速 報

水素吸収における Zr-V 合金の ISS 観察*

瓜谷 章**・赤石 憲也**・久保田 雄輔**・堀 洋一郎**
壁谷 善三郎**・鈴木 基行**・蒲生 孝治***

(昭和59年12月3日 受理)

ISS Observation of Zirconium-Vanadium Alloy Sample on
Hydrogen Absorption

Akira URITANI**, Kenya AKAISHI**, Yusuke KUBOTA**
Yoichiro HORI**, Zenzaburo KABEYA**, Motoyuki SUZUKI**
and Takaharu GAMO***

(**Institute of Plasma Physics, Nagoya University, Nagoya)

(***)Matsushita Electric Industrial Co. Ltd.,

Central Research Laboratory, Moriguchi, Osaka)

(Received December 3, 1984)

1. 結 言

米国の TFTR においてウランベットの使用¹⁾を、また名古屋大学プラズマ研究所 R 計画において Zr-Al の非蒸発性バルクゲッターの使用を検討している²⁾のをはじめとして、D-T 核融合反応プラズマ実験装置におけるトリチウムの貯蔵、供給、排気、回収のシステムに種々の金属水素化物の使用が有望視されている³⁾。なぜならばこれらの金属水素化物は室温で低い解離圧を示し、高温で高い解離圧を示すので、温度を制御することにより吸収および放出の目的に使用できるからである。加えて他の貯蔵方法、例えばボンベによるトリチウムガスの貯蔵、トリチウム水の形での貯蔵、液体トリチウムの形での貯蔵等に比べて操作性、安全性において利点を持っている⁴⁾。これらの観点より筆者らは各種の金属水素化物の吸収排気特性について研究を行ってきた^{3,4)}。その内の主な金属水素化物の飽和吸収量を Table 1 に示す。筆者らはこれらの内で水素を十分吸収し、バルクとして入手可能でありかつ国産品(松下電器)である ZrV_{0.2}

を中心に研究を進めてきた。ZrV_{0.2} も含めてこれらの合金は水素を吸収するにしたがい粉末化していくことが観察された⁵⁾。金属水素化物については、その吸収放出の機構および活性化エネルギーに関する研究が進められている^{3,6-8)}。しかしながらこれらの合金の水素吸収過程における微視的な表面状態の変化の観察はあまり行われていない。この観察を行うことにより水素吸収の機構をよ

Table 1 Absorbed gas amounts of H₂ and D₂ for various metal hydrides.

Species of metal hydride	Gas	Amount of absorbed gas Torrl/g H/M	
TiMn _{1.5}	H ₂	1.5	0.009
	D ₂	1.3	0.007
Ti _{0.4} Zr _{0.6} Mn _{1.7} Cu _{0.3}	H ₂	0.9	0.006
ZrMn _{0.1}	H ₂	67	0.71
Zr _{1.1} Cr ₂	H ₂	33	0.24
ZrV _{0.2}	H ₂	200	1.8
	D ₂	180	1.7
Zr-Al	H ₂	47	0.42
	D ₂	55	0.49
Zr-V-Fe	H ₂	200	1.7
	D ₂	210	1.9

* 昭和59年10月30日 第25回真空に関する連合講演会で講演 (30Ba-3)

** 名古屋大学プラズマ研究所 (名古屋市千種区不老町)

*** 松下電器産業(株)中央研究所 (大阪市守口市八雲中町)

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus for ISS.

り一層明らかにすることができよう。ZrV_{0.2} の前処理段階からの表面状態の変化を主に ISS (Ion Scattering Spectroscopy) により観察した。ここで ISS について簡単に触れておく。本研究の ISS では He イオンをプローブイオンとし、 $\theta=90^\circ$ の散乱角で散乱される He イオンのエネルギー分析を行った。プローブイオンの質量を m 、エネルギーを E_0 、表面原子の質量を M 、散乱角を θ とするとき、散乱されたプローブイオンのエネルギー E_1 は次式で与えられる。

$$E_1 = \left\{ \frac{\cos \theta + \sqrt{(M/m)^2 - \sin^2 \theta}}{1 + M/m} \right\}^2 E_0$$

