
鋼中における水素の拡散挙動

Diffusion Behavior of Hydrogen in Steel

中井 揚一(Yoichi Nakai) 上杉 康治(Yasuji Uesugi) 嶋中 浩(Hiroshi Shimanaka)

要旨：

電気化学的測定法により、鋼中の水素の拡散係数を測定した。拡散係数の測定条件について検討した。さらに、水素拡散に対する格子欠陥のトラップ効果を評価するため、冷間加工、その焼鈍回復過程および合金元素の影響について実験した。得られた結果は次のようにまとめられる。(1)十分焼鈍した鉄中の水素の拡散定数は $D = 1.53 \times 10^{-3} \exp(-1700/RT)$ である。(2)冷間加工により拡散係数は減少する。(3)冷間加工による拡散係数の減少は、転位によるトラップ効果で説明できる。(4)合金元素のトラップ効果は、転位のそれにより小さい。(5)トラップ理論から、水素と転位の結合エネルギーは 6600cal/mol を得た。(6)水素の拡散係数から転位密度を概算する方法を確立した。

Synopsis：

Diffusion coefficients of hydrogen in steels are measured by the electrochemical permeation method. Discussions are carried out on conditions of the measurement of diffusion coefficient. Furthermore, in order to evaluate the trapping effect of lattice defects upon hydrogen diffusion, the influences of cold work, its recovery processes in annealing and alloy elements are examined. The results obtained are summarized as follows. (1) The diffusivity of hydrogen in full annealed iron is determined to be $D = 1.53 \times 10^{-3} \exp(-1700/RT)$. (2) The diffusivity of hydrogen is significantly decreased by cold work. (3) Decrease in diffusivity of hydrogen by cold work is explained in terms of trapping effect due to dislocations. (4) The trapping effect due to alloy elements is smaller than the effect due to dislocations. (5) Using the trapping theory, the binding energy of hydrogen with dislocations is given as 6600 cal/mol. (6) An estimation method of dislocation density using the apparent diffusivity of hydrogen is established.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

鋼中における水素の拡散挙動

Diffusion Behavior of Hydrogen in Steel

中 井 揚 一*

Yoichi Nakai

上 杉 康 治**

Yasuji Uesugi

嶋 中 浩***

Hiroshi Shimanaka

Synopsis:

Diffusion coefficients of hydrogen in steels are measured by the electrochemical permeation method. Discussions are carried out on conditions of the measurement of diffusion coefficient. Furthermore, in order to evaluate the trapping effect of lattice defects upon hydrogen diffusion, the influences of cold work, its recovery processes in annealing and alloy elements are examined. The results obtained are summarized as follows.

- (1) The diffusivity of hydrogen in full annealed iron is determined to be

$$D = 1.53 \times 10^{-8} \exp \{-1700/RT\}.$$
- (2) The diffusivity of hydrogen is significantly decreased by cold work.
- (3) Decrease in diffusivity of hydrogen by cold work is explained in terms of trapping effect due to dislocations.
- (4) The trapping effect due to alloy elements is smaller than the effect due to dislocations.
- (5) Using the trapping theory, the binding energy of hydrogen with dislocations is given as 6600 cal/mol.
- (6) An estimation method of dislocation density using the apparent diffusivity of hydrogen is established.

1. 緒 言

鉄鋼の遅れ破壊現象（水素脆性）が水素の拡散によって支配されていることは、これまでの多くの研究から明らかである。したがって、鋼中の水素の拡散挙動を正確にとらえておくことは、遅れ破壊機構の解明のために重要であることはいうまでもないであろう。しかし、鋼中の水素の拡散速度については、これまで多くの研究者によって測

定されてきたが、その結果は研究者によって著しく異なっており、今のところ統一的な知識は得られていない現状である¹⁻⁹⁾。これまでに報告されている拡散係数 D の実測値を **Fig. 1** に、拡散定数 D_0 、活性化エネルギー Q の値を **Table 1** に示す。なお比較のために **Fig. 1** には鉄中の炭素、窒素の拡散係数も示しておく。200°C以上の高温における拡散係数 D は、だいたい一致した値が得られ、アレニウスの式により記述されている。しかしながら、200°C以下の低温領域（主として

* 技術研究所表面処理研究室主任研究員

*** 技術研究所神戸研究室室長

** 技術研究所表面処理研究室

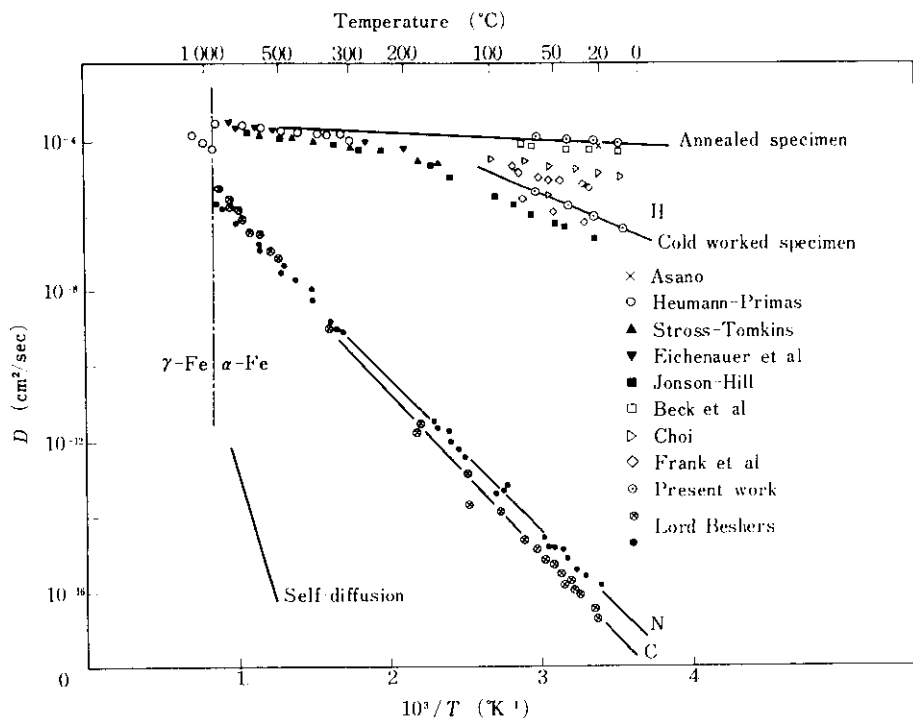


Fig. 1 Published data for the diffusion coefficient of hydrogen in iron and steels

Table 1 Published data for the diffusion constants of hydrogen in iron and steels

Method of investigation	Temp. range (°C)	D_0 (cm²/sec)	Q (cal/mol)	$D_{25^\circ\text{C}}$ (cm²/sec)	Reference
Permeability and solubility	400—900	2.2×10^{-3}	2 900	1.64×10^{-5}	Geller (1950)
	400—900	0.76×10^{-3}	2 300	1.55×10^{-5}	Sykes (1947)
	400—900	1.2×10^{-3}	2 900	8.94×10^{-6}	Stross (1956)
Electrolysis time lag	20—80	11.0×10^{-3}	8 740	4.28×10^{-8}	Barrer (1940)
Vacuum degassing	150—900	0.89×10^{-3}	3 050	5.10×10^{-6}	Stross (1956)
	200—780	1.4×10^{-3}	3 200	6.32×10^{-5}	Johnson (1955)
Gas phase time lag	126—693	0.387×10^{-3}	1 080	6.26×10^{-5}	Bryan (1963)
Vacuum degassing	25	—	—	5.0×10^{-7}	Baranowski (1957)
Electric discharge time lag	35 (0.2 mm)	—	—	3×10^{-7}	Palczwska (1961)
	35 (0.8 mm)	—	—	2×10^{-6}	
Vacuum degassing	25—200	120×10^{-3}	7 820	2.2×10^{-7}	Johnson (1955)
		0.93×10^{-3}	2 700	9.57×10^{-6}	Eichenauer (1958)
Electrochemical method	10—75	0.6×10^{-3}	1 330	6.25×10^{-5}	Bockris (1966)
	5—70	1.5×10^{-3}	1 700	7.98×10^{-5}	Present work

