



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	pHスタット法による弱酸性ならびに中性NaCl水溶液における純鉄の腐食速度の測定
Author(s)	諸住, 高; Morozumi, Takashi
Citation	北海道大學工学部研究報告, 41, 309-325
Issue Date	1966-08-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40801
Type	departmental bulletin paper
File Information	41_309-326.pdf



pH スタット法による弱酸性ならびに中性 NaCl 水溶液における純鉄の腐食速度の測定

諸 住 高*

(昭和41年5月2日受理)

Measurement of the Corrosion Rate of Zone-refined Iron in Weakly Acidic and Neutral NaCl Solution by the pH-static Method

Takashi MOROZUMI

Abstract

The corrosion rate, the corrosion potential and the polarization curves were determined in the H₂-saturated NaCl solution under a condition of constant pH maintained with the electrochemical pH-stat. As the previous investigators pointed out, the corrosion rate varies in proportion to the -0.5 th power of pH and the corrosion potential moves toward a more basic potential by the amount of $2.303 RT/F$ per each decade of pH in the pH region less than 4. However, the change of corrosion rate at higher pH is rather complex; namely the rate changes in inversely proportional wise to pH at pH 5, becomes nearly independent of pH at pH 6 and decreases rapidly at pH higher than 7.

These variations of corrosion behavior according to pH were explained by postulating several different reaction steps which control the reaction rate of the local anode and the local cathode of the corrosion cell.

The degree of hydrolysis of the dissolved ferrous ion was also determined under the same experimental conditions as in the corrosion studies. It is found that the formation of FeOH⁺ complex-ion is remarkable in alkaline solution but insignificant both in neutral and in weakly acidic solutions. A new method for determining the hydrolysis constant of metallic ion was devised by utilizing the electrochemical pH-stat.

1. 緒 言

食塩水溶液における鉄鋼の腐蝕反応に関しては古くからかなりの研究が行なわれているが、近年世界各国において海水の淡水化計画に異常な関心が寄せられている趨勢と呼応して、この腐蝕問題も再び検討されるようになった。米原子力界においても 25000 MW という膨大な出力の大型原子炉を開発して、これを海水淡水化のエネルギー源として利用しようとする計画があり、Oak Ridge 国立研究所が中心となってその開発研究が進められており、これと呼応

* 原子炉材料講座

して海水化学研究グループを結成して腐蝕問題を含む広汎な研究が行なわれている。

さて、弱酸性から中性領域にかけての鉄鋼の腐蝕速度の測定は、従来おもに溶存酸素の存在下において測定が行なわれ、溶存酸素を完全に除去した場合については分極特性の解析によって間接的に推測したものが若干ある程度にすぎない。この条件下における腐蝕速度を測定するには、

- 1) 腐蝕速度の値が極めて小さいので、その測定には長時間を要し、しかも測定精度もあまり良くない。
- 2) 溶液の緩衝容量が小さいので、測定中に溶液の pH が著しく変化し、実験条件の厳密な設定が難しい。

などの一般的な困難点があり、まだあまり信頼すべき実験データが整備されていない実情にある。

そこで、著者らは先ず測定中の pH 変動を防ぐ目的で可逆水素電極と定電位電解電源とを組合せていわゆる「電気化学的 pH スタット」を考案したが、さらにこの装置を用いて金属の腐食速度を電気的量に変換して直接求める方法を開発した¹⁾。その後、この方法を用いて、50~70°C, H₂ ガスを飽和した各種濃度の NaCl 水溶液において、ゾーン融解法による純鉄の腐食速度を求め、これにたいする pH の影響を明らかにする実験を行なった。すでに、その結果の一部は概略報告したが²⁾、この報文においてはこの研究の詳細について述べる。

2. 実験方法

Fig. 1 は、この研究に用いた電気化学的 pH スタットの原理を図式的に示したものである。H₂ ガスを飽和した水溶液中に比較的表面積の大きな白金網電極を浸漬して水素電極として働かせ、この電極と照合電極 (KCl 飽和甘汞電極) 間の電位差を定電位電解電源によって一定値 E_s となるよう制御する。水素電極と甘汞電極間の開路電位差 E_H と設定電位

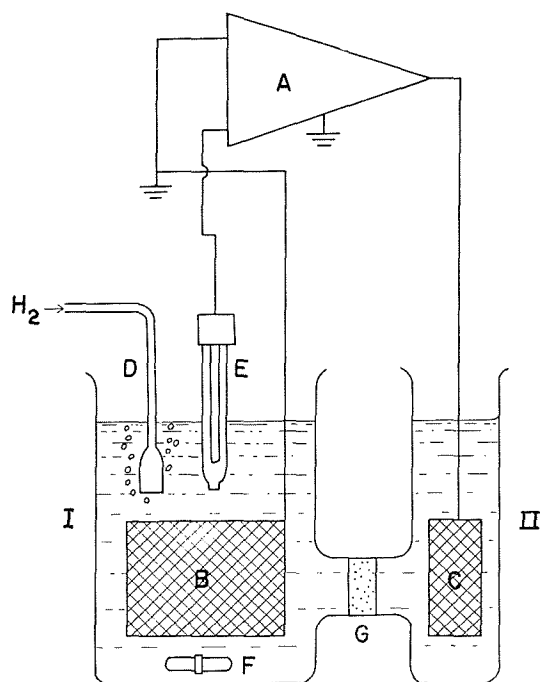


Fig. 1. Schematic diagram of electrochemical pH-stat. A-Electronic potentiostat. B-Large platinum electrode. C-Auxiliary electrode. D-Inlet and bubbler for hydrogen gas. E-Reference electrode. F-Stirrer (magnetic). G-Salt bridge or porous disc. I-Primary cell. II-Exterior polarizing chamber.

