- (10) P. Jaegerle, G. Missoni and P. Dhez : Phys. Rev. Letters, **18** (1967), 887.
 (11) P. Jaegerle, F. Combet Farnoux, P. Dhez, M. Cremonese and G. Onori : Phys. Letters, **26 A** (1968), 364.
 (12) R. Haensel, C. Kunz, T. Sasaki and B. Sonntag : Appl. Optics, **7** (1968), 301.
 (13) S. T. Manson and J. W. Cooper : Phys. Rev., **165** (1968), 126.
 (14) A. R. P. Rau and U. Fano : Phys. Rev., **167** (1968), 7.
 (15) B. L. Henke, R. White and B. Lundberg : J. Appl. Phys., **28** (1957), 98.
 (16) A. J. Bearden : J. Appl. Phys., **37** (1966), 1681.
 (17) E. Kohlhaas und F. Scheiding : *Vth Internat. Cong. on X-Ray Optics and Microanalysis*, Tübingen 1968, Springer-Verlag, Berlin, (1969), 193.
 (18) 渡辺 融, 大平五郎 : 金属学会誌, **37** (1973), 697.
 (19) R. D. Dewey, R. S. Mapes and T. W. Reynolds : *Handbook of X-Ray and Microprobe Data*, Pergamon Press, London, (1969), 3.
 (20) 正藤和男, 仁木栄次 : 金属学会誌, **37** (1973), 487.
 (21) J. B. Bearden : Rev. Mod. Phys., **39** (1967), 78.
 (22) J. B. Bearden and A. F. Burr : Rev. Mod. Phys., **39** (1967), 125.
 (23) S. J. B. Reed : Brit. J. Appl. Phys., **16** (1965), 913.
 (24) 橋口隆吉, 近角聡信 : 薄膜・表面現象, 材料科学講座 6, 朝倉書店, (1969), 70.
 (25) U. Fano and J. W. Cooper : Rev. Mod. Phys., **40** (1968), 441.
 (26) 会田 修, 佐川 敬 : 金属学会会報, **11** (1972), 781.

ニオブ水素化物の内部摩擦

天 野 宗 幸* 佐々木 靖 男*

Muneyuki Amano and Yasuo Sasaki : Internal Friction in Niobium Hydride.

The internal friction in $\text{NbH}_{0.43}$, $\text{NbH}_{0.75}$ and $\text{NbH}_{0.84}$ was measured in a temperature range from -170°C to 220°C . The observed internal friction was compared with the results of differential thermal analyses, electrical resistance measurements, electron diffraction and transmission electron microscopy.

Sharp damping peaks were observed at the temperature of the eutectoid transformation for $\text{NbH}_{0.43}$ and the temperatures of the β - α' transformation for $\text{NbH}_{0.75}$ and $\text{NbH}_{0.84}$. Each alloy also showed a peak at the temperature of phase transformation associated with the change in ordering of hydrogen in the hydride phase.

A peak which is not associated with phase transformation was found below room temperature. This peak shifted to lower temperatures with increasing hydrogen content in the hydride phase. And, it showed a frequency dependence and its activation energy was about 30 kcal/mol. High background damping was observed in the temperature range from this peak to the temperature of the eutectoid or the β - α' transformation, and it showed a large amplitude dependence. Domain boundaries were frequently observed in the hydride phase and were very mobile under thermal stress caused by electron irradiation.

It is concluded that the peak which is not associated with the phase transformation is caused by a cooperative motion of hydrogen atoms at the domain boundaries in the hydride phase and the high background damping is attributed to the irreversible movements of the domain boundaries.

(Received May 14, 1974)

I. 緒 言

ニオブは Va 族の金属であり, 水素と発熱的に反応し, 多量の水素を吸収する⁽¹⁾. Fig. 1 に Nb-H 系状態図⁽²⁾を示す. ニオブの機械的および物理的性質は水素を吸収することにより著しく変化する. ニオブ中の水素の挙動を明らかにするための有効な手段の一つとして, 内部摩擦測定がある. ニオブ中の水素に関連した内部摩擦として報告されているものは次のように分類される.

- (1) 固溶水素の Snoek 効果⁽³⁾ (短範囲拡散) および Gorsky 効果⁽⁴⁾ (長範囲拡散)

- (2) 固溶水素と転位との相互作用^{(6)~(8)}
 (3) 水素化物 (β 相) の析出^{(9) (10)}
 (4) 共析変態⁽⁹⁾
 (5) β - α' 変態⁽¹¹⁾
 (6) 水素化物中の水素の規則配列の変化をとともなう相変態⁽¹¹⁾
 (7) 水素化物中の水素の外力による再配列⁽¹¹⁾

上記の (1) から (4) に起因する内部摩擦に関しては, 水素量が 10 at% 以下の低水素ニオブ合金について多くの報告があり, 測定結果を定量的または定性的に説明しうる機構が提案されている. しかし, 水素化物の単相からなっ

* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

Fig. 1 Phase diagram of the Nb-H system.
(from Walter and Chandler⁽²⁾)

