合金の腐蝕に関する基礎的研究(第8報)*
合金の水素過電圧に関する一考察

大 谷 南 海 男**

Namio Ohtani: Fundamental Studies on Corrosion of alloys(8th Report). A Consideration on the Hydrogen Overvoltage of Alloys. Applying the results of statisco-thermodynamical theory on hydrogen absorption to hydrogen electrode reaction, the

** 東北大學金屬材料研究所

* 1956年4月本會東京大會に発表

author expressed the heat of activation ΔH^* of the alloys which do not form any hydride by the following formula :

$$\Delta H^* = f(\rho, T) - \alpha z' RT \ln \lambda_H^g J_H (N_A/N + N_B/\kappa N) + \alpha (\psi_{AH} + \chi_A/2)$$

where λ_H^g : the absolute activity of H atom in gas phase, J_H : the partition function of H atom, ψ_{AH} : the interaction energy between A atom in alloy AB and H atom, κ : a term concerned with ψ_{AH} and ψ_{BH} . The variation of ΔH^* in iron and copper alloys and the validity of the results of the previous reports were discussed from the formula above mentioned.

(Received April 16, 1956)

I. 緒 言

金属、合金の腐蝕現象を取扱う場合にその水素過電圧は極めて重要な因子の一つであつて、本研究においても既に種々論じてきたが、水素過電圧が金属、合金の種類によつて相違する理由に関しては、勿論その物性と関係があるが現象が複雑で十分な説明は困難な状態にある。本研究では第 2 報⁽¹⁾以来 7 報⁽²⁾まで水素過電圧の大小には原子状水素と金属原子間の結合力の大小が重要な因子であることや、Khomutov⁽³⁾のいう幾何學的模型が第一義的要因とはやゝ考えにくいことなどを述べてきたが、本報告は特に水素化物を作らない金属、合金について水素吸収理論の立場から水素過電圧のもつ物性論的意味の一端に言及して、前報の妥當性を證明しようとしたものであるが、水素電極反応に關しては後述するように唯合金の腐蝕現象の定量化に便利な模型を假定するに止まり、取扱い方の不十分さからくる多くの問題点を残しており、その解明は今後の研究に俟ちたいと思う。

II. 水素化物を作らない金属、合金の水素過電圧

1. 水素過電圧と水素の吸収量

金属原子 A と水素原子間の相互作用エネルギー $|\psi_{AH}|$ が $H_2 \rightarrow 2H$ 反応の水素 1/2 mol 當りの解離熱 $\chi_A/2$ より小さい金属における水素過電圧について考察する。第 2 報において水素電極反応の標準活性化熱 ΔH^* と、その金属の水素吸収量 S との関係を論じたが、金属表面の原子状水素吸着層内の一箇の吸着ポテンシャルを $-U$ として吸着層内では等ポテンシャルと考えると

$$dU = RTdS/S \dots \dots \dots (1)$$

ΔH^* の變化を $d\Delta H^*$ として律速段階を $H^+ \rightarrow Me-H$ におけば^{(4)(5)*}

(1) 大谷, 本誌, **19** (1955), 677.

(2) 大谷, 本誌, **20** (1956), 162.

(3) N. E. Khomutov, Zhur. Fiz. Khim., **24** (1950), 1201.

(4) J. O'M., Bockris and Conway, Trans. Farad. Soc., **48** (1952), 724.

(5) J. O'M., Bockris and Pentland, ibid. **48** (1952), 833.