室温付近)における拡散係数 D の測定値は、研究者間の著しい不一致がみられるとともに、その値は高温からの外挿値とくらべ異常に小さい。すなわち拡散の異常遅延現象がみられる。この低温異常性がちょうど水素脆性の起こる温度領域と一致していることは興味深い。

この低温異常性は、拡散機構そのものに起因するのではなく、鋼中の欠陥と水素の相互作用によるものと考えられ、一般にトラップ (Trap) 現象と呼ばれている。このトラップ現象を解明することが水素の拡散挙動に関する研究のうち、最も重要な問題であろう。

本稿では、最近注目されている電気化学的手法による測定方法を紹介するとともに、今日まで知られている実験事実を整理しながら、筆者らのおこなった実験結果をもとに、鋼中の水素の拡散挙動を分析してみる。

2. 水素の拡散実験の問題点

鉄鋼中の水素拡散は、他の拡散システムにくらべて、その活性化エネルギーがきわめて小さいという特徴をもつ。このことは、測定上二つの問題を生じる。

第一に、拡散係数の温度依存性が小さいので、測定温度の範囲をかなり広くとらないかぎり、 D の大幅な変化は期待できない。たとえば Fig. 1 からわかるように、温度を 200°C から 900°C まで変化させることによって、炭素や窒素の D は 10^6 倍ほどの変化をするのに対して、水素の D は 3 ~ 5 倍の変化をするのみである。したがって Table 1 にみられるように、通常の温度範囲からきめられる拡散定数の値は、ごく限られた範囲の D に対応するものでしかない。水素拡散の温度依存性を系統的に調べるためには、きわめて広範囲の測定温度をとる必要があり、いまのところ、単一の測定方法のみによって、それを測定することは困難である。

活性化エネルギーが小さいことによって生じる第二の問題は、欠陥との相互作用がトラップ現象として、巨視的な拡散現象に顕著に現われることである。したがって、試料中の欠陥の状態(密度、

分布など)を十分に考慮しないと測定結果にバラツキが生じることは当然である。Fig. 1 にみられるバラツキの一因は、このような効果によるものであり、欠陥の状態を一定にして測定しないかぎり、研究者間の不一致を解消することは不可能であろう。しかしながら、従来から知られている D のバラツキが、すべて欠陥のトラップ効果に起因するものとは考えられない。むしろ以下に述べるように、バラツキの主要な原因は、拡散の測定原理そのものの中にあることを強調したい。

鉄中の水素拡散は、室温においても他にくらべものにならぬほど速く、拡散ジャンプ数は毎秒 10^9 回以上とされている。このことは、測定上重大な制約となる。すなわち、高温状態を室温に凍結して濃度分布を調べるという正統的な拡散実験は、原理的にまず不可能であろう。また内部摩擦のスネーク・ピークによる測定も、ピーク温度が窒素の沸点以下となるので技術的にきわめて困難である¹⁰⁾。そのため、一般におこなわれている水素拡散実験は、放出法、透過法などいずれも間接的な方法によるもので、固体内部の純粋な拡散過程のみを検出するものではない。すなわち、水素拡散実験といっても、拡散過程と表面反応過程との複合現象をみているわけである。このような実験から、 D を評価するためには、拡散方程式の解が必要であり、そのためには境界条件として表面状態に関する知識が不可欠ではあるが、一般には測定中の表面状態を正確に把握することは困難である。したがって、通常の D の測定値は、適当な境界条件を仮定して形式的に算出された見かけの値にすぎない。けっきょく、 D の測定値は仮定(境界条件)の選びかたによって大幅に変化するので、今のところその絶対値としての意味にはおおいに疑問が残る。

ところが最近になって、鋼中の水素の透過曲線をイオン化電流として検出する方法が注目されるようになった^{11,12)}。この電気化学的透過法も、間接測定という点では従来の測定原理と同様に、表面効果を避けられないうえに、水溶液を用いるため測定温度が 0°C ~ 100°C という狭い範囲に限定されるので、拡散実験としてきわめて特殊な方法というべきである。しかしながら、この測定温度

領域は、トラップ効果が著しく、また遅れ破壊のおこりやすい領域であるので、以下に述べるような特徴を意識的に利用すれば、従来にない有力な研究手段として期待がもたれる。

電気化学的方法の第一の特徴は、水素の検出感度が 10^{11} at/cm²sec ほどであって、従来のガス透過法にくらべて 10^4 倍ほど感度が高いことである。そのため、表面効果によるわずかな攪乱を理論曲線からのずれとして常に監視することが可能である。第二の特徴は、電流や電位により表面状態を大幅に変化させることができることである。従来の方法では自然のなりゆきにまかせていた表面反応過程が制御できることは、境界条件にともなう不確定さを除去する可能性がある。

3. 電気化学的測定方法の原理および装置

電気化学的測定法の原理は、金属内を透過し、試料表面に到達した水素原子を、その表面の電極電位を適当な値に保持することにより遅滞なくイオン化させ、この反応速度をアノード電流の形で測定することにある。この場合、水素原子の供給方法としては、試料をカソードとして電解反応により人為的に一定速度の水素原子を供給する。

実験装置は厚さ数mm以下の金属試片を共通の

試料電極として、これをはさむ形の2組の電解槽から構成されている。Fig. 2, Fig. 3に電解槽と付属器具の配置および電気回路を示す。Fig. 2におけるカソード電解槽の試料電極面では、カソード反応 ($H_s^+ + e^- \rightarrow H_M$) による水素原子の供給を、アノード電解槽の試料電極面では、アノード反応 ($H_M \rightarrow H_s^+ + e^-$) による放出水素原子のイオン化をおこなわせる。このイオン化電流を高感度記録計で検出する。なおこれらの電極反応を定電流的（または定電位的）におこなう場合には、適当な条件のもとで供給側試片内面の水素濃度を常に一定に保ち、放出側試片面のそれを零に保持することが可能であって、測定結果の解析を容易にすることができる。Fig. 4に典型的な水素透過曲線を示す。試料のカソード電極面で定電流電解を開始して数秒後に、試料内を透過してきた水素原子のイオン化によるアノード電流 I_t が現われ、約数十秒後には定常電流値 I_∞ に達する。この透過曲線の定常値に達するまでの transient curve をもとに拡散係数を算出する。

