



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	d.n反応法によるチタン表面における水素化物の生成過程に関する研究
Author(s)	水野, 忠彦
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第1141号
Issue Date	1976-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/32624
Type	doctoral thesis
File Information	1141.pdf



d.n反応法によるチタン表面における
水素化物の生成過程に関する研究

水野 忠彦

は し が き

水素は最も単純な元素であって多くの金属に溶解あるいは結合して金属の物理的、および化学的性質に複雑な影響をあたえることが知られている。このような金属と水素の問題については古くから多くの研究が行なわれており、たとえば、Smith (1948) の "Hydrogen in Metals" はこの方面の研究をとりまとめた古典的な好著として有名である。

金属材料に及ぼす水素の影響として問題とされているのは水素脆性であり、その例は鉄鋼をはじめ、チタン、ジルコニウム、及びその他の多種類の金属に及んでいる。

こうした水素の金属内侵入は、金属が直接水素と接触する条件のほか、腐食、電解、熱間加工、溶接、酸洗など金属表面上で水素を発生する化学反応を伴う工業操作において不可避の問題である。また、将来的な問題の例としては、核融合炉において高速水素(重水素、又は三重水素)の壁材料の透過が、炉の開発上、もっとも重要な工学的問題点の一つに上げられている。こうした水素の否定的影響のほか、一方では、水素エネルギー利用の立場から金属水素化物としての水素貯蔵法の開発が話題になっており、チタン系合金、あるいは、 AB_3 合金 ($A = \text{Ln}$; $B = \text{Ni, Co}$) などの水素吸収、放出に関する物理的、化学的性質の研究あるいは材料開発研究が近年盛んになる傾向を見せている。

本論文は、主に、チタン表面における水素化物の生成過程に関する研究について述べるものである。

この金属の特色は MH_x という非化学量論的組成を持つが、金属相と明瞭な相境界を示して安定な水素化物層を作る点にある。この水素化物層生成の形態は金属酸化における酸化物層のそれと見掛上類似している。また耐食性にたいして影響する点も共通的である。金属酸化の場合、その実用上の重要性から、多種類の金属材料について反応速度論、平衡論、形態観察、構造論など、多角的な検討が行なわれている。

金属水素化物の場合には、それに比べるとはるかに研究が少なく、不明な点が多い。例えば、表面水素化物層を形成する典型的な金属材料であるチタンの場合であっても、水素化物層の成長速度ならびに速度則と、これらにたいする各種反応因子の影響についての実測資料は不十分である。もちろん、水素化物層の成長速度を支配する、いわゆる律速段階がどのようなものであるかという反応機構論的面については単純な推論ですら現状では不可能である。また各種の条件下で水素化物層がどのような組成(あるいは組成分布)と構造をとりながら成長して行くものであるかという点についても詳細な資料は、まだ、得られていない。

腐食、またはカソード分極条件下におかれたチタンを研究対象として著者は以上の問題点を解明するため、まず、エッチング法と、 d_n 反応法と称する新しい研究方法を開発した。前者は水素化物を表面から化学的に溶

解しながら水素化物層の深さによる水素／チタン比の分布を測定する方法であり、この応用によってチタン水素化物層の成長過程における層の成長速度と、層内水素濃度分布の変化を明らかにすることができた。また後者は、重水素核間の融合反応を応用したものであって、特に 1μ 以下の厚さの初期的な水素化物層の成長速度、あるいは、相当厚く成長した水素化物層にあつては、電解液界面近傍の組成を明らかにし得る特色がある。両方法は相補的な資料をあたえることを本論文に詳述するが、チタンの場合、表面から 1μ 以下の浅い領域で水素分布の急変する領域があることが本研究によって明らかにされているので、 α_n 反応法によって得られた情報は特に重要であると考えている。この領域の水素化物の組成と成長速度に関する開発と応用に重点を置き、この観点から、著者はとくに α_n 反応法の信頼性を確かなものとするため、その基礎となる核物理的な測定と解析を怠らない。次いでこの方法により、主に、チタンを対象として水素化物層の成長過程を検討したものである。

本論文の構成は以下の6章と、むすび、からなっている。第1章は本論文の序論として腐食反応、及び電気化学反応にともなう水素吸収現象などの機構のあらましと、

金属の物理的及び化学的性質に与える効果、水素量の測定方法、水素化物の構造と性質について特に本研究と関係の深い点に限って解説的に述べる。本研究はチタンについて取扱った部分が多いので、第2章では、この金属について分極特性の測定を行い、水素吸収との関連性

について検討した結果についてとり上げたものである。
第3章の方法では、 1μ 以上に水素化物が成長した場合
について知見がえられている。さらにこの反応法の開発
によりそれ以下の初期の水素化物層の成長段階の検討を
行なったが、第4章では、この方法の基礎測定操作、測
定上の問題点についてあつかい、その理論的考察を行な
うとともに、重陽子に対する金属の阻止能など、必要な
基礎的な資料を整備するための測定を行なった結果につ
いて述べてある。第5、6章では、その方法の実際的な応
用例としてナタン、及びその他金属材料の水素化物層の
生成反応に応用した例について述べてある。最後に、第
1章から第6章までの結果を総括し、本研究の意義を述
べた。

目 次

第1章 序 論	---	1
1.1 緒言	---	1
1.2 チタン及びジルコニウムの腐食及び 電気化学反応と水素化物生成について	---	3
1.3 吸収水素の測定方法	---	6
1.3.1 金属表面水素の検出法	---	7
1.3.2 金属内部に吸収した水素の測定法と 影響に関する従来の研究	---	70
1.4 金属中の水素の存在状態	---	15
1.5 チタン及びジルコニウムの水素化物形成	---	24
1.6 本研究における問題点	---	27
第2章 チタンの電気化学的特性と水素の影響	---	38
2.1 緒言	---	38
2.2 実験方法	---	39
2.2.1 試料	---	39
2.2.2 測定方法	---	41
2.2.3 溶液中の溶解チタン量の比色測定	---	42
2.3 実験結果	---	42
2.3.1 自然電極電位	---	42
2.3.2 分極特性の測定結果	---	45
2.3.3 溶解速度の測定結果	---	48

2.4	考察	---	50
2.5	結言	---	53
第3章	腐食及び電解時におけるチタンの水素吸収	---	69
3.1	緒言	---	69
3.2	実験方法	---	70
3.2.1	チタン中への水素吸収の方法	---	70
3.2.2	チタン中の水素量の測定	---	70
3.2.2.1	真空加熱抽出法	---	71
3.2.2.2	エッチング法	---	72
3.2.3	水素化物の構造の解析	---	74
3.2.3.1	電子顕微鏡による観察	---	74
3.2.3.2	電子線回折	---	75
3.2.3.3	X線回折	---	75
3.3	実験結果	---	76
3.3.1	チタン中への水素の吸収量とその分布	---	76
3.3.2	水素を吸収したチタンの構造	---	80
3.4	考察	---	81
3.5	結言	---	86
第4章	重陽子加速機を用いたd,n反応による 水素分析法の応用と問題点	---	110
4.1	緒言	---	110
4.2	理論的考察と問題点	---	111
4.3	実験方法	---	119
4.3.1	加速機	---	119

4.3.2	中性子計測方法	---121
4.3.3	試料	---124
4.4	結果	---125
4.5	考察	---129
4.6	結言	---135
第5章	d,n反応法によるチタン表面水素吸収層の研究	---150
5.1	緒言	---150
5.2	実験方法	---151
5.2.1	試料	---151
5.2.2	重陽子照射実験	---152
5.3	測定結果の解析方法	---153
5.3.1	解析にあつての問題点	---153
5.3.2	Fick 型拡散の場合の N-E 曲線	---157
5.3.3	階段型の濃度分布に対する N-E 曲線	---159
5.4	実験結果と考察	---161
5.4.1	重水溶液中におけるチタンの重水素吸収と分極条件の関係	---161
5.4.2	重水素吸収速度の電位依存性	---165
5.4.3	試料の前処理による水素吸収の影響	---167
5.4.4	水素化物層におけるチタン対水素比の決定	---169
5.4.5	重水素化物層の安定性について	---170
5.4.6	水素吸収の同位体効果について	---172
5.4.6.1	軽水、重水混合溶液からの水素吸収	---173

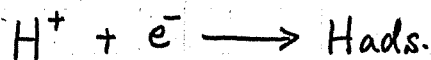
5.4.6.2	測定結果に対する解釈	---174
5.4.6.3	軽水素溶液と重水素溶液において 交互に水素吸収をおこなわせる 実験について	---177
5.5	結言	---181
第6章	チタン以外の金属材料の水素吸収挙動の 研究への応用	---203
6.1	緒言	---203
6.2	実験方法	---204
6.3	ジルコニウムにおける水素化物層成長 速度の測定結果と考察	---205
6.3.1	ジルコニウムの分極曲線	
6.3.2	重水素を吸収したジルコニウムの 重陽子照射の測定結果	---206
6.3.3	考察	---209
6.4	パラジウムにおける水素吸収	---210
6.4.1	パラジウムの水素吸収の特質	---210
6.4.2	重陽子照射法による水素吸収挙動の 検討結果	---211
6.5	カソード分極した鉄における水素吸収	---214
6.6	結言	---216
	おすび	---229
	各章の参考文献	---236
	謝辞	---248

第 1 章

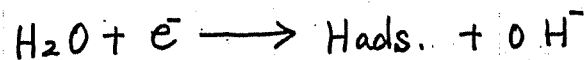
序 論

1. 1 緒 言

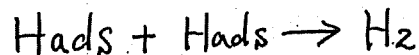
金属を電解質水溶液中でカソード分極すると金属水溶液の界面の部分で金属から水溶液中の水素イオンに電子の授与が起り、水素原子を生ずる。



又は

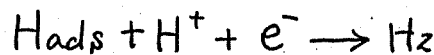


金属表面に吸着した水素原子が2個結合すると水素分子となり、金属表面を離れて水素ガスとなる。



これを再結合機構 (Tafel 機構) と呼んでいる。

また、水素原子が吸着する近傍で、 H^+ と e^- の結合が起り、水素分子を形成する機構も考へうる。



これを電気化学機構 (Horiuchi, Bockris, 機構) 又は (Polanyi, Heyrovsky 機構) と呼んでいる。

以上の機構によつて水素ガスとして金属を離れるもののほかに、一部は種々の経路をとつて金属の内部に浸透拡散するものがある。

水素が金属内へ浸透する過程は次に示すいくつかの段

階から成り立っている。⁽¹⁾ ~ ⁽²⁾

1) 金属表面におけるガス状水素の物理的吸着による凝縮。ファンデル・ワールスカによる。

2) 水素分子の解離吸着、活性化吸着、又は、化学吸着。(金属原子と水素原子との化学結合力による。)

3) 原子状水素の金属表面から内部への溶解。

4) 表面から金属格子内への水素原子の拡散。

もしも材料の反対側の面に到達して気体化する過程すなわち、透過現象を考えるなら、さらに次の3素過程が加わる。

5) 金属から表面(低圧側)への原子の移行。

6) 金属表面での原子から分子への再結合。

7) 表面からの分子状水素の蒸発とガス相への移行。

金属内への水素浸透を速度論的に考えるには、いずれの過程かが律速となる。一般に水素圧力が低い場合には1)が、また、温度が低い場合には2)がそれぞれ律速段階になり、また、温度、圧力が共に高い場合には3)ないし4)が浸透速度を決定すると言われているが、勿論、材料の種類、処理によって必ずしも画一的には言えない。

電気化学的反応に伴って生ずる金属の水素浸透では、水素がイオンとして金属表面に向い、放電反応により発生した原子水素の一部が表面で吸着され、金属内へ入り込む。⁽³⁾ カソード電解するとき、かなり大きな分極抵抗がかかり、金属電極表面上の水素の有効圧力は平衡圧(1 atm.)よりも著しく高いものとなる。かりに過電圧が1 V かけると $10^{3.4}$ atm. という極端な有効水素圧力にな

るので浸透圧に対して十分な駆動力となりうることも熱力学的に結論づけられている。金属の腐食条件下では、表面の局部において同様のカソード反応（局部カソード反応と呼ばれている）が起こり、速度の差はあるが、本質的に類似の過程による水素吸収が起こりうる。

このような金属内水素の挙動については金属材料の種類、水素生成の条件等によって著しく相異なるものであるが、以下、主にチタン、ジルコニウム等、当面の研究対象とした材料を中心に、概要について解説し、本研究内容の理解の助けとしたい。

1. 2 チタン及びジルコニウムの腐食及び電気化学反応と水素化物生成について

チタンは密度が小さく、強度、耐食性ともにすぐれており、各種工業材料として重要であり、またジルコニウムは性質はチタンと同様、耐食性がよく、中性子吸収断面積が小さいために原子炉材料用として広く使用されている。これらの金属は多くの腐食性環境中で、その表面に水素化物層を形成することは良く知られている。^{(4) ~ (11)}

大塚⁽⁸⁾の研究によると、水素化物層の水素含有量は、 $TiH \sim TiH_2$ に相当しており、耐食性にも寄与していることを見出している。彼らの組成決定の方法は、Hägg⁽¹²⁾の高温における水素吸収法で製造した水素化物試料のテ

ータと比較してX線回折によって決定している。Brauer⁽¹³⁾らはチタンによる水素吸収を一種の拡散過程としてとり、水素の吸収量の時間的変化を解析して水素の拡散定数を求めた。その際、解析のためのモデルとして、水素の分布に対してはWagner⁽¹⁴⁾の提案したものを使い、さらに、平衡吸収量に関してはMcQuillan⁽¹⁵⁾のデータを基礎にした。このようにして求めた、いわゆる「拡散定数」がカソード電流密度増大とともに増大するとしている。しかし、必ずしも厳密な意味での拡散過程である証拠もあいておらず、「拡散定数」の変化は、単に水素吸収量の増加を言葉で言い換えたものに過ぎない。また同様に、Phillips⁽¹⁶⁾らもカソード分極した場合のチタンの水素化物形成速度則、及び、水素の拡散定数を求めているが、計算モデルはWagner⁽¹⁴⁾のものであり、また、水素溶解量は、加熱抽出法によって決定しており、上のBrauer⁽¹³⁾の場合と同じ問題がある。McKinsey⁽¹⁷⁾らは、チタン酸洗における水素化物形成は α 相中の β 相の影響が大きいことを報告しているが、水素吸収量はMcQuillan⁽¹⁵⁾のデータから計算を行なっている。さらにThomas⁽¹⁸⁾らは、チタンのカソード分極曲線に対して水素化物が影響すると述べている。

以上のように、水素化物形成の挙動について従来おこなわれてきた研究はかなり大まかで、水素化物中の水素の拡散速度や、水素化物層の構造、溶液-金属表面での反応過程等について統合的に研究した例はあまり見られない。また水素化物形成金属以外の金属の電気化学的水

素浸透実験においても、水素吸収層における水素の挙動や、層内の構造に注目した例は極めてまれである。チタン、ジルコニウム等の水素吸収層の研究では、その水素濃度を直接決定したものは少なく、多くの場合、他の物性値や模型から間接的に求めたものが殆んどである。

電気化学的条件下の水素浸透にくらべ、むしろ、高温の気相からの水素吸収についてのデータはかなり充実している。特に他の金属にくらべ、水素-チタン系についての挙動は、現在最も良く解明されている系の一つである。その水素吸収は常温から融点以上の温度である、2300℃付近まで熱力学的にわかっている。それについては、

1.5 節に結晶構造的な側面を記述した。α相での水素溶解度は最大 7.9 atom%⁽¹⁹⁾ であり、溶解は吸熱的に進行する。水素の溶解はβ変態温度を 885℃ から 320℃ へと極めて低い温度に下げることかわかっている。水素を溶解させ、さらに温度を下げると、チタン水素化物であるγ相がα相中に析出してくる。この相は 44~60 atom% までの可変組成の化学量論比に一致しない水素濃度を有することが一般に認められている。水素分圧を上げて、注意深く熱処理を行なうと、ほぼ化学量論比 TiH_2 に接近した水素化物が Sidhu,⁽²⁰⁾ Yakel,⁽²¹⁾ Stalinsky,⁽²²⁾ Oka⁽²³⁾ らによって作成されている。チタンをカソード分極すると、金属表面で原子状水素の極めて高い濃度が得られるが、これは、高温、高圧のガス状水素における場合と同じと考えられるため、 TiH_2 の組成をもつチタン水素化物が得られると考えられる。γ相水素化物は、

立方最密充填の面心立方格子になるが、水素含有量が、 TiH_2 の組成に接近すると、X線回折像の回折線の広がりや認められるが、これは格子の漸次的な歪みに加えて、立方対称系の面心正方晶へ移行するものと考えられており、そのような正方晶変形は、Jaffee⁽²⁴⁾やYakel⁽²¹⁾によっても報告されている。IrvingのX線回折による測定では、この面心正方晶への変形は $\text{TiH}_{1.90}$ 以上の水素濃度で起こり、水素濃度の増大にしたがって格子定数 a は、 $4.470 \text{ \AA}$ から $4.484 \text{ \AA}$ へ、また c は、 $4.390 \text{ \AA}$ から $4.363 \text{ \AA}$ へと変化する。立方晶と考えると、これは、 $a_0 = 4.444 \text{ \AA}$ に相当すると報告している。Okazaki⁽²⁵⁾の報告では、他のいずれよりも大きく、 $a_0 = 4.461 \text{ \AA}$ であることを確認している。

1.3 吸収水素の測定方法

水素は、様々な製造過程、加工、表面処理工程に伴って常に金属中に取り込まれる危険性を有している。とくに熱処理、熱間加工、溶接、酸洗、電気メッキ等の処理工程に於ては避けられないものとなるが、電気化学的腐食や溶解、または化学熱処理、及び高真空技術の利用に関連する多くの重要な過程で起こりうる。吸収の結果金属にとって悪い影響を与えることが多いので、その検出法、測定法、および防護法については極めて多くの研究がなされている。

ここでは、水素吸収の測定手段として、定性的な水素検出法に過ぎないものと定量的なものがある他に、水素の透過速度を測定することに主眼のある方法もある。これらについて概要を紹介する。

1.3.1. 金属表面水素の検出法.

吸収量自体を調べるには、金属表面に吸着した水素量を検出測定する方法が主である。吸着による気相の容積または圧力の減少を測定する容量法と、吸着媒の重量増加を測る重量法があり、吸着熱を調べるためには吸着等温線解析、熱測定等がある。吸着の測定は、粉末、箔、フィラメント、蒸着膜、単結晶等種々の形の材料について行なわれている。また、水素と金属の結合状態をしらべるためには、赤外、可視、紫外分光法などの光学的方法、双極子能率、電子放射、光電効果、接触電位差、表面電位、電気伝導、帯磁率あるいは磁気共鳴などの磁気的性質、分子線、電子線回折、吸着の同位体効果等種々の方法が利用されている。

金属表面への吸着能は、金属の種類や表面状態によっても異なるが、気体の種類について比較すると、水素は酸素と窒素の中間にあり、前者よりも小さく後者よりも大きい。水素は、金属と物理及び化学吸着を起すが、金属によっては物理吸着しか起さないものがある。しかしながら後者の金属でも、組成的に純度の高いものが得られれば、化学吸着もありうると言われている。他のかすを含め、水素の吸着に関する往來の研究結果について

は、G. C. Bond⁽²⁶⁾によって詳細にまとめられている。

光学的方法によつては、水素と金属の結合の種類、その強さ、あるいは存在状態、すなわち、分子、原子、あるいはイオン状態のいずれかについての知識が得られる。例として、赤外吸収により、Ni 上 α 吸着水素が特定の Ni 原子と結びついているのではなく、終始移動していることが明らかにされている。水素が金属表面でもつ静的な双極子能率を測定して表面ポテンシャルを決定し、化学吸着の挙動を推察した研究が Ni, W など α 諸材料についてある。Becker⁽²⁷⁾らは、フィールドエミッション法により、吸着水素の動きを W, Ni 等について調べている。また、Suhrmann⁽²⁸⁾らは、Pt 上の吸着水素による仕事関数変化を光電効果により調べている。同じように、金属の水素吸着による表面ポテンシャル変化を接触電位差法によつてその電気二重層変化の測定から求め、金属と水素の結合状態を決定している^{(27)~(28)}。

さらに結合状態を知る上で、金属表面自身の磁気的性質を利用することが有効であるが、これには帯磁率測定のような静的な方法と、磁気共鳴測定のような動的な方法がある。後者は、金属内部での水素の拡散を調べる上で有効であり、詳しくは、1.3.2 節で述べる。金属の帯磁率 χ は電子スピン角運動量、軌道角運動量、核スピン角運動量によつて決まるが、水素との結合によつて、これらの量が変化し、したがつて間接的に結合状態や配位を知ることが可能となる。Selwood⁽²⁹⁾らが、この方法によつて Ni 上に水素が吸着すると、帯磁率が減少することを

確認している。

金属薄膜に水素吸着を行なわせ、電導度の変化から、結合様式についての情報が得られる。Mizushima⁽⁴⁰⁾は、Ni上に吸着した水素には、 H^+ 及び H^- 型があり、 H^+ が生成する場合、水素吸着により抵抗が増大し、 H^- が生成する場合は逆に抵抗が減少することを見出している。

金属と吸着水素の間のエネルギー交換、水素の平均位置と運動状態などが、照射分子線の表面散乱から得られる。とくに、水素分子線を目的とする金属表面に衝撃すると、反射イオンの質量分析器による分析により、表面を構成する分子と水素との相互作用についての情報がえられる。この方法によって Smith⁽⁴¹⁾はW表面での水素分子の解離確率や、表面温度との関係を求め、水素原子と分子とでは著しく異っていることを見出した。

低速の単色電子線を金属表面にあて、散乱電子線から金属の極く表面層の吸着ガスを検出する方法が Probst⁽⁴²⁾によって開発されている。(LEED法)。この方法は、吸着種の振動状態と電子線との相互作用を利用したもので、赤外吸収スペクトル法に比して感度が良く、かつ小さな試料で測定が行なえるという利点から微小単結晶による研究がおこなわれている。この方法による研究例としては、水素を吸着したタングステンの表面状態を調べたものがある。

1.3.2 金属内部に吸収した水素の測定法と 影響に関する従来の研究

金属中への溶解水素量を測定するには、重量法、ガス抽出法、熱容量法等の直接的な方法が最もよく用いられている。通常、これらの測定は熱力学的な金属-水素系として取り扱うために、測定は水素分圧 P 、水素濃度 C 、温度 T の関数として表わされ、他の金属組織学的手法たとえば、X線、電子線、及び、中性子回折法や、磁氣的測定、電気的測定と組み合わせて行なわれることが多い。1.3.1節に述べた種々の手段と共通する部分が多い。

水素-金属系の熱力学的な取扱いに関する研究については、Muller, Blackledge, Libowitz⁽⁴³⁾らの著書によって1966年以前までのものが詳しくまとめられている。さらに1967年にはEbisuzaki⁽⁴⁴⁾や、Lewis⁽⁴⁵⁾によって、また、1970年にはGallagher⁽⁴⁶⁾によって統合的な報告がなされている。

これらの研究は主に高温の水素気相中における測定であり、実験の容易さや再現性の良さなどから、例が極めて豊富である。

水素は金属に吸収されるとその性質に多大な影響を与えるが、これらの効果を利用して水素の挙動に関する情報が得られる。

水素は金属の諸性質に次のような作用を及ぼす。

1) 金属の機械的諸特性、すなわち、塑性、延性、強度、硬度等の低下。

- 2) 金属の化学的性質, 耐食性の変化.
- 3) 金属の電氣的, 及び, 磁氣的性質の変化.
- 4) 金属の結晶構造に与える変化.

以上のように、水素は金属に対し様々な効果を及ぼすが、それらの諸性質の変化から金属中の水素について種々の情報が数多く得られている。ここでは主に、Ti, Zr, Hf, Pd, 等の金属に限ってまとめてみる。1) についての総合的な報告は Cotterill⁽⁴⁷⁾ によって述べられている。

Ti, Zr 中での水素化物としての水素の存在よりは、 α 相中での拡散性の水素の存在が著しく機械的性質に影響を与えることが明らかにされている。2) についての研究例は極めて少なく不明な点が多い。水素を金属中に浸透させることにより、金属としてよりは、水素合金の性質として考えるほうが妥当である。金属中に水素が入ると、金属—水素合金となるから、金属の活量が減ったものと考えられ、平衡電位は卑金属の場合には貴方向にずれることになる。大塚は Ti について^{(47)~(49)}、また Emelyanov らは Zr について⁽⁴⁸⁾、耐食性に与える水素の影響を調べている。

3) については、水素が金属に入り込むと、その導電率を大きく変化させる。この現象を利用して、金属中の水素量を決定することができる。一般に、水素の吸収によって、Pd, Fe, Ni, Ce, La, V 等は導電率が減少する。Pd の場合、 $H/Pd = 0.79$ で抵抗は 70 % 程度増大するが、これは、水素よりは重水素の方が、効果が大きく、130 % 程度増大すると報告されている。⁽⁴⁹⁾ Ti の場合には、Mcquillan⁽⁵⁰⁾ が行なっているが、Pd の場合とは逆に、水

素の吸収量が増大するにつれて、抵抗率は減少することが確かめられている。水素はまた、磁氣的性質にも大きく影響し、Pdについては Phillips⁽⁴⁹⁾ らが、Tiについては Kaufmann⁽⁵¹⁾ らが、 $TiH_{0.198}$, $TiD_{1.57 \sim 1.94}$ について行なっており、それぞれ水素含有量によって結晶構造が変化することに対応していることを認めている。4) についての研究例は極めて多い。金属結晶構造上での水素の測定に際し、X線回折法は、水素による結晶格子に与える影響が小さいこと、および、水素それ自身の散乱強度が本質的に検出困難であるため、結晶変態がある場合にのみ有効である。電子線回折は、金属の電子に対する阻止能が極めて大きく、極く表面領域にしか適用することができない。これに反し、中性子回折は、その散乱断面積が、原子番号によらず、核構造によって決定されるため、水素原子の検出には極めて有効である。X線、電子線については第3章で述べることにする。中性子回折によって、Pd-H₂ 系^{(52)~(54)} の α , β 相、及び Ni-H₂ 系⁽⁵⁵⁾ については β 相において、水素は八面体位置にあることが、また、Ta-D₂ 系⁽⁵⁶⁾, Zr-H₂, Hf-H₂, Ti-H₂ 系^{(57)~(60)} に於ては、水素が四面体位置にくることがそれぞれ報告されている。

金属中への水素の浸透、拡散、溶解、透過等を測定する手段として電気化学的な方法⁽⁶¹⁾ が使用されることが多い。これは、目的とする金属の箔を図(1-1)に示す装置によって電解液中で、その一方の側で一定電流密度にてカソード分極し、水素発生を行なわせ、金属箔膜を拡散してきた水素を他の側で定電位で酸化、溶解させる：

とによって、金属内での拡散、透過速度を決定するものである。一般に時間 t でのアノード電流 J_t は、水素透過速度 P に対応する。ここで P は試料の単位面積を単位時間に透過する水素化量（普通は $\mu\text{-coulomb}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{sec}^{-1}$, $1\mu\text{-coulomb}=1.045\times 10^{-11}\text{gr H}_2$ ）である。

カソードにおいて t_0 から水素を浸透させると、 J_t は定常値 J_∞ に達するが、 t_1 にて浸透を止めると図(1-2)に示すような水素酸化曲線が得られる。ここで拡散がFickの法則にしたがうとすれば、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{----- (1-1)}$$

初期条件は $C=C_0$ ($0 \leq x \leq L$), $t=0$ になると

$$J_\infty = \frac{DZF}{L} (C_0 - C_L) \quad \text{----- (1-2)}$$

ここで C_0 , C_L はそれぞれ $x=0$, $x=L$ における水素濃度である。一般に L は箔の厚さをとる。測定されるアノード電流 J_t は、

$$J_t = DZF \left(\frac{\partial C_t}{\partial x} \right)_{x=L} \quad \text{----- (1-3)}$$

これを解くと 厳密解としては Laplace変換より、

$$J_t = \frac{DZFC_0}{L} \cdot \frac{2}{\pi^{1/2}} \cdot \frac{1}{\tau^{1/2}} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \exp(-2(n+1)^2/4\tau) \quad \text{----- (1-4)}$$

ここで $\tau = Dt/L^2$, この近似式としては、

$$J_t = \frac{DZFC_0}{L} \cdot \frac{2}{\pi^{1/2}} \cdot \frac{1}{\tau^{1/2}} \exp(-1/4\tau) \quad \text{----- (1-5)}$$

Fourier級数より (1-5) 式は

$$J_t = \frac{D \Sigma F C_0}{L} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 \tau) \right] \quad \text{--- (1-6)}$$

この近似式としては、

$$J_t = \frac{D \Sigma F C_0}{L} \left[1 - 2 \exp(-\pi^2 \tau) \right] \quad \text{--- (1-7)}$$

図(1-2)の実測値と(1-5), (1-7)式を比較することによって目的とする金属中の水素の透過速度が決定できる。(1-5)式は実測の曲線の立ち上がりで、また(1-7)式は定常状態においてよく一致する。

この方法によって Devanathan⁽⁶²⁾らはPdについて、また、⁽⁶³⁾KüssnerらはPd-Ag合金について、Beck⁽⁶⁴⁾, Fujishima⁽⁶⁵⁾らは鋼について水素の透過速度を決定している。

しかしながら、この方法は、水素の添加方法、表面状態、検出法、純度、熱処理などの影響が極めて大きく、再現性に問題がある。さらに以上の解析では、拡散が、Fickの法則にしたがうと仮定しているが、通常の金属では厳密には成立しない。たとえば、鋼中には種々の欠陥があり、これに水素が捕捉され、水素の流れに多大の影響を及ぼすためであり、また、水素と化学反応を生ずる金属ではこの方法を用いることができない。

また、金属中の水素の拡散定数を決定するには、水素圧の差を利用した透過測定がある。これは金属薄板の一方の側に一定圧力の水素を入れ、他方を真空にして、拡散してくる水素を時間の関数として水素圧 P_{H_2} を求めるものである。この方法は一般に高温水素の透過に関する

ものが主である。鉄鋼に関しては Farrell⁽⁶⁶⁾によって総合的な報告がなされている。この方法によっても、機械的性質、純度、製造方法による影響が極めて大きく現われてくる。

このようにして決定された拡散現象について、Ta, Mo, Wを除く大部分の金属では水素の拡散活性化エネルギーは、500~800°Cで8~11 Kcal/molであり、拡散定数は $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$ となる。Ta, Mo, Wでは14~15 Kcal/molであることが認められている。鉄の拡散活性化エネルギーは α 鉄では2.9 Kcal/mol, γ 鉄では10 Kcal/molである。Ni, γ -Feは多量の水素を溶解し、Ti, Zr, Pd, はさらに多く溶解する一方、Pb, Cd, Hg, Au, は固態では殆んど溶解しない。このように金属内で溶解性に差があるのは、先に述べた金属格子間原子間隙と化学結合力によるものである。

金属、又は合金内における水素溶解度 K 、拡散係数 D 、透過係数 P との間に、鉄属金属では次のような単純な関係が成立する。

$$P = K \cdot D \quad \text{--- (1-8)}$$

1. 4 金属中の水素の存在状態

水素は質量最小の元素であり、原子核構造は最も単純

である。元素の標準状態では、2原子分子のガス状態で存在し、分子の直径は $2.12 \text{ \AA}$ である。水素分子は高温になると、 $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$ なる反応によって原子状に解離する。この場合の解離エネルギーは Bichowsky と Copeland⁽⁶⁷⁾によって与えられており、 298°K において $105 \pm 3.5 \text{ Kcal/mol}$ である。それ故、高温においてのみ水素の解離が重要となる。また Woolley⁽⁶⁸⁾らが解離定数、及び水素原子の割合を1気圧において求めているが、その結果を表(1-1)に示す。さらに温度を上げると、水素原子は陽子にイオン化するが、その時のエネルギーは 312 Kcal/mol である。それらの大きさは水素原子では $1 \text{ \AA}$ であるが、陽子になると $10^{-5} \text{ \AA}$ と極めて小さくなる。

金属内部に入った水素は金属の種類、存在量、条件により次の様々な状態で存在する。

- 1) 結晶格子間において固溶体となる。
- 2) 空隙、亀裂等の不連続部で水素原子は再結合し、分子として析出する。
- 3) 混合物と化合物を形成する。
- 4) 金属原子と反応して水素化物を形成する。

水素は一般に格子間に入りやすく、それによる金属結晶格子の變形は一般に大きなものではない。固溶体化した水素は金属結晶格子の強い電場によって、電子と陽子に電離していると考えられている。研究者によっても、遷移金属において水素の電離は結晶格子の電子集合体のd帯への水素電子の移動の結果起ると考えられている。

Smith⁽⁶⁹⁾によると金属内の水素が陽子として存在するこ

とは、応力下にある亀裂型の不連続組織の高い電離能によって決定されるとしている。しかしながら、金属で水素が完全に電離して陽子になっているとするならば、溶解度が、幾何学的要因で影響されることや、水素の拡散活性化エネルギー $8 \sim 11 \text{ Kcal/mol}$ という大きな値は説明することができない。

多くの金属は水素と結合して水素化物を作る。しかし、結合の型は、金属の種類によって次のように共有結合、イオン結合、あるいは金属結合となる。

a) アルカリ金属(IA), アルカリ土類金属(IIA)とイオン結晶非揮発性化合物をなす塩型の水素化物を作る。

b) IVB, VB, VIB 属の金属と常温でガス状の共有化合物 (AsH_3 , SiH_4 等) を作る。

c) Cr, Fe, Co, Ni, Pt, Cu, Ag, Mo, Mg, Al は固溶体なしに水素化物を作るが、Cu 等は薬劑法によってのみ水素化物が得られる。

d) Ti, Zr, Th, Hf, V, Nb, Ta, U, Pd (IIIA ~ VIIA, VIII の各族) は固溶体を作り、水素含有量の増加によって金属間化合物 (多くの場合、非化学量論組成の水素化物) と α 固溶体の混合物が出来る。

結合によって吸収平衡等圧線の形が異なってくる。

たとえば、温度の上昇につれて、(c) 属では吸収水素量が増大するが、(d) 属ではその逆である。後者の場合、比較的

低温度でそれぞれ該当水素化に転化し、高温では水素化物が解離し、金属内には、介入固溶体を作る水素だけが残る。この結果、温度の上昇につれて金属内の水素の飽含有量が減少する。ただし、水素化物の相転移が起る場合は、温度変化について一該に上記のようにとは言えない。

水素化物の生成する金属では水素吸収等温線は温度によって変化する。これらの等温線は図(1-3)に示す形をしている。予タン、パラジウム、トリウム等では、低圧において直線的であり、介入固溶体の生成を証明している。Ⅱの圧力域では水素化物が生成され、その量は圧力の増大にしたがって増加する。Ⅲの領域では圧力軸に平行しているがここでは水素化物による金属の飽和によるものであり、充分長時間保持することによって化学量論的組成の水素化物が形成される。水素化物の生成に際しては一般に大きな発熱を伴ない。水素の吸収は発熱過程になる。

ちなみに、水素化物を生成しない金属の等温線は Sieverts^{(72)~(72)}の法則に従う。その場合、金属中への溶解度 S は、

$$S = K p^{1/2} \quad \text{----- (1-9)}$$

となる。ここで K は溶解定数、 p は金属上の水素ガス分圧である。固溶体の生成域内では溶解反応は吸熱過程である。この場合、水素は原子状態でのみ溶解され、金属結晶格子内に浸透しうる。すなわち、溶解前には分子から原子へと解離が先行しなければならない。

上記の水素化物のほか、広義の水素化物として、ファンデルワールス結合理型水素化物があると言われている。すなわち、分子間相互作用に基づく弱い結合で、不活性ガスや有機分子の結晶格子に特有のものであって、金属水素化物の範囲外のものである。

重要なことは、以上に述べた主な結合形式のいずれも、実際の系においては純粋な形であらわれることはほとんどないことである。LiやFのような最も極端な電氣的陽性元素と、電氣的陰性元素であっても、水素と結合して極めて安定な化合物を形成する場合は、いくつかの結合形式が混合した形で存在するのがおである。周期律表からは、水素化物を3つに分類できるが、化学結合との関係は図(1-4)に要約しておいた。

上に温度による溶解度のことを触れたが、主に金属の水素化物であるイオン結合理型と、金属結合理型の二種類の特徴についてやや詳細に以下に述べる。

a) イオン結合理型(塩型)水素化物。

周期律表上のIA族(Li, Na, K, Rb, Cs), IIA族(Be, Mg, Ca, Sr, Ba)の水素化物をいう。これらの水素化物は金属と水素の直接反応で得られ、この過程は、電氣陰性度の著しく相異なる原子に限って可能となる。

この型の金属-水素化物の等温線図は、図(1-5)のようになる。例として、Mg-H₂系を示した。金属に微量でも水素が溶けるとα相を形成し、さらに溶けこむとα相と水素化物のβ相領域になる。この領域では組成(H/M)が変っても水素圧に変化は生じない。この圧力を平衡圧

といている。残り α/α 相が水素と化合すると、水素化物のみの一相領域となる。多くの場合、水素化物が欠陥構造を有するのでH/M比に依って水素圧を示すようになる。高温になるにしたがって、二相領域の存在幅が狭くなっていく。平衡圧は一般に次式で与えられる。

$$\log P (\text{Torr}) = -A/T + B \quad \text{--- (1-10)}$$

この式から水素化物生成の熱力学関数(ΔH , ΔG , ΔS)が得られる。非化学量論領域であればさらに部分モル熱力学量が求まる。生成熱 ΔG_{f298}° はIA族ではLiHからCsHへと原子番号が増加するにつれ増大する。IIA族ではCaH₂, SrH₂, BaH₂は-42~-45 Kcal/molの範囲内にあるがMgH₂はかなり大きな値を有する。一般的に、 ΔG_{f298}° はIIAよりIA族の方が大きく、水素化物は後者の方が不安定である。

水素化物の反応性は、試料の状態にもよるが、通常、生成熱と密接な関係があり、CaH₂ < LiH < NaH < RbH < CsHの順に大きくなる。これらの水素化物の場合、水素はH⁻として存在すると考えられており、このイオンの存在はLiHの熔融電解の場合、陽極からH₂が発生することから確認されている。L. Pauling⁽⁷³⁾によると、Li-Hの結合のイオン性は26%程度に過ぎないが、Calder⁽⁷⁴⁾らの回折実験や、Shull⁽⁷⁵⁾の量子力学的計算によれば、100%近いイオン性であると報告されている。さらに、電導機構もイオン電導であり、物理的な性質はハロゲン化物、とくに、フッ化物に類似している。

これらのイオン結晶内では、 H^- イオンの周囲を金属の陽イオンが配列し、系は全体として電気的に中性となり安定になる。この場合、異種イオン間の静電気力は、極めて大きく、結晶を形成するイオンの分割には、大きなエネルギーを必要とする。それ故に、イオン結合は一般に融点の高い固体物質となり、強い極性溶媒にのみ溶解する。

b) 金属結合型水素化物。

前述のよう、周期律表のⅢA～ⅣA, Ⅷの各族の水素化物が含まれる。金属状水素化物は金属光沢を有し、金属的性質(電気及び熱伝導度)をもち、微粉にすると黒色を呈するため、動き得る電子の存在を示している。またすべて非化学量論的組成幅を持つ点では共通しているが、化学的性質は必ずしも似ていない。この化学結合の本質については一応金属結合型といわれているが、次の三つの考え方があって、そのいずれであるという結論は出ていない。

(i) 共有結合モデル

水素原子と金属原子が共有結合によって結びついてゐるとする考え。

(ii) イオン結合モデル

塩型水素化物の場合と同様に水素が H^- イオンとして存在してゐるとする考え。

(iii) 金属結合モデル(合金モデル)。

水素はプロトン H^+ として存在し、それからの電子は金

属のdバンドを埋めるか。又は自由電子となって電導に関与するという考え。

しかもこれらの考え方は結合様式を極端に単純化したものであって、この混合した型もあり得る。むしろ、実際の水素化物は比較的類似したものに組み合わせて次のようにいくつかに分類して取扱う場合が多い。

(1) 希土類金属水素化物

スカンジウム、イットリウム、及びランタニド元素は水素と直接結合する。反応に際して低水素圧では面心立方格子 CaF_2 型の二水素化物 MH_2 、高水素圧では三水素化物 MH_3 を形成する。(La, Ce, Pr, Nd は立方格子 Li_3Bi 型, Y, Sm, Gd ~ Lu では相変態を起して六方格子になる) ランタニド-水素系の相状態を図(1-6)に、また、一般化したランタニド水素化物の相状態を図(1-7)に示す。三水素化物の生成は一般に



の反応式で表われ、 MH_3 の分解温度は $1100 \sim 1300^\circ\text{C}$ の間にあってイオン結合型水素化物より安定である。

(2) アクチニド水素化物

MH_2 (Ac, Th, Np, Pu, Am), MH_3 (U, Np, Pu, Am) Th_4H_{15} が知られている。ここでUは水素に対して極めて活発であり、水素雰囲気中で $250 \sim 350^\circ\text{C}$ まで加熱すると迅速に水素吸収を行なう。金属Uの微分散粉末は -70°C

程度の低温でも極めて活発に水素を吸収する。

(3) 干タン族 (IV A) 水素化物

これについては次節に改めて述べる。

(4) バナジウム族 (VA) 水素化物

バナジウム、ニオブ、タングスタルの金属はいずれも水素と直接反応して MH , MH_2 の水素化物を作るが、欠陥構造となりやすい。研究者により、 MH_3 型の水素化物を作成したという報告があるが確実ではない。

H/V : 0.46 (b.c.t), 0.80~1.0 (b.c.t), 2 (f.c.c)

H/Nb : 0.7~0.9 (orthorhombic), 2 (f.c.c)

H/Ta : 0.89 (orthorhombic)

(5) その他の水素化物

鉄：水素とは直接反応せず、水素化物はできな...と考
えられていたが、多くの研究者により、 FeH , FeH_2 , FeH_3
に相当する水素化物が得られたと報告されている。これ
らは微分散粉末であり、発火性を有しているとされてい
る。

コバルト：鉄と同様、信頼できるデータは少ない。
 CoH_2 の水素化物が得られたという報告があるが、この
化合物は極めて不安定であるとされている。

ニッケル： NiH , NiH_2 型の水素化物が形成されると
考えられている。 NiH_2 は黒色スポンジ状の不安定な物質
であると報告されている。

クロム: CrH , CrH_2 , CrH_3 の水素化物が生成されたという報告があるが、これも確実なものとはなっていない。

以上の金属はいずれも水素の吸熱吸蔵物であり、その水素化物についてはいずれも不安定なものであるばかりでなく、研究例も少なく確実性に乏しい。

ハパラジウム: 水素化物の H/Pd 比の下限は室温では 0.6, 200°C では 0.5 となる。上限は室温で 0.7 である。

1.5 チタン及びジルコニウムの水素化物形成

チタン、ジルコニウムを含む IV A 族の金属は、水素と直接化合して MH_2 型の水素化物となる。Ti $\text{H}_{2.00}$ まで水素が入ると体心正方晶になる。このことは、Zr, Hf についても同じである。それ以下の水素濃度の場合には面心立方晶となる。

図(1-8)と、図(1-9)には、チタン-水素系とジルコニウム-水素系の状態図を示す。常温からほぼ、 300°C まで加熱すると、チタンの水素溶解度は 0.1 % (at.) から 7.9 % (at.) (320°C) まで次第に増加し、 320°C の温度で 7.9 % (at.) から 44 % (at.) へと溶解度の鋭い増加が生ずるが、これは、 α -Ti から β -Ti への多形変態によるものである。この変態は含水素チタン内では、

純粋チタン内より、はるかに低い温度（冷却時 280°C ）で生ずる。温度がさらに上昇すると、 $\beta\text{-Ti}$ の水素溶解度はさらに増加し、 640°C で 49% (at.) から 60% (at.) への急激な増大があるが、これは面心立方を有する γ 相が現れるためである。この新しい γ 相が水素化物と考えられる。

水素化物の生成熱は $\text{TiH}_2 > \text{ZrH}_2 > \text{HfH}_2$ の順に小さくなり、安定になる。また、 TiH_2 の分解圧は次式のようにならされる。

$$\log P (\text{mm Hg}) = \frac{-4260}{T} + 9.75 \quad \text{--- (1-12)}$$

この関係を図 (1-10) に示す。

金属内への水素の溶解性の差異は、金属の結晶格子内の原子間隙値と、金属原子、ないしは混入物原子と、水素原子の化学的結合力で決まる。例之は幾何学的要因の例として、Fe においては $2.8608 \text{ \AA}$ のパラメーターを持つ体心立方格子の α 変態から、 $3.564 \text{ \AA}$ のパラメーターを持つ面心立方格子の γ 変態に際し、水素の溶解度が数倍に増加することが説明できる。チタンでは、 $\alpha\text{-Ti}$ の六方包晶格子は二つの型の空孔、半径 $0.34 \text{ \AA}$ の四面体と、半径 $0.62 \text{ \AA}$ の八面体をもつが前者では、 $0.41 \text{ \AA}$ の有効半径を有する水素原子には小さすぎる。よって水素は八面体の空孔にのみ入りうる。体心立方格子の $\beta\text{-Ti}$ は、 $0.44 \text{ \AA}$ の包晶格子をもっており、水素原子は充分入りうる。 $\alpha\text{-Ti}$ 、 $\beta\text{-Ti}$ では、水素の溶解性は勿論 $\beta\text{-Ti}$ の方が大きくなる。

ジルコニウムについても相によって溶解度に差がある。さらに溶解度をこえて存在するときは水素化物の析出が起る。ジルコニウム、あるいはその合金が原子炉燃料の被覆管として使われるのは、水素化物の析出の方向によって管の加工などに著しく影響することが技術的な問題としてあり、多くの研究がある。

金属内の水素の拡散機構は他の元素すなわち、炭素、窒素、及び、酸素等の場合と同じく、原子量、格子定数、金属の格子構造、及び密度、その他に依存している。

さらに水素化物ができる場合は、その相内での水素原子の移動のしやすさとも関係をもってくる。したがって水素化物層における水素の濃度分布と拡散速度、あるいは水素化物成長速度との関係についての知識は、当該金属の水素化の研究にとって重要な資料となる。この点については、従来あまり深く検討されてない。おずかに *Мороз*⁽⁷⁶⁾ が強くカソード分極したタンタルについて図(1-11)のような水素分布になると言っている。この分布は金属酸化における酸化膜中の酸素分布について *Wagner*⁽¹⁴⁾ が提案しているものと極めて類似している。しかし、どのような測定法でこのことを明らかにしたかについては不明である。

電気化学的に、水素化物を形成する反応の熱力学的な考察にたいしては、いわゆる *Pourbaix*⁽⁷⁷⁾ の電位-pH 線図が使われているが、タンタル、及びジルコニウムについては、図(1-12) 図(1-13, 1-14) のようなものが与えられている。

水素原子は原子量が微小であるため、その他の元素の拡散速度よりも大きい。また拡散過程に先行するのは、吸着過程であるから、表面状態の変化は吸着に影響を与え、ひいては、拡散速度をも変化させる。事実、金属の表面、及び組織の物理的状态は極めて重要であり、たとえば吸着剤の活性表面は見かけの表面より数十倍大きく、適当な処理によつて2~3オーダーも増大する。そのため、機械的又は、化学腐食等の手段で表面を粗くすると、吸着が増加し、その結果として著しく拡散速度が高まる。逆に酸化皮膜や化学腐食時に形成された表面皮膜により、活性表面が減少すると、水素透過性は著しく減少する。この例はジルコニウムの場合に観察されている。

1. 6 本研究における問題点

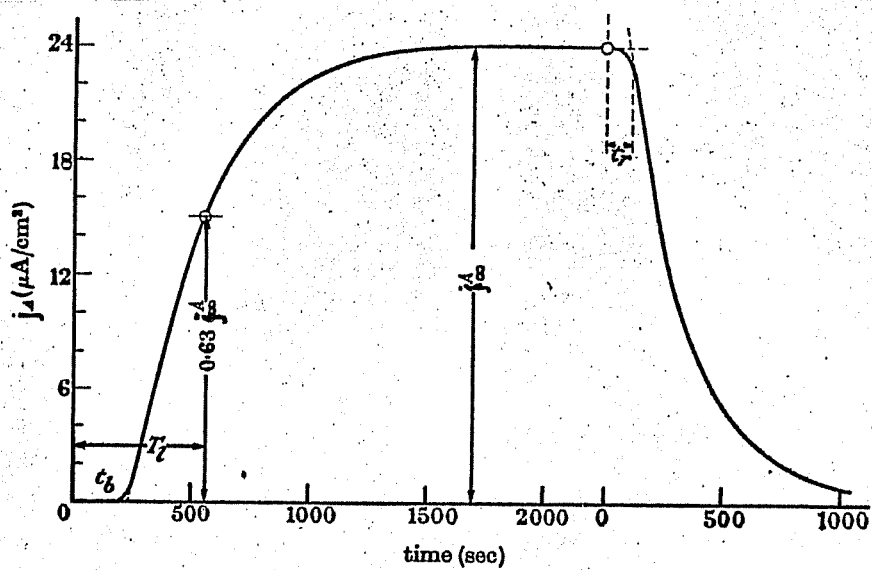
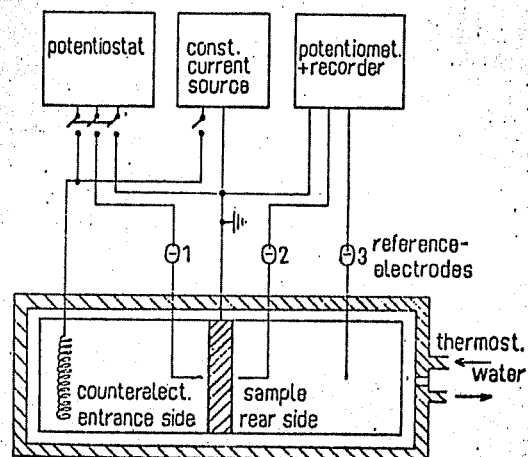
以上述べたように、チタン及びジルコニウムの腐食、あるいは、カソード分極された条件で、表面に水素化物が形成されることが知られており、その生成速度、材料の耐食性、強度などに与える影響についてある程度のことば知られている。しかし、金属表面に存在する水素化物の平均的な組成については若干知られているけれども、表面から内部にわたって当然変化すると考えられている水素濃度についての詳しい資料はまだ出されていない。

11. さらにこの組成変化に伴なって水素化物の結晶構造がどのように変わってくるかについても、勿論知られていない。この点について著者は、表面から水素化物をエッチングして少しずつ溶解しながら、水素化物層に含まれる水素量を測定する方法によって、水素濃度の分布がどのようになるかを、先ず検討した。併せて X線回折、その他の方法で水素化物の結晶系と格子定数の深さによる変化を求め、構造的変化と、濃度分布とを対比した。

次いで 1μ 以下 $200 \text{ \AA}$ 付近までの極く表面に形成した水素化物中の水素濃度分布を測定する方法として Butler⁽⁷⁸⁾ によって提案されている核化学的方法、d.n 法を改良した独自の測定方法を開発し、水素化物層生成の初期段階に相当する同層の成長の速度の測定をおこなった。

以下の各章は、これらの測定法とこれによって得られた重要な知見について述べたものである。

図(1-1) (62)
電気化学的水素浸透,
透過測定方法

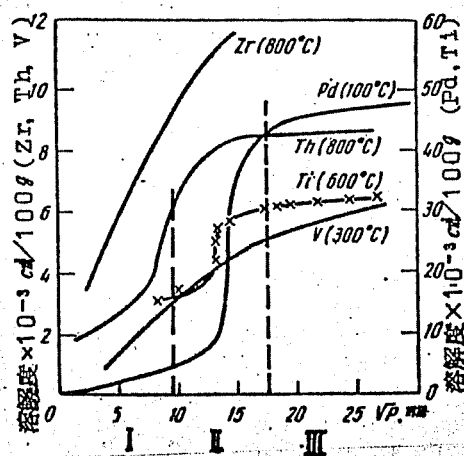


図(1-2) (61)

金属薄膜を透過してきつた水素の酸化曲線
の測定例

$T^{\circ}\text{K}$	K_p, atm	X
300	18.39×10^{-72}	21.44×10^{-37}
500	4.939×10^{-41}	3.514×10^{-24}
1000	5.174×10^{-18}	1.137×10^{-9}
1500	3.100×10^{-10}	8.675×10^{-6}
2000	2.641×10^{-8}	8.125×10^{-4}
3000	2.480×10^{-3}	0.0785
4000	2.5236	0.6220
5000	41.038	0.9546

(68)
表(1-1) 各温度における水素分子の解離
平衡圧と水素原子の割合



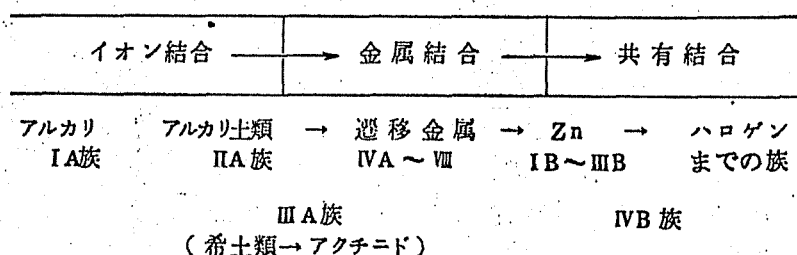
図(1-3)

Zr, Pd, Th, Ti, V
の水素吸収等温線

	イオン性		金 属 性								共 有 性				水素化合物			
	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VII			IB	II B	III B	IV B	VB	VI B	VII B	O	
1	1 H																2	
2	3 LiH	4 BeH ₂ 共有性										5 B ₂ H ₆	6 CH ₄	7 NH ₃	8 H ₂ O	9 HF	10	
3	11 NaH	12 MgH ₂										13 AlH ₃	14 SiH ₄	15 PH ₃	16 H ₂ S	17 HCl	18	
4	19 KH	20 CaH ₂	21 ScH ₂	22 TiH ₂	23 VH VH ₂	24 CrH	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 NiH	29 CuH	30 ZnH ₂	31 GaH ₃	32 GeH ₄	33 AsH ₃	34 H ₂ Se	35 HBr	36
5	37 RbH	38 SrH ₂	39 YH ₂ YH ₃	40 ZrH ₂	41 NbH NbH ₂	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 PdH	47 Ag	48 CdH ₂	49 InH InH ₃	50 SnH ₄	51 SbH ₃	52 TeH ₂	53 HI	54
6	55 CsH	56 BaH ₂	57-71 LaH ₂ LaH ₃	72 HfH ₂	73 TaH	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 HgH ₂	81 TlH TlH ₃	82 PbH ₄	83 BiH ₃	84 PoH ₂	85	86
7	87	88	89-103															

ランタニド 元素	57 LaH ₂ LaH ₃	58 CeH ₂ CeH ₃	59 PrH ₂ PrH ₃	60 NdH ₂ NdH ₃	61 Pm	62 SmH ₂ SmH ₃	63 EuH ₂	64 GdH ₂ GdH ₃	65 TbH ₂ TbH ₃	66 DyH ₂ DyH ₃	67 HoH ₂ HoH ₃	68 ErH ₂ ErH ₃	69 TmH ₂ TmH ₃	70 YbH ₂ YbH ₃	71 LuH ₂ LuH ₃
-------------	--	--	--	--	----------	--	------------------------	--	--	--	--	--	--	--	--

アクチニド 元素	89 AcH ₂	90 ThH ₂ ThH ₃	91 PaH ₃	92 UH ₃	93 NpH ₂ NpH ₃	94 PuH ₂ PuH ₃	95 AmH ₂ AmH ₃	96 CmH ₂	97 BkH ₂	98	99	100	101	102	103
-------------	------------------------	--	------------------------	-----------------------	--	--	--	------------------------	------------------------	----	----	-----	-----	-----	-----



図(1-4) 周期律表上の水素化物,水素化合物

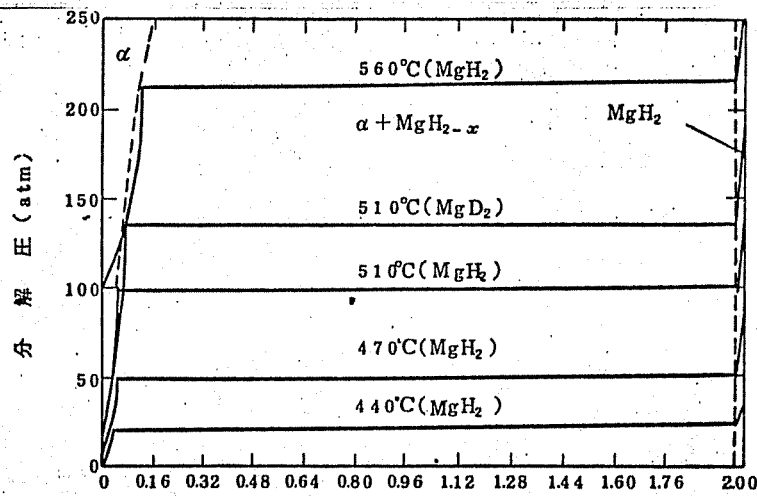


図 (1-5)

原子比, H/Mg または D/Mg

マグネシウム-水素系の圧力-組成の等温線

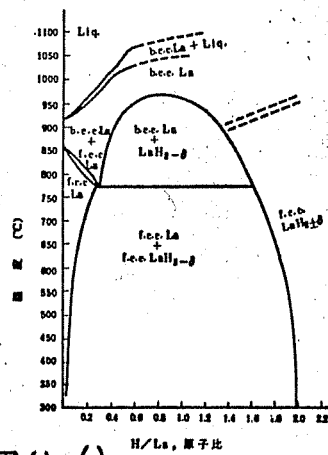


図 (1-6)

ランタン-水素系の相状態図

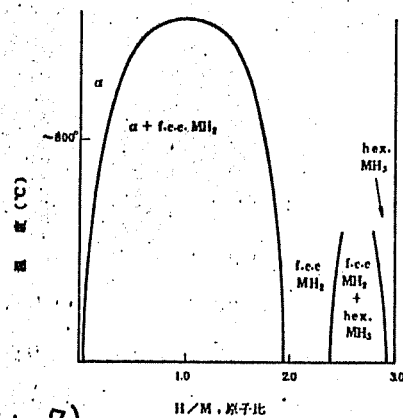
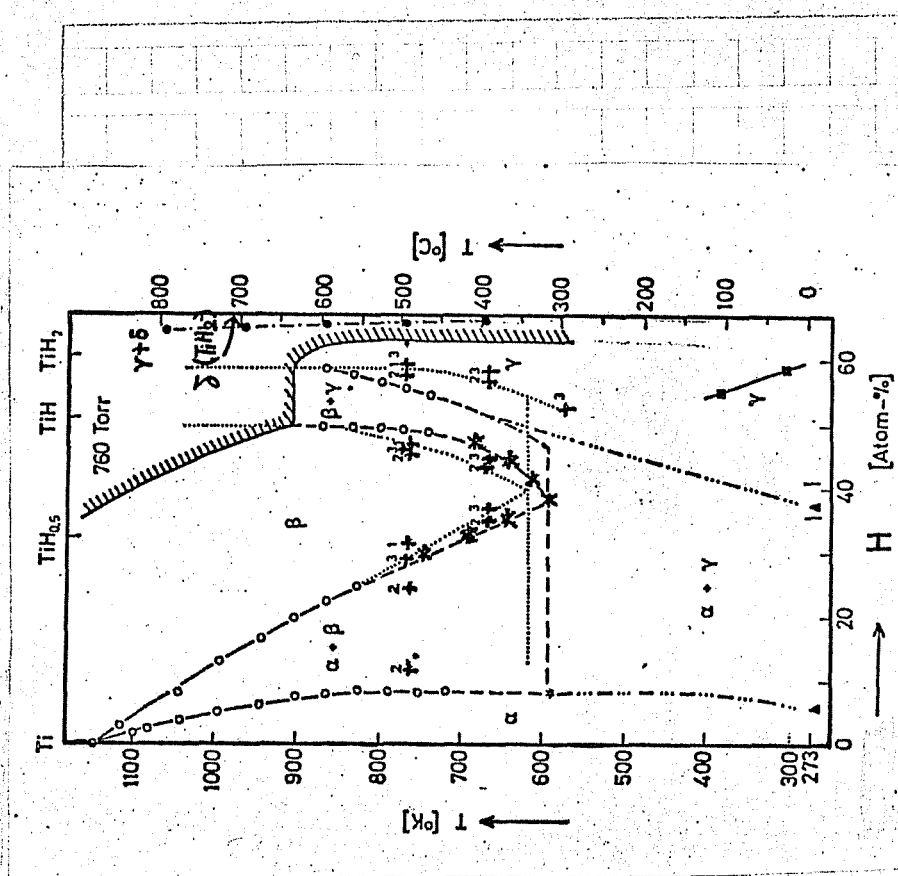
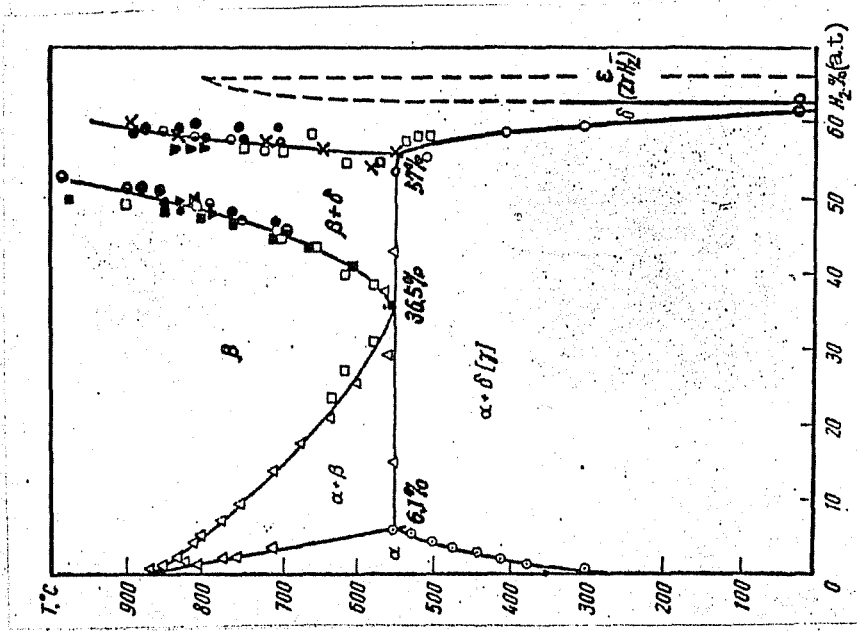


図 (1-7)

一般化した希土類水素化物の相状態図
(Sm, Gd, Dy, Er, Tb, Ho, Tm, Lu)



図(1-8)
チタン-水素系状態図



図(1-9)
ジルコニウム-水素系状態図
(種々の研究資料に基づいて作成)

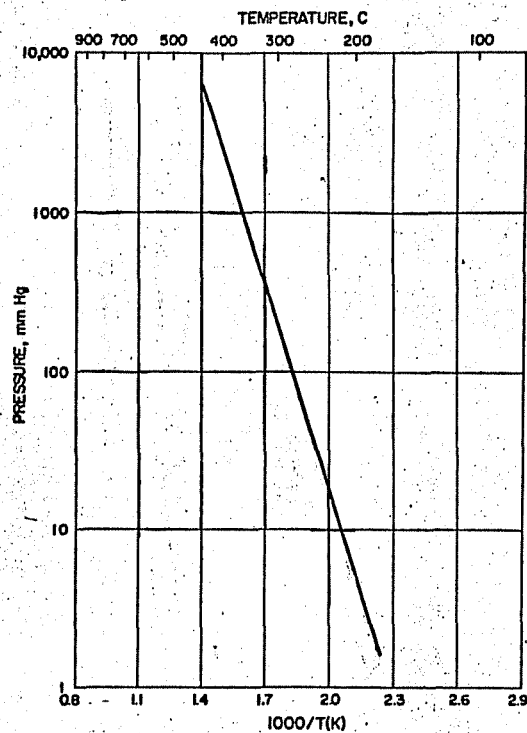


図 (1-10)

TiH_2 の分解圧

$$\log P(\text{mm Hg}) = \frac{-4260}{T} + 9.75$$

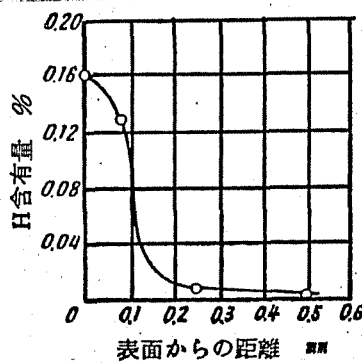
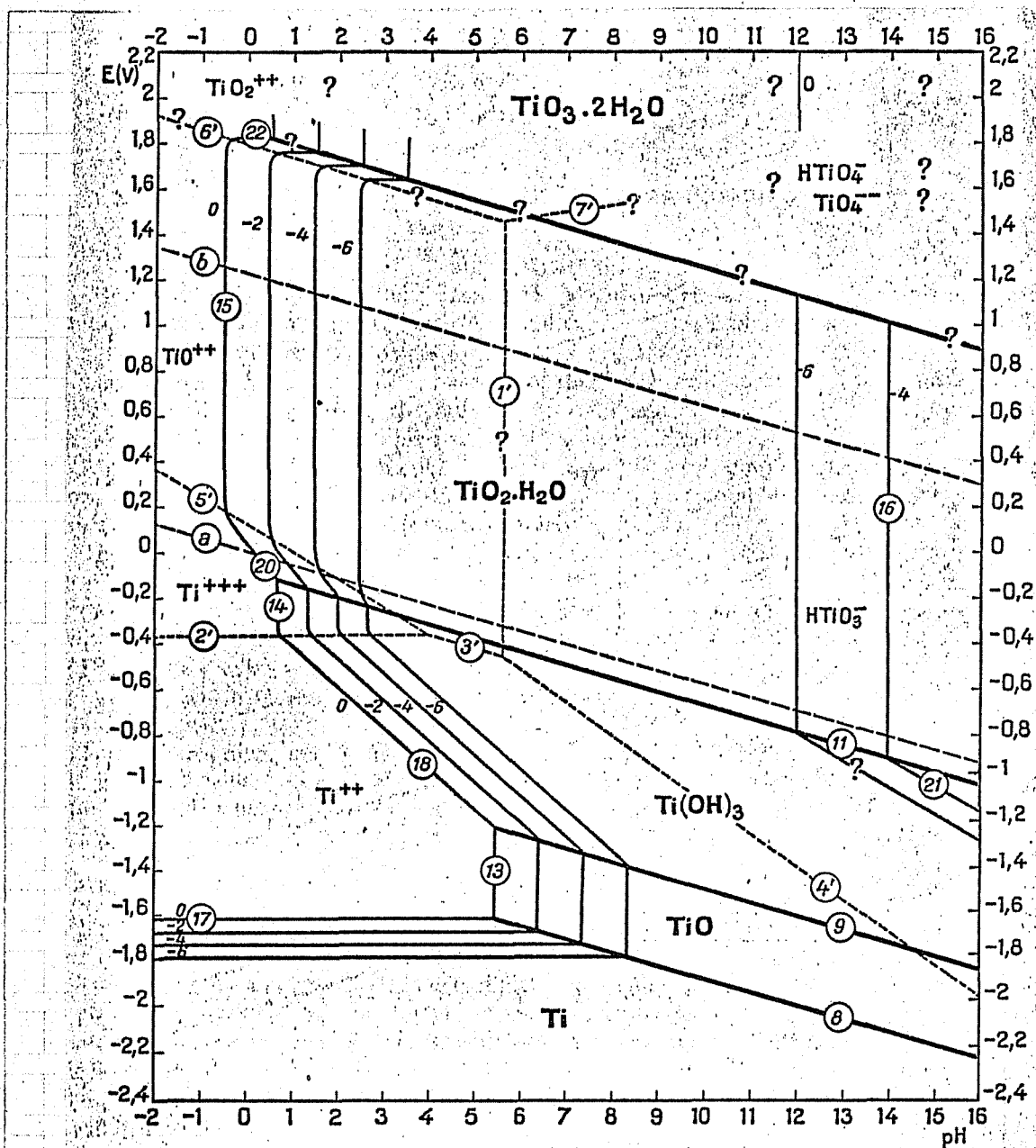


図 (1-11)

カソード分極した際のナタンの水素

濃度分布, $0.1N \text{ H}_2\text{SO}_4$, $c.d. = 0.2 \text{ A/cm}^2$

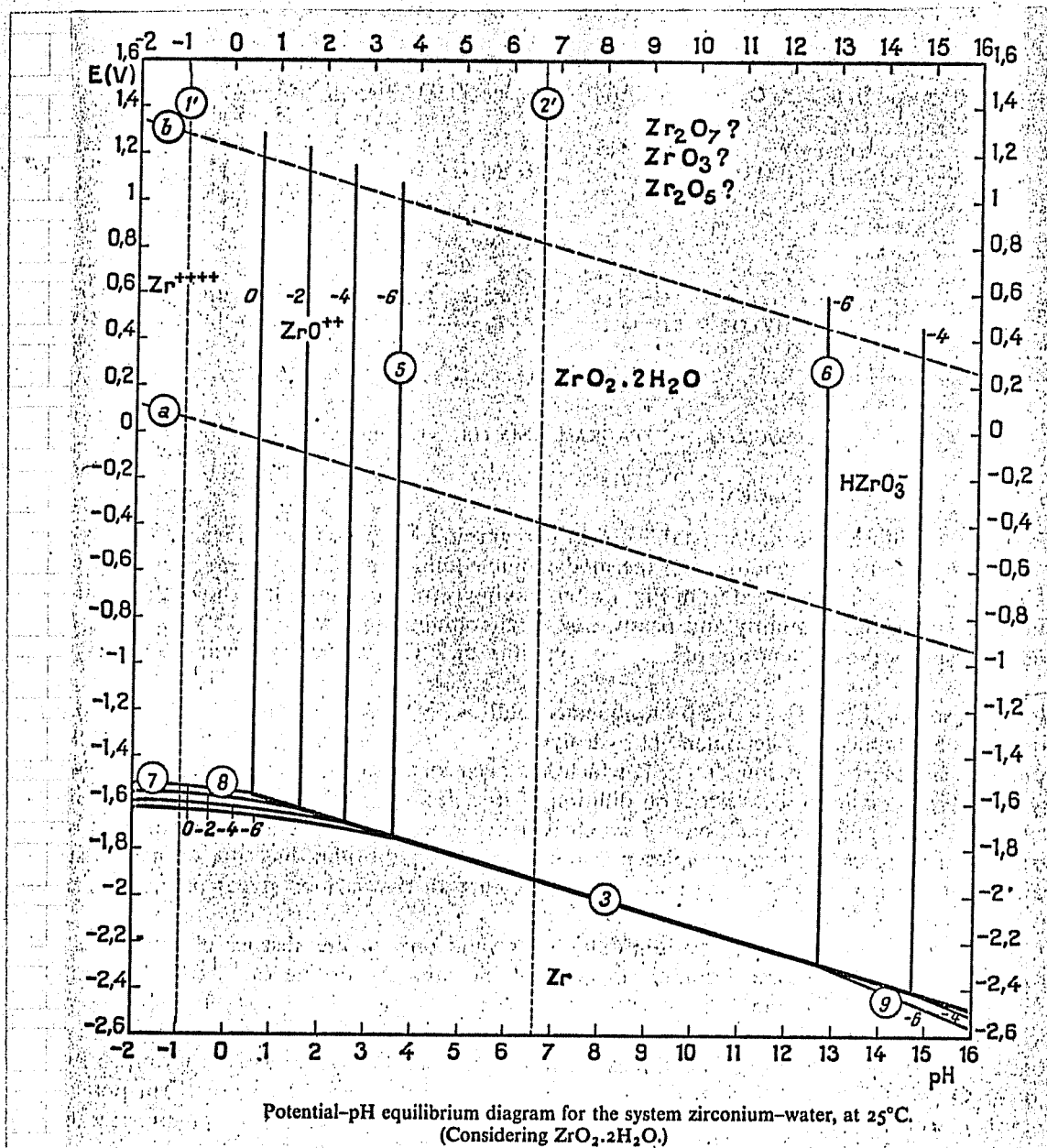
(Мороз Л.С., Хесин Ю.П.)⁽⁷⁶⁾



Potential-pH equilibrium diagram for the system titanium-water, at 25°C.
 [Figure established considering, as derivatives of tri- and tetravalent titanium, the
 hydroxide $\text{Ti}(\text{OH})_3$ and the hydrated oxide $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.]