いる合金あるいは水素化物を多量に含有する高水素ニオブ合金の内部摩擦については不明の点が多い。Ta-H 系については Kofstad ら⁽¹²⁾が、また V-H 系については Butera ら⁽¹³⁾が水素化物相に関連した内部摩擦を測定し、中性子回折⁽¹⁴⁾、電気抵抗測定⁽¹⁴⁾および熱分析⁽¹⁵⁾の結果とあわせて報告している。著者ら⁽¹¹⁾は、室温において水素化物の単相からなっている $\text{NbH}_{0.75}$ の内部摩擦を測定し、その結果を電気抵抗測定、示差熱分析および透過電顕観察の結果と比較検討することにより、前述の(5)から(7)に基づく内部摩擦を見出した。

ニオブ水素化物は、Fig. 1 に示されるように広い組成域を有している。したがって水素化物中の水素濃度が変化すれば、その内部摩擦も変化することが予測される。すなわち、水素化物中の水素濃度が NbH の化学量論的組成から減少すると、水素の空孔の量が増大し、空孔の配列の変化および水素の易動度の変化が期待される。水素化物中の水素濃度の変化にともなう内部摩擦の変化に関しては、今までほとんど研究されていない。

本研究においては、室温で水素化物相のみからなっている $\text{NbH}_{0.84}$ および $\text{NbH}_{0.75}$ ならびに多量の水素化物相を含有している $\text{NbH}_{0.43}$ にみられる内部摩擦の機構を明らかにすることを目的とした。内部摩擦測定結果の考察の助けとして、示差熱分析、電気抵抗測定、透過電子顕微鏡観察および電子回折をあわせて行なった。

II. 実験方法

1. 試料作製

実験に用いたニオブ素材は Kawecki Berylco 社製の直径 1 mm の線と、0.15 mm 厚の板で、純度は 99.9% であった。これらの素材を 5×10^{-6} Torr の真空中 1200°C で 1 hr 焼鈍した。焼鈍線の内部摩擦値を、Powers と Doyle⁽¹⁶⁾ に

よって報告されているデータと比較することにより、焼鈍線中の酸素は約 110 ppm、窒素と炭素は合計で約 60 ppm であると概算された。

ニオブへの水素添加は、ジルコニウム水素化物の熱分解によって得られる高純度水素ガスの一定量とニオブ焼鈍線材を 700°C で反応させた後、炉冷することによってなされた。本法によって $\text{NbH}_{0.84}$ 、 $\text{NbH}_{0.75}$ および $\text{NbH}_{0.43}$ を作製した。

板材を透過電顕観察が可能な厚さまで電解研摩した後、 $\text{NbH}_{0.84}$ の粉末とともに透明石英管中に真空封入し、700°C に 1 hr 保持後炉冷した。粉末と薄膜との重量比は約 1000 対 1 であり、薄膜は汚染を避けるために粉末中に埋められた。本法によってほぼ $\text{NbH}_{0.84}$ の透過電顕用薄膜を作製した。

作製された試料中の水素濃度は真空溶融法によって分析された。

2. 実験方法

内部摩擦測定、電気抵抗測定および示差熱分析には線状試料を用いた。内部摩擦の測定は逆吊りの自由振動法によって行なった。測定は主として昇温時に行ない、昇温速度は約 0.5°C/min であった。測定温度範囲は -170°C から 220°C であった。電気抵抗測定は 4 端子法で、昇温および冷却時に行ない、平均昇温および冷却速度は 0.2°C/min であった。電気抵抗の測定温度範囲は -196°C から 140°C であった。示差熱分析は主として昇温時に行ない、昇温速度は 1°C/min であった。示差熱分析の標準試料として、純ニオブ線を用いた。その測定温度範囲は -196°C から 150°C であった。上述の測定はすべてヘリウム雰囲気中で行なった。

透過電顕観察および電子回折は、-150°C から 120°C に至る温度領域において行なった。室温以下における観察には島津 SMH-5B 電子顕微鏡を、また室温以上における観察には日本電子 JEM-150 を、それぞれ加速電圧 500 kV および 150 kV で使用した。

III. 実験結果

$\text{NbH}_{0.43}$ 、 $\text{NbH}_{0.75}$ および $\text{NbH}_{0.84}$ の内部摩擦測定結果を Fig. 2 に示す。本図から明らかなように 3 種類の合金の内部摩擦に多くの類似点が認められる。各合金にみられた内部摩擦のピークと相変態との対応を知るための、示差熱分析および電気抵抗測定の結果を Fig. 3 および Fig. 4 に示す。Fig. 2, Fig. 3 および Fig. 4 を比較対照すると以下のことが明らかになる。

$\text{NbH}_{0.43}$ の内部摩擦曲線において、-70、-31、88 および 165°C にピークが認められる。それらのピーク温度のうち示差熱分析および電気抵抗曲線の変化に対応するものは、-70 および 88°C ピークであり、これらのピークは相変態に基づくものと考えられる。 $\text{NbH}_{0.75}$ においても、同

Fig.2 Internal friction in $\text{NbH}_{0.43}$, $\text{NbH}_{0.75}$ and $\text{NbH}_{0.84}$.

