PC 鋼中の水素拡散に及ぼす焼入れ焼戻し組織*

坂 本 芳 一**, 高 尾 慶 蔵**, 山 口 洋 二**

**長崎大学工学部材料工学科

Effects of Heat Treatments on Diffusion of Hydrogen in Steels
for Prestressed Concrete*

Yoshiichi Sakamoto**, Keizo Takao** and Yōji Yamaguchi**

**Department of Materials Science and Engineering, Faculty
of Engineering, Nagasaki University

An investigation has been carried out to establish the effect of microstructures on the diffusivity and solubility of hydrogen in steels for prestressed concrete by means of the electrochemical permeation technique. The results obtained are as follows:

1) The diffusivity in PC steel-Type A is low when it has as quenched martensitic structure and low temperature tempered martensite. Then, it increases with increasing tempering temperature. The mixed structure of ferrite and lammellar pearlite gives a higher diffusivity than the tempered spheroidal pearlite. In the case of PC steel-Type B, the minimum diffusivity is obtained when the steel is tempered around 300°C, and the diffusivity increases with tempering temperature.

On the other hand, the solubility of hydrogen show an opposite tendency with respect to microstructures.

2) The hydrogen trapping in Type A steel occur predominantly at the lattice imperfections, such as dislocations and faults introduced by martensitic transformation, while those in Type B steel occur predominantly at the interface between the precipitated fine cementites and ferrite matrix.

3) The diffusivity does not depend on the cathodic current density but solubility of hydrogen increases up to a certain extent with cathodic current density for both steels, while the hydrogen permeation efficiency decreases with cathodic current density.

4) The activation energy for hydrogen diffusion in both type of the tempered pearlitic steels in the temperature range of 6 to 57°C is approximately 9.1 kcal/mol. The heat of solution of hydrogen in both Type A and Type B steels also show the same value; about -13 kcal/mol.

1. 緒 言

近年、構造物や機械部材の重量をできるだけ軽減するために高強度の鋼の使用が要求されている。しかしながら強度の高い鋼ほど遅れ破壊感受性が増大しており、航空機部品をはじめ、橋梁などに使用されている高力ボルト鋼およびプレストレスコンクリート用鋼棒（以下 PC 鋼と呼ぶ）にも同様な遅れ破壊が発生している。

一般にコンクリートは、セメントの水和反応によって pH 値が高くなり、その中の PC 鋼の表面は不働態化されるために腐食は問題とならないが、鋼表面で炭酸塩を生成すると pH 値が低下し、腐食を著しく促進する¹⁾。

またコンクリートは元来、多孔性であり、塩素イオンなどが存在すればそれが浸透し、鋼表面に達すると不働態化が破られ、しかも塩素イオンの濃度差によって局部腐食を生ずる^{2), 3)}。これらの応力腐食割れを防ぐために陰極防食効果を利用した亜鉛めっき PC 鋼が用いられる場合がある。しかし、このために逆に水素が鋼に吸収されることになり、遅れ破壊を起こすことがある⁴⁾。

これまでに著者ら^{5), 6)}はいろいろな鋼中の水素の拡散挙動と焼入れ焼戻し組織との関係を検討してきた。その結果、水素のトラップサイトは個々の鋼によって異なるが、大別して次の二つが考えられた。一つは焼入れ時のマルテンサイトあるいはベイナイト変態によって導入された転位などの格子欠陥におけるトラップ作用であり、他は焼戻し時に析出した分散型セメンタイト相と母相との界面におけるそれである。また二次硬化鋼⁷⁾および析

* 腐食防食協会 '79 春期学術講演大会（東京）で発表

** 〒852 長崎市文教町 1-14 (1-14, Bunkyo-cho, Nagasaki 852, Japan)

出硬化型の鋼⁹⁾の場合は炭化物あるいは金属間化合物の析出時にその母相の界面附近に導入される転位などの格子欠陥がトラップサイトとして作用するものと考えられた。

本研究では焼入れ焼戻した PC 鋼中の水素の拡散係数および溶解量を電気化学的透過法を用いて測定し、同時に結晶粒の微視的格子歪を X 線回折法で測定することによって PC 鋼中の水素拡散に及ぼす焼入れ焼戻し組織の影響を検討することとした。

