

超高水素圧下における金属 水素系の相図と超多量空孔生成

深井 有*

The Metal–Hydrogen Alloys: Phase Diagrams and Superabundant Vacancy Formation

Yuh Fukai*

abstract

Phase diagrams of Cr-H, Mn-H, Fe-H, Co-H and Ni-H alloys have been determined in the range of hydrogen pressures to ~ 10 GPa and temperatures up to the melting point of the constituent metals. The dissolution of hydrogen causes appreciable reduction of the melting point and stabilization of close-packed structures, hcp, dhcp and fcc. The formation of superabundant vacancies (vacancy-hydrogen clusters) was observed at high hydrogen pressures and high temperatures, and in the process of electrodeposition as well. Concomitant enhancement of metal-atom diffusion was also observed.

1 はじめに

金属 水素合金中で超多量の金属原子空孔が生成することをわれわれが発見してからほぼ10年が経過しようとしている。その間、この現象は多くの金属 水素合金で見出され、その機構は水素原子をトラップすることに伴う空孔の生成エネルギーの低下によるものと理解されて、現象の一般性と重要性が認識されるようになってきた。ここでは、まずニッケル-水素系について高水素圧下での相図、空孔生成、拡散促進効果の研究成果を述べ、ついで一連の3d遷移金属 水素系についての相図と空孔生成、電解析出金属における空孔生成に関する実験の概略を述べる。

まず準備のために超多量空孔生成現象の説明をしておく。

金属原子空孔が格子間水素原子をトラップすることは1980年代に核融合炉材に関連して行なわれたプラズマ-壁相互作用の研究から知られていて、数種類の金属についての束縛エネルギーの値がイオン打ち込み-焼鈍実験から求められていた[1]。それによるとfcc, bcc金属中の空孔は水素原子を6個までトラップし、束縛エネルギー e_b の値は最初の2個では大きく、残り4個では若干小さいとされている[2,3]。(この結論の当否については後に検討する。)これまでに得られた e_b の値を表1にまとめておく。こうして、格子間水素が存在すると金属原子空孔は空孔-水素クラスター VacH_r ($r \leq 6$)の形で生成され、生成エネルギーは束縛エネルギーの和の分だけ低下するので $e_f^{cl} \approx e_f^v - \sum e_b$ として見積もられることになる[4]。

この表に見られる特徴は、水素の溶解熱が負の金属では束縛エネルギーが小さくて空孔-水素クラスターの生成エネルギーが正であるのに対して、溶解熱が正の金属では e_b が大きくて e_f^{cl} は負になることである。 e_f^{cl} が負であると空孔が際限なく生成されて母体結晶が壊れてしまいそうであるが、実際にはそうはならず、空孔濃度はある有限の値に止まる。これについては後に述べる。

金属格子間に水素が固溶しているときの空孔-水素クラスター濃度は平衡関係 $\text{Vac} + r\text{H} \leftrightarrow \text{VacH}_r$ によって決まっている。重要なことは、空孔-水素クラスターの多量生成が熱平衡状態で起こることである。

* 中央大学理工学部物理学科 (〒112-8551 東京都文京区春日 1-13-27)

表 1 空孔 水素クラスター形成に関わるエネルギー． e_b ：空孔 水素の束縛エネルギー（文献を記していないものは集録 [2,3] から転載）， e_f^v ：空孔生成エネルギー [5]， e_f^{cl} ：空孔 水素クラスター生成エネルギー．単位 kJ/mol．

金属	e_b	e_f^v	e_f^{cl}	e_b 文献
Al	50	68	-232	
V	16	212	106	[6]
Cr	77	193	-259	[7]
	86, 70	193	-259	[8]
Fe	61, 41	154	-132	
Ni	42, 27	173	-19	
	42, 26	173	-15	[9]
Cu	41, 21	125	-41	
Zr	27	193	31	
Mo	99, 77	309	-197	
Pd	22, 14	164	64	
Ta	41	280	34	
W	138	386	-442	[10]

これは金属 水素合金の真の安定構造が空孔を多量に含む欠陥構造であることを意味する．

以下に述べる実験は高温・高水素圧下で行なわれているが，これは試料中に原子空孔を導入するために空孔が移動できる高温が必要であり，高温で水素を固溶させておくために高水素圧を必要とするからであって，多量空孔生成現象の本質とは関係がない．本稿の最後に述べる電解析出過程での空孔生成はこのことを端的に示している．

2 Ni についての高水素圧実験

2.1 高水素圧下における相図

温度 $T \leq 800$ ，水素圧 $p(\text{H}_2) \leq 5$ GPa で決定した Ni-H 系の相図を図 1 に示す．実験は高エネルギー加速器研究機構（つくば）の放射光施設にある装置 MAX80 を使った X 線回折（XRD）によるもので，水素濃度は格子膨張から水素 1 原子当たりの体積を 2.2\AA^3 として見積もってある．

