

論 文

2¹/₄Cr-1Mo 鋼の水素拡散係数の温度依存性

藤 井 忠 臣*・野 村 和 夫*

Temperature Dependence of Hydrogen Diffusivity of 2¹/₄Cr-1Mo Steel

Tadaomi FUJII and Kazuo NOMURA

Synopsis:

Temperature dependence of hydrogen diffusivity in as-quenched 2¹/₄Cr-1Mo steel at temperatures of 25 to 300°C was investigated by a glycerine displacement increasing (GDI) method and a electrochemical method. In the determination of residual hydrogen by GDI method, hydrogen was charged at a austenitic temperature range under a hydrogen atmosphere and was discharged in isothermal baths at temperatures of 45 to 300°C.

1) The hydrogen evolution curves measured by GDI method at 45°C and by a electrochemical method at 25°C in cylindrical specimens agree well with a analytical solution given from Fick's Law.

2) Measured hydrogen diffusivities in as-quenched 2¹/₄Cr-1Mo steel agree considerably well with the values calculated from a theoretical equation based on a hydrogen trap theory. The apparent hydrogen diffusivity, D , is given as the following equation:

$$D = D_1 / (1 + \kappa) \quad (\text{cm}^2/\text{s})$$

$$\text{where, } D_1 = 7.6 \times 10^{-4} \exp(-2300/RT) \quad (\text{cm}^2/\text{s})$$

$$\kappa = 1.05 \times 10^{-4} \exp(7100/RT)$$

R : gas constant

T : absolute temperature

1. 結 言

2¹/₄Cr-1Mo 鋼は、重油直接脱硫用リアクターなどの高温高压水素が介在する圧力容器用鋼材として広く用いられているが、アーク溶接時には水素誘起溶接割れが問題となり、使用中には鋼中に溶解・残留した水素による水素脆化割れが問題となる。これらの割れの防止法の解明には、熱履歴により変化する常温冷却時の残留水素濃度の解析が重要となる。一般に、フェライト系鋼中の残留水素濃度の解析に必要となる中・常温域の水素拡散係数 D の測定値は、鋼の履歴すなわち水素捕捉欠陥量の影響を受けること、及び水素量の測定の困難さなどの理由から、測定者によつて大きな差異を生んでおり、とくに実用鋼の中・常温域の D 値の温度依存性については一般化されたものは少ない。

本研究では、2¹/₄Cr-1Mo 鋼の 25~300°C における D 値を、グリセリ置換増量法¹⁾(以下増量法と呼ぶ)と、従来その測定精度が高いといわれている電気化学的測定法によつて測定するとともに、水素捕捉理論に基づいて D 値の温度依存性を明らかにすることを目的としている。

2. 丸棒からの水素放出速度の理論的取り扱い

半径 r_0 の無限円柱において、 C_0 なる均一水素濃度の初期条件から一定温度で水素が放出される際の時間 t 後の中心からの距離 r における水素濃度 C は、表面の水素濃度が 0 という境界条件を仮定すると、Fick の第 2 法則から次式が導かれる²⁾。

$$U = 2 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta_n^2 \tau} J_0(\beta_n R) / \beta_n J_1(\beta_n) \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $U \equiv C/C_0$, $R \equiv r/r_0$, $\tau \equiv Dt/r_0^2$

β_n : 第 1 種 0 次ベッセル関数 $J_0(\beta) = 0$ の根。

(1) 式より平均水素濃度比 $\bar{U} (\equiv \bar{C}/C_0)$ は次式となる。

$$\bar{U} = \frac{1}{\pi} \int_0^1 2\pi R U dR = 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\beta_n^2} e^{-\beta_n^2 \tau} \quad \dots \dots \dots (2)$$

Fig. 1 は \bar{U} 値、水素放出比 $(1 - \bar{U})$ 及び中心部の水素濃度比 $U_{R=0}$ の時間因子 τ の関数としての計算結果を示す。 $(1 - \bar{U})$ 対 $\log \tau$ の理論曲線と $(1 - \bar{U})$ 対 $\log t$ の実測曲線が同じ対数グラフの重ね合わせで一致すれば、上記の境界条件の仮定が成立することが立証され、しかも両曲線から D 値を求めることができる。

また、鋼表面での $H \rightarrow H^+ + e$ なる反応原理から水素放出速度を実測する電気化学的測定法において、電流密

昭和 58 年 3 月 4 日受付 (Received Mar. 4, 1983)

* 日立造船(株)技術研究所 (Technical Research Institute, Hitachi Shipbuilding & Engineering Co., Ltd., 1-3-22 Sakurazima Konohana-ku Osaka 554)

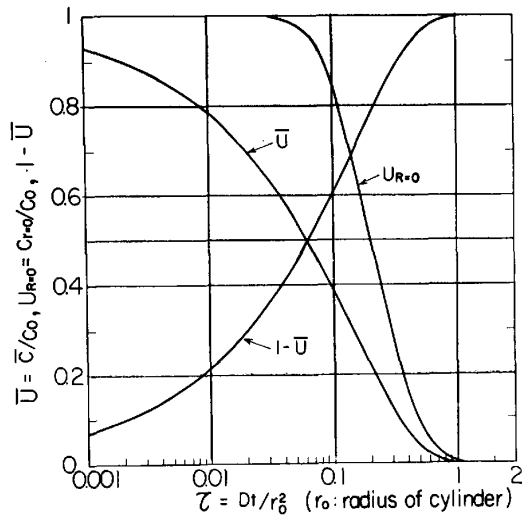


Fig. 1. Theoretical curve of hydrogen evolution from a cylinder with infinite length.

