CaNi₅合金の水素吸収割れ新生表面からのエキソ 電子放射に及ぼす雰囲気ガスの影響

三 沢 俊 平* 菅 原 英 夫*
池 石 須 己 雄** 北 村 正 一***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 4 (1982), pp. 380-386

Effect of Gaseous Atmosphere on the Exoelectron Emission from Fresh
Surfaces Formed with Hydrogen Absorption Cracking of CaNi₅ Alloy

Toshihei Misawa*, Hideo Sugawara*,
Sumio Ikeishi** and Shoichi Kitamura***

For a better understanding of an active surface for hydriding of hydrogen storage material, a study was made on CaNi₅ which readily forms metal hydride under an ordinary pressure of hydrogen at room temperature. Bulk CaNi₅ easily disintegrates into powder having freshly broken surfaces with hydrogen absorption. Exoelectron emission was measured at room temperature during the disintegration process under a flowing hydrogen of 0.1 MPa, and the effects of flowing gaseous species, applied potential and gas flow rate on the emission were investigated.

The optically stimulated exoelectron emission (OSEE) was caused by the appearance of fresh surfaces in CaNi₅. A remarkably large emission current was observed in Ar atmosphere, whereas in H₂, N₂, He and O₂ atmospheres a small current was measured since the emission from fresh surfaces was inhibited by these gases. The decay curves of OSEE followed the logarithmic law, and a larger emission current in Ar continued for a long period compared with the emission in H₂. The substitution peaks of H₂-Ar in OSEE appeared accompanying a gas exchange between H₂ and Ar, and the quantity of electricity in these peaks increased with decreasing gas flow rate. The OSEE behavior obtained was discussed on the basis of adsorption of gaseous species on the fresh metallic surfaces.

(Received September 8, 1981)

I. 結 言

著者らは LaNi₄Fe 合金の水素吸脱蔵特性を調べ⁽¹⁾, この場合の割れ・粉化の過程をアコースティック・エミッション法にて検討し⁽²⁾, 合金開発上の一指針をえることができた。水素貯蔵用合金は水素化物形成の促進のため, 粉末状態で使用されるが, 吸脱蔵の繰返し過程において必要以上の微粉化がおこる。これは貯蔵容器付属のバルブ摩滅やパイプ閉塞などの原因となり, 微粉化の抑制・軽減も開発研究上の課題と考える。CaNi₅ 合金は LaNi₄Fe 合金と同様に常温・常圧に近い条件下で金属水素化物を形成する特性を有する⁽³⁾。一方溶製インゴットの粉碎直後の CaNi₅ 粉末試料は水素を良く吸収し, 特別な活性化前処理を必要としない合金でもある⁽⁴⁾。

本研究は CaNi₅ 合金が常温・常圧下で水素を吸収する

特性に着目し, 割れ・粉化の実態をエキソ電子放射 (Exo-electron Emission: EEE と略記) 法を用いて調べることが目的とする。割れ・粉化の過程に観察される EEE は雰囲気ガスの種類に敏感であり, えられた基礎的知見を報告する。

II. 実 験 方 法

CaNi₅ 合金はモンド Ni (99.95 mass%) および粒状 Ca (99 mass%) を原材料とし, マグネシア坩堝 - 高周波誘導溶解炉 (アルゴンガス流通) の系にて溶製した。この場合, 粒状 Ca の直接使用およびデシケーター中に放置することにより酸化させた粒状 Ca の使用によって, 酸素量の異なる 2 種類の合金を作成した。両合金の化学組成はそれぞれ, Ca : 11.8%, Ni : 87.9%, 酸素 : 73 ppm および Ca : 11.8%, Ni : 87.4%, 酸素 : 1728 ppm である。前者を低酸

* 室蘭工業大学金属工学科 (Department of Metallurgical Engineering, Muroran Institute of Technology, Muroran)

** 室蘭工業大学大学院 (Graduate School, Muroran Institute of Technology, Muroran)

*** 室蘭工業大学電子工学科 (Department of Electronic Engineering, Muroran Institute of Technology, Muroran)

素合金、後者を高酸素合金として区別する。X線回折の相対強度は六方晶金属間化合物 CaNi₅ (ASTM, 19-244) に良く対応し、低酸素および高酸素合金のX線回折図形はほぼ類似していた。Photo.1 は CaNi₅ 合金の凝固組織であり、粉碎は容易で、もろい性質を有する。

