Ni 基耐食合金 Alloy 600 の不動態化過程の電気化学インピーダンス軌跡*

杉 本 克 久** 結 城 正 弘***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 12 (1982), pp. 1156-1163

Electrochemical Impedance Diagrams of Alloy 600 at Active-Passive Transition Potentials

Katsuhisa Sugimoto** and Masahiro Yuki***

Electrochemical impedance diagrams of Alloy 600 at active-passive transition potentials have been measured in sulphuric acid media of pH 0.0, 1.0 and 2.0 at 323 K over a wide range of frequencies, 10^{-3} to 10^4 Hz. It was found that the diagram for a partly passivated electrode, which can be obtained at a potential slightly lower than the passivation potential in a solution with lower pH, is composed of four semicircles; two of them are capacitive, the others inductive. The capacitive semicircle, which appeared in the highest frequency range in the diagram, was ascribed to the double layer capacity and the charge transfer resistance, the inductive one at higher frequencies to a dissolution reaction, the capacitive one at lower frequencies to a passivation-film-forming reaction, and the inductive one in the lowest frequency range to a passivation-assisting reaction. The degree of proceeding of the passivation in the alloy with increasing potential or solution pH can be evaluated from the vicissitudes of these semicircles in the diagram.

(Received June 21, 1982)

I. 緒 言

電気化学インピーダンス軌跡とは、電極界面のインピーダンスの周波数変化、すなわち周波数応答特性を意味する。一般に、被測定系の周波数特性は周波数伝達関数 (frequency transfer function) と呼ばれており、これは線形系の動特性を表わす関数である。今、線形系として電極界面が対象とされたときには、電気化学インピーダンスの周波数応答特性は電極系の動特性、すなわち反応速度論的内容を示していることになる。そのため、このような特性を測定、解析することは金属のアノード溶解、腐食、電析、電池、固体電解質などにおける電荷移動や物質移動現象を解明するための有力な手段となりつつある^{(1)~(3)}。

金属および合金をアノード分極して不動態化させる場合、活性態 - 不動態遷移域の電位においては幾つかの溶解反応と表面皮膜形成反応が同時に存在し互いに競合していると考えられる。このような電位にある金属・合金の電気化学インピーダンス軌跡を測定すると、存在するそれぞれの電極反応の性質と時定数の違いに応じて種々のタイプの軌跡が測定周波数の変化に伴って現われる。したがって、このようにして求めたインピーダンス軌跡を解析すること

により、金属・合金の不動態化の動的過程を解明することができると期待される⁽⁴⁾。このような方法による測定および解析の例はまだ少ないが、Armstrong らが Cr⁽⁵⁾ および Ni⁽⁶⁾ について、Takenouti らが Fe⁽⁷⁾ および Fe-Cr 合金⁽⁸⁾ について、Schweickert らが Fe⁽¹⁰⁾ について、そして著者らが Fe-Cr 合金⁽¹¹⁾ について、活性態 - 不動態遷移領域の電位における複雑な形状のインピーダンス軌跡の存在をそれぞれ報告しており、また、これに基づいた不動態化機構の推定も行なっている。

本研究の目的は、Ni 基耐食合金 Alloy 600 (インコネル 600)⁽¹²⁾ の硫酸酸性水溶液中における不動態化過程を電気化学インピーダンス軌跡法によって検討することである。本研究では、電位上昇に伴うこの合金の不動態化の進行の様子をできるだけ克明に記録するために、活性態 - 不動態遷移域内においてできるだけ細かい電位間隔でインピーダンス軌跡の測定を行ない、電位による軌跡形状の変化を系統的に把握できるようにした。また、環境の違いによる不動態化過程の違いを明らかにするために、pH の異なる溶液および Cl⁻ イオンを含む溶液中での軌跡の変化も調べた。そして、これらの結果を基にして、この合金における不動態化進行過程を考察し、かつ、インピーダンス軌跡を

** 東北大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

*** 東北大学大学院生 (Graduate Student, Tohoku University, Sendai)

* 1982 年 4 月日本金属学会東京大会に発表

構成する各要素の原因となっている反応について検討した。

II. 実験方法

1. 試料

試料としては、Table 1 に示した組成を有する厚さ 5 mm の市販の Alloy 600 を、冷間圧延により厚さ 2 mm にしたものを用いた。この圧延板から 15 mm × 20 mm の大きさの試片を切り出し、真空中で 1323 K (1050 °C)、1.8 ks (30 min) 加熱後水冷した。その後表面をエメリー紙 1500 番まで研磨し、さらに $\phi 0.3 \mu\text{m}$ アルミナ粒子含有スラリーによるバフ研磨で仕上げた。研磨表面のうち電極面として面積 10^2 mm^2 を裸のまま残し、他の部分をシリコンラバー接着剤で被覆した。

Table 1 Chemical composition of specimen (mass%).

