

金属中の水素拡散におけるトラップ作用の一考察

坂本 芳一*・馬場 恒明*
古川 淳子*

A Consideration on Trapping Effect on Hydrogen Diffusion in Metals

by

Yoshiichi SAKAMOTO*, Koumei BABA* and Junko FURUKAWA*

The expression of apparent diffusivity of hydrogen in a generalized trap model of "two energy level" has been obtained on the basis of an assumption of a system of low occupation probability of hydrogen on normal lattice and trap sites.

A good point of the derived apparent diffusivity of hydrogen compared with the conventional expression is as follows : (i) The traps have not only the characteristic trap density and depth but also the trap "width". (ii) The peculiar trapping and release rates are taken into consideration in the sites involved. (iii) It is taken into account that the characteristic diffusivity within the traps as well as the dimension of trap, and those of normal lattice site can affect the total diffusion flux.

The validity of the resulting apparent diffusivity equation has been examined on the experimental data of cold worked specimens of palladium, nickel, iron and Pd-Ag solid solutions in which the dissolved silver atoms in palladium are expected to act as traps for hydrogen atoms.

I. 緒言

結晶格子の不連続な場所を含む金属中の水素の拡散および溶解、吸蔵挙動、つまり格子欠陥と水素との相互作用を明らかにすることは、鉄鋼材料の遅れ破壊現象および広い意味の水素脆性の機構ならびにその感受性を調べるうえに重要である。

それゆえ古くから鋼中の水素と格子欠陥との相互作用であるトラップ効果の問題は多くの研究者によって取扱われてきた^{1)~10)}。しかし未だその水素トラップ効果はすべての金属について統一的に解明されたとは言えない。

通常、水素のトラップを構造、形態の違いから眺めると、空孔、転位、積層欠陥、粒界、ボイドおよび析

出物、その界面など種々の格子欠陥や、異種侵入型および置換型固溶原子などによるトラップがある。それらの場所には固有の水素との相互作用の強さを示すトラップ結合エネルギーが存在し、見掛けの拡散速度を遅延させたり、逆に溶解、吸蔵量を増大させる。さらにこれら見掛けの拡散速度および溶解、吸蔵量はトラップの密度(割合)、寸法および分布などに依存している。

Pressouyre¹¹⁾は鋼中のトラップをその性質の違いから次の3つに大別している。i) 吸引型トラップ：転位、整合性粒界や析出物およびクラック先端などの引張応力場¹²⁾など。ii) 物理的トラップ：空孔、ボイド、大傾角粒界、非整合析出物/母相界面など。この種の

昭和59年10月1日受理

*材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering)

トラップはトラップ理論の組立てが単純であるため、従来、トラップ・モデルとしてよく用いられてきた¹³⁾⁻¹⁵⁾。

iii) 混合型トラップ：i) と ii) の性質のトラップが混合していると考えられるもので、よい例は刃状転位であり、その周囲の応力場と芯の部分は i) と ii) の性質を有している。

水素と格子欠陥との相互作用を考慮した水素の拡散現象を最初に取扱ったのは McNabb-Foster⁴⁾ である。彼ら⁴⁾ は水素を捕捉可能なサイトが単位時間に 1 個の水素原子を捕捉する平均確率 k と、逆に解放する平均確率 ρ を考慮したトラップ場の拡散方程式を得た。Oriani⁵⁾ は McNabb-Foster⁴⁾ の考え方にに基づき、正常格子サイトとトラップ・サイト間に水素濃度の局部平衡が成立つと仮定して見掛けの拡散係数 D_a について実験に適用しやすい式(1)の関係を導いた。

$$D_a = D_i^0 \exp(-E_i/RT) [1 - f_t \{1 - \exp(-\Delta\bar{G}_t^{\ddagger}/RT)\}]^{-1} \quad (1)$$

ここで E_i および D_i^0 は正常格子内での拡散の活性化エネルギーおよびその振動数因子、 f_t = トラップ密度(割合)、 $\Delta\bar{G}_t^{\ddagger}$ = トラップの結合エネルギー。一方、Koikiwa¹⁶⁾ は酔歩運動論を用いて式(1)と実質的に同じ関係を得ている。またボイド型トラップを想定したトラップ効果についても類似な関係式が得られている¹³⁾⁻¹⁵⁾。従来、水素のトラップ効果の議論は主として式(1)の関係に基づいて種々の金属、合金について行なわれてきた¹⁷⁾⁻²⁵⁾。例えば冷間加工した試片中のトラップは転位が支配的であると、その長範囲の歪場を適当なカットオフ (cut off) 半径の考えを用いて、結晶全体を正常な格子領域と転位によるトラップ領域とに分けて扱われている。他方、McLellan ら²⁶⁾⁻²⁸⁾ は Pd 2 元固溶合金中の水素拡散の挙動を調べるために統計力学的手法を用いて式(2)の関係をj得ている。

$$D_a = D_i^0 \exp(-E_i/RT) [1 - f_t \{1 - \exp(-\Delta\bar{G}_t^{\ddagger}/RT)\}]^{-2} \quad (2)$$

式(1)、(2)共に見掛けの拡散係数はトラップ密度 f_t とその深さ $\Delta\bar{G}_t^{\ddagger}$ 値の関数であるが、式(2)の D_a 値の方が式(1)のそれよりも f_t 値および $\Delta\bar{G}_t^{\ddagger}$ 値に強く依存している。また両式ともにそれらの導出過程の仮定からわかるように、トラップ密度が小さい場合、 $f_t \ll 1$ において有効である。しかし、ある条件下ではそれらの制限条件にも拘わらず実験結果と比較的よく一致することがある^{25), 28)}。Caskey-Pillinger²⁹⁾ は McNabb-Foster⁴⁾ が示した非線形拡散方程式の近似解を定差分法を用いて可逆的トラップ効果および不可逆的トラップ効果を示す場合について電算機によって求めている。Iino^{30), 31)}

