

# 水素による超多量空孔生成がもたらすもの(II)

## ～水素誘起欠陥構造と拡散促進効果～

深 井 有\*

(前稿 (I) からの続き)

目次 (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

### 2・1 金属-水素-空孔 3 元系の統計熱力学

超多量空孔生成の過程は、水素だけでなく多量の空孔までが互いに相互作用しながら出入りするという、これまでに経験したことのない問題である。この系の性質は深井・杉本の統計熱力学の理論によって明らかにされた<sup>(1)</sup>。理論によると、この開いた系の振る舞いは水素濃度、温度、空孔-水素の束縛エネルギーに依存して複雑に変化するが、空孔濃度が高くなると空孔間で長距離に働く弾性相互作用のために、空孔濃度が比較的高い相と低い相に分離するという特徴的な現象が起こる。これは Pd-H 系で水素原子間の弾性相互作用によって起こるスピノーダル分解の空孔版と言ってよい。ここでは理論の骨子だけを説明するので、詳細は原論文を参照してほしい。

まず、理論に入る前に、超多量空孔生成の実験から得られた結果をまとめておこう。

実験結果を概観してみると、導入される空孔の濃度は金属によって大きく異なっている。一般に fcc 金属では大きく、とくに  $\gamma$ -Fe, Co, Ni では約 30 at% に達している。Pd では、やや小さい (~10 at%)。Bcc 金属では 1~2 桁小さい。こうして空孔濃度が著しく高いもの ( $\geq 10$  at%) と比較的低いもの (0.1-1 at%) に 2 分されているように見える。

この傾向はエネルギーにも反映されていて、 $\gamma$ -Fe, Co, Ni では空孔生成エネルギーと空孔-水素の束縛エネルギー(表

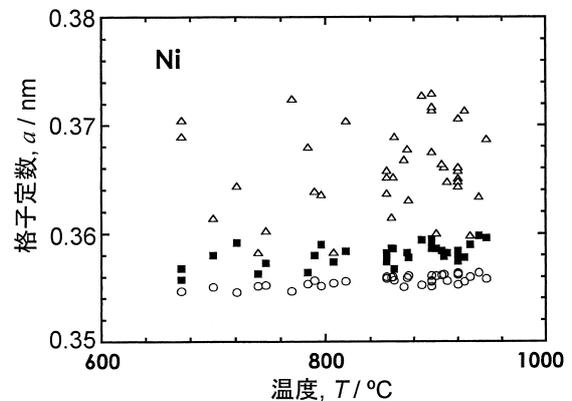


図2・1 高温・高水素圧で観察された Ni の格子定数の経時変化を温度の関数として示したものの<sup>(1)</sup>。  
○純 Ni  $a_0$ ,  $\Delta$  水素化直後  $a(0)$ , ■ 水素化から長時間経過したとき  $a(\infty)$ 。(図1・6参照)。

1・1)から見積もった空孔-水素クラスターの生成エネルギーがほとんど 0 となるのに対して、Pd,  $\alpha$ -Fe, Nb での実験値 0.7, 1.0, 0.3 eV は比較的大きな値をもっている。

そこで、本稿では、超多量空孔生成が最も顕著に現れる  $\gamma$ -Fe, Co, Ni とくに Ni を中心に考えていくことにする。

高温・高水素圧に保持した Ni 試料中に水素と空孔が導入される過程(図1・6)を見ると、格子定数は純 Ni の値  $a_0$  から H 原子の侵入固溶によって短時間に  $a(0)$  まで増加し、その後、空孔が導入されるにつれて数時間にわたって  $a(\infty)$  まで減少する。 $a(\infty)$  は  $a_0$  より僅かに大きい。このような測定をさまざまな温度と水素圧 ( $T, p_H$ ) について行い、得られた格子定数を温度の関数として示したものが図2・1である。純 Ni の格子定数  $a_0$  は温度上昇とともに熱膨張により僅かに増大

\* 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 (II) ~Hydrogen-induced Defect Structures and Diffusion Enhancement~; Yuh Fukai (Professor Emeritus, Chuo University, Tokyo)

Keywords; M-H-vacancy ternary system, statistical thermodynamics, H-induced enhancement of M-atom diffusion, superabundant vacancy formation in electrodeposited metals, diffusion enhancement in electrodeposited metals

2010年12月20日受理

している。(実験値のばらつきは誤差ではなく、圧力が異なるためである。)水素化直後の格子定数  $a(0)$  が大きくばらついているのは  $T, p_H$  の値によって水素濃度が異なるためである。問題は、長時間経過後の漸近値  $a(\infty)$  が  $T, p_H$  の値によらずほぼ同じ値をとり、純 Ni と同様の僅かな熱膨張を示しているように見えることである。全く同様の格子定数変化は fcc の Fe, Co でも観察された。これは熱平衡になるまで空孔と H 原子が導入されると、すべて同じ組成  $M_3\text{VacH}_4$  に到達するためと考えられる。

実際、Zhang-Alavi による Pd についての第 1 原理計算でも、 $L1_2$  型規則構造をもつ  $\text{Pd}_3\text{VacH}_4$  の格子定数は Pd より僅かに大きくなっている<sup>(1-63)</sup>。この組成では水素による格子膨張と空孔による格子収縮がほぼ打ち消し合っているのだ。

次に  $M_3\text{VacH}_4$  規則構造(図 1-11)の意味することを考察しよう。この構造では、空孔は最隣接サイトに常に 6 個の H 原子をもち、一方 H 原子は全体の 3/4 が空孔 2 個に接していて、残り 1/4 は空孔に接していない。この構造では、内部エネルギーが低くなるようにできるだけ多くの Vac-H 対が形成されているのだ。また、空孔同士は最隣接サイトを占めることなく、常に第 2 隣接サイトを占めている。これは隣接する空孔間に斥力が働くことを意味している。

理論計算では、H 原子と空孔とが相互作用しながら出入りするときに、ある温度での熱平衡状態でそれぞれ何個ずつ入るのかを求めようとする。計算はモンテカルロ法(詳しくはメトロポリス重点的サンプリング法)によって行うのだが、それに先立って、相互作用を記述するモデルを構築しておくなくてはならない。そこで、上に述べた考察から、近接相互作用については以下のようにする。

