IVa及びVa族遷移金属の水素吸収に及ぼす窒素イオン注入の影響

寺島慶一*, 関根一夫**, 鈴木博則***, 峯岸知弘*, 松坂菊生****

Effects of Implanted Nitrogen on Hydrogen Absorption in Group IVa and Va Transition Metals

Keiichi TERASHIMA*, Kazuo SEKINE**, Hironori SUZUKI***,
Tomoya MINEGISHI* and Kikuo MATSUSAKA****

This paper describes the effects of nitrogen ion implantation on the hydrogen absorption of transition metals of the IVa- and Va groups such as Ti, Zr, V, Nb, and ($\alpha + \beta$) type Ti-6Al-4V alloy. Hydrogen charging was carried out by cathodic electrolysis, and the distribution of hydrogen concentration was obtained by glow discharge spectroscopy (GDS). Changes in structure produced by hydrogen absorption were investigated using X-ray diffraction (XRD). Results are as follows.

- (1) The hydrogen absorption behavior of Ti and Zr showed a gradual retardation effect as nitrogen ion dosage increased. Hydrogen absorption to V and Nb in the V-group transition metals having a large hydrogen solubility was markedly retarded even at low-dose implantation, and no hydride was formed.
- (2) This retardation of hydrogen absorption suggests that hydrogen diffusion paths were blocked by fine layers of precipitated nitrides formed by the nitrogen implantation.
- (3) Hydrogen absorption to Ti alloy was improved by implantation at dosages in excess of 3×10^{17} ions cm^{-2} . It is considered highly probable that V and Al bonded with the implanted nitrogen to form nitride, and that such nitrides contribute to the retardation of hydrogen absorption.

Key Words: Ion Implantation, Transition Metals, Hydrogen Absorption, Cathodically Hydrogen Charging, GDS

1. 緒 言

金属と水素の関わりあいには様々な側面を持ち、古くから重要な課題として多くの分野で研究されてきた。このため水素脆化の現象も機構も次第に解明されつつある^{1)~4)}。周期律表IVa族およびVa族遷移金属は水素吸収能が高く、固溶限を超えると水素化物が析出して脆くなるという問題がある。すなわち、この場合の遷移金属-水素系状態図は水素化物の融点によって共晶型か包晶型のいずれかとなり^{5)~7)}、多くの場合水素化物(MH_2)が形成されることが知られている。

IVa族およびVa族遷移金属の水素吸収の抑制には合金化^{8)~10)}や表面処理法^{11)~15)}の2つの方法が考えられている。例えば、Zr, Vでは合金化による改良がなされて

いるが、まだ要求に合致する合金が得られていない^{8)~10)}。またTiの耐水素吸収性の改善には高温酸化処理^{11), 12)}やAl拡散被覆法¹³⁾が検討されている程度である。従って、現在でも水素侵入を完全に抑制する方法は見出されておらず、依然として水素脆化は重大な未解決問題として残っている。

ところで、表面改質法の一つであるイオン注入は、材料表面の機械的、化学的な改質にかなり優れた手法といえよう。水素脆性および水素吸収に及ぼすイオン注入の影響についての研究は極めて少なく、WolfらのグループのTaへのPt⁺注入による脆化防止や¹⁴⁾、Al合金のSCC抑制に対するAg⁺注入の影響¹⁵⁾および著者ら¹⁶⁾が行っているにすぎない。本研究は、高融点金属および鉄族遷移金属材料への水素吸収に及ぼすイオン注入の影響に関する基礎データ作成の一環として質量分離をほとんど必要がなく、イオンビームを容易にかつ多量に得られる窒素イオンを、IVa族金属であるTi, ZrとVa族金属のV, Nbさらに実用合金として最も多用されている($\alpha + \beta$)型Ti-6Al-4Vに注入した。そして、電解チャージし、その表面生成物をXRDによって同定し、また吸収水素をGDSによって定性的に、かつ加熱抽出型水素分析によって定量的に測定することにより水素吸収に及ぼす窒素注入層の効果について検討したので報告する。

* 千葉工業大学 (〒275 千葉県習志野市津田沼2-17-1)

Chiba Inst. of Tech. (17-1, Tsudanuma 2-chome, Narashino-shi, Chiba 275)

** 千葉工業大学大学院 (〒275 千葉県習志野市津田沼2-17-1)
(現: 日立製作所)

Graduate Student, Chiba Inst. of Tech. (17-1, Tsudanuma 2-chome, Narashino-shi, Chiba 275)
[Present: Hitachi Ltd.]