Fig.1 は EEE 測定系の系統模式図である。透明ガラス製反応容器および印加電圧用乾電池を遮光を兼ねたシールド箱中に収納し(接地)、反応容器内には2枚の白金電極板(30 mm×20 mm)が設置してある。下方の電極板は試料設置用、上方は集電荷用であり、EEE の測定時には両極間(極間距離: 20 mm)に電圧を印加する。この場合、下方を陰極(接地)、上方を陽極とし、測定の大部分の印加電圧は90 V である。測定には照射光が必要であり、採光はシールド箱の金網(銅製)の部分からおこなった。遮光が必要な場合は金網の部分に遮蔽した。照射光源は蛍光灯および単色光(干渉フィルター使用、東芝製)である。反応容器中へ流入させるガスは H₂ (99.9999%), Ar (99.998%), N₂ (99.995%), O₂ (99.6%) および He (99.995%) の5種類(公称純度の市販ガス)であり、いずれも乾燥状態(濃硫酸-シ

Photo.1 Optical micrograph of CaNi₅ sample molten in high-frequency induction furnace in argon atmosphere.

Fig.1 Measuring system for exoelectron emission from CaNi₅ sample disintegrated by hydrogen absorption cracking under the different flowing gases.

リカゲル系)で使用した。試料から放射するエキソ電子の数は微小電流計(タケダ理研製, TR8641)にて計測した。10⁷ 個電子/s は 10⁻¹² A に対応し、本装置の計測限界の電流は 10⁻¹⁴ A である。しかし、本測定では約 10⁻¹³ A 以下をバック・グランド電流(BG 電流と略記)とみなし、表記することとした。

III. 実験結果および考察

Fig.2 は低酸素および高酸素 CaNi₅ 合金の H₂ 吸収にともなう H₂ 圧の経時変化である。供試材は溶製インゴット表面のスケールを除去後、粉碎直後の粉末試料(200 メッシュ以下)5 g である。試料をオートクレーブに装入後、真空排気の上、初期圧 3.3 MPa の H₂ を導入した。高酸素試料の H₂ 圧は 1.2 ks (20 min) 近傍から急激に低下し、約 3.6 ks (60 min) 以上での H₂ 圧変化は小さくなる。H₂ 圧低下の状態は試料の H₂ 吸収能力を示すもので、CaNi₅ 合金は粉碎直後の状態で H₂ を容易に吸収する性質を示すことが明らかとなる。この性質は“H₂ の吸脱蔵の反復繰返し操

Fig.2 Changes in pressure during hydrogen absorption in powdered samples of as-cast CaNi₅ at 298 K.

作あるいは加熱”などの活性化前処理を必要とする他の水素吸蔵合金と大きく異なる特性といえる。低酸素試料の H₂ 圧低下は緩慢であるが、両試料の H₂ 圧は 15 ks 以上ではほぼ等しくなる。36 ks の時点の H₂ 圧を平衡圧とし、初期 H₂ 圧 (3.3 MPa) との差から H₂ 吸収濃度 (H atoms/mol of CaNi₅) を算出すると、高酸素試料: 7.5, 低酸素試料: 7.7 となり、平衡状態に関する限りでは両試料の性質が類似する。溶製インゴットを粉碎後、試料をデシケーター中に 4.32 Ms (50 日間) 保存した場合、H₂ 圧変化が小さく、H₂ 吸収能力の低下が認められた。粉碎直後の試料の H₂ 吸収能力との対比において、H₂ 吸収に対する活性化表面の機能性はデシケーター中に保存している間に消失したものと考えられる。以上のように高酸素試料の H₂ 吸収速度は H₂ 流入の初期から大きいので、以後の実験にはすべて高酸素試料を使用することとした。

1. 水素吸収割れ過程の観察

新しい破面を有する小塊1個(4g, 体積: $0.6 \times 10^{-6} \text{ m}^3$)を溶製インゴットから採取し, 反応容器内白金電極板上に小塊試料を設置した. 室温, H_2 圧: 0.1 MPa, 流量: $3.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ の条件下で反応容器中へ H_2 を流入させると, 小塊試料は時間の経過とともに割れをおこし, 次第に粉化するようになる. **Photo.2** は割れ・粉化過程の観察結果で

Photo.2 Disintegration process of a bulk sample of CaNi_5 with hydrogen absorption under a flowing hydrogen of 0.1 MPa at room temperature.

