

# 鉄鋼中の水素に関する研究 (第2報)

拡散に要する活性化エネルギーの測定

北 山 誠 二・中 野 行 夫  
大 杉 之 弘・西 村 哲 郎  
大 谷 南 海 男

## Hydrogen in Iron and Steel (2nd Report)

Activation Energy of Diffusion.

Seiji KITAYAMA, Yukio NAKANO, Yukihiro OHSUGI  
Tetsuro NISHIMURA and Namio OHTANI.

Hydrogen diffusivity in SPCC1 annealed at 960°C for 1 hour was measured in the range of 5° to 60°C by an electrochemical method. The activation energy of diffusion of hydrogen through the specimen was determined to be 3.3 Kcal/mol (=13.8KJ/mol), which agreed closely with the calculated value based on the theory of interatomic bond energy.

Cracks which may result from the permeation of hydrogen through the specimen were also examined with a transmission electron microscope.

### 1. はじめに

前報<sup>1)</sup>において鉄鋼中における水素の拡散係数Dを決定する幾つかの方法を用いて、実際にDの値を求め、この値について比較、検討した。さらに本報においては水素の拡散に要する活性化エネルギーを求め、これを従来の測定値や理論値と比較することによって、その値のもつ物理的意味について検討した。また透過電子顕微鏡によって試料中に水素が侵入したことによる「き裂」発生の有無を調べた。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料と実験方法

試料は前報と同一の SPCC1 (C=0.04%) 冷間圧延鋼板で板厚  $L=0.05\sim0.12\text{cm}$  として、 $2.5\times 3\text{cm}$  の長方形薄板を切り出した。結晶粒を均一化するために Ar 雰囲気中で  $960^\circ\text{C}\times 1\text{hr}$  焼鈍した。なお結晶粒度は JIS 規格 5 番である。その後の化学研摩と Pd メッキ (厚さ約  $0.2\mu\text{m}$ ) は前報の場合と同様である。水素透過は  $5\sim60^\circ\text{C}$  の温度範囲で、前報と同一装置を用いて電気化学的方法によって行なったので詳細は省略する。

透過電子顕微鏡用試料としては20℃,  $i_c = 5 \text{ mA/cm}^2$ で5 min 水素を添加した後, 電解研磨を行なった。

## 2. 2 透過曲線の解析

測定された水素透過曲線は  $\log i_a \sqrt{t} - 1/t$  プロット法によって解析を行なった。(詳細については文献<sup>1), 2)</sup>を参照されたい。)

すなわち式(1)を用いて得られる直線の勾配から拡散係数Dの値を求めた。

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

ここで  $i_a$ : アノード電流密度 ( $\mu\text{A/cm}^2$ ),  $c_0$ : カソード面における水素固溶量 ( $\text{cm}^3\text{H}_2/100\text{gFe}$ ),  $L$ : 試料の板厚 (cm),  $t$ : 時間 (sec)

さらにこのDを5~60℃の温度について測定し,  $\log D - 1/T$ プロット (T: 絶対温度)を行ない, 得られる直線の勾配から水素の拡散に要する活性化エネルギーQを求めた。

