高温水腐食の電気化学的研究法

藤井 哲雄

金属材料技術研究所*

Electrochemical Methods for Studies of Aqueous Corrosion
at High Temperatures

Tetsuo Fujii

1. はじめに

水溶液における電気化学測定は通常、25°C で行なわれることが多く、それは熱力学データが 25°C を基準にして求められていること、測定が容易かつ正確なことなどによるものであろう。しかし、現実の腐食損傷は一般に、高温においてより著しく、しばしば高温における電気化学測定の必要性にせまられる。とくに火力発電、水冷型原子炉あるいは化学プラント等の 100°C 以上の高温水溶液環境における金属腐食現象に対する電気化学的知見は、これまでほとんどえられておらず、近年になってようやく高温高圧下における電気化学測定の試みが各方面で行なわれるようになった。このようなすう勢を反映して 1973 年 1 月 8~12 日、英国の Surrey 大学において「高温、高圧水溶液の電気化学」に関する国際会議が Staehle (Ohio State Univ.) と D. de G. Jones (C.E.R.L) 両氏の提唱によって開催された。この会議では高温、高圧をとり扱う化学プラント、燃料電池、地球化学、深海技術、湿式冶金等各方面への応用についても討論されたが、その大半は腐食に関するものであった。

さて電気化学系における電位の基準は、各温度での標準水素電極電位 (NHE) を零と規約することから成り立っている。したがって測定しようとする温度において、標準水素電極を基準にした照合電極の電位が求められていなければならない。しかし、後述するように 100°C 以上の高温で安定で信頼性のある照合電極を得ることはかならずしも容易でない。そこで照合電極は 25°C に保ち、高温高圧系内部と連液する便宜的な方法もとられている。元来、電気化学は現象を温度の関数としてとらえることに無力であり、異なった温度で測定された電位を比較することの意味も不明確である。しかしながら、腐食研究の応用においては高温塩化マグネシウ

ム溶液の場合にみられるように、温度の異なる電極間の電位差を求めることによって有効な情報がえられている。高温高圧を取り扱う場合にも厳密な電気化学の適用は困難としても、腐食研究の一手段として電気化学測定の意義は大きいものと考えられる。

一方、溶液の物理化学的性質も高温高圧下では常温とかなり異なってくる。たとえば、温度による水の解離度の増大によって、25°C における水のイオン積 ($a_{\text{H}^+} \times a_{\text{OH}^-} = 10^{-14}$) がたとえば 218°C では $10^{-11.34}$ となり、水の中性点の pH は 7.0 から 5.5 に変化することが知られている¹⁾。しかし、一般に 100°C 以上における電解質の活量係数、反応の平衡定数、解離定数、溶解度等の物理化学データは乏しく、高温電気化学の発展はこのような溶液の物理化学的性質の解明に負うところが大きいといえる。

高温電気化学測定法についてはすでに D. de G. Jones による総説²⁾があるが、本稿ではその後の発展および Surrey Conf. の成果を含めて、100°C 以上の高温水溶液中で電気化学測定を行なう場合の実験技術上の問題点、電気化学測定装置やテクニックおよびこれらの方法を用いてえられた最近の成果を展望したい。

2. 圧力容器および電極の構成法

2.1 圧力容器

腐食試験に用いられる圧力容器としては静止型オートクレーブ、常時新しい液が流入し汚れた液が排出される液更新型オートクレーブ、それに一定流速で液が循環する腐食試験ループに分類される。静止型オートクレーブを用いる場合、長時間の試験では腐食生成物の蓄積や pH の変化を伴い、腐食条件が初期と異なってきたり、腐食速度が腐食生成物の溶液沖合への拡散に律速されることにより液更新型オートクレーブの結果と異なってくる^{3,4)}。これらオートクレーブの構成材料は腐食媒の種

類や使用温度、圧力によっても異なるが、一般にステンレス、ニッケル合金、チタンおよびチタン合金が用いられている。しかし、金属容器を使用する限り、器壁の腐食による汚染の影響は避けられない。この影響を防止するため、Pt, Pt-Ir, Ti などの内張りや、テフロン、石英、セラミックスなどの内張り、内容器が用いられている。しかし、貴金属類も高温の水、酸性水溶液ではわずかながら溶解するといわれ⁵⁾、かならずしも完全とはいえない。石英、アルミナ等もかなり溶解し、これらが腐食を抑制する例も報告されている⁶⁾。テフロンは最も安定した材料であるが、Zr 合金の腐食に対して F^- イオンの影響を懸念するソ連の報告⁷⁾がある。また、テフロンビーカーを内容器として使用する場合、金属容器と接するテフロンビーカーの外側が過熱されて融解するため、過熱防止の対策が必要である。