2. 実験方法

2.1 試片の調製

供試材は市販の径 32 mm の PC 鋼 A 種および B 種の丸棒鋼であり、その化学組成および実用の熱処理後の機械的性質を表 1 に示す。

試片の採取はその長手方向に直角に厚さ 1 mm×径 30 mm の円板状に切り出し、機械研削後、エメリー紙で 0/4 まで研磨した。熱処理は温度 950°C、1 h 保持後油焼入れし、ついで 100~650°C の所定温度で 1 h 保持後、空冷によって焼戻した。さらに焼入れ焼戻し組織との比較のために温度 700°C および 950°C で 1 h 炉冷の焼鈍試片についても実験した。なお加熱はいずれも真空中で行った。また試片はすべて実験直前に電解研磨を施して光沢面とし、次いで水素透過実験で陽極面となる側には陽極の溶解および不働態化を防ぐために厚さ 0.2 μm の Pd めっきを施した。なお試片の最終的な厚さは 0.85~0.95 mm であった。

2.2 水素透過曲線の測定

水素透過速度の測定は電気化学的透過法⁹⁾を用いて行った。その条件は次の通りである。陰極液は 0.9 vol% H₂SO₄+2.5 mg/l H₂SeO₃ 溶液、陽極液は 0.1 N-NaOH 溶液、浴温度は水素透過の温度依存性の実験以外は 25±1°C とし、陰極電流密度は水素透過の陰極電流密度依存性の実験以外は $i_c=1.0 \text{ mA/cm}^2$ とした。陽極面における水素原子のイオン化設定電位は -450 mV vs. SCE とした。

水素透過曲線から拡散係数、溶解量の算出には透過曲線の定常透過電流値に達するまでの部分について成り立つ次式¹⁰⁾を用いた。

$$\log(\sqrt{t} \cdot Jt) = \log \frac{2 \cdot C \cdot F \cdot \sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} - \frac{L^2 \cdot \log e}{4 \cdot D} \cdot \frac{1}{t}$$

ここで Jt = 水素透過電流密度、 t = 透過時間、 D = 拡散係数、 F = ファラデー定数、 C = 溶解量、 L = 試片の厚さ。つまり $\log(\sqrt{t} \cdot Jt)$ vs. $1/t$ の直線関係の勾配から拡散係数 (D)、その切片から溶解量 (C) を算出した。ここで拡散係数 (D) および溶解量 (C) の値は鋼の焼入れ焼戻し組織における水素のトラップ効果を含んでいるものであり、まさしく鋼の焼入れ焼戻し組織を反映している値である。

2.3 微視的格子歪の測定

水素拡散に及ぼす焼入れ焼戻し微細組織の影響を調べるために結晶粒の微視的格子歪を X 線回折法で測定した。Co K α 線を用いて得た α 相の {110}, {220} 回折線の半価幅を測定し、 $(\beta \cos \theta/\lambda)^2$ vs. $(\sin \theta/\lambda)^2$ の関係¹¹⁾ から微視的格子歪 $\langle \epsilon \rangle$ を算出した。また微小ビッカース硬度計による硬度測定は荷重 300 g で 30 s 間保持して行った。

3. 結果および考察

3.1 焼戻し温度の影響

A および B 種鋼中の水素の拡散係数、溶解量に及ぼす焼戻し温度の影響をそれぞれ図 1, 2 に示す。

A 種鋼の場合、焼入れたままのマルテンサイト組織および低温度での焼戻しマルテンサイト組織では拡散係数は小さく、約 $D=3.0\sim3.7\times10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ であり、焼戻し温度の上昇とともに微細パーライト、球状パーライト組織になるにつれてそれは増大する。温度 950°C、1 h 炉冷で得たフェライトと層状パーライトとの混合組織における拡散係数は $D=3.6\times10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ であり、温度 650°C で焼戻した球状パーライト組織におけるそれよりも若干大きい。一方、溶解量の変化は拡散係数のそれと逆の関係にあり、焼入れマルテンサイト組織で大きく、焼戻し温度の上昇とともに減少する。

B 種鋼の場合は、焼戻し温度 300°C 付近で拡散係数は極小値を示し、さらに焼戻し温度が上昇するとそれは増大する。また溶解量は拡散係数とはほぼ逆の関係にある。A 種鋼と比較すると、低い焼戻し温度の場合を除けば、溶解量は B 種鋼の方が大きく、拡散係数は B 種鋼の方が小さい。

