

固体表面反応を制御するメタラジー

Metallurgical Approaches for Controlling Solid Surface Reaction

西山佳孝* 大村朋彦
Yoshitaka NISHIYAMA Tomohiko OMURA

抄 録

金属の表面は種々の分子が解離吸着することで腐食を引き起こす。高温におけるCOガスとの反応、高圧のH₂ガスとの反応、および水溶液中のH⁺との反応を例にとり、非解離吸着を促す元素が腐食反応や水素侵入を抑制することを示した。さらに効果を有する元素は表面エネルギーと密接な関係があることが分かった。

Abstract

Adsorption of various molecules is dissociated on metal surface, resulting in some corrosion. Alloying elements promoting the non-dissociative adsorption suppress the surface reaction with the molecules, e.g. CO gas at high temperature, H₂ gas at high pressure, H⁺ in aqueous solution. In addition, the effective alloying elements are evidently associated with their surface energy.

1. 緒 言

金属を気体や液体（水溶液）にさらすと一般に“腐食”が生じる。腐食はガス種や溶液種に応じて、酸化、浸炭、窒化、水素侵入、大気腐食、熔融塩腐食と、現象に応じた言葉に置き換えることができる。腐食は熱力学を理解するところから始まる。すなわち、外部環境の熱力学的パラメータを基に化合物（腐食生成物など）の生成自由エネルギーから安定性を判断している。これはエンジニアリングからも非常に重要な情報であり、使用する金属材料の腐食挙動を推定できるのみでなく、新規材料開発の設計指針のひとつとなる。

一方、外部種が金属と反応するためには固体表面を介して内部に侵入する。そのため、固体表面における微視的反応を理解することが重要となる^{1,2)}。表面の原子は結合相手がないためダングリングボンド単位にある、すなわち内部に比してエネルギーが高い状態にある。この単位面積当たりの過剰エネルギーに相当する表面エネルギー（表面張力）を下げるために、様々な分子を吸着、解離させる。これらは電子状態理論から説明が可能で、例えばBlyholder³⁾は1964年にCO分子と金属間で電子授受による解離吸着反応機構を提唱している。電子状態理論による表面反応の詳細は本特集の後報⁴⁾に譲り、ここでは実験結果を基にし

た表面反応の解釈と表面制御に対する合金メタラジーの方向性について論じたい。

2. 解離吸着の考え方と合金元素の関係

固体表面に近づいてきた分子に対するポテンシャルエネルギーの模式図を図1に示す。ここで横軸は任意目盛の反応座標であり、左に行くほど固体表面に近づいた状態にある。これはLennard-Jones⁵⁾のポテンシャルに基づく3つのポテンシャルエネルギー曲線からなる。分子が固体表面に近づく（図1の右側）と、(a) van der Waals力が働いた物

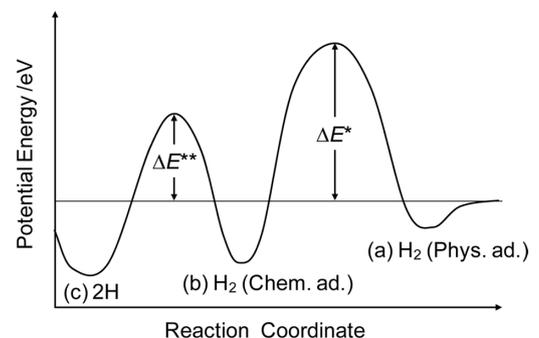


図1 金属上に近づいてきた水素分子のポテンシャルエネルギー模式図

Schematic potential energy diagrams of H₂ molecule approaching to a metal surface

* 鉄鋼研究所 水素・エネルギー材料研究部長 博士(工学) 兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891