- (1) Vac 同士は最隣接サイトを占めることができない。
- (2) H-H 間には近接相互作用は働かない(最隣接サイトも含めてランダムに占有できる。)
- (3) 最隣接 Vac-H の相互作用は束縛エネルギー  $-e_b$  ( $e_b > 0$ ) で記述する。

しかし、金属-水素系では長距離に働く弾性相互作用も重要であることが知られているので、これも取り入れなくてはならない。水素の溶解熱  $e_H$  は、格子が膨張しているときにはそれに比例して低下する。これを

$$e_H = u_H - \alpha_H \Delta \quad (2.1)$$

と表す。  $u_H$  は完全結晶での溶解熱、  $\Delta$  は格子膨張、  $\alpha_H$  は金属格子の性質によって決まる定数である。同様の弾性相互作用の表現は空孔についても成り立ち、空孔生成エネルギーは

$$e_v = u_v + \alpha_v \Delta \quad (2.2)$$

と書かれる。  $u_v$  は完全結晶での生成エネルギー、  $\alpha_v$  は金属格子の性質によって決まる定数である。空孔は格子収縮を起こすので収縮した格子中のほうが生成しやすい( $e_v$  は低下する)。これは格子間 H 原子が格子膨張を起こすために膨張した格子中のほうが溶けやすい( $e_H$  が低下する)のと同様である。

格子膨張  $\Delta$  は格子間 H 原子による分  $\Delta_H$  と空孔による分  $\Delta_v$  の和で表され、

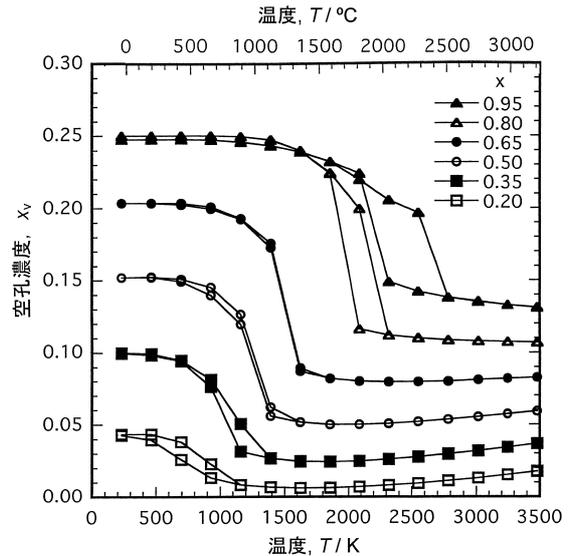


図2-2 空孔-水素の束縛エネルギー  $e_b = 0.41$  eV, 数種類の水素濃度  $x$  において、導入される空孔濃度の温度依存性<sup>(1)</sup>。

$$\Delta = \Delta_H + \Delta_v \quad (2.3)$$

$$\Delta_H = (\Omega_H / \Omega_0) c_H \quad (2.4)$$

$$\Delta_v = -(\Omega_R / \Omega_0) c_v \quad (2.5)$$

と書かれる。ここで  $c_H, c_v$  は単位体積当たりの H 濃度と空孔濃度、  $\Omega_H$  は格子間 H 原子による体積膨張、  $\Omega_R$  は空孔の緩和体積である(式(1-1)参照)。

計算は Ni を念頭におき、Vac-H 束縛エネルギー  $e_b = 0.41$  eV として行った。図 2-2 はいくつかの H 濃度について、生成する空孔濃度を温度の関数として示したものである。以後、濃度はとり得るサイト数に対する比で表し、H 濃度と空孔濃度を  $x, x_v$  と書く。(Fcc 格子では金属原子のサイト数と H 原子の占める O サイト数は同じ。)まず目につくのは、ある温度で相転移のような現象が起こり、昇温するにつれ、空孔濃度が比較的高い状態から低い状態に移ることである。(これらを空孔 rich 状態、空孔 poor 状態とよぶ。)空孔 rich 状態での到達空孔濃度は、 $x = 0.95$  で  $x_v = 0.25$  になっていて、これはほぼ  $M_3\text{VacH}_4$  組成に相当する。高温側で空孔濃度の低い状態に移るのは、少ない空孔がランダムに分布した方がエントロピーの増大によって自由エネルギーが低下するためであろう。図に見られるのは、主に空孔の濃度と分布の変化によって引き起こされる相転移と考えられるのだ。

図 2-3 は Vac-H 束縛エネルギーが  $e_b = 0.41$  eV と  $0.34$  eV の場合の空孔濃度の比較である。束縛エネルギーが小さくなると、空孔濃度が低くなるだけでなく秩序配列がしにくくなりランダム相が広い温度範囲で卓越するようになる。

図 2-4 は  $e_b = 0.41$  eV,  $x = 0.5$  の場合について、空孔への H 原子の配位数が温度によってどのように変化するかを示す。低温相での最隣接 H 原子数はほぼ 6 に近いが、高温相では 2, 3, 4, 5, 6 個に分かれている。これは高温相がランダム相であることを示すものである。  $x = 0.5$  という低水素濃度で

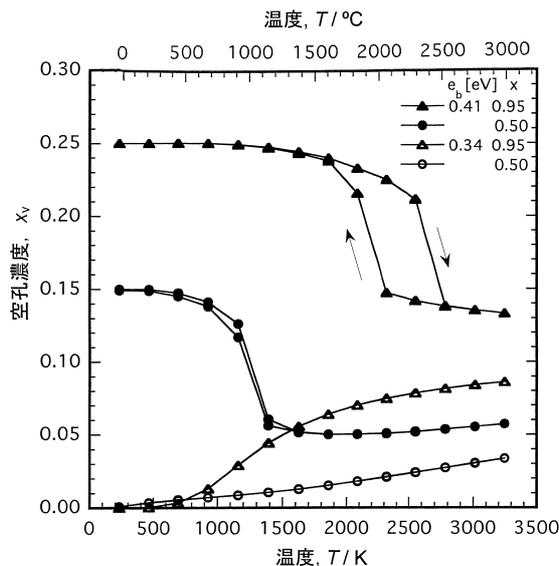


図2-3 数種類の束縛エネルギー  $e_b$  と水素濃度  $x$  についての、導入される空孔濃度  $x_v$  の温度依存性<sup>(1)</sup>。

