

JAERI-Research
2002-037



JP0350005



低温プラズマ存在下における被覆管材の水素透過挙動の評価

2002年12月

小河 浩晃・木内 清

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問い合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 〒319-1195, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 2002

編集兼発行 日本原子力研究所

低温プラズマ存在下における被覆管材の水素透過挙動の評価

日本原子力研究所東海研究所エネルギーシステム研究部

小河 浩晃*・木内 清

(2002年11月15日受理)

革新的軽水炉燃料被覆管材の長期健全性に係わる水素-金属相互作用に関する基礎検討として、原研開発材25Cr-35Ni系合金とNbライナー材、及び、比較材として従来被覆管仕様ステンレス鋼、現用軽水炉被覆管材ベース金属Zr、及びNiの5つの材料間の水素透過挙動の違いを、放射線励起効果の観点から基礎評価した。RF駆動型低温プラズマ源を用いた励起水素透過試験装置を整備して、同一水素分圧で低温プラズマと熱平衡の水素透過の温度依存性及び電場のバイアス効果等を解析した。低温プラズマ励起による水素透過の促進傾向が全材料の中低温領域に見られ、約530K以下の低温側の水素透過挙動は水素-欠陥相互作用に伴い変化した。NbはZrのような水素化物脆化を生じずに多量に水素が固溶出来る水素ゲッター材としての適性が確認された。電場効果では、電子引き込み条件に依存した水素透過能の増大傾向を示し、表面直上の低速電子励起効果の重要性が確認された。水素溶解の新モデルを構築して材料間の励起水素透過の促進傾向の違いを評価した。

Evaluation of Hydrogen Permeation of Fuel Cladding Materials under Low Energy Plasma

Hiroaki OGAWA* and Kiyoshi KIUCHI

Department of Nuclear Energy System
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received November 15, 2002)

The difference in hydrogen permeation among candidate cladding materials such as 25Cr-35Ni stainless steel, Nb liner and reference materials such as 18Cr-8Ni SS, and Zr of Zircaloy base metal were evaluated by low energy plasma permeation simulated to hydrogen excited by heavy neutron irradiation. RF excitation source was arranged for the experimental apparatus in cooperating with temperature and bias control. Comparing with the thermodynamic gas driven permeation (GDP) in the same hydrogen pressure, the hydrogen permeation rate by the plasma driven permeation (PDP) was markedly accelerated at low to medium temperature range. The temperature dependency showed a knick at around 530K due to hydrogen-defect interactions. Comparing with Zr, Nb showed the high hydrogen solubility without the degradation by hydrate formation that is required to a getter material. The difference in PDP among candidates was analyzed with a new dissolution model for hydrogen.

Keywords : Low Temperature Plasma, Fuel Cladding Materials, Heat Transfer, Electron Density, Electron Temperature, Gas Driven Permeation, Plasma Driven Permeation, Hydrogen Solubility, Hydrogen Diffusion, New Dissolution Model.

* On leave from KAKEN

(Domestic Research Fellow in Japan Science and Technology Corporation until Dec. 2001)

目次

1. 緒言	1
2. 実験手法	3
2.1. プラズマ源	3
2.2. 低温プラズマ駆動型水素透過実験装置	3
2.2.1. RF発生装置	3
2.2.2. ヒーター付き試料ホルダー	4
2.2.3. 水素透過ガス分析系	4
2.2.4. 透過水素ガス分析系の較正ユニット	4
2.2.5. プラズマ診断系	4
2.2.6. 排気系	5
2.2.7. プラズマ発光分光分析系	5
2.3. 実験条件	5
3. 結果と考察	11
3.1. 水素プラズマの診断	11
3.2. 水素透過実験	12
3.3. 水素溶解の解析	13
3.3.1. GDPのモデリング	13
3.3.2. PDPのモデリング	16
3.3.3. 金属中の水素濃度の換算	21
3.3.4. GDPとPDPの違い	23
3.3.5. PDPの水素溶解機構	24
4. 総括	44
謝辞	45
参考文献	46

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental Procedure	3
2.1. Plasma Source	3
2.2. Experimental Apparatus for Plasma Driven Permeation	3
2.2.1. RF Generator	3
2.2.2. Sample Holder with Heater	4
2.2.3. Analyzing System of Hydrogen Permeation Rate	4
2.2.4. Calibration Unit in the Analyzing System	4
2.2.5. Plasma Diagnostic System	4
2.2.6. Vacuum System	5
2.2.7. Plasma Emission Spectrometer System	5
2.3. Experimental Conditions	5
3. Results and Discussion	11
3.1. Diagnosis of Hydrogen Plasma	11
3.2. Experimental Results of Hydrogen Permeation	12
3.2. Evaluation Results of Hydrogen Solution	13
3.3.1. Hydrogen Permeation Model for GDP	13
3.3.2. Hydrogen Permeation Model for PDP	16
3.3.3. Hydrogen Concentration in Metals	21
3.3.4. Difference between GDP and PDP	23
3.3.5. Hydrogen Dissolution Model for PDP	24
4. Conclusion	44
Acknowledgment	45
References	46

1. 緒言

原研では、MOX 燃料を用いた革新的軽水炉として、転換比と燃焼度の大幅な改善による経済性向上を図った新型炉の開発を目指しているほか、超臨界水の優れた熱伝達特性を利用した超臨界水炉の基礎検討も進めている。新型炉用被覆管材料の開発では、重照射場の伝熱条件下における高温水や燃料と被覆管の両立性及び燃料の健全性の確立が重要な検討課題となる。特に、被覆管の材質変化に係わる水素源としては、水蒸気の放射線分解により生成する高温水側の水素、核分裂反応起源のトリチウム及び被覆管材料自体の中性子照射に伴い生成する核変換反応起源の水素が重要となる。放射線場における高温水側の励起水素生成による水素吸蔵の促進効果は、水素化物生成の観点から現用ジルカロイの長期耐久性や燃料安全性上の重要な課題であるほか、低水素溶解度のステンレス鋼においても水素脆化やトリチウム透過が重要視されている。

実際の被覆管における水素吸収は、炉外のループ試験等と比較して一桁以上大きく促進され^{11,12}、この要因として、従来から、被覆材表面のG値あるいはW値で評価されている水蒸気の放射線分解によって生成された水素分圧の観点で検討されてきた。しかしながら、水蒸気の放射線分解では、その促進作用を説明することは非常に困難であることが明らかとなっている。

一方、水素透過に関する研究は、プラズマ材料科学や核融合炉材料の分野で盛んに行われている。岡本等^{13,41}、Kim等⁵¹、滝沢等¹⁶⁻⁸¹は、複数の金属を対象として、RFプラズマおよびECRプラズマの2種類の発生装置を用いて、低エネルギー水素プラズマによる金属中への水素透過の加速効果と、電子励起量に依存した水素透過傾向を見出した。また、Livshits等⁹¹、中村等¹¹⁰¹、中原等¹¹¹¹は、核融合炉材料と水素原子の相互作用の観点から、ニオブを用いた「超透過」現象の発現とその反応論、及びそれを応用した水素排気システムを検討している。水素透過の理論研究¹¹²⁻¹⁹¹では、透過質と金属表面における再結合係数を関連させた透過モデルを提唱し、ガス拡散による透過(GDP)およびプラズマ駆動型透過(PDP)の違いを説明している。しかし、それらのモデル間では大きく異なる再結合係数が導出されており、研究者間の水素透過速度が数桁以上異なる結果を生じている。再結合係数が変化する要因には、表面の不純物(汚れ)や酸化皮膜の効果が考えられるが、それを考慮しても評価結果の違いは説明できない。

実炉のジルカロイ被覆管に見られる酸化膜成長と水素吸蔵が同時進行する腐食機構は、通常の熱力学的平衡反応からは解釈しにくい。重照射場の伝熱面(材質中で熱流速(温度分布)が存在するときの表面)直上の水蒸気相中では低温プラズマ励起相当の酸素・水素の励起種(本論文では、 H^* 、 H_2^* 、 H^+ 、 H_2^+ 、 H 、 H_2^- 等を意味する)が多量に生成していると仮定すると、動力学的平衡反応支配となるので、実炉の腐食挙動を説明することが可能である。これを裏付ける結果として、PDPではGDPよりも一桁以上高い水素透過や高温酸化の促進傾向を一連の研究で確認しており^{16-8,121}、水素や酸素の励起種による透過・促進効果の重要性を示唆してきた。

本研究では、水素透過を含めた表面反応の促進現象が、コンプトン散乱、電子対生成及び光電効果の3つの要因により多量に生成する低速電子によって励起された水素に起因すると想定し、実験結果を基にして、低速電子による励起水素の観点から水素透過の挙動の解析を行った。その低速電

子源として、水素の励起種の生成が容易なRF放電による低温水素プラズマを用い、プラズマの特性評価と水素透過量を測定する試験装置を整備して、代表的な被覆管用金属材料の水素透過の挙動の違いを比較検討した。さらに、水素溶解の新しいモデルを構築して、材料間のPDPの違いを水素溶解機構の観点から解析・評価した。

2. 実験手法

燃料被覆管の水素吸蔵の加速機構の基礎解析研究の一環として、被覆管表面における低速電子による励起水素に着目して、励起種の収率の高いRFを用いた低温プラズマの発生が可能な水素透過試験装置を製作した。水素透過量を定量的に比較するために、プラズマ中の励起種の定量的診断を行うと共に、励起種の電荷効果を評価するための試料へのバイアス電圧の印加及び水素透過速度の温度依存性の評価が可能な測定システムを整備した。透過水素の検出には、高分解能四重極型質量分析計を使用し、一方、プラズマの発光分析は、分光分析計を用いて行った。

以下に、当該装置の構成を詳述する。

2.1. プラズマ源

低温プラズマ用励起源としては、直流放電、高周波(RF)放電、電子サイクロトロン共鳴(ECR)放電等が挙げられる。本研究では、基礎評価の観点から、不純物の少ない高純度の水素プラズマの生成条件での水素透過試験を実施するためには、プラズマと放電電極間のスパッタリング等によるプラズマ汚染を極力抑えることが必要がある。さらに、励起水素による表面反応は、実環境の高圧の表面反応に近い表面被覆率が飽和となる低真空側で行わせないと、表面反応機構自体が大きく異なる可能性がある。直流放電方式は、真空系内に電極が存在し、プラズマに直接曝されるため、本研究には適さない。ECR放電方式は、比較的高真空側での放電であり、また、磁場を必要とするため適さない。RF放電方式は、真空外部に置かれた電極による無極性放電(誘導結合型放電)が可能であり、さらに、比較的大気側でも放電可能であるため、本研究には無極性RF放電を採用した。

2.2. 低温プラズマ駆動型水素透過実験装置

本実験装置の概略図をFig.1に示す。本装置は、1) RF発生装置、2) ヒーター付き試料ホルダー、3) 透過水素ガス分析系、4) 3)の較正ユニット、5) プラズマ診断系、6) 排気系および7) プラズマ発光分光分析系の7つから構成されている。

以下にそれらの詳細を述べる。

2.2.1. RF発生装置

RF発生装置((株)モリエンジニアリング製)の仕様は、発生周波数13.56MHzで最大出力300W、インピーダンス整合器は、 π 型方式(Fig.2)を採用し、それは3つのバリアブルコンデンサと可変誘導コイルから構成されている。プラズマ放電電極は、1/4inchの銅管を直径10cmで5ループさせた全長10cmのヘリカル型である。この電極は、高周波が印加され発熱されるため、銅管の中を297Kの水で冷却・循環させた。放電管は、全長40cm、直径2cmの石英ガラスで作られている。また、高周波は、実験上ノイズの原因となるため、プラズマ発生部をアルミシートで覆うことによって遮蔽し、外部への高周波の漏れを防いだ。

2.2.2. ヒーター付き試料ホルダー

試料は、VCR接続によって試料ホルダーに固定される。水素透過における有効面積は 0.785cm^2 (直径1cm)である。試料は、プラズマ側と水素透過ガス分析系との隔壁の役割を果たしている。この試料ホルダーを覆うように加熱用ヒーターが取り付けられており、1123 K程度まで試料を加熱することができる。ヒーター線には、0.35mmのタンタル線を使用した。また、試料にはバイアス電圧を印加することも可能である。試料温度は、バイアス電位を印加されるため、厚さ1mmのシェイパルM材(窒化アルミニウム系セラミックス)を介して、0.2mmのクロメル-アルメル熱電対で測定した。

2.2.3. 水素透過ガス分析系

水素透過ガス分析系は、ガス導入ガイドを備えた高分解能四重極型質量分析計で構成されている。質量分析計で水素ガスの検出感度を高めるために、Fig.3に示すように、ガス導入ガイドとして、内径2mmのステンレスパイプが質量分析計のイオン化室近くまで延びている。質量分析計は、日本真空株式会社製のHIRESOM-2SMであり、マシュー方程式による第2安定領域を使用しているため高分解能を有し、 D_2 とHeを4桁におよぼダイナミックレンジで分離検出可能である。

2.2.4. 透過水素ガス分析系の較正ユニット

四重極型質量分析計の特徴の一つは、広範囲の質量分析において、検出感度が大きく異なることである。したがって、ガス種の相対的評価が可能となる。しかしながら、対象とする元素の絶対量は評価できないので、水素の透過量を求めるためには、質量分析計を較正しなくてはならない。すなわち、検出された水素分子のイオン電流値を濃度(透過量)に換算しなくてはならない。較正ユニットは、ガス溜めに充填された水素ガスの圧力に対して水素のリーク量が既知である低流量リークと高流量リークの2つを備えている。ガス圧に対してのリーク量を示した較正曲線をFig.4に示す。質量分析計の較正は、この較正曲線を用いて、リーク量に対してのイオン電流値を調べることによって行った。その代表的なイオン電流値とリーク量の関係をFig.5に示す。ここで、イオン電流値は、マスシグナルの面積とした。また、較正は、実際の試料による透過実験を想定して、差動排気で行った。

2.2.5. プラズマ診断系

プラズマ診断は、測定系が単純で、しかも応答速度が速く、長期モニタリングに優れたトリプルプローブ法を採用した。測定手法の詳細は、文献[13-16]に示されている。トリプルプローブ法とは、3つの微小探針(トリプルプローブ)を診断用電極としてプラズマ中に挿入し、それらの電極間に適切な電圧を印加し、プローブに流れる電流及び電圧の瞬時値から電子密度と電子温度を求める手法であり、シングルあるいはダブルプローブ法のように電流-電圧特性を求める必要がないのが特徴である(ただし、空間電位は、ダブルプローブ法と同様に求めることはできない)。

プローブは、直径0.35mmのタングステンワイヤを使用し、プラズマ中に挿入される先端部1mmを除き、セラミックガイシで被覆されている。3つのプローブ間隔は、ワイヤ中心から約1mmと

した。トリプルプローブは、透過試験試料から1.5cm離れており、RFアンテナ（電極）中心から約15cm離れている。

2.2.6. 排気系

水素透過実験におけるガス分析は、質量分析計の作動可能なガス圧 (10^{-2}Pa) に制限があるため、作動排気で行う必要がある。そのため、排気系は、プラズマ系とガス分析系とを独立にし、それぞれ、排気装置を装備させた。プラズマ系の排気装置は、メイン真空ポンプにターボ分子ポンプ（アネルバ社製、型名 $\alpha 200$ ）を使用し、その補助ポンプとしてロータリーポンプ（アルカテル社製、型名2033）を使用した。ガス分析系においても同様な組み合わせとした（アルカテル社製ターボ分子ポンプ：cfv100、アルバック社製ロータリーポンプ：GLD135）。到達真空度は、プラズマ系およびガス分析系とも、10^{-6}Paである。

2.2.7. プラズマ発光分光分析系

水素プラズマの発光分光分析は、トリプルプローブによるプラズマ診断の行われたエリアの発光を光ファイバーで取り出し、それを1024素子CCDで検出して、回折格子分析器で測定することによって行った。分析器は、分光計器（株）製の25TP型ポリクロメータで、回折格子1200本/mm、波長分解能0.1nm、焦点距離250mm、高域帯バンドパスフィルター、高次光カットフィルターを備えている。発光スペクトルは、分析器に接続されているパソコンの専用のソフトウェアで収集される。水素プラズマ発光分析は、 H_{α} ($\lambda = 656.3\text{nm}$) の発光強度を測定することによって行った。

2.3. 実験条件

実験条件を Table 1 にまとめて示す。透過実験用試料は、被覆管候補材として耐食性・耐照射性に優れた25Cr-35Ni UHP (CCIM-SAR)、その比較材として原子力船むつ燃料被覆管相当の18Cr-8Ni、及び、Zr、ライナー材として有力候補のNb、及びNiの金属-水素相互作用や結晶学的性質の大きく異なる5種類の金属とした。それらの主な化学組成を Table 2 に示す。水素透過速度の測定には、試料厚さが薄いほど実験効率に優れるが、試験片加工時に生じるピンホールや肉厚方向での粒数の観点から、定量性の高い水素透過速度が測定可能な試料厚として、50 μm を選択した。水素透過実験では、熱平衡型ガス透過（GDP）およびプラズマ駆動型透過（PDP）の双方を実施して、水素透過挙動の違いを評価した。さらにPDPでは、試料表面に引き込まれる励起水素の違い（たとえば、 H^+ と H ）による水素透過挙動に及ぼす影響を評価するため、試料にバイアス電圧を印加させた電場効果の実験も行った。その条件では、マイナス電圧印加では-40Vとして水素の正イオン引き込み条件、プラス電圧印加では+100Vとして電子引き込み条件となる。また、プラズマと試料の電位が等しい電場選択性の無い条件は、プラズマと試料に流れる電流が0Aに調節した条件とした。試料温度を室温から1073K迄の範囲で変化させて、温度依存性を調べた。試料は、実験系にセットした後、ガス抜きを目的で、真空中で1123K、10時間程度、ベーキングした。透過実験の水素ガス圧は、GDP及びPDPとも10Pa（次章参照）とした。また、水素透過実験中の水素透過側のガス分析系には差動排気方式を用いた。

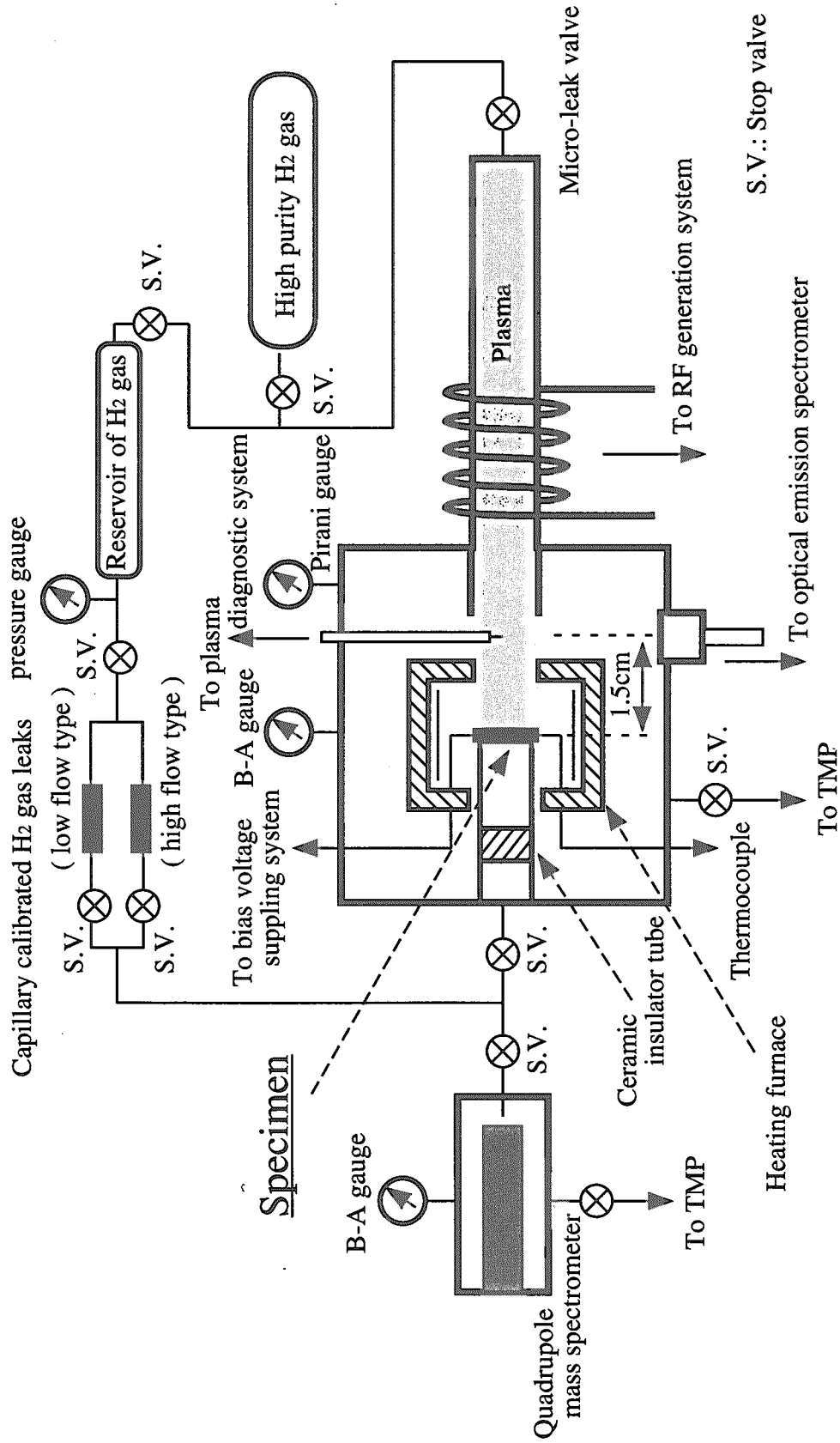


Fig.1 The experimental apparatus for hydrogen permeation under hydrogen plasma.

