

## 酸溶液中の軟鋼板上での電解水素の発生，透過

坂本芳一\*，東 克則\*，福田洋幸\*，三浦 晃\*

On the Hydrogen Evolution and Entry Reaction on Mild Steel  
Polarized Cathodically in Aquous Acid Solutions

by

Yoshiichi SAKAMOTO, Katsunori HIGASHI,  
Hiroyuki FUKUDA and Akira MIURA

(Department of Materials Science and Engineering)

An investigation of electrolytic hydrogen evolution and permeation on mild steel in various concentration  $H_2SO_4$  and  $HCl$  solutions with and without  $H_2SeO_3$  has been carried out at room temperature by measurement of cathodic polarization curves and by means of the electrochemical permeation technique.

- 1) From the results of the current-potential relationships and the dependences of the steady state permeation current density on cathodic current density, potential and the pH value observed, it has been concluded that the mechanism of the hydrogen evolution reaction is "coupled discharge recombination, Langmuir type" for both  $H_2SO_4$  and  $HCl$  solutions and this mechanism does not change with hydrogen concentration of the solutions and by the addition of  $H_2SeO_3$  to the solutions.
- 2) The steady state permeation current density increases with the hydrogen concentration in both acid solutions.
- 3) The addition of  $H_2SeO_3$  to their solutions increases also the steady state permeation current density.
- 4) The steady state permeation current density in  $HCl$  solutions is higher than that in  $H_2SO_4$  solutions, under the same conditions of hydrogen concentration and the addition of  $H_2SeO_3$ .

## 1. 緒 言

鉄鋼上での電解水素の発生，透過機構を明らかにすることは学術的重要性に加えて，現実の鉄鋼材料の水素脆性に関する基礎的研究課題の一つとして非常に興

味深い。Cailletet<sup>1)</sup>によって初めて希硫酸中に浸漬した鉄の反応容器がそこで発生する水素の一部を吸蔵することが見出されて以来，多くの研究がなされている。最も重要な知見は金属中

昭和53年9月29日受理

\* 材料工学科

への水素の侵入透過が水素発生反応に関与していることであり，この考えは金属中への水素の侵入に関するパラメーターとして金属表面上での吸着水素の被覆度に重点をおいている。そこで水素発生反応と侵入，透過とを組合わせて反応速度論の立場から表面上での水素の吸着様式を考慮し，また実験面では陰極分極挙動の測定に電気化学的透過法を加えて種々の可能な機構が議論されている<sup>2)~5)</sup>。Devanathan ら<sup>6)</sup> は pH = 3 の酢酸緩衝液，0.1N および 0.5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中のアームコ鉄上での水素の発生機構を調べた結果，中過電圧側では放電律速-再結合対，Langmuir 型 (Coupled discharge-recombination) 機構であり，高過電圧では放電律速-電気化学的脱着対，Langmuir 型 (Coupled discharge-electrochemical) 機構に変化することを示した。一方 Bockris ら<sup>7)</sup> は 0.1N NaOH 溶液中でアームコ鉄における定常状態の透過電流密度-電位挙動から低電位では同様に放電律速-再結合対機構であり，高過電圧側では遅い放電-速い電気化学的脱着 (Slow discharge-fast electrochemical) 機構であることを示した。また水素の透過速度を増大させる CN<sup>-</sup>，I<sup>-</sup> およびナフタレン添加の影響は MH<sub>ads</sub> の結合エネルギーを低下させるものとして説明した。さらに Beck ら<sup>8)</sup> は希薄な硫酸溶液中でアームコ鉄の腐食時における水素の発生反応を調べた結果，低電流陽分極，陰分極および腐食のいずれにおいても水素発生機構は放電律速-再結合対，Langmuir 型であることを示している。また藤島ら<sup>9)</sup> は 0.2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中の軟鋼板上での水素発生反応に及ぼす As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加の効果を調べた結果，As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加しない場合は同様に放電律速-再結合対機構，添加すると別の機構に変化すると報告している。

以上，従来の研究結果をまとめると鉄上での水素の発生反応は放電反応と再結合反応の速度が等しくて律速段階は H<sup>+</sup> の放電にあることがほぼ有力である。しかし過電圧の相違，水素イオン濃度および不純物添加の影響などについては必ずしも明らかであるとは云えない。

そこで本研究は鉄上で最も可能性が高い放電律速-再結合対，Langmuir 型機構に基づいて硫酸および塩酸溶液中における軟鋼板上での陰分極による水素の発生，透過に及ぼす水素イオン濃度，H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> 添加の影響について検討した。

