

鉄鋼中の水素に関する研究 (第 1 報)

水素の拡散係数の測定

中 野 行 夫 ・ 北 山 誠 二
大 杉 之 弘 ・ 西 村 哲 郎

Hydrogen in Iron and Steel (1 st Report)

Discussion of the Determining Method of Diffusion Coefficient of Hydrogen

Yukio NAKANO, Seiji KITAYAMA,
Yukihiro OHSUGI and Tetsuro NISHIMURA

The permeation of hydrogen in low carbon steel (SPCC1) was measured at room temperature by an electrochemical method. The comparative merits of the following three ways to determine the diffusivity of hydrogen were discussed ; (1) $\log i_a \sqrt{t} - 1/t$ plot, (2) $i_a/i_\infty - \log t$ plot and (3) $t-\tau$ plot.

As a result, the first ; $\log i_a \sqrt{t} - 1/t$ plot, in which the diffusion theory is applied to the initial transient of permeation, was presumed to be the best of the three. The true diffusivity in SPCC1 was determined to be $4.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ at 20°C by this way.

1. はじめに

環境から発生する水素が鉄鋼に侵入することによって水素ぜい性を起こすことはよく知られている。この水素ぜい性の機構を明らかにするために、鋼中での水素の挙動に関して多くの研究が行なわれている。¹⁾ その結果によれば 200°C 以上の高温における水素の拡散係数 $D (\text{cm}^2/\text{s})$ については大体一致した測定値が得られ Arrhenius の式によって記述される。しかし 200°C 以下の低温における D の測定値は高温からの外挿値に比べて異常に低く、また測定者間の不一致も大きい。^{2, 3)} とくに室温付近においては D の測定値が $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ のオーダーを中心に 5 桁ほどにわたって広く分布している。⁴⁾

この原因は各研究者の試料の組成、熱処理、加工条件などの相違に基づくものと思われるが、仮に同一試料を用いても、拡散係数を算出するための水素透過曲線の解析手段の相違にも問題があると思われる。そこで我々は軟鋼板を用いて温度、試料の厚さ、カソード電流密度などの条件を種々に変化させて水素透過曲線を測定した。この曲線を解析して種々の方法を用いて水素の拡散係数を求め、その測定値について比較、検討した。

2. 試料と実験方法

2.1 試料

試料はSPCC1種(冷間圧延鋼板)で、その組成を表-1に示した。試料は冷間圧延鋼板であるから、実験前に $960^{\circ}\text{C}\times 1\text{hr}$ 、Arガス中で焼鈍

表-1 試料の組成 (wt%)

鋼 種	C	Mn	P	S	紋 り
SPCC1	<0.12	0.25~0.5	<0.045	<0.050	普 通

した。この結果、鋼の粒度番号はNo.8となった。これを化学研磨(液組成; 過酸化水素<35%> 800cc, フッ化水素酸<10%> 100cc, 水100cc)した後、アノード面にはPdめっき(厚さ約 $0.2\mu\text{m}$)を施した。

2.2 実験方法

室温付近における水素透過曲線は図-1に示した装置によって電気化学的に測定した。

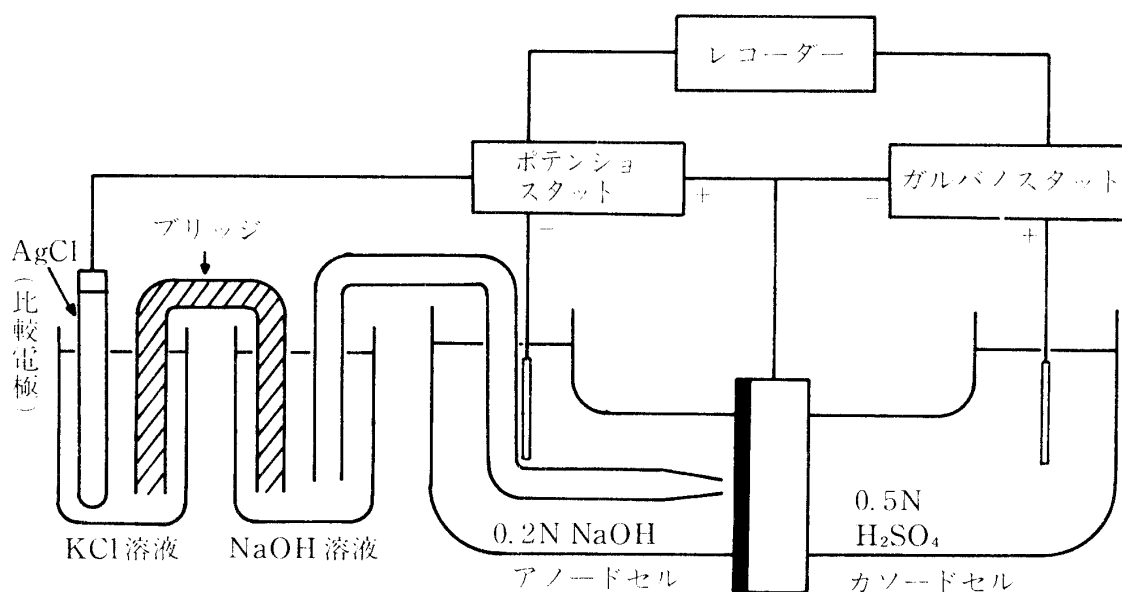


図-1 水素拡散の電気化学的実験装置

図-1のカソードセルには $0.5\text{N H}_2\text{SO}_4$ 水溶液、アノードセルには 0.2N NaOH 水溶液を入れた。このセルの間に試料をはさみ、前述のようにアノード側にはPdめっきする。セルは恒温槽内に入れて一定温度に保つ。カソードセル側ではガルバナスタット(定電流装置)を用いてカソード電流密度 i_c を一定値に保ち、水素電極反応($\text{H}^+ + \text{e} \rightarrow \text{H}$)によって発生する水素を試料内部に導入する。アノードセル側ではポテンシオスタット(定電位装置)で一定電位 0V (塩化銀電極電位基準)に保ち、水素の酸化反応($\text{H} \rightarrow \text{H}^+ + \text{e}$)速度、すなわちアノード電流密度 i_a の時間的変化を記録する。

