

プラズマ駆動透過実験装置の製作と重水素プラズマのニッケル膜透過挙動

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

鈴木, 啓修
九州大学大学院総合理工学研究科応用原子核工学専攻 : 昭和電工 (株)

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

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/10.15017/17155>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 11 (3), pp.279-285, 1989-12-01. 九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン :
権利関係 :

プラズマ駆動透過実験装置の製作と重水素 プラズマのニッケル膜透過挙動

杉崎 昌和*・鈴木 啓修**
中村 博文***・波多野 雄治*
(平成元年 8月31日 受理)

Construction of Apparatus for Plasma-Driven Permeation Experiment and Permeation Behavior of Deuterium Plasma Through Ni Membrane

Masayasu SUGISAKI, Hironobu SUZUKI, Hirofumi NAKAMURA and Yuji HATANO

An apparatus for plasma-driven permeation experiment has been constructed, in which the plasma is produced by the RF-discharge. The permeation behavior of deuterium plasma through Ni membrane has been examined and the significantly enhanced permeation flux has been confirmed. Following mechanisms have been proposed for the plasma-driven permeation of deuterium through Ni. (i) Neutral deuterium atoms make a predominant contribution to the permeation enhancement. (ii) Electrons also take part in the permeation enhancement by inducing the dissociation of deuterium molecules adsorbed on the Ni surface. The experimental conditions under which the permeation spike occurs have been examined and an origin of the permeation spike has ascribed to the enhancement of recombination on the up-stream surface which is brought about by the discharge-cleaning of the Ni surface during the permeation experiment.

1. 緒 言

現在開発が進められているトカマク型 D-T 核融合炉においては、トリチウムの炉心材料への溶解及び透過は炉のトリチウムインベントリー及び安全性を考える上で重要な問題である。特にプラズマ状態の水素は化学的に活性であり、材料中の透過率はガス状態に比べ飛躍的に増大することが知られている。この様な、プラズマによる透過の促進は“ガス駆動透過”に対して“プラズマ駆動透過”と呼ばれ、従来多数の研究が行われている¹⁾⁻¹⁹⁾。これらは、その実験手段により次のように分類される。(i) イオン加速器により keV のオーダーのエネルギーを持つ水素イオンを金属膜中に注入し、その透過挙動を調べる研究³⁾⁻¹¹⁾。(ii) タングステンフィラメントなどを用いた熱電子衝撃¹²⁾⁻¹⁴⁾や RF 放電^{15), 16)}もしくは ECR 放電¹⁷⁾⁻¹⁹⁾により、低エネルギーの中性水素原子やイオンを生成し、金属膜中の

透過挙動を調べる研究。前者は炉心プラズマ中の高エネルギー粒子を、後者はエッジプラズマ中の低エネルギー粒子を模擬しているのであるが、これまでの研究によって、高エネルギーで打ち込まれる粒子のみでなく、低エネルギーの場合でも中性原子やイオンの状態であれば、ガス状態に比べ透過率が著しく増大することが解っている。このプラズマ駆動透過の現象においては、プラズマ水素粒子と固体表面との相互作用が重要な役割を果たしているが、その原子論的機構については未だ充分には解明されていないのが現状である。

以上の観点より、本研究の目的は RF 放電によって生成した低エネルギーの中性水素原子を用いて、プラズマ駆動透過の原子論的機構を調べることである。本報告では、まずプラズマ駆動透過の実験に用いた装置の概略と、RF 放電により生成されるプラズマの特性について述べる。次にニッケル膜中の水素のガス駆動透過及びプラズマ駆動透過を調べた結果を報告する。なお試料にニッケルを用いたのは、物理化学的な性質がよく調べられており、原子論的機構の解明に適當と考えられるためである。

*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
(現在昭和電工株)

***工学研究科応用原子核工学専攻修士課程

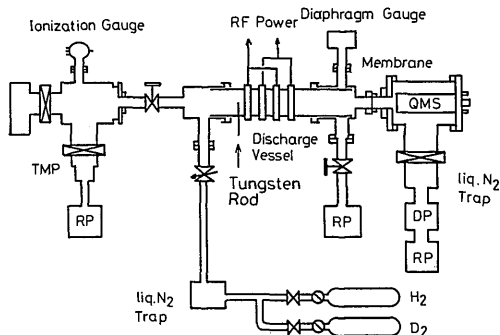


Fig. 1 Schematic description of the constructed experimental apparatus.

