中性溶液中における鉄さび層の電気化学的挙動*

鈴木 一郎, 増子 昇, 久松 敬弘

東京大学工学部金属工学科**

Electrochemical Behavior of Iron Rust in Neutral Solution*

Ichirô Suzuki, Noboru Masuko and Yoshihiro Hisamatsu

Department of Metallurgy and Materials Science, Faculty of Engineering,
University of Tokyo**

Rust electrodes were prepared by fixing a piece of rust plate, which was formed on pure iron during four months exposure in urban environment, on an acrylic plate with a conductive adhesive. The galvanostatic cathodic polarization of them was studied in 0.1 M Na₂SO₄ solution at 20°C. The rest potential gradually recovered after polarization current was switched off and approached the value which depended on the amount of charge passed through the rust electrode. The change in the amount of crystalline substances in the rust plate was observed by X-ray diffraction. As the reduction proceeded, the amount of lepidocrocite (γ -FeOOH) decreased, crystalline magnetite (Fe₃O₄) increased and goethite (α -FeOOH) did not change. The bulk of electrochemically active substances, which we call "intermediate substances," could not be identified by X-ray diffraction but their behavior was estimated from that of crystalline substances. After sufficient reduction, the intermediate substances were converted to crystalline magnetite which could not be oxidized any more electrochemically. The rest potential of the rust electrodes is controlled by the equilibrium potential of the intermediate substances which is defined by solid state Fe(III)/Fe(II) redox system. From our findings, "an overlapping dual electrode" model is proposed for rusted steel in aqueous solution, namely an equilibrium electrode of solid state system overlaps on the corroding electrode controlled by the reduction of oxygen.

1. 緒 言

耐候性鋼の発展にともなう、鋼の大気腐食におけるさび層の役割に関して、近年内外で数多くの研究成果が発表されている¹⁻⁹⁾。

大気暴露で生成させたさび層をもつ鋼試片について、中性溶液中での電気化学的挙動を調べると、さび層の存在は鋼の溶解を加速する⁷⁾事実がある。それにもかかわらず、大気腐食速度はさび層の生成によって低減するのである。

本報告では、下地の鋼から切り離された「さび層」のみからなる電極をつくり、その電気化学的還元挙動について調べた。さび層のみに関するこのような研究例はまだ知られていないと思うが、さび層の性質を鋼とは独立に調べることによって、これまでのこの方面の研究成果を解釈する上での一つの新しい考え方を提示することができたと信ずる。

2. 実験方法

2.1 さび層電極の製作

Table 1 に示した組成をもつ純鉄板 (10 cm×10 cm, 厚さ 2 mm) を都市環境 (東京大学工学部 4 号館新館屋上) に暴露した。約 4 カ月後にほぼ 500 μ の厚さ (150 mg/cm²) のさび層を 10 cm×10 cm の大きさを保ったまま剝離することができた。このさび層を適当な大きさに切り出して試料とした。

アクリル板を支持体として、その上に一液型のカーボンエポキシ導電性塗料 (Dotite) を塗布してさび試料を貼りつける。導電性塗料膜は、さび層からの導通と同時にさび層の支持電極となっている。実験結果に示すように、この導電塗料膜自身の挙動は、実験条件範囲内でさび層の分極挙動に影響を与えない。

さび層電極としては Fig. 1 の (a) および Fig. 1 の (b) の 2 種類を用いた。(a) は厚さ 2 mm のアクリル板上に 1.0 cm×1.0 cm に切り出したさび層を導電性塗料で接着し、ビニール被覆銅線を接続させたのち、さび表面を除いた部分をすべてエポキシ樹脂で被覆した。図に示すように、ガラス管製のルギン細管をこのさび電極の前面

* 耐候鋼のさび層に関する研究 (第 6 報) (Study of the Rust Layer on Atmospheric Corrosion Resistant Low Alloy Steels (Part 6)).

** 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1 (7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan).

Table 1. Chemical composition of iron.

Element	C	Si	P	S
wt %	0.002	≈0.005	≈0.003	≈0.005

Fig. 1. Rust electrodes.

