

(討21)

タンタル中の水素の低温における挙動

東北大 金研

花田黎明

I. 緒言

Ti金属(バナジウム,ニオブ,タンタル)は室温附近で高い水素ガス溶解度⁽¹⁾を示すことはよく知られている。この水素は室温以下でのこれ等材料の機械的性質⁽²⁾(特に脆性)と関係していることが知られており、種々の研究が行われている。ここで述べる実験は、直接脆性の問題を取扱うものではないが、水素の低温での挙動を調べることは、脆性研究の一助となるものと考えられる。

我々は、タンタルをヘリウム温度で加工しその点欠陥(空孔, 格子間原子)の回復過程を研究する実験に着手したが、研究が進むにつれて、点欠陥としては解釈できない現象をいくつか見出した。これ等の現象は次章で述べるようにタンタル中に自然に混入してきた水素によるものとして理解される。現在はこのような現象を積極的に利用して、水素を意識的に加えたタンタルバナジウム合金について、研究を行っている。

ここではII章で研究の経緯とその周辺を述べ、III章でタンタル中の水素の低温における拡散の問題にふれる。

II. タンタル中の水素

従来Ti族金属を残留抵抗で調べるような実験を行っている研究者の間で、測定値が非常に不安定であることが知られてきた。この測定値の "Instability" は高温(60~300°K)から測定温度である4.2°Kまで試料を冷却する速度に依存することも知られていた。すなわち急冷すると比抵抗値は低い値を示し、急冷すると高い値を示す。従って冷却速度を一定に保てないような実験では測定値は大きいバラツキを示す。この現象に定説はなかつたが Golty⁽³⁾は水素による可能性を示唆している。

我々は 10^{-8} Torrの超高真空(Ultra High Vacuum)中で純化处理した試料をヘリウム温度で加工し、回復を調べていくと30~40°Kに大きい回復を見出した。しかしこの回復の総体量は加工度を極端に小さくしても変わらない。得られた結果を加工度ゼロに外挿してもこの30~40°Kの回復量は有限である。すなわちこの回復(電気抵抗の減少)は加工には関係ないことを示している。次に単に試料をヘリウム温度に急冷し加工を加えずに等時焼鈍を行っていくとやはり30~40°Kに回復が現われ、更に等時焼鈍を進めていくと(等時焼鈍後急冷した)比抵抗値は急速に増加していき、ある温度以上で一定の値になる。この増加の様子をFig. 1に示す。

このような急冷後の電気抵抗の減少とそれに続く電気抵抗の増加は、不純物の析出と再溶解と理解される。普通の合金の場合は急冷温度や析出温度が室温より上であるが、このタンタル中の不純物は、全く室温以下の温度で析出再溶解が起こる。急冷後の比抵抗の増加を急冷温度での不純物の固溶量と考えると、問題となっている不純物の状態図を得ることが出来る。溶解度の場合固溶限は、 $C_{eq}(T) = A \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$ とかくことが出来るので $\log C(T)$ を $\frac{1}{T}$ に対してプロットしてやると直線が得られる。これを行って結果をFig. 2に示す。下方が我々の結果であり、上方は意識的に水素を加えた試料について得られた他の研究者の結果である。両者が同一直線上にのることから、我々の試料中に含まれている不純物は水素であることが分る。又、我々の試料中に含まれている全水素量が50at. ppm (Fig. 2)であることも分る。このような実験はその後 Nb⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾ で行われて同様の現象のあることが見出された。

水素を意識的に加えていない試料に水素が混入しているのは一見不思議であるが FaberとSchultz⁽⁷⁾は

この水素汚染が、試料焼鈍の際の超高真空の残留ガス中の水素によるものであることを示唆している。実際超高真空中の残留ガス成分は、水素ガスであることが知られており、一方向族金属は室温附近で高い水素ガス溶解度を示すからこの説明は充分納得できるものである。