Fig.3 Differential heating curves of $\text{NbH}_{0.43}$, $\text{NbH}_{0.75}$ and $\text{NbH}_{0.84}$.

様に相変態に基づく -70 および 110°C ピークと、これら以外に -35 および 135°C にピークが認められる。また $\text{NbH}_{0.84}$ においては、相変態に基づく -38 および 112°C ピークと、これら以外に -117 および 135°C にピークが認められる。

各合金において、相変態に基づく二つのピークのうち高温にみられるピークを Fig.1 の状態図と対応してみると、 $\text{NbH}_{0.43}$ の 88°C ピークは共析変態、 $\text{NbH}_{0.75}$ の 110°C ピークおよび $\text{NbH}_{0.84}$ の 112°C ピークは β - α' 変態に基づくものであることが推察できる。これらのピークを本論文では相変態高温ピークと総称する。なお相変態に基づくピークのうち低温側でみられるものを、本論文では相変態低温ピークと総称する。

$\text{NbH}_{0.43}$ の共析変態においては、Fig.4 の電気抵抗曲線に示されるようにヒステリシスが認められる。内部摩擦測定および示差熱分析においても、この相変態でヒステリシスが認められた。

相変態によらないピークが、 $\text{NbH}_{0.43}$, $\text{NbH}_{0.75}$ および

Fig.4 Resistance-temperature curves (upper) and their derivatives (lower) of $\text{NbH}_{0.43}$ and $\text{NbH}_{0.75}$. The resistances are relative to the resistance at 27°C .

$\text{NbH}_{0.84}$ においてそれぞれ -31 , -35 および -117°C に認められ、これらのピークの高温側から共析変態温度あるいは β - α' 変態温度に至る高い background damping がみられる。これらの相変態によらないピークを本論文では低温ピークと総称する。

各合金において認められた低温ピークは振動数依存性を示した。振動数を約 2 倍に変化させたときの低温ピークのシフトの大きさから、 $\text{NbH}_{0.43}$, $\text{NbH}_{0.75}$ および $\text{NbH}_{0.84}$ におけるそのピークの活性化エネルギーを求めてみると、それぞれ約 30 kcal/mol , 35 kcal/mol および 25 kcal/mol であった。

各合金において低温ピークの高温側にみられた高い background damping は大きな振幅依存性を示した。Fig. 5 は $\text{NbH}_{0.75}$ において振幅を 3 倍変化させた場合を示している。本図において、 -35°C のピーク高さにおよぼす background damping の寄与は明らかではないが、このピークの高さの変化は、室温近傍の background damping の変化にほぼ等しい。

相変態によらないピークのうち、 $\text{NbH}_{0.43}$ においては 165°C に、また $\text{NbH}_{0.75}$ および $\text{NbH}_{0.84}$ においては 135°C に認められたピークは、Fig.6 のような振動数依存性を示した。これらのピークの活性化エネルギーは、図に示されているように、 $\text{NbH}_{0.43}$ では 27 kcal/mol , $\text{NbH}_{0.75}$ では 25 kcal/mol であった。これらのピークを本論文では高温ピークと総称する。また $\text{NbH}_{0.43}$ における高温ピークの高さは 200°C の時効により著しく低下した。

$\text{NbH}_{0.84}$ の薄膜を用いて、低温の相変態および β - α' 変態にともなう組織変化を透過電子顕微鏡で観察した。

Fig.5 The amplitude dependence of the internal friction in $\text{NbH}_{0.75}$.

Fig.6 Arrhenius plots for the high temperature peak in $\text{NbH}_{0.43}$.

Photo.1(a)は室温で観察された組織で、ドメイン境界が認められる。Photo.1(b)はPhoto.1(a)と同一視野の暗視野像であるが、写真をとる前に電子ビームを絞った際、ドメイン境界が移動した。矢印は同じ位置を示している。Photo.1(c)はPhoto.1(a)において、点線で囲まれた部分の制限視野回折像とその解析結果を示している。水素化物相は侵入型規則構造をとるが^{(17)~(19)}、本論文では、その電子回折像の指数付けにニオブ格子の指数付けを用いている。Photo.1(c)から明かなように、基本格子反射の他に、規則格子反射が認められる。規則格子反射は各ドメインで変化した。Photo.1(c)にみられる規則格子反射は、矢印を含んでいないドメインからの反射である。また基本格子反射のはっきりした分裂は認められない。Photo.1(a)および(b)にみられる境界は、侵入型原子が規則配列したときに観察される δ -フリッジをともなったドメイン境界^{(20) (21)}であることがわかる。すなわち、写真から明かなように、フリッジは明視野像では左右非対称、暗視野像では左右対称になっている。またこのようなドメイン境界は電子ビームによって発生する熱応力により、容易に移動した。

これらのドメイン境界は β - α' 変態温度 ($=112^\circ\text{C}$) 以上では消失し、電子回折像において規則格子反射もみられなくなった。冷却すると再びドメイン境界および規則格子反射が観察された。また β - α' 変態を繰返しても転位の発生は認められなかった。

