核反応チャネリング法による金属中の 固溶水素の状態分析

八 木 栄 一*

* 理化学研究所

The Study on the State of Hydrogen Dissolved in Metals by Means of the Channelling Method

Eiichi Yagi*

* The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

The lattice locations of hydrogen dissolved in V, Nb, Ta and Nb-Mo alloys are investigated by the channelling method utilizing a nuclear reaction $^1\text{H}(^{11}\text{B}, \alpha)\alpha\alpha$ with a ^{11}B beam. The H atoms are located at tetrahedral (*T*) sites in V, Nb and Ta. In V, under the [001] compressive stress of 7 kg/mm², the H atoms are displaced from *T* sites by about 0.44 Å towards octahedral (*O*) sites, and after the release of the stress they return to the *T* sites. In Nb-3 at%Mo alloys the H atoms are located at the sites displaced from the *T* sites by about 0.6 Å towards the nearest neighbour lattice points at room temperature and become located at the *T* sites at 373 K, indicating the trapping of H by Mo atoms at room temperature. With increasing Mo concentration, the fraction of the H atoms located at the trapped sites decreases, and most of them are located at the *T* sites and some portion of them are at the *O* sites.

Key words : hydrogen, lattice location, channelling method, nuclear reaction

1. はじめに

結晶中の水素の挙動の研究は、金属の水素脆性等、材料の観点からも、また、拡散における量子効果等、物性の面からも重要で、多くの研究がなされている。これらの機構を明らかにするためには、まず、水素の存在状態、特に、水素がどのような格子内位置を占めるかを明らかにする必要がある。この格子内位置決定の実験手段は限られており、中性子回折法とイオンビームを用いるチャネリング法とがある。従来、水素の同位体である重水素については中性子回折法が有効で多くの実験がなされ、また、 ^3He ビームを用いたチャネリング法も有効で実験がなされているが、水素については、中性子回折実験は実験上の困難さの故に少なく、チャネリング実験は、 ^3He ビームを用いる方法が水素に対しては適用出来ないで、有効であると考えられるにもかかわらず行われていなかった。重水素と水素とは必ずしも同じ挙動を示すとは限らないので、同位体効果の研究という観点からも水素の存在状態の研究が必要である。そこで、我々は、 ^{11}B イオンビームを用い、 $^1\text{H}(^{11}\text{B}, \alpha)\alpha\alpha$ の核反応と ^{11}B イオンの結晶内でのチャネリング効果とを組み合わせる方法を試み、これが固溶水素の結晶格子内位置決定に有効であることを示し、いくつかの実験を行ってきた。本稿ではそれらを中心に、チャネリング法による水素の格子内位置決定を通してなされた状態分析について述べたい。

2. チャネリング法

イオンビームによる物質中の不純物の検出法としてよく用いられるものに後方散乱法 (Rutherford Backscattering Spectroscopy ; RBS) がある¹⁾。この方法は、通常、数 MeV のエネルギーをもった比較的軽いイオンを物質に入射し、物質の構成原子により後方に跳ね返されたイオンのエネルギーを測定する方法で、構成元素、および、それらの深さ分布の情報を与えてくれる。一例として、Sn をイオン注入した Al について 1 MeV の He^+ イオンにより得られた後方散乱スペクトルを図 1 に示す。散乱されたイオンのエネルギーは、重い原子によって散乱された場合ほど高いので、Sn により散乱された He が Al により散乱された He より高エネルギー側に現れ、表面の軽い酸素原子による散乱は Al による散乱に重なって低エネルギー側に現れる。(Al による散乱のスペクトルが低エネルギーまで広がっているのは、He イオンが結晶内部を進むにつれ、そのエネルギーが下がり、そこで散乱された He イオンが結晶外に出るまでに再びエネルギーを失うので、深い所の Al 原子により散乱された He イオンほど低エネルギー側に現れるためである。従って、このエネルギー目盛りは深さの目盛りに換算できる。Sn のスペクトルが狭いエネルギー幅のところに現れるのは、イオン注入された Sn が狭い深さ領域にしか存在しないためである。) 従って、この方法は、特別の場合を除けば、母体原子より重い不純物原子の検出には有効であるが、軽い原子の検出には有効ではない。まして、水素同位体の場合にはこの方法は適用できない。そこで、核反応の利用が有効となる。水素の検出には上記の核反応 $^1\text{H}(^{11}\text{B}, \alpha)\alpha\alpha$ を適用する。

この反応には ^{11}B イオンのエネルギーが約 1.8 MeV

* 〒 351-0198 和光市広沢 2-1 (Hirosawa 2-1, Wako, 351-0198 Japan)

