

(討19) 鉄中の水素の拡散—最近の研究状況と向題点—

東北大学工学部

○ 平野 賢一

飯島 嘉明

東北大学大学院

松山 豊和

I. 緒言

構造物材料の遅れ破壊や応力腐蝕割れなどにおいて水素が重要な役割を演じていることが明らかにされつつあるが、それと共に鉄鋼中の水素の拡散挙動が注目されてきた。鉄中の水素の拡散については従来数多くの実験がなされており、高温における拡散係数はほぼ一致した結果が得られているが室温付近の拡散係数の温度依存性は研究者により著しく異なる結果を示している。この不一致は実験に用いられた試料中の格子欠陥の状態が異なっていることによるものであって、格子欠陥と水素との相互作用に起因するものと考えられている。このため種々の格子欠陥と水素との相互作用はトラップ現象として取扱われ多くの研究がなされているが未だ不明な点が多く残されている。特に注目すべきことは水素の拡散の活性化エネルギーが小さいため、水素と格子欠陥との結合エネルギーが拡散に大きな影響を与えトラップ現象を著しくしていることである。

金属中の水素の拡散は次のような観点からも興味をもちられている。すなわち、(1)拡散係数が極めて大きいために低温における拡散実験が可能であり、(2)拡散における量子効果の寄与を実験的に検出できる可能性があること、(3)水素の同位元素の質量比が極めて大きいため拡散における同位元素効果が大きく期待できること、(4)熱拡散やエレクトロマイグレーションのようないわゆる輸送現象に関連する実験も比較的実行しやすいため、温度勾配や電位勾配下での実験を行なうことにより質量輸送とフォノンとの相互作用あるいは質量輸送と電子との相互作用を研究することができ、その結果から水素の固溶状態や水素と格子欠陥との相互作用について種々の議論をすることもできる。これは金属中の水素について特に盛んに研究されている。

II. 拡散係数の温度依存性

図1および表1はこれまでに行われた鉄中の水素の拡散係数の温度依存性をまとめて示したものである。約200°C以上では比較的一致した結果が得られている。それより低い温度では研究者によって拡散係数が大きく異なっているが拡散の活性化エネルギーは高温領域よりもみかけ上大きくなることを示している。

この場合の実験的向題点としては実験方法が温度領域によって種々異なっていることが挙げられる。高温領域では放出法あるいは透過法によるものが多く、室温付近では希硫酸水溶液中より電気化学的に固体試料中に水素を添加した透過法によるものが多し。これは温度の低下と共に表面反応の影響が大きくな

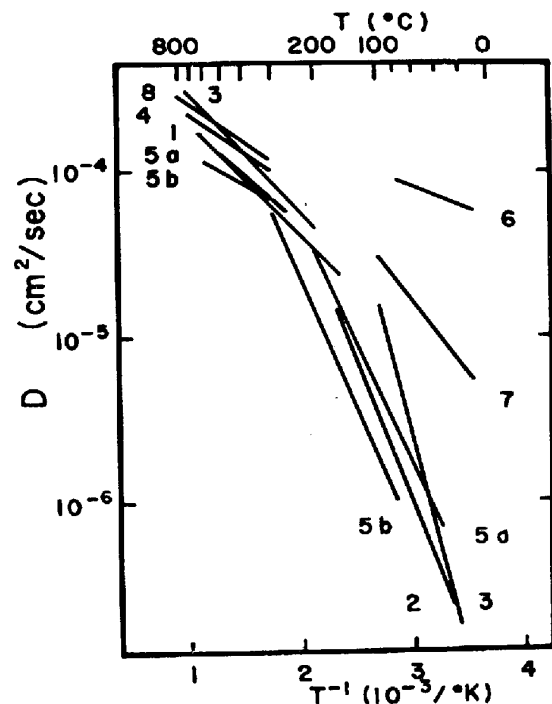


図1. 鉄中の水素拡散係数の温度依存性

るため、放出法あるいは透過法が室温付近では不適当となるためである。室温以下では内部摩擦法が利用されている。しかし他の金属中の水素の拡散研究に利用されている放射性同位元素法、核磁気共鳴法および水素の長距離拡散による弾性余効現象にもとづく Gorsky 法などが鉄中の水素に適用された例は未だないようである。