## 3. 実験結果とその考察

### 3. 1 拡散係数Dと活性化エネルギーQ

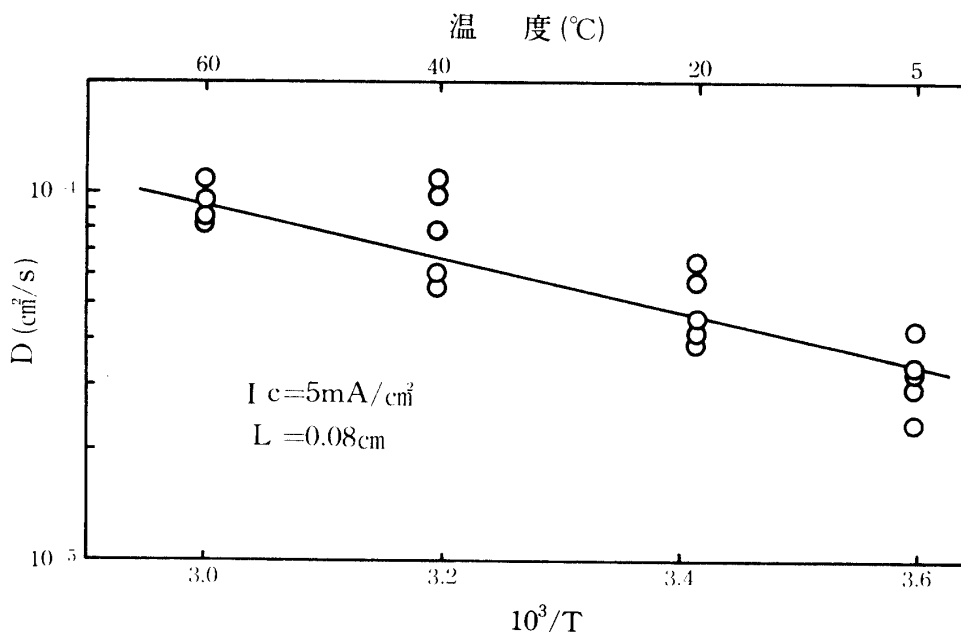
まず20℃, 試料の厚さ  $L = 0.08\text{cm}$ 一定として, カソード電流密度  $i_a = 0.5 \sim 100\text{mA/cm}^2$ の範囲では,  $i_a > 5 \text{ mA/cm}^2$ で  $D = 4.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 一定となった。

つぎに20℃,  $i_a = 5 \text{ mA/cm}^2$ 一定として  $L = 0.05 \sim 0.12\text{cm}$ の範囲では,  $L = 0.07\text{cm}$ でDは一定値になった。このようなデータから  $L = 0.08\text{cm}$ ,  $i_a = 5 \text{ mA/cm}^2$ の実験条件では水素透過は拡散律速であるものと判断されるので, 特別の場合の他は  $L = 0.08\text{cm}$ ,  $i_a = 5 \text{ mA/cm}^2$ の一定条件で実験を行なった。

このようにして求めた試料の拡散係数Dと  $1/T$  との関係は図1に示すとおりで, 前述のとおり20℃で  $D = 4.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  ( $= 4.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ )を得る。

また拡散に要する活性化エネルギーQは図1の直線の勾配から  $Q = 3.3\text{kcal/mol}$

( $= 13.8\text{KJ/mol}$ ) 図1 SPCC1 (C=0.04%) における水素の拡散係数Dと  $1/T$  との関係



となる。

これを従来の $\alpha$ 鉄における多くの実験値<sup>3)</sup>と比較すると図2に見るとおりD, Qともにやや大きい。この理由については(1)測定温度範囲の狭さによる誤差, (2)含有炭素量の相違などが挙げられる。

