硫酸溶液中における鉄および鉄酸化物の陽極挙動

前 川 立 夫** 中 島 宣 雄**

Anodic Behaviors of Iron and Its Oxides in Sulfuric Acid Solutions

Tatsuo Maekawa and Nobuo Nakajima

Anodic behaviors of pure iron and its oxides in 0.1~36 N sulfuric acid solution have been investigated by a potentiostatic method. In the anodic polarization curves of pure iron five current peaks were detected. Although the potentials for these peaks were not affected so large by sulfuric acid

concentrations except in the ranges of 12~16 N and 28~32 N, the current densities at the peaks and in the passive region changed complicatedly. On these anodic phenomena, effects of H^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} and undissociated sulfuric acid were discussed.

1. 緒 言

鉄の陽極挙動については、今まで非常に多くの研究がなされてきたが、その挙動がきわめて複雑なため、その機構の統一的な解釈は困難であった。筆者らは、先に比較的うすい硫酸とアルカリ中の鉄の陽極挙動を、各種酸化鉄のそれと比較対照させることにより、その挙動の機構をある程度明らかにすることができた¹⁾。すなわち、鉄の陽極酸化は、 $Fe \rightarrow FeO_{1.05} \rightarrow FeO_{1.1} \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow \gamma-Fe_2O_3$ の過程に従って進行し、1 N H_2SO_4 中の不動態化電位は $FeO_{1.05}/FeO_{1.1}$ の酸化還元電位に相当することを推察した。従来、一般に鉄の陽極挙動は、ハロゲンのような特殊なイオンが存在しないかぎり、pH のみによって影響を受けるといわれてきたが、最近の研究報告によると、その他の分極環境によっても顕著な影響を受け、鉄イオンの存在²⁾ あるいは硫酸イオン濃度の変化³⁾ 等によっても Flade 電位あるいは不動態化電位が著しい影響を受けたり、濃い硫酸中では、希薄な硫酸中と全

く異なった挙動を示すこと⁴⁾ 等が報告されている。筆者らは鉄の分極特性に及ぼす溶液の影響を調べるため、種々の濃度の硫酸溶液中の鉄ならびに鉄酸化物の陽極挙動を調べ、これに及ぼす硫酸濃度の影響を検討して、鉄の陽極酸化過程を確認することを試みた。

2. 試料および実験方法

本実験に使用した試料は、先の鉄とその酸化物の陽極特性についての研究¹⁾ に用いたものと同じものである。すなわち純鉄は 0.01% C, 0.01% Si, 0.02% Mn, 0.01% P, 0.02% S の不純物を含むものである。また各種鉄酸化物は Fe-O 系平衡状態図⁵⁾ を参照し、Fe と $\alpha-Fe_2O_3$ を混合圧搾 (1 t/cm²) したのち、1,050°C で3時間真空焼結 (10⁻² mmHg) し、急冷して作製した。このようにして作った鉄酸化物の表面層は内部と異なっている可能性があるので、実験には中心部を使用した。合成した鉄酸化物の X 線回折結果を表 1 に示す。表中の酸化物の酸素含有量は Fe と Fe_2O_3 との混合比から決定したもの

