

## 交流電流応答解析による鉄鋼中への水素吸収反応機構の解明

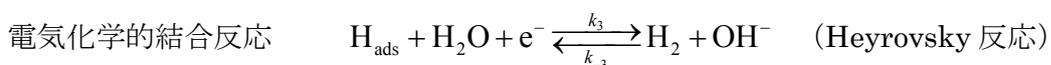
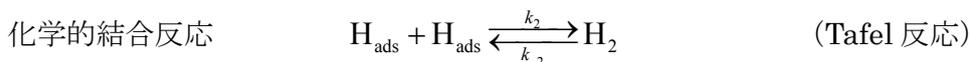
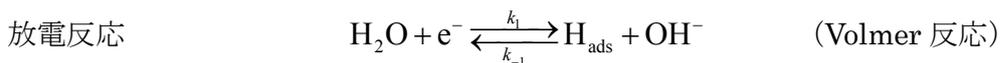
研究代表者 東京工業大学 大学院理工学研究科 物質科学専攻 准教授 多田 英司

### 1. 緒言

近年、省資源、省エネルギーによる地球環境保護の観点や、東京スカイツリーをはじめとする超巨大構造物の建造のために、鉄鋼材料の軽量化と高強度化が進められている。たとえば、自動車用鋼板として多用される Zn めっき鋼板では、自動車の燃費向上とそれと関係する CO<sub>2</sub> 排出量の削減をめざし、鋼材の高強度化が急速に進められている。しかし、同時に、鉄鋼材料の高強度化によって水素脆化割れ感受性が高くなるという問題がある。鉄鋼材料は大気環境で使用されると腐食反応が生じるので、それにともない発生する水素が水素脆化割れの一つの原因となる。たとえば、Zn めっき鋼板では、Zn の犠牲溶解時に鋼板上で大きくカソード分極されるため、水の分解反応で水素が発生する。また鋼板そのものが腐食する場合でも、腐食のカソード反応の一部として水素発生反応が生じる。よって、上記の反応にともなって生じた水素が鋼板中に吸収され、水素脆化割れを引き起こすシナリオが懸念されているので、高強度鉄鋼材料の利用を促進するには、いかに環境中から吸収される水素による割れ発生を抑制できるかが重要となる。そのためには、鋼材表面における水素発生反応・吸収機構の詳細を明らかにすることが必要になる。そこで本研究では、鋼材内への水素吸収反応機構の基礎検討を目的とし、水素透過電流の交流応答解析により水素吸収反応特性について調査する。

### 2. 水素発生・吸収反応機構

鋼材表面における水素発生、吸収反応機構として図 1 に示す反応スキームが考えられている。



すなわち、Volmer 反応により発生した吸着水素原子  $H_{ads}$  が、水素分子  $H_2$  となって表面から脱離する反応経路 (Tafel, Heyrovsky 反応) と鋼材内に吸収される反応経路がある。水素脆化に関係するのは吸収水素であるから、水素吸収反応の速度定数  $k_4$  を評価することが極めて重要である。ただ、通常の電気化学測定法では、水素発生電流成分から発生水素総量は評価できても、鋼材内に吸収された分は評価できない。また、鋼材内の水素吸収特性を評価するために Devanathan 法<sup>(1,2)</sup>による水素透過電流測定が行われている。ただ、この手法では、一般に定常電流 (直流) を解析するため、その吸収反応の速さについては直接検討できない。一方、本研究では、水素発生電位を種々の周波数で変調し、水素発生電流と水素透過電流の周波数分散から水素吸収反応の反応速度特性を調査する。

