



金属中の水素の拡散透過 —その問題点—

田 辺 哲 朗*

1. 緒 言

金属中の水素の挙動は、従来より研究が進められている金属の水素ぜい性あるいは最近の金属中の水素貯蔵等に多くの問題をはらんでおり、日本でも金属内の水素あるいは金属水素化物の応用などと題した国際会議がひらかれるなどして数多くの研究が行われてきた。しかしまだまだ不明な点が多く古くて新しい問題といえよう。その最も基本である水素の拡散透過現象に限っても表面酸化物の効果あるいは金属中の格子欠陥や不純物原子の効果などにより非常に複雑な影響を受けることが明らかになってきた。それはとりもなおさず純度の良い試料を用い、Well defined surface を用い、非常にきれいな水素を用いて、より正確な Data を求めることの重要性を認識させるものである。

本稿では、大阪大学工学部原子力工学科井本研究室における最近の実験結果をもとに金属中の水素透過度や拡散係数を比較的高温でガス状水素を用いて測定する場合どのような問題点があるかを考えてみる。*脚注

2. 水素中の不純物

水素の透過拡散挙動には表面酸化の影響が著しい。特に水素中に不純物として含まれる H₂O や O₂ の役割は無視することができない。というのは、Fe や Ni 等の還元されやすい金属は別にして、Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Nb,

*脚注 金属中の水素の透過拡散の測定法にはいくつかあるが、本研究室ではいわゆる透過法、即ち試料金属板の片側に水素を、もう一方の側を真空に保ち透過してでてくる水素を測定する方法を採用している。

*田辺哲朗 (Tetsuo TANABE), 大阪大学, 工学部, 原子力工学科, 助手, 工博, 原子力燃材料

Mo 等多くの金属は酸化されやすく、その酸化物の酸素ポテンシャルを考えると水素中に H₂O がわずかに 1 ppm 含まれていても、温度によるが例えば 500°C ではその多くは酸化されてしまう。一方水素中の不純物を減らすために種々の工夫がなされているが、いくら高純度にしても実際に高い温度に保たれた測定容器に導入すると、系の脱ガス、吸着ガスとの置換、還元されやすい金属酸化物の還元等により水分を 1 ppm 以下におさえることは至難である。まして系内に水素を導入して閉鎖系にしてしまうと水素中の不純物はどんどん多くなってしまう。

図 1 は 316 ステンレス鋼の水素透過度を示したもので白丸で示した Sample A の Data は水分を 1 ppm 以下 (実測) におさえた水素を供

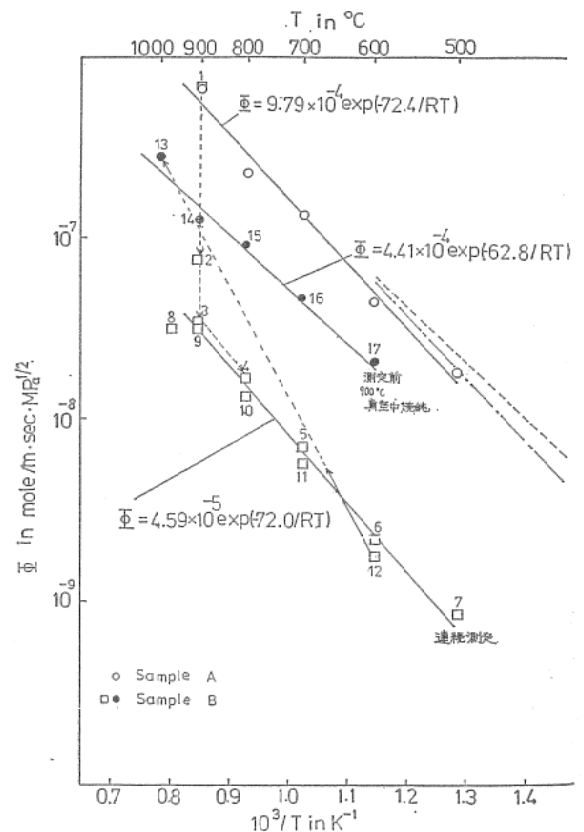


図 1 316 ステンレス鋼の水素透過度

給し続けて測定したもので、すでに報告されている 316 鋼の Data のうち最も大きい値と良く一致している。ところが Sample B では同じ水素を系内に閉じていて実験を行ってみると 1~17 で実験の順序を示したが 1~3 と時間と共に透過度は減少しその後一連 (3~12) の測定の後 1 たん 900°C 真空中で焼鈍するとやや回復するが、もとの値まではもどらない。このように 900°C 水素中で Cr より酸化ポテンシャルの低いものの酸化が進行し (透過度減少), 真空中での焼鈍により一部還元 (透過度一部回復) が起っている。

このような酸化されやすい金属あるいはその合金の水素透過度や拡散係数を測定する場合、我々が成し得る最良の実験は水素中の不純物量を既知の値に保ちつつ (そのためには水素を相当な流量で供給し続け閉鎖系にしてはならない。) 測定を行うことである。それにしても、例えばステンレス鋼のように最初に還元され得る酸化物 (例えば Fe_2O_3) が表面にあったとすると H_2 (1 ppm H_2O) を流せばそれらはどんどん還元され、逆に Al, Si, Ti などはどんどん酸化されることになり完全な定常状態にはなり得ないかも知れない。