理吸着が起こる。これは弱い結合エネルギーである。さらに近づくと、(b) 結合距離が少し伸びた分子状化学吸着が起こり、結合も強くなる。(a) から (b) へは物理吸着と化学吸着の活性化エネルギー (ΔE^*) 障壁がある。さらに、金属のフェルミ準位から電子を取り出して、分子の反結合性軌道に電子が入ることで分子の結合が弱まり、(c) 2つの原子に分かれた解離吸着が起こる。(b) から (c) へは化学吸着と解離の活性化エネルギー (ΔE^{**}) 障壁がある。さらに、解離した原子は (d) 固体内への溶解が起こる。

ここで重要なことは (c) の解離吸着であり、これを制御することができれば反応抑制に繋がる。例えば CO 分子に対して純金属を用いた実験から、Cu が有効であることを明らかにしている⁹⁾。bcc-Fe(100) 面上に CO 分子が近づくと CO 分子の $2\pi^*$ 反結合性軌道と Fe の d 軌道間で混成が起こる、すなわち d 軌道から $2\pi^*$ 軌道に電子が逆供与 (Back donation) される。その結果、C-O 結合が弱まり解離吸着する。一方、fcc-Cu(100) 面上に CO 分子が近づいても電子の逆供与が起こり難く C-O 結合が保たれる。この挙動は金属の d 軌道の電子状態と密接な関係があり、フェルミ準位が高いほど電子の逆供与が起こり難い。

固体表面のダングリングボンド準位の状態は表面エネルギーと関係があることを緒言で述べた。Keene⁷⁾ の表面張力データを基に、IUPAC (国際純正・応用化学連合) 番号で整理した (図2)。これは、3d, 4d, 5d グループにおいて価電子数に相当する。また、表面張力は単位長さ当たりの力 ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$) であり、表面エネルギー ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$) と等価である。d 電子数が7付近をピークに凸型の傾向を示す。図2から、我々が扱っている鉄鋼材料は高い表面エネルギーを有する表面活性な材料であることが分かる。すなわち、製品として使用する場合、ダングリングボンド準位を減らすために表面反応が起こることは当然であり、結果として腐食が進行する。一方、d 電子数が7を超えてフェルミ準位が高くなるほど表面張力が下がり、解離吸着反応が低減する。このような surfactant 元素を活用するメタラジー手法が、表面反応を変化させて腐食を抑制する可能性を秘めている。

緒言で述べた化合物の安定性について触れておく。図3に3d-遷移金属の650°Cにおける炭化物生成自由エネルギーを横軸 IUPAC 番号で整理した。化合物の生成自由エネルギーは価電子数の増大に従い大きくなる、つまり安定性が小さくなる。これは、完全共有結合にイオン結合性が生じるとする電気陰性度とある程度の相関があり、IUPAC の14族に位置する炭素に対して電気陰性度が小さい、すなわち族番号が小さい元素と安定な化合物を作る傾向にある。なお、化合物の表面もまたダングリングボンド準位を有しており、例えば角度分解光電子分光 (ARPES) で表面電子状態を観測する例が報告されている⁸⁾。

以下、固体/気体の反応、および固体/水溶液の反応に

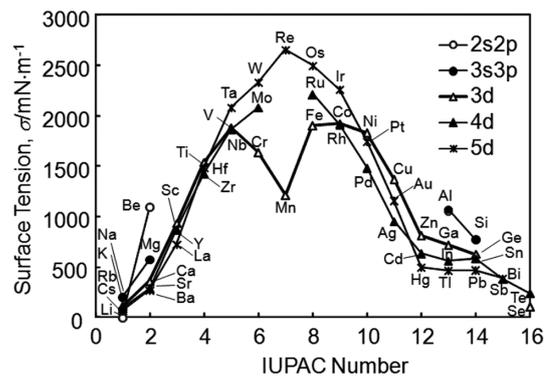


図2 元素の表面張力と IUPAC 番号の関係
Surface tension plotted against IUPAC number

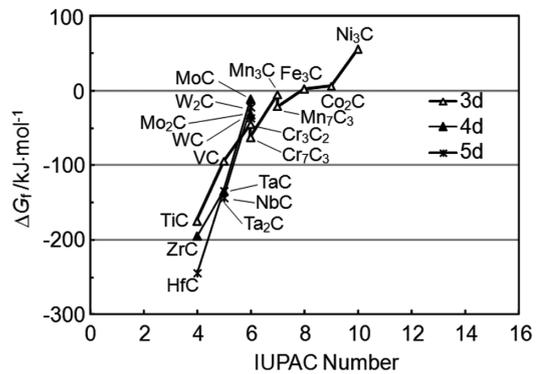


図3 650°Cにおける炭化物の生成自由エネルギーと IUPAC 番号の関係
Gibbs free energies of formation of carbide at 650°C plotted against IUPAC number

