

# バナジウム中の水素透過に及ぼす表面酸化膜の影響

早川 亮\*・波多野 雄治\*\*・渡辺 国昭\*\*

\*富山大学大学院理工学研究科

\*\*富山大学水素同位体科学研究センター

〒930-8555 富山市五福3190

## **Influence of Surface Oxide Film on Hydrogen Permeation through Vanadium Membrane**

Ryo HAYAKAWA, Yuji HATANO and Kuniaki WATANABE

Hydrogen Isotope Research Center, Toyama University

Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

(Received June 8, 2000; accepted July 3, 2000)

### Abstract

Temperature dependence of hydrogen permeation rate was examined for a vanadium membrane oxidized at room temperature by exposure to air. Pressure dependence of the permeation rate was also examined to determine the rate-controlling process of the permeation. The change in the chemical state of surface oxide by heating in vacuum was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The permeation rate was small below 300 °C and significantly increased in the temperature range from 300 to 400 °C. The rate-controlling process of the permeation was determined as surface reaction because the permeation rate increased in proportion to the upstream pressure. A surface oxide film consisting of V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and VO was formed on the vanadium surface. At almost the same temperature at which the permeation rate increased, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and VO were reduced to metal. Hence, the increase in permeation rate at a temperature above 300 °C was ascribed to the reduction of V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and VO to metal. The reduction of V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to metal took place via VO.

### 1. 緒言

核融合炉の燃料であるトリチウムは放射性であるため、安全性の観点等から、核融合炉材料中のトリチウムの溶解と透過挙動を解明することは極めて重要である。また核融合炉材料は核融合反応によって生じる中性子の照射を受け放射化される。誘導放射能は装置の補修に支障をきたすのみならず、廃棄物処理の上で大きな問題となる。そのため核融合炉材料には放射化しにくい材料を用いる必要がある。

低放射化材料の候補としてバナジウム合金、F82H 鋼や JLF-1 鋼を代表とするフェライト鋼そしてSiC等が注目されている<sup>(1)</sup>。バナジウムやフェライト鋼の主要構成元素である鉄中における水素の拡散係数は共に大きい<sup>(2)</sup>、トリチウムの透過が問題となる可能性がある。特にバナジウムにおいては水素溶解度が鉄よりも大きい<sup>(3)</sup>ため、トリチウムの透過と共にインベントリー量も問題になる。一方、バナジウムは鉄に比べ安定な酸化膜を形成し、この酸化膜はトリチウムの溶解・透過を妨げる障壁となりうる。従ってバナジウム中の水素同位体の溶解・透過に対する酸化膜の影響を調べることは重要である。これまでに水素透過に対する表面酸化膜の影響が調べられており、酸化膜が存在すると透過速度が減少することが報告されている<sup>(3)(4)(5)</sup>。しかし酸化膜の詳細なキャラクタリゼーションは行われていない。そこで本研究では表面に酸化膜を形成させたバナジウムについて水素透過速度の温度依存性を調べると共に、X線光電子分光法(XPS)により表面酸化膜の温度変化を詳細に分析した。また透過の律速過程を調べるために透過速度の圧力依存性を調べた。

## 2. 実験

### 2-1 透過実験

Fig.1に透過実験装置の概略図を示す。本装置は2つの独立した真空チャンバーからなっており、試料を境界として上流側真空系（右側）と下流側真空系（左側）に別れている。両チャンバーにはそれぞれターボ分子ポンプとロータリーポンプが取り付けられており、それぞれ独立して排気することができる。チャンバー内の圧力は上流側では電離真空計および隔膜真空計（ $1.3 \times 10^5$  Pa用）、下流側では電離真空計で測定する。水素（純度99.9%）は液体窒素温度のコールドトラップを介して上流側真空系に導入され、導入水素圧力は可変リークバルブで調節する。上流側に導入された水素の下流側への透過速度は、四重極質量分析計（QMS）で測定する。試料の加熱は上流側チャンバーに取り付けたハロゲンランプヒーターで行い、温度の測定には試料にスポット溶接したアルメル-クロメル熱電対を用いている。