Table 1. Chemical composition of material used (%).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
0.11	0.28	0.51	0.009	0.004	2.18	1.12

度 i は、単位表面積より単位時間に放出される水素量 (フラックス) を J 、ファラデー定数を F とすると、(2) 式より

$$i = FJ = F \frac{d}{dt} \left\{ \frac{\pi r_0^2}{2\pi r_0} (C_0 - C) \right\}$$

$$= \frac{2FC_0D}{r_0} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta_n^2 \tau} \dots \dots \dots (3)$$

(3) 式を無次元化すると

$$i/i_0 = 2 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta_n^2 \tau} \dots \dots \dots (4)$$

ここで、 $i_0 = FDC_0/r_0$.

(4) 式から計算される i/i_0 対 τ の両対数理論曲線と、測定電流 $S \cdot i$ (S : 表面積) 対 t の両対数実測曲線との対応から D 値と C_0 値を求めることができる。

3. 実験方法

供試材は Table 1 に示す化学組成を有する市販の 2 1/4Cr-1Mo 鋼板である。試験片は直径 10 及び 20 mmφ で、長さ 80 mm の丸棒とし、端面からの水素放出量を少なくするため、オーステナイト (γ) 系ステンレス鋼の被覆アーク溶接棒 (D309) で両端を約 3 mm 肉盛溶接した。

水素添加は、立型管状電気炉を用いて管内雰囲気

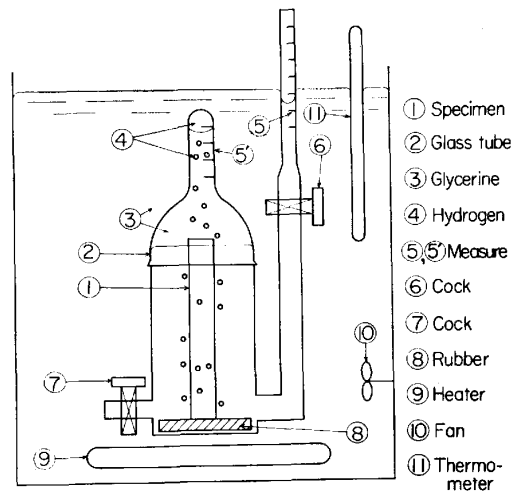


Fig. 2. Diffusible hydrogen measuring apparatus.

定比率の $H_2 + Ar$ 混合ガス (1 気圧) とし、900~1000 °C の温度で所定時間保持することによって行い、水素添加後試験片は落下水冷させた。水素添加時間は、10φ の試験片で 120 min、20φ の試験片で 180 min とした。これらの添加時間は、C. SYKES ら³⁾ による純鉄中の γ 温度域の拡散係数 $D = 1.5 \times 10^{-2} \exp(-11970/RT)$ (cm^2/s , R : ガス定数, T : 絶対温度) を用いて (2) 式から $1 - \bar{C}$ として計算される平均溶解水素濃度が飽和値の 99.9% 以上に達する時間を満たしている。

試験片を水冷後、Fig. 2 に示す 45°C のグリセリンを用いた拡散性水素測定装置により、試験片から放出される水素量の経時変化を測定した。すなわち、目盛管⑤内のグリセリン水位を零目盛に調整してコック⑥を閉じておき、試験片①を捕集ビン②内にそう入して蓋を閉じるとともにコック⑦を閉じ、コック⑥を開ける。試験片から放出された水素気泡の体積増分は、目盛管⑤におけるグリセリンの増量として現れ、その値を目視により測定した。なお、目盛⑤による測定限界は 0.01 cc (目盛高さ約 0.5 mm) であり、10φ の試験片重量は約 50 g であるため水素濃度の測定誤差範囲は約 ± 0.017 cc/100 g N.T.P. である。また、目盛管⑤は JIS 法 (Z3113) を想定したもので (厳密には JIS 法では目盛管は液外部に出ている)、⑤に集積した水素量も測定した。なお、試験片温度と液温との差に起因する測定誤差を小さくするため、試験片を水冷後 25~30 s 間グリセリン浴中に保持した後捕集ビン内にそう入した。また、試験片の水冷から測定開始までの時間は、60 s 以内とした。

80~300°C における拡散係数の測定は、次の手順で行った。水素分圧 1 atm、温度 950°C で水素添加した 10

ϕ の試験片を、水冷後直ちに所定温度の恒温油槽に所定時間保持し、水冷後脱脂して上記グリセリン置換増量法により試験片中の残留水素濃度を測定し、その測定値と(2)式による理論値から、各水素放出温度における拡散係数を求めた。