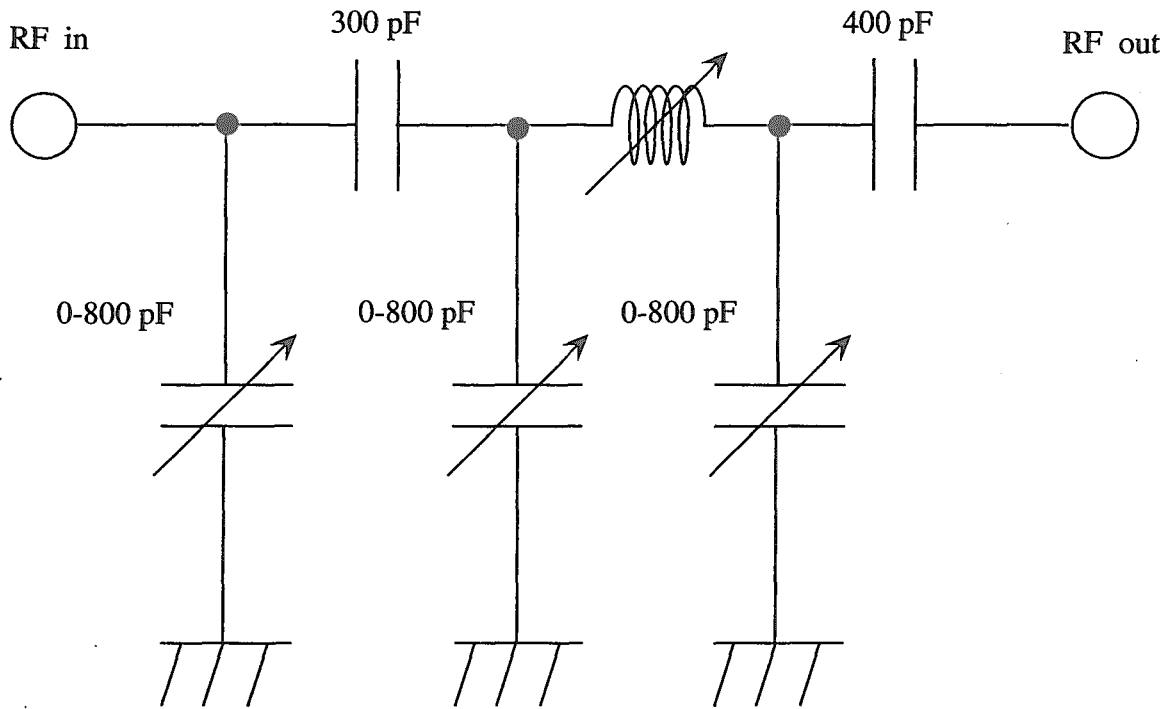


Fig.2 The matching circuit used for controlling RF plasma source.

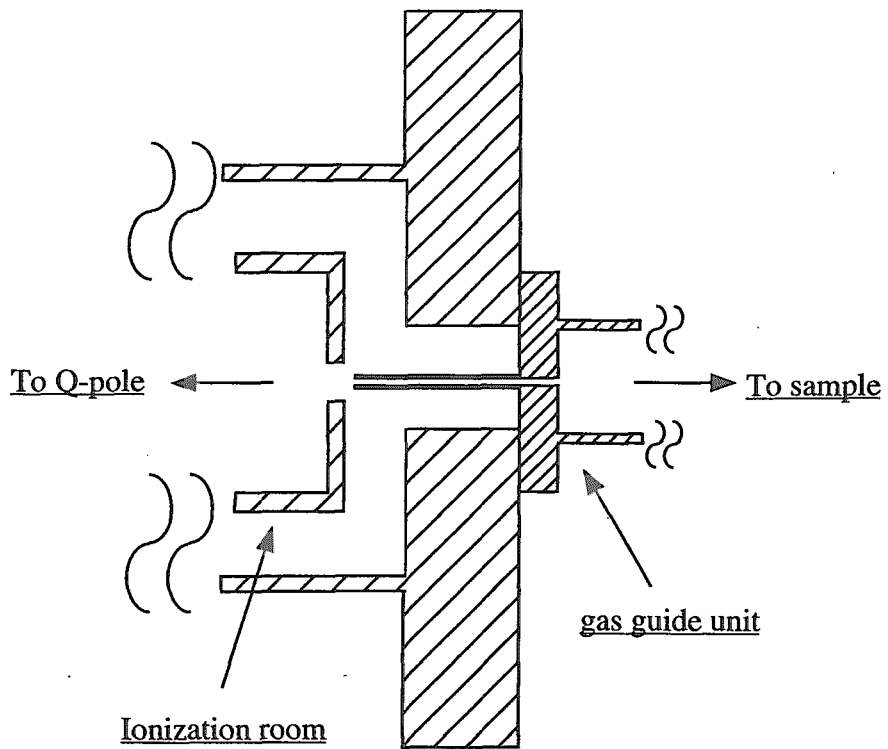
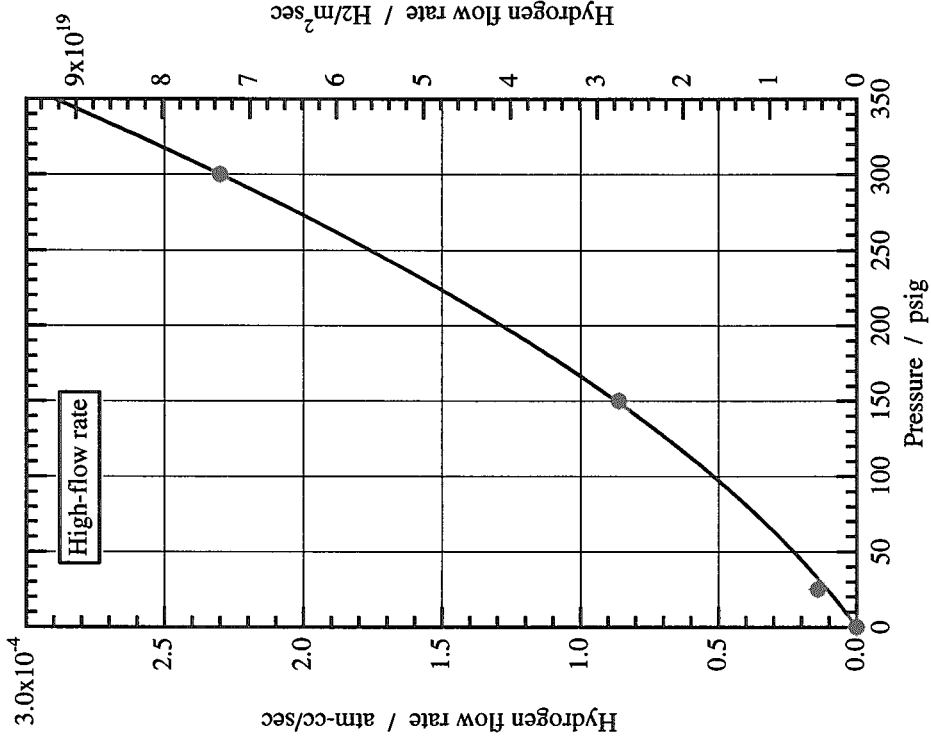
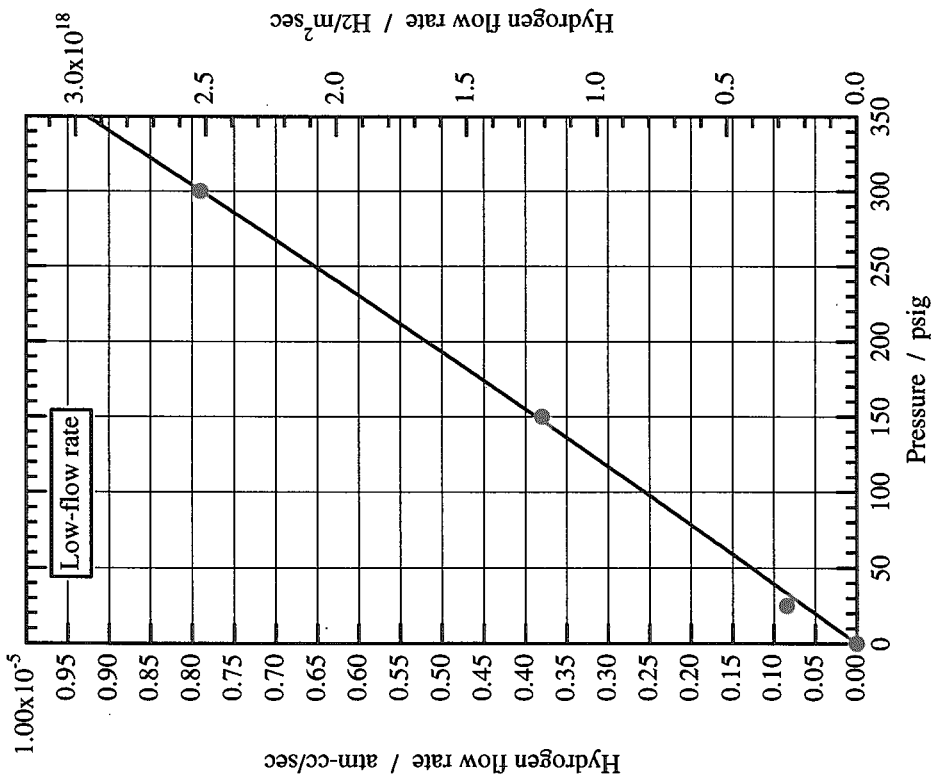


Fig.3 The gas guide unit for measuring gaseous species by the quadrupole mass spectrometer.



High flow rate unit



Low flow rate unit

Fig.4 Dependency on the hydrogen flow rate as function of hydrogen pressure.

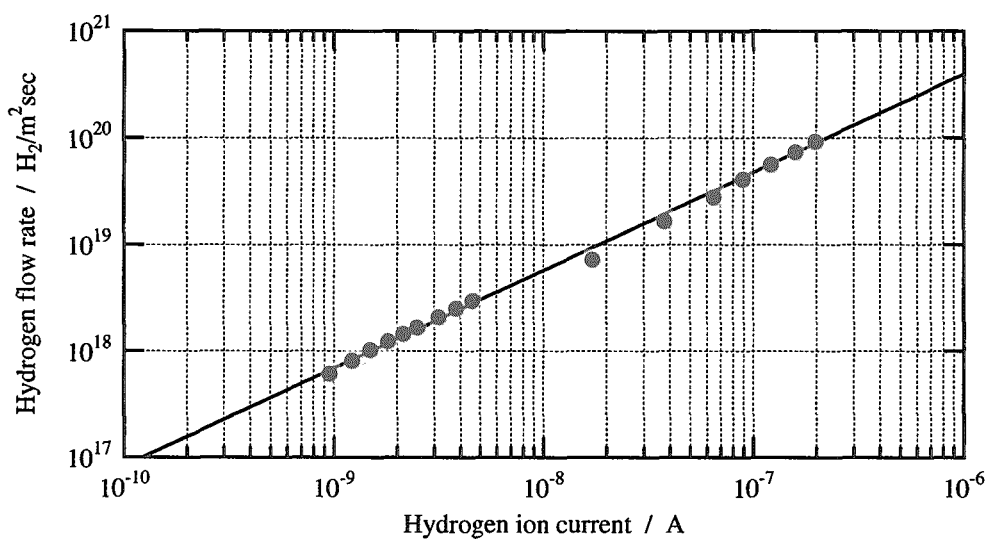


Fig.5 Dependency on the hydrogen flow rate as function of the intensity of hydrogen ion current by the quadrupole mass spectrometer.

Table 1 The experimental conditions for evaluating hydrogen permeation rates by PDP.

Sample (50μm)	18Cr-8Ni 25Cr-35Ni Nb Zr Ni
RF output power (W)	100W
Gas pressure (Pa)	10
Temperature (K)	297 ~ 1073
Permeation type	Gas driven permeation (GDP)* Plasma driven permeation (PDP)

*Reference GDP at 10Pa the pressure

Table 2 Main chemical compositions in four materials

Material \ Element (wt%)	Fe	Cr	Ni	Nb	Zr	C	S
25Cr-35Ni	Bal.	24.55	34.99	—	—	0.0013	0.0009
Nb	—	—	—	Bal.	—	0.003	—
18Cr-8Ni	Bal.	18.22	8.09	—	—	0.07	< 0.05
Zr	—	0.01	—	—	Bal.	0.025	—
Ni	—	—	—	—	—	0.01	0.001

Bal. : Balance

3. 結果と考察

3.1. 水素プラズマの診断

前述したトリプルプローブ法により求めたプラズマ状態における電子密度 (n_e) および電子温度 (kT_e) のガス圧依存性の関係を Fig.3-1a ~ 1d に示す。水素ガス圧 (P) は 1 ~ 100Pa まで変化させた。RF 出力は 40 ~ 100W まで変化させた。対象とした RF 出力において、電子温度が高ガス圧側で顕著に高く検出されているのは、ガス圧が高くなるにしたがって、平均自由行程が短くなるので、プラズマ発光部が RF アンテナ (電極) 中心部に限定される傾向となり、その影響で、プラズマ診断部における発光強度が弱くなることに起因している。高ガス圧側の電子密度の減少も、その影響によるものである。電子密度は、1 ~ 20Pa の範囲で、大きくは変化しないが、RF=100W において、10Pa 付近に極大値を示す結果となった。

次に、RF 出力に対しての電子温度および電子密度の関係を Fig.3-1e に示す。電子温度は、高出力になるにしたがって減少傾向を示しているが、その変化は極めて小さい。一方、電子密度は、RF 出力に対して、ほぼ比例関係となっている。

また、トリプルプローブ法では空間電位 (V_s) が得られないので、本研究では、試料を一つのプローブと見なして、シングルプローブ法と同様な方法で、試料に電圧を印加させスイープさせることによって試料に流れる電流値の変化から空間電位を求めた。その V-I 特性の結果を Fig.3-1f に示す。この結果から、浮遊電位 (V_f) は約 2V、空間電位は約 58V と見積もられた。ここで、基準電位はアースとしている。

上述の結果は、発光分光分析の結果からも裏付けてられる。すなわち、Fig.3-1d に示しているように、発光強度の圧力依存性は、プローブ測定と同様に 10Pa 付近に極大値を示している。一方、10Pa でのそのバイアス印加特性は Fig.3-1f に示しているように、浮遊電位以下では、その強度は、ほとんど変化しないが、それ以上で、電子が引き込まれる (電流の増加) に従って、増加を示している。これらのことから、電子の水素への励起効果は、圧力 10Pa、正のバイアス条件で高められることが分かった。

電子温度と電子による水素の運動量移行断面積の関係を Fig.3-1g に示す^{[4],[7]}。その断面積は、約 0.4 ~ 4eV に掛けて極大値を示す。本プラズマ生成条件において、電子温度は、P=10Pa、RF=100W で 5eV 程度となっており、水素に対して極大値に近い断面積を得ていることが分かった。すなわち、電子と水素との相互作用が強く、水素の高い励起収率を得るプラズマ生成条件となっていることを示唆している。

これらのプラズマ診断の結果を参考にして、実際の PDP および GDP 実験の水素ガス圧は、電子密度の最大値を示した P=10Pa に設定し、PDP では、試料に印加する電圧は、プロトン引き込み効果に対して、浮遊電位から十分に低い -40V を印加させ、電子引き込み効果に対しては、空間電位から十分に高い +100V を印加させた。

3.2. 水素透過実験

水素透過実験の結果をFig.3-2a～3-2dに示す。対象試料は、18Cr-8Ni、25Cr-35Ni UHP (CC1IM-SAR)、Nb、ZrおよびNiの5種類である。本測定における水素透過の検出限界は、 $10^{15}\text{H}_2/\text{m}^2\text{sce}$ であった。以下に材料別の測定結果を示す。

- (1) 18Cr-8Niでは、GDP、PDPおよびバイアス印加効果が極めて顕著に表れている。水素透過速度は、100Vのバイアス電圧印加時のPDPが最も大きく、次にプラズマと試料が等電位のPDP ($I=0\text{A}$) 及び-40Vのバイアス電圧印加時のPDP ($V=-40\text{V}$)がほぼ同程度、熱力学的ガス平衡GDPが最も小さな値を示した。PDPは、GDPの100倍程度大きく、低温プラズマ状態の励起された水素や電子による水素透過の促進効果が明瞭に見出された。特に、低速電子による促進作用が顕著に見られた。また、水素透過速度のアレニウス依存性には、低温側と高温側に違いが見られ、低温側は、過去の研究^[18]で解明されている「転位と水素の相互作用の違い」を裏付ける結果と考えられる。
- (2) 25Cr-35Ni UHP (CC1IM-SAR)のPDPでは、水素透過量がGDPの10倍程度迄加速された。一方、18Cr-8Niに見られたアレニウス依存性の屈曲やバイアス効果は殆ど見られず、オーステナイト相安定性の違いによる水素吸蔵機構の違いや表面酸化皮膜の影響等が示唆される。
- (3) Nbでは、水素-転位相互作用が重要となり、水素化物の生成も可能な573K以下の低温において、PDPおよびGDP共に透過水素が検出されず、材料内部に吸蔵される傾向を示した。その傾向はFig.3-2eと3-2fに示す水素溶解度の温度依存性と良く対応した^[19-25]。573K以上で、水素透過量が測定でき、PDPとGDPの違いも明瞭に表れた。
- (4) Zrでは、373Kと473Kで実験を行ったが、水素透過が検出されず、573Kでは、Zr試料と真空シール部のVCR接続部の応力集中を受ける部分で水素化物生成により穿孔が生じ、水素透過量の測定が困難であった。また、この温度領域での水素化物生成は、Fig.3-2fに示す状態図と良く対応した^[19-25]。
- (5) Niでは、PDPの透過速度が373Kから473Kにかけて減少傾向を示し、573K以上で、増加傾向を示した。1073K付近では、GDPとPDPの透過量の差は小さく、PDPのそれがGDPの1.5倍程度となった。この結果は、Sharapov等^[37](40ページ参照)の結果と一致している。Niでは熱力学的安定性の低い水素化物を低温で生成する可能性があり、その影響が水素ポテンシャルの高いPDPの水素透過速度の温度依存性に表れたものと推察される。