差 E_S との間に差異があると、グラスフィルターによって隔離された別室中の補助電極を通じて、 $(E_H - E_S)$ の差額と符号に応じた電解電流が流れ、白金網電極上では H_2 のイオン化または H^+ イオンの放電反応が起る。最終的には E_H が E_S に等しくなるよう水溶液の pH 調節が行なわれ、それ以後は水溶液の pH は自動的に一定の値を保つようになる。

この一定 pH を維持する精度は、おもに定電位電解電源の安定性に左右されるので、pH スタットの場合は応答速度は多少犠牲にしても差支えないことも考慮して、この実験では零ドリフトの少ないチョツパー・アンプを応用した制御精度 ± 0.1 mV 以下のものを使用した。その電解電流はブラウン自動記録計を用いて時間的に追跡記録した。

電解セルにはグラスフィルターによって水素電極室と 2 個の補助電極室 (それぞれ pH スタット用および金属試片電極の分極用補助極) に隔離した形式のものを使用して、補助電極における電解生成物が水素電極室に拡散侵入するのを防いだ。水素電極室の外側には保温用のジャケットを備え、恒温水槽より温水を循環して保温した。この電解セルは大部分パイレックス硝子を用いて製作したが、必要に応じて部分的にテフロンを使用した。その洗浄には通常のようにクロム酸混液を使用すると Cr による汚染が起るので、 H_2SO_4 - HNO_3 混酸を用いた。照合電極には市販の KCl 飽和甘汞電極を用いたが、測定時以外はつねに KCl 飽和水溶液に浸漬保存し電位の安定化をはかった。

H_2 ガスは加熱した銅網上を通して脱酸素したものをグラスフィルターを通して溶液中に吹込みよく分散させた。溶液のカキマゼはこの H_2 ガス吹込みによりある程度行なわれるが、なおテフロン被覆したマグネティックスターラーを併用してこれを補った。

NaCl 水溶液は、研究室の蒸溜水給水栓から採取したものをさらに 2 段石英蒸溜器で蒸溜してえた 3 回蒸溜水に、分析用最純試薬を溶解して調製した。

純鉄はゾーン融解法による最高純度の市販品を使用し、これを $1\text{ cm}\phi \times 1\text{ cm}$ の円筒形に切削して試験片とした。アセトンで拭って脱脂したのち、過塩素酸-氷醋酸浴中で電解研磨して鏡面に仕上げ³⁾、顕微鏡下で欠陥の全く認められないものを実験に供した。

電解セル中の水溶液が常温ないし 70°C 、 $0.5\text{ mole}/\ell$ ないし飽和の NaCl 水溶液であるのにたいし、照合電極として室温の KCl 飽和甘汞電極を用いているので、それぞれの実験条件に応じて温度差と濃度差による液間電位差にたいする補正が必要になった。そこで、その補正のために次の手段を用いた。電解セルに所定の温度、濃度の NaCl 水溶液を所定量満たしたうへ pH スタットをある電位に設定して平衡状態に達せしめ、次いでこの状態から出発して設定電位を $1/10$ pH 単位、すなわち $0.23 RT/F$ に相当するだけステップ状に変化させて、その際の電解電流 i の過渡的变化を追跡した。このような測定を繰返しながら、各ステップ毎の積算電気量 $\int_0^\infty idt$ を計算して溶液の微分緩衝容量を設定電位の関数として求め、この微分緩衝容量が極小となる設定電位 $E_{S,\min}$ を明らかにした。一方、各温度における水の解離定数から活量係数に関する Debye-Hückel 補正を行ないながら、微分緩衝容量が極小となる pH_{\min} 、すなわち中

性点を計算によって求めた。一般に、

$$E_H = {}_0E_H + \Delta E_j - \frac{2.303RT}{F} \text{pH} \quad (1)$$

という関係式が成立するから、上述の $E_{S,\min}$ と pH_{\min} の値を使って液間電位差の補正を行なった。その結果は

$${}_0E_H + \Delta E_j = -275 + 1.2t + 9.8 C_{\text{NaCl}} \text{ (mV)} \quad (2)$$

という一次式によって表わされた。ただし、上の2式に含まれている E_H は水素電極の電位、 ${}_0E_H$ は液間電位差の存在しない場合の標準水素電極電位 (KCl 飽和甘汞電極基準)、 t は温度 ($^{\circ}\text{C}$)、 C_{NaCl} は NaCl 濃度 (mole/l), ΔE_j は液間電位差に関する補正項である。爾後の実験においては、pH 値として pH スタットの E_S 値に上のような補正を加えたものを一貫して使用している。

3. 実験結果

3.1 腐食速度の測定結果

pH スタットによって pH を一定に保った NaCl 水溶液のなかに、純鉄試験片を投入する

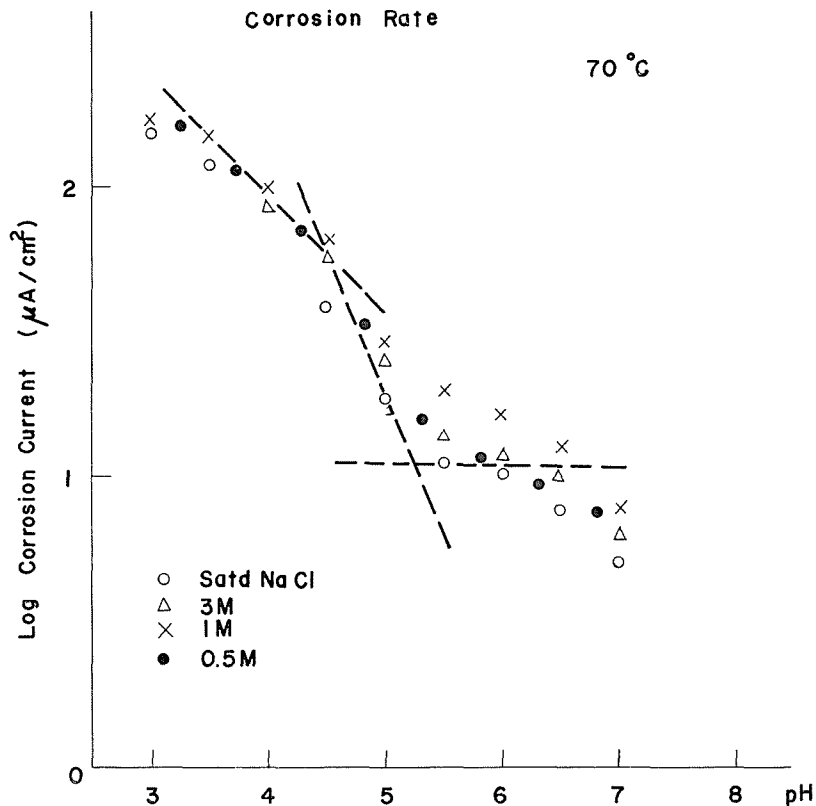


Fig. 2. Corrosion rate as a function of pH at 70°C .

