



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	低放射化真空容器材料Ti-6Al-4V合金の水素吸収および脱離特性評価
Author(s)	相原, 育貴; Aihara, Yasuki; 広畑, 優子 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 177, 11-24
Issue Date	1996-05-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42471
Type	departmental bulletin paper
File Information	177_11-24.pdf



低放射化真空容器材料 Ti-6Al-4V 合金の 水素吸収および脱離特性評価

相原 育貴¹⁾ 広畑 優子¹⁾ 日野 友明¹⁾ 山科 俊郎¹⁾
三木 信晴²⁾ 中川 敏²⁾

(平成7年12月26日受理)

Evaluation of hydrogen absorption and desorption for Ti-6Al-4V alloy with low activation property as a vacuum vessel

Yasuki AIHARA¹⁾, Yuko HIROHATA¹⁾, Tomoaki HINO¹⁾, Toshiro YAMASHINA¹⁾
Nobuharu MIKI²⁾, Satoshi NAKAGAWA²⁾

(Received 26, 1995)

Abstract

Since the vacuum vessel and components are exposed to fast neutrons with the energy of 14.1 MeV due to D-T reaction in a fusion device, it is advisable to use low activation materials such a components. It is reported that the dose rate of Ti-6Al-4V alloy at 1 year after the shutdown is two orders of magnitude smaller than that of SS316 or Inconel 625. However, it is also reported that the strength of Ti-6Al-4V alloy become small over the hydrogen concentration of 1000 ppm. So, it is worried the embrittlement of the alloy due to the absorption of fuel hydrogen. Although the properties of hydrogen absorption for titanium metal have been evaluated, there are little studies for titanium alloy.

In this study, we investigated the hydrogen absorption properties of the Ti-6Al-4V alloy under the condition of low pressure (0.03-100 Pa) and the temperature ranging from 507 to 819K. The absorption amount was measured by using a technique of Thermal Desorption Spectroscopy (TDS).

The initial concentration (C_0) of Ti-6Al-4V alloy was measured as 90 ± 10 ppm. The temperature dependence to the hydrogen absorption amount was evaluated under the pressure of 0.3 and 10 Pa. In the case of the pressure of 0.3 Pa for 20 hr, no change of the hydrogen concentration (C_{H_2}) was observed, i.e., C_{H_2} is almost same to C_0 . In the case of the pressure of 10 Pa at 819K, the C_{H_2} increase with absorption time. At 20hr, the C_{H_2} become constant, 490 ppm which was smaller than the critical concentration of the embrittlement. The pressure dependence to absorption amount was evaluated at 819K. The C_{H_2} was proportional to the square root of absorption pressure, i.e., $C_{H_2} \propto \sqrt{P}$ for the Sieverts' law.

We also investigated the hydrogen desorption behavior for the samples with various

1) 原子工学科 高真空工学講座

2) 株式会社 東芝

surface treatment by TDS. We prepared three samples, such as as-received, mechanical polished and TiN coated samples. For three samples, the temperature which has a maximum desorption rate was measured as 920K for polished sample, as 1020 K for as-received sample and as over 1053 K for TiN coated sample, respectively. Since as-received or TiN coated samples has the diffusion barriers for the hydrogen, such as surface oxide layer or TiN layer, the desorption peak temperature was higher than that of polished sample. Based on these results, it might be possible to control the absorption rate of hydrogen by using the samples with surface treatment.

1. はじめに

核融合炉の構造材(炉内材料および真空容器)は、D-DあるいはD-T核融合反応により生成した高速の中性子により照射され誘導放射化が起こる。特にD-T反応を利用した炉では、炉停止直後の誘導放射能は炉心において分裂炉の放射能レベルに匹敵すると考えられている¹⁾。しかし、核分裂炉では放射能の大部分が燃料からの核分裂生成物によるものであり、核融合炉では構造材の誘導放射能が主であるという点で大きく異なっている。核融合炉では、誘導放射能の減衰の速いいわゆる低放射化材料を用いることにより、誘導放射能を最小限に抑えることができる。

現在、装置故障時の分解修理を想定し、炉停止一年後に真空容器内部に人がアクセス可能なことを目標としている。このためには、炉停止一年後の誘導放射能が、約10 mrem/h²⁾程度まで減衰する必要がある。現在、日本原子力研究所の核融合実験炉JT-60Uでは、真空容器構造材としてインコネル-625が用いられている。この材料は、Ni, Mo, Co, Nbなどの半減期が非常に長い合金元素を含んでおり、核融合炉で使用した場合炉停止一年後の誘導放射能は約700 mrem/h²⁾となり、基準値を大きく上回ることになる。そこで将来の核融合炉では、低放射化材料としてTi-6Al-4V合金が検討されている。この合金は、炉停止一年後の誘導放射能が約15 mrem/h²⁾で、インコネルやステンレス鋼に比べて2桁以下で目標値をほぼ満たしている。さらに、Ti-6Al-4V合金は、引っ張り強さや降伏強さが大きく構造材としても適している。しかし、Tiは一般的に水素を良く吸収し、水素脆化による機械的強度の劣化が起こることが知られている。核融合炉では燃料が水素であるため、Ti-6Al-4V合金を構造材として用いた場合、水素脆化による機械的強度の劣化が問題となる。純Tiに関する水素吸収特性や脆化に関する研究は数多くなされているが³⁻⁶⁾、Ti-6Al-4V合金に関するこのような研究はほとんどない。

そこで、本研究ではTi-6Al-4V合金の水素吸収および脱離特性を調べた。水素の吸収特性は、核融合炉の運転条件を含んだ幅広い条件で、吸収温度、圧力、時間を変化させて調べた。水素吸収量の評価は昇温脱離法(Thermal Desorption Spectroscopy: TDS法)で行った。また、Ti-6Al-4V合金の深さ方向の組成分析を行い、水素脱離特性との関係も調べた。

2. 実 験

2.1 試料

本研究で用いたTi-6Al-4V合金は $\alpha+\beta$ 相の合金である。本研究のために約0.4 mmの厚さの平板にするため、圧延後表面を濃硝酸で酸洗処理している。そのため試料表面が白濁化していた。試料の化学組成をTable 1に示す。主な不純物は、Fe(0.30%)、O(0.20%)、C(0.10%)な

Table 1 Chemical composition of Ti-6Al-4V alloy (ref mill sheet)

	H	O	N	C	Fe	Al	V	Y	Ti
Chemical composition(%)	.0030	.15	.004	<.005	.197	5.93	4.18	<.0010	Re

Table 2 Surface treatment of Ti-6Al-4V sample

Sample name	Treatment
as-received sample	(Pickle in a HNO ₃ -HF solution)
Polished sample	Emery paper polishing (#500-2000), Buff polishing (Al ₂ O ₃ , 3-0.05 μ m)
TiN coated sample	TiN coated with 0.5 μ m by reactive sputtering on the polished sample.