図 3 には A および B 種鋼の微視的格子歪および硬度に及ぼす焼戻し温度の影響を示す。いずれの鋼も微視的格子歪および硬度は焼戻し温度の上昇とともに減少する

Table 1. Chemical compositions and mechanical properties of PC steel-Type A and Type B used. (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	$\sigma_Y(\text{kg/mm}^2)$	$\sigma_B(\text{kg/mm}^2)$	$\delta(\%)$
Type A	0.51	0.27	1.50	0.014	0.016	0.02	—	—	83.9	99.5	9.3
Type B	0.49	1.79	0.68	0.020	0.027	0.03	0.03	0.015	102.0	116.8	9.7

Fig. 1. Effect of tempering temperature on diffusion coefficient and solubility of hydrogen in PC steel-Type A. Half-filled symbol shows furnace cooling process without quenching.

Fig. 2. Effect of tempering temperature on diffusion coefficient and solubility of hydrogen in PC steel-Type B. Half-filled symbol shows furnace cooling process without quenching.

が、B種鋼の方が低い焼戻し温度を除けば微視的格子歪および硬度は大きく、かつ焼戻し軟化抵抗も大きい。

定常状態の透過電流密度 $J_{\infty} = F \cdot D \cdot C / L$ と焼戻し温度との関係を図4に示す。ここで試片の厚さ L は $L = 9 \times 10^{-2}$ cm を基準とした。いずれの鋼種も測定誤差範囲内では焼戻し温度、すなわち焼戻し組織によらず一定であり、A種鋼では約 $J_{\infty} = 4.5 \sim 6.0 \times 10^{-5}$ A/cm²、B種鋼では $J_{\infty} = 2.5 \sim 3.5 \times 10^{-5}$ A/cm² であり、A種鋼の方が水素の透過量が大きい。

以上の結果から水素のトラップ作用と焼戻し組織との関係を考察してみる。A種鋼の場合は以前に報告した構造用炭素鋼¹⁰⁾の場合の水素のトラップ作用と類似しており、焼入れマルテンサイトおよび低温度での焼戻しマルテンサイト組織は焼入れ時に導入されたすべり転位、双晶、積層欠陥などの格子欠陥が支配的にトラップ作用す

Fig. 3. Effect of tempering temperature on micro lattice strains and hardness for PC steel-Type A and Type B. Half-filled symbol shows furnace cooling process without quenching.

Fig. 4. Effect of tempering temperature on steady state permeation current density in PC steel-Type A and Type B. $L = 9 \times 10^{-2}$ cm.

るために溶解量は高く、それに対応して拡散係数は低いものと考えられる。つまりA種鋼では、焼戻し過程^{12), 13)}の第3段階 (260~360°C) で析出する微細セメンタイトと母相フェライトとの界面におけるトラップ作用は、焼入れ時に導入された転位などの格子欠陥でのそれに比して、相対的に小さいものと考えられる。さらに焼戻しの第4段階では微細セメンタイトは大きな粒子に凝集粗大化し、それに伴って界面積が減少するために溶解量は減少し、逆に拡散係数は増大する。

B種鋼の場合は、以前に報告した構造用強靱合金鋼⁹⁾中の水素の拡散、溶解挙動と類似しており、焼入れ時に導入された転位などの格子欠陥における水素のトラップ作用よりも、焼戻し過程の第3段階で析出する微細なセメンタイト相と母相フェライト相との界面におけるその方が支配的であることがわかる。ここで何故、B種鋼および構造用合金鋼^{9), 8)}の場合、A種鋼および炭素鋼¹⁰⁾の場合と異なって、微細セメンタイトと母相フェライト

Fig. 5. Micrographs of Type A and Type B of PC steels tempered at 400°C and 650°C.

