

JAERI-Research  
2000-055



JP0050875



高性能被覆管材料選定のための  
金属 - 水素相互作用の基礎的検討

2000年11月

小河 浩晃\* · 佐分利 禎 · 木内 清

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。  
入手の間合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越してください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 2000

編集兼発行 日本原子力研究所

高性能被覆管材料選定のための金属－水素相互作用の基礎的検討

日本原子力研究所東海研究所エネルギーシステム研究部

小河 浩晃\*・佐分利 禎\*・木内 清

(2000年10月16日受理)

発電炉の経済性向上や廃棄物低減の要求に対応した超高燃焼度化や低減速スペクトル化等の新型水冷却炉の開発では、燃料被覆管材料の高性能化が不可欠である。高性能被覆管材料開発では、高温水側の両立性が重要な課題となっている。実環境における材質変化には、放射線分解により励起された水素・酸素の影響が大きく関係している。

本研究では、水素脆性に対する抵抗性の高い被覆管やライナー材選定の観点から、代表的な金属材料と水素の相互作用に関する基礎的検討を行った。水素の固溶領域の狭い金属は、水素化物を形成しやすいため、水素脆性に対する抵抗性は、実用温度での水素の溶解度に依存する。水素の溶解度は、hcp<fcc<bccのように結晶構造に大きく依存し、拡散係数とも相互関係を有することが分かった。高純度の高融点金属では、V、Nb、Taのbcc系金属の方が、hcp系のTi、Zrよりも水素脆性に対する高い抵抗性が期待できる。Niやオーステナイト合金等のfcc金属材料では、水素圧力と温度に依存した統計熱力学的な溶解挙動を示す。しかし、最大溶解度がbcc系金属と比較して低く、過剰な水素が格子欠陥にトラップされる問題がある。熱中性子断面積の低いNbは、核変換反応により多量の水素を生成し易いオーステナイト合金等の被覆管材の水素脆性防止用ライナー材として有用と考えられる。

---

東海研究所：〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

※ 特別研究生：東京工業大学

\* 科学技術特別研究員

Basic Evaluation on Metal-hydrogen Interactions for Selecting Cladding Materials

Hiroaki OGAWA \* , Tei SABURI\* and Kiyoshi KIUCHI

Department of Nuclear Energy System  
Tokai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received October 16, 2000)

The development of new cladding materials is required for the advanced water cooled reactors aiming at the fast spectrum tailoring and burn-up extension more than 100GWD/t with respect to the economical demand and spent fuel management. One of the critical issues on reliability of cladding materials is considered to be the compatibility to high temperature water. The degradation is promoted by the permeation of hydrogen and oxygen excited at cladding surfaces by heavy irradiation.

On this study, the interaction of representative metals with hydrogen was examined for selecting the candidate materials of cladding and liners with the high resistance to hydrogen embrittlement. Metals with a narrow area for the solid solubility tend to form the hydride. The resistance is strongly controlled in the solubility limit without forming hydrides at the practical temperature. The solubility is essentially dependent on the crystal structure ; hcp < fcc < bcc. The mutual correlation is observed between the solubility and the diffusion coefficient of hydrogen. The resistance to hydrogen embrittlement of bcc type refractory metals like V, Nb and Ta purified in the low impurity contents is anticipated to be superior to that of hcp metals like Zr and Ti. The solubility of fcc metals like Ni and austenitic alloys depends on statistical thermodynamics as functions of hydrogen pressure and temperature. However, the maximum solubility of hydrogen is smaller than that of bcc metals at the practical temperature. The excess hydrogen is trapped in crystal imperfections, lead to hydrogen embrittlement. Niobium with the low cross-section to thermal neutron adsorption is considered to be one of the most promising liner materials for cladding tubes made of austenitic alloys, with respect to trapping effects of the excess hydrogen formed by the transmutation reaction of Ni.

Keywords: Fuel Cladding Materials, Hydrogen Solubility, Hydrogen Embrittlement, Hydrogen Permeation, Hydrogen Diffusion, Irradiation Induced Reaction

---

※ Student Research Fellow : Tokyo Institute of Technology

\* Domestic Research Fellow : Japan Science and Technology Corporation

## 目次

1. 緒言 .....	1
2. 解析・評価結果：水素の溶解度の結晶構造依存性 .....	2
2.1 結晶構造に依存した水素の溶解・拡散挙動 .....	2
2.2 稠密六方晶金属の水素相互作用 .....	4
2.2.1 Zr-H系 .....	4
2.2.2 Ti-H系 .....	4
2.2.3 Hf-H系 .....	5
2.3 体心立方晶金属の水素相互作用 .....	15
2.3.1 Nb-H系 .....	15
2.3.2 Ta-H系 .....	16
2.3.3 V-H系 .....	17
2.3.4 Cr-H系 .....	18
2.3.5 W-H系 .....	18
2.3.6 Mo-H系 .....	19
2.3.7 Fe-H系 .....	19
2.4 面心立方構造金属の水素相互作用 .....	33
2.4.1 Ni-H系 .....	33
2.4.2 Cu-H系 .....	33
2.4.3 Pt-H系 .....	34
2.4.4 Pd-H系 .....	34
3. 金属材料間の水素の溶解・吸蔵挙動の比較評価 .....	45
3.1 結晶構造による水素の溶解・拡散挙動の基本的な違い .....	45
3.2 発熱吸蔵を示す水素化物生成型金属の実用上の課題 .....	46
3.3 吸熱吸蔵を示す金属の実用上の課題 .....	47
4. 結言 .....	55
謝辞 .....	55
参考文献 .....	56

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Results of an Analysis and an Evaluation .....	2
2.1 Behavior of Hydrogen Solubility and the Diffusion Concerned with Crystal Structure .....	2
2.2 Interaction of Hydrogen with Metals of Hexagonal Closest Packed Structure .....	4
2.2.1 Zr-H System .....	4
2.2.2 Ti-H System .....	4
2.2.3 Hf-H System .....	5
2.3 Interaction of Hydrogen with Metals of Body-centered Cubic Structure .....	15
2.3.1 Nb-H System .....	15
2.3.2 Ta-H System .....	16
2.3.3 V-H System .....	17
2.3.4 Cr-H System .....	18
2.3.5 W-H System .....	18
2.3.6 Mo-H System .....	19
2.3.7 Fe-H System .....	19
2.4 Interaction of Hydrogen with Metals of Face-centered Cubic Structure .....	33
2.4.1 Ni-H System .....	33
2.4.2 Cu-H System .....	33
2.4.3 Pt-H System .....	34
2.4.4 Pd-H System .....	34
3. Comparison and Evaluation of Behavior of the Solubility and the Absorption in Metals .....	45
3.1 Difference of the Behavior Concerned with Crystal Structure .....	45
3.2 Practical Problem of the Type of Metal-hydrogen System which Reacts Exothermically .....	46
3.3 Practical Problem of the Type of Metal-hydrogen System which Reacts Endothermically .....	47
4. Conclusion .....	55
Acknowledgment .....	55
References .....	56

## 1. 緒 言

原子力プラント特有の重照射場・腐食性の複合環境条件で長期供用される金属系構造材料では、水素との相互作用による脆化が重要な耐久性上の課題となる場合が多い。水冷却炉材料では、被覆管に使用するジルコニウム系合金の水素化物生成による脆化、ステンレス鋼の水素脆化や低合金鋼の腐食疲労、コンデンサー材料の水素吸蔵脆化等、水素による材質変化の重要性が数多く経験されている。また、水素の性質を利用した中性子減速材・吸収材、水素貯蔵用合金、熱エネルギー機器材料等では、水素脆化を生じない高耐久性新素材の開発が長年の課題となっている。このような実用材料の選定・開発では、実用温度での水素脆化に対する抵抗性を支配する機構の解明が不可欠であるが、金属と水素の相互作用自体が必ずしも基礎検討されていない。実用金属材料と水素の相互作用では、先ず、金属自体の結晶構造に由来した金属-水素系の熱力学的特性の大きな違いが極めて重要となる。原子炉の被覆管等の炉心材料では、重照射場の複合環境間の圧力壁に置かれる観点から、複数の表面・界面反応に伴う水素透過と材質変化が関係している。しかし、それらの評価に必要な基礎知見として、水素の溶解度、拡散速度、透過能、格子欠陥や不純物との相互作用の温度依存性等の材料自体の水素に対する物性や、水素ポテンシャルとしての表面・界面反応に係る各種の水素源等の境界条件の定量的評価が必要である。

本研究では、上述の実用耐食金属材料の選定や開発の観点から、主要金属材料の金属-水素相互作用による水素脆化と水素化物生成等の材質劣化機構の違いの基礎的検討を、水冷却炉の被覆管を想定した重照射場の複合環境における水素ポテンシャル場の材質変化の観点から考察した。また、実用耐食合金のベースとなる稠密六方晶 (hcp)、体心立方晶 (bcc) 及び面心立方晶 (fcc) の各代表的な金属と水素の相互作用の違いを熱力学的に解析・評価した。金属と水素の2元系の熱力学的平衡データを基に、実用温度における金属自体の結晶構造の違いに依存した諸物性について、水素の固溶範囲、水素化物生成、不純物や格子欠陥との相互作用等の違いとして解析・評価した。

## 2. 解析・評価結果：水素の溶解度の結晶構造依存性

### 2.1 結晶構造に依存した水素の溶解・拡散挙動

代表的な実用金属材料の結晶構造である稠密六方晶金属、体心立方晶金属及び面心立方晶金属の3種類の代表的な金属について、水素との2元系に関する熱力学的平衡データを基に、水素の均一溶解(固溶)型と水素化物生成型の二つの金属系に分けて評価した。両者には熱力学的性質上の大きな異なりがあり、水素による材質変化の機構も大きく異なることが予想される。前者は、水素溶解度の活性化エネルギーが正を示し、空孔と同様にエントロピーに支配された現象であり、水素圧力に依存して、高温側程増大する。それらの金属では、安定な水素化物が知られていないが、均一溶解出来る濃度及び水素圧力には限界がある。水素の溶解の正確な解析には、統計熱力学的手法が必要となる。しかし、一般には、特性の大きく異なる金属間の比較評価等の目的には、現在でも古典的な Sievert 則を用いて整理することが多い。水素化物生成型は、熱力学的には化学反応型であり、全水素溶解度は、負の活性化エネルギーを持ち、低温側ほど増大する。常圧水素下では、水素/金属の原子比が1以上のものもあり、局所的な化学結合性が非常に大きいといえる。この傾向は、格子欠陥による水素のトラッピングにおいても同様である。

上述の金属の固溶状態における水素は、四面体位置(T)、又は、八面体位置(O)を占めるが、結晶構造による主要な占有位置、及び、可能なサイトの数は、以下の通りである。

- 面心立方晶；主にOサイト、金属原子あたりOサイト1， Tサイト2
- 体心立方晶；主にTサイト、金属原子あたりOサイト3， Tサイト6
- 稠密六方晶；主にTサイト、金属原子あたりOサイト1， Tサイト2

実際には、熱力学的平衡条件において、水素が占有するサイトは上述の一部であり、また、温度により占有サイトが変わる場合(bi-occupancy)がある。水素は、0.21nm以上の広がりを持って相互にサイトに分布しているが固溶した水素の排斥力により、約0.002~0.005nm<sup>3</sup>範囲の体積膨張に伴う格子歪が生じる。低温では量子効果により、H，D(重水素)，T(トリチウム)間の溶解度や拡散係数等に明瞭な差異が現われる。ここでは、まず、金属-水素の二元系に関して、金属中の水素の溶解状態、即ち、固溶や水素化物生成に関して、以下の古典的式により整理した溶解度(S)および拡散係数(D)の温度依存性の違いを評価した。

$$\text{○溶解度 (H/Metal：原子比)} \quad : \quad S = S_0 \exp\left(-\frac{E_S}{RT}\right)$$

$$\text{○拡散係数 (m}^2\text{/sec)} \quad : \quad D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right)$$



ここで、 $R$ は気体定数( $8.31\text{J/mol}\cdot\text{K}$ )、 $S_0$ と $D_0$ は各比例定数、 $E_s$ と $E_D$ は各活性化エネルギー( $\text{J/mol}$ )である。

## 2.2 稠密六方晶金属の水素相互作用

高温水用構造材料の代表的耐食金属であるZr、Ti及び熱中性子吸収断面積が大きい中性子吸収材のHfについて、溶解度、水素化物の形成能、及び、拡散係数を比較評価した。

### 2.2.1 Zr-H系

Fig. 2.1 に、Zr-H系の二元系状態図を示す[1-5]。hcp構造を持つ $\alpha$  Zr ( $\alpha$ 相)並びにbcc構造を持つ $\beta$  Zr ( $\beta$ 相)の水素は、固溶状態にある。 $\alpha$  Zrでの水素の固溶限度については、約550°C ( $1.2 \times 10^3$  1/K)で、H/Zr (原子比) = 0.063 (水素含有率、5.9 %H)の最大値を示す。 $\beta$  Zr ( $\beta$ 相)では、 $\beta$  Zrの共析晶分解が、約550°C ( $1.2 \times 10^3$  1/K)で、H/Zr=0.60 (水素含有率、37.5 %H)において生じる。また、水素化物の相としては、fcc構造の $\delta$ 相、軸比 $c/a < 1$ をもつfct構造の $\epsilon$ 相があり、さらに、図中には示されていないが $\delta$ 相と $\epsilon$ 相に挟まれた領域に準安定状態の $\gamma$ 相 (H/Zr=1.5前後)が確認されている。

図中に水素圧1atm条件での水素の溶解度の文献データ[2-6]を引用して、カーブフィットさせると、約850°C ( $9.0 \times 10^4$  1/K)の温度を境に、水素化物生成領域 ( $S_h$ )と固溶状態生成領域 ( $S_s$ )の二つに分けることができた。

それらの水素の溶解度曲線は、アレニウス則によって次のように解析した。

$$\text{○水素化物の生成域 (< 850°C)} \quad : \quad S_h = 1.38 \exp\left(-\frac{(-7.0 \times 10^2)}{RT}\right)$$

$$\text{○固溶状態の生成域 (> 850°C)} \quad : \quad S_s = 6.0 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{(-7.4 \times 10^2)}{RT}\right)$$

次に、Fig. 2.2に、 $\alpha$ 相安定域における水素の拡散係数の温度変化を示す[5-14]。これらのデータの解析値をTable 2.1にまとめて記す。

### 2.2.2 Ti-H系

Ti-H系 (Fig. 2.3)の水素の溶解・水素化物析出挙動[1-5]は、同じhcp構造を持つZr-H系と似ている。 $\alpha$ 相はhcp構造における水素の固溶状態、 $\beta$ 相はbcc構造における固溶状態を各々表し、共析晶分解が約300°C ( $1.7 \times 10^3$  1/K)で、H/Ti=0.65 (水素含有率、39 %H)において生じる。水素化物相には、fcc構造の $\delta$ 相、軸比 $c/a < 1$ をもつfct構造の $\epsilon$ 相、軸比 $c/a > 1$ をもつ準安定状態のfct構造の $\gamma$ 相 (図中に示していない)がある。

図中の水素の溶解度曲線は、水素圧1atm条件の文献データ[2-6,15]を引用しており、Zr-H系と同様に、温度により二つの領域に分けることができた。一つは約650°C ( $1.1 \times 10^3$  1/K)以下で水素

化物との溶解度平衡が、それ以上の温度で固溶状態の溶解度平衡があり、これらの水素の溶解度は、以下のアレニウス依存性として解析した。

$$\text{○水素化物の生成域 (} T < 650^\circ\text{C)} : S_h = 1.41 \exp\left(-\frac{(-5.2 \times 10^2)}{RT}\right)$$

$$\text{○固溶状態の生成域 (} T > 650^\circ\text{C)} : S_s = 3.0 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{(-4.8 \times 10^2)}{RT}\right)$$

次に、Fig. 2.4 に、固溶状態中の水素の拡散係数の温度変化を示す[7,8,14,16-21]。これらの解析値を Table 2.2 にまとめて記す。

### 2.2.3 Hf-H系

Hf-H系はFig. 2.5に示すように、等温平衡水素蒸気圧測定並びにX-ray回折に基づいて温度251から872°C ( $1.9 \sim 0.8 \times 10^{-3}$ ) までの領域で相平衡線図が作成されているが、900°C以上の高温領域については、明確なデータがないので全体的な形状は明らかとなっていない[1-5]。図中に示す各相の構造及び存在状態は、ほぼ、Zr-H及びTi-H系と同様であり、 $\alpha$ 相が固溶状態、 $\delta$ 相(転移相として $\delta'$ 相がある)がfcc構造を示す水素化物(約64 atom%、HfH<sub>1.70</sub>とHfH<sub>1.80</sub>)、 $\epsilon$ 相がfct構造の水素化物(約65 atom%、HfH<sub>1.87</sub>以上)である。

図中の水素の溶解度曲線は、水素圧1atm条件の文献データ[2-4,7,22]を引用しており、温度により三つの領域に分けることができた。一つは、約350°C ( $1.6 \times 10^{-3}$  1/K)以下の $\epsilon$ 相で、水素化物との溶解度平衡があり、それ以上の温度の $\delta$ 相では、約700°C ( $1.0 \times 10^{-3}$  1/K)を境とした二つの固溶状態の溶解度平衡を示す。これらの水素の溶解度平衡は、次のように解析した。

$$\text{○水素化物の生成域 (} T < 350^\circ\text{C)} : S_h = 1.4 \exp\left(-\frac{(-1.6 \times 10^3)}{RT}\right)$$

$$\text{○中高温域 (} 350^\circ\text{C} < T < 700^\circ\text{C)} : S_s = 1.0 \exp\left(-\frac{(-3.1 \times 10^3)}{RT}\right)$$

$$\text{○高温域 (T > 700°C)} \quad : \quad S_s = 1.1 \times 10^{-1} \exp\left(-\frac{(-2.2 \times 10^4)}{RT}\right)$$

次に、Fig. 2.6 に示す固溶状態における水素の拡散係数の温度依存性は、文献データ[8,14,22]を引用して、次式のように解析した。

$$D = 7.91 \times 10^{-9} \exp\left(-\frac{4.70 \times 10^4}{RT}\right)$$

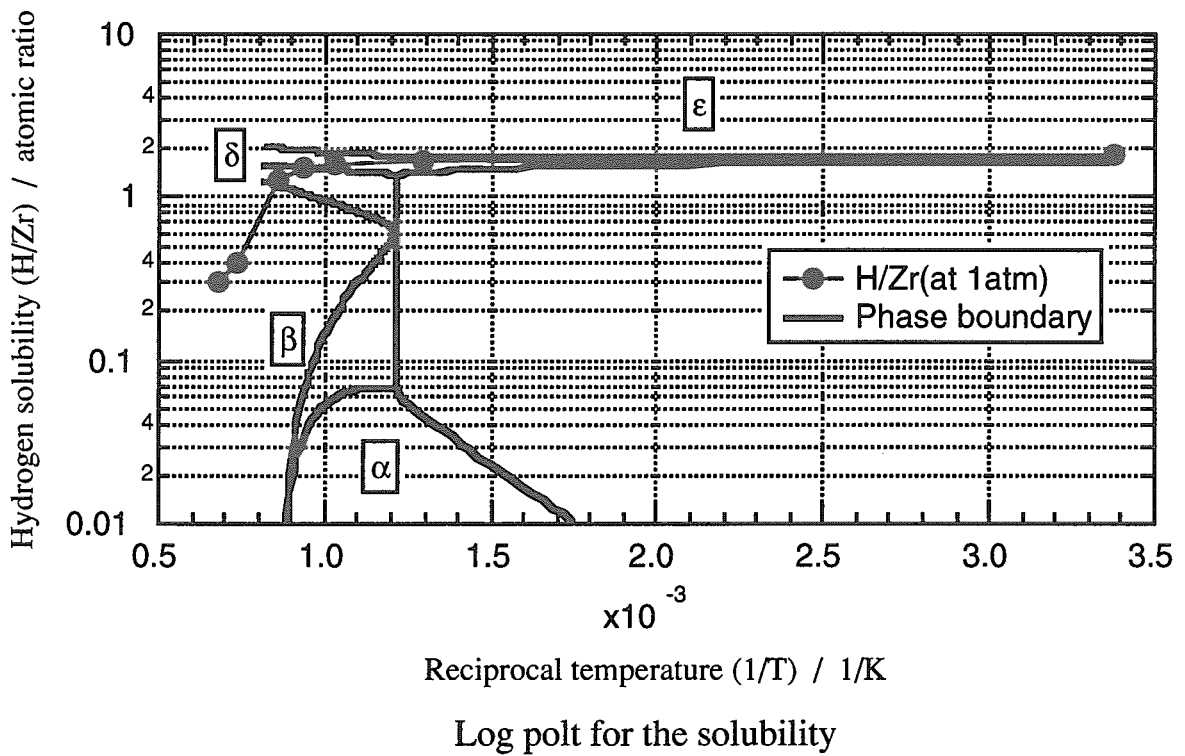
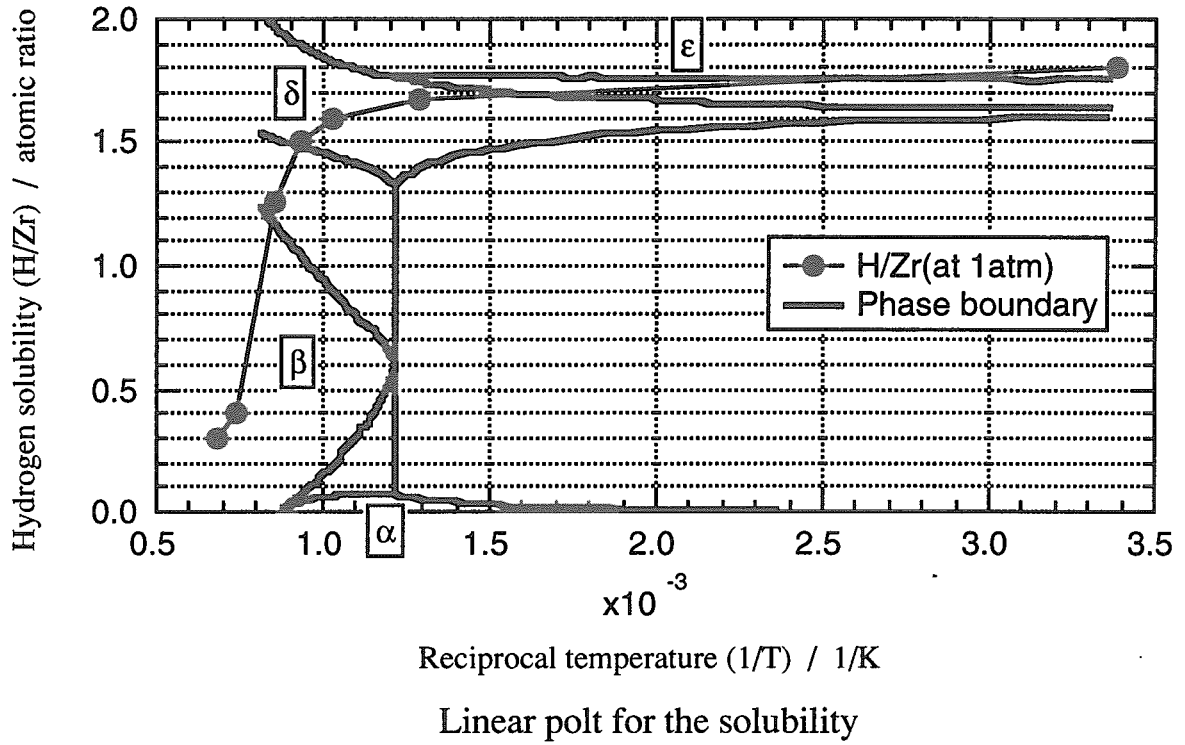