2.2 電極の構成法

試験電極と対極は通常、オートクレーブの蓋部に取り付けられるが、これらの電極リード線のシーリング法が問題となる。これにはいろいろな工夫が提案されており、たとえばスパークプラグを用いる方法、あるいは Brenner ら⁸⁾は、タングステン線をガラスで被覆し、これに Ni を蒸着およびメッキし、さらに Ag コーンに押し込む方法により、3,000 psi, 300°C までのメッキ試験に応用している。しかし、多くはリード線をテフロンに通すか、リード線のまわりにセラミックス、テフロンなどの絶縁材を押し込む方法 (Compression seal) がとられている。Conax シール, Aminco シールの商標で呼ばれているシーリング法はこの種のものである。最近、熱収縮性テフロンチューブも市販されており、リード線をこれに通してから熱を加えることによってテフロンがリード線に密着するので、電極の絶縁に利用価値が大きい。また、これらのシール部分になるべく低温にくるよ

う設計することによってシーリングの効果は高められる。図1は著者ら⁹⁾が用いた試験電極の構成法を示し、ジャケットによって水冷されるようになっている。次に試験電極上で一定の露出面積をきめる方法がやかかいである。高温では絶縁塗料が使用できないので、すきま腐食の影響を避けるため Stern-Makrides 法¹⁰⁾を高温用に改良した方法が多く採用されている。腐食試験では重量減の測定を行なうためにも板状試験片を用いたい場合があるが、柱状試験片の場合よりシーリング法は複雑になる。図2は Shinohara ら¹¹⁾による板状試験片を用いる場合の電極の構成法を示す。クレビス腐食の影響をさけるため、板状試験片を被覆せずに液面上でリード線にネジ止めされる場合もあるが、気液界面での腐食が著しくなるといわれている。またリング状試験片を使用する場合の電極の構成法の例¹²⁾を図3に示す。

一方、照合電極はその設置方法により二通りの方法が行なわれている。一つは照合電極を試験電極と同温同圧に保持する方法 (内部電極法と呼ぶ) で、前述した電気化学の規約に忠実な方法といえる。もう一つの方法は、照合電極をオートクレーブ外側の室温ないし 25°C に保

図 1. 電極リード線のシーリング⁹⁾

1. テフロン, 2. リード線, 3. 水冷ジャケット,
4. テフロンスリーブ, 5. オートクレーブ蓋, 6. コネクタ

図 2. 板状試験片¹¹⁾

図 3. リング状電極¹²⁾

ち、高温高圧系内とは圧力シールを介して連液する方法(以下、外部電極法と呼ぶ)で、図4はWilde¹³⁾によって行なわれた外部電極法の例である。内部電極法では照合電極が直接高温にさらされるため、高温において安定で、電位特性が明確なものでなければならない。この点からは既存の照合電極のうち塩化銀電極の高温特性がすぐれており、もっともよく利用されている電極である。しかし、内部電極法では試験液が照合電極液によって汚染され、腐食に影響を及ぼす心配がある(塩化銀電極からの Cl^- イオンによる孔食あるいは応力腐食割れの発生)。これを防止するには隔膜を設けるか、ピンホールによる連液法の工夫が重要になる。これに対して外部電極法は、高温高圧系内部と常温大気圧下の照合電極との液絡を維持する方法がむずかしい。Gerasimov ら¹⁴⁾はカバの木の木目を利用して圧力シールと液絡を兼ねさせている。著者ら¹⁵⁾は、図5に示すようにアスベストおよび、ろ紙をほぐしてテフロンコーンの中に固くつめることによって、にじみ出し量を調節している。この方法ではにじみ出てくる液が圧力シール部分で減圧される際、溶存ガスが気泡となって液絡を断つことがある。しかしこのような気泡の発生は、ジャケットによって圧力シール部分を水冷することにより改善される¹⁶⁾。外部電極法の欠点は、照合電極と試験電極間に温度差と圧力差を生じ、これにもとづく熱拡散電位および流動電位を随伴することである。このような不可逆な要素を含むため、厳密には熱力学的平衡は到達されない。熱拡散電位の評価は不可逆過程の熱力学の適用を必要とし、実測もきわめて困難

図5. 外部電極用照合電極系¹⁵⁾

1. テフロン, 2. ろ紙, 3. 石英管, 4. 水冷ジャケット, 5. オートクレープ蓋部

である。これまでに報告されている熱拡散電位は $10^{-6} \sim 10^{-3} \text{V/deg}$ と研究者によって著しい開きがあり^{17~19)}、電解質の種類、濃度、pH等にも依存する。したがって標準水素電極基準で表わすための普遍的な補正値はえられていない。一方、流動電位の影響を検討した報告はほとんどみあたらない。外部電極法では試験液が圧力シールを介して圧力差によってにじみ出す構造になっている。これは毛細管を通して強制的に液を流動させた場合に両端に生ずる流動電位と同じ種類の不平衡電位と考えられる。流動電位(E_s)は一般に次式²⁰⁾で表わされる。

