

倍、 $\text{NbH}_{0.1}$ 合金では 100 倍、さらに $\text{NbH}_{0.34}$ 合金では 10^7 倍となった。この結果から自己拡散は水素の固溶、すなわち水素誘起空孔の生成によって著しく促進され、拡散に寄与する水素誘起空孔濃度の対数は水素濃度に比例することがわかった。 $\text{NbH}_{0.05}$ および $\text{NbH}_{0.06}$ 合金中の Nb の自己拡散係数の温度依存性はアレニウス式で表され、これから水素誘起空孔による拡散の促進は活性化エントロピーの大幅な増加および活性化エネルギーの僅かな減少によることがわかった。

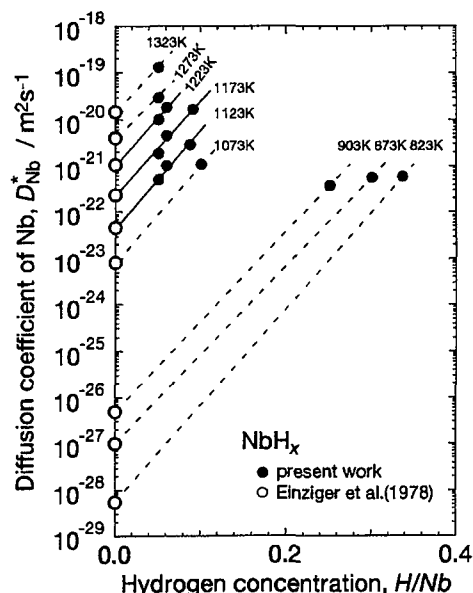


図 1. NbH_x 合金中の Nb の自己拡散係数の水素濃度依存性

第 3 章 超高压水素下における Nb 中の Co の拡散

常圧下における Nb 中の Co の拡散は空孔—格子間原子対を介した解離機構によるものとして知られているが、本章ではこの系に超高压水素を印加した場合の拡散機構について検討した。 $\text{Nb}/\text{Nb}-0.83\text{at}\%\text{Co}$ 拡散対を超高压水素下にて拡散させ、相互拡散係数の濃度依存性から Nb 中の Co の拡散係数を決定した。5GPa の水素圧下における Nb 中の Co の拡散は常圧下のものより約 1 桁大きく、超高压水素によって拡散が大幅に促進されることがわかった。3~5GPa の水素圧下における拡散係数の水素圧依存性から活性化体積を決定した。その値は 0.05 であり、第 4 章で示す γ -Fe 中の Au の拡散の値 (0.93) より著しく小さいことから、水素圧下においても Nb 中の Co の拡散は解離機構によることがわかった。

第 4 章 超高压水素下における γ -Fe 中の Au の拡散

熱力学的計算によると、5GPa の水素圧下の 1000K における γ -Fe 中の水素固溶量 H/M は 0.4 であり、常圧下における値 ($3 \times 10^{-8} \sim 7 \times 10^{-4}$) よりも著しく大きいことから、多量の水素誘起空孔が γ -Fe へ導入されるものと期待される。本章ではこの γ -Fe 中の Au の拡散について検討した。5GPa の水素圧下および 0.1MPa のアルゴン圧下における γ -Fe 中の Au の拡散係数の温度依存性を図 2 に示す。5GPa の水素圧下における γ -Fe 中の Au の拡散係数は 0.1MPa のアルゴン圧下のものより 2~3 倍大きく、超高压水素によって拡散は促進されることが明らかになった。1301K の超高压水素下において求めた拡散の活性化体積 ($\Delta V/V_0=0.93$) は静水圧下における γ -Fe 中の V や Ni の拡散の活性化体積と同程度であり、超高压水素下においても γ -Fe 中の Au の拡散は空孔機構によることがわ

