

論文

Al-1wt%Mg合金表面層における水素同位体の挙動

園部 勝・渡辺 浩章・多々 静夫・*渡辺 国昭

*松山 政夫・*芦田 完・**池野 進

富山大学工学部

*富山大学トリチウム科学センター

**富山大学地域共同研究センター

〒930 富山市五福3190

Trapped States of Hydrogen Isotopes in the Subsurface Region of Al-1wt%Mg Alloy.

Masaru SONOBE • Hiroaki WATANABE • Shizuo TADA •

*Kuniaki WATANABE • *Masao MATSUYAMA • *Kan ASHIDA •

**Susumu IKENO

Faculty of Engineering, Toyama University

*Tritium Research Center, Toyama University

**Research and Development Center, Toyama University

Gofuku 3190, Toyama 930, Japan

(Received December 24, 1988)

Abstract

Aluminum alloys are of great interest in their application for D-T burning fusion experimental devices because of their low induced activity and low-out-gassing nature. From the viewpoint of tritium inventory for this application, we studied the capturing and motion of hydrogen isotopes by/in an Al-1wt%Mg alloy by means of X-ray photoelectron spectroscopy and secondary ion mass spectrometry. Deuterium was implanted into the alloy samples with ion bombardment (5 keV) or electrochemical charge. It was observed that the sample surfaces were covered with aluminum oxides of $6-8 \times 10^{-5}$ cm thickness and deuterium implanted was captured in two different states in the subsurface region of the samples: one is the deuterium trapped by metals (Al and Mg) and the other by oxygen. Their mobility differed from each other in the order of Al-H > Mg-H > O-H. This is considered to be due to the difference in stability

of those bonds. In the case of the electrochemical charge, the penetration depth of deuterium (1.4×10^{-4} cm) was about one order of magnitude greater than that for ion implantation (6×10^{-6} cm). This indicates that deuterium is in the ionic state in the surface oxide layer and enhanced diffusion takes place with the presence of electric field gradient. The present results suggest that tritium inventory in aluminum alloys will be greatly influenced as a result of the presence of an oxide layer as well as the alloy composition.

1. 緒 言

D-T核融合炉あるいは核融合反応実験装置は、反応容器、燃料の貯蔵-供給-分離-回収などを行う燃料プロセス系、真空システム、燃料増殖系、および計測系からなるが、核融合反応により発生する 14MeV の中性子線密度の大きい場に位置する系は、材料の選択に際して、中性子による材料の誘導放射化および照射損傷にともなう材料脆化の問題を考慮しなければならない。中性子線照射による材料脆化は、現在そのデータベース構築のための測定が行われつつあるが、材料試験専用的高中中性子線密度の照射装置が完備されていないためにデータ蓄積はまだ充分とは言えない。一方、中性子線照射による材料の誘導放射化に関して、いくつかの候補材料が考えられ、それについて多くのデータが蓄積されつつある。このなかでアルミニウムは、中性子線照射による誘導放射能が安全なレベルまで減衰するのにおよそ2週間と短いため、有望な材料と考えられている¹⁾。さらに、アルミニウム系材料からの脱ガス量は、他のステンレス鋼などと比較して少ない²⁾ので真空工学的な観点からも核融合反応実験装置に用いる材料として適している。アルミニウムは単体で用いるにはその機械的強度が低く使用に問題があるが、リチウムやマグネシウムなどの元素を添加することで強度を向上させ得る。従って、名古屋大学プラズマ研究所のR計画でトラス部の真空容器として検討されたように、比較的小規模の核反応実験装置、たとえばCITあるいは類似の小型の核反応実験装置用の材料として、今後再検討される可能性は大きいものと考えられる。その際には、燃料のリサイクリングやインベントリ評価の観点から、材料中での水素同位体の挙動が重要な問題の一つとなるが、アルミニウムあるいはアルミニウム合金と水素同位体の相互作用に関しては、拡散³⁾、溶解³⁾および水素脆性⁴⁾などに比較して、水素同位体の再結合⁵⁾、ならびに水素同位体の捕獲状態に関する知見は極めて少ない。

このような観点から、本研究では比較的実用合金に近い組成で、固溶限度内で強度を増すことのできるAl-Mg合金を試料として、その表面分析ならびに試料中での水素同位体の捕獲状態について調べた。

2. 実 験

2-1. 試料

試料として用いた Al-1wt%Mg 合金は以下の方法で調整した。すなわち、王水で表面を洗浄した重量およそ 3 kg、純度 99.99% のアルミニウム鑄塊を黒鉛製のルツボに入れ、シリコニット炉により大気中、700°C で加熱・溶解した。この溶湯中に重量およそ 30 g、純度 99.9% のマグネシウムを大気中での酸化を防ぐためにアルミ箔でおおって加え、黒鉛棒により攪拌した。さらに、溶湯表面でマグネシウムの酸化を防止し、また溶湯中に溶解している水素を脱ガスする目的でアルミ箔でおおった重量 2 g の無水 AlCl_3 を加えて攪拌し、あらかじめ 100°C 程度に予熱しておいた鑄鉄製鑄型中に鑄込み、試料鑄塊を得た。得られた試料鑄塊の上部と下部における分析結果を Table 1 に示す。

Table 1. Chemical Composition (wt%)

