九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

金属中の水素透過と拡散挙動

田原, 晃

https://doi.org/10.11501/3054282

出版情報:九州大学, 1990, 工学博士, 論文博士 バージョン: 権利関係: 第4章: 周期的圧力変動によるα鉄中の水素同位体透過の測定

4.1. 目的

従来,鉄中での水素の拡散係数の測定については多くの研究があるが, それらの中で拡散係数の同位元素効果を測定した研究は比較的少ない. しかもそれら⁽²¹⁾⁽⁶¹⁾⁽⁶²⁾は室温付近あるいはそれ以下の温度での測定 であり,高温での測定は数例⁽⁶³⁾⁽⁶⁴⁾しか行われていない.また,ニオ ブやバナジウム,タンタル等のbcc金属についても,拡散の同位元素効 果の研究⁽²⁴⁾⁽²⁷⁾⁽⁶⁵⁾⁻⁽⁶⁷⁾は,140Kから600K程度の低温領域しかなさ れていない. これに対して,ニッケルやパラジウム等のfcc金属は1000K まで拡散の同位元素効果が測定されている.拡散に対する同位元素効果 を合理的に説明するためにはより広い温度範囲でのデータの利用が必要 であり,bcc金属についても高温領域まで測定を延長する必要があろう.

金属中の水素の拡散係数を透過の測定から求めるためには,金属表面 における水素侵入時あるいは放出時の表面効果の影響を取り除くための 十分な考慮が必要である.第2章,第3章で周期的圧力変動の条件下で 水素透過の応答を解析することによって表面効果の影響を分離した拡散 係数が得られることを示し,ニッケル中の水素の拡散係数の測定に応用 した.またα鉄中の水素透過に電気化学的交流法を用いて室温以下の温 度における拡散係数を求めた結果⁽⁶¹⁾もある.

本章はこの周期的圧力変動法を用いて、高温域における a 鉄中の水素 ・重水素の拡散係数を水素ガス透過法より求め、水素の拡散に対する同 位元素効果を検討した。

-45-

4.2. 試料および実験方法

4.2.1. 試料

試料にはJohnson-Matthey鉄を用いた.0.3~0.6mmの厚さに圧延し, 直径28mmの円板状に打ち抜いて試験片とした.試片はエメリー紙による 研磨・化学研磨の後,加工による歪を除去するため純水素気流中で973K x28.8ksの焼鈍を施した.使用した試料中の不純物成分をTable 4-1に示 す.

Elements	Content (ppm)	
Aluminium	< 1	
Calcium	< 1	
Chromium	< 1	
Copper	< 1	
Magnesium	< 1	
Nickel	< 1	
Silicon	< 1	
Iron	bal.	

Table 4-1. Chemical composition of Iron.

4.2.2. 実験方法

上述の試片をFig. 4-1に示した透過装置に取り付ける. 試料装着時に 入る歪を除去するため, 試料両側の真空室を真空に排気した後, 973Kで 21.6ksの焼鈍を行った. その後パラジウム合金膜を通して純化した水素 ガスを水素導入側真空槽内に導入し,透過によって水素の拡散係数を求めた.本研究では周期的圧力変動によるガス透過法を用いた.

水素導入側真空槽の圧力を平均圧力2.0~8.0kPa, 振幅約133Paで周期 変動させ, 種々の振動数で透過の応答を測定する. この時, 導入側真空 槽・放出側真空槽の圧力をそれぞれ半導体圧力センサー, 四重極型質量 分析計で測定する. 導入側真空槽・放出側真空槽の圧力変動の二つの波 形の位相差を求め, その振動数依存性から拡散係数を求める.

さらに、質量分析計により出力室のH2あるいはD2ガスの分圧が測定 できるため、これよりα鉄中の水素・重水素の透過係数の算出も可能で ある.



Fig. 4-1 Diagram of experimental apparatus. A:Pressure control valve, B:Pressure sensor, C:Quadrupole mass spectrometer, D:Valve, E:Diffusion pump, F:Rotary pump, G:Turbo molecular pump. 4.3. 解析法

周期的圧力変動法の解析については第2章第3節を参照されたい。

4.4. 実験結果

4.4.1. α鉄中の水素·重水素の透過係数

放出側分圧測定用の四重極型質量分析計を質量数2あるいは4に調整 すると、それぞれ水素ガスあるいは重水素ガスの分圧に比例するイオン 電流が測定できる.質量分析計のガスのイオン化効率が1ではないため、 測定したイオン電流から直接ガスの分圧を決められない.従って、直ち に水素透過量は求められない.そのため検量線法を採用して透過量を求 めた.透過量が比較的正確に測定されているニッケルを試料として水素 透過の測定を行い、質量分析計によって測定されたイオン電流と透過水 素量の間の関係を求めることにより検量線を作成した.こうして作成し た検量線を基準にして、α鉄中の水素・重水素の透過係数が質量分析計 で測定されたイオン電流から求められる.Fig.4-2に厚さ0.49mmの Johnson-Matthey鉄中の水素・重水素の透過係数のアレニウス・プロッ トを示した.図から明らかなように、水素の透過係数は重水素のそれよ り大きく、測定温度範囲では透過係数の対数は1/Tに比例している.α 鉄中の水素・重水素の透過係数はそれぞれ

 $P_{H} = 1.77 \times 10^{-5} \exp(-31.6(kJ \cdot mol^{-1})/RT)$ (4-1)

 $P_{D} = 1.05 \times 10^{-5} \exp(-32.4 (kJ \cdot mol^{-1}) / RT)$ (4-2)

mol H₂/m·s·(MPa)0.5

と表される.しかし,ここで得られた結果は従来報告されている結果 (64)(68)と比べて,温度依存性はほぼ等しいが透過係数の値は約2/3と 小さい.この相違は予め作成した検量線に原因があると考えられる.す なわち,(1)使用したニッケル試料および表面性状の問題,(2)水素透過

-48-

量の換算に使用したEichenauerら⁽⁵⁴⁾の透過係数のデータの精度等により透過量を過小評価している可能性がある。そのため透過係数の絶対値 は再検討する必要があるかもしれない。





4.4.2. 水素の拡散パラメータα²の振動数依存性

および厚さ依存性

α鉄中の水素同位体の拡散係数は、周期的圧力変動法によって測定した. Fig. 4-3に厚さ0.49,0.32,0.19mmの試料で測定した水素ガス透過の測定結果を示す.パラメータα²は周期的圧力変動法で測定した侵入 側と放出側の圧力の位相差から求めた.厚さを変化させてもα²とf・L²の間には原点を通る直線関係が成立ち,その傾きは厚さに依存 せず一定である.

4.4.3. 水素の拡散パラメータα²の圧力依存性

Fig. 4-4に厚さ0.49mmのJohnson-Matthey鉄を用いた水素ガス透過の測 定結果を示す. 図には973~573Kの温度範囲における, 周期的圧力変動 に対する透過の応答から求められる α^2 の振動数依存性及び圧力依存性 を示した. このような温度範囲では, $\alpha^2 \ge f \cdot L^2$ の間に原点を通る直 線関係が成り立っている. 従って, 透過過程は十分に拡散律速と考えら れるので $\alpha^2 \ge f \cdot L^2$ の間に成り立つ直線の傾き(= π/D)から拡散 係数Dが得られる. また入・力側の平均圧力を2.0~8.0kPaへ変化させて も, $\alpha^2 \ge f \cdot L^2$ の関係に圧力依存性は観察されない.

4.4.4. 重水素の拡散パラメータα²の温度依存性

重水素ガス透過についても同様の結果が得られた.その結果を Fig.4-5に示す. 試料はFig.4-4に示したデータを測定した同一試片であ る. 測定は973~573K,導入側真空槽の平均圧力2kPaの条件で行った. $\alpha^{2} \ge f \cdot L^{2}$ は直線関係にあり,重水素ガスの場合にも透過は拡散律速 となっている.但し,その傾きは重水素のほうが水素の場合の傾きより 大きく,従って,重水素の拡散係数は水素より小さいことが分かる.

-50-













4.5. 考察

4.5.1. 拡散係数の温度依存性

Fig. 4-4, 4-5の α^2 とf・L²の直線の傾きから拡散係数を算出し温度 依存性を調べた.水素,重水素の拡散係数と測定温度の関係をFig.4-6 に示す。我々が得た周期的圧力変動による拡散係数の値は低温側で高温 側からの外挿値よりわずかに低下している。永野による高温ガス透過の 結果⁽⁶¹⁾に見られるような極端な結果ではなかった。永野が使用したガ ス透過法は導入側真空槽に一定圧力の水素ガスをステップで導入する方 法である. 永野はこの原因が低温での表面効果(Time-lagガス透過法に おいて水素導入面の固溶水素濃度Cのが測定時間中一定になるという過 程が成り立たない)のためであると考察している. 著者の採用した透過 法は定常透過が成立している状態に小さな擾乱を加えて行うため、上記 のような影響は少ない、しかし、低温側での拡散係数の低下は表面から の吸収の過程が障害になり始めていると考えられる. Fast⁽⁶⁹⁾によると 鉄中の水素の拡散速度(D/d),水素の吸収速度(v),放出速度 (vu)の温度依存性はFig. 4-7のようになる. D/dとviの直線が交差 する点より高温側では表面反応の影響はないが、それより低い温度では 吸収の表面反応が障害となる.

