

氏 名	え ぐち とよ あき 江 口 豊 明
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和50年3月25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)金属材料工学専攻
学 位 論 文 題 目	高温における高融点体心立方金属中の水素の溶解度 および拡散におよぼす合金元素添加の影響
指 導 教 官	東北大学教授 諸住正太郎
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 諸住正太郎 東北大学教授 木村 宏 東北大学教授 平野 賢一 東北大学教授 西沢 泰二

論 文 内 容 要 旨

第1章 緒 論

金属中の水素の挙動は工業的には鉄鋼の水素脆性と関連して重要な問題であるが、最近原子力工業の分野においても多目的高温ガス炉，核融合炉の開発にあたり，それらに用いる耐熱金属材料における水素の透過性に関する知見を得ることが必要になってきた。これはたとえば高温ガス炉においては炉冷却用ヘリウムガスと利用還元ガスである水素との熱交換に際して，金属壁を通してヘリウムガス側に水素が透過し，炉心を損傷するなどの不都合の発生を防止しなければならないからである。ところで，このような用途の対象となる金属材料としては，従来のニッケル基，鉄基の合金に加えて，周期表Va族のパナジウム(V)，ニオブ(Nb)，タンタル(Ta)，VIa族のモリブデン(Mo)，タングステン(W)などのいわゆる高融点体心立方金属が注目されている。しかしな

がら、これら高融点金属材料における水素の透過性に関する研究は非常に少なくそれについての知見は確立されていない。一方高融点金属を上記用途に供する時には強度や耐食性などの見地から新しい合金の開発が望まれる。したがってすぐれた耐水素透過性を合わせ持つ材料を作るためには、高温におけるこれら高融点金属中の水素の透過性が合金元素の添加によってどのように影響されるかを明らかにすることが必要である。

よって本研究では高融点金属として、No, V, Nb, の3つの金属を取り上げ、透過度の支配的因子である溶解度と拡散について、比較的高温においてそれぞれの金属のこれら因子におよぼす添加元素の影響を明らかにすることを目的とした。

水素は原子核が小さく、金属中の水素の溶解度および拡散に対しては電子的効果が大きい影響を及ぼすと考えられる。それゆえ、遷移金属の電子構造、金属中の水素の電子状態についても検討を行った。

第2章 高融点金属の水素溶解度に及ぼす合金元素添加の影響

本章では比較的高温における高融点金属の水素溶解度に存ぼす合金元素添加の影響についての実験を行った。

水素圧 1 atmにおいて金属の水素溶解度 θ (水素/金属 原子比)は準正則溶体に対して

$$\theta = \beta \exp\left(\frac{\Delta \bar{S}^{XS}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta \bar{H}}{RT}\right)$$

と表わされる。ここで $\Delta \bar{S}^{XS}$, $\Delta \bar{H}$ はそれぞれ相対モル比エントロピーおよびエンタルピーであり、Rは気体定数、Tは絶対温度である。また β は溶媒原子1個あたりの水素原子の占めうる格子間位置の数であり、四面体位置に対しては $\beta = 6$ である。 $\log \theta$ を $1/T$ に対してプロットすれば $\Delta \bar{S}^{XS}$, $\Delta \bar{H}$ を求めることができる。

Mo, V, Nbおよびそれらの合金について、600~1,200°Cの温度領域において、1 atmの水素圧下での水素溶解度を測定した結果、次のことが明らかになった。

(1) Moおよびその合金

- (i) 本実験により求められたMoの水素溶解度はHill⁽¹⁾およびSievertsら⁽²⁾の結果とほぼ一致したが、Oatesら⁽³⁾の結果とは若干異なる。求められた $\Delta \bar{S}^{XS}$ は $-15.8 \text{ cal/g-atom} \cdot \text{deg}$, $\Delta \bar{H}$ は 9.5 Kcal/g-atom である。
- (ii) MoへのTi, Zr, VまたはNbの添加はいずれも水素溶解度を増大させる。
- (iii) $\Delta \bar{S}^{XS}$ の値はMo-Ti, Mo-VおよびMo-Nb合金ではほぼ $-17.5 \text{ cal/g-atom} \cdot \text{deg}$ であり、Mo-Zr合金においてはほぼ $-20 \text{ cal/g-atom} \cdot \text{deg}$ である。 $\Delta \bar{S}^{XS}$ か

ら計算された水素原子の振動数はMoにおいて 3.0×10^{13} , Mo-Ti, Mo-VおよびMo-Nb合金において 4.0×10^{13} , Mo-Zr合金において $6.1 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ である。