また、25°Cにおける拡散係数の測定は、電気化学的測定法によつた。その方法は、吉沢ら⁴⁾が行つた方法と原理的に同じであり、その実験手順は次のとおりである。

- (1) 増量法で用いたものと同一の試験片を 950°C から水冷し、7φ×80 mmに研削加工する。
- (2) 飽和無水クロム酸+りん酸液中で、1A/cm²×20 minの条件で電解研磨する。
- (3) 洗浄、脱脂後、KAu(CN)₂(12 g)、KCN(30 g)、K₂CO₃(30 g)及びK₂HPO₄(30 g)を含む水溶液(1 l)中で、1 mA/cm²×3 minの条件で金めつきする。
- (4) 1N-NaOH液中で、2 mA/cm²×100 hの条件で陰極電解し、水素を飽和量溶解させる。
- (5) カロメル電極に対して0Vに設定し、陽極電流を自動記録する。浴温は25°Cに保持する。

なお、上記(2)(3)(4)は、陰極電解過程で生じることのある試料表面近傍での水素の異常濃化現象を回避することを考慮したものであり、その原因となる加工硬化層は電解研磨により除去し、過剰な水素溶解は金めつきや弱電流密度の採用によつて回避した。

4. 実験結果

Fig. 3 は、増量法によつて得た水素放出曲線の実測値の数例を示している。また、拡散性水素が放出した後、試験片に残留している非拡散性水素濃度を高周波溶解高速水素分析装置 (ITHAC 01) で測定した結果を Table 2 に示す。これより、水素添加放出後の非拡散性

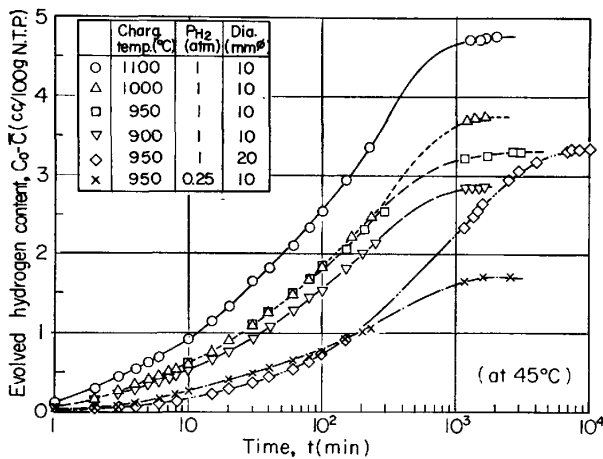


Fig. 3. Hydrogen evolution curves.

Table 2. Analytical results of hydrogen content. (cc/100 g N.T.P.)

	Diffusible H.		Non diffusible H.		Total H. C _T = C _D + C _N	Ratio C _D /C _T
	C _D	Average	C _N	Average		
As received	—	—	0.162 0.170	0.166	—	—
After charged at 950°C in P _{H₂} =1	3.36 3.32 3.43	3.37	0.414 0.290 0.229	0.311	3.68	0.916

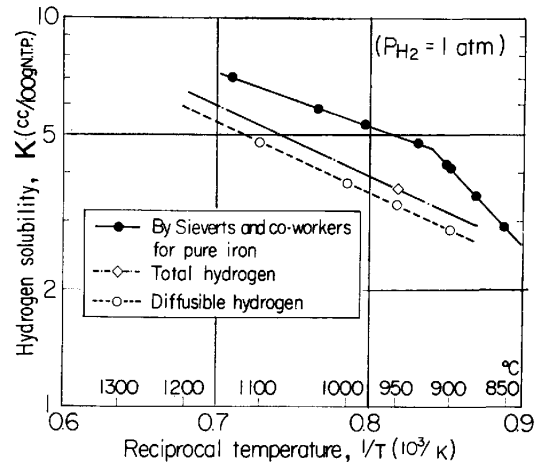


Fig. 4. Hydrogen solubility in 2¹/₄Cr-1Mo steel.

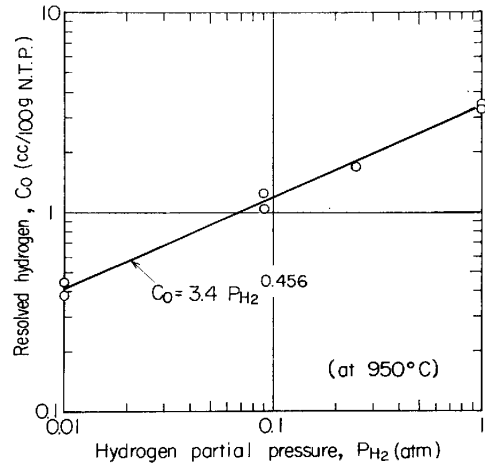


Fig. 5. Effect of hydrogen partial pressure on resolved hydrogen content in 2¹/₄Cr-1Mo steel.