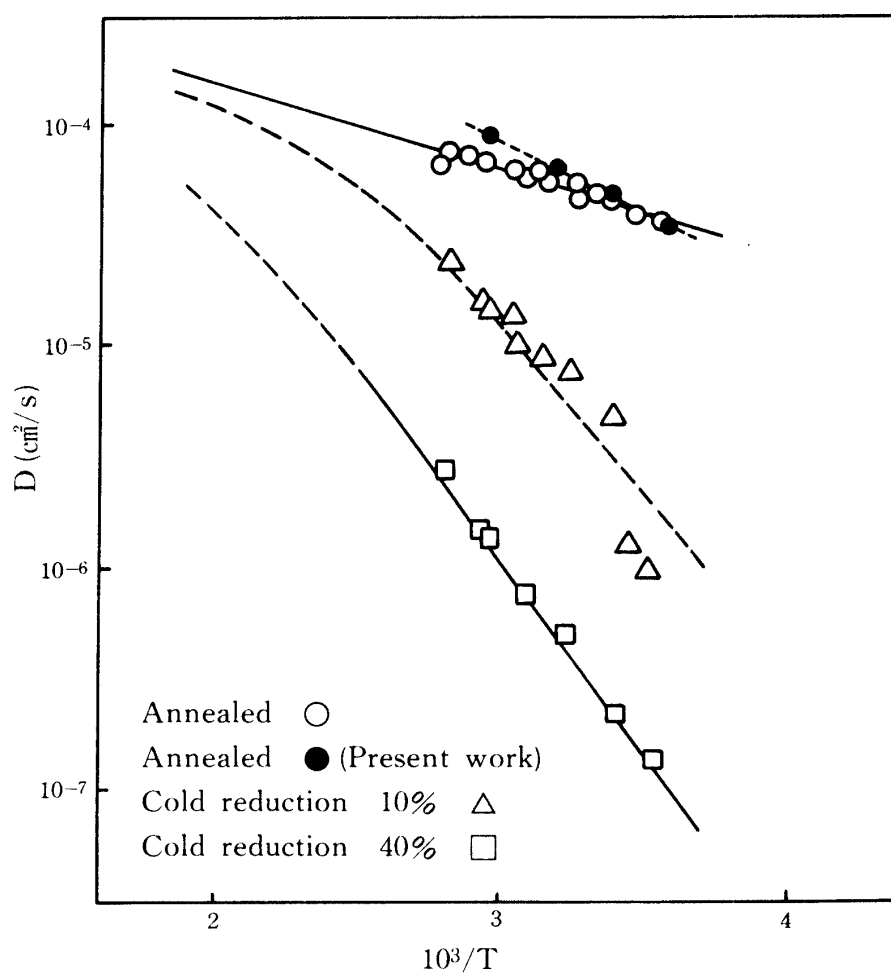


図2  $\alpha$ 鉄における水素の拡散係数Dの温度依存性

$\alpha$ 鉄における水素の拡散に要する活性化エネルギー $Q$ の理論値としては表1に見るよ

うに, (1)弾性論によるもの<sup>5)</sup>

<sup>6)</sup>  $Q_{\text{calc}}=1.30\text{kcal/mol}$ , (2)

原子結合エネルギー論による

もの<sup>7-9)</sup>,  $Q_{\text{calc}}=3.35\text{kcal/mol}$

mol などがある。前者は $\alpha$ 鉄

中の水素原子が八面体位置へ侵入するのに必要なひずみエネルギーを $Q$ としたものである。後者においては $\alpha$ 鉄中の水素原子の平衡位置, 準平衡位置, 遷移位置を決定するに当って, 金属/水素間の結合エネルギー $E$ と金属/水素間の距離 $R$ との関係が近似的に Morse の関係式に従うものと仮定する。さらに水素

の拡散経路として図3に見

るように $\alpha$ 鉄中の四面体位

置 $\rightarrow$ 八面体位置 $\rightarrow$ 四面体位

置を仮定して, それぞれの

位置における鉄原子/水素

原子間の結合エネルギー,

$E_{\text{tetra}}$ ,  $E_{\text{octa}}$ を求めて,

このエネルギー変化 $Q_{\text{calc}}$

を図示すると図4を得る

。こうして $Q_{\text{calc}}=E_{\text{tetra}}$

$-E_{\text{octa}}$ から水素の拡散

に要する活性化エネルギー

$Q_{\text{calc}}$ を求めることができ

る。この結果と従来の実

測値は表1に示したとおり

で, (1), (2)いずれの理論

値も実測値とはほぼ一致するが

, 本研究における実測値は

後者(2)の理論値に近いこと

が判る。しかし, 測定誤差

を考慮すると, (2)の理論,

すなわち原子結合エネルギ

ー論が水素の拡散現象を正

しく理解しているとは速断

表1  $\alpha$ 鉄における水素の拡散に要する活性化エネルギー $Q$ の理論値 $Q_{\text{calc}}$ と実測値 $Q_{\text{obs}}$ .

金 属	弾性論による $Q_{\text{calc}}$ . (kcal/mol)	原子結合エネ ルギー論による $Q_{\text{calc}}$ . (kcal/mol)	実 測 値 <sup>4)</sup> $Q_{\text{obs}}$ . (kcal/mol)
$\alpha$ Fe	1.30	3.35	3.3 (本研究) 3.10 <sup>10)</sup> 2.00 <sup>11)</sup> 1.33 <sup>12)</sup>