との界面におけるトラップ作用が支配的になるかについては、合金元素の相違によるセメンタイトの構造、その母相との整合性、寸法、分布、密度などの要因が考えられる。少なくとも本鋼のA種鋼とB種鋼との相違については、後者の鋼は低 Mn, 高 Si 含有量のためフェライト基底自体が固溶強化されていること、析出するセメンタイト粒子がA種鋼に比して微細であるために、相界面積が増大したこと起因しているものと考えられる。この推察は、図3に示したように、B種鋼の方が焼戻し過程の第1～3段階の反応が遅延されており、焼戻し軟化抵抗が大きいことからわかる。図5にAおよびB種鋼を温度 400, 650°C でそれぞれ 1 h 焼戻した微細パーライトおよび球状パーライト組織のレプリカ写真を示す。B種鋼の方がセメンタイト粒子は明らかに微細であることがわかる。

次に水素のトラップ作用に及ぼす焼戻しの第1段階におけるε炭化物の析出および第2段階での残留オーステナイトの分解時のε炭化物の析出^{(12),(13)}による相界面の影響については結果的には、重要でないことを示している。このε炭化物の析出はセメンタイトのそれに比して母相との整合性 (Coherency) が強いために⁽¹⁴⁾、焼入れ時のマルテンサイト変態によって導入された転位などの格子欠陥によるトラップ作用の中に包含されてしまって、その効果が重畳されているように考えられる。

3.2 陰極電流密度の影響

AおよびB種鋼を温度 500°C で 1 h 焼戻した球状パーライト組織中の水素の拡散係数および溶解量に及ぼす陰極電流密度の影響を調べた結果を図6に示す。拡散係数はB種鋼の高電流密度側を除けばいずれも陰極電流密度、つまり陰極表面直下の水素濃度によらずおよそ一定であり、A種鋼で約 $D=2.1 \times 10^{-6}$ cm²/s, B種鋼で約 $D=7.5 \times 10^{-7}$ cm²/s である。すなわち水素の透過過程はいずれの場合もほぼ拡散律速である。一方、溶解量はいずれの鋼種も陰極電流密度の増大とともに増加し、約

Fig. 6. Effect of cathodic current density on diffusion coefficient and solubility of hydrogen in PC steel tempered at 500°C for 1 h.

Fig. 7. Relation between steady state permeation current density and cathodic current density for PC steel tempered at 500°C for 1 h.

$i_c = 2.5 \times 10^{-3}$ A/cm² 以上では大略一定か、若干減少する傾向がある。

図7には定常状態の透過電流密度 (J_∞) と陰極電流密度との関係を示す。 J_∞ は $i_c = 2.5 \times 10^{-3}$ A/cm² までは増大するが、それ以上では大略一定となり、しかもA種鋼の方が J_∞ は小さい。水素の透過電流効率 (J_∞/i_c) と i_c との関係を図8に示す。 $i_c = 1 \times 10^{-4}$ A/cm² でA種鋼は約 $J_\infty/i_c = 19\%$, B種鋼は約 $J_\infty/i_c = 13\%$ で最も大きく、 i_c の増加とともにそれらは減少する。

図9には定常状態の透過電流密度と陰極電位 (E_{NHE}) との関係を示す。陰極電位が約 $E_{NHE} = -350$ mV までの低過電圧側では定常状態の透過電流密度 J_∞ は過電圧の増加とともに増大するが、それよりも高過電圧側では J_∞ は大略一定となる傾向がある。すなわち $-dE/d \ln J_\infty = \infty$ の関係が定性的に認められる。

従来、純鉄ないし軟鋼板上での水素の電極反応機構は

Fig. 8. Effect of cathodic current density on hydrogen permeation current efficiency in PC steels tempered at 500°C for 1 h.

Fig. 9. Relation between steady state permeation current density and cathodic potential for PC steels tempered at 500°C for 1 h.

陰極分極挙動および水素の電気化学的透過法によれば放電反応と再結合反応の速度が等しく、律速段階は H^+ の放電段階にある“放電律速—再結合対 (Coupled discharge—Recombination)”型機構が有力である^{18)~19)}。

いま水素の吸着様式を Langmuir 型とすると上述の機構の場合、理論的には²⁰⁾ $-\partial E/\partial \ln i_c = (2RT/F)_{25^\circ C} \approx 120 \text{ mV}$, $J_\infty \propto \text{Const.} \cdot i_c^{1/2}$, $-\partial E/\partial \ln J_\infty = (4RT/F)_{25^\circ C} \approx 240 \text{ mV}$ および $\log J_\infty \propto \text{Const.} - 1/2 \cdot \text{pH}$ などの関係式が成り立つ。しかし本実験の焼戻し球状パーライト組織の場合、上述の理論式との対応関係は認められない。したがって従来、フェライト組織である純鉄あるいは軟鋼上で推定されている“放電律速—再結合対”機構では、焼戻し PC 鋼上での水素の電極反応機構は説明できない。このことは本鋼の場合、組織的には焼戻し球状パーライトであるために、組成ないし組織の相違によるものと考えられる。しかし、ここで仮りに高過電圧側で $-\partial E/\partial \ln J_\infty \approx \infty$, $-\partial E/\partial \ln i_c = (2RT/F)_{25^\circ C} \approx 120 \text{ mV}$ が成り立つとすると、理論的に考えられる水素の電極反応機構²⁰⁾は“放電律速—電気化学的脱着対 (Coupled discharge—Electrochemical)”機構と“遅い放電—速い再