図1 Snを $10^{14}/\text{cm}^2$ 注入されたAlについて1 MeV He^+ ビームを用いて測定された後方散乱エネルギースペクトル。

のとき反応断面積が大きくなる共鳴反応（共鳴幅：約66 keV）があるので、これを利用し、実験は約2 MeVの ^{11}B ビームを用いて行われる。 ^{11}B イオンは試料内を進むうちにエネルギーを失い、表面から数千Åの深さで1.8 MeVとなり、その付近で水素との核反応が盛んに起こるようになる。核反応の結果、比較的高いエネルギーの α 粒子（<5 MeV）が放出されるので、これを測定すれば水素を検出したことになる。なお、結晶の母体原子と ^{11}B イオンとの間には核反応はない。この反応と、以下に述べる ^{11}B イオンの結晶内でのチャネリング効果とを組み合わせると固溶水素の格子内位置を決定出来る²⁾。

図2(a)に示すように、結晶を原子列または原子面に平行な方向から眺めると原子列（面）で囲まれた隙間（チャネル）が見える。この方向にイオンを入射すると、一部のイオンは結晶表面の原子と衝突して散乱されるが、大部分は、この隙間を大きな散乱をほとんど受けず深くまで進む（チャネリング効果）。チャネリング現象は入射方向が原子列（面）に完全に平行でなくても起こる。平行な方向から小さな角度 ψ だけずれて入射したとき（入射イオンの質量 m 、エネルギー E 、速度 v ）、入射方向に垂直な方向の運動エネルギーは $m(v \sin \psi)^2/2 \sim E\psi^2$ となる。 ψ が小さければ、イオンは原子列（面）に近づいても押し戻されるが、 ψ が大きくなると $E\psi^2$ が大きくなるため押し戻されずチャネリング外に飛び出してしまふ。従って、チャネリングを起こすには臨界角 ψ_c があって、 ψ_c 以下で入射すれば原子列（面）による舵取効果でイオンはチャネル内を蛇行して深くまで進む。イオンビームが原子列（面）に平行に入射するように結晶をおき（ $\psi=0$ ）、このまわりで結晶を傾け、入射角 ψ の関数として、一定数の入射イオンに対して、母体原子により後方散乱された入射イオンの数（後方散

図2 チャネリング法による不純物(水素)の格子内位置決定の原理。SSD1, SSD2は検出器で、それぞれ散乱イオン、核反応で生じた α 粒子を測定する。(b),(c) 実線：母体原子により散乱された入射イオンの角度収量曲線、点線：不純物により散乱された入射イオンまたは α 粒子の角度収量曲線。

乱収量)を測定すると、平行入射のとき最小となり図2(b)に実線で示したようなチャネリングディップが得られる。このディップの半値半幅の角度が臨界角にほぼ相当する。もし不純物（水素）が図2(a)のような格子間位置にいたとすればA方向に入射した時は不純物による散乱または核反応が起こり、不純物により散乱されたイオンまたは放出される α 粒子の収量の角度依存性（角度収量曲線）は図2(b)に点線で示したようなピークとなる。ところが、B方向にビームを入射したときは、不純物（水素）が母体原子に隠されるので不純物による散乱または核反応収量は小さくなり、角度収量曲線は図2(c)に点線で示したように母体原子による散乱と同様なディップとなる。この角度収量曲線は不純物（水素）の位置により変化し、複数のピークが現れたりする。ある結晶方向にビームを入射したとき、この入射方向から結晶を眺めて図3(a)のようなチャネルが存在し、チャネル方向に垂直な面内での原子列（面）によるポテンシャル $U(r)$ が図3のようになっているとする。不純物（水素）の位置をその面に投影したとき、A, B, C, Dのような位置になったとすると、その位置により、不純物による散乱または α 粒子の角度収量曲線は図のように変化する。これは、チャネリングしているイオンの粒子密度がチャネル内で一様でないことによる。イオンが角度 ψ でポテンシャル $U(r_{in})$ の位置に入射したとすると、面内のイオンのエネルギーは $E_{\perp} = E\psi^2 + U(r_{in})$ となり、表面からあまり深くなく、エネルギー損失が無視し得るような深さ領域ではエネルギー保存則からイオンは $E_{\perp}$ で決まる領域内に閉じ込められる。従って、チャネル内を一様に進む場合よりも粒子密度は高くなる。 ψ が小さいほど粒子密度は大きく、チャネル中心で極大となる（フラックスピーキングという）（図3(b)）。従って、D, Cの位置に投影された場合は不純物による散乱（ α 粒子）の角度収量曲線は、それぞれ、 0° および 0° からずれた角度にピークを与える。この粒子密度を考慮すると角度収量曲線にピークを与える角度 ψ_1 は近似的に