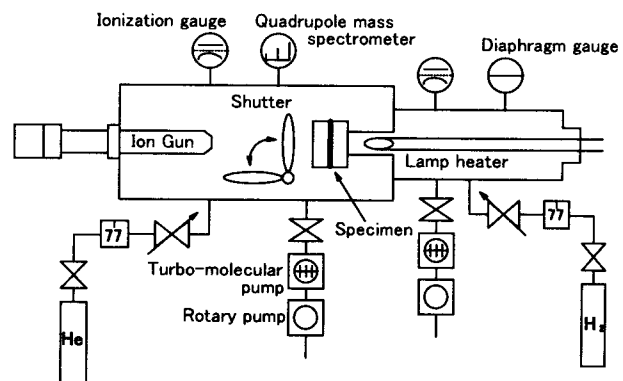


Fig.1 Schematic description of experimental apparatus.

水素（純度99.9%）は液体窒素温度のコールドトラップを介して上流側真空系に導入され、導入水素圧力は可変リークバルブで調節する。上流側に導入された水素の下流側への透過速度は、四重極質量分析計（QMS）で測定する。試料の加熱は上流側チャンバーに取り付けたハロゲンランプヒーターで行い、温度の測定には試料にスポット溶接したアルメル-クロメル熱電対を用いている。

試料には直径 33 mm、厚さ 0.1 mmのバナジウム膜（純度 99.9 %）を用いた。アセトン中で超音波洗浄することにより脱脂処理のみを行い、大気中で形成された酸化膜を残したまま装置に装着した。120℃で10時間装置のベーキングを行い、両チャンバーを $10^{-7}$  Paまで排気した。試料を 150℃に加熱したのち上流側真空系に 0.4 Paの水素を導入し、透過速度の時間変化を測定した。透過が定常状態に達した後水素を一旦排気した。次に 200℃に加熱し再び 0.4 Paの水素を導入し、透過速度を測定

した。この操作を 600℃まで所定の温度で行った。次に 600℃において水素圧力を 0.2~1.0 Paまで所定の圧力に変化させ、各圧力における定常状態の透過速度を測定した。

## 2-2 表面分析

### 2-2-1 試料の調製

まず純度99.9%のバナジウム小片（粒径:1~10mm）をアーク炉にセットし、 $10^{-4}$  Paまで真空排気した。 $10^5$  Paのアルゴンを導入し、100Aでアーク溶解してインゴットを作製した。これより $15 \times 15 \times 1 \text{mm}^3$ の板材を切り出した。表面を機械的に研磨し鏡面に仕上げた後、大気中に室温で保持し酸化膜を形成させた。

### 2-2-2 X線光電子分光法による光電子スペクトルの測定

試料をアセトン中で超音波洗浄し脱脂した後、超高真空装置内にある抵抗加熱型タンタルヒーターの上に装着した。 $10^{-7}$  Paまで真空排気した後、240℃で10分間加熱した。加熱終了後自然冷却し、室温において光電子スペクトルを測定した。次に10分間 320℃に加熱し、室温において光電子スペクトルを測定した。この操作を950℃までの所定温度で行った。試料温度は試料ホルダーにスポット溶接した Pt-Pt/Rh 13% 熱電対により測定した。X線源には Mg- $K_{\alpha}$  線 (1253eV、400W) を用いた。光電子の運動エネルギーは、二連円筒鏡面型電子エネルギー分析器により測定した。

