

JAERI - Research

2003-018



JP0350560



イオン駆動透過法によるニッケル中のトリチウムと
重水素の拡散及び表面再結合に関する同位体効果の
測定と評価

2003年9月

中村 博文・西 正孝・杉崎 昌和*

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。
入手の問合せは、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）で複写による実費領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, 2003

編集兼発行 日本原子力研究所

イオン駆動透過法によるニッケル中のトリチウムと重水素の拡散及び表面再結合に関する
同位体効果の測定と評価

日本原子力研究所那珂研究所核融合工学部
中村 博文・西 正孝・杉崎 昌和*

(2003年7月16日受理)

核融合炉の安全評価上必要な材料中のトリチウム輸送挙動の評価は、トリチウム輸送物性値、もしくは、軽水素、重水素輸送特性の同位体効果理論によるトリチウムへの外挿値により評価される。しかしながら、トリチウム輸送物性値の測定例は稀少であり、また、同位体効果理論の外挿性についてもトリチウムデータの稀少さ故に完全に確証されておらず、材料中トリチウム挙動予測に不確実性が存在する。そこで本研究では、この材料中におけるトリチウムの輸送特性を評価するために、イオン駆動透過法を用いて、水素透過挙動がよく知られたニッケルに対するトリチウムの拡散係数及び表面再結合係数を測定し、全く同じ条件で実施した重水素の結果との比較により拡散と表面再結合のトリチウム-重水素間の同位体効果を評価した。その結果、拡散係数の同位体間効果に関しては、古典拡散理論から予測される同位体効果を示さず、トリチウムが重水素よりも大きな拡散係数を持つこと及び拡散の活性化エネルギーがトリチウムの方が小さいという傾向を得た。これらの結果は、振動温度を従来報告値より若干高く仮定することにより、既存の修正拡散モデルで説明可能であることを明らかにした。さらに、表面再結合に関する同位体効果に関しても、修正溶解モデルにより同様に説明可能なことを示した。

本報告書は、九州大学との協力研究により得られた成果を含む。

那珂研究所（東海駐在）：〒311-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

* 元九州大学大学院総合理工学研究院

Measurement and Evaluation of Isotope Effect between Tritium and Deuterium on Diffusion and Surface
Recombination in/on Nickel using Ion Driven Permeation Method

Hirofumi NAKAMURA, Masataka NISHI and Masayasu SUGISAKI*

Department of Fusion Engineering Research
(Tokai site)

Naka Fusion Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received July 16, 2003)

Tritium transport behavior in materials, which is essential for the safety evaluation of the fusion reactor, has to be evaluated by either tritium properties or extrapolated value from protium or deuterium (D) to tritium (T) using the isotope effect theory. However, there are still some uncertainties on estimation of T behavior in materials, because there are only a few T transport properties data in materials, and it is not completely proven the application of the isotope effect theory to T due to the lack of T data. Therefore, in order to understand the tritium transport properties in materials, isotope effects on diffusion and surface recombination between T and D in/on nickel, whose hydrogen transport properties were well known, were investigated by comparing the obtained properties of T with those of D measured under the same conditions with the ion driven permeation method. Though obtained diffusion coefficient of T was larger than that of D, and activation energy of diffusion of T was smaller than that of D as the contrary to the classical diffusion theory, those were shown to be explained with a modified diffusion theory by introducing higher vibration temperatures in nickel than previous reported values. In addition, the isotope effect on surface recombination coefficient between D and T was shown to be explained using a modified solution model as well as diffusion.

Keywords: Tritium, Deuterium, Permeation, Nickel, Diffusion, Recombination, Isotope Effect,
Fusion Reactor, Ion Implantation

This report involves a part of the results of collaboration research with Kyushu University.

* Formerly Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

目 次

1.はじめに	1
2. 試料調製及び実験	2
2.1. 試料調製	2
2.2. 重水素透過実験	2
2.3. トリチウム透過実験	2
3. 実験結果及び考察	3
3.1. 透過挙動	3
3.2. 定常透過挙動	3
3.3. 過渡透過挙動	5
3.3.1. 数値解析手法	5
3.3.2. 拡散係数の評価	5
3.3.3. 表面再結合係数の評価	7
3.4. 同位体効果	8
3.4.1. 拡散係数の同位体効果	9
3.4.2. 表面再結合係数の同位体効果	10
4. まとめ	11
謝辞	12
参考文献	13

Contents

1. Introduction	1
2. Specimen Treatment and Experiment	2
2.1. Specimen Treatment	2
2.2. Deuterium Permeation Experiment	2
2.3. Tritium Permeation Experiment	2
3. Results and Discussions	3
3.1. Permeation Behavior	3
3.2. Steady State Permeation Behavior	3
3.3. Transient Permeation Behavior	5
3.3.1. Numerical Analysis Method	5
3.3.2. Evaluation of Diffusion Coefficient	5
3.3.3. Evaluation of Surface Recombination Coefficient	7
3.4. Isotope Effect	8
3.4.1. Isotope Effect on Diffusion Coefficient	9
3.4.2. Isotope Effect on Surface Recombination Coefficient	10
4. Summary	11
Acknowledgements	12
References	13

1. はじめに

重水素-トリチウム核融合反応を利用する核融合炉においては、トリチウムを閉じこめる容器・配管からのトリチウム透過量を評価することは安全評価上の重要な課題である。水素の同位体は他の元素と比較してその質量比が大きいために、材料中輸送における同位体効果が他の元素よりも大きいことが予測される。同位体効果を評価する場合には、通常、古典拡散理論が用いられ拡散係数は質量数の $1/2$ 乗に逆比例するとのモデルが一般に用いられているものの¹⁾、実際に測定された水素同位体の材料中輸送現象の同位体効果は古典拡散理論には従わないことが多数報告されており、これら現象を説明するための修正拡散モデルが提案され、観察された古典拡散モデルからのずれを説明する試みがなされてきている²⁾。その中で、トリチウムの材料中輸送に関してはトリチウムが比放射性の高い放射性物質であることから、測定例が極めて少なく、トリチウムの輸送物性値に関する知見は限られている²⁻⁵⁾。核融合炉等の安全評価を実施する際にはトリチウムの輸送物性値が必要となるが、世界におけるトリチウム使用施設は限られており、日進月歩に進む核融合炉材料開発の結果創生されるタンゲステン合金、銅系合金、低放射化フェライト鋼等のような高濃度トリチウム環境で使用される新素材全てに関するトリチウムのデータ取得は困難であり、また、現実的ではない。そのため、軽水素や重水素のデータからトリチウムの輸送物性値を同位体効果のモデルを用いて評価することが可能であることが望ましい。そのためには軽水素や重水素の結果から得られた同位体効果に関するモデルのトリチウムへの適用可能性を確認しておく必要があるが、前述のようにその測定例は極めて限られており、また、存在するデータも一部を除きトリチウム単体挙動を測定したデータでは無いため、明確に確認されていない。また、一般に、イオンや解離原子状態の水素同位体が材料に入射した場合の透過は、通常のガス状態のトリチウムによる透過に比べ飛躍的に増加することが知られており、この現象は、プラズマ駆動（もしくはイオン駆動）透過と称されている^{6,7)}。そのため、核融合炉内のプラズマ対向壁における水素同位体の透過は、主としてプラズマ駆動透過に起因すると予測される。このプラズマ駆動透過挙動を定量的に評価するには、透過現象を支配する輸送過程、材料内部の拡散、材料表面での水素輸送等、に関する詳細な知見が必要となる。特に、核融合炉の安全評価上重要な対象はトリチウム透過であるため、トリチウムそのものに関する拡散挙動及び表面反応に関する知見が必須となる。

そこで、本研究では、トリチウムの透過、拡散及び表面での輸送挙動を確認するために、純トリチウムイオン注入による透過実験を行い、トリチウムのイオン駆動透過挙動を取得すると共に、同一条件で得られた重水素の挙動と比較することにより、重水素-トリチウム間の同位体効果を測定し、既存の同位体効果に関する既存理論の適用が可能か否かを検証することを試みた。

水素輸送に関する同位体効果を明確に示すためには、透過挙動が比較的単純に記述可能であり、水素輸送に関する物性値が充実している材料で評価することが望ましい。ニッケルに関しては水素透過や拡散・溶解等の水素輸送物性値に関する知見が豊富であり^{2,3,8,9)}、また、プラズマ駆動透過もしくはイオン駆動透過による透過や表面反応に関する研究例が比較的豊富であり¹⁰⁻¹⁵⁾、トリチウム以外の水素同位体に関する水素輸送に関する物性値が充実している。そこで、今回は試料としてニッケルを選択した。

本研究では、水素輸送に関する同位体効果の検証に当たって、まず、観測された透過現象が何の水素輸送過程に支配されているか、すなわち、透過の律速過程を定常水素輸送モデル^{16,17)}を用いて同定

し、透過挙動が評価すべき輸送過程により支配されていることを確認した後、その結果を基として拡散挙動解析コード¹⁸⁾を用いてトリチウム輸送の物性値を評価した。さらに、上記方法により取得したニッケル中及び表面における重水素及びトリチウムの拡散係数及び表面再結合係数に関する同位体効果について考察した。

2. 試料調製及び実験

2.1 試料調製

透過実験に用いたニッケル試料は、Nilaco 製の厚さ 0.1mm、直径 34mm の円盤状薄膜（純度：99.7%）であり、実験前に#1200 番の研磨紙で両表面を研磨して試料表面層の酸化膜を除去した。

透過実験はトリチウム透過実験装置(図 1)¹⁹⁾を用いて、重水素透過実験、トリチウム透過実験の順に実施した。

2.2. 重水素透過実験

ニッケル膜試料は、コンフラットフランジに銅ガスケットと共に挟み込み装置に取り付け、真空排気を行い、イオン注入側、透過側の真空度を、それぞれ 1×10^{-7} Pa 以下、 1×10^{-6} Pa 以下まで排気を行った。その後、試料を 670 K 程度まで加熱し 10 時間程度保持し、脱ガスを行った。

脱ガス終了後、重水素透過実験を実施した。実験に使用した重水素（同位体純度：99.5%）は、重水素ボンベから水分吸着塔を通したものであり、マスフローコントローラでイオン注入側容器内の圧力を 4×10^{-4} Pa に調整した。このときの重水素の流量は約 0.8 cm³/min であった。

透過実験前には、イオン入射表面の調整のために、試料温度約 670K での重水素イオンによる予備照射を合計 10 時間から 20 時間程度行った。重水素イオン照射は 1 keV～2 keV の入射エネルギーで入射フラックス約 1×10^{19} ions/m²s で実施した。

予備照射後、イオン注入による透過実験を実施した。実験では、試料温度、入射イオンエネルギー、入射イオンフラックス等の設定条件を整えた状態で、イオンビームを遮断していたシャッターを開けることによりイオン注入を開始し、透過フラックスが増加して定常になるまでイオン注入を継続した。定常到達後、シャッターを閉めてイオン注入を中止し、透過量が減少してイオン注入開始前と同じ透過量になるまで待ち、元の状態に戻った後、実験条件の設定を変えて次の実験に移った。なお、透過フラックスの測定は四重極質量分析計(QMS)で実施し、M/e=3～6 までを連続的に測定した。

実験終了後は、装置内の残留重水素を排気するために、試料温度を 670K に加熱し、同時に装置のバーキングを実施してガス出しを行った。

2.3. トリチウム透過実験

トリチウム透過実験は、重水素実験後の重水素のガス出しを行った後、重水素実験と同様に以下の方法で実施した。

トリチウム透過実験では、トリチウムガスは供給用トリチウム貯蔵ベッドより供給し、重水素透過

実験と同様にイオン源に $0.8 \text{ cm}^3/\text{min}$ で導入して、イオン注入側容器内圧力を、 $4 \times 10^4 \text{ Pa}$ に維持した。イオン源の運転開始から透過実験終了までの手順は、重水素透過実験と同様である。

