



Title	水素吸蔵合金の水素吸放出に伴うナノ構造変化の陽電子寿命法による研究
Author(s)	榊, 浩司
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1321
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

水素吸蔵合金の水素吸放出に伴う
ナノ構造変化の陽電子寿命法による研究

2004 年 3 月

榊 浩司

目次

第 1 章	研究の背景	5
1.1	水素エネルギーの重要性	5
1.2	水素の貯蔵方法	6
1.3	水素吸蔵の原理	6
1.4	水素吸蔵合金の歴史	7
1.5	研究の目的	8
1.6	本論文の構成	8
第 2 章	陽電子消滅法	10
2.1	陽電子消滅の歴史	10
2.2	陽電子寿命測定法	11
2.2.1	陽電子線源	11
2.2.2	陽電子寿命測定 of 原理	12
2.2.3	陽電子寿命システム	15
2.2.4	解析方法	17
2.2.5	トラッピング・モデル	20
2.3	陽電子寿命計算	26
2.3.1	DV-X α 分子軌道法	26
2.3.2	陽電子-電子相関関係	28
2.3.3	陽電子寿命計算	29
第 3 章	AB ₂ 型水素吸蔵合金 ZrMn ₂ の水素化に伴うナノ構造変化	34
3.1	緒言	34
3.2	実験方法	34
3.3	実験結果	36
3.3.1	水素吸蔵過程における格子欠陥形成	36
3.3.2	陽電子寿命及び PCT 同時その場測定	38
3.4	考察	40
3.4.1	欠陥構造	40
3.4.2	水素化に伴う格子欠陥形成	40
3.5	結論	42

第4章	AB ₅ 型水素吸蔵合金の水素化に伴うナノ構造変化	44
4.1	緒言	44
4.2	実験方法	44
4.3	実験結果	47
4.3.1	NdNi ₅ の陽電子寿命及びPCT同時その場測定	47
4.3.2	LaNi ₅ 中の欠陥構造	52
4.3.3	水素吸蔵過程における陽電子寿命測定	54
4.3.4	空孔の熱的安定性	57
4.3.5	陽電子寿命及びPCT同時その場測定	58
4.3.6	熱放出スペクトル	63
4.4	考察	65
4.4.1	水素化に伴う空孔形成	65
4.4.2	残留水素の格子欠陥へのトラップ	68
4.5	結論	69
第5章	LaNi ₅ 合金の第3元素(Al, Co, Mn)添加効果	72
5.1	緒言	72
5.2	実験方法	72
5.3	実験結果	73
5.3.1	格子欠陥形成に及ぼす影響	73
5.3.2	微粉化に及ぼす影響	77
5.3.3	硬度に及ぼす影響	78
5.3.4	水素トラップに及ぼす影響	79
5.4	考察	80
5.5	結論	83
第6章	純Pd及びPd-Ag合金の水素化	85
6.1	緒言	85
6.2	実験方法	85
6.3	実験結果	88
6.3.1	Pd中の空孔と転位の熱的安定性	88
6.3.2	水素化に伴うナノ欠陥構造変化	89

6.3.3	水素放出過程における空孔形成	91
6.3.4	$\text{Pd}_x\text{Ag}_{1-x}$ の空孔形成に及ぼす水素化経路の影響 ..	92
6.4	考察	94
6.4.1	Pd 中の空孔と転位の熱的安定性	94
6.4.2	水素化に伴う空孔形成メカニズム	97
6.4.2.1	水素放出過程における空孔形成	100
6.4.2.2	空孔形成と 2 相共存領域との関係	100
6.5	結論	101
第 7 章	水素誘起アモルファス化現象	103
7.1	緒言	103
7.2	実験方法	103
7.3	実験結果	105
7.3.1	水素誘起アモルファス	105
7.3.1.1	水素誘起アモルファス GdCo_2 の熱的安定性	105
7.3.1.2	GdCo_2 の水素誘起アモルファス化	107
7.3.1.3	水素誘起アモルファス GdFe_2 の熱的安定性	108
7.3.1.4	GdFe_2 の水素誘起アモルファス化	110
7.3.2	メカニカルグラインディング(MG) 及び液体急冷アモルファス	111
7.3.2.1	MG アモルファス合金 GdFe_2 の熱的安定性	111
7.3.2.2	液体急冷アモルファス合金 GdFe_2 の熱的安定性	114
7.4	考察	116
7.4.1	アモルファス合金の構造	116
7.4.2	アモルファス化過程	118
7.4.3	アモルファス合金の結晶化過程	120
7.4.4	水素誘起アモルファス化のメカニズム	118
7.5	結論	121
第 8 章	総括	124
	謝辞	127

第 1 章 研究の背景

1.1 水素エネルギーの重要性

昭和 48 年の石油危機以来、化石燃料に変わる新しいエネルギー資源やエネルギー有効利用システムの開発が世界各国において進められてきた。1990 年頃以降はエネルギー情勢の変化や地球環境問題への対応から、新しいエネルギー技術の開発が一層重要視され始めた。そして 1997 年には気候変動枠組条約第 3 回締約国会議(京都)にて温室効果ガス排出の削減目的を定めた京都議定書が採択された。2002 年 6 月 4 日に日本はこれに批准し、1990 年の温室効果ガス排出量の 6%削減が必要となった。そこで早急に地球環境にやさしい新しいエネルギーの開発が必要となった。現在この課題をクリアできる一番の有力候補は「エネルギーとしての水素」である。

水素は地球上に無尽蔵に広がる水から製造が可能で、燃焼により水以外は発生しないというクリーンなエネルギーであり、地球環境負荷のない理想のエネルギーである。このエネルギーとしての水素における最大の特徴は貯蔵が可能なことである。水素のような化学エネルギーは、本来貯蔵型のエネルギーであり、そのうえ、輸送媒体としての欠点も少なく、特に質量あたりのエネルギー密度が高い利点を有している。この点水素エネルギーは経済的かつ効率的なエネルギー貯蔵・輸送の手段となり得ることができ、電力に比較すると優れている。

実際の水素エネルギーの利用で一番期待されている分野は燃料電池また燃料電池自動車である。2001 年 8 月に発表された経済産業省の燃料電池/水素エネルギー利用技術開発戦略^[1]で、燃料電池自動車の燃料タンクは現行のガソリン車と同程度の体積と質量にすることが決定された。それに伴って、WE-NET 計画における水素吸蔵材料の水素吸蔵量の開発目標が 3 wt%から 5.5 wt%へと変更された。平成 15 年度より新たに水素安全基盤等技術開発の研究開発を進めることとなった^[2]。アメリカでは FreedomCAR Partnership における水素貯蔵システムの水素吸蔵量の目標値は 6 wt %である^[3]。

最近では、日米の首脳が相次いで、燃料電池自動車の開発を国家的に取り組むことを明らかにするなど^{[4],[5]}、燃料電池と水素エネルギーに関する注目がさらに集まっている。

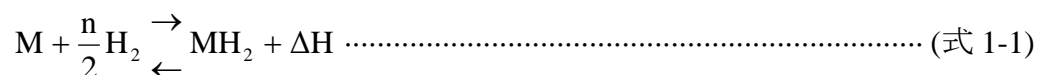
1.2 水素の貯蔵方法

水素の貯蔵方法には、水素ガスの高圧化、水素ガスの液化、水素吸蔵合金による貯蔵の3種類がある。これらの貯蔵方法の特色について説明する。

1. 高圧ガス：現在もっとも一般的な方法である。15～20 MPa の高圧ガスを耐圧容器に充填する。燃料電池自動車への搭載を考えると、さらなる高圧化が必要である。そのためにはさらに肉厚な軟鋼の容器が必要となり、容器の重量増加やコスト高となる。また高圧状態で使用するため、危険がつきまとう。
2. 液体水素：-253℃という極低温で液化させることで、常圧の気体水素に比べて体積を約 1/800 に圧縮でき、高圧水素の 4～5 倍のエネルギー密度となる。液体水素を得るためには高純度の水素が必要であり、かつ液化するために余計な電力が必要である。また液体水素は蒸発しやすく、断熱性の高い特殊な容器が必要である。
3. 水素吸蔵合金：数 MPa の水素圧下に保持すると、合金は水素と反応し金属水素化物を形成する。金属や合金の重量が重いため、単位重さ当たりの水素貯蔵では他の方法に劣るが、液体水素と同等あるいはそれ以上の高密度で水素を貯蔵できる。水素放出は吸熱反応であるため、自己保護性を持っており、爆発の危険性も少ない。

1.3 水素吸蔵の原理

水素吸蔵合金は通常水素との反応性に優れた元素と反応性に乏しい元素で構成されている。水素吸蔵合金 M は水素雰囲気中に保持すると、(式 1-1)の右向きの反応により金属水素化物を生成する。また真空排気すると左向きの反応で水素を放出する。



この水素吸蔵反応は発熱反応であり、水素放出反応は吸熱反応となる。合金に対して水素雰囲気の圧力を高く、雰囲気温度を低くすれば、合金は水素を吸蔵しやすくなり、その逆の条件では、水素を放出しやすくなる。

この水素吸蔵・放出過程をもう少し詳細に説明する。水素分子は水素吸蔵合

金と接触させると金属表面に吸着される。分子状で物理吸着した水素の H-H 結合が切れて解離され原子状水素となる。原子状水素は金属原子間に侵入し、金属の結晶格子間位置に収まる。このようにして、合金内での水素が一定濃度以上に固溶した部分は、金属水素化物へと相変態を起こす。この際水素の侵入に伴い数 10% もの体積膨張が生じる。また逆に水素の放出では、この反対の現象が起こり、水素原子は格子間位置より放出されて金属表面で再び水素分子に戻る。これが水素貯蔵の原理であり、水素吸蔵・放出反応は可逆的に進行するので、水素吸蔵合金が水素の貯蔵や輸送に利用できる。

1.4 水素吸蔵合金の歴史

金属が水素ガスと反応して金属水素化物を生成することは古くから知られていた。この金属水素化物の特徴を水素貯蔵に利用するためには、水素放出能力が重要である。しかし、純金属において実用的な温度域で十分な水素吸蔵能力・放出能力の両方を有するものは長い間見つからなかった。そこで実用的な温度域で利用可能な水素吸蔵合金の探索が行われた。

1964 年にアメリカのブルックヘブン国立研究所でマグネシウム系合金 Mg_2Ni が発見された。その後希土類系合金 LaNi_5 がオランダのフィリップス研究所で発見された。この合金は、希土類の La を使用しているためややコストが高いが、現存する実用合金の中で極めて優れた特性を有している。また、1974 年にブルックヘブン国立研究所では、チタン系合金 TiFe を発見された。その後様々な水素吸蔵合金が開発され、1990 年代以降国内外において目覚ましい発展を遂げた。飛躍的に水素吸蔵量を向上させた合金として、E. Akiba らが見いだした Ti-V をベースとする BCC 合金がある^[6]。この Ti-V-Mn 系合金は、100°C で 2.1 wt% という高い水素放出量を示した。この合金は「ラーベス相関連の水素吸蔵合金」と呼ばれ、現在最も車載に近いものである^[7]。自動車搭載用燃料電池を考えた際の 5.5 wt% を可能にするには、より軽量の Mg を主成分とする必要がある。近年 5.5 wt% が期待できる合金として E. Akiba らにより MgTi 合金がボールミリングにより合成された。また NaAlH_4 やその関連化合物が Ti のドーピングにより可逆的な水素の吸蔵・放出が可能であることが B. Bogdanovic により 1996 年に報告された^[11]。これにより無機系の水素吸蔵材料の研究も活発に行われるようになり、2002 年

には P. Chen らにより Li の窒化物の水素吸蔵が報告された^[12]。

1.5 研究の目的

これまでの水素吸蔵合金の研究で、実用化を目指すためにより多くの水素を吸蔵・放出できる合金の開発が重視されてきた。水素吸蔵合金は水素の吸蔵・放出において数 10% もの体積膨張及び収縮が生じるため、微粉化や高密度の転位形成が生じることが知られている。しかしこれらが水素吸蔵特性(繰り返し水素吸蔵・放出特性や初期活性化特性など)に与える影響については、あまり研究がなされていない。本研究では微量の格子欠陥の検出やその種類の同定が可能な陽電子寿命測定法を用いることで、水素吸蔵・放出過程で形成される格子欠陥についての知見を得ることを目的とした。また水素化により空孔が形成される非常に興味深い現象を発見し、この水素誘起空孔形成現象のメカニズムの解明も行った。

1.6 本論文の構成

本論文は本章を含め 8 章で構成されている。第 1 章は研究の背景を述べる。

第 2 章では、本研究に用いたメインの研究手法である陽電子寿命測定法と第一原理計算である DV- $X\alpha$ 法を用いた陽電子寿命の計算について、それぞれの原理や解析手法について述べる。

第 3 章では、 AB_2 型水素吸蔵合金 $ZrMn_2$ 合金の水素化に伴う格子欠陥形成について陽電子寿命及び PCT 同時その場測定から得られた知見について述べる。また形成された格子欠陥の種類の同定について述べる。

第 4 章では、 $LaNi_5$ を中心に AB_5 型水素吸蔵合金について第 3 章と同様の研究を行った。さらに $LaNi_5$ では電子線照射により単空孔の移動温度や単空孔の陽電子寿命値を実験的に求めた。また試料中に残留する水素のトラッピングサイトについて、熱放出スペクトル測定を行い検討した。

第 5 章では、 $LaNi_5$ の Ni を第 3 元素で置換し格子欠陥形成への影響について検討を行った。ここでは陽電子寿命測定法以外に、粒度分布測定、微小硬度測定や熱放出スペクトルを用いて多角的に第 3 元素置換について検討した。

第 6 章では、純金属である Pd や Pd-Ag 系合金の水素化及び脱水素化条件を

制御し、水素化に伴う空孔形成の原因及びメカニズムの解明を行った。

第 7 章では、水素誘起アモルファス化現象について格子欠陥の視点からアプローチを試み、水素誘起アモルファス化のメカニズム解明を行った。またメカニカルグライディングや液体急冷により作製したアモルファスとの比較検討を行った。

第 8 章では第 3 章から第 7 章までで得られた知見について総括する。

参考文献

- [1] <http://www.meti.go.jp/report/whitepaper/index.html>
- [2] <http://www.nedo.go.jp/informations/koubo/150217>
- [3] FreedomCAR Partnership Plan, September 5, 2002(<http://www.uscar.org>)
- [4] アメリカ合衆国一般教書(2003 年 1 月 28 日)
- [5] 第 156 回国会における小泉内閣総理大臣施政方針演説(平成 15 年 1 月 31 日)
- [6] E. Akiba, H. Iba: Intermetallics, 6(1998) 461-470.
- [7] E. Akiba, M. Okada: MRS Bulletin, 27(2002) 699
- [8] N. Terashita, K. Kobayashi, T. Sasai and E. Akiba: J. Alloys Compd, 327(2001) 275-280.
- [9] 對尾良則: 日本金属学会講演概要, 2002 年春季大会, p.499.
- [10] T. Kuji, S. Nakayama, N. Hanazawa and Y. Tabira: J. Alloys Compd, 356-357(2003) 456-460.
- [11] B. Bogdanovic and M. Schwickardi: J. Alloys Comp. 253-254(1997) 1-9.
- [12] P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin and K. L. Tan: Nature, 420(2002) 302-304.

第 2 章 陽電子消滅法

2.1 陽電子消滅

電子の反粒子の存在は、1930 年に Dirac によって「hole theory」の中で予言された^[1]。1932 年 Anderson は宇宙線の観測を行ない、正の電荷をもち、陽子よりも軽い粒子を発見し、それをポジトロン(positron)と名づけた^{[2],[3]}。このポジトロンが電子の反粒子である陽電子である。この陽電子は電子と同じ静止質量 $m_0(=9.10938188 \times 10^{-28} \text{ g})$ 及びスピンをもち、反対符号の電荷($1.602176462 \times 10^{-19} \text{ C}$)すなわち正の電荷を持つ。翌年 Joliet 夫妻^{[4],[5]}と Thibaud^{[6],[7]}により陽電子－電子の消滅も示された。Joliet 夫妻がノーベル賞を受賞した人工放射性元素の生成も陽電子源製造に大いに貢献している。1934 年には Klemperer は陽電子－電子対の消滅時に 2 本の γ 線がほぼ反対方向に放出されることを発見した^[8]。各 γ 線のエネルギーはアインシュタインの $E = m_0 C^2$ ($C=2.99792458 \times 10^8 \text{ m/s}$) の関係式より約 0.511 MeV である。1936 年 Alichanian らは、この 2 本の γ 線は正反対方向から 1 sterad 内に放出されることを示した^[9]。1942 年には Beringer と Montgomery は Cu,Pb 中の陽電子消滅角度相関を測定し、陽電子が消滅時には数 keV 以下の運動エネルギーになっていることを示している^[10]。

第 2 次世界大戦後シンチレーション・カウンターが発明されて、1949 年には DeBenedetti により固体中の電子との消滅が測定された^[11]。また同年、DuMond は消滅 γ 線のエネルギーが 0.511 MeV からずれるのは電子の運動量によるドップラー(Doppler)効果によることを示した^[12]。1951 年 Deutsch, 1952 年 DeBenedetti らにより 3 γ 消滅の同時測定が行なわれ、ポジトロニウム(e^+e^- 原子)の存在が確認された。陽電子寿命は角相関より遅れて、1952 年 DeBenedetti と Riching^[13]や Deutsch^[14]により気体中で、1953 年には Bell と Graham^[15]により固体中の寿命測定、で束縛されていない陽電子とポジトロニウムの 2 成分が測定されている。

現在の目から見た格子欠陥の研究は融体、高温試料中の陽電子消滅 γ 線の角相関の研究から始まった。すなわち、1957 年 Stewart^[16]によって行なわれた水銀柱の陽電子消滅角相関測定である。Gustafson ら^{[17],[18]}は融体、固体の角相関曲線の違いを求めている。また MacKenzie ら^[19]は Zn, Cd, In では融点以下でも角相関曲線に変化がおきることを確認した。この変化は格子膨張では説明ができず、原

子空孔による陽電子のトラッピングによる効果であると説明した^[20]。

一方 Dekhtyar ら^{[21]-[24]}は加工による陽電子消滅の変化という点から取り組み、Ni, Ni-Co, Ni-Ga, Ni-Ge, Fe-Ni について、圧縮加工すると角相関線の幅が狭くなり、ピーク($\theta=0$)での同時計数の割合が増え、裾が低くなることを見出した。また Dekhtyar ら^[22]は Ta, Ni, Fe-Al についても同様の実験を行い、回復が再結晶温度と一致していることから点欠陥による変化ではないとしている。Weisberg と Berko^[25]は陽電子寿命が多結晶と単結晶で違うことを見出している。MacKee^[26]らは Al を加工し、陽電子寿命が 20~30 %長くなることを報告した。Berko と Erskine^[27]は 1967 年 Al についての加工効果を見出し、刃状転位の引張部に陽電子が局在化すると考えた。1969 年に Connors ら^[28]と Bergersen ら^[29]が独自に提唱したトラッピング・モデル(trapping model)を基礎にして、陽電子消滅の格子欠陥研究への応用が急速な発展を遂げてきた。

2.2 陽電子寿命測定

2.2.1 陽電子線源

陽電子を得る方法として(1)放射性同位元素の β^+ 崩壊を利用する方法と(2)高エネルギー光子による対生成を利用する方法がある。

(1)放射性同位元素の β^+ 崩壊を利用する方法

原子番号が 1 減って陽電子が放射される β 崩壊を β^+ 崩壊と呼ぶ。 β^+ 崩壊に伴って放出される陽電子を用いるのがこの方法である。陽電子源としてよく用いられる β^+ 崩壊する核種として ^{22}Na , ^{58}Co , ^{64}Cu , ^{68}Ge , ^{18}F がある。このうち最も頻繁に利用されるものとして ^{22}Na がある。なぜなら、Fig.2-1 の ^{22}Na の原子核崩壊図^{[37],[38]}に示すように半減期が 2.6 年(82 Ms)と長く、90.46 %という高効率で β^+ 崩壊するためである。

(2)高エネルギー光子からの対生成を利用する方法

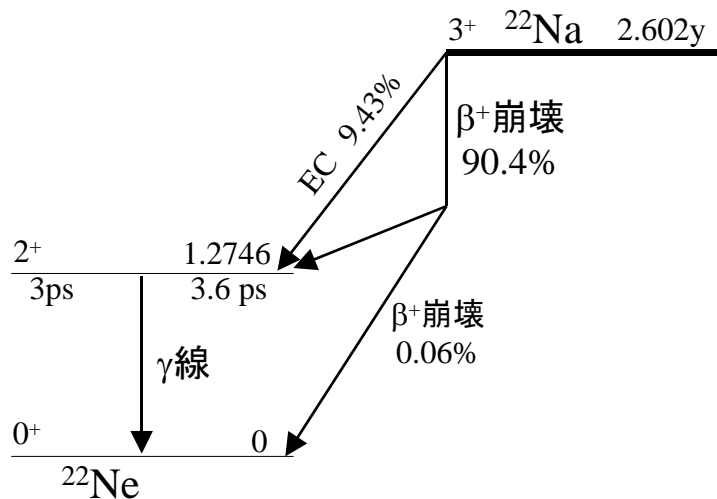


Fig.2-1 ^{22}Na の原子核崩壊図^{[37][38]}

これはエネルギーが電子質量の 2 倍(1.02 MeV)以上の γ 線から対生成によって電子と陽電子を生成する方法である。高エネルギー電子の制動放射を用い、アメリカローレンスリバモア研究所、つくばの産業技術総合研究所や高エネルギー加速器研究機構等において実用化されている。

2.2.2 陽電子寿命測定の実験原理

通常の陽電子寿命測定法は、放射性同位元素の ^{22}Na の β^+ 崩壊による陽電子を利用する。この β^+ 崩壊により放出された陽電子を直接試料に入射させる。陽電子の侵入深さは入射陽電子のエネルギーと物質の密度に依存するが、およそ 100 ~ 1000 μm であり、この場合陽電子は表面ではなくバルク内の電子情報を抽出することになる。金属などの物質中に入射した陽電子は、イオン核や電子と非弾性散乱を行い、その運動エネルギーを失い、短時間(10^{-12} 秒程度)で熱エネルギー程度($k_B T = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg deg}^{-1}$)に減速され、物質中を移動する^[39]。この現象を熱化と呼ぶ。熱化された陽電子は結晶中を拡散し(10^{-7} m 程度の距離を移動)、やがて付近の電子の 1 つと対消滅する。その際、99 %以上の確率で 2 光子消滅し、エネルギー保存則に従い 0.511 MeV の 2 本の γ 線がほぼ正反対の方向に放出される。陽電子が試料に入射し熱化されてから電子と対消滅するまでの時間を陽電子寿命と呼ぶ。

この陽電子寿命を測定するために以下に述べるようにエネルギーの異なる 2 本の γ 線を用いる。 ^{22}Na は β^+ 崩壊し陽電子を放出すると $^{22}\text{Ne}^*$ (^{22}Ne の励起状態)

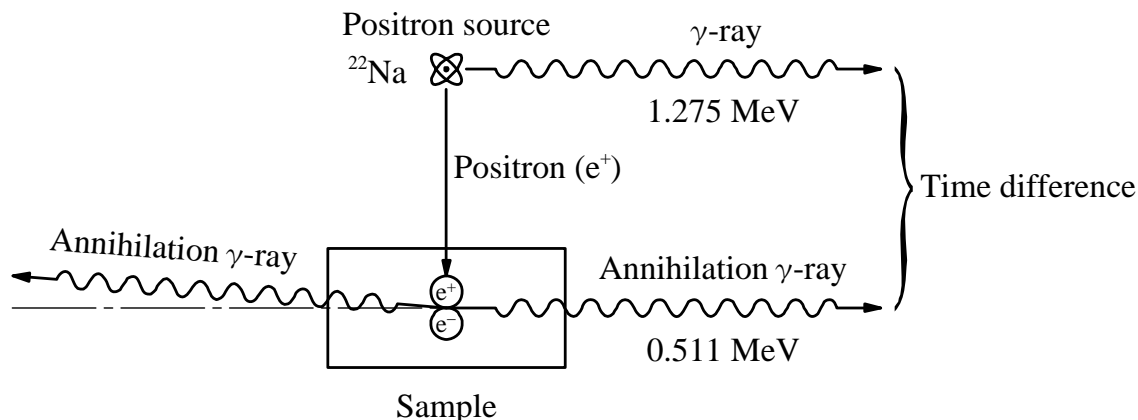


Fig.2-2 γ - γ 同時計測陽電子寿命測定法の原理の模式図

になる。 ^{22}Na は 3×10^{-13} s の短い時間で 1.275 MeV の γ 線を出して ^{22}Ne の安定核になる。この γ 線が放出されるまでの時間は金属中における陽電子の寿命約 10^{-10} s と比較して非常に短いため、 γ 線が放出された時間を陽電子が発生した時間と見なす。また陽電子は試料中で対消滅すると 0.511 MeV のエネルギーの 2 本の γ 線が放出される。これは陽電子が消滅した時刻を与える。従ってこの 1.275 と 0.511 MeV の γ 線を検出することにより陽電子寿命スペクトルが得られる。この手法は、スタート及びストップの時刻を γ 線の検出により行うため γ - γ 同時計測陽電子寿命測定法と呼ばれている。Fig.2-2 にその測定原理の模式図を示す。

金属中の陽電子の存在状態を第一原理計算 DV-X α 法により求めた結果を Fig.2-3 に示す。陽電子は正の電荷を持つため、完全結晶では金属結晶を構成する正イオン(核及び内殻電子からなる)から遠ざかる。そして、格子間位置で存在確率が最も高くなり、その位置で主に伝導電子と対消滅する。ところが結晶中に原子空孔、マイクロボイド等が存在する場合、その箇所ではイオン殻密度が低いため陽電子はそこに捕獲(trapping)されて局在化し、その位置で電

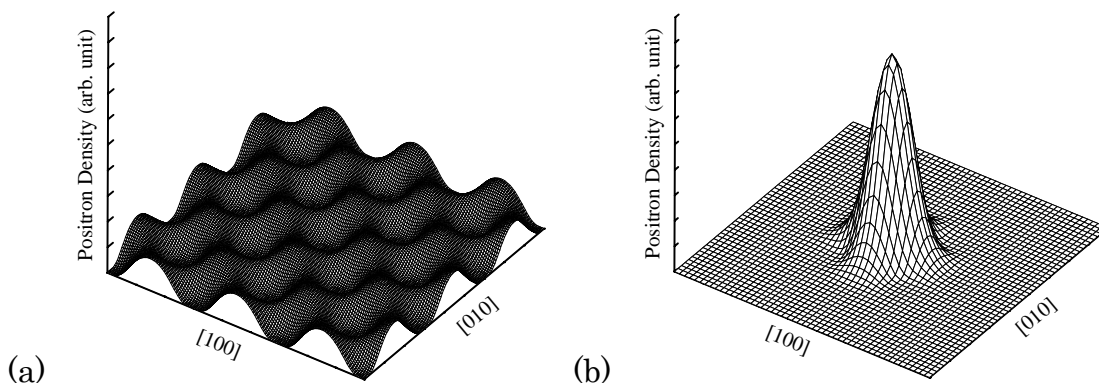


Fig.2-3 第一原理計算 DV-X α 法により求められた Pd 中の陽電子密度分布
(a)完全結晶、(b)単原子空孔を含む結晶

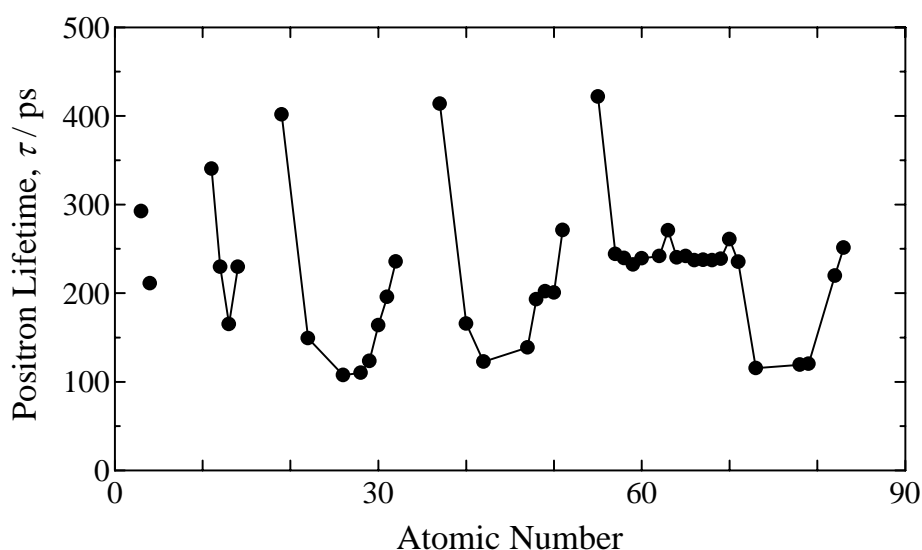


Fig.2-4 金属中の陽電子寿命値^[41]

子と対消滅する。原子空孔やマイクロボイドでは内殻電子が無く、また伝導電子密度も低いため、陽電子の消滅確率が低下し陽電子寿命は長くなる。

陽電子寿命 τ は陽電子の対消滅位置における電子密度 n_0 (a.u.; atomic unit) とは近似的に次式の関係にある^[40]。

$$\tau = \frac{1}{2 \times 134 n_0} \times 10^3 \quad (\text{ps}) \quad \dots\dots\dots (\text{式 2-1})$$

このように陽電子寿命は、消滅位置における電子密度で決定され、それに反

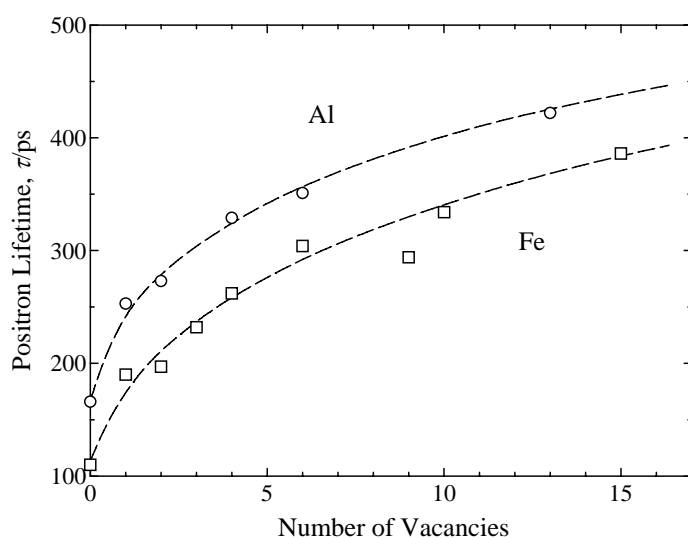


Fig.2-5 純金属 Al と Fe における 3 次元空孔集合体(ボイド)中での陽電子寿命の理論計算値^[42]

比例する。十分に焼鈍された金属中における陽電子寿命は、Fig.2-4 に示されるように周期律表と良い対応を示す^[41]。

陽電子寿命値は上述したように対消滅位置での電子密度で決まる。そのため金属中の各種格子欠陥(転位、空孔、空孔集合体)に対してそれぞれ固有の値を持つ。Fig2-5 は、Puska による Al と Fe の 3 次元空孔集合体における陽電子寿命の理論計算結果である^[42]。空孔集合体のサイズが増加すると対消滅位置での電子密度が低くなるため陽電子寿命値が長くなり、500 ps に近づく。

また Y. Shirai らにより転位のバーガースペクトルと陽電子寿命値の相関について報告された結果を Fig.2-6 に示す^[43]。バーガースペクトルが大きくなると、それに伴って陽電子寿命値が長くなることがわかる。

これらは陽電子寿命スペクトルを測定することで、格子欠陥の種類の同定が可能であることを示している。一方、格子欠陥による陽電子の捕獲効果によって ppm オーダーの微量な格子欠陥であっても検出できる。従って、後述するように陽電子寿命スペクトルの成分解析により、試料中に複数種の格子欠陥が存在する場合でも、それらの欠陥種の同定及び各欠陥の濃度を評価することが可能である。

2.2.3 陽電子寿命測定システム

一般的に用いられている γ - γ タイプの陽電子寿命測定システムの全体の構成

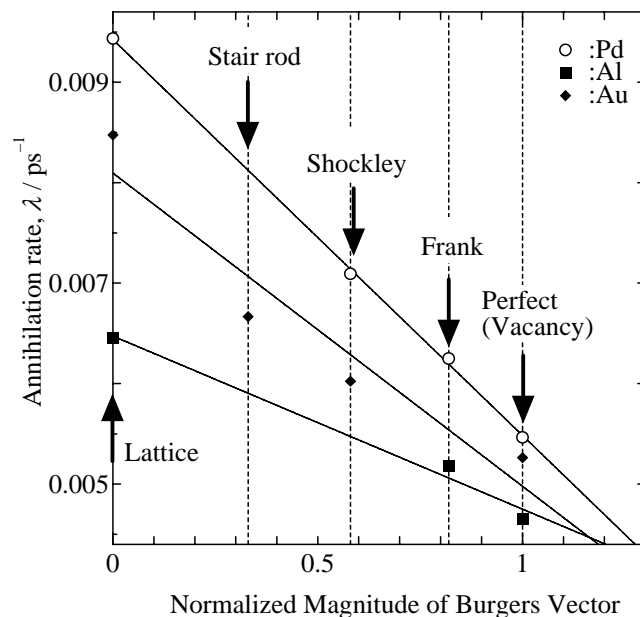


Fig.2-6 転位の陽電子寿命値^[43]

と原理について説明する。Fig.2-7 にシステムの構成を示す。陽電子線源 ^{22}Na の β^+ 崩壊により陽電子が放出される。また陽電子が放出後 3.7 ps という短い時間で 1.275 MeV の γ 線が放出される。陽電子は線源をはさむ試料中に入射し、その中の電子と対消滅し、2 本の γ 線を放出する。陽電子の生成時刻と消滅時刻を知るために、 γ 線の検出を用いる。 γ 線の検出はシンチレーション・カウンタと光電子増倍管(Photomultiplier Tube, PMT)の組み合わせを用いる

BaF₂ シンチレーターは、蛍光の減衰時間が短いため時間分解能が特に優れており、光電効果を起こすためエネルギー分解能も良く、さらに密度が高いため、 γ 線吸収率が高く計数効率にも優れている。BaF₂ シンチレーターに入射した γ 線は、約 200~400 nm の波長の蛍光に変換され、それを PMT が光電子(photoelectron)に変換し、電氣的に $\sim 10^7$ 倍程度に増幅し、入射 γ 線のエネルギーに対応した波高のパルス信号として取り出される。

γ 線を検出したとき PMT から出力されるパルス信号は、コンスタント・フラクション・ディスクリミネーター(Constant Fraction Discriminator, CFD)に送られ

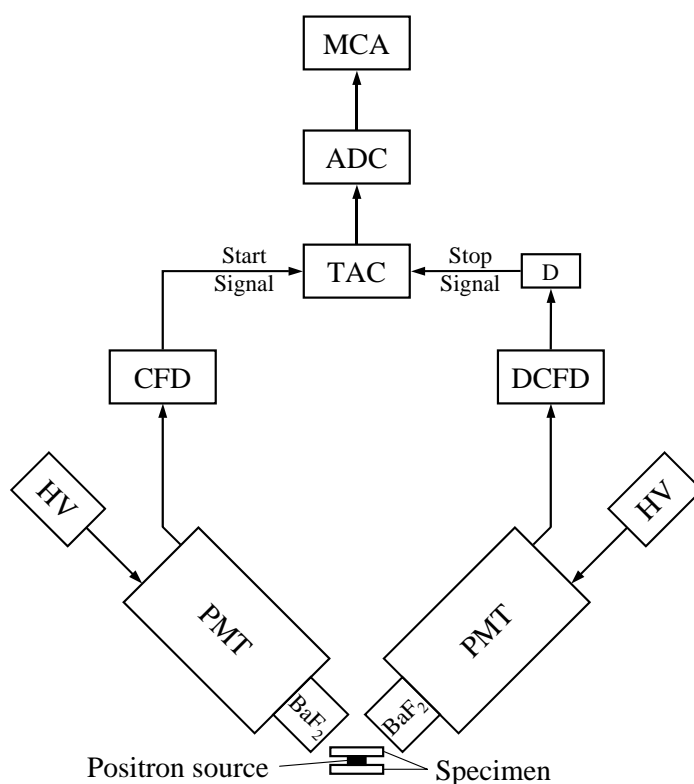


Fig.2-7 γ - γ 同時計測陽電子寿命測定システムの模式図

る。CFD を検出する γ 線のエネルギーに対応したエネルギー範囲に設定し、スタート信号とストップ信号を区別し、波高依存のないスタートとストップ信号を得る。スタート側の CFD は、1.275 MeV の γ 線に対応する光電子ピークとコンプトン散乱による信号の一部、ストップ側の DCFD(Differential Constant Fraction Discriminator, DCFD)は、0.511 MeV の γ 線に対応する光電子ピークの信号を得るように設定した。

この CFD、DCFD からのタイミング信号は時間差波高変換器(Time-to-Amplitude Converter, TAC)に送られ、スタート側、ストップ側のタイミング信号の時間差が電圧(波高)に変換される。このとき、装置の有限な時間分解能のため生じる負の時間差も測定しなければならないため、ナノ・ディレイ(nano delay)を用いてストップ側のタイミング信号を一定時間遅延させている。TAC の出力はアナログ・デジタル変換器(Analog-to-Digital Converter, ADC)により、デジタル信号に変換され、マルチチャンネル・アナライザー(Multichannel Analyzer, MCA)に蓄積される。MCA に蓄積される陽電子寿命のヒストグラムが陽電子寿命スペクトルの実験データとなる。

2.2.4 解析方法

陽電子が n 個の異なるサイトで消滅する場合、理想的な陽電子寿命スペクトル $T(t)$ は一般的に次式のような n 個の指数関数の和として表される。

$$T(t) = \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (t \geq 0) \dots\dots\dots(\text{式 2-2})$$

ここで、 τ_i は i 番目の消滅サイトでの陽電子寿命、 I_i は τ_i 成分の相対強度である。

測定装置の時間分解能は有限であるために、実際に測定される陽電子寿命スペクトルは $F(t)$ は、複数のガウス分布(Gaussian distribution)の和で近似される装置の分解能関数 $G(t)$ と、理想的なスペクトル $T(t)$ の合成積にバックグラウンド B を加えたものとなり、次式で表される。

$$F(t) = \int_0^\infty G(t-t')T(t')dt' + B \dots\dots\dots(\text{式 2-3})$$

$$G(t) = \sum_{j=1}^m \frac{K_j}{\sigma_j \sqrt{\pi}} \exp \left\{ -\frac{(t - t_j)^2}{\sigma_j^2} \right\} \dots\dots\dots (式 2-4)$$

ここで、 $\sigma_j/(2^{1/2})$ は j 番目のガウス分布関数の標準偏差、 t_j は j 番目のガウス分布関数の偏位、 K_j は j 番目のガウス分布関数の相対強度、 m はガウス分布の数、 B はバックグラウンドである。装置の分解能は(式 2-4)の $G(t)$ の半値幅(Full Width at Half Maximum, FWHM)で評価する。

(式 2-3)の $F(t)$ を MCA の各チャンネルの時間幅について積分すると、各チャンネル j における計測数 F_j が得られる。そして、この計算値 F_j と実験によって得られた測定値 f_j とが最も適合するように重み付き最小自乗法によって(式 2-2)中の τ_i 、 I_i が決定される。すなわち、

$$H = \sum_{j=1}^c w_j (f_j - F_j)^2 \dots\dots\dots (式 2-5)$$

によって定義される H の値が最小となるように各成分の寿命 τ_i と相対強度 I_i を決定する。ここで、 c は解析に用いるチャンネル数、 w_j は各データ点に対する統計的重みである。計測数が十分に大きい場合、測定値 f_j は計算値 F_j を中心とするポアソン分布(Poisson distribution)に従うものとみなされ、そのばらつきの標準偏差は $(F_j)^{1/2}$ に等しいと考えられる。従って、重み w_j について次の近似式が成り立つ。

$$w_j = \frac{1}{F_j} \cong \frac{1}{f_j} \dots\dots\dots (式 2-6)$$

解析結果の妥当性を判断するためには、(式 2-5)における H の最小値 H_{\min} を用いる。(式 2-5)と(式 2-6)から明らかなように、 H_{\min} は自由度 q の χ^2 分布(chi-square distribution)に従う。自由度 q は解析に用いたチャンネル数 c と自由なパラメータ数 p との差($q = c - p$)として与えられるが、実際の解析条件では、 c は p に比べて十分大きいので、自由度 q はほぼ解析に用いたチャンネル数 c に等しい。今 q が十分に大きいので、

$$\chi^2 / q \equiv H_{\min} / q \dots\dots\dots (式 2 - 1)$$

という値を考えると、これは中心地 1、標準偏差 $(2/q)^{1/2}$ の正規分布(normal distribution)に従う。この χ^2/q (variance of the fit)の値を解析結果の妥当性を評価するパラメータとして用い、解析を行なえばよい。すなわち、実測スペクトルと計算スペクトルとが平均として統計誤差の範囲内で一致した場合、実際に使用されるチャンネル数にもよるが、ほとんどの場合の χ^2/q 値は 0.9~1.1 の範囲に収まるはずである。逆に χ^2/q の値が 1.2 よりも大きい場合には、その解析結果は、実測スペクトルを十分に記述するものではないことを意味する。