Ni	Cr	Fe	C	Si	Mn	P	S	Ti
73.45	15.97	9.58	0.026	0.37	0.38	0.009	0.001	0.21

2. 電解液

電解液としては、 $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ と $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4$ を種々の量比で混合し、実験温度 (323 K, 50 °C) で溶液の pH を 0.0, 1.0, および 2.0 に調節したものを使用した。また、不動態化現象を示さない環境として pH 0.0 の $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{HCl}$ を使用した。すべての溶液は精製窒素ガスにより脱気した。測定温度は $323 \pm 1 \text{ K}$ ($50 \pm 1^\circ \text{C}$) とした。

3. インピーダンス測定

定電位分極下における試料合金の電気化学インピーダンス測定に使用した実験装置の概略図を Fig.1 に示す。この実験装置はポテンショスタットによる定電位分極回路と、周波数応答解析器 (Solartron 1172) を用いたインピーダンス測定回路から構成されている。周波数応答解析器は、プログラマブルジェネレータ、応答解析用コリレータ、およ

Fig.1 Circuit diagram for impedance measurement. WE: Working electrode; CE: Counter electrode; RE: Reference electrode; POT: Potentiostat; SR: Standard resistance; DF: Differential amplifier; FRA: Frequency response analyser (Solartron 1172).

び解析結果表示用ディスプレイを基本構成要素とするデジタル装置である⁽¹³⁾。ジェネレータ (FG) からの正弦波交流信号は、ポテンショスタットを介して定電位分極下の試料電極に重畳されると同時にコリレータに対する参照信号ともなる。電極電位ならびに電流の応答信号はそれぞれ周波数応答解析器に入力され、コリレータによって電位に対する電流の正弦波交流応答特性、すなわちインピーダンスが求められる。

電気化学インピーダンスの測定は、試料を設定電位に約 3.6 ks (1 h) 保持し、電流値がほぼ定常値に落ち着いたことを確認した後に開始した。このとき、設定電位に重畳する正弦波交流電圧は 7 mV_{p-p} とし、 $10^{-3} \sim 10^4 \text{ Hz}$ の範囲で 1 デイカード当たり 5~9 点の周波数について測定をおこなった。得られたインピーダンスの実部 (Re) および虚部 (Im) の値を複素平面上にプロットし、電気化学インピーダンス軌跡を描いた。この場合、 $-Im$ が実軸の上方になるようにした。

なお、照合電極としては Ag/AgCl 電極 ($3.33 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{KCl}$) を使用したが、本文中での電極電位はすべて SHE 基準に換算して示した。

III. 実験結果

1. 定常アノード分極曲線

Fig.2 に pH 0, 1, および 2 の硫酸酸性水溶液中での Alloy 600 の活性態 - 不動態遷移域における定常アノード分極曲線を示す。また、図中にはこの合金が不動態化を起こさない pH 0, $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{HCl}$ 溶液中での定常アノード分極曲線も示す。これらの分極曲線の作成においては、定電位分極下での電気化学インピーダンス測定時に求めた定常状態の電流密度値を用いた。

Fig.2 Steady-state anodic polarization curves for Alloy 600 in sulphuric acid media (—) of pH 0, 1 and 2 and $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{HCl}$ (---) of pH 0 at 323 K. The sulphuric acid media were prepared by mixing $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ and $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4$.

硫酸酸性水溶液中での分極曲線には、活性態に 2 つの電流ピークが見られる。低電位側の電流ピークは、pH 0 では 0.07 V, pH 1 では 0.00 V, そして pH 2 では -0.05 V 付近に現われる。このピークは、pH 0 のときは肩程度であるが pH 2 ではピークとして認められ、pH が高くなるほど明瞭になる傾向がある。高電位側の電流ピークは、pH 0 では 0.20 V, pH 1 では 0.14 V, そして pH 2 では 0.08 V 付近に現われる。そして、これらのピーク電位よりもさらに貴な電位に分極すると急激な電流減少が起こり、安定な不動態が形成される。これらの 2 つの電流ピークのうち、低電位側のピークの電位を前不動態化電位 (prepassivation potential, E_{pp})、高電位側のピークの電位を不動態化電位 (passivation potential, E_p) と呼ぶことにする。溶液の pH が 0 から 2 へと高くなるにつれて、自然電極電位、前不動態化電位、および不動態化電位のいずれもが卑となり、また臨界不動態化電流密度も顕著に低下する。すなわち、pH が高くなるほど、Alloy 600 は不動態化しやすくなる。