水素濃度は、受け入れ材に比べて若干増加しているが、その増加量は約 4% と少ないため添加された水素が非拡散性水素に変化する量は無視してさしつかえないと思われる。したがって、Fig. 3 に示される放出水素量の飽和値をもつて、初期水素濃度 C₀ を算出することとした。

Fig. 4 は、2¹/₄Cr-1Mo 鋼の水素分圧 P_{H₂}=1 atm {101.3 kPa} における γ 温度域での溶解水素濃度 (すなわち溶解度 K) を示している。これより、測定値はよい

アレニウス関係を示しているが、その溶解度 K は A . SIEVERTS ら⁴⁾が純鉄で得た水素溶解度より若干小さい値となつている。また、950°Cにおける溶解水素濃度 C_0 に及ぼす水素分圧 P_{H_2} の影響を Fig. 5 に示すが、実測値は Sieverts 則 ($C_0 = K\sqrt{P_{H_2}}$) をほぼ満足していることがわかる。Fig. 4 及び 5 より、2¹/₄Cr-1Mo 鋼の γ 温度域における C_0 値は次式で一般化することができる。

$$C_0 = 1.0 \times 10^2 P_{H_2}^{0.456} \exp(-8330/RT)$$

(cc/100 g N.T.P.) (5)

Fig. 6 及び 7 は、Fig. 3 の実験結果を放出水素濃度比 $(1-\bar{U})$ と $\log t$ の関係で示したものであり、前者は水素分圧 $P_{H_2} = 1 \text{ atm} \{101.3 \text{ kPa}\}$ のデータであり、後者は水素添加温度 950°C のデータである。図より、

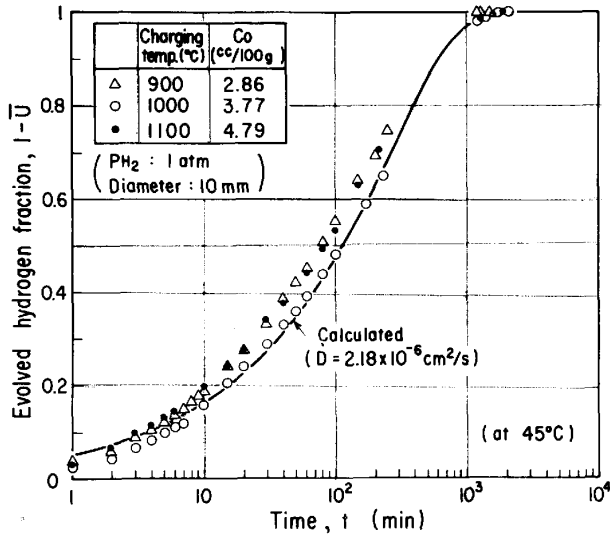


Fig. 6. Hydrogen evolution curves.

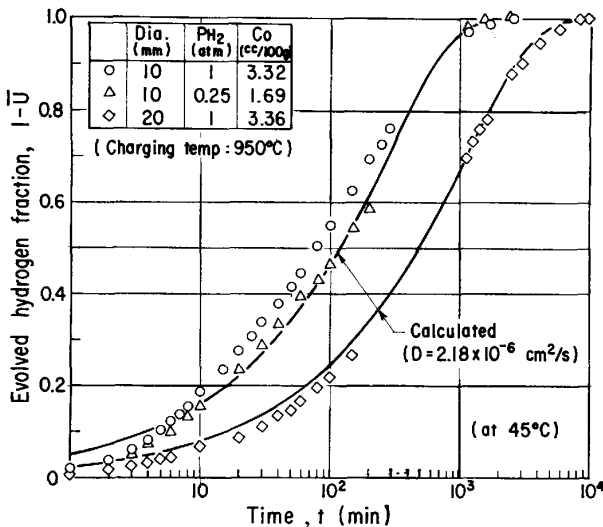


Fig. 7. Hydrogen evolution curves.

同じ直径 10 mm の試験片における水素放出曲線は、水素添加条件すなわち初期水素濃度が異なるにもかかわらずほぼ一致していることがわかる。また、図中の実線は、Fig. 1 に示す $(1-\bar{U})$ 対 $\log \tau$ の理論放出曲線と実測放出曲線との対応から得られる拡散係数の 6 ケのデータの平均値 $D = 2.18 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ を用いて (2) 式から計算される理論曲線を示している。図より、試験片径が異なつても、実測放出曲線が理論放出曲線とかなりよく一致していることがわかる。すなわち、本実験において、水素放出過程における試料表面での $2H \rightarrow H_2$ なる反応の遅れに起因する測定誤差はほとんど無視でき、試料表面での水素濃度は常に 0 であるという仮定が成立することを示唆している。

Fig. 8 は、80~300°C における恒温水素放出処理後の残留水素濃度 \bar{C} の測定値を恒温保持時間 t の関係で示したものである。各試料の残留水素濃度比 $\bar{U} = \bar{C}/C_0$ ($C_0 = 3.37 \text{ cc}/100 \text{ g N.T.P.}$) に相当する理論値 τ と時間 t との対応から計算される拡散係数 D を、各保持温度について示すと Table 3 のとおりとなる。これらの D 値の標準偏差は、平均値 \bar{D} の 20~30% とやや高い値となつているが、これは水素添加後の水冷から残留水素量測定に至るまでの過程における試験片温度のばらつきに起因しているものと考えられる。Fig. 9 は、Fig. 8 に示す各データを、Table 3 に示される \bar{D} 値を用いて計算される時間因子 τ と残留水素濃度比 \bar{U} との関係として示したものである。図より、恒温水素放出処理のデータには