2 相分離領域を持つ全体の形は Pd-H 系とよく似ていて，臨界点は $T_c \cong 360$ ， $p_c \cong 1.4$ GPa ， $x_c \cong 0.5$ と得られた．Ni 中への水素の溶解熱は通常は吸熱的であるが，高水素圧下では発熱的に転じている．なお，相図決定の際に高温では測定時間を短くして空孔生成が起こらないようにした．真の安定構造である欠陥構造の生成を避けているので準安定相図になっている．

2.2 空孔 水素クラスター生成過程

空孔生成過程を調べる有力な方法は空孔のもたらす格子収縮を測定することである．図 2 は水素圧 3 GPa における Ni の格子定数の経時変化の温度依存性である．空孔が導入されるにつれて格子収縮が起こっている．この図から読み取った格子収縮量の温度依存性を図 3 に示す．これから空孔 水素クラスター濃度を求めるために関係式 $x_{cl} = 3\Delta a/a \div v_R^{cl}/\Omega$; $v_R^{cl}/\Omega = -0.35$ （空孔 1 個のもたらす体積収縮の計算値 [13]）を使うと，濃度として右軸に目盛った値が得られる．濃度は殆ど温度と圧力によらず $x_{cl} \approx 0.3$ という一定値になっている．この値は空孔 水素クラスター濃度の上限を与えるものと考えられる．同様の傾向は Pd でも見られていて，空孔 水素クラスター濃度は温度とともに増加はしているがその変化は小さく（ $x_{cl} = 0.09 \sim 0.16$ ），明らかな飽和傾向を示している [14]．

これらの結果は空孔 水素クラスター濃度が高くなるにつれてその間に斥力が働き生成エネルギーが高く

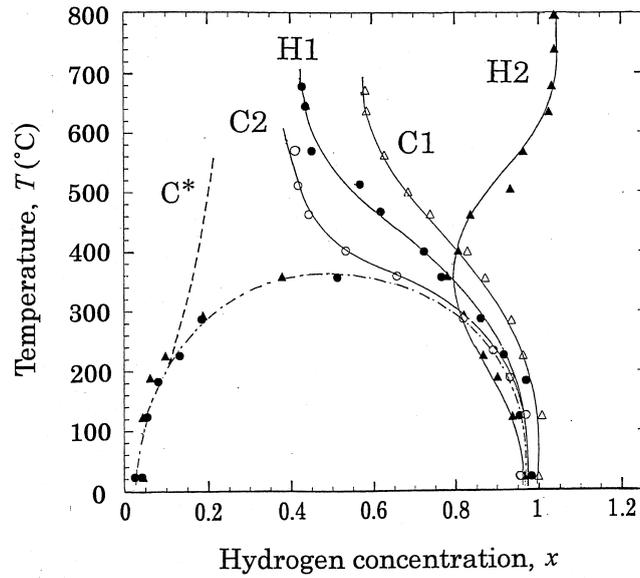


図 1 Ni-H 系の相図 [11]. C*: ~1 GPa, C2: 1.1~2.1 GPa, H1:1.9~2.2 GPa, C1: 1.5~2.4 GPa, H2: 4.3~5.4 GPa. C は冷却過程, H は加熱過程を意味する. 実験は荷重一定の条件で行なったため, 試料セル中の水素圧は冷却過程では低下し, 加熱過程では上昇する. 水素圧 ≤ 1 GPa では実験ができないため C*は予想である.

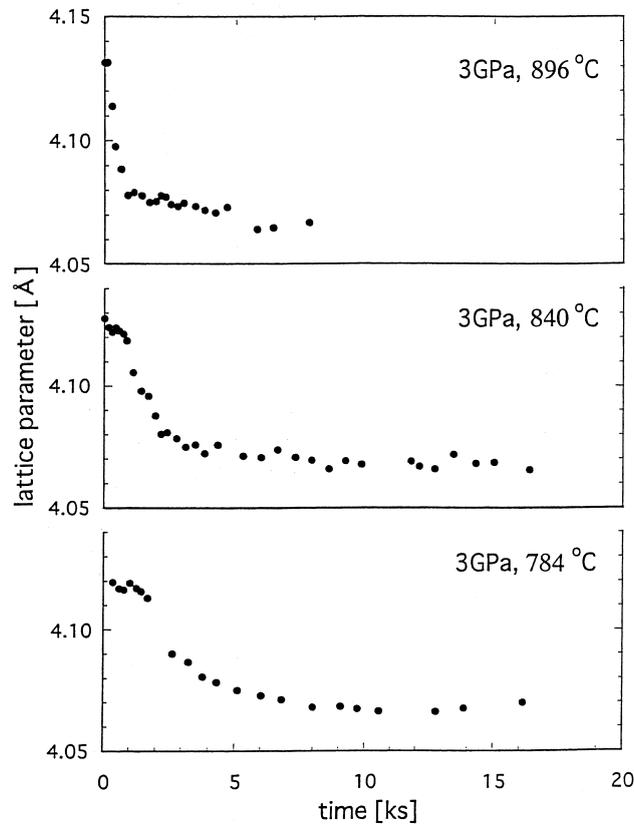


図 2 水素圧 3GPa における NiH_x の格子定数の経時変化の温度依存性 [12].

