Pd および Ni 被覆した Nb の水素吸収放出過程で 生じた硬化と割れ

檀 武 弘* 中 村 恵 吉*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 2 (1982), pp. 176-183

On the Hardening and Fracture Initiation of Palladium and Nickel Coated
Niobium Resulting from Hydrogen Absorption-desorption Cycling

Takehiro Dan* and Keikichi Nakamura*

When palladium is coated onto group Va metals such as niobium, the hydrogen absorption rate becomes comparable to that in the diffusion-controlled case, and various problems relevant to the generation of stresses are expected to arise due to the existence of hydrogen concentration gradient during the absorption-desorption cyclings. One of these problems hitherto observed is the occurrence of hydrogen induced rupture during the cyclings carried out at temperatures sufficiently higher than that of $\alpha + \beta \rightarrow \alpha$ transition.

In order to investigate into these problems in detail, the hydrogen absorption rates were controlled by coating palladium and nickel onto niobium substrates and the resultant specimens were subjected to the hydrogen absorption-desorption cycling at 723 K and $P_{H_2} \leq 37$ kPa. Following the cycling the topology of the specimen was examined to see whether fracture occurred or not. Then the coated layer was removed and changes in the hardness and X-ray diffraction half-width were measured along the depth direction of the niobium substrate.

Results obtained are summarized as follows:

(1) Remarkable increase in the hardness of niobium was observed, especially in the vicinity of its surface, when the palladium coated one was subjected to the cycling. On the contrary, increase in the hardness of nickel coated niobium following the cycling was negligibly small.

(2) However, when palladium coated niobium was subjected to step by step absorption and desorption, the increase in hardness was also very small.

(3) The changes of X-ray diffraction half-width behaved similar to those of hardness. The remarkable increases in both hardness and half-width might be due partly to the stress generation mentioned above.

(4) Fracture was observed in palladium coated niobium and not in nickel coated one. It originated from heavy worked regions such as marked or welded zone of niobium, whenever niobium had not been annealed after these working processes.

(Received August 18, 1981)

I. 緒 言

Pd を Nb 等の Va 族金属に被覆した場合、気相からの水素の吸収速度が未処理の場合に比較して著しく (400 K で 10^3 程度) 増大するが^{(1)~(4)}, それに附随した新しい問題も生ずる⁽⁵⁾。我々は前報⁽⁵⁾において、Pd 被覆した Nb および Ta の水素吸収速度を膨張計を用いて測定する方法について実験および解析を行なった。その際 Nb, Ta のごとく水素の吸収による膨張が数%にも達する金属では、熱応力類似な応力が発生し、金属に弾塑性ひずみが生ずる可能性のあることを述べた。その報告において、吸収過程で生ずる弾塑性ひずみと吸収量の間の関係を理論的に明らかにしたが、そのような塑性ひずみが存在するとの直接的な

証明は何ら行なわなかった。一方、Nb の水素吸収実験において 573 K 以下 P_{H_2} 35 kPa 以上の条件下で、Pd 被覆した Nb は常に破断することを報告したが⁽⁴⁾, その原因については未だ明らかにしていない。

本報告では、Pd および Ni を被覆した Nb に水素を繰り返し吸収放出させた試料の硬化について観察と検討を行ない、あわせて X 線回折ピーク半価幅についても測定を行なった。また、試料の前処理によっては割れが発生したので、これについても若干検討を加えた。

II. 実験方法

実験に供した Nb 素材は Kawecki Berylco 社の Nb で、これを一度アーク溶解した後、さらに電子ビーム溶解を数

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

回繰り返して精製し鑄塊としたものを冷間圧延して厚さ 2 mm の板とした。この Nb 板を約 10 mm 四方に切断し、刻印およびイオンプレーティング用吊手溶接の後 1473 K-1.8 ks 焼鈍したシリーズ (以後 NbI と呼ぶ) および 1273 K-1.8 ks 焼鈍後刻印および吊手溶接を行なったシリーズ (NbII) の 2 組の Nb 板 (O_2 : 100 ppm⁽⁴⁾) を用意した。これらを基板として、皮膜の厚さが 1.5~3.0 μm になるよう Pd および Ni をイオンプレーティングした⁽⁴⁾。試料の形状を Fig.1 に示す。

Fig.1 Shape and dimensions of a niobium substrate. a: Hook (niobium wire), b: Niobium substrate, c: Welded zone, d: Marking with a die (specimen number).

