高温純水中におけるSUS 304 鋼の 交流インピーダンス解析*

馬 渕 勝 美**, 酒 井 政 則**, 大 中 紀 之**

**株式会社日立製作所日立研究所

A Study on Corrosion Behavior of Type 304 Stainless Steel with Electrochemical Impedance Spectroscopy in High Temperature Pure Water*

Katsumi Mabuchi**, Masanori Sakai** and Noriyuki Ohnaka**

**Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd.

Electrochemical behavior of Type 304 stainless steel and carbon steel in high temperature pure water has been studied by using an electrochemical impedance spectroscopy. Under high dissolved oxygen concentration, impedance diagram for Type 304 stainless steel and carbon steel are founded to be composed of two capacitive semicircles. Impedance response at high frequency is that of H_2O/O_2 redox reaction and at low frequency is that of corrosion reaction correlated to oxide film growth. Impedance frequency dispersion of Type 304 stainless steel and carbon steel are divided mainly into those of redox reactions, diffusion of an oxygen bearing ions through oxide films, and dissolution of iron using an equivalent circuit obtained by oxygen diffusion model for film growth. Variation in corrosion rates obtained by weight loss measurement are compared with variation in reciprocal of the Warburg impedance coefficient obtained by numerical analysis.

Under low dissolved oxygen concentration, only impedance of H_2O/H_2 redox reaction was observed, because that redox reaction is independent of corrosion reaction and has high reversibility. The pure charge transfer resistance of the corrosion process of Type 304 stainless steel and carbon steel can not be obtained in high temperature water.

Key words: electrochemical impedance spectroscopy, Type 304 stainless steel, high temperature water, dissolved oxygen concentration, redox reaction, oxygen diffusion, Warburg impedance, carbon steel

1. 緒 言

高温水中における構造材料の不動態化挙動を明らかにすることは、原子力プラントの放射能低減技術や地熱発電、化学プラントの健全性向上技術の確立に重要である。高温水中における構造材料の腐食挙動の in-situ 測定には、分極抵抗法^{1), 2)}、クーロスタット法³⁾や定電流ステップ法⁴⁾などによる電気化学的手法が用いられており、不動態化挙動が明らかにされつつある。高温水中では溶解反応や皮膜生成反応のみならず、酸化皮膜を介した可逆性の高い水素/水または酸素/水の酸化還元反応等が

同時に存在することが知られている⁵⁾。不動態化挙動を明らかにするためには、これらの素過程の反応速度論的な考察が必要となる。金属の電極インピーダンスを測定すると、周波数の変化に伴いそれらの反応の性質と時定数の違いに対応した種々の軌跡が現れる。インピーダンス軌跡の解析により各素過程の応答を分離することができるため、各素過程の抵抗の大きさを定量的に把握できる。

しかしインピーダンス測定を 200℃を超えるような高温水溶液中における腐食挙動の解析に適用した例はまだ少なく、Parkらによる有限伝達ラインモデル (finite transmission line model) を用いた炭素鋼の腐食の数値解析⁶⁾や杉本らによる Fe-Cr 合金の不動態化過程のインピーダンス軌跡の解析⁷⁾を報告している例がみられる

*腐食防食'87 (東京, 1987) で発表

**〒319-12茨城県日立市大みか町 7-1-1 (1-1, Omikacho 7-chome, Hitachi-shi, Ibaraki-ken, 319-12 Japan)

程度である。

本研究においては材料としてSUS 304 鋼および炭素鋼、溶液として純水を使用し、まず電導度の低い純水中におけるインピーダンス計測法に関して検討した。さらに環境因子として溶存酸素濃度をパラメータとし、高温水中における鉄鋼材料の腐食反応を交流インピーダンス法により各素過程に分離し、各応答と腐食速度との関連性について検討した。また高温水自身の酸化還元性の指標として白金のインピーダンス測定も試みた。