$$E_s = \frac{\varepsilon}{4\pi\eta\kappa} \zeta / (\Delta p) \quad (1)$$

ここで Δp , ε , ζ , η , κ はそれぞれ圧力差、液体の誘電率、系のゼータ電位、粘度、電気伝導度を表わす。

上式から圧力差が大きく、液の電気伝導度、粘度が小さいほど E_s は大きくなる。とくに高比抵抗の水溶液を用いる場合この影響は著しい。著者らは、中性の支持電解質として硫酸ナトリウムを含む水溶液を用いて、室温でオートクレープを N_2 ガスで加圧した場合と、通常ガラス電解槽中で測定した場合のステンレス鋼のアノード分極曲線を比較することによって流動電位の寄与を調べた¹⁵⁾が、圧力シールを調節し、流出速度を抑えることによってほとんど無視しうる程度になった。このような流動電位の影響を回避するもう一つの方法として、照合電極の電解液をオートクレープ内の試験電極液と同圧にし、温度を低く保つ方法が考えられる。Postlethwaite²¹⁾は、塩化銀電極を照合電極としてこの方法を用いているが、外部電極法の一つといえよう。また、重野ら²²⁾は、図6に示すようなベローズを用いて圧力補償して飽和カロメル電極の内外圧を等しくする方法によって 200°C ,

図4. 外部電極法¹³⁾

図 6. 圧力補償方式による電位測定法²²⁾ 図 7. オートクレープ内の電気化学測定をシミュレートした回路図¹⁴⁾

1. 試料, 2. オートクレープ本体, 3. 配管系,
4. 照合電極, 5. 塩橋, 6. コンデンサー(2 μ F),
7. ポテンショメータの接地, 8. ポテンショメータ, 9. 電源, 10. 可変抵抗, 11. マイクロアンペアメータ, 12, 13. 接地, 14. ヒータ(100V)

200 kg/cm² までの電位測定を可能にしている。

一般に金属製電解セルを使用するため、これらの電極とオートクレープ本体との電気絶縁性は十分高く保つ必要があり、また測定器やオートクレープの接地法、ヒータコイルによる誘導の影響も考慮しなければならない^{14,23)}。

図 7 は、オートクレープを用いた電気化学測定系を電氣的にシミュレートした回路図¹⁴⁾で、A はテストセル、B は冷却系をとまうケーシング、C は照合電極系を表わし、オートクレープ本体と冷却用の配管系が接地されていることを示している。ヒータからの電氣的誘導の影響を防ぐため無誘導導線ヒータ²⁴⁾、あるいはサンドバス²⁵⁾等も用いられている。

2.3 絶縁材料

絶縁材料としてはテフロンがすぐれており、もっとも多く使用されている。327°C に転移点があり、これ以上では透明化し、ゲル化する。290°C では F⁻ イオンが 10⁻⁵ M/l 溶解するとの報告がある。テフロンの使用限界温度も研究者によって異なるが、Surrey Conf. で Cox は 300°C、Wilde は 289°C まで脆くなるが使用可能で

あるとしている。著者の経験では 300°C 以下で使用する場合は変形、脆化は少なかった。Lietzke らは 275°C で予備加熱することによって F⁻ イオンの汚染の影響を防止し、D. de G. Jones⁵⁾ らは空气中 280°C に加熱後加工することによって F⁻ イオンの影響や変形を防止できるとしている。テフロンは化学的には高温まで安定しているが、クリープを生じやすい欠点がある。これを防ぐためテフロンに ZrO₂、TiO₂ を添加し強化したものがある。いろいろな商品名で市販されている。しかし、充填材の割合が増すと硬くなるため加工が著しく困難になる。ガラス、石英、高純度アルミナ、ジルコニアなども絶縁材料としてよく用いられるが、高温の水にかなり溶解する。英国の C.E.R.L.²⁾ では 300°C の純水、0.1 N HCl、および 13% NaOH の中で種々のセラミックスの溶解度を求めた結果、これら三者のいずれにもよく耐えるのはマグネシア安定化ジルコニアであり、高純度アルミナは純水と塩酸中ではマグネシア安定化ジルコニアよりまさっている。トリヤ、マグネシア単独では崩壊しやすいとしている。

3. 照合電極の高温特性

3.1 水素電極

圧力容器内で Pt 水素電極を実現することは取扱いがやかいで実用的ではないが、電極特性を求める際、これを基準として各種の被測定電極と電池を構成して起電力を測定するのに用いられる^{26,27)}。図 8 は Lietzke²⁶⁾ らによって行われた方法で、塩化銀電極の高温における標準電位をもとめるために Pt 電極を浮き状にして体膨張による溶液レベルの変化によっても常に気相の水素ガスと平衡が保たれるようにしたものである。水素ガス分圧の温度による変化は、全圧力から飽和蒸気圧をさし引

図 8. 水素電極²⁶⁾

くことによって補正することができる。Pt 水素電極は気相に水素ガスを満たさねばならない不便があるが、水素ガスを電解または水素気流中で加熱することによって吸収させたパラジウム水素化物電極について、Dobson²⁵⁾によって高温での使用条件が検討されている。彼らによれば、このPd水素化物電極は水素ガスの存在しない環境でも比較的高温まで安定な電位を示すことを報告している。この電極は $H/Pd=0.36$ までの $(\alpha+\beta)$ 相の組成範囲におけるいわゆるプラトー電位 (+50 mV vs. NHE, 25°C) を利用したもので、高温における安定性、寿命などについてはまだ不明な点が多い。しかし Cl^- 、 SO_4^{2-} イオンを含まず、電極の構造も簡単になるので将来、高温での pH 電極、照合電極として実装置への応用が期待される。