これらの試料をジューベルト装置⁽⁶⁾に入れ、真空度が 6.7×10^{-4} Pa に達した後、予かじめ 723 K に保持した電気炉をセットする。次いで Pd 膜透過型水素精製装置を通した高純度の水素を所定量一度に、あるいは所定量を少量 (P_{H_2} 約 2.7 kPa) ずつ 10 回程度に分割して段階的に導入する。なお、このように導入方法を 2 つにわけたのは、後に述べる様に Nb 板内に生ずる水素濃度勾配の大きさを制御し、硬度ならびに X 線回折ピーク半価幅への影響の違いをみるためである。

試料への水素の吸収に伴う圧力変化を水銀マンオメータあるいは歪圧力計で読み取り、平衡状態に達するまで測定を続ける。次いで、試料から水素をできる限り放出させるため、動的真空下で真空度が 1.3×10^{-3} Pa に到達するまで真空に引き続けた。

この一連の水素吸収放出操作を必要回数繰り返して実験の終了した試料を真空中で室温まで冷却した後装置外へ取り出し、SEM 観察、X 線回折、ビッカース硬度の測定を行なった。なお、Nb 板の板厚方向の硬度分布および X 線回折の測定に際しては、エメリー紙およびダイヤモンド研削材により測定を必要とする面のごく近くまで機械研磨した後、化学研磨を行なって機械研磨による加工硬化部分を除去した。

III. 実験結果および考察

1. 水素吸収曲線

試料の代表的な水素吸収曲線を Fig.2 に示す。曲線 2 は Pd 被覆試料に急激な水素吸収放出を行なわせた場合、

Fig.2 Hydrogen absorption curves at 723 K and P_{H_2} 24~37 kPa.

- 1: Calculated curve for Pd coated Nb
- 2: Experimental curve for Pd coated Nb
- 3: Experimental curve for Pd coated Nb (step by step hydrogen absorption)
- 4: Calculated curve for Ni coated Nb
- 5: Experimental curve for Ni coated Nb

曲線 3 は Pd 被覆試料に水素を少量ずつ段階的に吸収放出させた場合、および曲線 5 は Ni 被覆試料に水素吸収放出を行なわせた場合の各水素吸収曲線である。

前述の如く、本実験では水素圧力は一定に保持されないうへ、試料は有限の大きさを持っており、皮膜も柱状構造であるので理論との厳密な比較は難しいが、参考のため補注式(4)により圧力一定として計算した Pd および Ni 被覆試料の理論吸収曲線 1, 4 を破線で示した。吸収過程はいずれの場合も計算から予測されるより時間を要しているが、これは試料がイオンプレーティング後一旦大気中にとり出され、かなり長時間保持されたことなどによるものであろう⁽³⁾⁽⁶⁾。すなわち曲線 2 はほぼ $L=1.6$ (補注式(3)参照)に相当し、理論曲線 1 の $L=13.5$ に比し一桁小さく、試料の大気中での保持が水素の吸収放出にかなりの影響を及ぼしていることがわかる。また曲線 5 はほぼ $L=0.026$ に相当し、理論曲線 4 の $L=0.056$ に比して同様に L が小さくなっている。

さて、初期水素圧力が 34~37 kPa になるよう導入水素量を調整したので、平衡水素圧力は試料質量に依存するけれども、ほぼ 24~25 kPa になる。実験はすべて 723 K で行なったので、吸収開始時および平衡到達時 (すなわち放出開始時) の試料の水素濃度は PCT 状態図⁽⁷⁾から、それぞれ $H/Nb=0.42, 0.34$ 付近であり、これは装置の容積と圧力のデータから計算した吸収水素量と良く一致している。なお、この温度ならびに組成では、Nb 中の水素は水素化合物としては安定に存在できずすべて固溶状態にあり⁽⁸⁾、かつ Nb は Chandler と Walter⁽⁹⁾ のいう「延性-脆性遷移」の延性領域にある。

2. Nb 板の硬度

種々の履歴を持つ Nb 試料の硬度分布を微小硬度計により測定した。測定条件は負荷荷重 0.49 N, 負荷時間 20 s であった。その結果を Fig.3 に示す。なお、焼鈍 Nb の測定値は、II. に述べた如く化学研磨した面についての測

Fig.3 Depth profiles of Vickers hardness in niobium substrates (Nb I series) before and after hydrogen absorption-desorption cycling.