どであり、これは一般的な商用純度と同等の値である。試料の形状は、大きさが15×15×0.4 mm³の平板試料である。本研究では3種類の試料、すなわち as-received 試料、機械研磨を施した研磨試料および TiN を被覆した TiN 被覆試料を用いた。研磨は、# 500~2000 のエメリー紙で研磨した後、粒径3~0.05 μ m の Al₂O₃ パウダーでバフ研磨を行った。この研磨を行うことによって試料表面は金属光沢となった。TiN 被覆試料は、研磨試料に反応性スパッタ法により約0.5 mm の stoichiometric な TiN 膜を全面被覆した。この試料表面は TiN 特有の金色を呈していた。試料の表面処理については Table 2 にまとめた。

2.2 水素の吸収・脱離特性の測定

水素吸収実験は TDS 装置内で行った。TDS 装置の概略図を Fig. 1 に示す。この装置の到達圧力は(1~2)×10⁻⁵ Pa である。水素の導入は、バリアブルリークバルブ(VLV)を介して行った。導入した水素の圧力は、ダイヤフラムゲージ(DG)、スピニングローターゲージ(SRG)および B-A ゲージで測定した。核融合炉の放電圧力は0.3 Pa 以下であることから、この条件を含めて吸収圧力範囲を0.03~100 Pa と変化させた。試料の加熱は、Mo 製のヒーターを通电加熱することにより行った。温度モニターはヒーターに取り付けた熱電対により行った。しかし、Ti 合金は熱伝導率が非常に小さいので、試料内に大きな温度分布があると考えられる。そこで、ヒーターと試料の両方に熱電対を取り付け、温度の校正実験を行った。この測定結果をもとに、本論文中では温度を全て試料表面温度に校正した。吸収温度範囲は、507~819 K とした。吸収時間は、吸収圧力、温度によって変化させたが最大で48時間(10 Pa, 663 K の場合)である。

吸収実験には全て研磨試料を用いた。吸収実験のフローチャートを Fig.2 に示す。試料は、Fig. 1 中に示す Preparation Chamber のサンプルホルダーに挿入し、吸収実験毎に新しい試料に交換した。水素を吸収させる前に、試料を507 K で10分間加熱脱ガスをを行った。その後、速やかに吸収温度まで変化させ、水素を所定の圧力まで導入した。水素の導入方法は、0.3 Pa 以下の場合にはフロー方式で行った。これは、低圧の場合には真空容器壁などからの不純物の脱離が無視できないため、吸収水素の純度の低化が問題となるためである。また3 Pa 以上の場合には閉じ込め方式で

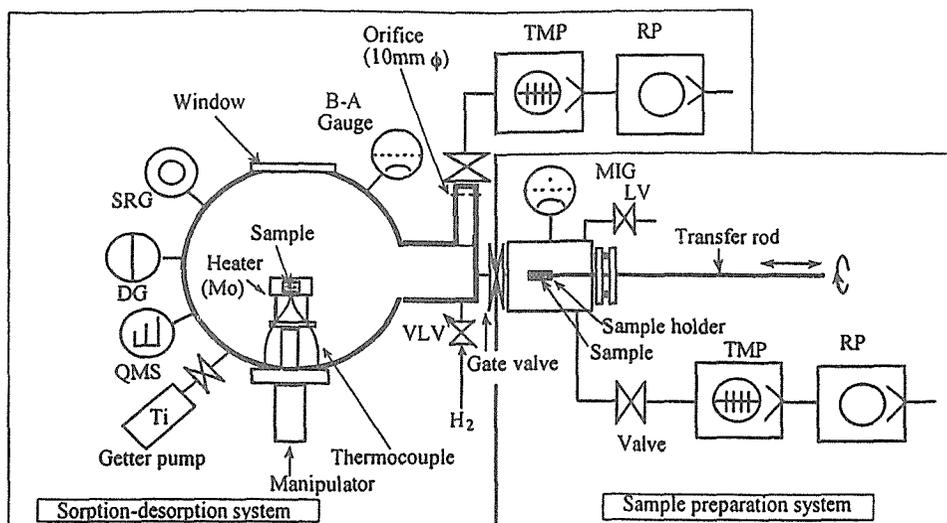


Fig. 1 Schematic diagram of TDS apparatus

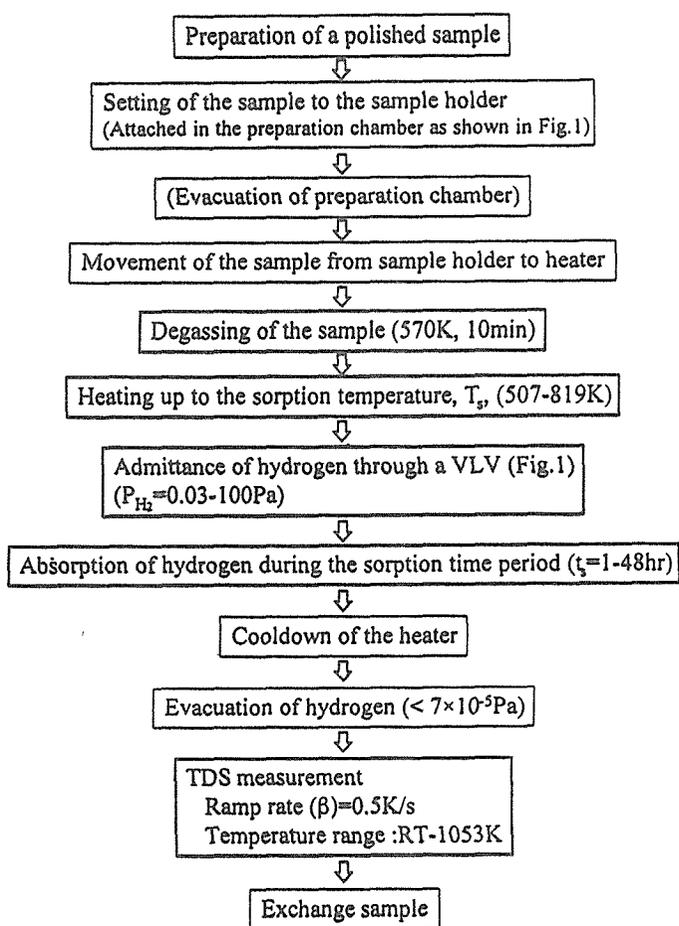


Fig. 2 Flow chart of experimental procedure

行った。これは排気系にターボ分子ポンプを使用しているため、高圧で長時間の運転ができないためである。水素圧力が高いため不純物の濃度は小さいものと考えられる。水素吸収時の圧力の変動は、 $\pm 10\%$ 以内に抑えた。所定の時間水素を吸収させた後、ヒーター電流を切って温度を下げ、速やかに水素を排気した。