に固定してあり、逆にこのルギン細管によってさび電極を電解槽内に固定する。(b) はさび層の還元の進行に伴うさび表面の結晶性成分の変化を X 線回折で同定する目的のもので、 $2.5\text{ cm} \times 5.0\text{ cm}$ のアクリル樹脂板上に $1.5\text{ cm} \times 2.0\text{ cm}$ に切り出したさび層を接着し、さび表面と電極端子部分を除いてすべてエポキシ樹脂で絶縁被覆した。

2.2 測定方法

カソード還元に伴う分極の測定は、Fig. 2 に示す電解

Fig. 2. Experimental apparatus.

槽で行なった。電解液は $0.1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 溶液であり、すべて温度は 20°C である。雰囲気は空気開放もしくはアルゴン脱気の条件である。脱気の場合には、 0.2 ppm の最小目盛をもつ溶存酸素計で最小目盛以下になったのちアルゴン・バブリングを続けながら実験を行なう。

さび層の結晶性成分の同定には島津製作所製 X 線回折装置を用いた。 $\text{Fe-K}\alpha$ 線 (Mn フィルター) を用い、記録紙送りは $1^\circ/\text{min}$ である。

3. 実験結果

3.1 さび層の X 線回折による同定

試料さび層の肉眼による観察によると、大気暴露面は全体が赤さびで覆われているが、 $100\text{ }\mu\text{m}$ くらい内部にはいると全体に黒い色調である。剝離面 (地鉄に面していた面) は全体として黒さびであるが、ところどころ赤さびが局在している。

このさび層の X 線回折による同定結果を Fig. 3 に示した。図中 A はさび層全体を粉末にして均一化した試料、B はさび層大気暴露面、C は表面を $100\text{ }\mu\text{m}$ ほど除去した内部層、D は剝離面についての分析結果である。

さび層を構成する結晶性成分は Fe_3O_4 (Magnetite), $\gamma\text{-FeOOH}$ (Lepidocrocite), $\alpha\text{-FeOOH}$ (Goethite) であった。

大気暴露面には Fe_3O_4 , $\gamma\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-FeOOH}$ が存在し、なかでも $\alpha\text{-FeOOH}$ の回折強度は弱い。内部層には Fe_3O_4 のほか $\alpha\text{-FeOOH}$ の存在がみられるが、 $\gamma\text{-FeOOH}$ はほとんど存在しない。剝離面は全体に結晶性が悪いが、 $\alpha\text{-FeOOH}$ の回折強度は大気暴露面と内部層よりも強い。

大気暴露面が表面になるようにして、Fig. 1 の (b) に示した型のさび電極を作り、さび層の定電流還元を行なった。通電時間すなわち還元に必要な電気量の関数として大気暴露面の X 線分析を行なった。Fig. 4 に代表的な回折図を示した。

幾何学的表面積 3 cm^2 ($1.5\text{ cm} \times 2.0\text{ cm}$) に対して $300\text{ }\mu\text{A}$ の定電流で還元を行なった。I は通電前のものであり、Fig. 3 の B と同じ条件のものである。II は 51 時間 ($18.4\text{ クーロン}/\text{cm}^2$)、III は 103 時間 ($37.1\text{ クーロン}/\text{cm}^2$)、IV は 245 時間 ($88.2\text{ クーロン}/\text{cm}^2$) 後の回折図である。試料の乾燥をさせるために電解液でぬらしながら X 線回折を行なった。

これらの図から $\alpha\text{-FeOOH}$ として $2\theta = 26.6$, $\gamma\text{-FeOOH}$ として $2\theta = 17.7$, Fe_3O_4 として $2\theta = 38.1$ のピーク高さをういて、各結晶性化合物の還元前 (I_0) に対する還元後 (I_t) の相対強度 (I_t/I_0) の変化を示したのが Fig. 5 である。

このカソード還元の間、電解液中には 2 価および 3 価

Fig. 3. X-ray diffraction patterns for rust layer.

A: powdered rust, B: surface layer, C: middle layer, D: rust layer adjacent to metal.

