



Title	銅、ニッケル、アルミニウムにイオン注入された重水素の透過挙動
Author(s)	古山, 雄一
Citation	大阪大学, 1991, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3054435
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

銅、ニッケル、アルミニウムに
イオン注入された重水素の透過挙動

平成 2 年

古 山 雄 一



①

銅、ニッケル、アルミニウムに
イオン注入された重水素の透過挙動

平成 2 年

古 山 雄 一

目次

第1章	緒論 1
	参考文献 5
第2章	実験装置・手順および解析方法 7
2・1	緒言 7
2・2	実験装置 7
2・3	実験手順 9
2・3・1	試料 9
2・3・2	イオン注入重水素透過実験の手順 9
2・3・3	ガス状重水素透過実験の手順 10
2・3・4	イオン注入重水素再放出実験の手順 10
2・4	解析法 11
2・5	結言 15
	参考文献 16
第3章	銅中にイオン注入された重水素の透過 17
3・1	緒言 17
3・2	試料と実験条件 17
3・3	実験結果 18
3・3・1	イオン注入重水素の透過挙動 18
3・3・2	試料温度の透過挙動に及ぼす影響 18
3・3・3	入射イオンフラックスの透過挙動に対する影響 19
3・3・4	イオン注入重水素の拡散係数 19
3・4	考察 20

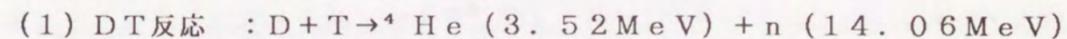
3・5	結言	24
	参考文献	25
第4章	ニッケル中にイオン注入された重水素の透過	26
4・1	緒言	26
4・2	試料と実験条件	26
4・3	実験結果	27
4・3・1	ガス状重水素とイオン注入重水素の透過挙動	27
4・3・2	試料厚さおよび試料温度の透過挙動に及ぼす影響	28
4・3・3	イオン注入重水素の拡散係数	28
4・3・4	イオン注入の繰り返しと重水素の透過挙動	29
4・3・5	重水素の透過挙動と回復時間	29
4・3・6	ガス状重水素の透過挙動に対するヘリウム照射の影響	30
4・3・7	イオン注入重水素の透過挙動に対するヘリウム照射の影響	30
4・3・8	イオン注入重水素の透過挙動に対する前照射の影響	30
4・3・9	酸化マンガン蒸着ニッケル試料におけるイオン注入重水素の透過挙動	30
4・3・10	イオン注入重水素の再放出挙動	31
4・4	考察	32
4・5	結言	35
	参考文献	36
第5章	アルミニウム中にイオン注入された重水素の透過	37
5・1	緒言	37
5・2	試料と実験条件	37

5・3	実験結果	38
5・3・1	イオン注入重水素の透過挙動	38
5・3・2	イオン注入重水素の拡散係数	38
5・4	考察	39
5・5	結言	40
	参考文献	41
第6章	総括	42
図・写真の説明		45
図・写真		47
謝辞		79
本研究に関連する発表論文		80
本研究に関連する学会講演		81

第1章 緒論

科学技術の発展による産業や社会、生活活動の高度化、多様化に伴って、我々が必要とするエネルギー量もますます増加する方向にある。このため、長期的なエネルギー資源の確保を充分考慮したエネルギー開発は、現代社会における重要な課題のひとつである。エネルギー需要に対して、現在そのエネルギー供給のための資源としては石油、石炭、天然ガス等の化石燃料に大きく依存している。しかし化石燃料にだけ頼ってはやがて消費し尽くされることになるので、これに代わる次世代のエネルギー資源として太陽エネルギー、風力、潮汐力、地熱などいろいろ考えられてはいるが特に原子力エネルギーにその期待は大きい¹⁾。実際に核分裂連鎖反応による原子炉は運転されており、それによってわが国では総電力需要の四分の一程度が供給されているが、その割合は年々増加する傾向にある。しかし現在の商業発電用原子炉は天然ウラン中にわずか0.7%しか存在しないU-235の熱中性子による核分裂連鎖反応を利用したもので、燃料として決して豊富にあるとはいいがたい。したがっていつまでもこの種の原子炉にエネルギー供給を頼ることは期待できない。この熱中性子炉に代わる新しいタイプの原子炉が高速増殖炉と呼ばれるものである。高速増殖炉は高速中性子をU-238、Th-232に衝突させて新しい核燃料であるPu-239、U-233を増殖させていく原子炉である。この新しいタイプの原子炉によってウランの利用度は熱中性子炉の約70倍にもなるといわれており、ウラン資源による長期的なエネルギー供給が期待できる²⁾³⁾。しかし、ウラン資源も本来、石油のような化石燃料と同様に北アメリカ、アフリカ大陸などに偏在しており、また核分裂生成物の処理等で増殖炉の利用も実用化までには多くの問題が残されている。

原子力エネルギーの利用においては、現在の原子炉で用いられている核分裂によるエネルギーとは別に核融合反応を利用した核融合炉が注目されている。利用可能と考えられる核融合反応として、



(2) DD反応 : $D+D \rightarrow T (1.01 \text{ MeV}) + p (3.03 \text{ MeV})$

: $D+D \rightarrow {}^3\text{He} (0.82 \text{ MeV}) + n (2.45 \text{ MeV})$

等があげられる。上にあげた反応について比較すると、DT反応はDD反応に比べて反応断面積が大きく、反応当たりのエネルギー発生量が多いことがよく知られている⁴⁾⁻⁷⁾。核融合反応を生じさせるには、燃料となる粒子の原子核がクーロン斥力に打ち勝って核力のおよぶ程度にまで接近しうるだけのエネルギーをもつことが必要である⁸⁾。このために燃料は非常に高温のプラズマ状態にされなければならない。さらにはこの反応が高い確率で起こるためにはプラズマ密度がある程度以上大きくなければならない。このような高温、高密度のプラズマを発生させ、核融合反応を起こさせるようにそのプラズマを閉じ込めることは現在の技術では非常に難しい。このプラズマ閉じ込めの難しさを考えると核融合炉の実現のためには、まず反応断面積の大きいDT反応による核融合炉の研究が取り上げられなければならないであろう。

しかしこのDT反応による核融合炉を想定した場合、他のDD反応等による炉とは異なり、燃料としてトリチウムを扱わなければならない。このことが多くの問題を引き起こす⁹⁾。トリチウムはよく知られているように放射性の水素同位体元素であり、その取り扱いが容易ではない¹⁰⁾。最近、核融合炉の炉心となる高温プラズマの研究も多数行なわれ、我国でも磁場閉じ込め方式のトカマク型核融合実験装置であるJT-60による研究も進み、実用炉に向けて研究も徐々に具体化したものになってきている。しかしその一方で燃料として用いなければならないトリチウムに関する工学的研究¹¹⁾¹²⁾があまり進んでおらず、その取り扱いが困難であるため、JT-60の燃料としても現在までトリチウムは使われていない。実際に実用炉、動力炉(商業炉)としての可能性を考えると、いずれはDT反応を想定した実験炉を作る必要があり、そのためにはトリチウムを含む水素同位体に関する基礎的、工学的研究が必要不可欠となってくる。

磁場閉じ込め方式の核融合炉では、閉じ込められた高温プラズマから漏れ出てくる粒子は、そのまわりの壁(第一壁)と様々な相互作用を引き起こす¹¹⁾¹³⁾¹⁴⁾。この

第一壁とプラズマとの相互作用(Plasma Wall Interaction: PWI)には、大きく二つの問題点がある。ひとつはプラズマから漏れ出てくる高エネルギー粒子による第一壁の損傷の問題¹⁵⁾⁻¹⁹⁾であり、もうひとつが第一壁に打ち込まれた後のこれら粒子の挙動の問題²⁰⁾⁻²²⁾である。前者はDT反応炉において14 MeVの高速中性子や数十keVのエネルギーを持つDイオン、Tイオン、Heイオンおよび中性粒子が第一壁に入射し、粒子の持つエネルギーを壁に付与することから生ずる様々な照射損傷²³⁾、例えばスパッタリング、プリスタリング、フレーキング、アブレーション等の現象によるものであり、近年数多くの研究によってこれらの現象は徐々に明らかにされつつある²⁴⁾⁻²⁹⁾。一方、核融合反応の維持のためには燃料である水素同位体(D, T)の供給が適切に行なわれるように制御する必要がある。そのためプラズマからエネルギーを持って第一壁中へ打ち込まれた水素同位体がどのような挙動をするか、例えば、第一壁に注入された水素同位体そのまま壁中に蓄積されたり、再放出や透過等の過程によって、どのような割合で炉心のプラズマ側や炉外へ移行するのといった燃料収支についての情報が要求される。また環境の安全性の見地から、トリチウムについてはその物質収支を正確に見積もっておかねばならない。これが後者の問題点で、第一壁中に打ち込まれた粒子がどのような振る舞いをするかを明らかにすることが課題である。しかしこのような水素同位体は、低温ではその拡散速度が小さいので注入されたプロファイルのまままでとどまっていると考えられるが、実際の核融合炉壁では数百℃の高い温度になっているとされるので熱化された後も動くためその挙動は複雑であり、現在でも明らかにされているとは言いがたい。特に水素同位体の挙動についての基礎的研究として従来から比較的多く行なわれている水素の金属材料中の透過実験では、水素を通常の気体の状態から金属中に吸収させることによるため、その結果は必ずしも高エネルギーのプラズマ粒子の振る舞いを反映しているものといえない点がある³⁰⁾。PWIの実験的研究には、二通りのアプローチがあり、ひとつは実際の核融合実験装置でプラズマ放電を行ない、表面相互作用による現象を直接的に検討する方法である¹¹⁾¹³⁾¹⁴⁾。この方法は、実際的であり有用な知見が得られるが、実験装置自体が非常に複雑であること、表面の相互作用による現象はプラズマ中の複雑な現象の一部であるので純粋な表面現象について考

察することが難しい。他方はイオンビームを用いてプラズマ粒子の照射を模擬する方法³¹⁾⁻³⁶⁾であり、基礎的過程の研究に適している。この方法では関係する因子を比較的容易に選定して実験を行なうことができ、その現象を一般に単純化して考えることができる。

本研究ではPWIの問題、特に、プラズマからの水素同位体成分の第一壁中での振る舞いについて有用な知見を得ることを目的として、プラズマから漏れ出てくる水素同位体を模擬して、重水素イオン注入による透過実験を中心に行なうことにより、問題点の検討を進めた。具体的には、銅、ニッケル、アルミニウムの金属試料を対象に比較的高いエネルギー領域(数十keV)でイオン注入された重水素の透過挙動の測定、解析及び検討を行なうとともに、従来から行なわれているガス状水素透過実験の結果等と比較することによりプラズマからの粒子と第一壁との相互作用の基礎的過程について検討している。

本論文の以下の構成は次のようになっている。

第2章では、まず、この研究における実験に用いたイオン注入装置および測定装置等とそれらによるイオン注入重水素透過実験、ガス状重水素透過実験、イオン注入重水素再放出実験の方法、および、これらの実験によって得られた結果の解析方法についてまとめて説明する。

第3章では、銅についてのイオン注入重水素透過実験の結果とその考察について述べる。

第4章では、ニッケルについてのイオン注入重水素透過実験とガス状重水素透過実験、さらにはイオン注入重水素再放出実験についての各々の結果とその考察について述べる。

第5章では、アルミニウムについてのイオン注入重水素透過実験の結果とその考察について述べる。

第6章では、第3章から第5章までの実験結果を総括し、今後の課題について述べる。

第1章 参考文献

- 1) 宮本 健郎: 核融合のためのプラズマ物理 (岩波書店, 1976) .
- 2) D.Jakeman: Physis of Nuclear Reactors, English Univ.Press, Warwish Lane, London, 1966.
- 3) D.R.Olander: Fundamental Aspects of Nuclear Fuel Elements, TIDERDA, 1976.
- 4) W.R.Arnold, J.A.Phillips, G.A.Sawyer, E.J.Stovall and J.L.Tuck: Phys.Rev., 93(1954)483.
- 5) W.B.Thompson: Proc.Phys.Soc., B70(1957)1.
- 6) S.Glasstone and R.H.Lovberg: Controlled Thermonuclear Reactions, Van Nostrand, Princeton, New Jersey(1960).
- 7) 井形 直弘編: 核融合炉材料 (培風館, 1986) .
- 8) J.D.Lawson: Proc.Phys.Soc., B70(1957)6.
- 9) 菅野 昌義: 新金属工業 4月号, 6月号, 8月号(1975) .
- 10) I.Ali-khan, K.J.Dietz, F.G.Waelbroeck and P.Weinhold: J.Nucl.Mater., 76&77(1978)337.
- 11) G.Gervasini and F.Reiter: J.Nucl.Mater., 155-157(1988)130.
- 12) W.Breitung, H.Elbel, J.Lebkucher, G.Schmacher and H.Warle: J.Nucl.Mater., 155-157(1988)507.
- 13) H.F.Dylla, M.A.Ulrickson, D.K.Owens, D.B.Heifetz, B.E.Mills, A.E.Pontau, W.R.Wampler, B.L.Doyle, S.R.Lee, R.D.Watson and C.P.Croessmann: J.Nucl.Mater., 155-157(1988)15.
- 14) L.De Kock: J.Nucl Mater., 145-147(1987)26.
- 15) H.Mehre: J.Nucl.Mater., 69&70(1978)38.
- 16) R.Bullough, E.L.Eyre and G.L.Kulcinski: J.Nucl.Mater., 68(1977)168.
- 17) W.G.Johnston, J.H.Rosolowski, A.M.Turkalo and T.Lannritzen: J.Nucl.Mater., 54(1974)24.

- 18) J.E.Westmorel, J.A.Sprague, Jr.F.A.Smidt and P.R.Malmberg: Radiation Effect.,26(1975)1.
- 19) R.S.Nelson, D.J.Mazey and J.A.Hudson: J.Nucl.Mater.,37(1970)1.
- 20) 田辺 哲朗: 真空., 29(1986)353.
- 21) K.L.Wilson: IEEE.Trans.Nucl.Sci.,26(1979)1296.
- 22) G.M.McCracken and P.E.Stott: Nucl.Fusion.,19(1979)889.
- 23) T.Kinoshita, Y.Aono, E.Kuramoto and K.Abe: J.Nucl.Mater.,141-143(1986)893.
- 24) 志水 隆一: 応用物理., 50(1981)470.
- 25) H.H.Anderson, H.L.Bay: Sputtering by Particle Bombardment I, ed.by R.Behrisch, Springer Verlag.(1981)145.
- 26) J.Roth, J.Bohdansky and W.Ottenberger: Max-Plank-Institut fur Plasmaphysik Rept.IPP(1979)9.
- 27) W.Bauer: J.Nucl.Mater.,76&77(1978)3.
- 28) B.M.U.Scherzer, R.Behrisch, R.Roth: Proc.Intern.Symp.on Plasma Wall Interaction,Pergamon Press,Oxford(1977)257.
- 29) S.K.Das and M.Kaminsky: Adv.Chem.Ser.,158(1976)112.
- 30) 「トリチウム化学」: 日本原子力学会「トリチウムの化学」研究専門委員会(1982).
- 31) H.K.Perkins and T.Noda: J.Nucl.Mater.,71(1978)349.
- 32) P.Borgesen, B.M.U.Sherzer and W.Moller: J.Appl.Phys.,57(1985)2733.
- 33) D.Presinger, P.Borgesen, W.Moller and B.M.U.Sherzer: J.Nucl.Inter.Meth.,B9(1985)270
- 34) E.Rata, F.Waelbroeck, P.Wienhold and J.Winter: J.Nucl.Mater.,111&112(1982)233.
- 35) E.S.Hotston: J.Nucl.Mater.,88(1980)279.
- 36) K.Wilson and M.Baskes: J.Nucl.Mater.,76&77(1978)296.

第2章 実験装置・手順および解析方法

2・1 緒言

本研究で行なわれた実験は、銅、ニッケル、アルミニウムを対象としたイオン注入重水素透過実験、ニッケルを対象としたガス状重水素透過実験及びイオン注入重水素再放出実験である。本章では、まずこれらの実験に用いられた主要な実験装置とそれによる実験手順について述べた後、測定結果の解析方法について説明する。

2・2 実験装置

本研究において用いた実験装置の全系、透過実験用試料取り付け部(照射箱)周辺および再放出実験用試料取り付け部の詳細は、図2・1(a)、(b)、(c)にそれぞれ模式的に示される。

実験装置は金属試料を隔壁としてイオン注入装置部とガス分圧測定装置部とに分けられる。イオン注入装置部は30keV水素イオン加速器(日新ハイボルテージ株式会社製)を主体とし、イオン源、イオン源電源、イオン加速および収束レンズ系、質量分析用電磁石から構成されている(図2・1(a))。イオン源は、高周波放電型イオン源(RFイオン源)である。この種のイオン源は常温で気体または液体状態の各種元素およびその化合物をイオン化でき、しかも構造が簡単なところからイオン加速器に広く使われており、円筒ガラスで作られた放電筒の外側に一對のリング状電極を設け、100MHz程度の高周波を印加して、筒内の気体の放電によりイオンを発生させるようになっている。イオン源電源の定格はプローブ電源最大DC10kV、10mA、イオン源マグネット電源DC135V、1.5A、発振器電源のプレート電源およびスクリーングリッド電源DC700V、60Aとなっている。イオン加速および収束レンズ系において、プローブ電圧によりカナルから押し出されたイオンは、カナルと収束レンズとの間にかけて最大30keVの印加電圧によって加速されるとともに収束される。収束レンズの後には、アインツェル型静電レンズが設けられており、ターゲット試料上にビームを収束させる。レンズ系に用いられている加速電源およびレンズ電源はそれぞれ、電子回路で構成される高周波安定化電源回路

と、電圧を30 kVに昇圧するコッククロフト型直流昇圧回路より構成されている。質量分析用電磁石は、引き出しビーム中にある多種の荷電イオンから必要なイオンを選別分離するために使用される。この注入装置で、使用できる重水素イオンのエネルギーは、5 keVから30 keVの範囲で連続可変であり、他の核種のイオンとしては10 keV程度のヘリウムイオン (He^+) や5 keV程度の酸素イオン、窒素イオンなどの注入が可能である。最大ビーム走査幅は、ターゲット試料上にて40 mm \times 40 mmである。試料へのイオン注入は主に照射箱において行なわれる(図2・1(b))。イオン注入による透過実験においては照射箱内の直径0.8 cmの入口孔とターゲット試料との間にファラデーカップがおかれ、これにより試料に注入されるイオンのフラックス測定が行われる。このファラデーカップは試料へのイオン注入の開始と停止のためのシャッターの役割をも兼ねている。試料はモリブデンヒーターにより加熱され、その温度は自動温度調整器によって ± 10 K内で制御されている。

ガス分圧測定装置部(図2・1(c))は極微量ガス分析計(日電バリアン株式会社製TE-150)を主体としている。試料ガスはキャピラリを通して分析計のイオン化室に導入され、その一部は電子衝撃によりイオン化されて四重極質量分析器によって質量分析される。以上の実験装置は、以下の各部に分けてそれぞれ差動排気される。即ち、イオン源は油拡散ポンプとロータリーポンプにより、照射箱はターボ分子ポンプとロータリーポンプにより、ガス分圧測定系はターボ分子ポンプとロータリーポンプによりそれぞれ排気される。イオン注入時の照射箱内のガス種はほとんど D_2 でその圧力は 1×10^{-5} Pa以下、またガス分圧測定系内の残留ガスは主として H_2 で、その圧力は 2×10^{-6} Pa以下である。

ガス状重水素透過実験は試料取付け部でのイオン注入重水素透過実験のそれと同じであるが(図2・1(b))、イオン注入装置部と遮断するためのバルブ(V1)、照射箱の真空排気系との接続バルブ(V2)、そして照射箱に取付けられている高純度の重水素が封入されている約3リットルの硝子製のフラスコの下部に取付けられているバルブ(V3)の操作によって実験が行われる。

次に、イオン注入重水素再放出実験は、図2・1(c)に示されるように試料支持電極に取付けた試料をガス分圧測定系に導入して行う。入口孔を通して注入された重

水素イオンビームのフラックスは、試料直前に取付けられたファラデーカップを用いて計測される。試料支持電極は、試料の支持および試料に電流を直接流して試料を昇温できるような電極となっているが、この電極は水冷されており、試料の昇温の時に試料支持電極からの脱ガスの影響が取り除かれるようになっている。試料温度は自動温度調整器で、任意の昇温速度で室温から1280 Kまで加熱することができ、その温度は試料裏面につけた熱電対によって測定される。

2・3 実験手順

2・3・1 試料

本研究においてイオン注入重水素透過実験とガス状重水素透過実験、およびイオン注入重水素再放出実験の3種類の実験を行なっているが、イオン注入重水素透過実験では、銅、ニッケル、アルミニウム試料を用い、ガス状重水素透過実験とイオン注入重水素再放出実験は、ニッケル試料のみで行なわれた。

2・3・2 イオン注入重水素透過実験の手順

イオン注入透過実験では実験装置内の残留軽水素(H_2)の影響を避けるため、注入イオンとしてはすべて重水素イオンを用いた。その重水素イオンのエネルギーは5 keV~30 keVであり、フラックスは 5×10^{13} ($\text{ions} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) から 1×10^{15} ($\text{ions} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) の範囲であった。実験手順としては、まずRFイオン源で発生させた重水素イオンを加速電極およびアインツェルレンズによって、加速・収束を行った後、図2・1(a)に示すように質量分析用電磁石で重水素イオンだけを選別して、直径0.8 cmの入口孔を通して試料表面直前におかれているビームシャッター兼用のファラデーカップに導き、イオンフラックスの値を読み取ると共に、その値の時間的変動がほとんど無視できるほど小さいことを確認する。また、イオン源への重水素ガスの導入によってガス分圧測定系へこのガスの漏洩がないことも確かめる。さらに、試料裏面にスポット溶接された白金・白金ロジウムの熱電対によって測定される試料温度を自動温度調整器によって所定の温度に調節する。次にビームシャッターを開き、重水素イオンを金属試料表面に所定の時間注入を行った

後、ビームシャッターを閉じることにより重水素イオン注入を止める。重水素イオンの注入開始とともに極微量ガス分析計のイオン電流の時間変化を測定する。

透過、放出されてくる重水素量 J は、極微量ガス分析計からのイオン電流の増加分 ΔI をそれに相当する単位時間当りの重水素ガスの分圧の変化 Δp に置き換えることにより、 Δp とガス分圧測定系の排気速度 S を用いて次式より求める。

$$J = \Delta p \cdot S / (A \cdot R \cdot T) \quad (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$$

ここで A は照射面積、 R は気体定数、 T は絶対温度である。

イオン注入によって試料裏面から放出されてくるガスはそのほとんどが D_2 であり HD の量は D_2 の 10% 以下であった。ガス分圧測定系の重水素に対する排気速度は 80 リットル/s であり、この系内への放出ガス分子の平均滞在時間は 8×10^{-2} 秒であり、系内の重水素は十分早く排気されるため、透過ガス量の時間変化が十分な精度で測定できる。また、重水素イオン注入によるイオン照射だけではなく、イオン注入装置のイオン源の放電用ガスを重水素からヘリウムガスに交換することにより、ヘリウムイオンによる試料への照射も行える。本実験ではニッケル試料についてのみヘリウムイオン (25 keV 、 $8 \times 10^{18} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$) の照射も行い、ヘリウム照射による重水素の透過挙動への影響について調べた。

2.3.3 ガス状重水素透過実験の手順

ガス状重水素の透過実験の手順として試料はイオン注入による透過実験と同様な方法で取り付けられるが、イオンビームの注入系と遮断するため、バルブ (V1) は閉じられている (図 2.1 (b) 参照)。そして照射箱は真空排気系をバルブ (V2) によって閉じられ、密封状態となる。予め、照射箱に取り付けられている重水素が封入されている約 3 リットルの硝子製のフラスコから、バルブ (V3) を開けることによって密封されている照射箱に重水素を負荷し、その後取り付けられた試料からの透過量を前述の極微量ガス分析計により測定する。

2.3.4 イオン注入重水素再放出実験の手順

イオン注入された重水素の再放出実験の手順について述べる。図 2.1 (c) はガ

ス分圧測定系内部を示している。まず重水素イオンビームは、直径 5 mm の入口孔を通して、試料前面のファラデーカップによってそのフラックスが測定され、所定のイオンフラックスに調整された後試料に注入される。注入を開始すると同時に極微量ガス分析計によって重水素の再放出量の時間変化の測定を行なう。所定のフルエンスになるまで注入をおこなった後、注入を止める。引き続き直接通電法によって試料を加熱することにより、試料内に蓄積されている重水素を熱放出させている。

2.4 解析法

試料中に注入された高エネルギーの水素イオンは、試料中の原子や電子との衝突を繰り返しながら次第にそのエネルギーを失いながら入射エネルギーに応じた深さ、つまり飛程にまで侵入する。注入された水素の試料内での分布 (Implanted Profile) は水素の拡散が無視できるような低い温度での測定によって明らかにされており、入射エネルギーがほぼ 1 keV 以上であれば二体衝突を基礎にした衝突の理論で求められる分布とほぼ一致している¹⁾⁻⁵⁾。理論上の分布は TRIM Code⁶⁾ のようなモンテカルロ計算によって簡単に求めることができる。試料内に注入されて熱化した後、水素はその濃度勾配にしたがって拡散していくものと考えられる。ここで、試料の表面積が厚さに比べて極めて大きいものとし、図 2.2 に表されているように厚さ方向の 1 次元モデルで取り扱うことにすると、入射表面より x の距離での試料内の水素濃度 $C(x)$ の時間変化は、Fick の第 2 法則に従って、

$$\partial C(x) / \partial t = D \cdot \partial^2 C(x) / \partial x^2 + \phi_0 \cdot G(E, x) \quad (2-1)$$

で表される。ここで、 D は拡散係数、 ϕ_0 は入射フラックスで、 G はエネルギー E で注入された水素の分布である。注入された水素の入射側付近での拡散係数 (D_1) は飛程より奥で水素イオン注入の影響を受けていない領域での拡散係数 (D_2) とは異なっていることも考えられるが、ここでは D_1 と D_2 は等しいものと仮定する。