水素の排気後、試料を昇温速度を 0.5 K/s として室温から 1053 K まで加熱し水素を脱離させた。試料中に吸収された水素量（初期水素量を含む）は、昇温中に脱離した水素の量から評価した。脱離した水素は、四重極質量分析計(Quadrupole Mass Spectrometer : QMS)で評価した。

また、試料の表面処理を変化させたときのTi-6Al-4V合金中に元々含まれている水素の脱離特性の変化についても調べた。用いた試料はTable 2に示す3種類である。昇温速度を 0.5 K/s として室温から 1053 K まで加熱し水素を脱離させTDSスペクトルを得た。

2.3 水素の吸収・脱離の活性化エネルギー

Ti-6Al-4V合金の水素の吸収および脱離の活性化エネルギーを求めた。まず水素の脱離を一次の脱離反応として扱い、脱離の活性化エネルギーを求めた。次に、試料を一定温度に保持したときの水素の脱離率の傾きと、拡散による脱離スペクトルの理論式から求めた数値解析結果とを比較して、脱離の活性化エネルギーを求めた。さらに吸収の活性化エネルギーを、吸収速度と吸収温度から求めた。

2.4 試料温度の校正

水素吸収の温度はヒーターに取り付けた熱電対によりモニターした。Ti合金は熱伝導が悪いため、試料表面の温度はヒーター温度よりも低いと考えられる。そこで試料表面にも熱電対を取り付けて、温度校正実験を行った。ヒーターと試料部を拡大した概略図をFig. 3に示す。試料表面に取り付けた熱電対の指示値を試料表面温度 T_s 、ヒーターの底面に取り付けた熱電対の指示値をヒーター温度 T_h とした。この実験システムを用いて、 T_h を室温から 1273 K まで変化させたときに T_s がどのように変化するかを調べた。結果をFig. 4に示す。図中の白い三角印は昇温速度を 0.5 K/s で加熱しながら測定した T_s の変化を、また黒い丸印はそれぞれの温度で一定時間（約10分間）保持したときの T_s を示している。昇温中とホールド中で温度差がほとんどないことから、熱伝導によるタイムラグは無視してもよいと考えられる。また、昇温中の T_s と T_h は比例関係にあることがわかる。これらのことから、本実験条件では T_s と T_h の関係は次のようになり、以下吸収

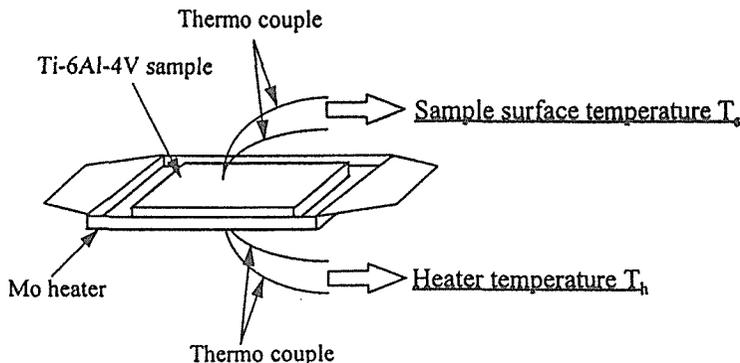


Fig. 3 Experimental system for the correction of temperature

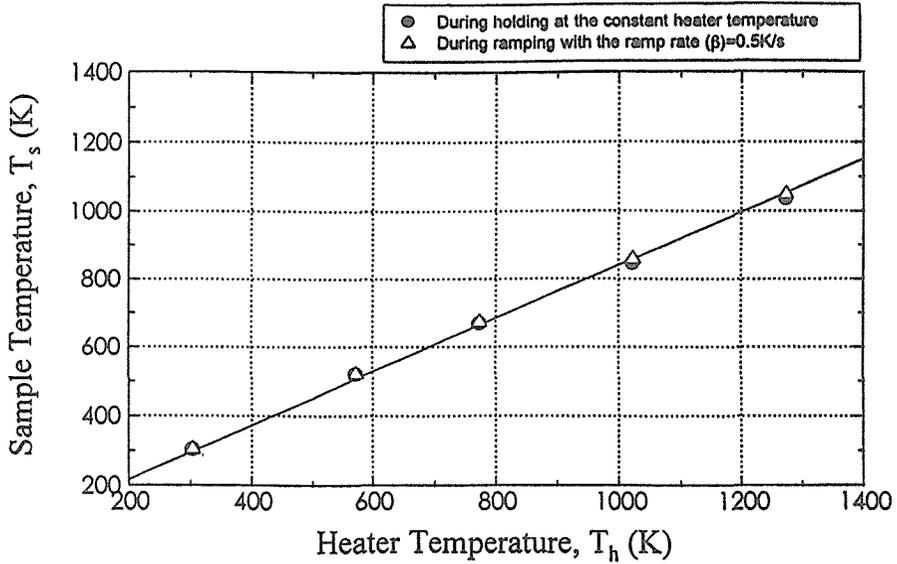


Fig. 4 Relation between sample temperature(T_s) and heater temperature(T_h)

温度, 脱離温度は全て(1)式から導出した T_s をもって示した。

$$(T_s - 273) = 0.78 \times (T_h - 273) \quad \dots\dots\dots (1)$$

2.5 表面分析

水素脱離特性と試料表面状態との関係を調べるため, Ti-6Al-4V 合金の組成分析を X 線光電子分光法(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)で調べた。調べた試料は as-received 試料および研磨試料である。X 線源には $Mg_{K\alpha}$ 線 ($\lambda=1253.6$ eV)を用いた。また, 3 keV の Ar^+ イオンで試料をエッチングし, 深さ方向の組成分析も行った。試料の表面形態を走査型電子顕微鏡(Secondary electron microscopy: SEM)により観察した。

