Pd, NiをイオンプレーティングしたNbの作製とその水素吸収 および放出に関連した二、三の問題

中 村 恵 吉* 檀 武 弘*

Preparation of Pd and Ni Ion-plated Nb and Some Problems relevant to
Improvement of Hydrogen Absorption and Desorption Rate

Keikichi Nakamura* and Takehiro Dan*

In order to improve hydrogen absorption and desorption rates, an ion-plating method was applied to the plating of Pd and Ni onto Ta and Nb specimens and the optimum conditions were determined. The structure and properties of the ion-plated films for various plating conditions and some problems connected with hydrogen absorption-desorption cycles were also investigated.

The results obtained are summarized as follows:

(1) From the Auger experiment, the surface of Nb as emery polished is covered by equal amounts of oxygen and carbon and a clean surface was obtained by 120 s sputter-etching (2 nm sputter depth).

(2) As for the argon glow-discharge sputter-etching, we have observed critical values for the discharge voltage at which the sputter-yield becomes approximately zero. The values depended strongly on the purity of argon used and were ~ 600 V for Nb and ~ 400 V for Ta under purified argon (10^{-6} ppm O_2) and ~ 1.8 kV for Nb and ~ 1.5 kV for Ta under commercial argon (10 ppm O_2).

(3) The scanning electron microscopic observation showed that the films have a columnar structure and there are no significant differences among those under different plating conditions (discharge voltage 0.5~3.8 kV, Ar pressure 1.3~8.0 Pa and electric power 3~30 W).

(4) In many cases, exfoliation of the films occurred in the vicinity of the brittle intermediate phases ($NbPd_3$, $NbNi_3$ etc.), which were formed by the heat treatment around 1170 K.

(5) When Pd ion-plated Nb was subjected to the hydrogen absorption-desorption cycles under 573 K, hydrogen induced rupture of the Nb specimen occurred. Even in this case, the Pd film did not exfoliate from the substrate.

(6) The hydrogen absorption rate of Pd ion-plated Nb deteriorated remarkably after the absorption-desorption cycles at 873~1173 K. In this case, adsorption of carbon and oxygen onto Nb diffused to the surface of the Pd film was observed.

(Received February 1, 1980) J. Japan Inst. Metals, Vol. 44, No. 8 (1980), pp. 892~898

I. 緒 言

Va 族金属中の水素の拡散係数は、室温において 10^{-10} m^2/s , 拡散の活性化エネルギーも 8~12 kJ/mol と、液体の拡散に比肩するほど迅速⁽¹⁾にもかかわらず、従来報告されている水素吸収速度⁽²⁾⁽³⁾は、拡散律速から予測される値に比較して小さく、かつ研究者によって測定値にばらつきが見られる。これは通常の実験条件下では、後に述べるように気相からの酸素および炭素の吸着、あるいは高温においては酸素の表面偏析⁽⁴⁾により、金属の清浄面が水素分子と接触し得ないことによるものであるとされている⁽⁵⁾。

酸素吸着(表面偏析)あるいは酸化皮膜により低下した水素吸収(透過)速度を改善する試みの1つとして、目的とす

る金属の表面を Pd で被覆する方法が行なわれている。例えば Holleck⁽⁶⁾は Pd-Ag 合金箔を Ta 板上に被覆し水素透過の実験を行なった。Boes と Züchner⁽⁷⁾は超高真空中で Pd を Va 族金属上に蒸着し、電気化学的方法で透過実験を行なった。Schober と Carl⁽⁸⁾は Pd の紙を大気中において Ta 表面上にうちこみ、その上に Pd 箔を被覆するという方法を採用し、金属と箔の間に存在する酸化膜の影響を減少させ得るという結果を得ている。

我々はイオンプレーティングの方法を採用し、Pd および Ni 皮膜を Ta および Nb 上に作成し 573~773 K の温度範囲で水素吸収速度を測定し、Schaumann ら⁽¹⁾の水素拡散と良い一致をみた⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。このイオンプレーティングの方法⁽¹¹⁾⁽¹²⁾は NASA で宇宙船の摺動部の潤滑膜として

