液相から金属への水素侵入 II

— 水素侵入に影響する因子 —

南 雲 道 彦*

*早稲田大学名誉教授

Entry of Hydrogen into Metals from Liquid Phase II

— Factors Affecting Hydrogen Entry —

Michihiko Nagumo *

* Professor Emeritus, Waseda University

Environmental factors that affect the entry of hydrogen into materials are briefly summarized with respect to electrochemical reactions on electrode. Effects of promoters, particularly of H_2S , are reviewed concerned with their mechanism. The effects of localized corrosion, such as crevice corrosion and pitting corrosion, and atmospheric corrosion under wet/dry cycles on hydrogen entry are reviewed. Further, interactions between electrochemical reactions on the surface of electrode and plastic deformation, which appear on polarization during stressing, and vice versa, are noticed as phenomena that suggest some surface effects on internal dislocation dynamics.

Key words : electrode reaction, hydrogen entry, hydrogen-entry promoter, hydrogen-recombination poison, H_2S , localized corrosion, atmospheric corrosion, cyclic environmental-variation, environment-mechanics interaction, hydrogen-enhanced creep, mechanochemical reaction

1. はじめに

前報¹⁾では水素侵入の基本的な電気化学反応をまとめた。一方、実際に材料を使用するときには環境因子や使用条件によって水素侵入量は複雑な影響を受ける。本報では湿潤環境中の微量元素、大気環境における乾湿変動、さらに水素脆性で本質的な要因になる力学的因子と電気化学的因子の相互作用について主要な文献から要点をまとめる。

2. 水素侵入の促進材

2.1 促進材の種類と効果

酸洗液の不純物や湿潤環境中の H_2S 、陰極電解では電解液に添加する少量の特定物質などが材料への水素侵入を促進することはよく知られており、これらの物質は水素侵入の促進材とされている。促進材になるのは主に図1に示すような周期表14~16族の元素を含む化合物や、 CN^- (cyanide ion), CNS^- (rhodanide ion), I^- (iodide ion) のようなアニオン, CS_2 , CO , CON_2H_4 (urea), CSN_2H_4 (thiourea) などである。

促進材の効果はその濃度や添加する液の種類、電解条件によって異なるので、いろいろな元素の効果は研究者によって必ずしも一致していない。侵入水素量に対する促進材の添加量や電解液の pH の影響は Shreir らが As, Se, P, S, Te について調べている²⁾。試料は高強度鋼で、pH を 1.2 (0.1 N H_2SO_4) ~ 13.0 (0.1 M NaOH) に変えた電解液中で陰極水素添加を水素量が平衡に達するまで 24 h 行い、水素量を 300℃ の真空中放出量で測定している。

電流密度は 0.5 mA/cm² の定電流、温度は室温である。侵入水素量は一般に促進材元素の添加量にはほぼ比例して増加し一定値に収束するが、As では添加量を増加すると水素量は最大になった後でやや減少に転じる。この水素量を最大にする特性添加量は Se, As で 1~2 $\mu g/ml$, P, S, Te で 50 $\mu g/ml$ 程度である。特性添加量は電解液の pH に依存しないが、得られる水素量は pH で大きく変化し、最大水素量を与える pH 値 (特性 pH) は添加元素によって異なる。この様子を図 2²⁾ に示した。添加材の効果を特性添加量や特性 pH 値における水素量、すなわちそれぞれの促進材の効果が最大のときの水素量で比較すれば、添加元素の効果は

$$S > P > Se > Te > As$$

の順になる。この比較は各元素に同一の水素添加条件ではないことに注意が必要である。なお、この実験では S は Na_2S , P は Ca_3P_2 , As は As_2O_3 あるいは $NaAsO_2$ として添加しており、得られる水素量は S 添加では 30 ppm を超えるなど極めて多い。

上記の実験は一定の電流密度で行っているが、Shreir らはさらに電気化学的水素透過試験で電流密度も変えて促進材の効果を調べている³⁾。すなわち、前報¹⁾の図2に示したような装置を用いて低炭素鋼薄膜の水素透過試験を行い、0.1 N H_2SO_4 の陰極電解液に添加した促進材の影響を調べている。前報¹⁾の(23)式に示した定常透過電流密度 i_{∞} と陰極電流密度 $i_c^{1/2}$ の間の比例関係、

14	15	16
	P	S
	As	Se
Sn	Sb	Te
Pb	Bi	

図1 液相で水素侵入促進材としての効果がある元素

* 〒272-0827 市川市国府台1-8-10 (1-8-10, Konodai, Ichikawa, Chiba, 272-0827 Japan)

図2 pHを変えた試験液にいろいろな水素侵入促進材を添加し、高強度鋼に24 h 陰極水素添加したときの侵入水素量（促進材の添加量は水素侵入量を最大にする特性添加量にしてある²⁾）

$$i_{\infty} = K(i_c - i_{\infty})^{1/2} \approx Ki_c^{1/2} \quad (1)$$

は図3³⁾に示したようにこの場合のAsの添加がないときにあてはまる。Asを添加すると i_{∞} が増加し、比例係数 K はAs添加量の増加に伴って大きくなる。しかし、添加量を $1.5 \mu\text{g/ml}$ から $3.0 \mu\text{g/ml}$ に増やすと K は逆に $0.36 \mu\text{g/ml}$ のレベルにまで低下し、前記の水素量を最大にする特性添加量が存在することと対応している。

図3の結果は促進材は水素侵入効率を増加させることも表している。そこで、水素侵入効率を供給した電荷と透過電流になる電荷との比で表すと、例えば i_c が 0.57 mA/cm^2 のときにはAsを $1.52 \mu\text{g/ml}$ 添加すると 0.25% から 1.69% に増加する。Se添加でも類似の i_{∞} の増加があるが、Teでは添加量を増やすと i_{∞} は単調に増加するだけで i_{∞} を最大にする特性添加量はない。また、硫化物添加は試料を陰極分極しない浸漬だけの場合には i_{∞} の大きな増加があるが、電位をかけたときにはわずかに増加させるだけとしている。そこで、 $0.1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ の陰極電解液で i_c も変え、促進材の効果を定常透過電流密度 i_{∞} の最大値と比較すると、

図3 $0.1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ における定常透過電流密度と陰極電流密度との関係³⁾

As>Se>Te>S

となり、前記の一定の i_c でpHを変えたときの最大水素量で判定した順序とは異なっている。

McCrightとStaehleはAs(NaAsO_3 として添加)の添加効果を水素透過試験における分極特性から調べている⁴⁾。ここでは水素侵入効率を定常透過電流密度 i_{∞} と陰極電流密度 i_c との比、 i_{∞}/i_c で評価している。試料は低炭素鋼薄膜、電解液には $0.1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH}=1.2$)または酢酸緩衝液($0.25 \text{ N CH}_3\text{COOH} + 0.25 \text{ M CH}_3\text{COONa}$, $\text{pH}=4.5$)を用いて陰極電位を変えている。 $0.1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ ではAsの添加によって i_{∞} と水素の侵入効率がともに増加することはShreirの結果と同様であるが、酢酸緩衝液では電位の影響がある。すなわち、図4⁴⁾に示したように、Asを添加すると腐食電位(約 -400 mV)付近では i_{∞} は減

少し、陰極電位を充分負にしたときに i_{∞} の増加が表れる。また、図5⁴⁾は酢酸緩衝液における i_{∞} と水素侵入効率を陰極電位の関数として示したものである。注目されることは水素侵入効率を最大にする電位があって、それよりも電位を負にすると侵入効率が低下する。ただ、 i_{∞} の値自体は増加がゆるやかになるだけで減少するわけではない。なお、図4及び図5の曲線4は電極試料表面にAsをあらかじめ析出させ、電解液にはAsを添加していない場合で、電極表面に析出したAsでも水素侵入の促進効果があることを示している。