関する事例を示す。

3. 固体/気体の反応

3.1 CO 分子と金属の反応

高温における金属と CO ガスの反応について調べた。60%CO-26% H_2 -11.5% CO_2 -2.5% H_2O (in vol%) 模擬合成ガス中では CO ガスに起因する浸炭性の環境となり、浸炭、メタルダスティング腐食、および表面に炭素が堆積する^{9,10)}。3d-遷移金属のうち10族の代表として fcc-Ni を用い、11族、14族、および15族元素を添加した Ni-X 2元系合金を評価した^{11,12)}。模擬合成ガス中 650°C、100h 加熱後の2元系合金上に堆積した炭素析出量を、元素 X の添加量を横軸にとり図4に示す¹²⁾。純 Ni の炭素析出量 (図中の破線) と比較すると、11~15族元素を添加することで炭素析出量が低減している。このことは、これら元素を添加することで Ni 表面における CO ガスの解離吸着が抑制されることを示す。炭素析出量を $1\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ 以下に抑制するために有効な Ge, Sn および Pb 添加量は、それぞれ約 2, 3 および 0.1 at% と見積もられる。これら元素の有効添加量は、Ni-Cu 2元系における有効 Cu 量 20at% 以上と比べて明らかに少ない (図4(a))。

P, Sb および Bi の 15 族元素を添加すると CO の解離吸着に起因する炭素析出は著しく低減する。炭素析出量を $1\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 以下に抑制するために有効な P, Sb および Bi 添加量は、それぞれ 0.02, 0.15 および 0.003 at% である。14 族と比較すると、さらに少ない添加量で効果を発揮している。14 族の代表例として、Sn 添加材の試験後断面組織を図 5 に示す。0.25 at% および 0.49 at% Sn 添加では表面の荒れが激しい。これはメタルダスティング腐食による金属減肉に起因する。2.51 at% 添加により表面の荒れは小さくなり、4.83 at% 添加ではほとんど腐食は発生していない。これら表面形態からみた腐食挙動は、図 4 の炭素析出量の挙動とよい対応がみられる。以上のように、10 族の Ni よりフェルミ

準位が高い（表面エネルギーが小さい）元素である 11 族 Cu, さらには 14 族および 15 族が Ni 中に合金として添加される場合も CO 分子の解離吸着を抑制し、腐食を低減させる。

族番号による添加量の効果の大きさは、図 2 から予想する表面張力の値以上に大きい。これには、表面偏析が関係している。田中ら¹³⁾は溶融合金、混合溶融塩の表面物性を表面の熱力学から予測している。固体においてもその熱力学的取り扱いと同様と考える。Butler¹⁴⁾は最表面 1 原子層を表面と定義し、表面の化学ポテンシャル μ_i^{Surf} と内部の化学ポテンシャル μ_i^{Bulk} の関係として式 (1) を導出した。

$$\mu_i^{\text{Surf}} = \mu_i^{\text{Bulk}} + \sigma \cdot A_i \quad (1)$$

ここで、 σ は表面張力、 A_i は成分 i のモル表面積であり、 $\sigma \cdot A_i$ が表面の過剰エネルギー分である。熱力学計算の結果から、2 元系合金において活量が正に偏倚する曲線の場合、溶質元素は低濃度域から表面偏析が大きくなるのが分かる。また、活量が負に偏倚する場合は高濃度域において表面偏析が現れることが分かる。例えば Ni-Cu 2 元系合金の Cu 活量は正に偏倚する¹²⁾。