* 金属材料技術研究所(National Research Institute for Metals, Tokyo)

実用開発⁽¹³⁾されたもので、1~10 Pa の Ar 圧下のグロー放電により表面の汚染を取り除きながら目的とする金属を蒸着させる方法であり、真空蒸着法に比較しつきまわりがよく、付着強度も高く、かつ緻密な皮膜が得られると言われている⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。

しかし、この方法では Ar の圧力、印加電圧、基板温度により生成膜の構造(形状)が、ひいては水素ガスとの反応性が、かなり影響を受けると予想される。我々はイオンプレーティング皮膜の諸性質と上述の因子との関係について検討し、かつ実際の使用条件下における皮膜-基板の状態について知見を得たのでここに報告する。

II. 実験方法

本実験に使用したイオンプレーティング装置の概略図は Fig.1 に示すとおりであり、通常の直流電界二極、蒸発源抵抗加熱方式の装置⁽¹⁶⁾と基本的には同様である。方法としてはまず板状試料(50 mm×20 mm)あるいは円柱状試料($\phi 3$ mm×15 mm)を、被覆する面を蒸発源に対して直角を保つように陰極に吊す。系の排気を行ない1.3 mPa 以上の真空度に到達した後、二連のバリアブルリークバルブを調整しながら1220 K に保持したスポンジ Ti 炉を通して精製した Ar ガスを1.3 Pa 程度になるまで系内に導

Fig.1 Schematic diagram of ion-plating apparatus.

入する。次に陰極に最大3 kV の電圧を印加し、発生するグロー放電により試料表面のスパッタエッチングを行なう。その後スパッタエッチングと併行しながら、 Al_2O_3 で被覆したWバスケットに通電し、抵抗熱によりPdあるいはNiを溶融してイオンプレーティングを行なう。その際Ar圧はスパッタエッチング時と同様に保つが印加電圧は2 kV に下げる。膜厚は蒸発源と基板との位置関係、Ar圧、印加電圧および蒸着金属の蒸発速度(加熱温度)とプレーティング時間に依存するが、本実験では他の条件は一定に保持し、加熱時間のみでコントロールすることとした。

なお、X線回折、走査電顕、オージェ電子分光およびEPMAによる試料の観察には、それぞれ理学電機製X線回折装置D-6C型、日本電子製JSM-U3型走査型電子顕

微鏡、Physical Electronics Industries 社製オージェ電子分光装置および島津製作所製EMX型X線マイクロアナライザーを使用した。

III. 実験結果および考察

1. Nb および Ta のスパッタエッチング

(1) Nb の表面状態とスパッタエッチング

本研究においては、Ar スパッタエッチングした後イオンプレーティングする方法を採用している以上どの程度のスパッタエッチングで清浄な表面が得られるかどうかあらかじめ確かめる必要があり、オージェ電子分光により表面状態の観察を行なった。この場合、スパッタエッチングはオージェ電子分光と同一真空槽内で、付属のアルゴンイオン銃で行なった。グロー放電によるスパッタエッチングと同一条件ではないが、表面状態の変化を知る1つの手がかりとなりうる。

圧延したNbの表面をエメリー紙で研磨し、1273 K で1.8 ks 真空焼鈍した試料の表面状態を Fig.2(a)に示す。CとOが顕著に認められ、Nbのスペクトル強度は清浄面でのそのわずか4%程度である。Cはスペクトルの形から、炭化水素あるいはグラファイトであると考えられる。この試料を120 s スパッタエッチング(2 nm のスパッタ深さに相当)すると、(b)に示すようにCとOは大幅に減少する。またスパッタエッチングを中断し、Ar圧6.7 mPaの雰囲気下で60 s 保持すると、(c)に示すように再びCとO

Fig.2 Auger spectra of annealed ((a)~(d)) and cold-rolled ((e), (f)) Nb substrates.