*** 千葉工業大学大学院 (〒275 千葉県習志野市津田沼2-17-1)
Graduate Student, Chiba Inst. of Tech. (17-1, Tsudanuma 2-chome, Narashino-shi, Chiba 275)

**** 東洋製罐グループ総合研究所 (〒240 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22-4)
Corporate Res. & Dev. Toyo Seikan Group (22-4, Okazawa-cho, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 240)

Table 1-1 Chemical composition of Titanium and Titanium alloy (wt.%).

	V	Fe	Al	O	C	N	H
C. P. Ti	<0.001	0.005	0.004	0.144	0.009	0.015	0.0006
Ti-6Al-4V	4.08	0.200	6.58	0.200	0.008	0.009	0.0033

Table 1-2 Chemical composition of Zirconium (wt. %).

	Hf	Fe	Cr	O	C	N	H
Zirconium	0.04	<0.04	<0.01	0.056	0.006	<0.001	<0.005

Table 1-3 Chemical composition of Vanadium (wt. %).

	Al	Si	Fe	Co	Ni	Mo
Vanadium	<0.0054	<0.0015	<0.0032	<0.001	<0.002	<0.010

Table 1-4 Chemical composition of Niobium (wt. %).

	Ta	Fe	Si	W	Ni	Mo	Zr	O	N	H
Niobium	<0.09	<0.002	<0.002	<0.01	<0.002	<0.005	<0.01	0.01	0.004	0.001

2. 実験方法

2. 1 供試材とイオン注入

試料は JIS 1 種に相当する工業用純 Ti（以下純 Ti と略記）、Ti-6Al-4V 合金（以下 Ti 合金と略記）、99.9% Zr、99.9%V および 99.95%Nb を使用した。表 1-1 から表 1-4 に各々の化学成分を示す。前処理として、エメリー研磨、バフ研磨、水洗、脱脂後窒素イオン注入を行った。イオン注入は Zymet Z-100 により加速電圧 90kV で N イオン (N_2^+ 60%- N^+ 40%) を室温で 1×10^{17} ions cm^{-2} 、 3×10^{17} ions cm^{-2} 、 5×10^{17} ions cm^{-2} および 1×10^{18} ions cm^{-2} の 4 種類で行った。

2. 2 水素チャージ法

試料への水素チャージは陰極電解法によって行った。試料は直径 11.3mm の円形の窓を有するアクリル性のホルダー内に固定し、試験面積（1 cm^2 ）以外はシリコンゴム製の平リングを用いてシールした。白金をアノードに、試料をカソードにして表 2 に示した電解液と電解条件で、液温を室温に保ち、定電流電解を行った。電解液は長時間使用すると劣化するので約 100h チャージするごとに新しい電解液と交換した。

2. 3 X線回折および表面観察

水素添加した試料の水素化物形成の有無を調べるために X線回折装置（株式会社 理学工業 RAD-2C）により X線回折（ターゲット Cu、管電圧 40kV、管電流 30mA）を行った。また、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて試料の表面状態を観察した。

2. 4 水素の深さ方向分布と水素吸収量の測定

水素吸収深さ方向分布測定にはグロー放電発光分光分析装置（GDS）（理学電機工業 株式会社 System-3860）を用いた。

Table 2 Experiment condition in electrolytic hydrogen charging.

Target	Electrolytic Solution	Current density (mA cm^{-2})	Charging time (h)
Ti	1 N- H_2SO_4	300	15
Ti-6Al-4V	1 N- H_2SO_4	300	15
Zr	0.5N- Na_2SO_4	20	2
V	1 N- H_2SO_4	60	2
Nb	1 N- H_2SO_4	60	5

本装置は高周波グロー放電ランプと高真空型マルチチャンネル分光器（ポリクロメーター）から構成され、アルゴンイオンスパッタによって表面から深さ方向分析が可能である。放電面積は 4 mm ϕ 、アルゴン圧力 7 Torr、定電力放電で分析した。チタン、窒素、および水素のスペクトルは Ti (II)337.3nm、N (I)149.2nm、H (I)121.6 nm を測定した。水素の吸収量測定は、加熱抽出・熱伝導度測定法（LECO・RH-402）によって行った。