3. 水素透過曲線の解析法

3.1 解析理論³⁾

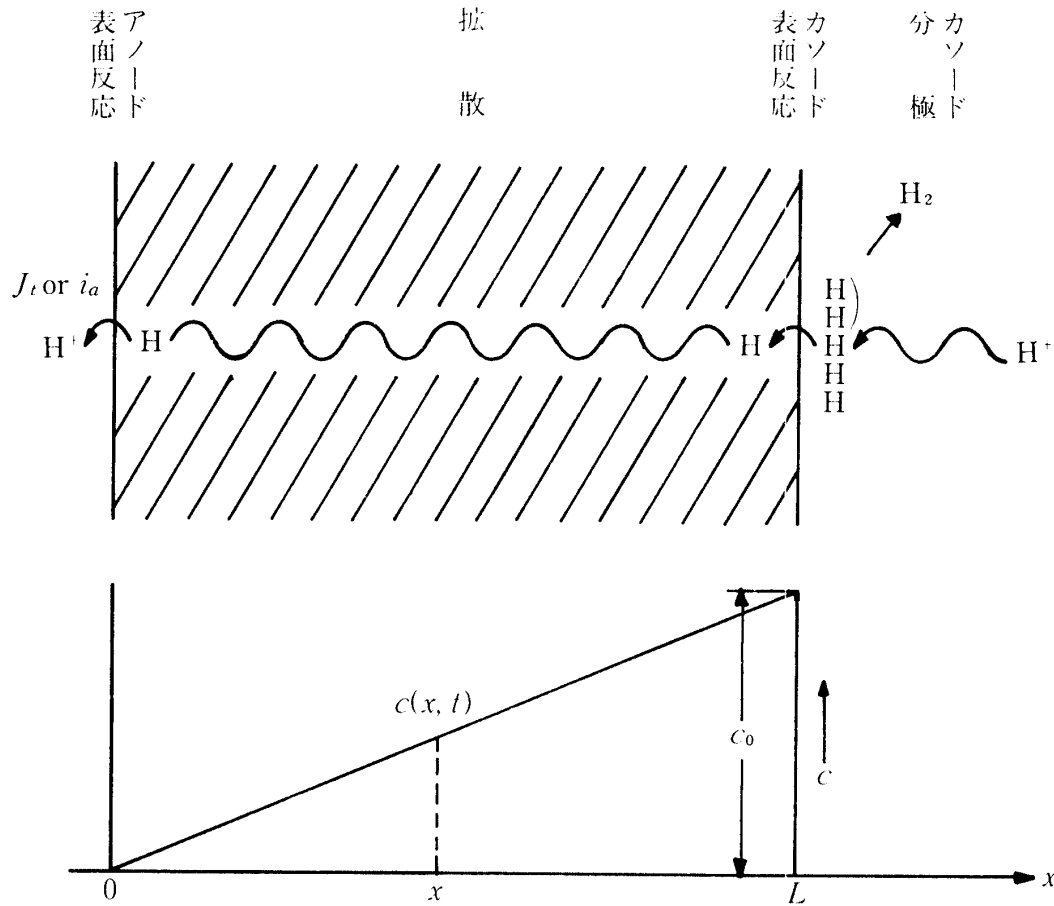


図-2 拡散現象

水素の透過現象は模式的に図-2によって示され、拡散律速条件のもとで、つぎのように定式化される。すなわち試料内部の水素濃度 $c(x, t)$ はFickの第2法則から式(1)によって与えられる。

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} - D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} = 0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで x は試料内でアノード面、すなわち水素放出面 $x=0$ からの距離とする。試料のアノード面では鉄中を透過してきた水素は直ちに酸化されるので、

$$c(0, t) = 0 \quad \dots\dots\dots (2)$$

またカソード面、すなわち水素吸収面($x=L$)では、 $i_c = \text{const}$ で、常に一定量の水素が供給されるので、

$$c(L, t) = c_0 = \text{const} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで c_0 ：カソード面直下の水素濃度 ($\text{cm}^3\text{H}_2/100\text{gFe}$)。

つぎに測定開始時間を時間の原点($t=0$)として、測定前の固溶量が無視できるとすれば、

$$c(x, 0) = 0 \quad (0 \leq x < L) \quad \dots\dots\dots (4)$$

以上の境界条件式(2), (3)と初期条件式(4)のもとで偏微分方程式(1)を解けば, 板の厚さ L の試料内の水素濃度 $c(x, t)$ として, つぎのような級数解を得る。

$$\frac{c(x, t)}{c_0} = \begin{cases} \sum_{n=0}^{\infty} \operatorname{erfc}\left\{\frac{(2n+1)L-x}{2\sqrt{Dt}}\right\} - \sum_{n=0}^{\infty} \operatorname{erfc}\left\{\frac{(2n+1)L+x}{2\sqrt{Dt}}\right\} & \dots\dots\dots (5) \\ \text{または} \\ \frac{x}{L} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \exp\left(-\frac{n^2\pi^2 Dt}{L^2}\right) \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) & \dots\dots\dots (6) \end{cases}$$