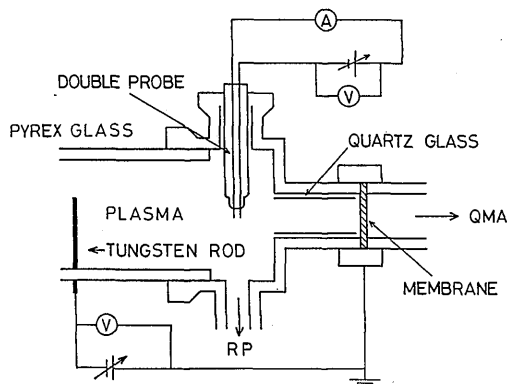


Fig. 2 Geometrical arrangement of a Langmuir double probe and a permeation membrane.

2. 実験及び結果

2.1 実験装置の概略

実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。装置は透過試料膜を隔てて上流側真空系と下流側真空系に分かれており、上流側はプラズマを生成する放電管から、下流側は透過流量を測定する四重極質量分析計からなっている。真空容器は放電管以外の部分はすべてステンレス製で、放電管はバイトンリングでステンレスの部分に接続されている。放電は 13.5MHz の RF 放電であり、放電管はパイレックスガラス製（直径 30mm、長さ 250mm）で、外側に銅製の容量結合型電極が取り付けられている。また、プラズマと試料膜の間にバイアス電圧を印加するためのタングステン電極が封入されている。なお放電領域が試料膜近傍まで広がるように、試料膜近傍のステンレス管の内側には、直径 8mm の石英スリーブが挿入されている。

真空排気は上流側はターボ分子ポンプで、下流側は油拡散ポンプでそれぞれ独立に行い、どちらも 10^{-7} torr 以下の真空が得られる。

重水素ガスは、ガス中の主な不純物である水分を除去するため、液体窒素トラップで乾燥させてから導入される。重水素ガスは、油回転ポンプで少量ずつ排気されており、可変リークバルブの流量を調節することにより、上流側真空系内に 10mtorr 以上の任意の圧力の重水素ガスの流れを作ることができる。透過試料膜は Fig. 2 のようにステンレス製フランジ（Cajon 社製 8-VCR）にニッケル製ガスケットと共に挟み込み固定する。プラズマに接触する膜の面積は約 50mm^2 である。また、フランジにはステンレス製の

シースヒーターが巻付けてあり、試料膜を約 500°C まで加熱することができる。温度測定はフランジに取り付けた熱電対で行うが、フランジの温度と試料膜の温度とのずれは、透過試料膜と同一仕様の膜の中央部に銀ろう付けした熱電対により校正を行った。なお、放電の影響による試料膜の温度上昇を調べた結果、放電を 1～2 時間以上持続した場合 $4\sim 5^\circ\text{C}$ の温度上昇がみられたが、透過実験の温度測定の際のこの影響は考慮しなかった。

2.2 プラズマ診断

放電により生成されたプラズマの特性を知るために、ダブルプローブ法によるプラズマ診断と四重極質量分析計によるプラズマ粒子計測を行った。

ダブルプローブを Fig. 2 の様にプラズマ中に挿入し、試料膜近傍のプラズマの特性を調べた。プローブには直径 0.5mm、長さ 4.65mm の 2 本のタングステン電極を電極間距離 1.85mm でパイレックスガラスに溶封したものを使用した。ガス圧 0.2torr で放電を行った場合のダブルプローブの電圧-電流特性より、RF 出力 100W の場合の電子温度は 2.8eV、イオン密度は $2.3 \times 10^{10}\text{cm}^{-3}$ で 300W の場合の電子温度は 4.4eV、イオン密度は $7.5 \times 10^{10}\text{cm}^{-3}$ であることがわかった。なおこのイオン密度は電離度 2.4×10^{-6} (100W の場合) に相当する。