本研究では実際に解析に用いたチャンネル数は、全 2048 チャンネル中の 500 チャンネルであった。実測スペクトルと計算スペクトルとを十分に小さな統計誤差の範囲で一致させるために、総計測数が 10^6 になるように寿命スペクトルを蓄積した。このとき、有意水準が 0.001 となり、 χ^2 分布による検定を行なった場合、 χ^2/q の値は 0.8~1.2 の範囲内にほぼ 99.9 %に収まり、帰無仮説を採択せず、その解析結果が実測スペクトルを十分に記述していないことを意味するのである。

陽電子寿命スペクトルの解析に用いる計算プログラムのうちで、現在もっとも凡用されているものは PATFIT - 88^[47] プログラムに含まれている POSITRONFIT および RESOLUTION である。POSITRONFIT^[48]では与えられた装置の分解能関数のもとに各寿命値及びその相対強度を計算し、RESOLUTION^[49]では分解能関数 $G(t)$ もパラメータとして χ^2/q が最小になるように内部計算できる。

実際の解析では、まず標準試料となる完全焼鈍試料(1 種類の陽電子の消滅サイトしか存在しない試料)の陽電子寿命スペクトルを RESOLUTION で解析し、装置の分解能関数、線源成分(試料中以外(^{22}Na と包んだカプトン箔等)で消滅した陽電子に起因するわずかな寿命成分)の寿命及び強度を決定する。得られた分解能関数と線源成分は、その後の各種処理を施した試料の一連の解析においては変化がないものとして固定して、POSITRONFIT によって以後の解析を行なう。またバックグラウンド B は有意の計測数変化が見られないスペクトルの長寿命成分の算術平均を用いる。

2.2.5 トラッピング・モデル

放射線障害防止法による法規制対象となる放射線の濃度は、密封線源においては 3.7 MBq 以上であるため、通常の陽電子寿命測定で用いる陽電子線源の濃度は 3.7 MBq 以下である。この「Bq」という単位は、単位時間あたりに崩壊する原子数である。すなわち陽電子寿命測定において陽電子線源から陽電子が放出される時間間隔は 3.7 MBq において約 0.3 μ s 程度である。これは陽電子の金属中における寿命(\sim ns)に比べて極めて長く、2 つ以上の陽電子が試料中に同時に存在することはほとんどない。つまり試料中に入射された陽電子が電子と対消滅した後に、次の陽電子が試料に入射される状況にあることを示している。このような場合、試料中に入射された陽電子の状態変化は、他の陽電子から影響を受けず、それぞれ独立に考えることができる。従って試料中に次々と入射される多数の陽電子の状態変化を考える際、すべての陽電子について時刻 $t = 0$ で入射され、他の陽電子と相互作用しないものと仮定して、全容電子の状態変化を統計的に取り扱うことが可能となる。この考え方と反応速度論的に数式化したものが次に示すトラッピング・モデル^{[28],[29]}(trapping model)である。

今回は簡単のために、結晶格子中に陽電子を捕獲する格子欠陥が 1 種類だけ存在する場合を考え、一度格子欠陥に捕獲された陽電子が再び自由な状態になること(detrapping)はないものとする。この時、完全結晶部と欠陥における陽電子数の時間変化は、次のような連立微分方程式で表される。

$$\frac{dn_f(t)}{dt} = -\lambda_f n_f(t) - \kappa n_f(t) \dots\dots\dots (式 2-8)$$

$$\frac{dn_d(t)}{dt} = -\lambda_d n_d(t) + \kappa n_f(t) \dots\dots\dots (式 2-9)$$

ここで、 $n_f(t)$ は時刻 t において完全結晶部で自由な状態にあるよう電子の個数、 $n_d(t)$ は時刻 t において格子欠陥に捕獲されている陽電子の個数、 λ_f は自由な常置におけるよう電子の消滅速度、 λ_d は格子欠陥に捕獲されている陽電子の消滅速度、 κ は陽電子が格子欠陥に捕獲される速度である。捕獲速度 κ (trapping rate)は、欠陥濃度 C と単位濃度の欠陥が陽電子を捕獲する速度 ν (比捕獲速度 ; specific trapping rate)の積として

$$\kappa = \nu C \dots\dots\dots (式 2 - 2)$$

で与えられる。

熱化された直後の陽電子はすべて自由な状態にあると仮定し、試料中の総陽電子数を 1 と規格化すれば、上述の微分方程式の初期条件は次のように書ける。

$$n_f(0)=1 \quad , \quad n_d(0)=0 \cdots \cdots \cdots \text{(式 2-11)}$$

この初期条件のもとに上述の微分方程式を解くと、

$$n_f(t)=\exp\{-(\lambda_f + \kappa)t\} \cdots \cdots \cdots \text{(式 2-12)}$$

$$n_d(t)=\frac{\kappa}{\lambda_f + \kappa - \lambda_d} [\exp(-\lambda_d t) - \exp\{-(\lambda_f + \kappa)t\}] \cdots \cdots \cdots \text{(式 2-13)}$$

となる。

従って、時刻 t において電子と対消滅する陽電子の個数(陽電子寿命スペクトル $T(t)$)は次のようになる。

$$\begin{aligned} T(t) &\equiv \lambda_f n_f(t) + \lambda_d n_d(t) \\ &= \frac{(\lambda_f + \kappa)(\lambda_f - \lambda_d)}{\lambda_f + \kappa - \lambda_d} \exp\{-(\lambda_f + \kappa)t\} + \frac{\lambda_d \kappa}{\lambda_f + \kappa - \lambda_d} \exp(-\lambda_d t) \cdots \cdots \cdots \text{(式 2-14)} \end{aligned}$$

ここで、

$$\left. \begin{aligned} \tau_0 &= \frac{1}{\lambda_f + \kappa}, & \tau_d &= \frac{1}{\lambda_d} \\ I_0 &= \frac{\lambda_f - \lambda_d}{\lambda_f + \kappa - \lambda_d}, & I_d &= \frac{\kappa}{\lambda_f + \kappa - \lambda_d} \end{aligned} \right\} \cdots \cdots \cdots \text{(式 2-15)}$$

とおくと、陽電子寿命スペクトル $T(t)$ は次式で表される。

$$T(t) = \frac{I_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) + \frac{I_d}{\tau_d} \exp\left(-\frac{t}{\tau_d}\right) \cdots \cdots \cdots \text{(式 2-16)}$$

ここで、 τ_0 は完全結晶部での見かけの陽電子寿命、 τ_d は格子欠陥での陽電子寿命、 I_0 は τ_0 成分の相対強度、 I_d は τ_d 成分の相対強度である。

このとき τ_0 を“見かけの陽電子寿命”としたのは、この項には陽電子の格子欠陥への捕獲速度 κ が含まれ ($\tau_0 \equiv 1/\lambda_0 = 1/(\lambda_f + \kappa)$)、完全結晶の陽電子寿命値

($\tau_f \equiv 1/\lambda_f$)より短い値となるからである。

測定される陽電子寿命スペクトルは、相対強度 I_0 及び I_d を持つ 2 つの寿命成分 τ_0 及び τ_d の項からなることになる。一般に $\tau_d > \tau_0$ であるので、測定された陽電子寿命スペクトルを 2 成分解析して得られた長寿命成分の τ_d 値から試料中に含まれる欠陥種を同定することができる。また次の関係式が得られる。

$$\kappa = I_d \left(\frac{1}{\tau_0} - \frac{1}{\tau_d} \right) = \nu C \dots\dots\dots (式 2-17)$$

この式より、陽電子寿命スペクトルの成分解析によって実験的に求まる値を代入することによって、その欠陥濃度 C を評価できる。

次に、結晶格子中に陽電子を捕獲する格子欠陥が 2 種類(転位と空孔)存在する場合を考える。ここでも、一度格子欠陥に捕獲された陽電子が再び自由な状態になること(detrapping)はないものとする。この時、完全結晶部と各格子欠陥における陽電子数の時間変化は、次のような連立微分方程式で表される。

$$\frac{dn_f(t)}{dt} = -\lambda_f n_f(t) - \kappa n_f(t) \dots\dots\dots (式 2-18)$$

$$\frac{dn_d(t)}{dt} = -\lambda_d n_d(t) + \kappa_d n_f(t) \dots\dots\dots (式 2-19)$$

$$\frac{dn_v(t)}{dt} = -\lambda_v n_v(t) + \kappa_v n_f(t) \dots\dots\dots (式 2-20)$$

ここで、 $n_d(t)$ は時刻 t において転位に捕獲されている陽電子の個数、 $n_v(t)$ は時刻 t において空孔に捕獲されている陽電子の個数、 λ_d は転位に捕獲されている陽電子の消滅速度、 λ_v は空孔に捕獲されている陽電子の消滅速度、 κ_d は陽電子が転位に捕獲される速度、 κ_v は陽電子が空孔に捕獲される速度である。

熱化された直後の陽電子はすべて自由な状態にあると仮定し、試料中の総陽電子数を 1 と規格化すれば、上述の微分方程式の初期条件は次のように書ける。

$$n_f(0)=1 \quad , \quad n_d(0)=0 \quad , \quad n_v(0)=0 \dots\dots\dots (式 2-21)$$

この初期条件のもとに上述の微分方程式を解くと、

$$n_f(t) = \exp\{-(\lambda_f + \kappa_d + \kappa_v)t\} \dots\dots\dots(\text{式 2-22})$$

$$n_d(t) = \frac{\kappa_d}{\lambda_f - \lambda_d + \kappa_d + \kappa_v} [\exp(-\lambda_d t) - \exp\{-(\lambda_f + \kappa_d + \kappa_v)t\}] \dots\dots\dots(\text{式 2-23})$$

$$n_v(t) = \frac{\kappa_v}{\lambda_f - \lambda_v + \kappa_d + \kappa_v} [\exp(-\lambda_v t) - \exp\{-(\lambda_f + \kappa_d + \kappa_v)t\}] \dots\dots\dots(\text{式 2-24})$$

となる。

従って、時刻 t において電子と対消滅する陽電子の個数(陽電子寿命スペクトル $T(t)$)は次のようになる。

$$T(t) \equiv \lambda_f n_f(t) + \lambda_d n_d(t) + \lambda_v n_v(t) \dots\dots\dots(\text{式 2-25})$$

$$\begin{aligned} &= \frac{(\lambda_f + \kappa_d + \kappa_v)[(\lambda_f - \lambda_v + \kappa_d)(\lambda_f - \lambda_d + \kappa_v) - \kappa_d \kappa_v]}{(\lambda_f - \lambda_d + \kappa_d + \kappa_v)(\lambda_f - \lambda_v + \kappa_d + \kappa_v)} \exp\{-(\lambda_f + \kappa_d + \kappa_v)t\} \\ &\quad + \frac{\lambda_d \kappa_d}{\lambda_f - \lambda_d + \kappa_d + \kappa_v} \exp(-\lambda_d t) + \frac{\lambda_v \kappa_v}{\lambda_f - \lambda_v + \kappa_d + \kappa_v} \exp(-\lambda_v t) \end{aligned}$$

ここで、

$$\left. \begin{aligned} \tau_0 &= \frac{1}{\lambda_f + \kappa_d + \kappa_v}, & I_0 &= \frac{[(\lambda_f - \lambda_v + \kappa_d)(\lambda_f - \lambda_d + \kappa_v) - \kappa_d \kappa_v]}{(\lambda_f - \lambda_d + \kappa_d + \kappa_v)(\lambda_f - \lambda_v + \kappa_d + \kappa_v)} \\ \tau_d &= \frac{1}{\lambda_d}, & I_d &= \frac{\kappa_d}{\lambda_f - \lambda_d + \kappa_d + \kappa_v} \\ \tau_v &= \frac{1}{\lambda_v}, & I_v &= \frac{\kappa_v}{\lambda_f - \lambda_v + \kappa_d + \kappa_v} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(\text{式 2-26})$$

とおくと、陽電子寿命スペクトル $T(t)$ は次式で表される。

$$T(t) = \frac{I_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) + \frac{I_d}{\tau_d} \exp\left(-\frac{t}{\tau_d}\right) + \frac{I_v}{\tau_v} \exp\left(-\frac{t}{\tau_v}\right) \dots\dots\dots(\text{式 2-27})$$

ここで、 τ_0 は完全結晶部での見かけの陽電子寿命、 τ_d は転位での陽電子寿命、 τ_v は空孔での陽電子寿命、 I_0 は τ_0 成分の相対強度、 I_d は τ_d 成分の相対強度、 I_v は τ_v 成分の相対強度である。

このとき τ_0 を“見かけの陽電子寿命”としたのは、この項には陽電子の格子欠陥への捕獲速度 κ_d 、 κ_v が含まれ ($\tau_0 \equiv 1/\lambda_0 = 1/(\lambda_f + \kappa_d + \kappa_v)$)、完全結晶の陽電子寿命値 ($\tau_f \equiv 1/\lambda_f$) より短い値となるからである。

測定される陽電子寿命スペクトルは、相対強度 I_0 、 I_d 、 I_v を持つ 3 つの寿命成分 τ_0 、 τ_d 、 τ_v の項からなることになる。一般に τ_d 、 $\tau_v > \tau_0$ であるので、測定された陽電子寿命スペクトルを 3 成分解析して得られた長寿命成分の値から試料中に含まれる欠陥種を同定することができる。

この考え方は n 種類の格子欠陥が存在する場合についても拡張でき、この場合陽電子寿命スペクトル $T(t)$ は次式のように $n+1$ 個の指数関数の和で表される。

$$T(t) = \frac{I_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) + \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \dots\dots\dots (式 2-28)$$

ここで、 τ_i は第 i 種の格子欠陥での陽電子寿命 I_i は τ_i 成分の相対強度である。すなわち個の場合でも、多成分解析によって原理的には各格子欠陥の種類の同定と定量評価が可能である。しかし、現在の装置の時間分解能では各格子欠陥における陽電子寿命値が大きく異なる場合以外は、3 成分以上の解析で有意な結果を得ることが困難である。ただし、既知の陽電子寿命値を固定するなど解析上工夫をすれば 3 成分以上における解析も可能となる。

次に、結晶格子中 2 種類の格子欠陥(転位と空孔)が存在し、入射されたすべての陽電子がこれら格子欠陥に捕獲されて消滅する場合を考える。ここでも、一度格子欠陥に捕獲された陽電子が再び自由な状態になること(detrapping)はないものとする。

$$\frac{dn_d(t)}{dt} = -\lambda_d n_d(t) \dots\dots\dots (式 2-29)$$

$$\frac{dn_v(t)}{dt} = -\lambda_v n_v(t) \dots\dots\dots (式 2-30)$$

ここで、 $n_d(t)$ は時刻 t において転位に捕獲されている陽電子の個数、 $n_v(t)$ は時刻 t において空孔に捕獲されている陽電子の個数、 λ_d は転位に捕獲されてい

る陽電子の消滅速度、 λ_v は空孔に捕獲されている陽電子の消滅速度である。

熱化された直後の陽電子はすべて自由な状態にあると仮定し、試料中の総陽電子数を 1 と規格化すれば、上述の微分方程式の初期条件は次のように書ける。

$$n_d(0) = \frac{\kappa_d}{\kappa_d + \kappa_v}, \quad n_v(0) = \frac{\kappa_v}{\kappa_d + \kappa_v} \dots\dots\dots (式 2-31)$$

κ_d は陽電子が転位に捕獲される速度、 κ_v は陽電子が空孔に捕獲される速度である。この初期条件のもとに上述の微分方程式を解くと、

$$n_d(t) = \frac{\kappa_d}{\kappa_d + \kappa_v} \exp(-\lambda_d t) \dots\dots\dots (式 2-32)$$

$$n_v(t) = \frac{\kappa_v}{\kappa_d + \kappa_v} \exp(-\lambda_v t) \dots\dots\dots (式 2-33)$$

となる。

従って、時刻 t における電子との対消滅する陽電子の個数(陽電子寿命スペクトル $T(t)$)は次式のようにになる。

$$\begin{aligned} T(t) &\equiv \lambda_d n_d(t) + \lambda_v n_v(t) \\ &= \lambda_d \frac{\kappa_d}{\kappa_d + \kappa_v} \exp(-\lambda_d t) + \lambda_v \frac{\kappa_v}{\kappa_d + \kappa_v} \exp(-\lambda_v t) \dots\dots\dots (式 2-34) \end{aligned}$$

ここで、

$$\begin{aligned} \tau_d &= \frac{1}{\lambda_d}, & I_d &= \frac{\kappa_d}{\kappa_d + \kappa_v} \\ \tau_v &= \frac{1}{\lambda_v}, & I_v &= \frac{\kappa_v}{\kappa_d + \kappa_v} \end{aligned} \dots\dots\dots (式 2-35)$$

とおくと、陽電子寿命スペクトル $T(t)$ は次式で表される。

$$T(t) = \frac{I_d}{\tau_d} \exp\left(-\frac{t}{\tau_d}\right) + \frac{I_v}{\tau_v} \exp\left(-\frac{t}{\tau_v}\right) \dots\dots\dots (式 2-36)$$

陽電子の平均寿命は次式で表される。

$$\tau_m = \frac{\int_0^\infty tT(t)dt}{\int_0^\infty T(t)dt} = \sum_{i=1}^n I_i \tau_i \dots\dots\dots (式 2-37)$$

一方、複数の格子欠陥を含む試料における陽電子寿命スペクトルを 1 つの指数関数で近似(1 成分解析)すると次式のように表される。

$$T(t) = \frac{1}{\tau_{\text{one}}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{one}}}\right) \dots\dots\dots (式 2-38)$$

消滅サイトが 2 種類以上存在する場合には、 τ_{one} は数学的・物理的根拠はないが、(式 2-37)で定義される平均寿命 τ_m にほぼ近い値をとると考えられ、 τ_{one} は試料中の格子欠陥の濃度や種類の変化の様子を概ね表してくれる便利なパラメータである。このパラメータは実際、資料中の格子欠陥の変化に敏感であるため、照射・急冷・加工等により導入された格子欠陥の有無の確認及び等時焼鈍における格子欠陥の回復ステージを決定するのに有用である。本研究では、便宜上 1 成分解析で得られた τ_{one} を τ_m と同じ平均寿命と呼ぶことにする。すなわち、実際の解析ではまず、得られた陽電子寿命スペクトルを(式 2-38)に基づく 1 成分解析を行ない、格子欠陥の回復ステージの概要を把握する。そして多成分解析を行い、詳細な格子欠陥の種類や濃度の同定を行なう。

2.3 陽電子寿命計算

2.3.1 DV-X α 分子軌道法

本研究では、電子状態の計算に DV-X α 分子軌道法を用いる。ここでは、DV-X α 法については簡単に紹介するにとどめ、陽電子寿命計算に焦点を絞り述べることにする。DV-X α 法についての詳細は文献[50]－[52]を参照して頂きたい。

分子やクラスター中の電子状態は Schrödinger 方程式を解くことで求められる。Slater^[53]の提案した交換相関ポテンシャルは

$$V_{xc\uparrow}(r) = -3\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho_{\uparrow}(r) \right]^{1/3} \dots\dots\dots (式 2-39)$$

であり、下向きスピンについても同様に表される。 ρ_{\uparrow} は上向きスピンの電子密

度であり、変数の α 値は $X\alpha$ 法の全エネルギーの値が Hartree-Fock 法の値と等しくなるようにして決めることができる。通常の分子軌道計算では、すべての原子について $\alpha = 0.70$ としても大きな誤差にはならない。

変分原理を適用すると解くべき一電子波動方程式である Hartree-Fock-Slater 方程式が導かれる。

$$h(r_1)\phi_k(r_1) = \varepsilon_k \phi_k(r_1) \cdots \cdots \cdots \text{(式 2-40)}$$

h および g は一電子に関するハミルトニアンおよび交換相関ポテンシャルである。

ここで、分子軌道を原子軌道の線形結合で表す LCAO (linear combination of atomic orbital) 近似を導入する。

$$\psi_k(r_1) = \sum_i c_{ik} \chi_i(r_1) \cdots \cdots \cdots \text{(式 2-41)}$$

χ_i は原子軌道を表す波動関数でこれが基底関数となる。これを Hartree-Fock-Slater 方程式に代入すると次の永年方程式が得られる。

$$(H - \varepsilon S)C = 0$$

$$H_{ij} = \int \chi_i^*(r_1) h(r_1) \chi_j(r_1) dr_1, S_{ij} = \int \chi_i^*(r_1) \chi_j(r_1) dr_1 \cdots \cdots \cdots \text{(式 2-42)}$$

共鳴積分 H_{ij} および重なり積分 S_{ij} が得られれば、系の波動関数と軌道エネルギーは、この永年方程式を解くことにより求められる。

DV- $X\alpha$ 法ではこの積分を数値的に行う。3次元空間にいくつかのサンプル点を選び、その点での原子軌道やポテンシャルの値を求め、各点の重みをかけて全サンプル点の和をとる。

一方、原子 ν に対する Schrödinger 方程式は次式で表される。

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V^\nu(r) \right] \chi_i^\nu(r) = \varepsilon_i^\nu \chi_i^\nu(r) \cdots \cdots \cdots \text{(式 2-43)}$$

ここで、 $V^\nu(r)$ は原子 ν のポテンシャル、 χ_i^ν と ε_i^ν は原子 ν の i 番目の軌道の波動関数およびエネルギー固有値である。上式を数値的に解いて、セルフコンシステントなポテンシャル、波動関数およびエネルギー固有値を求めることにより、

$-1/2 \cdot \nabla^2 \chi_i^\nu(r)$ が任意の点で求まる。したがって、 H_{ij} は

$$H_{ij} = \sum_k \omega(r_k) \chi_i^{\nu*}(r_\nu) [\varepsilon_j^\mu - V^\mu(r_\mu) + V(r)] \chi_j^\mu(r_\mu) \dots\dots\dots (式 2-44)$$

$$V_{\uparrow}(r_1) = - \sum_{\nu} \frac{Z_{\nu}}{r_{1\nu}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 - 3\alpha \left\{ \frac{3}{4\pi} \rho_{\uparrow}(r_1) \right\}^{1/3} \dots\dots\dots (式 2-45)$$

として計算できる。ここで、 r_k はサンプル点であり、 $\omega(r_k)$ はその点での重みである。軌道 i は原子 ν 、軌道 j は原子 μ に属するとし、 r_ν と r_μ は ν および μ の原子核位置からみた r_k の座標である。また V は系のポテンシャルである。

2.3.2 陽電子-電子相関関係

陽電子が完全結晶で非局在する Bloch 状態の場合、陽電子密度はあらゆる場所で小さい。したがって、陽電子は電子状態に影響を与えないと考えられ、電子状態は陽電子の存在しない純粋な電子系について計算される。電子の有効ポテンシャルは次のように表される。

$$v_{\text{eff}}(r) = -\phi(r) + v_{\text{xc}}(n_-(r)) \dots\dots\dots (式 2-46)$$

ここで、 $\phi(r)$ は原子核および電子からの Coulomb ポテンシャル、 v_{xc} は純粋な電子系における LDA 交換相関ポテンシャルを表す。陽電子が固体中で感じるポテンシャルは次式のように消滅陽電子密度の極限で表される。

$$V_+(r) = \phi(r) + V_{\text{corr}}(n_-(r)) \dots\dots\dots (式 2-47)$$

相関ポテンシャル V_{corr} は陽電子-電子相関エネルギー $E_{\text{corr}}[n_e, n_p]$ の陽電子密度についての導関数である。陽電子-電子相関エネルギーは消滅陽電子密度の極限で n_p に依存せず LDA を用いて

$$E_{\text{corr}}[n_e, n_p] = \int dr n_p(r) \varepsilon_c(n_e(r)) \dots\dots\dots (式 2-48)$$

と与えられる。ここで、 ε_c は電子気体中の非局在陽電子の相関エネルギーで

ある相関ポテンシャル $V_{\text{corr}}(\mathbf{r})$ は $\varepsilon_c(n_e(\mathbf{r}))$ に等しいことが分かる。 ε_c は Arponen と Pajanne^[54]によって計算された電子気体の結果をもとにして、Boroński と Nieminen^[55]によって $r_s = [3/4\pi n_-]^{1/3}$ をパラメータとした関数が与えられている。

$$V_{\text{corr}}(r_s)[\text{Ry}] = \begin{cases} \text{for } r_s \leq 0.302 \\ \quad -1.56/\sqrt{r_s} + (0.051\ln r_s - 0.081)\ln r_s + 1.14 \\ \text{for } 0.302 \leq r_s \leq 0.56 \\ \quad -0.92305 - 0.05459/r_s^2 \\ \text{for } 0.56 \leq r_s \leq 8.0 \\ \quad -13.15111/(r_s + 2.5)^2 + 2.8655/(r_s + 2.5) - 0.6298 \\ \text{for } r_s \geq 8.0 \\ \quad -179856.2768n_-^2 + 186.4207n_- - 0.524 \end{cases}$$

陽電子が欠陥に捕獲されて局在する場合、陽電子密度は電子密度と同じオーダーであるため、電子と陽電子の密度は同時にセルフコンシステントに解くべきである。しかしながら、非局在陽電子の場合と同様に陽電子は電子構造に影響を与えないとし、陽電子-電子相関ポテンシャルとエンハンスメント因子 (enhancement factor) は陽電子密度のゼロ極限で計算することによって計算を簡略化する手段が広く用いられている。このいわゆるコンベンショナルスキームは Boroński と Nieminen^[55]による 2 成分計算によって支持されている。

2.3.3 陽電子寿命計算

陽電子寿命 τ は陽電子消滅速度 λ の逆数として計算される。

$$\lambda = \pi r_e^2 c \int dr n_p(r) n_e(r) g_0(n_e(r)) \dots\dots\dots (式 2-49)$$

ここで、 r_e は古典電子半径、 c は光速、 g_0 は陽電子の周りに電子が集まってくる効果を表す、陽電子密度のゼロ極限における enhancement factor である。

Boroński と Nieminen ら^[55]が、一様電子ガス中に 1 つの陽電子がある場合の理論計算値とのフィッティングで得た関数を用いると enhancement factor は

$$g_0(r_s) = 1 + 1.23r_s + 0.9889r_s^{3/2} - 1.482r_s^2 + 0.3956r_s^{5/2} + r_s^3/6 \dots\dots\dots (式 2-50)$$

で与えられる。

陽電子の Schrödinger 方程式は Kimball と Shortley^[56]により提案された差分法に基づく方法を用いる。陽電子のポテンシャルは 3 次元メッシュの格子点で計算される。あるメッシュ点でのラプラス演算子 ∇^2 は隣接するメッシュ点での値を用いて計算される。

すなわち、Schrödinger 方程式

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi(r)+V(r)\psi(r)=\varepsilon\psi(r) \dots\dots\dots (式 2-51)$$

は、一連の代数方程式

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{\psi_{i+1,j,k}-2\psi_{i,j,k}+\psi_{i-1,j,k}}{h_x^2}+\frac{\psi_{i,j+1,k}-2\psi_{i,j,k}+\psi_{i,j-1,k}}{h_y^2}+\frac{\psi_{i,j,k+1}-2\psi_{i,j,k}+\psi_{i,j,k-1}}{h_z^2}\right)+V_{i,j,k}\psi_{i,j,k}=\varepsilon\psi_{i,j,k} \dots\dots\dots (式 2-52)$$

に置き換えられる。 h_x, h_y, h_z は、それぞれ x, y, z 方向での隣接する格子点の間隔である。そして、陽電子波動関数 ψ に対応するエネルギー固有値 ε は次のように求められる。

$$\varepsilon = \frac{\sum_{i,j,k}\left\{-\frac{1}{2}\psi_{i,j,k}\left(\frac{\psi_{i+1,j,k}+\psi_{i-1,j,k}}{h_x^2}+\frac{\psi_{i,j+1,k}+\psi_{i,j-1,k}}{h_y^2}+\frac{\psi_{i,j,k+1}+\psi_{i,j,k-1}}{h_z^2}\right)+\left(\frac{1}{h_x^2}+\frac{1}{h_y^2}+\frac{1}{h_z^2}+V_{i,j,k}\right)\psi_{i,j,k}^2\right\}}{\sum_{i,j,k}f_{i,j,k}\psi_{i,j,k}^2} \dots\dots\dots (式 2-53)$$

$f_{i,j,k}$ は重み付けの因子である。 $\partial\varepsilon/\partial\psi_{i,j,k}$ とおくことにより、

$$\psi_{i,j,k} = \frac{\frac{\psi_{i+1,j,k}+\psi_{i-1,j,k}}{h_x^2}+\frac{\psi_{i,j+1,k}+\psi_{i,j-1,k}}{h_y^2}+\frac{\psi_{i,j,k+1}+\psi_{i,j,k-1}}{h_z^2}}{2\left(\frac{1}{h_x^2}+\frac{1}{h_y^2}+\frac{1}{h_z^2}+V_{i,j,k}-\varepsilon\right)} \dots\dots\dots (式 2-54)$$

が得られ、上の 2 式を繰り返し用いることで最適化される。

非局在陽電子の場合、陽電子に対する境界条件は Wigner-Seitz 胞の表面での波動関数の法線方向の 1 階微分が 0 となることである。通常は、 $k = 0$ の状態のみが必要とされる。一方、局在化陽電子の場合は、捕獲サイトから十分離れた点での波動関数の値が"0"になることが要求される。

参考文献

- [1] P. A. M. Dirac: Proc. Camb. Phil. Soc. 26(1930) 361.
- [2] C. D. Anderson: Science. New Series 76(1932) 238.
- [3] C. D. Anderson: Phys. Rev. 43(1933) 491-494.
- [4] F. Joliot: Compt. Rend. 197(1933) 1622-1625.
- [5] F. Joliot: Compt. Rend. 198(1934) 81-83.
- [6] J. Thibaud: Compt. Rend. 197(1933) 1629-1632.
- [7] J. Thibaud: Phys. Rev. 45(1934) 781-787.
- [8] O. Klemperer: Proc. Cambridge Phil. Soc. 30(1934) 347.
- [9] A. I. Alichanian, A. I. Alichanow and L. A. Arzimovitch: Nature 137(1936) 879.
- [10] R. Beringer and C. G. Montgomery: Phys. Rev. 61(1942) 222-224.
- [11] S. DeBenedetti, C. L. Cowan and W. R. Konneker: Phys. Rev. 76(1949) 440.
- [12] J. W. M. DuMond, D. A. Lind and B. B. Watson: Phys. Rev. 75(1949) 1226-1239.
- [13] S. DeBenedetti and H. J. Riching: Phys. Rev. 85(1952) 377-378.
- [14] M. Deutsch and S. C. Brown: Phys. Rev. 85(1952) 1047-1048.
- [15] R. E. Bell and R. L. Graham: Phys. Rev. 90(1953) 644-654.
- [16] A. T. Stewart: Positron Annihilation, ed. By A. T. Stewart and L. O. Roelling, (Academic Press, N. Y., 1967) pp. 17.
- [17] D. R. Gustafson, A. R. Mackintosh and D. J. Zaffaraon: Phys. Rev. 130(1963) 1455.
- [18] D. R. Gustafson, A. R. Mackintosh: Phys. Lett. 5(1963) 234.
- [19] I. K. Mackenzie, G. F. O. Langstroth, B. T. A. Mckee and C. G. White: Canad. J. Phys. 42(1964) 1837.

- [20] A. T. Stewart, J. H. Kusmiss and R. H. March: Phys. Rev. 132(1963) 495.
- [21] I. Ya. Dekhtyar, D. A. Levina and V. S. Mikhalekov: Dokl. Akad. Nauk., S. S. S. R, 156(1964) 795 (Soviet Phys. Doklady 9(1964) 492).
- [22] I. Ya. Dekhtyar, V. S. Mikhalekov and S. G. Sakharova: Dokl. Akad. Nauk., S. S. R, 168(1966) 785 (Soviet Phys. Doklady 4(1966) 537).
- [23] A. A. Adamenko, I. Ya. Dekhtyar and V. S. Mikhalekov: Dokl. Akad. Nauk., S. S. S. R, 173(1967) 1291 (Soviet Phys. Doklady 12(1969) 374).
- [24] A. A. Adamenko, I. Ya. Dekhtyar and V. S. Mikhalekov: Dokl. Akad. Nauk., S. S. S. R, 181(1968) 68 (Soviet Phys. Doklady 13(1969) 702).
- [25] H. Weisberg and S. Berko: Phys. Rev. 154(1967) 249-257.
- [26] B. T. A. McKee, H. M. B. Bird and I. K. MacKenzie: Bull. Am. Phys. Soc. 12 (1967) 687.
- [27] S. Berko and J. C. Erskine: Phys. Rev. Lett, 19(1967) 307.
- [28] D. C. Connors and R. N. West: Phys. Lett. 30A(1969) 24-25.
- [29] B. Bergersen and M. J. Stott: Solid State Commun. 7(1969) 1203-1205.
- [30] W. Brandt (ed.): Positron Solid-State Physics, (North-Holland, Amsterdam, 1983).
- [31] P. J. Schultz and K.G. Lynn: Rev. Mod. Phys. 60(1988) 701-779.
- [32] 日本アイソトープ協会編集: 陽電子計測の科学, (日本アイソトープ協会, 東京, 1993).
- [33] A. Ishii: Positrons at Metallic Surfaces, (Trans Tech Pub., Aedermannsdorf, 1993).
- [34] M. J. Puska and R. M. Nieminen: Rev. Mod. Phys. 66(1994) 841-897.
- [35] P. Asoka-Kumar, K. G. Lynn and D. O. Welch: J. Appl. Phys. 76(1994) 4935-4982.
- [36] A. Dupasquier and A. P. Mills jr. (eds.): Positron Spectroscopy of Solids, (IOS Press, Amsterdam, 1995).
- [37] 村上悠紀雄, 團野皓文, 小林昌敏: 放射線データブック, (地人書館, 東京, 1982) pp.15-16.
- [38] R. B. Firestone and V. S. Shirley (eds.): Table of Isotopes, 8th ed., (John Wiley,

New York, 1996) pp. 42-43.

- [39] G. E. Lee-Whiting: Phys. Rev. 97(1955) 1557-1558.
- [40] W. Brandt and J. Reinheimer: Phys. Lett. 30A(1971) 109-110.
- [41] I. K. MacKenzie: Positron Solid-State Physics, ed. by W. Brandt, (North- Holland, Amsterdam, 1983) pp. 196-260.
- [42] M. J. Puska and R. M. Nieminen: J. Phys. F: Met. Phys. 13(1983) 333-346.
- [43] Y. Shirai, K. Matsumoto, G. Kawaguchi and M. Yamaguchi: Materials Science Forum, 105-110(1992) 1225-1228.
- [44] M. Doyama: J. Phys. Soc. Jpn. 33(1972) 1495.
- [45] A. Seeger: Appl. Phys. 4(1974) 183-199.
- [46] B. T. A. McKee, W. Triftshäuser and A. T. Stewart: Phys. Rev. Lett. 28(1972) 358-360.
- [47] P. Kirkegaard, N. J. Pedersen and M. Eldrup: PATFIT-88 - A Data Processing System for Positron Annihilation Spectra on Mainframe and Personal Computers. RISO-M-2740, (Riso National Laboratory, Denmark, 1989).
- [48] P. Kirkegaard and M. Eldrup: Comput. Phys. Commun. 7(1974) 401-409.
- [49] P. Kirkegaard, M. Eldrup, O. E. Mogensen and N. J. Pedersen: Comput. Phys. Commun. 23(1981) 307-335.
- [50] A. Rosen, D. E. Ellis, H. Adachi and F. W. Averill: J. Chem. Phys., **65** (1976) 3629-3634.
- [51] H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko: J. Phys. Soc. Jpn, **45** (1978), 875-883.
- [52] H. Adachi: Materials Transactions JIM **38** (1997) 485-502.
- [53] J. C. Slater: "Quantum Theory of Molecules and Solids, vol.4, McGraw-Hill (1974).
- [54] J. Arponen and E. Pajanne: Ann. Phys. (N.Y.), 121 (1979) 343-389.
- [55] E. Boroński and R. M. Nieminen: Phys. Rev. B **34** (1986) 3820-3831.
- [56] G. E. Kimball and G. H. Shortley: Phys. Rev. **45** (1934) 815-820.

