NH₄NO₃ 水溶液におけるジルコニウムの不動態皮膜の成長*

諸 住 高** 森 谷 誠**

Growth of Passive Film on Zirconium Anode in NH₄NO₃ Solution

Takashi Morozumi and Makoto Moriya

Kinetics of the growth of passive film on a zirconium anode was investigated in an ammonium nitrate solution by using various electrochemical measurements.

Firstly, the potentiostatic anodic current was found to decay with time in a manner predicted with the so-called logarithmic rate law. However, since the same current-time relation also obeyed the inverse logarithmic rate law, no definite conclusion was obtained about which of the five mechanisms

ever proposed was the most reasonable to explain the above potentiostatic polarization behaviours. From the results of the simultaneous measurements of the galvanostatic polarization characteristics and the A.C. capacitance, it was found that the establishment of high electric field across the passive film was essential for the growth of the passive film. The latter observation supports the so-called high field ionic conduction mechanism which was proposed by Mott and Cabrera.

1. 緒 言

ジルコニウムはそのすぐれた耐食性によって、原子炉燃料の被覆材などとして重用されている。その耐食性の本質は不動態皮膜あるいは酸化皮膜の保護作用によるものであって、その不動態皮膜形成の速度論、あるいはハロゲンイオンにたいする性質などについて、鉄、ニッケル、ステンレス鋼などにおけるよく知られた不動態現象によく似た性質を示す。また、高いアノード化成電圧下ではアルミニウムの場合のように強固なアノード酸化皮膜を形成することは衆知のとおりである。ジルコニウムの不動態現象あるいはアノード酸化については、従来も Charlesby¹⁾ その他²⁻⁴⁾ による若干の報告がある。これらのなかには皮膜の結晶構造に言及したものもあるが、皮膜生成の速度論についてはまだ十分な検討が加えられていない。

著者ら⁵⁾ は先にこの金属材料のアノード酸化時の定電位分極過渡特性が、見掛け上いわゆる対数則に従うことを見いだした。しかし、どのような機構によってこの速度則が成立するのか、まだ解釈を与えていない。そこで、この研究においては、1 M NH₄NO₃ を主電解質とする水溶液中で、弱酸性から弱アルカリ性の各領域におい

て、ジルコニウムのアノード分極挙動を定電位法と定電流法によって究明するとともに、交流法により皮膜の成長を追跡し、これらの結果に基づき、不動態皮膜の成長機構について考察した。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

試料としておもに原子炉級と工業用のジルコニウムを使用し、一部比較のためジルカロイ-2を使用した。

原子炉級ジルコニウムの組成は Fe 0.050%, Cr 0.020%, Ni 0.0070%, C 270 ppm, Hf 200 ppm, S 150 ppm, Zr 99.8% である。工業用ジルコニウムは Hf が 2% 程度含有するだけが違う点であって、他の微量成分は原子炉級とほとんど変わらない。ジルカロイ-2 の Zr 以外の組成は Sn 1.28~1.55%, Fe 0.12~0.15%, Cr 0.09%, Ni 0.05%, C 270 ppm, Hf 200 ppm, Si 120 ppm, W 100 ppm, N 80 ppm である。

0.5 mm 厚さの板材から 15×15 mm の方形に 20 mm 程度の長さの柄をつけた形に切断し、柄の部分に導線をつけてからガラス管にノンスルワニスと耐酸性うめこみ樹脂で封入し被覆した。試料の周縁効果を防止する必要がある場合には、棒材から円筒状に切りとった試験片を用い、テフロンパッキングをはさんでガラス管にネジ止めた形の電極を使用した。

試料の前処理として、アセトン脱脂ののち、過塩素酸-

* 昭和 44 年 10 月 14 日第 16 回腐食防食討論会（金沢）において講演

** 北海道大学工学部（札幌市北 12 条西 8 丁目）

氷酢酸混合浴中で電解研磨を行なった。研磨後、再蒸留水で洗浄し、ただちに実験に供した。

2.2 試験溶液の調製

おもに NH₄NO₃ を主電解質とする水溶液を用いたが、その pH 調製にあたっては HNO₃ または NH₄OH を添加した。さらに、比較のため一部 (NH₄)₂SO₄, Na₂SO₄ などの水溶液も用いたが、試薬はいずれも市販特級のものを使用し再蒸留水に溶解した。