2. 実験方法

2.1 試料

試料電極として、 $10 \times 40 \times 2$ mmのSUS 304 鋼、炭素鋼および $30 \times 50 \times 0.1$ mmの白金板を使用した。SUS 304 鋼の化学組成は、C : 0.06, Ni : 8.89, Cr : 18.75, Si : 0.54, Mn : 1.59, P : 0.03, S : 0.005 (wt%) であり、炭素鋼の化学組成は、C : 0.07, Ni : 0.02, Cr : 0.06, Mn : 0.4, P : 0.07, S : 0.02 (wt%) である。これらの冷間圧延材をエメリー紙で 600 番まで研磨した後アセトンで脱脂した。白金は、受入れ材をアセトンで脱脂した。電極は、それぞれ 2 枚の同一の試料を一組として電極間の距離を 2 mm とし、PTFE スパサを間にはさみボルトナットで固定した。

2.2 交流インピーダンス測定

Fig. 1 は、交流インピーダンス測定システムを示す。このシステムは、周波数応答解析器 (NF 社製 5050 A) および差動入力型エレクトロメータを備えた対極接地型ポテンシostat (東方技研社製 2020) から成る。測定は、試料の一方をインピーダンス測定用電極、他方を参照電極およびオートクレーブを対極とした三電極対極接地方式で行った*。本実験では、腐食電位に重畳する正弦波電圧を 10 mV_{p-p} とし、測定周波数を 100 kHz ~ 1 mHz とした。測定された値を基に常に最適な電流レンジを設定し、電流スペクトルが周波数によって大きく変化しないようにした。これにより高周波数で現れる測定系の擬似容量による応答を取り除くことができた。測定されたインピーダンス応答はすべて複素平面上にプロットした。実験に使用したオートクレーブは内容積 5 l の循環式であり、接液部からの溶出イオンによる試験液質の変化を最小限に押さえるため高温接液部はチタン製とした。試験水の溶存酸素濃度 (DO) は、完全

* 本研究で使用したオートクレーブは接地レベルであるため、通常の試料極接地型ポテンシostatでは試料分極の特性に影響が現れる。そのため、本研究では差動アンプを組み込んだ対極接地型のポテンシostatを使用し、試料の電位を参照極に対して差動アンプで直接測定するとともに、対極をオートクレーブとした。

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus used for the impedance measurement.

脱気から酸素飽和までとし、室素および酸素ガスを交互にバブリングさせて自動制御した。電導度は $0.1 \mu\text{S}/\text{cm}^2$ 以下、温度は 250°C とした。試料をオートクレーブに設置後、昇温し 250°C の定常温度に達した時点を起点 (浸漬時間 0 h) とした。

2.3 重量法による腐食速度測定

腐食実験前の試料の重量 (W_0) および試験後酸化皮膜を溶解除去した試料の重量 (W_1) を測定し、全腐食鉄量 $W_i (=W_0 - W_1)$ を求めた。試料を硫酸 5 % - ヘキサメチレンテトラミン 0.5 % の 70°C 水溶液中に浸漬し、カソード (電流密度 $0.25 \text{ A}/\text{cm}^2$) に保持しながら皮膜を除去した (超音波洗浄を併用)。 W_i - 時間曲線の微分曲線から、各時間での全腐食速度を求めた。

3. 実験結果

3.1 白金のインピーダンス応答

高温水が関与する酸化還元反応の挙動を解析するために、種々の DO の高温水中における白金のインピーダンスを測定した。

Fig. 2 は 250°C 、DO が 5 ppb 以下、200 ppb および 2.0 ppm の高温水中における白金のインピーダンスの時間変化を示している。いずれの条件においても高周波数側に容量性の閉じていない半円がみられる。DO が 5 ppb 以下においては、この半円は浸漬時間とともにわずかに大きくなる。DO が 20 ppb においても DO が 5 ppb 以下の場合と同様にわずかに時間とともに大きくなった。DO が 200 ppb においては、半円の大きさは初期の 10 h までにわずかに大きくなるが、その後はほとんど変化しない。DO が 2.0 ppm 以上では、この半円は浸漬時間とともに急激に大きくなるが、30 h 以降で変化しなくなる。いずれの条件においてもインピーダンス応答は 1 kHz 以上の高周波数側に現れ、その軌跡は単純な

Fig. 2 Complex plane plots of the measured impedance spectra as a function of time for platinum exposed to the high temperature water with various DO at 250°C.