(iv) $4\bar{H}$ の変化を合金の電子濃度すなわち e/a 値で整理すると、全濃度範囲にわたるMo-Ti合金およびV, Nbをそれぞれ10 at %以上含むMo-V, Mo-Nb合金においては1つの曲線によって単調に減少する。これは水素原子の入りうるd殻の電子空孔が多くなるためと考えられる。

(v) Mo-VおよびMo-Nb合金における $4\bar{S}^{XS}$ および $4\bar{H}$ の値は3 at %付近で極小値をとる。この変化は合金の電子比熱係数と関連がある。すなわちこれらの合金において電子によるプロトンの遮蔽効果も水素溶解度に影響を与えていると考えられる。

(vi) Mo-Zr合金では水素溶解度に対してZr添加による格子の歪効果も大きく寄与しているとみられた。

(2) Vおよびその合金

(i) Vの水素溶解度はTiを添加すると増加し, Cr, FeまたはCoを添加すると減少する。

VへのNbの添加は水素溶解度をほんのわずかに増加させるだけである。

(ii) $4\bar{S}^{XS}$, $4\bar{H}$ の値は合金の e/a 値が4.7から5.9まで変化するにつれて直線的に変化する。この変化は合金の電子比熱係数とよく対応している。すなわちV合金の水素溶解度に対してプロトンの遮蔽効果も効いていると考えられるが、溶解度を決定づけているのは合金における電子空孔の大きさであると考えられる。

(3) Nbおよびその合金

(i) Nbの水素溶解度はZrを添加した時は増加し, Moを添加した時は減少し, Vを添加した時はほとんど変化しない。

(ii) Nb-ZrおよびNb-Mo合金における $4\bar{H}$ の変化は電子比熱係数の変化とも対応している。

以上のMo, VおよびNb合金における $4\bar{H}$ の値を合金の e/a 値で整理すると、大筋では e/a 値が4から6へと増加するにつれて $4\bar{H}$ は増加し, e/a 値5.6で $4\bar{H}$ は負から正へと変化する。すなわちこれら合金の水素溶解度は e/a 値によって決定されるとみなされるが、局部的にはフェルミ面の状態密度も溶解度に関連している。また格子歪効果も水素溶解度に影響を与えられられるが、その効果は小さいので電子的効果が効いている時はその陰にかくれてははっきりとあらわれない。

第3章 高融点金属中の水素の拡散に及ぼす合金元素添加の影響

本章では、高融点金属中の水素の拡散に及ぼす合金元素添加の影響についての実験を行った。すなわち前掲の各高融点金属およびその合金中の水素の拡散係数を、約600~1,100°Cの温度領域

において、吸収法あるいは放出法により測定した。

はじめに純金属中の水素の拡散係数を求め、他の研究者によって求められている実験値と比較した結果、次のことが明らかになった。

i) 吸収法によって求められている従来のNb, Ta中の水素の拡散係数の値は、内部摩擦等により求められている低温での値と大きく異なっているが、本実験で求めた比較的高温での値は低温のそれとはほぼ一致した。本実験において約700℃以下になるとアレニウスプロットからの拡散係数のずれが見られたが、これは金属と水素の表面反応が大きい影響を与えているものと考えられる。すなわち従来のNb, Taにおける実験は700℃以下での実験が多く、活性化エネルギーの値の大きいのは表面の酸化皮膜等の影響に基づくものと思われる。

ii) 放出法によって求めたMo中の水素の拡散における活性化エネルギー (ΔH_D) は11.6 Kcal/g-atomであり、これは既知の透過の活性化エネルギー (ΔH_P) 19.3 Kcal/g-atomと溶解熱 (ΔH_s) 9.5 Kcal/g-atomの差9.8 Kcal/g-atomに近い値である。

iii) 純金属中の水素の拡散における ΔH_D に対して、拡散過程における結晶格子の遷移点における格子間空隙と遮蔽プロトンの大きさとの差をとって比較した結果、その差が大きいほど ΔH_D が小さいことが見い出された。すなわち、金属中において水素は遮蔽プロトンとして存在し、遮蔽の強いほど水素は拡散しやすいと考えられる。

次にMo, VおよびNbに合金元素を添加し、水素の拡散に及ぼすその影響を調べた結果、次のことが明らかになった。

iv) これら高融点金属への合金元素添加は金属の e/a 値を小さくする元素は拡散係数を大きくし、逆に e/a 値を大きくする元素は拡散係数を小さくする。

v) 振動数項 D_0 および ΔH_D は e/a 値が4.6付近で極小値をとり、これは合金のフェルミ面における状態密度の変化と対応している。すなわちこれらの合金中において水素が遮蔽プロトンとして存在し、その遮蔽効果が拡散に影響を及ぼしていると考えられる。