Photo.3 SEM micrographs of particles (a) and cleavage fracture surfaces (b) obtained by hydrogen absorption cracking in Photo.2.

ある. H_2 流入開始後, 約 1.2 ks の時間に至るまで割れは認められなかった. しかし, 上記時間から約 0.06 ks 経過すると試料は瞬時に破砕し, 粉化状態となる. 1.5 ks 以上での粉化現象は鈍化あるいは沈静化の方向へ移行する.

Photo.3 は粉化破面の走査型電顕写真である. 微小クラックの存在および劈開型割れが観察され, H_2 吸収による体積膨張, 水素化物の形成が割れの起点となり, 割れの継起すなわち粉化が瞬時におこるものとする. H_2 吸収にともなう H_2 圧の経時変化 (Fig.2) と割れ・粉化過程 (Photo.2) の対比において, H_2 流入の初期期は一種の割れの潜伏期間とみなされ, H_2 圧低下の領域は活発な粉化過程に相当すると思われる.

2. エキソ電子放射

(1) 水素吸収割れ過程との対応

Fig.3 は H_2 吸収割れ過程における微小電流の経時変化であり, これは EEE に対応する. 蛍光灯照射の場合, Fig.3 は 3 領域に大別される. I 領域は電流が BG 電流の状態を経過する範囲 (0~1.2 ks) である. II は電流急増の領域, III は極大値を示した後の電流が減衰していく領域である. I 領域は割れ潜伏期間に相当するため, 電流変化は

Fig.3 Exoelectron emission vs hydrogen flowing time during hydrogen absorption cracking in a bulk sample of CaNi₅. Effect of switching on and off illumination of fluorescent lamp on the exoelectron emission is also described.

観察されない。Ⅱ領域は活発な割れ・粉化過程と一致し、電流増加は割れ・粉化によって形成した“新生表面”から放射されるエキソ電子数に依存すると考えられる。この観点から、Ⅲ領域の電流減衰挙動は粉化過程の鈍化によって、“新生表面”の新たな形成が少なくなること由来し、この考察は H₂ 圧が平衡値に近接することと (Fig.2) 矛盾するものでない。ⅡおよびⅢ領域にパルス状の電流変化が出現し、その変化の程度および分布はⅡ領域の方が顕著である。これは割れ・粉化あるいは白金電極板上から微粒子片の一部落下にともなう電場の擾乱に起因すると推定した。パルス状電流の出現の解明はおこなわなかったが、その出現と粉化状態とが良く一致し、両者は互に関連していると考えられる。Ⅲ領域において、電流変化におよぼす蛍光灯照射の影響を調べた。蛍光灯照射 (照射と略す) 下の電流は蛍光灯遮断 (非照射と略す) と同時に減少し、再照射によって復元する。照射中の電流は光刺激エキソ電子放射 (Optically Stimulated Exoelectron Emission: OSEE) によるもので、非照射下の現象を暗放射として区別する。デシケーター中に保存 (4.32 Ms) の粉末試料の電流は測定期間中 (0~3.6 ks) BG 電流の状態を経過した。

以上の結果から、粉碎直後の CaNi₅ 合金は室温・常圧下で H₂ を良く吸収し、割れ・粉化は集中的におこなうことが明らかとなり、特別な活性化前処理の工程が不要な合金である。不活性状態となるデシケーター中に保存した試料の挙動に関する詳細な検討をおこなっていないが、活性・不活性状態は“新生表面”の空気酸化の程度に依存するものと考えられる。

(2) 雰囲気ガスの影響

Fig.3 が H₂ による特有の現象であるかを検討する目的から、電流変化におよぼす各種雰囲気ガス (0.1 MPa, $3.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$) の影響を調べた。Fig.4 はⅢ領域の電流変化と Ar, N₂ および O₂ との関係である。Ⅰ領域において、H₂ から Ar への雰囲気置換 (以後の置換操作を H₂→Ar のように示す) による電流変化は認められなかった。H₂ 流通

Fig.4 Effect of different flowing gases on the exoelectron emission from CaNi₅ disintegrated by hydrogen absorption cracking.