の鉄イオンは溶出してこないことを分析によって確かめた。すなわち電解液を酸性にしたのち Fe(III) イオン検出用として赤血塩溶液を、 Fe(II) イオン検出用として O-フェナントロリン溶液を別々に滴下したが発色が認められなかった。Fig. 5 にみられる $\gamma\text{-FeOOH}$ の消失は化学的溶解によるものではなく、固相内の電気化学的還元によるものである。

約 $500\ \mu$ もあるさび層を通して表面に存在している $\gamma\text{-FeOOH}$ が電気化学的還元を受けるのであるが、表面の $\gamma\text{-FeOOH}$ の量に X 線的に影響が現われるのは約 20 時間後、すなわち $7\ \text{クーロン}/\text{cm}^2$ の還元のものであり、表面の $\gamma\text{-FeOOH}$ がほぼ消失し、 Fe_3O_4 が飽和するのは約 140 時間後、すなわち $50\ \text{クーロン}/\text{cm}^2$ 以後である。

表面層の $\alpha\text{-FeOOH}$ は還元を受けない。しかしさび層の大部分を占める内部層 (Fig. 3 の C) には、 $\gamma\text{-FeOOH}$ が X 線的に見いだせないにもかかわらず、Fig. 5 の還元初期にみられるように表面層に影響を示さないで、さび層内部で還元が起こることからみて、還元を受ける物

質が $\gamma\text{-FeOOH}$ のみであるとはいえない。

Fig. 5 をみると、 $\gamma\text{-FeOOH}$ が Fe_3O_4 に直接変化するように見えるが、両者の間に直接の関係は必ずしも存在しないであろう。すなわち $\gamma\text{-FeOOH}$ は、電気化学的還元によって別の固相 (Fe_3O_4 かもしれないが、 Fe_3O_4 である必然性は今のところ見いだされていない) に変化する。一方 Fe_3O_4 は、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 以外の X 線回折では同定されていない被還元物質から生成する。われわれは、この種の被還元物質を以下中間物質と呼ぶことにする。

3.2 さび層のカソード分極挙動

さび層電極の $0.1\ \text{M}\ \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中での自然電位は約 $0.2\ \text{V}$ (vs. SCE) 前後である。一方、表面を研磨したのち $1.0\ \text{cm} \times 1.0\ \text{cm}$ の部分を露出し他をエポキシ樹脂で絶縁した軟鋼板電極を用意し、さび電極 (Fig. 1 の a 型) とのガルバニック対を作った。 $0.1\ \text{M}\ \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中で外部抵抗を通して両電極を短絡し、徐々に抵抗値を小さくしてガルバニック対の内部極曲線を求めたのが Fig. 6 である。曲線 1 はさび電極そのまま、曲線 2 は前処理としてカソード還元を行ない、表面の赤さびの一部を黒

Fig. 4. X-ray intensity profiles for rust layer during cathodic reduction.

Fig. 5. Change in the intensity of crystalline substances in rust layer during cathodic reduction.

く変化させたさび電極である。曲線 3 は導電塗料塗布面だけの電極を同じように軟鋼と短絡したもので、短絡電流は $7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であった。さび電極との短絡で流れる $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2 \sim 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ にくらべてはるかに小さい。

Fig. 6 の実験はすべて 空気開放下であり、曲線 3 に示された $7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ は導電塗料塗布面での酸素還元電流である。

Fig. 7 はさび電極と軟鋼板との短絡電流によぼす溶

Fig. 6. Internal polarization curves of galvanic couples in 0.1 M Na_2SO_4 solution with access of air.

curve 1: rust layer before reduction, curve 2: rust layer partially reduced, curve 3: conductive adhesive, curve 4: iron.

Fig. 7. Change in galvanic current of couples with time.

curve 1: rust layer/iron couple in 0.1 M Na_2SO_4 solution with access of air, curve 2: rust layer/iron couple in Ar-saturated 0.1 M Na_2SO_4 solution, curve 3: conductive adhesive/iron couple in 0.1 M Na_2SO_4 solution with access of air.

