

氏 名	田 中 俊 一 郎
授 与 学 位	工 学 博 士
学位 授与 年月日	昭和 55 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	バナジウムにおける水素の固溶・拡散と水素脆性に 及ぼす合金元素の影響
指 導 教 官	東北大学教授 木村 宏
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 木村 宏 東北大学教授 平林 真 東北大学教授 平野 賢一 東北大学教授 諸住正太郎

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

近年のエネルギー危機に伴ない、石油にとってかわる次期エネルギーの開発が進められている。金属と水素の問題はその開発上解決しなければならない大きな問題となっている。このうちバナジウム合金は核融合炉の第一壁として有望視されている為、高温領域での水素の溶解度、拡散係数及び透過能を測定する努力が払われて来た。バナジウム合金におけるもう一つの問題は室温以下で水素化物によってひきおこされる水素脆性である。脆性破壊の原因となるクラックの生成、伝播は水素の固溶度、拡散に関係していることが報告されている。すなわち室温付近での水素固溶度、拡散係数を求めることは重要であるが、それにもかかわらずバナジウム合金の室温付近におけるこれらの値を求めた研究は皆無である。それゆえバナジウム合金中の水素固溶度及び拡散係数を室温付近で求め、材料学的基礎データとして与えることを本研究の第一の目的とする。第二に水素挙動に対する合金元素の効果の原因を解明することを目的とする。第三の目的は水素の挙動に対する合金元素の効果についての知見をふまえ、バナジウムの水素脆性に対する合金元素の効果調べて脆性防止の為の基礎資料とすることである。

第 2 章 試料作成法

本研究で用いた純バナジウム試料は市販の 3 種で、加工後超高真空中で通電加熱により焼鈍し

た。試料純度は残留抵抗比 ($RRR = \rho_{RT} / \rho_{4.2K}$) で表わすと 30~50 程度である。一部のバナジウムには加工途中でジルコニウム箔処理を施したが特に純度の改善はみられなかった。

バナジウム合金は日本碍子社のバナジウムを母材に作成した。加えた合金元素は、チタン、ジルコニウム、ニオブ、クロム、モリブデン、鉄、銅の 7 種である。合金濃度は 1.0 at % で、他にチタン、ニオブ、クロムについては 5 at % のものを作成し、更にチタン濃度は 0.2 at % から 18.7 at % まで変化させている。合金はアーク溶解により作成し、加工後超高真空中で 1273 K にて通電加熱により焼鈍した。焼鈍後、合金元素を均一化させる目的で放射冷却法により室温まで降温したが、3.9 at % 以上のチタン及び 1.0 at % のジルコニウムを含む合金では合金元素の濃度分布が不均一になることが EPMA の結果より明らかになった。

第 3 章 純バナジウム及びバナジウム合金における水素の固溶度

水素固溶度は次の様にして求めた。水素チャージに伴う比抵抗増が直線関係からずれ始める時、その比抵抗値が固溶限を与えるものとみなす。その比抵抗値を純バナジウム及び各合金にて求めた単位水素濃度当りの比抵抗寄与 $\rho_H = 1.12 \mu\Omega \text{cm/at}\% \text{H}$ の値を用いて水素固溶度に換算した。

純バナジウムの水素固溶度の温度依存性は $C_H = 3.06 \exp\left(-\frac{0.128 \text{ eV}}{kT}\right)$ とかける。これは従来電気抵抗変化により求められていた値によく一致している。

バナジウムの水素固溶度に対する合金元素の効果を 1.0 at % 合金で比較すると、図 1 に示した様にチタン、ジルコニウムにより増加し、モリブデンで少々増加、ニオブ、クロム、鉄では効果がなく、銅により少々減少する結果になった。5 at % 合金ではチタンの他にニオブ、クロムでも