	Al	Mg	Si	Fe
Block Top	rest	1.04	0.06	0.01
Block Bottom	rest	0.96	0.06	0.01

この鑄塊から 20×20×50mm のブロックを切り出し、450°C で熱間圧延を行った。この際、一回の圧下量を 0.5mm として 2 回圧延した後 450°C で 15 分間中間焼きなました。さらにこの熱間圧延操作を繰り返して厚さ 10mm とし、450°C で 10 分間焼きなましをした後水中で急冷した。次いで、この板状合金に対して 95% の冷間圧延を施し、最終的に厚さ 0.5mm の合金板を得た。この合金板を 350°C に保持した NaNO_3 と KNO_3 の共晶組成の塩浴中で一時間焼きなまして再結晶させた。

以下に述べる測定に用いた試料は上記の再結晶合金板を 1500 番までの耐水エメリー紙により研磨した後、①研磨剤を用いずにバフのみで鏡面に仕上げたもの、および②電解研磨により鏡面に仕上げたものの二種類である。なお、電解研磨には、0°C の 10vol% HClO_4 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液を電解液として用い、試料を陽極、他のアルミニウム板を陰極にして 15V の直流電圧を印加して 10 分間通電した。このときの電極間距離および電流値はそれぞれ 4 cm および 1 A である。

2-2. 試料の表面分析

用いた試料の大きさは、15×15×0.5mm で、表面分析には超高真空装置に搭載されている軟 X 線光電子分光装置 (XPS) および二次イオン質量分析装置 (SIMS) を使用した。その際、試料の深さ方向の分析を行うためアルゴンイオンエッチング法を併用した。また SIMS のプローブとしてもアルゴンイオンを用いた。さらに、試料中での水素同位体の捕獲状態を調べるため試料に重水素イオンを照射し、SIMS による測定を行った。この際の SIMS 測定では正の電荷を持つ二次イオンについて調べた。なお、XPS および SIMS 測定は室温で行った。その他の表面分析に関する実験条件の詳細は既報⁹⁾の通りである。

2-3. 水素同位体のイオン注入

Al-Mg 合金による重水素捕獲量を評価する一手段としてイオン注入実験を行った。前述の表面分析と同じ超高真空装置内で、重水素を 5×10^{-5} Torr 導入し、イオン銃 (PHI 04-191) を用いて試料に重水素イオンを注入した。この際の加速電圧は 5 keV, ビームの直径は $3 \text{ mm } \phi$, 入射角度は 60° で室温で 30 分間照射を行った。重水素イオンの照射量は、本実験条件下では、 4×10^{17} ions/cm² であった。なお、この値はイオン電流から求めたものである。

2-4. 水素同位体の陰極電解注入

SIMS による水素同位体の分布測定の校正のため、陰極電解注入を行った。すなわち、バフ研磨した直径 $13 \text{ mm } \phi \times$ 厚さ 0.5 mm の円盤状試料に、以下の方法で水素同位体を注入した。まず、Fig. 1-(a) に示す装置に試料を陰極、白金板を陽極として取り付けた。この装置の電解槽中に 0.1N-NaOH 水溶液となるように調整した重水 (MERCK 社製、純度 99.95%) あるいはトリチウム水 (比放射能: $550 \mu\text{Ci/cc-H}_2\text{O}$) を 70~100cc 導入した。その後、電極間に 6 V の直流電圧を印加して 30 分間通電し、重水素あるいはトリチウムを試料中に陰極電解注入した。この際、試料および白金電極間距離は 8 cm で、注入の際の電流密度は、 5 mA/cm^2 とした。試料に注入された水素同位体の量は、陰極電解注入を行っている間の通電量および、トリチウム水を用いた実験により評価した。注入後、試料を蒸留水およびエタノールで洗浄し、室温で放置乾燥させた後、できるだけすみやかに以下に述べる捕獲状態の測定を行った。

2-5. 水素同位体の捕獲状態

重水素をイオン注入および陰極電解注入した試料における重水素の捕獲状態は、XPS および SIMS を用いて調べた。一方、トリチウムイオンを陰極電解注入した試料のトリチウム捕獲量および表面からの深さ分布は、電解エッチング-液体シンチレーション計数法により測定した。Fig. 1-(b) に電解エッチングに用いた装置の概略を示す。電解エッチングに

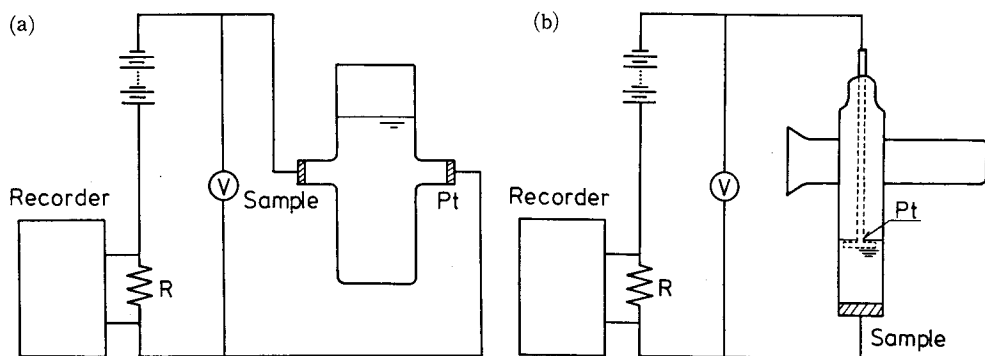


Fig. 1 Experimental apparatus : (a) cathodic charge, (b) electropolish

より電解液に溶出するトリチウムの量が少ないため、装置は小型のものを製作して使用した。この際、3°Cの5vol% HClO₄-C₂H₅OH 溶液 2 cc を電解液として用い、試料(陽極)と陰極とした白金線の間15Vを印加し2分間通電した。この電解エッチング条件でエッチングされる試料の厚さは、あらかじめ通電量と重量変化の関係から求めてあり、 1×10^{-4} cm/A・secであった。このようにして得られた電解液から1ccを分取し、溶出したトリチウム量を液体シンチレーションカウンターで定量した。この電解エッチング-液体シンチレーション計数法を繰り返すことで、試料表面からのトリチウムの深さ方向の分布および量を測定した。