1 kmol $\cdot$ m $^{-3}$ HCl 水溶液中での分極曲線は、電位の上昇に伴い電流が単調に増加するだけであることを示している。すなわち、この環境中では Alloy 600 は不動態化現象を起こさず、高い電位まで活性溶解反応が持続することがわかる。

2. 電気化学インピーダンス軌跡

(1) 硫酸酸性水溶液中の場合

Fig. 3 に pH 0 の硫酸酸性水溶液中で測定された Alloy 600 の活性態-不動態遷移域における電気化学インピーダンス軌跡を示す。図の最上部には、この溶液中での定常アノード分極曲線が示されている。分極曲線上の A~F の点は、電気化学インピーダンス軌跡の測定が行われた分極点を示す。得られたインピーダンス軌跡は分極曲線の下に A~F の小図に示した。インピーダンス軌跡上の数字は、主な測定周波数 (Hz) である。

自然電極電位と前不動態化電位との間の A 点で測定されたインピーダンス軌跡 (Fig. 3A) には、0.1 Hz 以上の周波数域に大きな歪んだ容量性半円、0.021 Hz 以下の低い周波数域に小さい容量性半円の一部が見られる。前不動態化電位付近の B 点における軌跡 (Fig. 3B) には、1 Hz 以上の周波数域に容量性半円、1 Hz~0.1 Hz に極めて小さい誘導性半円、さらに 0.1 Hz 以下の低周波数域に明瞭な容量性半円が現われ、合計 3 つの半円が認められる。電位がさらに貴になり電流密度が約 4 A $\cdot$ m $^{-2}$ 以上になる C および D 点では、インピーダンス軌跡に 4 つの半円が現われる (Fig. 3C および D)。すなわち、0.01 Hz 以下の極低周波数域において、Fig. 3B のタイプの軌跡にさらに誘導性半円が 1 個付加した形状となる。不動態化電位直前の D 点で測定された軌跡 (Fig. 3D) は、1 Hz 付近の誘導性半円の直径は小さく、0.1~0.021 Hz の低周波数域の容量性半円お

Fig. 3 Steady-state polarization curve and impedance diagrams for Alloy 600 in pH 0.0 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ solution at 323 K. Diagrams A-F are measured for polarization points A-F. Numbers on the diagrams denote frequencies in Hz.

よび 0.021~0.0046 Hz の極低周波数域の誘導性半円の直径がいずれも大きくなっている。不動態化電位より高電位側では、分極曲線の傾きが負になる。これに対応して E 点および F 点で測定されるインピーダンス軌跡 (Fig. 3E および F) には、10 Hz 以上の比較的高い周波数域の容量性半円に続いて、約 1 Hz 以下の低い周波数域に負性抵抗を有する歪んだ容量性半円が現われる。

pH 1.0 の硫酸酸性水溶液中で測定された電気化学インピーダンス軌跡を **Fig. 4** に示す。電位上昇に伴う軌跡の変化は、基本的には前述の pH 0.0 の溶液中での場合と同様である。すなわち前不動態化電位付近の A 点では 1 Hz 以上に容量性半円、0.1 Hz 付近に誘導性と考えられる小さい半円、そして 0.1 Hz 以下の低周波数域に容量性半円が現われる。また、不動態化電位付近の C 点では、10 Hz 以上に容量性半円、1 Hz 付近に誘導性半円、0.1 Hz 付近に容量性半円、そして 0.01 Hz 以下に誘導性半円が現われる。ただし、0.01 Hz 以下の極低周波数域の誘導性半円は pH 0 の場合よりもはるかに小さく、現われにくくなっている。

pH 2.0 の溶液中での結果を **Fig. 5** に示す。溶液の pH

Fig.4 Steady-state polarization curve and impedance diagrams for Alloy 600 in pH 1.0 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ solution at 323 K. Diagrams A-D are measured for polarization points A-D. Numbers on the diagrams denote frequencies in Hz.

Fig.5 Steady-state polarization curve and impedance diagrams for Alloy 600 in pH 2.0 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ solution at 323 K. Diagrams A-D are measured for polarization points A-D. Numbers on the diagrams denote frequencies in Hz.