実験終了後は、重水素実験の場合と同様にトリチウムのガス出しを行い、最後にクライオポンプの再生操作を行い、系内のトリチウムを貯蔵ベッドに回収した。

3. 実験結果及び考察

3.1. 透過挙動

測定した透過挙動の例を図 2(a) トリチウム透過、及び(b) 重水素透過に示す。実験条件は、試料温度 508 K 、入射イオンフラックス $7 \times 10^{18} \text{ ions/m}^2\text{s}$ 、入射イオンエネルギー 1000 eV である。図 2(a) 及び(b)において、イオン注入を開始後、透過量の増加が観察され、やがて定常状態に至ることが確認された。また、透過したトリチウム及び重水素の化学形は、トリチウムの場合は主として T_2 であり、重水素の場合は主として D_2 であった(表 1)。本結果により、今回のトリチウム及び重水素それぞれの透過実験において、他の同位体の存在を考慮する必要が無いことを確認した。

図 3 に、同じ実験条件におけるトリチウムと重水素の透過挙動の比較を示す。本図から、トリチウムと重水素間には透過挙動に違いがあることが分かる。

このようにして得られた透過挙動を定常透過挙動と過渡挙動に分けて検討し、トリチウムと重水素間の透過挙動の違いを検証した。

3.2. 定常透過挙動

図 4 に定常状態におけるニッケル中のトリチウム及び重水素の透過フラックスの温度依存性をアレニウスプロットの形でまとめた結果を示す。本実験結果は入射イオンエネルギー 1000 eV 、入射フラックス $7 \times 10^{18} \text{ ions/m}^2$ の条件下で得たものである。図 4 に示すように、トリチウム、重水素の定常透過フラックスのアレニウスプロットに折れ曲がりが観察され、高温領域と低温領域の 2 領域に分類されることが分かる。これら 2 領域における定常透過の活性化エネルギーは、図 4 より低温領域でトリチウムが 32.8 kJ/mol 、重水素が 28.6 kJ/mol であり、高温領域では、トリチウムが 6.8 kJ/mol 、重水素が 14.5 kJ/mol と評価される。高温領域での透過の活性化エネルギーの減少は、波多野等によても報告されており¹⁵⁾、透過の律速過程の変化を示唆するものである。

図 5 に定常透過フラックスの入射フラックス依存性を示す。ここで本図には、低温領域の試料温度 508 K (図 5 中の A 点) でのトリチウム及び重水素の結果と高温領域の 588 K (図 5 中の B 点) での結果を示している。図 5 に示す結果を、透過フラックスと入射フラックスのべき乗の関係式、

$$\phi_p = k \phi_i^n, \quad (1)$$

に基づいてべき乗数 n を最小自乗近似により求め、その結果を表 2 にまとめた。本表より、低温領域である 508 K における n 値はトリチウムで約 0.7、重水素で約 0.6 であるのに対して、高温領域である 588 K での n 値はトリチウムで約 1、重水素では約 0.8 であり、高温領域での n 値が低温領域での n 値に比べ明らかに大きくなっている。

ここで、Doyle&Brice による定常水素輸送モデルによれば、定常透過は、入射飛程を境として入射側と透過側において拡散過程(D過程)により支配されているか、もしくは、表面再結合過程(R過程)により支配されているかいずれかにより4種の律速過程に分類でき、それぞれ、入射側-透過側表面再結合(RR)律速、入射側再結合-透過側拡散(RD)律速、入射側-透過側拡散(DD)律速及び入射側拡散-透過側再結合(DR)律速と呼ばれる^{16,17)}。これら4種の律速過程の透過式とパラメータ依存性を表3に示す。表3より、定常透過フラックスと入射フラックスとのべき乗関係から透過の律速課程を同定可能であることが分かる。

図4及び5に示した実験結果、すなわち、定常透過のアレニウスプロットに律速過程の変化を示す折れ曲がりが観察され、また、各温度領域で測定されたn値の傾向が異なるという結果は、ニッケル中のトリチウム及び重水素の透過の律速過程が約580Kを境として異なっていることを示唆している。

ここで、表2の508Kで測定された透過フラックスの入射フラックスに対する依存性が約0.5~0.7乗に比例する結果より、低温領域での定常透過は入射フラックスの平方根に対してほぼ比例関係にあると言える。これは、低温領域がRD律速過程により支配されていることを示唆している。また、高温領域においてアレニウスプロットの傾きが減少し、また、高温領域を代表する588Kにおけるn値が低温領域で測定されたn値よりも増加し1に近い値となる傾向があるという結果より、高温領域においてはRR律速過程もしくはDD律速過程で支配されていると推測できる。ここで、ニッケルの場合、温度の上昇と共に拡散係数が上昇することが知られており、低温領域でRD律速過程に支配された透過が、高温領域においてDD律速過程で支配されることを想定することは困難である。よって、今回観察された高温領域での定常透過はRR律速過程により支配されていると考えるのが妥当である。

図4及び5で分かるように、ニッケル中に打ち込まれたトリチウムと重水素の定常透過挙動に関しては、透過フラックスは、試料温度、入射フラックスに対する依存性の傾向がほとんど同じであるが、透過の活性化エネルギーとアレニウスプロットが折れ曲がる温度に関しては若干の違いが見られる。ここで、ニッケル中のトリチウム及び重水素の透過の律速過程に関しては、低温領域においてはRD律速過程で、高温領域においてはRR律速過程で支配されていると考えられ、定常透過フラックス(ϕ_p)は表3より、それぞれ以下の式で表される。

$$\text{低温領域における透過 (RD 律速)} \quad \phi_p = \frac{D_b}{d} \sqrt{\frac{\alpha \phi_i}{k r_f}} \quad (2)$$

$$\text{低温領域における透過 (RR 律速)} \quad \phi_p = \frac{k r_b}{k r_f + k r_b} \alpha \phi_i \quad (3)$$

ここで、 ϕ_i :入射フラックス、 D :拡散係数、 $k r$:再結合係数、 α :入射確率、 d :膜厚であり、添え字f、bはそれぞれ入射側及び透過側を意味する。

(2)、(3)式から分かるように、RD律速過程に支配される透過は拡散係数と入射側表面の再結合係数のみに依存し、また、RR律速に支配される透過は、入射側および透過側表面の再結合係数のみに依存する。

即ち、透過に関するトリチウムと重水素間での挙動の違いは、拡散挙動もしくは再結合反応に関する同位体間の違いを意味する。

そこで、定常透過挙動で観察されたトリチウム-重水素間の違いを検証するために、ニッケル中のトリチウムおよび重水素の過渡挙動解析を行い拡散挙動における同位体間の違いを調べた。

3.3. 過渡透過挙動

3.3.1. 数値解析手法

今回の実験で得た結果の解析を TMAP コード¹⁸⁾を用いて行った。TMAP コードは、米国アイダホ工学研究所(INEEL)で開発されたトリチウム挙動解析コードであり、(1)トラップ現象も考慮可能な Fick の法則による原子拡散挙動、(2)溶解性物質の固体表面での Sieverts 則もしくは Henry 則等の化学的挙動（分離、再結合、溶解等）、(3)加熱された構造体または境界温度負荷条件下の熱応答、(4)構造体内の化学反応、及び(5)構造体内部での対流、の時間依存応答性を 1 次元の差分法で計算し、評価体系中のトリチウム挙動を解析するものである。

TMAP による解析の解析体系を図 6 に示す。解析に当たっては、ニッケル試料は入射飛程を境として 2 つの領域に分け、拡散係数が異なる 2 層構造であると仮定した。境界条件に関しては、定常透過挙動の結果より低温領域の透過は RD 律速であることが明らかとなっているので、透過側表面における水素同位体濃度は零と仮定した。また、トリチウム及び重水素の平均入射飛程(R_p)は、Zieler らにより開発されたモンテカルロ計算法による固体中粒子散乱シミュレーションプログラムである TRIM98²⁰⁾の計算結果よりそれぞれ 10nm、11 nm とし、入射確率 α は 1 と仮定した。以上の仮定の下に入射側及びバルクの拡散係数(D_f 、 D_b)及び入射側表面における再結合係数(kr)を変数として透過挙動の解析を行った。なお、ニッケル試料内部でのトラップ現象は無いものと仮定した。解析条件を表 4 にまとめる。

解析結果の一例を図 7 に示す。図 7(a)は、 D_b 、 kr を一定としての D_f を変化させた場合の透過フラックスの絶対量を示し、また、図 7(b)は、縦軸を定常透過フラックスで規格化して整理した過渡挙動である。これらの図より D_f は透過フラックスの絶対量に対して影響を与えるものの、規格化した過渡透過挙動に対しては全く影響を与えないことが分かる。同様に D_b 、 D_f 一定の下で kr のみを変化させた場合の解析結果を図 8 に示す。本図でも図 8(a)に透過の絶対量を示し、図 8(b)に定常透過フラックスで規格化した透過挙動を示すが、図 7 と同様に、 kr は透過の絶対量にのみ影響を及ぼし、立ち上がりの過渡挙動には影響を及ぼさないことが分かる。

この結果は、イオン入射領域における拡散距離が約 10 nm と非常に短く入射領域の拡散はごく短い時間で定常に達し、透過の過渡挙動には影響を与えないためと推測される。

次に、一般的に拡散方程式の解析解から導かれる透過の過渡挙動と TMAP 結果の比較を行った。

3.3.2. 拡散係数の評価

ニッケル中の重水素-トリチウムの透過が、580K 以下の低温領域において RD 律速であることは、定常透過の実験結果より示した。この場合のニッケル中における水素同位体の濃度分布は、理想的には図 9 に示すような形となり、入射飛程(R_p)<<膜厚(d)の場合には、透過挙動は拡散方程式、

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}, \quad (4)$$

を、以下の初期、境界条件下で解くことによって与えられると予測される²¹⁾。

$$C(x,0) = 0, \quad (5)$$

$$C(0,t) = C_0, \quad C(d,t) = 0, \quad (6)$$

ここで、 $C(x,t)$ はニッケル中の水素同位体の濃度り、 D は拡散係数、及び d はニッケル膜厚である。上記方程式を解くことにより、濃度分布は以下の式で表される。

$$\frac{C(x,t)}{C_0} = 1 - \frac{x}{d} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi x}{d} \exp \left(-D \left(\frac{n\pi}{d} \right)^2 t \right) \quad (7)$$

このとき透過フラックス($\phi_p(t)$)は、

$$\phi_p(t) = -D \frac{\partial C(d,t)}{\partial x}, \quad (8)$$

で表せるので、(7)式は(8)式より、

$$\frac{\phi_p(t)}{\phi_p(\infty)} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left(-D \left(\frac{n\pi}{d} \right)^2 t \right), \quad (9)$$

と表記できる。ここで、 $\phi_p(\infty)$ は定常透過フラックスである。

同じ拡散係数を用いて(9)式から予測される結果と、表4に示した試料内部への水素同位体の注入を考慮したTMAP解析で得られた結果を比較したのが図10である。この図から、ニッケル中のトリチウム、重水素の透過の立ち上がり挙動はどのような D_h 、 kr の組み合わせであっても、解析解から予測される透過の立ち上がりと同じ挙動を示すことが確認できた。

図11には、実験で得られた透過曲線をTMAPコードによりRD律速条件の下でバルクの拡散係数(D_b)を変数として最小自乗近似した結果を示す。この結果は、RD律速領域であると推測した554Kと464Kにおけるトリチウム、重水素透過挙動の例である。この図から、測定された透過曲線が解析結果とよく一致していることが分かる。

一方、図12にはRD律速からRR律速に移行した高温領域の618Kにおけるニッケル中のトリチウムの透過曲線とRD律速条件で数種の拡散係数を用いたTMAPによる解析結果を示す。図12では、図11で見られたほどの実験結果と解析結果の一一致を見ておらず、これは、高温領域の透過挙動はRD律速条件下での解析では再現できないことを意味する。すなわち、図12に示す結果は、高温領域においてはRD律速過程で支配されていないという定常透過挙動から得られた結論を裏付けるものである。

図11の手法を用いて、低温領域の各温度での透過挙動解析から求めた重水素及びトリチウムの拡散係数を図13に示す。本図には、今までに報告されているニッケル中の水素同位体の拡散係数をあわせて示す。^{3,8-11)}ニッケル中の水素同位体の拡散係数に関する報告例は比較的多く、また、報告された拡散係数も研究者間で比較的一致しているものの、トリチウムに関する報告例はKatzによる希釈されたトリチウムを用いた報告例³⁾を除き皆無であった。本研究で求めたトリチウムの拡散係数は、純ト

リチウムを用いて得た唯一の結果である。図13より、本研究で得たニッケル中のトリチウム及び重水素の拡散係数は、従来の報告例より若干小さいもののほぼ一致していることが分かる。

