

# 電析 Ni-P 非晶質合金における水素の拡散

増井 寛二・為政 博史\*・丸野 重雄

材料開発研究施設

(1983年9月3日受理)

## Diffusion of Hydrogen in Electro-deposited Ni-P Amorphous Alloys

Kanji MASUI, Hiroshi TAMEMASA and Shigeo MARUNO

Materials Research Lab.

(Received September 3, 1983)

Hydrogen diffusion in electro-deposited Ni-13.6wt%P (23.0at%P) amorphous alloy were studied at temperatures from 0°C to 150°C with a electrochemical method (0-70°C) using potentiometer and with a hot vacuum-extraction method (70-150°C). Diffusion coefficient of hydrogen in the amorphous Ni-P alloy were compared with the data obtained from crystallized Ni-13.6wt%P alloy and pure Ni. The results are summarized as follows; (1) The diffusion coefficient of hydrogen in electro-deposited Ni-13.6wt%P amorphous alloy is larger about 2.5 times than that of hydrogen in the Ni-P alloy crystallized by heat-treatment. (2) The data of diffusion fitted to an Arrhenius-type equation, and the activation energy and pre-exponential constant for hydrogen diffusion were derived from their temperature coefficient.

$$D = D_0 \exp(-E/RT)$$

$$D_0 = 1.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}, E = 8.6 \text{ kcal/mol ; pure Ni}$$

$$D_0 = 6.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}, E = 5.7 \text{ kcal/mol ; electro-deposited Ni-13.6\%P amorphous alloy}$$

$$D_0 = 4.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}, E = 6.5 \text{ kcal/mol ; electro-deposited Ni-13.6\%P alloy crystallized by heating.}$$

### 1. 緒 言

非晶質金属中における各種原子の拡散挙動は、近距離秩序 (SRO) は有するが長距離秩序 (LRO) は持たない非晶質構造の特異性という観点から興味ある問題である。また、非晶質金属の熱的構造緩和にともなうその特性の大きな変化が、非晶質金属を構成する原子の拡散と密接に関連していることから、非晶質金属の拡散挙動は重要な問題であろう。しかしながら、非晶質金属は熱的準安定状態にあり、温度上昇とともにその構造緩和 (ガラス転移→相分離→結晶化) を起こすため、従来の実験方法による拡散現象の研究は著しく困難である。そのため直接非晶質金属中の元素の拡散係数、活性化エネルギーなどを求めた例は少なく<sup>1,2)</sup> しばしば内部摩擦<sup>3)</sup> クリープ<sup>4)</sup> 結晶化<sup>5,6)</sup> などの間接的データから拡散のデータを類推する仕事なされている。それに対し、ここで取り上げた水素原子の拡散の問題に関しては、比較的低温においても水素原子は金属中で大きい拡散係数を

持つため、従来法によっても非晶質金属の構造緩和を起こすことなく十分な精度でその拡散に関するデータを求めることが可能である。このような非晶質金属中における水素の拡散については、非晶質構造に直接対応した現象として学問的興味を持たれるが、同時に最近非晶質合金 (LaNi<sub>5</sub> 等)<sup>7)</sup> が水素貯蔵合金として注目されていることから、実用的にも重要である。

本研究で電析 Ni-P 非晶質合金を実験対象として取り上げた理由は、次のような利点があることによる。(i) 電析 Ni-P 非晶質合金の熱的構造緩和について詳しく調べられている<sup>8,9)</sup> この合金は200°C以下で熱的構造緩和がほとんど認められないことと、単相の結晶相が低温短時間の熱処理 (300°C, 30 min) で得られる利点を持つ。(ii) Ni-P 非晶質合金の構造に関する詳しい報告がある<sup>10)</sup> (iii) 本実験で必要な大面積 (7 cm × 8 cm) の厚い (最大300 μm) 試料が容易に得られる。

水素の拡散係数は、試料からの水素の放出速度の減衰 (decay) 曲線をポテンショスタットを用いて測定する電気化学的方法 (0°C ~ 70°C) と、試料からの放出水素

\* 金属工科学学生 (現、田中貴金属工業)