CR並列回路で表される。

完全脱気高温水溶液中においては、白金の電位のpH依存性は H^+/H_2 の平衡電位のそれと良く一致するため、白金上では H^+/H_2 の酸化還元反応が起きていると考えられている^{4),5)}。またDOが7 ppm以上でpHが高い領域においては、白金の電位は O_2/H_2O の平衡電位と一致する⁵⁾。これらより脱気条件下で測定したインピーダンス応答は白金上の H^+/H_2 の酸化還元反応によるものといえる。他のDOにおいて測定されたインピーダンス応答においても一つの応答のみが現れる。従っていずれのDOにおいても白金上で測定されたインピーダンスは H^+/H_2O もしくは O_2/H_2O の酸化還元反応によるものと考えられる。

3.2 SUS 304 鋼のインピーダンス応答

Fig. 3は、250°C、種々のDOで測定したSUS 304 鋼のインピーダンス応答の時間変化を示している。DOが

5 ppb以下においては、高周波数側に半円の一部および低周波数側に容量性の応答がごくわずかに見られる。浸漬時間とともに高周波数側の半円はわずかに大きくなる。低周波数側の容量性の応答は浸漬時間によって顕著な変化は示さないが、時間とともにその応答は大きくなる傾向がある。DOが20 ppbにおいても同様であった。

DOが200 ppbにおいては、インピーダンスの軌跡は、浸漬後1 hでは高周波数側に閉じていない半円および低周波数側に歪んだ半円から成る。高周波数側の半円が実軸上へ収束している点 R' は、時間に対してほとんど変化しない。低周波数側の半円は時間とともに大きくなり、浸漬後150hにおいては歪んだ半円というよりはむしろ直線に近く、その形は拡散を示すWarburgインピーダンスに類似している。DOが50 ppbにおいても同様の挙動を示したが、低周波数側の傾きは200 ppbのものと比較して小さかった。また浸漬開始後の数時間は、低

Fig. 3 Complex plane plots of the measured impedance spectra as a function of time for Type 304 stainless steel exposed to a high temperature water with various DO at 250°C.

Fig. 4 Complex plane plots of measured impedance spectra as a function of time for carbon steel exposed to a high temperature water with various DO at 250°C.

周波数側に応答が見られなかった。

DO が 2.0 ppm におけるインピーダンス軌跡は 200 ppb の場合と同様であるが、その時間変化は異なった挙動を示す。高周波数側の半円は時間とともに急激に大きくなるが、30 h 以降ではその割合は小さくなり、60 h 以降ではほとんど変化しなくなる。それに対して低周波数側の歪んだ半円は時間とともに急激に大きくなるが、15 h 以降では逆に小さくなり、60 h で極小を示した後再び大きくなる。酸素飽和条件においても 2.0 ppm と同様の挙動を示した。

3.3 炭素鋼のインピーダンス応答

Fig. 4 は、250°C、種々の DO で測定した炭素鋼のインピーダンス応答の時間変化を示している。DO が 5 ppb 以下では、浸漬直後では一つの閉じていない半円が現れるが、時間とともにその半円はわずかに大きくなる。DO が 20 ppb においても同様の挙動を示した。DO が 50 ppb においても半円のみが現れた。

DO が 200 ppb においては浸漬初期には高周波数側に一つの半円のみが現れるが、20 h 後ではこの半円のほかに低周波数側に歪んだ半円が現れる。この歪んだ半円は時間とともに大きくなるが、同条件の SUS 304 鋼の場合と比較すると小さい。DO が 2.0 ppm においては、SUS 304 鋼の場合と同様に浸漬直後から高周波数側に閉じていない半円および低周波数側に歪んだ半円が見られる。高周波数側の半円は、時間とともに増大した後一定となる。低周波数側の半円も時間とともに増大する。酸素飽和条件においても同様の傾向を示した。

