高エネルギー水素イオン注入透過法による金属中の 重水素の拡散係数の測定

古山 雄一* 田辺 哲朗** 井本 正介**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 50, No. 8 (1986), pp. 688-694

Determination of Deuterium Diffusion Coefficient by Ion Driven Permeation Technique

Yuichi Furuyama*, Tetsuo Tanabe** and Shōsuke Imoto**

In order to determine the deuterium diffusivity in metals, we have developed a new technique, ion driven permeation, in which implantation of energetic deuterium ions is utilized in stead of gaseous charging or electrochemical charging for deuterium permeation.

The deuterium permeation rate caused by the ion implantation is generally similar to those of the latter two techniques. The steady state permeation rate and the diffusion coefficient, however, tend to decrease with increasing duration of implantation (or with increasing implanted fluence) because of modification of surface and/or subsurface region by the ion bombardment. Therefore, the values of diffusion coefficient determined from initial permeation rise for a fully annealed specimen are reproducible and reliable.

The diffusion coefficients thus determined are

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

and

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

for deuterium in Cu and Ni at 500 K-1100 K, respectively. Both are in good agreement with those values determined by the gaseous permeation technique.

Applying this technique to Al, for which the value of hydrogen diffusion coefficient has been widely scattered due to the surface oxide, we can get the deuterium diffusion coefficient as

$$D_{Al} = 1.4 \times 10^{-6} \exp(-35.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/RT) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

Since energetic deuterium goes directly into the bulk, the determined values seem not to be influenced by the surface oxide.

(Received April 14, 1986)

Keywords : hydrogen, deuterium, diffusion coefficients, permeation, ion driven permeation, copper, nickel, aluminum, energetic ion

I. 序 論

金属中の水素の拡散係数を測定するため熱放出、ガス透過、内部摩擦、核磁気共鳴、あるいは中性子擬弾性散乱を

利用する方法など様々な実験技術が利用されている。このうち高温領域において利用できるのは、熱放出法およびガス透過法に限られている。しかし両者とも、表面から放出される水素ガスを分析定量する方法であるため、試料の表

* 大阪大学大学院生 (Graduate Student, Osaka University, Suita)

** 大阪大学工学部原子力工学科 (Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

面状態が測定結果に大きな影響をおよぼすことは避けられない。また熱放出法では金属中の水素の溶解度が小さいと測定は難しい。一般に金属表面には酸化物が形成されている場合が多く、特に酸化物が水素ガス中でも安定なアルミニウムやニオブ、バナジウムなどの場合には、熱放出法あるいはガス透過法で求められた水素の拡散係数の値は2~3桁にわたってばらついている⁽¹⁾⁻⁽²³⁾。

最近、核融合炉第1壁における水素の挙動を明らかにするため、金属試料に高エネルギー水素イオンを注入し、その後の水素の拡散透過挙動を調べるなど高エネルギー水素を用いた研究が様々に行われるようになってきた⁽²⁴⁾⁻⁽³²⁾。そしてイオン注入された水素の透過から金属中の水素の拡散係数を求めた報告が出されている⁽³³⁾⁻⁽³⁶⁾。

このイオン注入透過法を用いると、水素が高エネルギーでいったん試料内部に打ち込まれるので、溶解度の低い金属でも、あるいは酸化しやすい金属でも入射側表面の影響を受けずに、水素の拡散係数を測定できることが期待される。しかし現在のところイオン注入透過法による実験は測定温度範囲が狭いものであったり⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾、求められた拡散係数がガス状透過実験で求められた拡散係数とやや異なる⁽³⁶⁾など、その実験技術が必ずしも確立されたものになっていない。

本研究では報告されている拡散係数にばらつきが少ない銅、ニッケルを標準試料として、イオン注入透過法による拡散係数の測定技術を高め、その結果をアルミニウムの拡散係数の測定に応用した。

