

総 説

高融点金属と水素

諸 住 正太郎*

富山大学水素同位体機能研究センター

〒930 富山市五福3190

*客員教授

Hydrogen in Refractory Metals

Shotaro MOROZUMI*

Hydrogen Isotope Research Center

Toyama University

*Guest Professor

(Received July 31, 1991 ; accepted October 31, 1991)

Abstract

Dissolution, diffusion, and permeation of hydrogen in refractory metals, namely the V_a and VI_a group metals, are briefly reviewed. Heats of solution for hydrogen in the V_a group metals with electron density, e/a , of 5 are about -8 kcal/mol, while those in the VI_a group metals with e/a of 6 are about $+10$ kcal/mol. Heats of solution for hydrogen in the metals, alloyed with other metals to vary the values of e/a ratio, change along a smoothly curved tie line between 4 and 6 of e/a with minor deviations, some of which can be explained in terms of density of states at Fermi surface, atomic size effect, and/or lattice distortion. Activation energies for the diffusion and permeation are considered from similar points of view. Isotope effect and hydrogen embrittlement are also described.

1. 緒 論

高融点金属における水素の状態・挙動に関する研究は、古くから行われてきており、かなりのことが分かってきた。それらの研究は、実用的な問題を取り上げているものもあるが、むしろ基礎現象の解明に重点が置かれており、低温領域か原子の状態や挙動に関する研究が主体となっているものが多い。しかしながら、高温で水素が関与する材料使用環境は、核融合炉のように、500Kをはるかに超え広い温度領域にわたる場合も多い。勿論、そのような高温における材料中の水素の状態・挙動や材料の応答挙動などには低温での知見からの延長として判断できるものが多い。しかしながら、実際にその置かれる高温での材

料と水素との相互作用は、使用環境下での特有のものもあるので、実環境での知見が必要である。とはいえ、高温環境では、関わる要因の数が多くかつ複雑である。したがって、実験で得られた結果の解析には、低温や基礎実験で得られた知見の助けを借りなければならぬのは当然である。

一方、高融点金属合金は核融合炉やスペースプレーンなどの高温材料として研究・検討されており、将来とも注目される材料である。これらの用途では直接または間接に燃料または廃棄ガスとの接触による水素との関わりが考えられる。よって、本稿では、高融点金属の高温における水素との関係つまり金属中の水素の溶解・拡散・透過などの挙動および金属の特性に及ぼす水素の効果について概観してみる。高融点金属としては、広くいえば、周期表IV_a～VI_a族金属などがあるが、水素の挙動という視点からみれば、V_aおよびVI_a族金属を例にとるのがよいと考える。それは、この両族は高融点金属の代表的なものであり、高温でのIV_a族金属はV_a族と同じく体心立方構造をとり、その水素に対する挙動はV_a族金属のそれと似ているからである。V_a族金属は、周期表第4～6周期の順で、V, Nb, Taであり、VI_a族金属はCr, Mo, Wである。これら両族を比較しながら、これら両族の水素挙動の特徴と両者間の関連、さらにそれらに関わる課題すなわち水素同位体効果、水素脆性などについても解説を試みる。なお、本課題は決して新しいものではないが、未だ解決されていない問題もあり、今後の高温金属材料開発に対して現時点で再考することは意味あるものとする。

2. 高融点金属の水素特性

上述したように、ここでは高融点金属の代表として水素に対する挙動が対照的なV_aとVI_a族の二つの金属グループを選んだ。これらの金属の高温における0.1MPa水素圧下での水素溶解度曲線をFig. 1¹⁾に示す。V_a族金属は、VI_a族に比べて、水素の溶解度が大きく、ある温度（約500K）以下では、それぞれの水素化物と平衡を保ちながら、温度上昇とともに、固溶度を増すが、Fig. 1に示したように、それ以上の温度では、非常に大きい溶解度を持ち、一定水素圧下での溶解度は温度の上昇に対して減少する傾向を示し、いわゆる発熱型の水素吸収反応を行う。これに対して、VI_a族金属は、Fig. 1にみられるように、非常に水素溶解度が小さく、温度の上昇により溶解度が増加するいわゆる吸熱型の水素吸収反応を行い、Cr以外は水素化物を作らない。Crは水素化物を作るとはいえ、その水素化物は高水素圧下では安定であるが大気中では不安定である。

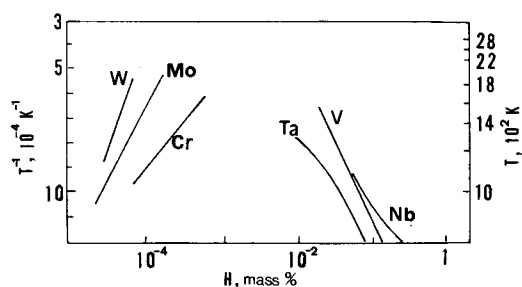


Fig. 1. Solubility of hydrogen in the refractory metals under a hydrogen pressure of 0.1 MPa¹⁾.

金属が水素を溶解すると、その金属の置かれた環境（温度、応力等）と含有される水素の量とに応じて、水素化物を生成したり、しなかったりするが、いずれの場合でも応力条件によっては水素脆化を起こす。V_a族金属は水素脆化の傾向が強い。とくに、低温では水素により著しい脆化を起こす。一方、VI_a族はCr以外は水素化物を作らず通常の水素環境下では脆性を示さない。

3. 水素の溶解

3. 1. 溶解度

一般に、一定温度においてある水素分圧下で金属に水素を吸収させると、そのときの平衡溶解度はその圧力P(atm)の平方根に比例する。すなわち、溶解度Sは、

$$S = S_0 P^{1/2} \exp(-\Delta H_s / RT) \quad (1)$$

として表わされる。ここで、S₀は定数、ΔH_sは溶解熱(cal/mol)、Rはガス定数(cal/mol·K)、Tは絶対温度(K)である。

ところで、(1)式においてPを一定として温度を変化させると、各温度における水素溶解度が求まる。このとき、発熱型の水素吸収を行うV_a族金属は水素の溶解度が大きく、(1)式でln Sと1/Tとの直線関係から求まるΔH_sは負の値をとり、高温になるほど溶解度が減少する。この傾向を示したのがFig. 1のV_a族金属の溶解度曲線である。