も McNabb-Foster⁴⁾ の可逆的なトラップ作用の扱いに対して、不可逆的トラップ作用をする水素拡散の場合の見掛けの拡散係数にその捕捉強度パラメーターを導入して解析している。一方、Kirchheim³²⁾⁻³⁴⁾ は変形した金属およびアモルファス合金中の水素の拡散係数の水素濃度依存性を化学ポテンシャル勾配を用いて扱っている。

以上、McNabb-Foster⁴⁾ の取扱およびそれから展開されてきた種々のトラップ・モデルについて概観した。それらの多くは以下のような仮定から成立っている。(i) トラップ密度は小さいとし、しかも刃状転位の周囲の歪場のように長範囲のトラップは考えていない。つまりトラップの“巾”(寸法)は考えず、トラップの深さのみで扱っている。(ii)、(i)の仮定によって水素拡散の全流束は正常格子内のそれと等しいとしている。つまりトラップ・サイトは既に水素によって飽和されており、トラップ水素は直接拡散過程に寄与せず、トラップ内で水素の濃度勾配は存在しないとしている。したがって従来のトラップ理論では転位線、粒界などが高速拡散路として働くパイプ拡散現象³⁵⁾については説明できない欠点がある。著者ら³⁶⁾ は最近、Pd-Ag および Pd-Au 2 元固溶合金中の水素の拡散および溶解挙動を電気化学的透過法で調べた結果、高い溶質濃度の Ag, Au を含む Pd 合金では純 Pd に比して拡散係数が著しく減少するほかに、その活性化エネルギーも減少する事実を見出した。このような水素の拡散現象についても従来のトラップ理論^{5), 27)} では説明不可能である。

Park ら³⁷⁾ はトラップの深さばかりでなく、その“巾”(寸法) およびトラップ速度、解放速度などトラップ固有の特性を考慮して水素拡散の全流束にトラップ内の流束を導入したトラップ・モデルの解析を試みている。さらに最近、著者らの一人³⁸⁾ は Park ら³⁷⁾ のモデルをj発展させ、混合トラップおよび多重物理的トラップ場における水素拡散の一般解を導出している。本考察では実験結果との比較を容易にするため、上述の一般解を“2位置エネルギー”のトラップ・モデルに振り替えて取扱うこととし、既に得られている冷間加工した Pd³⁹⁾, Ni⁴⁰⁾ および軟鋼^{6), 10)} 中の水素のトラップ効果ならびに溶質原子によるトラップ効果として上述の Pd-Ag 合金³⁶⁾ 中の水素の拡散挙動を検討することとした。

II. “2位置エネルギー”・トラップ・モデルの解析

一次元 (x 軸方向) の拡散過程における “2位置エ

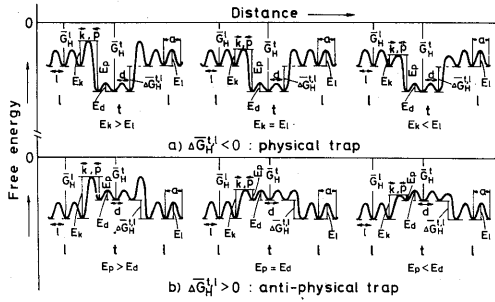


Fig. 1 Energy steps necessary to the diffusion of hydrogen atom through metal lattice for trap model of "two-energy-level"

エネルギー”トラップの一般的モデルをFig. 1に示す。ここで \bar{G}_H^t :トラップサイト(t)における水素原子の自由エネルギー、 \bar{G}_H^l :正常格子サイト(l)における水素原子の自由エネルギー。これらは共に真空中で静止している状態を基準にとっている。したがって図中のa)の $\Delta\bar{G}_H^t < 0$ の場合は、 t サイトは水素に対して吸引的作用をし、b)の $\Delta\bar{G}_H^t > 0$ の場合は逆にanti-トラップ作用をする。これらのモデルにおける拡散方程式を解くために次のような記号を定義する。

k :正常格子サイト(l)からトラップ・サイト(t)へのジャンプ速度、つまりトラップ速度。 p :トラップ・サイト(t)から正常格子サイト(l)へのジャンプ速度、つまり解放速度。 E_l : l サイト内でのジャンプ時の活性化エネルギー。 E_k : l サイトから t サイトへのジャンプ時の活性化エネルギー。 E_p : t サイトから l サイトへのジャンプ時の活性化エネルギー。 E_d : t サイト内でのジャンプ時の活性化エネルギー。 f_l, f_t : l および t サイトのサイト密度(分率)。それゆえ $f_l + f_t = 1$ 。 C_l, C_t : l および t サイトにおける水素の占有確率。従って全水素濃度 $[C_T]$ は

$$[C_T] = f_l C_l + f_t C_t \quad (3)$$

f_{lx} : l サイトにある水素が隣接の l サイトにジャンプできるサイト分率。(1- f_{lx}): l サイトから隣接の t サイトにジャンプできるサイト分率。 f_{tx} : t サイトにある水素が隣接の t サイトにジャンプできるサイト分率。(1- f_{tx}):同様に $t \rightarrow l$ へジャンプできる l サイトの分率。ここで $l \leftrightarrow t$ サイト間のジャンプ経路は等しいので次式が成立つ。

$$f_l(1-f_{lx}) = f_t(1-f_{tx}) \quad (4)$$

上述の“2位置エネルギー”トラップが多数かつラン

ダムに x 軸方向に配列している時、任意の位置の x 面と $(x+a)$ 面とによって横切られた面間における各々の水素の流束を総和すると、それはモデルにおける全流束に対応することになる。ここで a =単位ジャンプ距離である。

従ってジャンプ過程で単位時間に単位断面の x 面と $(x+a)$ 面とを通して流れる水素の正味の流束は次式で表わされる。

$$J_{l \rightarrow t} = -f_l f_{lx} D_l \frac{\partial C_l}{\partial x} \quad (5)$$

$$J_{l \rightarrow t} = - \left\{ [f_l(1-f_{lx})(1-C_t)D_k + f_t(1-f_{lx})C_t D_p] \frac{\partial C_l}{\partial x} + [f_l(1-f_{lx})C_l D_k + f_t(1-f_{lx})(1-C_t)D_p] \frac{\partial C_t}{\partial x} \right\} \quad (6)$$

$$J_{t \rightarrow l} = -f_t f_{tx} D_a \frac{\partial C_t}{\partial x} \quad (7)$$