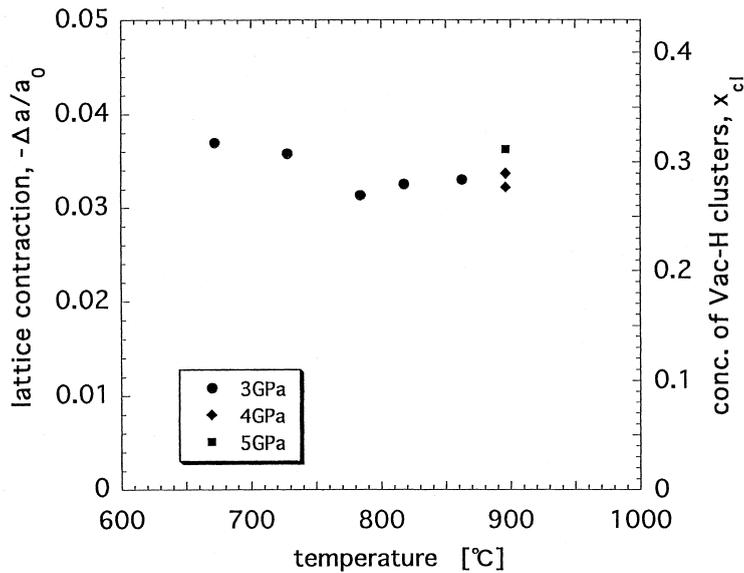


図 3 NiH_x の格子収縮の温度・水素圧依存性・空孔・水素クラスター濃度を右軸に目盛っている [12] .

なっていくことを意味している．Ni と Pd で空孔が秩序配列した L1₂ 型の構造 M₃Vac が見られるのもこれに関連した現象である [15] . 空孔が秩序配列をするには空孔間に斥力が働かななくてはならない . (引力だけではボイドになってしまう .) このとき水素がすべての 8 面体格子間位置を満たすとすれば組成は M₃VacH₄ となり，水素濃度 4/3 の超化学量論組成，空孔・水素クラスター濃度 $x_{cl} = 1/3$ となる . これが fcc 構造をもつ金属・水素合金の究極の安定構造なのであろう . 実際，Pd については 1 水素化物 PdH よりも Pd₃VacH₄ のほうがエネルギーが低くなるのが計算によって示されている [16] .

図 2 に示した格子収縮の時間変化は空孔が試料表面から拡散によって導入される過程を表すものと考えられる . しかしながら，水素圧 3 ~ 5 GPa で格子収縮の時定数を調べた結果は，多くの場合に再現性が悪く，温度依存性も異常であって，空孔導入に対する表面障壁の存在を示していた .

2.3 回収試料の熱放出スペクトルによる束縛エネルギーの決定

イオン打ち込み・焼鈍実験から束縛エネルギーを求める手続きは微妙なもので，解析に使うモデルにより得られる数値はいくらか変化してしまう .

われわれは空孔・水素の束縛エネルギーをより明確に決定するために，高温高水素圧処理後に回収した試料の熱放出スペクトル (TDS) を測定することにした . 結果の一例を図 4 に示す . 熱処理時間が短いときには放出ピークは P₀ だけとなり，これは通常格子間位置 (8 面体位置) を占める水素の放出過程を表している . ところが熱処理時間を長くすると，さらに 2 本のピーク P₁, P₂ が現れるようになり，これは空孔にトラップされた水素の解放によるものと考えられる . ピーク温度から束縛エネルギーを求めるには，昇温速度 0 でのピーク温度の値 $T_{P0} = 380$ K, $T_{P1} = 631$ K, $T_{P2} = 792$ K を使う . これらの値と Ni 中での水素原子の移動エネルギー $e_m^H = 42$ kJ/mol を関係式

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

に代入すると束縛エネルギーは $e_{b1} = 26$ kJ/mol, $e_{b2} = 42$ kJ/mol と得られる . これらはイオン打ち込み・焼鈍実験から得られた Besenbacher らの値 [17] (表 1) とよく合っている .