3. 実験結果

3. 1 水素チャージによる X線回折図形の変化

図 1 に純 Ti と窒素注入 Ti 試料に水素チャージした X線回折図形を示す。Ti 母相（ α 相：hcp 構造）からの回折ピークの他に別の回折ピークが存在した。従来、チタン水素化物は bct 構造の δ 水素化物相（ TiH_2 ）と fcc 構造の γ 相（ $TiH_{1.5} \sim TiH_{1.99}$ ）が報告されている^{17)~20)}。

純 Ti（図 1-(a)）と窒素注入した図 1-(b)~(d) には α 相に混じって γ 相(200)と δ 相(101)に対応する回折ピークが見られ、 1×10^{18} ions cm^{-2} 注入材への水素チャージには水素化物、 γ 相および δ 相は存在しない。

また、図 2 に Ti 合金の水素チャージによる X線回折図形を示した。未注入 Ti 合金には δ 相、 1×10^{17} ions cm^{-2} 注入材には δ 相と γ 相が観察されたが、 3×10^{17}

Fig. 1 XRD patterns for pure Ti and nitrogen-implanted Ti charged with hydrogen for 15h. (a) unimplanted, (b) 1×10^{17} ions cm^{-2} , (c) 3×10^{17} ions cm^{-2} , (d) 5×10^{17} ions cm^{-2} , (e) 1×10^{18} ions cm^{-2}

Fig. 2 XRD patterns for unimplanted and nitrogen-implanted Ti-6Al-4V alloy charged with hydrogen for 15h. (a) unimplanted, (b) 1×10^{17} ions cm^{-2} , (c) 3×10^{17} ions cm^{-2} , (d) 5×10^{17} ions cm^{-2} , (e) 1×10^{18} ions cm^{-2}

Fig. 3 XRD patterns for unimplanted and nitrogen-implanted Zr charged with hydrogen for 2h. (a) unimplanted, (b) 1×10^{17} ions cm^{-2} , (c) 3×10^{17} ions cm^{-2} , (d) 5×10^{17} ions cm^{-2}

ions cm^{-2} 以上の窒素注入試料には水素化物相は認められなかった。この事実により、純Tiにおいては 1×10^{18} ions cm^{-2} 、Ti合金においては 3×10^{17} ions cm^{-2} 以上注入することで水素吸収が抑制されていると推察される。

ところで上記データ(図1および図2)は $\theta/2\theta$ ジオメトリを用いて水素化物の同定を行ったものであり、高注入量のTiおよびTi合金の極表面層に水素化物が形成されていないとは断言できない。すなわち、水素化物層が数十nmで形成されている可能性もあり、この $\theta/2\theta$ ジオメトリによる測定法では、十分な回折強度を得るには不十分である。そこで、2度の浅い角度でX線を入射させ、カウンターを 2θ で移動させてX線散乱強度を測定するSeemann-Bohlin法(いわゆる薄膜X線回折法)によって水素化物形成の有無を調べた。この測定方法によれば基板の影響をある程度除去し、表面層約100nm位の情報を取り出すことが可能となる^{21), 22)}。そのX線測定結果の回折パターンは省略するが、純Tiと注入量 5×10^{17} ions cm^{-2} までの試料には、 α 相と γ 相の他に低注入量では Ti_2N 、高注入量ではTiNの回折ピークが認められた。またTi合金試料の薄膜X線回折では、未注入Ti合金にのみ水素化物 γ 相が認められ、注入材のそれはTiと類似した Ti_2N 、TiN窒化物の回折ピークのみが出現した。このことは純Tiの 1×10^{18} ions cm^{-2} 注入材の極表面層にも水素化物が生成していないことを示している。さらにTi合金においても 3×10^{17} ions cm^{-2} 注入試料にも水素化物は見られなかった。

ところで薄膜X線回折法で γ 相のみの回折ピークが見られ、 δ 相が観察されなかった。これは δ 相が表面からやや内部の位置で形成されていることを示している。

中佐ら²³⁾が形成された水素化物の種類をX線回折の積分強度を表面から深さごとに調べた結果も、 γ 相は表面において存在し、 δ 相は表面ではほとんど存在していない。中佐らの報告と本実験とは一致しているが、この δ 相の内部形成の理由は明らかではない。