3. 結 果

3-1. 表面分析結果

Fig. 2-(a),(b) および (c) は、バフ研磨を行った試料表面における深さ方向の原子組成をアルゴンイオンエッチングと XPS 測定を併用して測定した結果の一例である。この際

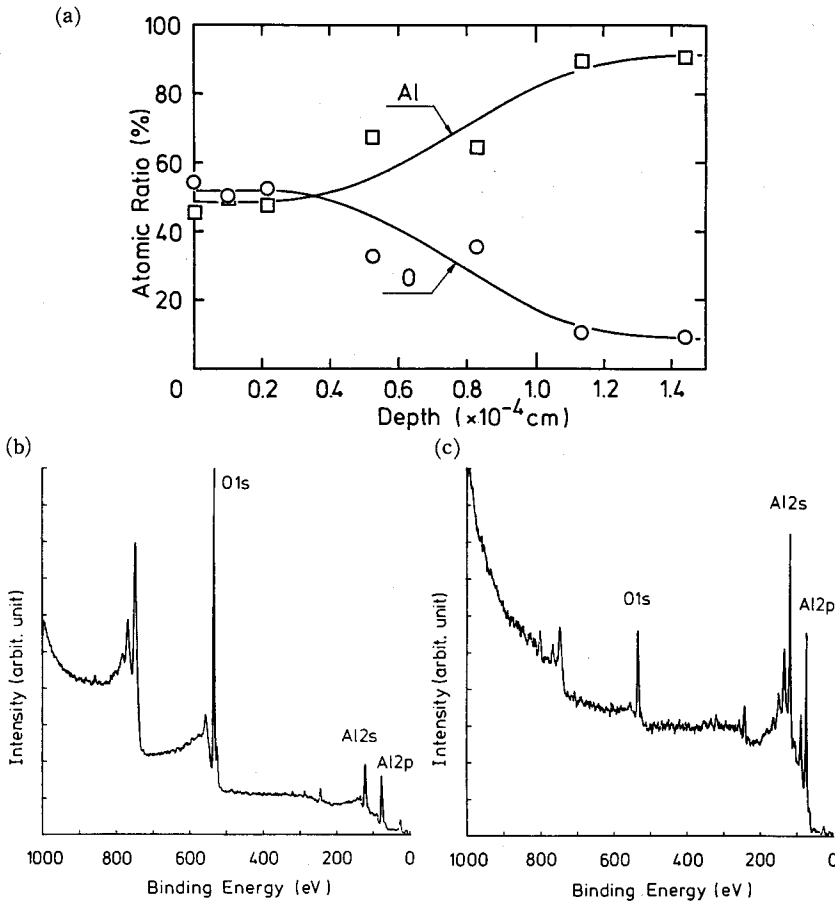


Fig. 2 XPS measurement : (a) Al-O depth profile, (b) XPS spectrum at the depth of 0.1×10^{-4} cm, (c) 1.4×10^{-4} cm

のアルゴンイオンエッチングの深さは、アルゴンイオンの加速エネルギーとそのエネルギーにおけるアルミニウムのスパッター収率から計算により求めた⁷⁾。Fig. 2-(a) は試料表面から内部にかけての深さ方向の原子組成を示しており、(b) および (c) はそれぞれ表面から 0.1×10^{-4} および 1.4×10^{-4} cm の深さにおける XPS スペクトルを表している。試料表面には、アルミニウムと酸素が観測された。(b)における XPS 測定では、Al2p ピークは、72.7 および 75.8 eV に観測され、アルミニウムは金属および酸化物の状態が存在していることが知られる⁸⁾。なお、金属状態のアルミニウムはおよそ 20% であり、他は酸化物状態であった。表面近傍におけるアルミニウムと酸素の原子比は Al : O = 1 : 1 であったが、表面からおよそ 0.4×10^{-4} cm の深さ以降では酸素の量が減少し、表面から深さが 1.1×10^{-4} cm 以降では定常値を示した。このため、試料には、 $6 \sim 8 \times 10^{-5}$ cm 程度の酸化膜が存在すると考えられた。酸素量の定常値は 10 at% にもなったが、実際にこれほど大量の酸素が溶解しているとは考え難く、真空装置内の残留ガスである O_2 、CO あるいは CO_2 などの吸着の影響と考えられた。また、マグネシウムが観測されなかったのは、マグネシウムに対する XPS の感度がきわめて低いこと、およびその分率量が少ないことによる。電解研磨した試料でも同様の結果が得られており、バフ研磨および電解研磨した試料共に表面は酸化されており、酸化物層の厚さは $6 \sim 8 \times 10^{-5}$ cm 程度と見積られた。

3-2. イオン注入したDの捕獲状態と分布

Fig. 3-(a) は、バフ研磨表面の SIMS スペクトルの一例である。今回測定した SIMS スペクトルはすべて正の一価のイオン種についてであるため、+1 の価数は除いて表記する。スペクトルには ^{24}Mg 、 ^{25}Mg 、 ^{26}Mg 、 ^{27}Al 、AlH および AlOH が観測されるが、MgH は信号強度が非常に小さく確認することができなかった。なお、 $M/e=23$ 、39 および 40 は、表面不純物の ^{23}Na 、 ^{39}K および、試料表面で反射したプローブのアルゴンイオン、 ^{40}Ar によるものである。また、 $M/e \geq 50$ のピークはステンレス製の試料ホルダーからの Cr、Fe、Ni 等によるものである。