- (a) Without sputter-etching.
- (b) 120 s sputter-etching.
- (c) 60 s sputter-etching interruption.
- (d) 480 s sputter-etching interruption.
- (e) Without sputter-etching.
- (f) 660 s sputter-etching.

† この Ar ガス中の酸素分圧は、熱力学データを用いると、 $P_{\text{O}_2} = 1.972 \times 10^{-25}$ Pa である。

が吸着する。Cはスペクトルの形から炭化物かCOと推測される。さらに、(d)に示すように中断480s後には、Nbのスペクトル強度は約57%に低下している。この事実は、イオンブレーティングをスパッタエッチングと同時に進行させることが非常に重要であることを示唆している。なお、圧延したままのNbの油性汚染を、ベンジンでふき取った試料の表面のオージェスペクトルの550~900 eV (8.8~14.4 aJ) 附近の様子を(e)に示す。この場合Nb, C, Oのスペクトル強度は、(a)とほぼ同程度であるので示さなかったが、Feのかなり強いスペクトルが認められる。このFeは恐らく圧延ロールから由来するものであり、660 s スパッタエッチングを行なっても、(f)に示すようになおFeの存在が認められる。この時のNb, C, Oのスペクトル強度は、ほぼ(b)と同程度である。このことは、圧延の際表面層近くにかなりFeをまきこんでいることを推測させるもので、エメリー研磨でこの汚染層を取り除くことの重要なことが理解できる。

(2) グロー放電の投入電力、印加電圧とスパッタ量

汚染された基板表面を清浄にするためには、前述の如くオージェ電子分光の観察によると、数nmスパッタエッチングすることで十分なことがわかった。そこで次に、投入電力、印加電圧とスパッタ量の関係を知ることが必要になる。Fig. 3はこれらの間の関係を、Nb, Ta両基板について示したものである。Nbを例として述べると、印加電圧の増大にともなう、スパッタ量もほぼ直線的に増大し、投入電力が5Wから15Wに増大すれば、スパッタ量もそれにみあって3倍強増加する。しかし、印加電圧にはしきい値が存在し⁽¹⁷⁾、Nbの場合600~900V、Taの場合400~500V以下ではスパッタ量はみかけ上零となる。Nb原子1個をスパッタするのに必要なAr⁺の運動エネルギーは25 eV (0.406 aJ)、Ta原子の場合のそれは26 eV (0.417 aJ)であるから⁽¹⁸⁾、400~600V以下の印加電圧下で、Nb原

Fig. 3 Relation between mass-loss of Nb and Ta substrates due to glow-discharge sputter-etching and discharge voltage under purified Ar atmosphere (10^{-6} ppm O_2).

子などがスパッタされないとは考えられない。

この問題を理解する手がかりとして、市販未精製Arを使用してスパッタを行なった場合の印加電圧とスパッタ量の関係をNb基板についてFig. 4に示す。この場合、印加電圧のしきい値が1.8 kVに上昇し、また単位面積当たりのスパッタ量が $\frac{1}{4}$ に低下することから、未精製Ar中に含まれる O_2 などの不純物が影響していると推察される。すなわち印加電圧の低下にともなう、グロー放電状態を維持し、かつ同電力の投入を維持するためには、Ar圧を上昇させねばならず(15 Wの場合、2.5 kVで4 Paから1 kVで13 Paへ変化する)、それだけ O_2 などの分圧が高くなり、酸素汚染の確率が増加するものと考えられる。またAr圧の増加にともなう、スパッタされたNb原子などがイオン化して、ふたたび基板に打ちこまれる確率が増大すること、およびArによる熱伝導の増大による表面温度の低下なども原因として考えられる。精製Arの場合は、酸素量は 10^{-6} ppm⁽¹⁹⁾と低く問題はないが、なお残留ガスと漏洩ガスが影響をおよぼすと推測される。

Fig. 4 Relation between mass-loss of Nb substrate due to glow-discharge sputter-etching and discharge voltage under non-purified Ar atmosphere (10 ppm O_2).

