

解 説

金属中に溶解した水素同位体の電界拡散 ——V族遷移金属を中心として——

杉崎 昌和・橋爪 健一

九州大学工学部応用原子核工学科
〒812 福岡市東区箱崎6-10-1

Electromigration of Hydrogen Isotopes in Metals

Masayasu SUGISAKI, Ken-ichi HASHIZUME

Department of Nuclear Engineering,
Faculty of Engineering, Kyushu University
Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi 812
(Received August 11, 1994; accepted November 28, 1994)

Abstract

Formulation of electromigration based on irreversible thermodynamics is given, and experimental techniques to determine the effective valence of hydrogen isotopes in metals are explained. Literature data of the effective valence of hydrogen isotopes in metals are extensively surveyed and the data in group-V metals are reviewed in detail. Recent theories to decompose the effective valence into direct and wind valences are reviewed, and the validity of the recent theory to calculate the magnitude of the wind valence of hydrogen isotopes in group-V metals is discussed.

1. はじめに

近年、材料の使用環境が厳しくなるにつれ、通常の濃度勾配を駆動力とする拡散ばかりでなく温度勾配や電位勾配を駆動力とする拡散が極めて顕著に発現し問題となることがしばしば見出されるようになり、これら各種ポテンシャル勾配下における拡散機構を解明することが工学的に要求されるようになってきた。原子力工学の分野においても核分裂炉および核融合炉の炉心材料の挙動解析に関連して金属中の水素同位体の各種ポテンシャル勾配下における拡散挙動がしばしば問題となる場合があり、多数の研究が行われている。また、水素同位体は最も簡単な電子構造を有し、相対質量比が最大であることから、金属中の水素同位体の拡散挙動は学術的な関心からも従来多数の研究が行われてきた。本総説においては、これらの研究の中で、特に電位勾配下の拡散（電界拡散）を取り上げ、従来報

告されている各種金属中の水素同位体の実験データを概観するとともにそれらデータの問題点および特徴を整理した後、電界拡散の理論的解釈について解説する。水素同位体の電界拡散については特にV族遷移金属に対して研究が集中的に行われているので、それらについて詳しく言及する。

2. 電界拡散の非平衡熱力学による記述^(1, 2)

ポテンシャル勾配下の材料中の物質移動のような不可逆過程を取り扱う非平衡熱力学の理論は次の3つの仮定あるいは前提のもとに成り立っている。

- (1) 局所平衡 (local equilibrium) の仮定。
- (2) 流れ (flux) は力 (force) に比例する。
- (3) 複数の輸送現象が同時に同じ系に生じた場合、各々の流れはそれぞれの力の一次結合で記述される。

(1)の仮定は、不可逆過程の系においても局所的には静的(平衡)熱力学の法則が成り立つと仮定するものである。(2)の前提は、自然界の多くの輸送現象では流れは力に比例するという経験則に基づいている。例えば、電流が電位勾配に比例するオームの法則、熱の流れが温度勾配に比例するフーリエの法則、物質の拡散流が濃度勾配に比例するフィックの第一法則などはその典型的な現象である。(3)の前提は、複数の輸送現象の流れと力は相互に干渉し合うことをもとにしている。非平衡熱力学による詳細な理論の展開は省略するが、電位勾配下の水素同位体の拡散流は電流と相互作用しており、次の方程式で記述される。

$$J_H = -D(dC/dx) - eZ^*D(dC/d\mu)(d\phi/dx) \quad (1)$$

$$J_e = -DeZ^*(dC/dx) - \sigma(d\phi/dx) \quad (2)$$

ここで、 J_H および J_e はそれぞれ水素同位体の拡散流および電流であり、また、 D 、 C 、 μ はそれぞれ水素同位体の拡散係数、濃度、化学ポテンシャルである。 ϕ は金属中の電位、 e は素電荷、 σ は電気伝導度、 x は空間座標である。 Z^* は有効原子価と呼ばれ、電位勾配下におかれた水素同位体が示す見かけの原子価を意味する。見かけという意味は、金属中に溶解した水素同位体が、真空中の水素同位体のイオン価数に相当する原子価ではなく伝導電子と水素同位体の相互作用による効果を加えた原子価を示すためこのように呼ばれる。また原子価の名前の通り、電位勾配下では Z^* が正であれば水素同位体は陰極側へ、負であれば陽極側へ駆動力を受ける。

対象としている金属-水素系に理想溶液近似からのずれがある場合、その影響は(1)式の右辺第2項の $(dC/d\mu)$ 項すなわち化学ポテンシャルと濃度の関係に現れる。すなわち、金属中の水素同位体の化学ポテンシャルは μ は活量係数 γ を用いて、

$$\mu = \mu_0 + k_B T \ln \gamma C \quad (3)$$

と表されるから、 $(d\mu/dC)$ 項は、

$$d\mu/dC = (k_B T/C)(1 + d(\ln \gamma)/d(\ln C)) \quad (4)$$

となり、この式の右辺第2項が理想溶液近似からのずれを表す項となる。ここでは、このずれを α とおいて、

$$d\mu/dC = (k_B T/C) \alpha$$

$$(\alpha = (d\mu/dC)/(k_B T/C))$$

と表す。通常、この係数 α は熱力学因子 (thermodynamic factor) と呼ばれ、金属中の水素濃度と水素の平衡分圧の関係あるいはゴルスキー効果の実験データ等から見積もることができる。最終的に、 J_H は、

$$J_H = -D(dC/dx) - eZ^*DC/(\alpha k_B T)(d\phi/dx) \quad (6)$$

と表される。なお、水素同位体の濃度が十分に低く理想溶液近似が成り立つ場合には、 $\gamma = 1$ であるから熱力学因子 α は1となる。

3. 有効原子価 Z^* の測定法

金属中に水素同位体が均一に溶解している状態に電位勾配をかけると、濃度均一であるから濃度勾配を駆動力とする拡散流は生じないが、電位勾配を駆動力とする拡散流が惹起され水素同位体は有効原子価 Z^* の正負に応じて陰極側もしくは陽極側へ拡散し再分布し始める。時間の経過に伴い、金属中に濃度勾配が形成されるので、濃度勾配を駆動力とする通常の拡散流が電位勾配を駆動力とする拡散勾配を打ち消す方向に生じ始める。そして、最終的には両方向の拡散流が釣り合っ、時間的に変化しない定常的な濃度分布が形成される。このような過渡的および定常濃度分布は有効原子価により特徴づけられるので、濃度分布を測定すれば有効原子価を決定することができる。