650°C において Ni-X 2 元系合金が表面偏析しているか確認するため、650°C の真空中で加熱した後の Ni-X (X=Cu, Sn, Sb) 2 元系合金の表面を、ARPES によって測定した。測定結果から、各合金における表面偏析を定量的に評価するため層状モデルで検討した¹⁵⁾。図 6 に得られた結果を、横軸に X 添加量、縦軸に表面偏析濃度で示す¹²⁾。これより、いずれの添加元素も固体内の濃度と比べて表面濃度が高いことが分かる。さらに、11 族 Cu, 14 族 Sn, 15 族 Sb の順に表面濃度が大きいことがわかる。実験で得られた炭素析出の抑制に有効な各溶質元素の添加量、20 at% Cu, 3 at% Sn および 0.15 at% Sb を有するときの表面偏析濃度を図 6 から推定すると、それぞれ約 65 at% Cu, 50 at% Sn および 30 at% Sb と見積もられる。

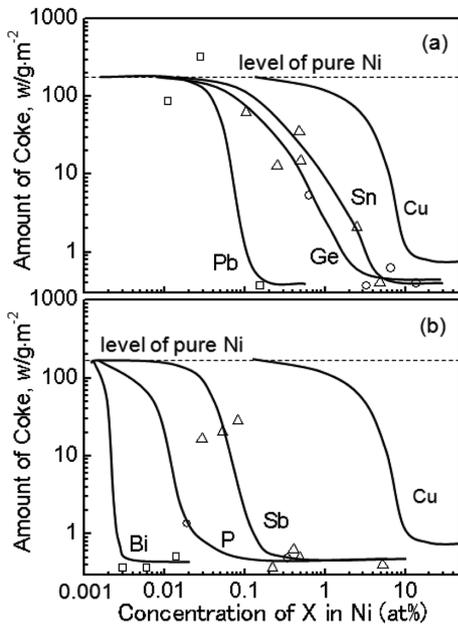


図 4 60%CO-26% H_2 -11.5% CO_2 -2.5% H_2O 浸炭性ガス中 650°C, 100h 試験で Ni-X 2 元系合金上に析出した炭素量 (a) X: 14 族元素 (b) X: 15 族元素
Amount of coke deposited on the (a) group-14 and (b) group-15, Ni-X binary alloys exposed in a 60%CO-26% H_2 -11.5% CO_2 -2.5% H_2O gas mixture at 650°C for 100h

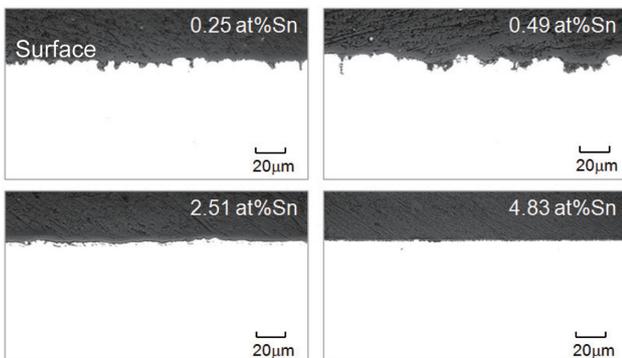


図 5 Ni-Sn 2 元系合金の浸炭性ガス中 650°C, 100h 試験後の表面近傍における断面構造
Cross section of surface microstructures of Ni-Sn (group-14) exposed to the carbonaceous gas at 650°C for 100h

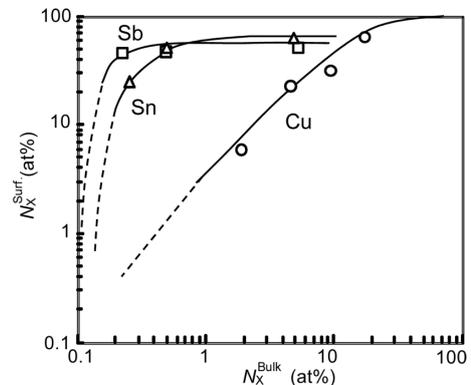


図 6 650°C, 600s 真空加熱後の Ni-X 2 元系合金中の X 成分濃度と ARPES で求めた表面 X 成分濃度の関係¹²⁾
Concentration of surface segregation of X measured by ARPES as a function of bulk concentration of X in Ni-X alloys after heating at 650°C for 600s in vacuum¹²⁾