今回の実験及び解析で得たニッケル中のトリチウム、重水素の拡散係数は最小自乗近似により、各々以下の式で表される

$$D_T = (2.3 \pm 0.6) \times 10^{-8} \exp\left(-\frac{28.6 \pm 1.9 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) (\text{m}^2/\text{s}), \quad (10)$$

$$D_D = (7.1 \pm 1.1) \times 10^{-8} \exp\left(-\frac{33.9 \pm 1.8 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) (\text{m}^2/\text{s}), \quad (11)$$

(10)、(11)式より、今回得たニッケル中のトリチウム、重水素の拡散係数には、拡散の活性化エネルギーに関して同位体間で若干の違いが見られる。拡散の活性化エネルギーはトリチウムで約 29 kJ/mol であるのに対し、重水素では約 34 kJ/mol であり、約 5kJ/mol の違いがある。一方、Katz らによる重水素-トリチウム間の拡散係数の活性化エネルギーの違いはわずか 0.6 kJ/mol であった。

3.3.3. 表面再結合係数の評価

定常状態における透過の律速過程の議論により、低温領域における透過の律速過程は RD 律速であると結論づけた。RD 律速状態における透過は(2)式により表されるが、ここで、(2)式中の拡散係数と表面再結合係数はそれぞれ温度依存項を有するので、以下の式で表される。

$$D_b = D_{b0} \exp(-E_D / RT), \quad (12)$$

$$k_f = k_{f0} \exp(-E_k / RT), \quad (13)$$

ここで、 D_{b0} と E_D は拡散の頻度因子と拡散の活性化エネルギーであり、 k_{f0} と E_k は入射側表面における表面再結合の頻度因子と再結合の活性化エネルギーである。また、 R 及び T はそれぞれ気体定数と絶対温度である。

(12)、(13)式により、(2)式は以下のように表される。

$$\phi_p = \frac{\sqrt{\alpha \phi_i}}{d} \frac{D_{b0}}{\sqrt{k_{f0}}} \exp\left(-\frac{E_D - \frac{1}{2} E_k}{RT}\right), \quad (14)$$

ここで、試料厚さ、入射フランクス、透過フランクス及び透過側の拡散係数が既知であるので、これより定常透過挙動の素過程の一つである入射側での表面再結合係数が解釈可能である。そこで、実験条件及び実験結果及び(14)式を用い、 α を 1 と仮定して表面再結合係数の導出を行った。

図14には(14)式より求めた表面再結合係数の温度依存性を示す。本図には、他の研究者より報告されているニッケル表面における水素同位体の表面再結合係数^{11-14,22-24)}、Baskes²⁵⁾ 及び Pick & Sonnenberg²⁶⁾により提案されている理論的なニッケル表面での水素の再結合係数をあわせて示す。ここで、ニッケル表面での水素の再結合の温度依存性は、Baskes モデルと Pick モデルで逆になっている。これは、表面からの脱離プロセスにおける表面でのポテンシャルバリアの考慮の有無に起因するもの

であるが、ニッケル表面での水素の再結合に関する報告もその2つのモデルを支持する2つの傾向に分類されることが図14より明らかである。ここで、重水素プラズマ照射下で測定されたCausey¹⁴⁾や高木ら¹¹⁾等^{22,23)}による報告例はBaskesモデルに近い値が報告されており、重水素イオン注入により測定された長崎ら¹³⁾や山口ら¹²⁾による報告ではPickモデルに近い値が報告されている。イオン注入で行った本研究で得た表面再結合係数はPickモデルに近く、同様の方法による長崎らの報告と山口らの報告との中間の値となっている。また、Pisarevら²⁴⁾によるEc=0.1 eVに対する計算値にも近い結果である。前述のように、従来報告されたニッケル表面における表面再結合係数には、イオン注入法で測定された表面再結合係数はPickモデルに一致する傾向があり、また、放電法で測定された結果はBaskesモデルに一致する傾向が見受けられる。これは、従来の報告における再結合係数の解釈にもあるように、イオン注入とプラズマ照射の入射エネルギーの違いや入射粒子フラックスの違い等に起因する表面状態（ポテンシャルバリア、表面清浄度）の違いによるものと推測される。今回取得された結果はイオン注入法により取得したものであり、従来の傾向に一致している。また、本実験では低エネルギー、高入射フラックス条件での実験が可能であり、そのために、イオン照射による欠陥の生成が少なく、また、表面清浄度が比較的高い(Ec~0.1 eV)理想的な条件での再結合係数の取得ができているものと考えられる。

以上のように、ニッケル中のトリチウム及び重水素のバルク拡散係数(D_b)と表面再結合係数(k_r)が求められたが、得られた実験結果との整合性の検証を行った。この検証に当たっては、今回求めた D_b と k_r を用いてTMAPによる透過挙動解析を行い、解析結果が実験結果（定常透過の温度依存性及び入射フラックス依存性）を満足しうることを確認した。このとき、入射領域の拡散係数(D_f)を変数とし、 D_f は D_b の定数倍と仮定した($D_f=kD_b(k:\text{定数})$)。結果を図15及び図16に示す。図15は、低温領域における定常透過の温度依存性の実験結果と解析結果を比較したものであり、図16は、図7に示した低温域(508K)における定常透過の入射フラックス依存性に関する実験結果と解析結果とトリチウム(a)と重水素(b)でそれぞれ比較したものである。図15、16より、 D_f は D_b の約8~10倍程度であれば今回求めた拡散係数と表面再結合係数の下で実験結果をほぼ満足しうることが分かる。

以上の検証の結果、今回の実験では1000 eVのイオン注入により入射側領域の拡散係数がバルクのそれに比べ約1桁大きくなっていると仮定すれば、実験結果を良く理解しうることが判明した。同様な現象は著者らによる銅中の重水素透過挙動においても観察されている²⁷⁾。その理由として、入射領域におけるイオン注入により入射側領域がアモルファス化し、その結果拡散係数が大きくなつた可能性が考えられる^{28,29)}。

3.4. 同位体効果

以上述べたニッケル中に1000 eVで注入された純トリチウム及び重水素の定常及び過渡透過挙動の解析により、ニッケル中の純トリチウムの基本輸送物性値を導出し、また、重水素の物性値との違いの有無の検証を行った。さらに数値解析で求めた物性値の組み合わせが実験結果の全てを満足しうることであることを検証することにより、得られた物性値の妥当性を確認できた。

ここで、トリチウム透過と重水素透過に及ぼす物性値の影響を考察する。今回の測定で観察された定常トリチウム透過は重水素の透過よりも小さい傾向が観察されている。一方、得られた拡散係数に

関してはトリチウムが重水素よりも若干大きい傾向がある。再結合係数にも同位体効果が存在する可能性が指摘されており、定常透過に及ぼす影響は再結合係数の方が拡散係数の寄与よりも大きい可能性がある。よって、本節では拡散係数と表面再結合係数における重水素、トリチウム間の同位体効果に関する考察を行う。

3.4.1. 拡散係数の同位体効果

ここでは、3.3.2で求めたニッケル中のトリチウム、重水素の拡散係数の同位体効果に関して考察する。拡散の古典理論によれば、拡散係数の同位体効果は以下の式で表記されることが知られている¹⁾。

$$D^\alpha / D^\beta = (m^\beta / m^\alpha)^{1/2}, \quad (15)$$

この式は、同位体間の拡散係数の比が質量数の比の平方根に逆比例し、同位体間の拡散の活性化エネルギーには違いがないことを意味している。しかしながら、従来の金属中の水素の拡散に関する同位体効果の研究において、本研究の結果や Katz ら³⁾の研究結果と同様に拡散の活性化エネルギーに同位体効果が存在することが多数報告されている。

この拡散の活性化エネルギーの同位体効果に関しては、Völkl と Alefeld らによりまとめられており、その中で、面心立方格子 (fcc) 金属の場合には質量数が大きくなるほど拡散の活性化エネルギーが小さくなる傾向が、また、体心立方格子 (bcc) 金属の場合、fcc 金属とは逆に質量数が大きくなるほど拡散の活性化エネルギーが大きくなる傾向があることが知られている²⁾。

fcc 金属であるニッケル中の水素の拡散に関する同位体効果に関しては、先に述べた Katz ら³⁾、 Ebisuzaki ら⁸⁾及び Eichanauer ら⁹⁾により測定されている。この中で、Ebisuzaki と Eichenauer は軽水素と重水素の同位体効果を測定しており、Katz らのみが軽水素、重水素及び希釈されたトリチウムを用いて 3 同位体の同位体効果を測定している。いずれの報告も質量数が大きいほど、小さい拡散の活性化エネルギーを有する傾向を示す結果となっている。

図 17 は、fcc 金属(ニッケル及びパラジウム)中における重水素-トリチウム間における拡散係数の比の温度依存性をまとめたものである。ここで、本図には本研究で得た純トリチウムと重水素の拡散係数の比とともに Katz³⁾、Ebisuzaki⁸⁾、Eicheneuer⁹⁾らによる報告値及び Völkl & Alefeld により紹介されている同じ fcc 金属であるパラジウム中の水素同位体の同位体効果も合わせて示す³⁰⁾。本図より、今回得た重水素-トリチウム間の拡散の同位体効果は、温度依存性の傾向に関しては fcc 金属で報告されている傾向と一致していることが分かる。しかしながら、トリチウムの拡散が重水素の拡散より大きな値を示しており Katz や Ebisuzaki らによる報告と異なっている。一般に、重い同位体の拡散係数が大きな値を有する現象はトンネル効果等の量子論的挙動が顕著に見られる低温領域においてよく観察されるものであるが、本研究と同じ温度領域で実施されたパラジウム中のトリチウムの拡散に関する報告に今回の結果と同様のものがあり²⁹⁾、本研究結果のみが特異なものではない。

ここで、Ebisuzaki により提唱されている拡散現象を量子論的に取り扱った拡散モデル(Ebisuzaki モデル)においては拡散の同位体効果は(16)式で表される⁸⁾。

$$\frac{D^\alpha}{D^\beta} = \sqrt{\frac{m^\beta}{m^\alpha}} \left(\frac{g(\theta / \sqrt{m^\alpha} T)}{g(\theta / \sqrt{m^\beta} T)} \right)^3 \left(\frac{g(\theta^* / \sqrt{m^\beta} T)}{g(\theta^* / \sqrt{m^\alpha} T)} \right)^2, \quad (16)$$

ここで、 $g \equiv (2/x)\sinh(x/2)$ であり、 $\theta = h\nu/k$, $\theta^* = h\nu^*/k$, である。

h はプランク定数、 k はボルツマン定数である。 ν は拡散原子が通常の格子間固溶位置にある時の振動数、 ν^* は拡散原子がサドルポイントにある時の振動数、及び θ は振動温度である。

Ebisuzaki モデルを用いて拡散係数の同位体効果を求めたところ、 $\theta \sim 1325\text{ K}$, $\theta^* \sim 2780\text{ K}$ と設定することにより今回得られた同位体効果を説明できる可能性が示された。また、Katz, Ebisuzaki らによる振動温度は $\theta=1350\sim1450\text{ K}$, $\theta^*=2300\sim2660\text{ K}$ であり、今回の結果と比較的近い値となっている。

この結果は、ニッケル中の振動温度の違いによって拡散係数の同位体効果の傾向が大きく変わりうることを示唆している。振動温度は、固溶位置及びサドルポイントにおける振動状態を反映しているため、ニッケルの結晶状態に強く依存することが推測される。従って、今回観察された拡散の同位体効果はニッケルの結晶状態の違いにより生じたいくらかの振動状態の違いに起因しているものと推測される。以上の考察により、今回求められたニッケル中における重水素-トリチウム間の拡散の同位体効果は古典拡散理論に従わず、また、重水素よりもトリチウムが大きな拡散係数を有するという傾向を持つものの、Ebisuzaki モデルの振動温度のわずかな違いによる説明が可能であることが示唆された。

3.4.2. 表面再結合係数の同位体効果

ここでは、今回得られたニッケル表面の再結合係数の同位体効果に関して考える。表面再結合係数を理論的に記述した Pick モデル²⁶⁾及び Baskes モデル²⁵⁾においては、(17)式で示すとおり、表面再結合係数は溶解定数(K_{s0})を用いて記述される。

$$kr = \frac{\alpha\phi_i}{K_{s0}^2} \exp\left(-\frac{E_k}{RT}\right), \quad (17)$$