3. 結果および考察

3.1 Ti-6Al-4V 合金からのガス放出特性—吸蔵水素 (初期水素) 量

研磨試料の TDS スペクトルを Fig. 5 に示す。主な放出ガス種は, H_2 , CH_4 , H_2O , CO , N_2 , CO_2 であった。 H_2 の脱離率が全ての温度において他の気体に比べて大きく, 700 K 付近から脱離率が増加し 870 K に大きな脱離ピークを有していた。他のガス種も 500 K 以上で脱離率が増加し始め, 700 K 付近と 870 K 付近に脱離ピークを有していた。放出ガス種の脱離量は, 2.4×10^{18} (H_2), 1.4×10^{15} (CH_4), 4.2×10^{15} (H_2O), 4.7×10^{15} (CO), 2.3×10^{15} (N_2), 1.3×10^{15} (CO_2) (molec./ cm^2) であった。水素の脱離が他のガスに比べて 2 桁以上大きいことがわかった。脱離した水素量を濃度に換算すると, 90 ± 10 ppm となった。これが実験に用いた試料の初期水素濃度 (C_0) である。

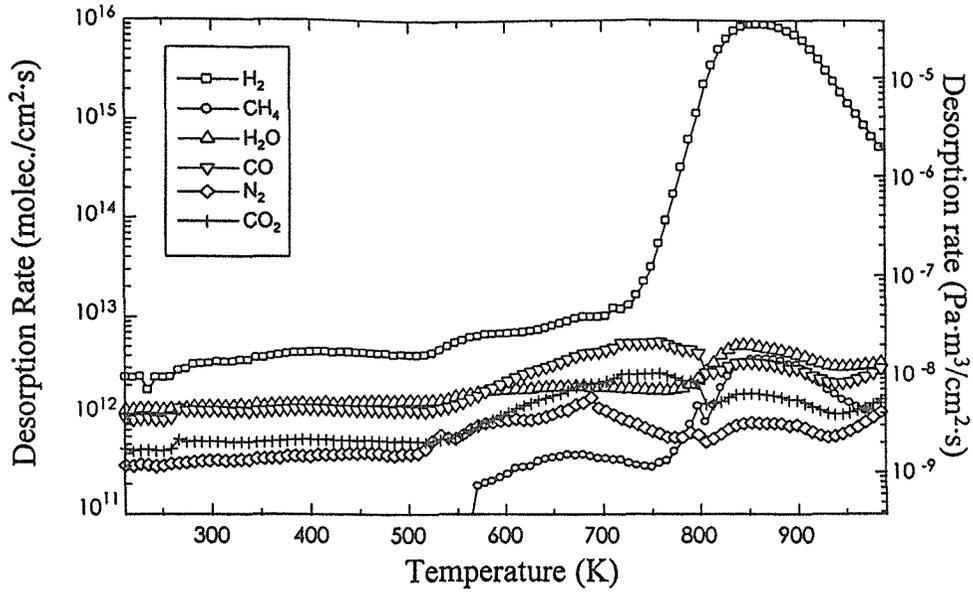


Fig. 5 TDS spectra of polished sample

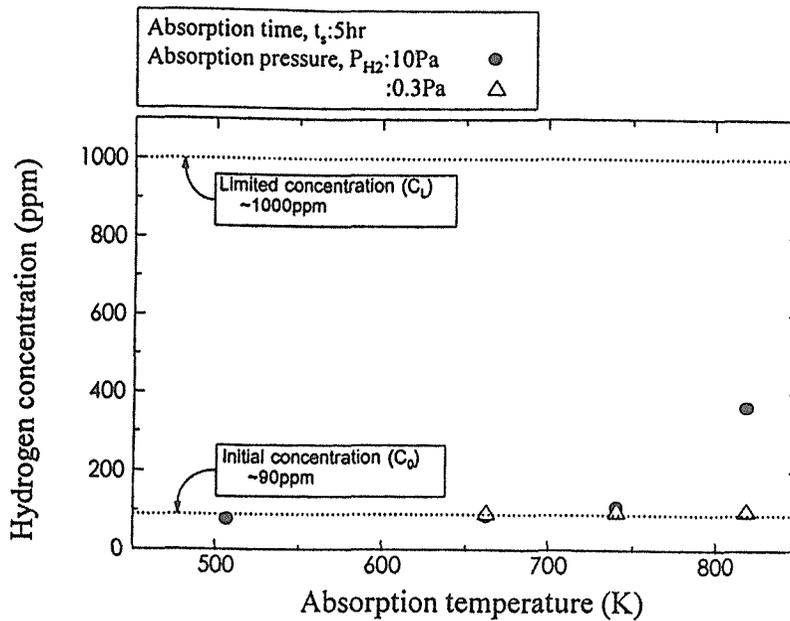


Fig. 6 Hydrogen concentration as a function of absorption temperature

3.2 水素吸収実験

(1) 水素濃度の温度依存性

水素濃度の吸収温度依存性を Fig. 6 に示す。吸収圧力を 0.3 および 10 Pa とし、吸収時間は 5 時間とした。吸収温度を 507 から 819 K まで変化させた。図中の Initial Concentration (初期濃度: C_0) は、3.1 節で述べたように 90 ± 10 ppm に相当する。また、Limited Concentration (限界濃度: C_L) は、Ti-6Al-4V 合金の水素脆化による機械的強度の劣化が著しくなる水素量で、約

1000 ppm に相当する⁷⁾。吸収温度が 663 K 以下では、水素濃度の変化量が非常に小さく、ほぼ C_0 と同じであった。10 Pa では、741 K でやや吸収が見られ 819 K でさらに吸収量が増加した。これに対し、0.3 Pa では 819 K でも吸収が少なく、水素濃度はほぼ C_0 と同じであった。

水素の溶解度は、相変化がなければ一般的に低温ほど大きくなるが^{3),4),5)}、本研究では 10 Pa の圧力下では低温では水素濃度が一定で、高温になると吸収量が多くなった。これは、低温では吸収速度が小さく、平衡吸収量に到達するためには長時間を要するためと考えられる。さらに、本研究では試料中の水素（初期濃度、 C_0 ）を保持したままで吸収実験を行っているために、 C_0 を顕著に越えるほどの吸収量が得られず、また脱離の生じない温度では水素濃度はほぼ C_0 と一致してしまっただと考えられる。

(2)水素濃度の時間依存性

水素濃度の吸収時間依存性を Fig. 7 に示す。吸収量を評価するために、吸収温度を 819 K とした。吸収圧力を 10 Pa および 0.3 Pa とした。10 Pa では吸収量が時間とともに増加し、吸収速度は約 20 時間ではほぼ一定となった。この一定量はおよそ 490 ppm であり、限界濃度 C_L の約半分となった。これに対し、0.3 Pa では 20 時間まで吸収させたが、濃度の変化が見られなかった。変化が見られなかった理由として、①吸収速度が非常に小さい、② 0.3 Pa では約 90 ppm で平衡水素量となっている、の二つが考えられる。理由は次の圧力依存性で述べるが、後者の理由によるものと思われる。