ここで、 D_l, D_k, D_p および D_a はそれぞれ $l \leftrightarrow l, l \rightarrow t, t \rightarrow l$ および $t \leftrightarrow t$ 間のジャンプに対応する拡散係数である。従って、全流束は $J_T = J_{l \rightarrow l} + J_{l \rightarrow t} + J_{t \rightarrow l}$ となる。

一方、実測の全流束と見掛けの拡散係数 D_a との間にはFickの第1法則により

$$J_T = -D_a \frac{\partial [C_T]}{\partial x} = -D_a [f_l \frac{\partial C_l}{\partial x} + f_t \frac{\partial C_t}{\partial x}] \quad (8)$$

の関係がある。ここで各サイトにおける水素の占有確率は小さいと仮定する。つまり $C_l \ll 1, C_t \ll 1$ 。さらに $l \leftrightarrow t$ サイト間で水素の局部平衡が成立つと仮定すると、次の関係を得る。

$$\frac{C_t(1-C_l)}{C_l(1-C_t)} \approx \frac{C_t}{C_l} = \exp\left(-\frac{\Delta\bar{G}_H^t}{RT}\right) \quad (9)$$

$\Delta\bar{G}_H^t$ 値は t サイトと l サイトとの間の水素トラップ深さである。つまり

$$\Delta\bar{G}_H^t = \bar{G}_H^t - \bar{G}_H^l \quad (10)$$

ここで $\bar{G}_H^l = \bar{H}_H^l - T\bar{S}_H^{*l}$, $\bar{G}_H^t = \bar{H}_H^t - T\bar{S}_H^{*t}$ であり、 \bar{H}_H および \bar{S}_H^{*} 値は両サイトに水素を導入する際に相当する部分モルエンタルピーおよび過剰部分モルエンタルピーである。いま $\Delta\bar{S}_H^{*t,l} = \bar{S}_H^{*t} - \bar{S}_H^{*l} = 0$ と仮定すると $\Delta\bar{G}_H^t$ 値は両サイトにおける部分モルエンタルピーの差となり、つまり水素のトラップ相互作用エネルギーとなる。

従って、“2位置エネルギー”トラップモデルにおける水素の拡散係数の温度依存式の一般解は次式で表わ

される。

$$D_a = \frac{D_i^0 \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)}{1 - f_i \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta\bar{G}_H^{h,i}}{RT}\right) \right\}} \left[1 - f_i - f_i(1 - f_{ix}) \left\{ 1 - \frac{D_k^0}{D_i^0} \exp\left(-\frac{E_k - E_i}{RT}\right) \right\} \right. \\ \left. + f_i \exp\left(-\frac{\Delta\bar{G}_H^{h,i}}{RT}\right) \left\{ (1 - f_{ix}) \frac{D_p^0}{D_i^0} \exp\left(-\frac{E_p - E_i}{RT}\right) + f_{ix} \frac{D_a^0}{D_i^0} \exp\left(-\frac{E_a - E_i}{RT}\right) \right\} \right] \quad (11)$$

ここで D_i^0 , D_k^0 , D_p^0 , D_a^0 はそれぞれ D_i , D_k , D_p , D_a 値に対応する振動数因子である。また上述のように $f_i + f_i = 1$ および $f_i(1 - f_{ix}) = f_i(1 - f_{ix})$ の関係が成立している。さらにトラップ相互作用エネルギー $-\Delta\bar{G}_H^{h,i}$ 値は次の関係を有している。

$$E_k - E_p = \Delta\bar{G}_H^{h,i} \quad (12)$$

または

$$E_p - E_i = E_k - E_i - \Delta\bar{G}_H^{h,i} \quad (13)$$

Fig. 1 には $\Delta\bar{G}_H^{h,i} < 0$ の場合, $E_k > E_i$, $E_k = E_i$, $E_k < E_i$ の各エネルギー関係図を, また $\Delta\bar{G}_H^{h,i} > 0$ の場合には $E_p > E_a$, $E_p = E_a$, $E_p < E_a$ の各エネルギー関係図を示している。

一方, 正常格子サイトのみから成る試片中の水素濃度 $[C_i]$ およびトラップを有している試片中の全水素濃度 $[C_T]$ の温度依存式が一定の水素フィガシティーのもとで実験的にそれぞれ $[C_i] = [C_i^0] \exp(-\Delta H_i^0/RT)$, $[C_T] = [C_T^0] \exp(-\Delta H_T^0/RT)$ として測定可能ならば, $\Delta\bar{G}_H^{h,i}$ 値および f_i 値の両者は次式によって決定することができる。

$$\frac{f_i}{1 - f_i} \exp\left(-\frac{\Delta\bar{G}_H^{h,i}}{RT}\right) = \frac{[C_T^0]}{[C_i^0]} \exp\left(-\frac{\Delta H_T^0}{RT}\right) - 1 \quad (14)$$

ここで溶解熱は $\Delta H_T^0 = \Delta H_i^0 - \Delta H_c^0$ の関係にある。

次にトラップの“巾” f_{ix} はその形状, 寸法に依存している。Park³⁷⁾ が考察しているように, いまある種のトラップが多数, 無作為に分布していると仮定すると $(1 - f_{ix})$ の値は x 軸方向に垂直なある一つの格子面によって切断された切断面の各部分を合成することによって得られる完全なトラップの形をその格子面に投影した面積をもつ一原子層体積 (V_p) と, その合成した完全なトラップの全体積 (V_T) との比で与えられる。つまり

$$1 - f_{ix} = \frac{V_p}{V_T} \quad (15)$$

従って, 例えば半径 r , 長さ z ($z \gg r$) から成る刃状転位線である円柱状の芯をトラップとし, その芯が x 軸に垂直な面と角度 θ をなして位置しているとすれば,