## 2. 水素発生機構の定量的取り扱い

水素の発生反応および侵入透過に対して現在容認されている Bockris-Thacker 型<sup>10)</sup> の経路を Fig. 1

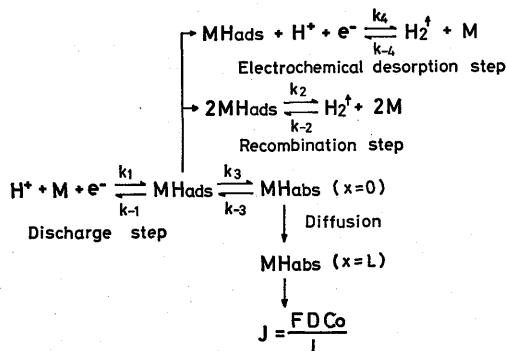


Fig. 1 Hydrogen evolution and entry scheme.

に示す。いずれの経路も MH<sub>ads</sub> という項を含んでおり，これは金属上に水素が吸着している状態を意味し，水素発生を導く中間状態であると同時に水素の侵入透過を導く中間状態でもある。つまり金属中へ侵入する水素は水素発生を導く中間状態と同一の中間段階を経るということである。したがって水素発生反応の機構を速度論から検討する場合，金属表面上での吸着様式を考慮してどの素反応が律速であるかを定めなければならない。

本研究ではまず水素被覆度が低く，各吸着原子間に相互作用がないとした Langmuir 型吸着について検討してみる。しかし水素被覆度が高くなって各吸着原子間に相互作用が生じてくるような場合は Temkin 吸着<sup>11)</sup> を考えなければならない。いま試片の陰極面上で電解によって水素が発生されたとする。その一部は表面直下に吸蔵されて吸蔵水素 (MH<sub>abs</sub>) となり，試片内部を透過して陽極面に達する。この陽極面では常に水素の被覆度は 0 に保持されるようにしている。したがって試片内を透過する水素は定常状態では次の流れをもつ。

$$J_{\infty} = \frac{FDC_0}{L} \quad (1)$$

ここで F = ファラデー定数，D = 拡散係数，C<sub>0</sub> = 陰極表面直下の水素濃度，L = 試片の厚さである。また試片を通しての透過過程中，拡散が律速していると陰極表面上での表面から内部への反応は平衡であるとおける。つまり陰極表面上で，表面から内部への反応速度と内部から表面への反応速度は等しいので次式が成立つ。

$$k_3\theta_{\text{H}} \left(1 - \frac{x_0}{x_s}\right) = k_{-3}C_0 (1 - \theta_{\text{H}}) \quad (2)$$

ここで k<sub>3</sub>，k<sub>-3</sub> は反応速度定数，θ<sub>H</sub> は陰極表面上の水素の被覆度，x<sub>0</sub> は陰極表面直下で水素が占めている 1 cm 当りの侵入位置の数，x<sub>s</sub> は水素が飽和したと

きの侵入位置の数である。水素の被覆度, 侵入位置での水素の飽和度 ( $x_0/x_s$ ) が低い時は(2)式は次式とおける。

$$k_3\theta_H = k_{-3}C_0 \quad (3)$$

(3)式を(1)式に代入すると次式となる。

$$J_\infty = \frac{D}{L} \cdot F \cdot \frac{k_3}{k_{-3}} \cdot \theta_H \quad (4)$$

この定常状態の透過電流密度  $J_\infty$  は吸着水素の被覆度  $\theta_H$  に依存しており, また  $\theta_H$  は水素発生反応の律速段階によって異なった電位依存性を示すので  $J_\infty$  の電位依存性を調べることで水素発生反応を検討することができる。鉄において可能性が最も高い放電律速一再結合対, Langmuir 型機構においては陰極電流密度, つまり反応速度は次式で表わすことができる。

$$i_0 = k_1 a_{H^+} (1 - \theta_H) \exp(-\beta EF/RT) = k_2 \theta_H^2 \quad (5)$$

ここで  $k_1$  は放電段階の速度定数,  $a_{H^+}$  は水素イオンの活量,  $\exp(-\beta EF/RT)$  は電荷移動に伴う活性化エネルギー項,  $\beta$  は転移係数で, 通常  $1/2$  の値をもつ。E は水素過電圧,  $k_2$  は再結合段階の速度定数である。したがって(5)式は次式になる。

$$\theta_H = \left( \frac{i_0}{k_2} \right)^{1/2} \cdot i_c^{1/2} \quad (6)$$

(6)式を(4)式に代入すると

$$J_\infty = \frac{D}{L} \cdot F \cdot \frac{k_3}{k_{-3}} \cdot \left( \frac{i_0}{k_2} \right)^{1/2} \cdot i_c^{1/2} \quad (7)$$