しかしながら，熱処理時間を変えて回収試料の TDS スペクトルを調べてみた結果，イオン打ち込み・焼鈍実験に基づくピーク P₁, P₂ の解釈は再検討を要することが知られた . 実験結果によれば熱処理時間が短い間は P₁ のみ，熱処理時間を長くするにつれて P₂ が現れてくる . これはピーク P₂ が空孔濃度の高いときに初め

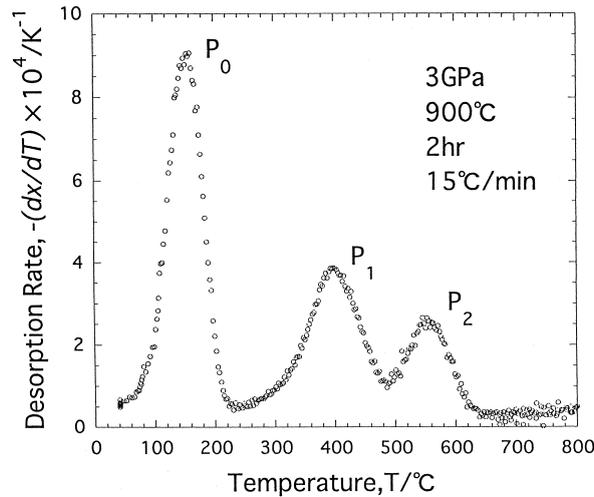


図 4 高水素圧・高温処理 (3 GPa, 900 °C, 2hr) 後に回収した Ni 試料中の水素の熱放出スペクトル (TDS)[9]. 真空中, 昇温速度 15 °C/min で測定した.

て現れることを意味しているのので, 深いトラップ状態が初期に現れるとする解釈とは矛盾する. むしろ P_1 は単一空孔によるトラップ, P_2 は複空孔によるトラップと考えるほうが無理がない [18,19].

2.4 Ni-Cu 拡散対における相互拡散促進効果

一般に金属原子の拡散係数は空孔濃度と空孔の拡散係数の積として $D = x_v D_v$ と書かれるが, 格子間水素の存在下での拡散は空孔-水素クラスターを媒介として起こるために $D = x_{cl} D_{cl}$ となる. ここで空孔の拡散係数は水素をトラップすることによって若干は小さくなるにしても, 濃度が著しく増大するので, 全体として金属原子の拡散は促進されるものと期待される.

図 5 は水素圧 5 GPa における Ni-Cu 系の相互拡散係数を通常の条件で得られた報告値と比較したものである [20]. 相互拡散係数は Ni 側で約 4 桁, Cu 側で約 1 桁大きくなっており, これに伴い組成依存性が逆転している. これは水素圧 5 GPa での水素固溶度が Ni 中では約 0.5 であるのに対して Cu 中では約 0.03 に過ぎず, それに従って生成する空孔-クラスター濃度に差が生じるためとして理解される. 図 6 は 800 °C における相互拡散係数の水素圧依存性を示す. 高水素圧で拡散が速くなるのは固溶度増大に伴う x_{cl} の増大が pv_m^{cl} 項によって D_{cl} が小さくなる効果を上回るためと考えられる.

ここに述べた実験では Ni-Cu 拡散対を所定の水素圧・温度に 30 分間保持した後に回収し, その濃度分布の解析から相互拡散係数を求めたのであるが, この保持時間が格子収縮の時間 (図 2) よりかなり短いことは重要な意味をもっている. これは格子収縮をもたらす空孔が試料表面から供給されるのに対して, 拡散に寄与する空孔は試料内部に一樣に分布した別の供給源から短時間に生成されることを示している. 同様の拡散促進効果は Pd-Rh 急冷合金の相分離過程にも見られていて, そこでは 2 相分離が 2~3 分という短時間に試料全体で一樣に起こっていた [21]. この内部空孔源の素性はまだ明らかではない.

3 高水素圧下における金属 水素合金の相図と超大量空孔生成の構造依存性

広い水素圧と温度範囲で相図を決定しようとする実験の結果として 3d 遷移金属-水素系 Cr-H, Mn-H, Fe-H, Co-H 合金について得られた $p(\text{H}_2)$ - T 相図を図 7 に示す. これらの相図に共通の特徴として次の 2 点があげられる.

