



研究ノート

# 水素溶解度から材料の性質を探る

山中伸介\*

## はじめに

皆さんは、材料の水素溶解度の測定と聞くと研究目的として水素吸蔵合金の研究、開発をまず思い浮かべられるだろう。しかし、私の進めている研究の目標は、材料が容易に水素を吸ったり吐いたりする性質を使って材料の基礎的な性質を予測しようとするものである。材料中への水素の溶解度は、照射欠陥、加工歪み、結晶性、合金元素あるいは不純物元素の種類など材料の性質により著しく変化する。私は、水素のこの特性を逆手にとって水素溶解度から材料の諸性質を推測することを思いついた。

酸化物、窒化物、炭化物である原子炉燃料と被覆管との反応性を評価するうえで、被覆管材料中に固溶する酸素、窒素、炭素のミクロな性質—例えば、化学ポテンシャルや存在状態—が重要な因子となる。そこで、原子炉材料（チタン、ジルコニウム、ハフニウム）中での酸素、窒素、炭素のミクロな性質を推定しようと、酸素、窒素、炭素を固溶した材料の水素溶解度の測定を始めたのがそもそもこの研究の発端である。ここでは、軽水炉のジルカロイ被覆管の主成分であるジルコニウム（Zr）について現在までに得られている結果の一部を紹介する。

### 1. ジルコニウム—水素系の状態図

状態図からZr中の侵入型固溶元素（酸素、窒素及び炭素）の化学ポテンシャルを評価するためには、水素、酸素、窒素、炭素を含んだ多元系における相関係に関する詳しい情報が必要

となる。水素は、Zrの $\beta$ 相(bcc)を安定化する侵入型元素として知られており、その二元系状態図は典型的な共析系となる。700℃において、 $\alpha$ 相には約10at%の水素が固溶でき、それ以上では $\beta$ 相が析出する。一方、酸素、窒素及び炭素は、水素と異なりZrの $\alpha$ 相を安定化する侵入型元素である。Zrの $\alpha$ 相中への固溶限は、700℃において、酸素は約30at%O、窒素は約20at%N、炭素は約2at%Cである。

図1に、結果の一例として酸素固溶体の700℃の平衡水素圧—水素濃度(P—C)曲線から推定したZr—O—H三元系の等温断面図を示す。この図から、酸素は $\alpha$ 相の水素固溶限を上昇させる効果をもっていることが分かる。即ち、二元系では約10at%Hであったものが、最大15at%Hまで $\alpha$ 相が安定となる。さらに、この系で特徴的な相領域は、 $\alpha + \beta + \delta$ の三相領域であり、これは、二元系では存在しなかったものである。Zr—(N, C)—H三元系についても同様に、窒素及び炭素による $\alpha$ 相安定化効果が見いだされている。Zr中の侵入型固溶元素の化学ポテンシャルを評価するためには、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相の相境界を極めて正確に測定する必要があり、現在、研究を進めている段階である。

### 2. ジルコニウム—酸素、窒素、炭素固溶体の水素溶解度

$\alpha$ 相のZrの六方晶格子には、四面体位置及び八面体位置の二つの格子間位置がある。Zrに固溶した酸素、窒素、炭素は、八面体位置を占め、一方、水素は四面体位置を占める。Zr中で同じ八面体位置を占める酸素、窒素、炭素の存在状態が、それぞれ違うのか、また、組成によって異なるのかを調べるため、酸素、窒素、炭素固溶体の低圧における水素溶解度の測定を

