

RF-放電重水素プラズマの解離度測定とニッケル膜中のプラズマ駆動透過の律速過程

杉崎, 昌和
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

中村, 博文
九州大学大学院総合理工学研究科応用原子核工学専攻 : 日本原子力研究所

波多野, 雄治
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17190>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 12 (2), pp.169-174, 1990-09-01. 九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン :
権利関係 :

RF-放電重水素プラズマの解離度測定とニッケル膜中の プラズマ駆動透過の律速過程

杉崎 昌和*・中村 博文**・波多野 雄治*

(平成2年5月31日 受理)

Measurement of Dissociation Rate of RF-Discharged Deuterium Plasma and Rate-Determining Processes of Plasma-Driven Permeation Through Nickel Membrane

Masayasu SUGISAKI, Hirofumi NAKAMURA, and Yuji HATANO

The transient permeation flux of deuterium through nickel membrane was measured in a temperature region from 373K to 773K by use of the RF-discharged deuterium plasma. The experimental results were analysed by the diffusion-controlled model and it was concluded that the permeation rate of the plasma driven permeation under the present experimental conditions was controlled by the diffusion process at temperatures below 480K and by the surface recombination process at temperatures above 480K.

The significantly enhanced permeation flux observed in our study was ascribed to the fact that neutral deuterium atoms impinging onto the specimen surface have a larger dissolution rate than that of the deuterium molecules by the order of 10^7 .

1. 緒 言

トカマク型核融合炉の炉心材料における燃料粒子リサイクリング、トリチウムインベントリーに関する種々の特性を解明するため、プラズマ駆動透過の研究が多数の研究者により行われている^{1)~19)}。我々はこのプラズマ駆動透過の機構を解明するため、RF放電により水素同位体のプラズマを生成し、ニッケル膜中の透過挙動を調べてきた²⁰⁾。その結果、通常のガス状態に比べ放電下では透過流量が著しく増大し、この増大が主にプラズマ中に存在する中性原子と電子の寄与によるものである事を明らかにした。また、プラズマ状態とガス状態では透過流量の試料温度依存性に違いがみられ、ガス駆動透過の活性化エネルギーは523~773Kの範囲で52kJ/molであり、プラズマ駆動透過の活性化エネルギーは473~773Kでは15kJ/mol、373~473Kでは45kJ/molであった。さらに、これらの活性化エネルギーを用いて透過の律速過程を解析した結果、ガス駆動透過の場合の律速過程は拡散であると

の結論を得た。しかしプラズマ駆動透過の場合については律速過程を明らかにするには至っていなかった。

そこで、本報告では、まず放電開始後の過渡状態における透過流量の時間変化を測定し、その結果を解析することによりプラズマ駆動透過の律速過程について議論する。次に、解離度を測定し、得られた結果と律速過程の解析結果を用いて重水素分子と重水素原子のニッケル膜表面での挙動の違いについて詳しく議論する。

2. 実験および結果

2.1 プラズマ駆動透過の過渡状態の測定

ニッケル膜試料(厚さ30 μ mと60 μ mの2種類を使用した)を電解研磨した後、前報で報告した透過実験装置に装着し、測定を行う温度まで加熱した。次に、試料膜の上流側の放電管部分に0.2torrの重水素ガスを導入した。重水素ガスは少量ずつ油回転ポンプで排気されると同時に供給され、放電管内が常に新鮮な重水素ガスで満たされるようにした。この状態でまず試料膜表面の放電洗浄を行った。この放電洗浄は、透過スパイクの原因となる試料膜表面に吸着している不純物を取り去るためのものである。充分放電洗浄を行い、透過スパイクが観測されなくなったら、一旦放電を止

*材料開発工学専攻

**工学研究科応用原子核工学専攻修士課程

(現在日本原子力研究所)

め、透過流量がガス駆動透過の値に戻った時点で直ちに放電を開始し、透過流量の時間依存性を測定した。実験は試料温度 373~773K の範囲で行った。

2.2 拡散係数の決定

透過が試料膜中の拡散過程により律速されている場合、放電開始とともに試料膜中に徐々に重水素の濃度分布が形成され、最終的に定常分布が達成される。この濃度分布の時間変化は1次元の拡散方程式の解により与えられる。拡散方程式を解く際次のようないくつかの状況を仮定した。(i) 放電下での透過流量は放電しない状態での透過流量に比べ著しく大きいので、放電開始前の試料中の水素濃度は無視できる。(ii) 上流側表面での水素濃度は放電開始とともに直ちに一定となり、その後拡散の進行と共に変化しない。(iii) 拡散により下流側表面に到達した重水素は、速やかに気相中に再放出され、下流側表面濃度は常に零である。