周期的圧力変動を利用した水素透過法で得られた α 鉄中の水素・重水素の拡散係数は高温側の表面反応の影響のない部分から

 $D_{H} = 3.35 \times 10^{-8} \exp(-3.40 (kJ \cdot mol^{-1})/RT) m^{2}/s \qquad (4-3)$

 $D_{D} = 4.28 \times 10^{-8} \exp(-6.47 (kJ \cdot mol^{-1})/RT) m^{2}/s \qquad (4-4)$

と表される. ここで得られた結果はVölklとAlefeld⁽¹⁶⁾がまとめた水素の拡散係数の結果の中のD₁(=4.0x10⁻⁸exp(-4.53(kJ·mol⁻¹)/RT) m²/s) という値に近い.







Fig. 4-7 Temperature dependence of rate of diffusion (D/d), hydrogen absorption (v_i) , and hyd^Togen evolution (v_u) in iron⁽⁶⁹⁾.

4.5.2. 同位元素効果

著者が得た水素・重水素の拡散係数のアレニウス式によると、前指数 項には D_{0.H} > D_{0.D}という同位元素効果がわずかに現れていることが分 かる. その比(D_{0.H}/D_{0.D})は0.78である.一方、活性化エネルギー にも Q_H < Q_Dという同位元素効果が現れており、その差は3.07 kJ·mol⁻¹である.

さて,水素同位体の拡散係数の比(D_H/D_D)を求め,温度依存性を プロットすると,Fig.4-8に示したようになる.鉄中の水素同位体の拡

-56-



Fig. 4-8 The ratio of diffusion coefficients of H to that of D in α -iron.

散挙動は、Quickら⁽²³⁾によれば室温付近でD_H/D_D=2 であるが、測定 温度の上昇とともにこの比の値は低下し、473K付近では約 $\sqrt{2}$ となる. また、Kumnickら⁽²¹⁾、永野ら⁽⁶⁰⁾⁽⁶¹⁾の結果によっても、拡散係数の 比の値は高温ほど小さい. 我々が測定した973~573Kという温度範囲で は、D_H/D_Dの値は概ね $\sqrt{2}$ より小さな値で分布しており、高温ほどこの 比は小さくなる傾向を示す. この挙動は明らかに、ニッケル等のfcc金 属でみられる同位元素効果とは異なっている. すなわち、fcc金属の場 合にはT→∞でD_H/D_D→ $\sqrt{2}$ となり、古典的な速度理論⁽⁵⁸⁾⁽⁵⁹⁾で予測 される値に近付く. 一方、bcc金属の場合にはT→∞という極限で D_H/D_D→ 1となる. すなわち、bcc金属は前指数項に同位元素効果が現

-57-

れない傾向をもつようである⁽²¹⁾⁽⁶⁰⁾⁻⁽⁶²⁾. 周期的なポテンシャル場 での粒子の運動を考える古典的な速度理論⁽¹⁶⁾⁽⁵⁹⁾では, この現象を説 明できない. 粒子の持つエネルギーレベルが不連続であるとして, 古典 的な分配関数から量子力学的分配関数へと置き換えることで速度理論を 修正すると上記の同位元素効果が理論的に予測できる⁽⁵⁴⁾⁽⁶⁹⁾. またよ り低温での同位元素効果を説明するため量子論を基礎にした理論 ⁽⁷⁰⁾⁽⁷¹⁾も提案されている. 我々が測定した比較的高温での領域は, 古 典的理論の量子力学的補正による理論値がbcc金属中の水素同位体の拡 散挙動をよく説明しているといえよう. 4.6. 結論

α鉄中の水素・重水素の透過の測定を,周期的圧力変動を利用して行った結果,表面反応の影響を受けない拡散係数の温度依存性として,

 $D_{H} = 3.35 \times 10^{-8} \exp(-3.40 (kJ \cdot mole^{-1})/RT)$ m²/s

 $D_{\rm D} = 4.28 \times 10^{-8} \exp(-6.47 (\text{kJ} \cdot \text{mole}^{-1})/\text{RT}) \text{m}^2/\text{s}$

が得られた.同位元素効果は,我々が測定した温度範囲では,古典的速度理論に量子力学的補正を加えた理論でほぼ理解できる.

また, α鉄中の水素・重水素の透過係数については,

 $P_{H} = 1.77 \times 10^{-5} \exp(-31.6(k J \cdot mol e^{-1}) RT)$

 $P_{D} = 1.05 \times 10^{-5} \exp(-32.4 (kJ \cdot mole^{-1}) RT)$

moleH₂ / m·s·(MPa)^{0.5}

が得られた.

第5章: イオン照射法による鉄中の水素透過

5.1. 目的

前節までに述べてきた周期的な圧力変動条件下での水素透過の測定で は、放出側で測定される圧力変動の振幅は振動数が大きくなるほど逆に 小さくなり、最終的には解析が不可能となる。また、測定温度が低温に なるほど、解析可能な振動数領域は狭くなり、最後にはやはり水素放出 側の圧力変動が検出できず位相差の測定が不可能となる。位相差の測定 (解析)の可能な限界温度は試料として用いた金属の種類,あるいは試 料の厚さによって異なるが,厚さ0.5mmのα鉄の場合には約500Kが下限 となる. 通常のガス透過法(導入側の水素ガス圧のステップ変化に対す る放出側の透過速度の時間応答測定)においても、第4章で述べた(69) ように測定温度の低下とともに侵入側表面上での水素の吸収速度が低下 するため、約550K以下での測定は困難となる.また、従来室温付近では 電気化学的透過法が行われてきた、この方法で測定できる拡散係数の温 度範囲は353~233K程度である。従って、500~350Kの温度範囲では透過 法を用いた鉄中の水素の拡散係数の測定はわずかなものである。そのた め、この温度範囲では別の透過法が必要となる、そこで、著者は水素イ オンを試料内部に強制的に注入し放出側表面から放出される水素透過量 の時間変化に注目し,拡散係数を求めようと試みた.

5.2. 試料

試料は第4章で用いた純鉄を用いる. 試料の予備処理についても同様の処理を行う.

-60 -

5.3. 実験方法

上述した試料をFig.5-1に示す実験装置に装着する.実験装置は2つの真空槽,排気系,測定系,水素導入系からなる.試料の装着後,真空槽を排気する.水素導入側真空槽を約1.33x10⁻²Paの水素雰囲気に制御



Fig. 5-1 Diagram of experimental apparatus. A:Pressure control valve, B:Pressure sensor, C:Quadrupole mass spectrometer, D:Valve, E:Turbo molecular pump, F:Rotary pump.

すると, 放出側の水素透過速度はFig. 5-2に示すように徐々に増加し始 めやがて定常透過速度に達する. この時イオン銃により水素イオンを試 料に照射すると, 照射とともに水素透過量が再び増加し始め, 放出側真 空槽の水素分圧が徐々に増加する. また, イオン照射を停止すると, 水 素の透過速度は時間とともに減少し照射前のレベルにほぼ戻る. イオン 照射の有無により透過速度は増加・減少を繰り返す. この時に得られる 透過速度の過渡曲線(以下,透過速度の増加曲線を立ち上がり曲線,減 少曲線を減衰曲線と呼ぶ)を解析すると,周期的圧力変動法では得られ なかった低温側の拡散係数が得られる.





Fig. 5-2 Schematic expression of the change of hydrogen permeation rate by ion bombarding.