プラズマ粒子計測は、試料膜の代わりに直径 0.3mm のオリフィスを有する銅板（厚さ 2mm）を取り付け、オリフィスを通して流出してくるイオン種を四重極質量分析計で測定した。測定はガス圧 0.03～

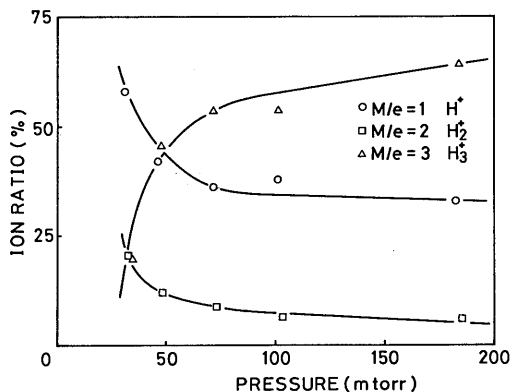


Fig. 3-a Pressure dependence of the abundance ratio of ion species in the RF-discharged H₂ gas.

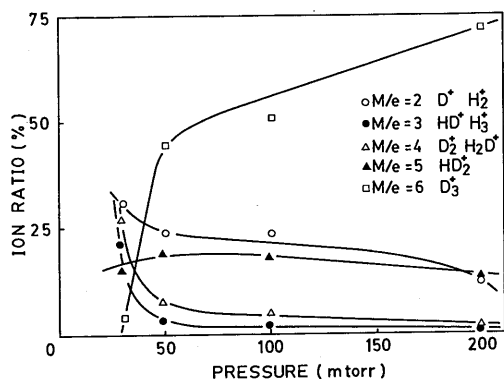


Fig. 3-b Pressure dependence of the abundance ratio of ion species in the RF-discharged D₂ gas.

0.2torr の範囲で行った。また放電管に封入したタングステン電極と銅板の間に $-90\sim+90\text{V}$ のバイアス電圧を印加し、流出してくるイオン種のバイアス電圧依存性を測定した。軽水素について RF 出力 100W で放電した場合の結果を Fig. 3-a に示す。圧力が低い場合には H^+ および H_2^+ が多く存在し、 H_3^+ の存在比は小さいが、圧力が增大すると共に H_3^+ の存在比が著しく増大し、 H^+ や H_2^+ の存在比が減少していることがわかる。また重水素についての結果を Fig. 3-b に示す。軽水素成分が含まれているものの、軽水素の場合と同様の結果である。また重水素について 0.2torr・200W で放電した場合の、バイアス電圧依存

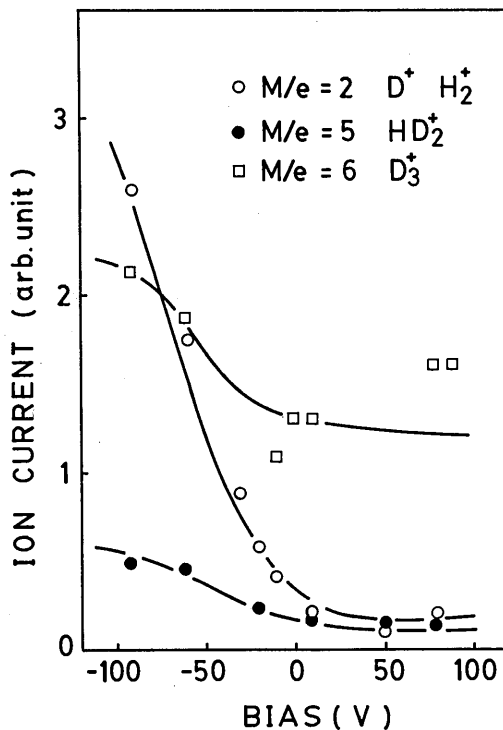


Fig. 4 Electric bias effect on the amount of ion species flowing through the orifice.