と、腐食反応にもとづく H^+ イオンの消費によって僅かな pH の偏倚を生ずる。これを pH スタットが検出して白金網電極上において電解的に H_2 のイオン化を行ない、腐食による H^+ の消費を補う効果が現われる。このとき、pH スタット系の電解電流は指数法則にしたがってピルトアップして行き、最後に腐食電流に比例したある定常値に達する。このときの定常電流値 i_∞ と腐食電流 i_{corr} の間に

$$i_\infty = -\frac{FVR_x}{1-t_+} = \frac{i_{corr}}{1-t_+} \quad (3)$$

という関係が成立する¹⁾。本実験の場合のように、支持電解質が十分多量に共存する場合には、 t_+ は事実上零になり、 i_∞ は腐食電流 i_{corr} そのものとなる。ここで、 F は Faraday 定数、 V は溶液の体積、 R_x は腐食反応による H^+ イオンの消費速度、 t_+ は水素電極室と補助電極室を結ぶガラスフィルター部分における H^+ イオンの輸率である。

このような原理にもとづいて実測した 0.5 mole/l ないし飽和の NaCl 水溶液における純鉄の腐食速度を Fig. 2 と Fig. 3 に示している*。50°, 70°C のいずれの温度においても、腐食速度は NaCl 濃度にほとんど依存しないが、pH によって著しく影響されることがわかる。

近似的には弱酸性から中性域全般を通じて、腐食速度は水素イオン濃度 C_{H^+} のほぼ -0.4

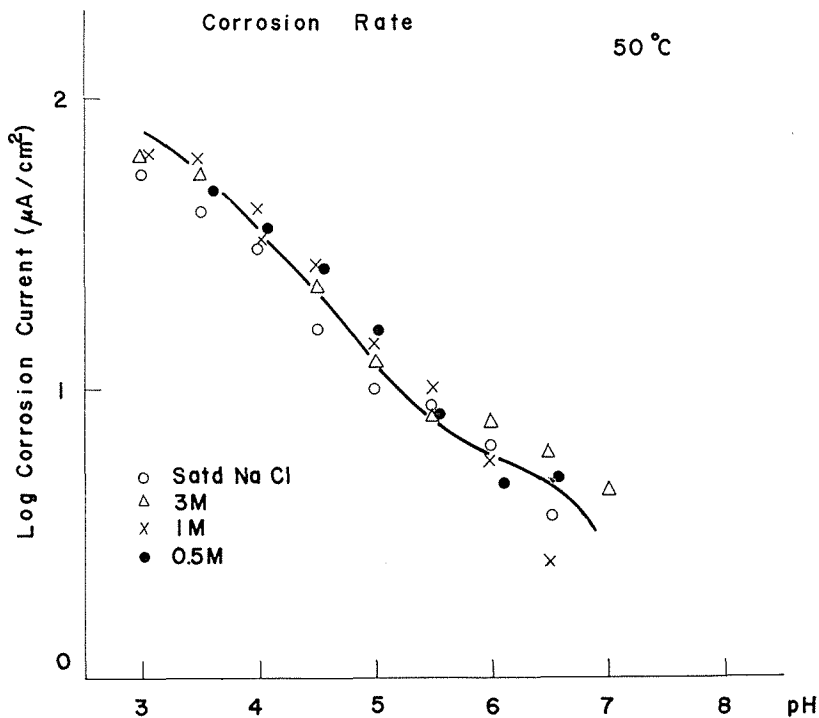


Fig. 3. Corrosion rate as a function of pH at 50°C.

* 水素雰囲気下の腐食反応であるから、腐食生成物は Fe^{2+} イオンもしくは第一鉄塩である。したがって、腐食電流 $1 \mu A/cm^2$ は $2.5 mgFe \cdot dm^{-2} \cdot day^{-1}$ の腐食速度に相当する。

乗に比例して減少すると見做して差支えない²⁾。しかし、さらに精細にしらべてみると、pH 領域によって腐食速度たい pH の関係はかなり変化していることがわかる。たとえば、70°C における測定結果をみると、腐食速度は pH 3 ないし 4.5 の範囲では C_{H^+} のほぼ -0.5 乗に比例、pH 4.5 から 5.2 にかけては -1.0 乗に比例するが、pH 6 付近では pH による変化は一旦比較的小さくなり、pH 6 を越えると再び減少するという複雑な変化が見られる。50°C における測定結果もそれほど明確ではないが、70°C の場合と全く同様な変化が認められる。

弱酸性域において純鉄の腐食速度が pH の -0.5 乗に比例して減少することは、すでに Bockris 一派⁴⁾、Hurlen⁵⁾ ならびに Kelly⁶⁾ などの諸研究者によって分極特性の解析結果によって指摘されていたが、この実験によってこのことが実証された。なお、これよりも中性に近い pH 領域の腐食速度の pH 変化については、これを明らかにした報告はまだ見当たらない。以上

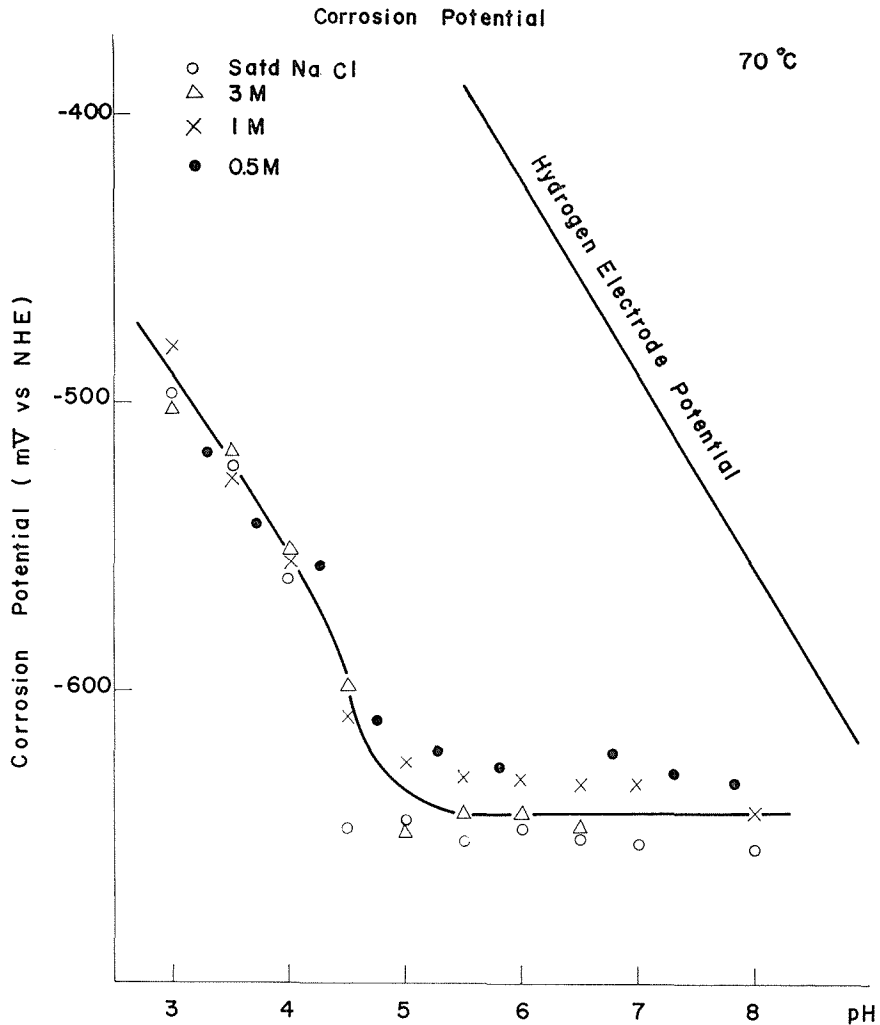


Fig. 4. Corrosion potential as a function of pH at 70°C

のような pH 依存性の現われる理由については後章において考察する。

なお、参考値として 70°C, pH 4 ならびに 6, 0.5 mole/l NaCl 水溶液におけるアームコ鉄, 高温圧延軟鋼, 冷間圧延軟鋼ならびにドリルロッド鋼についての腐食速度測定結果を Table 1 に示した。これによると腐食速度は pH 6 においては鋼種に拘らずほぼ一定であるが, pH 4 においては他の鋼種はいずれ