試料厚さが注入された水素の分布 $G(E, x)$ の拡がり (Range Straggling) に比べて十分に大きい場合には $G(E, x)$ は図 2.2 に示すようにデルタ関数で置き換えることができる。

$$G(E, x) = \delta(x - r) \quad (2-2)$$

ここで r は平均投影飛程である。

初期条件としてイオン注入される前の試料内の水素濃度が無視できるものとするれば

$$C(x, t=0) = 0 \quad (2-3)$$

となる。

境界条件としては、

$$C(x=0, t) = C(x=d, t) = 0 \quad (2-4)$$

定常状態に対して式(2-1)を解くと

$$C(x, t=\infty) = C_0 \cdot x/r \quad (0 \leq x \leq r) \quad (2-5)$$

および

$$C(x, t=\infty) = C_0 \cdot (d-x)/(d-r) \quad (r \leq x \leq d) \quad (2-5)'$$

が得られる。ここで C_0 は試料内での最大水素濃度を表している。試料表面(水素イオンの入射面)から放出されてくる水素量(再放出速度) J_1 と試料裏面から放出されてくる水素量(透過速度) J_2 とは、Fickの第1法則から、

$$J_1 = D \cdot \partial C(x) / \partial x |_{x=0} \quad (2-6)$$

$$J_2 = -D \cdot \partial C(x) / \partial x |_{x=d} \quad (2-7)$$

で与えられる。定常状態では入射フラックス ϕ_0 は、

$$\phi_0 = J_1 + J_2 \quad (2-8)$$

であるから

$$C_0 = \phi_0 \cdot r \cdot (d-r) / D \cdot d \quad (2-9)$$

となる。したがって、定常状態での再放出速度 $J_{1(ss)}$ と透過速度 $J_{2(ss)}$ はそれぞれ、

$$J_{1(ss)} = \phi_0 \cdot (1-r/d) \quad (2-10)$$

$$J_{2(ss)} = \phi_0 \cdot r/d \quad (2-11)$$

である。

次にイオン注入を始めてから定常状態に達するまでの式(2-1)の解は、式(2-2)、(2-4)の境界条件のもとでフーリエ変換を利用して求めることができ、

$$C(x, t) = \frac{2\phi_0 d}{D\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \sin \frac{n\pi r}{d} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{d^2}\right) \right] \sin \frac{n\pi x}{d} \quad (2-12)$$

で与えられる。同様に一度定常状態に達したあとにイオン注入を止めたとき、透過速度が0になるまでの解は、

$$C'(x, t) = -\frac{2\phi_0 d}{D\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \sin \frac{n\pi r}{d} \cdot \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{d^2}\right) \cdot \sin \frac{n\pi x}{d} \quad (2-13)$$

で与えられる。定常状態に達するまでの透過速度 $J_{2(i)}$ および定常状態に達した後イオン注入を停止した後の透過速度 $J_{2(e)}$ は、

$$J_{2(i)} = \frac{2\phi_0}{\pi} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \cdot \sin \frac{n\pi r}{d} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{d^2}\right) \right] \quad (2-14)$$

$$J_{2(e)} = -\frac{2\phi_0}{\pi} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \cdot \sin \frac{n\pi r}{d} \cdot \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{d^2}\right) \quad (2-15)$$

で与えられる。ここでは式(2-14)、(2-15)で表される曲線をそれぞれ増加曲線(Injection Curve)および減衰曲線(Evolution Curve)と呼び、図2・3にその代表的な曲線を示した。

尚、水素イオンの飛程 r が試料厚さ d に比べて非常に浅い場合、すなわち $r/d \rightarrow 0$ の極限を考えると、式(2-14)、(2-15)はそれぞれ、

$$J_{2(I)} = \frac{DC_0}{d} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{d^2}\right) \right] \quad (2-16)$$

$$J_{2(E)} = \frac{DC_0}{d} \left[-2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{d^2}\right) \right] \quad (2-17)$$

となる。ここで S を水素溶解度定数、注入側表面での水素ガス圧を P とし、 $C_0 = S \cdot P^{1/2}$ と置くとガス状水素の透過の場合の式として使える⁷⁾。

例えば30keV重水素イオンの場合、イオンの飛程 r は銅、ニッケルで約200nm、アルミニウムで約300nm⁸⁾であるから厚さ100 μ mの試料については、 r/d はおおよそ 10^{-3} となる。裏面への透過に着目すれば、図2・3の実線は $r/d = 1 \times 10^{-3}$ の時、式(2-14)、(2-15)から求めた増加曲線、減衰曲線である。ガス状水素の場合について一方、式(2-16)、(2-17)から計算した結果はそれぞれ白丸と四角で示される。この図から明らかなように、これらの値は良く一致している。ここで、イオン注入による重水素の透過量をガス分圧測定装置によって定量し、その透過速度の時間変化(増加曲線、減衰曲線)の測定結果に式(2-

16)、(2-17)を最小自乗法でフィッティングさせることより拡散係数が求められる⁹⁾¹⁰⁾。従来から一般に行なわれているガス状水素の透過実験から非常に多くの拡散係数のデータが報告されている¹¹⁾⁻¹⁷⁾が、これらのデータとの比較を行なえることはイオン注入された重水素の透過挙動について調べる上で重要なことである。前述した方法を用いることで、イオン注入された重水素の透過速度を測ることより、その金属試料におけるイオン注入された重水素の拡散係数を求めることができ、これらの値とガス状水素の透過実験から出された多くのデータとを比較できる。これによって、イオン注入された重水素の透過挙動に関する多くの知見を得ることができる。

2・5 結言

本章では、本研究に用いた実験装置の概要について述べた。主要な装置としては、30keV水素イオン加速器(日新ハイボルテージ株式会社製)ならびに水素ガス分析、測定用の極微量ガス分析計(日電バリオン株式会社製TE-150)があげられる。実験装置全系として、イオン加速器、透過実験用の試料ホルダー、試料加熱用のヒーターが納まっている照射箱、重水素の再放出実験試料を取り付ける直接通電用電極板があるガス分圧測定系について説明した。また、本研究で行なわれたイオン注入重水素透過実験、ガス状重水素透過実験とイオン注入重水素再放出実験のそれぞれの実験手順について説明した。最後に、イオン注入重水素透過実験の測定結果を解析する上での理論的な取り扱いについても述べた。

第2章 参考文献

- 1) M.T.Robinson and I.M.Torrens: Phys.Rev.,139(1974)5008.
- 2) T.Tabata, R.Itoh, Y.Itakawa, N.Itoh and K.Morita: Rep.IPP,Nagoya Univ,IPPJ-AM-18(1981).
- 3) W.Eckstein and H.Verbeak: J.Nucl.Mater.,93&94(1980)518.
- 4) E.W.Thomas, R.Young and J.E.Harris: J.Nucl.Mater.,93&94(1980)524.
- 5) 志水 隆一: 応用物理., 50 (1981) 470.
- 6) J.P.Biersack and L.G.Haggmark: Nucl.Inter.Meth.,174(1980)257.
- 7) T.Tanabe, Y.Yamanishi and S.Imoto: Trans.JIM.,25(1984)1.
- 8) H.H.Andersen and J.F.Ziegler: Stopping Power and Range in All Elements,Vol3,Pergamon Press(1977).
- 9) T.Tanabe, N.Saitoh, Y.Etoh and S.Imoto: J.Nucl.Mater.,103&104(1981) 483.
- 10) Y.Yamanishi, T.Tanabe and S.Imoto: Trans.JIM.,24(1983)49.
- 11) W.Eichenauer: Z.Metallk.,56(1965)287.
- 12) L.Kats: Phys.Rev.,134(1971)330.
- 13) 飯島 嘉明、平野 賢一: 日本金属学会誌., 14 (1975) 599.
- 14) Y.Ebisuzaki, W.J.Kass and M.Okeeffe: J.Chem.Phys.,46(1967)1373.
- 15) C.J.Smithells and C.E.Ransley: Proc.Roy.Soc.,A150(1935)172.
- 16) 吉田 平太郎、増井 寛二: 日本金属学会誌., 11 (1972) 533.
- 17) エヌ・ア・ガラクチノワ: 金属内の水素 (日ソ通信社, 1967)

第3章 銅中にイオン注入された重水素の透過

3・1 緒言

本研究で試料として銅を選んだ理由として、実験が行なわれる試料温度領域ではその結晶構造はFCC構造のままであり、相変態が起こらないため実験結果をより単純化して考えることができること、また銅におけるガス状水素の透過実験は従来から比較的多く行なわれており¹⁾⁻³⁾、そのデータ値にも各研究者間のばらつきがあまりないことから、重水素イオン注入による透過実験の結果と比較するのに適していることなどがあげられる。また銅は広く世の中で使用されている一般的な材料であり、純度の高い材料を手に入れることができ、加工性も良くて試料厚さなども容易に変えられるので系統的な測定がしやすい事もある。核融合炉材料としては、磁場閉じ込め型核融合炉内のダイバータ板には高い熱流束が負荷されるため、この熱流束に耐え、熱応力のかかりにくい材料を使わなくてはならず、現状では銅や銅合金がその候補材料としてあげられている⁴⁾。このような点からも銅中における重水素イオンの挙動は注目される。

本章では銅中にイオン注入された重水素の透過実験の結果について記述する。イオン注入された重水素の銅中の透過挙動の典型的な結果を示した後、次に試料厚さ、試料温度、イオンフラックスなどの実験のパラメータを変えたときの重水素透過量におよぼすこれらパラメータの影響について述べる。最後にこれらの結果を解析し、銅中の重水素の拡散係数を求めることによって重水素の銅中の透過挙動について検討した結果を説明する。

3・2 試料と実験条件

本研究で用いた銅試料はジョンソン・マッセイ社製の純度99.999%の板材(厚さ1mm)から、これを金属圧延機によって300 μ m、100 μ m、40 μ mの厚さの板を作成し、それから直径2cmの円板を切り取り、0.3 μ mアルミナ粉末による鏡面研磨仕上げの後にアセトン中で超音波洗浄を行なったものである。次に、図2・1(b)に示されるようなスクリュウフランジによってこの円板状試料を両側

から挟み込み、フランジ面と試料面とをメタルフィッティングの状態にして装置に装着した。これによって、試料面は真空の分離壁となっている。試料装着後1173Kの温度で、 2×10^{-6} Paの真空中1時間以上の加熱により、脱ガス及び焼鈍を施した。イオン注入透過実験は、試料温度範囲473Kから1173Kまでで、重水素イオンエネルギー30keV、フラックスは 5×10^{13} (ions · cm⁻² · s⁻¹) から 1×10^{15} (ions · cm⁻² · s⁻¹) までの範囲で行なわれた。

3.3 実験結果

3.3.1 イオン注入重水素の透過挙動

試料温度1123Kで厚さ40μm、100μm、300μmの銅試料に重水素イオン (1×10^{15} ions · cm⁻² · s⁻¹) を注入したとき、試料裏面から透過してくる単位面積・単位時間当たりの重水素量(透過速度)の時間変化を示したものが、図3.1である。透過挙動を示すこのような曲線を以後透過曲線と呼ぶが、イオン注入開始時から透過速度が定常値に達するまでの部分が前章で説明した式(2-14)に対応する増加曲線で、これに対してイオン注入を止めた時点から透過速度が零になるまでの部分が式(2-15)に対応する減衰曲線である。イオン注入された重水素の透過速度は時間と共に増加していき、図3.1のようにやがて定常値を示すようになる。銅試料の厚さが40μm、100μm、300μmと増すにつれて定常値に達するまでの時間が長くなっている。また透過速度の定常値は試料の厚さが厚くなるほど小さくなっている。

3.3.2 試料温度の透過挙動に及ぼす影響

厚さ40、100μmの銅試料に30keV重水素イオンを注入したときの重水素の透過速度の時間変化を試料温度をパラメータとして示したものが図3.2である。1073K以下の温度領域では透過速度は最大値を示した後に時間と共に減少する、いわゆるスパイク現象を示していることがわかる。透過速度がいったん最大値を示したのち徐々に減少するこの現象は多くの研究者によって報告されている⁵⁾⁻⁹⁾。スパイク現象はガス状水素の金属中の透過実験では見られないものでありイオン注入によ

る透過実験に特有のものである。図3.1でも示されているように、1123Kの試料温度の場合にはこのスパイク現象は見られず、また図3.2によれば1173Kでも現われていない。このようにイオン注入による透過実験でも、用いる試料の温度が高い場合にはスパイク現象は現われない。

3.3.3 入射イオンフラックスの透過挙動に対する影響

厚さ100μmの試料で試料温度を873Kとして 1×10^{15} (ions · cm⁻² · s⁻¹)、 2×10^{14} (ions · cm⁻² · s⁻¹)、 5×10^{13} (ions · cm⁻² · s⁻¹) の3種類の重水素イオンフラックスの場合での透過挙動を調べた。図3.3はその結果を示したもので、図中、 5×10^{13} (ions · cm⁻² · s⁻¹) の場合は透過速度の値を20倍、 2×10^{14} (ions · cm⁻² · s⁻¹) では5倍にしてプロットし、 1×10^{15} (ions · cm⁻² · s⁻¹) での透過速度と比較している。図からわかるように、このような比較において最大透過速度はほとんど同じ値を示しており、これは最大透過速度が入射イオンフラックスにほぼ比例していることを表している。しかしイオンフラックスが大きい場合ほど、その後の透過速度の減少が大きくなっており、スパイク現象が顕著である。図3.4は873Kにおいて厚さ100μmの試料に30keV重水素イオンを注入した時の種々の入射イオンフラックスに対して最大透過速度をプロットしたもので、それらの最大透過速度の値は入射イオンフラックスに比例して大きくなっていることがわかる。

3.3.4 イオン注入重水素の拡散係数

スパイク現象が見られる場合、最大値に達した後の透過速度の減少は、イオン注入開始による透過の立ち上がりに比べて十分に緩やかなので、最大値ではほぼ定常状態が達成されているものと見なすことができる。そこでイオン注入開始から最大値に達するまでの増加曲線の実験値に理論式(2-16式)を拡散係数Dをパラメータとして最小自乗法によってフィッティングさせ、拡散係数を計算した。図3.5に試料厚さ300μmでの1173Kにおける増加曲線のフィッティングの一例を示したが、実験値と理論曲線とは非常によく一致している。一方、同様な方法によってイオン注

入を止めたときの減衰曲線の実験値に理論式(2-17式)を最小自乗法によるフィッティングによって拡散係数を求めることができる。図3・6は試料温度773Kで30keV重水素イオンを長時間にわたって注入したとき、透過速度が時間と共にどのように変化していくかを示したものである。ここではイオン注入開始後、150秒で一度イオン注入を止めた後、再びイオン注入を行なった場合の重水素の透過速度の変化を示している。図に示すように照射直後の増加曲線から求めた拡散係数は $3.0 \times 10^{-9} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$ であるが、150秒後の減衰曲線から求めた値は $8.5 \times 10^{-10} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$ 、その直後の増加曲線では $8.2 \times 10^{-10} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$ であり、拡散係数の値は小さくなってきている。このことは、照射時間の増加にしたがって拡散係数の値が小さくなっていることを示しており、試料が照射損傷を受けたためと考えられる。そこで再現性のあるデータが得られている条件である1123Kの温度で1時間以上焼鈍された試料を用い、さまざまな試料温度でのイオン注入において測定された最初の立ち上がりの増加曲線から拡散係数を求めた。本実験において十分に焼鈍した銅試料を用いたときの増加曲線から得られる拡散係数の値は再現性のある値を示している。その値を温度の逆数に対してプロットしたものが図3・7の白丸である。プロットは良い直線性を示しており、その直線は、

$D_{Cu} = 8.2 \times 10^{-8} \exp(-23.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$ で表せる。活性化エネルギーはやや異なっているが、ガス状重水素透過実験から求められている拡散係数¹⁾²⁾(図中で破線および一点鎖線で示している)の値と全温度領域で良い一致を示している。また図の黒丸は、イオン注入による透過速度がほぼ定常値になった直後、注入を止めてその減衰曲線から求めたものであるが、図からわかるように白丸が示す値に比べて小さくなっている。このことは、減衰曲線から得られる拡散係数値はイオン照射の影響を常に受けているためであると思われる。

3・4 考察

十分に焼鈍された銅試料についてイオン注入による重水素の放出の増加曲線から求めた拡散係数は、他の研究者等¹⁾²⁾が別の実験方法から求めた値と良く一致した。一方、減衰曲線から同様にして求めた値は、増加曲線から求めたものよりも低い値を示

した。また図3・6に示したように、引き続き照射を行なった際の増加曲線から求めた拡散係数の値は、その直前の減衰曲線から求めたものとほぼ等しい。このことは照射によって拡散係数が小さくなることを示している。そして十分に焼鈍した銅試料では、増加曲線から再現性のある拡散係数の値が得られており、この値は先に述べたようにすでに報告されている研究者等のバルク中の重水素の拡散係数の値と良い一致を示していることから、銅中にイオン注入された重水素の透過現象は、図3・7での温度範囲において、照射初期の473Kから1173Kの温度領域では拡散によって支配されているということが言える。また、図3・3に示されているように、イオンフラックスの異なる照射実験を行なった際、イオンフラックスが大きいほど重水素の透過速度が時間と共に減少する傾向が強い。このことから、イオン照射が重水素の透過を減ずる効果を与えているように思われる。定常状態での水素の透過挙動についてDoyle等¹⁰⁾¹²⁾は、図3・8に示すように3つの単純化されたモデルをあげている。金属中にイオン注入された水素はそのエネルギーを失いながら金属内部に侵入して行き熱化された後、拡散(Diffusion)によって移動する。この拡散過程によって表面まで出てきた水素原子が他の水素原子と再結合(Recombination)することで水素分子となり、金属表面から放出される。イオン注入側表面から放出される現象を再放出(Reemission)と呼び、注入側と反対側の表面から放出される現象を透過(Permeation)と呼んでいる。この放出過程は表面状態によって非常に影響を受けるものと考えられている。入射側表面での再結合過程のほうが拡散過程よりも遅いと考える⁷⁾¹³⁾¹⁶⁾と、このとき入射側表面と裏面の両側の再結合過程が遅い場合と入射側表面は再結合過程が遅く、その裏面は拡散過程のほうが遅いとした場合とに分けられる。また、入射側表面、裏面共に拡散過程のほうが再結合過程よりも遅いと考えられる場合もある。この3つの場合をその過程の英文の頭文字で表しており、これらはそれぞれ以下のように説明される。

(1) RR regime - 入射側表面・裏面共にその面での水素原子の再結合速度が遅く、水素の放出が再結合速度によって律せられる場合。この場合、定常状態では再放出速度と透過速度とは等しくなるものと予測される。また、透過速度は試料厚さに依存しない。

(2) RD regime - 入射側表面の放出過程が再結合律速であり、裏面では拡散律速である場合。この場合、定常状態では透過速度は入射フラックスの(1/2)乗に比例し、試料厚さに逆比例するものと予測される。

(3) DD regime - 入射側表面および裏面での再結合は十分早いものであり、放出過程は拡散によって律速されているとしている場合。この場合、定常状態では透過速度は入射フラックスに比例し、試料厚さに逆比例するものと予測される。

即ち、この3つに分類されたモデルのいずれが適用されるかは、再放出速度(J_1)と透過速度(J_2)とから評価できるようになっている^{10)-12), 17)}。図3・8に示すように、入射(もしくは注入)フラックス(Φ_0)については定常状態において

$$\Phi_0 = J_1 + J_2 \quad (3-1)$$

が成り立つ。ここで J_1 は再放出速度、 J_2 は透過速度を示している。ここで、RR regimeの場合付着確率を1とし、表面の荒さ係数を σ (添字fは入射側表面、bは透過側表面を表す)、再結合係数を k_r 、表面濃度を C_0 とおくと再放出速度 J_1 は、

$$J_1 = 2\sigma_f \cdot k_{r_f} \cdot C_0^2 \quad (3-2)$$

透過速度 J_2 は、

$$J_2 = 2\sigma_b \cdot k_{r_b} \cdot C_0^2 \quad (3-3)$$

と表すことができる。この時、入射側表面と透過側表面とが共に同じ荒さ係数、再結合係数を持つとき、すなわち $\sigma_f = \sigma_b$ 、 $k_{r_f} = k_{r_b}$ のときには、透過速度は再放出速度に等しく、(3-1)式の関係からそれぞれ入射イオンフラックスの半分になる。 $(J_1 = J_2 = \Phi_0 / 2)$

DD regimeの場合、注入イオンの飛程を r 、試料厚さを d とすると、入射側表面と透過側表面への拡散係数が注入初期において同じ大きさであるとすれば、

$$J_1 / J_2 = (d - r) / r \quad (3-4)$$

となり、透過速度(J_2)は

$$J_2 = \Phi_0 \cdot r / d \quad (3-5)$$

となる。

RD regimeでは、 D を拡散係数とすると定常状態において $D \cdot d C / dx$ は裏面への透過速度に等しく、この時試料厚さが十分厚ければ再放出速度より極端に小さくな

り無視できる。すると、

$$2\sigma \cdot k_r \cdot C_0^2 = \Phi_0 \quad (3-6)$$

となり、 $C_0^2 = 2\sigma k_r \Phi_0$ から透過速度(J_2)は

$$J_2 = D / d \cdot \{\Phi_0 / (2\sigma k_r)\}^{1/2} \quad (3-7)$$

となる。

銅の30 keV重水素イオンによる透過実験では、図3・2に見られるように入射フラックスが、 1×10^{15} (ions \cdot cm $^{-2}$ \cdot s $^{-1}$)に対して、最大透過速度はたとえば試料厚さ40 μ mの場合1173 Kで 6×10^{12} (molecules \cdot cm $^{-2}$ \cdot s $^{-1}$)を示しており、最大透過速度の値は入射イオンフラックスに比べて極めて小さい。しかも試料厚さが大きい100 μ mの場合の方が40 μ mよりも小さくなっており、その値は試料厚さに逆比例している傾向にある。また図3・4の結果からわかるように、入射イオンフラックスと最大透過速度との間には比例の関係がある。RD regimeでは、(3-7)式に示されているように、 $J_2 \propto (\Phi_0)^{1/2}$ の関係となるため、この結果を説明できない。本研究で用いた厚さ40 μ m、100 μ m、300 μ mの銅試料での最大透過速度は、図3・9に示すようにDD regimeから予測される $\Phi_0 \cdot r / d$ に従っているように思える。これらのことから、入射エネルギー30 keV程度の比較的高いエネルギー領域のイオン注入による水素透過挙動は拡散律速であることがわかる。ここでイオン注入による重水素透過挙動がDD regimeで説明できるものとするれば、拡散係数 D_1 と D_2 とが異なった値である場合に透過速度(J_2)は

$$J_2 = \Phi_0 \cdot (D_2 \cdot r) / \{D_1 \cdot (d - r)\} \quad (3-8)$$

となり、スパイク現象は入射側表面へ拡散する拡散係数 D_1 が増大するか、もしくは透過側表面へ拡散する拡散係数 D_2 が減少することによって起こっているものと考えられる。本実験結果から透過側表面領域の拡散係数(D_2)は注入時間が長くなるにしたがって減少していることがわかる。この D_2 の減少はイオン照射により形成された欠陥による重水素のトラッピングが原因と説明されているが、この場合トラッピングにより重水素の蓄積量がいつまでも増加し続けなければならない、従来の実験結果とやや矛盾する点がある。一方、入射側表面領域の拡散係数の変化は明らかにされておらず、再放出される重水素を測定することにより確かめられることと思われる。

3・5 結言

本章において理論曲線とのフィッティングにより得た銅中にイオン注入された重水素の拡散係数は、

$$D_{Cu} = 8.2 \times 10^{-8} \exp(-23.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

であり、この値は他の研究者等が求めた拡散係数値と広い温度範囲において良く一致している。このことから、銅中の重水素の拡散係数が従来から行なわれている方法と同様に本実験方法によっても求められることがわかった。

重水素イオン注入による透過実験において、透過速度がいったん最大値を示した後、時間と共に減少する、いわゆるスパイク現象は試料温度に大きく依存しており、比較的高温の領域では出現しない。また、イオン注入された重水素の透過速度は長時間照射された場合、著しく照射の影響を受ける。

バルク中の重水素の拡散係数と本実験で求められた値とがよく一致していることと DD regime の考えに基づいた予測値に実験で求められた透過速度の値が合うことから、30 keV 程度のエネルギーを持った重水素イオン注入による重水素の透過挙動は、拡散によって律速されているものと考えられる。DD regime の場合に透過挙動がうまく説明されるが、この regime でスパイク現象を考えると、照射によって入射側表面領域の拡散係数が増大するか、もしくは透過側表面領域の拡散係数が減少するかによって説明できることになる。透過側表面領域の拡散係数の減少は見られるが、入射側表面領域の拡散係数の変化は透過実験では明らかにされておらず、再放出される重水素を測定することにより確かめられることと思われる。

第3章 参考文献

- 1) L.Kats: Phys.Rev.,134(1971)330.
- 2) Y.Ebisuzaki, W.J.Kass and M.Okeeffe: J.Chem.Phys.,46(1967)1373.
- 3) 飯島 嘉明、平野 賢一: 日本金属学会誌., 14 (1975) 599.
- 4) 井形 直弘編: 核融合炉材料 (培風館, 1986).
- 5) H.K.Perkins and T.Noda: J.Nucl.Mater.,92(1980)318.
- 6) T.Tanabe,N.Saitoh,Y.Etoh and S.Imoto: J.Nucl.Mater.,103&104(1981)483
- 7) R.A.Kerst and W.A.Swangiger: J.Nucl.Mater.,122&123(1984)1499.
- 8) R.A.Causey,D.F.Holland and M.L.Sattler: Nucl.Technol./ Fusion 4 (1983)64.
- 9) J.Winter,F.Waelbroeck,P.Wienhold and T.Schelske: J.Nucl.Mater., 111&112(1982)243.
- 10) B.L.Doyle: J.Nucl.Mater.,111&112(1982)628.
- 11) B.L.Doyle and D.K.Brice: J.Nucl.Mater.,122&123(1984)1523.
- 12) B.L.Doyle and D.K.Brice: Radiation Effect.,89(1985)21.
- 13) F.Waelbroeck,P.Wienhold and J.Winter: J.Nucl.Mater.,111&112(1982) 185.
- 14) W.Moller: Nucl.Instr.Method.,209&210(1983)773.
- 15) R.A.Causey,R.A.Kerst and B.E.Mills: J.Nucl.Mater.,122&123(1984)1547.
- 16) P.Wienhold,M.Profant,F.Waelbroeck and J.Winter: J.Nucl.Mater.,93&94 (1980)248.
- 17) 田辺 哲朗: 真空., 29 (1986) 353.

