

氏 名	かね こ ひさ し 金 子 尚 史
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 60 年 3 月 26 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 原子核工学専攻
学 位 論 文 題 目	中性子散乱による結晶及び非晶質金属水素化物の構造に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 平林 真
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 平林 真 東北大学教授 本間 敏夫 東北大学教授 小岩 昌宏 東北大学助教授 山口 貞衛 東北大学助教授 新村 信雄

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

水素は多くの金属と直接に反応し、金属水素化物を形成する。金属中にとりこまれた水素は、鉄鋼材料の水素脆性や応力腐食割れなどのように金属材料の物理的、化学的性質に大きな変化をおこさせるので、その挙動を知ることは核融合や核分裂炉構造材料にとって重要な問題である。また最近では、金属水素化物は、水素エネルギーシステムにおける水素の安全な貯蔵、輸送材料として試用されている。これは、金属水素化物における水素の密度が、標準状態の気体水素の約 1000 倍にも及ぶという金属水素化物のもつ性質の一つを応用したものである。金属材料の水素吸蔵に伴う諸性質の変化や金属水素化物のもつ様々な機能は、金属水素化物の構造や金属と水素の原子間相互作用と密接に関連しているから、これらを明らかにすることは、基礎的な興味だけでなく、工学的にも重要である。

本論文においては、非晶質 Zr-Ni 合金系と高融点金属 Ta とをとりあげ、その水素化物の構造を詳しく研究した。非晶質 Zr-Ni 合金水素化物に対しては、非晶質合金中における水素原子の占有位置の局所的環境を、中性子弾性及び非弾性散乱により明らかにすることを目的とした。また、Ta-H(D) 系については、その重水素化物を用いた中性子回折により、今日まで未知であった β_2

—Ta₂Dの結晶構造を明らかにし、さらに、高温不規則固溶体相中における重水素原子の短範囲構造を求め、重水素原子間及び重水素—金属原子間の相互作用を明らかにすることを目的とした。

第2章 中性子弾性および非弾性散乱による非晶質 Zr—Ni 合金水素化物の構造

本研究においては、非晶質 Zr—Ni 合金水素化物の中性子非弾性散乱による水素原子の局在モードの振動数分布測定、および中性子弾性散乱による動径分布関数の導出により、水素原子の局所的環境と配置を明らかにすることを目的とした。

図1に示すように、非晶質 ZrNiH_{1.8} と Zr₂NiH_{4.4} に対して得られた水素原子の局在モードの振動数分布は、ともに約 130 meV を中心に、半値幅約 70 meV の幅広い分布をもち、両組成において顕著な差がなかった。このピーク値は結晶 ZrNiH_{2.8}、Zr₂NiH_{4.6} および ZrH₂ に対する値にほぼ等しい。

これら2つの非晶質重水素化物の動径分布関数には、相関距離 1.7 Å と 2.1 Å に明瞭なピークが観測され(図2)、それぞれ D—Ni、D—Zr 相関によるものと解釈された。各々のピークから求められた重水素原子に隣接する金属原子の配位数は、ZrNiD_{1.8} において Ni 原子 1.1 個、Zr 原子 2.9 個、また Zr₂NiD_{4.3} においては Ni 原子 0.5 個、Zr 原子 3.8 個であった。これらの結果から、非晶質 Zr—Ni 合金水素化物中において水素原子は、Zr 原子が多く配位した四面体格子間位置を優先的に占有することが明らかとなった。

また、この D—Ni、D—Zr の相関距離は、非晶質合金組成に依存せず結晶 ZrNiH₃ 水素化物における H—Ni、H—Zr 原子間距離および結晶 ZrH₂ 中の H—Zr 原子間距離とよく一致する。これらの事実から、水素と金属との原子間結合の力定数は、非晶質と結晶とでほとんど差がないことが結論された。