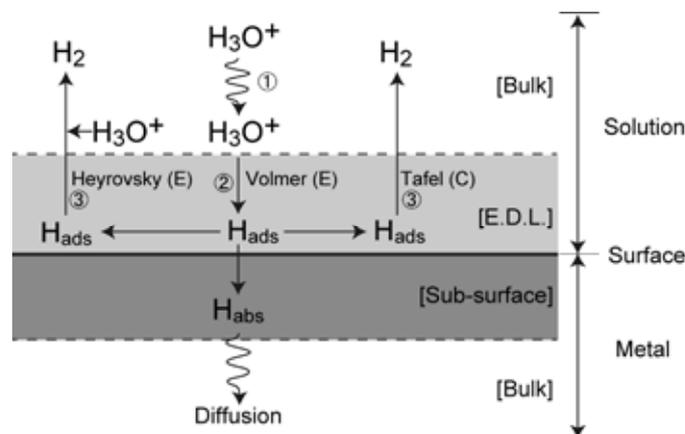


図1 水素発生反応および水素吸収反応過程<sup>(3)</sup>。

たとえば、水素発生反応が、Volmer 反応→Tafel 反応で進行し、Volmer 反応が律速段階とすると、電流密度  $i_{evo}$  は、

$$i_{evo} = 2Fk_2\theta^2 = Fk_1a_{H_3O^+} \exp\left(-\frac{\beta F \Delta E_e}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\beta F \eta}{RT}\right) \quad (1)$$

となる。ただし、 $F$  はファラデー定数 (96485C/mol)、 $k_1$ 、 $k_2$  はそれぞれ Volmer 反応および Tafel 反応の速度定数、 $\theta$  は吸着水素原子の被覆率 ( $0 < \theta < 1$ )、 $\beta$  ( $0 < \beta < 1$ ) は対称因子、 $R$  はガス定数 (8.3145J/molK)、 $T$  は絶対温度、 $a_{H_3O^+}$  はヒドロニウムイオンの活量、 $E_e$  は平衡電極電位、 $\eta$  は過電圧とする。

次に、Volmer 反応で生成した吸着水素原子の鋼材内への吸収反応について考える。Volmer 反応で生じた吸収水素原子の大部分は、Tafel 反応によって水素分子となり、

金属表面から脱離するが、その一部は吸収反応によって鋼材内部に吸収される(図1).  
水素吸収反応速度は,

$$v_{ab} = k_4 \theta C_{ad}^0 - k_{-4} C_{ab} \quad (2)$$

となる. よって, Devanathan 法で求められる水素透過電流は, 金属内の吸収水素に対しての拡散速度方程式と関係づけることができる. 今表面水素濃度  $C_{ab}$  が一定であり, 金属内に定常拡散層が形成しているとすれば, 水素引き出し側で観測される水素透過電流  $i_{per}$  は,

$$i_{per} = -FD_H \left( \frac{\partial C_{ab}}{\partial x} \right) = \frac{FD_H C_{ab}}{L} \quad (3)$$

となる. ただし,  $L$  は金属板材の厚さ,  $D_H$  は金属内の水素の拡散定数である. 今, 吸着水素原子が金属内へ吸収される反応が早く, 平衡が成立している場合,

$$K \theta C_{ad}^0 - C_{ab} = 0 \quad (4)$$

と書き換えることができる. ただし,  $K (= \frac{k_4}{k_{-4}})$  は平衡定数である. この場合, 水素透

過電流は, 式(3)を利用して,

$$i_{per} = \frac{FD_H K C_{ad}^0 \theta}{L} \quad (5)$$

で与えられることになる.

### 3. 実験方法

#### 3. 1 試料

試料の模式図を図2に示す. 試料は工場用純鉄であり, 850 °C, 2 h の完全焼き鈍し処理をした後, 40 mm 径, 厚さ約 500 μm に加工したものである. この試料表面を, SiC 研磨紙により #1000 まで研磨を行った後, フッ素イオンを含む浴中で化学研磨

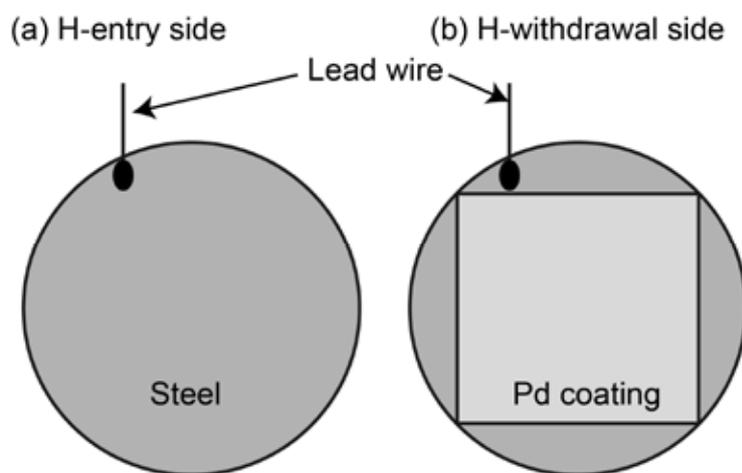


図2 試料の模式図 : (a)水素供給側, (b)水素引き抜き側 (Pdめっきが施されている.) .



