

## 論文

### Ti-Zr-Ni 系準結晶の水素吸収と構造

大石祐一、原正憲\*、岡部俊夫\*\*

富山大学大学院理工学研究科

富山大学水素同位体科学研究センター\*

富山大学理学部\*\*

〒930-8555 富山市五福 3190 番地

### Hydrogen absorption and structure of Ti-Zr-Ni quasicrystals

Y.OISHI, M.HARA\*, T.OKABE\*\*

Faculty of Science and Engineering, Toyama University Graduate School

Hydrogen Isotope Research Center, Toyama University\*

Faculty of Science, Toyama University\*\*

Gofuku3190, Toyama 930-8555, JAPAN

(Received April 10, 2002; Accepted December 20, 2002)

#### Abstract

Results of transmission Electron Microscopy of expansion of a lattice accompany hydrogen absorption are reported. The icosahedral phase (*i* phase), the crystal approximant phase (*w* phase) and the Laves phase in a Ti-Zr-Ni alloy demonstrated hydrogen absorption from the gas phase at a temperature of 300 and a pressure of 10 Torr. The *i* phase, the *w* phase and the Laves phase remained after the hydrogen absorption, giving a hydrogen atom-to-metal atom ratio ( $[H]/[M]$ ) of 1.14. The rate of expansion of lattice depended on the lattice structure. The rate of expansion of the lattice was analyzed, and it was found that the ability of the *w* phase to absorb hydrogen is greater than that of the *i* phase. Expansion of a lattice of the *i* phase and that of the *w* phase are isotropic. The results indicate that hydrogen is homogeneously distributed.

#### 1. 緒言

1984年にShechtmanらによって $Al_6Mn$ で5回対称性を示すシャープな電子線回折斑点が報告<sup>1</sup>され、準結晶という概念の誕生の発端となった。1997年にTi-Zr-Ni系合金で安定な正二十面体準結晶(*i*相)が発見された<sup>2</sup>。Ti-Zr-Ni系合金の*i*相は、多量の水素を吸収することが報告され<sup>3</sup>、さらに*i*相とその近似結晶である*w*相とアモルファスとは、水素吸収特性が異なることが報告されている

4

Ti-Zr-Ni 系合金の水素吸収特性が構造の違いによって異なることは、非常に興味深い。特に準結晶の水素吸収現象は、結晶やアモルファスといった従来の水素吸蔵合金とは異なる水素吸収メカニズムが出現している可能性がある。この準結晶の水素吸収現象を理解するためには、水素吸収に伴う構造変化を明らかにする必要がある。しかし、準結晶の構造解析は複雑であり、回折実験からユニークに原子構造を決定することができない。なぜなら準結晶の構造は周期性をもたないため、結晶のように有限な数の原子配列によって構造全体を記述することができないからである。従って準結晶の構造とその変化を捉えるには、局所構造を解析する相補的な手法が不可欠である。

本研究は、準結晶の水素吸収メカニズムに検討を加えるために、局所構造解析の手段として透過型電子顕微鏡法を用いて Ti-Zr-Ni 系準結晶(*i* 相)及びその近似結晶(*w* 相)の水素吸収に伴う構造の変化を明らかにすることを目的としている。

## 2. 実験

### 2.1 試料作製

純度 99.9%のTi、純度 99.6%のZr、純度 99.8%のNiを $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ になるよう秤量し、水冷された銅製のつぼ上でアルゴンガス雰囲気中のアーク溶解により合金を作製した。その合金を石英管に約  $5 \times 10^{-6}$ Torrで真空封入し、縦型電気炉で 570 に加熱し 64 時間熱処理した。熱処理の際に試料と石英管が反応することを防ぐためにグラファイト製のつぼに試料を入れて熱処理した。また、封入管にはもう一つグラファイト製のつぼを入れ、中にTi-Zr合金による酸素ゲッターを封入した。熱処理前にゲッターを約 1000 に加熱して 10 分間反応させ、封入管内の残留酸素を除去している。

### 2.2 水素吸収

水素吸収実験装置の概略図を Fig.1 に示す。石英ガラス製の試料ホルダーにグラファイト製のつぼを入れ、電気炉で 700 に加熱しグラファイトの脱ガス処理をした。次にバルク状の試料を試料ホルダー内のつぼに入れ、ターボ分子ポンプとロータリーポンプで真空引きした。試料ホルダーに電気炉を設置し、500 で 2 時間加熱して試料の活性化処理を施した。続けて、試料セルを 300 に保ち、水素ガスを 1-10Torr 導入して試料と反応させた。

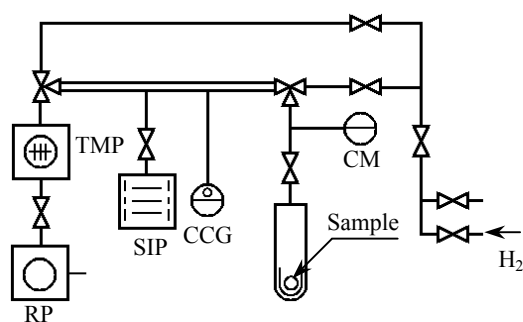


Fig.1 Schematic diagram of hydrogen absorption unit.