Fig.1 に示した試料の作成条件を Table I に示すが、試料中の全水素量が、試料作成最終時の真空度に依存していることは、上の説明を支持しているように思われるが、更に定量的な研究が必要である。又試料の大気中に取出されると、水素量は長期的にわたって変化し得る。これは試料表面に水素の透過を防ぐような安定な膜が形成されるものと思われるがこの詳細は明らかでない。

Table I

SP.	T(K)·Δt(hr)	V(Torr.)*	R ₃₀₀ /R ₃₂ **	ΔP _H (10 ⁻⁹ -cm)
133	2700×20 ~3000×1.5	1×10 ⁻⁸ (4×10 ⁻⁸)	9300	4.5
17	2700×6 ~3000×.6	6×10 ⁻⁹ (9×10 ⁻⁹)	4400	3.0
19	2500×25 ~3000×.6	1×10 ⁻⁹ (1×10 ⁻⁸)	4800	1.5

* () は試料加熱時

** 水素を析出させた時の値

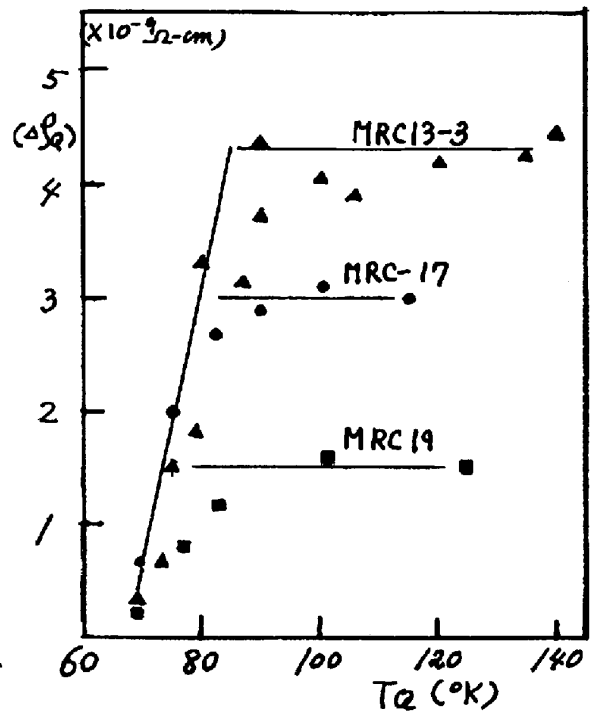


Fig.1

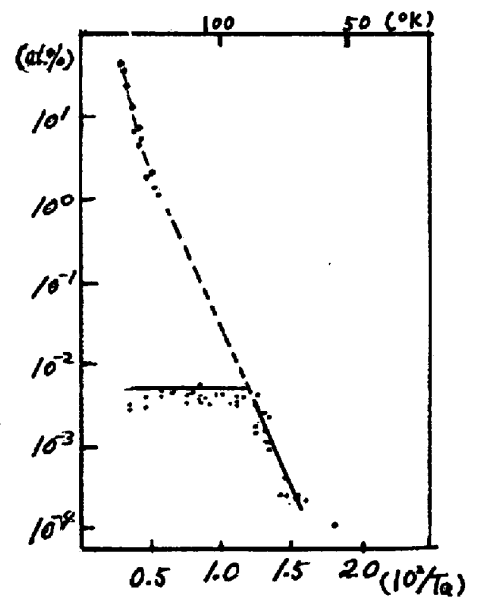


Fig.2

前述した方向族金属の測定値のバラツキは等時焼鈍後のヘリウム温度への冷却速度の差に基づくものであるが(急冷される水素量は冷却速度に依存する)更に注意すべきは、点欠陥の研究等において、水素の析出過程を、点欠陥の回復過程と

