

冷間圧延したPd中の水素トラップの一考察

坂本 芳一*・田原 成年*
高尾 慶蔵*

The Hydrogen Trapping in Cold Rolled Palladium

by

Yoshiichi SAKAMOTO, Narutoshi TABARU and Keizo TAKAO

(Department of Materials Science and Engineering, Faculty
of Engineering, Nagasaki University, Nagasaki 852)

From the diffusivity and solubility data of hydrogen in both annealed and as cold rolled Pd measured by the electrochemical permeation method, it could be discussed that the major source of the more reduced diffusivity and/or the more enhanced solubility of hydrogen in the cold rolled Pd than the annealed one is the hydrogen trapping at dislocations and the surrounding stress fields.

The free energy change of the hydrogen trapping reaction evaluated by the metal-hydrogen solid solution model increased with increasing the cathodic current densities, i.e., the hydrogen concentration directly beneath the cathodic surface. The hydrogen concentration dependence of diffusivity in the cold rolled Pd is attributed to the variation in magnitude of the binding energy of the trapped hydrogen. The energy values in Pd are larger than the average hydrogen-dislocation binding energies in α -iron and/or nickel.

The hydrogen concentration in a cylindrical volume around an edge dislocation increases the solubility of hydrogen in the metal at a dislocation density of $6.9 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ estimated from the measurement of X-ray line broadening by about 1.2 to 2.7.

I. 結 言

前報¹⁾で電気化学的透過法を用いて焼鈍および冷延Pd中の水素の拡散係数および陰極表面直下の水素濃度(以下、便宜上、溶解、吸蔵量と呼称する)に及ぼす水素導入時の陰極電流密度の影響および温度依存性を検討した。

その結果、焼鈍Pd中の拡散係数(D)の陰極電流密度による変化は小さいが冷延Pd中のそれは陰極電流密度に依存し、陰極表面直下の水素の溶解、吸蔵量(C)

とともに大約 $D \propto C^{0.38-0.43}$ の関係で増大することがわかった。この拡散係数の水素濃度依存性は、従来報告されている溶解度データ^{2),3)}を用いて、拡散の駆動力として化学ポテンシャル勾配を考慮した非理想固溶体中の拡散モデル⁴⁾では説明が困難であった。つまり、このモデルによれば水素濃度の増大とともに水素原子相互間に斥力が増すか、あるいは水素と溶解、吸蔵サイト間に吸引力が強まることになり、拡散係数はむしろ水素濃度とともに減少することになる。

昭和57年4月28日受理

*材料工学科

この水素濃度依存性は転位などの格子欠陥を含んだ冷延 Pd において顕著であることから、水素のトラップ反応の自由エネルギー変化の差異に関係しているように考えられる。つまり同一トラップ密度においても水素濃度によって水素とトラップサイト間の結合エネルギーに差異があるように考えられる。

また同一陰極電流密度での冷延 Pd 中の拡散係数は焼鈍 Pd 中のそれよりも小さく、一方溶解、吸蔵量は冷延 Pd 中の方が焼鈍 Pd 中のそれよりも大きい。この水素溶解の結果は気相法による測定結果⁶⁾と類似しており、冷間加工した Pd 中の溶解量の増大は転位の周りの応力場内における水素溶解のモデル^{6),7)}によって考察されている。

本研究では 2 元系固溶体の自由エネルギーのモデル⁸⁾に準拠して冷延 Pd 中の水素のトラップ反応の自由エネルギー変化およびそのエンタルピー変化、すなわち水素の結合エネルギーを前報¹⁾に示したデータを用いて導出し、拡散係数の水素濃度依存性を考察することとし、次いでトラップサイトについては刃状転位の周りの応力場内の水素溶解のモデル^{6),7)}によって検討することとした。

II. 実験方法

考察に用いた水素の拡散係数および溶解量のデータは前報¹⁾に示したものと同一である。

冷延 Pd 中の転位密度の評価は CuK α X 線を用いて、その回折線の半価幅を測定し、先ず次式⁹⁾

$$\left(\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}\right)^2 = \frac{1}{\langle D \rangle^2} + 16\langle \epsilon \rangle^2 \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2 \quad (1)$$