○—○: Pd coated Nb before cycling
□—□: Ni coated Nb before cycling
■—■: Ni coated Nb after 1 cycle
×—×: Pd coated Nb after 1 cycle (step by step absorption-desorption)
●—●: Pd coated Nb after 3 cycles
▲—▲: Pd coated Nb after 5 cycles
△—△: Pd coated Nb after 10 cycles

定結果であり、文献値⁽¹⁰⁾と良く一致している。Fig.3から明らかに、Pd および Ni をイオンプレーティングにより被覆した後、何ら水素の吸収放出を行なわない試料（以後未吸収放出試料と呼ぶ）でも焼鈍 Nb 板に比して表面近傍でかなり硬化している。この硬化の原因の一つとしてスパッタリング時およびイオンプレーティング時における Ar ガス中の不純物特に酸素の侵入固溶が挙げられる。前報⁽⁴⁾で示したように 900 s のスパッタリングによって表面近傍の酸素量は 100 ppm から 170 ppm へ増加しており、固溶酸素量と硬度との関係⁽¹⁰⁾からみて硬化の主要な原因の一つと考えられる。さらに、スパッタリング時およびイオンプレーティング時の高いエネルギーを持つ Ar⁺ および Pd, Ni イオンの基板への衝突および低度のイオン衝撃による損傷⁽¹¹⁾なども原因の一つに数えられよう。

水素吸収放出試料の測定結果の考察に先立って、次の二つの問題を検討しなければならない。その第一は Nb 中に残留する水素量である。II. に述べたように水素の放出にあたっては、動的真空下で真空度が 1.3×10^{-3} Pa に達するのを放出終了の基準としたので、水素吸収放出後の Nb に若干の水素が残留することは避けられない⁽¹²⁾。ガス分析によると Nb 中の残留水素量は 0.002 mass% であるので、室温においても水素はすべて固溶状態で存在している⁽⁸⁾。多量に固溶した水素は硬度をわずかに上昇させるが⁽¹³⁾、0.05 mass% 以下の少量の水素ではむしろ固溶体軟化現象⁽¹⁴⁾が見出されている。いずれにしてもすべての水素吸収放出試料について、残留する水素含有量はほぼ等し

く、且つ試料全体に均一に分布していると考えられるので、残留水素の硬度に及ぼす影響は試料の履歴や位置に無関係に一定であり、各試料の測定値に相対的な変化を与えることはなく、絶対値にも殆んど影響を与えないと考えてよい。

第二の問題点は水素吸収放出実験前後における試料への不純物とくに酸素の侵入である。水素吸収中は高純度の水素雰囲気下にあり酸素分圧は無視出来るが、水素導入以前あるいは水素放出過程において汚染の可能性があろう。酸素が試料表面を通してのみ雰囲気から Nb 板内へ拡散固溶すると仮定すると、酸素の拡散係数 D_0 は、 $D_0 = 1.5 \times 10^{-6} \exp(-11.54 \text{ kJ}/RT)$ (m^2/s)⁽¹⁵⁾であるから、723 K で本実験時間（通常約 7.2 ks）内に表面に吸着した酸素が固溶拡散する距離はたかだか 20~25 μm 程度である。したがって不純物である酸素がかなりの量侵入固溶すると仮定すれば、水素吸収放出実験の有無によって試料表面から 20~25 μm の深さまでの硬度値には大きな差が生ずるはずである。しかるに、Ni 被覆未吸収放出試料と、Ni 被覆水素吸収放出試料の硬度分布を比較すると明らかなように、水素吸収放出実験によって実質的に何らの変化も認められない。それ故、不純物とりわけ酸素の固溶による硬化は殆んど無視しうる。以上の検討によって、Fig.3 に示した水素吸収放出試料についての硬度分布曲線に対する残留水素量ならびに不純物とくに酸素の影響は殆んど無視しうるということがわかった。