3.2 H₂ 分子と金属の反応

H₂ 分子と金属の反応は、水素ガス環境における金属材料中への水素侵入と、それにより引き起こされる水素脆化現象を理解する上で重要である。結論から述べると、前章のCO分子の解離吸着の起こり易さと、H₂分子の解離吸着およびその後の水素侵入の起こり易さについては、各種金属の傾向は一致する。すなわち、表面エネルギーの高い遷移金属ではd軌道とH-1s軌道間に共有結合軌道が形成され、H原子への解離が安定となる。一方、価電子帯にd軌道を持たない単純金属（Alなど）やd軌道の広がりが少ない金属（Cu, Ag, Au, Zn, Cdなど）では、H原子との間に共有結合および化学結合は起こりにくい^{16,17)}。

Fe-Cr-Ni合金（ステンレス鋼）とAl合金を用いて、これを検証した例を紹介する。45MPa, 85℃の高圧水素ガス環境に100時間曝露した後に、合金中に吸収された水素濃度を図7に示す¹⁸⁾。供試材はオーステナイト系ステンレス鋼のSUS316Lおよび4%のAl含有ステンレス鋼、フェライト系ステンレス鋼のSUS430（いずれも固溶化熱処理）、およびアルミニウム合金A6061（固溶化熱処理後時効材）である。ここで、表面に生成した酸化皮膜の影響も考慮するため、ステンレス鋼では研磨材と種々の処理によりあらかじめ酸化皮膜を付与した試験片を用いた。3種類のステンレス鋼では研磨材に比べて、不働態化処理材（316L）、露点制御した雰囲気中で熱処理酸化皮膜を付与した材料（4Al-SS, 430）では水素の吸収量は極めて少ない。露点制御熱処理材では、4Al-SSには厚さ200μmのAl₂O₃、430には150μm厚さのCr₂O₃が生成している。また、A6061の吸収水素量は研磨材でも極めて少ない。

表面酸化物の影響を調べるため、板状引張試験片を用いて上記の水素ガス環境中で引張塑性変形を与え、途中止めて100時間保持した試験片に吸収された水素濃度を図8に示す¹⁸⁾。316Lの不働態化材、4Al-SSのAl₂O₃付与材では、塑性変形を加えると水素吸収量が極端に増加し、図7の研磨材に近い値になる。表面観察により、10%以上の塑性変形では表面の酸化皮膜が破壊されていることを確認して

いる。すなわち、表面の酸化皮膜は水素侵入を防止する作用を持つが、酸化物が変形により破壊され下地金属の新生面が水素ガスに触れると、金属中に容易に水素が侵入する。一方、A6061では塑性変形を与えても水素吸収は促進されない。よって、A6061の水素吸収量が少ない理由は表面酸化皮膜（Al₂O₃）の作用ではなく、金属元素そのものの効果であることがわかる。

Al合金の水素侵入抑制効果について、第一原理分子軌道計算に基づいて考察を行っている。AlおよびFeの(100)面にH₂分子を近づけた場合の断熱ポテンシャル曲線を求めると、Alでは強いPauli斥力を生じ解離状態との間に大きなエネルギーバリアが存在するが、非占有dバンドを有するFeでは活性化過程を経ないでH₂分子の化学吸着状態に到達できることが示されている¹⁸⁾。この解離過程は前述のメタルダスティング現象のCO分子解離機構と同じく、Blyholder機構から電子論的に説明される。酸化物も同様のH₂分子の解離反応抑制効果を持つと考えられる。

