鉄中の電気化学的水素透過における表面効果

岡 田 道 哉* 林 安 徳**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 7(1985), pp. 535-539

Surface Effect on the Electrochemical Hydrogen Permeation in Iron

Michiya Okada* and Yasunori Hayashi**

Hydrogen permeation through iron were studied by the electrochemical oscillating hydrogen permeation method. The surface processes in the electrochemical hydrogen permeation in iron were discussed on the basis of the frequency dependence of the phase difference of the oscillating hydrogen charging currents at the cathodic side and the releasing currents at the anodic side. Contributions of the releasing process to the permeation could be disregarded by a potentiostatic regulation of the anodic surface. The surface effect was interpreted as the charging process, and the kinetics of the hydrogen charging was analyzed.

(Received March 16, 1985)

Keywords : *hydrogen, iron, permeation, electrochemical permeation, surface effect, hydrogen charging*

I. 緒 言

鉄中の水素透過は、鉄中への水素侵入過程と内部での拡散過程、そして内部からの放出過程という3つの過程から成り立つ。透過実験は、一般にはこれら3つの過程のうち内部での拡散過程が律速すると考えられる条件の下で行な

われる。しかしながら、測定条件によっては、透過が拡散支配とはならず、水素侵入過程や放出過程のような、いわゆる表面過程が透過に大きく寄与する場合もある。

このような透過法を用いて、鉄中の水素の拡散係数を測定する場合には、水素導入面と放出面に比較的簡単な境界条件を仮定して Fick の拡散方程式を解き、その解から得

* 九州大学大学院生、現在：日立製作所日立研究所 (Graduate Student, Kyushu University, Fukuoka. Present address : Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., Hitachi)

** 九州大学工学部鉄鋼冶金学科 (Department of Iron and Steel Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

られる理論透過曲線と、実測される透過曲線とを比較して拡散係数 D を決定する。したがって表面過程が透過に寄与する場合には、仮定された境界条件は十分に満足されず、実測される拡散係数は真の値よりもみかけ上小さくなる。室温付近での鉄中の水素の拡散係数は、電気化学的透過法によって数多く報告されている⁽¹⁾が、表面過程について詳しく検討した報告は少ない⁽²⁾⁽³⁾。我々は、電気化学的交流法を用いることにより、拡散過程と表面過程とを分離できることを示してきた⁽⁴⁾。本研究では、この交流法を用いて透過過程から表面過程のみを分離し、鉄中の水素透過における表面効果を速度論的に考察した。

II. 実験方法

試料は市販の電解鉄を再溶解したのち、冷間圧延、エメリー紙による研磨後、化学研磨し、水素気流中で 28.8 ks, 973 K で焼鈍して実験に供した。試料の板厚は 0.1~0.5 mm とし、試料の水素放出側(アノード側)には Pd メッキを施した。

実験装置の概略を Fig.1 に示す。水素導入側(カソード側)では、定電流装置を用い、直流電流に微小交流電流を重畳する。アノード側では、定電位装置を用いて、アノード面で水素が速やかにイオン化される電位に保つ。電極反応によってカソード表面に発生した水素は、大部分が水素ガスとなるが、一部は試料内部へ侵入してカソード表面直下の固溶水素濃度を上昇させる。アノード面での固溶水素濃度は、後で説明するように電極電位を水素が速やかにイオン化される電位に保つことによって実質的にゼロに保たれる。したがってカソード面から鉄中に侵入し、内部を拡散してアノード面に達した水素は、すべて速やかにイオン化されアノード電流として検出される。カソード電流の交流振動に対するアノード電流の交流振動の位相の遅れ ϕ を理論式に基づいて解析し、みかけの拡散係数を得ることができる。

Fig.1 Experimental apparatus for studying hydrogen permeation.

