金属中で水素誘起変質相あるいは水素化物相の生成を伴いながらの水素透過過程の一考察

坂本芳一*・高尾慶蔵*
馬場恒明*・平田　進*

A Consideration on Hydrogen Permeation Accompanying with Hydrogen-Induced Phase Changes or with Formation of Hydride Phases

by

Yoshiichi SAKAMOTO*, Keizo TAKAO*
Koumei BABA*, and Susumu HIRATA*

The hydrogen permeation rate through metals, accompanying with the phase transition of the matrix to the hydrogen-induced foreign phases or hydride phases during permeation was discussed.

The results on hydrogen permeation in mild steel and α-Pd specimens obtained by an electrochemical method were explained by a model in which the rate-determining step of the permeation is a hydrogen-diffusion process in the remaining matrix phases. The apparent hydrogen diffusivity determined from the theoretical permeation transient derived under the condition of the homogeneous medium throughout the specimen is equivalent to the diffusivity in the remaining matrix phase. However, the apparent hydrogen concentration directly beneath the surface determined by the theoretical solution of a homogeneous medium corresponds to the phase equilibrium hydrogen concentration of the matrix phase in the phase boundary related to the moving rate parameter of the phase boundary. The hydrogen concentration profiles during permeation through mild steel and α-Pd were calculated under the various diffusion parameters.

金属および合金中の水素の溶解，吸蔵時には多かれ少なかれ，以下に述べるような水素誘起変質(態)相が形成したり，あるいは水素化物相が生成する．純鉄および軟鋼では正常な格子間位置への溶解のほかに，転位などの格子欠陥，粒界，ボイド，介在物，不純物などに水素がある臨界濃度以上に吸蔵（トラップ）されると，マイクロクラックおよびマイクロブリスターが発生し，いわゆる水素誘起変質相を形成する[1)-4)]．一方，オーステナイト系ステンレス鋼[5)-10)]は室温付近で電解的に水素吸蔵すると水素化物相 γ_H(fcc)，ε_H(hcp) および水素誘起マルテンサイト変態相 ε'(hcp) $+\alpha'$(bcc) などが生成する．また Pd および Ni ならびに V, Nb, Ta など V(a)族金属，あるいは Ti, Zr, Hf など IV(a)族金属などは水素を吸蔵して水素化物を形成することがよく知られている[11)-13)]．

このように水素の溶解，吸蔵過程では程度の差はあるが水素誘起変質相あるいは水素化物相が生成し，その相界面が内部に向かって移動しながら水素透過が行

昭和58年4月30日受理
* 材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering)

なわれるものと考えられる．したがって，このような状況においては従来行なわれているように試片を均質体と仮定した拡散方程式の解を用いて水素の拡散係数および水素導入側直下の水素の溶解，吸蔵濃度を評価することは出来ず，生成する変質相あるいは水素化物相の影響を拡散方程式にどのように考慮すべきかが問題となる．このことは透過法に限らず，吸収法，放出法などの測定においても同様な問題がある．

電気化学的透過法[14]での水素透過速度過程は，一般に金属表面上での放電，吸着過程，内部への溶解，吸蔵過程，拡散過程および反対側面(拡散側)での脱着，放出過程から成立っている．上述の変質相あるいは水素化物相の生成などがない場合は，その律速段階はほぼ拡散過程にあることがわかっており，金属中の見かけの拡散係数が評価されている．しかし水素の溶解，吸蔵過程で変質相あるいは水素化物相の生成を伴いながら水素透過が行なわれる場合は，その律速段階がどのような条件で，どこに存在するかについては未だ必ずしも明らかでなく，その透過過程の理論解析も少ない．長本－井上[15]は気相法による Pd 中への水素の吸収実験において，α-Pd から析出した水素化物 β-Pd 相が拡散律速で成長する機構で水素の吸収過程を説明している．一方，筆者ら[16]は電気化学的透過法で Pd 中の水素透過速度を測定した結果，α/β-Pd 相界面を通しての透過速度は，β-Pd 相が成長すると同時に残りの α-Pd 相中の水素の拡散過程に律速されていることを報告した．

本研究では，筆者ら[10),16)]が以前に提案した相境界面の移動を伴いながらの水素透過過程のモデルを軟鋼中の水素透過挙動に応用して考察することを目的とし，さらに前報[16)]の追補として α/β-Pd 相界面の移動を伴いながらの Pd 中の水素濃度分布の理論計算を行なうこととした．

