

UDC 669.14.018.85 : 620.193.55 : 546.11 : 539.217

論 文

Fe, Ni および耐熱合金の高温における水素透過*

増井 寛二**・吉田平太郎***・渡辺 亮治***

Hydrogen Permeation through Iron, Nickel, and Heat Resisting Alloys at Elevated Temperatures

Kanji MASUI, Heitaro YOSHIDA, and Ryoji WATANABE

Synopsis:

Hydrogen permeabilities of several metals and alloys were measured over the temperature range of 200–1 000°C and some factors affecting the hydrogen permeability were discussed. Materials studied were iron, nickel, 80Ni–20Cr alloy, 50Fe–30Ni–20Cr alloy, HK 40, Incoloy 800, Hastelloy X, and Inconel 600. The hydrogen permeability of nickel was proportional to the square root of the pressure and inversely proportional to the membrane thickness. The activation energy and pre-exponential factor for the hydrogen permeation through these metals and alloys were derived from the temperature coefficient. The hydrogen permeability of nickel was larger than that of iron (γ), and the permeabilities of the heat resisting alloys were between those of nickel and iron (γ). There was a close correlation between the hydrogen permeability and nickel content in the alloys, that is, the permeability increased with the increase of the nickel content in the alloys. The formation of the oxide film on the alloy surface in wet hydrogen resulted in a remarkable reduction of the hydrogen permeability at elevated temperatures.

1. 結 言

現在わが国で開発が進められている高温ガス炉 (Very High Temperature Reactor, VHTR) に使用される熱交換器用耐熱金属材料は、高温のヘリウム、還元ガスなどの雰囲気中で優れた耐熱性を有するとともに、水素の透過ができるだけ少ないことが望まれている。比較的低温度における金属の水素透過現象に関する研究は、従来より数多くなされているが¹⁾、高温での耐熱金属材料の水素透過に関する報告は少なく、Hastelloy N²⁾³⁾、Hastelloy B⁴⁾、Inconel 600⁵⁾⁶⁾、Incoloy 817⁷⁾、Haynes 25⁸⁾、などについて若干の研究があるのみで、金属材料の冶金学的因子が水素透過におよぼす影響について系統的に調べた報告はみあたらない。

今回我々は、1 atm, 1 000°C 以下の条件で金属の水素透過を測定しうる装置を試作し、それを用いて Ni, Fe および Ni–Cr(–Fe) 合金の水素透過におよぼす水素圧力、試料膜厚および温度の影響を調べ、得られた結果と従来のデータを比較検討した。そのようにして、試作した装置ならびに実験方法の信頼性を確認した後、

VHTR の熱交換器用耐熱金属材料として当初候補に挙げられた HK 40, Incoloy 800, Hastelloy X および Inconel 600 の 800–1 000°C における水素透過を測定して Fe, Ni, 80Ni–20Cr 合金および 50Fe–30Ni–20Cr 合金のそれと種々比較検討した。さらにこれら実用耐熱合金の水素透過におよぼす水蒸気添加の影響を調べた。

2. 実 験

2.1 試 料

実用四合金は市販材を用いた。HK 40 は鋳造のまま、また他の三合金は鍛造材を 1 050°C 1 h 溶体化処理、水焼入れを行なった。Fe, Ni, 80Ni–20Cr 合金および 50Fe–30Ni–20Cr 合金は、高純度低コバルト電解ニッケル (99.98%)、高純度電解鉄 (99.95%)、電解クロム (99.5%) を重量が 2 kg になるように所定の配合比に混合し、マグネシアコートアルミナルツボ中で高周波真空炉を用いて溶解した。この鑄塊を熱間鍛造して直径 30 mm の棒状にした後、Fig. 1 に示す形状に加工した。そして、その両端に 18–8 ステンレス鋼製ホルダーを電子ビーム溶接して試料とした。試料の膜厚は、膜厚効果の

* 昭和 47 年 10 月本会講演会にて発表 Trans. ISIJ, 14 (1974), p. 306–308 に一部発表 昭和 52 年 8 月 11 日受付 (Received Aug. 11, 1977)

** 金属材料技術研究所 (現：名古屋工業大学材料開発研究施設) (National Research Institute for Metals, Now Material Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho Showa-ku Nagoya 466)

*** 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals)

Table 1. Chemical composition of metals and alloys (wt%).