による真空容器の圧力の増加 (build up) 曲線を測定する真空ガス抽出法 (70℃～150℃) を併用して、0℃～150℃の温度範囲で測定した。

## 2. 試料および実験方法

### 2-1 試料作製

Ni-13.6wt%P (23.0at%P) 電析非晶質合金は、ワット氏浴 ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  245 g/l,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  45 g/l,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  30 g/l) を基本浴とし、垂リン酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ) を 10 g/l 添加して電析した。電析条件は浴温 60℃, 電流密度 5 A/dm<sup>2</sup> 一定とし、7 cm × 8 cm の銅板上に厚さが約 100 μm (通電時間 300 min) になるように調節した。なお銅基板はクロム酸・硫酸混液で溶解除去した。比較試料として、同電析合金を 300℃ 30 min 真空中で熱処理し単相の準安定多結晶相にしたもの、ならびに従来水素拡散に関する報告が多く見られる<sup>11)</sup> Ni 板 (99.45%, 厚さ 30, 99, 295 μm) を使用した。

試料の水素添加は 0.2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 5 mg  $\text{As}_2\text{O}_3$  水溶液を用い、水素化物を生成しないように 50℃, 12 hr, 電流密度 2.13 mA/cm<sup>2</sup> の条件で行なった。

### 2-2 測定装置および測定法

0℃～70℃の温度域では、水素の拡散はポテンショスタットを用いる通常の電気化学的方法で測定した。試料表面の電極電位を適当なアノード電位 (本実験では +0.100 V vs. SCE) に保持することにより、内部より試料表面に拡散してきた水素原子を遅滞なく酸化させ、こ

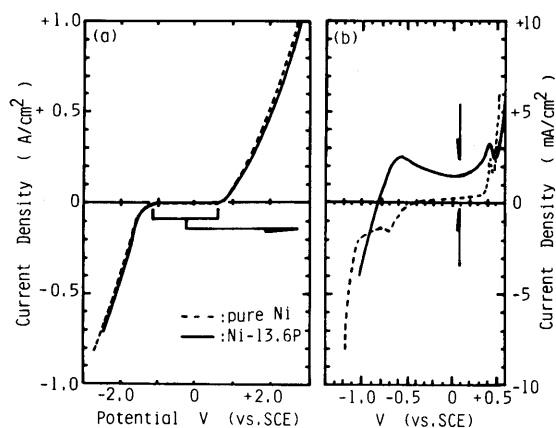


Fig. 1 (a) Potentiodynamic polarization curves for the pure Ni and Ni-13.6wt%P alloy in 0.2N NaOH aqueous solution at 20°C. (sweep rate: 2mV/sec). (b) The detail of the part denoted by the arrow mark in fig.1(a).

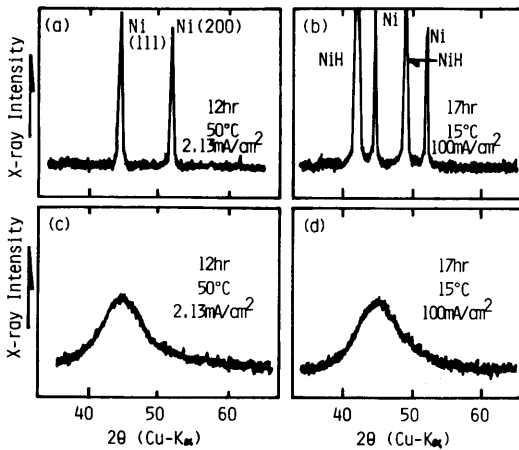
の反応速度をアノード電流として測定した。アノード電解液には、Ni や Ni 合金をほとんど腐食しない 0.2 N NaOH 水溶液を用いた。Fig.1 に、NaOH 溶液中において試料の表面電位をカソード側からアノード側に走査して得られた分極曲線(a)と、水素拡散測定時に採用した電極電位付近の拡大分極曲線(b)を示す。Ni と Ni-P 合金のアルカリ溶液中での分極挙動は、細部を除き良く類似している。大きな反応は Pourbaix の電位-PH 図に示されるように<sup>12)</sup> -1.1 V 以下での水素発生反応と +0.9 V 以上での酸素発生反応であり、それ以外に顕著な反応は認められない。特に矢印で示した電極電位 (+0.100 V) 付近では、そのアノード電流が小さくかつ微小電位変化による電流変化が少ない。従って試料表面電位を +0.100 V に保持することにより、水素原子の酸化以外の反応にともなう残余電流を著しく小さくできる。