ここで式(5)は $t = 0$ の近傍での展開式, 式(6)は $t = \infty$ の近傍での展開式であって両者は等価な解である。アノード面で測定される水素の透過速度 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。

$$J_t = D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = \begin{cases} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{c_0 \sqrt{D}}{\sqrt{t}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{(2n+1)^2 L^2}{4Dt}\right\} \\ \quad \doteq \frac{c_0 D}{L} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\tau^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{1}{4\tau}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} c_0 \sqrt{D} t^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{L^2}{4Dt}} & \dots\dots\dots (7) \\ \text{または} \\ \frac{c_0 D}{L} \left\{ 1 + 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2\pi^2 Dt}{L^2}\right) \right\} \doteq \frac{c_0 D}{L} \left(1 - 2e^{-\frac{\pi^2 Dt}{L^2}} \right) & \dots\dots\dots (8) \end{cases}$$

$$\tau = \frac{Dt}{L^2} \dots\dots\dots (9)$$

とおけば

$$\frac{J_t}{J_{\infty}} = J_t / \frac{Dc_0}{L} = \begin{cases} \frac{2}{\pi^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{\tau^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{1}{4\tau}} & \dots\dots\dots (10) \\ \text{または} \\ 1 - 2e^{-\pi^2 \tau} & \dots\dots\dots (11) \end{cases}$$

式(7)は Laplace 変換, 式(8)は Fourier 級数を用いている。式(10), (11)の J_t/J_{∞} の値を表-2に示した。したがって透過の理論曲線として図-3を得る。

また時間 t において測定されるアノード電流密度 $i_a(t)$ は式(12)であらわされる。

$$J_t = i_a(t)/F \dots\dots\dots (12)$$

ここで F は Faraday 定数である。

したがって $i_a(t)$ が判れば, 式(12)の J_t に式(10), または式(11)を適用することによって水素の拡散係数 D と固溶量 c_0 を決定することができる。

しかし実際の測定においては, まず理想的な拡散律速条件が実現されているかどうかを検討する必要がある。

図-2で判るように水素原子の挙動は, カソード面での表面反応, 内部の拡散, アノード面での表面反応という直列の複合過程を通じて測定にかかる。⁵⁾ また拡散の内容についてみれば, あ

表-2 近似式による J_t/J_∞ の値

規格化時間 $\tau(Dt/L^2)$	$\log \tau$	J_t/J_∞	
		$\frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{D}t^{-1/2}e^{-L^2/4Dt}$	$1-2e^{-\pi^2 Dt/L^2}$
0.00	$-\infty$	0.0000	-1.0000
0.01	-2.00	0.0000	-0.8122
0.02	-1.69	0.0000	-0.6481
0.05	-1.30	0.0339	-0.2210
0.10	-1.00	0.2924	0.2546
0.15	-0.82	0.5500	0.5450
0.20	-0.69	0.7227	0.7222
0.25	-0.60	0.8303	0.8304
0.30	-0.52	0.8955	0.8966
0.40	-0.39	0.9470	0.9614
0.50	-0.30	0.9677	0.9856
0.60	-0.22	0.9596	0.9946
0.70	-0.15	0.9435	0.9980
0.80	-0.09	0.9178	0.9992
0.90	-0.05	0.8962	0.9997
1.00	0	0.8788	0.9998

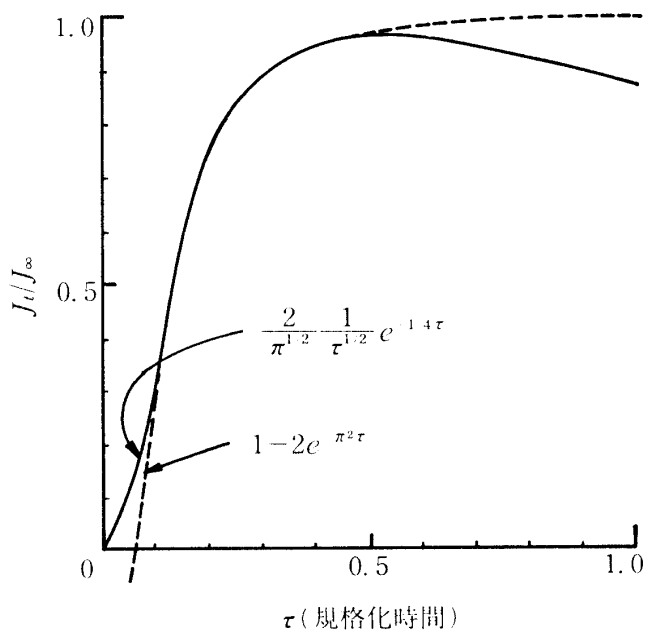


図-3 理論透過曲線

る水素原子は結晶格子中を速い速度で移動し、別の水素原子は欠陥や析出物に trap されながら平均的には遅い速度で移動するわけで、並列の複合過程にもなっている。実測曲線はこのような直列、並列の複合過程の結果を示していることになるが、真の拡散係数 D を求めるためには、まず現象が拡散律速でなければならない。そのためには、直列過程の中から表面効果を分離する必要がある。これは D の値の試料厚さ依存性を調べることによって可能になる。すなわち表面反応に伴う一定の緩和時間のために、実際の応答は見か

け上、遅く観測されるのが普通であって、この効果は板厚が薄いほど著しい。したがって拡散過程の真の緩和時間を求めるためには、試料の板厚を変化させて、それぞれの場合の D を測定し、

一定の D の値を与える十分に厚い試料の測定値を採用すればよい。また並列過程の中から trap 効果を分離するためには薄板試料の内部にできるだけ多量の水素を導入して透過応答を測定し、応答の中から高速成分のみをとり出すことが必要である。このためには D のカソード電流密度 i_c 依存性を調べるのが有効と思われる。そこで実測透過曲線の解析を次の方法で行なうことにする。

