

# 水素による超多量空孔生成をもたらすもの(I)

## ～水素誘起空孔の生成～

深井 有\*

### 1.1 はじめに

近年、金属-水素系の研究と言えば水素貯蔵材料のことかと言われるほど、水素貯蔵材料は広く知られるようになった。しかし、それに伴い、隔年に開かれる“The Metal-Hydrogen Systems - Fundamentals and Applications”と題する国際会議では、講演の8割方は貯蔵材料で占められ、基礎と応用と謳っていながら、基礎と呼ぶにふさわしいものは極めて少なくなってしまう。この傾向は、わが金属学会でも同様である。

水素エネルギー関連の研究はもちろん重要である。しかしながら、金属と水素の関わりは、より広く深いものであることも忘れてはならない。貯蔵材料としての応用はその一部に過ぎないのだ。このことはとくに若い人たちに認識してもらいたいと願っている。そこで、この解説では、水素による超多量空孔生成という現象を軸として、金属-水素系の材料科学がどのように進展しつつあるかを述べようとする。

内容は、金属中の原子空孔と格子間水素原子の相互作用という、極めて基礎的な問題に関するものであるが、それは筆者らによる超多量空孔生成と拡散促進効果の発見を通じて、ときに金属材料の性質を drastic に変化させることが認識されるようになり、さらに最近では、長年の懸案であった鉄鋼の水素脆化や応力腐食機構の鍵を握るものとしても注目されつつある。ここでは、このような認識が深まり広まってきた経緯を辿ることで、金属-水素系の材料科学研究の醍醐味を、とくに若い人達に味わって欲しいと願っている。

全体の構成は以下の通りである。

- (I) 1.1 はじめに
  - 1.2 水素と空孔の相互作用
  - 1.3 超多量空孔の生成
- (II) 2.1 金属-水素-空孔3元系の統計熱力学
  - 2.2 拡散促進効果
  - 2.3 めっきにおける超多量空孔生成
- (III) 3.1 水素によるバブルの生成
  - 3.2 熱水環境におけるステンレス鋼と炭素鋼の応力腐食割れ
  - 3.3 鉄鋼の水素脆化
  - 3.4 おわりに

これらを(I), (II), (III)の3回に分けて掲載する予定である。

### 1.2 水素と空孔の相互作用

この問題は1980年頃、核融合炉のプラズマ-壁相互作用に関連して盛んに研究された。プラズマから洩れ出して器壁(第1壁)に打ち込まれた水素イオンが壁材と相互作用をすることで、その中にどのような欠陥を作るのか、逆にプラズマがどのように汚染されるのかが問題とされたのである。そのために、各種の金属材料に打ち込まれた水素イオンが作る欠陥の形状や熱的性質を調べる実験が数多く行われて、多くの基礎データが蓄積され、また、理論も構築された。それらの結果は Myers らの総説にまとめられている<sup>(1)-(3)</sup>。

ここでは、そのうちの Ni についての実験結果を紹介しよう(図1.1)<sup>(4)</sup>。この実験では、Ni 表面に液体窒素温度で 10 keV の D<sup>+</sup> イオンを打ち込んだ後、熱処理に伴う表面近傍の

\* 中央大学名誉教授、高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所協力研究員、東京大学生産技術研究所研究員(〒191-0033 東京都日野市百草897-7)

Some Consequences of Hydrogen-induced Superabundant Vacancy Formation in Metals (I) ~ Formation of Hydrogen-induced Vacancies ~; Yuh Fukai (Professor Emeritus, Chuo University, Tokyo)

Keywords: hydrogen-induced vacancies, superabundant vacancies, hydrogen-vacancy interaction, trapping energy, thermal desorption spectroscopy, hydrogen-vacancy cluster

2010年12月20日受理

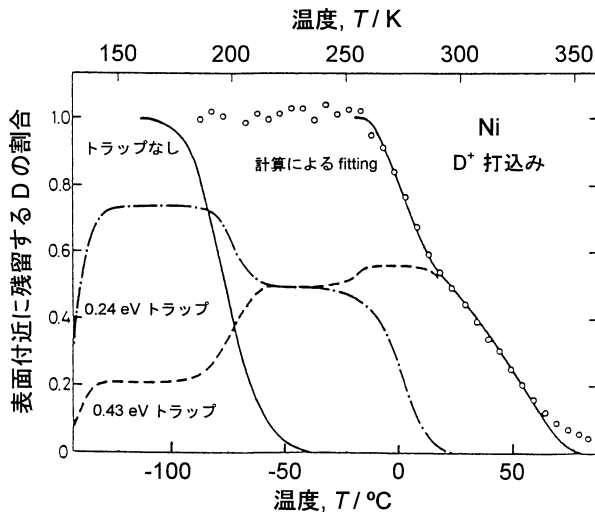


図1.1 低温(-250°C)でNi中に10 keVで打ち込まれたD<sup>+</sup>イオンの等時焼鈍による内部への拡散<sup>(4)</sup>。昇温するにつれて、2種類のトラップ状態(0.24 eV, 0.43 eV)を経た後に解放されて消滅する。

D濃度分布の変化を<sup>3</sup>Heビームによって測定した。昇温に伴って表面近傍のD原子が内部に拡散していく過程を解析することで、欠陥にトラップされたD原子の束縛エネルギーを見積もることができる。D<sup>+</sup>イオン打ち込みに伴って起こる過程は単純ではないのだが、幸い、格子間D原子や、打ち込みで生じたNiの格子間原子や空孔の移動はいずれも室温以下で起こるので、室温以上で観測される変化はイオン打ち込みの際に生成したNi原子空孔にトラップされたD原子の解放によるものと考えられる。こうして束縛エネルギー $e_b = 0.24 \text{ eV}, 0.43 \text{ eV}$ が得られた<sup>†</sup>。