* 上記の Bockris らは Ag, Cu などについては $H^+ \rightarrow Me-H$ を律速段階と考えたが堀内博士らのように接觸機構と考えても、その場合 $d\Delta H^* = -\gamma dU$ の關係が成り立つものとしさえすれば本報告の以下の議論は成り立つので、本報告では反應機構については單なる假定に止まり十分な吟味はできない。したがつて前述の通り當面の主要目的である腐蝕現象の定量化に便利な模型を一應採用する。

$$d\Delta H^* = -\alpha dU \dots \dots \dots (2)$$

$$\therefore d\Delta H^* = -\alpha RTdS/S \dots \dots \dots (3)$$

$$\therefore \Delta H^* = A - \alpha RT \ln S \dots \dots \dots (4)$$

こゝに α は放電過程の始原状態と活性化状態との間に働く過電圧効果である。一方水素過電圧 η の時の電流密度 i (amp/cm²) は

$$i = C_1 e^{-\Delta F^*/RT} e^{\alpha \eta F/RT} = C_1 e^{-\Delta H^*/RT} e^{\Delta S^*/R} e^{\alpha \eta F/RT} \dots (5)$$

と置けば C_1 は T の函数で一定温度ではある一定数となる。したがつて

$$\eta = \frac{1}{\alpha F} (\Delta H^* + RT \ln i - RT \ln C_1 - T \Delta S^*) \dots (6)$$

$$(4) \text{ より } \frac{1}{\alpha F} (\Delta H^* - A) = \frac{RT}{F} \ln 1/S \dots \dots \dots (7)$$

$$\text{Sutra}^{(6)} \text{によれば } \eta = C \ln 1/S \dots \dots \dots (8)$$

ゆえに (7) の左邊を η とすれば (7) の A と (8) の C とは

$$C = RT/F, A = RT(\ln C_1 + \Delta S^*/R - \ln i) \dots \dots \dots (9)$$

$$\text{すなわち } \eta = \frac{RT}{F} \ln 1/S \dots \dots \dots (10)$$

2. 水素過電圧と水素吸収理論

金属表面における水素電極反応は $H_2 \rightarrow 2H$ による金属の水素ガス吸収過程と密接な関係があるはずだが、この水素吸収に關しては Borelius⁽⁷⁾, Fowler⁽⁸⁾はじめ齋藤博士⁽⁹⁾などの理論的研究がある。そこでこの理論を前記の $\Delta H^* = f(s)$ に組合わせば ΔH^* を金属固有の物性と關係づけることができるが、後述する通り固體に關する Fowler よりも熔融金属に關する齋藤博士の理論が詳細に互つていて、これを本研究に援用する。この場合兩者の基礎的條件に次の二つの見掛け上の相違點があることは注意の必要がある。その一つは同博士の理論は前述の通り熔融金属を取扱う。しかしこの状態でも準結晶構造として寧ろ固體状態のモデルを熔融金属に假定しており、そのまゝ固體に適用しても別に無理ではない。いま一つの相違點は (4) 式は金属を液中に浸漬した場合の H 原子の密度から求めたもので水素ガス中のものではないが、この場合にも $H^+ \rightarrow H$, $H + H \rightarrow H_2$ なる反應によつて金属表面は H_2 ガス雰囲気中にあり、H 原子は表面に吸着しており、吸収理論において水素ガスの分子が金属表面で H 原子に解離して、ある potential をもつとした条件とは一致しており、少くと

(6) G. Sutra, Compt. rend., **230** (1950), 842.

(7) G. Borelius, Ann. Phys., **83** (1927), 121.

(8) Fowler R. H. and Smithells C. J. Proc. Roy. Soc., London [A] **160** (1937), 37.

(9) 齋藤, 東北大學選鑛製鍊研究所彙報, **6** (1950), 125.

も金属表面に関する限りは液中，ガス中の状態は近似的には同一と見てよい^{**}。以上のように考えれば，さきに指摘した外見上の相違は一應無視できるのでガス吸収理論の援用が許される。本報告の目的は水素過電圧の内容の検討にあるので，この理論の詳細は原報⁽⁹⁾に譲つて直ちにその結論を援用することにするが，この適用範囲はH₂の poor absorber すなわち水素化物を作らない