さらに図6⁴⁾に示したように、 $0.1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ 、酢酸緩衝液ともに腐食電位はAsの添加量に比例して上昇する、

図4 NaAsO_3 添加有無の酢酸溶液中で陰極分極した1010鋼の定常透過電流密度⁴⁾ (図中の斜線が入った記号は過電圧が大きくなったときに透過電流が過渡段階で減少を始めた場合で、試料に損傷が生成したと考えられている)

図5 NaAsO₃ 添加有無の酢酸溶液中で陰極分極した 1010 鋼の水素透過効率⁴⁾

図6 NaAsO₃ を添加した (a) 0.1 N H₂SO₄, (b) 酢酸溶液における 1010 鋼の分極曲線⁴⁾

すなわち腐食の抑制材 (inhibitor) としての効果がある。そして腐食電位から 200~300 mV 負の電位で分極曲線は S 字型になる。この電位領域は As と AsH₃ の安定域の境界に相当していて、As の状態が電位によって異なることが、おそらく電気二重層の構造を含めて電極反応に影響することを示唆している。

図 6a の 0.1 N H₂SO₄ で一定の i_c 値における電位をみると、 i_c が約 1 mA/cm² 以上では As 添加量を増やすと電位が負にシフトしていく、すなわち As 添加は過電圧を増加させる。一方、図 6b の酢酸緩衝液では i_c が約 1 mA/cm² 以下では As の添加で過電圧が増加するが、 i_c が

約 1 mA/cm² を超えると逆に As 添加で過電圧は減少する。この現象を今度は一定の電位における i_c でみれば、As を添加したときに過電圧が増加するときは i_c が減少し、逆に過電圧が減少するときは i_c が増加していることになる。

酸性電解液だけでなく、0.1 N NaOH における促進材の効果は Dafft らによって調べられている⁵⁾。試料は純鉄および低炭素鋼である。分極特性は 0.1 N H₂SO₄ の場合とほぼ同様であり、Se (SeO₂) や As (As₂O₃) の添加で過電圧が増加し、一定電位でみれば i_c が減少する。その効果は Se よりも As が大きい。また、 2×10^{-3} M Na₂S の添加は過電圧に大きな変化はなかったとしている。

2.2 水素侵入促進効果の電気化学的な解析

液相からの水素侵入は前報¹⁾ 第 2 節で述べたようなステップを経て起こり、水素発生反応を伴っている。促進材がこれらのステップのどの段階に作用するのかが問題で、その答えには電気化学反応のパラメーターに及ぼす促進材の効果が参考になる。

前報で紹介した Iyer らの解析⁶⁾ は

の Volmer 反応と、

の Tafel 反応が結合して表面における水素放出があり、一方で表面吸着水素の一部が

の反応で内部に吸収・拡散して試料反対面から放出される場合を対象にしている。定常透過電流密度 i_∞ は陰極側表面直下の水素濃度 C_s を境界条件とした試料内の水素拡散と、 C_s と表面被覆率 θ の平衡関係から、前報 (15), (17) 式を用いて

$$i_\infty = F \frac{D_{\text{H}}}{L} k'' \theta \quad (5)$$

と表される。(5) 式の反応速度定数 D_{H} が促進材添加で変わらないとすれば、 k'' は一定であるから i_∞ の変化は θ の変化に帰着される。

i_∞ は一方で i_c に伴って変化し、前報 (23) 式

$$i_\infty = K i_r^{1/2} = K (i_c - i_\infty)^{1/2} \quad (6)$$

と導かれる。 K は前報 (20) 式にあるように

$$K = k'' (b \sqrt{F k_r})^{-1} \quad (7)$$

のように (3) 式の Tafel 再結合反応の速度定数 k_r の平方根の逆数に比例する。したがって、 i_∞ は水素を供給する還元反応とともに再結合反応速度の影響をうけることになる。また、 i_c は (2) 式の Volmer 還元反応では前報 (12) 式のように過電圧 η と θ とに

$$i_c = i'_0 (1 - \theta_s) \exp(-\alpha n F / RT) \quad (8)$$

のような関係がある。

さて、低炭素鋼薄膜の 0.1 N H₂SO₄ の陰極電解液を用いた水素透過試験における促進材の添加効果が図 3 であった。両対数表示にすると $\log i_\infty$ と $\log i_c$ との直線関係が成り立ち、比例係数はほぼ 1/2 で促進材を添加しても変わらない。しかし、促進材の添加で定数項が大きくなり、その程度は促進材の種類によって異なる。(6) 式で $i_c \gg i_\infty$ なので、実測された 1/2 の比例係数は理論値と一致し、 $\log K$ が促進材の添加で増加することになる。これは (7) 式から k_r が小さくなる、すなわち促進材の添加

によって Tafel 再結合反応の速度が小さくなることを表している。このことは Staehle らの結果⁴⁾、すなわち一定の電位では促進材の添加によって i_c の減少がおきることが多く、水素発生反応が抑制されることと対応する。すなわち促進材が水素発生には阻害材 (poison) と呼ばれる理由である。

また、さきにみたように、促進材は一定の i_c における過電圧 η を大きくすることが多い。 i_c と i_∞ の η 依存性は前報 (24) 式で与えられている。これと (5) 式から

$$\frac{d \log \theta}{d \eta} = \frac{d \log i_\infty}{d \eta} = \left(2 - \frac{i_\infty}{i_c} \right)^{-1} \frac{d \log i_c}{d \eta} \quad (9)$$

となる。すなわち、 η の増大は θ を増加させて i_∞ を増加させることになる。このことから促進材の添加量が特性添加量を越えると i_∞ が減少するのは、水素が吸着するサイトをブロックするためだという考えもある³⁾。一方、促進材が η を増加させることは、一定の電流を流すのに大きな電位が必要ということであり、一定の電位では i_c が小さくなる。

一般に $i_c \gg i_\infty$ なので i_c の減少には再結合抑制の寄与が大きいが、それ以外に促進材が水素供給過程に及ぼす作用も考慮する必要がある。前報で述べたように¹⁾、水素発生には (3) 式の Tafel 再結合反応のほかには吸着水素原子が水素イオンあるいは水分子と電気化学的に反応する

の Heyrovsky 反応がある。 $(\partial \log i_c / \partial \eta)$ あるいは $(\partial \log i_\infty / \partial \eta)$ の Tafel 係数は水素発生反応の経路、そこでの律速過程さらには表面被覆率の程度によって異なるので、しばしば反応経路の推定に利用される⁷⁾。Dafft らは Volmer 還元反応に続く再結合が Tafel 反応か Heyrovsky 反応かによって $\partial \ln [(i_\infty / (i_c - i_\infty))] / \partial \eta$ の勾配が $\partial \ln i_c / \partial \eta$ の勾配の 1/2 か等しくなることを導いて促進材の作用を解析している⁵⁾。その結果は、純鉄試料では促進材は一般に Volmer 還元反応を抑制するが、それ以上に再結合反応を抑制する。As (As_2O_3) の添加は 0.1 N H_2SO_4 では Tafel 反応の、0.1 N NaOH では Heyrovsky 反応の抑制が大きく、Se (SeO_2) はどちらの電解液でも Heyrovsky 反応の抑制効果が大いとしている。

2.3 促進効果の機構

以上にみられるように、促進材の効果は添加量や電解条件によって複雑に変化する。陰極電流の減少や一定電流密度における過電圧の増加は、促進材は電極反応自体をむしろ抑制することを示唆している。水素の侵入には、まず水素の電極表面への吸着があり、電解液の界面電気二重層、イオン種、水素の表面吸着サイト数、吸着エネルギーなど、いろいろな因子が関与する。