3.2 拡散係数の求め方

(1) $\log i_a \sqrt{t} - 1/t$ プロット

理論式のうち $t = 0$ の展開式(7)を選び、第2項以下を無視すれば、立上りの transient ($t \rightarrow 0$) を表わす次の近似式を得る。

$$J_t = \frac{2c_0 \sqrt{D}}{\sqrt{\pi} \sqrt{t}} \exp\left(-\frac{L^2}{4Dt}\right) \quad \dots\dots\dots (13)$$

式(13)で両辺の常用対数をとれば、

$$\log J_t \sqrt{t} = -\frac{L^2 \log e}{4Dt} + \log \frac{2c_0 \sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \quad \dots\dots\dots (14)$$

さらに各量を実用単位で表わし、また J_t の代わりにアノード電流密度 i_a を用いれば式(15)を得る。

$$\log i_a \sqrt{t} = -\frac{0.1086 L^2}{D} \frac{1}{t} + 5.88 + \log c_0 \sqrt{D} \quad \dots\dots\dots (15)$$

ここで i_a と c_0 の単位はそれぞれ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, $\text{cm}^3 \text{H}_2/100\text{gFe}$, その他のパラメータはすべて CGS 単位系とする。したがって実

測値を用いて $\log i_a \sqrt{t} - 1/t$ プロットを行えば、 t のある範囲で直線となり、その傾きと切片とから D と c_0 が求められる。

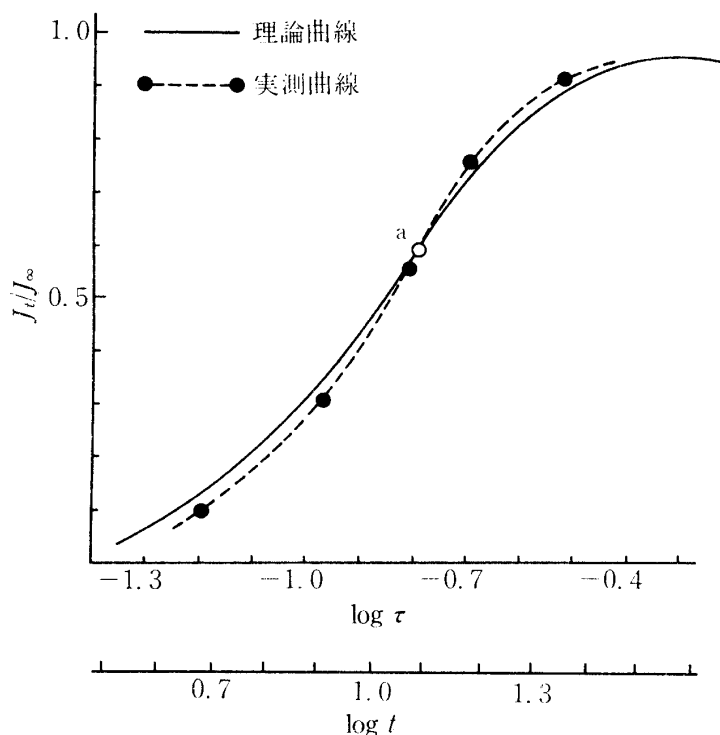


図-4 $J_t/J_\infty - \log \tau$ (理論曲線) と $J_t/J_\infty - \log t$ (実測曲線) との重なり

(2) $i_a/i_\infty - \log t$ プロット

この方法で拡散係数 D を決めるには、まず $i_a/i_\infty - \log t$ の実測曲線すなわち $J_t/J_\infty - \log t$ と、表-2から得られる $J_t/J_\infty - \log \tau$ の理論曲線とを描く、つぎに、この両図の横軸、すなわち $\log t$ 軸と $\log \tau$ 軸が重なるように実測曲線を左右にスライドさせて、両曲線の重なった点(図-4のa点)に対する理論曲線と実測曲線の横座標、