性の測定結果を Fig. 4 に示す。銅板にプラズマに対して負のバイアス電圧を印加した場合には流出するイオンの数が増加し、バイアス電圧が正の方向に増大すると、流出するイオン数は一定値に近づいて行くことがわかる。

2.3 透過実験

2.3.1 透過試料膜の調製

試料膜には市販の純度 99.5wt% のニッケル膜 (膜厚 $60\mu\text{m}$) より直径 20mm の円板状に切り出したものを用いた。これを 10^{-6}torr の真空中において温度 1273K で 1 時間の焼鈍を行った後、電解研磨を行い表面の不純物を取り除いた。

2.3.2 ガス駆動透過及びプラズマ駆動透過の透過流量の測定

先ず上流側に 0.2torr の重水素ガスを導入し、放電を行わない状態で、ガス駆動透過の透過流量を温度領域 523~773K で測定した。523K 以下ではガス駆動透過の透過流量は非常に小さく、バックグラウンドとの

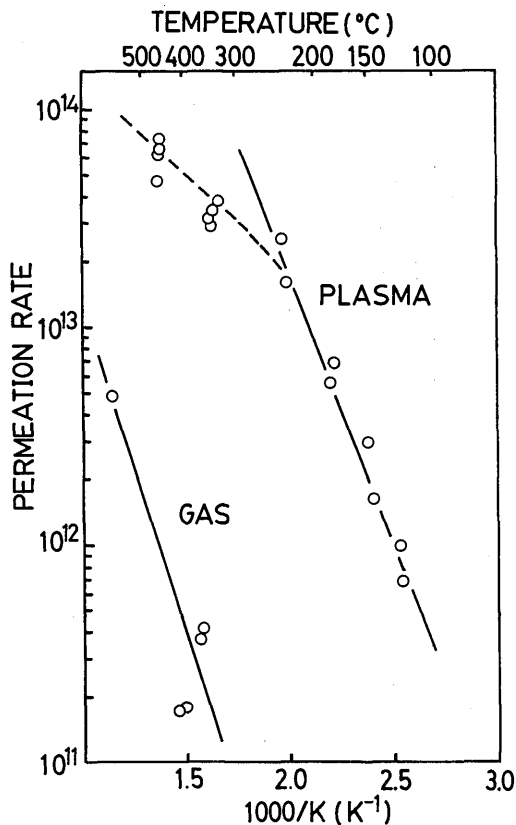


Fig. 5 Steady state permeation rate of deuterium in the cases of the gas- and plasma-driven permeation.

識別が困難であった。定常状態でのガス駆動透過の透過流量のアレニウスプロットを Fig. 5 に示す。測定温度領域内で、アレニウスプロットは単一の直線を示しており、直線の勾配より活性化エネルギーは 52kJ/mol と計算される。

次に RF 出力 100W で放電を行い、プラズマ駆動透過の透過流量を測定した。定常状態でのプラズマ駆動透過の透過流量のアレニウスプロットを、ガス駆動透過の場合と比較して Fig. 5 に示す。プラズマ駆動透過の場合の透過流量は、ガス駆動透過の場合に比べ、1~2桁以上大きな値となっている。アレニウスプロットは 473K 付近で折れ曲がっており、473K 以下では活性化エネルギーは 45kJ/mol、473K 以上では 15kJ/mol である。また Fig. 6 に透過流量のバイアス電圧依存性の測定結果を示す。この際には、膜厚 30 μm の試料を用いた。試料膜のプラズマに対するバイ

