ひずみ電極による高温高压水溶液中の鉄電極の アノード反応の解析*

柴 田 俊 夫**, 藤 本 慎 司**

* 大阪大学工学部冶金工学科

Analysis of Anodic Behavior of Iron Electrode in High Temperature and High Pressure Aqueous Solution by Straining Electrode*

Toshio Shibata** and Shinji Fujimoto**

***Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University*

A rapid straining electrode technique has been applied to investigate the initial process of anodic reaction on a newly created surface of pure iron in high temperature and high pressure aqueous solutions at constant potentials at temperatures up to 573 K. In sodium sulphate solution, magnetite layer formation is observed in the passive potential region, the rate for the growth being controlled by the parabolic law. The rate constant for the growth shows a negative temperature dependence. Increase in the total amount of strain results in decrease in the initial current density, i_0 , and also decrease in the repassivation rate. In borate buffer solution, a stable film formation occurs. The effect of strain on dissolution and film formation is successfully explained by assuming that slip steps formed by straining act as dissolution sites and also as nucleation sites for the film formation.

1. 緒 言

高温高压水環境での腐食挙動は、常温常圧でのそれとは大きく異なっていると思われる。高温水中での炭素鋼のアルカリ腐食^{1),2)}、あるいはステンレス鋼の SCC 損傷^{3),4)} などに関する研究は数多く行われているが、高温高压水中での腐食挙動を基本的に論じた研究は数少ない。本研究では純金属の高温高压水溶液中での腐食挙動の電気化学的検討を目的として、急速ひずみ電極法⁵⁾を用いて純鉄の新生面の活性溶解、及びそれに続く皮膜成長の初期過程の解析を行った。

2. 実 験

2.1 試料及び溶液

供試材は、電解鉄を真空溶解の後、線引きした直径 0.35 mm の純鉄細線で、化学組成は、O: 0.0013, N: 0.0007, C: 0.006, Si: 0.0015, Al: 0.001, S: 0.006,

Mn: 0.005 (mass%), Fe: bal. である。アセトン脱脂後、1,073 K にて 900 s の真空焼鈍を行った。これ以後の表面処理は行わず真空焼鈍面のまま実験に供した。試験溶液は特級試薬と蒸留水で調製した $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na_2SO_4 溶液及び $0.15 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ $\text{H}_3\text{BO}_3 + 0.0375 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液 (硼酸緩衝溶液) を用いた。

2.2 装 置

本研究で用いた高温高压水溶液中急速ひずみ電極装置の概略を Fig. 1 に示す。オートクレーブは SUS 316 L 製で内容積は約 1.5 l である。試料保持チャックはハステロイ C 製で、試料とオートクレーブとの絶縁のために表面を酸化処理したジルカロイ製絶縁板が挿入してある。試料保持チャックの一方はプルロッドに接続され、これはオートクレーブ外のピストンとシリンダーとを組合わせたガス加圧式急速ひずみ付加装置に接続されている。これによって、一定量の微小引張りひずみを試料に与えることができる。ひずみ量はピストン上部に取り付けたひずみ検出器にて測定した。電気化学測定用参照電極として Ag/AgCl 内部参照電極を用い、電極内部液は 0.1 あるいは $0.01 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ KCl とした。電極電位の

* 日本金属学会昭和 58 年度春期大会にて発表 (於東京・東京大学)

** 〒565 吹田市山田丘 2-1 (2-1 Yamada-oka, Suita, 565 Japan)

Fig. 1. Schematic drawing of apparatus for the rapid straining electrode test in high temperature and high pressure aqueous solution.

値は, Greely らの報告^{6),7)}に基づいて計算し標準水素電極 (SHE) 基準に換算した。オートクレーブ内には, これらのほかに, Pt 対極及び A-C 熱電対が取り付けられている。

電解電流及びひずみ検出器の出力は初期の 1 秒間は 2 チャンネル・デジタル・メモリスコープ (TORIO 製 MS-1650 B) にて, またその後約 10 s まではチャートレコーダーにて記録した。

2.3 実験方法

細線試料を試料保持チャックに取付け, 試験溶液を満たし, 超高純室素ガスにて約 1 h 脱気した後に昇温開始した。所定温度に達すると直ちに試料を自然電位より約 100 mV 卑な電位に 600 s 分極した後に, 動電位法による分極曲線の測定並びにひずみ電極試験を行った。ひずみ電極試験は, カソード分極電位より所定の電位へステップ状に分極した後 1 h 保持し, アノード電流が定常となった後に開始した。