すなわち $\log \tau$ と $\log t$ の値から τ と t を求める。この τ , t の値を式(9)に代入すれば D を得る。

(3) t - τ プロット

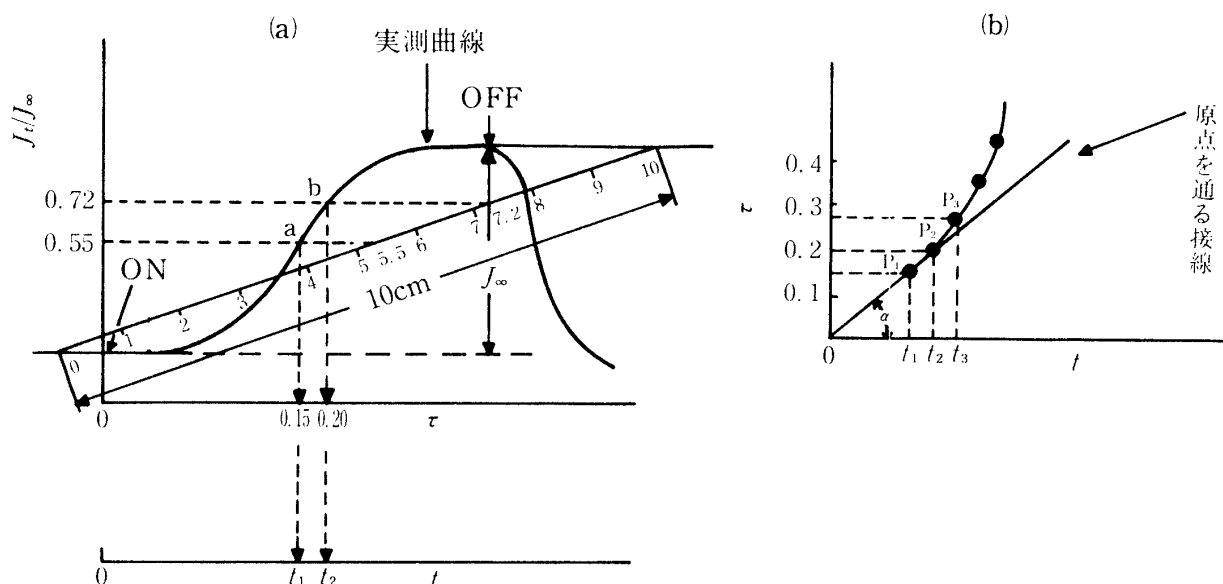


図-5 t - τ プロットから D を求める方法

この方法では図-5(a)の水素透過に関する実測曲線の縦軸 (J_t/J_∞ または i_a/i_∞) の基準点0と最高点 J_∞ の間に図示のように長さ 10cm の定規を合わせる。例えば、この定規上の 5.5cm の位置で横軸に平行線を引き、縦軸の座標を 0.55 とする（表-2 参照。ただし縦軸 J_t/J_∞ の最高点を 1 と規格化する）。この平行線が曲線と交わる点 a から横軸 τ 座標に垂線を下せば、この時の $\tau = 0.15$ で、 t 座標は、たとえば実測値 t_1 である。定規上の 7.2cm の位置で同様の操作を行えば b 点（その横座標は $\tau = 0.20$, $t = t_2$ ）を得る。このような操作を数箇所繰り返して、その時の τ , t の値を図-5(b)のように τ - t 座標にプロットすると、 P_1, P_2, P_3, \dots の曲線が得られる。

この曲線に対して原点からの接線を引き、この接線の傾き $\tan \alpha$ を求めれば式(16)から D を得る。

$$D = \frac{L^2 \tau}{t} = L^2 \tan \alpha \quad (16)$$

4. 実験結果とその考察

4.1 $\log i_a \sqrt{t} - 1/t$ プロット法による拡散係数 D の決定

(1) D とカソード電流密度 i_c との関係

$L = 0.08\text{cm}$ の試料について温度 20°C で i_c を $0.5 \sim 50\text{mA/cm}^2$ と変化させて水素の透過曲線を測定し、その時の $i_a (\mu\text{A/cm}^2)$, $t(\text{s})$ の測定値を式(15)に入れて $\log i_a \sqrt{t} - 1/t$ プロットをすると、図-6 を得る。 D に対する i_c の影響を見ると図-7 のようになり、 $i_c > 5\text{mA/cm}^2$ で $D = 4.5 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ を得る。