同様の実験は、Al<sup>(5)</sup>、V<sup>(6)(7)</sup>、Fe<sup>(8)</sup>、ステンレス鋼<sup>(9)</sup>、Cu<sup>(10)</sup>、Zr<sup>(11)</sup>、Mo<sup>(12)</sup>、Pd<sup>(13)</sup>、W<sup>(14)</sup>などについても行われている。現在までにいろいろな方法で得られた束縛エネルギーの値を表1.1にまとめておく。

ところで、空孔にトラップされた水素原子は、どのような場所を占めるのだろうか。これについては、かなり早い時期に簡単な近似(有効媒質理論)による計算から、水素原子は空孔の中心を占める(すなわち置換型原子になる)ことはなくて、それから外れた位置を占めると結論されており<sup>(25)</sup>、そのことはチャンネルリング実験からも実証されていた。

図1.2に示すように、fcc、bcc構造とも、空孔は6個の8面体位置(Oサイト)で囲まれている。Fcc金属中での水素原子の占有位置は、ふつうはOサイトであるが、トラップされたD原子はOサイトから面内に広がり、空孔中心に向かってわずかに引き込まれた分布をとる<sup>(26)(27)</sup>。一方、bcc金属での占有位置は4面体位置(Tサイト)であることが多い

<sup>†</sup> 本稿ではエネルギーの単位としてeVを用いる。束縛エネルギーなど、本来、原子単位で考えるべきエネルギーをmol単位でkJ/molと表記するのは不適当だからである。換算したければ1 eV=96.5 kJ/mol(約100倍)とすればよい。

表1.1 水素のトラップエネルギー。

金属	トラップエネルギー空孔	(eV)ポイド	方法	文献
Al	~0.52	<0.52	I/C	(5)
	0.53		PAS	(15)
V	0.11		I/C	(6)
	0.23		I/C	(7)
Cr	0.89, 0.73		SAV/TDS	(16)
$\alpha$ -Fe	0.63, 0.43	0.78	I/C	(8)
Ni	0.43, 0.24	0.55	I/C	(4)
	0.44		PAS	(17)
	0.43, 0.27		SAV/TDS	(18)
	0.45, 0.28		SAV/TDS	(19)
SUS304, 310	0.23	0.42	I/C	(9)
Cu	0.42, 0.22		I/C	(10)
	0.37, 0.23		SAV/TDS	(19)
Zr	0.28		I/C	(11)
Nb	0.55		PAS	(20)(21)
Mo	1.03, 0.80	1.15	I/C	(12)
	1.4		PAS	(22)
Pd	1.07, 0.44	0.72	PAC	(23)
	0.23, 0.15	0.31	I/C	(13)
Ta	0.58		PAS	(21)
W	1.43		I/C	(14)
	1.55, 1.38	1.30	PAC	(24)

I/C: イオン打ち込み-チャンネルリング, PAS: 陽電子消滅, SAV/TDS: 超多量空孔からの水素熱放出, PAC: ガンマ線角相関

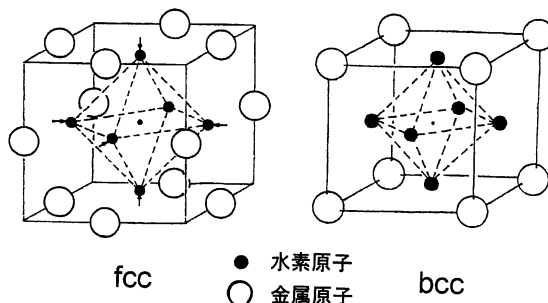


図1.2 面心立方、体心立方格子中の空孔周辺にトラップされる6個のH原子の占有位置。空孔が立方体の中心になるように描いてある。

のだが、空孔にトラップされたときには、最隣接のOサイトから空孔中心に引き込まれて、少し傍にずれた位置を占めることが数種の金属について知られている<sup>(28)</sup>。

格子間水素原子の占有位置を中性子回折やチャンネルリング実験で決めるには、試料中にかなり高濃度の水素(多くの場合D原子)がなくてはならない。そのため、固溶度の小さな金属ではイオン打ち込みで表面近傍に導入したD原子の位置をチャンネルリング実験で決めることが行われた。しかし、その結果は、TサイトでもOサイトでもない中途半端な位置になっていた<sup>(28)</sup>。その意味を明らかにしたのがVについての実験であった<sup>(7)</sup>。気体から吸収させたときD原子はTサイトを占有するが、イオン打ち込みで導入したときにT

サイトからはずれた位置を占めていたのだ。これによって、打ち込まれた水素原子は打ち込みで作られた空孔にトラップされることが明らかになったのである。

空孔による水素原子のトラップ現象については、理論計算による研究も行われている。

Ni についての Myers らの計算結果を図1・3に示す<sup>(29)</sup>。重要なのは、1 個の空孔に複数個(少なくとも 6 個)の水素原子がトラップされ得ることである。そのうち最初の 2 個の束縛エネルギーは大きく( $\sim 0.5$  eV), 残りの 4 個の束縛エネルギーは小さく( $\sim 0.2$  eV)なっている。これらの値は実験から得られた 2 個の束縛エネルギーの値にはほぼ対応している。

同様の計算により数種の金属について求められた束縛エネルギーの占有数依存性を図1・4に示す<sup>(30)</sup>。(計算は、簡単のために、すべて fcc 構造として扱っている。)占有数が増えるにつれて束縛エネルギーが小さくなっているのは、トラップされた水素原子間に斥力が働くためとされている。