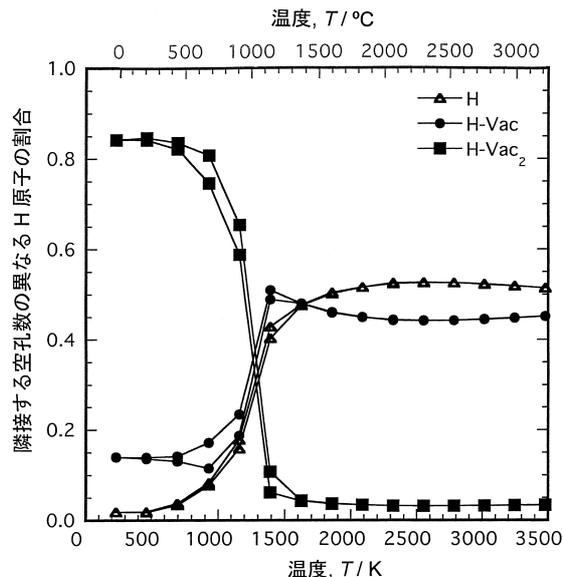


図2-5 束縛エネルギー  $e_b=0.41$  eV, 水素濃度  $x=0.5$  の場合について、H 原子に隣接する空孔数の温度依存性<sup>(1)</sup>。昇温過程と降温過程の計算で若干のヒステリシスが見られるが、これが有意の差であるかどうかは分からない。

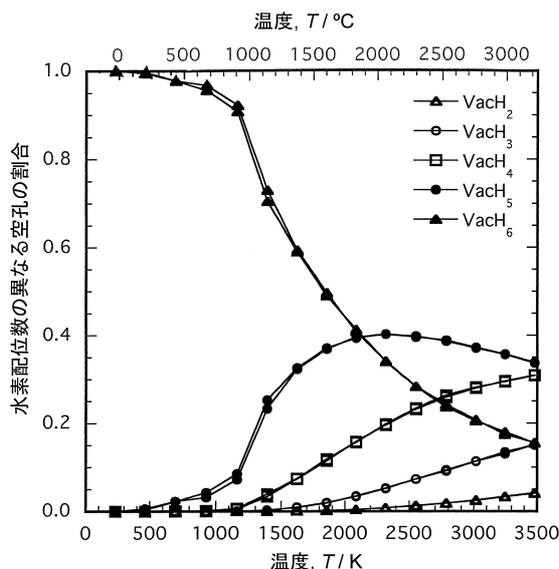


図2-4 束縛エネルギー  $e_b=0.41$  eV, 水素濃度  $x=0.5$  の場合について、空孔に隣接する H 原子数の温度依存性<sup>(1)</sup>。昇温過程と降温過程の計算で若干のヒステリシスが見られるが、これが有意の差であるかどうかは分からない。

も低温での最隣接 H 原子数がほぼ 6 であるのは、空孔 rich 相が分離析出していることを示す。この 2 相分離は空孔分布のマップによって確認されている。また、低温領域での 2 相分離は H 原子の周りの空孔配位数にも現れていて(図2-5)、低温での配位数はほぼ 2 であるのに、高温相では 0 か 1 になっている。

以上に述べたことは次のように要約される。(1)金属を水素と空孔が入り出ることができる状態に保持すると、それらが多量に導入され超多量空孔生成が起こり得る。(2)その状態は、空孔が比較的多い状態(空孔 rich 状態)と比較的少ない状態(空孔

poor 状態)に大別される。(3)空孔 rich 状態は Vac-H 結合エネルギーが大きい場合に生成される。(4)その場合、温度上昇に伴い、空孔 rich 相から空孔 poor 相への転移が起こる。(5)空孔 poor 相での空孔濃度は温度上昇とともに増加する。

空孔 poor 相は純金属を基として、そこに H 原子と空孔がランダムに導入された状態であり、一方、空孔 rich 相は欠陥水素化物  $M_3VacH_4$  を基として、その空孔の一部がランダムに抜けた(空孔に金属原子がランダムに入った)状態である。したがって空孔 rich 相が形成されるには、安定な欠陥水素化物が存在しなくてはならない。Fcc 金属で空孔 rich 相がよく見られるのは  $L1_2$  構造の欠陥水素化物  $M_3VacH_4$  が安定だからであろう。Bcc 構造では B2 型の欠陥水素化物がそれほど安定ではなく、hcp 構造では安定な欠陥水素化物が存在しないらしい。ただし、ここで注意しておきたいのは、空孔 rich 相ができないときでも、空孔 poor 相での空孔濃度は純金属中での熱平衡濃度より何桁も高く、「超多量」空孔であることに変わりはない、ということである。

図2-6は Vac-H 結合エネルギーが比較的小さい(空孔-水素クラスターの生成エネルギーが比較的大きい)Pd と Nb について、生成した空孔濃度を水素濃度の関数として示したものである<sup>(2)</sup>。Pd では水素濃度  $x \sim 0.7$  以上で空孔 rich 相が現れているが、Nb では  $x < 0.5$  までの範囲で空孔 poor 相のみが見られている。図1-10に示した  $\alpha$ -Fe の場合にも、空孔 poor 相が見られていた。