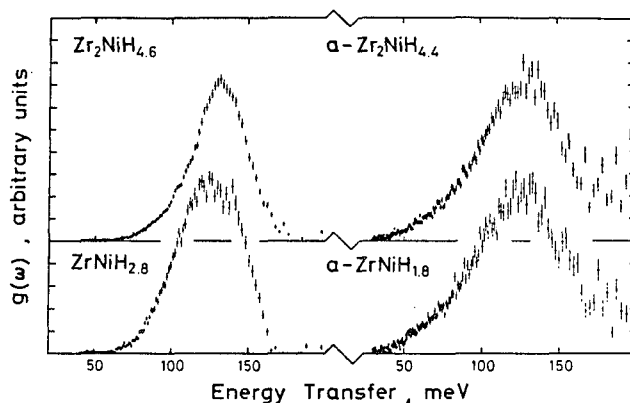


図1 結晶および非晶質 Zr—Ni 合金水素化物における水素原子の局在モードの振動数分布

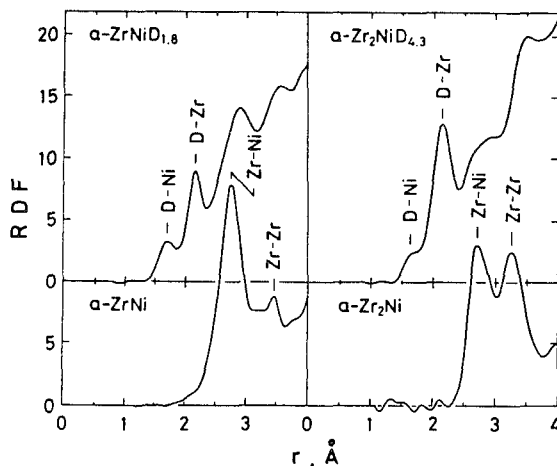


図2 非晶質 Zr—Ni 合金重水素化物の動径分布関数

第3章 β_2 -Ta₂Dの結晶構造解析

単結晶 TaD_{0.48} 試料の 48℃における中性子回折により、 β_2 相中の重水素原子の規則配列を解明し、新しい結晶構造モデルを提案した。この構造モデル(図3)は、低温 β_1 規則相と同じ斜方格子を持ち、また同じ空間群C₂₂₂に属する。 β_2 -Ta₂D構造の特徴は、単位格子中に含まれる2個の重水素原子が、低温 β_1 相の斜方格子における(001)面(Ta体心立方格子の(110)面)内の4個の四面体格子間位置、2(a)000, 1/21/20, と2(b)0 1/20, 1/200をほぼ等しい確率をもって占有することである。この構造は、低温 β_1 規則相において2(a)位置のみを占めていた重水素原子が、2(b)位置をも占め、(001)面内における重水素の規則配列が無秩序なものと考えられる。したがって、 β_1 - β_2 相転移は、この面内における重水素原子の2次元的規則-不規則転移であることが明らかとなった。図3の2(c)と2(d)位置は β_1 規則相においては空孔であるが、 β_2 相中においても重水素原子の占有確率は低く1.5%以下であり、重水素原子は(001)面を一層おきに占有しているといえる。この重水素原子の一層おきの配列によって、Ta原子は[001]軸にそって重水素原子から遠ざかる方向にわずかに変位し、その変位量は0.059 Åと推定され、これは低温 β_1 相における値0.064 Åとはほぼ等しいことがわかった。

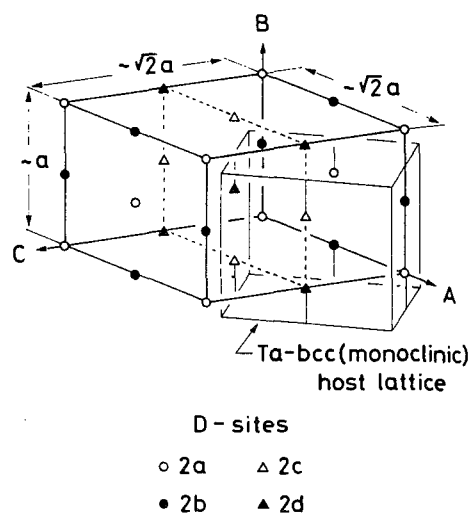


図3 β_2 -Ta₂Dの結晶構造モデル

このような β_2 -Ta₂D構造中の重水素原子配列においては、重水素原子間の最隣接距離 $a/2$ は約 1.7 Åであり、この近接位置では重水素原子は反発しあうので、[010]軸方向では、隣接重水素原子は間隔 a を保つ傾向があると考えられる。このような重水素原子間の反発を考慮して、 β_1 - β_2 相転移における配列エントロピー変化をよく説明できるモデルを提案した。

第4章 α -TaD_{0.55}中における重水素の短範囲規則

単結晶 TaD_{0.55} の高温 α 相(65℃)における中性子散漫散乱を測定し、重水素原子の短範囲構造を解明した。散漫散乱は、第3章において明らかとなった β_2 相の規則格子反射と同じ位置にのみ観測された。その散漫散乱の強度分布の特徴は、体心立方格子の<110>方向に顕著な変調を示すことで、これは重水素原子の短範囲規則による項とTa原子の変位による項との重なり合いによるものと解釈された。このような散漫散乱強度の解析から、短範囲規則度 α およびTa原子の変位パラメータ γ を求めた。