ここで注目すべきことは定常法で測定された鉄中の水素の透過係数はトラップの影響をうけないことである。Gonzalez(1969)は透過速度を定常法で測定した13編の論文に示されている実験結果を実験上の種の誤差を考慮して整理し、透過係数を100°C以上では次式によって表示できることを示している:

$$D = (2.9 \pm 0.5) \times 10^{-3} \exp[-(8400 \pm 400)/RT] \text{ cm}^2(\text{ntp H}_2) \text{ cm}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ atm}^{-1/2} \quad (1)$$

透過係数は鉄中の水素の平衡固溶濃度Cと拡散係数Dとの積に等しい。しかるに水素の固溶濃度は極めて小さく、そのため測定も困難であって現在なお確定してはいない。Gonzalezは種々のデータを整理して圧力P(atm)の気体水素と平衡にある鉄中の水素固溶濃度Cが次のように表わされることを示している:

$$C = 3.7 P^{1/2} \exp[-(6500 \pm 300)/RT] \text{ cm}^3(\text{ntp H}_2) / \text{cm}^3 \text{ Fe} \quad (2)$$

Oriani(1970)は(1)および(2)式を用いて100°C以上の鉄中の水素の拡散係数に対して次式を得ている:

$$D = 0.78 \times 10^{-3} \exp(-1900/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (3)$$

これが現時点において最も妥当と考えられている値である。

最近Choi(1970)は鉄の薄片試料の一方の面に蒸留水を接触させ水素を導入、透過させ他方の面から出てくる水素量を質量分析計で測定することによって鉄中の水素の拡散係数を求めた。このとき水に接触している面を擦ることによって透過速度が増大することを見出した。この効果は鉄の表面を常に清浄に保つことによつて水と鉄の化学反応による水素の発生が促進され、鉄表面の水素濃度が増加するためと考えられている。Choiによつて得られた10~100°Cの温度領域における拡散係数は

$$D = 2.2 \times 10^{-3} \exp(-3100/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (4)$$

で表わされる。室温20°Cにおける拡散係数はChoiの(4)式では $1.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ となり、Orianiの(3)式を20°Cに外挿した値は $3.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ である。これらの値はほぼ近い値を示しているが(3)式と(4)式に示された拡散の活性化エネルギーには大きな相異があり、Choiの実験結果にはトラップ現象が影響しているようにも思われる。

表1. 鉄中の水素の拡散

研究者	試料	実験法	温度範囲(°C)	エンタルピー D ₀ (cm ² /sec)	活性化エネルギー Q (kcal/mol)	図中の 番号	発表年
Stross and Tomkins	99.9%Fe	透過	150 ~ 650	8.8×10^{-4}	3.05	1	1956
Hobson	Ni-Cr-Mo鋼	放出	20 ~ 100	1.82×10^2	12.15	2	1958
Johnson and Hill	純鉄	放出	{ 25 ~ 200 200 ~ 780	{ 0.12 1.4×10^{-3}	{ 7.82 3.2 }	3	1960
Carmichael et al.	99.9%Fe	吸収	315 ~ 725	6.70×10^4	2.2	4	1960
Coe and Moreton	[Ni-Cr-Mo鋼 Cr-Mo-V-W鋼	放出	{ 35 ~ 160 260 ~ 500 80 ~ 300 325 ~ 600	{ 0.214 7.9×10^{-4} 0.032 3.6×10^{-4}	{ 7.8 2.8 7.3 1.99 }	5a 5b] 1966
Beck et al.	純鉄	(electrochem)	10 ~ 75	6×10^{-4}	1.33	6	1966
Choi	純鉄	(one-sided decay)	10 ~ 100	2.2×10^3	3.1	7	1970
Heumann and Domke	純鉄	放出	312 ~ 819	4.74×10^4	1.41	8	1972

III. トラップ現象

Darken & Smith(1949)は冷間加工によつて鉄中の水素の固溶量が増加すること、および定常透過中に試料に固溶している全水素量は平衡水素量よりかなり多いという結果に基づいて、拡散係数の異常性は鉄中に固溶した水素原子の拡散挙動の変化によるものではなく、鉄中の格子欠陥に水素がトラップされるためであろうと考えた。その後McNabb & Foster(1963)はこのトラップ現象の詳細な数学的取扱いを示し