さて、これまで述べてきたのは金属-水素-空孔 3 元系の熱平衡状態についてであったが、この状態が実際に実現するかどうかは改めて考察しなくてはならないことである。

まず図2-2-2-5に示した温度範囲のうち、実現するのは融

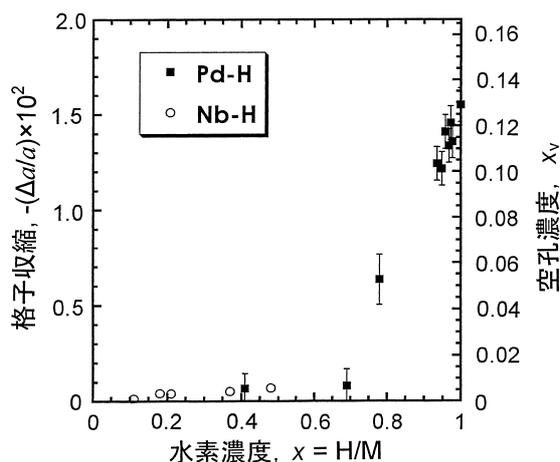


図2-6 Pd-H, Nb-H系において導入される空孔濃度  $x_v$  の水素濃度依存性<sup>(2)</sup>。

点以下に限られる。たとえばNiでは融点は1453°Cであるから、水素濃度が  $x=0.95$  では融点以下で常に空孔 rich 相となり、空孔 poor 相への転移は起こらない。

融点以下の固体状態で熱平衡状態が実現するかどうかは kinetics の問題になる。格子間H原子は動きやすいが空孔は動きにくいので、問題は空孔の動き如何にかかっている。前章に述べた fcc 金属についての多くの実験が高温で行われたのは X 線回折用粉末試料(径 $\sim 10 \mu\text{m}$ )中への空孔の導入に要する時間を数時間程度に抑えるためであった。一方、bcc の Fe(前章1・3)と Nb(次章2・2)では空孔が動きやすいため、より低温での観測が可能になっている。いずれにせよ、状態変化は常に熱平衡に向かって起こるものであるから、行き着く先、到達すべき状態を知っておくことは重要である。

Pd や Fe を水素雰囲気中で塑性変形したときに(前章1・3および3・2, 3・3章)多量の空孔が導入されるのも、力学的なエネルギーが与えられることで熱平衡状態に向かったの変化が起きるものと理解される。さらに2・3章に述べるめっきの場合に多くの空孔が導入されるのは、原子が1個ずつ積み重ねられていく過程で室温での熱平衡構造が形成されたものである。

このように、従来いろいろな局面で観測された超多量空孔生成は金属-水素-空孔3元系の統計熱力学によって初めて統一的に理解されるようになった。これは金属学の新しい展開と言ってもよいだろう。

## 2・2 拡散促進効果

水素の固溶に伴って空孔が多量に生成すると、それによって金属原子の拡散も促進されることが期待される。

水素による金属原子拡散の促進を最初に報告したのは1978年の Sidorenko らの論文だろう<sup>(3)</sup>。彼らは数種類のNi合金での相転移が水素雰囲気中で促進されることを見出して報告したのだが<sup>(3)(4)</sup>、残念ながら、この研究は注目されることなく埋もれてしまった。この現象が再発見されたのは、

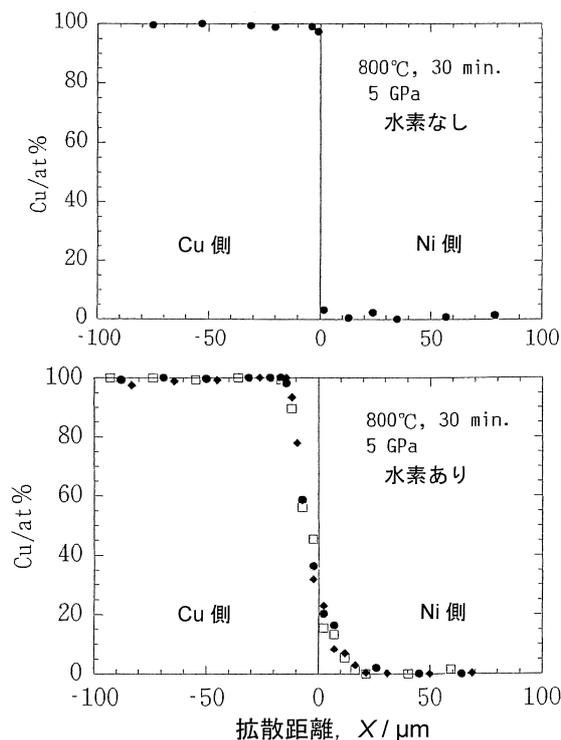


図2-7 Cu-Ni 拡散対を用いた相互拡散実験<sup>(8)</sup>。800°C, 5 GPa に 30 min 保持した後の濃度分布。(上)水素なし, (下)水素あり。水素による拡散促進効果が明らかに見られる。

Pd 合金についての Flanagan らの研究がきっかけであった。彼らは Pd 合金の相分離が水素によって促進されることを見出して、この現象を「水素誘起格子易動」(Hydrogen Induced Lattice Mobility)と名付けたが、その機構は説明できなかった<sup>(5)-(7)</sup>。

それが水素誘起空孔生成によるものであることを示したのは、Pd-Rh 合金についてのわれわれの実験であった<sup>(1-52)</sup>。Pd-Rh 合金はスピノーダル分解をする系であるが、分解速度は極めて遅くて、高温から急冷した Pd<sub>0.8</sub>Rh<sub>0.2</sub> 合金は 600°C に 1 年間保持しても相分離しなかったと報告されている。ところが、この組成の試料を水素圧 5 GPa で徐々に加熱したところ、550°C, 3 min で相分離が観測されたのである。反応生成物の電子顕微鏡観察では、Rh-rich の析出相が平均 0.1  $\mu\text{m}$  間隔で分散していた。これが 550°C で 3 min の相互拡散で起こったことから相互拡散係数は通常の条件下に比べて少なくとも 7 桁大きくなって見積もられた。回収試料には Cu<sub>3</sub>Au 型の空孔秩序構造 (M<sub>3</sub>Vac) が形成されていることも認められた。