\*山中伸介 (Shinsuke YAMANAKA), 大阪大学工学部, 原子力工学科, 助手, 工学博士, 原子炉材料工学

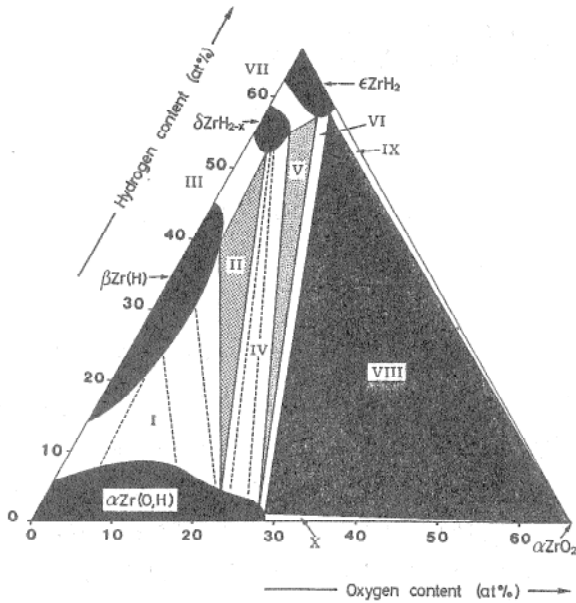


図1 Zr-O-H三元系等温断面図

- I  $\alpha\text{Zr}(\text{O},\text{H}) + \beta\text{Zr}(\text{H})$ ,
- II  $\alpha\text{Zr}(\text{O},\text{H}) + \beta\text{Zr}(\text{H}) + \delta\text{ZrH}_{2-x}$ ,
- III  $\beta\text{Zr}(\text{H}) + \delta\text{ZrH}_{2-x}$ ,
- IV  $\alpha\text{Zr}(\text{O},\text{H}) + \delta\text{ZrH}_{2-x}$ ,
- V  $\alpha\text{Zr}(\text{O},\text{H}) + \delta\text{ZrH}_{2-x} + \epsilon\text{ZrH}_2$ ,
- VI  $\alpha\text{Zr}(\text{O},\text{H}) + \epsilon\text{ZrH}_2$ ,
- VII  $\delta\text{ZrH}_{2-x} + \epsilon\text{ZrH}_2$ ,
- VIII  $\alpha\text{Zr}(\text{O},\text{H}) + \epsilon\text{ZrH}_2 + \alpha\text{ZrO}_2$ ,
- IX  $\epsilon\text{ZrH}_2 + \alpha\text{ZrO}_2$ ,
- X  $\alpha\text{Zr}(\text{O},\text{H}) + \alpha\text{ZrO}_2$ .

試みた。

金属中の水素溶解度が低い場合、平衡水素圧  $P_{\text{H}_2}$  (Pa) と水素溶解度  $C_{\text{H}}$  (H/M, 原子比) の間にはジューベリツ則とよばれる  $C_{\text{H}} = K_{\text{H}} P_{\text{H}_2}^{1/2}$  のような関係が成り立つ。ここで、 $K_{\text{H}}$  は、ジューベリツ定数と呼ばれる。この定数は、温度  $T$  (K) に対して、 $\ln K_{\text{H}} = A + B/T$  のような依存性を示し、 $B$  より金属中への水素の溶解熱  $\Delta H$  (kJ/g-atom) が求められる。純Zr及びすべての固溶体について、ジューベリツ則が成立することが確かめられた。各固溶体について得られたジューベリツ定数 (700°C) 及び溶解熱の固溶体組成依存性を図2及び3に示す。図2に示すとおり、酸素固溶体については、水素溶解度がZr中の酸素濃度の増加に伴い一旦増加するが、高酸素濃度側で減少する。また、溶解熱は、ある酸素濃度の所で最小値をとる(図3)。一方、窒素及び炭素固溶体については、水素溶解度はZr中の窒素あるいは炭素濃度とともに単調に増加

し(図2)、溶解熱は濃度とともに著しく減少する。(図3)

