技術解説

金属表面と水素イオン

倉 知 三 夫*

1. 緒 言

近年，原子力，電力，交通運輸，航空機，化学装置などの規模，容量，負荷の増大にともなって，これらの運転の安全を保証するために，それらの構造物や機能部品に用いられる金属材料にも，きわめてきびしい品質と信頼性とが要求されてきている。

金属材料中の水素は，その量が微量であっても，機械的性質を著しく阻害し，塑性とジン性の低下，遅延破壊，キ裂の発生等の「水素ゼイ性破壊」の原因となるため，金属素材の製錬から製品の加工ならびに使用中にいたるまで，水素の材料中への侵入を防ぐことは，その金属材料が使用されている製品の全体的機能から要求される耐久性や信頼性にかかわる重要な品質保証の問題となっている。

特に金属材料の加工工程において，金属表面技術と関連した酸洗イや，電気メッキ工程，あるいは腐食過程においては，水素イオンを含む水溶液と金属との界面で，水素発生をともなう陰極反応が主な役割を果たしているために，金属材料中への水素の侵入の原因の一つとなっている。この水素ゼイ性現象は原因が水溶液と金属との界面における電気化学的反応であるとともに，金属と水素との金属学的相互作用に基づくものであるため，電気化学と金属学との境界領域にあるきわめて重要な工学的課題の1つである。著者らはこの境界領域の工学を金属学と電気化学とを統合した"金属電気化学"と呼んでいるが，本稿においては，この観点に立って金属と水素イオンとの関係について研究を進める場合の基礎的な立場を明らかにしようと試みるものである。

2. 水素イオン濃度と金属表面の安定性

金属表面と水素イオンとが水溶液中で反応する場合，水溶液自身が水素イオンや水素の供給源であるから，まず水溶液の性質を考慮する必要がある。

水には酸-塩基の性質と酸化-還元の性質とがある。

$H_2O = H^+ + OH^-$ (1)（水の電離）

$4H^+ + 4e^- = 2H_2$ (2)（陰極反応）

$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$ (3)（陽極反応）

(2)+(3) $2H_2O = 2H_2 + O_2$ (4)（水の電気分解）

M.Pourbaix[1] は，水溶液中での反応を**表1**に示すよ

表1 水溶液中での反応の分類[1]

反応の型	I. 酸化を伴わない反応		II. 酸化を伴う反応	
	A	B	C	D
反応は e^-, H^+ を	含まない	H^+ を含む	e^- を含む	e^- および H^+ を含む
平衡は E, pH に	関係しない	pH に関係する	E に関係する	E および pH に関係する
ガス-溶液（不均一系反応）	$H_2O(g) = H_2O(l)$ $CO_2(g) = CO_{2(aq)}$	$CO_2(g) + H_2O = HCO_3^- + H^+_{aq}$	$2Cl^-_{aq} = Cl_2(g) + 2e^-$	$H_2 = 2H^+_{aq} + 2e^-$ $2H_2O = O_2 + 4H^+_{aq} + 4e^-$
溶液内（均一系反応）	$CO_{2aq} + H_2O = H_2CO_{3aq}$	$H_2O = H^+_{aq} + OH^-_{aq}$ $H_2CO_{3aq} = HCO^-_{3aq} + H^+_{aq}$	$Fe^{2+}_{aq} = Fe^{3+}_{aq} + e^-$	$Mn^{2+}_{aq} + 4H_2O = MnO_4^-{}_{aq} + 8H^+_{aq} + 5e^-$
溶液-固相（不均一系反応）	$H_2O(l) = H_2O(s)$	$Fe^{2+}_{aq} + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+_{aq}$	$S^{2-}_{aq} = S + 2e^-$ $Fe = Fe^{2+}_{aq} + 2e^-$	$Fe^{2+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+_{aq} + e^-$

* 京都大学工学部冶金学教室（京都市左京区吉田本町）

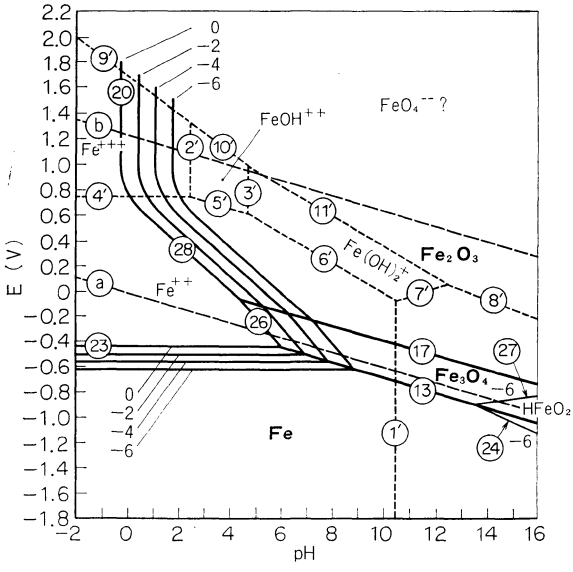


図1　25°Cにおける Fe-H_2O 系の Pourbaix 図[2)]
（固相として Fe，Fe_3O_4，および Fe_2O_3 を想定）図中番号は原著書中の反応番号と対応する。
……ⓐ……：$2H^+ + 2e^- = H_2$
……ⓑ……：$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$
} この2つの破線で囲まれる部分が水の熱力学的安定領域である。

