高温高酸素圧 NaCl 水溶液中の Fe-Zn ガルバニ腐食

中川 時子

秋田大学工学資源学部材料工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 68, No. 1 (2004), pp. 14-20
© 2004 The Japan Institute of Metals

Galvanic Corrosion of an Fe-Zn Couple in a NaCl Solution under High Oxygen Pressures and High Temperatures

Tokiko Nakagawa

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, Akita 010-8502

In some cases, it is known that zinc doesn't work as a sacrificed anode for preventing iron from corrosion. Electrochemical characteristics of an iron-zinc couple were studied in a 3 mass% NaCl solution under high oxygen pressures (0-2 MPa) and high temperatures (298-423 K). Reversal of polarity for coupling current between iron and zinc occurred under an oxygen pressure of 2 MPa and above 393 K. The period until the polarity reversal occurred, became shorter with increasing the temperature and with increasing the oxygen pressure. Before the polarity reversal occurred, galvanic corrosion potential of the iron-zinc couple was close to the corrosion potential of zinc anode. After the polarity reversal, the potential was close to the corrosion potential of iron anode. Polarization curves of iron before and after the polarity reversal were similar to each other. On the other hand, zinc corrosion potential shifted to nobler direction after the polarity reversal. X-ray diffraction analysis showed that zinc surface changed into ZnO. It was concluded that iron-zinc galvanic couple which acted as iron cathode and zinc anode was changed to the couple which acted as iron anode and zinc cathode due to the change of zinc to ZnO.

(Received July 11, 2003; Accepted November 19, 2003)

Keywords: polarity reversal, zinc oxide, polarization, sacrificial anode

1. 緒 言

高温高圧水環境はこれまで原子力発電や地熱発電プラントにおける環境であったが、最近ではダイオキシンや PCB 等の有害物質の分解等に応用され環境保護の観点から注目されている。しかし、いずれの場合でも装置材料の腐食が深刻な問題となっている¹⁻⁵。高温高圧水環境での金属材料の腐食機構についての研究は、そこで用いられている耐食性材料に主として限られており、また、過酷環境ゆえの実験遂行の困難さから、重量減少量測定や表面組成および表面形態観察による研究が主となっている。

よって、高温高圧水環境における金属材料の腐食に関する電気化学的な基礎データを積み上げていくことは重要で、常温常圧でのデータと比較し、その特徴を明確に把握していく必要がある。その点で高温高圧水環境での Fe と Zn のガルバニ腐食を取り扱うことが基礎的知見を与えると思われる。常温常圧水環境では、Fe の自然浸漬電位が Zn の自然浸漬電位より貴であるため、Zn によって Fe が防食されることはよく知られているが、温度が上昇すると必ずしも Zn が Fe を防食しない⁶⁻¹³。この Zn が Fe を防食しなくなる現象について、Schikorr⁶ が 333 K の水道水中での鋼と Zn のガルバニ対について調べ、Zn の自然浸漬電位が鋼の自然浸漬電位より貴に変化したためであることを示した。さらに温度

や雰囲気注目し、Kenworthy と Smith⁷ は 291 K と 358 K の硬水中、種々の CO₂ 濃度で実験を行い、358 K で電位の逆転が起こることを報告した。Gilbert⁸ も硬水中で CO₂, N₂, 空気の種々の雰囲気で行い、358 K, 空気吹き込み下で逆転することを示し、酸素の効果が大きいことを明らかにし、さらに逆転後、温度を低下させると正常電位に戻ること報告した。溶液組成の影響については、炭酸塩溶液中での腐食電位の逆転現象が注目に値する^{9,10}。Fraunhofer と Lubinski¹⁰ は炭酸塩溶液中、323~348 K の温度で電位逆転までに要した時間を調べ、逆転後に NaCl の添加により正常電位に戻ること示した。さらに Hoxeng と Prutton¹¹ は空気飽和の場合、313~343 K の温度で炭酸塩の他に硝酸塩が電位の逆転を促進し、硫酸塩や塩化物塩が電位の逆転を抑制すること、また、脱気溶液中では電位の逆転が起こらないことを明らかにした。Haney¹² は室温から 363 K までガルバニ腐食試験を行い、硫酸カルシウムが Fe の腐食を抑制すること、燐酸塩や酸素が腐食を加速することを示した。このように常温、常圧下における Fe と Zn のガルバニ対の電位逆転について、その腐食機構は詳細に研究されている¹³⁻¹⁶。しかし、373 K 以上の高温、空気雰囲気以外の高酸素圧下での知見はほとんどない。