0.5N- Na_2SO_4 溶液中でチャージしたZr試料のX線回折図形を図3に示した。水素吸収によっていくつかの回折ピークが現れた。回折線の帰属をJCPDSカード²⁴⁾との対応から求めた結果、水素チャージにともなって現れた結晶相は δ 相(ZrH_2 , tetra.)であった。すべての窒素注入試料に水素化物相が見られるが、注入量が増加するにつれて δ 相のピーク強度は減少している。

次にVa族金属のVの水素吸収に対する窒化物薄膜の影響について調べた。図4は純Vの水素チャージ前と2h、5h水素チャージした試料のX線回折図形の変化を示したものである。水素チャージを行わない場合、 $2\theta = 42.05^\circ$ ($d = 2.147 \text{ \AA}$)、 62.6° ($d = 1.515 \text{ \AA}$)にVのピークが認められるのみであるが、電流密度 60 mA cm^{-2} で2h処理後の試料表面には母相である α 相(bcc)に混じって β 水素化物(V_2H , bct)にもとづく $2\theta = 40.42^\circ$ ($d = 2.229 \text{ \AA}$)、 55.52° ($d = 1.653 \text{ \AA}$)に(101)および(002)ピークが出現する^{25)~27)}。水素チャージ時間を5hにすると、このピークはより大きくなり、また他の 2θ の位置にある V_2H にもとづくピークもより強く顕著になる。

次に 3×10^{17} 、 5×10^{17} および 1×10^{18} ions cm^{-2} の窒素イオン注入試料を同じ電解条件で2h水素チャージした後、表面のX線回折を行った。図5に示すように、いずれの試料にも水素化物の生成は認められなかった。先述のTiおよびTi合金の場合と同様にSeeman-

Fig. 4 XRD patterns of V specimens changed with hydrogen for 0 h (a), 2 h (b), and 5 h (c).

Fig. 5 XRD patterns of V specimen implanted with nitrogen ions to various dose, and charged with hydrogen for 2 h.

(a) 3×10^{17} ions cm^{-2} , (b) 5×10^{17} ions cm^{-2} ,
(c) 1×10^{18} ions cm^{-2}

Bohlin 法による測定を行った。その結果、回折ピークは窒素注入によって生成した窒化物相 $\text{VN}_{0.35}$ と VN のみであり、表層にも水素化物形成の証拠は見出せなかった。これらの結果から、窒素イオン注入により生成した窒化物薄層は、水素吸収に対して阻止効果が大いと考えられ 3×10^{17} ions cm^{-2} でも十分に阻止能力のあることが認められた。

図 6 に Nb と 5×10^{17} ions cm^{-2} 注入 Nb の 5 h 水素チャージ後の X 線回折図形を示した。水素チャージによって未注入 Nb 試料には β 水素化物相 ($\text{NbH}_{0.89}$, Ortho.) の回折ピークが現れる²⁸⁾。しかし、窒素注入試料には母相の回折ピークのみであり水素化物の形成は見られなかった。

3. 2 水素チャージに伴う表面状態の変化

水素チャージによる表面様相の変化を SEM を用いて観察した。図 7 に示すように、純 Ti と窒素注入 Ti 試料の表面状態において大きな相違が見られた。純 Ti 試料にはクラックの表面損傷が多数認められるが、これらは水素チャージ前にはこうしたクラックは認められないことから、明らかに水素濃縮によって生じたクラックで

Fig. 6 XRD patterns for unimplanted and nitrogen-implanted Nb charged with hydrogen for 5 h.

(a) unimplanted, (b) 5×10^{17} ions cm^{-2}

あると思われる。一方高濃度注入試料は微細な針状の組織を示した。通常、注入試料の窒化物層は薄層なので $\theta/2\theta$ ジオメトリ法では検出不可能にもかかわらず、図 1 の X 線回折結果から Ti_2N 、 TiN の回折ピークが認められることからこの針状組織はチタン窒化物の析出によるものと考えられる。すなわち、後述する水素の侵入深さの結果から、水素チャージ（水素原子押し込み効果）により窒化物粒子の粗大化や過飽和に固溶した窒素が母相 Ti と結合した副次的効果（水素添加励起結晶成長, Hydrogen charging enhanced crystallization）の結果、出現したものと思われる。

これに対して、Ti 合金の場合は図 8 に示すように未注入試料は水素チャージに伴う表面損傷が著しく、全面的に凹凸の激しい様相になった。注入試料は比較的滑らかな面で α 相と β 相が出現していることから腐食はゆるやかに進行したものと思われる。

