- (9) A.S.Tetelman and A.J.McEvily, Jr. : *Fracture of Structural Materials*, John Wiley and Sons, Inc., (1967), 100.
- (10) C.E.Inglis : *Trans. Instr. nav. Archit.*, **55**(1913), 219.
- (11) H.Doï, Y.Fujiwara and K.Miyake et al. : *Met. Trans.*, **1**(1970), 1417.
- (12) R.H.Edwards : *J. Appl. Mech.*, **18**(1951), 19.
- (13) 鈴木 寿, 林 宏爾, 山本 勉, 三宅一男 : 粉体および粉末冶金, **21**(1974), 108.
- (14) J.J.Burke, N.L.Reed and V.Weiss : *Strengthening Mechanisms*, Syracuse Univ. Press, (1966), 3.
- (15) E.Orowan : *Weld. J. Res. Suppl.*, March, (1955), 157.
- (16) W.Weibull : *Ingeniörs Vetenskaps Akad. Handl.* **151**(1939).
- (17) 鈴木 寿, 林 宏爾 : 未発表.

モリブデンおよびモリブデン合金の水素溶解度*

江 口 豊 明** 諸 住 正太郎***

Toyoaki Eguchi and Shotaro Morozumi : Solubility of Hydrogen in Molybdenum and Its Alloys. Solubility of hydrogen in molybdenum and its binary solid solution alloys containing titanium, zirconium, vanadium and niobium, respectively was measured in the temperature range between 600 and 1200°C under one atmosphere pressure of hydrogen gas.

The following results were obtained.

(1) Relative partial molar entropy $\Delta \bar{S}^{XS}$ and enthalpy $\Delta \bar{H}$ for hydrogen solubility in molybdenum were obtained as $\Delta \bar{S}^{XS} = -15.8$ cal/g-atom-deg and $\Delta \bar{H} = 9.51$ kcal/g-atom respectively.

(2) The solubility increased with increase in the amount of each alloying element.

(3) The entropy of the alloys first decreased with increase in the alloying elements and became almost constant with a value of approximately -17.5 cal/g-atom-deg. Vibrational frequency of hydrogen atom calculated from $\Delta \bar{S}^{XS}$ values was $3.0 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ for molybdenum and $4.0 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ for the alloys.

(4) In Mo-Ti alloys, and Mo-V and Mo-Nb alloys containing more than about 10 at% of each alloying element, the enthalpy decreased monotonically with increase in electron/atom ratio.

(5) Values of $\Delta \bar{S}^{XS}$ and $\Delta \bar{H}$ in Mo-V and Mo-Nb alloys were minimum at the composition of about 3 at% of these alloying elements. Variation of these values seemed to be related to the electronic specific heat coefficient of alloys.

(6) In Mo-Zr alloys, the lattice strain induced by alloying also affected the solubility.

(Received May 20, 1974)

I. 緒 言

金属中の水素の問題は古くから重要な課題として研究されてきた。一方原子力工業などの分野における高温材料の開発に伴い、高融点金属とくに体心立方金属の研究が盛んとなり、これらの金属の高温における挙動、とくに特殊雰囲気中での挙動が研究の対象となってきた。しかし同じ体心立方金属でも V_A 族と VI_A 族ではその挙動が異なり、とくに水素に対する挙動が非常に違っている。すなわちニオブ、バナジウム、タンタルなどの V_A 族金属は水素を非常に吸収しやすいのに対して、モリブデン、タングステンなどの VI_A 族金属は水素をほとんど吸収しない。その理由は結晶構造では説明されず、電子構造にまで立ち至らなければならないだろう。しかしそのような原因を追求するためには入手できるデータが少なく、まず実験結果の蓄積が必