うに分類して，反応の平衡を次式に総括した。

$$aA + cH_2O + ne^- = bB + mH^+ \quad \cdots\cdots (5')$$

すなわち，$\sum_\gamma \nu_\gamma M_\gamma + ne^- = 0$ ……(5')

ここにAは酸性または酸化状態の化学種で，Bは塩基性または還元状態の化学種とする。

(5)式において，物質Aから H_2O，H^+ および e^- が関与する反応によって物質Bを生ずるとし，化学種 γ の濃度 (M_γ) をそれぞれ (A)，(B) および (H^+)，〔$pH = -\log(H^+)$〕と示すと，25°C，1気圧の許では(4)式の平衡は，次の(5)および(6)式として示すことができる。

$$a\log(A) + b\log(B) = \log K_p + m\,pH + \frac{nE}{0.0591} \quad \cdots\cdots (5)$$

電位と pH とで整理すると，

$$E = E^0 - \frac{0.0591 \cdot m}{n} pH + \frac{0.0591}{n}\left[a\log(A) + b\log(B)\right] \quad \cdots\cdots (6)$$

ただし，a は正，b は負の整数

ここに

$$\log K_p = -\frac{a\mu^0_A + a\mu^0_B + c\mu^0_{H_2O} + m\mu_{H^+}}{1363} = -\frac{\sum_\gamma \nu_\gamma \mu^0_\gamma}{1363} \quad \cdots\cdots (7)$$

$$E^0 = \frac{a\mu^0_A + b\mu^0_B + c\mu^0_{H_2O} + m\mu_{H^+}}{23,060 \times n} = \frac{\sum \nu_\gamma \mu^0_\gamma}{23,060 \times n} \quad \cdots\cdots (8)$$

(6)式によって，25°C における μ^0，K_p，E^0 および (M_γ) を知れば，水溶液中での反応の平衡を pH 値と電位との直角座標中に図示することができる。標準化学ポテンシャル（μ^0）や標準単極電位（E^0）は多くのデーター表[2)]にまとめられており，これらを利用すればよい。

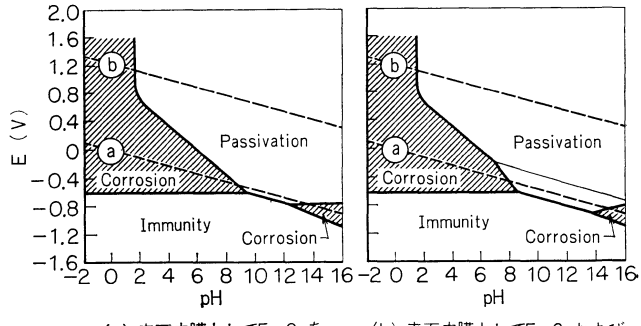
詳細を紹介する紙面はないが，25°C における Fe-H_2O 系の Pourbaix 図（pH-電位図）を一例として**図1**および**図2**に示す。**図2**は模式的に示したものであるが，図中(a)は鉄の表面皮膜を Fe_2O_3 と想定した場合で，(b)は Fe_2O_3 および Fe_3O_4 を想定した場合で，表面皮膜の種類によってその熱力学的安定域が異なってくることを示したものである。いずれにしても，金属表面は水溶液中の水素イオン濃度（pH 値）と電位とによって，腐食域（Corrosion），不活態域（Immunity）および不働態域（Passivation）に分かれて，その安定性が変化することがわかる。

各種の金属および亜金属の水溶液中における上記の3つの領域の変化する状況を**図3**に示す。

水溶液中における金属表面と水素イオンとの反応を考える場合には，まず pH-電位図によって，その金属表面がおかれている電位と pH 値との位置を明確にして熱力学的な評価を行なうことが望ましい。

3.　水素イオンと金属表面皮膜の生成

図3に示した腐食域では，金属表面上で水素ガス発生または金属の水素化物の生成をともないながら金属は可溶性イオンとして溶出する。また不活態域では金属表面上で水素ガス発生反応を生じ，金属の溶出はない。これらの領域については後述するが，不働態域では金属表面に不溶性の金属イオンの加水分解生成物を生じて腐食反



(a) 表面皮膜として Fe_2O_3 を想定した場合　　(b) 表面皮膜として Fe_2O_3 および Fe_3O_4 を想定した場合

図2　鉄の水溶液中における腐食，不活態および不働態の領域[3)]
腐食域：corrosion，不活態域：immunity，不働態域：passivation
……ⓐ……，……ⓑ……は図1と同じ

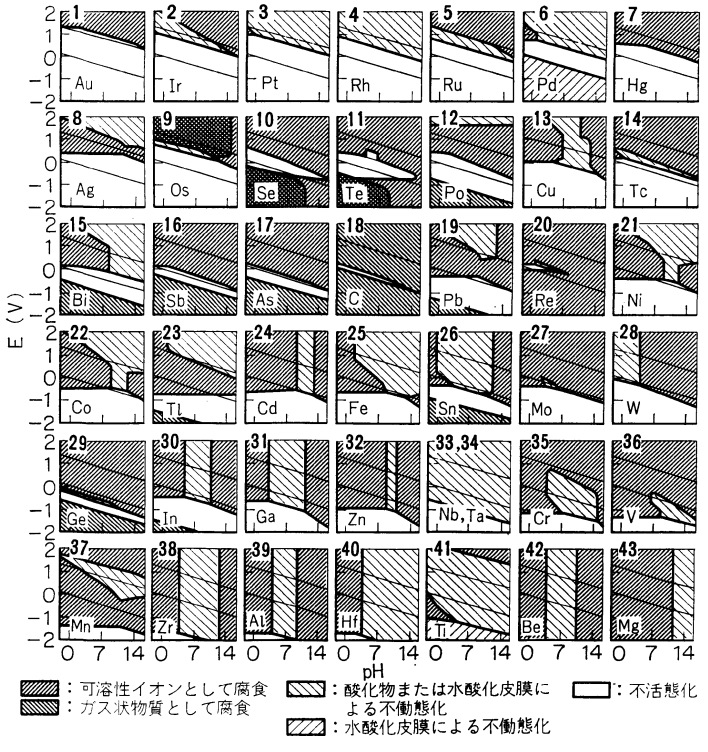


図3　各種金属および亜金属の水溶液中における安定性[4]

