403 ステンレス鋼の水素含有量と拡散定数の測定*

山 川 宏 二** 齊 藤 明 夫*** 吉 沢 四 郎**

Measurement of Hydrogen Content and its Diffusion
Coefficient in 403 Stainless Steel

by

Koji YAMAKAMA

(Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

Akio SAITO

(National Industrial Research Institute, Tosu)

and Shiro YOSHIKAWA

(Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

The hydrogen content and its diffusion coefficient in 0.1N H_2SO_4 and 3% NaCl solutions as catholyte were determined by using a modified electrochemical technique.

The results obtained were as follows:

(1) The steady state permeation rate of hydrogen was experimentally found to be proportional to diffusion coefficient.

(2) The passive film on stainless steel was found to inhibit an entry of hydrogen into steel.

(Received Oct. 82, 1980)

キー・ワード：水素含有量，マルテンサイト系ステンレス鋼，拡散定数

1 緒 言

金属材料中への水素の侵入において，金属表面の状態，すなわち，表面被膜の有無とその性質が大きい影響を与える．とくに，ステンレス鋼の場合，表面の不働態被膜が水素含有量を大きく左右すると考えられる．そこで，403 ステンレス鋼を用いて，電気化学的測定法により水素含有量に及ぼす不働態被膜の影響を検討した．

2 実 験 方 法

2・1 試料

市販 403 ステンレス鋼の 20 mmφ 丸棒を 0.6~0.8 の厚さに切断し，板状にして用いた．化学組成を Table I に示す．試片はペーパー研磨の後，クロム・リン酸混合液で電解研磨 ($1\text{A}/\text{cm}^2$, 3分) を施し，そ

Table I. Chemical composition of 403 stainless steel used.

C	Si	P	S	Mn	Cr	Ni	Cu	Al
0.05	0.42	0.022	0.005	0.52	12.0	0.05	0.01	0.25

* 原稿受理 昭和55年10月28日

** 正 会 員 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町

*** 九州工業技術試験所 鳥栖市宿町

の後目的に応じて所定の表面処理を行い実験に供した．

2・2 水素含有量および拡散定数の測定

水素含有量および拡散定数の測定は電気化学測定法を使用した．測定装置および電気回路の概略を Fig. 1 に示す．測定手順の詳細は別報を参照されたい．

水素引き抜き側の試料表面にワット浴よりニッケルめ

Fig. 1. Schematic representation of apparatus used for measurement of hydrogen permeation rate.

つき (500~1000 Å 厚) を施した。このニッケルめっきに先立って、めっきを施す面は 2N HCl 中で 50 mA/cm² のカソード処理により不動態被膜を除去した。

水素引き抜き側 (アノード室) の電解液には 1N NaOH 溶液を使用し、水素供給側 (カソード室) の電解液として、0.1N H₂SO₄ あるいは 3% 食塩水を用いた。温度は 25℃ に保持した。また必要に応じ、水素供給側の試料表面も 2N HCl 中でカソード処理を行った。

3 実験結果と考察

3・1 水素の拡散定数

0.1N H₂SO₄ の溶液中において、水素供給側の表面を電解研磨だけの場合とさらに塩酸溶液中でカソード処理して不動態被膜を除去した場合について得られた 403 ステンレス鋼の水素の拡散定数および、3% 食塩水中で電解研磨だけの場合に得られた値を Table II に示す。

Table II. Diffusion coefficient of hydrogen in 403 stainless steel.