この試料表面に重水素イオン (5 keV 、 4×10^{17} ions/cm²) を照射した後の SIMS スペクトルを Fig. 3-(b) に示す。未照射の試料表面で観測されたピークに加えて、D、MgD、AlD、および AlOD など捕獲重水素種によるピークが新たに観測された。

Fig. 4-(a) および (b) は、重水素イオン (5 keV 、 4×10^{17} ions/cm²) を照射した試料における AlD、AlOD およびマグネシウムの同位体中最も信号強度の大きい ^{24}MgD の深さ分布を SIMS で調べた結果である。なお、図中には、各々の信号強度を Al あるいは Mg の信号強度で規格化した値 ($I(\text{AlD}/\text{Al})$ 、 $I(\text{AlOD}/\text{Al})$) がプロットされている。ここで、 ^{24}MgD の信号強度を次のような方法で評価した。すなわち、マグネシウムには三種の同位体が存在し、その存在比は $^{24}\text{Mg} : ^{25}\text{Mg} : ^{26}\text{Mg} = 79 : 10 : 11$ である⁹⁾。従って重水素イオンを照射した試料表面には各々の同位体に対応する MgD 種が観測されることになる。 ^{24}MgD 、

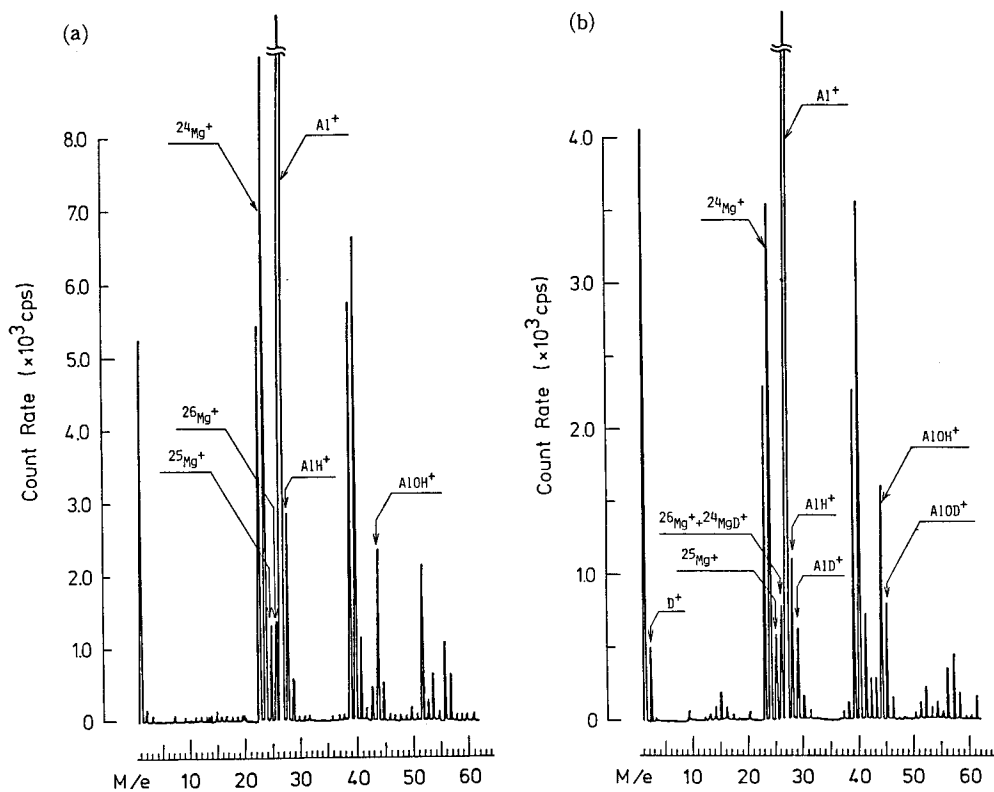


Fig. 3 SIMS spectrum for buffing surface : (a) before implantation, (b) after implantation

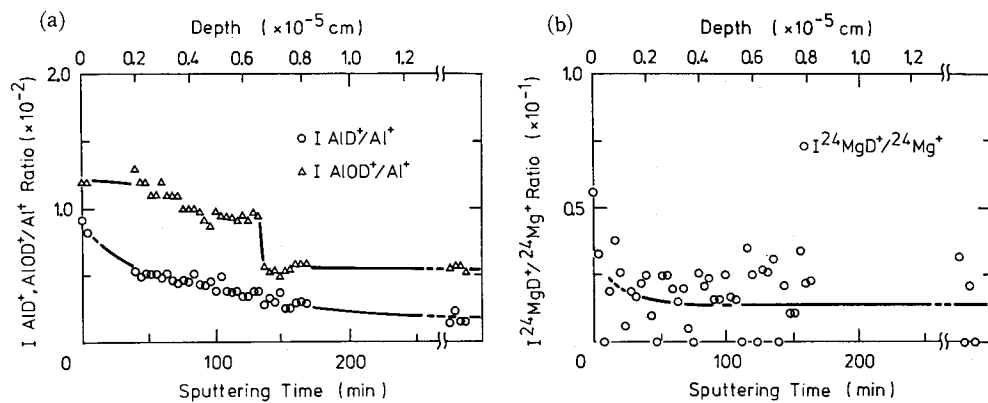


Fig. 4 Depth profile for buffing surface with 5 keV D_2 implantation : (a) AlD and $AlOD$, (b) MgD