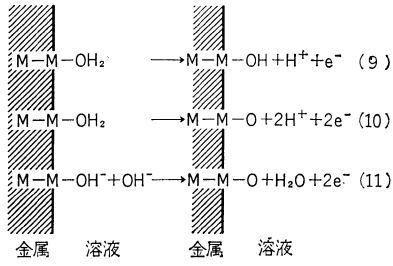


図4　金属表面に生成する"加水分解イオン"（模式図）[6]

応は抑制される注1)。この状況を模式的に図示すると，**図4**のようになる[6]。

この図は金属表面上に水酸化物または酸化物が金属表面に単分子層として形成することに対応している。この層がイオン伝導性ならば，さらに金属表面から溶液側へ"酸化物層 M-O"または"水酸化物層 M-OH"は生長するであろう。これらの反応〔(9)，(10)，および(11)〕は水素イオンと電子とを放出するので，この"皮膜"の生長反応は高い pH と高い電位において進みやすいことが予想される。このように金属が金属表面において"加水分解イオン"の形をとって溶解する場合には，何らかの"酸化物"または"水酸化物"の"皮膜"を生ずるであろうから，これを〔$M(OH)_xO_y$〕のような"中間体"として，(4)式と対応させてみると(12)式のように表わせよう[6]。

$$zM+(x+y)H_2O=[M(OH)_xO_y]^{z-x-2y}+(x+2y)H^++ze^- \quad \cdots\cdots(12)$$

ここで，金属表面に生成する"加水分解イオン"をM_{hyd}として表わすと，

$$E^0_{M/Mhyd}=\frac{\mu^0_{Mhyd}+(x+2y)\mu^0_{H^+}-(x+y)\mu^0_{H_2O}-z\mu^0_M}{23,060\times z} \quad \cdots\cdots(13)$$

ただし　$\mu^0_{H^+}=0$，$\mu^0_M=0$

注1）不働態化現象については，吸着説と皮膜説とがあり，皮膜生成によるものと断定することはむずかしい[5]。

となる。

そして(6)式と対応して(14)式を導くことができよう。

$$E_{M/Mhyd}=E^0_{M/Mhyd}+\frac{0.0591}{z}\log[M_{hyd}]-0.0591\left(\frac{x+2y}{z}\right)pH \quad \cdots(4)$$

しかし現在のところ，このM_{hyd}に関する知見はまだ確定されておらず，現実に金属表面に，溶液中の水素イオンと水分子とが関与して"加水分解イオン"が生ずるとき，平衡論で Pourbaix-図に示されたような確定した酸化物が生じるとしても，反応過程においては必らずしも確定した酸化物表面皮膜が生じるとは限らず，現実の金属表面の挙動は，主としてこの不確定な"M_{hyd}"の生成速度や，この物理的性質に依存しているように考えられる。またこの"加水分解イオン"は溶液中に存在する塩素イオン，硫酸イオン，クロム酸イオンのような異種の陰イオン濃度にも影響されるであろうから，現実の金属表面皮膜の生成と水素イオンとの関係は未知の分野に属しているといえる。この分野は"サビ"の研究領域にあって，大胆な構造論的な研究による開拓が期待されている[7]。

4. 金属表面での水素イオンの還元

金属表面での水素発生反応は，金属の電解析出，腐食域における金属の溶解，不活態域における金属の防食などにおいて生じる。一方，水素電極反応は触媒活性と触媒物性との関係を明らかにする点において，触媒化学の分野でもきわめて多くの研究がなされている。

喜多と本多は，電気化学誌上〔Vol. **38**, No. 1, No. 2, (1970)〕に1969年あたりまでの水素電極反応に関する広範な研究結果を概括しながら若干の考察を試みている。

金属表面での水素発生反応をみる場合，電気化学的には，一定電流密度における水素過電圧(η,V)ならびに交換電流密度(i_0, A/cm²)の値が役立つ。

周知のように，水素過電圧とは水素発生反応の過電圧を意味し，$\eta = V_{rev} - V$，で定義される。ここにVは電極電位，V_{rev} は可逆水素電極の電位である。また水素過電圧と電流密度（i）との間にはTafelの関係式が経験的に成立する。

$$\eta = a + b \log (i) \quad \cdots\cdots (15)$$

ここに a, b は定数であり，b はPbやTaなどの例外を除いて，ほとんどの金属で約0.12V/decadeである。いま $\eta = 0$ のときの i を i_0 とすると，i_0 は次式で与えられる。

$$\log i_0 = -a/b \quad \cdots\cdots (16)$$

一定電流密度における水素過電圧が大きな金属ほど，(15)式から a の値が大きく，(16)式によって i_0 は小さくなることがわかる。

喜多らは各種金属表面では水素電極反応の $\log i_0$ の多くの測定値と金属の外かく電子および原子番号との関係を調べ，**図5**のような結果を得た[8]。