窒素注入した Zr は黄赤色を呈する²⁹⁾。着色した Zr への水素チャージによる表面様相は、すべての試料に水素化物が形成されていたにもかかわらず、クラック状の欠陥は観察されず、水素チャージした円形の部分がわずかに判明する程度であった。

Va 族金属の V（未注入）に水素チャージした試料は、局部的に著しい腐食が起こり、粒内および粒界に凹凸が生じた。しかし窒素注入 V 試料表面は何ら変化は認められなかった。また水素チャージした Nb および 5×10^{17} ions cm^{-2} 注入 Nb の表面状態はいずれも平滑であり変化がなかった。

3. 3 水素の吸収層について

3. 3. 1 水素吸収深さと水素濃度

図 9 には純 Ti、図 10 に Ti 合金の GDS による水素浸透深さと水素吸収濃度の状態を調べた結果を示す。図中

Fig. 7 SEM micrographs of Ti surfaces after hydrogen charging for 15h.
(a) unimplanted, (b) 3×10^{17} ions cm^{-2} , (c) 5×10^{17} ions cm^{-2} , (d) 1×10^{18} ions cm^{-2}

Fig. 8 SEM micrographs of Ti-6Al-4V alloy surfaces after hydrogen charging for 15h.
(a) unimplanted, (b) 3×10^{17} ions cm^{-2} , (c) 5×10^{17} ions cm^{-2} , (d) 1×10^{18} ions cm^{-2}

Fig. 9 GDS hydrogen and nitrogen depth profiles of pure Ti specimens implanted with nitrogen ions and charged with hydrogen for 15h.
(a) unimplanted, (b) 1×10^{18} ions cm^{-2}

の縦軸はスペクトル強度をそのまま示したもので直接濃度を表すものではないが、測定元素の強度変動は濃度と比例していると考えられる。純Tiに水素チャージした試料(図9-(a))とTi合金に水素チャージした試料(図10-(a))は水素吸収層が試料内部に向かって深く拡がって行く様子が、水素濃度分布の変化として示されている。 1×10^{18} ions cm^{-2} 注入Ti試料では(図9-(b))、水素濃度はスパッタ時間25sで最大値をとったあと減少している。窒素注入Ti合金の場合の水素濃度は最表面部分と(図10-(b))、スパッタ時間7~9sで微少のピークを示し(図10-(c))、水素吸収が妨げられているのがわかる。いずれの注入試料とも水素濃度最大位置は窒素最大濃度の位置よりわずかに深い位置に存在していた。なお、窒素の最大濃度位置は既報³⁰⁾のRBSで確認されており 1×10^{18} ions cm^{-2} 注入Tiでは66nmである。水素吸収深さが注入層の範囲内にとどまっている事実は、注入層中に形成されているチタン窒化物粒子が水素拡散の抑制層として働き、水素が深く侵入できなかったためと思われる。

次にZrの水素濃度分布を図11に示す。Zrと 1×10^{17} ions cm^{-2} 注入状態では試料表面から内部に向かって拡散しているが、注入量が 3×10^{17} ions cm^{-2} 以上の試料

Fig. 10 GDS hydrogen and nitrogen depth profiles of Ti-6Al-4V alloy specimens implanted with nitrogen ions and charged with hydrogen for 15h.
(a) unimplanted, (b) 1×10^{17} ions cm^{-2} ,
(c) 1×10^{18} ions cm^{-2}

Fig. 11 GDS hydrogen and nitrogen depth profiles of Zr specimens implanted with nitrogen ions and charged with hydrogen for 2h.
(a) unimplanted, (b) 1×10^{17} ions cm^{-2} ,
(c) 3×10^{17} ions cm^{-2} , (d) 5×10^{17} ions cm^{-2}

Fig. 12 GDS hydrogen and nitrogen depth profiles of Nb specimens implanted with nitrogen ions and charged with hydrogen for 5 h.
(a) unimplanted, (b) 5×10^{17} ions cm^{-2} ,