^{25}MgD , および ^{26}MgD はそれぞれ $M/e=26, 27, 28$ に観測されるので, $M/e=26$ には ^{24}MgD および ^{26}Mg の信号強度の和が観測される。 ^{25}Mg と ^{26}Mg の感度がほぼ等しいと考えると, ^{24}MgD の信号強度は $M/e=26$ における全体の信号強度から ^{25}Mg の信号強度を差し引いたものとして下記のように近似される。

$$I(^{24}\text{MgD}) = I(^{24}\text{MgD} + ^{26}\text{Mg}) - I(^{25}\text{Mg})$$

図のように, AlOD は, 表面下およそ $6 \times 10^{-6}\text{cm}$ までの広い範囲にわたってほぼ一定の信号強度を保っているが, $6 \times 10^{-6}\text{cm}$ 付近でその信号強度は急激に低下し, 以降は低い値で一定となる不連続な分布を示した。一方, AlD の信号強度は, AlOD とは異なり, 表面から試料内部にかけてゆるやかに減少した。 ^{24}MgD の信号強度は多少ばらついているが, 表面近傍でのみ強度が大きく, 以降は強度が低下し, 内部ではほぼ一定の強度で観測された。

次いで, 電解研磨した試料の表面酸化層をアルゴンイオンエッチングした表面に重水素イオン (5keV , $4 \times 10^{17}\text{ions/cm}^2$) を照射した。その前後でえられた SIMS スペクトルを Fig. 5-(a) および (b) に示した。Fig. 5-(a) で照射前には Al および Mg は観測された

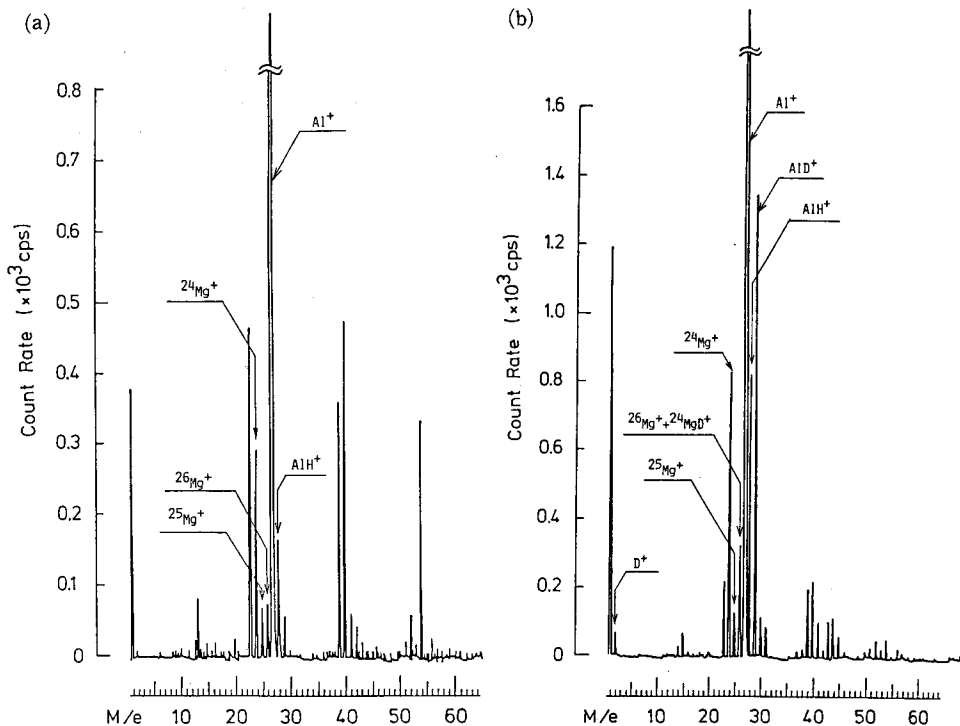


Fig. 5 SIMS spectrum for Ar^+ sputtered surface : (a) before implantation, (b) after implantation

が, AlOH は観測されなかった。このような表面に, 重水素を照射すると (b) に見られるように新たに AlD および MgD が観測された。

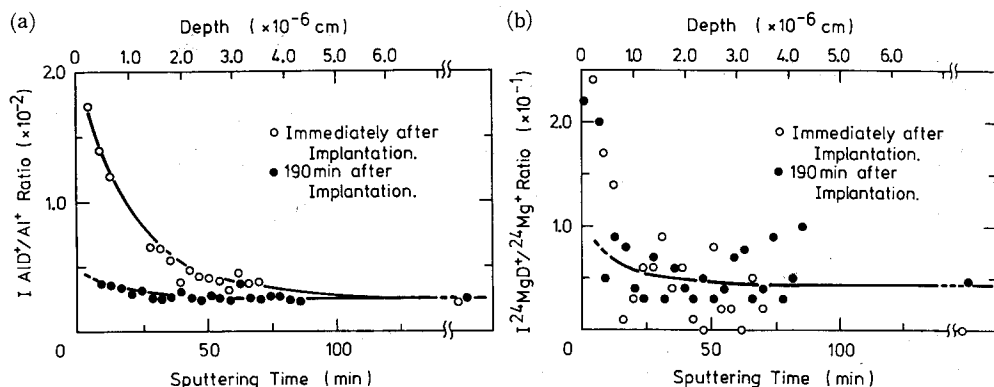


Fig. 6 Depth profile for Ar⁺ sputtered surface with 5 keV D₂ implantation : (a) AID, (b) MgD