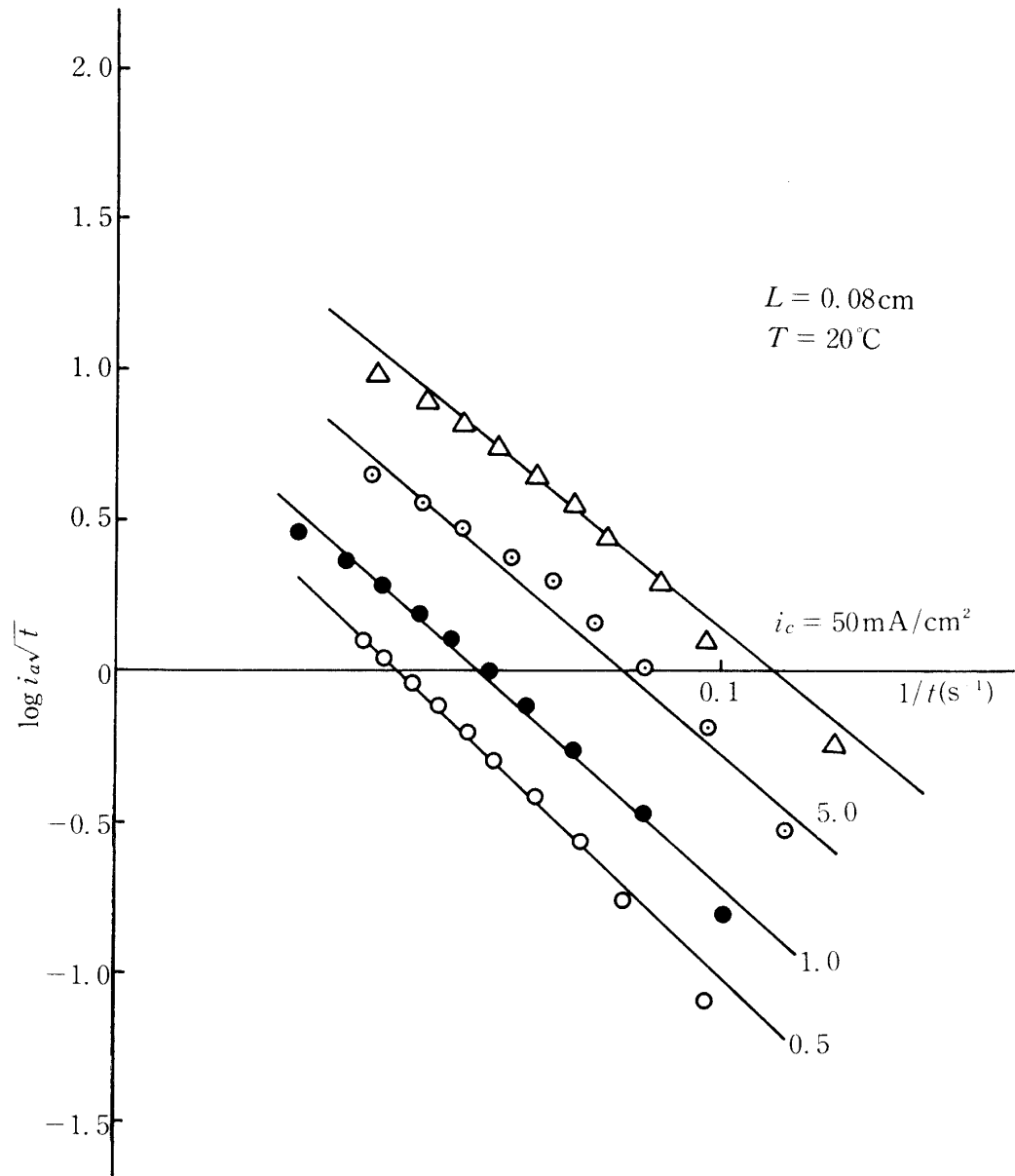


図-6 $\log i_a \sqrt{t} - 1/t$ プロット

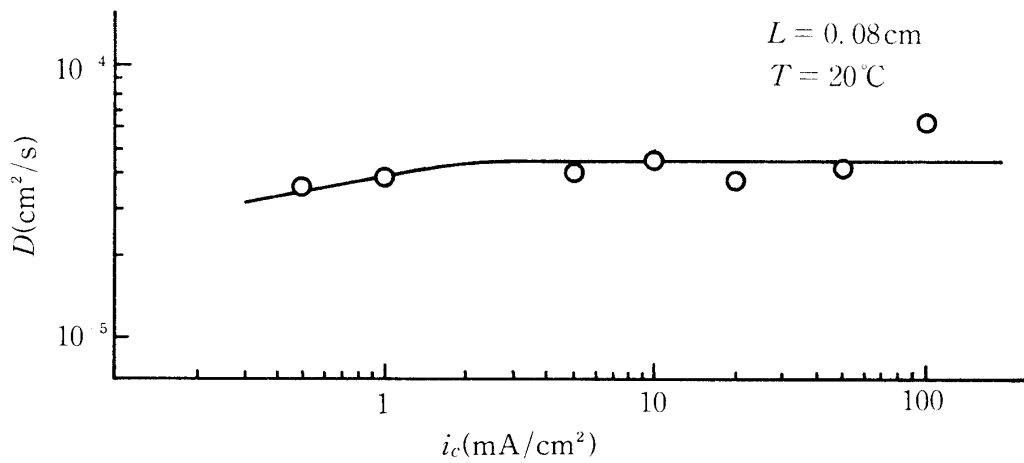


図-7 拡散係数 D に対するカソード電流密度 i_c の影響

すなわち $i_c < 5\text{mA/cm}^2$ ではカソード面へ侵入する水素量は少なく、試料内部の格子欠陥に trap される水素の割合が、正規の格子点を拡散する水素より大きくなって D が小さくなるものと思われる。したがって $i_c > 5\text{mA/cm}^2$ では trap 効果が相当程度に分離されているものと判断される。

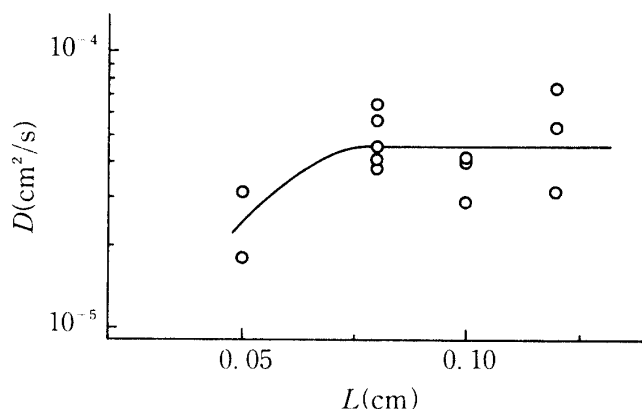


図-8 拡散係数 D に対する試料の厚さ L の影響

は特別の場合の他は $L = 0.08\text{cm}$, $i_c = 5\text{mA/cm}^2$ 一定とした。

(2) D と試料の厚さ L との関係

同様に温度を 20°C , $i_c = 5\text{mA/cm}^2$ 一定として、試料の厚さ L を $0.05 \sim 0.12\text{cm}$ の範囲に変化させて D を測定すると図-8を得る。すなわち $L < 0.07\text{cm}$ になると D の値は急に小さくなって、表面効果の影響を受けるように思われるが、 $L > 0.07\text{cm}$ では $D \approx 4.5 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ とほぼ一定である。

これらのデータから、以後の実験で

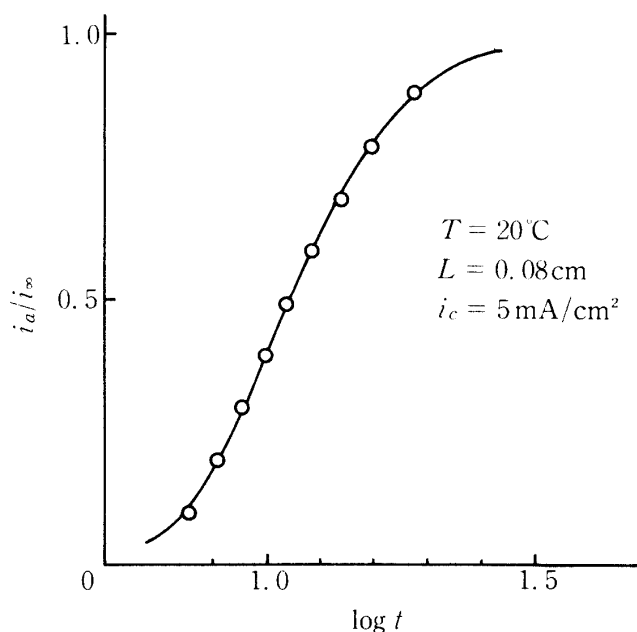


図-9 $i_a/i_\infty - \log t$ プロット（実測）

図-10を得る。これから D を求め、試料5個の平均として $D \approx 5.7 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ を得る。