要であると考えられる。よって上記金属およびそれらの合金における水素の挙動についての一連の研究に着手した。

本報はその第 1 報としてモリブデンおよびその合金における水素の溶解度を測定した結果である。すなわち、モリブデンにチタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブなどを適量添加し、水素 1 気圧下での水素溶解度を各温度において測定した。モリブデンは水素との反応が吸熱型であるのに対し、各添加元素は発熱型であるから、合金添加量の増大とともに水素溶解度がどのように変化していくかに興味を持たれる。モリブデン合金中の水素溶解度に関する報告は数少なく、Jones ら^{(1)~(3)}のものがあるのみである。これらの実験は溶解熱の変化に重点を置いており、水素吸収量については詳しくなされていない。しかし材料を高温で用いる場合にはむしろ水素吸収量が問題となってくるだろう。

** 東北大学大学院 (Graduate School, Tohoku University, Sendai)

*** 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

* 1973 年 10 月金属学会福岡大会に発表

遷移金属中の水素の溶解度の大小を左右する因子としては溶媒金属の電子構造と関連して、数種のモデル^{(4)~(12)}が考えられているが、最終的に次の二つに整理される。すなわち

(a) 溶媒金属1原子あたりの電子数(電子濃度, e/a 値)⁽⁷⁾

(b) 溶媒金属のフェルミ面における状態密度^{(10)~(12)}

である。これらのモデルでは水素が陽子と電子に別れて溶解することを前提としている⁽¹³⁾。

いま便宜上(a)を電子濃度モデル, (b)を状態密度モデルと呼ぶことにする。

電子濃度モデルについて, Engel ら⁽⁷⁾によれば次のように考えられる。遷移金属の原子結合は結合への寄与が大きい d 殻がちょうど半分満たされたとき, すなわち不對電子数が最大のとき, 最も安定で強い。それゆえ d 殻が半分以下しか満たされていない V_a 族およびそれより e/a 値の小さい金属では水素の添加により d 殻へ電子が導入され, それによって不對電子数が増加し, 結合はより安定になる。したがって, このような e/a 値が6より小さい金属においてはその吸収量は e/a 値の小さいほど大きい。これに対して VI_a 族より e/a 値の大きい金属では d 殻内の電子の増加は逆に不對電子数を減少させ, 結合をより不安定にするので, 水素は吸収されにくいということになる。しかしこのモデルでは e/a 値6以上の金属における水素溶解度の差は説明できない。つまりこのモデルは e/a 値6以下の金属においては e/a 値が小さいほど電子による d 殻の占有が少ないので水素溶解度は大きいことを定性的に説明するものである(Ref(7)の Fig. 9 参照)。

状態密度モデルにおいては電子がフェルミ面に入るとする場合も, 陽子のまわりの電子による遮蔽効果が溶解度に影響を与えるとする場合のいずれにおいても, フェルミ面の状態密度が大きいほど水素溶解度は大きい。フェルミ面の状態密度とはほぼ比例関係にある金属の電子比熱係数と溶解熱の間には, 水素溶解度の小さい e/a 値6以上の金属に対しては比例関係があるが⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾, 水素溶解度の大きい e/a 値5以下の金属に対して状態密度モデルは合わないようである。

本報告ではこの二つのモデルに依拠して実験結果を考察することにする。

II. 試料および実験方法

純モリブデン試料は2種類の素材を用いた。すなわち一つは市販の 99.98 wt% 粉末を水素中で焼なましを行い, 電子ビーム融解法により棒状インゴットとし, 直径を 8 mm と 10 mm に切削したものであり, 他は 99.99 wt% の米国C社製の直径 6 mm の加工材である。長さはそれぞれ 15 または 35 mm である。

合金試料は上記 99.98 wt% モリブデン粉末を水素中で

焼なまし後, IV_a 族のチタン, ジルコニウム, V_a 族のバナジウム, ニオブの4種の各合金元素をそれぞれ所要量添加し, アルゴン雰囲気中のアーク炉において3回繰り返して融解しボタン状とした。使用した合金元素の純度はチタン 99.8 wt%, ジルコニウム 99.6 wt%, バナジウム 99.6 wt%, ニオブ 99.8 wt% である。各合金試料の重量は 50 g である。