たが、実験結果に適用するに困難であった。これに対し Oriani (1970) は次のような取扱いを行なっている。トラップは1個の水素原子で満たされるものとする。単位体積当り格子間位置の数を N_L 、トラップの数を N_T とし、格子間位置を水素が占めてゐる確率を θ_L 、トラップを水素が占めてゐる確率を θ_T とすれば各位置の水素濃度は $C_L = N_L \theta_L$ 、 $C_T = N_T \theta_T$ と表わされる。全水素濃度 C_T は C_L と C_T の和である。トラップされた水素と格子間位置にある水素との間に局部平衡が成立してゐると仮定し、その相互作用エネルギーを ΔE とすると平衡定数 K は

$$K = (1/\theta_L) [\theta_T / (1 - \theta_T)] \quad (5)$$

$$= \exp(-\Delta E/RT) \quad (6)$$

と表わされ、みかけの拡散係数 D_a は

$$D_a = D (dC_L/dC_T) \quad (7)$$

$$= D C_L / [C_L + C_T (1 - \theta_T)] \quad (8)$$

となる。ただし D は真の拡散係数である。みかけの活性化エネルギー $-Q_a$ を求めると、

$$- \frac{Q_a}{R} = \frac{\partial \ln D_a}{\partial (1/T)} = - \frac{Q}{R} + \frac{C_T}{(C_L + C_T)} \frac{\Delta E}{R} \quad (9)$$

となる。従つて真の活性化エネルギー $-Q$ は(9)式の第2項によつてみかけ上変化することになる。(9)式の右辺の各値を明らかにすることが重要であるが、種々の格子欠陥のうちトラップとして作用するものが何であるか、またそれと水素との相互作用エネルギーの値はどれ程か未だ明らかにされていない。

IV. 不純物の影響

鉄中の不純物原子もトラップとして作用しうると考えられるがその影響を調べた研究は少ない。Dresler (1972) は酸素濃度を150 から400 ppmの範囲で変えても水素の拡散係数に変化のなれど、また高純鉄(99.9985%)、電解鉄(99.87%)および Armco 鉄(99.5%)における水素の拡散係数を調べて純度が高い程拡散係数が増大することを示している。不純物量0%に外挿することによつて25°Cの純鉄中における拡散係数を求め、 $4.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ を得てゐるがこの値は節で述べた(3)式による室温の値よりもかなり小さい。しかし、拡散係数の温度依存性を調べてゐないので水素と不純物原子との相互作用エネルギーは求められていない。

V. 拡散における量子効果

格子間原子のもつエネルギーが通常の拡散ジャンプに必要なエネルギーより小さくてもトンネル効果によつて原子が移動する可能性がある。Yeremeyev (1968) の計算によれば鉄中の水素の拡散においては室温以下の温度において量子効果が著しくなり、例えば300°Kにおいて水素が鉄中をトンネル効果によつて拡散する割合は80~90%以上と推定されている。しかしながら実験的には未だ確認されていない。低温における鉄中の水素の拡散係数についての内部摩擦法による研究は Gribala (1967) によつて50°K付近で、また Heller (1961) によつて30°Kで行われている。Wert (1970) は高温における拡散係数をもとにした

Arrhenius 関係式:
$$D = 3 \times 10^{-4} \exp(-1760/RT) \quad \text{cm}^2/\text{sec} \quad (10)$$

の直線の延長上にはこれらの低温における値がよくのつてゐることを示し、従つて広い温度範囲にあたる拡散係数の温度依存性が単一拡散機構で説明できることから、量子効果を考慮する必要はないと考へてゐる。しかし拡散係数の温度依存性についてはなお多くの問題が残つてゐるので今後低温の拡散実験をさらに十分に行なう必要がある。

VI. 同位元素効果

質量 m_1 および m_2 の二種の同位元素が格子間原子として拡散するときそれらの拡散係数 D_1 および D_2 の間には次のような関係がある:

$$D_2 / D_1 = (m_1 / m_2)^{1/2} \quad (11)$$

水素には三種の同位元素があり、その質量比が1:2:3と非常に大きいので拡散における同位元素効果が大きい。しかし、水素の三種の同位元素を用いて同一の研究者が研究した例は少なく、Katzら(1971)がCuおよびNi中の水素の拡散について実験しているのみであり、その他の金属については未だ行われていない。