4.2 $i_a/i_\infty - \log t$ プロット法による拡散係数 D の決定

$T = 20^\circ\text{C}$, $L = 0.08\text{cm}$, $i_c = 5\text{mA/cm}^2$ の条件で水素の透過曲線を実測して、 $i_a/i_\infty - \log t$ プロットを行うと図-9を得る。これと $J_t/J_\infty - \log \tau$ プロットとの重なりから5個の試料について拡散係数 D を求め、その平均として $D \approx 6.85 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ を得る。

4.3 $t - \tau$ プロット法による拡散係数 D の決定

同様に $T = 20^\circ\text{C}$, $L = 0.08\text{cm}$, $i_c = 5\text{mA/cm}^2$ の条件で実測される水素透過曲線を解析して $t - \tau$ プロットを行なうと

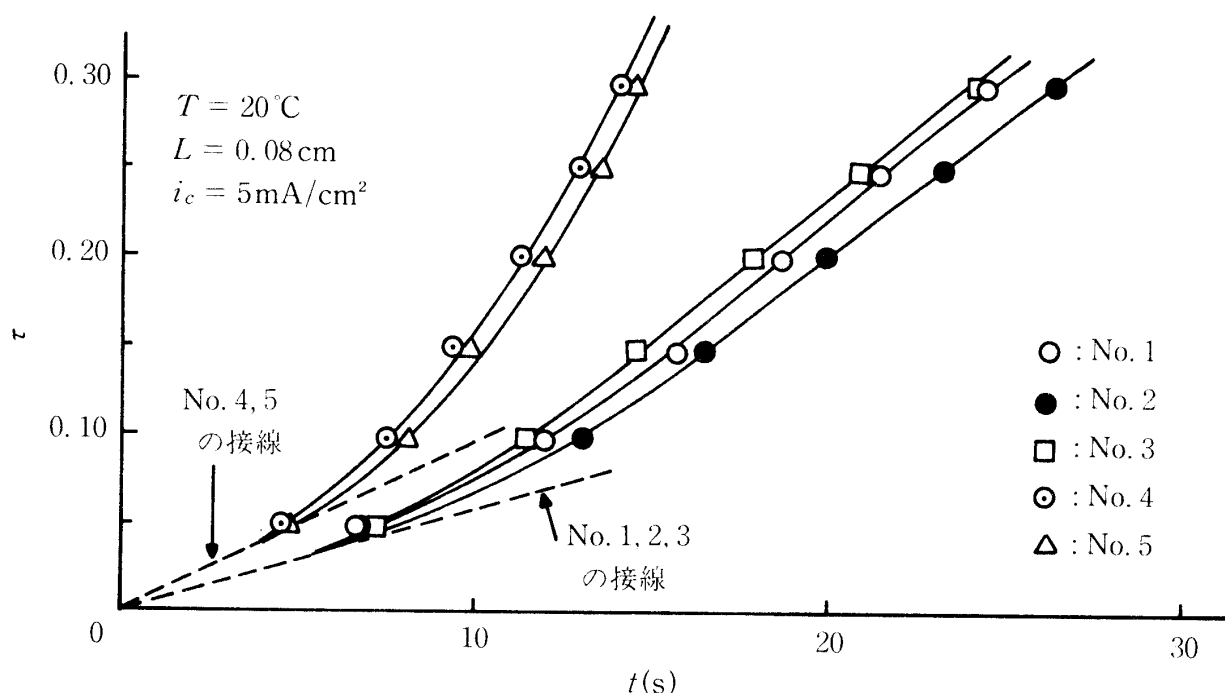


図-10 t - i プロット

4.4 考 察

つぎに上記の3つの解析方法について検討する：

実験結果の項で述べたとおり、試料SPCC1（厚さ $L = 0.08\text{ cm}$ ）中における水素の拡散係数 D は次のように与えられる：

第1の方法： $D \approx 4.5 \times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{s}$ (20°C)

第2の方法： $D \approx 6.85 \times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{s}$ (20°C)

第3の方法： $D \approx 5.7 \times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{s}$ (20°C)

これらの値は試料数個についての平均値であるが、 $D = 4.5 \times 10^{-5} \sim 6.85 \times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{s}$ とかなりのバラツキがある。そこで、どの方法が最も信頼性が大きいかという問題を検討しなければならない。

(1) まず問題になるのは、透過の実測曲線が理論曲線と完全には一致しない点である。もし両者が一致する場合には、どの方法を用いても拡散係数 D の値は同一になるはずである。

(2) 実測透過曲線の初期 (t の小さい範囲) の形が理論曲線に一致するか、近似する場合には第1の方法によって得られる D の値が真の D の値に近いものと思われる。

それは解析に用いられる式(15)が初期の実測値とよい一致を示す Laplace の変換式を用いているからである。

また実測曲線の立上り部分は理論曲線に近似することが多い。

(3) 第2の方法を用いると、実測曲線と理論曲線との形がよい一致を示さない場合でも、両曲線の重なる一点を求めることができるが、その重ね方には、かなり「あいまいさ」があるので、大きな誤差を含む可能性がある。

(4) 第3の方法では i_a/i_∞ の値がかなり1に近い範囲における $t-\tau$ の理論的關係を用いる。従って実測曲線と理論曲線の形がかなりよく一致する場合でないと D の正確な値が得られないように思われる。

このような難点を考慮すると、第1の方法の誤差が最も小さいものと思われる。

そこで本研究の第1の方法で得られた $D \approx 4.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (20°C) を従来の純鉄における測定値と比較すると図-11 のようになる。⁶⁾

