

氏 名	小 倉 政 彦
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 1751 号
学位授与の日付	平 成 10 年 5 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 原 子 核 工 学 専 攻
学位論文題目	Effects of Additive Elements on Hydrogen Behavior in Aluminum and Austenitic Stainless Steel (アルミニウム及びオーステナイト系ステンレス鋼中の水素挙動におよぼす添加元素の効果) (主査)
論文調査委員	教 授 今 西 信 嗣 教 授 東 邦 夫 教 授 木 村 逸 郎

### 論 文 内 容 の 要 旨

固体中の水素挙動は、核融合炉第一壁や压力容器などの水素脆化の問題、電子材料の開発など実用上のみならず、水素は原子の中で最も簡単な構造をしていることから基礎科学の面においても関心が持たれ多くの研究がなされてきた。とりわけ、純金属やステンレス鋼に代表される実用上重要な合金についてはよく調べられてきた。一方、純金属に他の元素を添加した場合に水素の挙動がどのような影響を受けるかについては、その挙動の複雑さから系統的な研究はほとんどなされていない。本論文は、金属中の添加元素が水素挙動に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした研究をまとめたものである。以下の8章で構成されている。

第1章では、物質中での水素の捕捉機構に関する基礎研究の社会的要請、ならびにこれまでの研究の歴史を概観するとともに問題点を提起しながら、本研究が目的とするシリコンを添加したアルミニウム中の水素の捕捉機構についての研究の意義を示している。

第2章は本研究全般に通じる実験手法について説明している。まず、シリコン添加アルミニウムやヘリウム添加オーステナイト系ステンレス鋼試料の作成法、つぎにその根幹となるイオン注入装置、最後に試料内に存在する注入水素の濃度分布の検出法について述べている。イオン注入器を用いて不純物を添加したAl-Si合金など金属試料を作成し、さらにその試料に水素をイオン注入したのち、2 MeVの $^4\text{He}^+$ を用いた反跳粒子検出法(ERD法)で水素濃度分布を測定する。ERD法は、検出対象の原子より重いイオンを試料に入射し、対象原子の反跳エネルギーを測定することにより、軽元素の深さ分布を知る方法である。このERD法による水素濃度分布の絶対量測定について詳述している。また、不純物元素としてのシリコンあるいはヘリウム、ならびに水素のエネルギー、電流量、注入量、注入温度などの注入条件について概要を示している。

第3章では、Al-1.5at.%Si合金中にイオン注入した水素の熱的挙動に関する実験結果を述べ、その考察を行っている。Al-Si合金は、アルミニウムにシリコンを1.5at.%融解して溶かし込んでから緩冷して作成したものであり、アルミニウムに対するシリコンの溶解度は573Kでも0.05at.%であることから、この合金中でシリコンは析出しているとしている。水素を室温あるいは液体窒素温度でイオン注入し、水素の残存率および等時昇温した場合の水素の深さ分布ならびに残存率の変化を測定している。シリコンを添加したことによって生ずる水素の捕捉サイトは、一般的には析出シリコン相への捕捉が安定でこの機構が期待されるが、昇温測定の結果を純アルミニウムの測定結果と比較することにより、Al/Si粒界に水素がバブルとなって留まっているという新事実を得ている。

第4章では、シリコンを注入したアルミニウム中での水素の熱的挙動について述べている。とくにイオン注入した水素が飛程近傍で停止したのち拡散する過程でのAl-Si合金層の効果について考察している。水素の飛程付近には水素の捕捉サイトがないことが好ましい。イオン注入法の特長を生かしてAl-Si合金層を浅めに埋め込み、照射損傷を焼鈍したのち、水素

をそれより深い領域に注入することにより、拡散中の水素がAl-Si合金層に捕捉される様子を調べている。78keVSiを $1 \times 10^{17}$ Si/cm<sup>2</sup>まで注入し、シリコンの濃度の最大値が約15at.%のAl-Si合金層を有する試料について、水素を室温で注入した場合、水素がシリコンの存在領域まで移動したのち捕捉されることを見いだしている。シリコンを注入したことによって生ずる水素の捕捉サイトは、Al-1.5at.%Si合金と同様にシリコン析出によるAl/Si粒界に水素がバブルとして留まっていると結論づけている。