Mo-Ti, Mo-V および Mo-Nb の各系は全率固溶であるが, モリブデン中のジルコニウムの最大固溶度は 8 at% 程度である。そのためチタンとバナジウムは 40 at%, ニオブは 25 at% まで添加したがジルコニウムは 6 at% までにとどめた。

以上のようにして作製した合金からカッターにより約 10 g の塊状試料を切り出した。

試料は硫酸中にて 20 V, 0.25 A/cm² の条件で電解研磨後, 水についてメタノールで洗浄乾燥し, ジルコニウム箔で包み約 10^{-5} Torr, 1100°C で 5 hr 真空焼なましを行なった。

以上の処理をした試料を Fig. 1 に示す装置の磁製管内につるし, 600~1200°C の所定温度に保ち, この装置内に 99.999% 以上に精製した 1 atm の水素ガスを流しながら水素添加を行なった。添加時間は既知のモリブデン中の水素の拡散係数より概算して, 平衡に達するに十分な時間とした。水素添加後つり銅線を電流により切断し, 試料を水銀中に落下させ焼入れした。試料加熱位置から水銀面までの距離は 45 cm で落下に要する時間は約 0.3 sec であり, また試料は落下の勢いで一度水銀中に深く沈むから, 加熱温度での平衡水素量を含んだまま冷却されるとみなされる。水銀を冷却剤として用いることは他の冷却剤よりも試料表面を汚す程度が小さいので好ましい。

水素添加後試料をこの装置から取り出し, Fig. 2 に示す分析装置に入れ, 900°C に加熱しながら真空抽出法により含有水素量の分析を行なった。

Fig. 1 Apparatus for hydrogenation.

Fig.2 Apparatus for analysis of hydrogen.

III. 実験結果

水素圧 1 atm において金属の水素溶解度 θ (水素-金属原子比) は準正則溶体 (quasi-regular solution) ⁽¹⁶⁾ に対して

$$\theta = \beta \exp\left(-\frac{\Delta \bar{H}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta \bar{S}^{XS}}{R}\right) \quad (1)$$

と表わされる。ここで $\Delta \bar{H}$, $\Delta \bar{S}^{XS}$ はそれぞれ相対モル比エンタルピーおよびエントロピーであり, R は気体定数, T は絶対温度である。また β は溶媒原子 1 個あたりの水素原子の占める格子間位置の数であり, 中性子散乱の実験 ^{(17)~(19)} により bcc 金属ではその位置は四面体位置であることが知られているので, $\beta=6$ とする。 $\log \theta$ を $1/T$ に対してプロットすれば $\Delta \bar{H}$, $\Delta \bar{S}^{XS}$ を求めることができる。

1. モリブデンの水素溶解度

水素圧 1 atm において 700~1200°C の温度領域にわたってモリブデンの水素溶解度を測定した。その結果を従来報告されているものとともに Fig.3 に示す。試料の大きさや素材の違いによる溶解度への影響はほとんどみられなかった。 $\log \theta$ 対 $1/T$ プロットの直線性はモリブデン中の水素が準正則溶体として溶解していることを示す。本実験結果は高温部では Hill ⁽²⁰⁾ の結果と、低温部では Sieverts ら ⁽²¹⁾ の結果と一致し、これら 3 者の実験結果は 700°C ($10.3 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$) ~ 1500°C ($5.6 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$) の温度領域に

Fig.3 Hydrogen solubility in molybdenum as a function of temperature.