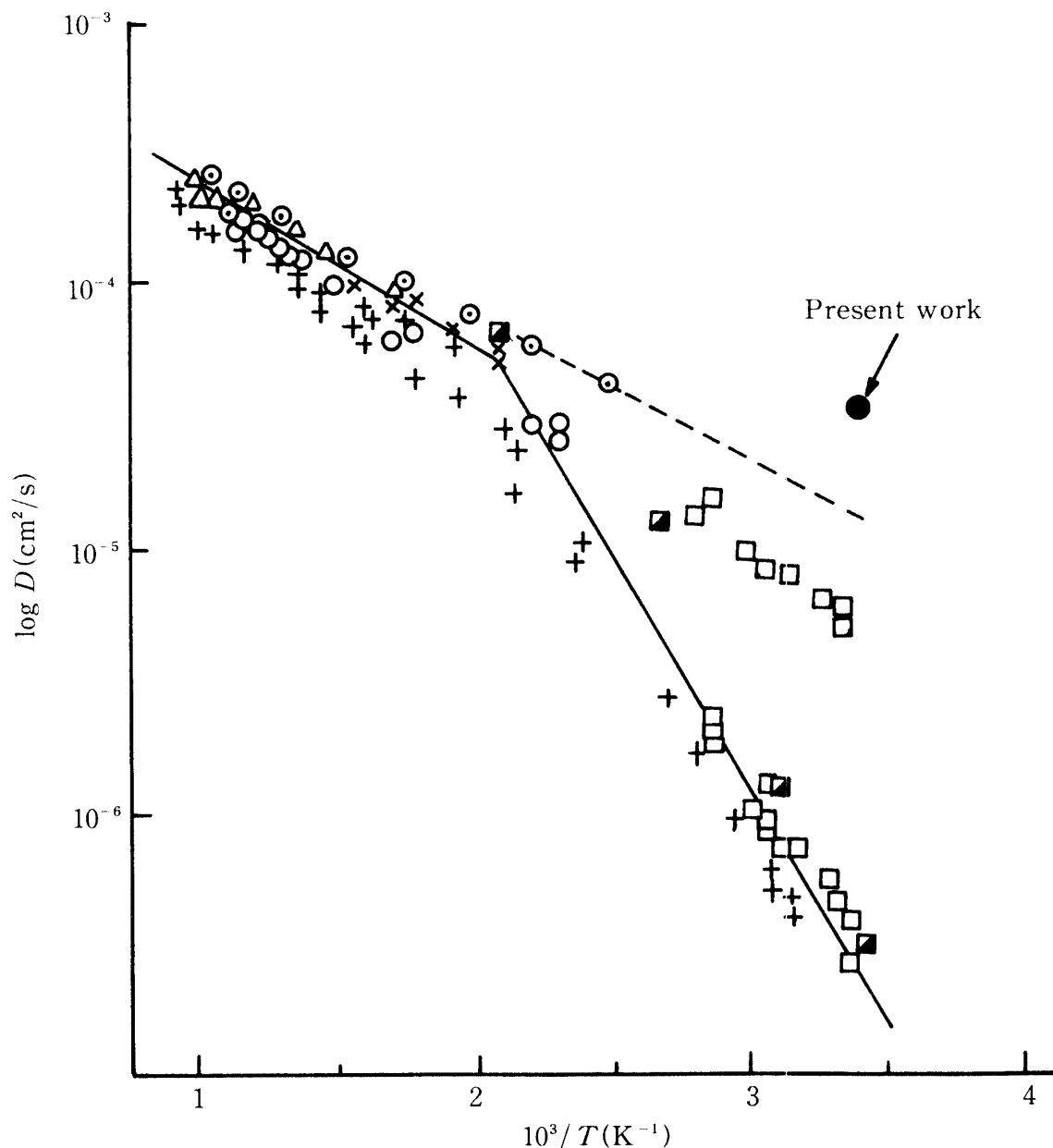


図-11 純鉄における水素の拡散係数の温度依存性

一般に鉄では炭素を含むほど、また加工するほど D の値が小さくなることが知られており、そのバラツキの幅は4~5桁に及ぶほどである。

したがって本研究の D の実測値がどの程度の精度であるかを検討することは困難であるが、図

—11の測定値の中でも、かなり大きな値に属することから、いわゆる格子欠陥による trap 効果が比較的小さくて信頼できる値ではないかと思われる。

5. ま と め

鉄中における水素の拡散に関する理論から導かれる3つの拡散係数 D の決定法を用いて軟鋼 (SPCC1種) 中の水素の拡散係数を求めて次の結果を得た：

(1) (i) $\log i_a \sqrt{t} - 1/t$ 法 : $D \cong 4.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (20°C)

(ii) $i_a/i_\infty - \log t$ 法 : $D \cong 6.85 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (20°C)

(iii) $t - \tau$ 法 : $D \cong 5.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (20°C)

これらの方法のうちで(i) $\log i_a \sqrt{t} - 1/t$ 法が最も優れているものと判断される。

(2) $D \cong 4.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (20°C) は従来の多くの測定値と比較して合理的な値である。

最後に本研究を行なうに当たって試料を提供して下さった大同特殊鋼(株)中央研究所次長加藤剛志博士、試料を圧延して下さった名古屋工業大学技官関保弘氏に厚くお礼を申し上げます。また実験方法、その他について熱心に討議して下さった本学大谷南海男教授、九州大学鉄鋼冶金学科羽木秀樹博士と終始変わらぬ熱心さをもって実験に協力された福井工業大学学生高橋利哉、和田康弘、渡辺照之の3君にも感謝したい。

参 考 文 献

- 1) Staehle et al : Proc. of Conference ; Fundamental Aspect of SCC and HE, NACE (1967), 1
- 2) H. G. Ellerbrock et al : Acta Met., **20** (1972), 53
- 3) 大谷南海男：金属の塑性と腐食反応，産業図書 (1972), 165
- 4) W. Dresler et al : Z. Metallk., **63** (1972), 94
- 5) 浅野滋，藤嶋芳雄，大谷南海男：日本金属学会誌，**37** (1973), 301
- 6) K. Ono and L. A. Rosales : Trans. Met. Soc., AIME, **242** (1968), 244