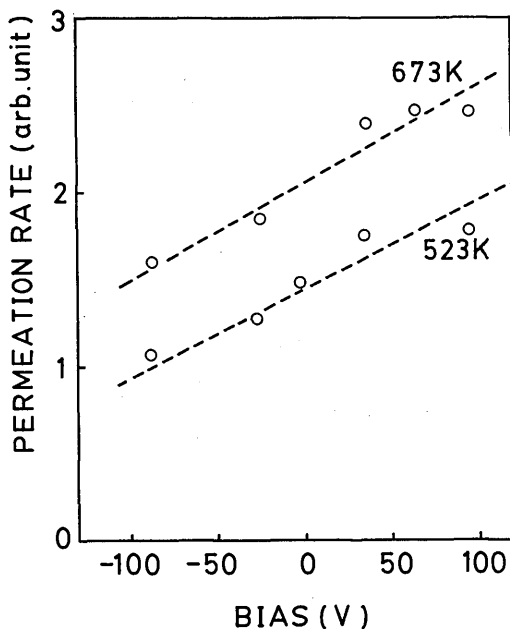


Fig. 6 Electric bias effect on the permeation rate of deuterium.

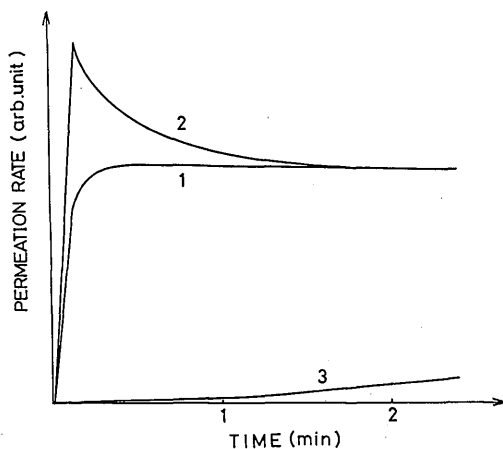


Fig. 7 Time dependence of the permeation rate in a transient state of the plasma-driven permeation at 418K.

アス電圧が正の方向に増大すると、透過流量が単調に増大することがわかる。

放電開始後の過渡状態における、透過流量の時間変化の測定結果を、418K の場合を例にとり Fig. 7 に示

す。Fig. 7 から解るように、放電開始後の透過流量の立ち上がり方には、以下の3つのタイプが観測された。(i) 透過流量が放電開始と共になだらかに立ち上がり定常状態に達する場合(曲線1)。(ii) 透過流量が一旦最大値をとった後徐々に減少して定常状態に達する透過スパイクと呼ばれる現象が観測される場合(曲線2)。(iii) 放電開始後透過流量が徐々に増大し、定常状態に達するまでに長い時間を要する場合(曲線3)。

どのタイプの立ち上がり方を示すかは、試料膜の放電についての履歴と、温度とに依存していたので、放電停止時間(プラズマ駆動透過が一旦定常状態に達した後放電を停止してから、次に放電を開始するまでの時間)及び温度を変化させて放電を行い、透過流量の立ち上がり方に対するこれらの影響を詳しく調べた。その結果を整理すると以下のようにまとめられる。(i) 放電停止時間が非常に短い場合(数秒程度)には、低温では曲線1の様な立ち上がり方を示し、473 K以上の高温でわずかに低く鋭いピークを持った透過スパイクが観測されただけであった。(ii) 放電停止時間が数分から十数分の場合には、広い温度範囲において曲線2の様な立ち上がり方が観測された。透過スパイクのピークは試料温度が高いほど高く、鋭く現れ、低温では低く緩やかになり、323 K以下では透過スパイクは観測されず、曲線1の様な立ち上がり方のみが観測された。(iii) 新しい試料を取り付けた直後の放電や、放電停止時間が非常に長い場合(数時間以上)には、試料の温度によらず曲線3の様な立ち上がり方のみが観測された。