II．実験方法

1．試片の調製および水素透過速度の測定

使用した軟鋼板は厚さ 1 mm の市販の JIS－SPCE 鋼で，その公称化学成分は$C \leq 0.08$，Si－，$Mn \leq 0.40$，$P \leq 0.03$，$S \leq 0.03$ である．試片を寸法30mm 角に切断後，エメリー紙04まで研磨し，真空中で温度1123K (850℃)，3.6ks(1 h)焼鈍した．水素透過実験直前に試片を H_2O_2：HF：H_2O＝10：5：85の混合液中で化学研磨した．さらに水素透過実験で陽極面となる側には厚さ約0.2μm の Pd めっきを施した．試片の最終厚さは0.8～0.9mm であった．なお所定条件での測定では，毎回新しい試片を用いて最低 3 回以上行なった．使用した電気化学的透過セルは既に報告してあるもの[14)]と同一であり，陰極分極側のセル内には50mol・m^{-3} H_2SO_4＋10×10^{-3}kg・$m^{-3}$$H_2SeO_3$溶液を用い，陽極側のセル内には0.1kmol・$m^{-3}$NaOH 溶液を用いた．陽極側の試片表面にはポテンショスタットを用いて－450mV vs. SCE の陽極電位を設定した．水素導入時の陰極分極は i_c＝0.5～100A・m^{-2}の範囲の所定定電流密度で行ない，測定温度は298±1 K であった．

次に供試 Pd の調製および Pd 中の水素透過実験法は以前に[16)-18)]報告しているのでここでは省略し，本報告ではそれらの実験結果[16)-18]のみを用いて考察する．

III．水素透過速度の解析

水素の溶解，吸蔵とともに生成する水素誘起変質相，あるいは水素化物相と基地相との相界面が内部に移動しながら水素透過が行なわれる系を考える前に，先ず試片を仮想的に均質体と見なして見かけの水素透過速度について考える．

1．均質体試片中の水素透過

いま厚さ L の板状試片の陽極面を$x=L$，陰極面を $x=0$ として，次の初期および境界条件

$$\left.\begin{aligned} t\leq 0\,;\ x\leq 0\leq L\ &: C=0\\ t>0\,;\ x=0\quad &: C=C_0\\ x=L\quad &: C=0 \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

のもとに Laplace 変換を用いて Fick の第 2 法則を解くと次式を得る[14)]．

$$C(x,t)=C_0\left\{\sum_{n=0}^{\infty}\mathrm{erfc}\left[\frac{2nL+x}{2\sqrt{Dt}}\right]-\sum_{n=0}^{\infty}\mathrm{erfc}\left[\frac{2L(n+1)-x}{2\sqrt{Dt}}\right]\right\} \tag{2}$$

ここで $C(x,t)$＝距離 x，時間 t での水素濃度，D＝見かけの拡散係数，C_0＝陰極表面直下の見かけの水素の溶解，吸蔵濃度．(2)式を $x=L$ にて水素透過電流密度 J_t に変換すると次式を得る．

$$J_t=\frac{2FC\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}}\sum_{n=0}^{\infty}\exp\left[-\frac{(2n+1)^2L^2}{4Dt}\right] \tag{3}$$

ここでF＝ファラデー定数．(3)式の級数項のうち，第 1 項 ($n=0$) のみを考慮して対数表示をすると，

$$\log(\sqrt{t}\cdot J_t)=\log\frac{2FC\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}}-\frac{L^2\cdot\log e}{4D}\cdot\frac{1}{t} \tag{4}$$

を得る．したがって実測透過曲線の立ち上がり過渡部分において，$\log(\sqrt{t}\cdot J_t)$ vs. $1/t$ の直線関係の勾配から拡散係数Dを，その切片から溶解，吸蔵濃度Cを算出することができる．さらに見かけの定常状態の透過電

流密度は Fick の第 1 法則 $J_\infty = FDCL^{-1}$ によって評価することができる.

2．水素誘起変質相の形成を伴いながらの水素透過

金属内部に水素が溶解，吸蔵するとともにマイクロクラックおよびマイクロブリスターなどの発生によって水素誘起変質相が形成し，水素の拡散と同時に基地相と水素誘起変質相との相界面が移動する系において，水素透過速度を電気化学的透過法で測定する場合を考える．ここで便宜上，水素誘起変質相を第 1 相とし，残りの基地相を第 2 相とする．

いま，厚さ L の試片において，陰極表面直下 $(x=0)$ で所定の陰極分極電位に相当する水素濃度を C_0 とし，また水素誘起変質相が平板状にかつ均一に形成すると仮定して，その相界面 $(x=l)$ における水素濃度を C_l とする．

水素誘起変質相領域内の水素濃度分布 $C_1(x, t)$ は Fick の第 2 法則によって

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} \qquad (t>0, 0<x<l) \qquad (5)$$