-62-

5.4. イオン照射による水素透過の解析

イオンを表面に照射する場合はガス分子の解離吸着,吸着原子の侵入 という過程を考える必要が無い.照射イオンがそのまま金属内固溶原子 となるとすれば,拡散におけるFickの第2法則は

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \qquad \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + G(x, t) \qquad (5-1)$$

のように修正される. G(x,t)はイオン照射による流入量を表し, イオンの流量g, 飛程をRとすると,

$$G(x) = g \delta (x-R) \qquad (5-2)$$

とすることができる. δ(x)はデルタ関数である. 定常状態の濃度分布 は拡散や放出の条件によってFig. 5-3に示す三つの場合に区別できる (73). ここで(1)は導入側, 放出側表面での再結合放出律速, (2)は導入 側表面は再結合律速,放出側は拡散律速,さらに(3)は導入側,放出側 ともに拡散律速の場合である. 放出側槽の排気速度が大きな場合には (2)あるいは(3)の場合が多い. イオン誘起透過は複雑な振舞いをして解 析が困難な場合が多い⁽⁷⁴⁾。しかし数十keV程度までのイオンでは飛程 は短く、 R <<L とできる. すなわちイオン照射は導入側表面の設定条件 と考えてもよい. 立ち上がり曲線を解析する近似的な方法は(i)イオン 照射と同時に侵入側固溶水素濃度Caが一定量変化する(定常状態は Fig.5-3(3)に相当する)と仮定するか,あるいは(ii)侵入側での流れ J(0)が一定量変化する(定常状態はFig. 5-3(2)に相当する)と仮定し て透過曲線を解析することが考えられる。イオン照射による水素透過速 度の増加曲線(立ち上がり曲線)から拡散係数を求めるため、次の2つ の場合について考察した.まず,式(5-3)の境界条件のように,水素導 入側表面でイオン照射に対して水素濃度Cが一定量増加する場合である. 次に式(5-5)の境界条件のように導入側表面から試料バルク内に流れ込

-63-



Fig. 5-3 The distributions of hydrogen concentration at steady state of the ion bombarding permeation ; (1) the case which the recombination processes of hydrogen atoms at the both surfaces are rate controlled, (2) the case which the recombination precess at the hydrogen indrodusing side and the diffusion process at the hydrogen evolution side are rate controlled, and (3) the case which the diffusion processes at the both sides are rate controlled.

む水素の拡散流れ」が一定量増加する場合である. どちらの場合にも水 素放出側表面直下の水素濃度は零であると仮定している. また初期条件 はどちらの場合にもC(x,0)=0として, 始めの定常透過分に相当する濃 度勾配の存在は無視している. これらの境界条件を用いてFickの拡散方 程式を解き放出側表面の流れを求めるとそれぞれ式(5-4), (5-6)が得ら れる.

(1)イオン照射に対して導入側表面直下の水素濃度が追随する場合

境界条件

侵入側 : C(L, t) = Cg 放出側 : C(0, t) = 0
(5-3)

-64-

式(5-3)の境界条件から求めた放出側表面の流れの理論式は時間の短いところでの展開式より

$$J(0,t) = \frac{2C_0 \sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \sum_{n=0}^{\infty} exp(-\frac{(2n+1)^2 L^2}{4Dt})$$
(5-4)

と求められる.

(2)イオン照射に対して侵入側表面からの水素の流れが追随する場合 境界条件

侵入側 :
$$-D(\frac{\partial C(x,t)}{\partial x})_{x=L} = J_0$$
 (5-5)

放出側 : C(0,t) = 0

式(5-5)から求めた放出側表面の流れの理論式は

$$J(0, t) = 2J_{\varrho} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^{n} \operatorname{erfc}\left(\frac{(2n+1)L}{2\sqrt{D}t}\right)$$
(5-6)

となる.

一方, 減衰曲線から拡散係数を求める場合は, 試料の片側表面(放出 側)のみから水素が放出する場合および両側表面から水素が放出する場 合の2つの条件を用いてそれぞれ拡散係数を求めた. この時の境界条件 をそれぞれ式(5-7), (5-9)に示す. また初期条件はどちらもC(x,0) =(x/L)Cgである. 立ち上がり曲線の場合と同様にFickの拡散方程式か ら放出側表面での流れを求めると式(5-8), (5-10)が求められる.

(3) 侵入側, 放出側表面のどちらからも水素が放出する場合

境界条件

条件式(5-7)から放出側表面からの流れの理論式は

$$J(0,t) = \frac{2C_{0}\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \left\{ 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(2n+1)^{2}L^{2}}{4Dt}\right) \right\} (5-8)$$

のように求められる.

(4) 放出側表面のみから水素が放出する場合

境界条件

侵入側 : J(0, t) = 0

放出側 : C(0,t) = 0

(5-9)

条件式(5-9)から放出側表面からの流れの式は

$$J(0, t) = 2 J_0 \left\{ 1 - \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \text{ erfc} \left(\frac{(2n+1)L}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\}$$
 (5-10)

のように求められる.

上述した理論透過曲線と実測透過曲線のフィッティングから拡散係数 を算出する. そのため理論透過曲線及び実測透過曲線をそれぞれ最大透 過速度で規格化する. 立ち上がり曲線は照射条件によっては透過量が極 大値を示す場合があるがその場合にも最大透過速度で規格化する。解析 の概念図をFig.5-4に示す. 図のように理論曲線から求めたパラメータ τ (= D/L²·t)と実測曲線から求めた時間 tとの関係を調べ, t vs. τ の間の関係が直線関係になれば理論と実測とが一致したと考え, 直線の 傾き (D/L²)から拡散係数を得る.



Fig. 5-4 Schematic expression of the analysis of hydrogen ion bombarding method.

5.5. 実験結果

5.5.1. イオン銃によって生成されるイオン種および照射量 水素イオン照射による水素原子の照射量を決定するため、イオン銃で 生成されるイオン種を決定する必要がある.そのため中心部に約 0.3mm Ø の穴を開けた試料を用いて四重極型質量分析計(Q M S)の フィラメントをoffにした状態でイオン銃で作動させ、試料の穴を通過 したイオン種をQ M S にて測定した.その結果をFig.5-5に示す.図よ りイオン銃によって生成されるイオン種はH₂*が多いことがわかる.わ ずかにH*もあるけれども、イオン照射量の算出ではすべてH₂*として 考慮する.





イオン照射による透過速度を議論するため、導入側表面でのイオン照 射量を算出しなければならない.本実験で用いた透過装置では透過測定 中にイオン電流が測定できないため、イオン電流測定用試料を用いてあ らかじめイオン電流を測定した.イオン電流測定用のダミー試料は透過 用試料と同じ面積をもち、装置本体と電気的に絶縁した.測定したイオ ン電流は式(5-11)でイオン照射による水素原子の照射量に変換した.

$$\phi_{i} = 2 \frac{I_{i}}{Se}$$
(5-11)

ここで, φ_i:水素原子の照射量(H-atoms·m⁻²·s⁻¹)

I::イオン電流(A)

S : 照射面積(m²)

e : 素電荷(C)

イオンビームは試料表面上を走査させているので照射面積は試料の透過 面積に等しい. 試料の透過面積は2.01x10⁻⁴m²である.

ダミー試料で測定したイオン電流をFig.5-6に示す.測定はすべて室 温で行なった. 横軸のエミッション電流はイオン銃内部のフィラメント からの熱電子放出速度に相当する. また縦軸はQMSで測定されたイオ ン電流である. 図より測定したイオン電流はエミッション電流, イオン 加速電圧および導入水素ガスの圧力に依存した. 透過実験で用いたイオ ン照射量をTable 5-1に示す.



-70-

Table 5-1 Ion bombarding condition.

Acceleration vol.(kV)	Dose ϕ (H-atoms·m ⁻² ·s ⁻¹)		
3	2.34 x 10 ¹⁷		
2	2.50 x 10 ¹⁷		
1	2.68 x 10 ¹⁷		
0.5	1.25 x 10 ¹⁷		

5.5.2. 水素イオン照射による透過速度の時間変化

侵入側真空槽の水素の圧力を一定に保っておくと定常透過速度で放出 側から水素が放出される. その状態でイオン銃を用いて試料に水素イオ ンを照射すると,水素の透過速度は例えばFig.5-7のように変化する. イオンビームを照射するとFig.5-7(a)のように立ち上がり曲線が単調に 増加する透過過渡曲線が測定される場合とFig.5-7(b),(c)のように極 大値を持つ場合が現われる. このような(b),(c)の現象はスパイクと呼 ばれ,多くの研究者によって報告されている⁽⁴²⁾⁽⁷⁵⁾⁻⁽⁷⁷⁾. また測定 温度によっては照射終了後透過速度が元のレベルまで戻らないものもあ った. イオン照射を繰り返すと透過量は最初の透過量に比べて小さくな る.





-72-

5.6 考察

5.6.1. イオン誘起透過によるスパイク現象

イオン照射によって粒子をターゲット材料に注入する場合,注入粒子の深さ分布は種々のシミュレーションによって得られる.その一つの TRIMコード⁽⁷⁸⁾と呼ばれるシミュレーションによって求めた純鉄中 に注入された水素の深さ分布および照射欠陥⁽⁷⁹⁾の分布をFig.5-8に示 す.rは水素の平均レンジである.本研究ではH2⁺を最高3kVで加速し ているため,シミュレーションの際H⁺イオンは1.5KeVのエネルギーを 持つと仮定した.イオンの加速電圧が小さい場合には平均レンジ,欠陥 分布はより表面側に移動する.





イオン照射では水素侵入側ガス相と固溶水素濃度の間には熱的平衡は 達成されないため、水素は照射中も侵入側、放出側の両表面方向へ流出 する、定常状態が達成された時には試料中の水素分布は一般にFig.5-9 のように表される、ここでk_L, k_aはそれぞれ試料表面上の水素の再結 合定数⁽⁸⁰⁾⁽⁸¹⁾である.