Fig. 6-(a) および (b) は、上で得られた SIMS スペクトルから、AID および MgD の深さ分布を示したものである。図中○および●はそれぞれ重水素イオン照射直後および190分後の測定結果である。重水素イオン照射直後の測定では、表面には大きな強度でAIDが観測され、試料の深さ方向に対してゆるやかに強度が減少し、 4×10^{-6} cm以降では一定値となったが、照射190分後では、表面にAIDはほとんど観測されなかった。一方、MgDは重水素イオン照射直後および190分後の表面から深さ方向の分布では、ほとんど変化が認められなかった。

3-3. 陰極電解注入したDの捕獲状態と分布

Fig. 7は、陰極電解注入法により試料に注入したトリチウムの表面からの深さ方向の分布を電解エッチングにより測定した結果の一例である。この図から注入されたトリチウムの大半が約 2×10^{-4} cm以内に存在していることが知られた。同様の方法で、重水素を試料中に注入し、三日後にSIMSにより重水素の深さ分布を調べた結果をFig. 8に示す。AIODの信号強度は表面からゆるやかに減少するが、表面からの深さが 1.4×10^{-4} cm付近で急激に減少し、一定値となる。一方、AIDは表面近傍にのみ観測されるが、深さ 0.5×10^{-5} cm以降では急激に減少し、一定値となる。なお、試料中にはAIDおよびAIODが区別して観測されたが、MgDおよびMgODは信号が重なり、明確に区別しては観測されなかった。

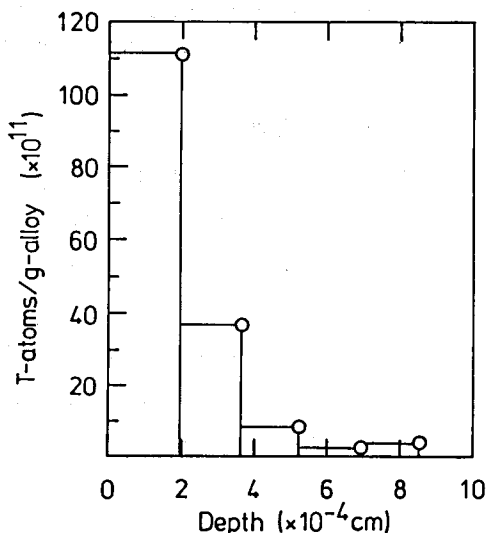


Fig. 7 Depth profile for buffing surface with HTO cathodic charge measured with liquid-scintillation counter

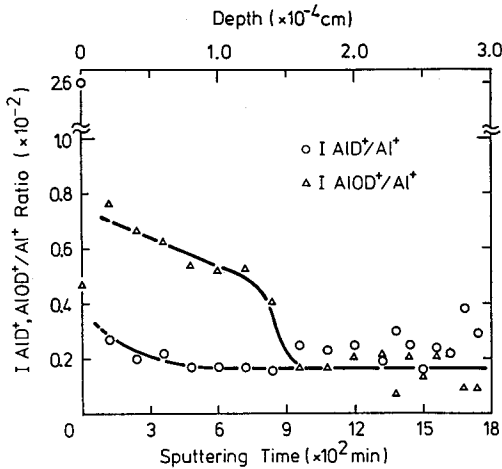


Fig. 8 Depth profile for buffing surface with D_2O cathodic charge measured with SIMS

4-1. 表面酸化物

XPS 測定において、表面に存在するアルミニウムの大半は、酸化物の状態で存在していることが知られた。Fig. 2-(a) より、この酸化物層の厚みは、およそ $6 \sim 8 \times 10^{-6} \text{cm}$ と見積られた。また、これらの試料表面には、研磨方法の相違にもかかわらず、ほぼ同程度の厚みの酸化膜の存在が認められた。純アルミニウム表面の酸化物層の厚みは、加速器を用いた方法によれば、 $50 \sim 200 \text{Å}$ 程度との報告があり¹¹⁾、これに比べて本報での結果はきわめて厚い。これは、金属アルミニウムに比較して、アルミニウム酸化物のスパッター収率が小さく(加速電圧 2keV の Ar^+ でのスパッター収率 $Al:Al_2O_3=20:1^9)$ 、スパッターリングの際に金属アルミニウムあるいはアルミニウムイオンが選択的にスパッターされることにより酸素が表面に残り、実際の酸化物層厚さよりも見かけ上厚く測定された可能性がある。この他にも酸素のノックオンあるいは試料のマクロな表面処理等による可能性もあり、正確な酸化物層の厚みの評価については今後の検討を要する。

4-2. 水素同位体捕獲種

重水素イオンを照射した試料では D , MgD , AlD , および $AlOD$ など、捕獲重水素種に関連するピークが新たに観測された。これらの相異なる二次イオン種の存在は、注入された重水素が試料中で異なった状態で捕獲されていること、すなわちアルミニウムあるいはマグネシウムなど金属に直接捕獲されているものと酸化物中の酸素に捕獲されているものの二種類の状態が存在することを示している。

Fig. 4-(a) によれば金属に直接捕獲されている重水素と酸化物中の酸素に捕獲されているものとは深さ分布が異なる。重水素イオンは 5keV で注入されており、この場合の飛程は Schiøtt の近似式¹²⁾によれば、およそ $7 \times 10^{-6} \text{cm}$ と見積られる。この飛程は SIMS 測