で与えられ，その初期および境界条件は $t>0$ で

$$x=0 : C_1 = C_0 \qquad (6)$$

$$x=l : C_1 = C_l \qquad (7)$$

$$x=l : -D_1\left(\frac{\partial C_1}{\partial x}\right)_{x=l} + D_2\left(\frac{\partial C_2}{\partial x}\right)_{x=l} = C_l\frac{dl}{dt} \qquad (8)$$

で表わされる．同様に残りの基地相の領域の水素濃度分布 $C_2(x, t)$ は

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} \qquad (t>0, l<x<L) \qquad (9)$$

で与えられ，その初期および境界条件は $t>0$ で，

$$x=l : C_2 = C_l \qquad (10)$$

$$x=l : -D_1\left(\frac{\partial C_1}{\partial x}\right)_{x=l} + D_2\left(\frac{\partial C_2}{\partial x}\right)_{x=l} = C_l\frac{dl}{dx} \qquad (8)$$

で表わされる．ここで D_1，D_2 はそれぞれ水素誘起変質相および基地相中の水素の拡散係数である．(8)式は誘起変質相と基地相との界面 $x=l$ の移動速度とその位置における水素透過量との関係を示している．

いま仮想的に試片を半無限固体と見なすと，(5)，(9)式は上記の初期および境界条件に対応する解として次のように表わされる．

水素誘起変質相内：

$$C_1(x, t) = C_0 - \frac{C_0 - C_l}{\mathrm{erf}\left(\frac{k}{2\sqrt{D_1}}\right)}\mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}}\right) \qquad (11)$$

基地相内：

$$C_2(x, t) = \frac{C_l}{\mathrm{erfc}\left(\frac{k}{2\sqrt{D_2}}\right)}\mathrm{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}\right) \qquad (12)$$

ここで定数 k 値の意味は次のように表わされる．境界条件(7)，(8)，(10)式において，相界面の位置 $x=l$ の時間依存の関係は誤差関数 $\mathrm{erf}(x/2\sqrt{Dt})$ の性質上(13)式のように必然的に与えられる．つまり k 値は

$$l = k\sqrt{t} \qquad (13)$$

であり，相界面の移動速度の意味を持っており，k^2 値は拡散係数の単位と同一である．さらにこの k 値は境界条件式(8)によって次の関係式を満足しなければならない．

$$\frac{C_0 - C_l}{\frac{k\sqrt{\pi}}{2\sqrt{D_1}}\exp\left(\frac{k^2}{4D_1}\right)\mathrm{erf}\left(\frac{k}{2\sqrt{D_1}}\right)} - \frac{C_l}{\frac{k\sqrt{\pi}}{2\sqrt{D_2}}\exp\left(\frac{k^2}{4D_2}\right)\mathrm{erfc}\left(\frac{k}{2\sqrt{D_2}}\right)} = C_l \qquad (14)$$

半無限固体として解いた(12)式が境界条件(10)式を満たすためには次式が要求される．

$$L \gg 2\sqrt{D_2 t} \qquad (15)$$

この(15)式は実験結果からみて妥当である．

次に(12)式を(15)式の条件下で，$x=L$ において水素透過電流密度に変換すると次式を得る．

$$J_t = -FD_2\left(\frac{\partial C_2(x, t)}{\partial x}\right)_{x=L} = \frac{FC_l\sqrt{D_2}}{\sqrt{\pi t}\,\mathrm{erfc}\left(\frac{k}{2\sqrt{D_2}}\right)}\exp\left(-\frac{L^2}{4D_2 t}\right) \qquad (16)$$

変形すると

$$\log(\sqrt{t}\cdot J_t) = \log\left[\frac{FC_l\sqrt{D_2}}{\sqrt{\pi}\,\mathrm{erfc}\left(\frac{k}{2\sqrt{D_2}}\right)}\right] - \frac{L^2\cdot\log \mathrm{e}}{4D_2}\cdot\frac{1}{t} \qquad (17)$$

したがって(17)式の $\log(\sqrt{t}\cdot J_t)$ vs. $1/t$ の直線関係の勾配から基地相中の拡散係数 D_2 を求めることができ，その切片から界面の移動速度が関与する相界面の水素濃度 $C_l/\mathrm{erfc}(k/2\sqrt{D_2})$ を求めることができる．

3．水素化物相の生成を伴いながらの水素透過

2．と類似な考え方によって水素化物相の生成を伴いながらの水素透過速度を同様に電気化学的透過法で測定する場合を考える[10),16)]．ここで便宜上第 1 相とする水素化物相を β 相とし，残りの基地相の第 2 相を α 相