ここで、 α ：入射確率、 ϕ_i ：入射フラックス、 K_{s0} ：溶解度である。

また、ニッケルは吸熱溶解性金属なので、Baskes モデルによる E_k は、

$$E_k = E_D - E_s, \quad (18)$$

で表される。 E_D 、 E_s はそれぞれ拡散の活性化エネルギー、溶解熱である。

一方、Pick モデルでは、 E_k は、

$$E_k = 2(E_s - E_c), \quad (19)$$

で表され、 E_c は表面のポテンシャルバリアであり、清浄金属表面では、 $E_c=0$ である。

溶解度(K_s)の同位体効果に関しては Ebisuzaki モデルによれば、(20)式で表される⁸⁾。

$$\frac{Ks^\alpha}{Ks^\beta} = \left(\frac{m^\beta}{m^\alpha} \right)^{-3/2} \left(\frac{g(\theta^\alpha / \sqrt{m^\beta T})}{g(\theta^\alpha / \sqrt{m^\alpha T})} \right)^3 \exp\left(\frac{\Delta G_0^\alpha - \Delta G_0^\beta}{2RT} \right), \quad (20)$$

ここで、 ΔG は自由エネルギー変化である。水素同位体 α の ΔG_0 は、水素同位体の振動($LT^{7/2}$)、回転($D_0 + B_0/3$)及び並進($1-\exp(-J/T)$)の各分配関数より次式で表せる^{31,32)}。

$$\frac{G_0^\alpha}{RT} = -\ln\left(\frac{LT^{7/2}}{1-e^{-J/T}} \right) - \frac{D_0 + B_0/3}{T}, \quad (21)$$

ここで、H₂、D₂ 及び T₂ の水素同位体分子に関する L 、 J 、 D_0 及び B_0 のパラメータを表 5 にそれぞれまとめている³²⁾。

(17)式と(20)式より、表面再結合係数(kr)は、溶解度の 2 乗に逆比例するため、表面再結合係数の同位対比は(22)式で表され、質量数と(21)式から求まる ΔG_0 より計算できる。

$$\frac{kr_\alpha}{kr_\beta} = \left(\frac{m^\beta}{m^\alpha} \right)^3 \left(\frac{g(\theta^\alpha / \sqrt{m^\beta T})}{g(\theta^\alpha / \sqrt{m^\alpha T})} \right)^{-6} \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\alpha - \Delta G_0^\beta}{RT} \right), \quad (22)$$

今回求めたニッケル表面におけるトリチウムと重水素の表面再結合係数比の温度依存性を図 18 に示す。なお、本図には Ebisuzaki による軽水素-重水素間の溶解度の同位体効果と(17)式を用いて推定した表面再結合係数の軽水素/重水素の比も合わせて載せている⁸⁾。また、(21)及び(22)式から求められる Ebisuzaki による基準振動温度 1350K における軽水素-重水素間の表面再結合係数の比、及び本実験結果における拡散係数の同位体効果より得られた基準振動温度 1325K における重水素-トリチウム間の表面再結合係数の比を比較のために示した。

今回求めたニッケル表面における表面再結合係数の重水素-トリチウム間の比は、質量数の大きい同位体が大きな表面再結合係数を有する結果であり、Ebisuzaki らにより測定された溶解度の軽水素-重水素の測定結果から計算された表面再結合係数の同位体効果の傾向と一致している。また、今回得た結果は、約 500K 以上($1000/T < 2.0$)の温度において、(21)、(22)式から推測される基準振動温度 1325K における重水素/トリチウムの表面再結合係数の比とほぼ一致しているものの、500K 以下の低温領域では重水素-トリチウム間の比が小さくなる傾向が見られるが、これは、重水素の表面再結合係数が 500K 以下で低下していることに起因していることが推測される(図 14)。この低温域における重水素-トリチウム間における表面再結合係数の比のモデルとの相違は、イオン注入に起因する表面状態の重水素-トリチウム間の違いによるものと推測される。

4. まとめ

水素同位体輸送の同位体効果を測定するために、水素透過挙動がよく知られたニッケルを用いて、イオン駆動透過法により拡散係数及び表面再結合係数のトリチウム-重水素間同位体効果を測定した。

まず、イオン駆動透過の律速過程の同定を定常輸送モデルにより行い、透過が、ニッケル内の拡散過程とイオン入射側表面での再結合過程によって支配されている領域を、輸送モデルによる定常透過

解析及び数値解析手法による過渡挙動解析により特定した。

それぞれの透過領域に対し、定常及び過渡挙動解析を実施し、ニッケル中のトリチウム及び重水素の拡散係数、表面再結合係数を導出し、その同位体効果を調べた。

その結果、トリチウム-重水素間の拡散係数の同位体間効果に関しては、従来の研究と同様に、拡散の活性化エネルギーが同位体効果を有する結果を得た。今回得た拡散の活性化エネルギーは、重水素で 34kJ/mol、トリチウムで 29kJ/mol である。これは純トリチウムによる実験から得た初めての結果である。今回の結果は、トリチウムの拡散係数が重水素よりも大きいことを示唆するこれまでにない結果であったが、Ebisuzaki による修正拡散モデルにおいて振動温度を従来報告値より高く仮定することにより解釈可能であることを示した。

また、表面再結合に関する同位体効果に関しても、溶解定数の同位体効果を利用したモデルである程度説明可能なことを示した。

謝 辞

本研究を行う上で、ご理解、ご指導いただきました関昌弘核融合工学部長、関省吾核融合工学部研究主幹、高津英幸核融合工学部次長、辻博史核融合工学部次長に感謝いたします。

また、本研究結果に関する貴重なご助言等をいただきましたトリチウム工学研究室林巧主任研究員に感謝いたします。

参考文献

- 1) C. Wert and C. Zener, Phys. Rev. 76 1167 (1949).
- 2) J. Völk and G. Alefeld, in "Diffusion in solid" eds. A. S. Nowick & J. J. Burton, Academic Press, New York (1975).
- 3) L. Katz, M. Guinan and R. J. Borg, Phys. Rev. B4 330 (1971).
- 4) H. Nakamura, T. Hayashi, T. Kakuta, T. Suzuki and M. Nishi, J. Nucl. Mater., 297 285 (2001).
- 5) M. Sugisaki et al., J. Nucl. Mater. 133&134 280 (1985).
- 6) H. K. Perkins and T. Noda, J. Nucl. Mater. 71 349 (1978).
- 7) R. A. Kerst, and W. A. Swansiger, J. Nucl. Mater., 122/123 1499 (1984).
- 8) Y. Ebisuzaki, W. J. Kass, and M. O'Keeffe, J. Chem. Phys., 46 1373 (1967).
- 9) W. Eichenauer, W. Losser, and H. Witte, Z. Metallik, 56 287 (1965).
- 10) T. Tanabe, Y. Furuyama, N. Saitoh and S. Imoto, Trans. Jpn. Institute Metals, 28 706 (1987).
- 11) I. Takagi, T. Komori, et al., J. Nucl. Sci. Technol. 29 947 (1992).
- 12) K. Yamaguchi, T. Namba, M. Yamawaki, J. Nucl. Sci. Technol., 24 915 (1987).
- 13) T. Nagasaki, R. Yamada, N. Saidoh and H. Katsuta, J. Nucl. Mater., 151 189 (1988).
- 14) R. A. Causey et al., J. Nucl. Mater., 241-243 1041 (1997).
- 15) Y. Hatano, H. Nakamura, H. Furuya and M. Sugisaki, J. Vac. Sci. Technol. A16 2078 (1998).
- 16) B. L. Doyle and B. K. Brice, Radiation Effects, 89 21 (1985).
- 17) D. K. Brice and B. L. Doyle, J. Vac. Sci. Technol. A5 2311 (1987).
- 18) G. R. Longhurst, D. F. Holland, J. L. Jones and B. L. Merrill, EGG-FSP-10315 (1998).
- 19) K. Okuno, S. O'hira, H. Yoshida, Y. Naruse et al., Fusion Technology, 14 713 (1988).
- 20) J. F. Ziegler, "The Stopping and Range of Ions in Matter", vol. 2-6, Pergamon Press, 1977-1985.
- 21) J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", Clarendon press (1975).
- 22) D. Presinger, P. Borgesen, W. Moller, Nucl. Instr. Meth B9 270 (1985).
- 23) P. Borgesen, B. M. U. Scherzer and W. Moller, Nucl. Instr. Meth. B9 33 (1985).

- 24) A. A. Pisarev, O. V. Ogotorodnikova, M. O. Tikov, Fusion Eng. Des. **41** 103 (1998).
- 25) M.I. Baskes, J. Nucl. Mater. **92** 318 (1980).
- 26) M. A. Pick and K. Sonnenberg, , J. Nucl. Mater. **131** 208 (1985).
- 27) H. Nakamura, W. Shu, T. Hayashi, S.O'hira M. Nishi and M. Sugisaki, Fusion Science and Technology, **41** 887 (2002).
- 28) B. L. Sopori, Proc. defect engineering in semiconductor growth processing and device technology, Pittsburgh, PA, 27 Apr. - 2 May, 1992, pp. 407-412, Materials Research Society, (1992).
- 29) R. A. Street, C. C. Tsai, Philosophical Magazine-B, **57** 663 (1988).
- 30) O. N. Salmon, D. Randall, USAEC report KPAL-984 (1954).
- 31) R.Lesser and G. L. Powell: Phys. Rev. B, **34** 578 (1986)
- 32) 深田：水素吸蔵合金による水素同位体の分離技術, pp. 75 エヌティーエス (2000)

表1 ニッケル中に打ち込まれたD及びTの透過化学形

D experiment	$D_2 > 94\%$	$HD < 5\%$	$DT < 1\%$
T experiment	$T_2 > 90\%$	$HT < 8\%$	$DT < 1.6\%$

表2 定常透過の入射フラックス依存性より求められたべき乗数n

	Point A (588 K)	Point B (508 K)
D	0.77 ± 0.04	0.57 ± 0.02
T	1.07 ± 0.07	0.64 ± 0.03

表3 律速過程の透過式

分類	透過表記式	入射フラックス依存性	飛程依存性
RR	$\phi_p = \frac{kr_b}{kr_b + kr_f} \alpha \phi_i$	比例 (n=1)	独立
DR	$\phi_p = \frac{Rp^2 kr_b}{D_f} (\alpha \phi_i)^2$	2乗に比例 (n=2)	2乗に比例
RD	$\phi_p = \frac{D_b}{d \sqrt{kr_f}} \sqrt{\alpha \phi_i}$	1/2乗に比例 (n=0.5)	独立
DD	$\phi_p = \frac{Rp D_b}{d D_f} \alpha \phi_i$	比例 (n=1)	比例

ϕ_p : 透過フラックス、 ϕ_i : 入射フラックス、 D : 拡散係数、

kr : 再結合係数、 Rp : 飛程、 d : 膜厚, α : 入射確率

添え字 f : 入射側、 b : 透過側

表4 TMAP 解析条件

パラメータ	
膜 厚(d)	1.0×10^{-4} m
平均入射飛程 (r)	10 nm (1keV T ⁺) 11 nm (1keV D ⁺)
拡散係数(D_b)	変数
入射領域拡散係数(D_f)	変数
再結合係数(kr)	変数
入射フラックス	$\phi \delta(x-R_p)$
境界条件	
入射側表面:	$\phi_R = D_f (\partial C / \partial x)_{x=0} = kr C(0, t)^2$
透過側表面	$C(d, t) = 0$

表5 1気圧の H₂、D₂、T₂の自由エネルギー関数における L 、 J 、 D_0 、 B_0 の値

分子種	L (K)	J (K)	D_0 (K)	B_0 (K)
H ₂	4.293×10^4	5986	51966.5	85.348
D ₂	3.614×10^3	4940	52532.9	57.187
T ₂	6.582×10^3	3548	53276.0	28.819