水素侵入促進にはいろいろな機構が提案されている。促進材元素が H_2 よりも結合力が小さい H_2S 、 PH_3 、 H_2Se 、 AsH_3 などの水素化物を作ることが第一ステップであるという、ポーランドのグループによる考えがある⁷⁾。P、As、Sb などの 15 族元素は酸性液でもアルカリ液でも促進効果があるのに対し、S や Se などの 16 族元素は酸性液でのみ促進効果があり、それぞれの水素化物の安定性と対応することがその根拠のひとつである。しかし、踏み込んで水素化物が水素侵入を促進する過程は

わからない。Staehle らは As が AsH_3 生成域を外れた電位でも顕著な促進効果があることから水素化物生成を原因とする考えには否定的である⁴⁾。また、促進材が水素原子と金属との結合エネルギーを低下させるという考えもある。水素原子と金属との結合が安定化すれば Volmer 反応で水素の吸着速度が増加し、また水素の表面拡散速度が低下して Tafel 反応による水素放出が抑制されることが予想される。しかし、水素発生が Heyrovsky 反応のときには水素放出の活性化エネルギーが低下して逆に水素放出が促進される可能性が指摘されている⁸⁾。促進機構にはミクロな踏み込みの程度に差はあるが、他にもコロイド粒子の生成やプロトン化を助長して直接に侵入させるなどの考えが提案されている⁹⁾。

水素は表面吸着に続いて内部への侵入が起きるが、透過水素フラックスを材料内部から見れば表面における水素濃度と化学ポテンシャルが本質的な役割を果たす。そして表面水素濃度には電極表面の水素被覆率 θ_s が重要な役割をするから、促進材の効果をも被覆率に及ぼす影響から考えるのは自然である。

そこで前報¹⁾の補完にもなるが、中性、アルカリ性水溶液中で水の分解反応、

に、(3) 式の Tafel 再結合反応と (10b) 式の Heyrovsky 反応が共存する場合の水素侵入が Conway らによって論じられている⁹⁾。再結合反応が律速していれば η を大きくしても陰極電流は増えないが θ_s は増加する。再結合が Tafel 反応のときは θ_s の値は 1 にまでなるが、Heyrovsky 反応があれば吸着水素原子と反応する水素放出があるので θ_s は 1 より小さくなる。

そこで、(11) 式の水電気分解反応と (10b) 式の Heyrovsky 反応が主な過程である場合には、定常状態における θ_s は表面での水素の出入りが等しいから、

$$\theta_s / (1 - \theta_s) = k_1 c \exp(-\eta F / 2RT) / \{ k_{-1} \exp(\eta F / 2RT) + k_2 c \exp(-\eta F / 2RT) \} \quad (12)$$

と導かれる。ここで k_1 、 k_{-1} は (11) 式の正方向、逆方向の反応速度定数、 k_2 は (10b) 式の水素発生反応の速度定数、 c は水分子の濃度である。また、転移係数は 0.5 としてある。(12) 式は θ_s が η とともに k_2 に依存することを示している。ただし、この式には前提があつて、試料内部へ透過する水素の流れは無視している。また、表面の水素には Langmuir 吸着を仮定しているが、 θ_s が 1 に近くなったときは修正が必要である。ともあれ、これらの事情は無視して (12) 式を整理し、右辺の分母第 1 項が第 2 項に比べて充分小さいとすれば、 θ_s は反応速度定数によって

$$\theta_s = k_1 / (k_1 + k_2) \quad (13)$$

と与えられる。

Conway らは実験的に開回路電流密度 i の減衰から θ_s を求めている¹⁰⁾。擬電極電気容量を C_ϕ 、電気二重層の電気容量を C_{dl} 、定常電流値を i_0 とすれば、減衰は

$$-(C_{\text{dl}} + C_\phi) d\eta / dt = i_0 \exp(\alpha \eta F / RT) = i \quad (14)$$

と表される。通常 $C_\phi \gg C_{\text{dl}}$ である。そして、 C_ϕ が θ_s と関係していて、吸着水素単原子層の電荷を q とすれば、

$$C_\phi = q d \theta_s / d \eta \quad (15)$$

である。

さて、さきにみたように促進材は再結合反応を抑制するが、それが水素侵入を促進するとは限らない。促進材が電極表面の吸着活性サイトをブロックするのであれば θ_s を減少させるはずである。また Tafel 再結合反応に代わって Heyrovsky 反応によって水素が放出すれば、再結合反応を抑制しても水素侵入は増大しなくてもよい。実際に定常陰極電流の開回路における減衰の測定からは、Pt 電極表面では As の吸着によって水素の θ_s が減少することが観察されている¹¹⁾。

このように、促進材の作用を必ずしも θ_s の増加に帰着出来ない。そこで、Conway らは吸着水素の化学ポテンシャルが水素侵入の駆動力になることに注目し、電極表面に水素と促進材との競合的な吸着があるときには、 θ_s が減少しても水素の化学ポテンシャルが増加することを指摘している⁹⁾。化学ポテンシャルの増加は水素侵入の駆動力の増加につながる。水素(H)と促進材(P)の表面被覆率をそれぞれ θ_H , θ_P とすると、過電圧 η のもとの吸着平衡定数 $K_{H(P)}$, K_P は、

$$\theta_H / (1 - \theta_H - \theta_P) = K_{H(P)} \quad (16)$$

$$\theta_P / (1 - \theta_H - \theta_P) = K_P c_P \quad (17)$$

である。ただし、 c_P は促進材の液中濃度であり、水素源の活量は 1 としてある。

この 2 式から

$$\theta_P / \theta_H = K_P c_P / K_{H(P)} \equiv Q \quad (18)$$

であり、促進材が共存しているときの水素の化学ポテンシャルは

$$\begin{aligned} \mu_{H(P)} &= \mu_H^0 + RT \ln K_{H(P)} \\ &= \mu_H^0 + RT \ln \left[\frac{\theta_H}{1 - \theta_H(1 + Q)} \right] \end{aligned} \quad (19)$$

と表される。すなわち、右辺第二項によって促進材が共存すると Q を通して水素の化学ポテンシャルが増加することになる。これは単にサイト数からだけの幾何学的な共存効果であるが、水素と促進材との間の相互作用があって水素の活量係数が増加すれば $\mu_{H(P)}$ はさらに大きくなることも指摘されている。

Conway らは促進材との共存による水素の化学ポテンシャルの増分 $\delta\mu_H$ を定量的に評価している⁹⁾。 $\delta\mu_H$ は (19) 式を用いて

$$\delta\mu_H = \delta\mu_{H(P)} - \delta\mu_H^0 + RT \ln(1 + K_P c_P) \quad (20)$$

と導かれ、 θ_H が一定のときに $K_P c_P$ が 0.1, 1.0, 10 で $\delta\mu_H$ はそれぞれ 0.24, 1.72, 5.94 kJ/mol となる。 θ_H は 0.1 以下であってもよい。また、促進材が電極表面の一部に吸着していて、 θ_H が過電圧によって増加していくときの $\delta\mu_{H(P)}$ も計算していて、 θ_H が 1 に近づくにつれて $\delta\mu_{H(P)}$ が急速に増大していく。そして θ_P が大きいほど $\delta\mu_{H(P)}$ の増加が顕著になる。

このような Conway らの理論は促進材の作用は熱力学的には一般的であることを示している。個々の促進材の効果は θ_P や水素との相互作用による μ_H の変化を通して表れることになる。促進作用を μ_H の変化に帰着させることは基本的で妥当であろう。しかし、さきに述べたように¹²⁾ 気相水素環境では促進材元素は侵入抑制効果しか示さない。したがって、気相の場合は水素と促進材元素の吸着サイトの競合では促進効果は説明出来ず、液相で促進効果があることは電極表面の電気化学的な事情が関与していると考えられる。例えば材料側で表面付近の電

子状態が変化して吸着水素と表面内部水素との平衡関係が変わるとか、表面層における水素拡散速度が促進されるような事情があろう。なお、一般的金属触媒作用に対する 14~17 族電気陰性元素の作用機構については Kiskinova の総説¹³⁾ がある。