第4章 ニッケル中にイオン注入された重水素の透過

4・1 緒言

ニッケルを試料として用いた理由として、低温から高温にいたるまで結晶構造（FCC結晶構造）が変わらないことや高純度のものが入手可能であり、材料表面が酸化しにくく酸化物などによる表面汚染の影響を受けにくいことで透過挙動の研究に適していること、またニッケルにおけるガス状水素の透過実験は従来から多く行われており^{1)~4)}、そのデータ値も各研究者間で良く一致していることから、重水素イオン注入による透過実験の結果と比較するのに便利である点などがあげられる。ニッケルを含むオーステナイト系ステンレス鋼は耐熱性、耐食性に優れた材料であり、工業的に大量に均一な性質のものができることに加えて、原子炉関係の構造物に用いられており、その実績も豊富であり、核融合炉の主要な構成材料の候補材としても考えられている^{5)~7)}。ニッケル基合金は、ステンレス鋼やFe基耐熱合金に比べて耐熱特性に特に優れており⁸⁾、しかもステンレス鋼につぐ使用実績とが有り、モリブデン、ニオブ、バナジウムなどに比べてはるかに実用面で有利である⁹⁾。

本章では、まずニッケルのガス状重水素透過実験で得られた結果と、イオン注入された重水素の透過実験で得られた結果について述べ、両者の透過挙動について比較、検討する。次に試料厚さおよび温度を変えたイオン注入による透過実験から、拡散係数を求め、その値からニッケルにおける重水素の透過挙動について議論する。また照射時間、試料の焼鈍時間を変えた時の重水素の透過挙動の変化についても調べる。ついで、試料にヘリウムイオン照射をほどこし、ガス状重水素の透過挙動とイオン注入された重水素の透過挙動への影響について調べる。さらには、ニッケル表面に酸化マンガンを蒸着させた試料についてイオン注入重水素とガス状重水素での透過挙動の違いについて調べる。最後に、イオン注入された重水素の再放出挙動についても実験を行なっているので、これらの実験結果について説明する。

4・2 試料と実験条件

本研究で用いたニッケル試料は純度99.999%（ジョンソン・マッセイ社製）

の板を金属圧延機によって150 μ m、100 μ m、50 μ m、20 μ m、10 μ mの試料厚さの板に作成し、これから直径2cmの円板状に切り取ったものである。試料は前処理として、0.3 μ mのアルミナ粉末で鏡面研磨され、その後アセトン中で超音波洗浄された。ガス状重水素の透過実験とイオン注入された重水素の透過実験およびヘリウム照射実験は、第3章の銅試料と同じ様に装着された試料について予め真空中、1173Kの温度で1時間以上加熱、脱ガス及び焼鈍後に行なわれた。重水素イオンの注入は、試料温度350Kから1200Kまでの範囲、重水素イオンのエネルギー範囲10keV~30keV、フラックス $2\sim 5\times 10^{14}$ (ions \cdot cm $^{-2}$ \cdot s $^{-1}$)で行なわれた。ヘリウムイオン照射は、エネルギー10keV~25keV (5×10^{14} ions \cdot cm $^{-2}$ \cdot s $^{-1}$)で行なわれた。また、ガス状重水素の透過実験は、1~10Paの重水素ガスの圧力の範囲で行なわれた。

イオン注入された重水素の再放出の実験においては、圧延後、鏡面研磨された後、20mm角に切り取られた試料が直接通電を兼ねている2本の銅棒の先端にボルト締めにて装置内に装着された。この試料も同じく真空中で1時間以上、1173K以上の温度で、脱ガス及び焼鈍された。イオン注入時の試料温度は300Kから1400K、重水素イオンのエネルギーとフラックスはイオン注入された重水素の透過実験での条件と同様である。

4・3 実験結果

4・3・1 ガス状重水素とイオン注入重水素の透過挙動

ニッケル試料（厚さ100 μ m）を用いて、第2章で記述した実験方法により、試料温度973Kにおいてガス状重水素とエネルギー25keVのイオン注入重水素の透過挙動を調べた結果は図4・1に示される。最初、イオン注入面に相当する表面（高圧側）に重水素ガス（1.0Pa）を負荷させると、時間と共に重水素が拡散・透過して、裏面（低圧側）への透過速度がある拡散時間の後に定常値に達し、一定になる。ところがガス状重水素の負荷を停止し、透過速度が0になった時点から続いて重水素イオンの注入を行ない、その重水素の透過挙動を見ると、時間と共に透過速度は増加して行き、最大値に達した後に徐々に減少してくることがわかる。さらにイオン

注入を停止した後、これに続いて行ったガス状重水素による実験では、透過挙動は最初に行ったガス状重水素によるものとほとんど変わらない挙動を示すが、この後のイオン注入による重水素透過は、前に行ったイオン注入による透過挙動とは異なり、最初の透過速度も著しく減少している。

4・3・2 試料厚さおよび試料温度の透過挙動に及ぼす影響

ニッケル試料の厚さ10、50、100 μm の各場合について、それぞれ試料温度1200 K、800 K、600 Kにおいて、エネルギー30 keVでイオン注入された重水素の透過速度の時間変化を示したのが図4・2である。図からわかるように、1200 Kの高い温度においては、図4・1に見られるガス状重水素での透過挙動と同様に時間と共にその透過速度は増加して定常値に達し、その後の減少は見られず、一定になる。ところが800 Kの中間の温度では、重水素の透過速度はいったん最大値を示した後、時間と共に減少するスパイク現象が見られる。また600 Kの低い温度においては、透過速度の減少が、800 Kで見られるよりも非常にゆるやかになっている。また、試料厚さが薄くなるにつれて、透過速度の最大値は大きくなっていることが図からわかる。

試料厚さ10、20、50、100 μm の試料について、いろいろな温度での透過速度の最大値を温度の逆数に対してプロットしたのが図4・3である。試料の厚さが100 μm のように比較的厚い試料では、温度の上昇と共に透過速度は増加していくが、試料厚さが薄くなるにつれて、特に10 μm の厚さではほとんど温度に無関係にその透過速度は一定値を示していることがわかる。

4・3・3 イオン注入重水素の拡散係数

ニッケルについても第3章で述べた銅試料の場合と同様にイオン注入による透過実験から求められる増加曲線と減衰曲線から理論式(各々2-16式、2-17式)へのフィッティングによってニッケル中の重水素の拡散係数を求めることができる。十分に焼鈍されたニッケル試料(100 μm)での、いろいろな温度におけるイオン注入実験の最初の立ち上がりの増加曲線から求めた拡散係数の値を温度の逆数に対して

プロットしたのが図4・4である。図の直線は

$$D_{\text{Ni}} = 3.9 \times 10^{-7} \exp(-38.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$
で表せる。得られた結果は、幅広い温度領域において、他の研究者等¹⁾⁻³⁾の行なったガス状重水素を用いた実験から求められている拡散係数の値と非常に良く一致している。

4・3・4 イオン注入の繰り返しと重水素の透過挙動

イオン注入の途中でしばらく注入を止めた後、再び注入を始めた場合の透過速度の変化について調べた。図4・5は試料温度823 K、試料厚さ150 μm のニッケル試料にエネルギー30 keVの重水素イオンで断続的に注入を行なった時の透過速度の変化を示している。十分に焼鈍された試料での最初の増加曲線の立ち上がりから求めた拡散係数の値に比べてそれ以後の減衰曲線及び増加曲線から求めた値はいずれも小さな値を示しており、しかもその拡散係数の値は徐々に小さくなってきていることがわかる。また、透過速度の最大値も徐々に小さな値を示している。

4・3・5 重水素の透過挙動と回復時間

973 Kの試料温度において厚さ100 μm のニッケル試料に25 keVのエネルギーの重水素イオンを注入したときの重水素の透過速度は図4・6に示される。今まで何度も述べているように透過速度はいったん最大値を示した後に徐々に減少しているのがわかる。そして図4・5で示されているようにこれに引き続く注入での透過速度の最大値はその前の透過速度の最大値よりも小さい値を示している。しかし、次の注入を行うまでの時間間隔を長くしていくとその次に現われる透過速度の最大値は徐々に最初の値に近くなり、973 Kにおいて5時間後には初期の透過速度の最大値と同じになるだけではなく、その時間変化も同様になることがわかる。この透過速度の最大値が同じになる時のイオン注入を止めてから次の注入を始めるまでの時間を回復時間と呼ぶことにすれば、この回復時間はその温度が高くなるほど短い。この回復時間を温度の逆数にたいしてプロットしたものが図4・7で、この両者の間には図に示されているように良い直線性が認められる。

4・3・6 ガス状重水素の透過挙動に対するヘリウム照射の影響

図4・8はガス状重水素の透過実験の後にエネルギー25keVのヘリウムイオンを 8×10^{18} (ions \cdot cm $^{-2}$)のフルエンスまで試料に照射して、引き続いてガス状重水素の透過実験を行ったときの重水素の透過速度を示したものである。この図から、ヘリウムイオン照射はガス状重水素の透過現象にほとんど影響を与えていないことがわかる。

4・3・7 イオン注入重水素の透過挙動に対するヘリウム照射の影響

図4・9は、先に示した図4・8の場合と同じように、今度は注入重水素イオンの透過実験の後にヘリウムイオンを 1×10^{17} (ions \cdot cm $^{-2}$)のフルエンスまで照射し、引き続いて注入重水素イオンの透過実験を行ったときの重水素の透過速度を示したものである。ヘリウムイオンの照射フルエンス量はガス状重水素の場合に比べて一桁も少ないにもかかわらず、引き続いて行ったイオン注入重水素の透過速度をみるとヘリウムイオン照射は著しくその透過速度を減少させる働きをしていることがわかる。

4・3・8 イオン注入重水素の透過挙動に対する前照射の影響

973Kの試料温度において、エネルギー10keVと30keVの重水素イオン 2.5×10^{14} (ions \cdot cm $^{-2}\cdot$ s $^{-1}$)をそれぞれ20秒間前照射し、その後それぞれに30keV、同じフラックスの重水素イオンを注入したときの重水素の透過速度を示したものが図4・10である。前照射を10keVのエネルギーで行ったものは、30keVでのそれより引き続く30keVの重水素イオン注入による透過速度の最大値が低くなっていることがわかる。

4・3・9 酸化マンガニ蒸着ニッケル試料におけるイオン注入重水素の透過挙動

図4・11はイオン注入の試料面に酸化マンガニ(200Å)を蒸着した試料におけるイオン注入重水素の透過速度の時間変化を示したものである。最初にガス状重水素による透過実験を行ったが、透過してくる重水素量はほとんど無視されるくらい少

量であった。このことは蒸着された酸化マンガニの薄い層がガス状重水素の吸着・溶解を著しく妨げているからであると思われる。しかし引き続くイオン注入下での透過実験においてはこのような妨害効果はほとんどないように見られる。そしてイオン注入による透過実験後にガス状重水素の透過実験を行うと、さきほどの妨害効果が失われたかのように重水素の透過が見られるようになった。しかしこのガス状重水素の透過も、通常のニッケル試料と異なりその透過速度は時間と共に徐々に減少していくのがわかる。これらのことは、イオン注入された重水素が表面の酸化層を通り抜けていったん飛程付近にまで入り、その後拡散していることをはっきり示すと共に入射側表面に再放出される際に表面の酸化物を金属状態に還元していくことを示している。その後、この金属状態のマンガニはガス状重水素中に含まれた不純物によって次第に酸化され、再び透過速度は減少していくものと考えられる。

4・3・10 イオン注入重水素の再放出挙動

重水素イオン(30keV, 3.3×10^{14} ions \cdot cm $^{-2}\cdot$ s $^{-1}$)を試料温度373Kから1073Kまでの温度領域においてイオン注入し、再放出されてくる重水素について調べた。高温での再放出速度は非常に早いため、それを正確に測定することはできない。そこで最初に試料を373K以上の温度で 2.0×10^{16} 、 1.0×10^{17} 、 6.0×10^{17} (ions \cdot cm $^{-2}$)の夫々のフルエンスまで照射した後、続いて注入されて蓄積している試料中の重水素を試料を加熱することによって放出させ、次に試料温度を再放出速度が実験的に測定可能な低い温度(この実験においては室温)にまで下げ、再放出実験を行なっている。そしてイオン注入開始から時間とともに試料から再放出されてくる重水素の再放出速度を測定した。再放出速度はある時間の後に定常値に達し、一定になる。その再放出速度の50%になるまでの時間を縦軸にとり、横軸に最初に行った照射時の温度をとった時の夫々のフルエンスに対する結果を示したものが図4・12である。また比較のため、前照射の影響がないと考えられる十分に焼鈍された(fully annealed)試料での値も合わせて示している。この図から500K以上で前照射すると、その後に引き続いて行う室温での再放出速度が速くなっていることがわかる。このことから、500K以上の温度での前照射は

イオン注入された重水素の再放出速度を増大させるような変化を試料に与えているように見える。

4・4 考察

前章の考察のところすでに記述したが、図3・8に示されているように水素の放出過程は3つの regime に大別して考えることができる。そして、放出過程は透過速度と再放出速度との量的な関係から、この3つの regime について区別できることを Doyle 等^{10)・12)} は示している。RR regime において透過速度は試料厚さに依存せず、また表面と裏面との再結合係数が同じであるとすれば透過速度は再放出速度と等しいものとなる。RD regime において透過速度は入射イオンフラックスの1/2乗に比例することが示されている。DD regime での透過速度は注入されるイオンフラックスを Φ 、とし、そのイオンの飛程を r 、試料厚さを d とすると $\Phi \cdot r/d$ に従うことが予測される。即ち、透過速度は試料厚さに逆比例し、入射イオンフラックスに比例するという関係に従うことが示されている。ところで図4・3に示される結果から試料が薄くなるにつれて透過速度の温度依存性を示す直線の傾きが小さくなると共に、比較的試料厚さの薄い $20\mu\text{m}$ では高温領域において試料温度に依らずほぼ一定の透過速度の値を示す傾向にあり、 $10\mu\text{m}$ において測定温度範囲内では温度に関係なく一定値を示していることがわかる。また、図4・2から 1200K での最大透過速度の値は、試料厚さが小さくなるにしたがって増加していることがわかる。図4・13は試料温度 1200K での 30keV の重水素イオンが注入されたときの 10 、 20 、 50 、 $100\mu\text{m}$ の各試料厚さでの最大透過速度とDD regime から予測される透過速度の値を比較したものである。この図から明らかなように最大透過速度の値はDD regime から予測される $\Phi \cdot r/d$ に従っていることがわかる。これらのことから、ニッケル中にイオン注入された重水素の透過挙動も銅と同じように拡散過程によって支配されているものといえる。

イオン注入を続けていくと高温領域以外の温度では、透過速度はいったん最大値をとった後、注入時間と共に徐々に減少していく。この現象（スパイク現象）はすでに第3章の銅試料においても見られているが、他に鉄やステンレス鋼においても見られ

たという報告がある^{13)・14)}。一方、図4・1に示されているようにガス状重水素の透過実験ではこのような透過速度の減少は見られない。またイオン注入透過実験でも、その注入されるイオンのエネルギーが数十eV以下の低いエネルギーで行なわれる場合にもこのようなスパイク現象が起こらないとも言われている^{13)・15)}。このことよりスパイク現象は明らかに高エネルギーでのイオン注入透過挙動特有のものである。図4・9に示されているようにヘリウムイオン照射後に重水素イオン注入するとほとんど透過が見られない。ところが図4・8からは、ガス状重水素の透過挙動にはヘリウムイオン照射はほとんど影響しないことがわかる。ヘリウムイオン照射によってもイオン注入された重水素の透過速度が減少させられるのに対して、ガス状重水素の透過速度はほとんど影響を受けないことから、実験を行なっているkeV領域のエネルギーでイオン注入された重水素の挙動は表面から飛程までの非常に浅い領域での拡散に著しい影響を受けているように思われる。DD regime にもとずいてスパイク現象を考えてみると、照射初期を除いて入射側表面での拡散係数(D_1)は、その裏面での拡散係数(D_2)と異なる。そして照射により形成される欠陥が表面での水素の拡散を促進するか、即ち D_1 が大きくなるか、あるいは逆に内部に形成された欠陥が水素の拡散を妨げる、即ち D_2 が小さくなることによって透過速度の減少をもたらすものと説明できる。図4・5に示されているように、透過における拡散係数(D_2)は、照射時間が長くなるにつれて小さくなっている。しかし図4・11の結果において、イオン注入された重水素が再放出する際に酸化マンガンを還元し、金属状態にすると考えられることは入射表面からの再放出される重水素が非常に多いことを示しており、裏面から放出される透過速度の減少が裏面へ抜けようとする重水素のトラッピングによる拡散係数の低下だけではなく、むしろ表面へ抜け出る重水素の再放出量の増大によっている可能性が高い。図4・10は前照射のエネルギーが 10keV の方が 30keV のものより大きな透過速度の減少を示すだけでなく、引き続いての 30keV での照射においても透過速度が小さくなっていることを示している。照射イオンフルエンスが同じ値であることから、 10keV 照射と 30keV 照射との違いは、注入するイオンの注入領域（損傷領域）の違いからくるように思われる。飛程の浅い 10keV の照射で浅い領域に形成された欠陥は 30keV のそれよりも次に注入された

重水素の表面への拡散、再放出に有効に働き、裏面へ抜ける透過速度を減少させるものと考えられる。図4・7に示されたように回復時間は試料温度が高くなればなるほど短くなり、重水素の透過速度を減少させるのに強い影響を与えている欠陥が焼鈍される時間に対応しているものと考えられる。またイオン注入によって形成される欠陥がすぐに焼鈍されるような高温領域では、スパイク現象は見られない。この図において、焼鈍による回復時間は温度の逆数に対してアレニウスの直線に良く従っており、この直線から0.45 eVの活性化エネルギー値が得られた。この値はニッケルの自己拡散の2.88 eV、Vacancy migrationの1.35 eVの活性化エネルギーよりは小さいがInterstitial migrationの0.16 eV¹⁶⁾よりは大きなものである。写真4・1はニッケルに20 keV重水素イオン ($5 \times 10^{14} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) を試料温度583 Kで照射した際の各照射イオンフルエンスにおける透過型電子顕微鏡 (TEM) の写真である。この写真から見られるように、 $3 \times 10^{16} (\text{ions} \cdot \text{cm}^{-2})$ 以上のイオンフルエンスでフルエンスの増大と共に照射欠陥 (格子間型転位ループ) の成長が見られることを示している¹⁷⁾。注入された重水素がループを通過して容易に拡散して出て行く可能性は、先にWilson等が、蓄積された重水素がHe⁺照射によって生成されたShort diffusion pathもしくはMicroporosityを通過して拡散し、減少する事実を見つけている点¹⁸⁾からみても十分考えられる。イオン注入による重水素の再放出実験結果である図4・12において見られるように、高温での前照射は注入された重水素の入射側表面への放出を速めるような変化を与えている¹⁹⁾²⁰⁾わけであり、DD regimeでのD₁の増大を示唆しているように思える。イオン注入された重水素の透過速度が時間と共に減少していくスパイク現象は、注入時に形成された欠陥が試料中の重水素を注入側表面へ抜け出やすくなるような pathとなり、その pathを通過して重水素が再放出されて試料内の重水素濃度が減少し、ひいては透過速度が減少することによって引き起こされるものと考えられる。

ニッケルのイオン注入透過法による照射初期の増加曲線から得られる重水素の拡散係数の値は

$$D_{Ni} = 3.9 \times 10^{-7} \exp(-38.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$$

で表される。この結果は、ガス状重水素を用いた値と広い温度範囲にわたって非常に

良く一致している。このように銅とニッケルの測定結果から、イオン注入透過法が拡散係数の測定法として有用で、正確な拡散係数を与えることが確認された。またバルク中の重水素の拡散係数と良い一致を示していることからイオン注入された重水素の透過挙動は拡散によって律速されているということが支持される。

4・5 結言

本章ではニッケルに対して30 keV程度の高エネルギーでイオン注入された重水素の透過挙動は、前章の銅の結果と同じように最大透過速度の値がDD regimeから予測される値にしたがっていることから、拡散によって律速されていることが明らかになった。

また、スパイク現象もやはり銅と同じように見られた。しかし、この現象はガス状重水素透過実験や非常に低いエネルギー(50 eV以下)でのイオン注入透過実験では見られず、高エネルギーイオン注入特有の現象であるといえる。本実験においてもイオン注入によって形成される欠陥がすぐに焼鈍されてしまうような高温領域ではスパイク現象は見られていない。本章で行なわれた実験結果を考え合わせると、イオン注入によって生成された欠陥がスパイク現象を引き起こしている可能性を強く示唆している。このスパイク現象をDD regimeに基づいて説明すると、D₂の減少だけでなく、イオン注入による再放出実験の結果から高温での前照射が注入された重水素の入射側表面への放出を早めているような変化、つまりD₁の増大が示唆され、これによって試料表面近傍の水素濃度が減少し、その結果として透過速度が減少すると考えることができる。

銅と同じ方法で、ニッケル中の重水素の拡散係数を求めた結果、

$$D_{Ni} = 3.9 \times 10^{-7} \exp(-38.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$$

を得た。この値は他の研究者等の結果と非常に良く一致しており、銅における結果とあわせてイオン注入透過法が拡散係数測定法として有用であることが示されるとともに、バルク中の重水素の拡散と良く合っているという結果からもイオン注入された重水素の透過挙動は拡散によって律速されているといえる。

第4章 参考文献

- 1) W.Eichenauer: Z.Metallk.,56(1965)287.
- 2) L.Kats: Phys.Rev.,134(1971)330.
- 3) Y.Ebisuzaki,W.J.Kass and M.Okeeffe: J.Chem.Phys.,46(1967)1373.
- 4) C.J.Smithells and C.E.Ransley: Proc.Roy.Soc.,A150(1935)172.
- 5) 白石 健介: 日本原子力学会誌., 21 (1979) 471.
- 6) 渡辺 亮治: 日本金属学会会報., 17 (1978) 282.
- 7) 吉田 寿美、白石 健介: JAERI-memo 8897(1980).
- 8) W.Betteridge and J.Heslop: The Nimonic Alloys and Other Nickel-Base High Temperature Alloys ,2nd Edition,Plenum,New York(1974).
- 9) R.W.Conn: First Wall and Divertor Plate Material Selection in Fusion Reactors,UWFD-237(1978).
- 10) B.L.Doyle: J.Nucl.Mater.,111&112(1982)628.
- 11) B.L.Doyle and D.K.Brice: J.Nucl.Mater.,122&123(1984)1523.
- 12) B.L.Doyle and D.K.Brice: Radiation Effect.,89(1985)21.
- 13) J.Winter,F.Waelbroeck,P.Wienhold and T.Schelske: J.Nucl.Mater., 111&112(1982)243.
- 14) R.A.Causey,D.F.Holland and M.L.Sattler: Nucl.Technol./ Fusion 4 (1983)64.
- 15) R.A.Causey,R.A.Kerst and B.E.Mills: J.Nucl.Mater.,122&123(1984)1563.
- 16) H.Mehre: J.Nucl.Mater.,69&70(1978)38.
- 17) K.Niwase,T.Ezawa,T.Tanabe,S.Imoto and F.E.Fujita: J.Electron Microscopy,35(1986)
- 18) K.L.Wilson, A.E.Pontau, L.G.Haggmark, M.I.Baskes, J.Bohdansky and J.Roth : J.Nucl.Mater.,103&104(1981)493.
- 19) D.Presinger: J.Nucl.Mater.,57(1985)2733.
- 20) T.Tanabe,N.Saitoh,Y.Etoh and S.Imoto:J.Nucl.Mater.,103&104(1981)483.