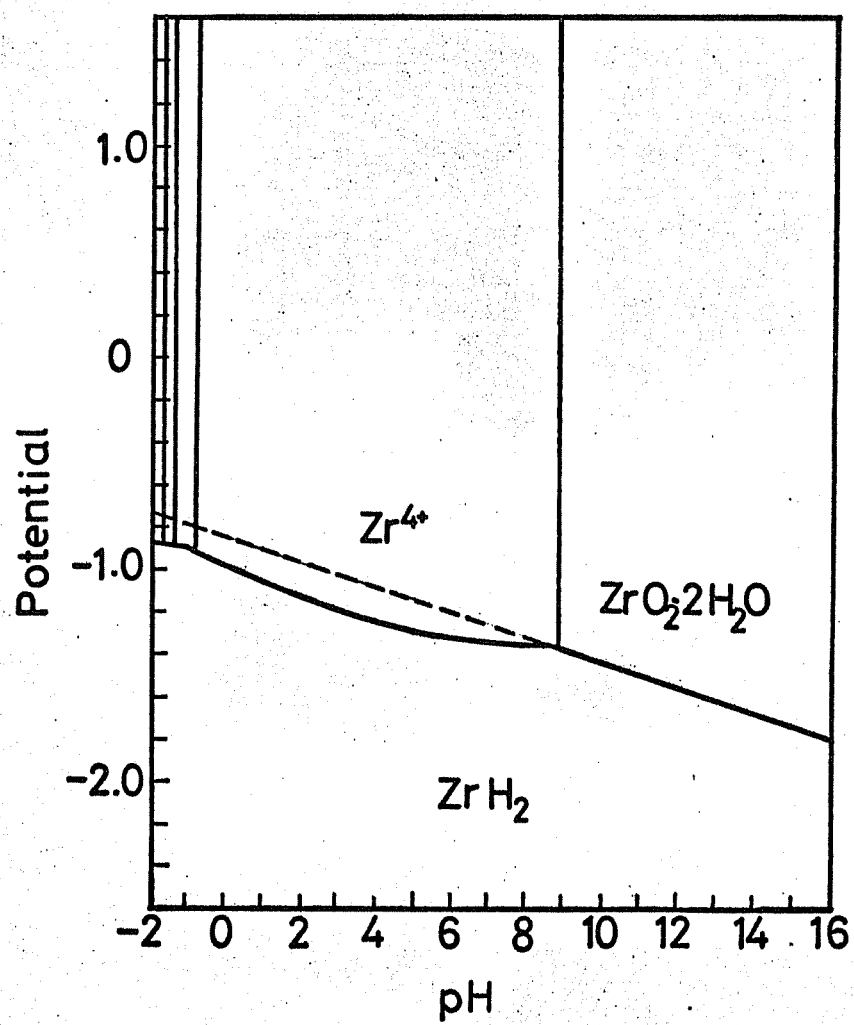
図(1-12)

Tiの電位 - pH 平衡線図 (Pourbaix)⁽⁷⁷⁾



図(1-13)

Zr の電位-pH平衡線図 (Pourbaix)⁽⁷⁷⁾



図(1-14) (79)

ZrH₂の電位-pH平衡線図

第 2 章

チタンの電気化学的特性と水素の影響

2. 1 緒 言

チタンは本来熱力学的には極めて活性な金属として知られ、非酸化性の環境では激しく腐食される^{(1)~(8)}。しかしながら、ひとたび酸化性雰囲気中において、その表面に不働態皮膜と呼ばれる緻密な酸化皮膜が形成されると極めて安定となり、貴金属のような耐食性をもつようになる⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。このような酸化皮膜を形成する反応のほかにかソード分極によって水素化物層を形成する性質があるが、この水素化物層と酸化皮膜同様、腐食にたいする保護的作用を有すると言われている。このような水素化物層は腐食条件下でも生成することが知られている^{(11)~(13)}。

以上のような水素化物層の生成は不働態皮膜の場合と同様に、金属と溶液の界面で起る電気化学的な反応によって行なわれるものである。すなわち前章で述べたように、いわゆる水素電極反応に付随して起こる現象である。したがって水素化物層の生成過程について検討するためには、まず問題の系におけるチタンの電気化学的特性、とくに電流-電位曲線(又は分極特性と呼ばれる。)の測定を行なうことが必要である。

この章においては次章以下のチタンの水素吸収ならび

に、その構造を検討するに先だって硫酸、塩酸などの電解液中でのナタンの自然浸漬状態での電位変化、および分極特性の測定を行なった。

その結果を在来の研究のものと比較・検討して水素発生反応機構について若干の考察を行ないナタンの電気化学的挙動と水素吸収との関係について予備的検討を行なった。

2. 2. 実験方法

2. 2. 1 試料

試料としては日本鋳業製 0.5 mm 厚の圧延ナタン板を使用した。その成分分析の結果は規格によると次に示すとおりである。

Na A (JIS)	H	O	N	Fe	Ta
	<0.015	<0.20	<0.05	<0.20	>99.5

このナタン板を 20×25 (mm) の短冊型に切り取り、エメリー研摩にて 600 井まで仕上げ、さらにバフ研摩し、トリクロルエナレンにて超音波洗浄をした。さらに実験の直前に電解研摩を行なった。ナタンの電解研摩には、一般に Jacquet⁽¹⁴⁾ の酢酸-過塩素酸の混合液が用いられているが、この方法では平滑度の良い表面が得られなかったために幾分条件を変えて行なった。ここでは無水酢酸と過塩素酸の混合液を用いた。それぞれ 94 W% ,

60 %の市販1級試薬を体積比1:5対5の割合で混合しさらに水1を加えて作成した。これを氷にて0°Cに冷却した恒温槽中で対極として面積400 cm²の円筒型のタタン極板を用い、その中央に試料を置いて70 mA/cm²のアノード電流密度で液を充分攪拌しつつ5分間研磨した。得られた仕上げ面は一見して非常によい鏡面光沢となっており、加工層はほぼ完全に取り除かれていたが、アノード分極と空気酸化による酸化皮膜が残っているため、そのままでは分極特性などの測定結果の再現性が悪い。

そこで電気化学的測定の前にエツナングを行ない、この層を取り除き、活性な表面を得た。そのためのエツナング液としては、市販特級試薬のフッ化水素酸、硝酸からそれぞれ2.0%、4.0%のものを二回蒸溜水にて調製したものを使用した。エツナングの時間は20°Cにおいて30秒程度とした。みかけ上はこのエツナング処理による表面の変化はほとんど認められないが、その後の電気化学測定の実現性を著しく向上させた。

電気化学特性の測定に用いた電解質溶液としては通常の硫酸と塩酸の水溶液のほか、重硫酸重水溶液及び、重塩酸重水溶液を用いた。このうち通常の、すなわち軽水溶液のほうは、市販特級の硫酸又は塩酸と二回蒸溜水を使って調製した。

重水溶液のほうは昭和電工社製100gアンフル入り、99.8 mol % D₂Oを用い、重塩酸、重硫酸も同じくそれぞれ99.8 mol D%，35 % DCl、及び99.0 mol D%，98 % D₂SO₄ の25g入りアンフルの試薬を用いて

調製した。

測定方法

実験には図(2-1)に示す装置を用いた。装置の主要部分は電解セルと試料を分極し電位又は電流を測定する電氣的部分からなる。

電解セルは試料電極を収容する試料室と対極を入れる対極室とにガラス隔膜で分離した形のものを使用した。

とくに高電流密度でカソード分極するために、通常の電極配置では電流密度分布のかたよりが生じてくる。

そこで試料両面に均一な電流密度が得られるように、対極から試料室へ結ぶ連結のため試料室の両側の180°方向から二本の20mmφのガラス管で結合した。セル全体を恒温槽中に浸漬し、±0.2°の精度で所要の温度に維持した。対極には有効面積10cm²程度の白金線を用いた。

試料をカソードとして電解するときには常に対極室に純室素ガスを吹き込み、アノードから発生する酸素を取り除いた。対極と試料極室の間のガラス隔膜は対極で発生した酸素イオンが試料室に達し試料極の電位に影響するのを極力さけるためである。

電解中の試料の電位はLuggin Capillaryの先端を試料面中央部から1mm以上離れないようにして測定した。照合電極としては東亜電波社製飽和甘汞電極を使用し、電位の時間的变化を記録計(入カインペーダンス、10MΩ以上)により連続的に測定した。

自然浸漬電位より貴な電位においては日亜計器製電子

管式定電位電解装置 H P-E 型により電位 - 電流の関係を
得た。また外部電流の多いカソード分極においては、
Metronix 社製定電流電解装置により分極曲線を得た。

2.2.3 溶液中への溶解チタン量の比色測定

電気化学的測定及び自然腐食にともなってチタンの溶
解、イオン化が起るので、その量を日立社製比色分析装
置により測定した。標準液としてあらかじめ既知量のチ
タンを $1N-H_2SO_4$ 溶液に溶解したものを 0.01%
過酸化水素水を加えて黄色イオンとし波長 $410nm$ によ
って検量線を得た。この過酸化水素による発色は極めて
安定で、いったん発色させた溶液では数ヶ月間保存した
ものでもその測定値の変化は全く認められなかった。

電解液からの試料の採取量は 1 回につき $1cc$ とし、
セル内の溶液量がほとんど変わらず、電気化学測定に支障
のないように配慮した。

2.3 実験結果

2.3.1 自然電極電位

自然電極電位の測定の結果、次のような事実が明らか
になった。まず表面処理を変えたチタンの自然電極電位
の時間的变化の挙動を硫酸溶液中で比較した結果図(2-
2)のようになった。電解研磨後のエッチング時間、

つまり活性化処理の程度を変えて 30°C の $1N\text{-H}_2\text{SO}_4$ 中にナタンを投入するとそれぞれちがった結果を与えることがわかった。電解研磨したのみの試料では活性化電位に達するまでに20~25分程度の時間を要する。しかし電解研磨試片をエツナングにより活性化したものでは、これよりもはるかに短い時間で活性化電位に到達した。

この活性化時間にたいしては温度が重要な因子となる。

電解研磨のみの場合でも液温が高ければ活性化に要する時間は短い。ただし温度が 20°C 以下の場合においては数10時間放置しても活性化しない [図(2-3)]。

活性化電位に到達したあとの電位は温度が高いほど、卑の値をとる。一般に溶液に試料を投入した直後には試料電位は、およそ飽和甘汞基準で 0V というかなり貴な電位にあり、不動態の状態にある。しかし、時間の経過とともに徐々に卑の電位に向ってほぼ一定の傾斜で下ってくるが、約 -230mV. S.C.E. くらいまでに達すると、急激に下り、 -740mV. S.C.E. 程度の極めて活性な状態に相当する電位に達する。図(2-4)に示すように自然電極電位は温度を上げることにより卑方向に移動し、 0°C から 100°C までの範囲で近似的に温度にたいし直線係にある。温度の 1°C の変化が 5mV 程度の自然電極電位の変化を生ずる。

活性化状態に達したあと、いずれの場合でも電位は再びわずかずつ貴方向に戻る傾向がみられる。この変化は1時間の間に $60\sim 80\text{mV}$ くらいになることもあった。

この電位変化の原因を探るために、一応水素吸収との

関連が予想されたため硫酸溶液中でカソード分極して水素を若干吸収させたナタンについて自然電極電位の測定を行なってみた。たとえば 30°C の $1\text{N-H}_2\text{SO}_4$ 中で20分、 10mA/cm^2 の電流密度でカソード分極したナタンの場合には電解を止めると自然電極電位はただちに -680mV. S.C.E. に達し、前述のエツナング試料の活性化電位よりも約 60mV. 貴な電位を示した。またこの試料を水洗し乾燥後、再び浸漬すると数分程度で $-200\sim-300\text{mV. S.C.E.}$ になるが、時間の経過とともに -680mV. S.C.E. まで下がり、それ以上に卑の電位にはならなかった。

この水をまた取り出し、この試料を前述のエツナング処理を30秒間程度行なって再び電解液に浸漬するとただちに活性な -740mV. S.C.E. 前後の値をとる。

これらの事実は水素化物層の存在がナタンの自然電極電位にかなり明瞭な影響をもっていることを示唆している。このことについては、更に後節の考察のところで論ずる。

電解液中で腐食あるいはカソード分極したナタンをいったん取り出し、その表面を空気に曝露し乾燥させると、その後さらに電解液中に浸漬しその電位を観測しても -240mV. S.C.E. 前後の不働態化電位に落着く。この状態になると腐食及び水素吸収を行なわなくなる。この事実は特にナタンイオンがたとえば数 mMol/l 以上存在する液中で水素化物を形成させた試料において認められる。同じような処理をした場合には溶液中にナタンイオンが存在しなければこのような現象を示さない。

以上は主に硫酸中におけるタタンの自然電極電位の挙動について述べたが、塩酸中における自然電極電位もそれとほぼ同様のふるまいを示した。一般に同じ規定濃度の場合には、塩酸中における電位の方が百数十mV程度貴な値を示す。30°C のとき 1N-HCl 中でのタタンの活性な電位は -580 mV. S. C. E. であり水素化物が形成されると -500 mV. S. C. E. 程度まで貴となる。塩酸中ではまた 30°C の場合、1N 以下の濃度の溶液中において、活性な電位域に到着かず時間とともに自己不働態化し、徐々に貴な電位へ向かう性質を示した〔図(2-5)〕。

2.3.2 分極特性の測定結果

タタンの場合、一般にカソード分極抵抗が小さく、アノード分極抵抗は不働態現象をとともなうため大きい。そのためカソード分極に際しては卑な方向へのわずかの電位の変化でも大きな電流密度を必要とし通常の定電位分極装置では電流容量に不足があるために定電流分極による電位電流曲線を求めた。

またアノード分極においては典型的な活性態-不働態間の転移が起るのでその特性をとらえるために定電位法によって電流-電位曲線を求めることとした。

カソード分極抵抗にたいし溶存酸素の影響があるのでこれを除くため、電解液はあらかじめカソード室を白金網電極により 500 mA の電流で 1 時間程度電解して水素飽和としたのち電位-電流曲線の測定を行なった。

測定結果のうちまず 1N-H₂SO₄ 中でカソード分極した

場合の分極特性を示す。最初若干変化するが間もなく安定しその後ほとんど変化は認められない。

分極の比較的小さい電位では所要電流密度をあてると試料の電位が安定するには若干時間がかかる。そこで電流値設定後電位が安定し変化がなくなった電位値と電流の関係をプロットしてえた分極特性を図(2-6)に示した。この図においては $1N-H_2SO_4$ 中で温度を 0° から 100° まで変えた場合についての結果を示してある。

この場合電流密度がある値をこえると電流密度の対数値と電位との直線関係がみられる。この関係を通常ターフェル則と呼んでいる。自然電極電位からターフェル則の成立する電流密度領域にわたって測定は電解液に試料投入後ただちにカソード電流を流し電位をはかり、ついで次の電流で分極するという手順によって測定した。

ターフェル則の 成り立つところでは電流の安定が早いので1測定点について電流設定10分後の電位を記録した。

このようにして段階的に電流値を増大させて測定をうづけると電流密度の大きいところでターフェル則からはずれる領域が出てくる。この電位域では再び電位の安定が遅くなるので、電流値設定後1時間経過した値を読んだ。このような測定をほぼ -1400 mV S.C.E. まで続けた後さらに逆に電流値を段階的に減少しながら同様の測定を行ない、往復の経路における電位電流曲線のずれを調べたが、自然電極電位近傍を除くと、いずれの温度においても経路による履歴現象は観測されなかった。

温度により幾分かちがいはあるがターフェル則は -1100

mV. S. C. E.まで成立した。

Thomas⁽¹⁵⁾らは+1000 mV. S. C. E.付近で電位停滞部が存在するとしたが、著者の場合はこのような部分は認められなかった。Thomas⁽¹⁶⁾らの場合は円柱形の回転試料を用いているので攪拌の影響が強くあらわれていると考えられる。著者の場合は比較的穏かな攪拌条件にあるという差がある。このようなことが観測結果に差をあたえたという可能性もある。事実、攪拌速度を上げると同じ電流密度でも電位が貴方向へ顕著に移動することが認められている。しかし、より重要な因子は、Thomas⁽¹⁶⁾らの場合は空気開放条件で測定しているので、酸素の復極作用の影響が無視できないことである。

ターフェル則の成立する電流密度の範囲は温度の上昇にともなって狭くなり、またその傾きも急になっていくが、このことを図(2-7)に示した。0°Cではこの電位幅が150 mV. にわたっているが80°Cでは300 mV. になっていることがわかる。硫酸濃度が低くなるとカソード分極曲線は卑の電位側にシフトする〔図(2-8)〕。

塩酸溶液における測定結果は硫酸の場合とほぼ同様であるが、同じ規定濃度でも一般に硫酸に比較して150 mV. 程度貴電位側にありカソード分極抵抗が小さいことが認められた。

アノード分極特性の測定例として1N-H₂SO₄中での測定結果について示すと次のようである。活性化タタン試料を電解液投入後自然電極電位が最も卑に到達したのを確認し、ただちに所定電位に設定した。そのときの電流

の変化は図(2-9)に示すように電位設定後数秒で急激に減少し数分で安定する。その安定な電流密度をプロットしたのが図(2-10)である。明らかに活性態と不働態に転移する山の部分がみられる。 30°C では不働態化電位は -500 mV S.C.E. 前後であり、その際の電流密度は $100\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ 程度である。塩酸中においてもアノード分極挙動はほぼ同じである。

不働態化した試料を活性化する電位はこの測定法では正確には求められないが、先に示した自然電極電位測定の結果を参照すると、ほぼ -200 mV S.C.E. とみられ、上述の不働態化電位との間にずれがみられる。

不働態保持電流密度は $1\sim3\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ 程度であって極めて小さい。また 1500 mV S.C.E. の貴な電位においても過不働態化は認められない。

2.3.3 溶解速度の測定結果

自然腐食状態におけるナタンの溶解速度は温度、溶液濃度などによって著しく変化する。図(2-11)に $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 中に活性化したナタンを投入し各時間における溶解量を比色法により測定した結果を温度をパラメーターとして示した。温度を上げるにしたがってこの腐食速度は著しく大きくなる。その速度則は 30°C 以上において、直線的であるが、低温では放物線則的になることがわかる。100分後の溶解速度の対数値を絶対温度の逆数の関数としてあらわすと図(2-12)のように低温部を除くと直線関係が成立しアレニウス則にしたがうことが、示

される。低温における活性化エネルギーは約 7.2 Kcal/gr. mol であり、高温では約 $11.5 \text{ Kcal/gr. mol}$ となっている。

この差の原因についてはまだ確定的な結論をえていないが、表面の水素化物層の存在が関係していると予想される。つまり低温では水素化物層の成長が遅く裸のナタン面における溶解が行なわれているとみなされる。しかし高温では腐食速度が大であり、十分水素化物層が完成していると考えられるのでこの水素化物層を通しての腐食反応とみなされるものである。

溶解速度を更に長く 1000 分の値をとってみると高温から低温にわたって約 $11.5 \text{ Kcal/gr. mol}$ の活性化エネルギーに相当する 1 本の直線でありおすことができる。この場合は低温でも水素化物層ができるように充分な時間であるのでいずれも水素化物層を介しての腐食とみられる。上述の短時間の場合と統一的な解釈ができる。

このナタン溶解量は 3 章で論ずる自然腐食状態での水素化物形成と密接な関係がある。

腐食液濃度を減少させることにより腐食速度は減少していく。

さらにカソード分極下では局部アノード反応が抑制されるので溶解速度が減少する [図 (2-13)]。これは 30°C , $1N\text{-H}_2\text{SO}_4$ 中で定電流分極した場合の 1000 分後の溶解量を示したものである。0.2 mA/cm^2 以下のカソード電流密度では、防食効果がないがそれ以上では、カソード電流密度に反比例して溶解量が減少していく。

2.4 考 察

自然電極電位および分極特性にたいする水素化物の影響について大塚⁽¹³⁾によつて次のようなことが指摘されている。いったん水素化物を形成させたチタンをアノード分極すると水素化物の存在しないチタンと異なり、通常の不働態化の山の他に $-0.1 \sim 0$ V. f. c. E. 付近に第2の山が生ずる。水素化物量もしくは金属内水素濃度が高まるにつれて第2の山の高さが増大する。彼は第2の山を水素のアノード酸化による分極電流の増大によるとしている。また水素化物の存在によつてチタンの自然電極電位は幾分卑方向へずれるとしている。このことは著者の観測結果とは全く正反対の傾向にある。ここでチタンの自然電極電位の測定中にチタンが溶解するのでその影響も考慮しなければならぬ。たとえば Thomas⁽¹⁷⁾らによると溶液中におけるチタンイオンの存在は分極曲線に大きな影響を与え、 Ti^{3+} イオンが酸性液中に存在するとアノード溶解を加速し、故に自然電極電位を卑方向へずらし、さらにまた Ti^{4+} イオンは逆にアノード溶解を減少させ、自然電極電位を貴方向へ変え、イオンが多い場合にはチタンを自己不働態化さえしてしまうと報告している。

しかしながらこのような影響はチタンイオン量が、 Ti^{3+} で $10 \sim 40$ mM/l, Ti^{4+} で $1 \sim 5$ mM/l, とかなり多い場合には顕著であるが、著者の実験条件では最大総チタン量で 0.2 mM/l, でありこれよりはるかに低い。

したがつてチタンイオン以外の因子について考察する

必要がある。前述の大塚の場合は開放系で実験を行ない、又、2日間という長い時間放置したのちの自然電極電位であるので、上述のようなテタンイオンの効果のほか、酸化皮膜の形成という問題も考えなければならない。

著者の場合は水素飽和条件下で測定しているもので、少なくとも酸化皮膜が空気酸化によって生ずるという要因が取り除かれている。あるいはこのようなことが著者と大塚の測定の間、差異を生じた原因ではないかと考えられる。

Pourbaix⁽¹⁸⁾によって提案された電位- pH 線図によれば、テタン属元素の場合には水素化物の生成によって電位が貴方向に変化する可能性がある。図(1-12) ~ (1-13)までに Ti 及び Zr 又は水素化物の電位- pH 線図を示してある。これによると元素状態(金属又は水素化物)に相当する *Immunity* の領域が水素化物の方が金属元素よりもはるかに貴電位に上昇している。もちろん電位は局部アノード反応と局部カソード反応の混成した電位であるから、元素/イオンの平衡電位とのものと同じ変化をすることは限らないが、実際に測定にかかっている自然電極電位の値は平衡電位に近いので前者は後者に大きく左右されることが考えられる。

このように考えてみると水素化物の生成によって、自然電極電位が貴方向に変化するというほうが妥当性があるように思われる。水素化物の存在によってテタンがより腐食しにくくなる現象が大塚⁽¹⁹⁾自身により報告されているので水素化物層の生成によってアノード反応が起り

易くなると考え、これを前提にして腐食電位が卑方向にずれるという考え方には矛盾がある。

ナタン水素化物の防食効果は常温以下の温度においてとくに顕著になろう。その理由は、 25°C 以下の低温ではナタンの $1\text{N-H}_2\text{SO}_4$ 中での溶解量は放物線則的になって明らかに耐食効果が時間的に増大していくことを示している。

電解液温度を上げるとターフェル則の成立する電流密度の範囲は狭くなり、その傾斜も 0°C の $150\text{mV}/\log i$ から 80°C の $300\text{mV}/\log i$ と急になり、水素過電圧は減少する。またターフェル線から腐食電流を求めると、図(2-14)に示すように 30°C では $23\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であるが 80°C では $1\text{mA}/\text{cm}^2$ と急激に増大しアレニウス則にほぼしたがっている。

ナタンの硫酸溶液中でのカソード分極の測定は Thomas⁽⁵⁾ らがパルス分極法によって行なっている。彼らは常温(24°C)にて硫酸濃度を変えた際の分極特性を決定しているが、 -1000mV S.C.E. 近傍で微分容量が最小となる一方ターフェル則からとはずれることを見出している。

その理由としては第1にナタン表面からの酸化物の解離であるとし、第2に酸化物から水素化物への変成であるとしている。このような酸化皮膜はターフェル領域の活性ナタン面にも熱力学上からは存在の可能性が Tomashov⁽⁶⁾ らによって予測されている。しかし本章で述べたようにあらかじめ充分水素飽和させた液中では、このような現象は認められず、溶液を攪拌することにより酸素を取

り込む可能性がある場合のみ自然電極電位付近の電位が貴方向へ移動する場合があるのみである。

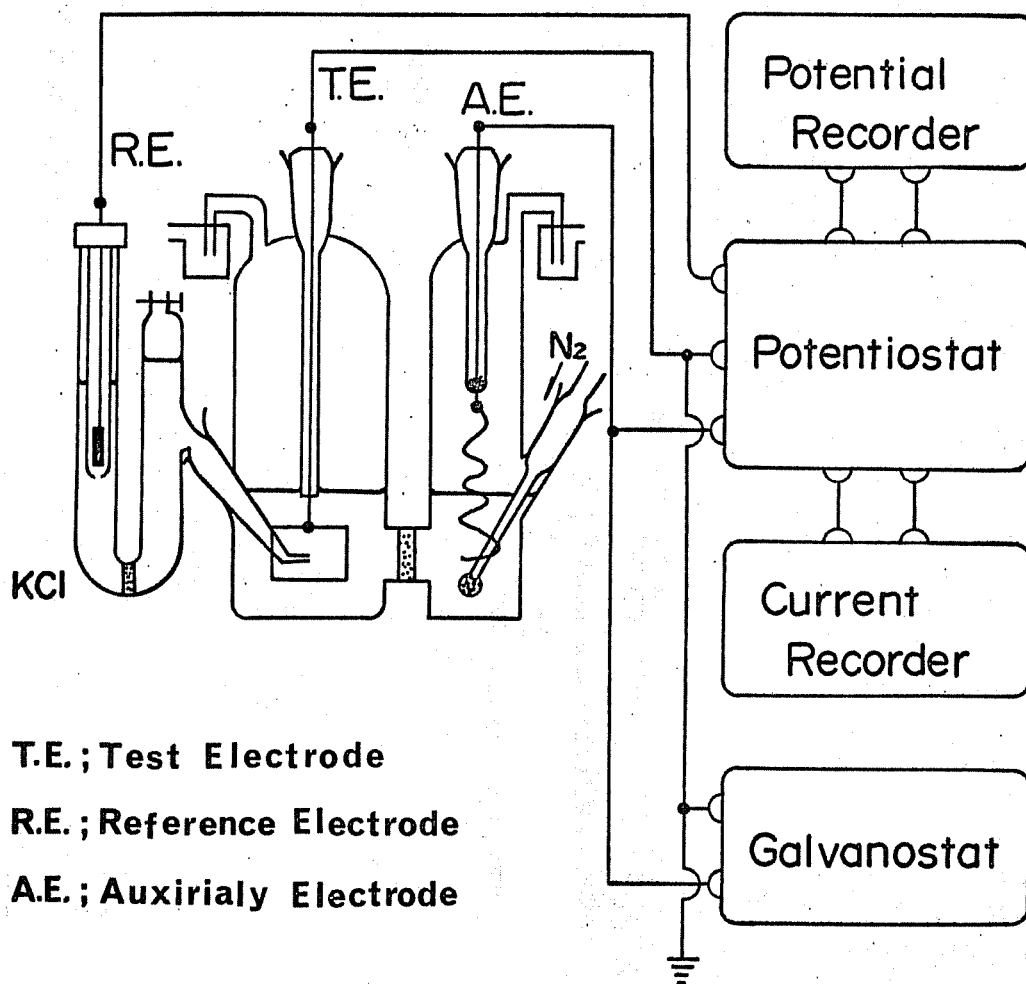
2. 5 結 言

本章においてはテタンの電気化学的水素吸収に関する後章以下の研究の予備的検討として硫酸及び塩酸水溶液における電気化学的特性と溶解速度の測定を行なった。その結果を要約すると次のとおりである。

- (1) 自然電極電位は浸漬直後の比較的貴の電位からしだいに下降して $-740 \text{ mV. S. C. E.}$ の値にまで達し、以後ゆっくりと $-680 \text{ mV. S. C. E.}$ 程度の値に反転し、安定する。その速度は表面処理及び温度によって著しく影響を受ける。
- (2) 最低の卑電位から反転して $60 \sim 80 \text{ mV}$ 上昇する原因は自然腐食による水素化物層の形成によるものと推察される。このことは元素状と水素化物の熱力学平衡電位の関係から定性的に説明できる。
- (3) 分極特性の測定結果によれば、カソード分極抵抗は比較的小さく、一部の電位域で $T_{a/Fe}$ 則が成立する。水素化物層はアード分極に際し活性態、不働態転移に影響を

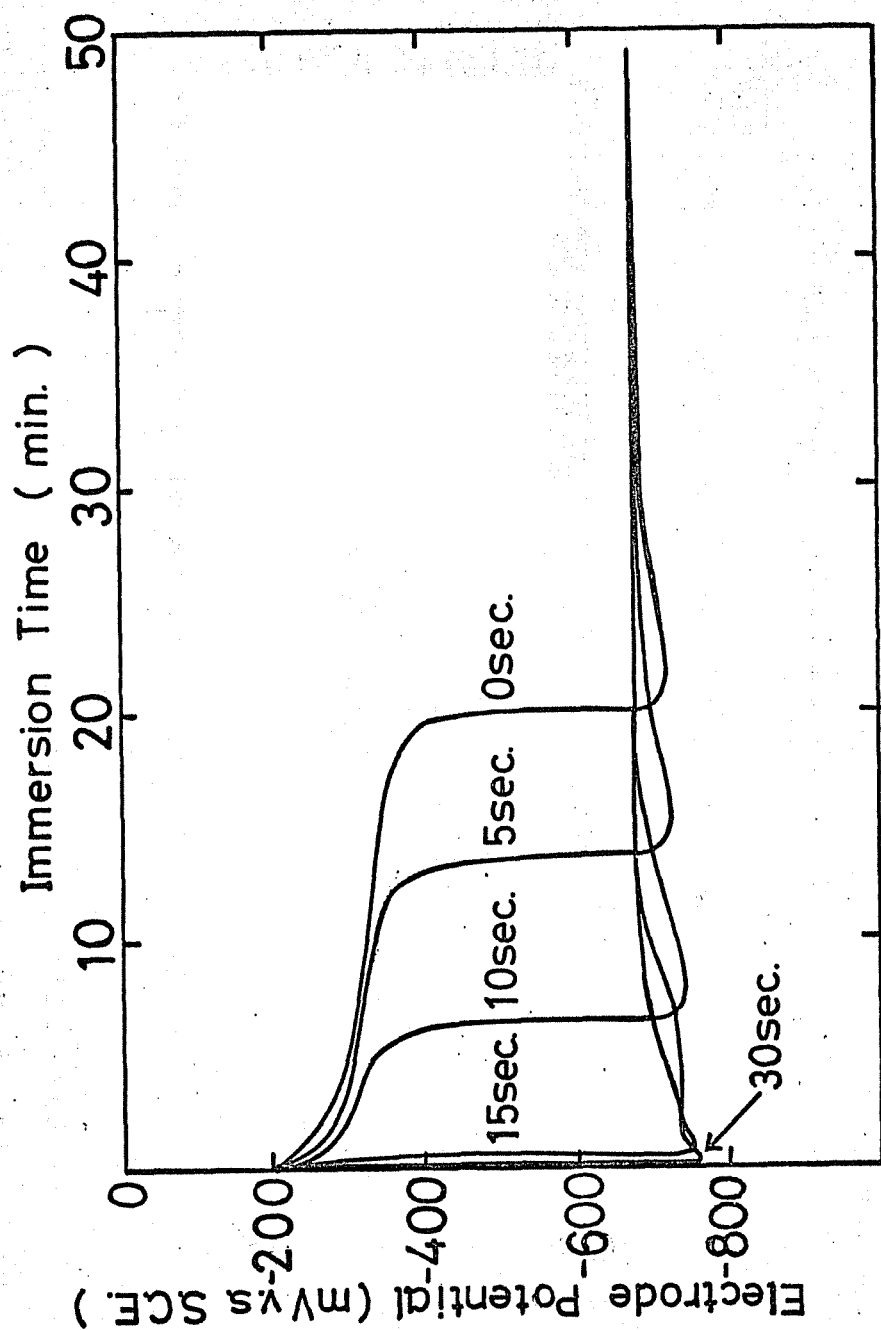
与えるが、カソード分極特性にたいする水素化物層の影響はあまり明瞭でない。

(4) 自然腐食速度は温度の上昇とともに増大し 30°C 以下では放物線則、それ以上の温度では直線則にしたがう。水素化物のない状態の活性化エネルギーは約 7.2 Kcal/gi mol. 水素化物の存在によって $11.5 \text{ Kcal/gi mol.}$ と変化することが観測された。

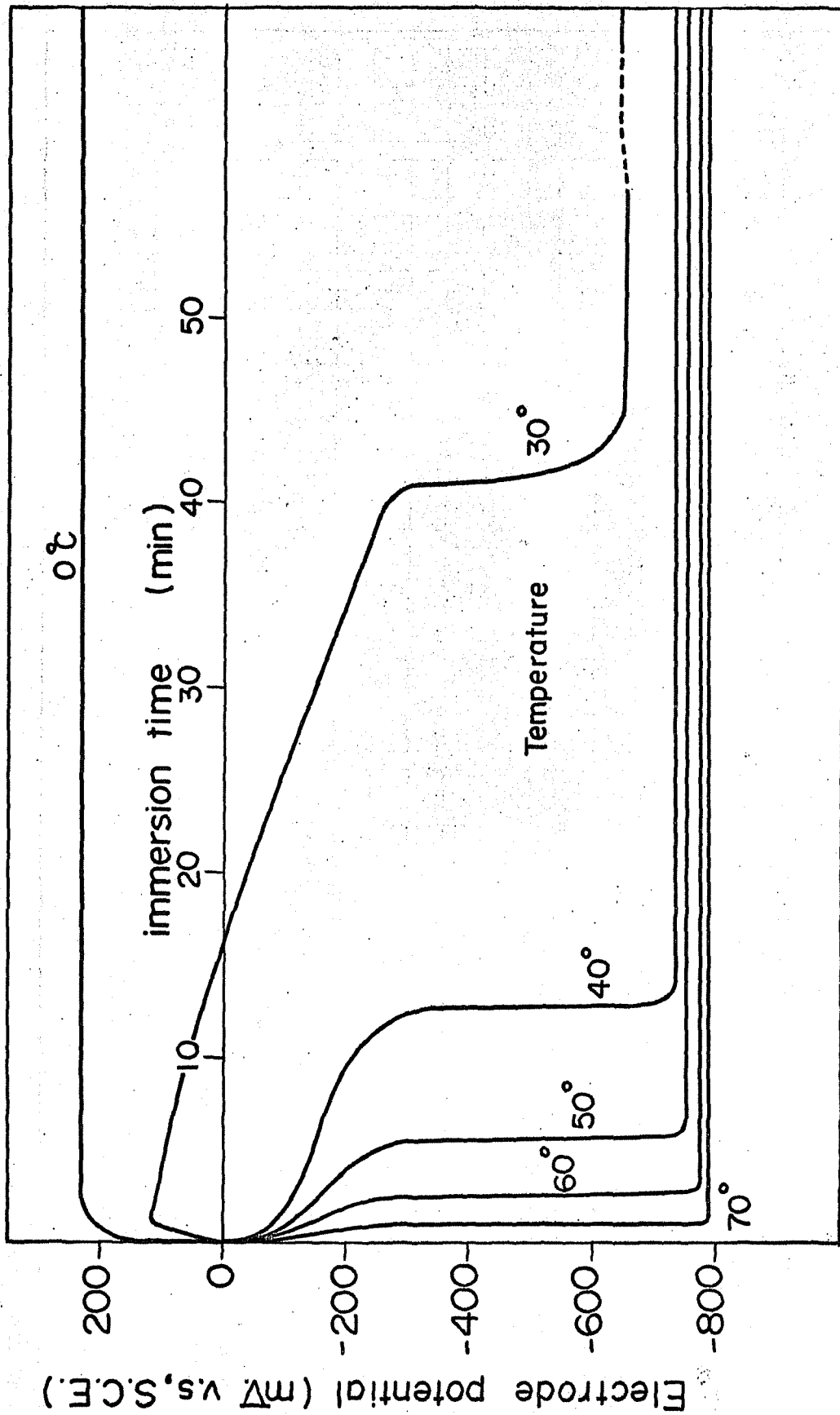


図(2-1)

電解セル及び測定装置概略図



図(2-2) 活性化処理時間を変えた際のナタンの30°C
1N-H₂SO₄中での自然電極電位経時変化



図(2-3) 75% HCl 中で温度を変えた場合の活性化処理をしない
タタンの自然電極電位の経時変化

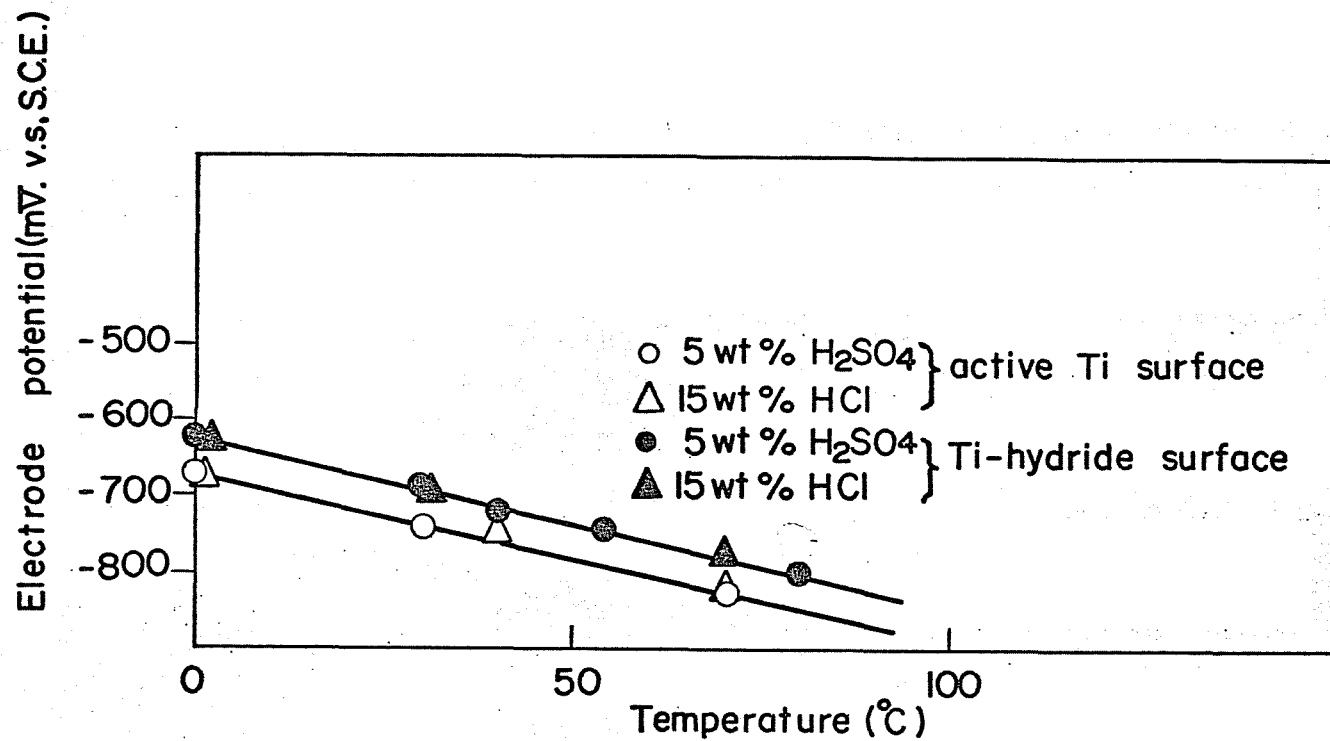
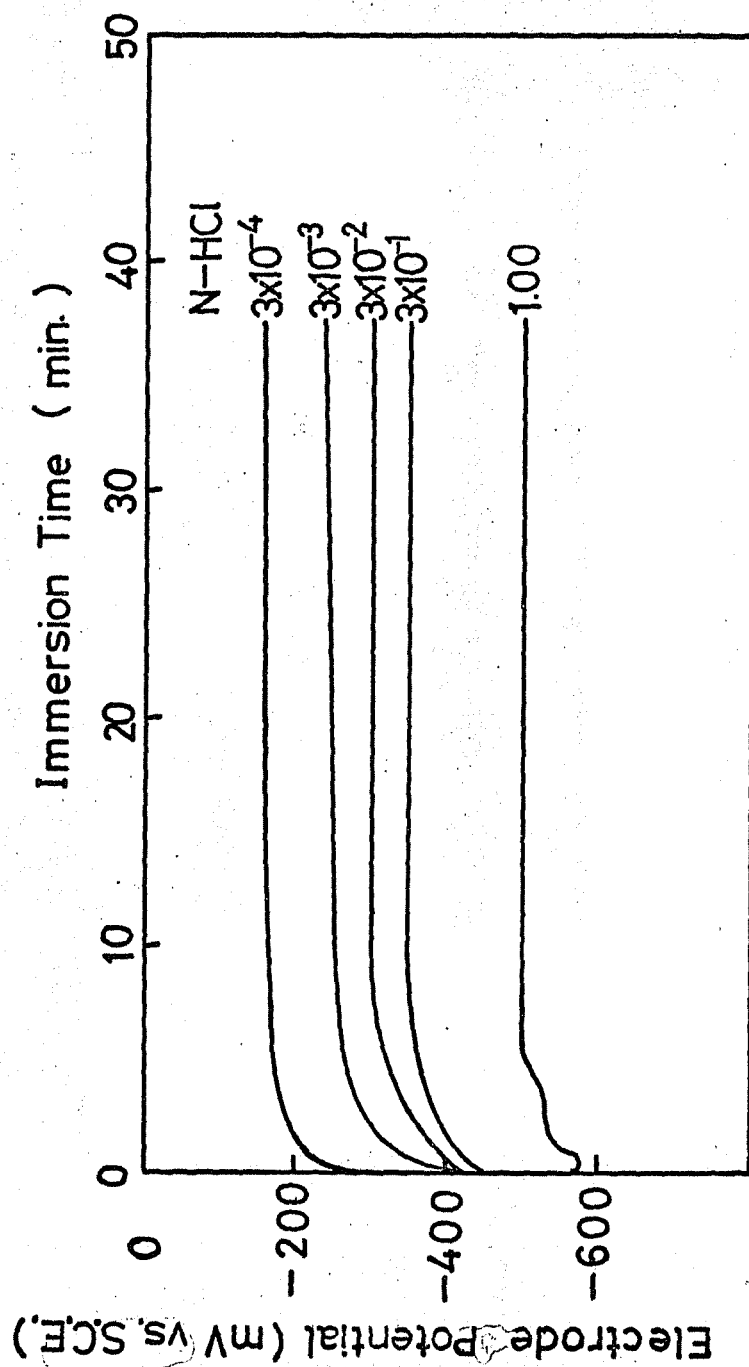
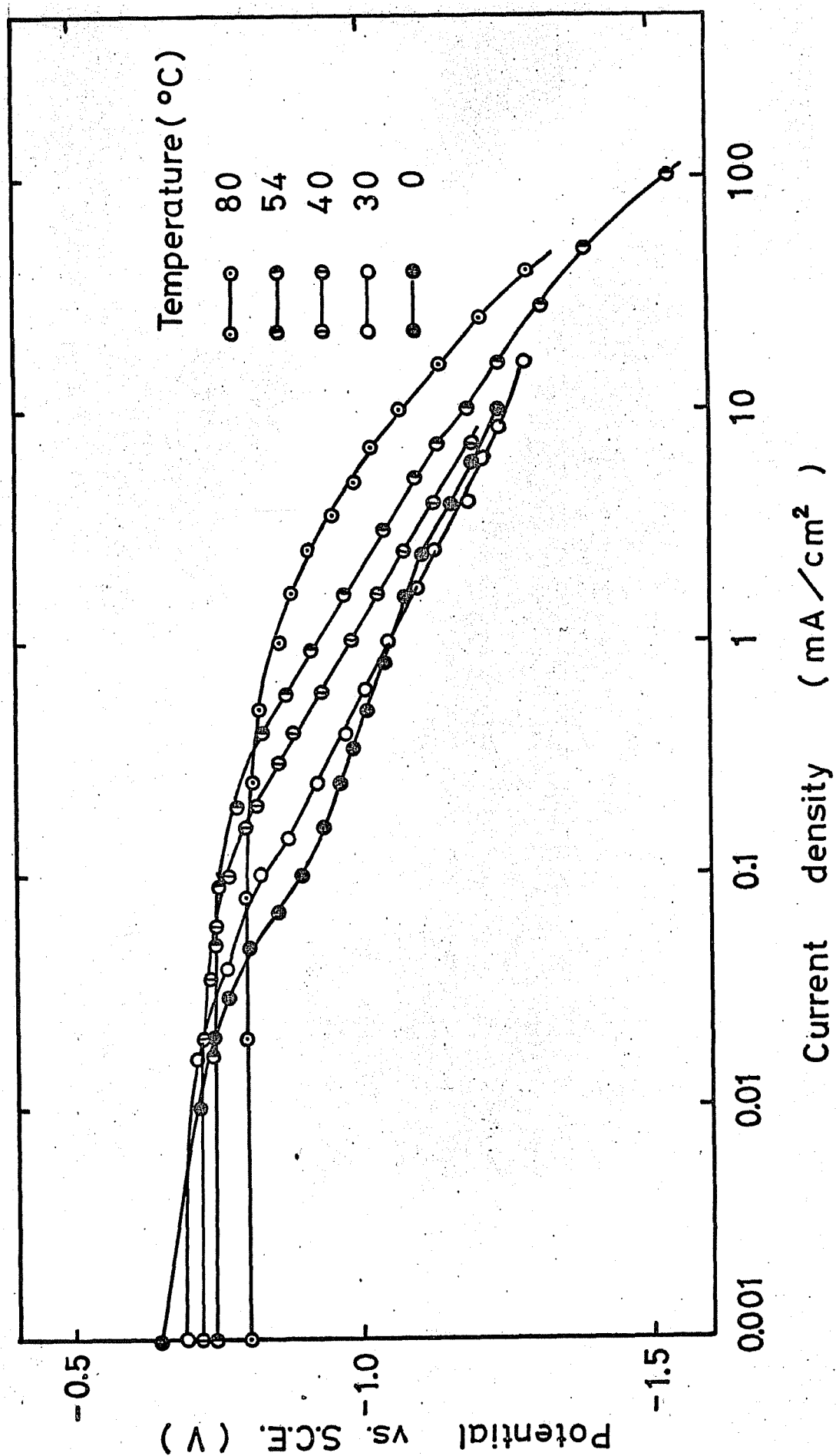


図 (2-4) 表面に水素化物層を形成したチタンの
各温度における自然電極電位の貴方向への変化



図(2-5) 塩酸濃度を変えた際の活性化サテンの
自然電極電位の経時変化



図(2-6) 1N-H₂SO₄ 中でのタタンのカソード分極曲線

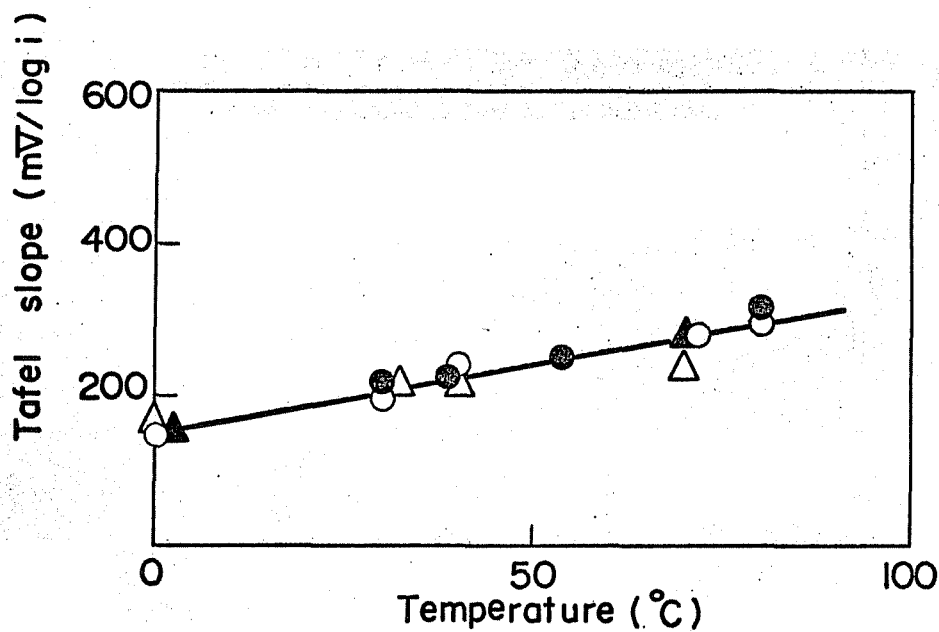
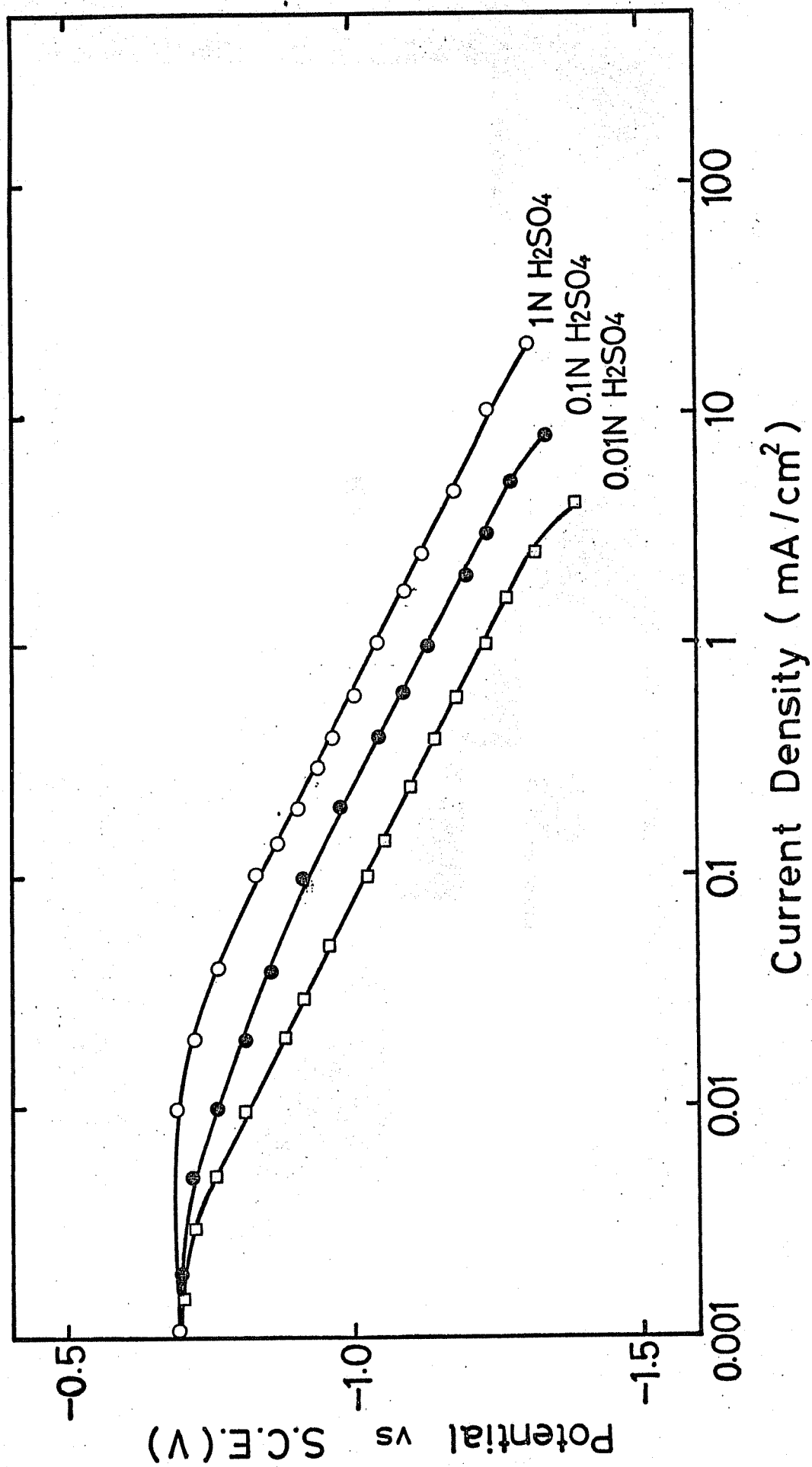


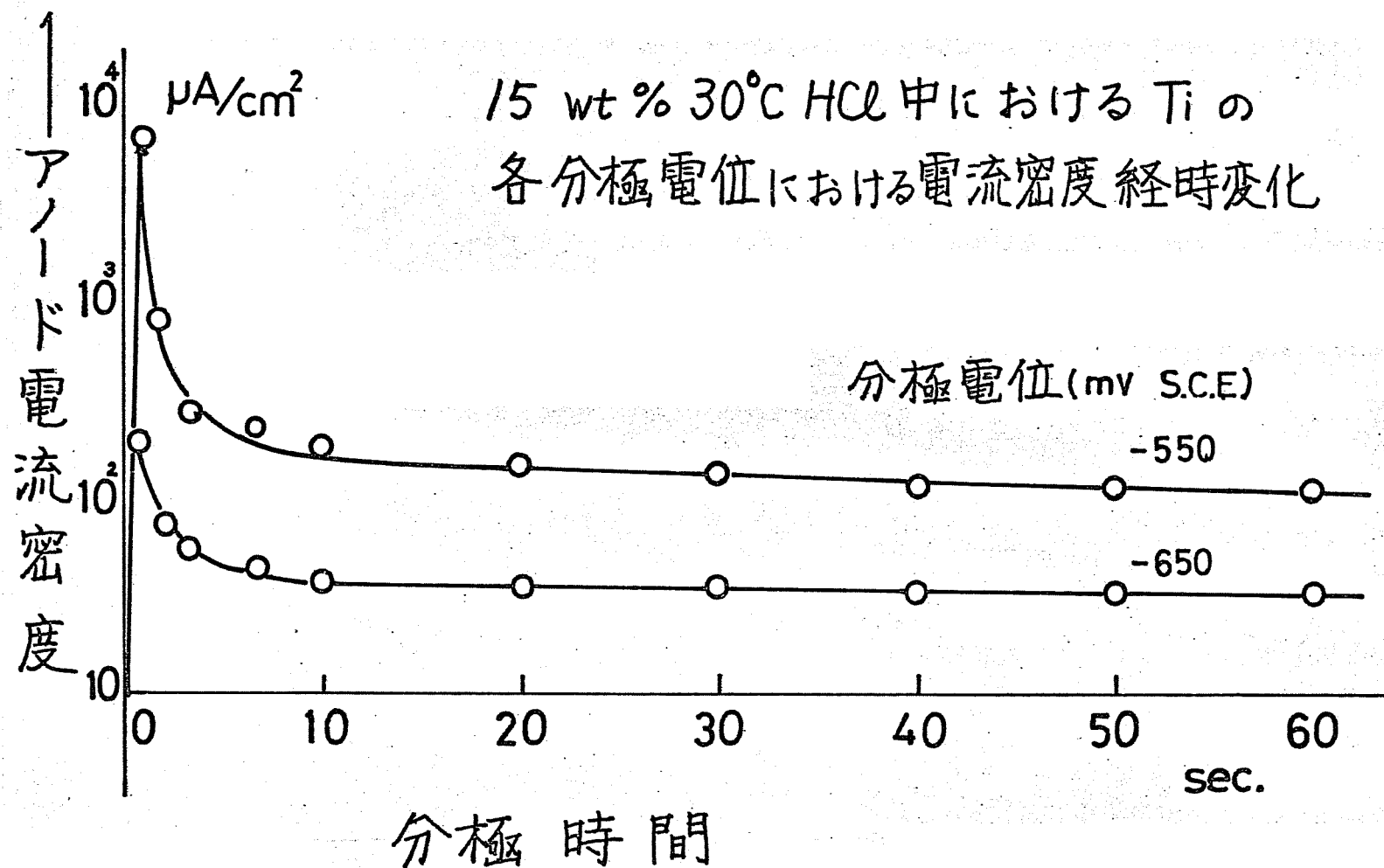
図 (2-7)

15% HCl, 5% H₂SO₄ 中でのナタンの温度を変えた場合の
ターフェル傾斜の変化

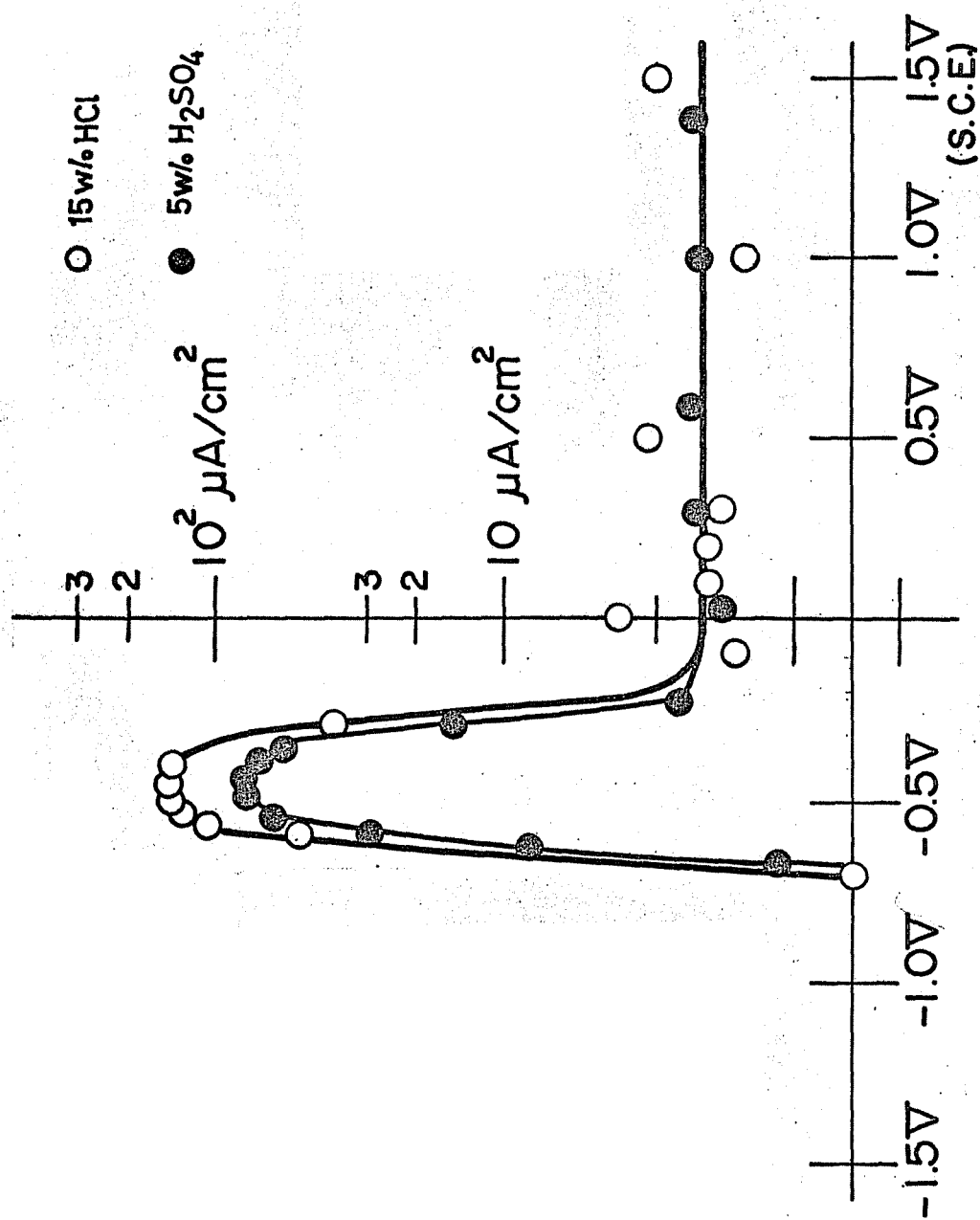
- 5% H₂SO₄ } カソード電流増大時
- △ 15% HCl }
- 5% H₂SO₄ } カソード電流減少時
- ▲ 15% HCl }