3. 考 察

3.1 定常状態での透過流量の律速過程

ガス駆動透過の律速過程としては、膜中の拡散と表面での再結合の二つがあり、それぞれの場合で透過の活性化エネルギーが異なることが知られている。それぞれの律速過程のもとでの透過流量 ϕ_P は次式で表される。

$$\phi_P = DK_S P^{1/2} / d \quad (\text{拡散律速}) \quad (1)$$

$$\phi_P = K_R K_S^2 P \quad (\text{表面再結合律速}) \quad (2)$$

ここで D は拡散係数、 K_S は溶解度、 P は圧力、 d は膜厚、 K_R は表面再結合係数である。従って透過流量の温度依存性は、拡散係数 D 、溶解度 K_S 、表面再結合

係数 K_R の温度依存性を反映したものとなる。一般に拡散係数 D 、溶解度 K_S 、表面再結合係数 K_R はそれぞれ次のような温度依存性を持つことが知られている。

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad (3)$$

$$K_S = K_{S0} \exp(-E_S/RT) \quad (4)$$

$$K_R = K_{R0} \exp(-E_R/RT) \quad (5)$$

ここで R は気体定数、 T は温度、 E_D は拡散の活性化エネルギー、 E_S は溶解熱、 E_R は表面再結合の活性化エネルギーで、 D_0 、 K_{S0} 、 K_{R0} は定数である。従ってガス駆動透過の活性化エネルギー E_P は次式のようになる。

$$E_P = E_D + E_S \quad (\text{拡散律速}) \quad (6)$$

$$E_P = E_R + 2E_S \quad (\text{表面再結合律速}) \quad (7)$$

本実験で得られた透過の活性化エネルギーは52 kJ/molで、Eichenauerら²⁰⁾によって測定されたニッケル中の重水素の拡散の活性化エネルギー39 kJ/molと溶解熱14 kJ/molの和に非常によく一致しており、ガス駆動透過は測定を行った温度範囲内で拡散が律速過程であると考えられる。

プラズマ駆動透過の場合は、473 K付近で活性化エネルギーが変化していることから、律速過程が変化していることが解る。これは473 K以下では拡散律速であったものが、試料温度の上昇と共に拡散の速度が大きくなり、表面再結合律速に移行したものと考えられる。なお律速過程についての解析は他に発表の予定である。

3.2 プラズマ駆動透過の機構

本実験によりニッケル膜中のプラズマ駆動透過の透過流量は、ガス駆動透過に比較して1~2桁大きな値となることが確かめられた。プラズマ駆動透過における透過流量の著しい増大は、プラズマ粒子がガス分子状態にくらべて高いエネルギー状態にあることに起因していることはよく知られている。イオン注入実験の場合、固体表面に入射する水素粒子はkeVオーダーのエネルギーを運動エネルギーとして持っているため固体内に直接打ち込まれ、表面近傍の水素濃度は水素ガス分子に接した場合に比べて著しく大きくなる。一方、RF放電やECR放電による低エネルギープラズマ及び熱電子衝撃による中性原子の場合、水素粒子の運動エネルギーは熱エネルギーのオーダーであるので

固体内に直接打ち込まれることはないが、電子状態は高い励起状態にあるため化学的に非常に活性である：例えば、タンガステンフィラメント等からの熱電子衝撃により生成した中性原子は少なくとも水素分子の解離エネルギー 4.5eV の半分の 2.25eV 程度のエネルギーを持っている。このため、金属表面が原子状態の水素に接した場合、ガス状態の水素に接した場合に比べて、金属表面の水素濃度は著しく増大する。

