

論 文

# γ-チタン水素化物の結晶構造\*

沼倉 宏\*\*, 小岩昌宏\*\*

## Crystal Structure of γ Titanium Hydride

by Hiroshi NUMAKURA and Masahiro KOIWA

### Synopsis

The crystal structure of the metastable γ hydride phase in the Ti-H(D) system has been investigated by electron, X-ray, and neutron diffraction. The structure has been found to be face-centred tetragonal with an axial ratio of 1.09, which can be regarded as a modification of the f.c.c. δ hydride. The arrangement of hydrogen atoms in the γ hydride has been determined by neutron diffraction to be essentially the same as that of the γ zirconium hydride, while the broadness of 200 and 312 diffraction peaks suggests that the crystal system is not tetragonal but orthorhombic.

### 1. はじめに

周期律表の第IV族, 第V族遷移金属は, 水素を多量に吸収し金属水素化物を形成する. 第IV族 (Ti, Zr Hf) のうち, Zr-H系は1960年代から特に水素脆性の問題を中心に活発に研究されてきたが, Ti-H系に関する基礎的見地からの研究はあまり多くない.

Fig. 1にTi-H系の平衡状態図を示す. 稠密六方構造のα-チタン中の水素の固溶度は室温では0.1 at. %以下と小さいので, 微量の水素によって水素化物の析出がおこる. この状態図によればα相中に析出する水素化物はf.c.c. (CaF<sub>2</sub>型構造) のδ相であると予想されるが, これは直接確認されていない.

筆者らは, Ti-H(D)系の水素化物形成を内部摩擦<sup>1)</sup>, 透過電子顕微鏡観察<sup>2)</sup>, 回折実験<sup>3)</sup>などにより研究しているが, 本稿では, 新たに見出した準安定相γ-チタン水素化物の結晶構造を, 電子回折, X線回折, 中性子回折によって調べた結果を述べる. なお, 本研究の結果の一部は他に発表している<sup>2,3)</sup>.

### 2. 実験方法

電子回折実験に用いた試料は, 神戸製鋼提供の工業用純チタンより浮遊帯溶融電子ビーム炉で作製した単結晶で, これを(0002)底面または{1010}柱面に平行に,

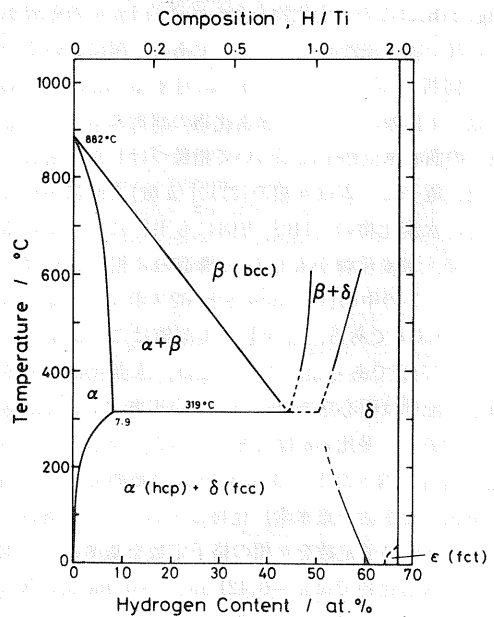


Fig. 1 The Ti-H phase diagram.

厚さ0.25mmに切り出した後, 水素 (重水素) 化物の分解反応で得た水素 (重水素) ガスを吸収させ, 水素 (重水素) 濃度1~3 at. %とした. これを電解研磨によって薄膜にし, 日本電子JEM-200B (加速電圧200 kV) で透過電子顕微鏡観察, 電子回折をおこなった.

X線回折, 中性子回折に用いた粉末試料は, チタン粉末, またはバルク状 (スポンジまたは板) のチタンに

\*昭和61年10月2日受理

\*\*京都大学工学部

Sieverts 法で水素（重水素）を吸収させて作製した。粉末から作製した試料をシリーズ A，バルクから作製した試料をシリーズ B とよぶ。

X線回折実験には，試料と検出器の間に湾曲グラファイト単結晶モノクロメータを取り付けた X線回折装置 RAD-II A（理学電機）を用いた。回折強度を Cu-K $\alpha$  線を用いて 0.02° 間隔のステップ・スキャンで測定し，Rietveld 法\*のソフトウェア RIETAN<sup>9</sup>で解析した。