II. 理 論

高エネルギー水素イオンを標的固体に注入すると、打ち込まれた水素イオンは、標的固体の原子や電子との衝突を繰り返しながら次第にそのエネルギーを失っていき、入射エネルギーに応じた深さ(飛程)まで侵入する。打ち込まれた水素の標的内での分布(Implanted profile)は、水素の拡散が無視できるような低い温度での測定によって明らかにされており、入射エネルギーがほぼ1 keV以上であれば2体衝突を基礎にした衝突の理論で求められるものとはほぼ一致している⁽³⁷⁾⁻⁽⁴¹⁾。そしてTRIM Code⁽⁴²⁾のようなモンテカルロ計算によって簡単に求めることができる。標的内に打ち込まれて熱化した後、水素はその濃度勾配に従って拡散していくものと考えられているので標的固体内の水素濃度の時間変化は、Fickの第2法則に従って

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

で表わされる。ここでは、横方向の拡散は無視できるとして1次元で取り扱うことにする。 D は拡散係数、 ϕ_0 は入射フラックスで、 G はエネルギー E で打ち込まれた水素の分布である。打ち込まれた水素の入射側表面への拡散係数(D_1)と裏面への拡散係数(D_2)は異っていることも考えられるが、ここでは D_1 と D_2 は等しいものとみなす(Fig.1およびFig.12参照)。

Fig.1 Concentration profiles of hydrogen implanted in metal.

d : specimen thickness, r : range, ϕ : incident flux, J_1 : reemission rate, J_2 : permeation rate, D_1, D_2 : Diffusivity and C_0 : maximum concentration.

試料厚さが打ち込まれた時の分布のひろがり(range straggling)に比べて十分に大きい場合には、試料中の水素分布 $G(E, x)$ はFig.1に示すようにデルタ関数で置き換えることができる。

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

ここで r は平均投影飛程である。

初期条件としてイオン注入される前の試料内の水素濃度は、シーベルツの法則で示されるとすれば水素ガス圧を P 、溶解度定数を S として

$$C(x, t \leq 0) = SP^{1/2} \quad (3)$$

で与えられる。イオン注入中でも式(3)が成立しており、かつ水素圧 P が非常に小さいとすれば、境界条件として

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

定常状態で式(1)を解くと、

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

および

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

が得られる。試料表面から放出されてくる水素量(再放出速度) J_1 と、試料裏面から放出されてくる水素量(透過速度) J_2 とは、Fickの第1法則から

$$J_1 = D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (6)$$

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

で与えられる。定常状態では入射フラックス ϕ_0 は、

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

であるから

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

となる。従って、定常状態での再放出速度と透過速度はそれぞれ

$$J_1 = \phi_0 \cdot (1-r/d) \quad (10)$$

$$J_2 = \phi_0 \cdot r/d \quad (11)$$

である。イオン注入を始めてから定常状態に達するまでの式(1)の解は、式(3)、(4)の境界条件のもとでフーリエ変換を利用して求めることができ、

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

で与えられる。同様に定常状態からイオン注入を止めた時に透過速度が零になるまでの解は

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

で与えられる。その時の透過速度 J_2 は、式(7)同様に Fick の第 1 法則に従って、それぞれ

$$J_2 = \frac{2\phi_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \cdot \sin \frac{n\pi r}{d} \left[1 - \exp\left(-\frac{n^2\pi^2 Dt}{d^2}\right) \right] \quad (14)$$

$$J_2 = -\frac{2\phi_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \cdot \sin \frac{n\pi r}{d} \cdot \exp\left(-\frac{n^2\pi^2 Dt}{d^2}\right) \quad (15)$$

で与えられる。ここでは式(14), (15)をそれぞれ Injection Curve および Evolution Curve と呼び、Fig. 2 に代表的な曲線を示した。

Fig. 2 Time sequences of hydrogen permeation driven by energetic ion implantation (ion driven permeation); (a) injection given by eq. (14) and (b) evolution given by eq. (15).