Table 1. Corrosion rate of various irons and steels in half molar sodium chloride solution at 70°C

Specimen	Corrosion current density ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	
	pH=4	pH=6
Zone-refined iron	100	10
Armco iron	165, 174	8.5, 10
Mild steel hot-rolled	110, 125	7, 6
Mild steel cold-rolled	170, 240	10, 11
Drill rod*	170, 160, 125	10, 15

* 1.2%C, balance Fe, water-hardened.

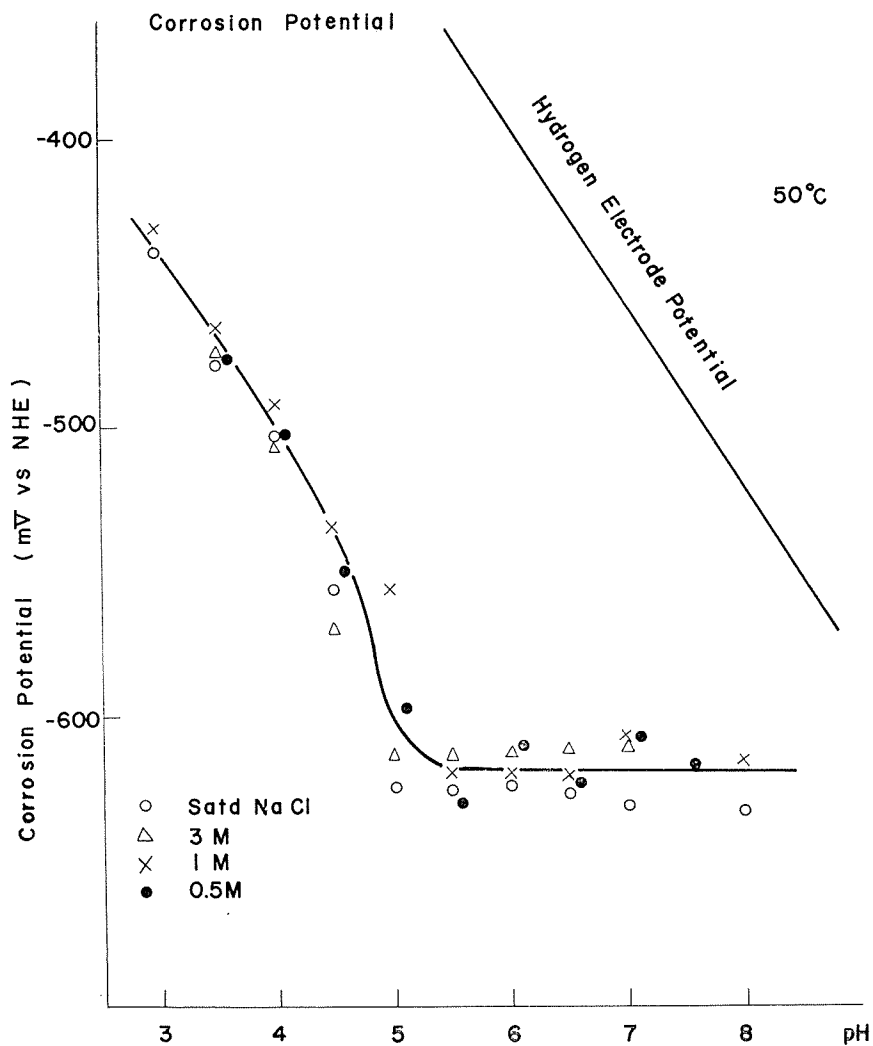


Fig. 5. Corrosion potential as a function of pH at 50°C.

も純鉄にくらべて腐食速度がやや大であることがわかった。

3.2 腐食電位

前節の腐食速度測定の場合と同一の実験条件において求めた純鉄の腐食電位を Fig. 4 ならびに Fig. 5 に示す。これらの結果によると、腐食電位の pH 依存性の差異によって三つの pH 領域に分けることができる。すなわち、

- 1) pH 4.5 よりも酸性の領域；腐食電位は 1 pH あたり $2.303 RT/F$ の割合で変化する。
- 2) pH 4.5 から 5 付近；電位降下の割合は 1) の領域よりもやや大であって、この領域は前節にのべた腐食速度が H^+ イオン濃度に比例する pH 領域とほぼ一致している。
- 3) pH が 5 以上；腐食電位は pH に関係なく一定となり、条件により多少の差異があるが、 -0.62 ないし -0.64 V vs NHE という値を示す。

1) の領域における電位 pH 関係はかなり以前から D'Ans と Breckheimer²⁷⁾ によって知られており、以後 Bonhoeffer と Heusler²⁸⁾、Bockris 一派²⁹⁾、Hurlen³⁰⁾、Kelly³¹⁾ などによっても確認されている。また、3) の領域の電位は恐らく、 $Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$ の平衡電位に相当するものと考えられる。なお、各 pH 領域によって腐食電位の pH 変化の様子が異なる理由については、後章において改めて考察する。