この図から，i_0 は最初 d-電子が増加するにつれて増大し，d-軌道がほぼ満たされるVIII族で極大となり，さらに d-軌道が満員となり，s-軌道に電子が1，2とつまることによって急激に減少し，以後 p-軌道に電子が入ることによって極小値をへて，ふたたび徐々に増大してゆく周期的な傾向を見ることができる。また(16)式から水素過電圧は交換電流密度とちょうど反対の挙動を示すことになる。これから水素過電圧は金属の電子構造と深い関係があることがわかるが，基本的には金属内部の性質とも考えられよう。

一方，固体金属表面から電子を放出するに要するエネルギ（仕事関数）は金属表面の重要な性質の一つである。この仕事関数と水素過電圧との関係も多くの研究者によって報告されている。喜多[9]は**図6**のような結果を得ており，水素過電圧はまた仕事関数とも関係があることを示している。またこの図に示されるように，IB金属を含む遷移金属（d-金属）とIIB以降の金属（sp-金属）で異なった挙動を示している。

さらに，H. Fischer[10]やГ. V. Волков[11]は水素過電圧と表面エネルギとの関係のあることを認めており，Демченко[12]は表面張力と水素過電圧との関係を**図7**のように示している。

またLeidheiser[13]は水素過電圧と最近接原子間距離との関係を調べ**図8**を得た。この結果からf. c. c. およびb. c. c. 金属について最近接原子間距離が2.7Åのとき，水素過電圧が極少になること，およびf. c. c.，b. c. c. とがそれぞれ独立の関係を示すことなどから，原子間距離および結晶構造が水素過電圧に関連することを示した。また一方，水素過電圧の極小値は固体水分子の分子間距離(2.76Å)に等しい値で現われるという報告もあり，金属の物性のみならず金属の表面にある水分子の構造も関係するものと思われる。

このように金属表面の性質（仕事関数，表面張力など）と水素過電圧とは何らかの関係をもっている。さらに金属表面における水素発生反応過程で反応中間体として重要な水素原子の吸着熱と水素過電圧との関係も，多くの研究者らによって調べられている。

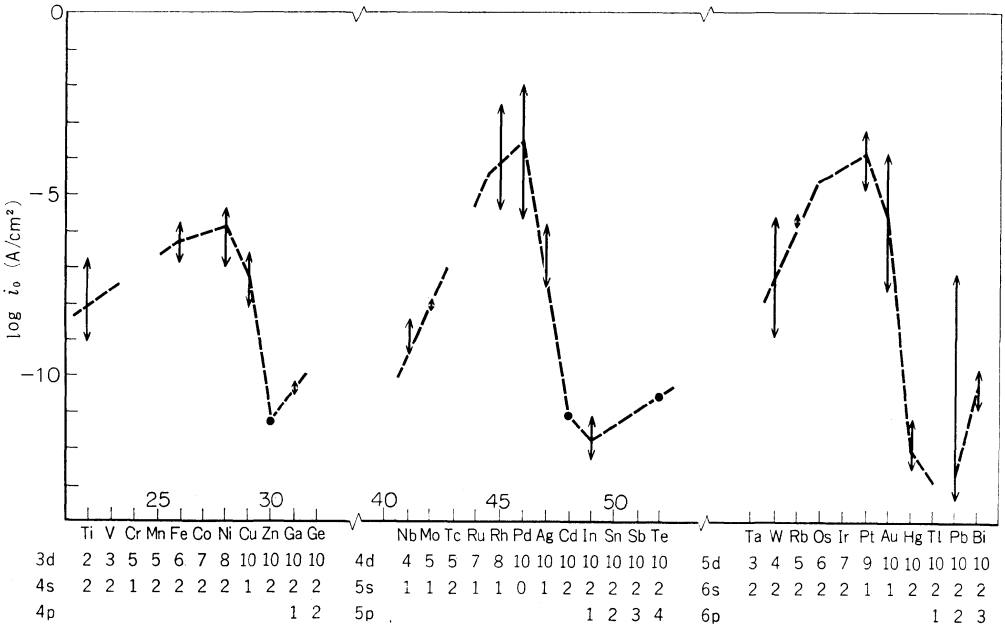


図5　原子番号と $\log i_0$ との関係[8]

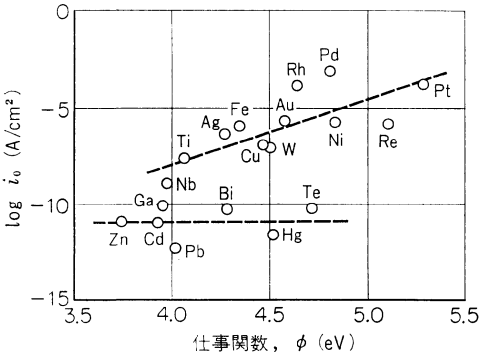


図6　仕事関数と log i_0 との関係[9]

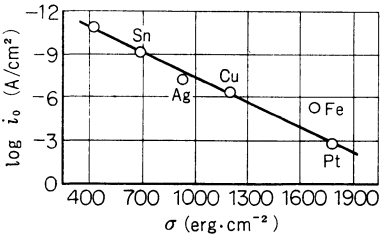


図7　表面張力と log i_0 との関係[12]