2. 実験および考察

これまでの研究から ZrV_{0.2} は as received 状態では水素を吸収せず、いったん真空中において 700°C で 2 時間加熱脱ガスした後に 1 気圧の水素雰囲気中に放置することにより粉末化し、低真空においても水素を吸収することになることがわかっていった。したがって ISS による表面観察は、① as received 状態、②真空中 700°C の加熱後、③水素雰囲気放置後、④②と同様な加熱による水素放出後の各段階について行うことにした。実験装置を Fig. 1 に示す。プローブイオンの加速エネルギーは $E_0 = 1.5 \text{ keV}$ 、イオン電流は $0.6 \mu\text{A}$ であり、エネルギー分析は 180° 半球型静電分析器により行なった。試料の加熱は試料背面に設けたフィラメントを用いて電子衝撃することにより行なった。本装置の到達圧力は $8 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ であった。ZrV_{0.2} 試料の as received 状態における AES スペクトルを Fig. 2 に、ISS スペクトルを Fig. 3(a) に示す。

AES スペクトルからは Zr, C, O の存在が確認できた。一方 ISS スペクトルからは Zr, O の存在が確認できた。ISS では C 原子による表面イオンのオージェ中和確率が大きいこと C の観察は困難である。700°C で加熱脱ガスした後の ISS スペクトルを Fig. 3(b) に示す。

Fig. 2 AES spectrum obtained from as received ZrV_{0.2}.

Fig. 3(a) に比べて Zr ピークが伸び O/Zr 比が小さくなった。この状態になってはじめて水素と反応し始めることを考え合わせると、as received 試料が水素を吸収しないのは表面の C あるいは O の存在によると考えられよう。特に試料表面の酸化層が水素との反応を阻害しているのであろう。この酸化層が高温脱ガスにより減少し、清浄で活性な金属面が現れて水素を吸収するようになるのであろう。また 700°C の加熱の後にイオウの存在が認められた。これはバルク中から析出してきたものと考えられる。700°C に加熱後の清浄と思われる表面状態においても V は観察されなかった。そこで 1.5 keV の Ar イオンにより 10^8 層程度試料表面をエッチングした。ただし Ar イオンによる Zr のスパッタリング率を $1^{9)}$ として計算した。その結果、Fig. 3(c) に示すように V の存在が確認できた。このことは単なる加熱では通常表面が Zr リッチになっていると解釈されよう。次に $7 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ の水素雰囲気中に温度を 250°C に保って 20 分間放置した後の ISS スペクトルを Fig. 3(d) に示す。マルチスパッタードピークが成長し、Zr ピークが減少した。Zr ピークの減少はおそらく吸着水素原子が表面上の Zr 原子を被覆するいわゆる shadowing effect のためと思われる。もうひとつの原因としては表面の形状変化すなわち吸着水素がバルク中へ拡散するために格子間膨張が起き、マイクロクラックなどがわずかにでも形成されている場合が考えられる。つまり表面粗さが増加した結果、散乱強度が低下する¹⁰⁾。次に再加熱を行い、水素を放出させた後の ISS スペクトルを Fig. 3(e) に示す。水素導入前の状態にほぼ戻ることがわかった。このことから先のクラック説は否定的である。

3. 結 論

ZrV_{0.2} の水素化過程の各段階での ISS スペクトルを

Fig. 3 ISS spectra obtained from $\text{ZrV}_{0.2}$: (a) as received, (b) after heating at 700°C for 17 hours, (c) after Ar etching subsequent to (b), (d) after exposure to H_2 at 7×10^{-2} Pa subsequent to (c), (e) after heating at 700°C for 9 hours Subsequent to (d).

観察した。 700°C の加熱により表面酸素密度が減少し、表面が活性化され、水素を吸収し始める条件がつくることがわかった。 $\text{ZrV}_{0.2}$ の表面原子組成は Zr リッチになっていることがわかった。

〔文 献〕

- 1) 核融合炉設計及び研究開発の現状と課題, 日本原子力学会 (1983).

- 2) 核融合反応プラズマ実験装置技術報告 [V],
名古屋大学プラズマ研究所R計画デザインチーム (1983).
- 3) 鈴木, 赤石: 真空 **26** (1983) 395.
- 4) 赤石, 鈴木, 蒲生: 第1回プラズマ核融合学会年会講演予稿集 (1984) 202.
- 5) 瓜谷, 赤石他: 第25回真空に関する連合講演会講演予稿集 (1984) 83.
- 6) J. L. Cecchi and R. J. Knize: J. Vac. Sci. Technol. **A1** (1983) 1273.
- 7) R. J. Knize and J. L. Cecchi: J. Vac. Sci. Technol. **A1** (1983) 1276.
- 8) K. Ichimura, et al.: J. Vac. Sci. Technol. **A2** (1984) 1341.
- 9) N. Matsunami et al.: IPPJ-AM-32 (Institute of Plasma Phys., Nagoya Univ. 1983).
- 10) G. C. Nelson: J. APPL. Phys. **47** (1976) 1253.