Fe基合金はこのようにH₂の解離吸着を促進するが、図9¹⁹⁾の水素吸収量の温度依存性（80MPa水素中）に示すように、所定の温度以下ではそれも起こりにくくなる。その臨界温度は、低合金鋼（0.2%C-1%Mn鋼）では50℃、

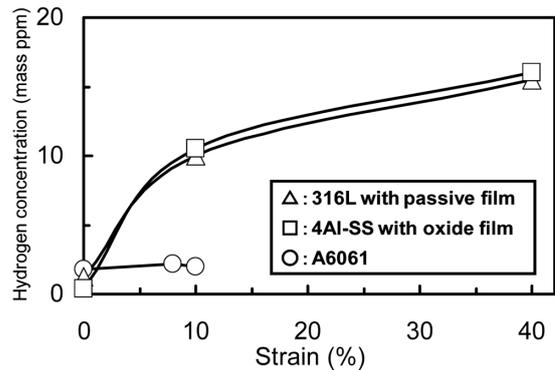


図8 高圧水素ガス環境における水素吸収に及ぼす塑性変形の影響¹⁸⁾

Effect of plastic deformation on hydrogen absorption in high pressure gaseous hydrogen environment¹⁸⁾

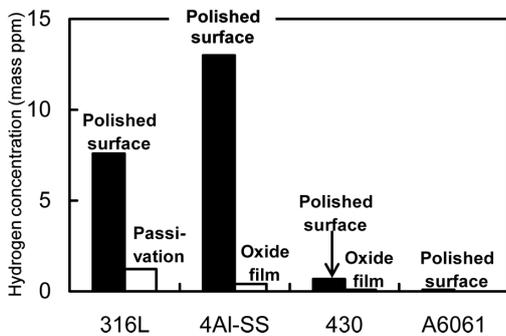


図7 高圧水素ガス環境における水素吸収に及ぼす酸化皮膜の影響¹⁸⁾

Effect of oxide films on hydrogen absorption in high pressure gaseous hydrogen environment¹⁸⁾

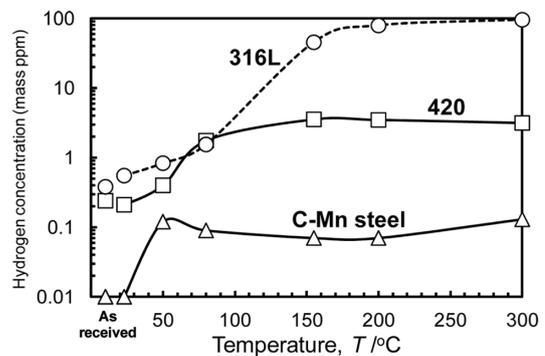


図9 高圧水素ガス環境における水素吸収に及ぼす温度の影響¹⁹⁾

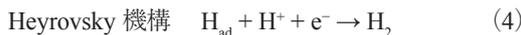
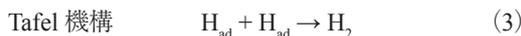
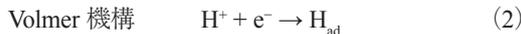
Effect of test temperature on hydrogen absorption in high pressure gaseous hydrogen environment¹⁹⁾

SUS420 (0.2%C-12%Cr 鋼) では 80℃, SUS316L (18% Cr-8%Ni-2%Mo 鋼) では 150℃のように, Cr 量に依存する。図 8 と同様に, この臨界温度以下 (-40℃~常温) でも塑性変形を加えれば水素吸収は急激に促進されることが確認されている¹⁹⁾。臨界温度の Cr 量依存性と塑性変形による水素吸収促進効果から, 研磨面といえども低温では, 表面にあらかじめ生成した酸化皮膜が水素侵入を抑制していることが示唆される。

4. 固体/水溶液の反応

水溶液中の H⁺ と金属の反応, およびその水素侵入への影響について述べる。各種金属の水溶液中の H 原子の吸着およびその後の水素侵入傾向は, 以下に述べるようにガス分子がある環境とは逆転する。