Eley[14] は水素吸着熱を，結合エネルギに対するPauling[15] の式を用いて(17)式のように示した。

$$D(M\text{-}H)=\frac{1}{2}\{D(M\text{-}M)+D(H\text{-}H)\}+23.06(\chi_M-\chi_H)^2 \quad \cdots\cdots(17)$$

ここに D(　) は結合エネルギ，D(M-M) は原子化熱の ½，χ は電気陰性度である。喜多は 2D(M-H)−D(H-H)$=-\Delta H_{ads}$ で定義される水素吸着熱を(17)式と，Stevenson の関係式[16] $\chi_M=0.355\phi_e$ を用いて，

$$-\Delta H_{ads}=D(M\text{-}M)+46.12(0.355\phi_e-\chi_H)^2 \quad \cdots(18)$$

(kcal/mol)

として，水素過電圧との関係を求め，**図9** の結果[9] を得た。ここにも *d*-金属では，水素吸着熱が大きい金属ほど，水素過電圧は大となり，一方，*s-p* 金属では水素吸着熱とは関係がないという金属の電子構造によって2つの異なった関係が認められる。水素の吸着熱と電気陰性度，仕事関数との関係については近くは S. Trasatti の報告[17] がある。

電極面における原子状水素の状態については，亀山[18] はその著書"電気化学の理論及応用"上巻で，Bowden[19] らの研究を紹介している。それらによると，1気圧の水素と平衡する白金電極から，1気圧の酸素に平衡する電位まで変化させる場合と，この逆の変化をさせる場合の電気量を測定した結果，いずれの場合も，陰極単位表面積に対する電気量(Q)と，陰極電位(E)との関係が，

$$-E=\beta Q+\text{const} \quad \cdots\cdots(19)$$

(ただし β は金属の種類にかかわらない定数)

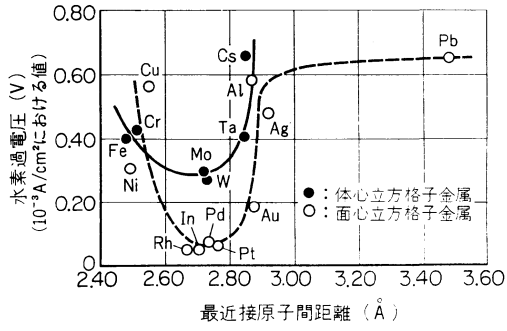


図8　金属原子間距離と水素過電圧との関係[13]

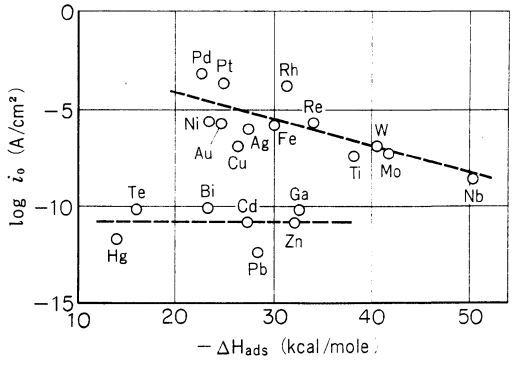


図9　金属表面の水素吸着熱と log i_0 との関係[9]

(19)式で示されること，ならびに陰極面上の水素原子は金属表面の金属原子ごとに付着するのであって，スキ間なく全面的に被覆されるものでないことを示している。さらに過電圧の範囲でも(19)式の関係式が成立つ（ただし β の値は異なる）ことを示している。

5. 金属表面からの水素の侵入

水素分子の直径は2.12Å，水素原子のそれは約1Åであり，陽子（水素イオン）は10^{-5}Å にすぎない。このように水素はその存在形態できわめて大きな体積変化をともなうことは，金属中での水素の挙動に複雑さと多様性を与える原因となっている。

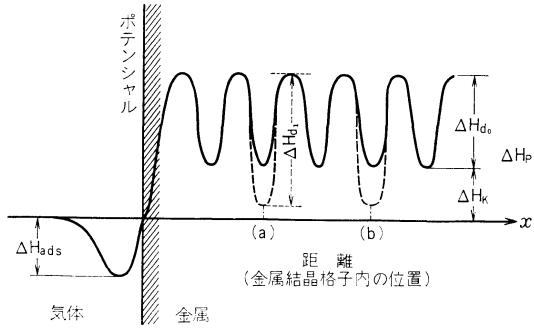
$H_2 \rightleftarrows 2H$ に基づく水素分子から原子への解離エネルギは103kcal/mol, (4.37eV/atom) であり，自由原子から陽子までのイオン化エネルギは312kcal/mol (13.53eV/atom) である。

金属と水素との相互作用については，C. J. Smithells, "Gases and Metals" Chapman & Hall (1937), D. P. Smith, "Hydrogen in Metals" The University of Chicago Press (1948), P. Cotterill, "The Hydrogen Embrittlement of Metals" Pergamon Press (1961), Progress in Materials Science, Vol. 9, H. J. Read, "Hydrogen Embrittlement in Metal Finishing" Reinhold Publishing Corporation (1961), Л. С. Мороз,

Б. Б. Чецтьзм, "Водороцная хртпкость металлов"(金属の水素ゼイ性) издательство≪металлургия≫москва (1967) や J. D. Fast, "Interaction of Metals and Jases" Philips Technical Library (1971) などの著書があり，きわめて多数の学術論文が，金属と水素との関係を述べているが，いまだに統一的見解なるものは得られていないのが現状である。