おいては極めてよく一致したが、Oates ら ⁽²²⁾ の結果とはかなりくい違いを示している。本実験結果は最小自乗法によって整理すると次のように表わされる。

$$\ln \theta = -12.22/R - 9510/RT \quad (2)$$

すなわち $\Delta \bar{S}^{XS} = -15.78 \text{ cal/g-atom-deg}$, $\Delta \bar{H} = 9.51 \text{ kcal/g-atom}$ である。 $\Delta \bar{H}$ の値は Hill ⁽²⁰⁾ の結果, $\Delta \bar{H} = 9.7 \text{ kcal/g-atom}$ とはほぼ同じ大きさであるが、Oates ら ⁽²²⁾ の結果, $\Delta \bar{H} = 12.5 \text{ kcal/g-atom}$ より小さい。一方 $\Delta \bar{S}^{XS}$ は Hill ⁽²⁰⁾ の結果, $\Delta \bar{S}^{XS} = -15.4 \text{ cal/g-atom-deg}$, Oates ら ⁽²²⁾ の結果, $\Delta \bar{S}^{XS} = -14.4 \text{ cal/g-atom-deg}$ で 3 者の結果はほぼ同じ大きさであるといえる。

2. モリブデン合金の水素溶解度

モリブデンにチタン, ジルコニウム, バナジウムおよびニオブをそれぞれ所定量添加した合金について水素圧 1 atm において 600~1200°C の温度領域で水素溶解度を測定した。それらの結果をそれぞれ Fig.4~7 に示す (図中の記号たとえば 8.4 Ti は 8.4 at% Ti 合金を表わす)。モリブデンの場合と同じく $\log \theta$ 対 $1/T$ のプロットの直線性はこれらの合金中においても水素が準正則溶体として溶解していることを示す。すべての合金において合金添加量の増大とともに水素溶解度は増加した。なお Fig.4 中の 19.8 at% Ti 合金における四つの測定点は黄 ⁽²³⁾ によるもので、本実験とはほぼ同じ結果が得られている。

モリブデン合金においてもモリブデンのときと同様に, $\Delta \bar{S}^{XS}$, $\Delta \bar{H}$ を求め、それらの結果を $\Delta \bar{S}^{XS}$ については合金添加量, $\Delta \bar{H}$ については合金の e/a 値に対してプロットし

Fig.4 Hydrogen solubility in Mo-Ti alloys as a function of temperature.

Fig. 5 Hydrogen solubility in Mo-Zr alloys as a function of temperature.

Fig. 6 Hydrogen solubility in Mo-V alloys as a function of temperature.

Fig. 7 Hydrogen solubility in Mo-Nb alloys as a function of temperature.

た結果をそれぞれ Fig. 8 および Fig. 9 に示す。 $\Delta \bar{S}^{XS}$ はすべての合金においてモリブデンの $\Delta \bar{S}^{XS}$ よりもかなり小さくなる。Mo-Ti 合金においては $\Delta \bar{S}^{XS}$ はすべての組成にわたって $-17.5 \text{ cal/g-atom-deg}$ 付近で一定である。一方 Mo-V と Mo-Nb 合金においては 3 at% 付近に極小が存在するが 20 at% 以上の高濃度合金においては $\Delta \bar{S}^{XS} \sim -17.5 \text{ cal/g-atom-deg}$ となり、この値は Mo-Ti 合金の場合と同じである。

$\Delta \bar{H}$ の値は、Mo-Ti と Mo-Zr 合金においては単調に減少していくが、Mo-V と Mo-Nb 合金においては 3 at%

Fig. 8 Relative partial molar entropy of hydrogen in molybdenum alloys.

Fig. 9 Relative partial molar enthalpy of hydrogen in molybdenum alloys.

付近で極小, 10 at% 付近で極大をとったのち単調に減少していく. e/a 値 5.9 以下においては, Mo-Ti, Mo-V, Mo-Nb 合金における $\Delta\bar{H}$ の変化はほぼ一つの曲線の上になっている. また $\Delta\bar{H}$ は e/a 値 5.65 付近でゼロになる. この結果は Jones らによる Nb-Mo, Nb-Re 合金⁽²⁾ および Ti-Mo 合金⁽¹⁾ における結果とほぼ同じである.