これらの条件下での試料膜中の重水素濃度分布の時間変化は次式により与えられる。

$$C(X, t) = C_0 \left\{ 1 - \frac{X}{X_0} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin\left(\frac{n\pi X}{X_0}\right) \exp\left(-D \frac{n^2 \pi^2}{X_0^2} t\right) \right\} \quad (1)$$

ここで、 t は時間、 X は膜厚方向の距離、 X_0 は膜厚、 C は濃度、 C_0 は上流側表面濃度、 D は拡散係数を表している。拡散律速の場合、 C_0 は入射粒子束 $\alpha \phi$ (ϕ は上流側表面に衝突する粒子束、 α はその衝突した粒子がニッケル中に溶解する確率) と上流側表面での再結合係数 $(\sigma kr)_1$ を用いて局所的粒子バランスより次式のように表される。

$$C_0 = \sqrt{\frac{\alpha \phi}{2(\sigma kr)_1}} \quad (2)$$

ここで、表面に入射する粒子の大部分は表面より再放出され、下流側へ拡散する重水素原子の量は入射する粒子の内わずかの部分であり、局所的粒子バランスを考える際無視できると仮定した。

透過流量は、

$$\phi_p(t) = -D(\partial C(t)/\partial X)_{X=X_0} \quad (3)$$

で表されるので (1), (3) 式より透過流量の時間依存

性は次式で表される。

$$\phi_p(t) = \phi_{ps} \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-D \frac{n^2 \pi^2}{X_0^2} t\right) \right\} \quad (4)$$

ここで、 ϕ_{ps} は定常状態における透過流量であり、(2), (3) 式より次式で表される。

$$\phi_{ps} = -D \frac{C_0}{X_0} = -\frac{D}{X_0} \cdot \sqrt{\frac{\alpha \phi}{2(\sigma kr)_1}} \quad (5)$$

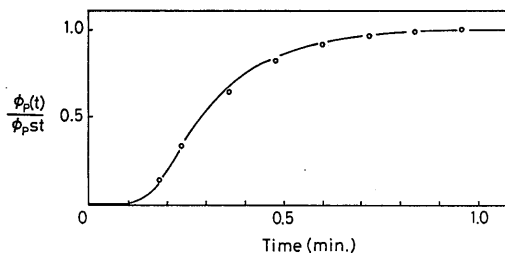


Fig. 1 A Typical example of fitting of eq. (4) to the experimental data of the transient permeation flux at 475K.

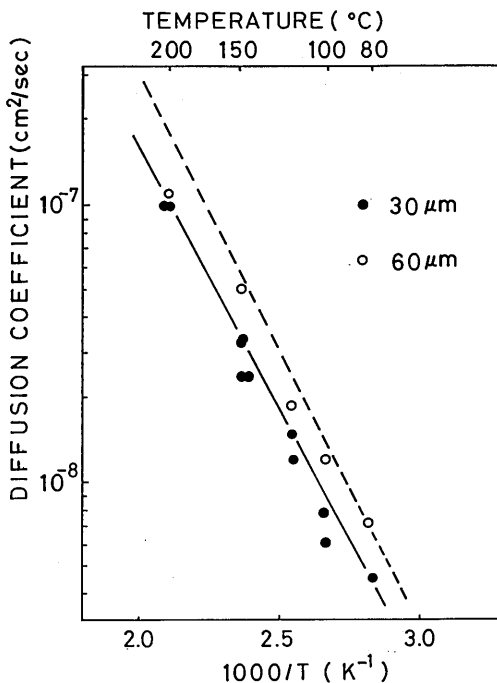


Fig. 2 The determined values of the diffusion coefficient of deuterium in nickel. The dashed line represents the values recommended by Völkl and Alefeld.