第5章 アルミニウム中にイオン注入された重水素の透過

5・1 緒言

アルミニウムを試料として用いたのは銅やニッケルと同様にアルミニウムは本実験の温度範囲では相変態を起こさずFCC構造を保ったままであるので、これらの試料間での比較が容易であると考えられることである。一般的な材料としてアルミニウムを見れば、低価格であり、資源量としても豊富にある。特別な用途としては、銅と同様に超電導マグネット構成材料の中の安定材として考えられている。また核融合炉の第一壁での高速中性子照射環境下を考えたとき、核反応によって生成される長寿命の放射性核種がこの炉の修理、保守の際の作業環境、周囲の安全性等に与える影響は深刻な問題である¹⁾。さらに廃炉処理までのことを考慮すると少しでも誘導放射能や崩壊熱が小さい材料を用いることが望まれる。アルミニウムは極低放射化材料として注目されている合金の構成材料としてあげられている²⁾³⁾。イオンによるスパッタリング率が他の金属と比べて小さいことやHe、H₂O、Tとの共存性に優れているともいわれており、核融合炉壁材料等に利用される可能性がある。

本章ではアルミニウム中にイオン注入された重水素の透過実験の結果について述べる。アルミニウム中の水素の拡散係数は先に述べた銅、ニッケルのデータと異なり、各研究者による実験結果の差異が大きい。この理由としてアルミニウムは酸化物を形成しやすいため、表面酸化物等の表面効果の影響が大きいことが指摘されている。このためイオン注入による重水素の透過挙動が注入側の表面酸化物によってどのような影響を受けているかを透過速度の温度変化及び拡散係数測定から調べた。これらの結果をあわせて議論する。

5・2 試料と実験条件

本研究で用いたアルミニウム試料は、純度99.999% (ジョンソン・マッセイ社製) で、これを金属圧延機によって100 μ mの厚さにしたものである。第3章、第4章の銅、ニッケル試料と同様、円板状に切り取り、鏡面研磨仕上げを施した後、実験装置に装着し、真空中、1時間以上、823Kの温度で脱ガス、焼鈍を行った。

重水素イオンの注入は、エネルギー30 keV、フラックス (5×10^{14} ions \cdot cm $^{-2}$ \cdot s $^{-1}$)、試料温度623 K、673 K、823 Kで行なわれた。

5.3 実験結果

5.3.1 イオン注入重水素の透過挙動

厚さ100 μ mのアルミニウム試料に試料温度823 K、673 K、623 Kにおいて30 keVの重水素を注入したときの試料裏側から透過してくる重水素の透過速度を示したのが図5.1である。アルミニウムに関してもイオン注入された重水素の透過挙動は先の銅試料およびニッケル試料と類似しており、アルミニウムの融点に比較的近い高温領域(823 K)での重水素の透過速度には時間の経過による減少があまり見られないが、試料温度が673 K、623 Kのように中温度領域以下においてはその透過速度はいったん最大値をとったのち、時間と共に減少するいわゆるスパイク現象が見られる。

5.3.2 イオン注入重水素の拡散係数

重水素イオン注入による透過実験で得られた透過曲線は、理論曲線と良く合っており、これから最小自乗法によるフィッティングによってアルミニウム試料中の重水素の拡散係数が求められた。図5.1に示されている拡散係数の値は、それぞれ透過曲線の増加曲線と減衰曲線とから求められた値であるが、これらのいずれの温度においても増加曲線から求められた拡散領域の値のほうが減衰曲線から求めたそれよりも大きな値となっている。十分に焼鈍された試料での最初の立ち上がり増加曲線から求めた拡散係数の値を温度の逆数に対してプロットしたのが図5.2である。この値は銅試料やニッケル試料でのものと比べるとデータ間のばらつきはあるものの幅広い温度領域において良い直線性を示している。その温度依存性は図の直線関係から

$D_{A1} = 1.4 \times 10^{-6} \exp(-35.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$
で表される。

アルミニウムにおける水素の拡散係数のデータは他の研究者ら⁴⁾⁻⁶⁾によってもいろいろな方法を用いて求められ、報告されている。それらの結果も図5.2に合わせ

て示してある。本実験で得られたアルミニウム中の重水素の拡散係数は、Scandy⁷⁾、Papp&Kovacs⁸⁾⁹⁾、Eichenauer¹⁰⁾等の値よりも低い、Outlaw¹¹⁾、Hashimoto¹²⁾等の値より大きい。

5.4 考察

銅試料、ニッケル試料の30 keV重水素イオンによる最大透過速度の値を $\Phi_0 \cdot r/d$ に対してプロットしたものが図5.3である。この図中にアルミニウムの30 keV重水素イオンによる最大透過速度の値を合わせて書き加えた。アルミニウムの測定結果は厚さが100 μ mの試料に対するものだけの1点であるが予測される値が 3×10^{12} (molecules \cdot cm $^{-2}$ \cdot s $^{-1}$)に対して、実験から得られた透過速度の値は 2.9×10^{12} (molecules \cdot cm $^{-2}$ \cdot s $^{-1}$)であり、図から示されるように銅、ニッケルだけではなく、アルミニウムにおいてもその透過速度の最大値はDD regimeで予測される値に良く合っている。すなわち30 keV程度のエネルギーを持ったイオン注入による透過はその過程が拡散によって律速されていることを示している。

第3章および第4章での結果から明らかのように、イオン注入された重水素の透過速度の増加曲線から銅、ニッケル中の重水素の拡散係数を求めたところ、文献値と非常に良い一致を見た。このため、この測定法を同様にアルミニウムにも適用した。文献値^{4), 7)-13)}においても、アルミニウム中の水素の拡散係数の値には著しいばらつきがあり、この原因として考えられているのが、その試料表面に存在する酸化物の影響^{4) 10) 13) 14)}である。本実験において求められた拡散係数も表面酸化物の影響を受けている可能性がある。表面酸化物の水素透過におよぼす影響は定量的には評価されていないが、仮に酸化物中の水素の拡散が遅いものとして、次のようにその影響を第2章での式(2-1)に従って評価を試みた。

注入側の拡散係数が酸化物の存在のため、バルクのものより1桁小さいと仮定し($D_1/D_2 = 0.1$)、式(2-1)を数値計算によって解き¹⁵⁾、 $D_1 = D_2$ の場合と比較してみた。その比較した図5.4に示されているように $D_1/D_2 = 0.1$ の場合の増加曲線(定常値を1.0として規格化されている)は、 $D_1 = D_2$ の場合と比べてあまり変化していないことがわかる。言いかえると、イオン注入側表面の表

面酸化物中の拡散が非常に短い時間内に著しく変化しない限り、イオン注入側の表面で酸化物が存在してもガス状水素を使った透過実験¹⁶⁾とは異なり、増加曲線はその影響をあまり受けないことになる。これらの理由から、本実験で得られたアルミニウム中の重水素の拡散係数は純アルミニウムの結果として信頼性のあるものと考えられる。また、重水素イオンの照射によって表面酸化物が還元されないアルミニウム¹⁷⁾でも、酸化物のない銅、ニッケル同様、時間と共に透過速度の減少が見られた(図5・1)。このことは、重水素イオン注入によって注入側表面の酸化物が還元されることにより生じている¹⁸⁾¹⁹⁾わけではなく、重水素イオン注入によってひきおこされる転位ループやバブル生成など照射に伴う表面近傍の欠陥生成が重水素の拡散に大きな影響を与えていることを示している²⁰⁾²¹⁾ように思われる。

5・5 結言

本章では、銅、ニッケルの場合と同様にしてアルミニウム中のイオン注入された重水素の拡散係数として、

$D_{Al} = 1.4 \times 10^{-6} \exp(-35.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$ を得た。この値は、表面酸化物の影響を受けていないアルミニウムの拡散係数として信頼性のあるものと考えられる。

銅、ニッケルおよびアルミニウムの30 KeV重水素イオンによる最大透過速度の値を $\Phi \cdot r/d$ に対してプロットし、解析した結果(図5・3)、銅、ニッケルと同じようにアルミニウムにおいてもその透過速度の最大値はDD regimeで予測される値に従っているように思われる。すなわち30 KeV程度の比較的高いエネルギーを持ったイオン注入による透過は、その過程が拡散律速であることを示している。

また、表面酸化物が形成されているアルミニウムにおいても酸化物のない銅やニッケルと同様にスパイク現象を示している。このことから照射を続けていくと引き起こされるスパイク現象は表面の還元過程に伴うものではなく、バルク内に蓄積する照射欠陥によるものであると考えられる。

第5章 参考文献

- 1) R.W.Conn: Trans.Am.Nucl.Soc.,43(1982)300.
- 2) 鎌田 耕治、垣花 秀雄: 日本原子力学会誌., 27(1985)181.
- 3) J.W.Davis and G.L.Kulcinski: EPRI,ER-386(1977).
- 4) C.E.Ransley and D.E.Talbot: Z.Metallk.,46(1955)328.
- 5) M.Nakashima,N.Aratono and E.Tachikawa: J.Nucl.Mater.,98(1981)27.
- 6) 松尾 茂、平田 俊也: 日本金属学会誌., 31(1967)590.
- 7) A.Scanady and K.Papp: Mater.Sci.Engineering.,48(1981)35.
- 8) K.Papp and E.Kovacs: Scripta.Metall.,11(1977)921.
- 9) K.Papp and E.Kovacs: Scripta.Metall.,15(1981)161.
- 10) W.Eichnauer and A.Pebler: Z.Metallk.,48(1957)373.
- 11) R.A.Outlaw,D.T.Peterson and F.A.Schmidt: Scripta.Metall.,16(1982)287
- 12) E.Hashimoto and T.Kino: J.Phys.F.Met.Phys.,13(1983)1157.
- 13) W.Eichnauer ,K.Hattenback and A.Pebler: Z.Metallk.,52(1961)682.
- 14) C.N.Cochran: J.Electrochem.Soc.,108(1961)317.
- 15) T.Tanabe,K.Sawada and S.Imoto: Trans.JIM.,27(1986)321.
- 16) 山西 雄司: 修士論文 大阪大学工学部(1983).
- 17) T.Tanabe and S.Imoto: J.Nucl.Mater.,128&129(1984)749.
- 18) R.Bastasz,R.A.Kerst and R.A.Causey: J.Nucl.Mater.,122&123(1984)1412.
- 19) W.R.Wampler: J.Nucl.Mater.,122&123(1984)1598.
- 20) 紀 隆雄: 核融合材料としてのアルミニウム基合金の基礎的研究 文部省科件費補助金エネルギー特別研究第1班報告書1983年3月70頁.
- 21) A.Sagara, K.Kamada, S.Yamaguchi, H.Kinoshita and H.Takahashi: Proc.2nd Intern.Conf.Fusion Reactor Materials(1986),April 13-19 (1986),Chicago.

(1) 本研究で用いた試料は、銅、ニッケル、アルミニウムの3種であった。これら3種の金属は共通して、水素化物を形成しないかもしくは非常に形成しにくい金属であるので注入された水素の動きを比較的単純化して観察することができ、水素の透過挙動を調べるのに有用であった。またいずれも実験時の試料温度範囲ではFCC結晶構造を示しており、これら試料間の比較をする際にも適していた。また製造加工性も良く、試料厚さなどを容易に変えることができ、系統的な測定がしやすいこともあげられる。

(2) 本研究を進めるにあたって行なわれた実験として、イオン注入重水素透過実験は銅、ニッケル、アルミニウムの3種類すべての試料について行なわれた。ガス状重水素透過実験およびイオン注入重水素再放出実験は、ニッケルを試料として行なわれた。

(3) イオン注入による重水素の透過実験から得られた透過曲線と理論式とをフィッティングすることによって、銅、ニッケル中の重水素の拡散係数を求めることができた。透過曲線の最初の立ち上がりの増加曲線と理論式とのフィッティングによって求めた拡散係数の値は広い温度範囲において、他の実験方法によって求められている各研究者等のそれらの値と良く一致していることがわかった。このことより、イオン注入透過法が拡散係数の測定法として有用であり、正確な拡散係数が得られることが確認された。またこの値はバルク中の重水素の拡散係数と良い一致を示していることから、銅及びニッケルに高エネルギーでイオン注入された重水素の透過現象は実験の温度範囲では拡散によって律速されているといえる。同様にこの方法を用いて、文献値(水素)に大きなばらつきが見られるアルミニウム中の重水素の拡散係数を求めた。各研究者間の拡散係数の値にばらつきが見られる原因として、アルミニウム表面の酸化物層等の表面状態の変化が考えられているが、イオン注入透過法はガス状水素を使った透過実験とは異なり、増加曲線はその影響をあまり受けないため、この方法によ

って求められたアルミニウム中の重水素の拡散係数の値は比較的信頼性の高いものであるといえる。またこの測定方法はイオン注入による透過実験結果から拡散係数を求めるものであるため、比較的低温領域においても測定可能である長所を有している。

(4) イオン注入初期に示される最大透過速度の値は銅、ニッケル、アルミニウムのどの試料についても、拡散過程によって律速されているとするモデル(DD regime)に基づく関係式から予測される値とほぼ一致する。この結果からも高エネルギーでイオン注入された重水素の放出現象は、イオンの入射表面および裏面への拡散過程によって支配されているといえる。

(5) 重水素イオン注入による透過実験において、透過速度がいったん最大値を示した後時間と共に減少するというスパイク現象は、ニッケルでの実験で示されているようにガス状重水素による透過実験では見られず、イオン注入された重水素の透過実験で見られる特有の現象と思われる。しかも、イオン注入による透過実験ではニッケルだけではなく、すでに示されているように銅、アルミニウムにおいてもこのスパイク現象が見られることがわかっている。ただしこの現象は、試料温度に依存しており、高温領域では現われない。スパイク現象は、入射側表面での水素濃度の減少によるとされているがその原因として、水素イオン注入によって入射側表面の酸化物が還元されたりあるいはスパッタリングによる表面の変化により、注入された水素の入射側での再放出過程が早められる、または水素イオン照射によって飛程より入射表面側にできた高密度の欠陥が水素の拡散を促進し、再放出を早める、もしくは飛程より内部にできた比較的密度の薄い欠陥が水素のトラップサイトとなって水素を動きにくくし、透過速度を減じると共に見かけの拡散係数を小さくするなどの説明がなされている。第4章で示したようにニッケルに重水素20keVを照射した時の透過型電子顕微鏡写真に見られるような格子間型転位ループが照射によって成長していき、このループを通して注入された重水素が表面へ出てしまうことによって試料内の重水素の濃度が減少し、それに伴って透過速度が減少すると考えるとDD regimeのモデルでうまく説明できる。このことはイオン注入された重水素の再放出実験で、500K以上の温度

での前照射が再放出を促進させる影響を及ぼしていると思われる結果と合っている。重水素の照射によって表面酸化物が還元されないアルミニウムでも、酸化物のない銅やニッケルと同様にスパイク現象が観察できることは、重水素イオン注入によって引き起こされる転位ループやバブル生成など照射に伴う表面近傍の欠陥生成が重水素の拡散に重要な役割を持っていることを示しているといえる。

(6) ここで述べたことは、比較的高エネルギー領域でのイオン注入による水素の振る舞いについての場合であり、プラズマエッジの中性粒子やイオンなどのエネルギーは本実験のエネルギー領域よりもかなり低く、照射欠陥などをあまり引き起こさない低エネルギー領域(50 eV以下)での透過現象はスパイク現象を引き起こさないといわれている。核融合炉の第一壁とプラズマとの相互作用を考える時、低いエネルギーの透過挙動がどのようになるのか、また本論文で述べたモデルがどの程度の低エネルギーの現象にまで適用できるのかなどを調べるのが今後の課題といえる。BCC構造を有する高融点金属種や、実用的な合金についても今後のさらに詳しい研究が待たれる。

図・写真の説明

- 図2・1 (a) : 実験装置の全体図
- 図2・1 (b) : 照射箱付近の詳細図 (ガス状透過実験及びイオン注入透過実験)
- 図2・1 (c) : 分析用真空容器の詳細図 (再放出実験)
- 図2・2 : 金属中にイオン注入された水素の定常状態での濃度分布
- 図2・3 : イオン注入による水素の透過速度の時間変化
- 図3・1 : 銅にイオン注入された重水素の透過速度の時間変化
- 図3・2 : 銅にイオン注入された重水素の透過速度の試料厚さ及び温度による変化
- 図3・3 : 入射イオンフラックスを変化させた時の透過速度の時間変化の比較
- 図3・4 : 入射イオンフラックスと最大透過速度との関係
- 図3・5 : イオン注入による増加曲線の測定値と理論曲線
- 図3・6 : 照射時間に伴う重水素の透過速度及び拡散係数の変化
- 図3・7 : 銅中の重水素の拡散係数の比較
- 図3・8 : 定常状態におけるイオン注入透過の3つのモデル
- 図3・9 : 銅にイオン注入された重水素の最大透過速度の実測値と理論値の比較
- 図4・1 : ガス状重水素とイオン注入重水素の透過実験を交互に繰り返した時の重水素の透過速度の時間変化
- 図4・2 : ニッケルにイオン注入された重水素の透過速度の試料厚さ及び温度による変化
- 図4・3 : 試料厚さを変化させた時の最大透過速度の1/Tプロット
- 図4・4 : ニッケル中の重水素の拡散係数の比較
- 図4・5 : イオン注入の繰り返しにおける透過速度の時間変化と重水素の拡散係数
- 図4・6 : イオン注入された重水素の透過速度の時間変化と焼鈍によるその回復現象

- 図4・7 : 透過速度の回復時間の $1/T$ プロット
- 図4・8 : ガス状重水素の透過速度の時間変化に対するヘリウムイオン照射の効果
- 図4・9 : イオン注入された重水素の透過速度の時間変化に対するヘリウムイオン照射の影響
- 図4・10 : イオン注入された重水素の透過速度の時間変化に対する重水素前照射の影響
- 図4・11 : マンガン蒸着ニッケル試料におけるガス状およびイオン注入重水素の透過速度の時間変化
- 図4・12 : イオン注入温度と再放出挙動
- 図4・13 : ニッケルにイオン注入された重水素の最大透過速度の実測値と理論値の比較
- 写真4・1 : 20 keV 重水素イオン注入により形成されたニッケル中の欠陥 (透過型電子顕微鏡写真)
- 図5・1 : 種々の温度におけるアルミニウムにイオン注入された重水素の透過速度の時間変化
- 図5・2 : アルミニウム中の重水素の拡散係数の比較
- 図5・3 : 銅、ニッケル、アルミニウムにイオン注入された重水素の最大透過速度の実測値と理論値の比較
- 図5・4 : イオン注入による重水素の透過速度の時間変化と拡散係数

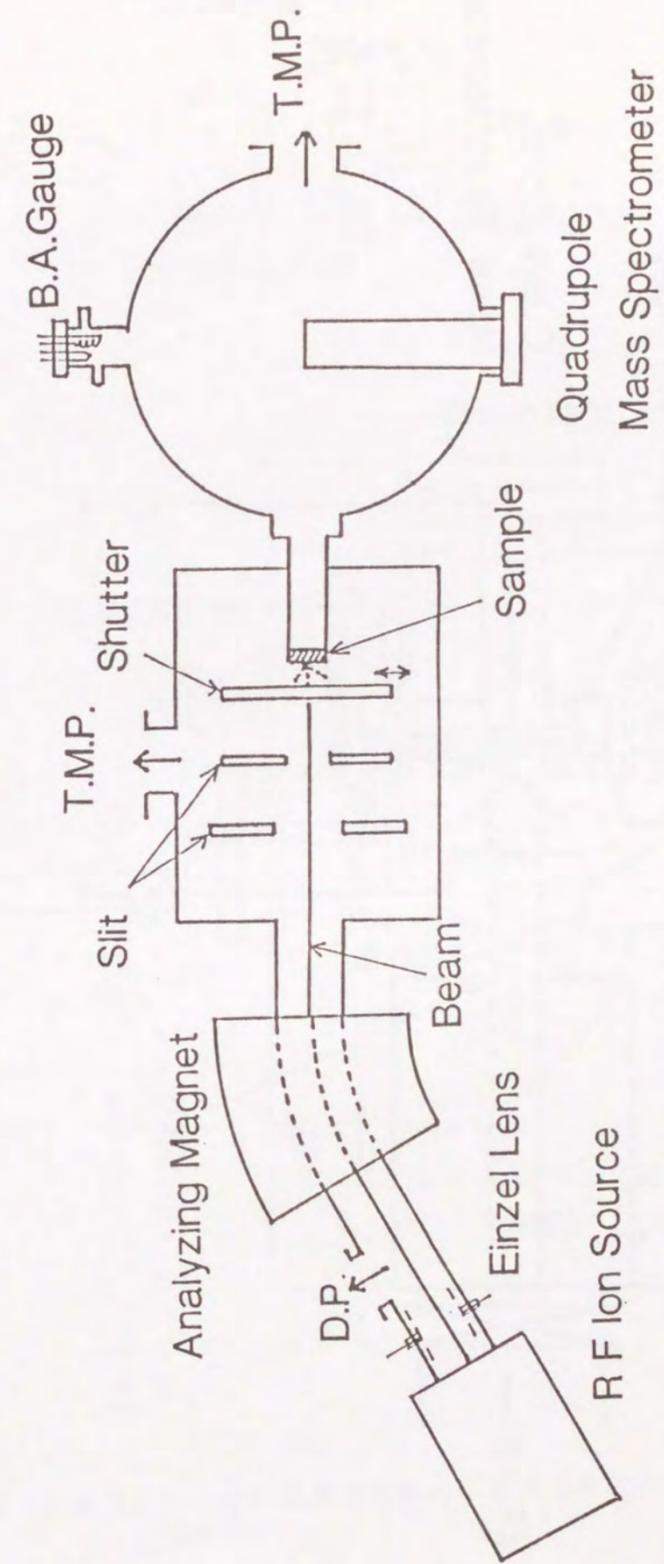


図2・1 (a) 実験装置の全体図

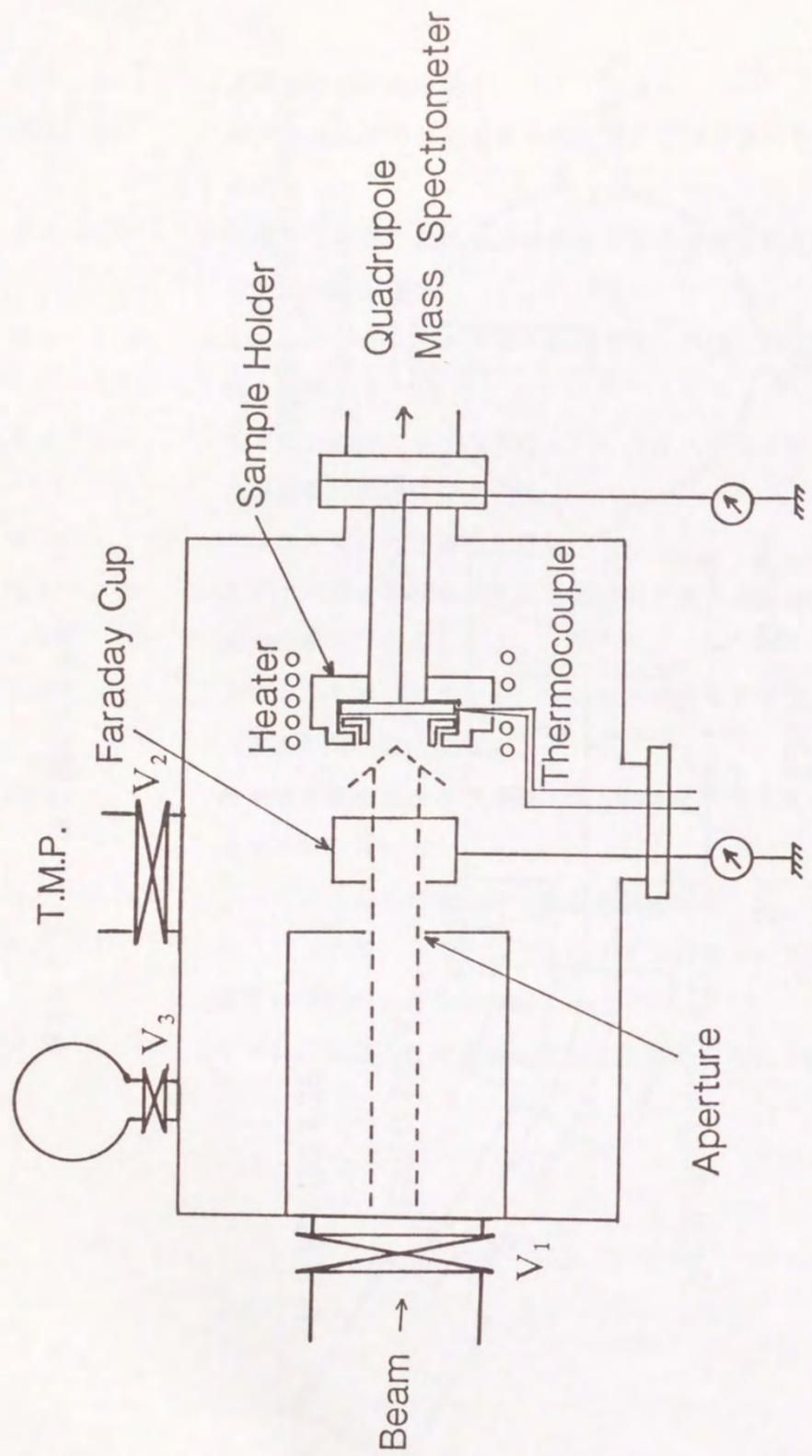


図 2・1 (b) 照射箱付近の詳細図 (ガス状透過実験及びイオン注入透過実験)

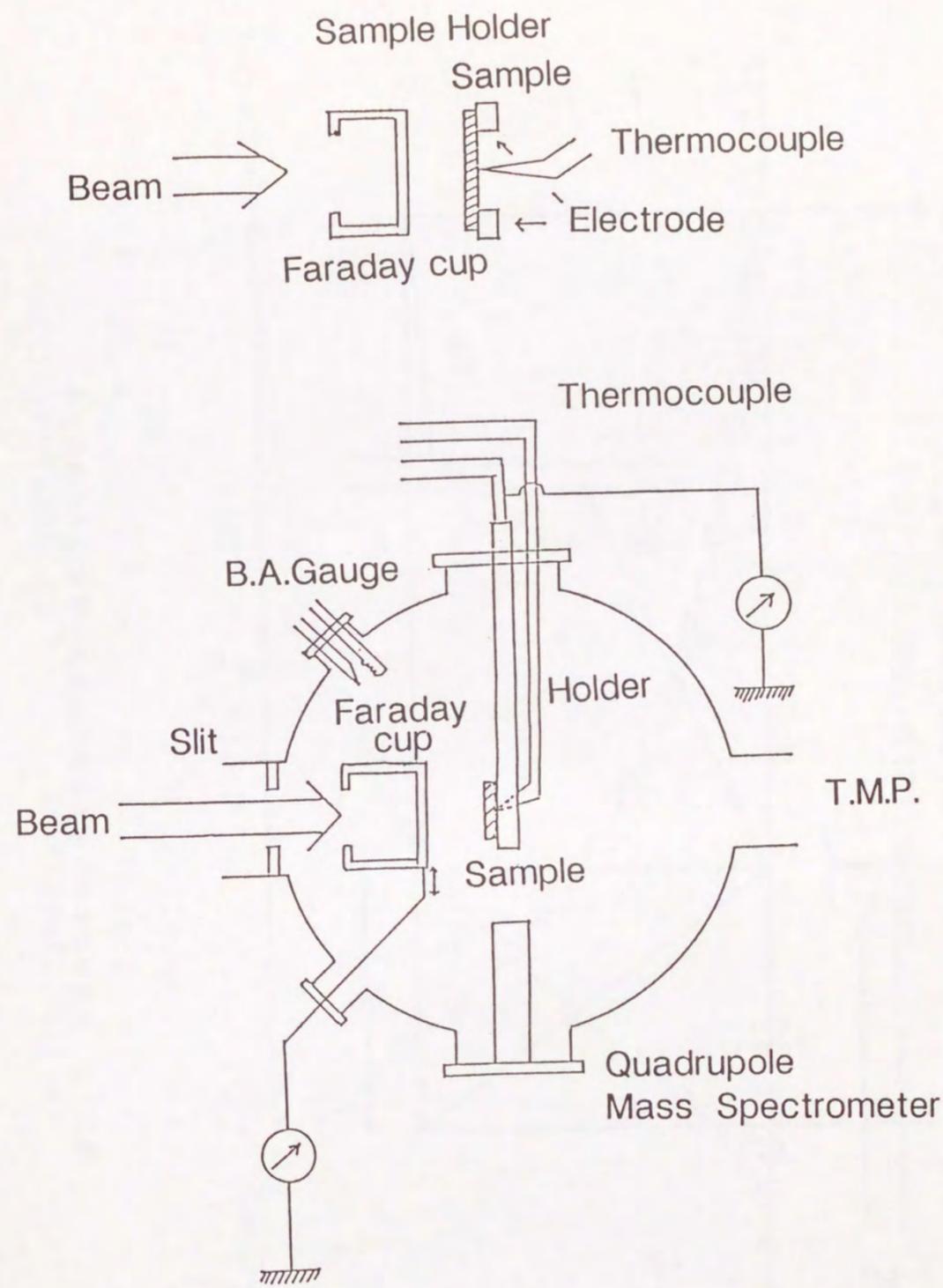


図 2・1 (c) 分析用真空容器の詳細図 (再放出実験)

(50)