V_a族の金属の一つであるNbについて、水素圧を変化させたときの水素溶解度をFig. 2²⁾に示す。この種の発熱型水素吸収反応を示す金属-水素系では、低温になると水素化物を形成する。すなわち、ほぼ、Nbは450K、Vは480K、Taは340K以下でα相より水素化物を析出する。この水素化物は非常に脆く、試料表面に割れの発生を引き起こす。したがって、低温において水素化物が生成しているときは勿論、生成していないときでも応力集中により水素化物の偏析生成を促して、脆性を示すことはよく知られている。これには、水素化物自身が脆いことと、金属原子1個あたり水素原子1個が入ると約20%の相対的な膨脹が起こり、さらに結晶整合性のよい水素化物相の生成が局部的に降伏応力以上の応力の

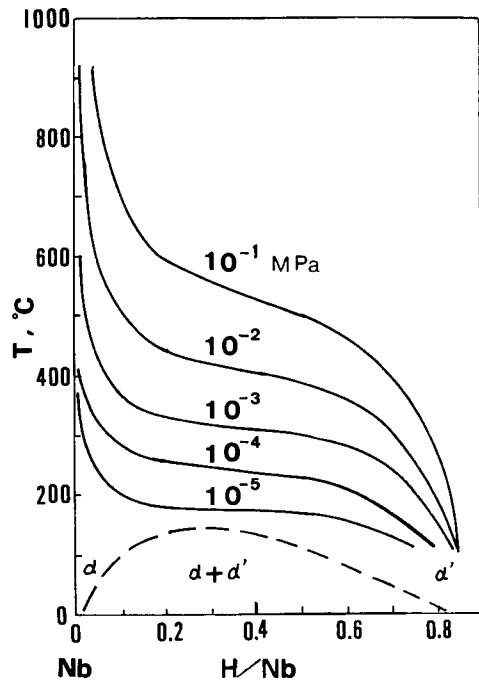


Fig. 2. Solubility of hydrogen in niobium under various hydrogen pressures²⁾.

発生を招き、そのところに転位を形成するなど体積変化に起因して内部歪み場を形成することが大きく関与しているものと考えられている。一方、VI_a族金属は、Fig. 1 に示したように、水素の溶解度が小さく、温度が高くなるほど溶解度を増し、MoやWは水素化物を形成しない。また、通常的环境下では水素脆性を示さない。

3. 2. 水素の溶解に及ぼす合金元素の影響

3. 2. 1. 電子濃度の効果

合金化による水素の溶解度の変化について一つの指針がある。これは高温水素環境下で使用される材料を開発するときに考慮すべき重要事項の一つである。それは、合金中の原子1個あたりの平均電子数 (e/a) つまり電子濃度によって合金の水素溶解度を整理する考え方である³⁾。すなわち、遷移金属は、原子間結合への寄与の大きなd殻がちょうど半分満たされたときつまり不対電子数が最大のとき、固体として最も安定な状態にあり、原子間の結合が強い。したがって、IV_aやV_a族金属は不対電子数の空席を2または1個もっているため、水素を溶解してその電子をもって空間を埋め、より安定な状態を作ろうとする傾向があるが、一方、VI_a族金属は不対電子数の空席はないので水素の吸収傾向は弱いと考える。この考え方はすべての金属の場合に当てはまる訳ではないし、後述のように、他の因子の効果が強いときなどは細部においてかなりの修正が必要である。

いま、水素溶解度の大小の目安として水素の溶解熱 (ΔH_s) を取り上げてみる。たとえば、VにCo, Cr, Fe, Tiなどを添加して e/a の値を4.7~5.6に変化させたときの結果にもみられるように、溶解度の値が負で、その絶対値が大きいほど水素の溶解度が大きい。そこで、各合金の溶解熱を e/a の値が4~6つまりIV_a~VI_a族間でプロットすると、Fig. 3⁴⁾に示すように、 e/a の値が4から5さらに6へと増加するにつれて、純金属、合金を含めて溶解熱が同一傾向を示しながら連続的に変化している。溶解熱が負から正に転ずるのは e/a が5.6のところである。同一の e/a の値をもつ金属・合金であっても溶解熱の値に差がみられるのは、他の因子の効果がきいているものと考えられ、第一近似として e/a によって溶解熱の変化が整理されていることが分かる。

Fig. 3には、Moに合金元素を添加して e/a の値を変えたときの溶解熱の変化も示した。MoにNb, Ti, Vなどをそれぞれ添加したときの溶解熱の変化は、NbまたはVを少量添加したときに極大と極小を示すことを除外すれば、上記の連続性とよい一致を示している。

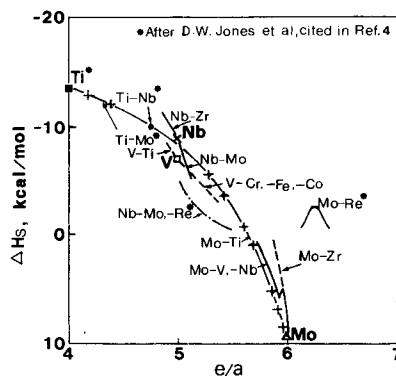


Fig. 3. Change in the heat of solution, ΔH_s , for the absorption of hydrogen in various alloy systems with electron concentration, e/a , from 4 to 6.5⁴⁾.