Fig. 2.1 Phase diagram for Zr-H system

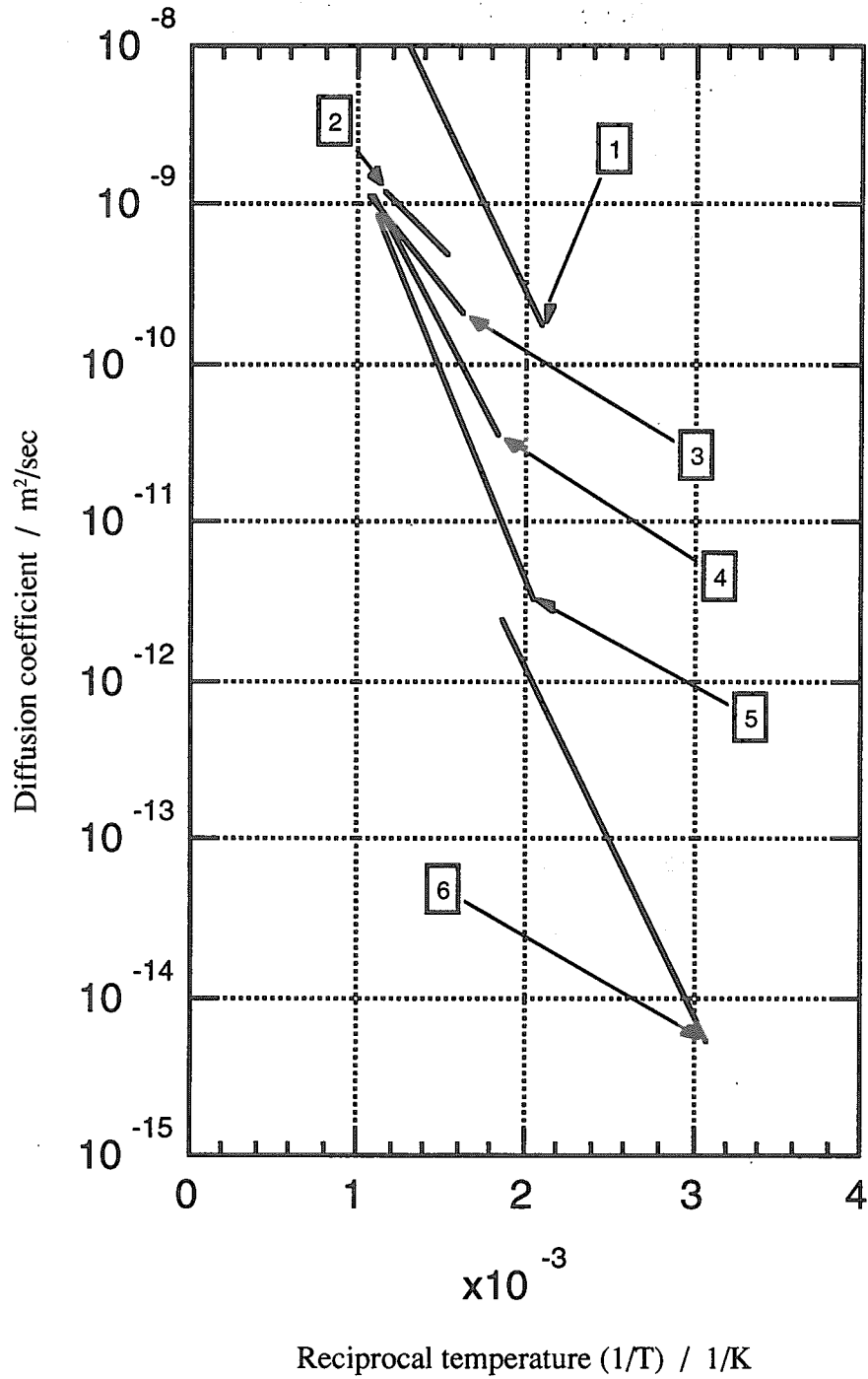
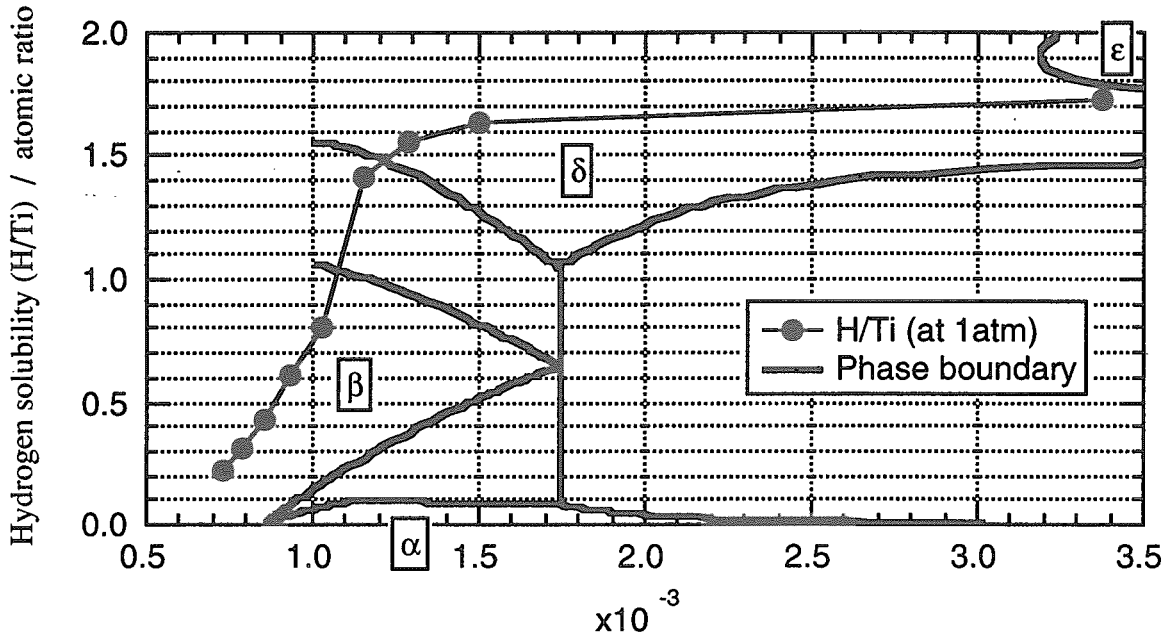


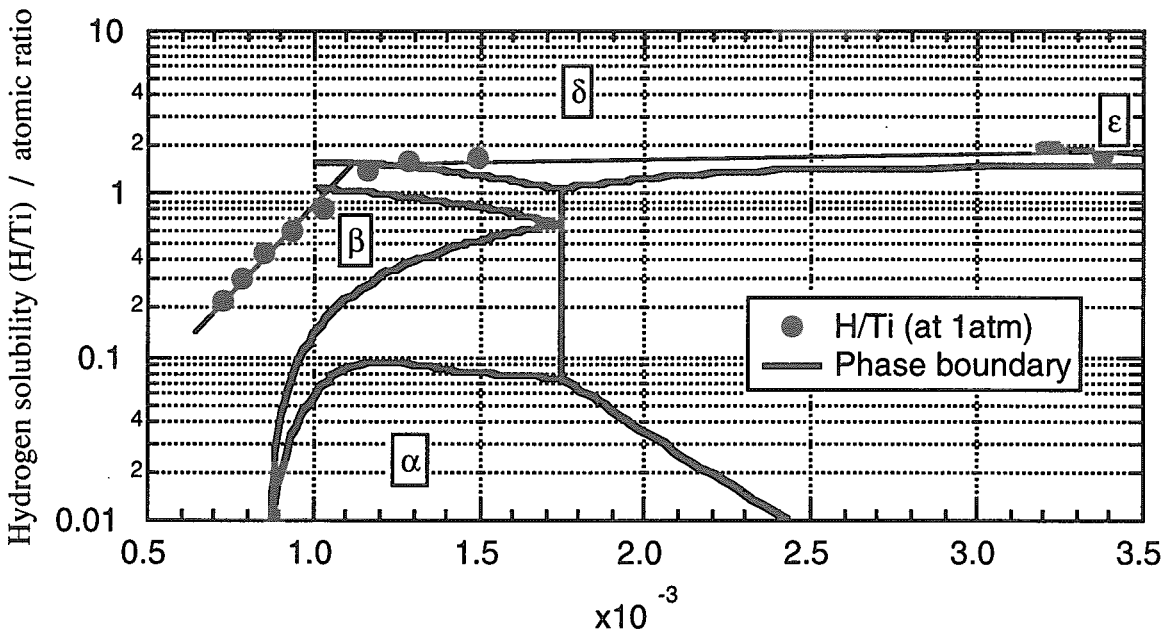
Fig. 2.2 Diffusion coefficient of H in Zr

Table 2.1 Summary of the activation energy for the diffusion in Zr

No.	$D_0$ (m <sup>2</sup> /sec)	Activation energy for the diffusion (kJ/mol)
1	$5.71 \times 10^{-6}$	41
2	$2.10 \times 10^{-8}$	21
3	$3.10 \times 10^{-8}$	26
4	$1.91 \times 10^{-7}$	39
5	$6.77 \times 10^{-7}$	50
6	$3.13 \times 10^{-8}$	42



Linear plot for the solubility



Log plot for the solubility

Fig. 2.3 Phase diagram for Ti-H system



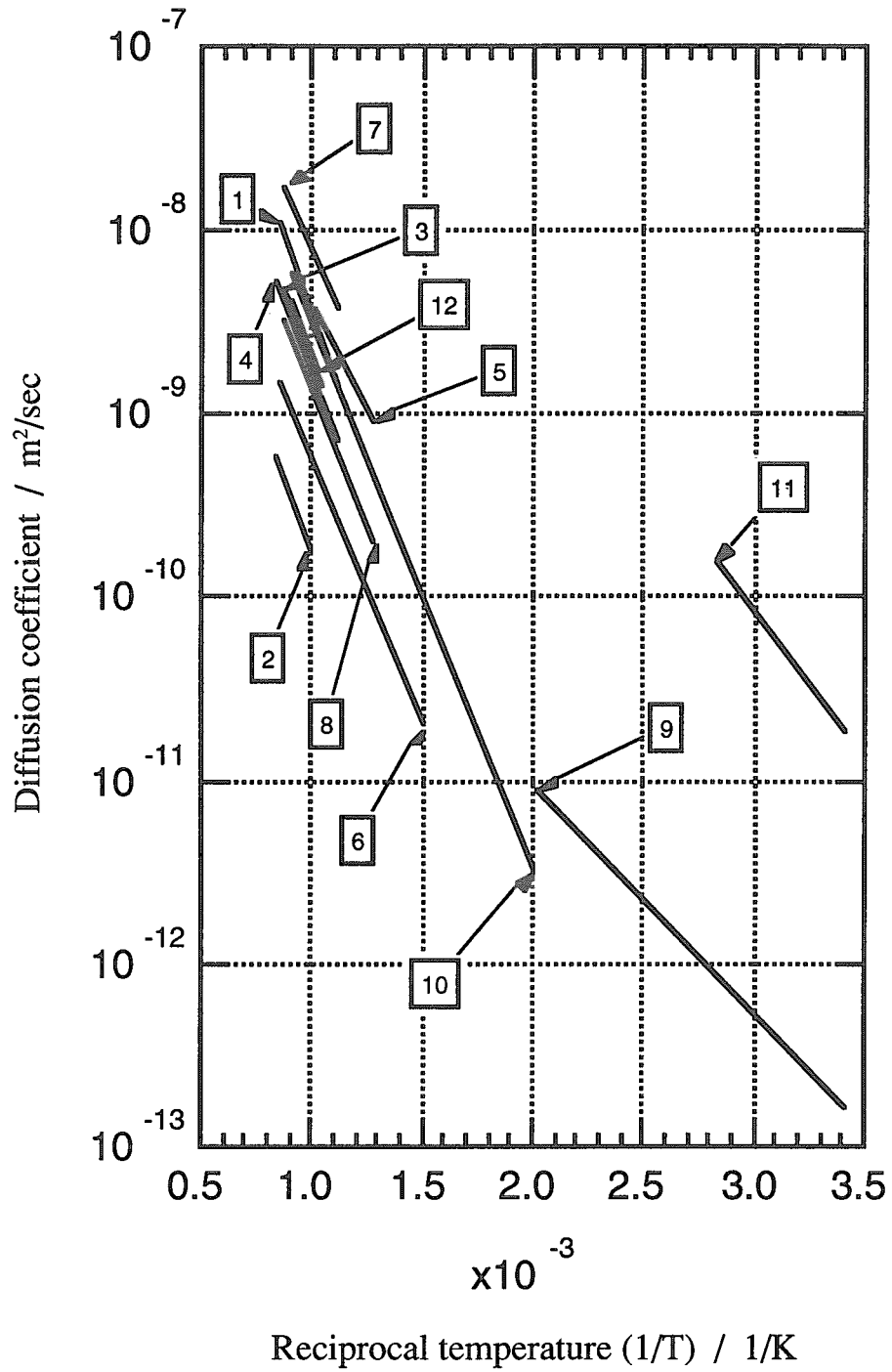
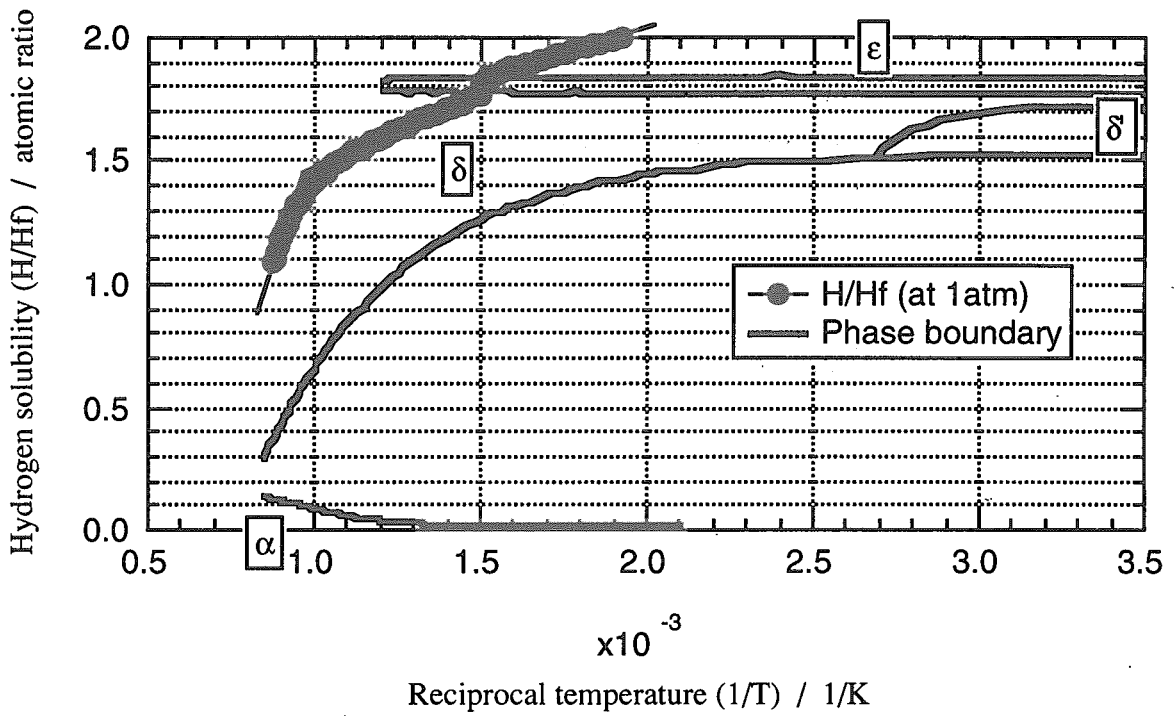


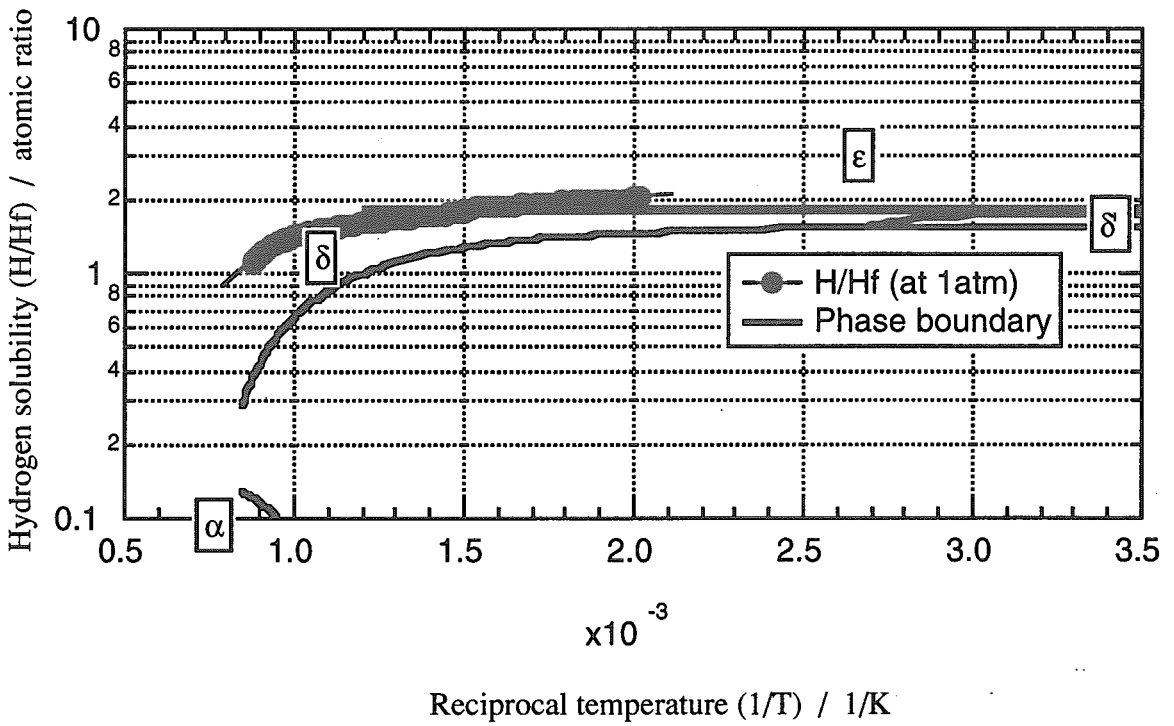
Fig. 2.4 Diffusion coefficient of H in Ti

Table 2.2 Summary of the activation energy for the diffusion in Ti

No.	$D_0$ (m <sup>2</sup> /sec)	Activation energy for the diffusion (kJ/mol)
1	$7.32 \times 10^{-6}$	64
2	$2.75 \times 10^{-7}$	61
3	$1.72 \times 10^{-6}$	56
4	$2.12 \times 10^{-6}$	60
5	$1.23 \times 10^{-6}$	47
6	$4.30 \times 10^{-7}$	55
7	$4.13 \times 10^{-7}$	52
8	$1.62 \times 10^{-6}$	59
9	$3.91 \times 10^{-6}$	54
10	$2.73 \times 10^{-6}$	57
11	$5.24 \times 10^{-6}$	31
12	$1.84 \times 10^{-6}$	56



Linear plot for the solubility



Log plot for the solubility

Fig. 2.5 Phase diagram for Hf-H system

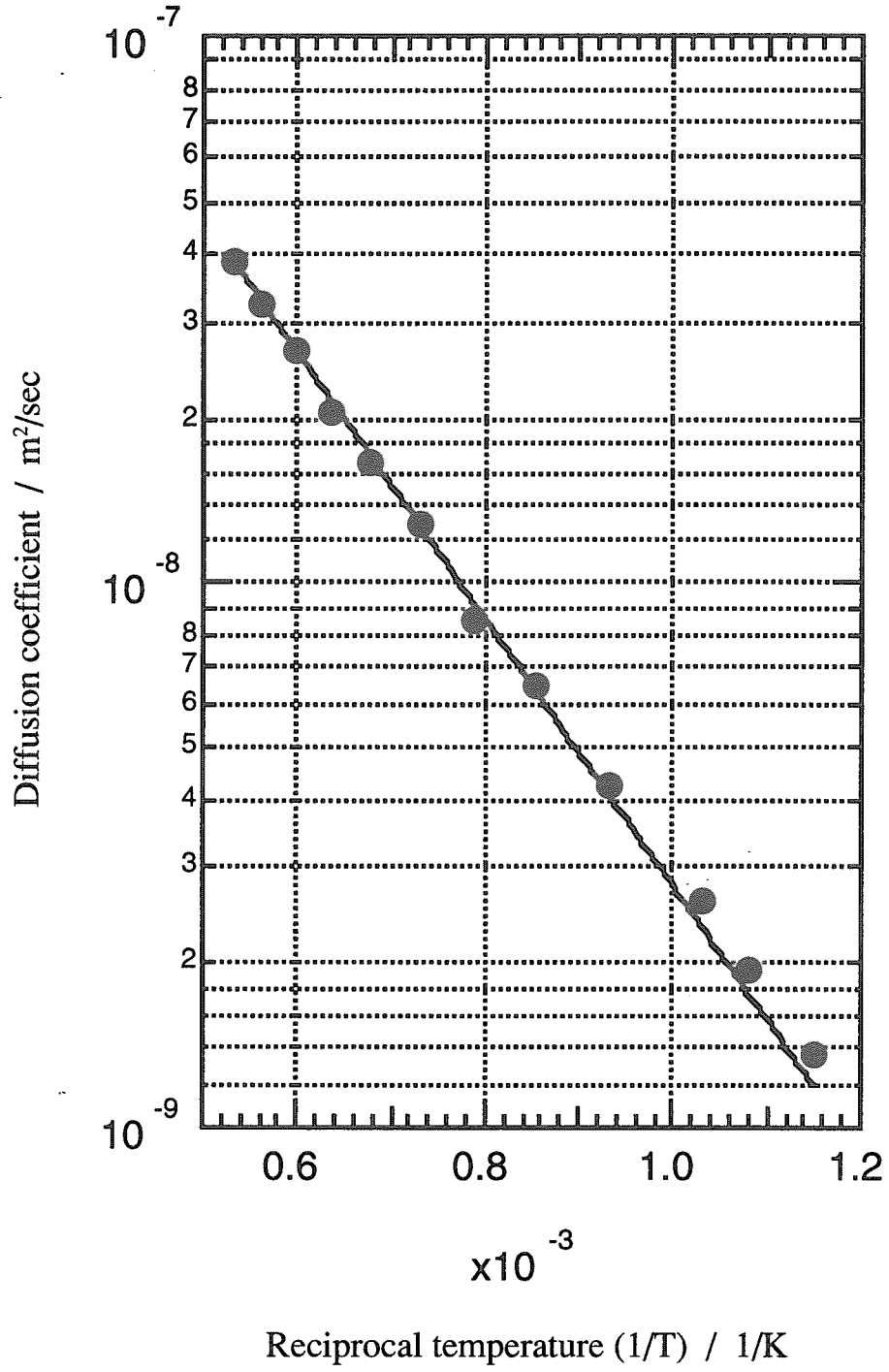


Fig. 2.6 Diffusion coefficient of H in Hf

### 2.3 体心立方晶金属の水素相互作用

高温水用に改善効果が想定される金属として、Nb、V、Fe、及び、比較として、Ta、Cr、Mo、Wの各金属－水素系について比較評価した。

#### 2.3.1 Nb-H系

Nb-H系では、Fig. 2.7に示すように、水素濃度に関係した格子定数の違いにより、約H/Nb=0.3を境として $\alpha$ 相及び $\alpha'$ 相の二つの水素の固溶状態が存在する。 $\beta$ 相及び $\delta$ 相は、各々NbH<sub>1-x</sub>及びNbH<sub>2-x</sub>の水素化物状態を表す[1-5]。

固溶領域は、Zrに代表されるhcpと比較して、広く、反対に、水素化物生成領域は、低温側に限定されていることが特徴的である。

図中の水素の溶解度曲線は、1atmの水素圧の平衡状態の固溶データ[2-6,23]を引用しており、約500℃ ( $1.3 \times 10^3$  1/K)以下の低温域と、それ以上の高温領域に分けることができ、各領域の固溶体生成域の水素溶解度は、アレニウス依存の関係にあり、次式のように解析した。

$$\text{○中温領域 (} T < 500^\circ\text{C)} : S_s = 0.4 \exp\left(-\frac{(-3.1 \times 10^3)}{RT}\right)$$

$$\text{○高温領域 (} T > 500^\circ\text{C)} : S_s = 1.2 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{(-5.2 \times 10^4)}{RT}\right)$$