この計算は有効媒質近似という枠組みで行われたものであるが、その後、より信頼度の高い近似である密度汎関数法(DFT)を用いた計算が行われるようになった。Fe について両法の結果を比較したのが図1・5である<sup>(30)(31)</sup>。一般に有効媒質近似は束縛エネルギーを大きく見積もり過ぎると言われているが、占有数がふえるにつれて束縛エネルギーが小さくなるという傾向は両計算でも同様に見られる。

これらの計算は、空孔が複数個の水素原子をトラップする可能性を示している。今のところ占有数が実験で決められた例はないが、計算では Mg では 9 個、Al では 10 個までトラップし<sup>(32)</sup>、W では Liu らは 10 個<sup>(33)</sup>、Ohsawa らは 12 個まで<sup>(34)</sup>トラップするという。(Al で 12 個までトラップとした Lu-Kaxiras らの計算<sup>(35)</sup>は間違いとされている。)

空孔-水素クラスターについてのこの種の計算は、最近、計算機の性能が進歩するにつれて Be<sup>(36)(37)</sup>、Mg<sup>(32)</sup>、Al<sup>(32)(38)(39)</sup>、Ni<sup>(40)(41)</sup>、Pd<sup>(42)</sup> など数多く行われるようになった。

### 1・3 超大量空孔の生成

超大量空孔生成-すなわち水素が固溶した金属中で超大量の空孔が生成する現象は、1990年代の初めにわれわれが発見したものである。その頃、われわれは高温・高水素圧下で金属-水素系の状態図を決定するために、水素圧数 GPa、温

水素原子の占有位置の表現について注意しておきたい。たとえば fcc 構造をもつ Pd についてのチャンネルング実験の結果は、O サイトから空孔中心に向かって 0.02 nm ずれた位置を占めるもの 37%、T サイトから 0.015 nm ずれたもの 63%の重ね合わせで表現されている<sup>(27)</sup>。しかし、これは解析上の便宜に過ぎないのであって、2 種類のサイトを占めるものが 37%と 63%あると考えてはいけな。実際の水素原子は T サイトと O サイトにまたがった密度分布(波動関数)をもつものなのである。この空間的広がり水素原子核の質量が小さいために顕著に現れる量子効果である。水素原子の占有位置を T サイトや O サイトなどの点で表すのは、そもそもできないことなのだ。「T サイトや O サイトを中心として広がっている」という状態の近似的な表現に過ぎない。同様の表現は中性子回折による水素の占有位置決定の場合にも使われているので注意を要する。

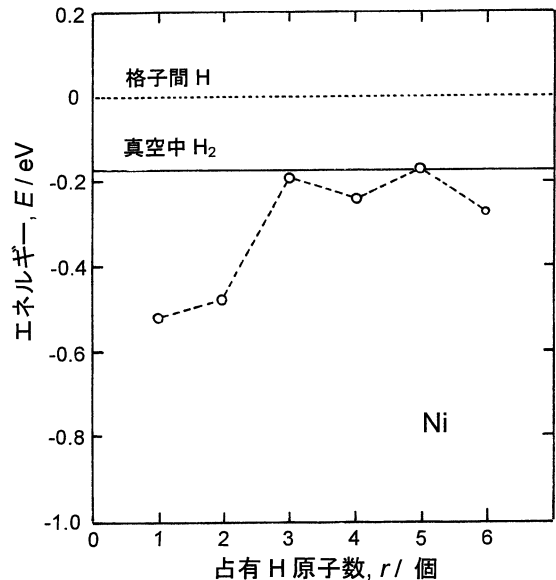


図1・3 Ni 中の空孔にトラップされた H 原子のエネルギーの計算値。エネルギーは格子間 H 原子から測ってあるので、このエネルギーの符号を変えたものが束縛エネルギーになる。占有 H 原子数  $r$  個のエネルギーは  $r-1$  個が存在するところへ  $r$  個目を付け加えるときのエネルギーを意味する。有効媒質近似による計算<sup>(29)</sup>。

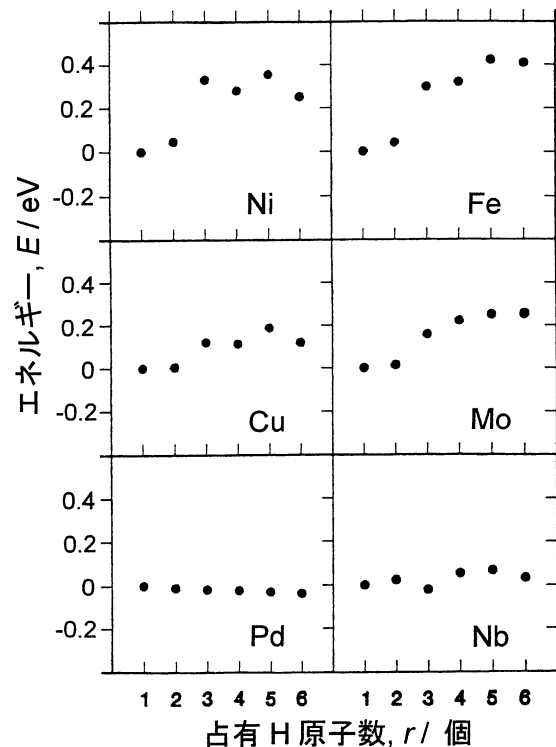


図1・4 6 種類の金属について、空孔にトラップされた H 原子のエネルギーの占有数依存性。エネルギーは 1 個目の H 原子から測ってある。占有数が増すにつれてエネルギーが高くなるのは、H 原子間に斥力が働くため。有効媒質近似による計算<sup>(30)</sup>。