が 2.0 になると、臨界不働態化電流密度は $0.5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 以下となり、この値は pH 0 および 1 の溶液中の場合に比べて 1 桁以上小さくなっている。この溶液中でのインピーダンス軌跡の電位による変化も基本的には pH 0 および 1 の場合と同様であるが、測定周波数範囲内では誘導性の半円は認められなかった。すなわち、いずれの電位においても 0.1 Hz 以上に容量性半円、そしてそれ以下の低周波数域にも再び容量性半円が現われるだけであった。溶液の pH が高くなり不働態化が比較的容易に進む環境になるほど、誘導性半円が現われにくくなる傾向を認めることができる。

(2) Cl^- イオンを添加した水溶液中の場合

上述のように、pH 0 の硫酸酸性水溶液中では、不働態化電位直前の電位で測定されるインピーダンス軌跡の極低周波数域 ($< 0.01 \text{ Hz}$) に誘導性半円が現われる (Fig.3 C, D 参照)。この条件下の電極においては、不働態化が起り始めると同時に $5 \sim 10 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ という大きな電流密度の溶解も起こっている。そのため、この条件下で現われる上記の誘導性半円は、不働態化反応に起因するものか、あるいは溶解反応に起因するものか、判断するのが難しい。そこで、この誘導性半円が現われる電位である 0.155 V に保持したまま pH 0, 1 $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 水溶液に Cl^- イオンを添加して不働態化反応を妨害した場合のインピーダンス軌跡の変化を測定した。なお、 Cl^- イオン濃度は最高 $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ まで徐々に増して行き、各添加濃度で軌跡を求めた。測定結果を Fig.6 に示す。図の最上部に Cl^- イオンを添加した場合の電流密度の変化を模式的に示した。添加量が $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ となったときの電流密度はほぼ $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl 中での電流密度と同じであり、分極曲線上では不働態化現象は見られない。模式図中の①～④の各点は、下に示したインピーダンス軌跡 A～D の測定点である。

Fig.6 において、軌跡 A は Cl^- イオン添加前の状態であり、Fig.3 D と同様、 $0.1 \sim 0.01 \text{ Hz}$ の低周波数域の容量性半円と 0.01 Hz 以下の極低周波数域の誘導性半円が大きく現われている。この状態のものに Cl^- イオンを添加してゆくと、軌跡 B および C から分かるように、低周波数域の容量性半円および極低周波数域の誘導性半円のいずれもが小さくなってゆく。そして、添加量が $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ となると軌跡 D のごとく、もはや極低周波数域の誘導性半円は現われず、 1 Hz 付近の低周波数域の容量性半円が僅かに残っているだけである。したがって、このような事実から、極低周波数域に現われる誘導性半円は溶解反応に起因するものではなく、不働態化反応に起因するものであると考えることができる。同様に、低周波数域の容量性の半円も不働態化反応に関係していることは明らかである。なお、 Cl^- イオン添加による不働態化反応妨害の影響は低周波数域の容量性半円よりも極低周波数域の誘導性半円に大きく

Fig. 6 Change in current and impedance diagrams for Alloy 600 at 0.155 V in pH 0 $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ with adding Cl^- ions up to $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$. Temperature: 323 K. Diagrams A-D are measured for polarization points A-D. Numbers on the diagrams denote frequencies in Hz.

現われており、これらの半円は、それぞれ種類および性質の異なった不働態化反応に起因して生じていることが推察される。

IV. 考 察

測定された電気化学インピーダンス軌跡を電極反応機構から理論的に導かれるそれと比較対応させることにより、電極反応機構に関する知見を得ることができる⁽¹⁴⁾。しかし、合金の活性態-不働態遷移域での反応機構の内容を具体的に示すことは、純金属の場合に比べて著しく困難であることが多い。それゆえ、本研究では、Alloy 600の不働態化過程に関する電極反応の種類と数とその定性的な内容について、電気化学インピーダンス軌跡を基に考察した。

1. 活性態-不働態遷移域における理論的電気化学インピーダンス軌跡

ファラデー電流 J の因子でありかつ電位 E および時間 t に依存する量(例えば、吸着体の表面被覆率)を X とすると、ファラデーインピーダンス Z_f は Epelboin⁽¹⁵⁾や Armstrong⁽¹⁶⁾らにより、式(1)で表せることが示されている。

$$\frac{1}{Z_f} = \frac{1}{R_t} + \frac{1}{R_0(1+j\omega\tau)} \quad (1)$$

ここで

$$\frac{1}{R_t} = \left(\frac{\partial J}{\partial E} \right)_X \quad (2)$$

$$\frac{1}{R_0} = \left(\frac{\partial J}{\partial X} \right)_E \cdot \left(\frac{dX}{dE} \right) \quad (3)$$