2.4 H₂S の効果

石油や天然ガスに含まれる H₂S がドリルパイプや油井管に割れを、また輸送パイプ内部にブリストアを発生させやすいことはよく知られている^{14), 15)}。川嶋らは Na₂S を添加した 0.1 N HClO₄ + 0.1 N NaClO₄ 水溶液における高純度鉄 (直径 1 mm) の定電流密度における陰極分極特性を調べている¹⁶⁾。Na₂S 添加の前に電解液に H₂ を飽和させ、H₂S 濃度では 10⁻⁶~10⁻² mol/l になる。H₂S 添加によって腐食電位は低下し、電流密度は増加する。すなわち、H₂S は陰極及び陽極反応のどちらも活性化する。しかし、H₂S 濃度の増加に伴う電流密度の増加はさほど顕著ではなく、電流密度を大きく支配しているのは pH である。また、Tafel 勾配は、

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \log i} \right)_{\text{pH}} = -2.303 \left(\frac{2RT}{F} \right) \quad (21)$$

で H₂S 添加によらず、反応の律速段階も H₂S 添加で変わらない。

興味ある結果は試料に吸収された水素量である。一定電流密度で 1 h の分極を行った試料中の水素量は、電解液の H₂S 濃度が 10⁻² mol/l では約 1 桁増加し、これは H₂S による電流密度の増加の程度よりもずっと大きい。すなわち、H₂S は水素の侵入効率を増加させている。

ここで試料を変形させながら分極すると、図 7¹⁶⁾ に示したように変形しない場合と同程度の水素吸収が約半分の時間、30 分で起きる。すなわち、変形は水素吸収を助長し、とくに腐食電位付近で変形による水素吸収の増加が大きい。図 7 の縦軸は水素量を Faraday 則に基づいて電流量に換算してあるが、昇温分析で測定したものである。変形は歪み速度が 4.4 × 10⁻⁵/s の引張りで、水素は変形と同時に侵入したものである。

Berkowitz らは 5%NaCl + 0.5%CH₃COOH 水溶液 (pH

図 7 高純度鉄を H₂S 添加有無の 0.1N HClO₄ + 0.1 N NaClO₄ 水溶液 (pH = 1.0) 中で陰極分極させながら 30 分間引張り変形させたときの水素量¹⁶⁾ (歪み速度は 4.4 × 10⁻⁵/s)

～2.7)*1を用いて、高強度鋼 (AISI 4130) の定電流分極特性と水素透過を測定している¹⁸⁾。この液では N_2 でパージした場合でも定常透過電流密度 i_{∞} は全電流 i に始めは比例し、後に直線性からずれて増加する。また、 i_{∞} は i の数 10% に達するほど大きく、普通は i_{∞} と i_c との比は 1% 以下であるから、この値は極端に大きい。腐食電位も -550 mV(vs. SCE) で、図 6, 7 の 0.1 N H_2SO_4 と比べてはるかに低い。次に、陰極側の電解液を H_2S でパージすると開回路の i_{∞} が 1 桁以上増加し、陰極分極でも同様である。腐食電流密度は N_2 パージの場合と比べて約 2 桁増加し、 H_2S は陰極及び陽極反応の両者を活性化している。腐食電位も H_2S 添加でさらに負にずれる。すなわち、 H_2S の存在によって水素の侵入効率が増加することになり、川嶋らの結果¹⁶⁾ と一致する。

水素侵入に影響する因子のひとつに電極表面の不動態皮膜がある。一般に不動態皮膜は水素イオンの還元反応速度を低下させ、水素発生も小さくする。酸化皮膜を研磨さらに陽極溶解で除去すると、 N_2 パージの場合でも腐食電流密度は著しく増加するが、分極したときの i_{∞} は皮膜除去で著しく減少する¹⁸⁾。これは金属表面では還元された水素が再結合して放出される比率が増大することを意味している。一方、電解液を H_2S でパージすると表面皮膜除去の効果は小さい。NACE 試験液環境では Fe の酸化物や水酸化物は熱力学的に不安定で、FeS が安定である。そこで、Berkowitz らは H_2S は皮膜がある状態でもイオン還元と透過の両方を増加させると考えている¹⁸⁾。すなわち、 H_2S は腐食を促進して表面粗さを増加させ、水素イオンの還元反応を活発にする一方で FeS の皮膜を作り、表面での水素発生を抑制して水素侵入が増大するとしている。

H_2S の作用機構は決定的ではない。水溶液中の H_2S は電極表面に H_2S あるいは HS^- として吸着すると考えられ、それぞれは酸性あるいはアルカリ性液中で安定である。川嶋らは水素脆化が起きるのは H_2S が安定な酸性液であることから、吸着した H_2S が金属中の自由電子と結合して H_2S^- となり、これが水素イオンの還元反応を促進して吸着水素原子、ひいては侵入水素量を増加させるというモデルを提案している¹⁶⁾。吸着した H_2S^- は電極界面の電気二重層を介したプロトンの移行を容易にし、水素イオン還元に必要な過電圧を低下させることが考えられている¹⁹⁾。

3. 材料の不均一性及び環境変動の効果

3.1 局部腐食

電解あるいは腐食における材料表面の電気化学的な条件は均一とは限らない。その原因は材料側と環境側の両方にあり、材料側では表面の幾何学的形状、第二相・粒界・合金元素偏析などの組織不均一、あるいは格子欠陥による反応活性点の存在などがある。また、環境側では液の組成や流動性の不均一がある。表面形状では部品の重なり部やねじ溝などのマクロな不均一のほかに、加工

傷や表面クラックがある。これらの原因によって腐食が局所的に進行し、隙間腐食 (crevice corrosion) や孔食 (pitting corrosion) はその代表例である。これらの腐食形態が表れる条件のひとつは電極表面に電解液の供給が限られていることである。

Rosenfeld と Marshakov は電極に接する電解液層の厚さを変えて鉄やアルミニウムの分極特性を測定し、隙間腐食の機構について次のようなマクロセルモデルを提案している²⁰⁾。中性環境の鉄では表面での溶出と溶存酸素の還元、

が平行して起きる。しかし、材料表面の割れ内部に腐食液が閉じ込められていて割れ内部への酸素の供給が滞ると、内部では酸素が消費され (22b) 式の酸素還元反応は止まってしまう。したがって、割れ内部では陰極反応は抑制されるが割れ外部の還元反応で電荷バランスが保たれる。割れの内・外部をマクロカップルとして見れば、割れ内部は陽極として作用し、(22a) 式の酸化溶出反応が割れ内部で進行し続けることが出来る。そして重要なことは、酸素還元反応では溶液の pH は増加するが、加水分解、例えば

の反応を伴うと、バルクとしては中性液でも割れ内部の H^+ 濃度は増加して酸性状態になる。 H^+ は水素発生や水素侵入につながる。この際に、 Cl^- のような移動度の大きいアニオンが存在すると、過剰な M^+ を補償するようにバルク液から割れ内部に流入し、加水分解、

の反応を容易にして酸性環境を作りやすくする。

隙間にある電解液の組成を実験的に測定するのは困難であるが、Brown らは 7075Al, 8-1-1Ti 及び 0.45C 鋼に蒸留水あるいは 3.5%NaCl (pH=6.5) 水溶液中で応力腐食割れを発生させ、進行中の割れ内部の液を凍結・露出させて pH 分布を測定している²¹⁾。割れ先端の pH は Al, 鋼, Ti でそれぞれ 3.5, 3.8, 1.7 と低下し、同時に Al^{3+} , Fe^{2+} の存在が確認されている。したがって、pH の低下は加水分解反応に帰着される。Brown らはさらに Sb/Sb₂O₃-Ag/AgCl プローブ電極を用いて AISI 4340 鋼の応力腐食割れ先端の pH を測定し、バルク溶液の pH を 2～10 に変えても割れ先端の pH は 3.5～3.9 と一定、すなわち割れ先端の液には緩衝効果があることを観察している²²⁾。