過渡的な濃度分布は次式で有効原子価と関係づけられる^(3,4)。

$$C(x, t) = C_0 \{ (P/(1-e^{-P}))e^{-Px/L}(1-e^{-t/\tau}) + e^{-t/\tau} \} \quad (7)$$

ここで、

$$P = -eZ^*LE/\alpha k_B T \quad (8)$$

$$\tau = L^2/\pi^2 D \quad (9)$$

であり、 L は試料の長さ、 E は試料に印加された電場である。パラメータ τ は緩和時間と呼ばれ、定常分布が形成されるまでの時間を特徴づけるものであり、拡散係数 D と試料の長さ L によって決まる量である。

また定常分布においては拡散流は見かけ上なくなるので(6)式より次式を得る。

$$eZ^* = (\alpha k_B T / E) (d \ln C / dx) \quad (10)$$

以上のように、過渡的もしくは定常濃度分布を測定すれば、有効原子価を決定することができる。

電界拡散の実験では通常試料に5～10アンペアの電流が流れる程度の電位勾配をかける。電位勾配により惹起される水素同位体の濃度分布は電位勾配が大きい方ほど顕著になり、濃度分布の測定精度は良くなる。しかしその一方、電位勾配を大きくすると電流値が大きくなり、ジュール熱により試料が加熱され、試料の温度を均一に保持することが困難になる。従って、電界拡散により惹起される濃度分布の大きさとジュール加熱の大きさを考慮して、電位勾配の大きさが決められる。試料中に発生したジュール熱は試料両端の電極を通じて逃げるため、試料の加熱は試料の中央部において顕著になる。そのため、通常試料両端の電極にヒーターを取り付け、電極の温度を制御して試料温度の均一化を図る。我々の実験装置の概略図をFig. 1に示す⁽⁵⁻⁷⁾。

従来最も一般的に用いられた濃度分布を測定する方法は試料の電気抵抗の分布を測定して、それを濃度分布に換算するものである。この方法は濃度分布が形成されていく時間経過を測定できるという利点と非破壊的であるため同一試料について電界拡散実験を繰り返し行うことができるという利点がある。しかし、電気抵抗は温度変化が大きいため、試料温度の微小なゆらぎが大きな測定誤差を生じるという欠点を有している。なお、間接的な水素濃度の測定法で信頼性の高い方法にVerbruggen et al.⁽⁸⁾

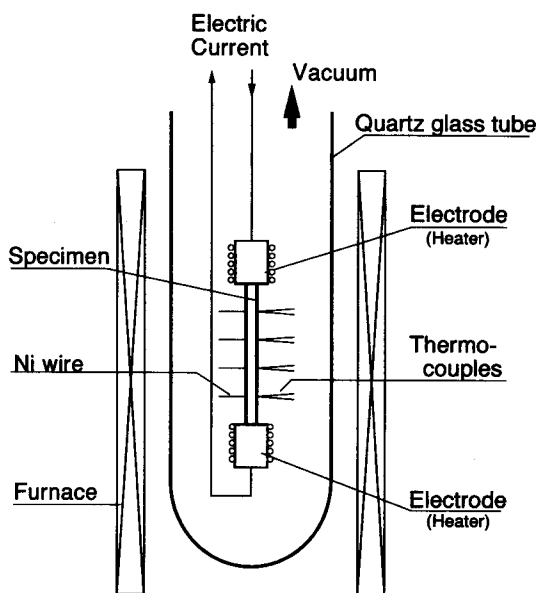


Fig. 1 Schematic diagram of apparatus and specimen arrangement.

On the surface of the specimen, nickel wires are spot welded at four points in order to monitor the electric field, and chromel-alumel thermocouples are spot welded to measure the temperature. The specimen is held between two electrodes which are wound with heaters and set in a quartz glass tube which is connected to a vacuum line. The specimen is heated by an external furnace, and an electric field is imposed on the specimen in the axial direction with a d.c. power supply.

が開発した電気容量法がある。彼らは水素濃度変化に伴う試料寸法変化を電気容量の変化として測定する方法により、信頼性の高いデータを報告している。

試料中の水素濃度分布を精度よく測定する方法として、試料中の水素同位体の定量分析を直接に行うことが考えられる。この方法は直接的ではあるが、試料を破壊してしまうため、水素濃度分布の時間経過を逐次測定するには多大の労力を必要とするという短所がある。しかし定常濃度分布から有効原子価を決定するときにはそれほど多大の労力を要する事無く非常に高い信頼性のある実験データが得られる。その他には、試料中の水素と平衡にある気相の水素ガスの圧力から、水素濃度分布を測定する方法もあるが、この場合は気相と固相が平衡にあることが保証されていなければならないので、試料表面が不純物により汚染されやすい金属においては精度の良い実験データを得ることは困難である。

我々は最近V族遷移金属であるバナジウム、ニオブ、タンタル中の水素同位体について有効原子価の温度依存性と同位体依存性を定常法により測定した⁽⁶⁻⁷⁾。我々の実験の特徴は、有効原子価の測定値の精度に大きな影響を及ぼすと考えられる金属中の水素同位体の濃度を、直接水素同位体の全量を測定することによって決定したことにある。すなわち、水素を試料から高温で真空抽出し、軽水素と重水素については容量法で、また、トリチウムについては真空抽出したあと酸化してトリチウム水にしその放射能を液体シンチレーションカウンターで測定するという方法を採用した。また、有効原子価 Z^* は水素濃度にも依存するので、同位体間の比較が直接できるように試料に溶解させる水素濃度は0.5at%とした。これはできるだけ少ない水素量、すなわち、理想溶液近似が成り立つような水素量で、かつ、十分な実験精度が得られる水素量が必要であることから決定した。なお、トリチウムについては軽水素で希釈したものを用いた。トリチウムと軽水素の混合物を利用した利点として一試料から軽水素とトリチウムの両方の結果を得ることができることが挙げられる。すなわち同一の実験履歴をもつ試料から二つの同位体に関する結果が得られるので、同位体依存性を確認するには有効な手段である。

4. 従来の実験データ

Table 1 に従来報告されている金属中の水素同位体の有効原子価の値をまとめた。水素同位体の有効原子価の報告値には、銀中の場合のように負の値（重水素で-18）となるものから、ニオブ中の場合のように+2を越えるものまで、金属の種類によって広い範囲にわたっている。

また、Fig. 2 ~ Fig. 4 にはV族金属中の水素同位体の有効原子価の従来の報告値および最近我々が測定した結果を示す。これらのデータで我々のデータおよびMishra & Sivertsen^(2,4)のデータは水素同位体濃度を直接分析しており、Verbruggen et al. は前述した電気容量法によるもので、他のデータはすべて電気抵抗法に基づくものである。これらの図からバナジウム、ニオブの場合有効原子価は温度とともに減少し、逆にタンタルの場合には増大するという温度依存性に対する共通の傾向が見られるが、報告値のばらつきは

Table 1 Effective valence of hydrogen isotopes in metals.