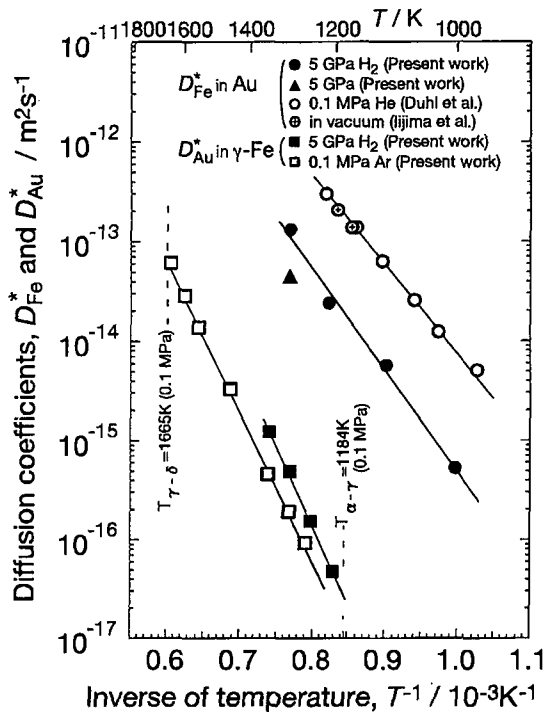


図2. 5GPa の水素圧下および常圧下における γ -Fe 中の Au の拡散係数および Au 中の Fe の拡散係数の温度依存性

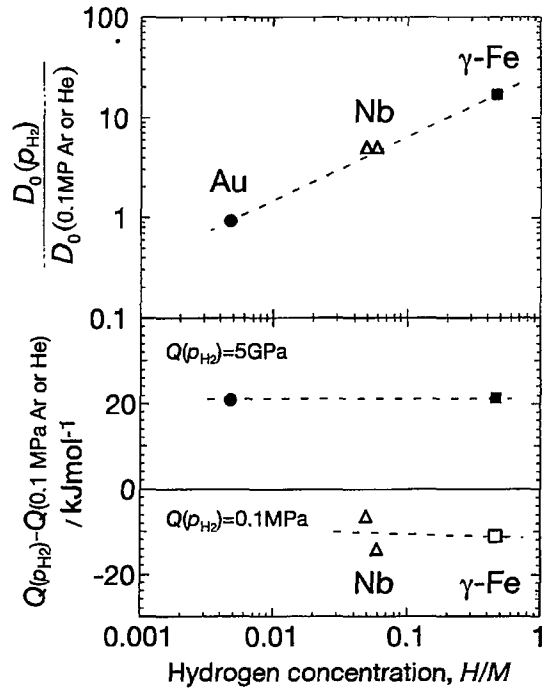


図3. 拡散の前指数項および活性化エネルギーに及ぼす水素固溶量の影響

かった。5GPa の水素圧下における拡散は 0.1MPa のアルゴン圧下における拡散に比べ活性化エネルギーが 7%増加し、前指数項は 17 倍大きいことがわかった。このことから、超高压水素下における γ -Fe 中の Au の拡散の促進は大きな活性化エントロピーに起因することがわかった。

第5章 超高压水素下における Au 中の Fe の拡散

超高压水素下における Au 中の水素固溶量 H/M は γ -Fe と比較して非常に小さく(0.003)、導入される水素誘起空孔の量は少ないものと推測される。本章ではこの Au 中の Fe の拡散を γ -Fe のものと比較検討した。5GPa の水素圧下および水素を印加していない静水圧下における Au 中の Fe の拡散係数の温度依存性を常圧下のものとともに図 2 に示す。5GPa の水素圧下における Au 中の Fe の拡散係数は 0.1MPa のヘリウム圧下のものより 1 桁小さいが、5GPa の静水圧下のものより 3 倍大きい。この結果は超高压水素によって Au 中に少量の空孔が導入されたことを示している。5GPa の水素圧下における拡散の前指数項は 0.1MPa のヘリウム圧下における値と同程度であった。水素誘起空孔による拡散の促進に関して統一的な解釈を得るため、本章 (Au)、第 4 章 (γ -Fe) および第 2 章 (Nb) において得られた水素誘起空孔による拡散の前指数項および活性化エネルギーを常圧下における通常の拡散のものと比較し、このパラメータを水素固溶量に対してプロットした (図 3)。Au

および γ -Fe は fcc、Nb は bcc とそれぞれ結晶構造は異なるが、固溶水素濃度の増加、すなわち水素誘起空孔濃度の増加に伴い拡散の活性化エントロピーが著しく上昇するが活性化エネルギーは僅かに減少することがわかった。