われわれは、次に Cu-Ni 拡散対による実験を行った<sup>(8)</sup>。径 1 mm, 厚さ 0.1 mm の Cu と Ni の円板を重ねて高圧セル中で接合させ、熱処理を施した後に厚さ方向の Cu 濃度分布を測定したところ、高圧セル中に水素源を仕込んだときと仕込まないときで、組成分布に大きな違いが見られた。圧力 5 GPa, 800°C, 30 min 保持した場合の結果を図2-7に示す。Ni 中への Cu の拡散が水素圧下で著しく促進されていることが

わかる。解析の結果、相互拡散係数はNi側で約4桁、Cu側で約1桁大きくなっていった。水素の効果がNi側で顕著なのは、Cuに比べて溶解度が大きいためである。

こうして相互拡散が水素によって何桁も速くなるのがいくつかの2元合金で観測されたのだが、相互拡散係数には熱力学的因子の組成依存性という問題があるために、観測された拡散促進現象が超多量空孔生成によるものとは断定できない。水素による拡散促進機構を明らかにするには、純金属中の自己拡散への水素の影響を調べなくてはならないのだ。

一般に金属原子の自己拡散係数は空孔濃度と空孔の拡散係数の積として

$$D = x_v D_v \quad (2.6)$$

と書かれるが、空孔が空孔-水素クラスターとして存在しているときには

$$D = x_{cl} D_{cl} \quad (2.7)$$

と書かれる。水素の影響は、濃度と拡散係数に対して別々に調べてやる必要がある。

これはPdについて、高温・高水素圧下での格子収縮を解析することによって可能となった<sup>(1.51)</sup>。格子収縮の大きさから空孔-水素クラスター濃度を、また収縮過程の時定数からその拡散係数を求めることができたのだ。得られた結果

$$x_{cl} = 1.3 \times 10^3 e^{-0.72 \text{ eV}/kT}, D_{cl} = 4 \times 10^{-8} e^{-1.2 \text{ eV}/kT} \text{ m}^2/\text{s} \quad (2.8)$$

を空孔についての値<sup>(1.57)</sup>

$$x_v = (1 \sim 10) e^{-1.7 \text{ eV}/kT}, D_v \sim 10^{-5} e^{-1.03 \text{ eV}/kT} \text{ m}^2/\text{s} \quad (2.9)$$

と比較すると

$$x_{cl}/x_v \sim 10^{2 \sim 3} e^{0.98 \text{ eV}/kT}, D_{cl}/D_v \sim 4 \times 10^{-3} e^{-0.17 \text{ eV}/kT} \quad (2.10)$$

となる。水素化によって空孔の熱平衡濃度は大きくなるのに対して、拡散係数は水素を伴うことで小さくなっている。これから、水素のある場合とない場合の自己拡散係数 ( $D_m(\text{PdH}_x)$  と  $D_m(\text{Pd})$ ) の比は

$$D_m(\text{PdH}_x)/D_m(\text{Pd}) \sim e^{0.81 \text{ eV}/kT} \quad (2.11)$$

と得られる。自己拡散係数は水素の存在下で(とくに低温で)大きくなっており、これは水素による空孔濃度の増大が拡散係数の低下の効果を上回るためであることが分かる。水素は空孔に比べて非常に動き易いために、空孔周辺の水素は空孔の移動に対して大きな障害にはならない。

より詳細な実験は、その後、Nbについて行われた。図2.8はNbについてのトレーサー実験の結果<sup>(9)</sup>である。予め水素化した試料片に放射性<sup>95</sup>Nbを塗布し、石英カプセルに封入して熱処理した後に侵入曲線を測定した。図に記入した水素濃度は高温での解離平衡圧から算出した値である。純Nbのデータと比較すると、水素による拡散促進効果は低温になるにつれ、また水素濃度が高くなるにつれて顕著になり、520°C(H/Nb=0.34)では約8桁に達している。

もう一步踏み込んで、空孔の濃度と拡散係数を別々に決める実験を、単結晶NbH<sub>x</sub>の電気抵抗測定によって行った<sup>(1.58)</sup>。試料は単結晶Nbを厚さ0.11~0.70 mmの短冊状に切り出して、電解チャージにより室温で水素化する。これを200~300°Cに加熱して電気抵抗の経時変化を測定したとこ

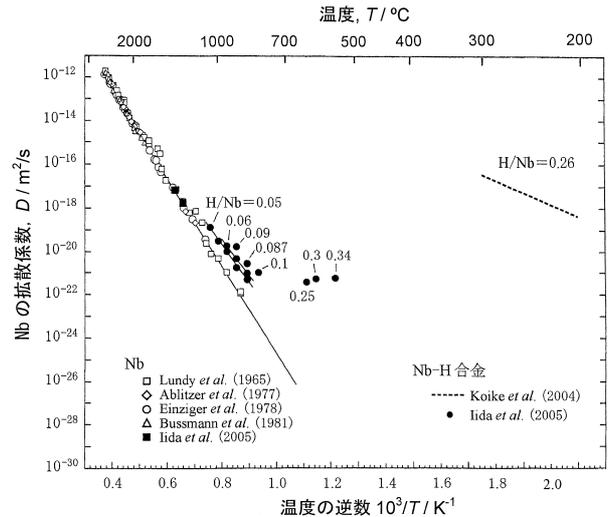


図2.8 Nbの自己拡散の水素による促進効果を示すアレニウスプロット。Nb-H合金については2組の実験データ(…小池ら<sup>(1.58)</sup>, ●飯田ら<sup>(9)</sup>)が示してある。

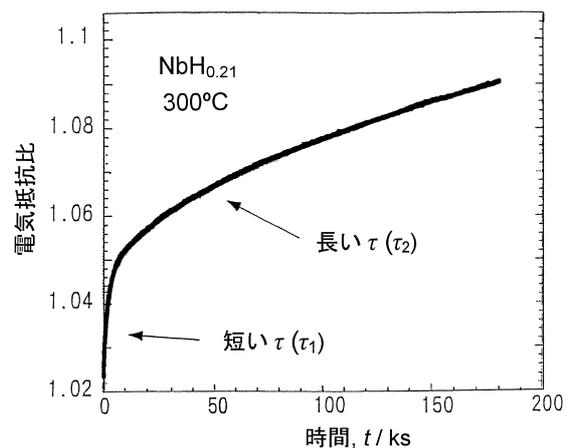


図2.9 NbH<sub>0.21</sub>単結晶試料を300°Cに保持したときに観測された電気抵抗の経時変化<sup>(1.58)</sup>。電気抵抗増加は試料表面から空孔-水素クラスターが侵入することによって起こる。抵抗増加には時定数の短い成分と長い成分がある。