中性子回折実験は，高エネルギー物理学研究所のパルス中性子散乱施設 KENS に設置されている，飛行時間（time-of-flight, TOF）型の高分解能中性子回折装置 HRP<sup>9</sup> でおこない，得られた回折データは X線回折の場合と同様に Rietveld 法で解析した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 電子回折

透過電子顕微鏡で H (D) 濃度 1 ~ 3 at.% の試料を室温で観察すると，直径約 1  $\mu$ m ~ 100  $\mu$ m の板状の水素化物が多数みられる。Fig. 2 (a) の明視野像はその一例で， $\alpha$  相中に析出した板状析出物の断面を示しており，電子ビームを板面にほぼ平行に入射させて得た像である。

Fig. 2 (b) はこの水素化物を含む直径約 1  $\mu$ m の領域から得られた制限視野回折パターンである。図において， $\alpha$  相の回折スポットは hcp 格子に対する Miller-Bravais 指数（4 指数）で，また水素化物の回折スポットは金属原子の面心格子に基づいて指数づけした 3 指数で示した。電子ビームは  $\alpha$  相の  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  ( $a$  軸) 方向に平行で，同時に水素化物の  $[110]$  方向にも平行になっている。

ここで，水素化物がもし f.c.c. 構造の  $\delta$  相であれば，回折パターンの中の  $\bar{1}11$  スポットと  $002$  スポットのなす角は 54.7° のはずである。しかし，実測値はこの値よりも大きく，57.1° であった。このことは，水素化物中の金属原子の配列は面心立方ではなく面心正角（f. c. tetragonal）であり，軸比  $c/a$  は 1.09 であることを示している。電子回折で調べた 1 ~ 3 at.% H(D) の範囲では， $\alpha$  相中に析出した水素（重水素）化物はすべて f. c. t. 構造であった。その格子定数を  $\alpha$  相の格子定数を基準にして求めると，水素化物では  $a = 0.421$  nm,  $c = 0.460$  nm, 重水素化物では  $a = 0.420$  nm,  $c = 0.459$  nm となる。

Ti-H (D) 系ではこのような結晶構造をもつ水素化物の存在はこれまで知られていない。ところで，Zr-H 系の状態図 (Fig. 3) は Ti-H 系の状態図と似ているが，

\*Rietveld 法とは，粉末試料を用いた X線または中性子回折のデータを，適当な構造モデルを仮定して，回折パターン全体を対象としたプロファイル・フィッティングによって構造パラメータの精密化をおこなう方法である。詳しくは文献(4), (5)を参照されたい。

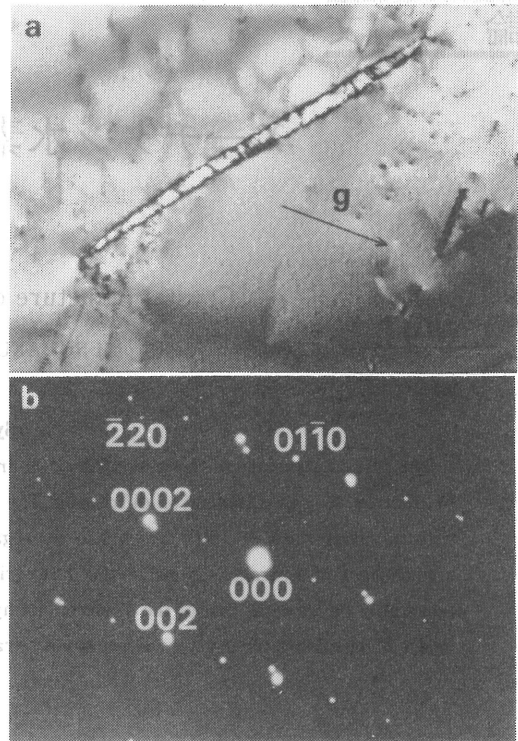


Fig. 2 (a) Transmission electron micrograph of a hydride precipitate formed in a Ti-1 at. % H specimen;  $\bar{g} = 0002$ . (b) Selected-area diffraction pattern from the hydride and the matrix shown in (a);  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  zone axis //  $[110]$  zone axis.

