

# 鉄への水素の透過速度におよぼす 添加剤の効果

大 谷 南海男 ・ 林 安 徳  
羽 木 秀 樹 ・ 中 野 行 夫 ・ 北 山 誠 二

## Effect of Various Additives on the Permeation Rate of Hydrogen through Iron in an Acid Solution.

Namio OHTANI · Yasunori HAYASHI  
Hideki HAGI · Yukio NAKANO · Seiji KITAYAMA

An investigation was carried out to determine the effect of various organic and inorganic additives on the permeation rate and efficiency of hydrogen through iron in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution. This is intended to provide the basis on which any measures to prevent hydrogen embrittlement of iron can be attained by controlling surface reactions.

The results obtained are summarized as follows :

- (1) The permeation rate of hydrogen is, generally speaking, proportional to the corrosion rate of iron at the corrosion potential.
- (2) Some elements, such as S and P may accelerate the rate of hydrogen discharge, acting as bridging ligands, and increase the amount of hydrogen adsorbed on iron.
- (3) The evolution reaction of hydrogen seems to be electrochemical on iron surface in an acid solution containing As and Te.
- (4) In acid solution containing As or Te, an adhesive layer is formed on iron, in which the bonding energy between As and H is large and the hydrogen evolution reaction is suppressed.
- (5) Some organic additives such as thiourea, coumarin and vanillin decrease the permeation rate of hydrogen through iron by "covering effect". From the standpoint of prevention of hydrogen embrittlement of iron, therefore, it is concluded that it is desirable to use such additives which have the covering effect or decrease the amount of soluble hydrogen in the layer formed on iron surface and accelerate the rate of hydrogen evolution.

## 1. ま え が き

最近、鉄鋼材料は使用環境の苛酷化に伴って劣化、損傷することが多く、特に水素を発生する環境では、いわゆる「水素ぜい化」を起こしやすい。このために、その原因の解明と防止対策が重要な課題になっている。

本研究はこのような鉄鋼の水素ぜい化が表面反応の制御によって防止できるかどうかを明らかにすることを目的とする。このために、(1)鉄への水素の透過速度や透過効率におよぼす種々の有機、無機添加剤の効果、(2)鉄上での水素の吸着状態と添加剤の関係などを検討して、鉄中に水素を吸収する機構を解明することによって、鉄鋼の水素ぜい化を防止するための対策を樹てるための指針を得ようとした。

## 2. 試料と実験方法

### 2. 1 試料と溶液

試料としては基礎的データを得るために、組成と組織の簡単な市販の電解鉄と白金を圧延して用いた。電解鉄の成分は Table 1 に示すとおりである。

電解鉄を真空溶解して得た鋳塊を冷間圧延し、エメリー研磨後、973K×28.8Ks 真空焼鈍した後、これを H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 80%, H<sub>2</sub>O 15%, HF 5% の溶液中で化学研磨したものを試料として用いた。

分極曲線と水素の透過速度の測定試料としては20mm×25mm, 厚さ0.4mm~0.7mm の圧延板を用い、引張試験用試料としては平行部が100mm×25mm, 厚さ0.4mm~0.7mm の圧延板を用いた。水素透過速度の測定用試料のアノード側には Pd めっきを施した。

カソード側電解液としては、電解によって清浄化した 1 NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と、これに種々の有機、無機添加剤を加えたものを用いた。その添加剤の種類を Table 2 に示した。有機添加剤の構造式は

Table 1 Chemical composition of the material used. (wt %)

C	N	S	P	Si	Mn
0.0155	0.0022	0.005	0.005	0.005	0.002

Table 2 List of additives used.

Organic additives	thiourea	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS
	coumarin	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
	2-butyne-1,4-diol	OHCH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> OH
	vanillin	HOC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (OCH <sub>3</sub> )CHO
	β-naphthol	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> OH
Inorganic additives	sodium phosphate	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
	arsenic trioxide	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	selenious acid	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>
	antimony trioxide	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	sodium tellurite	Na <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub>
	sodium sulfide	Na <sub>2</sub> S

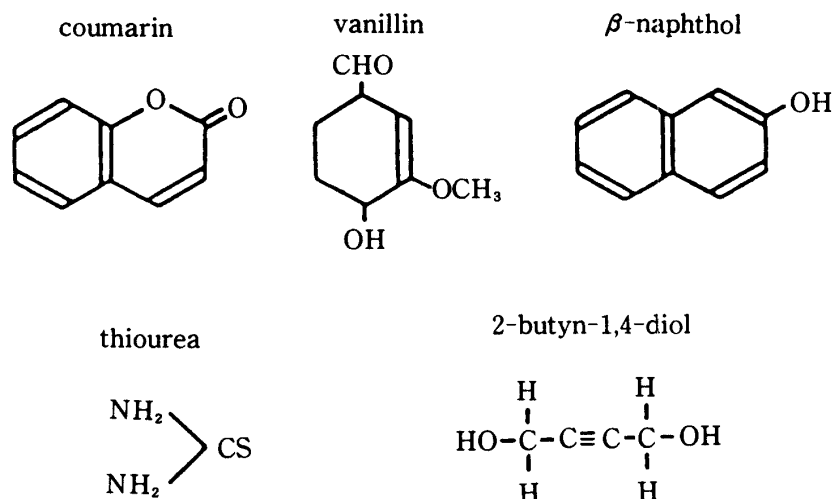


Fig. 1 Structural formulae of organic additives.