本実験で用いた RF 放電プラズマは弱電離・低温プラズマであるが、その著しい特徴は大量の中性原子を含むことである。本実験では装置の制約上、中性原子の存在量（解離度）の測定はできなかったが、従来の報告によれば、RF 放電による解離度はかなり大きく、95%にも及ぶという報告例もある²¹⁾。従って、本実験で用いた RF 放電プラズマ中には大量の中性原子が存在しており、これが透過流量の増大に寄与していると考えられる。一方、透過流量のバイアス電圧依存性は試料のプラズマに対するバイアス電圧が正の方向に増大すると透過流量が増大することを示しており、プラズマ中の負電荷を持つ粒子が透過に著しく関与していることを示唆している。プラズマ中の負電荷としては電子が主たるものと考えられるが、電子が透過に寄与する機構は次のように説明される：すなわち、ニッケル膜上に吸着している分子状水素が膜表面に入射する電子によって解離して中性原子になり、これが直ちに試料膜中に溶解するものと考えられる。従って、本実験により観測されたプラズマ駆動透過の透過流量の著しい増大は、電子の寄与をともなった中性原子の存在によるものであると考えられる。この様な、膜表面に吸着している分子状水素が電子衝撃により解離する機構は Banno ら¹⁰⁾により、鉄中の RF 放電プラズマ駆動透過に対しても提案されており、Okamoto ら¹⁹⁾によりステンレス中の ECR 放電プラズマ駆動透過に対しても報告されている。

3.3 透過スパイクの機構

透過スパイクはプラズマ駆動透過においてしばしば観測される現象であり^{3)-7), 9), 10), 15), 18), 19)}、多数の研究者によりその原子論的機構が調べられてきたが、現在では透過量に対する再放出量の割合が透過時間とともに増大するためであると解釈されている^{4)-7), 9), 10), 15), 18)}。この再放出量増大の原因として、(i) スパッタリング等の原因により入射側表面が清浄化される^{4), 7), 9), 10), 18)}か、もしくは再結合の活性点が増加することによる¹⁵⁾

入射側表面での再結合の促進 (ii) イオン注入等により導入される格子欠陥に基づく入射側での拡散の促進²⁶⁾の二つの現象が挙げられてきたが、最近の研究では前者を支持する報告が多くなされている^{4), 7), 9), 10), 15), 18)}。本実験の場合、入射粒子のエネルギーが低いため格子欠陥が導入されることは考えられないので、入射側表面の清浄化により再放出量が増大して透過スパイクが現れると解釈される。放電開始と共に多数の中性原子が入射するため、入射側表面近傍の水素濃度は急激に増大するが、表面再結合は膜表面上の不純物によって阻害され、入射側への再放出量は低く抑えられる。しかし、表面上の不純物は活性な水素と化学反応をおこし、次第に表面から取り除かれる。その結果、入射側表面での再結合が盛んになり、再放出量が次第に増加する。これに伴い入射側表面濃度は一旦最大値をとった後徐々に低下し、不純物が十分に取り除かれた時点で定常状態に達する。この入射側表面での濃度変化が、透過スパイクとして観測されるためには、水素原子が試料中を拡散する速度が入射側表面での濃度変化の速さに比べ十分大きくなければならない。従って透過スパイクの顕著さは拡散係数の大きさと入射側表面の汚れの程度によって決定されることになる。また、放電により一旦清浄になった表面でも、放電停止中に再び不純物が吸着するので、入射側表面の汚れの程度は放電停止時間に依存することになる。従って、前に述べた透過スパイクの放電停止時間と温度に関する依存性は、次のように説明できる。(i) 放電停止時間が非常に短い場合は、表面上の吸着物の量はわずかで、表面の水素濃度は放電開始後速やかに定常状態に達する。従ってこの場合は、拡散の速度が大きい高温でのみ透過スパイクは観測される。(ii) 放電停止時間がある程度長い場合には、表面濃度が定常状態に達するのに時間を要するので、拡散係数が比較的小さくなる低温でも透過スパイクが観測される。(iii) 放電停止時間が非常に長い場合、または新しい試料を取り付けたばかりの場合には、試料膜表面は厚い吸着層に覆われており、表面再結合のみならず中性原子の入射もこの厚い吸着層に阻害されるので、放電開始直後の表面濃度の増大が起こらない。表面濃度は不純物を取り除かれると共に徐々に高くなるので、透過流量も徐々に増大し、定常状態に達するまでに長い時間を要する。