(3) スパッタエッチング時におけるアルゴン中の酸素による試料の汚染

X線回折結果から算出した格子定数から、Nb基板中の固溶酸素量の推移をみると、焼鈍Nbの格子定数は 0.33001 ± 0.00005 nm程度で、公表されているデータ^{(20)~(22)}に照し合わせると、酸素固溶量はおよそ100 ppmの程度である。この試料を市販未精製Ar雰囲気中(酸素含有量10 ppm⁽¹⁹⁾)で900 sスパッタエッチングを行なうと、その格子定数は 0.33030 ± 0.00005 nmに増大し、これは固溶酸素量0.7~1.0 at%程度に相当する。明らかにAr中に含まれる O_2 によりNb表面近傍が汚染されていることを示している。

この汚染の程度を見積もってみよう。分子量 M の気体分子の、圧力 P (Pa)、温度 T (K)における衝突数 ν は、

$$\nu = 3.042 \times 10^{23} \sqrt{P/(MT)} \quad (\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$$

であらわされる。電界中でのそれは若干異なるが、およそその大きさを見積もってみる。ここで M として32をとり、5 PaのAr雰囲気を考え、 O_2 が10 ppmであるから

PO_2 は 5×10^{-5} Pa となる。したがって 100 mm^2 の板 (両面を考慮) に衝突する O_2 は、 800 K で 900 s あたり 4.8×10^{18} 個となる。スパッタエッチング時には、常に清浄面が露出しているから、反応の初期段階においては、ほぼ 1 の確率で反応すると考えられる⁽²³⁾。スパッタエッチング中の試料の表面温度は、Fig. 5 に示すように $700 \sim 800 \text{ K}$ に上昇するので、打ち込まれた酸素は再びスパッタで離脱するのみではなく、かなりの部分が試料内部に拡散すると考えられる。試料の厚さは約 0.15 mm であるので、衝突した酸素量は $0.57 \text{ at\%}$ に相当する。これがかなりの確率で反応し、しかも表面近傍に集まっていると考えれば、前述の $0.7 \sim 1.0 \text{ at\%}$ という値はそれほど不合理なものとはいえないだろう。いっぽう、 1223 K に保持したスポンジ Ti 炉に、この Ar を通して精製し、スパッタエッチングを行なった時の格子定数は $0.33005 \pm 0.00005 \text{ nm}$ となり、スパッタエッチング前の焼鈍 Nb のそれと大差なく、精製の効果が顕著なことを示している。

Fig. 5 Relation between equilibrated temperature of substrate and supplied electric power.

(4) スパッタエッチング時の基板の温度

後にも述べるごとく、イオンプレーティング皮膜と基板の間には、高温では相互拡散による反応が生じる。また、イオンプレーティング皮膜の構造は基板温度に依存す

る⁽²⁴⁾こともよく知られている。本実験では、Pt-PtRh 熱電対を基板に接合し、スパッタエッチング時の温度測定を試みた。Fig. 5 はその結果を示したもので、基板温度は投入電力の増加とともに上昇するが、Nb では 30 W の投入電力で 783 K 、Ta では 23 W で 803 K 程度であった。イオンプレーティング時の基板温度は測定していないが、グロー放電に異常が生じた場合のほかは、基板が赤熱することもなく、 873 K を越えることはないと考えてよい。