Fig. 5-9 Schematic representation of mass balance at the steady state of ion bombarding.

さて,透過スパイクの形成原因として現在以下の理由が提案されている.

- (1)スパッタリングのクリーニング効果または化学変化により水素
 侵入側表面上の不純物が除去され、侵入側表面での水素の再結
 合定数が増加したため。
 - (2)分子結合に対して高い活性をもつ表面欠陥がイオン照射で誘起 形成され侵入側表面で水素の再結合定数が増すため

(3)イオンの注入平均レンジより深いところに誘起形成された欠陥の移動によってバルク中の拡散係数が減少するため

(4)イオンの注入平均レンジより浅いところに誘起形成された欠陥

によって表面層中の拡散係数が増加するため (1)および(2)は表面効果であり、(3)および(4)はベルクの照射損傷の効 果である.Wämpler⁽⁸²⁾⁽⁸³⁾は純鉄表面に微量の酸素が吸着すると水素 の再結合定数が著しく減少したと報告している.また一般に純鉄および ステンレス鋼はニッケル等と異なり水素透過に対して表面障壁が大きい ことも報告されている⁽⁸⁴⁾⁽⁸⁵⁾.実験装置内は高真空に保持されてはい るが残留ガス成分はH₂Oであり、試料表面は微量のH₂Oやこれが分解 したO₂で汚染され酸化物が生成する可能性がある.そのため侵入側表 面の再結合定数K₁が減少しJ₆が小さくなり、その結果J₀が大きく なったと考えられる.しかし、水素イオンによって侵入側表面はクリー ニングされ再びJ₆が増加しJ₆が減少する.そのためにスパイクが観察 される.水素侵入側への流出は拡散支配ではなく、表面支配(再結合脱 離支配)であると考えられる.Tanabeら⁽⁸⁾がニッケル、ステンレス鋼 の再放出速度の過渡曲線から算出した拡散係数が小さい理由も照射欠陥 の作用だけではなく表面反応の影響を含んでいると考えられる.

イオン照射中の水素原子の物質収支をFig.5-10に示す. 図中の点線は 侵入側の水素ガスの圧力P;で定常に達した試料中の水素濃度分布を表 し,水素放出側で観察される水素の流れはそれぞれJ。である. 図の左 側表面(水素侵入側)から水素原子は3kVの加速電圧で平均飛程13.5nm の点線部分に注入される. 注入された水素原子は右側と左側へ分配され それぞれ表面側へと拡散・移動する. 定常状態に達すると図中の実線の ような濃度分布が得られる. 飛程から侵入側の部分では濃度はほぼ平坦 で侵入側表面の表面反応支配になっている. また飛程から放出側表面へ

-75-

は拡散支配により濃度分布が成立している. この濃度分布は我々が測定 した温度範囲では基本的に変化しなかった. 温度の効果はおもにイオン 照射前のガス透過による定常部分に大きく影響している.



Fig. 5-10 The mass balance of hydrogen at the steady state of ion bombading.

-76-

5.6.2. イオン誘起透過で得られた透過過渡曲線の解析

イオン誘起透過の過渡曲線を5.4項で述べた4つの解析条件で解析 する.立ち上がり曲線はFig.5-7のようにスパイクを示す場合があるの で解析の際にはJ_∞の値を透過速度Jの極大値とした.こうして得られ たτとtの関係をFig.5-11に示す.解析条件のうちJ一定と片面放出の 条件がτとtの間の関係についてよい直線関係を示した.従ってイオン



Fig. 5-11 The relation between parameter τ and time t for four analyzing conditions.

誘起透過の過渡応答の解析は立ち上がり曲線の場合は J 一定の条件で, 減衰曲線の場合は片面放出の条件で行なう.解析の結果得られた拡散係 数の温度依存性をFig. 5-12に示す.水素の拡散係数はイオン照射法と周 期的圧力変動法の2つの方法で求めた値が実験誤差内でほぼ一致してい る.一方,重水素についてはイオン照射法により求めた値が圧力変動に よる結果の外挿値より極めて小さい.重水素の場合にはイオン照射によ る水素透過速度の透過応答に何らかの原因で反応の遅れが取り込まれて おり,そのため定常透過速度に達するのが遅れ,見かけの拡散係数が小 さくなったと考えられる.水素イオン照射による透過速度の過渡応答か ら周期的圧力変動法および電気化学的透過法で求められなかった温度範 囲での拡散係数が得られる.Fig. 5-13に周期的圧力変動法,電気化学的 透過法の拡散係数の結果,およびイオン照射透過法の拡散係数結果をま とめた.これら3つの方法で得られた水素の拡散係数はよい一致を示し 1000~250Kにわたる広い範囲で水素の拡散係数は1つのArrheniusの式 で記述でき,

D = 3.35x10⁻⁸ exp(-3.4(kJ·mol⁻¹)/RT) m²/s (5-12) という式で表せる.





-79-







5.7. 結論

680~300Kの温度範囲で純鉄試料に水素イオンを照射したときに観察 される水素の透過速度の変化を観察し検討した結果,以下の結言が得ら れた.

- (1)本実験で用いた水素イオン種はH₂⁺であり、照射量は侵入側真空室の水素ガスの圧力、イオン銃のエミッション電流によって変化する.
- (2)本実験で見られた透過スパイクはイオン照射によるクリーニング 効果で侵入側表面上の水素の再結合定数が徐々に増加するために 生じると考えられる.
- (3)イオン照射によって試料中に導入された水素は侵入側と放出側の 両表面から流れ出す. 侵入側表面からの流出は再結合脱離反応で 支配されている. 一方, 放出側は拡散律速が成り立っている.
- (4)680~300Kの温度範囲で水素イオン照射のよる水素透過曲線は近似的に表面直下の境界条件が変化すると仮定して解析を試みた. 立ち上がり曲線では侵入側の流れが照射によって一定値になるという境界条件で、また減衰曲線は片面(放出側表面)からのみ水素が放出するという条件で解析した場合に、純鉄中の水素の拡散係数が交流変動法による高温ガス透過、電気化学的透過の結果と一致して

D=3.35x10⁻⁸ exp(-3.4(kJ·mol⁻¹)/RT) m²/s が得られた.

純鉄中の重水素イオン照射による透過曲線を同じ境界条件で解析 すると高温ガス透過の外挿値より低い値が得られた. 第6章:パラジウム被覆を施した鉄試料の層界面における

水素透過挙動

6.1. 目的

異種金属界面を持つ層構造をした試料中の水素の挙動を明らかにする ことは複雑な組織をもつ金属材料中の水素の存在状態や表面処理を施し た金属表面からの水素の侵入速度を知るために重要である.そこで水素 透過実験から界面での水素の挙動を明らかにする試みが従来いくつか行 われている⁽⁸⁸⁾⁻⁽⁹⁵⁾.

鉄中の水素の電気化学的透過法は水素放出側表面上にパラジウムを被 覆した試料を用いた透過特性の研究によって確立されてきた. 電気化学 的透過法において水素の透過速度はアノード電流として測定され, この アノード電流は試料放出側表面からの水素放出速度に比例している. 水 素チャージ入力に対するイオン化電流の時間応答, いわゆる透過曲線か ら試料中の水素の濃度と拡散係数が得られる. 測定された透過曲線は適 当な境界条件のもとでFickの拡散方程式から計算される理論曲線と比較 される. 放出側表面にパラジウムを被覆した鉄試料中の水素透過の解析 のために二つの境界条件が使われてきた⁽¹⁷⁾⁽³⁹⁾⁽⁶¹⁾⁽⁶⁸⁾⁽⁹⁶⁾. すなわ ち入力側表面直下の水素の濃度がカソード電流に追随し, 電極電位を費 にすることによって放出側表面の濃度はゼロに保たれる. しかし, 多層 試料の場合には層界面でどの様な境界条件が保たれているかは明白では ない. 界面での境界条件がそれぞれの層での水素の固溶度や結晶構造の 違いによって成り立っているためである.

本章では3層構造をした試料(パラジウム被覆を施した鉄)中の水素透過実験を行い、入力側パラジウム被覆層及びパラジウム-鉄界面の効

-82-

果を検討し,透過挙動に及ぼす層界面の影響について考察した.

N 6. HUNC

6.2. 試料

鉄試料には、市販の電解鉄を再溶解して用いた. 厚さ2mmの電解鉄試料は、エメリー研磨、化学研磨、酸洗、水洗の後、予備焼鈍として約 1.33x10⁻³Paの真空で1073Kx10.8ksの焼鈍を行った. さらに0.3~0.8mm に圧延し、再びエメリー研磨、化学研磨、酸洗、水洗後、1173Kx18.0ks の真空焼鈍を行った. 鉄試料の両面にrfスパッタリング法によりパラジ ウム被覆を施し水素透過用の試料とした. パラジウム被覆の厚さは水素 放出側表面で0.2μm, 水素侵入側表面で1.36μmである.