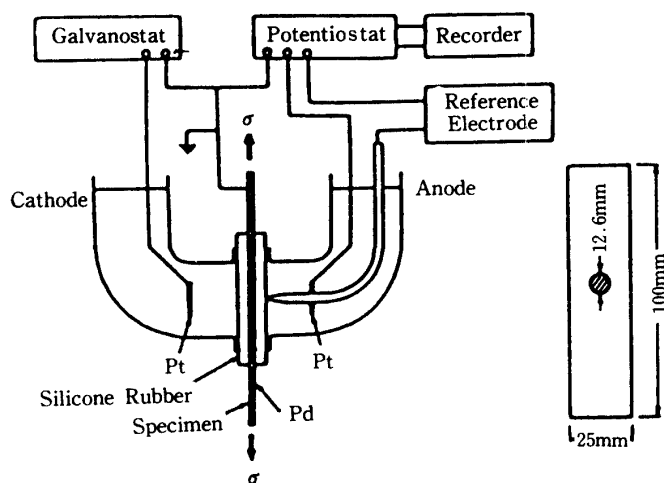


Fig. 2 Experimental apparatus for the measurement of hydrogen permeation.

Fig. 1 にみるとおりである。無機添加剤としては VA 族の P, As, Sb, VIA 族の S, Se, Te の酸化物や Na 化合物を用いた。また 273K 以上の低温では 1  $\text{NH}_2\text{SO}_4$  にエチルアルコールを 1 : 1 に混合した溶液を用いた。

## 2. 2 電気化学的水素透過法

試料に水素を吸収させるには Fig. 2 に示すとおりカソード電解法を用いた。試料のカソード側に定電流密度, あるいは定電位で水素を発生させて, その水素を試料内部に導入する。試料のアノード側の電位を適当な値 (0V v.s. Ag/AgCl) に保つことによって, 透過水素原子を遅滞なくイオン化させ水素の透過速度をアノード電流として測定した。

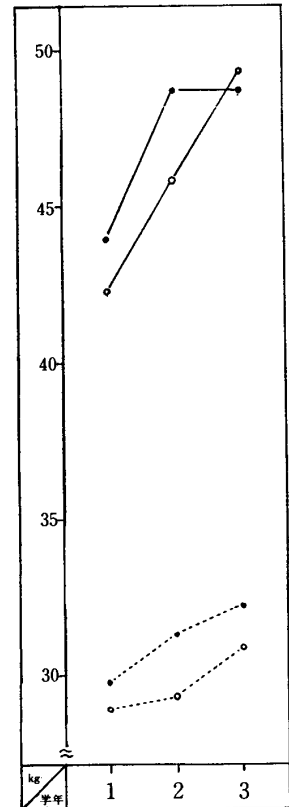
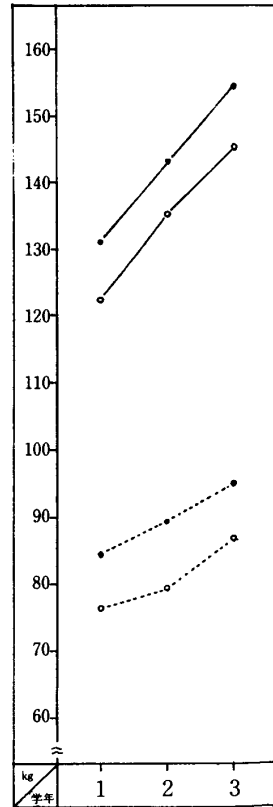
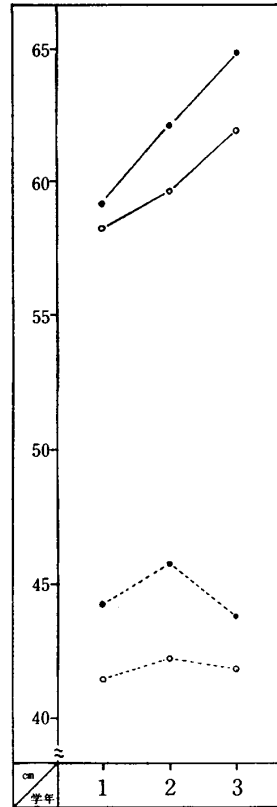
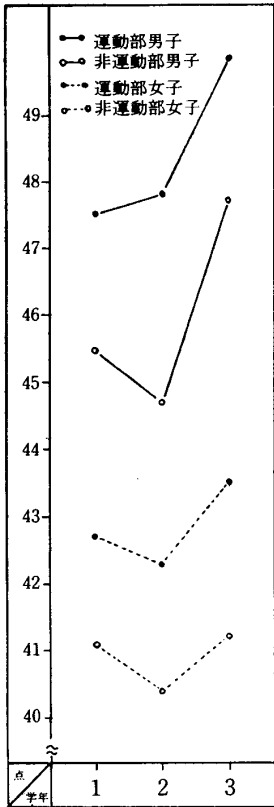