3.2 塩化銀電極

塩化銀電極は構造も比較的簡単で、高温においても加水分解を起こしにくく、広い温度、酸濃度の範囲で使用されている。この電極の高温特性は前述した Greely²⁸⁾をはじめとし、位崎、新井²⁹⁾および Dobson³⁰⁾その他によって測定され、275°C まで信頼度の高いデータがえられている。表 1 に Greely および位崎らによって求められた塩化銀電極の標準電位の温度依存性を示す。塩化銀電極の製法には銀線を塩素化した簡単なもの³⁰⁾から、熱分解法、熱分解-電解併用法³¹⁾があるが、性能についての見解は研究者によって一致しない。熱分解法でえた電極は安定な電位を示すが、ポーラスなため温度変化に対して孔を通して溶液の出入りによる履歴が大きく、Dobson³⁰⁾らは熱分解-電解併用法では平滑な表面がえられるのでこの方法をすすめている。Lietzke³²⁾らは塩化銀の安定な電位を与える使用限界温度は 250°C であるとしている。

表 1. 塩化銀電極の標準電位

°C	E° (V) ²⁸⁾	E° (V) ²⁹⁾
25	0.2224	0.2225
50	0.2047	0.2044
60	0.1965	0.1964
90	0.1697	0.1694
125	0.1330	0.1325
150	0.1033	0.10325
175	0.0706	0.0697
200	0.0345	0.0338

3.3 硫酸塩電極

Ag_2SO_4 、 Hg_2SO_4 、 $PbSO_4$ のうちでは常温の溶解度は $PbSO_4$ が最も小さく、加水分解も起こりにくいので高温の基準電極として有望である。Lepentre³³⁾は

$Ag/AgCl/(0.1\text{ m HCl})// (0.05\text{ m H}_2\text{SO}_4)/PbSO_4/Pb$ の 250°C までの起電力を測定して高温特性を調べてい

図 9. 硫酸鉛電極の高温特性³²⁾

る。図 9 に高温特性を示す。Coriou³⁴⁾らは、これを基準電極として 250°C における水素過電圧の測定、および Fe-Ni-Cr 合金のアノード分極の測定に用いている。また Lietzke³³⁾らは

の電池の起電力を 259°C、42 気圧まで測定し、0.5 M H_2SO_4 では 150°C まで計算曲線にのるが、低濃度硫酸水溶液では加水分解を起こし、理論曲線からずれることを示している。Huybregt³⁴⁾は Hg/Hg_2SO_4 電極をオートクレープの底部にとりつけ (外部電極法)、照合電極の温度が 60°C を越えないような構造をとっている。

3.4 酸化物電極

高温におけるアルカリ腐食およびアルカリ脆性の研究に対しては酸化水銀電極が有望である。Case³⁵⁾は

系の起電力測定から 250°C、5 M NaOH までの使用が可能であるとしている。Dahl³⁶⁾は、合金鋼のアルカリ脆性の研究に Hg/HgO 電極を照合電極に用いて 225°C、20% NaOH で使用している。島田³⁷⁾は、1 M KOH 水溶液中で Hg/HgO の高温特性を常温の Hg/HgO 電極を基準として 215°C まで測定している。図 10 は島田による高温と低温の酸化水銀電極間の電位差を示す。

図 10. 酸化水銀電極の温度による電位変化²⁷⁾

3.5 その他の電極

一般によく用いられる照合電極は、先にのべた第2種電極であるが、これらの電極は特定のアニオンの存在を必要とし、腐食性アニオンの場合、孔食ないし局部腐食を促進するおそれがある。腐食の実験では基準電極の電位の絶対値が不明であっても相対的な電位変化がわかれば十分な場合がある。このような意味で Pt 電極⁹⁾、不溶性金属電極³⁾の自然電極電位に対照して電位をもとめられる場合もあるが、あくまで便宜的な方法といえよう。pH 測定用ガラス電極に関する研究も Ingruber³⁸⁾をはじめとしていろいろ試みられている²⁷⁾が、高温ではガラス膜の溶解性が増大することが難点であるといわれる。

4. 高温水溶液における電位-pH 図^{39,40)}

電気化学平衡においては、各温度の標準水素電極電位 (NHE) は 0V と規定される ($\mu^{\circ}_{H^+} \equiv 0$)。したがって各反応の標準電位 (E°) は、その温度における標準水素電極に対して次のような電池の起電力を求めることになる。

高温でこのような電池を実現することは一般には困難である。熱力学的には Gibbs の自由エネルギー変化 (ΔG°_T) がわかれば、 $\Delta G^{\circ}_T = -nFE^{\circ}_T$ (n : 反応にあずかる電子数, F : ファラデー定数, E°_T : 温度 T における標準電位) の関係から標準電位を求めることができる。

標準自由エネルギー変化 (ΔG°_T)、標準エンタルピー変化 (ΔH°) および標準エントロピー変化 (ΔS°) の間には Gibbs-Helmholtz の関係があり、