IV. 考 察

1. 合金元素添加による過剰エントロピーの変化

$\Delta\bar{S}^{XS}$ は次のように表わされる. すなわち,

$$\Delta\bar{S}^{XS} = \bar{S}^{XS} - \frac{1}{2} S_{H_2}^0 \quad (3)$$

ここで $\bar{S}^{XS}$ は過剰モル比エントロピーであり, $S_{H_2}^0$ は水素ガスの標準エントロピーである. $\bar{S}^{XS}$ は配置エントロピー $\bar{S}^e$ (non-ideal), 振動エントロピー $\bar{S}^v$, 格子の膨張による寄与 $\bar{S}^d$, および電子的な寄与 $\bar{S}^e$ に分けられる. すなわち

$$\bar{S}^{XS} = \bar{S}^e + \bar{S}^v + \bar{S}^d + \bar{S}^e \quad (4)$$

である.

モリブデンにおいては $\Delta\bar{S}^{XS} = -15.8 \text{ cal/g-atom-deg}$ であるが, Mo-Ti 合金および Mo-V, Mo-Nb の高濃度合金においては $\Delta\bar{S}^{XS} = -17.5 \text{ cal/g-atom-deg}$ へと減少することが実験により確かめられた. いまこの変化は主として水素原子の振動数の変化に起因するものと考え. 水素原子が Einstein 振動子のように振舞っているとすると, その振動数 ν は

$$\nu = \frac{kT}{h} \exp^{-1} \left(\frac{\bar{S}^v}{3R} - 1 \right) \quad (5)$$

として表わされる. 本実験の平均温度 1300°K において $1/2 S_{H_2}^0 = 21.1 \text{ cal/g-atom-deg}$ であり, $\bar{S}^{XS}$ への寄与は主として $\bar{S}^v$ によるとして ν を計算するとモリブデンに対して $\nu = 3.0 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$, モリブデン合金に対して $\nu = 4.0 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ と求まる. すなわち振動数が 30% ほど増加する. Mo-Zr, Mo-V, Mo-Nb の低濃度合金においても $\Delta\bar{S}^{XS} = -17.5 \text{ cal/g-atom-deg}$ 以下であり, モリブデンへの合金元素の少量添加は水素原子の振動数を $4 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ 以上に増加させると考えられる.

Mo-V と Mo-Nb の低濃度合金に現われる $\Delta\bar{S}^{XS}$ の極小について $\bar{S}^e$ の影響を考える. Fig.10 に Mo-Ti⁽²⁴⁾, Mo-Nb⁽²⁵⁾ および Cr-V⁽²⁶⁾ 合金の電子比熱係数 γ のデータを示す. 本図にみられるように Mo-Ti および Mo-Nb 合金においては, $e/a=6$ 近傍における γ のデータが得られなかったため, そのピークの存在は明らかではない. しかしながら Cr-V 合金においてみられる γ のピークが Mo-V や Mo-Nb 合金においても存在すると仮定するならば, $\bar{S}^e$ の $\Delta\bar{S}^{XS}$ への寄与によって $\Delta\bar{S}^{XS}$ の極小が導かれるものと考えられる. 一方 Mo-Ti および Mo-Zr 合金においては $\Delta\bar{S}^{XS}$ の極小が明確には認められなかったが, 今後 $e/a=6$ に近い

Fig.10 Electronic specific heat coefficient of transition metals and alloys^{(24)~(26)}.

低濃度合金の $\Delta\bar{S}^{XS}$ および r を求め比較検討することが必要である. また 20 at% 以上の高濃度合金においては r が大きくなっているにもかかわらず $\Delta\bar{S}^{XS}$ はほぼ一定である. したがって高濃度合金においては, $\bar{S}^e$ よりも $\bar{S}^v$ および $\bar{S}^d$ の $\Delta\bar{S}^{XS}$ への寄与が大きくなると考えられる.