以上の結果から、ステンレス鋼従来材(18Cr-8Ni)では、低いオーステナイト相安定性の影響が水素透過速度の温度依存性に顕著に表れた屈曲やバイアス効果を示したが、高いオーステナイト相安定性を持つ開発材(25Cr-35Ni)には同様の現象が見られなかった。また、Zrは水素化物生成能が高く水素脆化を生じやすいが、Nbは水素吸蔵脆化を生じにくく、ライナー材として有用性の高いことが確認された。

3.3. 水素溶解の解析

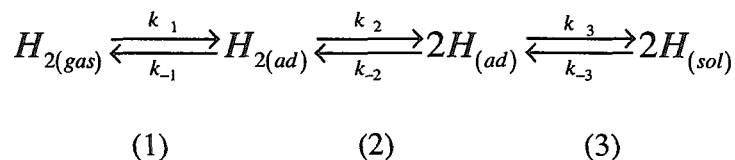
金属中への水素ガスの吸着・拡散挙動に関しては、文献[26-33]で代表される詳細な解析が行われている。しかし、それらの解析では、透過速度を金属表面における水素原子間の再結合係数と関連させて、双方向の流速のバランスとして評価する複雑な前提条件を設定して評価している。そこで、本論文では、バルクの水素透過と同様の考え方で、浸透方向における水素ポテンシャルの推移に着目して、金属中への水素の溶解挙動を念頭に置いた解析を再度実施した。基本となるモデルは、一連の吸着・拡散過程を各エネルギー毎に評価した文献[34-36]を参考にして、それをPDP条件に拡張した。それらのエネルギーダイアグラムをFig.3-3a ((a) 発熱吸蔵型、(b) 吸熱吸蔵型)に示す。図中の各エネルギーを以下にまとめて記す。

ΔH_D	: 解離エネルギー (H_2 あたり)
ΔH_{chem}	: 化学吸着熱 (H_2 あたり)
ΔH^0	: 溶解熱 (H_2 あたり)
ΔH_{seg}	: 固溶状態と化学吸着とのエネルギー差 (偏析熱) (H あたり)
Q_{ab}	: 吸着のための活性化エネルギー (H あたり)
Q_{des}	: 放出のための活性化エネルギー (H あたり)
Q_{chem}	: 化学吸着による解離のための活性化エネルギー (H_2 あたり)
Q_t' と Q_t	: 金属表面を横切って移動するための活性化エネルギー (H あたり)
Q_{diff}	: 拡散のための活性化エネルギー (H あたり)

ただし、解析を行うにあたり、 $Q_{ab}=Q_{chem}$ 、 $Q_t=Q_{diff}$ 、とした。

3.3.1. GDPのモデリング

GDPによる吸着・拡散過程は、まず、(1)ガス状の水素分子が金属表面に物理吸着し、(2)原子状に分解さる化学吸着を経て、(3)金属中に溶解されると考えられる。一連の反応式は、次のように現すことができる。



括弧内は、それぞれの状態を、kはそれぞれの反応速度定数を現している。

各過程の反応速度vは、次のようになる。

$$(1) \begin{cases} v_1 = k_1 p_{H_2} \\ v_{-1} = k_{-1} \eta \end{cases}$$

$$(2) \begin{cases} v_2 = k_2 \eta (1-\theta)^2 & k_2 = \beta_+ \exp(-Q_{chem}/RT) \\ v_{-2} = k_{-2} \theta^2 (1-\eta) & k_{-2} = \beta_- \exp(-(Q_{chem} + |\Delta H_{chem}|)/RT) \end{cases}$$

$$(3) \begin{cases} v_3 = k_3 \theta (1-c) & k_2 = \gamma_+ \exp(-Q_i'/RT) \\ v_{-3} = k_{-3} c (1-\theta) & k_{-2} = \gamma_- \exp(-Q_i/RT) \end{cases}$$

ここで、 η 、 θ および c は、それぞれ、金属表面への水素分子の捕獲率、金属表面の水素の被覆率、金属中の水素濃度を現す。

静的平衡状態のときには、次のようになる。

$$(1) v_1 = v_{-1}, \quad (2) v_2 = v_{-2}, \quad (3) v_3 = v_{-3}$$

$$(Q_{ad} \cong Q_{chem}, \quad Q_i \cong Q_{diff})$$

上述してきた式を整理して、濃度 c について解くと次の関係式を得る。

$$\frac{c}{1-c} = \left(\frac{\alpha p_{H_2}}{1-\alpha p_{H_2}} \right)^{1/2} \sqrt{\beta \gamma} \exp\left(-\frac{\Delta H_{GDP}}{RT} \right) \dots \dots \dots (3.1)$$

$$\left(\alpha = \frac{\eta}{p_{H_2}}, \quad \beta = \frac{\beta_+}{\beta_-}, \quad \gamma = \frac{\gamma_+}{\gamma_-}, \quad \Delta H_{GDP} = (Q_i' - Q_{diff}) - \frac{|\Delta H_{chem}|}{2} = \frac{\Delta H^0}{2} \right)$$

この関係式は、以下に示す金属中への水素溶解の統計力学的表記と一致する(ただし、エントロピーおよび溶解熱は、1原子当たりで表記している)。両式の一致は、モデリングが妥当であることを示す。

$$\frac{x}{r-x} = \left(\frac{p_{H_2}}{p_0(T)} \right)^{1/2} \exp\left(\frac{S}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{sol}}{kT}\right) \cdot \dots \cdot (3.2)$$

$$\left(p_0(T) = \left(\frac{\sqrt{4\pi M k T}}{h} \right)^3 \left(\frac{2\pi \sqrt{I_r} k T}{h} \right)^2, \quad \Delta H_{sol} = \frac{1}{2} E_d - E_\alpha \right)$$

ここで、 r 、 x 、 S 、 E_d 、 E_α 、 M 、 k 、 h 、 I_r は、それぞれ、金属原子1個当たりの格子間位置の数、濃度、固溶に関するエントロピー変化、水素分子の解離エネルギー (432.1kJ/mol)、固溶に関するエンタルピー変化、水素分子の質量、ボルツマン係数、プランク定数、水素分子の慣性モーメントである。

また、式 (3.1) の濃度 c を金属原子1個当たりの格子間位置の数 r を考慮すれば、次のよう表記となる。

$$\frac{rc}{r(1-c)} = \frac{x}{r-x}, \quad (rc = x)$$

ところで、 ΔH_{sol} は、統計力学上、1原子あたりの溶解熱を現している。これは、式 (3.1) で示した ΔH_{GDP} と定量的にも完全に一致している。すなわち、

$$\Delta H_{sol} = \frac{\Delta H^0}{2}$$

であり、モデリングが適正であることを意味している。

係数 α 、 β 、 γ は、次のように推定できる。

$$\frac{\alpha p_{H_2}}{1 - \alpha p_{H_2}} = \frac{p_{H_2}}{p_0(T)} \rightarrow \alpha = \frac{1}{p_0(T) + p_{H_2}}, \quad \left(\alpha = \frac{\eta}{p_{H_2}} \right)$$

$$\sqrt{\beta} \gamma = \exp\left(\frac{S}{R}\right)$$

ここで、エントロピー項は、1mol 当りに換算した。

一方、動的平衡状態では、次の関係となる。

$$(1) \Delta v_1 = v_1 - v_{-1}, \quad (2) \Delta v_2 = v_2 - v_{-2}, \quad (3) \Delta v_3 = v_3 - v_{-3}$$

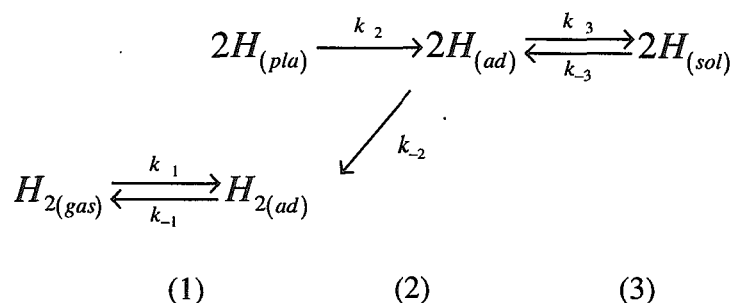
$$(\Delta v = \Delta v_1 = \Delta v_2 = \Delta v_3)$$

各境界における流速は、平衡状態であるため、すべて等しくなることに注意する。しかしながら、上式の境界条件で、動的平衡状態に関する式を濃度 c について解くことは、静的平衡状態の場合と違って困難である。

3.3.2. PDP のモデリング

PDP による吸着・拡散過程は、2種類のタイプが考えられる。1つは、RF 放電により水素プラズマ (H , H^* , H^+ , H^- 等) が生成され、(2) 金属表面に直接化学吸着し、(3) 金属中に溶解される場合 ((1) 放出過程として、化学吸着している水素原子が金属表面で分子となり、ガスとして放出される) と、もう1つは、(3) 原子状の水素が、直接金属中に溶解する場合 (放出過程として、過程 (1) と (2) が存在する) が考えられる。これらの一連の反応式は、次のように現すことができる。なお、変数および係数等は、改めて定義し直しており、GDP のものと必ずしも同一ではないことに注意する。

○化学吸着を経て金属中に溶解する場合



各過程の反応速度 v は、次のようになる。

$$(1) \begin{cases} v_1 = k_1 p_{H_2} \\ v_{-1} = k_{-1} \eta \end{cases}$$

$$(2) \begin{cases} v_2 = k_2 p_{2H} (1-\theta)^2 \\ v_{-2} = k_{-2} \theta^2 (1-\eta) \end{cases}, \quad \begin{cases} k_2 = \beta_+ \\ k_{-2} = \beta_- \exp(-(Q_{chem} + |\Delta H_{chem}|)/RT) \end{cases}$$

$$(3) \begin{cases} v_3 = k_3 \theta (1-c) \\ v_{-3} = k_{-3} c (1-\theta) \end{cases}, \quad \begin{cases} k_3 = \gamma_+ \exp(-Q_t'/RT) \\ k_{-3} = \gamma_- \exp(-Q_t/RT) \end{cases}$$

静的平衡状態の境界条件は、GDP のそれと同様に次のようになる。

$$(1) v_1 = v_{-1}, \quad (2) v_2 = v_{-2}, \quad (3) v_3 = v_{-3}$$

$$(Q_{ad} \cong Q_{chem}, \quad Q_t \cong Q_{diff})$$

上述してきた式を整理して、濃度 c について解くと次の関係式を得る。

$$\frac{c}{1-c} = \frac{x}{r-x} = \left(\frac{p_{2H}}{1-\alpha p_{H_2}} \right)^{1/2} \sqrt{\beta} \gamma \exp\left(-\frac{\Delta H_{pla-ab}^0}{RT} \right) \cdot \dots \cdot (3.3)$$

$$\left(\alpha = \frac{\eta}{p_{H_2}}, \quad \beta = \frac{\beta_+}{\beta_-}, \quad \gamma = \frac{\gamma_+}{\gamma_-}, \quad \Delta H_{pla-ab}^0 = (Q_t' - Q_{diff}) - \frac{Q_{chem}}{2} - \frac{|\Delta H_{chem}|}{2} \right)$$

上に示した関係式も GDP の場合と同様に、統計力学的表記と一致している。ここで、 ΔH_{pla-ab}^0 は、次のようにも現すことができる。

$$\Delta H_{pla-ab}^0 = -\frac{Q_{chem}}{2} + \frac{\Delta H^0}{2}$$

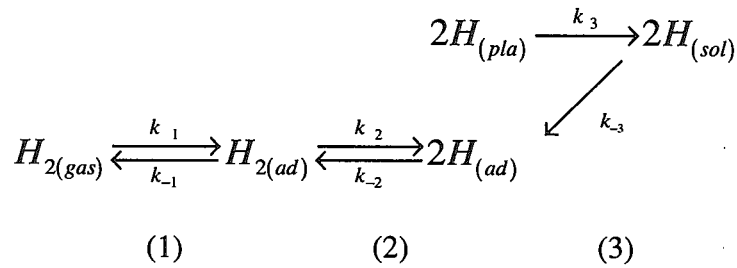
一方、動的平衡状態では、GDP のそれと同様に次の関係となる。

$$(1) \Delta v_1 = v_1 - v_{-1}, \quad (2) \Delta v_2 = v_2 - v_{-2}, \quad (3) \Delta v_3 = v_3 - v_{-3}$$

$$(\Delta v = \Delta v_1 = \Delta v_2 = \Delta v_3)$$

前述したように、上式による境界条件で動的平衡状態を濃度 c について解くことは困難である。

○直接金属中に溶解する場合



各過程の反応速度 v は、次のようになる。

$$(1) \begin{cases} v_1 = k_1 p_{H_2} \\ v_{-1} = k_{-1} \eta \end{cases}$$

$$(2) \begin{cases} v_2 = k_2 (1-\theta)^2 \\ v_{-2} = k_{-2} \theta^2 (1-\eta) \end{cases}, \quad \begin{aligned} k_2 &= \beta_+ \exp(-Q_{chem}/RT) \\ k_{-2} &= \beta_- \exp(-(Q_{chem} + |\Delta H_{chem}|)/RT) \end{aligned}$$

$$(3) \begin{cases} v_3 = k_3 p_H \theta & k_2 = \gamma_+ \exp(-Q_p/RT) \\ v_{-3} = k_{-3} c (1-\theta) & k_{-2} = \gamma_- \exp(-Q_t/RT) \end{cases}$$

$$(2Q_p = 2Q_t' - |\Delta H_{chem}| \geq 0) \cdot \cdot \cdot \cdot (3.3)'$$

ただし、 Q_p は、水素原子が金属中に進入するための活性化エネルギーである。そのため、0以上のみ存在する量である。もし、負の値であるならば、その進入に際して活性化エネルギー (Q_p) を必要としない。

静的平衡状態のときには、これまでと同様に次のようになる。

$$(1) v_1 = v_{-1}, \quad (2) v_2 = v_{-2}, \quad (3) v_3 = v_{-3}$$

$$(Q_{ad} \cong Q_{chem}, \quad Q_t \cong Q_{diff})$$

上述してきた式を整理して、濃度 c について解くと次の関係式を得る。

$$c = \frac{x}{r} = \left(\frac{p_H}{1 - \alpha p_{H_2}} \right)^{1/2} p_H \sqrt{\beta} \gamma \exp\left(-\frac{\Delta H_{pla-di}^0}{RT} \right) \cdot \cdot \cdot \cdot (3.4)$$

$$\left(\alpha = \frac{\eta}{p_{H_2}}, \quad \beta = \frac{\beta_+}{\beta_-}, \quad \gamma = \frac{\gamma_+}{\gamma_-}, \quad \Delta H_{pla-di}^0 = Q_p - Q_t - \frac{|\Delta H_{chem}|}{2} \right)$$

上に示した関係式もこれまでと同様に、統計力学的表記と一致している。

ΔH_{pla-di} を求めるためには、前述したように、 Q_p は0以上で存在する量となるため、正・負を判別しなくてはならない。一般的に、吸熱吸蔵型の場合、溶解熱はプラスであるため、 Q_p は正の値となる (Q_p は存在する)。一方、発熱吸蔵型の場合、溶解熱はマイナスであるため、 Q_p が正の値を持つかどうか判断しなくてはならない。その判別式は、式 (3.3) となるが、一般に Q_t' は不明である。しかしながら、 Q_t' は Fig.3-3a のエネルギーダイアグラムから間接的に求めることができ、判別式および ΔH_{pla-di} は次のようになる。ただし、前述したように、 Q_t と Q_{diff} は、ほとんど差がな

く同一であるとした。

(a) 発熱吸蔵型の場合

$$2Q_t' = |\Delta H_{chem}| - |\Delta H^0| + 2Q_t$$

したがって、判別式および ΔH_{pla-di} は、

$$Q_p = -\frac{|\Delta H^0|}{2} + Q_t \geq 0 \quad , \quad (Q_t \equiv Q_{diff})$$

$$\Delta H_{pla-di} = -\frac{|\Delta H^0|}{2} - \frac{|\Delta H_{chem}|}{2}$$

(b) 吸熱吸蔵型の場合

$$2Q_t' = |\Delta H_{chem}| + |\Delta H^0| + 2Q_t$$

したがって、判別式および ΔH_{pla-di} は

$$Q_p = \frac{|\Delta H^0|}{2} + Q_t \geq 0 \quad , \quad (Q_t \equiv Q_{diff})$$

$$\Delta H_{pla-di} = \frac{|\Delta H^0|}{2} - \frac{|\Delta H_{chem}|}{2}$$

もし、 $Q_p < 0$ であるならば、 Q_p の項は必要としないので、 ΔH_{pla-di} は、次のようになる。

$$\Delta H_{pla-di} = -Q_t - \frac{|\Delta H_{chem}|}{2}$$

動的平衡状態では、次の関係となる。

$$(1) \Delta v_1 = v_1 - v_{-1}, \quad (2) \Delta v_2 = v_2 - v_{-2}, \quad (3) \Delta v_3 = v_3 - v_{-3}$$

$$(\Delta v = \Delta v_1 = \Delta v_2 = \Delta v_3)$$

前述したように、上式による境界条件で動的平衡状態を濃度 c について解くことは困難である。

しかしながら、次節で記述しているが、GDPおよびPDPによる動的平衡状態の水素透過挙動は、1500K以下の温度範囲では、静的平衡状態の境界条件を用いて評価することが可能である。

3.3.3. 金属中の水素濃度の換算

水素透過量と試料を通過する濃度 c との関係は、定常状態であれば、Fickの第一法則を用いて、透過量 ΔJ 、試料を通過する濃度 Δc 、拡散係数 D 、透過における試料の有効断面積 A 、試料厚 L とすれば、単純に以下のように現すことができる。

$$\Delta J = AD \frac{\Delta c}{L} \cdot \cdot \cdot (3.5)$$

$$(\Delta J = J_{in} - J_{out}, \quad \Delta c = c_{in} - c_{out})$$

ただし、 J_{in} と c_{in} 、 J_{out} と c_{out} は、それぞれ、上流側の流速と濃度、下流側の流速と濃度である。上式の Δc は、試料中の濃度を表しているのではなく、試料の上流側と下流側の濃度差であることに注意する。試料中の水素濃度を求めるためには、実際に試料中の水素濃度を化学分析によって求めるか、あるいは、解析的に求めなくてはならない。前者の化学分析では、SIMS分析や熱放出スペクトル法 (TDS) 等が有効である。しかしながら SIMSの場合、分析環境が真空であるため、分析試料からの水素の放出が生じ、定量的評価は難しい。また、SIMS分析は高感度であるが、一般に定量的評価は、標準試料がない限りかなり困難である。TDSの場合、質量分析計が水素濃度で較正されているならば、SIMSよりも得られる情報量が多いが、励起条件下での水素濃度は、評価することは難しい。そこで、本研究では、後者を解析的に評価することとし、金属中の水素濃度は、統計力学的表記の式(3.2)と式(3.5)から算出した。式(3.2)は、ガス拡散平衡といった静的平衡反応による水素濃度を現している。GDPおよびPDPといった動的平衡反応による金属中の水素濃度は、次のようにして算出した。