酸素とバナジウムの濃度比  $[O]/[V]$  を次式により求めた。

$$\frac{[O]}{[V]} = \frac{S_o/A_o}{S_v/A_v} \quad - (1)$$

$S_o$ 、 $S_v$  はそれぞれ  $01s$  電子と  $V2p_{3/2}$  電子のピーク面積、 $A_o$ 、 $A_v$  はそれぞれ酸素とバナジウムの感度因子 (Atomic Sensitivity Factor: ASF) であり、その値は  $01s$ : 0.63 と  $V2p_{3/2}$ : 1.4 である<sup>(6)</sup>。またバナジウムの化学状態を調べるため  $V2p$  領域の光電子スペクトルのピーク分離を行った。Kohl 等により主なバナジウム酸化物の  $V2p_{3/2}$  電子のピークは、 $VO$ : 513.8eV、 $V_2O_3$ : 515.7eV、 $VO_2$ : 516.3eV、 $V_2O_5$ : 517.4eV に見られることが報告されている<sup>(7)</sup>。他の研究者によって報告されている値も Kohl 等の値に $\pm 0.4$  eV以内で一致している<sup>(8)(9)(10)</sup>。本研究では  $VO$ 、 $V_2O_3$ 、 $VO_2$ 、 $V_2O_5$  の結合エネルギーが全て同じ条件で測定されている Kohl 等の値を採用した。

## 3. 結果

### 3-1 バナジウム中の水素透過速度の温度依存性および圧力依存性

Fig. 2に上流側真空系に水素を導入してからの透過速度の時間変化を300℃の場合を例として示す。透過速度は四重極質量分析計のイオン電流値として表している。透過速度が定常状態になるまでに約2時間かかった。他の温度においても定常状態になるまでに 1~2時間かかった。

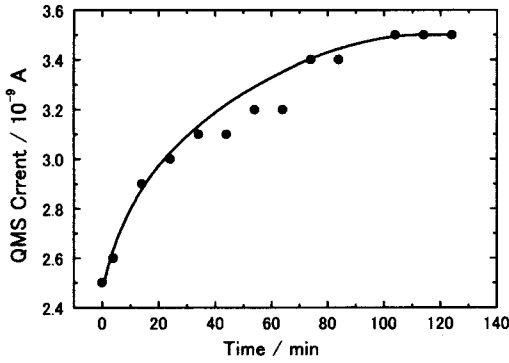


Fig.2 Change in hydrogen permeation rate with time in transient state at 300°C and 0.4Pa.

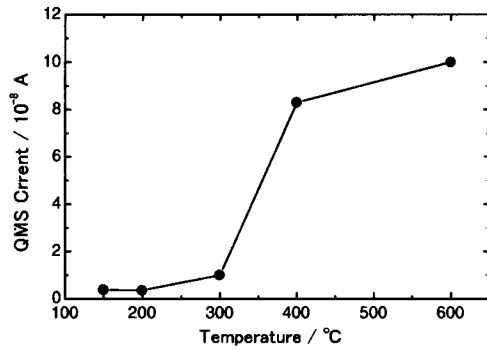


Fig.3 Temperature dependence of hydrogen permeation rate through vanadium membrane at 0.4Pa.

Fig. 3に定常状態での透過速度の温度依存性を示す。300°C以下では透過速度に大きな変化は見られず、質量分析計のイオン電流値は $1.0 \times 10^{-8}$  A程度であった。400°Cに加熱するとイオン電流値は $8.3 \times 10^{-8}$  Aと大きく増大した。このような透過速度の急激な変化は、この温度で表面酸化膜の状態が大きく変化していることを示唆している。

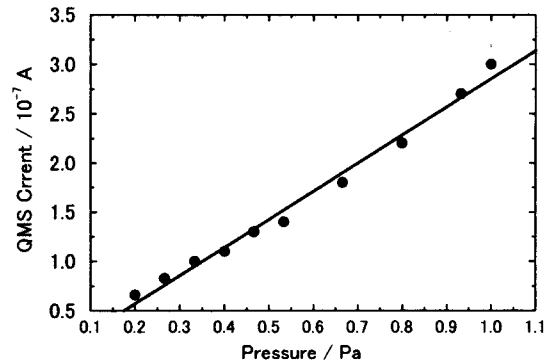


Fig.4 Pressure dependence of hydrogen permeation rate through vanadium membrane at 600°C.