その結果、 α 相中の重水素原子は体心立方格子の{110}面上の四面体格子間位置を一層おきに占有し、等価な6方位の{110}面に平行なクラスターを作る傾向があることを明らかにした。またTa原子は、このクラスターに垂直な方向(体心立方格子の<110>方向)にわずかに変位することが明らかとなった。この短範囲構造は β_2 相における重水素原子の規則配列が乱れて、微小なドメイ

ンに分れたものといえる。孤立した重水素原子が Ta の四面体格子間位置を占める場合には、その周囲の Ta 原子の変位は正方対称性をもつ(図 4 a)が、{110} 面上の隣接四面体格子間位置にも重水素原子が入る場合には、Ta 原子の変位のもつ対称性は斜方対称性に変化する(図 4 b)。このような Ta 原子の変位により {110} 面上の四面体格子間位置に重水素原子が集りやすくなり、ドメインが形成されるものと解釈された。このように、 Ta_2D の組成近傍においては、Ta 原子の変位が重水素原子の配列分布に重要な役割を果たしていることを明らかにした。

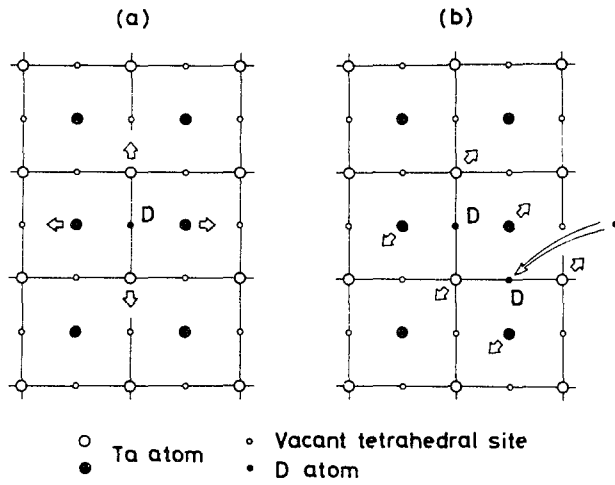


図 4 $\alpha-TaD_{0.55}$ 中の重水素原子の短範囲構造(ドメイン)の生成機構

第 5 章 総 括

本論文における内容の概略を述べた。

審査結果の要旨

金属水素化物は、核分裂炉用減速材、あるいは水素貯蔵用材料などとして利用されているが、水素化物中の水素原子の存在状態にはまだ不明の点が多い。特に非晶質合金水素化物および遷移金属結晶水素化物中の水素原子の挙動を知ることは、基礎的に興味あるだけでなく材料工学にとっても重要である。本論文は、非晶質合金としてZr-Ni系を、また遷移金属としてTaをとり上げて、その(重)水素化物の構造を、国内および米国(アルゴンヌ国立研究所)における中性子散乱装置を用いて研究した結果をまとめたもので、全編5章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の目的と意義を述べ、金属(重)水素化物の研究における中性子散乱法の有用性を論じている。

第2章では、非晶質Zr-Ni水素化物中の水素原子の存在状態に関する結果を述べている。すなわち、非晶質ZrNiH_{1.8}とZr₂H_{4.4}中の水素原子の局在振動数分布が約130 meVにピークをもつことを、中性子非弾性散乱の測定によって明らかにした。この結果、および非晶質重水素化物の中性子弾性散乱測定による動径分布関数から、水素原子はZr 3~4原子よりなる四面体的配位の中心に存在することを結論した。

第3章では、単結晶中性子回折により β_2 -Ta₂Dの結晶構造を解析した結果について述べている。 β_2 -Ta₂D相は、高温不規則固溶体 α 相と低温規則 β_1 相との間のせまい温度(約45~55℃)に存在する中間相であるが、水素原子の配列は現在まで不明であった。本研究により、 β_2 -Ta₂Dの規則構造は、 β_1 -Ta₂Dと同様に空間群C222の斜方構造であり、重水素原子は基本体心立方格子の一層おきの{110}面内にある2種類の四面体格子位置をほぼ統計的に占有することを明らかにした。

第4章は、 α 相(65℃)における単結晶TaD_{0.55}中の重水素の配列分布を中性子散漫散乱の解析により究明した結果である。重水素原子は、体心立方金属格子の四面体格子間位置をほぼ統計的に占めるが、{110}面上に一層おきに分布する傾向を示し、またTa原子は空席の格子面の方向にわずかに変位していることを見出している。この結果は、 α 相中においてすでに β_2 -Ta₂D型の重水素原子の短範囲配列をもつ微小な領域が存在していることを示唆している。

第5章は総括である。

以上要するに本論文は、中性子弾性および非弾性散乱実験によって非晶質Zr-Ni合金および結晶Taの水素化物中の水素原子の存在状態および配列分布を解明したもので、原子核工学および材料工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。