全ての方向について平均化した $(1 - f_{ix})$ 値は式(16)で与えられる。

$$1 - f_{ix} = \frac{\int_0^\pi V_p(\theta) \cos \theta d\theta}{\pi r^2 z} \approx \frac{a}{2r} \quad (16)$$

一方, 従来のトラップ理論と同様に, もし全てのトラップ・サイト内で水素の流束が無視でき, 全流束が正常格子サイトのそれに等しいとすれば, 式(11)の右辺の大カッコ内は $[] = 1$ となり, 従来提案されているトラップ・モデル³⁾ の式(1)と全く同一になる。したがって Oriani³⁾ のトラップ理論式は式(11)のある特殊な例に過ぎないことがわかる。

次に正常格子サイトおよび各トラップ・サイトにおける水素濃度の時間的変化, つまり水素の占有確率の時間的変化は Fick の第2法則と類似な関係で次のように表わすことができる。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = f_{ix} D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + (1 - f_{ix}) [C_i D_k \\ + (1 - C_i) D_p] \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + (1 - f_{ix}) \\ \left[C_i(1 - C_i) \frac{p}{a} - C_i(1 - C_i) \frac{k}{a} \right] \quad (17)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = f_{ix} D_a \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + (1 - f_{ix}) [C_i D_p \\ + (1 - C_i) D_k] \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + (1 - f_{ix}) \\ \left[C_i(1 - C_i) \frac{k}{a} - C_i(1 - C_i) \frac{p}{a} \right] \quad (18)$$

ここで McNabb-Foster⁴⁾ の取扱いと同様にトラップの“巾” f_{ix} を無視すると, つまり $f_{ix} = 0$ および $f_{ix} = 1$ とすると, 一般に $a^2 \partial^2 C_i / \partial x^2 \ll C_i$, $(1 - C_i)$ および $a^2 \partial^2 C_i / \partial x^2 \ll C_i$, $(1 - C_i)$ と近似できるので, 式(8)および式(17), (18)はそれぞれ次式で表わされる。

$$J_T \approx -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (19)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} \approx D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (20)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} \approx C_i(1 - C_i) \frac{k}{a} - C_i(1 - C_i) \frac{p}{a} \\ \approx k' C_i(1 - C_i) - p' C_i(1 - C_i) \quad (21)$$

したがって式(19)～式(21)は McNabb-Foster⁴¹⁾のモデルと一致する。つまり McNabb-Foster⁴¹⁾のモデルは本モデルのある一例に過ぎないことがわかる。

Ⅲ. 応用例および考察

前節で“2位置”のトラップ場中の見掛けの拡散係数の温度依存性を式(11)のように得た。この理論式と実測の拡散データとの適合性を検討するために、以前に電気化学的透過法で測定した冷間圧延したPd³⁹⁾、冷間圧延したNi⁴⁴⁾および冷間予歪を与えた軟鋼^{6),10)}中の見掛けの拡散係数のデータ、ならびに溶質原子によるトラップ効果の一例として高い溶質Ag濃度のPd-Ag合金³⁶⁾中の拡散データを用いて調べることとした。ここで未知数をなるべく減らすために以下のような仮定を行った。

まず全ての試片について正常格子内の活性化エネルギー E_i とトラッピング時の活性化エネルギー E_k は等しい。つまり $E_k = E_i$ と仮定した。次に実測の溶解、吸蔵量の温度依存性のデータ $[C_i]$ および $[C_T]$ は同一条件で測定されたものであるので、式(14)が適用できると仮定し、式(14)を用いてトラップ密度 f_t 値およびトラップ結合エネルギー $\Delta\bar{G}_H^t$ 値を求めた。さらに冷間加工したPd³⁹⁾、Ni⁴⁴⁾および軟鋼^{6),10)}の場合は転位拡散を想定して、便宜上、 $E_a = 1/2 E_i$ と仮定し、実質的には式(11)中の未知変数は $f_{t,x}$ 値、 $(D_k^* + D_p^*)/D_i^*$ 値および D_a^*/D_i^* 値の3つとした。これらの仮定によって $(D_k^* + D_p^*)/D_i^*$ 値は後述するように実測値との“最適合”および式(14)で求まる f_t 値の条件から可成り限定されることがわかる。Pd-39.9at%AgおよびPd-49.9at%Ag合金³⁶⁾の場合は $f_t = f_{t,x}$ と仮定し、式(11)中の未知変数は $(D_k^* + D_p^*)/D_i^*$ 値、 D_a^*/D_i^* 値および E_a 値の3つとした。

各種試片のトラップ密度 f_t 値およびトラップ結合エネルギー $\Delta\bar{G}_H^t$ 値をTable 1に示す。冷延Ni中の水素のトラップ結合エネルギー $\Delta\bar{G}_H^t$ 値は冷延Pdのそれよりも約4倍深く、また19.4%引張り予歪の軟鋼の $\Delta\bar{G}_H^t$ 値は冷延Pdのそれよりも約10倍深い。冷延Ni⁴⁴⁾中のトラップ結合エネルギーはRobertson⁴⁵⁾が2vol%ThO₂含有のNiについて測定した結合エネルギー $-29.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ とよく一致することは興味深い。従来、冷間加工した純鉄ないし軟鋼中の水素トラップ結合エネルギーはKumnick-Johnson¹⁰⁾が報告している $-59.9 \pm 4.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ の低い値もあるが、大部分は約 $-27.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($-6.5\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)^{5),6),17),46),47)}であり、本実験の値よりも可成り高い値が報告されている。この相違はKumnick-Johnson¹⁰⁾が述べているように $\Delta\bar{G}_H^t$ 値の解析に近似計算⁶⁾をしていること、あるいはGibala⁴⁶⁾が測定したように内部摩擦法では深いトラップ中の水素は検出できないことなどによるものと考えられる。また高い溶質原子濃度によるトラップ効果を調べるために用いたPd-39.9at%AgおよびPd-49.9at%Ag合金³⁶⁾中のトラップ密度は相対的に大きく、結合エネルギーも冷間加工したPd³⁹⁾、Ni⁴⁴⁾、および軟鋼⁶⁾のそれらに比して高い。

1. 冷間加工したPd³⁹⁾、Ni⁴⁴⁾、および軟鋼^{6),10)}の場合の D_a vs. T^{-1} .