## 2.3 構造解析

構造解析は、X線粉末回折法と透過型電子顕微鏡法で行った。粉末X線回折は、Philips社製 X'Pert-MPDを用い、CuK 線でステップ幅 0.02°、ステップ速度 1.00step/s、角度範囲  $5^\circ < 2\theta < 85^\circ$ で行った。透過型電子顕微鏡は、日本電子社製JEOL-200CXを用い、加速電圧 200kVで観察した。電子顕微鏡による構造解析は、制限視野回折法と明視野法を用いた。

## 3. 結果

### 3.1 水素吸収

570 で 64 時間熱処理した  $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$  試料の水素吸収実験を行った。その結果、試料が吸収した水素の量は  $H/M=1.14$  に達した。始めに、反応系に約 1Torrの水素ガスを導入した。水素ガスの圧力は、水素ガスの導入から 90 分の間に 0.99Torrから 0.66Torrに減少した。続いて約 10Torrの水素ガスを導入すると、バルブを開けると同時に水素ガスの圧力が減少した。15-20 分放置すると、水素ガスの圧力が 0.01Torr付近まで小さくなりほぼ一定となった。この後、約 10Torrの水素ガスを繰り返し導入し、水素ガスの平衡圧力が数Torrに達するまで行った。

水素ガスの平衡圧力と室内温度の測定結果から、試料との反応に参与した水素の量  $\Delta n$  を求める。反応に参与した水素量は、次式に示す気体の状態方程式から求めた。

$$\frac{P_1 V_1}{RT_1} - \frac{P_2 V_2}{RT_2} = \Delta n \quad (1)$$

$P_1, V_1, T_1$  は、反応前の系内の圧力、容積、室内温度を示す。 $P_2, V_2, T_2$  は、反応後の系内の圧力、容積、室内温度を示す。このとき、水素ガスの温度  $T$  は室内温度を用いている。Fig.3 に圧力-組成等温線(PCT)図を示した。比較のため、Ti-Zr-Ni系合金でこれまでに報告されている結果<sup>4</sup>をプロットした。これまでの報告で用いられた試料は、急冷法で作製した  $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$   $i$ 相のリボンと、 $\text{Ti}_{50}\text{Zr}_{35}\text{Ni}_{15}$   $w$ 相のインゴットと  $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{27}\text{Ni}_{20}\text{Si}_8$  アモルファス試料である。活性化処理として、試料にプラズマエッチングを施し、さらに表面をPdの薄膜でコーティングしている。 $i$ 相と $w$ 相の測定は、300で行われた。アモルファスの測定は、350で行われた。

横軸は、金属原子あたりの水素原子の数である。縦軸は、300における水素ガスと試料の平衡圧力である。本実験の PCT 曲線は、水素濃度が小さい領域( $H/M < 0.8$ )においてプラトー域が存在した。

### 3.2 構造解析

570 で 64 時間熱処理した  $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$  合金で  $i$ 相、 $w$ 相、Laves相が生成された。X線粉末回折法で試料の構造解析を行った結果をFig.2(a)に示す。強い反射ピークの一部は、 $i$ 相と指数付けできた。

*i*相の指数付けは、Elserの方法<sup>5</sup>に従って行った。*i*相と指数付けできない  $2\theta = 38[\text{deg}]$ 付近の小さなピークが、*w*相の存在の指標となる。このピークの強度が弱いことから、*w*相の生成量は少量であると推論できる。

*i*相の格子定数は、(101000)反射から  $a_{6D}=0.520\text{nm}$ と推定された。この値は、すでに報告されている値<sup>6,7</sup>と一致している。*w*相の格子定数は、 $a=1.429\text{nm}$ と推定された。*i*相或いは*w*相として指数付けできない強い反射ピークは、 $\text{MgZn}_2$ 型のLaves相である。Laves相の格子定数は、 $a=0.52\text{nm}, c=0.86\text{nm}$ と推定された。