Fig. 4に600°Cにおける定常状態での透過速度の圧力依存性を示す。透過速度は上流側真空系に導入した水素の圧力に正比例して増大した。

### 3-2 表面酸化膜の温度変化

Fig. 5にエネルギー範囲 0~1000eV の純バナジウムの光電子スペクトルの温度変化を室温、400°C、550°C、950°Cの場合を例として示す。加熱前、試料表面には主に酸素と炭素が存在していた。加熱していくとまず炭素のピークが消失し、酸素のピーク強度も徐々に減少した。また温度の上昇に伴いバナジウムのピーク強度が増大した。Fig. 6に V2p 領域の光電子スペクトルの温度変化を室温、400°C、470°C、950°Cの場合を例として示す。加熱前には V2p<sub>3/2</sub> 電子のピークが 515.3eVに見られた。この値は V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と VO のピーク位置の間であり、表面に V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と VO が混在していることを示唆している。400°Cでバナジウムが金属状態であることを示す 511.7eV のピーク強度の増大と酸化物を示すピーク強度の減少が見られた。470°C以上の温度では金属状態を示すピーク (511.7eV) が支配的となった。

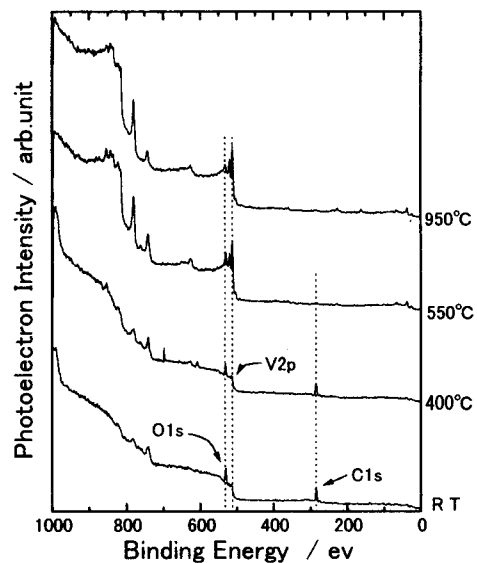


Fig.5 Change in X-ray photoelectron spectrum of V by heating in vacuum.

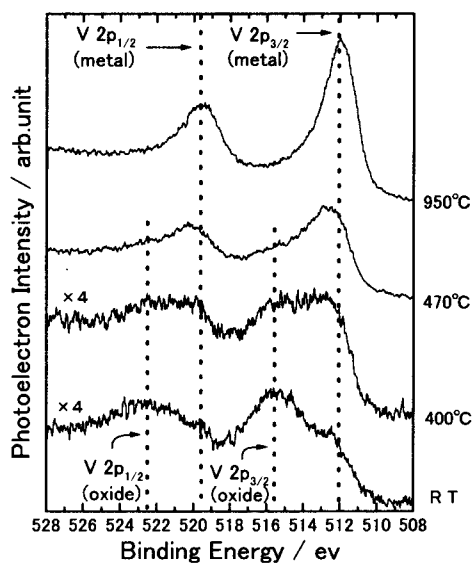


Fig.6 Change in X-ray photoelectron spectrum of V2p by heating in vacuum.

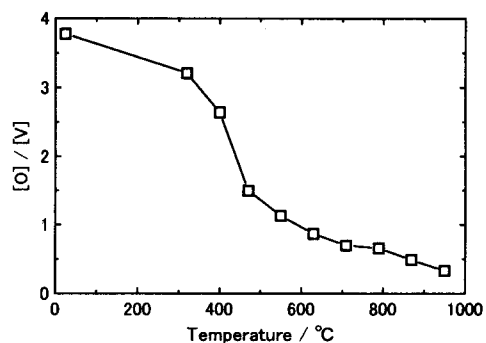


Fig.7 Change in [O] / [V] with temperature.