Fig.5 Effect of He and Ar gases on the exoelectron emission from CaNi₅ disintegrated by hydrogen absorption cracking.

下のⅡ領域に Fig.3 と同様の現象がおこなうことを確認後、H₂→Ar の置換をおこなった。パルス状電流の状態から、電流は大きく増加した。H₂→Ar→H₂ の繰返し置換において、Ar 系の電流は常に大きく、Ar 特有の現象が観察される。割れ・粉化とパルス状電流出現との対応性において、割れ・粉化は H₂ 系のみであり、Ar 系では停止すると考えられる。H₂-Ar 系の非照射状態は両ガスともに暗放射となり、再照射下で電流の復元がおこなう。Ar→N₂→H₂ あるいは O₂→Ar→O₂ 系の電流は、Ar の場合に大きく、O₂, N₂ 系の電流は BG 電流に近接する。OSEE に対応する電流は雰囲気ガスの種類に依存して変化し、これは他の研究結果と一致する^{(5)~(8)}。Fig.5 はⅢ領域の電流変化におよぼす He の影響である。Ⅲ領域において、Ar 系の電流が増大することを確認し (“新生表面”の維持状態)、Heへ置換すると、Ar 系の電流をある時間保持してから電流減少をおこなう。He→Ar の場合、He 系の電流で経過後、Ar 系の電流へ変化する。一方、H₂→Ar→H₂ 系の置換の前後の特有の電流変化が観察され、これを置換ピークと名づけ、後述する。

(3) エキソ電子放射の減衰

H₂ 系の電流はⅡ領域で増加、Ⅲ領域で減衰し、類似の挙動は Ar 系でも観察される。Fig.6 は H₂, Ar 系 (ガス流

Fig. 6 Exoelectron emission influenced by light illumination and applied potential as a function of gas flowing time in CaNi_5 disintegrated by hydrogen absorption cracking.

量: $3.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ の電流の経時変化であり、併せて印加電圧 (90 および 22.5 V) および照射の影響を示した。電流 N と時間 t の間に

$$N = at^{-n} \quad (1)$$

の関係が成立する。ただし、 a は定数である。電流の減衰は対数則に従うことになり、これらは他の報告と一致する^{(9)~(11)}。印加電圧 90 V の場合の電流減衰は Ar 系の方が H_2 系より緩慢である。 H_2 系の電流は割れ・粉化時に増大するのに対し、Ar 系の電流は割れ・粉化によって形成した、“新生表面”が維持されている限り観察されると解釈した。本考察は Fig. 6 と矛盾することがなく、“新生表面”が Ar 雰囲気中で汚染を受けにくい結果、緩慢な電流変化を示すと考えられる。このことから、OSEE の観測には Ar 使用が最適といえる。Ar 系の電流は高い印加電圧の方が大きく、集電効果は電場強度に依存することが明らかとなる。暗放射の電流は小さく、減衰も大きい。

(4) 照射光の影響

Ar 系の電流変化におよぼす照射光の影響を Fig. 7 に示す。使用照射光は蛍光灯、白熱光 (タングステン電球)、紫色光 (430 nm, 半値幅 < 18 nm) および黄色光 (580 nm, 半値幅 < 15 nm) であり、後者の単色光は干渉フィルターの

Fig. 7 Effect of interference filters and tungsten light illumination on the optically stimulated exoelectron emission (OSEE) from CaNi_5 disintegrated by hydrogen absorption cracking.

使用によってえた。照射光の種類にのみ着目すると、電流は蛍光灯の場合に増加し、他の照射光ではすべて暗放射状態となる。蛍光灯は波長 400 nm 以下 (3.1 eV 以上) の紫外線を含むことから、OSEE の観測には少なくとも波長 430 nm 以下の照射光が必要と考える。可視光線領域 (長波長側) の照射では“新生表面”が励起されることがなく、暗放射に近い状態を呈するものと推論した。一方、Fig. 4 および 7 の Ar 系において、暗放射 (非照射下) を境にして電流の差が認められる。すなわち、再照射時の電流は前照射のそれより大きくなって現われ、これは以下のように考えられる。前照射時の励起状態は次の非照射にまで持続されないが、この間に一種の“電子の蓄積現象”がおこっていると仮定する。再照射による“新生表面”の励起において、蓄積電子も同時に放射されるとすれば、電流増大の由来の説明がつく。類似の現象は Al についても観察されている⁽⁹⁾⁽¹²⁾。暗放射の実体あるいは“電子の蓄積現象”の物性的内容に関する確証がなく、本研究では現象の指摘にとどめることとする。