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

$$J_2 = \frac{DC_0}{d} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot \exp\left(-\frac{n^2\pi^2 Dt}{d^2}\right) \right] \quad (16)$$

$$J_2 = \frac{DC_0}{d} \left[-2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot \exp\left(-\frac{n^2\pi^2 Dt}{d^2}\right) \right] \quad (17)$$

となり、 $C_0 = SP^{1/2}$ と置くとガス状の水素透過実験の場合に等しくなる⁽⁴³⁾。

本実験では 30 keV 重水素イオンを用いるので、イオンの飛程 r は銅、ニッケルで約 200 nm、アルミニウムで約 300 nm であるから⁽⁴⁴⁾、厚さ 100 μm の試料を使った場合、 r/d はおよそ 10^{-3} となり、裏面からの透過だけに着目すれば図 2 に示したように $r/d = 1 \times 10^{-3}$ の時、式(14), (15)から求めた Injection Curve, Evolution Curve とガス状水素を考えた場合の式(16), (17)から求めたそれとの間にはほとんど差がない。ここではイオン注入による重水素の透

過を質量分析計によって検知定量し、その透過速度の時間変化(増加曲線、減衰曲線)の実験結果に式(16), (17)を最小自乗法でフィッティングさせ拡散係数を求めた⁽³³⁾。

III. 実験

Fig. 3(a), (b) それぞれに実験装置の概略および試料取り付け部の詳細を示した。実験装置は金属試料を隔壁としてイオン注入系と測定系とに分けられており、それぞれ独立に排気されている。RF イオン源で発生した重水素イオンは加速、収束され、分析磁石によって質量分析された後、直径 0.8 cm の絞りを通って試料表面に注入される。絞りと試料との間に置かれたファラデーカップは、注入するイオンフラックスの測定および試料へのイオンの注入の開始と停止に使用される。本実験では残留軽水素(H_2)の影響を避けるため、すべて重水素(D^+)イオン(加速電圧 30 keV, フラックス $5 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{15}$ ions/cm²·s)を用いた。イオン注入時の注入系内の圧力は、 1×10^{-5} Pa 以下であり、そのほとんどは D_2 であった。

直径 1 cm の円板状試料を Fig. 3(b) に示したようにフランジで圧封して装着した後、イオン注入系から測定系へのガスの漏れがないことを確めた。試料はモリブデンヒーターによって加熱し、その温度は温度調整器によって $\pm 10^\circ\text{C}$ の精度で設定した。試料に注入された後、拡散透過して裏面から放出される重水素は四重極質量分析計によって検出定量された。測定系内の残留ガス圧は 2×10^{-6} Pa 以下であり、その主なものは H_2 であった。しかし、イオン注入によって試料裏面から放出されてくるガスはほとんど D_2 であり、放出される HD はいずれの実験でも D_2 の 10%

Fig. 3 Apparatus for measurement of ion driven permeation. (a) Schematic diagram and (b) details of the sample holder.

Table 1 Physical parameters of specimen.

Specimen	Purity (%)	Thickness (μm)	Annealing	
			Temperature (K)	time (ks)
Cu	99.999	40, 100, 300	1173	3.6
Ni	99.999	10, 20, 50, 100	1173	3.6
Al	99.999	100	823	3.6

以下であったので、ここでは HD の生成を無視した。測定系の重水素に対する排気速度は 80 L/s、系の真空時定数は重水素に対して 8×10^{-2} 秒であり、系内への重水素の蓄積の効果は無視できる。

Table 1 に実験で用いた試料の種類、その純度と厚さおよび各実験前の焼鈍条件を示した。各試料は試料支持台に取り付ける前に $0.3 \mu\text{m}$ アルミナ粉末で鏡面研磨仕上げを行った後、アセトン中で超音波洗浄をした。そして真空中 (2×10^{-6} Pa) で十分な脱ガスを行った。再現性のよい結果を得るため、各実験に先立ち $T/T_M \geq 0.7$ (T : 試料焼鈍温度, T_M : 融点) で 1 時間以上焼鈍を行った。

IV. 結 果

Fig. 4 は 900°C で銅に 30 keV 重水素イオンを注入した時、試料裏面から透過してくる単位時間当りの重水素量 (透過速度) の時間変化 (以後、透過曲線と呼ぶ) を示したものである。イオン注入された重水素の透過速度は時間と共

Fig. 4 Time sequences of deuterium permeation rate for Cu.

Fig. 5 Change in maximum permeation rate for Cu with specimen thickness.