水溶液中の H 原子の金属表面への吸着反応は, 下式の Volmer 機構と Tafel 機構の組合せ, または Volmer 機構と Heyrovsky 機構の組合せで進む。金属表面に吸着した H 原子 (H_{ad}) の一部が金属材料中に侵入する。



12~16 族の元素 (P, S, As, Pb 等), およびそれらを含む硫化水素 (H₂S), チオシアン酸イオン (CNS⁻) 等の化合物は, 水溶液からの水素侵入を促進する²⁰⁾。その作用機構は, 式 (3) および式 (4) に示す H 原子の H₂ 分子への再結合反応を阻害し, H_{ad} の状態を安定化させることと考えられている。ここで, 各種元素の水素発生反応の交換電流密度 (水素過電圧)²¹⁾ を IUPAC 番号で整理すると (図 10), 図 2 に類似した周期性を持つ。12 族以上の元素の水素発生交換電流密度は小さく (水素過電圧は大きく), 式 (3) および式 (4) の H 原子の H₂ 分子への再結合反応が遅いことを反映している。一方, 7~10 族の水素発生交換電流密度は大きい (水素過電圧は低い) ため, これらの元素には逆に水素侵入抑制効果が期待される。

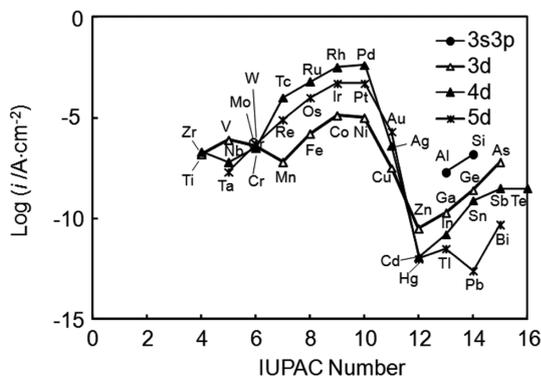


図 10 元素の水素発生反応の交換電流密度と IUPAC 番号の関係
Current density of hydrogen evolution reaction plotted against IUPAC number

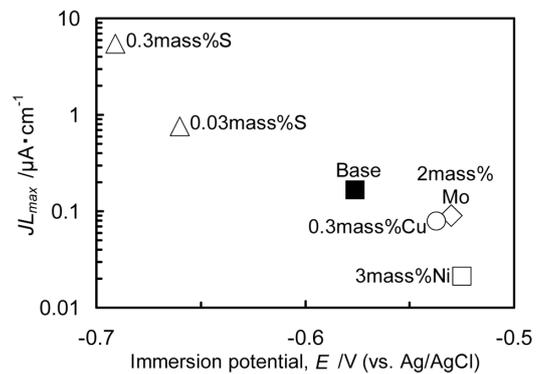


図 11 自然電位と水素侵入に及ぼす合金元素の影響²²⁾
Effect of alloying elements on immersion potentials and hydrogen entry²²⁾

低合金鋼 (0.2%-1Mn 鋼) に各種の元素を含有させ, pH3.5 の酢酸酸性溶液中に自然浸漬した時の水素侵入量 (水素透過試験で求めた水素透過係数) を図 11 に示す²²⁾。10 族の Ni は自然電位を貴化させ (水素過電圧を下げ), 水素侵入を抑制する。11 族の Cu, 6 族の Mo も同様の効果を持つ。一方, 14 族の S は微量の含有でも自然電位を下げ (水素過電圧を上げ), 水素侵入を極端に促進する。S は鋼中では Mn 硫化物として存在し, これが水溶液中で化学溶解し H₂S を発生する²³⁾ ため, 微量でも影響が大きい。

水素ガス中と水溶液中で元素の作用が逆転する理由は, 図 1 を用いて以下のように説明できる。表面エネルギーの高い元素は (b) から (c) の活性化エネルギー ΔE^{**} を下げる効果を持つ。そのため, 水素ガス環境で吸着した H₂ 分子を速やかに H 原子に解離吸着させ, 固体中に吸収しやすい。一方, 水溶液環境では金属表面に吸着した H 原子を速やかに H₂ 分子に結合させ放出させる。 ΔE^{**} が小さい元素は (c) から (b) の再結合の活性化エネルギーも小さいために放出させやすい。すなわち, 環境中の水素の状態が分子か原子かによって, 水素侵入への作用が逆転するため, 成分設計には注意が必要である。

