金属チタニウム中に於ける水素の影響

武 藤 弘*

THE EFFECT OF HYDROGEN IN TITANIUM-METAL.

HIROSHI MUTO

In the metalloid got in the lattice-space as interstitial structure of the titanium-metal, hydrogen does not influence on the strength and hardness, but on the impact.

In the case of using as the parts of a machine, the reduction of the absorption level which depends on the impact force is very serious, even when a very small quantity of hydrogen (for example, 0.3~0.5 At.-%).

Have the hatchings on microphotograph connection with this reduction, or not?

To settle this question, I suggest an idea that "the pure titanium-metal has a face-centered cubic lattice phase between the body centered cubic lattice phase and the hexagonal close packed lattice phase".

This face-centered cubic lattice comes to existence at about 600°C.

According to the quantity of hydrogen contained titanium-metal, this transition from the face-centered cubic lattice to hexagonal close packed lattice is checked, this check induce the titanium-alloy to reduce the absorption level and to appear the hatching.

(Received Jan. 16, 1954)

1 緒 言

金属チタニウムに中間嵌入元素として格子点の間隙に入るメタロイド(Metalloid)の内水素原子は、その機械的性質の引張り強度や硬度には余り影響を与えないが、衝撃試験に於ては、其の含有量が(0.3~0.5 At.%)程度でさえも、衝撃エネルギーの吸収水準を相当低下させる原因となるので、機械部品として使用する場合には、微少の含有量でも非常に重要な事である。

又、此のようなメタロイドは金属原子に比べて、非常にX線散射能力が弱いために、格子点に於ける正確な位置の決定は困難であるが、顕微鏡組織に現れるハッチ(暈線)¹⁾が、結晶粒と一定の方向を示すことから、此の間に何か関係が有るかを考察してみた。

第1表 純度の高い沃化チタンの含有ガス量

	原 子 濃 度 At. %		
	O	H	N
沃化チタン	0.020	0.079	0.0086

2 チタニウムの変態のメカニズム

水素原子がチタニウムに固溶するメカニズムを考える前に、純チタニウムが温度と共に如何なる過程を経るかを考えて見た。

純チタニウムが最密六方格子より885°Cで変態して体心立方格子になることは良く知られて居ることであるが、此の中間に面心立方格子の相を入れて考えて見た。此の面心立方格子はチタニウムの再結晶温度600°C前後で起るものと思われる。此の相は、水素、酸素の如き中間嵌入元素によつて原子の移動を妨げないかぎり不安定なものである。

最密六方格子も面心立方格子も共に配位数12の最密格子である。ただ、異なる点は才2図の如く、最密度層、即ち面心立方格子に於ける(111), (1 $\bar{1}$ 1), (1 $\bar{1}$ 1), (11 $\bar{1}$)面の何れかの層に於ける原子が次に述べる方向に $R/\sqrt{3}$ の距離だけ移動して居ることである。R: Tiの直径

次に此のA原子が如何なる方向に $R/\sqrt{3}$ だけ移動すれば、面心立方格子より最密六方格子になり得るかは才4図に示す如く3方向、0-a, 0-b, 0-cだけ取り得る。

此の0-a, 0-b, 0-cをそれぞれ、A, B, Cと記すれば

* 山梨大学工学部 * Yamanashi University

** 1953年11月本会秋季東京大会に発表並に其の追補

第1図 面心立方格子

第2図 才1図を矢の方向より見たものAの位置が面心立方格子A'の位置が最密六方格子

第3図

第3図 面心立方格子から最密六方格子に移動する場合のA原子の移動距離

第4図 面心立方格子の(111)面上の0点より最密六方格子になるためにA原子の移動し得る方向R: iTの直経

△abcは正三角形となる故に

$$|A| = |B| = |C| = \frac{1}{\sqrt{3}} R \quad (1)$$

才5図の如く、直角座標0-x, 0-yを考えると

$$A_x + B_x + C_x = 0 \quad (2)$$

$$A_y + B_y + C_y = 0 \quad (3)$$

但し A_x, B_x, C_x はA, B, Cのx方向の値

A_y, B_y, C_y はA, B, Cのy方向の値

第5図 A原子の移動を3つのベクトルA, B, Cで表したもの

次に(111)面上の或る domain のn個の原子に就て考えて見ると、隣り合う何れの原子も、A, B, Cのベクトルで表される量の内の何れか一つの値を取れば面心立方格子より最密六方格子の配置となり得る。このn個の原子は相互的關係を保つて移動しなければならないが、理想金属でなければ一般の金属は其の格子内に構成原子によつて占められていなくてその結果格子内に空席の出来ているのが認められる。この格子欠陥のためn個の原子の移動が容易となる。