次に、Fig. 2.8に、 $\alpha$ 相中の水素の拡散係数の温度変化を示す。文献データ[5,6,8,14,24]を引用し、まとめると、温度変化に対する拡散係数の勾配は、傾向として、-20℃ ( $4 \times 10^3$  1/K)以下の低温領域と、-20から500℃ ( $1.3 \times 10^3$  1/K)までの中温領域と、500℃以上の高温領域の3つの温度領域に分けることができた。それらの関係は、次式のように解析した。

$$\text{○低温領域 (} T < -20^\circ\text{C)} : D = 1.10 \times 10^{-8} \exp\left(-\frac{6.87 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$\text{○中温領域 (-} 20^\circ\text{C} < T < 500^\circ\text{C)} : D = 4.64 \times 10^{-8} \exp\left(-\frac{9.98 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$\text{○高温領域 (} T > 500^{\circ}\text{C)} \quad : D = 1.01 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{1.35 \times 10^4}{RT}\right)$$

### 2.3.2 Ta-H系

Ta-H系の状態図を Fig. 2.9 に示す[1-5]。Ta 中への水素のランダムな侵入型の固溶状態は、約 H/Ta=0.5 を境として、低濃度側を  $\alpha$  相で、高濃度側を  $\alpha'$  相で示される。 $\beta$  相、 $\delta$  相および  $\varepsilon$  相は、水素化物状態、 $\text{TaH}_x$  を表し、温度と水素濃度で分けられている。

固溶領域は、Nb-H系と同様に広範囲にあり、水素化物生成領域は、低温側に限定されている。

図中の水素の溶解度曲線は、水素圧 1atm 条件の文献データ[2-5,15,24,24]を引用しており、これらのデータは、温度により二つの領域に分けることができた。すなわち、一つは、 $\alpha$  相中で 70 から 400°C ( $2.9 \sim 1.5 \times 10^3$  1/K) の温度領域 (中温領域) の溶解度曲線があり、二つ目は、400°C 以上の温度領域 (高温領域) である。 $\alpha$  相固溶体域の水素の溶解度曲線は、アレニウス依存の関係にあり、次式のように解析した。

$$\text{○中温領域 (} 70^{\circ}\text{C} < T < 400^{\circ}\text{C)} : S_s = 9.1 \times 10^{-2} \exp\left(-\frac{(-8.4 \times 10^3)}{RT}\right)$$

$$\text{○高温領域 (} T > 400^{\circ}\text{C)} \quad : S_s = 8.0 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{(-3.6 \times 10^4)}{RT}\right)$$

Fig. 2.10 に、 $\alpha$  相中の水素の拡散係数の温度変化を示す。文献データ[5,6,8,14,24]をまとめた結果、温度変化に対する拡散係数の勾配は、Nb-H系の場合と同様に、傾向として -50°C ( $4.5 \times 10^3$  1/K) 以下の低温領域と、-50 から 400°C ( $1.5 \times 10^3$  1/K) までの中温領域と、400°C 以上の高温領域の 3 つの温度領域に分けることができた。それらの関係は、次式のように解析した。

$$\text{○高温領域 (} T > 400^{\circ}\text{C)} \quad : D = 1.03 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{1.60 \times 10^4}{RT}\right)$$

$$\text{○中温領域 (-} 50^{\circ}\text{C} < T < 400^{\circ}\text{C)} \quad : D = 4.35 \times 10^{-8} \exp\left(-\frac{1.29 \times 10^4}{RT}\right)$$

$$\text{○低温領域 (} T < -50^{\circ}\text{C)} : D = 4.70 \times 10^{-10} \exp\left(-\frac{4.57 \times 10^3}{RT}\right)$$

### 2.3.3 V-H系

V-H系の状態図を Fig. 2.11 に示す[1-5]。Nb-H系およびTa-H系と同様に、 $\alpha$ 相は、水素の固溶状態を示している。低温においての $V_2H$ を $\beta$ 1相とし、高温側での $V_2H$ または $VH$ を $\beta$ 2相として示される。低温領域に存在する $\delta$ 相(図中では示されていない)では、 $V_3H_2$ を形成し、また、低温において高水素含有領域にある $\gamma$ 相では、 $VH_2$ を形成している。

固溶領域は、Nb-H系およびTa-H系と同様に広範囲にあり、水素化物生成領域は、低温側に限定されている。

図中の水素の溶解度曲線は、水素圧1atm条件の文献データ[2-6,15,26]を引用しており、これらのデータは、Ta-H系と同様に、温度により水素化物状態と固溶状態の二つの領域に分けて評価でき、固溶状態ではさらに、二つの溶解曲線に分けることができた。すなわち、一つは $\beta$ 2相の水素化物領域で、約 $200^{\circ}\text{C}$  ( $2.1 \times 10^3$  1/K)以下の温度領域の溶解度曲線、二つ目は、固溶状態にある $200$ から $400^{\circ}\text{C}$  ( $1.5 \times 10^3$  1/K)までの温度領域(中温領域)の溶解度曲線、三つ目は、 $400^{\circ}\text{C}$ 以上の温度領域(高温領域)である。

それらの水素の溶解度曲線は、アレニウス則によって次式のように解析した。 $\beta$ 2相と中温領域の溶解度曲線は、連続しているため、一つの式で表した。

$$\text{○中温側領域 (-} 20^{\circ}\text{C} < T < 400^{\circ}\text{C)} : S_s = 3.9 \times 10^{-1} \exp\left(-\frac{(-2.0 \times 10^3)}{RT}\right)$$

$$\text{○高温側領域 (} T > 400^{\circ}\text{C)} : S_s = 6.8 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{(-3.4 \times 10^4)}{RT}\right)$$

次に、Fig. 2.12に、 $\alpha$ 相中の水素の拡散係数の温度変化を示す。文献データ[5,6,8,14,24]をまとめた結果、温度変化に対する拡散係数の勾配は、Nb-H系およびTa-H系の場合と同様に、傾向として、 $-20^{\circ}\text{C}$ 以下の低温領域と、 $-20$ から $400^{\circ}\text{C}$  ( $4.0 \sim 1.3 \times 10^3$  1/K)までの中温領域と、 $400^{\circ}\text{C}$ 以上の高温の3つの温度領域に分けることができる。それらの関係は、次式のように解析した。

$$\text{○低温領域 (} T < -20^{\circ}\text{C)} \quad : \quad D = 3.10 \times 10^{-8} \exp\left(-\frac{4.45 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$\text{○中温領域 (-} 20^{\circ}\text{C} < T < 400^{\circ}\text{C)} \quad : \quad D = 3.75 \times 10^{-8} \exp\left(-\frac{5.11 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$\text{○高温領域 (} T > 400^{\circ}\text{C)} \quad : \quad D = 9.14 \times 10^{-8} \exp\left(-\frac{1.10 \times 10^4}{RT}\right)$$

### 2.3.4 Cr-H系

Cr-H系の状態図[1-5]を Fig. 2.13 に示すが、Cr-H系については、ほとんど研究がなされていない。高水素圧によって生成される水素化物として、CrHおよびCrH<sub>2</sub>が存在するが、CrH<sub>3</sub>の存在は疑わしい。通常の水素圧条件下では、固溶状態にあり、水素圧1atm条件下の文献データ[2-4]を引用すると、溶解度曲線は、約700°C ( $1 \times 10^3$  1/K) 以下の中温領域とそれ以上の高温領域の2つに分けることができる。Cr-H系は、吸熱吸蔵型であるため、左上がりとなっている。それらの関係は、次式のように解析した。

$$\text{○中温領域 (} T < 700^{\circ}\text{C)} \quad : \quad S_s = 1.3 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{9.1 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$\text{○高温領域 (} T > 700^{\circ}\text{C)} \quad : \quad S_s = 1.2 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{4.7 \times 10^4}{RT}\right)$$

クロム中の水素の拡散係数については、有効なデータが報告されていない。

### 2.3.5 W-H系

W-H系については、タンゲステン中に固溶する水素の量が、測定できない程非常に微量なことが分かっている[4]。

次に、Fig. 2.14 に、水素の拡散係数の温度変化の関係式を、文献データ[8,14]を引用して、以下のように解析した。



$$\text{○高温領域 (900°C < T < 2200°C) : } D = 2.64 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{3.19 \times 10^4}{RT}\right)$$

### 2.3.6 Mo-H系

Mo-H系について、100気圧程度までは、水素は固溶状態にある[1-4]。水素の溶解度は、次式によって示されている[1]。

$$\text{○高温領域 (400°C < T < 2200°C) : } S_s = \exp\left(-\frac{3.3 \times 10^3}{RT} + \ln T - 14.6 + \frac{1}{2} \ln P_{H_2} \pm 0.3\right)$$

次に、Fig. 2.15に、水素の拡散係数の温度変化を示す。文献データ[8,14,27]をまとめると、その関係式は、以下のように解析した。

$$\text{○高温領域 (660°C < T < 900°C) : } D = 2.33 \times 10^{-8} \exp\left(-\frac{1.04 \times 10^4}{RT}\right)$$

### 2.3.7 Fe-H系

Fe-H系の状態図をFig. 2.16に示す[1-5]。鉄は、吸熱吸蔵型であり、温度上昇と共に水素溶解度が増大する。高圧条件を除き、常圧水素では固溶状態にある。鉄の結晶変態が、900°C ( $0.85 \times 10^3$  1/K) と 1400°C ( $0.6 \times 10^3$  1/K) にあり、各々、bcc構造からfcc構造に、fcc構造から再びbcc構造に戻る。bcc構造における固溶状態には、900°Cまでの中温領域に現れる $\alpha$ 相と1400°C以上の高温領域で現れる $\delta$ 相とがある。また、900から1400°Cまでのfcc構造での固溶状態は、 $\gamma$ 相で示される。

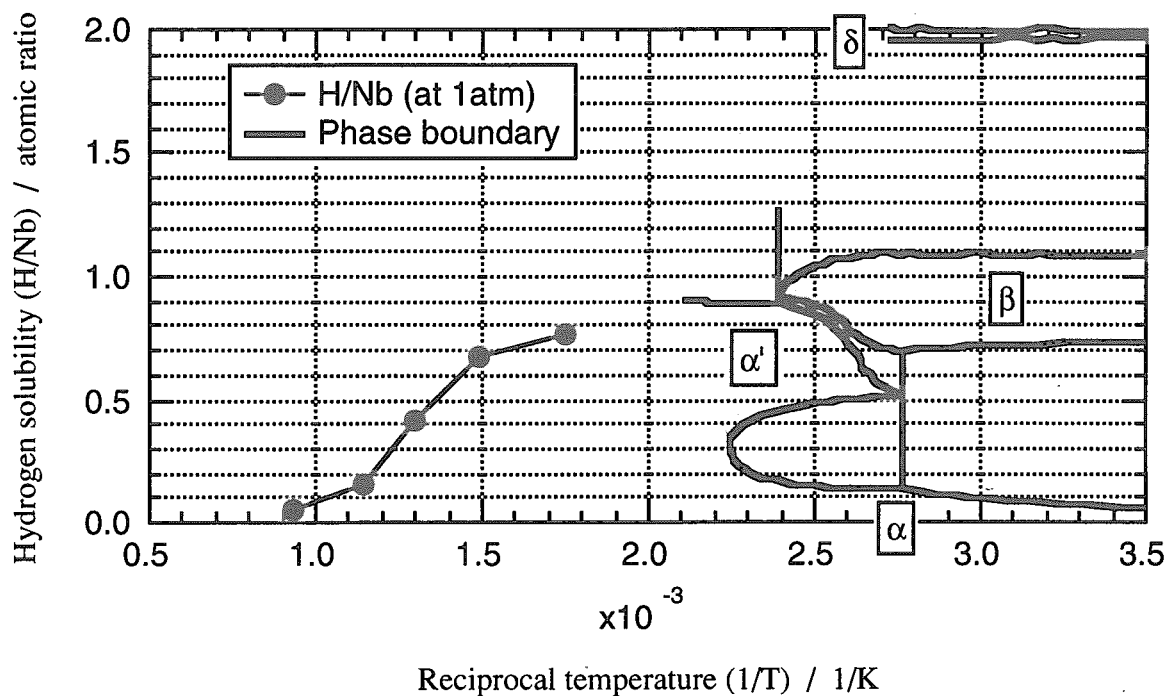
また、図中に常圧での熱力学的平衡にある水素の溶解曲線を示す[2-4]。これは、平衡相の領域を区別するものではない。

それらの水素の溶解度曲線は、アレニウス則によって次のように解析した。

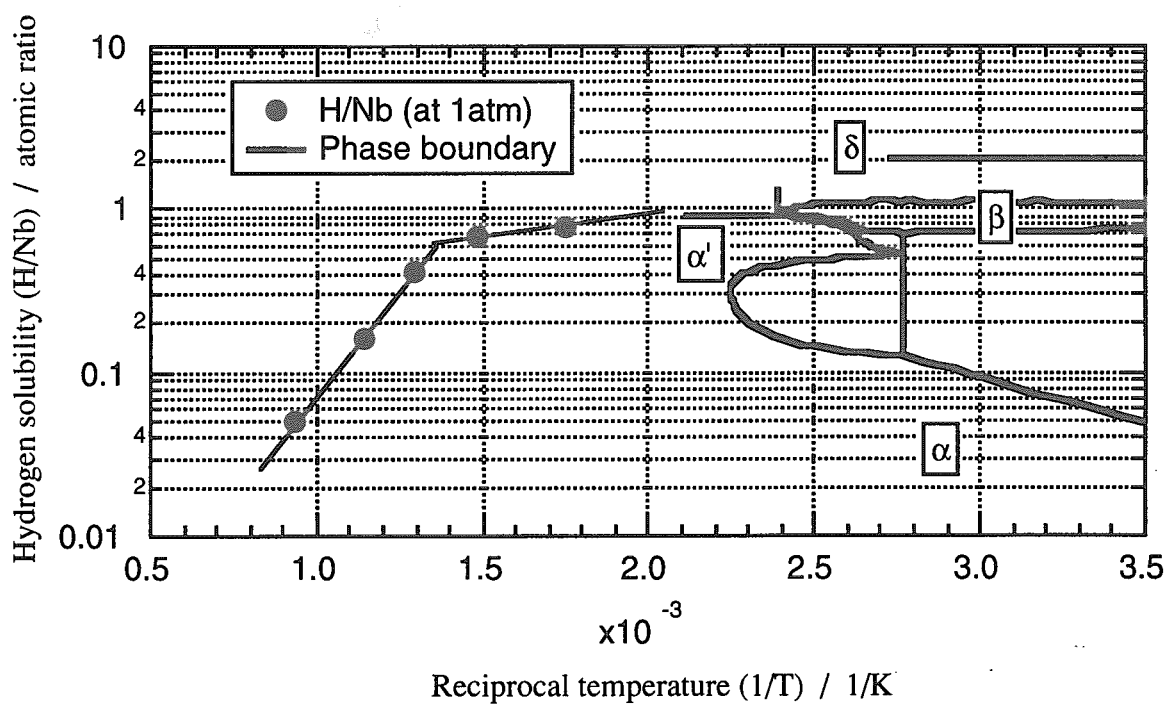
$$\text{○}\alpha\text{相 : 中高温領域 (T < 900°C) : } S_s = 2.9 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{2.8 \times 10^4}{RT}\right)$$

$$\text{○}\gamma\text{相 : 高温領域 (900°C < T < 1400°C) : } S_s = 5.7 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{3.2 \times 10^4}{RT}\right)$$

次に、Fig. 2.17に、固溶状態中の水素の各相における拡散係数の温度変化を示す。文献データ[2-6,8,14,15,28-31]の解析の結果、導き出した比例係数 ( $D_0$ ) および活性化エネルギーを Table 2.3 にまとめて記す。



Linear plot for the solubility



Log plot for the solubility

Fig. 2.7 Phase diagram for Nb-H system

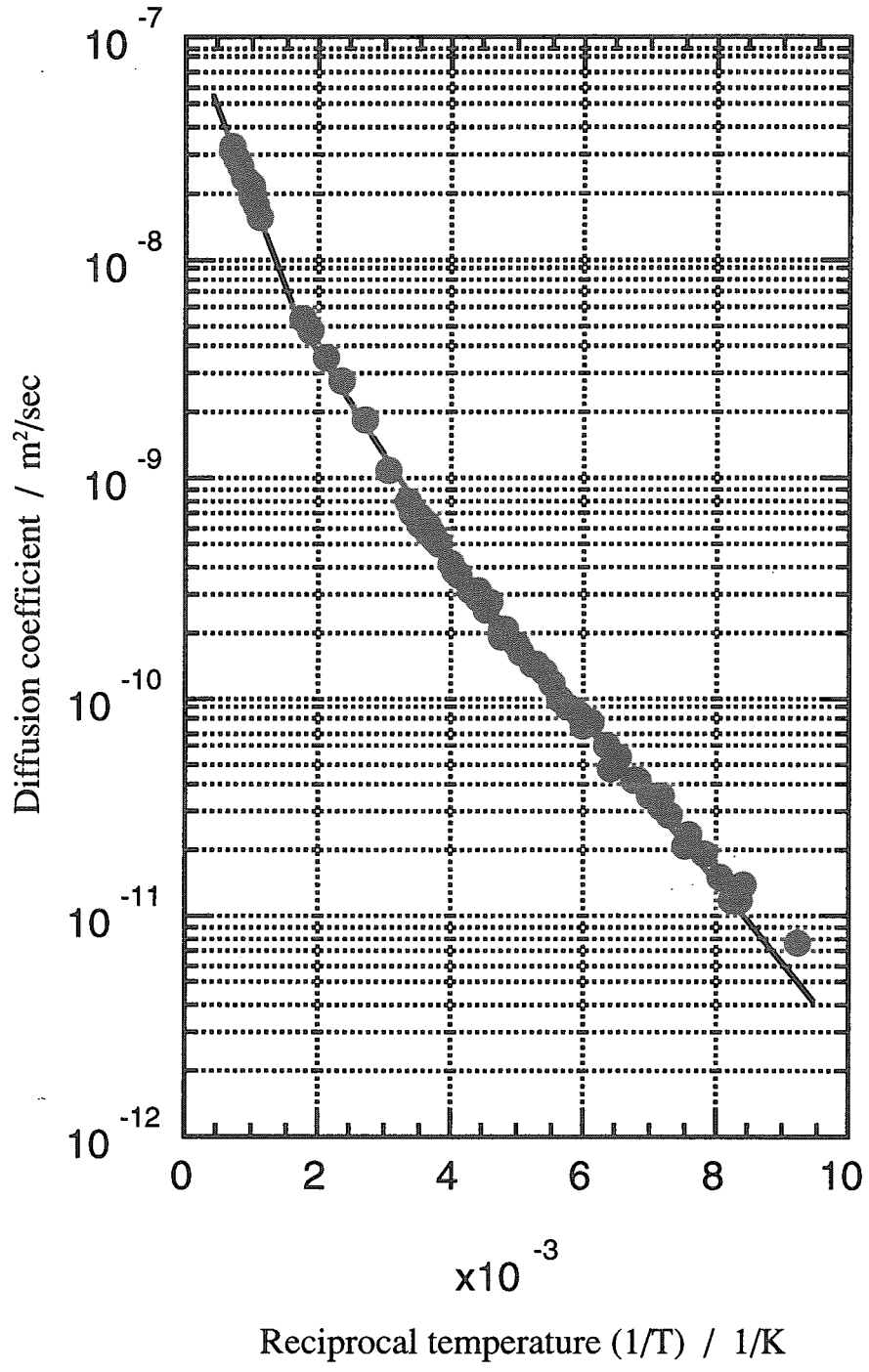
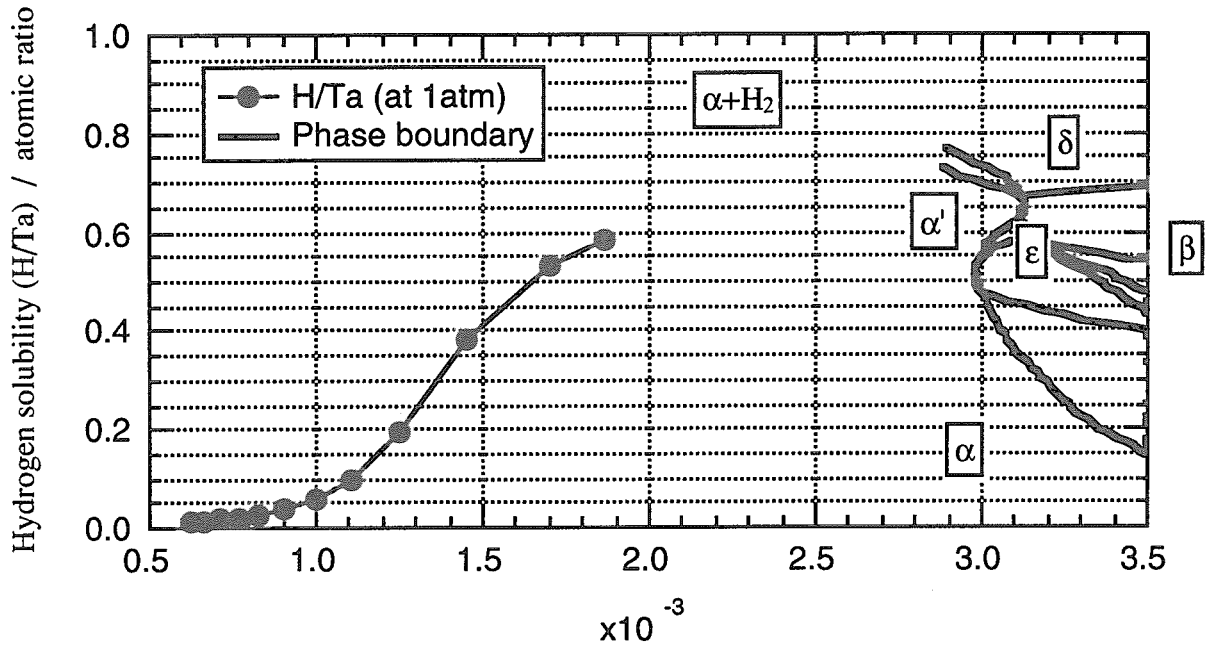
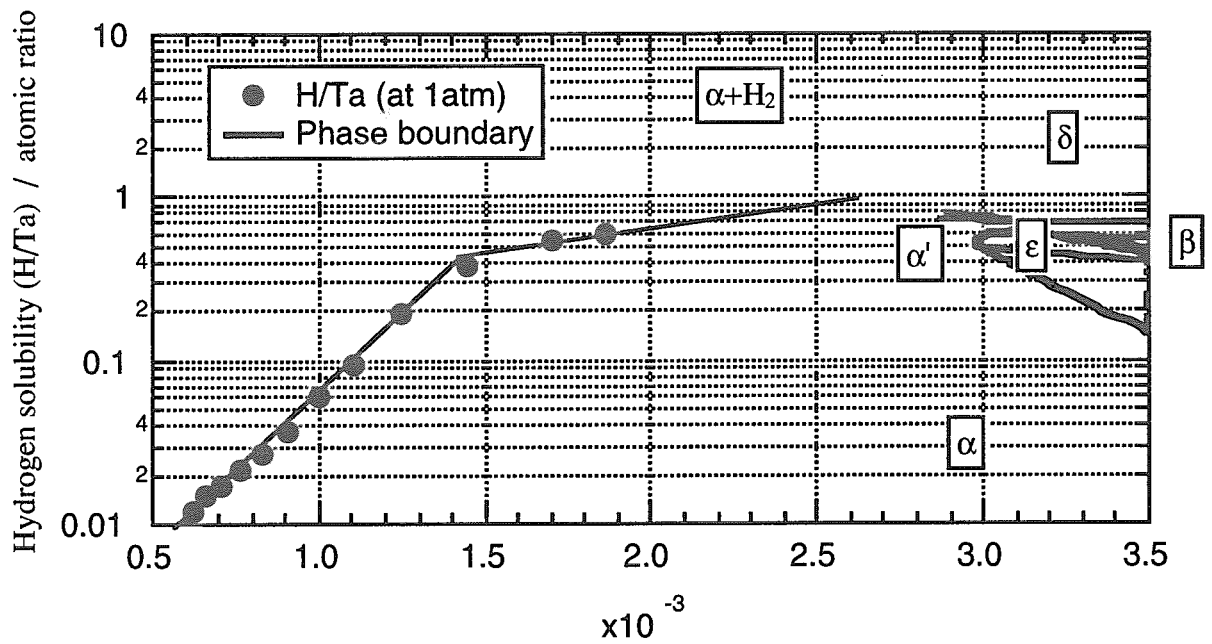