2. 水素の溶解熱と溶解モデルとの相関

モリブデンの e/a 値は 6 であり, チタンとジルコニウムの e/a 値は 4, バナジウムとニオブの e/a 値はともに 5 である. モリブデン合金における水素の溶解熱は Fig.9 に示したように e/a 値で整理すると Mo-Ti 合金および第 2 元素を 10 at% 以上含む Mo-V および Mo-Nb 合金においては一つの曲線によって単調に減少する. すなわち e/a 値が 6 以下の金属においてはこの値が小さいほど溶解度が大きいとする電子濃度モデルと合致する (ここで考えている合金の $\Delta\bar{S}^{XS}$ はほぼ一定であるので溶解熱の大きさは溶解度の大きさと対応する).

しかしながら, Mo-V と Mo-Nb 合金においてみられる 3 at% 付近の $\Delta\bar{H}$ の極小については $\Delta\bar{S}^{XS}$ における考察と同様に r の変化によるものと考え. $\Delta\bar{H}$ を r でプロットした図を Fig.11 に示す. 全体として r が大きくなるほど $\Delta\bar{H}$ も小さくなっているが, r と $\Delta\bar{H}$ は明瞭な比例関係にあるとはいえない.

以上モリブデン合金における水素の溶解熱の変化は e/a 値が減少するにつれて単調に $\Delta\bar{H}$ が減少することから電子濃度モデルが有効と思われるが, 第 2 元素が 10 at% 以下の Mo-V と Mo-Nb 合金における $\Delta\bar{H}$ の極小は r のピークに対応しているので状態密度モデルが有効と思われる.

3. Mo-Zr 合金における異常性

Mo-V と Mo-Nb 合金の水素溶解度の変化はほぼ同じであるが, Mo-Ti, Mo-Zr 合金においてはチタンとジルコニ

Fig.11 Correlation between relative partial molar enthalpy and electronic specific heat coefficient.

ウムは同じ IVa 族金属であるにもかかわらず、ジルコニウム添加は水素溶解度をチタン添加の場合に比較して約 3 倍に増大させる。また Mo-Zr 合金における $\Delta\bar{S}^{XS}$, $\Delta\bar{H}$ はともに Mo-Ti 合金のそれらよりかなり小さい。この違いについて溶解度への格子歪効果を考えてみる。

Mo-Ti, Mo-V, Mo-Nb の各系は全率固溶体であるが、Mo-Zr 合金の最大固溶度は 8 at% 程度である。この違いは 1 次固溶体形成に対する原子半径効果によると考えられる。すなわちモリブデンの Goldschmidt 原子半径 1.39 Å に対しチタン、バナジウム、ニオブはそれぞれ 1.47, 1.34, 1.46 Å で、原子半径比は 0.96~1.06 以内であるが、ジルコニウムの原子半径は 1.60 Å でモリブデンに対する原子半径比は 1.15 であり固溶体をつくる限界の 15% の違いがある。すなわちモリブデンにジルコニウムを添加した場合は他の 3 元素の添加よりも格子を著しく膨張させる。この格子歪効果が Mo-Zr 合金の水素溶解度を Mo-Ti 合金よりも大きくしていると考えられる。Mo-Zr 合金における $\Delta\bar{S}^{XS}$ を $-20 \text{ cal/g-atom-deg}$ として振動数を計算すると $\nu = 6.1 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ である。

Mo-Ti, Mo-V, Mo-Nb の各合金においてはモリブデンと添加元素の原子半径の差が 6% 以内であるので、溶解度への格子歪効果は Mo-Zr 合金の場合に比較すれば小さいと考えられる。

V. 総 括

モリブデンおよびモリブデンにチタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブをそれぞれ添加した合金について、600~1200°C、水素圧 1 atm において水素溶解度を測定した。得られた結果は次のとおりである。

(1) モリブデンにおける水素の溶解度に対する相対モル比エントロピー $\Delta\bar{S}^{XS}$, エンタルピー $\Delta\bar{H}$ はそれぞれ $-15.8 \text{ cal/g-atom-deg}$, 9.51 kcal/g-atom である。