#### 4. 実験結果と考察

##### 4.1 水素発生電流と水素吸収電流

図4は水素供給側を-1.2 V から-0.6 V に定電位分極したときに得られた水素供給側電流 ( $i_{\text{evo}}$ ) と水素透過電流 ( $i_{\text{per}}$ ) の経時変化である。この図からわかるように、-1.2 V に分極されているときは、水の分解反応により水素発生反応が活性であるため、大きな水素透過電流が観察された。その後、分極電位を貴にするにつれて、水素供給側電流、水素引き抜き側電流のいずれもが全体的に減少した。これらから、水素発生反応の大きさに応じた水素透過電流の変化が

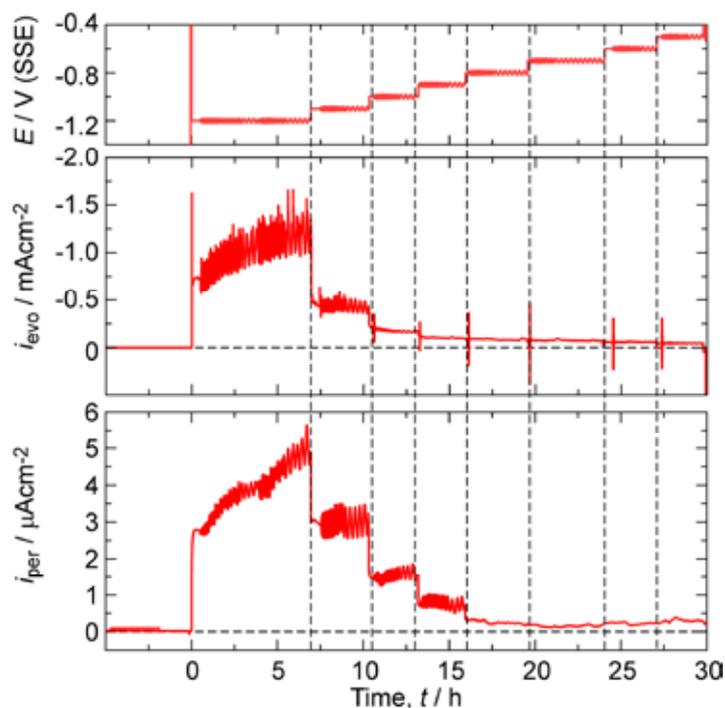


図4 0.5 M NaCl 中において測定された水素供給側電流 ( $i_{\text{evo}}$ ) および水素引き抜き側電流 ( $i_{\text{per}}$ ) ;分極電位 : -1.2~-0.6 V (SSE).

捉えられていることがわかる。また、電位変調にตอบสนองして水素供給側、水素引き抜き側とも周期的な電流変化がみられるが、分極電位が-0.7 V より高くなるとその周期的変化はほとんどみられなくなった。

ここで、水素供給側電流の定常応答について解析する。各分極電位に対して測定された定常電流値(分極電位を変更する直前の電流値)を整理したものを図5に示す。図よりわかるように、-0.5 V ~ -0.9 V までは、溶存酸素の拡散限界電流領域が観察されるが、-0.9 V 付近から水分解による水素発生反応が溶存酸素の還元反応に比べ優勢となった。水素発生反応のターフェル勾配は約-150 mV/dec となった。先の式(1)より、 $\beta$ を0.5 とすれば、298 K において、ターフェル勾配は-120 mV/dec となり、Volmer 反応が律速している反応条件(混合律速も含む)におおよそ対応する。以上から、試料表面での水素発生反応が、吸着水素原子生成反応が律速段階にあることが示された。