水素を少量ずつ段階的に吸収放出させた Pd 被覆試料の Nb 表面硬度は、未吸収放出試料表面のそれよりビッカース硬度値で約 7 高い。しかしこの値は後述する急激な水素吸収放出を行なった試料表面のビッカース硬度値増分 39~61 に比して小さい。段階的に水素を吸収放出させることにより一段階で吸収放出させる量は P_{H_2} 2.7 kPa 程度に抑えられるので、水素吸収放出過程自体は Nb 板内水素拡散律速であるにも拘らず、補注で述べる発生応力は、その大きさが抑えられ、試料表面にわずかな塑性ひずみを生じさせるにすぎないからであろう。また、Ni 被覆試料に水素を吸収放出させた場合の Nb 表面硬度は、Ni 被覆未吸収放出試料 Nb 表面のそれと殆んど変らない。これは前述の Pd 被覆試料ではいかに 1 段階当りの水素吸収量を小さく抑えても水素吸収放出過程自体は拡散律速であるので、発生した応力の大きさは弾性限界を越える可能性を有するのに対し、Ni 被覆試料の場合はほぼ表面反応律速であることから、補注で述べる如く発生する応力は本質的に小さく弾性限界をこえないためである。なお、これらの事実は、水素の吸収放出が 723 K で 3~20 ks にわたって行なわれても、被覆材 Pd, Ni の基板 Nb 中への拡散を無視しうることをも示している。この結論は 873 K-3.6 ks の熱処理によって、拡散が殆んど認められなかった事実⁽⁴⁾によっても裏付けられる。

これに比して、急激な水素吸収放出を行なわせた Pd 被

覆試料の Nb の硬度は全般的に高い値を示しており、その傾向は特に表面近傍において著しく、その他の試料の硬度値との間に明らかに有意の差が認められる。水素吸収放出回数と硬度の関係はあまり明瞭ではないが、回数に比例してゆるやかに増加しているとみてよいであろう。表面近傍における硬度の著しい上昇は、水素の吸収放出に伴う濃度勾配発生による塑性ひずみが主要な原因の一つであると考えられる。しかし弾塑性計算によると表面での塑性ひずみは 1% 程度⁽⁶⁾にすぎず、本実験で得られた 139~152 の表面硬度が断面減少率 35~80% の冷間圧延 Nb の硬度⁽¹⁰⁾に相当することを考慮すると、塑性ひずみと水素の相乗作用ともいべきものの硬化に大きな影響を及ぼしているとみるべきであろう。

3. X線回折ピーク半価幅

試料の履歴と試料表面部分のピーク半価幅との関係を Fig.4 に、ピーク半価幅と Nb 板深さの関係を Fig.5 に示す。なお、II. で述べたごとく圧延 Nb 板を焼鈍した試料のため、実験条件の範囲にわたって、共通に比較しうる回折ピークは図に示すごとく限られる。また、水素の吸収放出による塑性ひずみのため、CuK α_1 および K α_2 線の分離不明瞭あるいは非分離のピークも生じたので、これらは CuK α 線によるピークとして、CuK α_1 、K α_2 線によるピークと区別して図に示した。

Fig.4 に示すように、被覆試料の Nb 表面部分の回折ピーク半価幅は焼鈍 Nb 材のそれより明らかに大きく、前項で述べたと同様、不純物とりわけ酸素の侵入固溶および Ar⁺ などの Nb 基板への衝突などによるものであろう。Pd 被覆試料に水素を少量ずつ段階的に吸収放出させた場合および Ni 被覆試料に水素を吸収放出させた場合の回折ピーク半価幅は、未吸収放出試料のそれと殆んど変わらない。これに比して、急激な水素吸収放出を行なった Pd 被覆試料の回折ピーク半価幅は、1 回の吸収放出サイクル後急激に増大しているが、その後回数を増大させてもそれほど大きく増大しない。これらの結果は、前項に述べた硬度変化と良く対応しており、これより得られる結論も全く同様である。なお、Pd 被覆試料に水素を少量ずつ段階的に吸収放出させた場合および Ni 被覆試料に水素を吸収放出させた場合の回折ピーク半価幅が、未吸収放出試料のそれと殆んど変わらないことは、723 K での水素の吸収放出によっても、被覆材 Pd, Ni の基板 Nb 中への拡散を殆んど無視しうることをも示しており、前項の硬度分布で得られたのと同様の結論が得られる。Fig.5 に示す半価幅と Nb 板深さの関係は、回折ピーク半価幅が試料表面より内部に進むに従って小さくなり、その変化は硬度分布ほど急激ではないが、塑性ひずみが内部に進むほど減少していくことを示しており、これも前項で述べた硬度変化から得られる結論を別の角度から裏付けるものである。

なお、著者の一人は⁽¹⁶⁾焼鈍 Pd 板に 600 K 以上の温度

Fig.4 Relationship between X-ray diffraction half-width and number of hydrogen absorption-desorption cycles.