見てしまうことである。このことを示すために、50at. ppm程度の水素を含む試料についてヘリウム温度で、冷間加工後に等時焼鈍を加えた結果を Fig.3 に示す。Curve 1 は急冷のみ。Curve 2 は急冷して加工。Curve 3 は急冷前に水素を充分析出させて(40°K×10min)加工したものである。Curve 3 では水素がすでに析出しているので、析出ステージは出現しないが Curve 2 では Curve 1 と同様の析出ステージが現われる。従って Curve 1 のような実験をあらかじめ作っていないと、Curve 2 を見て加工したタンタルには 35~40°K に Intrinsic 点欠陥の回復があるという結論に達してしまうので注意せねばならない。Curve 3 から分るように、4.2°K で加工したタンタルの場合、点欠陥の回復は 60°K 以下には存在しないようである。

III 低温におけるTa金属中の水素の移動度

以上述べたように、水素はTa金属中の欠陥の研究には甚だじまにばる存在であるが、見方をかえれば、急冷法はTa族金属中の水素の研究の一つの研究手段と考えられる。Table IIは現在までに、得られている水素拡散のパラメーターであるが、実験温度範囲は、70K以上に限られている。一方急冷後の水素の析出過程は、60K以下であるから、この過程を調べれば、この温度領域での、水素の移動度について知見が得られる筈である。

Fig. 4は意識的に、水素及び重水素をTa中にドーピングした試料について、急冷後4.2Kで等温焼鈍を行、結果である。これから分かるように抵抗値は長時間変化せず、4.2Kでは、水素は移

Table II

Fig. 3

	E(eV)	D ₀	T(°K)	Ref.
Ta-H	0.12±0.01	1.9×10 ⁻⁵	70-100	(11)
	0.15±0.03	3×10 ^{-8±0.6}	250-350	(13)
	0.15	6.1×10 ⁻⁸	300-450	(14)
	0.14±0.004	4.4±0.04×10 ⁻⁸	250-600	(12)
Ta-D	0.163±0.006	4.9±0.9×10 ⁻⁸	300-500	(12)
	0.176±0.008	9.3±1.5×10 ⁻⁸	170-400	(15)

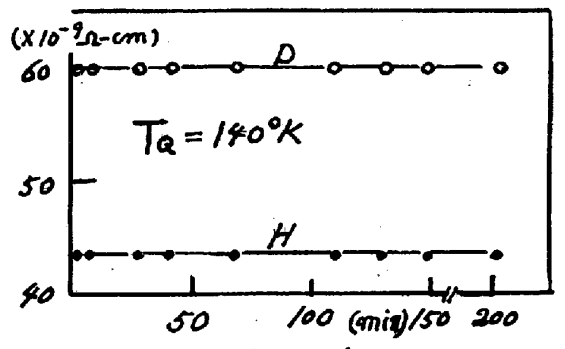
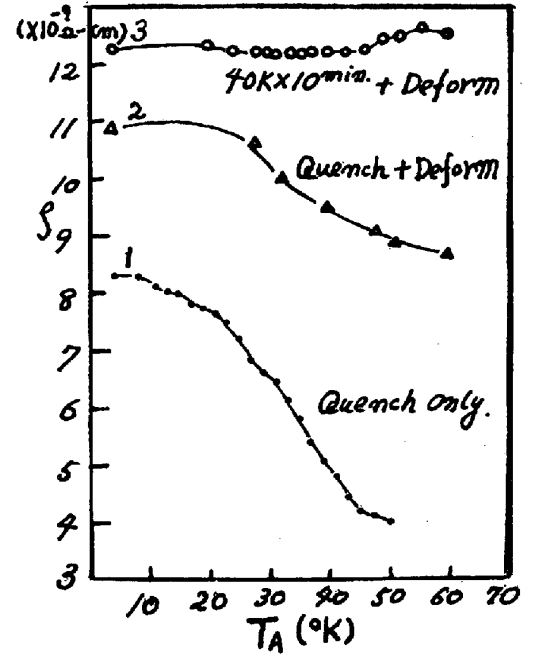