一方、図4の水素透過電流についても定常応答について解析する。図6は、各分極電位に対して測定された水素透過電流の定常電流を整理したものである。電位が貴になるにつれて水素透過電流が小さくなっていることがわかる。また、水素透過電流の

対数と電極電位との間に直線関係がみられ、その傾きが約-270 mV/dec となった。式(5)から、水素吸収電流は吸着水素原子の被覆率に比例するので、式(1)を考慮すると、水素吸収電流の対数は電極電位に比例し、その傾きが水素発生反応のターフェル勾配の2倍となる。すなわち、-240 mV/dec となり、本研究で得られた -270 mV/dec に比較的近い値となった。これらの定常状態での解析結果により、水素吸収反応機構が Volmer 反応に比べ早い反応であることが示された。

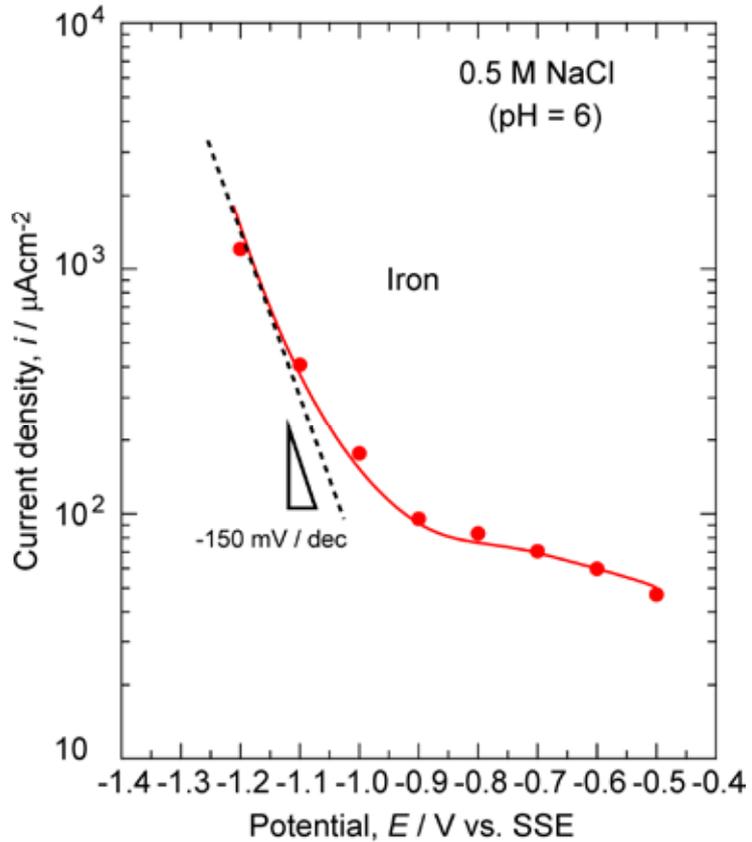


図5 水素吸収効率の周波数依存性.

#### 4.2 水素吸収効率の周波数依存性

図7は、-1.0 Vにおいて測定された水素発生側電極の分極電流 ( $i_{\text{evo}}$ ) と水素引き抜き側の電流 ( $i_{\text{per}}$ ) を示したものである。この図より、交