金属，合金に限られる。この場合A原子N_A個，B原子N_B個より成る二元合金ABにH原子N_H個が溶解した時，そのAB合金をf.c.c.型，その空格子點にH原子が侵入型に入るものとすれば空格子點N'は金属原子数Nに等しくN'=N，N_A+N_B=Nで

$$N_H/N' = \lambda_H^H J_H \exp\{-(\psi_{AH} + \chi_d/2)/kT\} \cdot (N_A/N + N_B/\kappa N)^{z'} \dots (11)$$

$$\kappa = \exp(-\Delta\psi_H/z'kT), \Delta\psi_H = \psi_{AH} - \psi_{BH}$$

ここにN_H/N'：水素ガス吸収量(mol分率)，λ_H^H：水素原子のガス相における絶対活量，J_H：溶解水素原子の振動の分配函数，ψ_{AH}，ψ_{BH}：それぞれA，B原子と水素原子間の相互作用エネルギー，N_A/N，N_B/N：それぞれ合金中のA，B金属の濃度(mol分率)，z'：水素原子の周りの最近隣金属原子数，χ_d：さきに述べた通り水素分子の解離熱。またλ_H^H，J_Hは次式から与えられる。

$$\lambda_H^H = \left[\frac{P}{kT} \left(\frac{h^3}{2\pi m k T} \right)^{3/2} \frac{\theta_R}{T} (1 - e^{-\theta_v/T}) \frac{\sigma}{\epsilon} \right]^{1/2} \quad (12)$$

$$J_H = (kT/h\nu')^3 = (T/\theta')^3$$

ここにP：気相の外圧，θ_R=h²/8πIk：H₂ガス分子の回転の特性温度，θ_v=hν/k：H₂ガス分子の振動の特性温度，ν：H₂ガス分子の振動数，σ：H₂ガス分子の回転の対称数，ε：H₂ガス分子の電子状態に関する分配函数すなわち電子重質，ν'：金属原子と水素原子とが結合して振動する三次元 isotropic oscillator の振動数

そこで(4)，(11)から

$$\Delta H^* = A - \alpha z' RT \ln \lambda_H^H (N_A/N + N_B/\kappa N) + (\psi_{AH} + \chi_d/2) \alpha R/k \dots (13)$$

ψ_{AH}，χ_dなどを1mol當りのエネルギーにとれば

$$\Delta H^* = A - \alpha z' RT \ln \lambda_H^H (N_A/N + N_B/\kappa N) + \alpha (\psi_{AH} + \chi_d/2) \dots (14)$$

$$\kappa = \exp(-\Delta\psi_H/z'RT)$$

すなわちΔH*を合金固有の物理的諸量の函数として表わしたわけである。

3. ψ_{AH}の値

第2報(7)と本報(11)とからEを水素の分子溶解熱とすれば

$$\psi_{AH} = (E - \chi_d)/2 \dots (15)$$

χ_d=103.2 kcal/mol⁽¹⁰⁾，種々の金属についてln S-1/T

の直線関係から求めたEの値⁽¹¹⁾と，これを用いて(15)から求めたψ_{AH}の値をTable 1に示す。このψ_{AH}に対して試みにEyring⁽¹²⁾のΔH*をplotするとFig. 1の通りΔH*-|ψ_{AH}|の勾配はα≅0.5より若干小さいようであるが，これは假定した反応機構の模型の相違によるものであろう。

Table 1 Values of E and ψ_{AH} in various metals.

Metal	Al	Ag	Cu	Co ⁽⁸⁾	Ni	Fe	Mo	Pt
E, ψ _{AH} (kcal/mol)								
E	45.5	11.6	28.6	14.6	5.4	15.6	13.5	35.4
ψ _{AH}	-28	-40.4	-38.6	-36.4	-48.3	-43.2	-44.3	-33.3(?)

Fig. 1 Relation between ΔH* and |ψ_{AH}| of various metals.