しかし、実際にはマクロセル機構のほかに H_2O , H^+ , アニオンの直接的な還元があり、この競合によって割れ内部の pH が決まることが Taylor と Silverman によって指摘されている²³⁾。隙間内部の液は金属と液とのごく薄い界面を除けば電氣的に中性でなくてはならない。したがって、一般に H^+ , OH^- 以外のカチオン及びアニオンをそれぞれ A^{n+} , X^{n-} とすれば、隙間内部の液で

$$\sum_i n_i [A_i^{n+}] + [H^+] = \sum_j n_j [X_j^{n-}] + [OH^-] \quad (26)$$

が成り立ち、液が酸性あるいはアルカリ性である条件は

$$\text{酸性: } [H^+] > [OH^-], \quad \sum_i n_i [A_i^{n+}] < \sum_j n_j [X_j^{n-}] \quad (27)$$

*1 石油産業における H_2S 環境を再現する試験液として NACE (National Association of Corrosion Engineers) は H_2S を飽和させた 5%NaCl + 0.5%CH₃COOH 水溶液を提案している¹⁷⁾。

$$\text{アルカリ性: } [H^+] < [OH^-], \sum_i n_i [A_i^{m+}] > \sum_j n_j [X_j^{n-}] \quad (28)$$

である。イオン濃度は溶解度積から決まる。隙間内で金属の溶出が進むためには負電荷の補充が必要である。Taylor らは溶出イオンと反応したり複合体を作ったりしない理想的な原電解液 AX を考え、溶液中の $[X^-]$ がマクロセルで電荷輸送の役割を果たすとした。隙間内で金属の溶出が進めば $[X^-] > [A^+]$ となる。 $[X^-] - [A^+]$ はマクロセル機構が寄与する腐食量を表すことになる。液が酸性になるのは(27)式から $[X^-]$ の過剰が腐食で溶出する金属イオン濃度を上回る場合で、オーステナイトステンレス 304 鋼及びニッケル 600 合金といろいろな電解液の組み合わせについて計算されている。

実験的には Taylor らは 304 鋼と Ni 合金の細管に Na_2SO_4 や $NaCl$ 水溶液などの電解液を入れ、水を循環させた 288°C, 10.3 MPa のオートクレーブに 1 週間置いた後で管内の液の組成を調べている。管内の液の組成分布はオートクレーブから取り出した管を凍結して 3 cm の長さに分断し、各部位の組成を分析する。細管の内径は 0.9 mm, 長さ 46 cm で一端は封じてある。結果は試験条件によってさまざまである。電解液に 0.2 N Na_2SO_4 を用いた場合、304L 鋼の管底部の pH はオートクレーブの水の溶存酸素濃度に依存する。酸素濃度が高いと 3.0 程度まで低下するが脱気した水では 6.0 程度である。600 合金では溶存酸素が高いと pH は低下するものの塩基性領域にある。注目されるのは材質の影響で、304 鋼では管底部の pH が 5.5 程度であるが 304L 鋼では 8 程度とアルカリ性である。さらに、同一成分でも 304 鋼を 1200°C で溶体化処理すると、管底部の pH 低下が著しくなる。

孔食は Cl^- のような活性なアニオンによって金属表面の不動態皮膜が破壊され、金属溶出の陽極反応が局所的に進行する現象である。Pickering らは純鉄試料に 0.5 mM $H_2SO_4 + 0.5$ M $Na_2SO_4 + 3$ mM $NaCl$ (pH 3.9) の液中で直径 0.7 mm の領域だけに単一ピットを生成させ、ピット内の電位分布をマイクロプローブで測定している²⁴⁾。単一ピットによって孔食進行に伴う電流をバックグラウンドが小さい状態で検出することが出来る。図 8²⁴⁾ は測定例で、ピットの底近くで外部表面電位から約 1 V に達する急激な電位の低下がある。しかし、ピット底でも電位は活性溶解域にあり、金属溶出による孔食進行があることを示している。また、マイクロプローブに流れる電流、

図 8 鉄試料に作成した単一ピット中の局所電位分布²⁴⁾ (溶液は 0.5 mM $H_2SO_4 + 0.5$ M $Na_2SO_4 + 3$ mM $NaCl$ (pH 3.9))

すなわち溶液の電気抵抗はピット底近くで急増する。ピット底部には H_2 バブルが生成していることが観察されている。

Pickering らは酸性電解液にあるピット内の定常状態におけるイオン濃度分布を計算している。反応をピット内に限り、ピットの側壁は不動態化していて金属の溶出がピット底で起きるとする。定性的に言えば、ピット内の H^+ 濃度はピット底に近づくにつれて金属イオン濃度の増加に伴って小さくなる。しかし、さきに述べたように、溶出金属イオンの加水分解があれば H^+ 濃度の増加が考えられる。

孔食の発生は金属表面に電気伝導度の高い硫化物の存在など、不動態皮膜の不均一性に起因するところが大きい。また合金成分の影響も大きく、鉄鋼では Mo, Si, N などは孔食発生を抑制するとされている²⁵⁾。結晶粒界には介在物が存在することが多いから、孔食が連続して割れに成長することがある。

3.2 環境変動の効果

材料の使用状態では環境条件は一定に保たれるとは限らない。自然環境では気象変動に伴う温度や乾湿の繰り返しがあり、実験室的な腐食促進試験でも塩水噴霧のような乾湿繰り返し試験が行われる。このような環境変動は部材の負荷荷重変動とともに材料劣化因子として注目すべき項目である。さきに紹介したように²⁶⁾、鋼の片面を大気暴露したときに反対面への水素透過電流は 1 日周期で変動する。大村らは気温が極大、相対湿度が最小の時間帯に透過電流が最大値を示し、地域や季節によって値が異なることを観察している²⁷⁾。

鉄の腐食では陽極反応で溶出した Fe^{2+} は加水分解あるいは直接に酸化されて $Fe(OH)_2$ や $FeOOH$ を生成し、同時に pH を低下させる。一方、酸素還元陰極反応は $(OH)^-$ を生成して $Fe(OH)_2$ や $FeOOH$ の生成に加わるが pH を増加させる。これらの反応には酸素の供給が重要な役割を果たし、乾湿繰り返しで変動する。したがって、さび層の大気に近い表面層と下地に接する部分とで反応が異なり、また環境中の Cl や SO_2 などの不純物が水に溶解していればそれらの影響が重要である。

大気腐食に関連した鉄のさび層の変化は Stratmann らによって調べられている²⁸⁾。鉄さびは Au 電極上に厚さ 7 μm の Fe の電解めっきと酸化で作成され、X 線回折で求めた組成はほとんど γ -および α - $FeOOH$ で多孔質である。これを定電位で電気化学的に還元すると充分低い電位では皮膜中に Fe^{2+} を含む中間体が、続いて Fe_3O_4 が生成することが観察されている。還元は γ - $FeOOH$ に起きる。そして電気化学的に再酸化すると中間体は γ - $FeOOH$ に戻るが、 Fe_3O_4 は強磁性の γ - Fe_2O_3 になる。Stratmann らはさびの鉄に近い層で Fe_3O_4 への還元が進むが、乾燥過程では γ - $FeOOH$ や γ - Fe_2O_3 になり、これらが乾湿繰り返しにおける鉄さび相であるとしている。

乾湿繰り返しで舞台回しの役割をするのは水膜厚さの変動である。電極反応に及ぼす水膜厚の影響は西方らによって詳しく調べられている²⁹⁾。決め手になるのは酸素還元反応における水膜を通しての酸素供給である。実験は Pt あるいは Fe 電極の上に厚さを変えた電解液を置き、陰極分極特性と交流インピーダンスを測定している。