前述の仮定、 $E_k = E_i$ とおくことによって $(D_k^* + D_p^*)/D_i^*$ 値は $f_{t,x}$ 値および D_a^*/D_i^* 値に依存するが、冷延Pd³⁹⁾の場合は $D_a^*/D_i^* = 2 \times 10^{-2}$ で、約 $(D_k^* + D_p^*)/D_i^* < 5$ であれば $f_{t,x}$ 値によらず、適合性に大きな変化は生じない。Fig. 2には、 $(D_k^* + D_p^*)/D_i^* = 1 \times 10^{-3}$ 、 $D_a^*/D_i^* = 1 \times 10^{-2}$ とした場合の $f_{t,x}$ 値の変化による適合性を示しており、

Table 1 Trap density f_t and trap interaction energy $\Delta\bar{G}_H^t$ of various specimens estimated by eq. (14).

Temperature range = 279 to 335 K.

* Temperature range = 293 to 343 K.

Specimens	f_t	$\Delta\bar{G}_H^t, \text{eV} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
cold rolled Pd	2.9×10^{-2}	-8.4
cold rolled Ni	3.1×10^{-5}	-30.2
19.4% pre-strained iron*	5.4×10^{-12}	-82.9
Pd-39.9 at% Ag	6.5×10^{-1}	-6.6
Pd-49.9 at% Ag	9.9×10^{-1}	4.9

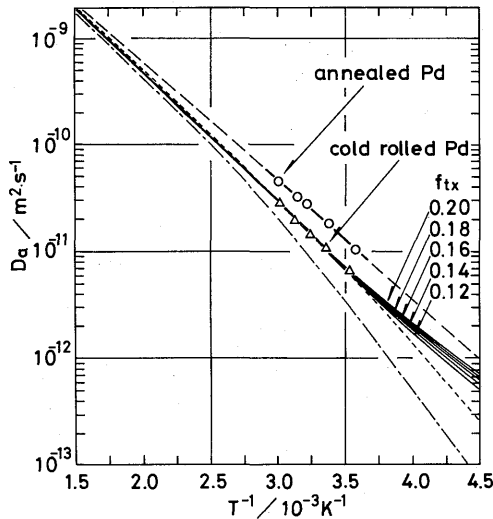


Fig. 2 Temperature dependence of apparent diffusivity in cold rolled Pd³⁹⁾. The present model of eq.(11) was fitted to the experiment as a function of f_{tx} values. $(D_k^* + D_p^*)/D_i^* = 1 \times 10^{-3}$, $D_a^*/D_i^* = 1 \times 10^{-2}$.
 ----: Oriani's model, - · - · - : McLellan's model.

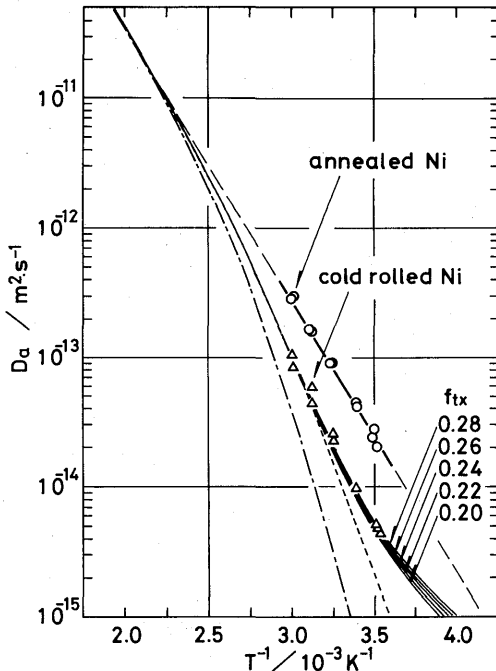


Fig. 3 Temperature dependence of apparent diffusivity in cold rolled Ni⁴⁰⁾. The present model of eq.(11) was fitted to the experiment as a function of f_{tx} values. $(D_k^* + D_p^*)/D_i^* = 1 \times 10^3$, $D_a^*/D_i^* = 1 \times 10^{-4}$.
 ----: Oriani's model, - · - · - : McLellan's model.

$f_{tx} = (1.2 \sim 2.0) \times 10^{-1}$ の範囲で実測値によく適合する。ここで実測の冷延 Pd³⁹⁾ 中の水素の拡散係数 D_a および溶解量 $[C_T]$ の温度依存式は温度 279~335K で、それぞれ $D_a = 8.07 \times 10^{-8} \exp[-22180(J \cdot \text{mol}^{-1})/RT](\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$, $[C_T] = 1.85 \times 10^{-1} \exp[20880(J \cdot \text{mol}^{-1})/RT](\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$ であり、また正常格子中の拡散係数 D_i および溶解量 $[C_i]$ と見なす焼純 Pd³⁹⁾ 中のそれらは $D_i = 1.05 \times 10^{-7} \exp[-21420(J \cdot \text{mol}^{-1})/RT](\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$, $[C_i] = 4.53 \times 10^{-1} \exp[17070(J \cdot \text{mol}^{-1})/RT](\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$ であった。本理論式(11)と従来の理論式^{5), 27)}との最も違う点は、低温度になると D_a 値が下向きに凸面を示すことである。Park³⁷⁾ が指摘しているように、温度の低下とともに見掛けの拡散速度 D_a 値と正常格子内の D_i 値との差が小さくなり、遂にある臨界温度に達すると $D_a = D_i$ となる。この臨界温度は“トラップ”効果を示す格子欠陥が逆に促進作用をする温度を意味しており、極めて低温度では水素は転位パイプおよび結晶粒界などを通る方が容易であることを示唆している。