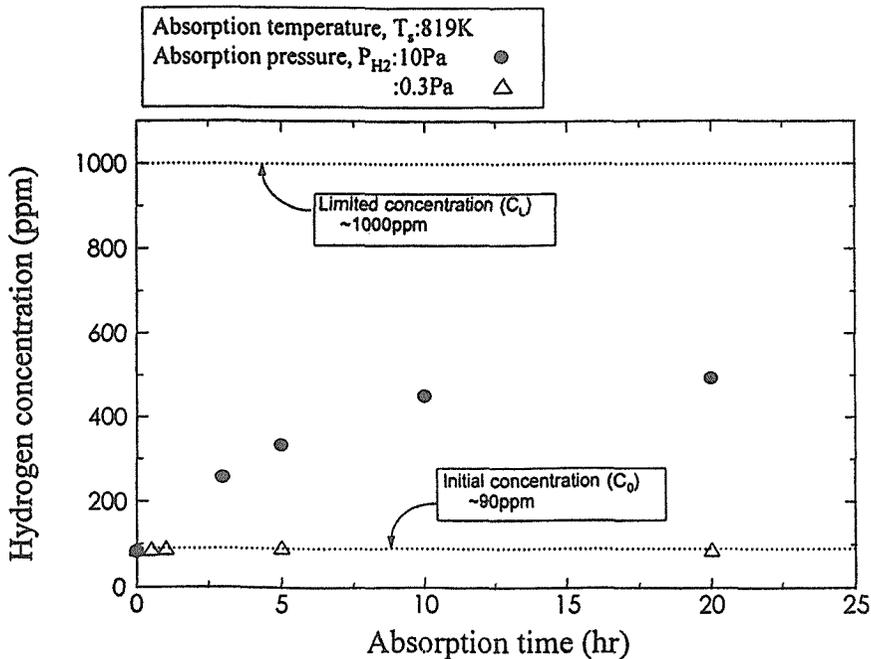


Fig. 7 Hydrogen concentration as a function of absorption time

(3)水素濃度の圧力依存性

Fig. 8 に、水素濃度の吸収圧力依存性を示す。吸収温度を 819 K とし、水素圧力を 0.03 Pa から 100 Pa まで広い範囲にわたって変化させた。吸収時間は 5 時間および 20 時間とした。水素吸収量は水素圧力と共に増加した。しかし、0.03 Pa の低圧では吸収実験中に試料から水素が脱離して水素濃度が初期濃度よりも小さくなった。また水素濃度が圧力の平方根にほぼ比例していることから、Sieverts' law に従っていることがわかる。従って、この水素吸収は水素分子が解離して吸収する反応であることがわかった。これは純 Ti と同じである⁸⁾。20 時間吸収させたものは、水素濃度がそれぞれの圧力においてほぼ一定となっていた (Fig. 7 参照)。従って、20 時間で吸収させたものも Sieverts' law に従っていると仮定して、飽和水素濃度の圧力依存性を求めたのが図中の直線である。この外挿直線により、819 K において、水素脆化の限界量である 1000 ppm に達しないようにするには水素圧力を約 40 Pa 以下とすればよいことがわかった。

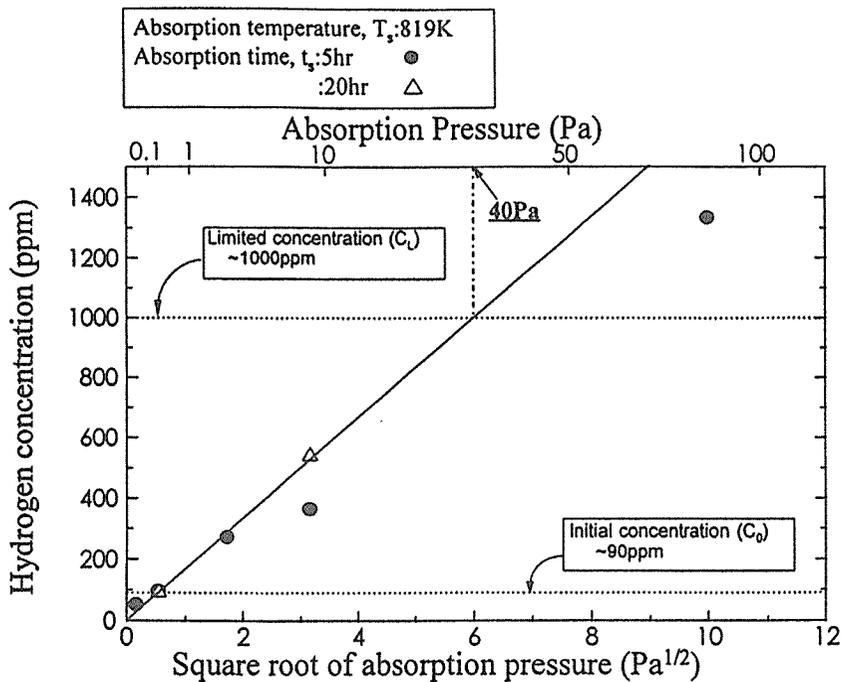


Fig. 8 Hydrogen concentration as a function of absorption pressure

3.3 表面処理を変化させたときの水素脱離特性の変化

Fig. 9 に、表面処理を変化させた Ti-6Al-4V 合金の水素の脱離スペクトルを示す。この実験は、元々試料に含まれていた水素 (約 90 ppm) を試料を加熱することによって脱離させたものである。昇温速度を 0.5 K/s、測定温度範囲を室温から 1053 K とし、1053 K で 10 分間保持した。用いた試料は、研磨試料、as-received 試料および TiN 被覆試料の 3 種類である。

水素の脱離温度は研磨試料が最も低く、約 920 K に脱離ピークを有した。ついで as-received 試料では約 1020 K であり、TiN 被覆試料では 1053 K に保持している間に脱離ピークが出現した。また、研磨試料では単一の脱離ピークであったのに対し、as-received 試料は低温側にショルダーを持ち、TiN 被覆試料では少なくとも二つ以上のピークを有することがわかる。as-received 試料