図3-1 反復横とび

図3-2 垂直とび

図3-3 背筋力

図3-4 握力

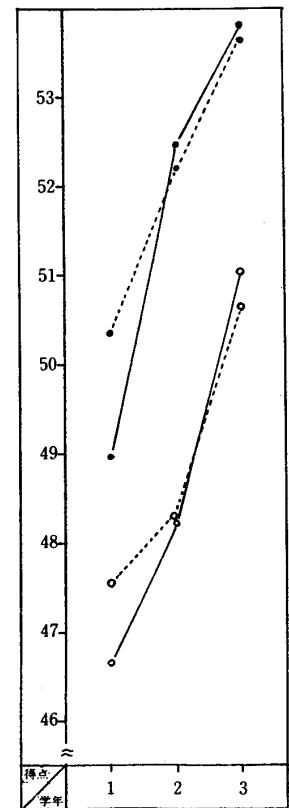
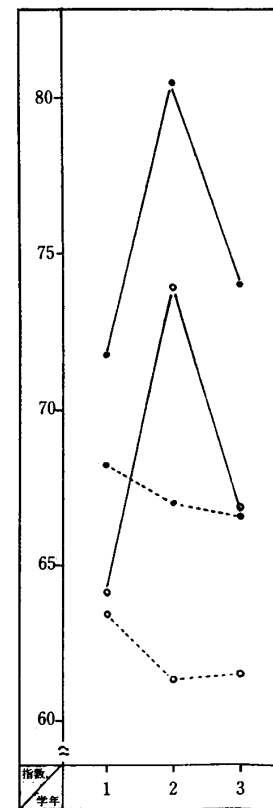
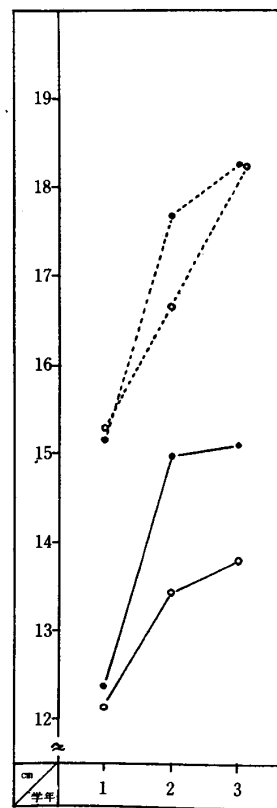
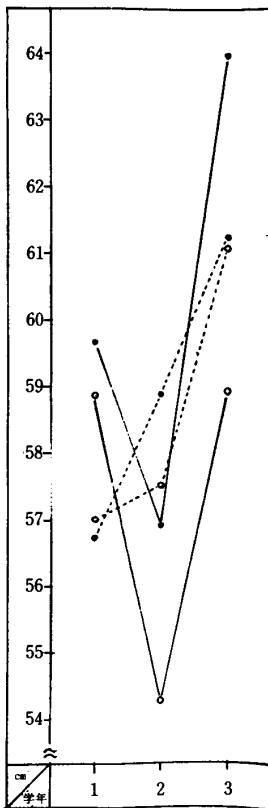


図3-5 伏臥上体そらし

図3-6 立位体前屈

図3-7 踏み台昇降運動

図3-8 体力テスト総合得点

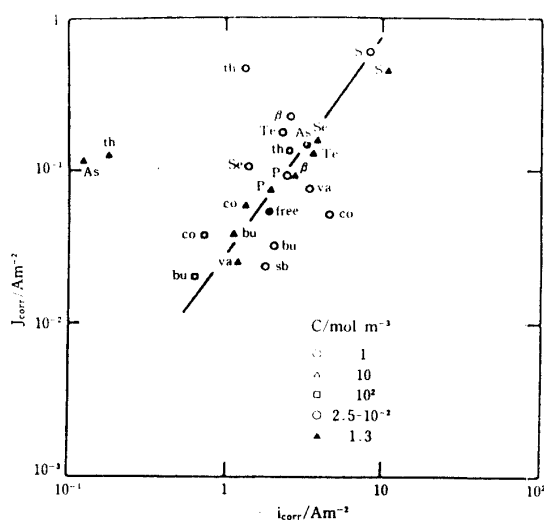


Fig. 5 Relation between corrosion rate and hydrogen permeation rate at corrosion potential of iron.