70℃～150℃の温度域では、以前に報告した水素溶解度測定装置を用い<sup>13)</sup> 水素添加した試料からの放出水素による真空容器の圧力上昇速度をピラニゲージで測定して、水素の拡散係数を求めた。水素ガスに対するピラニゲージの圧力校正は、水銀マクレオードゲージにより行なった。

## 3. 実験結果および考察

### 3-1 試料への水素添加条件の検討

電解法により Ni に水素を添加する際、その条件により水素化物を生成することが報告されている<sup>14)</sup> そのような水素化物の生成は、金属内部や表面でのマイクロクラックの形成をもたらすことや、水素拡散に先行して水素化物の熱分解反応が必要なことなどにより、水素拡散挙動を調べるうえで障害になり得る。そこで最初に水素化物を生成しない電解条件を検討した。Ni の水素化物生成に関する羽木の報告<sup>14)</sup> を参考にして、電解液温度 (15～50℃) 電流密度 (2.13～100 mA/cm<sup>2</sup>) および電解時間 (12～35 hr) の影響をみた。水素化物の確認は X 線回折法で行なった。結果の 1 部を Fig.2 に示す。Ni の水素化物は熱的に不安定であり、そのため高温小電流密度の電解条件ほど水素化物の生成が少ないと予測される。純 Ni 板の場合、50℃ 2.13 mA/cm<sup>2</sup> 12 hr の電解条件では fcc Ni の (111) および (200) 回折線が認められるのみであり(a), その表面は鏡面状態を保った。一方、15℃ 100 mA/cm<sup>2</sup> 17 hr の電解条件では、Ni 板の表面は黒色化し、Janko<sup>15)</sup> により報告された面心立方構造 (Ni H<sub>0.7</sub>) の強い回折線が、fcc Ni の回折線と同時に認められる(b)。Ni-P 非晶質合金の場合、50℃ 2.13 mA/cm<sup>2</sup> 12 hr の電解条件では 2θ = 45° にピークを持つ散漫な非晶質のハローのみであり、その表面は鏡面状態を保った



**Fig. 2** X-ray diffraction patterns of Ni and Ni-13.6wt%P alloy, in which hydrogen had been charged electrolytically under various conditions. (electrolyte: 0.2N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 5mg  $\text{As}_2\text{O}_3$ ). (a), (b) pure Ni (c), (d) electro-deposited Ni-13.6wt%P alloy.

(c)。一方、15°C 100 mA/cm<sup>2</sup> 17 hr の電解条件では、その回折線は非晶質のハローのみで水素化物の回折線は認められない。表面の黒色化は認められないものの多数の小さなブリストアの発生が観察され、電解条件として不適当であった(d)。従って本実験では電解条件を50°C 2.13 mA/cm<sup>2</sup> 12~35 hr として試料への水素添加を行った。

### 3-2 電気化学的測定

#### 3-2-1 試料の厚さの影響

厚さ  $l$  の試料板の両面から溶解水素が放出される場合、フィックの第二法則を次のような境界条件で解くことにより、水素の拡散係数  $D$  が求められる<sup>16)</sup>

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

$$\begin{cases} t=0 & 0 < x < l & \text{で } C=C_0 \\ t>0 & x=0 \text{ および } x=l & \text{で } C=0 \end{cases}$$

ここで  $C_0$  は試料内の初期水素濃度である。境界条件を代入し、変数分離により(1)式の解を求めると、次のような無限級数で示される。

$$C(x, t) = \frac{4C_0}{\pi} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{2j+1} \sin \frac{(2j+1)\pi x}{l} \exp \left[ - \left( \frac{(2j+1)\pi}{l} \right)^2 Dt \right] \quad (2)$$

実験的に求められるのは、試料より放出される水素の量か、試料中に残存する水素の量であるので、試料中の平均水素濃度  $\bar{C}$  を求める必要がある。これは(2)式を積分することにより得られる。

$$\bar{C}(t) = \frac{1}{l} \int_0^l C(x, t) dx = \frac{8C_0}{\pi^2} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{(2j+1)^2} \exp \left[ - \left( \frac{(2j+1)\pi}{l} \right)^2 Dt \right] \quad (3)$$