カソード電解液には 0.25 kmol/m³, H₂SO₄ 水溶液を用い、アノード電解液には 0.2 kmol/m³ NaOH 水溶液を用いた。また、カソード電流密度は定常値 3 A/m² 以下、振幅 0.2 A/m² 以下とし、アノード設定電位は 0 V (vs. Ag/AgCl) とした。実験はすべて 293 K, 自然通気状態の静止水溶液中で行なった。

III. 解析法

電気化学的交流法の解析法の詳細については、既に報告されている⁽⁴⁾ので、ここでは後の議論に必要な程度を簡単に述べることにする。

カソード電流の交流振動に、カソード表面直下の固溶水素濃度が速やかに応答すると仮定すると、カソード面 ($x=L$) の境界条件は次のように書ける。

$$C(L, t) = C_0 \exp(i\omega t) + C_0^* \quad (1)$$

ここで、 L は板厚、 t は時間、 C は固溶水素濃度、 C_0^* は直流成分、 $C_0 \exp(i\omega t)$ は交流成分である。

アノード面 ($x=0$) の固溶水素濃度をゼロと仮定すると、境界条件は次のように書ける。

$$C(0, t) = 0 \quad (2)$$

初期条件は次式となる。

$$C(x, 0) = C_0^* \cdot x/L \quad (3)$$

式(1), (2), (3)の条件の下で Fick の拡散方程式を解き、アノード面からの水素の流れ出しの速度 J

$$J = (\partial C / \partial x)_{x=0} = J_0 \exp(i\omega t + \phi_j) + J_0^* \quad (4)$$

を計算し位相差を求めると

$$\tan \phi = \frac{\tan \alpha - \tanh \alpha}{\tan \alpha + \tanh \alpha} \quad (5)$$

$$\text{ただし } \alpha = \sqrt{\pi f / D} \cdot L \quad (6)$$

となる。

ここで、 ϕ はカソード表面直下の固溶水素濃度の交流振動に対するアノード面での水素の流れ J の交流振動の位相の遅れである。また、 f は交流の振動数、 D は拡散係数である。

表面効果の寄与がある場合には、 α^2 と fL^2 の関係は、直線関係からはずれてくる。透過が拡散支配である場合の α^2 と fL^2 の直線からのずれから、表面過程を議論できる。

IV. 実験結果

実測される交流透過の位相差を式(5)の ϕ と等しいと置いて求めた α の振動数依存性の平均値から決定されたみかけの拡散係数の板厚依存性を Fig.2 に示す。板厚が薄くなるにつれ、データのばらつきは大きくなるが、みかけの拡散係数は次第に低下する傾向にある。板厚が 0.3 mm 以上では、みかけの拡散係数はほぼ一定の値を示し、厚い試料では拡散支配になっていると判断される。板厚が 0.4 mm 以上の試料のみかけの拡散係数の平均値は、 7.98×10^{-9} であるので、本研究では、 $8.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ を我々の

Fig. 2 The effect of thickness on the measured diffusion coefficient of hydrogen.

Fig. 3 Alternative permeation characteristics for various thickness of the specimen: α^2 is plotted against fL^2 .

用いた鉄試料の 293 K での水素の拡散係数とする。

Fig. 3 に α^2 と fL^2 の関係を示す。3 種類の板厚についてプロットしているが、これらは各々の板厚におけるみかけの拡散係数の平均値に最も近いものを選んでいる。したがって、代表的な α^2 - fL^2 プロットと考えることができる。みかけの拡散係数が板厚依存性を示すのは、透過に表面過程が寄与して拡散支配が成立しなくなるためである。しかしながら、表面過程は明らかに振動数に依存しており、低振動数での測定結果には表面効果が顕著にはみられない。

Fig. 2, 3 に示される表面効果は、鉄中への水素侵入過程あるいは放出過程のいずれかの寄与によるものと考えられる。本研究では、アノード面(水素放出面)の電位を 0 V (銀-塩化銀電極基準)に保持して、アノード面で水素を遅滞なくイオン化させている。この条件が十分に満足されていれば、測定された表面効果は水素侵入過程によるものと考えることができる。そこで、カソード側での水素チャージを行ないながら、アノード側(水素放出側)の分極曲線を測定し、アノード面での透過水素の挙動を明らかにした。**Fig. 4** にその結果を示す。

カソード側(水素侵入側)からアノード面(水素放出面)に水素を供給しないとき ($I_c = 0$) と、供給したとき ($I_c = 1.1$

Fig. 4 Relation between hydrogen charging current on the back side and polarization curves on the anodic surface of the hydrogen permeation specimen.