今 $n=6$ の場合(111)面上の移動を才6図、才7図、才8図に示した。

第6図 面心立方格子(111)面上に於ける6原子

第7図 6原子の内3原子がA, B, Cの3方向に移動して最密六方格子となる

第8図 残つた3原子がA, B, Cの3方向に移動して最密六方格子となる

(111)面上の6個の原子が才8図の如く面心立方格子より最密六方格子の配置へ完全に移動を完了したのであるが全体として、此の移動に当り位置の移動が存在したか其れを次に述べる。

$$A_1 + B_2 + C_3 + A_4 + B_5 + C_6 = 0 \quad (4)$$

但し(2)(3)式より

$A_1 B_2 C_3$ は①②③原子のA, B, C方向の移動を示す。

即ち此の6個で形成する三角形の重心の位置は移動により変化しない。

同様にしてn個の原子は此の(111)面上に於て面心立方格子より最密六方格子の配列となる。

次にn個の場合も或る domainに於ては無限個と考えられる故にA, B, C 3方向に移動する原子の数はn/3個づつとなり得るから次の式が成立する。

$$\sum_{n=1}^{\infty} (A + B + C) = 0 \quad (5)$$

結局、面心立方格子から最密六方格子への変化に際し全体としては移動を起さぬ。

逆に最密六方格子より面心立方格子への変換も同様に考えられる。

第9図 面心立方格子より体心立方格子への変化

次に面心立方格子より体心立方格子への変換は次の如くして行れる。 $\overline{AD}$, $\overline{AB}$, $\overline{BC}$, $\overline{DC}$, 及び $\overline{EF}$, $\overline{FG}$, $\overline{GH}$, $\overline{EH}$ が延長し、 $\overline{AE}$, $\overline{BF}$, $\overline{CG}$, $\overline{DH}$ が縮めばよい。

以上、最密六方格子、面心立方格子、体心立方格子へと変換を行つて来たが、最後の面心立方格子より体心立方格子への変換に於ては金属片の長さの変化を測定し得るのに反し、最密六方格子より面心立方格子になる時には全く長さの変化は認められないはずである。

一方、配位数から見ても最密六方格子、面心立方格子共に12であるが、体心立方格子は最近傍に8でオニ近傍を入れて考えると合計14個である。

此等のことを総括して見ると、面心立方格子より体心立方格子への変換は相当のエネルギーを要求し、此が変態熱となるのに反し、最密六方格子より面心立方格子への変換は変態熱を殆ど要求しないことが判る。

3 水素原子の嵌入

水素の如きメタロイドが原子直径の非常に大きいチタニウムに這り込む時には間隙構造の結晶を形成しこの際チタニウム原子は大体そのものの純相に近いが、又は全く同一の構造を有し、メタロイド原子は其の間隙に這り込んだものとなる。

Ti及Hの原子直径は次の如し

H: 0.90 Å

Ti: 2.92 Å

G. HAGG の説によると 33At.-%H 迄は最密六方格子の α 相で、33At.-%Hより50At.-%H 迄は最密六方格子と面心立方格子の両相が混合して存在する。但し、19.6At.-%Hの濃度のもので、すでに少し面心立方格子の相が現れると述べて居る。

又、Tiに於ける水素の位置に就ては、G. HAGG ³⁾が次の仮定を設けている。

水素原子は金属格子で作られる空間の中で最大の空間を占有するのでは無く、二番目に大きい空間に這り込

第10図 α 相に於ける第11図 α 相に於るH

み、此の空間は4個のTi原子によつて正四面体を形成しH原子はその中心に位置して居る。此等の関係は才10図才11図に示されて居る。水素の量に関しては才10図が33At.-%Hの α 相で才11図は50At.-%Hの β 相を示している。

第12図 TiH 50At.-%H

第13図 TiH₂ 66.7At.-%H

次に50At.-%H以上の濃度のものを才12図、才13図に示した。50At.-%Hのものでは水素原子は面心立方格子の8つの空間の内の4つを図の如く占有して居り、水素濃度の大きくなると共に残りの空間をも1つづつ埋めて行き 66.7At.-%HのTiH₂で残りの空間を全部水素原子で占有してしまうことは、才13図の如くである。

才14図は760%と175%の圧力の下で、温度を変化させた場合のチタニウムの水素吸収量を示したものである。チタニウムの変態点附近では水素の吸収量は特に大きな変化は無いが600°C附近で変化が特に甚しい。