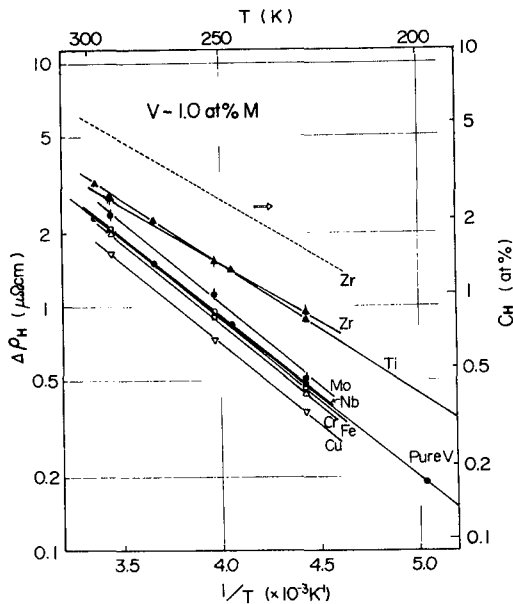


図1 バナジウム基 1.0 at% 合金の水素固溶度

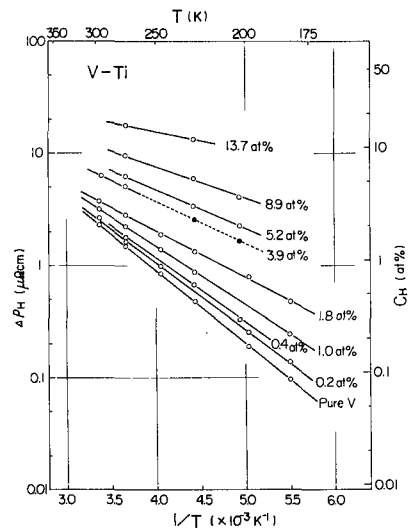


図2 V-Ti 合金の水素固溶度

固溶度が増加した。チタン濃度は0.2 at%まで変えたが、図2に示す様にチタン量と共に水素固溶度は増加していく。

バナジウム合金の水素固溶度の温度依存性は $C_H = C_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right)$ とかけるが (ΔH は溶解のエンタルピー), C_0 , ΔH の値は固溶度が増加する時には減少した (チタン, ジルコニウムの場合)。モリブデンの場合には C_0 が増加するが他の合金元素の効果ははっきりしない。5 at% のニオブ, クロムを添加した場合には ΔH の減少よりも C_0 の増加として現われる。

固溶度に対する合金元素効果を水素ガス溶解度に対する効果と比較すると次の様になる。溶解のエンタルピー ΔH を各相中の水素の内部エネルギー差とみなすと, チタンは固溶体中の水素の内部エネルギーを減少させるが, クロム, 鉄は固溶体及び水素化物中の水素の内部エネルギーを増加させる。このうち内部エネルギーを減少させる効果はトラップ効果と考えられる。それゆえチタンによる固溶度増加をトラップ効果とし, チタン原子が1個1個ランダムに分布しかつ水素原子を1個トラップするという仮定を設けて Pfeiffer と Wipf の式により説明しようと試みたが説明できなかった。これは実際にはチタン原子の集合体が存在し, 2個以上水素をトラップすることを考慮すべきであることを示唆していると思われる。チタンの集合体の形成を考慮して Pfeiffer と Wipf の式を改良し, 実験結果を説明することが今後の課題である。

第4章 純バナジウム及びバナジウム合金における水素拡散

水素の拡散係数は新しい実験法により測定した。これは Merisov らの方法をより厳密にしたもので, 試料の一部に電解チャージにより導入された水素が試料全体にゆきわたる過程を電気抵抗変化により求め計算結果との比較から拡散係数を求めるものである。

この方法により求めた純バナジウム中の水素の拡散係数の温度依存性は $D = (1.8 \sim 3.1) \times 10^{-4} \cdot \exp\left(-\frac{45 \pm 4}{10} \frac{\text{meV}}{kT}\right) (\text{cm}^2/\text{s})$ である。

本実験結果は従来 Gorsky 効果, 比抵抗緩和, 電気化学的透過法で求めた結果に誤差範囲内で一致する。純バナジウムにおいて室温付近で求めた本実験結果と高温における結果を総合すると図3に示す様に, アレニウスプロットが下に凸の曲線となる。この傾向は水素の拡散では初めて見いだされたものであるが, これは従来鉄中の炭素, モリブデン中の炭素, 窒素の拡散でみられていたものと同様の機構によるものと推測される。

バナジウム中の水素拡散に対する合金元素効

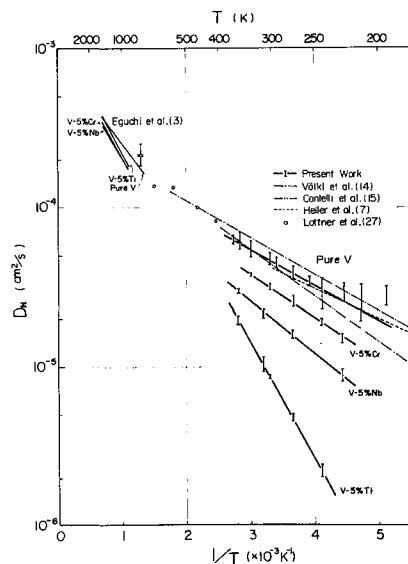


図3 純バナジウム及びバナジウム基5 at% 合金中の水素の拡散及び高温領域における結果との比較

果は 1.0 at% 合金では、図 4 に示す様にチタン、ジルコニウムによる遅延効果がみられたが、他の合金元素は効果がなかった。5 at% 合金ではチタンの他にクロム、ニオブでも水素拡散の遅延効果が認められた。(図 3 参照) チタン濃度を 0.2 at% から 18.7 at% まで増加していくと、図 5 の様に水素の拡散はチタン量と共に遅延していく。