第 3 章 AB₂ 型水素吸蔵合金 ZrMn₂ の水素化に伴うナノ構造変化

3.1 緒言

第 1 章で述べたように水素吸蔵合金は雰囲気の水素圧力や温度を制御することで、安全に多量の水素を吸蔵・放出させることが可能な合金である。そこで、燃料電池自動車などの水素貯蔵タンクとしての使用が期待されている。しかし、実用化にはさらなる高容量化や水素吸蔵・放出繰り返し特性の向上などが求められている。

1970 年代以降、金属に水素を吸蔵させると、高密度の転位が形成されることが TEM 観察や X 線回折測定で報告され^{[1]-[3]}、格子欠陥形成も繰り返し水素吸蔵・放出特性の劣化原因の一つとして考えられるようになった。しかし最近まで格子欠陥についての詳細な研究はなされず、1990 年代以降ようやく代表的な水素吸蔵合金 LaNi₅ について研究が行われ始めた^{[4]-[14]}。陽電子寿命測定は微量の格子欠陥の検出が可能であるという特徴の他に、欠陥種を識別できるという特徴を有している。本章では水素化に伴う格子欠陥形成について全く調べられていない AB₂ 型水素吸蔵合金 ZrMn₂ 合金について陽電子寿命測定を用いることで水素化に伴うナノ欠陥構造変化を明らかにすることを目的とする。

3.2 実験方法

3.2.1 試料作製

Zr(99.6wt.%), Mn(99.9wt.%)をアルゴン雰囲気中でアーク溶解炉にて溶製した。このインゴット試料をシリカチューブ内に Ar ガスと共に封入し 1353 K、43.2 ks の均質化焼鈍を行い、炉内にて徐冷した。これを放電加工機により 10 × 10 × 1 mm³ のサイズに切り出し、氷酢酸と過塩素酸を 90 : 10 の割合の混合液で 273 K で電解研磨を行った。

3.2.2 水素吸蔵過程における格子欠陥形成

ZrMn₂ の水素化過程における格子欠陥の形成プロセスを調べるために、Fig3-1 に示す水素雰囲気での陽電子寿命測定装置を作製した。この装置は水素圧を負荷したままの状態すなわち in-situ で陽電子寿命が測定できる。完全焼鈍体の

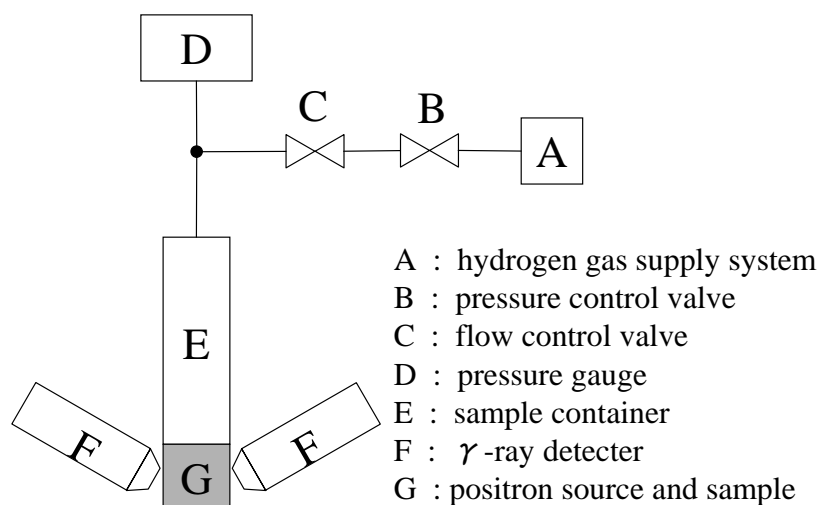


Fig.3-1 水素雰囲気下陽電子寿命測定装置の模式図

ZrMn₂ を Fig.3-1 に示す G の部分に陽電子線源とともにセットした。

測定水素圧力 0.6 MPa を負荷後、直ちに水素ガスの供給を停止し、水素化反応が平衡に達するまで保持した。平衡に達した後、陽電子寿命測定を行った。この水素の導入－水素化－陽電子寿命測定の一連の操作を試料の水素化反応が完全に終わるまで繰り返し行った。充分水素化した試料を 86.4 ks の間真空排気を行い、脱水素化した。そして脱水素化後の試料についても陽電子寿命測定を行

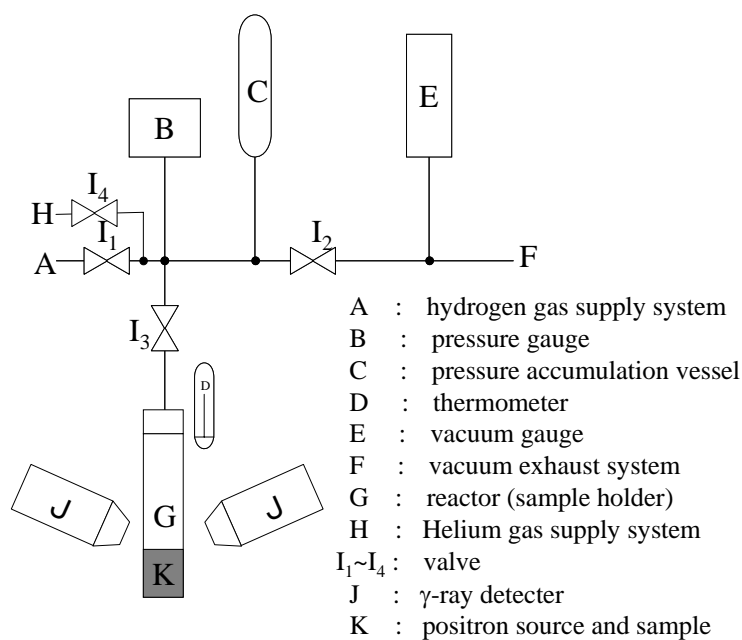


Fig3-2 圧力組成等温線及び陽電子寿命同時その場測定装置

った。

脱水素化した試料に対して焼鈍温度 373~1173 K、間隔 50 K、焼鈍時間 900 s の条件で等時焼鈍を行った。等時焼鈍過程において室温で陽電子寿命測定を行った。

3.2.3 陽電子寿命及び圧力組成等温線(PCT)同時その場測定

水素吸蔵過程における格子欠陥形成を水素濃度の関数として調べるために、Fig.3-2 に示す陽電子寿命及び圧力組成等温線(PCT)同時その場測定装置を作製した。PCT 曲線は Sievert's 法の原理^{[15]-[20]}に基づいて 296 K で行った。陽電子寿命測定は各水素濃度で水素化反応が平衡に達したことを確認した後に行った。

3.3 実験結果

3.3.1 水素吸蔵過程における格子欠陥形成

作製した ZrMn_2 の組成は、EPMA の結果から Mn-rich な $\text{ZrMn}_{2.3}$ であったが、単相であった。また X 線回折プロファイルにおいても ZrMn_2 以外からの回折ピークは現れなかった。この結果は $\text{ZrMn}_{3.8}$ の組成まで MgZn_2 型の C14 構造を有するという F. Pourarian らの結果と一致する^{[21],[22]}。

陽電子寿命スペクトルの解析は完全焼鈍体の $\text{ZrMn}_{2.3}$ で得られた陽電子寿命スペクトルを RESOLUTION^[23] というプログラムで解析し、完全焼鈍体の陽電子寿命値と分解能関数を求めた。この解析によって求めた分解能関数を用いて、すべての陽電子寿命スペクトルを POSITRONFIT EXTENDED^{[24],[25]} というプログラムで解析した。 $\text{ZrMn}_{2.3}$ の完全焼鈍体の陽電子寿命値は 122 ps と低い値であった。

一定水素圧力(0.6 MPa)下での ZrMn_2 の水素吸蔵過程における陽電子寿命変化を Fig.3-3 に示した。水素化前の陽電子寿命値は 122 ps であった。水素化時間 0.9 ks から陽電子寿命値は上昇し、3 ks において 192 ps となった後、平均陽電子寿命値はほぼ一定であった。解析の妥当性を表す variance の値も陽電子寿命値の上昇と共に 1 から大きく離れ、陽電子寿命の長い成分が出現したことがわかる。吸蔵した水素を放出させても平均陽電子寿命値は 192 ps から低下しなかった。すなわち水素化物そのものによって陽電子寿命値が上昇したのではなく、格子

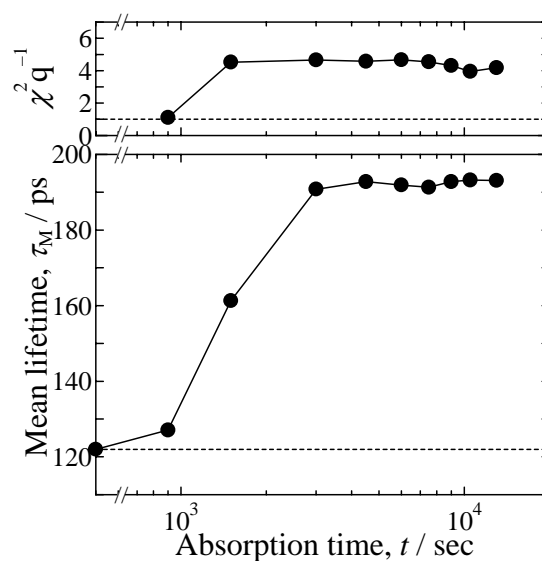


Fig.3-3 296 K での ZrMn_2 の水素吸蔵過程における陽電子寿命変化

欠陥が形成されたことを示唆している。

水素化を行った試料について等時焼鈍を行った結果を Fig.3-4 に示した。水素放出後の陽電子寿命値は約 192 ps であった。陽電子寿命値は 523 K から上昇し、673 K でピークを示した。陽電子寿命値が焼鈍中にこのような増加挙動を示すのは、試料中に過剰の空孔が存在し、それらが集合してマイクロボイドを形成するときだけである。すなわち ZrMn_2 中に水素化により大量の空孔が形成されたことを示している。その後 1173 K まで焼鈍を行っても陽電子寿命値は 180 ps と高いままで、格子欠陥が残留している。

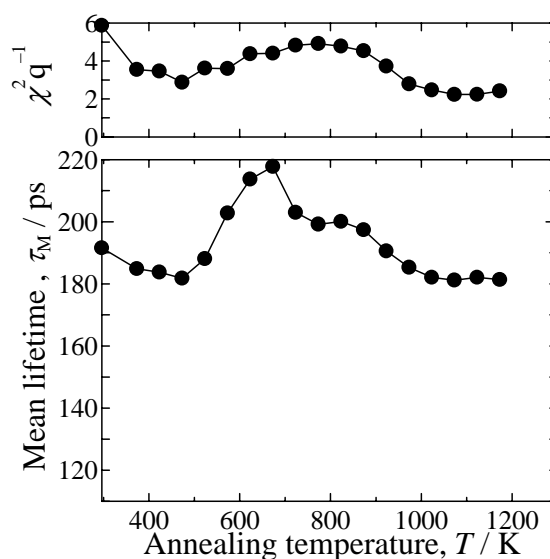


Fig.3-4 296 K で水素化した ZrMn_2 の等時焼鈍における陽電子寿命変化

3.3.2 陽電子寿命及び PCT 同時その場測定

296 K で陽電子寿命及び PCT 同時その場測定を行った結果を Fig.3-5 に示した。水素圧力が 0.6 MPa になるまで水素をほとんど吸蔵しなかった。水素圧力が 0.6 MPa 以下の水素固溶体領域において水素圧力に依存せず、陽電子寿命値はほぼ一定であった。すなわち水素固溶だけでは格子欠陥は導入されないことを示している。

水素圧力が 0.6 MPa になると、PCT 曲線にプラトーが現れ水素化物相が形成されたことがわかる。その際陽電子寿命値も増加を始めた。水素濃度 H/M (金属原子に対する水素原子の比率) = 0.6 付近で平均陽電子寿命値は 188 ps で飽和した。この値は上記 3.3.1 の充分水素化した際の陽電子寿命値とほぼ同じ値である。

$H/M = 0.6$ 以上の水素濃度になると陽電子寿命値は変化しなかった。脱水素化した際、陽電子寿命値は約 5 ps 減少したが、水素吸蔵前の陽電子寿命値 128 ps まで戻らなかった。

陽電子寿命及び PCT 同時その場測定を行った試料についても等時焼鈍を行った。その結果を Fig.3-6(a)、(b)に示す。Fig.3-6(a)で陽電子寿命値は、523 K から増加し、623 K でピークを示した。773 K 以降は 1223 K まで焼鈍を行ったが、陽電子寿命値はほとんど変化することなく、170 ps であった。これは完全結晶の陽電子寿命値 128 ps に比べて非常に高い値であった。この一連の陽電子寿命変化は一定水素圧力(0.6 MPa)下で水素化を行った後の試料における Fig3-4 の結果とよく対応し、過剰空孔の存在とそのクラスタリングを明確に示している。

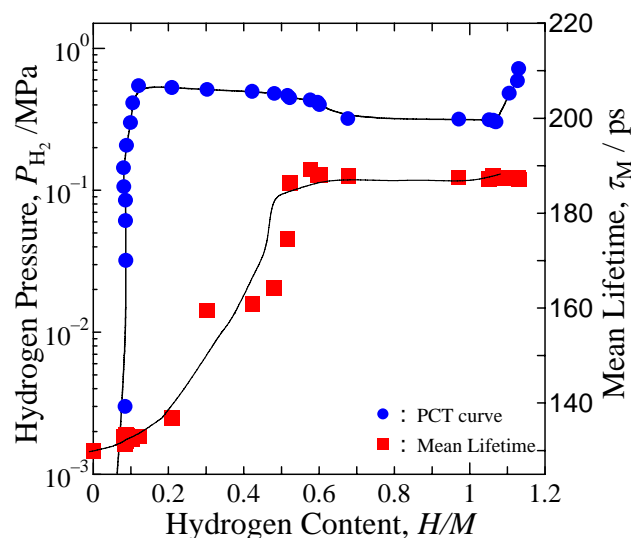


Fig3-5 296 K での $ZrMn_2$ の陽電子寿命及び PCT 曲線同時その場測定

等時焼鈍過程における1成分解析では variance の値が1より大きく離れていたため多成分解析を行った結果を Fig.3-6(b)に示した。水素化直後 168 ps と 400 ps の陽電子寿命値を示す成分が検出された。これらはそれぞれ転位と空孔集合体による陽電子寿命値である。ZrMn₂は水素化直後から比較的大きな空孔集合体を形成していることが明らかとなった。空孔集合体の陽電子寿命値及び相対強度の両方が Fig.3-6(a)でクラスタリングが見られた 523 K から変化した。このことから ZrMn₂ の空孔の移動温度は 523 K であることがわかる。

転位の陽電子寿命成分は 1173 K まで焼鈍を行っても相対強度が 90%以上であった。このことから、水素化により形成される転位は非常に高密度かつ安定に存在していることが分かる。

陽電子寿命及びPCT 同時その場測定における多成分解析の結果を Fig.3-7 に示した。水素化物が形成されるまで格子欠陥に起因した陽電子寿命成分は観察できなかった。水素化物が形成されると、転位による 164 ps の陽電子寿命成分が現れた。その後、水素濃度 H/M = 0.5 までは、この陽電子寿命成分の相対強度が増加し続けた。H/M = 0.5 以上の水素濃度から 200 ps 以上の大きな陽電子寿命成分が新たに現れた。この値は一般の金属及び合金の単空孔としては高すぎるので、空孔集合体による陽電子寿命値である。このことから H/M = 0.5 においてすでに空孔が形成されていることが明らかとなった。水素濃度が高くなっても、

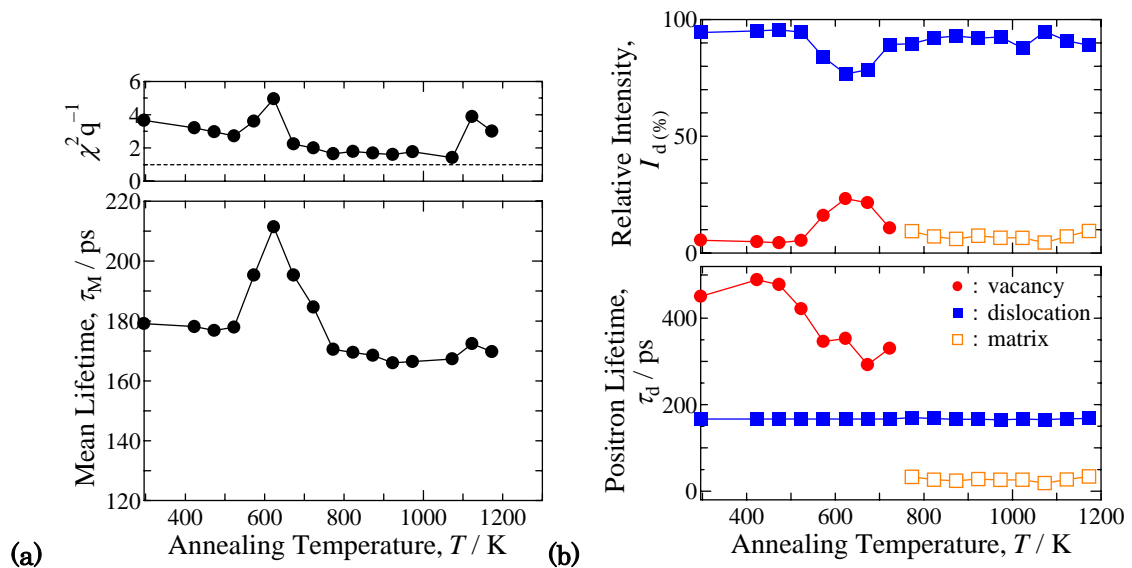


Fig.3-6 296 K で水素化した ZrMn₂ の等時焼鈍における陽電子寿命変化
(a)1 成分解析、(b)多成分解析

空孔集合体と転位の相対強度はほとんど変化しなかった。空孔集合体を形成するためには、単空孔を形成する必要がある。従って単空孔は $H/M = 0.5$ より低濃度の領域で形成されることが示唆される。

3.4 考察

3.4.1 欠陥構造

水素化前の $ZrMn_{2.3}$ の陽電子寿命値は 122 ps であった。水素を吸蔵させると平均陽電子寿命値は 192 ps まで上昇した。この試料は組成が Mn-rich になっており、組成のずれを補正するためには不正原子か空孔が導入される。もし空孔の導入により組成のずれを補正する場合、 $ZrMn_{2.3}$ の組成では 10^{-2} オーダーの空孔が導入されているはずである。この場合平均陽電子寿命値は空孔での値に飽和現象を示し、格子欠陥が導入されても陽電子寿命値は変化しないと予想される。実際には水素を吸蔵させると格子欠陥の形成による明瞭な陽電子寿命値の上昇が見られた。これにより $ZrMn_2$ は不正原子の導入により構造を維持していることが明らかとなった。

3.4.2 水素化に伴う格子欠陥形成

水素を放出しても陽電子寿命値は水素化前の 122 ps に戻らなかったもので、水素吸蔵過程で見られた陽電子寿命値の上昇は、水素の侵入による体積の増大で

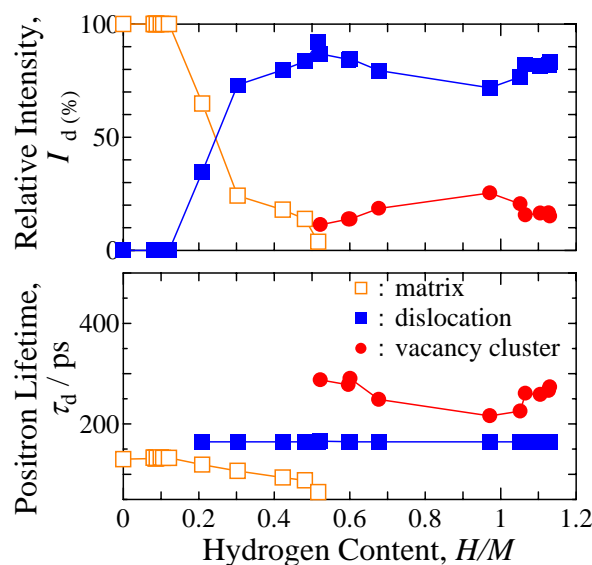


Fig.3-7 296 K での $ZrMn_2$ の陽電子寿命及び PCT 曲線同時その場測定 (多成分解析)

はなく、格子欠陥形成に起因した変化であることが明らかとなった。V. Essen ら^[22]は水素化後の ZrMn_2 の格子定数が水素化前に比べて大幅に増大していることから格子欠陥形成を示唆しているが、 ZrMn_2 の格子欠陥形成を直接観察したのは今回が初めてである。

523 K から空孔のクラスタリングに起因した陽電子寿命値の増加及び減少が現れた。すなわち ZrMn_2 は水素化により空孔が形成されたことが明らかとなった。水素吸蔵合金や純金属は水素化により高密度の転位が形成されることは知られているが、空孔の形成が発見できたのは今回が初めてである。また 1173K まで焼鈍を行ったが、陽電子寿命値は依然高いままであり、試料中に格子欠陥が残存していることがわかる。金属や水素吸蔵合金に水素を吸蔵させると高密度の転位が形成され、転位がセル構造を形成しやすいことが知られている^{[13][14]}。従って 1173 K でも陽電子寿命値が高いのは転位がセル構造を形成し安定化したためだと考えられる。

陽電子寿命及び PCT 同時その場測定において水素吸蔵圧が 0.6 MPa になるまで水素をほとんど吸蔵しなかった。これは活性化した ZrMn_2 の水素吸蔵圧力 0.07 MPa に比べて非常に高い^[22]。これは H. Inui ら^[26]が LaNi_5 において報告している格子欠陥形成のためのオーバプレッシャーであると考えられる。水素固溶体の状態において陽電子寿命値は変化せず、格子欠陥が形成されなかった。しかし、水素化物の形成が始まると陽電子寿命値は増加し、格子欠陥形成が起こった。その後、水素濃度と共に転位の陽電子寿命成分の相対強度が増大した。このことから水素化物の増加と共に格子欠陥量も増大していることがわかる。

$\text{H/M} = 0.5$ 以上の水素濃度領域において平均陽電子寿命値はほとんど変化しなかった。これは格子欠陥の形成が止まったように見えるが、これは平均陽電子寿命値が飽和現象を示したためである。飽和現象を起こしても、空孔と転位の存在比が変化するとその相対強度は変化する。しかし、相対強度も変化していないことから、 $\text{H/M} = 0.5$ 以上でも空孔集合体と転位がほぼ同じ割合で形成されていると考えられる。

今回発見した水素化に伴う空孔形成現象は、現在までに知られている熱平衡空孔、構造空孔、照射損傷、塑性変形などの空孔形成メカニズムでは説明ができない特異なものである。この空孔形成は水素化物形成に伴って生じているこ

とから水素化物の形成と密接な関係があることがわかる。

3.5 結論

AB₂ 型水素吸蔵合金 ZrMn₂ の水素吸蔵過程に陽電子寿命法を適用し以下の結論を得た。

1. ZrMn₂ も他の水素吸蔵合金と同様に水素吸蔵時に転位が高密度に形成されることが明らかとなった。
2. 水素を吸蔵させると大量の空孔が形成されることが明らかとなった。この空孔形成は現在まで知られている空孔形成メカニズムでは説明が出来ない新しい現象である。
3. 空孔は水素化物の形成と同時に形成される。また形成された空孔は熱平衡濃度に対して桁違いに過剰となっており、3 次元的な大きな空孔集合体となる。

参考文献

- [1] T. Schober: Phys. Stat. Sol.a, 29 (1975) 395-406.
- [2] E. Ho, H. A. Goldverg, G. C. Weatherly and F. D. Manchester: Acta Metallurgica, 27 (1979) 841-853.
- [3] G. J. C. Carpenter, J. F. Watters: J. Nucl. Mater., 73 (1978) 190-197.
- [4] P. Thompson, D. E. Cox and J. B. Hastings: J. Appl. Cryst., 20(1987) 79-83.
- [5] P. Thompson, J. J. Reilly and J. B. Hastings: J. Less-Common Met., 129 (1987) 105-114.
- [6] E. Wu, E. Mac A. Gray and E. H. Kisi: J. Appl. Crystallogr., 31 (1998) 356-362.
- [7] E. Wu, E. MacA. Gray and D. J. Cookson: J. Alloy. Compd., 330-332 (2002) 229-233.
- [8] R. Cerny, J. -M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guegan and K. Yvon: J. Appl. Crystallgr., 33(2000) 997-1005.
- [9] Y. Nakamura, K. Oguro, I. Uehara and E. Akiba: J. Alloy. Compd., 298(2000) 138-145.

- [10] Y. Nakamura, K. Oguro, I. Uehara and E. Akiba: Int. J. Hydrogen Energy, 25 (2000) 531-537.
- [11] Y. Nakamura and E. Akiba: J. Alloy. Compd., 308 (2000) 309-318.
- [12] T. Yamamoto, H. Inui and M. Yamaguchi: Intermetallics 9 (2001) 987-991.
- [13] G. -H. Kim, S. -G. Lee, K. -Y. Lee, C. -H. Chun and J. -Y. Lee: Acta Metall. Mater., 43 (1995) 2233-2240.
- [14] G. -H. Kim, C. -H. Chun, S. -G. Lee and J. -Y. Lee: Acta Metall. Mater., 42 (1994) 3157-3161.
- [15] 大角泰章: 水素貯蔵合金(1985)
- [16] 大角泰章: 増補金属水素化物—その物性と応用(1986)
- [17] 大角泰章: 水素貯蔵合金データブック(1986)
- [18] 野村勁, 小野修一郎: 化学工学, 49(1985), 630
- [19] 野村勁, 秋葉悦夫, 石堂善彦, 早川博, 小野修一郎: 化学研究報告, 85(1990), No.3, 89~98
- [20] JIS H 7201 水素吸蔵合金の圧力—組成等温線(PCT 線)の測定法, (1991)
- [21] F. Pourarian, V. K. Shinha, W. E. Wallace and H. K. Smith: J. Less-Common Met., 88 (1982) 451-458.
- [22] V. Essen and H. K. J. Buschow: Mater. Res. Bull., 15 (1980) 1149-1155.
- [23] P. Kirkegaard, M. Eldrup, O. E. Morgensen and N. Pedersen: Computer Phys. Commun., 23 (1981) 307-335.
- [24] P. Kirkegaard, M. Eldrup: Computer Phys. Commun., 3 (1972) 240-255.
- [25] P. Kirkegaard, M. Eldrup: Computer Phys. Commun., 7 (1974) 401-409.
- [26] T. Yamamoto, H. Inui and M. Yamaguchi: Intermetallics 9 (2001) 987-991.
- [27] G. D. Sandrock, J. J. Murray, M. L. Post and J. B. Taylor: Mat. Res. Bull., 17 (1982) 887-894.
- [28] 大角泰章: 水素吸蔵合金—その物性と応用—
- [29] S. Kuranaka, T. Gamo, Y. Morita: J. Alloy. Compd., 253-254 (1997) 268-271.

第 4 章 AB₅ 型水素吸蔵合金の水素化に伴うナノ構造変化

4.1 緒言

第 3 章において AB₂ 型水素吸蔵合金 ZrMn₂ は水素吸蔵過程において転位だけでなく、空孔も形成されることが明らかとなった。この空孔形成現象を現在知られている空孔形成メカニズムで説明することは困難なため、この現象が他の水素吸蔵合金でも生じるのかは非常に興味深い。AB₅ 型水素吸蔵合金は優れた水素吸蔵特性を有することが古くから知られており、現在ニッケル水素電池の電極材として使用されたりしている。そしてこの AB₅ 型水素吸蔵合金の水素吸蔵過程における格子欠陥については近年、X 線や中性子線回折測定や TEM 観察により詳細な研究が行われている^{[1]-[11]}。しかし、これらの報告でも空孔が形成されるという結果は得られていない。これは他の手法では空孔が形成されてもはっきりとしたシグナルが現れないためだと考えられる。そこで本章では空孔の観察が可能な陽電子寿命測定を用いて、AB₅ 型水素吸蔵合金の水素化に伴う欠陥構造変化についての知見を得ることを目的とした。

4.2 実験方法

NdNi₅

Nd(purity 99.9%)と Ni(purity 99.97%)をアルゴン雰囲気中でアーク溶解を行い NdNi₅ を作製した。インゴットをアルゴン雰囲気中、1223 K、12 時間で均質化処理をした後、放電加工機で 10 × 10 × 1 mm³ に切り出した。切り出した試料表面の歪み層や酸化膜を取り除くために、エタノールと過塩素酸を 80 : 20 の割合の混合液で 253 K において電解研磨を行った。

水素化

試料はバルク状態のまま 3.2.3 で用いた In-situ 陽電子寿命測定装置の試料ホルダーにセットした。PCT 曲線－陽電子寿命同時測定を 296 K で行った。PCT 曲線は Sievert's 法の原理^{[13]-[18]}に基づいてバルブの操作を行い測定した。完全に水素化後脱水素化した試料をシリカチューブに真空封入し、焼鈍温度 373～1223 K、間隔 50 K、焼鈍時間 900 s の条件で等時焼鈍を行った。各等時焼鈍後室温で陽電子寿命測定を行った。また様々な水素吸蔵量(H/M = 0.18、0.7、0.8、1.2)まで水

素化を行った試料についても等時焼鈍を行い、その過程について陽電子寿命測定を行った。

LaNi₅

試料として La-rich (LaNi_{4.8})、Ni-rich (LaNi_{5.2}) と化学量論組成の 3 種類の LaNi₅ を用いた。LaNi₅ は高純度化学研究所製の純度 99.9% のものを用いた。また La-rich 及び Ni-rich 合金はこの LaNi₅ 母合金と純度 99.99% の Ni と純度 99.9% の La をそれぞれアルゴン雰囲気でアーク溶解にて溶製した。3 種類の合金の均質化及び歪取りのため、シリカチューブにアルゴン封入し、1223 K で 86.4 ks の焼鈍を行った。これらの試料を X 線解析及び EDX 測定により試料組成を確認した。その後、陽電子寿命測定用に放電加工で $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ のサイズに切り出し、電解研磨を行った。電解研磨は、エタノールと過塩素酸を体積比 4:1 の割合の電解液で温度 233 K、電圧 8 V で行った。これらの試料を室温にて陽電子寿命測定を行った。そしてこの完全焼鈍体の試料中に熱平衡空孔を導入するために、3 種類の合金をシリカチューブにアルゴン封入し、1473 K で 1.8 ks 保持し、氷水中に急冷した。その後、上述の条件で電解研磨を行い、陽電子寿命測定を行った。

水素化

水素吸蔵過程における陽電子寿命変化を調べるために 3.2.2 の Fig.3-1 に示した装置を用いた。4.2.2 で作製した完全焼鈍体 LaNi₅ を G の部分に陽電子線源とともにセットした。一連の水素化方法は 3.2.2 と同じである。充分水素化した試料を 86.4 ks の間真空排気を行い、脱水素化した。そして脱水素化後の試料についても陽電子寿命測定を行った。

脱水素化した試料はシリカチューブに真空封入し、焼鈍温度 373~1223 K、間隔 50 K、焼鈍時間 900 s の条件で等時焼鈍を行った。等時焼鈍過程において室温で陽電子寿命測定を行った。

電子線照射

LaNi₅ 中の単空孔の熱的安定性を調べるために電子線照射を行った。使用した試料は高純度化学研究所製の LaNi₅(purity 99.9%)である。電子線照射は大阪府立

大学先端化学研究所にて、照射エネルギー8 MeV、電子のドーズ量 $1.0 \times 10^{17} \text{ e/cm}^2$ の条件で行った。照射中試料温度の上昇を防ぐため試料ホルダーを水冷した。電子線照射後の試料についてもシリカチューブに真空封入し、焼鈍温度 373～523 K、間隔 50 K、焼鈍時間 900 s の条件で等時焼鈍を行った。等時焼鈍過程において室温で陽電子寿命測定を行った。

陽電子寿命及び PCT 同時その場測定

陽電子寿命及び PCT 同時その場測定装置は 3.2.3 で用いた In-situ 陽電子寿命測定装置の試料ホルダーにセットした。PCT 曲線－陽電子寿命同時測定を 296 K で行った。完全に水素化後、脱水素化した試料をシリカチューブに真空封入し、焼鈍温度 373～1223 K、間隔 50 K、焼鈍時間 900 s の条件で等時焼鈍を行った。各等時焼鈍後室温で陽電子寿命測定を行った。また水素化初期における空孔形成を調べるために、様々な水素濃度($H/M = 0.65, 0.38, 0.14$)の試料を作製した。これら各種水素濃度の試料を脱水素化した後、シリカチューブに真空封入し、焼鈍温度 373～1223 K、間隔 50 K、焼鈍時間 900 s の条件で等時焼鈍を行った。各等時焼鈍後室温で陽電子寿命測定を行った。

熱放出スペクトル測定

水素と空孔の相互作用を調べるために水素の放出スペクトルを測定した。水素化は水素圧 3.0 MPa で行い、脱水素化はロータリーポンプで 1 時間以上真空排気することで行った。熱放出スペクトルの測定は圧力変化及び Q-Mass による水素の直接検出と 2 種類の方法にて行った。

圧力変化による熱放出スペクトルは昇温速度 2.0 K/s、昇温温度 1100 K の条件で行った。電離真空計の値と実際の脱水素量との間の誤差を校正するために水素量が既知の ZrH_2 についても熱放出スペクトルを行った。

Q-Mass を用いた熱放出スペクトルは 50 cc/min でヘリウムを流し、水・水素・水蒸気・ヘリウムの強度を測定した。昇温速度 3.3 K/min、昇温温度 1073 K の条件で熱放出スペクトルを測定した。

4.3 実験結果

4.3.1 NdNi₅ の陽電子寿命及び PCT 同時その場測定

EPMA の結果、作製した NdNi₅ は単相と確認された。また X 線回折プロファイルにおいても他の合金からのブラッグピークは現れなかった。NdNi₅ の完全焼鈍体の陽電子寿命値は 128 ps と非常に低い値であった。

陽電子寿命及び PCT 同時その場測定の結果を Fig.4-1 に示した。初期活性化過程の水素吸蔵圧力は、活性化した NdNi₅ の水素吸蔵圧力 2 MPa に比べて高い値であった^[19]。この高い吸蔵圧力の原因は、H. Inui らが LaNi₅ で報告している格子欠陥形成のためのオーバプレッシャーであると考えられる^[9]。

水素固溶体の領域において陽電子寿命値は全く変化しなかった。すなわち水素固溶だけでは格子欠陥の形成が起こらないことが明らかとなった。これは第 3 章の ZrMn₂ における結果と一致する。水素化物の形成が始まると平均陽電子寿命値が急激に増加した。その後平均陽電子寿命値は 175 ps まで上昇し、一定の値を示した。その後水素を放出させても陽電子寿命値は低下せず、さらに 10 ps 程上昇した。水素吸蔵に伴う平均陽電子寿命値の上昇は第 3 章で示した ZrMn₂ の結果と同様に水素化物そのものによってではなく、格子欠陥形成のためであることがわかる。また格子欠陥形成は水素化物の形成と共に生じているため、水素化物の形成と密接な関係があることがわかる。

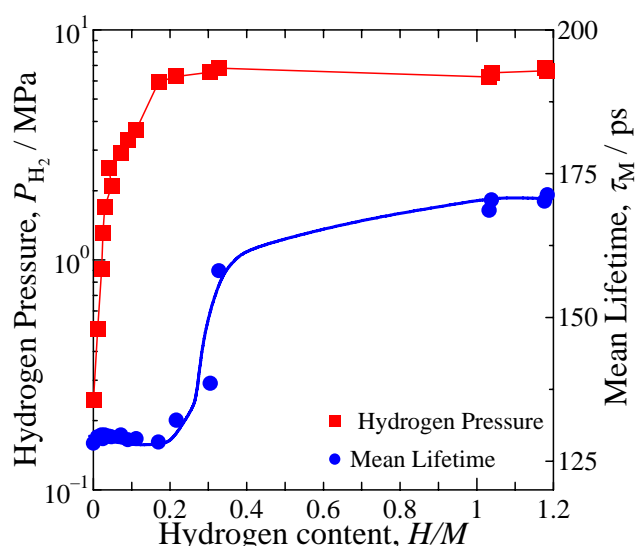


Fig.4-1 NdNi₅ の 296 K での陽電子寿命及び PCT 同時その場測定
(1 成分解析)

Fig.4-2 に水素化・脱水素化後の NdNi_5 の等時焼鈍過程における陽電子寿命変化を示す。脱水素化直後、平均陽電子寿命値は、187 ps であった。平均陽電子寿命値は 423 K から増加し、523 K でピークを示した。これは空孔のクラスタリング挙動で、 NdNi_5 においても水素化により大量の空孔が形成されることが明らかとなった。その後陽電子寿命値は、823 K と 1073 K で若干減少した。これは試料中に残存していた格子欠陥が回復したことを示している。しかし、1223 K まで焼鈍を行っても陽電子寿命値は完全焼鈍体の値まで戻らなかった。これらは転位がセル構造を形成して安定化したためであると考えられる。

これらの過程を多成分解析した結果を Fig.4-3 に示す。水素化直後 154 ps と 193 ps の陽電子寿命値を示す成分が検出された。第一原理計算を用いて LaNi_5 の単空孔の陽電子寿命値を求めた結果 180 ps であった。 NdNi_5 と LaNi_5 は結晶構造も同じで電子状態もそれほど変化すると思えない。154 ps は単空孔の陽電子寿命値より短く、完全結晶の陽電子寿命値より長いため転位による陽電子寿命値とみなせる。また 193 ps は単空孔の陽電子寿命値よりも長いため空孔集合体の陽電子寿命値である。

423 K から空孔集合体の陽電子寿命値が焼鈍温度と共に上昇し、その相対強度が減少した。これは空孔集合体が移動可能となり、クラスタリングしながら回復している様子を示している。すなわちこの結果から水素化により空孔が形成

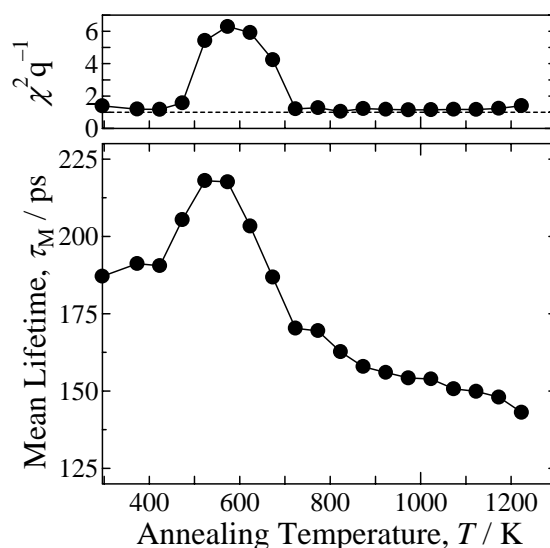


Fig.4-2 296 K で水素化・脱水素化した NdNi_5 の等時焼鈍過程における陽電子寿命変化 (1 成分解析)

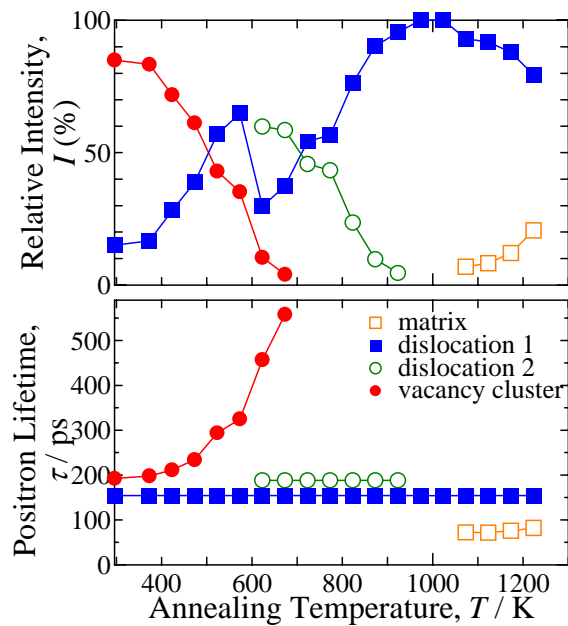


Fig.4-3 296 K で水素化した NdNi_5 の等時焼鈍過程における陽電子寿命変化 (多成分解析)

されたことが明確になった。

623 K において 188 ps の新たな陽電子寿命成分が現れた。この陽電子寿命成分は一定の陽電子寿命値を示したまま、その相対強度が減少している。このような回復挙動を示すのは転位である。また空孔が移動可能となった後にこの陽電子寿命成分が観察されたことから、これは空孔の 2 次欠陥である転位ループに

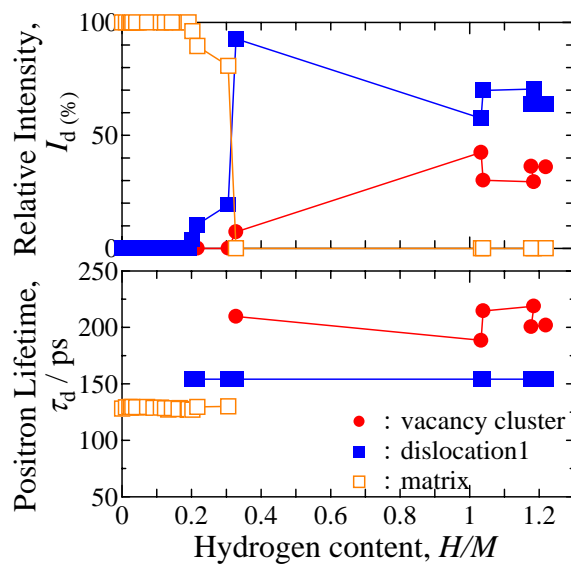


Fig.4-4 NdNi_5 の 296 K での陽電子寿命及び PCT 同時その場測定 (多成分解析)

よる陽電子寿命成分と考えられる。973 K において 154 ps の転位の陽電子寿命値だけとなるが、この温度においても陽電子は飽和現象を示しマトリックス成分は現れない。このことから高密度の転位が形成されていることが明らかとなった。また水素化直後にはこれら高密度の転位による陽電子寿命成分を凌駕するほどの空孔集合体の陽電子寿命成分が検出されていることから、空孔も高濃度に形成されることがわかる。

陽電子寿命及び PCT 同時その場測定の結果を Fig.4-4 に示す。水素固溶体領域においては格子欠陥の形成は観察されなかった。H/M = 0.2 付近から 154 ps の陽電子寿命成分が観察された。この相対強度は水素濃度と共に急激に増大し、H/M = 0.3 付近ですでに陽電子が飽和現象を示した。またこのとき 200 ps 程度の空孔集合体の陽電子寿命値が観察できた。200 ps という陽電子寿命値

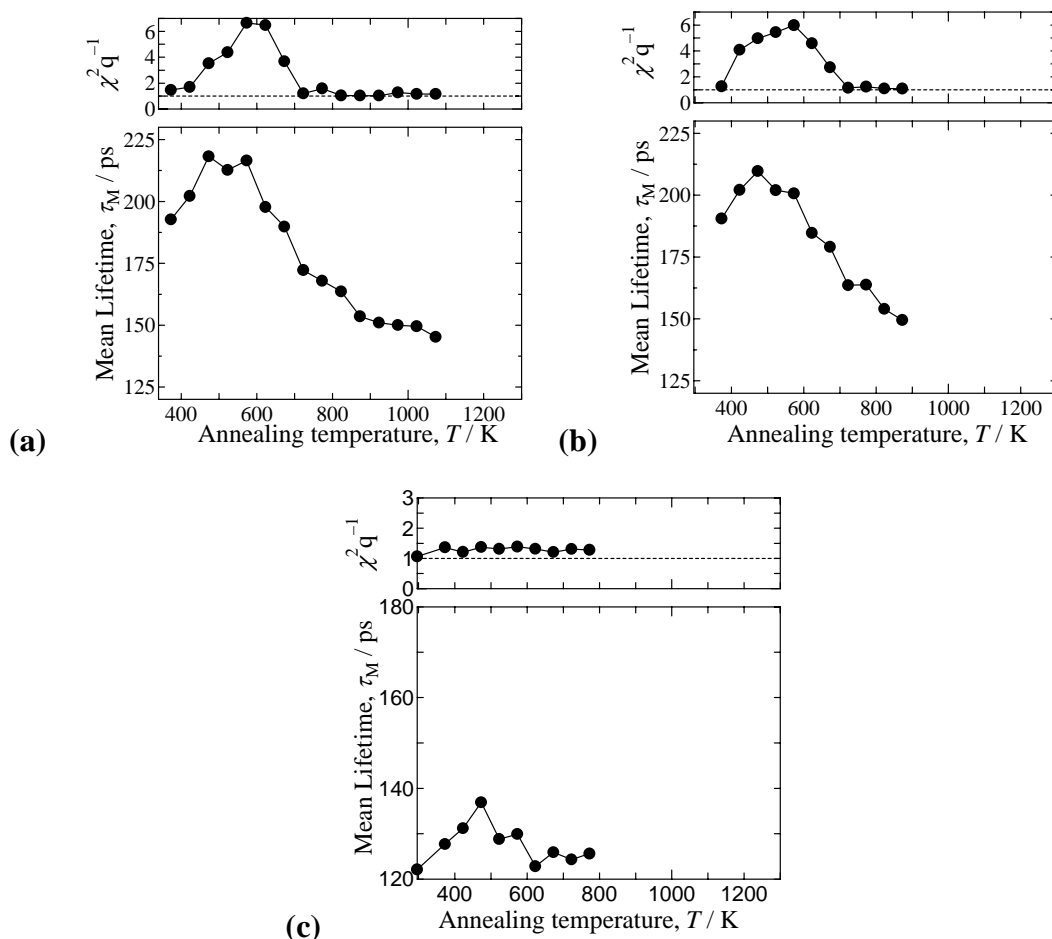


Fig.4-5 様々な水素濃度まで水素化し、その後脱水素化したの NdNi₅ の等時焼鈍過程における陽電子寿命変化
(1 成分解析): (a) H/M = 0.8、(b) H/M = 0.7、(c) H/M = 0.18

は以下に述べるように LaNi_5 の第一原理計算の結果、2～3 重空孔程度の空孔集合体の陽電子寿命値である。 NdNi_5 においても 2～3 重空孔程度の空孔集合体がすでに形成されていると考えられる。空孔集合体は単空孔のクラスタリングで形成されるので、 $\text{H/M} = 0.3$ より低濃度領域で単空孔が形成されているはずである。単空孔の陽電子寿命成分が抽出されなかったのは、転位と空孔の陽電子寿命値が近いこと分離が困難であったためであろう。