すなわち

$$J_\infty = \text{const} \cdot i_0^{1/2} \quad (8)$$

また低被覆度の時は(5)式, (7)式より次式が得られる。

$$J_\infty = \frac{DF}{L} \cdot a_{H^+}^{1/2} \left( \frac{k_3}{k_{-3}} \right) \left( \frac{k_1}{k_2} \right)^{1/2} \exp(-\beta EF/2RT) \quad (9)$$

この式は定常状態の透過電流密度  $J_\infty$  の電位依存性を示しており, これより

$$-\frac{\partial E}{\partial \ln J_\infty} = \frac{4RT}{F} \quad (10)$$

また(7)式と(9)式とから次式が得られる。

$$-\frac{\partial E}{\partial \ln i_0} = \frac{2RT}{F} \quad (11)$$

さらに希薄な溶液の場合は(9)式の  $a_{H^+}$  を  $C_{H^+}$  (水素イオン濃度) に置き換えることによって次式が得られる。

$$\log J_\infty = \text{const} - \frac{1}{2} \text{pH} - \frac{\beta EF}{2.303 \times 2RT} \quad (12)$$

以上より, もし(8)式, (10)式, (11)式および(12)式が実測値と一致するならば鉄上での水素の発生反応機構は放電律速一再結合対, Langmuir 型であるということが出来る。

### 3. 実験方法

#### 3-1. 試片の調製および酸溶液

供試材は市販の厚さ 0.9 mm の軟鋼板 (JIS-SPCE) であり, その化学成分は  $C \leq 0.08, Si \leq 0.40, Mn \leq 0.40, P \leq 0.03, S \leq 0.03$  である。この軟鋼板から 30 mm 角に切出したものを試片とした。試片は先ずエメリー紙で  $1/2$  まで研摩後, 温度 850°C で 1 hr 保持して炉冷焼鈍した。引続き, 実験直前に 30% 過酸化水素水: 85 容, 46% 弗酸: 5 容, 水: 10 容からなる溶液中で化学研摩を行って光沢面とした。さらに透過測定で陽極側となる面には厚さ 0.2  $\mu\text{m}$  Pd めっきを施した。なお試片の厚さは最終的には 0.84—0.87 mm として使用した。次に水素透過測定および陰極分極曲線の測定に用いた溶液は 0.0075 N, 0.015 N, 0.03 N および 0.06 N- $H_2SO_4$  ならび HCl 溶液であり, さらにこれらの溶液に 20 mg  $H_2SeO_3/l$  を添加した溶液である。

#### 3-2. 陰極電流密度—陰極電位曲線の測定

陰極分極曲線の測定はガルバノスタットを用いて定電流電解法で行なった。照合電極には飽和カロメル電極を用い, 陽極には白金板を用いた。測定時の浴温は  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  とした。

#### 3-3. 水素透過の測定および定常状態の透過電流密度の評価

水素透過曲線の測定には電気化学的透過法<sup>12)</sup>を用いた。測定セルは板状試片を境にして陰極室と陽極室とに分離され, 陽極室には 0.1 N NaOH 溶液を入れて, その陽極面を飽和カロメル電極電位に対して -450 mV に設定した。なお陽極液は溶存酸素を除去するために電解によって発生した水素ガスを 12 hr 吹込んだものを用いた。次いで酸溶液を陰極室に注入し, 定電流回路によって所定の電流密度および温度  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  のもとで水素を発生させた。このようにして陰極面 ( $x=0$ ) の上で発生した水素の一部は試片中に溶解吸蔵して陽極側へと透過して行き, 陽極面 ( $x=L$ ) に達した水素原子は 0.1 N NaOH 溶液中で瞬間的にイオン化されて等価電流に換えられる。この水素イオン化電流, つまりアノード電流が記録計で透過電流として記録される。いま厚さ L の板状試片を考えると試片内の水素濃度  $C(x,t)$  は拡散律速条件のもとに Fick の第 2 法則によって次のように表わされる。

$\partial C(x,t)/\partial t - D \cdot \partial^2 C(x,t)/\partial x^2 = 0$ 。ここで初期および境界条件として  $t \leq 0 : 0 < x < L ; C = 0, t \geq 0 : x = 0 ; C = C_0, x = L ; C = 0$  のもとに Laplace 変換を用いて  $C(x,t)$  を解き, さらに透過

電流密度  $J_t$  に直すと次式を得る。

$$J_t = -DF \left( \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right)_{x=L} = \frac{2\sqrt{D} \cdot F \cdot C_0}{\sqrt{\pi t}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{(2n+1)^2 \cdot L^2}{4Dt} \right\} \quad (13)$$