表 1 合成した鉄酸化物の X 線回折結果

面 指 数			FeO _{1.0}		FeO _{1.025}		FeO _{1.05}		FeO _{1.075}		FeO _{1.1}		FeO _{1.15}		FeO _{1.2}		FeO _{1.25}		FeO _{1.33}	
Fe	FeO	Fe ₃ O ₄	d	I/I ₁	d	I/I ₁	d	I/I ₁	d	I/I ₁	d	I/I ₁	d	I/I ₁	d	I/I ₁	d	I/I ₁	d	I/I ₁
—	—	(111)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.86	6	4.84	11	4.86	12
—	—	(220)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.97	7	2.98	27	2.97	31	2.98	32
—	—	(311)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.533	18	2.539	80	2.527	100	2.532	100
—	(111)	(222)	2.486	59	2.486	100	2.486	67	2.486	64	2.481	65	2.475	52	2.486	48	2.475	20	—	—
—	(200)	(400)	2.155	100	2.154	95	2.154	86	2.150	100	2.151	100	2.146	100	2.154	100	2.146	40	2.426	4
(110)	—	(400)	2.027	11	2.028	6	—	—	—	—	—	—	2.098	7	2.102	19	2.095	23	2.102	25
—	—	(422)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	(333)(511)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.709	6	1.711	9	1.714	9
—	(220)	(440)	1.522	75	1.522	52	1.522	100	1.520	45	1.520	52	1.515	62	1.516	41	1.514	20	—	—
—	—	(440)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.483	8	1.483	21	1.483	31	1.483	29
—	(331)	—	1.297	11	1.297	16	1.297	16	1.296	16	1.295	13	1.292	11	1.292	8	1.292	4	—	—
—	(222)	—	1.242	15	1.242	10	1.248	7	1.241	9	1.240	16	1.237	13	1.237	8	1.237	4	—	—
相			Fe+FeO		Fe+FeO		FeO		FeO		FeO		FeO+Fe ₃ O ₄		FeO+Fe ₃ O ₄		FeO+Fe ₃ O ₄		Fe ₃ O ₄	
格子定数			FeO Fe ₃ O ₄		4.302 —		4.302 —		4.302 —		4.299 —		4.295 —		4.285 8.389		4.285 8.389		4.285 8.389	
																			— 8.389	

* 昭和 39 年 10 月 15 日 第 11 回腐食防食討論会(仙台)において発表

** 三菱原子力工業(株)研究所(埼玉県大宮市北袋町 1 丁目 297 番地)

であるが、X線回折結果からも妥当なものであることがわかる。すなわち $\text{FeO}_{1.0}$ と $\text{FeO}_{1.025}$ には Fe と Wüstite の 2 相が、 $\text{FeO}_{1.05}$ 、 $\text{FeO}_{1.075}$ と $\text{FeO}_{1.1}$ には Wüstite 相のみが、 $\text{FeO}_{1.20}$ と $\text{FeO}_{1.25}$ には Wüstite と Fe_3O_4 の 2 相が存在する。Wüstite 相の格子定数は Fe と共存する場合の $4.302\text{\AA}$ から Fe_3O_4 と共存する場合の $4.285\text{\AA}$ まで、酸素量の増加に伴って減少している。 $\text{FeO-Fe}_3\text{O}_4$ の電気伝導度は十分高く、分極特性の測定に支障をきたすことはなかった。これら酸化物のペレットにリード線を接着したのち、樹脂にうめこみ、エメリー紙 #1000 まで研磨して電極とした。また、試料内部への電解液の浸透を防ぐため、パラフィンを含浸させた。純鉄電極はリード線(鉄線)を点溶接し、エメリー紙 #1000 研磨しアセトンで洗浄した。試片表面積を 0.25 あるいは 1 cm^2 とし、他をピセインで被覆した。なお硫酸濃度が高くなると、樹脂、ピセインともに侵されるので、さらにダイフロングリースで被覆した。電解溶液には 20°C の 0.1 N ~ 36 N の硫酸溶液を用い、測定を始める 15 分前から窒素を通じ溶存酸素を除き、測定中は 0.2 l/min の窒素を通じ、これによって溶液を攪拌するようにした。分極測定に入る前に陰極処理を行ない、回路を切った後、ほぼ一定電位に落ち着くまで放置し、この落ち着いた電位を自然電極電位とした。分極測定は自然電極電位付近から始め、 20 mV 間隔で電位を貴方向に移し各電位に 1 分間保持後の電流値を読み、電位-電流曲線を求めた。また逆に高電位から低電位へと電位を下けている場合にも同様の手順で測定を行なった。測定装置は柳本製ポテンシオスタット: VE-100 型(電流容量: 100 mA , 応答速度: 10^{-1} sec)を用いた。この報文中の電位はすべて飽和甘汞電極基準とした。