そこで、より高温高酸素圧水中での Fe-Zn ガルバニ腐食の電位逆転現象を電気化学的観点から解明することを目的として研究を行った。

2. 試料および実験方法

供試材としては主として 0.2 mm 厚の純度 99.99%Fe 板 (ニラコ製) および 0.2 mm 厚の純度 99.9969%Zn 板 (ニラコ製) を使用した. これらを旗部分が 10 mm×10 mm になるように旗状に切り出し, アセトン中で超音波洗浄後, 実験に用いた.

溶液は特級試薬およびイオン交換水により調整した 3 mass%NaCl 水溶液である. 実験容器として常圧における測定にはガラス製セパラブルビーカーを用い, 高圧における測定には Fig. 1 に示す自作のステンレス製のオートクレーブを使用した. 常圧における実験は, 298 K と 353 K において流速 $1.7 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ の純 N_2 (0 MPa O_2 と表示) および純 O_2 (0.1 MPa O_2 と表示) 雰囲気で行った. また, 高圧における実験は, 298~423 K の種々の温度において純 N_2 (0 MPa O_2 と表示) 雰囲気および全圧が 0.5, 1, 2 MPa (各温度での水蒸気圧も含む) になるように O_2 加圧した雰囲気で行った. なお, 酸素で調整した全圧, その時の純水中の飽和水蒸気圧, 正味の酸素分圧, 純水中の溶存酸素濃度の関係を既知データ^{17,18)} から換算して Table 1 に示す. 実験は 3 mass%NaCl 水溶液で行ったが, ここでは純水中のデータを用いて換算した. これらの圧力は接続したガスボンベの 2 次圧計により調整し, 試料を接続するリード棒はそれぞれ試

料と同素材とし, オートクレーブの蓋部分との絶縁のためにテフロン管で被覆した. 試料はテフロンテープによりリード棒に接続し, 試料下端部 200 mm² を残してテフロンテープで覆った. 試料の Fe と Zn は 10 mm の間隔にして向かい合わせて配置した. 試験溶液はガラス製の内容器 (8.7×10⁻⁵ m³) に 4.0×10⁻⁵ m³ 注入した. 温度の測定にはクロメル-アルメル熱電対を使用した. また, 照合電極は飽和 KCl の Ag/AgCl 電極を使用した.

以上のように電気化学セルを組み立て, デジタルマルチメータ (ADVANTEST 社製 R6441A) を用いて, Fe と Zn を短絡した時のガルバニ腐食電流およびガルバニ腐食電位を 14.4 ks 間測定した. 結線のシャント抵抗を 1 Ω とした. また, 試験中任意の時間において測定回路を開回路にし Fe および Zn の自然浸漬電位を測定した. 試験後, 試料表面に生成した腐食生成物の形態観察および X 線分析を行った.

3. 実験結果および考察

3.1 ガルバニ腐食電流およびガルバニ腐食電位の経時変化

298 K, 各圧力下におけるガルバニ腐食電流およびガルバニ腐食電位の経時変化を Fig. 2 に示す. 電流は外部リード線を介して Fe から Zn へと流れる方向を正として示す. 0 MPa O_2 の時, ガルバニ腐食電流, 電位は両者とも経時変化がほとんどなく $1.2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, -1.01 V 付近で一定であった. 圧力が増すと電流は増加し, 電位は貴になったが, 経時変化はほとんど見られなかった. しかし, 2 MPa では時間の経過に伴って電流および電位の上昇が見られた. いずれの圧力下でもガルバニ腐食電流は正の値を示し, Zn が溶出し, Fe はカソード防食されていた.