R_t : 電荷移動抵抗

j : 虚数単位

ω : 角周波数

τ : 時定数

今、 X として吸着酸素の被覆率、皮膜の被覆率、あるいは皮膜の厚さや抵抗値などの不働態化現象に直接関与している量を考えると、 $(\partial J / \partial X)_E$ は負の値、 dX / dE は正の値を示すものと推察される。したがって、式(3)より $1 / R_0$ は負の値になり、この時の電気化学インピーダンス軌跡には X の緩和効果に起因した容量性半円が現われることになる⁽⁹⁾。また、特に不働態化電位より高電位側では $|1 / R_0| > 1 / R_t$ の関係が成立し、 X の緩和効果を示す容量性半円は負性抵抗を有する軌跡を描くことが知られている⁽⁹⁾⁽¹⁷⁾。したがって、活性態-不働態遷移域で得られるインピーダンス軌跡に現われる複数の半円のうち、不働態化電位を越えたときに正抵抗の容量性半円から負性抵抗の容量性半円へと変化する軌跡が不働態化反応に直接関係したものであると考えることができる。

本研究においては、III. 2. (1) で述べたように、実測されたインピーダンス軌跡に最大4個の半円が分離して認められた(Fig. 3 C, D 参照)。このような場合には、ファラデーインピーダンスは式(1)を拡張した式(4)で表わす必要がある。このときの界面インピーダンスは、式(5)で与えられる。

$$\frac{1}{Z_f} = \frac{1}{R_t} + \frac{1}{R_1(1+j\omega\tau_1)} + \frac{1}{R_2(1+j\omega\tau_2)} + \frac{1}{R_3(1+j\omega\tau_3)} \quad (4)$$

ただし $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$

$$\frac{1}{Z} = j\omega C_{dl} + \frac{1}{Z_f} \quad (5)$$

ここで C_{dl} : 電気二重層容量

式(4)、(5)によって表わされるインピーダンス軌跡においては、 $1 / R_t + j\omega C_{dl}$ の項と $1 / \{R_i(1+j\omega\tau_i)\}$ 、(ただし、 $i=1, 2, 3$)の各項がそれぞれ別個の半円を構成し得る。 $1 / R_t + j\omega C_{dl}$ による半円は容量性半円になり、 $1 / \{R_i(1+j\omega\tau_i)\}$ による半円は R_i ($i=1, 2, 3$) の符号が正の時には誘導性、逆に負の時には容量性の半円になる。また、時定数 τ_i ($i=1, 2, 3$) が大きいほど半円はより低い周波数域に現われる。したがって、Fig. 3 C のインピーダンス軌跡に見られる4個の半円についてこれらが現われる周波数域の高低の順に①から④までの番号をつけると、半円①は $1 / R_t + j\omega C_{dl}$ に、そして半円②、③、および④はそれぞれ i を 1,

2, 3 としたときの $1/\{R_1(1+j\omega\tau_1)\}$ 項に対応させて考えることができる。ただし、このとき $R_1, R_3 > 0, R_2 < 0$ という関係が成立している必要がある。また、軌跡に現われる複数の半円の相対的な大小関係は、式(4), (5)からわかる通り、各半円に対応するインピーダンス成分 ($R_1(1+j\omega\tau_1)$) の小大に、換言すれば、各半円の原因となる反応過程の進行速度の相対的な大小関係に依存している。

そこで、pH 0 の硫酸酸性水溶液中で得られた Fig. 3 A~F のインピーダンス軌跡について半円の相対的な大小関係と、その電位による変化を検討することにより、活性態 - 不働態遷移過程における電極反応を考察した。