(5) H_2 -Ar 系の置換ピーク

2. (2) において指摘したように、 H_2 -Ar 系の雰囲気置換の前後において、置換ピークが観察された (Fig. 4)。これらの出現状態を検討するためには III 領域の方が適すると考えた。III 領域では“新生表面”が維持されているが、新しい“新生表面”の形成が少なくなるため (割れ・粉化過程の鈍化に対応)、雰囲気置換のみが置換ピークに関与する因子として取扱えることになる。Fig. 8 は置換ピークにおよぼすガス流量の影響である。この場合、被置換ガスの流量を一定とし ($0.21/\text{min} = 3.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$)、流量の変化は置換ガス側とした。Fig. 8 における (a) は Ar: 被置換ガス, H_2 : 置換ガス, (b) は (a) の反対操作の場合の置換ピーク

Fig. 8 Effect of gas flow rate on the H_2 -Ar alternate substitution peaks appeared in the exoelectron emission curves. (a) Ar/ H_2 (V) substitution peak in the replacement of hydrogen for argon of a constant flow rate. (b) H_2 /Ar(V) substitution peak in the replacement of argon for hydrogen of a constant flow rate.

クである。流量の減少はピーク高さの低下と形態の鈍化方向へ作用し、この現象は(a), (b)両者に共通して観察される。各置換ピークの面積を電気量に換算して評価すると、電気量とガス流量の関係は Fig. 9 のようになる。Fig. 8(a)において、H₂ の流量変化は 0.6 l/min (9.9×10^{-6} m³/s) ~ 0.05 l/min (0.825×10^{-6} m³/s) である。この場合の最初の測定値を larger EEE とし、引続き同一条件下でおこなった測定値を smaller EEE とし、それぞれを Fig. 9 に図示した。Ar→H₂ 系および H₂→Ar 系の電気量と流量とは反比例の関係にあり、形態などを含めた置換ピークの本質は流量変化に依存する現象であることがわかった。

Fig. 9 Relationship between the quantity of electricity of Ar/H₂ (V) and H₂/Ar (V) substitution peaks and the gas flow rate in exoelectron emission of CaNi₅.

(6) 二、三の考察

エキソ電子は金属の破壊時あるいは研摩表面などから放射されることが知られているが、その機構はかならずしも明確にされていない⁽⁵⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。本研究において、CaNi₅ の割れ・粉化過程をエキソ電子放射 (EEE) の観点から検討し、以下に二、三の考察を試みる。照射-Ar 系の電流は“新生表面”が存在する状態で大きく、照射-H₂ 系の電流は継続的に割れ・粉化がおこっている場合に大きく観察された。照射下において、N₂, O₂, He 系の電流は BG 電流に近接する。電流の大小がガス種類に依存することから、これは使用ガスの吸着状態に関係するものと考えられる。固体の表面反応の例として、金属の高温酸化や鋼の浸炭、窒化などがあるが、これらはいくつかの素過程を経て進行する。この場合、それぞれに関与するガスの化学吸着は素過程の 1 つと考えられ、一方温度は反応速度に関係する因子として取扱われている。各種金属 (半金属を含む) と各種吸着気体との相互作用について物理吸着と化学吸着の両観点から分類した文献から⁽¹⁵⁾、本研究に直接関係すると考えられる項目のみを引用することとし、それを Table 1 に示す。同じくガス原子の負イオン形成エネルギーおよび負

Table 1 Physical adsorption (-) and chemisorption (+) on Ca and Ni which are constituent metals of CaNi₅ alloy.

Metal	Adsorbed gas		
	O ₂	H ₂	N ₂
Ca	+	+	+
Ni	+	+	-

Table 2 Formation energy of atomic negative ion and relative difficulty of negative ion formation in gaseous phase.