570 で 64 時間熱処理した  $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ 合金を水素化( $H/M=1.14$ )した試料は、*i*相、*w*相、Laves相が残存した。残存した*i*相と*w*相とLaves相の格子は、数%の膨張を伴っていた。X線粉末回折法で試料の構造解析を行った結果をFig.2(b)に示す。強い反射ピークの一部は、Fig.2(a)との比較により*i*相と指数付けできた。*i*相の格子定数は、(101000)反射から  $a_{6D}=0.546\text{nm}$ と推定された。従って、 $H/M=1.14$ の水素吸収によって*i*相の格子定数  $a_{6D}$ が  $0.520\text{nm}$ から  $0.546\text{nm}$ へと、約5%膨張した。また、Fig.2(a)との比較により、*w*相が残存していることがわかる。*w*相の格子定数は、 $a=1.499\text{nm}$ と推定された。従って、*w*相は格子定数  $a$ が  $1.429\text{nm}$ から  $1.499\text{nm}$ へと、約5%膨張した。*i*相或いは*w*相として指数付けできない強い反射ピークは、 $\text{MgZn}_2$ 型のLaves相である。Laves相の格子定数は、 $a=0.54\text{nm}, c=0.89\text{nm}$ と推定された。従って、Laves相は*a*軸に約4%、*c*軸に約3%膨張した。

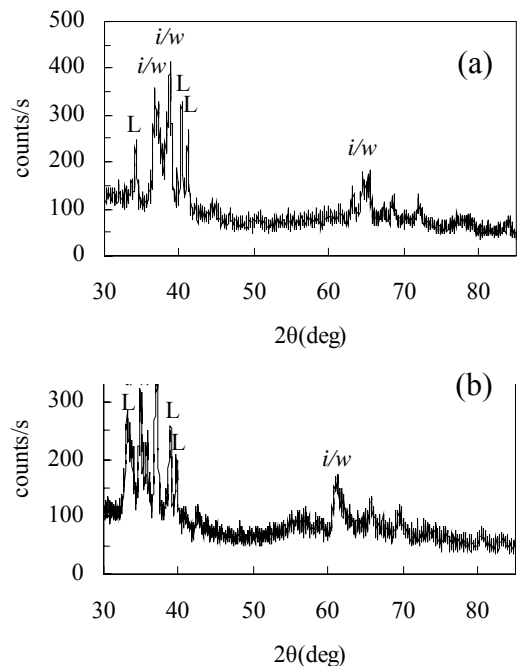


Fig.2 X-ray diffraction patterns for annealed and hydrogenated Ti-Zr-Ni: (a) annealed materials; (b) hydrogenated at 300 .

## 4. 考察

### 4.1 水素吸収等温線について

本実験で得られたPCT線をこれまでに報告されている結果<sup>4</sup>と比較する。

まず、本実験のPCT線の形状は、 $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$  *i*相の形状と類似している。これは、本実験に用いた試料の主たる相が*i*相であるためと考えられる。

水素濃度が小さい領域( $H/M < 0.8$ )において、本実験と $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$  *i*相の平衡水素圧が、一桁程度異なる。 $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$  *i*相の試料は急冷法で作製されているのに対し、本実験の試料は熱処理を施して作製している。そのため、結晶粒の大きさは、本実験に使用した試料の方が大きいと判断できる。表面積比が小さい大きな結晶粒では表面層の効果が小さい。表面層の効果が平衡圧力に影響していると考えられるが、表面層の構造の詳細を知る必要がある。

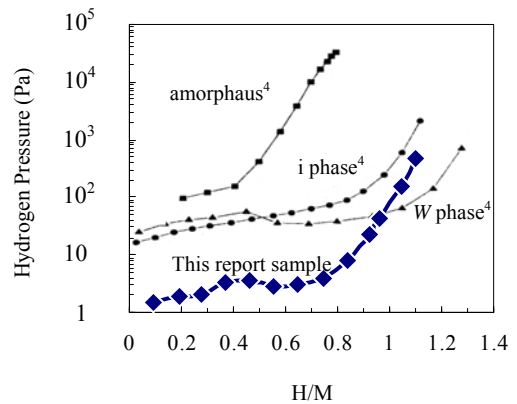


Fig.3 Pressure-Composition-Isotherms diagram. The result of Majzoub *et al* is plotted to comparison.

### 4.2. *i* 相の格子膨張の整合性

*i*相の格子定数 $a_{6D}$ は、 $H/M=1.14$ の水素吸収によって0.520nmから0.546nmへと約5%膨張した。この結果の整合性を判断するため、水素濃度と格子定数の関係に関する報告<sup>3</sup>との比較を行う。*i*相の格子定数は、水素濃度の上昇と共に一次関数で膨張する。その関係は次式で表される。

$$\frac{H}{M} = \frac{a_{6D}^H - a_{6D}^0}{0.01974} \quad (2)$$

$a_{6D}^0$ は水素濃度ゼロの格子定数を、 $a_{6D}^H$ は水素濃度  $H/M$  での格子定数を示している。この式に本実験における結果を代入し、膨張の割合を求める。本実験での $H/M = 1.14$ より、 $a_{6D}^H - a_{6D}^0 = 0.023$ が得られる。膨張の割合は、約0.023である。 $H/M = 1$ の量の水素を吸収すると、*i*相の格子は0.023nm膨張することを意味する。この値は、測定された格子定数より約0.003nm大きい程度であり、X線粉末回折法による格子定数決定の誤差範囲である。従って、格子の膨張と水素吸収量は整合している。