また、Zrを添加したときはこの連続性からそれている。このNbまたはVを少量添加したときの異常部分とZrを添加したときの溶解熱の急激な減少については後に述べる。次に、その他の効果について考えてみよう。

3. 2. 2. 原子半径の効果

いま、V_a族金属すなわち、V、Nb、Taの水素溶解熱をみると、Table 1⁹⁾に示す通りである。これをみると、各金属の測定値にバラツキがみられるが、金属間の傾向として溶解熱の絶対値はTa≈Nb>Vとなっている。これらの金属は同じ電子濃度であるから、この差は他の因子がきいていていると考えられる。しかし、フェルミ面での状態密度の大きさはTa<Nb<Vであり、見掛け上その効果は考えられない。そこで、原子半径つまり格子間位置の大きさを考えてみると、結晶における原子半径はVが0.132nm、NbとTaは0.143nmであり、溶解熱と同じ大小関係にあるから、原子半径の効果が現れているものと推測される。

Table 1. Values of heat of solution, ΔH_s , and entropy of solution, ΔS , for hydrogen in the V_a-group metals⁹⁾.

Metal	ΔH_s , kcal/mol	ΔS , cal/mol·K
V	-7.4	-14.2
	-6.93	-16.5
	-6.72	-17.01
Nb	-8.6	-14.1
	-7.61	-16.7
	-8.87	-17.58
Ta	-8.1	-14.2
	-7.97	-16.8

3. 2. 3. 状態密度の効果

フェルミ面の状態密度が大きいほど水素の吸収が容易であるとの考え方には次の二つの立場から説明がなされている^{3, 6, 7)}。一つは、状態密度が大きいほど、同じ水素量を添加したとき、水素の電子がフェルミ面に加わることによるエネルギーレベルの上昇が少なくすむためである、との見方である。もう一つは、添加された水素原子はプロトンとして存在するが、フェルミ面の近くにある動きやすい電子が局部的に過剰となってプロトンを遮蔽し、その電子が多いほど遮蔽が強くなり、水素の有効体積が小さくなり、より固溶しやすくなるからである、との考えである。いずれにせよ、フェルミ面の状態密度が大きいほど水素が溶解しやすいことになる。

たとえば、VにFeとCrをそれぞれ添加して e/a の値を5より増してゆくと、それぞれの系で溶解熱の絶対値は減少するが、両系の間にわずかな差異がみられる。この差はフェルミ面の状態密度の一つの尺度である電子比熱係数の変化とよく対応している。

MoにNbまたはVを添加して e/a の値を6から減じていったときは、溶解熱はまず急激に増加し極大と極小をへてから、上記の連続性に沿って変化する。MoにTiを加えたときにはそのような変化がみられていないが、詳細な実験によって同様な現象がみられる可能性はまだ残されている。この現象は、CrにVを添加したときの溶解熱の微小な変化においてもみられ、その変化は電子比熱係数の変化とよい対応がみられている⁹⁾ので、Moの場合も状態密度の変化が関与している可能性が考えられる。

3. 2. 4. 格子歪の効果

たとえば、MoにそれぞれTiとZrを添加して e/a の値を6より減じたときの溶解熱の変化をみると、Fig. 3に示したように、かなりの差がみられる。これは、これらの金属の原子半径がそれぞれ0.136, 0.147, 0.162nmあり、Tiと比べてZrの原子半径がMoよりもかなり大きいため、格子内に存在する歪み場が水素の溶解に好都合な場を与えているものと解釈される。

同様な格子歪は、格子間位置を占めるO, Nなどの侵入型不純物によるものが考えられる。773~1373KでのVの水素溶解度に及ぼすO, Nの影響についての実験結果⁹⁾によると、OとNをそれぞれ4.4と5.8原子%まで含有するVでの水素溶解度には実質的にこれら侵入型不純物の影響がみられないので、これらの元素はたとえばフェルミ面に電子を与えるイオンとしてではなく中性粒子として格子間に存在し、それによる格子歪も水素溶解度に影響を与えるほど大きくはないと考えられる。

3. 3. 水素の溶解に及ぼす同位体効果

金属の水素溶解度における同位体効果については、たとえば、NiにおけるH, Dについて理論的な検討がなされており、D原子の振動数がHの $1/\sqrt{2}$ であるとして、実験値が計算式とよい一致が得られたとしている¹⁰⁾。これに対して、補正が必要であるとして修正がなされているが、そのことについては水素の拡散との関連で4. 3において再述する。

高融点金属の例としては、VにおけるHとDについて水素溶解度に対する同位体効果を200~400Kにおいて調べ、溶解度はDの方がHの2倍あるが、溶解熱はほぼ同じであると報告されている¹¹⁾。

4. 水 素 の 拡 散

4. 1. 拡 散 率

水素が金属中を一方向に拡散するとき、その定常状態での水素の流れる量 J は

$$J = -D_H (dc/dx) \quad (2)$$

として表される。ここで、 dc/dx は流れの方向における水素の濃度勾配であり、 D_H (cm^2/s)は拡散定数である。 D_H は水素の本質的な拡散能力を示すものであるが、これは、温度により次式のように変化する。すなわち、

$$D_H = D_0 \exp(-\Delta H_D/RT) \quad (3)$$

である。ここで、 D_0 は定数であり、 ΔH_D (cal/mol)は拡散の活性化エネルギーである。(3)式から $\ln D_H$ と $1/T$ のプロットが得られ、その傾斜が ΔH_D の値を示す。

ところで、V₆族金属における水素の拡散率の測定値は、高温における測定と低温の場合とでは著しく異なることが多い。その測定法には各種の方法があるが、それぞれ利点と欠点があって必要な温度範囲での測定には著しく制約をうける。たとえば、高温における

測定が可能なある方法では試料表面の反応が介入してきて、それを取り除くことがはなはだ困難な場合がある。また、極めて低温での測定では格子欠陥によるトラップ、量子効果によるトンネル現象、転位や粒界による短回路拡散などの特殊現象が強調されることがある。

V_a族金属は非常に活性であるから、800K前後以下での中温領域における測定は、試料の表面に生成する酸化皮膜により影響をうけ、正確に行うのが難しいが、それ以上の温度では皮膜は不安定となる傾向がある。このようなことに留意して測定を行い、できれば表面影響をうけない低温での測定法の結果を参考として検討することが望ましい。ここで採用している実験値は一応高温での測定結果であり、吸収法などでは拡散律速反応によるデータとみなした。

