

金属中の水素化物析出

京都大学工学部 金属加工学科 小岩昌宏

1. はじめに

水素は、ほとんどすべての金属元素と反応して種々の水素化物を形成する。その反応性により、金属は発熱(exothermic)型と吸熱(endothermic)型に大別される。前者は、安定な水素化物を作るとともに、広い組成領域にわたって固溶体を形成する。Pd, Ti, Nbなどがこれに属する。我々は、これらの金属について、固溶体からの水素化物析出について研究を行ってきた。本稿では、従来の研究結果の中から二、三の問題について概要をのべる。

2. 水素化物の析出と溶解

水素を固溶している金属を冷却し、溶解度曲線を切る温度に達すると析出物の形成が始まる。この析出開始温度の検出には内部摩擦測定が有力な実験手段である。我々は 0.5mmφ X 70mm 程度の線状試料を用いて、ねじり振子法により低周波内部摩擦測定を行った[1]。図1に、V, Nb, Ta についての降温およびその後の昇温時の測定結果を示す。主な特徴は以下のように要約できる。

1) 冷却しながら測定すると、内部摩擦

(Q^{-1}) と振動数(f)はある温度で急激に変化する。なお、振動数の2乗(f^2)は試料の剛性率に比例する量である。

2) 内部摩擦は温度の関数として極大を示す。この極大を析出ピークと呼ぶこととする。ピークは入型の形状をしている。

3) ピークの高さは加熱時の方がやや大きい。

4) 析出(降温)と溶解(昇温)にヒステレシスが認められる。ヒステレシスの大きさ ΔT を降温、昇温時のそれぞれにおいて Q^{-1} の値が最大値の1/2になる温度の差と定義するとV~6 K, Nb~37 K, Ta~29 Kである。

降温測定時の内部摩擦の急激な増加が起る温度を種々の水素濃度について測定し、水素固溶度(at.%)の温度依存性を次のように決定した。

$$V-H: C = 750 \exp(-0.149\text{eV}/kT)$$

$$Nb-H: C = 290 \exp(-0.114\text{eV}/kT)$$

$$Ta-H: C = 240 \exp(-0.084\text{eV}/kT)$$

他の研究者による結果との比較等については文献[2]に詳述したので参照していただきたい。

析出ピークの形状は、現象論的考察により固溶度曲線の形状から導くことができ、計算曲線と実験曲線の一致もほぼ満足できる[3]。析出ピークの成因は(1)応力誘起優先析出、(2)析出物の出現に伴う転位の発生と運動などが考えられ、Vでは(1)、Nbでは(2)が主たる原因であると思われる[4]。水素化物は母相金属より比体積が大きい。比体積の差はV-H: 5.7%, Nb-H: 11.3%, Ta-H: 6.2%である。このため、水素化物の析出・溶解に際しては大きなひずみが発生する。上述の析出・溶解のヒステレシスはこの体積ひずみのaccommodationと関連づけて議論されている[5, 6]。図2に種々の金属についてヒステレシスの大きさ ΔT と比体積の相対差 $\Delta V/V$ の関係を示した[7]。V以外の金属についてはほぼ比例関係が成立する。V

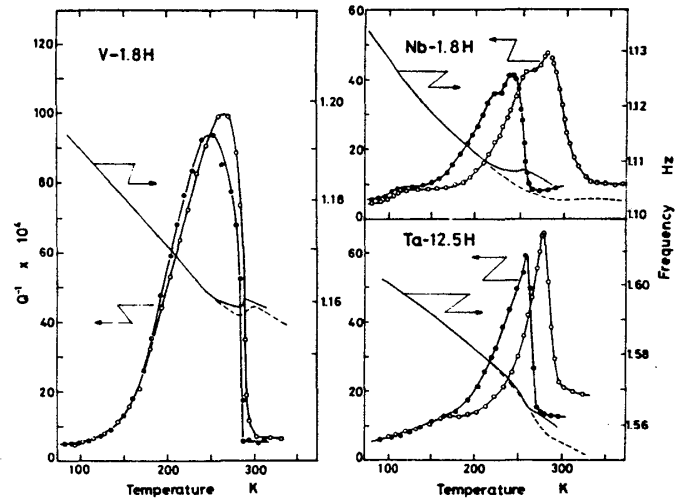


図1. V, Nb, Ta の内部摩擦。
● 冷却-, ○ 加熱測定。

以外の金属では水素化物が立方晶に近いのに対し、Vの水素化物は $c/a \sim 1.1$ の正方晶であり、母相と適当な方位関係に析出することにより発生するひずみを小さくすることができるためと考えられる。