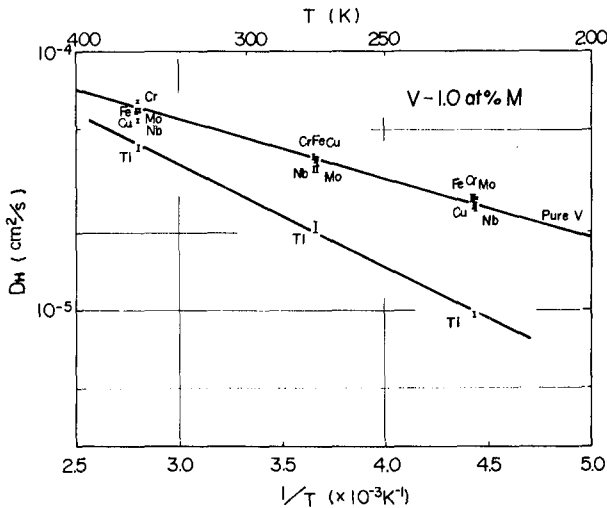


図 4 バナジウム基 1.0 at% 合金中の水素拡散

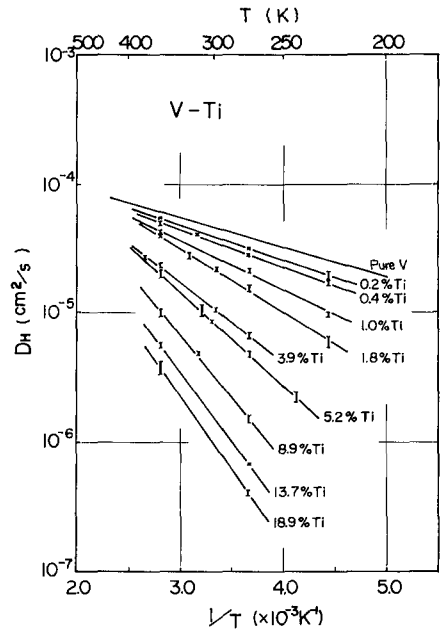


図 5 V-Ti 合金中の水素拡散

バナジウム合金中の水素拡散の温度依存性は $D_H = D_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$ とかけるが (E は拡散の活性化エネルギー)、V-Ti 合金の場合 D_0 , E の値は拡散が遅延すると増加した。チタン量を増加していくと D_0 , E 共に 10 at% 以上で飽和する。

チタンによる水素拡散遅延効果をトラップ効果とし、Oriani の式に従って H-Ti 間の結合エネルギーを求めると、希薄濃度領域で 0.15 eV と求めた。

未焼鈍及び加工したバナジウム中の水素の拡散は転位によるトラップ作用の為に遅延した。196 K での拡散係数の値から、転位と水素の結合エネルギーは 0.12~0.18 eV と試算できた。

合金元素による水素の固溶度増加、拡散の遅延効果はトラップ効果で説明されるが、トラップ効果の原因について検討し次の結果を得た。バナジウムと合金元素の原子半径差に基因する格子歪という弾性的効果では説明がつかない。しかし本実験結果及び鉄合金、パラジウム合金中の水素拡散の結果から、母金属より原子価の少ない合金元素を添加した時に大きなトラップ効果がみられることから、電子的な効果が大部分であると結論づけられる。しかし合金元素濃度がある程度大きくなると (5 at% 以上)、格子歪の効果も顕著になると思われる。

第5章 バナジウム-チタン合金の水素脆性の研究

バナジウムにチタンを添加すると延性-脆性遷移温度 (DBTT) が低温にシフトし, 100k 以下の延性の回復が大きくなる効果が現われた。図6は水素濃度 0.55 at% の場合である。低水素濃度領域ではある程度以上のチタンの添加により脆性が出現しなくなった。すなわちチタンはバナジウムの水素脆性を抑制する働きのあることが明らかになった。

DBTT と含まれている水素量の固溶限温度の相関は図7に示す様に非常に良く, DBTT が常に高温に出現する。これは, 水素の拡散が十分速い温度領域では水素の固溶度が水素脆性を支配していることを示しているものと思われる。また温度が低下するか, チタン濃度が上昇して水素の拡散が遅延すると, 水素拡散が水素脆性を支配する因子となるといえる。

電子顕微鏡内引張試験の結果, V-Ti 合金でも純バナジウムと同じクラック伝播の様子を示すことがわかった。すなわちクラック先端での応力集中による水素化物の形成と, そのへき開面内のクラック進行である。これは走査型電子顕微鏡観察によっても裏付けられた。