いま、V_a族金属の高温における拡散定数の測定値例^{1,2)}を次に示す。

$$V : D_H = 8.8 \times 10^{-4} \exp(-2530/RT)$$

$$Nb : D_H = 1.1 \times 10^{-3} \exp(-3360/RT)$$

$$Ta : D_H = 1.0 \times 10^{-3} \exp(-3730/RT)$$

これらの値は吸収法により約900~1400K間において測定したものであるが、Fig. 4~Fig. 6に他のデータ^{1,3~2,7)}とともに示した。活性化エネルギーについてみるとより低温での測定結果とよい一致を示すものもあるが、かなりの食い違いがみられるものもある。上の

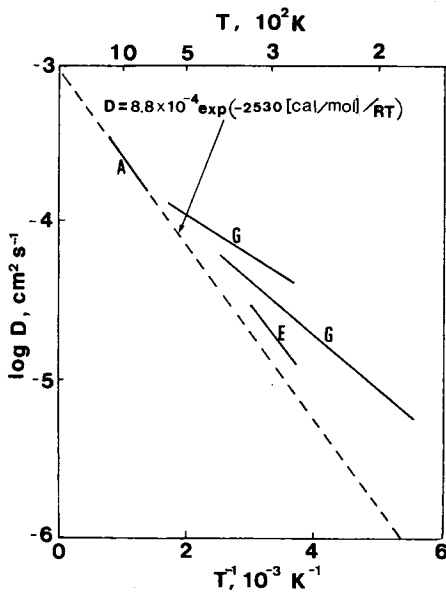


Fig. 4. Temperature dependence of diffusion coefficient, D , for hydrogen in vanadium: Measuring method; A-Absorption, E-Electrochemical, G-Gorsky effect^{1,2)}.

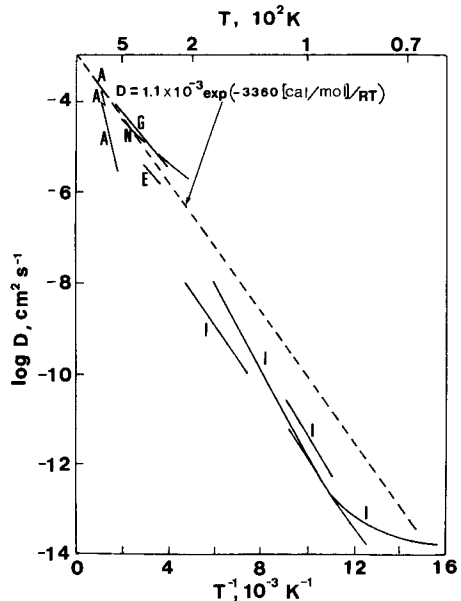


Fig. 5. Temperature dependence of diffusion coefficient, D , for hydrogen in niobium: Measuring method; A-Absorption, E-Electrochemical, G-Gorsky effect, I-Internal friction^{1,2)}.

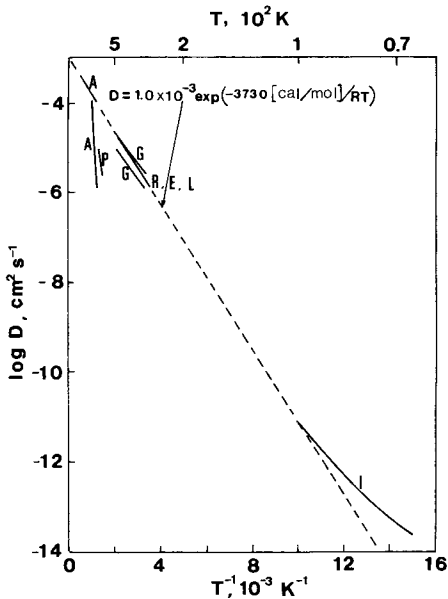


Fig. 6. Temperature dependence of diffusion coefficient, D , for hydrogen in tantalum: Measuring method; A, E, G, I—see Fig. 5, L—Lattice expansion, N—Neutron, diffraction, P—Permeation, R—Resistivity^{1,2)}.

4. 2. 水素の拡散に及ぼす合金元素の影響

4. 2. 1. 電子濃度の効果

VにTi, Cr, Feなどを添加して電子濃度 e/a を変化させたときの ΔH_D の変化を Fig. 7^{1,2)} に示す。これをみると、Tiの添加では e/a の減少にともない ΔH_D は最初わずかに増加するが、つづいて低下する。CrやFeの添加では e/a の増加に伴って ΔH_D は増加する。ここで、CrとFeとの差はフェルミ面の状態密度の差が反映しているようで、格子歪の効果は考えられないので、Tiによるトラップ効果、電子的(状態密度)効果、さらに侵入型不純物の影響について考える。

4. 2. 2. トラップ効果

Fig. 7 に示したように、VにTiを約10原子%添加したときに ΔH_D の極大がみられた。この ΔH_D の増加は、拡散途中の水素原子が

測定値^{1,2)} をみると、活性化エネルギーの大きさは $V < Nb < Ta$ となっており、フェルミ面の状態密度の大きさと逆順となっており、電子の遮蔽効果による水素の有効半径の大きさの差異が影響しているとみられる。

一方、VI_a族金属であるMoおよびWについての拡散定数の測定値には、かなりバラツキがみられるが、著者らのMoの結果^{2,3)} とそれと類似の方法により測定されたWの結果^{2,9)} を次式に示す。

$$\text{Mo} : D_H = 2.55 \times 10^{-2} \exp(-11650/RT)$$

$$\text{W} : D_H = 8.1 \times 10^{-2} \exp(-19800/RT)$$

この二つの式のみを比べると、拡散の活性化エネルギーは、フェルミ面の状態密度の大きさと逆比例しており、電子の遮蔽効果説と矛盾しない。

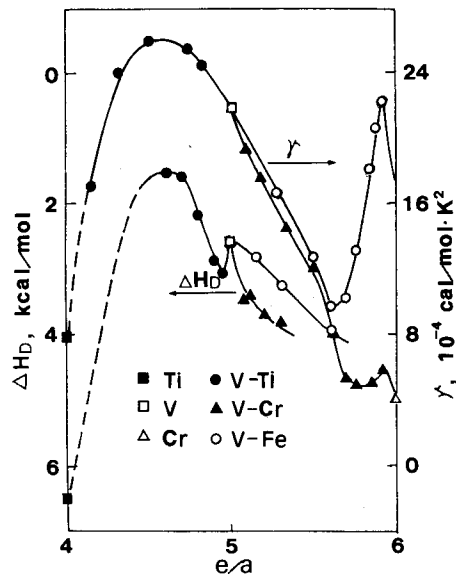


Fig. 7. Activation energy, ΔH_D , for the diffusion of hydrogen and electronic specific heat coefficient, γ , vs. e/a ratio plots in vanadium alloys^{1,2)}.