3. 水素化物析出に伴う試料の変形

OwenとScott [8] はねじり振子型装置で内部摩擦測定を行っている際、水素化物の析出・溶解に伴って線状試料が自発的にねじれる現象を見出し、Poynting 効果と名づけた。我々はこの現象の原因を明かにするため、ねじれ挙動に対するトルク（弾性範囲内）の影響を調べた。図3にVについての結果を示す。試料は析出開始とともに、加えたトルク方向にねじれ、図には示していないが昇温過程では、析出物の溶解とともにほぼ可逆的に回復する。この挙動は次のように解釈できる。固溶体を冷却する際に、水素化物はしばしば特定の結晶方位を有する板状、あるいは針状に析出する。応力を加えると、複数個ある等価なvariantのうちいくつか選ばれて応力誘起優先析出が起り、その結果として加えた応力方向の巨視的変形が起る。Vについての種々の実験結果はこの解釈により矛盾なく説明することができる。しかし、Nb, Ta の場合、(とくにNb) 冷却・加熱によるねじれは非可逆的で、常にトルク方向にねじれる傾向があり、水素化物の周囲に発生する転位の運動の寄与が大きいことが知られた [9]。

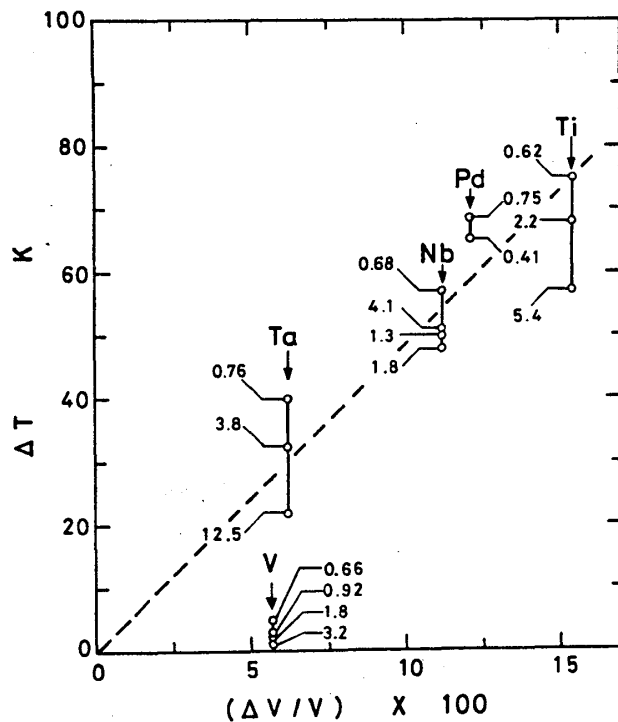


図2. 水素化物の析出溶解のヒステレシス(ΔT)と母体金属と水素化物の比体積の相対差($\Delta V/V$)の関係。図中の数字はat.%で表した水素の濃度

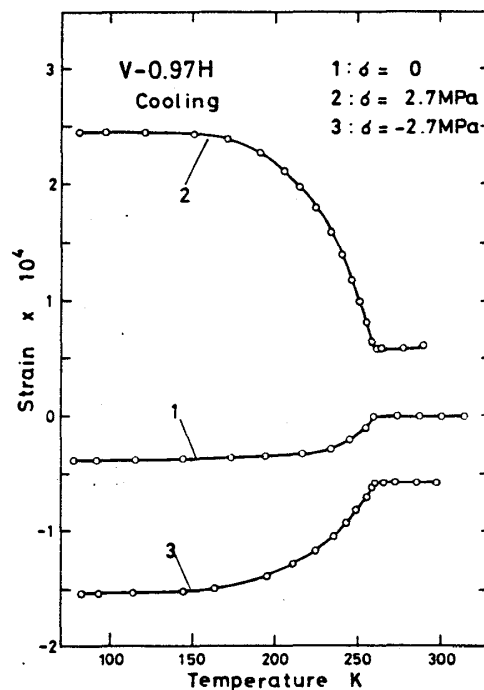


図3. 線状試料のねじれ(零点移動)に対する外部応力(トルク)の影響

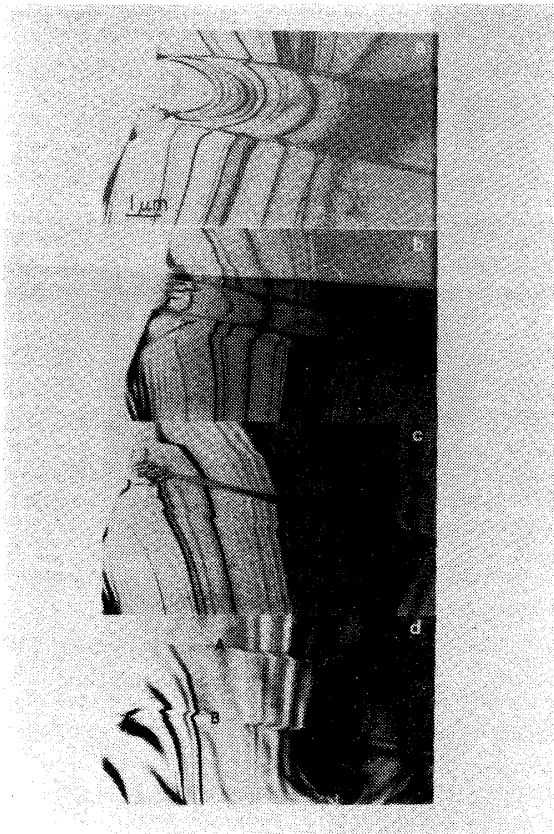


写真1 バナジウム水素化物の溶解過程の電子顕微鏡写真 (V-0.5 at% H)。