6.3. 実験方法

実験装置の模式図をFig.6-1に示す.電解セルは試料によって二つに 分けられる.一つは水素チャージ用,もう一つは透過測定用である.電 解液には電解清浄した0.2N-NaOH溶液をそれぞれ用いた.参照電極には Ag/AgC1電極を用いた.定電位分極法を用いて試料へ水素を導入し水素 透過の測定を行った.

水素導入側表面をカソード分極すると、溶液中の水素イオンは試料表 面上で放電して表面に吸着する.吸着水素原子の一部が試料中に固溶し、 試料中を拡散する.水素放出側表面の電極電位は水素を速やかにイオン 化させるために負な電位(0V vs Ag/AgC1)に保持されている.透過特性 は水素チャージ電流に対するアノード透過電流の時間応答から求められ る.本研究では、電気化学的交流法が使用された.水素導入側表面のカ ソード電流を周期的に変動させると放出側のアノード電流も振動する. カソード電流とアノード電流の間の位相差が測定され金属中の水素の透 過が位相差の振動数依存性から研究された. A. A. INSIDE DURING A



Fig. 6-1 Experimental apparatus for studying hydrogen permeation.

6.4. 実験結果及び考察

電気化学的交流法によって水素チャージ電流と透過電流の位相差の振動数依存性が種々の試料で測定された. Fig. 6-2に種々の厚さの鉄層の 試料で測定された位相差の振動数依存性を示す. 試料が厚くなるほど, また振動数が大きくなるほど位相差は大きくなる.



Fig. 6-2 Experimental values of phase lag ϕ by the electrochemical oscillating permeation method.

試料内部の各々の部分での条件を定義するためちょうど二つの変数が 必要である.すなわち,電解セル内では電極電位と拡散種の流れ,試料 内部では拡散種の濃度と流れ等である.これらの定義をFig.6-3にまと めた.ここで,E。とJ。は入力表面の電極電位と流れを表し,C→nと

-86-

Jinは入力側表面直下の濃度と流れを表す. さらに, CpdとJpdはパラ ジウム-鉄界面でのパラジウム側の濃度と流れを表す. このようにそれ ぞれの変数を定義した. これらの変数の各々は定常部分と振動部分から 成り立っており, 振動部分は今後添え字~で表す.



Fig. 6-3 Notation of hydrogen concentrations and fluxes in the specimen.

透過中のおのおのの部分の条件を記述する変数の振動部分の関係を Cummingsら⁽³³⁾⁽³⁴⁾が用いたマトリックスで表す. これらの変数の振動 部分を状態ベクトル(C, J)あるいは(E, J)で表すと, パラジウ ム被覆した鉄中の水素透過は次の過程にしたがう7つの行列の積で表現 できる. すなわち, 両側のパラジウム表面上の反応, パラジウム薄膜と 鉄層中の拡散, さらにパラジウム – 鉄界面での反応である.

これらは例えば,

(i) 水素侵入側表面上の反応

水素侵入側表面上の反応に対しては水素チャージ用電解槽の試料表面

-87-

の電位と流れの状態ベクトル (Ê c, J c) は行列 (S i n) と状態ベクト ル (C i n, J i n) の積で次のように表せる.

$$\left(\begin{array}{c}\widetilde{E}_{c}\\\\\\\widetilde{J}_{c}\end{array}\right) = \left(\begin{array}{c}S_{in}\\\\\\\end{array}\right) \left(\begin{array}{c}\widetilde{C}_{in}\\\\\\\widetilde{J}_{in}\end{array}\right)$$

(ii) 侵入側パラジウム層の拡散

$\left(\widetilde{C}_{in} \right) $		(C Pd
$\left(\begin{array}{c} \widetilde{J} \\ \widetilde{J} \end{array}\right)^{=}$	I pd	(J _{Pd})

(iii)侵入側パラジウム-鉄界面での反応

 $\begin{pmatrix} \widetilde{C}_{Pd} \\ \widetilde{J}_{Pd} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{r} \\ \widetilde{J}_{Fe} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \widetilde{C}_{Fe} \\ \widetilde{J}_{Fe} \end{pmatrix}$

以下同様にしてそれぞれの (\widetilde{C} , \widetilde{J}) あるいは (\widetilde{E} , \widetilde{J}) は行列と結び つけられる. 鉄中の拡散に対する行列は (T_{Fe}) で表す. 放出側パラジ ウム-鉄界面での反応の行列は (S_r ') で表す. 放出側パラジウム薄 膜中の拡散は (T_{Pd} ') で表す. 放出側表面の反応は (S_{out}) で表す. それ故, パラジウム被覆した鉄中の水素透過は次のような行列の積で表 せる.

$$\begin{pmatrix} \widetilde{E} c \\ \widetilde{J} c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{in} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_{Pd} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{r} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{r} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_{Fe} \end{pmatrix}$$
$$\begin{pmatrix} S_{r'} \end{pmatrix} T_{Pd'} \begin{pmatrix} \widetilde{E} a \\ \widetilde{J} a \end{pmatrix} \qquad (6-1)$$

実験においてE。は費な電位で保持されている.さらにJ。はE。あるいはJ。の振動に対して測定される.E。を費に保持することによって放

-88-

出側表面と放出側パラジウム薄膜中の水素濃度はゼロに保持されること が岡田,林⁽⁸⁷⁾によって示されている.さらに流れの連続性の仮定から 行列 S_r', T_{Pd}', S_{out}はそれぞれ式(6-2)で表せる.

$$\left(\begin{array}{c} S_{r} \\ \end{array}\right) = \left(\begin{array}{c} T_{Pd} \\ \end{array}\right) = \left(\begin{array}{c} S_{out} \\ \end{array}\right) = \left(\begin{array}{c} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{array}\right) \quad (6-2)$$

よって、水素放出側の3つのマトリックスの積は式(6-3)と等しくなる.

$$\begin{pmatrix} S_{r} \\ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_{Pd} \\ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{out} \\ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$(6-3)$$

従って、本研究では放出側のPd被覆の効果は考慮する必要がない. 侵入 側表面の反応に対して濃度の平行と流れの連続性を仮定して、(S;n) は式(6-4)で表せる.

$$\left(\begin{array}{c} S_{in} \\ \end{array}\right) = \left(\begin{array}{c} 1/k_{sm} & 0 \\ 0 & 1 \end{array}\right)$$

$$(6-4)$$

ここで、 k_{sm}は常数で、表面直下での水素濃度を決定する. これは振動 している (E_c, J_c) と (C_{in}, J_{in}) の間に位相差の無いことを意味 する. この条件は通常試料があまり薄くない場合に満足されている.

式(6-3), (6-4)を考慮して, パラジウム被覆した鉄中の水素透過の位 相差は行列(T_{Pd})(S_r)(T_{Fe})から決定できる. 試料中のあらゆ る場所での位相の関係はFig. 6-4で指摘されたように記述できる. 例え ば, C_{in}とC_{Pd}の間の位相差はφ_{Pd.cc}で表現される.





さて、ここで行列(T_{Fe})について考察しよう.鉄中の水素の拡散係数はD_{Fe}であり、鉄層の厚さはL_{Fe}である.Fickの式を振動条件で解くと、鉄中の水素拡散に対する行列(T_{Fe})は次式で表せる.

 $\begin{pmatrix} T_{Fe} \\ T_{Fe} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cosh(a_{Fe}L_{Fe}) & (1/D_{Fe}a_{Fe}) \cdot \sinh(a_{Fe}L_{Fe}) \\ D_{Fe}a_{Fe} \cdot \sinh(a_{Fe}L_{Fe}) & \cosh(a_{Fe}L_{Fe}) \end{pmatrix} (6-5) \\ cosh(a_{Fe}L_{Fe}) & cosh(a_{Fe}L_{Fe}) \end{pmatrix} (6-5) \\ ccr, a_{Fe} = (1+i)\sqrt{(\omega/2D_{Fe})}, \quad i \ dcc b \ dcc \ dccc \$

$$\phi_{\text{Fe.C}} = \tan^{-1} \left(\frac{\tan \alpha - \tanh \alpha}{\tan \alpha + \tanh \alpha} \right) \tag{6-6}$$

 $zz\overline{c}, \alpha = \sqrt{\pi f/D_{Fe}} \cdot L$

式(6-6)は放出側表面にパラジウムを被覆した鉄試料中の水素の透過(39)(60)に対する妥当性を示してきた.

まず水素侵入側表面上のパラジウムの効果について考えよう. もし透 過がおもに鉄層中の拡散によって律速されているならば, Fig. 6-2の位 相差は近似的に φ = φ_{Fe.c}と置くことができる. この時パラメータαは 式(6-6)から求められる. それ故,振動数に対して得られた α²の依存性 がFig. 6-5に示される. 点線は鉄層中の拡散によって透過が律速されて いる場合の振動数依存性を示している. この時水素の拡散係数は9x10⁻⁹ m²/sである. パラジウム被覆した鉄の透過による位相差には被覆してい ない鉄と比べて過剰の位相差が含まれていることは明白であり,パラジ ウム被覆の効果は無視できないほどに大きなものである.

