

平成 24 年度工学系共通経費による顕彰と研究助成 成果報告書

所 属	物質科学専攻
研究者 (ふりがな)	多田英司 (ただえいじ)
タイトル	電気化学インピーダンス法による鋼材中への水素吸収反応機構の解明
助 成 名	他機関から採用となった准教授 (講師) への研究推進のための助成
採択金額	1,200,000 円

研究の背景

近年, 材料の軽量化とそれともなう消費エネルギーの削減のため, 鉄鋼材料の高強度化が急速に進められている. しかし, 鉄鋼材料が高強度化すると, 鋼材内に吸収された水素による遅れ破壊感受性が高くなり, 材料の環境強度低下が問題となる. 鋼材が使用される環境において水素吸収が生じる要因としては, 鋼材表面で生じる腐食反応ともなう吸着水素原子の発生とその鋼材内への吸収が最もシナリオである. よって, 鉄鋼材料のさらなる高強度化に応えるためには, 腐食による水素発生吸収機構の詳細を解明することが極めて重要である. 本研究では, 電極反応機構解析に利用される電気化学的インピーダンス法を電気化学的水素透過法と組み合わせ, 鋼材表面における水素発生, 吸収機構の解明を試みた.

結果と考察

Fig. 1 は電気化学的水素透過電流測定システムに電気化学インピーダンス装置を導入した装置概略図である. 試料には炭素鋼を用いた. 図において, 水素侵入側に 0.5 M NaCl 水溶液を導入し, その表面電位を制御しながら, 交流信号を印加した. 交流信号は, 10 kHz~10 mHz, 交流振幅は 10 mVrms (基本) とした. 電位は水の分解による水素発生反応が活性に生じているといえる -1.0 V(SSE)からこの溶液環境にある鋼材の腐食電位より若干カソード電位である -0.7 V まで変化させた. 一方, 水素引き出し側には, 0.2 M NaOH 溶液を満し, 鋼材表面を +0.1 V (Ir/IrO<sub>2</sub>) に分極し, 水素侵入側から透過してきた水素を電解酸化して検出した.

Fig. 2 は, 水素侵入側の電気化学インピーダンス応答 (Cole-Cole プロット表記) である. 水素発生反応が活性に生じているといえる -1.0 V では, 他の電位での結果と比較するとインピーダンスが低く, 水素発生反応の電解同抵抗および溶液抵抗の抵抗成分と電気二重層の容量性成分からなる半円が観察された. -1.0 V より電位が高くなると, 水素発生反応速度が減少し, 溶存酸素の還元反応が支配的となるため, インピーダンスは増加している. この結果は, 別に測定した直流分極曲線結果において -0.9 V 付近から水素発生