第4章 工学的問題点に対する検討

本章においては、実験と実用の際に問題になる温度勾配に基づく水素の偏析、水素の透過性との関連について検討した。

水素を含む金属をある温度勾配下においた時、水素は低温あるいは高温へ移行するが、その偏析の目安を表わすには輸送熱 Q^* という物理量が用いられる。金属および2.3の合金における水素原子の熱拡散における Q^* と溶解熱 ΔH_s との関係を調べた結果、それらの間には一定の対応関係が存在することがわかった。すなわち Q^* の符号は ΔH_s とは逆であり、その大きさは ΔH_s の絶対値が大きいほど大きい。すなわち ΔH_s は合金の e/a 値によって決定されることから、 Q^* の値

も合金の e/a 値を知ることによって、そのおおよその値を知ることができる。

次に上記で得られた ΔH_S および ΔH_D の値の和は本実験条件の範囲では透過の活性化エネルギー ΔH_P とみなしうるので、その値を合金の e/a 値に対してプロットした結果、 e/a 値が 4～6 の合金においては e/a 値の大きいほど ΔH_P が大きい、すなわち水素が透過しにくいことが明らかになった。この結果から金属の耐水素透過性を改善するには e/a 値の大きい合金元素を添加することが有効な一手段であると判断された。

第 5 章 は総括である。

文 献

- (1) M. L. Hill : J. Metals, **12** (1960), 725.
- (2) A. Sieverts and K. Bruning : Arch. Eisenhüttenw., **7** (1934), 641.
- (3) W. A. Oates and R. B. McLellan : Scr. Met., **6** (1972), 349.

審査結果の要旨

最近、核融合炉材料など高温の水素雰囲気中での使用を目的とした高融点金属材料の開発研究が注目されている。高融点金属としては体心立方構造のものが多く、その代表的なものとして周期表 Va 族および VIa 族に属する一連の金属がある。しかし、Va 族と VIa 族とでは水素の溶解や拡散現象が異なっている。また、これらの金属の水素に対する挙動が合金元素の添加によってどのように変化するかを明らかにすることは、これらの金属を基とした新しい合金を開発する上に有用な知見を与えるのみならず、合金中の水素の挙動の理論を実験的に検討する上からも重要である。

本論文は、上述の諸点を明らかにすることを目的として、Va 族金属としてバナジウムとニオブ、VIa 族としてモリブデンを取り上げ、これらの金属に対して比較的固溶度の大きな合金元素を添加したときの高温における水素の溶解度および拡散におよぼす影響を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、緒論で、本研究の意義と目的について述べている。

第 2 章では、高融点金属の水素溶解度におよぼす合金元素添加の影響に関する実験について、その方法および結果を述べ、さらに考察を行っている。すなわち、バナジウム、ニオブおよびモリブデンならびにそれらに合金元素を添加したものについて水素 1 気圧下 $600^{\circ}\sim 1,200^{\circ}\text{C}$ における水素の溶解度を測定し、それより水素の溶解熱 (ΔH_s)、相対モル比エントロピーなど熱力学的量を決定している。さらに、実験結果を合金 1 原子あたりの平均電子数 (電子濃度, e/a) により整理し、大筋では e/a の値が 4 (Va 族元素) から 6 (VIa 族元素) へと増すにつれて ΔH_s は増加、したがって、水素溶解度は減少し、 e/a の値が 5.6 のところで ΔH_s は負から正へと転ずるが、局部的には ΔH_s の変化が既知の電子比熱係数つまりフェルミ面における状態密度 $N(E_F)$ の変化かまたは格子ひずみ効果と対応しているところがあることを見い出している。

第 3 章では、高融点金属中の水素の拡散におよぼす合金元素添加の影響に関する実験について述べている。すなわち、前掲の各高融点金属およびそれに代表的な合金元素を添加したものについて吸収法または放出法により $600^{\circ}\sim 1,100^{\circ}\text{C}$ における水素の拡散係数を測定し、さらに拡散の活性化エネルギー (ΔH_D)、振動数項など実用上有用な実験値を得ている。 ΔH_D を ΔH_s と同じく e/a の値に対して整理すると、 e/a の値が 4.6 のところで ΔH_D の値が極小となり、全体の変化の傾向が $N(E_F)$ の値の変化とよく対応しており、これらの金属や合金中を拡散する水素原子が遮蔽プロトンとして取り扱える一面を有していることを示している。

第 4 章では、以上の実験と実用の際に生ずる材料中の温度勾配に基づく諸現象や水素の透過性との

関連について検討を加えている。

第 5 章は総括である。

以上要するに、本論文は、高融点体心立方金属およびその合金における水素の溶解および拡散現象について基礎と応用にわたり有用な知見を加えたもので、金属工学の発展に寄与するところが少ない。

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。