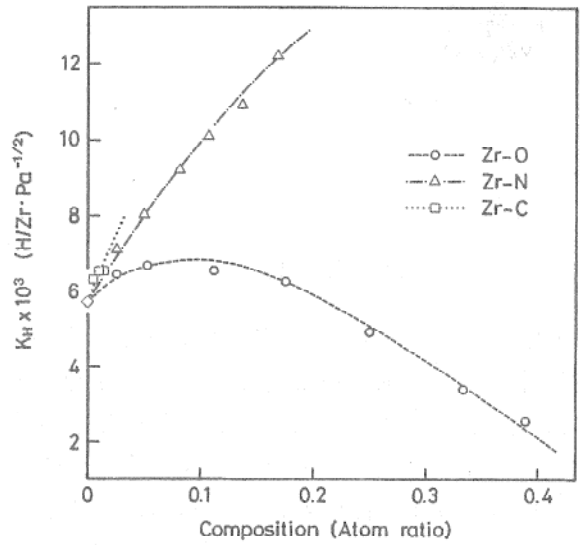


図2 ジューベリツ定数KHの固溶体組成依存性

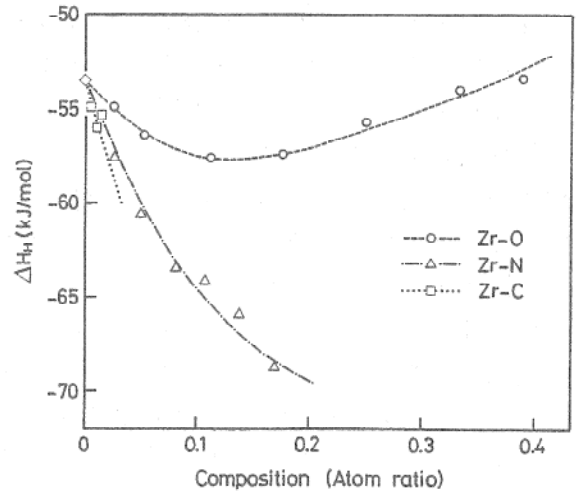


図3 水素溶解熱ΔHHの固溶体組成依存性

Zr中の侵入型固溶元素の存在状態は、水素の部分モル量と相関があると考えられる。そこで、得られた水素溶解度について水素の占める格子間位置等を考慮した次の溶解度式を用いて統計熱力学的に解析した。

$$\ln(C_{\text{H}} T^{7/4} / 2 P_{\text{H}_2}^{1/2} A_{\text{H}_2}) = -(\bar{H}_{\text{H}} - E_{\text{H}_2}^{\text{d}}) / kT + \bar{S}_{\text{H}} / k$$

この式において、 $A_{\text{H}_2}$  は気相中の水素分子の分配関数に關係する項で、 $E_{\text{H}_2}^{\text{d}}$  は水素分子の解離エネルギーである。 $\bar{H}_{\text{H}}$  及び  $\bar{S}_{\text{H}}$  はZr中の水素の部分モルエンタルー及びエントロピーで、その基準は気相中で静止した水素原子である。

この溶解度式を測定データに適用してみたところ、純Zr及びいずれの固溶体についても  $\ln(C_H T^{7/4} / 2P_{H_2}^{1/2} A_{H_2})$  と温度の逆数  $1/T$  の間に良い直線関係が成立していることが確かめられ、 $\bar{H}_H$ 及び $\bar{S}_H$ を評価することができた。

侵入型固溶元素の水素の部分モルエンタルピーに与える効果は、純Zrの値を $\bar{H}_H^0$ とし、それとの差 $\delta\bar{H}_H = \bar{H}_H - \bar{H}_H^0$ により検討した。 $\delta\bar{H}_H$ の固溶体組成依存性を図4に示す。この図に示すように、Zr中に酸素を固溶させると水素の部分モルエンタルピーは、酸素濃度とともに一旦減少するが、O/Zr比=約0.2以上で逆に増加する。窒素及び炭素固溶体については、 $\bar{H}_H$ の値は、濃度とともに減少する。