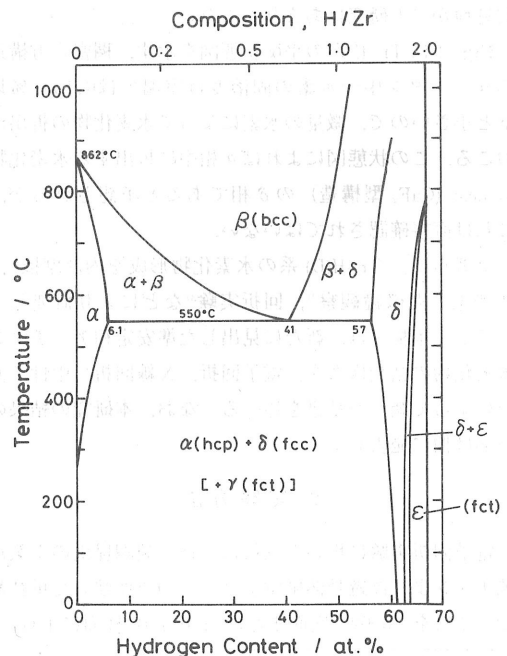


Fig. 3 The Zr-H phase diagram.

この系には $\delta$ 相 (f. c. c.),  $\epsilon$ 相 (f. c. t.,  $c/a < 1$ ) のほかに第3の水素化物の $\gamma$ 相が存在する。 $\gamma$ -ジルコニウム水素化物は、水素濃度が数 at.% 以下の場合に $\alpha$ -ジルコニウム中に析出し、またより高い濃度では $\alpha$ ,  $\delta$ 両相と共存する準安定相<sup>7)</sup>、金属原子の配列は $c/a = 1.08$ の f. c. t. である<sup>8)</sup>。本研究で見出された f. c. t. 構造のチタン水素化物は $\gamma$ -ジルコニウム水素化物に類似した特徴をもち、Zr-H系における $\gamma$ -水素化物に対応する相であると考えられる。以後、この相を $\gamma$ -チタン水素化物とよぶことにする。

3.2 X線回折

$\gamma$ -チタン水素化物の形成挙動を調べ、その格子定数を求めるために、6~62 at.% H (D)の濃度範囲の試料について粉末X線回折実験をおこなった。

Fig. 4はTi-45 at.% D粉末試料(シリーズB)のX線回折パターンの一部で、 $\alpha$ 相、 $\delta$ 相の回折線に加え、 $\gamma$ 相の回折線が明瞭に認められる。種々の試料の回折パターンをRietveld法で解析することにより求めた $\gamma$ 相および $\delta$ 相の格子定数をTable 1に挙げる。 $\gamma$ 相の $a$ 軸の長さは $\delta$ 相の $a$ 軸より4.5%短く、 $c$ 軸は逆に4.2%長い。単位胞の体積はその結果5%だけ $\gamma$ 相の方が小さくなっている。重水素化物の方が水素化物よりも( $\gamma$ 相、 $\delta$ 相いずれにおいても)格子定数が小さいが、これは金属水素化物において一般的にみられる特徴で、HとDの振動エネルギーの違いに起因する効果と考えられている<sup>9)</sup>。格子定数以外では水素化物、重水素化物の間に異なる点は特に見られない。

ところで、Fig. 4にも示されているように、試料はほとんどの場合 $\alpha$ 相、 $\delta$ 相、 $\gamma$ 相の3相の混合物となっている。 $\gamma$ -水素化物の形成量をH(D)濃度を変えて調べると、チタン粉末にH(D)を吸収させて作製したシリーズAの試料では、濃度が6~10 at.%では形成された水素化物( $\delta$ 相と $\gamma$ 相)全体のうち2割近くは $\gamma$ 相であっ

た。しかし、濃度が高くなると $\gamma$ 相の形成量は急激に減少して35 at.%以上では $\delta$ 相のみが形成され、試料は平衡状態図通り $\alpha$ 相と $\delta$ 相の2相混合物となる。これに対し、バルク状のチタンから作製したシリーズBの試料の場合は、60 at.%近辺でも $\gamma$ 相が現われ、形成された水素化物のうちの1割近くは $\gamma$ 相であった。以上の形成挙動、すなわち(1)広い組成範囲で平衡相の $\alpha$ ,  $\delta$ 相と共存して3相共存となること、(2)試料作製の方法によって形成量が大きく違ってくることから、 $\gamma$ 相は準安定相であると考えられる。