Metal (group)	Hydrogen isotope (atom ratio)	Temperature (K)	Effective valence Z^*	Reference number
Cu (I)	H (-)	1170-1270	positive	(9) (10)
	H (-)	310-350	negative	(9)
Ag (I)	H ($\leq 1.8 \times 10^{-6}$)	790-980	-6.8	(11)
	D ($\leq 1.8 \times 10^{-6}$)	750-980	-18	
Y (III)	H ($\leq 1.1 \times 10^{-2}$)	1050-1220	-0.9 to -0.26	(12)
Ti (IV)	T ($+H 6 \times 10^{-2}$)	-	+2.2	(13)
Zr (IV)	H (4.6×10^{-3})	570	negative	(14)
	T ($+H 5 \times 10^{-2}$)	-	+2.0	(13)
V (V)	H, D (0.25)	720-1070	+1	(15) (16)
	H (9.1×10^{-3})	320-520	+1.6 to +1.4	(17)
	D (1.2×10^{-2})		+1.8 to 1.5	
	(5.4×10^{-2})		+0.97 to +1.1	
	H (0.01~0.023)	RT	+1.2	(18)
	D (0.013~0.024)	RT	+2.0	
	H (3×10^{-3})	310-480	+1.9 to +1.7	(19)
	D (1.2×10^{-2})		+2.0 to 1.7	
H (1×10^{-2})	270-520	+1.6 to +1.3	(8)	
H (3×10^{-3})	270-440	+1.9 to +1.4	(20)	
Nb (V)	H, D (≤ 0.6)	720-1070	+1	(15) (16)
	H (3.9×10^{-3})	320-520	+2.6 to +2.4	(17)
	(1.9×10^{-2})		+1.8 to +1.7	
	D (4.6×10^{-3})	370-520	+2.1 to +1.9	
	(9.0×10^{-3})	320-520	+2.0 to +1.7	
	H (0.01-0.023)	RT	+1.8	(18)
	D (0.01-0.023)	RT	+2.0	
	H (1×10^{-2})	270-520	+2.1 to +1.2	(8)
H (2.2×10^{-3})	240-370	+3.5 to +2.0	(21)	
Ta (V)	H, D (≤ 0.32)	720-1070	+1	(15) (16)
	H (≤ 0.1)	300	+2.5	(22)
	H (0.006-0.025)		-5 to +5	(23)
	H (13×10^{-2})	320-520	+0.22 to 0.68	(17)
	(2.9×10^{-2})		+0.17 to +0.59	
	D (7.3×10^{-3})		+0.22 to +0.53	
	H (0.01-0.05)	RT	-0.05 to +0.2	(24)
	D (0.005-0.1)	RT	0 to +0.55	
H (1×10^{-2})	320-520	+0.35 to +0.7	(8)	

Table 1 (continued)

Metal (group)	Hydrogen isotope (atom ratio)	Temperature (K)	Effective valence Z^*	Reference number
Fe (VIII)	H ($\leq 6 \times 10^{-5}$)	710-820	+0.24 to +0.29	(25) (26)
	D	740-810	+0.42 to +0.43	
	H	870-1120	positive	(9) (27)
	H	310-350	negative	(9)
Ni (VIII)	H ($\leq 3 \times 10^{-4}$)	720-900	+0.67 to +0.57	(25) (26)
	D	750-920	+0.84 to +0.74	
	H	310-350	negative	(9)
	H	970-1270	positive	
Pd (VIII)	H ($\leq 2.8 \times 10^{-2}$)	455-513	+0.4 to +0.55	(28)
	H ($\leq 1.6 \times 10^{-2}$)	520-620	+0.54	(29)
	D ($\leq 1.0 \times 10^{-2}$)		+0.51 to +0.59	
	H, D ($\leq 4.0 \times 10^{-2}$)	420-1070	+0.3 ~ +0.7	(30)(31)(32)
	H ($\leq 8.2 \times 10^{-3}$)	970	+0.44	(33) (34)
	D		+0.35	(35)

大きいことがわかる。同位体依存性に関しては、各研究者によって異なる結果が報告されていることがある。例えばFig. 3に見られる通り、ニオブの場合には、Erckmann & Wipf⁽¹⁷⁾は $Z^*(H) > Z^*(D)$ という結果であるのに対し、Peterson & Jensen⁽¹⁸⁾は逆の $Z^*(H) < Z^*(D)$ という結果を報告している。また、タンタルの場合にもFig. 4に見られる通り、Erckmann & Wipf⁽¹⁷⁾は $Z^*(H) >$

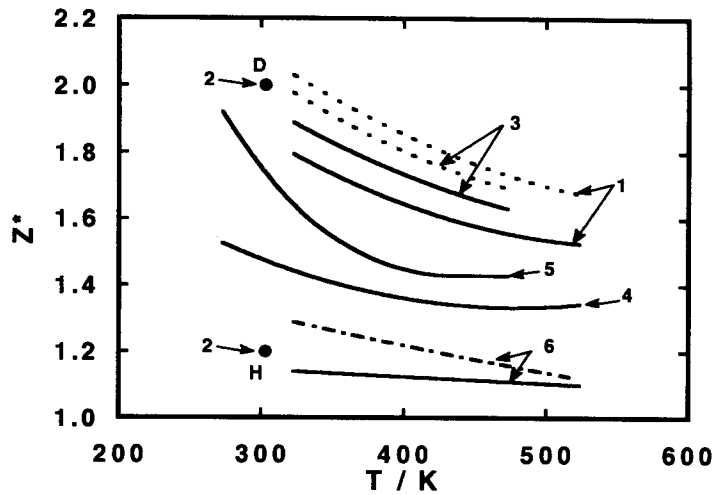


Fig.2 Effective valence of hydrogen isotopes in vanadium. Solid lines represent effective valence for protium, dotted lines for deuterium, and dot-dash-lines for tritium.
 1. Erckmann & Wipf⁽¹⁷⁾ ($C_H \rightarrow 0, C_D \rightarrow 0$),
 2. Peterson & Jensen⁽¹⁸⁾ ($C_H: 0.01 \sim 0.023, C_D: 0.013 \sim 0.024$)
 3. Pine & Cotts⁽¹⁹⁾ ($C_H=0.003, C_D=0.012$)
 4. Verbruggen et al.⁽⁸⁾ ($C_H=0.01$)
 5. Nakajima et al.⁽²⁰⁾ ($C_H=0.003$)
 6. Hashizume et al. ($C=0.005$)