Fig.4-5 には水素濃度 $\text{H/M} = 0.8, 0.7, 0.18$ まで水素化し、その後脱水素化した試料の等時焼鈍過程における陽電子寿命変化を示した。Fig.4-1 の陽電子寿命及び PCT 同時その場測定の結果 2 相共存状態の $\text{H/M} = 0.3$ から 1.0 までの間で陽電子寿命測定が行えなかったが、Fig.4-5(a)、(b)の脱水素化直後の陽電子寿命値が約 190 ps で $\text{H/M} = 1.2$ の試料と同じ値であった。また空孔のクラスタリング(423 K)と転位の回復(823 K と 1073 K)に伴う陽電子寿命値の減少が同じ温度領域で現れ、かつ同程度の陽電子寿命の変化が現れた。これらは $\text{H/M} = 1.2$ の試料とほぼ同じ挙動である。

Fig.4-5(c)は $\text{H/M} = 0.18$ の試料の結果で、水素化において数 ps しか陽電子寿命値の増加は起こらなかった。これは陽電子寿命及び PCT 同時その場測定の結果と一致する。焼鈍過程において 423 K から陽電子寿命値の増加が認められ 473 K でピークを示した。これは低水素濃度であるが、すでに空孔が導入されている

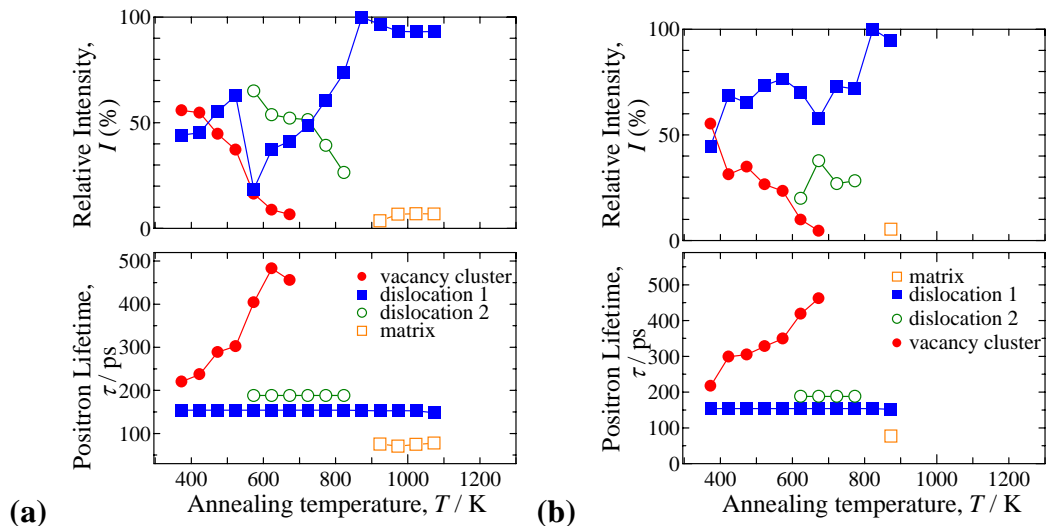


Fig.4-6 様々な水素濃度まで水素化し、その後脱水素化したの NdNi_5 の等時焼鈍過程における陽電子寿命変化 (多成分解析): (a) $\text{H/M} = 0.8$ 、(b) $\text{H/M} = 0.7$

ことを示す。陽電子寿命値は 623 K で水素化前の値に戻っており、試料中の格子欠陥が完全に回復している。この温度は充分水素化した試料に導入された転位の回復温度と比較するとかなり低温である。従ってこの水素濃度では転位が形成されていないことがわかる。すなわち水素化に伴う格子欠陥形成は転位より先に空孔が形成されることが示唆される。

Fig.4-6 には $H/M = 0.8$ 、 0.7 の試料の等時焼鈍における多成分解析の結果を示す。 $H/M = 0.18$ の試料は、欠陥量が少なく多成分解析を行えなかった。

4.3.2 非化学量論組成を持つ LaNi_5 の欠陥構造

EDX による組成分析の結果、化学量論組成の LaNi_5 は単相であったが、Ni-rich 合金は極少量の Ni 相を、La-rich 合金は La-rich な第 2 相を極少量含んでいた。この La-rich な第 2 相は Yamamoto らにより報告された $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ と考えられる^[20]。

各試料の X 線回折プロファイルを Fig.4-7 に示す。Ni-rich 合金においてのみ Ni 相の(111)のブラッグピークが観測された。La-rich 合金の第 2 相における回折ピークは観測できなかった。 LaNi_5 でも他の相によるブラッグピークは観測できなかった。

X 線回折測定より求めた 3 種の試料の格子定数とセル体積を Fig.4-8 に示す。Ni 濃度が増加すると a 軸の格子定数は減少し、c 軸の格子定数は増加した。またセル体積は Ni 濃度の増加と共に減少した。この結果は P. A. M. Dirac による報告

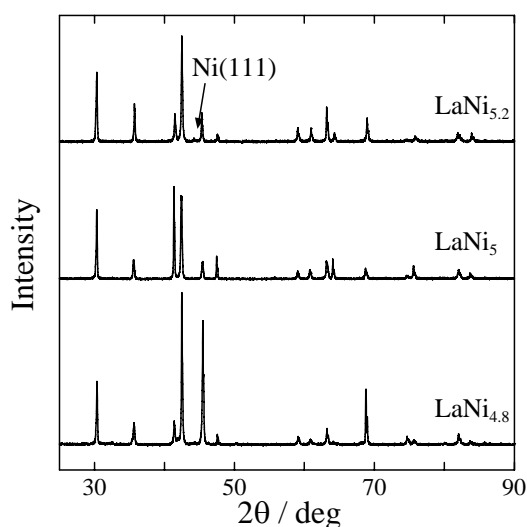


Fig.4-7 LaNi_5 系合金の X 線回折プロファイル

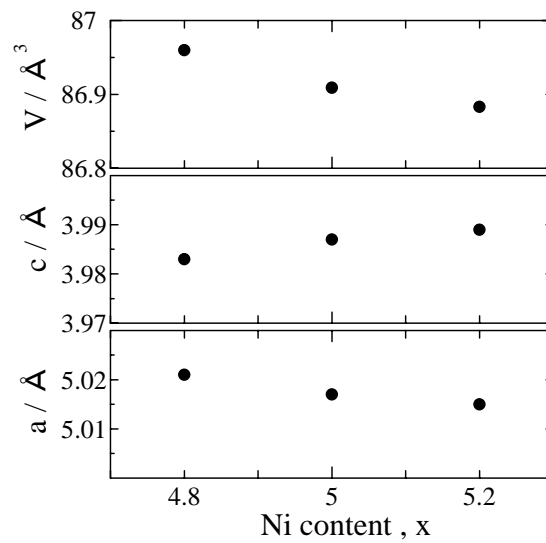


Fig.4-8 LaNi₅ 系合金の格子定数とセル体積の組成依存性

と一致した^[21]。

炉冷材と急冷材の陽電子寿命値の組成依存性について Fig.4-8 に示す。炉冷材の陽電子寿命値はNi濃度の増加と共に減少した。これはNi-richになるに従って、セル体積が減少し、電子密度が増加したためである。また variance の値はほぼ 1 であり、陽電子の消滅サイトが 1 種類であることがわかる。これらの試料を急冷すると陽電子寿命値は 20 ps 以上上昇した。この原因は急冷時に凍結された空

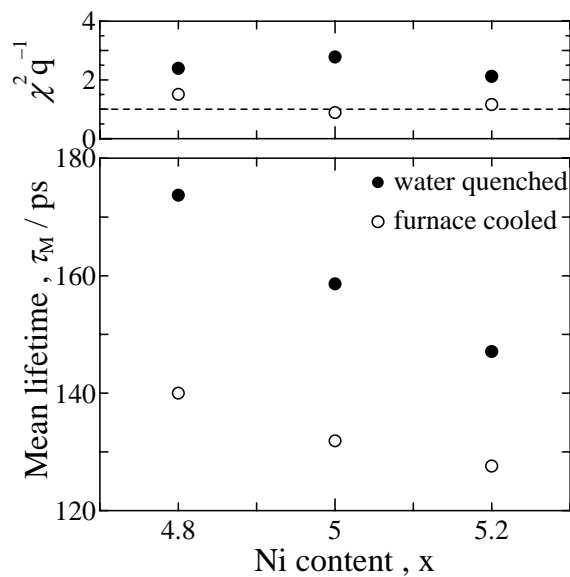


Fig.4-9 LaNi₅ 系合金の陽電子寿命値の組成依存性

孔である。

LaNi₅ が組成のずれを空孔の導入で補われると仮定すると、組成のずれの半分が空孔となり、陽電子寿命値は 180 ps で飽和現象を示すはずである。今回の測定から炉冷材の陽電子寿命値は低く、完全結晶での値に近いことがわかる。このことから LaNi₅ 合金には構造空孔が存在せず、組成のずれを不正原子の導入することで構造を維持することが明らかとなった。

4.3.3 水素吸蔵過程における陽電子寿命測定

Fig.4-10 に室温で水素圧力 0.6 MPa で水素化した際の水素吸蔵時間に対する平均陽電子寿命値の変化を示す。吸蔵開始から 10⁴ s 付近まで陽電子寿命値は、ほとんど変化しなかった。10⁴~10⁵ s にかけて、平均陽電子寿命値は急激に増加し 186 ps となった。115 ks 以降平均陽電子寿命値は飽和した。

この試料を脱水素化すると平均陽電子寿命値はさらに 6 ps 上昇し、完全焼鈍体の値 129 ps に戻らなかった。すなわち、水素化による平均陽電子寿命変化は不可逆的なもので、格子欠陥の形成のために生じたことがわかる。

脱水素化後の試料の等時焼鈍過程における平均陽電子寿命値変化を Fig.4-11 に示した。平均陽電子寿命値は 423 K から増加し、523 K でピークを示した後 623 K まで減少した。この平均陽電子寿命値の増加・減少挙動は、多量に存在し

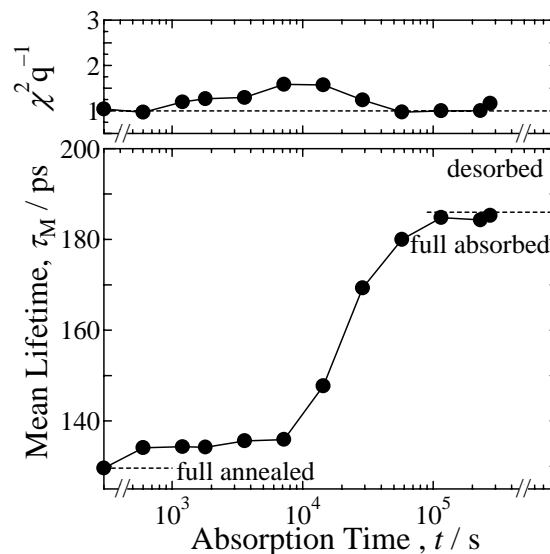


Fig.4-10 LaNi₅ の 296 K、0.6MPa での水素吸蔵過程に伴う陽電子寿命変化

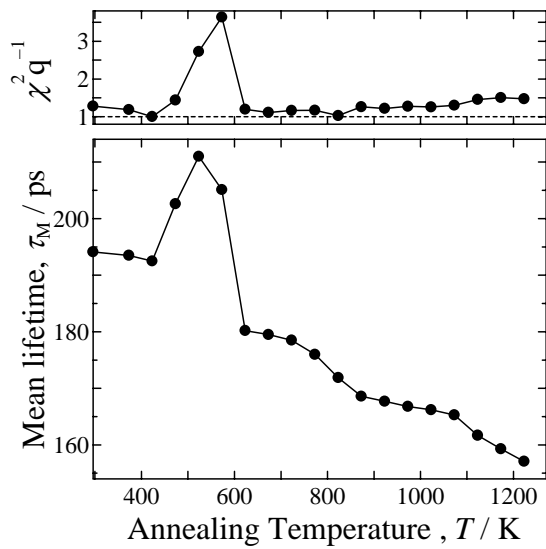


Fig.4-11 296 K で水素化した LaNi_5 の等時焼鈍過程における陽電子寿命変化
(1 成分解析)

ていた空孔が移動し空孔集合体を形成する際にだけ現れるものである。その後陽電子寿命値は 723 K と 1073 K で減少した。これは試料中に回復温度の異なる 2 種類の格子欠陥が存在していることを示唆する。1223 K まで焼鈍しても、陽電子寿命値は 129 ps まで減少せず、水素化で導入された格子欠陥がまだ試料中に残存していることがわかった。

Fig.4-12 にはこの等時焼鈍過程における陽電子寿命スペクトルを多成分解析

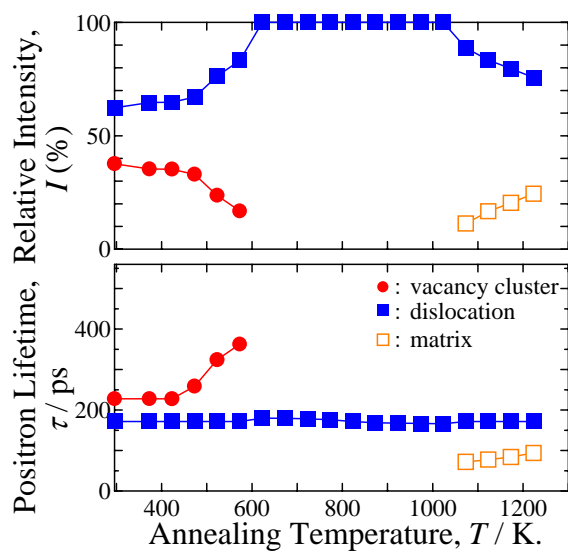


Fig.4-12 296 K で水素化した LaNi_5 の等時焼鈍過程における陽電子寿命変化
(多成分解析)

した結果を示す。脱水素化直後に 150 ps と 200 ps の陽電子寿命成分が現れた。 LaNi_5 の単空孔の陽電子寿命値は第一原理計算の結果 180 ps であった。150 ps の陽電子寿命値は空孔の陽電子寿命値より短く、完全結晶の陽電子寿命値より長いことから転位の陽電子寿命値である。200 ps はこの単空孔の陽電子寿命値よりも長いことから空孔集合体の陽電子寿命値である。

Fig.4-12 で陽電子寿命値が上昇した 473 K から 200 ps の陽電子寿命成分の陽電子寿命値が焼鈍温度の増加と共に大きくなった。すなわち空孔のクラスタリング挙動を示す。このことから 200 ps は空孔の陽電子寿命値であり、水素化により空孔が導入されたことが明らかとなった。また空孔の移動温度は 473 K である。

この空孔集合体のサイズを判断するために、第一原理計算により空孔集合体のクラスターサイズと陽電子寿命値の関係を求めた。その結果を Fig.4-13 に示す。 La サイトの単一空孔の陽電子寿命値は 259 ps と非常に高い値であり、今回測定された 200 ps とは大きな差があり、この空孔が La 空孔とは考えられない。そこで空孔集合体の陽電子寿命計算は Ni サイトの最近接の原子を空孔に置き換え Ni サイトのみの空孔集合体として行った。空孔集合体の陽電子寿命値は空孔集合体のサイズの増大と共に大きくなった。これは Puska らによる純金属の理論計算の結果とも同じ傾向である^[22]。本計算から、実測された 200 ps は 2 重空孔程度の空孔集合体による陽電子寿命値と考えられる。E. H. Kisi らは水素化させた

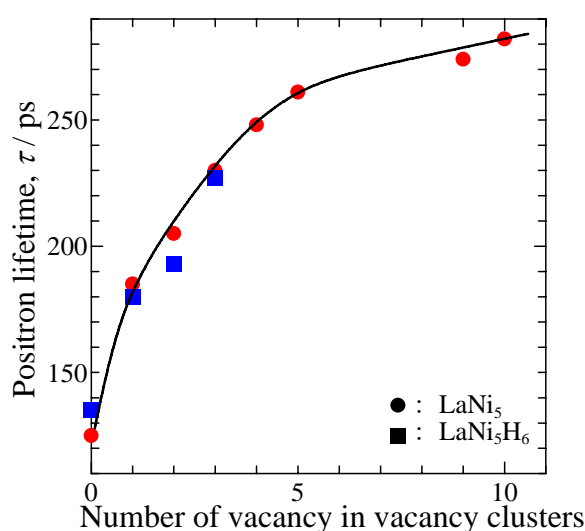


Fig.4-13 LaNi_5 の Ni サイトにおける空孔集合体の陽電子寿命理論計算値

LaNi₅ に等時焼鈍を行った際の中性子線回折測定において、473 K 付近で格子定数の比 c/a の値が大きく変化することを示している^[23]。 c/a の値の変化は試料中に転位ループ、空孔、格子間原子、双極子や小さな析出物が存在するときに変化するので、転位以外にこのようなタイプの格子欠陥が水素化で形成されたことを示唆している。しかし、今回のように水素化に伴う空孔をはっきりと示した実験結果は存在しない。

1073 K から転位成分の相対強度が減少し、回復し始めていることがわかる。1073 K までマトリックス成分は現れず、非常に高密度な転位が形成されたことがわかる。1223 K まで焼鈍を行っても転位成分の相対強度はまだ 70% と非常に高く、転位が大量に残存していることがわかる。

4.3.4 空孔の熱的安定性

Fig.4-14 に電子線照射した LaNi₅ の等時焼鈍過程における平均陽電子寿命寿命変化を示す。電子線照射直後の陽電子寿命値は 160 ps で、variance の値も 1 であった。このことから、エネルギー 8 MeV、ドーズ量 $1.0 \times 10^{17} \text{ e/cm}^2$ で照射した LaNi₅ は飽和現象を示したことがわかる。従ってこの陽電子寿命値が LaNi₅ における単空孔の陽電子寿命値である。陽電子寿命値は 373 K から減少し、473 K で完全焼鈍体の陽電子寿命値まで減少した。すなわち LaNi₅ 合金の単空孔の移動温

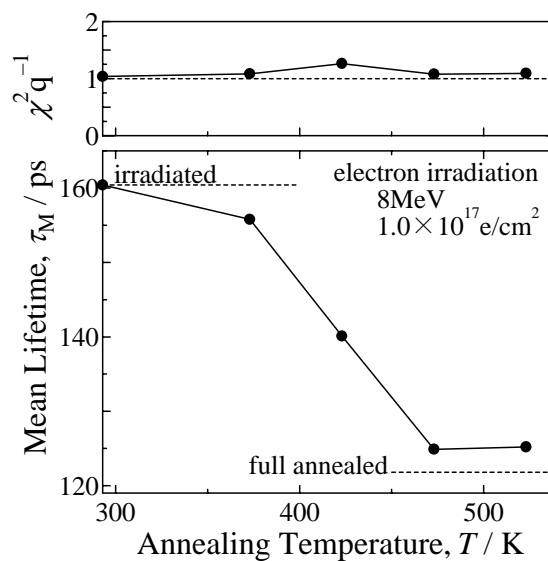


Fig.4-14 296 K で電子線照射した LaNi₅ の等時焼鈍における陽電子寿命変化

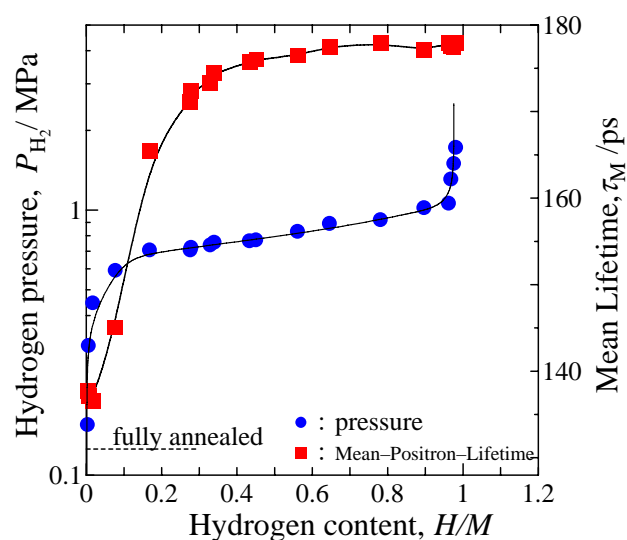


Fig.4-15 296 K における LaNi_5 の陽電子寿命及び PCT 同時その場測定
(1 成分解析)

度は 373 K であることが明らかとなった。

4.3.5 陽電子寿命及び PCT 同時その場測定

PCT 曲線—In-situ 陽電子寿命測定の結果を Fig.4-15 に示した。 LaNi_5 の PCT 曲線は鈴木商館社製の PCT 測定装置で測定した結果と一致し、この装置による PCT 曲線が妥当であることを確認した。

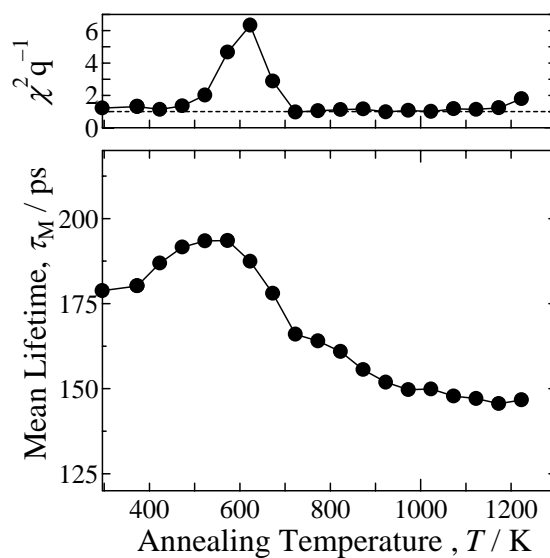


Fig.4-16 PCT 測定後の LaNi_5 の等時焼鈍過程における平均陽電子寿命変化
(1 成分解析)

平均陽電子寿命値は、水素化物の形成が始まる水素濃度 $H/M = 0.1$ から急激に上昇し、 $H/M = 0.4$ 付近で 180 ps となった。この陽電子寿命値の上昇は格子欠陥が形成されたためである。格子欠陥は水素化物形成と密接な相関があることがわかる。また $H/M = 0.2$ のときすでに転位の陽電子寿命値である 150 ps を遥かに超える 170 ps となった。このことから $H/M = 0.2$ ですでに空孔が形成されることを示唆している。その後、水素化反応が進んでも平均陽電子寿命値はほとんど変化しなかった。

PCT 測定後の試料すなわち $H/M = 1.0$ まで水素化し、脱水素化した試料の等時焼鈍過程における陽電子寿命値の変化を Fig.4-16 に示す。陽電子寿命値は 423 K から増加し、 573 K でピークを示した。これは空孔のクラスタリングによる変化である。また 823 K に陽電子寿命値の減少が見られた。これらの結果は Fig.4-11 と一致する。

等時焼鈍過程を多成分解析した結果を Fig.4-17 に示す。 473 K までは Fig.4-12 と同様の結果であった。 523 K から 186 ps の新たな陽電子寿命成分が現れた。これは NdNi_5 の Fig.4-3 の結果と一致する。このことから LaNi_5 中でも空孔の移動により転位ループも形成されることが明らかとなった。この転位ループは 723 K から回復し始めた。Fig.4-12 ではこの陽電子寿命成分は検出できなかったが、Fig.4-11 では 773 K で陽電子寿命値は減少している。Fig.4-12 で検出できなかったのは、装置の分解能が悪かったためである。 973 K でも転位による相対強度が

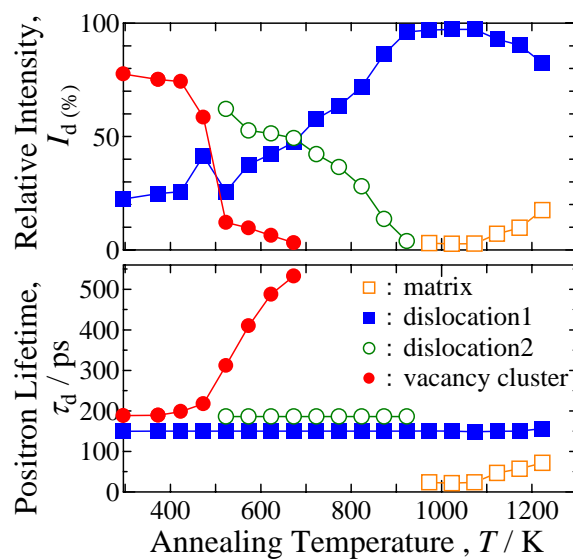


Fig.4-17 PCT 測定後の LaNi_5 の等時焼鈍過程における陽電子寿命変化 (多成分解析)

非常に高く高密度の転位が形成されていることを示している。

陽電子寿命及び PCT 同時その場測定における多成分解析の結果を Fig.4-18 に示す。水素化直後の $H/M = 0.1$ 付近ですでに転位による陽電子寿命成分が現れた。これは Kim らによる TEM 観察による結果と一致する^{[10],[11]}。さらにこのときすでに相対強度が 90%と非常に高く高密度の転位が形成されていることを示している。この結果は synchrotron powder diffraction による E. Wu らの結果とも一致する^[4]。 $H/M = 0.2$ において 200 ps と非常に大きな値を持った新たな陽電子寿命成分が現れた。これは Fig.4-12 の結果を踏まえると 2~3 重空孔である。水素化が進行するとこの陽電子寿命成分の陽電子寿命値はほとんど変化せず一定で、相対強度だけが徐々に増加した。すなわち空孔集合体のサイズは変化せず濃度だけが增加したことがわかる。水素化で初めから空孔集合体を形成するとは考えられず、もう少し低濃度側から単空孔の形成は生じているはずである。しかし、転位と空孔の陽電子寿命値の差は小さいため、単空孔成分は分離できなかった。

様々な水素濃度の試料について等時焼鈍を行った結果を Fig.4-19 に示す。Fig.4-15 ですでに平均陽電子寿命値が飽和していた $H/M = 0.65$ の試料についても 423 K から空孔のクラスタリングが観察された。また 773 K と 923 K で陽電子寿命値の回復ステージが現れた。この試料についても、1223 K まで焼鈍したが陽電子寿命値は完全結晶の陽電子寿命値 129 ps より高く、格子欠陥が完全に回

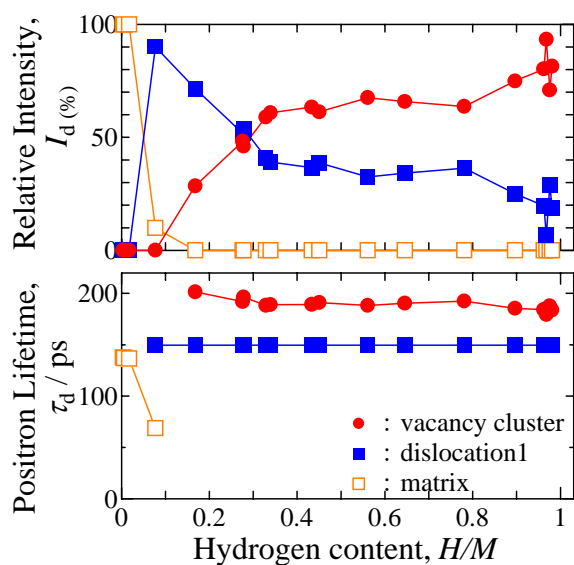


Fig.4-18 296 K での LaNi_5 の陽電子寿命及び PCT 同時その場測定 (多成分解析)

復することはなかった。

$H/M = 0.38$ の試料は等時焼鈍前に平均陽電子寿命値は 170 ps でこれも Fig.4-15 に示した結果とほぼ同じ値となった。この試料も 473 K から空孔のクラスタリングを示す陽電子寿命値の増加・減少が現れた。その後は 155 ps で一定の値をとり、923 K で陽電子寿命値は一度減少した。この試料についても 1223 K まで焼鈍したが陽電子寿命値は完全結晶の陽電子寿命値 129 ps より高く、格子欠陥が完全に回復することはなかった。変化の度合いは $H/M = 0.65$ や $H/M = 1.0$ より小さいが全体的な変化の挙動は一致した。すなわち格子欠陥の種類に違いはなく、格子欠陥の濃度だけが変化したことがわかる。

$H/M = 0.14$ の試料は等時焼鈍前に陽電子寿命値は 140 ps でこれも Fig.4-15 に

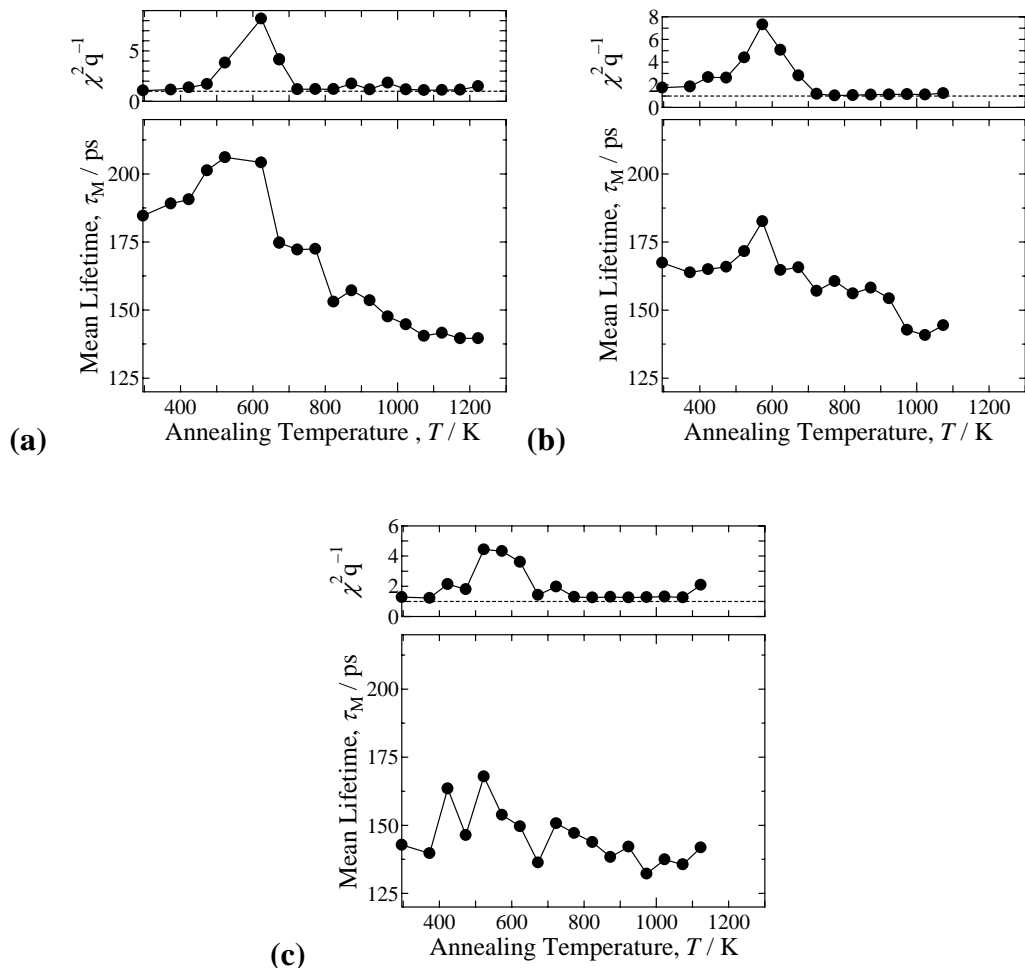


Fig.4-19 様々な水素濃度まで水素化し、その後脱水素化したの LaNi_5 の等時焼鈍過程における陽電子寿命変化

(1 成分解析): (a) $H/M = 0.65$ 、(b) $H/M = 0.38$ 、(c) $H/M = 0.14$

示した結果と一致した。この試料の等時焼鈍における陽電子寿命値変化は、他の結果に比べてばらつきが大きい。これは、水素化反応が不均一に生じるためであると考えられる。等時焼鈍でばらつきはあるものの 473 K で陽電子寿命値が上昇し、空孔がクラスタリングしていることを示唆している。この試料に関しては 873 K 前後に見られた陽電子寿命値の回復ステージは観察できなかった。しかし、1223 K においても格子欠陥が完全に回復することは無く、他の試料と同様の結果を得た。

これらを多成分解析した結果を Fig.4-20 に示す。脱水素化直後にどの試料についても 150 ps と 200 ps の陽電子寿命成分が現れた。H/M = 0.14 においてもすでに空孔が形成されていることが明らかとなった。また Fig.4-20(a)、(b)、(c)の水

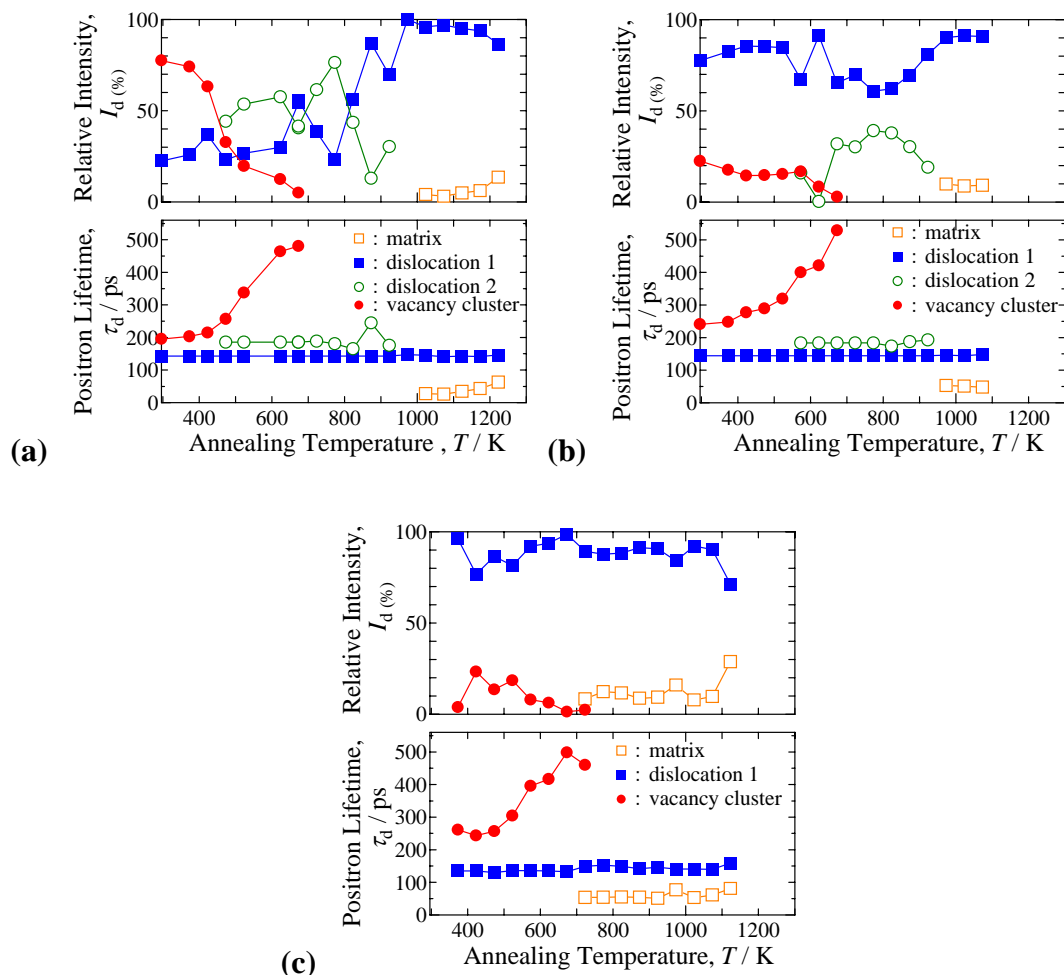


Fig.4-20 様々な水素濃度まで水素化し、その後脱水素化した LaNi_5 の等時焼鈍過程における陽電子寿命変化
(多成分解析): (a) H/M = 0.65、(b) H/M = 0.38、(c) H/M = 0.14

素化直後、空孔集合体の陽電子寿命成分の陽電子寿命値は一定で、相対強度は水素濃度の増大とともに大きくなった。これは陽電子寿命及び PCT 同時その場測定の結果とも一致する。このことから空孔集合体は水素化反応と共に形成され続けていることがわかる。すなわち、水素化物の界面が進行すると、その界面において転位と空孔が形成されると考えられる。

Fig.4-20(a)は $H/M = 0.65$ まで水素化した試料の等時焼鈍の結果である。空孔集合体の相対強度は充分水素化した試料に比べると 10%ほど小さな値であるが、それ以外はほぼ同じ結果であった。

Fig.4-20(b)は $H/M = 0.38$ まで水素化した試料の等時焼鈍の結果である。空孔成分の相対強度は約 20%と水素濃度 $H/M = 0.65$ の試料と比べてかなり低くなっている。しかし、全体として陽電子は格子欠陥で飽和しているので 20%という相対強度は低い値であるとはいえない。その後の焼鈍でこの試料についても 2 種類の転位成分が検出できた。これら 2 種類の転位の回復挙動は完全に水素化させた時の試料に関して等時焼鈍を行った結果と類似していた。しかし、転位の陽電子寿命成分で飽和せず、形成される転位の量も減少していることがわかる。

水素濃度 $H/M = 0.14$ まで水素化した試料についての等時焼鈍の結果を Fig.4-20(c)に示した。多成分解析によると、空孔成分の相対強度は約 10%と水素濃度の減少と共にさらに減少した。この試料でも 200 ps の空孔集合体の陽電子寿命値は焼鈍温度と共に増加し、クラスタリング挙動を観察できた。従って非常に低水素濃度 $H/M = 0.14$ においても空孔が形成されることがわかった。しかし、この試料は他の試料と違い、欠陥成分が空孔成分と 1 つの転位成分しか検出できなかった。これは形成される空孔濃度が他に比べて低いいため 2 次欠陥である転位ループの形成量が少なく、検出できなかったためである。

4.3.6 熱放出スペクトル

2.0 K/sec の昇温速度で測定した温度と全圧の温度微分の変化について Fig.4-21(a)に示す。400 K から全圧の変動、すなわち水素の放出が急激に始まった。しかし、400 K 付近では試料表面に吸着していた水の蒸発による圧力の上昇も含まれている。水素の放出は 520 K でピークを示した。また 700 K の付近に小さな水素の放出ピークが観察できた。この結果から水素のトラッピングサイ

トが2種類あることが示唆される。

全圧の変化が水素によるものであることを確認するために Q-mass を用いた熱放出スペクトルを測定した。その結果を Fig.4-21(b)に示す。こちらにおいても 450 K 付近から検出強度が上昇し、550 K 付近でピークを示していることが分かる。立ち上がりの変化が少し高温側にシフトしたのは、水蒸気による変化が含まれないためである。また、Q-Mass を用いても 700 K 付近にもう一つの水素の放出ピークが観察された。しかし 550 K のピークで大部分の水素が放出されている。そして 850 K で完全に水素の放出が終了した。スペクトルの形状は E. Wu

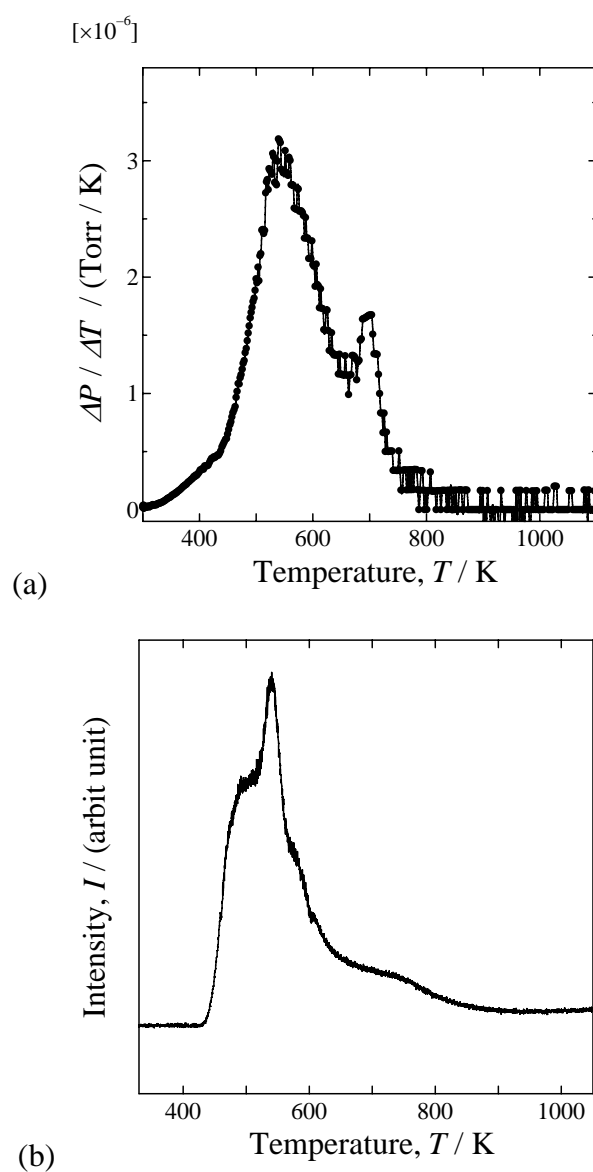


Fig.4-21 熱放出スペクトル(a)全圧の変化、(b)Q-Mass

らの ThermoGravimetric Analysis のスペクトルと類似していた^[23]。

4.4 考察

4.4.1 水素化に伴う空孔形成

LaNi₅ と NdNi₅ の水素化に伴う格子欠陥形成についての挙動は本質的に等しいとみなせる。ここでは特に LaNi₅ に焦点を絞って議論する。Fig.4-11、Fig.4-16、Fig.4-19 で、すべての試料に関して 473 K から陽電子寿命値は増加し、573 K でピークを示し、その後減少した。多成分解析でも空孔成分の陽電子寿命値はこの温度領域において 200 ps から増大した。これらは空孔のクラスタリング挙動であり、水素化によって空孔が導入されたことが明らかとなった。また水素化に伴い形成される空孔の移動温度は 473 K であった。一方 Fig.4-14 に示したように電子線照射により導入された単空孔の移動温度は 373 K であり、水素化に伴い形成された空孔の移動温度より 100 K ほど低い。これは水素が空孔にトラップされることで、安定化され移動が困難になったためであると考えられる。これは Nb や Ta にプロトン照射を行った結果とも一致する^[24]。