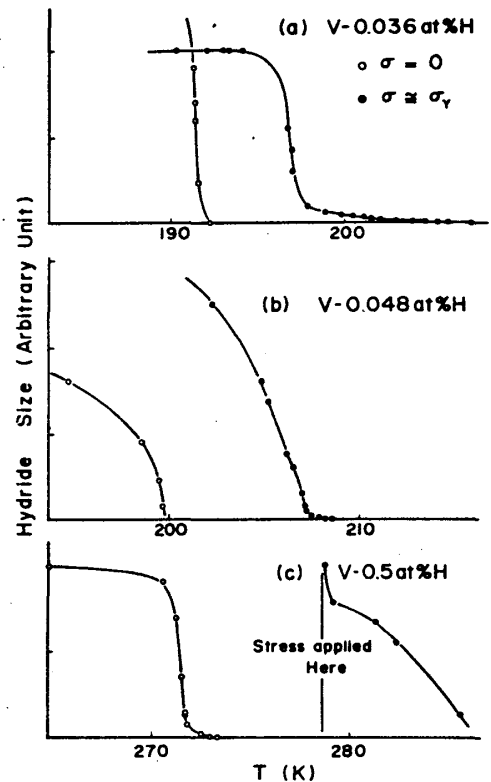


図4. 水素化物の溶解に対する応力の効果 (水素化物の幅を温度に対してプロットした)。

4. Vの水素固溶度に対する応力の影響

水素の molar volume は、固溶体と水素化物では一般に異なるため、固溶度は外部から加える応力によって変化するはずである。この点を調べるため、(1) 薄膜試料についての電子顕微鏡直接観察、(2) 線状試料 (0.3mmφ) についての電気抵抗測定を行った [10]。写真1は V-0.5 at% H について超高圧電子顕微鏡 (JEM-1000) 内でゆっくり加熱しながら水素化物の溶解過程を観察したものである。種々の組成の試料について、応力を付加しない状態および応力を付加した状態 (転位が動き出す程度、したがって降伏応力に近いと推定される) で同様の観察を行い、水素化物の幅と温度の関係を調べた。図4に示すように、応力付加により10 K前後溶解完了温度が上昇する。一方、バルク試料では実験精度 (～1 K) 以上の変化は認められなかった。

電子顕微鏡用薄膜試料に引張り力を加えると、応力は中央部 (観察部) で最大となり両端では非常に小さい。このため、中央部に水素が流れ込んで濃度が増加する。この効果による固溶限温度上昇を評価してみると4 K程度で実測値よりかなり小さい。薄膜試料と線状試料の今一つの大きな差異はマトリックスの拘束効果である。薄膜試料では試料の厚み方向に貫通した水素化物が形成されるため拘束の効果は小さいはずである。いずれにしても現在のところ2種類の試料・実験方法による応力効果の実験結果が大きく異なることについて明瞭な説明を与えることはできず、今後の研究が必要である。