一般に金属水素化物は金属母格子よりも比体積が大きく、水素化物が母相中に析出する際には体積膨張によってひずみが発生する。体積膨張の大きさは、 $\delta$ -水素化物が $\alpha$ -チタン中に析出する場合は20%にも達するが、

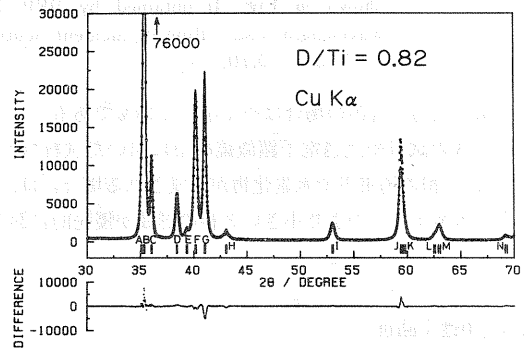


Fig. 4 A part of an X-ray diffraction pattern of a Ti-45 at. % D specimen. Filled circles indicate the observed intensities, and the solid line indicates the calculated Rietveld profile. Paired bars below the pattern show the positions of the Bragg peaks for  $K\alpha_1$  and  $K\alpha_2$  radiations. Reflections from  $\alpha$  phase: A(100), D(002), F(101), I(102), M(110);  $\delta$  phase: B(111), G(200), J(220);  $\gamma$  phase: C(111), E(002), H(200), K(202), L(220), N(113). In the lower figure is shown the difference between the observed- and the calculated intensities.

Table 1  
Lattice parameters of the  $\gamma$  and  $\delta$  hydrides obtained by Rietveld analysis.  
Numbers in parentheses are possible errors in the last digit.

	$\gamma$ phase			$\delta$ phase
	a / nm	c / nm	c / a	a / nm
Hydride (ED)*	0.421 (1) 0.421	0.459 (1) 0.460	1.09 (1) 1.09	0.4404 (2)
Deuteride (ED)*	0.4199 (3) 0.420	0.4576 (2) 0.459	1.090 (2) 1.09	0.4395 (2)

\*Determined by electron diffraction.

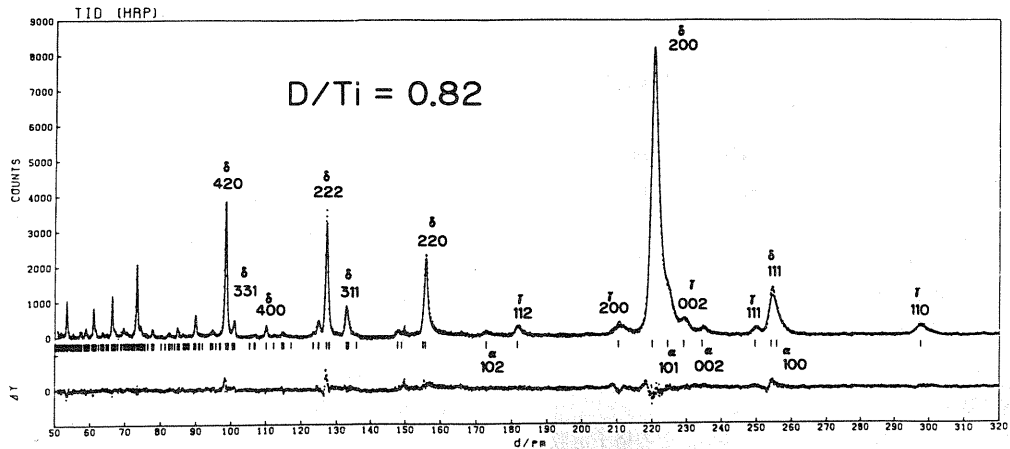


Fig. 5 A TOF powder neutron diffraction pattern of a Ti-45 at. % D specimen (the same one as that shown in Fig. 4) obtained by HRP. Diffraction intensities have been corrected for the wavelength distribution of incident neutrons. Ratios in volumes of  $\alpha$ ,  $\delta$ , and  $\gamma$  phases are 0.27 : 0.63 : 0.10.