2.3 定電位、定電流分極特性と交流インピーダンスの測定

定電位分極特性の測定には日亜計器製ハイレステポテンシオスタットを用い、過渡特性すなわち定電位における電解電流の時間的減衰を追跡する方法によった。測定範囲は酸素発生電位より早の電位領域に限り、もっぱらアノード分極特性を観測した。

定電流分極特性の測定にあたっては、405 V の積層乾電池から 1~30 MΩ の高抵抗を通して、試料と白金対極の間に一定電流を流し、試料電極の電位変化を飽和甘汞電極に照合して東亜電波製ポリレコーダまたは三栄測器製ビシグラフ TR 102 型に記録する方法を用いた。

交流特性の測定には通常はインピーダンスブリッジを使用した。0.01~0.001 c/sec の超低周波領域については、同一形状同一処理の 2 電極の間に数 10 mV 程度の交流電圧を印加し、この回路に直列に付加した標準抵抗における電位差をはかって電流波形を記録した。そのさい、電源電圧も同時記録し、両波形の位相差がほとんど 90° あることを確かめ、両者の波高から電気容量を決定した。さらに、定電流分極しながら、試片のインピーダンスの変化を追跡する実験を行なったが、この場合は上述の定電流分極回路とインピーダンスブリッジを並列に接続して使用したが、定電流回路への交流の流入を遮断するため 20 ヘンリのチョークコイルを挿入した。

3. 実験結果

3.1 定電位分極特性

定電位分極の直後、ポテンシオスタットならびに外部回路の電気抵抗のため一時的な定電流分極状態になるが、ある程度の表面皮膜が形成したあと定電位分極状態になるとともに、電流は時間 t にたいし -1 乗に比例して急速に減少する特性を示した。これを $Q = \int_0^t i dt$ (定電流分極状態を含めて) と $\log i$ の関係に書き改めると図 1 のような直線関係がえられた。

これをさらに Q の時間的变化の形で示すと、図 2 のように、皮膜成長の大部分は最初の数秒でほとんど完了し以後はきわめて緩徐となる、いわゆる対数則に従う特性が見られた。フェナセチン法による分析によって溶液内の Zr 溶解はまったく認めず、アノード酸化分はすべて表面皮膜形成にあづかっていることを確認した。図 2 の

図 1 定電位分極時の $\log i$: Q 曲線 (1 M NH₄NO₃)

図 2 定電位分極条件下の皮膜成長 (1 M NH₄NO₃)

結果によれば、ほぼ定常に達した皮膜形成量 Q は分極電位 E が貴になるにつれて比例して増大することがわかる。ジルコニウムの酸化状態は Zr^{4+} がもっとも安定であり、アノード酸化皮膜は ZrO_2 またはその水和物と見なされる。 ZrO_2 の結晶系として単斜晶系 (比重 5.68)、正方晶系 (6.10) と立方晶系 (6.28) の三者が知られている。アノード酸化皮膜の比重としてそれらの平均値にあたる 6.0 という値をとり、表面の粗度係数を 1 と仮定すれば、1 mC/cm² の電気量は約 5 Å の皮膜厚さに相当する。

なお、図 1 のような $\log i$ - Q 特性を +540 mV vs. SCE において比較した結果によれば、原子炉級と工業用ジルコニウムの間にはほとんど差異が認められなかった。しかし、ジルカロイ-2 についてはこれらよりも同一の Q 値に相当する電流値が小となる傾向を示したが、直線関係が成立する事実には変わりなかった。

電解液を 1 M (NH₄)₂SO₄ および Na₂SO₄ に変えて同様の測定を行なった結果は図 1 の NH₄NO₃ における結果とはほとんど差異がなかった。

液温を 10° ないし 70°C に変えて 1 M NH₄NO₃, +540 mV において測定した結果は図 3 に示すとおりとなっ

た。液温の上昇とともに電流が増大する傾向が認められた。

また、同一温度、同一電位において pH の効果を比較した結果は図 4 に示すとおりである。pH の増大とともに電流の増大が認められた。

従来、アノード酸化について対数則が適用できる場合には、逆対数則もあてはまるといわれている。このことを確かめるため前出の図 1 と同じ測定結果を $\log i$ と $1/Q$