Fig. 3 には冷延 Ni⁴⁰⁾ の実測値と式(11)による計算値

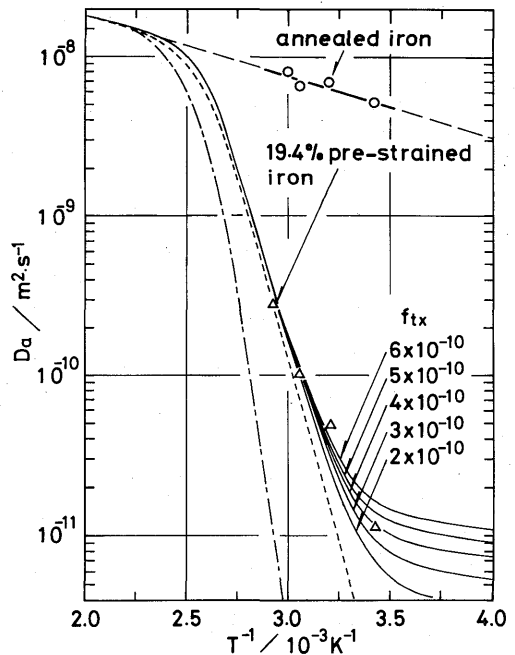


Fig. 4 Temperature dependence of apparent diffusivity in 19.4% pre-strained iron⁶⁾. The present model of eq.(11) was fitted to the experiment as a function of f_{tx} values. $(D_k^* + D_p^*)/D_i^* = 1 \times 10^{11}$, $D_a^*/D_i^* = 1 \times 10^6$.
 ----: Oriani's model, - · - · - : McLellan's model.

との対比を示す。ここで用いた実測データを以下に示す。冷延Ni⁴⁴中の D_a 値および $[C_T]$ 値： $D_a=3.03 \times 10^{-6} \exp[-47990(J \cdot \text{mol}^{-1})/RT](\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$, $[C_T]=4.85 \times 10 \exp[10880(J \cdot \text{mol}^{-1})/RT](\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$, 焼純したNi⁴⁴中の D_i 値および $[C_i]$ 値： $D_i=7.05 \times 10^{-7} \exp[-40880(J \cdot \text{mol}^{-1})/RT](\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$, $[C_i]=1.36 \times 10^5 \exp[-13720(J \cdot \text{mol}^{-1})/RT](\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$ である。 $(D_k^*+D_p^*)/D_i^*=1 \times 10^3$, $D_a^*/D_i^*=1 \times 10^{-4}$ で, $f_{ix}=(2.0 \sim 2.8) \times 10^{-1}$ の場合, よく実測値に適合する。

19.4%引張り予歪を与えた軟鋼⁶⁾中の拡散係数の実測値と計算値との対比をFig. 4に示す。ここで用いた実測データを以下に示す。19.4%引張り予歪を与えた試片⁶⁾： $D_a=6.57 \times 10^{-2} \exp[-54680(J \cdot \text{mol}^{-1})/RT](\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$, $[C_T]=7.58 \times 10^{-10} \exp[65690(J \cdot \text{mol}^{-1})/RT](\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$, 焼鈍試片⁶⁾： $D_i=1.07 \times 10^{-7} \exp[-7320(J \cdot \text{mol}^{-1})/RT](\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$, $[C_i]=1.59 \times 10^2 \exp[-17530(J \cdot \text{mol}^{-1})/RT](\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$ である。この場合はTable 1に示したように, $\Delta \bar{G}_H^*$ 値および f_{ix} 値が非常に小さいために $(D_k^*+D_p^*)/D_i^* < 1 \times 10^{12}$ でないといふ適合性が良好

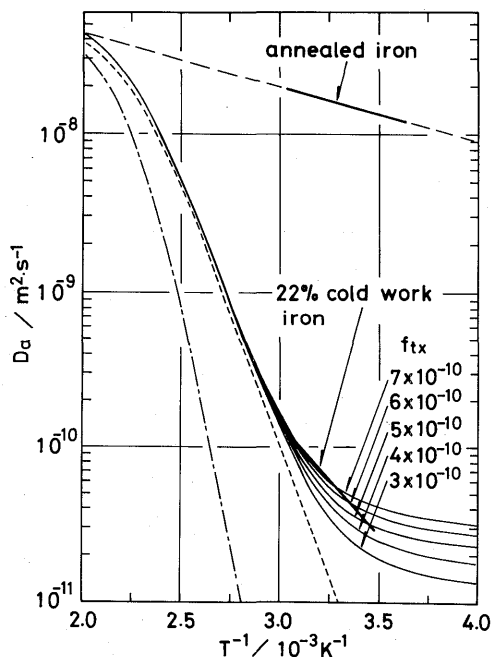


Fig. 5 Temperature dependence of apparent diffusivity in 22% cold work iron determined by Kumnick-Johnson¹⁰⁾. The present model of eq.(11) was fitted to the experiment as a function of f_{ix} values. $(D_k^*+D_p^*)/D_i^*=1 \times 10^3$, $D_a^*/D_i^*=1 \times 10^5$.
-----: Oriani's model, -·-·-·: McLellan's model.

でないことがわかった。Fig. 5にはKumnick-Johnson¹⁰⁾が22%変形した純鉄について報告しているデータ, $f_i=1.2 \times 10^{-7}$ ($N_T=6 \times 10^{10} \text{m}^{-3}$) および $\Delta \bar{G}_H^*=-54.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ を用いて計算した結果を示している。 $(D_k^*+D_p^*)/D_i^*=1 \times 10^6$, $D_a^*/D_i^*=1 \times 10^6$ および $f_{ix}=(5 \sim 7) \times 10^{-10}$ の時, 実測値との適合性が比較的良好であった。

ここで, IIで述べたようにトラップの形状を半径 r ,長さ z の円柱状($z \gg r$)のものとして仮定し, 式(16)でトラップの“巾”を算出すると, 冷延Pd³⁹⁾およびNi⁴⁴⁾では共に約 $2r=0.32 \text{nm}$ であり, 19.4%引張り予歪を与えた軟鋼⁶⁾および22%変形した純鉄¹⁰⁾については $2r=0.14 \text{nm}$ であった。それゆえ, いずれの試片もトラップの“巾”は非常に小さく, 平均的には単位ジャンプ距離に相当しているものと考えられる。