5. 結 言

固体表面のダングリングボンド準位が, 接する気体や水溶液中の分子の解離吸着に影響を及ぼし, 表面反応を決定することを述べた。固体表面の研究は触媒分野で盛んであり, 電子状態理論や各種の表面分析が駆使されている。これらで得られた原理原則を鉄鋼分野に展開して, surfactant 元素を上手にメタラジー設計した鉄鋼製品の創出が期待できる。この考えは, 表面に限らず界面にも応用展開することが可能である。例えば, 酸化スケール/金属といった固体/固体界面の密着性や, 固体中の粒界結合に対して, 新たなメタラジー制御が可能かもしれない。

参考文献

1) Nørskov, J. K.: Rep. Prog. Phys. 53, 1253 (1990)

- 2) Nørskov, J. K.: The Chemical Physics of Solid Surfaces. 6 Ed. By King, D. A., Woodruff, D. P., Elsevier, 1993
- 3) Blyholder, G.: J. Phys. Chem. 68, 2772 (1964)
- 4) 森口晃治, 松崎洋市: 新日鉄住金技報. (404), 81 (2016)
- 5) Lennard-Jones, J. E.: Proc. R. Soc. Lond. A. 106 (738), 463 (1924)
- 6) Nishiyama, Y., Moriguchi, K., Otsuka, N., Kudo, T.: Mater. Corros. 56 (11), 806 (2005)
- 7) Keene, B. J.: Matter. Rev. 38 (4), 157 (1993)
- 8) 枝元一之: 放射光. 12 (4), 268 (1999)
- 9) Nishiyama, Y., Kudo, T., Otsuka, N.: Mater. Trans. 46 (8), 1890 (2005)
- 10) Nishiyama, Y., Otsuka, N., Kudo, T.: Corros. Sci. 48, 2064 (2006)
- 11) Nishiyama, Y., Moriguchi, K., Otsuka, N.: J. Electrochem. Soc. 158 (12), C403 (2011)
- 12) Nishiyama, Y., Doi, T., Moriguchi, K.: J. Japan. Inst. Met. Mater. 77 (6), 210 (2013) in Japanese
- 13) Tanaka, T., Hirai, N.: J. Surface Sci. Soc. Jpn. 24 (11), 694 (2003)
- 14) Butler, J. A. V.: Proc. Roy. Soc. A. 135, 348 (1932)
- 15) Doi, T. et al.: Surf. Interface Anal. 40, 1374 (2008)
- 16) 深井有, 田中一英, 内田裕久: 水素と金属. 内田老鶴圃, 1998, p.129
- 17) 南雲道彦: 材料と環境. 55, 92 (2006)
- 18) 大村朋彦, 森口晃治, 小林憲司, 宮原光雄, 工藤越夫: 材料と環境. 2006, 335 (2006)
- 19) 大村朋彦, 中村潤, 小林憲司: 材料と環境. 63, 528 (2012)
- 20) 南雲道彦: 材料と環境. 55, 430 (2006)
- 21) 喜多英明, 魚崎浩平: 電気化学の基礎. 技報堂出版, 1983, p.241
- 22) Omura, T., Matsumoto, H., Hasegawa T., Miyakoshi, Y.: ISIJ Int. 56, 391 (2016)
- 23) Sato, N., Takahashi, T., Muto, I., Komura, T., Sugawara, Y., Hara, N.: ISIJ Int. 56, 495 (2016)



西山佳孝 Yoshitaka NISHIYAMA
鉄鋼研究所 水素・エネルギー材料研究部長
博士(工学)
兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891



大村朋彦 Tomohiko OMURA
鉄鋼研究所 水素・エネルギー材料研究部
上席主幹研究員 博士(工学)