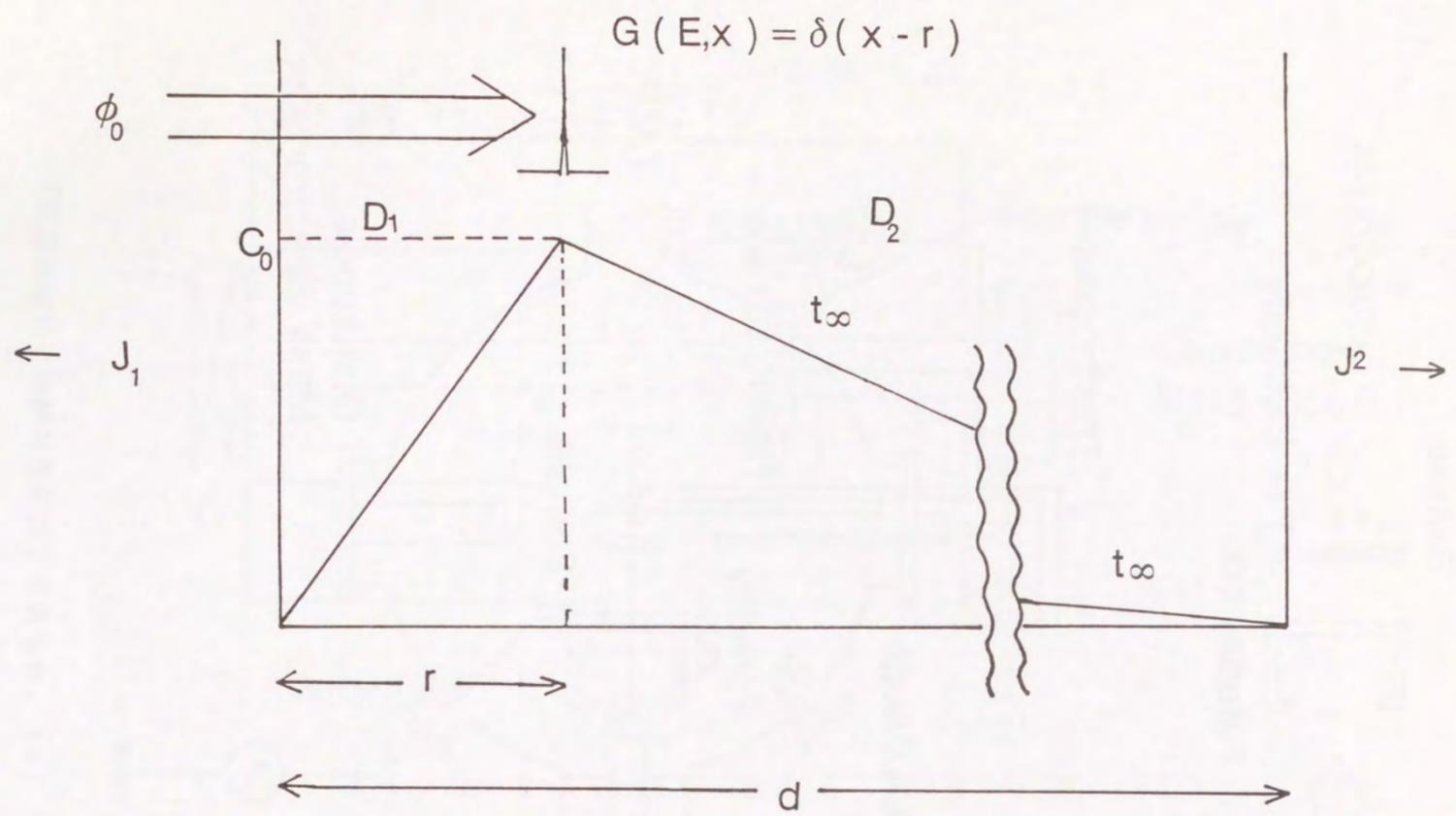


図2・2 金属中にイオン注入された水素の定常状態での濃度分布

(51)

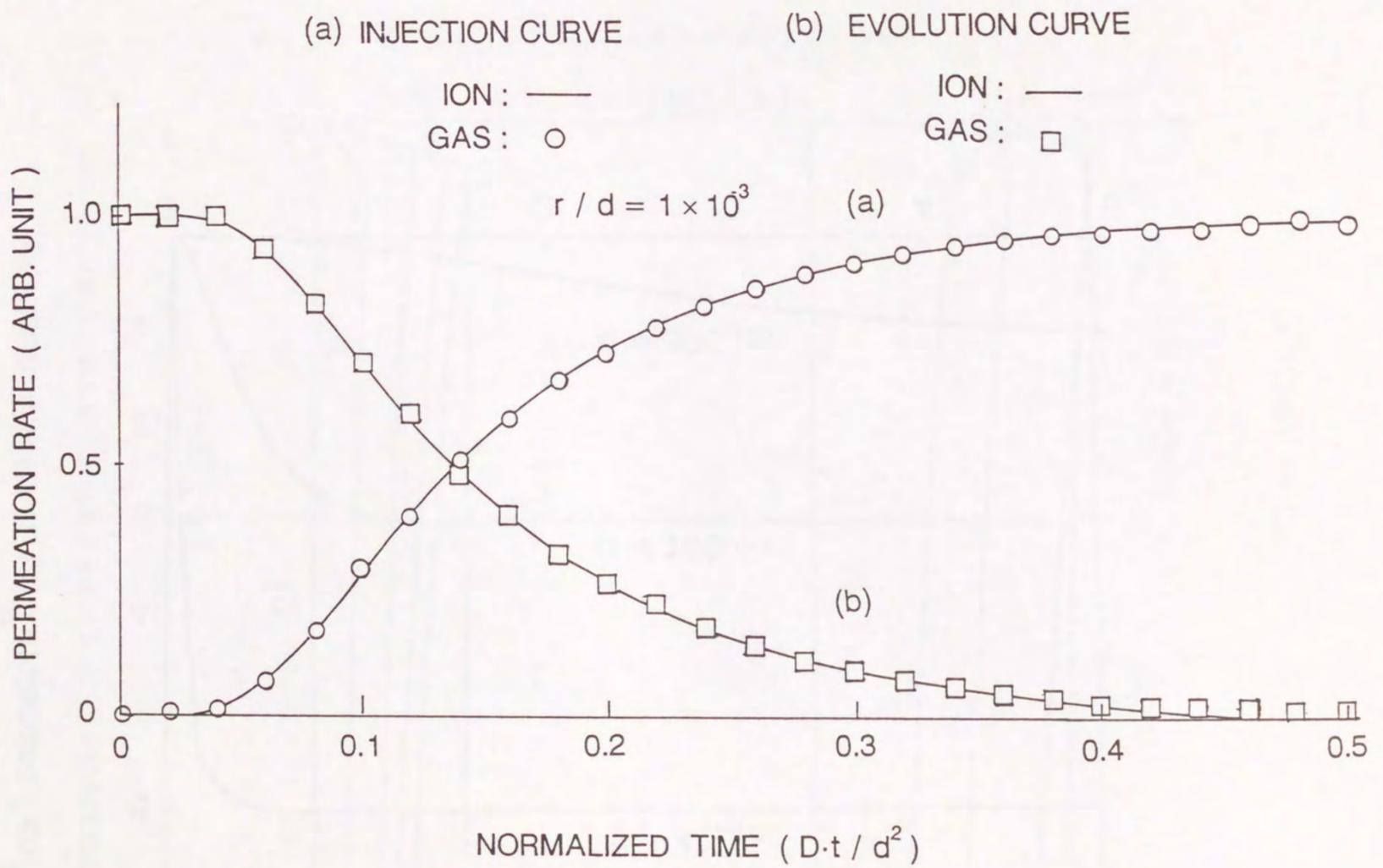


図2・3 イオン注入による水素の透過速度の時間変化

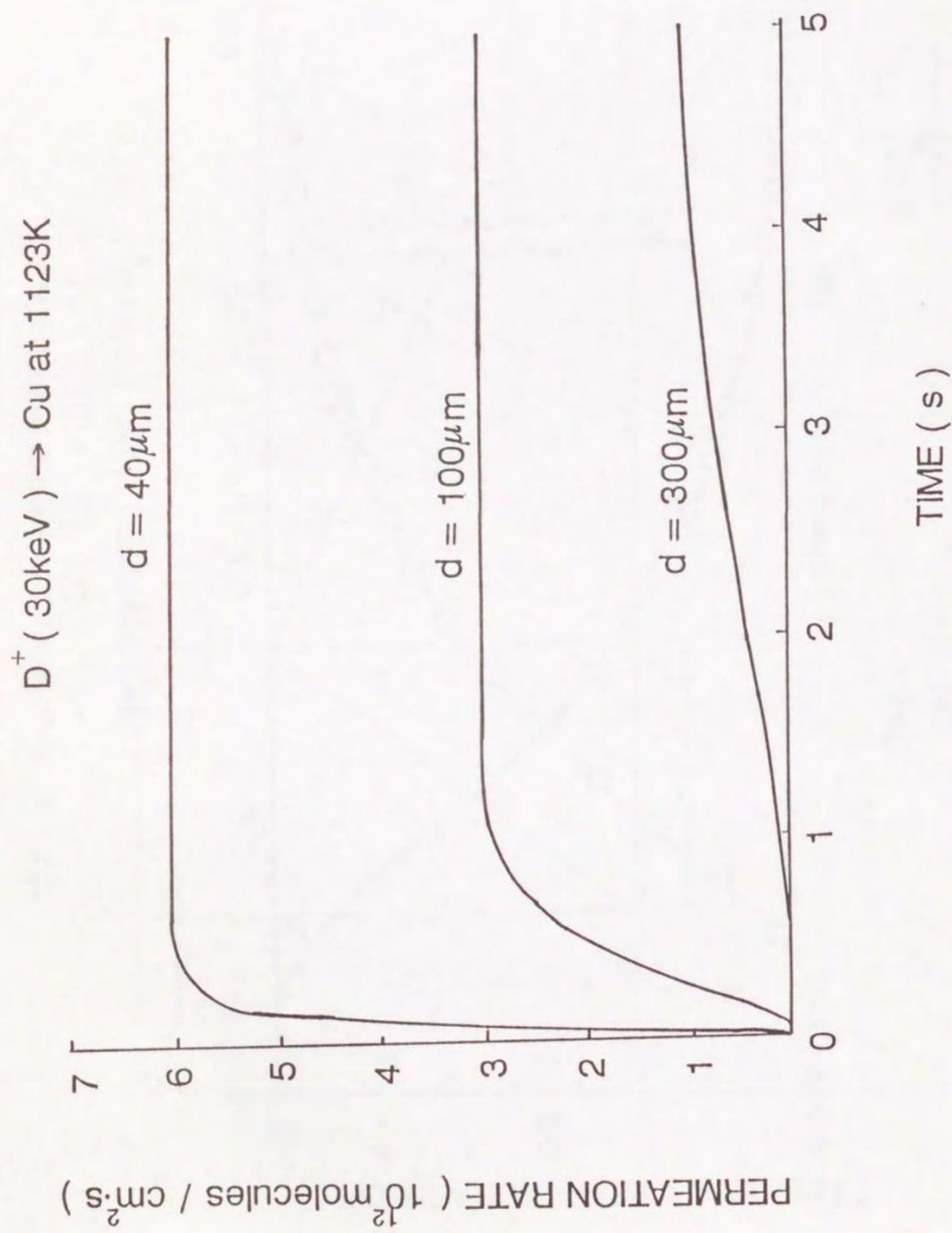


図3・1 銅にイオン注入された重水素の透過速度の時間変化

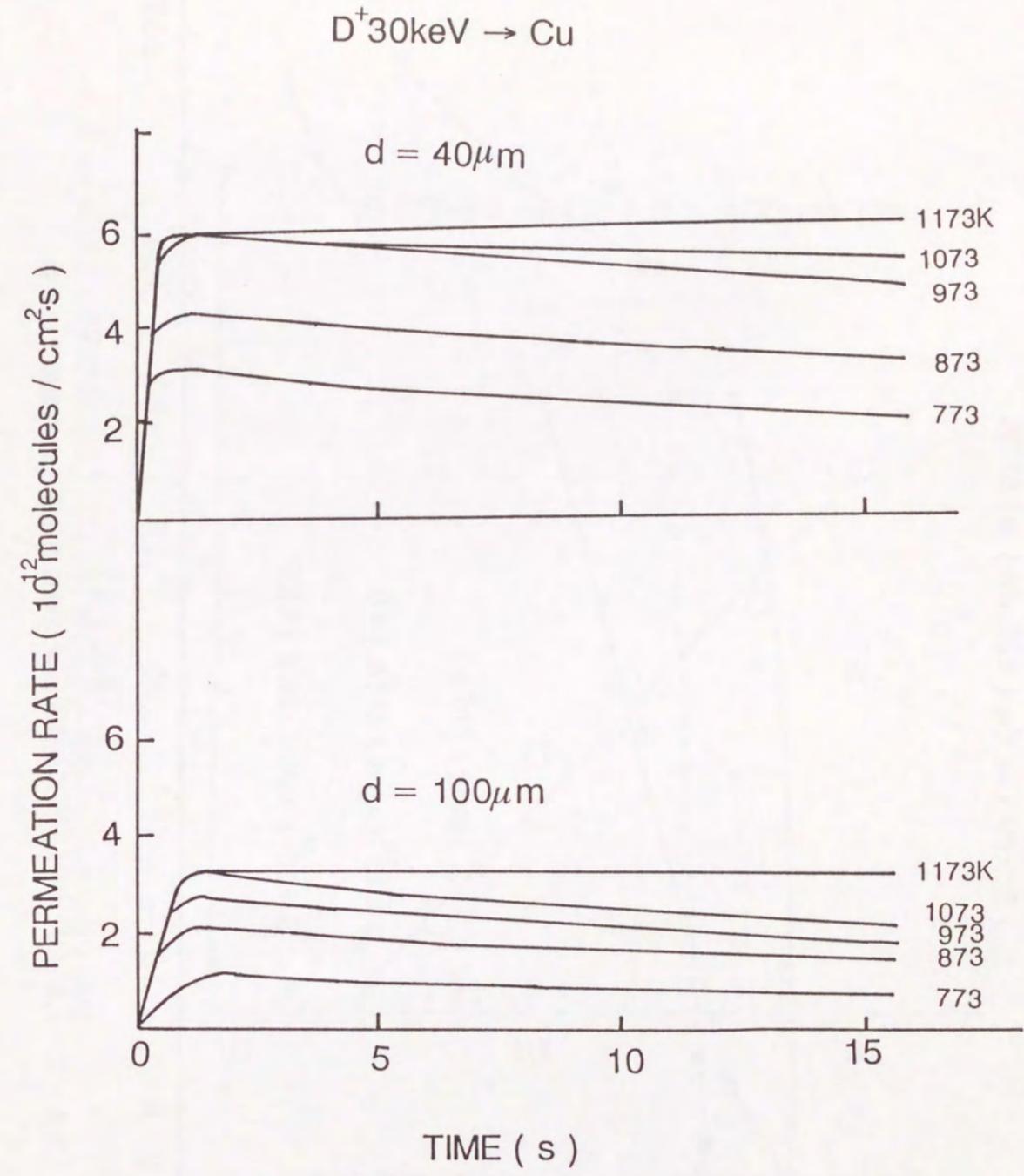


図3・2 銅にイオン注入された重水素の透過速度の試料厚さ及び温度による変化

D^+ (30keV) \rightarrow Cu (100 μ m) at 873K

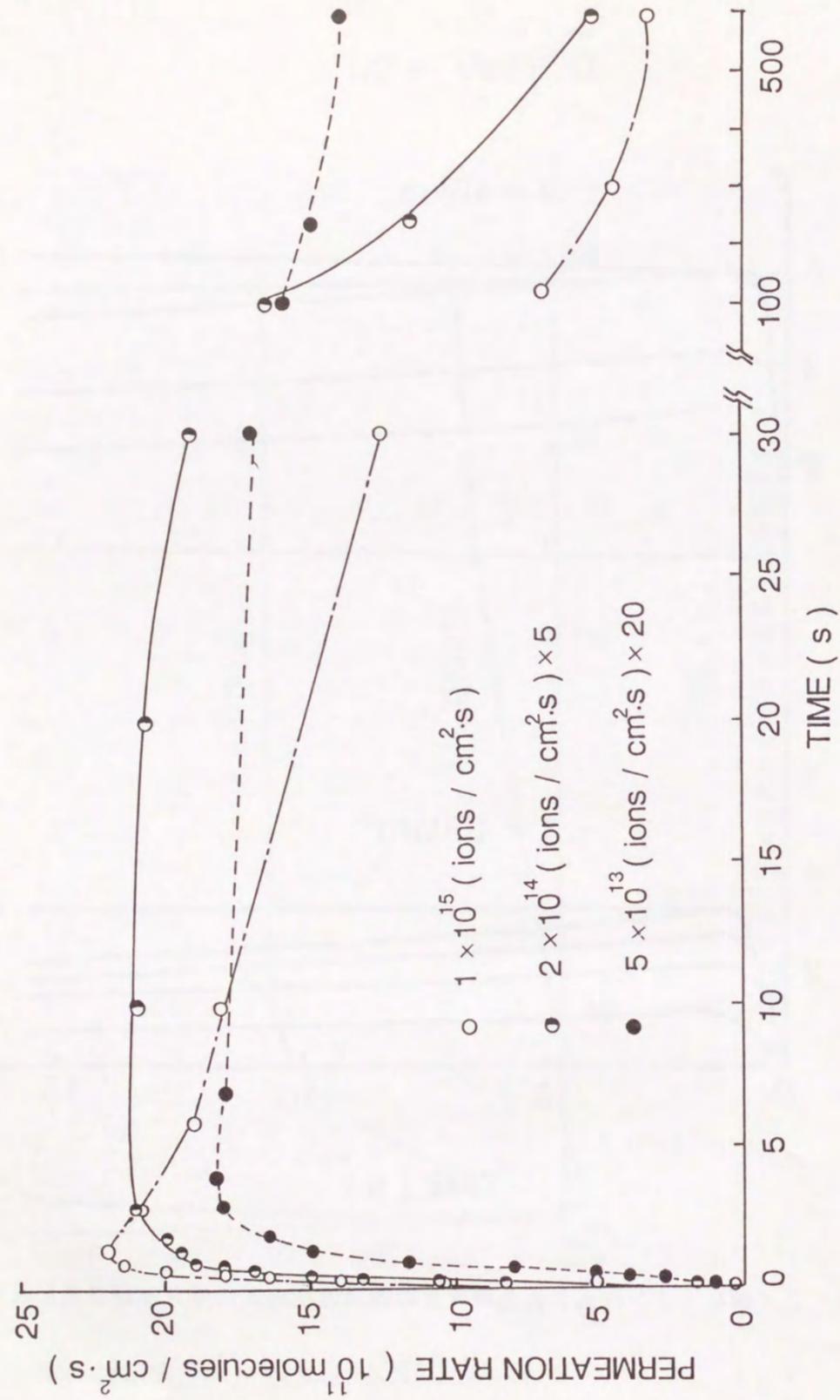


図3・3 入射イオンフラックスを変化させた時の透過速度の時間変化の比較

MAXIMUM PERMEATION RATE (molecules / $cm^2 \cdot s$)