静的平衡状態にあるとき、金属中の水素の濃度勾配はなくなり、見かけ上、水素の透過量は、0となる。式(3.5)を用いて表すと次のようになる。

$$0 = AD \frac{0}{L} \cdot \cdot \cdot (3.6)$$

この状態から、試料の上流側のガス圧を一定に保ち、下流側を真空状態にすると、金属中に水素の濃度勾配が生じ、透過流速（透過量） ΔJ が生じる。流速が時間変化しなくなった状態、すなわち、動的平衡に達したとき、流速は、金属中のどの位置においても等しく一定となっている。実験で評価した水素透過量は、この動的平衡状態の流速に対応している。透過に関与する水素濃度は、式(3.5)を用いて算出することができ、「静的平衡状態-動的平衡状態」の濃度差に相当する。したがって、GDPの場合、金属中の水素濃度は、動的平衡状態の水素濃度 c_{d-GDP} 、静的平衡状態の水素濃度 c_{s-GDP} 、透過に関与した水素濃度 Δc_{GDP} とすれば、次のように評価される。

$$c_{d-GDP} = c_{s-GDP} - \Delta c_{GDP} \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot (3.7)$$

$$(c_{s-GDP} : Eq.(3.2), \quad \Delta c : Eq.(3.5))$$

一方、PDPの場合は、式(3.3)と(3.4)で示したように、プラズマによって生成した水素原子が、流速に加わることになる（正確に言えば、水素ガスの絶対量は一定としているので、放電によって水素原子が生成されれば、水素分子の量はその分少なくなるわけであるが、本研究では、典型的な弱電離プラズマを生成させており、電離に関わる水素分子は数%以下であると考えられ、水素分子の量は一定とし、放電によって水素原子が加わったと考えている）。すなわち、式(3.5)の流速 J_m を増加させ、濃度 c_m を増加させる。PDPによる金属中の水素濃度 c_{d-PDP} （式(3.7)の項 c_{d-GDP} に相当）も、GDPと同様に式(3.7)で評価できる訳であるが、PDPの静的平衡状態の水素濃度 c_{s-PDP} （式(3.7)の項 c_{s-GDP} に相当）が不明である。しかしながら、式(3.5)から、透過量とそれに関わる濃度変化は、単純な比例関係にあるので、PDPの動的水素濃度は、GDPに促進された分 c_{ac} を乗ずればよい。すなわち、以下のようになる。

$$c_{d-PDP} = c_{d-GDP} c_{ac} \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot (3.8)$$

$$\left(c_{ac} = \frac{\Delta c_{PDP}}{\Delta c_{GDP}} \right)$$

あるいは、式(3.7)を(3.8)に代入して、

$$c_{d-PDP} = c_{s-GDP} c_{ac} - \Delta c_{PDP} \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot (3.9)$$

となる。

次に、GDPにおいて、静的平衡状態から動的平衡状態に移ったときの金属中の水素濃度の変化率 $c_{dev-GDP}$ を温度に対して評価した。変化率は、以下のように定義した。

$$C_{dev-GDP} = \frac{\Delta C_{GDP}}{C_{s-GDP}} \cdot \cdot \cdot (3.10)$$

代表としてむつ相当材 18Cr-8Ni の $c_{dev-GDP}$ の評価結果を Fig.3-3b に示す。変化率は、1000K では 0 と考えてよく、10% の変化率を生じさせるためには、1500K と高温にしなくてはならないことが分かった。これは、PDP に対しても同様なことが言える。したがって、1000K 以下の温度条件であるならば、GDP および PDP とも、透過流速の発生要因となる水素濃度の変化量は、バルク内濃度と比較して極めて小さいので、金属中の水素濃度は、静的平衡状態で評価しても問題にはならないことが分かった（ただし、PDP の場合、透過量に相当する水素ガス圧に換算して評価しなくてはならない）。

3.3.4. GDP と PDP の違い

はじめに、前節の式(3.1)～(3.4)で導入した係数 α の評価を行った。GDP および PDP の対象となる圧力 p_i ($p_i = p_{H_2}, p_{2H}, p_H$) の変化に対しての α の変化を Fig.3-3c に示す。グロー放電によるプラズマ生成の場合、点火可能な P_i の圧力範囲は、大気側で数千バルカル程度である。したがって、 α は、プラズマ生成可能な圧力範囲では、一定 ($\alpha = 9.87 \times 10^{-6}$) と見なして良いことが分かった。

次に、水素透過の実験データ（ただし、25Cr-35Ni については、必要とするポテンシャルが不明なため解析から除いた）および他の研究者^[7,8,11,37,38]による実験データに対して、前述したモデルを適用し、水素透過量から濃度への換算を行った。各研究者の水素透過データをまとめた結果を Fig.3-3d に示し、それらのデータをアレニウス式でファットさせた結果を Table 3-3a に示す。また、それらの水素溶解濃度をまとめた結果を Fig.3-3e に示す。

ここで、特に注目すべき結果は、中原等^[11]による Nb を用いた超透過現象を示した実験データである。金属 (Nb) 中の水素濃度で評価した場合、他の実験データと同様な PDP による水素吸蔵の促進効果を与えたのに過ぎないことが明らかとなった。すなわち、一般に「超透過」と言われている現象は、金属 (Nb) 中の水素濃度の観点から見た場合、一連の PDP の透過過程に他ならないことを意味している。逆に、「超透過」が表れる原因は、定性的に次のように言える。Nb は、高温になるにしたがって、拡散係数は増加する反面、発熱吸蔵型であるため、Nb 中の水素の溶解度は、それとともに減少する性質を持っている。これは、高温になるにしたがって、水素吸蔵過程においては、発熱吸蔵型による水素吸蔵の促進効果を与え、一方、放出過程では、拡散係数の増加と溶解度の減少により、放出の促進効果を与えるために、実験上、「超透過」現象として発現するものと解釈できる。GDP で、超透過現象が発現しない理由は、その詳細は後述するが、金属中に吸蔵される前の表面吸着反応の一連の過程が、「水素分子」の吸着・解離によって支配されているためであり（高温、高水素分圧下ならば、超透過が発現する可能性がある）、一方、PDP では、「原子状水素（水素原子、励起水素原子、正・負水素（原子）イオン等）」が吸蔵に大きな役割を果たしているからである。

さて、前述したモデルの有効性の評価は、換算された水素濃度の実験データに対して、式 (3.1) から (3.3) をカーブフィットさせることによって行った。PDP の水素透過の実験データには、実質的には GDP 効果および 2 種類の PDP（化学吸着後の溶解と直接溶解）効果も含まれている。そこで、PDP の実験データに対してのカーブフィットは、式(3.1)、(3.2)、(3.3)の重ね合わせで行った。その結果を Fig.3-3f ～ 3-3m に示す。また、そのとき使用した物理量^[39-42]を Table 3-3b にまとめて示す。本実験および複数の研究者の実験データ^[7,8,11,37,38]は、モデルによる解析カーブと非常に良く一

致することが分かった。滝沢等^{17,81)}のPDPにおいて、低温側でフィットできない原因は、プラズマの状態が高温側とは異なっているのか、あるいは、定常状態に達していないのかもしれない。前者だとすれば、解析条件を変えることによってカーブフィットは可能であるが、それは屈曲の前後でプラズマの状態が変化したことを意味しているのだから、あり得ないであろう。後者であるとするならば、外れている測定点は、濃度の高い方にシフトすることになるので、解析カーブにフィットできる可能性がある。Table 3-3bに示してあるように、解析した原子状水素の生成量は、ベースとなる水素ガス圧 (H_2) と比較して、 $10 \sim 10^3$ 程度小さく、大きさが異なるのは、原子状水素の生成の方法(中原等は、核融合プラズマと金属との相互作用を研究の対象にしており、その観点から、磁場閉じこめ型の直流放電による比較的高密度なプラズマを生成させている。滝沢等は、金属中の水素同位体効果の研究を行っており、ECR放電による低温プラズマを生成させている。Sharapov等¹³⁷⁾は、核融合炉材料と低エネルギーイオンとの相互作用の研究を行っており、グロー放電によって生成させている。Causey等¹³⁸⁾は、トリチウムを対象に研究を行っており、Lisitano式RF放電による高密度なプラズマを生成させている。)が、各研究者間で異なっていることに起因している。しかしながら、水素原子の生成量は、量的には、決して非現実的なことではない。福政等¹⁴³⁻⁴⁶⁾は、水素プラズマ中の水素の化学種の詳細な定量的評価を行っており、その中で、電子密度に対しての水素原子の密度も評価している。その評価結果をFig.3-3nに示す(水素ガス圧10Paで換算した)。 γ_1 は、Hの壁での H_2 への再結合係数を示す。図中で円で示した部分が、本実験に相当する範囲である。

NiおよびMoの化学吸着による解離のための活性化エネルギー (Q_{chem}) は、解析に推定された量であるが、大きな値となっている。この要因として、金属表面が、酸化膜や水素化物、あるいは炭化水素化物等により覆われていることを示唆している。NiやMoは、水素ガスの高圧条件下で、これらの化合物を生成することが可能である。PDPの水素溶解度をGDPの水素ガス(10Pa)に換算した場合、10MPa程度になるので、高圧条件下で安定な水素化物の生成が可能である(ただし、高圧条件から大気圧程度に減圧されると、水素化物は不安定となり分解が進む)。

水素透過量において、PDPのその勾配は、GDPと比較して、緩やかである。したがって、それらの直線は、ある温度で交わることになる。交点温度は、理想的には、水素分子の解離温度30000Kとなるが、実際には、周りの加熱された金属等から発生した熱電子による電子衝突や接触解離により原子化が進むため、低温側にシフトしてくる。これを裏付ける根拠として、GDPの実験(Ni)で、873K以上で、試料に、PDPよりも一桁小さい程度の電流の流れを確認している。

3.3.5. PDPの水素溶解機構

前述してきた結果をまとめると、PDPによる金属中への水素の溶解は、次のような過程を経て進行するものと考えられる。まず、GDPによる水素の溶解は、これまで通り、水素分子の金属表面への吸着・解離を経て溶解される。一方、PDPによる水素の溶解は、本実験で明らかのように、試料へのバイアスの印加効果が明瞭に表れている。プラズマ中には、水素原子、原子状正・負イオン、励起原子等の原子状水素が存在し、プラズマと試料が等電位の場合、それらは、選択性なしに試料に溶解する。試料にマイナスのバイアスを印加した場合、プラズマ放電によって生成された水素イオンを引き込むので、水素溶解(透過)が、等電位と比較して、加速されると思われるが、実際は、マイナスのバイアス効果は、ほとんどない。一方、プラスのバイアスを印加した場合、すなわち、電子を試料に引き込んだ場合、水素溶解が加速されている。これらの原因は、次のように解釈できる。プラスのバイアスを印加した場合、電子は、平均自由行程が大きいので、試料表面にまで到達することが可能(分光分析の結果からも明らかである)であり、その電子は、試料表面近くに存在する水素原子に取り込まれて負のイオンを生成させ、負のイオンが選択的に試料中に溶解するものと考えられる。一方、マイナスのバイアス印加の場合、プラスのイオンを選択的に

引きつける訳であるが、電子に比べて、平均自由行程が極めて小さいので、移動距離が短く、試料に到達する前に電子により中性化されるため、PDPのマイナスバイアス効果は、小さいと考えられる。プラスバイアス印加で電子を引きつけた場合、加速電子による水素原子の正イオン化が促進されることも考えられるが、平均的な電子温度として数eV程度であるので、正のイオン化よりもむしろ負のイオン化が支配的になっていると思われる。また、前述したように、解析された水素原子の生成量は、水素ガス圧と比較して少ないが、溶解に対して、極めて活性であると言える。電子による励起効果の促進作用は、プラズマ発光分光分析の結果から裏付けられる。H α 線の発光強度は、Fig.3-1fで示したように、バイアス電圧-100Vから浮遊電位 (V_f) 程度までは、ほとんど違いは見られない。高印加電圧-100V付近でのわずかな上昇傾向を示すのは、H $^+$ が試料方向に引きつけられることによるイオン性の励起効果であると考えられる。浮遊電位を越えたあたりから発光強度が増加するのは、電子による励起効果が促進されていることに他ならない。

以上のように、水素透過を透過挙動としてではなく溶解挙動として捉えると、その理論的な展開が極めてスマートになる。

これらのことから、実炉環境で被覆管への水素透過の促進効果を議論するとき、G値あるいはW値で評価されている水の放射線分解によって生成した水素分圧よりも、電子により励起された原子状水素の溶解挙動が重要であることを意味している。

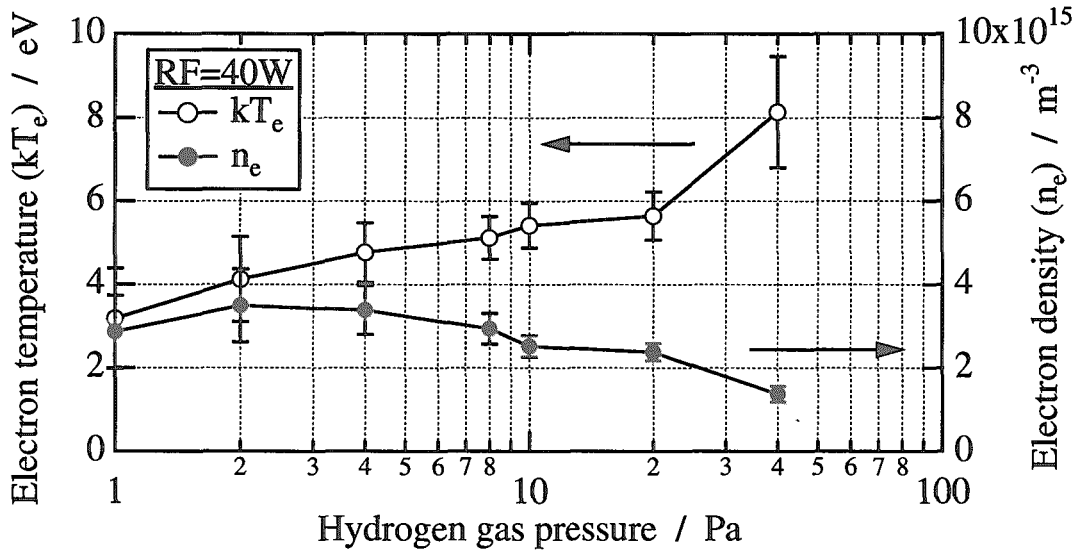


Fig.3-1a Effect of hydrogen pressure on electron density and electron temperature of the hydrogen plasma with RF=40W .

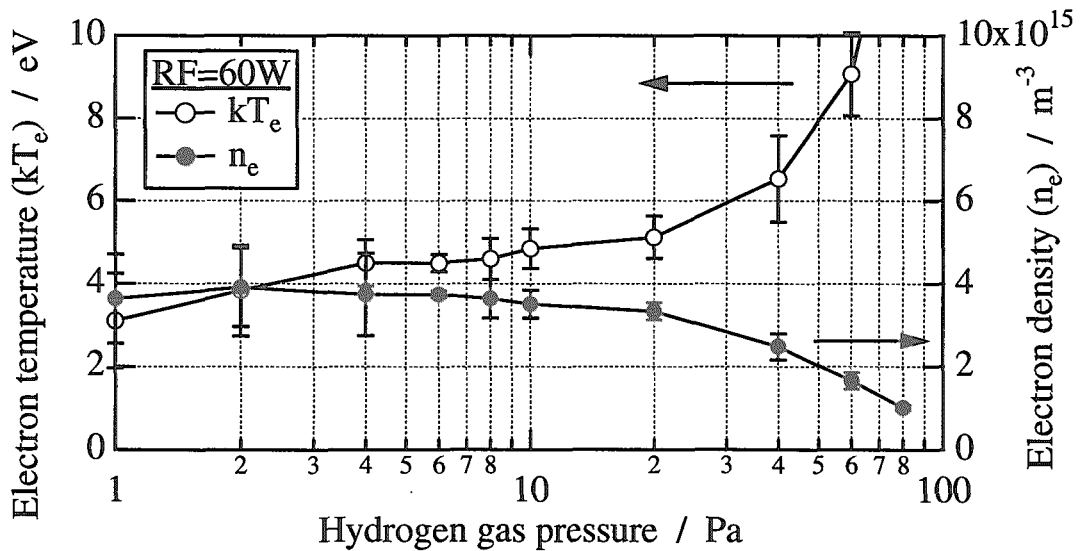


Fig.3-1b Effect of hydrogen pressure on electron density and electron temperature of the hydrogen plasma with RF=60W .

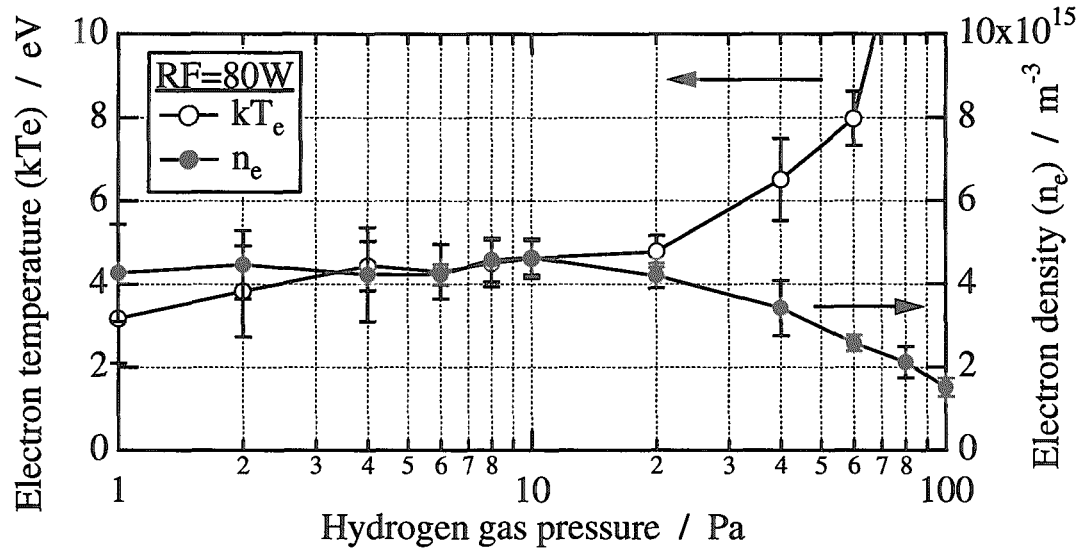


Fig.3-1c Effect of hydrogen pressure on electron density and electron temperature of the hydrogen plasma with RF=80W .

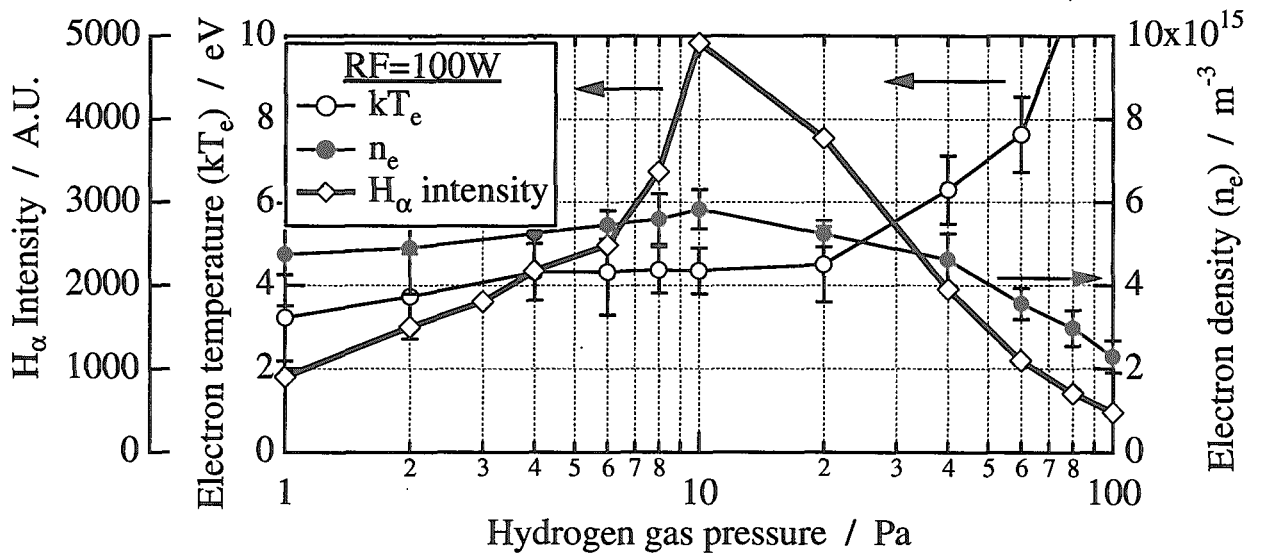


Fig.3-1d Effect of hydrogen pressure on electron density, electron temperature and H_α intensity of the hydrogen plasma with RF=100W .