2. 活性態 - 不働態遷移過程における電極反応

Fig. 3 A~F に示されているインピーダンス軌跡はいずれも複数の半円から成り、軌跡全体の形状も電位に応じて著しく変化する。このことは、活性態 - 不働態遷移域における電極反応は複数の素過程を含み、かつ電位に応じて素過程の数や各素過程の反応速度が大きく変化することを意味している。インピーダンス軌跡に基づいて電極反応を考察する際には、測定された軌跡の構成要素となっている半円の種類と数を先づ決定し、次に各構成要素半円が電位や環境によってどのように変化するかを把握することが肝要である。そこで、IV. 1. で述べた通りの仕方では Fig. 3 C の軌跡中の各半円に①から④までの番号を付け、これらの各番号に対応する各半円が電位によってどのように変化するかを Fig. 3 A~F の一連の図を基に検討した。その結果、これらの図から明らかなように、軌跡の電位による一連の変化は半円②または④のいずれか一方が、あるいはこれらの両方が、電位に応じて半円①あるいは③に比べて著しく小さくなったりあるいは消失すると見ることによって理解できることがわかった。このような検討結果を基にしてインピーダンス軌跡形状の電位変化を模式的に示したのが Fig. 7 である。Fig. 7 A~F は Fig. 3 A~F にそれぞれ対応している。なお Fig. 7 C の軌跡は pH 0 の溶液中ではうまく測定できなかったが、pH 1 の溶液中では明確に測定され、Fig. 4 B に示されている。pH 0 以外の環境中で得られたインピーダンス軌跡についても、軌跡中の半円を高周波数域から低周波数域にかけて順次 Fig. 7 中の①から④までの対応する各半円に分類することによって、電位による軌跡の変化の内容を容易に理解することが可能となる。Fig. 7 中の①から④までの各半円の特徴は次の通りである。

半円①は、活性態 - 不働態遷移域内のいずれの電位においても必ず最高周波数域に容量性半円として現われる。それゆえ、この半円は電気二重層容量 (C_{dl}) と電荷移動抵抗 (R_t) による緩和現象に起因したものであると考えられる。

半円②は前不働態化電位 E_{pp} と不働態化電位 E_p の間で誘導性半円として現われる。この半円は不働態化電位に近づく程小さくなり、また、不働態化電流密度の低い pH 2

Fig. 7 Schematic of the change in impedance diagram with potential in the active-passive transition region. E_{corr} : Corrosion potential; E_{pp} : Prepassivation potential; E_p : Passivation potential; E_{cp} : Complete passivation potential.

の溶液中では現われない。したがって、この半円は溶解反応に直接起因していると推察でき、その原因としては、例えば溶解反応過程に存在する吸着中間体の表面被覆率の緩和効果を考えることが可能である。

半円③は、前不働態化電位付近と不働態化電位付近においては大きな容量性半円として現われ、また、不働態化電位よりも高電位側では負性抵抗を有する半円に変化する。このような変化の仕方は、IV. 1. で述べたように、不働態化現象に直接関与する反応に起因していると考えられるインピーダンス軌跡について理論的に予想される変化の仕方に一致している。したがって、半円③の軌跡の原因になっている緩和過程は、吸着酸素の被覆率あるいは初期不働態皮膜の膜厚などの不働態化反応に直接関与した量の存在によって生じたものであると推察することができる。

半円④は、前不働態化電位と不働態化電位との間において、電流密度が約 $4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ を超えると極低周波数域に誘導性半円として明瞭に現われる。また、この半円は不働態化電位付近では半円③とほぼ対称的な大きな半円として出現する。このように不働態化電位付近で大きな半円となることから、この半円の原因となる反応は不働態化反応に関係していると考えられる。しかし誘導性半円は式(3)の $1/R_0$ の値として正を有し、不働態化電位を越え

たときの半円④の変化の仕方は IV.1. で述べたような不働態化現象に起因する軌跡の理論的变化の仕方とは対応しない。さらに、半円④は活性溶解域の電流密度が低いときには現われにくい。したがって、これらのことより、半円④の軌跡は不働態化反応よりもむしろ溶解反応に起因したものと考えることができる。しかし、Fig.6 から分かるように、pH 0 の $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液に後から Cl^- イオンを添加して不働態化反応を妨害した場合、 Cl^- イオン濃度の増加に伴い半円④に相当する極低周波数域の誘導性半円はしだいに消失する。したがって半円④の軌跡は溶解反応によるものではなく不働態化反応に起因するものであることは確実である。なお、Fig.6 において半円①の直径に対する半円②と③の直径の比の Cl^- イオン濃度による変化を見ると、濃度の増加に伴い溶解反応が活発になるにつれて半円②は大きくなり、逆に半円③は小さくなる。このことから、半円②が溶解反応に関係し、また、半円③が不働態化反応に関係していることが分かる。