液中酸素の影響をみたもので、空気開放条件のほうが定常電流になるのに時間がかかるが、脱気条件と空気開放条件とで短絡電流値は変わらない。定常に落ち着くまでに要する還元電気量の差は約 0.1 クーロンであり、酸素に換算して約 30 μg である。さび層中に吸着した酸素としてもそう不都合はない量であるが、この差が何に起因するかは不明である。

Fig. 7 での結果を参考にして、次にさび層の定電流カソード分極挙動を調べた。Fig. 8 は脱気条件下でのさび層電極 (Fig. 1 の a 型) の実験結果である。自然電位 0.2 V (vs. SCE) の状態で 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ でカソード分極

Fig. 8. Intermittent reduction with intervening periods of recovery in Ar-saturated 0.1 M Na_2SO_4 solution.

すると、瞬時に約 0.20 V の IR 降下を示したのち図のように分極する。30 分後に分極電流を切ると、約 0.15 V の瞬時の回復ののち電位は 0 V まで徐々に回復する。分極操作のくり返しによって分極電流開路後の自然電位の値は徐々に低下していく。また IR 降下分もしいに小さくなり、導電性の良い物質が生成してくることを示している。

還元電気量に応じて開路直後ならびに回復後の自然電位が徐々に変化することは、さび電極の電位決定機構が単純でないことを示している。もし最も単純に鉄に関して酸化の度合いの異なる 2 種の固相物質 (たとえば $\gamma\text{-FeOOH}$ と Fe_3O_4) 間の酸化還元反応で電位が決まるならば、相律から考えて両固相が共存するかぎり一定の平衡電位 (ただし pH が一定の条件下で) を示すべきである。還元電流にもとづく両固相の存在量の比の変化は、電位には影響しないはずである。Fig. 8 の結果からは、むしろ還元電気量に応じて連続に種々の電位値をとる自由度がある系とみなすほうが自然であろう。

次に、Fig. 5 の X 線回折による物質の同定と平行して行なった定電流分極の際の電位および開路後の回復の際の電位の値を Fig. 9 に示した。Fig. 8 の実験と同じことを長時間にわたって行なったものであるが、実験条件は空気開放である。図で曲線 1 は 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で、分極しているときの開路前の電位であり、曲線 2 は開路直後の電位で、曲線 1 との差は IR 降下である。曲線 3 は開路 1 時間の電位を示している。Fig. 8 の場合と同じように、回復後の自然電位が徐々に低下していく現象がみられる。

還元が進むにつれて電位の回復する量が少なくなり、88.2 クーロン/ cm^2 ではカソード電流を切った直後の自然電位 (-0.93 V) はほとんど変化を示さない。この状態での表面の X 線回折図は、Fig. 4 の IV に示してあるように Fe_3O_4 の鋭い回折を示す。最終状態での IR 降

Fig. 9. Change in open- and closed-circuit potentials and IR drop during cathodic reduction.

Fig. 10. Effect of dissolved oxygen on the potential recovery of reduced rust layer. curve 1: in 0.1 M Na_2SO_4 solution with access of air, curve 2: in Ar-saturated 0.1 M Na_2SO_4 solution.

下は、導電性塗料による導通抵抗（この場合 b 型電極を使っているので a 型より抵抗大である）によって生ずる 90 mV だけである。

次に、a 型の電極を用いて空気開放中で 60 クーロン/ cm^2 まで還元した試料についてカソード還元後の電位の回復を調べ、Fig. 10 に示した（曲線 1）。この場合、開路後 6 時間たってもまだ電位の上昇がみられた。このあと脱気条件下で再び $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で 30 分カソード還元 (0.2 クーロン/ cm^2) したのちの回復過程を調べた。同じく Fig. 10 中に曲線 2 で示した。両者の差から、空気開放中での電位の回復には溶存酸素による酸化が一部寄与するものと考えられる。

60 クーロン/ cm^2 程度カソード還元を行なうと、さび層の表面は黒い色調を呈するが、この試料を空气中に放置すると局部的に赤さびに変化する。逆にいくら放置しても黒いまの部分が残る。結晶性 Fe_3O_4 まで徹底的に還元した試料は、空気酸化では赤さびまでもどることはないことからみて、赤さびまでもどる部分はまだ還元が不完全である「中間物質」の状態に相当しているものとする。