水素は窒素や酸素と異りチタニウム金属中に可逆的に吸収、発散が行れ、たとえ平衡に達しても更に圧力を加えれば、尚一層良く吸収されるものであるとR. I. JAFFEE, I. E. CAMP ⁴⁾は説いて居る。此の関係は才14図で良く示されている。図で見る如く 760%室温に於てはチタニウムは水素を吸収しなく375°Cで始めて吸収され400°C附近迄吸収が行れ500°C前後からは最密六方格子より面

第14図 760 mm と175 mm Hg に於けるチタニウムの等圧に於ける水素吸収量

心立方格子への交換と共にチタニウム原子や水素原子のエネルギーの増大により反つて水素を放出する。

水素はガスである故温度が上昇すると原子の運動が烈しくなる為に第14図の如き等圧変化では格子空間に這り込む模様が解らぬ故に第15図の如く等温変化の模様を图示した。

第15図 500°, 600°, 800°, 1000° C に於ける等温の下での水素吸収量

500°Cの曲線を見ると始めは相当多量の水素を吸収するが、大多数の空間が水素で充満されると、曲線は急上昇して圧力を加えてもその割に水素が吸収されないことを示し、此の場合格子は最密六方格子である。次に600°Cの曲線であるが、此の温度はチタニウムの再結晶温度である。始め最密六方格子の空間に這り充満すると共に曲

線は急上昇し、或る点 (44At.-%H) で一部の最密六方格子が面心立方格子に変換されて行き、圧力の増大無くして水素は良く吸収され、全部の最密六方格子が面心立方格子になる点 (55At.-%H) になつて、再び曲線は急上昇してこれ以上余り水素は吸収され難いことを示して居る。800°Cの場合は、原子のエネルギーも高まり面心立方格子の空間に水素が入りにくいことを示して居る。

以上33At.-%Hで最密六方格子より面心立方格子に50 At.-%Hで面心立方格子の8つの空間の内、4つの空間に水素が充されTiHとなり66.7At.-%Hで8つの空間全部が満されTiH₂となつた。此等の内、特に最密六方格子より面心立方格子への交換が何故に33At.-%Hの濃度で起るかを次に説明してみる。

第16図 4個の水素を持つ立方格子 TiH

第17図 3個の水素原子を持つ面心立方格子

第16図の如く4個の水素を持つ面心立方格子では、①を含む(111)面に平行な最密層と、②③④⑤⑥⑦を含む(111)面に平行な最密層の間に水素原子が存在する故に、此の2層に移動に依り面心立方格子相より最密六方格子相へ転換出来ない。次に②③④⑤⑥⑦の層と⑧⑨⑩⑪⑫⑬の層の間にも水素原子A B Cの3個が存在する為に、此の2層も移動出来ない。次の⑥⑨⑩⑪⑫⑬の層と⑭の層の間には水素原子は存在しないので移動出来るが、此によつて面心立方格子が最密六方格子に変換出来ない。

次に3個の水素原子を持つ面心立方格子を第17図の如く考えてみる。此は第16図に於て③⑤⑦と①によつて囲まれた水素原子Dの欠陥したものである。此の第17図を第18図の如く、①と②③④⑤⑥⑦の2層と第19図の如く②③④⑤⑥⑦と⑧⑨⑩⑪⑫⑬の2層と第20図の如く、⑧⑨⑩⑪⑫⑬と⑭の2層と合計上中下の3部に分解する。此の3部分の内水素原子の這り込んでいる層は中部の③

第18図 才17図
の上部

第19図 才17図
中部の

第20図 才17図
の下部

—⑧⑨⑬の間に水素原子が入つて居り、⑤—⑨⑩⑪の間にB水素原子が、⑦—⑪⑬⑭の間にC水素原子が存在する。才18図の如く1の原子は④⑤⑦と作る四面体の空間に水素原子が存在しない故に①原子は、A, B, Cの何れかの方向に移動し得る。同様に才20図の⑭原子も移動し得る。併るに才19図の如く最密層②③④⑤⑥⑦と⑧⑨⑩⑪⑬⑭の2層の間に水素原子A, B, Cの3個が存在する為、此の2層の移動は阻止される。

今①の原子が②③⑦の間に移動して最密六方格子の原子配列となつたとすると才21図の如くなる。

第21図 才18図の①が移
動したもの

第22図 才19図の②③④⑤
⑥⑦が移動したもの

才22図の如く、⑧⑨⑩⑪⑬⑭の層に更にlm原子を2個加えて、最密六方格子の底部を作り、水素原子⑩を入ると、此の配置は水素原子3個を有するチタニウムの最密六方格子を形成する。この完成した図を才24図に示した。

