

(540) 水素透過性におよぼす酸化皮膜の影響

新日本製鐵(株) 第一技術研究所 宮本勝良 村田朋美

1. 緒言

高温高压水素ガス環境中で使用される鋼材は鋼中に侵入した水素によって水素侵食あるいは水素環境脆化等を生ずる。いずれにせよ水素が鋼中に入ることによって誘起される現象である。水素は侵入、脱出時には分子状から原子状へ、あるいはその逆へと存在状態が変化する。このため水素の侵入、脱出時には鋼表面の影響を強く受け、水素透過性は変化すると思われるが皮膜の効果についての検討が充分なされていない。今回、水素透過性に対する酸化皮膜の影響について調査を行った。

2. 実験方法

水素透過性の測定に用いた装置の透過部の概略を図1に示す。透過量測定部は円板状試料(30mmφ×5mm t)の片面に高压水素ガスを供給し(A)、試料反対面に透過して来た水素を捕捉する(B)。透過部では二重管を用いて内管にキャリアガスとしてのHeを流し、水素を捕集して外管を通して質量分析装置に導き、定量分析を行う。測定は装置に試料を取付け後、真空中で試験温度まで加熱し充分脱ガスをを行いバックグランド値が安定したことを確認した後試験圧力まで水素ガスを導入して測定を行う。実験に用いた試料は純鉄(電解鉄真空再溶解材)、2 1/4 Cr~1 Moを標準材とし、酸化皮膜の影響を調べる実験にはFe-C-Cr系を中心に行った。酸化処理はあらかじめ試験温度で500mm Hgの雰囲気で行った。

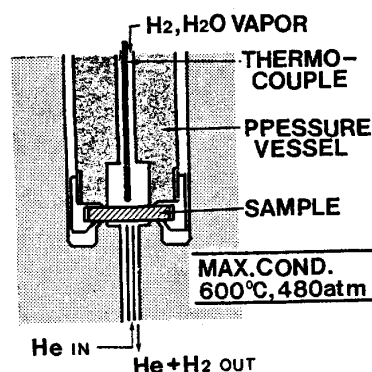


Fig. 1 Experiment apparatus

3. 実験結果

1) 水素透過性におよぼす温度、圧力の影響を調べた結果の一例を図2に示す(試料面は#320 エメリー紙研磨のまま)。温度の影響は1/Tに対し透過速度が直線関係を示している。圧力の影響は $\sqrt{P}$ に対して直線関係にありSievertの法則が成立している。すなわち温度150~550℃、圧力~400気圧の範囲では水素の侵入律速過程が同一であることを示している。

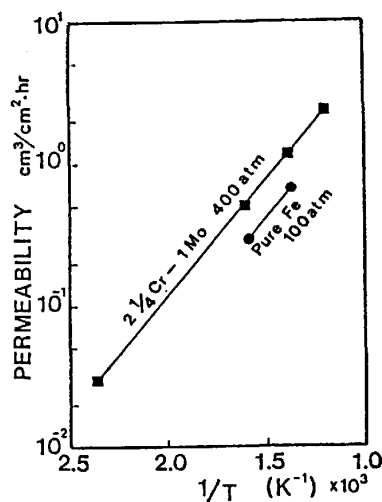


Fig. 2 Effect of temperature on hydrogen permeation

2) 酸化皮膜の影響について透過側にのみ皮膜をつけ脱水素時の透過性の変化を調べた結果(図3)、透過速度は8% Crで皮膜の存在によって低下する。Cr量の少ない範囲(~4%)では皮膜の効果がない。この現象は緻密なクロム酸化物が安定すると出側の反応が律速されることを意味している。

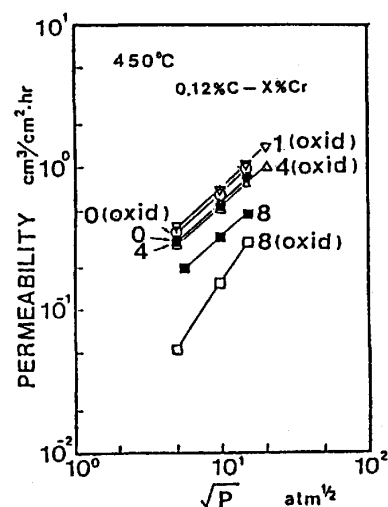


Fig. 3 Effect of Oxide film on hydrogen permeation