ではスパッタ時間約5sにピークをもつ濃度分布であった。なお、 1×10^{18} ions cm^{-2} の水素のスペクトル強度は微小である。図12にNbと 5×10^{17} ions cm^{-2} 注入NbのGDS測定結果を示した。未注入Nbの水素濃度はスパッタ時間約225s付近まで上昇し、その後徐々に減少した。これに対して、 5×10^{17} ions cm^{-2} 注入した(b)では、水素濃度分布曲線から明らかなようにスパッタ時間6~8sでピークを示し最表面層に濃縮していることが認められた。以上のGDSによる水素濃度分布で注目すべきことは、先述のTiとTi合金の場合と大略同じように注入試料における水素最大濃度位置は窒素濃度分布の最大濃度位置よりわずかに母相側で窒素分布のテール部分に存在していることである。

3. 3. 2 水素吸収量の測定

1 N-H₂SO₄溶液中にて 300mA cm⁻² で 15h 水素チャージした純 Ti および Ti 合金の水素吸収量と注入量の関係を図13に示す。純 Ti, Ti 合金へ水素チャージした場合の水素含有量はそれぞれ 240ppm, 750ppmである。一方, 1 × 10¹⁸ ions cm⁻² 注入 Ti 試料のそれは 43ppm, 3 × 10¹⁷ ions cm⁻² 以上の注入 Ti 合金の水素含有量は 70ppm以下である。この結果から窒素注入材の水素吸収が抑制されていることが明らかであり, 注入量と X線回折結果の関係(図 1, 2)あるいは注入量と水素濃度分布の関係(図 9, 10)とよい対応を示す。また, Nbに吸収された水素量を求めた結果を表 3 に示す。こ

Fig. 13 Hydrogen content of pure Ti and Ti-6Al-4V alloy implanted with nitrogen ions to various dose.
(a) Pure Ti, (b) Ti-6Al-4V

Table 3 Analytical results of hydrogen absorption in pure Niobium.

Sample	Hydrogen pick up (wt. ppm)
unimplanted	635
5×10^{17} ions cm^{-2}	12

の結果によると窒素注入試料は未処理試料に比較して水素吸収量が著しく少ないことが分かる。

4. 考察

以上述べた一連の X線回折、グロー放電発光分析および水素吸収量の測定により、窒素注入は水素吸収抑制に有効であると思われた。そこでその原因について考察する。カソード反応に伴う水素吸収、水素化物層の形成過程は³¹⁾、

で表わすことができる。すなわち表面における放電反応による吸着水素の生成、金属相内（または水素化物層）への吸収などの表面過程と金属相あるいは水素化物層内での水素の拡散過程から構成されている。水素吸収を防ぐには (1) $H_{\text{ads}} \rightarrow H_{\text{int}}$ の反応 (B) の拡散経路を阻止するか、(2) (C) または (D) の反応 $2H_{\text{ads}} \rightarrow H_2$ の結合反応と H_2 の解離を促進させればよい。

上述の水素の拡散を支配するものとして水素の溶解度、拡散係数などが考えられる。室温における V 族金属 V と Nb の水素溶解度はそれぞれ 2.4at. %H, 10at. %H と極めて高いのに対して⁷⁾, IVa 族金属の Ti, Zr の溶解度は 0.05~0.14at. %H³²⁾ と低い。また, Ti および Zr 中

の室温での水素拡散係数は $10^{-10} \sim 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ^{33)~35)} であり、V および Nb 中のそれは $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ^{36)~38)} で数オーダー Va 族金属の方が大きい。つまりこのことは、水素チャージの電解液、電解条件が異なっているものの本実験における Ti、Zr および Nb 未注入材の GDS による水素濃度曲線分布の浸透深さからも理解される。さらに窒素注入試料でも未注入試料と類似の傾向を示した。すなわち水素溶解度の大きい Va 族金属の注入試料には水素化物の析出はなく、一方 IVa 族金属においては $5 \times 10^{17} \text{ ions cm}^{-2}$ 注入した試料でも水素化物の形成が見られた。

ところで水素吸収性の違いが注入層の構造、組成などの性状の差として当然反映されていると考えられる。本実験で Ti、Zr および Ti 合金の水素チャージによる水素吸収挙動は窒素注入量の増加とともに抑制に効果的であることを示した。また、V および Nb は低注入量で生成した薄層でも水素吸収量は著しく抑制され、水素化物は形成されなかった。さらに水素濃度分布は窒素注入層内にとどまっていることから、注入の際形成された窒化物粒子が層状にち密に存在しているため水素原子の拡散が抑止され、水素化物析出の生成が抑制されたと考えられる。結局、窒化物粒子層が上記 (1) の水素拡散経路の障壁層として有効に作用していると考えられる。一方低注入量の場合には窒化物粒子の生成量が少なくかつ粗に分布していると思われ、そのため窒化物粒子層の壁を漏れ逃げて金属内部に向かいあるいは途中でトラップされるなど水素拡散経路阻止の役割を十分果たしていないと考えられる。