Fig. 2.8 Diffusion coefficient of H in Nb



Reciprocal temperature (1/T) / 1/K

Linear plot for the solubility



Reciprocal temperature (1/T) / 1/K

Log plot for the solubility

Fig. 2.9 Phase diagram for Ta-H system

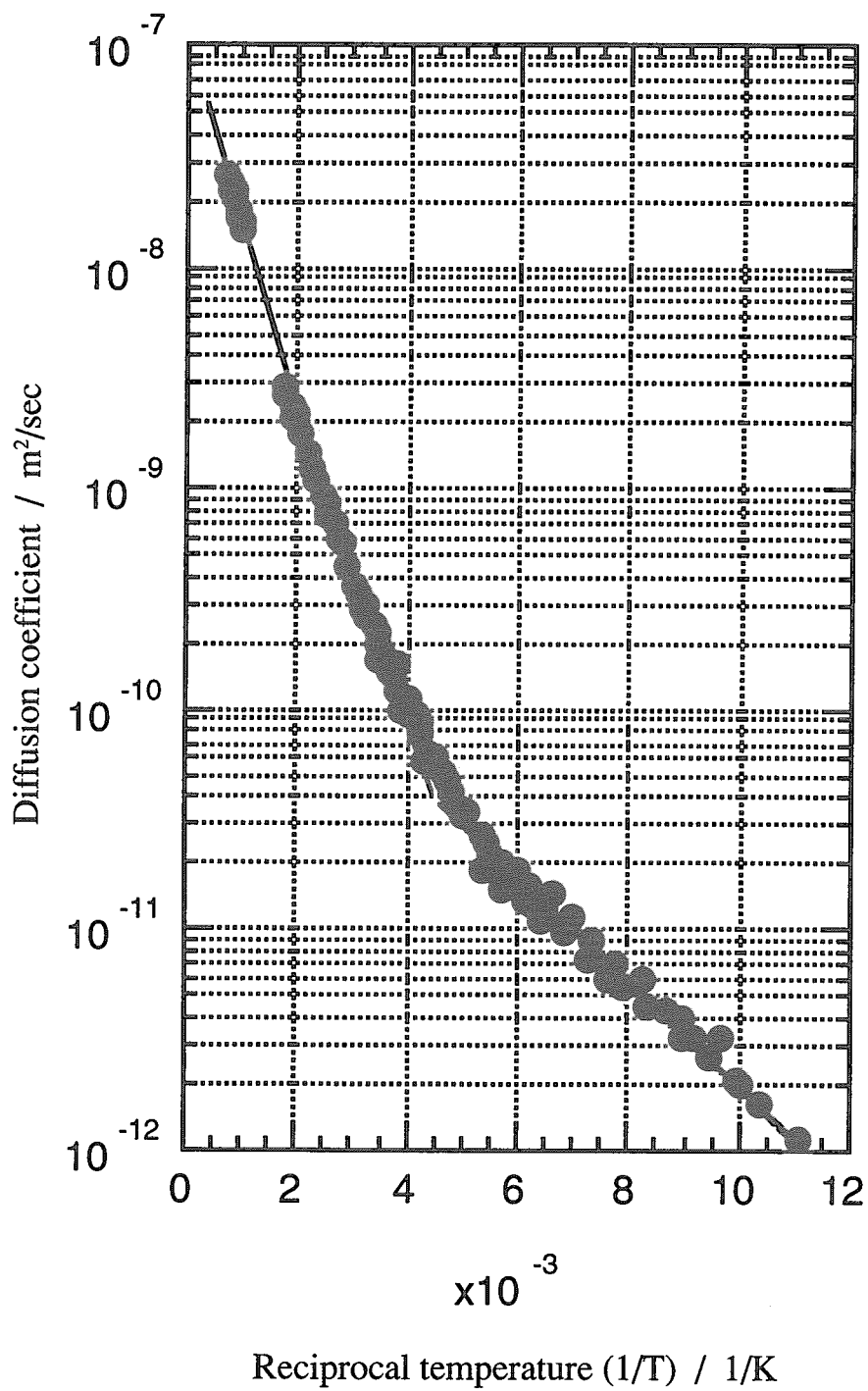


Fig. 2.10 Diffusion coefficient of H in Ta

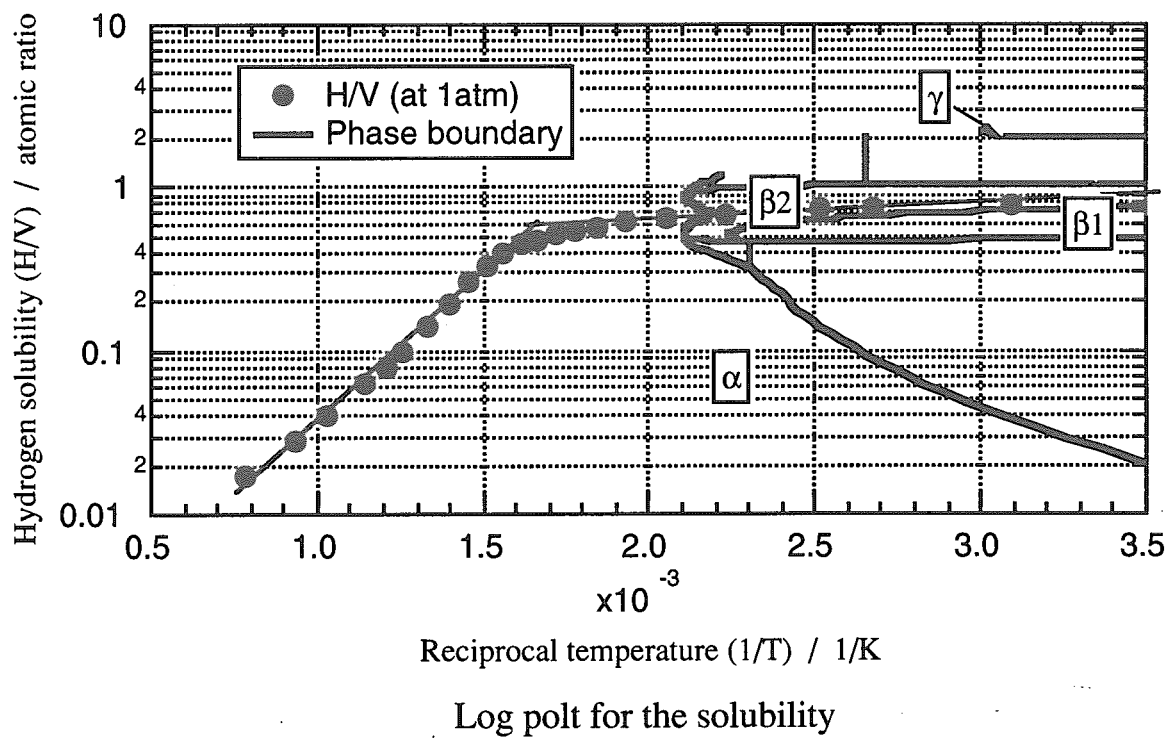
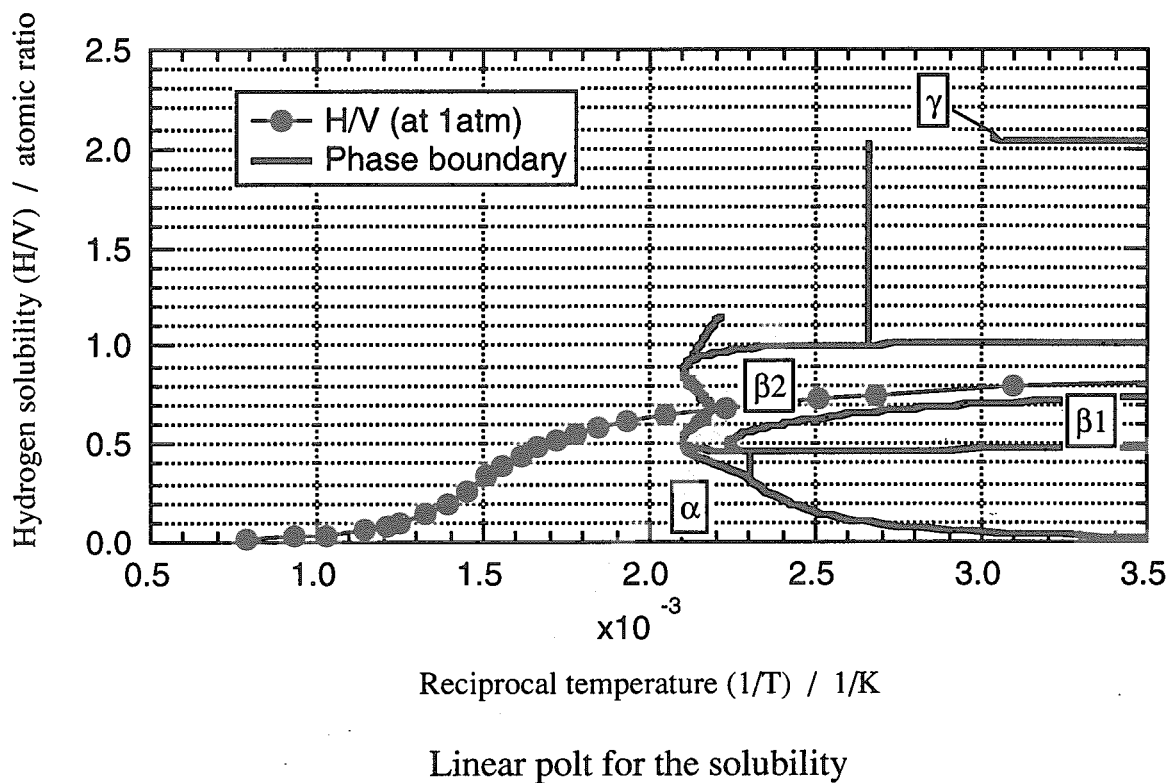