Photo.2(a)は低温の相変態温度以下である -150°C で観察された組織で、変態温度以上でみられると同様なドメイン境界が認められる。Photo.2(b)は同一視野の暗視野像である。Photo.2(c)はPhoto.2(a)の点線で囲まれている部分の制限視野回折像である。Photo.2(c)は二つのドメインを含む領域から得られた制限視野回折像であるが、Photo.1(c)と同じく基本格子のはっきりした分裂は認められない。また低温で観察される境界も、電子ビームによる温度上昇と、その結果発生する熱応力により容易に移動することが確かめられた。

Photo.1 Domain boundaries in $\text{NbH}_{0.84}$ at room temperature. (a) bright-field image, (b) dark-field image, (c) diffraction pattern obtained from the area denoted in (a)

Photo.2 Domain boundaries in $\text{NbH}_{0.84}$ at -150°C .
(a) bright-field image,
(b) dark-field image,
(c) diffraction pattern obtained from the area denoted in (a)

IV. 考 察

$\text{NbH}_{0.43}$, $\text{NbH}_{0.75}$ および $\text{NbH}_{0.84}$ の内部摩擦測定において認められた相変態高温ピーク, 相変態低温ピーク, 低温ピークとその高温側にみられる background damping および高温ピークについて考察する.

1. 相変態ピーク

相変態に基づく内部摩擦の理論的解釈は多くの研究者によって試みられているが不明の点が多い. 本節では内部摩擦と相変態との対応および相変態にともなう水素化物中の水素の規則配列の変化などについてのべる.

(1) 相変態高温ピーク

$\text{NbH}_{0.43}$ においては共析変態温度に, $\text{NbH}_{0.75}$ および $\text{NbH}_{0.84}$ においては β - α' 変態温度に相変態高温ピークが認められた. 共析変態にともなうピークは Wert ら⁽⁹⁾ によってすでに報告されており, β - α' 変態にともなうピークは著者ら⁽¹¹⁾ によって報告されている.

共析変態においては, Fig.3 に示されるようにヒステリシスが認められたが, この現象は Walter と Chandler⁽²⁾ によりすでに報告されている. またこのようなヒステリシスは α -(α + β) 変態においても見出されており⁽¹⁰⁾, いずれの場合においても, 母相より約 10% 密度の小さい水素化物相が析出あるいは再固溶する際の母相あるいは析出相の塑性変形によるものと考えられている⁽²²⁾. $\text{NbH}_{0.43}$ においては上述の塑性変形によって生成したと考えられる高密度の転位が観察された⁽²³⁾.

一方, β - α' 変態において電気抵抗曲線および示差熱曲線が急激に変化する温度範囲は, Fig.3 および Fig.4 に示されているように 10°C 以内であり, これに対応した内部摩擦のピークの幅も狭い. β - α' 変態は $\beta \rightarrow \alpha' + \beta \rightarrow \alpha'$ の過程を経るが, 内部摩擦のピーク温度がこの過程のいずれに対応するのかは明らかではない. また β - α' 変態においてはヒステリシスは認められなかった. 本変態には前述の共析変態におけるような大きな体積変化をともしないためと考えられ, 本変態を繰り返した $\text{NbH}_{0.84}$ 中には転位の発生が認められなかった.

(2) 相変態低温ピーク

$\text{NbH}_{0.43}$ および $\text{NbH}_{0.75}$ においては -70°C に, $\text{NbH}_{0.84}$ においては -38°C に相変態低温ピークが認められた. 低温の相変態は β 相中の水素空孔の配列の変化をともしないので, 中性子回折⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾, X線回折⁽²⁴⁾ および電子回折⁽²⁵⁾ によって報告されている. 報告されている変態温度は, これらの実験に使用された試料の水素濃度が互いに異なること, あるいは Nb-D 合金が用いられている⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾ ために必ずしも一致していない. 本研究では, β 相中の水素量が増大するにつれて, 低温の相変態温度が高くなることを見出した. $\text{NbH}_{0.43}$ と $\text{NbH}_{0.75}$ とでその変態温度がほとんど変わらないのは, Fig.1 の状態図から明らかのように, $\text{NbH}_{0.43}$ において α 相と共存している β 相の組成が室温以下で $\text{NbH}_{0.75}$ にほぼ等しいためだと考えられる.

β 相は斜方晶である⁽²⁾⁽¹⁷⁾⁽²⁴⁾⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾. Fig.7(a)に β 相の構造とニオブ格子との関係を示している. Fig.7(b)には重

Fig.7 (a) Structure of niobium hydride in relation to that of niobium. (from Wainwright et al.⁽²⁷⁾)
 (b) Projection of ordered NbD structure onto the (001) plane. Broken lines denote the unit cell of *bcc* metal lattice. (from Somenkov et al.⁽¹⁸⁾)
 (c) $\text{NbD}_{0.75}$ superstructure (from Somenkov⁽¹⁹⁾)
 (d) Reciprocal lattice of $\text{NbH}_{0.75}$. Open circles are the superlattice reflections after the first transition (ordering according to NbD type), and the others occur after the second transition (ordering according to $\text{NbD}_{0.75}$ type)⁽¹⁸⁾ Concentric circles were observed besides open circles after the first transition. (present work)