本研究から Ti 合金が純 Ti に比べ、低濃度注入でも水素吸収抑制効果が優れていることが示された。従来の研究によれば、純 Ti (α 相) と ($\alpha + \beta$ 相) 2 相組織の Ti 合金において、室温における α 相への水素の溶解度は数十 ppm ³⁹⁾ と低く、 β 相への溶解度は約 650 ppm ⁴⁰⁾ と非常に高い。また水素原子の室温 (298K) での拡散係数は、 $D_\alpha = 1.6 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ³³⁾、 $D_\beta = 2.6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ⁴¹⁾ と α 相中に比べ β 相中で著しく大きい。このことは、純 Ti と Ti 合金の未注入材に水素チャージした実験の GDS および水素含有量測定から、純 Ti に比べ Ti 合金の方が水素吸収しやすいことを確認したことから理解できる。しかしながら、注入材での水素化物を形成しない注入量の下限值、水素濃度分布や表面様相の水素吸収挙動は Ti と Ti 合金で異なっていた。その理由は、結晶構造や上述の水素溶解度、拡散係数から説明されず、母相の Ti のほかに合金元素の Al、V が窒化物を形成しそれが有効的に作用していると予想される。

そこで XPS により Al と V の化学結合状態を調べ、その結果を図 14 に示す。これを見るとスパッタ時間 1.87 ks から 4.97 ks の間の V 2p と Al 2p スペクトルは VN お

Fig. 14 Binding energy shifts of V 2p spectra and Al 2p spectra as a function of sputtering time for Ti alloy implanted to $1 \times 10^{18} \text{ ions cm}^{-2}$.

よび AlN の結合エネルギー ^{16), 43)} に相当し、表層にそれぞれの窒化物が形成されていることがわかる。この結果より Ti 合金の場合、低注入量でも水素吸収抑制効果が見られるのはチタン窒化物のほかに Al および V 窒化物の存在が重要な役割を果たしていると考えられる。

5. 結 論

本研究は Ti、Zr、V、Nb などの IVa 族、Va 族遷移金属および ($\alpha + \beta$) 型 Ti-6Al-4V 合金の水素吸収に及ぼす窒素イオン注入の影響を検討したものである。陰極電解法により水素チャージし、水素濃度分布をグロー放電発光分光 (GDS) 法により求め、あわせて水素吸収によって起こる変化を X 線回折により調べた。得られた結果を要約すると次のようになる。

- (1) Ti および Zr の水素吸収挙動は窒素注入量とともに抑制に効果的であった。
- (2) V および Nb は低注入量でも水素吸収は著しく抑制され、水素化物が形成されなかった。
- (3) このような窒素注入による水素抑制効果は、注入によって形成された窒化物のち密な析出層によって水素拡散経路が阻止されることによると考えられた。
- (4) Ti 合金に対する水素吸収は $3 \times 10^{17} \text{ ions cm}^{-2}$ 以上

の注入量で改善され、添加元素であるV、Alが注入窒素と結合し、それぞれの窒化物を形成し、水素吸収抑制の役割に寄与している可能性が大きい。

(5) GDSによって遷移金属表面の水素吸収状態を把握できる。

終わりに本研究の供試材である純TiおよびTi-6Al-4V合金をご提供下さった志田善明氏を始め住友金属工業(株)研究開発本部の諸氏に深く感謝の意を表わします。また、GDSの測定には理学電機工業(株)研究開発部 平本文夫氏とスタッフの方々の多大なご援助とご協力を頂いた。ここに厚くお礼申し上げます。

(1992-7-14 受理)