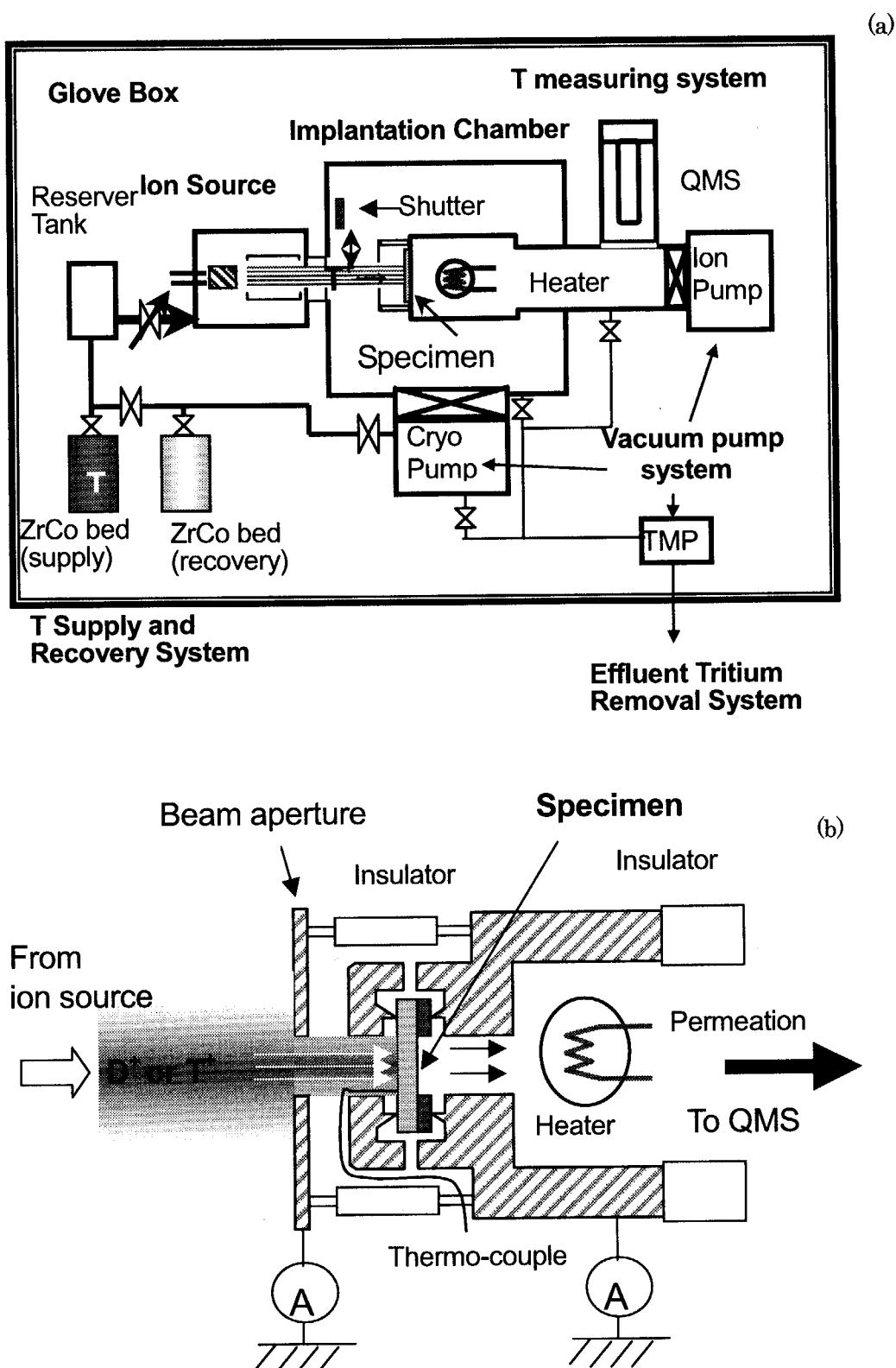


図1 トリチウム透過実験装置の概念図
(a)全体概念図、(b)試料ホルダー部分の断面図

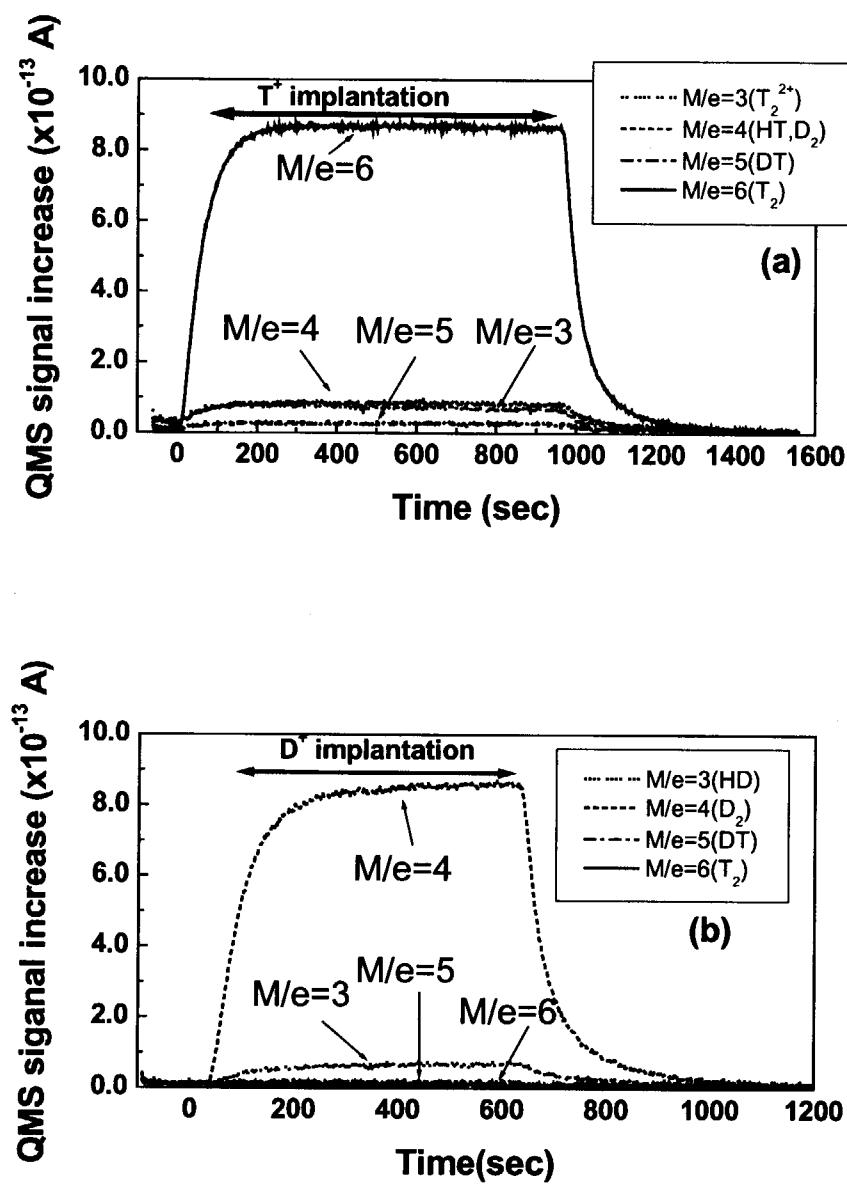


図2 測定したトリチウム及び重水素透過曲線の例

(a)トリチウム透過挙動、(b)重水素透過挙動

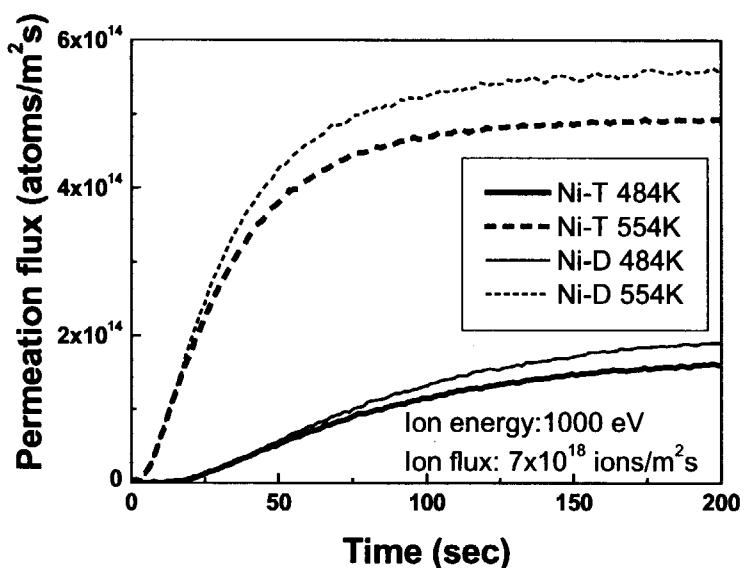


図3 同一実験条件下における重水素及びトリチウムの透過挙動の比較

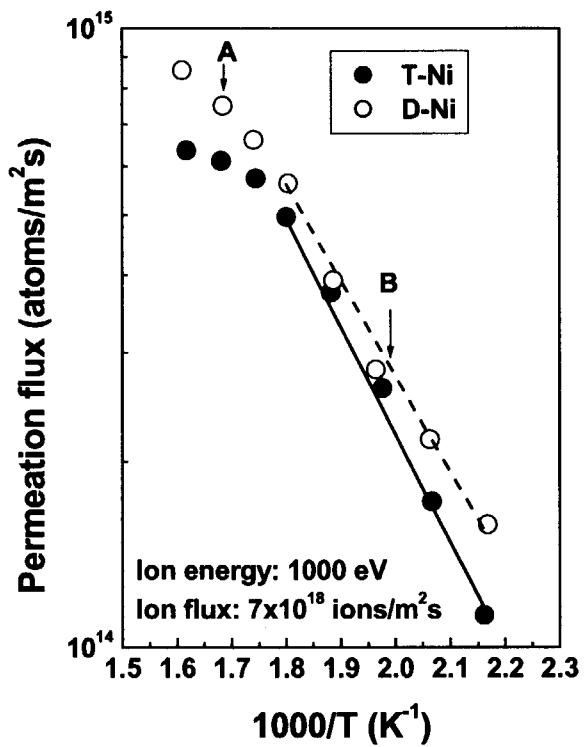


図4 ニッケル中に打ち込まれた重水素及びトリチウムの定常透過の試料温度依存性