に増加していき、やがて定常値を示すようになる。図からわかるように試料の厚さを 40, 100, 300 μm と増すにつれて、定常に達するまでの時間が長くなるが、一方透過速度の定常値 ($J_{2\text{max}}$) は逆に小さくなる。ここで $J_{2\text{max}}$ を式 (11) に従うものとして、 r/d (d : 試料厚さ, r : 飛程) に対してプロットすると Fig. 5 が得られる。図には 900°C と 500°C の結果を示したが、いずれの温度でも $J_{2\text{max}}$ は r/d にほぼ比例しており、イオン注入された重水素の透過挙動は拡散によって律速されているとみなすことができる。そこで照射開始から定常値に達するまでの透過曲線 (増加曲線という) の実験値に式 (16) を拡散係数 D をパラメータとして最小自乗法フィッティングさせ、拡散係数を計数した。Fig. 6 に厚さ 300 μm 銅試料の 900°C における増加曲線のフィッティングの一例を示したが、実験値と式 (16) の曲線とは非常に良く一致している。

同様にして様々な温度における増加曲線から拡散係数を求め、その値を温度逆数に対してプロットしたものが Fig. 7 中の白丸 (Injection) である。非常に良い直線性を示し、その温度依存性は

Fig. 6 Determination of diffusion coefficient by least square fitting method with eq. (16).

Fig. 7 Temperature dependence of diffusion coefficient of deuterium in Cu determined by ion driven permeation.

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

と表わされる。活性化エネルギーはやや異っているが、ガス状重水素透過実験から求められている拡散係数(破線および一点鎖線で示した)の値と全温度領域で良い一致を示している⁽⁴⁵⁾⁽⁴⁶⁾。

ところで、重水素の注入を長く続けると透過速度はほぼ定常値($J_{2 \text{ max}}$)に達した後、徐々に減少する。Fig. 8 は 500°C で 30 keV 重水素イオンを長時間にわたって注入したとき、透過速度が時間と共にどのように変化していくかを示したものである。ここではイオン注入開始後、150 秒で一度イオン注入を止めた後、再びイオン注入を行った場合の透過速度の変化を示している。また図には式(16)または式(17)を用いて最小自乗法によりフィッティングさせて求めた拡散係数を示す。照射直後の拡散係数は $3.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、150 秒後のそれは $8.6 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (減衰曲線から

Fig. 8 Change in deuterium permeation rate for long time irradiation. Ion implantation was once interrupted for determination of diffusion coefficient.

Fig. 9 Temperature dependence of deuterium diffusion coefficient in Ni determined by ion driven permeation.

求める), その直後の増加曲線では $8.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ であり、照射時間の増加につれて小さくなっている。

Fig. 7 の黒丸(Evolution)は、イオン注入による透過速度がほぼ定常値になった直後、注入を止め、その減衰曲線から求めた拡散係数を示したものであるが、図からわかるように最初の値(白丸)に比べて小さくなっている。この現象はニッケルやモリブデンについても見られるもので、すでに詳しく報告した⁽³¹⁾⁻⁽³³⁾。

ニッケルについても銅同様、注入開始より定常に達するまでの透過曲線から得られる拡散係数の値を温度の逆数に対してプロットすると、Fig. 9 が得られる。その温度依存性は図の直線から

$$D_{\text{Ni}} = 3.89 \times 10^{-7} \exp(-38.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/RT) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Fig. 10 Time sequences of ion driven permeation for Al.

Fig. 11 Temperature dependence of deuterium diffusion coefficient in Al determined by ion driven permeation.

である。得られた結果は、ガス状重水素を用いた値と幅広い温度領域にわたって非常に良く一致している⁽⁴⁵⁾⁻⁽⁴⁷⁾。

このように銅およびニッケルの測定結果から、イオン注入透過法が拡散係数の測定法として有用で、正確な拡散係数を与えることが確認された。そこでこの方法を拡散係数の文献値に大きなばらつきのあるアルミニウムに応用した。Fig. 10 はアルミニウムにイオン注入した時の透過速度の時間変化の一例である。アルミニウムの透過挙動は、銅、ニッケルと同様で、550°C では透過速度はあまり減少しないが 500°C 以下では透過速度は照射時間と共に減少する。銅やニッケル同様、焼鈍された試料に対する増加曲線は式 (16) に良く合い最小自乗法によるフィッティングにより拡散係数を求めることができた。減衰曲線から求めた拡散係数は増加曲線から求めたものに比べるとやはり小さくなっている。増加曲線から求めた拡散係数を温度の逆数に対してプロットすると Fig. 11 が得られる。銅やニッケルの場合に比べ、データのばらつきはやや大きい幅広い温度領域で良い直線性を示しており、その温度依存性は