3. 表面処理

上述の水素中の不純物による酸化は、不純物量が少いだけに酸化がおこっても酸化皮膜の厚さは非常に薄い。(ただし水素の透過や拡散には非常に薄い酸化膜が非常に大きい影響を及ぼす。) ところが酸化されやすい金属の表面には、空气中ですでにかなりの酸化膜が存在する。そのため、酸化されやすい金属ではどのような表面処理を行ったかによって結果がかなり異なる。図 2 は 5 N の Al を帯融精製した試料の水素透過度を示したものであるが、表面の処理法によって透過度が異なっている。最も大きい透過度を示すものは、表面をナイフで削いだものである。これに対し白丸は表面を厚紙で削ぎ落したもので、黒丸は圧延したままのもので、表面酸化物層をとり去れば透過度が大きくなること が明瞭に示されている。ただし水素中の不純物による酸化は防ぎ得ない。

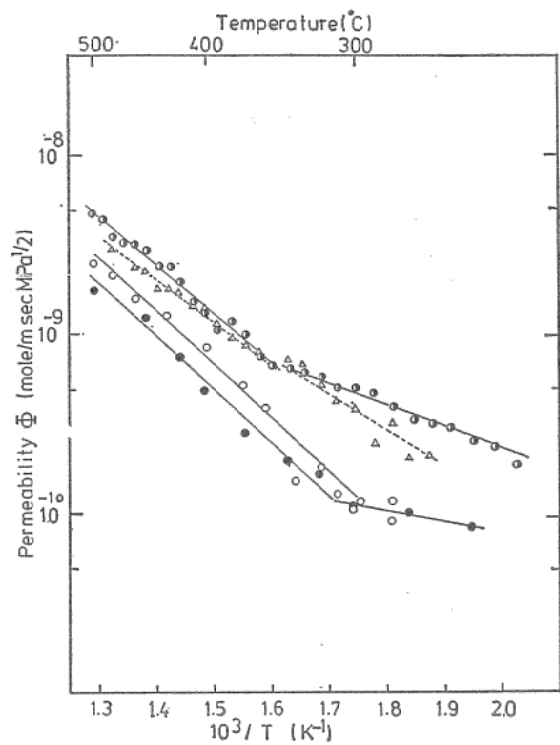


図 2 Al の水素透過度

4. 金属中の不純物、格子欠陥、応力等の効果

図 2 の Δ 印は市販の Al 板 (純度不明) をナイフで削いだ後測定したもので、超高純度のものに比べやや小さくなっている。一般に不純物による効果は、特に低い温度で顕著であるが、高温ではあまり顕著では無い。ところで図 2 の高純度 Al の水素透過度は 400~300°C 以下で上方に折れ曲っている。鉄などの拡散係数などで不純物による水素のトラップ効果で下方へ折れ曲るのはよく知られているが、Al のように上

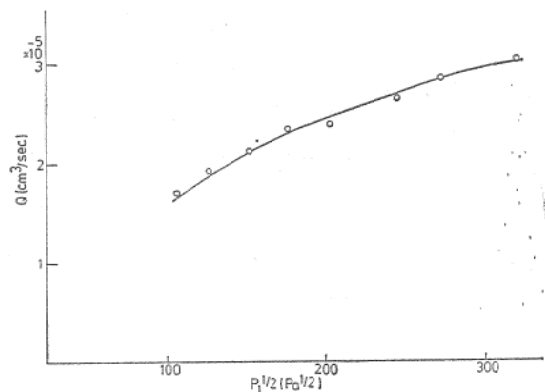


図 3 Cu (0.3mm 厚) の水素透過量の圧力依存性

方へ折れ曲る例は知られていない。わずかに Ni においてはるかに低温 (200以下) で上方への折れ曲りが観測されているが、これは水素の量子効果即ちトンネル効果によるもので、300~400℃という高い温度では出現しない。このような Al における上方への折れ曲りは、Al 金属中に形成されやすい Vacancy (原子空孔) が水素の動きを助けるためではないかと考えられるが、この現象についてはさらに検討を要する。金属中の欠陥と水素との相互作用は、水素ぜい性に重要な要因であるらしいがその詳細は未だわかっていない。

水素の拡散透過は応力によっても影響を受ける。一般に金属中の水素透過量は水素圧力の $\frac{1}{2}$ 乗に比例するが、図3に示された厚さ0.3mmのCuの水素透過量は水素圧が上昇するに従って圧力の $\frac{1}{2}$ 乗則よりはずれ低い透過度を与える。

ここで示した Cu は Ni と共に水素によって容易に還元されるためか、従来より測定 Data 間のバラツキは少なく互いに良く一致してものの1つであり Cu の厚さを増すと $\frac{1}{2}$ 乗則からのずれは見られなくなる。このような水素圧の $\frac{1}{2}$ 乗則からのずれは水素圧に帰因する応力あるいはそれによるひずみ又は試料の変形が原因しているものと考えられる。このように応力 (あるいは応力により生成される欠陥との相互作用) による水素透過挙動の変化も、水素透過度、拡散係数測定にとり見逃すことのできない問題である。

以上今までの測定では、ややかえりみられることの少なかった、水素透過や拡散に影響を及ぼす問題を指摘したが、いずれも実用上の諸問題を解決する上で非常に重要であり、今後大いに研究される必要があるだろう。



**限りある資源を大切に……
の姿勢を守るDNT**

現在は、“鉄の文明”と評され、今日の世界から鉄を無くしたら、恐らく一切の文化は終息するだろうといわれています。
DNTは、創立の礎となった重防食塗料「ズボイド」を通じて既に半世紀近く私たちの大切な鉄を守りつづけてきました。
そして、これからもDNTはズボイドを生みだした重防食技術をベースに、独自の技術開発を進め、さらに、海外の優れた技術と協力しあって、より優秀な重防食システムとして結合させ、限りある資源を守りつづけていきます。

●創造と調和をめざす●

DNT
大日本塗料

●大阪市此花区西九条3-1-124
〒554 ☎(06)461-5371(大代)
●東京都千代田区丸の内3-3-1
〒100 ☎(03)216-1861(大代)