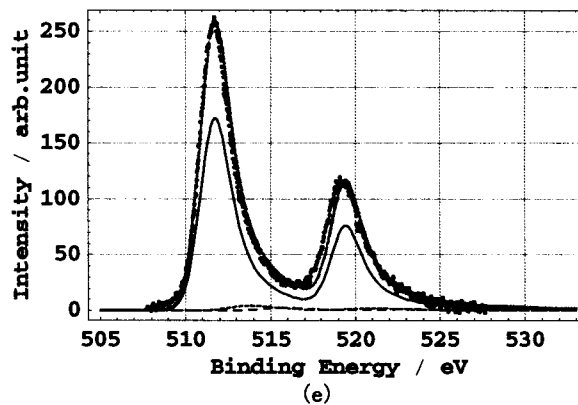
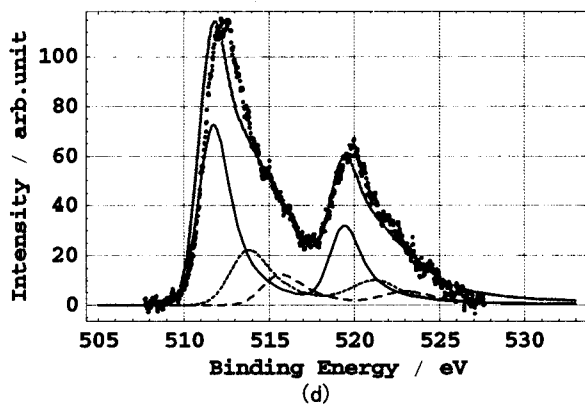
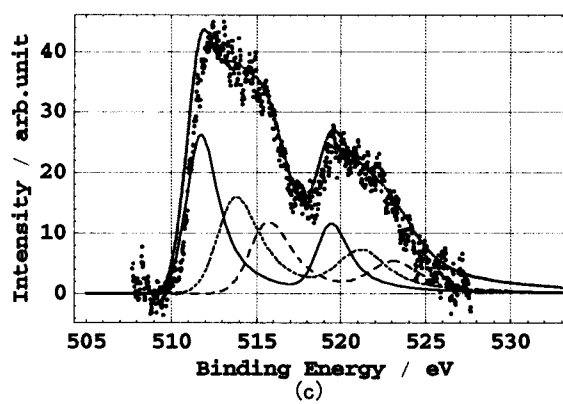
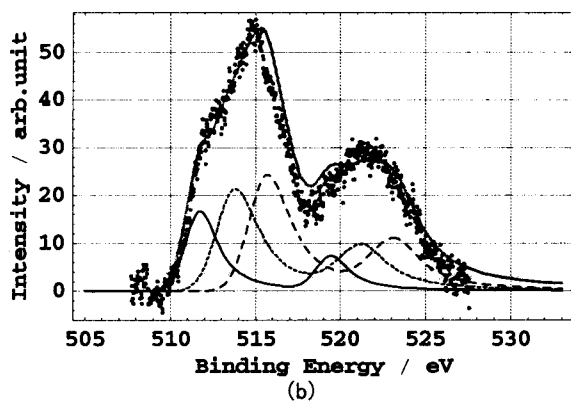
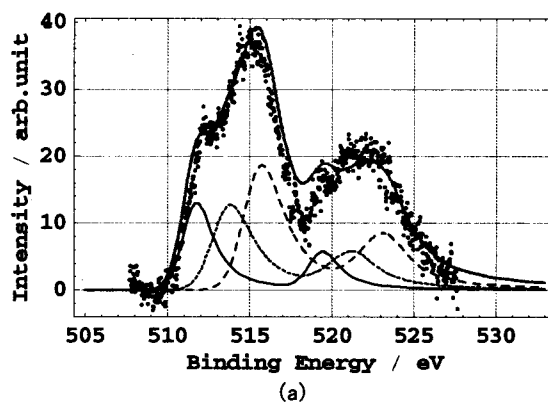


Fig.8 V2p spectra after heating at various temperatures : (a) before heating ; (b) 320°C ; (c) 400°C ; (d) 470°C ; (e) 950°C. These spectra are deconvoluted into metallic V (—), VO (·····) and V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (---).