4. 考 察

4.1 高温水腐食モデルおよび電気化学的等価回路モデル

SUS 304 鋼および炭素鋼の交流インピーダンス軌跡には、溶存酸素がある程度以上共存する場合には少なくとも 2 つの容量性の応答が現れる。

高周波数側の応答は H^+/H_2 もしくは O_2/H_2O の酸化還元反応によるものと考えられる。これは、種々の条件下において測定された高周波数側の応答が、白金の応答の時定数の時間変化および DO 依存性と同様の挙動を示すことによる。

低周波数側の応答は、酸化皮膜および腐食反応に関した応答と推定した。SUS 304 鋼では DO が 50 ppb、炭素鋼では DO が 200 ppb においては初期には低周波数側に応答は現れないが、20 h 後に応答が出始め、時間が経つにつれてその応答は大きくなる。また SUS 304 鋼では DO が 20 ppb 以下、炭素鋼では DO が 50 ppb 以下においては低周波数側に応答は現れない。このように低周波数側の応答は DO や浸漬時間および材料の違いによって大きく変化するが、これは時間とともに酸化皮膜が生長することおよび DO の違いによる酸化皮膜の性質が異なるためと考えられる。従ってこれらの応答をシミュレートする等価回路モデルを得るためにはまず金属/酸化皮膜/水溶液界面の状態モデルを考える必要がある。

高温水中で生成する酸化皮膜は、粗大な結晶の外層および緻密な結晶の内層から成ることが知られている⁸⁾。その成長メカニズムに関しては、Eftertz⁹⁾および Tomlinson¹⁰⁾によって種々考えられている。Fig. 5 は、これらを基に検討した金属/酸化皮膜/水溶液界面の状態を示す。以下は SUS 304 鋼に関する考察であるが、炭素鋼についても同様のことが言える。

内層酸化物/水溶液界面では

の反応が生じる。 O^{2-} は皮膜内のマイクロポアもしくは

Fig. 5 Corrosion model of Type 304 stainless steel and carbon steel in high temperature water.

粒界を通して金属側へ拡散する。内層酸化物/金属界面では拡散してきた O^{2-} とアノード反応によって生成した鉄イオンが反応しマグネタイトを生成する。

溶出した Fe^{2+} の一部は皮膜中を通り、水溶液中で水和反応によってマグネタイトを形成し沈殿して外層を形成する (Fig. 5 では、この反応は省略してある)。

カソード反応は酸素の還元反応およびプロトンの還元反応であり、酸化皮膜/水溶液界面で進行する。SUS 304 鋼の腐食電位の測定結果より、カソード反応は 200 ppb 以上で酸素還元型、20 ppb 以下で水素発生型、中間の DO 域では両者の反応が競合した型であることが報告されている^{4), 11)}。

また酸化皮膜上では、溶存酸素が多量に共存する場合は水/酸素の、共存しない場合はプロトン/水素 (以下では水/水素として記す) の、また溶存酸素が微量な場合はその両者の酸化還元反応が競合している。それぞれの酸化還元反応が生じる濃度域は、カソード反応の変化に対応する。下記に示す [1] ~ [4] を基に検討した電氣的等価回路を Fig. 6 に示した。(a) は DO が 200 ppb 以上の場合を、(b) は DO が 20 ppb 以下の場合を、(c) はその中間の DO 領域の場合を示す (最も一般的な場合に相当する)。

[1] 外層形成反応は水溶液中で生じるためインピーダンス応答に寄与しない。

[2] アノード反応は O^{2-} の拡散速度の影響を受けるため、アノード反応抵抗 (Z_a) には O^{2-} の拡散のインピーダンス (Z_w) が含まれる。ここでは拡散のインピーダンスを、半無限拡散を考えた Warburg の式に基づく

Fig. 6 Equivalent circuit model based on the corrosion model for film growth.

Z_{1red} and Z_{2red} : Resistances of redox reaction, H_2O/O_2 and H_2O/H_2 , respectively.