金属表面からの水素の侵入の過程[20]は，(1)金属表面におけるガス状水素の凝縮による，ヴァン，デァ，ワールス力に支配されるような，物理吸着。(2)分子状水素の原子への解離による，金属原子と水素原子との化学結合力と関係するような，化学吸着。(3)金属表面からその内部への水素原子の移行による金属内部での水素の溶解。(4)金属表面からその内部への水素原子の拡散。などの段階が考えられており，水素の侵入速度は，これらの段階における逆方向の速度も考慮に入れて，もっとも遅い段階で律速される。

ガス状水素の圧力が低い場合には，ラングミュアの吸着等温式からも説明できるように，吸着分子状水素でおおわれる金属表面の部分は，ガス相内の水素圧に正比例するため，吸着が律速段階となる。またきわめて低い温度の許では，吸着分子状水素の原子への解離速度で抑制され，先述の(2)の段階が律速すると考えられる。温度と圧力とが共に高く，金属表面での原子状水素濃度が十分に高ければ，(3)ないし(4)の段階が律速段階となるであろう。



実線：正常格子に対応する拡散活性化エネルギ　ΔH_{d_0}
破線：格子欠陥に対応する拡散活性化エネルギ　ΔH_{d_1}
ΔH_K：溶解熱
ΔH_P：透過過程の活性化エネルギ

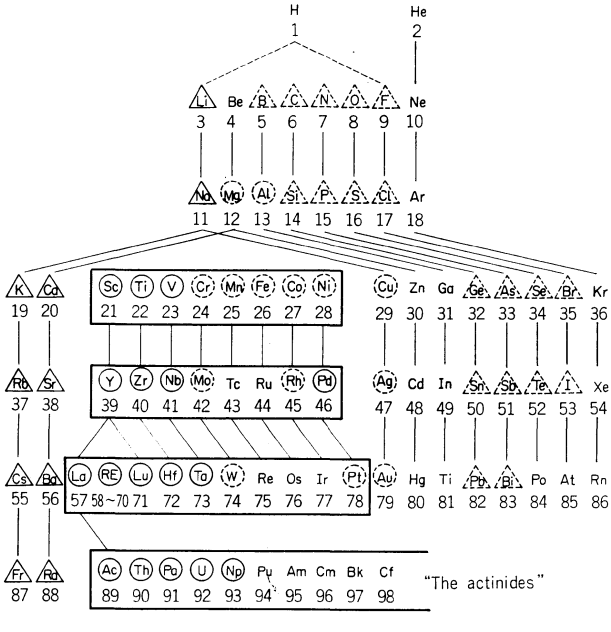
図11　金属中への水素の侵入過程におけるエネルギバランス（模式図）[25]

電鍍，酸洗イ，腐食などで金属表面に水素が発生する場合には，水素がイオン化状態で金属表面に向い注2)，

$$H^+_{aq}+e \rightleftarrows H$$

金属表面で発生した原子状水素の一部は表面で吸着され，金属中に侵入し，溶解する。たとえば水素過電圧が0.4Vでは10^{16}mmHgの高圧水素に相当するともいわれている[21]。したがって，金属表面での水素イオンの還元が行なわれる場合には，(3)または(4)が律速段階となるものと考えられる。たとえば20°Cの低温であっても，陰極として水素を発生せしめると金属表面層に水素を飽和させることができ，薄板状の試験金属片の片面に水素を発生せしめると，表面層で膨張するため薄板は屈曲し，圧縮応力が生ずる[22]。これは粒界上での分子状水素の圧力であるとも説明されている。また電解液が酸性でもアルカリ性でも，電解液中ないしは金属中にP, S, As, Se, Te, Biなどの V 属および IV 属の元素が微量存在しても水素の吸収が非常に強められるが，これらの元素の存在が原子状水素の分子状水素への再結合を遅らせるためであると考えられている。また一方，金属表面上の緻密な酸化皮膜は水素の金属中への侵入を防ぐことも知られている。

電鍍，酸洗イおよび腐食における金属中への水素の侵入過程の律速段階は(3)および(4)の水素の溶解性および拡散性によって支配するものと思われ



(a) Ⓐ：イオン結合的非揮発性水素化物をつくる
(b) Ⓐ：常温でガス状の共有結合的水素化物をつくる
(c) Ⓧ：発熱反応によって不安定な金属間化合物をつくる
(d) Ⓧ：吸熱反応によって固溶体または極めて不安定な水素化物をつくる
RE：希土類金属

図10　水素と諸元素との反応の分類[23]

注2）水素過電圧に関する喜多，本多の考察を参照されたい。

る。

金属中への水素の溶解性については，水素と諸元素との反応によって，同期律表の上で**図10**のように4つのグループに分類される[23]。

(a) イオン結合的非揮発性水素化物をつくる元素-アルカリ金属およびアルカリ土類金属。

(b) 常温でガス状の共有結合的水素化物をつくる元素-IVB，VB，VIB属の金属および亜金属，AsH_3，SiH_4など。

(c) 発熱反応によって不安定な金属間化合物的水素化物をつくる金属-Ti，V，Zr，Th，希土類元素など，発熱反応できるので温度の上昇とともに水素の吸収率は低下する。

(d) 吸熱反応によって固溶体またはきわめて不安定な水素化物をつくる金属-Mg，Al, Cr，Mn，Fe, Cu，Mo，Wなど。吸熱反応であるので水素の溶解率は温度とともに上昇する。このうちの遷移金属のFe，Niは特に水素ゼイ性の感受性が高い。また鉄鋼材料としても問題となるものである。