### 3. 2 水素の透過効率におよぼす添加剤の効果

種々の条件において放電する水素原子の何%が鉄中に侵入するかを比較するために、式(1)の見かけの透過効率 (P.E.) を考える。

$$\text{P. E.} = \frac{\text{水素透過速度 (J)}}{\text{カソード電流密度 (i_c)}} \quad (1)$$

この水素の P. E. の添加剤による変化の数例を Fig. 6, 7 に示した。Fig. 6 に見るようにチオ尿素をはじめ、As, S によって P. E. は増大するが、Fig 7 のバニリンや Sb によって減少する。このような測定結果から、カソードにおける水素発生反応の添加剤による変化が水素透過速度に影響していることが推測される。

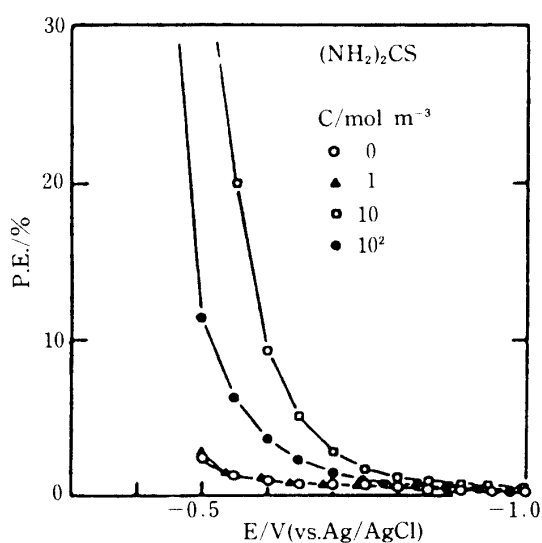


Fig. 6 Change of hydrogen permeation efficiency with the addition of thiourea (1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution).

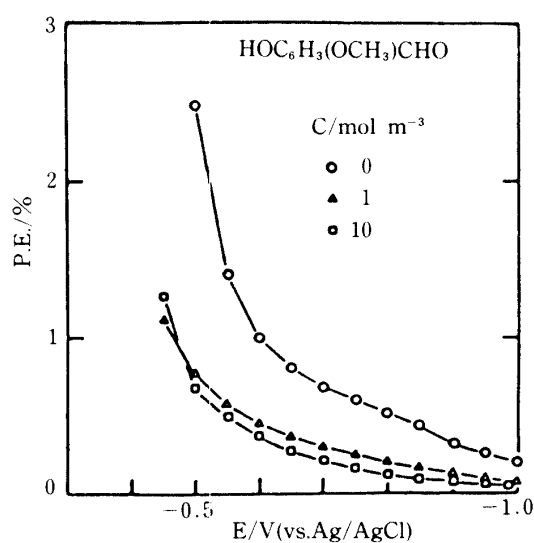


Fig. 7 Change of hydrogen permeation efficiency with the addition of vanillin (1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution).

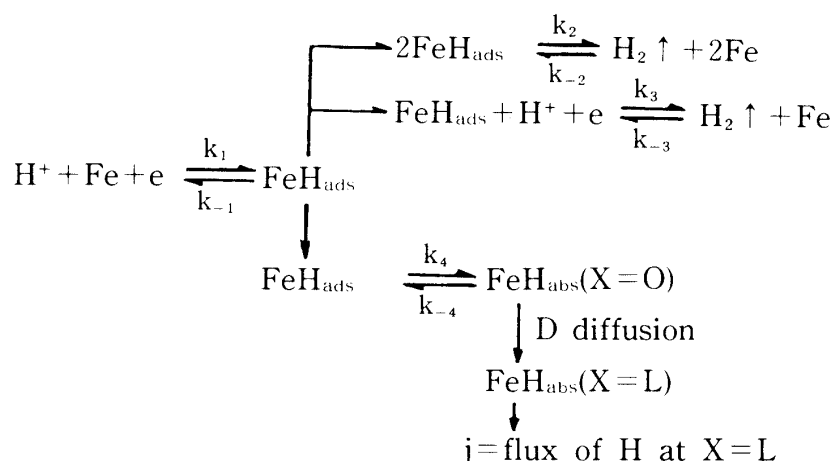


Fig. 8 Hydrogen evolution and entry scheme.

#### 4. 考 察

##### 4. 1 水素吸着反応と発生反応におよぼす添加剤の効果

電気化学的水素透過を行なう場合の水素発生反応および水素吸収過程の模式図を Fig. 8 に示した。

図中の $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$ はそれぞれ放電反応, 再結合反応, 電気化学脱離反応, 鉄中への水素固溶反応の正反応の反応速度定数である。また $k_{-1}$ ,  $k_{-2}$ ,  $k_{-3}$ ,  $k_{-4}$ はそれぞれ, その逆反応の反応速度定数である。

すなわち液中の水素イオンが放電して原子状水素となり鉄表面に吸着する( $\text{FeH}_{\text{ads}}$ )。吸着水素原子は再結合反応か, 電気化学脱離反応によって大部分が水素ガス( $\text{H}_2 \uparrow$ )となり, 一部分が鉄中に侵入( $\text{FeH}_{\text{abs}}$ )拡散してゆく。