$Z^*(D)$ と報告しているのに対し, Mishra & Sivertsen⁽²⁴⁾はこれとは逆の報告をしている。

これらの他研究者による報告値と我々の測定結果を比較してみる。まず, バナジウムの場合, 我々の結果は温度依存性については報告値と同じ傾向を示しているが, やや全体的に小さい, 有効原子価の値が小さい原因としては, 濃度依存性が大きい場合が考えられる。そこで, 比較的实验値の信頼性の高い Verbruggen et al.⁽⁸⁾と同じ水素濃度 (1at%) で実験を試みた。その結果, 1at%での有効原子価 Z^* の値 (423Kで $Z^*=1.36$)は0.5at%の場合 (423Kで $Z^*=1.16$)よりも大きく Verbruggen et al.⁽⁸⁾の報告 (425Kで $Z^*=1.32$)に近いものであった。なお, 1at%の結果は熱力学因子 α の値を考慮した。このことからバナジウムの場合, 有効原子価に大きな濃度依存性があり, 本研

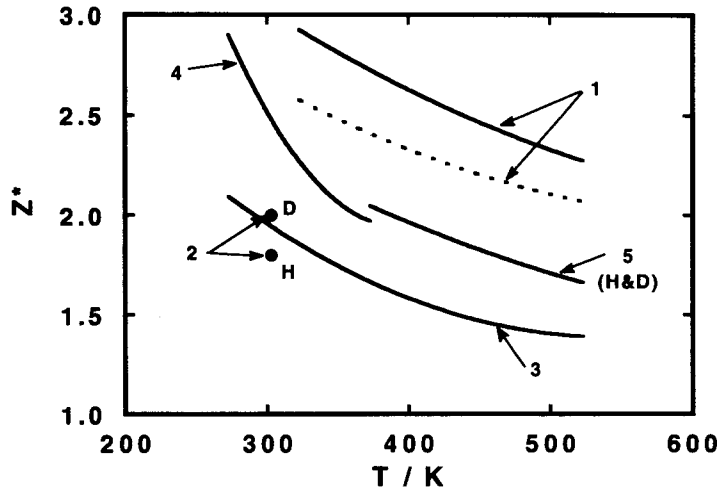


Fig.3 Effective valence of hydrogen isotopes in niobium. Solid lines represent effective valence for protium, and dotted lines for deuterium.
 1. Erckmann & Wipf⁽¹⁷⁾ ($C_H \rightarrow 0, C_D \rightarrow 0$),
 2. Peterson & Jensen⁽¹⁸⁾ ($C_H: 0.01 \sim 0.023, C_D: 0.013 \sim 0.023$)
 3. Verbruggen et al.⁽⁸⁾ ($C_H=0.01$)
 4. Pusch et al.⁽²¹⁾ ($C_H=0.0022$)
 5. Hashizume et al.⁽⁶⁾ ($C=0.005$)

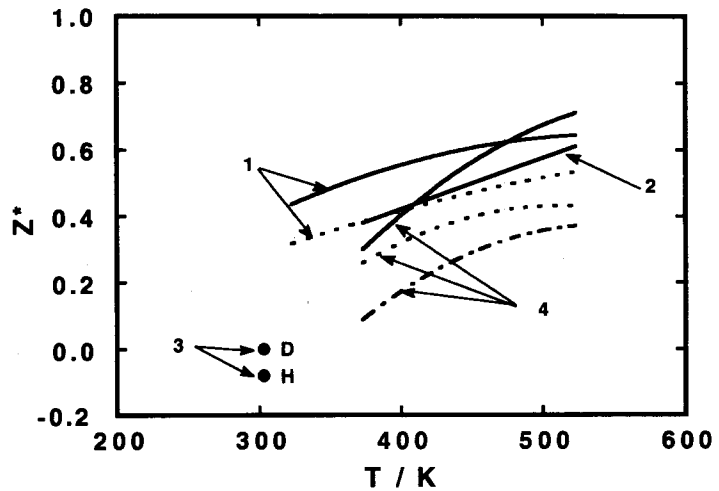


Fig.4 Effective valence of hydrogen isotopes in tantalum. Solid lines represent effective valence for protium, dotted lines for deuterium, and dot-dash-lines for tritium.
 1. Erckmann & Wipf⁽¹⁷⁾ ($C_H \rightarrow 0, C_D \rightarrow 0$),
 2. Verbruggen et al.⁽⁸⁾ ($C_H: 0.01$)
 3. Mishra & Sivertsen⁽²⁴⁾ ($C_H \rightarrow 0, C_D \rightarrow 0$)
 4. Hashizume et al.⁽⁷⁾ ($C=0.005$)

究が低濃度の実験であったため比較的小さな有効原子価の値が得られたものと判明した。本総説ではこれ以上濃度依存性について触れないが有効原子価の性質として比較的低濃度領域でも濃度依存性が顕著に現れたものとして注目される。一方、同位体依存性に関しては本研究では僅かながらトリチウムの有効原子価が軽水素の値より大きかった。これは Erckmann & Wipf⁽¹⁷⁾が軽水素と重水素について報告していた同位体依存性の傾向 $Z^*(D) > Z^*(H)$ と一致するものである。