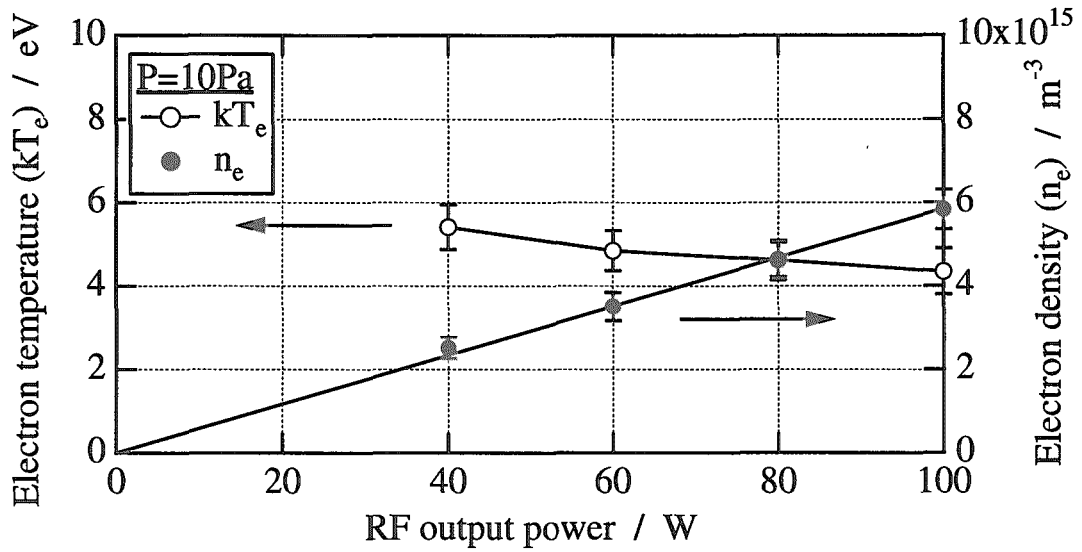


Fig.3-1e Effect of RF output power on electron density and electron temperature.

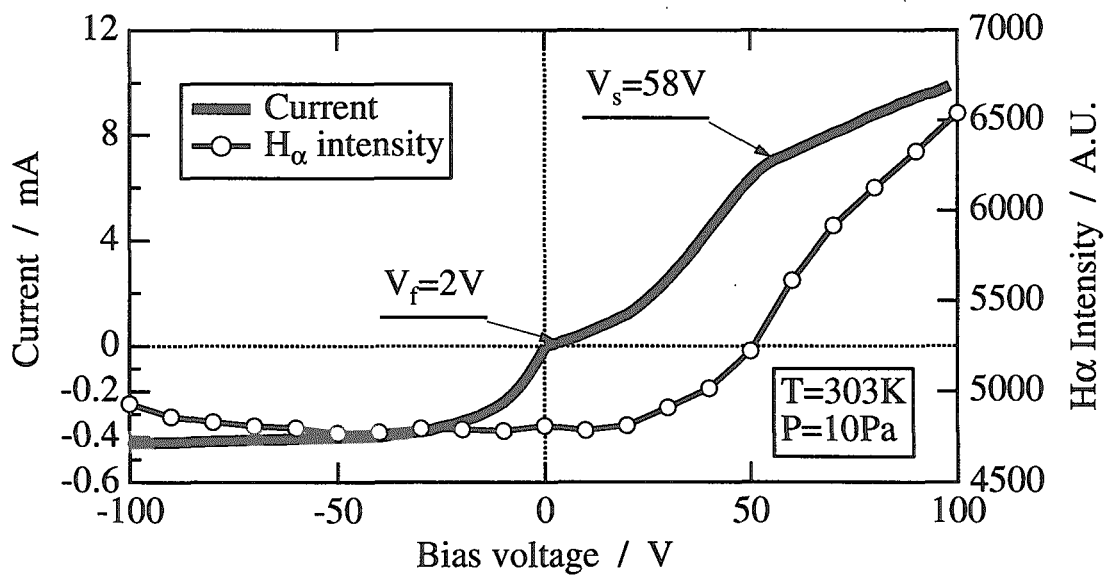


Fig.3-1f V-I property and H_α intensity of hydrogen plasma with RF=100W at P=10Pa.

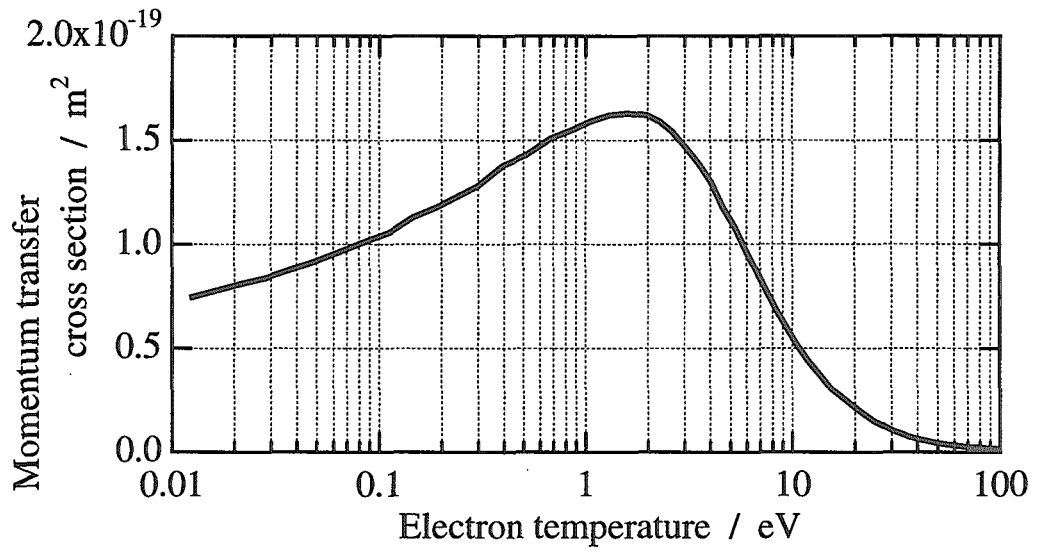


Fig.3-1g Relationship between electron temperature and momentum transfer cross section of H₂.

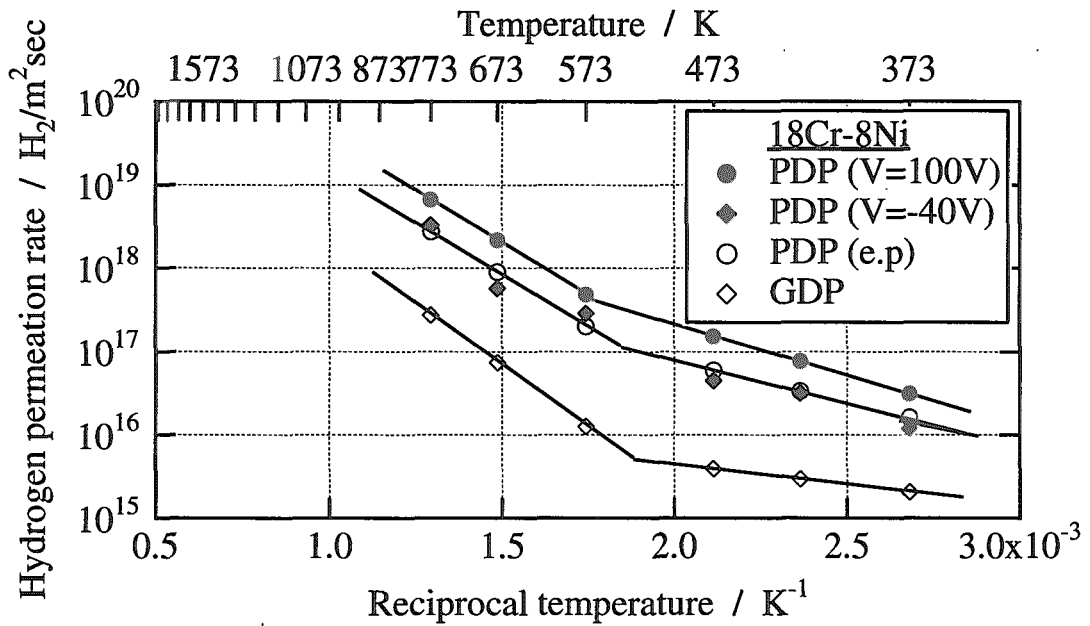


Fig.3-2a Arrhenius plots on hydrogen permeation rate of 18Cr-8Ni stainless steel.

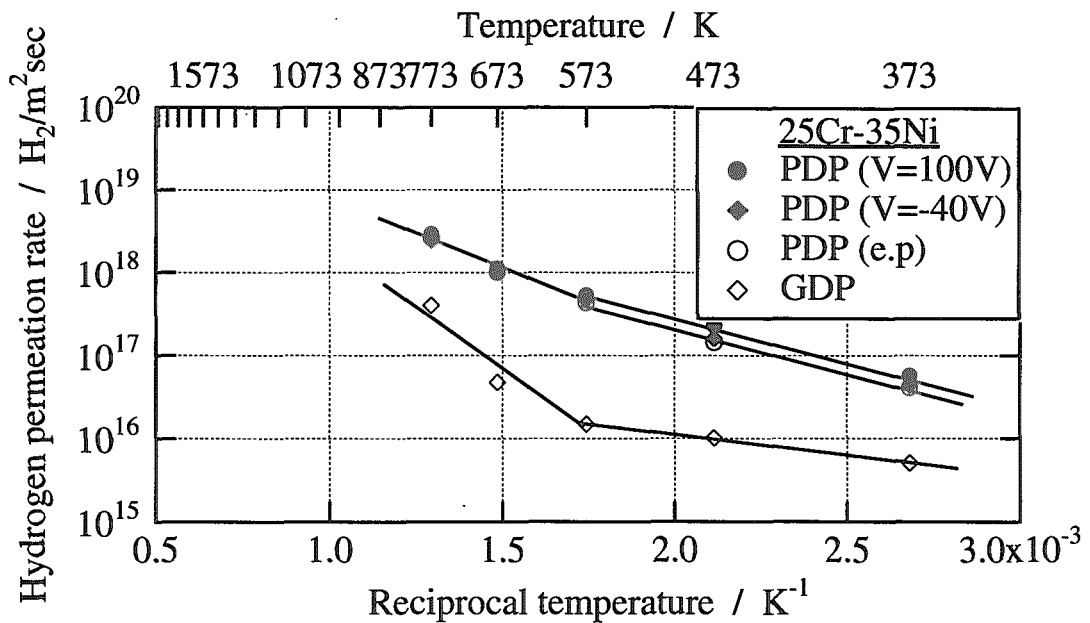


Fig.3-2b Arrhenius plots on hydrogen permeation rate of 25Cr-35Ni stainless steel.

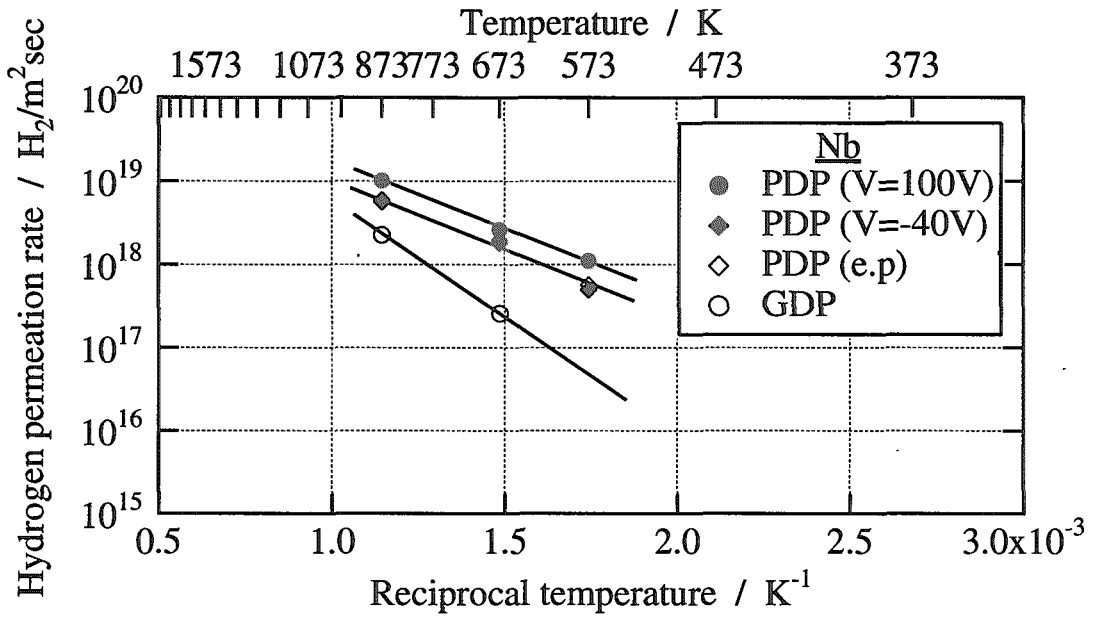


Fig.3-2c Arrhenius plots on hydrogen permeation rate of Nb.

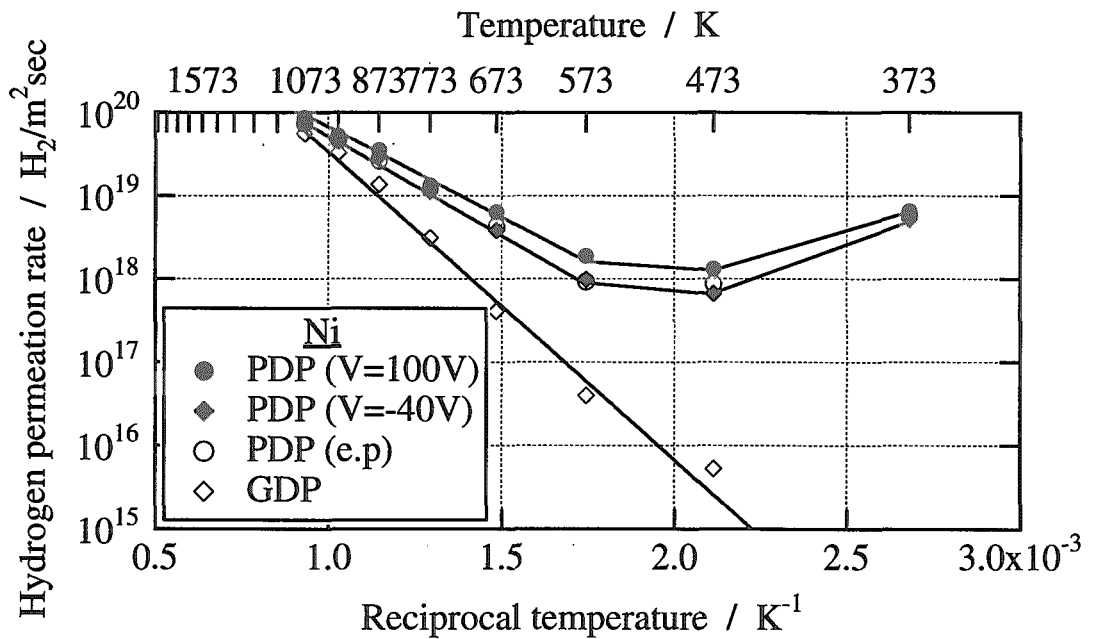


Fig.3-2d Arrhenius plots on hydrogen permeation rate of Ni.

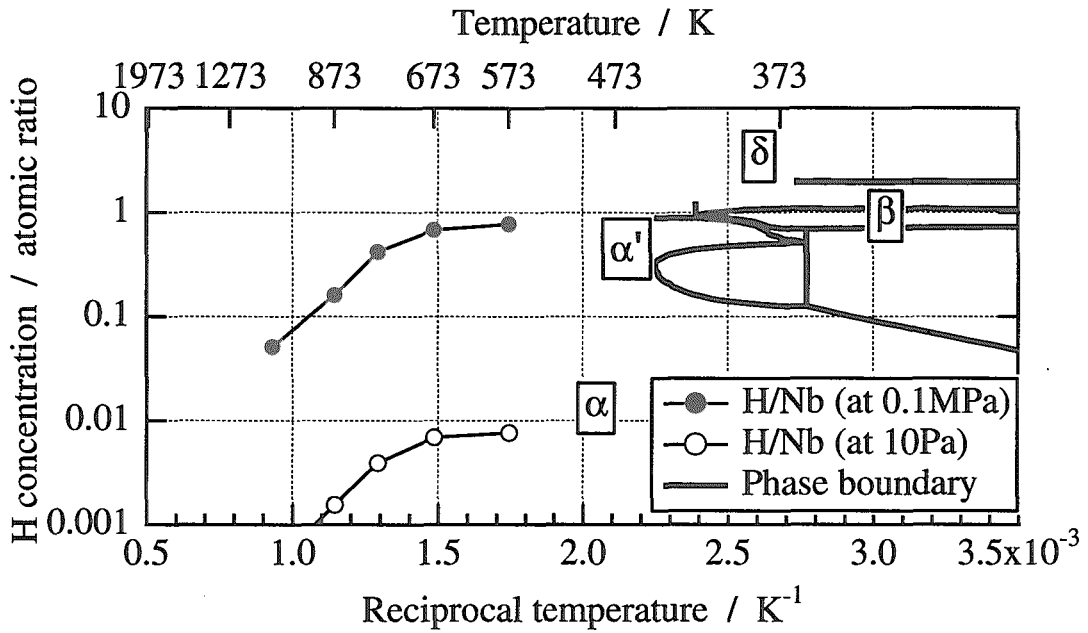


Fig.3-2e Hydrogen solubility and phase diagram for Nb-H system^[25].