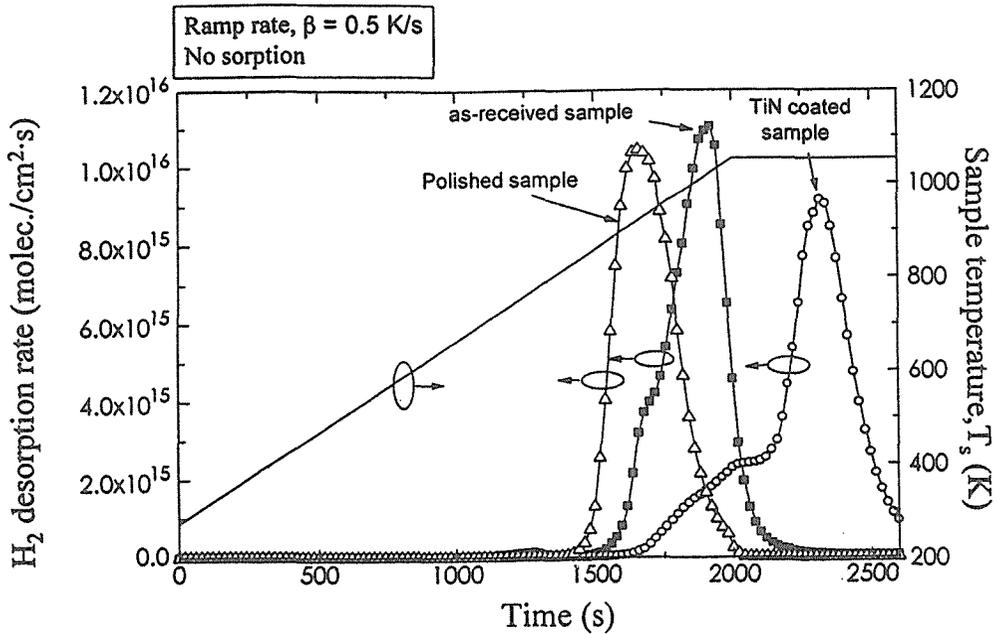


Fig. 9 TDS spectra of hydrogen for Ti alloys with various surface treatment

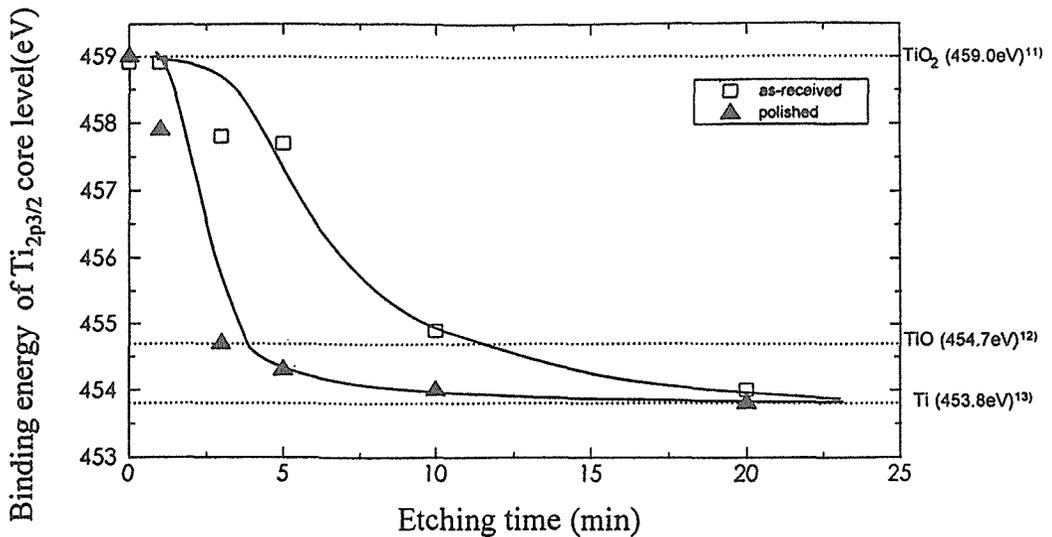


Fig. 10 Change of the binding energies for $Ti_{2p_{3/2}}$ core level as a function of Ar^+ ion etching time

は表面が酸化物で覆われているため、水素の拡散障壁となったためと考えられる。石丸らはアルミニウム合金でも表面に緻密な酸化物層を形成すると、水素の拡散が抑制されると報告している⁹⁾、TiN 薄膜は水素拡散障壁として作用することが知られており¹⁰⁾、0.5 mm の厚さの被覆でも十分に拡散障壁となっていることがわかる。従って、研磨試料では、研磨により表面酸化物層が減少したため、水素が最も脱離しやすかったものと考えられる。

as-received 試料と研磨試料の表面の深さ方向の組成分布を XPS で調べた。Fig. 10 は、3 keV

の Ar⁺ イオンエッチング時間と Ti2p_{3/2} の結合エネルギーの関係を示したものである。最表面ではどちらの試料も TiO₂ の結合エネルギー (459.0 eV)¹¹⁾ と一致しており、表面が酸化しているのがわかる。エッチング時間とともに結合エネルギーが減少し、金属 Ti の結合エネルギー (453.8 eV)¹³⁾ に近づいた。しかし、研磨試料では迅速に酸化物が減少するのに対し、as-received 試料では深くまで酸化物を生成していることがわかる。このため、研磨試料よりも as-received 試料の方が水素の脱離ピーク温度が高かったものと思われる。

3.4 水素の吸収・脱離の活性化エネルギー

拡散の活性化エネルギーが 1 eV よりも小さい溶質が昇温とともに拡散律速によって真空中に放出する場合、その昇温脱離スペクトルが一次の表面脱離スペクトルと類似しているので一次の脱離と仮定して脱離の活性化エネルギーを求めることができる¹⁴⁾。一次の脱離は、昇温速度を β (K/s)、脱離ピーク温度を T_p、脱離の活性化エネルギーを E_d とすると以下の式が成り立つ。^{13),14)}

$$\frac{E_d}{kT_p^2} = \left(\frac{\nu_1}{\beta} \right) \exp\left(\frac{-E_d}{kT_p} \right) \dots \dots \dots (2)$$

k はボルツマン定数、ν₁ は振動数項である。さらに振動数項を一般的な平均滞在時間の逆数にほぼ等しいとして ν₁ = 10¹³ s⁻¹ と仮定すると、

$$\frac{E_d}{kT_p^2} = \left(\ln \frac{\nu_1 T_p}{\beta} + \ln \frac{1}{\ln \frac{\nu_1 T_p}{2\beta}} \right) \cong \ln \frac{\nu_1 T_p}{\beta} - 3.64 \dots \dots \dots (3)$$