Fig.7に酸素とバナジウムの濃度比  $[O]/[V]$  の温度変化を示す。 $[O]/[V]$  は 320~470℃において急激に減少した。

Fig.8に室温、320℃、400℃、470℃、950℃の場合を例として V2p領域の光電子スペクトルをピーク分離した結果を示す。前述のように  $V_2O_3$ 、VO が表面に存在していたため、これら酸化物と金属状態のバナジウムの3成分を用いて光電

子スペクトルのピーク分離を行った。加熱前、各成分の濃度は  $V_2O_3$  が40%、VO が30%、バナジウムが30%であった。320℃に加熱すると  $V_2O_3$  のピーク強度が減少し始めた。400℃では VO のピーク強度も減少し始め、金属バナジウムのピーク強度が増大し始めた。470℃では金属バナジウムのピークが支配的になった。さらに加熱していくとほぼ完全に金属状態のピークのみになった。Fig.9に  $V_2O_3$ 、VO、金属状態のバナジウム各成分の割合の温度変化を示す。 $V_2O_3$  の割合は 320℃以上の温度領域では単調に減少しているが、VO の割合は 320℃で一旦増大した後減少している。

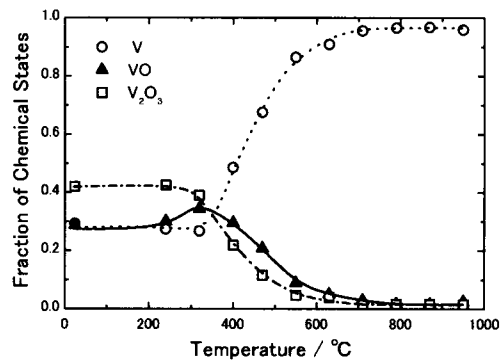


Fig.9 Change in chemical states of V with temperature.

#### 4. 考察

水素透過速度が定常状態になるまでに300℃で約2時間、他の温度でも1~2時間かかった。本実験条件下において透過が拡散過程により律速されていると仮定すると、透過速度の時間変化は

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

と表される。 $\phi_{\infty}$ は定常状態での透過速度、 $\phi(t)$ は水素を導入してからの時間  $t$  における透過速度、 $D$ は拡散係数、 $d$ は膜厚である。300℃における拡散係数は  $1.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  であるので<sup>(2)</sup>。透過速度は1秒以内に定常値の99%に達するはずである。しかし実際には定常状態に達するまでに非常に長い時間がかかっていることから、本実験条件下では透過は表面反応により律速されていると考えられる。この場合、定常状態における透過速度は次式のように表される<sup>(11)</sup>。

$$\phi_P = \frac{k_{r2}}{k_{r1} + k_{r2}} \alpha P \quad (3)$$

$\phi_P$ は透過速度、 $k_{r1}$ 、 $k_{r2}$ はそれぞれ上流側表面、下流側表面での水素の再結合速度、 $\alpha$ は上流側表面での解離吸着速度、 $P$ は上流側の水素圧力である。すなわち透過速度は圧力に正比例するはずであり、Fig.4に示した結果と一致する。一方、拡散律速の場合透過速度は

$$\phi_P = D \frac{K_s}{d} P^{1/2} \quad (4)$$

と表される<sup>(14)</sup>。  $K_5$  は水素の溶解度であり、この場合透過速度は圧力の1/2乗に比例する。このことから水素の透過が表面反応律速であり、表面酸化膜の影響を受けていることが分かる。