Symbols (*hkl*) Pd and (*hkl*) Ni represent (*hkl*) peaks of niobium which is coated with palladium and nickel respectively. Subscripts α_1 , α_2 and α mean copper K α_1 , K α_2 and K α respectively. Superscript *s* means that step by step hydrogen absorption-desorption process was exerted upon the specimen.

Fig.5 Depth profiles of X-ray diffraction half-width in palladium coated niobium following 10 cycles of abrupt hydrogen absorption-desorption.

The definition of the symbols is identical with that in Fig.4. Additionally the lines ——— and - - - - - indicate (400)Pd α_1 and (400)Pd α_2 for the annealed specimen.

で水素を吸収放出させた場合、Pd 板表面の硬度およびX線回折ピーク半価幅が、平衡水素圧にほぼ比例して増大すると共に、結晶粒毎に特定の回り線群が発生し、これが一定圧力以上の水素の吸収放出に伴って生じた応力によることを明らかにしている。本実験ではNb表面における回り線の発生を確認するにはいたらなかったが、Nb表面近傍においてもPdと同様表面近傍に大きな応力が働いていることが、硬度変化および回折ピーク半価幅の挙動から推測される。

4. 割れの発生

本実験中、1273 K-1.8 ks 焼鈍後刻印および吊手溶接したNb板(NbⅡシリーズ)のPd被覆試料に急激な水素吸収放出を行なった場合にのみ割れが発生した。割れを生じた試料の表面および破面のSEM写真を**Photo.1**、**Photo.2**に示す。

Photo.1(a),(b)から明らかなように、多数の割れが吊手溶接部および刻印部に認められ、これらの部分が割れの起点になっていることが推定出来る。また、Photo.1(c)に示すように、これらの割れが、吊手溶接および刻印の影響を殆んど受けていない試料表面をほぼ直線的に伝播している。Photo.2(a)はこの割れの部分を拡大したものであるが、Pd膜の一部を硝酸で溶解除去し、さらにNb表面をエッチングした結果、割れがNb結晶粒内を通して伝播していることが観察できる。この直線的に伝播している割れの破面をPhoto.2(b)に示すが、Nb板厚さ方向には表面より300~400 μm の深さまで割れが進行しており、これ

は補注式(5)を用いてPd被覆試料について計算した応力分布とよく対応している。また、破面は表面より深さ約80 μm までの層を除きリバーパターンを呈しているが、これより割れが吊手溶接部付近から伝播していることおよび基板表面から内部へ進行していることが推定される⁽¹⁷⁾。

ここで、割れの発生原因を検討してみる。吊手溶接部には大気中で溶接を行なったため、酸素などによる汚染が生ずる。このため溶接溶融部は硬くなり且つ水素溶解度も異なることが予想される。さらにこの部分には溶接の際発生する熱による大きな引張応力が残留する。また、溶接割れとみられる微小な割れの存在がSEM観察によって確かめられている。そこで、水素を多量に固溶したNb表面近傍と、それに隣接し水素をあまり溶解せず、酸素が多く硬い溶接溶融部の間に、補注に述べるような応力が発生し、これが予じめ存在する溶接割れなどの切欠部に集中し割れが発生したのであろう。NbⅠシリーズで割れが発生しないのは、吊手溶接後焼鈍を行なっているため、この部分の残留応力が解放されており、且つ汚染酸素がNb板全体に拡散固溶し均一化したため、上述の如き発生原因が消滅したためであろう。

こうして発生した割れのNb板表面への伝播については、補注でも述べているように発生応力がNbの抗張力を越える可能性もあるのである程度予測できるが、水素が固溶状態でのみ存在し⁽⁸⁾、その温度、組成がいわゆる「延性-脆性遷移」の延性領域⁽⁹⁾にあるにも拘らず、破面の大部分が脆性破面を示していることに関しては、本実験結果のみから明確な結論を下すことは難しい。応力誘起水素

Photo.1 Scanning electron micrographs of the specimen (NbⅡ series) fractured during hydrogen absorption-desorption cycling.

(a) Cracks on welded zone, (b) Cracks on marking zone, (c) Crack propagation over specimen surface.

Photo.2 Scanning electron micrographs of the fracture surface.

- (a) Transgranular crack propagation in niobium substrate,
 (b) Fracture surface with river-pattern.