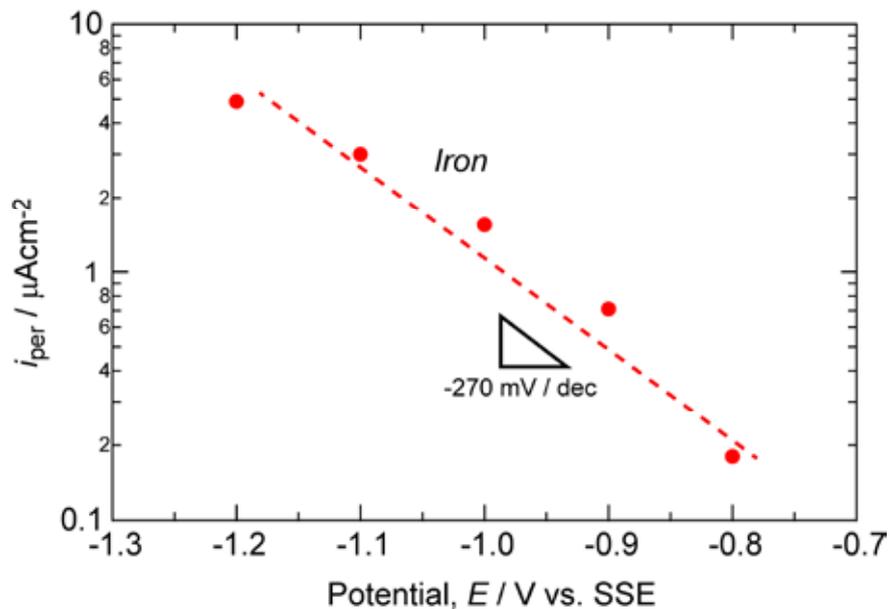


図6 水素透過電流の電位依存性.

流電圧信号を印加後の  $i_{\text{evo}}$  の応答において、数 100 mHz より低周波数側では、周波数によらずほぼ同じ電流振幅が得られた。一方、 $i_{\text{per}}$  の応答については、 $i_{\text{evo}}$  の応答よりもより低い約 10 mHz 程度の周波数から電流の周期的な応答が観察されはじめ、さらに周波数の低下

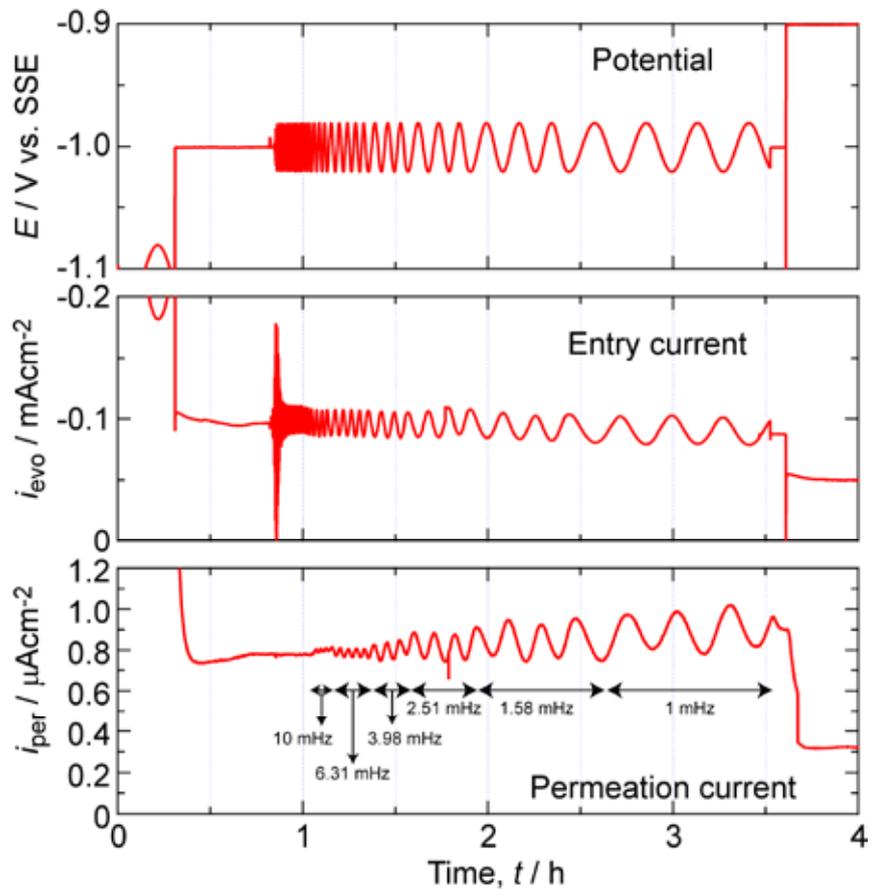


図 7 水素供給側および水素引き抜き側の電流応答 (-1.0 V).