水素化物 NbD の重水素の位置⁽¹⁷⁾を示しており、重水素はニオブ格子中の四面体位置に規則配列している。NbH における水素の配列も NbD のそれと同じであろうと考えられている。

NbH の組成より水素が少ない場合には、水素の空孔が存在し、Somenkov ら⁽¹⁸⁾はある温度以下になると水素の空孔が規則配列するようになると報告している。Fig.7(c)は Somenkov⁽¹⁹⁾が中性子回折で決定した重水素化物の低温での規則構造、すなわち Fig.7(b)の規則構造を基礎とした $\text{NbD}_{0.75}$ (=Nb₄D₃) 規則構造を示している。Fig.7(d)はその逆格子⁽¹⁸⁾を示している。Schober⁽²⁵⁾は、電子回折によって水素化物の場合も同じ逆格子が得られることを確かめている。図中の白丸は低温の相変態温度以上の β 相においてもみられる規則格子反射であると報告されている⁽¹⁸⁾⁽²¹⁾。

Photo.3 は、低温の相変態温度から β - α' 変態温度の範囲において観察される電子回折像の一例で、Fig.7(d)に示される白丸の他に、同心円の規則格子反射も認められる。Schober⁽²⁵⁾は、 β 相が $\text{NbH}_{0.75}$ 規則構造を示す相に変態する前に、まずこのような規則格子反射を示す相になると報

告している。しかしながら、本研究において、このような規則格子反射は β 相において得られた。また示差熱分析および電気抵抗測定においても、Schober⁽²⁵⁾が報告しているような2段階の変態は認められなかった。

Photo.3 Diffraction pattern in $\text{NbH}_{0.84}$ at room temperature. The electron beam was parallel to a $[111]$ direction.

2. 相変態に基づかないピーク

(1) 低温ピークとその高温側にみられる background damping

$\text{NbH}_{0.43}$, $\text{NbH}_{0.75}$ および $\text{NbH}_{0.84}$ においてそれぞれ -31 , -35 および -117°C に緩和型のピークが認められ、これらのピークから共析変態温度あるいは β - α' 変態温度に至る高い background damping がみられた。この background damping は Fig.5 に示されるように著しい振幅依存性を示した。

水素化物相 (β 相およびそれが低温で相変態した相) 中には、Photo.1 および Photo.2 にみられるような δ -フリンジを示すドメイン境界がしばしば観察され、Schober ら⁽²¹⁾の観察結果と一致した。Amelinckx ら⁽²⁰⁾⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾の詳細な研究によると、 δ -フリンジを示すドメイン境界は非常に小さな双晶ベクトルをともなった整合双晶境界であると報告されている。 δ -フリンジを示すドメイン境界は、電子線により発生する熱応力で容易に移動するのがしばしば観察された。Photo.1 にはその一例を示している。このことから、このようなドメイン境界は、外部応力によっても容易に移動すると思われる。

水素化物相中の水素は、ニオブ格子中の四面体位置に Fig.7(b) または (c) に示されるように規則配列し^{(17)~(19)}、ニオブ格子を斜方晶に歪ませる。水素化物相中には多数のドメインが存在し、水素の規則配列の方向は隣り合ったドメインで異なっている。したがって、一軸方向の外部応力が水素化物に加えられた場合、ドメイン内の水素の再配列をともなる応力の緩和機構が考えられる。また各ドメイン内で規則配列している水素間には相互作用が生じていると考えられる。そのため一軸方向の外部応力が加えられた場

合、各水素原子は Snoek 効果のような単独の動きが困難であり、協力的な動きをとらねばならないであろう。また再配列のための水素の協力的な動きは、ドメイン境界近傍において比較的容易に起こると考えられる。

Fig.8 は、上述の機構によって外部応力を緩和する可能性のある NbH 中の 2 種類のドメイン境界と、それらの移動にともなう水素原子の動きを示している。図中の実線で囲まれた一つの長方形は、Fig.7(b) と同じく、NbH の単位胞を (001) 面に投影したものであるが、歪量を誇張して示している。白丸と黒丸は水素原子を、点線はドメイン境界を示している。図から明らかなように単位胞は、水素が密に並んでいる方向に大きく歪んでいる。

Fig.8 Schematic representation of two kinds of domain boundaries in NbH. It shows that movements of domain boundaries ((a)→(b) or (c)→(d)) are accompanied by movements of hydrogen atoms.