2. イオンプレーティング条件と皮膜の構造

本実験では、印加電圧、Ar 圧、投入電力を変化させてイオンプレーティングし、皮膜構造におよぼすこれらの因子の影響をみた。印加電圧は $1.0 \sim 3.8 \text{ kV}$ 、Ar 圧は $1.3 \sim 8.0 \text{ Pa}$ 、投入電力は $3 \sim 30 \text{ W}$ の範囲で変化させた。イオンプレーティング時間は 900 s を基準とした。なお、投入電力のこの変化は、前述のごとく基板の温度変化をひき起こす。一般にイオンプレーティングによる皮膜は、基板温度の上昇とともに、緻密で密着性の良好なものとなるといわれている⁽²⁴⁾、後に述べるように高温になるほど、皮膜と基板の成分の間で相互拡散が促進され、中間層として金属間化合物相の生成や、それに起因する皮膜の剥離も認められ、本研究の目的には適さないの、基板温度ひいては投入電力にはおのずから上限が存在する。

以下に、Nb 基板上にイオンプレーティングした Pd 皮膜の典型的な構造を、走査型電顕の 2 次電子像によって示す。Photo. 1 (a) は印加電圧 3 kV 、Ar 圧 4.2 Pa 、投入電力 9 W でイオンプレーティングした試料を用いた 573 K 以下での水素の吸収および放出実験の際、脆性破断した試料の破断面をみたものである。基板両面に均等に皮膜の形成がみられ、イオンプレーティングの特徴であるつきまわりの良さを示すと共に、Nb 基板の破断によっても、なお Pd 皮膜は付着しており密着性の良好なことを示している。イオンプレーティング時の質量変化から推定した皮膜の厚さは $5.9 \mu\text{m}$ であり、いっぽう写真から推定されるそれは

Photo. 1 Scanning electron micrographs of ion-plated Pd film-Nb substrate specimens.
 (a) Cross-sectional structure of the specimen after subjection to hydrogen induced rupture.
 (b) Surface structure of iron-plated Pd film.
 (c) Cross-sectional structure of the specimen after being subjection to tensile rupture.

両面の平均で $9.2\text{ }\mu\text{m}$ で、そのみかけの密度は約 $7.6 \times 10^3\text{ kg/m}^3$ となる。したがって気孔率は約 36% となり、Pd 皮膜にはかなりの空隙が含まれていることになる。次に印加電圧 2 kV, Ar 圧 10.5 Pa, 投入電力 10.8 W でイオンプレーティングした Pd 皮膜の表面を (b) に、断面を (c) に示す。断面は、試料を引張り破断しその破断面をみたものである。Pd 皮膜は単位となる角柱状組織が、Nb 基板表面にその軸を垂直にし束状に多数集まった構造をしており、断面にはその柱状の組織が、表面にはその先端である多角形組織の集合した様子がよくあらわれている。なお (c) からは、引張り時における Nb 基板の塑性変形により分断されながらも、Pd 皮膜が Nb 基板に密着している様子も観察され、皮膜の基板への密着性の良好なことを明らかにしている。ただイオンプレーティングしたままの皮膜では、各角柱状組織間の結合はあまり強固ではないことが、Pd 皮膜の断面の様子から推測され、このことは比較的高い気孔率をもつことと一致している。

本実験の範囲では、このような皮膜の構造は常に維持され、印加電圧、Ar 圧、投入電力の変化によっても本質的な変化はみられないが、一般にいわれているように、Ar 圧の低下、投入電力の増大によって角柱状組織が大きくなり、緻密さの増す傾向が認められた。

3. Pd あるいは Ni をイオンプレーティングした Nb 基板の熱処理

前項でみたように、Pd および Ni のプレーティング皮膜は粗な柱状構造をしている。これを熱処理することによって緻密な構造の皮膜を得ることができるか、あるいは相互拡散により皮膜の性質を変化させることなしに、どの程度の温度での水素の吸収および放出の繰返しに何時間耐えられるか、さらには、熱処理により皮膜の基板への密着性がどう変化するかを知るために、EPMA、オージェ電子分光および X 線回折により観察した。