3. 実験結果

3.1 鉄酸化物の陽極分極曲線

$1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 中で得られた各種鉄酸化物の陽極分極曲線を図 1 に示す。これによると共存 Fe を含む $\text{FeO}_{1.0}$ には四つの電流のピーク(図中 E_1, E_2, E_3, E_4)が認められるが、Wüstite 単一相である $\text{FeO}_{1.1}$ になると E_1 のピークが認められなくなる。更に $\text{FeO}_{1.1}$ になると E_1, E_2 の二つのピークが、 Fe_3O_4 になると E_1, E_2, E_3 の三つのピークが認められなくなる。これらの酸化物の陽極挙動はすでに前報¹⁾にて検討し、電位-電流曲線上に電流のピークが現われるこの四つの電位は $\text{Fe/FeO}_{1.05}$ 、 $\text{FeO}_{1.05}/\text{FeO}_{1.1}$ 、 $\text{FeO}_{1.1}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ の四つの酸化還元電位を示していることを明らかにした。 $0.1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 中でも、 $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 中でのそれと全く同形の分極曲線が得られるが、それぞれのピークが現われる電位が $50\sim 100\text{ mV}$ 卑方向へ移行し、溶解電流が減少する。 4 N 、 8 N 、 12 N 、 $16\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 中で得られた $\text{FeO}_{1.0}$ の陽極分極曲線

図 1 $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 中における鉄酸化物の陽極分極曲線

1: $4\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 2: $8\text{ N H}_2\text{SO}_4$
3: $12\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 4: $16\text{ N H}_2\text{SO}_4$
図 2 4 N 、 8 N 、 12 N 、 $16\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 中における $\text{FeO}_{1.0}$ の陽極分極曲線

を図 2 に示す。 $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 中における $\text{FeO}_{1.0}$ の自然電極電位が -0.21 V であったのに対してこの濃度範囲の硫酸中ではかなり低い -0.5 V 付近の自然電極電位を示し、 -0.4 V 付近に今一つのピーク (E_0 と記す) が認められる。 $4\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 中では $E_0\sim E_1$ の電位領域で周期的に電流の大きな振動が認められた。また 4 N 、 $8\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 中では E_2 のピークが他のピークよりも大きく明瞭に認められるのに対して、 12 N 、 $16\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 中では E_3

のピークが最も大きく現われる。なお $12\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 中においては E_2 , E_3 のピークが卑電位方向に移動し、また -0.24 V に他の濃度に見られないピークが認められる。この -0.24 V のピークは E_1 がずれたものと思われる。これらの 12 N と 16 N の H_2SO_4 中における異常な挙動に関しては後で考察する。図 3 に 20 N , 24 N , 28 N , 32 N , $36\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 中で得られた $\text{FeO}_{1.0}$ の陽極分極曲線を示す。 20 N 以上の濃度になると $\text{FeO}_{1.0}$ の自然電極電位は 0.3 V 付近になり、 20 N 以上の H_2SO_4 中での

図 3 20 N , 24 N , 28 N , 32 N , $36\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 中における $\text{FeO}_{1.0}$ の陽極分極曲線

$\text{FeO}_{1.0}$ の陽分極曲線には E_3 と E_4 のピークのみしか観察されない。これは E_2 までの酸化反応が浸漬しただけで進行してしまうことを意味している。また 28 N と 32 N の H_2SO_4 中では E_3 のピークが他の濃度の硫酸中のものほど鋭く現われず、他の濃度中のものと少し異なった挙動を示している。

3.2 純鉄の陽極分極曲線

図 4 に 0.1 N , 1 N , 4 N , $8\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 中で得られた純鉄の陽極分極曲線を示す。この濃度範囲の硫酸中での分極曲線はすでに測定されており、 $1\sim 8\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 中での不動態化電位は 0.3 V 付近であることが報告されている。この電位は E_2 に相当する。純鉄の場合にも鉄酸化物の場合と同じく、 0.6 V 付近と 1.4 V 付近に E_3 と E_4 のピークが認められる。硫酸が希薄になり $0.1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ になると 1.4 V 付近まで不動態化されないが、これは実験方法（電位送り速度、前処理等）によって大きな影響を受ける。しかし一度不動態化したものは、この電位より低い電位でも安定で、電位を下げていくと 1.35 V , 0.6 V にピークが現われ、 0.4 V 付近で活性化する。このことに関しては塩原ら³⁾ によっても報告されている。

図 4 0.1 N , 1 N , 4 N , $8\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 中における純鉄の陽極分極曲線