小さくて，金属による相違も明瞭でないので，試みにT=1073(800°)で種々の金属について(17)の関係を調べるとFig. 2に示す通りでA₁≅13 kcal/molを得る。(17)から

$$\partial \Delta H^* / \partial \log \beta = -2.3 \alpha RT \dots (19)$$

T=1073ではα=0.5とすれば(∂ΔH*/∂log β)_{calc}=-2.46×10³，Fig. 2から(∂ΔH*/∂log β)_{obs}≅-2×10³となる。

(18)にA₁≅13 kcal/molを代入すると800°でのAの値としてA=11+0.607log ρ₁...(20)

常温でのΔH*-log βもFig. 2に似て(19)に従うものと思われるが，試みに常温でのAの値を求めると齋藤博士らの純鐵に関する報告⁽¹³⁾におけるlog β-1/Tから外挿して

Fig. 2 The variation of ΔH* with log β.

^{**} 特にこの點から律速段階をH⁺→Me-Hよりも寧ろMe-H→H₂と考えてもよいが前記の通り一應前者を假定しておく。

(10) K. S. Pitzer, J. Amer. Chem. Soc., **70**(1948), 2140.

(11) 河上，金屬理化學，上巻，227.

(12) H. Eyring, J. Chem. Phys., **7** (1939), 1053.

$\log \beta \approx 10^{-8}$ を得. $\partial \Delta H^*/\partial \log \beta \approx -0.7 \times 10^3$ から大體の値として $A_1 \approx 6.8 \text{ kcal/mol}$, 従つて $A \approx 5.3 \text{ kcal/mol}$ を得る. すなわち $A = 4.8 + 0.607 \log \rho \dots (21)$ のように A は T, ρ の函數で, T 一定ならば ρ と λ もに大きくなるが比較的一定な値をもつ. 従つて (14) は

$$\Delta H^* = f(\rho, T) - \alpha z' RT \ln \lambda_H^{\frac{z}{2}} J_H (N_A/N + N_B/\kappa N) + \alpha (\psi_{AH} + \chi_d/2) \dots (22)$$

III. 考 察

1. 純金属における ΔH^* と ψ_{AH} との関係

(11), (22) から純金属では $N_B = 0$ で

$$\Delta H^* = f(\rho, T) - \alpha RT \ln \lambda_H^{\frac{z}{2}} J_H + \alpha (\psi_{AH} + \chi_d/2) \dots (23)$$

勿論 $f(\rho, T)$ はまた $f(\psi_{AH})$ である. そこでいま ΔH^* の ψ_{AH} による變化を調べると $\psi_{AH} < 0$ だから

$$\partial \Delta H^*/\partial |\psi_{AH}| = \partial f(\rho T)/\partial \psi_{AH} - \alpha \dots (24)$$

$|\psi_{AH}| < \chi_d/2$ の金属では ψ_{AH} と W_{AA} との傾向は類似しているので $|W_{AA}|$ に対して $f(\rho, T)$ の値を plot し直すと Fig. 3 のように約 0.5 kcal/mol の幅で多くの金属については一定になる. そこで $A = f(\rho, T) = f(\psi_{AH})$ と考えた場合, その函數形は (23) の右邊第 3 項に似た形であろうから, $|W_{AA}|$ すなわち近似的には $|\psi_{AH}|$ に対して一定になることは $A = f(\psi_{AH})$ で ψ_{AH} の係数が小さいことを示している. つまり

$$\partial f(\rho, T)/\partial |\psi_{AH}| \approx 0, \quad \partial \Delta H^*/\partial |\psi_{AH}| \approx -\alpha \dots (25)$$

Fig. 3 Relation between the term A and the metallic bond energy $|W_{AA}|$ of various metals at 800° .

$U = \psi_{AH}$ であるが ψ_{AH} と W_{AA} とは類似した變化を示すので ψ_{AH} の代わりに W_{AA} を用いても ΔH^* に関する程度の推察が許されよう. 次に (23) の數值計算を

αFe について行つて齋藤博士に從へば

$$\begin{aligned} \lambda_H^{\frac{z}{2}} J_H \exp \{ -(\psi_{AH} + \chi_d/2)/RT \} &= 47.89 T^{-7/4} \\ \{ 1 - \exp(-6140/T) \}^{1/2} (T/\theta')^3 \exp \\ &\{ -(\psi_{AH} + \chi_d/2)/RT \} \dots (26) \end{aligned}$$