A/m^2) の分極にはアノード電流に限界電流が現われる。限界電流の大きさは透過によって放出面に供給される水素の流れに依存するが、いずれも 0 V 付近の電流は一定値を示し、電位に依存していない。これは透過によってアノード面に到達する水素量が限界値に達しているためと考えられる。すなわち、0 V 付近の電位に保持すれば、透過水素のイオン化は速やかに行われ、透過水素の流れが極端に大きくないかぎり、放出面の水素濃度は実質的にゼロに保たれることになる。

V. 考 察

1. 水素侵入過程の速度論的取扱い

Fig. 2, 3 に示されるような表面効果は、主として水素侵入過程によるものと考えてよい。みかけの拡散係数がこのような板厚依存性を示すのは、板厚が薄くなるにつれ、透過に及ぼす表面過程の寄与が増大し、仮定された境界条件が十分に満足されなくなるためと考えられる。すなわち、カソード面での固溶水素濃度変化の応答の遅れが無視し得なくなるためである。このようなカソード面での境界条件の変化は、カソード表面での水素の侵入過程を速度論的に取扱うことによって議論できる。

Fig. 5 に、カソード表面での物質収支のモデルを示す。速度式で示すと次のようになる。

Fig. 5 Potential model of hydrogen at the cathodic surface.

$$\beta(d\theta/dt) = n_{ic} - k\theta^2 - \Gamma_s\beta\theta(1-\gamma) + \Gamma_{-s}aC(1-\theta) \quad (7)$$

$$a(dC/dt) = \Gamma_s\beta\theta(1-\gamma) - \Gamma_{-s}aC(1-\theta) - J_{x=L} \quad (8)$$

ここで、 θ は表面吸着水素原子の被覆率、 β は単位面積あたりの吸着サイトの数、 n_{ic} は単位時間にカソード電流によって発生する水素原子の数、 C はカソード表面直下の固溶水素濃度、 γ はカソード表面直下の固溶サイトの占有率、 J は拡散による流れ、 a は表面(固溶)層の厚さ[†]、 k は再結合反応速度定数、 Γ_s は吸着サイトから表面(固溶)層中へのジャンプ頻度、 Γ_{-s} は表面(固溶)層から吸着サイトへのジャンプ頻度である。また、 γ は ε をカソード表面直下の固溶サイトの数とすれば $\gamma = aC_{x=L}/\varepsilon$ の関係から得られる。

$\theta = \theta_0 \exp i(\omega t + \phi_\theta) + \theta_0^*$, $C = C_0 \exp i\omega t + C_0^*$, $J = J_0 \exp i(\omega t + \phi_j) + J_0^*$ と表わし、それらを式(8)に代入して C と θ の位相差を求める。ただし、位相の基準は濃度 C の交流振動とし、 $(1-\gamma)$ あるいは $(1-\theta)$ の項の交流振動は無視する。 γ の直流成分は γ_0^* で表わす。

$$i\omega a C_0 \exp i\omega t = \Gamma_s \beta (\theta_0 \exp i(\omega t + \phi_\theta) + \theta_0^*) (1 - \gamma_0^*) - \Gamma_{-s} a (C_0 \exp i\omega t + C_0^*) (1 - \theta_0^*) - (J_0 \exp i(\omega t + \phi_j) + J_0^*) \quad (9)$$

定常状態では

$$\Gamma_s \beta \theta_0^* (1 - \gamma_0^*) - \Gamma_{-s} a C_0^* (1 - \theta_0^*) - J_0^* = 0 \quad (10)$$

したがって

$$\tan \phi_\theta = \frac{a C_0 \omega + J_0 \sin \phi_j}{\Gamma_{-s} a C_0 (1 - \theta_0^*) + J_0 \cos \phi_j} \quad (11)$$

となる。ここで、

$$J_0 = \frac{C_0 \sqrt{D\omega} (\cosh^2 \alpha \sinh^2 \alpha + \cos^2 \alpha \cdot \sin^2 \alpha)}{\sin^2 \alpha + \sinh^2 \alpha} \quad (12)$$

$$\phi_j = \tan^{-1} \frac{\cosh \alpha - \sinh \alpha - \cos \alpha \sin \alpha}{\cosh \alpha - \sinh \alpha + \cos \alpha \sin \alpha} \quad (13)$$