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (2)$$

さらに定圧比熱変化 (ΔC_p) は

$$\left(\frac{\partial \Delta H^{\circ}}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p, \quad \left(\frac{\partial \Delta S^{\circ}}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta C_p}{T} \quad (3)$$

で与えられる。25°C を基準にとり、上式を積分することによって ΔG° の温度依存性を表わす次式が導かれる。

$$\Delta G^{\circ}_{T_2} = \Delta H^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}} + \int_{25}^{T_2} \Delta C_p dT - T_2 \int_{25}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} dT - T_2 \Delta S^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}} \quad (4)$$

上式において、 ΔC_p を含む二つの項は符号が逆であることから温度差が小さいときは消去しうるが、高温になるとこれを無視できなくなる。また、高温におけるイオンの C_p については利用しうるデータはほとんどない。これに対して Criss と Cobble⁴¹⁾ は、 C_p を推定する方法を提案している。すなわち、Latimer⁴²⁾ の教科書にあるようなすべての温度で $S^{\circ}_{H^+} \equiv 0$ とする熱力学エン

トロピーの尺度とは異なる水素イオンの絶対エントロピーが、 $S^{\circ}_{H^+}(25^{\circ}\text{C}) = -5.0 \text{ e.v.}$ で与えられることから、他のイオンのエントロピーを絶対エントロピーで標準化すると次式のごとく表わされる。

$$S^{\circ}_{25}(i, \text{abs}) = S^{\circ}_{25}(i, \text{conv}) - 5.0 Z_i \quad (5)$$

ここで abs は絶対エントロピー、conv は通常のエントロピー、 Z_i はイオン原子価を表わす。

上の関係は高温においても成立する。

$$S^{\circ}_T(i, \text{abs}) = S^{\circ}_T(i, \text{conv}) - S^{\circ}_T(H^+, \text{abs})Z \quad (6)$$

このようにして S°_{25} と S°_T との関係をもとめることに帰着せしめ、Correspondence Principle of Ionic Entropy と呼ぶ次の関係が成立することを示した。

$$S^{\circ}_T(i, \text{abs}) = a(T) + b(T)S^{\circ}_{25}(\text{abs}) \quad (7)$$

$a(T)$, $b(T)$ は温度に依存する経験的なパラメータであるが、一定のグループのイオン種に対しては一定である。

このようにして求めたエントロピーから (3) 式によってイオンの比熱を評価し、 ΔG°_T の値はより高い精度で求めることが期待される。実際にこの方法で計算した塩化銀電極の高温における標準電位は実測値とよい一致を示している²⁴⁾。

このような Correspondence Principle を用いてこれまでに Fe-H₂O⁴³⁾、Ni-H₂O²⁴⁾、Al-H₂O⁴⁴⁾ 系について 25~300°C の温度範囲における電位-pH 図が作成されており、Duby³⁹⁾ は、デジタル計算機によって作図するためのフローチャートを示している。図 11 は Townsend⁴³⁾ による Fe-H₂O 系の E-pH-T 図を示す。これらの電位-pH 図から知られる 25°C の場合と異なる特徴は、温度が高くなるとともに酸化物の安定領域が広がること、錯イオン生成によるアルカリ腐食の領域が拡大することなどがあげられる。

図 11. Fe-H₂O 系の E-pH-T 図⁴³⁾

5. 不動態皮膜の安定性

常温における金属の不動態皮膜は通常、 $\sim 50 \text{ \AA}$ 程度のきわめて薄い透明膜からなっており、高温ではさらに厚い不透明膜あるいは沈殿膜を生ずるが、広義の不動態膜と考えることができよう。軽水炉で問題となるクラッド (crud) の生成は、このような不動態膜を通して溶解した Fe^{++} イオンが密着性の悪いルーズな酸化物となり、配管系に付着または沈着することによるものとされている。一方、孔食あるいは応力腐食割れ現象とも関連して高温における不動態皮膜の安定性に対する知見を得ることが望まれている。

高温純水中におけるステンレス鋼のアノード分極挙動は、Gerasimov¹⁴⁾、Wilde¹³⁾ および Hollander⁴⁶⁾ によってもとめられている。また溶存酸素の影響を重視した研究も多い^{30,46)}。図 12 は 210°C 、 $0.1 \text{ N-Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液中におけるステンレス鋼のアノード分極曲線に及ぼす溶存酸素の影響を求めたもので、溶存酸素が不動態化剤として作用することが認められ、さらに濃度が高いと過不動態化溶解が起こりやすくなることを示している¹⁵⁾。Besnard ら⁴⁷⁾ は Fe-Cr-Ni 合金について 250°C 、 0.1 M LiOH 中アノード分極曲線に及ぼす Ni の影響を調べ、 Ni 量が増すと過不動態化溶解が抑制されることを示している。Vermylea ら⁴⁾ は、 Ag/AgCl 電極による内部電極法を用いて 289°C 硫酸酸性水溶液中における鉄基および Ni 基合金の不動態挙動をもとめ、静止型オートクレープ中と液更新型オートクレープ中とは分極曲線の形状が異なり、静止型では腐食生成物による汚染のため真の不動態電流の決定が妨げられることを指摘している。