3.3 アノードおよびカソード分極特性

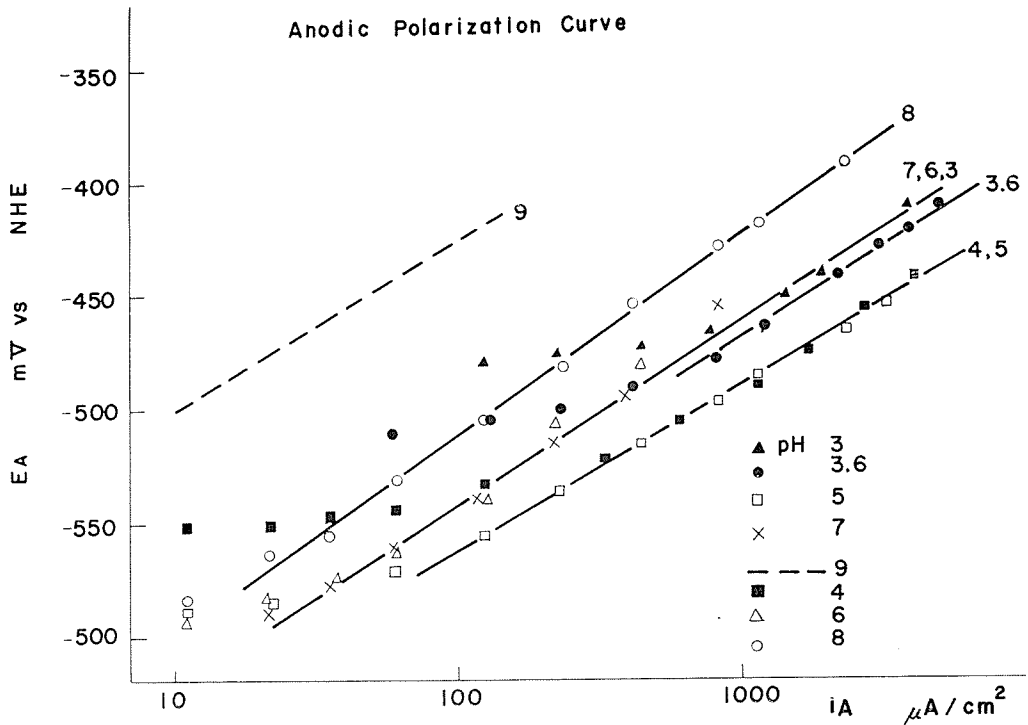


Fig. 6. Anodic polarization curves of zone-refined iron in half molar sodium chloride solution at 70°C.

金属の分極特性は、いうまでもなく、その腐食挙動と密接な関係があるので、上述の腐食速度および腐食電位の測定と同じ実験条件下で純鉄のアノードおよびカソード分極特性を観測した。測定方法としては時宜に応じて定電流法と定電位法を使い分けるか、または両者を併用した。

Fig. 6 は一例として 70°C, 0.5 mole/l の NaCl 水溶液において求めたアノード分極曲線を示している。ここでアノード分極曲線を観測するにあたって分極が長時間にわたると、試料表面にエッチピットが生成したり、またとくに中性、アルカリ性の水溶液においては表面皮膜が形成して、試料の表面状態がかなり変化する場合が多い。そこで、分極時間をなるべく短かくするために一種の迅速分極測定法を採用した⁹⁾。すなわち試片を自然腐食条件下に暫時放置して腐食電位が定常に達したのち、この状態を出発点としてステップ状に一定電流を流し、分極開始直後電気二重層充電終了時の電位を求め、この電位と電流の関係をもって分極曲線を描いた。このようにして求めたアノード分極曲線は Fig. 6 に示すようにかかなり広い電位範囲にわたって Tafel の関係式, $V = a_A + b_A \log i_A$, を満足し、しかもその b_A 係数は $2.303 RT/F$ per decade に近い値を示した。

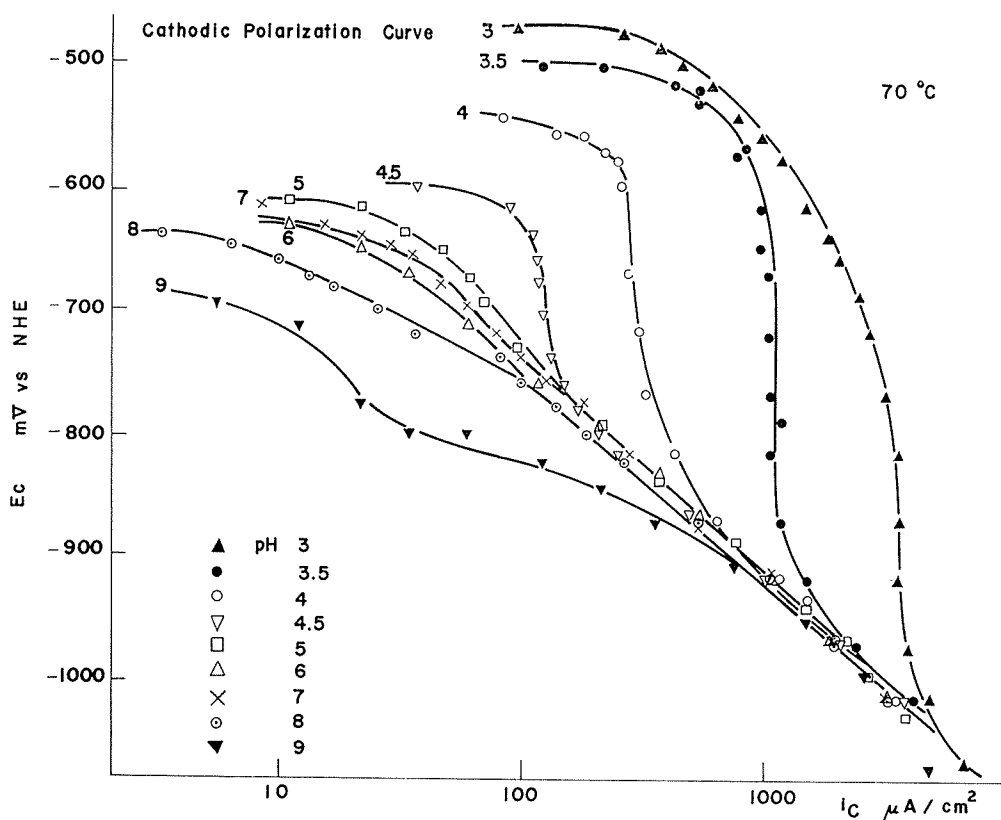


Fig. 7. Cathodic polarization curves of zone-refined iron in half molar sodium chloride solution at 70°C.