Fig. 1 Experimental apparatus.

Fig. 2 Current-time curves and potential-time curves for an Fe-Zn galvanic cell under several pressures at 298 K.

Table 1 Oxygen partial pressure and dissolved oxygen concentration (DO) in a pure water.

Temperature	Saturated vapor pressure (MPa)	0.5 MPa		1 MPa		2 MPa	
		O ₂ pressure (MPa)	DO (ppm)	O ₂ pressure (MPa)	DO (ppm)	O ₂ pressure (MPa)	DO (ppm)
298 K	0.003	0.497	196	0.997	392	1.997	786
353 K	0.047	0.453	101	0.953	215	1.953	440
393 K	0.199	0.301	67	0.801	179	1.801	403
423 K	0.476	0.024	5	0.524	98	1.524	286

次に、423 K、各圧力下におけるガルバニ腐食電流およびガルバニ腐食電位の経時変化を Fig. 3 に示す。0 MPa O_2 では、298 K の時と同様にガルバニ腐食電流、電位ともほとんど経時変化しなかった。しかし 1 MPa と 2 MPa では、ガルバニ腐食電流は短絡直後より増加し、一定の正の値を示した後に急激に減少して負の値となり、その後は徐々に負に増加した。この時 1 MPa よりも 2 MPa の方が短時間でガルバニ腐食電流が正から負に変化し、圧が増すほど極性の反転が早く起こることが分かった。この電流の極性の変化は Fe がカソード分極からアノード分極に切り替わったことを示しており、Zn によって防食されなくなったことを示す。また、負に切り替わってからのガルバニ腐食電流は 1 MPa よりも 2 MPa の方が負に増加した。これは圧力の増加により Fe の腐食が加速されたことを示す。一方、ガルバニ腐食電位は、初期には貴に移行していくが、電流が負に変化した時、一旦、卑に変化し、その後は徐々に貴に移行して安定した。このように高圧力下においてガルバニ腐食電流の極性が変化する現象が観察された。

高温高圧におけるこのような現象をさらに詳しく調べるために、試験中、任意の時間において測定回路を開回路にし、Fe ならびに Zn の自然浸漬電位を測定した。393 K、2 MPa における結果をガルバニ腐食電流およびガルバニ腐食電位の経時変化と合わせて Fig. 4 に示す。この測定結果におい

Fig. 3 Current-time curves and potential-time curves for an Fe-Zn galvanic cell under several pressures at 423 K.

Fig. 4 Current-time curve and potential-time curve for an Fe-Zn galvanic cell both with a closed circuit and an open circuit under the pressure of 2 MPa at 393 K.

て Fig. 3 で見られるようなガルバニ腐食電流、電位の急激な変化が見られなかったのは、この測定では開回路にして自然浸漬電位を測定した際に Fe の腐食が進行して、犠牲電極としての Zn の働きが十分でなかったためである。しかし、電位の極性の変化が観察され、本質的には同一の現象と考えられる。これ以後、Fe の自然浸漬電位を E_{Fe} 、Zn の自然浸漬電位を E_{Zn} 、ガルバニ腐食電位を E_{Fe-Zn} と表すこととする。ガルバニ腐食電流の極性が変化する前は E_{Fe} が最も貴で、 E_{Fe-Zn} 、 E_{Zn} の順に卑になっていた。この時、Zn が非分極性の電極であることから E_{Zn} と E_{Fe-Zn} は近い値を示した。しかし、時間が経過すると、ガルバニ腐食電流の減少とともに、三者は接近し、電流が負になった時点で E_{Fe} と E_{Zn} の逆転が起こった。そして、 E_{Fe} と E_{Fe-Zn} は近い値を示した。 E_{Zn} は試験中 14.4 ks 間において 0.6 V 貴側に変化した、 E_{Fe} はほとんど変化しなかった。