とともに徐々に電流振幅が大きくなることがわかった。

そこで、水素吸収電流 ( $i_{\text{per}}$ ) 振幅に対応する水素引き抜き側のインピーダンスと電位変調周波数との関係を整理した。その結果を図 8 に示す。この図の電位範囲においては、10 mHz より低い周波数になると、インピーダンスが収束して一定値になっていることがわかる。図 7 で示したように、これらの電位域では水素発生側の電位応答も定常応答となっている。そこで、発生した水素のうち、どの程度鉄板内に吸収されたかを示す水素吸収効率を求める。すなわち、水素吸収効率は、

$$\Delta i_{\text{per}} / \Delta i_{\text{evo}} = \frac{Z_{\text{ent}}}{Z_{\text{per}}} \quad (6)$$

で与えられる。図 9 は、水素吸収効率の周波数依存性である。図からわかるように、水素吸収効率は、いずれの電位においても 10 mHz より低い周波数で一定値に収束し、電位が貴になるにつれ大きくなることが示された。これは、分極電位が卑になると、吸着水素原子の再結合反応 (Tafel 反応) が水素吸収反応に比べて優勢となり、発生し

た水素のうち、  
 吸収される水素の割合が小さくなったためであるといえる。

#### 4.3 水素吸収反応機構の検討

図8および9  
 に示したように、水素透過電流振幅に周波数依存性がみられた。すなわち、電位変調周波数が高くなると、水素発生側の電流振幅が一定の領域（100 mHz以下）であっても、水素透過電流は減少した。この理由として、

水素結合反応と水素吸収反応との速度の違いが影響していると考えた。すなわち、変調周波数が高い場合は、吸着水素の金属内への吸収反応が遅いため、吸収水素濃度が低下し、結果、水素透過電流が小さくなる。これらの反応の周波数応答特性が水素吸収効率の周波数特性に表れていると考えているが、材料内部の拡散過程の応答特性が水素吸収効率の周波数特性に表れている可能性がある。そこで、後者について調査するために、水素透過電流を測定している本系のシステム応答関数を考える。

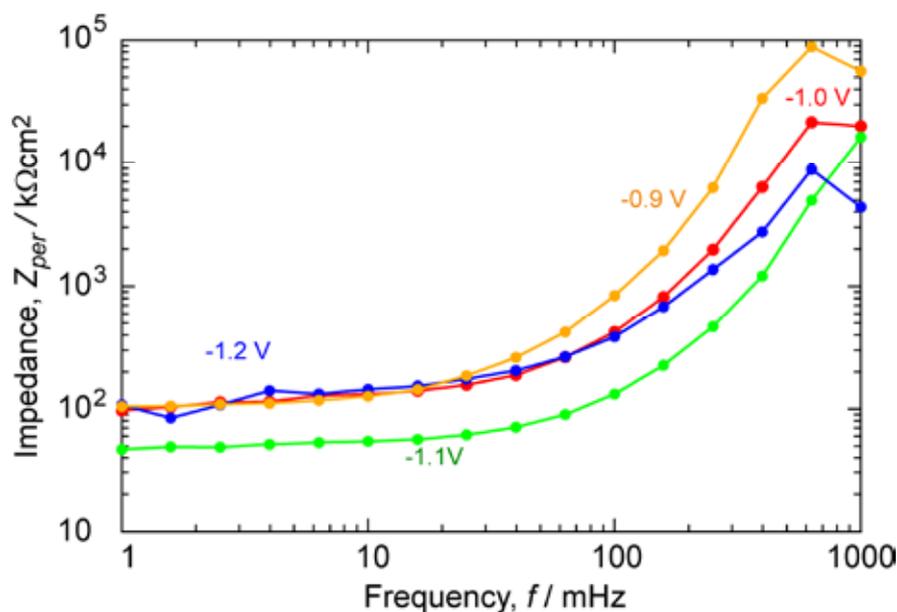


図8 水素引き抜き側におけるインピーダンスの電位依存性.