Atom	O	H	N	He	Ar
Energy/eV	+1.0	+0.74	-0.6	-0.53	-1.0
Molecule or atom	O, O ₂	H ₂	N ₂	He	Ar
Relative difficulty	Yes	No	No	No	No

イオン化の難易性に関するデータ中から⁽¹⁶⁾、必要部分を抜粋すると Table 2 のようになる (表中、Yes: 容易, No: 困難を意味する)。本研究において観察された諸現象は室温近傍における固体表面と吸着気体との相互作用に由来する問題と考えられ、Table 1 および 2 のデータにもとづいて、二、三の考察をおこなうこととする。CaNi₅ の“新生表面”が純金属 Ca および Ni で構成していると仮定すると、H₂ および O₂ は“新生表面”にしみ出している電子との相互作用によって、化学吸着をする。この結果、相互作用を逃がれた電子のみが陽極側 (集電極) へ引きつけられ、電流として計測される。H₂ 系において、II 領域の電流が大きく観察され、これは“新生表面”の形成速度が大きいため、相互作用を逃がれる電子が多いことに起因する。“新生表面”の形成が鈍化する III 領域では H₂ の化学吸着が支配的となり、電流は減衰していく。化学吸着 H₂ は内部への拡散あるいは水素化物形成へ作用する。O₂ は化学吸着型ガスに属し、酸化物層の形成が EEE に対する障壁となるであろう。デシケーター中保存試料および O₂ 系の電流低下の挙動は上述の点から解釈できる。Ca および Ni に対する吸着性の異なる N₂ は CaNi₅ に化学吸着型として優先的に作用すると考えられるが、その詳細は不明である。Ar は金属表面と電子交換をとまわず、弱いファン・デル・ワールス力による物理吸着型ガスであり⁽¹⁵⁾、Ar による“新生表面”の擾乱は少ないであろう。H₂→Ar 系の Ar 雰囲気下の電流増大 (Fig. 4) あるいは III 領域の Ar 系の小さい電流減衰挙動 (Fig. 6) は“新生表面”の維持状態に関係し、“新生表面”への Ar の物理吸着は EEE の障壁になりにくいものと考えられる。H₂-Ar 系の置換ピークの面積 (電気量) 変化はガス流量に依存することを示した。Ar→H₂ 系を例にとると、その置換過程は次のように考えられる。最初の粉末試料の全表面は Ar によって吸着されている。続く H₂ の置換において、試料上層表面の Ar

が H_2 によって置換される。この結果、Ar 系の電流は置換の瞬間に H_2 系の電流へ減少する。下層の試料表面には Ar が残存しており、これが置換ピーク出現の原因となる。したがって、試料全表面の Ar の H_2 による置換速度は H_2 流量に依存し、小さい流量の場合は置換速度が小さくなる。置換ピークの鋭さや形態の変化と電気量との関係およびこれらと H_2 流量との関連性は矛盾なく解明できる。 $H_2 \rightarrow Ar$ 系の場合の置換過程は $Ar \rightarrow H_2$ 系と本質的に同一と考えられ、置換ピークそのものに大差がないと推定した。しかし、その形状は化学吸着型に近く、これは化学吸着 (H_2) に対する次の弱い物理吸着 (Ar) による置換遅れが原因するものとする。化学吸着と物理吸着の競合は流量に依存して変化し、それが H_2 -Ar 系の電気量の大小に反映すると考察した。物理吸着型ガスと考える He は Ar と類似の挙動を示すものと予測したが、He 系の電流は BG 電流に近く、その作用機構の解明に関する手がかりは得られなかった。

$O_2 \rightarrow Ar$ 系の置換において、 O_2 雰囲気下では電流が減少し、続く Ar の流入により電流の復元 (増大) が観察された (Fig. 4)。これらを検討する目的から、試料表面に対する O_2 の吸着性と O_2 流入時間の関係について次の補足実験をおこなった。白金電極板 (Fig. 1 参照) 上に試料小塊を設置し、試料小塊の粉化が認められるまで H_2 を流入させた後、 O_2 を長時間流入した。この場合、試料の酸化反応に起因すると考えられる発熱現象が金板の赤熱を通じて観察された。したがって、OSEE の測定において、 O_2 の流入時間を最小限にとどめることとしたが、この流入条件下においても O_2 は OSEE 抑制型に作用することが明らかとなった。これは O_2 の化学吸着と密接に関係しているものと考えられる。しかし、次の Ar 系の電流が復元することから、短時間の O_2 流入条件下では Ar 系の OSEE を抑制するほどの顕著な表面反応を呈するまでに至らなかったものと推察される。 O_2 -Ar 系の反復繰返し置換における Ar 系の復元電流の変化に着目すると、復元電流は置換の繰返し数の増加とともに減少する傾向が認められた。これらの結果は図示していないが、その一部は Fig. 4 に示されている。固体表面、特に“新生表面”が O_2 と接触する時間が十分に長くなれば、 O_2 の化学吸着は酸化物形成の方向へ作用することが予測される。極端には 2. (1) で述べた、デシケーター中に保存した粉末試料の状態に類似することとなり、この OSEE は Ar 雰囲気中で全く観察されなかった。上述の O_2 -Ar 系の復元電流の減少挙動は O_2 の化学吸着および酸化物形成に関連すると考えられ、本考察は実験結果と矛盾するものでない。