入射側表面上の不純物としては、系内に微量存在する水分子や酸素分子などが考えられるが、これらを明

確にするため in-situ オージェ分析を現在準備中である。

4. 結 論

RF 放電を用いたプラズマ駆動透過実験装置を製作し、重水素プラズマのニッケル膜透過挙動を調べた。RF 放電下では重水素の透過率はガス状態に比べて著しく増大し、プラズマ駆動透過が起こることが確かめられた。プラズマ駆動透過は主として中性原子の存在によるものであり、ニッケル膜表面の吸着水素分子の電子衝撃による解離も同時に関与していることが明らかになった。透過スパイクの観測される実験条件も詳しく調べて、透過スパイクの原因は、ニッケル膜表面に吸着している不純物が透過実験中にプラズマ粒子との反応により取り除かれ、入射側表面での再結合が増大するためであることを明らかにした。

参 考 文 献

- 1) F. Waelbroeck, P. Wienhold, J. Winter, E. Rota and T. Banno: KFA Report Jul-1966 (1984).
- 2) F. Waelbroeck, P. Wienhold and J. Winter: J. Nucl. Mater., **111 & 112**, 185 (1982).
- 3) H. K. Perkins and T. Noda: J. Nucl. Mater., **71**, 349 (1978).
- 4) R. A. Causey, D. F. Holland and M. L. Sattler: Nucl. Technol./Fusion., **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 and S. Imoto: J. Nucl. Mater., **145-147**, 305 (1987).
- 7) B. L. Doyle and D. K. Brice: J. Nucl. Mater., **145-147**, 288 (1987).
- 8) M. Yamawaki, K. Yamaguchi, T. Kiyoshi and T. Namba: J. Nucl. Mater., **145-147**, 309 (1987).
- 9) K. Yamaguchi, T. Namba and M. Yamawaki: J. Nucl. Sci. Technol., **24**, 915 (1987).
- 10) T. Nagasaki, R. Yamada, M. Saidoh and H. Katsuta: J. Nucl. Mater., **151**, 189 (1988).
- 11) D. F. Holland and R. A. Anderl: Fusion Technol., **14**, 707 (1988).
- 12) F. Waelbroeck, I. Ali-Khan, K. J. Dietz and P. Wienhold: J. Nucl. Mater., **85 & 86**, 345 (1979).
- 13) A. I. Livshitz, M. E. Notkin, Y. M. Pustovoit and A. A. Samartsev: Vacuum, **29**, 113 (1979).
- 14) H. Hackfort, K. Bösche, F. Waelbroeck, J. Winter and P. Wienhold: J. Nucl. Mater., **144**, 10 (1987).
- 15) J. Winter, F. Waelbroeck, P. Wienhold and T. Schelske: J. Nucl. Mater., **111 & 112**, 243 (1982).
- 16) T. Banno, F. Waelbroeck and J. Winter: J. Nucl. Mater., **128 & 129**, 652 (1984).
- 17) R. A. Causey, R. A. Kerst and B. E. Mills: J. Nucl. Mater., **122 & 123**, 1547 (1984).
- 18) R. A. Causey and M. I. Baskes: J. Nucl. Mater., **145-147**, 284 (1987).
- 19) M. Okamoto, T. Yoshida, M. Takizawa, M. Aida, M. Nomura and Y. Fujii: Fusion Technol., **14**, 689 (1988).
- 20) W. Eichenauer, W. Lösser and H. Witte: Z. Metallk., **56**, 287 (1965).
- 21) J. Slevin and W. Stirling: Rev. Sci. Instrum., **52**, 1780 (1981).