この(d)グループに属する金属表面から水素が透過して溶解，拡散する場合には，次のような簡単な関係がある[24]。金属板の両面に生じた水素圧力の平方根間の差が1 bar½に等しい場合の単位金属体積からの水素の透過速度をP $\left(\mathrm{cm^3}\times\frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{cm^3\cdot s\cdot bar^{1/2}}}\right)$ または $\left(\mathrm{cm^3}\times\frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{cm^3\cdot s\cdot atm^{1/2}}}\right)$ とし，溶解係数K $\left(\frac{\mathrm{cm^3}}{\mathrm{bar^{1/2}}}\right)$ または $\left(\frac{\mathrm{cm^3}}{\mathrm{atm^{1/2}}}\right)$，および拡散係数$D$，($\mathrm{cm^3/s}$)で示すと，

$$P=K\cdot D \quad \cdots\cdots(20)$$

で示される。金属表面からの水素の透過と金属中への拡散はいずれも活性化エネルギを伴なう反応と考えられるから，温度と指数関係になり，圧力が一定であれば，近似的に次式が成立する。

$$D=D_0e^{\frac{-\Delta H_d}{RT}} \quad \cdots\cdots(21)$$

$$P=P_0e^{\frac{-\Delta H_p}{RT}} \quad \cdots\cdots(22)$$

上の2式中，P_0とD_0はヒン度因子でそれぞれ一定の係数となる。またΔH_dおよびΔH_pは，それぞれ拡散過程および透過過程の活性化エネルギである。

もし条件式(20)が成立すると，(23)式が得られる。

$$K=K_0e^{\frac{-\Delta H_k}{RT}} \quad \cdots\cdots(23)$$

ここでΔH_kは溶解熱である。したがって

$$K=\frac{P_0}{D_0} \quad \text{および} \quad \Delta H_k=\Delta H_p-\Delta H_d$$

表 2　金属上への水素の吸着熱の実験値と計算値 (q/kJ $\mathrm{mol^{-1}}$ calc.)[17]

金属	実験値	計算値 (a)	(b)	(c)	(d)
Cr	189	161	124	100.5	—
Fe	117-151	144	109	132.3	129
Mo	168	213	172	179.9	175
Ni	109-134	141	105	121.0	119
Pd	117	114	83.5	94.3	—
Pt	109	122 142*	101 114*	94.6	108*
Ta	189	238	200	208.0	191
Ti	163	202	157	—	—
W	189	223	185	191.0	171
Cu	117	126	92.5	98.1	118

(a) $\chi_M=0.318\phi_e$ として(18)式で計算，(b) $\chi_M=0.355\phi_e$ と(18)式による。(c) D. P. Stevenson, J. Chem. Phys., **23**, 203, (1955) による。(d) 表面エネルギから計算。

表 3　金属中での水素の拡散ヒン度因子 (D_0) と活性化エンタルピー (ΔH_d)[26]

金属	結晶系	$-D_0$ ($\mathrm{mm^2s^{-1}}$)	ΔH_d (KJ/g·atom)	金属	結晶系	D_0 ($\mathrm{mm^2s^{-1}}$)	ΔHd (KJ/g·atom)
Al	f. c. c.	21	45.6	Ti (α)	h. c. p.	1.8	51.9
Cu	〃	1.1	38.5	Ti (α)	〃	3.0	61.5
Cu	〃	1.1	40.8	Zr (α)	〃	0.070	29.5
Ag	〃	0.62	31.4				
Au	〃	0.056	23.6	Ti (β)	b. c. c.	0.20	27.8
Fe(γ)	〃	1.5	50.2	Zn (β)	〃	0.53	34.8
Fe(γ)	〃	1.1	41.6	Fe (α)	〃	0.076	9.6
Ni	〃	0.52	39.9	Fe (α)	〃	0.22	12.1
Ni	〃	0.45	36.0	Fe (α)	〃	0.088	12.8
Ni	〃	1.1	42.7	Fe (α)	〃	0.093	11.3
Ni	〃	0.67	39.6	Fe (α)	〃	0.14	13.4
Pd	〃	0.84	23.9	Fe (α)	〃	0.14	13.7
Pd	〃	0.43	23.4	Nb	〃	2.1	39.2
Pd	〃	0.61	25.1	Nb	〃	0.30	17.4
Th	〃	0.29	40.8	Ta	〃	0.055	15.1

となる。すなわち水素の透過の活性化エネルギ ΔH_p は，拡散の活性化エネルギと溶解熱との総和に等しいといえる。このように，金属中への水素侵入の過程に対する概念図[25]として**図11**が得られる。

図11に示すように，金属中への水素の侵入は，水素の金属表面への吸着熱(λ)と金属中への溶解熱(ΔH_k)および金属中での水素の拡散活性化エネルギによって決まると考えることができる。これらの諸量はまだ十分確定されたものではないが，金属表面の水素の吸着熱を**表2**[17]に，金属中での水素の拡散のヒン度因子と活性化エンタルピーを**表3**[26]に示す。

また**図11**に示すように，金属結晶内には各種の欠陥を含んでいるから，これらの欠陥と水素との相互作用も重要な因子となる。たとえば水素と転位との結合エネルギは，鉄では0.2eV[27]，ニッケルでは0.08eV[28]，バナジウムでは0.16eV[29]，モリブデンでは0.17eV[29]などと測定されている。