図 3 $\log i : Q$ 曲線にたいする温度の影響

図 4 $\log i : Q$ 曲線にたいする pH の影響

図 5 図 1 の測定結果の逆対数則プロット

Q の関係としてプロットしてみた。その結果は図 5 のとおりであり、確かに逆対数則プロットも直線関係であらわされることがわかった。つまり、定電位分極特性のらち内では対数則、逆対数則のいずれが妥当であるかについて、結論がえられないことが確かめられた。

3.2 定電流分極特性

あらかじめ、 -300 mV ないし $+600$ mV の間の定電

図 6 定電流分極下の電位時間曲線
(○ : 予備処理電位, -300 mV, 1 hr,
△ : 300 mV, ● : 600 mV)

位において、1 時間分極してほぼ定常状態に達してから、測定回路を定電流回路に切り替え、0.8 ないし 80 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の一定電流でアノード分極し、電位の時間的变化を追跡した。その結果はいずれの場合もはじめに急速な電位上昇があり、次いで電流密度に比例した速度で電位は直線的にさらに上昇した。時間軸にかえて電気量 $Q = \int i dt$ をとって電位の時間的变化を図示したものが図 6 である。これらの結果は後段の緩徐な電位上昇について近似的に次式で整理することができた。

$$E = E_0 + k_1 \log i + k_2 Q$$

ここで、 E_0 は予備的な定電位処理の電位に依存する定数、 $k_1 \approx 120 \text{ mV/decade}$ 、 $k_2 \approx 24 \text{ mV} \cdot \text{cm}^2/\text{mC}$ という係数である。これらの k_1 と k_2 は電流密度と皮膜厚さ Q によって若干変化する傾向を示した。

初期のはいやい電位変化は通常の自動記録計では追従できないのでオシロスコープで観測した。その最初の電位上昇速度を求め、 $C = i(\partial t/\partial v)_i$ によって見掛けの直流微分容量を計算した結果を表 1 の第 2 行目に示した。

表 1 定電位分極試片の直流微分容量と交流電気容量

電 位 (mV, vs. SCE)	直流微分容量* ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	交流電気容量* ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
0	4.90	4.69
300	4.18	4.05
600	3.54	3.48
900	3.07	3.01

* 定電位分極 1 時間後の測定値

3.3 電 気 容 量

定電位で予備処理したのち $0.9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ という比較的小さな一定電流密度で分極しながら、 1 kc/sec におけるインピーダンスの時間的变化を追跡した。予備的な実験で $0.2 \sim 10 \text{ kc/sec}$ における周波数特性を測り、誘電体皮膜特有のものであることを確かめた。このときの並列等価電気容量 C_p の逆数は誘電定数、密度が不変と仮定すれば皮膜厚さに比例するので、この値の時間的变化に注目して図 7 の結果をえた。

図 7 定電流分極条件下の電気容量の時間的变化 (図中の電位は予備処理電位)

この図においてあまりめいりょうではないが、前述の定電流分極時の電位急上昇部分に相当する間、 $1/C_p$ 値はほとんど変化しない。しかし、後期の緩徐な上昇期に入ったところから図のような時間にたいして直線的に増大するという対応がみられる。

なお、 $1/C_p$ の最初の値はそれぞれの予備的な定電位処理した試片表面に存在する皮膜の厚さに相当する。この値は前出の表 1 の第 3 行目に示すとおりである。それぞれの電位における直流微分容量と非常によく一致している。つまり、前述の定電流分極の初期部分においては、不働態皮膜のもつ電気容量の充電がもっぱら行なわれることが結論できる。以後は皮膜成長が行なわれることになり、この部分では C_p の減少が観測される。いいかえれば皮膜成長に先立って皮膜に強い電場が形成されることが前提であることを示唆している。

4. 考 察

一般に、アノード酸化による不働態皮膜成長の速度則として、対数則と逆対数則のいずれかが適用されている。しかし、その解釈としていくつかの機構が提案されている。対数則については皮膜の欠陥構造に基づくという説⁹⁾、イオンの位置交換が律速するという説^{7,8)}、トンネル効果による電導律速説⁹⁾、空間電荷層形成説¹⁰⁾などの諸説があり、いっぽう逆対数則はイオン電導抵抗が強電場効果によって変化するという機構に基づいて導かれている^{11,12)}。これらのうち、皮膜欠陥構造説、空間電荷層形成説は空気酸化による比較的厚い酸化皮膜に適用されたものであるから、これらを除外して他の 3 説の妥当性について検討してみる。