鉄および炭素鋼については、火力発電ボイラの水側腐食問題と関連して Huybregt³⁴⁾、Bignold⁴⁸⁾、Harrison⁴⁹⁾ らによってアルカリ水溶液中におけるアノード分極挙動が求められている。Bignold は、cyclic voltammetry を適用して $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の遷移現象を調べている⁴⁸⁾。著者ら⁵⁰⁾ は、 280°C までの $0.1 \text{ N-Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液中におけ

る軟鋼のアノード分極曲線に及ぼす温度および溶存酸素の影響をもとめ、脱酸素下では 200°C 以上で不動態化し、温度が高いほど安定化することを認めている。

ニッケルに対しては Cowan と Staehle²⁴⁾ によって、 300°C までの硫酸酸性水溶液中におけるアノード分極挙動が求められ、 130°C 以上では active $\rightarrow$ passive 遷移が消失することを示している。著者⁵¹⁾ は、 290°C までの $0.1 \text{ N-Na}_2\text{SO}_4$ 中におけるニッケルの動電位アノード分極曲線を求め、 SO_4^{2-} イオンによる孔食溶解が $150\sim 200^\circ\text{C}$ において著しいことを認めた。Postlethwaite²¹⁾ は、 275°C までの Cl^- イオンを含むアルカリ性水溶液中におけるニッケルの孔食電位をもとめ、 $175\sim 200^\circ\text{C}$ 付近で孔食感受性が極大になることを示している。MacDonald ら¹⁶⁾ は、アルカリ水溶液中におけるニッケルのアノード分極曲線を求め、高温になると HNO_2^- イオンの生成による活性溶解のピークがあらわれるようになることを示している。

ジルコニウム合金は軽水炉における燃料被覆管材料として重要であり、Bacarella⁵²⁾ は、ジルカロイ-2 の腐食速度を分極抵抗法でもとめており、Belous⁵³⁾ らは、定電位法でジルコニウム合金のアノード分極挙動に及ぼす F^- イオン、溶存酸素の影響をもとめている。Ashworth⁵⁴⁾ らは、cyclic voltammetry を適用し 175°C までのアルカリ水溶液中における Zr 、 Zr-2 の分極挙動と Cl^- イオンによる孔食電位の測定を行ない、金属間化合物の析出相が孔食発起点になることを見だしている。

以上はおもに軽水炉、発電ボイラを対象にしたものであるが、海水淡水化プラント^{12,55)}や尿素プラント¹¹⁾などの腐食問題を対象とした研究がチタン^{55,56)}、銅合金¹²⁾、アルミ合金¹²⁾について行なわれている。

6. 分極抵抗法による腐食速度の測定

密閉圧力容器内における金属の腐食速度を分極抵抗法を適用して推定することができれば、速度則を決定する上で重量法とくらべて有利なばかりでなく、実装置における腐食度のモニターにも応用の可能性がある。このような試みは軽水炉環境の腐食研究において多く、Bacarella⁵²⁾ は、 $200\sim 300^\circ\text{C}$ の 0.05 M 、 H_2SO_4 中におけるジルカロイ-2 の腐食速度を追跡し、3 乗則ないし対数則に従うことを認めた。Wilde⁵⁷⁾ は、 289°C 純水中における炭素鋼およびステンレス鋼の腐食速度を分極抵抗法でもとめ、脱スケールした試料の重量減の結果とよい一致を示した。このように電気化学的方法と重量減の結果と一致する事実は、高温における腐食が電気化学機構によることを裏づけるものといえる。しかし、Indig ら⁵⁸⁾ は、加圧水型原子炉 (PWR) 環境におけるステンレス鋼の腐食速度の測定に分極抵抗法を適用したところ、重量減の

図 12. ステンレス鋼のアノード分極曲線¹⁵⁾

結果と比較して分極抵抗法による結果が 10 倍以上も大きく見積られた。PWR では水の放射分解によって生成する O_2 の影響を防止するため、加圧器によって H_2 ガスで加圧されているが、このような環境でステンレス鋼上に生成する酸化膜は電子伝導性を有し、ステンレス鋼自体が水素電極として振舞った結果、水素イオン化電流を腐食電流として測定したことが両者の不一致の原因であると確認された。しかし、同じ環境でもジルコニウム合金の場合には酸化皮膜が不良電子伝導性であり、自然電極電位が水素電極電位とかけ離れているため、重量減の結果とほぼ一致した結果を与えた。分極抵抗法と重量減の不一致については Cowan ら⁵⁹⁾によっても報告されており、分極抵抗法の適用にあたっては競合反応や適用限界⁶⁰⁾をみきわめる必要がある。

高温純水中あるいは高抵抗率水溶液中で、分極曲線を求める際には IR 成分が含まれるのでこれを除去しなければならない。Wilde⁵⁷⁾、Hübner⁶¹⁾ および著者ら⁹⁾は、Jones の回路⁶²⁾を用いて IR 損を回避した。Cowan²⁴⁾らは、Jones の回路、AC Bridge 法およびカレントインタラプタ法を適用し、相互の得失を比較検討している。しかし、これらはいずれも定電流法によらざるをえないことが難点である。