また、ガルバニ腐食電流の極性の反転が起こるのに要した時間の温度依存性を、Fig. 5 に示す。2 MPa の時、温度が高くなるにつれて Fe が Zn によって防食される時間が短くなるのがわかる。Table 1 に示すように高温ほど溶存酸素濃度が低くなるが、高温の方が防食時間が短くなるのは、高温ではわずかな溶存酸素で酸化が一層進むためと考えられる。なお、高温では水溶液の電気抵抗は小さくなり、抵抗分極の寄与は小さくなる。後に示す Fe のカソード分極曲線からも明らかに、広い電位域で酸素の拡散律速であり、ガルバニ腐食電流におよぼす抵抗分極の影響は小さいと考えられる。

Fig. 6 に (a, a') ガルバニ腐食電流、(b, b') ガルバニ腐食電位および、(c, c') ガルバニ腐食試験前後の E_{Fe} と E_{Zn} の酸素圧による変化を示す。(a) のガルバニ腐食電流は 0.6 ks の時、温度が上昇するにつれて酸素圧とともに、その値も大きくなった。(a') の 14.4 ks の時では、353 K までは酸素圧とともに、電流は増加するが、393 K 以上では酸素圧が上昇すると途中でガルバニ腐食電流の極性が反転して負の電流が流れ、さらに酸素圧が増すと負に増加した。図中の細かい点線はガルバニ腐食電流の極性反転領域を示している。また、(b) の E_{Fe-Zn} は 0.6 ks の時、温度が上昇するにつれて、酸素

Fig. 5 Temperature dependence of time needed for polarity reversal.

Fig. 6 Oxygen pressure dependencies of (a, a') galvanic currents, (b, b') galvanic potentials and (c, c') open-circuit potentials of Fe and Zn.

分圧が増加するにつれて貴な電位となった。(b')の14.4 ksの時では、353 Kまでは、酸素圧が大きくなるにつれて、また、温度が高くなるにつれて貴な値となった。ガルバニ腐食電流の極性の反転が起こる393 K, 2 MPa(酸素圧1.802 MPa)では反転していない1 MPa(酸素圧0.802 MPa)の時より電位は低下した。しかし、Fig. 3に示すように反転後は一旦電位は低下するが時間とともに上昇し、反転までに要する時間が短く、反転後の時間が長いほど電位は高くなるので、423 Kでは1 MPaの時よりも2 MPaの時の方が電位は高くなった。(c)の図では白抜きマークと太い点線で E_{Fe} を、黒塗りマークと実線で E_{Zn} を示す。 E_{Fe} は、ガルバニ腐食試験前では、いずれの温度でも酸素分圧依存性はほとんどなく、298 Kでの電位が最も貴となり、353 K以上の温度ではほとんど変化しなかった。 E_{Zn} は温度や酸素圧にかかわらずほとんど変化しなかった。 E_{Fe-Zn} と E_{Fe} および E_{Zn} との相関を調べると、 E_{Fe} が最も貴で、続いて E_{Fe-Zn} 、 E_{Zn} の順となった。 E_{Fe-Zn} は温度および酸素圧の上昇に伴い貴に変化し、低温低圧の時は E_{Zn} とほぼ同じであったが、高温高压になってくると E_{Fe} と E_{Zn} の中間に位置した。(c')の14.4 ksの時では、 E_{Fe} は、酸素圧が増すにつれて貴な電位になるが、温度が高いほど卑側に移行した。極性の反転が起こったところでは E_{Fe} は E_{Fe-Zn} と同様の变化をした。 E_{Zn} は温度および酸素圧の増加に伴って大きく貴に変化し、ガルバニ腐食電流の極性

Fig. 7 X-ray diffraction patterns from Zn surface after the galvanic corrosion test under the pressure of 2 MPa at 393 K, (a) for 7.2 ks and (b) for 14.4 ks.