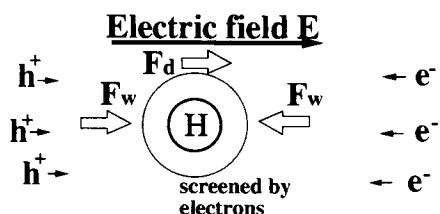
ニオブについては、Fig. 3に見られる通り本研究で得られた軽水素と重水素の Z^* の値は他の研究者の報告値の範囲内にあり、また、温度依存性についても同様の傾向が見られた。ただし、明確な同位体依存性は確認されなかった。従来、Erckmann & Wipf⁽¹⁷⁾は $Z^*(H) > Z^*(D)$ 、一方、Peterson & Jensen⁽¹⁸⁾は $Z^*(H) < Z^*(D)$ と相反する同位体依存性を報告していた。この両者の同位体依存性の食い違いの原因は明確ではないが、両者の実験温度および水素濃度が異なることから単純には比較できないことに加えて水素濃度の定量性にも問題があったため、この様に相反する結果が報告されていたのではないかと考えられる。

タンタルの場合、Fig. 4に見られる通り、軽水素と重水素の Z^* の値は温度依存性を含めて他研究者の報告値とほぼ同じ傾向を示している。同位体依存性については $Z^*(H) > Z^*(D)$ という結果を報告していたErckmann & Wipf⁽¹⁷⁾と同じであった。ただ、ここで注意したいのは、軽水素と重水素で Z^* の温度依存性に違いがあるため、300K程度の低い温度では同位体依存性の関係は逆転し、Mishra & Sivertsen⁽²⁴⁾が報告していた $Z^*(H) < Z^*(D)$ という結果が予想されることである。すなわち、両者の同位体依存性に関する結果は必ずしも矛盾せず、この両者の同位体依存性の違いは実験温度の違いによるものと考えられる。

5. 有効原子価 Z^* の原子論的解釈

5. 1 直接原子価と摩擦原子価

水素同位体を溶解した金属に電場を印加した時、水素同位体にかかる駆動力は外部電場 E による直接的な静電力 F_d (direct force) および間接的に働く電流との摩擦力 F_w (wind force) からなると考えられる。この様子をモデル的にFig. 5に示す。ここで、水素同位体が外部電場に対して示す原子価を直接原子価 Z_d (direct valence)、水



電界による駆動力 F

$$F = F_d + F_w$$

F_d : 電場から直接受ける力

F_w : キャリアから受ける力

$$F = eZ^*E \quad Z^*: \text{effective valence}$$

$$F_d = eZ_dE \quad Z_d: \text{direct valence}$$

$$F_w = eZ_wE \quad Z_w: \text{wind valence}$$

$$Z^* = Z_d + Z_w$$

Fig. 5 Schematic diagram of direct force and wind force exerted on hydrogen isotope in metal.

素同位体と電流との摩擦力を静電相互作用に換算したときの原子価を摩擦原子価 Z_w (wind valence) として定義すると、次の関係が得られる。

$$F = F_a + F_w = (Z_a + Z_w) eE \quad (11)$$

従って、電界拡散実験から求められる有効原子価 Z^* は次のように表される。

$$Z^* = Z_a + Z_w \quad (12)$$

水素同位体と電流との摩擦力の大きさは電流値に比例すると考えられるので、摩擦力 F_w は電流値 J_e もしくは試料の抵抗値 ρ を用いると次のように書ける。

$$F_w = KeJ_e = KeE / \rho \quad (13)$$

ここで、 K は比例定数、 e は素電荷、 E は外部電場である。

(12)および(13)式から有効原子価 Z^* は試料の抵抗値 ρ と次式で関係づけられる。

$$Z^* = Z_a + K / \rho \quad (14)$$

試料の抵抗値は顕著な温度依存性を有するので、実験的に決定された有効原子価の温度依存性を抵抗の温度依存性によるものと仮定すると、有効原子価 Z^* を直接原子価 Z_a と摩擦原子価 Z_w に分離することができる。このような解析は Verbruggen et al.⁽⁸⁾ により既に V 族金属中の軽水素に対して

行われており、 Z^* vs $1/\rho$ のプロットは良い直線性を示すことが報告されている。本実験データを用いて同様なプロットをしたものを Fig. 6 にまとめてある。図に見られるように実験データは良い直線関係を示している。なお、図中の直線は最小自乗法によって決定したものである。この解析より決定された Z_a と K の値を Table 2 にまとめておく。また、

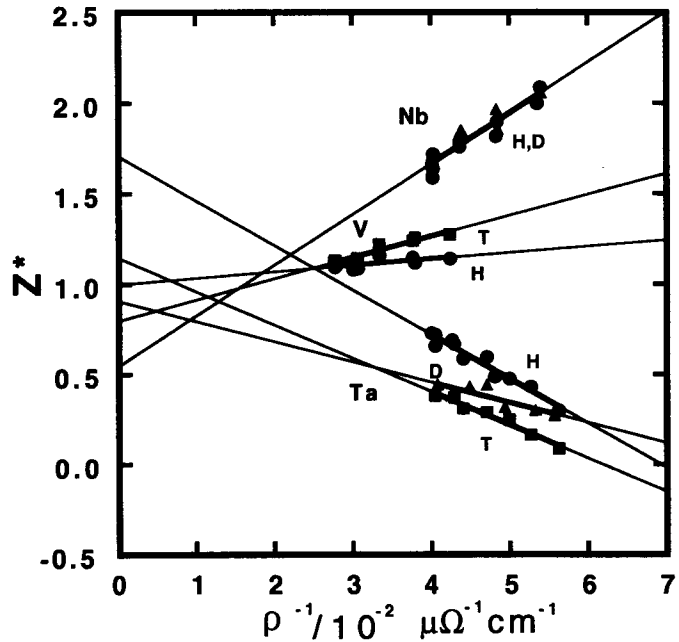


Fig. 6 Plot of effective valence vs. inverse of resistivity.