図9 鉄薄膜表面に生成させた鉄さびに蒸留水を滴下し、その乾燥過程における鉄さび層と鉄界面の走査化学顕微鏡 (SCHEM) による pH 分布³¹⁾
(鉄さびは NaCl 溶液滴下で生成させている。原図はカラーで pH の違いがより明確である)

電解液には NaCl 濃度を変えた中性水溶液、pH が 3.0 の 0.1 M Na_2SO_4 + 0.1 M NaCl 水溶液、さらに NaCl を含む pH が 6.0 と 3.1 の緩衝液を用い、水膜厚さ W_f は 10 μm ~ 1 mm に変えている。 W_f が減少すると酸素供給が容易になるために、20 μm ~ 1 mm の範囲では酸素還元反応を最大にする限界電流密度 i_{lim} は W_f に逆比例して増加し、 W_f が 20 μm 以下ではほぼ一定となる。

水膜厚さの変動にさびが関わる場合については、水流らは純鉄薄片上に生成させたさびの乾湿繰り返しに伴う透過電流の変化³⁰⁾と、さびと鉄の界面の pH 分布を測定している³¹⁾。さびの生成には NaCl あるいはさらに Na_2SO_3 を含んだ水溶液を用い、乾燥後の再湿潤には蒸留水あるいは 0.01 M Na_2SO_3 水溶液を滴下している。図 9³¹⁾ は乾燥過程における pH 分布を走査化学顕微鏡で測定した結果で、図 10³¹⁾ は A 点の pH の経時変化である。A 点は図 9 に点線で示した純鉄試料とさびとの界面にあたる。1 時間後には pH は 2 程度まで低下するが、透過電流は乾燥過程でいったん増加した後、乾燥がさらに進行すると減少してくる。水膜厚さの減少で酸素供給量は増加する。水流らは水膜厚さの減少で酸素還元反応と腐食電位が増加し、水素還元反応が抑制されて水素吸着量も減少するためとしている。

また、NaCl に Na_2SO_3 を加えたさびでは透過電流の増加が顕著になるが、蒸留水による湿潤・乾燥を繰り返すと Na_2SO_3 の効果は失われる³⁰⁾。

水素透過が乾燥過程で増大し、飛来塩分が多い地域で顕著になることは大村らの大気暴露した試験でも確認されている²⁷⁾。大気中不純物の影響としては、 SO_2 を含む湿潤雰囲気乾湿繰り返しにおける水素透過と腐食が西村らによって測定されている³²⁾。 SO_2 によって乾燥過程で水素透過が増大するが、その主な機構は腐食で生成する Fe^{2+} の加水分解として理解される。また、このような Cl^- や SO_3^{2-} は Fe^{2+} の加水分解促進のほかにも SO_3^{2-} 自体の酸化、

による H^+ 濃度の増加が考えられ、乾燥過程では不純物の濃縮が水素侵入を増加させることになる。 SO_4^{2-} は Fe^{2+} と反応して FeSO_4 として消費されることから、乾湿を繰り返すと Na_2SO_3 の効果が失われることが説明されている³⁰⁾。以上のように、鉄の大気腐食における水素侵入には不純物の影響が極めて大きい。大村らが恒温恒湿槽で水素透過を測定した結果では、付着塩分がないと水

図10 図9のA部の pH 経時変化³¹⁾

素侵入は起きない²⁷⁾。

大気暴露における水素侵入は腐食に伴うものであるが、大村らがインピーダンス測定から求めた腐食速度は相対湿度の増加に伴って単調に増加するのに対し、水素透過係数は 60% 程度の相対湿度で最大になる²⁷⁾。すなわち、両者は必ずしも対応しない。西方らの実験²⁹⁾においても、限界電流密度 i_{lim} は水膜厚さの減少に伴って増加して一定値になるのに対し、腐食電流密度 i_{corr} は水膜厚さが 20~30 μm で最大になり、さらに水膜厚が減少すると低下する。腐食速度は pH に鈍感であるが、水素侵入は pH に強く依存するという違いによると考えられる。また、水流らの実験では、中性環境で鉄の水素侵入側に不動態皮膜を生成させ、定電流密度でこれを還元していくと、表面の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が還元され Fe_3O_4 になったときに大きな透過電流が表れる³⁰⁾。この理由としては、 Fe_3O_4 では水素の拡散が遅いために (10a) 式の電気化学的な水素脱離の Heyrovsky 反応が律速過程となり、 Fe_3O_4 表面での水素吸着量が増加するためではないかとしている。

水素侵入と水素脆性との関係について、従来は遅れ破壊寿命は材料中に侵入する水素量で決まるとする考えが主流であることから、長期間大気暴露された材料中の水素量測定がなされている^{27), 33)}。しかし、長時間暴露したときの高強度鋼の水素吸蔵量は予想に反して、図 11³³⁾ のように始めの半年程度は増えていくがそれ以降はむしろ減少して水素の蓄積が進むわけではない。図 11 は昇温分析で 200℃ までに放出される水素量であるが、全水素量の大部分を占めるのが普通である。水素分析の技

図 11 日本各地で大気暴露した高強度鋼中 (U 字曲げ部分) の拡散性水素量の経時変化³³⁾

術的な問題から、とくに拡散性水素量の正確な測定がなされていないという考えもあるが、大気暴露の水素透過試験でも透過係数が 1 日周期の大きな変動を示すのは最初の 10 日程度であってその後は低下する。さらに注意すべきことは、水素の透過係数や腐食速度は環境中の Cl 濃度の増加に伴って増大する²⁷⁾ のに対し、図 11 の水素吸蔵量は必ずしも海岸地域で大きいとは限らない。すなわち、水素透過試験でみられる水素侵入速度は必ずしもその水素の材料中における蓄積量にはならない。また、高強度鋼の遅れ破壊試験における環境効果としては、陰極水素添加電流を変動させると早期に破断するという結果があり³⁴⁾、環境変動の効果は水素脆性においても重要である。これについては次報の水素脆性破壊の特徴で述べる。

4. 力学と水素侵入の相互作用

4.1 水素侵入に及ぼす応力の影響

応力腐食割れやボルトの遅れ破壊など、水素脆性では水素侵入が材料の負荷状態で起きているのが一般的である。したがって、水素脆性に関しては応力や歪みが加えられている状態で水素侵入を調べることが重要である。負荷のかかり方には静的と動的の 2 つがある。第 2 報で述べたように³⁵⁾、塑性歪みを与えた材料では水素吸蔵量は一般的には増加する。さきに紹介したように、H₂S 環境でも塑性変形中の試料では水素侵入量が多くなる¹⁶⁾。高強度鋼の大気暴露でも、U 字曲げ状態の試料は無歪みの平坦材に比べて水素侵入量が数倍増加している³³⁾。

水素侵入は水素透過特性から検討されることが多い。弾性歪み領域では水素のトラップとなる欠陥生成は無視出来る。水素透過試験中に動的な負荷変動を与えると、弾性領域では過渡透過電流密度を支配する水素拡散速度は変わらないが、定常透過電流密度は応力変動に伴って可逆的に変化する。Bockris らはこれを固溶水素と弾性応力との相互作用に帰着させ、水素の部分モル容積を求めている³⁶⁾。この場合、負荷応力 σ における定常透過電流 i_{∞} と応力が負荷されていない場合の静的定常透過電流 i_0 との対数比は σ に対して

$$\log(i_{\infty}/i_0) = k\sigma \quad (30)$$

の比例関係があり、 $\sigma = 100$ MPa で透過電流の増加は約 1.5% である。

水流らは正弦波応力を負荷したときの水素透過電流変化を測定している³¹⁾。実験は外径 10 mm、肉厚 1.2 mm の純鉄管の内・外部を 0.2 M NaOH 溶液で満たし、1 mA/cm² の定電流密度で陰極分極しながら正弦波の周期的応力を負荷している。周波数は 0.01~1 Hz で、水素透過電流は応力変動に伴って変動する。その振幅の大きさは Bockris の結果とほぼ一致するが周波数依存性があり、応力波との位相差にも周波数依存性が観察されている。透過電流の時間遅れには材料内部における水素拡散のほか、電極界面反応が寄与するはずである。水流らは透過電流の値には変形に伴う電極面積の増減で電気二重層の充放電が起きる効果を差し引いているが、電気二重層の緩和を含めて周波数依存性の起因は今後の検討課題であろう。