によって微視的格子歪 $\langle \epsilon \rangle$ を求め、次いで Williamson-Smallmann の式¹⁰⁾、 $\rho_{ws} = 16.1\langle \epsilon \rangle^2/b^2$ によって転位密度 ρ_{ws} を評価した。ここで β は $\beta^2 = B^2 - b_0^2$ であり、 B は冷延 Pd の半価幅、 b_0 は標準試料のそれで、ここでは焼鈍 Pd の半価幅を用いた。 $\langle D \rangle$ は微細粒子径である。なおバーガース・ベクトルの大きさ b は $b = 2.75 \times 10^{-10}$ m である。

III. 水素トラップ反応の解析

先ず、単位体積中に溶媒原子と考える格子間侵入サイトの数を N_L 個および溶質原子としての全水素原子の数を N_H 個とする金属-水素固溶体を考える。次いで水素原子に対して低いエネルギーサイトであり、トラップになるサイトの数を $N_L \cdot \phi$ 個とし、正常なサイトの数を $N_L(1-\phi)$ 個とするような系を考える。ここでトラップサイト比 ϕ は $0 < \phi < 1$ である。したがって

トラップサイトは冷間加工によって特別に形成されるものではなく、冷間加工時に導入された転位の周りの応力場のように歪んだ八面体空隙とみなす。

いま $N_{H,L}$ 個の水素原子が正常なサイトに位置し、 $N_{H,tr}$ 個の水素原子がトラップサイトに位置している」とすると、

$$N_{H,L} + N_{H,tr} = N_H \quad (2)$$

$$\text{そして} \quad \left(\frac{\partial N_{H,L}}{\partial N_{H,tr}}\right)_{N_L} = -1 \quad (3)$$

したがって、このような固溶体における水素原子の自由エネルギー G_H^r は次式で表わされる。

$$G_H^r = N_{H,L} \cdot \bar{H}_{H,L} + N_{H,tr} \cdot \bar{H}_{H,tr} - T(N_{H,L} \cdot \bar{S}_{H,L}^0 + N_{H,tr} \cdot \bar{S}_{H,tr}^0) - T \cdot S^c \quad (4)$$

ここで $\bar{H}_{H,L}$ 、 $\bar{H}_{H,tr}$ ：正常サイトおよびトラップサイトに水素原子 1 個を溶解、吸蔵させる際の部分エンタルピー、 $\bar{S}_{H,L}^0$ 、 $\bar{S}_{H,tr}^0$ ：それに相当する部分過剰エントロピー、 S^c ：配置のエントロピーで次式で表わされる。

$$S^c = k \ln \frac{(N_L \cdot \phi)!}{(N_L \cdot \phi - N_{H,tr})! N_{H,tr}!} \cdot \frac{[N_L(1-\phi)]!}{[N_L(1-\phi) - N_{H,L}]! N_{H,L}!} \quad (5)$$

正常サイトおよびトラップサイトにおける水素の平衡分配の条件は次式で与えられる。

$$\mu_H^r = \left(\frac{\partial G_H^r}{\partial N_{H,tr}}\right)_{N_H} = 0 \quad (6)$$

それゆえに次式を得る。

$$\frac{N_L(1-\phi) - N_{H,L}}{N_L \cdot \phi - N_{H,tr}} \cdot \frac{N_{H,tr}}{N_{H,L}} = \exp\left(-\frac{\Delta \bar{G}_H}{kT}\right) \quad (7)$$

ここで、 $\Delta \bar{G}_H = \bar{H}_{H,tr} - \bar{H}_{H,L} - T(\bar{S}_{H,tr}^0 - \bar{S}_{H,L}^0) = \Delta \bar{H}_H - T \cdot \Delta \bar{S}_H^0$ 。なお(7)式は著者¹¹⁾が以前に求めたものと同一である。

溶解量のデータより、 $N_H/N_L \ll 1$ であるので、 $N_L \cdot \phi \gg N_{H,tr}$ および $N_L(1-\phi) \gg N_{H,L}$ とおける。それゆえに(7)式は $N_{H,tr}/N_{H,L} = [\phi/(1-\phi)] \exp(-\Delta \bar{G}_H/kT)$ となる。さらに正常サイトにおける $N_{H,L}$ は冷延 Pd 中にも共存していると考えられるのでトラップサイトが存在しないと仮定した焼鈍 Pd で測定した $N_{H,L}$ は次のように補正される。 $N_{H,L} = N_{H,L}(N_L - N_L \cdot \phi)/N_L = N_{H,L}(1-\phi)$ 、 $N_{H,tr} = N_H - N_{H,L} = N_H - N_{H,L}(1-\phi)$ 。