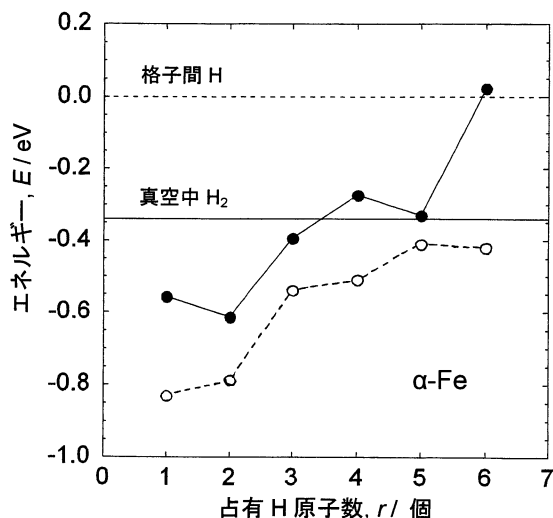


図1.5  $\alpha$ -Fe(bcc)中の空孔にトラップされたH原子のエネルギーの計算値. エネルギーは格子間H原子から測ってある. ○有効媒質近似による<sup>(30)</sup>. ●密度汎関数法による<sup>(31)</sup>.

度900°Cまでの条件下でX線回折測定を行う技術を開発し、つくばの高エネルギー物理学研究所(当時)の放射光施設で実験を繰り返していた. その時に、偶然、高温・高水素圧に保持した試料の格子定数が数時間にわたって小さくなっていく現象を見出したのである.

最初の発見はNiとPdについてであった<sup>(43)(44)</sup>. Niについての観測結果の一例を図1.6に示す<sup>(43)</sup>. 水素圧5 GPaで、室温から800°Cまで昇温し、約10 h保持した後に室温に冷却するまでの格子定数の経時変化が示してある. 試料セル中には200~300°Cで熱分解して水素を放出する化合物(内部水素源)を仕込んであるので、最初の昇温過程では水素化による格子膨張が起こって、格子定数は $a_0$ から $a(0)$ まで大きくなる. ところが次に温度を800°Cに保持していると格子は徐々に収縮して、格子定数は $a(\infty)$ に漸近した. 問題は800°Cで起こった格子収縮である. これは一体、何だろうか? その原因として、唯一考えられたのはNi原子空孔の生成であった<sup>†</sup>. 確かに、空孔が粉末試料(径~10  $\mu\text{m}$ )の表面から内部に拡散することで導入されると仮定すると、その拡散時間は観測された格子収縮時間とほぼ一致する. しかし、観測された格子収縮の大きさ(3.6%)から空孔濃度を大まかに見積もってみると、約20 at%という、途方もなく大きな値になってしまい、俄かには信じ難かった. そこで空孔濃度を見積もる別の実験を試みることにした. 高温・高水素圧処理後に真空中加熱によって脱水素すると、水素を失って

<sup>†</sup> 空孔が1個生成すると、試料全体の体積は格子点かぶることで1原子体積 $\Omega_0$ だけ大きくなるが、同時に一樣な格子収縮がおこるために $\Omega_R$ だけ小さくなる.  $\Omega_R$ は $(1/3 \sim 1/2)\Omega_0$ の程度である. 多数の空孔が存在することによって引き起こされる格子収縮は空孔濃度 $x_v$ 比例し

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{3} \frac{\Omega_R}{\Omega_0} x_v = \left( \frac{1}{9} \sim \frac{1}{6} \right) x_v \quad (1.1)$$

で与えられる.

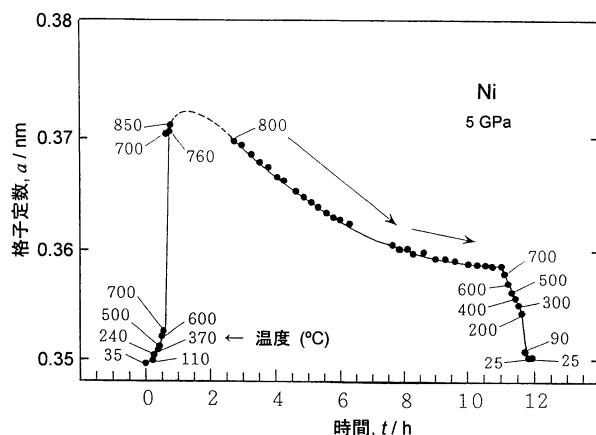


図1.6 高温・高水素圧下で観測されたNiの格子定数の経時変化<sup>(43)</sup>. 純Niの値 $a_0$ から水素化によって $a(0)$ まで急速に増大し、その後、空孔の導入に伴い長時間にわたって $a(\infty)$ まで減少する.