反転時には E_{Fe} より貴な電位となった。極性反転前後での電位の変化は、Feに比べてZnの方が極めて大きかった。そして、423 Kの極性反転後の酸素圧増加に伴う電位の上昇は反転前より緩やかになった。3つの電位の相関を調べると、極性反転が起こらないときには高い方から E_{Fe} 、 E_{Fe-Zn} 、 E_{Zn} の順となり、 E_{Fe-Zn} は E_{Zn} に近かったが、極性反転が起こると電位の高い方から E_{Zn} 、 E_{Fe-Zn} 、 E_{Fe} の順となり、 E_{Fe-Zn} は E_{Fe} に接近した。試験中の E_{Fe-Zn} は常に E_{Zn} と E_{Fe} の間にあり、極性反転前はZnがアノードで、極性反転後はFeがアノードになり、いずれの場合もアノードとなる側の電位に接近していることがわかる。ガルバニ腐食電流の極性反転時の電位の最も大きな変化は E_{Zn} で見られた。よって、このようなガルバニ腐食電流の極性の変化が起こるのは E_{Zn} がその時を境に著しく貴になるためと考えられる。

3.2 腐食生成物の形態観察およびX線分析

前節においてガルバニ腐食電流の極性の変化とZnの電位変化との関係が明らかになったので、Zn電極の観察と分析を行った。Fig. 7にガルバニ腐食電流の極性の変化が起こった393 K, 2 MPaでガルバニ腐食試験をした試料のX線回折図を示す。(a)は試験時間7.2 ks、(b)は14.4 ks試験した時の結果である。Fig. 4に示したガルバニ腐食電流の経時変化において(a)の時にはガルバニ腐食電流が正を示しており、(b)の時には負であった。(a)では表面には元の試料であるZnのピークだけが見られたが、一方(b)ではZnのピークは見られずZnOのピークのみが見られた。この時(a)の表面の形態は黒灰色の下地に乳白色の粒状物質がついたものであったが、(b)では白色ペースト状物質が見られた。

また、Fig. 8(a)、(b)はガルバニ腐食電流が負となった408 K, 2 MPaで14.4 ks試験したものの断面形態である。(a)の外側部分は白色ペースト状の腐食生成物で覆われており、中心部分の黒灰色の下地からは白いノジュール状のものが見られた。(b)は(a)の上部を拡大したものであるが、白色テフロンテープで覆われた試料上部には金属光沢が見られ、それより下部の溶液に曝されていた部分では金属光沢が

Fig. 8 Cross-sectional morphology of Zn after the galvanic corrosion test under the pressure of 2 MPa at 408 K for 14.4 ks, (a) in a low magnification and (b) in high magnification and X-ray diffraction patterns, (c) surface white product and (d) gray ground substrate. (Si powder is used as a marker.)

ないことがわかる。そこで、この(a)と同様に試験された試料のX線分析結果を(c)と(d)に示す。試料表面からはぎ取った白い腐食生成物を(c)、残った灰色下地の板状部分を(d)と分けて測定したものである。表面の白色物質も下地の灰色の部分も色の違いはあるがZnOであった。これらの色の違いについては化合物中に酸素が不足していると黒味を帯びるという報告¹⁹⁾から、ZnOの不定比性の違いによるものと考えられる。

このようにZnがすべてZnOに変化したために負の電流が流れるようになったとすれば、十分な量のZnがあれば電流の極性の変化は起こらず、鉄は防食されると推定される。そこでZn試料の厚さを変えて試験を行った。試料厚さが0.7 mmの時、423 K, 2 MPaで14.4 ks試験した結果、ガルバニ腐食電流の極性に变化が見られた。この時の試料の断面形態をFig. 9(a), (b)に示す。(a)の外側部分は白色腐食生成物で覆われ卵の殻ようになっており、内側部分は空洞になっていた。そして中心部分には厚さの減少が見られるが元の試料が残っていた。(a)の上部を拡大した(b)は、白色テフロンテープで覆われた試料上部のところだけでなくそれより下の溶液に曝されていた部分にも金属光沢が見られた。これより、試料が厚い時にはガルバニ腐食電流の極性変化があっても金属Znが残っていることが確認された。断面写真からZnの減少厚さを計算すると平均して両面で0.24 mmで

Fig. 9 Cross-sectional morphology of thick Zn (0.7 mm) after galvanic corrosion test under the pressure of 2 MPa at 423 K for 14.4 ks, (a) in a low magnification and (b) in a high magnification.