Metals and alloys	Ni	Cr	Fe	Si	Mn	C	Other elements
Fe	—	—	bal.	tr.	0.003	0.005	
Ni	bal.	—	tr.	tr.	—	0.002	
80Ni 20Cr	bal.	19.52	0.05	—	—	0.006	
50Fe 30Ni 20Cr	bal.	20.01	48.77	—	—	0.01	
HK 40	22.0	23.0	bal.	0.67	0.53	0.40	
Incoloy 800	31.59	20.72	bal.	0.48	0.93	0.04	Ti : 0.35 Al : 0.45
Hastelloy X	47.97	21.22	bal.	0.50	0.60	0.09	Mo : 8.82 Co : 1.27 W : 0.59
Inconel 600	73.25	15.91	bal.	0.41	0.34	0.05	

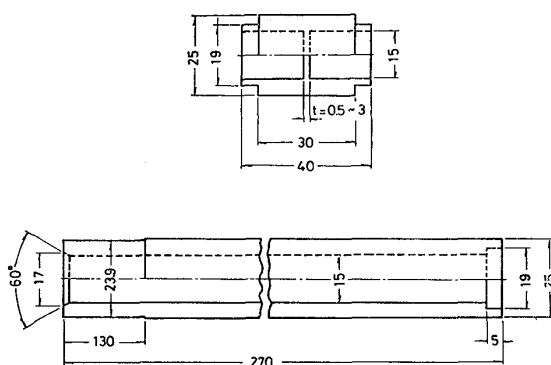


Fig. 1. Specimen and specimen holder.

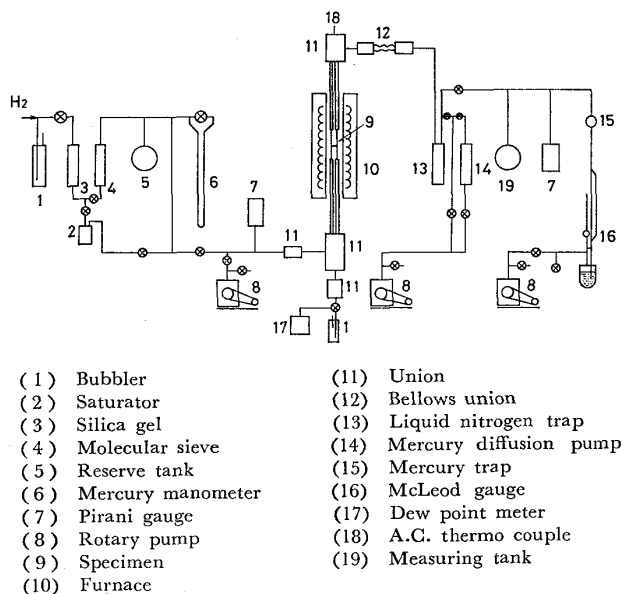


Fig. 2. Measuring device for hydrogen permeation.

測定試料以外は 2 mm に統一した。試料はすべて 1000 °C 5 h 10⁻⁵ mmHg 以上の真空中で充分焼鈍，脱ガスを行なった。Table 1 に試料の化学分析結果をまとめて示す。

2.2 実験装置

装置の概略を Fig. 2 に示す。装置は水素精製系，加湿系，試料加熱系，水素圧力測定系および真空排気系から構成されている。水素精製系の構成にあたっては，水素中に含まれる微量の水蒸気の除去に十分な配慮をし

た。これはクロムを含んだ合金では，水素中の微量水蒸気により合金表面にクロムの選択酸化皮膜を形成し，そのため合金の水素透過に大きな影響をおよぼすからである。本装置では，シリカゲル，パラジウム黒触媒，モレキュラーシーブ 5A，11X を用いて水素を精製した後，さらに Zr スポンジゲッターにより微量の O₂，H₂O，N₂ などを取り除いて，長時間安定した測定を可能にした。

試料の水素透過度は，所定の温度に保った試料の片側に 1 気圧の水素を導入し，透過する水素を一定体積の真空容器に捕集して，その容器の圧力上昇をマクLeod ゲージで測定することにより求めた。本実験では，水素透過度は厚さ 1 mm，面積 1 cm² の試料を 1 h に透過する水素の量とし，標準状態 (0°C，1 気圧) での体積 (cm³) であらわした。試料の温度測定は，アルメル・クロメル熱電対を直接試料に接触させて行ない，その温度を 1000°C で ±1°C 以下に制御した。