律速段階では逆反応速度は無視できるものとし, 水素の吸着はラングミュアの吸着等温式に従い, 律速段階以外の素反応では部分平衡ば成り立つと仮定する。

再結合反応が律速段階の場合, カソード電流密度 $i_c$ は, 水素の被覆率 $\theta$ の関数として次のように表わされる。

$$i_c = -Fk_2 (s\theta)^2 \quad (2)$$

ここで $F$ はファラデー定数,  $s$ は単位面積当りの吸着サイトの数である。

電気化学脱離反応が律速の場合,

$$i_c = -Fk_3 s \theta c_{\text{H}^+} \quad (3)$$

ここで $c_{\text{H}^+}$ は金属表面近傍の水素イオン濃度である。

水素透過速度( $J$ )が単位面積あたりの吸着水素量( $s\theta$ )に比例すると考えれば, 再結合律速の場合には $J \propto \sqrt{i_c}$ となり, 電気化学脱離反応律速の場合には $J \propto i_c$ となる。種々の添加剤を含む電解液を用いて測定した $J$ と $i_c$ との関係について,  $\beta$ -ナフトールを添加した場合を Fig. 9 に示した。この場合には $J \propto \sqrt{i_c}$ であることが判る。したがって Fig. 9 の直線の勾配  $m(J/\sqrt{i_c})$ は,

$$m = \frac{J}{\sqrt{i_c}} = \frac{k_4 D}{k_{-4} L a \sqrt{F k_2}} = \frac{k_4 D}{L a \sqrt{F k_2}} \quad (4)$$

ここに $k_4 = k_4/k_{-4}$ で水素侵入反応の平衡定数,  
 $k_2$ は水素の再結合反応速度定数,  $L$ は試料の厚  
 さ,  $a$ は格子定数,  $D$ は水素の拡散係数,  $F$ はファ  
 ラデー定数である。式(4)から $m$ は $1/\sqrt{k_2}$ に比例  
 し,  $k_2$ が減少すれば直線の勾配は大きくなり, 水  
 素ガス発生反応が抑制され, 吸着水素量は増大  
 する。これは Fig. 9 の  $\beta$ -ナフトール 1 mol/  
 $m^3$ 添加の場合に対応する。

すなわち吸着水素量の大きさと添加剤の種類  
 との関係は Table 3 によれば, およそつぎの順  
 序になる:

チオ尿素> $\beta$ -ナフトール>無添加>ブチ  
 ン>クマリン>バニリン

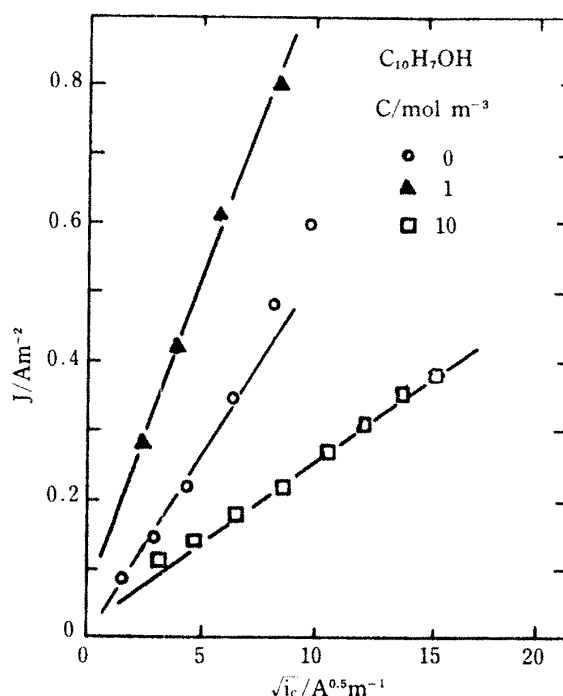


Fig. 9 Permeation rate as a function of the square root of cathodic current density in 1N  $H_2SO_4$  solution containing  $\beta$ -naphthol.

Table 3 Rate determining step of hydrogen evolution reaction

Additive	Concentration (mol/m <sup>3</sup> )	$i_c$ (A/m <sup>2</sup> )	$m \propto 1/\sqrt{k_2}$ or $k_3$	$\partial E / \partial \log i_c$ (mV/decade)	R.D.S.
thiourea	1	0.9 - 25.6	50.5	120	R
	10	0.1 - 168	26.5	120	
	10	42.4 - 105	13.2	460	
$\beta$ -naphthol	1	6.4 - 44.1	30	140	R
	10	11.2 - 240	7.9	190	
free		3.6 - 40	15.6	120	R
2-butyne-1,4-diol	1	2.9 - 78.4	9.6	155	R
	10	0.9 - 13.2	20	200	
	10 <sup>2</sup>	0.12 - 5.6	15	130	
coumarin	1	10 - 62.5	10	190	R
	10	10 - 32.4	11.4	190	
	Sat	3.6 - 160	10	155	
vanillin	1	16.9 - 160	10.6	170	R
	10	1.6 - 27.2	4.6	120-240	
P	1.10				?
As	$2.5 \times 10^{-2}$	0.2 - 2	160	190	E
	1.3	0.29 - 1.23	46	360	
Se	1	1.9 - 47.5	10.5	210	R(?)
	10	8.4 - 32.4	18	280	
Sb	1				
Te	1	0.676 - 32.4	11.5	160	R
	10	4.48 - 38	7	170	
S	1.10				?

notes : R. D. S. (Rate Determining Step), R (Recombination), E (Electrochemical)

なお添加剤を含まない 1 NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中の鉄上の水素発生反応は放電一再結合反応の混合律速であるが、有機添加剤を含む溶液中での水素発生反応は、すべて再結合反応律速のように思われる (Table 3)。