4. 透過曲線の解析

水素透過現象は、拡散律速条件のもとでつぎのように定式化される。試料内部の水素濃度分布、

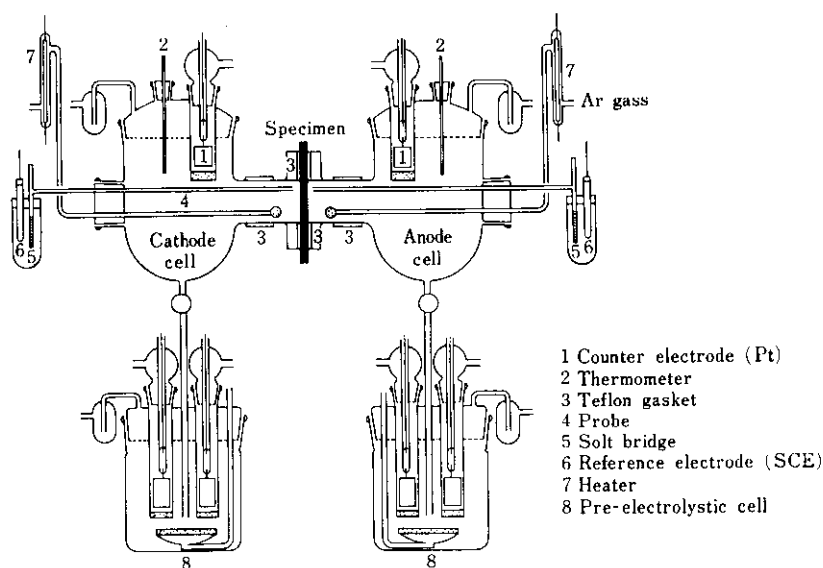


Fig. 2 Experimental apparatus for the study of hydrogen permeation

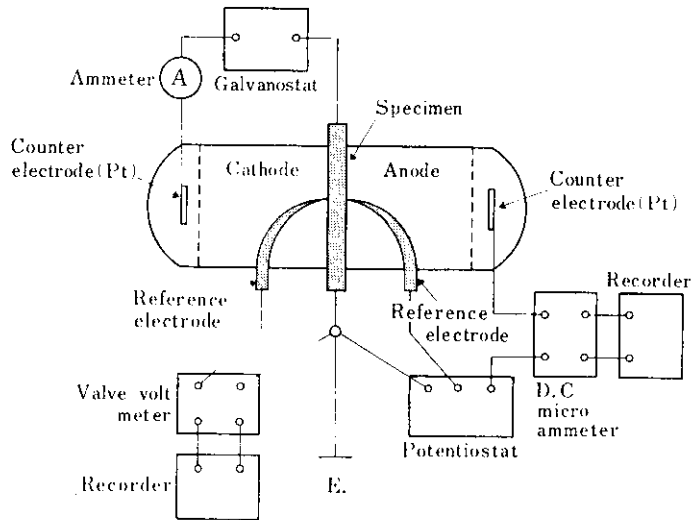
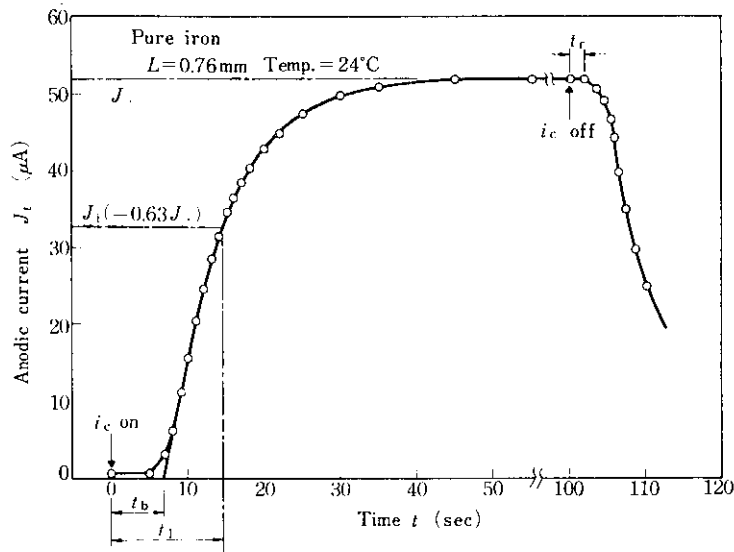


Fig. 3 Electrical circuit for the study of hydrogen permeation

Fig. 4 Typical permeation transient curve (L : Specimen thickness)

$C(x, t)$ は, Fick の第2法則から

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad \text{.....(1)}$$

によって与えられる。ここで t は時間, x は試料内のカソード面からの距離とする。

境界条件および初期条件として

$$C = C_0 = \text{const.} \quad x = 0 \quad t \geq 0 \quad \text{.....(2)}$$

$$C = 0 \quad x = L \quad t \geq 0 \quad \text{.....(3)}$$

$$C = 0 \quad 0 < x < L \quad t < 0 \quad \text{.....(4)}$$

ここで, L はアノード面までの距離(試料厚さ)

とする。以上の条件のもとで偏微分方程式(1)を解けば, 試料内の水素濃度として, つぎのような級数解を得る^(13, 14)。

$$\frac{C(x, t)}{C_0} = \begin{cases} \sum_{n=0}^{\infty} \text{erfc} \left\{ \frac{(2n+1)L-x}{2\sqrt{Dt}} \right\} \\ - \sum_{n=0}^{\infty} \text{erfc} \left\{ \frac{(2n+1)L+x}{2\sqrt{Dt}} \right\} \dots (5a) \\ \frac{x}{L} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \exp \left(-\frac{n^2 \pi^2 Dt}{L^2} \right) \\ \cdot \sin \left(\frac{n\pi x}{L} \right) \dots (5b) \end{cases}$$

(5a) は $t = 0$ の近傍での展開式, (5b) は $t = \infty$ の近傍での展開式であって, 両者は等価の解である。

水素の放出面で測定される透過速度 J_t は, それぞれの展開式について Fick の第 1 法則から, つぎのように求められる。

$$J_t = -DzF \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=L}$$

$$= \begin{cases} -zF \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{C_0 \sqrt{D}}{\sqrt{t}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{(2n+1)^2 L^2}{4Dt} \right\} & \dots\dots\dots (6a) \\ -zF \frac{C_0 D}{L} \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \right\} \exp \left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{L^2} \right) & \dots\dots\dots (6b) \end{cases}$$

ここで, F はファラデー定数, z は水素の価電子数である。一方, 透過水素量の定常値は次式で与えられる。

$$J_{\infty} = -DzFC_0/L \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここで, 無次元項 $\tau = Dt/L^2$ を用いて, (6a), (6b) の第 1 近似解で整理すると,

$$\frac{J_t}{J_{\infty}} = \begin{cases} \frac{2}{\sqrt{\pi\tau}} \exp \left(-\frac{1}{4\tau} \right) & \dots\dots\dots (8a) \\ 1 - 2 \exp(-\pi^2 \tau) & \dots\dots\dots (8b) \end{cases}$$

となり, これらは無次元項の J_t/J_{∞} と τ のみの函数となっている。Fig. 5 にこの理論式(8a)(8b)および Fig. 3 に示した実測の水素透過曲線を $[J_t/J_{\infty} - t]$ に変換した値を同時に示す。 τ の小さい領域では(8a)式, τ の大きい領域では(8b)式,

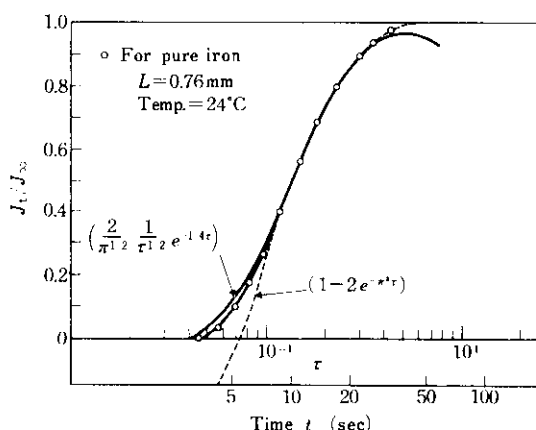


Fig. 5 Comparison of experimental data (○) with theoretical transients(—) and(---)

その中間では両者が一致する。また実測値もこの理論曲線とよく一致している。Fig. 5 のような拡散曲線のとりあつかいの有利な点は, 実測の透過曲線で定常値 J_{∞} が得られるならば, 曲線上のいかなる点からも拡散係数 D が算出でき, また理論曲線からのずれにより, 界面状態の変化が逐次検討できる。すなわち, 実験が Fick の拡散法則を満足する境界条件でおこなわれているかどうか判別できる。

5. 電気化学的手法における測定上の問題点

すでに述べたように, 電気化学的測定法は従来もちいられてきた他の測定方法にみられない有利な点をもっている。しかし, 最近この測定法を用いた実験結果が, 数多く報告されるようになったにもかかわらず, 実験結果にしめる界面の重要性については認識されていない。十分に考慮した実験条件を選ばないかぎり, 理論曲線に一致する測定曲線を求めることはできない。そこで, この境界条件を点検するために筆者がおこなった, 2, 3 の実験例を紹介する。

Fig. 6 はカソード側の電解液の種類を変えた場合の水素透過曲線を示したものである。定常透過量 J_{∞} は, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{As}_2\text{O}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{NaOH} + \text{NaCN} > \text{HCl} > \text{NaOH}$ の順に大きく, J_{∞} の最も大きい, poison として As_2O_3 を添加した $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{As}_2\text{O}_3$ 溶液では, 試料のカソード面に多くのブリストー (Blister) が発生する。そのため J_{∞} が常に変動し, 再現性のある透過曲線を求めることは不可能である。また, pH の低い HCl, H_2SO_4 系の溶液では常に電解前に暗電流 J_0 (腐食にともなう水素の透過量) が存在し, その安定化には長時間を要し, 再現性もとばしい。pH の高い NaOH 溶液では J_0 は零に等しいが, 反面 J_{∞} が小さく実験精度の上で問題がある。 As_2O_3 と同様に poison としての作用をもつ CN^- を添加した $\text{NaOH} + \text{NaCN}$ 溶液では, J_{∞} は酸溶液とほぼ同じで, 透過曲線の再現性も非常によい。一般に, カソード溶液としては poison を添加した H_2SO_4 溶液が使用されているが, 透過曲線の再現性, 定常値 J_{∞} の長