ここで水素溶解量を $\theta^r = N_H/N_L$ 、 $\theta^{ann} = N_{H,L}/N_L$ と定義する。いま結晶粒界、不純物などの影響は考えていないので Pd の場合、 $N_L = 6.79 \times 10^{28}$ 個 \cdot m $^{-3} = 1.13 \times 10^9$ mol \cdot m $^{-3}$ となる。それゆえに(7)式は mol 単位で(8)式に書き換えられる。

$$\frac{\theta^r}{\theta^{ann}} = 1 - \phi \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta \bar{G}_H}{RT}\right) \right] \quad (8)$$

(8)式を変形すると次式を得る。

$$T^2 \left(\frac{\partial \Delta(T)}{\partial T} \right) = \phi \cdot \Delta \bar{H}_H \exp \left(-\frac{\Delta \bar{H}_H}{RT} \right) \exp \left(\frac{\Delta \bar{S}_H^0}{R} \right) \quad (9)$$

ここで $\Delta(T) = \theta^{tr}/\theta^{ann}$ である。

一方、Fickの第1法則より焼鈍Pd中の水素拡散のフラックスは $J^{ann} = -D(\partial \theta^{ann}/\partial x)$ 、冷延Pd中のそれは $J^{tr} = -D^{tr}(\partial \theta^{tr}/\partial x)$ で表わされ、トラップ反応が可逆的であるとすると両者は等しくなければならない。この条件は前報¹⁾のFig.5からみてほぼ妥当である。

したがって(8)式と類似したDとD^{tr}との関係式は(10)式で与えられる。

$$\frac{D}{D^{tr}} = 1 - \phi \left[1 - \exp \left(-\frac{\Delta \bar{G}_H}{RT} \right) \right] \quad (10)$$

それゆえ、(8)、(10)式からトラップサイト比 ϕ をパラメーターとして水素トラップ反応の自由エネルギー $\Delta \bar{G}_H$ を評価することができる。さらに(8)、(10)式において $\Delta \bar{G}_H$ 値と焼鈍材中の水素の溶解熱 ΔH_c と拡散の活性化エネルギー ΔH_D との関係は次式で与えられる。

$$\theta^{tr} = \theta^{ann} \exp \left(-\frac{\Delta H_c}{RT} \right) \cdot \left\{ 1 - \phi \left[1 - \exp \left(-\frac{\Delta \bar{G}_H}{RT} \right) \right] \right\} \quad (8')$$

$$D^{tr} = \frac{D_0 \exp \left(-\frac{\Delta H_D}{RT} \right)}{1 - \phi \left[1 - \exp \left(-\frac{\Delta \bar{G}_H}{RT} \right) \right]} \quad (10')$$

ここで θ^{ann} は溶解時のエントロピー項であり、 D_0 は拡散の振動数因子である。

IV. 結果および考察

1. 水素トラップ反応の自由エネルギー変化

(8)および(10)式で表わされる水素トラップ反応の自由エネルギー変化 $\Delta \bar{G}_H$ に及ぼす陰極電流密度の影響を前報¹⁾のTable 1, 2に示した拡散係数および溶解量のデータを用いて温度307Kにて調べた結果をFig.1に示す。

同一陰極電流密度ではトラップサイト比が増すにつれて $\Delta \bar{G}_H$ 値は増大し、また同一トラップサイト比では陰極電流密度の増加とともに $\Delta \bar{G}_H$ 値は同様に増大して、トラップ水素はより不安定になる。また同一 i_c 値において $\Delta \bar{G}_H$ 値に及ぼす温度の影響を調べた結果、温度の上昇とともに $\Delta \bar{G}_H$ 値は大きくなりトラップ水素は不安定になる。なお(10)式から算出した $\Delta \bar{G}_H$ 値の方が(8)式からの場合よりも僅かに大きいことは部分的に不可逆的なトラップ反応あるいは測定誤差などによるものと考えられる。