#### 4. 2 添加剤の作用機構

1 NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液に種々の添加剤を加えた場合、腐食速度 ( $i_{\text{corr}}$ ) と水素透過速度 ( $J_{\text{corr}}$ ) に対する添加剤の効果は Fig. 5 に見るとおりで、多くの場合に  $i_{\text{corr}}$  と  $J_{\text{corr}}$  との間には直線関係が認められるが、チオ尿素の場合には、 $i_{\text{corr}}$  が減少するのに  $J_{\text{corr}}$  は増大する。

一般に添加剤、特に鉄表面に有機添加剤が吸着する場合、腐食抑制効果には、その分子量と配向が重要で Akestatin<sup>(1)</sup> は Fig. 10, 11 に示すような mobile type と stable type の吸着モデルを提唱した。また中川<sup>(2)</sup> は有機添加剤の防食効果と分子断面積との間に Fig. 12 に示す関係を認めている。いずれにしても鉄表面の活性点への添加剤の吸着によって水素の吸着量、発生速度、吸着水素の性状などが変化するものと思われる。すなわに添加剤によって  $J_{\text{corr}}$  が変化する原因としては、つぎの場合が考えられる：

- (1) 添加剤の吸着に基づく水素の吸着量の増大、減少 ( $J_{\text{corr}}$  の増減)
- (2) 添加剤の吸着に基づく水素発生反応速度の増大、減少 ( $J_{\text{corr}}$  の減少、増大)
- (3) 添加剤の吸着に基づく吸着水素の性状変化に伴う  $J_{\text{corr}}$  の増減

各添加剤の作用機構は複雑で正確には判らないが、上述の事柄を参考にして、およそ次のように推察される：

##### (1) 有機添加剤

〔i〕ブチン、クマリン、バニリン：実測によれば、これらを添加することによって  $i_{\text{corr}}$ 、 $J_{\text{corr}}$  ともに減少する (Fig. 5)。これは、これらの添加剤が主に立体的吸着 (Fig. 11 の cloud-adsorption) をするために、水素の吸着位置 (活性点) が減少するためではないかと思われる (上記の  $J_{\text{corr}}$  の変化の原因：分類(1))

〔ii〕チオ尿素：実測によれば、Fig. 5 にみるとおり、 $i_{\text{corr}}$  は減少するのに  $J_{\text{corr}}$  に増大する。この理由はよく判らないが、チオ尿素は鉄表面原子と電子を共有して、立体的な Butterfly 型吸着 (Fig. 11) をするといわれることから、この立体的配向によって水素の再結合反応 ( $\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_2$ ) が抑制されるものとすれば、水素の吸着量が増大するので  $J_{\text{corr}}$  が増大する可能性がある (上記の分類(2))。しかし真の原因については、さらに詳しい検討が必要である。

##### (2) 無機添加剤

〔i〕イオウ (S)：Fig. 5 にみるように S の添加によって  $i_{\text{corr}}$ 、 $J_{\text{corr}}$  ともに増大する。これは、つぎの式(4)~(6)に示すように液中に形成される不解離の H<sub>2</sub>S 分子が電荷移動の架橋配位子として働くために放電を促進して吸着水素量が増大する結果、 $i_{\text{corr}}$  と  $J_{\text{corr}}$  が増大するという従来の考え<sup>(3)</sup> によって矛盾なく説明される (上記の原因(1))。Fig. 13(a)参照。



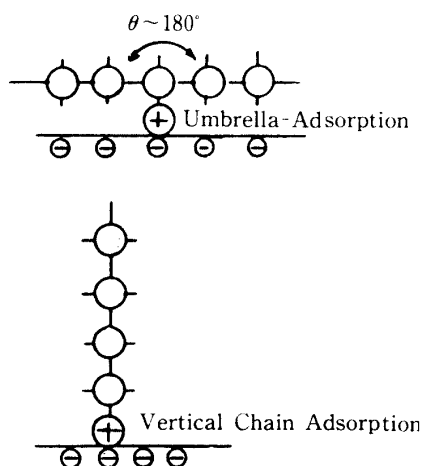


Fig. 10 Schematic expression of mobile adsorption type.

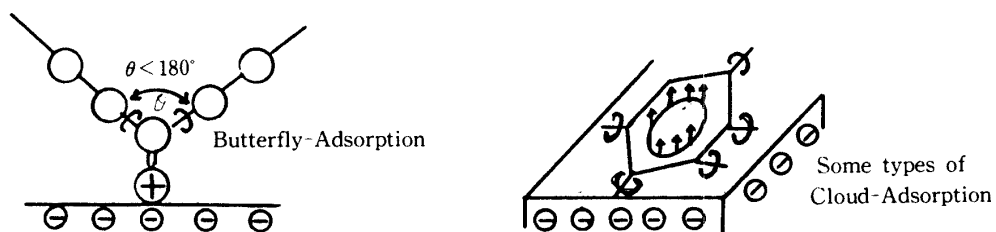


Fig. 11 Schematic expression of stable adsorption type.