となる¹⁵⁾。実験の結果、研磨試料の水素の脱離ピーク温度は T_p = 897 ~ 922 K であったので、脱離の活性化エネルギー E_d は 240 ~ 280 (kJ/mol) [2.3 ~ 2.9 (eV)] となった。Al 中の水素の拡散による昇温脱離スペクトルの数値解析によると、一次の脱離反応の式を適用して拡散の活性化エネルギー E_d を求めるためには、ν₁ を約 10² s⁻¹ のオーダーまで小さくする必要がある¹⁶⁾。従って、ν₁ を 10² s⁻¹ とすると、Ti-6Al-4V 合金中の水素の拡散の活性化エネルギーは 58 ~ 67 (kJ/mol) [0.63 ~ 0.73 (eV)] となった。

Ti-6Al-4V 合金からの水素の拡散による脱離の活性化エネルギーを別の方法でも求めた。平板試料からの水素の脱離が拡散律速であると考えたとき、試料を一定温度に保持すると脱離率が (4) 式で表される¹⁷⁾。

$$q(t) = \frac{8C_0D}{d} \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[- \left\{ \frac{\pi(2n+1)}{d} \right\}^2 Dt \right] \dots \dots \dots (4)$$

ここで d は平板試料の厚さ、D は保持した温度における拡散定数である。この式より計算した脱離曲線と実測した脱離曲線を比較することにより、脱離の活性化エネルギーを調べた。具体的には、試料を一定温度に保持して水素を脱離させ、この時の脱離曲線の傾きと (4) 式より数値解析した曲線の傾きとを比較する。一定温度に保持したときの水素の脱離曲線と、活性化エネルギーを変化させた時の水素脱離曲線の数値解析した結果をそれぞれ Fig. 11 (a), (b) に示す。実測した脱離曲線とシミュレーションによる脱離曲線の傾きを比較することにより (4) 式の D が求まる。この D 値をアレニウスプロットしたものを Fig. 12 に示す。この傾きより脱離の活性化エネルギーは 63 (kJ/mol) [0.68 (eV)] となった。この値は先に求めた昇温脱離の水素の拡散の活性化エネルギー E_d の値にほぼ一致した。本研究で求めた Ti-6Al-4V 合金の水素の拡散の活性化エネルギーは、α-Ti (0.54 eV)¹⁷⁾ よりもわずかに大きく、β-Ti (0.29 eV)¹⁷⁾ の約 2 倍大きかった。

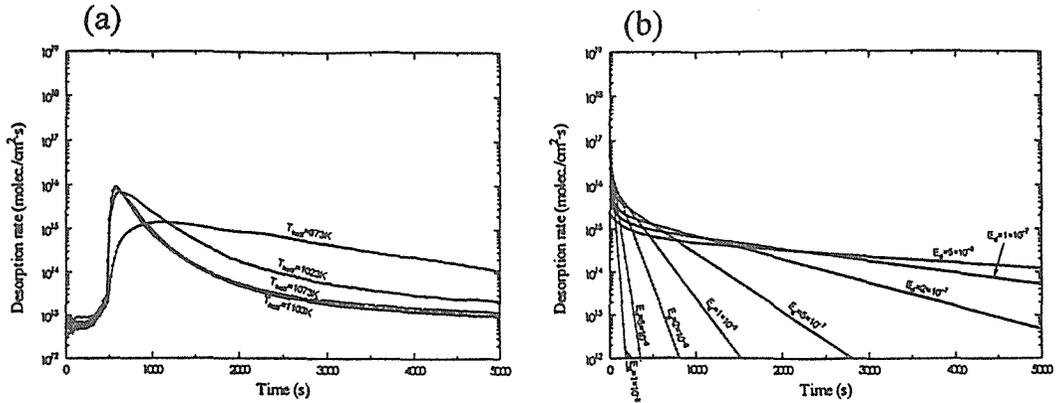


Fig. 11 Hydrogen desorption curves in the condition of constant temperature. (a) experimental data (b) numerical analysis

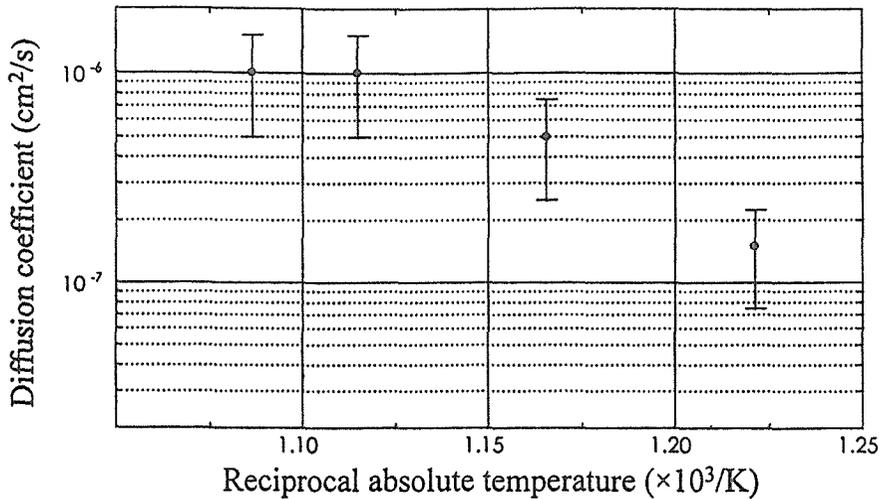


Fig. 12 Arrhenius plot of diffusion coefficient

さらに、Ti-6Al-4V 合金への水素の吸収の活性化エネルギーを求めた。これは、一度 1053 K で加熱脱ガスした試料に水素を吸収させ、その時の吸収速度をアレニウスプロットすることにより求める方法である。吸収曲線を Fig. 13 に示す。この図の傾きより吸収速度を求め、アレニウスプロットしたものを Fig. 14 に示す。この傾きより求めた吸収の活性化エネルギーは、0.19 eV であった。 α -Ti 中への水素の吸収の活性化エネルギーはほぼ 0.5 eV^{4,5)} であり、本研究で求めた Ti-6Al-4V 合金の吸収の活性化エネルギーは α -Ti の 2 分の 1 以下となった。吸収速度は添加元素の種類および量¹⁹⁾ によって異なるばかりではなく、試料の表面状態や厚さによっても大きく異なりこれらの影響が表れたものと考えられる。Table 3 に本研究で求めた Ti-6Al-4V 合金の水素の吸収および拡散律速による脱離の活性化エネルギーおよび金属 Ti の値をまとめて示す。