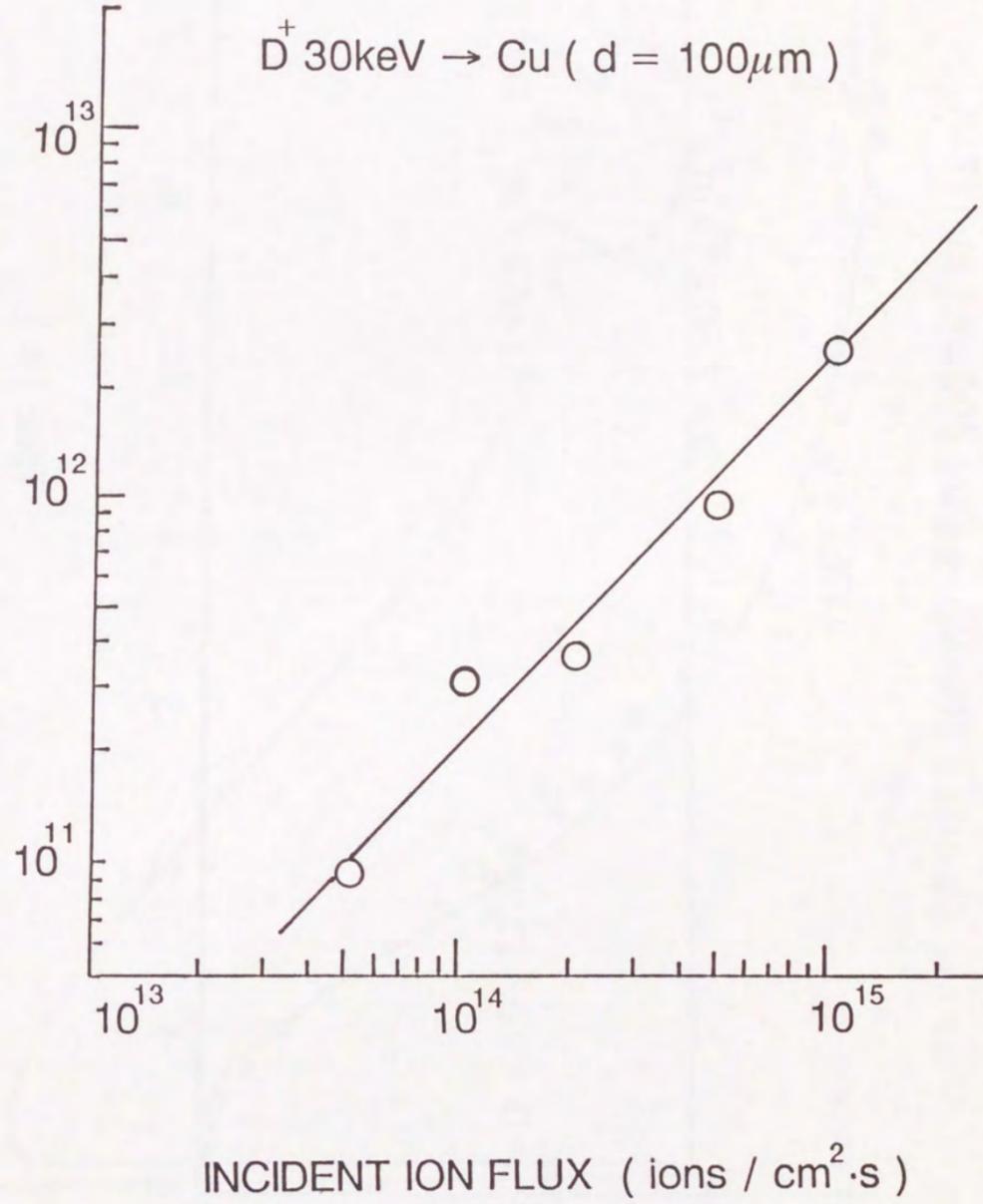


図3・4 入射イオンフラックスと最大透過速度との関係

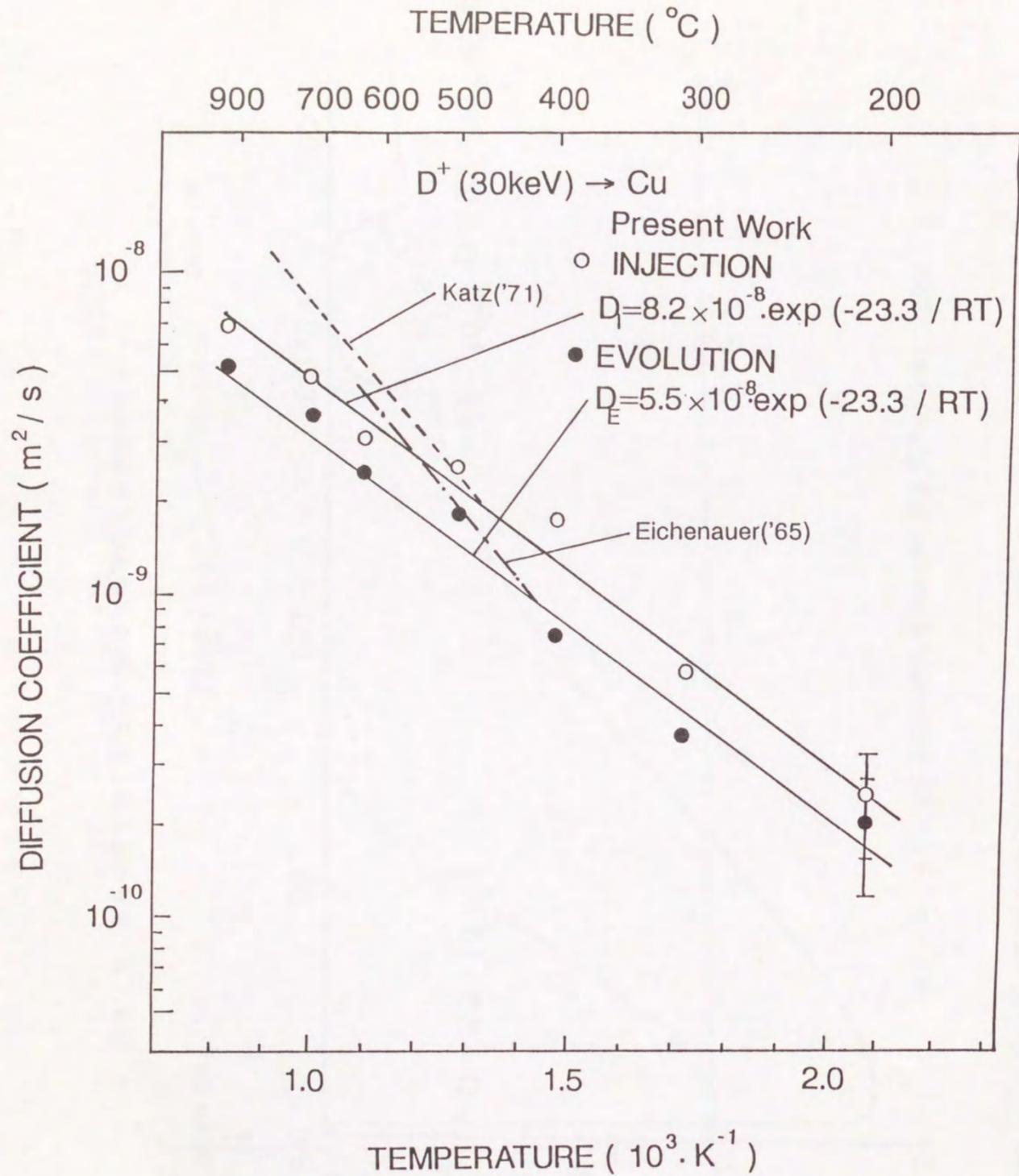


図3・7 銅中の重水素の拡散係数の比較

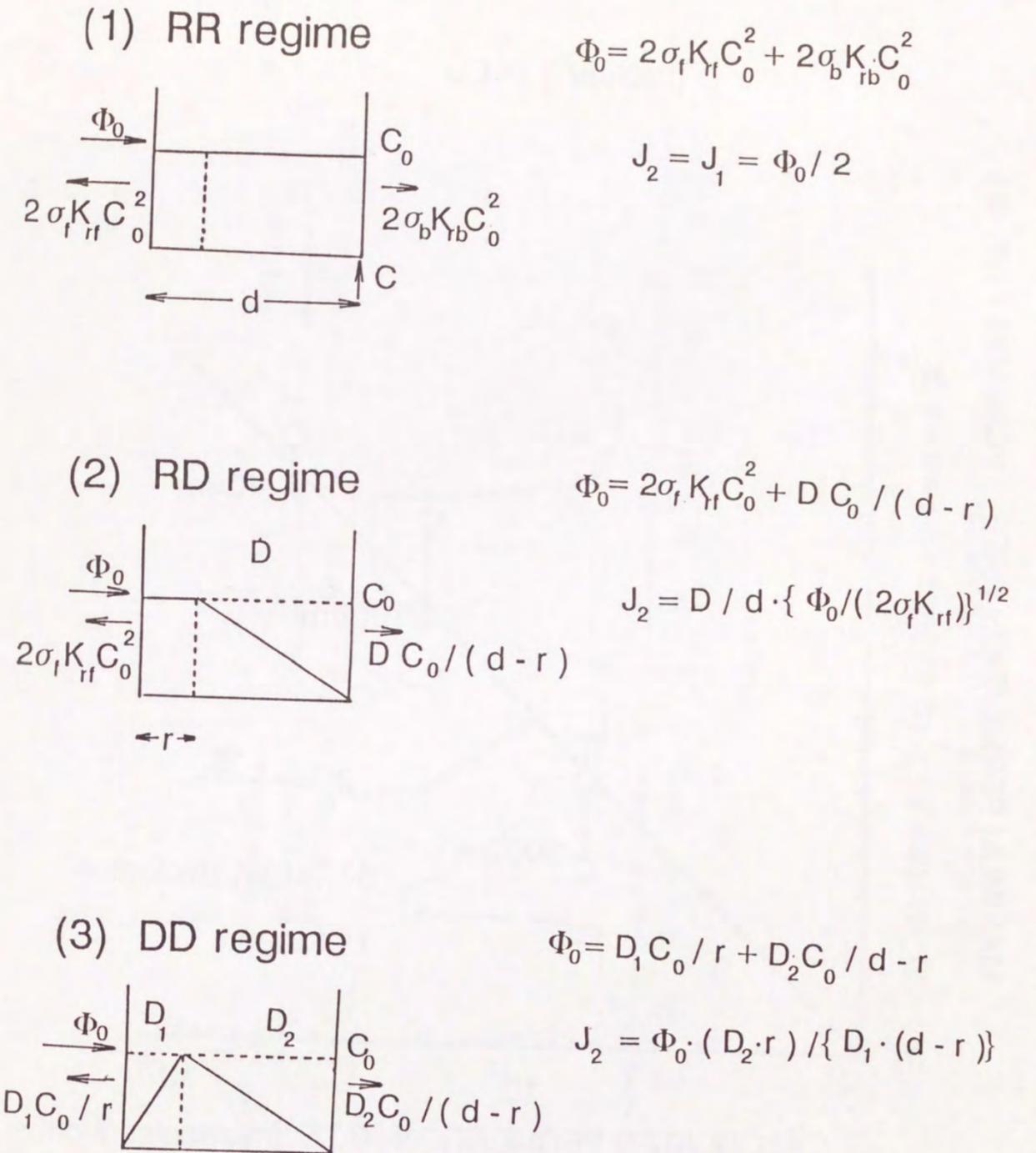


図3・8 定常状態におけるイオン注入透過の3つのモデル

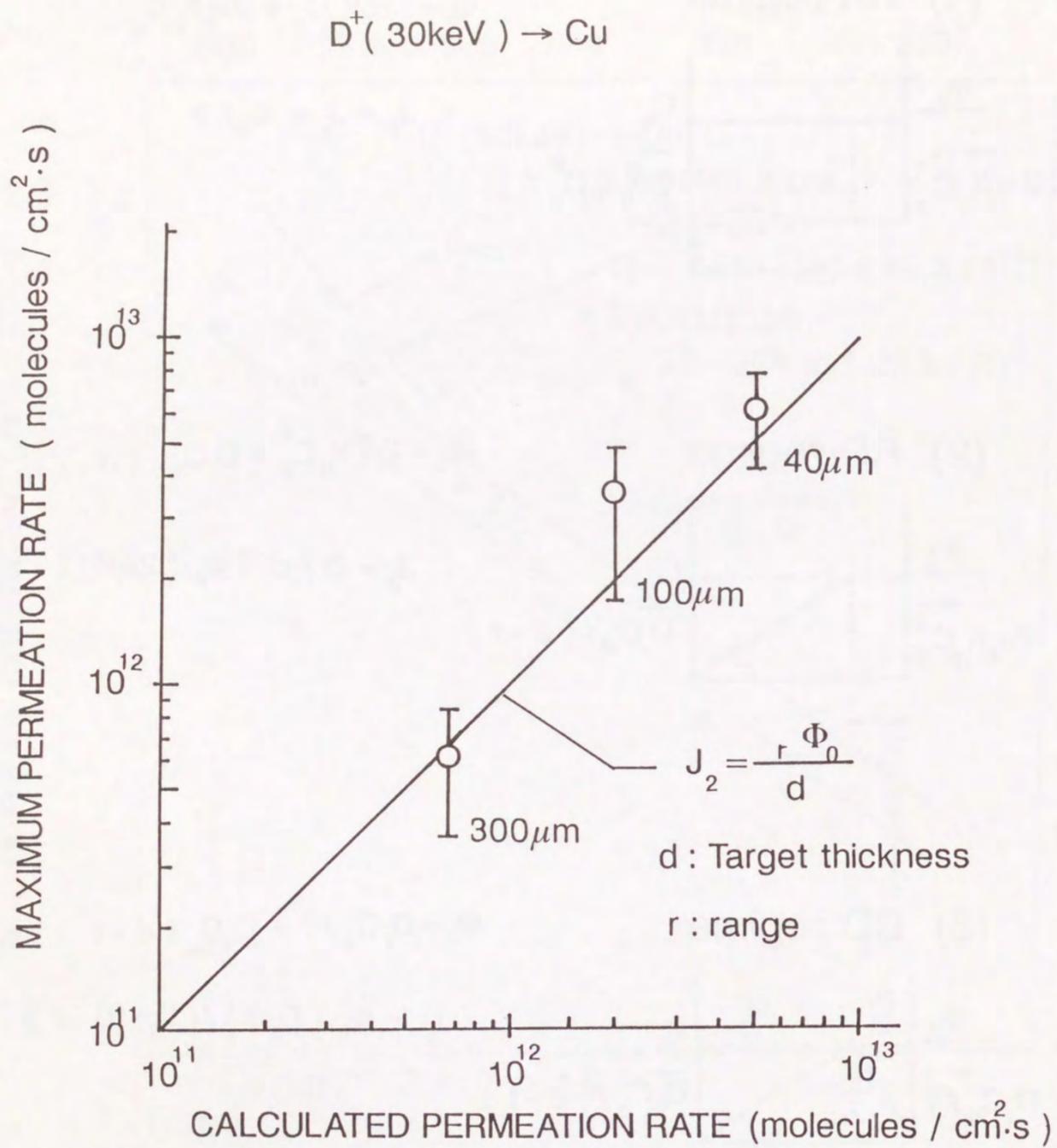


図3・9 銅にイオン注入された重水素の最大透過速度の実測値と理論値の比較

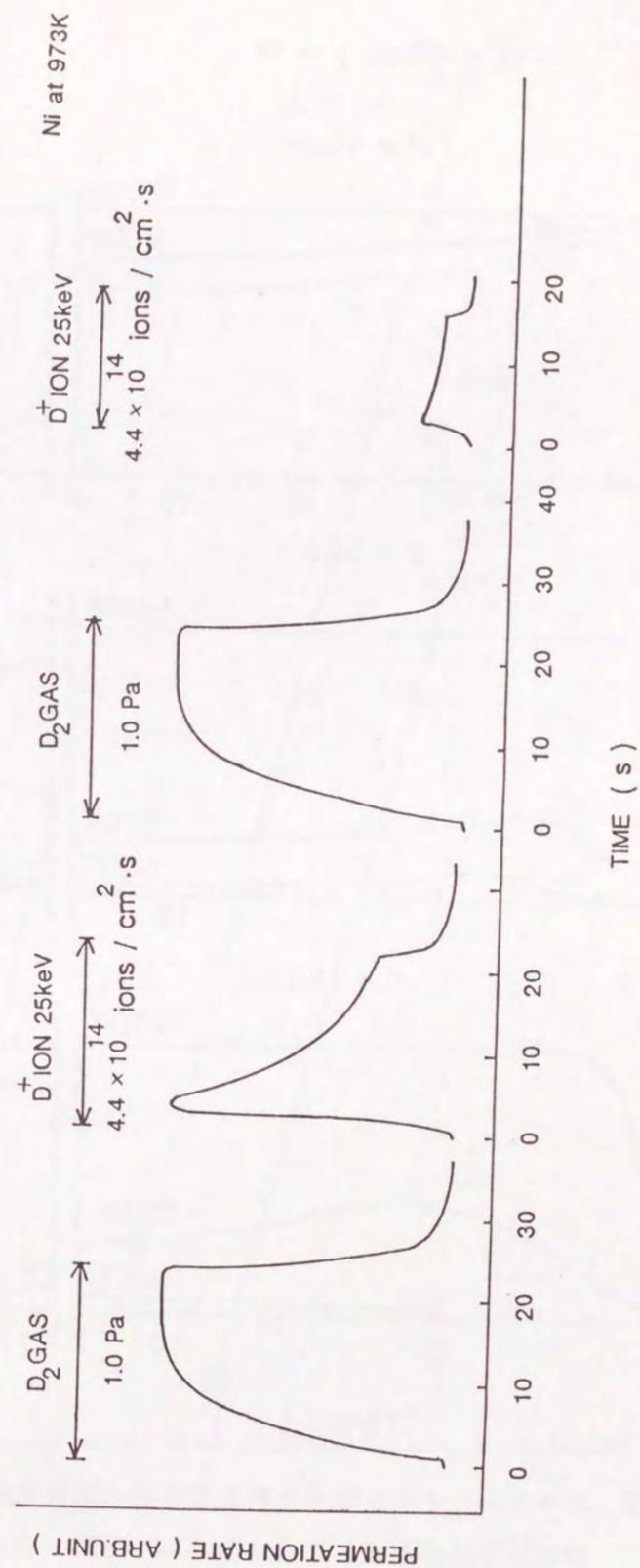


図4・1 ガス状重水素とイオン注入重水素の透過実験を交互に繰り返した時の重水素の透過速度の時間変化

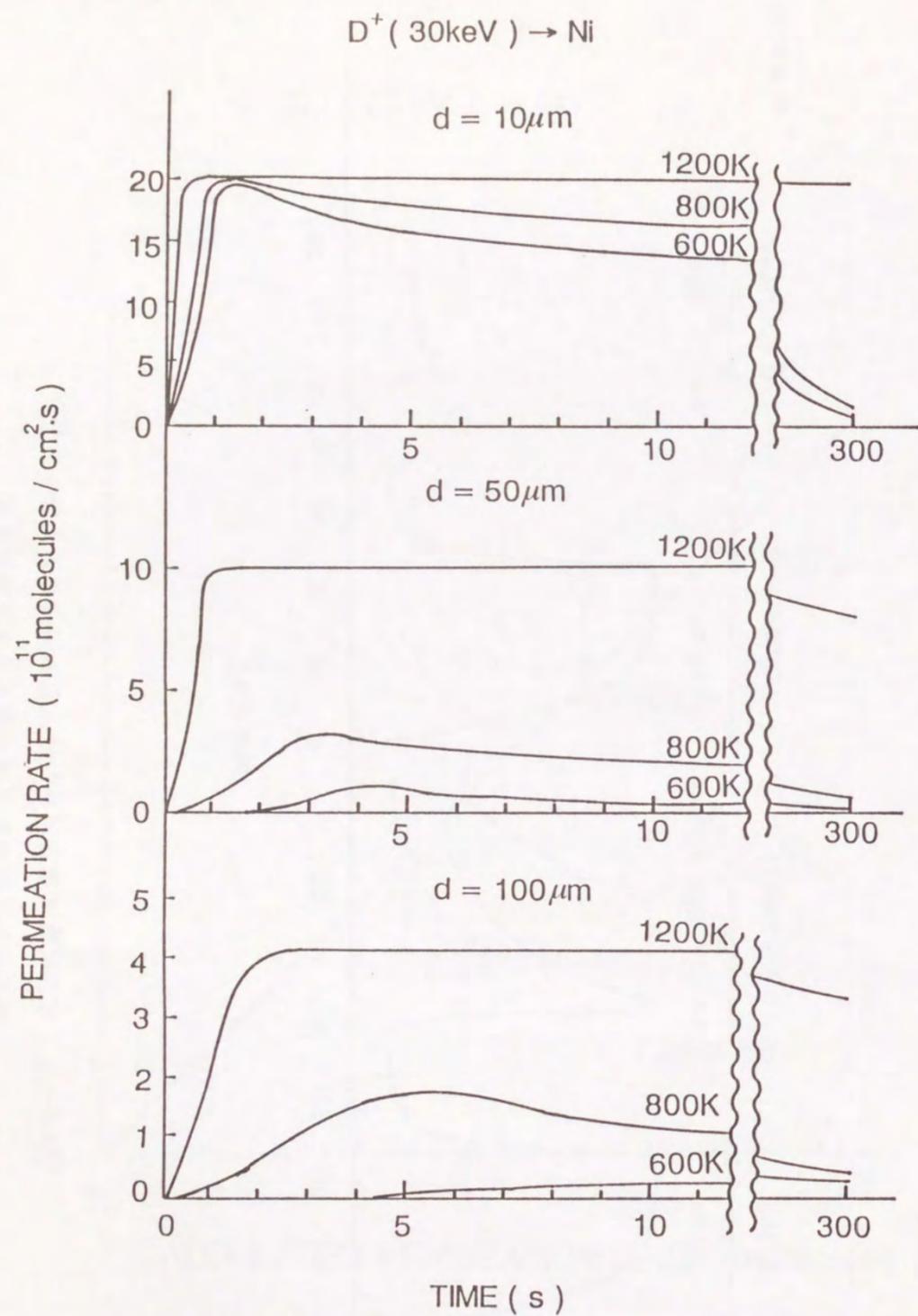


図4・2 ニッケルにイオン注入された重水素の透過速度の
試料厚さ及び温度による変化

(62)

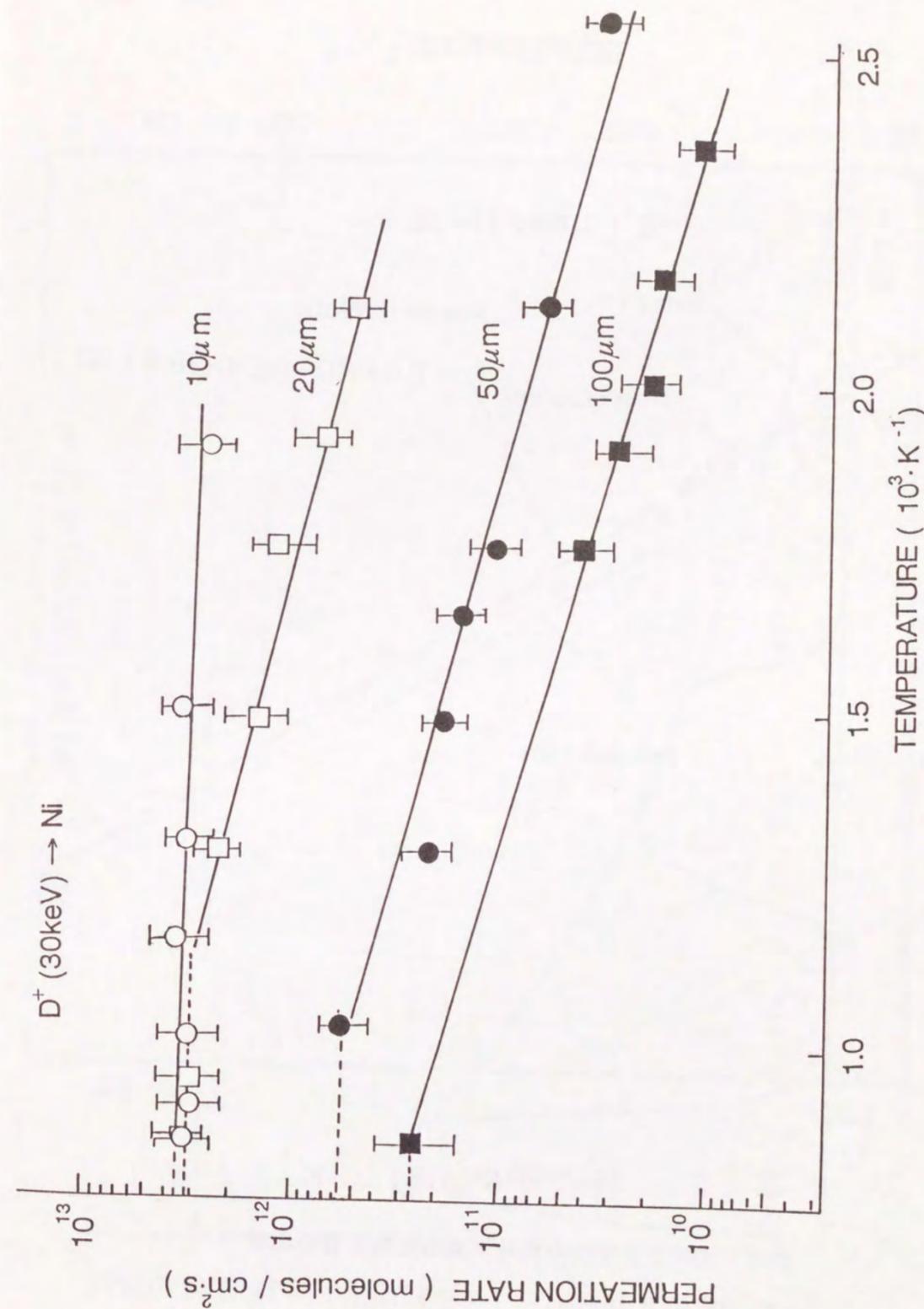


図4・3 試料厚さを変化させた時の最大透過速度の $1/T$ プロット

(63)

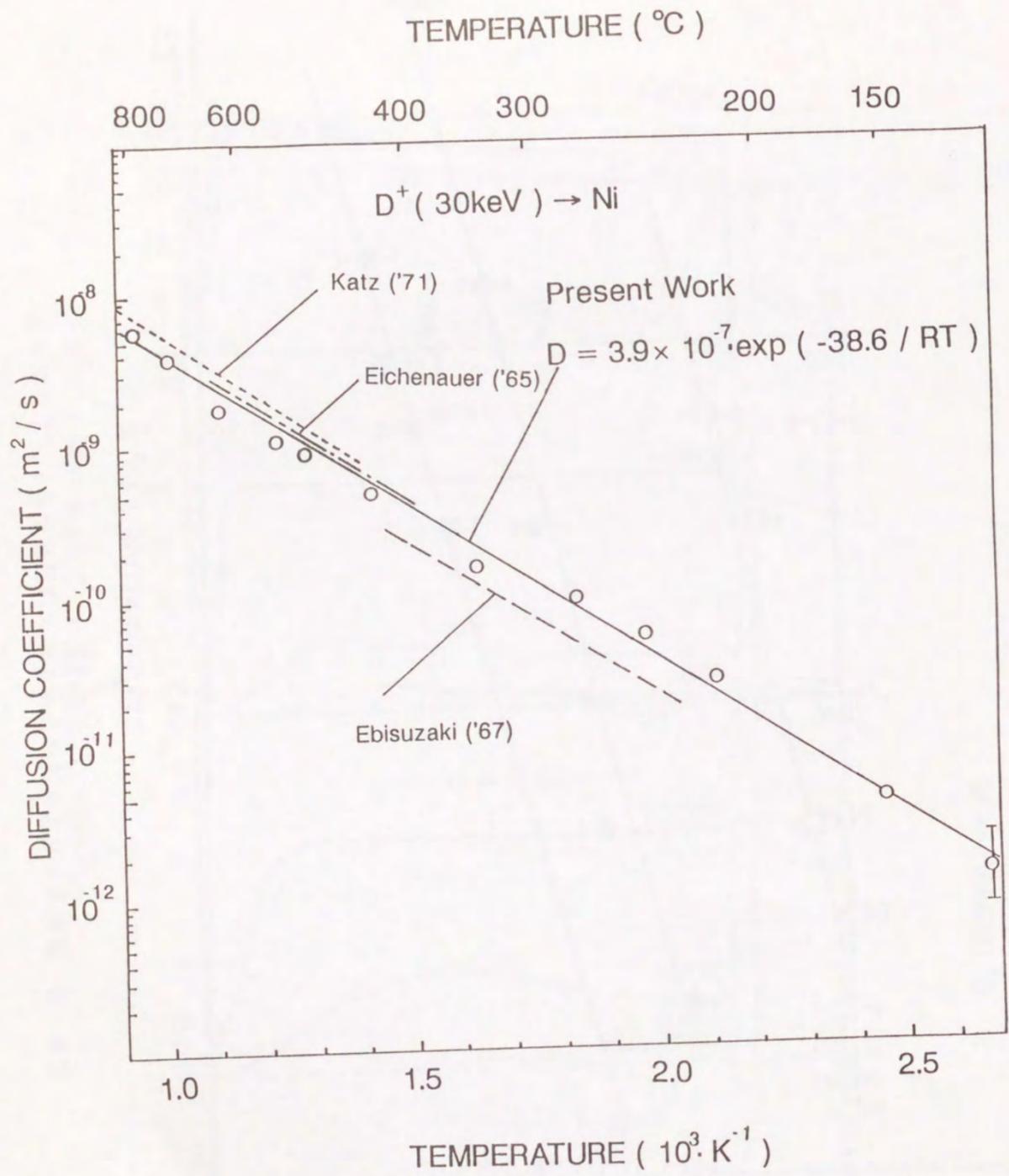


図4・4 ニッケル中の重水素の拡散係数の比較

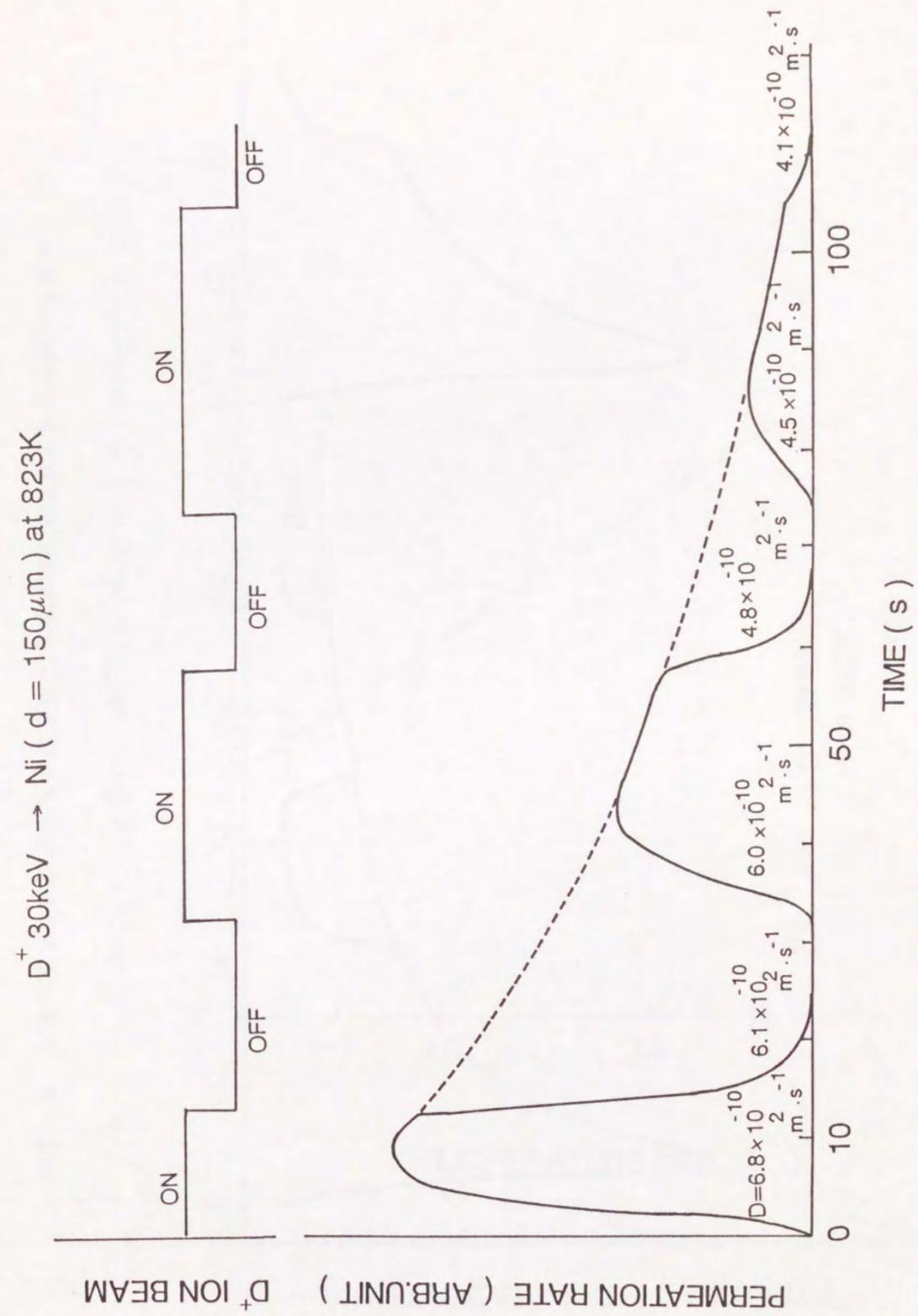


図4・5 イオン注入の繰り返しにおける透過速度の時間変化と重水素の拡散係数

(66)