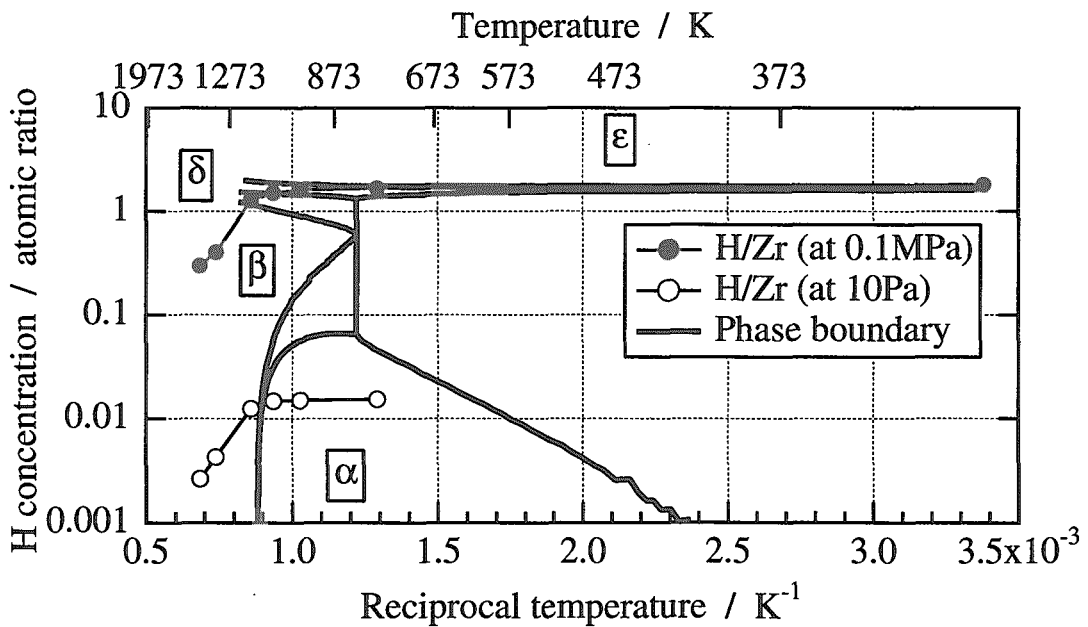
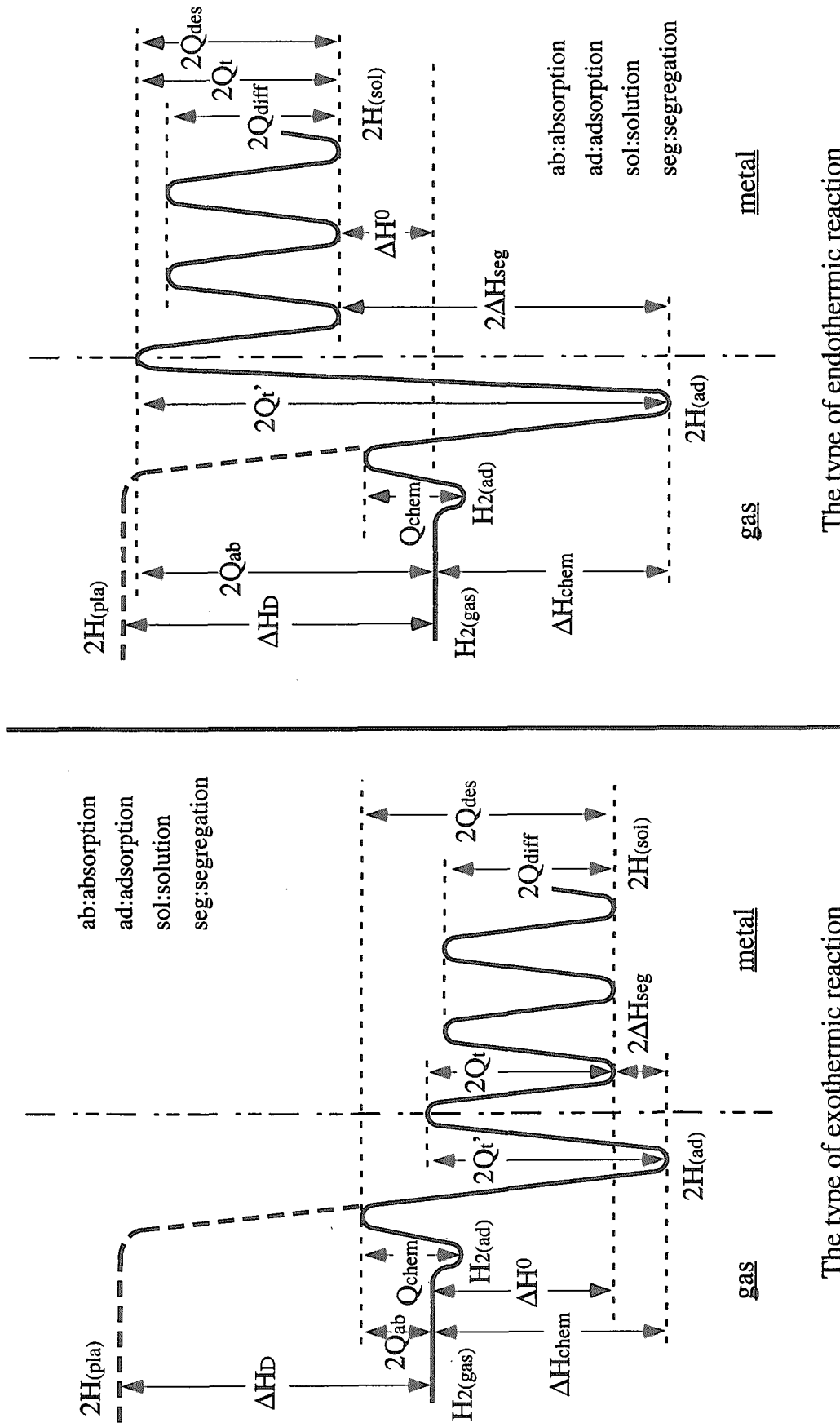


Fig.3-2f Hydrogen solubility and phase diagram for Zr-H system^[25].



The type of exothermic reaction

The type of endothermic reaction

Fig.3-3a Energy diagrams^[36]

ΔH_D : dissociation energy, ΔH_{chem} : heat of chemisorption, ΔH^0 : heat of solution, ΔH_{seg} : heat of segregation, Q_{ab} : experimental activation energy of absorption, Q_{des} : experimental activation energy of desorption, Q_{chem} : true activation energy of dissociative chemisorption, Q or Q' : true activation energy of transfer through metal surface, Q_{diff} : true activation energy of diffusion

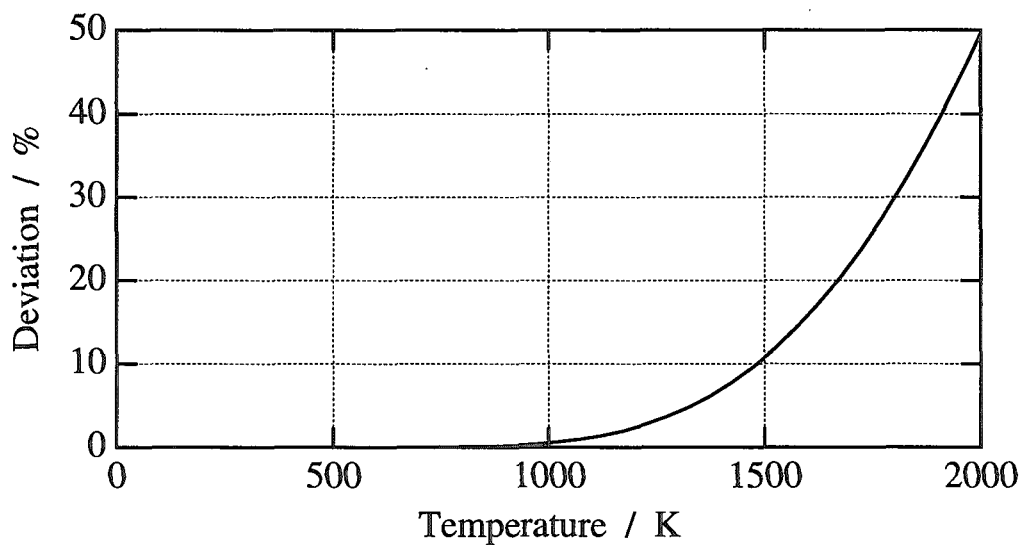


Fig.3-3b Temperature dependency on the changing ratio $c_{\text{dev-GDP}}$.

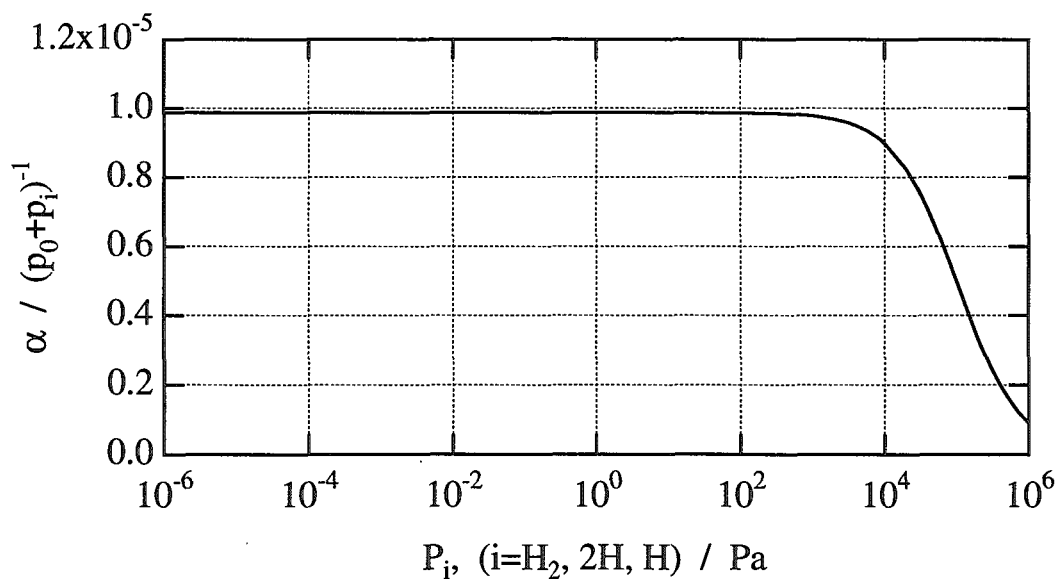


Fig.3-3c The pressure p_i dependency on the the coefficient α .

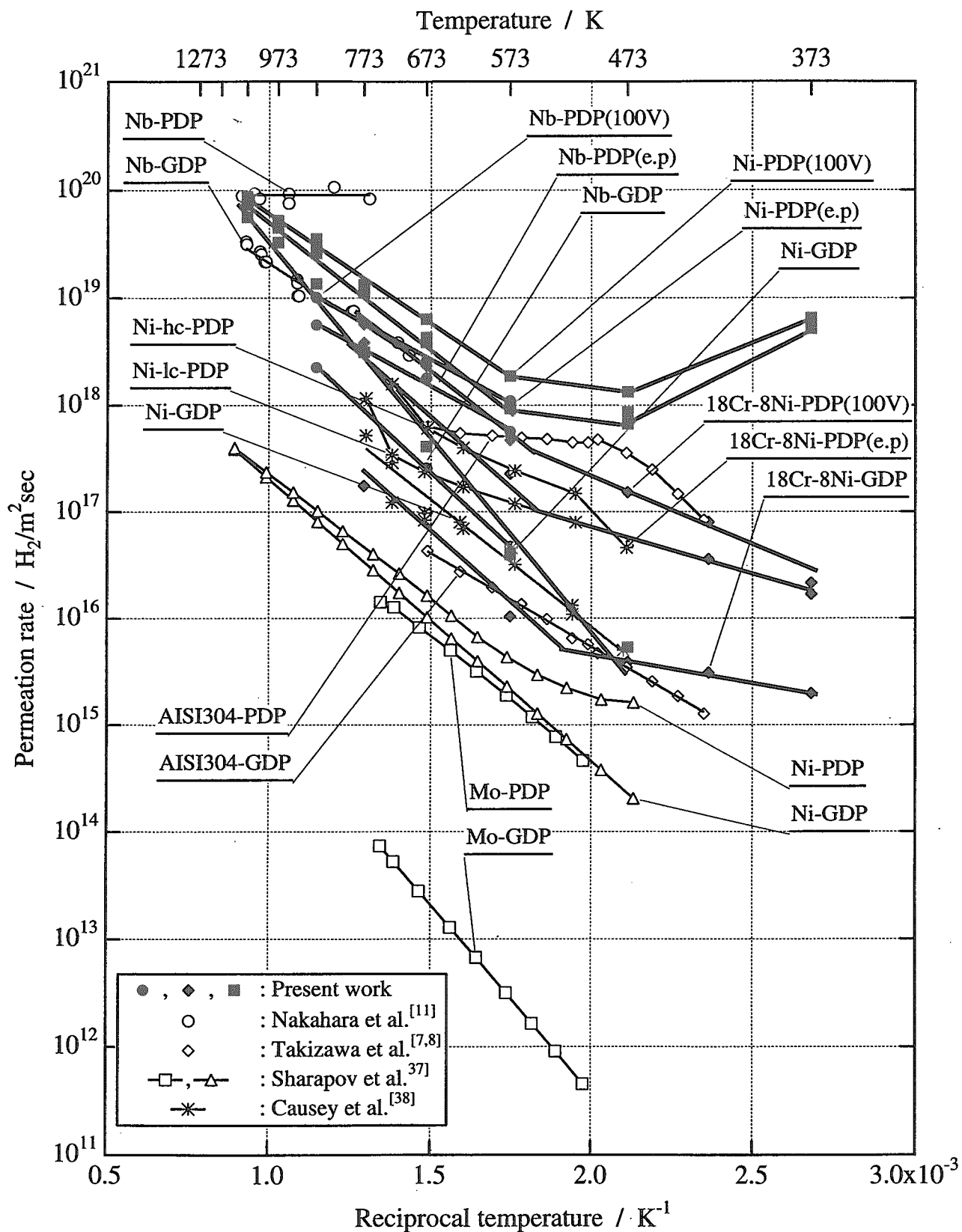


Fig.3-3d Summary of hydrogen permeation rate.

Table 3-3a The list of Arrhenius plot in Fig.3-3d.

Materials	Gas	Pressure / Pa	Temperature area / K ⁻¹	GDP		PDP				
				f ₀ / H ₂ /m ² sec	E / kJ/mol	f ₀ / H ₂ /m ² sec	E / kJ/mol	f ₀ / H ₂ /m ² sec	E / kJ/mol	bias voltage / V
18Cr-8Ni	H ₂	10	< 1.9 x 10 ⁻³	4.31 x 10 ⁻¹⁶	9	7.7 x 10 ⁻¹⁸	19	5.7 x 10 ⁻¹⁹	23	+100
			> 1.9 x 10 ⁻³	1.8 x 10 ⁻²¹	57	5.0 x 10 ⁻²¹	48	1.2 x 10 ⁻²²	48	
25Cr-35Ni	H ₂	10	< 1.9 x 10 ⁻³	1.0 x 10 ⁻¹⁷	9	3.0 x 10 ⁻¹⁹	21	4.0 x 10 ⁻¹⁹	21	+100
			> 1.9 x 10 ⁻³	1.8 x 10 ⁻²¹	57	3.5 x 10 ⁻²⁰	32	3.5 x 10 ⁻²⁰	32	
Zr	H ₂	10	< 2.1 x 10 ⁻³	non detectable	non detectable			non detectable		+100
			> 2.1 x 10 ⁻³	torn	torn					
Nb	H ₂	10	< 1.9 x 10 ⁻³	non detectable	non detectable			non detectable		+100
			> 1.9 x 10 ⁻³	4.0 x 10 ⁻²¹	54	4.5 x 10 ⁻²⁰	32	8.0 x 10 ⁻²⁰	32	
Ni	H ₂	10	> 1.7 x 10 ⁻³	1.64 x 10 ⁻²³	71	1.27 x 10 ⁻²²	46	1.0 x 10 ⁻²²	42	+100
			> 1.4 x 10 ⁻³	1.9 x 10 ⁻²¹	37	8.6 x 10 ⁻¹⁹	0			
AISI304 ^[7,8]	D ₂	66	< 2.0 x 10 ⁻³	1.77 x 10 ⁻¹⁹	34	3.75 x 10 ⁻²²	46			
			> 2.0 x 10 ⁻³			1.68 x 10 ⁻¹⁸	5			
Mo ^[37]	H ₂	1.3x10 ³	> 2.2 x 10 ⁻³	3.98 x 10 ⁻¹⁸	67	3.6 x 10 ⁻¹⁹	47			
			> 2.2 x 10 ⁻³	9.05 x 10 ⁻¹⁹	51	4.67 x 10 ⁻¹⁹	44			
Ni-1c ^[38]	D ₂	0.66	> 2.1 x 10 ⁻³	8.0 x 10 ⁻¹⁹	37	1.2 x 10 ⁻¹⁹	22	1.2 x 10 ⁻¹⁹	22	-85
			> 2.1 x 10 ⁻³			1.0 x 10 ⁻²⁰	28	1.0 x 10 ⁻²⁰	28	

e.p : equi-potential with plasma
 f.p : floating potential
 H₂ permeation rate : f = f₀exp (-E/RT)

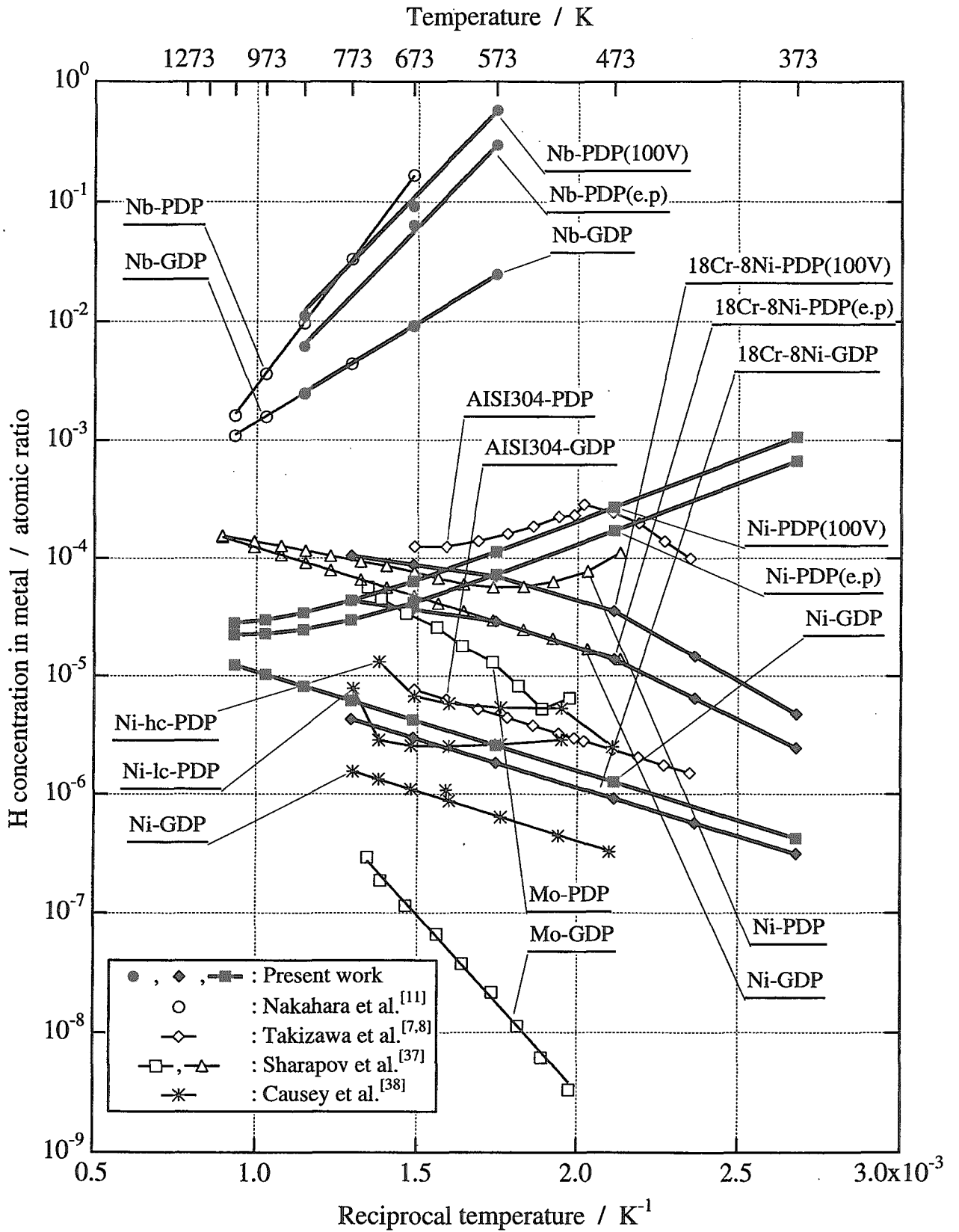


Fig.3-3e Summary of hydrogen solubility.