塑性歪み領域では水素透過に及ぼす影響はほとんどが材料内部における水素のトラップ密度の増加と、それに伴う水素の拡散速度の減少から理解される。歪みが塑性域に入ると水素透過は大きく変化するが、その立ち上がりに興味深い。第 3 報³⁷⁾、図 3.6 に紹介したように、Huang らは鉄多結晶試料で引張り試験と水素透過試験を同時に行い³⁸⁾、歪み量が弾性域から塑性域に入ると透過電流が急減し、塑性域で引張りを停止すると急増することを観察している。この場合の変化は不連続的に起こることが特徴で、材料内に新たに生成する欠陥への水素の非平衡トラップで定性的に説明することも出来る³⁷⁾。

一方、三澤らは塑性歪みを与えた高強度鋼についてサイクリックボルタンメトリーの測定を行っている³⁹⁾。この場合は試料は引張り破断部の近傍から採取していて、ボルタンメトリーの測定時には変形を行っていない。pH が 10~13 の NaOH 緩衝液を用いて掃引した場合、水素のアンダーポテンシャル析出があると思われる電位での還元電流密度は、塑性歪みの増加に伴って大きくなっている。この結果は塑性歪みによって吸着水素量が増加することを示唆している。変形と分極が同時に行われているわけではないから、すべり新生面による表面積の増加が原因ではない。Huang らの実験³⁸⁾でも、塑性歪み領域では歪み量の増加に伴って水素透過電流密度が増加しており、表面吸着水素量の増加に帰着させれば表面反応をみるサイクリックボルタンメトリーの結果と対応する。しかし、とくに応力状態を急に変えたときの過渡現象のように、非平衡状態における電極反応や水素侵入についてはさらに研究が必要であろう。

なお、陽極溶出反応は塑性歪みによって著しく促進される。Despic らは電解液中で Fe, Mo, Cu, Ni の細線試料に定電位をかけ、応力をかけたときの電流変化を測定している⁴⁰⁾。陽極分極の場合、弾性域では応力付加による電流変化はほとんどないが、塑性域に入ると急増する。すなわち、金属の溶出速度が増加する。変形の進行に伴う増加は Fe, Mo の bcc 金属で著しく、Cu, Ni の fcc 金属では緩やかである。腐食電位も塑性域に入ると負にシフトする。Despic らはすべりによる表面ステップの生成が主な原因であるとしている。

4.2 表面電気化学反応が変形応力に及ぼす影響

上記の応力負荷による電極反応の変化と逆に、材料の変形挙動も表面の電極反応の影響を受ける。材料を破壊

図12 Cu 細線をクリープさせながら電位をかけたときの伸びの変化⁴¹⁾ (試料の直径 0.27 mm, 試験温度 25℃, 応力 90 MPa, 電解液は pH 3.7 酢酸緩衝液で, (a), (b) はそれぞれ電流密度 0.9 mA/cm² で陽極分極, 陰極分極した場合である)

に導く変形過程で環境が作用する表面反応の寄与は水素脆性の重要な観点のひとつである。

図12⁴¹⁾は直径0.27 mmのCu細線に引張り応力を負荷してクリープさせながら電位をかけたときの伸びの変化である⁴¹⁾。試験温度は25℃であり、応力90 MPa、電解液はpH 3.7酢酸緩衝液、図12(a), (b)はそれぞれ電流密度0.9 mA/cm²で陽極分極、陰極分極した場合である。いずれも電流を流すとクリープ速度が増加し、電流を切ると元に戻る。しかし、その時間変化は両者で大きく異なる。図12(a)の陽極分極では電流を流し始めてから数秒後にクリープ速度が徐々に増加し、電流を切った後の変化もゆるやかである。一方、図12(b)の陰極分極では電流付加したときに急激なクリープ速度増加があり、増加率は次第に小さくなる。そして電流を切った後の変化はゆるやかである。

図12は平均結晶粒径が約100 μmの粗粒の場合で、細粒化すると図にある分極の効果は小さくなる。粒径が100 μmでは線径に沿って結晶粒界は2.3個しかないから、表面に接する結晶粒が多いことになる。また、電流を付加する前に予めクリープさせておくと同極の効果が大いとい報告されている。また、電解条件として電流密度の影響は0.01 mA/cm²程度と小さくても顕著な効果があり、一方0.05 mA/cm²以上になると電流密度にあまりよらなくなる。図12における分極電位は腐食電位から陰極分極では-600 mV以上と大きい、陽極分極では100 mV程度正であるに過ぎない。

塑性変形によって陽極溶出速度が増加するが⁴⁰⁾、Revieらは図12(a)の現象は陽極溶出による断面積減少や表面酸化皮膜の影響ではないことを確かめている。また、同

じクリープ速度の増加であっても時間依存性は陽極分極と陰極分極とで全く異なり、両者のメカニズムが異なることが予想される。陽極分極の際のクリープ挙動は長範囲の拡散現象が関与していることを示唆している。金属・合金の酸化や溶解の際に表面に原子空孔が生成することはいろいろな報告があり、Revieらはこの原子空孔、とくにdi-vacancyが材料内部に拡散して不動転位との相互作用で転位の上昇運動を起こすとしている⁴¹⁾。Magninらはこの考えを応力腐食割れに適用し、316Lステンレス鋼などfcc合金の応力腐食割れ破面形態を説明しているが⁴²⁾、これについては水素脆性機構の章で後述する。腐食では陽極反応と陰極反応が同時に起きていることに注意しておくはならない。

一方、図12(b)の陰極分極によるクリープ速度の増加については、Revieらは表面エネルギーが低下することによって表面にすべりステップが形成しやすくなるためであろうとしているが、詳しい議論はない。電流付加によって不連続的なクリープ速度の増加があることは、その原因が表面層にあり、そしてその影響が材料内部へただちに伝達されて転位運動を容易にすることを示唆している。実際に結晶粒径や線径を大きくすると電流付加の効果が小さくなり、不連続的なクリープ速度の増加が表面層における変化に起因していることを示唆している。

陰極分極に伴って起きることは水素の表面吸着と内部への侵入である。Birnbaumは高純度Alに①NaAsO₂を添加したH₂SO₄あるいはHClを用いた陰極分極、②同じくNaAsO₂を添加したpH=10~12のNaOH水溶液を用いたエッチング、③水中で123 Wの長時間超音波処理によって水素添加し、水素昇温分析、試料長さ測定、小角X線散乱測定を行っている⁴³⁾。応力は付加していない。②、③ではAlの加水分解によって水素が発生する。測定された水素量は600~2000 at.ppmになるが、測定された長さ変化は水素量から予想される値よりも約1桁小さく、格子定数変化は収縮である。この結果は表面で原子空孔が生成して水素と結合し、H-空孔複合体として内部に拡散していくとして理解されている。推定される空孔濃度は水素濃度との比 C_v/C_H で0.25~4になり、熱平衡値よりもはるかに大きい。すなわち、空孔密度が急増していることになる。