3.3 純鉄上のさび層の分極挙動

導電性塗料を利用して作ったさび層電極はオーム抵抗が大きく、定電位分極挙動を調べるのに適さないので、2 カ月暴露したさび層をもった純鉄を用いて定電位分極曲線を求めた。

純鉄上の密着さびは剝離さびよりも薄い（約 130μ , $40 \text{ mg}/\text{cm}^2$ ）。X 線回折は Fig. 3 の D に相当し、結晶性成分は少ない。

このさびつき純鉄の表面を $1.0 \text{ cm} \times 1.0 \text{ cm}$ 残して周囲をエポキシ樹脂で絶縁被覆し、0.1 M Na_2SO_4 溶液中に約 20 時間浸漬すると自然電位 -0.70 V (vs. SCE) に落ち着く。この状態から電位走査定電位分極を行なった結果を Fig. 11 に示す。電位走査速度による差は大きくない。

次に、長時間定電位保持による定常的な定電位分極曲線を求めた。自然電位より 0.05 V 卑に絶対値 (-0.75 V) 電位を設定し、20 時間の電流変化を記録したのが Fig. 12 の曲線 1 である。ひきつづいて同一試料を -0.80 V に 20 時間、さらに -0.85 V に 20 時間設定したときの電流値の変化を曲線 2, 3 に示した。このように長時間か

Fig. 11. Polarization curves of pure iron, exposed 2 months to the atmosphere, in 0.1 M Na_2SO_4 solution with access of air. curve 1: potential sweep rate 50 mV/min, curve 2: potential sweep rate 200 mV/min, curve 3: potentiostatic polarization for 20 hours.

Fig. 12. Change in current with time during potentiostatic cathodic reduction in 0.1 M Na_2SO_4 solution with access of air. curve 1: at -0.75 V vs. SCE, curve 2: at -0.80 V vs. SCE, curve 3: at -0.85 V vs. SCE.

けて定電位定常分極曲線を求めると、Fig. 11 の 3 に示すように電位走査分極曲線より大きな分極を示す。

4. 考 察

さび層を構成する物質の間の構造変化系統図としては Mackay²⁰⁾ のものが古くから知られ、また最近、三沢らが詳細な研究をまとめている¹⁹⁾。どちらの系統図でも、結晶性の良い Fe_3O_4 と $\alpha\text{-FeOOH}$ とはともに終点物質となっており、 Fe_3O_4 もしくは $\alpha\text{-FeOOH}$ には矢印はあるが、これから出て他に変化する矢印は書きこまれていない。われわれの研究でも、電解生成した Fe_3O_4 は空気酸化で再び赤さびまで変化することは観察されなかった。また $\alpha\text{-FeOOH}$ が還元を受けなかったこともこの図と一致する。

しかし Mackay や三沢らの系統図には、さび層構成

物質の電気化学的酸化還元は対象外とされており、 $\gamma\text{-FeOOH}$ から Fe_3O_4 への変化もまた含まれていない。 $\gamma\text{-FeOOH}$ から直接 Fe_3O_4 へ還元するという事は必ずしもいえないとしても、なんらかの中間物質を経て結局は Fe_3O_4 で終わる還元経路がありうる事が今回の報告で示された。

還元反応に伴う鉄酸化物の変化に関する知見を盛りこんだ鉄酸化物系統図の出現が望まれる。

松島⁷⁾は、さび層の還元に伴って $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$ がともに消失し、 -1.0 V (vs. SCE) では Fe_3O_4 のみが検出できるとしている。われわれの結果では、表面の $\alpha\text{-FeOOH}$ は還元を受けていないが、 $\gamma\text{-FeOOH}$ の消失と Fe_3O_4 の生成については同一の結果といえる。