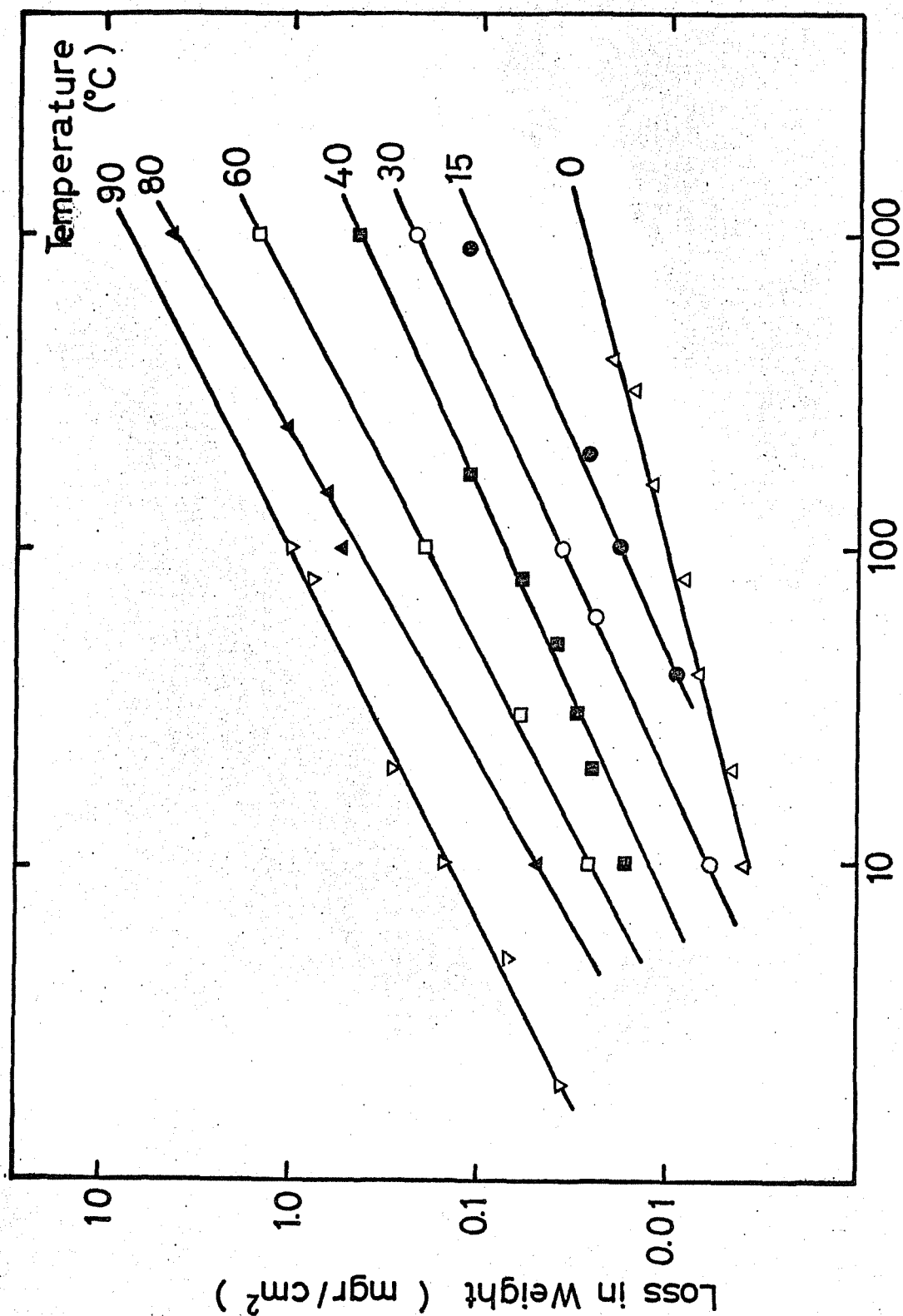
図(2-8) H₂SO₄ 中でのチタンのカソード分極曲線



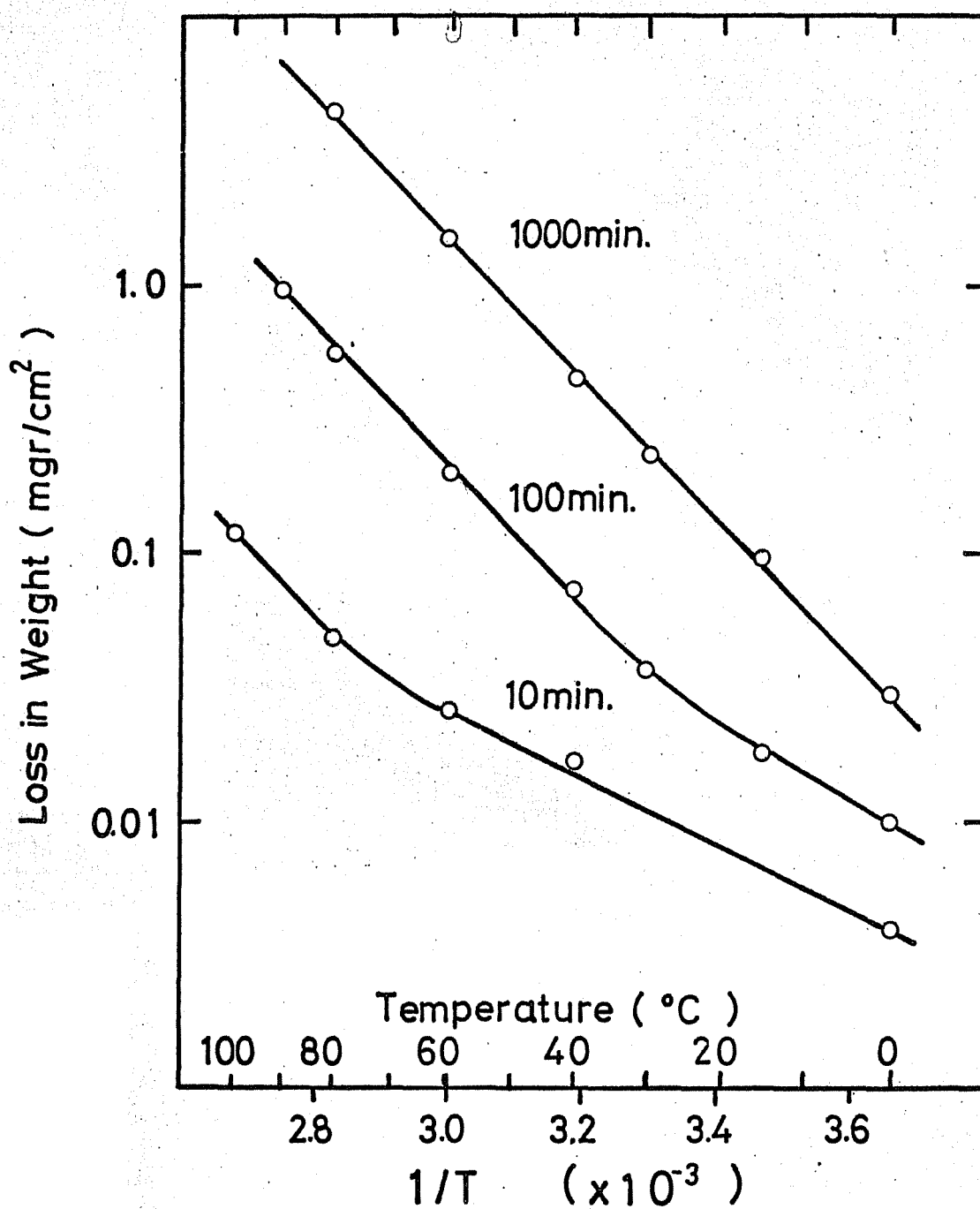
図(2-9)



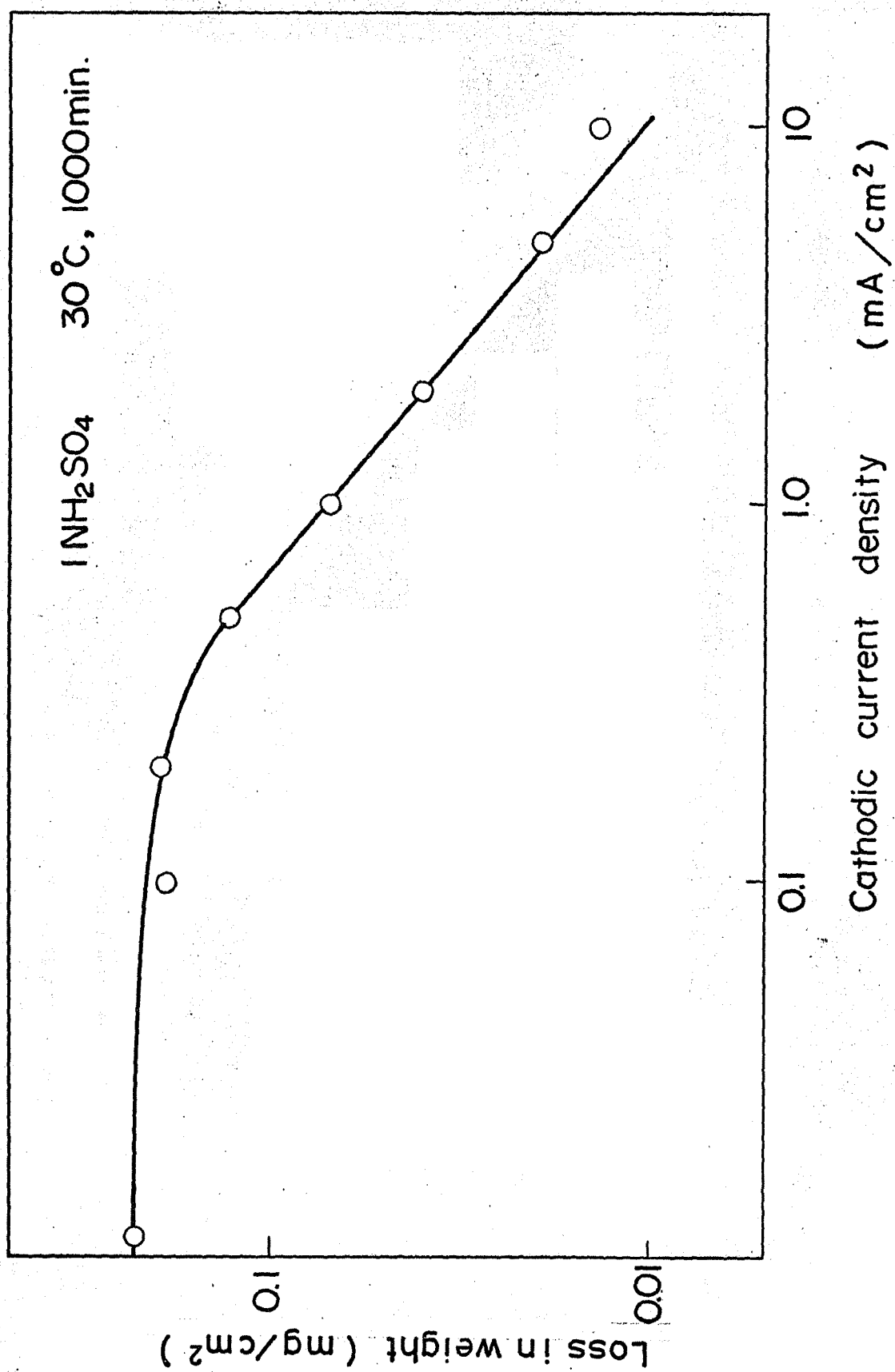
図(2-10) タitaniumのアニード分極曲線



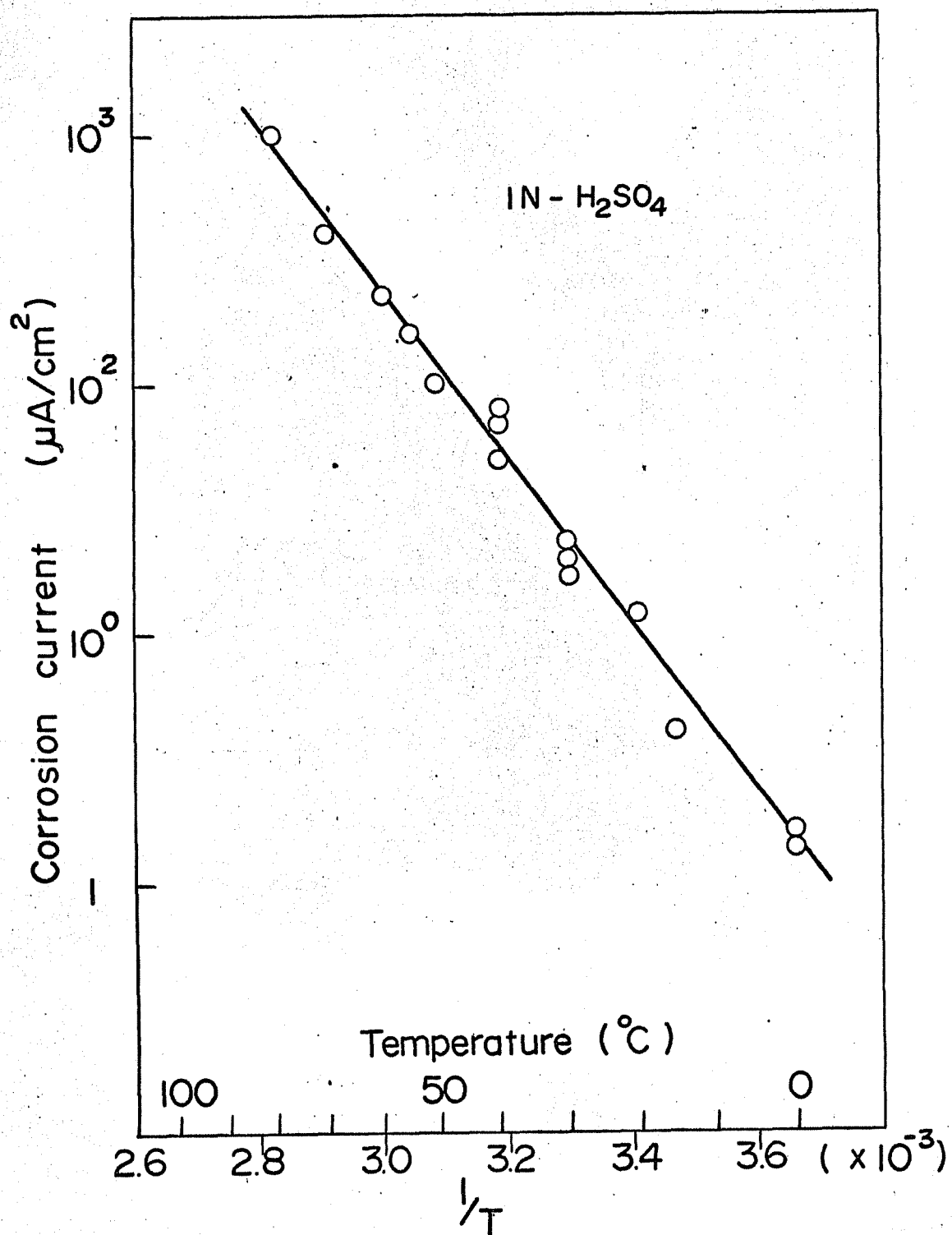
図(2-11) 1N-H₂SO₄ 中での自然電極電位における
チタンの溶解



図(2-12) 溶解速度に及ぼす
水素化物の効果



図(2-13) タitanの溶解速度に及ぼすカソード電流密度の影響



図(2-14) 1N-H₂SO₄ 中での腐食電流

第 3 章 腐食及び電解時におけるチタンの水素吸収

3. 1 緒 言

チタンを酸化剤の存在しない溶液中で自然腐食させたり、カソード分極したりすると、その表面に水素化物が形成され、チタンの電気化学的挙動に種々の影響を与えることは前章に於て述べた。このような水素化物層の形成は表面から材料の内部に何かうま相当深く進行する。

この章に於ては、まず、このような水素吸収過程の全容を検討する目的で、電解液中で種々の条件において処理したチタン中の水素の吸収量を真空加熱抽出法によつて求めてみた。さらにその水素化物中の水素の濃度分布を新たに開発したエッチング法により決定することを試みた。また、水素化物の水素濃度の変化による構造の変化を電子顕微鏡、走査電子顕微鏡、およびX線回折などの諸方法によつて検討した。

3. 2 実験方法

3.2.1 チタン中への水素吸収の方法

試料としては(2.2.1)で述べたのと同じものを使用した。特にチタン表面の酸化皮膜は着るしく水素吸収を妨げるので、エッチングによって完全に除去した。電解液はいずれも実験のつど調整したが、溶存酸素によって試料表面が酸化されるのを防ぐためにあらかじめ白金網電極により500mAの電流で試料室内を電解し水素飽和とした。電解セル、電解実験装置は(2.2.2)で記述したものと同様である。電解液は、酸性、中性、アルカリ性のものを使用した。このうち、酸性電解液としては主に1N-H₂SO₄を使用し、中性電解液としてはNa₂SO₄、及びNaClの所定濃度の液を作成した。さらにアルカリ側の測定には1N-NaOH溶液を使用した。測定温度範囲は0°~100°Cであり、室温以下の温度は電子冷却器により恒温に保った。電流密度は外部電流を流さない自然腐食状態から、100mA/cm²の電流密度のカソード分極におけるまでとした。

3.2.2 チタン中の水素量の測定

種々の条件下において所定の時間水素吸収を行なった試料を蒸溜水とアセトンによってそれぞれ洗浄し、次に述べる方法によって吸収された水素量及びその濃度分布

を測定した。

3.2.2.1 真空加熱抽出法

チタン表面に形成された水素化物中の水素の全量を決定するために、図(3-1)に示すような装置を用いた。チタン水素化物は真空中で加熱すると容易に分解して水素とチタンとなり、水素は真空中に放出される。さらに一部の水素はチタン試料全体にほぼ均一に溶解し、外部水素と平衡に達する。この平衡圧は、温度によって一義的に決定される。この装置は真空排気系、試料加熱部、水素圧測定部の三つの部分に分けられる。石英ガラス製のセル中に入れられた試片はあらかじめヒックマン型油拡散ポンプにより $10^{-6} \sim 10^{-7}$ mmHg の高真空にひかれる。

油蒸気により、試料表面が汚染されないように、拡散ポンプの前には液体窒素冷却によるトラップが入っている。

真空度は、熱電離真空計により試料加熱部直前において測定を行なった。その後、セル全体が電気炉によって 900°C 程度まで加熱されるが、温度はセル内部の熱電対によって試料表面上において直接決定される。加熱により、水素化物が分解されて水素が放出されてくるが、その圧力はマノメーター指示により直接決定される。マノメーター管内部には蒸気圧の極めて低い拡散ポンプ用油(比重0.903, at 20°C)が入っており微少水素圧(0.1 mmHg)でも測定可能である。その後、 900°C より、ほぼ 600°C 前後まで温度を下げながらその間の各温度に於て平衡水素圧を求め、試料への溶解水素と放出水素との和から水

素化物中の水素量の決定を行なった。

平衡水素圧と、チタンへの溶解水素濃度との関係は、McQuillan⁽¹⁾の平衡データを使用した。

3.2.2.2 エッチング法

真空加熱抽出法によつてチタン中の全水素量の決定はかなりの精度で迅速におこなうことが可能である。しかしながらこの方法によつては、水素濃度分布までは求めることはできない。これについては従来は主に計算によつてある水素濃度分布の形を仮定し、それから間接的に決定するという手法によつてゐるをえなかつた。

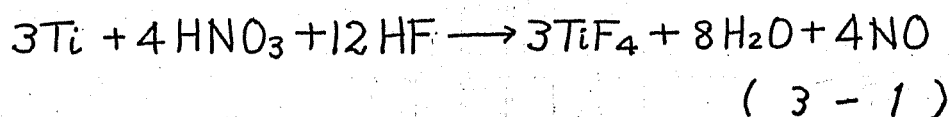
これに対し著者は、チタン試料をその表面から一定厚さだけ溶解させ、その際の金属水素化物の分解によつて遊離してくる水素を捕集しその量から溶解した水素化物層中の含有水素量を求めるという方法を考案し、以下の実験に使用した。また一方水素化物量は溶解前後の重量差から求め、この二つの量からその厚さに於ける平均のチタン・水素の比率を決定する。この操作を段階的に繰り返すことにより、水素濃度分布が決定される。溶解する厚さを適当に加減することによつて充分精度よく分布が求まる。

エッチング液としては、チタン水素化物を溶解し得る酸ならば何でもよいと考えられようか。溶解があまり早くないこと、水素が再びチタンの地金に吸収される可能性があるので、水素化物のみを溶解できる酸がもっとも好ましいことになる。しかも水素化物を作っていないチ

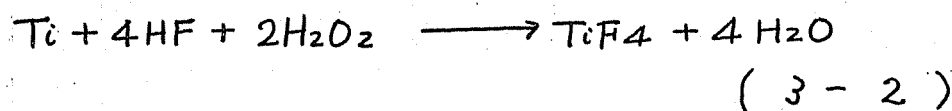
タンの溶解ができるだけ遅いことが望ましい。試行錯誤によりこのような目的に使用する酸として、フッ化水素酸が適当であることをまず確かめた。また均一に試料表面全体にわたって溶解する点でもフッ化水素酸もしくはこれをベースとするエッチング液が適当であることがわかった。金属の溶解によつて発生してくる水素は適当な復極剤、すなわち、酸化剤があればその発生を防止することが可能である。

この酸化剤を前述のフッ化水素酸に混合しておくことにより、水素化物から水素に酸化せず、金属の腐食による水素発生のみを抑制するという選別効果を期待できる。このような酸化剤の候補としては HNO_3 , H_2O_2 , CrO_3 等などが上げられる。ちなみに Bijlmer⁽²⁾によれば、このような酸化剤を含むフッ化水素酸中でチタンを溶解すると次のような反応に仕掛けられる。

硝酸の場合



過酸化水素の場合



エッチング速度、及び処理後の試料表面の平滑度、さらに溶液の取り扱い易さ等の見地から種々の濃度のフッ酸、及び酸化剤の濃度について試験を施した結果、 HF , 1.2 wt %, HNO_3 , 2.0 wt %, ないしは HF , 1.0 wt %

, H_2O_2 , 2.0 wt%, の水溶液が、この実験の目的にたいして最も満足すべき結果をもたらした。この測定法の信頼性を確認するためには、真空加熱抽出法との比較校正によったが、両方法の測定値の一致は満足し得るものであった。

測定は、エッチング液中に倒立したビュレット中にあらかじめ溶液を満して置き、ビュレット下部の試料溶解部で一定時間ずつチタンを溶解し発生してくる水素をビュレット中に捕集し、水素-溶液界面の読みから水素量を求め、気圧、温度補正をした後、チタン、水素比を決定した。エッチング液は希薄なフッ酸であるため、ガラス製ビュレット内部を侵し、その体積測定に誤りが生ずるため、度々交換し、また一連の測定毎に補正をおこなった。

3.2.3 水素化物の構造の解析

チタン表面に形成された水素化物層の構造、水素化物の分布、および深さ方向へのチタン格子定数の変化等を透過電子顕微鏡、走査型電子顕微鏡、電子線回折、および、X線回折等の手段により決定した。

3.2.3.1 電子顕微鏡による観察

チタンによる水素の吸収性能は、その表面の構造、すなわち、酸化皮膜、結晶粒、表面粗度、および種々の欠

相等の影響を大きく受けている可能性がある。このようなミクロな見地から、電子顕微鏡による直接観察は重要な意義をもっている。ここでは目的とする試料面をアセチルセルロースフィルムに、酢酸メチル溶剤により転写し、カーボンの傾斜蒸着からレプリカを作成した。使用した電子顕微鏡は、明石電機製作所製の加速電圧50kVの透過型電子顕微鏡である。

また、本研究に使用したチタン試料は、厚さの5mmである。このため、試料断面の観察は、この透過型電子顕微鏡によってもレプリカの作成が困難であるため、走査型電子顕微鏡により直接観察をこなった。

3.2.3.2. 電子線回折

極く表面層におけるチタン水素化物の構造を調べる上で電子線回折は他の方法で得られない重要な知見を与える。溶液からチタン中への水素吸収は、試料表面の極めて薄い層の影響を受け、その後の水素濃度分布にも多くの効果も及ぼしていると考えられる。こうした見地から、目的とする試料表面を反射電子線回折によって観察した。

使用した装置は、電子顕微鏡観察に用いたのと同様の明石電機製作所製のものである。

なお、カメラ長同定用の試料として厚さ約5000Åの金の薄膜を使用した。

3.2.3.3 X線回折

チタンが水素を吸収するにしたがって、その格子定数

は変化し、さらに高濃度の水素を吸収すると、水素化物を生じ相変態を起すことは、高温における反応によって多く α 研究がなされている。しかしながら常温で溶液中での反応による水素吸収を起したチタンについて α 研究はほとんどなされておらず、水素濃度が、試料の深さ方向に変化する場合は、その格子定数が α のように変わるかを調べることは、水素の拡散を研究するうえで、重要な情報をもたらしてくれるものと思われる。さらに多結晶質の試料においては、その表面には種々の指数の面が出現しており、この面の違いによって水素吸収挙動は変わるものと予想される。そういった点について前項の電子線回折とあわせてX線回折実験をこなすみた。使用したX線発生装置は理学電機製D-6C型である。測定はNiフィルターで単色化した $\text{Cu K}\alpha$ 線(波長 $1.5405\text{\AA}$)を使い、デイフラクトメーター法によって格子定数の測定を行なった。

3.3 実験結果

3.3.1 チタン中への水素の吸収量とその分布

一定時間、カソード分極処理を行なった試料を蒸留水に洗浄し、アセトン乾燥させた後、種々の測定実験を行なった。エッチングによって水素化物を取り除き、その量を両対数座標にプロットすると直線上に載ることかわかる。すなわち、水素化物の厚さ X 、時間 t とすると、次

式で表わされることかわかる。

$$X = at^b \quad (3-3)$$

温度 30°C の $1\text{ N-H}_2\text{SO}_4$ 中で水素化物を形成させると、図(3-2)に示すように、カソード電流密度を変えた場合、電流密度が増大するにつれて、グラフの傾斜が緩くなつてくることかわかる。すなわち、電流密度が増大するにつれて、水素化物層の形成速度は増大するが、直線的な成長から放物的なものへと移行することかわかる。しかしながら、温度を上げた場合には図(3-3)に示すように、低温で放物的であった 10 mA/cm^2 の電流密度でも、直線的になり、また一方、 1 mA/cm^2 の電流密度では、形成速度は増大しても直線的なものには変化がないことかわかる。

外部電流を流さない自然浸漬状態においても水素化物層は形成される。この場合の吸収水素はチタン溶解の局部アノード反応にもとづく局部カソード反応としてのものとしてチタン水素化物を形成するのである。図(3-4)に、この自然腐食状態における水素化物形成を種々の温度で生ぜしめた場合を示す。どの温度においても、直線的に水素化物層の厚さが増していくことかわかる。温度が高いほど局部アノード溶解が増大し、それに伴って水素発生が盛んになるため、当然水素吸収が増大する。また一方、チタン中での水素の拡散速度も大きくなる。溶解による水素化物形成は拡散が重要な過程となると考えられるから図(3-5)に示すように温度の逆数の関

数として水素化物層の厚さをプロットすると、ほぼ直線的に表わすことができる。図には電解液投入後1000分の水素化物量を表わしたものである。同じ図に溶液中への千タンの溶解量も示したが、水素化物量と密接な関係があることがわかる。低温では、溶解量がこの直線からはずれてくるが、これは速度則の違いのためと考えられる。

真空抽出法によつて図(3-2)と同じく電流密度を変えた際の吸収水素量を測定した結果を図(3-6)に示すが、ほぼ同じ傾向を示していることがわかる。水素化物層の厚さの変化に比して吸収水素量の方が電流密度による変化が著しいが、これは電流密度によつて水素化物層中の水素一千タン比が異なっているためである。電流密度の大きいところでは、水素吸収量の少ない初期の部分で、放物線則からのずれが観測されているが、この部分についての詳しい実験は第5章に行なう。さて、水素吸収量と水素化物層の厚さとは、時間的增加量においても同じ傾向を示すとは限らないことがわかるが、これは水素濃度分布の違いのためである。

エッチング法によつてその表面から水素濃度を決定したが、種々の電流密度によつて時間的にその変化を追跡した。図(3-7)～図(3-12)までに30°Cの1N H_2SO_4 中における各時間での水素濃度分布を示す。どの電流密度においても水素の分布は、他の物質の拡散とは異なつて非常に特殊な形をしてゐることがわかる。すなわち、どの時間においてもその分布は、表面付近の TiH_2 (こゝでは濃度は全て水素一千タンの原子数比とし

て表わされている)から減少し、いったん濃度変化のすくない平坦な部分($T_{H1.9} \sim T_{H0.95}$)が続いた後、さらに減少し濃度零となる。

電流密度をパラメーターとした濃度分布の違いを図(3-13)に示すが、水素進入深さの変化があまり目立たないのに比して濃度変化の平坦な部分の値が増加するという傾向を示している。一方温度を上昇させた場合の結果を図(3-14)に示す。これは 10 mA/cm^2 の電流密度で、1060分間水素吸収させた試料についての測定であるが、この場合には、濃度の増大よりも水素進入が大きくなっている。温度上昇によって水素の拡散速度が増大することから当然の事である。温度が 60°C 以上になると、水素化物層の厚さは、それ以下の温度での増大に比べ小さくなるが、これは溶解反応によって水素化物層の分解が、温度の上昇にともなって著しくなるためである。溶液温度が 90°C 近くになると、 10 mA/cm^2 程度のカソード電流密度でも腐食を抑えることはほとんど出来なくなり、水素吸収速度も自然浸漬によって形成される水素化物の速度とほぼ、同程度になる。この自然浸漬の場合の水素濃度分布を図(3-15)に示す。温度がほぼ 60°C までは極めて緩慢であることが解る。この場合の水素化物層厚と、吸収水素量とをそれぞれ図(3-4)及び図(3-16)に示すが、両方とも全く同じ傾向を示しており、どの温度に於ても直線的に増大していることが明らかである。

3.3.2. 水素を吸収したチタンの構造

典型的な水素濃度分布をもつ試料について、その構造の変化を調べてみた。一例として、 30°C の $1\text{N-H}_2\text{SO}_4$ 中で $50\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で約 900 分間水素吸収させた試料の濃度分布を図(3-17)に示す。これは表面から 1μ までは TiH_2 から $\text{TiH}_{1.0}$ へと減少し、さらに 10μ 程度までは $\text{TiH}_{1.4}$ へと緩く変化する平坦部を経て、再び急激に濃度零となる 15μ 前後の深さまで減少するという濃度分布を示している。この試料の断面を走査電子顕微鏡にて観察した写真を図(3-18)に示す。これは、水素化物層断面をエメリー紙 500 目、バフ研磨後、 $\text{HF } 2\text{wt}\%$ 、 $\text{HNO}_3 \cdot 4\text{wt}\%$ の溶液中で 2~3 秒間エッチングして、水素吸収層を見えやすくしたものである。水素化物層は機械研磨によっても、その層は極めて硬度が高く、チタン下地に比して研磨度が異なり、判別し易いが、またエッチングによっても黒色の層として明瞭に区別される。

さて、表面層から順次 X 線回折により、この試料の結晶学的な構造を調べてみた。その回折パターンは図(3-19)に示すようになっていた。図(3-17)中の番号と図(3-19)のパターンの番号がそれぞれ対応している。すなわちこの番号の面について X 線回折実験をおこなってみた。

この結果、水素化物表面はほぼ TiH_2 に相当する水素濃度であるが、面心正方格子の δ 相といわれている水素化物であり、その格子定数は $a=4.48\text{\AA}$ 、 $c=4.37\text{\AA}$ の値をもっている。 $\text{TiH}_2 \sim \text{TiH}_{1.9}$ にある範囲では、この

δ 相と面心立方格子の γ 相とが共存していると考えられるが、この部分は極めて薄い層であるため、X線ではそれより深い層の部分の影響が出てくるために分離は困難である。この部分の分析については電子線回折によって詳細に調べてみた。その結果については後述する。さらに $TiH_{1.9} \sim TiH_{1.54}$ までは面心立方格子の γ 相が一相だけ存在し、格子定数 a_0 は $4.43 \text{ \AA}$ から $4.41 \text{ \AA}$ まで、連続的に減少していく。この γ 相部分が濃度変化の少ない平坦部にほぼ対応している。この濃度以下になると、 γ 相水素化物と水素化物のない α チタン相にもとづく回折線が表われてきて、 γ 相が混在していることがわかる。 γ 相の a_0 の値は $TiH_{1.54}$ 以下の濃度に於ても、も早変化せず、 α 相 α それにおいても回折線のずれは観察されない。水素濃度が減少するにつれて γ 相による回折線の強度は減少し、 α 相は急激に増大していく。

3. 4. 考 察

真空中加熱抽出法では試料全体の水素吸収量のみしかわからず、エッチング法によって濃度分布が決定される。しかし、この方法によっても、チタンの極く表面付近の濃度分布決定に於ては精度が充分ではない。この表面近傍の水素濃度は第5章において正確に決定されるが、その飽和濃度はカソード分極時の電流密度、温度、及び電解液の種類を変えた場合でもほぼ TiH_2 に相当すること

が確認されている。

カソード分極によりチタン表面に形成させた水素化物層の水素濃度分布は極めて特徴的である。すなわち、極く表面では、化学量論比に接近した TiH_2 層が形成されより内部で減少し、さらに平坦な部分が存在している。この部分の水素濃度は条件によって異なっているが、チタン-水素比率で $TiH_{0.75} \sim TiH_{1.9}$ までの値を取り得る。この濃度値は一般に温度が高く、カソード電流密度が大きく、又、水素吸収時間が長い程、大きな値をとる。同様の事が表面層の TiH_2 水素化物層の成長についても言える。それより更に内部になると、急激に水素濃度が減少して、 α 相のみとなる。X線回折の結果では、水素化物濃度が $TiH_{1.9}$ から $TiH_{1.54}$ までは体心立方晶の γ 水素化物一相であるが、それ以下の濃度では α 相と γ 水素化物の二相混合となる。 α 相中への γ 析出相は、加熱抽気法で得られたチタンではその水素濃度が60~40 atom%の一定しない非化学量論比の水素化物として得られている。この値を原子数比で表わすと、 $TiH_{1.5} \sim TiH_{0.79}$ となっている。この下限の値は、観測された平坦部の下限値 $TiH_{0.75}$ とほとんど一致している。研究者によつては γ 相一相だけの安定した均一性領域として48~63.3 atom%という報告もあるが⁽³⁾本研究ではそのような相は観測されなかった。均一性領域は、 $TiH_{1.9} \sim TiH_{1.54}$ の範囲で存在しており、格子定数 a_0 は、 $TiH_{1.9}$ の4.43 Åから、 $TiH_{1.54}$ の4.41 Åまで連続的に減少する。

$TiH_{1.54}$ 以下の濃度における析出 γ 相は、同じく体心

立方晶であるが、その格子定数には変化がなく、 $4.41 \text{ \AA}$ である。顕微鏡観察では、 $\text{TiH}_{1.54}$ 以下の混合相において水素化物の占める割合は、全水素濃度が減少するにしたがつて小さくなっていく。この割合から水素化物だけの水素含有量は TiH 前後が下限値であろうと考えられる。

$\text{TiH}_{0.9}$ の水素化物の格子定数 a_0 は $4.38 \text{ \AA}$ であることが大塚⁽⁴⁾、Brauer⁽⁵⁾らによつて報告されているが、この値は極く薄い水素化物層全体の厚さにおける平均の水素濃度値で計算されたもので明確な濃度分布はわからない。水素濃度 $\text{H}/\text{Ti} \approx 2$ の場合、この領域は電流密度が大きく、かつ充分長時間カソード分極した場合で、ほぼ完全に化学量論組成をしており、分極時間が長いほどこの領域は増大していく。この部分は面心正方晶格子であるが、この水素化物は δ 相と言われ、高温でしか存在しない⁽⁶⁾⁽⁷⁾と考えられているが、Irving⁽⁸⁾らの報告では逆に 40°C 以下で安定に存在することが確認されている。彼らの報告では、面心正方晶の均一相は 25°C では $\text{H}/\text{Ti} > 1.98$ において存在するが、チタンの純度によつてこの存在域が変るとしている。Irving らの使用したチタンは、パーク融解ヨード法精製のもので純度は 99.9% 以上である。同相は、Oka⁽⁹⁾らも報告しており、 99.8% のスポンジチタンによつて化学量論組成と考えてもよい $\text{TiH}_{1.998}$ の水素化物を得ている。

Gibb⁽⁶⁾⁽⁷⁾の得た TiH_2 は不安定であると報告されているがチタンの純度は 99.0% のものであった。

本研究で得られた表面の TiH_2 相の安定性に関する結果

は第5章で報告するが、室温では充分安定であり、 100°C 以上に加熱した場合にのみ徐々に分解していくことが認められている。

水素濃度が、 $2 > \text{H}/\text{Ti} \geq 1.90$ では面心正方晶と面心立方晶の、 δ 、 γ 水素化物の2相混合であるとされているが、本研究では認められなかった。X線回折像は、両相とも良く似ており、かつまた極めて接近しているため分離が難しい。ちなみに TiH_2 を面心立方と考えると、 $d_0 = 4.4471 \text{ \AA}$ となり、大塚の電子線回折による観測値の $= 4.46 \text{ \AA}$ 、及び岡らの立方晶と報告された値 $4.461 \text{ \AA}$ と極めて近い値となる。Irving らのその値は $4.444 \text{ \AA}$ と計算できる。X線では、目的とする極く表面層よりも深部の層の影響が回折線に現れてくる可能性があるため、電子線回折法によって比較してみたが、以上の結論を証明する結果が得られている。図(3-20)に示したように TiH_2 表層では、回折線の強い広がりが見られるが、これは立方晶から、正方晶への移行を証明しているものと考えられる。このような現象は、Jaffee⁽¹⁰⁾, Jakel⁽¹¹⁾らの報告にもみとめられている。

電子線回折によって、X線回折によって認められない回折線も見出されている。たとえば、チタンイオンが充分存在する場合に形成した水素化物層表面には、高温で酸化させたチタンの TiO_2 (ルチル) の回折線にほぼ一致する回折線が認められた。チタンイオンの存在しない溶液に与えられた試料からはこの回折線は知られていない。したがって、溶液中で形成された析出物が乾燥して、

TiO_2 となったものと考えられる。湿润条件下で成長した TiH_2 の乾酸化により、 TiO_2 の一変態であるアナターゼが生成するという説⁽¹²⁾もあるが、著者の場合その事実を未だ確認していない。

$\text{H}/\text{Ti} < 1.54$ に相当する領域では、 α 相と γ 水素化物の 2 相であることが確認され、 $\text{H}/\text{Ti} < 1$ の場合には、水素化物相のみを電子線回折した結果、格子定数 $a_0 = 4.41 \text{ \AA}$ の面心立方晶であり、その水素濃度は TiH が下限である。

カソード分極により、生成した水素化物層の水素濃度分布は、以上の結果から熱力学的なチタン-水素の P-C-T 線図、及び水素化物生成エンタルピー $\Delta H_{298^\circ\text{K}}$ から説明できることがわかる。 $\Delta H_{298^\circ\text{K}}$ は TiH_2 では $-19.15 \text{ Kcal/mol. hydride}^{(7)}$ であり、 $\text{ZrH}_{1.92}$ では $-40.5 \text{ Kcal/mol. hydride}^{(13)}$ であるため、ジルコニウムの方が低く安定であることがわかる。このために、ジルコニウムの方が水素化物が作りやすく、化学量論比に近いものが得られると予想される。図(3-21)は、前述と同様の実験を行い、ジルコニウム水素化物の水素濃度分布をエッチング法により求め、チタンの場合と比較したものである。これは 30°C の $1 \text{ N-H}_2\text{SO}_4$ 中で、カソード電流密度 10 mA/cm^2 として水素吸収させた試料を、 $\text{HF } 5 \text{ wt} \%$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ 2.7 wt} \%$ の溶液によるエッチング法により決定したものである。これによると、チタンと違って、表面の ZrH_2 層の成長が著しく早く、また深部での平坦部は存在していない。一方水素化物層自体の厚さはチタンに

比べて薄い。これは飽和水素化物中の水素の拡散速度が小さいためと考えられる。

水素と重水素では質量が2倍異なるために、チタンの水素吸収に於て、その同位体効果は極めて大きく現われるであろうと予想される。重水素を使用する場合は第5章で詳しく述べるが、予備的な検討として、重水素吸収させた場合の濃度分布をエッチング法によって求めた。

図(3-22)には、 $1\text{N}-\text{D}_2\text{SO}_4$ 中で $10\text{mA}/\text{cm}^2$ のカソード電流密度で1000分間重水素吸収させたチタンを、電解液温度をパラメーターとして示した。電流密度、及び水素吸収時間を同じにして $1\text{N}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 中で水素吸収させた場合の結果も示したが、明らかな同位体効果が認められる。各温度での浸入深さにおいてほぼ30%、濃度において30%、それぞれ小さいことがわかる。また、水素吸収量はどの温度においても軽水素に比してほぼ半分となっており、これより、重水素吸収速度は水素のそれに比べて $1/2$ の速度であることがわかる。

3. 5 結 言

本章では腐食条件ならびにカソード分極条件下においてチタン中に水素吸収を行なわせ、その吸収量を加熱抽出法、及び新たに開発したエッチング法によって水素化物中の水素濃度分布を求めた。さらに水素濃度の変化に伴う構造変化については、X線、電子線回折、及び

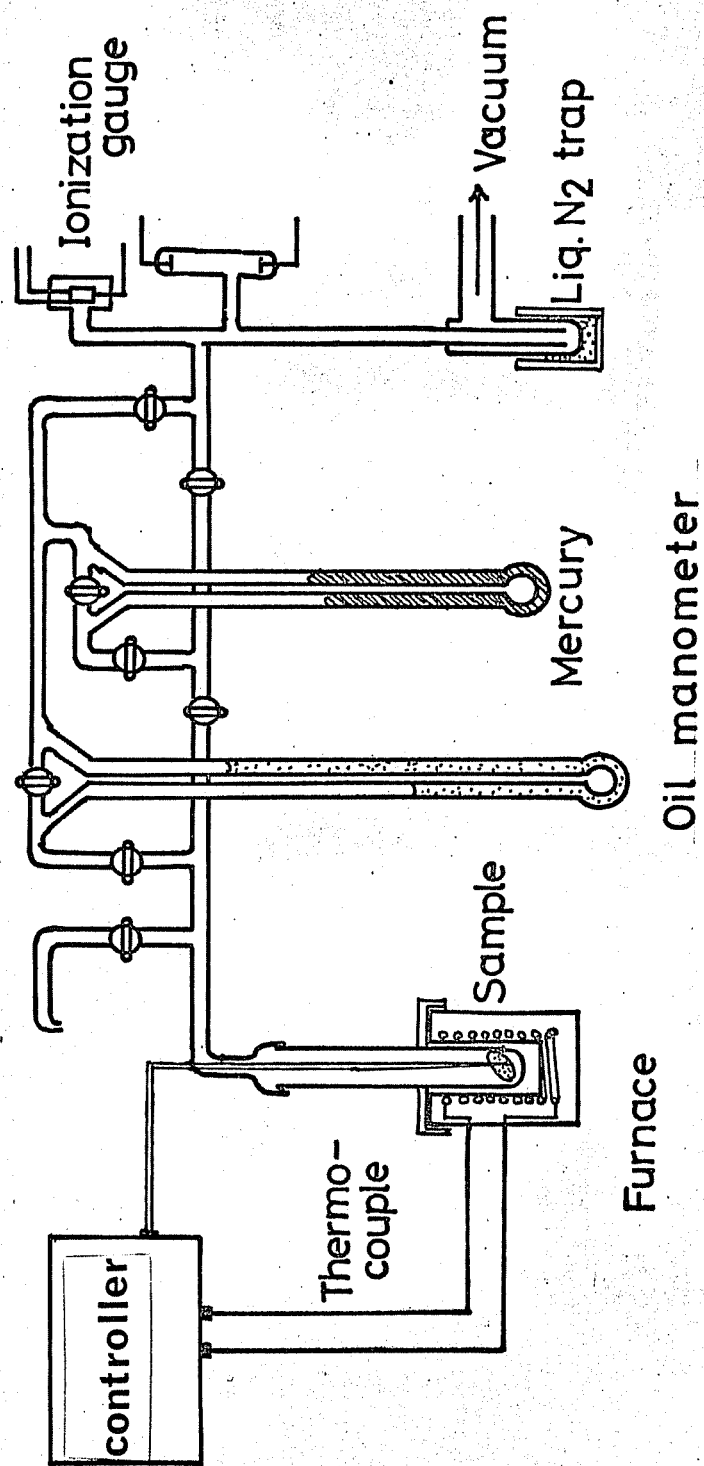
直接観察によつて調べた。

1) 水素吸収速度は、電流密度、電解液温度等の諸条件によつて変化するが、速度則は比較的速い速度の場合には放物線則、緩慢な場合は直線則にしたがう傾向を示した。

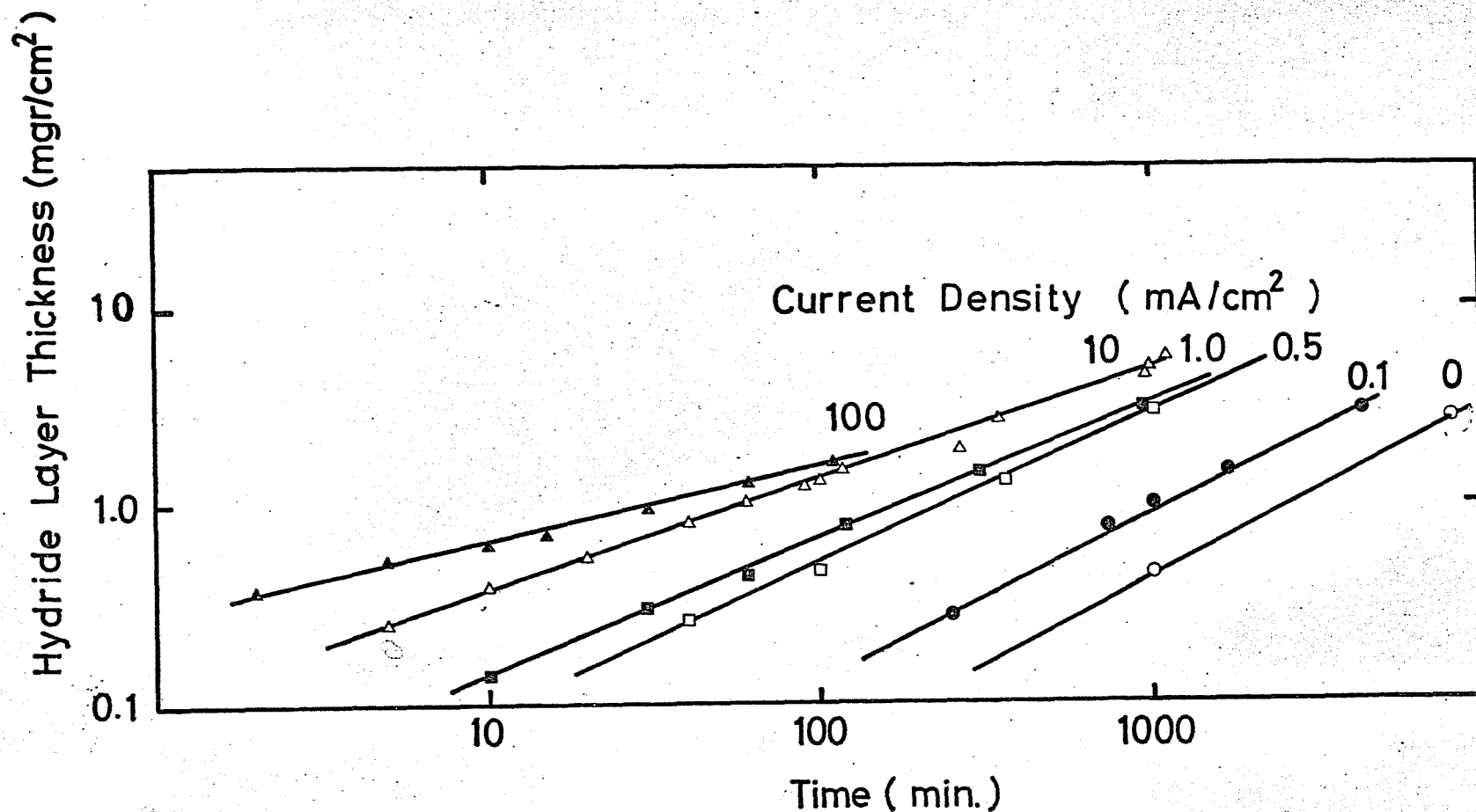
2) 水素化物層内の水素濃度分布は実験条件に左右されるが、定性的には Wagner の酸化層モデル、及び Mopoz などのモデルと一致しており、表面から内部に向かって停滞部をもたないつつ減少する形を示した。また水素化物の結晶学的な構造については Ti/H 比が約 1.5 以上では一層構造であり、それ以下では α 相と γ 析出相の二層構造である。

3) 極く表面では Ti/H の比はほぼ 2 に等しく、停滞部で 1.9 ~ 0.75 にわたる値が見出された。後者の値は水素化の時間、電流密度または電位、温度などによつて変わる。溶液濃度の影響はあまり大きくない。

4) 重水素の吸収速度は水素に比べて約 $1/2$ であり、同位体効果が著しい。

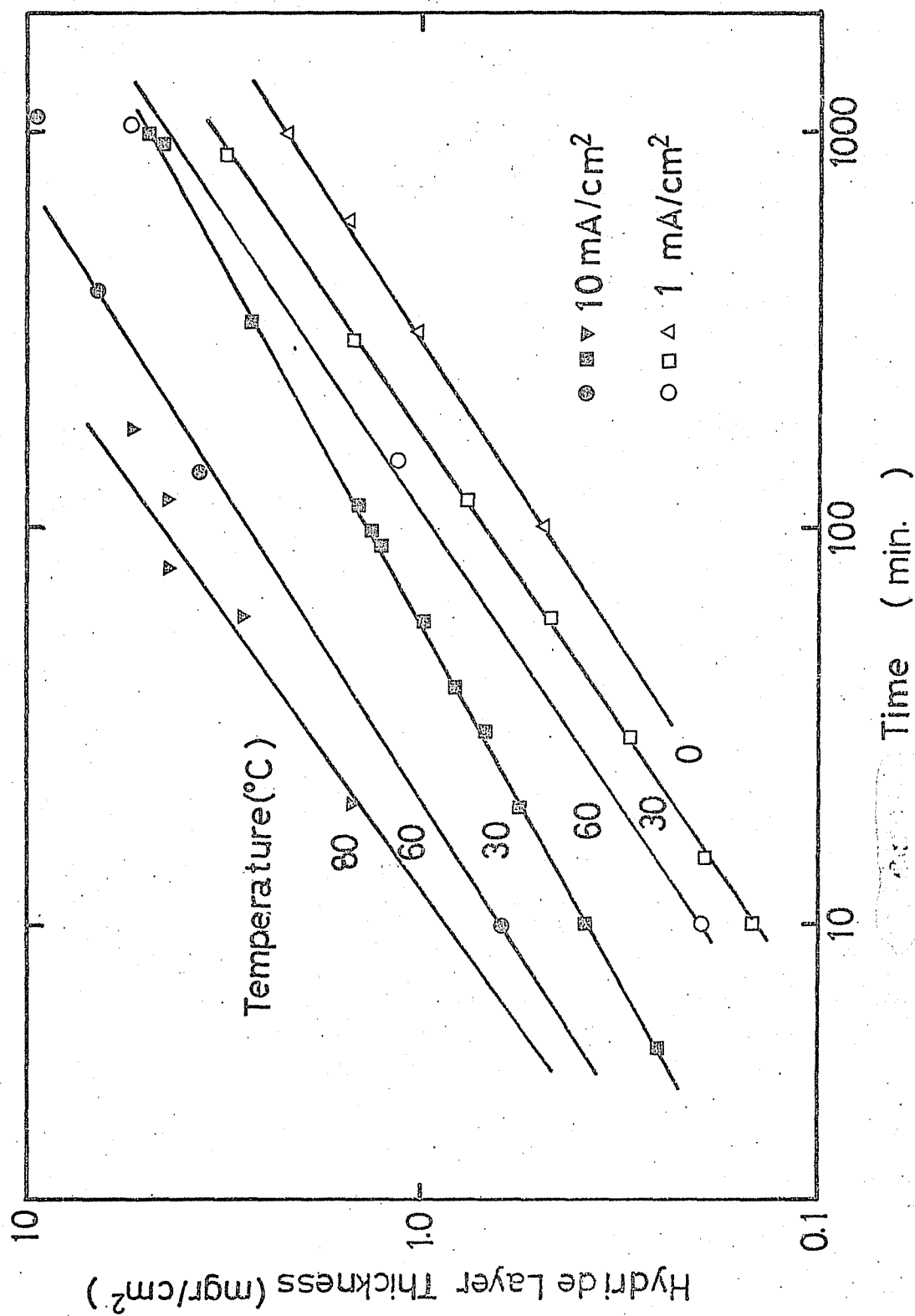


图(3-1) 試料中元素加熱抽空測定裝置概略圖

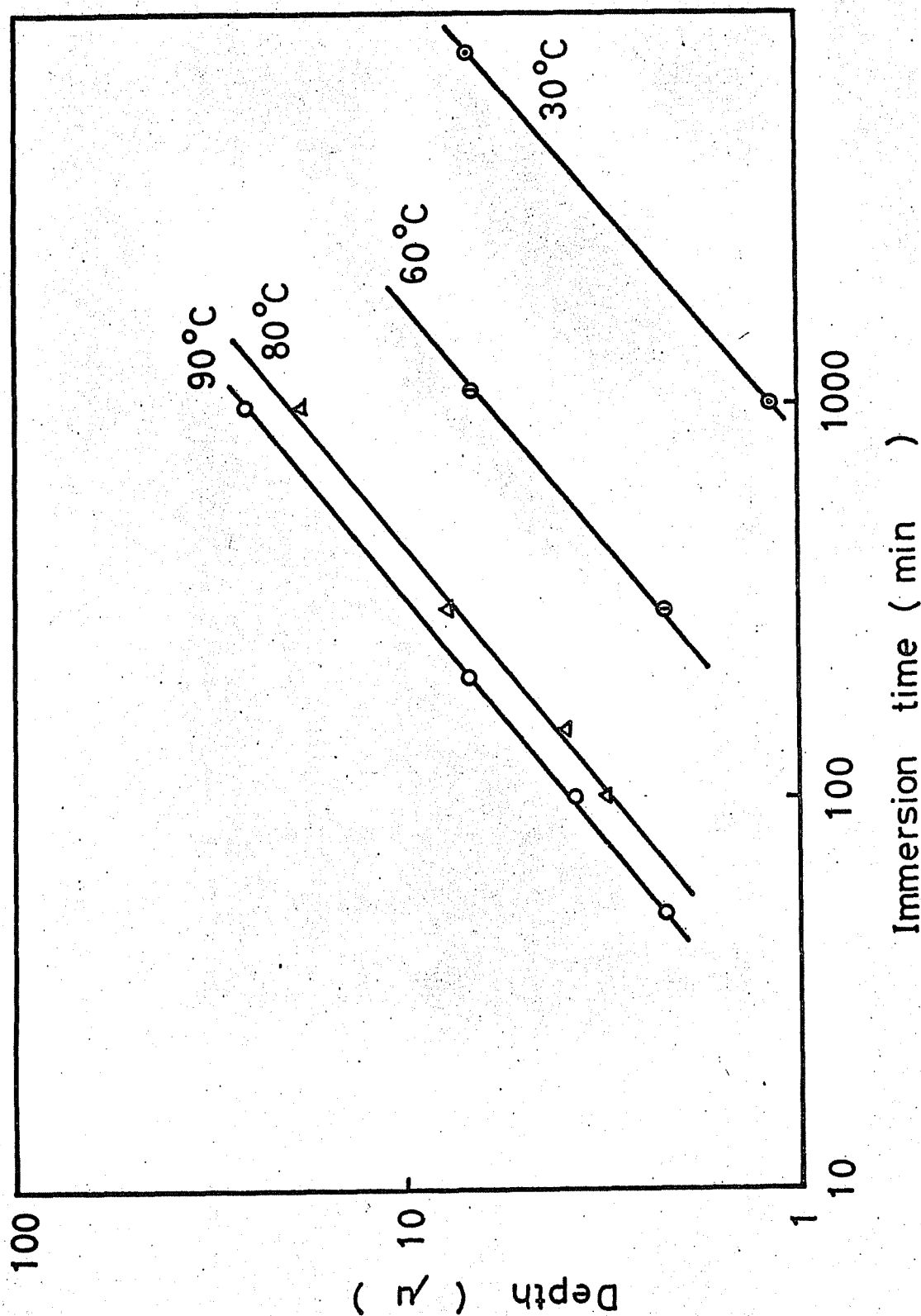


図(3-2)

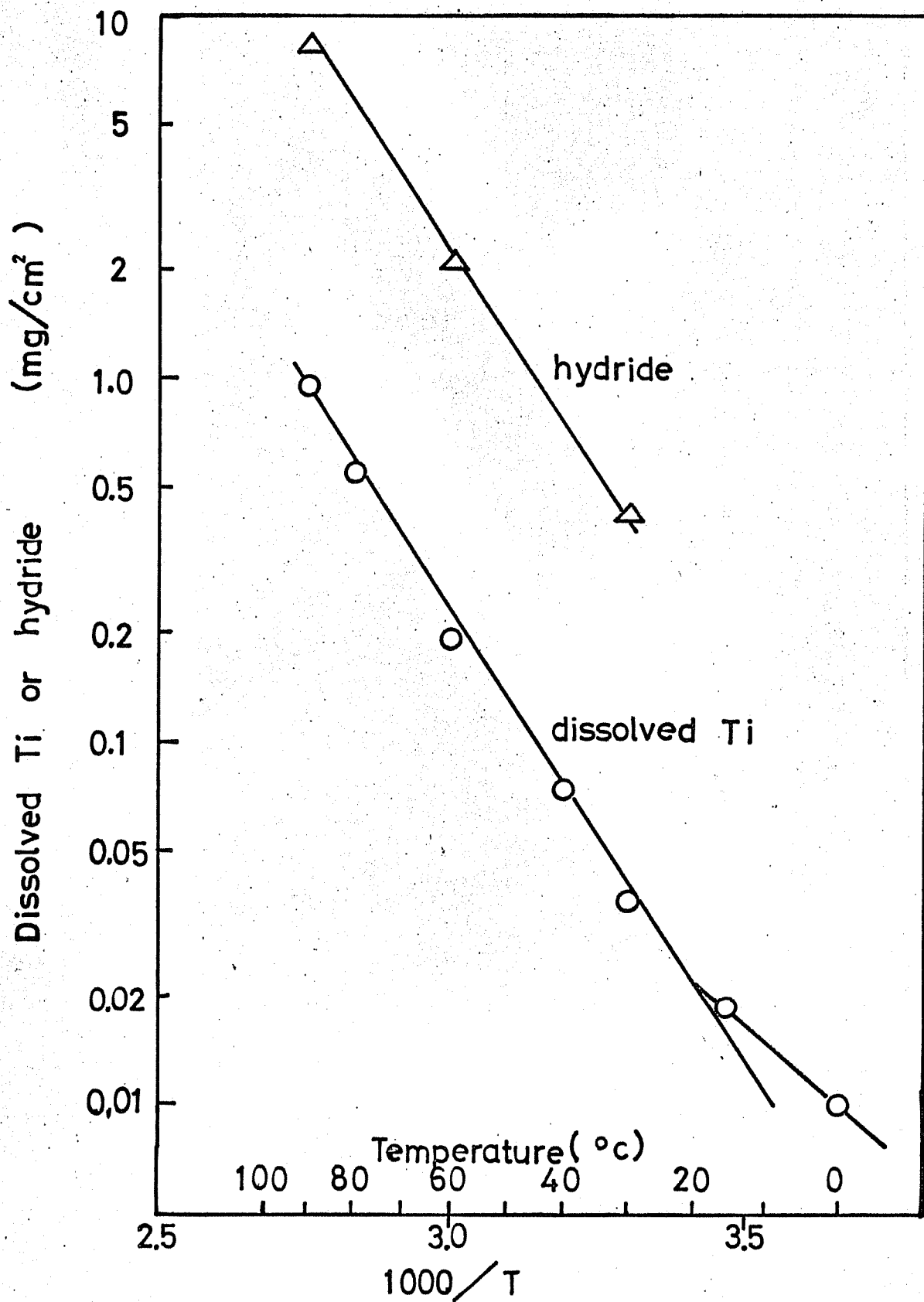
30°C, 1N-H₂SO₄ 中でカソード電流密度を変えた場合の
チタンの水素化物層の成長



図(3-3) 1N-H₂SO₄ 中でのナタンのカソード分極時の水素化物生成に及ぼす温度の影響

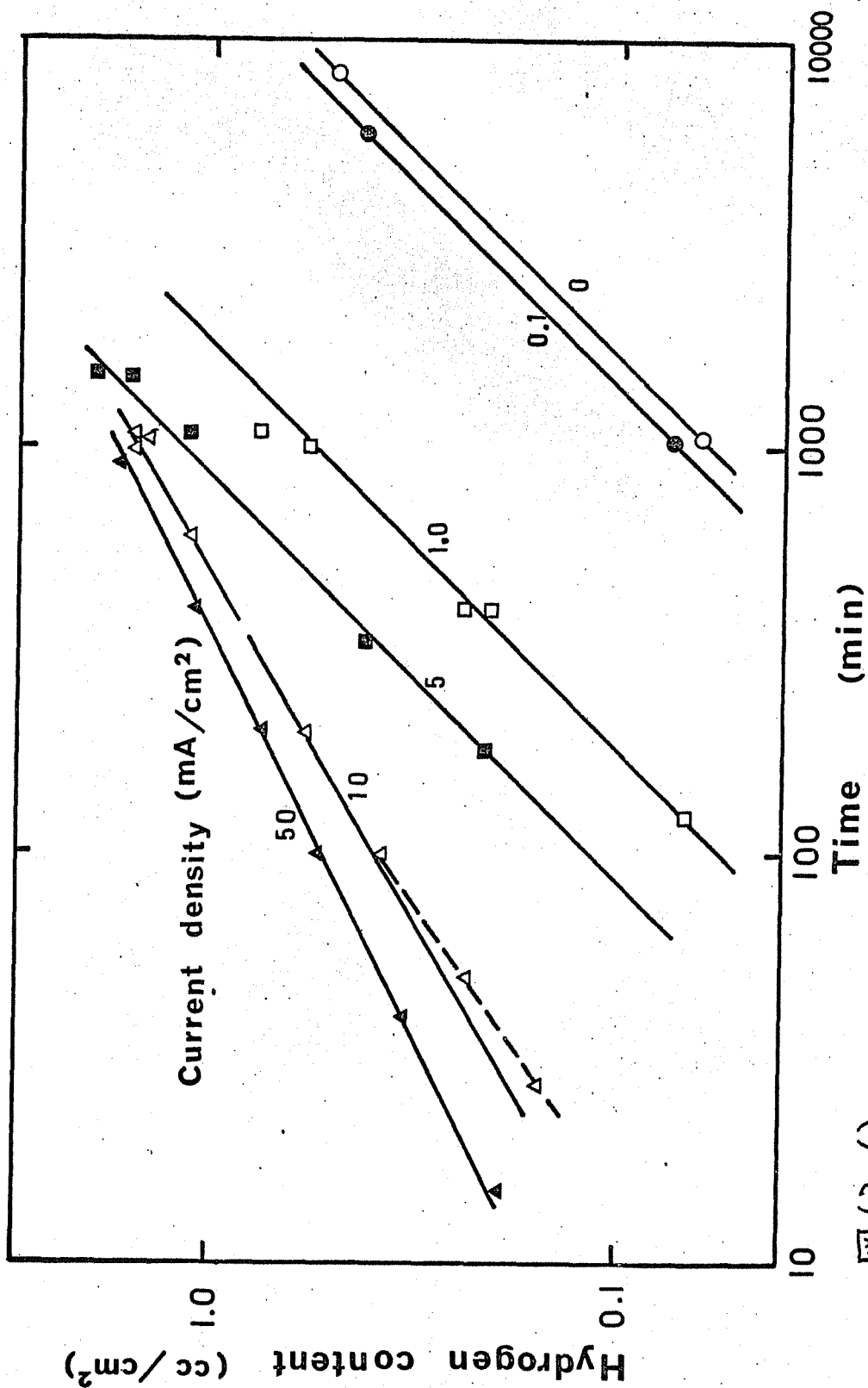


図(3-4) 1N-H₂SO₄中の自然電極電位における
チタンの水素化物層の形成

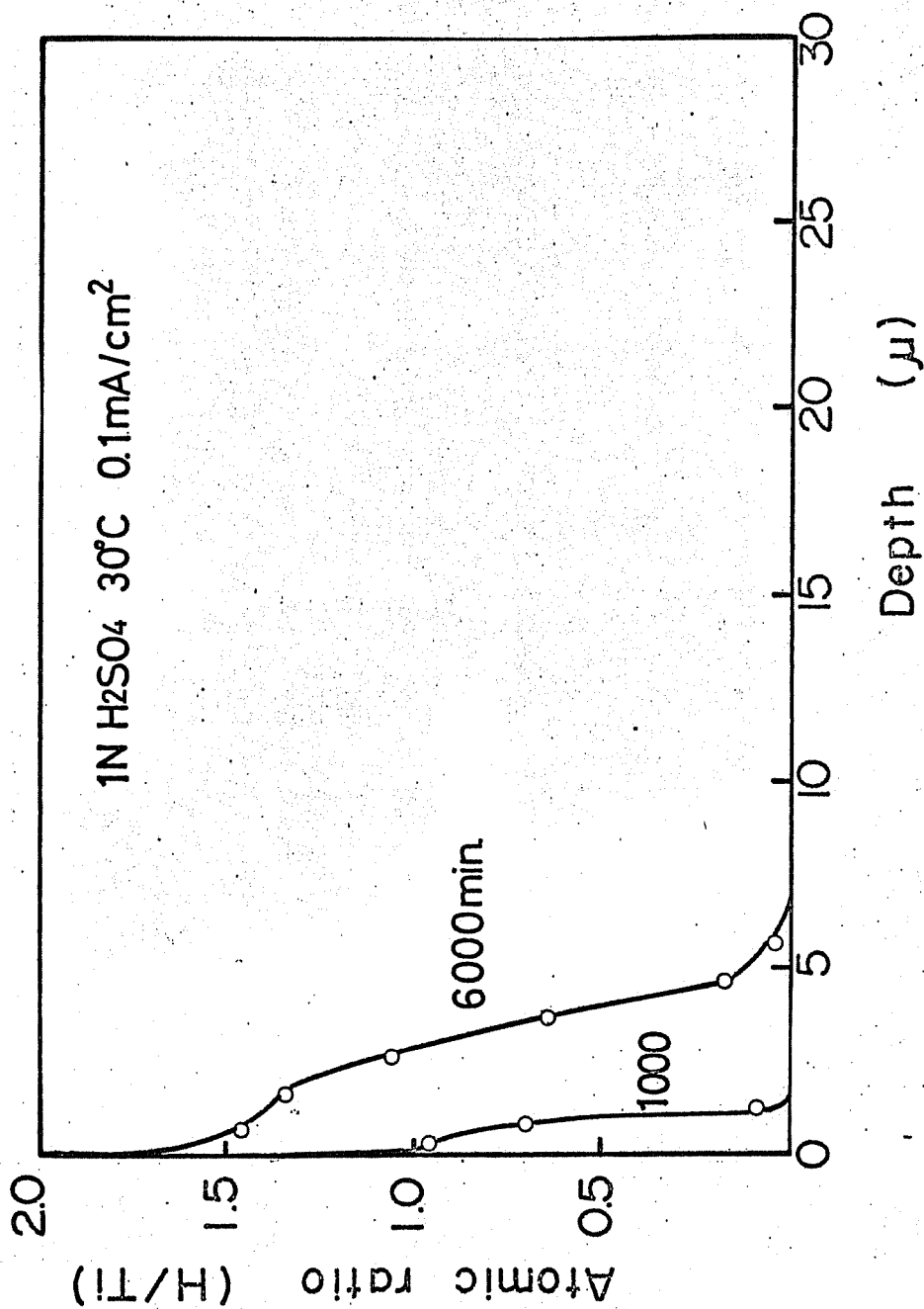


図(3-5)