$P = 1 \text{ atm.}$, $T = 300$ で $\theta' = h\nu/k$ は水素吸収の實測値から 574°K となり $\ln \lambda_H^{\frac{z}{2}} J_H = -3.45$ を得るので $A \approx 5.3 \text{ kcal/mol}$ を用いると

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{Fe}}^* &= 5.3 + 0.3 \times 3.45 + 0.5 (\psi_{\text{FeH}} + \chi_d/2) \\ &\approx 6.3 + 0.5 (\psi_{\text{FeH}} + 51.6) \dots (27) \end{aligned}$$

$\psi_{\text{FeH}} = -43.2 \text{ kcal/mol}$ で $\Delta H_{\text{Fe}}^* \approx 10.5 \text{ kcal/mol}$. 勿論 ΔH^* は (23) 第 1, 2 項が各金属固有の性質に關係するので

(13) 齋藤, 川合, 栗野, 東北大學選鑄製錬研究所彙報, 5 (1949), 34.

一直線上には乗らないが Fig. 1 に示した通り ΔH_{Fe}^* の値を通つて tangent- α の直線を引くと, これはほぼ多數の金属の ΔH^* の値を示し, 實測値 (Eyring の ΔH^* を用いたので若干の偏差を生ずる) も大體線上に乗るものと著しく偏倚するものとに分れる. すなわち水素化合物を作る Sn, Pb, Bi など $|\psi_{AH}| > \chi_d/2$ の金属はすべて大きく直線から外れる.

2. 純金属, 合金の η と ψ_{AH} との関係

同様にして純金属と合金の η と ψ_{AH} との關係もそれぞれ

$$\eta = -\frac{RT}{F} \ln S = -\frac{RT}{F} \ln \lambda_H^{\frac{z}{2}} J_H + \frac{1}{F} (\psi_{AH} + \chi_d/2) \dots (28)$$

$$\begin{aligned} \eta &= -\frac{z' RT}{F} \ln \lambda_H^{\frac{z}{2}} J_H (N_A/N + N_B/\kappa N) \\ &+ \frac{1}{F} (\psi_{AH} + \chi_d/2) \dots (29) \end{aligned}$$

純金属では (28) から $(\partial \eta/\partial |\psi_{AH}|)_{\text{calc}} = -1/F \approx -10^{-5}$, Fig. 4 によれば $(\partial \eta/\partial |\psi_{AH}|)_{\text{obs}} = -10^{-5}$. αFe について (28) の數值計算を行つて (26) と同様にして

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{1}{9.65 \times 10^4} (2 \times 300 \times 3.45 + \psi_{\text{FeH}} + 51.6 \times 10^3) \\ &\approx \frac{1}{9.65 \times 10^4} (\psi_{\text{FeH}} + 53.6 \times 10^3) \dots (30) \end{aligned}$$

$\psi_{\text{FeH}} = -43.2 \text{ kcal/mol}$ で $\eta \approx 0.11 \text{ V}$. Fe のこの値を通つて tangent $-1/F$ の點線を引くと多くの金属について

Fig. 4 Relation between hydrogen overvoltage and $|\psi_{AH}|$ of various metals.

Fig. 4 に示通り η の實測値はやゝ大きい傾向はこれに一致する. 勿論 $|\psi_{AH}| > \chi_d/2$ の金属 (たとえば Th, Ti, V など) は著しく偏倚する. また $\eta - |\psi_{AH}|$ の勾配は $-1/F$ で α に無關係に (28) でよく説明されるのも前記の ΔH^*

と違つて η の實測値そのものが假定した反應機構の如何に左右されないためである.