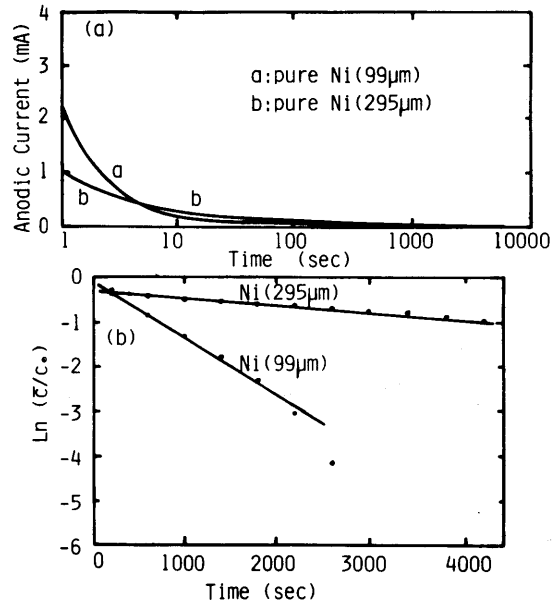
(3)式は  $\bar{C}/C_0 \leq 0.8$  ぐらいになると、第1項の解で良い近似となる。これは次の(4)式で示される。

$$\frac{\bar{C}}{C_0} = \frac{8}{\pi^2} \exp \left( - \frac{\pi^2}{l^2} Dt \right) \quad (4)$$

両辺の対数を取ると、

$$\ln \frac{\bar{C}}{C_0} = \ln \frac{8}{\pi^2} - \frac{\pi^2}{l^2} Dt \approx -0.21 - \frac{\pi^2}{l^2} Dt \quad (4')$$

最初に、厚さの異なる2種の純Ni試料(厚さ99および295  $\mu\text{m}$ )を用いて、50°Cにおける水素の拡散係数を測定した。**Fig.3**に結果をまとめて示す。水素放出にと



**Fig. 3** (a) Anodic current-decay curves as a function of time in second for hydrogen-charged pure Ni. (electrolyte: 0.2N  $\text{NaOH}$ , 0.100V vs. SCE). (b) The natural logarithmic plot of the relative hydrogen concentration ( $c/c_0$ ) as a function of time in second. The relative hydrogen concentration ( $c/c_0$ ) are calculated from the data of fig.3(a).

もう陽極電流は短時間に著しく減衰するが(a), その減衰(decay)の程度は当然厚いNi試料がゆるやかである。電流計測は, その変化が $1\mu\text{A}/10\text{min}$ に達するまで行ない, 流れた総電荷量(クーロン量)を総水素量( $C_0$ )に換算した。Fig.3(b)は, 試料中の水素濃度 $\bar{C}$ と総水素量の比 $\bar{C}/C_0$ と時間の関係を示したものである。これらの結果は比較的広い範囲で直線となり, (4)'式の関係を満たしていることがわかる。直線の傾きより得られた水素の拡散係数は, 2種の厚さの純Niに対しそれぞれ $6.1\times 10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$ (厚さ $295\mu\text{m}$ ),  $6.8\times 10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$ ( $99\mu\text{m}$ )であった。この両者の結果はほぼ一致しており, Ni板からの固溶水素の放出は拡散律速と考えることができる。

### 3-2-2 水素拡散係数の温度依存性

次に純Niと電析Ni-13.6wt%P非晶質合金を用いて, その水素拡散係数の温度依存性を $0\sim 70^\circ\text{C}$ の範囲で調べた。得られた結果をFig.4とFig.5にまとめて示す。Fig.4は, 純NiとNi-13.6%P合金の陽極電流と時間の関係を示したもので, いずれもその陽極電流は短時間に急速に減衰する。Fig.5は, Fig.4の結果より求めた試料中の水素濃度 $\bar{C}$ と総水素量 $C_0$ の比と時間の関係を示したものである。それぞれ直線の傾きより得られた水素の拡散係数を, Fig.9にまとめて示す。純NiにくらべNi-13.6%P非晶質合金では, 温度変化に対する $\bar{C}/C_0$ の変化が小さいことがわかる。