試料にひずみを付加すると新生面出現のためアノード電流は増大し, 変形停止後直ちに減衰する。新生面上電流密度 i は次の式で表される。

$$i(t) = (I(t) - I_r) / \Delta S \quad (1)$$

$$= \Delta I(t) / \Delta S \quad (2)$$

ここで, $I(t)$ は観測されるアノード電流, I_r はひずみ付加以前の定常電流, また ΔS は微小表面積増加である。引張りひずみ Δl が微小で体積一定と仮定すると, ΔS は

$$\Delta S = (S_0/2)(\Delta l/l_0) \quad (3)$$

によって与えられる。ここで l_0 , S_0 はそれぞれ試料の初期長さ, 並びに表面積である。本研究では $l_0 = 30$

mm, $S_0 = 3.3 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ また $\Delta l = 0.25 \text{ mm}$ としたので, $\Delta S = 1.4 \times 10^{-7} \text{ m}^2$ である。また, 本装置では 0.25 mm のひずみを付加するのに約 50 ms 要するので, ひずみ速度は約 0.17 s^{-1} である。

ひずみ付加によって増大したアノード電流は数十 s 後に, ほぼ元の値となる。そこで, ひずみ電極試験は, 一定電位にて数 min ごとに試料が破断するまで 5~10 回行った。

3. 実験結果

3.1 アノード分極曲線

$0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 中での純鉄のアノード分極曲線を Fig. 2 (a) に示す。483, 503, 523 及び 553 K のいずれの温度にても -0.5 V 付近に活性態のピークを示した後に $+0.4 \sim 0.5 \text{ V}$ 位まで不動態を示している。一方, 423 及び 453 K では不動態を示さず活性溶解した。Fig. 2 (b) には $0.15 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3 + 0.0375 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 中での分極曲線を示した。図から明らかなように, 硼酸緩衝溶液中では 423 K にても不動態を示している。

ひずみ電極法は活性溶解しつづける試料には適用できないので, Na_2SO_4 水溶液中では 473 K 以上の不動態を示す温度範囲にてひずみ電極試験を行った。

3.2 ひずみ電極試験

ひずみ付加後の電流変化の例を Fig. 3 に示す。経過時間は, ひずみ停止時を 0 s としている。多くの場合, 新生面上電流密度は初期の 0.1~0.3 s を除き, それ以後はべき乗則, すなわち

$$i = at^{-n} \quad (4)$$

Fig. 2 Anodic polarization curves of pure iron in (a) $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ and (b) $0.15 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3 + 0.0375 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

に従って減衰した。Fig. 3 より明らかなように、初期の挙動は温度、電位さらに溶液成分により変化する。 Na_2SO_4 水溶液中 473 K, -0.5 V にみられるように、ひずみ停止後も電流密度はしばらく増加し、約 0.3 s 後より減衰しはじめる場合がある。一方、硼酸緩衝液中では、一般に電流密度の値は Na_2SO_4 水溶液中より小さく、また (4) 式に従い始める時間は数 ms からで、極めて初期より急速に減衰している。すでに述べたように、ひずみ電極試験は一定電位にて、試料が破断するまで 5~10 回行った。付加ひずみ回数 N_s による新生面上電流密度の減衰挙動の変化の例を Fig. 4 に示す。この図より明らかなように、ひずみ停止時の電流密度は引

Fig. 3 Typical change in anodic current density with time at several conditions.

Fig. 4 Changes in transient current density with the number of straining, N_s .

張り回数 N_s の増加に従って減少している。また、 $\log i - \log t$ プロットの傾きも、順次小さくなっている。すなわち付加ひずみ量の増加に伴い電流密度減衰は遅くなっている。このように、ひずみ電極挙動は付加ひずみ量により変化するので、以下の解析では総ひずみ量が約 0.16% である 2 回目の結果を主に用いた。

Na_2SO_4 水溶液中での 503 K における、ひずみ停止時 (すなわち $t=0$), 0.01, 0.1, 1 及び 10 s 後の新生面上

Fig. 5 Potential dependence of initial current density, i_0 , and transient anodic current density at 0.01, 0.1, 1 and 10 s after elongation stopped, as indicated by subscript, at 503 K in $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$.