第6章 超高压水素下における Au/ γ -Fe 相互拡散

第4章および第5章において得られた超高压水素下における γ -Fe および Au 中の拡散係数の温度依存性 (図2) から、Au- γ -Fe 系においては水素誘起空孔は γ -Fe に選択的かつ多量に導入されることが明らかになった。常圧下において Au/ γ -Fe 拡散対の Au に富む相における相互拡散係数は Au/Au-Fe 拡散対の同組成における拡散係数より小さい、すなわち Au/ γ -Fe の相互拡散は遅滞すると報告されており、その原因は γ -Fe 相から Au に富む相への空孔流束の不足によると指摘されている。そこで本章では超高压水素が Au/ γ -Fe の相互拡散に及ぼす影響を調べた (図

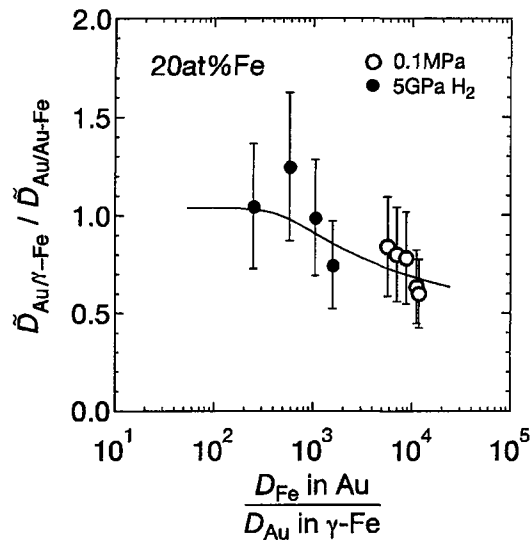


図4. 拡散対を構成する金属間の拡散性の差異が 20at%Fe における相互拡散の遅滞に及ぼす影響

4)。図4においてこれらの拡散対における相互拡散係数の比 $\bar{D}_{\text{Au}/\gamma\text{-Fe}}/\bar{D}_{\text{Au/Au-Fe}}$ (縦軸) が 1 より小さい場合は相互拡散の遅滞を表している。一方、横軸は拡散対を構成する終端金属の拡散係数の比を示す。拡散対を構成する金属間の拡散性の差異 (横軸の値) が小さくなるにつれ $\bar{D}_{\text{Au}/\gamma\text{-Fe}}/\bar{D}_{\text{Au/Au-Fe}}$ は 1 に近づいている。このことは 5GPa の水素圧下において Au/ γ -Fe 拡散対の γ -Fe 相に水素誘起空孔を選択的かつ多量に導入した結果、拡散対を構成する金属間の拡散性の差異は小さくなり、Au に富む相で見られた相互拡散の遅滞が消失したことを示している。すなわち、 γ -Fe 相から Au に富む相への空孔流束の不足が相互拡散の遅滞の原因であることが実験的に証明された。