1N-H₂SO₄中での自然電極電位におけるチタンの
浸漬1000分後の水素化物量と100分後の溶解量



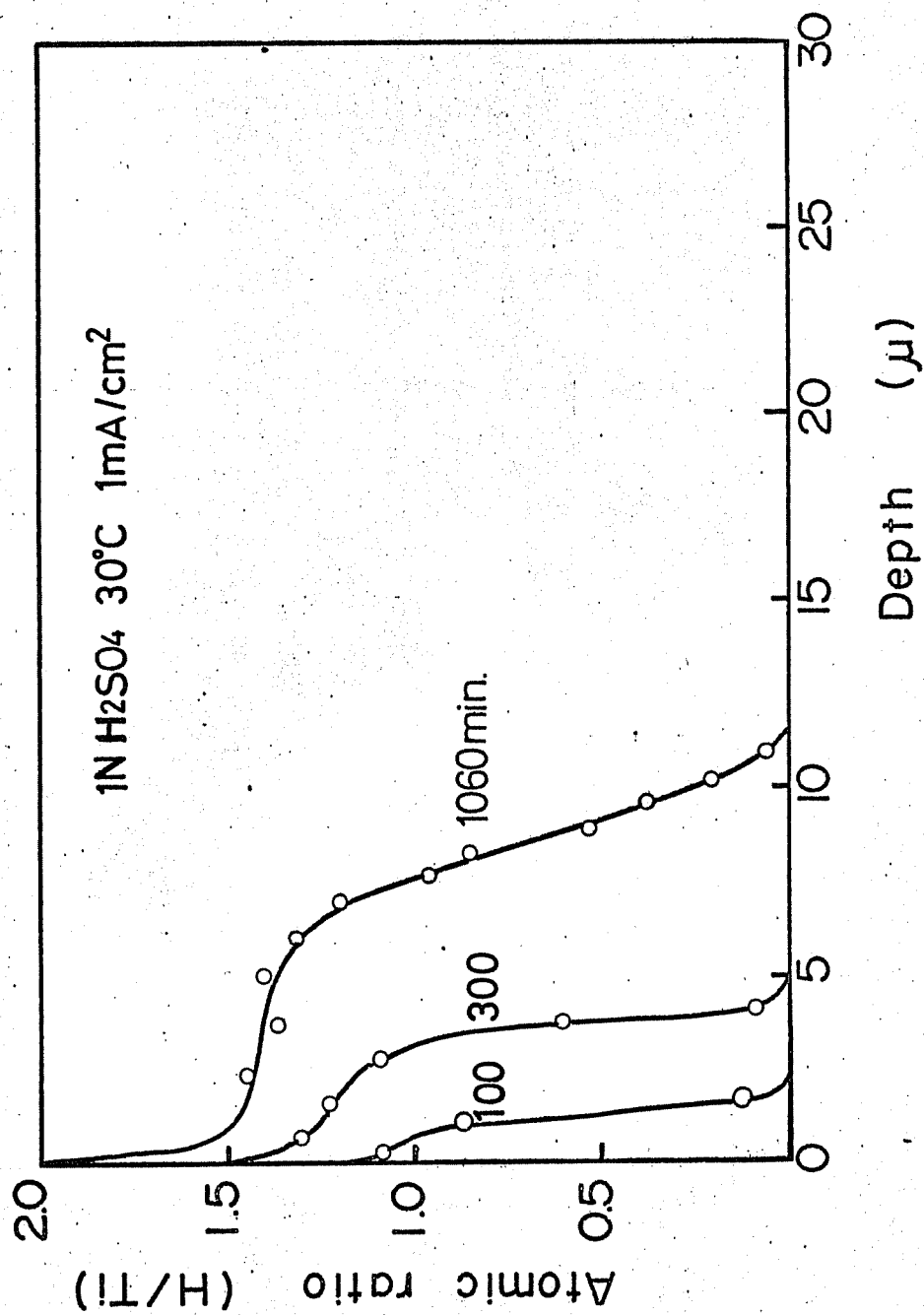
図(3-6) 30°C. 1N-H₂SO₄ 中でカソード電流密度を変えた場合の
チタンの水素吸収量



図(3-7)

チタン水素化物中の水素濃度分布

1N-H₂SO₄, 30°C, カソード電流密度 0.1mA/cm²



図(3-8)

ナタン水素化物中の水素濃度分布

1N-H₂SO₄, 30°C カソード電流密度 1mA/cm²

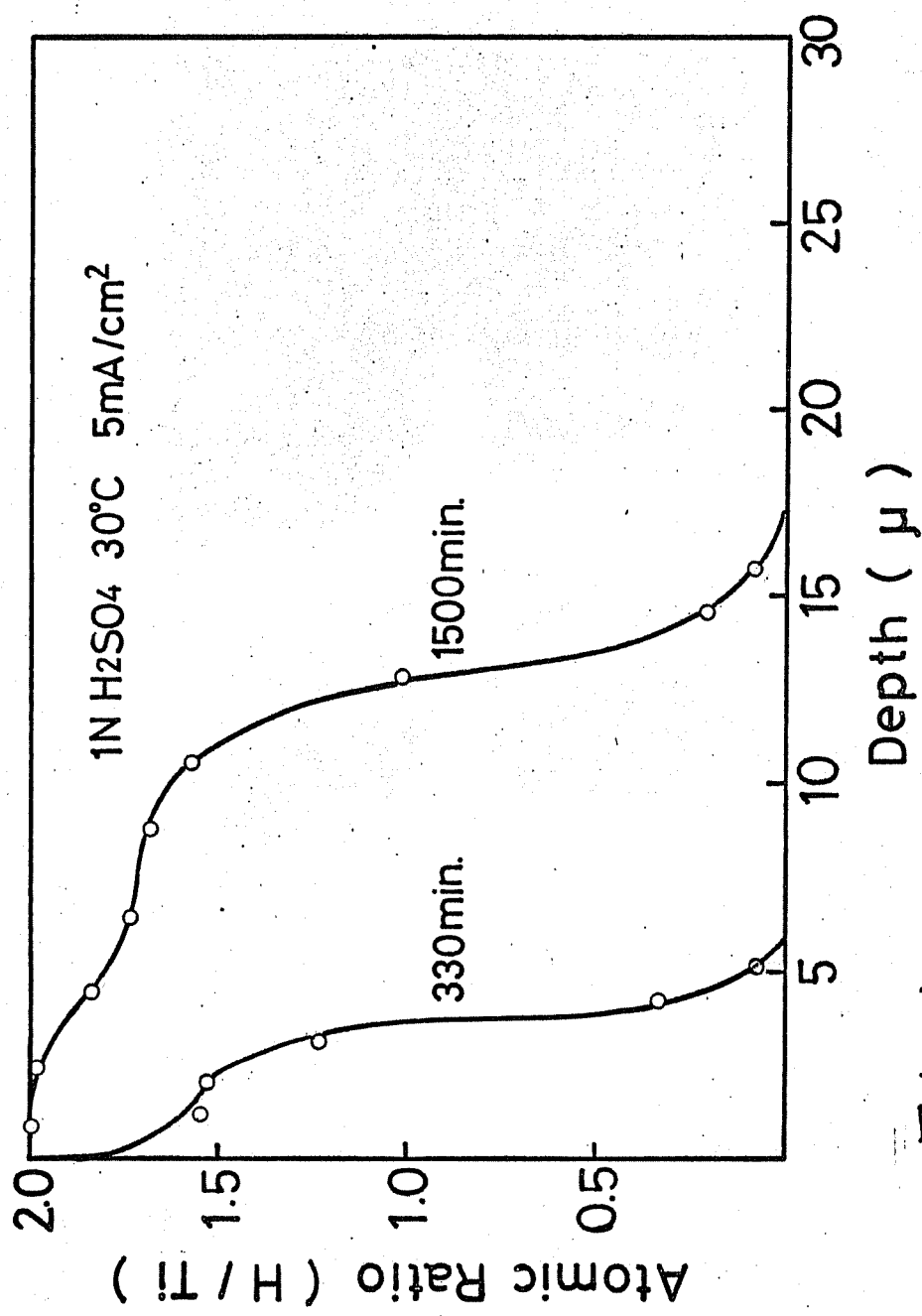
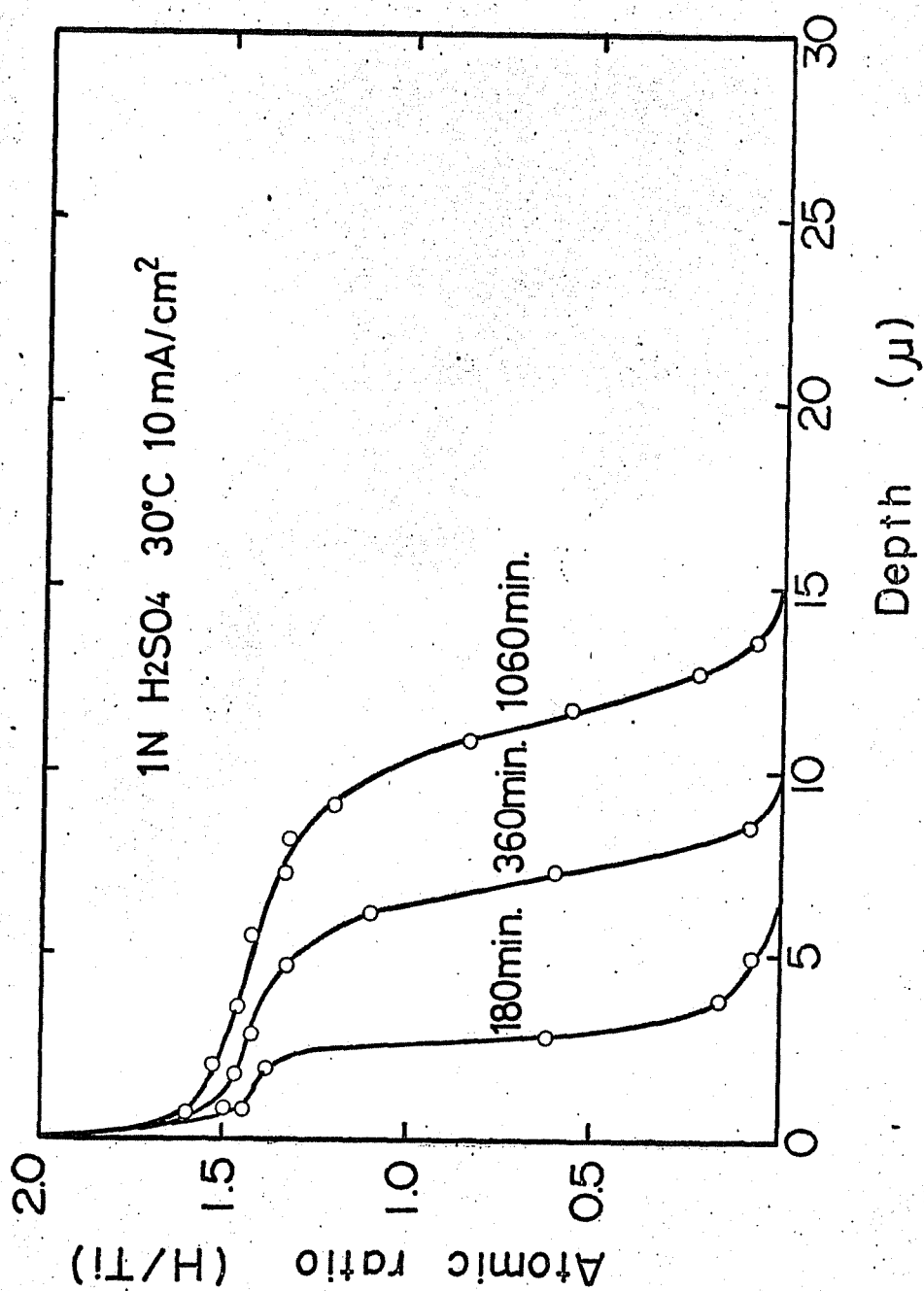


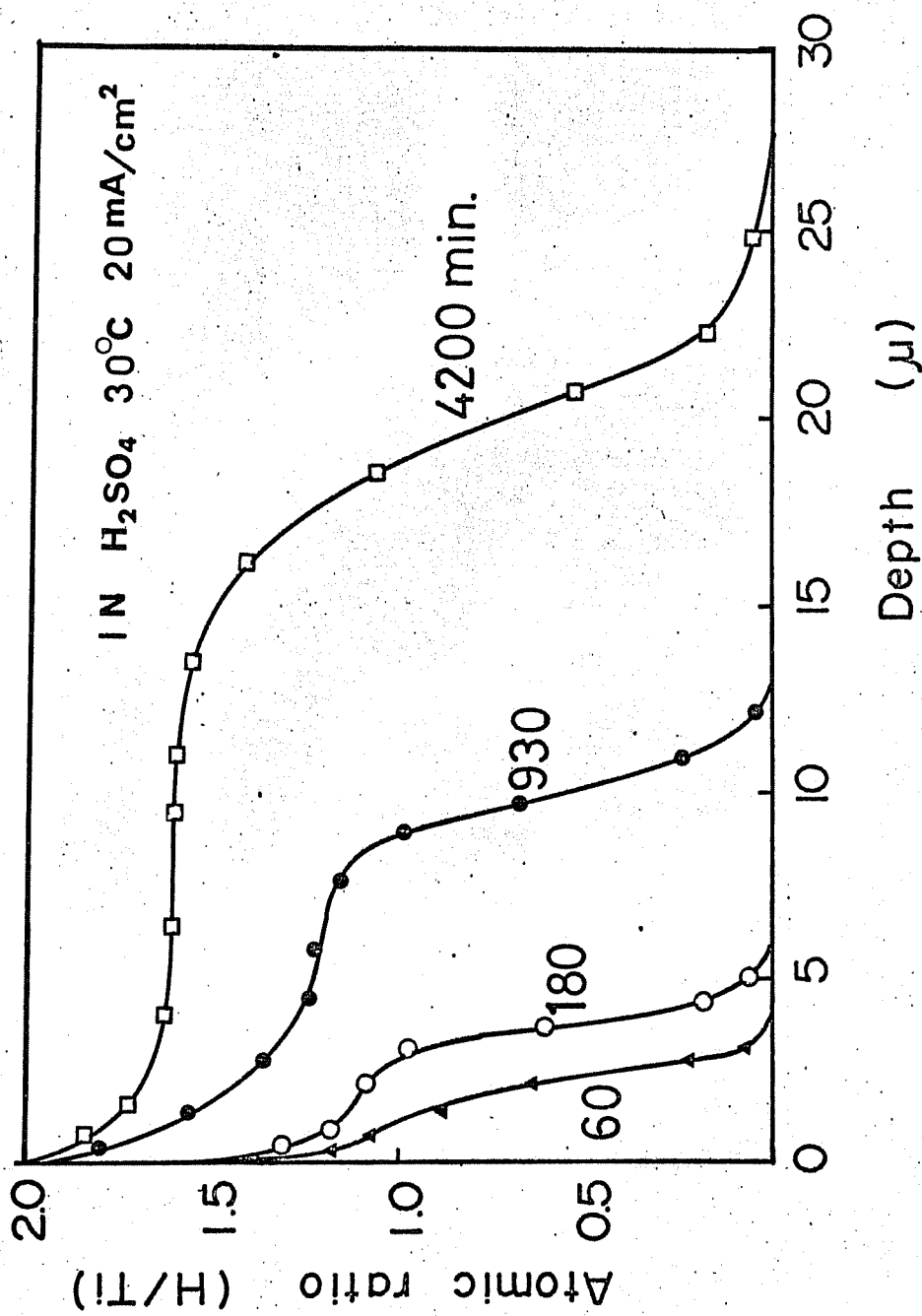
図 (3-9) タタン水素化物中の水素濃度分布
 1N-H₂SO₄, 30°C. カソード電流密度 5mA/cm²



図(3-10)

チタン水素化物中の水素濃度分布

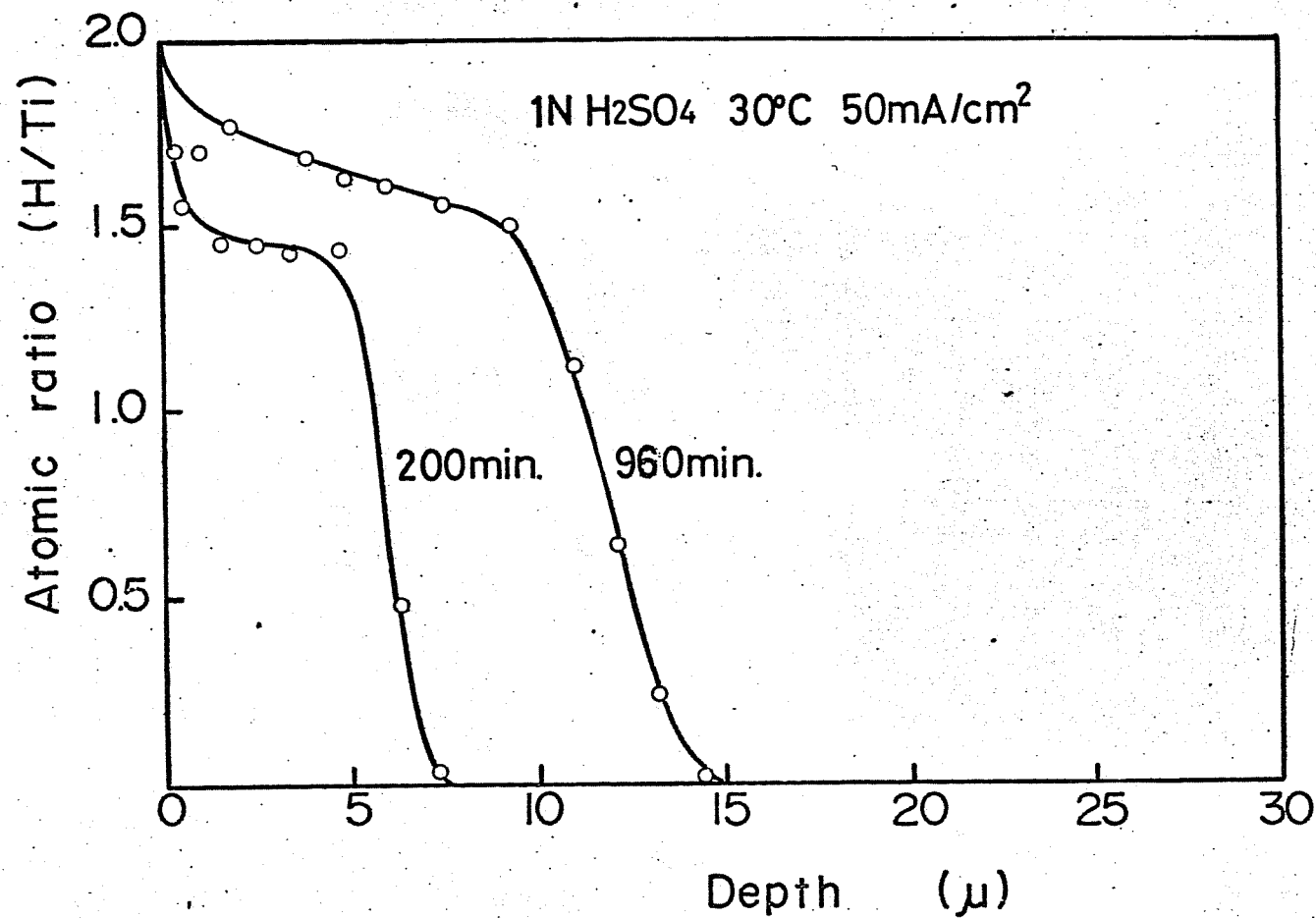
1N-H₂SO₄, 30°C, カソード電流密度 10 mA/cm²



図(3-11)

チタン水素化物中の水素濃度分布

$1N-H_2SO_4$, $30^\circ C$, カソード電流密度 $20 mA/cm^2$



図(3-12)

チタン水素化物中の水素濃度分布

1N-H₂SO₄, 30°C, カソード電流密度 50mA/cm²

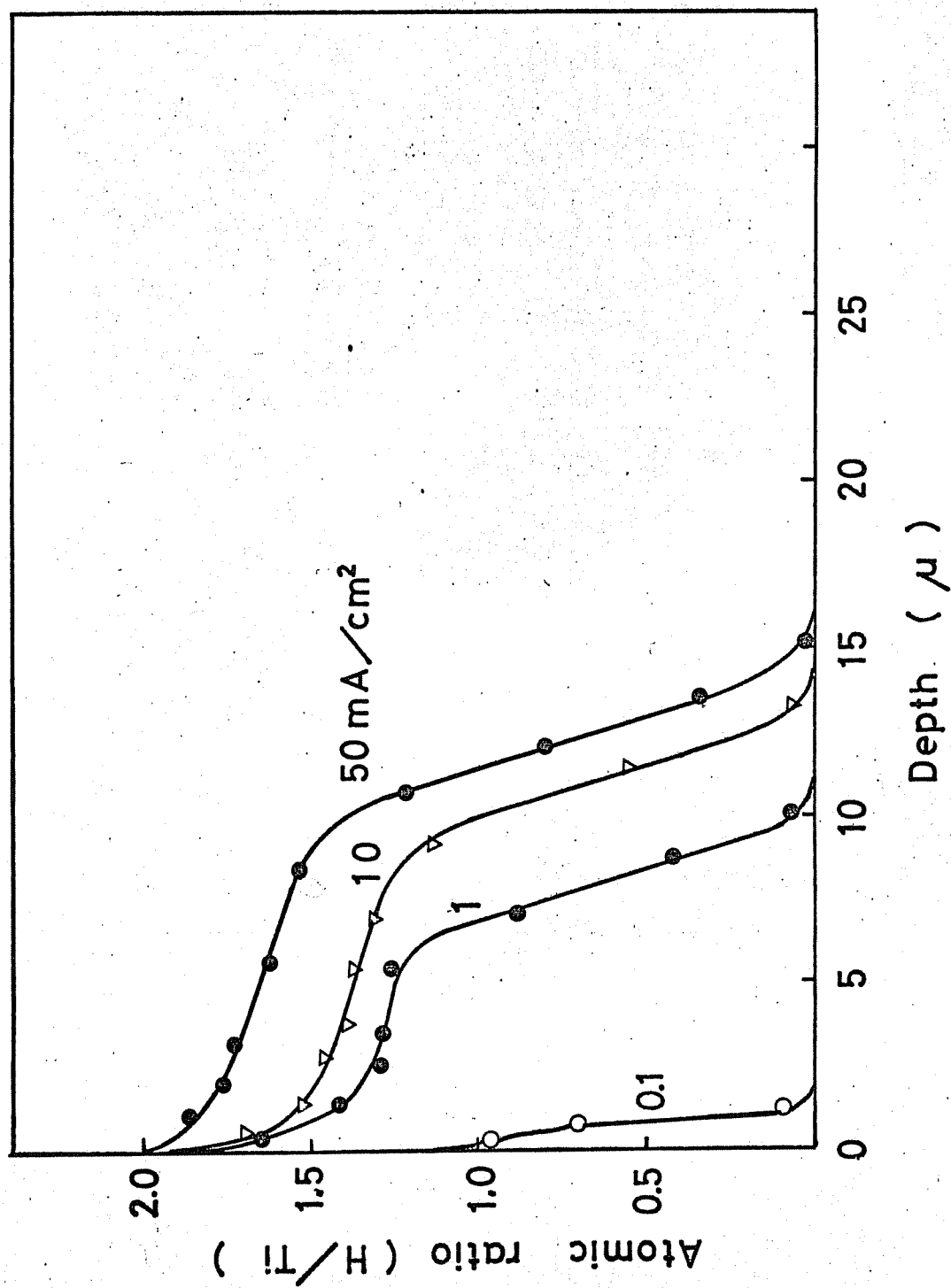
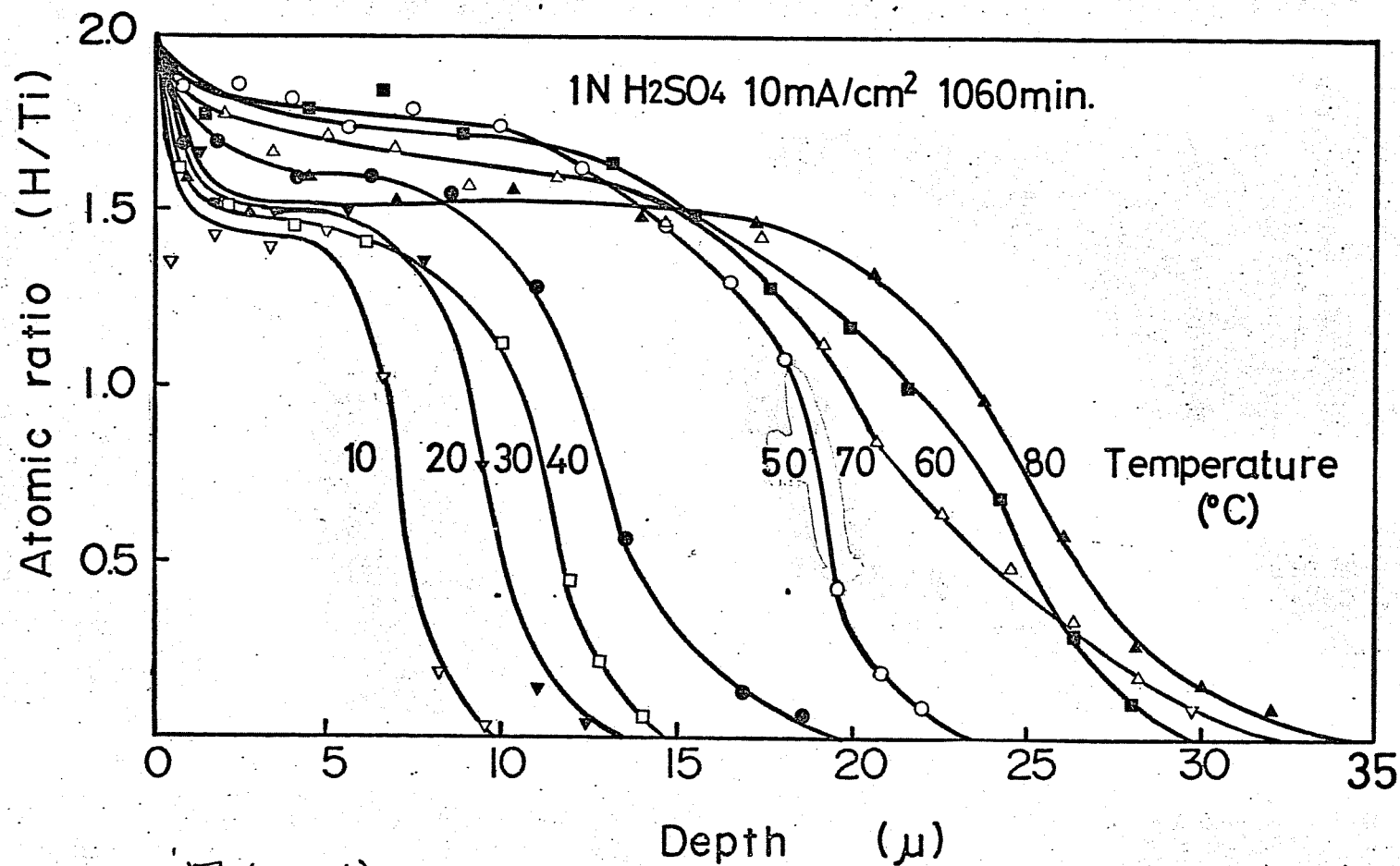


図 (3-13)

電流密度を変えた場合の水素化物中の
水素濃度分布のちがい (1N-H₂SO₄, 30°C, 1000 min)



図(3-14)

温度を変えた場合の水素化物中の
水素濃度分布のちがい (1N-H₂SO₄, 10mA/cm², 1060min)

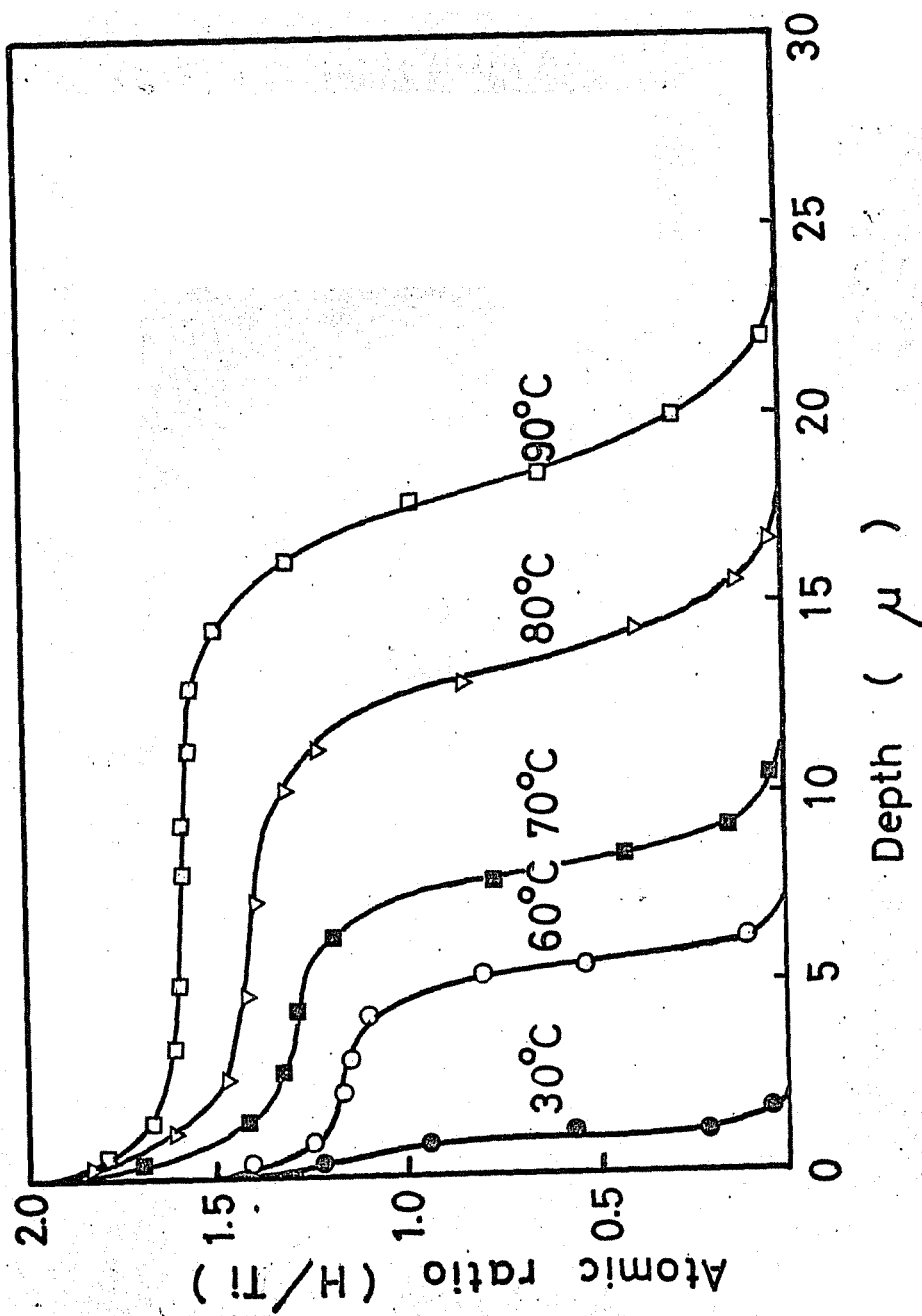
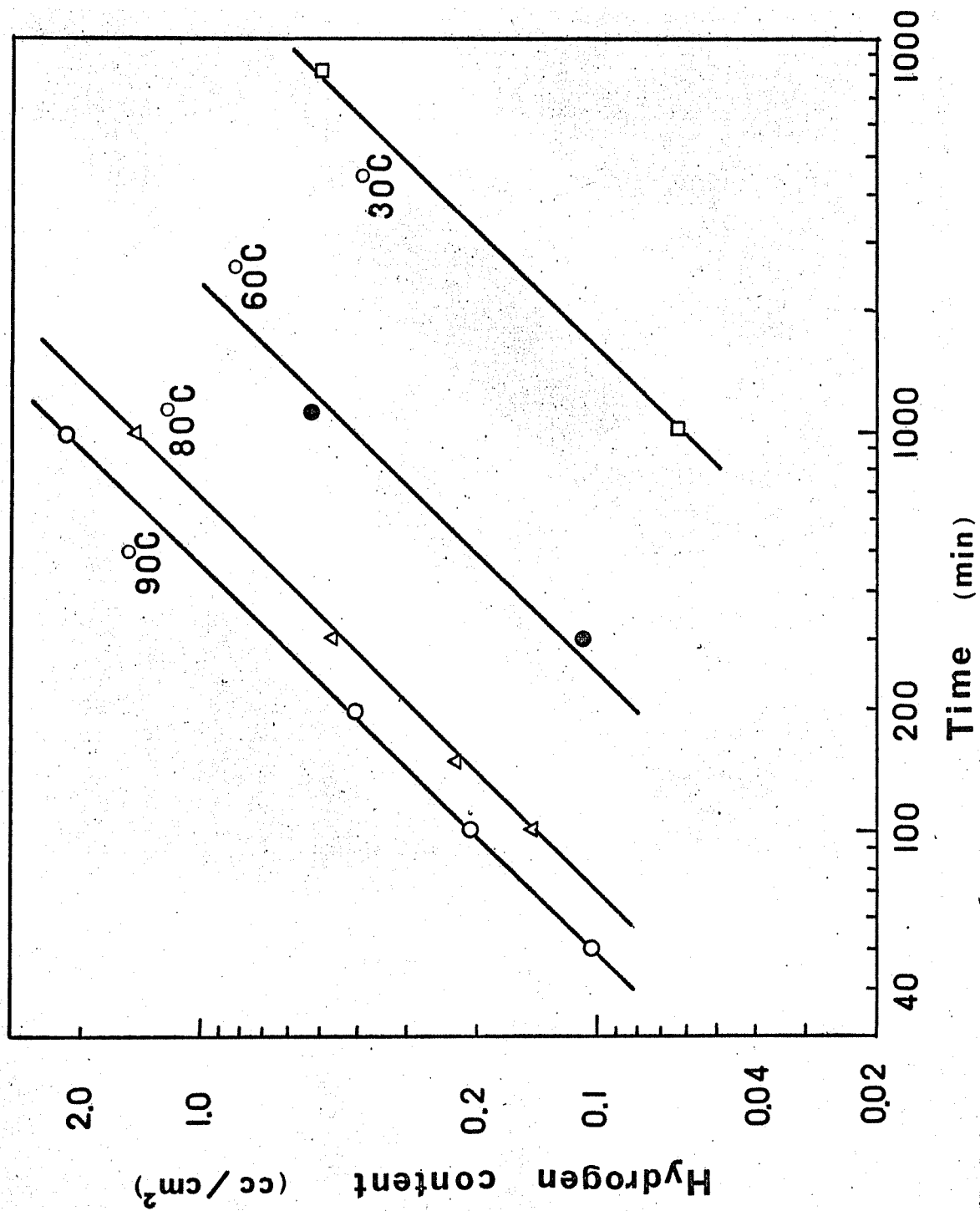


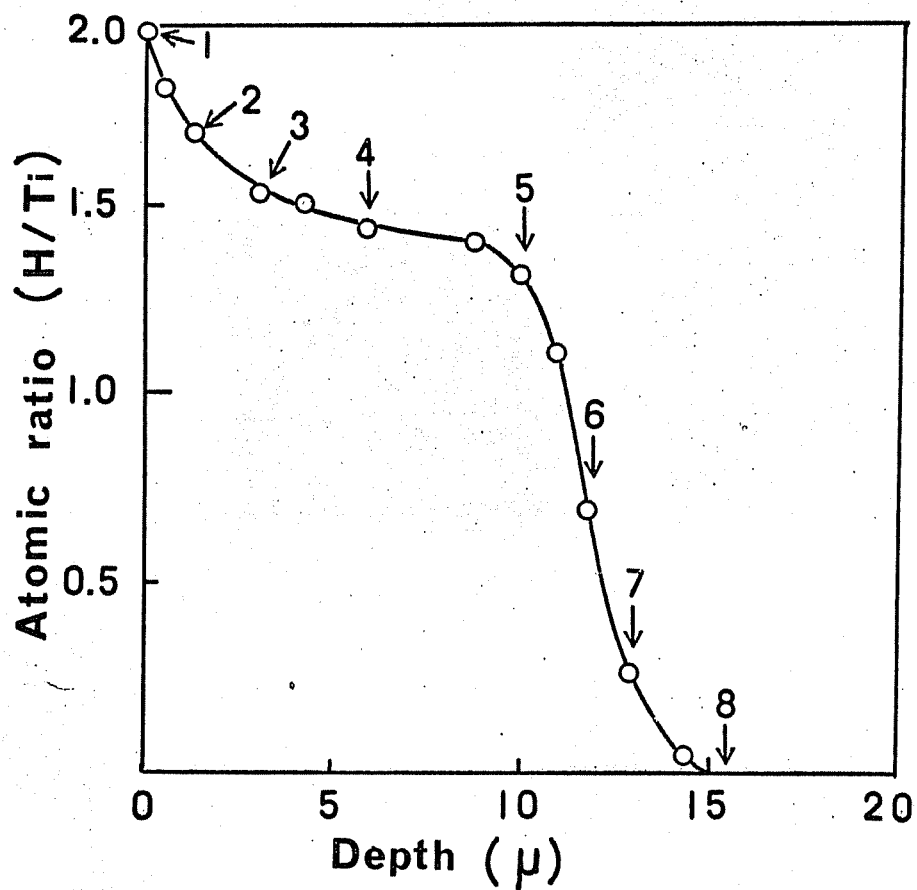
図 (3-15)

自然電極電位における水素化物中の
水素濃度分布 (1N-H₂SO₄, 1000 min)



図(3-16)

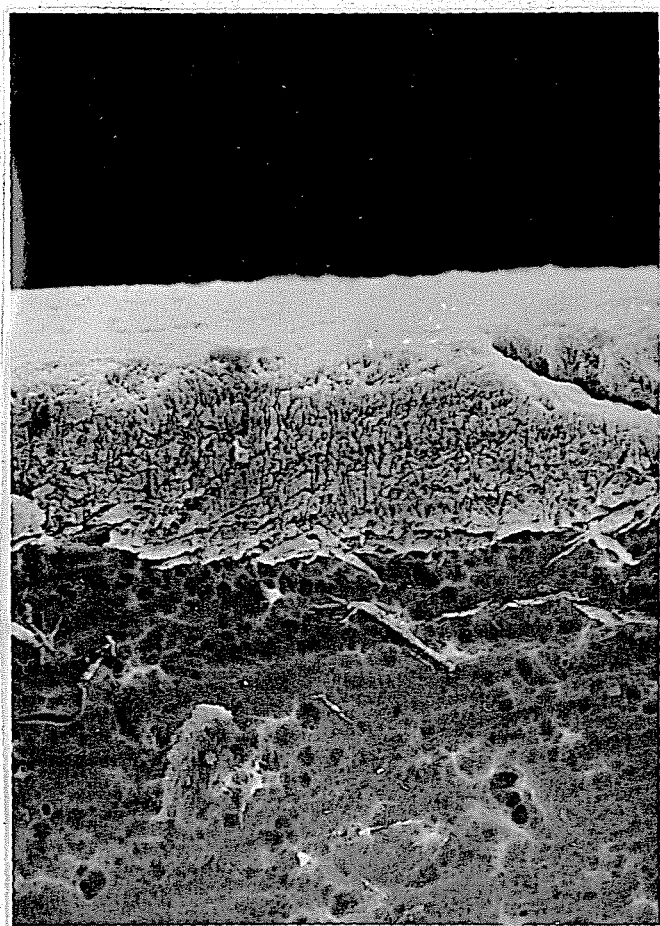
1N-H₂SO₄中のチタンの自然電極電位における水素吸収



図(3-17)

30°C ; 1N-H₂SO₄中で 50mA/cm² の
カソード電流で形成した水素化物の濃度分布

(各矢印はX線回折実験点を示す)



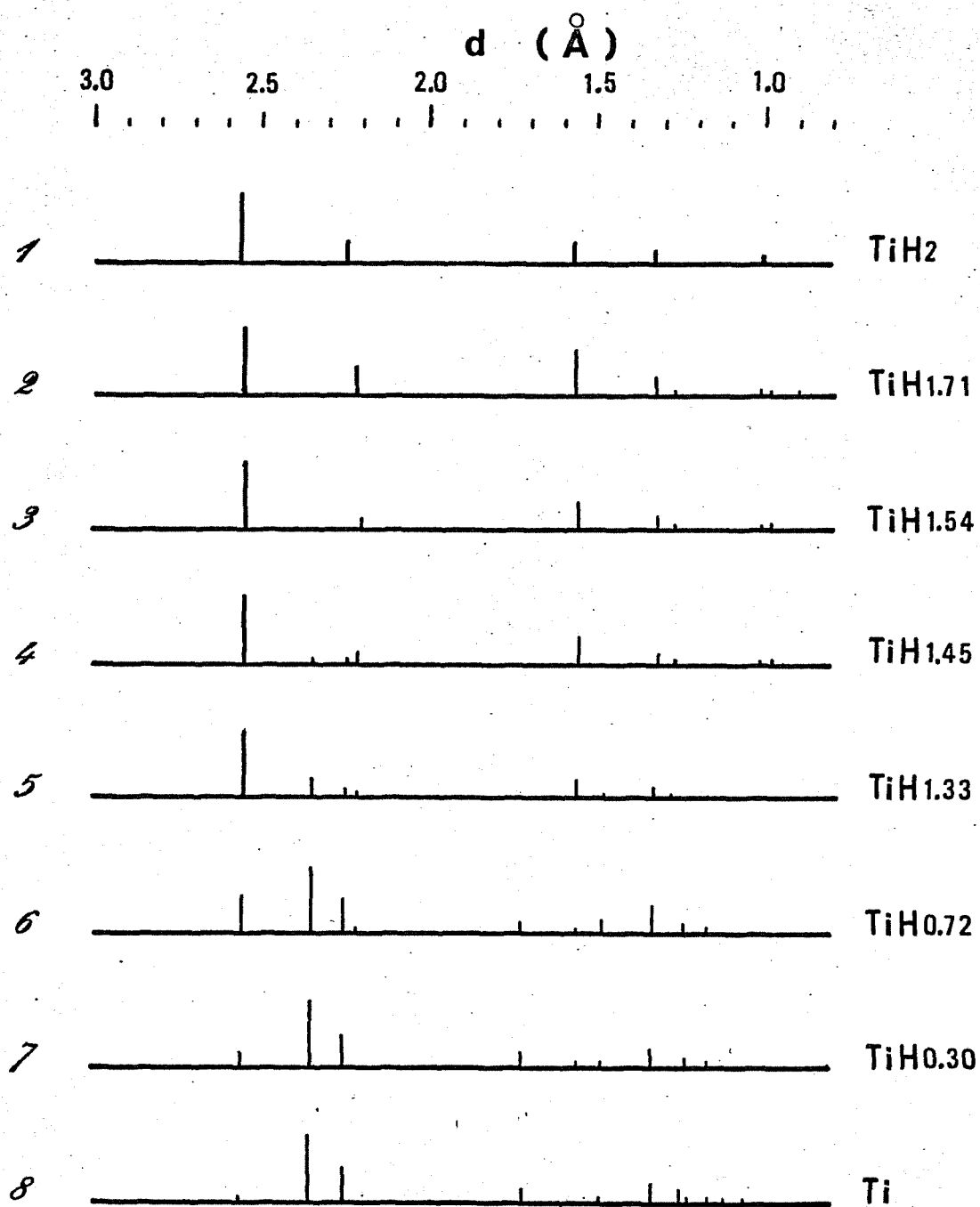
↑
Ti hydride
↑
Ti

10 μ

X 2000

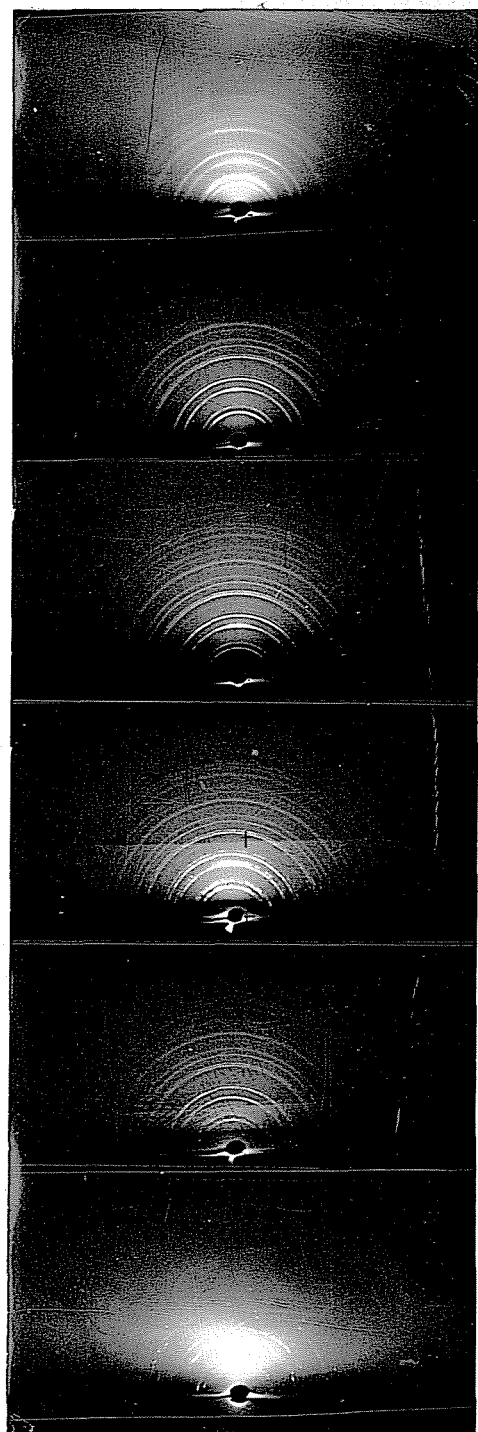
図(3-18)

30°C, 1N-H₂SO₄ 中で 50 mA/cm² のカソード電流
密度で 900 分間水素吸収させたチタンの表面付近
の走査型電子顕微鏡写真
(HF. 2%, HNO₃. 4% 溶液中で 2.3 sec エッチング)



図(3-19)

30°C, 1N-H₂SO₄, 50 mA/cm² のカソード電流密度で
900分間水素吸収させたチタンのX線回折図
(各番号は図3-17中の番号に対応)



TiH_{2.00}
F.C.C.

TiH_{1.95}
F.C.C.

TiH_{1.68}
F.C.C.

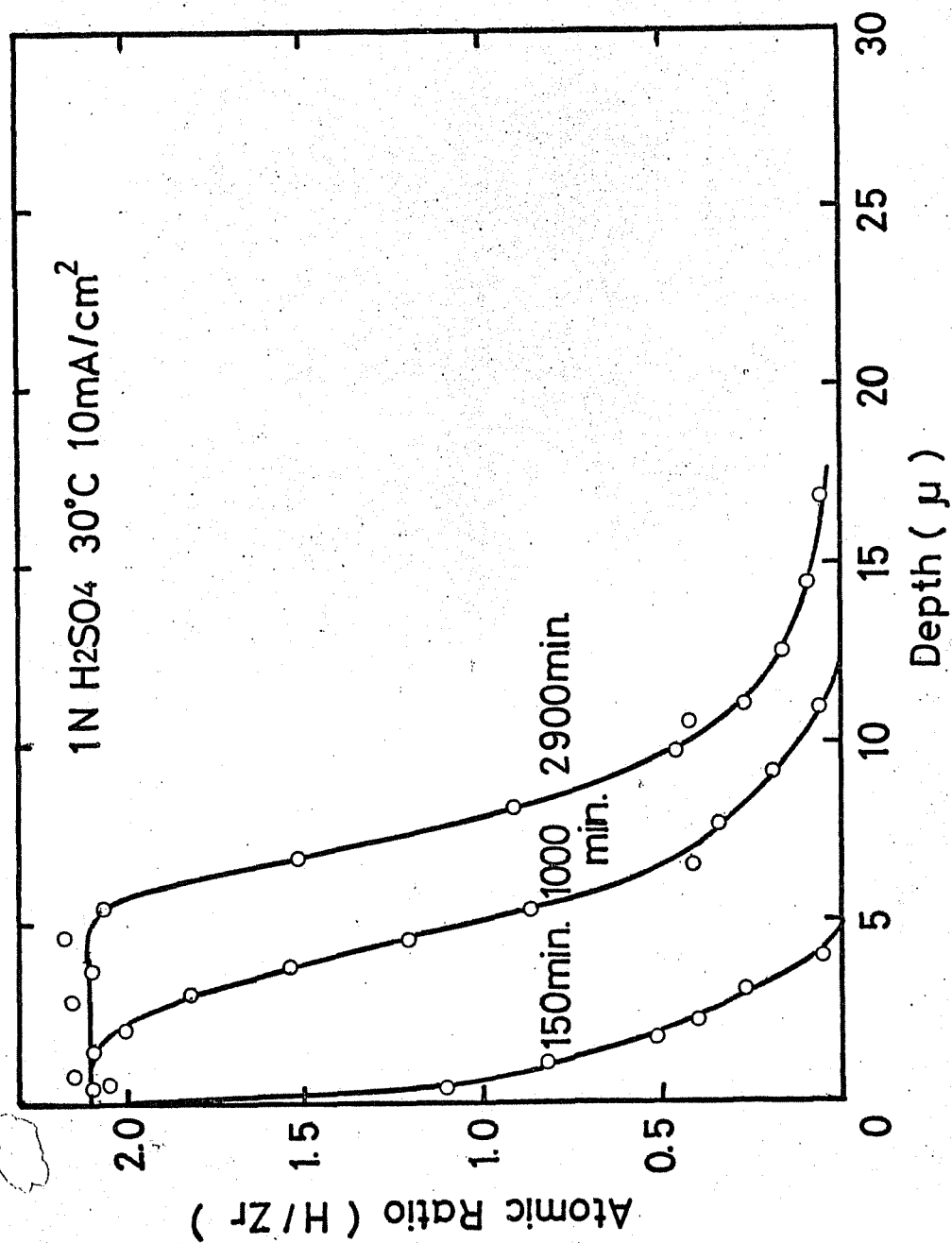
TiH_{1.53}
F.C.C. + H.C.P.

TiH_{0.58}
F.C.C. + H.C.P.

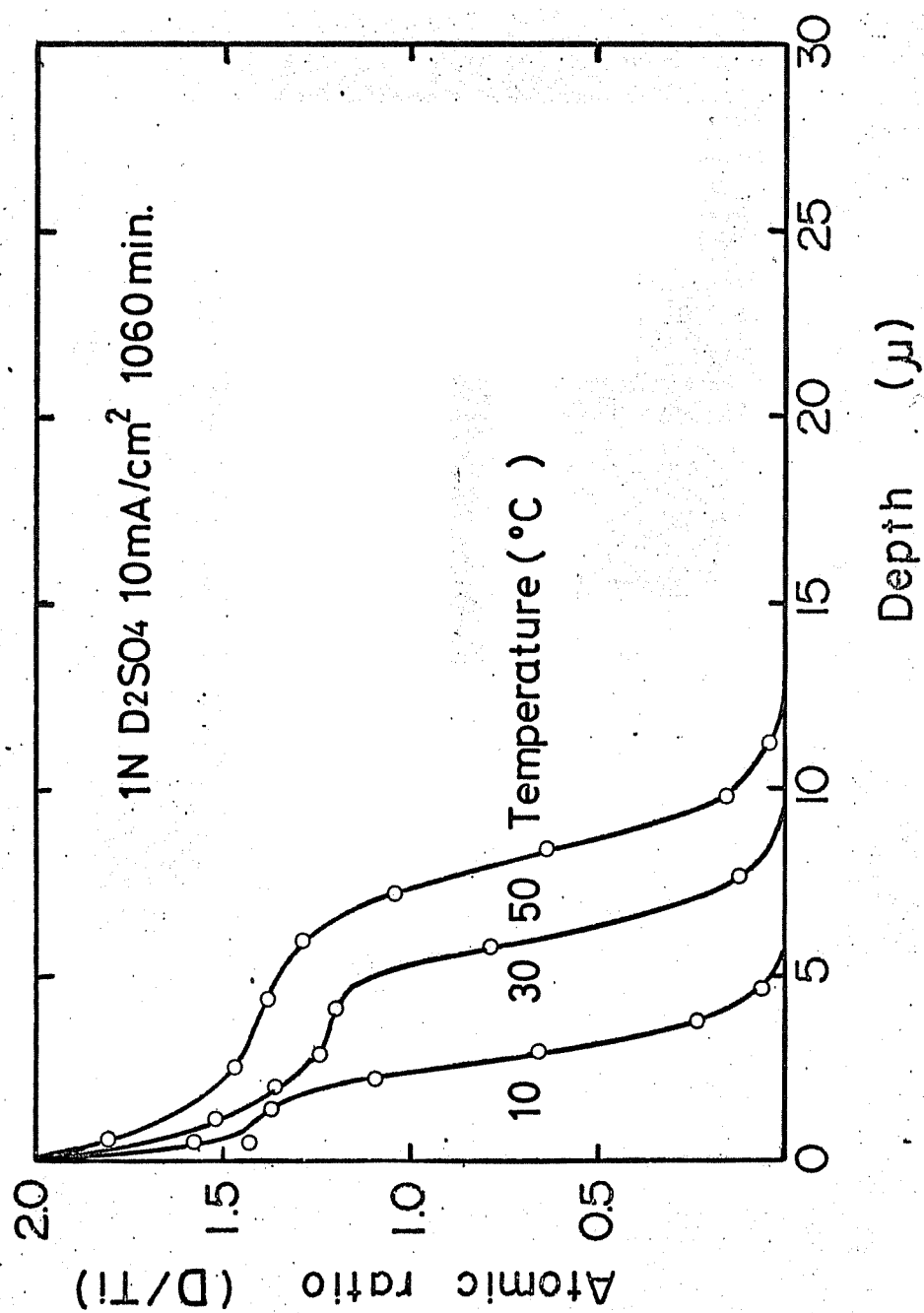
Ti
H.C.P.

図(3-20)

チタン水素化物層の電子線回折図



図(3-21)
30°C, 1N-H₂SO₄ 中で 10mA/cm² のカソード電流密度で水素
吸収させたジルコニウム水素化物の水素濃度分布



図(3-22)
 ナタニ重水素化合物中の重水素濃度分布
 (1N-D₂SO₄, 10 mA/cm², 1060 min)

第 4 章

重陽子加速器を用いた d, n 反応による水素分析法の 応用と問題点

4. 1 緒 言

チタンやジルコニウムといった金属の溶液中での腐食や陰分極にもなって生成される水素化物の速度則や構造について前章までにおいて明らかにしてきた。しかし今まで述べてきたエッチング法や真空加熱抽出法といった方法では水素吸収の初期の挙動や、極く表面での水素化物の濃度の測定等は非常に困難である。しかしながら表面付近での水素の挙動を調べることは、腐食や水素吸収の本質を研究する上で重要なことであると考えられる。こうした金属表面に於ける水素の吸収挙動を調べる方法として Butler⁽¹⁾⁽²⁾ は水素を重水素にかえた重水電解液を用いて、その中で金属試片を腐食させて重水素を拡散吸収させて、この試片を加速重陽子で照射し、いわゆる d, n 核融合反応 ($D + D \rightarrow {}^3\text{He} + n$) によって発生してくる中性子を計数して重水素濃度を決定する方法を考案している。Butler の場合には Van de Graaff 加速器からの比較的高いエネルギーの 3 MeV の重陽子線を用いて、ジルコニウムについての 10μ 程度の深さまでの重水素の分析を行なっている。しかし、彼らはさらに浅い数千オ

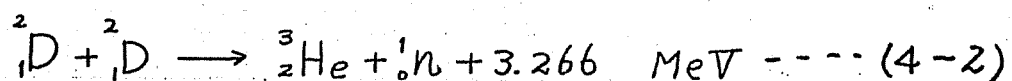
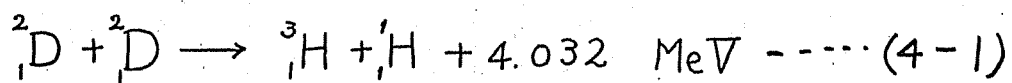
ングストロームまでの水素の吸収については研究をしていない。

著者は最高加速エネルギー 200 KeV の Cockcroft - Walton 型重陽子加速器を使用して 2~3000 Å の試料表面付近の水素吸収挙動を明確にしようと試みた。

そのために、先ず、加速荷電粒子としての重陽子が試料中でどのような挙動をするかといったことについて明らかにしておかなければならない。この章では実際に重陽子照射法によって試料中の重水素量を決定する基礎となる理論を展開するとともに、重陽子の阻止能、あるいは飛程の信頼できる測定資料をうることを目的とし、以下の検討を行った。

4.2 理論的考察と問題点

重水素の飽和溶液系において、前節と同様の反応をおこなわせ、試料中に重水素の形で水素を吸収させ、コッククロフト-ワルトン型重陽子加速器により、重陽子で試片を衝撃する。このとき、試料内部に存在している重水素と重陽子との間にいわゆる d, n 反応を起こし、中性子を放出する。このときの核反応は次の二つの反応である。



いずれも発熱反応であり、両反応とも重陽子エネルギーが 100 KeV 内外では、ほぼ等確率で起る⁽³⁾。その割合を図(4-1)に示す。中性子を生ずるほうの(4-2)の反応は単一エネルギーの中性子源として広く利用されている。この反応を利用して試料の極く表面近傍に存在する水素量が核化学的に求められる。重陽子加速エネルギーを変えてゆくと、試料内への飛程も変わり、また、 d, n 反応断面積も変るが、中性子発生数と重陽子エネルギー及び試料内部の重水素濃度の間には次の関係が成立する。

$$N(E_0) = \int_0^{R(E_0)} \sigma(x, E_0) \cdot I \cdot C(x, t) dx \quad \dots (4-3)$$

$C(x, t)$ は試料中の重水素濃度分布であり、 t は重水素吸収処理を行なった時間である。 $N(E_0)$ は試料全体から発生する中性子数である。 I は重陽子の線束 [μA] であるが、これを $1 \mu A$ にとり、中性子の E_0 に於ける計数時間を 1 分間にとれば、中性子発生数 N の単位は [$\text{counts}/\text{min}/\mu A$] となる。重陽子の照射エネルギー E_0 を変えたと飛程 $R(E_0)$ 及び d, n 反応断面積 $\sigma(x, E_0)$ が変わり、これによって $N(E_0)$ が変わってくる。さてここで $C(x, t)$ を求めるために初めて $R(E_0)$ と $\sigma(x, E_0)$ の値を知る必要がある。このうち、 d, n 反応断面積については数多くの研究がなされている。Arnoldら⁽³⁾は 13 ~ 113 KeV について、Prestonら⁽⁴⁾は 500 KeV まで、Smith⁽⁵⁾らは 0.5 ~ 6 MeV までのエネルギーの重陽子の d, n 反応断面積を測定している。

さて、横軸に重陽子エネルギーの平方根の逆数 $E^{-1/2}$ を、縦軸に d, n 反応断面積の対数値 $\log \sigma$ をとる。このようなグラフの表示法を Gamow plot と呼び測定値を記すと図(4-2)のようになり、重陽子エネルギー 100 ~ 10 KeV の範囲では非常に良い近似で

$$\sigma(E) = \frac{1.56 \times 10^2}{E} \exp(-46.32 E^{1/2}) \quad \text{--- (4-4)}$$

という Gamow plot によって直線となる式で表わされる⁽⁶⁾⁽⁷⁾ことが知られている。

照射時の重陽子のエネルギーを E_0 とすると、表面から x だけ T 中に飛行したときの重陽子のエネルギー E は

$$E = E_0 - \int_0^x \left(\frac{dE}{dx} \right) dx \quad \text{--- (4-5)}$$

となるから (4-4) と (4-5) を組み合わせれば、 $\sigma(x, E_0)$ 、ある深さ x における d, n 反応の断面積が求められることになる。しかしその前提として dE/dx で表わされる阻止能が正確に求められる必要がある。もしこのことが可能であれば、 N, E_0 関係の実測値を使い試料中の重水素濃度分布 $C(x)$ を求めることが理論的に可能となるはずである。しかし阻止能については、特に 100 KeV 領域以下のところで求めることは、理論的にも、実験的にも極めて困難な部分となっている。このことについて更に考察すると以下のようである。

加速荷電粒子が物質中へ進入していくと、媒質原子との相互作用により、一般にエネルギーを失っていく。荷

電粒子の運動エネルギーが大きいかは、そのエネルギーの一部を媒質原子の電子殻に与え、その原子はイオン化ないしは励起される。このような荷電粒子のイオン化にもとづくエネルギーの損失量は次の Bethe⁽⁷⁾による理論式によってよく知られているところである。すなわち、

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi e^2 z^2}{m v^2} NB \quad \text{----- (4-6)}$$

$$B = z \ln \frac{2 m v^2}{I} \quad \text{----- (4-7)}$$

ここで z と v はそれぞれ加速荷電粒子の荷電数と速度であり、 e は電気素量、 E は粒子の運動エネルギー、 m は電子質量、 N は媒質の単位体積中の原子数、 z は媒質原子番号である。また I は媒質原子の平均励起エネルギーであるが、この値は Bakker, Segre⁽⁸⁾ によって与えられている。しかし著者が研究しようとしているエネルギー領域では Bethe によって与えられた式を使用することは不可能となる。その理由としては、まず第1に (4-7) 式中のイオン化エネルギーの値については、もし加速荷電粒子速度が阻止媒質原子内の軌道電子速度、すなわち最内殻の K 殻電子の軌道速度と同程度ないしはそれ以下になると、K 殻電子は加速荷電粒子からの運動エネルギーを吸収できなくなり、 I にはその電子による寄与ができなくなる。さらに荷電粒子の速度が減少するにつれて L 殻電子や M 殻電子をも励起することができなくなり I の寄与がなくなっていくのである。

また上記の理由以外に加速荷電粒子は、エネルギーを

失なつて速度が遅くなると媒質原子の電子殻からの電子捕獲及び電子放出の相互作用断面積が大きくなり、荷電粒子の荷電数 Z の値それ自体がもはや一定となりてなくなり(4-6)式が成立しなくなるのである。また第2にエネルギーを失なつてくるにしたがつて核衝突の断面積が大きくなり、入射荷電粒子の経路が大きく曲折させられて飛程そのものの概念をかなり修正しなくてはならなくなつてくる。この効果が大きくなると、実際の経路に沿った全飛程と阻止媒質表面から荷電粒子が到達した入射飛程の間には、非常に大きな差がでまらうことになる。

第3に、固体の媒質を使用して研究するにあつて、従来阻止媒質を構造的に全く一様な濃密気体と考へて理論的に扱うことができたのであるが、その試料の結晶学的な性質や表面状態が実験結果に重要な影響を与えることになる。この直接的な効果としては Channeling 効果や Blocking 効果として知られ、近年多くの研究がなされてきている。

低エネルギーにおける加速荷電粒子のエネルギー損失について正確に知るためには種々の実験によつて直接求めるのが最良であらうと考へられる。しかし実験的な試みが若干行なわれているがかなり複雑な要因がからみ、一般に高エネルギーの放射線の場合に比べ、困難が多い。しかしながら、近年、測定技術の進歩とその分野での技術的な応用面での興味から、多くの研究者により、これらの問題に対し種々の試みがなされてきている。

Ormrod⁽²⁾⁽¹⁰⁾ や Morita⁽¹¹⁾ は真空蒸着により数 $\times 10^{18}$ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

程度の極く薄い金属薄膜を作り、それに荷電粒子をあるエネルギーで衝撃し、透過させ、エネルギー損失を求めるといった基本的な方法で、数十 KeV の粒子線をつかって使っている。Morton⁽¹²⁾は半導体エネルギー測定器により、その検出器表面に金属薄膜を蒸着し、数 10 KeV の H^+ , H_2^+ , H_3^+ の分子イオンのエネルギー損失を測定している。Freeman⁽¹³⁾は 5 ~ 80 KeV の D^+ , D_2^+ , D_3^+ のアルミニウム、及び金中での飛程を Sputter 法により求めている。すなわち、あらかじめ極測定物質中に一定エネルギーで重陽子イオンを打ち込んでおき、次に試片を 60 KeV のビスマスのビームで様にスパッタして表面から分解させていき、放出されてくる重水素ガス量を連続的に質量分析器により測定し、その飛程を決定する方法を用いている。

- Davies⁽¹⁴⁾は Al, Au, Si, W 等を用い、アノード酸化法により非常に薄い酸化膜を作り、その膜をエッチングにより溶解し、あらかじめ打ち込んでおいた放射性イオンの量を計数することによって飛程分布を求めている。White⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾らは、Back-scatter 法によって多くの物質の阻止能を求めている。彼の方法は極測定物質、金などの重金属でサンドイッチしておき、イオンビームでこの膜を衝撃し、後方に反射されてくるイオンをエネルギー分析によって計測し、表裏二層の金の薄膜から反射されるイオンの二つのピークのエネルギー差からエネルギー損失を測定した。彼はこの方法によってプロトンやヘリウムイオンのエネルギー損失量を決定している。さらに、 d, n 核反応法を用いた例としては、Chu⁽¹⁷⁾が報告

している。彼らは Al, Au 中にあらかじめ一定エネルギーの重陽子イオンを打ち込んで置き、その後、より高いエネルギーの重陽子により衝撃し、初めの重陽子と核反応を起させ、その結果発生してくる中性子数の解析により重陽子の飛程を決定するという方法を開発している。彼らの報告では、重陽子分子イオンによっても、たとえ単位重陽子核当りのエネルギーが同じでも、飛程分布は異なってくるという結果であったが、Freeman⁽¹³⁾ の Sputter 法による報告ではその現象は確認されなかった。

以上のような諸方法は均一な薄膜に加工できる場合に適用が限定される。このような加工の可能な場合には、低エネルギー荷電粒子の飛程や阻止能については数多くの報告がなされているが、阻止媒体としてチタンやジルコニウムのように加工の困難な材料では測定がほとんどない。たとえ薄膜が作成されたとしても、加速器内部の真空度ではただちに表面は酸化皮膜に覆われてしまい、バルクの阻止能を測定できないのである。

前章までに述べている酸性水溶液中でカソード分極したチタンの表面には、ほぼ化学量論比に近い水素化物層が形成されることを確認した。本研究では電解液として水素をすべて重水素で置換した溶液中でチタンをカソード分極して重水素化物を形成させ、このように処理した試片をターゲットとして加速器により重陽子を照射し、 d, n 反応により発生してくる中性子数の解析からチタンの重陽子に対する阻止能を求めるという実験的手法を用いることとした。ここで (4-3) 式においてもし $C(x)$ が x

によらずどこにおいても一定濃度であると仮定し重陽子エネルギーを dE だけ増大した時の中性子の増加分 $dN(E)$ は

$$N(E+dE) = N(E) + dN(E) \quad \text{----- (4-8)}$$

より

$$dN(E) = \sigma(E) \cdot C \cdot I \cdot dx \quad \text{----- (4-9)}$$

と表わされる。(4-9)式の両辺を dE で割ると

$$\frac{dN(E)}{dE} = \sigma(E) \cdot I \cdot C \cdot \frac{dx}{dE} \quad \text{----- (4-10)}$$

これより阻止能 dE/dx はたゞちに

$$\frac{dE}{dx} = \frac{C \cdot I \cdot \sigma(E)}{dN(E)/dE} \quad \text{----- (4-11)}$$

また水素化物一分子当りの阻止能はこれより

$$\frac{1}{C} \frac{dE}{dx} = \frac{I \cdot \sigma(E)}{dN(E)/dE} \quad \text{----- (4-12)}$$

又は

$$\frac{1}{C} \frac{dE}{dx} = \frac{I \cdot \sigma(E)}{dN(E_0)/dE_0} \quad \text{----- (4-13)}$$

となる。すなわち重陽子加速電圧 E_0 をかえて中性子発生数を計数することによって阻止能 $-dE/dx$ を重陽子エネルギーの関数として (4-13) 式によって求めることができる。