7. 応力腐食割れ (SCC) 研究への応用

高温高圧水中におけるステンレス鋼やニッケル合金の SCC は、塩化物による割れ、アルカリ脆性および Cl^- イオンを含まない酸化性環境での割れに大別される。塩化物による割れは Cl^- イオン濃度と溶存酸素濃度に依存し、アルカリ脆性は溶存酸素のない環境でも起こるといわれており、それに対して酸化性環境での割れは Cl^- を必要としない特徴を有している⁶³⁾。このような高温高圧水中での種々の SCC 現象を解明するために、電気化学的にコントロールされた条件下で SCC の試験を行なおうとする努力が払われている。しかし、装置上の種々の制約を伴い、現在まで系統的な研究は少ない。とくに応力負荷方法に苦心するところで管状試片に内圧をかける方法⁶⁴⁾、ベローズを用いる方法⁶⁵⁾も行なわれている。Dahl ら⁸⁶⁾は、250°C において各種合金鋼のアルカリ脆性に応用し定荷重法で種々の電位に保持して割れ寿命をもとめ、カソードおよびアノードの広い電位域にわたって割れ感受性が大きい事実を報告している。Hübner ら⁶⁶⁾は、ステンレス鋼およびニッケル合金の SCC に対してオートクレーブ内でレパー方式で応力を負荷した試料を外部電極法で一定電位に保持して割れの有無を調べ、300°C、20 ppm SO_4^{2-} イオンを含む水中では鋭敏化熱処理を施した 304 鋼に高電位で割れを認めている。Cowan ら⁵⁹⁾も Cl^- イオンを含まない水溶液中で高電

力、高電位下で鋭敏化ステンレス鋼に割れを認めている。しかし、0.1 M NaCl では焼鈍材でも電位にほとんど無関係に貫粒割れを認めている。Coriou⁴⁷⁾ および Gerasimov ら⁶⁷⁾も、SCC 試験用の電気化学測定装置を発表しているが、実験結果の報告はまだみられない。

Berry⁶⁸⁾によれば、高温における SCC は、不働態皮膜の生成が不完全なフラード電位近傍および不働態皮膜の破壊がはじまる過不働態電位で感受性が大きいことを予測しており、定電位保持による割れ寿命の測定からこの点が明らかになるものと期待される。

8. ま と め

以上に述べたことから理解されるように、高温高圧水溶液の電気化学も方法論的には常温の場合と異なるところはなく、問題点の多くは高温高圧であるための実験技術上の困難さにあるといえよう。そしてこれらの障害を克服するためにさまざまな工夫が発表されている段階であり、今後はさらに信頼できるデータの蓄積が望まれる。電気化学の高温水腐食への応用に對する今後の課題として Surrey Conf. でも指摘されたように、(1) 構造が簡単で安定性がすぐれ、実装置への応用が容易な照合電極の開発、(2) 回転電極法の実現、(3) 応力腐食割れ試験や歪電極と電気化学測定法の併用、(4) pH 電極の開発等が望まれる。

参 考 文 献

- 1) A. A. Noyes, K. Yogoro & R. B. Sosman: *Z. Physik Chem.*, **73**, 1 (1910).
- 2) D. de G. Jones & H. G. Harrison: "Advances in Corrosion Science and Technology," Ed. by R. W. Staehle & M. G. Fontana, Plenum Press (1970).
- 3) K. E. Heusler: *Z. Metallkde*, **61**, 328 (1970).
- 4) D. A. Vermylea & M. E. Indig: *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 39 (1972).
- 5) D. de G. Jones: Preprint of Surrey Conference (1973).
- 6) J. N. Warklyn & C. F. Britton: *J. Nuclear. Matr.*, **5**, 326 (1962).
- 7) H. A. Tolstaya, G. N. Gradusev & S. V. Bogatyva: Corrosion of Reactor Materials, A collection of Articles, AEC-tr-5219 (1962).
- 8) A. Brenner & S. Senderoff: *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 782 (1960).
- 9) 藤井哲雄, 小林豊治, 伊藤伍郎: 金属学会誌, **35**, 41 (1971).
- 10) M. Stern & A. C. Makrides: *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 782 (1960).
- 11) T. Shinohara, H. Oka, T. Deguchi & S. Ninagawa: Preprint No. D-7 of Surrey Conference (1973).