さらに松島⁷⁾は、0.1 M Na_2SO_4 溶液中で -1.0 V (vs. SCE) で定電位還元するに要する電気量をもって可還元酸化物量とし、さび層をもった鋼の自然電位の卑方向への変化に伴ってこの可還元酸化物量が順次減少することを見だしている。このほかにもさび層をもつ鋼の電気化学的挙動が^{西本ら⁵⁾, 岡田ら⁹⁾}によって報告されている。これらさび層還元の研究者は、いずれも還元にあずかる物質の結晶形を確定していない。いずれも Fe_3O_4 より鉄の酸化状態の高い物質があって還元に伴って Fe_3O_4 に変化するとしている。これまでの研究者は、湿潤期に還元したさび層が乾燥期に再び空気酸化することが大気腐食の進行の機構として重要な役割を果たすとしている。しかし、結晶性 Fe_3O_4 まで還元してしまうともはや容易に空気酸化を受けないと考えたほうがよいから、ここで還元酸化のくり返しを担当する物質は、われわれが中間物質と呼んだものと考えられる。今回の研究によってもこの中間物質が何であるかを明らかにすることはできなかったが、電位に応じて中途の酸化状態で止まりうるような働きをもつものとして存在が確かめられた。

われわれの今回の報告では、この中間物質が還元の程度に応じて連続的に変化する電極電位をとりうることを明らかにした。またさび層をもつ純鉄の定常的な定電位分極によって、たとえば -0.75 V (vs. SCE) で長時間還元したあとでも -0.8 V まで電位を下げるとさらにさび層の還元が起こることを示した。また定常分極曲線は、電位走査法によって短時間に求めた分極曲線よりも分極が大きい。

さび層をもった鋼の中性溶液中でのこれまでの研究成果をまとめてみる^{5,7,9)}。まず第一に、大気暴露さびをもった鋼を中性溶液に浸漬すると、自然電位は何日といった日の単位で測られる時間の長さに対して、徐々に卑の方向に変化する。最終的に落ち着く自然電位は鋼種や暴露期間、浸漬している溶液中の溶存酸素量などで異なる

が、おおよそ -0.60 V (vs. SCE) 前後である。空気開放の場合のほうが脱気条件よりも数 10 mV 高い電位を示す。

自然電位が一定の定常値に到達したあとでは、鋼の腐食速度は酸素の還元で律速される。すなわちまだ可還元さび層が残っている（自然電位より下げればさび層還元電流が観測される）にもかかわらず、腐食電流に対してさび層還元は寄与しなくなる。これは海水に浸漬した鋼における表面さび層の役割と似た状態になる。海水腐食ではさび層還元電流は腐食には関与せず、また一般に、さび層は時間が経過しても耐食性に寄与しない。この事実は、われわれの今回の報告にみられるように、さび電極がある還元の度合に応じた電位をとることおよびその電位範囲がちょうど鋼の示す自然電位の範囲内に一致することと関連している。

定常的な自然電位を示すようになった、さび層をもつ鋼の試料を自然電位からアノード側に定電位分極すると、鋼の溶解に相当する Tafel 直線が観測される。一方カソード側に定電位分極すると、さび層の還元に相当する電流値（ときに 1 mA/cm^2 に及ぶ）が観測される。

このような一見複雑にみえる挙動を整理し、かつさび層の働きを見通しよく理解するために、われわれは次のような二重電極系モデルを考えた。すなわち、さび層をもった鋼が中性溶液に長時間浸漬している状態（海水腐食も含めて）では、まず鋼は裸の鋼のアノード溶解と酸素還元のカソード反応で定まる自然電位をとる。さらにこの鋼の上にあるさび層に対しては、鋼の腐食系が示す自然電位に対応した組成（鉄の酸化状態）を示す中間物質の存在を想定し、この中間物質から成る一種の平衡電極系が鋼の腐食電極系に重ね合わされている形の二重電極である。

一般に二つの電極系を並列に重ね合わせて分極させれば、分極の小さいほうの効果が現われる。したがってこの二重電極系をもしアノード分極すれば、中間物質の酸化よりは分極の小さい鋼の溶解が優先して観測される。一方カソード分極すれば、酸素の拡散電流よりはるかに分極の小さいさびのカソード還元が観測されることになる。

この二重電極系モデルは、多くの実験事実の解釈に有用であるとともに、われわれの今回の研究結果によってさび層の中間物質がこのような働きを示す可能性のあることが示された。