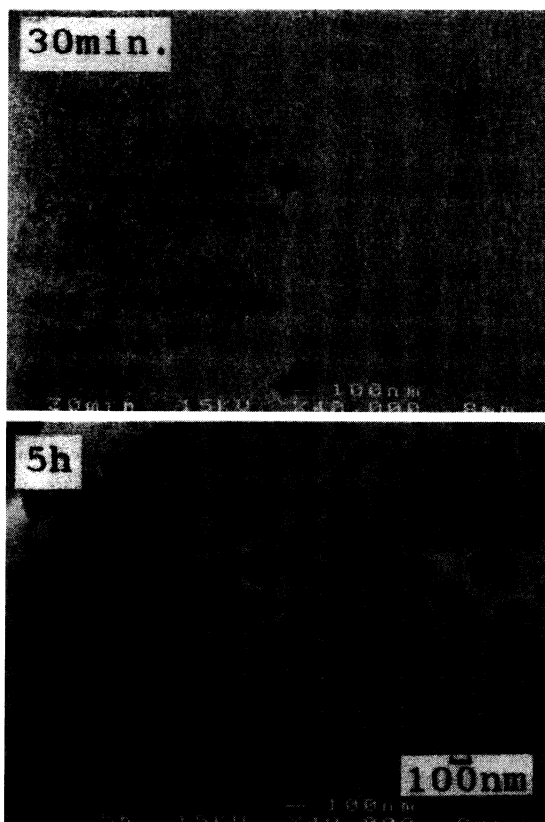


図1.7 Niを高温・高水素圧処理した後、真空中で脱水素したときに見られるバブル<sup>(45)</sup>. (上)保持時間30 min, (下)保持時間5 h. 保持時間が長いほどバブル体積は増加している. バブルは水素誘起空孔が水素を奪われ過飽和になって凝集したもの.

過飽和になった空孔が集まってボイドを形成するだろう. その体積から空孔濃度が評価できると考えたのだ. Niについての実験結果を図1.7に示す<sup>(45)</sup>. 水素圧3 GPa, 800°Cで5 h保持したときには、その後の脱水素処理で生じた大量のボイ

ドが試料全体をスポンジ状にしている、その体積は全体の約10%に達していたが、一方、保持時間を短く(30 min)したときにはボイドの数は少なく、体積比は0.05%であった。この結果は観測されたボイドが高温・高水素圧下で生じた空孔が集まってできたものであると考えて矛盾しない。

図1・8は、Feについての格子収縮の観測結果である<sup>(46)</sup>。実験はfcc相が5 GPa, 1008°C, bcc相が3.3 GPa, 302°Cで行われているので、fcc相の格子収縮のほうが大きいのは高温だから当然かも知れないが、bcc相の収縮が低温にもかかわらず数倍も速いのは注目に値する。これはfcc相に比べてbcc相中の空孔移動が起こりやすいことの反映と考えられる。(空孔の移動の活性化エネルギーは、fcc相では約1 eVであるのに対して、bcc相では0.55 eVである。)同様の格子収縮はそのほか数種類の金属でも観測されている(TiH<sub>2</sub><sup>(47)</sup>, Cr<sup>(16)</sup>, Mn<sup>(48)</sup>, Co<sup>(48)</sup>, Ni<sup>(49)</sup>, Pd<sup>(50)</sup>(<sup>51</sup>), Pd-Rh合金<sup>(52)</sup>, Fe-Ni合金<sup>(53)</sup>など)。

そこで、次にこの格子収縮に伴って生じた水素のエネルギー

一状態を調べるため、水素の熱放出スペクトル(TDS)を測定してみることにした。Niについての結果を図1・9に示す<sup>(54)</sup>。3本の放出ピーク(P0, P1, P2)のうち、低温ピークP0(107°C)は短時間水素化しただけでも現れるので、格子間に固溶した水素の脱離によるものと同定される。それに対して高温側のピークP1(358°C), P2(519°C)は高温・高水素圧に長時間保持することによって生じるので、空孔にトラップされた水素の解放によるものと推論される。一般に熱放出過程はトラップからの解放と、その後の試料表面までの拡散・脱離という2段階から成り立っていて、昇温速度が速いほど拡散効果によって放出温度は高温側にシフトする。しかし、われわれの試料は径1 mm, 厚さ0.1 mmという小片なので、昇温速度5 K/minでは拡散時間の影響はほとんど無視できる。(これは実験で確かめてある。)この条件下では、次式が成り立つ<sup>(18)</sup>。

$$\frac{e_m^H}{T_{P0}} = \frac{e_m^H + e_{b1}}{T_{P1}} = \frac{e_m^H + e_{b2}}{T_{P2}} \quad (1.2)$$

したがって、格子間水素の移動エネルギーとして既知の値 $e_m^H = 0.41$  eV<sup>(55)</sup>を使えば、観測された放出ピーク温度(ここでは絶対温度表示にする)から束縛エネルギー $e_{b1}$ ,  $e_{b2}$ を求めることができる。得られた結果は $e_{b1} = 0.27$  eV,  $e_{b2} = 0.43$  eVとなり、以前にイオン打ち込み焼鈍実験から得られた結果や理論計算とよく合っている。 $e_{b2}$ が最初の2個,  $e_{b1}$ が3-6個の水素原子の束縛エネルギーに対応するものと考えてよいだろう。この結果も、高温・高水素圧処理で生じたのが空孔-水素クラスターであることを裏書している。

次に、超多量空孔生成の機構を考察しよう。そのため、格子間水素原子がランダムに分布している中に空孔1個を置いてみる。この空孔は、やがて周囲の水素原子を複数個( $r$