Fig. 6(a) は、EPMA で測定した Pd 皮膜 - Nb 基板の界面近傍の Nb および Pd の濃度変化のプロファイルである。イオンプレーティング皮膜の基板への強固な密着性は、大きなエネルギー (数十 eV ~ 数 keV ($1 \sim 100\text{ aJ}$)) を持つプレーティング原子が基板内に侵入し、基板成分との間で拡散層を形成することに起因している⁽¹⁶⁾といわれるが、EPMA の分解能の点から、本実験の未処理試料では、このような拡散層の存在は確認できなかった。873 K で 3.6 ks の熱処理を行なった場合の濃度プロファイルは、未処理試料のそれと変わらない。なお熱処理は、カンタル抵抗炉内にセットした石英管中で、真空度を常に 1.3 mPa に保持して行なった。しかし、1173 K で熱処理したものは 300 s 保持で、すでに相互拡散が生じていることを示している。また、拡散層中にみられる Nb のプラトローは、ある特定の組成の金属間化合物の存在を示しており、定量補正後のその原子比率 Nb/Pd は約 1/3 である。Maldonado と Schubert⁽²⁵⁾ に

Fig. 6 EPMA profiles of Pd, Ni and Nb near the interface of ion-plated film-Nb substrates.

(a) Ion-plated Pd film-Nb substrate specimen.
(b) Ion-plated Ni film-Nb substrate specimen.

よると、Pd-Nb 系には NbPd_3 なる金属間化合物が存在していることが確かめられている。なお濃度プロファイルからも明かなように、Pd 皮膜 - Nb 基板は、この金属間化合物相の Pd 皮膜との界面付近で剥離している部分があり、この部分の Pd 濃度変化のプロファイルが乱れている。1173 K で 600 s 以上熱処理した試料では、炉より取り出した際、既に Pd 皮膜と Nb 基板が完全に剥離しているものもあった。これは高温での熱処理により生成した金属間化合物相のため、皮膜と基板の間に生じた熱応力により、脆い金属間化合物相のところで剥離したと推察される。

いっぽう、Fig. 6(b) に示すように Ni 皮膜 - Nb 基板の試料についても熱処理を行ない、ほぼ同様の結果を得た。すなわち 1173 K, 1.2 ks の熱処理で金属間化合物相の形成を確認した。定量補正後の原子比率 Nb/Ni はほぼ 1/3 で、これは NbNi_3 であると思われる。この場合は皮膜が剥離することはなかった。

さらに、濃度プロファイルで注目すべきことは、Nb 側への Pd の固溶限が 25 at% 程度であるにもかかわらず⁽²⁶⁾、Fig. 6(a) の 1173 K, 0.3 ks の熱処理試料で Nb への Pd の固溶が、EPMA の分解能を考慮すると、ほとんどみられないことである。このことは Pd 皮膜の比較的大きな柱状構造を通して、Pd 側への Nb の拡散が、体拡散よりも迅速な表面あるいは粒界拡散の形で行なわれ、これに対して Nb 側への Pd の体拡散がほとんど行なわれていないと考えれば、ある程度合理的に説明できよう。同様のことが、Ni-Nb においてもみられる。これらのことはまた、水素の Pd や Ni 皮膜内での拡散が、バルクでの体拡散の値とは異なるであろうことを示唆している。

また、Nb が Pd 皮膜表面に拡散してきた試料は、表面

が黒化し金属光沢を失っており、水素の吸収および放出速度は、清浄な Pd 皮膜をもつ場合に比較して大幅に低下した。たとえば、873~1073 K で水素の吸収および放出を繰り返した試料の、スパッタエッチング前と、スパッタエッチングを 240 s 行なった時のオージェスペクトルをそれぞれ Fig.7(b), (c) に、また、未処理の Pd 皮膜のそれを Fig.7(a) に示す。(b) では Pd と Nb のピークのほかに、C と O の存在が認められ、(a) および (c) ではほとんど O の吸着が認められないのとは対照的である。これは Pd 皮膜表面へ拡散した Nb への C と O (化学種不明、おそらく CO) の吸着をもたらし、水素の吸収および放出速度の著しい劣化をひき起こすものと思われる。

Fig.7 Auger spectra of ion-plated Pd film-Nb substrate specimens.