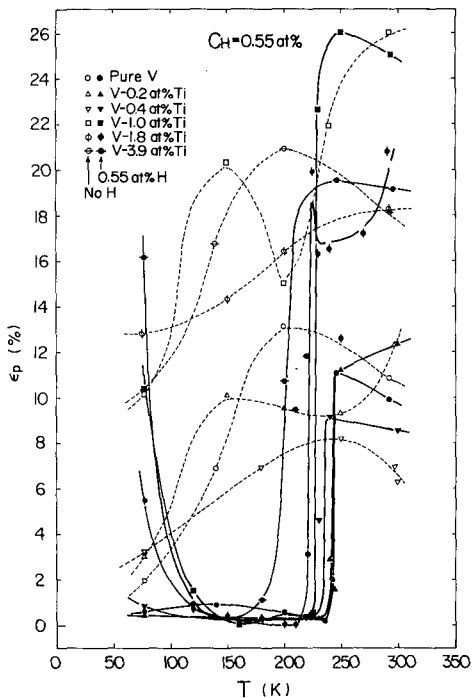


図6 0.55 at% の水素を含むV-Ti合金における伸びの温度依存性

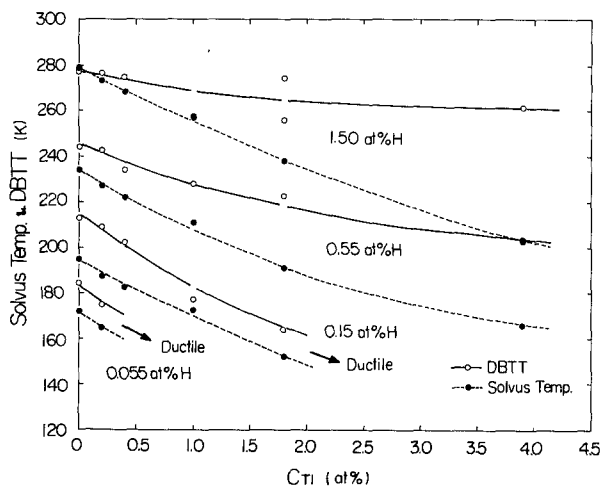


図7 延性-脆性遷移温度と固溶限温度の相関 (水素量は図中に示してある)

第6章 総括

本研究の結果と検討を総括し, 今後の研究課題について述べたものである。

審査結果の要旨

将来、原子炉材料としてバナジウムを利用しようとする場合、水素透過、水素脆性は避けることのできない問題となろう。このため、バナジウムおよびその合金中の水素の挙動について多くの研究が行われているが、それらは高温での水素の溶解、拡散および透過に関する研究や、常温以下での水素の拡散挙動についての研究が多く、常温附近での研究としては、純バナジウムについてはかなり行われているものの、バナジウム合金中の水素の固溶・拡散および水素脆性についての研究はほとんどない。本論文は、この点について材料学的基礎資料を得ることを目的として行われた研究の成果をとりまとめたもので、全編6章よりなる。

第1章は序論で、本研究の背景と目的について述べている。

第2章では、試料作製法および得られたバナジウム合金の金属組織学的観察結果について述べている。

第3章は水素の固溶度に対する測定結果の記述である。固溶度の測定方法について述べたあと、7種類の合金元素の影響について述べている。チタン、ジルコニウムの添加は水素固溶度を増加させ、モリブデン添加ではやや増加、ニオブ、クロム、鉄の添加は効果なく、銅の添加でやや減少することを見出した。

第4章では水素の拡散について述べている。まず、常温附近での水素の拡散係数を精度よく決定する方法を新しく提案し、ついで第3章の研究に用いたと同じ合金について水素の拡散を調べた。特にチタンの添加により水素拡散がいちじるしく遅れることを見出し、チタン添加量を巾広く変えてその効果を詳しく調べている。第3章の結果および高温での水素の溶解度と拡散に対する合金元素の影響に関する従来の研究結果とあわせて総合的に考察し、添加量の少ないところでのチタンの効果は、チタン原子が水素原子と強い結合力をもつものとして説明できること、その結合力は原子寸法の相違によるひずみに起因するものではなく、電子的な原因によるものであることを他の合金元素の効果とあわせて論じている。

第5章では、前2章での結果にもとづいて、バナジウムの水素脆性がチタンの添加により改善される可能性のあることを述べたのち、チタン添加量および水素量をいろいろに変えて延性-脆性遷移温度を調べた結果を述べている。期待どおり、チタンの添加により水素脆性はいちじるしく抑制される。

第6章は総括である。

以上要するに、本論文は、従来実験結果のほとんど得られていない、常温附近でのバナジウム中の水素の固溶・拡散および水素脆性に対する合金元素の影響を詳細に調べたもので、金属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。