4.3 実験方法

4.3.1 加速器

測定に用いた重陽子加速器は東芝製中性子発生装置、NT-20 型である。加速器の最大エネルギーは 200 KeV で最大負荷電流は 1 mA 定格であり、電流、電圧ともそれぞれ可変であり、電圧変動はコッククロフト型であるため 1% 以下と極めて安定している。装置の概略図を図(タ-3)に示す。重水電解器で陰極から発生した重水素ガスはパラジウムを通して精製され重水素より重い元素はここで完全にフィルターされる。さらにかスは R-F イオン放電部へ導入されるがここに入る量はパラジウムの加熱により調整され、ほぼ 5~10 CC/hr 程度である。イオン源部において重水素ガスは 16 MHz, 250 Watt の高周波電圧により励起され D^+ の状態までプラズマ化される。プラズマ化の割合は真空度、R-F 高周波加熱電力及び周波数、等によって変化し、また D^+ イオンが再結合によって D_2^+ , D_3^+ 等のいわゆる分子イオンが形成され、この割合もまた、前の条件の他に、磁場強度、プラズマ部管壁の構造、材料、引出し電極の形状等によって大きく左右されることが多くの報告^{(18)~(23)}によって知られている。この分子イオンの割合を調べるために 1000 G の永久磁石と重陽子ビームに対して位置を変えられるスリットをもったターゲットによって各加速電圧で調査した結果はほぼ 85~90% が D^+ イオンによって占められている。

ことを確認した。電流計で測定した重陽子線束についてこれに対する補正を行ってある。プラズマ化されたD⁺イオンは、コッククロフトの倍電圧回路により、正の高電圧がかけられエネルギーを得る。このままでは加速管内へイオンが流れていかないためにイオン源内部と高電圧源との間にさらに数KVの電圧をフローブ電圧としてかけることによりイオンを引き出す。このフローブ電圧を変換することによってイオンビーム電流の強度を変えることができる。その後イオンビームは静電圧型レンズ部を通りターゲット上に収束するように調節される。

加速管の長さは175 cmであるが、重陽子エネルギーの減衰をなくするためには、 10^{-6} mm Hg 程度の高真空が必要となる。実験中常時この程度の真空を保持するために400 l/secの油拡散ポンプと300 l/minの回転真空ポンプを使用している。油拡散ポンプオイルはシリコーンオイルDC 705を用い、さらに油の蒸気がターゲットを汚染しないように液体窒素トラップを用いている。しかし実験中イオンが加速管に流れてくるために、実際の真空度は $2 \sim 5 \times 10^{-5}$ mm Hgの程度であるが、この場合調べようとしているエネルギー領域での重陽子の加速管内部の気体によるエネルギー損失は数10 eV程度であり最大1%の誤差を与えるにすぎないと考えられる。さらにまた重陽子が加速管中の残留ガスと反応して中和化し、イオンビーム電流に影響を与えることがあるが、極めて真空度の低い場合にのみ問題となるので、この実験においては平常の測定状態において考慮の必要はない。

加速管中を飛行してきた重陽子ビームはスリットにより、フレアーを取り除かれ $\pm 0.5^\circ$ 以内に方向が揃えられる。重陽子ビームはその後ビーム電流測定器を通り測定された電流は積分器に入りターゲットに到達する電荷数として記録計により連続的に測定される。重陽子が電流測定器の銅板上を衝撃すると、その表面からイオンや、二次電子を放出し電流の誤差となるため、測定板の周囲を円筒状のグリッドで取り囲み、その間に測定板が正となるように100V程度の電圧を負荷しそれらの影響を取り除いた。最後に重陽子はターゲットに打ち込まれ、媒質原子により制動を受けるが、その際放出されるエネルギーは最終的には大部分熱エネルギーとなる。そのため放電すると水素化物が分解してしまうが、それを防ぐのとターゲット内での水素の熱放散をおさえるために、ターゲットは液体窒素で冷却されたホルダー上に保持されている。さらにまたレンズ電圧の調整によりターゲットを局部的に衝撃しないように、ほぼ全面に重陽子が当たるようになっていた。このため、試料表面は金属の場合、 $10\mu\text{A}$ のビーム電流の時では -150°C 以下になっている。

4.3.2 中性子計測方法

中性子の計数は図(タ-3)に示すようにターゲットから入射重陽子に対して 90° の方向に検出器をおいておこなった。検出器はBF¹⁰ガス入りであるが、熱中性子

のみしか測定できないため、速中性子減速材として厚さ 20 cm の円筒計のパラフィンの中央に検出器を設置してある。このパラフィンの外側はターゲットの方向以外からの中性子を吸収するために厚さ 30 cm の硼酸入りパラフィンで取り囲み、さらにそのパラフィン内面を厚さ 1 mm のカドミウム板で覆っている。

検出器の計数効率 $Ra-\alpha-Be$ 中性子標準線源と、 ^{15}In , Au の放射化法とにより求められた。その際に校正による測定器の誤差は 3 % 以下であった。

なお、ターゲットから放出された中性子の放射方向の割合については、以下に述べる理由で角度相関がある。

(4-1) (4-2) で示したような反応は重陽子 Stripping⁽¹⁾ 反応と呼ばれている。この反応はゆるく結合している重陽子が標的核のポテンシヤルに近づくとその内部に捕えられ、中性子、あるいは、陽子が飛び去って 3He または 3H が生成されていくものである。この反応の閾値は極めて低く事実上熱エネルギーにおいても反応が進行することを確認されている。⁽²⁴⁾ 発生する中性子は、重陽子の重心に対して速度を持っている。陽子が捕獲され取り去られると、中性子の全速度ベクトルは重陽子の重心の速度と、陽子が取り去られた瞬間の重心に対する中性子の速度とのベクトル和である。このため発生する中性子は、エネルギー及び、角度に広がりを持っている。中性子のエネルギーに関しては、重陽子エネルギーが、数百 KeV の程度では角度に關してほぼ同じであるが、その分布については、入射重陽子に対する角度、及びエネ

エネルギーによってかなり変化する。この角度分布の測定については多くの研究^{(6)(25)~(30)}がなされていま。分布の度合は次式によって表わされる。

$$\sigma(\theta) = \sigma_T (1 + A \cos^2 \theta + B \cos^4 \theta) / 4\pi (1 + \frac{1}{3}A + \frac{1}{5}B) \quad \text{--- (4-14)}$$

ここで θ は重心座標系によって表わされた中性子の出射角度であり、 σ_T はあるエネルギーに於ける d, n 全反応断面積である。また A, B なる係数は、非対称係数といわれていて、これはエネルギーの関数として表わされる。係数 A は図(4-4)に示されているように重陽子運動エネルギーが大きくなるにしたがって中性子の角度分布はより非対称な形となる。しかし、100 KeV の程度ではあまり非対称とはならず、(4-14)式よりもさらに簡単に表わされ、近似的に次式のようになる。

$$\sigma(\theta) = \sigma_T (1 + A \cos^2 \theta) / 4\pi (1 + \frac{1}{3}A) \quad \text{--- (4-15)}$$

実際にこの式を用いる場合には、角度 θ を変えて測定を繰り返して、この式に含まれる定数 A を決定しておく必要がある。このような必要を補正は随時おこなった。

4.3.3 試料

本実験に使用した金属材料としては、水素を吸収して安定な水素化物を形成するといわれるチタン、ジルコニウム、パラジウム等を使用した。チタンの純度は、

2.2.1節で述べたとおりである。ジルコニウム、パラジウムはそれぞれ99.8%原子炉級、99.5%市販高純度のものを使用した。これらの厚さ0.5 mmの板状の試料を2×2.5 cmの長方形に切り取り、全々の面をエメリー紙で600井まで研磨し、さらにバフにより鏡面光沢を得るまで研磨する。その後トリクロルエチレン中に充分超音波洗浄をおこなった。これらの試料を次に述べる真空中加熱抽気法によつて種々の濃度をもつ重水素化物を作成した。

図(4-5)に示したのが重水素抽入装置であるが、これは排気装置部、加熱部、重水素作成導入部等から成り立っている。まずあらかじめ重水電解器により、重水素ガスをパラジウム加熱部を通して精製し、ガス溜めにほぼ1 atmになるまで作成する。試料を加熱セル(石英ガラス製)に入れ、 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ mm Hgの高真空に排気する。その後重水素ガスを導入し、 $200^\circ/\text{hr}$ の昇温速度で 1000°C まで加熱し数時間その状態を継続する。その後 $50^\circ \sim 200^\circ/\text{hr}$ で極めてゆっくり温度を降下させ、常温までもつてくる。このようにしてマノメーターの読みから金属試料内部の重水素濃度を決定した。温度の上下を数度繰り返すことにより、ほぼ化学量論比に極めて接近した重水素化物を得ることができた。それらは、ほぼ $\text{TiD}_{2.0}$ 、

$ZrD_{2.0}$, $PdD_{1.0}$ 等である。さらにこれ以下の濃度の重水素化合物を利用することにより、重水素原子のみによる阻止能をも求めた。

金属以外の試料として校正用に重水の氷による重陽子の阻止能をも求めるため、液体窒素で $-150^{\circ}C$ 以下に冷却した銅板上に重水素蒸気を吹きかけ急速に凍結させることにより成長させた多結晶質の重氷氷を作製し、実験に供した。

4.4 結 果

重水素化合物、及び重氷氷について重陽子エネルギーを 100 KeV から 10 KeV まで順次変化させ、単位重陽子あたりの d, n 反応中性子数について Gamow plot で表わすと、いずれの試料についても図(4-6)に示すように、かなりよい直線的関係によって表わされることがわかる。

この関係は D_2O , TiD_2 , ZrD_2 , PdD についてそれぞれ次式のよう表わされる。

$$D_2O: N(E) = 2.246 \times 10^9 \exp(-48.665 E^{-1/2}) \quad \text{--- (4-16)}$$

$$TiD_2: N(E) = 1.19 \times 10^9 \exp(-47.9 E^{-1/2}) \quad \text{--- (4-17)}$$

$$ZrD_2: N(E) = 8.64 \times 10^8 \exp(-48.2 E^{-1/2}) \quad \text{--- (4-18)}$$

$$\text{PdD: } N(E) = 5.82 \times 10^8 \exp(-47.94 E^{1/2}) \quad \text{--- (4-19)}$$

ここで N_0 を N , E_0 を E と書き表わしても意味が同じなので suffix の 0 をおとしてある。

ここで中性子発生数の単位は $[N/\mu\text{A} \cdot \text{min}]$ である。

(4-13) 式を用いると仮想的な重水素化合物分子 1 個当りの阻止断面積が計算される。これを分子当り阻止断面積 S と定義すると非常に便利である。

S を D_2O について計算すると

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{C} \frac{dE}{dx} = I \cdot \frac{1.56 \times 10^{-22}}{E} \exp(-46.32 E^{1/2}) \frac{2E^{3/2} \exp(48.665 E^{1/2})}{1.093 \times 10^{11}} \\ &= 2.13 E^{1/2} \exp(2.345 E^{1/2}) \times 10^{-15} \quad \text{eV} \cdot \text{cm}^2 / \text{D}_2\text{O} \end{aligned}$$

---- (4-20)

となる。同様にして他の試料について S を求めると

$$\text{TiD}_2 \quad \dots\dots\dots 4.10 E^{1/2} \exp(1.58 E^{1/2}) \times 10^{-15} \quad \text{eV} \cdot \text{cm}^2 / \text{TiD}_2$$

---- (4-21)

$$\text{ZrD}_2 \quad \dots\dots\dots 4.44 E^{1/2} \exp(1.76 E^{1/2}) \times 10^{-15} \quad \text{eV} \cdot \text{cm}^2 / \text{ZrD}_2$$

---- (4-22)

$$\text{PdD} \quad \dots\dots\dots 4.19 E^{1/2} \exp(1.62 E^{1/2}) \times 10^{-15} \quad \text{eV} \cdot \text{cm}^2 / \text{PdD}$$

---- (4-23)

図(4-7)

この阻止能の内容として、重水素とそれを組み合わせた元素 M のそれぞれの阻止能がかかっている。そこで水素量の違う組合せについて同じ測定をすれば、加算性の成立性質があるので M と D のそれぞれの寄与が求めら

れるけである。この場合の重水素化物の阻止能の差は重水素原子数差による阻止能と考えられる。そこでより重水素濃度の低い重水素化物を作製してその結果を求めみる。たとえば $TiD_{0.415}$ については中性子発生数の実験式が次式によって与えられる〔図(4-8)〕。

$$TiD_{0.415} \quad N(E) = 3.22 \times 10^8 \exp(-47.9 E^{-1/2}) \quad \text{C.P.M.}/\mu A$$

----- (4-24)

これより阻止能は次式のように計算できる。図(4-7)

$$S(TiD_{0.415}) = 3.135 E^{1/2} \exp(1.58 E^{-1/2}) \times 10^{-15} \quad \text{eV.cm}^2/TiD_{0.415}$$

----- (4-25)

この曲線は図(4-7)より $S(TiD_2)$ と同じ形をもっている。すなわち重陽子の重水素による阻止能は次式によって表わされる。

$$S(D) = \frac{S(TiD_2) - S(TiD_{0.415})}{N_D(TiD_2) - N_D(TiD_{0.415})} = \frac{S(TiD_{1.585})}{2.00 - 0.415}$$

----- (4-26)

(4-26) 式に (4-21) (4-25) 式を代入すると

$$S(D) = \frac{0.965}{1.585} S(TiD_{1.585})$$

$$= 0.6088 E^{1/2} \exp(1.58 E^{-1/2}) \times 10^{-15} \quad \text{eV.cm}^2/D$$

----- (4-27)

$S(D)$ を用いると、重水素化合物中の重水素以外の原子による阻止能が計算される。その阻止能を $S(M)$ とすると、

$$S(M) = S(MD) - S(D) \quad \text{----- (4-28)}$$

さて (4-27) 式はチタン重水素化物から求めたが、同様にして他の金属重水素化物からも求められる。しかしながら重水素については、重水素濃度が変われないためこれから求められない。各金属から $S(D)$ を求めると

(4-27) 式とほぼ同じ式が得られるが、指数項の指数部分と全体の係数がいく分違ってくる。これを実際にグラフ上にプロットするとほぼ実験誤差内に収まることかわかる。

実際に金属の阻止能を求めるには、上記の理由から、各エネルギーについてそれぞれ計算によって求めるのが最良と考えられる。このようにして求めた結果を図 (4-9) に示した。これから阻止能は媒質の原子番号が大きくなるにしたがって増加し、20~100 KeV の重陽子エネルギーではエネルギーの増大につれて増加することが明らかである。又、3種類の金属については類似の特性をもっていることがわかる。

4. 5 考 察

緒言で述べたように、100 KeV以下の低エネルギー荷電粒子の媒質中でのエネルギー損失に関する理論は多くの困難のために、近年までみるべき進展はなかった。

しかし、Lindhard, Scharff, Schiøtt^{(31)~(37)} (以後は省略してL, S, Sと書く) らによって発展された理論によると、均質で、かつランダムな媒質ではある程度明解に実験事実を説明することが出来る。それによると、阻止原子の阻止断面積の計算を Thomas-Fermi ポテンシヤルに基づいておこなう。

阻止原子の軌道電子に与えられる、励起ないしはイオン化等による、いわゆる electronic stopping cross-section を S_e とし、さらに又 原子全体に与えられる、たとえば運動エネルギー、熱振動等による nuclear stopping cross-section を S_n として定義するという前提のもとに導かれている。そうすると今まで議論してきた阻止断面積 S は改めて全阻止断面積 S_t と定義しなおされ、

$$S_t = S_e + S_n \quad \text{----- (4-29)}$$

という電子と原子核の寄与に分けられる。
また加速荷電粒子の速度を v とすると、

$$v < v_1 \cong v_0 z_1^{2/3} \quad \text{----- (4-30)}$$

v_0 : 水素原子の第1 Bohr軌道の電子の速度

z_1 : 加速荷電粒子の原子番号。

((4-30)式の場合(重陽子では50keV以下に相当する)
 S_e は次式によって表わされる。

$$S_e \cong 8\pi e^2 a_0 \frac{Z_1^{7/6} \cdot Z_2}{Z} \frac{v}{v_0} \quad \text{--- (4-31)}$$

$$e^2: 14.397 \times 10^{-8} \text{ eV} \cdot \text{cm}$$

Z_2 : 阻止原子番号

$$Z: (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}$$

a_0 : Bohr 半径

((4-31)式によると S_e は $v < v_1$ の場合, v に比例して増大していくことが明らかである。すなわち, 加速エネルギーの平方根に比例することになる。(以後は添字1, 2はそれぞれ入射荷電粒子, 阻止原子に関するものとして議論を進めていく)

一方, S_n は次のように計算がおこなわれる。

S_n は荷電粒子速度 v が $0.015 v_0 Z_1^{2/3}$ の付近で S_e に対する寄与がほぼ最大となり, それを S_n^0 とすると。

$$S_n^0 = \left(\frac{\pi^2}{2.7183} \right) e^2 a_0 Z_1 Z_2 M_1 \cdot Z^{-1/3} (M_1 + M_2)^{-1} \quad \text{--- (4-32)}$$

ここで M は原子質量である。

L, S, S_1 によると, この計算に際し, 換算飛程, 換算エネルギーともいうべきパラメーター ρ , ε を使用している。

それらは, 飛程 R , 荷電粒子エネルギー E とすると

$$\rho = R N M_2 \cdot \pi a_0^2 \frac{4 M_1}{(M_1 + M_2)^2} \quad \text{--- (4-33)}$$

$$\varepsilon = E \frac{a M_2}{Z_1 \cdot Z_2 e^2 (M_1 + M_2)} \quad \text{----- (4-34)}$$

ここで N は阻止媒質の単位体積中の原子数である。 ε, ρ を用いると 阻止能は次式のように表わされる。

$$\left(\frac{d\varepsilon}{d\rho} \right)_e = k \varepsilon^{1/2} \quad \text{----- (4-35)}$$

ここで

$$k = \xi_e \frac{0.0793 \cdot Z_1^{1/2} \cdot Z_2^{1/2} \cdot (A_1 + A_2)^{3/2}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/4} \cdot A_1^{1/2} \cdot A_2^{1/2}} \quad \text{----- (4-36)}$$

$$\xi_e \cong Z_1^{1/6}$$

これらを用いると全阻止断面積 S_t は次式で与えられる。

$$S_t = \left(\frac{d\varepsilon}{d\rho} \right)_n + \left(\frac{d\varepsilon}{d\rho} \right)_e = \left(\frac{d\varepsilon}{d\rho} \right)_n + k \varepsilon^{1/2} \quad \text{----- (4-37)}$$

$(d\varepsilon/d\rho)_n$ の値の計算は Schütt がおこなっている。実際に L.S.S. 理論を使用して計算をおこなってみる。ここでいわゆるタン重水素化合物分子、 TiD_2 について論じてみると、全阻止断面積 $S_t(TiD_2)$ は次式のように分けて考えることができる。

$$S_t(TiD_2) = S_e(Ti) + 2S_e(D) + S_n(Ti) + 2S_n(D) \quad \text{----- (4-38)}$$

(4-31), (4-32) 式から S_e, S_n^0 は重陽子速度が v_0 に等しいとき、すなわち 50 KeV のエネルギーを持つときには、(4-38) 式の各項はそれぞれ次のようになる。

$$Se(Ti) = 1.60 \times 10^{-14} \quad eV \cdot cm^2 / atom$$

$$Se(D) = 0.677 \times 10^{-14} \quad eV \cdot cm^2 / atom$$

$$\therefore Se(TiD_2) = 2.95 \times 10^{-14} \quad eV \cdot cm^2 / mole \quad \text{--- (4-39)}$$

$$S_n^0(Ti) = 0.818 \times 10^{-15} \quad eV \cdot cm^2 / atom$$

$$S_n^0(D) = 1.96 \times 10^{-15} \quad eV \cdot cm^2 / atom$$

$$\therefore S_n^0(TiD_2) = 2.78 \times 10^{-15} \quad eV \cdot cm^2 / mole \quad \text{--- (4-40)}$$

この計算結果によると、 S_n^0 は Se のほぼ10%に相当しているが、この S_n^0 の値は S_n が St に最も寄与する時の重陽子エネルギーについての値である。この場合は重陽子速度 v が $v \approx 0.015 v_0$ の時、すなわちエネルギー的には1 KeVという極めて低エネルギーの場合についてであり、本実験で興味を持たれている、10~100 KeVのエネルギー領域においては、 St に対する S_n の寄与は最大でも3%程度で、実際の計算に際しては S_n について考慮する必要はほとんどないと考えてよいであろう。同じ議論を ZrD_2 の場合にも適用してみると、

$$Se(ZrD_2) = 3.05 \times 10^{-14} \quad eV \cdot cm^2 / mole \quad \text{--- (4-41)}$$

$$S_n^0(ZrD_2) = 2.63 \times 10^{-15} \quad eV \cdot cm^2 / mole \quad \text{--- (4-42)}$$

この場合にも S_n の St に対する寄与は対原としているエネルギー領域で3%以下となる。

以上の考察から、 S_n が実際に St に寄与し得る α は

10 KeV 以下についてであり、それも最大10%程度である。

図(4-7, 4-9)からもわかるように、低いエネルギーの側を除外すると、全阻止断面積は、両対数座標において、ほぼ直線的に表わされることがわかる。そこで計算のために S_t は次式のようにより単純な形に書き改められるとすると、後の議論が容易になる。

$$S_t \approx S_e = R E^P \quad \text{----- (4-43)}$$

L. S. S. 理論では、 P の値は 0.5 となることか (4-31) (4-35) 式からも明らかである。(4-43) 式を実験結果に適用し、 R, P の値を求めてみると表(4-1)のようになる。実測の図(4-7)に示した結果に(4-43)式を適用すると、ほとんどのエネルギー領域にわたって偏差が最大で3%以下という一致で一つの関係式が求められる。しかし R 及び P の値は必ずしも L. S. S. 理論によるものと一致しない。さらに表(4-1)には Morita, Ormrod らのデータも示しておいた。それにおいても同様の傾向が認められた。実測値の阻止能の値が一般に L. S. S. 理論による値の 20~30% 方大きめに与ることが結論された。

重陽子の速度が v_0 の時、すなわち 50 KeV のエネルギーを持つ場合の阻止断面積を媒質の原子番号 Z_1 の関数として示したのが図(4-10)であるが、これによると S_e は $Z_2^{1/2}$ にほぼ比例することがわかる。

理論からは(4-31)式より、 $Z_1 = 1$, $v = v_0$ とし計算すると次式で与えられる。

$$Se = 8\pi e^2 a_0 Z_2 (1 + Z_2^{-2/3})^{-1/2} \quad \text{--- (4-44)}$$

これから求めた計算結果を同じく図(4-10)に示すが、媒質が軽元素の場合においては実験結果とほぼ同じ傾向を示しているが、完全には一致していない。ちなみに、阻止能が $Z_2^{1/2}$ に比例して増大していくという事実は、Morita⁽¹¹⁾らの陽子による実験で明らかにされている。重陽子による実験は少ないために陽子による実験結果から質量/荷電数比の補正をして換算したものを図(4-10)に示してゐた。さらにまた Valenzuela⁽³⁸⁾らによっても同じような事実についての報告がなされている。

理論と実験の不一致の理由として次のような点が考えられよう。まず第一に L. S. S. 理論は Thomas-Fermi ポテンシヤルにもとづいて展開がなされている。すなわち、一様な電場分布をもった粒子間の相互作用を仮定して計算をおこなっている。このために外殻電子数の少ない軽元素の荷電粒子については理論は不十分である。さらにまた阻止媒質が金属原子と極く軽い元素である重水素との化合物であるために均質な阻止場とは考えにくい点にある。第二に、L. S. S. 理論では阻止媒質を原子間の相互作用を伴わない dense gas と考えることにより単純化し理論解析をおこなっている。しかしながら実際に阻止媒質として試験される固体は原子間相互作用を有し、その周期的構造によつて異常に飛程が増大し、みかけ上阻止能が減少する、Channeling や、逆に結晶方向に阻止能が極端に増大する Blocking といった現象は、二番目の理

由からは説明しえない。原子番号によって周期的に阻止能が増減する現象は、原子の電子殻構造によるものと考えられているが、第一の理由として述べた Thomas-Fermi 模型からは説明できないものである。

さて、次に種々の媒質中に於ける重陽子の飛程を求めてみる。(4-43)式を使うと、飛程は簡単に計算によって求められる。エネルギー E_0 を有する重陽子の飛程 $R(E_0)$ は、

$$\begin{aligned} R(E_0) &= \int_0^{E_0} \frac{dE}{-dE/dx} = \int_0^{E_0} \frac{1}{k} E^{-p} dE \\ &= \frac{1}{k} \left[\frac{1}{-p+1} E^{-p+1} \right]_0^{E_0} = \frac{1}{k} \frac{1}{1-p} E_0^{-p+1} \end{aligned}$$

----- (4-45)

ここで k, p の値は表 (4-1) から得られる。

$$\text{D}_2\text{O} : R(E) = 1.06 \times 10^{-5} E^{0.63} \quad \text{cm/KeV}$$

$$\text{TiD}_2 : R(E) = 0.45 \times 10^{-5} E^{0.61} \quad \text{cm/KeV}$$

$$\text{ZrD}_2 : R(E) = 0.368 \times 10^{-5} E^{0.63} \quad \text{cm/KeV}$$

$$\text{PdD} : R(E) = 0.300 \times 10^{-5} E^{0.61} \quad \text{cm/KeV}$$

以上の結果を図 (4-11) に示す。

4.6 結 言

金属重水素化合物を重陽子で衝撃し、核反応により生じた中性子数から、その試料での重陽子の飛程、阻止能、

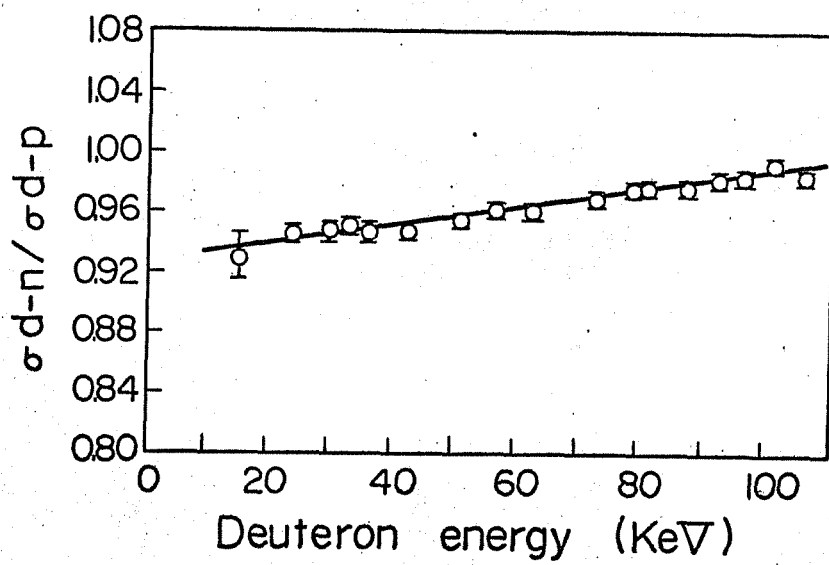
核反応断面積を決定した。

1) d, n 反応法によって金属表面に存在する重水素の分析方法の基礎について明らかにすると共に、この方法の基礎資料となる材料の重陽子阻止能を決定する測定方法を開発し、チタン、ジルコニウム、パラジウム、酸素の重水素化物について適用した。

2) その結果を解析して、Ti, Zr, Pd, O 及び D の阻止能 (主に電子阻止能) を重陽子エネルギーの関数として求めた。

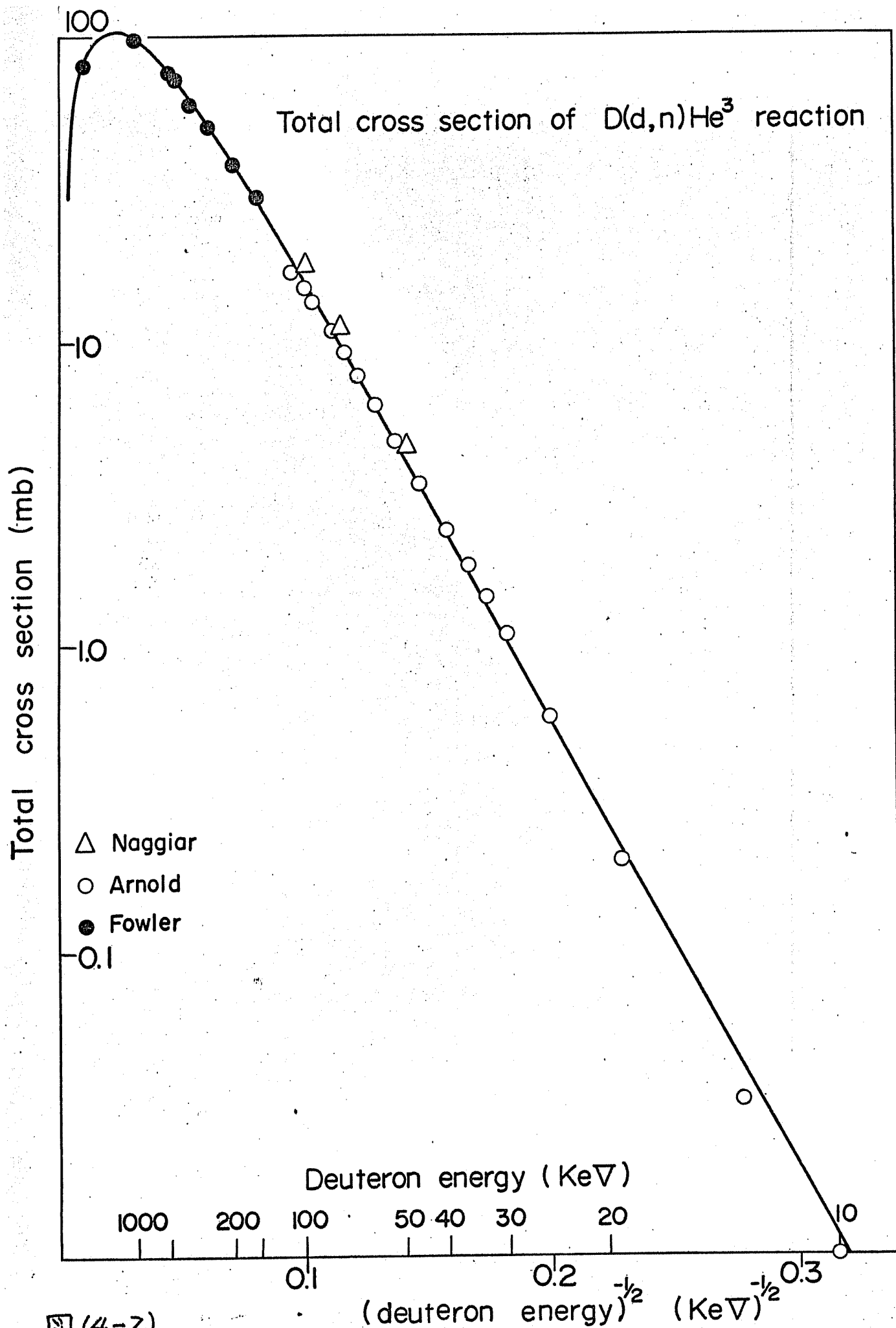
3) 実測阻止能については、定性的には L.S.S. 理論と類似の結果を示したが、一般に定量的には、L.S.S. 理論による計算値より 20% 程度大きな値として得られた。

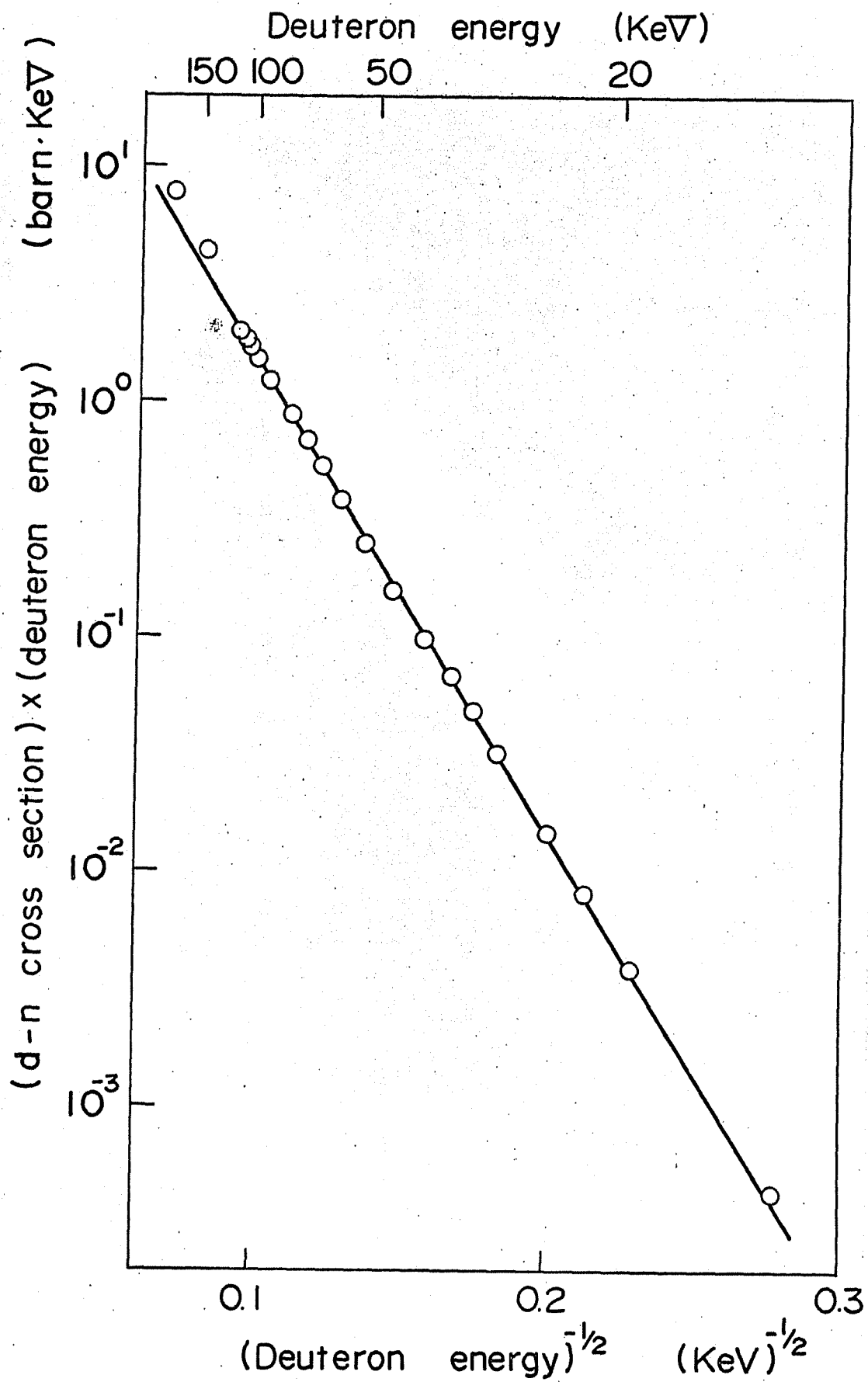
4) また、以上の 5 つの元素について比較すると、Se は $Z_2^{1/2}$ にほぼ比例するという事実が認められる。この関係を使えば、他の元素の阻止能も予測することが出来る。



図(4-1)

σ_{d-n} と σ_{d-p} の割合





図(4-2) (d,n反応断面積)×(重陽子エネルギー) ガモフプロット

Experimental apparatus

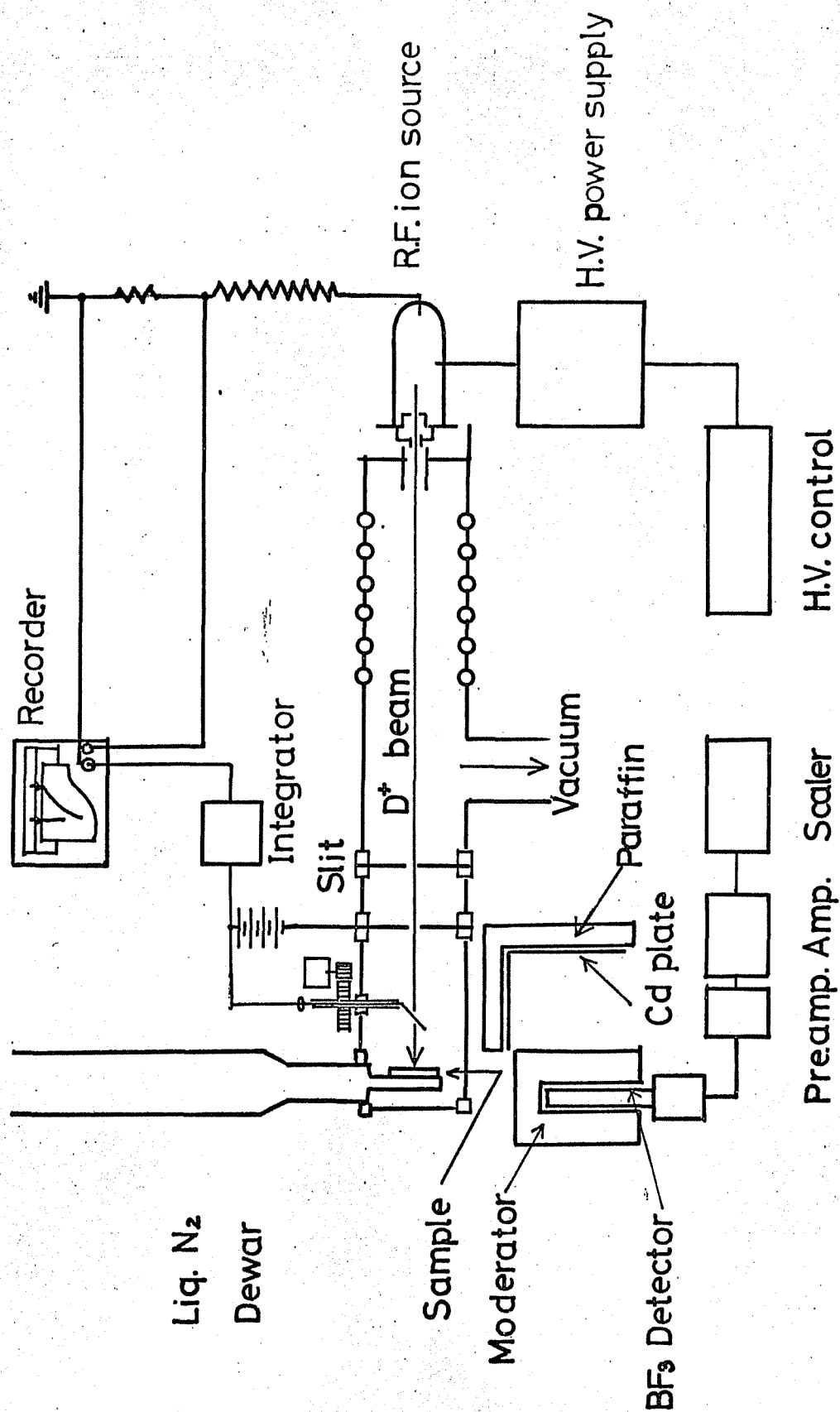
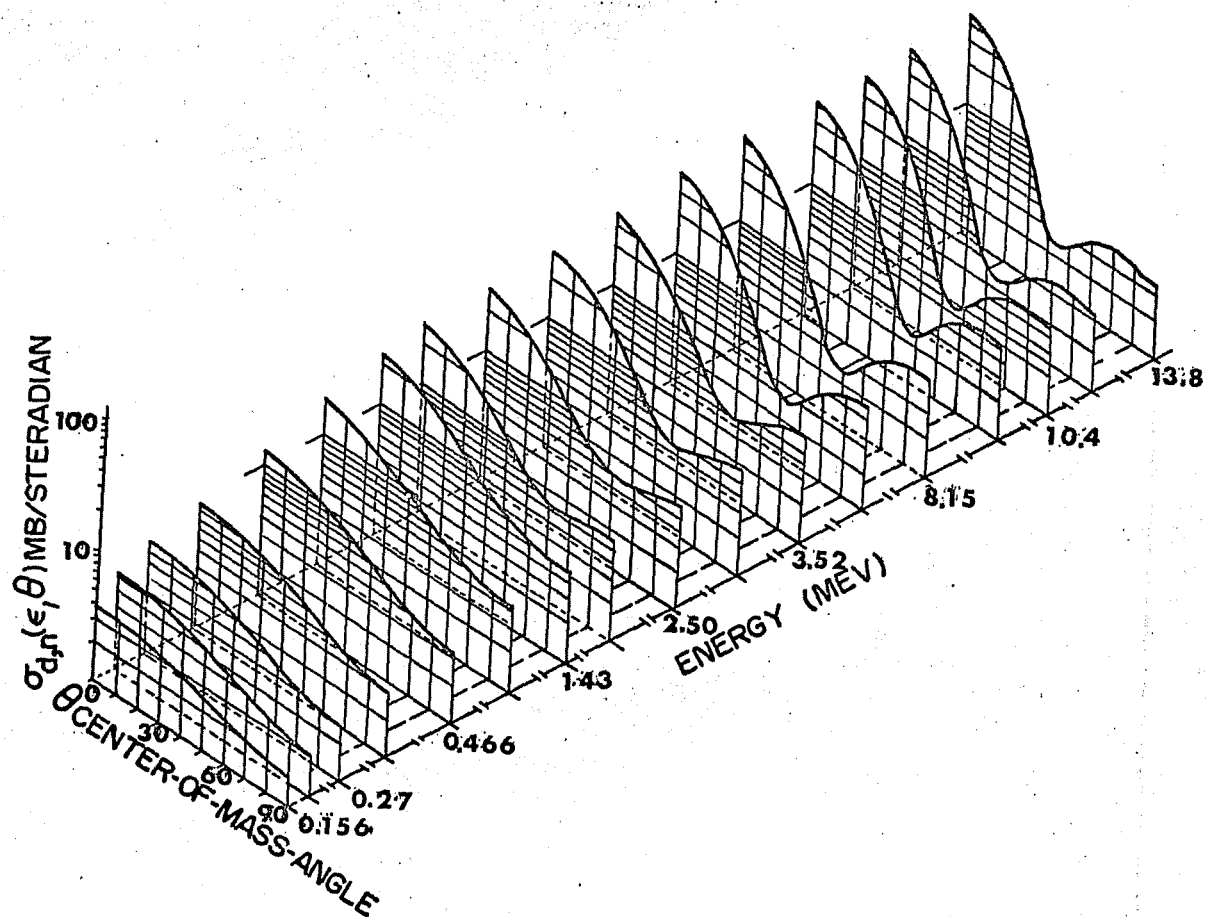
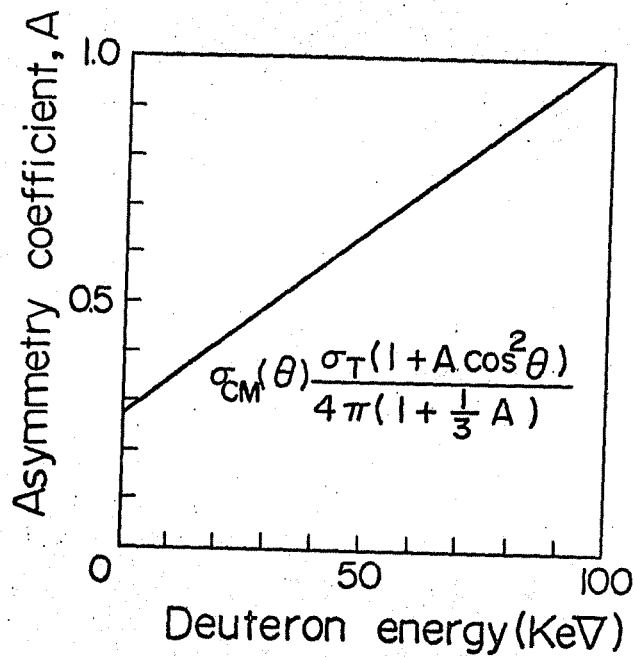
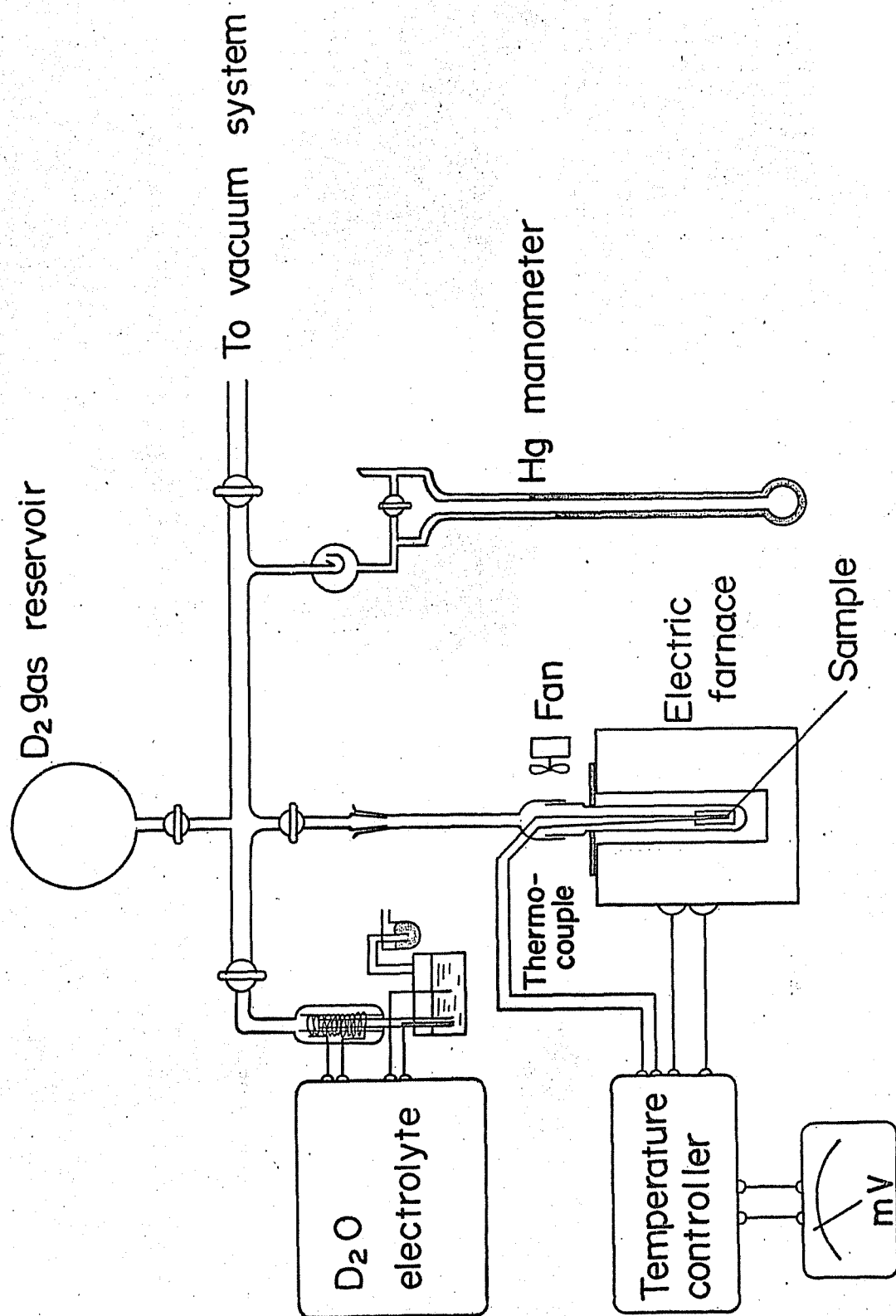


图 (4-3)

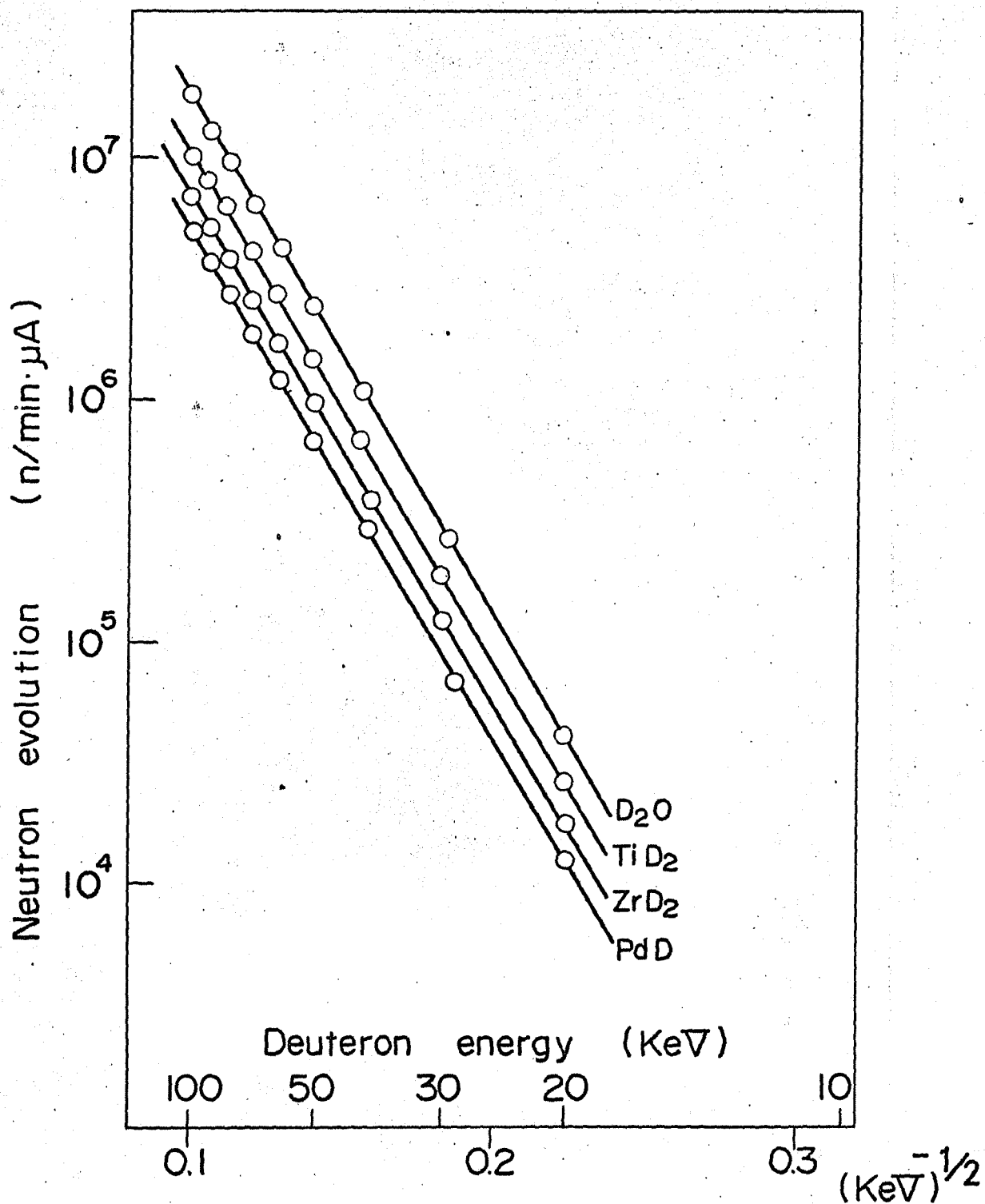


図(4-4)

d, n 反応の非対称係数と、発生中性子の角度依存性

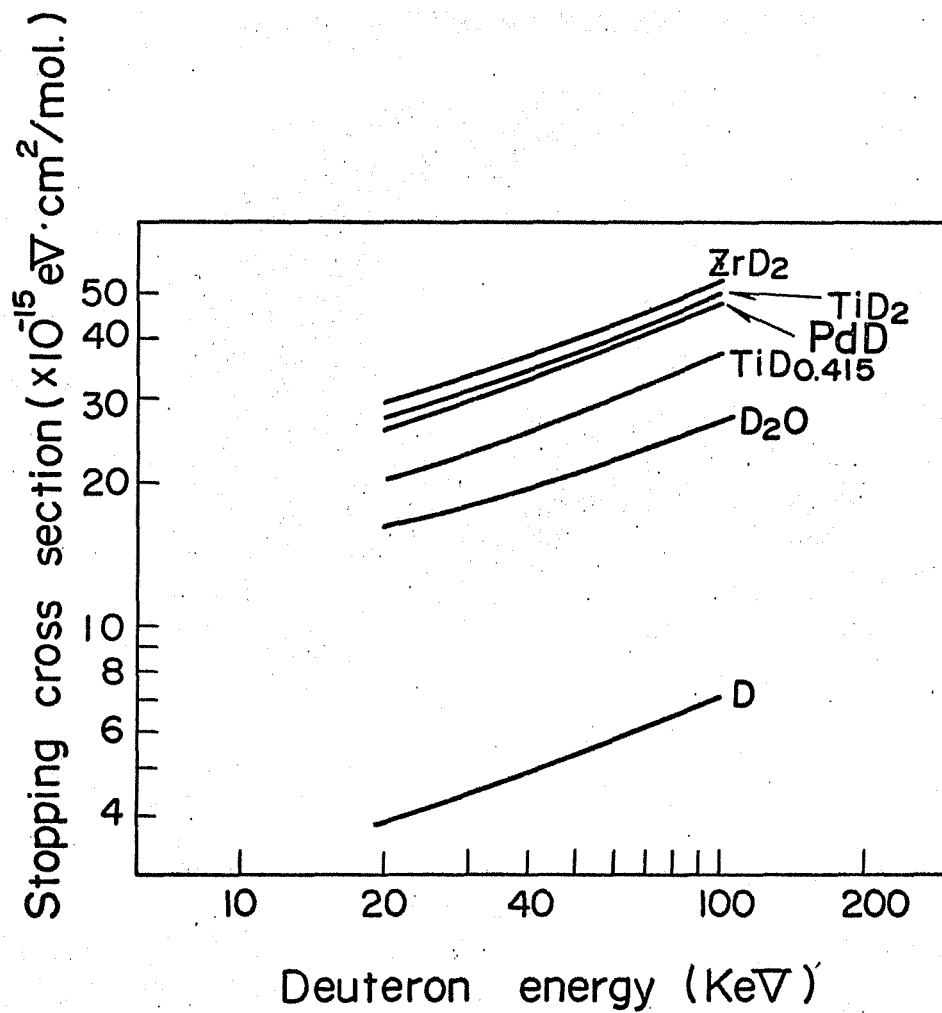


図(4-5) 重水素ガス抽気装置概略図



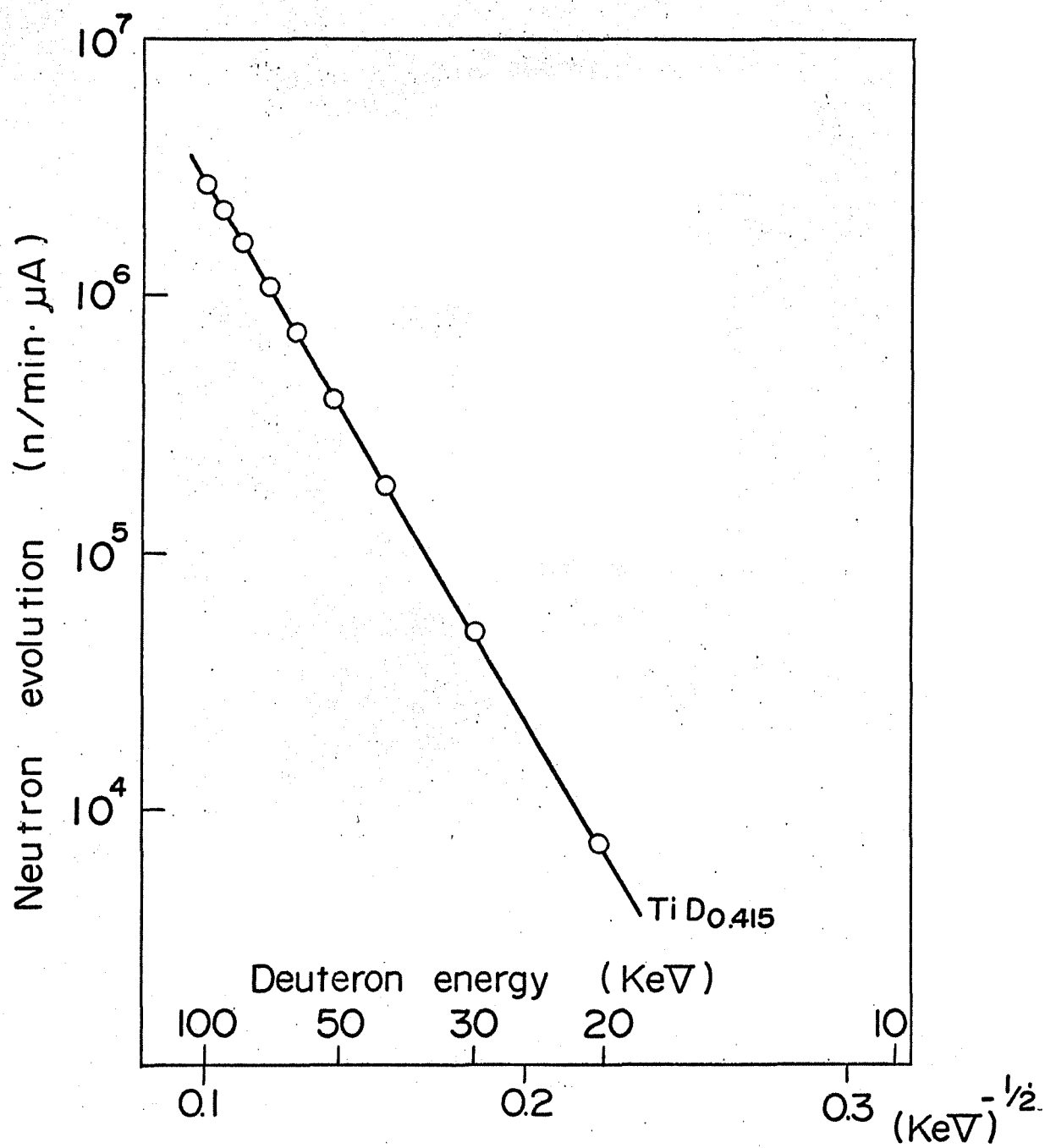
図(4-6)

D_2O , TiD_2 , ZrD_2 及び PdD への重陽子
照射による中性子発生数



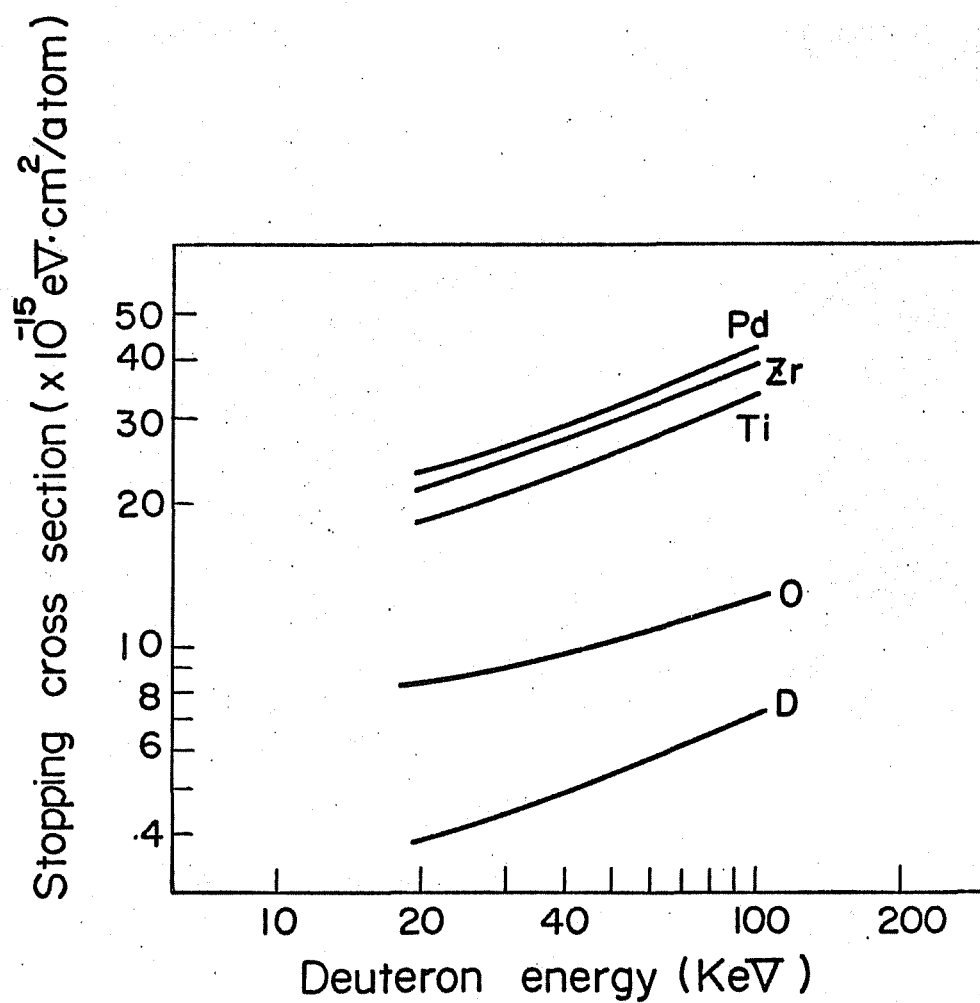
図(4-7) (40)

重陽子に対する種々の物質の阻止能



図(4-8)

TiD_{0.415} への重陽子照射による
中性子発生数



図(4-9) (40)

重陽子に対する Pd, Zr, Ti, O, 及び D の
阻止能

Materials	k		p
	Experimental	Theoretical	
D	1.20	0.90	0.377
Be [†]	1.83	1.64	0.435
C [*]	2.53	1.85	0.40
O	3.10	1.90	0.310
Al [†]	2.55	2.10	0.430
Ti	5.40	2.28	0.392
Cu [†]	4.16	2.30	0.391
Zr	6.40	2.35	0.375
Pd	6.80	2.45	0.385
Ag [†]	5.64	2.46	0.407
Au [†]	6.83	2.50	0.381
D ₂ O	4.80	3.70	0.37
TiD ₂	7.96	4.15	0.39
ZrD ₂	11.90	4.29	0.37
PdD	8.40	3.35	0.39

† Morita et al.

* Ormrod et al.