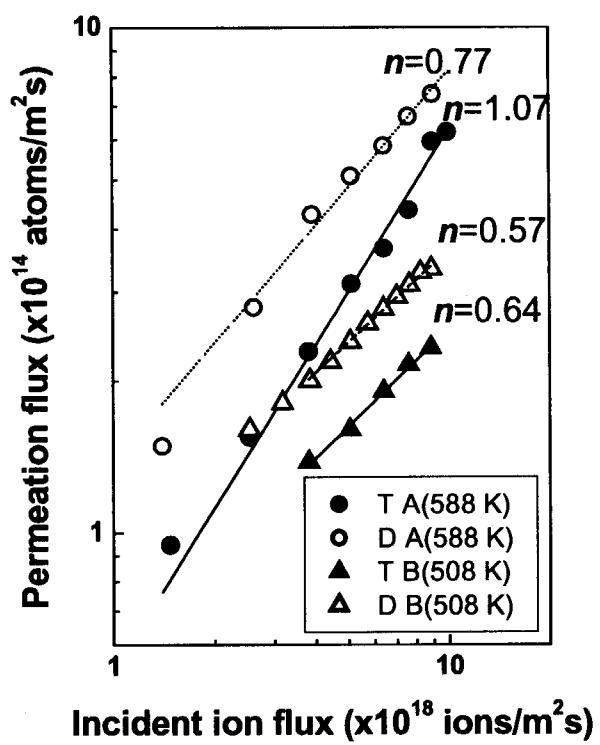


図5 ニッケル中の重水素及びトリチウムの定常透過の入射フラックス依存性

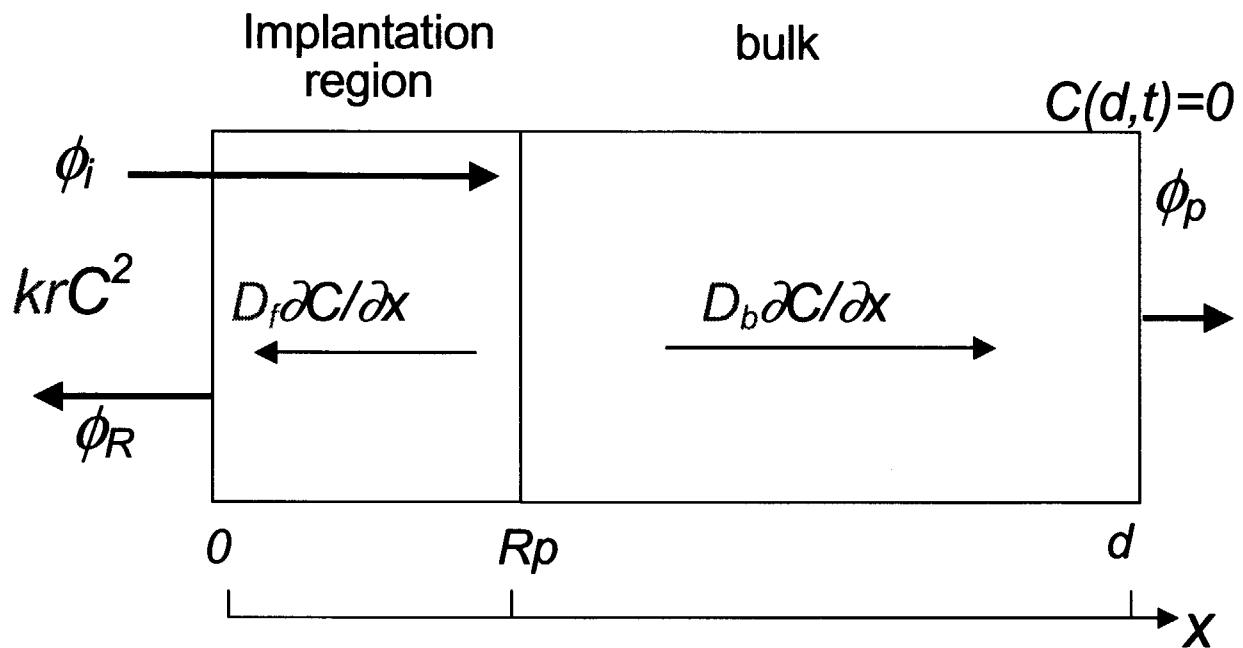
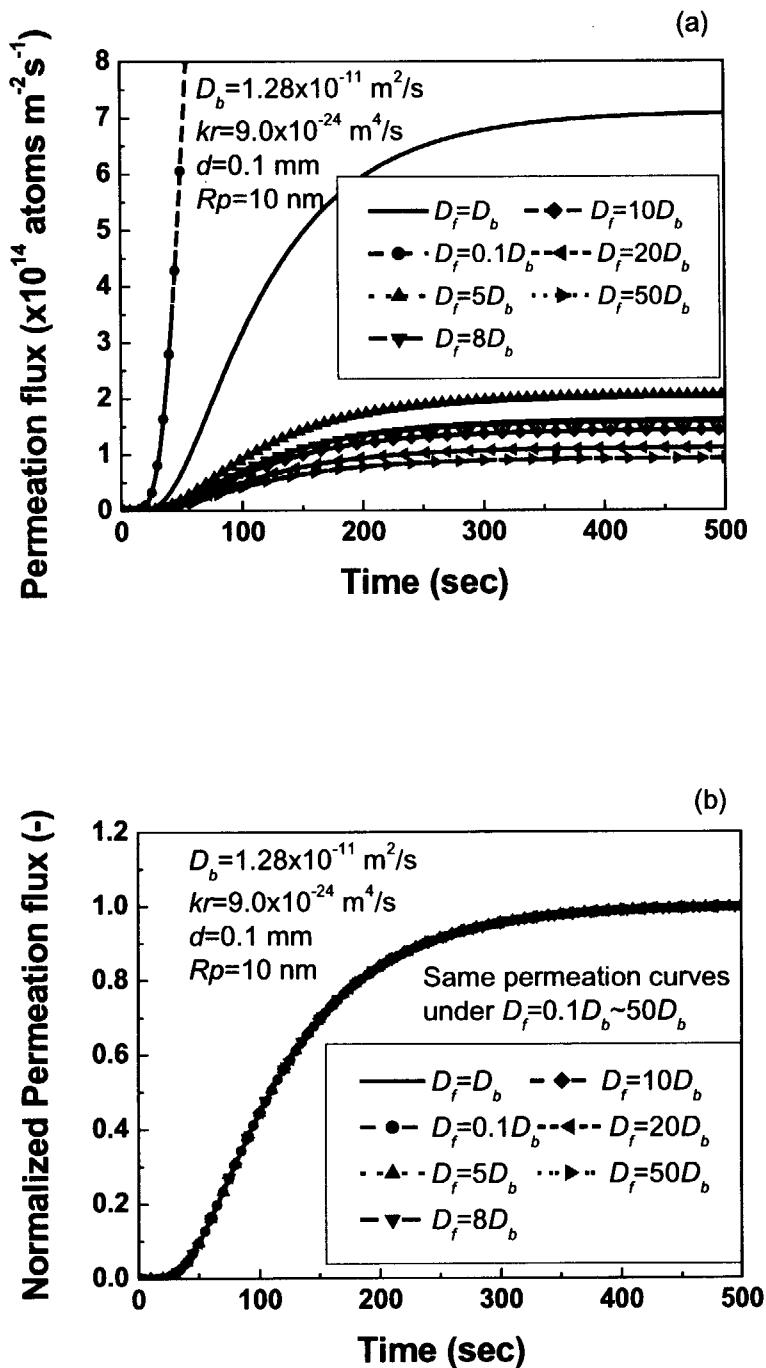
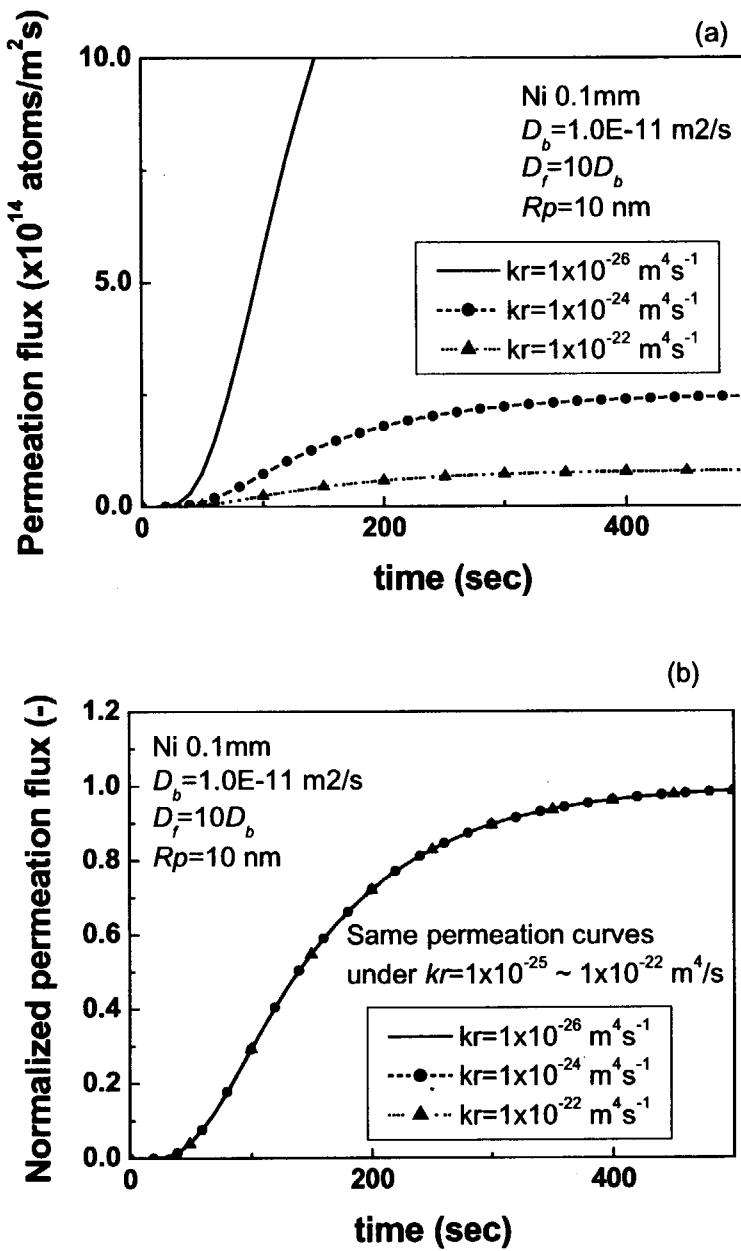


図 6 TMAP 解析体系

ここで、 kr 、 D_f 及び D_b は、それぞれ、表面再結合係数、入射域の拡散係数、及びバルクの拡散係数であり、解析の変数である。
また、 C 、 d 、 Rp 及び ϕ_i 、 ϕ_p 、 ϕ_R は、それぞれ水素同位体濃度、ニッケル膜厚、入射飛程、入射フラックス、透過フラックス及びリサイクリングフラックスである。