Fig.4-13 に示した第一原理計算による陽電子寿命計算の結果、LaNi₅ の空孔の陽電子寿命値は単空孔で 180 ps、空孔集合体のサイズの増大と共に陽電子寿命値は増加している。LaNi₅ の単空孔の陽電子寿命値は電子線照射により 160 ps であったので、計算結果は若干高くなった。これは計算において空孔形成に伴う構造緩和を考慮しなかったためである。水素化に伴い形成された空孔は陽電子寿命値が 200 ps であったので、第一原理計算の結果を踏まえると 2~3 重空孔であることが明らかとなった。

ではなぜ水素化直後からこのような空孔集合体が形成されるのかについて検討する。考えられる理由として 2 点が考えられる。一つは高濃度の空孔が形成されるためであり、もう一つが局所的な温度上昇に伴う空孔のクラスタリングである。

まず前者について考えてみる。水素化で生じた空孔の濃度をトラッピングモデルに基づいて算出してみる^{[25]-[27]}。試料中に転位と空孔が存在するとき、以下の(式 4-1)が得られる^[28]。

$$C_v = \frac{I_v}{1-I_v} \times \frac{\mu_d}{\mu_v} \times C_d \dots\dots\dots (式 4-1)$$

ここで I は相対強度、 μ は陽電子の比捕獲速度、 C は欠陥の濃度を示す。LaNi₅ の空孔と転位の比捕獲速度は報告されていないので、一般的な金属における比捕獲速度を用いることにする。空孔と転位の比捕獲速度は $\mu_{vac} = 10^{14} \text{ s}^{-1}$ [29],[30] と $\mu_{dis} = 1 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [31] とした。水素化した LaNi₅ 中の転位密度を E. Wu^[3] らは、 $4.8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 、R. Cerny らは $2.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ と報告している。これらの値から空孔濃度を求めると、 10^2 オーダーとなる。これは融点直下における金属の熱平衡空孔濃度と比較しても 100 倍程高い値である。これだけ高濃度の空孔が存在しているため、ランダムに空孔が形成されとしても、その一部が最近接に形成され空孔集合体となっていていても不思議ではない。

次に水素化に伴う反応熱でどの程度温度が上昇するか見積もる。LaNi₅ の水素化反応の発熱量は 30.1 kJ/molH_2 である。比熱の温度依存式は $C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$ であるが、今回は簡単のため $C_p = a + bT$ とする。LaNi₅H_x の比熱は 317 K で $0.17 \text{ cal/(g} \cdot \text{K)}$ 、353 K で $0.23 \text{ cal/(g} \cdot \text{K)}$ であるから、 $C_p = 0.11 + 0.0015T$ となる。そこで発熱量は $Q = mC_p \Delta T$ は $m = 438.46$ 、 $T = 293 \text{ K}$ 、 $Q = 90.3 \times 10^3$ から、水素化反応によって発生した発熱量が断熱状態ですべて試料の温度上昇に用いられたとすると、473 K となる。実際は発熱量がすべて試料の温度上昇に使われるわけではないが、空孔は水素化物との界面で形成されているので、この界面においては局所的に空孔が移動可能な 373 K 付近まで温度が上昇していても不思議ではない。そして局所的な空孔の移動により空孔集合体が形成されたとも考えられる。

以上のことから 2～3 重空孔の形成に対する理由としてどちらの可能性も考えられ、原因を明らかにすることができなかった。しかしながら水素化直後に 2～3 重空孔が形成されても不思議が無いことがわかる。

陽電子寿命測定で形成される空孔は第一原理計算の結果を踏まえると、Ni 空孔であることがわかった。Ni には 2c サイトと 3g サイトの 2 種類の占有サイトがある。しかし第一原理計算の結果これらの陽電子寿命値はほとんど違いが現れなかったため、どちらのサイトの空孔が優先的に形成されているか陽電子寿命測定から判断することは困難である。しかし Nakamura らや R. Cerny らは、水

素化・脱水素化した LaNi_5 の格子定数の c 軸方向は増加するが、 a 軸方向は減少すると報告している^{[5], [6]}。この結果を踏まえると、 a 軸方向だけが減少しているので、形成された空孔のサイトは a 軸方向の格子定数を減少させるようなサイトである。 La の $1a$ サイトに空孔を導入すると、 a 軸・ c 軸の両方を減少させる。 Ni の $3g$ サイトに空孔を導入すると、 c 軸は収縮するが a 軸は底面の La と $3c$ サイトの Ni が収縮することがないので、 a 軸には変化が生じない。 Ni の $2c$ サイトに空孔を導入すると、 c 軸は変化することなく、底面が収縮すなわち a 軸が収縮すると考えられる。従って水素化で Ni の $2c$ サイトに空孔が優先的に導入されると考えられる。

ではなぜ空孔が導入されたかについて検討する。水素化によりミスフィット転位が導入されることは一般的で様々な金属や合金の TEM 観察で報告されている。そこでミスフィット転位同士の転位間反応により空孔が形成されたのではないかと考えられる。しかしながら LaNi_5 の水素化により形成される転位は $1/3\langle\bar{2}110\rangle\{0\bar{1}10\}$ であり、この転位は室温において活動することはないと H. Inui らにより報告されている^[9]。従って水素化により導入された転位同士の転位間反応により空孔が形成されることは考えられない。

PCT-陽電子寿命 In-situ 測定の多成分解析の結果、水素化初期から空孔が形成され、さらに水素濃度の増加と共に空孔集合体の相対強度が増加し続けた。このことから水素化反応と共に空孔の形成が連続的に進行していることがわかる。水素化反応は水素化物相の界面が連続的に結晶粒の内部へと進行することで起こる。そこで水素化物と母相の界面では常に体積変化を緩和する必要性があり、この界面の体積緩和のために空孔が形成されていると考えられる。このように析出物の体積変化を緩和するために空孔が形成されるという現象は規則・不規則相変態において Shirai らにより報告されている。今回観察された空孔形成はこの相変態誘起空孔形成メカニズムで説明可能であると考えられる。水素化に伴う歪により空孔が形成されるのであれば、ミスフィット転位の形成原因と同一である。空孔形成エネルギーは転位の形成エネルギーと比較して小さい^[32]。従って歪みの小さな領域においては、形成エネルギーの小さな空孔が形成され、歪みが大きくなると転位の形成に遷移するのではないだろうか。このことは $H/M = 0.18$ まで水素化した NdNi_5 の結果(Fig.4-5)も示唆している。水素化

に伴う空孔形成のメカニズムについての詳細は第 6 章で説明する。

4.4.2 残留水素の格子欠陥へのトラップ

水素がどのようなサイトにトラップされているのかについて検討する。Fig4-21 に示す熱放出スペクトルの結果、水素の放出ピークは 520 K と 700 K で生じており、その大部分は 520 K のピークで起こった。E. H. Kisi らは Thermogravimetric Analysis および圧力変化と格子定数の比 c/a の変化から 500 K 前後の水素の放出は格子定数を変化させる格子欠陥(転位ループ、空孔、格子間原子、双極子、小さな析出物)にトラップされた水素ではないかと報告している^[23]。Fig4-17 に示す格子欠陥の熱的安定性の結果、空孔が 473 K から移動及びクラスタリングが起こり、723 K から空孔の 2 次欠陥である転位ループの回復が生じたことがわかった。このことから 520 K での大部分のトラップされていた水素は空孔に、また 700 K で放出された水素は空孔 2 次欠陥である転位ループにトラップされていたことが明らかとなった。2 次欠陥の転位ループは空孔の移動により形成される。従って 2 次欠陥の転位ループから放出された水素も空孔にトラップされていた水素である。すなわち残留水素は空孔にすべてトラップされていると考えられる。

またこれら格子欠陥の相対強度は水素の放出温度領域で減少している。従って残留水素はこれらトラッピングサイトから脱離することで放出されるのではなく、空孔とペアで移動し、空孔がシンクスに消滅することで放出されることがわかった。Shirai ら^[33]は Si 中の He 原子の放出についても同様の実験を行い、トラッピングサイトである空孔と He がペアで移動し、He が放出されることを明らかにしており、今回の結果とも一致する。

格子間の水素の放出温度とトラップサイトからの水素の放出温度を調べることで、トラップサイトにおける水素のトラッピングエネルギーを算出することが可能である^[34]。Zuchner らは電気化学的手法で水素の拡散エネルギーを 38 kJ/mol と報告している^[35]。Asano らは近年低温からの熱放出スペクトルを測定することで、格子間の水素の放出温度が 297 K であると報告している^[36]。この結果と今回測定した熱放出スペクトルから明らかとなった空孔集合体からの水素の放出温度 520 K であることを踏まえ、トラッピングエネルギーを算出す

ると 28 kJ/mol となる。これは Asano らの水素の放出法により報告された欠陥によるトラッピングエネルギー 37 kJ/mol と良い一致を示した^[37]。また Besenbacher ら^[38]が求めた Ni 中の空孔における水素のトラッピングエネルギーの値ともほぼ一致する。このことから残留水素は空孔にトラップされていることがわかる。

4.5 結論

AB₅ 型水素吸蔵合金の水素化過程により形成される格子欠陥について陽電子寿命測定を用いて研究を行った。その結果得られた結論を以下に示す。

1. AB₅ 型構造の NdNi₅ と LaNi₅ は組成のずれを構造空孔の導入で構造を維持するのではなく、不正原子により構造を維持することが明らかとなった。
2. AB₂ 型水素吸蔵合金だけでなく、AB₅ 型水素吸蔵合金においても水素化により大量の空孔が形成されることが明らかとなった。また LaNi₅ の空孔及び水素化により導入された空孔の移動温度はそれぞれ 373、423 K であり、水素により空孔が安定化されることが明らかとなった。
3. 水素化による空孔は水素化物の形成初期から起こることが明らかとなった。また水素化物の界面の進展に伴い空孔が形成されることが明らかとなった。
4. 残留水素は空孔及び 2 次欠陥である転位ループにトラップされることが明らかとなった。また水素の放出は、空孔と水素がペアとなりシンクスへ移動することで生じることがわかった。

参考文献

- [1] P. Thompson, D. E. Cox and J. B. Hastings: J. Appl. Cryst., 20(1987) 79-83.
- [2] P. Thompson, J. J. Reilly and J. B. Hastings: J. Less-Common Met., 129 (1987) 105-114.
- [3] E. Wu, E. Mac A. Gray and E. H. Kisi: J. Appl. Crystallogr., 31 (1998) 356-362.
- [4] E. Wu, E. MacA. Gray and D. J. Cookson: J. Alloy. Compd., 330-332 (2002) 229-233.
- [5] R. Cerny, J. -M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guegan and K. Yvon: J.

- Appl. Crystallgr., 33(2000) 997-1005.
- [6] Y. Nakamura, K. Oguro, I. Uehara and E. Akiba: J. Alloy. Compd., 298(2000) 138-145.
 - [7] Y. Nakamura, K. Oguro, I. Uehara and E. Akiba: Int. J. Hydrogen Energy, 25 (2000) 531-537.
 - [8] Y. Nakamura and E. Akiba: J. Alloy. Compd., 308 (2000) 309-318.
 - [9] T. Yamamoto, H. Inui and M. Yamaguchi: Intermetallics 9 (2001) 987-991.
 - [10] G. -H. Kim, S. -G. Lee, K. -Y. Lee, C. -H. Chun and J. -Y. Lee: Acta Metall. Mater., 43 (1995) 2233-2240.
 - [11] G. -H. Kim, C. -H. Chun, S. -G. Lee and J. -Y. Lee: Acta Metall. Mater., 42 (1994) 3157-3161.
 - [12] A. E. M. De Veirman, A. A. Staals and P. H. L. Notten: Philos. Mag. A, 70 (1994) 837-849.
 - [13] 大角泰章: 水素貯蔵合金(1985)
 - [14] 大角泰章: 増補金属水素化物—その物性と応用(1986)
 - [15] 大角泰章: 水素貯蔵合金データブック(1986)
 - [16] 野村勁, 小野修一郎: 化学工学, 49(1985), 630
 - [17] 野村勁, 秋葉悦夫, 石堂善彦, 早川博, 小野修一郎: 化学研究報告, 85 (1990) 89~98.
 - [18] JIS H 7201 水素吸蔵合金の圧力—組成等温線(PCT 線)の測定法, (1991)
 - [19] H. Uchida, M. Tada and Y. C. huang: J. Less-Common Met., 88 (1982) 81-87.
 - [20] T. Yamamoto, H. Inui, M. Yamaguchi, K. Sato, S. Fujitani, I. Yonezu and K. Nishio: Acta Mater., 45 (1997) 5213-5221.
 - [21] P. A. M. Dirac: Proc. Camb. Phil. Soc., 26 (1929-1930) 361.
 - [22] M. J. Puska and R. M. Nieminen: J. Phys. F., Met. Phys. 13 (1983) 333-346.
 - [23] E. H. Kisi, E. Wu and M. Kemali: J. Alloy. Compd., 330-332 (2002) 202-207.
 - [24] P. Hautojarvi, H. Huomo, M. Puska and A. Vehanen: Phys. Rev. B32 (1985) 4326-4331.
 - [25] W. Brandt: in Positron Annihilation, Ed. by A.T.Stewart and L.O.Roeling, Academic Press, New York, 155-182 (1967).

- [26] B. Bergersen and M. J. Stott: Solid State Commun., 7, (1969) 1203-1205.
- [27] D. C. Connors and R. N. West: Phys. Lett. A30, (1969) 24-25.
- [28] M. Doyama and R. R. Hasiguti: Crystal Lattice Defects, 4 (1973) 139-163.
- [29] R. W. Siegel: in Positron Annihilation, Ed. by P. G. Coleman, S. C. Sharma and L. M. Diana (North-Holland, Amsterdam, 1982) p.351-368.
- [30] H. E. Schaefer: in Positron Annihilation, Ed. by P. G. Coleman, S. C. Sharma and L. M. Diana (North-Holland, Amsterdam, 1982) p.369-380.
- [31] Yong-Ki Park, J. T. Waber, M. Meshii, C. L. Snead jr. and C. G. Park: Phys. Rev. B. 34 (1986) p.823-836.
- [32] 加藤 雅治: 入門転位論.
- [33] 郡 充秀: 修士論文, 大阪大学大学院工学研究科(2003)
- [34] Y. Fukai, M. Mizutani, S. Yokota, M. Kanazawa, Y. Miura and T. Watanabe: J. Alloy. Compd., 356-357 (2003) 270-273.
- [35] H. Zuchner and T. Rauf R. Hempelmann: J. Less-Common Met., 172-174 (1991) 611-617.
- [36] K. Asano: 日本金属学会秋季大会概要集 p.415 (2003).
- [37] K. Asano, Y. Yamazaki and Y. Iijima: Proc. the 4th Pacific Rim Int. Conf. on Adv. Mater. Proc. (2001) 433-436.
- [38] F. Besenbacher and J. Bottiger: J. Appl. Phys., 53 (1982) 3536-3546.

第 5 章 LaNi₅ 合金の第 3 元素(Al, Co, Mn)添加効果

5.1 緒言

第 1 章で説明したように一般的に水素吸蔵合金は水素との親和性の良い元素と水素との親和性の悪い元素とで構成されている。このような 2 種類の元素で作製された合金はよく水素を吸蔵・放出することが知られている。しかし、2 元素合金で水素吸蔵量の優れた合金が作製できたとしても、水素化反応速度や繰り返し水素吸蔵・放出特性、また電池として使用する場合は耐アルカリ性など様々な水素化特性において優れているとは限らない。そこで使用用途に応じた特性の改善が必要となる。

その特性改善として化学量論組成から組成をずらしたり、第 3 及び第 4 元素を置換したりする方法がとられている。Ni 原子の一部を第 3 元素で置換した LaNi_{5-x}M_x 合金では水素吸蔵圧力が低下したり^[1]、繰り返し水素吸蔵・放出特性が向上したりする^{[2][3]}。しかし、プラトーの平坦性の悪化や吸蔵量の減少などのデメリットも同時に現れる^{[4]-[6]}。これは元素の置換により幾何学的及び電子的な因子が PCT 特性に影響を及ぼすためであると言われている。

初期活性化特性や繰り返し水素吸蔵・放出特性は、結晶の乱れに非常に敏感であると考えられる。すなわち水素化で導入される格子欠陥が特性に大きく寄与すると考えられる。そこで、第 3 元素の置換が格子欠陥形成に及ぼす影響が理解できれば、これらの特性を改善するのに大きな役割を果たすと考えられる。しかしながら、このような置換元素が格子欠陥形成に及ぼす影響についてはほとんど研究されていない。そこで本章では LaNi₅ 合金に Al、Co、Mn を置換した LaNi_{4.5}M_{0.5} 合金の水素化に伴う格子欠陥形成について研究することを目的とした。

5.2 実験方法

試料は LaNi₅ 実用材を生産している中央電気工業株式会社に製造依頼した。溶解方法は高周波溶解である。溶解後、1373 K で 10 時間の均質化焼鈍を行った。これらの試料を放電加工機により 2 g 程度のサイズに切り出した後、電解研磨を行った。電解研磨は、メタノールと過塩素酸を 4:1 の割合で混合した溶液中で、253 K で約 8 V の電圧を印加して行った。研磨後、陽電子寿命測定を行い、格子

欠陥成分が検出されない完全焼鈍体であることを確認した。

室温で水素圧 7 MPa の条件で保持することで水素化を行った。水素化により圧力が減少すると水素を 7MPa まで充填し、水素化反応が十分に完了するまで 7 MPa で保持した。水素化後、ロータリーポンプで真空排気することで、脱水素化を行った。脱水素化後の試料について等時焼鈍を行い、その過程の陽電子寿命測定を室温にて行った。573 K までの焼鈍は拡散ポンプで真空排気を行いながら、623 K 以降はシリカチューブに真空封入し焼鈍を行った。焼鈍温度範囲は 373~1173 K で、温度間隔は 50 K で、焼鈍時間は 900 s の条件である。

水素化に伴う微粉化に及ぼす置換元素の影響を調べるために、水素化直後の試料について粒度分布測定を行った。測定は湿式のレーザー回折式装置で行った。

また水素化前のバルク試料について微小硬度計を用いて硬さ測定を行った。さらに水素と空孔の相互作用を調べるために水素化直後の試料について熱放出スペクトル測定を行った。測定範囲は室温から 1173 K で、昇温速度は 3.3 K/min であった。

5.3 実験結果

5.3.1 格子欠陥形成に及ぼす影響

水素化前の LaNi_5 、 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ 、 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ と $\text{LaNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$ の陽電子寿命値はそれぞれ 126、121、129 と 125 ps と低い値で、元素の置換を行ってもそれほど大きな陽電子寿命値の差は見られなかった。

一度水素を吸蔵・放出させた $\text{LaNi}_{4.5}\text{M}_{0.5}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Co}, \text{Mn}$) に等時焼鈍を行った際の陽電子寿命値の変化を Fig.5-1 に示す。すべての試料において陽電子寿命値は水素化前に比べて 50 ps 以上増加した。第 4 章において説明した LaNi_5 の 2 元系の場合と同様に陽電子寿命値の増加は水素化によって格子欠陥が形成されたことを示している。水素化直後の $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ の陽電子寿命値は LaNi_5 の陽電子寿命値 198 ps とほぼ同じ値であったが、 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ と $\text{LaNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$ の陽電子寿命値は LaNi_5 と比べて 20 ps も低かった。水素化前の陽電子寿命値は元素置換によって数 ps しか変化していないので、格子欠陥の陽電子寿命値も元素置換により大きく変化するとは考えにくい。従って水素化直後の陽電子寿命値にこれほど

の違いが見られたのは、形成される格子欠陥の種類や量が異なるためと考えられる。

等時焼鈍を行うとすべての試料において 473 K から空孔のクラスタリングによる陽電子寿命値の増加が現れた。このことからどの元素を置換した場合も、水素化により空孔が形成されることが明らかとなった。

また全温度領域において変化の程度の違いはあるが、すべての試料の等時焼鈍における陽電子寿命値の変化は、 LaNi_5 と類似の変化を示した。このことから形成される格子欠陥の種類には置換元素は影響を与えないことが示唆される。

$\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ の陽電子寿命変化は全温度領域において LaNi_5 2 元合金とほぼ一致し、Co の置換は格子欠陥形成に対してほとんど影響を及ぼさないことが明らかとなった。しかし $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ と $\text{LaNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$ は水素化直後の陽電子寿命値が 20 ps 低だけでなく、等時焼鈍過程における空孔のクラスタリングの度合いも非常に小さいことから、格子欠陥、特に空孔の形成が抑制されたことが想像される。どの試料においても、1223 K の焼鈍では格子欠陥は完全には回復しなかった。

置換元素が格子欠陥形成に及ぼす影響をより詳細に調べるために Fig.5-1 で得られた結果について陽電子寿命の多成分解析を行った。その結果を Fig5-2 に示す。

Fig.5-2(a)に示すように LaNi_5 では水素化直後から 160 ps の転位における陽電子寿命値と 220 ps の空孔集合体における陽電子寿命値が現れた。空孔集合体の

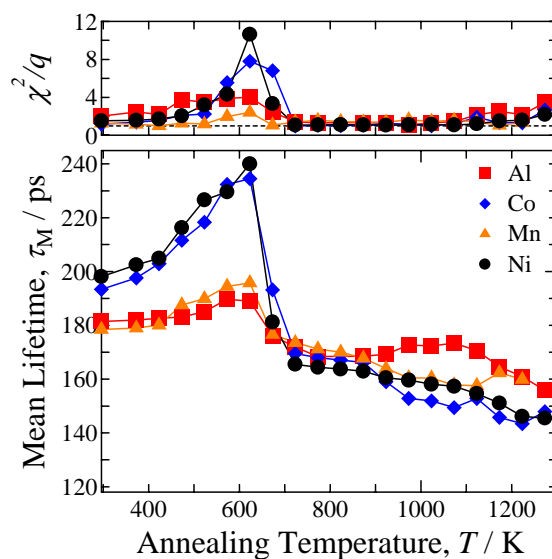


Fig5-1 室温で水素化した $\text{LaNi}_{4.5}\text{M}_{0.5}$ 合金 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Co}, \text{Mn}$) の等時焼鈍過程における陽電子寿命変化

相対強度はおよそ 50%であった。この空孔集合体の陽電子寿命値は 423 K から増大し、空孔のクラスタリングが観察できた。また 1073 K の焼鈍までは陽電子が飽和する量の転位が試料中に残存していた。転位は 1223 K まで焼鈍を行っても完全に回復することはなかった。

Fig.5-2(b)に示すように $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ も水素化直後から 160 ps の転位における陽電子寿命値と 220 ps の空孔集合体における陽電子寿命値が現れた。しかし空孔集合体の相対強度が LaNi_5 に比べて 10% 低かった。 LaNi_5 2 元合金と同様に、423 K から空孔集合体の陽電子寿命値が増大し、クラスタリングしていることがわかる。全般的に $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ は LaNi_5 2 元合金に近いことが明らかである。

LaNi_5 は 1073 K まで陽電子が飽和するだけの転位が試料中に残存しているに

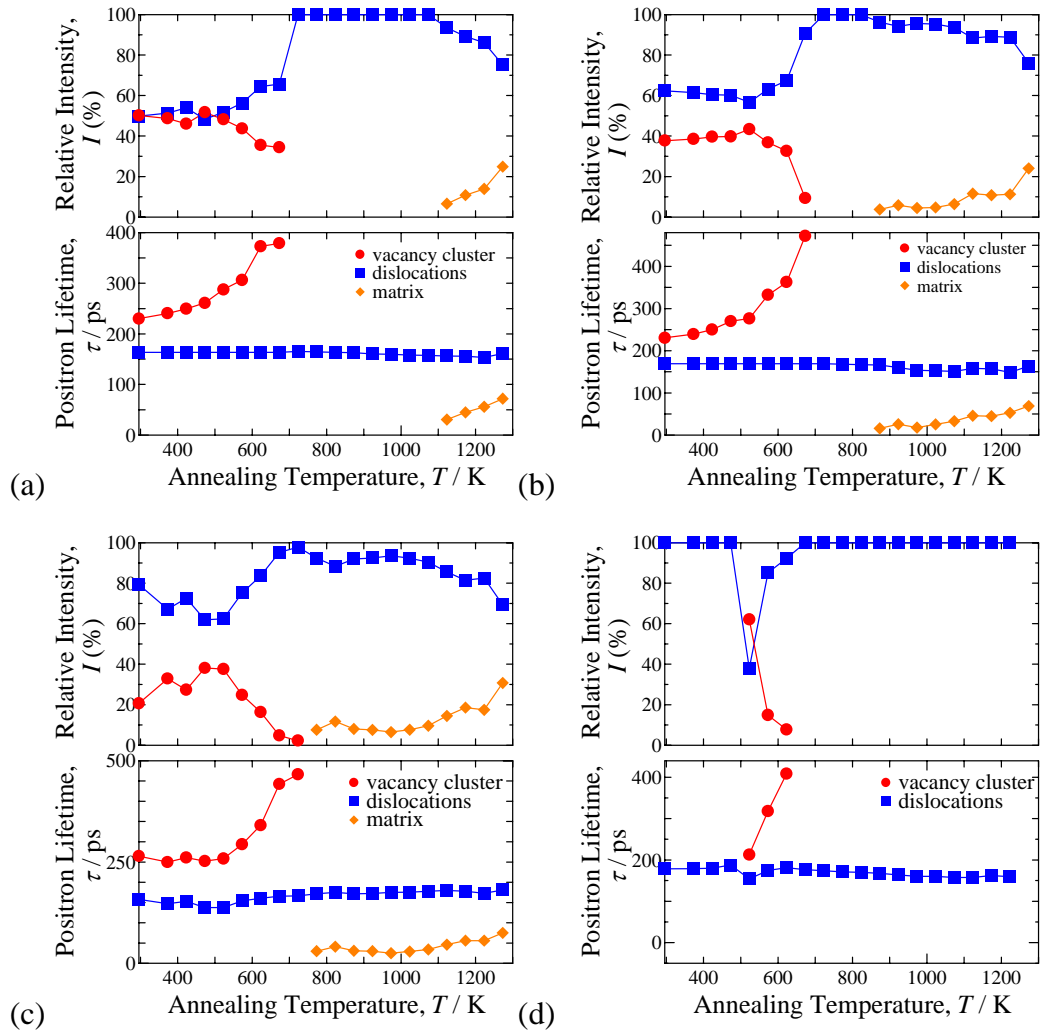


Fig.5-2 室温で水素化した $\text{LaNi}_{4.5}\text{M}_{0.5}$ 合金の等時焼鈍過程における陽電子寿命変化 (a) LaNi_5 、(b) $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ 、(c) $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 、(d) $\text{LaNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$

もかわらず、 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ は 873 K からすでに母相の陽電子寿命成分が現れた。一般的に転位や空孔の移動温度は元素の置換により高温側にシフトすることが知られているが、低温側にシフトすることはない。そのことを踏まえると、873 K で母相の陽電子寿命成分が現れたのは、形成された転位の密度が LaNi_5 に比べて低いためである。Fig.5-1 では顕著な差は見られなかったが、空孔集合体の相対強度が低いことや母相の陽電子寿命値が現れる温度が高いことから判断して $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ は LaNi_5 に比べて形成される格子欠陥の量が比較的少ないことが明らかとなった。Yamamoto らは TEM 観察^[8]で Co 置換が水素化により形成される転位密度に及ぼす影響が小さいと報告している。また R. Cerny らは Synchrotron powder diffraction 測定で^[7] $\text{LaNi}_{4.25}\text{Co}_{0.75}$ において転位密度が Co の置換で $2.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ から $2.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ に若干減少すると報告している。これらは今回の結果と対応する。

Fig.5-2(c) に示したように $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ においても水素化直後から空孔集合体と転位による陽電子寿命成分が観察できた。空孔集合体の相対強度は 30 % と $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ に比べてもさらに低く、形成された空孔の濃度が低いことがわかる。また母相の陽電子寿命成分は 773 K からすでに現れた。これは LaNi_5 と比較すると 350 K、 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ と比較すると 100 K も低い。このことから形成される転位密度が LaNi_5 や $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ と比べてかなり低いことが明らかとなった。これは Al 置換により水素化で形成される転位密度が極端に減少するという R. Cerny らや Yamamoto らの結果とも一致する^{[7], [8]}。また Nakamura らは In-Situ X 線回折測定の結果、 LaNi_5 で観察された異方性のピークブロードが Al 置換では観察できず、転位密度の減少が生じていると報告しており、本研究の結果と一致する^[9]。

$\text{LaNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$ における陽電子寿命スペクトルの多成分解析は、Fig.5-1 の 1 成分解析において全温度領域で variance の値がかなり高かったにも関わらず、523～673 K の温度範囲でしか行うことができなかった。解析ができた部分の結果を Fig.5-2(d) に示す。Fig.5-1 で陽電子寿命値が上昇し始めた 523 K から現れた新たな陽電子寿命成分の陽電子寿命値が焼鈍温度と共に増大した。すなわち空孔のクラスタリングを示す。従って $\text{LaNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$ にも水素化で空孔が形成されることが明らかとなった。

5.3.2 微粉化に及ぼす影響

置換元素が微粉化に及ぼす影響を調べるために、水素吸蔵・放出後に粒度分布測定を行った結果を Fig.5-3 に示す。水素化前の試料の形状はバルクである。水素化した各試料の粒径は、 LaNi_5 で $50\ \mu\text{m}$ 、 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ で $70\ \mu\text{m}$ 、 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ で $17\ \mu\text{m}$ 、 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$ で $18\ \mu\text{m}$ にピークが現れた。また LaNi_5 と $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ のピークは非常にブロードで微粉化が生じた粉末とそれほど微粉化されていない粉末に分かれた。 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ と $\text{LaNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$ のピーク幅は非常にシャープですべての粉末が微粉化されたことがわかる。すなわち Al と Mn の置換は LaNi_5 や Co 置換に比べて微粉化を促進させる働きがあることがわかった。Al と Mn の置換は格子欠陥の形成を抑制していたので、微粉化も抑制されるのではないかと予想していたが、その予想とは逆の結果となった。Al や Mn の置換は結晶の脆化

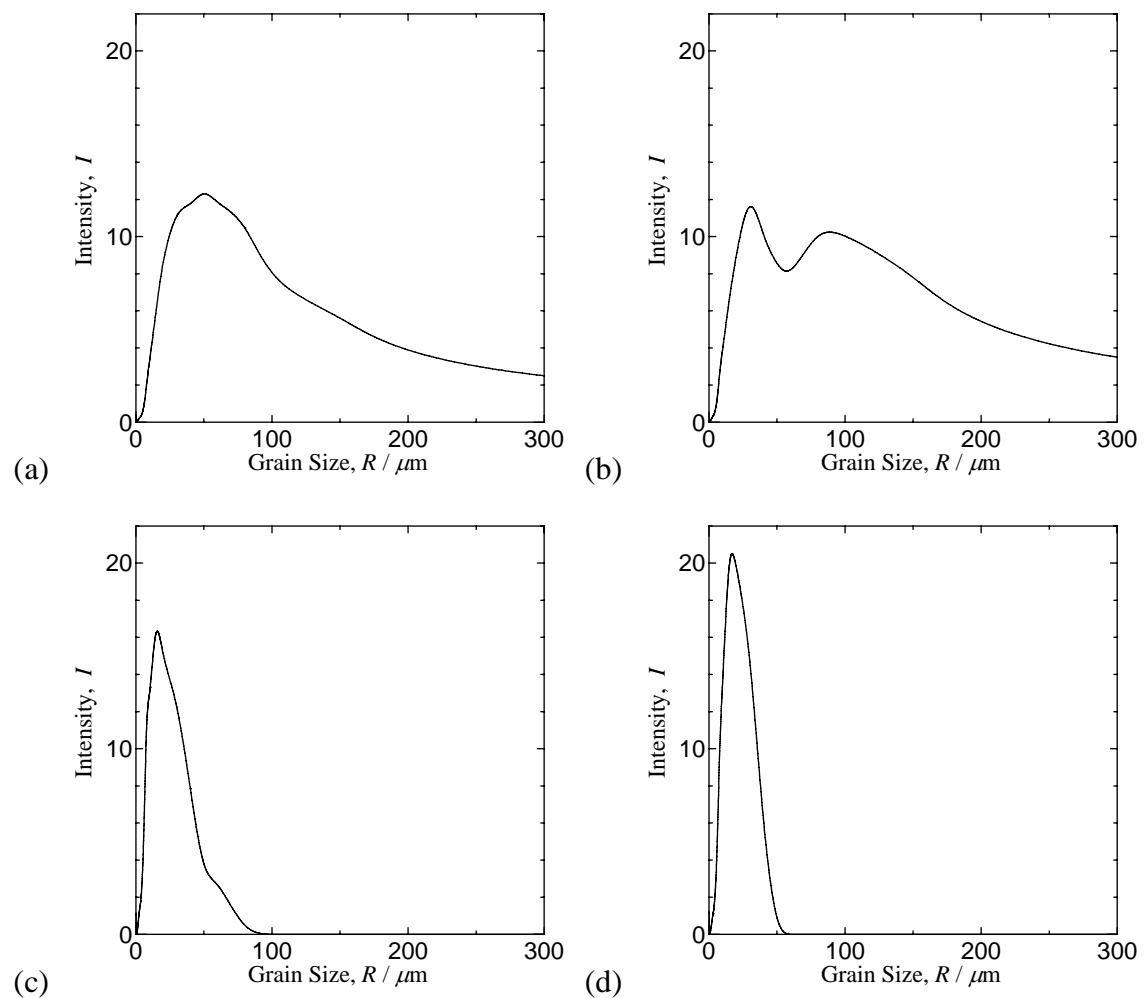


Fig.5-3 室温で水素化した $\text{LaNi}_{4.5}\text{M}_{0.5}$ 合金の粒度分布測定
(a) LaNi_5 、(b) $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ 、(c) $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 、(d) $\text{LaNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$

を促進していると考えられる。

5.3.3 硬度に及ぼす影響

元素置換が機械的特性に対して与える影響を調べるために、硬さ測定を行った結果を Fig.5-4 に示す。水素化で形成される転位は $1/3\langle\bar{2}110\rangle\{0\bar{1}10\}$ で、塑性変形で形成される転位は $\langle0001\rangle\{10\bar{1}0\}$ である。水素化で形成される転位は室温で活動することはない^[10]。ここで、硬さ測定から得られる転位の形成しやすさはあくまで $\langle0001\rangle\{10\bar{1}0\}$ 転位の形成しやすさではあるが、今回は便宜上これを水素化で形成される転位の形成しやすさの指標とみなす。

Al や Mn を置換すると同じ荷重に対して LaNi_5 に比べて変形量が少なく、硬さが増大したことがわかる。Co 置換材は LaNi_5 に比べて若干変形量が大きくな

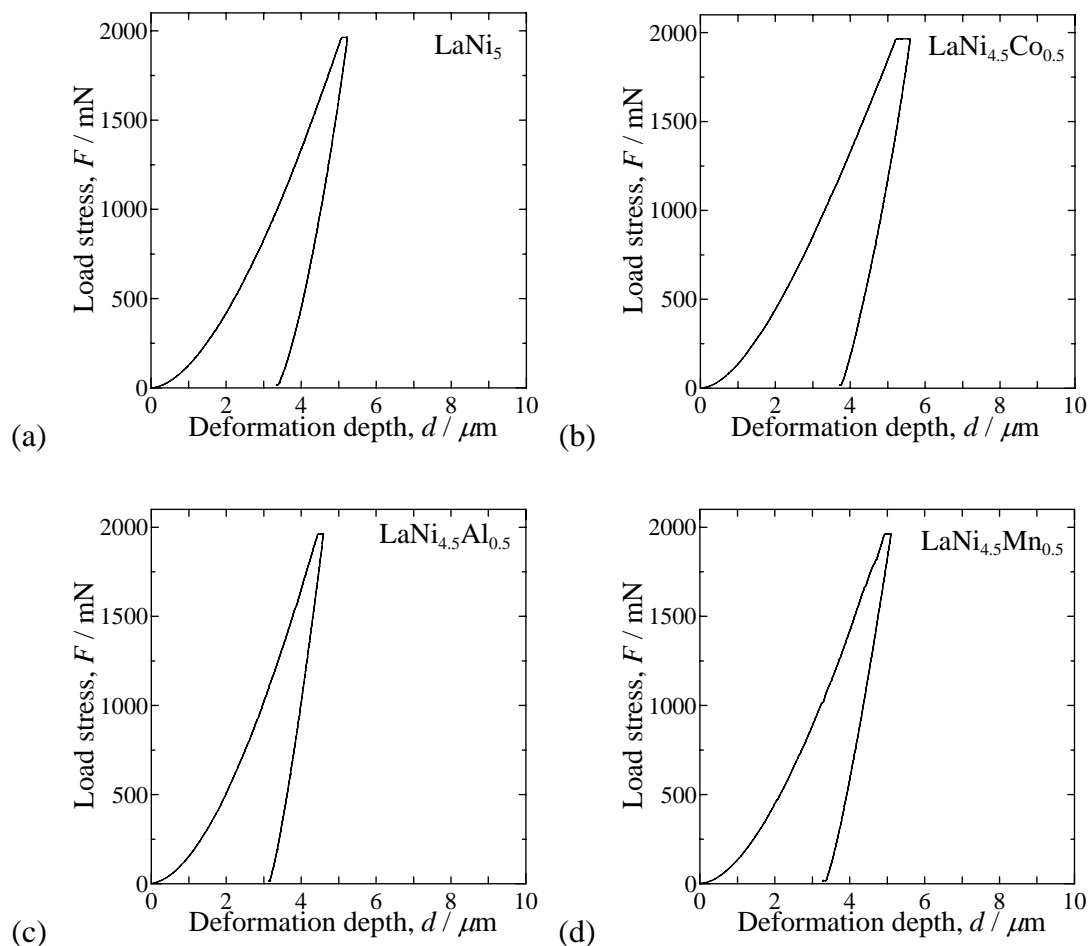


Fig5-4 $\text{LaNi}_{4.5}\text{M}_{0.5}$ 合金の微小硬度測定
(a) LaNi_5 、(b) $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ 、(c) $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 、(d) $\text{LaNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$

る結果となった。このことから Al や Mn の置換は塑性変形を困難に、すなわち転位の形成を困難にし、Co の置換は転位の形成を若干容易にしていることが明らかとなった。これは試料の製造元である中央電気工業株式会社による同一の試料に対する Vickers 硬度測定の結果ともほぼ一致する。しかし、Sakai ら^[11]による Vickers 硬度測定の結果 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ は LaNi_5 と比較して硬さが顕著に減少しており今回の結果とは反する結果となった。

5.3.4 水素トラップに及ぼす影響

水素と空孔の相互作用を調べるために熱放出スペクトルを測定した。その結

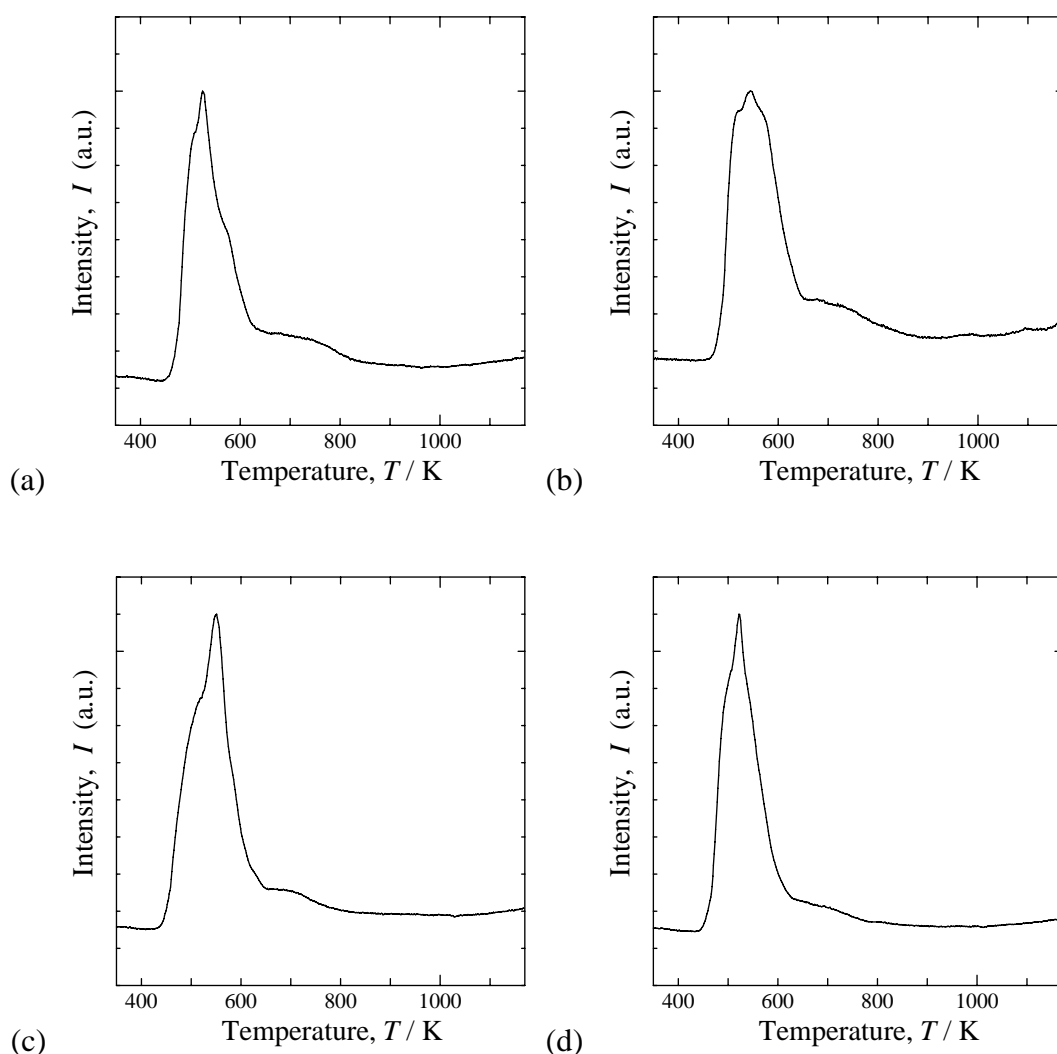


Fig.5-5 室温で水素化した $\text{LaNi}_{4.5}\text{M}_{0.5}$ 合金の熱放出スペクトル
(a) LaNi_5 、(b) $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ 、(c) $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 、(d) $\text{LaNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$