ろ、約50hにわたる抵抗増加が観測された(図2.9)。抵抗増加は時定数の異なる2つの指数関数の和としてほぼ表現され、そのうち遅い過程の時定数( $\tau_2$ )は試料厚さの2乗に比例することが確認されたので、試料表面から侵入した空孔-水素クラスターによるものと同定された。これより空孔-水素クラスターの拡散係数は

$$D_{cl} = 3 \times 10^{-7} e^{-0.75 \text{ eV}/kT} \text{ m}^2/\text{s} \quad (2.12)$$

と得られた。空孔の拡散係数と比べると、前指数項は約2桁小さく、活性化エネルギーは0.20 eV大きくなっていて、これらはいずれも空孔移動を妨げる方向に働いている。活性化エネルギーの増加は水素移動の活性化エネルギー(0.12 eV)と同程度であって、これは空孔移動の際に周囲の水素原

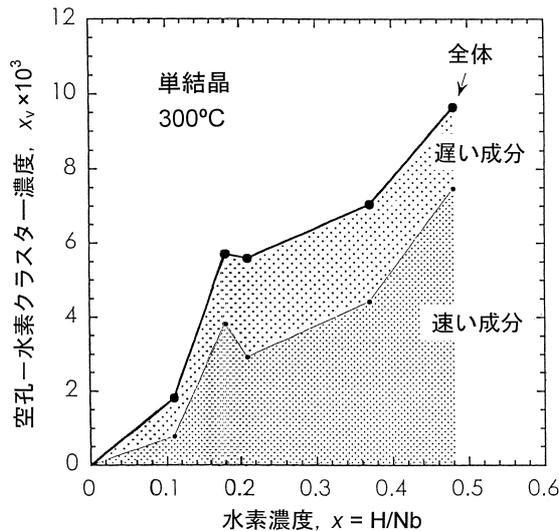


図2・10 300°CでNb-H合金中に導入される空孔-水素クラスター濃度  $x_{cl}^{(1.58)}$ .  $x_{cl}$ は水素濃度  $x$ にはほぼ比例している.

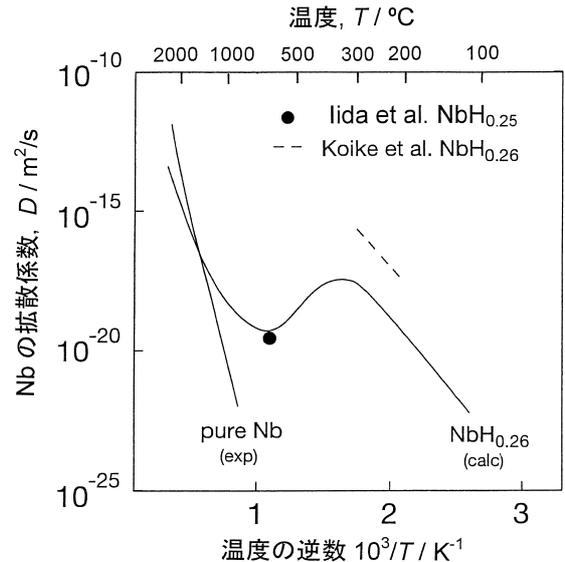


図2・11 Nb-H合金のNb拡散のアレニウスプロットに見られるS字型温度依存性の説明<sup>(9)</sup>. 空孔-水素クラスターの生成エネルギー  $e_f^{cl} \approx e_f^v - re_b$  において占有数  $r$ が温度に依存することを考慮した計算(実線)によって、実験値(●, ●)をほぼ説明できる.

子1~2個が同時に移動しなくてはならないためとして直観的に理解されよう.

一方、速い過程は転位に沿っての高速拡散後に内部に拡散する過程と推論される. これは単結晶でも全抵抗変化の約3/4を占めていて、多結晶試料ではほとんど全てが速い過程によっている.

導入された空孔-水素クラスター濃度は抵抗増分から概算することができる<sup>†</sup>. 300°Cでの空孔-水素クラスター濃度の水素濃度依存性(図2・10)を見ると、両者はほぼ比例している( $x_{cl} \sim 1.3 \times 10^{-2} x$ ). また  $NbH_{0.26}$  についての温度依存性から、熱平衡濃度は

$$x_{cl} = 2 \times 10^{\pm 1} e^{-0.3 \pm 0.1 \text{ eV} / kT} \quad (2.13)$$

と得られた. この生成エネルギーは純Nb中での空孔生成エネルギー( $e_f^v = 3.0 \text{ eV}$ )に比べると大幅に低下している. この低下が空孔周辺に6個の水素原子がトラップされることによって生じたものと仮定すると、平均の束縛エネルギーは  $e_b = 0.46 \text{ eV}$  となる. 表1・1に示した値(0.55 eV)が若干大きいのは、これが水素原子1~2個をトラップした状態について得られた値であることを考えれば自然である.

これらの実験結果を合わせると、 $NbH_{0.26}$  中でのNb原子の拡散係数は

$$D = x_{cl} D_{cl} = 6 \times 10^{-7 \pm 1} e^{-1.0 \pm 0.11 \text{ eV} / kT} \text{ m}^2/\text{s} \quad (2.14)$$

と得られる. これを図2・8の右側に点線で記入してある. 純Nbのデータを外挿して比べると、300°Cでの自己拡散係数は24桁も大きくなっている!