### 4.3 *i*相と *w*相の格子膨張の比較

X線粉末回折法で *i*相と *w*相の格子膨張の解析を行った。H/M=1.14の水素吸収によって *i*相と *w*相は約5%膨張した。しかし、電子顕微鏡制限視野回折法で、*i*相と *w*相の格子膨張の解析を行ったところ、*i*相と *w*相の格子膨張の割合に違いが現れた。これらの結果について検討する。

電子線回折斑点の面間隔を水素吸収前後で解析し、回折斑点のシフト量を測定した。*i*相の解析には5回対称軸入射の回折像を、*w*相の解析には[111]入射の回折像を用いた。水素化前の回折像に現れた各回折斑点の面間隔と、水素化後の面間隔のシフト量との関係

を Fig.4 に示す。Fig.4 の第一の特徴は、面間隔の大きい回折斑点ほどシフト量が大きく、その関係は一次関数になっていることである。従って *i*相と *w*相は、水素を吸収すると格子が等方的に膨張する。つまり、回折像を解析する限り、水素は *i*相と *w*相に均等に吸収されていると考えられる。第二の特徴は、*w*相の傾きの方が *i*相の傾きより大きいことである。ここで、格子膨張の割合が水素吸収量に比例するという仮定が成り立つと、次のことが考えられる。*i*相と *w*相が混合している相は、*w*相の方が多くの水素を吸収する。つまり、水素吸収能力は、*w*相のほうが高いといえる。この仮定から導かれる結果は、4.1の結果と整合している。

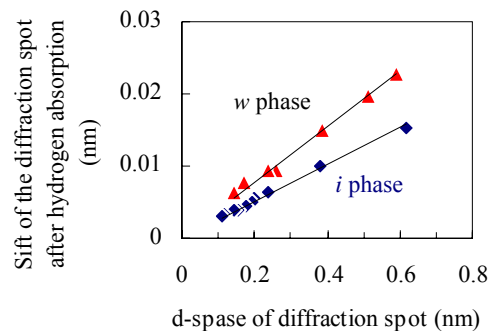


Fig.4 Sift of the spot of the selected area diffraction patterns (SAD) of *i* phase and *w* phase in Ti-Zr-Ni alloys.

## 5. まとめ

本研究は、*i*相を主な成分とする試料の水素吸収実験を行い、水素吸収特性の検討と格子膨張の解析を行った。*i*相、*w*相そしてLaves相が生成されたTi<sub>45</sub>Zr<sub>38</sub>Ni<sub>17</sub>合金の水素吸収実験を行ったところ、試料が吸収した水素の量はH/M=1.14に達した。得られたPCT線は、水素濃度が小さい領域(H/M<0.8)の平衡水素圧が、Majzoubらによる結果<sup>4</sup>と比較して一桁程度異なった。この違いの原因は、試料の表面層に起因するものと考えた。水素吸収後の試料は、*i*相、*w*相そしてLaves相が残存し、それぞれ数%の格子膨張を伴っていた。さらに*i*相と*w*相の格子の膨張は、等方的であったことから、水素は*i*相と*w*相に均等に吸収されていることが明らかとなった。また*i*相より*w*相の方が、回折斑点のシフト量が大きかった。従って、格子膨張の割合が水素吸収量に比例するという仮定が成り立つと、*i*相と*w*相が混合している相は、*w*相の方が多くの水素を吸収することがわかった。つまり水素吸収能力は、*w*相のほうが高いことが明らかになった。

## 参考文献

- 1) D.Shechtman, I.Blech, D.Gratias, and J.W.Cahn, Phys. Rev. Lett. **53**, 1951 (1984)
- 2) K.Kelton, W.Kim and R.Stroud, Appl. Phys. Lett. **70**, 3230 (1997)
- 3) A.Viano, E.Majzoub, R.Stroud, M.Kramer, S.Misture, P.Gibbons and K.Kelton, Philos. Mag. A. **78**, 131 (1998)
- 4) E.Majzoub, J.Kim, R.Henning, K.Kelton, P.Gibbons and W.Yelon, Mater. Sci. Engng. **294**, 108 (2000)
- 5) V.Elser, Phys. Rev. B. **32**, 4892 (1985)
- 6) R.Stroud, A.Viano, P.Gibbons and K.Kelton, Appl. Phys. Lett. **69**, 2998 (1996)
- 7) W.Kim, P.Gibbons and K.Kelton, Phys. Rev. B. **58**, 2578 (1998)