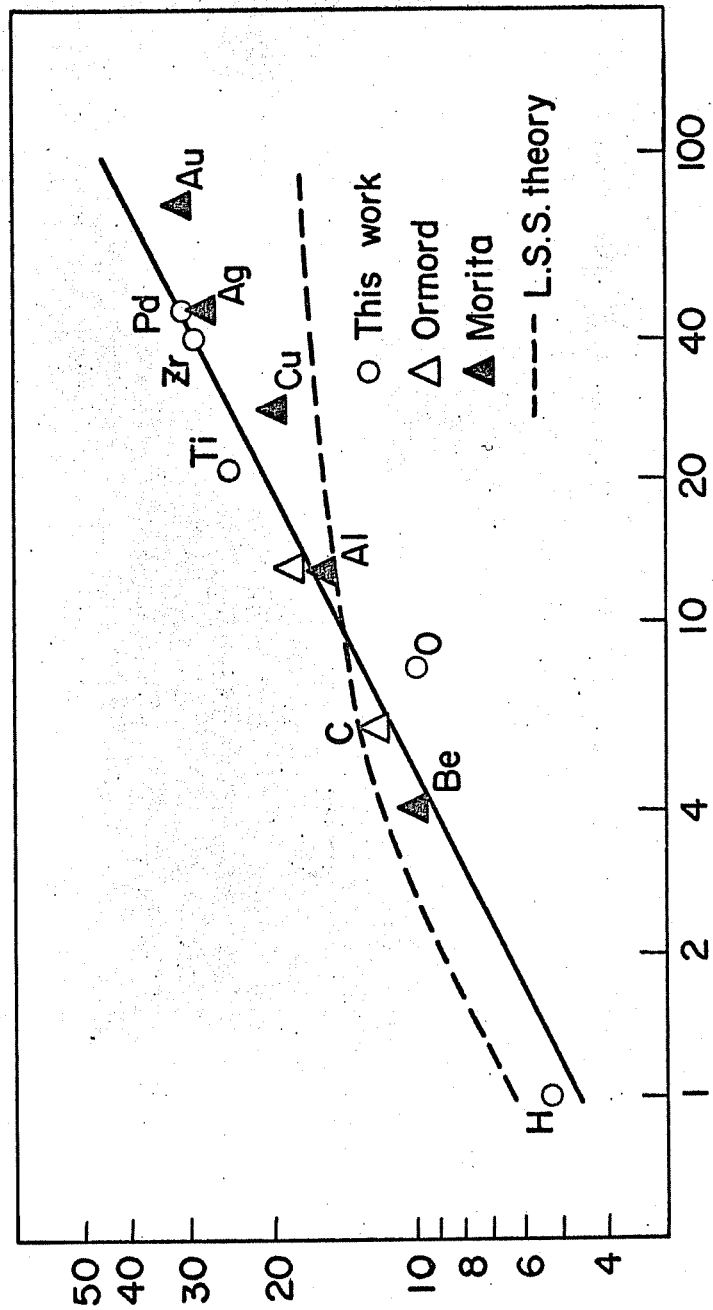
表(4-1)

種々の物質の阻止能係数 k, p
 $(S_e = kE^p)$

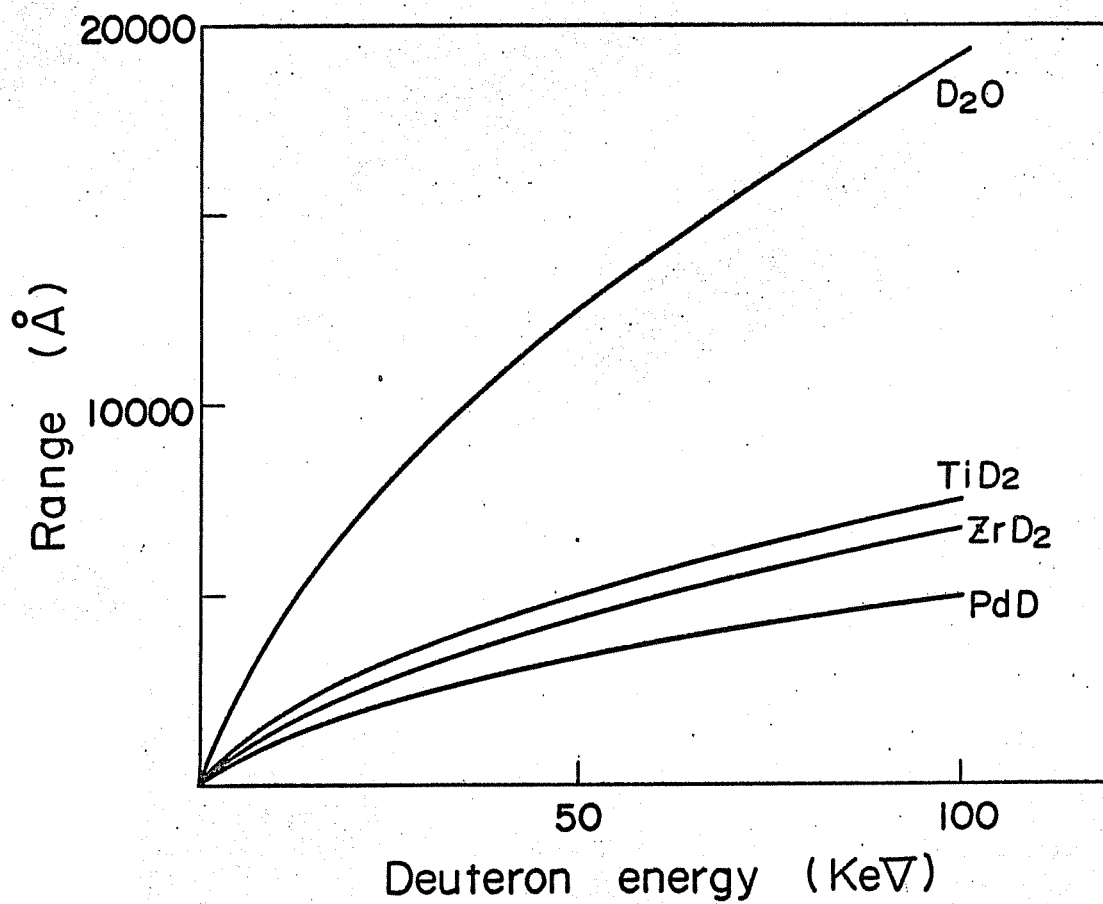
Stopping cross section at 50KeV($\times 10^{-15} \text{eV} \cdot \text{cm}^2/\text{atom}$)

図(4-10) (39)

50 KeVの重陽子に対する各元素
の阻止能



Atomic number of stopping materials



図(4-11) ⁽³⁹⁾

D_2O , TiD_2 , ZrD_2 及び PdD 中での
重陽子の飛程-エネルギー関係

第 5 章

d.n 反応法によるチタン表面水素吸収層の研究

5. 1. 緒 言

チタンの腐食あるいはカソード分極条件下における水素化物層の形成の速度論と、その構造については、第 3 章において述べた。その際用いたエッチング法によつては、 1μ ないし 10μ オーダーの比較的厚い水素化物層の水素濃度分布を明らかにすることができた。その中で表面層の極く近くのところで試料の内部に向かって、水素/チタン比が減少するところがあり、ごく表面近傍とそれから少し離れた部分での水素化物層の生成は、必ずしも同一ではないことを示唆している。しかしエッチング法では水素化物層を表面から溶解していく厚さの精度や、水素量と溶解水素化物の重量の測定精度による制限から、極く表面層における情報を得るには充分ではない。溶液と金属界面において起る電気化学反応の結果、水素化物層が金属内部に向かって成長するという一連の反応を考える場合、極く表面でどのような化学的、あるいは物理的な過程がおこなわれているかを明らかにすることは、当面の水素化物生成反応の本質を探究していくうえで重要な課題の一つとなる。

前章では、重陽子加速器を利用することにより、数 100

Åから10000 Åという極く表面層に存在する水素の分析が可能であることを指摘し、その方法の基礎を明らかにした。

この章においては、この方法の応用として重塩酸、または、重硫酸の重水溶液中で腐食、又はカソード分極したチタンの表面に生成する水素化物層の分析と成長速度の測定を行なった実験的研究の結果について述べている。

また解析結果にもとづいて、水素化物生成反応の初期における水素化物層の成長が、充分発達した層におけるそれに比べてどのような速度論的な特異点があるかを明らかにしようと試みたものである。以下これらの検討の経緯について述べる。

5.2 実験方法

5.2.1 試料

本実験で使用したチタンの純度、形状、及び前処理は、2.2.1で述べたのと同じである。電解研磨、洗浄後、デシケーター中にて乾燥させ、その後ピンチにより試片の片面、側面、及び重陽子照射部以外の面を全て覆った。2.2.1で述べた方法により、エッチングして表面を活性化後、アセトン洗浄をおこない酸化皮膜を作らぬように直ちに電解実験を行なった。電解液には重水系を使用し、電解セル以外はすべて2.2.2で述べた方法により重水素、

吸収を行なわせる。セルは、少量の電解液で充分であるように図(5-1)に示すような特殊な構造のものを使用している。空気あるいは湿分の侵入を防止するために気密構造になっている。対極からの発生ガスと、窒素ガスは水銀のシールを通して系外に出るようにして水分を含む空気の逆流を防止した。試料極室の発生重水素ガスの排出にも同様の配慮をした。電解中の試料面の電位は Luggin Capillary により、表面中央部に充分近接させて測定したが、塩橋部は飽和 KCl 重水溶液を通して参照電極中の軽水の混入を防止した。対極で発生したイオンが試料室に混入するのを少なくするため、両極の連絡部中央に微細な厚さ 5 mm の焼結ガラス製フィルターを入れ、両極室を分離している。

5.2.2 重陽子照射実験

前述の電解をおこなった重水素吸収を起させ、試片を蒸留水にて水洗し、トリクロルエチレン中でヒッチを除去した後、重陽子の照射をおこなった。

この実験で使用した加速器、及び中性子の測定法は、それぞれ 4.3.1, 4.3.2 で述べたものと同じである。液体窒素によって冷却したターゲット装置部に試片を取付けた後、真空排気系にて、 $1 \sim 2 \times 10^{-5}$ mm Hg. 程度まで排気し、重陽子を照射した。重陽子線の照射にあたっては、重陽子の加速電圧を高い方から低い方に変えた。逆方向に変えると、低エネルギーで試料中に入り込んだ重

陽子が、その飛程付近のところで重水素の形で試料の表面近くに止まることになる。後の測定で高エネルギー重陽子で照射する際にこれと反応を起し、余分の中性子を発生し、重水素化物の重水素による中性子と区別ができなくなるおそれがある。このような誤差を排除するために上述のような加速電圧の走査を施す必要があるのである。

5.3 測定結果の解析方法

5.3.1 解析にあたっての問題点

重陽子加速器による重陽子照射によってえられる直接的な測定結果は、中性子発生数 N 対重陽子加速電圧 E の関係である。それぞれの試片の処理履歴に応じて重水素吸収がおこなわれており、上の特性はその重水素濃度分布に対応した $N-E$ 関係が観測されるわけである。濃度分布 $C(x)$ と、 $N-E$ 関係は前章に示した関係式

$$N(E) = \int_0^{R(E)} \sigma(x, E) \cdot I \cdot C(x) \cdot dx \quad \text{--- (4-3)}$$

によって表わされる。この式の中に出てくる反応断面積 $\sigma(E)$ 及び阻止能 $-dE/dx$ についても前章の議論で明らかになっていたので N と E との関係がわかれば、原理的に $C(x)$ と x の関係が解としてえられることになって

いる。

しかしながら実測の N と E との関係を使つて、水素濃度分布の解を解析的に求めることは、實際上厄介であり、あまり実りの多いものではない。その理由をできるだけ単純に述べると次のようなことになる。

第1にエネルギー E_0 で打ち込まれた重陽子は試料内部へ飛行すると試料原子との相互作用により、そのエネルギーを急速に失ない、ついにはある深さで静止する。重陽子のエネルギーが減少するにしたがつて、 d, n 反応断面積 $\sigma(x, E_0)$ は急激に減少する。すなわち、中性子発生数 $N(E_0)$ に対する寄与は表面近くの反応が極めて大きく、試料内部の寄与はオーダ一的にも問題にならないほど極端に小さくなる。そのため、試料の深部の層の水素濃度分布を検知しかつ決定することは、非常に困難である。

第2に、加速機の性能上、加速電圧のふらつきがある程度やむを得ないが、このため中性子発生数のばらつきが起る。これが上述の、試料の深い部分から発生する中性子数と対比される大きさである、と、きわめて細かい濃度分布の解を求めることは極めて困難で不可能であるとも言える。^(註) したがつてある特定の濃度分布を仮定してそれと対応する $N-E$ 曲線を計算によつて求め、実測 $N-E$ 曲線と計算 $N-E$ 曲線の形状を比較して濃度分布のおよその形を推定する程度に利用する方が労が少なく、賢明であるといえる。

以下に、Fick 拡散にしたがり濃度分布と、ある深さのところまでは飽和し、その深さを越えると濃度 0 となる

形の階段的濃度分布の場合を仮定し、それぞれ どのよう
な $N-E$ 曲線となるかを計算によって明らかにしてみたい。

(註) 試料内重水素濃度分布の計算においては R とし、

$N(E_0)$ の値を E_0 の関数として求めることができたとしても実際に計算を行なう場合、照射エネルギーの小さなときの $N(E_0)$ の値を使って試料表面から順次 $C(x)$ の値を求めていかなければならない。この手続をさらに具体的に記述すると次のようになる。簡単のために $N(E_0)$ の値は 100 KeV から 10 KeV まで 10 KeV ごとく 10 値の数値が実験的に決定されているとすると、 100 KeV のときの重陽子の飛程 R を 10 等分し、 100 KeV のときの重陽子の飛程を

$$R(100\text{ KeV}) = R_{10}$$

より 90 KeV のときのそれを

$$R(90\text{ KeV}) = R_9$$

同様にして

$$R(80\text{ KeV}) = R_8$$

⋮

$$R(10\text{ KeV}) = R_1$$

とする。また、 $R_{10}/10 = \Delta R$ とする。さらにそれぞれの飛程での重水素濃度の平均を、 $C_{10}, C_9, C_8, \dots, C_1$ とすると、重陽子エネルギー 10 KeV のときの中性子発生数 $N(10)$ は、

$$N(10) = C_1 \cdot \Delta R \cdot \sigma(R_1, 10)$$

同様にして 20KeV では

$$\begin{aligned} N(20) &= C_1 \cdot \Delta R \cdot \sigma(R_1, 20) + C_2 \cdot \Delta R \cdot \sigma(R_2, 20) \\ &= C_1 \cdot \Delta R \cdot \sigma(R_1, 20) + C_2 \cdot \Delta R \cdot \sigma(R_1, 10) \end{aligned}$$

30KeV では

$$\begin{aligned} N(30) &= C_1 \cdot \Delta R \cdot \sigma(R_1, 30) + C_2 \cdot \Delta R \cdot \sigma(R_2, 30) \\ &\quad + C_3 \cdot \Delta R \cdot \sigma(R_3, 30) \\ &= C_1 \cdot \Delta R \cdot \sigma(R_1, 30) + C_2 \cdot \Delta R \cdot \sigma(R_1, 20) \\ &\quad + C_3 \cdot \Delta R \cdot \sigma(R_1, 10) \end{aligned}$$

100KeV では

$$\begin{aligned} N(100) &= C_1 \cdot \Delta R \cdot \sigma(R_1, 100) + C_2 \cdot \Delta R \cdot \sigma(R_2, 90) \\ &\quad + C_3 \cdot \Delta R \cdot \sigma(R_3, 80) + \dots + C_9 \cdot \Delta R \cdot \sigma(R_9, 20) \\ &\quad + C_{10} \cdot \Delta R \cdot \sigma(R_{10}, 10) \\ &= C_1 \cdot \Delta R \cdot \sigma(R_1, 100) + C_2 \cdot \Delta R \cdot \sigma(R_1, 90) \\ &\quad + C_3 \cdot \Delta R \cdot \sigma(R_1, 80) + \dots + C_9 \cdot \Delta R \cdot \sigma(R_1, 20) \\ &\quad + C_{10} \cdot \Delta R \cdot \sigma(R_1, 10) \end{aligned}$$

実際の計算は上に述べたより以上に細分化した場合の式を計算しなくてはならないが、原理的には全く同様の解法によって求められる。すなわち $N(10)$ の式から C_1 の値が求められてこの C_1 の値を次の $N(20)$ の C_1 に代入し、 C_2 の値を求めていくのである。このようにして次々と C_{10} までの値が決定され得るであろう。しかしながら実際に実験的に $N(10)$ を求める場合、これは重陽子照射エネルギーが 10KeV におけるときの中性子の実験的に決定される中性子数には、ある程度の誤差がある。この誤差が C_1 の値に及び、

いては $N(20)$ の値にも及ぶ。その場合 C_1 に d の反
 応断面積として $\sigma(R_1, 10)$ よりさらに大きな値 $\sigma(R_1, 20)$
 が乘せられることになる。このようにして計算が先へ進
 むほど誤差が拡大され 最後には意味のない計算とな
 ってしまう。これは勿論 解析的に C の値を求める場
 合にも避けられない要因となっている。このような誤
 差により $Chu^{(1)}$ の結果にも大きな誤差を含んでい
 るのである。

5.3.2 Fick 型拡散の場合の N-E 曲線

単純に考えると、試料に吸収した水素が、濃度場によ
 って拡散し、試料深部に移動する場合が先ず予想される。
 この場合には Fick の拡散方程式が適用できる。当面の
 系においては、平板上の薄層を対称とするので、半無限
 一次元拡散を考えればよいので、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{----- (5-1)}$$

となる。ここで初期条件は

$$t=0, \quad C=0,$$

また、境界条件は、

$$t=t, \quad x=0 \quad \longrightarrow \quad C = C_{sat}$$

$$t=t, \quad x=\infty \quad \longrightarrow \quad \frac{\partial C}{\partial x} = 0$$

$$t=\infty, \quad x=x \quad \longrightarrow \quad C = C_{sat}$$

となるので、その解として濃度分布について

$$C(x, t) = C_{\text{sat}} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) \right\} \quad \text{--- (5-2)}$$

という熟知の関係がえられる。これを(5-1)に代入すると、

$$N(E_0) = I \int_0^{R(E_0)} \sigma(x, E_0) C_{\text{sat}} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) \right\} dx$$

--- (5-3)

(5-3)式に於て、 D 及び t が変っても、 Dt = 一定であるならば、試料内の濃度分布はまったく同一であるので、 Dt なるパラメーターを使用して計算するのが便利である。図(5-2)にこのようにして得られた計算例を示した。ここで各曲線に付記している値はパラメーター Dt である。

実際の計算操作を仔細に吟味してみればすぐ解ることであるが、 N - E 曲線を求める基礎となる濃度分布は、近似的には表面が飽和であって深さ x に対し直線的に減少する場合と考えてもよい。つまり、(5-3)式を、 $x \rightarrow 0$ とし、表面付近に適用すると、 dc/dx はパラメーター Dt の値に依じた一定値となることがわかる。

深くなるにつれて、 C と x の直線関係から離れてくるが、前述したように、深い部分からの中性子発生は、反応断面積の著しい減少のため小さくなる。多少の濃度分布の直線性からのずれがあっても、中性子発生数の変化に対しては、重大な影響を与えない。Fick拡散

の特色は基本的には、時間（又はパラメーター Dt ）による $(dc/dx)_{x \rightarrow 0}$ の変化 α と：うに現われることになる。
いかえると、試料の水素吸収処理の時間 t によって、中性子発生数 N が α のように変化するかどうかという面に明瞭に表われることになる。

5.3.3 階段型の濃度分布にたいする $N-E$ 曲線

次に重水素の飽和層、すなわち一定組成の TiD_2 なる水素化物皮膜が、表面からある一定の深さまで形成され、それより内部にはまったく重水素が存在しないという、階段状に濃度分布する模型を考えてみる。このような模型は、金属酸化の場合の酸化物層と、金属にまたがる単純な酸素分布の近似模型と同様のものを考えることができよう。このような場合の中性子発生数と、重陽子エネルギーの関係（ $N-E$ 曲線）を求めることは比較的容易である。重水素化物層の厚さが、重陽子線の飛程を超えると、無限大の厚さに到るまで $N-E$ 曲線は極限值で一定になる。このような場合は、前章の阻止能決定の際に取扱った系に相当する。水素化処理時間による $N-E$ 曲線の変化は、皮膜の厚さが時間的に α のように変化するかが、関わってくる。金属酸化の速度則の知識をかりると、皮膜が時間に直線的成長する場合（直線則）、時間の平方根に比例する場合（放物線則）を含めて次式の関係であらわすことができる。

皮膜の厚さを x とし、時間 t の関数で表わすと、

$$x = at^{\eta} \quad \text{----- (5-4)}$$

なる式にしたい。ここで $\eta=1$ ならば直線則、 $\eta=\frac{1}{2}$ ならば放物線則にしたいことになる。この二つの場合について計算を行なつて図(5-3)と図(5-4)の結果を得た。図(5-3)には $\eta=1$ 、すなわち直線則の場合、図(5-4)には $\eta=\frac{1}{2}$ 、放物線則についての計算結果を示してある。

当然のことながら、N-E曲線の形は両方の場合について全く共通である。ただし、ある特定の曲線に対応する時間パラメーター t が速度則 (η)、及び、速度の違い (a) によつて変わってくるのみである。

階段状の濃度分布を仮定した場合 Fickの拡散則による場合に比べると、一般に加速電圧による中性子発生数の立ち上がりが急になる傾向が認められる。しかしその差異は微妙なもので、それによつて水素濃度分布を見まわめるのには、相当の熟練を要することになろう。このことは、以下の実測結果のところでも再び触れることになる。

5.3.4 中性子発生数対時間、N-t曲線による解析

中性子発生数の時間的変化を調べると、含重水素層の成長の速度則の違いによってかなり顕著な差が認められることがわかった。まず表面から逐次TiD₂なる皮膜が形成される。つまり、重水素の階段状の分布を仮定し、その含重水素の厚みが前節で述べた $x = at^n$ という式にしたがって時間的に増加するとした場合と、Fickの式にしたがうような成長の場合について、100 KeVの加速電圧における中性子発生数の時間的変化を計算によって求め図(5-5)のような結果を得た。ここで x はTiD₂皮膜の厚さ、 t は分極時間、 a, n はそれぞれ定数である。図(5-5)において、横軸に時間の対数をとっているのが(5-4)式中の a 、又は式(5-2)中の拡散定数 D の値が変わると、それぞれ時間軸の方向に平行移動するが、 n 値が変わった場合のほかは、それぞれ曲線の形には変化がない。Fick 拡散のほか、 $n=1$ 、または $n=1/2$ の場合を比較してある。

5. 4 実験結果と考察

5. 4. 1 重水溶液中におけるチタンの重水素吸収とカソード分極条件の関係

30°C の 15 wt% DCl 中においてチタンを定電位又は定電流分極し、重水素吸収状態を調べてみた。この場合、重水素の吸収が行われると、図(5-6)に示すように、試料

の重陽子照射によって中性子が発生し、計測されるようになる。この測定例は自然腐食と -1100 と -1500 mV SCE の各電位に分極した試片についての照射実験の結果を示している。吸収量の増加につれて、重陽子の各加速エネルギー全般を通して発生中性子量が増大することになる。加速機の性能上、とくに加速電圧の安定度が完全でなく、このため測定値のばらつきが出てくるが、中性子発生数と重陽子加速電圧の関係は、おおむね前出の Fick 拡散あるいは階段状濃度分布モデルについて計算によって求めたものと非常によく似た特性を与えることが認められている。このことから実験結果の解析あるいは解釈に用いた反応断面積あるいは、阻止能のデータが妥当なものであることを確認できた。

以上のように、試験片の重陽子照射によって、重水素の吸収の有無、あるいは、吸収量の大きさを確かめることができるが、第 2 章、ならびに第 3 章における電気化学的測定結果と対応して、各電位にわたって検討してみたいものを要約すると次のようになる。

アノード領域、すなわち、 -500 mV S.C.E の活性態化電位より貴な電位においては 100 時間程度の長時間タンクをその電位に保持していても重水素の吸収は全く認められなかった。これは温度 $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、溶液濃度 $0.1 \sim 15$ wt% の範囲のいずれの場合にも同様の結果が得られる。

また、重硫酸溶液についても水素が入る限界の電位についてはほとんど変らなかった。

明白な重水素吸収が認められたのは、 -650 mV S.C.E.

より卑な電位においてである。 $-650 \sim -700$ mV. S.C.E. の電位は活性態のアノード溶解に相当する電位であるが、この電位においても、水素吸収が行なわれていることがわかる。ちなみに、カソード分極を大きくすると、吸収速度が大なる傾向が認められた。自然電極電位は -690 mV. SCE 付近であった。

分極電位と、水素吸収速度の関係、及び、速度則を知る目的で、 100KeV における照射によって発生する中性子数を、分極時間の関数として求め、(N-E 曲線) 比較してみた。 $-650 \sim -1500$ mV vs SCE についての測定結果を一括して図 (5-7) に示してある。このうち、 -1100 mV vs SCE の測定値と先ほどの図 (5-5) の解析曲線との比較をしてみると、直線則による場合と非常によく一致する事実が認められた [図 (5-8)]。

その他の電位において求められた曲線も、 $\ln$ 対 $\log t$ 曲線上に比較してみると、 t 軸方向に平行移動しているが形は全く変わっていない。電位にかかわらず、直線則にしたがう水素化物層の成長が行なわれることが結論できる。分極時間を増大していても中性子はある値に到達するとそれ以上増加しない。これは分極によって試片内部へと進入していった重水素が表面から飽和していき、ついに、 100KeV の重陽子の到達しうる飛程範囲内が一定の重水素濃度となるためである。

以上のような直線則にしたがう成長は、従来も水素化反応の初期、すなわち、薄い水素化物層しか存在しない場合に考えられていた。以上の結果はこのことを実証し

にものである。このような直線則は、一般に表面反応過程が律速で、金属内部の物質移動過程が比較的速やかに行なわれる場合であると考へれば説明できる。水素吸収速度が、分極電位に著しく依存することからも、このことは妥当であろう。

次に、 30°C の $1\text{N}-\text{D}_2\text{SO}_4$ 中で電流密度を $0.1\sim 20\text{ mA/cm}^2$ まで変えてカソード分極した場合の重陽子照射実験結果を図(5-9)に示す。この図においては 100KeV における測定値の時間的変化として示してある。水素化物形成速度はカソード電流密度、したがって電位によって大きく変化するが、その速度則については、塩酸の場合と同様直線則にしかたがうことがわかった。飛程以上の成長後にみられる中性子数の飽和値は、塩酸におけるものとはほとんど一致しており、水素化物中の Ti/D の比が酸の種類にかかわらず、同一になることを示している。

電解液温度を $0^{\circ}\sim 60^{\circ}\text{C}$ まで上げて重水素吸収を行なった場合、 $2\sim 3\text{ mA/cm}^2$ より小さなカソード電流密度では図(5-10)に示すように温度が高いほど水素吸収速度が大きくなる。しかし 10 mA/cm^2 程度の電流密度になると、温度が違ってみかけ上あまり大きな変化を示さない。比較のために硫酸濃度を変えた場合に同様の測定をしたが、 $\text{NaOD-D}_2\text{O}$ 溶液、 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-D}_2\text{O}$ 溶液のいずれも活性化処理した試料の場合、直線則にしかたがう水素吸収が認められた。

電解研磨をしたままの試料の場合、 30°C の酸性溶液では最初の30分間若干の遅滞がみられ(図5-11) 表面

の酸化層の除去が行なわれると、活性化処理した場合の吸収に次第に追いついてくるようになる。温度が高くと、この遅滞時間は短くなる傾向がある。しかし、中性もしくはアルカリ性の溶液の場合には、活性化処理をしなければ、強くカソード分極しても水素吸収は全く起らなくなる。

5.4.2 重水素吸収速度の電位依存性

重水素含有量は、その成長速度が d の反応によって決定される程度の薄い層の場合に於ては直線則にしたがって形成されることがわかった。言いかえると、その層の厚さ x は分極時間の一次式として表わされる。水素化物層の速度の電位依存性は、定数 a の分極電位としてプロットすれば明らかになる。中性子発生数の飽和する時間は、加速電圧に相当する飛程（たとえば、100keVの場合約5000Åに相当する）の水素化物層の完成に相当する。このような考えの下に、定数 a の値は図(5-7)を挟って求めることができる。これは30°C 15wt% DCl溶液中で定電位分極した場合である。この結果より、貴電位になると、重水素吸収が小さくなるのは、カソード電流が減少するためであるが、とくに腐食電位付近ではその傾向が著しい。これは腐食電位に接近するにつれて局部カソード反応による水素生成速度が減少するとともに、局部アノード反応による溶解が増大するため、水

素化物が分解するためである〔図(5-12)〕。

カソード反応によって生成する水素のどの程度の割合が金属に吸収されるかを調べるため、カソード水素生成量と、それに対応する吸収量の計算を行なってみる。

水素吸収速度を D_2 に換算した値を A ($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$) とすれば、

$$A = \frac{a \cdot N_D \cdot 10^{-8}}{L} \quad \text{--- (5-5)}$$

N_D はチタン試料の原子密度であって $4.7 \times 10^{22} / \text{cm}^3$, L はアボガドロ数である。一方、カソード反応による水素発生速度 B ($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$) は電流密度を I (A/cm^2) とすると、

$$B = \frac{30 \cdot I}{F} \quad \text{----- (5-6)}$$

となる。ここで F はファラデー定数である。したがって水素発生速度に対する吸収速度の比率は、

$$\frac{A}{B} = \frac{F \cdot a \cdot N_D \cdot 10^{-8}}{30 \cdot I \cdot L} = 2.8 \times 10^{-6} \frac{a}{I} \quad \text{--- (5-7)}$$

となる。 A/B を求めた結果を図(5-13)に示す。これは吸収効率 A/B を 30°C 15 wt% DCl 中でのチタンの分極電位の関数として表わしたものである。これによると $-1100 \sim -1300 \text{ mV SCE}$ 付近で約40~50%という高い吸収効率がみられ、それ以外の電位では急激に減少するという結果が得られる。上記の電位域は、電位、電流曲線が Tafel 則よりはずれ始める領域に偶然に一致している。この理由については未だ不明である。

5.4.3 試料の前処理による水素吸収の影響

今までの結果から水素吸収速度が直線則に従うことが明らかになった。このことにより、電気化学的反應によつて生じた水素、 H_{ads} 、又は、 $H_2 ads$ が金属内に入つて水素化物となる表面過程が律速的であり、水素化物中の水素の移動はむしろ、あまり抵抗になつていないことを示唆している。もしそうであるとすれば、このような表面反応律速の場合、試料の表面状態によつて水素吸収の速度にかなりの差を生じることが予想される。そこで次のような3種類の面について重水素吸収速度を測定した。すなわち、ミクロ的平滑な電解研磨面、エッチングした活性化面、及びエメリー研磨面による極めて粗い面の3種類である。ここで電解研磨及びエッチングは第2章で述べた条件でおこなひ、エメリー研磨には500井のSiCエメリー研磨紙を使用した。それぞれの試料は、表面処理後充分アセトン洗淨をおこなひ、直ちに実験に供した。

DCl-D₂O系中で1 wt% DCl 25°Cに投入後直ちに1 mA/cm²の定電流密度で陰分極を行なつた。種々の時間電解した試料に重陽子を照射したが、その結果エメリー研磨試料はエッチング処理試料と全く同一の重水素吸収を行なう事がわかつた。しかし電解研磨試料に於ては、約100時間カソード分極を行なつても重水素吸収は認められなかつたばかりでなく、陰分極電流密度を10 mA/cm²

及び 100 mA/cm^2 と増加させても重水素吸収は全く認められなかった。しかし電解研磨面においても、溶液の重塩酸濃度を増したり、温度を上昇させて、いったん試料の表面を活性化して酸化層を取り除いた試料においては、エッチング・エメリー処理と全く同様の重水素吸収が認められた。

これらの事実からチタンの表面酸化層は著しく水素吸収を妨害していることがわかった。このような例は水素ガス中で、Zrの水素吸収を測定した際表面酸化層が著しく水素吸収を妨げると報告した Gulbransen⁽²⁾の実験でもみられた。彼は 150°C 、 2.4 mm Hg の水素ガス中で Zr の水素吸収速度を測定したが表面酸化物を 700°C で取り除いた場合と、酸化膜がある場合とでは 7700 倍も吸収速度が違っているを見出した。さらに彼は酸化物中の酸素を試料中に拡散させて水素吸収速度に及ぼす影響を調べたが酸素圧が低い場合には酸素の効果は現われなかった。又、種々の条件で試料表面に酸化物を形成させ、その水素吸収速度を測定したが、室温で形成させた酸化皮膜がもっとも水素吸収を妨げていることを見出している。彼は、この原因を酸化物の構造に求めている。すなわち、高温で酸化物を形成させると、結晶粒が大きくなり、かつ、多孔質であるために、水素吸収がおきやすいと考えている。著者の実験においても、エメリー研磨をしても酸化物層は残ると考えられるが、はじめ緻密に存在していた層が、研磨することによって微細化され、かつ、多孔質になるために水素吸収を阻害しないようになるためである。

うと考えられる。

5.4.4 水素化物層における(チタン/水素)比の決定

中性子計数値が時間的に飽和に達したときは、重陽子線の飛程の範囲内の表面層において、水素濃度が飽和値 C_{sat} になった状態に対応する。したがってこの場合式(4-3)は

$$N = I C_{sat} \int_0^{E_0} \sigma \left(\frac{dR}{dE} \right) dE = I C_{sat} \bar{\sigma} R \quad \text{---(4-8)}$$

という形に簡易化できる。ここで

$$\bar{\sigma} = \int_0^{E_0} \sigma \left(\frac{dR}{dE} \right) dE / R \quad \text{---(4-9)}$$

であって、 $\bar{\sigma}$ はいわば飛程 R の範囲での平均反応断面積に相当する。この値は図(4-2)と図(4-11)から求めることができるが、たとえば、100 KeV のエネルギーを有する重陽子の有効飛程は5200 Å に相当し、この間のエネルギー減衰にともなって約15 mb から0.27 mb まで変化する。これを(4-9)式によって平均化するとおよそ5.63 mb という値になる。そこで重陽子のフラックス I に対し中性子発生数 N がわかれば、 C_{sat} の値が求められたことになる〔図(5-14)〕。

たとえば、電解研摩試験片の場合には、 $I = 100 \mu A$ 、 $E = 100 \text{ KeV}$ に対し、 $N = 0.403 \times 10^9 \text{ n/min.}$ が得られている。100 μA のイオン束は $3.75 \times 10^{16} \text{ n/min.}$ に相当し、

$1 \text{ mb} = 10^{-27} \text{ cm}^2$ であるから, $C_{\text{sat}} \approx 9.11 \times 10^{22} \text{ cm}^3$ となる。つまり 1 cm^3 あたり 9.11×10^{22} 個の重水素原子が含まれていることになる。一方, Ti の比重から 1 cm^3 あたりの Ti の原子の数を計算すると, 4.55×10^{22} 個となる。したがって Ti : D の原子比は 1 : 2 に相当することになる。

5.4.5. 重水素化物層の安定性について

いったん試料表面に形成された水素化物が種々の測定中にその濃度が変化するものであれば, その影響も考慮しなければならない。また, そのような水素化物の分解についても, 水素吸収挙動と重要な関連があると思われる。そこで, 平衡反応法により, 水素化物の安定性について種々の条件下で検討を行なってみる。

測定は, 水素化物を生成させた試料を, 大気圧下, 真空中, 蒸留水中にさらし, その前後の試料について照射を行なって中性子発生数の変化をみた。普通の測定に要する数時間程度の時間では, 温度を 100°C に設定してもいずれの場合にも変化は認められなかった。また室温においては, 1 年間, 上記の条件下に放置しておいても, 重水素化物の変化は認められなかった。しかしながら, 温度を上昇するにつれ, 大気圧下, 真空中, いずれの場合にも水素化物が分解するようになる。

図 (5-15) に沸騰蒸留水中での重水素化物の減少についての実験結果を示す。これは, 40°C の $1 \text{ N} - \text{D}_2\text{SO}_4$

中で、 10 mA/cm^2 の電流密度で60分間カソード分極し、厚さ数ミクロン程度に重水素化物を形成させ、試料を、 106°C の沸騰蒸溜水中に放置して重水素化物の減少を50 KeVの重陽子線によって調べたものである。ここには、チタンの他にも参考としてジルコニウムの重水素化物についても実験を行なった。ジルコニウムについて、詳しくは第6章で述べるが、重水素化物形成法、測定法ともにチタンと同じである。

チタン、ジルコニウム両水素化物は、ともに時間に対し指数関数的に減少していくことがわかる。その減少の割合は、ジルコニウム重水素化物の方がチタンのそれより安定であることもわかる。

以上の実験から、水素化物は種々の条件下において、比較的安定であることがわかった。多少の変化を示す場合には、一つの原因としては、水素化物の分解による場合が考えられるが、それ以外に試料中の重水素と雰囲気中の軽水素との交換反応によっても起こり得る。本研究においては、この問題をとくに深くは検討しなかったがその究明は、水素化物生成反応の本質あるいは、金属材料内の水素の挙動を探るために、有益な基礎的知見をも与えるであろうし、このような研究に対し本章に述べた方法が有力な手段となると考えられる。

5.4.6. 水素吸収における同位体効果について

日常 我々が接している世界は軽水素を主とする系であるが、 d, m 反応を行なわせるためには、試料中に重水素の形で水素吸収を起さなければならぬ。軽水素系と重水素系を比較すると質量は2倍異なり、化学的性質は類似しても反応速度、熱力学的平衡値など量的な差異が生ずることは当然予想されることである。この様な効果を同位体効果と呼んでいる。本章において取扱っているような重水素系における測定結果と軽水素系のものと対比するにあたっては、この同位体効果に関する知識を得ておくことが必要である。当面の研究材料であるチタンについて同位体効果に関する知見はほとんどない。他の金属について若干あるが、必ずしも一致した結果を与えているとは言えない。たとえば、Güntherschulze⁽³⁾らの鋼に関する水素浸透の研究についてみると、純粋な重水系、又は軽水系のみからなる単一水素核種の場合には、吸収速度差異は認められないという。しかしながら、重水素、軽水素を混合した場合に、吸収に選択性がありわれ、顕著な同位体効果がみられるという。

Frank⁽⁴⁾らは、鋼について、水素の拡散速度を測定すると、 H の方が D の 1.37 倍大きいことを見出し、また透過速度 P と溶解度 S との間に次式の関係があることを認めている。

$$\frac{P_H}{P_D} = 1.37 \frac{S_H}{S_D} \quad \text{--- (5-10)}$$

ここで係数 1.37 は同位体原子質量比の平方根 $\sqrt{2}$ に極めて近い。また水素の透過実験についての同位体効果に関する研究は、実験のやりやすさから、パラジウムを使ったものが多い。^{(5)~(7)} 溶解度においてもパラジウムについては同位体効果が見出されており、⁽⁸⁾ 温度が低いほど、その効果が著るしい。溶解度の差異は当然透過速度に影響することになるから、同位体効果を強めることになる。

前述のように、チタンの電解水素吸収において、同位体効果についての観測例はほとんどみえないのでこの点に関する実験的検討を行ってみた。以下、この結果と考察について述べる。

5.4.6.1 軽水、重水混合溶液からの水素吸収

電解液中の重水素対軽水素の比率を変えて、自然腐食状態下での重水素吸収と定電流陰分極下でのそれについて実験をおこなった。自然腐食の試料は 30°C, 15 wt% の塩酸中で作製し、約 100 時間腐食させたものである。この程度の時間であれば、100keV 重陽子飛程内での水素量は飽和している。また、定電流陰分極では、電解液として 40°C, 1 wt% の塩酸を使用し、活性化処理をおこなった試料について電解水素吸収させた。この時の陰分極電流密度は 1 mA/cm² で水素吸収時間は 60 分間であった。その結果、チタン中の重水素濃度分布は溶液中の重水素の比率によって決まり、分極電流による差はみられなかった。図(5-16)には、その場合の重陽子照射の結果と Gamow plot により重水素比率をパラメーターと

して示した。 図(5-16) から、どのような処理をおこなった試片でも 100 % D mol の飽和値と平行であり、試片内部での重水素、及び、水素の分布が均一であることがわかる。

5.4.6.2 測定結果にたいする解釈

水素がTi中に浸透するときの同位体効果について考える。Ti中のH及びDの濃度をそれぞれ N_H , N_D とすると

$$N_H + N_D = N \quad \text{----- (5-11)}$$

ここで N はTi中の水素の飽和濃度で、一定と考える。さらに溶液中のH, およびDの atom % 濃度をそれぞれ C_H , C_D とすると

$$C_H + C_D = 1 \quad \text{----- (5-12)}$$

いま溶液中の全水素濃度を1と規格化して考察を進める。

さて、吸収速度が H と D で R 倍だけ異なるとして、それぞれの吸収速度を v_H , v_D とすると

$$v_H = R v_D \quad \text{----- (5-13)}$$

ここで水素吸収に費した時間を t とすると、 N_H , N_D はそれぞれ次式で与えられる。

$$N_H = C_H v_H t = N - N_D = (1 - C_D) R v_D t \quad \text{--- (5-14)}$$

$$N_D = C_D v_D t \quad \text{--- (5-15)}$$

(5-14)式と(5-15)式より.

$$N_H + N_D = C_D U_D t + (1 - C_D) R U_D t$$

$$= C_D U_D t + R U_D t - R C_D U_D t = N \quad \text{-----(5-16)}$$

よって

$$t = \frac{N}{C_D U_D + R U_D - R C_D U_D} \quad \text{-----(5-17)}$$

これにより, t がいかなる場合にも, 試料の内部で重水素の含める割合は,

$$\begin{aligned} \frac{N}{N_D} &= \frac{C_D U_D}{C_D U_D + R U_D - R C_D U_D} = \frac{C_D}{C_D + R - R C_D} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{R}{C_D} - R} = \frac{1}{(1-R) + \frac{R}{C_D}} \quad \text{-----(5-18)} \end{aligned}$$

(5-18)式に C_D および種々の R の値を仮定すると, 吸収速度に対する同位体効果を求めることができる。

ここに R を $\sqrt{2}$, 及び, 2 としたときの N_D/N の比率の計算例を示した。この結果を図(5-19)に破線で示すと実験値は, $R=2$ の場合に相当することがわかる。このことから, 水素と重水素では, Ti中に吸収される速度が2倍もちがっている事が明らかになった。

図(5-16)の重陽子照射による中性子発生をみると各エネルギーにおける飽和値にたいする割合も 100 keV

における割合と同じであることがわかる。図では飽和値に対する直線と平行であることから明らかである。可なり。このような測定法の場合、いったんタンク中に水素が吸収されてしまうと、タンク中での拡散については同位体効果はあまり明白ではない。重水素と軽水素の比率は試料表面からの深さによって変化せず、どこでも均一に分布しているということができる。電解あるいは腐食の場合に同様な測定例は地にはないが、Gulbransen⁽⁹⁾らはZr中での水素の拡散係数の同位体効果を測定している。彼らは真空中で焼鈍して表面の酸化層を取り除いた試料を使い、 $60^{\circ} \sim 250^{\circ} \text{C}$ の温度領域で1~2 mm Hgの H_2 、又は D_2 ガスを満たし、その重量変化から拡散係数を求めた。その結果拡散係数、 D_0 の値は、軽水素で $1.09 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、重水素では $9.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であり、その比は1.5であった。この値は D_0 の理論値

$$D_0 = g a^2 \nu e^{\frac{4S^*}{R}} \quad \text{----- (5-19)}$$

から振動数 ν が原子質量の二乗根に比例すると考えて求めた $D_{\text{H}_2}/D_{\text{D}_2}$ の比、1.414と非常によく一致している。

著者の測定結果においては、見掛けの拡散係数比が2となり、Gulbransen⁽⁹⁾らのものとは一致していない。後者の場合は拡散過程であり、著者の場合は表面反応律速と考えられるのでこのような不一致があっても、とくに不思議ではない。

5.4.6.3. 軽水溶液と重水溶液において交互に

水素吸収を行なわせる実験について

金属の酸化反応の場合には、その機構を究明する場合に、酸化物層の中で主に移動するイオン種が、金属イオンか、酸素イオンかということが問題になる。金属イオンが移動する場合には、酸化物の新しい層が、ガス相と酸化物の界面で形成され、また酸素イオンが移動すれば、金属と酸化物の界面で形成されることになる。同じような問題が当面の水素化物生成の場合にも起こってくる。水素化物層の中で主に水素が移動するとすれば、新しい水素化物の層は、金属と水素化物の界面に起ることになるし、逆に金属原子が動くとすれば、溶液と水素化物の界面に生成することになる。

そのいずれになるかということを決するため次のような実験をおこなった。

同じ濃度の重塩酸溶液、及び軽塩酸溶液の電解液を作成し、初めに重水素系の溶液中で一定時間カソード分極を行ない、重水素化物を形成させ、軽塩酸液に移して同じ電流密度で種々の時間カソード分極を続け、軽水素を試料に吸収させる。初めに軽塩酸水溶液中に一定時間カソード分極して軽水素化物を形成させた後、重塩酸水溶液に試料を移し同じ電流密度で種々の時間カソード分極を継続する。それぞれの試片を重陽子照射を行ない、表面近くには存在する重水素量を測定した。

このようにして求めた結果を図(5-18)に示す。これは、12 wt% DCl 中で 1 mA/cm^2 の電流密度で 5 分

重水素吸収を行なわせ、その後、直ちに 12 wt% HCl 中で同じ電流密度のもとでカソード分極し、種々の時間、軽水素吸収を行なわせただけのものである。この場合、HCl 中でのカソード分極時間の相当長い間におちって、中性子発生数は徐々に減少し、その減少速度は重陽子加速エネルギーが低い場合ほど小さくなる。逆に、初めに軽水素化物を作成し、続いて重水素を吸収させた試料の重陽子照射結果を図(5-19)に示してある。この場合、初めの軽水素化物作成に要した陰分極時間は、30分である。この結果をあらかじめ何らのカソード処理を行なっていない正常の試料の結果、たとえば図(5-20)と比較してみると、発生中性子の増加速度は全く一致している。すなわち、この場合には、最初にあった軽水素化物の、後続の重水素の吸収に対する影響は全くみられない。

後者の実験結果によれば、水素化物となっている水素が、金属表面より後から金属内に送り込まれる水素によって奥へ奥へと逐次押し込まれる。その先に新たな水素化物が形成されていく。このような水素の押し込みの駆動力となるのは、分極反応の過電圧にもとづく大きな水素圧によると考えてよからう。

Pierre⁽¹⁰⁾ によると、水素過電圧 η_c と発生水素ガス圧 P_H との間には次式に示す関係がある。

$$\eta_c = \frac{RT}{F} \ln P_H + \frac{\mu_H^\circ - \frac{1}{2} \mu_{H_2}^\circ}{F} \quad (5-20)$$

ここで μ_H° , $\mu_{H_2}^\circ$ は 0°C における水素原子、分子の化学ポ

テンシヤルである。25°Cにおいては(5-20)式は

$$\eta_c = 0.06 \log P_H + 2.11 \text{ (volt)} \text{ --- (5-21)}$$

この式に η_c として1Vを代入すると $P_H = 10^{-78.5} \text{ atm.}$ となり、平衡水素ガス圧としては $10^{-33.4} \text{ atm.}$ となる。実際には、通常水素ガスは1気圧下で発生するので、逆にその場合 P_H は $10^{-35.2} \text{ atm.}$ と計算される。

Tafel 則の成立する場合、電流密度 I と過電圧との間には次式が成立している。

$$I = I_0 \exp \tau_c \eta_c F / RT \text{ --- (5-22)}$$

ここで I_0 は交換電流密度であり、 τ_c は移動係数といわれている。 P_H と I との関係は(5-21), (5-22) 式から

$$P_H = 10^{-35.2} (I/I_0)^{1/\tau_c} \text{ --- (5-23)}$$

一般に τ_c はほぼ2とされているので、水素原子圧は結局電流密度の $1/2$ 乗に比例している。いずれにしても、僅かな過電圧によっても、極めて大きな水素圧が発生する。

金属内への水素浸透速度は、 P_H によって決定されると考えられるので、水素化物形成速度は、カソード電流密度の2乗に比例することになる。しかし、(5-23)式は Tafel 則の成り立つ電流密度域で比例するので、タンデムでは $0.1 \sim 3 \text{ mA/cm}^2$ の領域で成立すると考えられる〔図(2-6)〕。

Raczynski ら⁽¹¹⁾ によって水素浸透量と水素発生反応の

律速過程の間の関係が考察されている。初めに一定の厚さの重水素化物を形成させ、さらに軽水素を拡散進入させていく場合には、重水素が徐々に減る理由について何らかの説明を与えなければならない。

この場合は軽い原子で2倍の質量の原子を押すことになるので、一部押し切れずに、軽水素原子の方が重水素を飛び越えて前進する場合も出てくると考えれば、一応の解釈ができる。

さて、最初に設問したように、もし放電によって生じたばかりの水素原子が、水素化物層を移動して、水素化物と金属原子との間に新しい水素化物を作ると仮定すると、軽水溶液で処理した後、重水溶液中で分極したものと、前カソード処理なしに重水溶液中で分極したものとが、中性子発生量で一致することは起りえない。つまり、軽水素化物層の重陽子粒子の減速効果によるエネルギー低下分だけ、中性子発生数が減るはずである。

また逆に、金属が動いて溶液側界面で新しい水素化物を作るということを仮定すると、重水溶液中カソード処理後、軽水溶液中カソード処理をした場合、中性子発生量は、少なくとも前カソード処理時間程度の時間のうち、急激に減少しなければならない。とくに、低加速エネルギーほど、その効果が著しくならなければならない。

したがって、以上を総合すると、既成の水素化物中の水素にたいし、電解液側界面から新しく発生した水素によって追突的に押し込むと考えるのがもっとも解釈しやすいことになる。

5.5 結 言

チタンを重水溶液を電解液として腐食、又は、カソード分極して重水素化物を形成させ、重陽子加速機によって照射し、発生中性子数を計測して重水素化物層の重水素量を測定するとともに、水素化物層の成長速度の測定を行った。主要な知見を要約すると次のようである。

1) 腐食及びカソード分極によってチタン表面に形成する水素化物は、 $10000 \text{ \AA}$ 以内の極く表面層に限ると、およそ TiH_2 に相当する組成をもつ。

2) 水素化物層の成長速度は直線則に従い、電位が卑になる、又は、カソード電流密度が大きくなるほど大きくなる。

3) 表面に酸化物層が存在すると、水素化物層の生成あるいは成長を阻害する傾向がある。

4) チタン内部への水素吸収速度と電極反応による水素発生量の比率はカソード電位によって変る。 $-1.1 \sim -1.3 \text{ V vs SCE}$ のところで最大となり、上記の比率は $40 \sim 50\%$ になることがある。

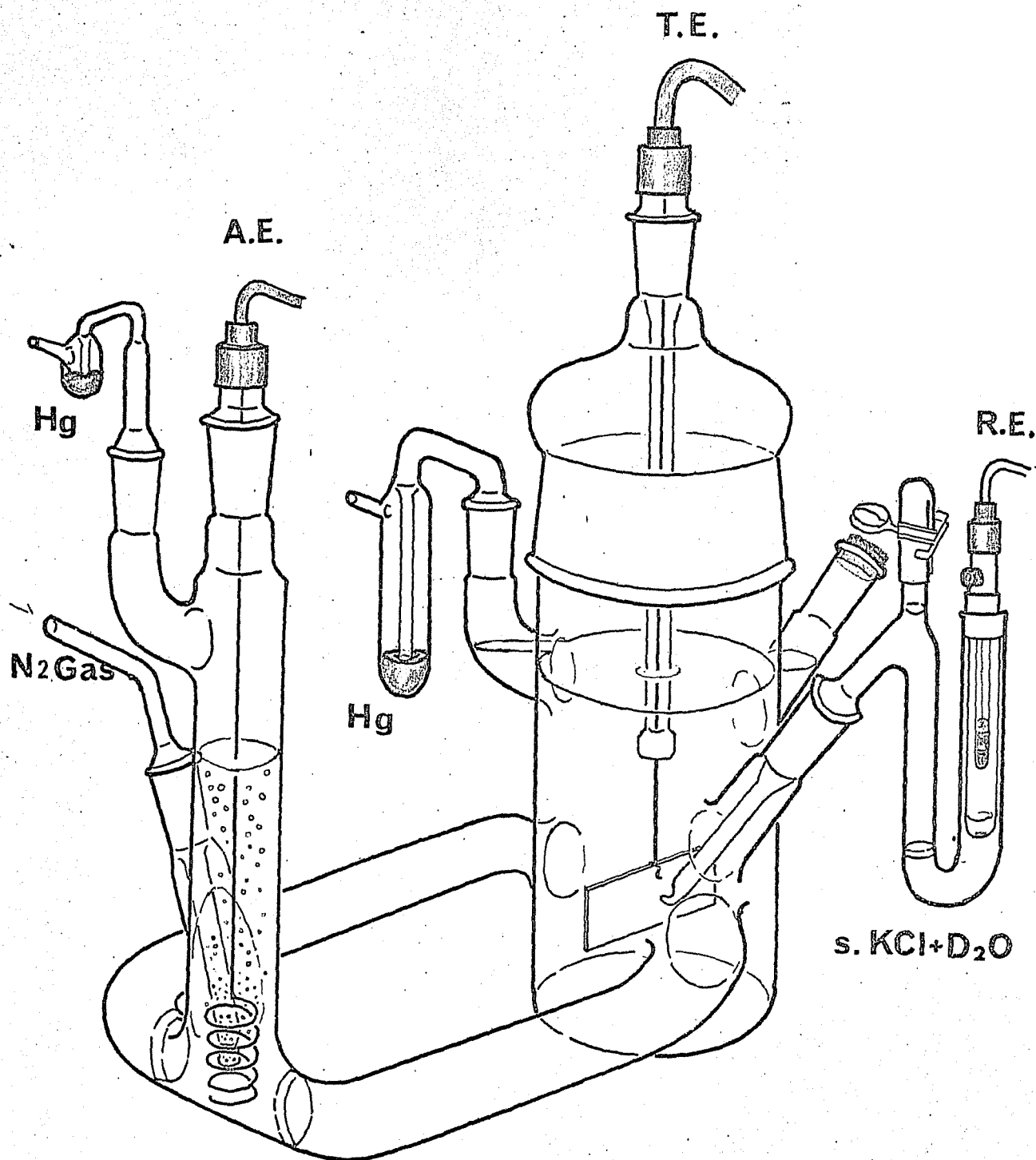
5) 塩酸、あるいは、硫酸溶液中における水素吸収速度は一定のカソード分極電位については、酸の濃度には

関係しない。また、中性、アルカリ性の水溶液中でも、カソード分極すると水素吸収が起こる。

6) 本章の測定方法で測定可能な極く表面層における初期的な水素化物層の成長過程は、溶液界面における電気化学過程により吸着水素が吸収される過程が律速となり、水素化物層内の移動過程が主なる反応抵抗となっていない。

7) 軽水素、重水素が混在する酸溶液における水素吸収については、軽水素の方が選択的に入り易いという同位体効果がみられる。

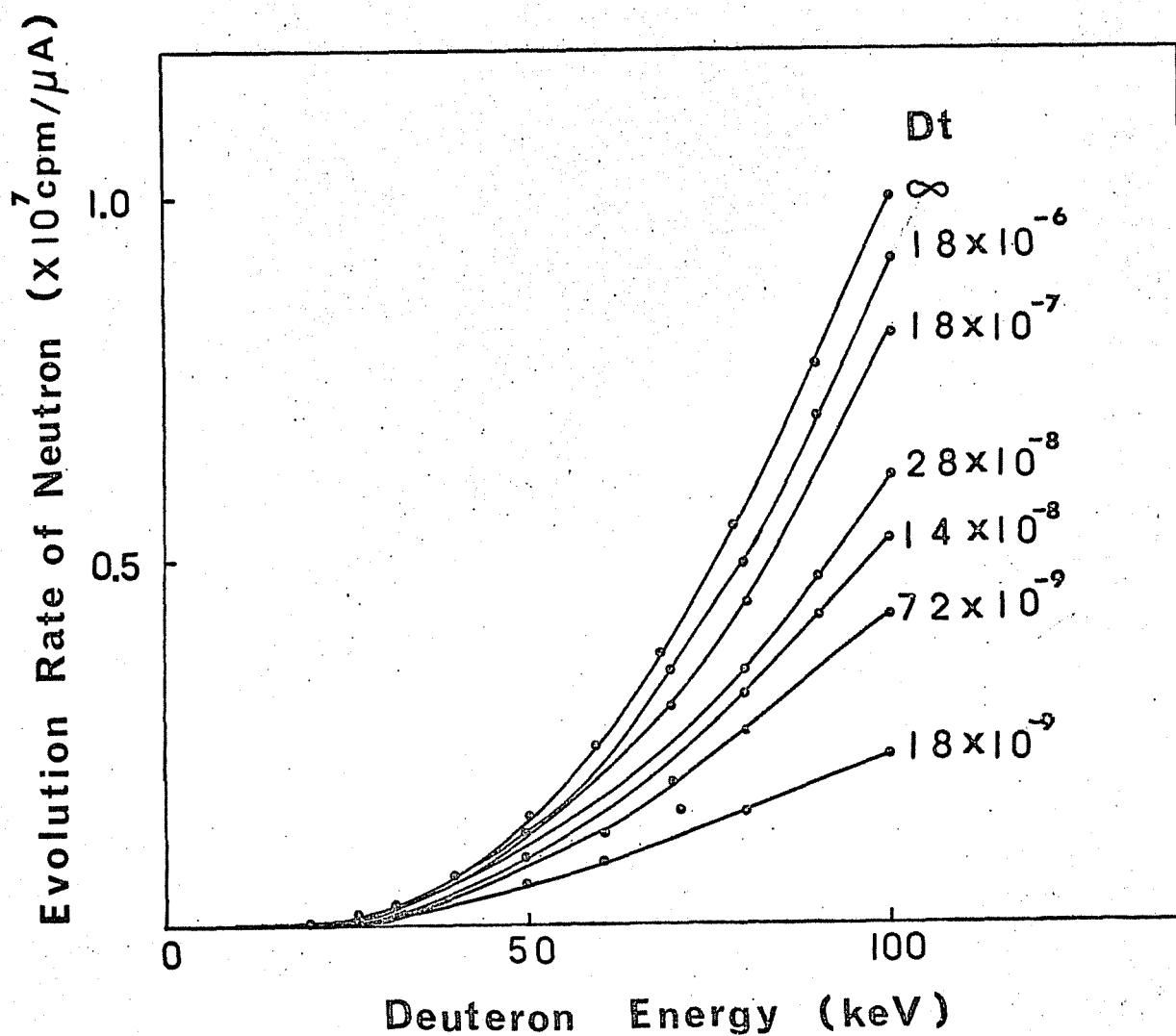
8) 軽水溶液中において一定時間カソード分極したのち、重水溶液に移して同じ電流密度で分極を継続する場合と、あらかじめカソード処理を行なうことなく重水溶液中でカソード分極する場合と比較して、中性水素発生数のカソード処理時間による変化を求めた。その結果から水素化物層の成長は表面において発生した水素が内部の水素化物中の水素を深部に押し込むという一種の追突モデルを仮定すると解釈しやすい。



図(5-1)

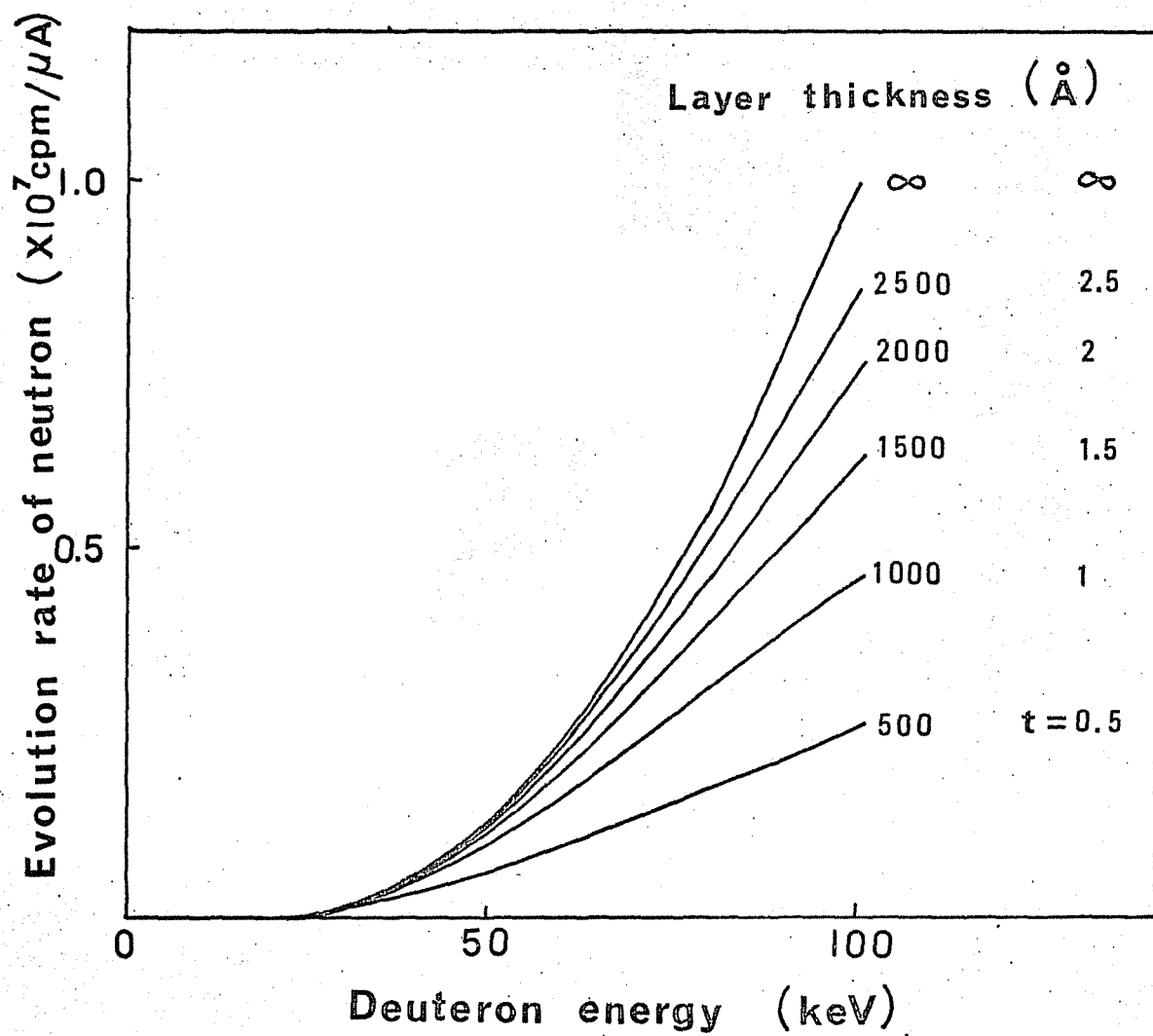
重水素吸収用電解セル

T.E. 試験電極; A.E. 対極; R.E. 照合電極 (S.C.E.)