4. 考 察

Table 1. は、合金鑄塊上部及び下部から抽出した試料の原子吸光分析法による組成分析である。いずれの部分でも固溶限度内¹⁰⁾の同じ組成であったこと、走査型電子顕微鏡観察でマグネシウムの偏析が認められなかったことなどを考慮すると、本実験で用いた試料において、マグネシウムはアルミニウム中に均一に固溶し、 $Al-1\text{wt}\%Mg$ 合金が形成されていると考えられる。

定で AlOD の信号強度が不連続に変化する深さ ($6 \times 10^{-6} \text{cm}$) とほぼ一致している。打ち込まれた全ての重水素が飛程内で捕獲され、均一に分布するとすれば、重水素とアルミニウムの比は、Al:D=1:1となる。しかしこの比はアルミニウム中での水素の溶解度 (Al:H= $10^6:1$)¹⁰⁾と比較して、はるかに多い量である。通常、イオン照射を行った場合、当初は材料中にイオンがほぼ100%捕獲されるが、飽和に達すると再放出が起こる¹³⁾。したがって照射後では、重水素はアルミニウム中で飽和あるいは過飽和になっているものと考えられる。また、マグネシウムについても同様のことが考えられる。炭素において Magee は、打ち込まれた重水素が飽和すると表面から飛程まで一定の分布をとると報告しているが¹⁴⁾、今回の実験でも同様な現象が起こり、AlOD が飛程まで一定の分布を示したと考えられる。また、MgD あるいは AlD と、AlOD の分布が異なるのは捕獲された重水素の試料中における易動度の相違によると考えられる。Fig. 6-(a) に示したように、重水素イオン注入直後および190分後ではイオン注入条件が同じであるにもかかわらず AlD の深さ方向の分布に大きな差があり、190分後では全体の強度が1/10以下に低下している。高温でのアルミニウム中の水素の拡散定数 (D_0) と拡散の活性化エネルギー (E) は多くの研究者により求められており³⁾ これらの値から室温での拡散係数を $D = D_0 \cdot \exp(-E/RT)$ を用いて計算すると、およそ $1 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{sec}$ となる。したがって、拡散による移動距離を \sqrt{Dt} で近似できると考えると、室温で190分間におよそ $1 \times 10^{-3} \text{cm}$ 移動する。すなわち、重水素イオン照射後190分で AlD がほとんど観測されなくなったのはアルミニウムに捕獲された重水素が試料内部へ拡散あるいは試料外へ脱離したためであると推察される。また、Fig. 4-(a)、Fig. 6-(a) の AlD のなだらかな深さ分布もアルミニウムに捕獲された D の速い拡散によるものと考えられる。一方、Fig. 6-(b) に示したように、MgD では重水素イオン注入直後と190分後における深さ分布に極端な相違は観測されなかった。Fig. 6-(b) で重水素の深さ分布を測定した範囲は、イオン注入された重水素飛程の範囲内である。上述したように飛程の範囲内で重水素はマグネシウムに対して過飽和に存在すると考えられる。このため、飛程内においてはアルミニウムに捕獲されていた重水素が、マグネシウムに再捕獲されて MgD の分布を変化させることはほとんどないと考えられる。したがって、Fig. 6-(b) で分布の変化がみられなかったのは、過飽和に存在するマグネシウムに捕獲された重水素の易動度が、アルミニウムに捕獲されたものよりも小さく、前者の捕獲重水素が試料中で安定に存在することを示している。

ここで、アルミニウムとマグネシウムの水素化物生成熱 (ΔH) を比較してみると、 AlH_3 および MgH_2 は、それぞれ 2.7 および 17.8 kcal/mol (hydride) であり¹⁵⁾、 AlH_3 よりも MgH_2 の生成熱が大きく、より安定であることを示唆している。さらに、水素原子との結合エネルギーは Mg-H および O-H において、それぞれ 47 および 102 kcal/mol であり¹⁶⁾、酸化物中の酸素に捕獲された水素原子は金属に直接捕獲されたものと比較して結合エネルギーが大きい。これらの熱力学データ及び実験結果を考慮すると、捕獲種の易動度

は結合の安定性に依存し、そのために深さ分布が異なるものと考えられる。

4-3. 陰極電解注入水素の浸透深さ

Fig. 8 に示した様に、重水素を陰極電解注入した試料でも注入された重水素は AID および AIOD として存在することが知られた。この試料での AIOD の信号強度が急激に変化する深さ (1.4×10^{-4} cm) は、イオン注入の場合 (6×10^{-6} cm) よりも極めて大きい。この結果は、陰極電解注入されたトリチウムの大半が表面から 2×10^{-4} cm の深さ以内に存在しているというトリチウムトレーサー法による深さ分布の測定結果と矛盾していない (Fig. 7)。重水素の陰極電解注入試料を行った試料で AIOD の信号強度が不連続に変化する深さ (1.4×10^{-4} cm) は、表面をバフ研磨した試料で測定された酸化物層の厚さ ($6 \sim 8 \times 10^{-5}$ cm) と比較しておよそ 2 倍大きい。走査型電子顕微鏡による表面観察によるとバフ研磨を行った試料表面はほぼ平坦であるが、他方陰極電解注入を行った試料表面には、電解液 (0.1N-NaOH) の侵食による直径約 $5 \mu\text{m}$ の孔食が多数みられた。このためバフ研磨を行った試料に比べて陰極電解注入を行った試料の表面粗さが大きくなっていると考えられる。したがって、後者の AIOD の信号強度が変化する深さが見かけ上大きく観測されたものと考えられる。陰極電解注入された重水素の分布が真空装置内でイオン注入されたものよりも深い理由として、電界拡散が考えられる¹⁷⁾。すなわち、陰極電解注入を行う場合、試料内に表面から深さ方向に電場勾配が形成される。電場勾配による電界拡散はいくつか見いだされており、本実験で認められた陰極電解注入と、イオン注入試料での重水素分布の相違も電界拡散の影響と考えられる。また、この解釈が正しいと仮定すると、重水素はイオン状態で試料内部を拡散していることになる。しかしながらこの点に関してはさらに実験を行い、確認する必要がある。