果、すべての試料における水素の放出スペクトルは 500 K 付近に大きなピークと 700 K 付近のブロードな小さなピークの 2 つのピークが現れただけで、置換元素による大きな差は観察できなかった。このことから元素置換を行っても水素化により新たな種類のトラッピングサイトが形成されたり、トラッピングエネルギーを大きく変えたりするような効果は無いことが明らかとなった。4 章で示したようにこの 500 K の水素放出ピークは空孔集合体の移動温度、700 K の水素放出ピークは転位ループの回復温度と一致している。このことから、置換した試料の陽電子寿命スペクトルの多成分解析において転位ループ成分は分離できなかったが、熱放出スペクトル測定から転位ループタイプの 2 次欠陥も焼鈍過程において形成されることがわかった。

5.4 考察

陽電子寿命測定の結果、Al, Co, Mn 置換のいずれの場合も空孔が形成されることが明らかとなった。R. Cerny ら^[7]は LaNi_5 や置換した合金の水素化前後の格子定数の変化を測定し、固溶水素が残存しているにも関わらず a 軸が減少すると報告している。転位ループ、空孔、双極子、小さな析出物などが存在すると格子定数が減少するので、彼らは転位ループか双極子が水素化により形成されていると結論している。本研究において LaNi_5 や第 3 元素添加した合金は水素化により空孔が形成されることが明らかとなったので、この格子定数の減少の要因は彼らが報告した転位ループや双極子の形成によるものではなく、空孔形成によるものであることが明らかとなった。

形成される空孔の濃度が第 3 元素の置換によりどの程度影響を受けるのかについて求める。算出方法は 4 章と同様の方法である。R. Cerny らは LaNi_5 、Co 置換材と Al 置換材の転位密度がそれぞれ 2.5×10^{11} 、 2.0×10^{11} と $0.29 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ であると報告している^[7]。これらの値を陽電子寿命測定結果に適用して空孔濃度を求めると、 LaNi_5 、Co 置換材、Al 置換材ではそれぞれ atomic fraction で 0.2、0.13 と 0.01% となる。Al を置換すると格子欠陥形成が抑制されるが、なお 0.01% と非常に高濃度の空孔が形成されている。今回の結果、Al や Mn の置換は転位だけでなく空孔の形成も、大きく抑制し、Co を置換してもあまり大きな影響がないことが明らかとなった。では置換元素の種類でなぜこのように大きく影響

を受けるのかについて検討する。

水素化による体積膨張はどの元素置換の場合も 20% 前後と非常に大きく、元素置換によってそれほど違いがない^{[11],[12]}。従って格子欠陥の形成が抑制された原因は、第 3 元素の置換により体積膨張が軽減されたためとは考えにくい。水素化による体積膨張による歪は、格子欠陥形成だけでなく、微粉化によっても緩和される。どちらの緩和機構が優先的に働くかを考える必要がある。

粒度分布測定の結果、Al や Mn を置換するとかなり微粉化が促進されることが明らかとなった。すなわち Al や Mn の置換は、格子欠陥の形成ではなく主として微粉化により体積膨張歪を緩和していると考えられる。材料の硬度は塑性変形のしやすさを表す。すなわち転位の形成のしやすさを示すと考えられる。Al や Mn の置換は LaNi_5 に比べて硬さが増大した。これは転位の形成エネルギーの増大を意味すると考えられる。そこで転位の形成エネルギーが増大したことで転位が形成されにくくなり、クラックの形成による微粉化が起りやすくなると考えられる。すなわち、水素化により導入される歪みエネルギーを転位の導入で緩和できずにクラックが優先的に導入され微粉化が生じたと考えられる。

LaNi_5 の構造は $\text{P6}/\text{mmm}$ 構造^[13]で、La は 1a サイトを、Ni は 2c サイトと 3g サイトを占有することが知られている。Fig.5-6 に示す LaNi_5 の結晶構造で La と Ni により構成された面上が 2c サイトで、Ni のみで構成された面上が 3g サイトである。置換した元素の占有サイトは中性子回折により、Co は 2c 及び 3g サイトをほぼ均等に占有し、Al や Mn は 3g サイトだけを優先的に占有することが報

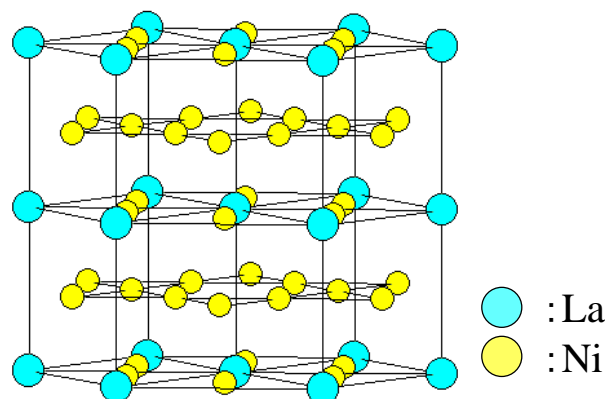


Fig.5-6 LaNi_5 の結晶構造

告されている^{[5],[14]}。3g サイトを優先的に占有した Al と Mn の置換は格子欠陥形成を抑制した。このことから体積膨張の緩和機構は置換元素の占有サイトで整理できる。すなわち、3g サイトを優先的に占有するものは脆化を促進し微粉化し、両サイトを占有するものは格子欠陥の導入による緩和を起こすと考えられる。

Al や Mn を置換すると、繰り返し水素吸蔵・放出特性が改善されると報告されている^{[2],[3]}。しかし、この原因については明らかではなかった。今回の実験において、Al や Mn を置換すると水素化により形成される格子欠陥の濃度が減少すること、すなわち結晶性の劣化が小さいことがわかり、繰り返し水素吸蔵・放出特性は格子欠陥の濃度と密接な関係にあることが明らかとなった。この AB₅ 系合金の繰り返し水素吸蔵・放出特性は格子欠陥の濃度を制御することで改善が図れることが明らかとなった。またその制御方法として置換元素の占有サイトの制御が重要であることがわかった。

Notten らは La(Ni,Cu)_{5+α} 合金において Cu の濃度や組成のずれαを大きくすることで水素化物を形成せず、水素固溶体のまま多量の水素を吸蔵・放出できることを報告している^[15]。この合金は非常に良好な繰り返し水素吸蔵・放出特性を有している。以下の章で示すが、水素化物を形成しない水素化の場合転位や空孔が形成されないことが明らかとなった。すなわち La(Ni,Cu)_{5+α} 合金においても水素化により格子欠陥が形成されないことが予想される。繰り返し水素吸蔵・放出特性の劣化は格子欠陥形成に伴う結晶性の劣化に大きく影響されることが考えられる。従って La(Ni,Cu)_{5+α} 合金において繰り返し水素吸蔵・放出特性が良好な理由として結晶性の劣化が小さいためであると考えられる。

元素置換を行った LaNi_{4.5}M_{0.5}(M = Al, Co, Mn)合金の熱放出スペクトル測定の結果、空孔にトラップされた水素の放出温度は置換元素により影響を受けなかった。従って空孔による水素のトラッピングエネルギーはこれらの元素置換により影響を受けないことがわかった。放出法などで求められる水素の拡散係数は、NMR などの結果と比較すると空孔トラップによる遅延効果が現れると考えられる。実際浅野らは NMR に比べて拡散係数が遅延する効果を報告しており^[16]、今回の結果とよく対応する。

5.5 結論

水素化により導入される格子欠陥形成に及ぼす第3元素(Al, Co, Mn)置換の影響について検討を行った。その結果得られた結論は以下のとおりである。

1. Al, Co, Mn を置換しても水素化により大量の空孔が形成される。
2. 3g サイトを優先的に占有する Al や Mn を置換すると、LaNi₅2 元合金と比較して水素化による格子欠陥の形成は抑制されるが、2c サイト及び 3g サイトの両方を占有する Co 置換の場合は LaNi₅2 元合金の場合とほぼ等しい。
3. Al や Mn の置換は結晶を脆化させ、水素化により微粉化されやすくなる。
4. 第3元素の置換を行っても、残留水素の放出スペクトルには変化が起こらず、水素と空孔の結合エネルギーは変化しない。

参考文献

- [1] H. H. Van Mal, K. H. J. Buschow and A. R. Miedema: J. Less-Common Met., 35, (1974) 65-76.
- [2] J. -M. Park and J.-Y. Lee: Mat. Res. Bull., 22 (1987) 455-465.
- [3] P. D. Goodell: J. Less-Common Met., 99 (1984) 1-14.
- [4] A. Percheron Guegan: in "Interstitial Intermetallic Alloys", F. Grandjean et al. eds., Kluwer Academic Publishers, (1995) 77-105.
- [5] A. Percheron Guegan, C. Lartigue, J. C. Achard, G. Germi and F. Tasset: J. Less-Common Met., 74 (1980) 1-12.
- [6] C. Lartigue, A. Percheron Guegan, J. C. Achard and F. Tasset: J. Less-Common Met., 75 (1980) 23-29.
- [7] R. Cerny, J. -M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guegan and K. Yvon: J. Appl. Phys., 33 (2000) 997-1005.
- [8] T. Yamamoto: Doctoral Thesis (Kyoto University).
- [9] Y. Nakamura and E. Akiba: J. Alloy. Compd., 308 (2000) 309-318.
- [10] T. Yamamoto, H. Inui and M. Yamaguchi: Intermetallics 9 (2001) 987-991.
- [11] T. Sakai, K. Oguro, H. Miyamura, N. Kuriyama, A. Kato, H. Ishikawa and C. Iwakura: J. Less-Common Met., 161, (1990) 193-202.

- [12] J. -M. Joubert, M. Latroche, R. Cerny, A. Percheron-Guegan and K. Yvon: J. Alloy. Compd., 330-332 (2002) 208-214.
- [13] J. H. Wernick and S. Geller: Acta Crystallgr., 12 (1959) 662-665.
- [14] A. N. Pirogov, A. S. Yermolenko: Physics of Metals and Metallography., 49-3 (1980) 120-124.
- [15] P. H. L. Notten, R. E. F. Einerhand and J. L. C. Daams: J. Alloy. Compd., 231 (1995) 604-610.
- [16] K. Asano: 日本金属学会秋季大会概要集 p.415 (2003).

第 6 章 純 Pd 及び Pd - Ag 合金の水素化

6.1 緒言

前章までに述べたように、 LaNi_5 の水素化において発見した空孔形成は、結晶構造や構成元素に依らない一般的な現象であることがわかった。さらに、水素化物の形成初期から水素化物の成長と共に空孔形成が生じることがこれまでの章で明らかとなった。これらのことから空孔形成は水素化物への相変態と密接に関連していると考えられる。

Shirai らは相変態誘起空孔形成メカニズムを提案している^{[1][2]}。これは Cu_3Au や Ni_3Fe の規則・不規則相変態において発見された空孔形成現象を説明するために提案された新たな空孔形成メカニズムである。この空孔形成の起源は第 2 相の析出に伴う内部歪であり、規則・不規則相変態に限らず析出物と母相に大きな体積変化が生じるような相変態では内部歪を緩和するために空孔が必然的に形成されるだろうと推測している。水素化物への相変態は変態時に数 10% もの体積変化が生じるため、水素化に伴う空孔形成も析出物の形成に伴う大きな内部歪を原因とする相変態誘起空孔形成である可能性が高い。水素化に伴う空孔形成と内部歪との関係を明らかにするため、純 Pd 及び Pd-Ag 合金において水素化・脱水素化の実験を行った。

Pd は、室温では水素化物を形成するが、高温で水素化を行うと miscibility gap (水素固溶体と水素化物との 2 相共存領域) を通らずに水素固溶体のまま水素を吸蔵できる^[3]。この際の臨界点温度(水素化物を形成せずに、水素の吸蔵を行うことができる最低の温度)は 569 K である。また Pd に Ag が固溶した $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x$ は、Pd と同様の水素吸蔵特性を有するが、Ag の濃度が増大すると臨界温度は低下し、 $x = 0.3$ まで増大すると臨界温度は 163 K まで減少し、室温においても miscibility gap を通らない水素吸蔵が可能である^[4]。このような特性を有する Pd および $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x$ を用いれば(1) miscibility gap と空孔形成の関係、(2) 水素放出過程における空孔形成を明らかにすることが可能である。

6.2 実験方法

試料作製

測定用試料は田中貴金属より購入した板状で純度 99.99% の Pd である。この板

状試料を所定のサイズ(各種実験により異なるため詳細は以下に記載)に切り出し、歪取り焼鈍を行った。歪取り焼鈍ではシリカチューブに真空封入し 1173 K、4 時間保持した後炉冷を行った。歪取り焼鈍後、陽電子寿命測定を室温にて行い、格子欠陥の濃度が検出限界以下であることを確認した。またこのとき得られた陽電子寿命値を以後の解析時における標準値とした。

圧延

Pd の空孔と転位の回復温度を調べるために試料に圧延を行った。圧延に用いた試料のサイズは $50 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ である。この試料を圧下率 20% の圧延を室温にて行った。圧延を施した試料から $10 \times 10 \text{ mm}^2$ の試験片を 2 枚放電加工により切り出した。

焼鈍

圧延により導入された格子欠陥の熱的安定性を調べるために等時焼鈍を行い、その過程において陽電子寿命測定を室温で行った。等時焼鈍は 323 ~ 548 K までは 25 K 間隔で 900 s の間オイルバスに入れることで行った。また、573 K 以降は 50 K 間隔で 1800 s の条件でシリカチューブに真空封入することで行った。

水素化

室温で水素圧力 7 MPa、保持時間 $1.7 \times 10^2 \text{ ks}$ の条件で水素化を行った。試料のサイズは $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$ である。水素化後、ロータリーポンプで真空排気することで脱水素化し、水素化により導入された格子欠陥の熱的安定性を調べるために等時焼鈍を行い、その過程において陽電子寿命測定を室温で行った。

Pd の臨界温度 569 K よりも 50 K 程高い 623 K にて水素の吸蔵・放出をさせた。試料のサイズは $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$ である。このときの水素化条件は水素圧力 7 MPa、保持時間 14.4 ks である。その後、ロータリーポンプで 600 s の間真空排気し、試料を容器ごと氷水中に急冷した。水素放出後陽電子寿命測定を行った。このとき導入された格子欠陥の熱的安定性を調べるために等時焼鈍を行い、その過程において陽電子寿命測定を行った。

次に同様の条件で水素化し、水素圧を 5MPa 以上に保持したまま試料温度を室

温にまで徐々に冷却した。試料を大気中に取り出し、陽電子寿命測定を行った。その後電気化学的手法を用いることにより試料中の水素を放出させた。使用した電解セルの模式図を Fig.6-1 に示す。電解液は 6 M の KOH、正極には NiOOH/Ni(OH)₂、参照極には Hg/Hg₀ を用いた。放電電流密度は 1~10 mA/g とした。水素放出後陽電子寿命測定を行った。水素放出過程により導入された格子欠陥の熱的安定性を調べるために等時焼鈍を行い、その過程において陽電子寿命測定を行った。

Pd_xAg_{1-x}

Pd の臨界温度は 573 K と空孔の移動温度 323 K(6.3.1 を参照)に比べ非常に高い。そのため 2 相共存状態を経由しない条件で水素化・脱水素化した際に、空孔が形成されるかどうかを調べることはできない。Pd の臨界温度は Ag の添加によって低下する^[4]。そこで Pd_xAg_{1-x} の臨界温度を制御し、miscibility gap を通らず、水素を吸蔵させた際の空孔形成について検討を行った。

試料のサイズは 10 × 10 × 0.5 mm³ で、組成は Pd_{1-x}Ag_x の x = 0, 0.2, 0.25, 0.3 である。これらの試料について 296、373 K において水素化を行った。すべての試料及びすべての温度において水素圧力は 7 MPa とした。また水素化保持

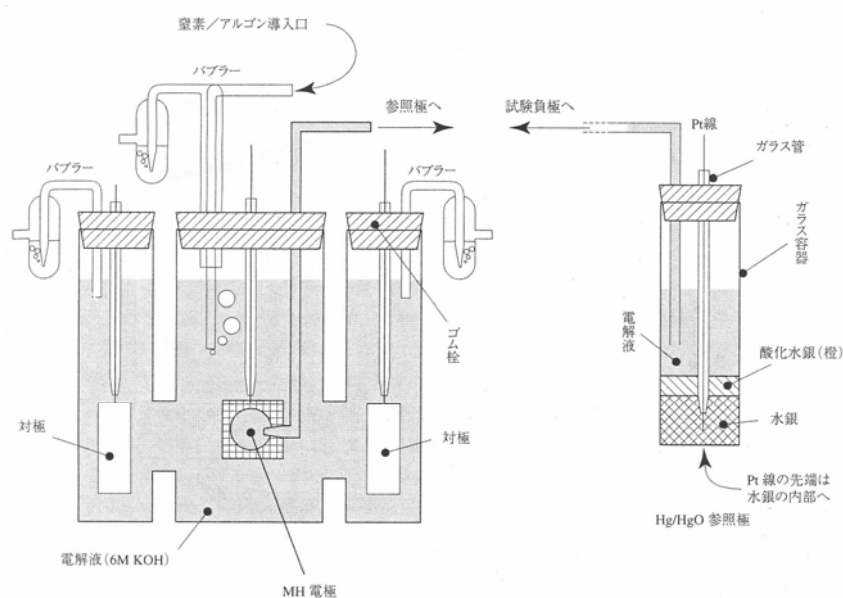


Fig.6-1 電解セルの模式図^[5]

時間は 1 ～ 3 day である。水素化後、ロータリーポンプで真空排気し、脱水素化を行った。その後陽電子寿命測定を行った。

6.3 実験結果

6.3.1 Pd 中の空孔と転位の熱的安定性

圧延を行った試料について等時焼鈍を行った結果を Fig6-2 に示す。Fig.6-2(a)

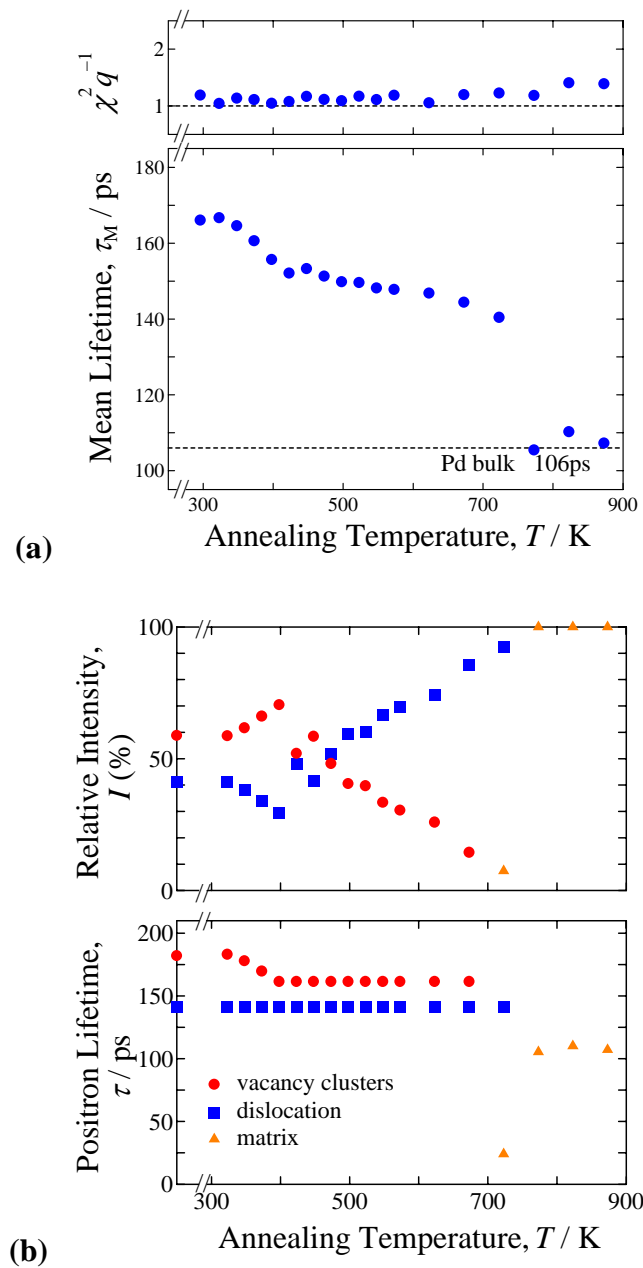


Fig.6-2 圧延した Pd の等時焼鈍過程における陽電子寿命変化
(a)1 成分解析、(b)多成分解析

の 1 成分解析の結果、圧延前の陽電子寿命値は 106 ps であった。これは第一原理計算より求めた完全結晶の陽電子寿命値と一致した。圧延を施すと平均陽電子寿命値は 166 ps まで上昇した。平均陽電子寿命値は 348 K から減少し、423 K 以降ほぼ一定となった。その後 773 K で完全焼鈍体における陽電子寿命値 106 ps まで大きく減少した。

さらに詳細に調べるために得られた陽電子寿命スペクトルを多成分解析した。その結果を Fig.6-2(b)に示す。圧延直後の陽電子寿命スペクトルは 142 と 180 ps に分解された。第一原理計算によると、Pd 中の単空孔の陽電子寿命値は 182 ps であった。そこで 180 ps の陽電子寿命成分は単空孔によると考えられる。142 ps は完全結晶の陽電子寿命値 106 ps より長く、単空孔の陽電子寿命値より短いので、この成分は転位によるとみなせる。

323 K から空孔成分の陽電子寿命値は焼鈍温度と共に減少し、398 K で 160 ps となった。その後陽電子寿命値は一定の値を保ったまま、その相対強度だけが減少し、723 K で 0 となった。このことからこの 160 ps の陽電子寿命成分は空孔の移動により形成される 2 次欠陥である転位ループによるものであると考えられる。また 142 ps の陽電子寿命成分は 773 K でその相対強度が急激に 0 まで減少した。

6.3.2 水素化に伴うナノ欠陥構造変化

Pd を室温で水素化・脱水素化すると、平均陽電子寿命値は 180 ps まで増加した。この値は Pd 中の転位の陽電子寿命値 142 ps よりも大きく、Pd 中の単空孔の陽電子寿命値にほぼ等しい。この結果は水素化により Pd 中に多量の空孔が形成されたことを示唆している。室温で水素化した Pd の等時焼鈍結果を Fig.6-3(a) に示す。

平均陽電子寿命値は 373 K 付近から減少を始め、700 K と 850 K 付近に別の stage が見られた。923 K において陽電子寿命値は水素化前の完全焼鈍体の陽電子寿命値にまで回復した。373 K と 700 K での陽電子寿命値の減少は圧延の結果と一致する。

この等時焼鈍過程を多成分解析した結果を Fig.6-3(b)に示す。水素化直後の陽電子寿命スペクトルは 142 ps と 206 ps に分解された。206 ps は単空孔における

陽電子寿命値よりもさらに高い値であり、微小空孔集合体における陽電子寿命値であると考えられる。

206 ps の空孔成分は圧延時の結果と同様に、焼鈍温度と共に 160 ps まで減少し 2 次欠陥である転位ループを形成した。142 ps の転位成分は 700 K 付近で相対強度が 10% ほど減少するが、なお高い値を示し、923 K で減少し 0 となった。転位の回復が 2 段階にみられるのは、圧延よりも高密度に転位が形成されるため、

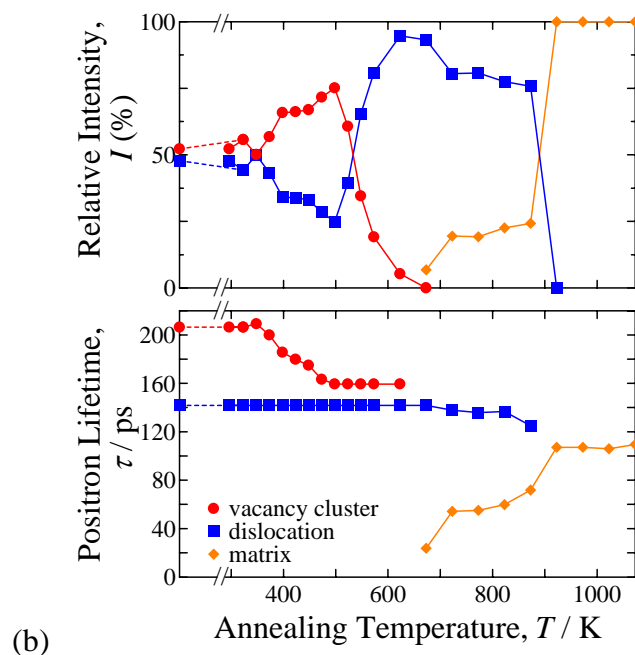
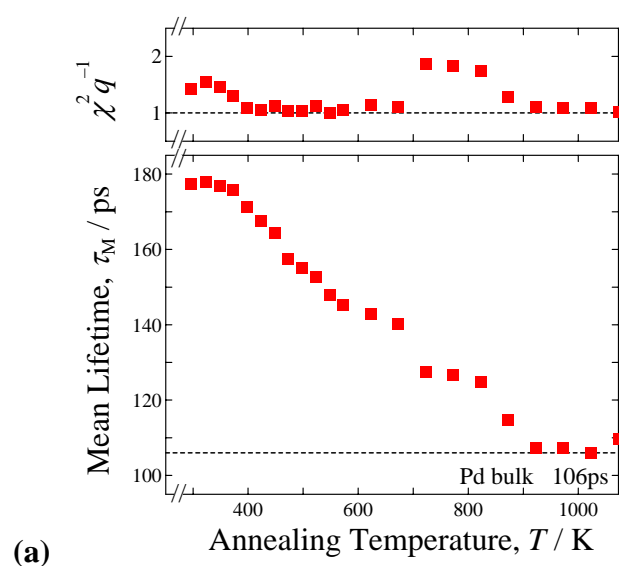


Fig.6-3 室温で水素化した Pd の等時焼鈍における陽電子寿命変化
(a)1 成分解析、(b)多成分解析

転位同士が絡み合いセル構造を形成し準安定化するものが存在したためと考えられる。Pd に水素化をおこなうことで高密度の転位が形成されることは E. Ho らによる結果とも一致する^[6]。

6.3.3 水素放出過程における空孔形成

水素放出過程における格子欠陥形成を調べるため、Pd の臨界点 573 K より高温の 623 K で水素化・脱水素化を行い陽電子寿命測定を行った。水素化直後に陽電子寿命値は 20 ps 上昇していた。これは圧延や水素化における陽電子寿命値の上昇から比べるとかなり小さい。この温度では水素化物を形成しないためミスフィット転位や空孔の形成は生じないと予想していたが、陽電子寿命値の増加が見られた。この原因を調べるため、等時焼鈍を行った。その結果を Fig.6-4 に示した。空孔が移動する 373 K 近傍では陽電子寿命値は変化せず、転位の回復が見られる 623 K から減少し 773 K において完全焼鈍体の陽電子寿命値となった。従って試料中に転位だけが存在していたことを示している。空孔は今回の水素化温度では移動可能なため、試料中に存在していない。

この条件では転位が形成されないと H. C. Jamieson ら^[7]は報告している。欠陥形成の原因は、導入した水素ガスが装置上 473 K までしか温度を上げることができず、試料に加圧した際に試料温度が臨界温度以下になったためであると考え

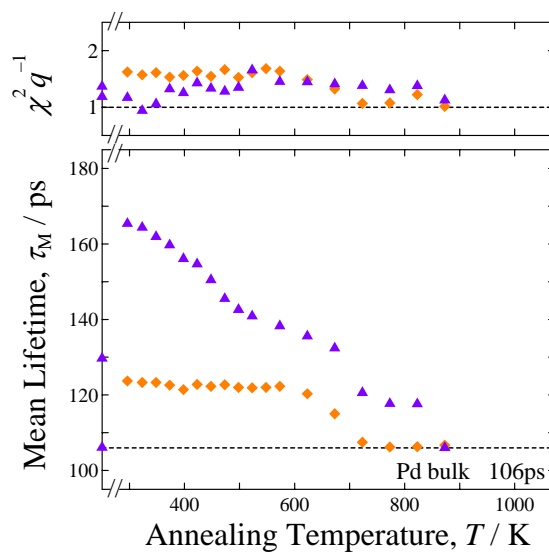


Fig.6-4 水素放出($\beta \rightarrow \alpha$)過程で形成された格子欠陥の熱的安定性

◆ : 623 K で水素吸蔵・放出後、▲ : 623 K で水素吸蔵し、室温で放出後

えられる。

623 K で水素化し、水素圧を負荷したまま室温まで冷却し、取り出した直後の陽電子寿命値は、25 ps 増加した。これは 623 K で水素化・脱水素化を行ったときと同様の理由であると思われる。

その後室温で電気化学的に水素を放出させると、陽電子寿命値は 165 ps まで上昇した。この水素放出過程で形成された格子欠陥の熱的安定性について調べた結果も Fig.6-4 に示した。陽電子寿命値は空孔の回復温度である 373 K から減少し、さらに転位の回復温度である 673 K と 823 K にも減少が見られた。873 K において陽電子寿命値は水素化前の完全焼鈍体の陽電子寿命値にまで回復した。この結果は、室温で水素を吸蔵させたときと全く同じである。この結果から、水素放出過程においても空孔が形成されることが明らかとなった。673 K と 823 K に転位の回復も観察されたが、水素放出過程における転位の形成は H. C. Jamieson らの TEM 観察の結果とも一致する^[7]。

6.3.4 $\text{Pd}_x\text{Ag}_{1-x}$ の空孔形成に及ぼす水素化経路の影響

$\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x$ 系合金に室温及び 373 K で水素化を行った直後の陽電子寿命値を Ag 濃度の関数として Fig.6-5(a)、(b)に示す。

Pd の臨界温度は 569 K であり、室温でも 373 K でも臨界温度以下である。どちらの温度で水素化を行っても、陽電子寿命値は大きく増加した。

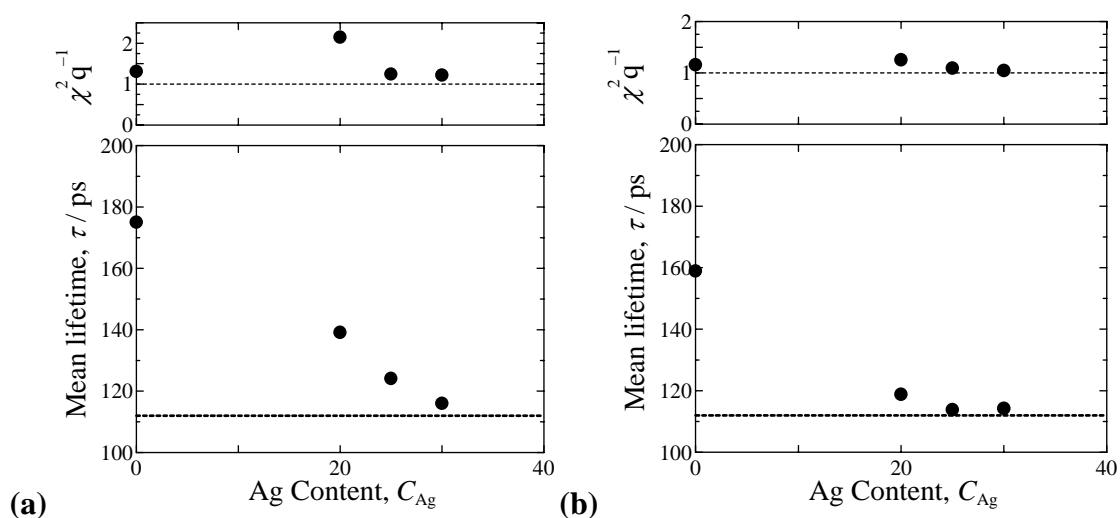


Fig.6-5 (a)室温、(b)373 K で水素化させた $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x$ 合金の陽電子寿命変化

$\text{Pd}_{80}\text{Ag}_{20}$ の臨界温度は 330 K (Pd , $\text{Pd}_{90}\text{Ag}_{10}$, $\text{Pd}_{77}\text{Ag}_{23}$, $\text{Pd}_{70}\text{Ag}_{30}$ の臨界温度からの内挿値)であり、臨界温度以下である室温で水素化すると 140 ps まで陽電子寿命値が増加した。陽電子寿命値の上昇が Pd に比べて小さいのは miscibility gap の幅が狭くなったため、形成される格子欠陥の量が減少したためである。一方、臨界温度以上である 373 K で水素化を行うと陽電子寿命値はほとんど変化しなかった。

$\text{Pd}_{75}\text{Ag}_{25}$ の臨界温度は 268 K (Pd , $\text{Pd}_{90}\text{Ag}_{10}$, $\text{Pd}_{77}\text{Ag}_{23}$, $\text{Pd}_{70}\text{Ag}_{30}$ の臨界温度からの内挿値)であり、室温でも 373 K でも臨界温度以上である。室温で水素化すると 10 ps 程増加したが variance がほぼ 1 であった。この陽電子寿命値の増加は水素の侵入による体積膨張によるものである。また 373 K で水素化を行うと陽電子寿命値はほとんど変化しなかった。

$\text{Pd}_{70}\text{Ag}_{30}$ の臨界温度は 163 K である。どちらの水素化温度も臨界点以上であり、水素化を行っても陽電子寿命値はほとんど変化しなかった。このことから臨界点以下の温度で水素化を行うと欠陥が形成され、臨界点以上の温度では水素化を行っても欠陥が形成されないことが明らかとなった。また Ag の添加量の増大と共に陽電子寿命値の上昇も小さくなった。これは同一の水素化温度の場合、 Ag の添加量が増大すると miscibility gap の幅が小さくなり、ミスフィットの度合いが小さくなるためである。

$\text{Pd}_{75}\text{Ag}_{25}$ について臨界温度以下で水素化を行うために電解研磨を行い、試料表

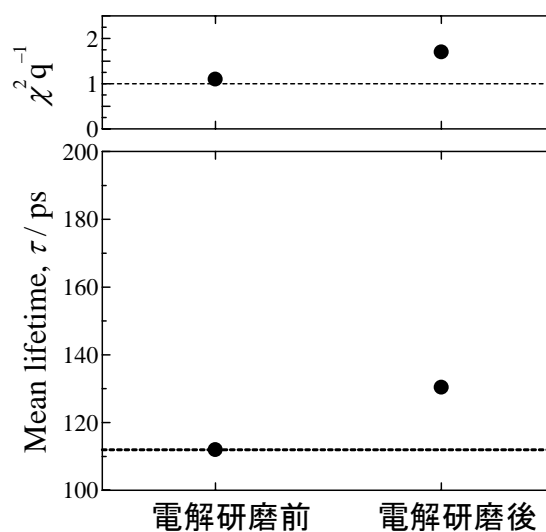


Fig.6-6 243 K で電解研磨した $\text{Pd}_{75}\text{Ag}_{25}$ 合金の陽電子寿命変化

面の酸化・還元反応に伴い発生する水素を利用して水素化を行った。電解研磨の研磨液はエタノールと過塩素酸とグリセリンを7:2:1で混合した液で、温度は243 Kである。その結果を Fig.6-6 に示す。その結果、陽電子寿命値は約 20 ps 増加し、variance の値も 1 から大きく離れた。このことは欠陥が形成されたことを示す。

6.4 考察

6.4.1 Pd 中の空孔と転位の熱的安定性

転位及び空孔の種類及びその熱的安定性について検討する。圧延直後の陽電子寿命値 180 ps は、第一原理計算により求めた Pd 中の単空孔における陽電子寿命値 182 ps とほぼ等しいことから、空孔における陽電子寿命値である。またこの陽電子寿命値は焼鈍温度と共に減少し、160 ps となったが、これは空孔の移動

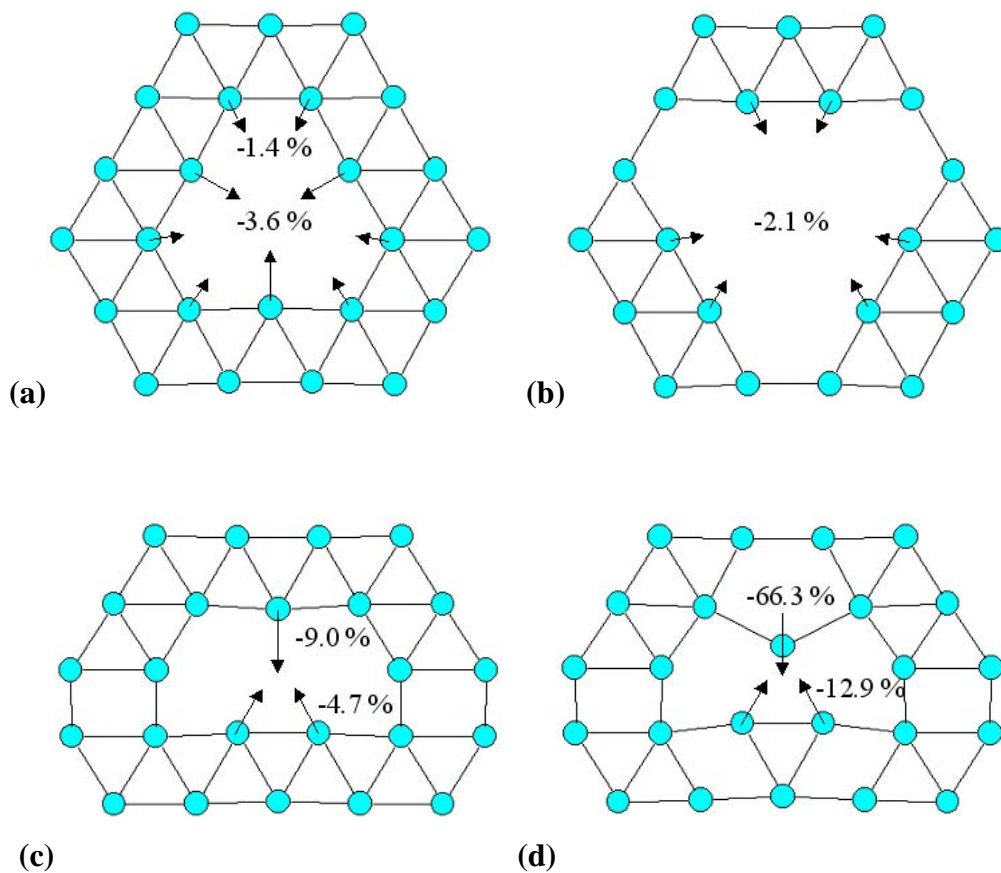


Fig.6-7 Frank ループ転位のクラスターモデル (a)3 重空孔の xy 平面、(b) 6 重空孔の xy 平面、(c) 3 重空孔の xz 平面、(d) 6 重空孔の xz 平面

による 2 次欠陥の形成を示していると考えられる。転位の陽電子寿命値は単空孔より短く、完全焼鈍体の陽電子寿命値よりも長い。このことを踏まえると、やはり 160 ps は転位による陽電子寿命である。また同様の理由から 142 ps も転位における陽電子寿命値である。

では 142 ps と 160 ps の陽電子寿命値に対応する転位の種類について考える。Pd は fcc 構造であり、すべり系は{111}の<110>である。完全転位における陽電子寿命値はほぼ単空孔と等しい値である。そのためこれら 2 種類の転位は完全転位であるとは考えにくい。160 ps は空孔の 2 次欠陥であることから Frank ループ(バーガースベクトル： $a/3[111]$)であると考えられる。

そこで、Frank ループにおける陽電子寿命値を見積もるために(111)に空孔を平面状に配列させたクラスターモデルにおける陽電子寿命理論計算を行った。このとき用いたクラスターモデルを Fig.6-7(a)、(b)、(c)、(d)に示す。平面的に空孔を配列し構造緩和を行うと、上下の面が非常に大きく緩和した。また空孔量が大きくなると緩和量も増大した。このとき得られた転位ループのサイズと陽電子寿命値との関係を Fig.6-8 に示す。また比較のため 3 次元的にクラスタリングさせた空孔集合体についての計算も行った。6 重空孔では単空孔の陽電子寿命値 183 ps より低い 179 ps となった。今回はクラスターサイズの制約上、これ以上のサイズの転位ループについて計算は行えなかったが、転位ループのサイズの