次に(9)式によってトラップ反応のエントロピー変化 $\Delta \bar{H}_H$ を評価するために、一例として陰極電流密度 i_c

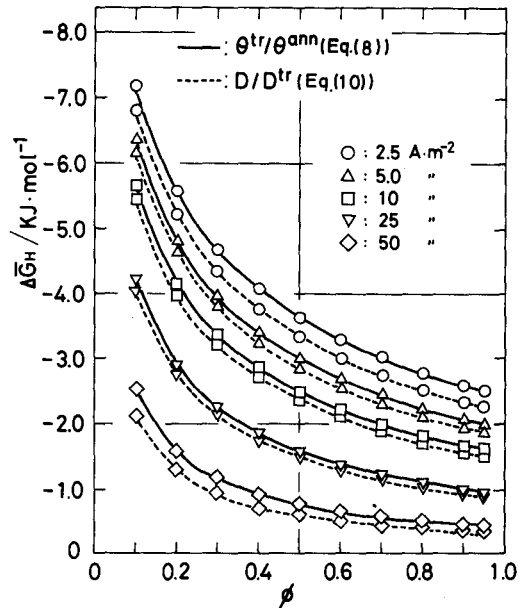


Fig. 1 Relation between the hydrogen trapping free energy change $\Delta \bar{G}_H$ and trap site ratio ϕ for as cold rolled Pd at 307 K.

$= 10 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ の場合について求めた $\ln T^2(\partial \Delta(T)/\partial T)$ vs $1/T$ の関係をFig.2に示す。 $\Delta \bar{H}_H$ 値は $\Delta \bar{H}_H = -3.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と算出され、トラップ反応のエントロピー変化 $\Delta \bar{H}_H$ 値、つまり水素とトラップサイト間の結合エネルギーは結果的には前報¹⁾のTable 2に示した冷延Pdと焼鈍Pd中の水素の溶解熱の差となる。 $\Delta \bar{H}_H$ 値に及ぼす陰極電流密度の影響については、 i_c 値の増加とともに $\Delta \bar{H}_H = -4.35 \sim -3.47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と増

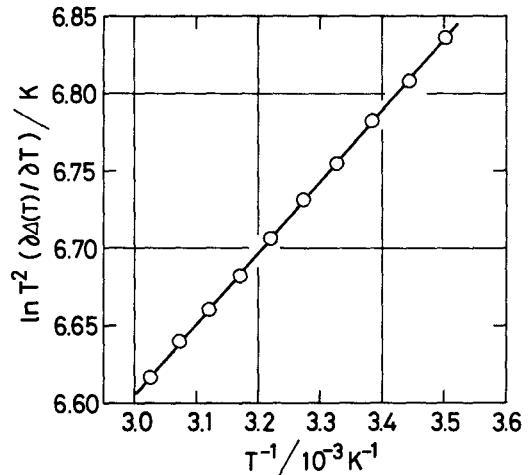


Fig. 2 Relation between $\ln T^2(\partial \Delta(T)/\partial T)$ vs. T^{-1} for as cold rolled Pd at $i_c = 10 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$.

大する。

したがって陰極表面直下の水素濃度が高いほどトラップ水素はエネルギー的に不安定となる。つまり水素濃度の増大とともに水素とトラップサイト相互間の吸引力が弱まるために水素の拡散速度が増大するものと考えられる。それゆえ拡散係数の水素濃度依存性はトラップ反応の自由エネルギー変化の差異から説明可能である。

ここで冷間加工した鉄中の水素のトラップ反応の ΔG_H 値が約 $-26.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1(11,12)}$ および冷間圧延した Ni の場合のそれが約 $-7.53 \sim -13.39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1(11)}$ であることを考えると Pd 中の水素のそれは可成り大きく、水素とトラップサイト間の結合力は小さいことがわかる。

2. 刃状転位の周りの応力場内への水素溶解

次にトラップサイトは具体的にどんな位置で、どんな形状、寸法であるか、またそのトラップ密度はどの位であるかを知ることは一般的には困難であり、トラップサイト比 ϕ は厳密には評価し得ない。ここでは II に示した方法によって転位密度 ρ_{ws} を評価することによってトラップサイト比 ϕ を検討してみる。

Fig. 3 に $(\beta \cos \theta/\lambda)^2$ vs $(\sin \theta/\lambda)^2$ のプロットを示す。冷延 Pd 中の転位密度は $\rho_{ws} = (6.9 \pm 1.4) \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ と算出される。いまこれらの転位密度が全て刃状成分であると仮定して Chou-Li^(6,7) の水素溶解に関する弾性論を考慮した熱力学的取扱いを行なってみる。