(2) すべての添加元素はモリブデンの水素溶解度を増大させる。

(3) $\Delta\bar{S}^{XS}$ の値は Mo-Ti, Mo-V, Mo-Nb の 3 合金においてはほぼ $-17.5 \text{ cal/g-atom-deg}$, Mo-Zr 合金においてはほぼ $-20 \text{ cal/g-atom-deg}$ である。 $\Delta\bar{S}^{XS}$ から計算された水素原子の振動数はモリブデンにおいて 3.0×10^{13} , Mo-Ti, Mo-V, Mo-Nb 合金において 4.0×10^{13} , Mo-Zr 合金において $6.1 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ である。

(4) $\Delta\bar{H}$ の変化を e/a 値で整理すると Mo-Ti 合金および第 2 元素を 10 at% 以上含む Mo-V と Mo-Nb 合金においては単調に減少する。これは $\Delta\bar{H}$ の変化に対して電子濃度モデルが適合することを示している。

(5) Mo-V と Mo-Nb 合金における $\Delta\bar{S}^{XS}$, $\Delta\bar{H}$ は 3 at% 付近で極小値をとる。この変化は合金の電子比熱係数の変化と関係があると思われる。

(6) Mo-Zr 合金においては溶解度への格子歪効果も大きな寄与をしている。

終りに臨み本実験を遂行するにあたり実験上でご援助いただいた東北大学金属材料研究所 後藤 正治助手、また有益な助言をいただいた同所吉永日出男および山田竹実両助教に深く謝意を表します。

文 献

- (1) D. W. Jones, N. Pessall and A. D. McQuillan : Phil. Mag., **6** (1961), 455.
- (2) D. W. Jones and A. D. McQuillan : Phys. Chem. Solids, **23** (1962), 1441.
- (3) D. W. Jones : Phil. Mag., **9** (1964), 709.
- (4) C. Wagner : *Thermodynamics of Alloys*, Addison Wesley Press, Cambridge, Mass., (1952), 163.
- (5) C. Wagner : J. Chem. Phys., **19** (1951), 626.
- (6) F. G. Jones and R. P. Pehlke : Met. Trans., **2** (1971), 2655.
- (7) N. N. Engel and J. E. Johnston : *L'Hydrogene dans les Metaux*, Congrès International, Paris, (1972), 60.
- (8) M. E. Nicholson : Trans. Met. Soc. AIME, **224** (1962), 533.
- (9) N. F. Mott and H. Jones : *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Dover Pub., New York, (1958), 196.
- (10) V. H. Schnabl : Ber. Bunsenges. phys. Chem., **68** (1964), 549.
- (11) Y. Ebisuzaki and M. O'Keefe : *Progress in Solid State Chemistry*, Pergamon Press, New York, **4** (1967), 187.
- (12) J. Friedel : Ber. Bunsenges. phys. Chem., **76** (1972), 828.
- (13) I. Isenberg : Phys. Rev., **79** (1950), 736.
- (14) R. Burch : Trans. Faraday Soc., **66** (1970), 736.
- (15) W. J. Arnoult and R. B. McLellan : Acta Met., **21** (1973), 1397.
- (16) R. B. McLellan : *Phase Stability of Metals and Alloys*, Ed. by P. S. Rudman, J. Stringer and R. I. Jaffee, McGraw-Hill, New York, (1969), 393.
- (17) W. Gissler, G. Alefield and T. Springer : Phys. Chem. Solids, **31** (1969), 2361.