-91-



Fig. 6-5 Frequency dependence of a permeation parameter α^2 of Pd coated iron.

次に、パラジウム薄膜中の拡散を考慮しよう.行列(T_{Pd})は式(6-5)と同様の公式で表現できる.(T_{Pd})の寄与を含んだ位相の関係 を求めるため、D_{Pd}の値を知る必要がある.rfスパッタリング法により 作成したPd薄膜中の水素の拡散係数はパルク中の拡散係数とは異なる可 能性がある.そのため、パラジウム層中の水素の拡散係数は水素放出法 より求めた.

この放出法では水素のチャージングが定常状態に達した後電極電位を貴 な値に瞬間的に変化させることによって水素が侵入側から引き抜かれる. 引き抜かれた水素はおもにパラジウム薄膜からのものであるので,引き 抜かれている電流の時間依存性からパラジウム薄膜中の水素の拡散係数 を概算することができる. パラジウム薄膜中に固溶している水素量はま たアノード電流の積分によって求めることができる. こうして得られた D_{Pd}の値は約 10⁻¹² m²/sである. この値はパラジウムバルク中の水素の 拡散係数の値 3x10⁻¹¹ m²/s^{(97) (98)}よりほぼ 1 桁小さい.

次に、パラジウム-鉄界面の反応を表す行列S_rを考慮しよう.界面 での境界条件はAshら⁽⁸⁹⁾⁽⁹⁰⁾, Barrieら⁽⁸⁸⁾, Tanabeら⁽⁹⁴⁾, Amano とNakamura⁽⁹⁵⁾によって提案されている.

$$J_{Pd} = J_{Fe} \tag{6-7}$$

$$C_{Pd} = kC_{Fe} \tag{6-8}$$

界面での水素の流れは連続である.式(6-8)の k は常数で,パラジウム 層と鉄層中の水素の平衡固溶量の比(k = C_{Pd.e}/C_{Fe.e})である. これらの境界条件で行列(S_r)は式(6-9)で表される.

$$\left(\begin{array}{c}S\\\end{array}\right) = \left(\begin{array}{c}k\\0\end{array}\right) \left(\begin{array}{c}6-9\right)$$

パ ラ ジ ウ ム 被 覆 し た 鉄 試 料 の 水 素 透 過 に よ る 位 相 差 は 行 列 の 積 (T_{Pd}) (S_r) (T_{Fe}) か ら 得 ら れ る. 式 (6-9) か ら こ の 仮 定 の も と で

-93-

はパラジウム-鉄界面の位相差 ørはゼロであることは明らかである. この場合の位相差はパラジウム薄膜と鉄バルクの水素拡散の位相差と等 しい.例えば,侵入側の表面直下の水素濃度が振動しているカソード電 流J。に追随するときには透過応答の位相差は次の式で与えられる.

 $\phi_{Pd.CC} + \phi_{Fe.C} = \tan^{-1}\left(\frac{\tan\beta - \tanh\beta}{\tan\beta + \tanh\beta}\right)$

+ tan ⁻¹ (
$$\frac{\tan \alpha - \tanh \alpha}{\tan \alpha + \tanh \alpha}$$
) (6-10)

ここで、 $\alpha = \sqrt{\pi f/D_{Fe}} \cdot L_{Fe}$, $\beta = \sqrt{\pi f/D_{Pd}} \cdot l_{Pd}$ である. Fig. 6-6に式(6-10)から得られる位相差の振動数依存性を示した.縦軸 はパラジウム層中の拡散による位相差 ϕ_{Pd} を表す. 測定した全位相差か ら鉄バルク中の拡散による位相差 ϕ_{Fe} を差し引いて得られた測定値と



Fig. 6-6 Frequency dependence of phase lag $\phi_{\rm Pd}$ due to diffusion through Pd film.

-94-

φ_{Pd}の計算値を比較のために示した. 図中の二つの曲線はパラジウム中 の水素の拡散係数をそれぞれ10⁻¹², 10⁻¹³m²/sと仮定したときのφ_{Pd}の 振動数依存性である. 放出法より求めた10⁻¹²m²/sという値を使って計 算した位相差は実験値とは一致しない. 仮にフィッティングのために適 切な拡散係数の値を選んだとしても, 実験から得られた位相差の振動数 依存性はとくに高振動数側でφ_{Pd}の位相差からは説明できない.

次に, 界面での新しい境界条件を考えよう. Fig. 6-7のようにパラジ ウム-鉄界面で水素原子はポテンシャル障壁に遭遇する. ここでパラメ -タは以下のようである. h = d Γ, d はパラジウム-鉄界面での水素



Fig. 6-7 Potential model of hydrogen at the Pd-Fe interface.

-95-

原子のジャンプ距離, Γは界面でのパラジウム薄膜から鉄バルクへの水 素原子のジャンプ頻度, Kは平衡でのパラジウム中の水素濃度と鉄中の 水素濃度の比(K = C_{Pd.e}/C_{Fe.e})である.パラジウム薄膜から鉄バ ルクへの水素原子の移動はFig.6-7に示すように右方向のジャンプで起 こる.右方向への水素の流れは h C_{Pd}と等しく鉄バルクからパラジウム 薄膜への水素の流れは h K C_{Fe}と等しい.界面での水素の流れの連続性 を仮定して,界面での境界条件は次のようになる.

 $J_{Pd} = J_{Fe} \tag{6-11}$

$$J_{Pd} = h(C_{Pd} - kC_{Fe})$$
(6-12)

それゆえ, 層界面の行列は式(6-13)となる.

$$\left(\begin{array}{c} S \\ r\end{array}\right) = \left(\begin{array}{c} k \\ 0 \\ 1\end{array}\right)$$
(6-13)

パラジウム被覆した鉄中の水素透過の位相差がこうして計算できる. CinとJaの間の位相差は次の式で与えられる.

$$\phi_{Pd.cc} + \phi_{Fe.c} = \tan^{-1}\left(\frac{P}{Q}\right)$$

$$+ \tan^{-1}\left(\frac{\sin(\phi_{Fe.J} - \phi_{Fe.c})}{\hbar k 4 + \cos(\phi_{Fe.J} - \phi_{Fe.c})}\right)$$

$$+ \tan^{-1}\left(\frac{\tan \alpha + \tanh \alpha}{\tan \alpha + \tanh \alpha}\right) \qquad (6-14)$$

ここで,

 $P = \cos \phi_{r.cJ} (\tanh \beta - \tan \beta) + \sin \phi_{r.cJ} (\tanh \beta + \tan \beta)$

$$C_{rJ}2D_{Pd}\omega$$
 tanh β tan β

 $Q = \cos \phi_{r,cJ} (\tanh \beta + \tan \beta) + \sin \phi_{r,cJ} (\tanh \beta - \tan \beta)$

+CrJ2Dpdw

 $\alpha = \sqrt{\pi f/D_{Fe}} \cdot L_{Fe}$

 $\beta = \sqrt{\pi} f/D_{Pd} \cdot l_{Pd}$

 $\phi_{\text{r.CJ}} = \tan^{-1} \left(\frac{-h \text{kAsin}(\phi_{\text{Fe.J}} - \phi_{\text{Fe.C}})}{h \text{kAcos}(\phi_{\text{Fe.J}} - \phi_{\text{Fe.C}}) + 1} \right)$

 $C_{rJ} = -(h^2 k^2 A^2 - 2h k A \cos(\phi_{Fe.J} - \phi_{Fe.C}) + 1)/h$

 $A^{2} = (\sinh^{2} \alpha + \sin^{2} \alpha) / (D_{Fe} \omega (\cosh^{2} \alpha - \cos^{2} \alpha))$

Fig. 6-8は計算と実験の間の位相差の振動数依存性の比較を示している. 縦軸は φ_{Pd}+φ_r, すなわちパラジウム薄膜中の拡散の位相差と界面反応 による位相差の和である. 位相差の実験値は全位相差からφ_{Fe}を差し引 くことで得られる. 曲線は式(6-14)を使って計算される. 放出法によっ て得られた値1x10⁻¹²m²/sがパラジウム薄膜中の水素の拡散係数として 使われた. 3 つの理論曲線は h を1~5x10⁻¹²の間で変化させてなされた 計算に相当する. k の値は最も良いフィッティングのために1x10⁷を選



Fig. 6-8 Frequency dependence of phase lag $(\phi_{Pd}+\phi_r)$ due to the diffusion through Pd film and the interface reaction.