Z_a : Resistance of iron dissolution.

Z_f : Resistances of oxide film.

Z_w : Warburg impedance
 $Z_w = Z_o(1 - j)/(2\pi f)^{1/2}$

Z_o : Warburg impedance coefficient.

C_1 and C_2 : Capacitances of the oxide film/solution interface including double layer.

C_3 : Capacitance of the electrode/solution interface.

インピーダンス (Z_w) と抵抗 (Z_f) を並列にした回路で表すことにした。 Z_w は以下の式で表される。

$$Z_w = Z_o(1 - j)\omega^{-0.5} \quad (6)$$

ここで Z_o は Warburg インピーダンス係数である。この回路は有限拡散を簡略化したものであり、 Z_f は有限拡散の式に含まれる皮膜の厚さに対応した抵抗になると考えられる。従って、 Z_a と Z_w は直列に、 Z_w と Z_f は並列になる。

[3] 腐食反応抵抗と酸化還元反応抵抗との相関性は、酸化還元反応の様式に従って、次の三通りが考えられる。

(1) 酸化還元反応が水/酸素の場合 (200 ppb < DO)

Fig. 5 で示したように、腐食反応は O^{2-} 、 OH^- 、などの酸素を含む化学種が関与する。これらが酸素/水の酸化還元反応の中間体となる場合、腐食反応は酸化皮膜を

Fig. 7 Equivalent circuit model in the existing two independent reactions, corrosion and redox reactions, and its frequency response.

Z_{corr} and C_{corr} : Resistance and capacitance of corrosion reaction

Z_{red} and C_{red} : Resistance and capacitance of redox reaction

介して生じる酸素が関与した酸化還元反応の影響を受ける。このような場合は、腐食反応抵抗 (Z_s , Z_w および Z_i) は酸素が関与した酸化還元反応抵抗 (Z_{red}) と直列になる。仮に酸化還元反応が腐食反応と全く独立に進行するとした場合、Fig. 7 (a) に示すように酸化還元反応のインピーダンス (Z_{red}) と腐食反応のインピーダンス (Z_{corr}) とは並列になる。周波数応答はインピーダンスが小さい方が現れるため、Fig. 7 (b), (c) いずれの場合においても実際には実線で示すように Z_{red} の応答のみ ($Z_{corr} < Z_{red}$ の場合は Z_{corr} のみの応答) が測定される。しかし本研究においては二つの応答が観察されており、腐食反応に関するインピーダンスと水/酸素が関与した酸化還元反応に関するインピーダンスは Fig. 6 (a) で示されるように直列に接続された回路で表さないと実験結果と矛盾する。

(2) 酸化還元反応が水/水素の場合 ($DO < 20$ ppb)

DO が 20 ppb 以下では溶存酸素がほとんど共存しないので酸化還元反応は水/水素であり、腐食反応は酸化還元反応の影響を受けない。この場合等価回路は、腐食反応のインピーダンスと水素が関与した酸化還元反応のインピーダンス (Z_{red}) が並列に接続された Fig. 6 (b) で表される。

(3) 両者の反応が共存する場合 ($20 \text{ ppb} < DO < 200 \text{ ppb}$)

中間の DO 領域では、腐食反応抵抗は Z_{red} と直列に、 Z_{red} と並列に接続され等価回路で表される。

[4] Fig. 5 で示したモデルによれば、少なくとも水溶液/酸化皮膜界面、酸化皮膜自身および酸化皮膜/金属界面にかかる三つの容量成分があると考えられる。水溶液/酸化皮膜界面で酸化還元反応が生じるため、水溶液/酸化皮膜界面での容量 (C_1) は Z_{red} と並列になる。 Z_{red} および C_2 についても同様である。Fig. 6 (c) の等価回路において、 C_1 と C_2 は物理的には区別できないが便宜上等価回路上では分けて考えている。酸化皮膜自身