(13)式の第2項以下を無視すると

$$J_t = \frac{2\sqrt{D} \cdot F \cdot C_0}{\sqrt{\pi t}} \exp \left( -\frac{L^2}{4Dt} \right) \quad (14)$$

さらに対数表示をし，実用単位系を用いて書き直すと

$$\log \sqrt{t} \cdot J_t = -\frac{0.1086 \cdot L^2}{D} \cdot \frac{1}{t} + 11.037 + \log \sqrt{DC_0} \quad (15)$$

となる。ここで  $J_t$  = 透過電流密度 ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )， $t$  = 透過時間 (s)， $D$  = 拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )， $C_0$  = 陰極表面直下の水素濃度 ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )。したがって透過曲線の“立ち上り”過渡部分において成立つ  $\log \sqrt{t} \cdot J_t$  vs.  $1/t$  の直線関係から拡散係数  $D$  および溶解量  $C_0$  が求まる。本研究ではこのようにして求めた  $D$ ， $C_0$  を Fick の第1法則に代入して定常状態の透過電流密度 (1)式  $J_{\infty} = DF C_0 / L$  を評価した。

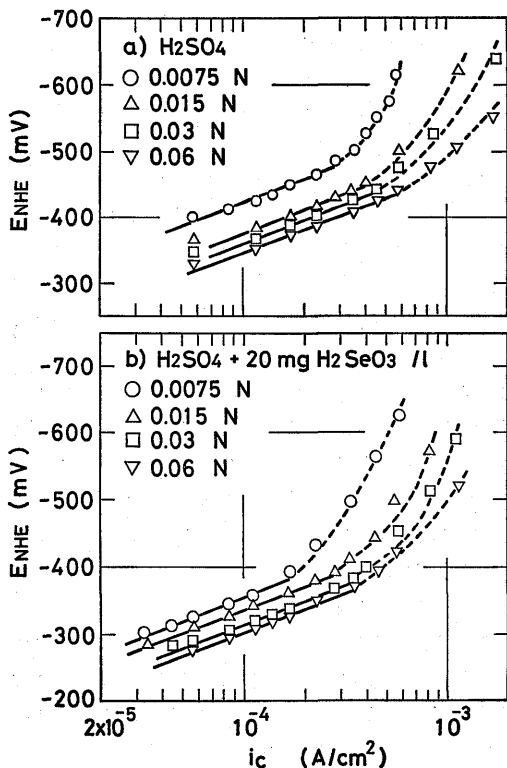


Fig. 2  $i_c$  vs.  $E_{\text{NHE}}$  curves for various concentration  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions with and without  $20 \text{ mg H}_2\text{SeO}_3/\text{l}$ .

## 4. 結果

### 4-1. 陰極電流密度と電位との関係

硫酸溶液および塩酸溶液において測定した陰極分極曲線 ( $i_c$  vs.  $E_{\text{NHE}}$ ) を Fig. 2-a)，-b) および Fig. 3-a) -b) に示す。ここで-b) 図は  $20 \text{ mg H}_2\text{SeO}_3/\text{l}$  を添加した溶液である。これらの曲線における直線部分は放電反応が律速していることを示しており，Tafel の関係式  $E = (RT/\beta F) \ln i_0 - (RT/\beta F) \ln i_c = a - b \log i_c$  が成立している。いずれの溶液も水素イオン濃度， $\text{H}_2\text{SeO}_3$  添加の有無に関係なく，Tafel 勾配  $b$  は  $108 \sim 125 \text{ mV}$  であり，仮定した機構の理論式 (11) の値， $-\partial E/\partial \ln i_0 = 2RT/F = 117 \text{ mV}$  にはほぼ一致する。同一溶液では水素イオン濃度の増大とともに，また  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  の添加によって交換電流密度  $i_0$  は増大する。つまり反応量が增大する。また同一水素イオン濃度の溶液では塩酸溶液の方が硫酸溶液よりも  $i_0$  は大きいことがわかる。