点在するTi原子により捕獲されて拡散速度が遅くなるためであると考えられる。Tiの添加量が多くなると、点在するTi原子の間隔が小さくなり、トラップ源としての働きは減じ、むしろ次に述べる状態密度の変化による水素プロトンの遮蔽効果による水素原子の有効半径の変化が影響していると考えられる。

4. 2. 3. 電子的効果

水素が金属格子間を拡散するときは、その格子空間が大きいほど拡散が容易であると考えられよう。そうであれば、格子間空隙に内接する空間球の半径と水素の有効半径の差が一次的な因子となろう。

ところで、前述のように、またFig. 8 (a)²⁹⁾に示すように、VにTi, Cr, Feを添加したときは水素の溶解熱が電子比熱係数と非常によい直線関係にある。このことから、3. 2. 3で水素溶解へ及ぼす状態密度の効果について述べたように、これらの元素を添加するとフェルミ面の電子が増してプロトン遮蔽が強まり、水素の有効半径が小さくなり、遮蔽プロトンの大きさと空間球との差が大きくなるものと推測される。したがって、それに応じて水素の拡散も容易になってくると思われる。Fig. 8 (b)²⁸⁾は拡散の活性化エネルギーと電子比熱係数との関係を示す。Tiのトラップ効果や誤差を考慮に入れると、両者には溶解熱のときと同じくよい直線関係が成り立っているといえよう。

一方、VI_a族の金属であるMoにTiやVをそれぞれ添加してe/aの値を変化させたときのΔH_Dも、e/aの値が減少するにしたがって減少し、水素の拡散が容易になってくるが、e/a値が4.5以下になるとふたたび増加し、フェルミ面の状態密度の変化に対応している²⁶⁾。このように、e/aが4～6の間では水素の拡散の容易さはフェルミ面の状態密度の変化により説明できる部分が多い。

4. 2. 4. 侵入型不純物の影響

このことについては、Nb³⁰⁾とV³¹⁾についての研究がある。すなわち、Nbは0.08～0.55%のNを含有すると、水素の拡散係数を著しく低下させるが、Vの場合は、0.25%Nではほとんど影響なく、2.7%の添加により水素の拡散係数が大きく減少したと報告されている。このように、具体的な数値にはかなりの差があるが、NbとVはある程度の量の侵入型不純物を含有すると、水素の拡散を大きく抑制するようである。

VI_a族金属における水素の拡散に及ぼす侵入型不純物の影響についての知見は見当たらないが、それを含めて不純物の種類や量による影響の本質については今後の研究にまたれる。

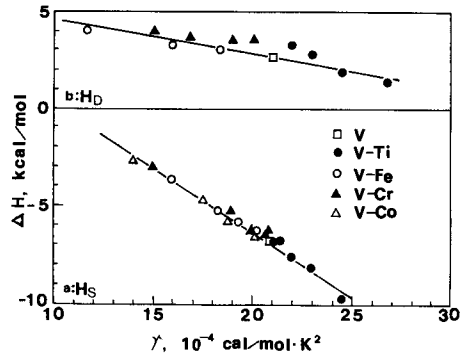


Fig. 8. (a) Heat of solution, ΔH_s , for hydrogen²⁹⁾ and (b) activation energy, ΔH_D , for the diffusion of hydrogen²⁸⁾ vs. electronic specific heat coefficient, γ , plots in vanadium alloys.

4. 3. 水素の拡散における同位体効果

溶解度に比べると、拡散における同位体効果の研究は多い。ある理論的な取扱い³²⁾では、NiとCuにおけるH, D, T (トリチウム) の溶解度と拡散について実験データをもとに、まず古典的な絶対速度論の立場つまり拡散定数がジャンプ頻度に比例し、さらにそれが質量の1/2乗に逆比例するとしてデータを解析したが、理論と実験結果とが合わない。そこで、補正項としてジャンプ頻度すなわち拡散速度の相関性 (ΔK 効果)、量子効果 (Böse統計とトンネル効果)、非調和振動、等を考慮して検討し、結論的には、Cuの場合は、溶解度および拡散定数ともに調和振動モードで説明できるが、Niの場合は、遮蔽プロトンの非調和振動モデルにより理論と実験とがよい一致を示したとしている。

高融点金属中の水素同位体の拡散定数については、V_a族金属についてまとめられている³³⁾。それによると、それぞれの系についての適性値として次の数値が上げられている。

$$\begin{aligned} V : H \quad D_H &= 3.1 \times 10^{-4} \exp(1000/RT) \\ D \quad D_D &= 3.8 \times 10^{-4} \exp(1700/RT) \\ Nb : H \quad D_H &= 5.0 \times 10^{-4} \exp(2400/RT) \\ D \quad D_D &= 5.2 \times 10^{-4} \exp(2900/RT) \\ T \quad D_T &= 4.5 \times 10^{-4} \exp(3100/RT) \\ Ta : H \quad D_H &= 4.4 \times 10^{-4} \exp(3200/RT) \\ D \quad D_D &= 4.6 \times 10^{-4} \exp(3700/RT) \end{aligned}$$

これらを見ると、質量の大きい水素同位体では活性化エネルギーが大きくなっており、HとDとの間では前指数項 D_0 にも同様な傾向がみられる。これらの金属中、Nbについて水素同位体の量子力学的拡散機構の適用が試みられている³⁴⁾。