化物析出説⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾などの関連も考慮した綿密な実験が今後必要であろう。

なお、割れの発生に関しては、本実験結果のほか、I に述べた如く Pd 被覆 Nb が 573 K 以下、 P_{H_2} 35 kPa 以上の実験条件で、水素吸収放出により常に破断することを著者らは見出している⁽⁴⁾。また、一定の水素圧 (103.3 kPa) 下で Nb に 873~1273 K の熱サイクルを 10 回以上与えると割れが発生するとの報告⁽²⁰⁾もあるが、いずれも未だ原因については明確でない。割れに関する実験データの蓄積と、発生機構を統一的に説明する理論の展開が望まれる。

IV. 結 言

Pd および Ni を被覆した Nb を用いて、平衡状態では水素が固溶状態で存在する、723 K、 $H/Nb \leq 0.42$ なる濃度領域内において水素の吸収放出を繰り返し、試料に生じた硬化、X線回折ピーク半価幅の増大および割れについて検討し、次のごとき結果を得た。

- (1) Pd 被覆 Nb 試料に急激な水素吸収放出を繰り返すことにより、Nb 表面近傍の硬度および X 線回折ピーク半価幅が、水素未吸収放出試料に比較して著しく増大した。
- (2) Pd 被覆 Nb 試料に水素を少量ずつ段階的に吸収放出させた場合、これらの変化はごく小さかった。
- (3) Ni 被覆 Nb 試料では、水素の吸収放出によるこれ

らの変化は、Pd 被覆 Nb 試料に段階的に吸収放出させた場合と同様小さかった。

(4) 硬度および X 線回折ピーク半価幅の増大は、水素の吸収放出に伴う濃度勾配より生ずる塑性ひずみによるものであることを明らかにした。しかし 1% 程度と推測される塑性ひずみによって、35~80% の断面減少率の冷間圧延 Nb で得られる硬度に相当する硬化を生じたことは、水素の急激な吸収放出に基づく濃度勾配発生それ自身が、Nb の硬化に強い影響を及ぼしていることも考えられる。

(5) 刻印、溶接などの処理後、焼鈍を行わずに Pd 被覆した Nb 試料では、水素の吸収放出により刻印部や溶接部が起点となって割れが発生した。

補 注

水素吸収放出過程において、無限平板[†]内に発生する応力

厚さ $2l$ の無限平板の両表面に、厚さ f の金属薄膜を被覆した試料が、一定の水素ポテンシャル下で水素を吸収する場合、時間 t 、位置 x における濃度 c は、

$$c/c_0 = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L \cos(\beta_n \cdot x/l)}{(\beta_n^2 + L^2 + L) \cos \beta_n} \exp(-\beta_n^2 D t / l^2) \quad (1)$$

で表わされる⁽¹⁾⁽²¹⁾。

[†] 半径 a の無限円柱については、前報 (文献 (5)) で述べた。

ここで, x 座標は板厚方向にとり, 板厚中央を原点とした. c_0 は平衡水素濃度, D は水素の拡散係数, β_n は

$$\beta_n \tan \beta_n = L \quad (2)$$

の根であり, L は

$$L = \frac{l}{f} \cdot \frac{D_f}{D} \cdot \frac{S_f}{S} \quad (3)$$

で表わされる. なお, D_f は薄膜における水素の拡散係数, S_f , S はそれぞれ薄膜および平板の水素溶解度である.

また, 平板が吸収した平均水素濃度を $\bar{c}$ とすると

$$\bar{c}/c_0 = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L^2}{\beta_n^2 (\beta_n^2 + L^2 + L)} \exp(-\beta_n^2 Dt/l^2) \quad (4)$$

で表わされる.

これらの関係式を用いて計算したプロファイルから, 本実験条件下では水素吸収放出過程は Ni 被覆 Nb 試料の場合には表面反応律速, Pd 被覆 Nb 試料の場合拡散律速とみなしうることがわかる.

上述の濃度勾配に基づいて発生する応力は

$$\left. \begin{aligned} \sigma_x/\sigma_0 &= 0 \\ \sigma_y/\sigma_0 = \sigma_z/\sigma_0 &= -c/c_0 + \frac{1}{2l} \int_{-l}^l (c/c_0) dx \\ &+ \frac{3x}{2l^3} \int_{-l}^l (c/c_0) x dx = -c/c_0 + \bar{c}/c_0 \\ \sigma_0 &\equiv u E c_0 / (1-\nu) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

で与えられる⁽²²⁾. ここで, 平板の板厚方向を x , 板厚中央を原点とし, 直角座標の他の 2 軸を y, z とした. σ_x は x 方向の応力, u は水素による平板の膨張係数, E は平板のヤング率, ν は平板のポアソン比を表わす. 水素の吸収過程では平板の表面近傍で常に圧縮, 中心部では引張り応力が作用する. また放出過程では吸収の場合とは逆に, 表面近傍には常に引張り, 中心部には圧縮応力が働く. すなわち, 水素の吸収放出の繰り返しにより平板内部には交番応力が作用することになる.