$D_{Al} = 1.4 \times 10^{-6} \exp(-35.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/RT) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ で与えられる。

V. 考 察

本実験ではイオン注入後、金属裏面へ透過する重水素の透過速度の増加曲線から、まず銅、ニッケル中の重水素の拡散係数を求め、これらについては文献値と良い一致を見たので、同じ方法をアルミニウムに適用した。アルミニウムの拡散係数の報告値には著しいばらつきがあるが、これは銅やニッケルと異なり、その表面に存在する酸化物のせいであると考えられている⁽⁴⁸⁾⁻⁽⁵¹⁾。また表面に存在する酸化物は重水素のイオン注入によっても還元されないことが確かめられており⁽⁵²⁾、本実験で求められた拡散係数がこの表面酸化物の影響を受けている可能性がある。

表面酸化物の水素透過に及ぼす影響は定量的には評価されていないが、ここでは、仮に酸化物中の水素の拡散が遅いものとして、次のようにその影響を式 (1) に従って評価してみた。すなわち注入側の拡散係数が酸化物の存在のためバルクのものより 1 桁小さいと仮定し ($D_1/D_2 = 0.1$)、式 (1) を数値計算によって解き⁽⁵³⁾、 $D_1 = D_2$ の場合と比較した (Fig. 12)。 $D_1/D_2 = 0.1$ の場合の増加曲線 (定常値を 1.0 として規格化されている) は、 D_1/D_2 の場合と比べてあまり変化していない。いいかえると、表面酸化物中の拡散が非常に短い時間内で著しく変化しない限り、アルミニウムのように表面酸化物が存在してもガス状水素を使った透過実験とは異なり、増加曲線はその影響をあまり受けないことになる。本実験で得られたアルミニウム中の重水素の拡散係数は、Scanady⁽⁹⁾、Papp と Kovacs⁽⁷⁾⁽⁸⁾、Eichenauer⁽¹⁾らの値よりも小さいが、Outlaw⁽²⁾、Hashimoto ら⁽⁵⁾の値より大きく、純アルミニウムの結果として信頼性のあるものと見なせる。

Fig. 12 Comparison between time sequences of hydrogen permeation rate in ion driven permeation for $D_1/D_2 = 0.1$ and $D_1/D_2 = 1.0$. (See also Fig. 2 and Fig. 3).

ところで、イオン注入を続けていくと Fig. 8 と Fig. 10 に示したように、その透過速度が減少すると共に拡散係数も減少する。この透過速度の減少は本研究で示した銅、ニッケル、アルミニウムだけでなく、鉄⁽⁵⁴⁾やステンレス⁽⁵⁵⁾なども見出されており、入射側表面での水素濃度の減少によるとされているが、その原因として次の 3 つが考えられている。すなわち、(1) 水素イオン照射により注入側表面の酸化物が還元されたりあるいはスパッタリングによる表面の変化により、注入された水素の入射側表面での再放出過程が早められる⁽⁵⁶⁾⁽⁵⁷⁾。(2) 水素イオン照射により飛程より表面側にできた高密度の欠陥が水素の拡散を促進し、再放出を早める⁽³¹⁾。(3) 飛程より内部にできた比較的密度の薄い欠陥が水素のトラップ座となって水素を動きにくくし、透過速度を減じるとともに見かけの拡散係数を小さくする⁽³³⁾。

いずれが主因であるかについては、様々に議論されており定説は無い。しかし重水素の照射によって表面酸化物が還元されないアルミニウムでも、酸化物のない銅、ニッケル同様、透過速度の減少が引き起こされることは、田辺ら⁽³¹⁾⁻⁽³³⁾、紀ら⁽⁵⁸⁾、相良ら⁽⁵⁹⁾によって報告されているように、水素注入によって引き起こされる転位ループやバブル生成など照射に伴う表面近傍の欠陥生成が重水素の拡散に重要な役割を持っていることを示唆している。