Fig. 10. Temperature dependences of diffusion coefficient and solubility of hydrogen in PC steel-Type A tempered at 500°C.

Fig. 11. Temperature dependences of diffusion coefficient and solubility of hydrogen in PC steel-Type B tempered at 500°C.

結合 (Slow discharge—Fast recombination)”機構との両者に絞られる。前者は Devanathan ら¹⁸⁾が pH=3 の酢酸緩衝液および H_2SO_4 溶液中のアーモコ鉄上で水素の発生機構を調べた結果、高過電圧側では“放電律速—電気化学的脱着対”機構であるとの報告結果と一致している。一方、後者は放電段階が律速しており、それに続く再結合段階は速いことを意味しており、この機構は著者の一人²¹⁾が以前に酸溶液中のニッケル上で同様な実験を行った結果と一致している。この“遅い放電—速い再結合”機構においては J_∞ が $p^{1/2}$ の項を含んでいるので、電流密度 i_c とともに p が増大し、その p は大気圧 ($p=1 \text{ atm}$) と平衡になるまで増大する。それゆえに

J_{∞} は p に対して単調増加型関数として示されるので、この機構は実験結果を一見よく説明できるように見える。しかし分極挙動 $-\partial E/\partial \ln i_e = (2RT/F)_{25^{\circ}\text{C}} \approx 120 \text{ mV}$ がニッケルの場合と違って、実験した全陰極電位範囲にわたって成立しない。したがって水素発生機構は“放電律速—電気化学的脱着対”であるか“遅い放電—速い再結合”機構であるか否かは判定できない。また仮りに前者の機構としても低過電圧側ではどんな機構であるか明確でない。さらに、いずれの機構においても、吸着様式が Langmuir 型であるか Temkin 型であるかは実験的には判定できない。

3.3 温度依存性

A および B 種鋼を温度 500°C で 1 h 焼戻した球状パーライト組織中の水素の拡散係数、溶解量を測定温度 $6 \sim 57^{\circ}\text{C}$ の範囲で陰極電流密度 1.0 mA/cm^2 で測定した結果をそれぞれ図 10, 11 に示す。

これらの拡散係数および溶解量の温度依存式は次式で与えられる。

$$\text{A 種鋼: } D = 7.8 \exp[-9,140 \pm 440(\text{cal/mol})/RT] \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$C = 4.9 \times 10^{-15} \times \exp[13,100 \pm 860(\text{cal/mol})/RT] \text{ mol/cm}^3$$

$$\text{B 種鋼: } D = 5.5 \exp[-9,330 \pm 490(\text{cal/mol})/RT] \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$C = 1.1 \times 10^{-14} \times \exp[13,040 \pm 590(\text{cal/mol})/RT] \text{ mol/cm}^3$$

拡散の活性化エネルギーは A および B 種鋼ともにほぼ同じで約 $9.1 \sim 9.3 \text{ kcal/mol}$ であるが、そのエントロピー項は A 種鋼の方がわずかに大きい。一方溶解反応は A および B 種鋼ともに発熱反応で、その溶解熱はいずれも約 -13 kcal/mol である。しかしそのエントロピー項は B 種鋼の方が大きい。ここで焼鈍した純鉄および炭素含有量が約 0.15% 以下の軟鋼中の水素の拡散係数が室温附近で約 $D = 5 \sim 8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}^{22) \sim 25)}$ であり、拡散の活性化エネルギーが約 2 kcal/mol であることを考えると PC 鋼の焼戻しパーライト組織中の拡散係数は低く、活性化エネルギーはかなり大きいことがわかる。また、高力ボルト鋼²⁶⁾の焼戻しパーライト組織と比較するとその拡散の活性化エネルギーは約 8 kcal/mol であり、本鋼のそれと比較的一致しているが、エントロピー項は本鋼の場合の方が大きい。また $2\frac{1}{4} \text{ Cr-1 Mo}$ 鋼²⁷⁾の焼戻しマルテンサイト組織中の拡散の活性化エネルギーは約 5.5 kcal/mol であり、本鋼の場合よりも小さく、そのエントロピー項も約 3 オーダー小さい。これは焼戻し組織の相違によるものと考えられる。