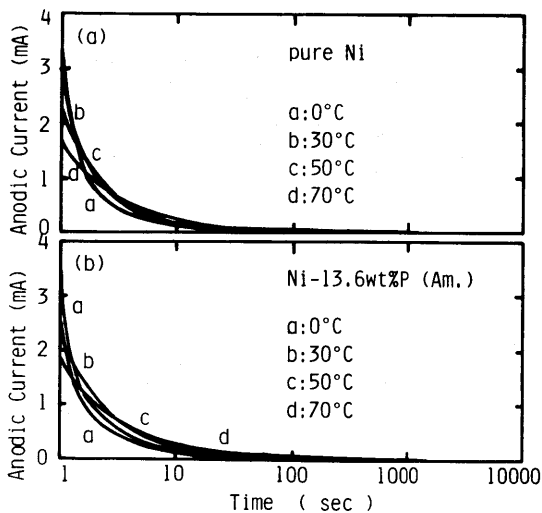


Fig. 4 Anodic current-decay curves as a function of time in second for the various kinds of bath temperatures. (electrolyte; 0.2N NaOH, 0.100V vs. SCE). (a) pure Ni (b) electro-deposited Ni-13.6wt%P amorphous alloy.

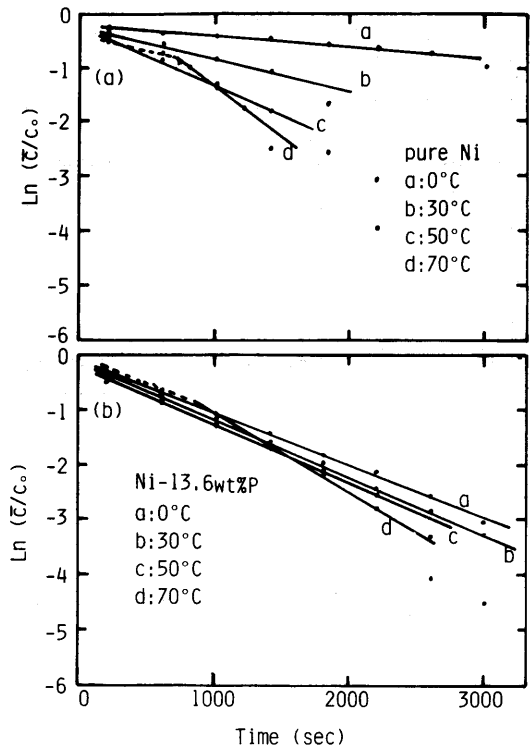
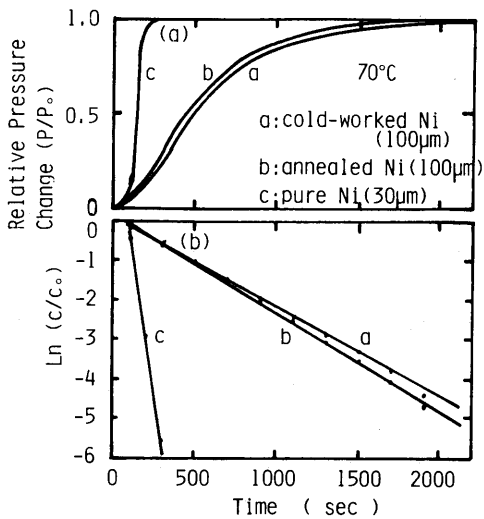


Fig. 5 The natural logarithmic plots of the relative hydrogen concentration ( $C/C_0$ ) as a function of time in second for the various kinds of bath temperatures. (a) pure Ni (b) electro-deposited Ni-13.6wt%P amorphous alloy.