及び酸化皮膜/金属界面の容量に並列回路に接続される抵抗は Z_s , Z_i および Z_w であるが、これらは連続した反応でありどの抵抗とどの容量とが並列になるかを明確に区別することが出来ないため、酸化皮膜自身および酸化皮膜/金属界面の容量成分を一つ (C_3) として表した。

各条件について等価回路の妥当性を検討した後、等価回路の各パラメータの DO 依存性および時間依存性を調べ、腐食速度との対応関係について検討した。前述したように、 DO の低下に伴いカソード反応が酸素還元から水素発生へ変化する。従ってカソード反応が酸素還元型、水素発生型およびそれらの混合型の場合に分けて検討した。

4.2 酸素還元型高温水腐食反応機構 ($200 < DO$)

Fig. 8 は、 DO 200 ppb, 250°C の水に 20 h 浸漬した SUS 304 鋼のインピーダンスの Cole-Cole プロット (実線) および Fig. 6 (a) の等価回路を用いて計算した結果 (点線) を示す。両者はよく一致しており、Fig. 6 (a) の等価回路で本条件におけるインピーダンス挙動を説明することができる。他の条件下での SUS 304 鋼のインピーダンス応答および炭素鋼に関しても精度良くシミュレートすることができる。計算の結果、 Z_s は Z_i と比較して非常に小さく、低周波数側の応答の大部分が酸化皮膜に関する応答であることがわかった。

一般的には、測定されたインピーダンスはすべて腐食反応に関与すると考え、 $f=0$ に外挿したインピーダンス ($Z(\omega \rightarrow 0)$) と $f=\infty$ に外挿したインピーダンス ($Z(\omega \rightarrow \infty)$) の差の逆数が腐食速度に対応するとしている。例えば、Park ら⁶⁾ の高温電解質中で測定した炭素鋼のインピーダンスによれば有限伝達ラインモデルに基づいた解析結果より、測定された ($Z(\omega \rightarrow 0) - Z(\omega \rightarrow \infty)$) の逆数は腐食速度に対応するとしている。そこでまず本研究で測定された ($Z(\omega \rightarrow 0) - Z(\omega \rightarrow \infty)$) の逆数と重量法で求めた腐食速度との相関性について検

Fig. 8 Cole-Cole plot calculated by equivalent circuit of Fig. 6 .

Fig.9 Dependence of reciprocal of specific parameters on corrosion rate obtained from corrosion weight.

討した。等価回路より $(Z(\omega \rightarrow 0) - Z(\omega \rightarrow \infty))$ は $Z_a + Z_f + Z_{1red}$ になる。Fig. 9 は、SUS 304 鋼に関する $(Z_a + Z_f + Z_{1red})$ の逆数の時間変化と重量法で求めた腐食速度との関係を示している。 Z_σ の逆数についても同様に示した。 $Z_a + Z_f + Z_{1red}$ の逆数に関しては、腐食速度が $1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ 以下で直線からはずれる。すなわち $(Z(\omega \rightarrow 0) - Z(\omega \rightarrow \infty))$ から腐食速度を求める場合、 $1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ 以下で誤差を生じることになる。また Z_a は時間に対してほとんど変化せず腐食速度との相関性は得られなかった。それに対して、 $1/Z_\sigma$ はすべての腐食速度の領域において腐食速度と良い相関性を持ち、 $1/Z_\sigma$ より腐食速度を求めることができる。従って $1/Z_\sigma$ の積分値と腐食速度の時間積分値である腐食量は、良い相関性があると期待される。250°C の種々の DO の高温水中で SUS 304 鋼に関して測定された腐食量 (150 h) と $1/Z_\sigma$ の積分値 (0 から 150 h まで) との関係は、Fig. 10 に示すように DO が 200 ppb 以上で良い相関性が成り立つ。従って、この DO 域においては、 $1/Z_\sigma$ から腐食速度を見積ることができる。

Fig. 10 Relationship between integration of reciprocal of Warburg impedance coefficient and corrosion weight.