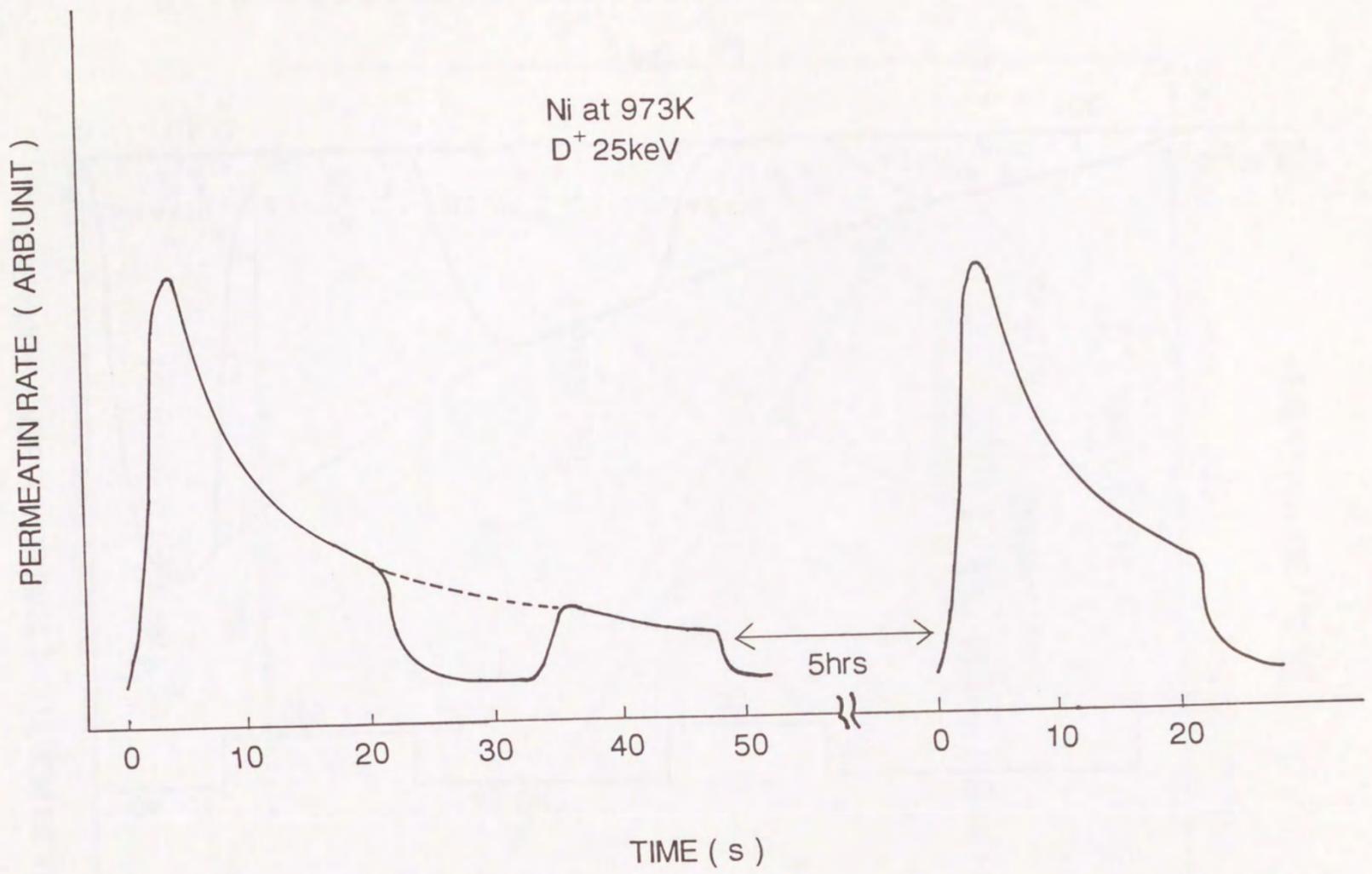


図4・6 イオン注入された重水素の透過速度の時間変化と焼鈍によるその回復現象

(67)

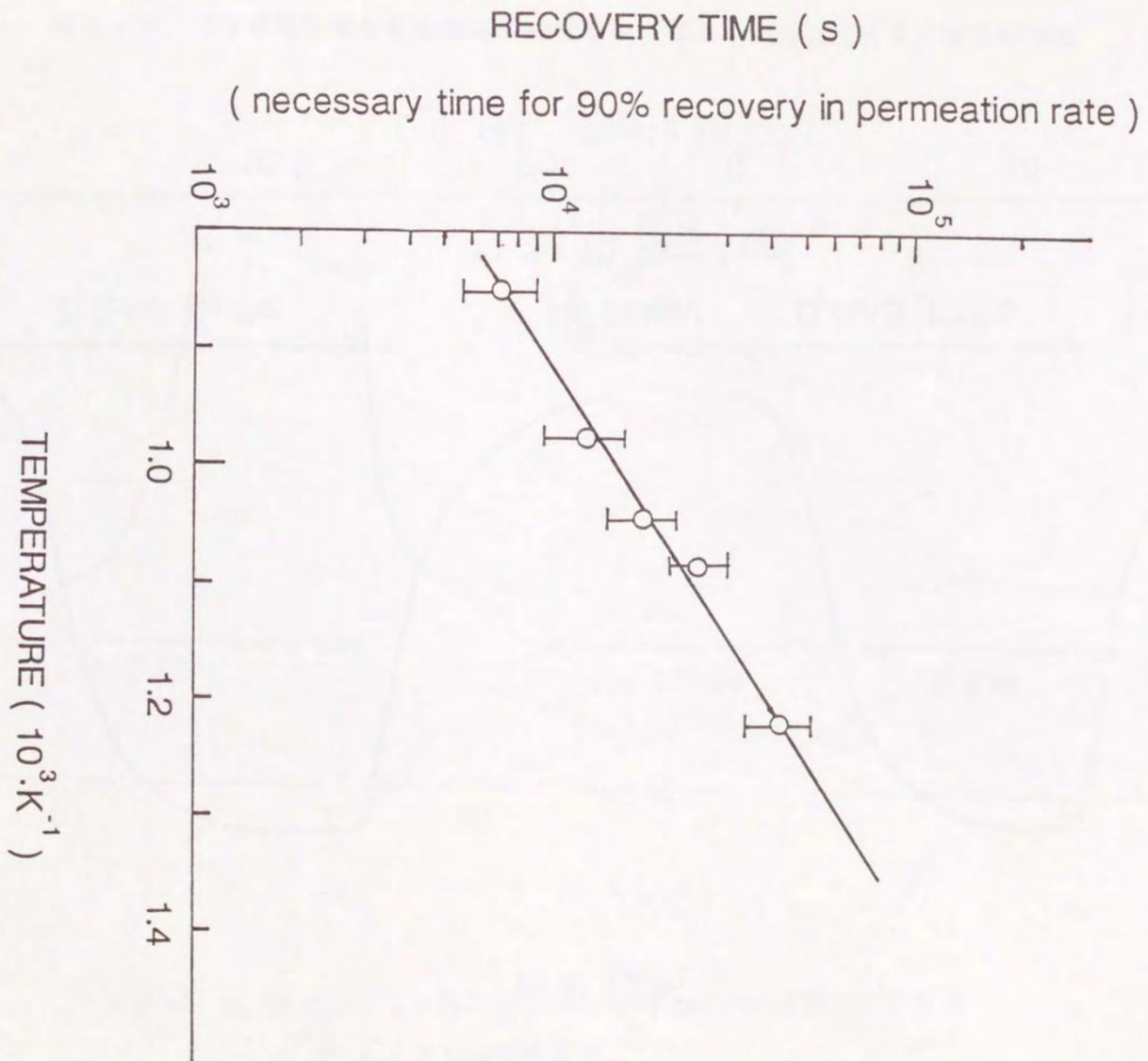


図4・7 透過速度の回復時間の1/Tプロット

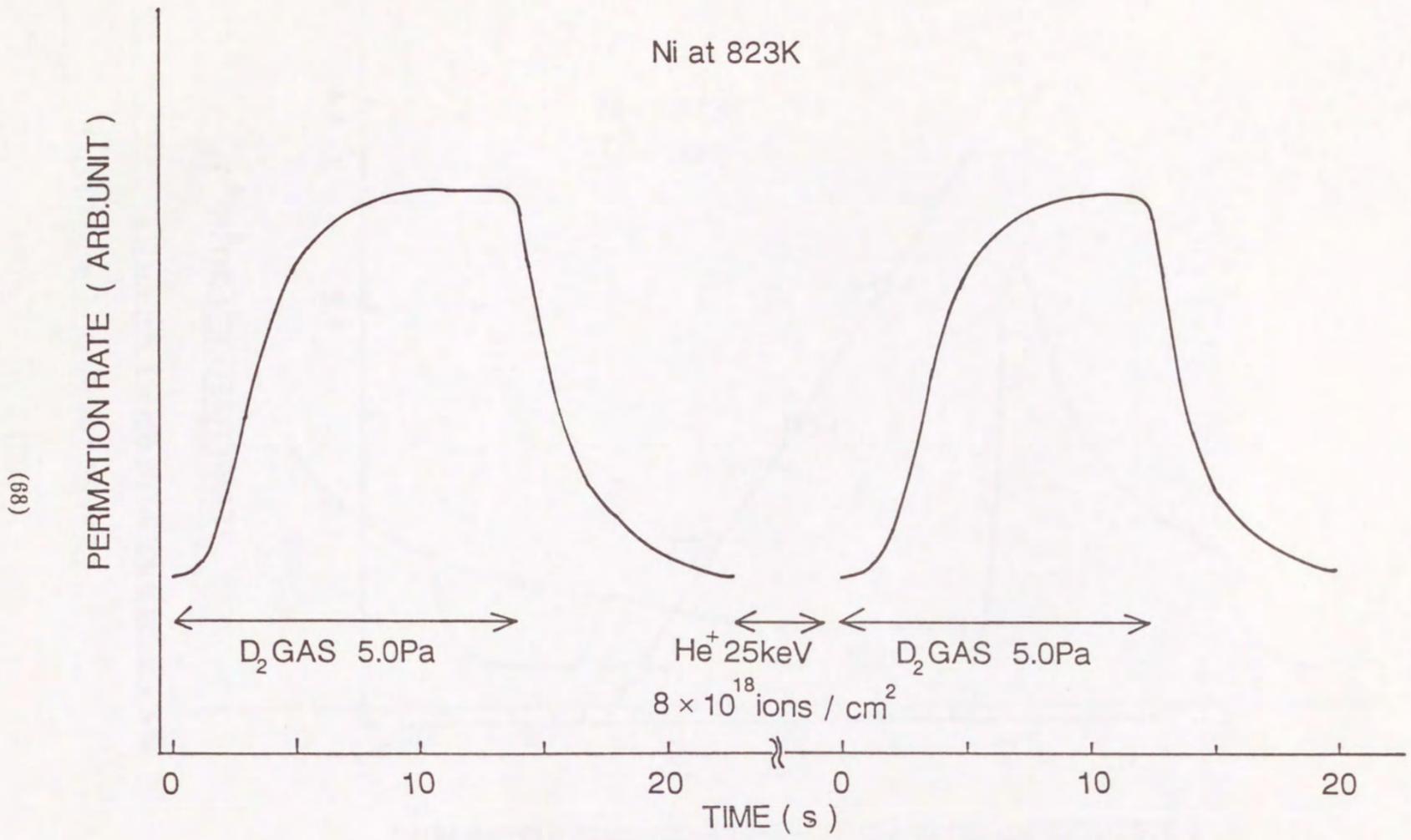


図4・8 ガス状重水素の透過速度の時間変化に対するヘリウムイオン照射の効果

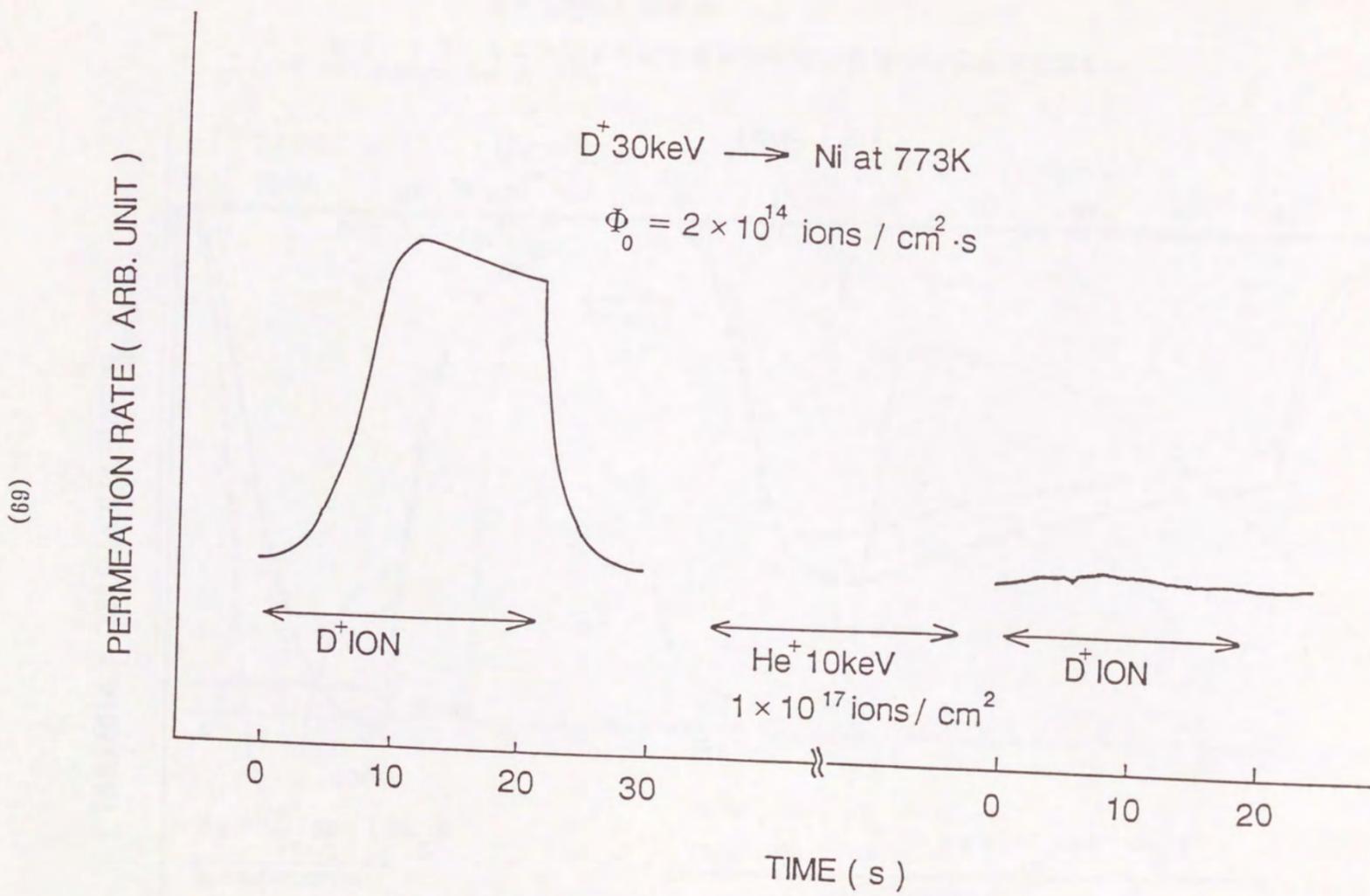


図4・9 イオン注入された重水素の透過速度の時間変化に対するヘリウムイオン照射の影響

(70)

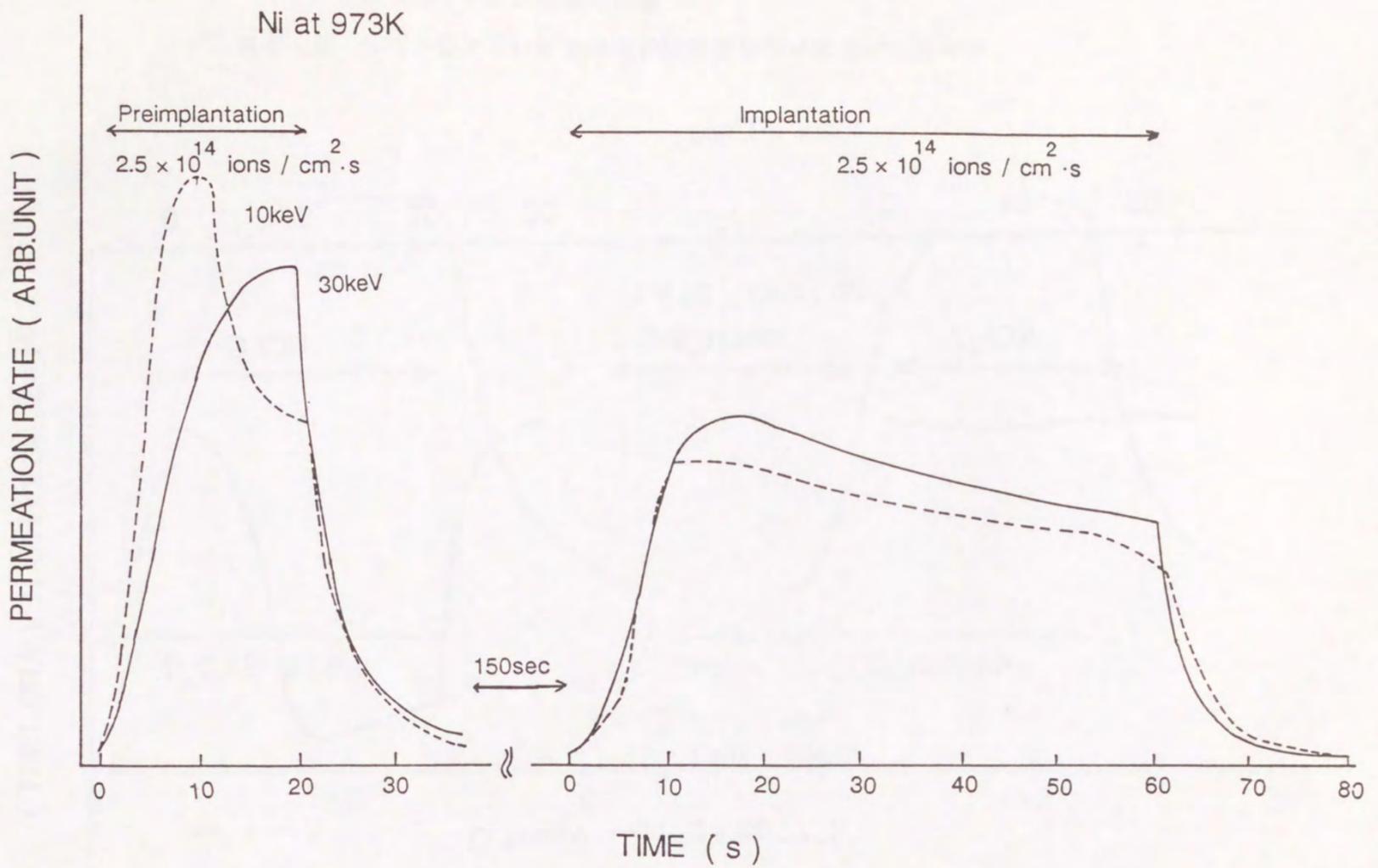


図4・10 イオン注入された重水素の透過速度の時間変化に対する重水素前照射の影響

(71)