Fig. 2.11 Phase diagram for V-H system

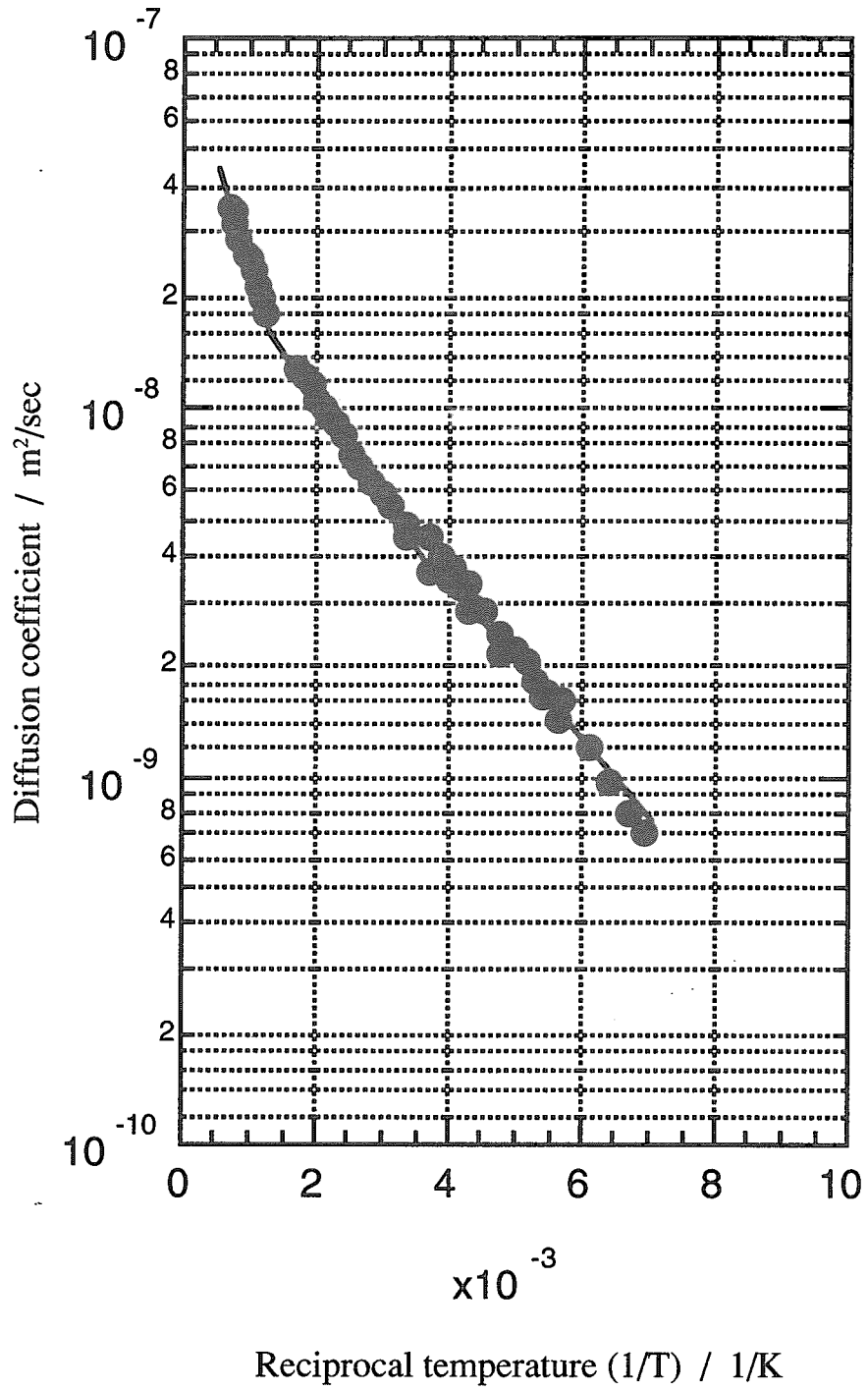


Fig. 2.12 Diffusion coefficient of H in V



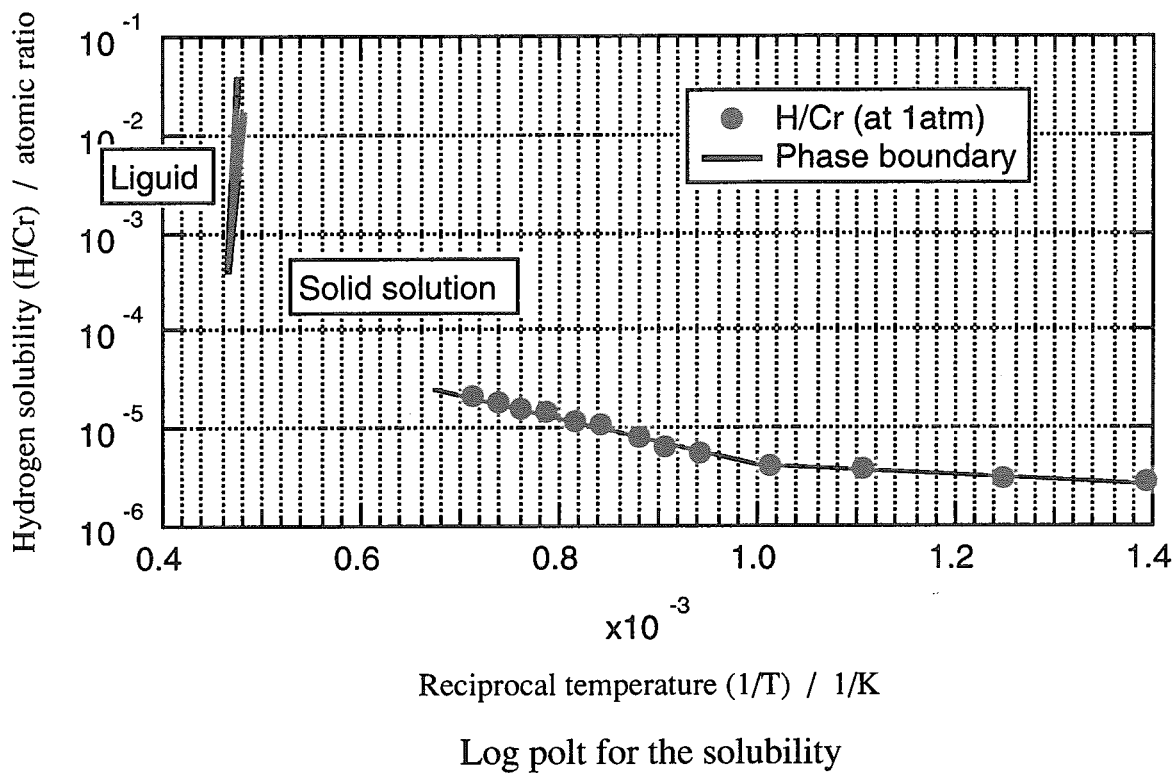


Fig. 2.13 Phase diagram for Cr-H system

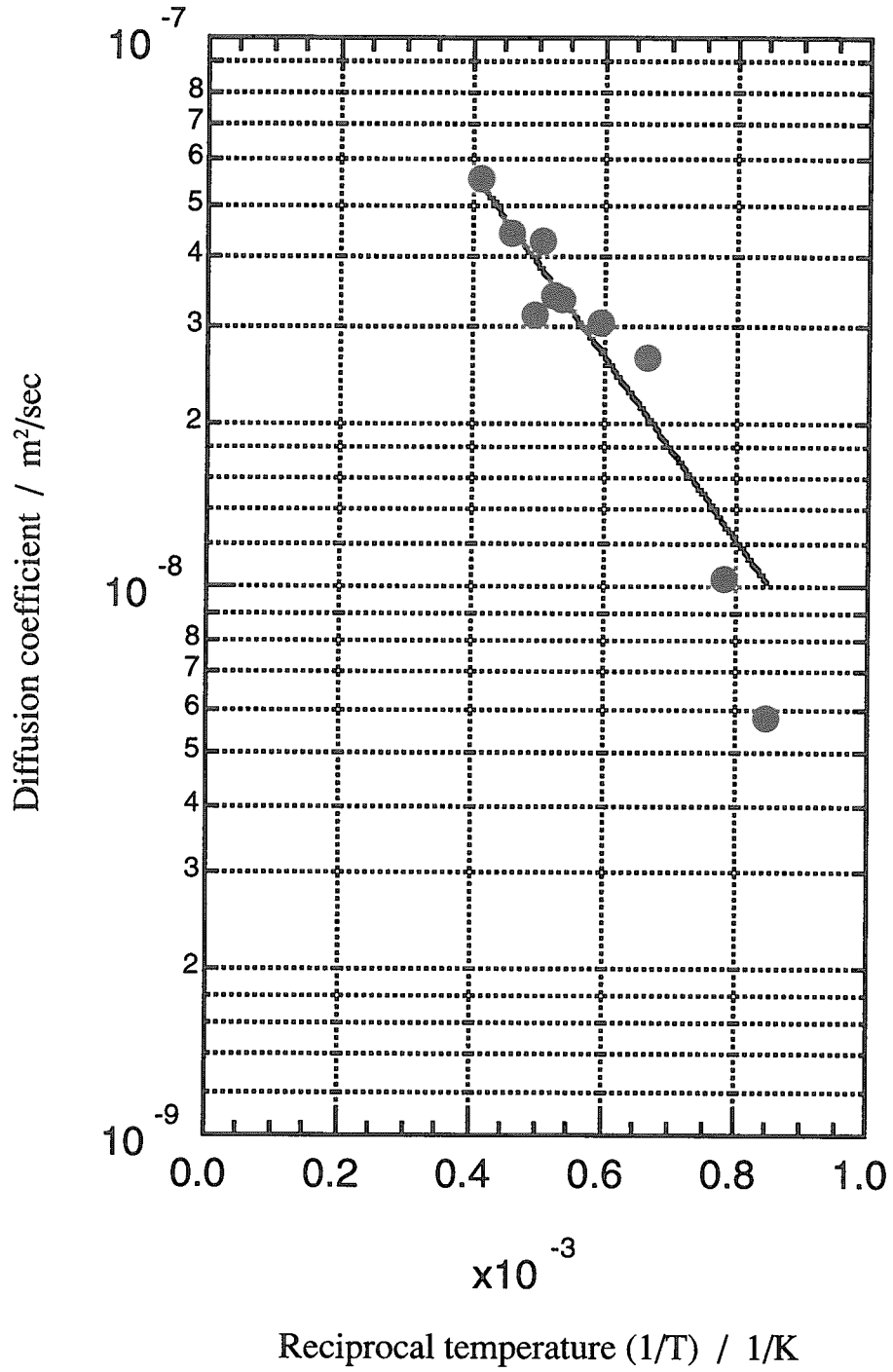


Fig. 2.14 Diffusion coefficient of H in W

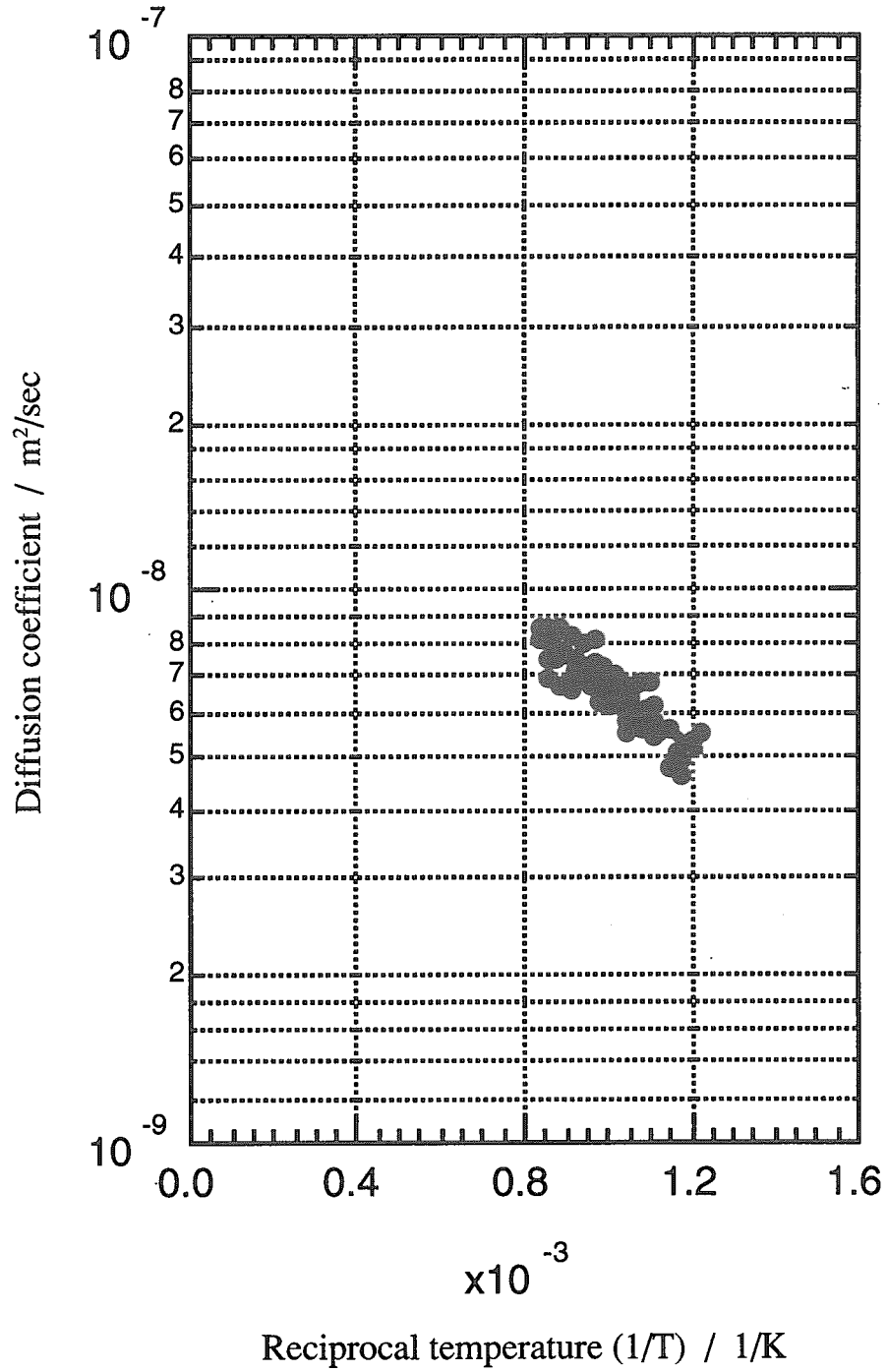


Fig. 2.15 Diffusion coefficient of H in Mo

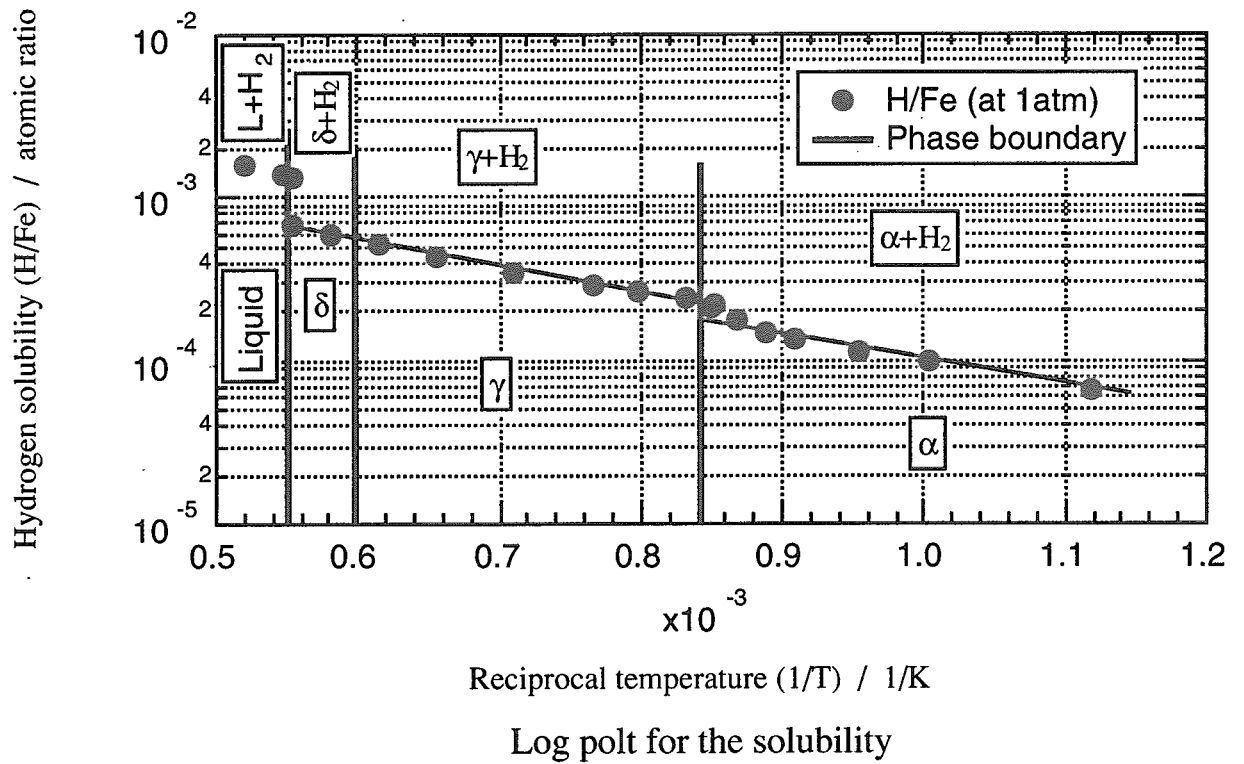
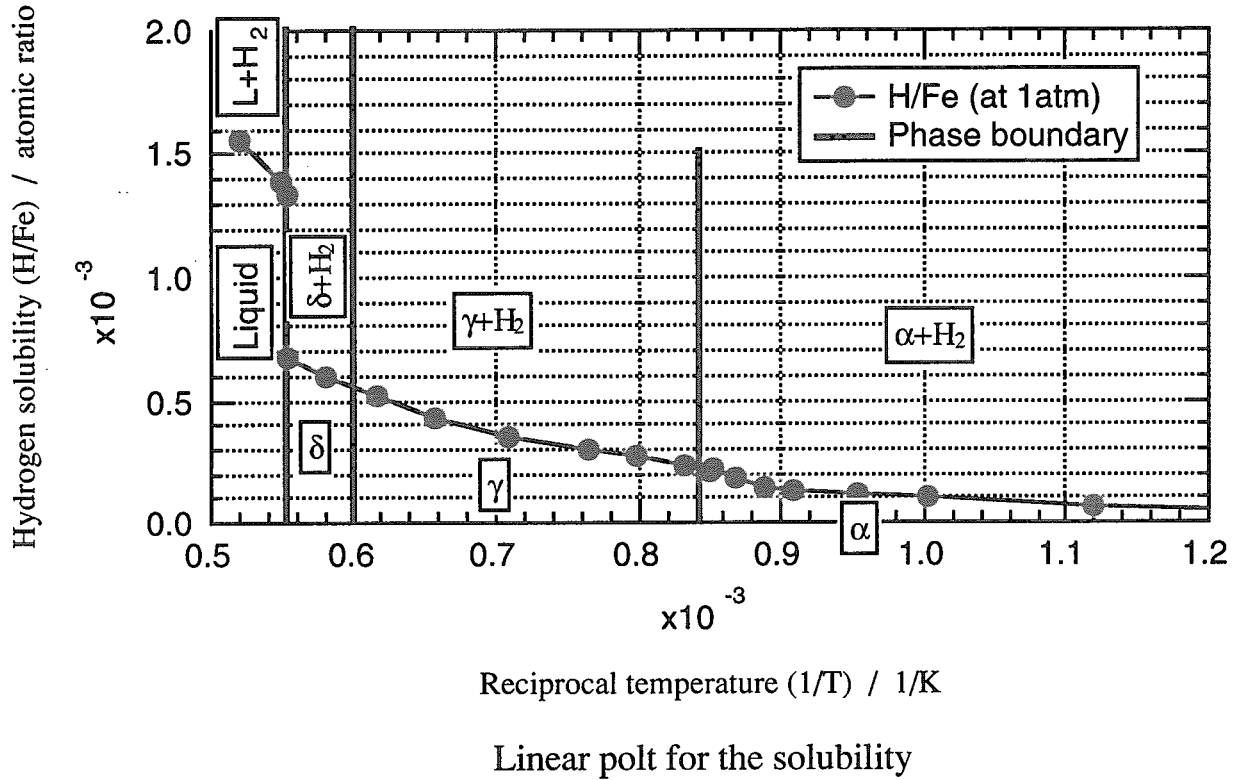


Fig. 2.16 Phase diagram for Fe-H system

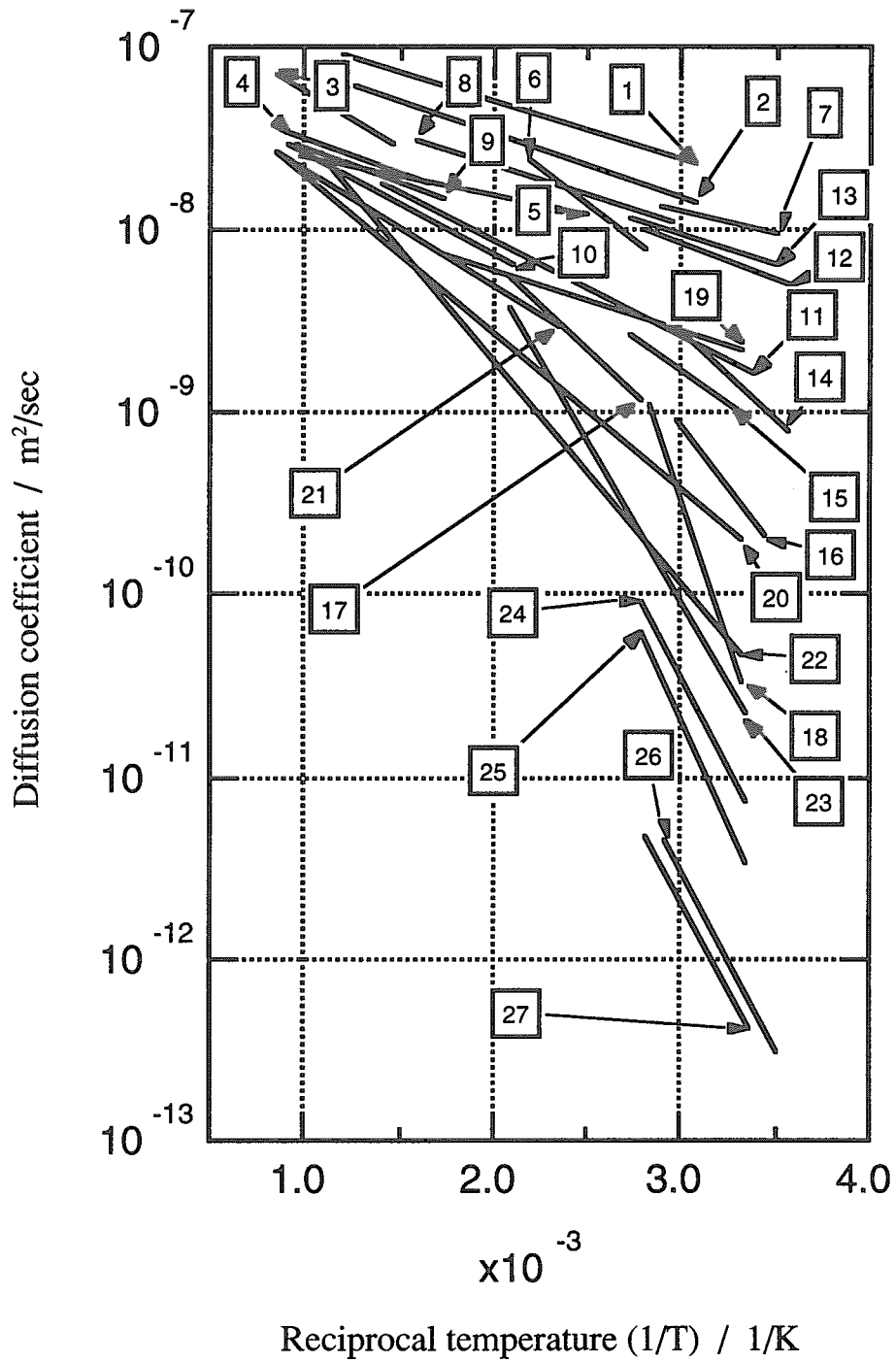


Fig. 2.17 Diffusion coefficient of H in Fe

Table 2.3 Summary of the activation energy for the diffusion in Fe

No.	$D_0$ (m <sup>2</sup> /sec)	Activation energy for the diffusion (kJ/mol)	No.	$D_0$ (m <sup>2</sup> /sec)	Activation energy for the diffusion (kJ/mol)
1	$9.54 \times 10^{-6}$	32	15	$3.33 \times 10^{-7}$	15
2	$6.13 \times 10^{-6}$	30	16	$1.06 \times 10^{-5}$	26
3	$2.25 \times 10^{-7}$	11	17	$6.19 \times 10^{-7}$	19
4	$7.67 \times 10^{-8}$	7	18	$3.31 \times 10^{-1}$	57
5	$4.27 \times 10^{-8}$	4	19	$2.77 \times 10^{-8}$	6
6	$1.10 \times 10^{-6}$	15	20	$1.42 \times 10^{-7}$	16
7	$7.86 \times 10^{-8}$	5	21	$9.75 \times 10^{-8}$	12
8	$1.02 \times 10^{-7}$	6	22	$5.38 \times 10^{-7}$	23
9	$6.71 \times 10^{-8}$	7	23	$1.82 \times 10^{-5}$	34
10	$9.78 \times 10^{-8}$	11	24	$2.49 \times 10^{-5}$	37
11	$9.73 \times 10^{-8}$	10	25	$1.11 \times 10^{-4}$	43
12	$1.34 \times 10^{-7}$	8	26	$1.38 \times 10^{-6}$	36
13	$7.56 \times 10^{-8}$	6	27	$1.09 \times 10^{-6}$	37
14	$2.41 \times 10^{-6}$	19			

## 2.4 面心立方構造金属の水素相互作用

面心立方晶として、代表的な、Ni-H系、Cu-H系、Pt-H系及びPd-H系を選定し、溶解度及び拡散係数を比較評価した。

### 2.4.1 Ni-H系

通常の圧力（大気圧程度）では、水素は、ニッケル中に固溶した状態にあり、Ni-H系の状態図としては報告されていない[1-5]。水素圧1atm条件の文献データ[2-6,15]から、Fig. 2.18に示す溶解度曲線の評価した。実用条件では、水素化物の生成条件が重要となり、高压水素中（100気圧）では生成することが知られていることから、今後、水素化物の生成温度-圧力線図を評価することが必要である。

図中の水素の溶解度曲線は、温度により600℃（ $1.1 \times 10^3$  1/K）以下の中温領域とそれ以上の高温領域の二つの温度領域に分けて解析した。

$$\text{○中温領域 (} T < 600^\circ\text{C)} : S_s = 9.8 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{9.8 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$\text{○高温領域 (} T > 600^\circ\text{C)} : S_s = 3.4 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{1.9 \times 10^4}{RT}\right)$$

次に、Fig. 2.19に、固溶状態にある水素の各相における拡散係数の温度変化を示す。これらのデータ[2-6,8,14,15,28-31]の解析の結果、比例係数（ $D_0$ ）および活性化エネルギーをTable 2.4にまとめて記す。

### 2.4.2 Cu-H系

Cu-H系については、Ni-H系の場合と同様に、通常、水素は固溶状態にある[1-5]。Fig. 2.20に状態図と水素圧1atm条件下での水素の溶解度を示す[2-4,15]。水素の溶解度については、400℃（ $1.5 \times 10^3$  1/K）から融点までの高温領域で、次式のように解析した。

$$\text{○高温領域 (} 400^\circ\text{C} < T < \text{m.p.}) : S_s = 3.0 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{3.8 \times 10^4}{RT}\right)$$

Fig. 2.21に、水素の拡散係数の温度変化を示す[8,14]。その関係式は、以下のように解析した。

$$\text{○温度 (} T < 1000^\circ\text{C程度) : } D = 1.08 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{3.82 \times 10^4}{RT}\right)$$

### 2.4.3 Pt-H系

Pt-H系については、Ni-H系、Cu-H系の場合と同様に、通常、水素は固溶状態にあるとされている[1-5]。

Fig. 2.22 に水素圧 1atm 条件下での水素の溶解度を示す[2-4]。水素の溶解度は、約 950°C ( $0.81 \times 10^{-3}$  1/K) 以下の中高温領域とそれ以上の高温領域に分けることができ、次式のように解析した。

$$\text{○中高温領域 (} T < 950^\circ\text{C) : } S_s = 3.5 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{6.0 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$\text{○高温領域 (} T > 950^\circ\text{C) : } S_s = 4.9 \times 10^{-2} \exp\left(-\frac{7.7 \times 10^4}{RT}\right)$$

Fig. 2.23 に、水素の拡散係数の温度変化を示す[8,15]。その拡散係数の勾配は、約 450°C ( $1.4 \times 10^{-3}$  1/K) 以下の中温領域と、それ以上の高温領域の 2 つの温度領域に区別することができる (温度領域  $1.2 \times 10^{-3} \sim 1.7 \times 10^{-3}$  1/K にあるデータについては、他の 2 つと比べて狭範囲であるため解析から除いている)。それらの関係は、次式のように解析した。

$$\text{○高温領域 (} T > 450^\circ\text{C) : } D = 3.01 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{8.34 \times 10^4}{RT}\right)$$

$$\text{○中温領域 (} T < 450^\circ\text{C) : } D = 1.41 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{4.58 \times 10^4}{RT}\right)$$

### 2.4.4 Pd-H系

Pd-H系の状態図を Fig. 2.24 に示す[1-5]。パラジウムでは、fcc 構造に基づいた水素の 2 種類の無秩序な侵入型の固溶状態があり、約 H/Pd=0.6 を境として、低濃度側に  $\alpha$  相が、高濃度側に  $\alpha'$  相がある。

図中の水素の溶解度曲線は、水素圧 1atm 条件の文献データ[2-4]を引用しており、それらをまとめた結果、温度により 350°C 以下の中温領域とそれ以上の高温領域の二つの温度領域に分けること



ができる。これらの水素の溶解度曲線は、アレニウス則によって次式のように解析した。

$$\textcircled{\text{O}} \text{中温領域 (} T < 350^{\circ}\text{C)} : S_s = 7.5 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{(-1.4 \times 10^4)}{RT}\right)$$

$$\textcircled{\text{O}} \text{高温領域 (} T > 350^{\circ}\text{C)} : S_s = 4.2 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{(-5.7 \times 10^3)}{RT}\right)$$

次に、Fig. 2.25 に、水素の拡散係数の温度変化を示す[8,15]。温度領域は、 $1000^{\circ}\text{C}$  ( $0.79 \times 10^{-3}$  1/K) 以下で、その関係式は、以下のように解析した。

$$\textcircled{\text{O}} \text{温度 (} T < 1000^{\circ}\text{C程度)} : D = 2.66 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{2.14 \times 10^4}{RT}\right)$$

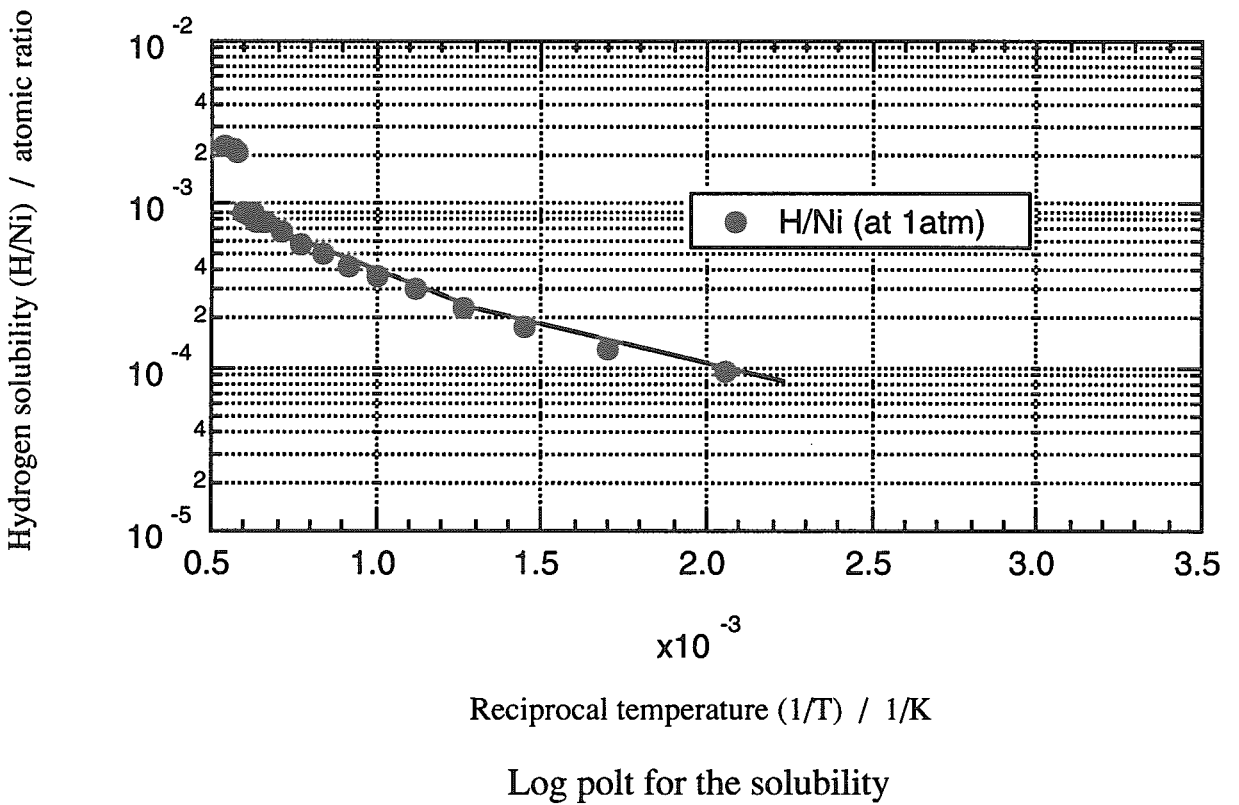
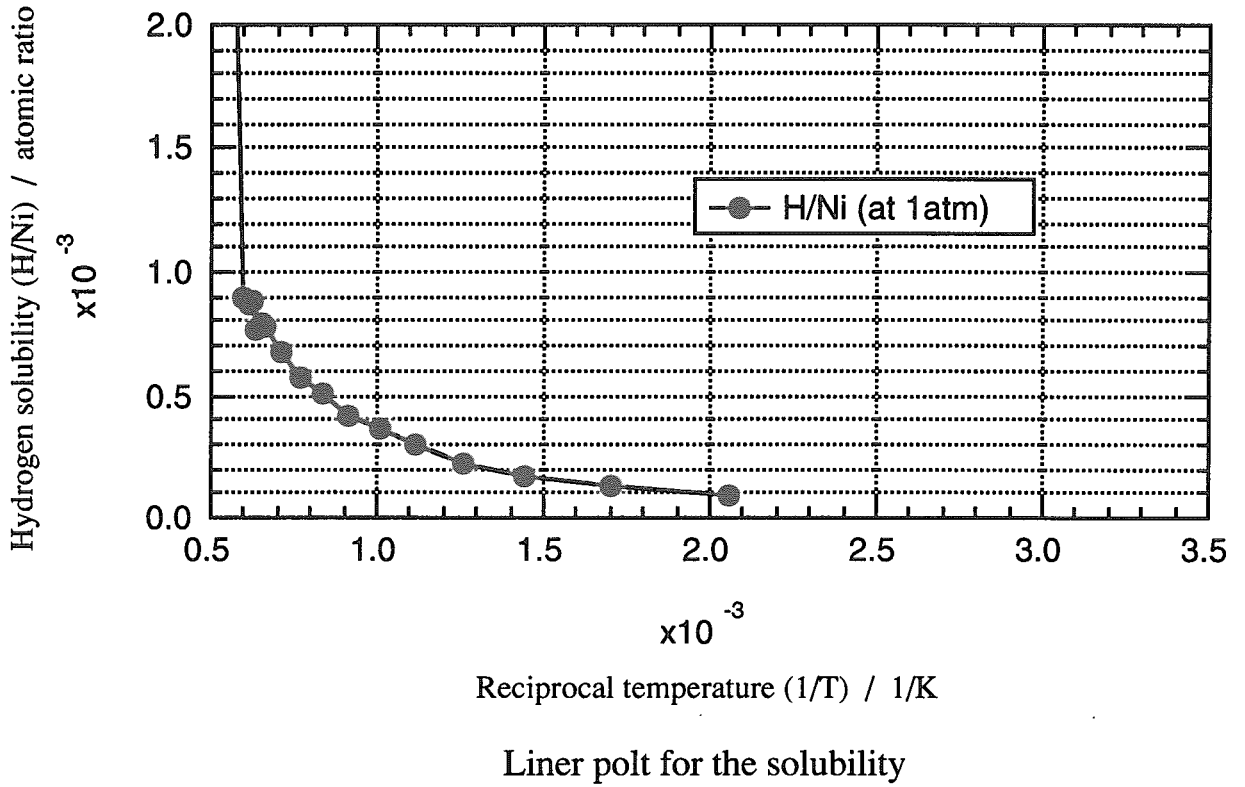