以上より、拡散係数 D をパラメータとして (4) 式を実験で得られた過渡状態の透過流量の時間変化にフィッティングすることにより拡散係数 D が決定される。

理論式 (4) を放電開始後の過渡状態における透過流量の時間変化にフィッティングした例を、475K の場合について Fig. 1 に示す。図にみられるように実験データは理論式 (4) によく従うことがわかる。同様のフィッティングを他の温度においても試みた結果、480K 以上の温度領域においては実験データを拡散モデルでは説明できないことがわかった。480K 以下の温度領域における拡散係数を Fig. 2 にまとめてある。図中の点線は Völkl と Alefeld²¹⁾ により、従来の報告値をもとにして推奨された水素の拡散係数である。本実験で得られた値は、ほぼ彼らの値に一致しており、480K 以下で透過の律速過程は拡散であると考えられることができる。

2.3 解離度の測定

解離度測定に用いた装置の概念図を Fig. 3 に示す。放電管はバイレックスガラス製であり、その一端に直径 0.3mm のオリフィスを有している。このオリフィスよりプラズマ中の粒子を真空中に抽出し、四重極質量分析計で分析する。重水素ガスは可変リークバルブを通して放電管内に導入される一方で、ターボ分子ポンプで連続的に排気されており、放電管内に任意の圧力の重水素ガスの流れを作ることができる。装置の形状及び大きさは透過実験装置とほぼ同様であり、オリフィスとプラズマの位置関係は、透過実験装置における試料膜とプラズマとの幾何学的配置と同様になるよう設計されている。オリフィスと質量分析管の先端と

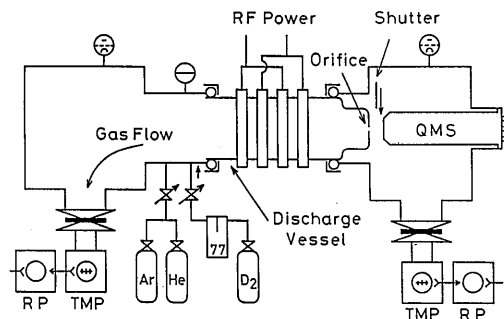


Fig. 3 Schematic description of the apparatus for measurement of dissociation rate of RF-discharged deuterium gas.

の間にはシャッターが取り付けられており、これを開閉することにより、オリフィスより質量分析管に直接流入するプラズマ粒子と、質量分析管周辺のバックグラウンド粒子とを識別することができる。

粒子抽出法により解離度を測定する場合、解離により生成される原子状重水素 ($M/e=2$) の分圧を直接測定する方法と、解離により減少した重水素分子 ($M/e=4$) の分圧を測定する方法とがあるが、測定系内の軽水素のバックグラウンドを考慮し、本測定では重水素分子の分圧の減少量を測定することにより解離度を求めた。なお、本装置で生成されるプラズマの電離度は 10^{-6} 程度であり、電離による分子の減少は無視できる。また、質量分析計のイオン化用フィラメントを消した状態でプラズマ中の荷電粒子のみを分析し、 $M/e=4$ に相当するイオンの分圧はほとんどないことを確認した。測定は、重水素ガス圧 0.03~0.25torr の範囲で、RF 出力 100W で行った。

Fig. 4 に解離度測定の結果の例を、3つの圧力について示す。図中の RF ON は放電中であることを、S. C. はシャッターを閉じバックグラウンド測定していることを示す。質量分析計の出力は、放電開始と共に減少し、放電を停止すると元の出力に回復している。解離度 d は、放電をした状態と、放電をしない状態での重水素分子の流出量（それぞれの状態での $M/e=4$ の全出力からバックグラウンドを差し引いた量）から、次式のように求めた。

$$d = \frac{\text{放電しない状態での流出量} - \text{放電下での流出量}}{\text{放電しない状態での流出量}} \quad (6)$$

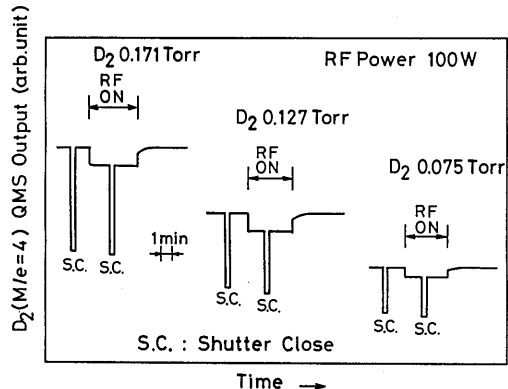


Fig. 4 Typical examples of the experimental results of dissociation rate of RF-discharged deuterium gas.

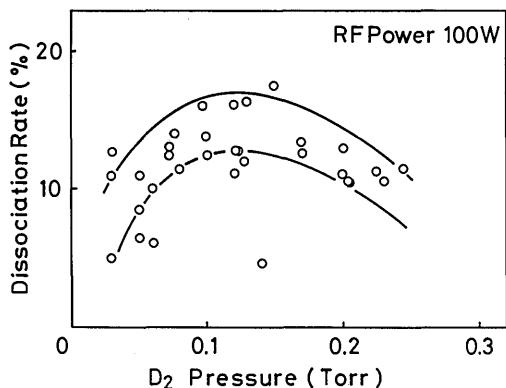


Fig. 5 Pressure dependence of dissociation rate of RF-discharged deuterium gas.