Catholyte	Surface treatment with	Diffusion coefficient ($\times 10^{-7}$) (cm ² /sec)			
		Cathodic current density (mA/cm ²)			
		10	30	40	50
0.1N H ₂ SO ₄	2N HCl	2.0	6.0	—	14.0
	none	—	3.1	—	3.3
3% NaCl	none	4.6	6.4	6.8	—

表に示すように、いずれの場合も、水素供給用カソード電流密度の増加に伴い、拡散定数は増大した。表面の前処理を施さず、カソード液として 0.1N H₂SO₄ を用いた場合をのぞいて、拡散定数が水素供給用カソード電流密度によって増大する原因として次の二つが考えられる。

その一つは鋼自身の性質に原因をもとめたものである。エネルギー的に種々な深さのトラップが鋼中に存在すると仮定すると、カソード電流の増加による含有量の増加にともない、水素はより浅いトラップと相互作用しながら拡散する。そしてついには格子内拡散が主体的になると考えられる。2 番目の可能性は鋼表面に残存する不動態被膜である。そこで、拡散定数と水素透過速度の関係で整理をおこなった。それを Fig. 2 に示す。図のように、透過速度と拡散定数との間に直線関係が得られた。しかも、403 ステンレス鋼の表面被膜の差異 (電解液が異なることによる表面の差異も含め) にもかかわらず、すべての測定値が多少のばらつきをともなうが一本の直線上にのる。このことより、水素供給用カソード電流の増加にともなう拡散定数の

Fig. 2. Relationship between permeation rate and diffusion coefficient of hydrogen.

増大の原因は、403 ステンレス鋼の表面被膜のためではなく、上記のように鋼中に存在するより浅いトラップとの相互作用および格子拡散への移行のためと考えられる。なお、格子内拡散が主体的になると拡散定数もほぼ一定値となるはずであるが、この図よりそれまでにはいたっていない。

なお、電解研磨後の試料をワット浴でニッケルめっきを施すことができず、塩酸溶液中でのカソード処理により、ニッケルめっきが可能となることから、無処理の試料には不動態被膜が試料表面に存在するが、カソード処理した試料表面は不動態被膜はほとんど存在しないと考えられる。

3・2 水素含有量

0.1N H₂SO₄ 溶液中の 403 ステンレス鋼について、

Fig. 3. Relationship between permeation rate and cathodic current density.

水素供給側表面をカソード処理した場合と処理しない場合について、水素供給用カソード電流密度対透過速度曲線を比較することにより、不働態被膜の有無による水素吸蔵量の相違の検討を行った。測定結果を Fig. 3 に示す。

図に示すように、不働態被膜の有無により、水素透過速度に大きな差が生じ、不働態被膜が存在する場合の方が水素透過速度は小さい。このことは、不働態被膜が水素の侵入の障壁となっていることを示している。

Fig. 2 より

$$J_{\infty} = 0.118 \times 10^7 \cdot D - 0.0826 \quad (1)$$

一方、定常透過速度は水素含有量と拡散定数の積に比例する。

$$J_{\infty} = 9.65 \times 10^{-10} C_0 \cdot D \quad (2)$$

(1), (2)式より、

$$C_0 = 1.22 \times 10^{-5} \frac{-8.55 \times 10^{-13}}{D} \quad (3)$$

これより、 $D \gg 0.702 \times 10^{-7}$ であれば、 $C_0 = 1.22 \times 10^{-5}$ という一定値をとることになり、これは Fig. 3 の結果と矛盾している。ところが、本研究において透過速

度より含有量をもとめるのに使用した拡散方程式はトラップの効果を考えていない通常のものであり（低合金鋼などにはこれが通用できることがすでにわかっている²⁾）、今後この方面から検討を加える予定である。

4 結 言

403 ステンレス鋼の水素含有量と拡散定数について測定をおこない、次の結果を得た。

- (1) 403 ステンレス鋼における水素の透過速度は拡散定数に比例することが実験的に見つかった。
- (2) 403 ステンレス鋼の水素含有量は不働態被膜の有無により大きく異なり、不働態被膜は水素の吸蔵を抑制する作用を有する。

参 考 文 献

- 1) 吉沢四郎, 鶴田孝雄, 山川宏二, 防食技術, **24**, 551 (1975).
- 2) 吉沢四郎, 山川宏二, 防食技術, **24**, 365 (1975).
- 3) Plusquellec, J., Proc. 2nd JIM Intern. Symp., p.397 (1980).