Fig. 2.18 Phase diagram for Ni-H system

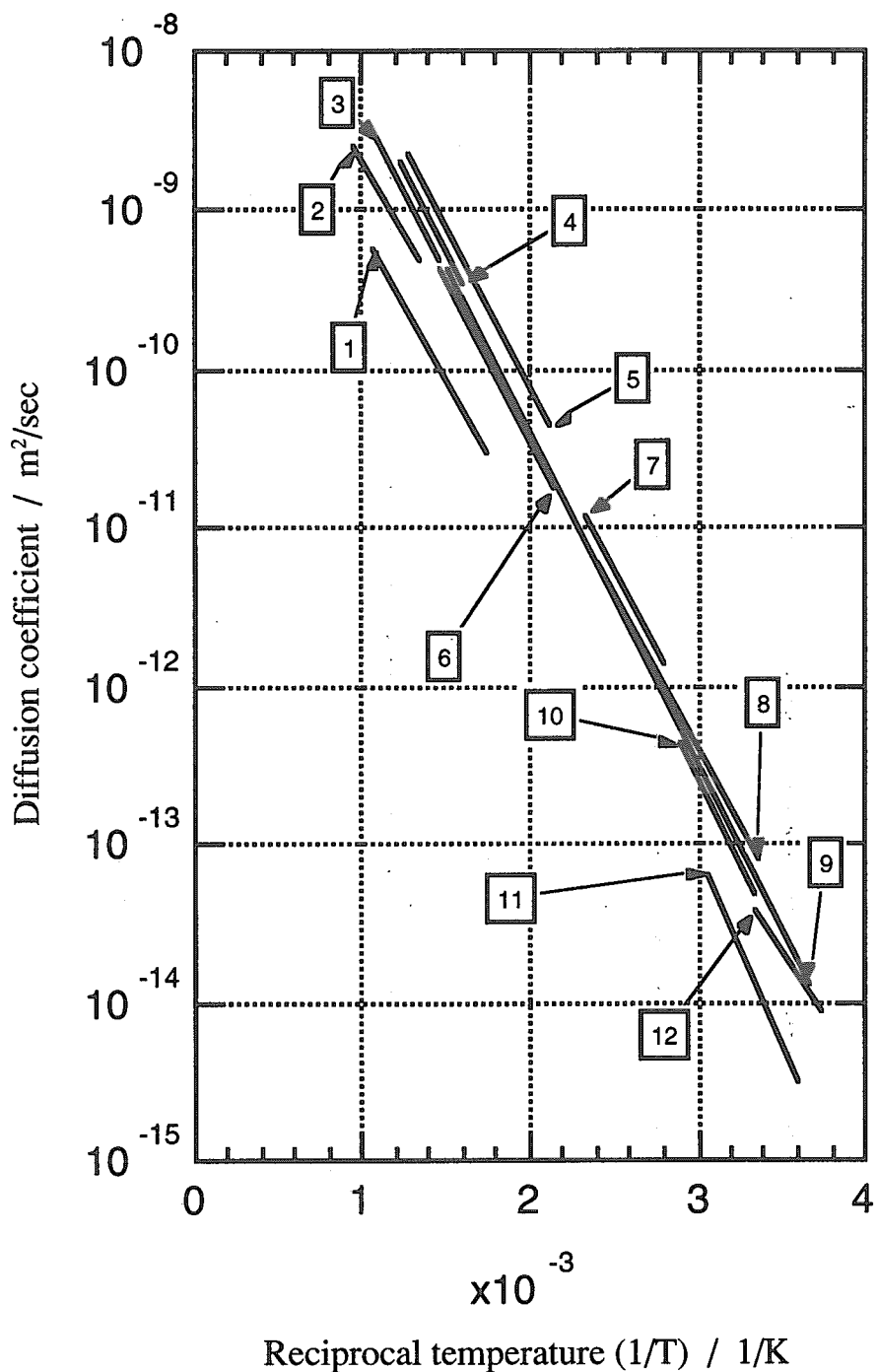


Fig. 2.19 Diffusion coefficient of H in Ni

Table 2.4 Summary of the activation energy for the diffusion in Ni

No.	$D_0$ (m <sup>2</sup> /sec)	Activation energy for the diffusion (kJ/mol)
1	$5.61 \times 10^{-8}$	36
2	$1.51 \times 10^{-7}$	36
3	$5.74 \times 10^{-7}$	41
4	$8.69 \times 10^{-7}$	41
5	$8.32 \times 10^{-7}$	39
6	$5.00 \times 10^{-7}$	40
7	$6.38 \times 10^{-7}$	39
8	$4.10 \times 10^{-7}$	38
9	$4.19 \times 10^{-7}$	38
10	$6.40 \times 10^{-7}$	41
11	$2.15 \times 10^{-6}$	47
12	$1.83 \times 10^{-8}$	32

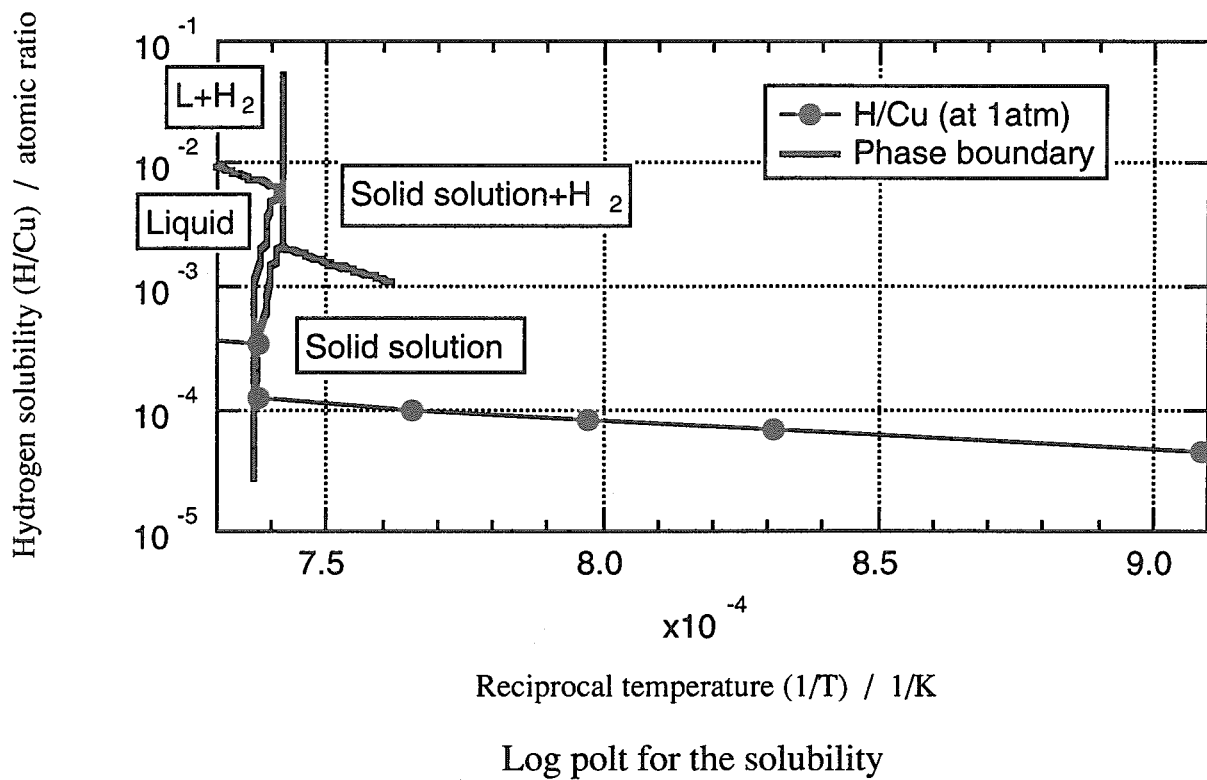


Fig. 2.20 Phase diagram for Cu-H system

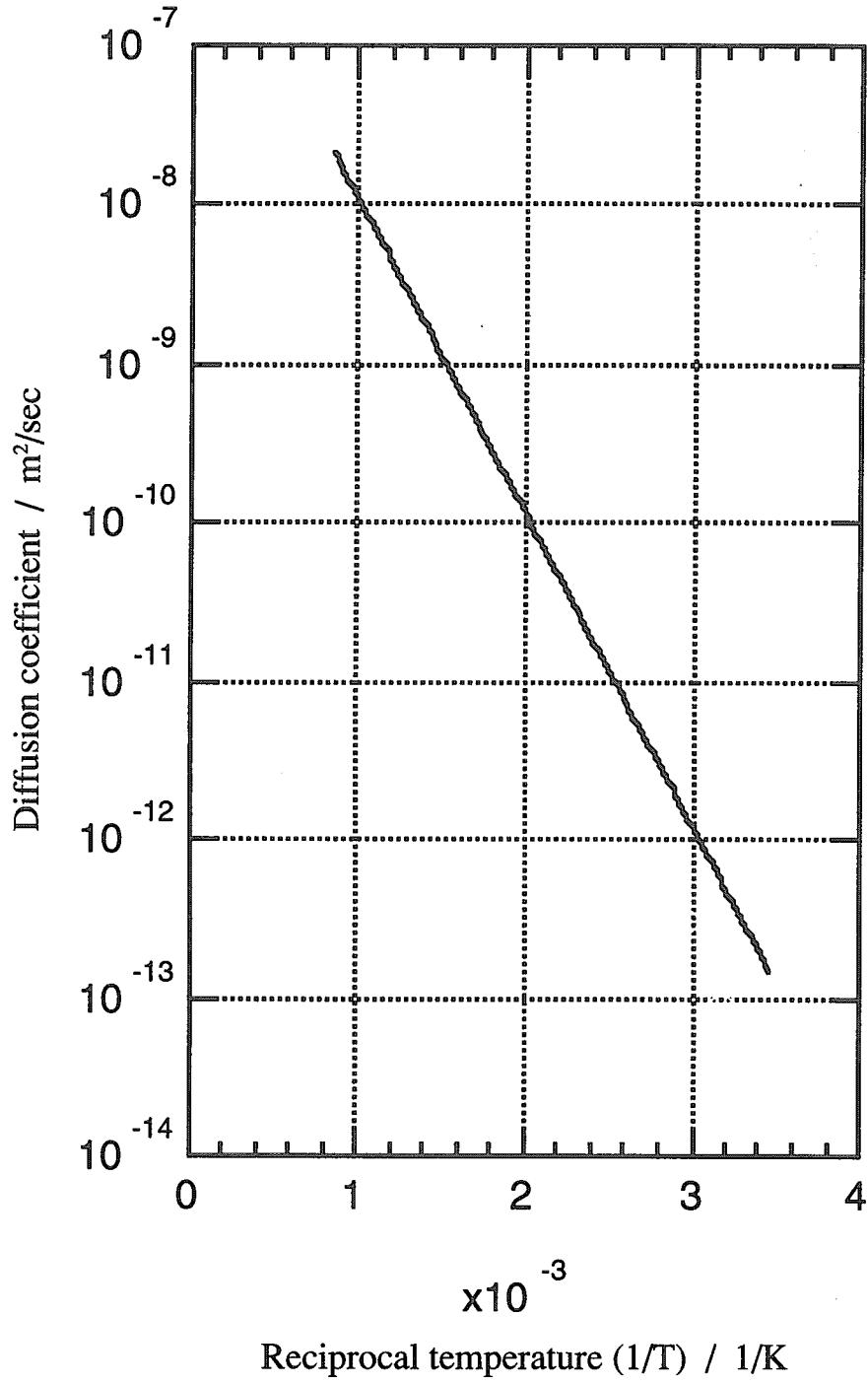


Fig. 2.21 Diffusion coefficient of H in Cu

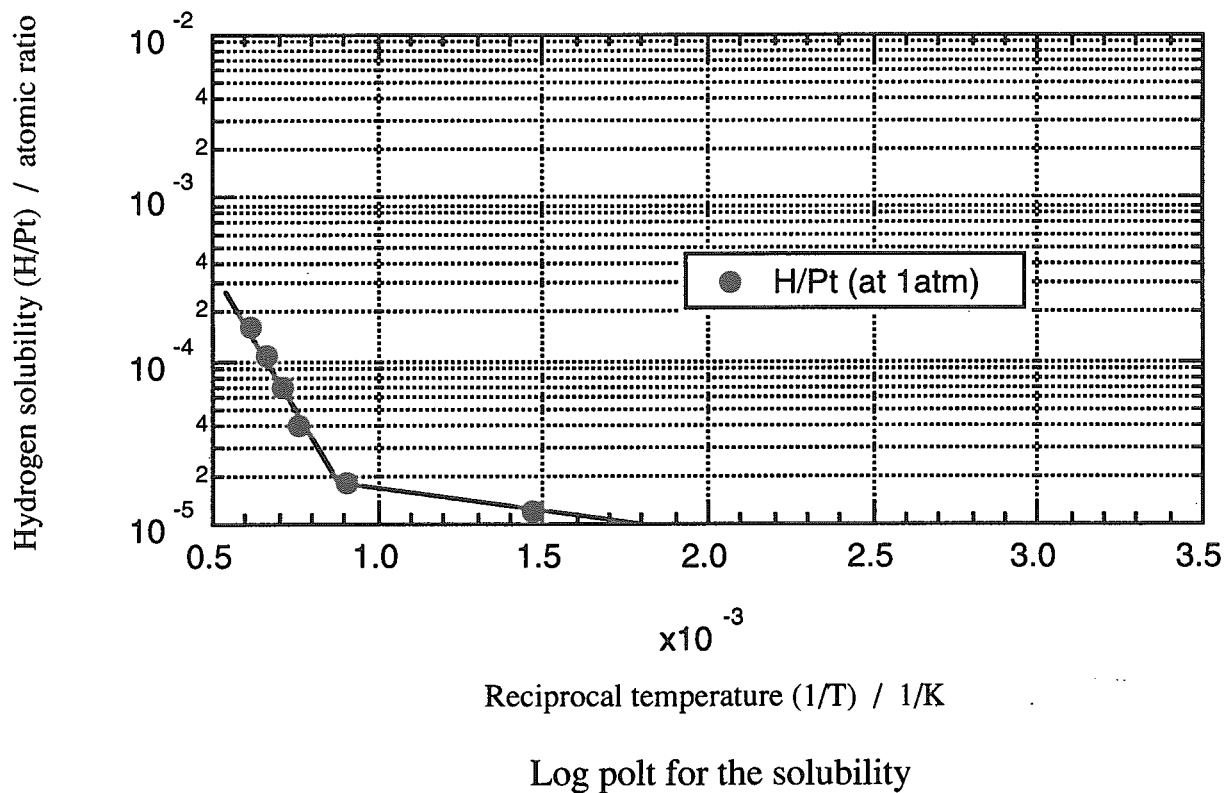
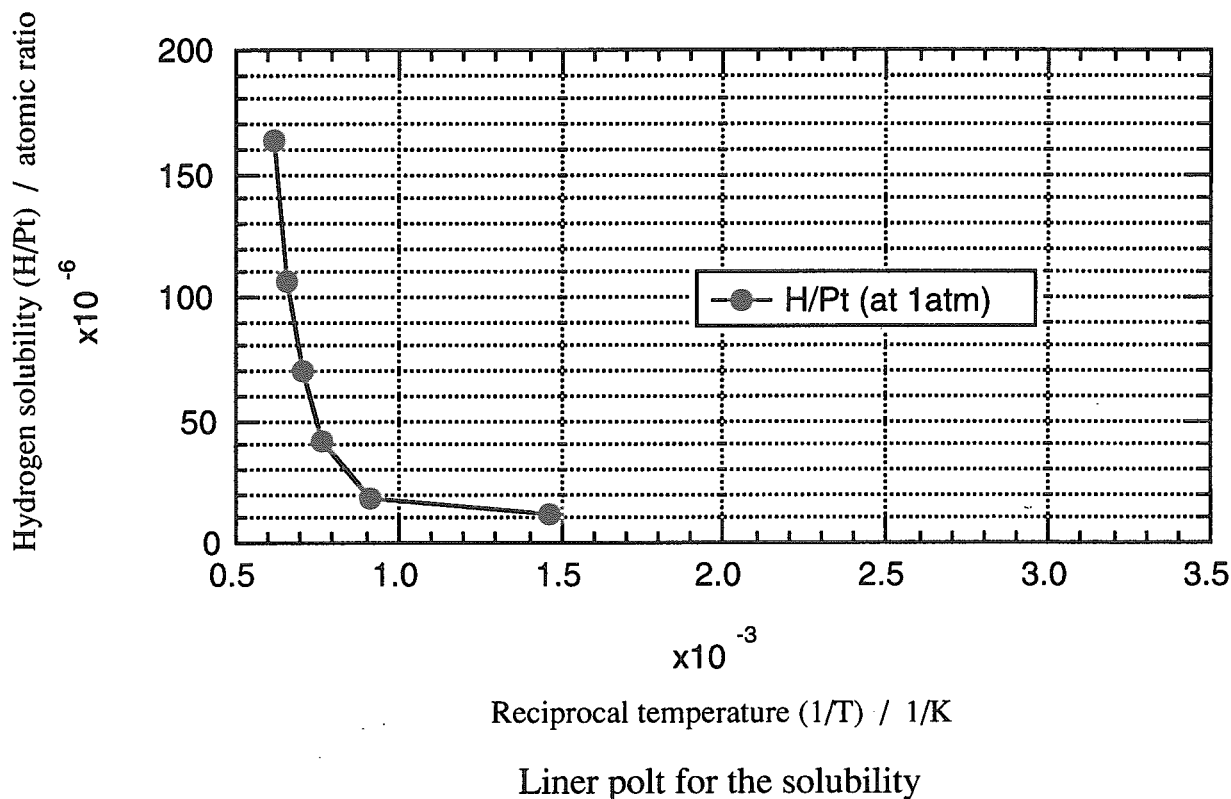


Fig. 2.22 Phase diagram for Pt-H system

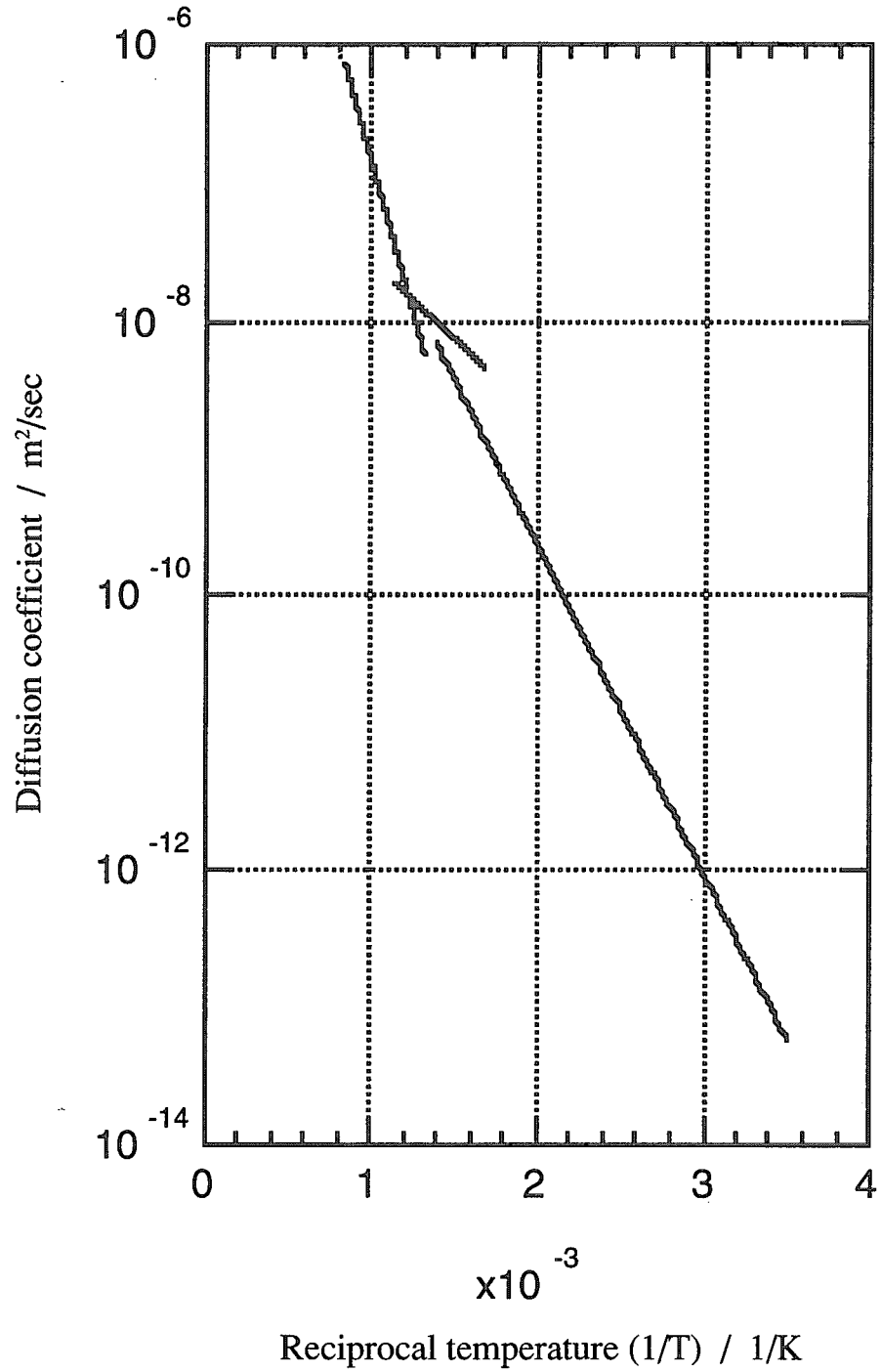
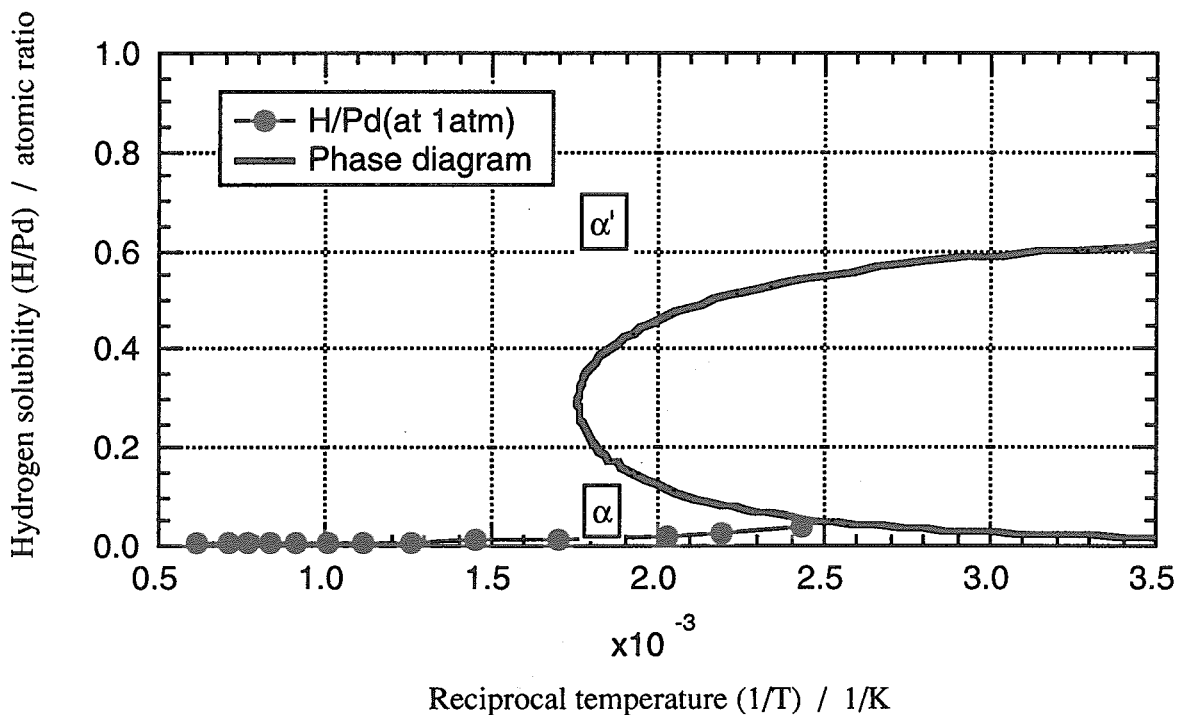
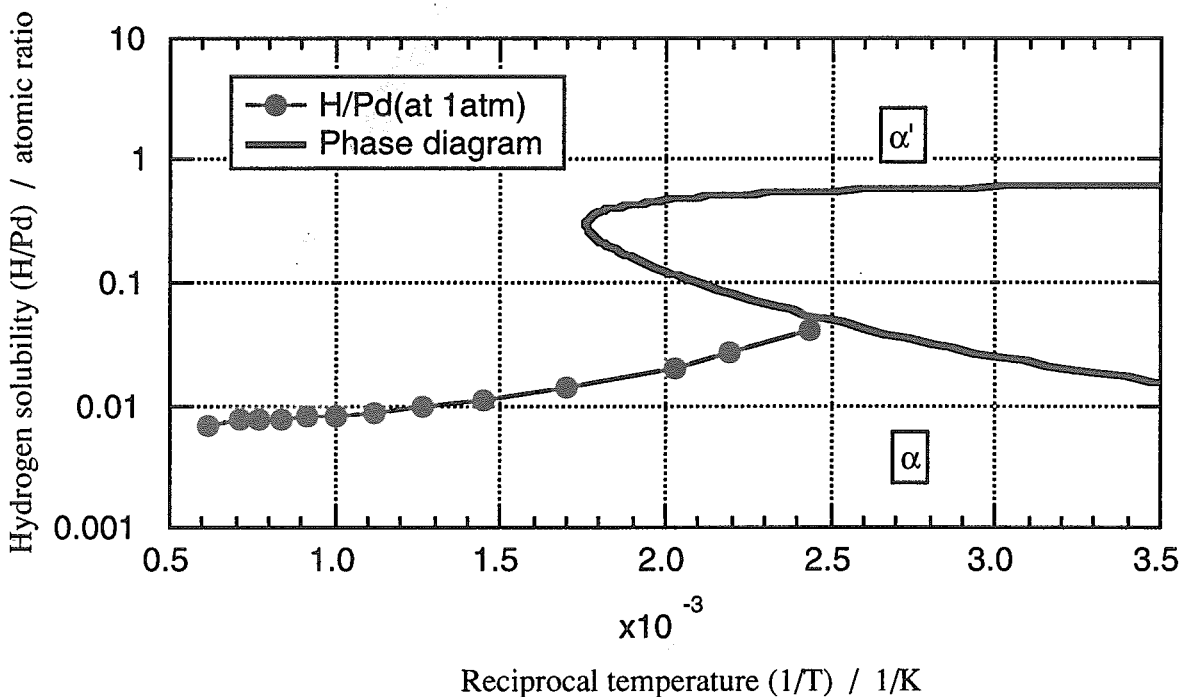