VI. 結 論

イオン注入透過法により拡散係数を求める方法を開発し、銅およびニッケルを用いて重水素の拡散係数を測定した結果

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

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

を得た。両者ともに文献値と良い一致を示していることからイオン注入透過法が拡散係数測定に非常に有用であることが確認された。ただし、長時間照射を続けると求められる拡散係数は照射の影響を受けて小さくなるので、試料は十分に焼鈍されたものでなければならない。本方法をアルミニウムに適用し、重水素の拡散係数

$$D_{Al}=1.4 \times 10^{-6} \exp(-35.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/RT) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

を得た。この値は表面酸化物に影響されていないアルミニウムの拡散係数として信頼性の高いものと考えられる。

文 献

- (1) W. Eichenauer and A. Pebler : Z. Metallk., **48** (1957), 373.
- (2) R. A. Outlaw, D. T. Peterson and F. A. Schmidt : Scripta Metall., **16** (1982), 287.
- (3) M. Nakashima, N. Aratono and E. Tachikawa : J. Nucl. Mater., **98** (1981), 27.
- (4) 松尾 茂, 平田俊也 : 日本金属学会誌, **31** (1967), 590.
- (5) E. Hashimoto and T. Kino : J. Phys. F. Met. Phys., **13** (1983), 1157.
- (6) C. E. Ranskey : Z. Metallk., **45** (1955), 328.
- (7) K. Papp and E. Kovacs : Scripta. Metall., **11** (1977), 921.
- (8) K. Papp and E. Kovacs : Scripta. Metall., **15** (1981), 161.
- (9) A. Scanady and K. Papp : Mater. Sci. Engineering, **48** (1981), 35.
- (10) I. N. Andrew, H. H. Lee and A. G. Quarrell : J. Iron Steel Inst., **146** (1942), 181.
- (11) 山西雄司 : 修士論文, 大阪大学 (1983).
- (12) G. E. Moore : J. Chem. Phys., **40** (1964), 2639.
- (13) W. M. Albrecht, W. D. Goode and M. W. Mallet : J. Electrochem. Soc., **105** (1958), 219.
- (14) W. M. Albrecht, W. D. Goode and M. W. Mallet : J. Electrochem. Soc., **106** (1959), 981.
- (15) G. Schaumann, J. Volkl and G. Alefeld : Phys. Status Solidi, **42** (1970), 401.
- (16) T. O. Ogurtani : Met. Trans., **2** (1971), 3035.
- (17) C. Baker and H. K. Birnbaum : paper presented at the international meeting on Hydrogen in Metals March 20-24, 1972, Julich, Germany.
- (18) J. Volkl : paper presented at the international meeting on Hydrogen in Metals, March 20-24, (1972), Julich, Germany.
- (19) R. M. Cotts : paper presented at the international meeting on Hydrogen in Metals, March 20-24 (1972), Julich, Germany.
- (20) W. Gissler : paper presented at the international meeting on Hydrogen in Metals, March 20-24 (1972), Julich, Germany.
- (21) G. Cantelli, F. M. Mazzolai and M. Naoro : paper presented at the international meeting on Hydrogen in Metals, March 20-24 (1972), Julich, Germany.
- (22) J. M. Rowe, K. Skold, H. E. Flotow and J. J. Rush : J. Phys. Chem. Solids, **32** (1971), 41.
- (23) R. Cantelli, F. M. Mazzolai and M. Nuovo : J. Phys. Chem. Solids, **31** (1970), 1811.
- (24) P. Borgesen, B. M. U. Sherzer and W. Moller : J. Appl. Phys., **57** (1985), 2733.
- (25) P. Borgesen, B. M. U. Sherzer and W. Moller : Nucl. Instr. Meth., **B7** (1985), 67.
- (26) P. Borgesen, B. M. U. Sherzer and W. Moller : Nucl. Instr. Meth., **B9** (1985), 33.
- (27) D. Presinger, D. P. Borgesen, W. Moller and B. M. U. Scherzer : Nucl. Instr. Meth., **B9** (1985), 270.