Table 2 Parameters obtained from the Z^* vs. $1/\rho$ plots

Metal	V		Nb	
Isotope	H	T	H	D
Z_d	1.00 ± 0.20	0.80 ± 0.12	0.52 ± 0.13	0.59 ± 0.13
K ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	4 ± 3	11 ± 2	28 ± 3	27 ± 3

Metal	Ta		
Isotope	H	D	T
Z_d	1.70 ± 0.11	0.91 ± 0.15	1.15 ± 0.10
K ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	-24 ± 2	-11 ± 3	-19 ± 2

Parameters reported by Verbruggen et al.⁽⁸⁾

Metal	V	Nb	Ta
Isotope	H	H	H
Z_d	1.11 ± 0.1	0.44 ± 0.1	1.23 ± 0.1
K ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	9.9 ± 1	26 ± 2.5	-16 ± 1.5

比較のためにVerbruggen et al.⁽⁸⁾の軽水素に関する報告値も同時に引用してある。軽水素に対する本解析結果を彼らの結果を比較してみると、ほぼ同様の結果であるので以後軽水素に関するデータは両者を区別しては議論しない。これらの結果で重要な点は直接原子価 Z_d が必ずしも+1にはなっていないことである。誤差を考えると0.8~1.2の間にある Z_d はほぼ+1と解釈して問題ないと思われるが、ニオブの0.5という値は明らかに+1からはずれた値と言える。また、タンタル中の軽水素の Z_d がVerbruggen et al.⁽⁸⁾の場合も本研究結果も+1より大きくなっているのは注目すべきである。また摩擦原子価 Z_w の大きさを表す K の値にバナジウムとタンタルで明らかな同位体依存性が見られるが、その大きさの順序は必ずしも同位体の質量数の順序とはなっていないことも注目される。

以上のような Z_d と Z_w の特徴をまとめると次のようになる。

- (1) 直接原子価 Z_d が必ずしも+1ではない。ニオブの場合0.5、タンタル中の軽水素の場合1.7となっている。
- (2) タンタルの場合を除いて、直接原子価 Z_d に同位体依存性が見られない。
- (3) ニオブの場合を除いて、摩擦原子価 Z_w に同位体依存性が見られる。

- (4) タンタルの場合を除いて、有効原子価 Z^* の同位体依存性は摩擦原子価 Z_w の同位体依存性を反映したものとなっている。

5. 2 直接原子価 Z_d および摩擦原子価 Z_w の原子論的解釈

金属中に溶解した水素同位体の直接原子価 Z_d は、水素同位体が外部電場と直接静電相互作用するときを示す原子価であるから、この Z_d の値はイオン伝導体との類推からいえばイオンの価数に相当することになる。金属中に水素原子同位体が溶解するとき水素同位体原子のもつ1s電子は金属の持つ電子と結合状態を作る、すなわち、バンドを形成するものと考えられる⁽³⁶⁾。そして、水素原子核のまわりには伝導電子が集まり、水素原子核の持つ電界を遮蔽 (screening) すると考えられる。この伝導電子による遮蔽の効果が水素同位体の直接原子価にどのように反映されるかが従来からの論争の的である。Bosvieux & Friedel⁽³⁷⁾は遮蔽は完全であり、水素同位体の直接原子価は0であるとの理論を展開し、彼らに同調する研究発表もいくつかなされた⁽³⁸⁻⁴⁰⁾。一方、Bosvieux & Friedel⁽³⁷⁾の理論は平衡論に基づくものであり、金属中に電流が存在する場合には遮蔽は考える必要がないとする理論も何人かの研究者によって提案された⁽⁴¹⁻⁴⁴⁾。また、両者の中間を考え、直接原子価は0と+1の間の値となるとする理論も提案されている^(45, 46)。上記のV族金属中の実験結果に基づき、以上の3つの考え方を検討してみると、少なくとも直接原子価が0であるとする理論は否定できると考えられる。その根拠として、タンタル中の水素同位体の有効原子価が温度上昇と共に増加していく実験事実が挙げられる。温度上昇と共に金属の格子振動による伝導電子の散乱は激しくなるので、温度上昇と共に水素同位体に対する伝導電子の摩擦力 (wind force) は小さくなるはずである。それにも関わらず、有効原子価が温度と共に増加していくのは、直接原子価が0ではない証拠と考えられる。

しかしながら、直接原子価が1であるのか、もしくは0と1の間の値となるのかについては、実験結果からすぐには結論は下せない。 Z^* vs $1/\rho$ の直線的なプロットを $1/\rho \rightarrow 0$ に外挿した時、タンタル中の軽い水素の場合は直接原子価は1よりかなり大きな値となってしまう、物理的に不合理な結果が得られてしまう。従って、(14)式を Z_d および K を一定として $1/\rho \rightarrow 0$ に外挿することは必ずしも妥当ではないと考えられる。直接原子価が1以上の値とならないためには Z^* vs $1/\rho$ のプロットが高抵抗領域で直線からずれる必要がある。従って Z^* vs $1/\rho$ のプロットにおいて直線性が抵抗値 ρ のどのくらいの領域まで成立しているかが問題となる。そのためには、有効原子価の温度依存性をさらに高温領域まで測定することが必要になるが、通常行われている測定法では300°C位で水素同位体が試料から漏れてしまうので、高抵抗の測定は困難である。

Brouwer & Griessen⁽⁴⁷⁾は高抵抗領域で有効原子価 Z^* を測定するために試料温度を上げるのではなく、合金化した試料を用いる方法を採用した。彼らはバナジウムとニオブの合金中の軽水素の有効原子価を定常法によって測定し、 Z^* が組成あるいは抵抗値に無関係に

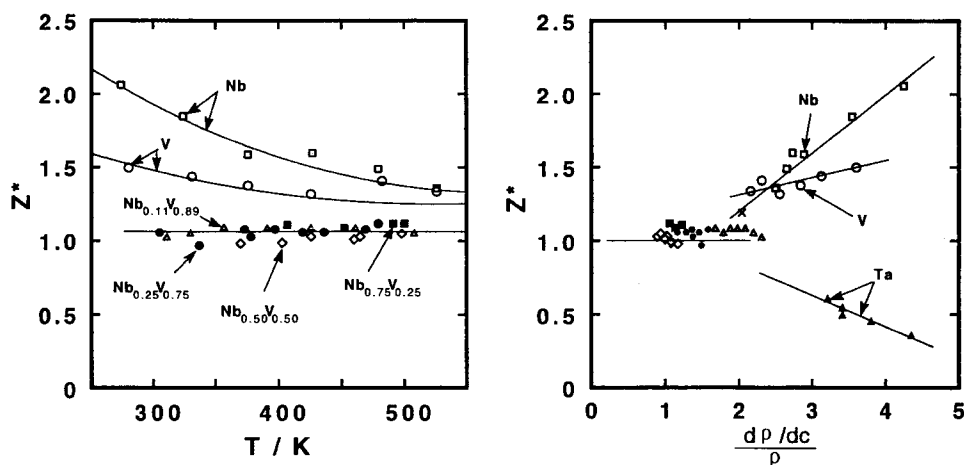


Fig. 7 Effective valence Z^* for the $Nb_{1-x}V_x$ alloys and pure V, Nb and Ta. These figures are quoted from Ref. 47