と記号する．

いま所定の陰極分極電位に相当する厚さ L の試片の陰極表面直下 ($x=0$) での水素濃度を C_0 とし，水素化物相が平板状にかつ均一に生成すると仮定して，その相界面 ($x=l$) における相平衡の水素溶解濃度をそれぞれ C_β，C_α とする．

β-水素化物相の領域における初期および境界条件は $t>0$ で

$$x=0:C_1=C_0 \tag{18}$$

$$x=l:C_1=C_\beta \tag{19}$$

$$x=l:-D_\beta\left(\frac{\partial C_1}{\partial x}\right)_{x=l}+D_\alpha\left(\frac{\partial C_2}{\partial x}\right)_{x=l}=(C_\beta-C_\alpha)\frac{dl}{dt} \tag{20}$$

で与えられ，α-基地相におけるそれらは

$$x=l:C_2=C_\alpha \tag{21}$$

$$x=l:-D_\beta\left(\frac{\partial C_1}{\partial x}\right)_{x=l}+D_\alpha\left(\frac{\partial C_2}{\partial x}\right)_{x=l}=(C_\beta-C_\alpha)\frac{dl}{dt} \tag{20}$$

$$x=L:C_2=0 \tag{22}$$

で表わされる．ここで D_β，D_α はそれぞれβ-水素化物相およびα-基地相中の拡散係数である．(20)式は境界面 $x=l$ の移動速度とその位置における水素透過量との関係を示している．なお以前[16]に報告した境界条件は正しくなく(20)式のように訂正する．

いま仮想的に試片を半無限固体と見なすと，β-水素化物相内の水素濃度分布 $C_1(x,t)$ は

$$C_1(x,t)=C_0-\frac{C_0-C_\beta}{\mathrm{erf}\left(\frac{k}{2\sqrt{D_\beta}}\right)}\mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_\beta t}}\right) \tag{23}$$

で与えられ，α基地相内の濃度分布 $C_2(x,t)$ は

$$C_2(x,t)=\frac{C_\alpha}{\mathrm{erfc}\left(\frac{k}{2\sqrt{D_\alpha}}\right)}\mathrm{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_\alpha t}}\right) \tag{24}$$

で与えられる．ここで k 値は(13)式と同一の意味をもっており，さらに境界条件(20)式によって次の関係式を満足しなければならない．

$$\frac{C_0-C_\beta}{\frac{k\sqrt{\pi}}{2\sqrt{D_\beta}}\exp\left(\frac{k^2}{4D_\beta}\right)\mathrm{erf}\left(\frac{k}{2\sqrt{D_\beta}}\right)}-\frac{C_\alpha}{\frac{k\sqrt{\pi}}{2\sqrt{D_\alpha}}\exp\left(\frac{k^2}{4D_\alpha}\right)\mathrm{erfc}\left(\frac{k}{2\sqrt{D_\alpha}}\right)}=C_\beta-C_\alpha \tag{25}$$

また半無限固体として解いた(24)式が境界条件(22)式を満たすためには次式が必要である．

$$L\gg 2\sqrt{D_\alpha t} \tag{26}$$

次に(24)式を(26)式の条件下で $x=L$ における水素透過電流密度 $J_t=-FD_\alpha(\partial C_2(x,t)/\partial x)_{x=L}$ に変換して整理すると次式を得る．

$$\log(\sqrt{t}\cdot J_t)=\log\left\{\frac{FC_\alpha\sqrt{D_\alpha}}{\sqrt{\pi}\,\mathrm{erfc}\left(\frac{k}{2\sqrt{D_\alpha}}\right)}\right\}-\frac{L^2\cdot\log e}{4D_\alpha}\cdot\frac{1}{t} \tag{27}$$

したがって(27)式の $\log(\sqrt{t}\cdot J_t)$ vs. $1/t$ の直線関係の勾配からα-基地相中の拡散係数 D_α を求めることができ，その切片から相界面におけるα-基地相の相平衡水素濃度 $C_\alpha/\mathrm{erfc}(k/2\sqrt{D_\alpha})$ を求めることができる．