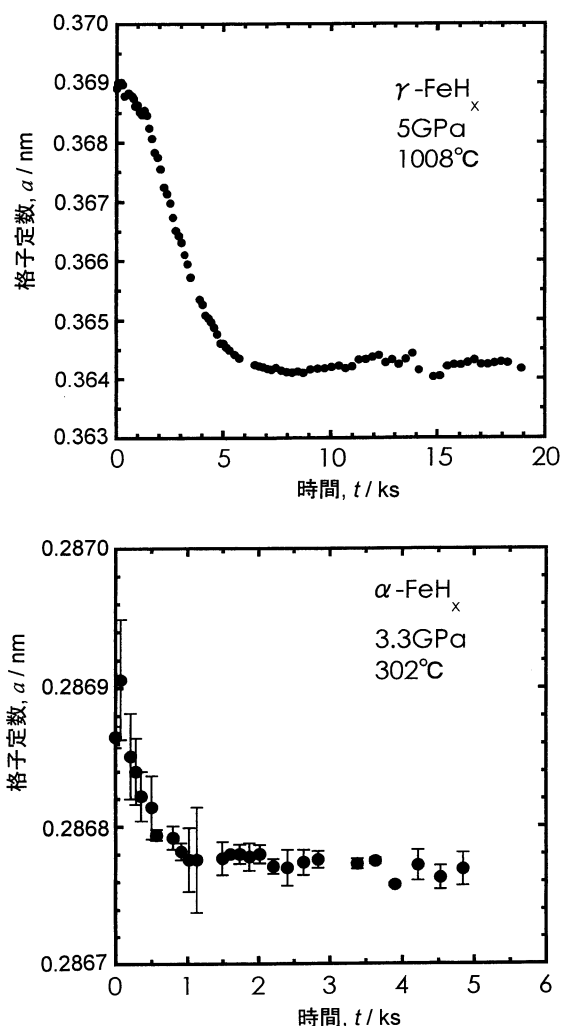


図1・8 高温・高水素圧下で観測されたFeの格子収縮<sup>(46)</sup>。(上) $\gamma$ -Fe(fcc), (下) $\alpha$ -Fe(bcc)。bcc相のほうが収縮は小さいが速く起こる。

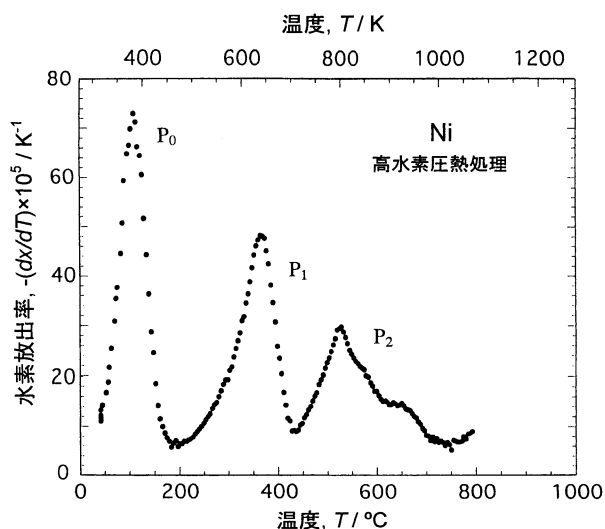


図1・9 高温・高水素圧処理したNiの水素熱放出スペクトル<sup>(54)</sup>。熱処理条件：水素圧3 GPa, 950°C, 2 h。水素放出率は試料の水素濃度( $x$ )の温度微分として表してある。時間保持したときには3個の放出ピーク(P0, P1, P2)が見られるが、保持時間が短いときにはP0だけが見られる。

個)トラップして、安定なクラスター  $VacH_r$  を形成し、空孔と  $r$  個の水素原子のエネルギーは  $r$  個の水素原子の結合エネルギーの分だけ低下することになる。このときのエネルギー変化は、完全結晶のエネルギーを基準として書けば、

$$e_f^y + r e_s \rightarrow (e_f^y - \sum_{i=1}^r e_{bi}) + r e_s \quad (1.3)$$

となる。  $e_f^y$  は空孔の生成エネルギー、  $e_s$  は水素の溶解熱である。右辺のカッコ内は格子間水素原子が存在する状態で空孔-水素クラスター 1 個を作るに要するエネルギー、すなわち空孔-水素クラスターの生成エネルギー  $e_f^{cl}$  を与えると考えてよい<sup>(51)(56)</sup>。

$$e_f^{cl} = e_f^y - \sum_{i=1}^r e_{bi} \quad (1.4)$$

Ni, Pd, Nb の場合について空孔の生成エネルギー  $e_f^y$  と空孔-水素クラスターの生成エネルギー  $e_f^{cl}$  を比較した結果を表 1.2 に示す。  $e_f^{cl}$  の値は Ni では  $e_f^y$  と  $e_b$  の実験値<sup>(4)</sup> から計算したもの、Pd<sup>(51)</sup> と Nb<sup>(58)</sup> では実験値を示してある。いずれの場合にも、水素をトラップすることによって空孔の生成エネルギーが大幅に低下し、この生成エネルギーの低下が空孔濃度の大幅な増加をもたらしたものと理解される。これは試料中に水素が固溶した状態を基準にとった場合だが、試料が水素雰囲気置かれた状態を基準にとると、水素を固溶させるためのエネルギーが付け加わるので、空孔-水素クラスターの生成エネルギーは式(1.3)の右辺全体になる。溶解熱  $e_s$  が正の場合、この値はかなり大きくなることもあるけれども、それでも空孔の生成エネルギー  $e_f^y$  よりも小さくなり得る。