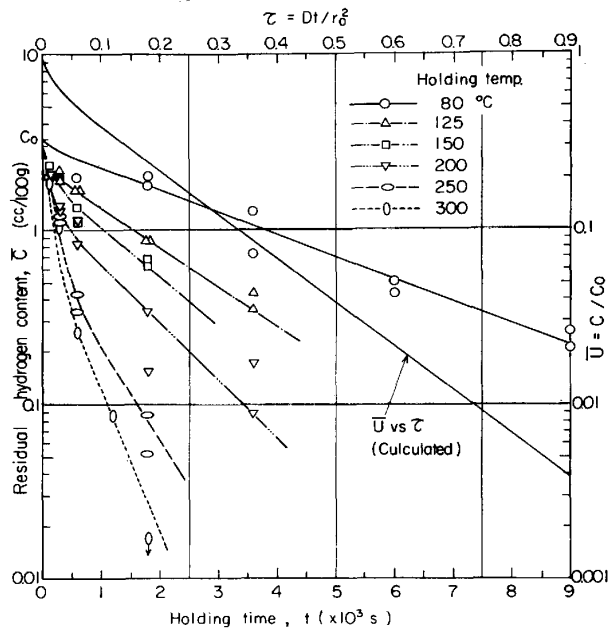


Fig. 8. Change of hydrogen content by isothermal treatment.

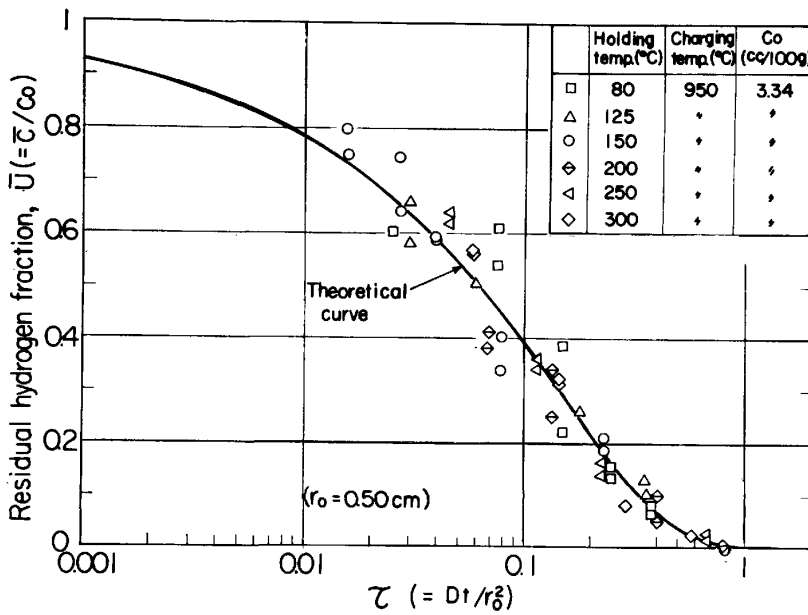


Fig. 9. Comparison between theoretical value and experimental value of residual hydrogen content in cylindrical specimens.

Table 3. Hydrogen diffusivities given from residual hydrogen content after isothermal treatment.

Temp. °C	Hydrogen Diffusivity (10 ⁻⁶ cm ² /s)				
	D				\bar{D} (σ^*)
300	10.0, 15.8	9.79, 15.8	11.4, 12.5	11.5	12.4 (2.3)
250	7.50, 13.8	6.46, 12.1	9.75, 9.31	10.4, 7.63	9.62 (2.31)
200	6.46, 5.29, 3.15	3.23, 7.50, 3.89	7.92, 4.58, 6.53	8.92, 6.53	5.75 (1.93)
150	2.02, 4.13	3.23, 5.42	3.42, 3.19, 2.92	3.50, 2.92	3.48 (0.92)
125	3.67, 2.38	2.33, 2.38	2.58, 2.01, 2.29	2.58, 2.29	2.53 (0.46)
80	1.63, .729, 1.16	.736, 1.21, 1.09	1.38, 1.06, 1.06	1.38, 1.06	1.06 (0.33)

* σ : Standard variation

かなりのばらつきが認められるものの、全体として理論曲線と比較的よく一致していることがわかる。

Fig. 10 は、電気化学的測定法によつて測定された水素放出による陽極電流の時間変化を、(4)式から計算される i/i_0 対 τ の理論曲線と併せて示したものである。図より、2回繰り返して得た実験値のいずれも理論曲線とよく一致していることがわかる。図の実測曲線と理論曲線との対応から、実験温度 25°C における拡散係数 D は 1.00×10^{-6} cm²/s となる。

Fig. 11 は、本実験で得た各温度における拡散係数 D の平均値をアレニウスプロットしたものであり(図中・印)、図中には、C. SYKES ら³⁾の格子中拡散係数の計算値や E. W. JOHNSON ら⁶⁾、J. D. HOBSON⁷⁾ 及び J. MORETON ら⁸⁾の純鉄あるいは低合金鋼の拡散係数の実