$$E\psi_1^2 = U(r_1) - U_{\min} \quad (1)$$

図3 (a) 散乱イオンまたは α 粒子の角度収量曲線の不純物(水素)の位置による変化。実線; 母体原子により散乱された入射イオンの角度収量曲線, 点線; 不純物により散乱された入射イオンまたは α 粒子の角度収量曲線。チャンネル内の曲線はポテンシャルの等高線で、四隅が高く、中心が低い。(b) 角度 ψ_1, ψ_2, ψ_3 で入射したイオンのチャンネル内での密度。 $\psi_1 < \psi_2 < \psi_3$ 。 ψ_1 は ψ_2 より十分小さい角度。

で与えられる。 $U(r_i)$ は不純物(水素)の位置 r_i におけるポテンシャルの値、 $U_{\min}$ はチャンネル内でのポテンシャルの最小値である。従って、種々の異なった結晶方向にビームを入射して不純物による散乱または α 粒子の角度収量曲線を測定すれば、約 $0.1\text{\AA}$ 程度の精度で不純物(水素)の格子内位置を決定出来る。この方法は回折法とは異なり、実空間で考えることが出来るので直感的である。この方法により、従来直接観察が困難であった固溶軽水素の格子内位置決定が可能となった。

3. 実験方法

実験には図4に示すように、コリメータを通して平行性を良くした約 2 MeV の ^{11}B ビームが用いられた。ビームの広がり θ は 0.076° 以下で、大きさは $1\text{ mm}\phi$ 、ビーム電流は $1\sim 2\text{ nA}$ である。水素を固溶させた単結晶試料は真空散乱槽内のゴニオメータに取り付けられ、ビーム入射方向と約 45° の角をなすように置かれた。2個の半導体検出器を散乱角 150° (紙面より上方)と 90° の位置に置き、前者で結晶原子により後方散乱された ^{11}B イオンを測定し、後者で α 粒子を測定した。後者の検出器の前には $4\text{ }\mu\text{m}$ 厚のマイラー膜を置く。 90° 方向に散乱された ^{11}B イオンはこの膜の中でエネルギーを失い、止まるが、 α 粒子はエネルギーが高く、損失も少ないので、この膜を通り抜けて検出器に入る。主として、 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 軸チャンネル、および、 $\{100\}$ 面チャンネルにつきチャネリング角度収量曲線が測定された²⁾。水素は一般に格子間位置を占める。図5に体心立方(bcc)格子中の代表的な2つの格子間位置である四面体(T)位置と八面体(O)位置とを示す。

図4 固溶水素の格子内位置決定のためのチャネリング実験の配置図²⁾。

図5 体心立方結晶中の(a) T 位置, (b) O 位置, (c) d-T および 4T 状態。

4. 実験例

4.1 V中の固溶水素の格子内位置、および、応力下での存在状態

V単結晶(bcc)の半分に、室温で約 $\text{VH}_{0.2}$ の組成となるように電解チャージ法で水素を導入し、この試料をゴニオメータに取り付けて 150°C に加熱し、残り半分の領域に水素を拡散させ、熱平衡状態に達した後、 150°C で、この領域にビームを入射しチャネリング実験を行った。

図6 $\text{VH}_{0.1}$ について 150°C で測定されたチャネリング角度収量曲線。矢印は T 位置占有としたときに期待されるピークの角度位置³⁾。

平均水素濃度は $\text{VH}_{0.1}$ となり、 150°C では固溶限以下であり α 相である。チャネリング角度収量曲線は図6のようになる³⁾。 α 粒子の収量曲線には、 $\langle 100 \rangle$ 軸チャンネルで角度 0° に一つのピークが、 $\langle 110 \rangle$ 軸では 0° と $\pm 0.35^\circ$ とに3つのピークが見いだされ、 $\{100\}$ 面チャンネルでは 0° に中心をもつ小さなピークが重なったディップが、 $\{111\}$ 面チャンネルでは 0° に中心をもつピークが得られた。図6の下部には体心立方格子の T 位置、 O 位置をそれぞれのチャンネルに垂直な面に投影した位置が□印で、また、その投影位置から、 T および O 位置占有の場合に期待される α 粒子の角度収量曲線が点線で示されている。□内の数字はその重率である。

第2節に述べたように、 T 位置占有とした場合に α 粒子の収量曲線に現れるピークの角度位置が式(1)より求められ、それらが矢印で示されている。 $\langle 100 \rangle$ では分離がよくないので明確に3つのピークとはなっていないが、他の方位では実験との一致がよく、水素は T 位置を占めていると結論される。