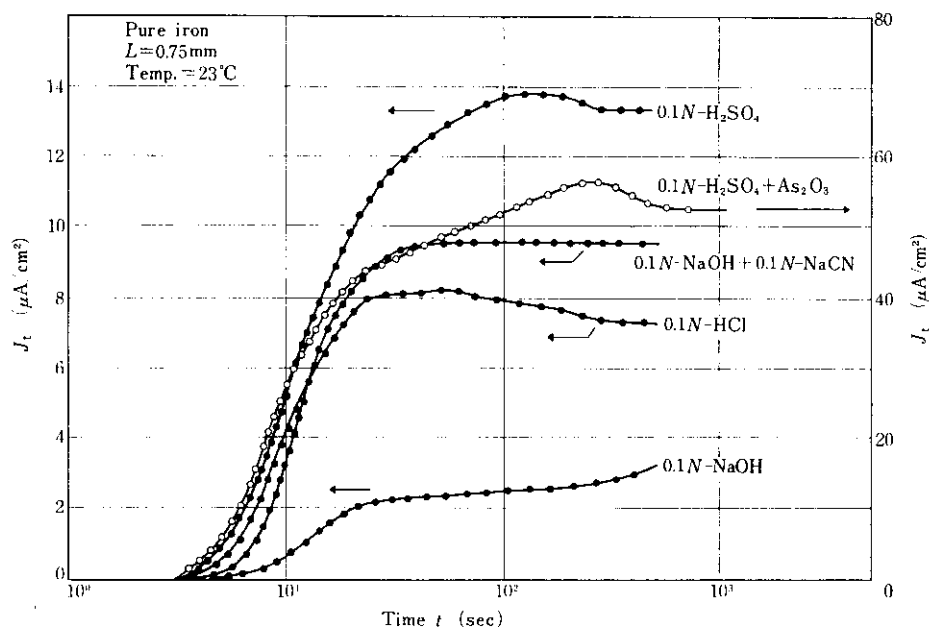


Fig. 6 Variation of permeation transients with cathodic solutions

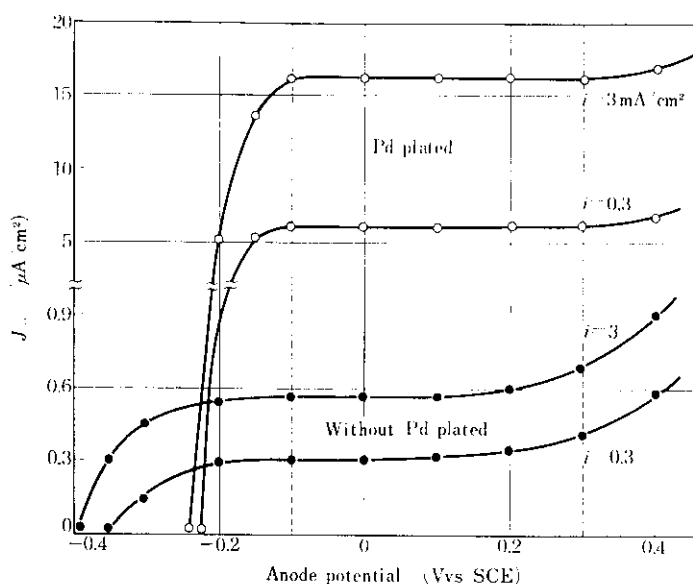


Fig. 7 Effect of anode potential on the steady state permeation rate for pure iron

期安定性を基準に考えれば、 $0.1N\text{-NaOH} + 0.1N\text{-NaCN}$ 溶液が最適のカソード電解液であることがわかる。

Fig. 7はアノード側の電位 E_a に対して、水素の定常透過量 J_∞ をプロットしたものである。設定電位 $E_a = -0.1 \sim +0.3V$ (vs SCE) においてのみ、水素の安定なイオン化が生じていることを

示している。

この範囲は、金属の不働態化領域であり金属自身の溶出電流はほぼ零に等しく、測定されている J_∞ はすべて水素のイオン化電流とみてよい。また、ここで注意することは、試料のアノード面にごく薄い Pd メッキをほどこすことにより、水素のイオン化反応が安定するとともに、その能率が

向上することである。Fig. 8に示すように、メッキをほどこさない Fe 面のみでは、理論曲線と測定曲線との一致がみられない。しかし、Pd メッキをほどこすことにより、その両曲線はよく一致している。このことは、境界条件のひとつである $C_{x=L}=0$ が常に満たされていることを示している。

Fig. 9 に試料厚さを変化させた場合の透過曲線を示す。試料厚さが大きいほど、長時間側にずれているが、いずれの曲線も理論曲線に一致している。しかし、この透過曲線から決定される室温で

の拡散係数 $D_{25^{\circ}\text{C}}$ の値を試料厚さの変化でプロットすると、Fig. 10 に示すとおりである。同時に Devanathan ら¹⁵⁾の酸溶液中で測定した結果と Wach, Miodownik ら¹⁶⁾の気相での測定値を併記した。この試料厚さ依存性からみられるように、試料が薄いと D が著しく小さく、 $L=0.17\text{mm}$ と $L=1.80\text{mm}$ では約 5 倍程度の差が生じている。このことは表面現象が測定値に大きく影響していることを示すものである。これについて、Wach, Miodownik ら¹⁶⁾は表面層に形成された barrier によるものと説明し、 D の測定値の修正