酸性域では pH が増大するにつれてアノード分極曲線が電流の増大方向に平行移動する傾向が認められる。しかし、この移動の程度は従来 Heusler と Bonhoeffer あるいは Hurlen らによって云われているほど大きなものはなかった。また、アルカリ側では酸性におけるよりもアノード分極抵抗が小さいという報告もあるが¹⁰⁾、この実験の結果では pH 5 から中性域ではアノード分極曲線の移動はほとんど認められず、またアルカリ側では逆に分極抵抗の増大する方向、つまり電流の減少方向に移動することがわかった。要するに、中性域においてアノード反応の速度定数が極大となり、酸性、アルカリ性両領域ともに減少することが明らかになった。

Fig. 7 は 70°C, 0.5 mole/l NaCl 水溶液のカソード分極曲線を示す。このカソード分極曲線の測定にあたっては、腐食電位に比較的近い電位領域に H⁺ イオン拡散抵抗に支配された限界電流域が現われるので、分極方法として定電位法も併用し、H⁺ の拡散が定常化するに十分な時間をおいたのちはなるべく早めに電流または電位の測定を行なうという手法を採った。カソード分極時には、とくに溶液の pH が変りやすいので、測定中はなるべく pH スタットを働作状態におき溶液の pH 変動を防止した。

Fig. 7 のカソード分極曲線は、先に Stern¹¹⁾ が軟鋼について求めたものと極めてよく類似している。すなわち、酸性域においては腐食電位近傍において H⁺ の放電について活性化支配となる部分 (Tafel 曲線) が存在し、続いて限界電流域に入るが、pH の増大にともなって、この電位領域は次第に狭められ、pH 5 付近では腐食電位においてすでに限界電流域に入る。限界電流域を越えて分極電流を大きくすると、カソード分極曲線は第 2 の Tafel 曲線部分になる。pH 5 以上になると H⁺ の放電による電流は極めて小さくなり、腐食電位付近から直ちに第 2 の Tafel 曲線部分に入る。この第 2 の Tafel 曲線の位置は溶液の pH によってほとんど移動しない。

5. 考 察

5.1 分極特性による腐食挙動の推測結果と実測結果の比較

前述のように、腐食環境条件下で求めた分極特性は当該金属の腐食速度、腐食電位と密接な関係があることは衆知の事実である。とくに腐食速度の直接的な測定の困難な弱酸性から中性領域にかけては、分極特性を解析した結果から腐食挙動を推定するという方法がもっぱら利用されて来た。さいわい、この研究においては両者の結果が同一条件下に求められているので実測の腐食速度、腐食電位の pH 依存性と、分極特性を解析してえた推測結果とを対比してみても後者の方法の妥当性を検討してみた。

従来、とくに研究の多いのは pH 4 付近より酸性の領域である。腐食電位が 1 pH あたり $-2.303 RT/F$ の割合で変化する事実についてはかなり以前から知られており、あまり異論はないが、腐食速度の pH 依存性を廻って測定結果ならびに反応機構について研究者によって相当の差異がある。たとえば、Bonhoeffer と Heusler⁹⁾ はアームコ鉄の腐食速度は pH に関係な

く一定になるとして注目をひいたが、その後の Bockris 一派³⁾, Hurlen⁵⁾, Kelly⁶⁾らによる結果では腐食速度は pH の -0.5 乗に比例することが明らかにされている。著者の実測結果は後者のものと一致している。

このような腐食速度の pH 依存性を解釈するために、上記の研究者らによってそれぞれ異なったアノード反応機構が提案されているが、いずれが妥当であるか未だ明らかになっていない。しかし、このようなアノード溶解機構に関する詮索をあえて行なはなくとも、腐食金属上における局部アノード反応、 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$ 、ならびに局部カソード反応がともに活性化支配であると仮定して Tafel の関係式を適用し、それぞれの Tafel 曲線の傾斜ならびに pH による曲線の移動の様態を考慮すれば、全く現象論的な立場から上記の腐食速度ならびに腐食電位の pH 変化を導くことができる。

いま、アノード反応について一般に pH 効果が存在するものとして、

$$i_A = {}_0i_A C_{\text{H}^+}^n e^{\alpha_A n (V - {}_0E_A) / RT} \quad (4)$$

が導かれる。ただし、 i_A は局部アノード電流、 V は電位、 ${}_0E_A$ は Fe 溶解反応の標準電極電位 (常温においては -0.44 V vs NHE)、 ${}_0i_A$ は $C_{\text{Fe}^{2+}} = 1 \text{ mole/l}$ における交換電流密度である。 α_A は通常透過係数と呼ばれているが、ここではその物理的意味を問わず、単に現象論的に Tafel 曲線の傾斜を示す係数と考えておくこととする。Fig. 6 の実測結果によれば、 $\alpha_A = 1$ とおける。 $C_{\text{H}^+}^n$ という項は従来論議の対象となっている局部アノード反応にたいする「 OH^- イオンの接触効果」を考慮して導入したものである。この n の具体的な値を求めるために、Fig. 8 に -500 mV vs NHE におけるアノード電流の対数値を pH にたいしてプロットしてみた。この

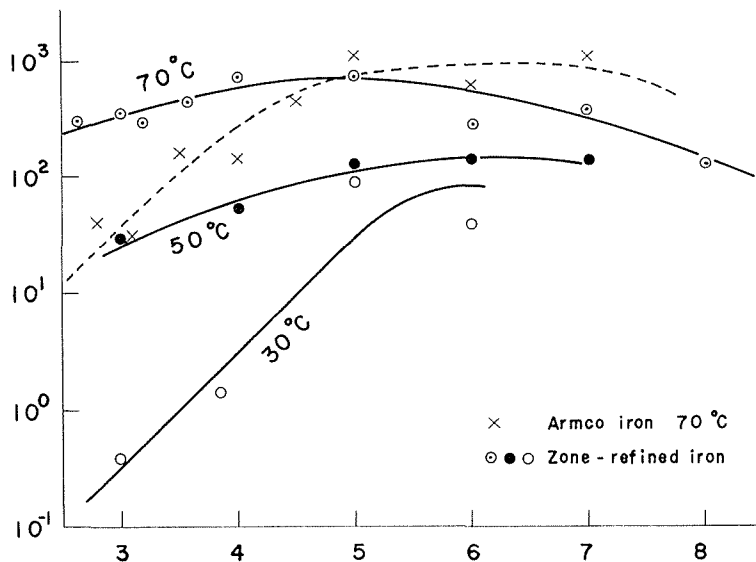


Fig. 8. Logarithmic anodic current at -500 mV vs NHE as a function of pH in 0.5 mole/l NaCl .