4. 4. 水素の熱拡散

金属が温度勾配下におかれたとき、その金属内のある成分が熱流にそって拡散移動して組成に傾斜を生じ、やがて定常状態を形成する。この現象は熱拡散とかサーモトランスポートまたはサーモマイグレーションとよばれているが、V_a族金属はIV_a族金属と同様に水素の熱拡散を起こす。すなわち、Nb中のH^{35, 36)}、D^{35, 36)}、T^{37, 38)}、V中のH^{36, 39, 40)}、D³⁶⁾、Ta中のH³⁶⁾、D³⁶⁾、T³⁸⁾が低温側へ移動し、それらの輸送熱が正の値となることおよびそれがわずかながら温度依存性をとること^{36, 38)}が知られているが、同位体効果については、最近V、Nb、Taにおいて輸送熱はHよりもDの方が大きく、その度合いはV>Nb>Taであること³⁶⁾およびTaではTの輸送熱がH、Dよりもさらに大きいこと³⁸⁾が分かった。すなわち、水素同位体の質量が大きいものほど輸送熱が大きいという結果が得られている。このことは、V-Nb、V-Ti、V-Crなどの合金系においても確認されている⁴¹⁾。

4. 5. 水素のエレクトロトランスポート

外から加えた電界によって、金属中の成分原子が移動して偏析する現象をエレクトロトランスポートまたはエレクトロマイグレーションとよんでいる。その度合いの大きさを示すのが有効電荷数である。V^(2~4)、Nb^(2~4)、Ta^(2~6)についてそれぞれHおよびDの有効電荷数が求められているが、水素の濃度により異なり、水素が比較的多いときはいずれの場合もほぼ正の値であると報告されている。

5. 水素の透過

これまでよく引用された高融点金属の水素透過率(P)をFig. 9⁽⁷⁾に示す。いままで述べてきたように、V_aとVI_a族では水素の溶解度や拡散率が大きく異なるから、両者の透過率に大きな差があるのは理解できよう。ところで、表面反応の影響が無視できるとすれば、透過の活性化エネルギー(ΔH_P)は溶解熱(ΔH_S)と拡散の活性化エネルギー(ΔH_D)との和に等しいとみなされる。すなわち、

$$\Delta H_P = \Delta H_S + \Delta H_D$$

である。

では、Moについてこのことを検証してみよう。あるデータ⁽⁸⁾によると、

$$P = 9.3 \times 10^2 \exp(-21500/RT)$$

が得られている。また、著者ら^(28, 49)により

$$S = 2 \times 10^{-3} \exp(-9510/RT)$$

$$D_H = 2.55 \times 10^{-3} \exp(-11650/RT)$$

が得られている。これらによると、

$$\Delta H_P = 21500, \Delta H_S + \Delta H_D = 21160$$

であり、よい一致がみられる。次に、Nbについて同様の処理をしてみる。

Sの値は実験者による数値の差があまりないので、著者らの結果を使うと

$$S = 1.15 \times 10^{-3} \exp(8800/RT)$$

であり、ΔH_Sは-8800cal/molである。しかし、D_Hの実験値には大きな差があって、ΔH_Dの値が2.44~10.0kcal/molと報告されている。これらの値中、873K以上の測定値は3.36, 9.37, 10.0kcal/molの3点であり、その他6点は主として低温のもので4.14kcal/mol以下の値である。前三者のうち、どの値を採用するかによってΔH_Pの値が正または負と

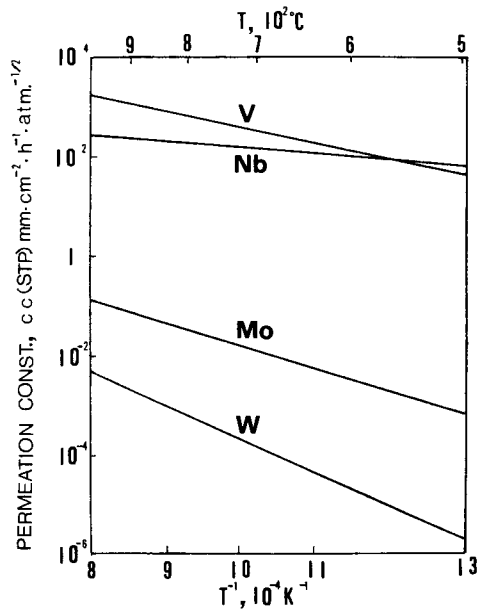


Fig. 9. Temperature dependence of hydrogen permeation constants in the refractory metals⁽⁷⁾.

なる。すなわち、9以上の値を使うと正、著者らの値(3.36kcal/mol)を用いると負となり、Fig. 9での $1/T$ に対する直線の傾斜は逆になる。

いま、 $(\Delta H_s + \Delta H_D)$ の値を e/a に対してプロットするとFig.10⁴⁾のようになる。これをみると、 e/a が4から6の間で連続性のよい曲線で結ぶことができるが、Ti, V, Nbなどの ΔH_P がいずれも負の値をもつという結果となる。Nbについていえば、Fig. 9にみられるように、測定値ではわずかながら正の値をとっているから、約10kcal/molの差がある。実測値には表面反応などが関わっている可能性があり、この点が検討課題であろう。 e/a が4.5と5.6の間では透過率も溶解熱と同じく電子比熱係数とよい対応が成り立つ。

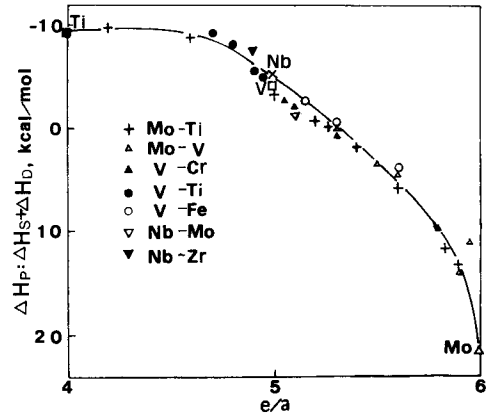


Fig.10. Activation energy, ΔH_P , for the permeation of hydrogen, calculated as a sum of heat of solution, ΔH_s , and activation energy, ΔH_D for the diffusion, vs. electron concentration, e/a , plots⁴⁾.