第5章は、純アルミニウムをアルミニウムあるいはシリコンイオンで照射し、照射損傷を焼鈍せずにそのまま注入した場合の水素の熱的挙動についてである。イオン注入により合金を生成する場合には、添加元素のイオン注入による照射損傷を焼鈍しておく必要がある。ここでは重イオンによる照射損傷が水素の挙動に与える影響を確かめている。アルミニウムにシリコンを低温(125K)で照射したのち焼鈍せずに同じ温度下で水素を $1 \times 10^{17}$ H/cm<sup>2</sup>注入した場合、水素の熱的挙動が損傷のないまたは焼鈍した試料と著しく異なることを見いだしている。この現象は、損傷の回復過程においてシリコンの存在により格子間原子は空孔と消滅せずに格子間原子集合体を生じ、空孔が大量に余る結果、水素量に比べて空孔数が多く、空孔-水素結合が比較的発生しやすいことにより生じたと説明している。

第6章は、アルミニウム中の水素捕捉に及ぼすシリコン注入量の効果についてまとめている。物質の構成元素を過度に固溶させた状態は、基底状態ではなく準安定状態と見做せる。そこで、添加元素シリコンをイオン注入法により過度に固溶させたAl-Si合金層をアルミニウム試料の中に作成し、水素の挙動を調べている。その結果、過固溶シリコンが5at.%程度ある層において、その層を拡散していく水素は捕捉されないが、その層内に注入された水素は水素照射による自己誘起空孔と結合して捕捉されることを見いだしている。アルミニウム中の固溶シリコンと水素は室温ではほとんど相互作用をしないが、固溶シリコンが空孔の消滅や移動を阻止することにより間接的に水素捕捉にかかわっていることを述べている。

第7章は高純度ステンレス鋼SUS316L中に注入したヘリウムが及ぼす水素の熱的挙動への効果についてである。その耐蝕性から核融合炉第一壁材として有力候補のひとつであるSUS316Lについて、ヘリウム照射下での水素挙動を調べている。その結果、水素は水素照射による欠陥との結合のほか、直径3nm程度のヘリウム泡壁にも捕捉されると結論づけている。

第8章はまとめであり、固体内の添加元素が水素挙動に与える効果のうち、合金状態図の比較的単純なAl(rich)-Si合金系にて実験を進め、添加シリコンの効果に関して数多くの知見を得たことを述べている。固体中の水素の捕捉サイトを特定する一方、固体内の情報(不純物析出、過固溶、アモルファス化など)を得る手段として水素挙動の観測を利用できることも提唱している。

## 論文審査の結果の要旨

固体中の水素挙動は実用上のみならず基礎科学の面においても関心が持たれ多くの研究がなされてきたが、純金属に不純物元素を添加した場合、水素挙動がどのような影響を受けるかについては、その挙動の複雑さから系統的な研究はほとんどなされていない。本論文は、金属中の添加元素が水素挙動に及ぼす影響について調べることを目的としたものであり、得られた主な成果は以下のとおりである。

1) 水素が溶けにくいアルミニウムを母体金属として微量のシリコンを添加した試料について、反跳粒子検出法により等時昇温時の水素の深さ分布ならびに残存量の変化を測定し、水素捕捉に及ぼすシリコンの効果を系統的に調べ下記のような事実を見いだしている。

- (1) アルミニウムにシリコンを1.5at.%融解したのち緩冷すると、シリコンは試料中で析出すると考えられる。この合金に室温あるいは液体窒素温度で水素をイオン注入した場合、水素はAl/Si粒界にバブルとして留まることを明らかにした。
- (2) イオン注入法により純アルミニウム中にAl-Si合金層を浅めに埋め込み、水素をそれより深い領域に注入することにより、Al-Si合金層の水素拡散に及ぼす影響を調べ、水素を室温で注入した場合水素はAl-Si合金層まで移動したのち捕捉される。つまり、シリコンを注入したことによって生じる水素の捕捉サイトは、Al-1.5at.%Siと同様にシリコン析出によるAl/Si粒界であり、水素は粒界でバブルを形成しているとの知見を得ている。
- (3) シリコンが過固溶の状態のAl-Si合金層では、層中を拡散している水素は捕捉されないが、その層に直接注入された水素は自己誘起の空孔と結合して捕捉される。つまり、アルミニウム中の固溶シリコンと水素は室温ではほとんど相互

作用をしないが、固溶シリコンが空孔の消滅や移動を阻止することにより間接的に水素捕捉にかかわっていることを見いだしている。

2) アルミニウムにシリコンイオンを照射したのち照射損傷を焼鈍せずに水素を注入した場合、水素の熱的挙動が照射損傷のない試料と著しく異なることを見だし、空孔が大量に生じる結果、空孔-水素結合が比較的発生しやすいことによることを明らかにした。

3) ヘリウムを照射した高純度ステンレス鋼316Lでは、ヘリウム泡壁に水素は化学吸着することなどを確証している。

以上要するに、本論文は、金属中の添加元素が水素挙動に及ぼす影響に関する未解決な問題について重要な知見を得たものであり、その成果は学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は、博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成10年4月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。