以上，均質体と仮定した試片中の水素透過速度および水素誘起変質相あるいは水素化物相を生成しながらの水素透過速度について解析した．(4)式と(17)式および(27)式との比較から明らかなように，実測透過曲線の初期の過渡部分において $\log(\sqrt{t}\cdot J_t)$ vs. $1/t$ の直線関係が良好であるならば，残りの基地相中の水素の拡散過程によって水素透過速度が律速されていることを示している．したがって水素誘起変質相あるいは水素化物相が生成する場合も，電気化学的透過法で測定される見かけの拡散係数は，制限条件(15)式，(26)式のもとでは理論的には基地相中の拡散係数と同一である．一方，見かけの陰極表面直下の水素の溶解，吸蔵濃度は界面の移動速度が関与する相界面における基地相中の水素濃度を意味している．陰極表面直下の水素の溶解，吸蔵濃度 C_0 は，k 値，C_l 値，D_1 値あるいは C_α 値，C_β 値，D_β 値などが既知であれば(14)式および(25)式によって評価することができる．ここで仮りに $k=\sqrt{D_2}$，あるいは $k=\sqrt{D_\alpha}$ が成立つとすると C_l 値および C_α 値は(4)式の均質体と仮定した理論透過曲線で得られる見かけの陰極表面直下の水素濃度 C 値より約4.1％小さい値が得られ，大約同一値を示す．

IV．結果および考察

1．軟鋼板について

均質体試片と仮定して軟鋼板中の見かけの水素の拡散係数，陰極表面直下の水素濃度および定常状態の透過電流密度におよぼす水素導入時の陰極電流密度 (i_c) の影響を調べた．その結果を **Fig. 1** に示す．

拡散係数 (D) は低い i_c 値では小さく，i_c 値の増加とともに D 値は次第に増大し，約 $i_c=5\ \mathrm{Am^{-2}}$ 以上では $D=(5\sim8)\times10^{-9}\mathrm{m^2\cdot s^{-1}}$ となる．この値は従来報告されている焼鈍した純鉄および炭素含有量が約0.15 mass％以下の軟鋼中の水素の拡散係数[19)-22)]とよく一

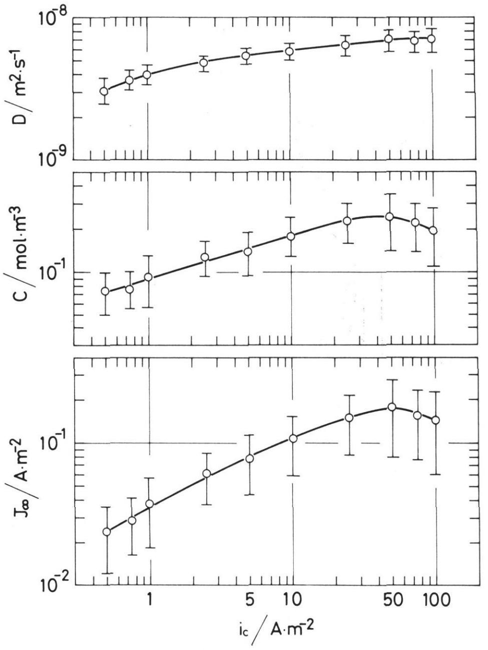

Fig. 1　Effect of cathodic current density (i_c) on the hydrogen diffusivity (D), the apparent hydrogen concentration (C) beneath the cathodic surface and the apparent steady state permeation current density (J_∞) for annealed mild steel with the moving boundary. Cathodic compartment : 50mol・m^{-3} H_2SO_4 + 10×10^{-3} kg・m^{-3} H_2SeO_3 Temperature : 298±1K, L=1×10^{-3}m.

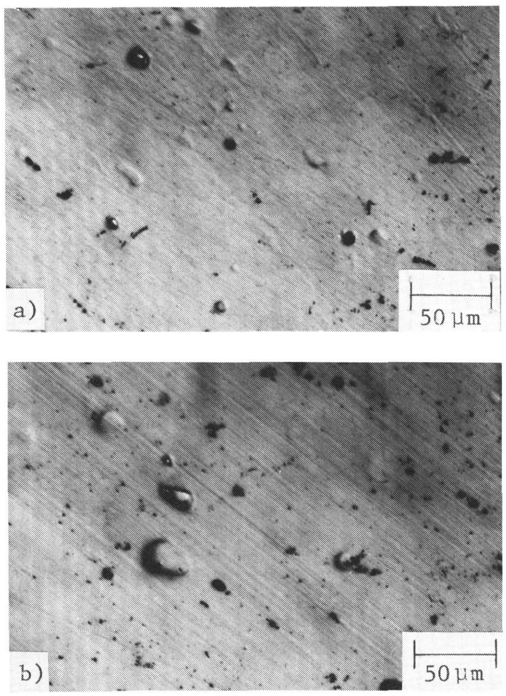

Photo. 1　Blisters formed at specimen surface of annealed mild steel by hydrogen charging.
a) : i_c=25 A・m^{-2} for 30 s.
b) : i_c=25 A・m^{-2} for 60 s.