水素の溶解量については焼鈍した純鉄および軟鋼中のそれが室温附近で約 $C = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$ ^{22), 25)} であり、溶解熱は吸熱反応で $4.2 \sim 6.4 \text{ kcal/mol}^{25), 28)}$ であることを考えると、PC 鋼の焼戻し球状パーライト組織中の溶解量は非常に高く、しかも発熱反応的に溶解吸蔵する。また焼戻しパーライト組織の高力ボルト鋼²⁶⁾および焼戻しマルテンサイト組織の $2\frac{1}{4} \text{ Cr-1 Mo}$ 鋼中²⁷⁾の水素溶解について同様に測定した結果、溶解様式はいずれも発熱溶解であり、溶解熱は前者では約 -10 kcal/mol 、後者では約 -16.6 kcal/mol であった。さらにそのエントロピー項は溶解熱が小さい鋼ほど小さいことがわかった。

これらの発熱的溶解吸蔵は焼鈍した軟鋼²⁸⁾およびニッケル²⁹⁾を冷間加工すると、水素の溶解吸蔵様式が吸熱反応から発熱反応に変化することと類似している。また、発熱溶解反応への変化は、Chou ら^{30), 31)}が推定しているように等方性弾性論によって、転位の周りの応力場に優先的に溶解している水素原子の化学ポテンシャルが平衡状態にあると仮定すれば一応説明できる。しかし、溶解吸蔵領域として異相界面が支配的である場合の溶解量の温度依存性の考察については、今後検討する必要がある。

4. 結 言

PC 鋼 A および B 種鋼中の水素の拡散係数、溶解量に及ぼす焼戻し温度および陰極電流密度の影響ならびにそれらの温度依存性を電気化学的透過法を用いて検討した。それらの結果は次のように要約される。

1) 拡散係数は A 種鋼の場合、焼入れたままのマルテンサイト組織および低温度での焼戻しマルテンサイト組織では小さく、焼戻し温度の上昇とともに微細パーライト、球状パーライト組織になるにつれてそれは増大する。また完全焼鈍して得たフェライトと層状パーライトとの混合組織における拡散係数は焼戻し球状パーライト組織におけるそれよりも大きい。

B 種鋼の場合は、温度 300°C 附近の焼戻しマルテンサイト組織で拡散係数は極小値を示し、さらに焼戻し温度の上昇とともにそれは増大する。また A 種鋼の拡散係数と比較すると低い焼戻し温度の場合を除けば、いずれの焼戻し温度でも B 種鋼の方が小さい。

一方、水素の溶解量は拡散係数と大約逆の関係にあり、定常状態の透過電流密度は焼戻し組織によらずほぼ一定である。

2) 焼入れ焼戻し組織における水素のトラップ作用は焼入れ時のマルテンサイト変態によって導入された転位などの格子欠陥、および焼戻し時に析出した微細セメント相と母相フェライト相との界面におけるトラップ作用が合成されたものとして説明可能である。A 種鋼の場合は前者のトラップ作用が支配的であり、B 種鋼は後

者の微細な析出セメントタイト相界面におけるトラップ作用が支配的である。

3) 焼戻し球状パーライト組織中の水素の拡散係数, 溶解量に及ぼす陰極電流密度の影響を調べた結果, 拡散係数はB種鋼の高電流密度側を除けばいずれの鋼種も陰極電流密度, すなわち陰極表面直下の水素濃度によらずおよそ一定である。一方, 溶解量はいずれの鋼種も陰極電流密度の増加とともに増大し, 約 $i_c = 2.5 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 以上では大約一定か, 若干減少する。また水素の透過電流効率も陰極電流密度の増加とともに減少する。