応力下での水素の状態変化を調べるために、室温で試料に外部から応力をかけてチャネリング実験を行った。その結果を図7に示す⁴⁾。試料は室温での水素の固溶限が小さいため $\text{VH}_{0.01-0.015}$ とし、弾性限以下の 7 kg/mm^2 の圧縮応力を $[001]$ 方向にかけ、圧縮応力に垂直な (001) 面および平行な (010) 面チャンネルにつきチャネリング実験を行った。応力をかけた状態では α 粒子の角度収量曲線は 0.25° に副ピークをもった曲線となり(図7(a),(b),(d),(e))、応力を除去すると T 位置占有の特徴をもった角度収量曲線となる(図7(c))。この結果から、水素の存在状態は弾性限以下の小さな応力で敏感に変化し、 T 位置から O 位置方向に約 $0.44\text{ \AA}$ ずれた位置($d-T$)、あるいは、 O 位置のまわりの4つの $d-T$ 位置からなる4 T 状態(図5(c))を占め、応力を取り去ると T 位置に戻ることが示された。

この応力下での α 粒子の角度収量曲線の変化は、図

図7 (a),(b),(d),(e) $[001]$ 圧縮応力 (7 kg/mm^2) 下での (001) , (010) 面チャネリング角度収量曲線、(c) 応力除去後、いずれも室温での測定、(f) 応力なし、 150°C での測定⁴⁾。

6の測定後、試料を室温まで冷却し β 相を析出させ、再び 150°C に加熱して β 相を再固溶させた後に測定をした時に観察されたものと同じである³⁾。母体原子により散乱された ^{11}B イオンの角度収量曲線 (^{11}B ディップ) は、室温に冷却したとき、 β 相の析出により結晶性が悪くなるので浅くなるが、 150°C への再加熱で β 相が再固溶するため再び深くなる。しかし、熱処理前の深さまで戻らず、約75%の深さに留まる。これは、熱処理による β 相の析出・再固溶によって歪みが導入された結果

図8 水素を含むNb-3at% Mo合金中についてのチャネリング角度収量曲線。(a) 2at%H, (b) 5at%H, 室温, (c) 5at%H, 100°C. (a') 水素がT位置から最近接格子点の方向に0.62Åずれた位置を占めたときの α 粒子の角度収量曲線の計算(実線)と実験結果との比較。矢印は水素がT位置を占有したときに期待される α 粒子の角度収量曲線におけるピークの角度位置⁹⁾。

であると考えられ、これは、また、V結晶のX線の(200)回折線の幅がこの熱処理により広がっていることから支持される。従って、この歪みが導入された結果、水素の状態が変化したと考えられる。

4.2 Nb-Mo合金中の水素

周期律表V₅族の金属に原子半径の小さな合金元素を添加すると水素の固溶限が急激に増大することが知られている⁵⁾。この機構として、合金元素による水素の捕獲の結果であるとする捕獲機構が提案されているが、捕獲が起こっているか否か多くの議論がなされてきた^{6),7)}。そこで、Nbに原子半径の小さなMoを添加したNb-Mo合金について水素の格子内位置を調べた。Nb-Mo合金系は全率固溶体となりMo原子はNb原子を置換している。Nb中の水素はT位置を占め、V中の水素と同様(図6)の角度収量曲線を示す⁸⁾。Nb-3at%Mo合金で水素を2および5at%含む場合の角度収量曲線を図

8に示す⁹⁾。水素濃度がMo濃度より低いNb-3at%Mo-2at%H合金の場合、室温では図8(a)に示すように、水素はT位置占有とは異なった角度収量曲線を示す。次に、水素濃度がMoの濃度より高いNb-3at%Mo-5at%H合金では、 α 粒子の角度収量曲線は図8(a)とは異なり、<100>では0°に大きなピークが存在し、<110>では2at%Hの場合と同じ角度にピークは存在するが、新たに0°と±0.35°にピークが現れ、その高さも大きい。さらに、{100}ではディップは深くなり0°に中心をもつ小さなピークが現れる。これら新たに見いだされたピークの位置はNb中の水素の場合に現れたT位置占有に対応するピークの位置(矢印)と同じであり⁹⁾、これらの結果は、一部の水素がT位置を占め、残りの水素はNb-3at%Mo-2at%H合金中の水素と同じ位置を占めることを示している。室温での測定後、Nb-3at%Mo-5at%H合金につき100°Cでチャネリング実験を行った結果が図8(c)である。 α 粒子の角度収量曲線は図8(b)とは異なり、<100>では、0°に大きなピークが見られ、{100}では0°に中心をもつピークがディップに重なったT位置占有に特徴的なものとなっている。以上の結果の解析から、室温で、2at%H合金ではすべての水素がT位置から最近接格子点の方向に約0.6Åずれた位置を占め、5at%H合金では一部の水素がこの位置を占めるが、残りはT位置を占め、100°Cでは総てT位置を占めるようになる結論される。上述のようにNb中では水素はT位置を占めることを考慮すると、これらの結果は次のように解釈される。室温で、Nb-3at%Mo-2at%H合金中ではすべての水素がMo原子に捕らえられてT位置から格子点にあるMo原子の方向に約0.6Åずれた位置を占め、水素濃度が5at%Hに増えると、一部の水素のみがMo原子に捕らえられT位置からずれた上記の位置を占め、残りはT位置を占める。100°Cになると水素原子は捕獲から自由になってすべてT位置を占める。従って、Mo原子1個当たり捕獲される水素の数(f)には制限があり0.7~1.0となる。これから水素とMo原子との結合エネルギーを評価すると0.05eV程度となる。