図 7 D_f の違いによる透過解析結果

- (a) 透過の絶対値の D_f の違いによる経時変化
 (b) 定常透過フラックスで規格化した透過フラックスの D_f の違いによる経時変化

図 8 kr の違いによる透過解析結果

- (a)透過の絶対値の kr の違いによる経時変化
 (b) 定常透過フラックスで規格化した透過フラックスの kr の違いによる経時変化

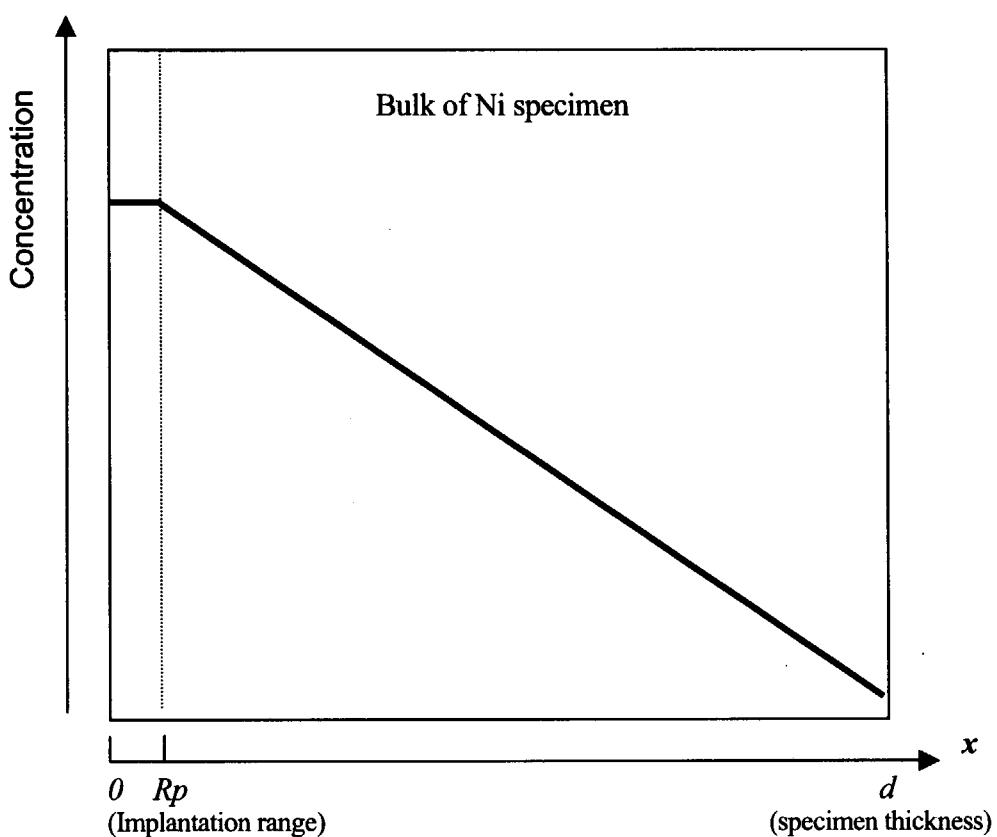


図9 理想的なRD律速領域における水素同位体の濃度分布

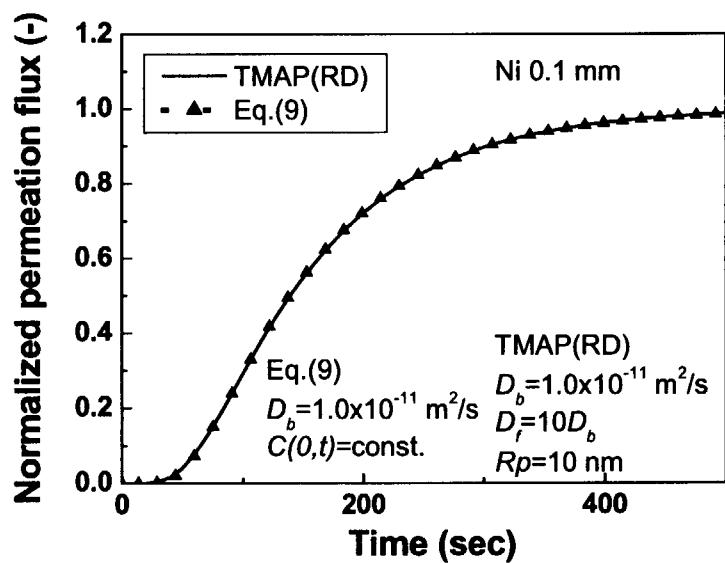


図10 解析解とTMAP計算結果の比較

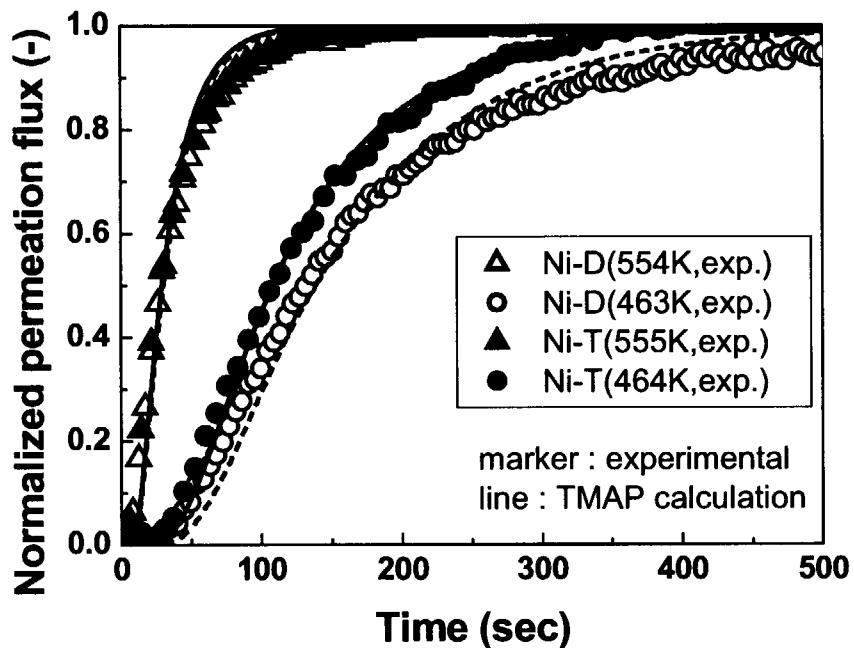


図 11 580K 以下の低温領域の代表温度におけるトリチウムと重水素の過渡挙動と
RD 律速条件での TMAP 解析による最小自乗近似結果

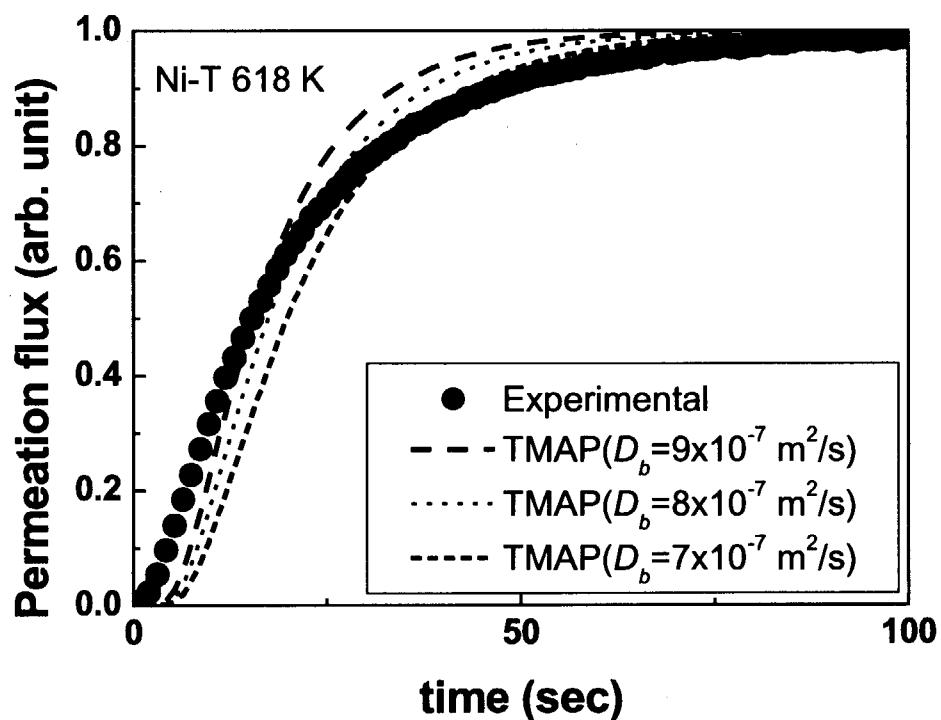


図 12 高温領域におけるトリチウムの過渡挙動と
RD 律速条件での TMAP 解析による解析の試み

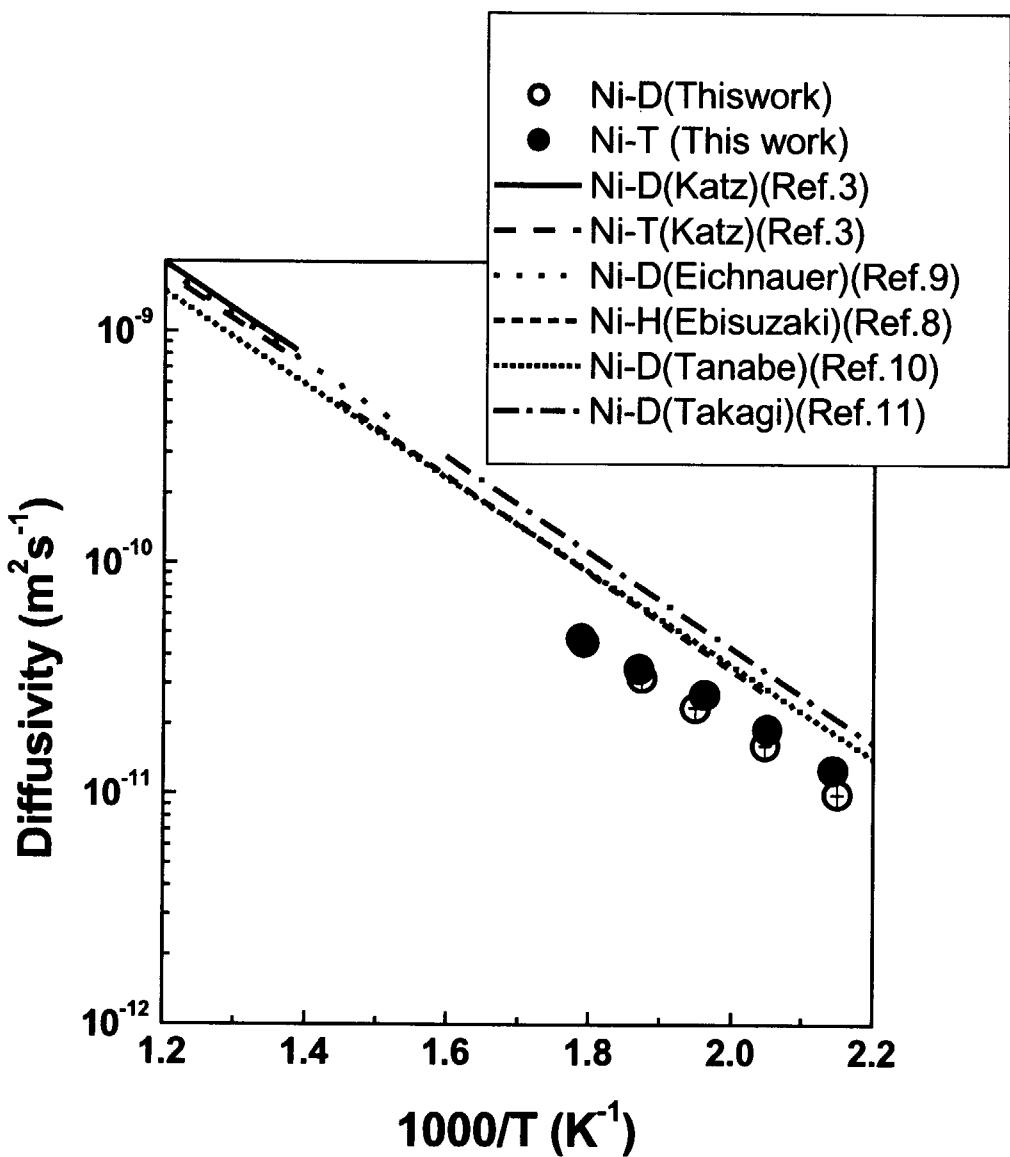


図 13 ニッケル中の重水素及びトリチウムの拡散係数

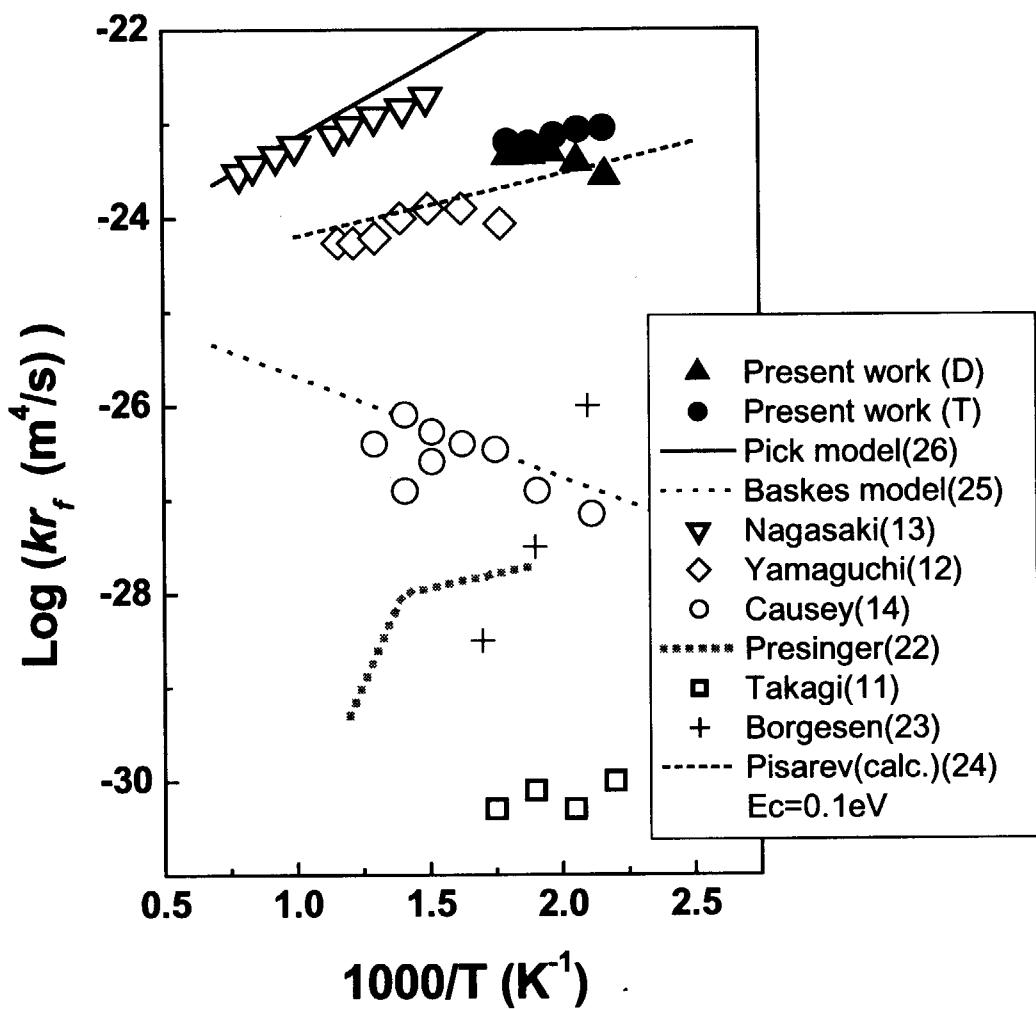


図 14 ニッケルの入射表面における再結合係数の温度依存性

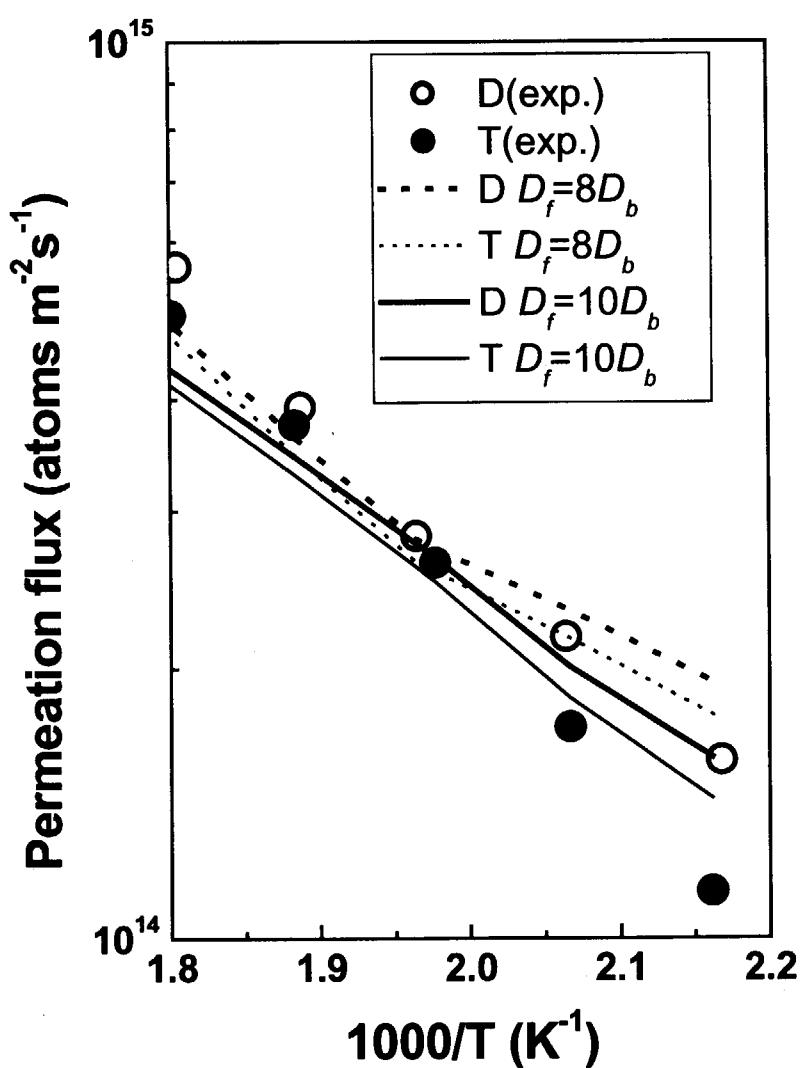


図 15 求めた D_b と k_r を用いた TMAP 解析結果と実験結果の定常透過の温度依存性に関する比較
(RD 律速領域)

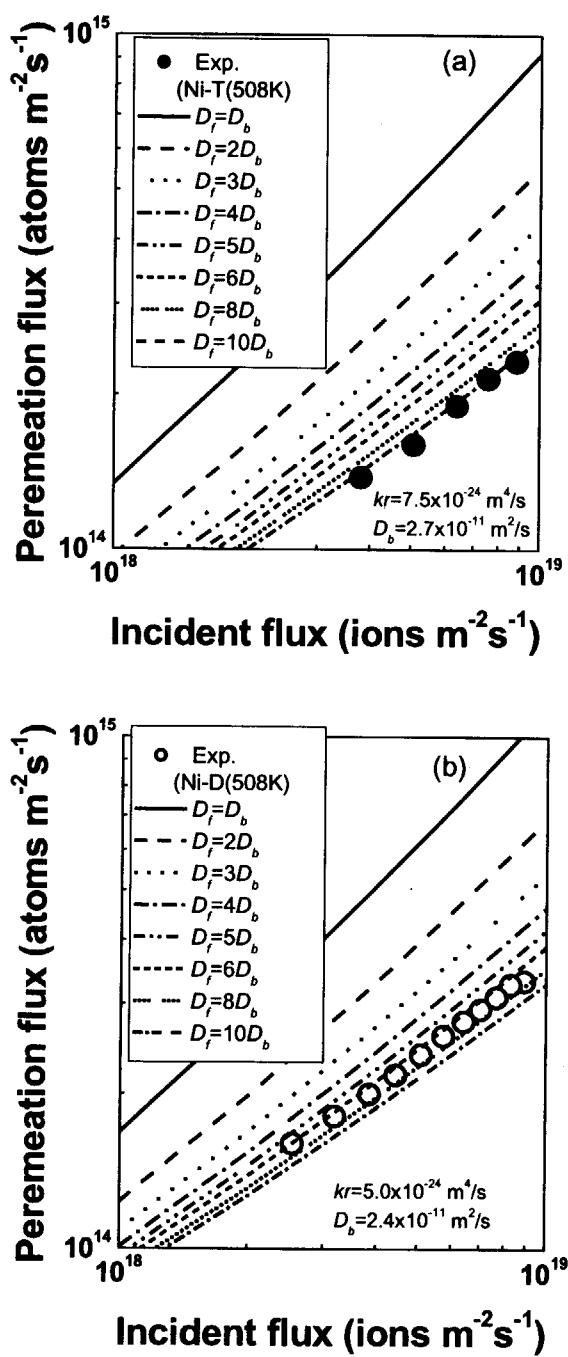


図 16 求めた D_b と k_r を用いた TMAP 解析結果と
トリチウムの定常透過フラックスの入射フラックス依存性との比較(508K)
(a)トリチウム、(b)重水素

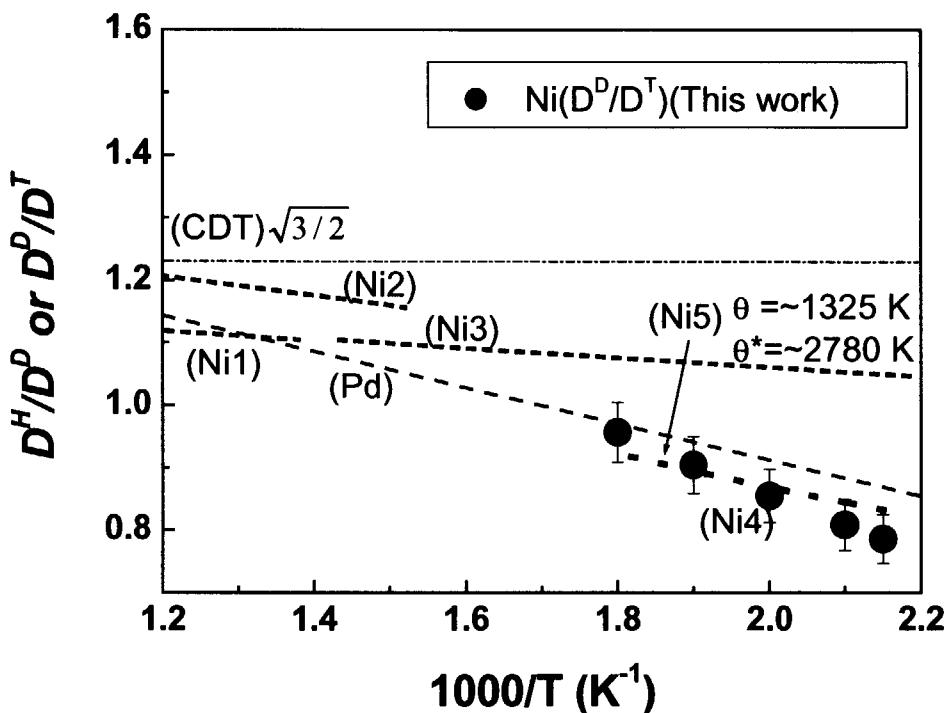


図 17 fcc 金属(ニッケル及びパラジウム)中の水素同位体の拡散係数の同位体効果
(CDT):D/T 古典拡散理論¹⁾、(Ni1):D/T(Katz)³⁾、(Ni2):H/D(Eichenauer)⁹⁾、(Ni3):H/D(Ebisuzaki)⁸⁾
(Ni4): D/T 本研究結果、(Ni5): D/T 本研究結果(Ebisuzaki model)、(Pd):D/T(Salmon)³⁰⁾

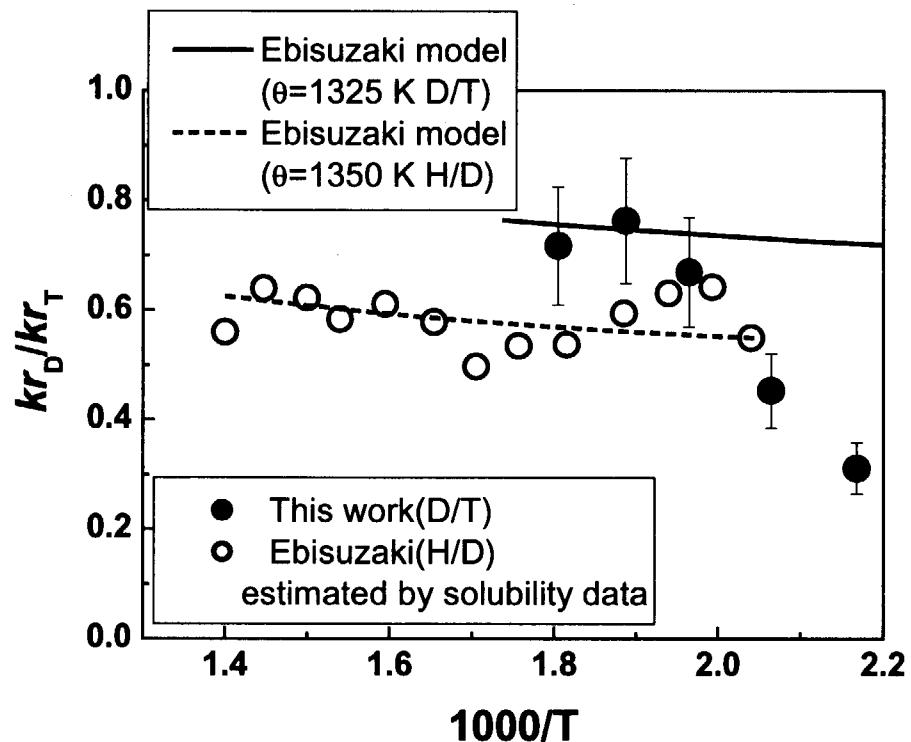


図 18 ニッケル表面の重水素-トリチウムの再結合係数の同位体効果

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