3. 実験結果および考察

金属壁を通しての水素の透過は，次のような過程を経て起こる⁹⁾。

- 金属表面への水素分子の物理吸着
- 水素分子の解離と化学吸着
- 金属中の水素原子の拡散
- 金属表面での水素原子の結合
- 金属表面からの水素分子の脱離

高温において水素が透過する場合には，その金属表面が清浄であれば，一般に c) の水素の拡散過程が水素透過の律速過程になる。この時金属を透過する水素の量 J はフィックの第一法則により (1) 式で示される。

$$J = -D \cdot dC/dX \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで D は金属中の水素の拡散係数， dC/dX は膜の表面に垂直な方向における水素の濃度勾配である。定常状態 (時間 $t \rightarrow \infty$) での水素透過においては，その透過量は次のように単純化される。

$$J = -D \cdot (C_2 - C_1) / d \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで C_1 , C_2 はそれぞれ水素の侵入側と放出側の金属表面における水素濃度, d は金属の膜厚を示す. 水素の濃度 C と水素の溶解度 S の関係は, 水素が 2 原子分子であるので, ジーベルトの法則を満足する.

$$C = S\sqrt{P} \dots\dots\dots (3)$$

ここで P は水素の圧力である. 従つて (2), (3) 式より $J = -D \cdot S(\sqrt{P_2} - \sqrt{P_1})/d$ となる. 本実験では, 水素放出側の水素圧力 P_2 は水素侵入側の水素圧力 P_1 にくらべ十分に小さいので, 次の (4) 式が成立する.

$$J = D \cdot S \cdot \sqrt{P_1}/d \dots\dots\dots (4)$$

従つて水素圧力 1 気圧において, 1 mm の膜厚の金属を透過する水素の透過度 P は (5) 式で示される.

$$P = D \cdot S \dots\dots\dots (5)$$

さらに金属への水素の溶解, 拡散は熱活性化過程であり (6), (7) 式が成立する.

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \dots\dots\dots (6)$$

$$S = S_0 \exp(-E_S/RT) \dots\dots\dots (7)$$

ここで E_D , E_S はそれぞれ水素の拡散および溶解の活性化エネルギー, また D_0 , S_0 は前指数項である. (5), (6), (7) 式より最終的に (8) 式が得られる.

$$P = D \cdot S = D_0 \cdot S_0 \exp\{-(E_D + E_S)/RT\} \\ = P_0 \exp(-E_P/RT) \dots\dots\dots (8)$$

(8) 式で E_P は水素透過の見かけの活性化エネルギー, また P_0 は前指数項である.

3.1 Ni の水素透過におよぼす水素圧力および試料膜厚の効果

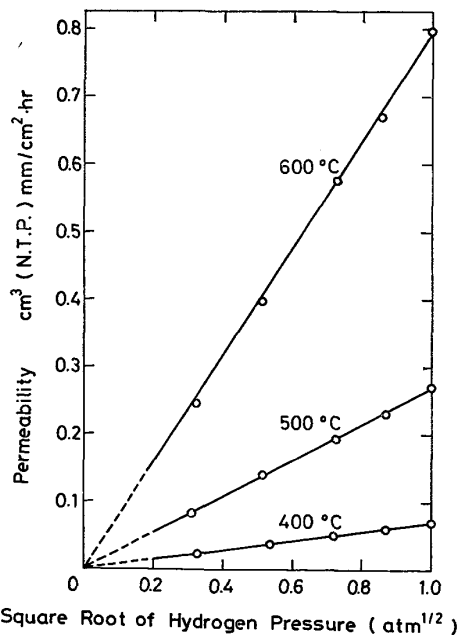


Fig. 3. Hydrogen permeability of nickel as a function of the square root of hydrogen pressure.

Fig. 3 に, 水素圧力を 70~760 mmHg の範囲で変えた時の, 水素透過度と圧力の関係を示す. 各温度で, Ni の水素透過度は水素圧力の平方根に比例して直線的に増加し, かつ延長線が原点を通ることから, (3) 式のジーベルトの法則を満足することがわかる.