ほぼ+1であるという結果を得ている。彼らが合金中の $1/\rho$ 有効原子価のに対するプロットを純粋なバナジウム、ニオブ、タンタルの場合と比較した結果をFig. 7に引用してある。図に見られるように、純粋な金属中の有効原子価は高抵抗領域で直線からずれて水平になり、直接原子価が1になるような傾向を示している。彼らはこの結果から伝導電子によるプロトンの遮蔽は高抵抗領域では全く存在しないと結論している。これらの結果および従来の理論をふまえて、彼らは高抵抗領域では有効原子価は1となり、直接原子価そのものとなるが、低抵抗領域では伝導電子によるプロトンの遮蔽は存在しており、 $\rho \rightarrow 0$ の極限では遮蔽は完全に行われ、直接原子価は0となると考えるべきだとしている。Lodder^(48, 49)はこのBrouwer & Griessen⁽⁴⁷⁾の成果をもとにして、抵抗値依存有効原子価 (sample-resistivity-dependent effective valence) という理論を提案し、伝導電子による遮蔽効果が試料の抵抗値に依存するという直接原子価の理論モデルを提唱している。

彼らの理論は直接原子価に関する従来の相反する理論を矛盾なく両立させるもので非常に合理的なものであるが、遮蔽の程度と試料の抵抗値との関係が定量的に与えられていないので、現段階では実際のデータに適用してその妥当性を判断することはできない。しかし、タンタルの本実験のデータはこの式の妥当性と関連して非常に重要であると思われる。タンタルの場合、(14)式の単純な $1/\rho \rightarrow 0$ の外挿により得られた重水素およびトリチウムの直接原子価はほぼ1となっており、単純な外挿で問題がないように思われる。一方、軽水素の場合には直接原子価が1.7という1より大きな値となっており、Brouwer & GriessenおよびLodderが主張するように高抵抗領域で有効原子価が1であるなら、 Z^* vs $1/\rho$ のプロットは軽水素の場合のみ直線から大きくずれてくるはずである。この予測は伝導電子による水素原子核の静電的遮蔽に同位体依存性が大きく効いてくることを意味しており、

Table 3 Comparison of theoretical and experimental values of Z_w at 375K.

Metal	V			Nb	
Isotope	H	D	T	H	D
Experimental	0.15 ± 0.1		0.40 ± 0.1	1.5 ± 0.2	1.5 ± 0.2
Theoretical*	0.17	0.19		1.78	1.75

Metal	Ta		
Isotope	H	D	T
Experimental	-1.3 ± 0.1	-0.6 ± 0.2	-1.0 ± 0.1
Theoretical*	-0.56	-0.59	

*Data reported by van Ek and Lodder^(5,3).

伝導電子の遮蔽効果を評価する際の有力な情報になると考えられる。

次に、摩擦原子価 Z_w について従来から提案されているモデルをもとに実験で評価された Z_w の特徴について議論を進めたい。

摩擦原子価 Z_w を考える上で、2つのモデルが提案されていた。一つは、弾道モデル (ballistic model)^(5,0, 5,1)、もう一つは分極場モデル (charge-polarization model)^(3,7, 5,2-5,4)である。前者のモデルは直感的にも理解しやすいモデルで、伝導電子が外部電場より得た運動量の増加分を水素同位体による散乱によって水素同位体に渡し、これが摩擦力 F_w として生じると考える。しかしながらこのモデルは単純すぎて実験結果を説明できないことがある。V金属の場合すべてホール係数が正であることから、主たる電流担体は正孔 (hole) であると考えられる。よって、このモデルでは摩擦力 F_w は陰極方向を向き、 Z_w の符号は正となるはずであるが、タンタルの実験結果はこれに反し Z_w の値は負である。

一方、後者のモデルは、水素同位体による電子の散乱によって水素同位体のまわりに非対称な電子の密度分布を生じ、正電荷を持つ水素原子核は散乱で生じた電子密度の高い方に引力すなわち摩擦力 F_w を受けることになると考えるものである。このモデルは、金属のバンド計算に基づき、実際に Z_w を算出することができるという特徴を持つ。van Ek & Lodder^(5,2-5,4)は、その手法に基づいた計算を行い、軽水素と重水素について Z_w を算出した。Table 3に彼らの報告している結果と我々の研究で得られた結果を比較、掲載しておく。表に見られる通り、理論的に得られた Z_w の符号すなわち Z_w の符号すなわち Z^* の温度依存性についてはその傾向を再現しているものの、同位体依存性に関してはタンタル中の軽水素のように実験値と大きな違いが見られるものもある。なお、彼らによれば、 Z_w の符号の違い、すなわち、バナジウムとニオブで $Z_w > 0$ となり逆にタンタルで $Z_w < 0$ となるのは、バナジウムとニオブの場合水素同位体による電子の散乱によって陰極側に電子密度の高い領

域ができ、タンタルの場合には陽極側の電子密度が高くなるためと説明している。

最後に残された問題はタンタル中の軽水素の Z^* を始めとした同位体依存性の解釈である。タンタル中の軽水素について、 Z_w に理論値との間に大きな差があること、および、タンタル中の軽水素の Z_a が不自然に大きな値を取ることは、相互に関連があることを示すものかもしれない。このようなタンタル中の軽水素の実験結果は、有効原子価 Z^* を直接原子価 Z_a と摩擦原子価 Z_w に分離する(14)式において、Brouwer & Griessen⁽⁴⁷⁾およびLodder^(48, 49)が主張したように Z_a を定数としてではなく変数として取り扱う必要があるか、あるいは、(14)式の K の値を変数として取り扱う必要があることを示していると考えられる。いずれにせよ、タンタル中の軽水素の Z_a が不自然に大きな値を取るという結果は、(14)式において水素の質量効果が全く考慮されていなかったことが原因であり、今後、この質量効果（水素原子核の量子論的效果）を含めた Z^* の理論的展開が必要であると考えられる。

6. おわりに

金属中に溶解した水素同位体の電界拡散現象は工学的にも非常に重要であるとともに、金属中の伝導電子と水素同位体の相互作用の観点からも非常に興味深いものである。しかし、その理論的解釈は未だ非常に不十分なものであり、今後の発展に待つ所が大きい。特に、同位体依存性に関する実験データは有効原子価の原子論的解釈にとって重要な手掛かりになると思われるので同位体依存性に関する実験データの蓄積が強く望まれる所である。