Z_σ で腐食速度を見積れることは、 Z_σ が関与した過程が律速段階であることを意味する。本研究において Z_σ は次式で表される¹²⁾。

Fig. 11 Relationship between reciprocal of impedance difference, $Z(\omega \rightarrow 0) - Z(\omega \rightarrow \infty)$, and corrosion weight.

$$Z_o = 1/(\sqrt{2}(1-\alpha)n^2FfC\sqrt{D}) \quad (7)$$

$$(f = F/(RT))$$

ここで、 D は拡散係数、 n は反応電子数、 F はファラデー定数、 α は移動係数を表す。 n, F, f はすべて定数であり、 α や D も時間によって大きく変化しないとすると Z_o の変化は C の変化によるものになる。 C は拡散種の濃度であるが、 O^{2-} の皮膜内における移動形式（酸化皮膜の成長メカニズム）が Macdonald らの point defect model¹³⁾ と同様であるとすれば、 C を皮膜中の酸素バカンシとして取り扱えると考えられる。この仮定の基では、時間とともに $1/Z_o$ が減少すること、すなわち腐食速度が減少するのは、皮膜中の酸素バカンシが減少することに対応する。従来より、皮膜が緻密であれば腐食は抑制されると言われているが、このことはインピーダンスの結果より定量的に説明することが出来る。

4.3 水素発生型高温水腐食反応機構 ($DO < 20$ ppb)

脱気条件下で測定されたインピーダンス ($Z(\omega \rightarrow 0) - Z(\omega \rightarrow \infty)$) と重量法で測定した腐食速度との間には、Fig. 11 に示すように明確な相関性を見ることはできない。この DO 領域は、腐食電位が急激に減少する DO 域より低濃度側に対応している。従って、低 DO 領域において腐食速度と相関性が見られないのは、この DO 領域を境に酸化還元反応が変化したためと考えられる。この理由を Fig. 6 (b) に示した等価回路を用いて考える。水/水素の酸化還元反応が存在する場合、電流は、Fig. 6 (b) に示すように A-B および C-D 間の二つのパスを流れる。

Macdonald の高温水中における電位のシミュレーション⁹⁾ によれば、水/水素の酸化還元反応の標準交換電流密度は、 4×10^7 A/cm² であり水/酸素のそれより 10 桁ほど大きい。この場合、系内に流れる電流のほとんどは、

Fig. 6 (b) の A-B 間を通過するため、インピーダンス軌跡はそのほとんどが水/水素の酸化還元反応によるものとなる。この現象が顕著に現れたのが脱気条件である。この状態を分極曲線で表すと Fig. 12 のようになる。すなわち、分極することによって流れるトータルの電流中に占める水/水素の酸化還元反応による電流の割合が大きくなり、腐食による電流がほとんど隠れる。従って、高温水中で水/水素の酸化還元反応が共存する条件においては、鉄鋼材料の腐食反応抵抗を電気化学的な手法を用いて測定することはできない。Indig¹¹⁾ は、高温水中において分極抵抗法によって測定した腐食速度と重量法で測定した腐食速度とは一致しないことを報告している。また Cowan¹⁴⁾ は、水素共存下の高温水中において同様の報告をしている。これらのことは本実験の結果と一致している。

4.4 混合型高温水腐食機構 ($20 < DO < 50$ ppb)

Fig. 12 Relationship of partial currents of redox and corrosion reactions in high temperature water.

この条件においても 4.3 の場合と同様に精度良くシミュレートすることが出来る。しかし Z_{1red} と Z_{2red} , C_1 と C_2 とを区別することは出来ない。

SUS 304 鋼に関して DO が 50 ppb (炭素鋼に関しては DO 200 ppb) における重量法で測定した腐食量と $1/Z_0$ の積分値との関係は、高 DO 領域で見られた良い直線関係からは大きくはずれた。また浸漬後数時間は、低周波数側に酸化皮膜に関与する応答が現れなかった。この DO 領域において生成する酸化皮膜は多くのポアないしクラックを有するために、時間とともに低周波数側にも応答が現れても、酸素を含むイオンの物質移動が容易であり拡散が律速とはならない。また全インピーダンスに関しても、電流の一部は腐食に関与しない Fig. 6 (c) の A-B 間を流れるために、腐食速度と相関性を持たない。従って、SUS 304 鋼はこの領域においては不動態化しにくいと考えられる。