致している．低 i_c 値で拡散係数が小さいことは他の金属[10), 17)]についても観察されており，水素の吸着状態の悪さなど〝表面効果″，あるいは水素のトラップ作用による理想的溶解からの偏倚に起因しているものと考えられる．

見かけの溶解，吸蔵濃度(C)および定常状態の透過電流密度(J_∞)は i_c 値とともに増大し，約 i_c=25～50Am^{-2}付近で小さい極大値を示し，さらに高 i_c 値側では再びそれらは若干減少する．ここで J_∞ 値の評価は $L=1\times10^{-3}$m に規格化した．C 値および J_∞ 値が約 i_c=25～50Am^{-2}付近で極大値を示すことは，他の鉄系試料[10), 23), 24)]についても観察されており，これは上述のように正常な格子間位置への溶解のほかに転位などの格子欠陥，粒界，ボイド，介在物，不純物などに水素がある臨界濃度以上にトラップされ，その結果マイクロクラックあるいはマイクロブリスターなどの発生による水素誘起変質相の形成によるためと考えられる．つまりⅢ．2で示した⒄式で表わされるように観察された見かけの水素濃度は水素誘起変質相と基地相との相界面の移動速度が関与している基地相の水素濃度 C_t を意味していると考えられる．

Photo. 1 には i_c=25A・m^{-2}で水素吸蔵した際の表面におけるブリスターの発生状況を示す．ここで試片はブリスターの発生状況を容易に観察するために化学研磨を行なっていない．ブリスターの発生は陰極電流密度の増加とともに著しくなることが観察された．またブリスターの発生は試片表面にわたって均一ではなく，Ⅲ．2の理論式とはかなり異なっているが考え方は定性的に一致している．

次に温度298Kにおける軟鋼基地中の拡散係数を $D_2=7\times10^{-9}m^2\cdot s^{-1}$，陰極表面直下の水素濃度を $C_0=2.5\times10^{-1}mol\cdot m^{-3}$と仮定して，$k/2\sqrt{D_2}$=0.5, 0.75, 1.0 および D_1/D_2=1, 5, 10 の組合わせについて，厚さ $L=1\times10^{-3}$m の試片内の水素濃度プロフィルの時間変化を計算した．その結果を **Fig. 2** に示す．$D_1/D_2=1$ で，$k/2\sqrt{D_2}=0.5$ の場合はⅢ．1の均質体試片と仮定して得られた水素濃度分布式(2)式とほぼ近似する．し

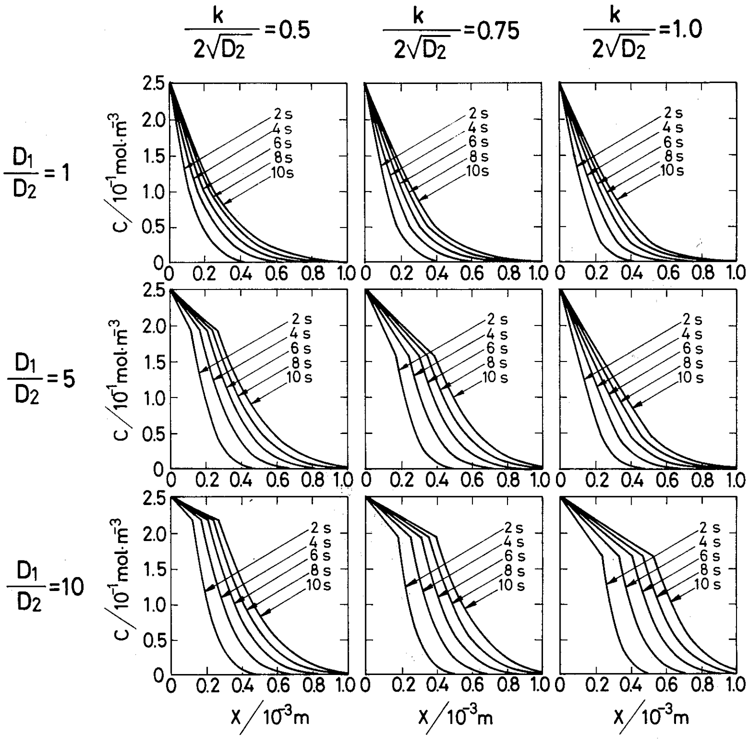

Fig. 2　Hydrogen concentration profiles during hydrogen permeation through annealed mild steel plate with the moving boundary.
$D_2=7\times10^{-9}m^2\cdot s^{-1}$ at 298 K.