5. ま と め

純鉄を都市環境で、大気暴露したときに生じた約 $500\text{ }\mu$ 厚さのさび板から試料を切り出し、アクリル板の支持体に導電性塗料で貼りつけてさび電極を作る。この

電極を用いて $0.1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中 20°C におけるさび層そのものの電気化学的挙動を、主としてカソード定電流分極法によって調べた。

カソード分極時の電位、分極電流遮断後の電位の回復過程およびさび層中の結晶性物質の量の変化等を、カソード還元電流量の関数として調べた。還元が進むにつれてさび層表面の $\gamma\text{-FeOOH}$ が減少し、 Fe_3O_4 は増加するが、 $\alpha\text{-FeOOH}$ は変化しない。電気化学的還元を受ける物質の主体は X 線回折では同定できない物質（われわれはこれを中間物質と呼ぶことにした）であるが、このものの還元に伴う挙動については結晶性成分の変化から推測できた。この中間物質は、徹底的に還元されると結晶性マグネタイトを生じ、生成したマグネタイトは電気化学的には再酸化を受けない。逆にさび層成分が中間物質の状態にある間は容易に酸化還元を受ける。

さび層の示す自然電位は還元電流量に応じて連続的に変化し、さび電極の自然電位は固相内の $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ redox 系で支配される一種の平衡電極系とみなすことができる。さび層のこのような電気化学的挙動から考えて、水溶液中でのさび層をもった鋼の挙動に関しては、固相内の redox 系で支配される平衡電極系と、通常説明されている酸素還元で支配される鉄の腐食電極系の重ね合わさった二重電極としてのモデルを考えることが有用であり、従来の諸家の実験結果がこのモデルでよく説明されることを示した。

(1973 年 9 月 24 日受理)

文 献

- 1) U. R. Evans: *Nature*, **206**, 980 (1965).
- 2) H. Schwarz: *Werk. Korr.*, **16**, 93, 208 (1965).
- 3) T. K. Ross & B. G. Callaghan: *Corr. Sci.*, **6**, 337 (1966).
- 4) K. A. Chandler: *Brit. Corr. J.*, **1**, 264 (1966).
- 5) 西本昭彦, 能登谷武紀, 石川達雄, 緑川林造: 防蝕技術, **17**, 389 (1968).
- 6) U. R. Evans: *Corr. Sci.*, **9**, 813 (1969).
- 7) 松島 巖, 上野忠之: 防蝕技術, **17**, 458 (1968).
- 8) 増子 昇, 久松敬弘: 防蝕技術, **17**, 496, 539 (1968).
- 9) 岡田秀弥, 細井祐三, 内藤浩光: 鉄と鋼, **56**, 277 (1970).
- 10) K. Barton & V. Marek: *Werks. Korr.*, **21**, 182 (1970).
- 11) J. Honzák & D. Kuchynka: *Werks. Korr.*, **21**, 342 (1970).
- 12) 鈴木一郎, 増子 昇, 久松敬弘: 防蝕技術, **19**, 79 (1970); **20**, 15 (1971); **21**, 416 (1972).
- 13) K. Kermer, G. Reinhard & K. Schwabe: *Werks. Korr.*, **22**, 290 (1971).
- 14) G. Bombara & G. Agabio: *Corrosion*, **27**, 26 (1971).

- 15) 久松敬弘: 防蝕技術, **20**, 207 (1971).
- 16) U. R. Evans & C. A. J. Taylor: *Corr. Sci.*, **12**, 227 (1972).
- 17) R. Bruno, A. Tamaba & G. Bombara: *Corrosion*, **29**, 95 (1973).
- 18) R. A. Legault, S. Mori & H. P. Leckie: *Corrosion*, **29**, 169 (1973).
- 19) 三沢俊平, 橋本功二, 下平三郎: 第 20 回腐蝕防蝕討論会講演要旨集, p. 121 (1973).
- 20) A. L. Mackay: "Reactivity of Solids," Ed. J. H. DeBoer, p. 571 (1961), Elsevier.