第7章 総括

本論文の総括であり、第2章から第6章の内容を要約して示した。

論文審査結果の要旨及び学力確認結果の要旨

論文提出者氏名	山崎 仁丈
論文題目	水素誘起空孔による拡散の促進に関する研究
審査委員及び 学力確認担当者	主査 教授 飯島 嘉明 教授 石田 清仁 教授 岡田 益男 教授 李 贊揆
論文審査結果の要旨	
<p>超高压水素下において金属中に空孔が大量に誘起される現象が最近見出された。これをもとに、本論文は常圧近傍で水素固容量が極めて大きい Nb、超高压水素下において水素固容量が極めて大きい γ-Fe ならびにそれが非常に小さい Au を対象として、水素固溶に伴って生成する空孔が拡散に及ぼす影響を実験的に定量的に解明したものであり、全編7章からなる。</p> <p>第1章は序論であり、本研究の背景と目的を述べている。</p> <p>第2章では、Nb-H 合金中の Nb の拡散に及ぼす固溶水素の影響を定量的に検討している。Nb の自己拡散は水素の大量固溶に伴う水素誘起空孔の生成によって著しく促進され、これは拡散の活性化エントロピーの大幅な増加および活性化エネルギーの僅かな減少によるものであることを明らかにした。</p> <p>第3章では、常圧下において解離機構が支配的である Nb 中の Co の拡散に対して超高压水素を印加し、その拡散機構を検討している。Nb 中の Co の拡散は超高压水素下において促進され、拡散の活性化体積が極めて小さいことから、その拡散は超高压水素下においても解離機構が支配的であることを明らかにした。</p> <p>第4章では、γ-Fe 中の Au の拡散に及ぼす超高压水素の影響を定量的に検討している。拡散は超高压水素の印加により促進され、主として拡散の活性化エントロピーの増大に起因することを明らかにした。</p> <p>第5章では、超高压水素が Au 中の Fe の拡散に及ぼす影響を調べ、これを Nb および γ-Fe における場合と比較検討している。これらの金属において水素誘起空孔の生成によって拡散の活性化エントロピーが著しく増大することを明らかにした。</p> <p>第6章では、常圧下においては Au/Au-Fe 拡散対に比較して相互拡散が遅滞する Au/γ-Fe 拡散対に対して超高压水素を印加し、Au/γ-Fe の相互拡散に及ぼす影響を調べている。超高压水素によって空孔が γ-Fe 相に選択的かつ多量に導入され、これにより Au に富む相で見られた Au/γ-Fe 拡散対の相互拡散の遅滞が消失することを明らかにした。これによって相互拡散の遅滞現象を実験的に解明した。</p> <p>第7章は総括である。</p> <p>以上、要するに、本論文は水素固容量が著しく異なる金属において水素誘起空孔による拡散の促進効果を総合的かつ定量的に解明したものであり、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。</p> <p>よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。</p>	
学力確認結果の要旨	
<p>平成15年12月15日、審査委員ならびに関係教官出席のもとに、学力確認のための試問を行った結果、本人は材料物性学に関する十分な学力と研究指導能力を有することを確認した。</p> <p>なお、英学術論文に対する理解力から見て、外国語に対する学力も十分であることを認めた。</p>	

論文審査結果の要旨

超高压水素下において金属中に空孔が大量に誘起される現象が最近見出された。これをもとに、本論文は常圧近傍で水素固容量が極めて大きい Nb、超高压水素下において水素固容量が極めて大きい γ -Fe ならびにそれが非常に小さい Au を対象として、水素固溶に伴って生成する空孔が拡散に及ぼす影響を実験的に定量的に解明したものであり、全編 7 章からなる。

第 1 章は序論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第 2 章では、Nb-H 合金中の Nb の拡散に及ぼす固溶水素の影響を定量的に検討している。Nb の自己拡散は水素の大量固溶に伴う水素誘起空孔の生成によって著しく促進され、これは拡散の活性化エントロピーの大幅な増加および活性化エネルギーの僅かな減少によるものであることを明らかにした。

第 3 章では、常圧下において解離機構が支配的である Nb 中の Co の拡散に対して超高压水素を印加し、その拡散機構を検討している。Nb 中の Co の拡散は超高压水素下において促進され、拡散の活性化体積が極めて小さいことから、その拡散は超高压水素下においても解離機構が支配的であることを明らかにした。

第 4 章では、 γ -Fe 中の Au の拡散に及ぼす超高压水素の影響を定量的に検討している。拡散は超高压水素の印加により促進され、主として拡散の活性化エントロピーの増大に起因することを明らかにした。

第 5 章では、超高压水素が Au 中の Fe の拡散に及ぼす影響を調べ、これを Nb および γ -Fe における場合と比較検討している。これらの金属において水素誘起空孔の生成によって拡散の活性化エントロピーが著しく増大することを明らかにした。

第 6 章では、常圧下においては Au/Au-Fe 拡散対に比較して相互拡散が遅滞する Au/ γ -Fe 拡散対に対して超高压水素を印加し、Au/ γ -Fe の相互拡散に及ぼす影響を調べている。超高压水素によって空孔が γ -Fe 相に選択的かつ多量に導入され、これにより Au に富む相で見られた Au/ γ -Fe 拡散対の相互拡散の遅滞が消失することを明らかにした。これによって相互拡散の遅滞現象を実験的に解明した。

第 7 章は総括である。

以上、要するに、本論文は水素固容量が著しく異なる金属において水素誘起空孔による拡散の促進効果を総合的かつ定量的に解明したものであり、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。