図 1.10(a) は Fe を水素圧 1.7 GPa, 500°C で 2 h 保持した後に測定した TDS スペクトルである<sup>(59)</sup>。この条件で Fe は bcc 構造であるから<sup>(60)</sup>、図 1.8 から考えると保持時間内に空孔-水素クラスターは熱平衡濃度に達している筈である。したがって、放出水素量は空孔-水素クラスターの熱平衡濃度に比例するものと考えられ、放出水素量の保持温度に対するアレニウスプロット(図 1.10(b))から求められる活性化エネルギー  $1.0 \pm 0.1$  eV は空孔-水素クラスターの生成エネルギーと見なすことができる<sup>†</sup>。この TDS 実験の結果から束縛エネルギーを求めるには式(1.4)を使う。水素圧 1.7 GPa での溶解熱  $e_s = 0.27$  eV(杉本・深井の計算<sup>(61)</sup>から求めたもの)と館山・大野の求めた束縛エネルギー<sup>(31)</sup>を比較すると、空孔 1 個あたりにトラップされる水素原子数は  $r = 5$  となるので、式(1.4)に代入すると  $1.0 \pm 0.1 = 2.1 - 5e_b + 5 \times 0.27$  から平均の束縛エネルギー  $e_b = 0.49$  eV が得られる。比較のために館山・大野の束縛エネルギー<sup>(31)</sup>から平均値を求めると、  $e_b = (0.55 + 0.60 + 0.40 + 0.30 + 0.35) \div 5 = 0.44$  eV となる。これらの結果は、ほぼコンシステントであると言えるだ

<sup>†</sup> この実験の場合、試料中の空孔-水素クラスターは回収後に移動してボイドを形成していると考えられるので、トラップされた水素の総量から空孔-水素クラスターの生成エネルギーを求めることはできるが、放出ピーク温度から空孔による束縛エネルギーを求めることはできない。これについては 3.3 章で述べる。

表 1.2 空孔と空孔-水素クラスターの生成エネルギー。

金属	生成エネルギー (eV)	
	空孔 <sup>(57)</sup>	空孔-水素クラスター
Ni	1.79	-0.22*
Nb	3.0	0.30 <sup>(58)</sup>
Pd	1.7	0.72 <sup>(51)</sup>

\* 文献(4)のトラップエネルギーを使って、  $1.79 - (0.44 \times 2 + 0.28 \times 4) = -0.22$  と計算したもの。

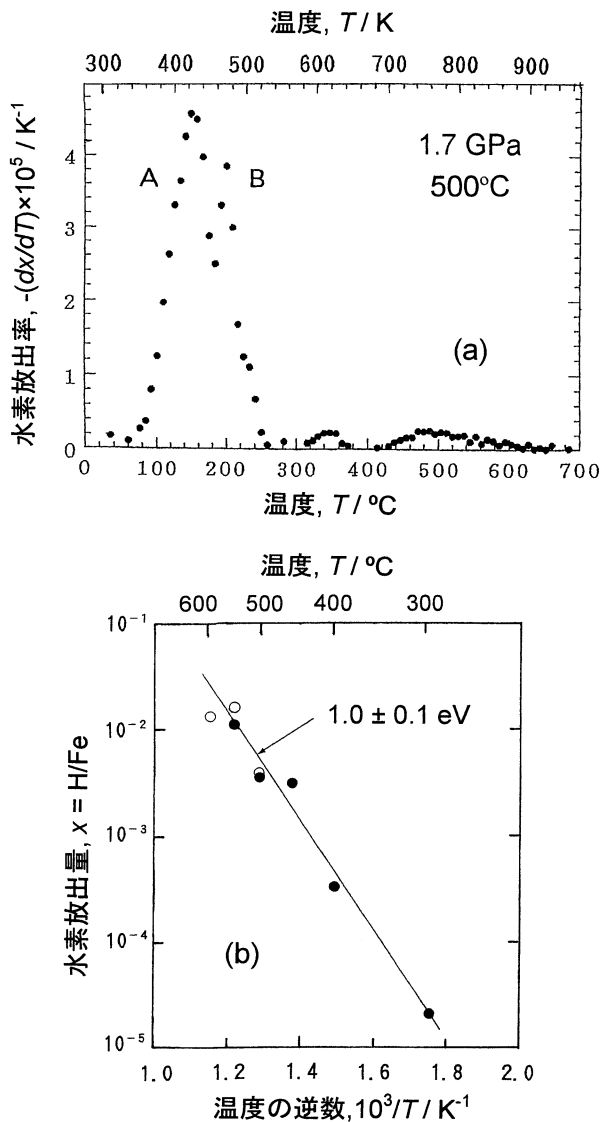


図 1.10 水素圧 1.7 GPa で高温熱処理した  $\alpha$ -Fe (bcc) の水素熱放出スペクトル<sup>(59)</sup>。(a) 500°C 処理をしたときの熱放出スペクトル。主ピーク A に小さな副ピーク B が重なっている。(b) 放出水素量を熱処理温度についてアレニウスプロットしたもの。● A のみ、○ A+B。これから活性化エネルギー  $1.0 \pm 0.1$  eV が得られる。

ろう。

一方、金属が  $H_2$  ガス中に置かれているときには、 $H_2$  分子は表面で解離して空孔-水素クラスターとして入っていくので、エネルギーの基準は  $H_2$  分子にとればよい。図1・3、図1・5に示した Ni と Fe では、空孔1個当たり2個の水素原子がトラップされることになり、空孔は  $VacH_2$  クラスターの形で生成されることになる。そのときの空孔生成エネルギーの低下は Ni では約 0.6 eV, Fe では約 0.4 eV となるので、この生成エネルギー低下によって空孔の熱平衡濃度はかなり大きなものになり得る。