$\gamma$ -水素化物の析出の場合はやや小さく15%である。シリーズBの試料や透過電子顕微鏡観察に用いた試料\*のように、母相の拘束下で水素化物が形成される場合には、ひずみエネルギーのより小さい $\gamma$ 相の形成が優先的におこるものと考えられる。

### 3.3 中性子回折

電子回折, X線回折においては個々の原子による散乱振幅はほぼ原子番号に比例するので、水素などの軽元素に関する情報を得るのは難しい。しかし中性子回折の場合には、散乱振幅の大きさは原子番号ではなく個々の原子核の性質によって決まり、水素、重水素も定量的解析に十分な大きさの散乱断面積をもつので、その存在状態を調べるのに中性子回折は有力な実験手段である。

ところがここで対象とする $\gamma$ -水素化物の場合は、単一相の試料は得られず、混合物の中での体積分率も高々10%と小さいので、一般的な方法である、原子炉から取り出した単色中性子ビームを用いた角度分散型回折装置による粉末回折実験では分解能が十分でなく定量的解析は望めない。本研究では、高分解能( $\Delta d/d \sim 0.3\%$ )TOF型中性子回折装置HRPによって $\gamma$ 相中の水素(重水素)原子の配列の決定を試みた。なお、水素原子( $^1\text{H}$ )は非干渉性散乱断面積が大きいバックグラウンドが増加して不利なので、実験は重水素を添加した試料を用いておこなった。

Fig. 5はTi-45 at. % D粉末試料の中性子回折パターンで、図中の実線はRietveld解析の結果に基づく

\*電子顕微鏡観察用試料は0.25mm厚さの状態の水素チャージし、その後薄膜とした。

計算強度である。 $\gamma$ 相による回折ピークには、面心格子の基本反射である“ $h, k, l$  = 全て偶数, または全て奇数”の型のほかに、“ $h, k =$  奇数,  $l =$  偶数”の型の反射, 例えば110, 112, 312など, も存在する。後者はFig. 2 (b)の電子回折パターンの中にも認められ、 $\gamma$ 相では水素(重水素)が規則配列していることを示している。

Sidhuら<sup>7)</sup>は、 $\gamma$ -ジルコニウム重水素化物を含むZr-D粉末試料の中性子回折実験をおこない、分解能はあまり良好ではないが、重水素原子による110, 112回折ピークを見出し、その結果に基づいて正方晶系、空間群 $P4_2/n$  (または $P4_2/n\text{cm}$ ,  $P4_2/n\text{nm}$ )に属する構造モデル(Fig. 6)を提案している。今回得られた $\gamma$ -チタン重水素化物の中性子回折パターンは、Fig. 5と同じモデルでほぼ説明できる。すなわち、空間群を $P4_2/n\text{cm}$ とすると、単位胞内での各原子の位置は次のように表わされる:

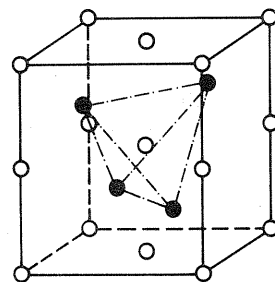


Fig. 6 The tetragonal unit cell of the structure model proposed by Sidhu et al. for the  $\gamma$  zirconium deuteride<sup>8)</sup>. Filled circles indicate the positions of the metal atoms and open circles indicate those of the deuterium atoms.

$$4 \text{ Ti } 4 \text{ c 位置: } \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, ; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4} ;$$

$$\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, ; \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4} .$$

$$4 \text{ D } 4 \text{ b 位置: } 0, 0, 0 ; 0, 0, \frac{1}{2} ;$$

$$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} ,$$

ここでは簡単のため重水素原子の席占有率を1としたが、Rietveld解析によれば席占有率は1よりも小さくなる傾向がみられ、実際には $\gamma$ 相の組成はTiD<sub>0.9</sub>程度となっているものと推察される。

ところで、回折パターンを詳しく調べると、 $\gamma$ 相の $hkl$ 反射は $hkl$ 型の反射に比較してピークの半値幅が広いという特徴がある。Fig. 7はTi-60 at.% Dの中性子回折データの一部である。TOF法による中性子回折では、回折ピークの幅は面間隔 $d$ に依存し、 $d$ が小さいほど幅は狭くなる。しかし、図中の $\gamma$ 相の200反射の半値幅は、同じ $\gamma$ 相の、面間隔のより大きい反射の半値幅よりも広い。また、 $\gamma$ 相の312反射( $d=115$  pm)についても同様である。Fig. 4のX線回折パターン、Fig. 5の中性子回折パターンにおいても200反射はRietveld解析による計算値より幅が広がっていることが認められる。但し、Fig. 7に示したデータでは、(1)カウント数が多い、(2) $\alpha$ 相の量が少ない(約3%)ので余分な回折線が少なく、バックグラウンドが低い、という理由によりこれがより明瞭に見てとれる。