(a) 水素固溶によって著しい融点降下が起こる. (b) 母体金属が稠密構造でない場合, 多量の水素が固溶することによって稠密構造 (hcp, dhcp, fcc) に転移する. そのうちで fcc 相は常に高温相として現れる. 高温・高

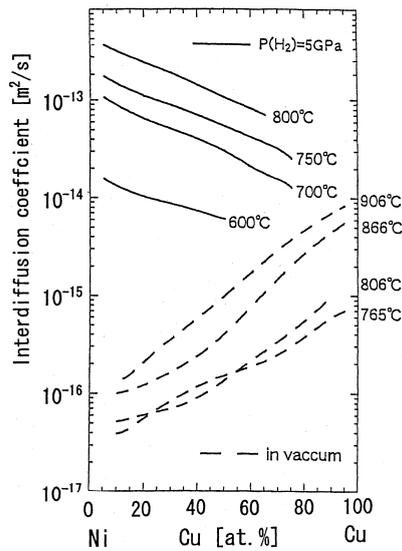


図 5 Ni-Cu 系における相互拡散係数の温度依存性．実線は水素圧 5 GPa, 破線は真空中での値 [17]．水素固溶による金属原子拡散の促進が明らかに見てとれる．

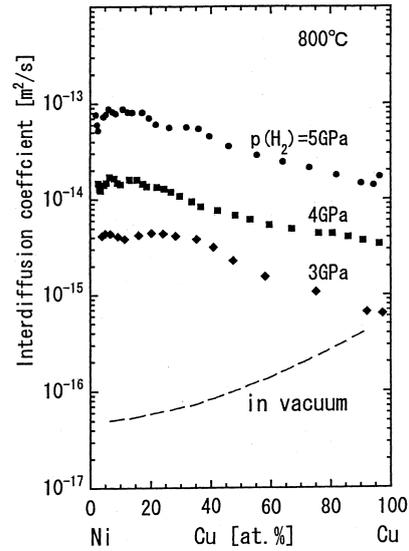


図 6 Ni-Cu 系の 800 °C における相互拡散係数の水素圧依存性．実線は高水素圧下, 破線は真空中での値．水素固溶による金属原子拡散の促進が明らかに見てとれる．

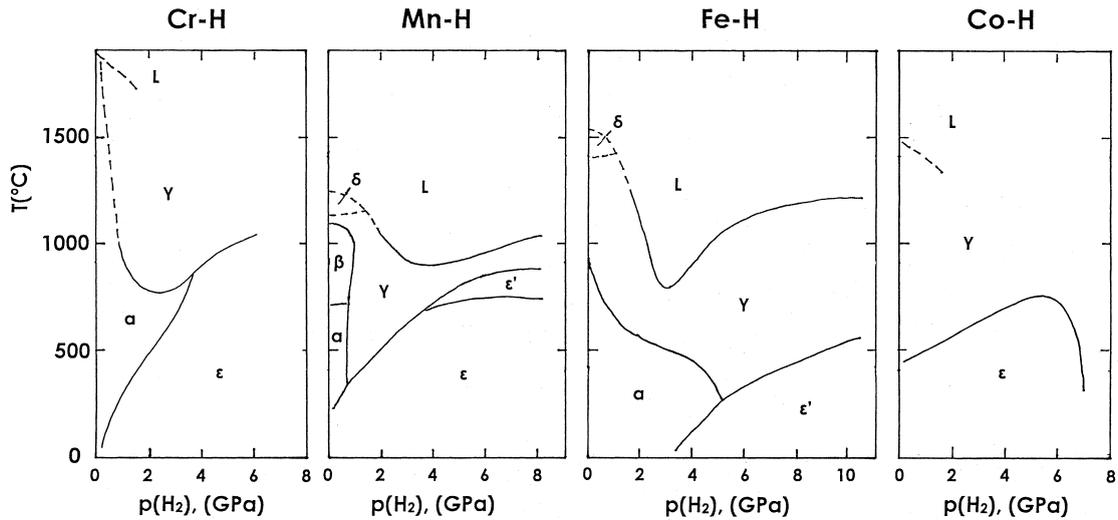


図 7 a) Cr-H 系 [8], b) Mn-H 系 [22], c) Fe-H 系 [23], d) Co-H 系の相図．高水素圧で現れる γ 相は fcc, ϵ 相は hcp, ϵ' 相は dhcp 構造をもつ．

水素圧での fcc 相 (NaCl 型水素化物) の生成は Ti-H, V-H, Nb-H, Mo-H でも認められていて, 金属 水素合金のかなり一般的な性質であることがわかる．

これらの相図は空孔という“成分”が導入されない条件で決められた準安定相図である．

結晶構造の異なる水素化物中での空孔 水素クラスター生成を調べるために Cr-H, Mn-H 系で格子収縮の測定を行った結果を図 8 に示す．いずれの場合にも fcc 相では空孔生成による収縮が見られるが, hcp, dhcp 相では殆どその兆候が見られない．なかでも Mn-H 系では fcc 相に長時間保持すると, 回収後にも dhcp 相に戻ることなく fcc 相が安定に保たれる傾向が認められて, ここでは fcc 相で空孔の多量生成が起こるだけでなく, 逆に空孔生成が fcc 構造を安定化していることがわかる．多量空孔生成の構造依存性については未知のこ