- 12) A. H. Taylor & F. H. Cocks: *Brit. Corros. J.*, **4**, 288 (1969).
- 13) B. E. Wilde: *Corrosion*, **23**, 331 (1967).
- 14) V. V. Gerasimov, A. I. Gromova, A. A. Sabinin & E. T. Shotalov: Corrosion of Reactor Materials, AEC-tr-5219 (1963).
- 15) 藤井哲雄, 小林豊治, 伊藤伍郎: 金属学会誌, **35**, 47 (1971).
- 16) D. D. MacDonald & D. Owen: Preprint No. F-13 of Surrey Conference (1973).
- 17) M. Bonnemag: The 6th meeting of CITCE, Poitiers, 68 (1954).
- 18) B. D. Butler & J. C. R. Turner: *J. Phys. Chem.*, **69**, 3598 (1965).
- 19) A. Seys, T. Fujii & A. Vanhaute: Preprint No. D-8 of Surrey Conf. (1973).
- 20) 外島 忍: “基礎電気化学”, p. 272.
- 21) J. Postlethwaite: *Electrochimica Acta*, **12**, 333 (1967).
- 22) 重野隼太, 中内博二, 大里一夫: 第 10 回腐食防食討論会予稿集, p. 158 (1963).
- 23) 中内博二: 防食技術, **22**, 415 (1973).
- 24) R. L. Cowan & R. W. Staehle: *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 557 (1971).
- 25) J. V. Dobson, B. R. Chapman & H. R. Thirsk: Preprint No. 9 of Surrey Conference (1973).
- 26) M. H. Lietzke: *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1344 (1955).
- 27) R. N. Roychoudhury & C. F. Bonilla: *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 241 (1956).
- 28) R. S. Greely, W. T. Smith, R. W. Stoughton & M. H. Lietzke: *J. Phys. Chem.*, **64**, 652 (1960).
- 29) 位崎敏男, 新井甲一: 水曜会誌, **16**, 367 (1968).
- 30) G. Butler, P. E. Francis & A. S. Mackie: *Corr. Sci.*, **9**, 715 (1969).
- 31) J. V. Dobson & H. R. Thirsk: *Electrochimica Acta*, **16**, 315 (1971).
- 32) M. Lepentre, C. Mahieu & J. Monjou: *Compt Rend.*, **261**, 3389 (1965).
- 33) M. H. Lietzke & R. W. Stoughton: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5226 (1953).
- 34) W. M. M. Huybregt: Report No. 69-1, KEMA (1969).
- 35) B. Case & G. J. Bignold: Preprint No. D-13 of Surrey Conference (1973).
- 36) L. Dahl, T. Dahlgren & N. Lagmyr: Preprint No. F-15 of Surrey Conference (1973).
- 37) 島田 実: 技術研究所報告, No. 70094, 電力中央技術研究所 (1970).
- 38) O. V. Ingruber: *Ind. Chemist.*, **32**, 573 (1956).
- 39) P. Duby: Preprint Surrey Conference (1973).
- 40) 増子 昇: 防蝕技術, **19**, 465 (1970).
- 41) C. M. Criss & J. W. Cobble: *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5390 (1964).
- 42) W. M. Latimer: “Oxidation Potentials,” Prentice Hall (1952).
- 43) H. E. Townsend: *Corr. Sci.*, **10**, 343 (1970).
- 44) D. D. MacDonald & P. Butler: *Corr. Sci.*, **13**, 259 (1973).
- 45) W. R. Hollander: GEAP (1967).
- 46) T. Fujii, T. Kobayashi & G. Ito: Preprint No. F-4 of Surrey Conference (1973).
- 47) A. Besnard, H. Coriou, L. Grall & G. Pinard-Legry: Preprint No. F-12 of Surrey Conference (1973).
- 48) G. J. Bignold: *Corr. Sci.*, **12**, 145 (1972).
- 49) J. T. Harrison, D. de G. Jones & H. G. Master-son: 16th Meeting of CITCE (1965).
- 50) T. Fujii & T. Kobayashi: *Trans. JIM.*, **14**, 154 (1973).
- 51) 藤井哲雄: 第 20 回腐食防食討論会予稿集, p. 117 (1973).
- 52) A. L. Bacarella & A. L. Sutton: *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 546 (1965).
- 53) V. N. Belous, A. I. Gromova, V. V. Gerasimov & A. S. Ilyukhin: *Zashchita Metallov*, **4**, 735 (1968).
- 54) V. Ashworth: 私信.
- 55) F. A. Rosey & E. G. Bohlman: *Desalination*, **3**, 269 (1967).
- 56) 小泉達也, 古谷修一: 第 18 回腐食防食討論会, p. 45, 札幌(1971).
- 57) B. E. Wilde: *Corrosion*, **23**, 379 (1967).
- 58) M. E. Indig & C. Groot: *Corrosion*, **25**, 455 (1969).
- 59) R. L. Cowan & A. I. Kaznoff: Preprint No. 16 of Surrey Conference (1973).
- 60) 佐藤教男: 防蝕技術, **19**, 477 (1970).
- 61) W. Hübner: Proc. of 6th Scandinavian Corrosion Congress, Gothenburg 13-2 (1971).
- 62) D. A. Jones: *Corr. Sci.*, **8**, 19 (1968).
- 63) W. E. Berry: Preprint No. A-4 of Surrey Conference (1973).
- 64) R. L. Jones, L. W. Strattan & E. D. Osgood: *Corrosion*, **26**, 399 (1970).
- 65) B. E. Wilde: *Corrosion*, **25**, 359 (1969).
- 66) W. Hübner, B. Johanssen & M. de Pourbaix: A E Report 437, Aktiebolaget, Atomenergi, Sweden (1971).
- 67) V. V. Gerasimov, A. I. Gromova & T. P. Myasnikova: Preprint No. F-9 of Surrey Conference (1973).