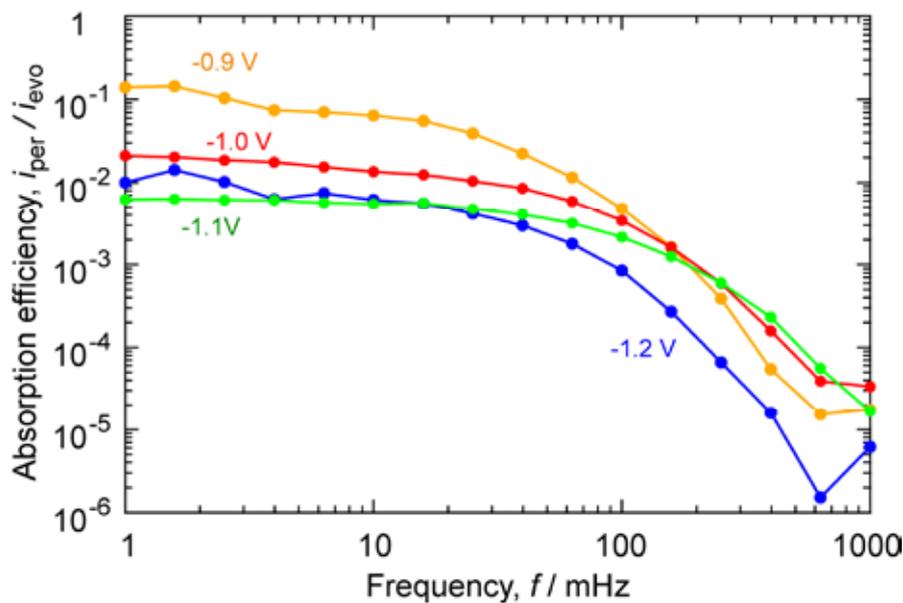


図9 水素吸収効率の周波数依存性.

水素透過電流系では、水素供給側表面を分極して、しばらくしてから水素透過電流が観察される。すなわち、分極後しばらくの無駄時間 (Delay time) が存在する。そこで、システムの応答は図 10 に示すように模式的に表現できる。



図 10 水素透過電流測定系のシステム応答図.

今、入力となる水素供給側の電流を、単位ステップ応答関数  $u(t)$  を使って表現すると、

$$i_{\text{evo}}(t) = i_c \cdot u(t) \quad (7)$$

$$u(t) = \begin{cases} 1 & (t > 0) \\ 0 & (t < 0) \end{cases} \quad (8)$$

となる。ただし、 $i_c$  は定常電流値である。一方、この系の出力である水素透過電流  $i_{\text{per}}(t)$  は、無駄時間  $T_d$  を考慮すると、

$$i_{\text{per}}(t) = h(t - T_d) \cdot u(t - T_d) \quad (9)$$

と書ける。ただし、 $h(t)$  は水素透過電流応答である。ところで、水素透過電流応答は、材料内の水素拡散を表すフィックの第二法則を解いて求められる極めて複雑な式であること、ある時間経過後定常応答で一定値をとることから、この部分を、時定数が  $\tau$

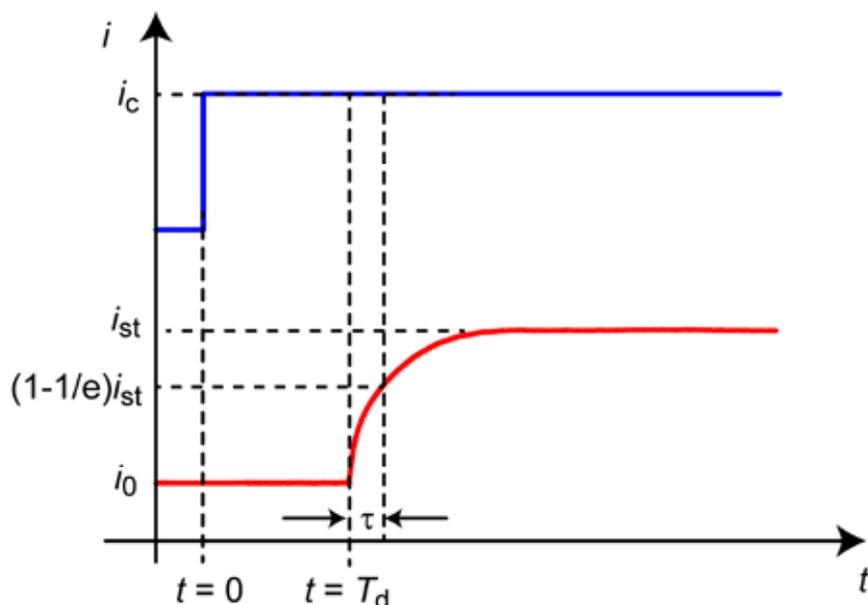


図 11 単位ステップ入力に対する水素透過電流応答の模式図.