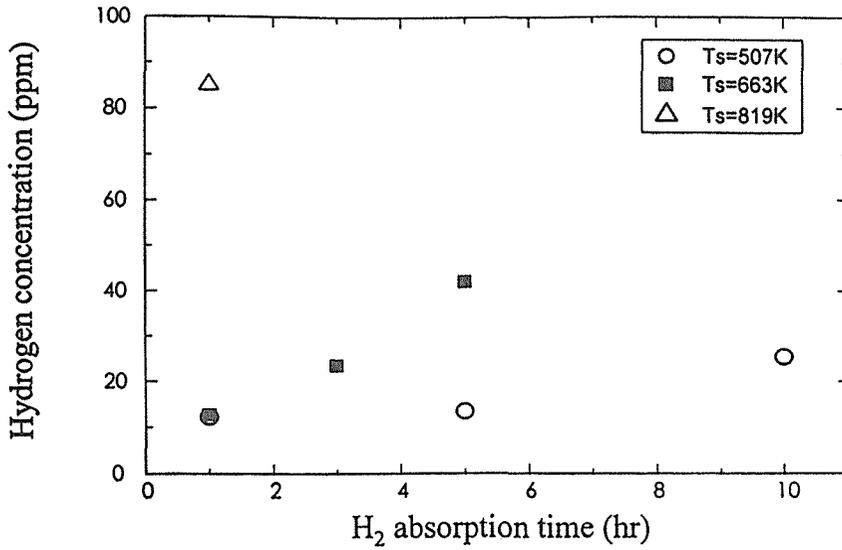


Fig. 13 Hydrogen concentration as a function of absorption time

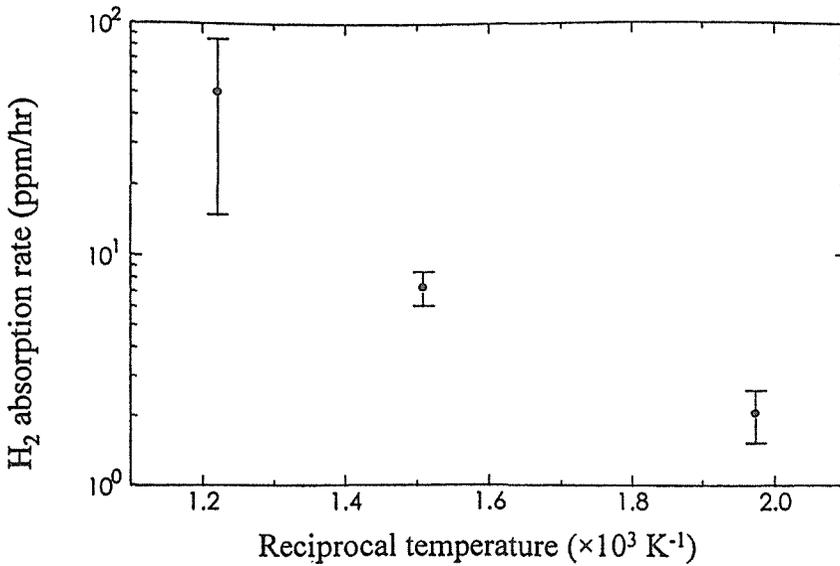


Fig. 14 Arrhenius plot of H₂ absorption rate

Table 3 Activation energy of H₂ for Ti-6Al-4V alloy

	Desorption		Absorption	Diffusion in Ti	
	One dimensional	Diffusion reaction limit		α -Ti ⁽¹⁷⁾	β -Ti ⁽¹⁷⁾
Activation energy (kJ/mol)	240~280* (60-145)**	60~160	21~39	52.0	27.7
(eV)	2.6~2.9* (0.62-1.5)**	0.62~1.6	0.22~0.40	0.538	0.288

4. 結 論

本研究では、低放射化真空容器材料である Ti-6Al-4V 合金の水素吸収および脱離特性について調べた。その結果以下のような結論を得た。

- (1)本研究で測定した水素吸収時間の範囲内では、663 K 以下での水素吸収量は極めて少なくほぼ初期濃度と同じであった。
- (2) 819 K, 10 Pa の吸収条件では、水素吸収量が時間と共に増加しその後、約 20 時間で水素濃度が一定となった。その濃度は約 490 ppm であり、脆化が起こる限界値 (1000 ppm) の半分となった。
- (3) 819 K, 0.3 Pa の吸収条件では、20 時間吸収を行っても濃度の吸収による水素の増加は認められなかった。
- (4)水素濃度は、吸収圧力の平方根に比例し、Sieverts' law に従った。
- (5) 819 K においては、約 40 Pa 以下であれば水素脆化の限界値である 1000 ppm 以下に吸収量を抑えることができる。
- (6)合金の水素の脱離特性は表面処理によって大きく影響されることがわかった。従って、水素の拡散障壁となるような表面処理を Ti-6Al-4V 合金に施すことにより、水素吸収を抑制することができる。

参 考 文 献

- 1) 野田哲二, プラズマ・核融合学会誌 70 (1994) 628.
- 2) N. Miya, Y. Kamada, S. Nakajima et al., Nuclear Shielding Design Study for JT-60 Super Upgrade.
- 3) A. D. McQuillan, Proc. R. Soc. London Ser. A 204 (1950) 309.
- 4) M. Nagasaka, T. Yamashina, J. Less-Common Met. 45 (1976) 53.
- 5) K. Watanabe, J. Nucl. Mater. 136 (1985) 1.
- 6) G. A. Lenning, C. M. Craighead, R. I. Jaffee, Trans. Met. Soc. AIME 200 (1954) 373.
- 7) Hydrogen Embrittlement of Titanium and its Alloys, Ti-Conf. (1968) 561.
- 8) E. A. Gulbransen, K. F. Andrew, Trans. Met. Soc. AIME 185 (1949) 741.
- 9) 成島勝也, 石丸肇, 真空 27 (1984) 131.
- 10) 池田佳直, 斉藤一也, 稲吉さかえ, 塚原園子, 真空 37 (1994) 124.
- 11) M. Murata, K. Wakino, S. Ikeda, J. Elect. Spectros. 6 (1975) 459.
- 12) L. Ramqvist, K. Hamrin, G. Johansson, et al., J. Phys. Chem. Solids 31 (1969) 1835.
- 13) H. F. Franzen, M. X. Umana, J. R. McCreary, R. J. Thorn, J. Solid State Chem. 18 (1976) 363.
- 14) S. E. Donnelly, D.C. Ingram, Vacuum 28 (1978) 69.
- 15) P. A. Readhead, Vacuum 12 (1962) 203.
- 16) J. J. Stephan, V. Ponc and W. M. H. Sachtler, Surface Sci. 47 (1975) 403.
- 17) R. T. Wasilewski G. L. Kehl, Metallurgia, 50 (1954) 225.
- 18) 広畑優子, 藤本哲, 日野友明, 山科俊郎, 北大研究報告 159 (1992) 31.
- 19) 斉藤 宏, 染野 檀, 日本金属学会誌, 36 (1972) 791.