Fig. 10 Polarization curves obtained at a sweep rate of $5 \times 10^{-4} \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ for Fe and Zn before the polarity reversal and after the polarity reversal in the galvanic corrosion test.

あった。すなわち、Feの防食のために使われたZnは一部分で、大半のZnは犠牲陽極として働かなかったことを示している。

これらの形態観察およびX線分析の結果より、金属Znが残留する、しないにかかわらず、酸化したZnが貴となりFeが卑となる新たなガルバニ対を形成してFeの腐食が加速されたと考えられる。

3.3 分極曲線

これまで示した結果よりガルバニ腐食電流の極性が変わる時を境として前期と後期の二つに分けると、その前後でZn電極の表面状態が異なることがわかった。そこで、その前期と後期に相当する腐食試料で分極曲線を測定して比較した。Fig. 10は408 K, 2 MPaで測定したFeおよびZnの分極曲線である。試験の前期に相当する試料として供試材のFeおよびZnを使用した。一方、後期に相当するものとして、ガルバニ腐食電流が負に変化してから0.6 ks後の試料を使用した。Fig. 10よりFeについては前期、後期の分極曲線は

Table 2 Galvanic current ($I_{\text{corr.}}$) and corrosion potential ($E_{\text{corr.}}$) obtained by polarization and galvanic corrosion tests.

	Before the polarity reversal		After the polarity reversal	
	Polarization test	Galvanic corrosion test	Polarization test	Galvanic corrosion test
$I_{\text{corr.}}/\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$	150	133	-18	-15
$E_{\text{corr.}}/\text{V vs. Ag/AgCl}$	-0.868	-0.902	-0.615	-0.646

ほとんど変化がないことがわかる。Fe のカソード分極曲線から、Zn の自然浸漬電位より貴な電位でカソード分極電流はほぼ一定であり、カソード反応は酸素の拡散支配であることがわかる。Zn については前期に比べて後期のものが大きく貴側に移行したことがわかった。このため前期のガルバニ対の分極特性は Fe のカソード分極曲線と Zn のアノード分極曲線との間の組み合わせになるのに対し、後期では Fe のアノード分極曲線と Zn のカソード分極曲線との間の組み合わせになる。そこでこれら前期の分極曲線の交点を交点 1 とし、後期の分極曲線の交点を交点 2 としてそれぞれガルバニ腐食電流、ガルバニ腐食電位を求め、ガルバニ腐食試験の実験値と比較した。その結果を Table 2 に示す。分極曲線から求めたガルバニ腐食電流、電位と実験値は良く一致した。前期と後期の交点の値を比較すると、ガルバニ腐食電流は極性が反転し、値も 1/10 と小さくなった。また、ガルバニ腐食電位は 0.25 V 程度貴側に移行した。このように前期と後期の変化はガルバニ対の組み合わせの変化によるが、Fig. 7 で示したように Zn の表面が変化したことと対応することが明らかになった。

3.4 内部ガルバニ対との比較

これまでは Fe と Zn の各電極を外部で接続した、外部ガルバニ対について実験を行ってきた。しかし、実用上は Fe 表面に Zn がメッキされた内部ガルバニ対として使用される。Zn メッキ鋼板がその例である。そこで内部ガルバニ対についても高温高圧水環境での実験を行った。Fe の試料の下部に厚さ 0.085 mm の溶融 Zn メッキを施し、メッキ部分と同じ面積の Fe をその上部に露出させた試験片を作製し、408 K, 2 MPa で内部ガルバニ対の自然浸漬電位の測定を行った。その結果を Fig. 11 に示す。はじめ Zn の自然浸漬電位に近い電位から次第に貴な電位に移行し所定の時間でピークが見られ、Fe の自然浸漬電位に近い電位で安定した。この電位の変化は外部ガルバニ腐食試験の腐食電位の経時変化によく似ており、同様な腐食現象が起こっていると予想される。