5. 結 言

高温水中における金属材料の腐食挙動を交流インピーダンス法を用いて解析し、電気化学的等価回路より求めた各パラメータの値と重量法で求めた腐食速度を対比することにより以下の結論を得た。

(1) SUS 304 鋼および炭素鋼のインピーダンスの周波数応答は、酸素が共存している場合は 2 つの容量性の応答からなり、高周波数側の応答は酸化還元反応に、低周波数側の応答は腐食反応に対応する。この応答は、水/酸素および水/水素の酸化還元抵抗、鉄の溶解抵抗、酸素が関与した化学種の拡散抵抗、および複数の電極容量を考慮した一般化した等価回路モデルによりシミュレートすることができる。酸素が共存していない場合は 1 つの容量性の応答からなり、酸化還元のインピーダンスのみが現われる。

(2) 溶存酸素濃度が 200 ppb 以上の場合、周波数が無限大および 0 におけるインピーダンスの差または酸素を含んだ化学種の皮膜中の拡散のインピーダンスと重量変化より求めた腐食速度の間には相関性がある。特に後者に関しては良い直線関係があり、拡散のインピーダンスを測定することで腐食反応速度を精度良く求められる。これは酸化皮膜が緻密で拡散が律速となっているためで

ある。拡散のインピーダンスの変化は、皮膜中の酸素バーカンス濃度の変化に対応すると考えられる。

(3) 溶存酸素濃度が 20 ppb 以下の場合、周波数が無限大および 0 におけるインピーダンスの差は高温水中における重量変化より求めた腐食速度の間には相関性がない。これは、共存する水/水素の酸化還元反応が腐食反応と独立した可逆性の高い反応であるためである。従って、電気化学的手法を用いて腐食に関与する電荷移動抵抗を求めることはできない。

(4) 溶存酸素濃度が 20-200 ppb の場合、生成する酸化皮膜がポーラスであるため拡散律速とはならず、拡散のインピーダンスから腐食速度の情報を得ることはできない。また水/水素の酸化還元反応が共存するために (3) の場合と同様に電気化学的手法を用いて腐食に関与する電荷移動抵抗を求めることはできない。この領域においては酸化皮膜は不動態化しにくいと考えられる。

(Received April 13, 1993)

文 献

- 1) M. E. Indig and D. Groot : *Corrosion*, **25**, 455 (1969).
- 2) B. E. Wilde : *Corrosion*, **23**, 379 (1967).
- 3) 長谷部裕之, 鈴木雅行, 佐藤倫子, 菅野憲一, 佐藤裕一, 石倉 武, 宮崎松生 : 防食技術, **30**, 565 (1981).
- 4) 大中紀之, 湊 昭 : 防食技術, **34**, 79 (1985).
- 5) D. D. Macdonald, A. C. Scott and P. Wentreck : *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 250 (1981).
- 6) J. R. Park and D. D. Macdonald : *Corrosion Science*, **23**, 295 (1983).
- 7) 杉本克久, 細谷敬三 : 防食技術, **34**, 63 (1985).
- 8) E. C. Potter and G. M. W. Mann : *Proc. of 1st Intern. Congr. Metallic., Corrosion*, p.417 (1961).
- 9) P. H. Eftertz : *Proc. of 5th Int. Conf. on Metallic Corrosion* : p.920 (1972).
- 10) L. Tomlinson : *Corrosion*, **37**, 591 (1981).
- 11) M. E. Indig and A. R. McIlree : *Corrosion*, **35**, 288 (1979).
- 12) 水流 徹 : 第 71 回腐食防食シンポジウム資料, p. 1 (1987).
- 13) C. Y. Chao, L. F. Lin and D. D. Macdonald : *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1187 (1981).
- 14) R. L. Cowan : *Corrosion*, **29**, 123 (1973).