6. 水素脆性

前述のように、V_A族金属は水素化物を作り易く、水素による脆化が著しい。それに反してVI_A族金属は水素脆性を起こさず、むしろMoやWの高温加工の際には酸化防止雰囲気として水素が用いられる。しかし、水素雰囲気において応力が加えられた状態で用いられた場合にはどうか、果たして直接的な水素脆性が起こらないか、などを詳細に検討すべきである。次に、V_A族金属の水素脆性についてVの場合を例にとって述べ、さらに、VI_A族金属の例としてMoをとりあげ、ある環境によっては水素脆化の起こることを指摘する。

6. 1. Vの高温水素脆性と添加元素の影響

VやNbは少量の水素含有により低温において脆性を示し、水素の量に応じて延性-脆性遷移温度を有することはよく知られている。たとえば、Vの場合、Fig.11⁵⁾に示すように、その遷移温度は水素量が10ppmで約160K、2310ppmで約350Kと、水素含有量の増加に伴って上昇する。さらに、水素量が増加すると、遷移温度は急上昇する。Fig. 11には水素の固溶限を併記しており、水素化物の析出との関係が分かる。

これをみると、極低温から約300Kまでは平衡水素化物相の存在しない固溶体状態にあっても水素脆性が現われ、わずかな水素含有量でも著しい脆化がみられる。これは、加えられた応力により割れ先端に応力集中を起し、その破壊靱性を低下させる規則相⁵⁾や水素化物を形成するからであると考えられる。その際、水素の拡散が関与してくるので、

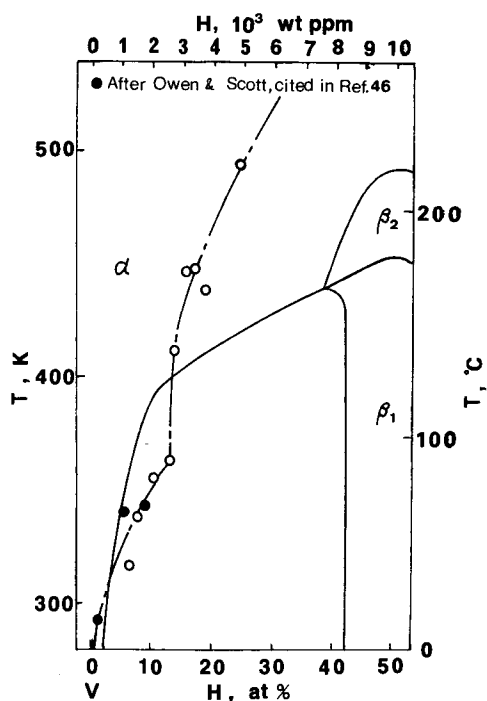


Fig.11. Ductile-Brittle transition temperature in the V-H system determined by the 50% reduction-in-area criterion⁶⁰⁾.

固溶していても析出の際形成されたとみられる転位網が残存しており、それが測定される性質に影響することが知られている⁶²⁾。

VにMoやTiなどの合金元素を添加すると、水素の固溶度を増すが⁶⁰⁾、含有水素量が少ないときは合金元素の添加は延性-脆性遷移温度を低下させ⁶³⁾、水素量が多くなると合金元素の添加は遷移温度を上昇させる⁶⁰⁾ことになる。

6. 2. Moの水素脆性

前述のように、通常の水素雰囲気ではVI_a族金属は水素脆性を示さない。しかし、たとえば、水溶液中で電解チャージにより水素を付加させながら引張試験を行った結果⁶⁴⁾、Moははっきりと水素脆化による延性低下の様相を示し、その度合いはチャージ速度が速いほど、また引張速度が遅いほど、大きいことが分かった。よって、実用環境下においても水素脆性を起こす可能性があることが示唆された。

7. 結 論

以上、高温における金属中の水素の挙動と水素環境下での金属の挙動についての知見の一部として、また水素環境下における高融点金属の応用に資するため、水素挙動の対照的

極低温では延性は変形速度に依存し、歪み速度が速い方が延性がよい。

温度が上がると、水素化物が存在していても延性を示すが、その理由の一つは、応力によって水素化物がその配向を変えて応力の緩和を行うことができるためであり、他の理由は水素化物や割れの周囲での転位反応が容易となり、金属地の動的回復が行われるためであろう。結果的には、わずかな水素化物の存在はさほど障害とならず、その水素化物の限界量は温度の上昇とともに増加するものと考えられる。

水素化物の量が多くなると、たとえ高温固溶体領域であっても、おそらく地中に規則相などを形成しており、それが脆化を招くものと思われる。また、高温で水素を添加後、一度室温に降下させて金属地に水素化物を析出させてから、水素が再固溶する温度に再加熱し、その温度で機械試験を行うと、水素が固

なV_a族とVI_a族金属とを例として、電子密度、状態密度、格子歪、などの諸因子により高融点金属における水素の溶解、拡散、透過に関する因子がどのように変化するかについて述べ、さらに水素同位体効果、水素脆性についても言及した。本稿は、表題について完全なものではなく、一つの視点からのまとめであり、現象的な記述が主である。実験事実の中には矛盾したものや大きく食い違ったもの、さらに説明のつかないものもあって、今後の研究の進展に待たれる。その意味でも本稿が役に立てば幸いである。