3.5 反応機構

Fe-Zn ガルバニ対において Fe が防食されている期間、Zn の電位が卑でアノードとなり、Fe の電位が貴でカソードとなる。つまり、Zn 電極上ではアノード溶解反応が起こり、一方、Fe 電極上では酸素の還元反応、または、水素の発生反応が起こる。それらを反応式で表すと下記ようになる。

Fig. 11 Potential-time curves of an inner galvanic couple (partially Zn-plated Fe) under the pressure of 2 MPa at 408 K.

ただし、本研究で示したほとんどの実験条件下では水素の発生反応が進行することはないが、ガルバニ腐食電位が低くなると、水素の発生反応も起こる²⁰⁾。3.1 で示した 298 K, 0 MPa O_2 では Fig. 2 に示すようにガルバニ腐食電位が -0.9 V 以下となり、この電位では水素発生反応が起こりうる。この場合、空気中における酸素の拡散電流 (約 0.3 A/m²) と比べてガルバニ腐食電流が 1.2 A/m² に増加しているのはそのためである。そして、常温の時 Bernard ら¹⁵⁾ が詳細に述べているように、生成した Zn^{2+} イオンは水酸化物となってコロイドを形成する。

また、下記の加水分解反応も考えられる。

298 K の時、試験後の NaCl 水溶液の pH は 0 MPa O_2 では 6.6 であったが、1 MPa では 11.0 となった。これは酸素濃度が高くなったことで式 (2) の反応が進行し、 OH^- の生成が促進されたと解釈できる。一方、高温高酸素圧の時、試験の初期には Fe がカソード防食されているが、途中で電位が逆転し防食されなくなった。これはアノードであった Zn 上での反応過程が温度によって異なることを示唆している。Trabanelli ら¹⁴⁾ は温度が 338 K では、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ではなく ZnO が生成することを報告しているように本実験においても X 線回折分析結果より高温高酸素圧の時の主な腐食生成物は ZnO であった。このことより、反応式 (6) のアノード反応、また式 (1) で溶出した Zn^{2+} イオンが OH^- , H_2O と反応する反応式 (7), (8) の溶液内反応、式 (4), (5) で生成した $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の脱水反応式 (9) による反応が考えられる。

反応式 (5), (6), (8) が起こる時、Zn 電極近傍はバルクに比べて低 pH になると予想される。常温では ZnO より $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が安定で、298 K での電位-pH 図における $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の安定域は、 $[\text{Zn}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ と仮定すると、pH 8.49 以上である。これに対して、高温では ZnOの方が安定で 423 K では宮島、平野らの解析データ⁴⁾を用いた場合、ZnO の安定域は pH 6.16 以上となり、低 pH

側に移行する．そのため，Zn 電極表面では低温の時より高温の時の方が腐食生成物が沈殿しやすく安定となる．そして， $\text{Zn}(\text{OH})_2$ は絶縁体であるが，Trabanelli ら¹⁴⁾は Zn のアノード酸化で生成した ZnO が n 型半導体であることを示し，Peulon と Lincot¹⁶⁾ は 323 K 以上で電導性の ZnO が形成されることを報告している．本実験においても ZnO の生成が確認されて負の電流が流れ，ZnO の電導性が示されている．これらより，高温高酸素圧の時，Zn 電極が ZnO に覆われることにより，導電性のある ZnO はカソード還元を促進し，Fe が溶解する新たなガルバニ対を形成したと考えられる．