Fig. 4 は, Ni の膜厚を 1~3 mm の範囲で変えた時の, 水素透過度と膜厚の関係を示す. 各温度で, 透過度は膜厚の逆数に比例し, かつ原点を通ることから (4) 式

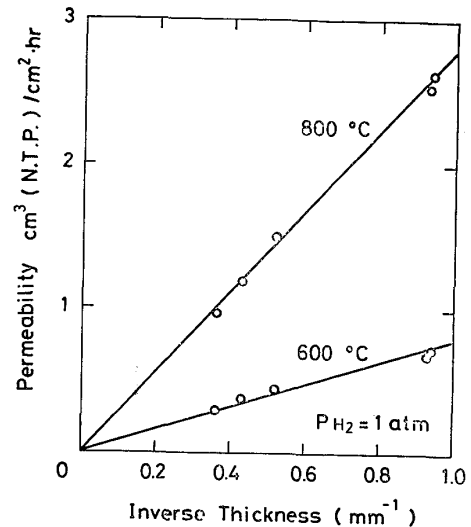


Fig. 4. Hydrogen permeability of nickel as a function of inverse thickness of membrane.

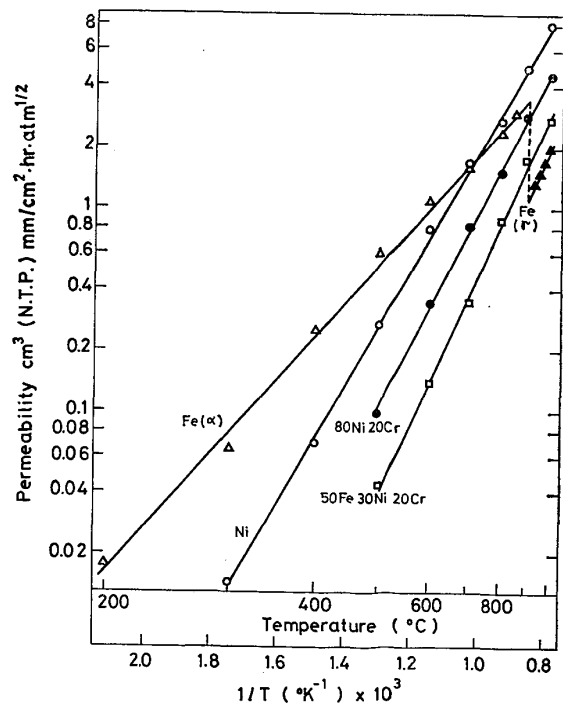


Fig. 5. Hydrogen permeability vs. reciprocal temperature on nickel, iron and Ni-Cr(-Fe) alloys.

Table 2. Experimental values of activation energy (E_p) and pre-exponential factor (P_0) for the hydrogen permeation through various metals and alloys.

Metals and alloys	$P = P_0 \exp(-E_p/RT)$		Temperature range ($^{\circ}\text{C}$)
	P_0 [$\text{cm}^3(\text{NTP}) \text{ mm} / \text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}^{1/2}$]	E_p (cal/mol)	
Ni	$1\,340^{+610}_{-500}$	$13\,000 \pm 500$	300~1 000
Fe(α)	113^{+30}_{-24}	$8\,190 \pm 340$	200~850
Fe(γ)	$1\,630^{+670}_{-520}$	$16\,900 \pm 4\,800$	930~1 000
80Ni 20Cr	$1\,900^{+470}_{-410}$	$15\,400 \pm 300$	500~1 000
50Fe 30Ni 20Cr	$2\,170^{+380}_{-330}$	$16\,600 \pm 400$	500~1 000
HK 40	2 230	16 800	800~1 000
Incoloy 800	2 440	16 500	800~1 000
Hastelloy X	2 290	16 000	800~1 000
Inconel 600	2 540	15 800	800~1 000

を満足している。以上水素圧力および膜厚と水素透過度の関係から、定常状態における Ni の水素透過はフィックの第一法則が成立し、水素の拡散が律速過程となることがわかる。