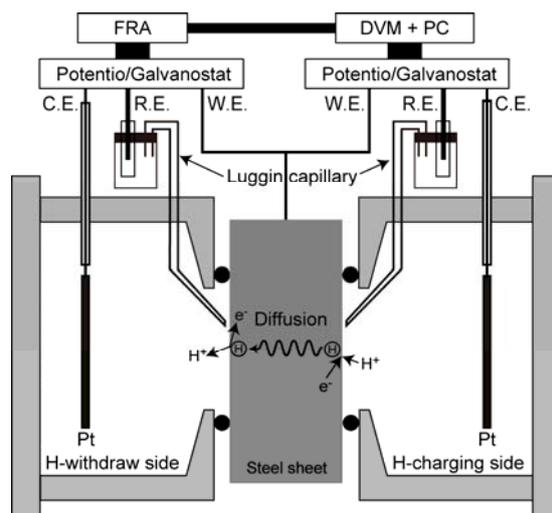


Fig.1 実験装置の概略図

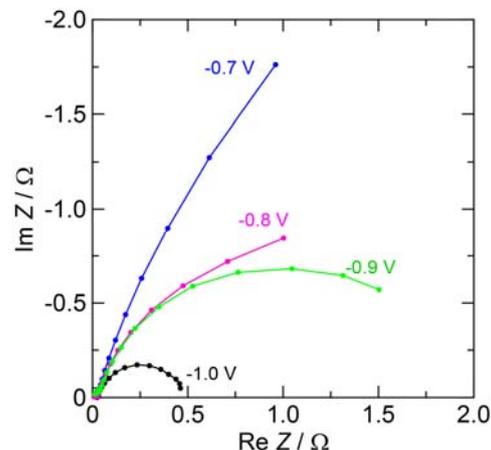


Fig.2 水素侵入側鋼材の Cole-Cole プロット

による電流増加が見られたことと一致した。

Fig. 3は、-1 Vで交流電圧信号に反応する侵入側電流と検出側電流の変化である。検出側電流については直流的（超低周波）の電流トレンドを消去している。図より、水素侵入側電流（図中）は電位変化（図上）に反応しており、低周波において位相差がほぼ0度で追従していることがわかる。一方、水素検出側の透過電流は、水素侵入側と同様に15.8 mHz程度の低周波電位振動に対してようやく検出されることがわかった。すなわち、高周波になると水素侵入側の電流成分はほとんど電気二重層をバイパスし、水素発生反応を励起しないといえる。ところで、本研究で採用した電位は、鋼板の腐食電位より卑な電位であり、これらはい

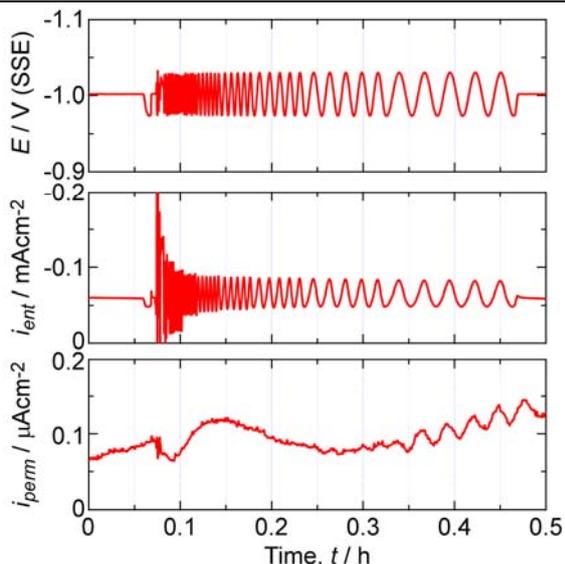


Fig.3 交流電位信号に反応する水素発生，侵入電流の変化 (-1V)

ずれも酸素の還元反応については拡散限界域にあることから、10 mHz程度の低周波数の交流電圧信号に反応する電流信号によって、水素発生反応が励起され、発生した水素の一部が鋼材内に吸収されたといえる。すなわち、これらの電流反応は水素発生、水素吸収の両反応のみに対応している。そこで、水素侵入側、検出側の電流振幅から水素侵入効率を求めた。その結果、発生した水素量の約0.1%が水素侵入することがわかった。また、通常の直流分極曲線からでは測定が困難な酸素の拡散限界電流域である-0.9 Vにおいては、微小電流の検出が困難であったため少々粗い見積もりであるが水素侵入効率は0.06%程度であった。以上から、本研究の目的の一つである電気化学インピーダンス法による水素吸収機構解析が行えた。

結論と今後の課題

本年度の実験から、本手法は精密に水素発生・侵入に関わる電流を検出でき、水素吸収反応の詳細に適用できることが明らかになった。このことから、鋼材への水素吸収の速度論的な検討、吸収機構解析が可能になると期待される。課題は電流検出精度向上と腐食電位に近い電位域による精密な水素発生機構の解析である。そのためには、さらに装置の改良を行い、新しい解析技術として提案できるようにしたい。

使用内訳書

費目	内訳	金額
備品1	ファインコーター JFC-1600	997,500
備品2		0
消耗品		97,500
旅費		0
その他	装置リース代金 (1ヶ月)	105,000
合計		1,200,000

記入上の注意：

備品は、品名ごとに記入。

差額が生じた場合は、消耗品で調整。

消耗品を購入しなかった場合は、経費の差額と補填した予算科目名を合計額の内訳欄に記入。