かし同一 D_1/D_2 値では相界面の移動速度パラメーター k 値の増加とともに相界面における水素濃度 C_l が減少することがわかり，また同一 k 値では D_1/D_2値の増加とともに C_l 値は増大することがわかる．したがって，Fig. 1 に示したように見かけの溶解，吸蔵濃度 C 値が高い i_c 値で再び若干減少することは，D_1/D_2値の増大および k 値の増加を意味しているものと考えられる．

2．Pd について

III．3 で示した(23)式，(24)式および(25)式を用いて α/β-Pd 相試片内の水素濃度プロフィルを推定するために文献で妥当と考えられる温度298K での次の諸値 $D_\alpha=1.85\times10^{-11}m^2\cdot s^{-1}$ [17]，$C_\alpha(=\alpha_{max}=H/Pd=0.008)=9.04\times10^2mol\cdot m^{-3}$ [25]，$C_\beta(=\beta_{min}=H/Pd=0.56)=6.33\times10^4mol\cdot m^{-3}$ [13] を用いて，$k/2\sqrt{D_\alpha}=0.5$，0.75，1.0，$D_\beta/D_\alpha=5$，10，25 の組合わせについて計算した結果を **Fig. 3** に示す．同一 D_β/D_α 値では相界面の移動速度パラメーター k 値の増加とともに陰極表面直下の水素濃度 C_0 値は増加し，また同一 $k/2\sqrt{D_\alpha}$ 値では D_β/D_α 値の増加とともに C_0 値は減少することがわかる．

従来報告されている D_β 値[26)-29)]は $D_\beta=1.45\times10^{-10}\sim4\times10^{-10}m^2\cdot s^{-1}$ の範囲にあるので，$D_\beta/D_\alpha=10$ とし，また $k/2\sqrt{D_\alpha}=1.0$ と仮定した場合について計算された C_0 値$7.70\times10^4mol\cdot m^{-3}$は従来水素圧101.33 kPa の下で測定されている平衡水素濃度 $C_e=7.80\times10^4\sim8.08\times10^4mol\cdot m^{-3}$ [25),30)]とよく一致している．したがって，前報[16)]に示したように水素導入時の陰極電流密度(i_c)の増加とともに見かけの陰極表面直下の水素濃度が増大し，約 $i_c=100Am^{-2}$で極大となり，さらに高い i_c 値で再び若干減少することは上述のモデルで定性的に説明できる．つまり $i_c=100Am^{-2}$以上での水素導入の場合はβ-Pd 水素化物の生成を伴いながらの水素透過を考えた方が妥当である．しかし $i_c=100Am^{-2}$以上での水素透過実験で得られた拡散係数 D 値は $D_{299k}=(3\sim4)\times10^{-11}m^2\cdot s^{-1}$と若干大きくなる．このことは上述の理論解析では説明できない．恐らくβ-Pd 相の生成を均一な平板状と仮定しているためであり，現実にはβ-Pd 相の核生成速度および成長速度

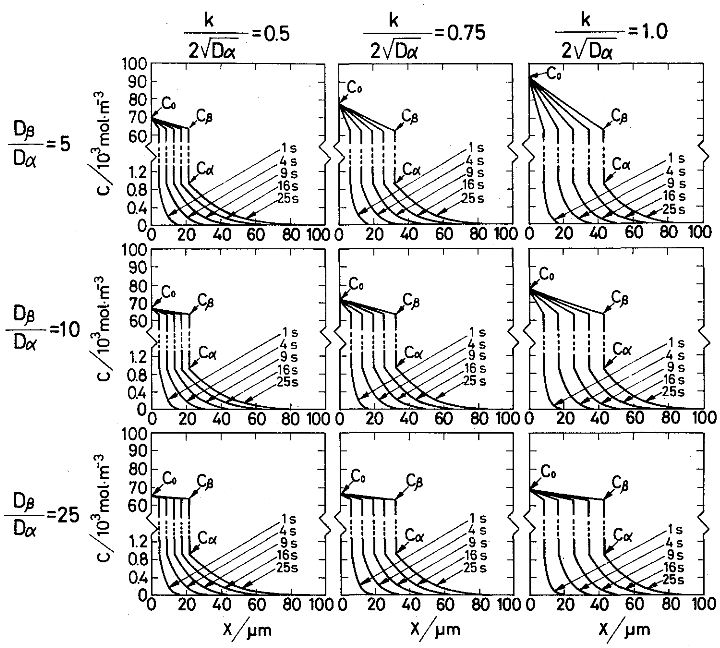

Fig. 3　Hydrogen concentration profiles during hydrogen permeation through annealed Pd foil with the moving boundary.
$D_\alpha = 1.85\times10^{-11}\,m^2\cdot s^{-1}$, $C_\alpha = 9.04\times10^2$ $mol\cdot m^{-3}$,
$C_\beta = 6.33\times10^4 mol\cdot m^{-3}$ at 298 K.