鉄中の水素についてはGonzalez(1967)によって水素と重水素の透過実験が360~560°Cの温度範囲で行われ、次の結果が得られている:

$$D_H = 2.99 \times 10^{-3} \exp[-(8450 \pm 100)/RT] \quad \text{cm}^2(\text{ntp}) \text{cm}^{-1} \text{sec}^{-1} \text{atm}^{-1/2} \quad (12)$$

$$D_D = 2.70 \times 10^{-3} \exp[-(8750 \pm 100)/RT] \quad \text{cm}^2(\text{ntp}) \text{cm}^{-1} \text{sec}^{-1} \text{atm}^{-1/2} \quad (13)$$

この結果より $D_H/D_D = 1.20$ が得られており、(11)式と一致している。この種の実験を鉄中のトリチウムによって行うことは興味深いことである。(11)式は拡散原子のジャンプ過程に対して古典的モデルから導かれたものであり、拡散原子のまわりの格子振動の非調和振動による影響や量子効果を考慮したものでない。従って同位元素効果の温度依存性を詳細に研究することは拡散における量子効果の存在の有無を明確にできるなど、拡散の素過程に重要な知見を与えるものであり、この方面の研究が待たれる。

VII. 鉄中の水素の存在状態

電位勾配によるエレクトロマイグレーションの実験を行なうことによって鉄中の水素の有効電荷を求めることができる。OrianiとGonzalez(1967)は鉄中の水素と重水素の有効

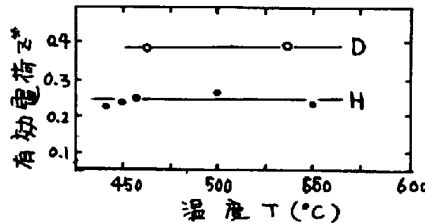


図2 鉄中の水素の有効電荷

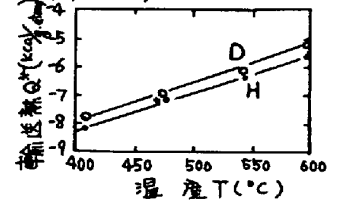


図3 鉄中の水素の輸送熱

電荷を求められているが図2はその結果である。OrianiとGonzalezの結果にもとづいてWachtとMiodownik(1970)は鉄中の水素の真電荷求め+0.13を得ている。水素原子の電荷が鉄中で単独に+1になっていることに注目すべきである。さらにはSidorenkoとKripyakevich(1968)は鉄中の水素の有効電荷が+1程度であることをエレクトロマイグレーションの実験より示しており、これは水素と空孔が結合して移動するためであるとされていることは興味深い。

温度勾配下で拡散を行わせることによって拡散原子の輸送熱を求めることができる。GonzalezとOriani(1965)は鉄中の水素と重水素の熱拡散の実験を行なって、図3のような結果を得ている。輸送熱が負であることは拡散原子が高温側へ移動することを示す。熱拡散においてもエレクトロマイグレーションにおいても鉄中のトリチウムについての実験は未だ皆無である。

弾性応力勾配による拡散はGorsky効果として知られており、V, Nbなどbcc遷移金属中の水素の拡散実験がGorsky効果を利用して多く行われている。しかし鉄中の水素についてはGorsky効果の実験は行われていない。これは鉄中の水素の固溶量がGorsky効果のためには小さすぎるためと思われる。

鉄中の水素の固溶量は極めて小さく、そのため固溶濃度を正確に求めることが困難であり現在なお確定されておらずと云ってよい。II節で述べたように定常状態の透過実験から得られた透過係数から拡散係数を求めるためには水素の固溶量が知られていなければならぬが用いられた実験試料の鉄の純度や熱処理履歴などによって水素の固溶濃度が変化するため高温の定常透過による拡散実験の方法にも難点がある。また電気化学的に水素を添加し透過水素を測定する実験法は定常状態に至るまでに固溶量よりはるかに多量の水素を導入することになり、トラップ問題も加わって解析方法は困難がある。最近栗野ら(1973)はトラップ効果や表面反応の影響を除くために電気化学的に添加した水素の透過曲線にtransient解析法を適用することによって室温の拡散係数を求めた。しかしながら鉄中の水素の拡散係数を広い温度範囲にわたって正確に求めるうまい方法は今のところ見出されていない。