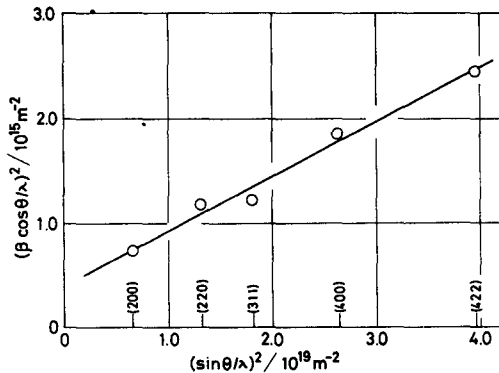


Fig. 3 $(\beta \cos \theta/\lambda)^2$ vs. $(\sin \theta/\lambda)^2$ for as cold rolled Pd.

一般に熱力学の関係より金属-水素固溶体においても水素の部分モル体積 \bar{V}_H は(11)式で表わされるとする。

$$\left(\frac{\partial \mu_H}{\partial P}\right)_T = \bar{V}_H \quad (11)$$

ここで μ_H は水素の化学ポテンシャルで $\mu_H = \mu_{H,0} + RT \ln C_H$ であり、P は圧力である。それゆえ次式が成り立つ。

$$\left[\frac{\partial \ln \left(\frac{C_{H,\sigma_h}}{C_{H,0}}\right)}{\partial \sigma_h}\right]_T = \frac{\bar{V}_H}{RT} \quad (12)$$

ここで C_{H,σ_h} : 静水圧 σ_h の領域における水素濃度、 $C_{H,0}$: $\sigma_h = 0$ の領域における水素濃度である。(12)式を積分すると(13)式が得られる。

$$C_{H,\sigma_h} = C_{H,0} \exp\left(\frac{\bar{V}_H \cdot \sigma_h}{RT}\right) \quad (13)$$

また刃状転位の周りの応力成分は円柱座標を用いると点 (r, θ, z) においては次式で与えられる。

$$\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = \frac{\sigma_{zz}}{2\nu} = -\frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\sin \theta}{r} \quad (14)$$

ここで、G: 剛性率、b: バーガース・ベクトルの大きさ、 ν : ポアソン比、 θ : 刃面に關しての角度である。さらに(14)式に相当する静水圧は次式で表わされる。

$$\sigma_h = -\frac{1}{3}(\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta} + \sigma_{zz}) = \frac{Gb(1+\nu)}{3\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\sin \theta}{r} \quad (15)$$

したがって(15)式を(13)式に代入して積分すると、転位の周りの応力場内における水素の平均溶解量が求まる。

いま転位芯の部分への水素の溶解を考慮しない場合の転位の周りの応力場内における水素の平均溶解量は(16)式で表わされる。

$$\overline{C_{H,\sigma_h}} = \frac{\int_0^L \int_0^{2\pi} \int_{r_0}^{r_\infty} C_{H,0} \exp\left(\frac{Gb(1+\nu)\sin \theta \bar{V}_H}{3\pi(1-\nu)rRT}\right) r dr d\theta dL}{\int_0^L \int_0^{2\pi} \int_{r_0}^{r_\infty} r dr d\theta dL} \quad (16)$$

(16)式を変形し、整理すると(17)式を得る。

$$\frac{\overline{C_{H,\sigma_h}}}{C_{H,0}} = 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{K}{r_\infty}\right)^2 \ln \frac{r_\infty}{r_0} + \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{K}{r_0}\right)^{2m+2} \cdot \frac{1}{r_\infty^2} \cdot \frac{1}{r_0^{2m}} \cdot \frac{(m+1)(2m+1)}{m[(m+1)!]^2} \quad (17)$$

ここで $\overline{C_{H,\sigma_h}}$: 転位芯からの位置 (θ, r) における静水圧 σ_h の応力場内における平均水素溶解量、 $C_{H,0}$: 転位の応力場が存在しない場合の溶解量で、ここでは焼鈍 Pd のそれとした。L: 転位線の平均長さ、 r_0 : 転位芯の半径で、 $r_0 = n_0 b$ 、 r_∞ : 転位の応力場が作用している距離で、 $r_\infty = n_\infty b$ 。また本研究では剛性率は $G = 51.09 \text{ GPa}^{(4)}$ 、ポアソン比 ν は $\nu = 0.375^{(4)}$ 、水素の部分モル容積は $\bar{V}_H = 1.65 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1(15)}$ (at 298 K) の値を用いることとした。