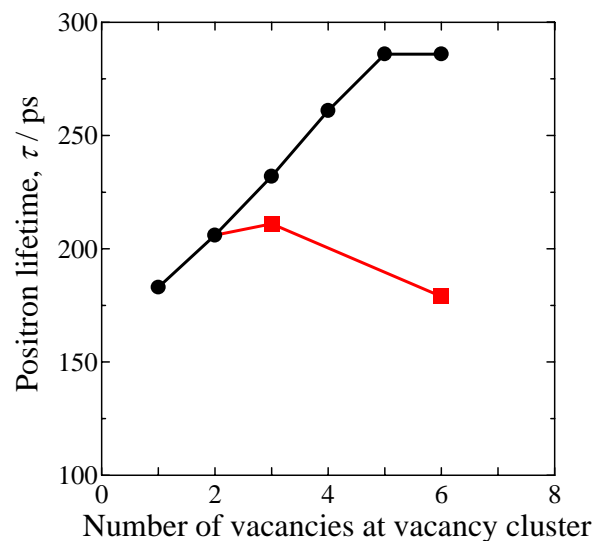


Fig.6-8 (111)における転位ループの陽電子寿命値のクラスターサイズ依存性

増大と共に陽電子寿命値は 160 ps に近づくと考えている。このことから、やはり 160 ps の陽電子寿命値は Frank ループと考えられる。なお、Pd における Frank ループの形成は、M. Victoria *et.al.*による^[8]中性子線照射した Pd の TEM 観察の結果とも一致する。

次に 142ps の陽電子寿命成分について考える。142 ps は空孔の陽電子寿命値より短いことから部分転位であると考えられる。Shirai らによりバーガースベクトルの大きさと陽電子の消滅速度に相関があることが示されている^[9]。142 ps の陽電子寿命成分が完全転位を分解した Shockley の部分転位($a/6[11\bar{2}]$)に起因すると仮定すると Fig.6-9 に示すように、非常に良い相関が得られた。160 ps の陽電子寿命値も Frank ループ転位と考えると良い相関が得られる。従って 142 ps は Shockley の部分転位であり、Pd では転位は部分転位に分解していると考えられる。ただ Pd の積層欠陥エネルギーは 180 mJ/m² とかなり大きな値であるため TEM により部分転位を観察することは困難だと思われる。空孔、Frank ループ転位と Shockley の部分転位の消滅温度は、陽電子寿命値や相対強度の変化から見積もるとそれぞれ 323、473、723 K である。

次に室温で水素化した際に形成される格子欠陥の種類について検討する。水素化直後、陽電子寿命スペクトルは 142 及び 206 ps に分解された。142 ps は圧

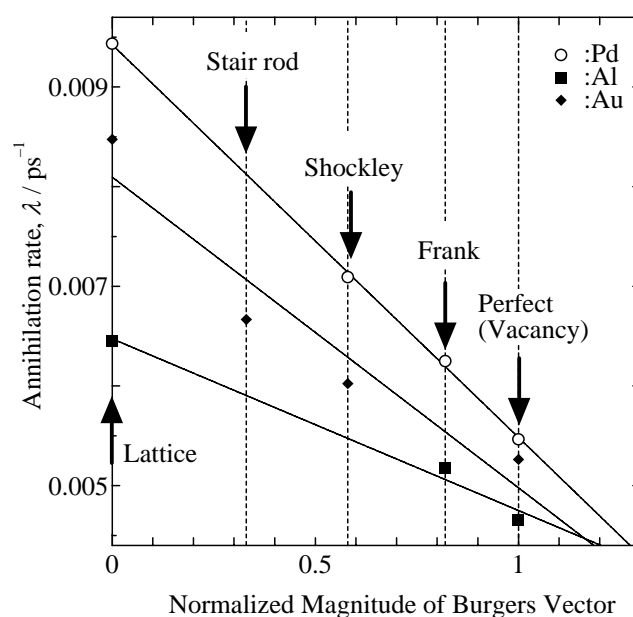


Fig.6-9 陽電子寿命値とバーガースベクトルの相関

延材の結果も踏まえると、Shockley の部分転位である。206 ps は単空孔の陽電子寿命値 182 ps よりも高いことから空孔集合体の陽電子寿命値である。従ってやはり Pd においても水素化を行えば空孔が形成されることが明らかとなった。

Fig.6-8 の結果から 206 ps は 2 重空孔と 3 重空孔の間の値であることから水素化直後すでに 2 または 3 重空孔程度まで集合していることがわかる。しかし、一般的に fcc 金属において 2 重空孔は単空孔よりも容易に移動することができるので、2 重空孔の状態で存在しているとは考えにくい。従って、206 ps は 3 重空孔による陽電子寿命値であると考えられる。

ではどの程度の量の空孔が形成されたかについて検討する。空孔濃度は 4 章でも示したように以下の式^[10]で算出することが可能である。

$$C_v = \frac{I_v}{1-I_v} \times \frac{\mu_d}{\mu_v} \times C_d \dots\dots\dots(\text{式 6-1})$$

C_v 、 C_d は空孔及び転位密度、 μ_v 、 μ_d は比捕獲速度で、 I_v は陽電子寿命スペクトルの解析から得られる相対強度である。しかし、この式を用いるためには C_d が必要である。そこで、(式 6-2)と 623 K における陽電子寿命スペクトルを用いて、 C_d を見積もる。

$$\kappa = \mu \times C = I_d \times \left(\frac{1}{\tau_0} - \frac{1}{\tau_d} \right) \dots\dots\dots(\text{式 6-2})$$

673 K での焼鈍試料における転位密度は約 10^{11} cm^{-2} となった。また Brook's の式より導いた転位密度は 10^{12} cm^{-2} である^[12]。673 K における転位密度は空孔の回復における転位の上昇運動に伴い転位密度が焼鈍前に比べ減少していることが考えられる。そこで、今回は Brook's の式から導いた 10^{12} cm^{-2} を用いた。この値を(式 6-1)に代入すると空孔濃度は 10^{-3} - 10^{-2} となった。この値は融点直下における空孔濃度と比べて 100 倍程大きな値である。

6.4.2 水素化に伴う空孔形成メカニズム

なぜ金属が水素化されると空孔が形成されるのかについて検討する。まず純金属に水素を導入することによる空孔形成に Fukai らにより提案されている

Superabundant vacancy formation メカニズムがある^{[13]-[15]}。これは高温・高水素圧下(GPa)における現象であり、いくつかの純金属について報告されている。このメカニズムは、水素が固溶すると水素と空孔との結合エネルギーの分だけ空孔形成エネルギーが減少することを根拠とする。空孔形成の自由エネルギー G_F は以下に示す式のように表される。

$$G_F = E_F - nB_{V-H} + P\Delta V - TS_F \dots\dots\dots (式 6-3)$$

ここで、 n は空孔と結合している水素の数、 B_{V-H} は空孔と水素の結合エネルギーである。従って高温・高水素圧下における熱平衡空孔濃度 C' は以下のように表される。

$$C' = \exp\left(\frac{-G_F}{kT}\right) = C \exp\left(\frac{nB_{V-H}}{kT}\right) \dots\dots\dots (式 6-4)$$

ここで C は水素がないときの熱平衡空孔濃度である。従って高温・高水素圧下に保持することで通常以上の熱平衡空孔が形成されるというものである。

(式 6-4)に Fukai らが空孔濃度の算出に用いた $n = 6$ 、 $B_{V-H} = 0.16$ 、 $E_f = 1.7\text{eV}$ 、 $S_f = 0.72\text{k}^{[15]}$ を代入し、室温における空孔濃度の算出を行うと、 10^{-23} オーダーと非常に低い。373 K で算出しても高々 10^{-8} オーダーの空孔濃度にしかない。これらは陽電子寿命測定を検出限界以下の濃度であり、今回発見した水素化に伴う空孔形成を **Super abundant vacancy formation** メカニズムで説明することは不可能である。

一方、本研究によって LaNi_5 などの水素吸蔵合金の水素化において、空孔濃度は水素化物の形成と共に増大し、水素化物の形成と密接な関係があることが明らかとなった。相変態における空孔形成メカニズムとして近年 Shirai らにより提案されている相変態誘起空孔形成メカニズムがある^{[1][2]}。これは Cu_3Au や Ni_3Fe の規則・不規則相変態において観察された特異な空孔形成現象を説明するために考えられたメカニズムである。そのメカニズムとは、析出物の形成に伴う歪エネルギーが空孔が形成されることにより軽減されるというものである。簡単に説明するために Fig.6-10 にその模式図を示す。例えば Fig.6-10(a)に示したように母相中の円の部分に格子定数の異なる整合な析出物が析出する場合を考える

Fig.6-10(b)に示すように切り取られた母相の体積と析出物の格子定数が異なるため、母相と析出物はそれぞれ界面において応力を受け、Fig.6-10(c)に示すように歪んだ状態になる。この歪エネルギーは以下の式で表される^[16]。

$$\Delta G = 4\mu\delta^2V \quad , \quad \delta = \frac{a_\beta - a_\alpha}{a_\alpha} \dots\dots\dots(\text{式 6-5})$$

ここで ΔG は歪みエネルギーで、 μ は剛性率で、 δ は格子のミスフィットの割合で、 V は析出物の相変態前の体積である。この式から格子定数の異なる析出物が形成されたり析出物が成長したりすると、系の歪エネルギーが増大することがわかる。そこで、小さな析出物に空孔を導入することで、空の格子点が析出物に形成される。これにより析出物の体積が増大し、自由エネルギーを軽減するというものである。

非整合の場合も同様のことが考えられる。この場合、格子のミスフィットよりも体積のミスフィットが重要となり、歪エネルギーは以下の式で表される。

$$\Delta G = \frac{2}{3}\mu\Delta^2Vf(c/a) \quad , \quad \Delta = \frac{\Delta V}{V} \dots\dots\dots(\text{式 6-6})$$

このような場合においても析出物中に空孔を導入することで歪エネルギーを軽減することが可能である。非整合界面においては、その界面で空孔を生み出す際に必要なエネルギーは比較的小さく、より容易に空孔が形成されるものと考えられる。

水素化反応は吸蔵・放出において数 10%もの体積変化が生じる。そのため、

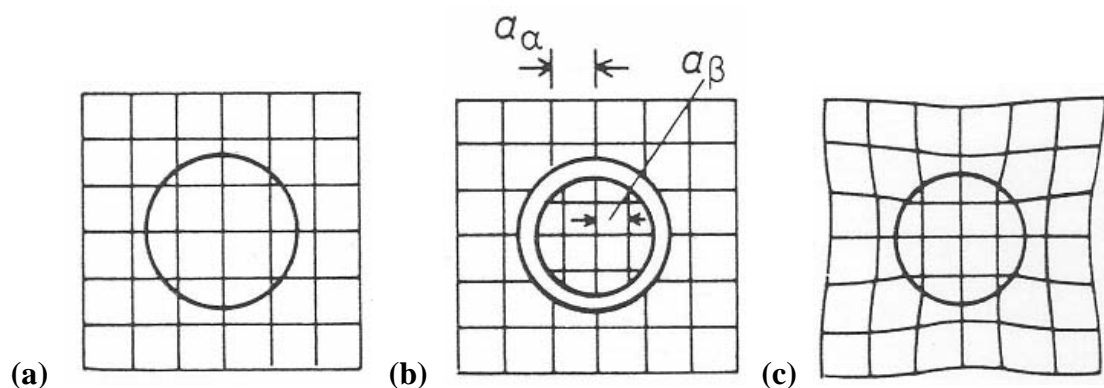


Fig.6-10 整合な析出物の模式図

この歪みエネルギーはかなり大きなものとなる。この水素化に伴う空孔形成は、相変態誘起空孔形成の典型例であると考えられる。

6.4.2.1 水素放出過程における空孔形成

臨界温度以上の 623 K で水素化を行ったが、転位が形成された。これは導入するガスの温度が 473 K 以上にできないという装置上の問題があり、水素ガスの導入に伴って試料の温度が臨界温度以下にまで減少したためであると考えられる。しかし、この水素化温度は空孔の移動温度に比べかなり高い温度であることから、空孔は形成されていても水素化処理中に回復する。実際等時焼鈍において空孔の移動温度付近で陽電子寿命値は変化しなかったので、試料中に空孔は存在しないことがわかる(Fig.6-4 参照)。このことを踏まえた上で、水素放出過程における空孔形成について調べた。

水素を電気化学的に放出させると、陽電子寿命値が転位による陽電子寿命値 142 ps を超える 165 ps まで増加し、空孔の形成を示唆した。また空孔の移動が起こる 373 K でこの試料も陽電子寿命値の減少が現れた。このことより水素放出過程においても空孔が形成されたことが明らかとなった。

今回観察できた水素放出過程における空孔形成は、水素が試料中から放出される際に生じた現象であり、水素と空孔の結合数が減少していく。従って水素と空孔の結合エネルギーにより空孔形成エネルギーが減少し、空孔が形成されやすくなるという Fukai らの Superabundant vacancy formation メカニズムではやはり説明が困難である。一方、水素放出過程は、水素化物中に小さな格子定数を有する母相が形成されるので、相変態誘起空孔形成メカニズムでは説明可能である。

6.4.2.2 空孔形成と 2 相共存領域との関係

析出物形成と空孔形成について検討する。室温と 373 K で Pd、Pd₈₀Ag₂₀、Pd₇₅Ag₂₅、Pd₇₀Ag₃₀ 合金を水素化した。その結果をまとめると臨界温度以上の温度で水素化を行うと空孔が形成され、臨界温度以下の温度で水素化を行うと空孔が形成されなかった(Fig.6-5 参照)。このことから 2 相共存領域を通過する際だけ空孔が形成されることがわかる。

$\text{Pd}_{75}\text{Ag}_{25}$ と $\text{Pd}_{70}\text{Ag}_{30}$ 合金は臨界点が室温以下であるためどちらの温度で水素化しても空孔の形成は見られなかった。しかし、臨界温度以下の 243 K で電気化学的に水素化を行うと空孔が形成された。このことから $\text{Pd}_{75}\text{Ag}_{25}$ 合金でも空孔が形成されることがわかり、2 相共存領域を通るときだけ空孔が形成されることを明確に示すことができた。

これにより上述した(1)水素放出過程においても空孔形成が生じ (2)水素化物と母相の 2 相共存領域を経由するときだけ空孔形成が生じることを実験的に証明した。このことから水素化に伴う空孔形成は、相変態誘起空孔形成メカニズムによると結論される。すなわち水素化に伴う空孔形成は水素自身の特性に起因した現象ではなく、水素の吸蔵・放出に伴う歪みに起因した現象であることが明らかとなった。

6.5 結論

水素化に伴う空孔形成のメカニズムを解明するために、Pd、 $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x$ 合金に様々な条件で水素化及び脱水素化を行った。これにより得られた結論を以下に示す。

1. 水素吸蔵過程だけでなく、水素放出過程においても空孔が形成されることがわかった。また水素化物との 2 相共存領域を通過するときだけ空孔が形成されることが明らかとなった。すなわち第 2 相の形成に伴う歪が空孔形成には重要であり、水素化による空孔形成は相変態誘起空孔形成メカニズムで説明が出来ることが明らかとなった。
2. Pd 中の空孔集合体は 3 次元的なボイドタイプではなく、2 次元的な転位ループタイプである。また転位は部分転位に分解していることが示唆される。
3. Pd の単空孔、転位ループ、転位の移動温度は 323、473、723 K である。

参考文献

- [1] Y. Shirai, F. Nakamura, M. Takeuchi, K. Qatanabe and M. Yamaguchi: Positron Annihilation, Proc. 8th Int. Conf. On Positron Annihilation, ed. By L. Dorikens-Vanpraet, M. Driken and D. Segers (World Scientific, Singapore, 1989) 488-490.

- [2] P.Chalermkarnnon, H. Araki and Y. Shirai: Mat. Trans. JIM, 43 (2002) 1486-1488.
- [3] E. Wicke and H. Brodowski: Hydrogen in Metals II, Topics in Appl. Phys., 29 (1978) 73-155.
- [4] H. Brodowsky and E. Poeschel: Z. Phys. Chem. NF, 44 (1965) 143-159.
- [5] H. Miyamura: 水素吸蔵合金-基礎から最先端技術まで- eds. H. Tamura, I. Uehara, Y. Ohsumi and T. Sakai (1998) 426-431.
- [6] E. Ho, H. A. Goldberg, G. C. Ewatherly and F. D. Manchester: Acta Metall., 27 (1979) 841-853.
- [7] H. C. Jamieson, G. C. Weatherly and F. D. Manchester: J. Less-Common. Met., 50 (1976) 85-102.
- [8] M. Victria, N. Baluc, C. Bailat, Y. Dai, M. I. Luppo, R. Schaublin and B. N. Singh: J. Nucl. Mater., 276 (2000) 114-122.
- [9] Y. Shirai, K. Matsumoto, G. Kawaguchi and M. Yamaguchi: Mater. Sci. Forum., 105-110 (1992) 1225-1228.
- [10] W. Brandt: in Positron Annihilation, Eds. By A. T. Stewart and L. O. Roeling, (Academic Press, New York, 1967) 155-182.
- [11] D. C. Connors and R. N. West: Phys. Lett. A30 (1969) 24-25.
- [12] H. Brooks: "Metal Interfaces", ASM, Cleaveland (1952) 20-64.
- [13] Y. Fukai: J. Alloy. Compd., 231 (1995) 35-40.
- [14] Y. Fukai: J. Alloy. Compd., 356-357 (2003) 263-269.
- [15] Y. Fukai, Y. Ishii, Y. Goto and K. Watanabe: J. Alloy. Compd, 313 (2000) 121-132.
- [16] D. A. Porter and K. E. Easterling: Phase transformations in Metals and alloys (second edition), 110-182.

第7章 水素誘起アモルファス化現象

7.1 緒言

アモルファスとは、「物質を構成する原子の配置が結晶のように長周期規則性を持たない」ものであり、アモルファス構造をもつ合金が発見されたのは 1960 年の液体急冷による実験である^[1]。アモルファス合金はこのように液体または気体からの急冷によって作製されるだけでなく^[2]、液体や気体の状態を経ずに固体の結晶状態から直接アモルファス合金を作製する固相-固相反応法が近年発見され、注目を集めている。固相-固相反応法には、(1)電子線照射^[3]、(2)メカニカルアロイング(MA : Mechanical Alloying)^[4]、(3)メカニカルグラインディング(MG : Mechanical grinding)、(4)水素吸蔵(HIA : Hydrogen-induced amorphization)^[5]があり、ほぼ同じ頃(1982-1983 年)に相次いで見出されている。

水素吸蔵による合金のアモルファス化、つまり水素誘起アモルファス化は、合金に水素を吸蔵させるだけで結晶状態からアモルファス状態へと変態する非常に特異な現象である。この現象は $L1_2$ タイプの準安定 Zr_3Rh で 1983 年に Yeh らによってはじめて報告された^[5]。その後、 $L1_2$ 、 $D0_{19}$ 、 $C23$ 、 $B8_2$ 、 $C15$ 構造を有する多くの金属間化合物においてこの水素誘起アモルファス化が見出されており、X 線回折、中性子線回折^[6]、DSC 測定、電子顕微鏡(TEM)観察^[7]、EXAFS^[8]や熱放出スペクトル(TDS)^{[9],[10]}など多くの手法を用いて研究の報告がなされているが、アモルファス化過程の機構についてはまだ明らかになっていない。

そこで本研究では、アモルファス合金中の自由体積の大きさを評価できる陽電子消滅法を用いて、水素誘起アモルファス化(HIA)を起こす代表的合金である $GdCo_2$ 、 $GdFe_2$ のアモルファス化過程およびその後の結晶化過程での構造変化とそのメカニズムについて調べ、また MG 法や液体急冷法によって作製した $GdFe_2$ アモルファス合金との比較を行うことを目的とする。

7.2 実験方法

7.2.1 水素誘起アモルファス

GdM_2 ($M=Fe, Co$)合金(純度 : $Gd(99.9\%)$, $Fe(99.99\%)$, $Co(99.95\%)$)をアーク溶解により溶製した。試料をシリカチューブに真空封入し、1073 K、605 ks の均質化処理を行った。歪取り焼鈍後、陽電子寿命測定を室温にて行い、格子欠陥の

濃度が検出限界以下であることを確認した。またこのとき得られたスペクトルを以後の解析時における標準値とした。

水素化は以下に示すように各合金とも 2 種類の条件で行い、結晶状態の水素化物: $c\text{-GdM}_2\text{H}_x$ とアモルファス状態の水素化物: $a\text{-GdM}_2\text{H}_x$ をそれぞれ作製した。

(1) GdCo_2

結晶状態の水素化物 ($c\text{-GdCo}_2\text{H}_x$) : 373 K、5.0 MPa H_2 、22 ks

アモルファス状態の水素化物 ($a\text{-GdCo}_2\text{H}_x$) : 523 K、5.0 MPa H_2 、22 ks

(2) GdFe_2

結晶状態の水素化物 ($c\text{-GdFe}_2\text{H}_x$) : 373 K、5.0 MPa H_2 、22 ks

アモルファス状態の水素化物 ($a\text{-GdFe}_2\text{H}_x$) : 473 K、5.0 MPa H_2 、22 ks

各試料の熱的安定性を調べるために等時焼鈍を行い、その過程において陽電子寿命測定と X 線回折測定を行った。陽電子寿命測定は、室温にて行った。X 線回折装置には理学製 RINT2500 V を用いた。測定には Cu-K_α 線を用い、管電圧: 40 kV、管電流: 200 mA、ステップ角度: 0.02° 、スキャンスピード: $3^\circ/\text{min}$ 、測定範囲: $2\theta = 15 \sim 90^\circ$ の条件で行った。

等時焼鈍は、試料をシリカチューブに真空封入し、50 K 間隔で保持時間 900 s の条件で行った。焼鈍範囲は $c\text{-GdCo}_2\text{H}_x$ 、 $a\text{-GdCo}_2\text{H}_x$ では 373~1023 K、 $c\text{-GdFe}_2\text{H}_x$ 、 $a\text{-GdFe}_2\text{H}_x$ では 373~823 K である。

アモルファス化過程について調べるため、 $c\text{-GdCo}_2\text{H}_x$ 、 $c\text{-GdFe}_2\text{H}_x$ について、陽電子寿命測定でアモルファス化が観察できた温度近傍で等温焼鈍を行った。焼鈍温度は $c\text{-GdCo}_2\text{H}_x$ は 498 K で、 $c\text{-GdFe}_2\text{H}_x$ が 428、435、448 K である。この過程においても X 線回折測定及び陽電子寿命測定を行った。

7.2.2 MG 及び液体急冷アモルファス

均質化処理した GdFe_2 をアセトン中で 50 メッシュ以下に粉碎し、ITOH LA-PO.4 を用いてメカニカルグラインディング(MG)を行った。MG は、0.2 MPa の Ar ガス雰囲気中で、sample/ball = 1/10 (重量比)、回転速度: 150 rpm、処理時間: 200 hr で行った。

一方、 GdFe_2 合金を透明シリカチューブに入れ急冷装置にセットした。

Diffusion Pump によりチャンバー内を真空排気後 Ar を導入(400 mmHg)し、高周波により試料を溶解した。この溶液を Ar ガス(噴出圧力：600 mmHg)により回転している銅円盤に吹き付けリボンを作製した。用いた銅円盤は直径 200 mm、回転速度 3000 rpm である。

MG と液体急冷で作製した試料の熱的安定性を調べるために等時焼鈍を行い、その過程において陽電子寿命測定と X 線回折測定を行った。ただし、液体急冷アモルファス合金はリボン状のため X 線回折測定を行わなかった。等時焼鈍は、試料をシリカチューブに真空封入し、50 K 間隔で保持時間 900 s で行った。焼鈍範囲は 373K~1073K である。液体急冷試料はリボン形状であるため、リボン状の試料を重ね合わせて測定を行った。なお線源と試料との間に空間ができないように寿命値が既知の Cu 完全焼鈍材で上下から挟むことにより試料と線源を密着させて測定した。また、陽電子がアモルファス試料を透過して挟んでいる Cu で消滅しないように十分な量の試料を重ね合わせた。

7.3 実験結果

7.3.1 水素誘起アモルファス

7.3.1.1 水素誘起アモルファス GdCo_2 の熱的安定性

c- GdCo_2H_x 、a- GdCo_2H_x に等時焼鈍を行った際の X 線回折プロファイル及び平均陽電子寿命値の変化を Fig.7-1(a)、(b)示す。水素化前の GdCo_2 は X 線回折測定より C15 ラーベス相の単相であり、陽電子寿命値は 135 ps であった。水素化直後の GdCo_2 の平均陽電子寿命値は 194 ps であり、完全結晶に比べて 60 ps も高い。これまでの結果を踏まえると、この平均陽電子寿命値の上昇も空孔及び転位の形成に起因していると考えられる。また a- GdCo_2H_x の平均陽電子寿命値は c- GdCo_2H_x の平均陽電子寿命値 194 ps よりも高く 205 ps であった。

c- GdCo_2H_x の等時焼鈍の結果、473 K までは X 線回折プロファイルに変化がなく、水素の放出による若干の平均陽電子寿命値の上昇が観察された。473 K から平均陽電子寿命値は 10 ps 程度上昇し、523 K で c- GdCo_2H_x の平均陽電子寿命値は a- GdCo_2H_x の平均陽電子寿命値 205 ps とほぼ同じ値となった。X 線回折測定の結果、この温度域で c- GdCo_2H_x のブラッグピークが消滅し、ハローパターンが現れたことから、この平均陽電子寿命値の上昇はアモルファス化に伴うもの

である。このアモルファス化の温度は Aoki らによる DSC 測定の結果と一致する^[11]。

その後の焼鈍過程で $c\text{-GdCo}_2\text{H}_x$ と $a\text{-GdCo}_2\text{H}_x$ の平均陽電子寿命値は同様の挙動を示した。623 K から平均陽電子寿命値は上昇し、800 K 付近にピークを示した。X 線回折測定の結果、673 K からは GdH_x によるブラッグピーク、773 K

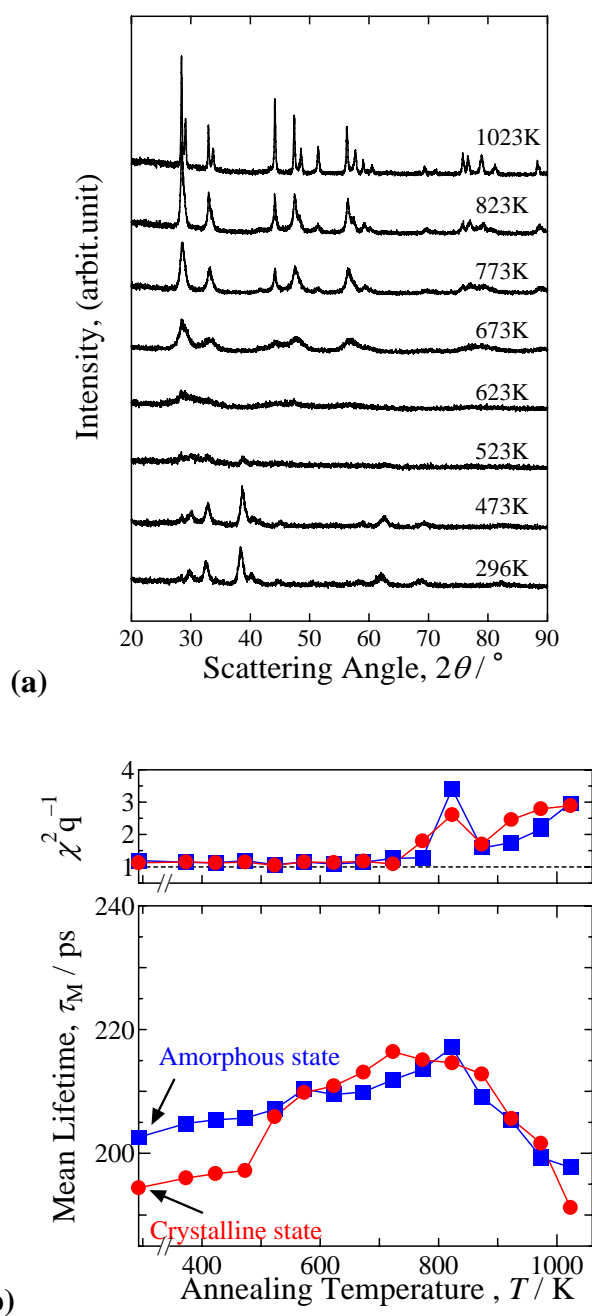


Fig7-1 等時焼鈍過程における(a) $c\text{-GdCo}_2$ の X 線回折プロファイル、
(b)平均陽電子寿命変化：● $c\text{-GdCo}_2\text{H}_x$ 水素化物、■ $a\text{-GdCo}_2\text{H}_x$

では β -Co によるブラッグピークが現れ 2 相に分離した。すなわちこの平均陽電子寿命値の変化はアモルファス相の結晶化に起因している。

7.3.1.2 GdCo₂ の水素誘起アモルファス化

c-GdCo₂H_x にアモルファス化が進行する 498 K で等温焼鈍を行った際の X 線回

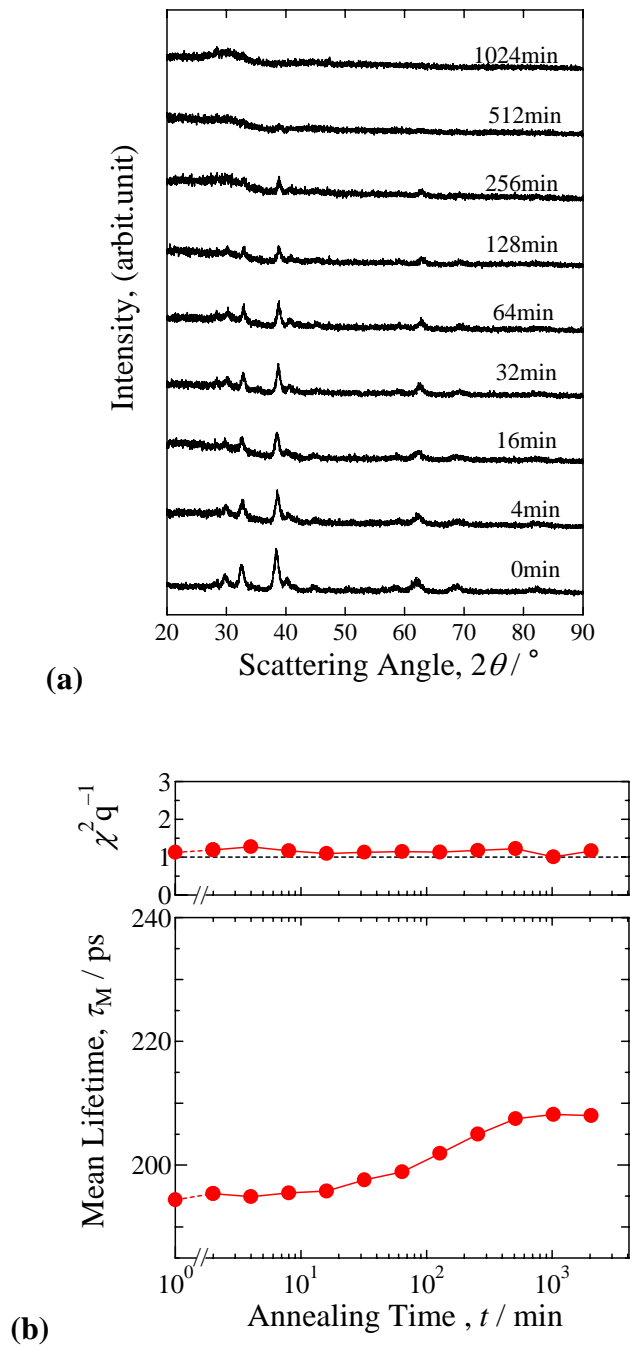


Fig.7-2 GdCo₂ の等温焼鈍過程の X 線回折プロファイルと平均陽電子寿命変化

折プロファイルと平均陽電子寿命値の変化を Fig.7-2(a)、(b)に示す。16 min までは平均陽電子寿命値に変化はなかった。32 min から平均陽電子寿命値が上昇を始め、512 min で a-GdCo₂H_x の平均陽電子寿命値と同じ値となった。X 線回折プロファイルでも 32 min からブラッグピークの強度が減少し、512min で完全なハローパターンを示した。その後平均陽電子寿命値及び X 線回折プロファイルに変化は見られなかった。焼鈍初期からすぐにアモルファスへの相変態が起こるのではなく、潜伏期を経てからアモルファス相を生じることが明らかとなった。

7.3.1.3 水素誘起アモルファス GdFe₂ の熱的安定性

c-GdFe₂H_x 及び a-GdFe₂H_x に等時焼鈍を行った時の X 線回折プロファイルの変化及び平均陽電子寿命変化をそれぞれ Fig.7-3(a)、(b)、(c)に示す。等時焼鈍前の c-GdFe₂H_x の X 線回折プロファイルは C15 ラーベス相の GdFe₂ に比べ、ピークが低角度側にシフトし、ピーク幅はブロードになった。ピークのシフトは水素の吸蔵による 8.8%の体積膨張^[12]に起因し、ピーク幅のブロードは合金内に歪が導入されたためである。

水素化前の c-GdFe₂ の陽電子寿命値は 128 ps で、第一原理計算より求めた陽電子寿命値 134 ps とほぼ一致した。水素化後の c-GdFe₂H_x の平均陽電子寿命値は 195 ps と完全結晶に比べ 67 ps も高い。これは水素化に伴って合金内に大量の空孔と転位が導入されたためである。これは X 線回折プロファイルのピークがブロードになったこととも対応する。

a-GdFe₂H_x の X 線回折プロファイルはブラッグピークが現れず、ハローパターンを示しアモルファスとなっていた。このアモルファス状態の平均陽電子寿命値は 222 ps であり、c-GdFe₂H_x の平均陽電子寿命値よりさらに高い値であった。

c-GdFe₂H_x では 423 K まで平均陽電子寿命値の緩やかな上昇が見られた。X 線回折測定ではこの温度範囲では構造変化が見られない。従ってこの平均陽電子寿命値の上昇は、水素の放出に起因したものであると考えられる。

423 K から平均陽電子寿命値は急激に増加し、498 K で a-GdFe₂H_x とほぼ同じ値となった。X 線回折測定の結果、この温度域で c-GdFe₂H_x のブラッグピークが消滅し、ハローパターンが現れたことから、この平均陽電子寿命値の上昇はアモルファス化に伴うものである。このアモルファス化温度は Aoki らが DSC 測定^{[13],[14]}で示した結果と一致した。a-GdFe₂H_x においては、498 K までの温度域で X 線回折プロファイルと平均陽電子寿命値に大きな変化はなかった。

498 K 以降は c-GdFe₂H_x と a-GdFe₂H_x の平均陽電子寿命値と X 線回折プロファイルは共にほぼ同様の挙動を示した。平均陽電子寿命値は 573 K から徐々に増加し、723 K でピークを示した。X 線回折測定の結果、623 K で GdH₂ のブラッグピークが現れ、結晶化が始まった。723 K からは α -Fe の析出が起こり、最終的に水素誘起アモルファス GdFe₂ は GdH₂ と α -Fe の 2 相に分離した。従ってこの間の平均陽電子寿命値の変化は結晶化に起因したものである。

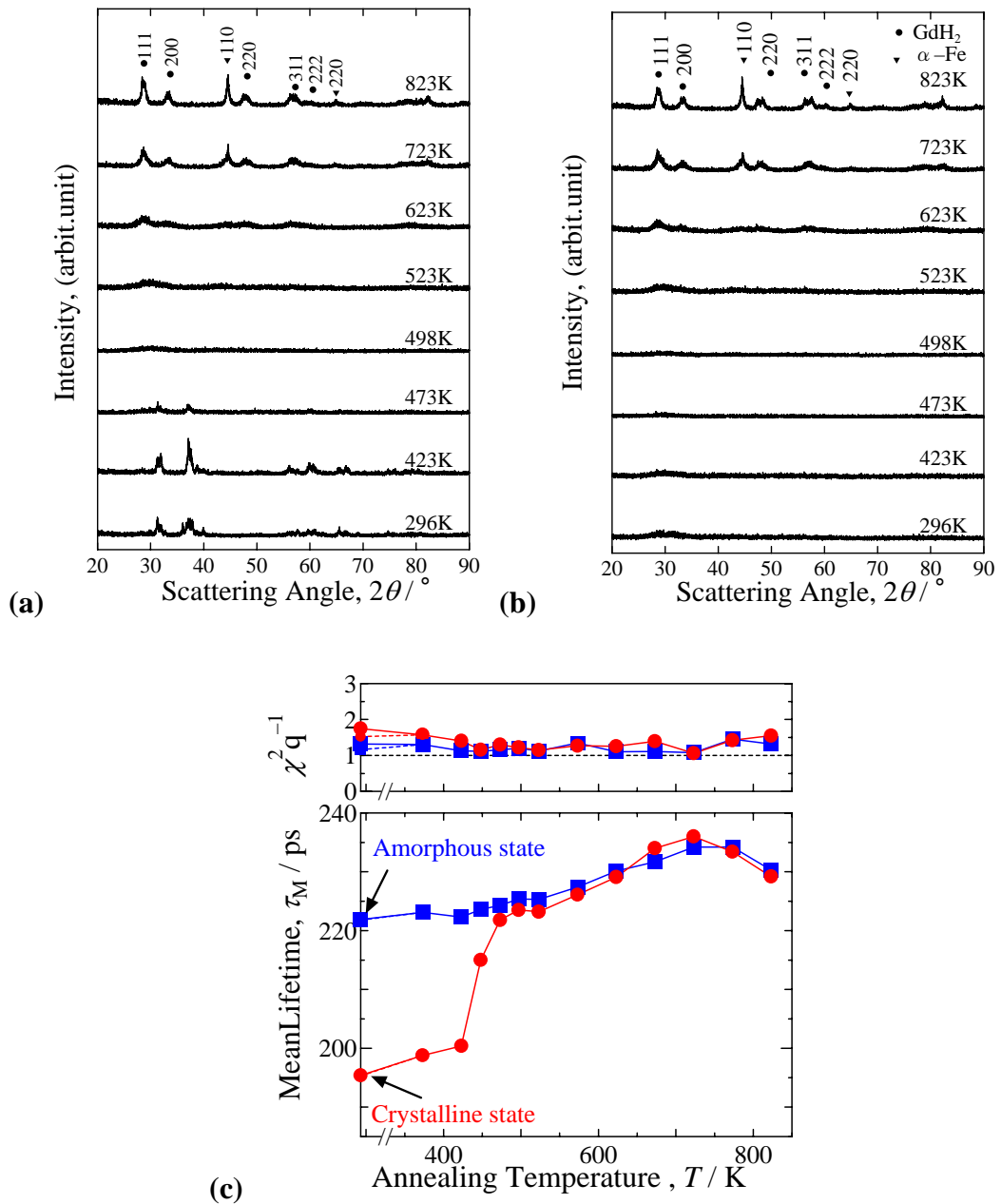


Fig7-3 等時焼鈍過程の X 線回折プロファイル(a) c-GdFe₂H_x、(b) a-GdFe₂H_x、及び平均陽電子寿命変化：●c-GdFe₂H_x、■a-GdFe₂H_x

7.3.1.4 GdFe₂ の水素誘起アモルファス化

c-GdFe₂H_x のアモルファス化過程について調べるために、428、435、448 K において等温焼鈍を行った際の X 線回折測定及び陽電子寿命測定の結果をそれぞれ

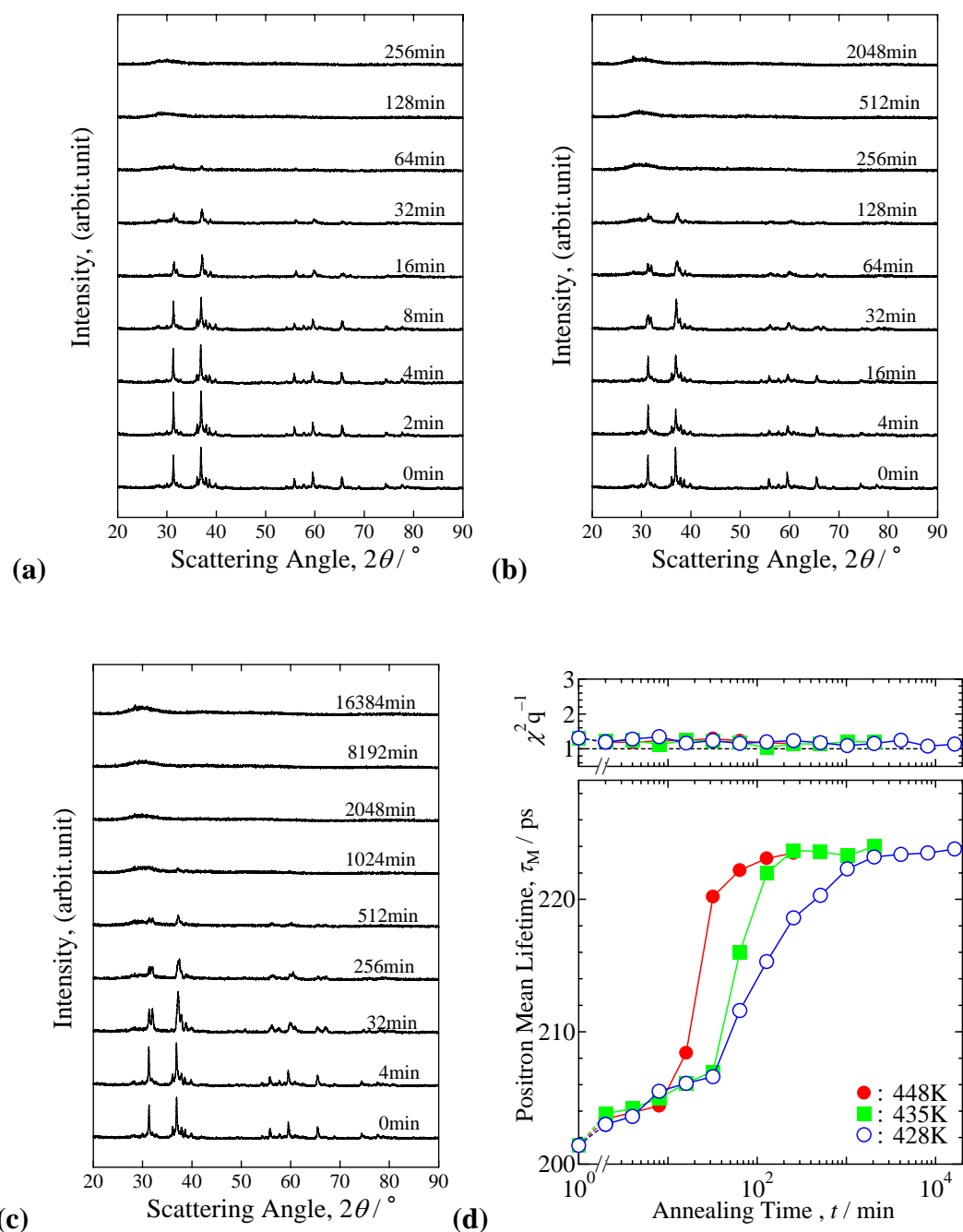


Fig7-4 GdFe₂ の等温焼鈍過程の X 線回折プロファイルと平均陽電子寿命変化
 (a) 448 K、(b) 435 K、(c) 428 K、(d) 陽電子寿命値