Fig. 4

動できぬことを示している。従って Athermal Diffusion を予言するような、結晶中の水素のモデルは急冷された水素には適用できぬものと考えられる。

Fig. 5は、ドーピングしたTa試料を等温焼鈍した結果で、最初に電気抵抗の減少が見られる温度は、10°Kである。Table IIに与えられている拡散定数を Arrhenius の温度依存性に従って10°Kに外挿すると、jump回数は極端に小さくなり水素は析出を起す程の長距離は移動できぬことにはなる。Fig. 5のように変化が起るのであるから、Taの場合水素の拡散定数は、全温度領域で Arrhenius型の温度依存性では理物せぬことにはなる。低温で jump回数が Arrhenius型の温度依存性より高くなることを予言するモデルも提出されているが、現在の実験結果だけで、その正否を判断することは難しい。V中の水素の場合、析出の始まる温度は、室温附近で得られた活性化エネルギー(0.05 eV)と Arrhenius型の温度依存性を用いても説明し得る。

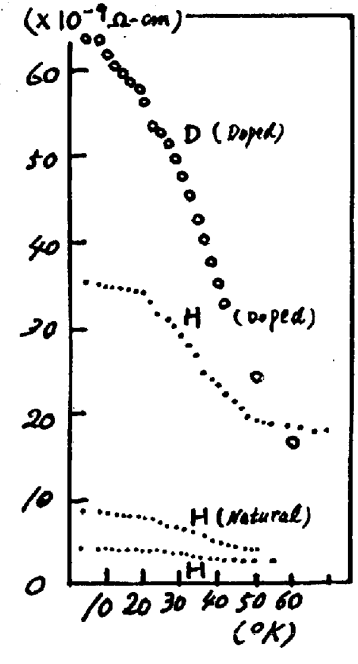


Fig. 5

この Γ と V 中の水素の挙動の違いの原因は現在の所、明らかではない。
 又、Fig.5のように電気抵抗の回復はいくつかの段階にわたって起っており現象は複雑である。
 金属中の水素については電気抵抗測定以外に、種々の実験手段が可能であり、これ等を急冷した水素に適用することが必要であると思われる。

文献

- (1) J. A. Pryde and I. S. T. Tsong, *Trans. Fac. Soc.* **67**, 297 (71)
- (2) W. T. Chandler and R. J. Walter, in "Refractory Metal Alloys" *plenum press (68)* Edited by I. Madlén et al.
- (3) E. M. A. El-Salam and J. W. Dajord, *phys. Rev.*, **161**, 600 (67)
- (4) D. Meipner, *Thesis, Aachen* (70)
- (5) G. Götz, *Diplomarbeit, Stuttgart* (71)
- (6) J. T. Stanley et al. *Acta. Met.*, **20** 191 (72)
- (7) R. Hamada, T. Suganuma, H. Kimura, *Scripta. Met.* **6**, 483, (72)
- (8) K. Faber, H. Schultz, *Scripta. Met.*, **6**, 1065 (72)
- (9) 阿部富士男, 英田繁門, 木村寅, 昭48 春季金属学会.
- (10) 阿部, "極端条件技術" P105 朝倉書店.
- (11) G. Caronelli and L. Venturi, *Ric. Sci.* **26**, 98 (66)
- (12) G. Schauermann et al. *phys. Stat. Sol.* **42**, 401 (70)
- (13) R. Cantelli et al. *J. de. phys.* **22**, 59 (C2-1971)
- (14) B. A. Merisov et al. *phys. Metals Metallogr.* **22**, 2, 163 (66)
- (15) R. Cantelli et al. *Jülich Conf. - 6 (vol II)* 770 (72)
- (16) W. R. Hellen, *Acta. Met.* **9**, 600 (61)
- (17) C. P. Flynn, *phys. Rev.* **171**, 682 (68)
- (18) C. P. Flynn, and A. M. Stoneham *phys. Rev.* **81**, 3966 (70)