Nb 平板に, この応力によって塑性ひずみが生ずるかどうかは, ミーゼスの条件に従って相当応力 $\bar{\sigma}$

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}} [(s_1 - s_2)^2 + (s_2 - s_3)^2 + (s_3 - s_1)^2]^{1/2} = |\sigma_y| = |\sigma_z| \quad (6)$$

が一軸引張りにおける Nb の降伏応力 σ_{YS} を越えるか否かにより判断しうる. 前報⁽⁵⁾と同様の取扱いを行なった結果を Fig. 6 に示す. この図は 723 K における水素圧 P_{H_2} と, その吸収放出に際して生ずる最大の相当応力 $\bar{\sigma}/\sigma_0$, Nb の降伏強さ σ_{YS}/σ_0 および抗張力 σ_{UTS}/σ_0 との間の関係を示している. ここで σ_{YS} , σ_{UTS} はそれぞれ一定の値を持っているが, σ_0 中に含まれる c_0 が P_{H_2} に依存して変化するので, 図に示すように P_{H_2} に依存するかのように見える. $\bar{\sigma}$ についても同様の理由により P_{H_2} の関数ではないかのようにみえることに注意しなければならない.

$\sigma_{YS}/\sigma_0 \geq \bar{\sigma}/\sigma_0$ なる P_{H_2} 範囲では弾性変形のみが関与し, $\sigma_{YS}/\sigma_0 \leq \bar{\sigma}/\sigma_0$ なる P_{H_2} 範囲では塑性ひずみを無視することが出来ない. 従って, Ni 被覆 Nb 試料 ($L=0.056$) は本

Fig. 6 The yield strength σ_{YS} and the ultimate tensile strength σ_{UTS} of niobium are divided by $\sigma_0 = u E c_0 / (1-\nu)$ and plotted against equilibrium hydrogen pressure P_{H_2} at 723 K.

In the same figure $\bar{\sigma}/\sigma_0$ calculated by means of Eqns. (5) and (6) are plotted for Pd ($1/f=500$ and $L=13.5$) and Ni ($1/f=500$ and $L=0.056$) coated Nb. In the case of $\sigma_{YS}/\sigma_0 \geq \bar{\sigma}/\sigma_0$, only elastic strain occurs during hydrogen absorption-desorption process. On the other hand, in the case of $\sigma_{YS}/\sigma_0 \leq \bar{\sigma}/\sigma_0$ elastoplastic strain must be considered.

実験条件 ($P_{H_2} \leq 37$ kPa) 下では塑性ひずみは殆んど問題とならず, 一方, Pd 被覆 Nb 試料 ($L=13.5$) では塑性ひずみはもとより, 場合によっては破断の可能性も無視出来ないことがわかる.

終りに, 本研究の遂行にあたり, SEM, X線回折, 硬度測定および水素分析に御協力いただきました本研物理分析室, 材料強さ試験室および化学分析室の皆様方に深く感謝の意を表します.

文 献

- (1) K. Nakamura: Z. Phys. Chem. (N.F.), **116** (1979), 163.
- (2) M. A. Pick, J. W. Davenport, M. Strongin and G. J. Dienes: Phys. Rev. Letters, **43** (1979), 286.
- (3) K. Nakamura, H. Uchida and E. Fromm: J. Less-Common Metals, **80** (1980), 19.
- (4) 中村恵吉, 檀 武弘: 日本金属学会誌, **44** (1980), 892.
- (5) 中村恵吉, 檀 武弘: 日本金属学会誌, **45** (1981), 480.
- (6) K. Nakamura: J. Less-Common Metals, **80** (1981), 65.
- (7) E. Veleckis and R. E. Edwards: J. Phys. Chem., **73** (1969), 683.
- (8) R. J. Walter and W. T. Chandler: Trans. Met. Soc. AIME, **233** (1965), 762.
- (9) W. T. Chandler and R. J. Walter: Refractory Metal Alloys, Ed. by I. Machin, R. T. Begley and E. D. Weisert, Plenum Press, N. Y., (1968), 197.
- (10) R. W. Fountain and C. R. McKimsey: Columbium and Tantalum, Ed. by F. T. Sisco and E. Epreman, John Wiley & Sons Inc., N. Y., (1963), 225, 229~230.
- (11) 北田正弘, 鴨下源一: 日本金属学会誌, **37** (1973), 1284.
- (12) M. Amano and Y. Sasaki: Phys. Status Solidi, (a), **19** (1973), 405.
- (13) A. G. Imgram, E. S. Bartlett and H. R. Ogden: Trans. Met. Soc. AIME, **227** (1963), 131.