である RL 直列回路の応答特性で置き換えることとした。すなわち、

$$i_{\text{per}}(t) = i_{\text{st}}(1 - \exp(-t/\tau)) \quad (10)$$

である。このとき、 $i_{\text{st}}$  は周波数依存せず一定であり、また  $t=0$  のとき、 $i_{\text{per}}(0) = 0$  とした。単位のステップ電流入力に対する電流出力の関係を模式的に示した図を図 11 に示す。図に示す関係から、入力、出力をラプラス変換して、水素透過電流のシステム応答関数  $G$  を求めると、

$$G(j\omega) = \frac{I_{\text{per}}(j\omega)}{I_c(j\omega)} = \frac{i_{\text{st}}}{i_c} \cdot \frac{a}{(j\omega + a)} \exp(-j\omega T_d) \quad (11)$$

となる。ただし、 $j$  は虚数単位、 $\omega$  は角周波数、 $a$  は時定数  $\tau$  の逆数である。ゆえに、システム応答の大きさ、すなわち、水素吸収効率の周波数依存性は、

$$|G(j\omega)| = \frac{i_{\text{st}}}{i_c} \cdot \sqrt{\frac{1}{(\omega^2\tau^2 + 1)}} \quad (12)$$

で表される。両辺対数をとると、

$$\ln(|G(j\omega)|) = \ln\left(\frac{i_{\text{st}}}{i_c}\right) - \frac{1}{2} \ln(\omega^2\tau^2 + 1) \quad (13)$$

であるから、

$$\ln(|G(j\omega)|) \approx \ln\left(\frac{i_{\text{st}}}{i_c}\right) - \frac{1}{2} \ln(4\pi^2\tau^2 f^2) = A - \ln f \quad (14)$$

となる。すなわち、水素吸収効率の対数は、電位変調周波数の対数に傾き-1 で比例することになる。

ここで、以上の解析結果をもとに図 9 の結果を再度検討する。本実験で用いた試料の遅れ時間は 4 s 程度であったため、たとえば、10 mHz 程度の変調周波数では、式(13)の第 2 項がほとんど第 1 項に対して無視できる値となる。一方、100 mHz より高い周波数でようやく式(14)の近似が成り立つ。そこで、図 9 で 100 mHz 付近の水素吸収効率の変化をみてみると、水素吸収効率の対数は周波数の対数との間に傾き-1 で変化していないことがわかる。この解析の過程では、水素透過電流応答を RL 直列回路の応答関数で近似しているが、材料内への拡散過程による影響が周波数応答特性に表れているとは必ずしもいえないといえる。すなわち、水素の再結合反応と水素吸収反応の速度関係が水素吸収効率の周波数特性に表れている可能性がある。このことについては、反応過程の詳細を数値解析により検討することが有効であるため、今後引き続き検討したいと考えている。

## 5. まとめ

本研究結果より，以下の知見が得られた．

- ・ 鉄表面における水素透過電流が電位の変調周波数依存性を示すことがわかった．
- ・ 交流法により水素吸収効率を推定することができ，直流法による効率とおおよそ近い値を示した．
- ・ 水素吸収過程が遅い反応であり，比較的早い水素ガス形成との競合により吸収量が増加する可能性が示唆された

本研究は，（公財）JFE21 世紀財団 2013 年度技術研究助成の支援によって行われました．ここに記して感謝致します．

## 参考文献

- (1) M. A. V. Devanathan and A. Stachurski, Proc. Roy. Soc., A270, (1962), 910.
- (2) M. A. V. Devanathan, A. Stachurski, W. Beck: J. Electrochem. Soc., 110, (1963), 886.
- (3) 多田英司, 水流 徹, ふえらむ, 17[2], 573-580 (2012).