4) 焼戻し球状パーライト組織中の水素の拡散係数, 溶解量の温度依存性を測定温度 $6 \sim 57^\circ\text{C}$ の範囲で調べた結果, 拡散の活性化エネルギーはA種, B種鋼ともに約 9 kcal/mol であるが, そのエントロピー項はA種鋼の方が大きい。一方, 溶解反応はA種, B種鋼ともに発熱反応で, その溶解熱は共に約 -13 kcal/mol である。しかしそのエントロピー項はB種鋼の方が大きい。

終わりに本研究で用いたPC鋼棒AおよびB種を御提供頂いた高周波熱錬(株)平塚研究所, 山崎隆雄氏に感謝致します。

(Received January 23, 1980)

文 献

- 1) H. Böhm: *Werks. u. Korros.*, **26**, 199 (1975).
- 2) P. Heiligenstaedt und K. Bohnenkamp: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **47**, 107 (1976).
- 3) N. Exel: Second Intern. Congress on Hydrogen in Metals, 3E7, (1977) Paris.
- 4) I. T. Cornet, T. Ishikawa and B. Bresler: *Mater. Protection*, **7**, 44 (1968).
- 5) Y. Sakamoto, K. Takao and S. Tokumitsu: *Trans. JIM.*, **18**, 603 (1977).
- 6) 坂本芳一, 高尾慶蔵: 防食技術, **27**, 641 (1978).
- 7) Y. Sakamoto and U. Hanada: *Trans. JIM.*, **18**, 466 (1977).
- 8) 坂本芳一, 長谷一徳: 日本金属学会誌, **43**, 190 (1979).
- 9) 例えば J. McBreen, L. Nanis and W. Beck: *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1218 (1966).
- 10) Y. Sakamoto and T. Mantani: *Trans. JIM.*, **17**, 743 (1976).
- 11) C. N. J. Wagner and E. N. Aqua: "Advances in X-Ray Analysis," **7**, 46 (1964).
- 12) W. Hume-Rothery: "The Structure of Alloys of Iron-An Elementary Introduction," Chapt. 9 (1966) Pergamon Press.
- 13) 日本鉄鋼協会: "改訂 5 版鋼の熱処理," p. 62 (1969) 丸善.
- 14) 藤田英一: 鉄と鋼, **72-A23**, 23 (1972).
- 15) M. A. V. Devanathan and Z. Stachurski: *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 619 (1964).
- 16) J. O'M. Bockris, J. McBreen and L. Nanis: *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 1025 (1965).
- 17) W. Beck and P. Fischer: *Corrosion Science*, **15**, 757 (1975).
- 18) T. P. Radhakrishnan and L. L. Shreir: *Electrochim. Acta*, **11**, 1007 (1966).
- 19) 坂本芳一, 東 克則, 福田洋幸, 三浦 晃: 長崎大学工学部研究報告, 第 12 号, 65 (1979).
- 20) 例えば J. McBreen and M. A. Genshaw: "Proc. of Conference, Fundamental Aspect of Stress Corrosion Cracking" p. 51 NACE (1967).
- 21) Y. Sakamoto and A. Mirua, "Proc. 2nd JIM Intern. Symposium on Hydrogen in Metals" to be published (1979).
- 22) W. Beck, J. O'M. Bockris, J. McBreen and L. Nanis: *Proc. Roy. Soc.*, **A290**, 220 (1966).
- 23) R. A. Oriani: *Acta Met.*, **18**, 147 (1970).
- 24) 浅野 滋, 藤島芳雄, 大谷南海男: 日本金属学会誌, **37**, 301 (1973).
- 25) Y. Sakamoto and J. Eguchi: "Proc. 19th Japan Congress on Materials Research," p. 91 (1979).
- 26) 著者: 未発表.
- 27) 坂本芳一, 高尾慶蔵, 清水清文: 材料, **28**, 177 (1979).
- 28) O. D. Gonzalez: *Trans. Metall. Soc. AIME.*, **245**, 607 (1969).
- 29) Y. Sakamoto and A. Miura: *Reports of Faculty of Eng., Nagasaki Univ.*, No. 13, 109 (1979).
- 30) Y. T. Chou and J. C. M. Li: "Proc. of Symposium on the Interaction between Dislocations and Point Defects," Harwell (1968).
- 31) J. O'M. Bockris, W. Beck, M. A. Genshaw, P. K. Subramanyan and F. S. Williams: *Acta Met.*, **19**, 1209 (1971).