文 献

- 1) 諸住正太郎, “高融点材料”, 非鉄材料, 日本金属学会, 1987, p.180.
- 2) W. M. Albrecht, V. D. Goode, M. W. Mallett, J. Electrochem. Soc., **106**(1959)981.
- 3) N. N. Engel, J. E. Johnston, “L’Hydrogene dans les Metaux” Congres International, Paris, 1972, p.60.
- 4) 諸住正太郎, “格融合研究の進歩と動力炉開発への展望”, 日本原子力学会, 1976, p.365.
- 5) 諸住正太郎, 江口豊明, 金属物理セミナー, **1**(1976)33.
- 6) Y. Ebisuzaki, M. O’Keefe, “Progress in Solid State Chem., Vol.4” (H. Reiss ed.) Pergamon Press, 1967, p.187.
- 7) V. H. Schnabl, Ber. Bunsengers. Phys. Chem., **68**(1964)549.
- 8) S. Morozumi, Y. Noro, to be published.
- 9) K. Abe, T. Sakaya, S. Morozumi, Proceedings JIMIS-2, Hydrogen in Metals, Suppl. Trans. JIM, **21**(1980)157.
- 10) Y. Ebisuzaki, W. J. Kass, M. O’Keefe, J. Chem. Phys., **46**(1967)1373.
- 11) D. G. Westlake, S. T. Ockers, Metall. Trans., **4**(1973)1355.
- 12) 江口豊明, 諸住正太郎, 日本金属学会誌, **41**(1977)795.
- 13) M. W. Mallett, B. G. Koehl, J. Electrochem. Soc., **109**(1962)968.
- 14) W. M. Albrecht, W. D. Goode, M. W. Mallett, J. Electrochem. Soc., **106**(1959)981.
- 15) T. O. Ogurtani, Metall. Trans., **2**(1971)3035.
- 16) A. C. Markrides, M. Wright, R. Mcneill, Final Report on Contract DA-49-186-AMC -136(d), Tyco Lab., Waltham Mass, 1965.
- 17) M. Boes, H. Züchner, Phys. Stat. Sol., **(a)17**(1973)K111.
- 18) B. Merisov, G. Khadzhay, V. Khotkevich, Phys. Metal Metallogr., **37**(1974)1090.
- 19) C. Baker, H. K. Birnbaum, Acta Metall., **21**(1973)865.
- 20) G. Cannelli, L. Verdini, La Ricerca Scientifica, **36**(1966)246.
- 21) P. Schiller, A. Schneiders, Jülich Conf. on Vacancies and Interstitials in Metals, **2**(1969)597.
- 22) G. Schaumann, J. Völkl, G. Alefeld, Phys. Stat. Sol., **42**(1970)401.

- 23) R. Cantelli, F. M. Mazzolai, M. Nuovo, Phys. Stat. Sol., **34**(1969)597.
- 24) R. Cantelli, F. M. Mazzolai, M. Nuovo, Phys. Chem. Solids, **31**(1970)1811.
- 25) R. Cantelli, F. M. Mazzolai, M. Nuovo, J. Physique, **32**(1971)c2-59.
- 26) D. Kirsh, A. Obermann, E. Wicke, H. Züchner, Julich Conf. on Hydrogen in Metals, **2**(1972)400.
- 27) W. Gissler, G. Alefeld, T. Springer, Phys. Chem. Solids, **31**(1970)2361.
- 28) 江口豊明, 諸住正太郎, 未発表
- 29) R. Frauenfelder, J. Vac. Sci. Tech., **6**(1969)388.
- 30) W. Munzing, J. Völkl, G. Alefeld, Scripta Metall., **8**(1974)1327.
- 31) U. Freudenberg, J. Bressers, G. Alefeld, Scripta Metall., **12**(1978)165.
- 32) L. Katz, M. Guinan, J. Borg, Phys. Rev., **B4**(1971)330.
- 33) J. Völkl, G. Alefeld, "Hydrogen in Metals I", (G. Alefeld and J. Völkl ed.) Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1978, p321.
- 34) J. A. Sussmann, Y. Weissman, Phys. Stat. Sol., (b)**53**(1972)419.
- 35) H. Wipf, G. Alefeld, Phys. Stat. Sol., (a)**23**(1974)175.
- 36) D. T. Peterson, M. F. Smith, Metall. Trans., **13A**(1982)821.
- 37) M. Sugisaki, K. Idemitsu, S. Mukai, H. Furuya, J. Nucl. Mater., **103&104**(1981)1493.
- 38) M. Sugisaki, H. Furuya, J. Nucl. Mater., **128&129**(1984)734.
- 39) S. Morozumi, S. Goto, T. Yoshida, Scripta Metall., **10**(1976)537.
- 40) R. Heller, H. Wipf, Phys. Stat. Sol., (a)**33**(1976)525.
- 41) D. T. Peterson, M. F. Smith, Metall. Trans., **14A**(1983)871.
- 42) V. Erckmann, H. Wipf, Phys. Rev. Lett., **37**(1976)341.
- 43) J. -F. Marche, J. -C. Rat, A. Herold, J. Chim. Phys., **73**(1976)1.
- 44) A. Herold, J. -C. Rat, C. R. Acad. Sc. Paris, **273**(1971)1736.
- 45) B. A. Merisov, G. Ya. Khadzhay, V. I. Khotkevevich, Fiz. Metal Metalloved., **39**(1975)243.
- 46) Yu. K. Ivsshina, V. F. Nemchenko, V. G. Charnetskiy, Fiz. Metal Metalloved., **40**(1975)243.
- 47) R. E. Stickney, "The Chemistry of Fusion Technology", (D. M. Gruen ed.) Plenum Press, London, 1972, p.241.
- 48) R. Frauenfelder, J. Chem. Phys., **48**(1968)3955.
- 49) 江口豊明, 諸住正太郎, 日本金属学会誌, **41**(1977)795.
- 50) 諸住正太郎, 鈴木浩一, 日本金属学会誌, **47**(1983)704.
- 51) D. H. Sherman, C. V. Owen, T. E. Scott, Trans. Metall. Soc. AIME, **242**(1968)1775.
- 52) 諸住正太郎, 町田裕, 日本金属学会誌, **41**(1977)1256.

諸住正太郎

- 53) S. Tanaka, H. Kimura, Rroceedings JIMIS-2, Hydrogen in Metals, Suppl. Trans. JIM, 21(1980)513.
- 54) 諸住正太郎, 小田木恒夫, 日本金属学会誌, 45(1981)1071.