の場所的な相違などを考慮しなければならないと思われる.

V. 結　言

水素透過中に水素誘起変質相，あるいはβ-水素化物相など異相を生成しながらの水素透過速度を理論的に考察した．次いで従来均質体と仮定した拡散方程式の解を用いて得られる水素の見かけの拡散係数および陰極表面直下の溶解，吸蔵濃度の物理的意味について考察した．それらの結果は次のように要約される．

(1) 軟鋼およびPd中の水素透過速度は水素導入によって生成する異相が内部に成長すると同時に残りの基地相中の水素の拡散過程によって律速されていると考えられる．

(2) 従来の均質体と仮定した拡散方程式の解を用いて測定される見かけの拡散係数は理論的には水素誘起変質相あるいは水素化物相が生成しても基地相のそれと同一である．しかし見かけの陰極表面直下の水素の溶解，吸蔵濃度は水素誘起変質相あるいはβ-Pd水素化物相の相界面の移動速度が関与する基地相の相平衡水素濃度を意味している．

(3) 以上のモデルによって水素導入時の陰極電流密度の増加とともに見かけの陰極表面直下の水素濃度が増大し，さらに高い陰極電流密度で再び若干減少する現象を説明し得る．

参考文献

1) 石塚寛，大西敬三：日本金属学会誌，**30** (1966)，1140.
2) F. E. Fujita: Trans. JIM., **17** (1976), 1322.
3) 高橋平七郎，竹山太郎，原　敬道；日本金属学会誌，**43** (1979)，492.
4) 坂本芳一，松本　悟，若野晃一：日本金属学会誌，**40** (1976)，897.
5) M. L. Holzworth and M. R. Louthan, Jr: Corrosion, **24** (1968), 110.
6) 蒲地一義，宮田節夫，衛藤正美：日本金属学会誌，**33** (1969)，824.
7) 大谷南海男，浅野　滋，藤嶋芳雄，山桝義和：日本金属学会誌，**37** (1973)，746.
8) K. Kamachi: Trans. ISIJ., **18** (1978), 485.
9) A. Szummer and A. Janko: Corrosion, **35** (1979), 461.
10) 坂本芳一，片山　浩：日本金属学会誌，

46 (1982), 805.

11) 例えば F. A. Lewis: "The Palladium/Hydrogen System", (1967), Academic Press, London.

12) 例えば Edited by W. M. Mueller, J. P. Blackledge and G. G. Libowitz: "Metal Hydrides", (1968), Academic Press, New York.

13) Y. Sakamoto, K. Yuwasa and K. Hirayama: J. Less-Comm. Metals, 88 (1982), 115.

14) 例えば J. McBreen, L. Nanis and W. Beck: J. Electrochem. Soc., 113 (1966), 1218.

15) 長本英俊, 井上博愛：日本化学会誌, №9 (1977), 1264.

16) 坂本芳一, 川内光則, 平田 進：日本金属学会誌, 46 (1982), 530.

17) 坂本芳一, 田原成年：日本金属学会誌, 45 (1981), 1048.

18) Y. Sakamoto and T. Nishino: "Proc. of 24th Japan Congress on Materials Research", (1981), 178.
坂本芳一, 西野太一：長崎大学工学部研究報告, №18 (1982), 79.

19) W. Beck, J. O'M. Bockris, J. McBreen and L. Nanis: Proc. Roy. Soc., A290 (1966), 220.

20) R. A. Oriani: Acta Met., 18 (1970), 147.

21) 浅野 滋, 藤嶋芳雄, 大谷南海男：日本金属学会誌, 37 (1973), 301.

22) Y. Sakamoto and J. Eguchi: "Proc. 19th Japan Congress on Materials Research", (1976), 91.

23) 坂本芳一, 高尾慶蔵, 山口洋二：防食技術, 29 (1980), 330.

24) 坂本芳一, 高尾慶蔵, 大渕一見：材料, 30 (1981), 133.

25) E. Wicke und G. H. Nernst: Berichte der Bunsenges., 68 (1964), 224.

26) M. v. Stackelberg und P. Ludwig: Z. Naturforsch., 19a (1964), 93.

27) D. N. Jewett and A. C. Makrides: Trans. Faraday Soc., 61 (1965), 932.

28) G. Bohmholdt und E. Wicke: Z. Phys. Chem., N. F., 56 (1967), 133.

29) H. J. Cleary and N. D. Greene: Electrochim. Acta, 10 (1965), 1107.

30) A. C. Makrides: J. Phys. Chem., 68 (1964), 2160.