3.2 Fe, Ni および Ni-Cr(-Fe) 合金の水素透過におよぼす温度の影響

Fig. 5 に、Fe, Ni, 80Ni-20Cr および 50Fe-30Ni-20Cr 合金の水素透過度の対数と、絶対温度の逆数の関係をまとめて示す。各金属についてそれぞれ直線となり、(8)式のアレニウスの関係を満足する。各金属ごとに得られたデータを最小二乗法で整理し、同時にその誤差範囲を示したもの (Student の t 分布から求めた 90%信頼区間¹¹⁾) を Table 2 にまとめて示す。これらの結果を従来の報告値と比較してみる。まず Ni の値は、W. M. ROBERTSON³⁾が純 Ni の水素透過度に関する 21 の報告をもとに求めた最適値 (best fit value) $P = (868 \pm 36) \exp \{-13\,040 \pm 50/RT\}$ にくらべやや大きい P_0 の値となつたが、活性化エネルギー E_p はきわめてよく一致している。純 Fe [フェライト(α)] の値は O. D. GONZALEZ¹²⁾が純 Fe(α) の水素透過度に関する 13 の報告をもとに求めた最適値 $P = (104 \pm 18) \exp \{8\,400 \pm 400/ET\}$ と良く一致した結果が得られた。純 Fe [オーステナイト(γ)] の値は、H. SCHENCK¹³⁾らの結果 $P = 914 \exp (-16\,170/RT)$ よりやや大きい P_0 の値となつた。

Fig. 5 および Table 2 の結果から、同じ金属でもその結晶構造の相違により水素透過の温度依存性が異なることや、同じ結晶構造の金属でもその合金組成によつて水素透過度が異なることがわかる。例えば、純 Fe の水素透過度は、910 $^{\circ}\text{C}$ の $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態の時にほぼ 2/5 に減

少する。W. GELLER ら¹⁴⁾の報告によれば、Fe の水素溶解度は $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態にともない 1.6 倍増加する。このことは、水素透過度に対する溶解度と拡散係数の関係、 $P = D \cdot S$ より、純 Fe の水素の拡散係数は、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態に際し約 1/4 に減少することを示している。事実、H. SCHENCK ら¹³⁾の報告では、Fe(α) と Fe(γ) の 910 $^{\circ}\text{C}$ における水素の拡散係数はそれぞれ $3.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ と $6.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ であり、その比は 1:5 となつて、計算値とほぼ一致している。また、同じ fcc 構造の Ni と Fe(γ) では、Ni の水素透過度が Fe(γ) のそれにくらべ著しく大きい。また 80Ni-20Cr 合金 (γ) や 50Fe-30Ni-20Cr 合金 (γ) の水素透過度を純 Ni のそれと比

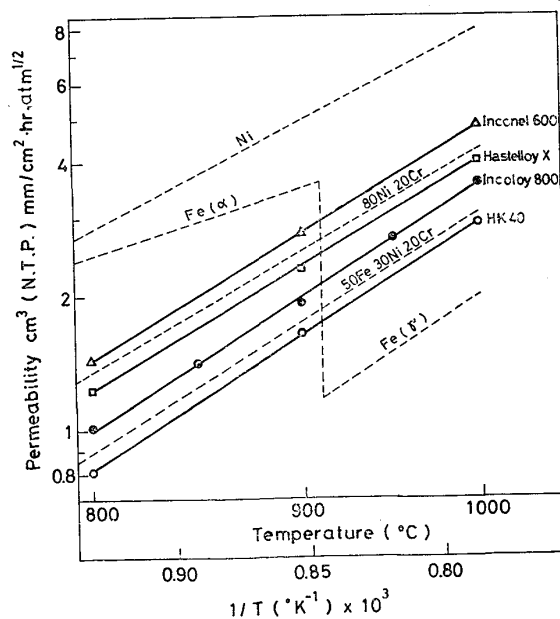


Fig. 6. Hydrogen permeability vs. reciprocal temperature on heat resisting alloys.

較すると, Ni に Cr や Fe を合金化することにより, その水素透過度が減少することがわかる.

3.3 耐熱合金の水素透過

Fig. 6 に, 800~1000°C の温度範囲における HK40, Incoloy 800, Hastelloy X および Inconel 600 の水素透過度と温度の関係を示す. これらの耐熱合金の水素透過度は, 破線で示した Ni と Fe(γ) の中間の値となることがわかる. また Incoloy 800 と, それに合金組成が似ている 50Fe-30Ni-20Cr 合金では, その水素透過度はほぼ一致しており, Incoloy 800 に含まれる微量の Si, Mn, Al, Ti などは水素透過に大きく影響しないものと考えられる. 各合金における水素透過の見かけの活性化エネルギー E_p と前指数項 P_0 を Table 2 にまとめて示す. 活性化エネルギーは, Fe 含有量が多いほど大きくなる傾向が認められる.