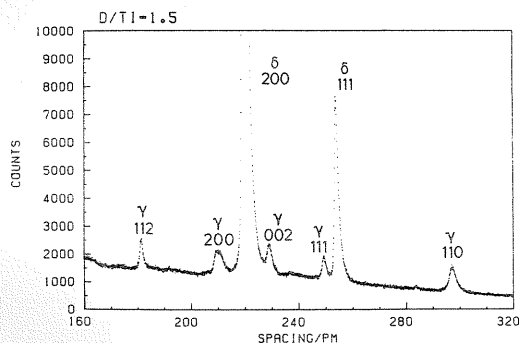


Fig. 7 A part of a TOF powder neutron diffraction pattern of a Ti-60 at. % D specimen (raw data). Note the broadness of the 200 diffraction peak from the  $\gamma$  titanium deuteride. Ratios in volumes of  $\alpha$ ,  $\delta$ , and  $\gamma$  phases are 0.03:0.88:0.09.

このようなピークの幅の広がり、 $\gamma$ 相の結晶構造は、原子配列はFig. 6のモデルと本質的に同じではあるが、結晶系は正方晶ではなく斜方晶(orthorhombic)であることを示唆している。現在この点について解析を進めており、その結果を近く報告する予定である。

#### 4. 結論とまとめ

Ti-H(D)系にはZr-H(D)系の場合と同様に、 $\alpha$ 相、

$\delta$ 相と共存する準安定相 $\gamma$ -水素化物が存在することを電子回折、X線回折により明らかにした。 $\gamma$ -チタン重水素化物の結晶構造を中性子回折により調べ、正方晶系、空間群P4<sub>2</sub>/ncmで記述されるモデルで回折パターンを説明できることを示した。但し、200反射等の幅の広がりから、厳密には正方晶ではなく斜方晶である可能性が高い。

Hf-H(D)系ではTi-H(D)系、Zr-H(D)系の $\gamma$ 相に対応する相の存在は知られていないが、これら2つの系からの類推で同様な相がHf-H(D)系にも存在することが予想される。また、本研究の結果から、逆に $\gamma$ -ジルコニウム水素化物の構造も斜方晶となっているのではないかと予想され、さらに第IV族遷移金属-水素系を調べてゆく必要がある。

#### 謝 辞

本研究を行うにあたって指導、助言いただいた東北大学金属材料研究所の箕西靖秀博士に感謝致します。また、X線回折実験、中性子回折実験において多大の協力をいただいた筑波大学物質工学系の浅野肇博士ならびに科学技術庁無機材質研究所の泉富士夫博士に謝意を表します。

#### 文 献

- 1) H. Numakura and M. Koiwa: Trans. Japan Inst. Metals **26** (1985), 653-662.
- 2) H. Numakura and M. Koiwa: Acta Met. **32** (1984), 1799-1807.
- 3) H. Numakura, M. Koiwa, H. Asano, H. Murata and F. Izumi: Scripta Met. **20** (1986), 213-216.
- 4) R. A. Young, E. Prince and K. A. Sparks: J. Appl. Crystallogr. **15** (1982), 357-359.
- 5) 泉富士夫: 日本結晶学会誌 **27** (1985), 23-31.
- 6) N. Watanabe, H. Asano, H. Iwasa, S. Sato, H. Murata, T. Fukiura, S. Tomiyoshi, F. Izumi and K. Inoue: KENS Report-V, KEK Prog. Rep. **84-2** (1984), 93-96.
- 7) D. O. Northwood and U. Kosasih: Internat. Met. Rev. **28** (1983), 92-121.
- 8) S. S. Sidhu, N. S. Satya Murthy, F. P. Campos and D. D. Zaubers: Adv. Chem. Ser. **39** (1963), 87-98.
- 9) V. A. Somenkov and S. S. Shil'stein: Prog. Mater. Sci. **24** (1980), 267-335.