参考文献

- 1) D.D. Fitts: Nonequilibrium Thermodynamics, McGraw-Hill, New York (1962).
- 2) S.R. de Goot: Thermodynamics of Irreversible Processes, North-Holland, Amsterdam (1963).
- 3) S.R. de Goot: Physica, 7 (1942) 699.
- 4) J.A. Bierlein: J. Chem. Phys., 23 (1955) 10.
- 5) 橋爪, 川畑, 松本, 堤, 藤井, 杉崎: 九州大学総合理工学研究科報告, 15 (1993) 9.
- 6) K. Hashizume, Y. Kawabata, K. Matsumoto, N. Tsutsumi and M. Sugisaki: Defect and Diffusion Forum, 95-98 (1993) 329.
- 7) K. Hashizume Y. Kawabata, K. Fujii and M. Sugusaki: J. Alloys Comp., 215 (1994) 71-76.
- 8) A.H. Verbruggen, R. Griessen and D.G. de Goot: J. Phys. F: Met. Phys., 16 (1986) 557.
- 9) V.M. Sidorenko and R.I. Kripyakevich: Sov. Mater. Sci., 5 (1969) 145.
- 10) V.M. Sidorenko, R.I. Kripyakevich and B.F. Kachmar: Sov. Mater. Sci., 5 (1969) 142.

- 11) R.E. Einzinger and H.B. Huntington: *J. Phys. Chem. Sol.*, **35** (1974) 1563.
- 12) O.N. Carlson, F.A. Schmidt and D.T. Peterson: *J. Less-Common Met.*, **10** (1966) 1.
- 13) R. Pietrzak and B. Rozenfeld: *Acta. Phys. Polonica*, **A49** (1976) 341.
- 14) Y. Mishima, S. Ishino and N. Miyazaki: *J. Fac. Eng. Univ. Tokyo*, **A11** (1973) 46.
- 15) J.-F. Mareche, J.-C. Rat and A. Herold: *J. Chem. Phys.*, **73** (1976) 1.
- 16) A. Herold, J.F.Mareche and J.C.Rat: *C.R. Acad. Sc. Paris.*, **273** (1971) 1736.
- 17) V. Erckmann and H. Wipf: *Phys. Rev. Lett.*, **37** (1976) 341.
- 18) D.T. Peterson and C.L. Jensen: *Metall. Trans.* **9A** (1978) 1673.
- 19) D.J. Pine and R.M. Cotts: *Phys. Rev. B.*, **28** (1983) 641.
- 20) H. Nakajima, M.Yoshioka and M.Koiwa: *Acta. Metall.*, **35** (1987) 2731.
- 21) A. Pusch, W. Fenzl and J. Peisl: *J. Less-Common Met.*, **172-174** (1991) 709.
- 22) B.A. Meerisov, G.Ya. Khadzhay and V.I. Khotkevich: *Sov. Phys. Met. Met.*, **39** (1975) 324.
- 23) Yu.K. Ivashina, V.F. Nemchenko and V.G. Charnetskiy: *Sov. Phys. Met. Met.*, **40** (1975) 97.
- 24) B. Mishra and J.M. Sivertsen: *Metall. Trans.*, **14A** (1983) 2255.
- 25) R.A. Oriani and O.D. Gonzalez: *Trans. Met. Soc. AIME*, **239** (1967) 1041.
- 26) R.A. Oriani: *Scripta Met.*, **10** (1976) 813.
- 27) V.M. Sidorenko and R.I. Kripykevich: *Sov. Mater. Sci.*, **4** (1968) 244.
- 28) C. Wagner and G. Heller: *Z. Phys. Chemie.*, **B46** (1940) 242.
- 29) J. Knaak and W. Eichenauer: *Z. Naturforsch.*, **23a** (1968) 1783.
- 30) A. Herold and J.-C. Rat: *Bull. Soc. Chim France*, **1** (1972) 80.
- 31) A. Herold: *C.R. Acad. Sci. Paris*, **243** (1956) 806.
- 32) J.-F. Mareche, J.-C. Rat and A. Herold: *J. Chem. Phys.*, **72** (1975) 697.
- 33) A. Herold and J. C. Rat: *C.R. Acad. Sci. Paris*, **271** (1970) 701.
- 34) J.F. Mareche, J.-C. Rat and A. Herold: *C.R. Acad. Sci. Paris*, **275** (1972) 661.
- 35) J.F. Mareche, J.-C. Rat and A. Herold: *C.R. Acad. Sci. Paris*, **281** (1975) 449.
- 36) C.D. Gelatt, Jr., H. Ehrenreich and J.A. Weiss: *Phys. Rev. B*, **17** (1978) 1940.
- 37) C. Bosvieux and J. Friedel: *J. Phys. Chem. Solids*, **23** (1962) 123.
- 38) M. Gerl: *Z. Naturforsch.*, **26A** (1971) 1.
- 39) L. Turban, P. Nozieres and M. Gerl: *J. Phys. (Paris)*, **37** (1976) 159.
- 40) L. Turban and M. Gerl: *Phys. Rev. B*, **13** (1976) 939.
- 41) R. Landauer and J.W.F. Woo: *Phys. Rev. B*, **10** (1974) 1266.
- 42) L.J. Sham: *Phys. Rev. B*, **12** (1975) 3142.
- 43) R.S. Sorbello and B. Dasgupta: *Phys. Rev. B*, **16** (1977) 5193.

- 44) W.L. Schaich: Phys. Rev. B, **19** (1979) 620.
- 45) R. Landauer: Phys. Rev. B, **14** (1976) 1474.
- 46) R.S. Sorbello: Phys. Rev. B, **31** (1985) 798.
- 47) R.C. Brouwer and R. Griessen: Phys. Rev. Lett., **62** (1989) 1760.
- 48) A. Lodder: Physica A, **158** (1989) 723.
- 49) A. Lodder: J. Phys.: Cond. Matt., **3** (1991) 399.
- 50) V.B. Fiks: Sov. Phys. Solid State, **1** (1959) 14.
- 51) H.B. Huntington and A.R. Grone: J. Phys. Chem. Solids, **20** (1961) 76.
- 52) J. van Ek and A. Lodder: J. Phys.: Cond. Matt., **3** (1991) 7307.
- 53) J. van Ek and A. Lodder: J. Phys.: Cond. Matt., **3** (1991) 7331.
- 54) J. van Ek and A. Lodder: J. Alloys Comp., **185** (1992) 207.