3.4 耐熱合金の水素透過におよぼす水蒸気の影響

Fig. 7 に, 800°C と 1000°C で露点+6°C (9400ppm $\cdot$ H₂O) の湿水素雰囲気における, 各合金の水素透過度の時間変化を示す. 精製水素中 (露点-50°C 以下, 40ppm $\cdot$ H₂O 以下) では, これら4合金の水素透過度はほとんど変化しないが, 水素に水蒸気を添加すると短時間に著しい水素透過度の減少が起こる. これら水素透過度の減少した試料の表面を, 反射電子線回折およびX線回折で調べると, 試料表面に酸化物が形成されていることがわかった. Photo. 1 は, 800°C 10h 湿水素中で水素透過試験を行なった Inconel 600 の表面の, 反射電子線回折 (加速電圧 35kV) の結果であり, 強いスピネル型結晶と弱いコランダム型結晶の回折線が認められる. 他の3合金もほぼ同様の結果が得られた. このスピネルは合金の最外層に形成された MnCr₂O₄ スピネルであり, コ

ランダムはそのスピネルの下層に形成された Cr₂O₃ である¹⁵⁾. なお, 水素透過側 (真空側) の反射電子線回折では, このような酸化物は認められなかった. Fig. 8 は 1000°C 4~8h 湿水素中で水素透過試験を行なった合金の, X線回折 (Cu-K α , 35kV, 12mA, Ni フィルター) の結果である. 各合金ともに MnCr₂O₄ スピネル, Cr₂O₃ および金属相 (γ) の回折線が認められ, 合金表面に酸化物皮膜が形成されていることを示している. したがって, Fig. 7 に示す合金の水素透過度の減少は, 湿

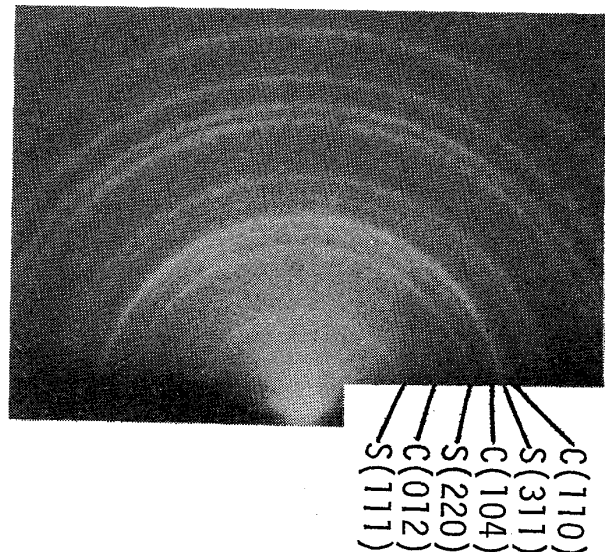


Photo. 1. Electron diffraction pattern of the oxide film formed on Inconel 600 after oxidation at 800°C for 10h in wet hydrogen (D.P.+6°C).
[C : Cr₂O₃ S : spinel (MnCr₂O₄)]

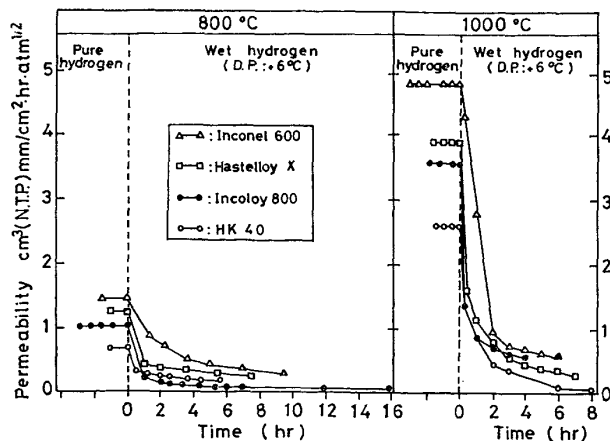


Fig. 7. Change in hydrogen permeability of alloys with elapsed time.