(16)式は転位芯における水素溶解を無視した場合であるが、現実には転位芯の部分は水素に対してエネルギー的に最も安定であると考えられる。Bockris ら⁽⁷⁾ によれば転位芯の部分の平均溶解量は(18)式で与えられ

る。

$$\bar{C}_c = \pi r_0^2 L C_{H_0} \cosh \left[\frac{Gb(1+\nu)\bar{V}_H}{3\pi(1-\nu)r_0RT} \right] \quad (18)$$

したがって転位芯を考慮した場合は(16)式の分子に上式 \bar{C}_c が付加され、その結果として溶解量の比、 $\overline{C_{H,\sigma_n,c}}/C_{H_0}$ は次式で表わされる。

$$\frac{\overline{C_{H,\sigma_n,c}}}{C_{H_0}} = 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{K}{r_0} \right)^2 \ln \frac{r_\infty}{r_0} + \left(\frac{r_0}{r_\infty} \right)^2 \cosh \left(\frac{K}{r_0} \right) + \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{K}{2} \right)^{2m+2} \cdot \frac{1}{r_0^2} \cdot \frac{1}{r_0^{2m}} \cdot \frac{(m+1)(2m+1)}{m!((m+1)!)^2} \quad (19)$$

$$\text{ここで } K = \frac{Gb(1+\nu)\bar{V}_H}{3\pi(1-\nu)RT} \quad (20)$$

(17)および(19)式において温度298 K, 転位芯の半径 $r_0 = 1b \sim 5b$ の場合について溶解量の比 $\overline{C_{H,\sigma_n}}/C_{H_0}$ および $\overline{C_{H,\sigma_n,c}}/C_{H_0}$ を n_∞ に対してプロットした曲線を Figs. 4, 5 に示す。

同図には転位密度 ρ と n_∞ との間に近似的に $\rho = 1/4(n_\infty b)^2$ の関係があるとして転位密度を示した。Fig. 4 に示した転位芯を考慮しない場合の理論式(17)の溶解量の比は Fig. 5 に示した転位芯を考慮した場合の理論式(19)式に比べて同一 n_∞ 値では約10~20%小さいこと

がわかる。ここで実測値と比較してみる。温度298 Kにおける実測の溶解量の比は i_c 値によって異なるが $\theta^*/\theta^{ann} = 1.2 \sim 2.7$ の範囲にあり、これらの値は(17)および(19)において $r_0 = 1b$ と仮定すると、転位密度は大約 $\rho = 2 \times 10^{14} \sim 2 \times 10^{15} m^{-2}$ に相当する。

したがって上述のようにX線回折法で実測した冷延Pdの転位密度が $\rho_{ws} = (6.9 \pm 1.4) \times 10^{14} m^{-2}$ であることを考えると転位芯を考慮した場合も、考慮しない場合も転位芯の半径が $r_0 = 1b$ の場合、前報¹⁾の Table 2 に示した実測の溶解量の比は理論式のそれと最もよく近似する。しかし、実測値と理論式との比較において理論式で転位芯を考慮しない方がよいか(式(17)), あるいは転位芯を考慮した方がよいか(式(19))はその差異が小さいために明らかでない。しかし現実には転位芯の部分は水素に対してエネルギー的に最も安定であると考えられるので、以下転位芯の部分を考慮した理論式(19)について考察を進める。現実的には転位芯に近いほど水素の溶解、吸蔵量は大きいので水素が有効にトラップされている応力場の距離は可成り小さいと考えられる。いま仮りにその有効半径を $r_\infty = 15nm$ とし