図(5-2)

タン中の水素濃度分布が Fick 則に従う
とした場合の計算による中性子発生数



図(5-3)

TiD₂層の成長が直線則に従うとした
場合の計算モデルによる中性子発生数

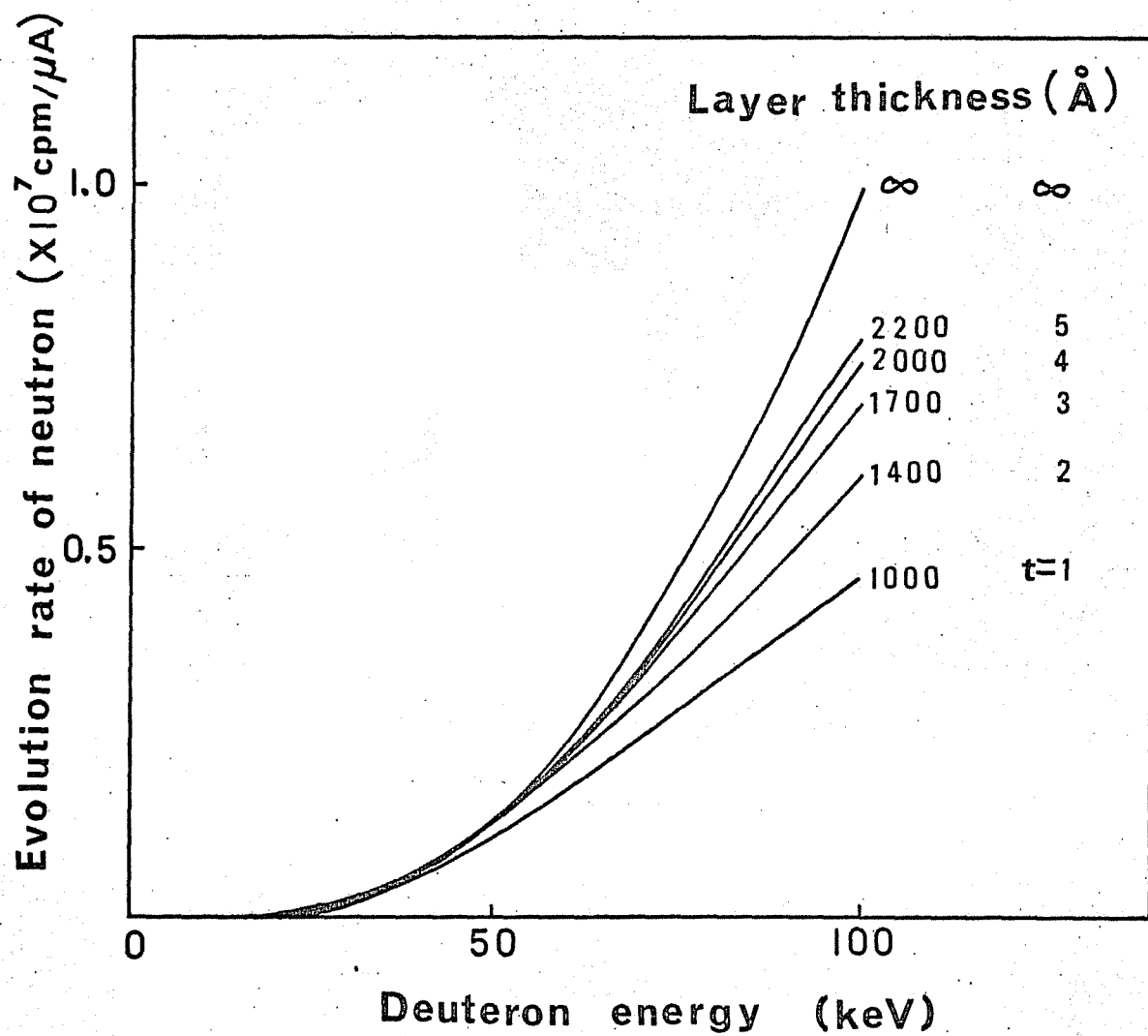
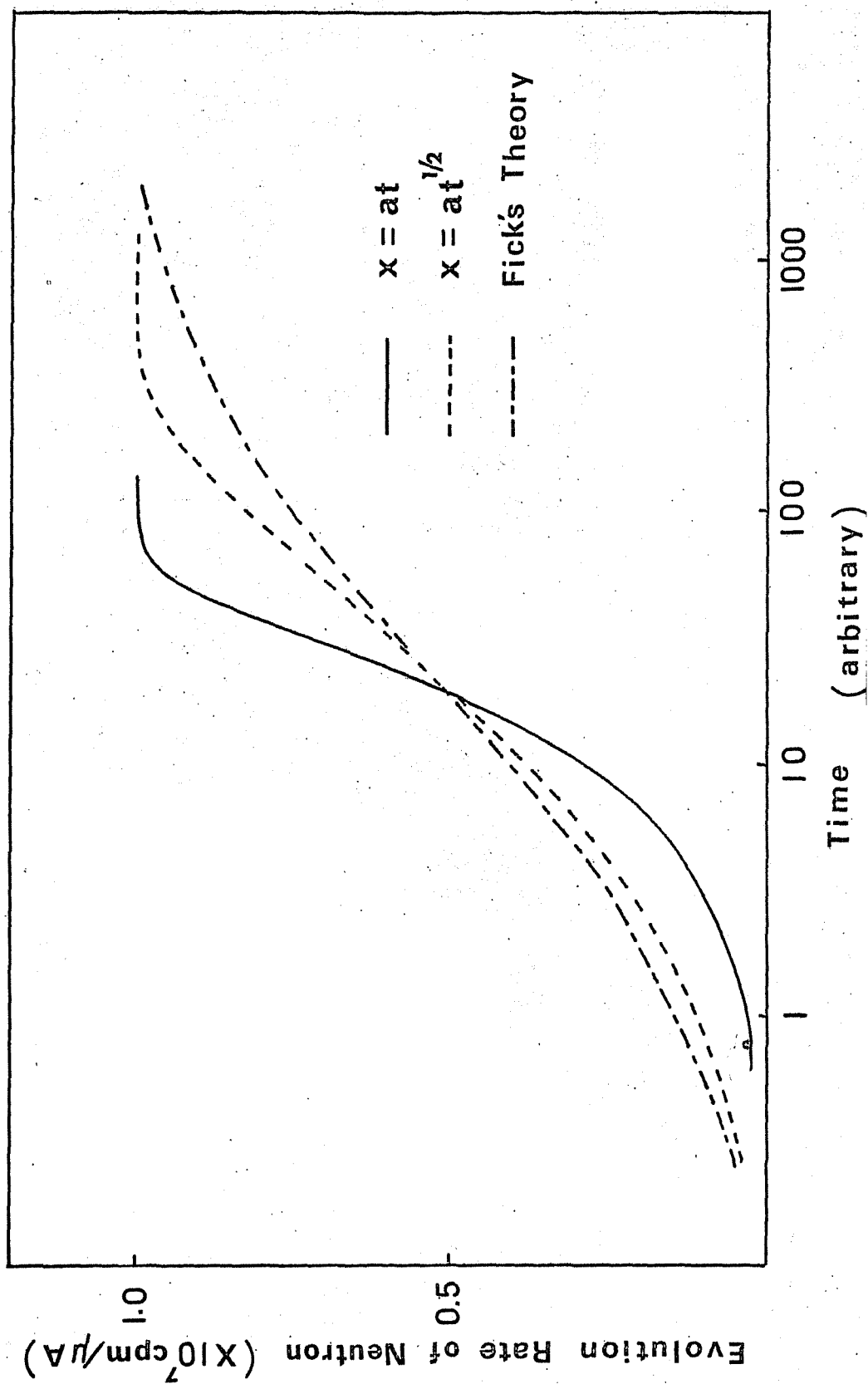


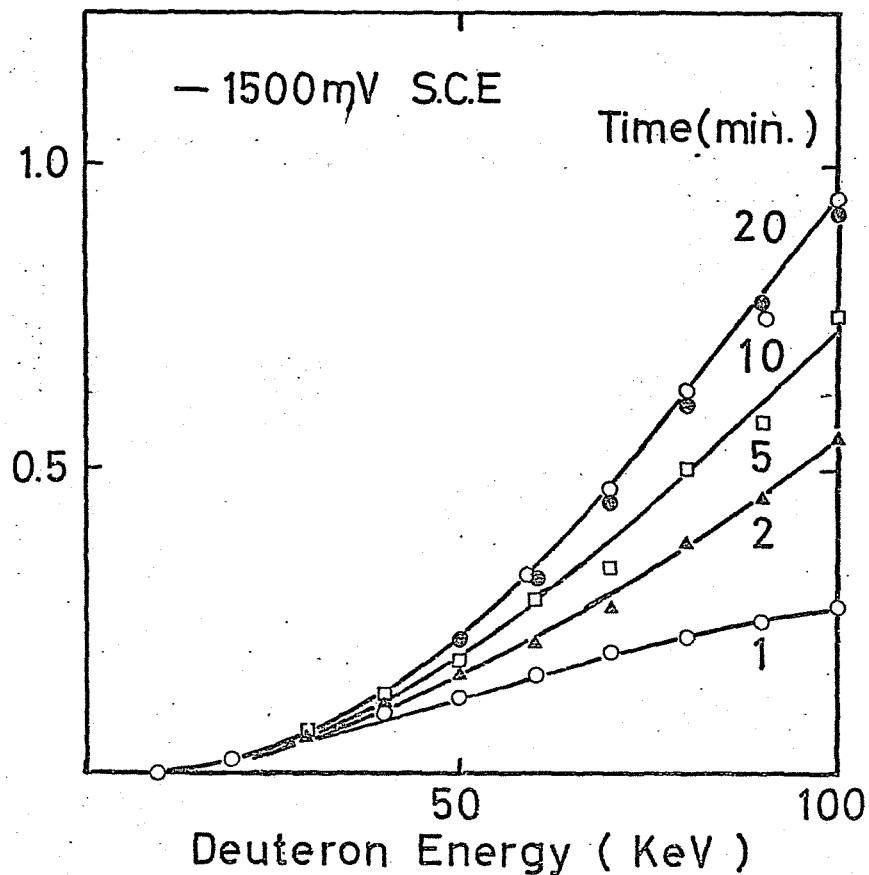
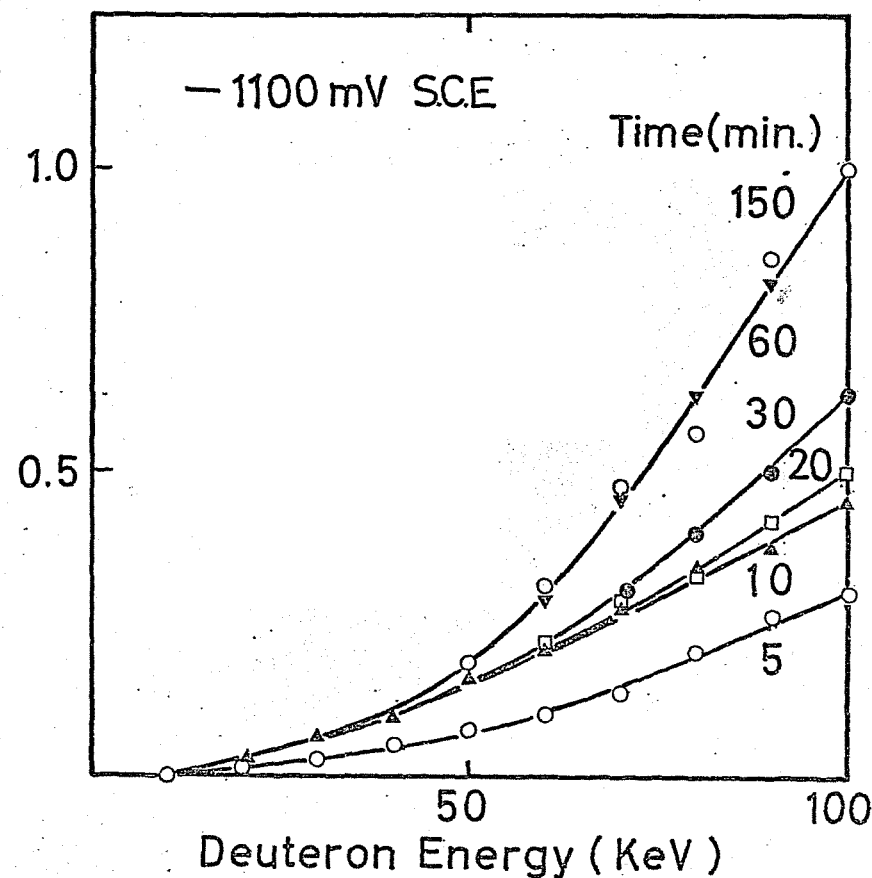
図 (5-4)

TiD₂層の成長が放物線則に従うとした
場合の計算モデルによる中性子発生数

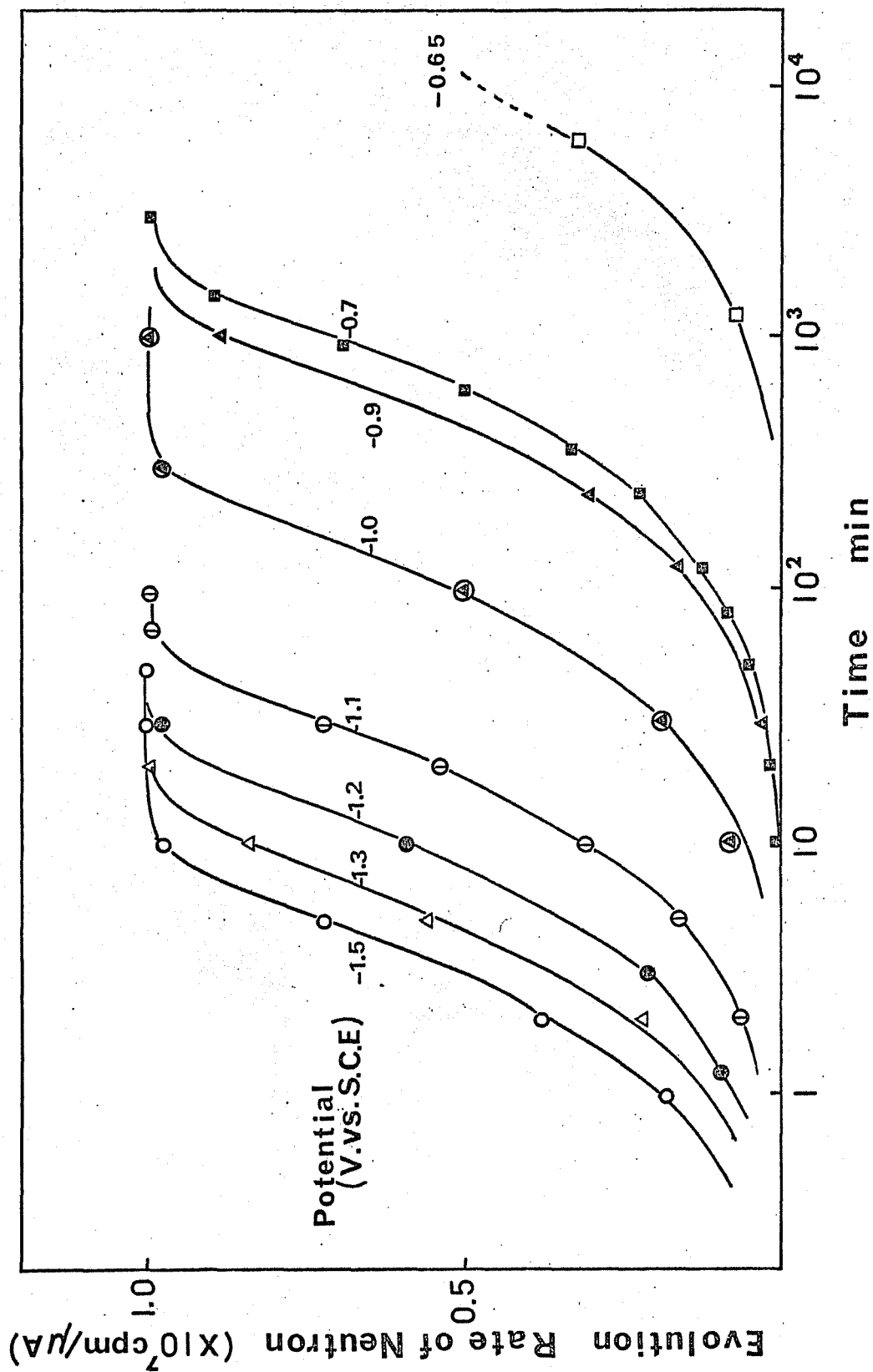


図(5-5)

重水素濃度分存が Fick 則, または重水素化物形成が
直線則, 放物線則にしたがうとした計算による
重陽子エネルギー-100 KeV での中性子発生数の変化

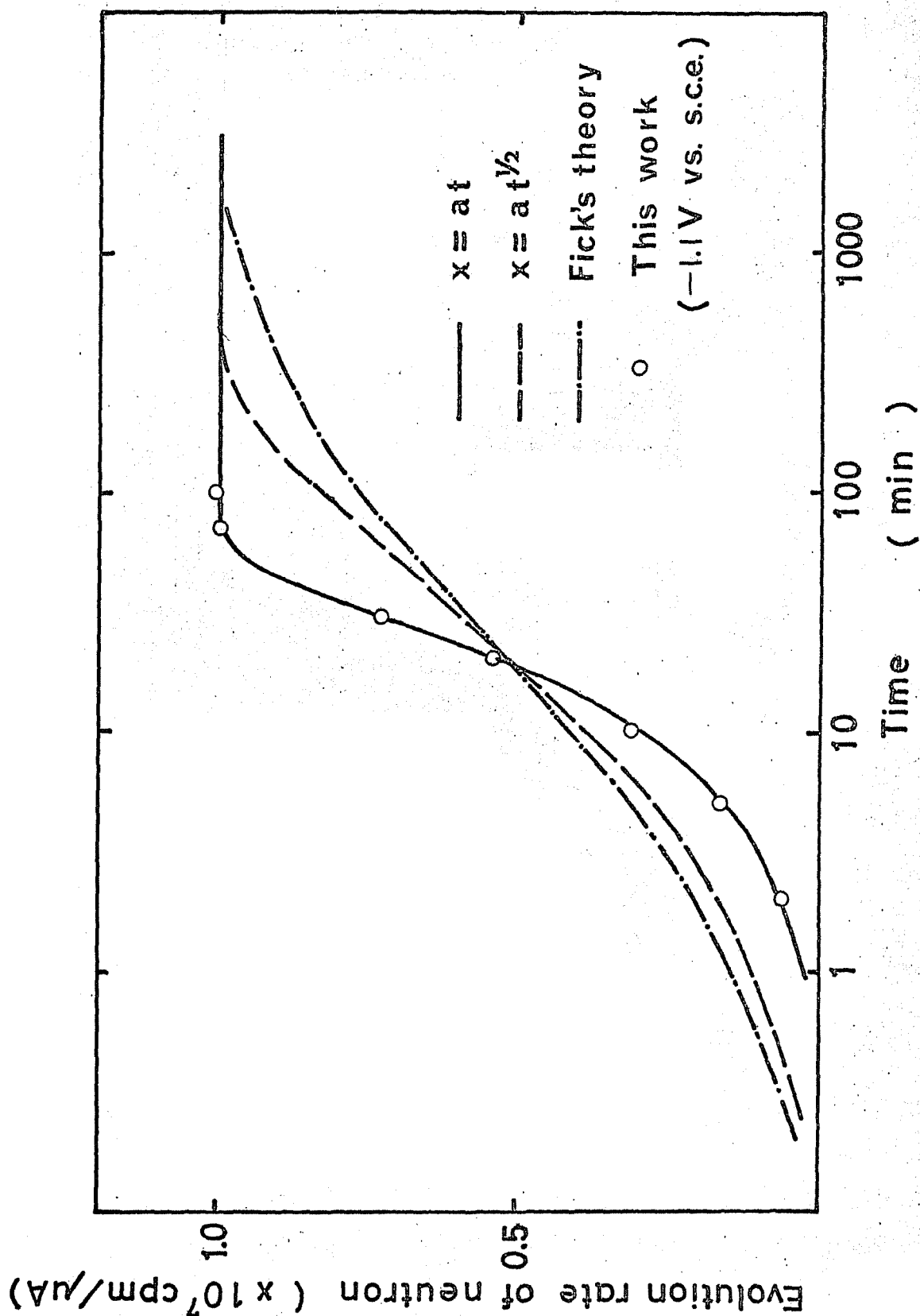
Evolution Rate of Neutron ($\times 10^7 \text{cpm}/\mu\text{A}$)Evolution Rate of Neutron ($\times 10^7 \text{cpm}/\mu\text{A}$)

図(5-6) 30°C, 15% DCl-D₂O 溶液中で定電位分極した場合の重陽子照射による中性子発生数 (各分極時間における吸収重水素)

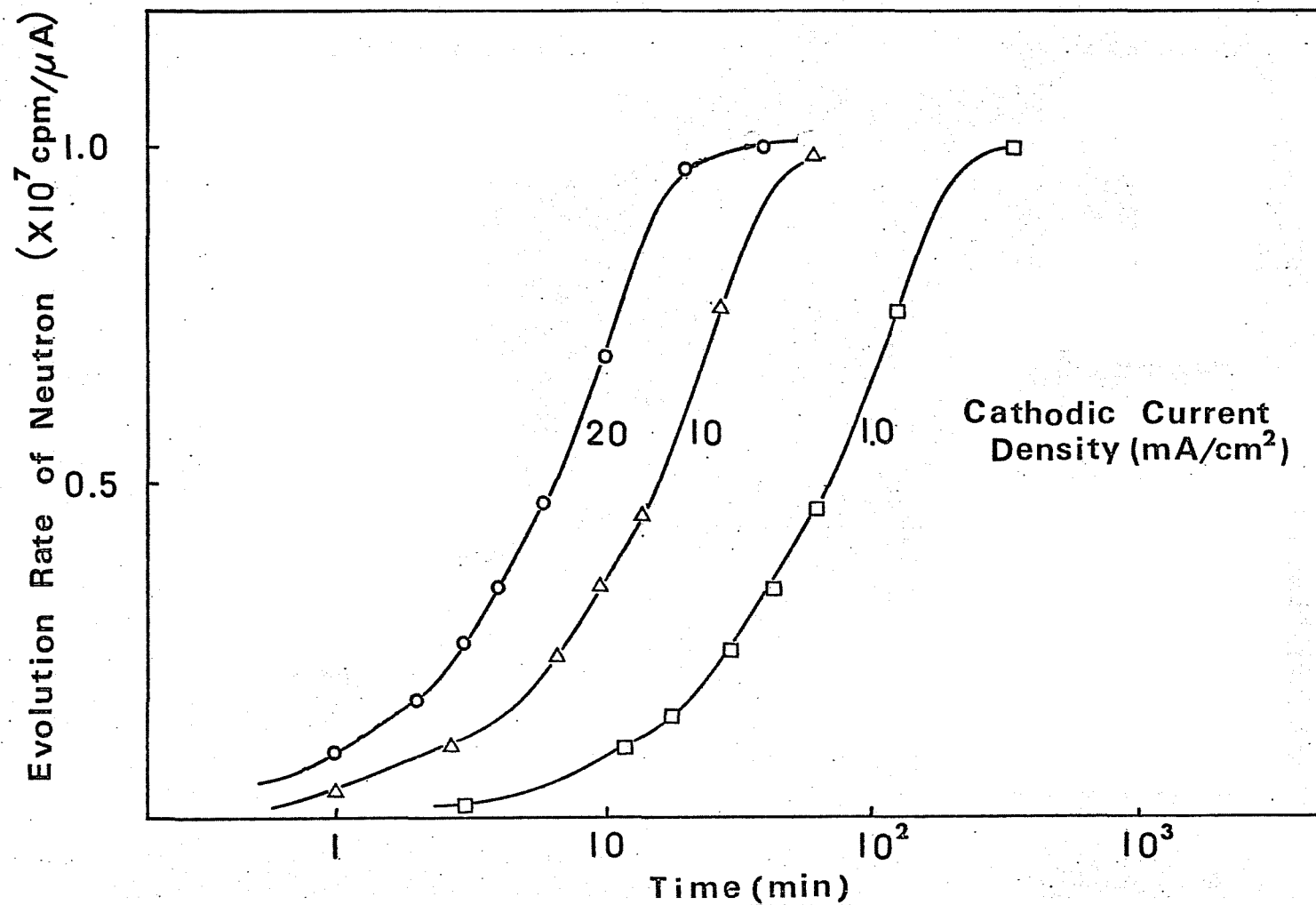


図(5-7)

30°C 15 w/o. DCl-D₂O 溶液中で定電位分極した
 ナタンの 100 keV 重陽子照射による中性子発生数



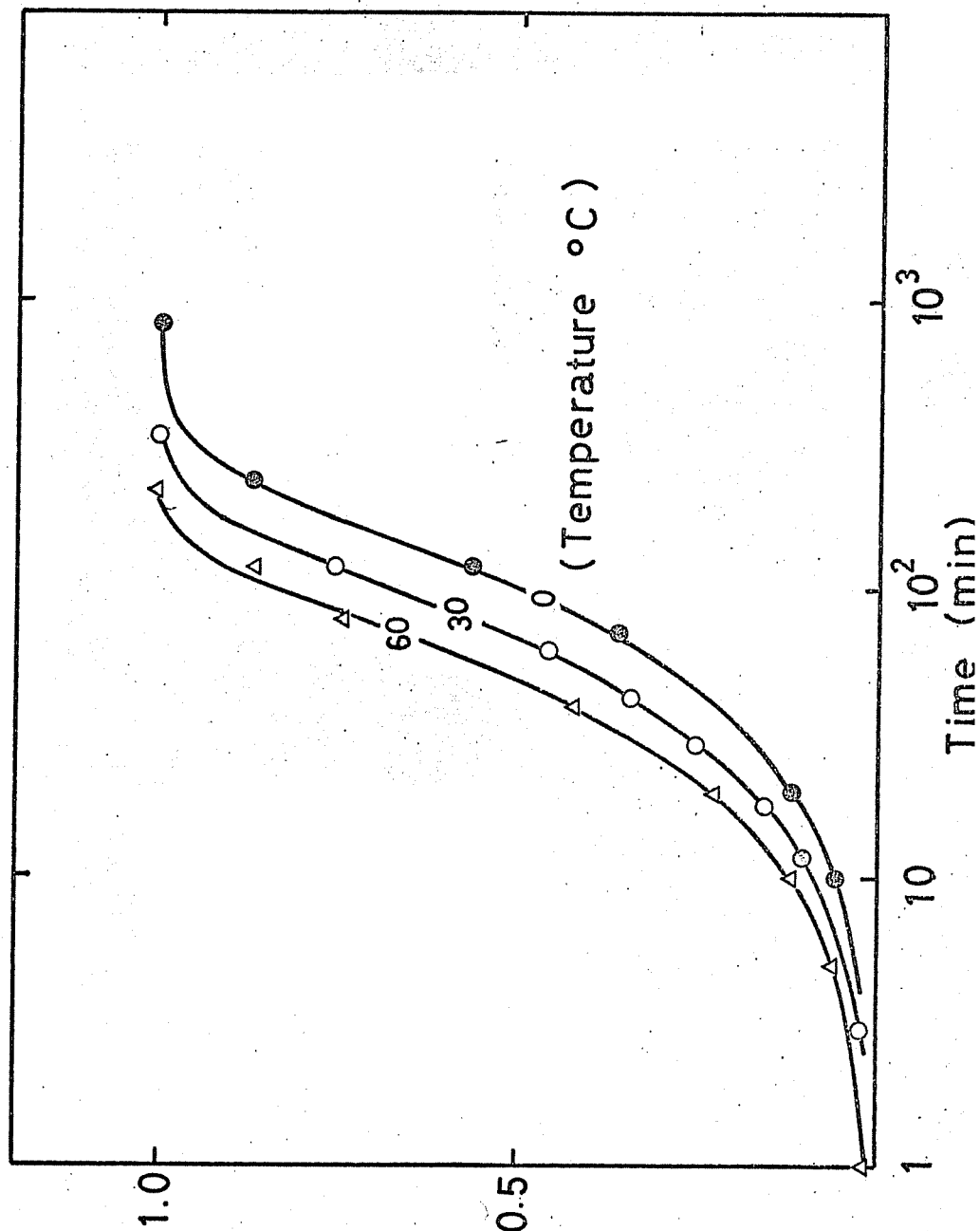
図(5-8) 種々の計算値と実測値との比較



図(5-9)

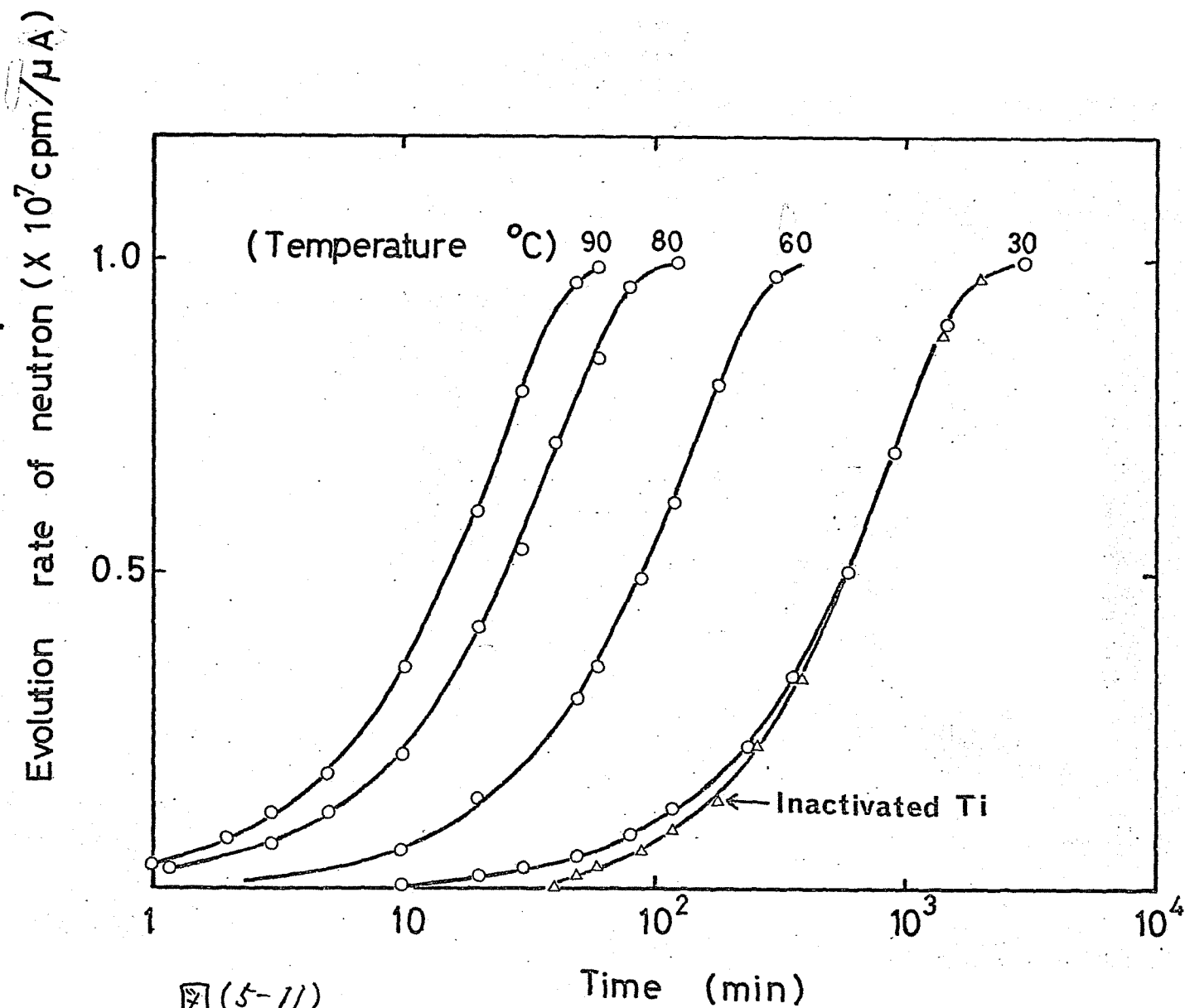
20°C, 1N-D₂SO₄-D₂O 溶液中でカソード電流密度を変えた際の
ナトリウムの重水素吸収, 重陽子エネルギー100KeVにおける中性子数

Evolution rate of neutron. ($\times 10^7 \text{cpm}/\mu\text{A}$)



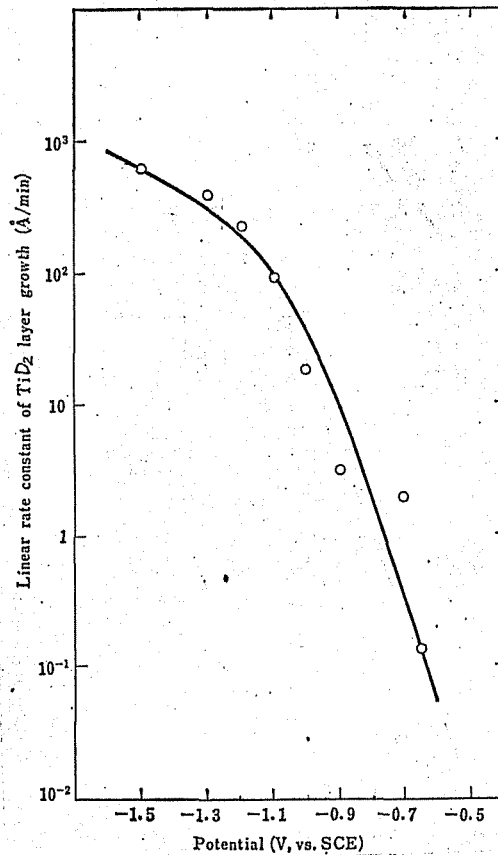
図(5-10)

1N-D₂SO₄-D₂O, 1mA/cm²のカソード電流密度で温度を変えた際のナタンの重水素吸収, 重陽子エネルギー100keV時の中性子数

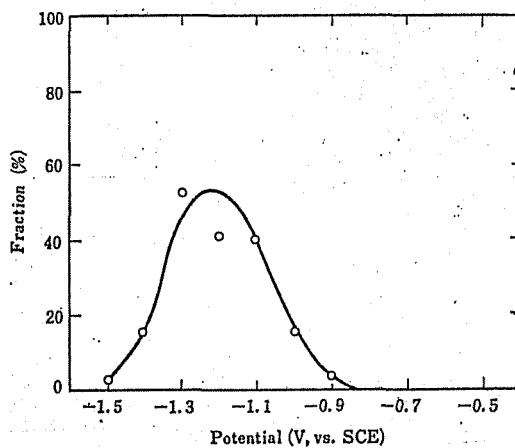


図(5-11)

$1N-D_2SO_4$, 自然電極電位におけるチタンの重水素吸収
 温度及び活性化処理によるちがい, 100KeV 重陽子照射による中性子数



図(5-12)
定電位分極時における
 TiD_2 層の形成速度
(30°C, 15% DCl)



図(5-13)
定電位分極時における
外部電流にたいする
水素の吸収割合
(30°C, 15% DCl)

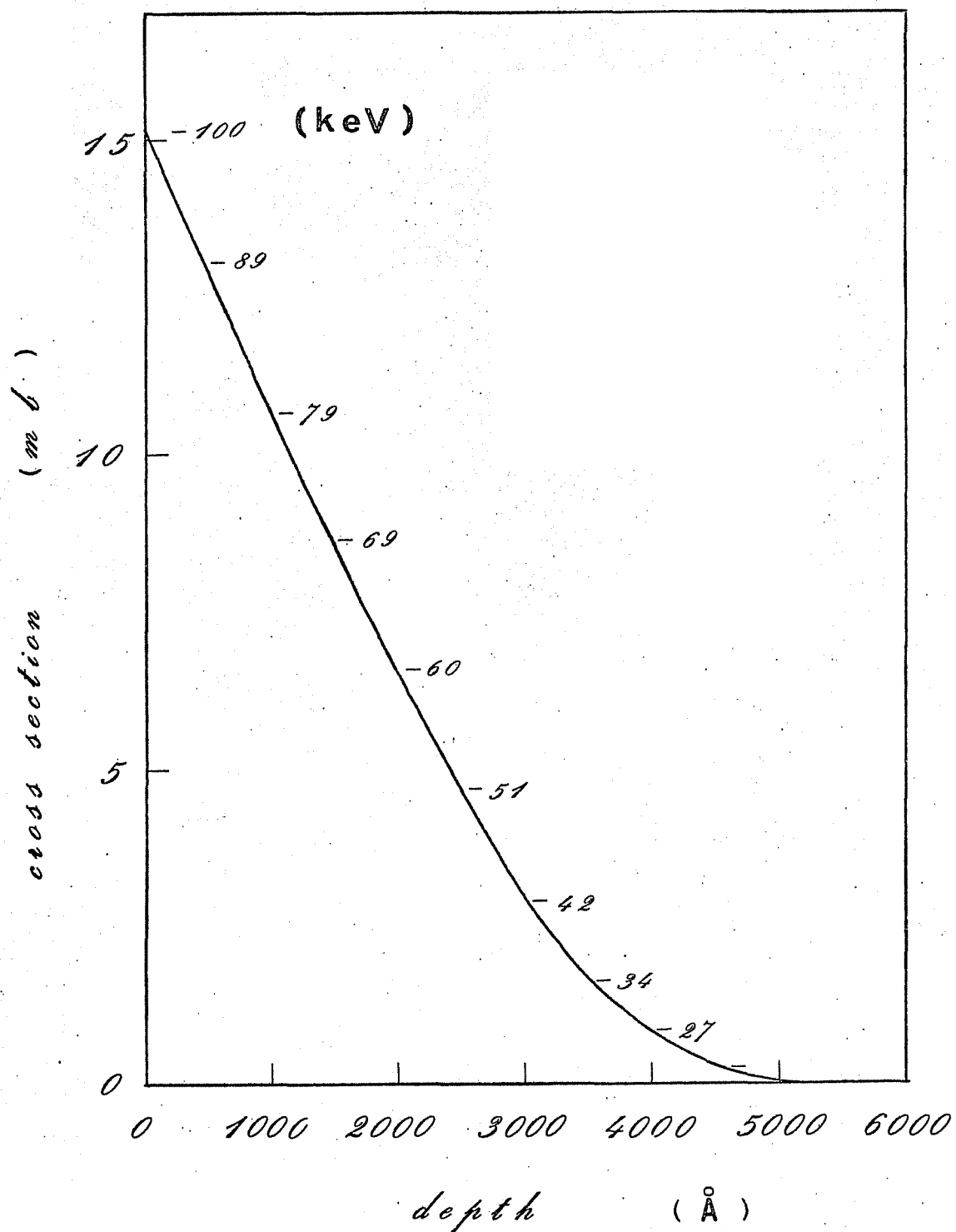


図 (5-14)

100keVのエネルギーをもつ重陽子のTaD₂中での
飛程とd,n反応断面積の関係

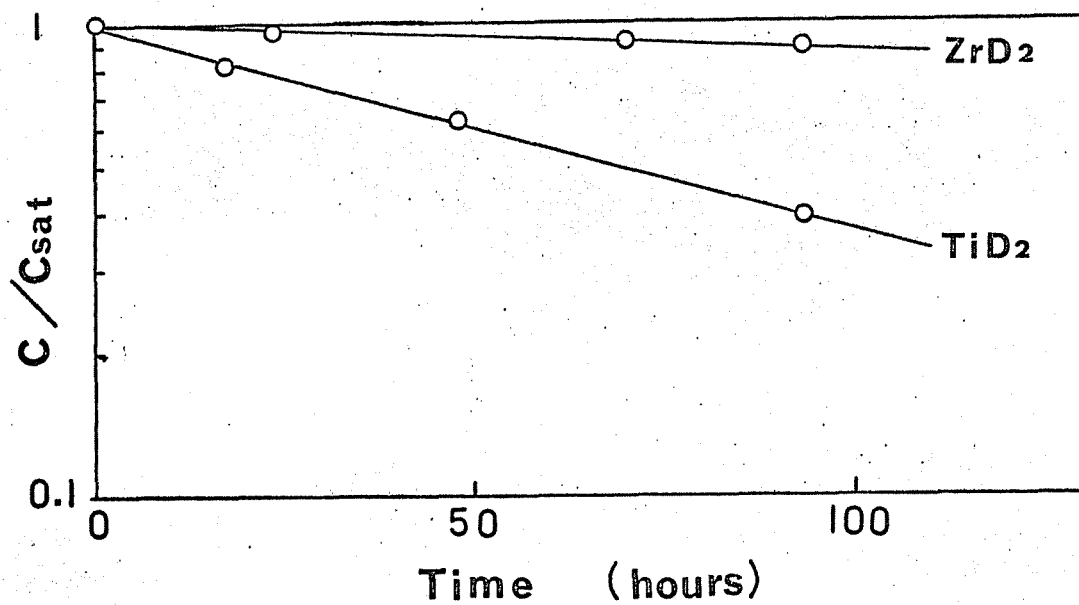
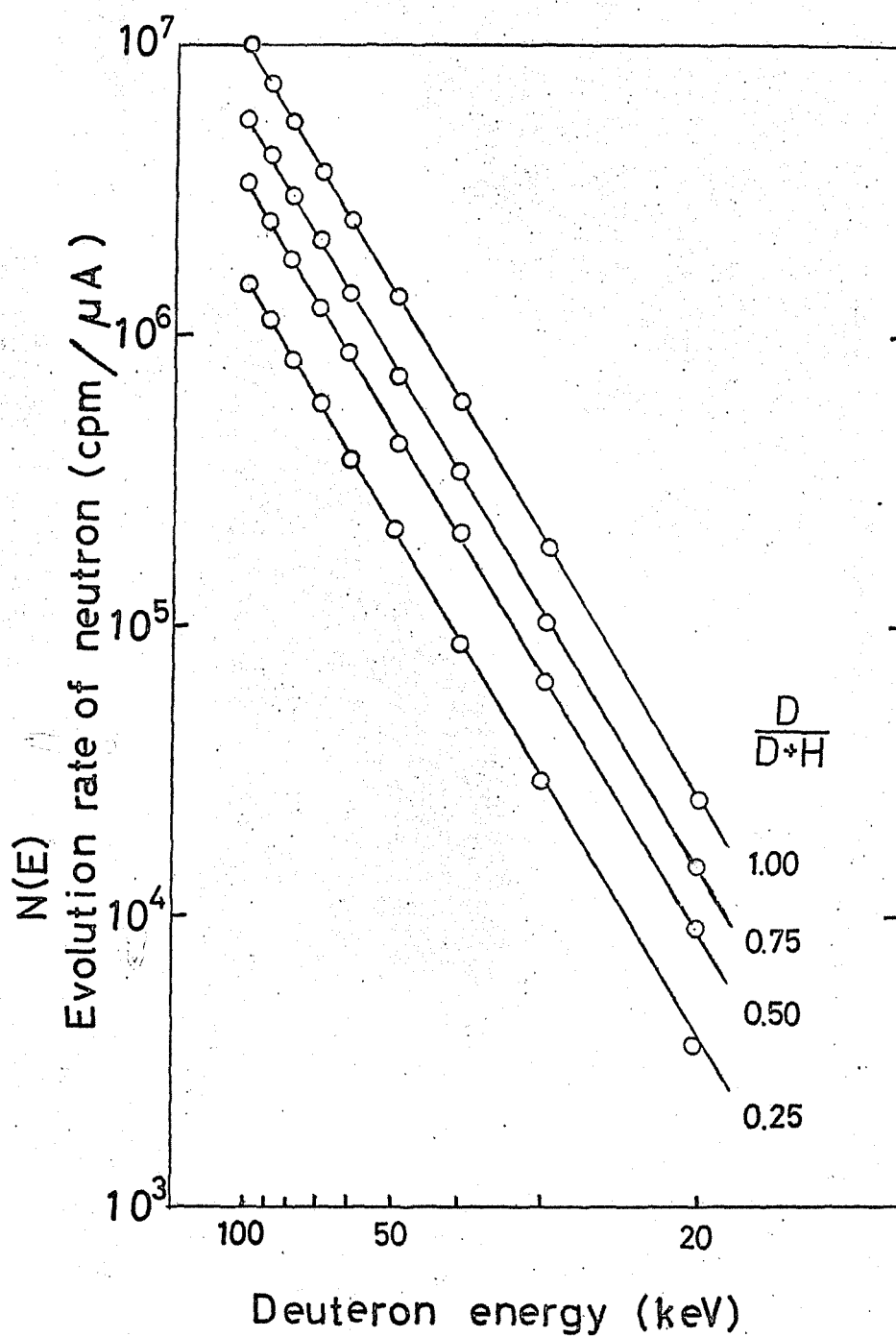


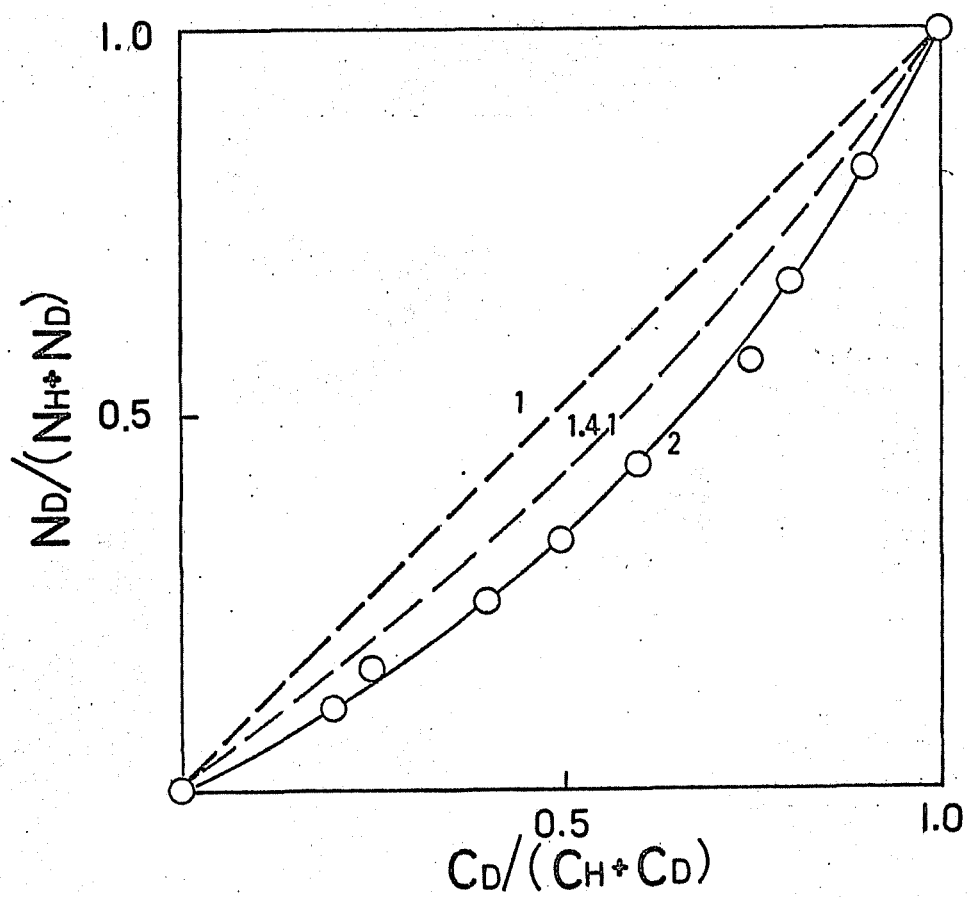
図 (5-15)

重水素化物の沸騰水中での重水素減少



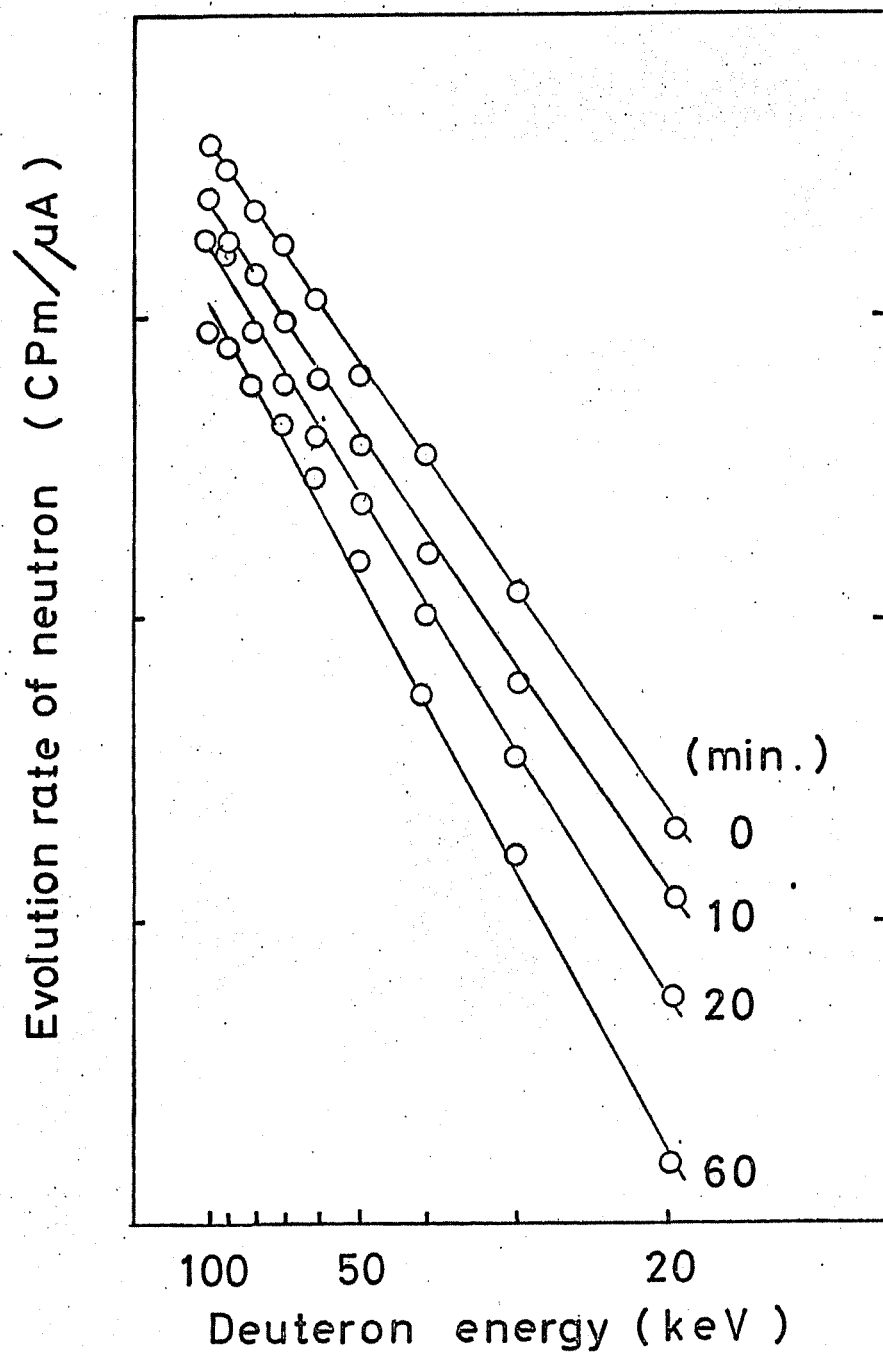
図(5-16)

同位体効果, 電解液中の重水素, 軽水素比率
を変えた溶液中で処理したタンの重陽子照射
による中性子数



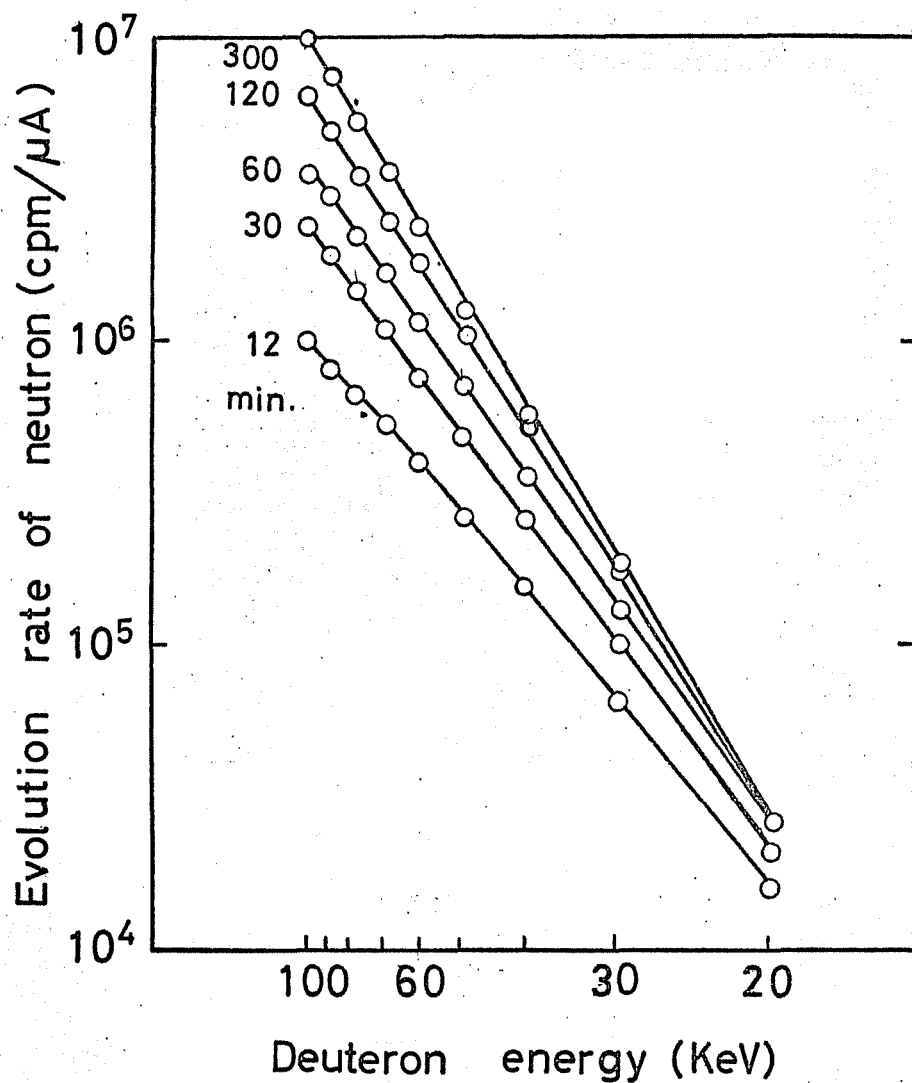
図(5-17)

溶液中の重水素-軽水素の比率を変えた
場合の同位体効果



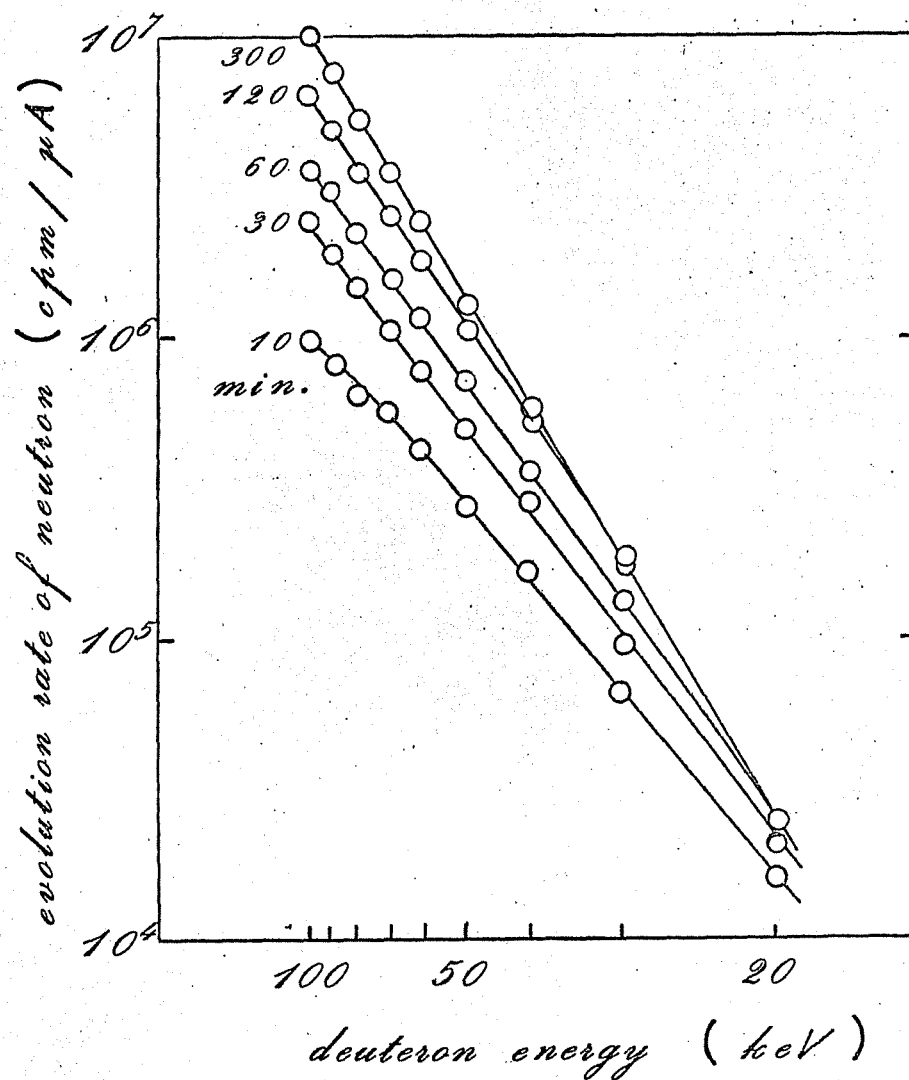
図(5-18)

厚さ900ÅのTiD₂層中に30°C、12% HCl中で
1mA/cm²のカソード電流密度により軽水素を進入
させた場合の重水素濃度の減少



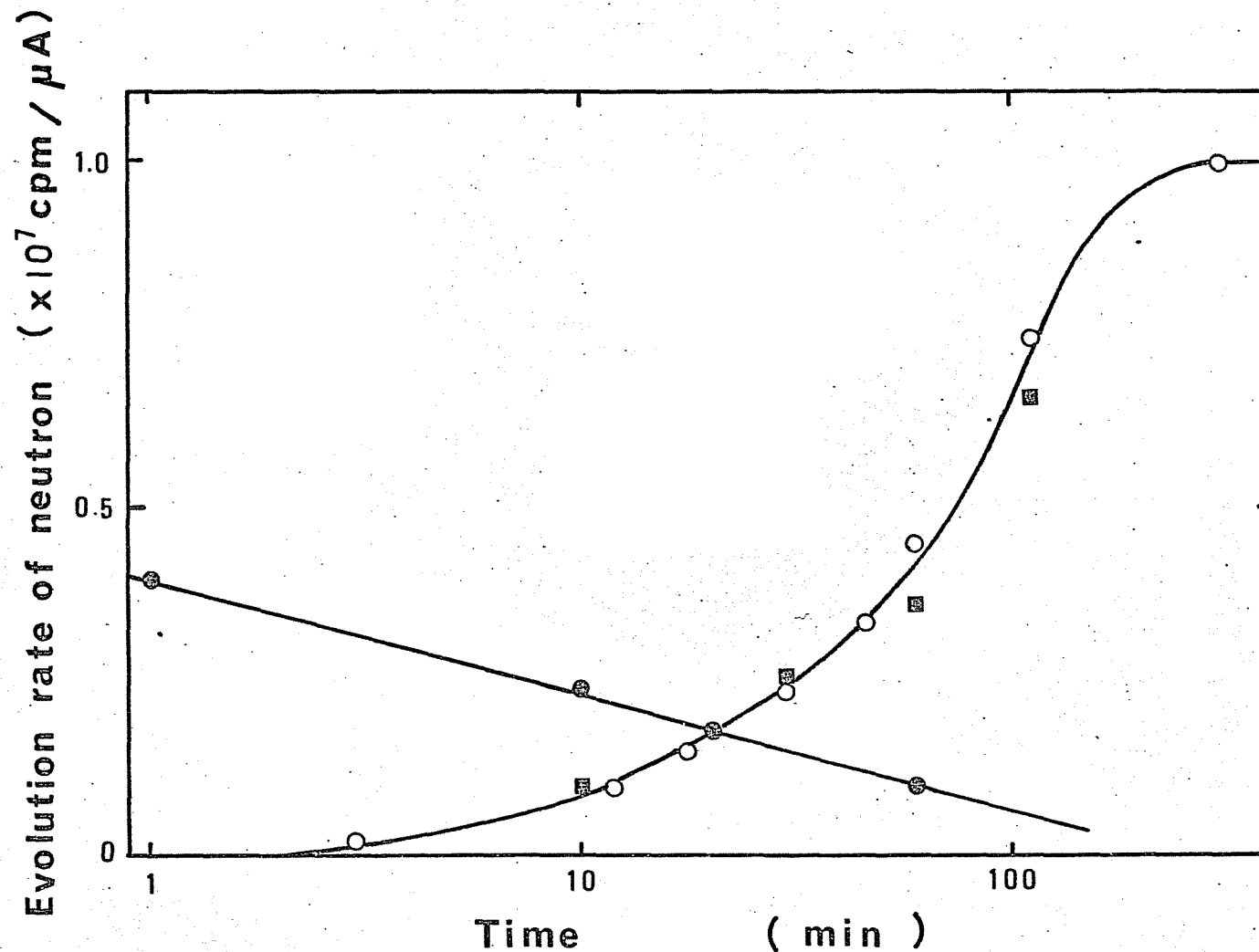
図(5-19)

厚さ約 1μ の TiH_2 層中へ $30^\circ C$, 12w% DCl- D_2O 中で
 $1mA/cm^2$ のカソード分極により重水素を吸収させた
 タタンの重水素濃度の増大



図(5-20)

30°C. 1N-D₂SO₄-D₂O, 1mA/cm² でカソード分極
したチタンの重水素吸収



図(5-21) 軽水溶液における前又は後処理の影響 (30°C 15wt% HCl, DCl)
 ○ 初めから重水溶液中でカソード処理した場合 ● 5分間重水溶液中でカソード処理後
 軽水溶液中で継続処理, ■ 30分間軽水溶液中でカソード処理後重水溶液中で継続処理

第 6 章

チタン以外の金属材料の 水素吸収挙動研究への応用

6. 1 緒 言

前章においてはチタンの水素吸収にたいし重陽子照射法が有効であることを述べてきた。同じ方法は必要な核物理的データがととのっていれば可能である。とくに必要なデータは各材料についての阻止能のデータであるがこれについては第4章の若干の元素について結果の内挿により推定可能である。この章においては他金属への応用例としてジルコニウム、パラジウム、鉄について若干の実験的検討をした結果について付記し、前章の方法がチタンに限らず他の金属材料にも拡張適用できることを示したものである。

これらの金属材料を選んだ理由はジルコニウムの場合はチタンと同様に水素化物を明瞭につくる材料であり、原子炉材料としての耐食性に関連して水素吸収の影響がとくに問題になっている金属である。パラジウムについては他の多くの金属と異り水素に対し特異な性質を有し古くから研究者の興味をひいている。また多量の水素を吸蔵し良く透過する金属として知られている。また鉄の場合は明瞭な水素化物をつくらず微量の水素しか溶解し

得ないが水素脆性などその機械的特性にあたる水素の影響は甚大なものがあり実用的な意義の大きな材料である。後者の場合はとくに水素の分析方法としての価値の検討を行なったものである。

6.2 実験方法

実験に使用したそれぞれの金属の規格純度は以下に示すとおりである。

原子炉級ジルコニウム

Zr	Al	Fe	Hf	C	N	O	
>99.7	0.005	0.08	0.008	0.01	0.002	0.09	(%)

工業級ジルコニウム

Zr+Hf	Al	Fe	Hf	C	N	O	
>99.7	0.01	0.09	2.5	0.01	0.003	—	(%)

高純度圧延パラジウム板

Pd

99.9(%)

電解鉄

Fe	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo
99.9(%)	35	80	5	24	23	400	10	20	10 (ppm)

これらの金属を $2 \times 2.5 \text{ cm}$ の長方形に切り取り、表面をバフ研磨にて鏡面光沢を得るまで研磨し、パラジウム、鉄においては、6.3.3節で述べた装置により焼鈍かつ表面を活性化した。焼鈍は $10^6 \sim 10^7 \text{ mm Hg}$ 程度の高真空中にて 900°C に1時間設定しその後 $10^\circ/\text{min}$ 程度の速さで常温まで温度を下げた。得られた試料は結晶粒が処理前に比較して $2 \sim 10 \mu$ 程度と大きくなっていたが、表面は金属光沢で清浄であった。ジルコニウムについては 10^7 mm Hg 程度の真空中では、酸化皮膜のない活性表面を得ることは不可能であるために実験直前にエツピングにより活性化した。このエツピング液は HF 5%, HNO_3 5%の混合溶液を使用して行なった。これらの試料を重水素で置換した溶液中で重水素吸収を行なわせその後重陽子で照射し、反応法によって試料中の重水素濃度の測定を行なった。

実験結果の解析に必要な飛程、阻止能、反応断面積等のデータは第4章での結果を使用した。鉄については、これらのデータは内挿法から求めることとした。

6.3 ジルコニウムにおける水素化物層の成長速度の測定結果と考察

6.3.1 ジルコニウムの分極曲線

第2章で述べたテタンと同じ方法によって、 NaOH 、又は HCl 中でのジルコニウムのカソード分極曲線を求めた。

その結果 30°C $1N\text{-NaOH}$ 溶液中では $0.1 \sim 10 \text{ mA/cm}^2$ の範囲で、 $15\text{ W\% HCl}$ 中では $0.02 \sim 1 \text{ mA/cm}^2$ の範囲でそれぞれ図(6-1)に示すようにターフェル則にしたがうことがわかったが、 NaOH 中における場合のほうが著しく水素過電圧が高いことが認められる。

6.3.2. 重水素を吸収したジルコニウムの重陽子照射の測定結果

$1.45N\text{-NaOD-D}_2\text{O}$ 溶液中で 10 mA/cm^2 のカソード電流密度で分極した際の重水素吸収の様子を図(6-2)に示す。横軸には重陽子加速エネルギーをとり、縦軸には、中性子発生数を、分極時間をパラメータとしてあらわす。

重陽子加速エネルギーの増大とともに重陽子飛程は増大し、同時に反応断面積も増大する。また分極時間の増加によって重水素吸収量が増大していることがこの図からも明らかである。溶液の種類、あるいはカソード処理条件などによる水素吸収速度の差をしらべるために 100 KeV 重陽子照射による中性子発生数とカソード処理時間の関係から求めてみた。

酸性水溶液中においては、水素吸収はタンとほぼ同程度である。図(6-3)に $15\text{ W\% DCl-D}_2\text{O}$ 溶液中にて電流密度を $0.1 \sim 10 \text{ mA/cm}^2$ まで変えた場合の 100 KeV の重陽子照射による中性子発生数を5.3.4節の図(5-5)

と同じプロットを行なった。電流密度の増大により重水素吸収速度は増大するが、いずれの電流密度の場合でも、その速度則にはあまり変化がなく、 100 KeV 重陽

子の飛程内では直線的である。

アルカリ溶液中で重水素吸収させた結果を $1.45N$ 、 $NaOD-D_2O$ 溶液中で重水素化物形成を行なわせた場合を例として図(6-4)に示す。これは $10 mA/cm^2$ のカソード電流密度で分極したものであるが、中性子数が飽和値に達するのに 1000 分程度の分極時間を必要としており水素吸収速度は酸性溶液中に比較して $1 \sim 2$ オーダー程小さいことが認められる。この場合も吸収の速度則は直線則にしたがっている。

図(6-5)はカソード電流密度が重水素吸収速度に及ぼす影響を示したものである。 $30^\circ C$ 、 $1.45N-NaOD-D_2O$ 溶液中において 12 時間カソード分極した際の $100 KeV$ 重陽子照射による中性子数を示しているが電流密度が大きいほど重水素吸収速度が増大している。いずれの場合も直線則にしたがうので各電流密度ごとに1点の測定点しかないが、それぞれ水素化物層の成長の速度を比較することが可能である。

図(6-6)には $NaOD$ 濃度を変えた場合の重水素吸収速度のちがいを示す。アルカリ濃度が高いほど吸収速度が大きいという結果が得られている。比較のため図(6-6)に $1N-NaCl-D_2O$ 溶液中における重水素吸収の測定結果を示してある。それによると $1N-NaOD$ 溶液における場合の重水素吸収速度とほぼ同程度の値となっている。酸性とアルカリ濃度の異なる溶液についての結果を比較すると一見、中性付近が吸収が少ないようであるが $NaCl$ 溶液における実験結果を加えてみるとアルカリ側

での水素吸収を促進するものとして OH^- イオンよりも、 Na^+ イオンが重要な役割を持っていると考えた方が説明しやすい。

原子炉級ジルコニウムと工業級ジルコニウムでは重水素飽和濃度が後者の方が前者に比して 5~10% 程度低いという結果が得られている。

ジルコニウムの場合もタタンと同じく表面を活性化しない場合、酸化皮膜による阻害が起り重水素吸収が全くみられない事実が認められている。

6.3.3 考 察

ジルコニウムはチタンに非常に良く似た物理，化学的性質を有し，水素に対する特性もほとんど同一の傾向を示している。ジルコニウム-水素系の状態図は多くの研究^{(1)~(9)}がなされておりその形状はチタンのそれと相似である。水素化物相としては， δ ， ϵ ， γ ，が知られており δ 相は47~52 atom % の ZrH を基体とする，面心立方格子を有している。 γ 水素化物は六方最密充填格子を有し Zr_2H を基体として有し，その水素量は28~36 atom % である。 ϵ 水素化物は ZrH_2 なる基体を有し59.0~66.7 % H_2 まで水素含有量が変わる体心正方晶と考えられている。

本研究で電解法で求めたジルコニウム表面層の重水素濃度は ZrD_2 に対応しておりこの ϵ 相と考えられる。

なおこの水素化物層をX線回折によって観察した結果を図(6-7)に示す。これは ZrH_2 についての結果である。

ジルコニウム水素化物層中の濃度分布は図(3-21)で示したようにチタンとはかなり異った分布をしており表面近傍の飽和層 ZrH_2 が極めて厚く形成されていく。

ジルコニウムにおいて水素吸収は表面皮膜の存在やその構造に著しく影響される。このことは本実験の場合にも経験された。なお高温における水素吸収に及ぼす酸化膜の影響について Gulbransen⁽¹⁰⁾ らが，微量天秤により重量変化から研究している。常温の空气中で形成された酸化膜は，それのないジルコニウムに比較して，水素吸収速度が7700 倍程度小さいことを認めている。本研究

における電解水素吸収においても、酸化膜の存在する活性化していないジルコニウムでは全く水素吸収が認められない事実が観察されている。表面皮膜の影響については水溶液における水素吸収と共通な面がある。

水素吸収はジルコニウムの構造やその処理及び混入物によっても影響を受ける⁽¹⁾。工業級ジルコニウムに比して原子炉級ジルコニウムはハフニウムの混入が少ない。重陽子照射法による測定では重水素吸収がハフニウムの存在によって最大で10%程度減少する結果が認められる。

α, n 反応によって生成する中性子が試料中のハフニウムに捕獲されるとも考えられるが、生成する中性子はエネルギーの大きい速中性子であり、そのハフニウムによる吸収断面積は小さく、また試料も薄いためにその影響は無視しうる。試料によっては内部酸化その他不純物の影響についての配慮が必要になるかもしれない。

6.4 パラジウムにおける水素吸収

6.4.1 パラジウムの水素吸収の特質

水素-パラジウム系については、Graham⁽¹¹⁾⁽¹²⁾により、パラジウムの高い吸着能が発見されて以後、多くの研究がなされている。パラジウムは合金や触媒（パラジウム黒、パラジウム海綿）として比較的工業用途が広く、また含水素パラジウムは極めて高い反応性を有することか

り水素添加や有機合成その他の化学反応用に利用されている。パラジウムは充填電子準位(4s, 4p, 4d)のすべてが電子数において閉殻構造のそれぞれの0族元素の準位に対応し、他のエネルギー準位(5s, 5p)には、電子が存在しない唯一の元素である。したがって当然、パラジウムに対する水素の挙動は、Ni, Pt, Rh, Ag等の金属とは異なっている。5s電子がなく、かつまた4d帯が満たされているために、ある場合には高い吸着能を示し、またある場合には陽子に対し高い透過能を示すという逆の性質を示すことになる。水素吸蔵能の観点からは詳細な概観がSmith⁽¹³⁾によってまとめられている。この実験と同じく電解過程による水素吸収については極めて多量の水素吸蔵が観察されている。

Michel⁽¹⁴⁾はパラジウムの水素吸蔵と拡散機構、及び水素浸透したパラジウムの性質と構造を調べている。常温でパラジウムに水素浸透すると金属表面に水素濃度の高いβ相が形成され、つぎにその表層から金属内部に水素の拡散が進行し、β相より水素含有量の少ないα相が形成される。α相は水素含有量が増大するにつれてβ相に変化するとしている。

6.4.2 重陽子照射法による水素吸収挙動の検討結果
5% DCl-D₂O 溶液中にて30°C 10 mA/cm²のカソード電流密度で重水素吸収させたパラジウムに重陽子を照射した際の中性子数をガモフプロットした結果を分極時間をパラメータとして図(6-8)に示す。この結果による

と低エネルギー側では中性子の飽和が早く、高エネルギーほど遅い。すなわち重水素は表面付近から飽和値に到達していることになる。

図(6-8)の100 KeVの重陽子による中性子数を分極時間の関数として、さらにまたカソード電流密度を変えた場合についても図(6-9)に示した。電流密度を増大させると重水素吸収速度は増大するが、吸収則には差がなくほぼ直線則にしたがっている。また飽和値はカソード電流密度によって異っている。すなわちパラジウム表面付近の水素濃度はカソード電流密度によって変化することになる。

重水素濃度がほぼ $PdD_{0.7}$ 以上の場合安定ではなく時間の経過とともに $PdD_{0.6\sim 0.7}$ の値に落ち着くことが認められた。

10 mA/cm²以上の電流密度で重水素吸収を行なった場合片面のみから重水素を吸収させるとその面を凸面として吸収時間とともに歪が大きくなっていく。またこれらの試料を水素浸透後、ただちに水中に入れるとパラジウム面から水素気泡が盛んに離脱するのが認められる。パラジウム内の水素濃度がある程度以上の過飽和な状態ではその分に相当する重水素がパラジウム水素化物中を拡散して外部へ脱け出るものと考えられる。このため測定は重水素吸収後ただちに試料を液体窒素中に入れ、速やかに重陽子照射実験を行なっている。

Moore⁽¹⁵⁾によると、水素を吸収させると α , β 相が形成され、 β 相での最大水素濃度は $PdH_{0.79}$ により体積比

では、パラジウムの900倍の水素ガス量となるとしている。さらにまたカソード分極によって α 800倍の体積比の水素ガスを吸蔵しうると報告しており、これは $Pd/H_{2.22}$ に達する。本実験の重陽子照射法による結果では、最大濃度は 50 mA/cm^2 のカソード電流密度で重水素吸収させた試料について認められており、ほぼ $PdD_{1.5}$ に相当している。水素圧が高いほど表(6-1)に示すように溶解度は大きくなる。カソード分極によると極めて高い水素圧が得られ、水素濃度は化学量論比に接近すると考えられる。

表(6-2)に示すように重水素は水素に比較して、パラジウム中への溶解は少ない。高温での溶解度にはほとんど差がないが低温になるほどその差は著しくなる。

本実験における最大重水素濃度が水素よりも小さく、 $PdD_{1.5}$ 前後であるのはそのような同位体効果によるものであろうと考えられる。

Stackelberg⁽¹⁶⁾ りによって α, β 相内の水素拡散係数が、電解浸透法により決定されており、それぞれ $D_\alpha = 1.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $D_\beta = 4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ と β 相内で数十倍大きいことが認められている。重陽子照射法でも重水素濃度が過飽和な場合、時間とともにその減少が起り、安定な濃度値に接近していく。この値はほぼ $PdD_{0.6 \sim 0.7}$ でありこの濃度が β 相における重水素の安定飽和値であらうと考えられる。