Fig. 3で透過速度が急激に増大した温度（300～400℃）は、Fig. 7において  $[O]/[V]$  が急激に減少した温度（320～470℃）とほぼ同じである。このことからFig. 3に見られる透過速度の増大は表面のバナジウムが酸化膜状態から金属状態に還元したためであることが分かる。酸化膜が金属状態に還元したとき解離速度と再結合速度は共に増大するが、透過速度の増大がどちらの値の変化によるものなのかを考える。前述のように透過は表面反応律速であるため、透過速度は(3)式のように表される。酸化膜が還元されるのに伴い再結合速度は上流側、下流側共に増大するが上流側表面は水素に曝されているため、より速やかに還元反応が進み再結合速度の増大率は下流側に比べ大きいはずである。従って  $k_{r2}/(k_{r1}+k_{r2})$  の値は減少し、再結合速度の変化は透過速度を減少させる方向へ働くはずである。一方、透過速度は解離速度  $\alpha$  に比例して増大する。以上のことから透過速度の増大は、酸化膜が金属状態へ還元されることにより上流側表面での解離速度が増大したためであると考えられる。

Fig. 9において  $V_0$  の割合が 320℃で一旦増大しているが、これは  $V_2O_3$  が  $V_0$  の状態を経て金属状態へ還元するためである。表面における  $V_2O_3$ 、 $V_0$ 、金属バナジウムの割合の変化より、Fig. 7における  $[O]/[V]$  の320～400℃での減少は  $V_2O_3$  の還元によるものであり、400～470℃でのさらなる減少は  $V_0$  の還元によるものであると考えられる。Fig. 3における透過速度の急激な増大が、 $V_2O_3$  の割合が減少したのとほぼ同じ温度である300～400℃にみられることから、 $V_0$  の還元よりも  $V_2O_3$  の還元が透過速度の増大に寄与しているように見える。しかし透過実験での加熱時間は表面分析の場合より長いため、同じ温度で比較した場合透過実験の方が還元反応がより進んでいる可能性がある。そのため  $V_2O_3$  と  $V_0$  どちらの反応が透過速度の増大に寄与しているか現段階では断言できず、今後より詳しい研究が必要である。

## 5. 結論

バナジウム中の水素透過挙動と表面酸化膜の関係を調べたところ、以下のことが分かった。室温で大気中に保持したバナジウム表面には  $V_2O_3$ 、 $V_0$  からなる酸化膜が形成されていた。透過速度は 300℃以下で小さな値であったが、300～400℃において急激に増大した。ほぼ同じ温度で  $V_2O_3$ 、 $V_0$  が金属状態に還元された。このことから300℃以上では  $V_2O_3$ 、 $V_0$  が金属状態に還元し上流側表面での解離速度が増大することにより、透過速度が増大することが分かった。また  $V_2O_3$  は金属状態へ還元される際一旦  $V_0$  の状態を経ることが分かった。

参考文献

- (1) 香山 晃：プラズマ・核融合学会誌, 75(1999)1018.
- (2) J.Volkl and G.Alefeld : Hydrogen in Metals I ,  
edited by G.Alefeld and J.Volkl (Springer, Berlin, 1978).
- (3) M.Yamawaki, T.namba, T.Yoneda, K.Sida and M.Kanno  
: J.Nucl.Sci.Technol.,20(1983)405.
- (4) T.Namba, M.Yamawaki and M.Kanno : J.Nucl.Sci.Technol.,20(1983)752.
- (5) T.Namba, H.Miyaguchi, M.Yamawaki and M.Kanno  
J.Nucl.Mater.,105(1982)318.
- (6) C.D.Wagner, W.M.Riggs, L.E.Davis, J.F.Moulder and G.E.Muilenberg  
: Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin Elmer Co.,  
Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota(1979).
- (7) A.Kohl, E.Taglauer and H.Knozinger : Phys.Stat.Sol.(a)173(1999)85.
- (8) G.A.Sawatzky and D.Post : Phys.Rev.B, 20(1979)1546.
- (9) A.Z.Moshfegh and A.Ignatiev : Thin Solid Films, 198(1991)251.
- (10) J.Kasperkewicz, J.A.Kovacich and D.Lichtman  
: J.Electron Spectrosc.Relat.Phenom., 32(1983)123.
- (11) F.Waelbroeck : Jul 1966(1984).