### 4-2. 陰極電位と定常状態の透過電流密度との関係

硫酸溶液および塩酸溶液において測定した陰極電

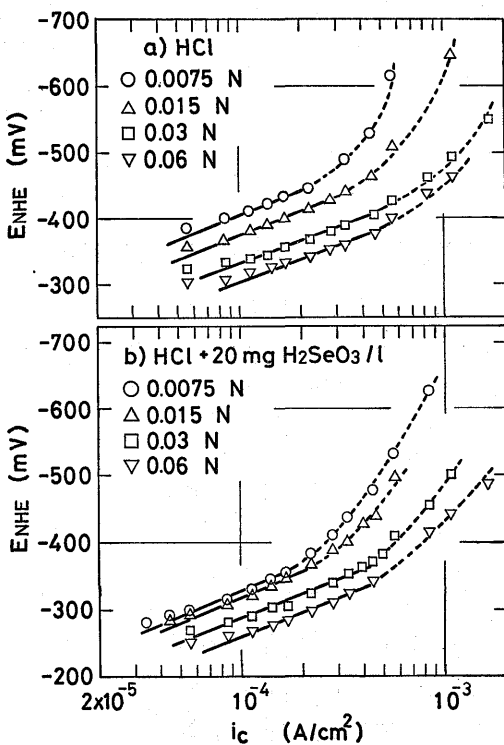


Fig. 3  $i_c$  vs.  $E_{\text{NHE}}$  curves for various concentration  $\text{HCl}$  solutions with and without  $20 \text{ mg H}_2\text{SeO}_3/\text{l}$ .

位と透過電流密度 ( $E_{NHE}$  vs.  $J_{\infty}$ ) との関係をそれぞれ Fig. 4-a), -b) および Fig. 5-a), -b) に示す。

いずれの溶液においても直線関係が成立し, その勾配は (10) 式の理論値  $-\partial E/\partial \ln J_{\infty} = 4RT/F = 235 \text{ mV}$  とほぼ一致している。同一電位ではいずれの溶液も透過電流密度  $J_{\infty}$  は水素イオン濃度の増大とともに, かつ  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  添加によって増加する。また同一電位, 同一水素イオン濃度では  $J_{\infty}$  は硫酸溶液よりも塩酸溶液の方が大きいことがわかる。

#### 4-3. 定常状態の透過電流密度と陰極電流密度との関係

各種酸溶液における定常状態の透過電流密度と陰極電流密度とのプロット ( $J_{\infty}$  vs.  $i_c^{1/2}$ ) を Fig. 6-

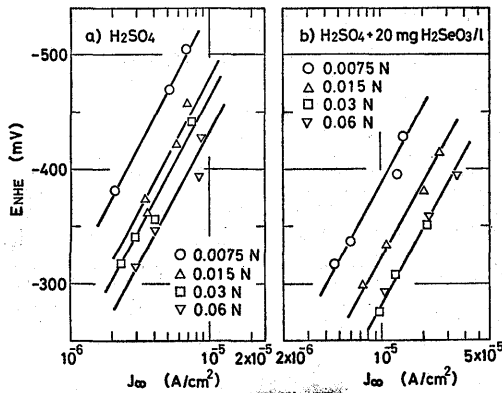


Fig. 4  $E_{NHE}$  vs.  $\log J_{\infty}$  for various concentration  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions with and without  $20 \text{ mg H}_2\text{SeO}_3/\text{l}$ .

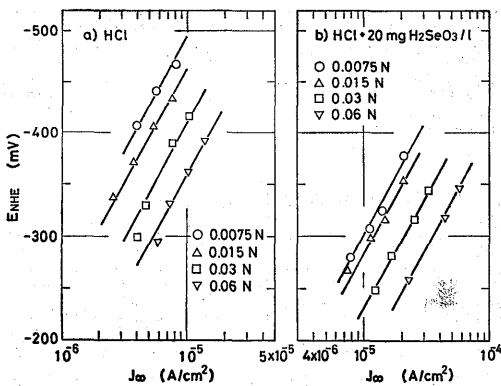


Fig. 5  $E_{NHE}$  vs.  $\log J_{\infty}$  for various concentration  $\text{HCl}$  solutions with and without  $20 \text{ mg H}_2\text{SeO}_3/\text{l}$ .

a-b) および Fig. 7-a), -b) に示す。

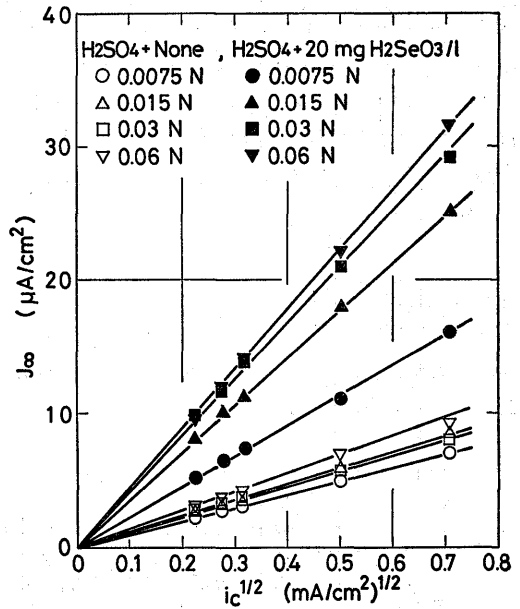


Fig. 6  $J_{\infty}$  vs.  $i_c^{1/2}$  for various concentration  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions with and without  $20 \text{ mg H}_2\text{SeO}_3/\text{l}$ .