4-4. 水素同位体の溶解度

室温でアルミニウムおよびマグネシウム中に水素はそれぞれ、 $0.1 \sim 1$ および $15 \sim 20$ cc (STP)/100 g (metal) 溶解する¹⁰⁾。この平衡溶解量は、アルミニウムについて考えるとおよそ $\text{Al}:\text{H} = 10^6:1$ となる。Fig. 8 によれば、試料中にはおよそ $\text{Al}:\text{H} = 10^3:1$ の比率まで水素が溶解していることになり、この値はアルミニウム中での水素の平衡溶解量のおよそ 10^3 倍に相当する。しかしながら、陰極電解注入もしくはイオン注入された水素同位体は、そのほとんどが酸化物に捕獲されていると考えられるため、アルミニウム中の水素溶解度とは必ずしも直接比較することはできない。このような点を考慮し今後陰極電解注入法と電解研磨-液体シンチレーション計数法を併用した系統的な測定が必要とされる。

5. 結 論

これまで研究されたことのないアルミニウムあるいはアルミニウム合金中での水素同位体の捕獲状態およびその挙動を、XPS および SIMS 等により調べた。以下のような知見

が得られた。

1. 試料中にイオン注入された水素同位体の捕獲状態にはアルミニウムあるいはマグネシウムなど金属に直接捕獲されているものと酸化物中の酸素に捕獲されているものの二種類の状態が存在する。
2. 試料中に捕獲された水素同位体の易動度は、 $O-D < Mg-D < Al-D$ の順に大きくなる。
3. 陰極電解注入された水素同位体は、表面酸化物層内でイオン状態で存在するため電界拡散の影響により、イオン注入時に比べてより深い層まで拡散する。
4. 陰極電解注入法および電解研磨-液体シンチレーション計数法は、表面酸化物層における水素同位体の溶解度について、直接的に測定するのに有効な方法と考えられる。

文 献

- 1) Y. Hamada, K. Matsuoka, Y. Ogawa, S. Kitagawa, K. Toi, K. Yamazaki, Y. Abe, T. Amano, J. Fujita, O. Kaneko, K. Kawahata, T. Kuroda, K. Matsuura, Y. Midzuno, H. Naitou, N. Noda, K. Ohkubo, Y. Oka, K. Sakurai, S. Tanahashi, T. Watari, *J. Nucl. Mater.*, **121**(1984)453.
- 2) 例えば, 石丸 肇, 堀越源一, 箕田和之, 入沢敏夫, 真 空, **22**(1979)373; 毛利衛, 前田 滋, 小田桐均, 橋場正男, 山科俊郎, 石丸 肇, 真 空, **24**(1981)153; 成島勝也, 石丸 肇, 真 空, **26**(1983)353.
- 3) 例えば, M. Nakashima, M. Saeki, Y. Aratono, E. Tachikawa, *J. Nucl. Mater.*, **116**(1983)141; 松尾 茂, 平田俊也, 日本金属学会誌, **31**(1967)590; W. Eichenauer, K. Hattenbach, A. Pebler, *Z. Metall.*, **52**(1961)H10; 市村 稔, 今林 守, 早川政弘, 日本金属学会誌, **31**(1967)590.
- 4) 例えば, 大西忠一, 日本金属学会会報, **26**(1987)389; 大西忠一, 原 龍郎, 中谷義三, 軽金属, **27**(1977)367; M. R. Louthan, Jr., H. Dexter, *Metal. Trans. A.*, **6A**(1975)1655.
- 5) 例えば, K. Kamada, A. Sagara, N. Sugiyama, *J. Nucl. Mater.*, **128/129**(1984)664.
- 6) K. Ashida, K. Kanamori, K. Watanabe, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6**(1988)2232.
- 7) R. Behrisch, "Topics in Applied Physics, Sputtering by Particle Bombardment I", (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **47**, 1981), 168.
- 8) C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", (Perkin-Elmer Co., 1979), 50.
- 9) 真空ハンドブック, 日本真空技術 K.K. (1978).
- 10) M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys", (McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1958).

- 11) A. Sagara, K. Kamada, J. Nucl. Mater., **128/129**(1984) 717.
- 12) H. E. Shiøtt, Radiation Effects, **6** (1970)107.
- 13) 「核融合材料としてのアルミニウム合金」, 軽金属学会編. (1984)
- 14) W. R. Wampler, C. W. Magee, J. Nucl. Mater., **103/104**(1981)509.
- 15) W. M. Mueller, J. P. Blackledge, G. G. Libowitz, “Metal Hydrides”, (Academic Press, New York, 1968), 573.
- 16) R. C. Weast, “CRC Handbook of Chemistry and Physics”, (CRC Press, Inc., 62nd Edition, 1981—1982), F183.
- 17) 小岩昌宏, 日本金属学会会報, **6** (1967)15.