電流密度の電位依存性を Fig. 5 に示す。ひずみ停止時の電流密度 i_0 は分極曲線の活性態域である $-0.6 \sim -0.4 \text{ V}$ の範囲で、電位の上昇に伴って増大している。更に貴な電位では、 i_0 は単調に増加するが、その電位依存性は小さい。0.01, 0.1 s 後の電流密度 $i_{0.01}$, $i_{0.1}$ も i_0 とほぼ同様の電位依存性を示す。一方、 i_1 , i_{10} の電位依存性は単調ではなく、活性域より電位上昇に伴い i_1 , i_{10} は増加するが、 $\pm 0 \text{ V}$ をこえろといったん減少した後、再び増加している。この電位依存性が変化する電位は、分極曲線の活性態より不働態への変化電位にほぼ一致している。533 K における結果もほぼ同様であった。

Na_2SO_4 水溶液中での、ひずみ付加より一定時間後の新生面上電流密度の温度依存性を Fig. 6 に示す。(a) は -0.5 V , (b) は $+0.4 \text{ V}$ の場合で、それぞれ活性態及び不働態電位における結果である。ひずみ付加直後の電流密度 i_0 , $i_{0.01}$, $i_{0.1}$ は (a), (b) いずれの電位においても 503 K に極大を示している。一方、 i_1 , i_{10} は温度上昇に伴い逆に減少している。

ところで、Fig. 5, Fig. 6 に示した曲線の間隔が広いほど電流密度の減衰は急速であることを意味している。従って、Fig. 6 (b) より不働態電位では 573, 553 K では初期より抑制能の大きい皮膜が形成されるが、503 K では初期には抑制能の大きい皮膜は生成せず、0.1 s を過ぎてから抑制能のある皮膜を生成することがわかる。一方、473 K では生成する皮膜の抑制能は小さいことが示されている。更に、Fig. 5 の -0.5 V 付近あるいは Fig. 6 (a) の 473, 503 K では、 i_0 , $i_{0.01}$, $i_{0.1}$ の順序が

Fig. 6 Temperature dependence of transient anodic current density at (a) -500 mV and (b) $+400 \text{ mV}$ in $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$.

逆転しており、このことはひずみ停止後も電流密度が増大しつづけることを示している。このような現象は、503 K 以下でかつ卑な電位にておこることが Fig. 5, 6 よりわかる。

3.3 硼酸緩衝液中でのひずみ電極挙動

既に報告したように、 Na_2SO_4 水溶液中で純 Ni は 393~473 K 付近に皮膜の不安定温度域を示すが、硼酸緩衝液中ではこのような不安定域を示さない^{8),9)}。すなわち、 SO_4^{2-} は Ni の不働態を阻害する有害イオンである。同様の挙動が純鉄にもみられることが考えられるので、純鉄の硼酸緩衝液中でのひずみ電極挙動を検討した。既に Fig. 3 中に、硼酸緩衝液中での新生面上電流密度の経時変化の例を示したが、電流密度の値は Na_2SO_4 水溶液中の数分の 1 である。Fig. 7 に $+0.4 \text{ V}$ での、ひずみ付加より一定時間後の新生面上電流密度の温度依存性を示す。硼酸緩衝中では、 Na_2SO_4 水溶液中で不働態を示さない 393, 423 K においても再不働態化

Fig. 7 Temperature dependence of transient current density at +400 mV in borate buffer solution.

Fig. 8 Current density vs amount of charge, $(Q - Q_{d,i})$ in a log-log scale at several temperatures at +400 mV in $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$.

している。また、いずれの温度にても初期より抑制能の大きな皮膜を生成することがわかる。電流密度の減衰挙動は数 ms より (4) 式に従うことが多い。ただし、Fig. 7 よりわかるように、473 K 以上と 453 K 以下とでは低温の方が n の値はやや小さい値を示す。なお、硼酸緩衝液中でのひずみ量依存性は Na_2SO_4 溶液中とくらべて小さく、特に (4) 式の n の値はほとんど変化しなかった。

4. 考 察

4.1 高電位における皮膜形成過程

$0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 中での皮膜成長については既に報告¹⁰⁾したので本報では概略にとどめる。