以上のことを基にして硫酸酸性水溶液中における Alloy 600 の活性態 - 不働態遷移過程を考えると、次のようになる。まず、前不働態化電位において、半円③の軌跡の原因となる不働態化反応が進行する。また、溶解反応が活発に進行している不働態化電位付近では、半円③で示される反応の外に、これとは内容の異なる半円④で示される不働態化反応も同時に進行していると推察される。これらの不働態化反応の具体的内容はまだ明らかではないが、前不働態化電位では保護性の低い表面皮膜が生成し、この皮膜の被覆率あるいは抵抗値や膜厚の電位変調に対する緩和効果により半円③の軌跡が現われると考えることができる。この皮膜は、不働態化電位になると安定な不働態皮膜へと変化するが、強酸性溶液中のようにアノード溶解が活発に進行する環境中では後述する半円④の軌跡の原因となる反応により不働態化が促進されていると考えられる。Alloy 600 の不働態化過程にどのような皮膜が存在しているかは不明であるが、純 Ni の活性態 - 不働態遷移域では、Dickinson ら⁽¹⁸⁾ の ESCA を用いた研究によれば、前不働態化電位と不働態化電位においてそれぞれ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と NiO が存在することが報告されている。

誘導性半円④は、前項で述べたように理論的に予想される軌跡の変化と対応した変化を示さないことから、皮膜形成などの不働態化に直接関与する反応に起因したものではなく、間接的に不働態化反応を促進させる効果をもつ反応に起因していると考えられる。例えば、有機物インヒビターを含む酸性溶液中の Fe の腐食や⁽³⁾⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾、 $\text{Ni}^{(21)}$ 、 $\text{Zn}^{(22)}$ の電析の場合などでは、低周波数域に半径の大きな誘導性半円が現われることが知られている。したがって、インヒビターや電析時の表面生成種と類似した性質を備えた物質が不働態化過程に存在し、このために不働態皮膜の形成が促進されると推察することができる。このような作用は、

合金中の微量元素によっても生ずる可能性があり、今後この点に関しても検討すべきであろう。

V. 結 論

硫酸酸性硫酸ナトリウム水溶液中における Alloy 600 の活性態 - 不働態遷移域の電気化学インピーダンス軌跡を周波数応答解析器を用いて測定した。インピーダンス軌跡に対する電位、pH、 Cl^- イオン濃度の影響を検討し、次の結論がえられた。

(1) 低 pH の溶液中の不働態化電位直前の電位で得られる電気化学インピーダンス軌跡は、4つの半円から構成されている。すなわち、最高周波数域に容量性の半円①が現われ、これよりも少し低い周波数域に誘導性の半円②、これに続いてさらに低い周波数域に容量性の半円③、そしてこれに続いて極低周波数域に誘導性の半円④が現われる。電位に伴う不働態化現象の進行過程は、この4つの半円の大きさの相対的变化から知ることができる。

(2) 容量性半円①は、活性態 - 不働態遷移域内のいずれの電位においてえられた軌跡にも現われ、活性溶解の活発な低電位側ほど半円の半径は大きい。

(3) pH が高く不働態化が容易に行なわれうる環境中では、容量性半円①は小さくなり、また、誘導性の半円②と④は現われにくくなる。

(4) 塩化物を含む不働態皮膜を形成しにくい環境中では、容量性半円③と誘導性半円④は現われにくくなる。逆に、容量性半円①と誘導性半円②は鮮明になってくる。

(5) 以上のことより、半円①は電気2重層と電荷移動抵抗に、半円②は溶解反応に、半円③と半円④は不働態化反応にそれぞれ起因していることが推察された。半円③は表面皮膜形成反応に直接関係していると考えられるが、半円④は皮膜形成に間接的に関与しているような反応に関係していると考えられる。

本研究に使用した Alloy 600 を御提供下さった住友金属工業株式会社中央技術研究所 長野 博夫博士に厚く感謝いたします。

文 献

- (1) C. Gabrielli : *Identification of Electrochemical Process by Frequency Response Analysis*, Solartron Instrumentation Group, UK, (1980), 47.
- (2) I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam and H. Takenouti : *Electrochemical Corrosion Testing*, ASTM STP 727, Ed. by F. Mansfeld and U. Bertocci, ASTM, (1981), 150.
- (3) 春山志郎, 水流 徹, 阿南正治 : 防食技術, **27** (1978), 449.
- (4) 杉本克久, 沢田可信 : 防食技術, **24** (1975), 669.
- (5) R.D. Armstrong, M. Henderson and H.R. Thirsk : *J. Electroanal. Chem.*, **35** (1972), 119.
- (6) R.D. Armstrong, M. Henderson : *J. Electroanal. Chem.*, **39** (1972), 222.
- (7) M. Keddam, O.R. Mattos and H. Takenouti : *J. Electrochem. Soc.*, **128** (1981), 257.