5. Ti 中の水素化物

周期律表の第IV族元素であるZrについては、Zr-H系の状態図、水素化物の結晶構造が詳しく調べられている。すなわち、2つの平衡水素化物相 δ (fcc) と ϵ (fct, $c/a < 1$) の他に、準安定相として γ (fct, $c/a > 1$) が

存在する。一方、同じく第IV族元素であるTiについては γ (fcc)および γ' または δ (fct, $c/a < 1$)の2つの平衡相の存在が知られているのみである。我々は電子顕微鏡観察および電子回折により、 γ -ZrHと類似する準安定相が存在することを見出した[11]。その後、格子定数、構造をより正確に決定するため、粉末X線回折および中性子線回折実験を行った[12]。表1に格子定数と軸比を示す。なお、Zr-H系と整合した命名法を採用して、Ti-H系の水素化物を下記のように呼ぶこととする。

旧 γ (fcc), δ (fct, $c/a < 1$)

新 δ (fcc), ϵ (fct, $c/a < 1$), γ (fct, $c/a > 1$)

ところで、2節でものべたように、一般に水素化物は母相金属より比体積が大きい。Ti-H系の場合、比体積の差 $\Delta V/V$ は δ 相、 γ 相についてそれぞれ21%、15%である。 α 相から析出する水素化物相として安定相である δ 相よりも準安定相である γ 相が優先するのは、析出に伴う歪が小さくaccommodationが相対的に容易であるためと考えられる。水素化を行うときの出発試料として粉末(A series)と板(B series)を用い、種々の量の水素(重水素)を添加したのち、X線回折線の強度より γ 相の相対量を評価した結果を図5に示す。粉末状態で水素化したものでは γ 相の量は水素濃度が高くなると激減するのに対し、板状で水素化したものではかなり高い水素濃度まで γ 相が相当量存在する。このことは、板状試料で拘束の効果が大きいことを物語っている。

本研究は東北大学金属材料研究所において、松井秀樹、吉成修、沼倉宏の諸氏と協力して行ったものである。

表1 γ および δ 相水素化物の格子定数。()内は最後の桁の数字の精度を示す。粉末X線回折のデータをRietveld法により解析したもの。

	γ Phase			δ Phase
	a/nm	c/nm	c/a	a/nm
Hydride	0.421(1)	0.459(1)	1.09(1)	0.4404(2)
Deuteride	0.4199(3)	0.4576(2)	1.090(2)	0.4395(2)

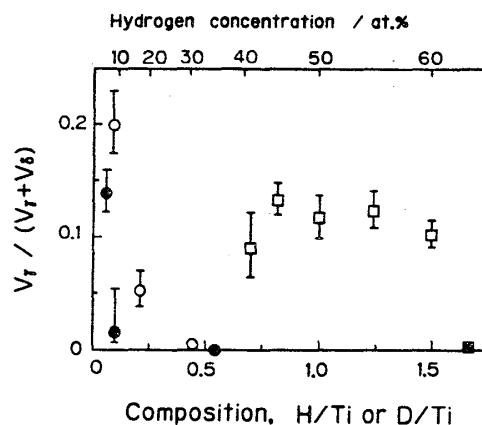


図5. γ 相(重)水素化物の相対量 $V_\gamma / (V_\gamma + V_\delta)$ の依存性、
Series A: ●(H), ○(D).
Series B: ■(H), □(D).

文 献

- (1) M.Koiwa and O.Yoshinari, Res Mechanica, 11(1984)27.
- (2) O.Yoshinari and M.Koiwa, Acta Metall., 30(1982)1979.
- (3) O.Yoshinari and M.Koiwa, Acta Metall., 30(1982)1987.
- (4) M.Koiwa and O.Yoshinari, J.de Physique in Press.
- (5) B.J.Makenas and H.K.Birnbaum, Acta Metall., 28(1980)979.
- (6) M.P.Puls, Acta Metall., 32(1984)1259
- (7) O.Yoshinari and M.Koiwa, J.Phys.F, in Press.
- (8) C.V.Owen and T.E.Scott, Metall.Trans. 3(1972)1715.
- (9) M.Koiwa and O.Yoshinari, Acta Metall., 31(1983)2073.
- (10) H.Matsui, O.Kubota and M.Koiwa, Acta Metall., 34(1986)295.
- (11) H.Numakura and M.Koiwa, Acta Metall., 32(1984)1799.
- (12) H.Numakura, M.Koiwa, H.Asano, H.Murata and F.Izumi, Scripta Metall., in Press.