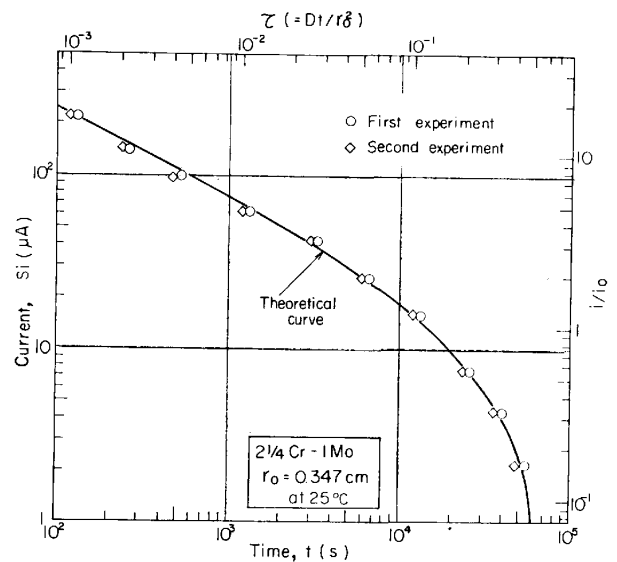


Fig. 10. Current change by hydrogen evolution from cylindrical specimens.

測値も併記している。図より、本実験で得た 2 1/4Cr-1Mo 鋼焼入れ材の D 値は、温度関数としての 1 つの曲線上に比較的よく整理されており、しかも本供試材と類似した低合金鋼供試材による HOBSON や MORETON らの実測値と、測定法が異なるものの近い値になっていることがわかる。なお、図中の実線で示した計算値については 5.2 で述べる。

5. 考 察

5.1 拡散性水素量の測定法について

一般に、拡散性水素量の測定法としては、試料表面での $H \rightarrow H^+ + e$ の反応原理を利用した電気化学的測定法

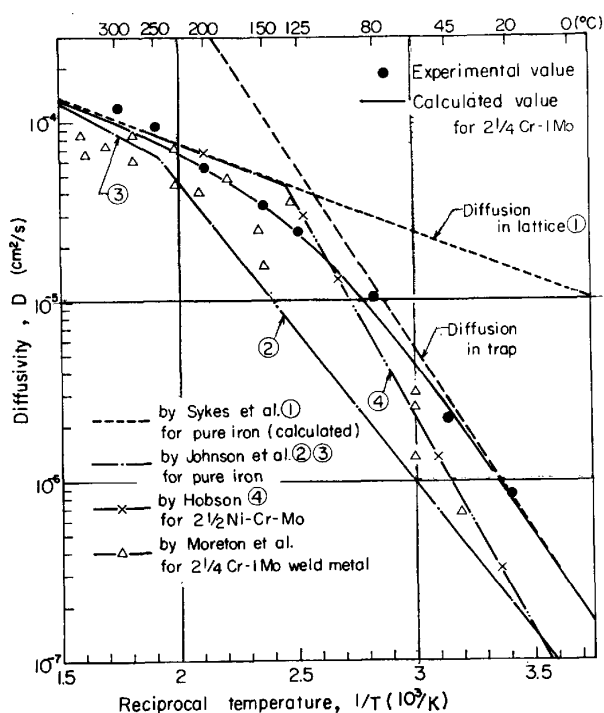


Fig. 11. Experimental value and calculated value of hydrogen diffusivity.

が最も測定精度が高く、とくに常温近傍の拡散係数の測定に有効であるといわれている。一方、本研究で用いた増量法は、 $2H \rightarrow H_2$ 反応の遅れによる水素放出速度の誤差が生じる可能性が考えられるが、齊藤ら⁹⁾は、片面水素添加による水素透過実験において、その誤差が大きくなるような D 値が大きくしかも極薄の試験片を除いて、増量法の測定精度は電気化学的測定法と変わらないことを立証している。本研究における増量法による測定結果においても、上記の誤差がほとんど無視でき、水素放出曲線の実測値は、試料表面の水素濃度を 0 とした理論曲線とかなりよく一致することが判明した。

一方、溶接金属中の水素量を測定する方法として、グリセリン置換法(以下置換法と呼ぶ)である JIS (Z 3113) 法や水銀置換法(以下水銀法と呼ぶ)である IIW 法 (ISO/DIS 3690) があり、鋼中の拡散性水素量の測定に広く用いられている。ここで、JIS 法では、(1)水素の微小気泡は液中に浮遊停滞し、目盛管上部に集積しがたく、誤差の原因となる、(2)大気に出出した目盛管内の液温が低下し、水素体積の収縮を招く、(3)グリセリン中での水素気泡の浮上速度は遅いため、水素放出量の経時変化の測定には原理的に問題があるなどの問題点がある。Fig. 12 は、本研究で用いた丸棒試験片と JIS 規定の溶接試験片を用いて、Fig. 2 に示す目盛管⑥による増量法と目盛管⑤ (JIS 法では大気に出出している) による

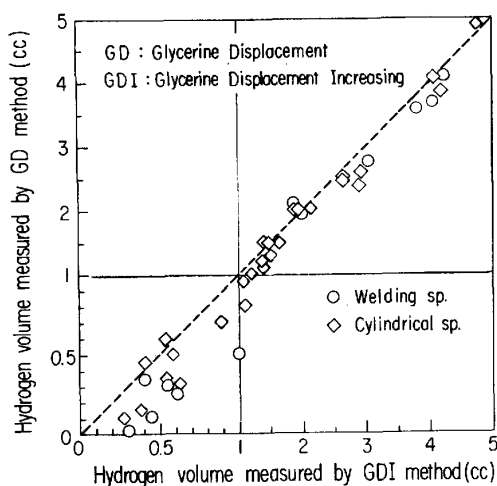


Fig. 12. Comparison between GD method and GDI method in measured volume of evolved hydrogen.