-97-

んだ. パラジウム, 鉄の水素の固溶度のデータ⁽⁹⁹⁾⁻⁽¹⁰³⁾から平衡時の 水素濃度の比は7x10⁻⁷となる. この値はフィッティングによって得られ た k の値にほぼ近い. Fig. 6-8に示した実験データの振動数依存性は h の値が約10⁻¹²msという場合の理論計算の振動数依存性とよく一致して いる. パラジウム被覆した鉄中の水素透過の速度はそれ故パラジウムと 鉄層の拡散と式(6-11), (6-12)で与えられる界面の条件を考慮すること によって合理的に説明できる. 6.5. 結論

電気化学的交流法を用いてパラジウム被覆を施した鉄試料の水素透過 の測定から,以下の結論が得られた.

(1)適切な界面の境界条件を設定することによりパラジウム被覆を施した鉄試料のような多層試料の水素透過データを合理的に解析することが可能である. Ashら⁽³⁹⁾⁽⁹⁰⁾や他の研究者ら⁽⁸⁸⁾⁽⁹⁴⁾
 ⁽⁹⁵⁾によって仮定された境界条件は本研究の結果と一致しなかった. 次のような境界条件が合理的であることが分かった.

 $J_{Pd} = d\Gamma (C_{Pd} - kC_{Fe})$

Jpd = JFe

- (2)水素放出法より決定されたパラジウム層中の水素の拡散係数は約 1x10⁻¹²m²/sである.この値はパラジウムバルク中の水素の拡散 係数より約1桁小さいがパラジウム被覆した透過の解析のために はよい結果を与えた.
- (3)パラジウム 鉄界面の水素濃度の比 (C_{Pd}/C_{Fe})は1x10⁻⁷となった.

第7章 総括

金属中の水素の透過は一方の表面における侵入,他方の表面での放出 の過程と内部における拡散の過程に支配される.本研究においては特定 の条件のもとで拡散過程と表面過程の分離が可能となる周期的圧力変動 等による交流透過における新しい解析の方法を考案し,また侵入側表面 の過程を変更するイオン照射透過をも利用して金属中の透過における水 素の拡散挙動,表面での過程を議論した.さらに表面被覆層をもつ多層 材料中の水素透過に対して交流透過法適用して,各層中の拡散,界面で の条件等が合理的に議論できることを示した.透過がほぼ拡散に律速さ れ,表面過程が補正として扱える場合に周期的圧力変動法を適用したも のが第2,3章の高温でのニッケル中の透過の場合である.拡散律速と なる限界を明らかにして,透過実験から水素の拡散係数を合理的に求め る方法を述べた.また重水素の透過をも行い,侵入型原子の拡散におけ る同位元素効果を議論した.さらに侵入側の表面過程に関する解析を進 め,その同位元素効果を実験的に明らかにした.

第4章では水素の拡散挙動がまだ明確になっていない鉄に対して水素 ガス圧力変動法を適用して高温での拡散挙動を明らかにした. さらにガ ス圧力変動法が適用できない温度範囲についてはイオン照射透過を適用 して(第5章)1000~250Kにわたる広い温度範囲での鉄中の水素,重水 素の拡散挙動を明らかにした.

第6章では層構造をもつ試料中の水素透過の交流法による方法を議論 して、パラジウム被覆をした鉄中の水素透過を解析し、金属中に層界面 が存在する場合の水素の拡散現象に関する界面の新しい境界条件を提案 した、本研究で得られた結果をまとめると次のようになる.

-100-

(1) ニッケル中の水素同位体の高温ガス透過法に周期的圧力変動法を 導入し,透過応答の振動数依存性を検討することによって金属内部の拡 散過程と水素侵入側表面の反応過程を分離した.水素侵入側の表面反応 過程については水素の吸収,溶解についての速度式を考察することによ り説明することが出来た.水素ガスの圧力変化に対する固溶水素濃度の 応答に表面反応の同位元素効果が現れ,重水素に比べ水素の方がその応 答は速い.

透過応答から表面反応過程が分離できるため表面効果の影響のない 水素同位体の拡散係数が求められ,同位元素効果が認められた.重水 素の拡散係数に対する水素の拡散係数の比は測定温度の上昇とともに 大きくなり,この同位元素効果はほぼ古典的な熱活性化過程で説明で きる. (2,3章)

(2)純鉄中の水素同位体の高温ガス透過法に周期的圧力変動法を取入 れ,透過応答の振動数依存性を検討した.この結果,表面反応の影響を 受けない拡散係数が得られ,その同位元素効果も測定できた.重水素 の拡散係数に対する水素の拡散係数の比は温度の上昇とともに小さく なり,この同位元素効果は量子力学的補正を加えた古典的速度論で理 解できる.(4章)

(3)純鉄中の水素透過の測定において水素導入にイオン照射を利用す ると周期的圧力変動法,電気化学的透過法で測定できない温度範囲で透 過の測定が可能となった.これら独立した3つの方法で得られた水素の 拡散係数は1つのArrheniusの式で表され,どの方法によっても正確な 拡散係数が得られることが判った.(5章)

-101-

(4) パラジウム-鉄の3層構造を持つ試料で電気化学的交流法を利用 して透過応答の振動数依存性を測定した.透過応答から拡散応答と層界 面の反応過程の応答を分離でき新たな界面の境界条件を提案できた.被 覆したパラジウム薄膜中の拡散係数はバルク中の拡散係数より小さな値 である.また層界面におけるパラジウム,鉄中に固溶している水素濃度 の比は,バルク金属と水素ガスが平衡している時の平衡水素固溶量の比 とほぼ同じである.(6章)

謝辞

本研究の遂行にあたり終始変わらぬ御指導、御激励ならびにご助言を 賜りました九州大学工学部教授林安徳先生に心から感謝の意を表します。 本論文をまとめるにあたり、有益なる御教示ならびに御助言を賜りまし た九州大学工学部教授小野陽一先生、九州大学工学部三石信雄先生なら びに九州大学工学部杉崎昌和先生に深く感謝の意を表します。

本研究で使用しました水素透過装置の作成にあたり多大なる御援助を 賜りました九州大学工学部技官安川和征氏に改めて深く感謝の意を表し ます。

本研究は修士論文および卒業論文研究として林研究室の多くの学生諸氏にご協力を戴きました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- (1) D.G.Westlake : Trans.ASM, 62(1969),1000.
- (2) A.R.Traiano : Trans.ASM, 52(1960),54.
- (3) J. M. Li, R. A. Oriani and L. S. Darken : Z. Phys. Chem., 49(1966), 271.
- (4) R.A.Oriani : Ber.Bunsenges.Phys.Che., 76(1972),848.
- (5) R.A.Oriani and P.H.Josephic : Acta Met., 22(1974), 1065.
- (6) R.A.Oriani and P.H. Josephic : Acta Met., 25(1977),979.
- (7) K. Erents and G. M. McCracken : Brit. J. Appl. Phys., 2(1969), 1397.
- (8) T.Tanabe, N.Saito, Y.Etoh and S.Imoto : J.Nucl.Mater., 103 & 104(1981), 483.
- (9) K.L.Wilson and M.I.Baskes : J.Nucl.Mater., 111 & 112 (1982),622.
- (10) R.Young, E.W.Thomas and B.Emmoth : J.Nucl.Mater., 111 & 112(1982),642.
- (11) T.Tanabe, H. Hirano and S. Imoto : J. Nucl. Mater., 150 (1987), 861.
- (12) J.Völkl : Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 76(1972),797.
- (13) D.Richter : "Neutron Scattering and Muon Spin Rotation", Springer, Berlin, (1983), 85.
- (14) H. Zabel : "Nontraditional Methods in Diffusion", Ed. by G. E. Murch, H. K. Birnbaum and J. R. Cost, Met. Soc. of AIME, N. Y., (1984), 1.
- (15) Y.Fukai and H.Sugimoto : Adv. Phys., 34(1985), 263.
- (16) J. Völkl & G. Alefeld : "Hydrogen in Metals", Ed. by G. Alefeld and J. Völkl, Springer Verlag, (1978), 321.
- (17) K.Kiuchi and R.B.Mclellan : Acta Met., 31(1983),961.