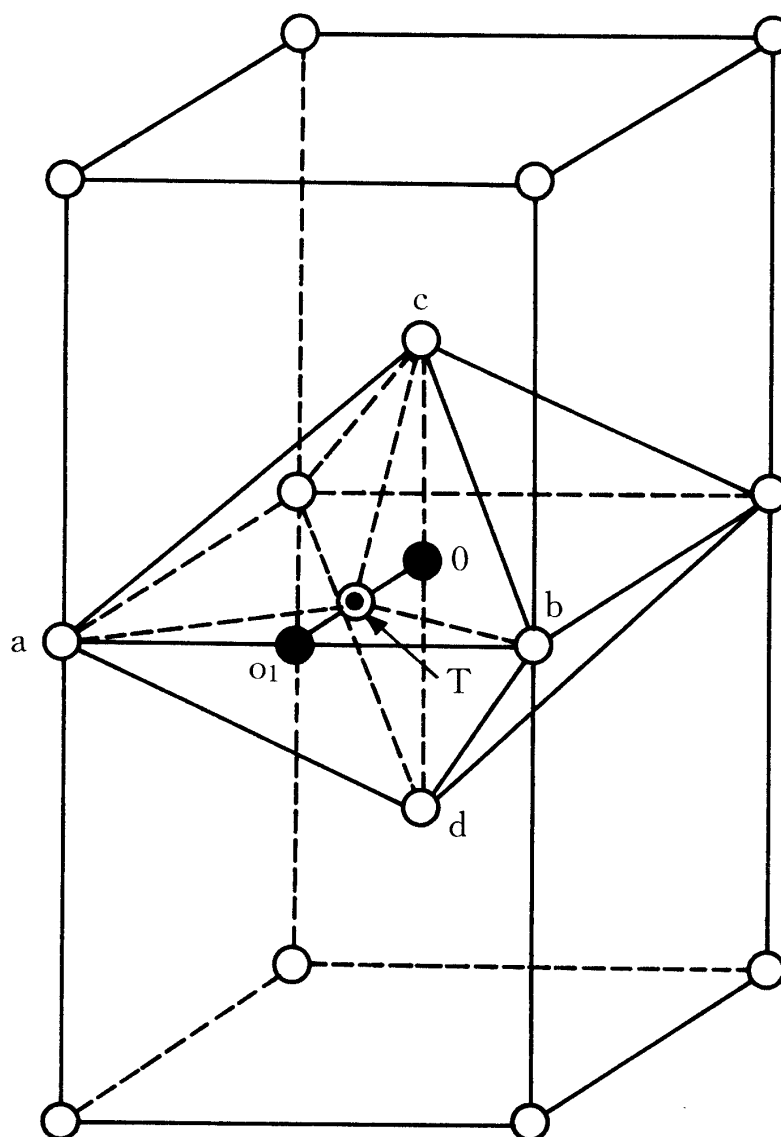


図3  $\alpha$ 鉄の体心立方格子における水素の位置 (O, O<sub>1</sub>: 八面体位置, T: 四面体位置)