新生面を通過するアノード電流は表面に皮膜として蓄積する電気量 Q_{film} の増加に対応して減衰する。新生面上電流密度の減衰が (4) 式に従うとすると、

$$Q = \int j dt = \int a t^{-n} dt \quad (5)$$

$$Q - C = (a/(1-n))(i/a)^{1-n/n} \quad (6)$$

となり、これに再び (4) を代入して

$$i = k/(Q - Q_{d,i})^m \quad (7)$$

となる。ここで、 Q は通過電気量、 $Q_{d,i}$ は初期の溶解電気量、 $m = n/(1-n)$ また k は定数である。 $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 中における +0.4 V での i と $(Q - Q_{d,i})$ との関係を Fig. 8 に示す。503~573 K では (7) 式が成立し、 m の値はほぼ -1 である。従って (7) 式は

$$i = k/(Q - Q_{d,i}) \quad (8)$$

となり、これは放物線則として知られている関係である。しかし、速度定数 k は Fig. 8 より明らかなように高温ほど小さい。高温水中では、マグネタイトの沈澱によって皮膜が形成される¹¹⁾がこの皮膜の構造不均一¹²⁾なため、 Fe^{2+} の拡散経路は酸化物粒界や欠陥が主であると考えられる。上述のように放物線則の速度定数は負の温度依存性を示すが、これは高温ほど欠陥の少ない緻密な皮膜を形成することにより、拡散経路が減少する結果であると考えられる。

4.2 低電位での活性溶解過程

既に述べたように低電位においては、ひずみ停止後、一度、電流が増加した後に減衰が始まるのが特徴である。また、高温あるいは高電位では初期より皮膜が形成されるので、アノード電流の増大はみられないが、初期には (4) 式に従わない部分が存在しており、これは活性溶解の寄与によって生ずるものと考えられる。すなわち、ひずみ停止後の初期は活性溶解と皮膜成長とが並行に進行していると考えられる。常温での鉄の溶解機構を参照すると、ひずみ付加によって出現した新生面上において

の反応が進行するものと考えられる¹³⁾。ここで、高温であるので I の反応速度は速く、II あるいは III の過程が反応を律速していると仮定すると、新生面出現の初期では反応中間体 $(\text{FeOH})^+$ の生成とともに界面近傍の水の解離による H^+ の増加、すなわち pH の低下が起こる。生成した過剰な H^+ は沖合へ拡散し pH が回復するとともに $(\text{FeOH})^+$ が増加する。このために Fig. 3 に示したような、ひずみ停止後のアノード電流の増大が起こるものと考えられる。溶解した $(\text{FeOH})^+$ あるいは Fe^{2+} 濃度が溶解度積をこえると新生面上に沈澱皮膜が形成され、アノード溶解は抑制され、時間とともにアノード電流の減衰が生ずる。

4.3 活性溶解のひずみ依存性

Fig. 4 に示したように、付加ひずみ量の増加に伴い、ひずみ停止時の電流密度 i_0 は減少する。また、ひずみ

停止時にアノード電流の増加がみられる場合、それが最大となるまでの時間はひずみ量の増加に伴って短くなっている。

すべりステップが N ある場合、引張りひずみ Δl が与えられたときの有効露出面積 ΔS_e は表面皮膜厚さを δ とすると

$$\Delta S_e \propto \Delta l - N \cdot \delta \quad (10)$$

で表わされる⁵⁾。ここで、付加ひずみ量の増大は転位密度を増し¹⁴⁾、すべりステップ数 N を増大させると考えられる。すべりステップ数 N が増大、すなわちすべりステップが微細化すると、(10) 式より ΔS_e は小さくなる。このため、ひずみ量の増加に伴って ΔS_e は小さくなり、ひずみ停止時の電流密度 i_0 は減少すると考えられる。

ところで、4.1 で述べたように高温高压 Na_2SO_4 水溶液中では、鉄の皮膜は欠陥の多い不均一な構造である。従って皮膜は不均一に成長すると考えられる。不均一成長の場合、皮膜は露出面のエッジ部分にランダムに分布する核より成長する。そこで、ひとつのすべり面のエッジに生成する核の数を d_i とすると、ひずみ付加によって生成する核の総数 n^* は、

$$n^* = d_i \cdot N \quad (11)$$

となる。従って、新生面単位面積あたりの核の数は $n^*/\Delta S_e$ となる。この値が大きいかほど新生面は早く皮膜で覆われ、被覆率が1近くに達すると、アノード過程は皮膜形成によって支配されるようになる。従って、付加ひずみ量の増大に従って、すべりステップが微細化されるとひずみ停止後のアノード電流増大の最大値に達するまでの時間は短くなると推定される。