また θ_0 は、

$$\theta_0 = \frac{\sqrt{(\Gamma_{-s} a C_0 (1 - \theta_0^*) + J_0 \cos \phi_j)^2 + (a C_0 \omega + J_0 \sin \phi_j)^2}}{\Gamma_s \beta (1 - \gamma_0^*)} \quad (14)$$

を得る。

次に、式(7)から濃度 C と n_{ic} 、すなわちカソード電流 i_c との位相差を求める。 θ , C , J と同様に n_{ic} を $n_{ic} = n_{i0} \exp i(\omega t + \phi_i) + n_{i0}^*$ とおけば、式(7)は次のようになる。

$$i\omega \beta \theta_0 \exp i(\omega t + \phi_\theta) = n_{i0} \exp i(\omega t + \phi_i) + n_{i0}^* - k(2\theta_0^* \theta_0 \exp i(\omega t + \phi_\theta) + \theta_0^{*2}) - \Gamma_s \beta (\theta_0^* + \theta_0 \exp i\omega t) (1 - \gamma_0^*) + \Gamma_{-s} a (C_0 \exp i\omega t + C_0^*) (1 - \theta_0^*) \quad (15)$$

2 次の微小量は無視した。定常状態では、

$$n_{i0}^* - k\theta_0^{*2} - \Gamma_s \beta \theta_0^* (1 - \gamma_0^*) + \Gamma_{-s} a C_0 (1 - \theta_0^*) = 0 \quad (16)$$

となる。式(14)を整理すると

$$\tan \phi_i = \frac{\beta \omega \theta_0 \cos \phi_\theta + 2k\theta_0^* \theta_0 \sin \phi_\theta}{2k\theta_0^* \theta_0 \cos \phi_\theta - \beta \omega \theta_0 \sin \phi_\theta + \Gamma_s \beta \theta_0 (1 - \gamma_0^*) - \Gamma_{-s} a C_0 (1 - \theta_0^*)} \quad (17)$$

[†] 表面層の厚さとして、本研究では表面第1層の厚さを考えている。

が得られる。この式がカソード電流 i_c とカソード表面の固溶水素濃度 C の位相差である。パラメータに適当な値を代入することにより、この位相差、すなわち表面過程を速度論的に取扱うことができる。

2. 実測される表面効果と計算値との対応

実在表面は、Fig.5 に示されるような単純なものではないであろう。水素発生速度も、放電水素原子の再結合過程が律速する場合だけでなく、水素イオンの放電過程が律速する場合なども考慮する必要がある。また、鉄の腐食反応等も厳密には考慮しなければならない。したがって式(17)によって表面効果を議論する場合には、パラメータの各値については、かなり無理が生ずることが予想される。しかしながら、第1近似として表面効果を定性的に議論する上では、極めて有効な手段であるといえよう。

Fig.6 に実測される表面効果と計算値との関係を示す。実測値には Fig.3 のデータを用いた。計算に用いた各パラメータの値を Table 1 に示す。表面層の厚さ a は 10^{-10} m とした。単位面積あたりの吸着サイトの数 β は、表面の鉄原子1個が、1個の水素原子の吸着サイトを持つと仮定

Fig.6 Experimental and calculated values of the phase difference ϕ_i due to surface reactions.

Table 1 The values used for calculation.

ε	β	Γ_{-s}	Γ_s	D	i_a/i_c	θ	a
m ⁻²	m ⁻²	s ⁻¹	s ⁻¹	m ² ·s ⁻¹	—	—	m
10 ²⁰	10 ²⁰	10 ⁹	5 × 10 ⁻³	8 × 10 ⁻⁹	10 ⁻³	0.9	10 ⁻¹⁰

[†] 式(17)中のパラメータの数は極めて多く、場合によっては計算結果が何を示しているのかわからなくなること考えられる。本報では、いたずらな計算値の混乱を招くのを避けるために、 θ の値は計算結果にあまり大きな影響を与えない範囲の適当な値 ($10^{-2} \sim 0.99$) とし、 Γ_s , Γ_{-s} を大きく変化させて実測値を説明することにした。