- (18) J.J.Rush and H.E.Eltow : J.Chem. Phys., **48** (1968), 3795.
 (19) L.A.de Graaf, J.J.Rush and R.C.Livingston : International Conference on Hydrogen in Metals, Jülich, **1** (1972), 301.
 (20) M.L.Hill : J.Metals, **12** (1960), 725.
 (21) A.Sieverts and K.Brüning : Arch.Eisenhüttenw., **7** (1934), 641.
 (22) W.A.Oates and R.B.McLellan : Scr. Met., **6** (1972), 349.
 (23) 黄 燕 清 : 私信.
 (24) A.K.Sinha : Phys.Chem.Solids., **29** (1968), 749.
 (25) F.J.Morin and J.P.Maita : Phys. Rev., **129** (1963), 1115.
 (26) C.H.Cheng, C.T.Wei and P.A.Beck : Phys. Rev., **120** (1960), 426.

バナジウムの水素溶解度におよぼす合金元素の影響*

江 口 豊 明** 諸 住 正太郎***

Toyoaki Eguchi and Shotaro Morozumi : Influence of Alloying Elements on the Solubility of Hydrogen in Vanadium. Solubility of hydrogen in vanadium and its binary alloys containing titanium, chromium, iron and cobalt, respectively was measured in the temperature range between 600 and 1200°C under one atmosphere pressure of hydrogen gas. The influence of alloying elements on the solubility, and the correlation between hydrogen solubility and electronic structure of alloys were discussed.

The following results were obtained :

- (1) The solubility decreased with increase in amount of each alloying element, with the exception of titanium.
- (2) The lattice strain induced by alloying did not affect the solubility.
- (3) Relative partial molar entropy and enthalpy increased linearly with increase in electron/atom ratio from 4.9 to 5.4.
- (4) Variation in entropy was correlated to that in the electronic specific heat coefficient of alloy.
- (5) Variation in enthalpy was explained by that in density of state at the Fermi surface in the alloys.

(Received May 20, 1974)

I. 緒 言

バナジウムはニオブ、モリブデンなどとともに高温金属材料として注目されている。たとえば核融合炉などを考えると高温における強度とともに、水素などのガス雰囲気下での挙動についての知見が要求される。V_a族のバナジウムやニオブはV_{IIa}族金属と違い水素を非常に吸収しやすく、かつある条件下では粉化現象も起るので水素雰囲気での使用を考えるとときには水素の挙動が非常に重大になる。前報⁽¹⁾においては体心立方金属中における水素の挙動の一つとして、モリブデンおよびその合金の水素溶解度について報告したが、本報では水素溶解度の大きいV_a族中のバナジウムおよびその合金における水素の溶解度について報告する。

V_{IIa}およびV_a族金属の合金における水素の溶解度は、二、三の研究グループによりチタン合金^{(2)~(6)}やニオブ合金⁽⁷⁾について研究されているが、バナジウム合金についてはあまりなされていないようである。本研究においてはバ

ナジウム合金の電子構造と水素溶解度との関連を明らかにするために、バナジウムと同じ第4周期の金属であるチタン、クロム、鉄、コバルトを添加し、それらの合金の水素溶解度を測定した。各金属の1原子あたりの電子数(電子濃度, e/a 値)はTi:4, V:5, Cr:6, Fe:8, Co:9である。

II. 方 法

99.9 wt%の市販バナジウムを一度電子ビーム融解し、それを素材としてチタン、クロム、鉄、コバルトをそれぞれ1, 3, 5, 10 at%添加した。各添加元素の純度はTi 99.5 wt%, Cr 99.3 wt%, Fe 99.9 wt%, Co 99.5 wt%であり、あらかじめチタン、鉄、コバルトは電子ビーム融解、またクロムはアーク融解したものである。総重量50gの合金素材をアーク融解を3回繰り返して40 mmφのボタン状試料とし、これをさらにアーク融解により11 mmφの棒状とし、切削により10 φ×5.5 mmの円柱状試料とした。試料は電解研磨後(研磨液 硫酸:メチルアルコール=6:4,

** 東北大学大学院(Graduate School, Tohoku University, Sendai)

*** 東北大学金属材料研究所(The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

* 1973年10月金属学会福岡大会に発表