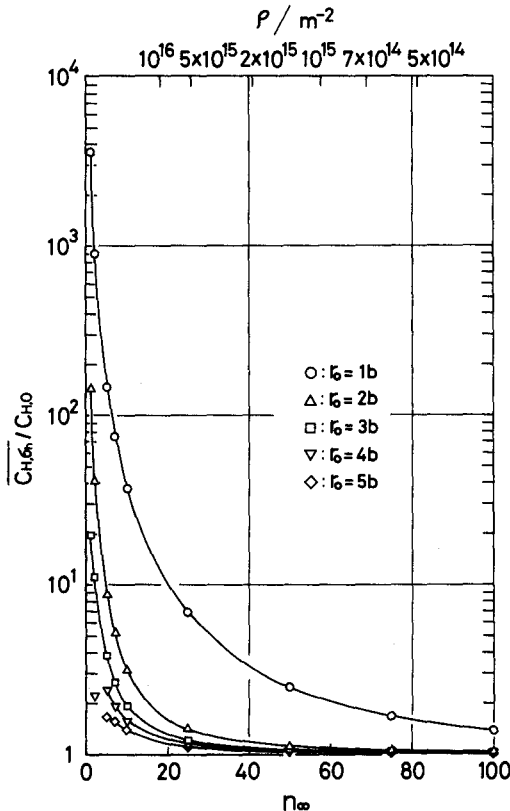


Fig. 4 $\text{Log } \overline{C_{H,\sigma_n}}/C_{H_0}$ vs. n_∞ for different $r_0 = n_0 b$ values at 298 K.

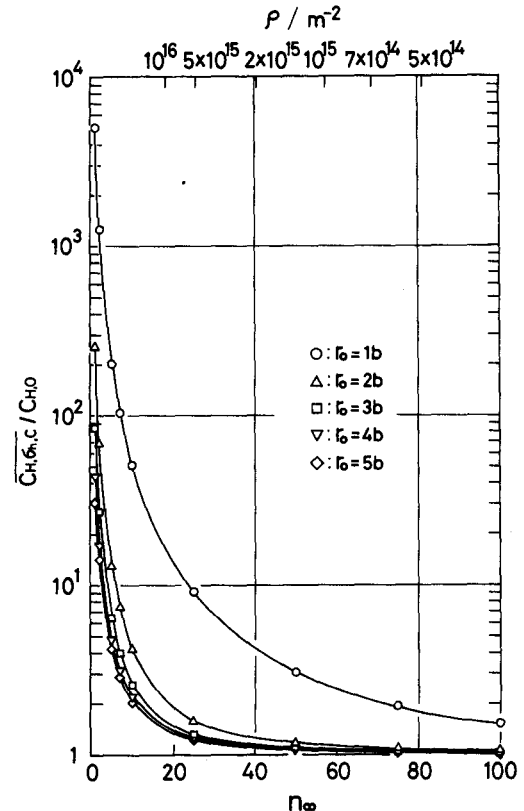


Fig. 5 $\text{Log } \overline{C_{H,\sigma_n,c}}/C_{H_0}$ vs. n_∞ for different $r_0 = n_0 b$ values at 298 K.

て、この応力場内の八面体空隙がトラップサイトとして作用するとみなすとそのサイトの数は $N_{tr} = 3.3 \times 10^{28} \text{個} \cdot \text{m}^{-3} = 5.5 \times 10^4 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ となり、トラップサイト比は $\phi = 0.48$ となる。

Flanagan ら⁵⁾ は非常に強く冷間加工した α -Pd チップ (小片) 中の水素の溶解量を気相法で測定しており、同様の考察をしている。その結果、転位芯の部分を考慮しない理論式(17)において転位密度を $\rho = 9 \times 10^{16} \text{m}^{-2}$ およびその転位芯の半径を $r_0 = 2b$ とした場合の理論式に実測の溶解量の比が近似すると報告している。上述のように本考察のトラップサイトのモデルと彼ら⁵⁾ のそれとが何故異なるかについては明らかでないが、結果的には彼ら⁵⁾ が用いた冷間加工 Pd 中の転位密度は本研究のそれよりも約 1 桁以上大きいにも拘わらず溶解量の比は本測定のとほぼ同一であることによる。彼ら⁵⁾ は転位密度の評価方法について明らかに述べておらず、転位密度の評価法あるいは溶解量の測定に問題があると考えられる。

Fig. 6 には(19)式の溶解量の比の温度依存性を転位密度をパラメーターにしてプロットした結果を示す。同図中には陰極電流密度 $i_c = 10 \text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ の実測値¹⁾ を同時に示した。理論式によれば水素の溶解、吸蔵は転位密度の増加とともに漸次、発熱反応の方向になることがわかる。実測の溶解熱は理論式のそれよりも僅かに小さいが定性的に一致している。ここで(19)式において水素の部分モル容積、剛性率およびボアソン比の温度変化は考慮していないが、それらの温度依存性を考