ところで、ここに述べた水素化されたNbの自己拡散では、2つの異なる方法で得られた温度依存性が、一見、つながりが見えない. (無理につなげようとするればS字型にな

る!)これは何を意味するのか、次にその理由を考えよう. 空孔-水素クラスターの生成エネルギー  $e_f^{cl} = e_f^v - re_b$  は、トラップされた水素原子が高温で解放されていくにつれて( $r$ が小さくなるにつれて)次第に大きくなり、空孔の生成エネルギー  $e_f^v$  に近づいていく. これに従って、熱平衡濃度は  $r$ が減少する温度領域でいったん減少してから、高温で再び増加することになる. 図2・11はこの簡単なモデルによる拡散係数の計算を実測と比較したもので、両者はほぼ合っている. この拡散係数や空孔-水素クラスター濃度のS字型温度依存性は水素誘起空孔が示す一般的な性質であると言える.

水素誘起空孔のもつ、この独特な温度依存性のために、ある温度(とくに中間温度領域)での性質を他の温度でのデータから外挿して予測するのは難しい.

### 2.3 めっきにおける超多量空孔生成

めっき膜が特異な性質を示すことは、Cuめっきについて古くから知られていた. めっき膜はふつう粒径が数10 nm程度の細粒組織を持つものであるが、Cuめっき膜では室温で数日後に急速な粒成長が起き、それに伴って硬度が大幅に低下することがある. 図2・12はその一例である<sup>(10)</sup>. この室温時効による再結晶は常に起こる訳ではなく、電解液に特定の添加剤を加えたときに限って顕著に見られる. いずれにせよ、Cuの再結晶は通常はもっと高温で起こることなので、これが室温で起こるのは、何らかの理由でめっき膜中に多量の空孔が導入されたことを示している.

中原らは、原子移動が起こらない温度で作製された膜(蒸着膜やめっき膜)中には多量の欠陥が存在すると仮定してこ

<sup>†</sup> ここでは空孔-水素クラスターによる電気抵抗をNb中のフレンケル対についての値  $7 \pm 1.5 \mu\Omega \text{ cm}/\text{at}\%$ <sup>(1.57)</sup>の1/2とした. 不確かさは因子2程度であろう.

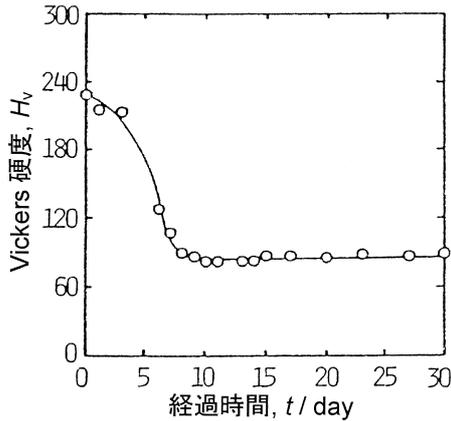


図2-12 Cuめっき膜の硬度の経時変化の例<sup>(10)</sup>。数日後に起こった硬度の低下は、結晶粒の粗大化に対応していた。

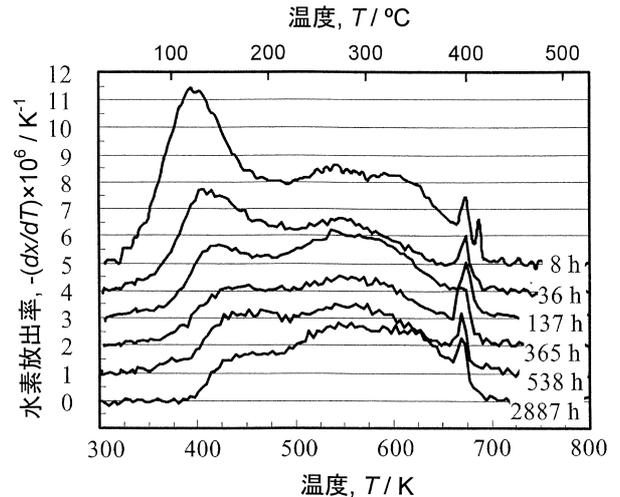


図2-13 Ni<sub>64</sub>Fe<sub>36</sub>合金めっき膜の水素熱放出スペクトル<sup>(1-53)</sup>。めっき後の時間経過により、水素は徐々に失われていく。(スペクトルは1目盛ずつずらしてある。)

の現象を説明しているが<sup>(11)</sup>、このような大まかな議論ではめっき膜に固有の性質を説明することはできない。

ここでは、電解めっき膜が多量の空孔-水素クラスターを含むものであることを示すことで、この性質を理解しようとする。一般に電解めっきでは、液中の金属イオンが還元・析出するときに、水素イオンもいくらかは還元されてめっき膜中に固溶する。水素が固溶した状態の安定構造は空孔を含む欠陥構造であるから、めっき膜では金属原子と水素原子と空孔とが積み上げられていって、室温での安定構造が作られるに違いない。めっき膜中には空孔-水素クラスターが超多量に存在すると予測されるのである。この予測に基づいて電解Niの水素熱放出スペクトルを測定してみたところ、放出ピークの温度は高温・高水素圧処理試料に見られたもの(図1-9)とピタリと一致していて、試料中に濃度 $10^{-4}$ 程度の空孔-水素クラスターが存在することを示していた<sup>(1-54)</sup>。

Cuめっき膜の室温再結晶が添加剤の種類によるのは、空孔-水素クラスターの生成が添加剤の種類に依存するためであることが、最近行われた熱放出スペクトル測定によって明らかにされた<sup>(12)</sup>。これは空孔型の点欠陥が特定の添加剤によって導入されるという陽電子消滅実験の結果<sup>(13)</sup>と合っている。Cuについては、LSI配線の際に、蒸着膜上にめっき膜を被覆すると膜全体が柔らかく変形し易くなるという興味深い観察がされていたが<sup>(14)</sup>、これもめっき膜中の空孔-水素クラスターが蒸着膜中に移動するためにクリープが起こり易くなったものとして理解される。