Mo濃度が高いNb-10at%Mo-6at%H合金においては、水素濃度はMo濃度より低いが、 α 粒子の角度収量曲線はNb-3at%Mo-5at%H合金の場合と似ており、一部の水素は、Mo原子に捕らえられ、残りの水素はT位置を占めている。捕獲率fは0.2~0.3に低下する¹⁰⁾。さらにMo濃度の高い、Nb-20at%Mo合金では、水素濃度が2.6, 4.2at%のときは上記の捕獲された位置を占める水素は観察されず(f=0)、70~80%の水素がT位置を占め、残り20~30%の水素は新たにO位置を占め、水素濃度が8at%と高くなるとO位置占有の割合は大きく減少し、0~10%となり、大部分の水素はT位置を占めることが見いだされた¹¹⁾。Mo濃度の増加にともなう水素の存在状態の変化についてはここでは議論しないが、Mo濃度とともにfの値が減少することから、原子半径の小さな合金元素添加による水素の固溶限増大の機構として提案されている捕獲機構は、Mo濃度が約5at%程度と低い場合には有効であると考えられる。

以上のように、この方法により、固溶(軽)水素の結晶

格子内位置の直接観察が可能となり、これを通して水素の存在状態を調べることが出来るようになった。

本研究の一部は科学技術庁の平成 10 年度科学技術振興調整費による「構造材料の環境脆化における水素の機能に関する研究」の一環として行われた。

参 考 文 献

- 1) 例えば, W. -K. Chu, J. M. Mayer and Marc. A. Nicolet: "*Backscattering Spectroscopy*", Academic Press, New York (1978); 八木栄一 (E. Yagi): 日本金属学会会報 (Bull. Jpn. Inst. Metals), 27, 241 (1988).
- 2) E. Yagi, T. Kobayashi, S. Nakamura, Y. Fukai and K. Watanabe: J. Phys. Soc. Jpn., 52, 3441 (1983); E. Yagi, S. Nakamura, T. Kobayashi, F. Kano, K. Watanabe, Y. Fukai and T. Osaka: J. Phys. Soc. Jpn., 55, 2671 (1986).
- 3) E. Yagi, T. Kobayashi, S. Nakamura, Y. Fukai and K. Watanabe: Phys. Rev., B 31, 1640 (1985).
- 4) E. Yagi, T. Kobayashi, S. Nakamura, F. Kano, K. Watanabe, Y. Fukai and S. Koike: Phys. Rev. B 33, 5121 (1986).
- 5) J. F. Miller and D. G. Westlake: *Proc. 2nd JIM Int. Symp. Hydrogen in Metals*, Suppl. Trans. Jpn. Inst. Metals, 21, 153 (1980).
- 6) T. Matsumoto, Y. Sasaki and M. Hihara: J. Phys. Chem. Solids, 36, 215 (1975).
- 7) D. T. Peterson and S. O. Nelson: Metall. Trans., 16 A, 367 (1985).
- 8) E. Yagi, S. Nakamura, T. Kobayashi, K. Watanabe and Y. Fukai: J. Phys. Soc. Jpn. 54, 1855 (1985).
- 9) E. Yagi, S. Nakamura, F. Kano, T. Kobayashi, K. Watanabe, Y. Fukai and T. Matsumoto: Phys. Rev., B 39, 57 (1989).
- 10) E. Yagi: Rad. Eff. Defects Solids, 124, 21 (1992).
- 11) E. Yagi and S. Koike: J. Phys. Soc. Jpn. 67, 340 (1998).

(2000 年 1 月 15 日受理)