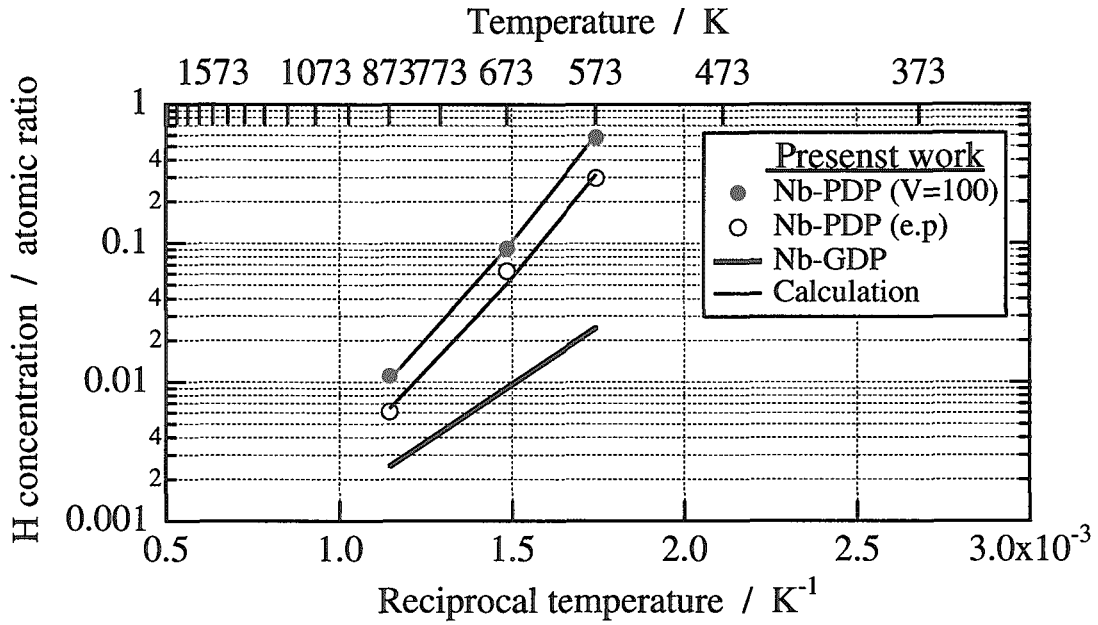


Fig.3-3f Analysis of hydrogen solubility in Nb under GDP and PDP conditions.

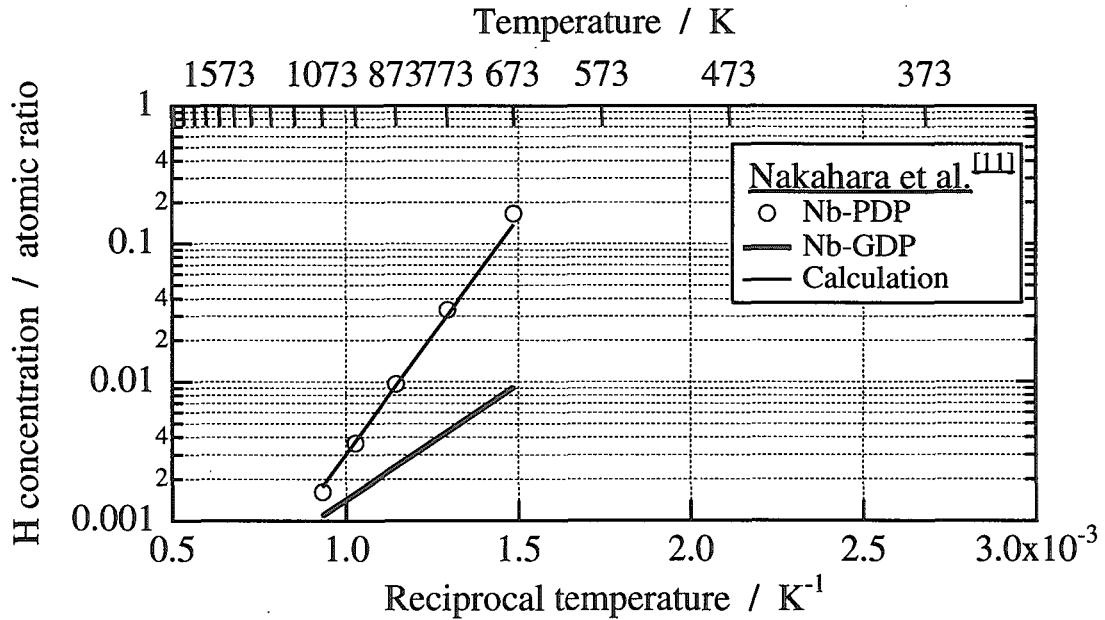


Fig.3-3g Analysis of hydrogen solubility in Nb¹¹¹ under GDP and PDP conditions.

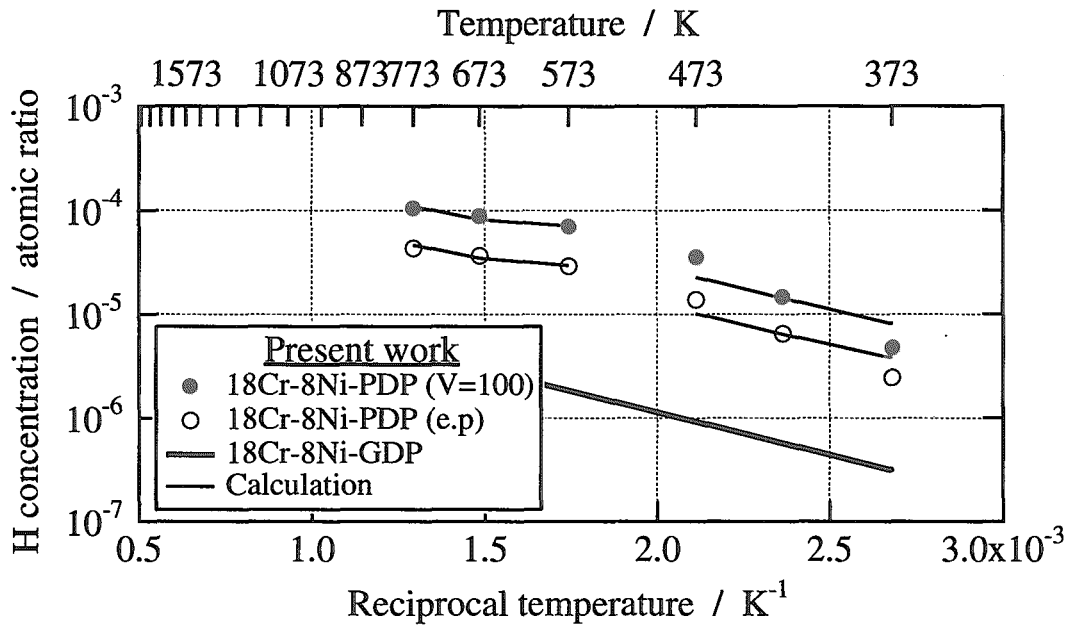


Fig.3-3h Analysis of hydrogen solubility in 18Cr-8Ni under GDP and PDP conditions.

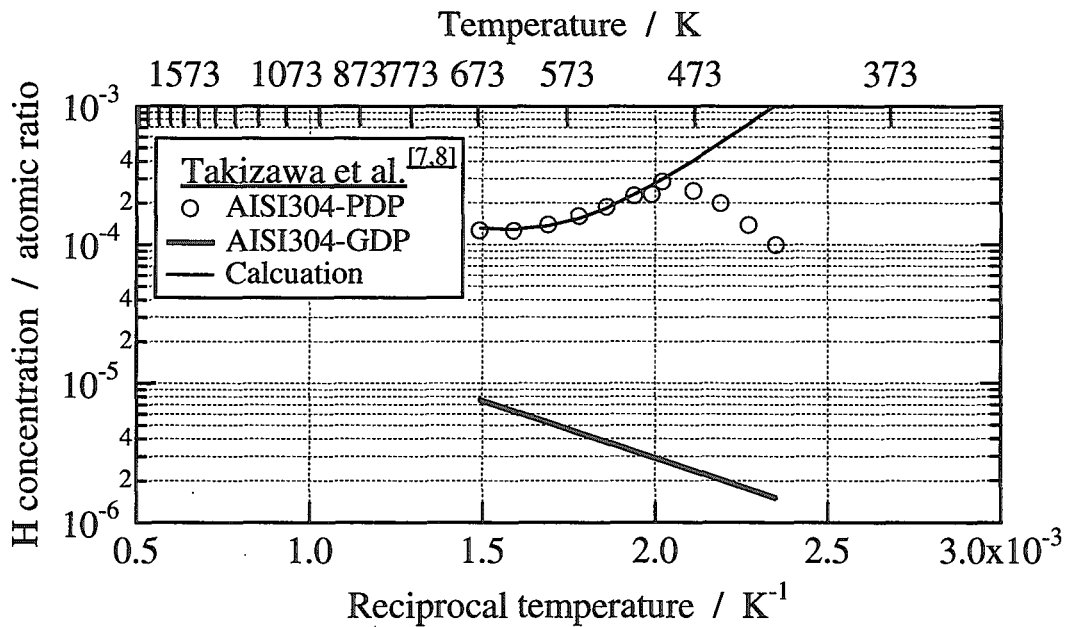


Fig.3-3i Analysis of hydrogen solubility in AISI304^[7,8] under GDP and PDP conditions.

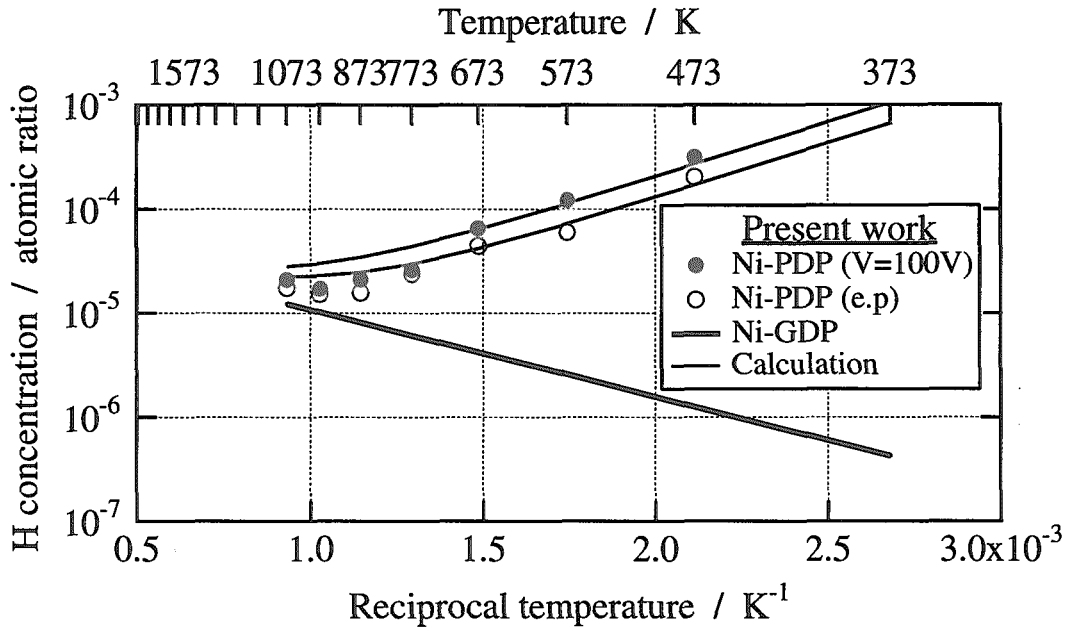


Fig.3-3j Analysis of hydrogen solubility in Ni under GDP and PDP conditions.

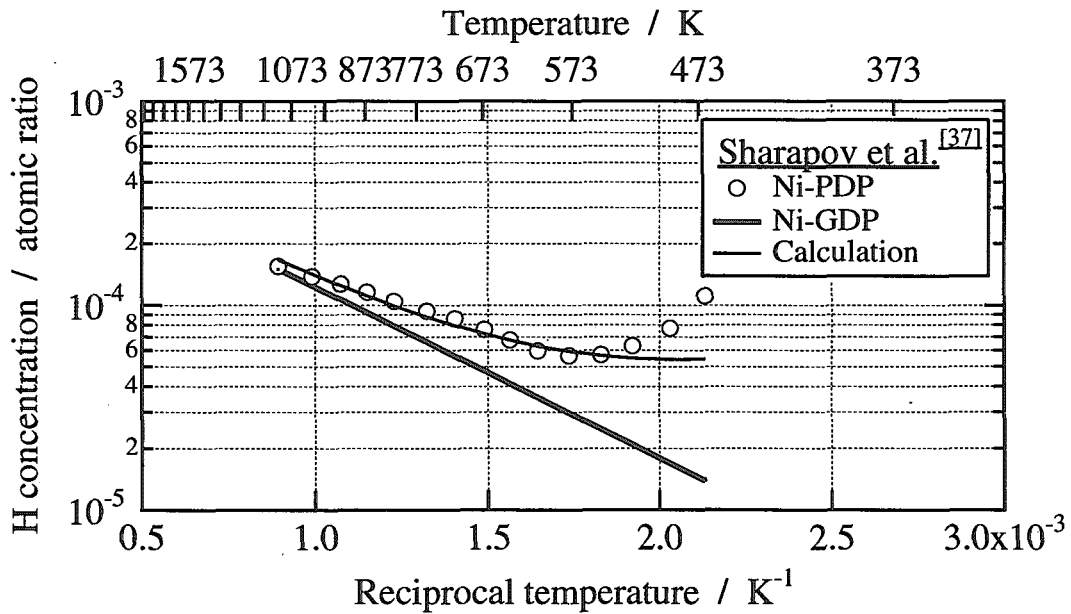


Fig.3-3k Analysis of hydrogen solubility in $Ni^{37}I$ under GDP and PDP conditions.

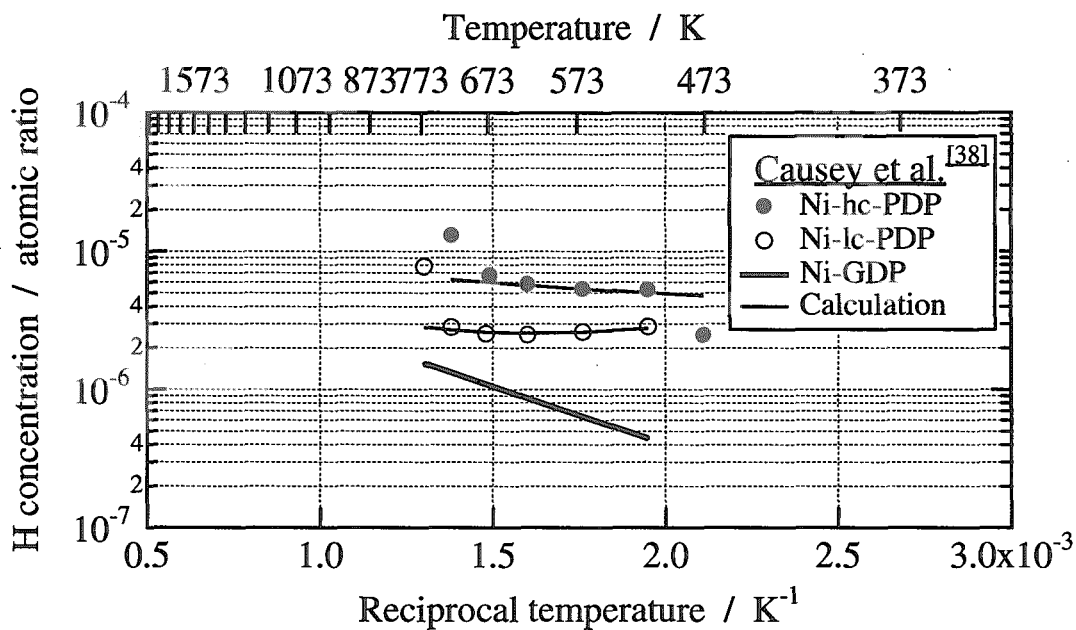


Fig.3-3l Analysis of hydrogen solubility in Ni^[38] under GDP and PDP conditions.

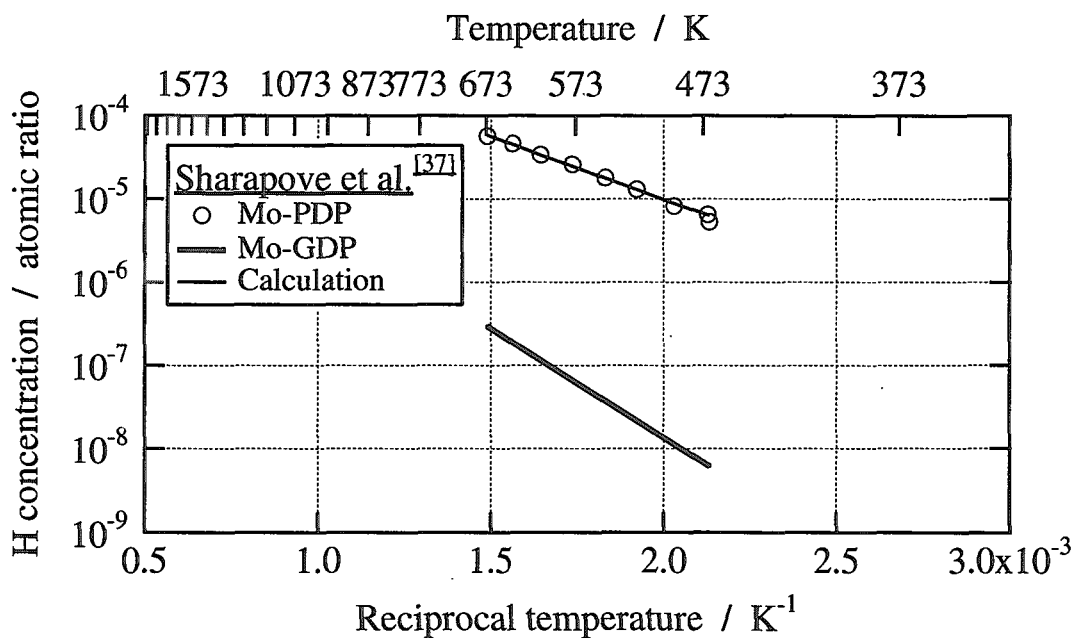


Fig.3-3m Analysis of hydrogen solubility in Mo^[37] under GDP and PDP conditions.

Table 3-3b The list of energies in Fig.3-3f to 3-3m.