求められた解離度の、ガス圧に対する依存性を Fig. 5 に示す。図にみられるように解離度は、0.12torr 付近で最大値約16%をとり、前報で報告した透過実験を行った圧力 (0.2torr) では約11%である。

3. 考 察

3.1 プラズマ駆動透過の律速過程と表面再結合の活性化エネルギー

前章で述べたように、過渡状態の透過流量の時間依存性は 480K 以下の温度領域では拡散律速モデルに従い、480K 以上の温度領域では拡散律速モデルに従わないことが解った。また、480K 以下の温度領域で得られた拡散係数は従来の報告値とほぼ同一の値であった。これらの事より、480K 以下の温度領域では透過は拡散律速であり、480K 以上の温度領域では他の過程によって律速されていると考えることができる。この結果は、前報で報告した定常透過流量のアレニウスプロットの折れ曲がりに相当するものである。すなわち、低温側の直線部分が拡散律速の領域に対応するものであり、高温側の直線部分が他の律速過程に対応する。この様に、温度領域によって律速過程が変化する事情は次のように考えることができる。温度が高くなると拡散が相対的に速くなるため、試料膜中の下流側表面には大量の重水素が拡散してくる。この時下流側表面における再結合が充分速く行われないと、透過流量は表面再結合過程により律速され、下流側表面に拡散してきた重水素は下流側表面に蓄積されることになる。

透過が拡散過程により律速されている場合、定常状態における透過流量 ϕ_P は (5) 式により与えられるので、透過の活性化エネルギー E_P は拡散の活性化エネルギー E_D と上流側表面における再結合の活性化エネルギー E_R を用いて次のように書ける。

$$E_P = E_D - 1/2 E_R \tag{7}$$

拡散の活性化エネルギー E_D は本実験において求められており、報告値も多数あるので、前報の Fig. 5 のプラズマ駆動透過の低温側の直線の勾配より上流側表面における再結合の活性化エネルギー E_R を求めることができる。この様にして決定された E_R の値を他研究者によるものと比較して Table 1 に示す。表にみられるように、本結果も含め報告されている値は正負両方の値がある上、絶対値も非常にばらつきが大きい。このような不一致は、試料の表面状態が研究者によって異なるためであると考えられている。また、理論的にも未だ統一的な見解が得られておらず、正の値をとるという理論と、負の値をとるという理論が提案されている。

Table 1 Activation energy for recombination of hydrogen on nickel surface.

Researcher	E_R (kJ/mol)	ref.
Present Study	-12	
Nagasaki et al.	-23	22
Børgensen et al.	-92	23
Yamaguchi et al.	-29, -9.6	9
Causey et al.	+21	18

Baskes²⁴⁾ の理論によれば、ニッケルのように水素分子が吸熱的に溶解する金属については、再結合の活性化エネルギー E_R は次式のように表される。

$$E_R = E_D - E_S \tag{8}$$

ここで、 E_S は溶解熱で、Eichenauer ら²⁵⁾ によって、14kJ/mol という値が報告されている。従って、Baskes の理論によれば、 E_R は 25kJ/mol (正の値) となる。一方、Pick と Sonnenberg²⁶⁾ の理論によれば、 E_R は次式で表される。

$$E_R = E_C - 2E_S \quad (9)$$

ここで、 E_C は表面上で分子が解離するのに必要な活性化エネルギーである。彼らは、清浄な遷移金属表面では $E_C \approx 0$ であるとしているので、彼らの理論によると $E_R \approx -2E_S$ となり、 E_R は -28kJ/mol (負の値) となる。

本実験で得られた E_R は -12kJ/mol で、負の値となっているが、その絶対値と Pick と Sonnenberg の理論値とは違いがみられる。しかし、 $E_C \approx 0$ としないで、本実験の結果 $E_R = -12\text{kJ/mol}$ を用いて E_C を求めると、 $E_C = 16\text{kJ/mol}$ となり、本実験で用いたニッケル膜の表面が必ずしも清浄でなかったと考えるとこの E_C は妥当な値と思われる。放電洗浄によっても膜表面が完全に清浄化されるとは考えにくいので、水素プラズマにさらしたニッケル表面のキャラクターゼーションを行い、放電洗浄により膜表面の不純物などの様に変化するか調べる必要がある。