引張り試験中に水素添加すると変形応力が急減することはよく知られており、変形抵抗の低下としては上記のクリープ試験で歪み速度が増加する現象と共通している。しかし、この原因が空孔密度の増加だけならば陽極分極の場合と同様な議論になってしまい、また転位と水素との直接的な相互作用であれば急激なクリープ速度の変化を説明出来ない。ここでは立ち入った議論は控えるが、陰極分極の際の力学現象が水素を含めた長範囲の質量移動を伴うものでないとするれば、急激なクリープ速度の増加は転位と水素との直接的な相互作用の結果ではないことを示唆する。空孔密度の増加に伴う表面層の変化が、おそらく応力伝達を通して内部の転位運動に作用していることが考えられる。

5. お わ り に

水素脆性では材料中に水素が存在することが前提であ

り、環境からの水素侵入過程やその支配因子は不可欠な解明課題である。そこでは材料表面における電気化学的な現象が基本である。水素侵入では水素量が中心的な量として扱われることが多く、環境条件などいろいろな因子は水素侵入量との関係で重視されている。しかし、水素侵入速度と材料内部での水素蓄積とは単純に結びつかないことは重要である。また、脆性は材料バルクの力学的現象で、転位のダイナミックスが基本因子である。水素脆性機構に関して水素が転位の運動を容易にすることが有力な論点であるが、表面反応はバルクとしての力学状態に影響する。これは表面反応、すなわち表面層への水素吸収あるいは吸着がバルクの転位の運動に影響を及ぼすことを示唆している。しかし、その効果は試料サイズが大きいと小さくなってしまふ。水素を媒体とした表面現象と材料内部における転位ダイナミックスとの関係は、その機構とともに水素脆性との関係で検討を深めるべき課題であらう。

最後に原稿をチェックして頂いた東京工業大学水流徹教授、東北大学金属材料研究所川嶋朝日博士、物質・材料研究機構 秋山英二博士に厚くお礼を申し上げます。

参 考 文 献

- 1) M. Nagumo, *Zairyo-to-Kankyo*, **55**, 380 (2006).
- 2) J. F. Newman and L. L. Shreir, *Corros. Sci.*, **9**, 631 (1969).
- 3) T. P. Radhakrishnan and L. L. Shreir, *Electrochim. Acta*, **11**, 1007 (1966).
- 4) R. D. McCright and R. W. Staehle, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 609 (1974).
- 5) E. G. Dafft, K. Bohnenkamp and H. J. Engel, *Corros. Sci.*, **19**, 591 (1979).
- 6) R. N. Iyer, H. W. Pickering and M. Zamanzadeh, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2463 (1989).
- 7) T. Zakroczyński, in "Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys", Eds. R. A. Oriani, J. P. Hirth and M. Smialowski, pp. 215-250, Noyes Pub., Park Ridge N.J. (1985).
- 8) P. Süry, *Corros. Sci.*, **16**, 879 (1976).
- 9) B. E. Conway and G. Jerkiewicz, *J. Electroanal. Chem.*, **357**, 47 (1993).
- 10) B. E. Conway and L. Bai, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **81**, 1841 (1985).
- 11) I. Bai and B. E. Conway, *J. Electroanal. Chem.*, **198**, 149 (1986).
- 12) M. Nagumo, *Zairyo-to-Kankyo*, **55**, 92 (2006).
- 13) M. P. Kiskinova, *Surf. Sci. Rep.*, **8**, 359 (1988).
- 14) F. Terasaki, *Bull. Jpn. Inst. Metals*, **16**, 789 (1977).
- 15) A. Ikeda, *Tetsu-to-Hagane*, **70**, 792 (1984).
- 16) A. Kawashima, K. Hashimoto and S. Shimodaira, *Corrosion*, **32**, 321 (1976).
- 17) NACE Standard MR-01-75, (1980 Revision), NACE, Houston, Texas, USA.
- 18) B. J. Berkowitz and H. H. Horowitz, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 468 (1982).
- 19) R. N. Iyer and H. W. Pickering, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **20**, 299 (1990).
- 20) I. L. Rosenfeld and I. K. Marshakov, *Corrosion*, **20**, 115f (1964).
- 21) B. F. Brown, C. T. Fujii and E. P. Dahlberg, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 218 (1969).
- 22) J. A. Smith, M. H. Peterson and B. F. Brown, *Corrosion*, **26**, 539 (1970).
- 23) D. F. Taylor and M. Silverman, *Corrosion*, **36**, 447 (1980).
- 24) H. W. Pickering and R. P. Frankenthal, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1297 (1972).
- 25) M. A. Streicher, *Corrosion*, **30**, 77 (1974).
- 26) Fig. 1.6 in M. Nagumo, *Zairyo-to-Kankyo*, **53**, 548 (2004).
- 27) T. Omura, T. Kushida, T. Kudo, F. Nakasato and S. Watanabe, *Zairyo-to-Kankyo*, **54**, 61 (2005).
- 28) M. Stratmann, K. Bohnenkamp and J. -J. Engel, *Corros. Sci.*, **23**, 969 (1983).
- 29) A. Nishikata, Y. Ichihara, Y. Hayashi, and T. Tsuru, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1244 (1997).
- 30) T. Tsuru, Y. Huang, Md. R. Ali, A. Nishikata, *Corros. Sci.*, **47**, 2431 (2005).
- 31) 水流徹, 黄彦良, 谷口佳子, 西方篤, 「構造材料の環境脆化における水素の機能に関する研究—V」, pp.16-30, 日本鉄鋼協会 (2003).
- 32) R. Nishimura, D. Shiraishi, Y. Maeda, *Corros. Sci.*, **46**, 225 (2004).
- 33) 櫛田隆弘, 大村朋彦, 「構造材料の環境脆化における水素の機能に関する研究—V」, pp.101-111, 日本鉄鋼協会 (2003).
- 34) M. Nagumo, H. Uyama and M. Yoshizawa, *Scr. Mater.*, **44**, 947 (2001).
- 35) M. Nagumo, *Zairyo-to-Kankyo*, **54**, 251 (2005).
- 36) J. O'M Bockris, W. Beck, M. A. Genshaw, P. K. Subramanyan and P. S. Williams, *Acta Metall.*, **19**, 1209 (1971).
- 37) M. Nagumo, *Zairyo-to-Kankyo*, **54**, 306 (2005).
- 38) Y. Huang, A. Nakajima, A. Nishikata and T. Tsuru, *ISIJ Int.*, **43**, 548 (2003).
- 39) A. Takahashi, R. Maruyama and T. Misawa, Proc. JSCE Materials and Environments 1999, P.189, JSCE (1999).
- 40) A. R. Despic, R. G. Raicheff and J. O'M. Bockris, *J. Chem. Phys.*, **49**, 926 (1969).
- 41) R. W. Revie and N. H. Uhlig, *Acta Metall.*, **22**, 619 (1974).
- 42) T. Magnin, A. Chambruil and B. Bayle, *Acta Mater.*, **44**, 1457 (1996).
- 43) H. K. Birnbaum, C. Buckley, F. Zeides, E. Sirois, P. Rozenak, S. Spooner and J. S. Lin, *J. Alloys Compounds*, **253-254**, 260 (1997).

(2006年5月11日受理)

要 旨

材料中への水素の侵入に及ぼす環境因子を電極表面の電気化学反応に注目してまとめた。水素侵入促進材、とくにH₂Sが作用する電気化学条件をそのメカニズムに関連させながら紹介した。また、水素侵入に対する隙間腐食や孔食などの局部腐食、乾湿繰り返しを伴う大気腐食の効果をまとめた。さらに、応力を付加しながらの分極及びその逆における電気化学反応と塑性変形との相互作用を、水素を含む電極表面層が材料内部の転位のダイナミックスに及ぼす影響を示唆するものとして指摘した。

キーワード 電極反応, 水素侵入, 水素侵入促進材, 水素再結合抑制材, H₂S, 局部腐食, 隙間腐食, 孔食, 大気腐食, 周期的環境変動, 環境/力学因子相互作用, 水素誘起クリープ, メカノケミカル反応