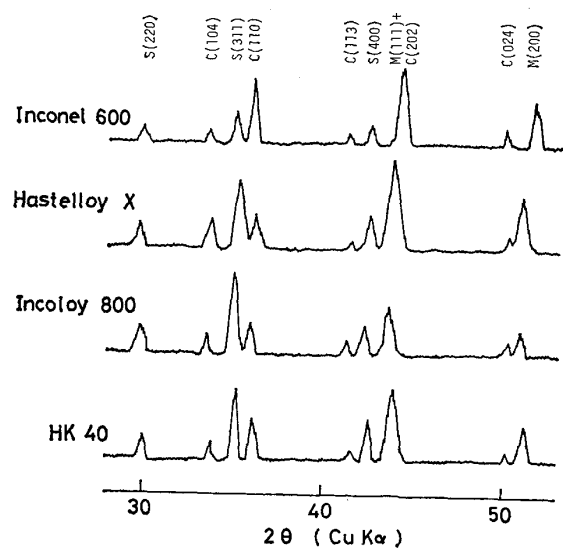


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of various alloys oxidized in wet hydrogen at 1000°C for several hours.
[C : Cr₂O₃ S : spinel (MnCr₂O₄) M : metal (γ)]

水素雰囲気における合金表面の酸化皮膜の形成と密接に関係しているものと思われる。酸化物の水素透過に関する研究は少ないが、M. R. PIGGOTT¹⁶⁾は 302 および 347 ステンレス鋼の酸化物中の水素の拡散係数が、その金属母相中の拡散係数にくらべ著しく小さいことを報告している。また H. SCHOLZE¹⁷⁾は、酸化物に溶解した水素は酸素と強い相互作用をもち、OH⁻ の形で存在していることを確認したが、このことから酸化物中では水素の拡散係数が小さくなるものと考えられる。合金の酸化によつて、その水素透過度が小さくなる現象については、Fe-20Cr-5Al 合金⁵⁾や 347 ステンレス鋼⁶⁾でも認められている。

4. 結 言

Fe, Ni, 80Ni-20Cr, 50Fe-30Ni-20Cr, HK40, Incoloy 800, Hastelloy X および Inconel 600 の水素透過に影響をおよぼす種々の要因を調べた。得られた結果を次にまとめる。

(1) Ni の水素透過度は水素圧力の 1/2 乗に比例し、膜厚に逆比例する。

(2) Ni の水素透過度は、Fe(r) のそれより大きい。また他の耐熱合金の水素透過度は、Ni と Fe(r) の中間の値となる。

(3) 耐熱合金の水素透過度は、合金中の Ni 含有量が多いほど大きくなるが、水素透過の活性化エネルギーは逆に小さくなる。

(4) 耐熱合金の水素透過度は、湿水素雰囲気中では

短時間に著しく減少する。これは湿水素中で合金表面に選択酸化皮膜が形成され、その酸化皮膜が水素透過を抑制するためと考えられる。

文 献

- 1) 例えば W. JOST: Diffusion, (1960), p. 304 [Academic Press]
- 2) R. W. WEBB: NASA-SR-10462
- 3) C. J. ENGBERG: NASA-SR-TDR-12425
- 4) D. W. RUDD, D. W. VOSE, and J. B. VETRANO: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 781
- 5) J. K. GORMAN and W. R. NARDELLA: Vacuum, 12(1962), p. 19
- 6) C. L. HUFFINE and J. M. WILLIAMS: Corrosion, 16(1960), p. 430
- 7) W. M. ROBERTSON: Hydrogen in Metals, Jülich-Conference, vol. 2, (1972), p. 430
- 8) E. A. STEIGERWALD: Corrosion, 20(1964), p. 371
- 9) H. J. KÖNIG and K. W. LANGE: Arch. Eisenhüttenw., 46(1975), p. 237
- 10) J. D. FAST: Interaction of Metals and Gases, 2(1971), p. 123 [MacMillan Press]
- 11) 石川 馨, 藤森利美, 久米 均: 統計的方法, (1964), p. 177 [東京化学同人]
- 12) O. D. GONZALEZ: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 607
- 13) H. SCHENCK and H. TAXHET: Arch. Eisenhüttenw., 30(1959), p. 661
- 14) W. GELLER and T. H. SUN: Arch. Eisenhüttenw., 21(1950), p. 423
- 15) 増井寛二, 吉田平太郎, 渡辺亮治: 未発表
- 16) M. R. PIGGOTT and A. C. SIARKOWSKI: JISI, 210(1972), p. 901
- 17) H. SCHOLZE: Glasstechn. Ber., 32(1959), p. 81, p. 142