物質量	モル	mol
光强度	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	m·kg/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	N·m
功率、放射束	ワット	W	J/s
電気量、電荷	クーロン	C	A·s
電位、電圧、起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラード	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·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	°C	
光束	ルーメン	lm	cd·sr
照度	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

(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、1eVおよび1u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	

$$\text{粘度 } 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}(\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2) = 10 \text{ P(ポアズ)} (\text{g}/(\text{cm}\cdot\text{s}))$$

$$\text{動粘度 } 1 \text{ m}^2/\text{s} = 10^4 \text{ St(ストークス)} (\text{cm}^2/\text{s})$$

圧	MPa(=10 bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg(Torr)	lbf/in ² (psi)
力	1	10.1972	9.86923	7.50062 × 10 ³	145.038
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	0.426858	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	吸収線量	Gy	rad
1	2.70270 × 10 ⁻¹¹	1	1	100	
3.7 × 10 ¹⁰	1		0.01	1	

昭射線量	C/kg	R
1	3876	
2.58 × 10 ⁻⁴	1	

線量当量	Sv	rem
1	100	
0.01	1	

(86年12月26日現在)

イオン駆動透過法によるチッケル中のトリチウムと重水素の拡散及び表面再結合に関する同位体効果の測定と評価

R100

古紙配合率100%
白色度70%再生紙を使用しています。