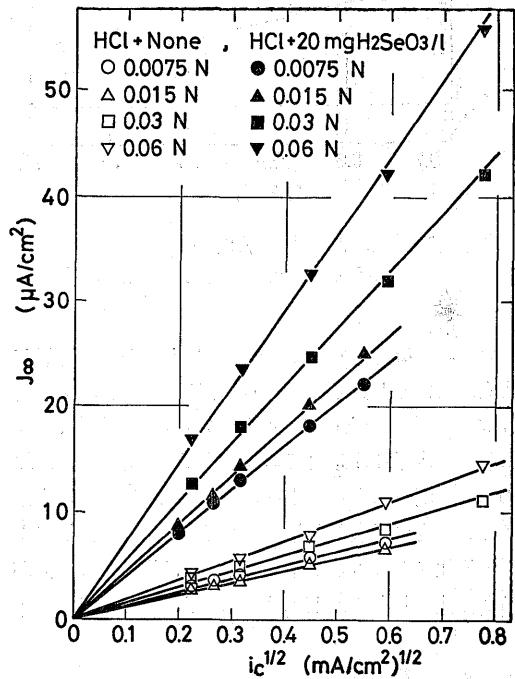


Fig. 7  $J_{\infty}$  vs.  $i_c^{1/2}$  for various concentration  $\text{HCl}$  solutions with and without  $20 \text{ mg H}_2\text{SeO}_3/\text{l}$ .

いずれの溶液の場合も原点を通る直線が得られ，その直線性は良好である。このことは仮定した機構の理論式(8)式  $J_{\infty} = \text{const} \cdot i_0^{1/2}$  を満している。また  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  を添加した溶液の方がその勾配は大きく，同一電流密度では水素イオン濃度の増大とともにその勾配は大きい。さらに塩酸溶液の方が硫酸溶液よりもその直線の勾配  $D/L \cdot F \cdot (k_3/k_{-3}) (1/k_2)^{1/2}$  の値は大きいことがわかる。

#### 4-4. 定常状態の透過電流密度とPH値との関係

各種酸溶液で，一定電位  $E_{\text{NHE}} = -350 \text{ mV}$  における透過電流密度と pH 値とのプロット ( $\log J_{\infty}$  vs.  $1/2 \text{ pH}$ ) を Fig. 8 に示す。

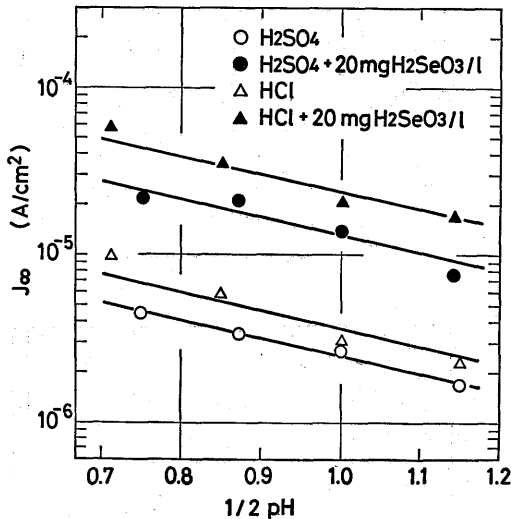


Fig. 8  $\log J_{\infty}$  vs.  $1/2 \text{ pH}$  for various acid solutions.  $E_{\text{NHE}} = -350 \text{ mV}$ .

いずれの溶液も多少のばらつきはあるが直線関係が成立していると云える。その勾配は理論式(12)の  $\partial \log J_{\infty} / \partial (1/2 \text{ pH}) = -1$  とほぼ一致している。この結果は  $J_{\infty}$  に及ぼす水素イオン濃度の影響および  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  添加の影響を明瞭に表わしている。すなわち  $J_{\infty}$  は水素イオン濃度の増大とともに，また  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  添加によって増加する。さらに同一条件下では塩酸溶液の方が硫酸溶液よりも  $J_{\infty}$  は大きいことがわかる。