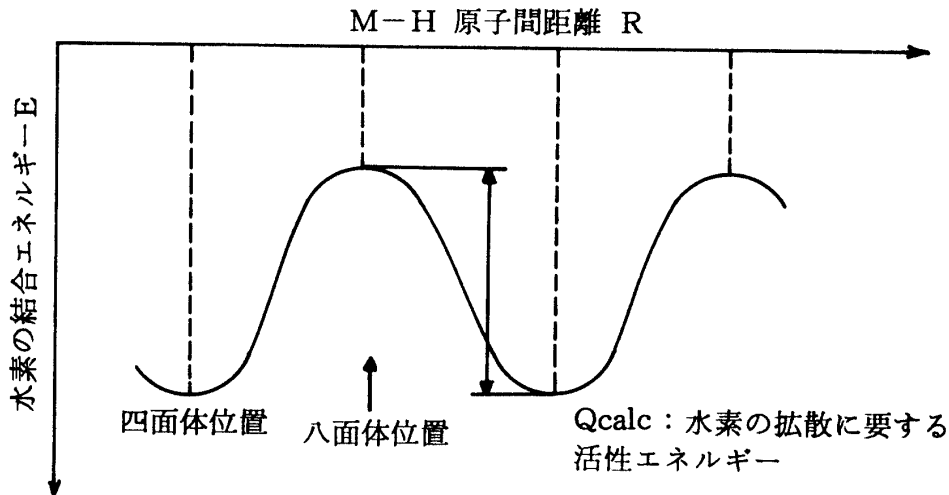


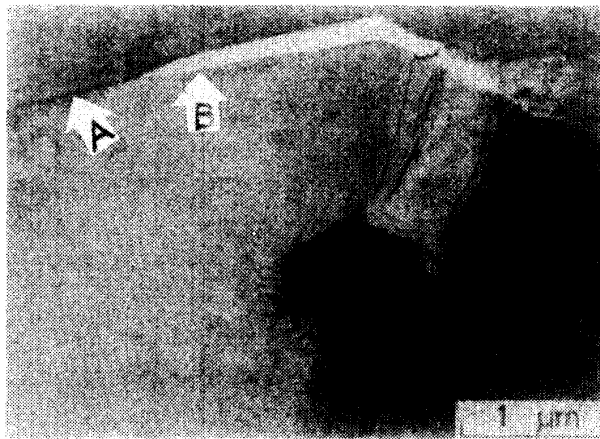
図4  $\alpha$ 鉄における鉄／水素原子間の結合エネルギーと水素の位置との関係

できない。これを研究するためには、今後なお精密な測定と検討を重ねる必要があるものと思われる。

3. 2 透過電子顕微鏡による観察結果  
水素を添加した試料の透過電顕像には900℃×10min 焼鈍

材においても、かなりの転位の集積が認められるが、その原因が水素の添加によるものかどうかは明瞭でないし、「き裂」と思われる構造変化を認めることはできなかった。

しかし圧延材では純鉄に近い試料でも写真1の矢印Aに示すように、特に粒界付近に多数の転



A：粒界，B：き裂

写真1 水素を添加した純鉄圧延材（圧下率7.5％）にみられる粒界の「き裂」

位の発生が認められ、ついで矢印Bに示すように鋭い「き裂」に至る場合が認められた。しかし、このような「き裂」が結晶粒の特定面に生ずることを観察することはできなかった。この問題は今後、引続いて検討する予定である。

#### 4. ま と め

SPCC 1 (C=0.04%) 焼鈍材に水素を透過させて拡散係数Dと活性化エネルギーQとを求めた。また透過電子顕微鏡を用いて水素添加による組織の変化、「き裂」の有

無について観察して次の結果を得た：

- (1) 5～60℃,  $i_c = 5 \text{ mA/cm}^2$ の実験条件で  $D = 4.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  ( $= 4.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ) (20℃),  $Q = 3.3 \text{ kcal/mol}$  ( $= 13.8 \text{ KJ/mol}$ ) を得た。
- (2) 透過電顕による観察では、水素を添加した純鉄 (C=0.015%) 圧延材の粒界に多数の転位や「き裂」の発生が認められた。

最後に本研究を行なうに当たって試料を提供してくださった大同特殊鋼(株)中央研究所次長加藤剛志博士と試料の圧延を引受けてくださった名古屋工業大学技官関保弘氏に心からお礼を申しあげる。

参 考 文 献

- 1) 中野行夫, 北山誠二ほか: 福井工業大学研究紀要 第18号 (1988) 143
- 2) 大谷南海男: 金属の塑性と腐食反応, 産業図書, (1972) 165
- 3) 浅野滋, 杉本豊久, 大谷南海男: 名古屋工業大学学報, 25 (1973), 361
- 4) 文献(2), 176
- 5) A. Ferro: J. Appl. Phys., 28 (1957) 895
- 6) M. B. McNeil: ibid., 36 (1965) 2382
- 7) V. B. VyKhodets et al: Phys. Met. Metall. 25 (1968), 133
- 8) V. A. Gol'tsov, P. V. Gel'd and V. B. VyKhodets: ibid., 26 (1968), 144
- 9) V. B. Vyhodets, V. A. Gol'tsov and P. V. Gel'd: ibid., 25 (1968), 1090
- 10) J. Y. Choi: Met. Trans., 1 (1970) 911
- 11) R. Gibala: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967) 1574
- 12) W. Beck, et al.: Proc. Roy. Soc., 290A. (1966) 220