- (8) I. Epelboin, M. Keddarn, O.R. Mattos and H. Takenouti : Corros. Sci., **19** (1979), 1105.
- (9) I. Epelboin, M. Keddarn, O.R. Mattos and H. Takenouti : 7th International Congress on Metallic Corrosion, Rio de Janeiro, October 1978 ; Proceedings, P.1977, Abraco, Rio de Janeiro, (1979).
- (10) H. Schweickert, W.J. Lorenz and H. Friedburg : J. Electrochem. Soc., **127** (1980), 1693.
- (11) 杉本克久, 細谷敬三 : 腐食防食協会, 1982 春期学術講演大会講演予稿集, (1982), 1.
- (12) W.J. Friend : *Corrosion of Nickel and Nickel-Base Alloys*, John Wiley & Sons, New York, (1980), 136.
- (13) R.D. Armstrong, M.F. Bell and A.A. Metcalfe : J. Electroanal. Chem., **77** (1977), 287.
- (14) C. Gabrielli : 文献 (1), 3.
- (15) I. Epelboin, M. Keddarn and J. C. Lestrade : Faraday Disc. Chem. Soc., **56** (1974), 264.
- (16) R.D. Armstrong, R.E. Firman and H.R. Thirsk : *ibid.*, **56** (1974), 244.
- (17) R.D. Armstrong : J. Electroanal. Chem., **34** (1972), 387.
- (18) T. Dickinson, A.F. Povey and P.M.A. Sherwood : J.C.S. Faraday Trans. I, **73** (1977), 327.
- (19) I. Epelboin, M. Keddarn and H. Takenouti : J. Appl. Electrochem., **2** (1974), 71.
- (20) W.J. Lorenz and F. Mansfeld : Corros. Sci., **21** (1981), 647.
- (21) I. Epelboin, M. Jousellin and R. Wiart : J. Electroanal. Chem., **101** (1979), 281.
- (22) J. Bressan and R. Wiart : J. Appl. Electrochem., **9** (1979), 615.

日本金属学会誌 第 46 巻 第 12 号 (1982) 1163-1167

超強力マルエージ鋼の水素ガス脆性におよぼす イオンプレーティングによる Al 被覆の影響

中 沢 興 三* 福 富 勝 夫* 河 部 義 邦*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 12 (1982), pp. 1163-1167

Effect of Ion-Plated Aluminum Coating on Hydrogen Gas Embrittlement of Ultrahigh Strength Maraging Steel

Kozo Nakazawa*, Masao Fukutomi* and Yoshikuni Kawabe*

In order to improve the susceptibility of ultrahigh strength maraging steel to hydrogen gas environment embrittlement, the effect of aluminum coating prepared by ion-plating on the susceptibility has been studied.

When ion-plating was carried out at a lower specimen temperature, a diffused layer between the coated layer and the steel that could be detected by EPMA was not formed, and the notch tensile strength of the coated specimen in hydrogen gas was higher than that of the steel itself, and the coated layer suppressed the hydrogen embrittlement.

When the specimen temperature was increased during ion-plating up to a high temperature at which the maraging steel was overaged, a thick diffused layer identified as intermetallic compounds of aluminum and the alloying elements of the steel was formed in the coated layer. This diffused layer was very brittle, so that many cracks were initiated at the coated layer in the early stage of loading both in hydrogen gas and in vacuum. The notch tensile strength in vacuum was not lowered by the existence of the cracks. However, that in hydrogen gas was extremely lower than that of the steel itself, and the existence of the coated layer promoted hydrogen embrittlement.

(Received June 21, 1982)

Keywords : hydrogen gas embrittlement, notch tensile strength, maraging steel, aluminum coating, ion-plating, diffused layer, fractography.

I. 結 言

周知のように、強度水準の高い鋼では水素を吸収して脆化しやすい。この水素は素材の製造履歴中、水素ガス環境中あるいは実際の大气中で使用時に腐食反応にともなって

鋼中に吸収され、脆化を生ずる。このような水素脆化の感受性は、吸収水素量、鋼の強度水準、微細組織、環境、温度、歪速度、感受性評価の試験方法等によって変化する。素材の脆化感受性の低減には、化学組成および組織の調整、設計および製造に際しての配慮などによるだけでは限

* 金属材料技術研究所筑波支所 (Tsukuba Laboratories, National Research Institute for Metals, Ibaraki)