2. Pd-39.9 at% Ag合金およびPd-49.9 at% Ag合金の場合³⁶⁾の D_a vs. T^{-1}

溶質原子によるトラップ効果の例として焼鈍したPd-39.9 at% Ag合金³⁶⁾およびPd-49.9 at% Ag³⁶⁾の実測値と計算値との適合性をそれぞれFig. 6および7に示す。なおこの場合, 前述のように $f_i=f_{ix}$ と仮定し, E_a 値を未知変数として計算した。用いた実測データはPd-39.9 at% Ag合金³⁶⁾: $D_a=3.28 \times 10^{-9} \exp[-21130$

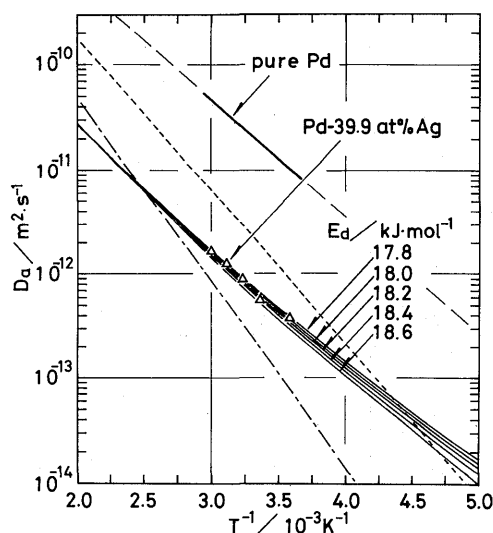


Fig. 6 Temperature dependence of apparent diffusivity in Pd-39.9 at% Ag alloy³⁶⁾. The present model of eq.(11) was fitted to the experiment as a function of E_a values. $(D_k^*+D_p^*)/D_i^*=1 \times 10^{-3}$, $D_a^*/D_i^*=1 \times 10^{-2}$.
-----: Oriani's model, -·-·-·: McLellan's model.

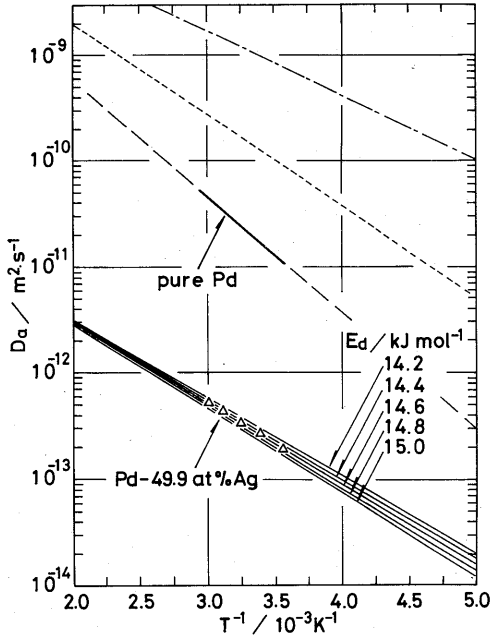


Fig. 7 Temperature dependence of apparent diffusivity in Pd-49.9 at% Ag alloy³⁶⁾. The present model of eq.(11) was fitted to the experiment as a function of E_a values. $(D_k + D_p)/D_i = 1 \times 10^{-3}$, $D_a/D_i = 1 \times 10^{-3}$. ----: Oriani's model, - · - · - : McLellan's model.

$(J \cdot \text{mol}^{-1})/RT)(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$, $[C_T] = 1.02 \exp [23410(J \cdot \text{mol}^{-1})/RT](\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$, Pd-49.9 at% Ag 合金³⁶⁾: $D_a = 1.11 \times 10^{-10} \exp [-14850(J \cdot \text{mol}^{-1})/RT](\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$, $[C_T] = 2.32 \times 10^2 \exp [12160(J \cdot \text{mol}^{-1})/RT](\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$ であり, また D_i 値, $[C_i]$ 値は上述の焼鈍した純Pdのそれ³⁹⁾と同一である。

Pd-39.9 at% Ag 合金の場合は $(D_k + D_p)/D_i = 1 \times 10^{-3}$, $D_a/D_i = 1 \times 10^{-2}$ で, $E_a = 18 \sim 19 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ の範囲で実測値と適合する。Pd-49.9 at% Ag 合金の場合は $(D_k + D_p)/D_i = 1 \times 10^{-3}$, $D_a/D_i = 1 \times 10^{-3}$ で, $E_a = 14 \sim 15 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ の範囲で実測値と適合する。特にこの場合, 本理論式は Oriani⁵⁾ および McLellan²⁷⁾ の理論式に比して実測値との適合性が良好である。ここで, トラップの形状を半径 r の球状のものと仮定し, 前述と同様にその“巾”を算出すると, 39.9 at% Ag 合金では約 $2r = 1.2 \text{nm}$, 49.9 at% Ag 合金では約 $2r = 42.2 \text{nm}$ となる。それゆえ, 前者のトラップサイトの“巾”は約 4 単位ジャンプ距離, 後者のそれは約 150 単位ジャンプ距離に相当していることがわかる。

III. 結 言

一般的な“2位置エネルギー”トラップ場中の見掛けの拡散係数の温度依存式の定式化を各サイトにおける低い水素占有確率の仮定のもとに行った。

従来のモデルと異なり, 本モデルの特徴は次のように要約できる。(i)トラップは固有のトラップ密度および深さを有していることはもちろん, その“巾”が考慮されている。(ii)トラップは固有のトラップ速度および解放速度を有している。(iii)トラップ・サイト内にも水素の濃度勾配による流束が存在し, それらが全流束に影響している。ここで, トラップ・サイトが既に水素によって飽和しており, 拡散流束に影響を及ぼさないと仮定すると, 本研究で導出した拡散方程式は McNabb-Foster⁴⁾ のそれと同一となり, 見掛けの拡散係数の表現式は Oriani⁵⁾ のそれと一致する。