Fig.8(a) および (b) に示されている Y 軸に垂直なドメイン境界は整合双晶境界になっている。いま (a) において、Y 軸に垂直な面に矢印の方向にせん断応力が加えられた場合を考える。この外部応力を緩和するには、境界が Y 軸の正の方向に移動していけばよい。境界は水素原子が位置を変えることにより移動する。たとえば Fig.8(a) に示されるドメイン境界が (b) に示される位置に移動するには、(a) に示される境界より上方のドメインにおいて、境界と最近接の位置にある水素原子で、Z 軸に関する位置が $\frac{1}{4}$ にあるもの (白丸) が $\frac{3}{4}$ (黒丸) に、 $\frac{3}{4}$ にあるものが $\frac{1}{4}$ に移動すればよい。次に、Fig.8(c) には、Y 軸方向に張力が加えられたときにそれを緩和できると考えられるドメイン境界を示している。張力を緩和するには、境界が Y 軸の正の方向に移動すればよい。境界が (c) に示される位置から (d) に示される位置に移動するためには、図から明らかなように、境界より上の各单位胞中の 2 個の水素原子が Z 軸に関する位置を同時に変えればよい。

上述のようにドメイン境界は水素原子の再配列によって移動する。境界が移動する際、境界全体が同時に移動する

よりは、境界の一部がまず移動した後に、その領域が広がっていく機構のほうがより低いエネルギーで起こるであろう。すなわち転位が移動する際のキンク対の機構⁽³⁰⁾、あるいは双晶境界が移動する際の円板状の領域が広がっていく機構⁽³¹⁾等と同様な機構が考えられる。水素化物中のドメイン境界において、最初に境界の一部分が移動するためには、何個かの水素原子が同時に動く必要がある。すなわち水素原子の同期的な動きが必要になる。

ドメイン境界の移動において、境界の一部の領域が移動することが律速段階になっていけば、外力によるそのような領域の形成は緩和型の内部摩擦を生じるであろう。また境界の一部の移動とその領域の広がりが容易になり、境界が外力に対して不可逆的に移動するようになれば、ヒステリシス型の内部摩擦が生じると考えられる。本研究で認められた相変態に基づかない緩和型の低温ピークおよびその高温側にみられたヒステリシス型の background damping はこのような機構によるものと考えられる。

Photo.1 および Photo.2 にみられるような δ -フリンジを示すドメイン境界は、前述したように、小さい双晶ベクトルをもった整合双晶境界であると報告されている⁽²⁰⁾⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾。また観察された境界の晶癖面はニオブ格子の {100} 面に平行なものが多かった。これらの境界は Fig.8 に示された双晶に相当すると考えられる。この双晶のせん断変形量は a/b (Fig.7 参照) によって決まる。 a/b は水素化物の水素濃度によって変化する⁽²⁴⁾⁽²⁷⁾。Wainwright ら⁽²⁷⁾の室温での X 線回折結果から、本研究で用いた試料のうち β 単相のものの a/b を求めてみると、NbH_{0.75} では 1.009、NbH_{0.84} では 1.013 となる。NbH_{0.75} および NbH_{0.84} 中に、Fig.8 に示されていると同様の双晶ができたとして、それらの双晶のせん断変形量を概算してみると、それぞれ 0.018 および 0.026 となる。これらの数値から双晶境界が同一距離だけ動く場合の応力緩和量は、水素濃度が高いほど大きくなることがわかる。したがって、双晶境界の移動によって起こる background damping の大きさと双晶のせん断変形量との間には密接な関係があると考えられる。Fig.2 から明らかなように NbH_{0.84} の background damping は NbH_{0.75} に比べて著しく大きい。

振動数依存性から求めた低温ピークの活性化エネルギーは、NbH_{0.43}、NbH_{0.75} および NbH_{0.84} において、それぞれ約 30 kcal/mol、35 kcal/mol および 25 kcal/mol である。これらの値は、 β 単相領域での NMR の測定⁽³²⁾⁽³³⁾ から得られている水素の拡散の活性化エネルギー約 5 kcal/mol に比較して著しく大きい。このことは低温ピークが単独の水素の動きによるものではなく、水素の協力現象をとまうことを示唆している。

低温ピークの半価幅は、そのピーク高さへの background damping の寄与が明らかでないで、正確な値が求められない。しかし、Fig.2 の低温ピークの形状から概算された

$\text{NbH}_{0.43}$ および $\text{NbH}_{0.75}$ のピークの半価幅は、それぞれのピークが単一の Debye ピークと仮定して、その活性化エネルギーから求められた半価幅とはほぼ一致している。一方、 $\text{NbH}_{0.84}$ の低温ピークの半価幅は、単一の Debye ピークのそれよりも約6倍大きい。

緩和型ピークの活性化エネルギーと測定振動数との間には次式が成立する。

$$f = f_0 \exp(-\Delta H/RT)$$

ここに f は測定振動数、 f_0 は振動数項、 ΔH は活性化エネルギー、 R はガス定数、 T はピーク温度である。振動数依存性から求められた活性化エネルギーとピーク温度から f_0 の値を、 $\text{NbH}_{0.43}$ 、 $\text{NbH}_{0.75}$ および $\text{NbH}_{0.84}$ の低温ピークについて求めてみるとそれぞれ約 10^{27} sec^{-1} 、 10^{30} sec^{-1} および 10^{35} sec^{-1} となる。いままでに見出されている種々の緩和現象の f_0 は、Wert と Marx⁽³⁴⁾ によれば 10^{13} sec^{-1} 、また Batist⁽³⁵⁾ によれば 10^{11} – 10^{16} sec^{-1} と報告されている。低温ピークの f_0 はそれに比べて異状に大きい。この点に関しては、今後さらに検討する必要があると思われる。