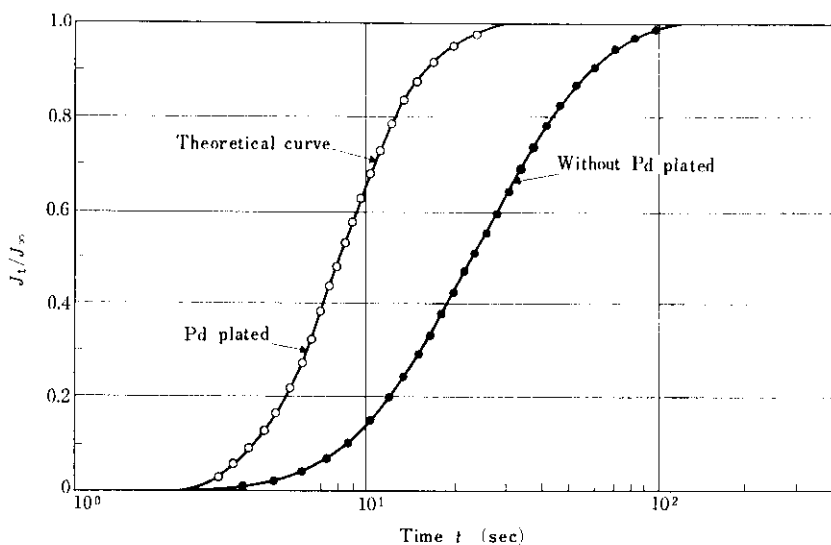


Fig. 8 Effect of plated Pd on the permeation transient for pure iron

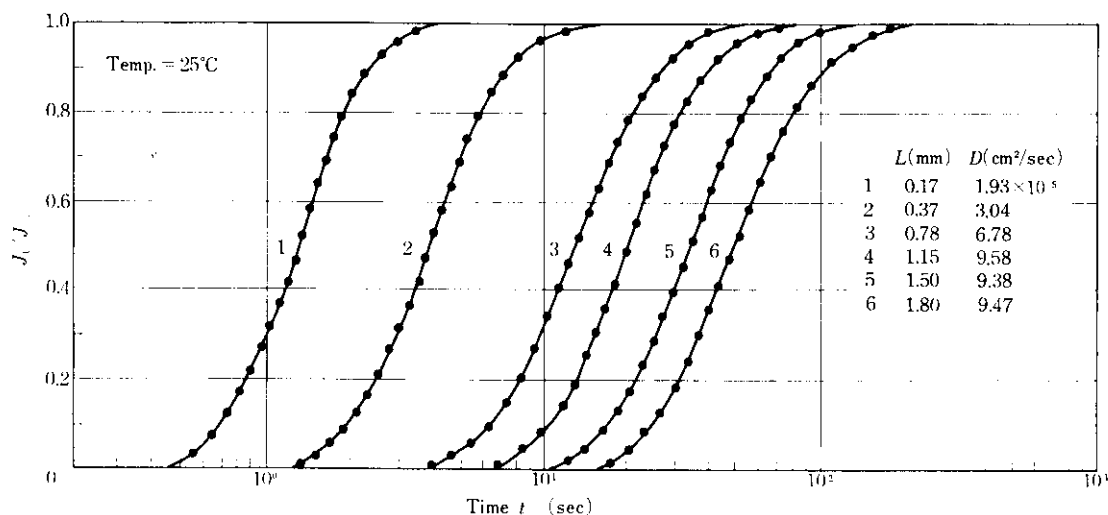


Fig. 9 Effect of specimen thickness on the permeation transient for pure iron

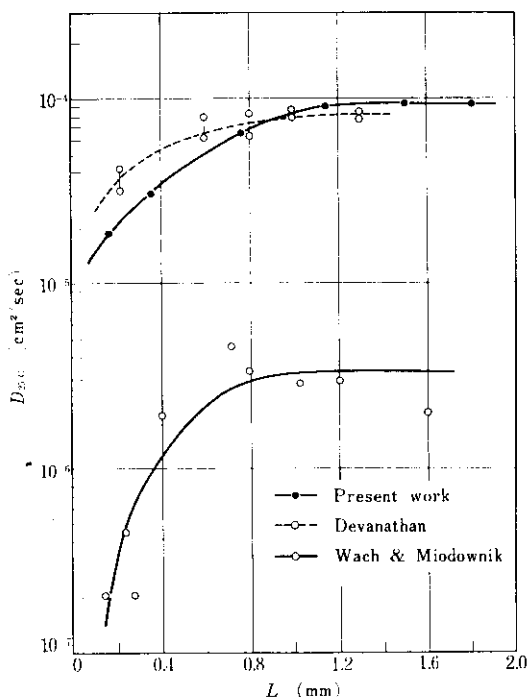


Fig. 10 Effect of specimen thickness on the diffusion coefficient of hydrogen for pure iron

法について論じているが、*barrier* の実体については何も述べていない。筆者はこの点について解析した結果、この *barrier* は拡散係数の非常に小さい、かつ均一に表面に密着した酸化皮膜であろうと考えた。さらに、この点をたしかめるために Cr 量を変化させた Fe-Cr 合金について、試料厚さ依存性を調べた。その結果、Cr 量が増すにつれて試料厚さ依存性が大きくなることを確認した。このことは、Cr 量が増すにつれて、非常に安定で強固な酸化皮膜が試料表面に形成され、これが D に大きく影響していると思われる。したがって拡散係数の測定にあたっては、試料の厚さとの関係をもチェックすべきであって、相対的に表面効果が無視できるより厚い試料を用いるべきであろう。

6. 鉄中の水素の拡散係数

拡散係数 D は、一般に次のアレニウスの式により記述される。

$$D(T) = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (9)$$

鋼中の水素拡散については、すでに述べたように、 D_0 、 Q の測定値に大きいバラツキがあり、真の値は統一されていない。しかし、鋼中の水素の挙動、特に低温領域におけるトラップ効果を評価するためには、まず比較の基準として格子欠陥とは無関係な結晶固有の拡散係数を知る必要がある。そこで前項で述べたような、測定上の種々の問題点、特に表面効果を十分に考慮して鉄中の水素の拡散係数を求めた。Fig. 11 に十分に焼鈍された電解鉄 (0.001% C) を用いて測定した拡散係数のアレニウスプロットを示す。その結果、次の値を得た。

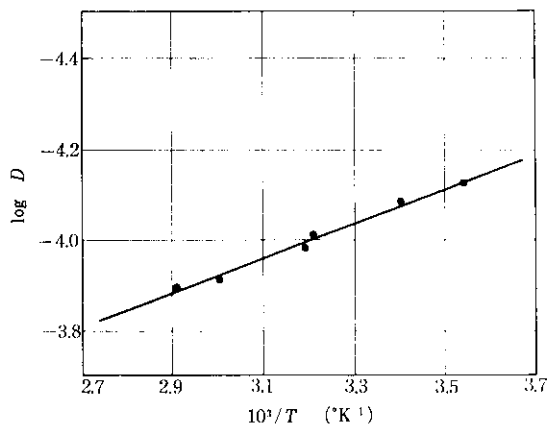


Fig. 11 Arrhenius plot of the diffusion coefficient of hydrogen for pure iron

$$D_{25^\circ\text{C}} = 7.89 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (10)$$

$$D_0 = 1.53 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (11)$$

$$Q = 1700 \text{ cal/mol} \quad (12)$$

この測定値が Fe 結晶固有の拡散係数を示すものであるかどうか、現在までに報告されている測定データの中から、十分焼鈍された高純度試料について、精密に測定されていると思われる結果を選び出して検討してみる。Beck ら⁹⁾ は帯融純鉄について、電気化学的方法により $D_{25^\circ\text{C}} = 6.05 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ を得ている。また、Wach と Miodownik¹⁰⁾ は、透過法の表面反応を分析することにより、真の拡散係数を $D_{25^\circ\text{C}} = 4.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ とした。さらに Raczyński と Talbat-Besnard¹⁷⁾ は超高純度の帯融鉄に対して、ガス透過法の精密測定から、 $D_{23^\circ\text{C}} = 7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ を、

Dillard¹⁹⁾ も同様の試料に電気化学的方法を用いて、 $D_{24^\circ\text{C}} = (7.8 \sim 7.0) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ を報告している。さらに浅野ら¹⁹⁾は、電解鉄や実用軟鋼を用い、トラップ効果や表面効果を避けるための特殊な解析方法により、 $D_{20^\circ\text{C}} = 7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ を得ている。水素の拡散の活性化エネルギーからみて、数 $^\circ\text{C}$ の温度の相異は D の値に影響しないことを考えれば、上述のように選択された測定値は、Fig. 1 とは対照的にきわめてよい一致を示す。すなわち、試料純度や欠陥の影響を受けない真の拡散係数は(10)式の程度の数値をとるものと考えられる。

次に、活性化エネルギーについてみると、従来、トラップ効果や表面効果の影響の少ない高温領域のデータから、 $Q = 2000 \sim 3000 \text{ cal/mol}$ ほどの値が予想されていた。Gonzalez と Oriani²⁰⁾ はトラップ効果を除去するために、定常透過率と固溶度の測定値を分析し、 $130^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ における拡散定数の真の値を、 $D_0 = 0.78 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、 $Q = 1900 \pm 500 \text{ cal/mol}$ と推定した。浅野ら¹⁹⁾ は現在までに報告されている測定データをもとに、温度範囲をさらに広くとって、放出法や透過法のほかに内部摩擦法による測定値もとりあげ、適当な選択と統計的な分析をおこなった結果、 50°K 以上の温度で、 $D_0 = 0.80 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、 $Q = 1720 \pm 130 \text{ cal/mol}$ を得ている。筆者の実験値は、これら Oriani の推定値や、浅野らの値とよく一致している。そこで、トラップ現象に対しておこなう以下の解析では、Fe 結晶固有の拡散常数として、(10)、(11)、(12)式の数値を用い、比較の基準とする。

7. 水素の拡散におけるトラップ効果

すでに述べた拡散係数の低温異常性は、表面効果によるみかけの現象にすぎない場合もあるが、一般には水素と鋼中の格子欠陥との相互作用に起因するものとされ、トラップ効果として取りあつかわれている^{7, 21-24)}。しかし、このトラップ効果には今のところ不明な点が多く、どのような種類の格子欠陥が、どのような役割をはたすのか明確にされていない。そこで、この点について筆者

らがおこなった実験結果をもとに検討してみる。

まずはじめに、塑性変形によって生じた欠陥の影響について調べてみる。Fig. 12 は電解鉄(0.001% C)に圧延によって塑性変形を与えた場合の D の温度依存性を示したものである。拡散係数 D はむろんのこと、拡散の活性化エネルギー Q は、圧延率が増すにつれて、みかけ上大きく変化し、たとえば80%圧延材では、 $Q = 8300 \text{ cal/mol}$ となる。Fig. 13 に圧延変形および引張変形をおこなった場合の真歪量と室温(25°C)におけるみかけの拡散係数との関係を示す。焼鈍状態を基準にすれば、塑性変形による D の減少は2桁にもおよぶ大幅なものであり、変形様式にも影響されることがわかる。このように、水素の拡散に対する塑性変形の効果は、 D 、 Q のいずれの値にも顕著な変化をもたらすことが明らかである。