れ Fig.7-4(a)、(b)、(c)、(d)に示す。

448 K において、8 min まで平均陽電子寿命値にほとんど変化が見られなかった。X 線回折測定の結果でも 8 min までに X 線回折プロファイルに大きな変化は見られない。しかし 16 min から平均陽電子寿命値は上昇し、X 線回折でもブラッグピークの強度が減少し始めた。従って、この平均陽電子寿命値の上昇は結晶内部にアモルファス相が形成されたためである。そして 64 min で平均陽電子寿命値がアモルファス状態の陽電子寿命値 222 ps とほぼ同じ値を示した。X 線回折でもこのとき完全なハローパターンとなった。その後 256 min まで焼鈍を行ったが、X 線回折プロファイルと平均陽電子寿命値に変化は現れなかった。

435 K では、448 K の場合と同様、焼鈍初期には X 線回折プロファイルと平均陽電子寿命値に大きな変化は見られなかった。64 min から平均陽電子寿命値は急激に増加し、256 min でアモルファスの陽電子寿命値となった。このとき X 線回折プロファイルもブラッグピークの強度が 64 min から減少し、256 min でハローパターンを示した。その後 X 線回折プロファイル及び平均陽電子寿命値に変化は現れなかった。

428 K においては、64 min から平均陽電子寿命値は徐々に増加し、4096 min でアモルファスの平均陽電子寿命値となった。X 線回折プロファイルでもこの温度範囲でブラッグピーク強度の減少が見られ、2048 min で完全なハローパターンとなった。その後焼鈍時間を長くしても X 線回折プロファイル及び平均陽電子寿命値に変化は見られなかった。

これら 3 つの温度で等温焼鈍した結果、共通するのは焼鈍開始から平均陽電子寿命値が直線的に増加するのではなく、焼鈍初期はほとんど変化がないということである。変化が現れるのは焼鈍温度に依存するが、潜伏期間が経過してからであり、得られた平均陽電子寿命値と焼鈍時間の関係は S 字曲線のようなものである。そして、焼鈍温度が高くなるとアモルファス化の開始及び終了時間は遅くなった。これは結晶からアモルファスへ変態する際核生成・成長プロセスにより相変態が進行していることを示唆している。

7.3.2 メカニカルグラインディング(MG)及び液体急冷アモルファス

7.3.2.1 MG アモルファス合金 GdFe_2 の熱的安定性

MG 法によって作製したアモルファス合金 GdFe_2 に等時焼鈍を行った際の X 線回折プロファイル、DSC 測定及び平均陽電子寿命値の変化の結果を Fig.7-5(a)、(b)、(c)に示す。等時焼鈍前の X 線回折プロファイルはハローパターンを示しており、MG 法によりアモルファス合金が作製できた。MG アモルファスの平均陽電子寿命値は 220 ps であり、完全結晶 GdFe_2 の陽電子寿命値 128 ps に比べて 90 ps 以上も高く、水素誘起アモルファスの平均陽電子寿命値 222 ps とほぼ同じ値となった。このことは MG アモルファスと水素誘起アモルファスは類似の自由

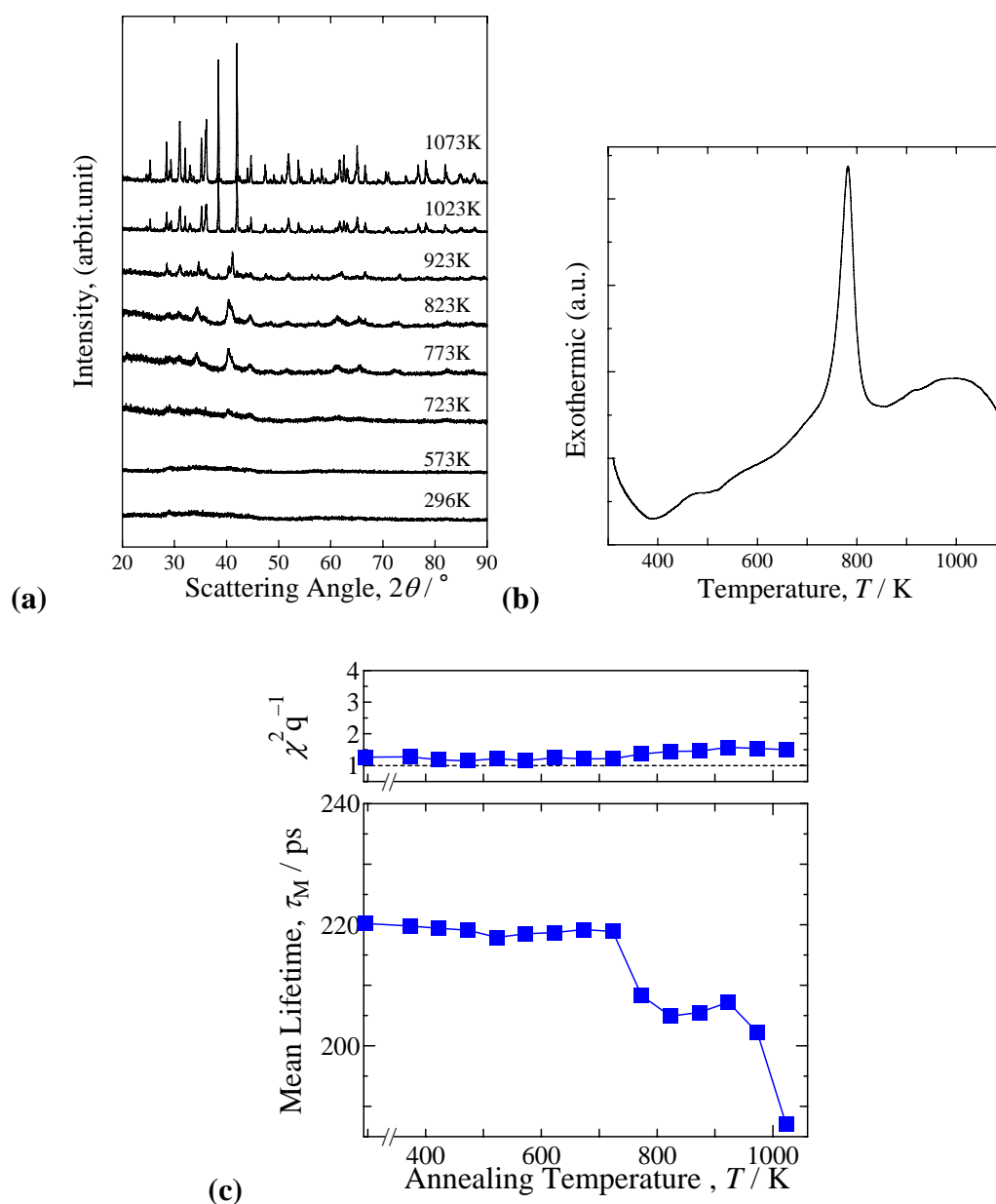


Fig7-5 GdFe_2 を MG でアモルファス化した試料の
(a)X 線回折プロファイル、(b)DSC 測定、(c)平均陽電子寿命変化

体積を有する構造であることを示している。

DSC 測定で発熱ピークが現れる直前の 723 K までは X 線回折プロファイルに変化がなく、アモルファス状態が安定であることがわかる。この温度領域で平均陽電子寿命値は約 2 ps と非常に小さな変化ではあるが減少した。この平均陽電子寿命値の減少は、原子が短距離移動することによる構造緩和に起因していると考えられる。

その後、723~823 K の温度域において平均陽電子寿命値は大幅に減少した。X 線回折プロファイルでは 773 K から GdFe_2 の(311)による弱いブラッグピークが現れ、DSC 測定でも結晶化に伴うピークが観察できた。従って、平均陽電子寿命値の減少は GdFe_2 の晶出に伴う変化であることがわかる。

823 K から平均陽電子寿命値は 205 ps で一定値をとり、その後は 973 K から平均陽電子寿命値は減少した。このように結晶化による平均陽電子寿命値の減少は 2 段階で起こった。1073 K の X 線回折プロファイルで同定できたブラッグピークは Gd、 $\alpha\text{-Fe}$ 、 GdFe_2 によるものである。しかしこれらのピーク以外にも同定できない多くのピークが存在した。この結晶化の複雑な挙動が平均陽電子寿命値に 2 段階の減少をもたらしたと考えられる。A. Biondo らによると、ミリング前には単相の GdFe_2 に 1h のミリングを行った後の X 線回折プロファイルでは GdFe_2 以外に組成の異なった Gd-Fe 系合金のブラッグピークが確認されており^[15]、今回の結果とも対応する。

Fig.7-6(a)、(b)は MG 法により作製したアモルファス合金 GdFe_2 を水素化 ($\text{H/M}=1.21$)させた試料の等時焼鈍過程の X 線回折プロファイル及び平均陽電子寿命値の変化を示した。水素化後の平均陽電子寿命値は 218 ps である。水素を吸蔵させることで平均陽電子寿命値に変化がほとんど無く、アモルファスに水素を吸蔵させても構造には大きな変化が現れないことがわかった。

等時焼鈍を行うと、523 K までは大きな変化は見られないが、573 K から平均陽電子寿命値は上昇し、723 K でピークを示した。X 線回折プロファイルの結果、573 K で GdH_x のブラッグピーク、723 K で $\alpha\text{-Fe}$ のブラッグピークが現れ、相分離が起こった。このことから平均陽電子寿命値の上昇は GdH_x の析出、減少は $\alpha\text{-Fe}$ の析出に起因している。またこの試料に関しても同定できないブラッグピークが現れた。MG だけを行った試料では平均陽電子寿命値の上昇は現れなかつ

た。水素が存在するときだけ平均陽電子寿命値の上昇が現れたのは、低温から GdH_x の析出が生じるので、空隙が形成されるためであると考えられる。

7.3.2.2 液体急冷アモルファス合金 GdFe_2 の熱的安定性

液体急冷法で作製した GdFe_2 に等時焼鈍を行った際の平均陽電子寿命値の変

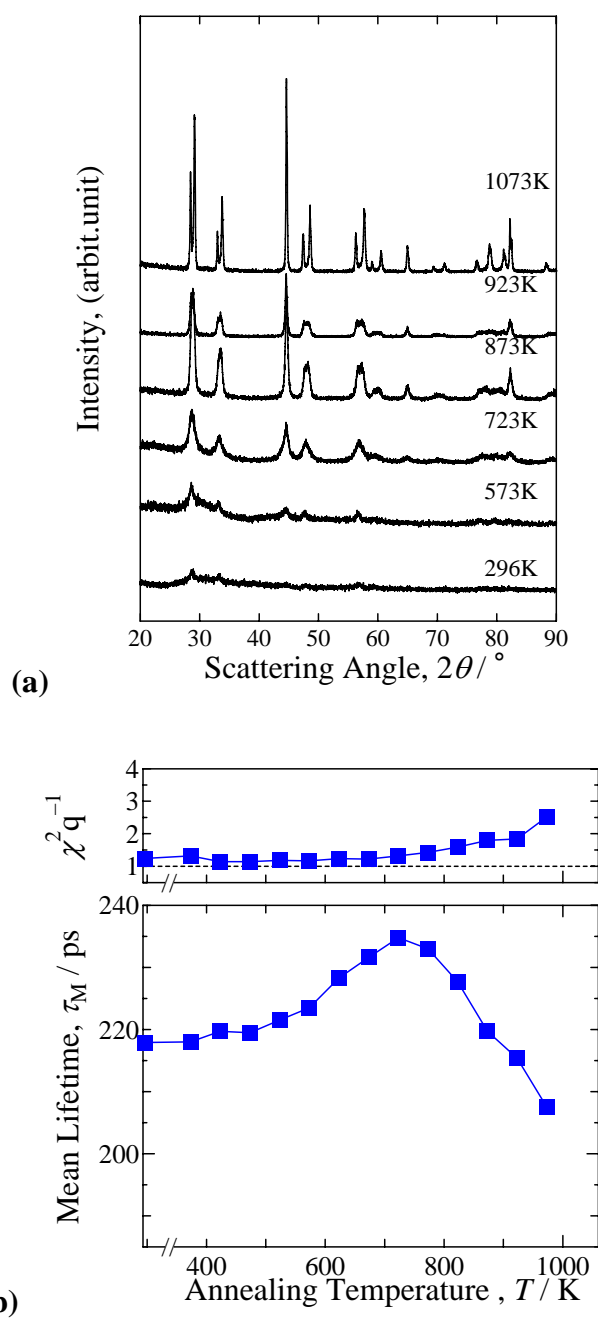


Fig7-6 GdFe_2 を MG でアモルファス化した後水素を吸蔵させた試料の
(a)X 線回折プロファイル及び(b)平均陽電子寿命変化

化及び DSC 測定の結果を Fig.7-7(a)、(b)に示す。液体急冷アモルファス GdFe_2 の平均陽電子寿命値は 212 ps であった。この値は他の固相－固相反応により作製したアモルファス GdFe_2 の陽電子寿命値より約 10 ps 低い。従って液体急冷アモルファス合金は固相－固相反応法で作製したアモルファス合金より小さな自由体積を有する構造であると考えられる。

等時焼鈍を行った結果、473 K でわずかに平均陽電子寿命値が増加し、その後 723 K まで平均陽電子寿命値は徐々に減少した。そして 773 K で約 5 ps の平均陽電子寿命値の増加があり、その後 773 K から低下した。DSC の結果を踏まえる

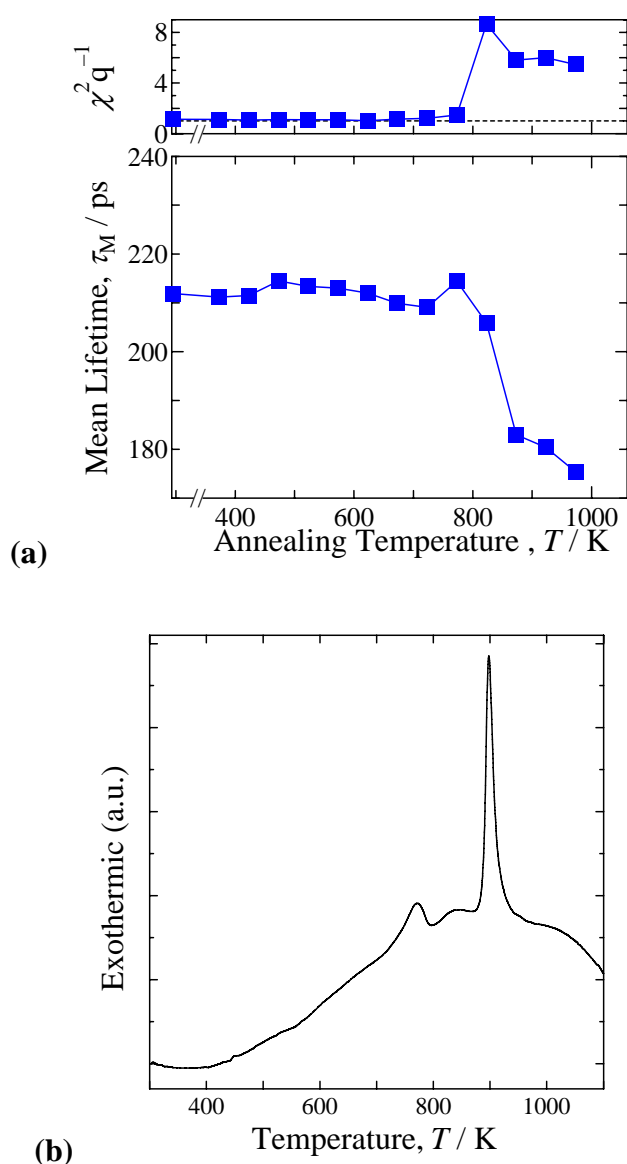


Fig7-7 GdFe_2 液体急冷アモルファスの(a)平均陽電子寿命変化及び(b) DSC 曲線

と、この 823 K 以降の 40 ps の大きな平均陽電子寿命値の減少は結晶化によるものである。このような結晶化による平均陽電子寿命値の減少は、水素誘起アモルファスや MG によって作製したアモルファスの結晶化の際にも起こった現象である。

7.4 考察

7.4.1 アモルファス合金の構造

水素誘起アモルファス合金、MG 法によって作製したアモルファス合金、液体急冷法によって作製したアモルファス合金それぞれの自由体積の大きさを平均陽電子寿命値から検討する。完全結晶 GdFe_2 の陽電子寿命値は 128 ps であるこの試料中には構造空孔が存在しない。水素化を行った $\text{c-GdFe}_2\text{H}_x$ は水素化により格子欠陥が形成され平均陽電子寿命値が約 70 ps も増加し 195 ps となった。この値はこれまでの結果を踏まえると、空孔と転位による平均陽電子寿命値である。第一原理計算により GdFe_2 中の Fe 単空孔の陽電子寿命値は 204 ps であった。水素誘起アモルファス合金 $\text{a-GdFe}_2\text{H}_x$ の平均陽電子寿命値は 222 ps であり、 $\text{c-GdFe}_2\text{H}_x$ の平均陽電子寿命値 195 ps よりさらに高い。このことから水素誘起アモルファス合金 $\text{a-GdFe}_2\text{H}_x$ は Fe 単空孔よりも大きな自由体積を持った構造をしていることがわかる。

GdCo_2 合金も GdFe_2 合金と同様、水素化前の陽電子寿命値は 135 ps と非常に低く、水素化を行うと平均陽電子寿命値は 60 ps 増加し、194 ps となった。また $\text{c-GdCo}_2\text{H}_x$ の平均陽電子寿命値 194 ps はこれまでの結果を踏まえると、空孔と転位による平均陽電子寿命値である。

水素誘起アモルファス合金 $\text{a-GdCo}_2\text{H}_x$ の平均陽電子寿命値は 203 ps であり、 GdFe_2 同様結晶状態より高い値となり、 $\text{a-GdCo}_2\text{H}_x$ は単空孔よりも大きな自由体積を持った構造である。しかし $\text{a-GdFe}_2\text{H}_x$ の平均陽電子寿命値を比較すると、約 20 ps 低い。 GdFe_2 合金と GdCo_2 合金はともに C15 ラーベス相構造であり、Fe と Co の結合半径はそれぞれ 1.26、1.25 とほとんど差はない。従って平均陽電子寿命値の違いは、原子体積の違いによる自由体積の変化とは考えにくい。固相—固相反応のアモルファス化は格子欠陥の形成が重要な要因となっていることから、 GdFe_2 と GdCo_2 のアモルファスにおける平均陽電子寿命値の違いは水素化時

に導入された格子欠陥の量に起因していると考えられる。

MG法によって作製したアモルファス合金 GdFe_2 の平均陽電子寿命値は 220 ps で、水素誘起アモルファス合金 GdFe_2 とほぼ同じ値である。従ってこれらアモルファスの自由体積はほぼ等しいと言える。この MG によって作製したアモルファス合金に水素を吸蔵させた試料の平均陽電子寿命値は 218ps であり、水素を吸蔵させる前に比べて 2 ps 低くなったが、自由体積はそれほど変化することはない。

液体急冷法により作製したアモルファス合金 GdFe_2 の平均陽電子寿命値は固相－固相反応によるアモルファス合金に比べて約 10 ps 低い 212 ps である。しかしながら液体急冷アモルファス GdFe_2 の自由体積は固相－固相反応によるアモルファス合金と同様に単空孔よりも大きいことがわかる。

Shirai らは、Fe-B 系液体急冷アモルファスの平均陽電子寿命値は母相における陽電子寿命値 100 ps と単空孔における陽電子寿命値 170 ps の中間的な値 140 ps であると報告している^[16]。また $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 、 $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$ の液体急冷アモルファス合金の平均陽電子寿命値はそれぞれ 155、159 ps であると P.Moser ら^[17]は報告している。これらの値も完全結晶と単空孔の陽電子寿命値との中間的な値である。

Fe-B 系液体急冷アモルファスの構造モデルとして提案されているものに三角プリズムがあり^{[18]-[20]}、三角プリズムの格子点は Fe で構成され、このプリズム内にできる空隙部分に原子半径の小さな B が入り込んでいる形が考えられている。B の入っていない三角プリズムの自由体積は Fe 単空孔の大きさを 1 とすると約 0.3 である^[17]ので、三角プリズムに B が入り込むことは可能で自由体積は小さくなる。従って Fe-B 系液体急冷アモルファスの平均陽電子寿命値が、結晶と単空孔の陽電子寿命値の中間値を取ることは納得できる。

GdFe_2 の液体急冷アモルファスの場合、 $R_{\text{Gd}}/R_{\text{Fe}}$ の原子半径比が 1.43 と差が小さいことから Fe が Gd クラスターの中に入り込むことはできず、単空孔程度の大きな空隙を均一に有する構造をとるため、液体急冷アモルファス合金 GdFe_2 の自由体積は大きくなったと考えられる。

液体急冷アモルファスと固相－固相反応によるアモルファスの平均陽電子寿命値の違いについて検討する。液体急冷では Gd、Fe で構成された四面体クラスターを均一に形成していると考えられる。しかし、固相－固相反応によるアモ

ルファスはこのような均一な状態ではなく、Gd に富む四面体空隙や Fe に富む四面体空隙が多く偏在した構造である。Gd に富む四面体空隙はより大きな空隙を伴うため、平均陽電子寿命値が大きくなったと考えられる。従って液体急冷法と固相-固相反応によるアモルファスの平均陽電子寿命値の違いは、形成する四面体クラスターの違いによると考えられる。

7.4.2 アモルファス化過程

Fig.7-4 に示した等温焼鈍において、核生成・成長型の相変態において現れる S 字曲線と同様の変化が現れた。すなわちアモルファス化が生じるまでに潜伏期が存在し、アモルファス化過程が核生成・成長型の相変態であることを示した。そこで以下に示す Johnson-Mehl-Avrami の式を用いて速度論的に検討する^{[21]-[24]}。

$$X = 1 - \exp(-At^k) \dots\dots\dots (式 7-1)$$

X はアモルファス相の分率で、A、k は定数である。ここで X = 0 を $\tau = 195$ ps に対応させ、X = 1 を $\tau = 220$ ps に対応させた。この Johnson-Mehl-Avrami の式に従い得られた曲線から X = 0.5 においてクロスカット法によりアモルファス化の見かけの活性化エネルギーを算出した。用いた式は以下に示す。

$$\ln t = B + \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \dots\dots\dots (式 7-2)$$

ここで E はアモルファス化の見かけの活性化エネルギーで、B は定数である。この式より得られたアモルファス化の活性化エネルギーは 120 kJ/mol であった。Aoki らが水素雰囲気での DSC 曲線の Kissinger plot から求めた GdFe₂ のアモルファス化における活性化エネルギーは約 80 kJ/mol で陽電子寿命測定から求めた値より低い^[25]。この活性化エネルギーの違いは実験条件の違いに起因していると考えている。今回の実験は試料を真空封入し、等温焼鈍を行った。従って、焼鈍中に水素が放出され試料中の水素量が減少した結果、アモルファス化が生じにくくなったためであると考えている。

7.4.3 固相アモルファス化のメカニズム

同じ固相-固相反応法である MA 法や MG 法では塑性変形が起こり、試料中に

大量の格子欠陥が蓄積され、アモルファス化が生じる。Nasu らは超伝導材料として知られている Nb_3Sn のミリング過程における陽電子寿命測定で、格子欠陥の形成に伴う陽電子寿命値の上昇、そしてアモルファス化が進行に伴う陽電子寿命値は減少を報告している^[26]。Bernal らは Ni-Zr 系にミリングを行い、Nasu らと同様の結果を報告している^[27]。このことから固相-固相反応法によるアモルファス化はミリングにより欠陥濃度の増大が起こり、その後構造緩和に伴う欠陥濃度の減少ならびにアモルファス化が生じていることがわかる。

Cho や Koch によると、金属間化合物のミリングによる結晶からアモルファス状態への移行は、結晶の自由エネルギーが格子欠陥形成に伴い増加し、アモルファス状態よりも高くなるために起こると報告している^[28]。従ってアモルファス化の駆動力はミリング中に生ずる不規則エネルギー $\Delta G^{\text{disordering}}$ と歪エネルギー ΔG^{strain} の和であると言われている^[29]。

GdFe_2 や GdCo_2 の水素誘起アモルファス化は、水素化後原子が短距離拡散できるような温度にする必要があった。このことは GdFe_2 や GdCo_2 の水素化で形成される格子欠陥の量が少ないため、アモルファス化の駆動力小さく、温度を上昇する必要があったためであると考えられる。しかし、室温においても水素誘起アモルファス化が生じる Ti_3Ga ^[30]、 Ti_2ZrAl ^[30]、 Nd_3In ^[31]、 Nd_3Al ^[32]などの金属間化合物も存在する。これらは GdFe_2 と比べて高密度の格子欠陥が形成されるために、アモルファス化に対して十分な駆動力が得られ室温でアモルファス化できると考えられる。従って Ti_3Ga のように室温で HIA が生じるような合金の水素化過程について陽電子寿命測定を行うと、MA 法や MG 法の結果のようにアモルファス化過程において陽電子寿命値の上昇及びその後の若干の減少が観察できると考えられる。

DSC 測定の結果で水素誘起アモルファス化は発熱反応である^{[11]-[14]}ことから、このアモルファス化は自由エネルギーを下げる反応であることがわかる。格子欠陥の導入により高くなった結晶の自由エネルギーを下げるために、原子が短距離拡散しその相対位置をかえ結晶構造は崩れアモルファス状態へと移行していると思われる。

以上まとめると固相-固相反応法である MA 法、MG 法、そして水素誘起アモルファス化ではいずれの場合においてもアモルファス化過程において格子欠陥

が大きく関係している。格子欠陥が形成されたために結晶の自由エネルギーがアモルファス状態よりも上がり、より安定なアモルファス状態へと移行するためにアモルファス化は起こることがわかった。

7.4.4 アモルファス合金の結晶化過程

水素誘起アモルファス合金の結晶化過程について検討する。 GdFe_2 のアモルファス合金の結晶化は X 線回折プロファイルから 623 K から始まる。まず 623 K で GdH_x が析出し、723 K から $\alpha\text{-Fe}$ の析出および GdH_x の成長が起こる。 GdH_x の析出が起こる前段階の 573 K から陽電子寿命値は上昇し、723K からの $\alpha\text{-Fe}$ の析出及び GdH_x の成長に伴って減少した。このような陽電子寿命値の増加—減少といった変化は、一般的に金属の空孔回復過程において観察される現象である。従って水素誘起アモルファス $\text{a-GdFe}_2\text{H}_x$ では結晶化に伴って空孔の回復が起こると考えられる。

結晶化に伴う空孔のクラスタリングは MG により作製したアモルファス合金 GdFe_2 では観察できなかった。しかし、MG により作製したアモルファス合金に水素化を行うと、空孔のクラスタリングが観察できた。これらの結晶化の違いは $\text{Gd}(\text{H}_x)$ の析出がより低温から優先的に起こるかどうかである。このことから、空孔のクラスタリングは水素に起因した現象である。ではなぜ水素が存在することによってこのような現象が起こるか考えてみる。

水素誘起アモルファス合金 $\text{a-GdFe}_2\text{H}_x$ での水素の占有サイトは 4Gd 、 $3\text{Gd}+1\text{Fe}$ および $2\text{Gd}+2\text{Fe}$ の四面体空隙である^[33]。原子が長距離拡散できる温度にすると水素は親和力の強い 4Gd の四面体空隙を形成しやすくなる。これは GdH_2 の生成エンタルピー ΔH が -100 kJ/molH であるのに対し、 FeH のそれが 17 kJ/molH であることから明らかである。このように試料中に水素が存在すると、 GdH_2 を低温から優先的に形成するために構造変態が生じ、 GdH_x 結晶の析出及び成長が生じる。この成長が進むと、それまでアモルファス合金中に存在した空隙部分は他の空隙とクラスタリングし、その結果陽電子寿命値の増加が起こったものと考えている。この GdH_2 結晶が成長すると、それまで Gd と Fe で四面体を構成していた場所はその四面体を崩し Fe は排除され、 $\alpha\text{-Fe}$ の結晶化が始まると考える。この $\alpha\text{-Fe}$ の結晶化が始まり成長すると、クラスタリングした空隙部分は結晶粒

の表面や結晶粒界から回復していくものと考えられる。

7.5 結論

C15 ラーベス相構造の GdCo_2 合金と GdFe_2 合金における水素誘起アモルファス化のメカニズムの解明を試みた。その結果得られた結論を以下に示す。

1. GdCo_2 と GdFe_2 の水素誘起アモルファスの陽電子寿命値は単空孔より大きな自由体積をもった構造である。
2. 固相－固相反応により作製されるアモルファス合金は、作製方法に依存せず同じ自由体積を有する構造である。また液体急冷アモルファスの自由体積も Fe 単空孔よりも大きい。
3. 水素誘起アモルファス化は核生成・成長型の相変態であることが明らかとなった。また GdFe_2 の水素誘起アモルファス化の活性化エネルギーは 120 kJ/mol であった。
4. 水素誘起アモルファス化の駆動力は、他の固相－固相反応のアモルファス化と同様、格子欠陥形成に伴い上昇される内部エネルギーである。

参考文献

- [1] W. Klement, R. H. Willens and P. Duwez: Nature 187 (1960) 869-870.
- [2] H. S. Chen and D. Turnbull: J. Chem. Phys., 48 (1968) 2560-2571.
- [3] G. Thomas, H. Mori, H. Fujita and R. Sinclair: Scr. Metall., 16 (1982) 589-592.
- [4] C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey and J. O. Scabrough: Appl. Phys. Lett., 43 (1983) 1017-1019.
- [5] X. L. Yeh, K. Samwer and W. L. Johnson: Appl. Phys. Lett., 42 (1983) 242-243.
- [6] K. Suzuki and X. Lin: J. Alloy. Comp., 193 (1993) 7-10.
- [7] K. Aoki, T. Yamamoto, Y. Satoh, K. Fukamichi and T. Masumoto: Acta Metall., 35 (1987) 2465-2470.
- [8] J. Garcia, A. Marcelli, M. Sanchez del Rio and J. Bartolome: Physica B. 158 (1989) 521-522.
- [9] E. H. Buchler, M. Hirscher, H. Atumi and H. Kronmuller: J. Alloy. Compd.,

231 (1995) 66-70.

- [10] H. Atsumi M. Hirscher, E. H. Bucher, J. Mossinger and H. Kronmuller: J. Alloy. Compd., 231 (1995) 71-77.
- [11] K. Aoki, X. G. Li, T. Hirata, E. Matsubara, Y. Waseda and T. Masumoto: Acta. Metall. Mater. 41 (1993) 1523-1530.
- [12] H. Atsumi, M. Iseki, M. Hirscher and H. Kronmuller: Int. J. Hydrogen Energy., 24 (1999) 129-133.
- [13] K. Aoki and T. Masumoto: J. Alloy. Compd., 194 (1992) 251-261.
- [14] K. Aoki and T. Masumoto: J. Alloy. Compd., 231 (1995) 20-28.
- [15] A. Biondo, C. Larica, K. M. B. Alves, A. P. Guimaraes, E. Baggio-Saitovitch: J. Magn. Magn. Mater., 176 (1997) 272-278.
- [16] 岡田信宏: 修士論文, 大阪大学大学院工学研究科(1998).
- [17] P. Moser, C. Corbel: Positron Solid-State Physics, Ed. By W. Brandt et al., North-Holland Pub., Amsterdam, 679 (1983).
- [18] 増本健、深道和昭: アモルファス合金—その物性と応用—.
- [19] T. Nakamura, E. Matsubara, M. Imafuku, H. Koshiba, A. Inoue and Y. Waseda: Mater. Trans. 42 (2001) 1530-1534.
- [20] E. Matsubara, S. Saito, M. Imafuku, T. Nakamura, H. Koshiba, A. Inoue and Y. Waseda: Mater. Sci. Eng. A 312 (2001) 136-144.
- [21] W. A. Johnson and R. F. Mehl: Trans. AIME., 135 (1939) 416-458.
- [22] M. Avrami: J. Chem. Phys., 7 (1939) 1103-1115.
- [23] M. Avrami: J. Chem. Phys., 8 (1940) 212-224.
- [24] M. Avrami: J. Chem. Phys., 9 (1941) 177-184.
- [25] M. Dilixiati, K. Kanda, K. Ishikawa, K. Suzuki and K. Aoki: J. Alloy. Compd., 330-332 (2002) 743-746.
- [26] T. Nasu, Y. S. Cho, R. A. Nasland, P. L. Jones and A. L. Greer: J. Non-Cryst. Solids. 232-234 (1998) 594-599.
- [27] M. J. Bernal, R. M. de la Cruz, R. Pareja and J. M. Riveiro: J. Non-Cryst. Solids. 180 (1995) 164-170.
- [28] R. B. Schwarz, C. C. Koch: Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 146-148.

- [29] Y. S. Cho, C. C. Koch: J. Alloy. Compd. 194 (1993) 287-294.
- [30] K. Mori, K. Aoki and T. Masumoto: J. Alloy. Compd., 231 (1995) 29-34.
- [31] X. G. Li, A. Chiba, K. Aoki and T. Masumoto: Mater. Sci. Eng. A241 (1998) 294-298.
- [32] X. G. Li, A. Chiba, K. Aoki and T. Masumoto: J. Alloy. Compd., 255 (1997) 253-261.
- [33] 青木清、増本健: 日本金属学会会報, 28 (1989) 803-809.

第 8 章 総括

本研究では水素吸蔵合金の水素吸放出に伴うナノ構造変化について陽電子寿命測定法を用いて研究した。

第 1 章では、研究背景及び研究目的について述べた。

第 2 章では、本研究で用いた陽電子寿命法の原理及び解析方法、また第一原理計算による陽電子寿命計算の方法について述べた。

第 3 章では、 AB_2 型水素吸蔵合金 $ZrMn_2$ の水素吸蔵過程における格子欠陥形成について調べた。水素化により $ZrMn_2$ 中に高密度の転位が形成されることが明らかとなった。また転位だけではなく大量の空孔が形成されることを発見した。水素を吸蔵させるだけで生じたこの空孔形成は、水素化物の形成と同時に生じることが明らかとなった。

第 4 章では、 AB_5 型水素吸蔵合金 $NdNi_5$ と $LaNi_5$ の水素吸蔵過程における空孔形成について調べた。 AB_5 型水素吸蔵合金でも水素を吸蔵させるだけで空孔が形成されることが明らかとなった。この空孔形成も水素化物の形成とともに生じることが明らかとなった。また試料中に残存する水素は、空孔によりトラップされることが明らかとなった。

第 5 章では、第 3 元素置換が格子欠陥形成に及ぼす影響について調べた。 Al , Co , Mn を置換しても水素化により大量の空孔が形成されることが明らかとなった。 Ni の $3g$ サイトを優先的に占有する Al や Mn の置換は、 $LaNi_5$ 元合金と比較して水素化による格子欠陥の形成が抑制され、その一方微粉化が促進され、硬度が増加することがわかった。 $2c$ サイト及び $3g$ サイトの両方を占有する Co の置換は、 $LaNi_5$ 元合金と大きな違いが生じないことがわかった。残留水素の放出スペクトルは Al , Co , Mn の置換を行っても大きな変化が起こらず、水素と空孔の結合エネルギーは変化しないことが明らかとなった。

第 6 章では、純 Pd を用いて水素化に伴う空孔形成メカニズムの解明を試みた。純金属の Pd も水素化により大量の空孔形成が生じることがわかった。またこの空孔形成は、水素吸蔵過程だけでなく、水素放出過程においても起こることが明らかとなった。しかし、*miscibility gap* を通らないで水素を吸蔵させると空孔は形成されないことが明らかとなり、空孔形成には水素化相変態が必要である

ことがわかった。すなわち水素化に伴う空孔形成は相変態誘起空孔形成と同様のメカニズムことが示唆される。

第 7 章では、水素誘起アモルファス化現象について調べた。水素誘起アモルファス化は核生成・成長型の相変態であることが明らかとなった。またアモルファス化の駆動力は **MG** と同様に形成される格子欠陥による自由エネルギーの増加であることがわかった。

本研究に関する発表

1. K. Sakaki, H. Araki and Y. Shirai [Effect of Vacancies on Residual Hydrogen Content in LaNi_5] The Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM4), (2001) 437-440.
2. Y. Shirai, H. Araki, T. Mori, W. Nakamura and K. Sakaki [Positron annihilation study of lattice defects induced by hydrogen absorption in some hydrogen storage materials] J. Alloy. Compd., 330-332 (2002) 125-131.
3. K. Sakaki, T. Yamada, M. Mizuno, H. Araki and Y. Shirai [Hydrogen Induced vacancy generation phenomenon in pure Pd] Mater. Trans., 43 (2002) 2652-2655.
4. K. Sakaki, H. Araki and Y. Shirai [Recovery of Hydrogen Induced Defects and Thermal Desorption of Residual Hydrogen in LaNi_5] Mater. Trans., 43 (2002) 1494-1497.
5. M. Mizuno, K. Sakaki, H. Araki and Y. Shirai [Theoretical calculation of positron lifetimes for LaNi_5 -H system] J. Alloy. Compd., 356-357 (2003) 186-190.
6. M. Mizuno, R. Tonomori, K. Sakaki, H. Araki, Y. Shirai [First-Principles Calculations of Positron Lifetimes of Lattice Defects Induced by Hydrogen Absorption] Solid State Ionics(submitted)
7. 白井泰治, 荒木秀樹, 榑浩司 [陽電子が見つけた水素吸蔵に伴う原子空孔生成] 金属 72 巻 7 号(2002) 660-663.

謝辞

本研究の遂行および本論文の作成にあたり、終始懇切な御指導と御鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル科学専攻白井泰治教授に深く感謝し、心より厚く御礼申し上げます。

本論文の作成にあたり、御多忙であるにもかかわらず、有益な御教示と懇切な御高閲を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル科学専攻馬越佑吉教授、大阪大学超高压電子顕微鏡センター森博太郎教授に深く感謝し、御礼申し上げます。

本研究の遂行および本論文の作成にあたり、懇切丁寧な御教示と大変有益な御助言を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル科学専攻荒木秀樹助教授、大阪大学大学院工学研究科マテリアル科学専攻水野正隆助手に深く感謝し、心より厚く御礼申し上げます。

独立行政法人産業技術総合研究所電力エネルギー部門水素エネルギーグループ秋葉悦男博士及び中村優美子博士には本研究の遂行にあたり、有益な御教示と御助言を賜りましたことを深く感謝申し上げます。

関西大学工学部材料工学科竹下博之講師及び独立行政法人産業技術総合研究所関西センター新エネルギー媒体研究グループ栗山信宏博士、田中秀明博士、清林哲博士、竹市信彦博士及び妹尾博博士には、本研究の遂行にあたり、懇切丁寧な御教示と有益な御助言を賜るだけでなく、研究生活においても温かく見守っていただきましたことを深く感謝申し上げます。

滋賀県立大学工学部材料科学科宮村弘助教授には電気化学的な水素吸蔵・放出実験において、ご多忙にもかかわらず有益な御教示を賜りましたことを深く感謝申し上げます。

北見工業大学機能材料工学科青木清教授にはアモルファス合金の作製に関して、ご多忙にも関わらずご協力頂きましたことに深く感謝し、御礼申し上げます。

Prasert Chalermkarnnon 博士には研究装置の調整及びデータの解析に関して大変有益な御助言を賜るだけでなく、研究生活においても温かく見守っていただきましたことを深く感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり、御援助いただいた森智彦氏、中村渉氏、柳沼隆殿、奥村道子殿、福元敦志殿、山田智康殿、主森理恵殿、川瀬智人殿、伊達亮介殿、そして、研究生活において温かく見守っていただいた勝山仁哉氏をはじめ白井研究室の皆さんに厚く御礼申し上げます。