しかし実用金属材料中では，水素が分子，原子，陽子のいずれの存在形態をとるのかということや，金属中に水素が"固溶"するとしても，陽子が金属原子に比してきわめて微小であるために，侵入型固溶体の概念も，炭素や窒素とは異なったものとなってしまうこと，あるいは金属中の欠陥にしても，刃状転位，モザイク状ブロックの境界，粒界，空孔等多種多様で，それらの大きさも分布も一定ではない。さらに金属材料の成分のほか，加工状態や使用条件下での応力負荷の状況などによって変化するわけで，一般金属材料中への水素の侵入過程はきわめて複雑であるといわなければならない。たとえば，きわめて微小な分散した単相の均一構造と均一に分布した大量の析出物を有する強靱マルテンサイト時効鋼は，より不均一なより粗粒な構造をもつマルテンサイト鋼よりも水素ゼイ性の感受性が少ないということも知られている[30]が，金属の内部構造や成分の分散性と分布の均一性などが金属中の水素の悪影響を分散して均一化する作用もあるように思われる。

6. 結　　言

金属表面技術と関連した，電鍍，酸洗イ，腐食などの過程での金属表面と水素イオンとの関係について，"金属電気化学"の領域を一瞥した。金属材料の信頼性に重要な影響をもつ水素の挙動はまだ暗箱の中にかくされているようである。しかし年ごとにこの方面の知見は増大している[31]。数万件におよぶ学術論文と数10の単行本に蓄積されてきている知見[24]をどのように現場の表面処理作業に活用するかは，金属電気化学の今後の大きな課題の一つでもある。

文　　献

1) M. J. N. Pourbaix ; Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions, (1949 Edward Arnold & Co.)
2) M. J. N. Pourbaix ; Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, p. 312, (1966 Pergamon Press)
3) ibid. p. 314
4) M.J.N. Pourbaix ; Lectures on Electrochemical Corrosion, p. 122, (1967, EBELCOR (Belgian Center for Corrosion Study)), 同上, 同上題名, p. 155, (1973 Plenum Press New York/London)
5) H. H. ユーリック；腐食反応とその制御—原理と応用，岡本 剛監修，松田誠吾，松島 巌共訳，p. 65, (昭和43年，産業図書)
6) J. M. ウェスト；電析と腐食，岡本 剛監修，石川達雄，柴田俊夫共訳，p. 68, (昭和43年，産業図書)
7) 井上勝也；錆との戦い，p. 126, (1969, 三省堂新書)
8) H. Kita ; J. Research Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., **13**, 151, (1965)
9) H. Kita ; J. Electrochem. Soc. **113**, 1095, (1966)
10) H. Fisher ; Z. Elektrochem., **52**, 111, (1948)
11) Г. И. Волков ; Ж. физ. хим., **29**, 390, (1955)
12) В. В. Демченко ; Ж. физ. хим., **36**, 1037, (1962)
13) H. Leidheiser ; J. Am. Chem. Soc., **71**, 3634, (1949)
14) D. D. Eley ; Discussions Faraday Soc., **8**, 34 (1950)
15) L. Pauling ; The Nature of the Chemical Bond. Cornell University Press, Ithaca, N.Y., (1940)
16) D.P. Stevenson, J. Chem. Phys., **23**, 203, (1955)
17) S. Trasatti ; J. Chem. Soc. Faraday Trans., I. **68**, p. 229, (1972)
18) 亀山直人；電気化学の理論反応用，上巻，p. 414, (昭和28年，丸善)
19) F. P. Bowden ; Trans. Faraday Soc., **24**, 473, (1928)
J.N.Agar, F.P.Bowden ; Proc. Roy. Soc., (Lond.), A, **169**, 206, (1938)
20) C. J. Smithells ; Gases and Metals, (1937 John Wiley (New York) and Chapman and Hall (London))
J.D. Fast ; Phillips Technical Review, **6**, 365, (1941) ; **7**, 72, (1942) など
21) H. Kita ; Electrode Processes, Transactions of the 1966 Symposium, p. 91, (1966 The Electrochemical Soc., Inc., New York)
22) たとえば K.Nishihara, M.Kurachi, Y.Sakamoto, M. Nishihara ; Interfinish '68 Tagungsberichtsband, p. 118 (1968 Deutsche Gesellschaft für Galvanotechnik e.u., Düsseldorf)
23) P. Cotterill ; The Hydrogen Embrittlement of Metals, p. 209 (1961 Pergamon Press)
24) Л. С. Мороз, Б. Б. Чечулин ; Водородная хрупкость металлов (1967 изцательство≪металлчргия≫москва)
25) Ю. И. Беляков, Н. И. Ионов ; Инженерно-физический жчрнал, **31**, 204, (1961)
26) J. D. Fast ; Interaction of Metals and Gases., p. 126, (1971 Macmillan)
27) W. R. Heller, Stress Corrosion and Embrittlement, p. 163, (1956 John Wiley & Sons, Inc. New York)
28) T. Boniszewski ; G. C. Smith ; Acta. Met. **11**, 165, (1963)
29) A. O. Lawley ; Acta. Met. **9**, 841, (1961)
30) H. R. Gray, A. R. Troiano ; Metal Progr., **85**, No. 4, 75, (1964)
31) H. Zeilmaker ; Electrodeposition and Surface Treatment, **1**, 109, (1972/73)