ところで、このように多量の空孔が生成されるならば、それらが秩序配列をした規則構造をとることがあるのではないかと推測されよう。実際、fcc 構造をもつ Pd と Ni では、高水素圧下で格子収縮が起きた状態の X 線回折に単純立方 (sc) 構造の指数をもつ超格子線が見られたことがあって、これは  $L1_2$  構造 ( $Cu_3Au$  型) によるものと結論された (図1・11) (44) (49) (50)。この構造で、空孔は fcc 格子を構成する4個の sc 格子のうちの1個を占めている。この空孔秩序構造は、一たん形成されるとかなり安定で、試料回収後、水素が徐々に失われても、長時間、分解せずに存在することができる。同じ空孔秩序構造は fcc Mn-H 系でも中性子回折によって観測されている (62)。Pd の場合には、この空孔秩序構造  $Pd_3VacH_4$  の方が空孔を含まない水素化物 PdH よりもエネルギー的に安定であることが第一原理計算によっても確認されている (63) (64)。Fe の bcc 相では、空孔秩序構造は2個の sc 副格子のうちの一方に空孔が入った B2 構造 ( $CsCl$  型) になる (65) (66)。これは Fe-Si 合金で Fe よりも原子半径の小さな置換型 Si 原子が規則配列をして B2 構造をとることと調和的である。

空孔秩序構造の安定条件は、残念ながら、これまで実験的にはあまり明確にされていない。これは空孔を多量に作るには高温を必要とするのに対して、それを秩序化するには温度があまり高くはいけなないので、その兼ね合いが難しいのだと考えられる。

水素を含む金属での超多量空孔生成は、塑性変形の際にも観測されている。Zehetbauer のグループは高圧下の捻り変形を数10回繰り返すことで試料に大きな塑性変形を与え、導入された欠陥を回収試料の熱測定によって調べた (67)。図1・12は Pd についての結果である。試料 #1 は Pd, #2 は水素を添加した試料  $PdH_{0.78}$  に歪  $\epsilon = 42$  を与えたとき、#3 は  $PdH_{0.78}$  に歪  $\epsilon = 82$  を与えたときである。50-80°C に見られる小さな熱放出は単一空孔の消滅によるもの、210°C の大きな熱放出は Vac-H の消滅によるもの、より高温での広い温度範囲にわたる熱放出は再結晶によるものと同定された。水素を含む試料では空孔が Vac-H クラスターの形で大量に生成していることが分かる。このときに導入された空孔の濃度を密度測定から見積もると、Pd (#1)  $0.6 \pm 0.3$  at% (#2)  $1.3 \pm 0.3$  at% (#3)  $4.8 \pm 0.3$  at% であった。

本来、塑性変形で作られる空孔はジョグの非保存運動によって幾何学的に (非熱的に) 作られるので、その量に上限はな

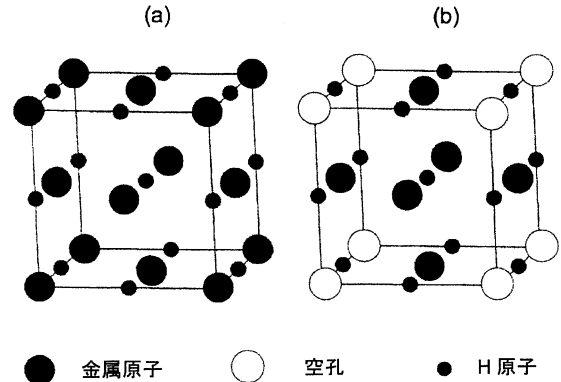


図1・11 fcc 金属水素化物から生じる空孔秩序構造 ( $L1_2$  構造). (a)  $MH (=M_4H_4)$ , (b)  $M_3VacH_4$ .

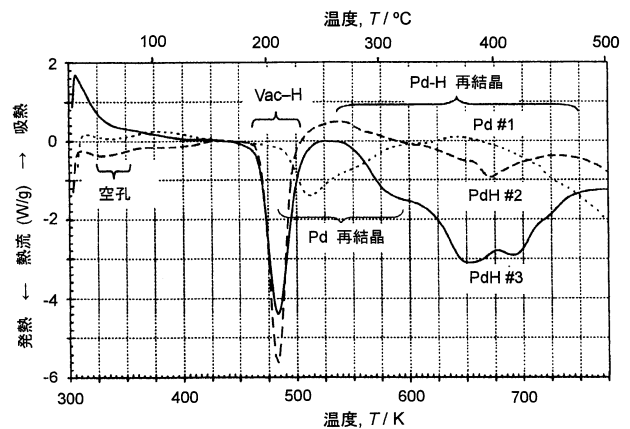


図1・12 高圧下で大きな塑性変形を与えた Pd と  $PdH_{0.78}$  の回収試料の熱測定. (#1) Pd 歪  $\epsilon = 42$ , (#2)  $PdH_{0.78}$  歪  $\epsilon = 42$ , (#3)  $PdH_{0.78}$  歪  $\epsilon = 82$  (67).

い筈だが、実際には熱平衡濃度を越えた過剰の空孔は粒界に吸収されたりポイドになったりして消滅してしまう。空孔の熱平衡濃度は格子間水素が存在しなければ極めて低い、水素が存在するときには著しく増大する。このようにして、塑性変形によって作られる空孔は水素によって安定化されて存在することになるのだが、その量は無限に大きくなる訳ではなく、やはり 25 at% ( $Pd_3Vac$ ) が限界であると推論される。

このように金属-水素系の最安定構造は、常に空孔を多量に含む欠陥構造なのである。このことは必ずしもよく知られていないようなので、とくに注意しておきたい。水素に比べると空孔の移動は遅いけれども、それでも空孔が徐々に導入されることによって金属-水素系は少しずつこの欠陥構造に向かって変化していくのだ。(次号へつづく)

## 文 献

- (1) S. M. Myers, D. M. Follsteadt, F. Besenbacher: Surface Alloying by Ion, Electron, and Laser Beams, ed. by L. E. Rehn, S. T. Picraux, H. Wiedersich, ASM, Metals Park, OH, (1987), 223-269.