置換法により、同一試験片から放出された水素量を測定した結果を比較して示したものである。なお、溶接試験片では、溶接後の水冷に用いた水温は 20°C とし、水冷時間を 45 s、グリセリン浴中の浸漬時間を 15 s、溶接終了からコック開閉までの時間を 90 s 以内、水素量の測定を 48 h 後とした。この手順における捕集ビン内そう入時の試験片温度は $45 \pm 5^\circ\text{C}$ であつた。また、目盛管⑥内に集積した 1 cc 以下の水素量は、注射器で 0.01 cc まで測定した。Fig. 12 より、置換法による水素量測定値は増量法に比してやや低くなり、とくに約 1 cc 以下の放出水素量の測定値において、上記(1)の誤差が無視できない程度大きくなることわかる。

以上のことから、増量法による拡散性水素量の測定法は、JIS 法の問題点が改善されているのみならず、IIW 法のごとく毒物の水銀を使用する必要がなく、また電気化学的測定法のごとく装置や操作が複雑ではなく、溶解水素量と水素放出曲線が比較的高い精度で測定できる簡易な方法であると考えられる。なお、現在、溶接協会溶接棒部会第 2 分科会において、溶接金属の水素測定法における置換法、増量法、水銀法およびガスクロマトグラフ法の比較検討がなされており、増量法は、置換法と同様に、水銀法やガスクロマトグラフ法に比して水素量測定値がやや低くなることが指摘されている¹⁰⁾。この増量法における誤差の原因の 1 つとして、溶接試験片の容量が大きいこと、浴温と試験片温度との差によつて生じる浴および試験片の熱収縮に起因する誤差が大きくなることと考えられる。いずれにしても、溶接金属中の水素量の測定に対する増量法の適用に付随する問題点は、今後の検討により改善されていくであろう。

5.2 水素拡散係数の温度依存性

一般に、中・常温域での鋼中の見かけの拡散係数 D は、転位などの水素捕捉欠陥の影響を受けて、格子拡散律速に基づく拡散係数の温度依存式から計算される値より小さい値として測定されることはよく知られている。

A. McNABB¹¹⁾ は、欠陥を考慮した水素拡散方程式として次式を提唱している。

$$\partial C_l / \partial t + \partial C_t / \partial t = D_l \partial^2 C_l / \partial x^2 \quad \dots \dots \dots (6)$$

ここで、 C_l 、 C_t はそれぞれ格子内及び欠陥内の水素濃度であり、 D_l は格子内の拡散係数である。今、水素拡散過程で、互いに隣り合う格子内と欠陥内の水素が速やかに部分平衡状態に達すると考えれば、両者の水素溶解度をそれぞれ K_l 及び K_t とし、見かけの水素濃度及び水素溶解度をそれぞれ C 及び K とすると、その微小領域での水素ポテンシャル ρ (水素濃度の過飽和度を意味し、水素分子に接している時はその分圧の平方根に相当する量) は均一と見なせるため、次式が成立する。

$$\rho = C_l / K_l = C_t / K_t = C / K \quad \dots \dots \dots (7)$$

$$C = C_l + C_t \quad \dots \dots \dots (8)$$

欠陥内と格子内との間の水素の平衡定数を κ とすると、

$$\kappa \equiv K_t / K_l = \kappa_0 \exp(\Delta E / RT) \quad \dots \dots \dots (9)$$

ここに、 ΔE はエンタルピー変化 (いわば欠陥と水素との結合エネルギー) であり、 κ_0 は欠陥密度に依存する定数である。(7)、(8)及び(9)式より次式が導ける。

$$K = K_l (1 + \kappa) \quad \dots \dots \dots (10)$$

$$C_l = C / (1 + \kappa), \quad C_t = C \cdot \kappa / (1 + \kappa) \quad \dots \dots \dots (11)$$

(11)式を(6)式に代入すると、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_l}{1 + \kappa} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \dots \dots \dots (12)$$