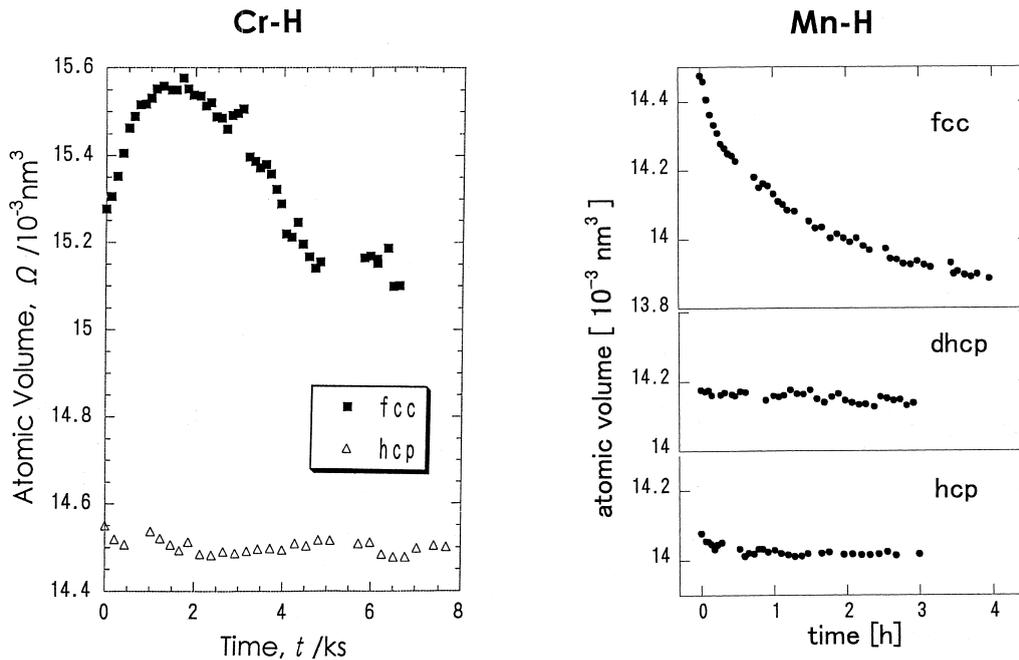


図 8 空孔生成の結晶構造依存性. a) Cr-H 系 [8], b) Mn-H 系 [24]. 高温・高水素圧下における原子体積の経時変化を示す.

とが多く残されている.

4 電解析出過程での空孔 水素クラスターの生成

金属 水素合金の安定構造は多量の空孔を含む欠陥構造なのであるが、ふつうの水素化条件では空孔は移動できないので準安定相しか得られない. そこで欠陥構造を実現すべく高温・高水素圧実験を行なったわけである.

しかしながら、欠陥構造を生成する別の方法として電解析出 (電気メッキ) を考えることができる. 金属を陰極に電解析出させると必ず水素をいくらか含んだものができる. この析出過程では原子が 1 個ずつ積まれていくので最初から最も安定な欠陥構造が作られるであろう. こうして作られた欠陥構造の水素化物はその後に水素を失って分解し (純) 金属になっていくが、空孔は移動できないので残されるに違いない. そして、その周りには水素がトラップされている筈である. 電析金属中に水素が残留することはよく知られているが、その存在状態はこれまで明らかにされていなかった. ここでは電析金属と高温・高水素処理後の試料の TDS 測定結果を比較することによって、残留水素が空孔 水素クラスターとして存在していることを示す.

図 9 は電析ニッケルの TDS スペクトルを高温・高水素圧処理した場合と比較したものである [19]. 図 a) は水素圧 3GPa, 950°C, 2h 処理後に回収した試料のスペクトルであって、図 4 とほぼ同じ形をしている. 図 b) は市販の電析ニッケル, c) は新たに電析で作った試料のスペクトルである. いずれもほぼ同じ温度に 2本のピーク (P_1, P_2) を持ち、電析過程で空孔 水素クラスターが導入されたことを示している. 空孔にトラップされていた残留水素量は b) では $x = 1.5 \times 10^{-3}$ であり, c) では $x = 1.1 \times 10^{-4}$ であった. 導入された空孔 水素クラスターの濃度は純ニッケルの融点付近での空孔濃度に匹敵している. またここで用いた市販の電析ニッケルが約 32 年前に入手したものであることから、いったん導入された空孔 水素クラスターは室温で長時間 (ほぼ永久に) 保存されることもわかる.