4. 結 言

高温高酸素圧の 3 mass% NaCl 水溶液中で Fe-Zn ガルバニ腐食試験を行い，次の結果を得た．

(1) 393 K, 2 MPa 以上の高温高酸素圧条件では，Fe-Zn ガルバニ対は，ある所定の時間が経過すると負の電流が流れ Fe はカソード防食されなくなり，腐食は加速された．この時， E_{Fe} と E_{Zn} は逆転し， E_{Zn} が最も貴となり， $E_{\text{Fe-Zn}}$ と E_{Fe} が接近した．温度が高くても酸素が存在しない時 Fe は防食された．

(2) 腐食生成物は ZnO であった．厚い Zn 試料では外側は ZnO に覆われ，中心部分は金属 Zn が存在していたが，それにもかかわらず Zn は Fe を防食しなかった．このことから，多量の Zn があっても高温高酸素圧下では電導性の ZnO が Zn 表面に生成するため，Fe の防食のためには十分作用しないことがわかった．

(3) 負電流が流れた試料で分極試験を行うと，Zn の分極曲線が貴側に移行した．この結果より Fe-Zn ガルバニ対では Zn のカソード分極曲線と Fe のアノード分極曲線の組み

合わせとなり，Fe が防食されなくなることが説明された．この分極曲線から見積もられた腐食電流・電位は実測のガルバニ腐食電流・電位とよく一致した．

これらの結果，高温高酸素圧になるほど Zn の犠牲陽極としての機能が低下することがわかった．

文 献

- 1) D. B. Mitton, J.-H. Yoon and R. M. Latanision: *Zairyo-to-Kankyo* **49**(2000) 130-137.
- 2) P. Kritzer, N. Boukis, G. Franz and E. Dinjus: *J. Mater. Sci. Lett.* **18**(1999) 25-27.
- 3) K. Hatakeda, Y. Ikushima, S. Ito, N. Saito and O. Sato: *Chem. Lett.* **1997**(1997) 245-246.
- 4) K. Miyajima and H. Hirano: *Zairyo-to-Kankyo* **49**(2000) 351-355.
- 5) S. Suzuki: *Zairyo-to-Kankyo* **48**(1999) 753-762.
- 6) G. Schikorr: *Trans. Electrochem. Soc.* **76**(1939) 247-254.
- 7) L. Kenworthy and M. D. Smith: *J. Inst. Met.* **70**(1944) 463-489.
- 8) P. T. Gilbert: *Sheet Metal Ind.* **25**(1948) 2003-2012.
- 9) V. H. Roters und F. Eisenstecken: *Archiv für das Eisenhüttenwesen* **15**(1941) 59-63.
- 10) J. A. Von Fraunhofer and A. T. Lubinski: *Corros. Sci.* **14**(1974) 225-232.
- 11) R. B. Hoxeng and C. F. Prutton: *Corrosion* **5**(1949) 330-338.
- 12) E. G. Haney: *Materials Performance* **21**(1982) 44-51.
- 13) G. K. Glass and V. Ashworth: *Corros. Sci.* **25**(1985) 971-983.
- 14) G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Brunoro and G. Gilli: *Electrodeposition Surf. Treat.* **3**(1975) 129-138.
- 15) M. C. Bernard, A. Hugot-Le Goff and N. Phillips: *J. Electrochem. Soc.* **142**(1995) 2162-2167.
- 16) S. Peulon and D. Lincot: *J. Electrochem. Soc.* **145**(1998) 864-874.
- 17) *1999 JSME steam tables based on IAPWS-IF97*, (Jpn. Soc. Mech. Eng., 5th edition, Tokyo, 1999) pp. 29-31.
- 18) R. F. Prini and R. Crovetto: *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**(1989) 1231-1243.
- 19) Y. Yamaguchi, M. Yamazaki, S. Yoshihara and T. Shirakashi: *Denki Kagaku* **64**(1996) 373-377.
- 20) T. Tada, K. Sugawara and H. Kaneko: *Electrochim. Acta*. in press.