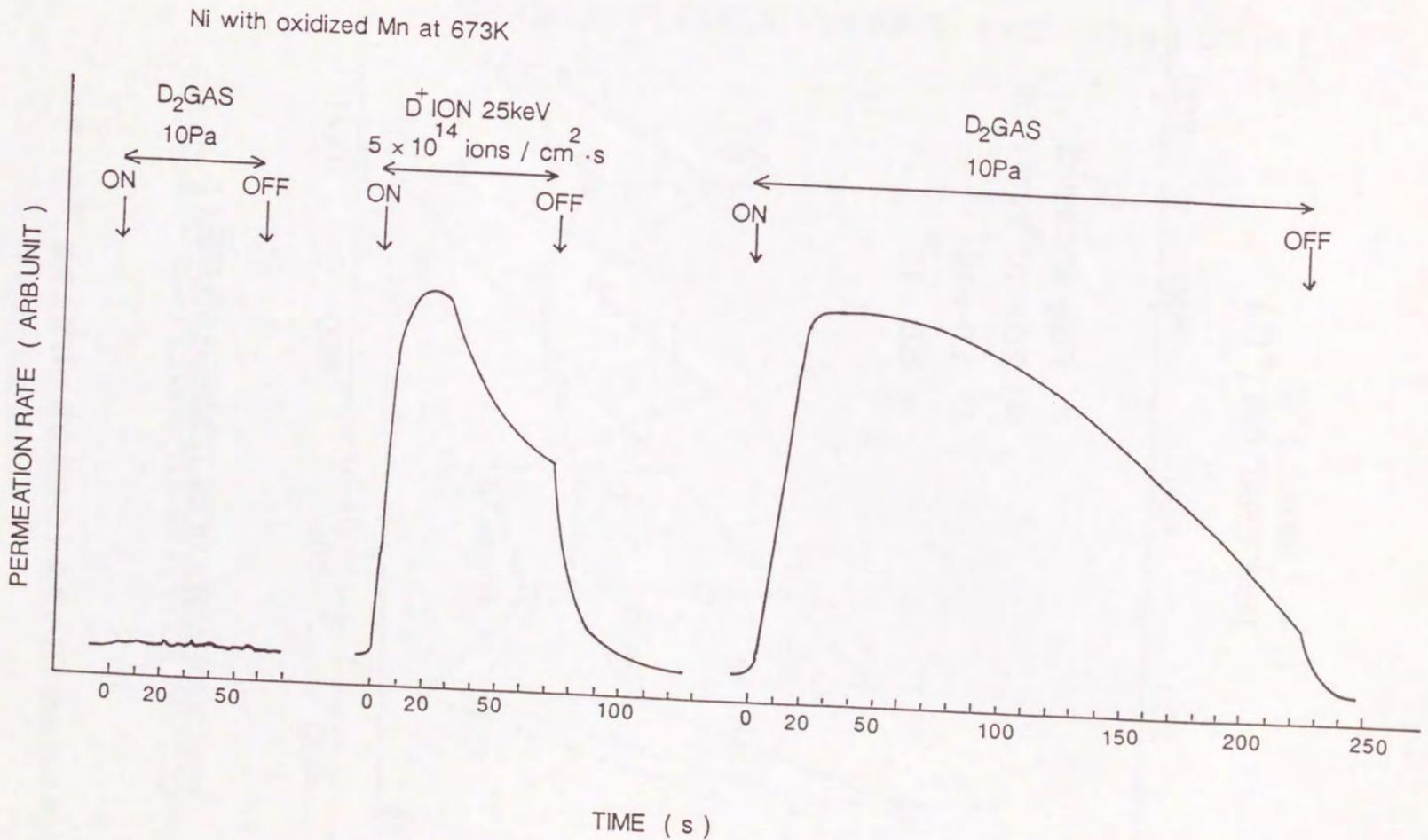


図4・11 マンガン蒸着ニッケル試料におけるガス状およびイオン注入重水素の透過速度の時間変化

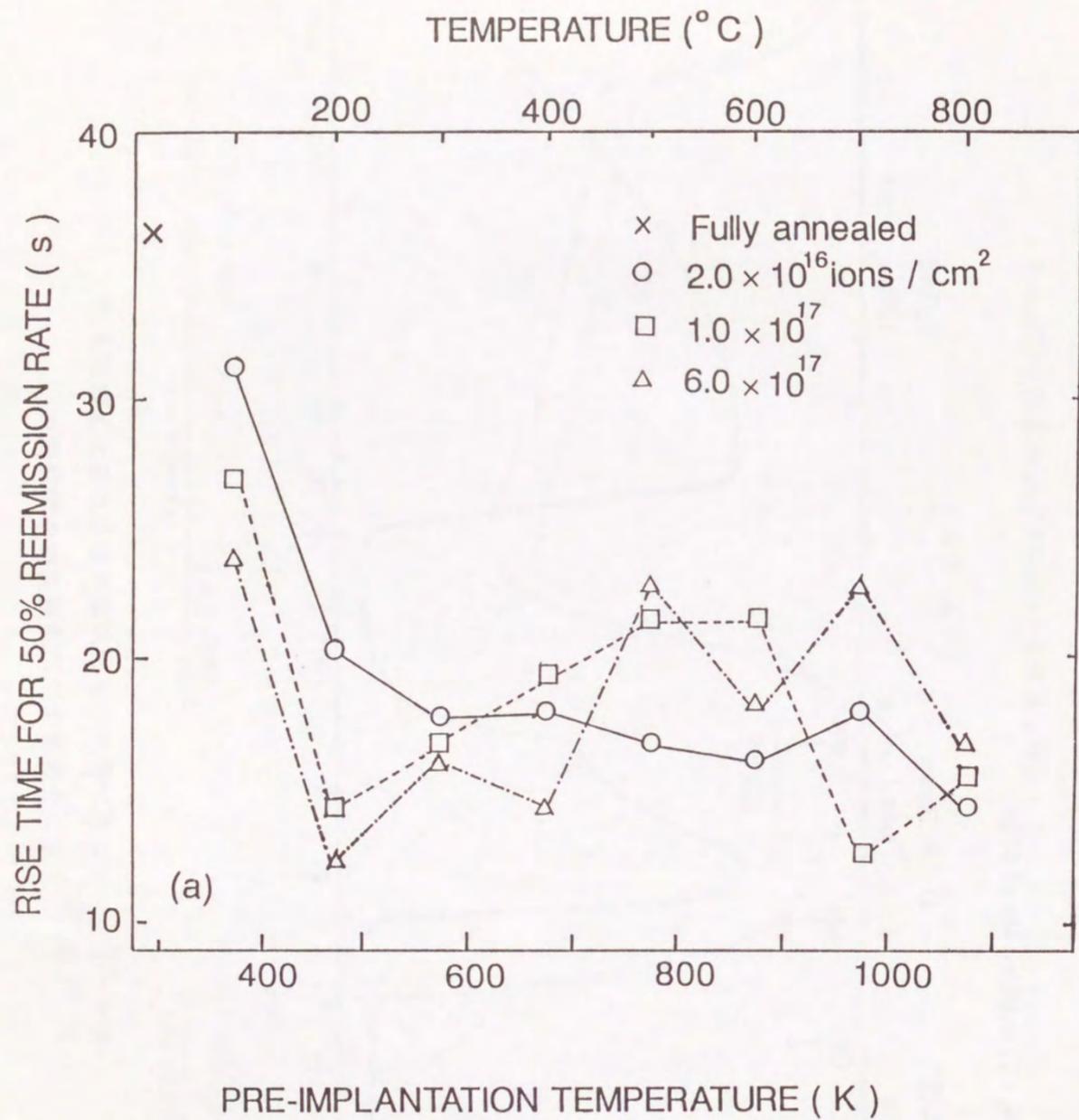


図4・12 イオン注入温度と再放出挙動

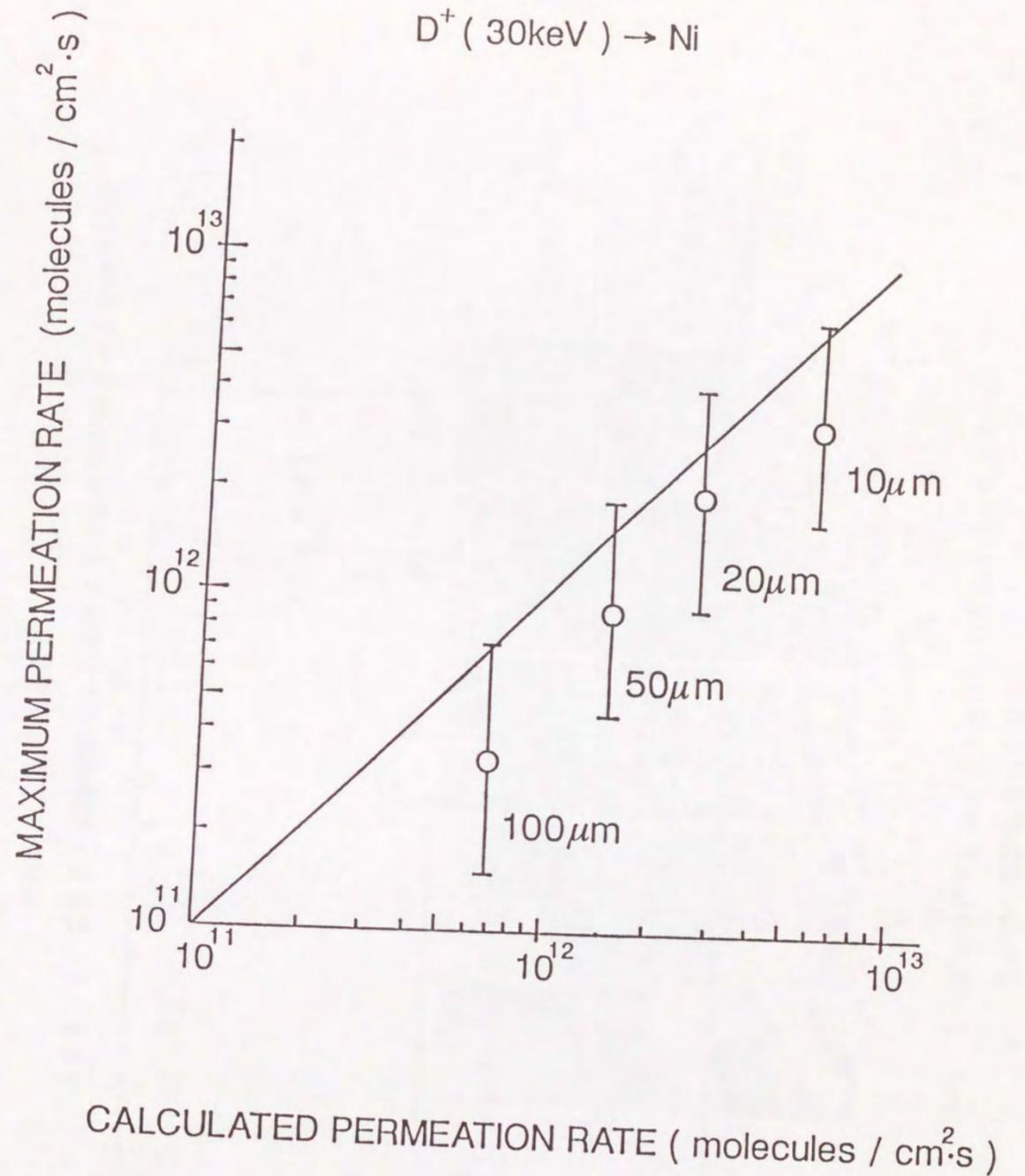


図4・13 ニッケルにイオン注入された重水素の最大透過速度の実測値と理論値の比較

(74)

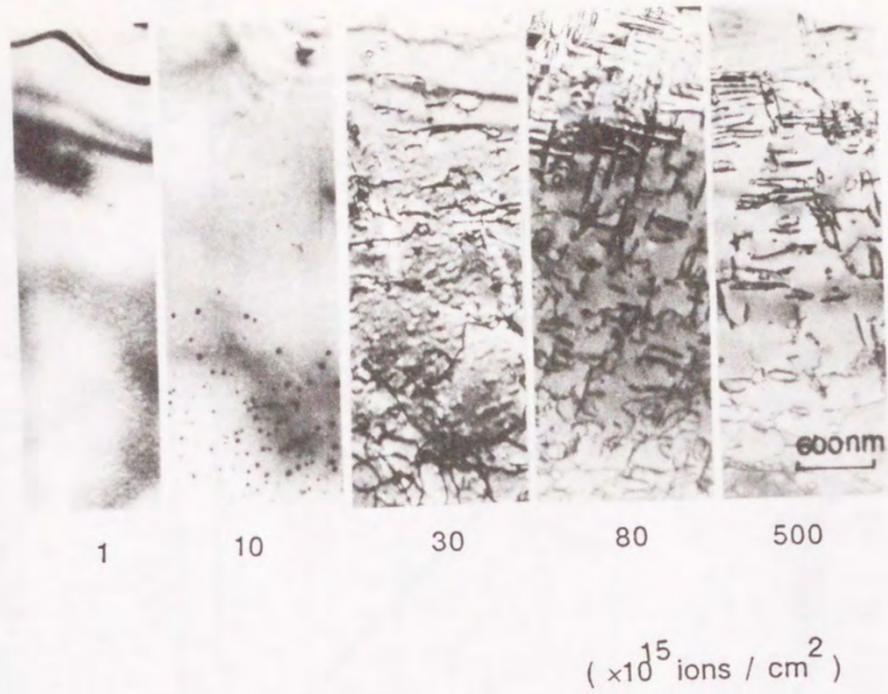


写真4・1 20 keV重水素イオン注入により形成されたニッケル中の欠陥
(透過型電子顕微鏡写真)

(75)

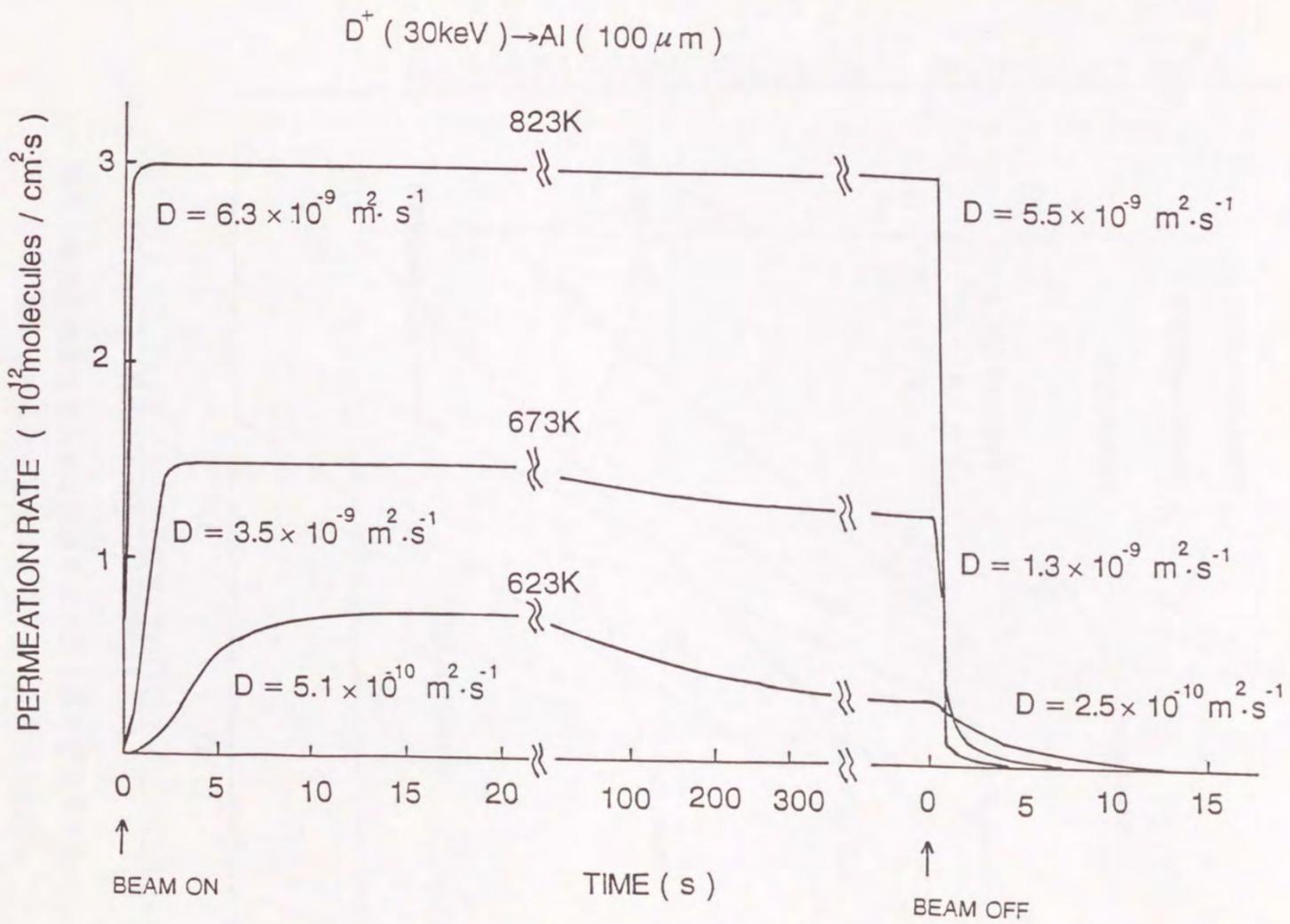


図5・1 種々の温度におけるアルミニウムにイオン注入された
重水素の透過速度の時間変化

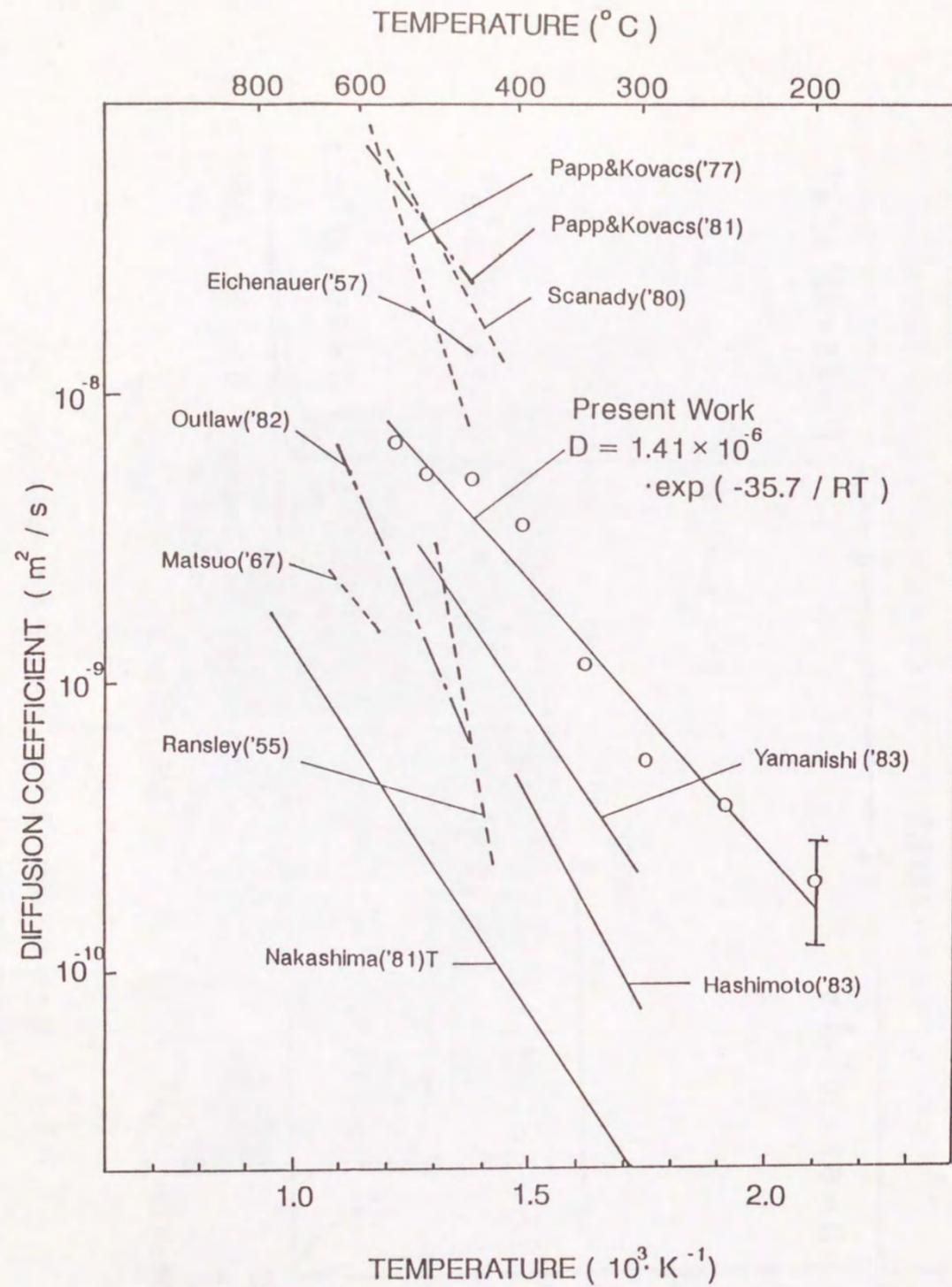


図5・2 アルミニウム中の重水素の拡散係数の比較

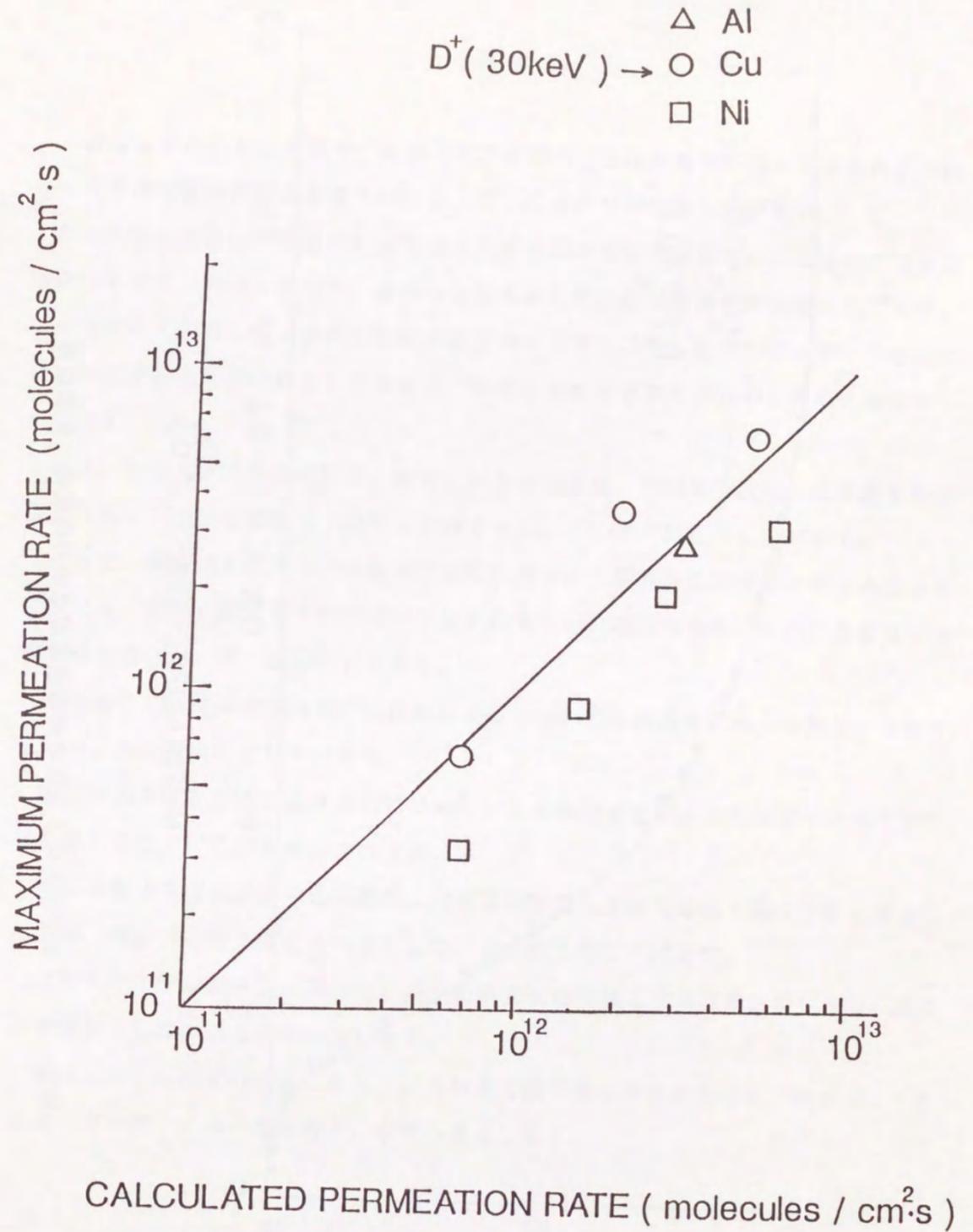


図5・3 銅、ニッケル、アルミニウムにイオン注入された重水素の最大透過速度の実測値と理論値の比較

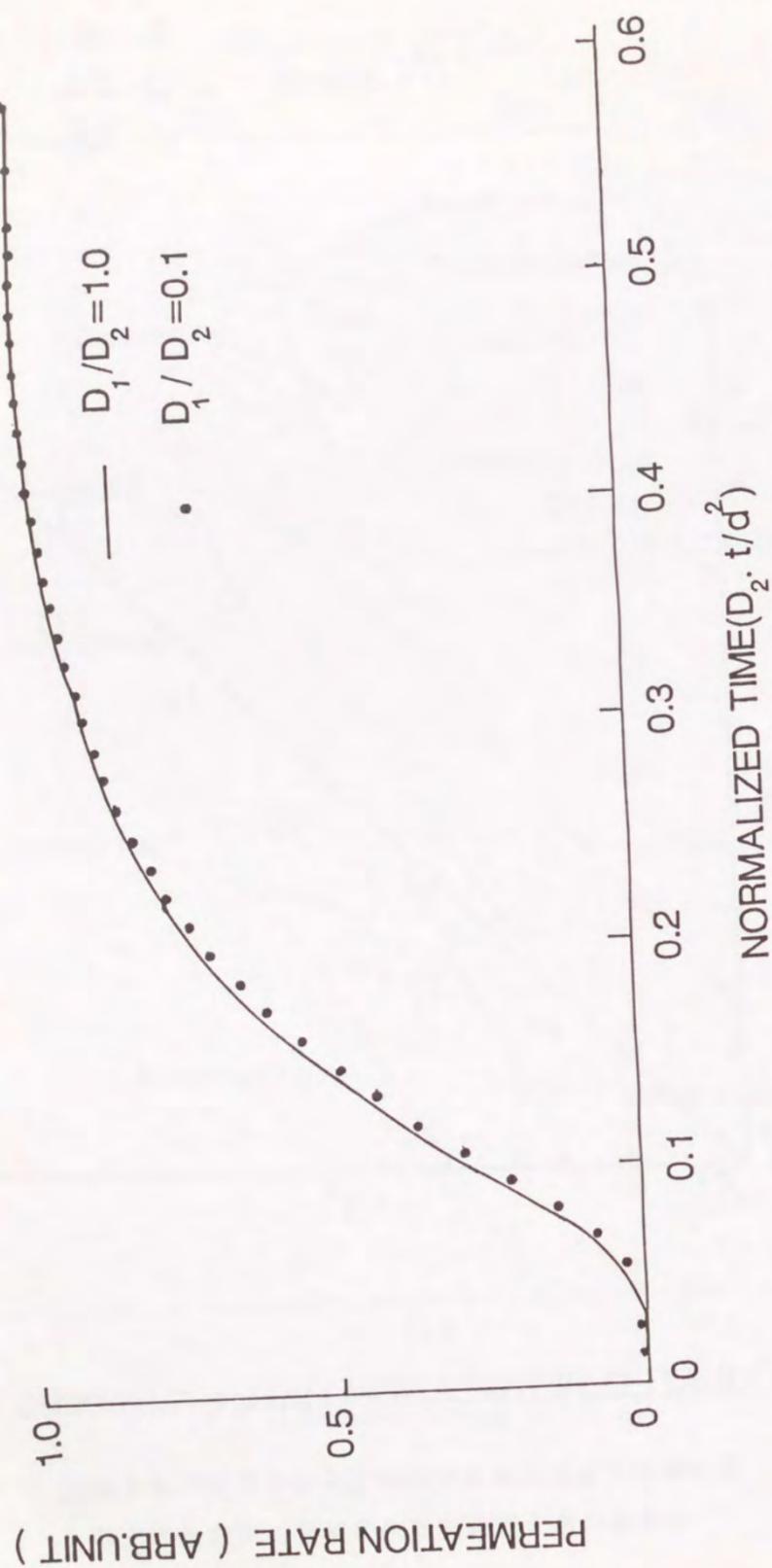


図5・4 イオン注入による重水素の透過速度の時間変化と拡散係数

謝辞

本論文をまとめるにあたり、大阪大学工学部の三宅正宣教授には本論文の細部にわたっての御懇篤な御指導を賜りました。ここに心より御礼申し上げます。

また大阪大学産業科学研究所岡田東一教授には本論文の細部にわたる懇切丁寧な下見をして頂き、貴重な御助言、御教示を賜りました。心より厚く御礼申し上げます。

大阪大学工学部三宅千枝教授には本論文の御査読を賜り、さらには在学中から現在まで終始変らぬ温かい励ましと御助言、御教示とを頂きました。心より厚く御礼申し上げます。

また、大阪大学工学部住田健二教授、山本忠史教授、宮崎慶次教授には本論文の御査読を賜り、懇切な御助言、御教示を頂きました。心より御礼申し上げます。

さらに、著者の大阪大学大学院工学研究科原子力工学専攻後期課程在学中の指導教授であり、現在大阪大学名誉教授の井本正介先生には本研究全般にわたり懇切な御指導を賜りました。深く感謝いたします。

大阪大学工学部田辺哲朗助手には研究全般について終始細部にわたる御指導を賜りました。心より御礼申し上げます。

神戸商船大学矢野淑郎名誉教授にはいろいろな御助言と励ましの言葉をかけて頂きました。ここに深く御礼申し上げます。

神戸商船大学商船学部中島雅教授、北村晃助教授の両先生には本論文をまとめるにあたり、御助言と御支援とを頂きました。厚く御礼申し上げます。

大阪大学工学部原子力工学科第6講座の研究室の皆様には本研究に惜しみない御協力を頂きました。深く感謝いたします。

最後に本学位論文の作成にあたり、今日まで陰であらゆる面を支え、見守ってくれた父 古山楢一、母 古山秀子に心から感謝します。

本研究に関連する発表論文

- (1) Reemission and Permeation of Deuterium Implanted into Metals;
Tetsuo TANABE, Yuichi FURUYAMA and Shosuke IMOTO:
Journal of Nuclear Materials 122 & 123 (1984) 1563-1567.
- (2) Hydrogen-Ion-Driven Permeation at High Temperatures;
Tetsuo TANABE, Yuichi FURUYAMA, Hiroyasu HIRANO and Shosuke IMOTO:
Journal of Nuclear Materials 128 & 129 (1984) 641-645.
- (3) 高エネルギー水素イオン注入透過法による金属中の重水素の拡散係数の測定
古山雄一、田辺哲朗、井本 正介:
日本金属学会誌 第50巻 第8号 (1986) 688-694.
- (4) Determination of Deuterium Diffusion Coefficient in Metals by Ion
Driven Permeation Technique;
Tetsuo TANABE, Yuichi FURUYAMA, Naoki SAITOH and Shosuke IMOTO:
Transactions of the Japan Institute of Metals Vol.28 No9 (1987)
706-714.
- (5) Hydrogen Ion Driven Permeation Through Metals;
Tetsuo TANABE, Yuichi FURUYAMA and Shosuke IMOTO:
Journal of Nuclear Materials 145-147 (1987) 305-308.

本研究に関連する学会講演

- (1) 金属内にイオン注入された水素のトラッピング
日本原子力学会、昭和57年分科会 (1983年10月9日) H-34
- (2) ニッケル中にイオン注入された重水素のトラッピング
日本原子力学会、昭和58年年会 (1983年3月31日) G-76
- (3) イオン注入された重水素の欠陥との相互作用
第4回若手核融合研究集会 (1983年9月6日)
- (4) イオン注入された重水素の欠陥との相互作用
日本原子力学会、昭和58年分科会 (1983年9月28日) H-60
- (5) ニッケル中にイオン注入された重水素の透過挙動
日本原子力学会、昭和59年年会 (1984年3月29日) H-44
- (6) 連続イオン注入による重水素の定常透過
日本原子力学会、昭和59年分科会 (1984年10月23日) F-20
- (7) イオン注入された重水素の熱放出
日本原子力学会、昭和59年分科会 (1984年10月23日) F-21
- (8) 重水素イオン注入による銅の透過拡散
日本原子力学会、昭和60年年会 (1985年3月28日) K-10
- (9) 銅、アルミニウムにイオン注入された重水素の透過
日本原子力学会、昭和60年分科会 (1985年10月2日) G-32
- (10) イオン注入された重水素の再放出時における欠陥との相互作用
日本原子力学会、昭和60年分科会 (1985年10月2日) G-28