(2) 高温ピーク

$\text{NbH}_{0.43}$ においては 160°C に、 $\text{NbH}_{0.75}$ および $\text{NbH}_{0.84}$ においては 135°C に認められた高温ピークの活性化エネルギーは、ニオブ中の酸素の拡散の活性化エネルギー、 26.6 kcal/mol ⁽¹⁶⁾、とほぼ等しい。また高密度の転位が存在する $\text{NbH}_{0.43}$ ⁽²³⁾ の高温ピークの高さは 200°C での時効により著しく低下した。したがって、高温ピークはそれぞれの合金中の酸素の Snoek 効果によるものと考えられる。 $\text{NbH}_{0.75}$ および $\text{NbH}_{0.84}$ における高温ピーク温度は、ニオブの Snoek ピーク温度に比較して低温に移っており、その活性化エネルギーもわずかに低い。これは主にニオブ格子が水素原子により約3%⁽²⁷⁾ 伸ばされているためと考えられる。また、低濃度水素合金の場合には水素と酸素との相互作用は非常に小さいことが報告されているが⁽³⁶⁾、 $\text{NbH}_{0.75}$ および $\text{NbH}_{0.84}$ のような高濃度水素合金の場合、酸素の近傍には水素が常に存在する状態なので、酸素の Snoek ピーク温度のような高温においても、無視できない相互作用が生じている可能性がある。

V. 総 括

$\text{NbH}_{0.43}$ 、 $\text{NbH}_{0.75}$ および $\text{NbH}_{0.84}$ の内部摩擦を -170°C から 220°C の温度範囲で測定した。観測された内部摩擦のピークを示差熱分析、電気抵抗測定、透過電顕観察および電子回折の結果と比較検討した。

各合金において相変態および不純物酸素に基づく内部摩擦のピークが認められた。その他に相変態によらない低温ピークと、そのピークから共析変態温度または β - α' 変態温度に至る温度範囲で高い background damping を見出した。これらの相変態によらない内部摩擦が水素化物中のドメイン境界に関連したものであることを、透過電顕観察

結果に基づいて提案した。すなわち、低温ピークはドメイン境界での水素の協力的な動きによる緩和型の内部摩擦であり、background damping はドメイン境界の非可逆的な移動をともなったヒステリシス型の内部摩擦であると結論した。

終りに貴重な討論と助言をして下さった京都大学工学部 高村仁一教授に感謝いたします。また終始御鞭撻して下さいった当研究部の木村啓造博士および討論のみならず電気抵抗測定に協力して下さいった当研究室の松本武彦氏に感謝いたします。

文 献

- (1) W.M. Albrecht, W.D. Goode and M.W. Mallet : J. Electrochem. Soc., **106** (1959), 981.
- (2) R.J. Walter and W.T. Chandler : Trans. Met. Soc. AIME, **233** (1965), 762.
- (3) G. Cannelli and L. Verdini : Ric. Sci., **36** (1966), 98.
- (4) G. Schaumann, J. Völkl and G. Alefeld : Phys. Rev. Letters, **21** (1968), 891.
- (5) G. Schaumann, J. Völkl and G. Alefeld : Phys. Status Solidi, **42** (1970), 401.
- (6) R.H. Chambers and J. Schultz : Acta Met., **8** (1960), 585.
- (7) L.J. Bruner : Phys. Rev., **118** (1960), 399.
- (8) P.B. Bordoni, M. Nuovo and L. Verdini : Phys. Rev., **123** (1961), 1204.
- (9) C.A. Wert, D.O. Thompson and O. Buck : J. Phys. Chem. Solids, **31** (1970), 1793.
- (10) O. Buck, D.O. Thompson and C.A. Wert : J. Phys. Chem. Solids, **32** (1971), 2331.
- (11) M. Amano, T. Matsumoto and Y. Sasaki : Scripta Met., **7** (1973), 371.
- (12) P. Kofstad and R.A. Butera : J. Appl. Phys., **33** (1963), 1517.
- (13) R.A. Butera and P. Kofstad : J. Appl. Phys., **34** (1963), 2172.
- (14) W.E. Wallace : J. Chem. Phys., **35** (1961), 2156.
- (15) W.S. Saba, W.E. Wallace, H. Sandmo and R.S. Craig, J. : J. Chem. Phys., **35** (1961), 2148.
- (16) R.W. Powers and M.V. Doyle : J. Appl. Phys., **30** (1959), 514.
- (17) V.A. Somenkov, A.V. Gurskaya, M.G. Zemlyanov, M.E. Kost, N.A. Chernoplekov and A.A. Chertkov : Sov. Phys. - Solid State, **10** (1968), 1076.
- (18) V.A. Somenkov, V.F. Petrunin, S. Sh. Shil'stein and A.A. Chertkov : Sov. Phys. - Crystallogr., **14** (1970), 522.
- (19) V.A. Somenkov : Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **76** (1972), 733.
- (20) J. van Landuyt, R. Gevers and S. Amelinckx : Phys. Status Solidi, **13** (1966), 467.
- (21) T. Schober, M.A. Pick and H. Wenzl : Phys. Status Solidi (a), **18** (1973), 175.
- (22) D.G. Westlake : Trans. Met. Soc. AIME, **245** (1969), 287.
- (23) M. Amano and Y. Sasaki : Phys. Status Solidi (a), **19** (1973), 405.
- (24) M.A. Pick : Jül-Conf-6 (vol. 1), (1972), 90.
- (25) T. Schober : Scripta Met., **7** (1973), 1119.