3. 本理論式の α 固溶體への適用と實驗結果——

水素過電壓 ΔH^* と κ との関係

上記のように本研究の主目的は合金の腐蝕現象を定量的に取扱う方法の探求にあり, そのためにはまず水素過電壓が合金固有の性質から算出できることが望ましいわけであるが, 上述の通り合金 AB における ΔH^* は (22) より $\lambda_H^{\frac{z}{2}}$, J_H , χ_d , z' の他 $\kappa = \exp(-\Delta \psi_H/z' RT)$, すなわち合金成分である A, B 原子と H 原子との相互作用エネルギーの差

$\Delta\psi_H = \psi_{AH} - \psi_{BH}$ の値如何に影響される。つまり $\kappa > 1$ で $|\psi_{AH}| > |\psi_{BH}|$ ならば B 原子の添加によつて ΔH^* の値は大きくなり、 $\kappa < 1$ で $|\psi_{AH}| < |\psi_{BH}|$ ならば ΔH^* は小さく

Fig. 5 Relation between the variation of ΔH^* and the term κ in iron alloys.

なるはずだが、確かに Fe を A とした Fig. 5 の鉄合金の ΔH^* の変化の傾向はこれを満足するに思われる。た

Fig. 6 Relation between the absorption amount of hydrogen by molten copper alloys with addition of various metals and κ . (by Dr. Saitô)

順序と一致し Fig. 6, 7 はよく対応している (ただし Fig. 6,

Fig. 7 Relation between ΔH^* and κ in copper alloys.

7 の κ の値は齋藤博士の推定値である)。實測によれば Cu-Sn, Cu-Sb, Cu-Al の水素過電圧は Fig. 8 に示す通りで、Fig. 7 の ΔH^* の変化の推定線の傾向と一致す

る (この測定方法は本研究第 7 報⁽²⁾の場合と同一である)。また Cu-Ni も Reader⁽¹⁴⁾、及川⁽¹⁵⁾らの測定によれば Fig. 8 の傾向とほぼ一致する。以上の事柄から次のような

Fig. 8 The hydrogen overvoltage of various copper alloys in 1 NH_2SO_4 .

推察が許されよう。すなわち A 金属に B 金属を添加した場合の ΔH^* の変化は A, B 原子と H 原子との結合力如何に左右せられ、もし (i) A の方が

B の方よりも強い場合には ΔH^* の値は増加する。 ($|\psi_{AH}| < x_B/2$ なる場合、一般に A 自身の金属結合エネルギーは B 自身の金属結合エネルギーより大きいので、金属結合エネルギーに置換えて考えることが許されよう)。 (ii) A の方が B の方よりも弱い場合には ΔH^* の値は減少する。従つてこれらの推察は α 固溶体における水素過電圧や ΔH^* の変化の傾向、従つてまた腐蝕現象を説明するのに役立つであろう。

IV. 結 論

水素吸収に関する統計熱力學的理論を援用することによつて、水素化物を作らない合金 AB の水素電極反応機構にある假定をおいて、標準活性化熱 ΔH^* のもつ物性論的意味の一端を考察して A, B 原子と H 原子間の相互作用エネルギーの差に關係する項 κ を parameter にとることによつて、水素過電圧の変化の傾向を説明して合金の腐蝕現象を定量的に取扱おうとした。また純金属 A の場合には ΔH^* は A 原子と H 原子間の相互作用エネルギー ψ_{AH} に關係し、 ΔH^* と ψ_{AH} とはほぼ直線的關係にあつて $|\psi_{AH}|$ の大きい程 ΔH^* が小さいことや、A の金属結合エネルギーからも ΔH^* が推察できるとした第 2 報および第 6 報の所論との關係に觸れた。

最後に本研究に際して東北大學齋藤恒三教授がその組立てられたガス吸収理論に關して種々御教示下さつたことに對して衷心より感謝の意を表するとともに、終始御指導を頂いた東北大學森岡進教授、有益なる御批判と御助言を寄せられた東京大學及川充氏に對しても厚くお禮を申上げる次第である。

(14) M. G. Raeder u. J. Brun, Z. Phys. Chem., **133** (1928), 15.

(15) 及川, 觸媒, 第 12 輯, 第 4 回 觸媒討論會 特輯號, (1955), 1.