3.2 ニッケル表面における重水素原子と重水素分子の挙動の違い

拡散律速における定常透過流量 ϕ_{P^G} はガス駆動透過及びプラズマ駆動透過いずれの場合でも前述の (5) 式のように $\phi_{P^G} = -D(C_0/X_0)$ と書ける。従って、前報の Fig. 5 のアレニウスプロットに見られるようなプラズマ駆動透過の著しく大きな透過流量は C_0 が著しく大きくなっているためと考えることができる。上流側表面における重水素濃度はガス駆動透過の場合は溶解度によって決定され、プラズマ駆動透過の場合には入射粒子束と再放出粒子束の局所的粒子バランスによって決定される。この際、ガス駆動透過の場合は表面に衝突した重水素分子は表面で解離した後ニッケル中に溶解するが、プラズマ駆動透過の場合はプラズマ中の D^+ イオンや中性原子 D は解離過程を経る事なくニッケル中に溶解し得ることを認識しておくことが重要である。

ガス駆動透過及びプラズマ駆動透過実験において、試料に入射する粒子束 $\alpha\phi$ はガス、プラズマそれぞれの場合について次のように表される。

$$\alpha\phi = 2\alpha_m\phi_m \quad \text{for gas} \quad (10)$$

$$\alpha\phi = \alpha_a\phi_a + \Psi_{e1} \quad \text{for plasma} \quad (11)$$

ここで、 ϕ_m 、 ϕ_a はそれぞれ膜表面に衝突する分子、原子数を、 α_m 、 α_a は衝突したこれらの粒子が溶解する確率を表している。また、 Ψ_{e1} は試料表面に吸着している重水素分子が電子衝撃により解離して試料中に溶解する粒子束を表している。プラズマ中には原子や電子の他に電子と同数のイオンも存在するが、プラズマ中のイオンが透過に及ぼす寄与は小さいと考えられることは既に報告した²⁰⁾。

さて、上流側表面において入射粒子束 $\alpha\phi$ と再放出粒子束との間に局所的粒子バランスが成り立っているとすると、その粒子バランスはガス駆動透過及びプラズマ駆動透過いずれの場合でも次式で表される。

$$\alpha\phi = 2(\sigma_{kr})_1 C_0^2 \quad (12)$$

(5) 式より、定常透過流量 ϕ_{P^G} は C_0 に比例するので、ガス駆動透過とプラズマ駆動透過の透過流量の違いは上式を用いて入射粒子束 $\alpha\phi$ の違いに関連づけられる。すなわち

$$\sqrt{\frac{\alpha_a\phi_a + \Psi_{e1}}{2\alpha_m\phi_m}} = \frac{\phi_{P^P}}{\phi_{P^G}} \quad (13)$$

ここで、 ϕ_{P^P} 及び ϕ_{P^G} はプラズマ駆動透過及びガス駆動透過の透過流量である。

前報の Fig. 5 より 480K 以下の拡散律速領域での ϕ_{P^P}/ϕ_{P^G} はおよそ 10^3 となるので、

$$\frac{\alpha_a\phi_a + \Psi_{e1}}{2\alpha_m\phi_m} \approx 10^6 \quad (14)$$

となる。

また、本研究で得られた解離度の結果によれば、重水素ガス圧 0.2torr での解離度は 11% となるので $\phi_a/\phi_m \approx 0.11$ となる。

ここで Ψ_{e1} の評価が問題となるが、前報で報告した透過流量のバイアス電圧依存性のデータより、中性原子の寄与と同程度と考えられるので、 Ψ_{e1} の寄与を $\alpha_a\phi_a$ に含めてしまうと

$$\frac{\alpha_a}{\alpha_m} \approx 10^7 \quad (15)$$

となる。この結果はニッケル膜表面に衝突した中性原子は分子に比して 10^7 倍もニッケル中に溶解しやすいことを示している。現在のところ、ニッケル表面にお

ける α_a , α_m に関する報告例はないが, 鉄表面の軽水素¹⁵⁾ について $\alpha_a \approx 0.2 \sim 0.3$, $\alpha_m \approx 3 \times 10^{-10}$ (363K) すなわち $\alpha_a / \alpha_m \approx 10^9$, パラジウム表面の軽水素²⁷⁾ について $\alpha_a \approx 0.5$, $\alpha_m \approx 2.75 \times 10^{-4} \cdot \exp(-0.05/kT)$ すなわち $\alpha_a / \alpha_m \approx 10^3$ という報告例がある. また, パラジウムについては α_a に温度依存性がみられないことが併せて報告されている²⁷⁾.