## 5. 考 察

### 5-1. 水素発生反応機構について

電気化学的透過法を用いて水素の発生反応機構を放電律速—再結合対，Langmuir 型であると仮定して検討を行なった。2. で述べたようにこの仮定を満

す条件は次の4つの式で表わされた。 $-\partial E / \partial \ln i_0 = 2 \text{ RT} / \text{F}$  (11)式， $-\partial E / \partial \ln J_{\infty} = 4 \text{ RT} / \text{F}$  (10)式， $J_{\infty} = \text{const} \cdot i_0^{1/2}$  (7)式，および  $\log J_{\infty} = \text{const} - 1/2 \text{ pH} - \beta \text{ EF} / (2.303 \times 2 \text{ RT})$  (12)式。4の結果で述べたように硫酸溶液，塩酸溶液のいずれの溶液においても水素イオン濃度の差異および  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  添加の有無に拘わらず実測結果は理論式を満足している。したがって軟鋼板上での水素発生反応の機構は放電反応段階が律速しており，その放電反応の速度と再結合段階の反応速度が等しく，水素の吸着様式が Langmuir 型である放電律速—再結合対，Langmuir 型 (coupled discharge-recombination, Langmuir type) であるということが出来る。先に述べたように低過電圧側と高過電圧側では発生機構が異なり，放電律速—再結合対型から，他の機構の遅い放電反応—速い電気化学的脱着型<sup>7)</sup>，あるいは放電律速—電気化学的脱着対型<sup>6)</sup> に変化する結果が報告されているが本研究ではそのような傾向を見ることはできなかった。

### 5-2. 水素イオン濃度の影響について

硫酸溶液および塩酸溶液のいずれの場合も水素イオン濃度の増大は定常状態の透過電流密度  $J_{\infty}$  を増加させる。このことは(9)式からも容易に説明できる。(9)式において希薄な溶液の場合は  $a_{\text{H}^+}$  (水素イオンの活量) を  $C_{\text{H}^+}$  (水素イオン濃度) におきかえることができ，

$$J_{\infty} = (D/L) \cdot F \cdot C_{\text{H}^+}^{1/2} \cdot (k_3/k_{-3}) (k_1/k_2)^{1/2} \cdot \exp(-\beta \text{ EF} / 2 \text{ RT}) \quad (9')$$

となる。したがって同一過電圧のもとでは  $C_{\text{H}^+}$  が増大すると  $J_{\infty}$  は増加する。また同一水素イオン濃度では塩酸溶液の方が硫酸溶液よりも  $J_{\infty}$  が大きいことは対イオン ( $\text{Cl}^-$ ) の影響によるものと考えられるが詳細は今後の検討に待つ。

### 5-3. $\text{H}_2\text{SeO}_3$ 添加の影響について

$\text{H}_2\text{SeO}_3$  を添加することによって水素の透過電流密度  $J_{\infty}$  が増大することが確かめられたが，水素の発生反応機構には何ら影響を及ぼさないことがわかった。 $\text{H}_2\text{SeO}_3$  添加によって  $J_{\infty}$  が増加することは水素が鉄上に吸着している状態  $\text{MH}_{\text{ads}}$  の結合エネルギーの低下によるものと考えられる。このことは金属表面近傍の水素の吸着および吸蔵のポテンシャルエネルギー曲線の変化を考えると説明できる。Fig. 9 に  $\text{H}_2$  の物理吸着，Hの化学吸着および金属中への吸蔵のポテ

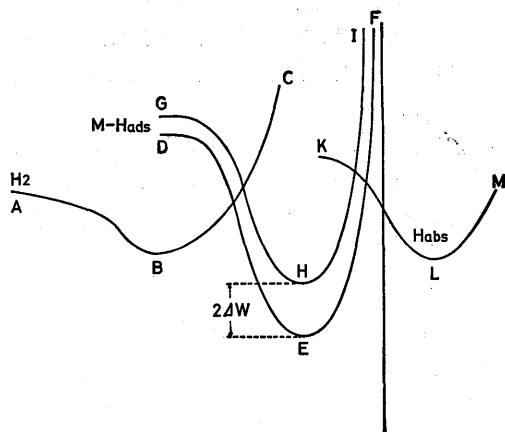


Fig. 9 Schematic representation of the potential energy curves for physical adsorption of molecular hydrogen, chemisorption of atomic hydrogen and absorption of atomic hydrogen.