Materials	$Q_{diff} /$ kJ/mol H	$Q_{chem} /$ kJ/mol H ₂	$P_{H_2}^* /$ Pa	$P_{H_2}^* /$ Pa	$P_{H_2}^* /$ Pa	$\Delta H_{sol} /$ kJ/mol H	$\Delta H_{pla-ab}^0 /$ kJ/mol H	$\Delta H_{pla-di}^0 /$ kJ/mol H
18Cr-8Ni	49.7	0	8.8×10^{-3} (e.p) 5.4×10^{-2} (V=100V)	1.6×10^{-4} (e.p) 4.0×10^{-4} (V=100V)	15.7	15.7*	-34.3	
Nb	10	10.7	1.0×10^{-5} (e.p) 4.0×10^{-5} (V=100V)	3.0×10^{-3} (e.p) 6.0×10^{-3} (V=100V)	-34	-37.3	-65.5	
Ni	40.5	72	2.0×10^{-8} (e.p) 5.0×10^{-8} (V=100V)	1.0×10^{-2}	16	-20*	11.5	
Nb ^[11]	10	10.7	3.0×10^{-5}	2.3×10^{-2}	-34	-37.3	-65.5	
AISI304 ^[7,8]	49.7	0	1.0×10^{-1}	4.9×10^{-4}	15.7	15.7*	-34.3	
Mo ^[37]	10.4	42	2.5×10^{-1}	2.0×10^{-2}	50	29*	19.7	
Ni ^[37]	40.5	46	8.0×10^{-7}	1.0×10^{-2}	16	-7*	11.5	
Ni-1c ^[38]	40.5	48	2.3×10^{-9}	1.0×10^{-2}	16	-8*	11.5	
Ni-hc ^[38]	40.5	30	6.0×10^{-7}	3.0×10^{-2}	16	1*	11.5	

* estimated value

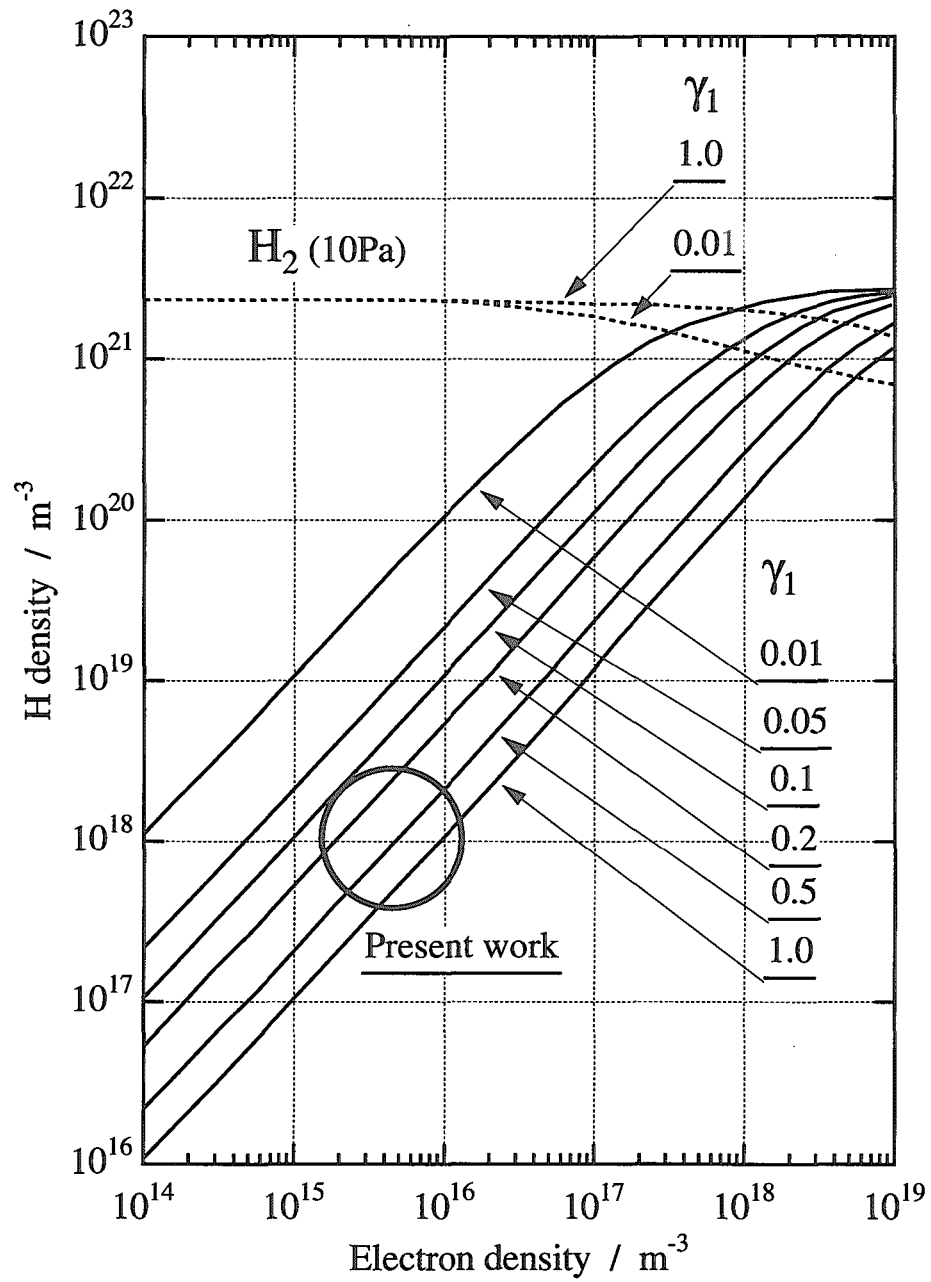


Fig.3-3n Effect of wall recombination coefficients γ_1 for H and H₂ densities versus n_e ^[45].

4. 総括

本研究では、革新的軽水炉用燃料被覆管の開発研究の一環として、実環境で想定される低速電子励起水素による材料間の水素透過挙動の違いについて、適切な低温プラズマ水素透過試験装置を製作したほか、同装置を用いて被覆管候補材等の材料間の水素透過挙動の違いを基礎的に評価した。以下に得られた結果を総括する。

- (1) 本研究で製作したRF励起の水素透過試験装置は、トリプルプローブ法によるプラズマ診断から電子密度が10Pa(RF=100W)で極大値を示し、RF出力に比例して増加した。シングルプローブ法によるV-I特性の評価から、浮遊電位+2V、空間電位+58Vを示した。発光分光分析では、 H_{α} 線の強度は10Pa付近で極大値を示し、電子密度の極大値と一致し、当該条件を水素透過試験条件に選定した。
- (2) いずれの材料にもPDPによる水素透過促進効果が確認された。オーステナイト相安定性の低いステンレス鋼従来材と25Cr-35Ni系合金開発材には、転位と水素の相互作用が生じる低温温度領域で、水素透過挙動に大きな違いが見られた。前者では、水素透過速度の温度依存性に明瞭な屈曲が認められ、バイアス効果も顕著に現れた。今回の測定範囲では、Zrは、水素放出が観察されず、水素化物生成に伴い脆化した。一方、同条件でもNbは水素脆化を示さずに水素透過挙動が解析でき、ライナー材としての適性を示した。
- (3) PDPによる水素透過速度のモデリングでは、従来薄膜の水素透過モデルにおける不確かな再結合係数を想定した解析法ではなく、水素の溶解平衡に着目した解析を行い、水素透過速度の温度依存性を統一的に説明することが出来た。その手法は、多くの研究者の実験データや見掛け上温度に独立な超透過現象を、画一的に説明できる。

実炉環境で確認されている数桁以上高い被覆管中への水素透過の促進作用は、従来の熱力学的知見から説明困難であるが、多量に生成した原子状水素(水素原子、励起水素原子、水素原子正・負イオン等)に起因すると考えると、十分に解釈することが可能であり、実炉環境の被覆管中への水素透過促進機構を支配因子の解析手法として十分に役立つものと推察される。

謝 辞

本論文をまとめるにあたり、耐食材料研究グループの井岡 郁夫氏・濱田 省三氏・深谷 清氏から貴重なアドバイスを受けることができ、感謝いたします。さらに、表面化学研究グループの馬場祐治リーダーには、御多忙中にもかかわらず、査読をご快諾していただきまして、誠に有り難うございました。

また、研究を遂行するにあたり、日頃からの相談の窓口となっていただきました科学技術振興事業団の大山 健志氏ならびに関根仁氏、そして、科学技術特別研究員事務局の加藤 ルリ子さんに心からお礼申し上げます。

参考文献

- [1] F. Garzarolli et al., Proc. ANS Topical Meeting, Orlando, USA, 3-55 (1985).
- [2] 軽水炉燃料のふるまい編集委員会, “実務テキストシリーズ No.3 軽水炉燃料のふるまい”, 原子力安全研究協会 (1998).
- [3] M. Okamoto, T. Yoshida, M. Takizawa, M. Aida, M. Nomura and Y. Fujii, “PDP of hydrogen isotopes in a low temperature plasma”, *Fusion Tech.* 14, 689-694 (1988).
- [4] M. Okamoto, P. Kim, M. Takizawa, M. Aida, and Y. Fujii, “Isotope effect in PDP of hydrogen”, *Fusion Tech.* 21, 753-759 (1992).
- [5] P. Kim, Y. Sougawa, M. Nomura, M. Okamoto and Y. Fujii, “Mechanism of plasma driven permeation”, *Fusion Tech.* 21, 833-838 (1992).
- [6] M. Takizawa, K. Kiuchi, M. Okamoto and Y. Fujii, “Surface condition effects on plasma driven permeation”, *J. Nucl. Mater.* 284, 15-18 (1997).
- [7] 滝沢真之, “低温プラズマ駆動水素透過現象に関する研究”, JAERI-Research 98-019 (1998).
- [8] 滝沢真之, 木内清, 石塚秀敏, 寒川泰紀, 遠藤琢哉, 藤井靖彦, “低温プラズマが誘起する水素透過”, プラズマ・核融合学会誌 第75巻第4号, 432-443 (1999).
- [9] A. I. Livshits, M. E. Notkin, A. A. Samartsev, A. O. Busnyuk, A. Yu. Doroshin and V. I. Pistunovich, “Superpermeability to fast and thermal hydrogen particles: applications to the pumping and recycling of hydrogen isotopes”, *J. Nucl. Mater.* 196-198, 159-163 (1992).
- [10] Y. Nakamura, N. Ohyabu, A. I. Livshits, V. N. Alimov, A. O. Busnyuk and I. P. Grigoriadi, “Test device for plasma-driven permeation experiments”, *International workshop on hydrogen recycle at plasma facing materials.* pp65-71, Tokyo (Japan), 15-16 Oct. (1998), UTNL-R-0380.
- [11] Y. Nakahara, Y. Nakamura, N. Ohyabu, H. Suzuki, A. O. Busnyuk and V. N. Alimov, “Superpermeable membrane for particle control in divertor: the effect of impurity deposition”, *Fusion Eng. and Des.* 51-52, 243-248 (2000).
- [12] 木内清, 井岡郁夫等, “高性能燃料被覆管材質の研究”, JAERI-Research 2002-008 (2002).
- [13] 小河浩晃, 木内清, 佐分利禎, 深谷清, “希ガス-酸素系の低温プラズマ励起反応に関する研究”, JAERI-Research 2001-023 (2001).
- [14] 日本学術振興会プラズマ材料科学第153委員会, “プラズマ材料科学ハンドブック”, オーム社 (1992).
- [15] T. Okuda and K. Yamamoto, “Asymmetrical Triple Probe Method for Determining Energy Distribution of Electron in Plasma”, *J. Appl. Phys.* 31, 158 (1960).
- [16] S.-L. Chen and T. Sekiguchi, “Instantaneous Direct-Display System of Plasma Parameters by Means of Triple-Probe”, *J. Appl. Phys.* 36, 2363 (1965).
- [17] 電気学会放電ハンドブック出版委員会編, “放電ハンドブック 上・下巻”, オーム社 (1998)

- [18] K. Kiuchi and R. B. McLellan, "The Solubility and Diffusivity of Hydrogen in Well-Annealed and Deformed Iron" , *Acta Metall.* **31**, No.7, 961-984 (1983).
- [19] T. B. Massalski et al., "Binary Alloy Phase Diagrams" , Second Edition **Vol.1-3**, The Materials Information Society (1996).
- [20] M. Hansen et al., "Constitution of Binary Alloys" , Second Edition, Materials Science and Engineering Series, McGraw-Hill Book Company (1958).
- [21] F. A. Shunk et al., "Constitution of Binary Alloys" , Second Supplement, Materials Science and Engineering Series, McGraw-Hill Book Company (1969).
- [22] W. M. Mueller, J. P. Blackledge and G. G. Libowitz, "Metal Hydrides" , Academic press, New York and London (1968).
- [23] G. Alefeld and J. Volkl, "Hydrogen in Metals I, II" , Topics in Applied Physics, **Vol.28-29**, Springer-Verlag (1978).
- [24] W. M. Albrecht, W. D. Goode and M. W. Mallett, "The niobium-hydrogen system" , *J. Electrochem. Soc.* **106**, 981 (1956).
- [25] 小河浩晃、佐分利禎、木内清、 "高性能被覆管材料選定のための金属-水素相互作用の基礎的研究" , JAERI-Research 2000-055 (2000).
- [26] M. I. Baskes, "A calculation of the surface recombination rate constant for hydrogen isotopes on metals" , *J. Nucl. Mater.* **92**, 318-324 (1980).
- [27] B. L. Doyle, "A simple theory for maximum H inventory and release: a new transport parameter" , *J. Nucl. Mater.* **111 & 112**, 628-635 (1982).
- [28] D. K. Brice and B. L. Doyle, "Steady state hydrogen transport in solids exposed to fusion reactor plasma Part 1:Theory" , *J. Nucl. Mater.* **120**, 230-244 (1984).
- [29] D. K. Brice and B. L. Doyle, "Steady state hydrogen transport in solid" , *Radi. Effect.* **89**, 21-48 (1985).
- [30] M. A. Pick, "The dependence of the hydrogen concentration in metals on the surface impurities" , *J. Nucl. Mater.* **145-147**, 297-300 (1987).
- [31] D. K. Brice and B. L. Doyle, "Simultaneous gas- and plasma-driven hydrogen transport in solids" , *J. Vac. Sci. Technol.* **A5**, 2311 (1987).
- [32] K. Yamaguchi, S. Tanabe and M. Yamawaki, "The modeling of hydrogen transport in metals and its application to the evaluation of hydrogen permeation and inventories" , *J. Nucl. Mater.* **179-181**, 325-328 (1991).
- [33] A. I. Livshits, "Superpermeability of solid membranes and gas evacuation" , *Vacuum* **29**, 103-112 (1978).
- [34] V. G. Horz and E. Fromm, "Gas-metal reactions in systems of high-melting metals with nitrogen or oxygen" , *Z. Metallkde* **Bd.61**, H11, 819-827 (1970), German.
- [35] G. Horz, "Mechanisms and kinetics of absorption and desorption reactions in systems of refractory

- metals with nitrogen, oxygen or carbon” , *Metall. Trans.* **3**, 3069-3076 (1972).
- [36] E. Fromm and G. Horz, “Hydrogen, nitrogen, oxygen, and carbon in metals” , *International Metals Reviews*, Nos. **5** and **6**, Review 256, pp269-311 (1980).
- [37] V. M. Sharapov, A. I. Pavlov and A. P. Zakharov, “Hydrogen permeability of some structural materials under low-energy ion bombardment” , *Russian J. Phys Chemi.*, **56**, 730-733 (1982).
- [38] R. A. Causey and M. I. Baskes, “Plasma-driven permeation of deuterium in nickel” , *J. Nucl. Mater.* **145-147**, 284-287 (1987).
- [39] T. Tanabe, Y. Yamanishi, K. Sawada and S. Imoto, “Hydrogen transport in stainless steels” , *J. Nucl. Mater.* **122&123**, 1568-1572 (1984).
- [40] 深井有, “金属中の水素 I-IX” , 日本金属学会会報 第24巻第7,8,9,10,12号 (1985), 第25巻第4,7,11号 (1986), 第26巻3号 (1987).
- [41] 深井有, 田中一英, 内田裕久, 材料学シリーズ “水素と金属 次世代への材料” , 内田老鶴圃 (1998).
- [42] M. A. Pick, “Kinetics of hydrogen absorption-desorption by niobium” , *Phys. Rev. B* **24**, 4287-4294 (1981).
- [43] O. Fukumasa, R. Itatani, S. Saeki, K. Osaki and S. Sakiyama, “Wall effects on the percentage of atomic ions in a hydrogen plasma” , *Phys. Lett.* **100A**, 186-190 (1984).
- [44] O. Fukumasa, R. Itatani, and S. Saeki, “Numerical simulation of hydrogen ion species in the steady-state plasma of a low-pressure ion source” , *J. Phys. D: Appl. Phys.* **18**, 2433-2449 (1985).
- [45] O. Fukumasa, “Numerical studies on the optimisation of volume-produced H⁺ ions in the single-chamber system” , *J. Phys. D: Appl. Phys.* **22**, 1668-1679 (1989).
- [46] O. Fukumasa, S. Saeki and S. Shiratake, “Enhancement of H⁺ production in a multicusp source by proper selection of wall material” , *Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. B* **37/38**, 176-179 (1989).

国際単位系 (SI) と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分, 時, 日	min, h, d
度, 分, 秒	°, ', "
リットル	l, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

$1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$
 $1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10^{18}	エクサ	E
10^{15}	ペタ	P
10^{12}	テラ	T
10^9	ギガ	G
10^6	メガ	M
10^3	キロ	k
10^2	ヘクト	h
10^1	デカ	da
10^{-1}	デシ	d
10^{-2}	センチ	c
10^{-3}	ミリ	m
10^{-6}	マイクロ	μ
10^{-9}	ナノ	n
10^{-12}	ピコ	p
10^{-15}	フェムト	f
10^{-18}	アト	a

表3 固有の名称をもつ SI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s^{-1}
力	ニュートン	N	$\text{m} \cdot \text{kg} / \text{s}^2$
圧力, 応力	パスカル	Pa	N / m^2
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	$\text{N} \cdot \text{m}$
工率, 放射束	ワット	W	J / s
電気量, 電荷	クーロン	C	$\text{A} \cdot \text{s}$
電位, 電圧, 起電力	ボルト	V	W / A
静電容量	ファラド	F	C / V
電気抵抗	オーム	Ω	V / A
コンダクタンス	ジーメン	S	A / V
磁束	ウェーバ	Wb	$\text{V} \cdot \text{s}$
磁束密度	テスラ	T	Wb / m^2
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb / A
セルシウス温度	セルシウス度	$^{\circ}\text{C}$	
光度	ルーメン	lm	$\text{cd} \cdot \text{sr}$
照射度	ルクス	lx	lm / m^2
放射能	ベクレル	Bq	s^{-1}
吸収線量	グレイ	Gy	J / kg
線量当量	シーベルト	Sv	J / kg

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オングストローム	\AA
バ	b
バル	bar
ガール	Gal
キュリー	Ci
レントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

$1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$
 $1 \text{ b} = 100 \text{ fm}^2 = 10^{-28} \text{ m}^2$
 $1 \text{ bar} = 0.1 \text{ MPa} = 10^5 \text{ Pa}$
 $1 \text{ Gal} = 1 \text{ cm} / \text{s}^2 = 10^{-2} \text{ m} / \text{s}^2$
 $1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$
 $1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{ C} / \text{kg}$
 $1 \text{ rad} = 1 \text{ cGy} = 10^{-2} \text{ Gy}$
 $1 \text{ rem} = 1 \text{ cSv} = 10^{-2} \text{ Sv}$

(注)

- 表1-5は「国際単位系」第5版, 国際度量衡局 1985年刊行による。ただし, 1 eV および 1 uの値は CODATA の1986年推奨値によった。
- 表4には海里, ノット, アール, ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは, JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令では bar, barn および「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換算表

力	N (=10 ⁵ dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

粘度 $1 \text{ Pa} \cdot \text{s} (\text{N} \cdot \text{s} / \text{m}^2) = 10 \text{ P} (\text{ポアズ}) (\text{g} / (\text{cm} \cdot \text{s}))$
 動粘度 $1 \text{ m}^2 / \text{s} = 10^4 \text{ St} (\text{ストークス}) (\text{cm}^2 / \text{s})$

圧	MPa (=10 bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg (Torr)	lbf/in ² (psi)
	1	10.1972	9.86923	7.50062×10^3	145.038
力	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322×10^{-4}	1.35951×10^{-3}	1.31579×10^{-3}	1	1.93368×10^{-2}
	6.89476×10^{-3}	7.03070×10^{-2}	6.80460×10^{-2}	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J (=10 ⁷ erg)	kgf·m	kW·h	cal (計量法)	Btu	ft·lbf	eV	1 cal = 4.18605 J (計量法)
	1	0.101972	2.77778×10^{-7}	0.238889	9.47813×10^{-4}	0.737562	6.24150×10^{18}	= 4.184 J (熱化学)
	9.80665	1	2.72407×10^{-6}	2.34270	9.29487×10^{-3}	7.23301	6.12082×10^{19}	= 4.1855 J (15 °C)
	3.6×10^6	3.67098×10^5	1	8.59999×10^5	3412.13	2.65522×10^6	2.24694×10^{25}	= 4.1868 J (国際蒸気表)
	4.18605	0.426885	1.16279×10^{-6}	1	3.96759×10^{-3}	3.08747	2.61272×10^{19}	仕事率 1 PS (仏馬力)
	1055.06	107.586	2.93072×10^{-4}	252.042	1	778.172	6.58515×10^{21}	= 75 kgf·m/s
	1.35582	0.138255	3.76616×10^{-7}	0.323890	1.28506×10^{-3}	1	8.46233×10^{18}	= 735.499 W
	1.60218×10^{19}	1.63377×10^{20}	4.45050×10^{-26}	3.82743×10^{-20}	1.51857×10^{-22}	1.18171×10^{-19}	1	

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270×10^{-11}
	3.7×10^{10}	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58×10^{-4}	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

低温プラズマ存在下における被覆管材の水素透過挙動の評価

R100

古紙配合率100%
白色度70%再生紙を使用しています