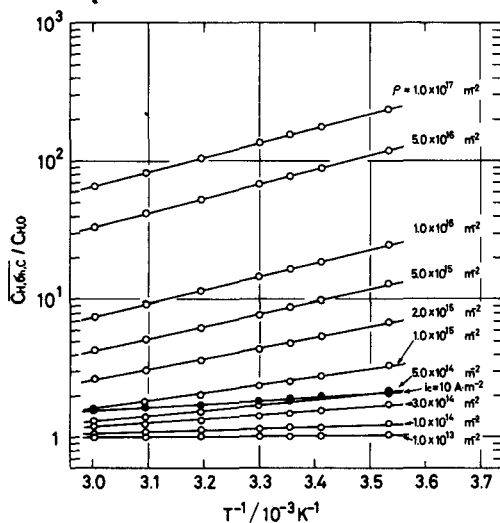


Fig. 6 $\text{Log } \overline{C_{H, \sigma_{n,c}}} / C_{H,0}$ vs. $1/T$ for different dislocation densities.

● : experimental data under $i_c = 10 \text{A} \cdot \text{m}^{-2}$.

てもその影響は小さい。

以上より冷延 Pd 中の水素のトラップサイトは転位芯の部分を考慮し、その半径を $r_0 = 1b$ とした転位の周りの応力場内の八面体空隙と考えることによって定性的に説明できる。

V. 結 言

電気化学的透過法を用いて測定した焼鈍および冷延 Pd 中の水素の拡散係数、陰極表面直下の水素濃度に及ぼす水素導入時の陰極電流密度の影響およびそれらの温度依存性のデータを用いて冷延 Pd 中の水素のトラップ反応について考察した。

その結果、冷延 Pd 中の拡散係数の水素濃度依存性は 2 元系固溶体の自由エネルギーのモデルに準拠して求めた水素のトラップ反応の自由エネルギー変化の差異によって説明できる。つまり水素濃度とともに水素-トラップサイト間の結合エネルギーが増大することに起因している。

また水素のトラップサイトは刃状転位の芯の部分を考慮し、その半径を $r_0 = 1b$ とした転位の周りの応力場内の八面体空隙と考えることによって定性的に説明し得る。

参考文献

- 1) 坂本 芳一, 田原 成年: 日本金属学会誌, **45** (1981), 1048.
- 2) J. F. Lynch, J. D. Clewley, T. Curran and T. B. Flanagan: *J. Less-Comm. Met.*, **55** (1977), 153.
- 3) R. Burch: *Trans. Faraday Soc.*, **66** (1970), 736.
- 4) 例えば, 笛木和雄, 北沢宏一共訳, P. G. Shewmon: “固体内の拡散”, p. 136, コロナ社 (1976).
- 5) T. B. Flanagan and J. F. Lynch: *J. Less-Comm. Met.*, **49** (1976), 25.
- 6) Y. T. Chou and J. C. M. Li: “Proc. of Symposium on the Interaction between Dislocation and Point Defects”, Harwell (1968).
- 7) J. O'M. Bockris, W. Beck, M. A. Genshaw, P. K. Subramanyan and F. S. Williams: *Acta Met.*, **19** (1971), 1209.
- 8) S. W. Stafford and R. B. McLellan: *Acta Met.*, **22** (1974), 1463.
- 9) C. N. J. Wagner and E. N. Aqua: “Advances in X-Ray Analysis”, vol. 7 (1963), 46.
- 10) G. K. Williamson and R. E. Smallmann: *Phil. Mag.*, **1** (1956), 34.

- 11) Y. Sakamoto and A. Miura : Reports of Fac. of Eng., Nagasaki Univ., No.13 (1979), 109.
- 12) R. Gilala : Trans. AIME., **239** (1967), 1574.
- 13) Y. Sakamoto and J. Eguchi : "Proc. of the 19th Japan Congress on Materials Research", (1976), p.91. Soc. of Mater. Sci., Japan.
- 14) K. A. Gschneider : "Solid State Phys.," **16** (1964), 275.
- 15) B. Baranowski, S. Majchrzak and T. B. Flanagan : J. Phys., F : Metal Phys., **1** (1971), 258.