4.4 再不働態化過程のひずみ依存性

ひずみ付加により新生面の出現、再不働態化が繰り返されると、試料表面にはひずみ付加以前に生成した皮膜と新生面上に急速に生じた皮膜とが混在する。更に総ひずみ量の増大によりすべりステップは微細化する。従って、表面の状態はひずみ付加の繰り返しによって不均一度を増し、微細な欠陥の多い皮膜構造をとる。再不働態化過程のアノード電流 i は皮膜形成電流 i_f と溶解電流 i_{dis} の和

$$i = i_f + i_{dis} \quad (12)$$

であるが、欠陥部分で局所的な pH 低下により再不働態化がおくれ、 i に占める i_{dis} の割合が増し再不働態化速度は減少し、Fig. 4 に示すように i の時間的減少は小さくなる。更に、局所的活性溶解の進行により試料の切断に至る。

4.5 硼酸緩衝液中での挙動

硼酸緩衝液中では Na_2SO_4 水溶液中とくらべると、ひずみ付加時の電流は小さく、より安定な皮膜が形成さ

れることがわかる。更に、ひずみ依存性も小さい。これは、薄い不均一性の少ない皮膜を形成するためであると考えられる。更に不均一な皮膜が生成しても、硼酸溶液の緩衝作用は欠陥部での pH 低下を緩和し、再不働態化を促進するものと考えられる。

5. 結 言

(1) 急速ひずみ電極法により、573 K までの高温水溶液中における純鉄の再不働態化初期過程を検討した。

(2) $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 中では、純鉄には 463 K 以下に不働態を示さない温度域が存在する。

(3) $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 中では 503~573 K では不働態電位域での皮膜成長は放物線則、 $i = k/(Q - Q_{d,i})$ に従う。しかし、速度定数 k は負の温度依存性を示した。これは高温ほど欠陥の少ない緻密な皮膜をつくるために、反応種の拡散経路が減少するためにもたらされる。

(4) 再不働態化の初期では活性溶解と再不働態化が同時に進行する。

(5) ひずみ量の増加に伴うすべりステップの微細化により、実効露出面積 ΔS_e の減少のために初期電流密度 i_0 は減少する。また、表面皮膜中の欠陥の増大は再不働態化速度の低下をもたらす。

(6) 硼酸緩衝液中では、393~553 K の温度域で安定な皮膜を形成する。(Received August 27, 1984)

文 献

- 1) M. C. Bloom and M. Krulfeld: *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 264 (1957).
- 2) E. C. Potter and G. M. W. Mann: *Proc. 1st Cong. on Metallic Corros.*, London, p. 417 (1961).
- 3) Z. Szklarska-Smialowska and G. Cragolino: *Corrosion*, **36**, 653 (1980).
- 4) M. E. Indigh and A. R. McIlree: *Corrosion*, **35**, 288 (1979).
- 5) T. Shibata and R. W. Staehle: *Proc. 5th Int. Cong. on Metallic Corros.*, U.S.A. P. 487 (1975).
- 6) R. S. Greely, W. T. Smith, Jr., R. W. Stoughton and M. H. Lietzke: *J. Phys. Chem.*, **64**, 652 (1960).
- 7) R. S. Greely, W. T. Smith, Jr., M. H. Lietzke and R. W. Stoughton: *J. Phys. Chem.*, **64**, 1445 (1960).
- 8) 柴田俊夫, 藤本慎司: 日本金属学会第 94 回講演概要, p. 334 (1984).
- 9) T. Shibata and S. Fujimoto: *Corrosion*, in printing.
- 10) T. Shibata and S. Fujimoto: *Trans. JIM*, **25**, 553 (1984).
- 11) G. J. Bignold, R. Gransey and G. M. W.

Mann: *Corros. Sci.*, **12**, 325 (1972).

12) L. Tomlinson: *Corrosion* **37**, 591 (1981).

13) 佐藤教男, 岡本 剛: 日本金属学会報: **9**, 590

(1966).

14) 例えば, 幸田成康: 金属物理学序論, p.272, コロナ社 (1973).