6.5 カソード分極した鉄における 水素吸収

鉄については 15% DCl-D₂O 溶液中にてカソード分極し、その重水素吸収の程度を測定してみた〔図(6-10)〕。

これは 30° にて 10 mA/cm² の電流密度で重水素吸収させた試片についての 100 KeV の重陽子照射によって生ずる中性子数である。ナタン及びパラジウムに比して中性子数は 1/1000 程度であるが、重水素の吸収は分極時間と共に増大し 1000 分程で飽和している。またその速度則は 5 章の図(5-5)から推察すると放物則、ないしは Fick 則にしたがっていると考えられる。ここで 1 時間重水素吸収させた鉄を、その表面から逐次 5% 硝酸溶液によりエッチングしていき、その都度重陽子照射によって重水素濃度分布を決定していった。図(6-11)にその結果を示すと、重水素濃度はナタン、ジルコニウムに比較して著しく低いが、表面近くの数 μ 程度の層に集中していることが明らかに認められる。鉄の場合は水素化物を形成せず、かつ拡散速度も水素については大きいために重陽子照射法によって感度は良くなく、精度も低い。さらにまた、エッチングに際しては重水素の拡散、表面から外部への離散もあると考えられ、濃度分布に影響が生ずる可能性もある。

しかしながら重陽子照射法によって他の方法とほちがって容易に鉄のような低濃度の場合にも、それが決定でき、直接的に濃度が得られるという利点がある。

鉄表面での化学反応および電気化学反応の結果として形成される水素の鉄内での拡散が、実用上重要な意義をもっているため、この問題は多くの実験、研究がなされている。水素の吸収速度は金属表面における水素イオン濃度に影響を及ぼす因子、すなわち電解液の組成、電流密度、温度、不純物等によって決まることが認められている。水素と重水素とでは鉄中への溶解度がかなり異なるであろうことが予想される。Sieverts と Moritz⁽¹³⁾ は 1 atm. でのカルボニル鉄のその溶解度の比較検討を行ない、重水素の方が低いことを確認している。しかしながら、Wood⁽¹⁴⁾ が行なった電気メッキ過程での鋼の水素、重水素の吸収では、 H_2O 、 D_2O を溶媒に使用した場合には重水素の方が速発に吸収され、その速度則については両者共に放物則にしたがうとしている。この実験では、メッキ金属の影響もあると考えられるため、重水素の方が吸収されやすいと結論するのは無理がある。

水素吸蔵能に対する鉄の純度の影響は、純化した鉄ほど低いことが、Besand⁽¹⁸⁾ らにより報告されている。

本実験の結果では $30^{\circ}C$ の 15 wt% DCE 中で $10 mA/cm^2$ で 1 時間電解したものでは重水素吸蔵量は 100 g の鉄当りに換算して $2 \sim 30 cc H_2$ であり、ほぼ電解鉄程度の試料純度でありまた Wood の報告による同位体の逆効果も観測されなかった。

6. 6 結 言

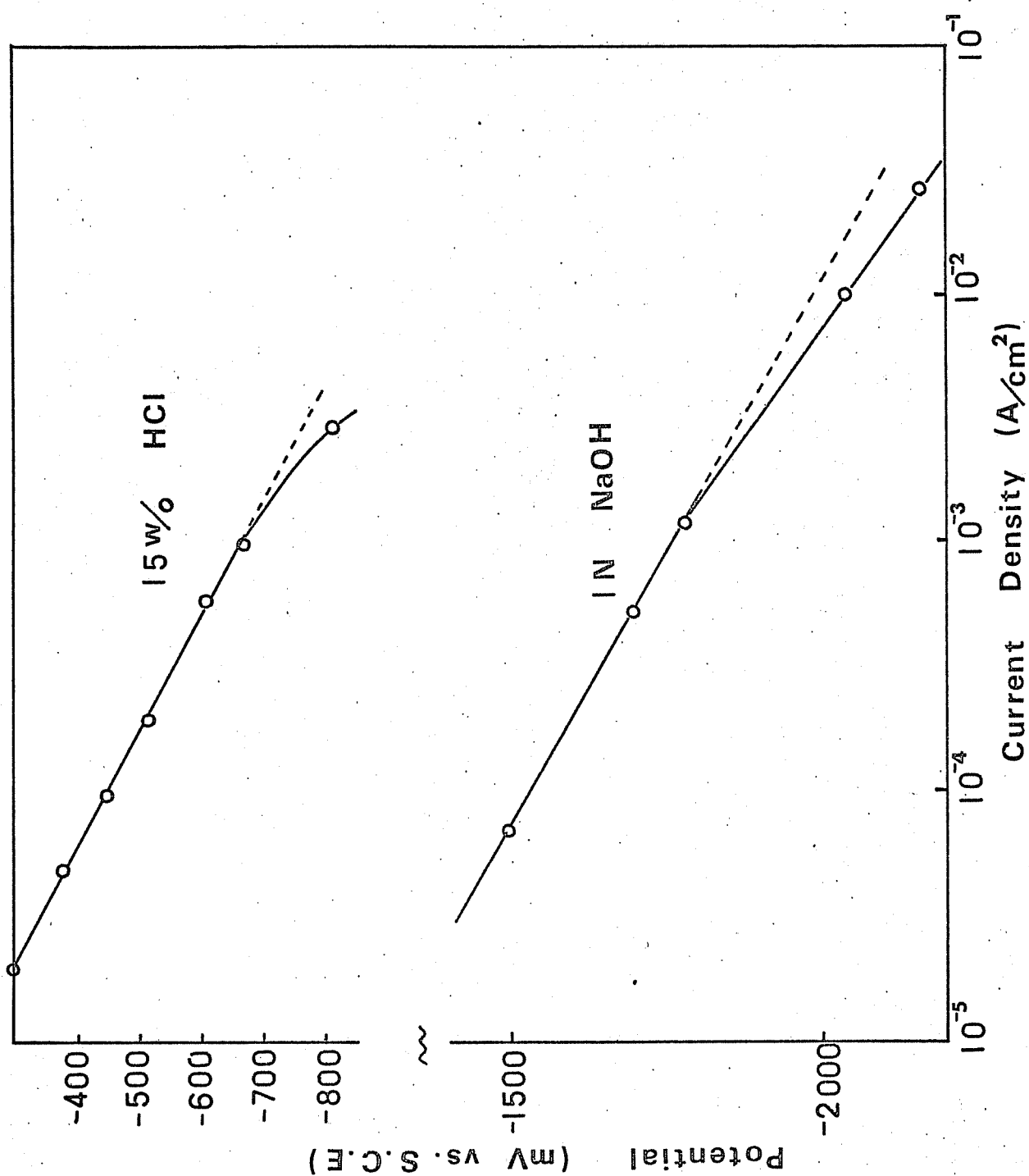
ナタン以外へののみ反応法の応用例として二三の重水溶液中でカソード分極したジルコニウム、パラジウム、鉄の重水素吸収の測定を行なってみた。いずれの場合についても、表面層における水素吸収に関し有益な知見が得られた。

(1) ジルコニウムの水素吸収は ZrD_2 に相当する水素化物の形で起り、水素化物の成長速度は直線則にしたがう。カソード分極が大きいと水素化物層の成長速度は大となる。

(2) 使用した電解質溶液のうちで塩酸々性の場合、水素化物の生成速度は最大であった。 $NaOD-D_2O$ 溶液においても水素吸収が起こる。その速度は濃度が大となるほど増加する。 $NaCl$ の添加によっても水素吸収が促進され、アルカリ溶液における水素吸収にたいしては Na^+ の存在が重要であることを示唆している。

(3) パラジウムにおける水素吸収については、水素溶解度及び水素化物の生成速度に関し、従来の諸研究の結果の傾向と一致する。

(4) 鉄の場合には溶解度が上記の二種金属にくらべて二~三オーダー小さく測定上若干の困難があったが、一応溶解水素量を決定することに成功した。しかし、加速機の加速電圧の安定性による測定値のばらつきがあり、鉄の場合は本法の適用できる限界であると言わざるを得ない。



図(6-1)
30°C, HCl, NaOH 中でのジルコニウムの
カソード分極曲線

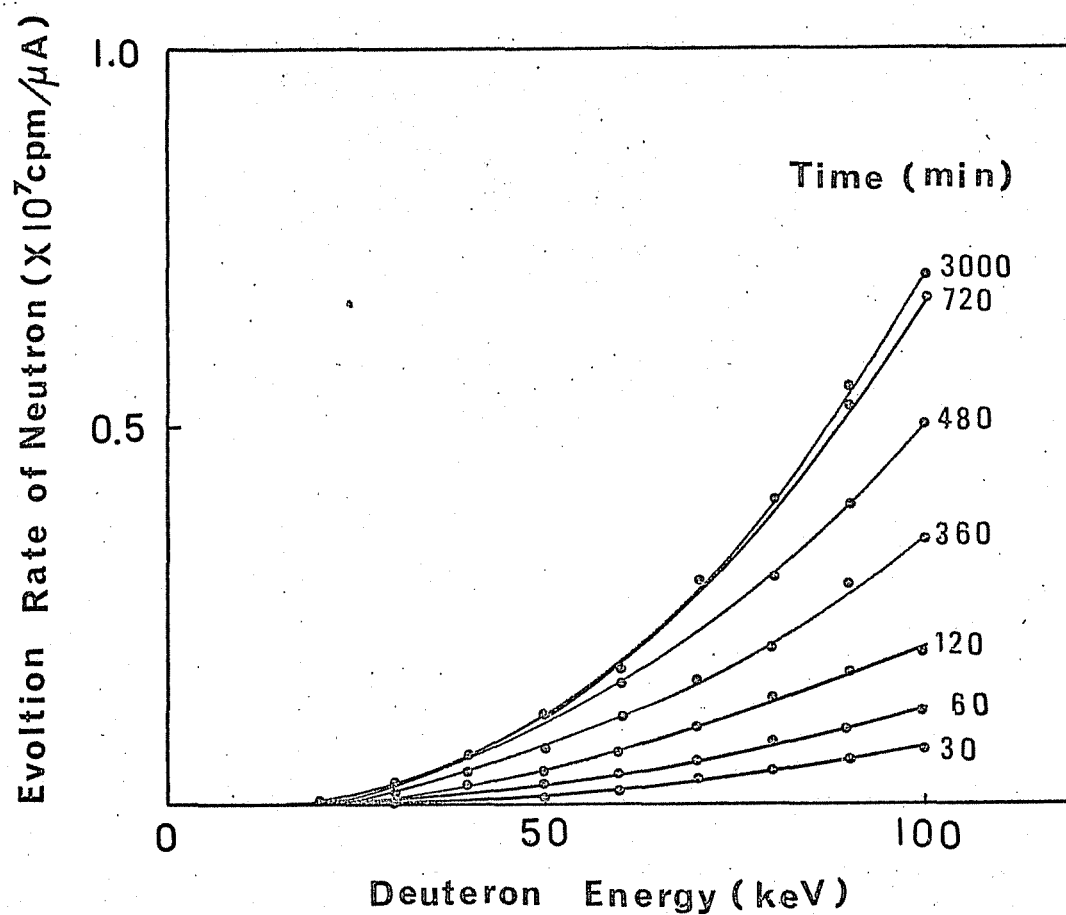


図 (6-2)

30°C, 1.45N-NaOD-D₂O 溶液中で 10 mA/cm² の電流密度でカソード分極し重水素吸収させた Zr の重陽子照射による中性子数

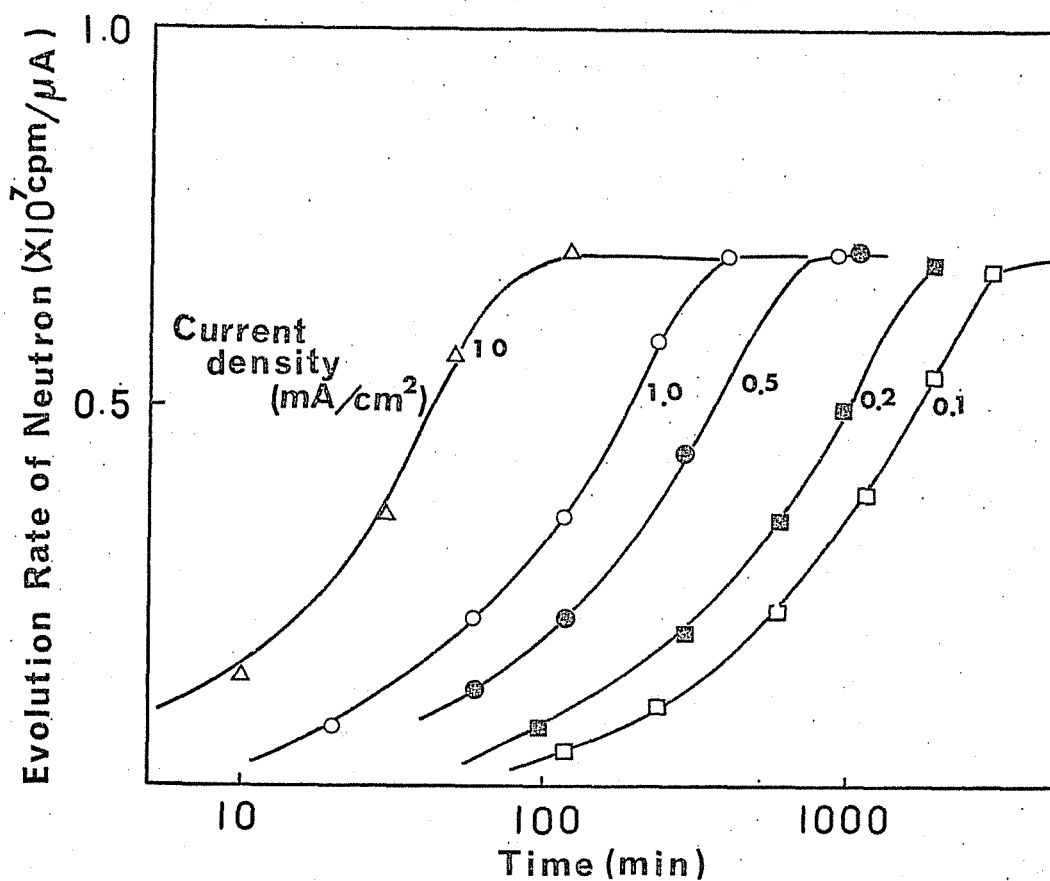


図 (6-3)

30°C, 15% D₂O-D₂O 中でカソード分極し重水素
を吸収させた Zr の 100 KeV 重陽子による中性子数

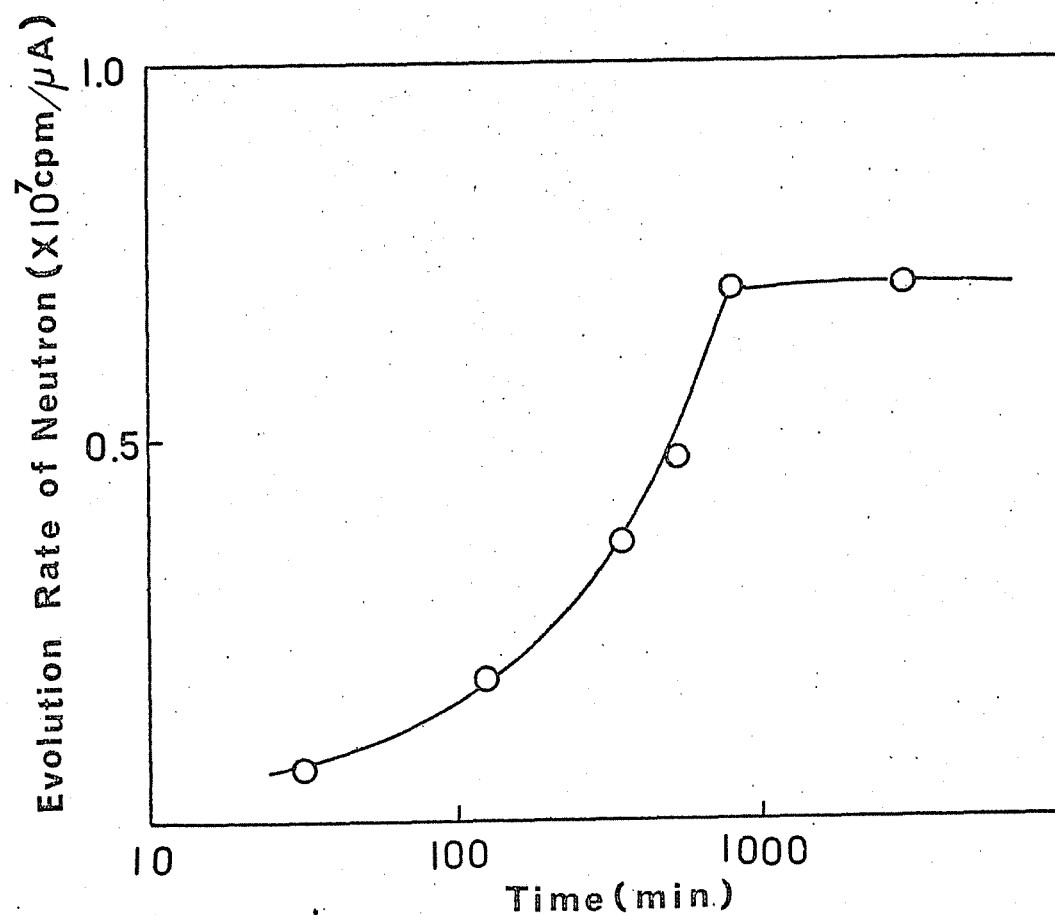
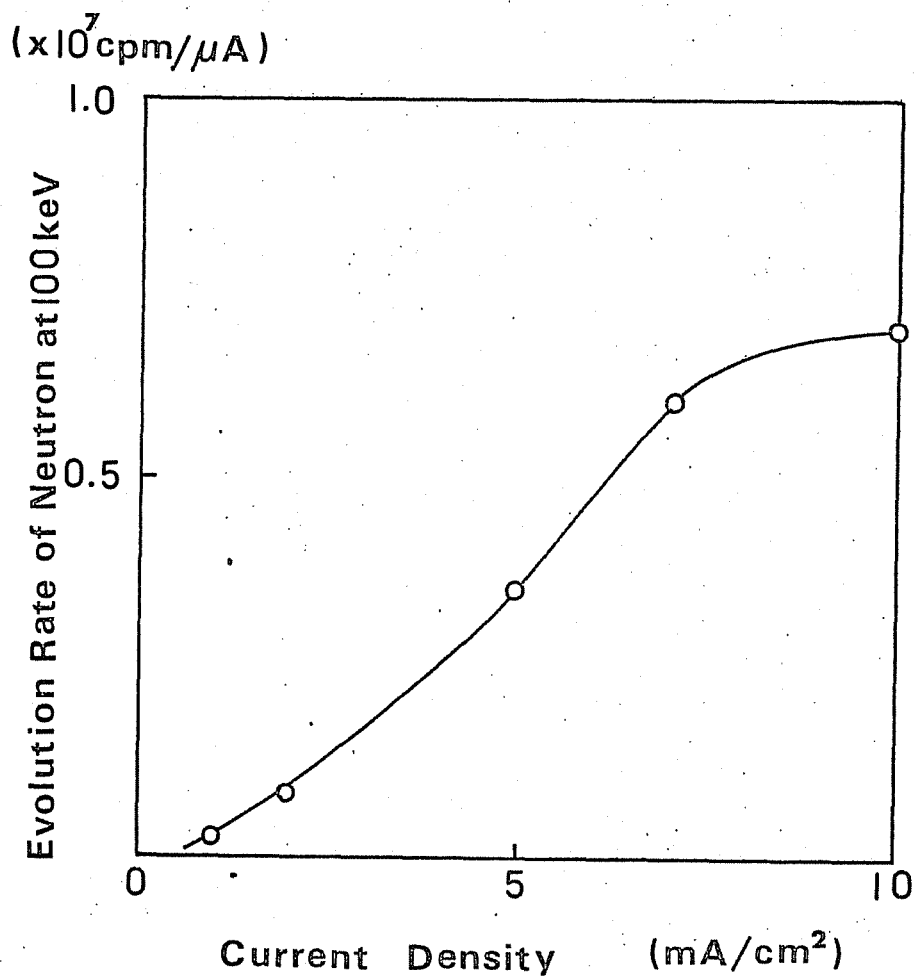


図 (6-4)

30°C, 1.45N- $\text{NaOD-D}_2\text{O}$ 溶液中で $10 \text{mA}/\text{cm}^2$
 の電流密度でカソード分極し重水素吸収させた
 Zrの100KeV重陽子による中性子数



図(6-5)

カソード電流密度による重水素吸収速度の変化
(30°C , $1.45\text{N-NaOD-D}_2\text{O}$, 720 min カソード分極 Zr)

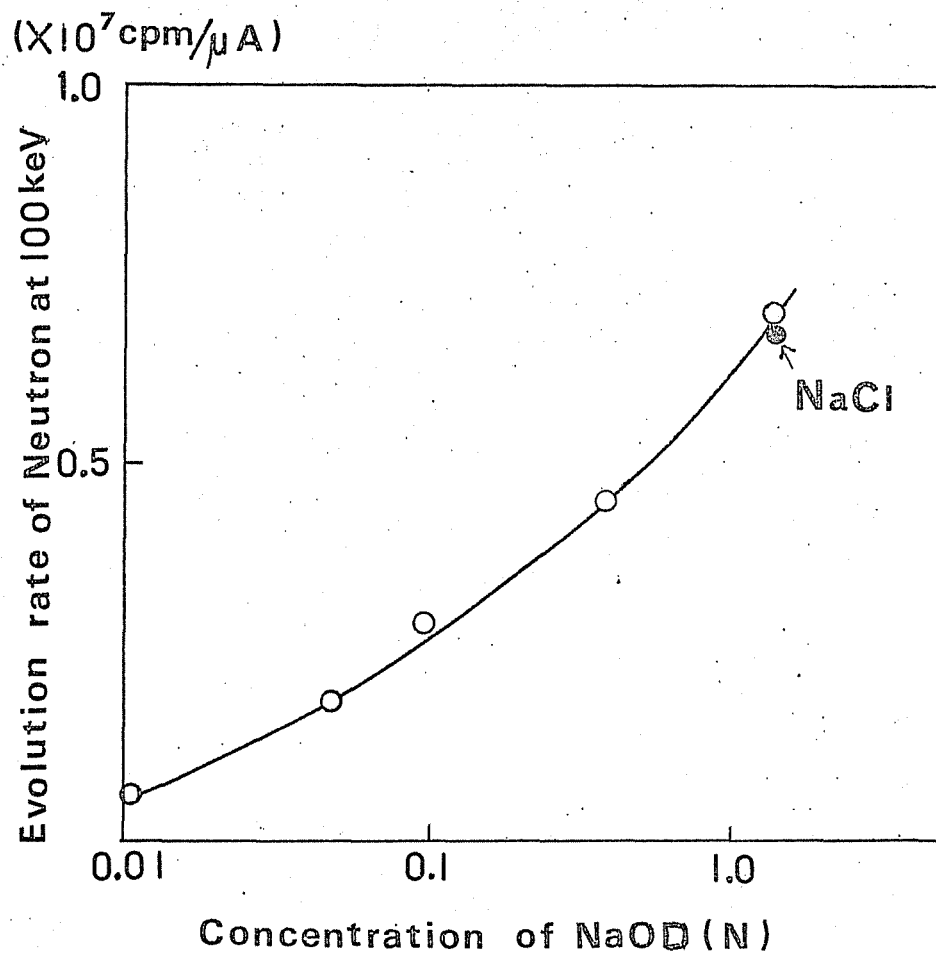


図 (6-6)

Na^+ イオンがZrの重水素吸収に及ぼす効果
(30°C , $10 \text{mA}/\text{cm}^2$, 720 min カソード分極)

Zr		ZrH ₂ (obs.)		ZrH ₂ (ASTM)	
d (Å)	I/I_1	d (Å)	I/I_1	d (Å)	I/I_1
2.81	30	2.73	100	2.76	100
2.58	100	2.475	60	2.45	60
2.46	80	1.75	60	1.74	50
1.89	60	1.66	50	1.67	60
1.62	30	1.48	60	1.47	60
1.465	80	1.47	50	1.40	20
1.37	40	1.38	30	1.39	30
1.35	10				
1.29	40				
1.17	30	1.17	20		
1.085	30	1.13	30	1.12	50
1.037	20	1.11	30	1.10	30
1.008	50	1.09	40	1.09	60

図(6-7)

Zr 水素化物のX線による観察結果

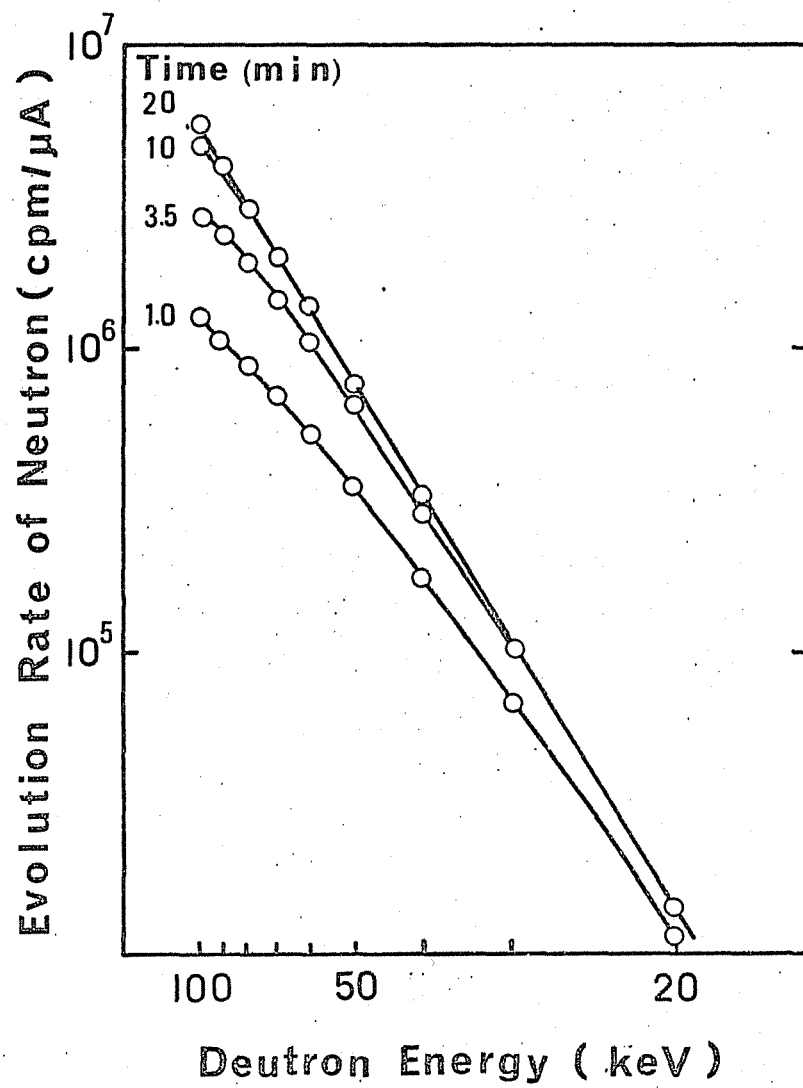
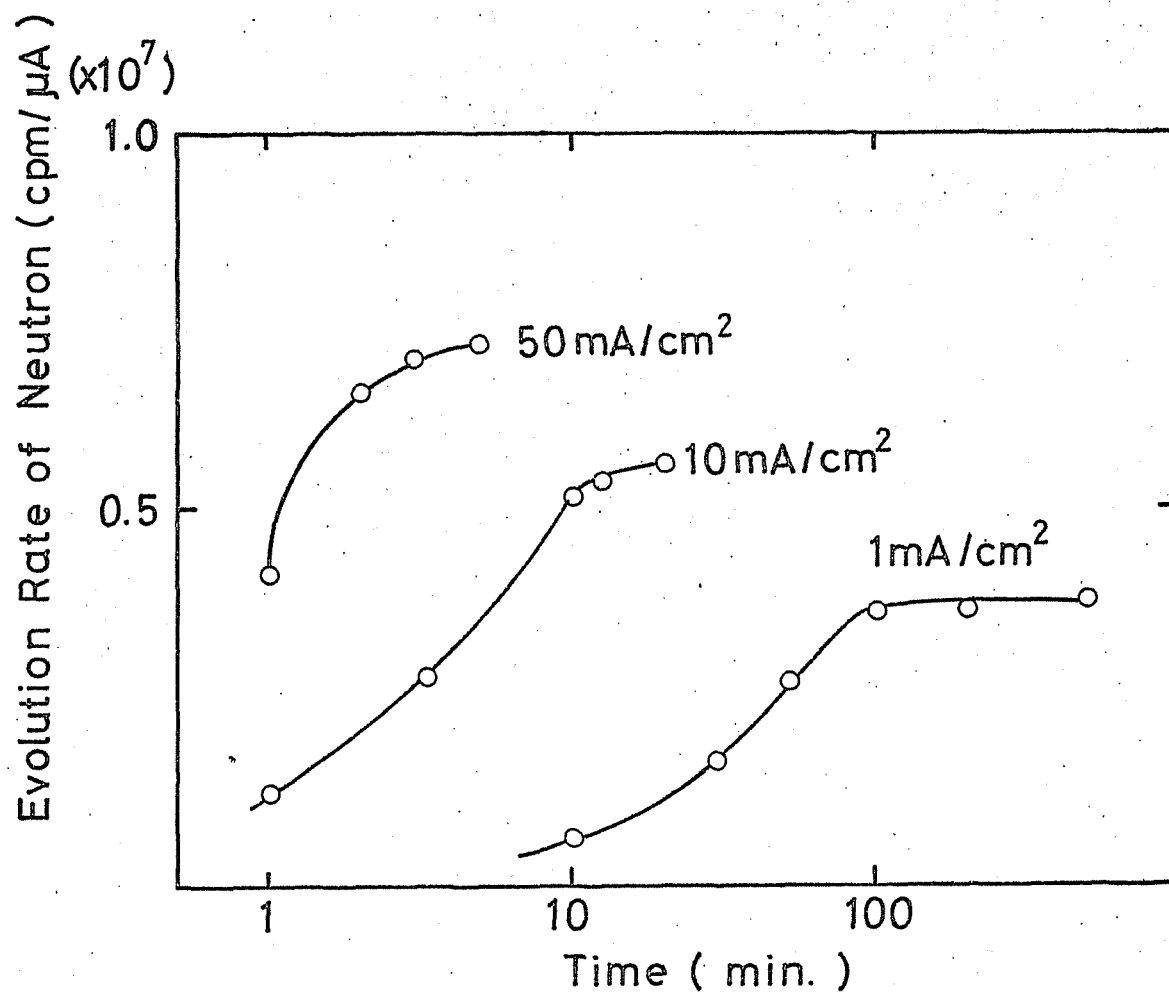


図 (6-8)

パラジウムの重水素吸収

(5 w/o, D₂O-D₂O, 30°C, 10 mA/cm²)



図(6-9)

パラジウムの重水素吸収

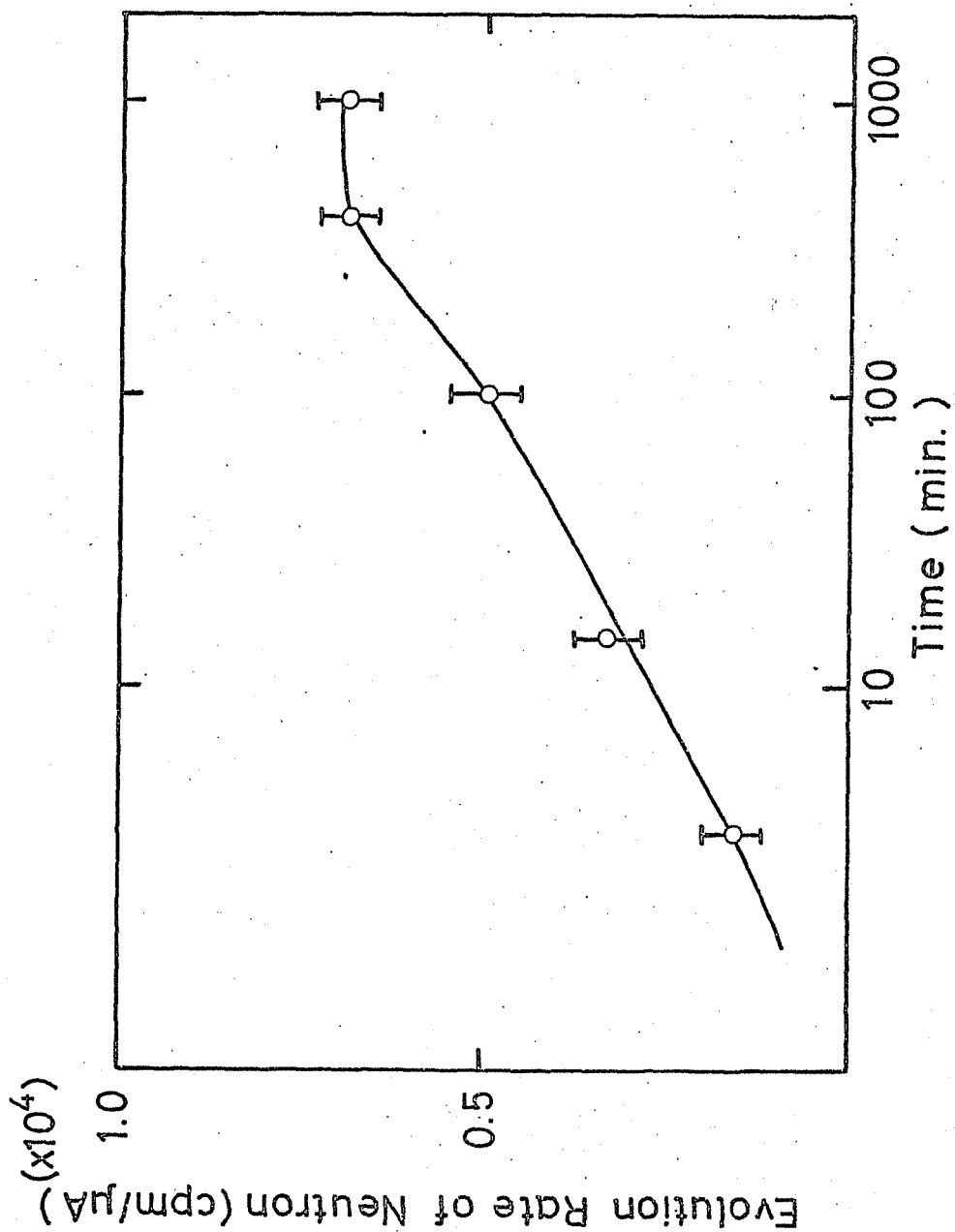
(5w/o DCl-D₂O, 30°C にてカソード電流密度を
変えた際の 100 KeV の重陽子照射による中性子数)

p_{H_2}		水素溶解度 at. H/at. Pd	
bar	atm	15°C	88°C
1.013	1	0.700	0.560
50.6	50	0.801	0.689
116	115	0.832	0.706
202	200	0.839	0.737
304	300	0.857	0.747
405	400	0.865	0.755
506	500	0.867	0.762
709	700	0.876	0.774

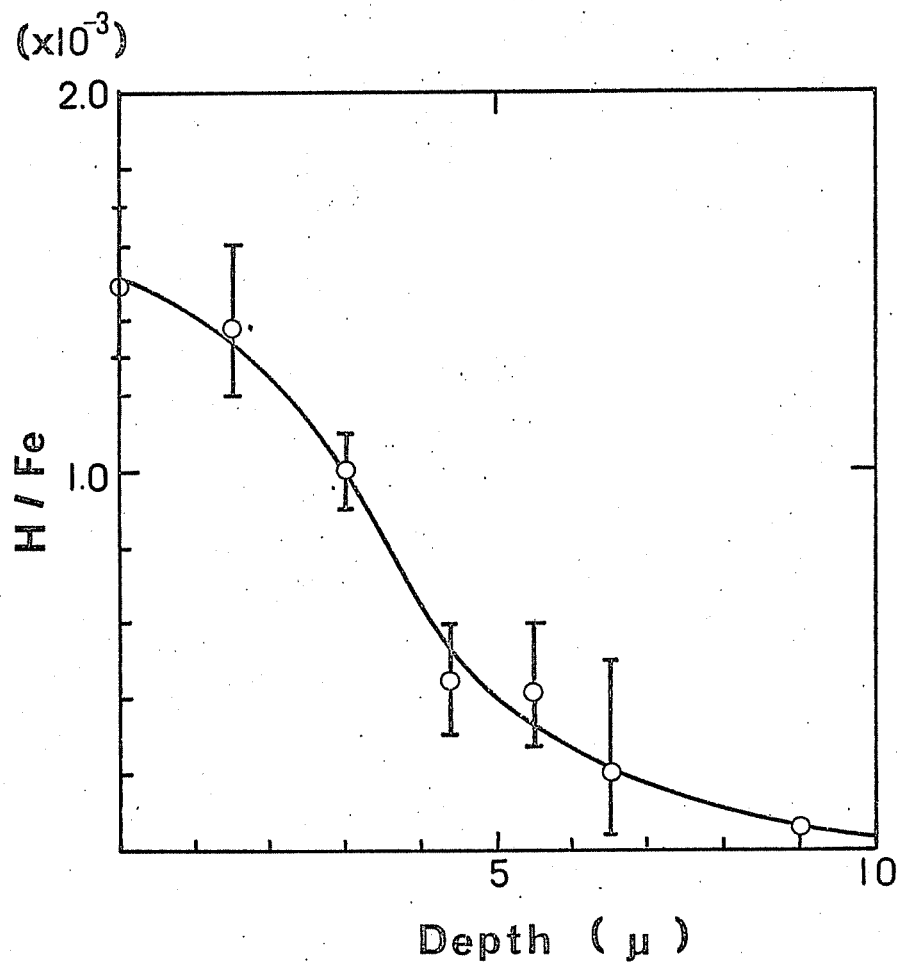
表(6-1) (19)
水素圧のちがいによる Pd の水素
溶解度の変化

温 度 °C	760 mm Hg での溶解度 $cm^3/100g$		H の溶解度に対す る D の溶解度の比
	水 素	重 水 素	
300	164.0	110.0	0.67
400	126.0	93.0	0.74
600	92.7	75.8	0.82
800	84.0	72.9	0.87
1000	78.5	71.5	0.91

表(6-2) (19)
1 atm. での各温度における水素, 重水素の
溶解度の変化



図(6-10) 鉄のナソード分極における重水素吸収
(30°C, 15w% D₂O, 10mA/cm², 100keV重陽子照射)



図(6-11)

鉄の DCl 中でのカソード分極による重水素濃度分布

(30°C, 15% DCl-D₂O 中で 10 mA/cm² の電流密度にて
60 min カソード分極し, 表面を HNO₃ で溶解させ
100 keV 重陽子照射により段階的に重水素濃度
分布を決定した試料)

む す び

この研究は チタンなどの腐食およびカソード分極時に生成する表面水素化物層の成長速度、組成、構造等について 電気化学ならびに化学的測定を行なうとともに重水素の核融合反応を応用した核化学的測定法によって極く表面層の成長速度、構造解析を、著者独自の方法によって行なったものである。特に後者に関連して、必要な放射線測定を、行なったものである。はしがきに、本研究の動機と目的を述べた。

この論文は6章から成っているが、第1章において、本研究と関連する従来の研究の概要を紹介するとともに本研究における問題点を、併わせ示した。さらに、第2章から第6章にわたって、本研究の成果を述べた。以下各章の内容を要約して示すと次のようになる。

第2章は 次章以下の予備的検討として、チタンの硫酸及び塩酸水溶液における 電気化学的特性及び溶解速度の測定を行なったものである。自然電極電位は 試料を水溶液に浸漬した直後の比較的貴の電位から次第に下降し -740 mV vs S.C.E. の値まで下り、以後ゆっくり反転して -680 mV vs S.C.E. 程度まで上昇する。このような変化の速度は 試料の表面処理及び温度などの条件で変わるが、電位変化の幅については おおむね上記の値に一致している。最後の電位反転の理由は水素化物層の成長によるものと推定される。

分極特性（電流－電位曲線とも呼ばれる。）の測定結果によれば、アノード側は典型的な活性態－不働態転移に独特な特性となるが、カソード分極側は分極抵抗が一般に低く、一部の電位領域においてはターフェル則が成立する。分極特性に対する水素化物の影響は明確でない。

自然腐食速度は温度の上昇と共に増大する傾向にあり、 30°C 以下では放物線則、 30°C 以上では直線則に従う。水素化物の充分成長しない条件下では、溶解速度の見掛けの活性化エネルギーは約 7.2 kcal/g.mol であるが、水素化物の存在する状態、すなわち溶解速度の大きな比較的高い温度では腐食開始の初期から、また溶解速度の小さな低温度では腐食が相当進行した状態において、 11.5 kcal/g.mol 程度までに若干増加する。

第3章においては、腐食条件及びカソード分極条件において、チタン中に水素吸収を行なわせ、加熱抽出法とエッチング法によって、水素吸収量と水素化物層における水素濃度分布の測定を行なったものである。このうちエッチング法は著者が開発したもので、 H_2O_2 など少量の酸化剤を添加したフッ化水素酸で水素化物層を表面から少しずつ溶解除去し、重量減少によって溶解水素化物量、ガス分離によって溶解された層中の水素量を求め、 H/Ti 比を求める方法である。さらに、水素濃度の変化と対応する水素化物層の構造変化を直接観察及びX線、電子線回折などの方法によって調べた。本章の結果の要点は次のとおりである。

まず水素吸収速度は電流密度、電解液温度等の諸条

件によって変化するが、速度則は 比較的吸収が大きな速度で起こる時は 放物線則にしたがい、緩慢な場合は 直線則にしたがう傾向を示した。水素化物層内の水素濃度分布は 定性的には Wagner による酸化層モデルや Mopoz などによる水素化物モデルと一致していることがわかった。その形状は 金属-水素系の平衡データ、水素化物生成エンタルピー、拡散の活性化エネルギーから説明出来る。H / Ti比が 約 1.5 以上では 水素化物は 1 層構造をとるが、それ以下の比になると α 相と γ 析出相の 2 層構造となる。濃度分布は 極く表面付近では H / Ti比が 2 に近く、深くなるにつれて若干減少するが 一部にその減少が停滞するところがある。停滞部の H / Ti比は 0.75 ~ 1.9 の範囲にある。その先、急速に ほとんど H / Tiが 0 近くまで落ち込む部分がある。このような水素濃度分布曲線の形は 実験条件と時間によって変わって来る。

第4章以下は 本研究のもっとも特徴的な部分であって、金属重水素化物を重陽子で衝撃し 核反応により生じた中性子数から 試料表面の水素を分析する方法と、チタン等の金属に応用した結果について述べたものである。第4章においては まずその基礎となる若干の媒質中における 100 keV領域の中程度のエネルギーでの重陽子の飛程、阻止能、核反応断面積を決定した結果について述べたものである。重水素吸収材料の (d,n) 反応を利用する研究方法は 著者の独自の考案になるものである。主要な結果は 次のようである。まず (d,n) 反

応法によって 金属表面に存在する重水素の分析方法の基礎について明らかにすると共に、この方法の基礎資料となる材料の重陽子阻止能を決定する測定方法を開発しチタン、ジルコニウム、パラジウム、酸素の重水素化物について適用した。その結果を解析して Ti, Zr, Pd, O 及び D の阻止能 (主に電子阻止能) を重陽子エネルギーの関数として求めた。実測阻止能については、定性的には L. S. S. 理論と類似の結果を示したが、一般に定量的には L. S. S. 理論による計算値より 20 % 程度大きな値として得られた。また、以上の 5 つの元素について比較すると Se は $Z_2^{1/2}$ にほぼ比例するという事実が認められる。この関係を使えば 他の元素の阻止能も予測することが出来る点なども明らかにした。

第 5 章においては チタンを重水溶液を電解液として腐食またはカソード分極して重水素化物を形成させ、重陽子加速機によって照射し 発生中性子数を計測して重水素化物層の重水素量を測定すると共に、水素化物層の成長速度の測定を行なった。主要な知見を要約すると、次のようである。

- (1) 腐食及びカソード分極によってチタン表面に形成する水素化物は $10,000 \text{ \AA}$ 以内の極く表面層に限ると およそ TiH_2 に相当する組成を持つ。
- (2) 水素化物層の成長速度は直線則に従い、電位が卑となる、またはカソード電流密度が大きくなるほど大きくなる。
- (3) 表面に酸化物層が存在すると 水素化物層の生成

あるいは成長を阻害する傾向がある。

(4) タン内部への水素吸収速度と分極反応による水素発生量の比率は カソード電位によって変わる。

-1.1 ~ -1.3 V vs SCE のところで最大となり、

上記の比率は 30 ~ 50 % になることがある。

(5) 塩酸あるいは硫酸溶液中における水素吸収速度は一定のカソード分極電位については 酸の濃度には関係しない。また中性、アルカリ性の水溶液中でも カソード分極すると水素吸収が起こる。

(6) 本章の測定方法で測定可能な極く表面層における初期的な水素化物層の成長過程は、溶液界面における電気化学過程が 吸着水素の水素化物形成過程の律速となり、水素化物層内での移動過程が 主なる反応抵抗となっていない。

(7) 軽水素、重水素が混在する酸溶液における水素吸収については 軽水素の方が選択的に入りやすいという同位体効果がみられる。

(8) 軽水溶液中において 一定時間カソード分極したのち、重水溶液に移して同じ電流密度で分極を継続する場合、逆の順序で電解する場合を あらかじめカソード処理を行なうことなく重水溶液中でカソード分極する場合と比較して、中性子発生数のカソード処理時間による変化を求めた。その結果から 水素化物層の成長は、表面において発生した水素が内部の水素化物中の水素を深部に押し込むという一種の追突モデルを仮定すると解釈しやすい、など 機構論としての一提

案も行なった。

第6章は 第5章におけるチタンとの比較と、(d,n) 反応法の金属水素吸収研究例の拡張をかねて、二、三の重水溶液中でカソード分極したジルコニウム、パラジウム及び鉄の水素吸収の測定を行なった結果について述べている。

ジルコニウムの水素吸収は ZrD_2 に相当する水素化物の形で起こり、水素化物の成長速度は 直線則に従う。カソード分極が大きいと 水素化物層の成長速度が大となる。使用した電解質溶液のうちで 塩酸酸性の場合、水素化物の生成速度は もっとも大であった。 $NaOD-D_2O$ 溶液においても 水素吸収が起こる。その速度は 濃度が大となるほど増加する。 $NaCl$ の添加によっても水素吸収が促進され、アルカリ性溶液における水素吸収に対しては Na^+ の存在が重要であることを示唆している。

パラジウムにおける水素吸収については、水素溶解度及び水素化物の形成速度に関し 従来の諸研究の傾向と一致する結果が得られた。

電解鉄の場合には 溶解度が上記の二種金属に比べて $1/100 \sim 1/1000$ と極めて小さく、測定上 若干の困難があったが、一応 溶解水素量を決定することに成功した。しかし、加速機の加速電圧の安定性による測定値のバラツキがあり、鉄の場合は 本法が適用出来るぎりぎりの限界であると言わざるをえない。

前半のチタンのような詳しく検討したものではなく、今後にも多くの問題を残しているが、いずれにしても 金

属の水素吸収に対し 広く本研究の方法が利用出来る ことが これらの例から確信できよう。

はしがきにも述べたように 広い範囲の環境における水素吸収の問題は、各種金属材料の腐食反応、あるいは加工、溶接などに随伴して起こっており、また水素エネルギーの利用にかかわる吸蔵システム材料の性能を 直接支配するものとして 極めて重要である。また、本研究の主要な研究材料であったチタンは 工業電解における電極材料としても広汎に使われており、電解条件下の水素吸収、あるいは水素化物形成が 現実の工学的あるいは基礎研究の対象となっている。これらの例にみられるように、今後ますます その重要性を増して来る金属中の水素の挙動を研究する為の有力な研究手段として、著者独自の方法を考案し、提案したが、この方法の有用性を 研究例を通じて 実証しえたものと考えている。

その適用の対象として、従来から表面水素化物層の形成がよく知られているチタン等の金属材料を選んでみたが、幾多の新しい知見が得られた事は 本論文に詳述した通りである。これらの研究方法の適用可能な場合は、さらに 数多いことが予想されるが、著者は 本研究を契機として、これらの問題に さらに取り組みたい意欲を持っている。

参 照 文 献

第 1 章

1. Smithells, C. J. (1937) Gases and Metal, An introduction to the study of gas-metals equilibria, Chapman & Hall, London.
2. Fast, J. D. (1941) Phillips, Tech. Rundschau, 6, 369.
3. Laurence, S. Darken, Rodony, P. Smithe (1949) Corrosion 5, 1.
4. Otuka, R. (1955) J. Sci. Res. Inst. 49, 319.
5. Otuka, R. (1956) Z. Metallkunde, 47, 714.
6. Otuka, R. (1957) J. Metals, 9, 75.
7. Yamaguchi, Y. and Otuka, R. (1957) Z. Anorg. Alloy Chem. 291, 131.
8. Otuka, R. (1960) Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res, 54, 77.
9. Otuka, R. (1964) Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. 58, 111.
10. 大塚, (1966) 防食技術, 15, 491.
11. 大塚, (1967) ナタニウム, ジルコニウム, 15, 114.
12. Hägg. G. (1930-31) Z. Physik. Chem. B 11-12, 433.
13. Von. E. Brauer und Nann, E. (1974) Werks. Korrosion, 5, 309.
14. Wagner, C. quoted by Jost, W. (1952) Diffusion in Solid, Liquids and Gases. Acad. Press, New York.
15. McQuillan, A. D. (1950-51) Proc. Roy. Soc. London, A 204, 309.
16. Phillips, I. I. Poole, P. and Shreir, L. L. (1972) Corr. Sci. 12, 855.
17. Mckinsey, C. R. Stern, M. and Perkins, R. A. (1958) Trans. A. S. M. 50, 438.
18. Thomas, N. T. and Nobe, K. (1970) J. Electrochem. Sci. 5, 117.
19. Wedler, G. Und Strothenk, H. (1966) Z. Phys. Chem. N. F. 48, 86.

20. Sidhu, S. S. Heaton, L. and Zauberies, D. D. (1956) Acta. Cryst. 9, 607.
21. Yakel, H. L. (1958) Acta. Cryst. 11, 46.
22. Stalinski, B. Coogan, C. K. and Gutowsky, H. S. (1961) J. Chem. Phys. 34, 1191.
23. 木村, 岡, 大島, (1960) ナタニウム, 8, 2.
24. Jaffee, J. I. (1958) J. Metals 11,.
25. 岡, 久保, 大島, (1964) 日本化学会誌, 85, 135
26. Bond, G. C. (1962) Catalysis by Metals.
27. Becker, J. A. (1957) Advance in Catalysis, 8, 135.
28. Suhrman, R. and Sachtler, W. M. H. (1954) Proc. Intern. Symposium on Reaction of Solids, Gothenburg, 1952, p.601.
29. Mignolet, J. C. P. (1950) Discuss. Farad. Soc. 8, 105.
30. Mignolet, J. C. P. (1955) Rec. Trav. Chem. 74, 685.
31. Mignolet, J. C. P. (1957) J. Chem. Phys. 54, 19.
32. Barker, M. McD and Rideal, E. K. (1954) Nature, 174, 1185.
33. Culver, R. V., Pritchard, J. and Tompkins, F. C. (1957) Proc. 2nd Intern. Congr. of Surface Activity 2, (Butterworths London, 1957) p.243.
34. Schurman, R. (1956) Z. Electrochem., 60, 804.
35. Sachtler, W. M. H. and Dorgel, G. J. H. (1957) J. Chem. Phys. 54, 27.
36. Ogawa, I. Doke, T. and Nakada, I. (1952) J. Appl. Phys. Japan, 21, 223.
37. Bloyaert, F. D'Or, L. and Mignolet, J. C. P. (1957) J. Chem. Phys. 54.
38. Bosworth, R. C. L. Proc. Cambridge Phil. Soc., 33, 397 (1937); Bosworth R. C. L. and Kideal, E. K. (1937) Proc. Roy. Soc. London, A 162, 1.
39. Selwood, P. W. "Adsorption and Collective Paramagnetism" (Academic Press, New York 1962).

40. Mizushima, Y. (1960) J. Phys. Soc. Japan, 15, 1614.
41. Smith, J. N., J. Chem. Phys., (1964) 40, 4520.
42. Probst, F. M., J. Vac. Sci. and Tech., to be published.
43. Mueller, W. Blackledge, J. P. and Libowitz, G. G. (1968) Metal Hydrides, Academic Press.
44. Ebisuzaki, Y. and O'Keeffe, M. (1967) Progr. Solid State Chem. 4, 187.
45. Lewis, F. A. (1967) The Palladium-Hydrogen system Acad. Press, New York.
46. Gallagher, P. T. (1970) Thermodynamics of Metal-Hydrogen Solutions, Ph. D. thesis, University of Newcastle. Australia.
47. Cotterill, P. The Hydrogen Embrittlement of Metals. Progress in Materials Sci. 19, B. V. Chalmers ed. Pergmon Press.
48. В.С.Емельянов, Н.В.Сб. Барков;
Металлургия и Металловедение чистых
Металлов
Госатомиздат, (1963), 4
49. Phillips, L. V. (1963) Res. Rept. 18,
50. McQuillan, A. D. (1956) Metallurgica of Titanium, New York.
51. Squire, C. and Kaufman, J. Chem. Phys. (1941) 9,.
52. Skold, K. and Nelin, G. (1967) J. Physic. Chem. Solids 28, 2369.
53. Worsham, J. E., Wilkinson, M. K., and Shull, C. G. (1957) J. Physic. Chem. Solids, 3, 303.
54. Bergsma, J. and Goadkoop, J. A. (1960) Physica, 26, 744.
55. Wollan, E. O., Cable, J. W. and Koehler, W. C. (1963) J. Physic. Chem. Solids, 24, 1141.
56. Wallace, W. E. (1961) J. Chem. Physics, 35, 2156.
57. Rundle, R. E., Shull, C. G. and Wollan, E. O. (1952) Acta Crystallogr. 5, 22.
58. Sidhu, S. S., Heaton, L. and Zanberis, D. D. (1956) Acta Crystallogr. 9, 607.

59. Sidhu, S. S. Heaton, L. and Mueller, M. H. (1959)
J. Appl. Phys. 30, 1323.
60. Sidhu, S. S. Murphy, N., Champos, F. P. and Zanberis
D. D. (1963) Adv. Chem. Ser. No. 39, 87.
61. J. O'M. Bockris, et al. (1970) Electrochem. Acta,
15, 47.
62. Devanathan, M. A. V. and Stachurski, Z. (1962)
Proc. Roy. Soc. A 207, 90.
63. Küssner, A., Z. Naturforsch, (1966) 21 a, 515.
64. Beck, W., Bockris, J. O'M., Genshaw, M. A. and
Subramenyan, P. K. (1971) Met. Trans. 2, 883.
65. 藤島, 浅野, 大谷, (1972) 日本金属学会春期講演概要, 94.
66. Farrell, K. and Quarrell, A. G. (1964)
J. Iron. Steel Inst., 202, 1002.
67. Bichowsky, F. R. and Copeland, L. C. (1928)
J. Amer. Chem. Soc. 50, 1315.
68. Woolley, H. W., Scott, R. B. and Brockwedde, F. G.
(1948) J. Res. Natl. Bur. Stand. 41, 379.
69. Smith, D. P. (1948) Hydrogen in Metals, Chicago
Univ. Press.
70. Sieverts, A.; Z. Metallkunde 21, 37(1929).
71. Sieverts, A., Zapfe, G. and Moritz, H.,
Z. Physik. Chem. A 183(19) (1938-1939).
72. Sieverts, A. and Gotta, A.,
Z. Anorg. Chem. 187, 155(1930).
73. Pauling, L. (1932) J. Am. Chem. Soc. 54, 3570.
74. Calder, P. S. et al, (1962) J. Phys. Chem. Solids,
23, 621.
75. Shull, H. (1962) J. Appl. Phys., 23, 292.
76. Л.С.Мороз, Б.Б.Чечулин. и др; (1960)
Титан и его сплавы, Судпромтиз
77. Pourbaix; Atlas of Electrochemical Equilibria in
Aqueous Solutions, pp.213-222, Pergamon Press, New
York (1966).

78. Butler, J. P. (1965) Radiochemical Methods of Analysis, 1, 393. (Proc. of Symp. Salzburg Act. 1964, IAEA Vienna.
- Butler, J. P. and Santry, D. C. (1961) Can. J. Chem. 39, 689.
79. 森谷, (1972) 博士論文

第 2 章

1. Fontana, M. G. (1948) Ind. Eng. Chem., 40, 10, 99A.
2. Gee, E. A., Golden, L. B. and Lusby Jr., W. E. (1949) Ind. Eng. Chem., 41, 1668.
3. Hutchinson, G. E. and Permar, P. H. (1949) Corrosion 5, 319.
4. Taylor, D. F. (1950) Ind. Eng. Chem. 42, 639.
5. Straumanis, M. E. and Chen, P. C. (1951) Corrosion, 7, 229.
6. Gleekman, L. W. (1958) Corrosion, 14, 401t.
7. Bomberger, H. B. (1957) Corrosion, 13, 287t.
8. Rittenhouse, J. B. (1959) Trans. Am. Soc. Metals, 51, 871.
9. Bomberger, H. B. Cambourelis, P. J. and Hutchinson, G. E. (1954) J. Electrochem. Soc. 101, 442.
10. Cotton, J. B. and Downing. B. P. (1957) Trans. Inst. Marine Eng. 69, 311.
11. 大塚, (1958) 電気化学, 26, 619.
12. 田島, 藤原, 森, (1956) 電気化学, 24, 212
13. 大塚, (1967) ナトリウム, シルコニウム, 15, 114.
14. Jacquet, P. A. and Rocquet, P. (1939) Compt, rend., 208, 1012.
15. Thomas, N. T. and Nobe, Ken (1970) J. Electrochem. Soc. 117, 622.
Thomas, N. T. and Nobe, Ken. (1973) Corrosion, 29, 188.
16. Sayano, R. R. and Nobe, Ken. (1966) Corrosion, 22, 81.
17. Thomas, N. T. and Nobe, Ken. (1972) J. Electrochem. Soc. 119, 1450.
18. Paurbaix, M. (1966) Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, pp213-222, Pergamon Press, New York.

19. Otsuka, R. (1960) Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research, 54, 97.
20. Tomashov, N. D. Al'tovskii, R. M. and Kushunerev, M. Ya. (1961) Proc. Acad. Sci. USSR, Phy. Chem. Sec., 141, 927.

第 3 章

1. McQuillan, A. D. (1950-51) Proc. Roy. Soc. London, A 204, 309.
2. Bijlmer, P. F. A. (1970) Metal. Finishing, No. 12, 64.
3. Gulbransen, E. and Andrew, K. (1949) J. Electrochem Soc. 96.,
4. Otuka, R. (1956) Z. Metallkunde, 47, 714.
5. Brauer, E. und Nann (1974) Werk. Corr. 25, 309.
6. Gibb Jr., T. R. P. und Kruschwitz Jr. H. W. (1950) J. Amer. Chem. Soc., 72, 5365.
7. Gibb Jr., McSharry, J. J. und Bragdon, R. W. (1951) J. Amer. Chem. Soc., 73, 1751.
8. Irving, P. E. and Beevers, C. J. (1971) Metallug. Trans., 2, 613.
9. 岡, 久保, 大島, (1964) 日本化学会誌, 85, 394.
10. Jaffee, I. (1958) J. Metals, 8, .
11. Jakel, H. L. (1958) Acta. Crystallogr. 11, 46.
12. 中山, 北田, (1971) 金属学会春期講演予稿.
13. A. Sieverts and A. Gotta. (1930) Über die Eigenschaften einiger Metallwasserstoffe, Z. anorg. u. allgem. chem., 155, 187.

第 4 章

1. Butler, J. P. and Santry, D. C. (1961) Can. J. Chem. 39, 689.
2. Butler, J. P. (1965) Radiochemical Methods of Analysis 1, 393. Proc. of Symp. Salzburg Act. 1964 IAEA Vienna.
3. Arnold, Phillips, Sawyer, Stovall and Tuck (1954) Phys. Rev. 93, 483. Los Alamos Scientific Laboratory Rept. LA-2014.
4. Preston, Shaw, and Young (1954) Proc. Roy. Soc. London 226A 206.
5. Smith, R. K. and Perry J. E. (1958) Los Alamos Scientific Laboratory, private communication.
6. Bretscher, E. French, A. P. and Seidli, F. G. P. (1948) Phys. Rev. 73, 815.
7. Bethe, H. A. (1938) Z. Physik. 76, 293.
8. Bakker, C. J. and Segrè, E. (1951) Phys. Rev. 81, 489.
9. Ormrod, J. H. (1963) Can. J. Phys. 41, .
10. Ormrod, J. H. (1965) Can. J. Phys. 43, .
11. Morita, et al. (1968) J. Phys. Soc. Japan 25, .
12. Morton, A. H. et al. (1968) Phys. Rev. 165, 415.
13. Freeman, N. T. (1968) Can. J. Phys. 46, 467.
14. Daviss, J. A. (1960) Can. J. Chem. 38, .
15. White, W. (1967) J. Appl. Phys. 38, 3660.
16. White, W. (1969) Phys. Rev., 187, 499.
17. Chu, Y. Y. and Freedman, L., (1965) Nucl. Inst. Methods, 38, 254.
18. Stark, D. S. and Manley, A. W. J., (1971) Nucl. Inst. Methods, 91, 301.
19. Kamke, (1950) Handbuch der Physik., 33, 38.
20. Poole, H. G. (1937) Proc. Roy. Soc., 163, 404.

21. Smith, W. V. (1943) J. Chem. Phys., 11, 110.
22. Wood, B. J. and Wise, H. (1958) J. Chem. Phys., 29, 1416.
23. Hansen, A. D., Taschex, R. F. and Williams, J. H. (1949) Rev. Mod. Phys., 21, 635.
24. Blumberg, L. and Schlesinger, S. I. (1956) Atomic Energy Comm. Rept. AECU-3118.
25. Preston, Shaw, and Young (1954) Proc. Roy. Soc. London, 226A 206.
26. Brolley, J. E. and Fowler, J. L. (1960) Fast Neutron Physics 1, (Marion, J. B. and Fowler J. L. eds.) Interscience Publishers Inc. New York 77.
27. Manning, R. P. Hunton, R. D. Myers, F. E. and Young, V. J. (1942) Phys. Rev. 61, 371.
28. Hunton R. D. Ellett, A. Bayley, D. S. and Van Allen J. A. (1940) Phys. Rev. 48, 97.
29. Bennett, W. E. Mandeville, C. E. and Richards, H. T. (1946) Phys. Rev. 69, 418.
30. Blumberg, L. and Schlesinger, S. I.; Atomic Energy Comm. Report AECU-3118(1956).
31. Lindhard, J. Scharff, M. and Nielsen, V. (1968) Note on Atomic Collission 1
Der Kongelige Danske Videnskabernes Selskab
Matematisk-fysiske Meddelelsen 36, 10.
32. Lindhard, J. Scharff, M. and Shiøtt H. E. (1963) Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 33, No. 14.
33. Lindhard, J. Nielsen, V. Sharff, M. and Thomson, P. V. (1963) Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 33, No. 10.
34. Lindhard, J. and Scharff, M. (1953).
35. Bohr, N. and Lindhard, J. (1954) Electron Capt. and Loss Mat. Fys. Medd. 28, No. 7.
36. Lindhard, J. and Scharff, M. (1961) Phys. Rev. 124, 128.
37. Shiøtt, H. E. (1966) Mat. Fys. Medd. 35,.
38. Valenzuela, A. Meckbach, W. Kestelman, A. J. and Eckardt, J. C. (1972) Phys. Rev. B 6, 95.

第 5 章

1. Chu, Y. Y. and Freedman, L., (1965) Nucl. Inst. Methods, 38, 254.
2. Gulbransen, E. A. and Andrew, K. F. (1954) J. Electrochem. Soc., 101, 348.
3. Güntherschlze, A., Betz, H. and Kleinwächter (1938-39) Z. Physik. 111, 657.
4. Frank, R. C., Lee, R. W. and Williams, R. L. (1958) J. Appl. Phys., 29, 898.
5. Holleck, G. and Wicke, E. (1967) Z. Physik. Chem., NF. 56, 155.
6. Jost, W. and Widman, A. (1935) Z. Physik. Chem., B 29, 247. (1940) Z. Physik. Chem., B 45, 285.
7. Sicking, G. and Buchold, H. (1971) Z. Naturforsch., 26a, 1973.
8. Sieverts, A. and Zapfe, E. (1935) Z. Physik. Chem., 174A, 359.
9. Gulbransen, E. A. and Andrew, K. F. (1954) J. Electrochem. Soc., 101, 560.
10. Pierre, V. R. (1955) Electrochem. Affinity, 64. (Paris, Hermann)
11. Raczinski, W. (1958) Arch. Hutnictwa, 3, 59.

第 6 章

1. Back, R. L. (1962) Trans. ASM., 55, 542.
2. Gulbransen, E. A. and Andrew, K. F. (1955) J. Metals, 7, 136.
3. Hall, M. N. (1945) Trans. Farad. Soc., 41, 306.
4. Ellis, C. E. and McQuillan, A. D. (1956) J. Inst. Metals, 85, 89.
5. LaGrange, L. D. (1959) J. Phys. Chem., 63, 2035.
6. Douglas, T. B. (1958) J. Amer. Chem. Soc., 80, 5040.
7. Edwards, R. K. (1955) J. Amer. Chem. Soc., 77, 1307.
8. Espagno, L. (1958) Acad. Sci., 247, 1199.
9. Libowitz, G. G. (1962) J. Nucl. Mater, 5, 228.
10. Gulbransen, E. A. and Andrew, K. F. (1954) J. Electrochem. Soc. 101, 348.
11. Graham, T. (1866) Phil. Trans. Roy. Soc. 156, 415.
Phil. Mag. (4) 32, 503., Compt. rend., 63, 471.
Ann. Physik (4) 129, 576.
12. Graham, T. (1868) Proc. Roy. Soc., 16, 422.
Phil. Mag. (4) 36, 63., Compt. rend., 66, 1014.
Ann. Physik. (4) 134, 321.
13. Smith, D. (1948) Hydrogen in Metals, Chicago.
14. Michel, A. (1945) Compt. rend. Sci. Acad., 221, (1944) Compt. rend. Sci. Acad., 218,.
15. Moore, G. A. (1939) Trans. Electrochem. Soc., 75, 237.
16. Stacklberg, M. and Zudwig, P. (1964) Z. Naturforsch, 19.
17. Wood, G. (1963) J. Electrochem. Soc., 110.
18. Besnard, S. and Talbot, J. (1959) Rev. Met., 56, 163.
19. Sieverts, A. and Zapfe, E. (1935) Z. Physik. Chem., 174A, 359.

謝 辞

本研究は、北海道大学大学院工学研究科博士課程応用物理学専攻の研究として、同大学工学部原子炉材料学講座において行なわれたものである。

本研究を遂行するにあたっては、北海道大学工学部、諸位 高教授より常に懇切な御指導と激励をいただいた。ここに同教授に深く感謝の意を表するものである。

また、大橋弘士助教授には、常に有益な助言と適切な御指導をいただいた。深く謝意を表わすものである。

さらに本論文の作製にあたっては、当研究室の広原邦彦技官、是安典子事務官、大学院生成田英夫氏、林 秀行氏、加藤俊二氏、新藤紀一氏、四年生川口 豊氏、高井博之氏、また卒業生鈴木達志氏(現在(株)川崎重工)、西田光夫氏(現在(株)日本工業検査株式会社)、には多くの御援助をいただいた。これらの各氏に心からの謝意を表わすものである。なお、中性子発生装置の運転には同大学工学部技官、猪田耕一氏、村井郁夫氏の御指導と御協力をいただいた。これら両氏に深く謝意を表わす次第である。