電析試料についての実験は銅についても行ってほぼ同様の結果を得た. 電析銅と高温・高水素圧処理をした試料はともに 2本の TDS ピークを示し、それから見積もった残留水素量は約 10^{-3} であり、束縛エネルギーはイオン打ち込み 焼鈍実験の結果 [25] (表 1) とほぼ一致した. この実験結果は、電気メッキで作られた銅の LSI 配線が塑性変形し易いという現象 [26] が水素誘起空孔のクリープ促進効果によるものであることを強く

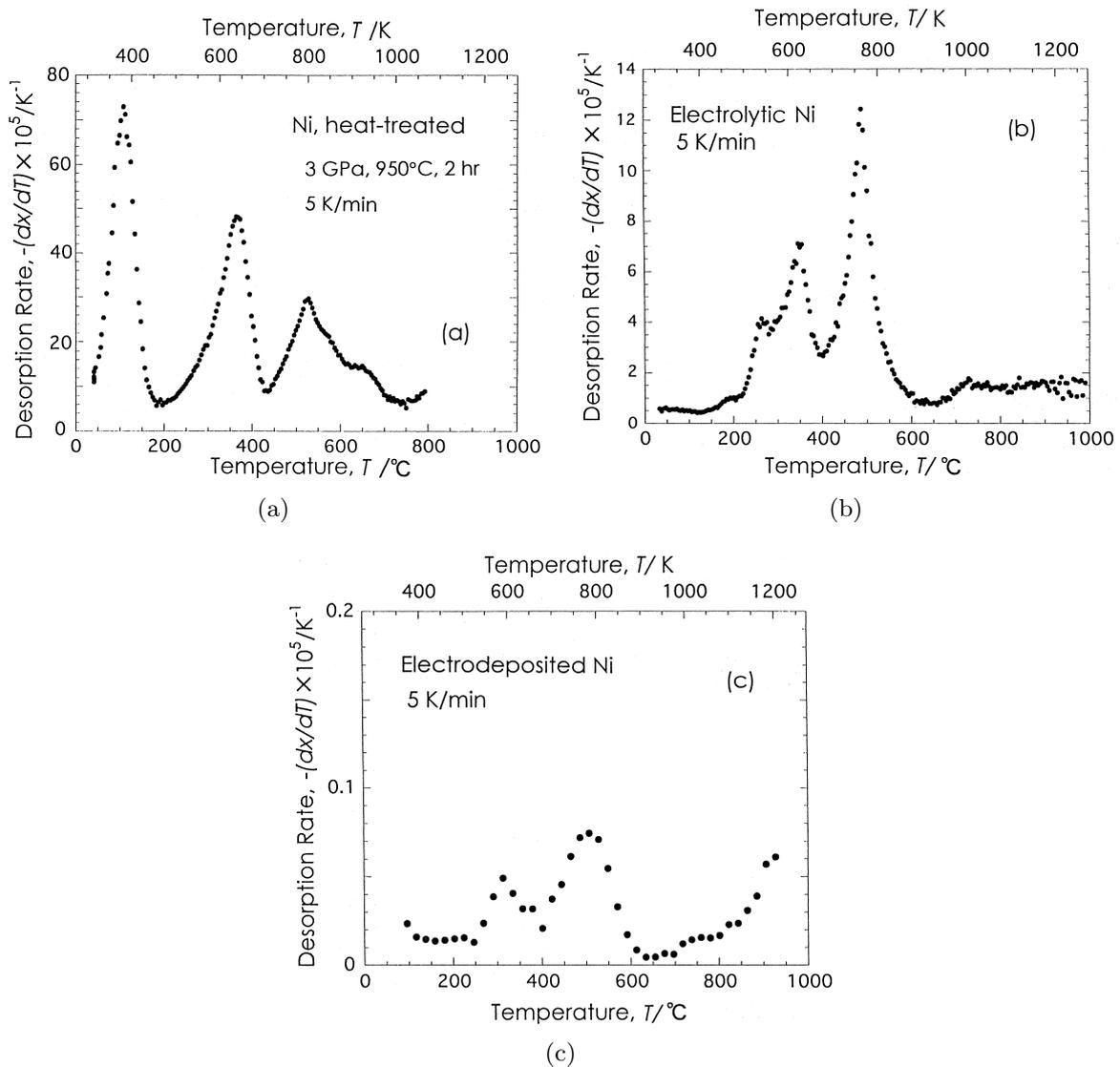


図 9 ニッケルの TDS スペクトル . a) 高温・高水素圧保持後に回収したとき, b) 市販の電解ニッケル, c) 新たに電気メッキで作成した試料 [19]. a), b), c) に共通の 2 本のピークは空孔にトラップされた水素の放出による .

示唆している .

以上の結果は電析で作られた金属中に濃度 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 程度の空孔 水素クラスターが存在することを明らかに示している . 電析過程では高濃度の水素が含まれていたために安定構造として多量の空孔が生成され, その大部分は固溶水素が失われた後も空孔 水素クラスターの形で長期にわたって存在することになる . 水素固溶度の小さな電析金属中での残留水素の存在は, ほぼ同量の原子空孔の存在を示すものである .