シャルエネルギー曲線を示す<sup>7)</sup>。曲線 ABC は  $H_2$  の物理吸着のエネルギー曲線, DEF は化学吸着のそれであり, また KLM は陰極表面直下に吸蔵した水素のそれである。 $H_2SeO_3$  がどこに, かつ, どのような形で関与しているかは明らかでないが結果的には  $MH_{ads}$  の結合エネルギーの低下によって  $MH_{ads} \rightarrow MH_{abs}$  への移行の活性化エネルギーが減少するため溶解量が増大し,  $J_\infty$  は増加すると考える。もう少し定量的にみると, ある陰極電流密度における透過電流密度  $J_\infty$  は(7)式で示したように

$$J_\infty = \frac{D}{L} \cdot F \cdot \frac{k_3}{k_{-3}} \left( \frac{1}{k_2} \right)^{1/2} ic^{1/2} \quad (7)$$

ここで  $J'_\infty$  を  $\Delta W$  だけ  $MH_{ads}$  の結合エネルギーが低下したときの透過電流密度とすると次式が成立つ

$$\frac{J'_\infty}{J_\infty} = \frac{k'_3}{k_3} \cdot \frac{k_{-3}}{k'_{-3}} \left( \frac{k_2}{k'_2} \right)^{1/2} \quad (16)$$

Fig. 9 に示したポテンシャルエネルギー曲線の組合わせによって次式が成立つ。

$$k'_3 = k_3 \exp(\alpha \Delta W / RT) \quad (17)$$

$$k'_2 = k_2 \exp(2\beta \Delta W / RT) \quad (18)$$

$$k'_{-3} = k_{-3} \exp\{(a-1)\Delta W / RT\} \quad (19)$$

ここで  $\alpha, \beta < 1$ , それぞれの指数項は  $MH_{ads}$  の結合エネルギーの低下に伴う活性エネルギーの補正項である。(17)~(19)式を(16)式に代入すると。

$$\frac{J'_\infty}{J_\infty} = \exp\{(1-\beta)\Delta W / RT\} \quad (20)$$

となる。したがって  $\beta < 1$  であるから  $J'_\infty > J_\infty$  となる。では  $H_2SeO_3$  がどのような型で, どのような機構で  $MH_{ads}$  の結合エネルギーを低下させるのかについて問題が生じてくるが, その機構は明らかでなく今後の検討に待つ。陰イオン  $Cl^-$ ,  $I^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $CN^-$ , などの効果については 1)  $MH_{ads}$  双極子による静電的相互作用, 2) 鉄の 3d 電子空孔と吸着種との相互作用あるいは 3) 不純物としてナフタレンの場合はその  $\pi$  電子と鉄の 3d 電子との相互作用に起因するなどの一応の説明<sup>7)</sup> はあるが詳細は明確でない。

## 6. 結 言

硫酸溶液および塩酸溶液中の軟鋼板上での電解水素の発生, 透過挙動に及ぼす水素イオン濃度の影響,  $H_2SeO_3$  添加の影響を電気化学的透過法を用いて検討した。その結果は次のように要約される。

- 1) 硫酸溶液および塩酸溶液のいずれの場合も水素イオン濃度の差異および  $H_2SeO_3$  の添加有無に拘らず水素の発生反応機構は放電律速-再結合対, Langmuir 型である。
- 2) いずれの溶液の場合も水素イオン濃度が増大すると定常状態の透過電流密度は増加する。
- 3) いずれの溶液の場合も  $H_2SeO_3$  添加によって水素透過電流密度は増大する。
- 4) 水素イオン濃度および  $H_2SeO_3$  添加の条件などが同じであれば塩酸溶液の方が硫酸溶液よりも透過電流密度は大きい。

## 参考文献

- 1) L. Cailletet: *Compt. Rend.*, **58**, 327 (1864).
- 2) J. O' M. Bockris: "Modern Aspect of Electrochemistry" vol. I, p. 198 (1954), Butterworths.
- 3) J. O' M. Bockris and A. K. N. Reddy: "Modern Electrochemistry."-An Introduction to an Interdisciplinary Area- Vol. I. p. 1231 (1970), Plenum Press.
- 4) J. McBreen and M. A. Genshaw: "Proc. of Conference, Fundamental Aspect of stress Corrosion Cracking" p. 51 (1967), NACE.
- 5) 大谷南海男著: "金属の塑性と腐食反応." -メカノケミストリーへの道一, p. 165 (1972), 産業図書.
- 6) M. A. V. Devanathan and Z. Stachurski: *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 619 (1964).
- 7) J. O' M. Bockris, J. McBreen and L. Na-

- nis : J. Electrochem. Soc., **112**, 1025 (1965).
- 8) W. Beck and P. Fischer: Corrosion Science, **15**, 757 (1975).
- 9) 藤島芳雄, 浅野滋, 大谷南海男: 日本金属学会 春期講演概要, p. 94 (1972).
- 10) J. O'M. Bockris and R. Thacker: Techn. Report, NO.3, ONR Contact NONR 551 (22) NRO 36-028 (1959), ref. 4).
- 11) 例えば J. G. N. Thomas: Trans. Faraday Soc., **57**, 1603 (1961).
- 12) 例えば J. McBreen, L. Nanis and W. Beck: J. Electrochem. Soc., **113**, 1218 (1966).