本研究において、幾つかの考察不明な現象も観察されたが、 $CaNi_5$ 合金の割れ・粉化過程はエキソ電子放射法により適確に把握することができた。Ar を必要不可欠な雰囲気ガスとする本測定法は水素貯蔵材料の今後の研究開発に対して有用であると考えられる。

IV. 結 言

水素貯蔵材料 $CaNi_5$ 合金の水素吸収による割れ・粉化過程をエキソ電子放射法を用いて検討し、えられた結果を以下に要約する。

(1) 室温、0.1 MPa の水素雰囲気中の $CaNi_5$ 合金の割れ・粉化過程は 3 領域に大別でき、活発な割れ・粉化は II 領域にて集中しておこる。

(2) 割れ・粉化によって形成した“新生表面”は波長 430 nm 以下の照射光によって励起され、光刺激エキソ電子放射 (OSEE) を容易にする。

(3) OSEE は Ar の場合に顕著に観察され、OSEE の測定に対し Ar の使用が最適である。

(4) H_2 系の OSEE は“新生表面”形成の瞬間に観察される。 O_2 および N_2 は OSEE 抑制の方向に作用するが、 O_2 の抑制作用は最も大きく、 N_2 のそれは弱い。He の OSEE に対する作用機構は解明できなかったが、OSEE 抑制型に作用する。

(5) H_2 および Ar 系の OSEE は対数則に従って減衰するが、両者の減衰挙動の相異は化学吸着と物理吸着の違いに起因する。

(6) H_2 -Ar 系の置換時に置換ピークが出現し、化学吸着と物理吸着の競合が置換ピーク出現に関係する。

終りに、有益な助言をいただいた本学助教授 望月 定博士に深く感謝する。

文 献

- (1) 三沢俊平, 能町曉彦, 矢島聖使, 菅原英夫: 日本金属学会誌, **43** (1979), 104.
- (2) 三沢俊平, 菊池正明, 菅原英夫: 日本金属学会誌, **44** (1980), 387.
- (3) G.D. Sandrock: Pro. 12th IECEC, 779146, (1977), 951.
- (4) 三沢俊平, 折田勝利, 菅原英夫: 日本金属学会講演概要, (1980・4月), 93.
- (5) 佐藤教男: 日本金属学会会報, **7** (1968), 313.
- (6) 百瀬義広: 表面, **15** (1977), 1.
- (7) 品田 豊, 斎藤安俊: 金属, **49**[8] (1979), 29.
- (8) 島田 寿, 中島耕一: 日本金属学会会報, **19** (1980), 503.
- (9) 斎藤安俊, 品田 豊, 長谷川吉樹: 日本金属学会誌, **38** (1974), 1006.
- (10) O. Haxel, F.G. Houtermans und K. Seeger: Z. Phys., **130** (1951), 109.
- (11) J. Lohff und H. Raether: Z. Phys., **142** (1955), 310.
- (12) 品田 豊, 斎藤安俊, 本間恒夫: 日本金属学会誌, **41** (1977), 517.
- (13) 斎藤安俊: 表面科学, **1** (1980), 72.
- (14) 大塚陸郎, 木村 栄: 日本金属学会会報, **20** (1981), 581.
- (15) 井口洋夫: 金属表面物性, 金属表面工業全書 1, 槇書店, (1971), 58~59.
- (16) L.B. Loeb: *Encyclopedia of Physics*, Vol. XXI, *Electron-Emission Gas Discharges I*, Ed. by S. Flügge, Springer-Verlag, Berlin, (1956), 458, 460.