5 結びと展望

水素誘起空孔の生成はともすれば高温高水素圧という特殊条件下でのみ起こる現象とみなされがちであるが, 実は金属 水素合金の基本的な性質, すなわち空孔を多量に含む欠陥構造こそが金属 水素合金の安定構造であるという事実を示すものとして重要である . すべての金属 水素合金はこの欠陥構造へと向かおうとする . このことは, 例えば水素環境で長期間にわたって使用する金属材料では欠くことのできない視点である . 空孔

生成に伴う現象としては金属原子拡散やクリープの促進効果を報告したが、今後、さらに多くの性質が見出されるに違いない。研究が進むにつれて、この問題の深さと広がり認識されることを期待したい。

謝辞

高温・高水素圧 X 線回折実験は高エネルギー加速器研究機構・放射光施設で研究課題 94G151, 96G118, 98G049, 00G027 として行ってきたものである。この間、同研究機構物質構造科学研究所の亀卦川卓美氏から受けた助力に感謝したい。また実験に携わった学生諸君、とくに原口隆俊、柳川淳一、林英一、後藤悦宏、石井康之、栗修通、篠宮隼人、森健太郎、山本宗一、金澤 学、水谷将樹に感謝する。

参考文献

- [1] Y. Fukai: The Metal Hydrogen System, (Springer, Berlin, 1993), Chap. 4.5.
- [2] W. Möller: Appl. Phys. **A27** (1982) 19-29.
- [3] S. M. Myers, P. M. Richards, W.R.Wampler and F. Besenbacher: J. Nucl. Mater. **165** (1989) 9.
- [4] 深井有, 黒川善文, 平岡寛勝: 日本金属学会誌, **61** (1997) 663-670.
- [5] P. Ehrhart, P. Jung, H. Schultz and H. Ullmaier: Atomic Defects in Metals, Ed. by H. Ullmaier, Landolt-Bornstein, Vol. 25, (Springer, 1991).
- [6] R. Danielou, J. Fontenille, E. Ligeon and Y. Fukai: J. Appl. Phys. **55** (1984) 871-876.
- [7] P. Nordlander, J. K. Nørskov and F. Besenbacher: J. Phys. F **16** (1986) 1161-1171.
- [8] Y. Fukai and M. Mizutani: Mater. Trans. **43** (2002) 1079-1084.
- [9] M. Mizutani, Y. Fukai and M.Kosaka, to be published.
- [10] H. Elefeld and A. J. van Veen: J. Nucl. Mater. **191** (1992) 433-438.
- [11] Y. Shizuku, S. Yamamoto and Y. Fukai: J. Alloys Comp. **336** (2002) 159-162.
- [12] Y. Fukai, Y. Shizuku and Y. Kurokawa: J. Alloys Comp. **329** (2001) 195-201.
- [13] P. A. Korzhavyi, I. A. Abrikosov, B. Johansson, A. V. Ruban and H. L. Skriver: Phys. Rev. B **59** (1999-II) 11693-11703.
- [14] Y. Fukai, Y. Ishii, Y. Goto and K. Watanabe: J. Alloys Comp. **313** (2000) 121-132.
- [15] Y. Fukai and N. Ōkuma: Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 1640-1643.
- [16] S. Miraglia, D. Fruchart, E. K. Hlil, S. S. M. Tavares and D. Dos Santos: J. Alloys Comp. **317** (2001) 77-82.
- [17] F. Besenbacher, B. B. Nielsen, and S. M. Myers: J. Appl. Phys. **56** (1984) 3384-3393.
- [18] Y. Fukai: J. Alloys Comp. in press.
- [19] Y. Fukai, M. Mizutani, S. Yokota, M. Kanazawa, Y. Miura, and T. Watanabe: J. Alloys Comp. in press.
- [20] E. Hayashi, Y. Kurokawa and Y. Fukai: Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 5588-5590.
- [21] K. Watanabe, N. Ōkuma, Y. Fukai, Y. Sakamoto and Y. Hayashi: Scripta Mater. **34** (1996) 551-557.
- [22] Y. Fukai, T. Haraguchi, H. Shinomiya, and K. Mori: Scripta Mater. **49** (2002) 679-684.
- [23] Y. Fukai, K. Mori and H. Shinomiya: J. Alloys Comp. **348** (2002) 105-109.
- [24] Y. Fukai, T. Haraguchi, E. Hayashi, Y. Ishii, Y. Kurokawa and J. Yanagawa: Defect Diffusion Forum, **194** (2001) 1063-1068.
- [25] F. Besenbacher, B. B. Nielsen and S. M. Myers: J. Appl. Phys. **56** (1981) 3384-3393.
- [26] T. Fujikawa, T. Yoshikawa, T. Ohnishi and T. Sato: Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) 2191-2196.