4. 結 論

(1) ニッケル中の重水素の RF 放電によるプラズマ駆動透過は 480K 以下の温度領域では拡散律速であり, 480K 以上では表面再結合律速である.

(2) 圧力範囲 0.03~0.25torr における RF 放電重水素プラズマ中の解離度は, 圧力 0.12torr 付近で最大16%になる.

(3) プラズマ駆動透過の著しく大きな透過流量は, 中性原子の溶解確率が重水素分子のそれに比べて10⁷倍大きいためである.

参 考 文 献

- 1) F. Waelbroeck, P. Wienhold, J. Winter, E. Rota, T. Banno: JÜL Report 1966 (1984).
- 2) F. Waelbroeck, P. Wienhold, J. Winter: J. Nucl. Mater., **111 & 112**, 185 (1982).
- 3) H. K. Perkins, T. Noda: J. Nucl. Mater., **71**, 349 (1978).
- 4) R. A. Causey, D. F. Holland, M. L. Sattler: Nucl. Technol./Fusion, **4**, 64 (1983).
- 5) 古山雄一, 田辺哲朗, 井本正介: 日本金属学会誌, **50**, 688 (1986).
- 6) T. Tanabe, Y. Furuyama, S. Imoto: J. Nucl. Mater., **145-147**, 305 (1987).
- 7) B. L. Doyle, D. K. Brice: J. Nucl. Mater., **145-147**, 288 (1987).
- 8) M. Yamawaki, K. Yamaguchi, T. Kiyoshi, T. Namba: J. Nucl. Mater., **145-147**, 309 (1987).
- 9) K. Yamaguchi, T. Namba, M. Yamawaki: J. Nucl. Sci. Tech., **24**, 915 (1987).
- 10) T. Nagasaki, R. Yamada, M. Saidoh, H. Katsuta: J. Nucl. Mater., **151**, 189 (1988).
- 11) D. F. Holland, R. A. Anderl: Fusion Technol., **14**, 707 (1988).
- 12) F. Waelbroeck, I. Ali-Khan, K. J. Dietz, P. Wienhold: J. Nucl. Mater., **85 & 86**, 345 (1979).
- 13) A. I. Livshitz, M. E. Notkin, Y. M. Pustovoi, A. A. Samartsev: Vacuum, **29**, 113 (1979).
- 14) H. Hackfort, K. Bösche, F. Waelbroeck, J. Winter, P. Wienhold: J. Nucl. Mater., **144**, 10 (1987).
- 15) J. Winter, F. Waelbroeck, P. Wienhold, T. Schelske: J. Nucl. Mater., **111 & 112**, 243 (1982).
- 16) T. Banno, F. Waelbroeck, J. Winter: J. Nucl. Mater., **128 & 129**, 652 (1984).
- 17) R. A. Causey, R. A. Kerst, B. E. Mills: J. Nucl. Mater., **122 & 123**, 1547 (1984).
- 18) R. A. Causey, M. I. Baskes: J. Nucl. Mater., **145-147**, 284 (1987).
- 19) M. Okamoto, T. Yoshida, M. Takizawa, M. Aida, M. Nomura, Y. Fujii: Fusion Technol., **14**, 689 (1988).
- 20) 杉崎昌和, 鈴木啓修, 中村博文, 波多野雄治: 九大総理工研究科報告, **11**, 279 (1989).
- 21) J. Völkl, G. Alefeld: Hydrogen in Metals. p. 326, ed. G. Alefeld, J. Völkl, Springer Verlag (1978).
- 22) S. M. Myers, P. M. Richards, W. R. Wampler, F. Besenbacher: J. Nucl. Mater., **165**, 9 (1989).
- 23) P. Børgesen, B. M. U. Scherzer, W. Möller: Nucl. Instr. Meth., **B9**, 33 (1985).
- 24) M. I. Baskes: J. Nucl. Mater., **92**, 318 (1980).
- 25) W. Eichenauer, W. Lösser, H. Witte: Z. Metallk., **56**, 287 (1965).
- 26) M. A. Pick, K. Sonnenberg: J. Nucl. Mater., **131**, 208 (1985).
- 27) B. Dean, A. A. Haasz, P. C. Stangeby: J. Vac. Sci. Technol., **A5**, 2332 (1987).