- (a) Surface of Pd film ion-plated onto Nb.
- (b) Surface of Pd film ion-plated onto Nb; after subjected to hydrogen absorption-desorption cycles.
- (c) 240 s sputter-etching of (b).

次に X 線回折結果について述べる。Fig.8(a) はイオンプレーティングしたままの Pd 皮膜 - Nb 基板試料の回折パターンを示す。Pd と Nb のピークのみがあらわれており、中間相の生成はみられない。(b), (c) は 1173 K で、それぞれ 0.6 および 1.2 ks 熱処理した Pd 皮膜 - Nb 基板試料のうち、剥離した Pd 皮膜を除いた部分の回折パターンである。両パターンはほぼ同じで、これは中間相の生成が既に 0.6 ks の熱処理で生じていることを示すもので、EPMA データで 0.3 ks で既に中間相が形成されている事実にはほぼ対応している。これらのパターンは EPMA データと同じく NbPd₃ の存在を示しているが、Nb₂Pd₃ 相の存在も認められる。さらにそのほかに同定不可能なピークが残っている。これは Nb-Pd 系には 7 種類の金属間化合物が存在することが示されているが^{(25)~(27)}、そのうちのいくつかの結晶形や格子定数が不明で、完全な同定が困難であるためである。(d) は 1173 K で 1.2 ks 熱処理した結果、基板から剥離した Pd 皮膜の X 線回折パターンで、(c) と対をなすものである。Pd のみのピークがみられるが、(a) の Pd

Fig.8 X-ray diffraction patterns of ion-plated specimens.

- (a) Pd film-Nb substrate without heat treatment.
- (b) Nb substrate after exfoliation of Pd film by heat treatment at 1173 K for 0.6 ks.
- (c) Nb substrate after exfoliation of Pd film by heat treatment at 1173 K for 1.2 ks.
- (d) Pd film exfoliated from Nb substrate (c).
- (e) Ni film-Nb substrate with heat treatment at 1173 K for 2.4 ks.

ピークと比較すると低角度側にずれており、格子定数が増大していることを示している。その値は 0.38946 ± 0.00005 nm で、純 Pd の格子定数 0.38902 ± 0.00005 nm と比較して熱処理により大きくなっている。これは原子半径 0.137 nm の Pd 皮膜中へ、原子半径 0.146 nm の Nb が固溶したためであろう。また (c) と (d) のパターンから、金属間化合物相が Nb 基板側から検出され、Pd 皮膜側からは検出されないことから、剥離は金属間化合物相の Pd 皮膜側の界面近傍で生じていると推定される。

最後に、1173 K で 2.4 ks 熱処理した Ni 皮膜 - Nb 基板試料の X 線回折結果を Fig.8(e) に示す。Nb のピークのほかは、中間相として生成した金属間化合物のピークを示すが、同定の結果 NbNi₃ であることを確認した。これは EPMA データの結論と一致するものである。なお、この中間相は 1173 K、300 s の熱処理で既に形成されていた。

終りに、本実験およびイオンプレーティング装置の製作に協力いただきました本研卒研生の助松行夫氏、イオンプレーティングについて様々な助言をいただき、また初期においてころよく装置をお貸しいただきました大橋 修主任研究官、オージェ電子分光の測定をしていただきました吉原一紘、倉橋正保両主任研究官、EPMA 担当の本間一広、木村 隆両技官、SEM 担当の磯田幸宏技官の各位に、深く感謝の意を表します。

IV. 結 言

水素吸収速度改善を目的として、Nb あるいは Ta に、Pd および Ni をイオンプレーティングする方法を検討し、次のような結果を得た。

(1) 冷間圧延した Nb あるいは Ta から清浄な表面を得るためには、エメリー紙研磨により圧延の際まきこまれた Fe、圧延用油脂などの表面汚染層を除去した後、表面層を 2 nm 程度 Ar スパッタエッチングすれば十分である。