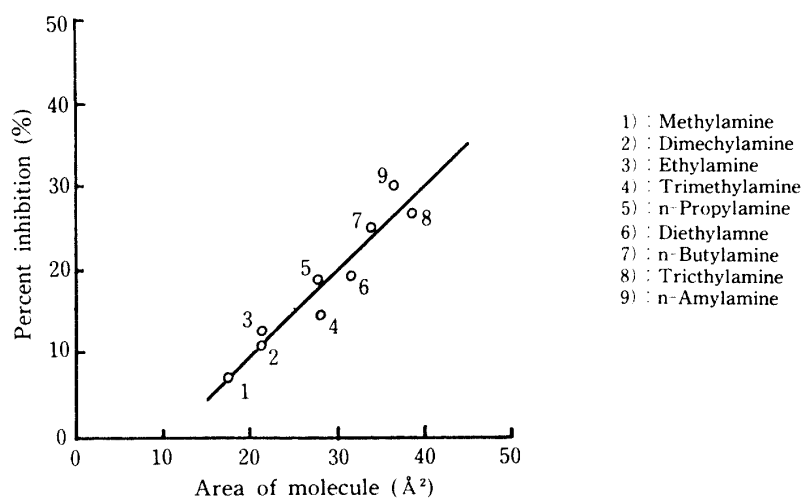


Fig. 12 Percent inhibition vs area of molecule of alkylamine.

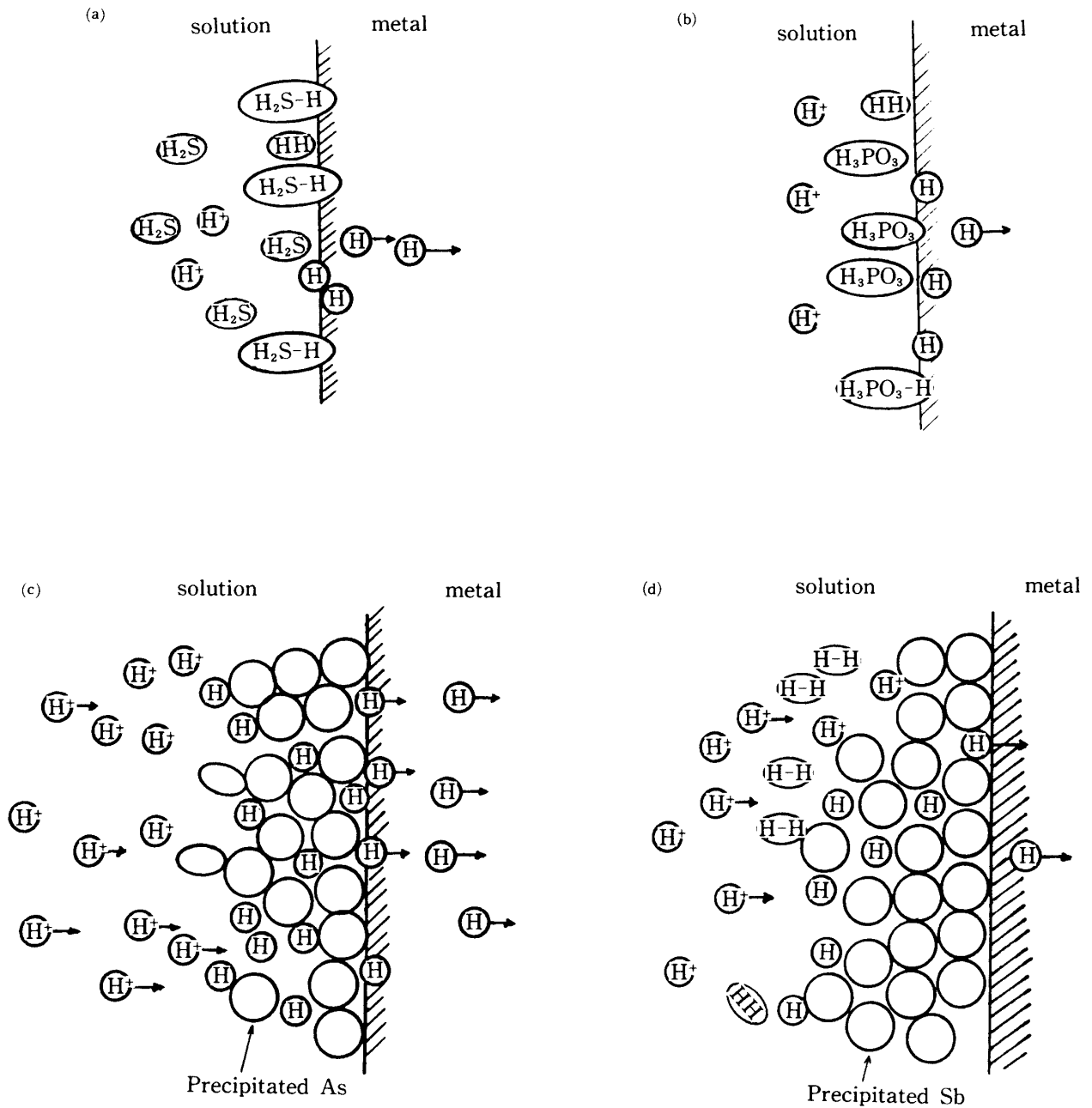


Fig. 13 Entry scheme of hydrogen  
(a) S, (b) P, (c) As, (d) Sb



〔ii〕リン(P)：Sと同様に考えられ、液中に生ずる  $\text{H}_3\text{PO}_3$  が電荷移動の架橋配位子として作用するものと思われる。Fig.13(b)にSとPの作用を模型的に図示した。