さて、今lmと水素原子を加えた関係は才23図に示した。此の水素配置が面心立方格子の間隙に水素原子が3個入つたものなり。

以上水素原子の入つた面心立方格子が最密六方格子になつたのであるが、此の水素濃度を次に計算して見る。

さて才24図の如く最密六方格子に於けるTi原子の数は総計17個であるが隣接する格子を考えに入ると、此の最密六方格子に於ける実質上の数は、6個のチタニウム原子である。一方、水素の数は3個である故、此の水素原子濃度は

第23図 水素の配置を
示す

第24図 完成した最密六方格
子

$$\frac{3}{6+3} = \frac{3}{9} = \frac{1}{3} = 0.333 \approx 33\% \dots \dots (6)$$

即ち水素を含むチタニウムの面心立方格子より最密六方格子に移動し得る水素原子濃度は33At.-%Hといふことが出来る。此はHAGG²⁾が33At.-%迄の水素がαチタニウムに可溶であるとの報告と一致して居る。即ちαチタニウムより面心立方格子に移り得る最大水素濃度は33At.-%ということである。

第25図 最密六方格子と其の混合型

以上は理論的に説明してきたのであるが、実際の金属に於ては理論的には行れず、例えばと1234567と1との層の間に所々水素が這り込んで来て才25図の如き最密格子と面心立方格子の混合型が発生するものである。

4 水素濃度僅少のチタニウム合金

今迄は水素の含有量の比較的多い範囲を問題として考えたが、こゝでは非常に僅少の場合に就て考えてみた。

例えば、工業用チタニウムに見られる(0.3~0.5At.-%)の場合でさえ衝撃エネルギーの吸収水準を相当低下させる原因となるに充分であると、Graighead や Jaffee⁵⁾が其の論文で述べて居る。

併し、この場合抗張性や硬さ等には影響がないと言っている。

又、チタニウム及び α チタニウム合金に現れる線状マーク（ハツチ）に就ては、C. M. Craighead⁶⁾ 他2人が次のやうに述べて居る。

- 1) 高純度チタニウム、工業的純度のチタニウム棒。
0.2%-Atの α 合金の高純度のものに現れた。
- 2) 線状マークは結晶粒に対して一定の方向である。
- 3) Mc. Quillan⁷⁾ は 5.1At-%H の合金をから焼入れて見たら現れなかつた。
- 4) 真空中で焼鈍したチタニウムや α Ti-O, Ti-N 合金では現れないが、0.25, 0.5, 1At.-%Hには現れる
- 5) 合金でないチタニウムに現れる線状マークは高温で真空中で焼鈍すると減ずる。
- 6) 1, 500°Cより空中で冷却した、0.03At.-%Hの沃化法による高純度のものには現れない。
- 7) 700°Cに於て約0.3At.-%Hのものには現れた。

以上のものを総括して見ると、此のハツチは600°C以上の温度より下げたものに現れ、このことは、此の温度附近で最密六方格子より面心立方格子へ変るといふ先の説明と合致す。

そして、此のハツチは後で述べる如く、面心立方格子と最密六方格子の如く、組織の異なり、水素の含有量の異なる如く、こゝに境を発生して、顕微鏡組織に線として現れ、又金属材料中に不連続なる線として、衝撃に対して其の力を充分吸収出来ないものと思れる。

併し之は、ミクロ、或はマイクロ的のもの故、其の材料の強さや硬さには影響を与えぬものと思はれる。

第26図 僅かの水素のため移動出来ぬもの

才26図の如く①—③②④⑤⑥⑦層の間に数個の水素が存在するために、中心部のみ面心立方格子として在し両側が一方はAの方向に、他方はBの方向に移動し、こゝに細い線が発生し、面心立方格子相はTi-HかTiH₂や又、不純物が混入して来ると思われる。

5 結 言

以上、理論的に水素の嵌入に於ける最密六方格子と面心立方格子間の相互の関係を述べたが、此れは末だ此の問題に取掛つて時間が無く、今後一層、チタニウム試料を得て、電子顕微鏡組織写真等により、且つ物性論の立場から水素の性質をよく検べて研究して行いたい。

- (1) Metal Industry. 1953, Vol. 82, No. 6.
- (2) G. HAGG: Z. Phys. Chem. 7 (1931). 433~
- (3) G. HAGG: Z. Phys. Ch. B 11 (1931). 437
- (4) R. I. JAFFEE, I. E. CAMP: J. Metals [1949] Trans. (185 646/54 647, 648)
- (5) Graighead, Jaffee: Metal Industry, 1950, Vol. 82 No. 6.
- (6) C. M. Craighead, G. A. Lenning, R. I. Jaffee: Journal of Metals. 4 (1952). 12
- (7) A. D. Mc Quillan: Proc. Royal soc. 204A(1950)