図 2 の定電位分極下の定常的な皮膜厚さ Q_∞ と電位 E の関係から $(\partial E/\partial Q)$ の値を求めてみると、おおよそ $0.17 \text{ V} \cdot \text{cm}^2/\text{mC}$ となる。この値は一見皮膜成長が事実上停止する電場の強さに相当する。いっぽう、定電流分極時の電位上昇曲線から $(\partial E/\partial Q)$ 値を求めてみると、 $i = 3 \times 10^2$ ないし $3 \times 10^3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度範囲では $0.24 \text{ V} \cdot \text{cm}^2/\text{mC}$ となり、電流密度によってほとんど差異がなかった。つまり、わずかの電場強さの変化によって皮膜成長が持続して行なわれたり、一方では事実上停止するというわかれが生ずる。このことは一見トンネル効果説によって解釈できる性質である。さらに、Rideal, Wansbrough-Jones ら¹³⁾はジルコニウムは仕事関数が比較的小さく、小さな活性化エネルギーでトンネル効果を起こしうるとしている。しかしながら、アノード酸化による皮膜成長の場合は乾食による酸化皮膜形成とは違って電子伝導が律速する可能性は考えられない。金属のイオン化に伴って放出する電子は金属内を離れず、導線を通じて対極に至り、そこでカソード反応に与る。不働態皮膜層と溶液界面で別の酸化または還元反応が起こらな

いかぎり、電子が皮膜を通過する必要はまったくない。いっぽう、 Zr^{4+} イオン自体は質量の大きい粒子であるから、この程度の電場下ではトンネル効果電導は起こしえない。したがってトンネル効果による解釈は妥当ではない。

次に、位置交換説であるが、この場合の皮膜成長速度を電流 i であらわすと、

$$i = k' \exp \{ \beta' E - (Q/B) \}; \quad \beta' = nF/2\nu RT$$

となる。ただし、 ν は化学量論数、 T は温度、 E は電位、 n はイオン荷電数、 k' は定数、 R は気体定数、 F はファラディ定数である。ここで

$$B = 4neRT/l^2 W_0$$

l は格子間距離、 W_0 は活性化エネルギーである。これらの関係式から $(\partial \log i / \partial E)_Q$ の値を導くと β' に等しくなり、皮膜厚さ Q とは関係のない定義となるはずである。しかしながら、前述の定電流分極特性から $(\partial \log i / \partial E)_Q$ の初期値を求めてみると図8のようになり、 Q の値によって明らかに変化するので位置交換説による解釈は必ずしも妥当でないことがわかった。

図8 $\log i$: 電位曲線 (迅速法) にたいする予備処理電位の影響

強電場下のイオン移動が律速である場合にたいしては、

$$i = k'' \exp(-U_0/RT) \exp(\beta E/Q)$$

がなりたつ。ここで、 U_0 は活性化エネルギー、 k'' は定数、 $\beta = (\alpha z F a_0 / RT)$ 、 α は透過係数、 E は皮膜内の電位差、 a_0 は活性化距離である。この式から

$$(\partial \log i / \partial E)_Q = \beta / Q$$

が導かれるから、この値が皮膜厚さ Q によって変化することがわかる。図9のプロットをして、直線の勾配から β を求めると $3.92 \times 10^{-6} \text{ cm/V}$ となる。また、定電位過渡特性の逆対数則によるプロットからも β 値がえられる

図9 ターフェル定数に対する皮膜厚さの影響 (図8参照) 横軸の ΔQ 値は -300 mV , 0 mV , 300 mV , 600 mV の各予備処理電位についての Q 値の差を -300 mV を基準にして示してある。 ΔQ の算定にあたっては○印は図6、●印は図7の結果をそれぞれ使っている。

図10 $\partial \log i / \partial (1/Q)$: 電位の関係

が、この値は図10に示すように $4.51 \times 10^{-6} \text{ cm/V}$ となり、上の値とかなりよく一致する。つまり、逆対数則によれば、定電位、定電流両分極特性が統一的に説明できる。また、前述の皮膜成長に先立ち、つねに皮膜内にある電場の形成が必要となる定性的な事実からも強電場イオン移動説がもっとも妥当な解釈であることが結論できる。