となる。ところが、見かけの水素拡散は、Fick の法則

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \dots \dots \dots (13)$$

に従うことが知られているので、(12)及び(13)式より次式が成立する。

$$D = D_l / (1 + \kappa) \quad \dots \dots \dots (14)$$

なお、R. A. ORIANI¹²⁾ や吉沢ら¹³⁾ も(14)式の成立を提唱している。

一方、見かけの水素透過能 P は、(10)及び(14)式より

$$P \equiv K \cdot D = K_l \cdot D_l \quad \dots \dots \dots (15)$$

となり、見かけの透過能が欠陥密度に依存せず、格子中の透過能 $K_l \cdot D_l$ に等しくなるため、欠陥中の透過能 $K_t \cdot D_t$ (ここに、 D_t は欠陥中の水素拡散係数) も格子中の透過能に等しいと考えることができる。従つて、(9)式より

$$D_t = K_l \cdot D_l / K_t = D_l / \kappa \quad \dots \dots \dots (16)$$

となり、(14)式は次のように書き改められる。

$$D = \left. \begin{aligned} & D_l \cdot D_t / (D_l + D_t) \\ & = \begin{cases} D_l & (\kappa \ll 1, \text{高温域}) \\ D_t & (\kappa \ll 1, \text{低温域}) \end{cases} \end{aligned} \right\} \dots (17)$$

Fig. 11 に示される D 値の低温側の測定値から、 D_t 値として次式が得られる。

$$D_t = 7.24 \exp(-9400/RT) \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad \dots \dots \dots (18)$$

(18)式と、 D_l 値としては C. SYKES³⁾ が純鉄の高温域で求めた式

$$D_l = 7.6 \times 10^{-4} \exp(-2300/RT) \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad \dots (19)$$

を用いて、(17)式から計算される D 値は、Fig. 11 の実線で示すように実測値と比較的よく一致していることがわかる。(18)、(19)式を(16)式に代入すると、平衡定数 κ は

$$\kappa = 1.05 \times 10^{-4} \exp(7100/RT) \quad \dots \dots \dots (20)$$

となり、7100 cal/mol {29.7 kJ/mol} の ΔE 値は、R. GIBALA¹⁴⁾ が求めた水素と転位との結合エネルギー 6400 ± 1600 cal/mol {26.8 \pm 6.7 kJ/mol} とほぼ等しく、水素拡散に影響する欠陥の大部分は転位であることを示唆している。

(19)及び(20)式を(14)式に代入して得られる D 値は、 $2^{1/4}\text{Cr-1Mo}$ 鋼焼入れ材に対してのものであり、水素誘起溶接割れを対象とした溶接部の残留水素濃度の解析などに適用できるであろう。なお、実容器壁中の残留水素濃度の解析に必要な焼もどし材の D 値は、焼もどしにより転位密度が減少し、転位密度に依存する κ_0 値が低下して、焼入れ材のそれより高くなることが予想されるが、焼もどし後の水素添加法による実験により、焼もどし材の D 値の温度依存性も今後解明されるであろう。

6. 結 言

本研究で得られた結果を要約すると、以下のとおりとなる。

1) 45°C でのグリセリン置換増量法及び 25°C での電気化学的測定法により測定された丸棒試験片からの水素放出曲線は、いずれも試料表面での水素濃度を 0 とした境界条件で、Fick の法則から導かれる理論曲線とかなりよく一致した。

2) 高温水素添加法によつて得られた $2^{1/4}\text{Cr-1Mo}$ 鋼焼入れ材の 25~300°C における水素拡散係数の測定値は、水素捕捉理論に基づく理論式からの計算値と比較的よく一致し、その見かけの拡散係数 D は、(19)式の格子中の拡散係数 D_l と(20)式の格子中及び欠陥中の水素の平衡定数 κ を(14)式に代入して得られる値として一般化される。

なお、本研究で行った電気化学的測定法は、京都大学工学部教授吉沢四郎博士および山川宏二博士（現大阪府立大学工学部教授）の御指導をいただき、ここに深く謝意を表する。

文 献

- 1) 藤井忠臣, 白木良典: 溶接学会全国大会講演概要 第 15 集, No. 106 (昭和49年11月), p. 14
- 2) A. DEMARENZ, A. G. HOCK, and F. A. MEUNIER: *Acta Metall.*, 2 (1954) 3, p. 214
- 3) C. SYKES, H. BURTON, and C. C. GEGG: *JISI*, 156 (1947), p. 155
- 4) 吉沢四郎, 山川宏二: *電気化学*, 39 (1971) 10, p. 845
- 5) A. SIEVERTS, W. KRUMBHAAR, and E. JURISCH: *Z. Phys. Chem.*, 77 (1911), p. 591
- 6) E. W. JOHNSON and M. L. HILL: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 218 (1960) 12, p. 1104
- 7) J. D. HOBSON: *JISI*, (1958) 8, p. 315
- 8) J. MORETON, F. R. COE, and T. BONISZEWSKI: *Brit. Weld. J.*, (1971) 6, p. 223
- 9) 斎藤明夫, 徳広祐之輔, 吉沢四郎, 山川宏二, 中尾和敏: *防食技術*, 26 (1977), p. 503
- 10) 溶接協会溶接棒部会, 昭和 55 年度共研第 2 分科会報告: 溶接金属の水素測定法の研究
- 11) A. McNABB and P. K. FOSTER: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 227 (1963) 6, p. 618
- 12) R. A. ORIANI: *Acta Metall.*, 18 (1970) 1, p. 147
- 13) 吉沢四郎, 山川宏二: *防食技術*, 24 (1957) 7, p. 365
- 14) R. GIBALA: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 239 (1967), p. 1574