曲線の傾斜は $-n$ に相当する。70°C を例にとれば弱酸性域ではアームコ鉄の n はほぼ -1 に等しいが、純鉄はこれよりもはるかに小さく、70°C においては

$$n = - \left(\frac{\partial \log i_A}{\partial \text{pH}} \right)_{-500\text{mV}} \cong -0.285 \quad (5 \text{ a})$$

50°C においては

$$n = - \left(\frac{\partial \log i_A}{\partial \text{pH}} \right)_{-500\text{mV}} \cong -0.40 \quad (5 \text{ b})$$

という値がえられた。

一方、 H^+ の放電に相当するカソード分極 Tafel 曲線については、この研究の pH 範囲ではあまり明確でないが、従来より酸性の領域での測定がかなり多く^{12)~14), 8), 15), 11), 15)}、その一致した結論として

$$\left. \begin{aligned} i_c &= i_0 C_{\text{H}^+} e^{\alpha_c F(V - {}_0E_c)/RT} \\ \alpha_c &= 1/2 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

とおけることが明らかになっている。ここで、 i_0 は標準水素電極における交換電流、 ${}_0E_c$ は標準水素電極電位である（ここでは ${}_0E_c = \pm 0 \text{ mV}$ ）。

(4) 式、(6) 式と

$$i_{\text{corr}} = i_A = i_c \quad (7)$$

という条件式から、 V_{corr} と i_{corr} を求め、これらを pH で微分すると

$$\frac{\partial V_{\text{corr}}}{\partial \text{pH}} = \frac{-2.3(1-n)RT}{\alpha_A - \alpha_c} \quad (8)$$

$$\frac{\partial \log i_{\text{corr}}}{\partial \text{pH}} = -n + (n-1) \frac{\alpha_A}{\alpha_A - \alpha_c} \quad (9)$$

となる。先に求めた $n = -0.285$ 、 $\alpha_A = 1$ と $\alpha_c = -1/2$ という値を (8)、(9) の両式に代入すれば、70°C において

$$\frac{\partial V_{\text{corr}}}{\partial \text{pH}} = -60 \cong - \frac{2.303RT}{F} \text{ mV/decade} \quad (8 \text{ a})$$

$$\frac{\partial \log i_{\text{corr}}}{\partial \text{pH}} = -0.57 \cong -0.5 \quad (9 \text{ a})$$

となり、実測結果とかなりよく一致する。

pH 5 付近における $(\partial V_{\text{corr}}/\partial \text{pH})$ と $(\partial \log i_{\text{corr}}/\partial \text{pH})$ の増大の理由は、局部カソード反応にたいし H^+ の拡散抵抗が支配的になると考えれば合理的に解釈出来る。前述の Fig. 7 のカソード分極曲線から各 pH における拡散電流を求めてみると、70°C においては

$$\log i_L = 0.56 + \log C_{\text{H}^+} \quad (10)$$

となる。この拡散電流と腐食電流の実測値を比較してみると Fig. 9 のようになる。酸性側では

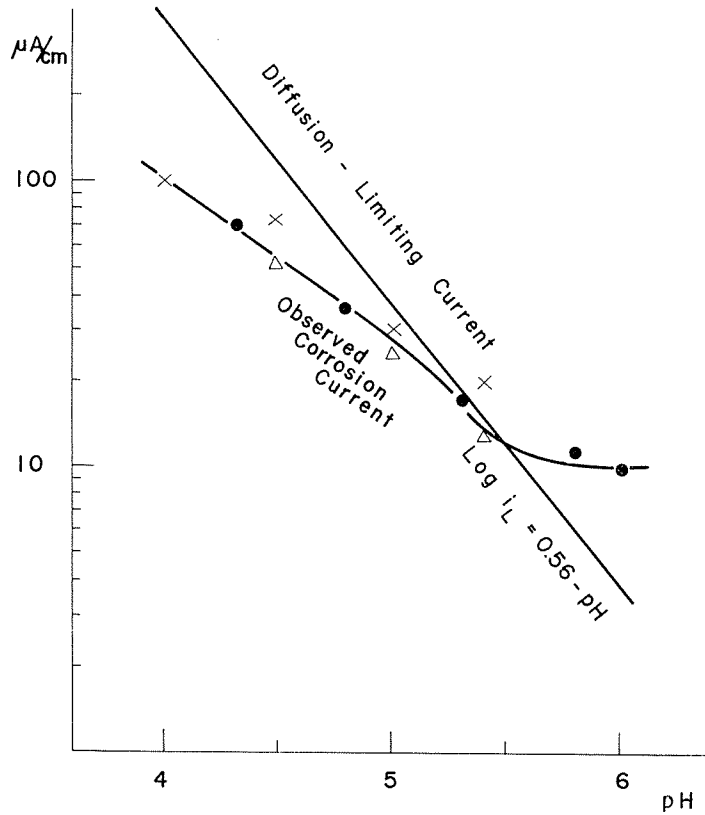


Fig. 9. Comparison between corrosion current of zone-refined iron and diffusion limiting current of H^+ ion in 0.5 mole/l NaCl at $70^\circ C$.

拡散電流値は腐食電流にくらべて著しく大きく、明らかに活性化支配であるが、pHが大になるにつれてその差は小さくなり pH 5 付近で両者はほとんど等しくなる。したがって、この pH においては H^+ の拡散抵抗が腐食速度を支配すると考えることは全く妥当である。

いま、局部カソード反応が全く H^+ イオンの拡散によって支配されると仮定すると、腐食電流 i_{corr} は拡散電流 i_L に等しくなり、したがって腐食速度は水素イオン濃度に比例することとなる。すなわち、

$$\frac{\partial \log i_{\text{corr}}}{\partial \text{pH}} = -1 \quad (11)$$

となる。また、(10) 式の i_L と (4) 式の i_A を等しいとおき、さらに中性付近ではアノード分極曲線が pH によってほとんど変化しないことを考慮すれば

$$\frac{\partial V_{\text{corr}}}{\partial \text{pH}} = -\frac{2.303RT}{\alpha_A F} \quad (12)$$

となることがわかる。実測の結果によれば、実際の腐食電位の pH による変化の程度はこれよりもかなり大きい。このことを説明するためには、 C_{H^+} イオン濃度の変化による単なるカソー

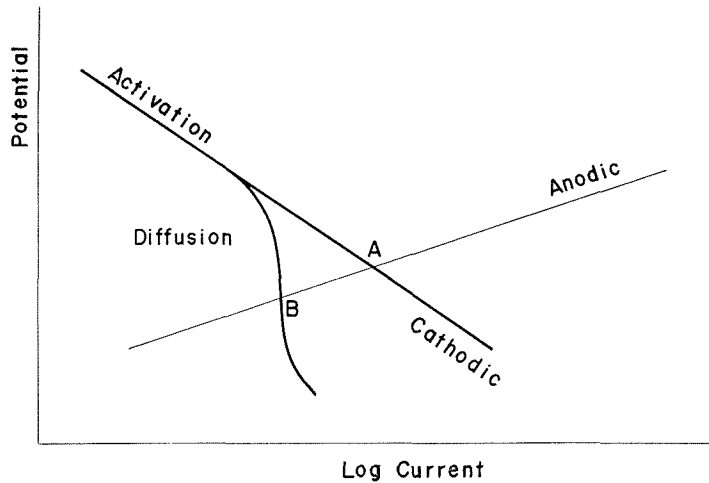
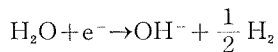


Fig. 10. Effect of concentration polarization of H^+ ion upon shift of corrosion potential (schematic illustration).