Fig. 2.23 Diffusion coefficient of H in Pt





Liner plot for the solubility



Log plot for the solubility

Fig. 2.24 Phase diagram for Pd-H system

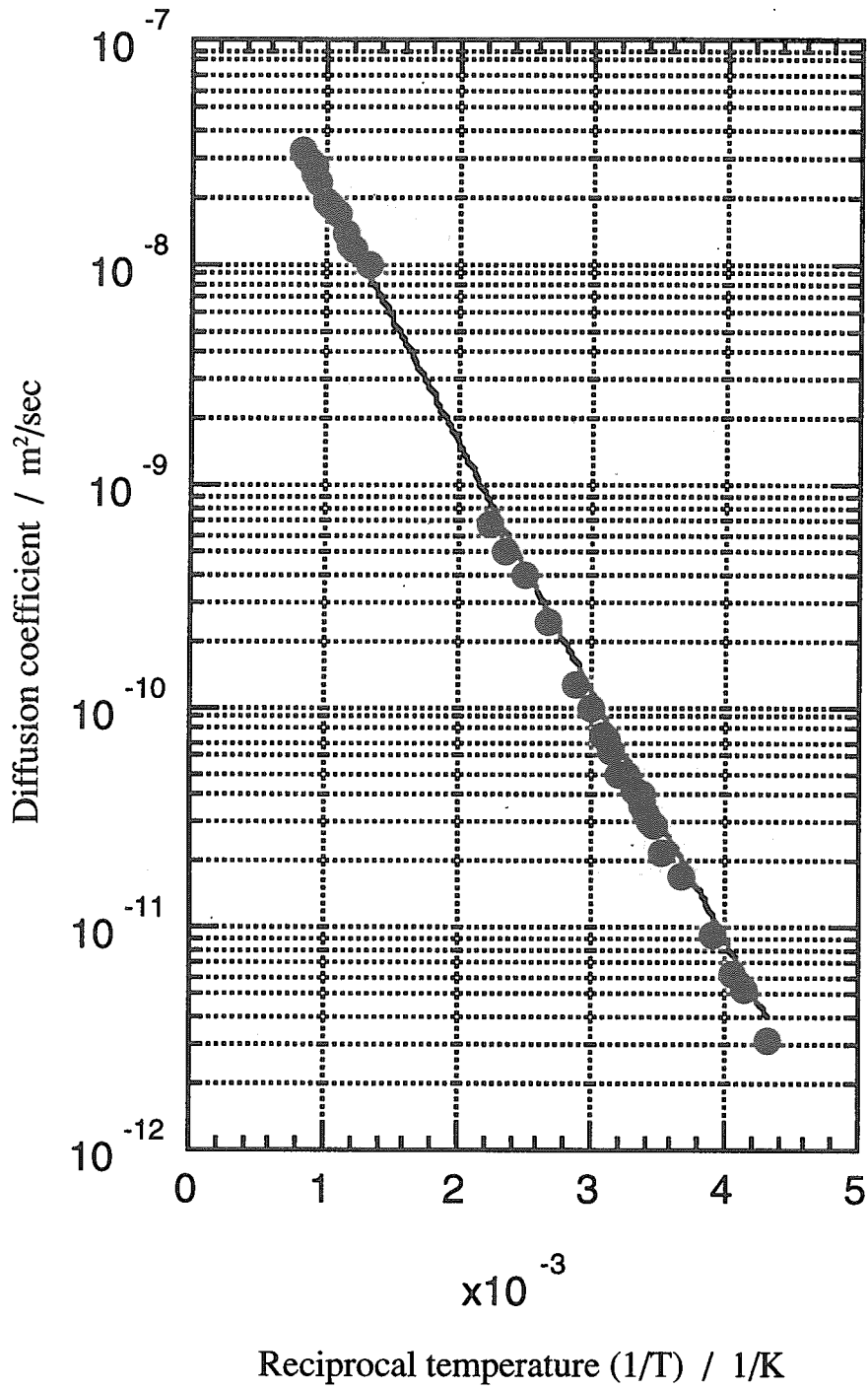


Fig. 2.25 Diffusion coefficient of H in Pd

### 3. 金属材料間の水素の溶解・吸蔵挙動の比較評価

#### 3.1 結晶構造による水素の溶解・拡散挙動の基本的な違い

金属中への水素の溶解挙動の観点から、ZrおよびTiのような稠密六方晶の金属は、水素化物の生成領域が高温領域（約900℃）まで広がっており、常圧1atmでは、これらの金属の殆ど全てが、水素と化学反応を起こして水素化物を生成する。一方、Nb、Ta、V等の体心立方晶の金属における水素化物の生成は、低温領域（200℃以下）に限定されているが、低温でも多量の水素が固溶状態として存在できる。また、面心立方晶金属の多くは、数百atm以上の高圧条件で、水素化物を生成することが知られているが、常圧付近では、水素はSievert則の圧力に依存した固溶状態にある。

金属中の水素の固溶量に注目して、Fig. 3.1に、主な金属中の水素の固溶限だけを抽出して示し、各金属との間で比較した。水素の固溶量について、体心立方晶金属であるNbやVの方が、稠密六方晶金属のZrやTiと比較して、固溶限が、かなり大きいことが分かった。面心立方晶金属では、一般的に吸熱吸蔵型であるため、固溶度は、水素圧に依存して増加するが、水素圧1atmの条件下では、固溶限は、他の結晶構造の金属と比較して最も小さい。

次に、Table.3.1に、固溶限に対しての活性化エネルギーの解析結果を示す。それらに値は、結晶構造の異なる金属材料間においても、Nbについては、やや低い値を示しているが、広範囲の温度領域で大きく異なることが明らかとなった。

金属中への水素の溶解熱のこれまでの解析値を約400℃以上を対象として、Table 3.2にまとめて示した。ここで、Table中の負の符号は、発熱を意味している。溶解熱は、結晶構造によって、その絶対値に大きな違いがある。稠密六方晶金属では、-70～-50 kJ/mol程度（Hf：約-22 kJ/mol）、体心立方晶金属では、-50～-30 kJ/mol程度（Cr：約47kJ/mol、Fe：約32kJ/mol）、面心立方晶金属では、10～30 kJ/mol程度（Pt：約78 kJ/mol、Pd：約-10kJ/mol）の範囲にある。溶解による発熱量の絶対値は、傾向として、稠密六方晶金属が、最も大きいことが分かった。

これらの金属の水素の拡散のデータは、吸着・放出測定法、薄膜透過測定法、深さ方向水素濃度分析法等によって与えられている。これらの測定方法は、金属の表面状態や不純物等に影響を受けやすく、特にデータ量の多いFe-H系について、その影響が顕著に出ている[28-31]。

また、Fig.3.2に示すように、実用温度における拡散係数は、稠密六方晶金属の場合、他の結晶構造の金属と比較して遅く、体心立方晶金属に対しては100倍程度小さく、面心立方晶金属に対しては10倍程度小さい。

拡散のための活性化エネルギーを解析値をTable 3.3にまとめて示す。複数の拡散係数が示されている金属については、平均的な値で示している。活性化エネルギーは、100～800℃程度の温度領域を対象として、面心立方晶金属では20～50 kJ/mol程度、稠密六方晶金属では30～50 kJ/mol程度、体心立方晶金属では、W・Feを除けば、10～20 kJ/mol程度の範囲にある。体心立方晶金属の活性化エネルギーは、他の2つと比べて1/3～1/2小さい値を示していることから、拡散が速く、熱平衡化し易い。

拡散係数について、各実験データ間で良い一致を示している体心立方晶金属（Nb、Ta、V）を対

象に、溶解度曲線との関係を調べてみた。Fig. 3.3 ~ Fig. 3.5 に状態図、水素圧 1atm での溶解度曲線および拡散係数をプロットした。3種類の金属すべてにおいて、溶解度の減少傾向が変化する温度と、拡散係数の勾配が変化する温度との間に、極めて明瞭な相関が見られることが確認できる。

次に、Fig. 3.6 に示すように、拡散度と溶解度との関係について解析を行った。図中では、温度領域を溶解度および拡散度の傾向が変わる温度において、高温側と中温側のように区分けして評価を行った。各データは、両対数グラフにおいて、ほぼ完全な直線関係にあり、次式でフィットすることができる。

	高温側	中温側
○ V-H 系	$D = 8.0 \times 10^{-9} S^{-0.32}$	$D = 3.0 \times 10^{-9} S^{-2.55}$
○ Nb-H 系	$D = 9.0 \times 10^{-9} S^{-0.27}$	$D = 2.0 \times 10^{-9} S^{-3.22}$
○ Ta-H 系	$D = 4.0 \times 10^{-9} S^{-0.45}$	$D = 1.0 \times 10^{-9} S^{-1.55}$

これら3つの系の中で、Ta-H系が、やや低方向に外れている。また、これらの指数を比較すると、ほぼ次のような関係にある。

高温側	中温側
○ V : Nb : Ta = 1 : 1 : 1.5	V : Nb : Ta = 2 : 2 : 1

中温側では、温度増加に伴い溶解度が減少していくとNbとV中の水素の拡散係数は、Taのそれと比べて、2乗の割合で大きくなる。ところが、高温側では、Ta中の水素の拡散係数は、NbとVのそれと比べて、1.5乗の割合で大きくなる関係にあることが分かった。

### 3.2 発熱吸蔵を示す水素化物生成型金属の実用上の課題

上で述べたように、水素の吸蔵に伴う材質変化には、金属自体の結晶学的性質に依存した溶解・拡散等の基本的特性の違いが大きく影響している。発熱吸蔵型金属では、熱力学的安定性の高い水素化合物が中低温側で形成するので、見掛けの活性化エネルギーが負の活性化エネルギーを示し、低温側程、溶解度が大きくなる。しかし、前述のように、この場合にも、溶解度の中には、水素化合物の形成とエントロピー支配の熱平衡反応による固溶部分の双方が含まれている。前述の熱力学的平衡図からの解析結果で得た真の固溶度は、吸熱吸蔵型のもと同様の温度依存性を持ち、エントロピー支配の固溶化反応が結晶構造の異なる金属材料間でも同一であり、その活性化エネルギーは全温度域で大きく異ならないことが判明した (Table 3.1)。この発熱吸蔵を示すTi、Zr等の稠密六方晶、V、Nb、Taの体心立方晶等のリフラクトリー金属は、格子間位置の侵入サイトの空隙が大きく、数が多いことから、転位等の格子欠陥との相互作用も、吸熱吸蔵型の金属と大きく異なっている。体心立方晶金属と比較して、稠密六方晶金属では、中低温側の実用温度における固

溶度が小さくなるので、水素化合物の析出のほかに、転位等の格子欠陥と水素の相互作用も大きい。高密度の転位では、水素化合物の再配向が観察されており、水素化合物形成に近い高濃度の水素が転位にトラップされることが明らかにされている。また、水素脆性の破面に水素化物の生成状況が見られない場合も多く、水素と転位の相互作用による破壊のための破壊力学的条件の低下が、水素脆性の大きな要因と考えられる。当該観点では、水素化物の形成能が高く、水素の固溶度の低い稠密六方晶金属材料が、水素脆性に対する抵抗性が低いといえる。

### 3.3 吸熱吸蔵を示す金属の実用上の課題

殆どの面心立方晶金属の水素の溶解度は、水素分圧及び温度に依存したエントロピー支配の統計熱力学的平衡反応を示す。しかし、Pd等の一部の金属を除いて、水素の固溶度は、前述の発熱吸蔵型の金属と比較して高くない。これは、面心立方晶の結晶構造と密接に関係している。高い水素分圧条件では、水素化物を形成しないが、転位等の格子欠陥にトラップされて溶解する傾向を有している。逆の見方をすると、限界固溶度以上の水素は、自ら転位等の格子欠陥を造って安定化する。この傾向の観察例として、水素雰囲気中での応力場の変形では、一桁以上高い転位の増殖を示すことが知られている。中低温の水素の溶解挙動では、前述の発熱吸蔵型の水素化物生成の代わりに、転位等の格子欠陥へのトラップを考慮すると説明しやすい。化学反応的には、いずれも発熱吸蔵であり、低温側ほど生じ易い。しかし、これには高い応力場が必要であり、水素脆性に対する抵抗性は、発熱吸蔵よりも高いといえる。準安定オーステナイトステンレス鋼のような面心立方晶自体が熱力学的に不安定な場合には、貫粒割れ型の水素脆性を示す。これは、本質的に変形挙動が、プレナー型の粗大すべりを生じやすいことから、転位-水素の相互作用の影響を受けやすいものと推察される。オーステナイト相安定性の高いニッケル基合金では、変形挙動における転位はタンゲル状であり、長領域にわたるすべりが生じにくい。この場合の水素脆性では、水素のシンクサイトとなる結晶粒界の特性に依存したボイドの生成が重要となる。特に、水素と親和力のある酸素、炭素等との化学的相互作用に支配されると考えられる。このような観点から、高純度溶解技術による上述の不純物除去が水素脆性の抑制の観点から重要となる。

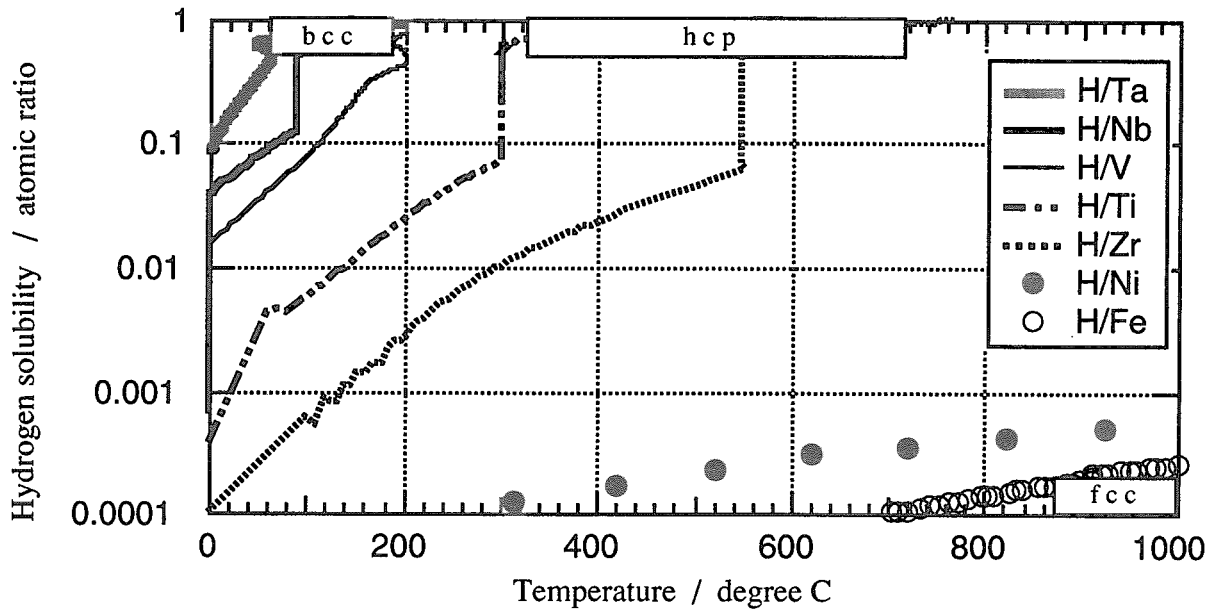


Fig.3.1 Comparison concerning solid solubility limit of hydrogen among representative metals

Table 3.1 Comparison concerning activation energy of solid solubility limit among representative metals

Crystal structure	Element	Activation energy (kJ/mol)
hcp	Zr	28
	Ti	25
bcc	Nb	12
	Ta	20
	V	20
	Fe	28
fcc	Ni	32

Table. 3.2 Summary of the activation energy for the solubility

Crystal structure	Element	Activation energy for the solubility (kJ/mol)
hcp	Zr	-74
	Ti	-48
	Hf	-22
bcc	Nb	-52
	Ta	-36
	V	-34
	Cr	47
	Fe	32
fcc	Ni	19
	Cu	38
	Pt	77
	Pd	-6

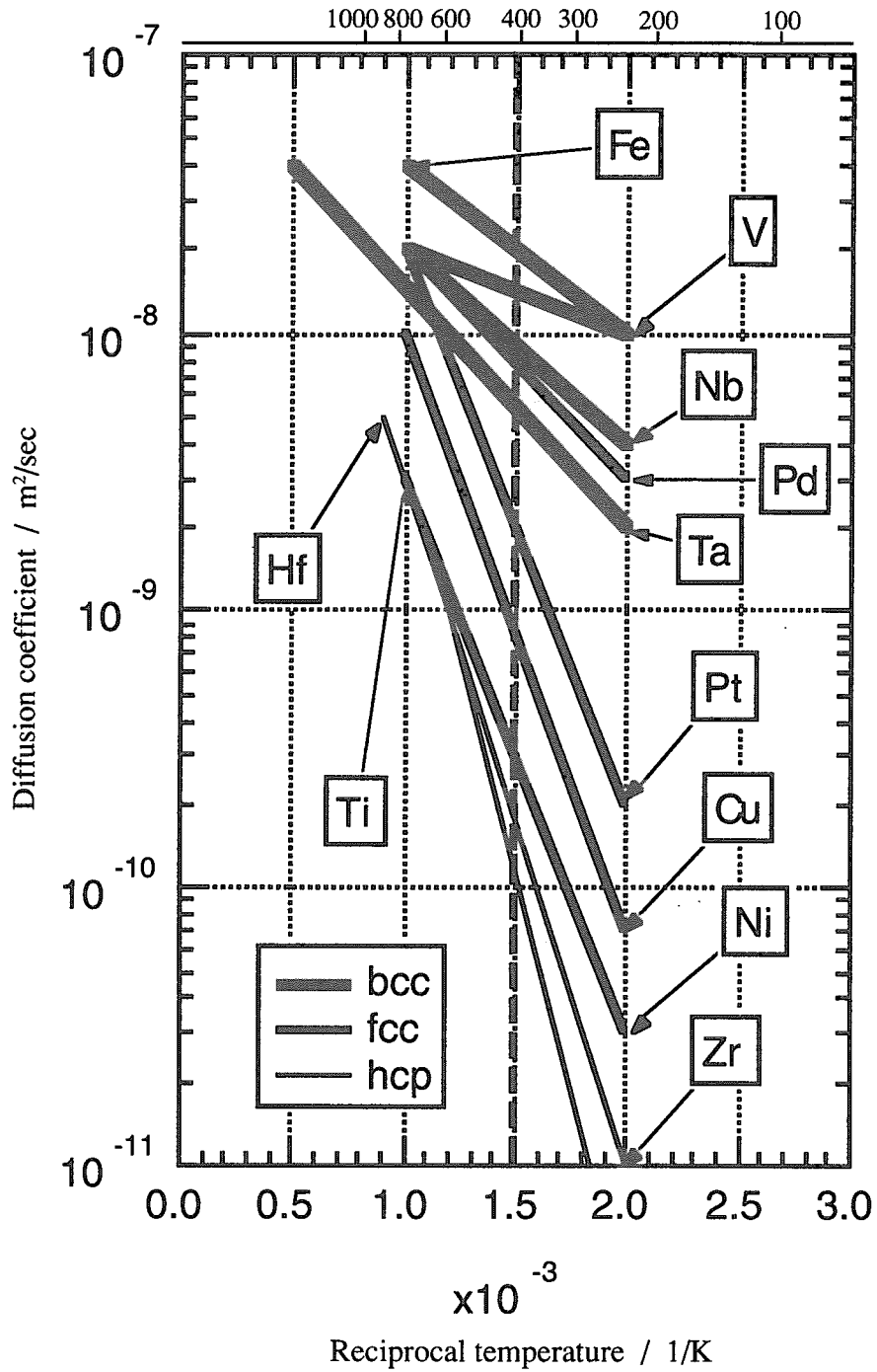


Fig. 3.2 The Comparison of hydrogen diffusion coefficient of complete crystals among hcp,bcc and fcc metals



Table 3.3 Summary of the activation energy for the diffusion

Crystal structure	Element	Activation energy for the diffusion (kJ/mol)
hcp	Zr	37
	Ti	54
	Hf	47
bcc	Nb	14
	Ta	16
	V	11
	W	32
	Mo	10
	Fe	40
fcc	Ni	39
	Cu	39
	Pt	46
	Pd	21