- (14) M.G.Ulitchny and R.Gibala : J.Less-Common Metals, **30**(1973), 177.
 (15) C.Y.Ang : Acta Met., **1**(1953), 123.
 (16) K.Nakamura : J.Less-Common Metals 投稿中.
 (17) G.F.Pittinato, V.Kerlins, A.Phillips and M.A.Russo : *SEM/TEM Fractography Handbook*, Metals and Ceramics Information Center, Columbus, (1975).
 (18) D.G.Westlake : Trans. ASM, **62**(1969), 1000.
 (19) S.Gahr and H.K.Birnbaum : Acta Met., **26**(1978), 1781.
 (20) 佐々木靖男, 天野宗幸 : 日本金属学会誌, **35**(1971), 77.
 (21) J.Crank : *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, (1964), 56.
 (22) B.A.Boley and J.H.Weiner : *Theory of Thermal Stresses*, John Wiley & Sons Inc., N.Y., (1966).

日本金属学会誌 第 46 巻 第 2 号 (1982) 183-190

圧力環境下での振動によるキャビテーション損傷

真田 徳雄* 浅野 修* 池内 準*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 2 (1982), pp. 183-190

Cavitation Damage under Pressure Conditions by a Vibratory Test

Norio Sanada*, Osamu Asano* and Jun Ikeuchi*

As pumps, valves and pipes are damaged by cavitation attack, the method of evaluating resistance of materials, of which these apparatuses and pipes are composed, has been of considerable concern. The vibratory test is one of the widely used methods to evaluate resistance of materials to cavitation damage. However, there is no enough knowledge to determine by this vibratory method the resistance which materials will offer during exposure to cavitation attack in various surrounding conditions.

The present paper deals with the cavitation damage of carbon steels and stainless steels, of which pumps, valves, and pipes consist. All steels were tested with a 17.7 kHz vibratory unit at an amplitude of 35 μm (peak-to-peak) in water at 298 K under pressure conditions from the atmospheric pressure to 0.3 MPa.

Results obtained are summarized as follows :

(1) Under pressure conditions beyond the atmospheric pressure, the cavitation erosion behavior of tested steels, described by means of the mean depth penetration rate (MDPR) versus eroded volume, was classified into three zones; (a) a transition zone, (b) a zone with maximum erosion rate, and (c) a zone in which the erosion rate decreases.

(2) The experimental equation was derived which describes the correlation between the MDPR and the testing pressure (P) as $\text{Max}(\text{MDPR}) = a \cdot P^n$ (a, n : const.).

(Received July 25, 1981)

I. 緒 言

装置・機械を構成するポンプ、バルブ、輸送管などの各種流体にさらされる箇所では、キャビテーションによる金属材料の損傷がしばしば問題となる。従来からこの問題に対処するために、キャビテーションの生じないような設計上の研究とあわせて、キャビテーションにさらされる材料の耐久性の研究が行われてきた。このうち室内規模の耐久性評価試験としては、ベンチュリー管式試験、回転円板式試験、噴射式試験、振動式試験などがある。各試験法にはそれぞれ特長があるが、振動式試験は比較的簡便に再現

性よくしかも短時間に結果が得られることから、現在広く用いられている試験法の1つである。

ところで本実験のように、振動数 17.7 kHz、全振幅 35 μm の振動式試験機を用いた場合、キャビテーション強さが大きいと見なせ、したがって、常温のイオン交換水中でのキャビテーションによる金属の損傷は、機械的衝撃力による破壊が支配的で腐食の影響は無視できる^{(1)~(3)}。この衝撃力は、気泡が崩壊するときに発生する衝撃波によるものであるという説⁽⁴⁾や、気泡が崩壊するときに発生する液体ジェットによるという説⁽⁵⁾がある。いずれにせよこの衝撃力は、材料表面にくり返し作用すると考えられる。した

* 東北工業技術試験所 (Government Industrial Research Institute of Tohoku, Sendai)