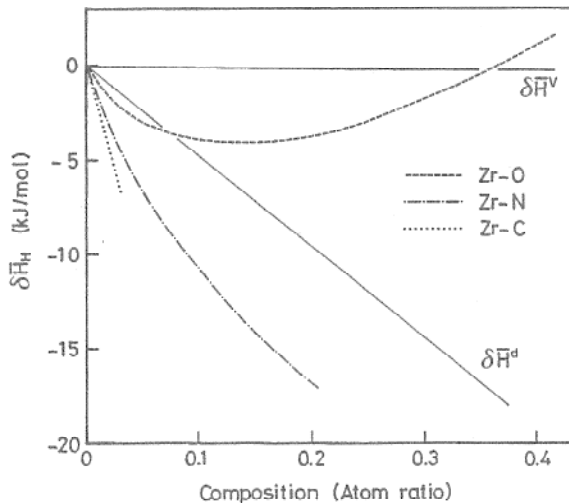


図4  $\delta\bar{H}_H$ の固溶体組成依存性

Zr中に酸素、窒素、炭素を固溶させることにより水素の部分モルエンタルピーが変化することの原因としては、水素の振動への効果 $\delta\bar{H}^v$ 、体積変化の影響 $\delta\bar{H}^d$ 、電子的相互作用の変化 $\delta\bar{H}^e$ がある。純Zr中に水素が溶解することによる体積一定の下での内部エネルギーの変化の大部分は、dバンド中の低エネルギー状態が結合状態をつくることによるエネルギーの低下及び水素により持ち込まれた電子をフェルミエネルギー付近の準位に入れるために必要なエネルギーで表せると考えられる。酸素、窒素、炭素を固溶させることによりZrの電子構造に変化があるならば、水素の部分モルエンタルピーは大きく変化するであろう。従って、振動及び体積以外

の寄与、即ち、電子的相互作用の変化 $\delta\bar{H}^e$ の値が、Zr中の酸素、窒素、炭素の存在状態に密接に関係することになる。

Zr中の格子間水素の振動は、調和振動子として取り扱うことができるとされており、Zr中に酸素、窒素、炭素を固溶させると水素の振動数が変化すると考えられる。この振動への寄与 $\delta\bar{H}^v$ を評価したところ、図4に示した通り小さな負の値となった。Zr中に酸素、窒素、炭素を固溶させることによる体積変化の影響 $\delta\bar{H}^d$ は、図4に示した通り水素の部分モル体積等の値を用いて計算した。

上記の2つの効果 $\delta\bar{H}^v + \delta\bar{H}^d$ と実験値 $\delta\bar{H}_H$ との差が、電子的相互作用の変化に起因する $\delta\bar{H}^e$ と考えられる。 $\delta\bar{H}^e$ は、酸素については高濃度において大きな正の値、窒素及び炭素についてのそれは比較的小さな負の値となると予想される。従って、Zr中での酸素の存在状態は、窒素、炭素とかなり異なっていると思われる。Zr-O固溶体の $\delta\bar{H}^e$ の変化は、Zrのd状態と酸素の2p状態の間に新しい結合状態が形成されたため生じたとも考えられる。従って、高酸素濃度の固溶体中でのZr-Oの結合は、むしろ窒化物ZrN中でのZr-N、炭化物ZrC中でのZr-Cと似た性質を持っていると思われる。水素溶解度から推測される酸素の存在状態の変化は、酸素固溶体が高酸素濃度側で大きな比抵抗値と負の温度係数を持つという報告と良く一致する。

## おわりに

得られた水素溶解度データは、核融合炉燃料系におけるトリチウム精製、貯蔵用ジルコニウムゲッター材料の性能評価、軽水炉におけるジルカロイ被覆管の水素脆化並びに被覆管ハル再処理処理時のトリチウム放出の解析に利用できると思われる。しかし、未だ研究のなかばであり当初の目標には達していない。今後、水素溶解度データの蓄積をはかるとともに理論的解析を進めて行くことでジルコニウム中での侵入型固溶元素のミクロな性質に関する情報が得られるものと確信する。

## 生産と技術

なお、現在、人造黒鉛の結晶化度、炭化物系セラミックスの欠陥構造などと水素溶解度の相関についての研究も行っている。材料中へ

の水素溶解度のデータが、直接水素とかかわりのない材料の開発にも役に立てればと考えている。