4 N 以上の濃度の硫酸中では $-0.35\sim -0.4\text{ V}$ に E_0 のピークが認められる。このピークは濃い硫酸中でのみあらわれるので硫酸第一鉄の生成によるものと思われる。図 5 に 10 N , 12 N , $16\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 中で得られた純鉄の陽極分極曲線を示す。 $10\text{ N H}_2\text{SO}_4$ では激しい振動現象を

図 5 10 N , 12 N , $16\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 中における純鉄の陽極分極曲線

に伴い、 E_2 で不動態化される。12 N と 16 N H_2SO_4 中でも 10 N 中とほぼ同じ電位で不動態化されるが、12 N、16 N H_2SO_4 中での不動態化電位は E_3 であると思われる。すなわち E_3 は 0.6 V 付近であるのが普通であるが、酸化物の陽分極曲線のところでも述べたこの濃度における異常現象のために単方向にずれたものと思われる。また 16 N H_2SO_4 になると活性領域の電流が著しく減少する。図 6 に 20 N、24 N、32 N、36 N H_2SO_4 中で得られた純鉄の陽分極曲線を示す。20 N 以上の濃度

図 6 20 N、24 N、28 N、32 N、36 N H_2SO_4 中における純鉄の陽分極曲線

になると E_1 、 E_2 が認められなくなるが、 E_3 のピークは明確となり、特に 20 N、24 N H_2SO_4 中において著しく大きくなる。28 N H_2SO_4 中では他の濃度の硫酸中とはかなり異なった挙動を示している。なお、酸化物および純鉄の陽分極曲線はかなり複雑であるが、その再現性はピークの位置については良く、電流値についても相対値はかなり良いものである。

4. 考察

前報¹⁾で報告した希薄な硫酸中で認められた小さなピークが高濃度の硫酸中で明瞭となり、前報で検討した鉄の酸化還元電位を確認することができたが、この硫酸濃度による分極特性の変化は、濃度変化による硫酸の性質変化と密接な関係があるものと考えられる。すなわち硫酸の濃度が変わると H^+ イオン、 HSO_4^- イオン、 SO_4^{2-} イオン濃度が変わり、硫酸濃度が非常に高くなると非解離の硫酸も出現するので、筆者らの求めた分極曲線にはこれらの影響が交錯してはいつてきているものと思われる。図

図 7 硫酸濃度変化による H^+ 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 、非解離硫酸の濃度変化 (T. F. Young⁶⁾ による)

7 は T. F. Young が求めた種々の濃度の硫酸中に存在する H^+ イオン、 HSO_4^- イオン、 SO_4^{2-} イオンおよび非解離の H_2SO_4 の濃度を図示したものである。これによると H^+ イオンと HSO_4^- イオンの濃度は 26 N H_2SO_4 付近で、 SO_4^{2-} イオン濃度は 12~15 N H_2SO_4 付近でそれぞれ極大値を取り、非解離の H_2SO_4 は 28 N H_2SO_4 以上の濃度で急激に増加している。図 8 は硫酸濃度変化に対する純鉄の自然電極電位の変化を図示したものである。この

図 8 純鉄の自然電極電位に及ぼす硫酸濃度の影響

結果は硫酸濃度の増加にほぼ比例して自然電極電位が貴電位へ移行することを示している。このことと各イオン濃度との関係を述べることはむずかしいが H^+ イオン濃度の極大点であるとともに、非解離 H_2SO_4 が出現する濃度に近い 24 N 付近に不連続点が認められることから自然電極電位は、この濃度以下では H^+ イオン濃度また

は HSO_4^- イオン濃度、これ以上では非解離 H_2SO_4 に影響を受けているものと解釈できる。一方 $\text{FeO}_{1.0}$ の自然電極電位は $4\text{ N} \sim 16\text{ N}$ の濃度で純鉄に近い低い値を示し、かつこの濃度範囲では純鉄と同様、分極曲線上に硫酸塩形成に対応する電位と思われる E_0 が出現する。この原因は明らかでないが、この濃度範囲は SO_4^{2-} イオンが存在する濃度範囲にあるので、 SO_4^{2-} イオンの影響も大きく受けているものと考えられる。図9は E_1 , E_2 , E_3 , E_4 の各電位における電流値および不動態領域の 0.8 V における不動態保持電流の硫酸濃度による変化を図示したものである。これによると、どの電位における