-104-

- (18) J.Benziger and R.J.Madix : Surface Sci., 94(1980),119.
- (19) S. Hinotani and Y. Ohmori : Trans. JIM., 26(1985),622.
- (20) K.T.Kim, J.K.Park, J.Y.Lee and S.H.Hwang : J.Mater.Sci., 16(1981), 2590.
- (21) A.J.Kumnick and H.H.Johnson : Acta Met., 28(1980), 33.
- (22) J.P.Hirth : Metall.Trans., 11A(1980),861.
- (23) J.A.Donoban : Metall. Trans., 7A(1976), 1677.
- (24) G.Schaumann, J.Völkl and G.Alefeld : Phys.Rev.Lett., 21(1968),891.
- (25) G.Schaumann, J.Völkl and G.Alefeld : Phys.Status Solidi, 42(1970),401.
- (26) G.Schaumann, J. Völkl and G. Alefeld : J. Phys. Chem. Solids, 31(1970), 1805.
- (27) R. Cantelli, F. M. Mazzolai and M. Nuovo : J. Phys. Chem. Solids, 31(1970), 1811.
- (28) W.Gissler, G.Alefled and T.Springer : J.Phys.Chem. Solids, 31(1970), 2361.
- (29) J.M.Rowe, K.Skold, H.E.Flotow and J.J.Rush : J.Phys. Chem.Solids, 32(1971),41.
- (30) H. Wipe and G. Alefeld : Phys. Status Solidi, 23(1974), 175.
- (31) 大谷南海男:金属の塑性と腐食反応,産業図書,(1972), 184.
- (32) J. McBreen, L. Nanis and W. Beck : J. Electrochem. Soc., 113(1966), 1218.
- (33) D.L.Cummings, R.L.Reuben and D.A.Blackburn : Met. Trans. A, 15A(1984), 639.
- (34) D.L.Cummings and D.A.Blackburn : Met.Trans.A, 16A(1985), 1013.
- (35) H. Züchner and N. Boes : Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 76(1972), 783.
- (36) K. Sekine : J. Res. Inst. Catalisis, Hokkaido Uni., 25(1977), 73.

-105-

- (37) H. M. Morison, D. A. Blackburn and K. M. Chui : J. Nucl. Mat., 70(1978), 578
- (38) Y.Hayashi, M.Nagano and N.Ohtani : Trans. JIM, 21 (1980), 201.
- (39) 林 安德, 永野 貢, 大谷南海男 : 日本金属学会誌, 44(1980),48.
- (40) P.Kedzierzawski, K.M.Benczek and A.Sadkowski : Bull.Acad.Pol.Sci.Chem., 24(1976), 595.
- (41) W.Möller, B.M.U.Scherzer and R.Behrisch : Nucl.Instr. Methods, 168(1980), 289.
- (42) T.Tanabe, Y.Furuyama, H.Hirono and S.Imoto : J.Nucl.Mat., 128 & 129(1984),641.
- (43) R.A.Kerst and W.A.Swasinger : J.Nucl.Mat., 122 & 123 (1984),1499.
- (44) I. Takagi, T. Komori, H. Fijita and K. Higashi : J. Nucl. Mater., 136(1985), 287.
- (45) E.Fromm and H.Uchida : J.Less-Common Met., 66(1979),77.
- (46) K.Nakamura : Z.Physi.Chem.Neue Folge, 116(1979),163.
- (47) J. Volkl and G. Alefeld : "Diffusion in Solids", Ed. by A.S. Nowick and J.J. Burton, Academic Press, (1975), 783.
- (48) 田原 晃 : 九州大学修士論文, (1982).
- (49) D. Menzel : "Interaction on Metal Surface", Ed. by R. Gomer, Springer Verlag, (1975),101.
- (50) J. Lapujoulode and K.S. Neil : Surface Sci., 35 (1973),288.
- (51) N. Taylor and R. Creasy : "Adsorption-desorption Phenomena", Ed. by F. Ricca, Academic Press, (1972), 297
- (52) S.Anderson : Chem. Phys. Lett., 55(1978), 185.
- (53) L.Katz, M.Guinann and J.Borg : Phys.Rev., B4(1971),330.
- (54) W.Eichenauer, W.L ser and H.Witte : Z.Metalk., 56(1965), 287.

-106-

- (55) Y.Ebisuzaki, W.J.Kass and M.O'Keefe : J.Chem.Phys., 46(1967), 1373.
- (56) K. Yamakawa : J. Phys. Soc. Japan, 47(1979), 114.
- (57) V. A. Gol'tsov, V. B. Demin, V. B. Vykhodets, G. Ye. Kagan and P. V. Gei'd : Phys. Metals and Metallogr., 29 (1970), 195.
- (58) J.Völkl, G.Wollenweber, K.H.Klatt and G.Alefeld : Z.Naturforsch., 26a(1971), 992
- (59) C.A.Wert and C.Zener : Phys.Rev., 76(1949), 1169.
- (60) G.H. Vineyard : J. Phys. Chem. Solids, 3(1957), 121.
- (61) 永野 貢, 林 安徳, 大谷南海男, 一色 実, 井垣謙三 :日本金属学会誌, 45(1981), 178.
- (62) 永野 貢 : 東北大学博士論文, (1983).
- (63) Th. Heuman and D. Primas : Z. Naturforsch., 21A(1966), 260.
- (64) N.R.Quick and H.H.Johnson : Acta Met., 26(1977),903.
- (65) W.Geller and T.H.Sun : Arch.Eisenhuttenw., 21(1950), 423.
- (66) U.Freudenberg, J. Volkl, J.Bressers and G.Alefeld : Scr.Metall., 21(1978), 165.
- (67) Zh Qi, J.Völkl, R.Lasser and H.Wenz : J.Phys.F. 13(1983),2053.
- (68) T.Tanabe, Y.Yamanishi and S.Imoto : Trans.JIM, 25 (1984),1.
- (69) J.D.Fast : "Gases in Metals", Macmillan, (1976),138.
- (70) K. W. Kehr : "Hydrogen in Metals", Ed. by G. Alefeld and J. Volkl, Springer Verlag, (1978), 197.
- (71) D. Emin, M. I. Baskes and W. D. Wilson : Z. Physik. Chem. Neue Folge, 114(1979), 231.
- (72) D.Emin and T.Holstein : Ann.Phys., 53(1969),439.
- (73) B.L.Doyle : J.Nucl.Mater., 111 & 112(1982),628.
- (74) T. Tanabe, Y. Furuyama and S. Imoto : J. Nucl. Mater., 122 & 123(1984), 1563.

-107-

- (75) H.K.Perkins and T.Noda : J.Nucl.Mater., 71(1978), 349.
- (76) R.A.Causey and M.I.Baskes : J.Nucl.Mater., 145-147 (1987,)284.
- (77) T. Tanabe, Y. Furuyama and S. Imoto : J. Nucl. Mater., 145-147(1987), 305.
- (78) J.P.Biersack : Nucl.Instr.Meth., 174(1980),257.
- (79) G. M. McCracken : Rep. Prog. Phys., 38(1975),241.
- (80) M. I. Baskes : J. Nucl. Mater., 92(1980), 318.
- (81) M.A.Pick and K.Sonnenberg : J.Nucl.Mater., 131 (1985), 208.
- (82) W. R. Wämpler : Appl. Phys. Lett., 48(1986), 405.
- (83) W.R.Wämpler : J.Nucl.Mater., 145-147(1987),303.
- (84) S. M. Syers, W. R. Wampler and E. Besebbacher : J. Appl. Phys., 56(1984),1561.
- (85) S. M. Syers, W. R. Wampler, E. Besebbacher, S. L. Robinnson and N. R. Moody : Mater. Sci. Eng., 69 (1985), 397.
- (86) A.Tahara and Y.Hayashi : Trans. JIM, 26(1985),869.
- (87) 岡田道哉, 林 安徳 : 日本金属学会誌, 49(1985),535.
- (88) J. A. Barrie, J. D. Levine, A. S. Michaels and P. Wong : Trans. Faraday Soc., 59 (1962), 869.
- (89) R. Ash, R. M. Barrer and J. H. Petropoulos : Brit. J. Appl. Phys., 14(1963), 854.
- (90) R.Ash, R.M.Barrer and D.G.Palmer : Brit.J.Appl. Phys., 16(1965), 873.
- (91) W.Y.Choo : J.Mater.Sci., 19(1984),2633.
- (92) H. Züchner and H. G. Schoneich : J.Less-Common Met., 101(1984), 363.
- (93) S. Harada : J. Phys. Soc. Japan, 54(1985), 430.
- (94) T.Tanabe, K.Sawada and S.Imoto : Trans.JIM., 27 (1986), 321.
- (95) M. Amano and K. Nakamura : Trans. JIM, 29(1988), 308.

- (96) R.A.Oriani : Proc.Sympo.Stress Corr., (1967),
- (97) A. H. Verbruggen, C. W. Hagan and R. Griessen : J. Phys. F, Met. Phys., 14(1984), 1431.
- (98) T.Ishikawa and R.B.Mclellan : Acta.Met., 33(1985), 1979.
- (99) O. N. Salmon, R. L. Farreau, R. E. Patterson and D. Randall : US AEC Report Kapl 1036, Atomic Energy Commission, Apr. (1954).
- (100) O.D.Gonzalez : Trans.Met.Soc.AIME, 245(1969), 607.
- (101) J.D.Clewley, T.Curran, T.B.Flanagan and W.A.Oates : J.Chem.Soc.,Faraday Trans.1, 69(1973), 449.
- (102) E.Wicke and H.Brodowsky : "Hydrogen in Metals", Ed. by G.Alefeld and J.Volkl, Springer Verlag, (1978), 73.
- (103) A.Magnouche and R.Fromageau : J.Appl.Phys., 56 (1984),1617.