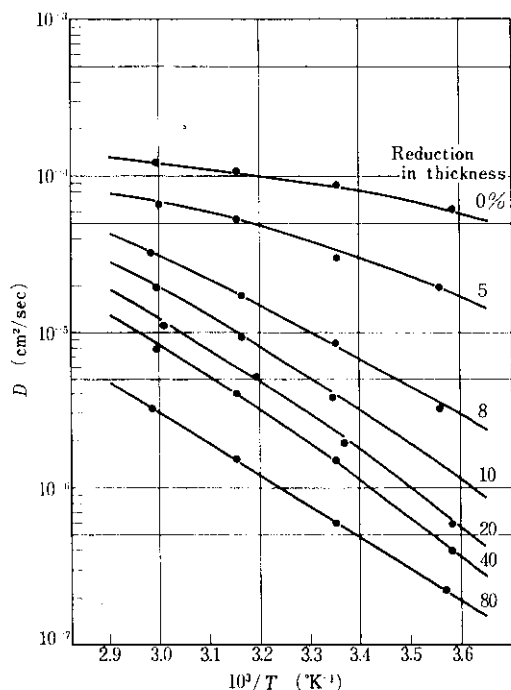


Fig. 12 Effect of cold work on the Arrhenius plots of the diffusion coefficient of hydrogen for pure iron

さらに塑性変形によって発生した種々の欠陥、たとえば転位(dislocation)、空格子点(vacancy)、ボイド(void)、クラック(crack)などの寄与を分離するため、欠陥の消滅過程におけるトラップ効果の回復現象を調べた。Fig. 14 は電

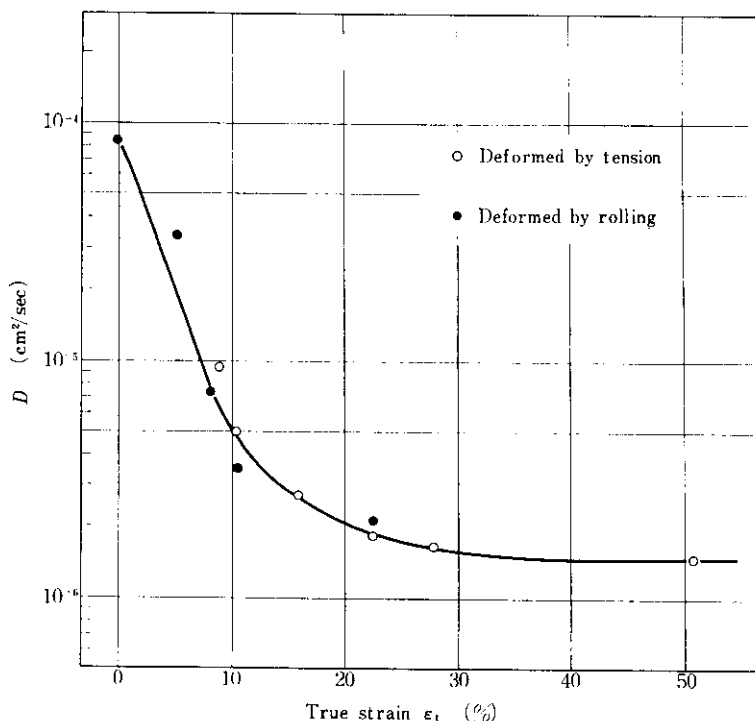


Fig. 13 Relation between true strain and the diffusion coefficient of hydrogen for pure iron

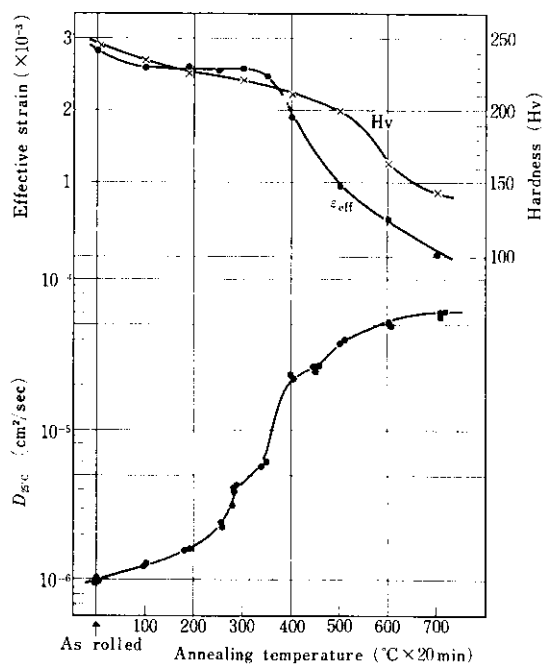


Fig. 14 Variation of the diffusion coefficient of hydrogen at 25°C, Vickers hardness and effective strain with annealing temperature for the pure iron rolled to 40% reduction

解鉄の40%圧延材に対して、焼鈍回復特性を調べたものである。トラップ効果の回復ステージは、250°C～600°Cの間に大きな変化が見られ、さらにピッカース硬度 H_v やX線回折の半価幅から求めた内部歪 ϵ_{eff} の変化も同様な回復挙動を示している。この D の主要な変化は、加工硬化組織の回復、再結晶に対応するものであり、いいかえれば転位の消滅過程を示すものである。そこで、これをさらにくわしく見ると、250°Cまでのわずかな回復は、塑性変形によって導入された空孔および転位ループの消滅に対応し、250°C～350°Cの変化は転位網 (cell) 内部および転位網壁 (cell wall) で生じる転位の再配列による転位の減少に対応していると思われる。さらに、350°C～500°Cは sub-grain の形成と再結晶過程における転位の消滅に対応し、500°C以上では結晶粒成長による転位の減少と粒界トラップの減少に対応していると考えられる。また、実際にこのような転位の消滅過程は電気抵抗やX線回折によっても観察されている^{25,26)}。このことから、空孔および結晶粒界のトラップとしての寄与は、転位のそれにくら

べてごくわずかであり、塑性変形による水素拡散の遅延現象は、すべて転位のトラップ効果に起因するものと考えてよい。

このような現象が、塑性変形の場合のみにかぎらず転位の一般的性質にもとづくことを確かめるために、変態を利用して転位を導入した場合についても調べることにした。水素脆化感受性が大きいとされている低合金高張力鋼 (0.25% C, 1.24% Cr) を用い、焼入れ後の焼もどし過程における D の変化を求めた。Fig. 15 に示すように、その変化は、純鉄圧延材の回復特性ときわめてよい対応を示している。このような試料においては、組織、不純物、析出物、転位密度などの複雑な要因が含まれているので、純鉄の場合のように、一面的な解釈をおこなうことはできない。しかし、おそらくは焼入れ時に起こったマルテンサイト変態にともなって導入された転位の消滅過程をあらわしているものと考えられる。したがって、変態によるトラップ効果の出現、回復は、やはり転位の

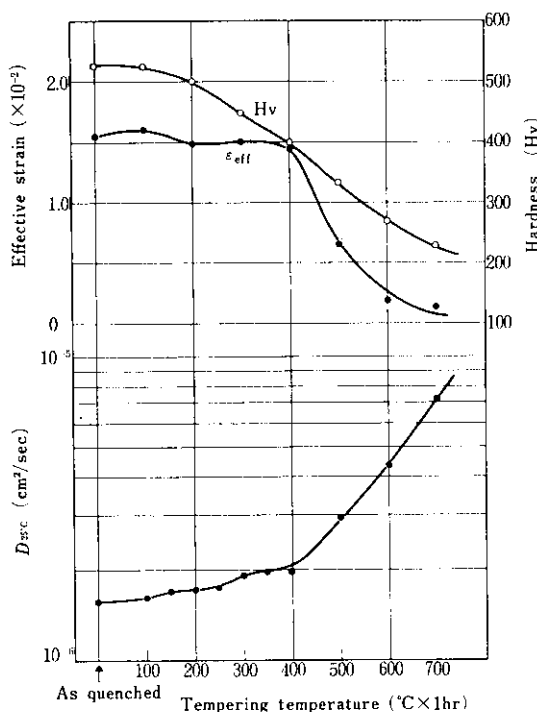


Fig. 15 Variation of the diffusion coefficient of hydrogen at 25°C, Vickers hardness and effective strain with tempering temperature for the low alloy steel quenched from 950°C