5. 結 言

NH_4NO_3 を主電解質とする水溶液において、ジルコニウムの定電位、定電流分極特性と交流特性を測定し、アノード酸化による不動態皮膜生成の挙動を調べた。

定電位分極時の電流時間曲線についてはいわゆる対数則、逆対数則のいずれの速度則も成立し、この曲線の解析のみでは皮膜形成機構を明らかにすることは不可能で

ある。

しかしながら、定電流分極時の電位の時間変化と、これに伴う交流特性とくに電気容量の測定結果をもあわせて考慮した結果、不働態皮膜の成長の起こる前提として皮膜内に 10⁶V/cm² 程度の強い電場の形成が行なわれる必要があることが明らかにされた。すなわち、皮膜の成長機構として、強電場下のイオン移動によって律速されとする説がもっとも妥当性があるという結論に到達した。(昭和 45 年 5 月 15 日受理)

文 献

- 1) A. Charlesby : *Acta Met.*, **1**, 340 (1953)
- 2) A. Günterschulze & H. Betz : *Z. Elektrochem.*, **37**, 726

- (1931)
- 3) G. B. Adams Jr., et al. : *J. Electrochem. Soc.*, **102**, 502 (1955); **104**, 339 (1957)
- 4) R. D. Misch & W. E. Ruther : *ibid.*, **100**, 531 (1953)
- 5) 諸住高, 森谷誠, 大橋弘士 : 防蝕技術, **18**, 104 (1969)
- 6) U. R. Evans : *Trans. Electrochem. Soc.*, **83**, 335 (1943)
- 7) A. H. Lanyon & D. M. W. Trapnell : *Proc. Roy. Soc.*, **227 A**, 387 (1955)
- 8) N. Sato & M. Cohen : *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 512 (1964)
- 9) N. F. Mott : *J. Inst. Met.*, **65**, 333 (1939)
- 10) H. H. Uhlig : *Acta Met.*, **4**, 541 (1956)
- 11) N. F. Mott & M. Cabrera : *Rep. Prog. Phys.*, **12**, 163 (1948)
- 12) K. J. Vetter : *Z. Elektrochem.*, **58**, 230 (1954)
- 13) E. Rideal & O. Wansbrough-Jones : *Proc. Roy. Soc.*, **123 A**, 202 (1929)

学振腐蝕防止第 97 委員会会議 (昭和 45 年 6 月 23 日) 講演概要

合成樹脂プライマー

大日本塗料(株) 高瀬 勝次

1) 合成樹脂系塗料の種類

橋梁, タンク等の陸上鉄構造物用塗料として, 油性サビ止めや長油性フタル酸樹脂系塗料に代わり用いられる気運にある合成樹脂系塗料としては, 塩化ゴム系, ビニル樹脂系, エポキシ樹脂系, ウレタン樹脂系等があげられる。この種の塗料は, 従来より使用されているフタル酸樹脂系塗料よりも耐水性, 耐薬品性のすぐれていることが特長となっている。

2) 合成樹脂系塗料の使用方法

合成樹脂系塗料は, ビヒクル防錆しか期待できないために, 陸上鉄構造物用として使用する場合には下地としてジンクリッチペイント (ZRP) などの顔料防錆型塗料が必要となる。ZRP を下地として使用する場合, サンドブラストで代表される一級ケレンをしないと早期剥離や早期発錆事故のもととなる。簡単なケレン後, タッチ

アップをしていた油性サビ止めとは根本的に工程から異なると言える。塗装方法も刷毛塗りはあまり適しておらず, エアレス塗装となるため, 市街地における塗装は十分注意しなければならない。

陸上鉄構造物の防食塗装が工場塗装, 現地塗装, 塗り替え塗装など各ステップにおいて, どのような変遷をするかはむずかしい問題である。しかし塗料と塗装系を選定するにあたり, 耐久性, メンテナンス性, 施工性を同時に考える必要がある。耐久性では塩化ゴムやエポキシ, ビニル, ウレタン等はフタル酸樹脂系よりすぐれているが, メンテナンス性, 施工性から考えると, まだまだ問題が多く残されており, 実用化のネックとなっている。船舶と異なり自動化のむずかしい陸上鉄構造物では, 塗膜信頼性のより高い油性サビ止めをベースとした考え方で, 上塗りの耐久性アップを合成樹脂系で図るという考え方がより実用的であると言えよう。