(2) Ar 雰囲気グロー放電によるスパッタエッチングでは、Nb および Ta 原子のスパッタしきい値 (25 および 26 eV) を考慮した場合、かなり大きな印加電圧 (Nb の場合約 600 V, Ta のそれは約 400 V) でみかけのスパッタ量が零になる。

(3) イオンプレーティング皮膜の構造は、印加電圧、Ar 圧、投入電力に依存するが、本実験の条件下では、すべての試料が基板表面に垂直な軸をもつ柱状組織が束状に集合した構造を持ち、それらの間に本質的な差異は認められなかった。

(4) Pd あるいは Ni をイオンプレーティングした Nb 基板を 1173 K に保持すると、300 s で既に皮膜 - 基板界面に NbPd₃, NbNi₃ などから成る金属間化合物相が生成した。この相の皮膜側界面近傍で皮膜が剥離することがある。

(5) 水素吸収および放出の繰り返しの結果、573 K 以下では Nb 基板の脆性破断がみられたが、皮膜の剥離は認められなかった。また、873~1073 K では、吸収および放出速度の著しい低下が生じたが、これはオージェ電子分光の結果、Pd 皮膜表面へ拡散した Nb への、C と O の吸着によることが明らかとなった。

文 献

- (1) G. Schaumann, J. Völkl and G. Alfeld : Phys. Status Solidi, **42**(1970), 401.
- (2) W. M. Albrecht, W. D. Goode and M. W. Mallet : J. Electrochem. Soc., **106**(1959), 481.
- (3) M. W. Mallet and B. G. Koehl : ibid., **109**(1962), 611.
- (4) S. Hoffmann, G. Blank and H. Schultz : Z. Metallk., **67**(1976), 189.
- (5) E. Fromm and H. Uchida : Vakuum-Technik., **26**(1977), 174.
- (6) G. L. Holleck : J. Phys. Chem., **74**(1970), 1957.
- (7) N. Boes and H. Züchner : Z. Naturforsch., Teil A, **31**(1976), 754.
- (8) T. Schober and A. Carl : J. Less-Common Metals, **63**(1979), P 53.
- (9) K. Nakamura : Z. Phys. Chem. (N.F.), **116**(1979), 163.
- (10) 中村恵吉, 檀 武弘 : 投稿準備中.
- (11) D. M. Mattox and J. E. McDonald : J. Appl. Phys., **34**(1963), 2493.
- (12) D. M. Mattox : J. Electrochem. Tech., **2**(1964), 295.
- (13) T. S. Spalvins, J. S. Przybyszewski and D. H. Buckley : NASA TN D-3707, (1969).
- (14) 松原 清 : 真空, **16**(1973), 200.
- (15) 高木俊宜 : 材料加工, (1973), No. 9, 17.
- (16) 宮川行雄 : 不二越技報, **31**(1975), 1.
- (17) 大橋 修, 橋本達哉 : 溶接学会誌, **45**(1976), 76.
- (18) R. V. Stuart and G. K. Wehner : J. Appl. Phys., **33**(1962), 2345.
- (19) 武井 厚, 新居和嘉 : 日本金属学会誌, **41**(1977), 1187.
- (20) A. U. Seybolt : Trans. AIME, **200**(1954), 770.
- (21) A. Taylor and N. J. Doyle : J. Less-Common Metals, **13**(1967), 313.
- (22) E. Gebhardt and R. Rothenbacher : Z. Metallk., **54**(1963), 443, 623.
- (23) E. Fromm, H. Duppel and U. Bander : Thin Solid Films, **33**(1976), 323.
- (24) B. A. Movchan and A. V. Demchishin : Fiz. Metal. Metalloved., **28**(1969), 653.
- (25) A. Maldonado and K. Schubert : Z. Metallk., **55**(1964), 619.
- (26) F. A. Shunk : Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, McGraw-Hill, N. Y., (1969), 195.
- (27) W. C. Giessen, D. Parker and N. J. Grant : J. Metals, **16**(1964), 92.