^{††} 式(10)と式(16)より $n_{i0}^* = k\theta_0^{*2} + D C_0^*/L$ を得る。
 $n_{i0}^*/(D C_0^*/L) = i_c/i_a$ の関係から n_{i0}^* を容易に計算できるので、 k は次式により求められる。
 $k = \{n_{i0}^* (1 - i_a^*/i_c^*)\} / \theta_0^{*2}$

して、 10^{20} m^{-2} と見積った。ε は $\approx \beta$ とし、 10^{20} m^{-2} とした。拡散係数 D は、 $8.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ とした。θ は 0.9 とした。本研究では、θ の値を、 $10^{-4} \sim 0.999999$ の範囲内で、さまざまな値について検討した計算結果から、実測値を最も良く説明し得る値としてこの値を設定した†。透過効率 i_a/i_c は実測することができ、 k を算出できる††。Γ_s と Γ_{-s} を仮定すれば式 (10) から定常状態での直流成分 $J_{x=L}$ を得ることができ、透過効率が既知であれば、 n_{i0}^* を計算できる。

透過効率 i_a/i_c は 10^{-3} とした。Γ_s, Γ_{-s} は計算結果に最も大きな影響を及ぼす 2 つのパラメータである。両者に適当な値を代入して、計算値と実測値をフィッティングさせた。値の決定には、バルク中のジャンプ頻度 $10^{12} \sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$ という値を考慮し、この値よりもやや小さな値を設定した。

未知のパラメータとして残るのは交流成分の振幅である。これは、 $C_0 = C_0^*/20$ とし、 C_0 を用いて θ_0 等を求めた。

若干問題のあるパラメータの値もあるが、Table 1 の各値を用いて、式 (17) を計算すると、実測値を非常にうまく説明することができる。

速度論的に議論したものをポテンシャルモデルによって表すのは、必ずしも妥当ではないけれども、表面近傍における水素のポテンシャルモデルによって上記の結論を解釈すると、Fig. 7 のように表わすことができる。電解水素は大部分水素ガスとなるが、一部は鉄中へ侵入する。しか

Fig. 7 Potential model of hydrogen at the cathodic surface.

し、表面直下の水素は内部へ拡散ジャンプするよりも、表面吸着状態にもどることの方が容易であると考えられ、吸着水素と固溶水素の間の平衡が成り立ちやすい。すなわち、厚い試料では水素導入側の水素濃度一定という条件が満足され、ごく薄い試料でその応答の遅れが検出されるようになる。

以上のように、鉄中への水素の侵入速度は、式 (17) によって定性的に議論することができる。本研究では、カソード側の水溶液中に As などの添加物を加えなかった。鉄中への水素の侵入速度に対して、As は極めて大きな影響を及ぼすことが知られているが、その原因は明らかにされていない。本手法を用いることによって、鉄中への水素侵入に及ぼす As やその他の元素の効果を明らかにすることも可能である。

VI. 結 論

本研究では、電気化学的交流法を用いることにより、鉄中の水素透過における表面効果を議論し、以下の結論を得た。

- (1) 水素放出面の電位を 0 V (Ag/AgCl) に保持することによって、アノード面の境界条件、 $C=0$ を十分満足できる。
- (2) カソード面での境界条件の乱れ、すなわち表面効果は水素侵入過程を速度論的に取扱うことによって議論することができる。

この研究の一部は文部省科学研究費補助金(課題番号 59460177)によって行われた。

文 献

- (1) J.Völkel and G.Alefeld: *Diffusion in Solid*, A.S.Nowick and J.J.Burton, Academic Press, N.Y., (1975), 251.
- (2) M.Jérome, F.Wenger, J.Galland and P.Azou: *Proc. 2nd JIM Int. Symp. on Hydrogen in Metals*, Supplement to Trans. JIM, Vol.21 (1980), 197.
- (3) J.Chene, J. Galland and P. Azou: *Hydrogen in Metals*, Proc. of the 2nd Int. Congr., Paris, France, 6-10 June, (1977), vol.1, 4A4.
- (4) 林 安德, 永野 貢, 大谷南海男: 日本金属学会誌, **44** (1980), 48.