- (28) E. Rota, F. Woelbroeck, P. Wienhold and J. Winter : J. Nucl. Mater., **111** & **112** (1982), 233.
- (29) A. E. Gorodetsky, A. P. Zakharov, V. M. Sharapov and V. Kh. Alimow : J. Nucl. Mater., **93** & **94** (1980), 588.
- (30) H. K. Perkins and T. Noda : J. Nucl. Mater., **71** (1978), 349.
- (31) T. Tanabe, Y. Furuyama and S. Imoto : J. Nucl. Mater., **122** & **123** (1984), 1563.
- (32) T. Tanabe, Y. Furuyama, H. Hirano and S. Imoto : J. Nucl. Mater., **128** & **129** (1984), 641.
- (33) T. Tanabe, N. Saito, Y. Etoh and S. Imoto : J. Nucl. Mater., **103** & **104** (1981), 483.
- (34) W. J. Kass : Proc. Intern. Cong., *Effect of Hydrogen on Behavior of Materials*, AIME, (1975), 327.
- (35) W. Moller, F. Besenbacher and J. Bottiger : Appl. Phys., **A27** (1982), 19.
- (36) A. Tahara and Y. Hayashi : Trans. JIM, **26** (1985), 869.
- (37) 志水隆一 : 応用物理, **50** (1981), 470.
- (38) N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa K. Morita and R. Shimizu : Repot. IPP, Nagoya University, IPPJ-AM-14 (1980).
- (39) T. Tabata, R. Itoh, Y. Itakawa, N. Itoh and K. Morita : Repot. IPP, Nagoya University, IPPJ-AM-18 (1981).
- (40) W. Eckstein and H. Verbeek : J. Nucl. Mater., **93** & **94** (1980), 518.
- (41) E. W. Thomas, R. Young and J. E. Harris : J. Nucl. Mater., **93** & **94** (1980), 524.
- (42) J. P. Biersack and L. G. Haggmark : Nucl. Instr. Meth., **174** (1980), 257.
- (43) T. Tanabe, Y. Yamanishi and S. Imoto : Trans. JIM, **25** (1984), 1.
- (44) H. H. Andersen and J. F. Ziegler : *Stopping Powers and Ranges in All Elements*, Vol. 3, Pergamon Press, (1977).
- (45) W. Eichenauer : Z. Metallk., **56** (1965), 287.
- (46) L. Kats : Phys. Rev., **134** (1971), 330.
- (47) Y. Ebisuzaki, W. J. Kass and M. Okeefe : J. Chem. Phys., **46** (1967), 1373.
- (48) C. E. Ransley and D. E. Talbot : Z. Metallk., **46** (1955), 328.
- (49) W. Eichenauer and A. Pebler : Z. Metallk., **48** (1957), 373.
- (50) W. Eichenauer, K. Hattenbach and A. Pebler : Z. Metallk., **52** (1961), 682.
- (51) C. N. Cochran : J. Electrochem. Soc., **108** (1961), 317.
- (52) T. Tanabe and S. Imoto : J. Nucl. Mater., **128** & **129** (1984), 749.
- (53) T. Tanabe, K. Sawada and S. Imoto : Trans. JIM, **27** (1986), 321.
- (54) J. Winter, F. Waelbroeck, P. Wienhold and T. Schelske : J. Nucl. Mater., **111** & **112** (1982), 243.
- (55) R. A. Causey, R. A. Kerst and B. E. Mills : J. Nucl. Mater., **122** & **123** (1984), 1547.
- (56) R. Bastasz, R. A. Kerst and R. A. Causey : J. Nucl. Mater., **122** & **123** (1984), 1412.
- (57) W. R. Wampler : J. Nucl. Mater., **122** & **123** (1984), 1598.
- (58) 紀 隆雄 : 核融合材料としてのアルミニウム基合金の基礎的研究, 文部省科件費補助金エネルギー特別研究第一班報告書 1983 年 3 月 70 頁.
- (59) A. Sagara, K. Kamada, S. Yamaguchi, H. Kinoshita and H. Takahashi : Proc. 2nd Intern. Conf. Fusion Reactor Materials (1986), April 13-19 (1986), Chicago.