発生、消滅過程と対応するものと考えてよい。

次に電解鉄を母材として合金元素の影響を調べてみる。Fig. 16 は炭素量による D の変化をみたもので、主としてパーライト組織の寄与を調べたものである。ここに見られる D の減少は、塑性変形の場合にくらべてきわめてわずかである。また、球状化処理によって D が増加することは、トラップの原因が炭化物そのものにあるのではなく、フェライトとセメンタイトの界面にあることを示唆している。

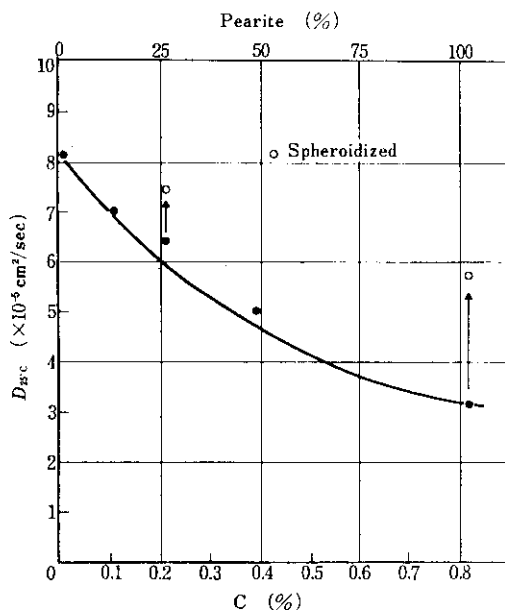


Fig. 16 Effect of carbon content on the diffusion coefficient of hydrogen at 25°C

Fig. 17 は置換型合金元素として、Cr の効果を示す。これはかなり著しいトラップ効果を示しているが、高 Cr 量の場合には表面反応の様相が大きく変化する可能性があるので、この結果は水素拡散への合金効果としては、いくらか問題が残っている。しかしながら、通常の水素脆性がおこる低合金鋼に含有される Cr 量の範囲で考えれば、やはり塑性変形の場合にくらべて合金元素の影響は小さいとみてよい。

以上、水素の拡散におよぼすトラップの効果について、その 2, 3 の実験事実を示してきたが、水素脆性として問題になる低合金鋼の場合に限定するならば、トラップ現象を支配する格子欠陥は

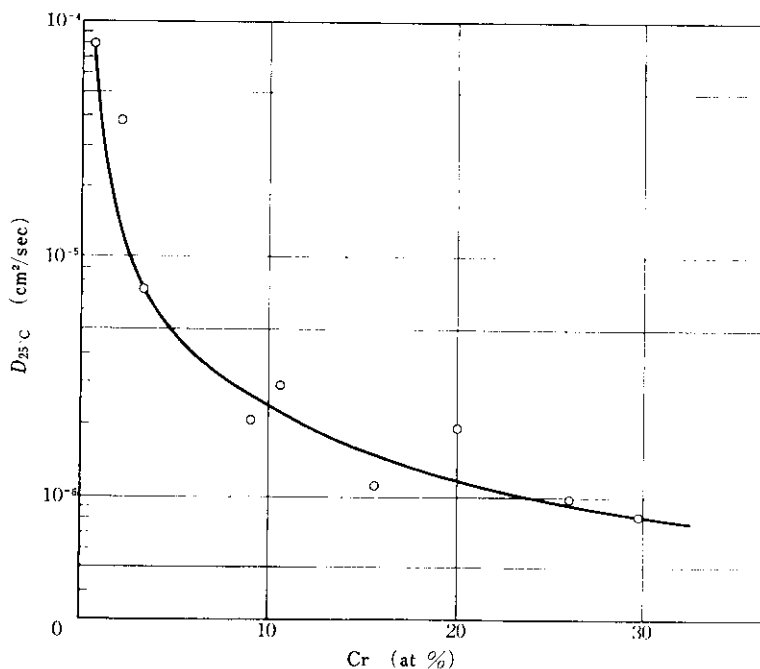


Fig. 17 Effect of Cr contents on the diffusion coefficient of hydrogen at 25°C

転位のみと考えてよからう。

8. トラップ理論

トラップ理論としては、McNabb と Foster²⁷⁾ が最も一般的な理論を展開したが、数学的表現が複雑なために実験へ適用することが困難である。Oriani²⁰⁾はトラップ周辺の水素濃度に局部平衡を仮定して表現を単純化した。拡散理論に平衡仮定をもちこむことは、適用範囲をかなり限定することになるので注意を要する。また、空洞モデルによる理論も提案されているが²⁸⁻³⁰⁾、そのモデルが一般的に正しいかどうかは、前項の実験事実からみるとやや疑問である。いまここでは、実験結

果を解析するために、欠陥の種類や濃度の平衡を仮定することなく、簡単なモデルによってトラップ現象を定式化する。Fig. 18 はトラップを含む結晶内のポテンシャルを示す。水素原子は、このポテンシャル場の中で random walk をおこなうと考える。このような水素原子の運動は、巨視的な拡散係数（みかけの D ）として次のように表わされる^{20,31)}。

$$D_{app}(T) = \frac{D_0 \exp(-Q/RT)}{1 + K \exp(E_B/RT)} \quad \dots\dots(13)$$

ここで、 D_0 と Q は格子欠陥の影響をうけない状態で測定される拡散定数と活性化エネルギーであり、 E_B は水素と格子欠陥との結合エネルギー、 K は欠陥密度に比例するパラメーターであって、

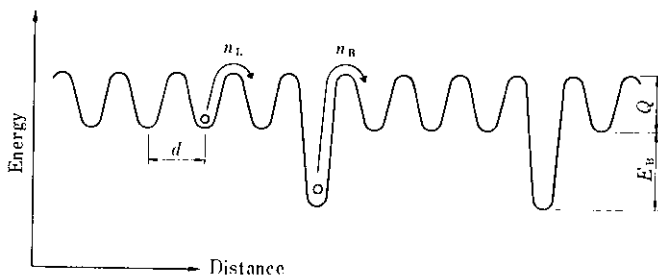


Fig. 18 Model for trapping site

いづれも温度に依存しない定数である。この(13)式の近似表現を求めれば、欠陥密度の大小（または温度の高低）に応じて次のようになる。

$$D_{app}(T) \simeq D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad K \exp\left(\frac{E_B}{RT}\right) \ll 1 \quad (14)$$

$$D_{app}(T) \simeq \frac{D_0}{K} \exp\left(-\frac{Q+E_B}{RT}\right), \quad K \exp\left(\frac{E_B}{RT}\right) \gg 1 \quad (15)$$

これはいずれもアレニウス型の温度依存性を示している。

ここで Fig. 12 に示したように、80%圧延材では、 D のアレニウス・プロットの直線性とその傾きの変化から、(15)式の状態に相当するものとみなされる。そこで(15)式の D_0 および Q には、(11)、(12) 式に示した値を用い、80% 圧延材のみかけの測定値から、 $K=2.1 \times 10^{-3}$ 、 $E_B=6600 \text{ cal/mol}$ が得られる。この E_B の値は格子欠陥の種類を仮定せずに得られたものであるが、Gibala¹⁰⁾ がおこなった内部摩擦実験から推定されている水素と転位との結合エネルギーの値、 $6400 \pm 1600 \text{ cal/mol}$ とよい一致を示す。このことは、トラップ効果における転位の有効性をうらずけるものである。

さらに(13)式で表わされたトラップ効果が転位に起因するものとすれば、 K と転位密度 ρ は次のように関係づけられる³²⁾。

$$K \simeq \pi r_0^2 \rho \quad (16)$$

ただし、 r_0 は転位の有効半径とする。ここでいう有効半径とは、1本の転位がトラップサイトを供給する領域を意味するものであり、core radius などとはちがって、転位と水素との相互作用の性質からきまるパラメーターである。これに関しては Ham³³⁾ は、不純物の析出現象として転位近傍の応力拡散を解析し、転位の effective capture radius を定式化している。Ham の計算によれば、刃状転位の effective capture radius は鉄中の炭素や窒素に対して $14\text{\AA}$ となる。この結果は(16)式の r_0 と等価なものとはいえないが、鉄中の水素に対しても r_0 の目安を与えるものと考えてよい。そこで転位密度の大きさの程度をみるために、Ham の結果を考慮して $r_0 \simeq 10^{-7} \text{ cm}$ と仮定すれ