- (26) G. Brauer and R. Hermann : Z. anorg. allg. Chem., **274** (1953), 11.
 (27) C. Wainwright, A. J. Cook and B. E. Hopkins : J. Less-Common Metals, **6** (1964), 362.
 (28) R. Gevers, P. Delavignette, H. Blank, J. van Landuyt and S. Amelinckx : Phys. Status Solidi, **4** (1964), 383.
 (29) S. Amelinckx : Surface Sci., **31** (1972), 296.
 (30) A. Seeger : Phil. Mag., **1** (1956), 651.
 (31) K. Sumino : Acta Met., **14** (1966), 1607.
 (32) D. Zamir and R. M. Cotts : Phys. Rev., **143A** (1964), 666.
 (33) B. Staliński and O. J. Żogal : Bull. Acad. Polon. Sci. Sér. Sci. Chim., **13** (1965), 397.
 (34) C. Wert and J. Marx : Acta Met., **1** (1953), 113.
 (35) R. De Batist : *Internal Friction of Structural Defects in Crystalline Solids*, Noth-Holland Pub. Com., Inc-New York, (1972), 74.
 (36) C. Baker and H. K. Birnbaum : Acta Met., **21** (1973), 865.

銅単結晶の圧延における変形挙動と圧延集合組織

吉岡正三* 目良光男* 森井賢二**

Shozo Yoshioka, Mitsuo Mera and Kenji Morii : Deformation Behavior of Single Crystals of Copper during Rolling and Rolling Texture. The orientation dependence of the deformation behavior of single crystals of copper during rolling deformation has been investigated by rolling 80 crystals, each having a different initial orientation. The rolling textures of an imaginary polycrystal in which the effects of the constraints of each grain from grain boundaries and neighboring grains during deformation may be ignored ("pseudopolycrystal") were derived from the orientations attained by rolling of numbers of single crystals.

The inhomogeneities of deformation and the courses of the orientation changes in the copper single crystals were surveyed by means of optical microscopy and reflection electron diffraction technique, respectively. The deformation behavior of the rolled crystals having initially the rolling plane normals in the stereographic triangle 100-101-111 could be grouped into the following three types, depending upon the rolling direction : (1) Inhomogeneous deformation, mainly arising on the crystals having the rolling directions in the vicinity of the $[203]$ - $[\bar{1}12]$ orientations in a stereographic projection, (2) Abnormal lattice-rotation, found around the rolling direction in the crystals having the rolling direction near the $[\bar{1}11]$ orientation, (3) Homogeneous deformation, observed in the crystals with the orientations other than given above. These deformation behaviors were roughly explained in terms of the orientation dependence of the kinds and the characters of the active slip systems in single crystals during rolling.

The rolling textures of the "pseudo-polycrystal" at the reductions of 50 and 96% agreed, respectively, with the intermediate type- and pure metal type-textures which should develop in the polycrystalline copper rolled up to the corresponding reductions. It is concluded from this fact that the contributions of grain boundaries and neighboring grains to the texture development in polycrystalline copper are not so pronounced as to alter the ideal orientations of the rolling texture.

(Received May 27, 1974)

I. 緒 言

fcc 金属多結晶には、50% 程度の比較的低下率率において中間段階の圧延集合組織が形成され、さらに約 90% 以上の高圧延率において純金属型圧延集合組織が形成されることが知られている⁽¹⁾⁽²⁾。また、このような集合組織の発達過程に関して、すでに二、三の研究がなされている^{(3)~(6)}。しかし、これらの研究においては、多結晶中の各結晶粒の変形に対して、一定ひずみの拘束条件、あるいは均一すべり変形が仮定されており、次のような結晶の変形挙動についてはほとんど考慮されることがなかった。

平面ひずみの条件下で拘束圧延されたアルミニウム単結晶には、すべり帯の観察によれば、圧延初期方位に依存して、変形の不均一性(変形帯)が認められること、および Taylor 解析より予想されるにかかわらず活動が認められないすべり系が存在することが、池田ら^{(7)~(9)}によって示された。また、著者ら⁽¹⁰⁾は、平面ひずみ変形を仮定した Taylor 解析より予想される安定方位 $\{4\ 4\ 11\} \langle 11\ 11\ 8 \rangle$ ⁽⁴⁾ が室温低速圧延(≈ 0.01 m/min)された銅多結晶の集合組織中に認められないことを、反射電子回折法によって確認した。

これらの観察結果は、*fcc* 金属多結晶の圧延集合組織の

* 大阪府立大学工学部 (College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai)

** 大阪府立大学大学院 (Graduate School, University of Osaka Prefecture, Sakai)