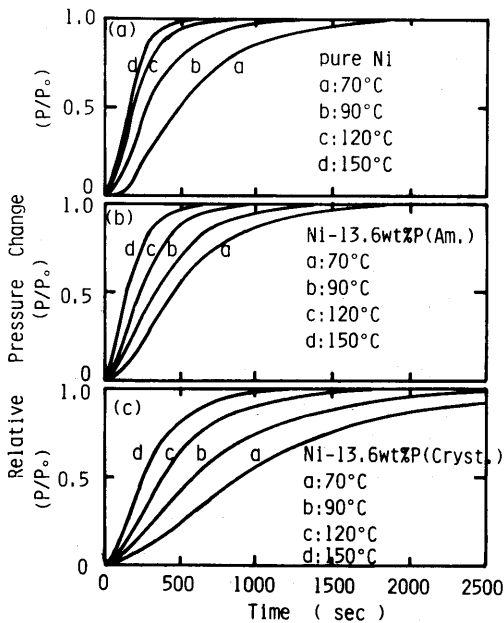
### 3-3 真空ガス抽出法による測定

#### 3-3-1 試料厚さおよび熱処理の影響

最初に, 厚さの異なる2種の純Ni試料(厚さ30および $100\mu\text{m}$ )を用いて,  $70^\circ\text{C}$ における水素の拡散係数を測定した。また同時に, 冷間加工した純Ni( $295\rightarrow 100\mu\text{m}$ )を用いて, 水素の拡散係数におよぼす冷間圧延加工の影響を調べた。得られた結果を, Fig.6にまとめて示す。Fig.6(a)は, 真空圧力上昇(build up曲線)の時間変化を規格化して示したものである。厚さの小さなNiは急速に水素を放出する。Fig.6(b)は, (a)の結果より求めた試料中の水素濃度 $\bar{C}$ と総水素量 $C_0$ の比と時間の関係である。これらの結果は広い範囲にわたり直線となり, (4)'式の関係を満たしていることがわかる。直線の傾きより得られた水素の拡散係数は, それぞれ $7.2\times 10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$ (厚さ $30\mu\text{m}$ , 純Ni),  $5.2\times 10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$ (厚さ $100\mu\text{m}$ , 純Ni焼鈍材),  $4.7\times 10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$ (厚さ $100\mu\text{m}$ , 純Ni冷間圧延加工材)となり, ほぼ一致した結果が得られた。冷間加工材は若干焼鈍材( $900^\circ\text{C}$  1 hr)にく



**Fig. 6** (a) The relative pressure-change curves for the various kinds of Ni as a function of time in second. (b) The natural logarithmic plots of the relative hydrogen concentration ( $c/c_0$ ) as a function of time in second. The relative hydrogen concentration ( $c/c_0$ ) are calculated from the data of fig.6(a).

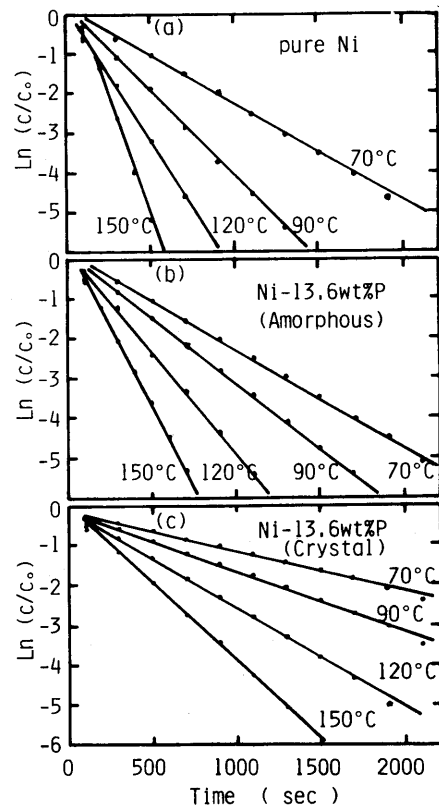


**Fig. 7** The relative pressure-change curves for the various vacuum-extraction temperatures as a function of time in second. (a) pure Ni (b) electro-deposited Ni-13.6%P amorphous alloy (c) electro-deposited Ni-13.6%P alloy heat-treated at 300°C for 30min. (metastable crystal structure).

らべ水素の拡散係数が小さいが、この理由に対する解釈はさらに厳密な実験的検討が必要と考えられる。

### 3-3-2 水素拡散係数の温度依存性

次に純 Ni, Ni-13.6%P 非晶質合金および Ni-13.6%P 結晶合金を用いて、水素拡散係数の温度依存性を 70~150°C の範囲で測定した。得られた結果を Fig.7 にまとめて示す。圧力増加 (build up) 曲線は、それぞれ最終平衡圧力  $P_0$  で規格化して示す。Ni-13.6%P 非晶質合金の水素出速度にくらべ、同合金を熱処理により結晶化させたものではその放出速度は著しく遅いことがわかる。Fig.8 に、Fig.7 の結果より計算した平均水素濃度  $\bar{c}$  と総水素量  $C_0$  の比 ( $\bar{c}/C_0$ ) と時間の関係をまとめて示す。これらの結果は、すべて広範囲にわたって直線となり、(4)' 式の関係を満たしていることがわかる。直線の傾きより得られた、各合金の各温度における水素の拡散係数は Fig.9 にまとめて示す。



**Fig. 8** The natural logarithmic plots of the relative hydrogen concentration ( $c/c_0$ ) as a function of time in second for the various vacuum-extraction temperatures.