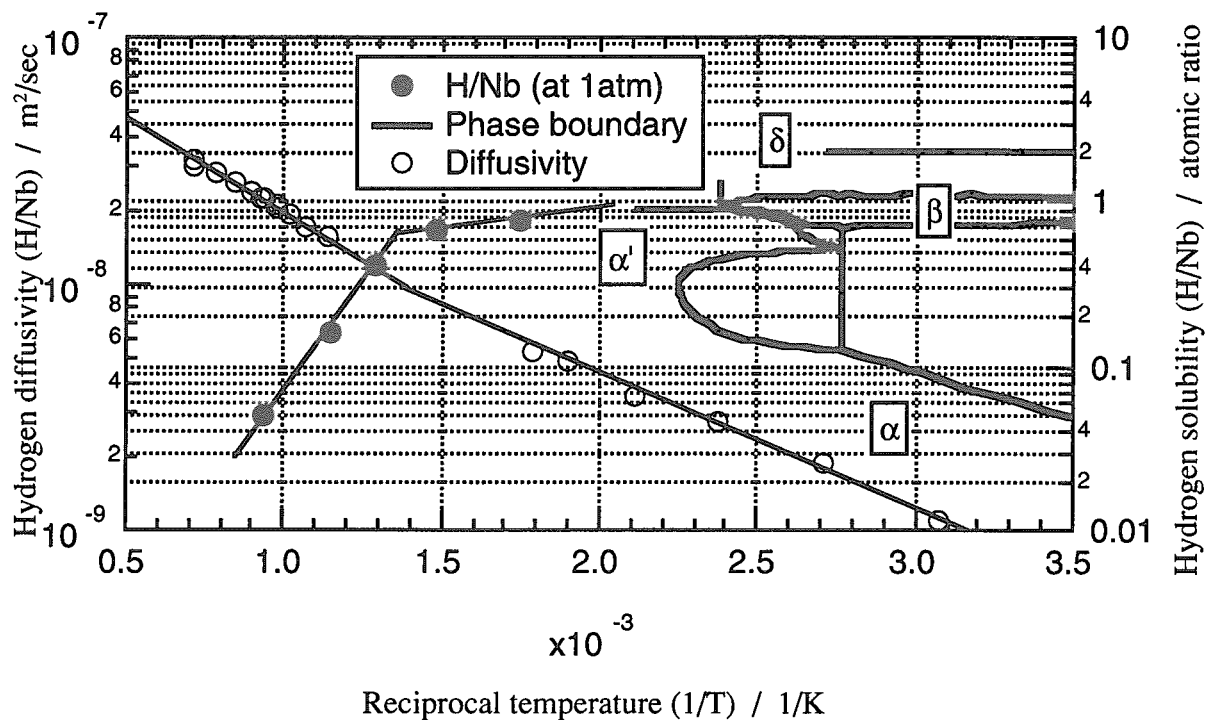


Fig. 3.3 Phase diagram with hydrogen solubility and diffusivity for Nb-H system

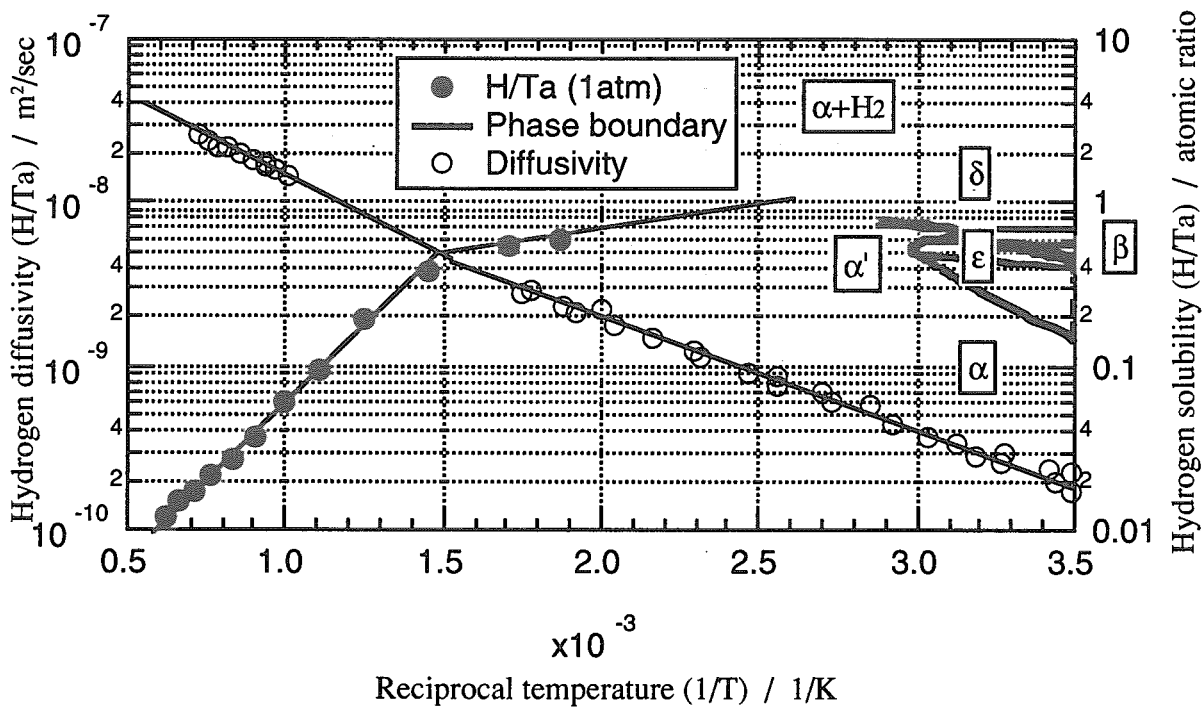


Fig.3.4 Phase diagram with hydrogen solubility and diffusivity for Ta-H system

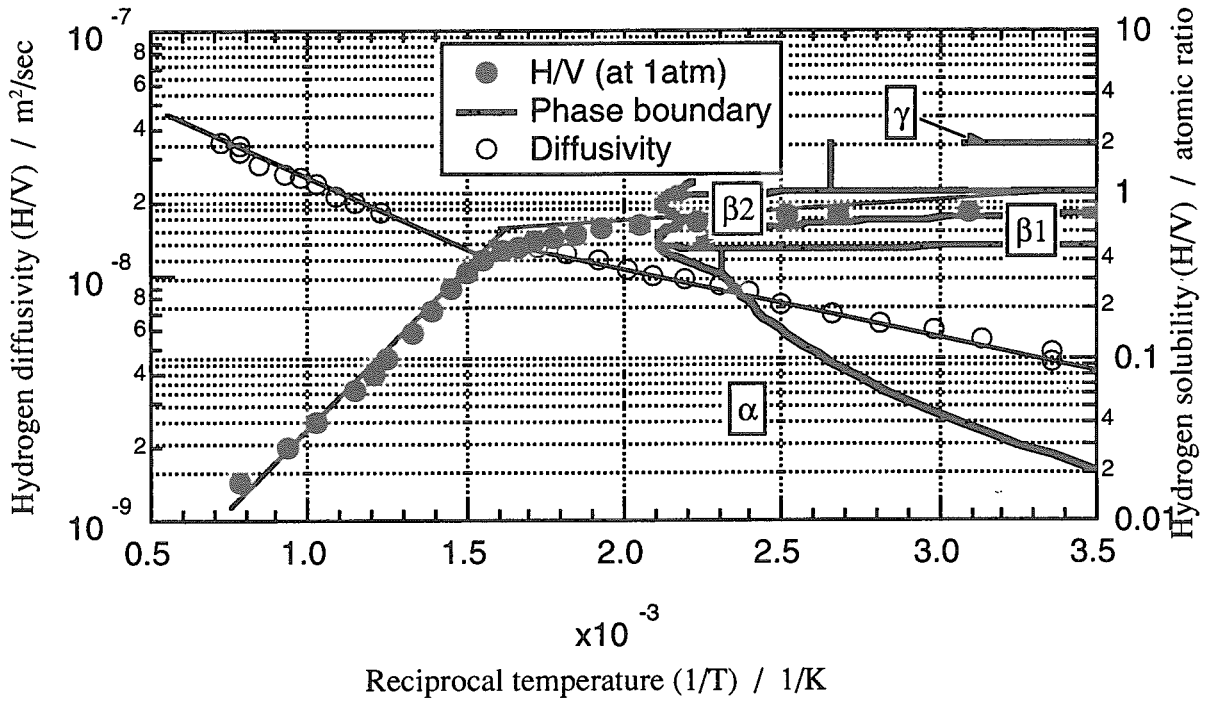


Fig. 3.5 Phase diagram with hydrogen solubility and diffusivity for V-H system

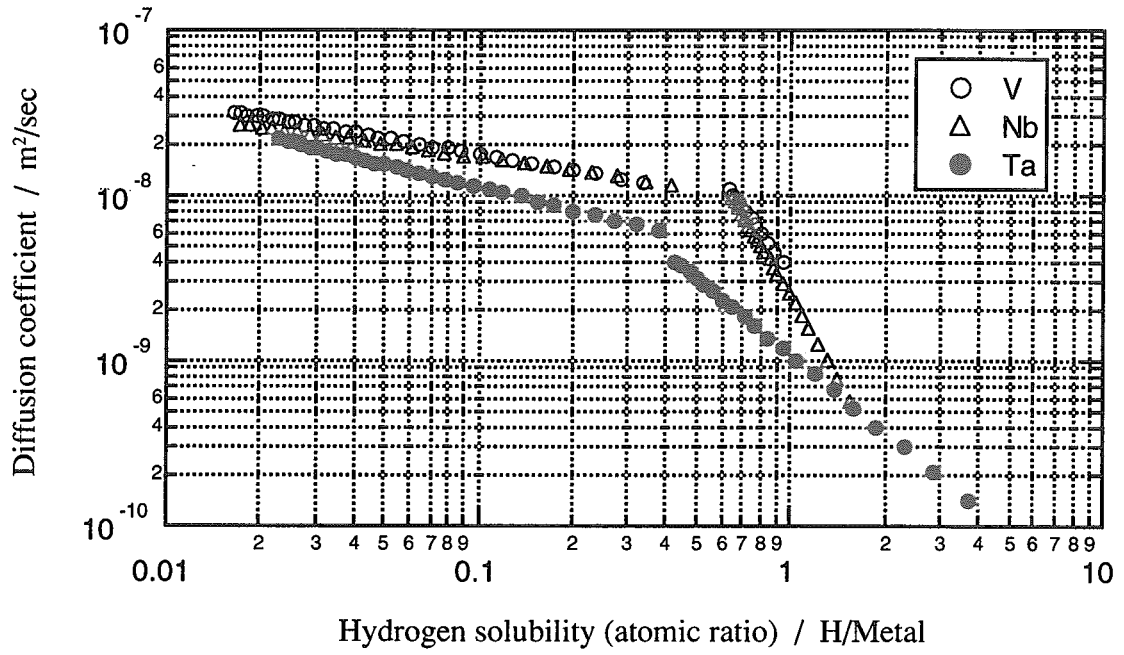


Fig. 3.6 Relationship between hydrogen solubility (solid solubility) and the diffusion coefficient on metal-hydrogen systems of Nb-H, Ta-H and V-H

## 4. 結 言

金属-水素相互作用が重要となる発電炉の被覆管を念頭に、実用温度における代表的な金属材料と水素の相互作用の基礎解析を、特に結晶構造に着目して実施した。金属-水素の熱力学的特性は、水素化物を形成する発熱吸蔵型とエントロピー支配の吸熱反応の溶解度平衡を示す熱平衡反応型の双方の形式がある。今回の解析結果から、これらの違いは、水素化物の熱力学的安定性に依存しており、それが不安定なものは見掛け上、低温でも、熱平衡反応型吸蔵だけを示す。しかし、いずれの金属も均一溶解度（固溶度）は、水素化物生成域の如何に依らず、全温度域で結晶構造に依存した同程度の活性化エネルギーを持つアレニウス依存性を示すことが明らかとなった。稠密六方晶を有するZr合金やTi合金等の場合には、金属中の固溶度が温度低下と共に急激に低下して、著しく小さくなり、水素化物析出が生じるので、低濃度水素でも水素脆性が重要な課題となる。

一方、Nb等の体心立方晶金属の場合には、金属中の水素の固溶度が低温でも非常に大きく、水素化物生成による脆化の可能性が低い。但し、酸素や炭素等の他の不純物による相互作用が大きいので、金属の純度によっては、それらの不純物と水素の相互作用により、体心立方晶金属特有の粒界脆化が生じる可能性がある。一方、拡散係数と溶解度が共に大きいので、水素の引抜き効果が期待できる。また、面心立方晶金属のオーステナイトステンレス鋼やFe,Ni系合金等の金属材料では、上述の金属の中間的な性質を有するので、組成や温度及び水素ポテンシャル等を考慮した詳細な評価が必要である。

現在、実炉の炉内構造物用金属として、一般的に耐食性に優れているとして使用されているジルコニウム合金は、水素脆化が大きな短所であり、結晶学的異方性も大きなことから、製造技術的に結晶配向性の制御等の高度なものが要求されており、材料技術的制約が大きい。一方、体心立方晶系のリフラクトリー金属では、従来の溶解技術では不純物の制御が困難であったために、水素脆化に対する抵抗性以前の素材自体の課題が大きかった。しかし、近年の電子ビーム溶解等の超高純度化技術により、健全性の優れた鋼塊の製造技術が確立されてきている。ニオブ等は、実用温度における水素の固溶度、拡散速度が共に大きく、素材の超高純度化が図れば、水素脆化に対する抵抗性も高い実用材料が得られる可能性が大きい。

## 謝 辞

本論文をまとめるにあたり、耐食材料研究グループの濱田 省三氏、井岡 郁夫氏、深谷 清氏に貴重な御指導を受けることができ、感謝いたします。また、研究を遂行するにあたり、日頃からの相談の窓口となっておりました科学技術振興事業団の関根 仁氏ならびに科学技術特別研究員事務局の土井 小夜子さん、加藤 ルリ子さんに心から御礼申し上げます。

## 参考文献

- [1]T. B. Massalski et al, “Binary Alloy Phase Diagrams” , Second Edition Vol. 1, 2 and 3.
- [2]M. Hansen et al, “Constitution of Binary Alloys” , Second Edition, Materials Science and Engineering Series, McGraw-Hill Book Company, 1958.
- [3]F. A. Shunk, “Constitution of Binary Alloys” , Second Supplement, Materials Science and Engineering Series, McGraw-Hill Book Company.
- [4]W. M. Mueller, J. P. Blackledge, and G. G. Libowitz, “Metal Hydrides” , Academic press, New York and London, 1968.
- [5]G. Alefeld and J. Volkl, “Hydrogen in Metals I” , Topics in Applied Physics, Vol. 28.
- [6]G. Alefeld and J. Volkl, “Hydrogen in Metals II” , Topics in Applied Physics, Vol. 29.
- [7]沼倉 宏, “チタン、ジルコニウム、ハフニウム中の水素の挙動と水素化物形成” , 第 31 巻, 第 6 号, 日本金属学会会報, (1992), 525-534.
- [8]O. Madelung et al, “Diffusion in Solid Metals and Alloys” , Landolt-Bornstein, New Series, Group III, Vol. 26.
- [9]F.M.Mazzolai, J.Ryll-Nardzewski, *J. Less Common Met.* 49, page 323, 1976.
- [10]M. Someno, *Nihon Kinzoku Gakkaishi (J. Jpn. Inst. Met)*, 24, page 249, 1960.
- [11]C.M. Schwartz, M.W. Mallett, *Trans. Am. Soc. Met.* 46, page 640, 1954.
- [12]M.W. Mallett, W.M. Albrecht, *J. Electrochem. Soc.* 104, page 142, 1957.
- [13]E.A. Gulbransen, K.F. Andrew, *J. Electrochem. Soc.* 101, page 560, 1954.
- [14]D. J. Fisher, “Hydrogen Diffusion in Metals” , A 30-Year Retrospective, Scitec Publications Ltd.
- [15]深井 有, “金属中の水素 I. 状態図と統計熱力学” , 第 24 巻, 第 7 号, 日本金属学会会報, (1985) , 597-670.
- [16]R.J. Wasilewski, G.L. Kehl, *Metallurgia*, 50, page 225, 1954
- [17]H. Kusamichi, H. Yagi, T.Yokawa, T. Noda, *Nihon Kinzoku Gakkaishi (J. Jpn. Inst. Met)*, 20, page 39, 1956.
- [18]W.M. Albrecht, M.W. Mallett, *Trans. Metall. Soc. AIME* 212, page 204, 1958.
- [19]T.P. Papazoglov, M.T. Hepworth, *Trans. Metall. Soc. AIME* 242, page 682, 1968.
- [20]D.L. Johnson, H.G. Nelson, *Metall. Trans.* 4 page 569, 1973.
- [21]E. Brauer, R.Doerr, H. Zuchner, *Z. Phys. Chem. NF* 100, page 109, 1979.
- [22]S. Naito, M. Yamamoto, and T. Hashino, “Solubility and diffusibility of hydrogen and deuterium in  $\alpha$ -hafnium at high temperatures” , *J. Phys. :Condens. Matter* 2 (1990) 1963-1970.
- [23]W.M. Albrecht, W.D. Goode, and M.W. Mallett, “The Niobium-Hydrogen System, *J. Electrochem. Soc.* 106, page 981, 1956.
- [24]江口 豊明, 諸住 正太郎, “高温における V 族遷移金属中の水素の拡散およびそれに及ぼす添加元素の影響” , 日本金属学会誌, 第 38 巻, 第 11 号, (1977), 795-802.

- [25]P. Kofstad and W.E. Wallace, and L.J. Hyvonen, "Thermodynamics of Formation of Tantalum-Hydrogen Solid Solutions from Vapor Pressure Data, *J. Amer. Chem. Soc.* 81, page 5015, 1959.
- [26]P. Kofstad and W.E. Wallace, "Vapor Pressure Studies of the Vanadium-Hydrogen System and Thermodynamics of Formation of Vanadium-Hydrogen Solid Solutions" , *J. Amer. Chem. Soc.* 81, page 5091, 1959.
- [27]江口 豊明, 諸住 正太郎, "モリブデンのモリブデン合金の水素溶解度", 日本金属学会誌, 第38巻, 第11号, (1977), 1016-1025.
- [28]K.Kiuchi and R.B.McLellan, "The solubility and diffusibility of hydrogen in well-annealed and deformed iron" , *Acta metall.*, Vol.31, No.7, 961-984, 1983.
- [29]K.Kiuchi and R.B.McLellan, "The effect of surface contamination on the measured hydrogen solubilities of metals" , *Journal of the Less-Common Metals*, Vol.95, (1983), 283-292.
- [30]木内 清, 末高 治, 下平 三郎, "鉄族金属高温酸化物の準安定相の特徴", 耐熱金属材料第123委員会研究報告, Vol.24, No.3:第4・5分科会, 459-473.
- [31]木内 清, 下平 三郎, "鉄族金属の高温酸化が Wagner のモデルと一致しない原因", 耐熱金属材料第123委員会研究報告, Vol.24, No.3:第4・5分科会, 475-492.ogy, Academic press, New, 1975.

This is a blank page.



# 国際単位系 (SI) と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分, 時, 日	min, h, d
度, 分, 秒	°, ', "
リットル	l, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

1 eV=1.60218×10<sup>-19</sup>J  
1 u=1.66054×10<sup>-27</sup>kg

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 <sup>18</sup>	エクサ	E
10 <sup>15</sup>	ペタ	P
10 <sup>12</sup>	テラ	T
10 <sup>9</sup>	ギガ	G
10 <sup>6</sup>	メガ	M
10 <sup>3</sup>	キロ	k
10 <sup>2</sup>	ヘクト	h
10 <sup>1</sup>	デカ	da
10 <sup>-1</sup>	デシ	d
10 <sup>-2</sup>	センチ	c
10 <sup>-3</sup>	ミリ	m
10 <sup>-6</sup>	マイクロ	μ
10 <sup>-9</sup>	ナノ	n
10 <sup>-12</sup>	ピコ	p
10 <sup>-15</sup>	フェムト	f
10 <sup>-18</sup>	アト	a

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s <sup>-1</sup>
力	ニュートン	N	m·kg/s <sup>2</sup>
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m <sup>2</sup>
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N·m
工率, 放射束	ワット	W	J/s
電気量, 電荷	クーロン	C	A·s
電位, 電圧, 起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラド	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンズ	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m <sup>2</sup>
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光束	ルーメン	lm	cd·sr
照射	ルクス	lx	lm/m <sup>2</sup>
放射	ベクレル	Bq	s <sup>-1</sup>
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量等量	シーベルト	Sv	J/kg

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オングストローム	Å
バ	b
バル	bar
ガリ	Gal
キュリー	Ci
レントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

1 Å=0.1nm=10<sup>-10</sup>m  
1 b=100fm<sup>2</sup>=10<sup>-28</sup>m<sup>2</sup>  
1 bar=0.1MPa=10<sup>5</sup>Pa  
1 Gal=1cm/s<sup>2</sup>=10<sup>-2</sup>m/s<sup>2</sup>  
1 Ci=3.7×10<sup>10</sup>Bq  
1 R=2.58×10<sup>-4</sup>C/kg  
1 rad=1cGy=10<sup>-2</sup>Gy  
1 rem=1cSv=10<sup>-2</sup>Sv

(注)

- 表1-5は「国際単位系」第5版, 国際度量衡局1985年刊行による。ただし, 1eVおよび1uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里, ノット, アール, ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは, JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令では bar, barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

## 換算表

力	N(=10 <sup>5</sup> dyn)	kgf	lbf
1		0.101972	0.224809
9.80665		1	2.20462
4.44822		0.453592	1

粘度 1Pa·s(N·s/m<sup>2</sup>)=10P(ポアズ)(g/(cm·s))

動粘度 1m<sup>2</sup>/s=10<sup>4</sup>St(ストークス)(cm<sup>2</sup>/s)

圧	MPa(=10bar)	kgf/cm <sup>2</sup>	atm	mmHg(Torr)	lbf/in <sup>2</sup> (psi)
1		10.1972	9.86923	750062×10 <sup>3</sup>	145.038
0.0980665		1	0.967841	735.559	14.2233
0.101325		1.03323	1	760	14.6959
1.33322×10 <sup>-4</sup>		1.35951×10 <sup>-3</sup>	1.31579×10 <sup>-3</sup>	1	1.93368×10 <sup>-2</sup>
6.89476×10 <sup>-3</sup>		7.03070×10 <sup>-2</sup>	6.80460×10 <sup>-2</sup>	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J(=10 <sup>7</sup> erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft·lbf	eV
1		0.101972	2.77778×10 <sup>-7</sup>	0.238889	9.47813×10 <sup>-4</sup>	0.737562	6.24150×10 <sup>18</sup>
9.80665		1	2.72407×10 <sup>-6</sup>	2.34270	9.29487×10 <sup>-3</sup>	7.23301	6.12082×10 <sup>19</sup>
3.6×10 <sup>6</sup>		3.67098×10 <sup>5</sup>	1	8.59999×10 <sup>5</sup>	3412.13	2.65522×10 <sup>16</sup>	2.24694×10 <sup>25</sup>
4.18605		0.426858	1.16279×10 <sup>-6</sup>	1	3.96759×10 <sup>-3</sup>	3.08747	2.61272×10 <sup>19</sup>
1055.06		107.586	2.93072×10 <sup>-4</sup>	252.042	1	778.172	6.58515×10 <sup>21</sup>
1.35582		0.138255	3.76616×10 <sup>-7</sup>	0.323890	1.28506×10 <sup>-3</sup>	1	8.46233×10 <sup>18</sup>
1.60218×10 <sup>-19</sup>		1.63377×10 <sup>-20</sup>	4.45050×10 <sup>-26</sup>	3.82743×10 <sup>-20</sup>	1.51857×10 <sup>-22</sup>	1.18171×10 <sup>-19</sup>	1

1 cal= 4.18605J (計量法)  
= 4.184J (熱化学)  
= 4.1855J (15°C)  
= 4.1868J (国際蒸気表)  
仕事率 1 PS(仏馬力)  
= 75 kgf·m/s  
= 735.499W

放射能	Bq	Ci
1		2.70270×10 <sup>-11</sup>
3.7×10 <sup>10</sup>		1

吸収線量	Gy	rad
1		100
0.01		1

照射線量	C/kg	R
1		3876
2.58×10 <sup>-4</sup>		1

線量当量	Sv	rem
1		100
0.01		1