影響され、不動態領域に存在する $\text{FeO}_{1.1}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ と $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ の酸化還元電位である E_3 と E_4 における溶解電流が SO_4^{2-} イオン濃度に影響されることは興味深いことである。また実験結果の所でも述べたように E_0 , E_4 を除く他の三つのピークの現われる電位のうち、 E_1 と E_2 が $12\text{ N H}_2\text{SO}_4$ で、 E_3 が $12\text{ N} \sim 16\text{ N}$ と $28\text{ N H}_2\text{SO}_4$ で卑方向に移行し、他の濃度の硫酸中と異なった挙動を示すことも、これらの濃度が SO_4^{2-} イオン、 H^+ イオン濃度のそれぞれの極大を示す濃度と一致することからみて興味ある事実であるが、これらイオンの影響を別々に調べることができないので説明は困難である。

5. 結 論

純鉄および鉄酸化物について $0.1\text{ N} \sim 36\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 中の陽極挙動を調べた結果を得た。

(1) 純鉄は E_0 , E_1 , E_2 , E_3 , E_4 の五つの電位で電流のピークを示すことを鉄酸化物と比較検討することにより確認した。これらの電位は硫酸濃度の影響を余り受けて、それぞれ -0.4 V , -0.1 V , 0.3 V , 0.6 V , 1.4 V 付近に存在するが、硫酸濃度 $12\text{ N} \sim 16\text{ N}$ では E_1 , E_2 , E_3 が卑方向にずれる。更にこれらの各電位における各電流のピークの高さは硫酸濃度とともに複雑に変わるが、これは硫酸中の H^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} イオンあるいは非解離 H_2SO_4 濃度と密接な関係があるようである。

(2) 純鉄の不動態化電位は $1\text{ N} \sim 10\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 中では E_2 によって決定されるが、これ以上の濃度の硫酸中では E_3 によって決定される。しかしながら 16 N 以上の硫酸中では $E_0 \sim E_3$ 電位領域でも溶解電流はかなり小さい。

(3) 純鉄の不動態保持電流は SO_4^{2-} イオンによって著しい影響を受け、 SO_4^{2-} イオン濃度が高いほど電流値は大きい。

終りに、本研究の発表を許可された三菱原子力工業株式会社研究所大井上博所長杉本一六副所長に厚く感謝する次第である。 (昭和40年1月14日受理)

文 献

- 1) 前川, 中島: 日本金属学会誌, **28**, No. 11, 684~688 (1964) Nov.
- 2) M. Nagayama & M. Cohen: *J. Electrochem. Soc.*, **110**, No. 6, 670~679 (1963) June
- 3) 塩原, 沢田, 森岡: 日本金属学会誌, **28**, No. 1, 6~11 (1964) Jan.
- 4) W. P. Banks & J. D. Sudbury: *Corrosion*, **19**, No. 9, 300 t~309 t (1963) Sept
- 5) L. S. Darken & R. W. Gurry: *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, No. 5, 798~816 (1946) May
- 6) T. F. Young: *Record Chem. Prog.*, **12**, No. 2, 81~95 (1951)

図9 純鉄の E_1 , E_2 , E_3 , E_4 および 0.8 V での電流値に及ぼす硫酸濃度の影響

電流値も H^+ イオンと HSO_4^- イオン濃度が極大を示す 28 N 付近で極小値を示しており、 E_1 , E_2 の電流値はこの濃度まで濃度増加とともに単調に減少しているが、 E_3 , E_4 の電流値と不動態保持電流は、いずれも SO_4^{2-} イオン濃度が極大を示す $12 \sim 24\text{ N}$ の間で極大を示している。このことは E_1 と E_2 の電流値は主として H^+ イオンまたは HSO_4^- イオンの影響を受け、 E_3 と E_4 並びに不動態保持電流は主として SO_4^{2-} イオンの影響をうけるものと考えられる。活性領域に存在する $\text{Fe}/\text{FeO}_{1.05}$ と $\text{FeO}_{1.05}/\text{FeO}_{1.1}$ の酸化還元電位である E_1 と E_2 における溶解電流が H^+ イオンまたは HSO_4^- イオン濃度に影