次にこの“2位置エネルギー”モデルの実測データへの適用性を検討するため以下の仮定を行った。(i)全ての試片について活性化エネルギー E_i と E_k とは等しい, つまり $E_k = E_i$ と仮定した。(ii)冷間加工したPd, Ni および軟鋼の場合は転位拡散を想定し, 便宜上 $E_a = 1/2 E_i$ とした。(iii)Pd-Ag 合金の場合は $f_{ix} = f_i$ と仮定した。なお, いずれもトラップ密度 f_i 値とトラップ結合エネルギー ΔG_{ix} 値の評価は, 実測の水素の溶解, 吸蔵量のデータを用いて式(12)によって行った。いずれの試片の場合も本トラップ理論式は Oriani⁵⁾ の理論式および McLellan²⁷⁾ のそれに比して実測データとの適合性が良好であった。

参考文献

- 1) L. S. Darken and R. P. Smith; Corrosion, 5 (1949), 1
- 2) M. L. Hill and E. W. Johnson; Trans. metall. Soc. AIME., 215 (1959), 717
- 3) J. G. Harhai, T. S. Viswanathan and H. M. Davis; Trans. ASM. Quart., 58 (1965), 210
- 4) A. McNabb and P. K. Foster; Trans. metall. Soc. AIME., 227 (1963), 618
- 5) R. A. Oriani; Acta Met., 18 (1970), 147
- 6) Y. Sakamoto and J. Eguchi; "Proc. Japan Congress on Materials Research", 19 (1976), 91
- 7) G. M. Pressouyre and I. M. Bernstein; Acta Met., 27 (1979), 89
- 8) G. M. Pressouyre; Acta Met., 28 (1980), 895
- 9) G. M. Pressouyre and I. M. Bernstein; Met. Trans., 12A (1981), 835

- 10) A. J. Kunnick and H. H. Johnson ; *Acta Met.*, 28 (1980), 33
- 11) G. M. Pressouyre ; *Met. Trans.*, 10A (1979), 1571
- 12) J. P. Hirth and B. Carnahan ; *Acta Met.*, 26 (1978), 1975
- 13) B. Chew ; *Met. Sci. Journal*, 5 (1971), 195
- 14) H. G. Ellerbrock, G. Vibrans and H. P. Stüwe ; *Acta Met.*, 20 (1972), 53
- 15) D. M. Allen-Booth and J. Hewitt ; *Acta Met.*, 22 (1974), 171
- 16) M. Koiwa ; *Acta Met.*, 22 (1974), 1259
- 17) J. Y. Choi ; *Met. Trans.*, 1 (1970), 911
- 18) 浅野 滋, 原 和久, 中井揚一, 大谷南海男 ; 日本金属学会誌, 38 (1974), 626
- 19) 浅野 滋 ; “水素による遅れ破壊の機構”, 鉄鋼基礎共同研究会 (1975), 65
- 20) 羽木秀樹, 林 安徳, 大谷南海男 ; 日本金属学会誌, 42 (1978), 801
- 21) 羽木秀樹, 林 安徳, 大谷南海男 ; 日本金属学会誌, 45 (1981), 276
- 22) 坂本芳一, 三浦 晃 ; 日本金属学会誌, 42 (1978), 331
- 23) 坂本芳一, 田原成年, 高尾慶蔵 ; 長崎大学工学部研究報告, No. 19 (1982), 101
- 24) E. M. Riecke ; “Proc. of 3 rd Int. Congr. on Hydrogen and Materials”, No.E7 (1982), Paris
- 25) R. R. de Avillez, R. J. Lauf and C. J. Altstetter ; *Scripta Met.*, 15 (1981), 909
- 26) R. B. McLellan ; *Acta Met.*, 27 (1979), 1655
- 27) R. B. McLellan ; *Scripta Met.*, 15 (1981), 1251
- 28) M. Yoshihara and R. B. McLellan ; *Acta Met.*, 30 (1982), 1605
- 29) G. R. Caskey, Jr and W. L. Pillinger ; *Met. Trans.*, 6A (1975), 467
- 30) M. Iino ; *Acta Met.*, 30 (1982), 367
- 31) M. Iino ; *Acta Met.*, 30 (1982), 377
- 32) R. Kirchheim ; “Proc. 3rd Int. Congress on Hydrogen and Materials”, No.E3 (1982), Paris
- 33) R. Kirchheim, F. Sommer and G. Schluckebier ; *Acta Met.*, 30 (1982), 1059
- 34) R. Kirchheim ; *Acta Met.*, 30 (1982), 1069
- 35) E. W. Hart ; *Acta Met.*, 5 (1957), 597
- 36) Y. Sakamoto, S. Hirata and H. Nishikawa ; *J. Less-Common Met.*, 88 (1982), 387
- 37) C. N. Park, G. W. Hong and J. Y. Lee ; “Proc. of 3rd Int. Congr. on Hydrogen and Materials”, No.E9 (1982), Paris
- 38) Y. Sakamoto ; *Trans. JIM.*, 25 (1984), 244
- 39) 坂本芳一, 田原成年 ; 日本金属学会誌, 45 (1981) 1048
- 40) R. B. McLellan and R. Kirchheim ; *J. Phys. Chem. Solids*, 41 (1980), 1241
- 41) R. Kirchheim and R. B. McLellan ; *Acta Met.*, 28 (1980), 1549
- 42) M. Yoshihara and R. B. McLellan ; *Acta Met.*, 30 (1982), 251
- 43) 坂本芳一, 金子英利, 塚原利幸 ; 日本金属学会講演概要集 (1982, 春期, 第90回) P159
- 44) Y. Sakamoto, Y. Matsuo and T. Sakaki ; “Proc. 2nd JIM Int. Symp. on Hydrogen in Metals”, Supplement to *Trans. JIM.*, 21 (1980), 129
- 45) W. M. Robertson ; *Met. Trans.*, 10A (1979), 489
- 46) R. Gibala ; *Trans. Met. Soc. AIME.*, 239 (1967), 1574
- 47) A. P. Miodownik and B. S. Achar ; “Proc. of Int. Cnof. on L’Hydrogene dans les Metaux”, (1972), Paris