一般に、めっき膜中は超多量空孔を含むために、ふつうは高温でしか起こらない現象が比較的低温で起こるのである。

Fe-Ni合金は磁性材料として広く使われているが、そのめっき膜をトルクセンサーとして使おうとする試みには、磁性が室温で経時変化することが障害になっていた。経時変化の原因は長いこと不明だったが、これがめっき膜に固有の現象であることから水素の状態変化が関与しているのではないかと考えて、熱放出スペクトルを測ってみたところ、めっき後の時間経過につれてスペクトルの形状が大きく変化する

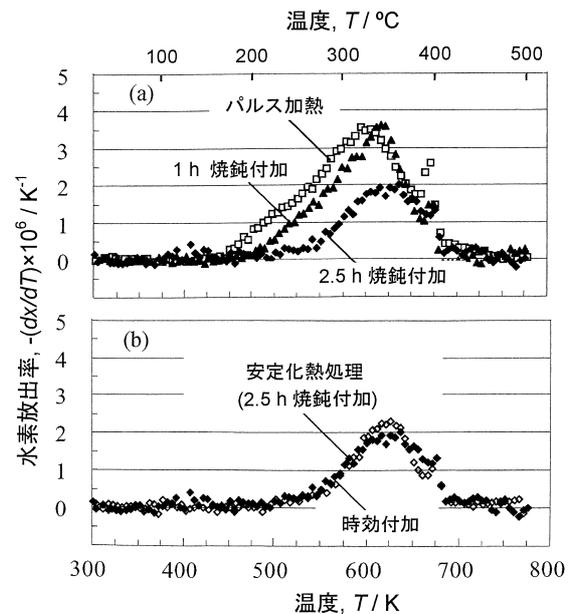


図2-14 Ni<sub>64</sub>Fe<sub>36</sub>合金めっき膜の水素熱放出スペクトル<sup>(15)(16)</sup>。(a)めっき膜に395°Cパルス加熱を施したもの、180°C、1 h 焼鈍を加えたもの、180°C、2.5 h 焼鈍を加えたもの。(b)パルス加熱と2.5 h 焼鈍を施した試料を110°C、400 h 時効した後に放出スペクトルを再測定したもの。この熱処理によって水素の状態は安定化され、時効による変化は認められなくなった。

ことが見出された(図2-13)<sup>(1-53)</sup>。そこで、室温付近で状態変化する水素を取り除くために395°Cにパルス加熱後、180°C、2.5 hの焼鈍という熱処理を行ってやることにした。この熱処理後の熱放出スペクトルを図2-14(a)に示す。スペクトルの形状は、その後110°C、400 hの時効を行っても変化せず、磁性の変化も全く認められなくなった

(図2・14(b))<sup>(15)(16)</sup>. これは室温で約10年間は磁性が変化しなくなったことを意味する. こうして Fe-Ni 合金めっき膜を用いたトルクセンサーは, ようやく実用化の目途が立ったのである.

(次号へつづく)

## 文 献

- (1) Y. Fukai, H. Sugimoto: J. Phys.: Condens. Matter, **19**(2007), 436201.
- (2) S. Harada, S. Yokota, Y. Ishii, Y. Shizuku, M. Kanazawa, Y. Fukai: J. Alloys Compd., **404-406**(2005), 247-251.
- (3) V. M. Sidorenko, V. V. Fedorov, L. V. Barabash, V. I. Pokhmurskii: Mataterials Science, **13**(1977), 607-610; Fiz.-Khim. Mekh. Mater., **13**(1976), 27-30.
- (4) V. I. Pokhmurskii, V. V. Fedorov: Materials Science, **17**(1981), 1-8; Fiz.-Khim. Mekh. Mater., **17**(1981), 3-11.
- (5) H. Noh, T. B. Flanagan, B. Corundero, A. Craft: Scripta Metal., **25**(1991), 225.
- (6) H. Noh, T. B. Flanagan, M. H. Rasnik: Scripta Metal., **26**(1992), 353-356.
- (7) T. B. Flanagan, H. Noh: J. Alloys Compd., **231**(1995), 1.
- (8) E. Hayashi, Y. Kurokawa, Y. Fukai: Phys. Rev. Lett., **80**(1998), 5588-5591.
- (9) T. Iida, Y. Yamazaki, T. Kobayashi, Y. Iijima, Y. Fukai: Acta

Mater., **53**(2005), 3083-3089.

- (10) 縄舟秀美, 福田順成, 水本省三, 芳賀正記: 表面技術, **46**(1995), 834-839.
- (11) S. Nakahara, S. Ahmed, D. N. Buckley: Electrochem. Solid-State Lett., **10**(2007), D17-D21.
- (12) N. Fukumuro, T. Adachi, S. Yae, H. Matsuda, Y. Fukai: Trans. Inst. Metal Finish., **89**(2011), 198-201.
- (13) 宍戸逸朗, 松尾明彦, 豊山裕夫, 水野正隆, 荒木秀樹, 白井泰治: 日本金属学会誌, **70**(2006), 118-121.
- (14) F. Fujikawa, T. Yoshikawa, T. Ohnishi, T. Sato: Jpn. J. Appl. Phys., **40**(2001), 2191-2196.
- (15) 向坊長嗣, 清水康夫, 深井 有, 廣井俊顕: 日本金属学会誌, **71**(2007), 809-814.
- (16) N. Mukaibo, Y. Shimizu, Y. Fukai, T. Hiroi: Mater. Trans., **49**(2008), 2815-2822.



深井 有

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
 1963年 東京大学大学院数物系研究科物理学専攻博士課程修了 (理学博士)  
 1963年より 中央大学理工学部物理学専任講師, 助教授, 教授をへて  
 2005年 定年退職, 名誉教授となる  
 その間, イリノイ大学(米), グルノーブル大学, エコールポリテクニク(仏), ローマ大学(伊)ほか, 国内の多くの大学・研究所の客員を勤めた.  
 専門分野: 金属-水素系の物性, 格子欠陥, 拡散, 高圧物性, 地球科学

◎現在も高エネルギー加速器研究機構・物質構造研究所, 東大生産技術研究所, 兵庫県立大学等と研究協力を行っている。最近, 「気候変動とエネルギー問題—CO<sub>2</sub>温暖化論争を超えて」(中公新書)を著した。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★