ば、(16) 式から次の関係が得られる。

$$\rho \simeq 3 \times 10^{13} K \text{ cm}^{-2} \quad (17)$$

すなわち、水素拡散の測定値から求められる K の値を用いて、転位密度を計算すると、80%圧延材の場合は、 $\rho=6.3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 、10%圧延材の場合は、 $\rho=9 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ となる。このように、Fig. 12 に示した D の温度依存性の結果から K を求め、転位密度を算出し、塑性歪に対してプロットすると Fig. 19 に示すとおりである。Keh³⁴⁾ が透過電顕で直接観察した転位密度の変化を同時にプロットしたが、拡散実験から求めた結果とよく一致している。以上の結果からみて、(13)、(16)式はトラップ現象を解析する手段としてかなり有効なものと考えられる。

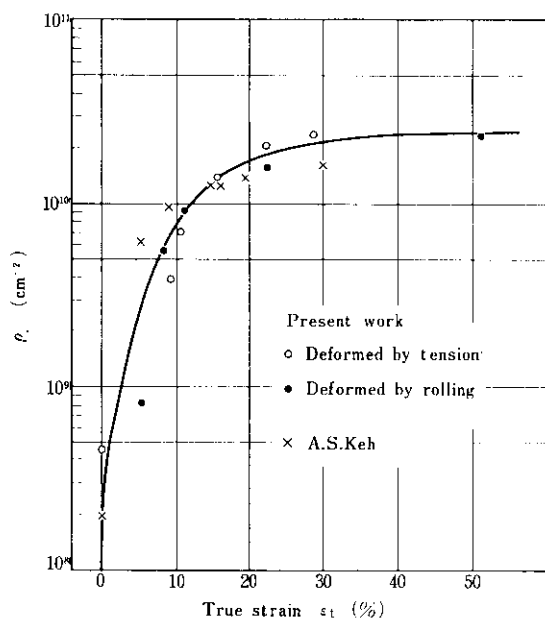


Fig. 19 Variation of the dislocation density with true strain

9. 結 言

鋼中の水素の拡散定数は、数多くの研究者によって報告されているが、低温領域 (200°C 以下) では大きくばらついている。この原因としては、測定上の問題と、水素と格子欠陥との相互作用によるトラップ効果が考えられる。前者に対しては、最近、注目されるようになった電気化学的測

定方法を紹介するとともに、その実験上注意すべき点を指摘した。トラップ効果については、その実体を明らかにし、拡散の random walk モデルをもちいて定式化した。この結果次の結論を得た。

(1) 電気化学的方法による水素拡散実験に用いるカソード溶液は、0.1N-NaOH+0.1N-NaCN が最適である。

(2) 試料のアノード表面で、水素を遅滞なくイオン化させるためには、Pd メッキを必要とする。

(3) 酸化皮膜による表面効果をさけるために、拡散係数の試料厚さ依存性を調べ、この効果が無視できる厚さの試料を実験に供すべきである。

(4) トラップ効果の影響のない鉄中の水素の拡散定数として、次式を得た。

$$D = 1.53 \times 10^{-3} \exp(-1700/RT)$$

(5) 水素の拡散係数は塑性変形により著しく減少する。

(6) 欠陥の消滅過程における拡散係数の変化から、塑性変形の影響は、すべて転位のトラップ効果に起因することが明らかになった。

(7) マルテンサイト変態によって導入された転位も、塑性変形の場合と全く同様のトラップ効果を示した。

(8) 固溶元素のトラップ効果は、転位のそれにくらべて小さい。

(9) 拡散の random walk モデルを用いて、ト

ラップ効果を定式化し、水素と転位の結合エネルギーとして 6 600cal/mol なる値を得た。

(10) 水素拡散の測定値をもとにして転位密度概算法を定式化し、妥当な結果が得られることを確認した。

現時点においてもまだ、水素拡散実験そのものにいくつかの不確定要因があり、一つの実験事実のみから鋼中の水素の挙動を論じることとはかなり危険である。しかし、実験技術の最近の進歩により、この不確定な要因はじょじょに解明されつつあり、したがって今後とも、データの蓄積と理論の精密化をさらに進めていくことが必要である。本稿では、トラップ現象における転位の役割を強調したが、転位以外の欠陥の寄与も、特に高張力鋼の場合には無視できそうもない。また、水素原子の挙動については、トラップを含むポテンシャル場における酔歩運動として記述できることを示したが、格子欠陥とトラップとの関係をさらに明確にする必要がある。今のところ、水素拡散に関する知識のみから、ただちに遅れ破壊(水素脆性)の機構を解明することはできないが、ここでとりあげた事実がもっとも総合的な立場から批判され、遅れ破壊や拡散を含む水素の挙動の統一像が形成されることを期待する。

最後に、本報告の遂行にあたり、当初より種々ご教示賜った名古屋工業大学、金属工学科、浅野講師に厚くお礼申しあげます。

参 考 文 献

- 1) 大西：日本金属学会会報，8 (1969)，576
- 2) R. C. Frank：Internal Stress and Fatigue in Metals, (1959)，411, [Elsevier Publishing Co.]
- 3) C. Sykes, H. H. Burton and C. C. Gegg: JISI, 156 (1947), 155
- 4) T. M. Stross, F. C. Tomkins: J. Chem. Soc., (1956), 230
- 5) W. Eichenauer, H. Kunzig and A. Pebler: Z. Metallk., 49 (1958), 220
- 6) E. W. Johnson, M. L. Hill: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), 1104
- 7) J. Y. Choi: Met. Trans, 1 (1970), 911
- 8) R. C. Frank, D. E. Swets and D. L. Fry: J. Appl. Phys, 29 (1958), 892
- 9) W. Beck, J. O'M. Bockris, J. McBreen and L. Nanis: Proc. Roy. Soc., A290 (1966), 220
- 10) R. Gibala: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), 1574
- 11) 石川：日本金属学会シンポジウム資料「金属材料と水素」。(1971)
- 12) 吉沢，山川：電気化学，39 (1971)，845
- 13) J. McBreen, L. Nanis and W. Beck: J. Electrochem. Soc., 113 (1966), 1218
- 14) J. Crank: The Mathematics of Diffusion, (1956), 45, [Clarendon Press]

- 15) Devanathan : J. Electrochem. Soc., **111** (1964), 619
- 16) S. Wach, A. P. Miodownik : Corros. Sci., **8** (1968), 271
- 17) W. Raczynski, S. Talbat-Besnard : Compt. Rend., **C269** (1969), 1252
- 18) D. L. Dillard : Compt. Rend, **C270** (1970), 669
- 19) 浅野, 大谷 : 日本金属学会誌, **37** (1973), 301
- 20) R. A. Oriani : Acta Met., **18**(1970), 147
- 21) L. S. Darken, R. R. Smith : Corrosion, **5** (1949), 1
- 22) H. Schumann, F. Erdmann-Jesnitzer : Arch Eisenhütt, **24** (1953), 353
- 23) M. L. Hill, E. W. Jonson : Trans. Met. Soc. AIME, **215** (1959), 717
- 24) G. M. Evans, E. C. Rollason : JISI, **207** (1969), 1591
- 25) J. Takamura, I. Takahashi and M. Amano : Trans. ISIJ, **9** (1969), 216
- 26) K. Tanaka, T. Watanabe : Japan J. Appl Phys., **11** (1972), 1429
- 27) A. McNabb, P. K. Foster : Trans. AIME, **227** (1963), 618
- 28) B. Chew : Met. Sci. Eng., **5** (1971), 195
- 29) H. G. Ellerbrock, G. Vibrans and H. P. Stuwe : Acta Met., **20** (1972), 53
- 30) M. R. Louthan, A. H. Dexter and J. A. Danovan : JISI, **210** (1972), 57
- 31) 浅野 : 日本金属学会誌 (投稿中)
- 32) 浅野, 中井 : 日本金属学会誌 (投稿中)
- 33) F. S. Ham : J. Appl. Phys., **30** (1959), 915
- 34) A. S. Keh : Directobservation of Imperfections in Crystals, (1962) 213, [Interscience Publishers]