〔iii〕ヒ素(As)：実測によれば、 $i_{\text{corr}}$ は減少するが  $j_{\text{corr}}$ は増大する。詳細は省略するが、液中への

Asの添加によって鉄表面にAs層を形成する<sup>(4)(5)</sup>。

この場合、水素発生反応は電気化学的脱離反応律速に変化するように思われる。このことから考えて $H^+$ の放電は主として鉄表面に析出したAs上で起こるものと思われる。放電して吸着した水素原子はAs層に取り込まれる。また吸着水素が酸化の際の停滞電位は水素の酸化還元電位よりも貴に移る。これ

Table 4 Bond energy  $E_{M-H}$ .

Elements	$E_{M-H}$ (kcal/mol)
Fe	35.5
Sb	47
As	53
Te	62
Se	73

はAs-H結合が強いことを暗示する。Table 4に無機添加剤と水素の結合エネルギー $E_{M-H}$ の値を示したが、Asの場合には $E_{As-H}$ は確かに相当大きい。したがって水素発生反応速度が減少して $i_{corr}$ は減少するが、As層への吸着水素量と水素侵入速度は増大して $J_{corr}$ が増大するものと思われる。(上記の原因：分類(3))、Fig.13(c)参照。

〔iv〕テルル (Te)、アンチモン (Sb)、セレン (Se)：Teはヒ素と同様に吸着Teの薄層を形成し、水素との結合エネルギー $E_{Te-H}$  (Table 4 参照) は大きくて、Te層中に多量の水素を固溶する。しかし比較的薄層のためにHの拡散は容易で金属とTe薄層の界面に達しやすく、従って吸収水素量が増大するものと思われる (Fig.13(c))。

Sbは厚いSb層を形成するが、 $E_{Sb-H} = 47$  kcal/molで比較的小さく、Sb層内の固溶水素量は少量であろう。もしSb層上での水素結合反応速度が大きければガス状水素になりやすく、金属内への吸収は抑制されることになろう (Fig.13(d))。

Seの場合も、形成されるセレン層が厚くて $E_{Se-H} = 73$  kcal/molで大きい。したがってセレン層内の水素の拡散が困難な場合には、水素の吸収は抑制される。つまり析出セレン層の厚さの大小、水素の拡散の難易にしたがって水素の吸収は促進されたり、抑制されたりする可能性があるが、現段階では正確なことは判らない。

## 5. 結 論

電解鉄中の水素透過におよぼす添加剤の影響を調べるために、つぎの測定を行なった：

- (1) 分極曲線および透過効率の測定
- (2) 白金表面上の吸着水素量の測定

その結果つぎの結論を得た：

- (1) ヒ素とチオ尿素を除けば、腐食電位における水素透過速度は腐食速度に比例する。
- (2) イオウ、リンは架橋配位子として水素放電反応を促進し、吸着水素量を増大させる可能性が大きい。
- (3) ヒ素、テルルを含む電解液中の水素発生反応は電気化学脱離反応であると思われる。ヒ素、テルルは鉄表面に密着性の強い析出層を形成する。ヒ素と水素の結合が強く、水素発生反応が抑制されるために水素透過速度が増大する。

- (4) アンチモンは水素との結合エネルギーが小さく鉄表面のアンチモン析出層内の固溶水素量は少量である。もし水素結合反応が大きければ水素吸収を抑制する。
- (5) セレンは厚い析出層を形成し水素との結合エネルギーは大きい。従って一般に層内の拡散が困難で水素吸収が抑制されるものと思われる。
- (6) チオ尿素は立体的被覆効果によって吸着水素原子の再結合反応速度を抑制し、水素透過速度を増大させる。
- (7) クマリン、バニリンは平面的被覆効果によって水素透過速度を減少させる。

以上の結論から水素ぜい化を防止する観点からは、自然腐食状態で使用する場合には、局部カソード面積を減少させるような添加剤が望ましい（例：クマリン、バニリン、ブチンのような平面的吸着をするもの）。カソード分極下では被覆効果が大きいことも重要であるが、吸着層内の固溶水素量を減少させ、水素発生反応を促進させるような添加剤が望ましい（例：アンチモン）。

なお本研究の一部は科学研究費補助金（昭和55年）の援助によるもので、関係の各位に深甚の謝意を表したい。

#### 参 考 文 献

- (1) M.H. Akestinat : Werk.Korr., 21 (1970) ,273.
- (2) 中川 啓, 橋詰源蔵 : 電気化学, 36 (1968), 570.
- (3) 川嶋朝日, 橋本功二, 下平三郎 : 日本金属学会誌, 38 (1974) 553.
- (4) 羽木秀樹, 大谷南海男 : 日本金属学会誌, 48 (1984) 397.
- (5) H. Hagi and N. Ohtani : Trans. JIM 27 (1986) 270.