文 献

- 1) 深井 有; 日本金属学会報, **25**, 633 (1986)
- 2) 深井 有; 日本金属学会報, **25**, 931 (1986)
- 3) 深井 有; 日本金属学会報, **26**, 208 (1987)
- 4) 木村 宏; 日本金属学会報, **26**, 624 (1987)
- 5) 深井 有; 日本金属学会誌, **55**, 17 (1991)
- 6) T. B. Massalski (ed.); Binary Alloy Phase Diagrams (Amer. Soc. Metals, 1986)
- 7) G. Alefeld and J. Völkl (eds.); Hydrogen in Metals II, Chap. 2 (Springer-Verlag, 1978)
- 8) 高橋平七郎; 日本金属学会報, **28**, 116 (1989)
- 9) 緒方恵造; 金属表面技術, **40**, 298 (1989)
- 10) C. V. Owen, T. J. Rowland and O. Buck; *Met. Trans.*, **A**, **16A**, 59 (1985)
- 11) 福塚敏夫, 下郡一利, 佐藤廣土, 広瀬博章; 防食技術, **28**, 490 (1979)
- 12) チタニウム協会・技術委員会・耐食性分科会; チタニウム・ジルコニウム, **34**, 21 (1986)
- 13) 斎藤吉之, 上田重朋; 表面技術, **40**, 124 (1989)
- 14) W. Ensinger and G. K. Wolf; *Mater. Sci. Eng.*, **90**, 237 (1987)
- 15) G. K. Wolf and H. Buhl; *Mater. Sci. Eng.*, **69**, 317 (1985)
- 16) 寺島慶一, 松坂菊生, 峯岸知弘, 関根一夫; 表面技術, **43**, 131 (1992)
- 17) 筒井光範, 藤瀬直正; 日本金属学会誌, **39**, 460 (1975)
- 18) F. Izumi; *Scripta Met.*, **20**, 213 (1986)
- 19) D. S. Shih, I. M. Robertson and H. K. Birnbaum; *Acta Met.*, **36**, 111 (1986)
- 20) D. S. Shih and H. K. Birnbaum; *Scripta Met.*, **20**, 1261 (1986)
- 21) G. Lim, W. Parrish, C. Ortiz, M. Bellotto and M. Hart; *J. Mater. Res.*, **2**, 471 (1987)
- 22) 松原英一郎, 早稲田嘉夫; 日本金属学会報, **27**, 461 (1990)
- 23) 中佐啓治郎, 清瀬啓輔, 劉 健平; 日本金属学会誌, **54**, 532 (1990)
- 24) Joint Committee on Powder Diffraction Standards; Powder Diffraction File; 5-665, 17-314
- 25) A. J. Maeland; *J. Phys. Chem.*, **68**, 2197 (1964)
- 26) P. L. Zanowick and W. F. Wallance; *J. Phys. Chem.*, **36**, 2059 (1962)
- 27) H. Asano, A. Abe and M. Hirabayashi; *Acta Met.*, **24**, 95 (1976)
- 28) Joint Committee on Powder Diffraction Standards; Powder Diffraction File; 6-1, 7-263
- 29) 寺島慶一, 松坂菊生, 峯岸知弘; 表面技術, **41**, 560 (1990)
- 30) 寺島慶一, 峯岸知弘, 関根一夫, 鈴木博則; 日本金属学会 1992年春期大会講演概要, p.457 (1992)
- 31) 水野忠彦, 新藤紀一, 諸住 高; 防食技術, **26**, 185 (1977)
- 32) M. Hansen; Constitution of Binary Alloys, p.799, 809 (McGraw-Hill, 1958)
- 33) I. I. Phillips, P. Poole and L. L. Shreir; *Corr. Sci.*, **12**, 855 (1972)
- 34) T. P. Papazoglou and M. T. Hepworth; *Trans. Met. Soc. AIME*, **242**, 682 (1968)
- 35) J. I. Kearns; *J. Nucl. Mater.*, **43**, 330 (1972)
- 36) G. Schaumann, J. Völkl and G. Alefeld; *Phys. Status Solidi*, **42**, 401 (1970)
- 37) N. Bose and H. Züchner; *Phys. Status Solidi*, (a), **17**, K111 (1973)
- 38) R. Cantelli, F. M. Mazzolai and M. Nuovo; *Phys. Chem. Solids*, **31**, 1811 (1970)
- 39) C. R. McKinsey, M. Stern and R. A. Perkins; *Trans. ASM*, **50**, 438 (1958)
- 40) C. F. Pittinatto and W. D. Hanna; *Metall. Trans.*, **3**, 2905 (1972)
- 41) R. J. Wasilewski and G. L. Kehl; *Metallurgia*, 225 (1954)
- 42) P. M. Raole, P. D. Prabhaw, D. C. Kothari, P. S. Pawar and S. V. Gogawale; *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, **B23**, 329 (1987)