ド分極曲線の移動による効果に加えて、活性化支配の状態から拡散支配の状態に移るときの電位低下の効果をも併せ考慮する必要がある。Fig. 10 に示すように、局部カソード反応抵抗として活性化分極に濃度分極が加わると、活性化分極単独の場合 (A) にくらべて腐食電位はより卑の方向 (B) に変化する。

pH 5 から 6.5 にかけて腐食速度が pH によってほとんど変化しなくなるのは、カソード分極曲線が pH によってほとんど変化しない



の反応によって支配されるようになるためと考えられる。さらに pH が増大すると再び腐食速度は急速に減少してくるが、その原因として、

- 1) 局部カソードとアノード間の開路電位差が次第に零に接近すること
- 2) pH の増大に伴うアノードならびカソード分極抵抗の増加

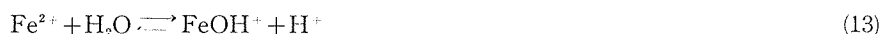
の両効果によるものと推測される。Hurlen⁵⁾ は pH 7 からアルカリ側において、pH の増大とともに腐食速度が増加する可能性があるとしている。彼はこの予想の前提として、 OH^- イオン濃度に反比例してアノード反応抵抗が減少すると仮定している。実際にはこのような仮定は正当でないことは Fig. 6 のアノード分極曲線の測定結果からも明白である。Christiansen ら¹⁷⁾ はアノード反応抵抗が中性付近で最小となり、これよりアルカリ側、酸性側のいずれにおいても反応抵抗が増大するとしているが、推論の根拠となっている反応機構の妥当性はともかくとして、この方が実際の結果ともよく合致している。なお、pH 5 付近より中性領域において腐食電位は $-620 \sim -640$ mV vs NHE となっており、pH に拘らず一定であるが、この電位はすでに $Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$ の平衡電位域 ($C^{Fe^{2+}} = 10^{-5} \sim 10^{-6}$ mole/l に相当) に入っているため、完全な

カソード反応支配と考えれば説明できる。

5.2 Fe²⁺ イオンの加水分解

上述の pH スタットによる腐食速度の測定にあたっては、溶解した鉄はすべて Fe²⁺ イオンの形をとり、加水分解によってイオン錯体もしくは水酸化物を全く形成しないことを前提としてきた。ここで、もしこのような加水分解反応が起れば OH⁻ イオンの消費が行なわれ、腐食反応による H⁺ イオンの消費を相殺するため、pH スタットにおける電解電流は実際の腐食速度よりも少なめになってくる。この場合には真実の腐食電流値を求めるために、Fe²⁺ イオンの加水分解率に対する補正を行なうことが必要になる。

このような Fe²⁺ イオンの加水分解の反応として、水酸化第一鉄の生成以外に



というイオン錯体を形成する反応が起ることが知られている。この (13) 式の反応の平衡定数として研究者によって最大 $10^{-5.9}$ から最小 $10^{-9.5}$ にいたるまで、非常に大きく桁はずれに異なる値が報告されており^{19)~22)}、まだそのいずれが妥当であるか結論が出されていない。もし $10^{-5.9}$ という値が真実であるとすれば、弱酸性域においても相当程度に FeOH⁺ イオン錯体が生成するはずであり、また逆に $10^{-9.5}$ を信ずればこのイオン錯体は中性域でも事実上無視して差支えないことになる。そのいずれが妥当であるかを知る目的で、pH スタットを使用して Fe²⁺ イオンの加水分解程度を決定する新しい実験方法を考案し、次のような実験を行なった。

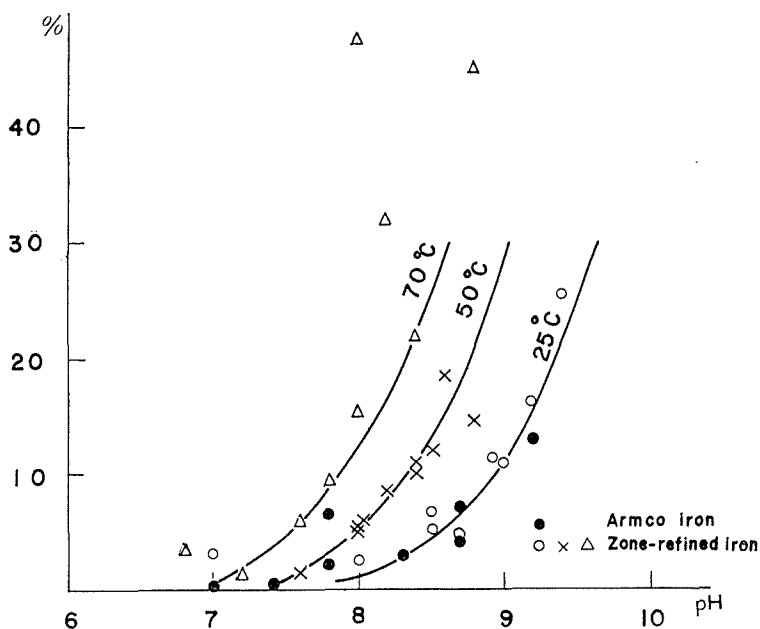


Fig. 11. Proportion of hydrolyzed ferrous ion, FeOH⁺, to total dissolved ferrous ion as a function of pH in half molar sodium chloride solution.

すなわち、pH スタットによって pH を一定に保った 0.5 M NaCl 水溶液のなかで、純鉄を一定電流によってアノード分極して溶解し、局部電池作用による H^+ イオンの放電を阻止しながら、溶出した Fe^{2+} の加水分解による OH^- イオンの消費速度を pH スタット系における電解電流として求めた。この場合は電流の極性については腐食速度測定の場合と正反対であるが、電解電流が時間的に指数法則にしたがってビルトアップする特性は全く類似しているので pH スタット電流の定常値 i_{∞} (カソード電流) と鉄電極の溶解電流 i_{Fe} (アノード電流) の比をもつて、 Fe^{2+} イオンの加水分解率を求めた。

Fig. 11 は 30°, 50° および 70°C の各温度における (i_{∞}/i_{Fe}) と pH の関係を示している。これによれば比較的加水分解程度の低い pH 領域における測定値は、(13) の反応式にもとづいて導いた化学平衡の表式

$$\frac{i_{Fe} - 2|i_{\infty}|}{i_{Fe}} = \frac{C_{Fe^{2+}}}{C_{FeOH^+}} \frac{C_{H^+}}{K_c} \quad (14)$$

を満足し、明らかに $FeOH^+$ イオン錯体の生成が起ることが確かめられた。しかし、このイオン錯体の形成の行なわれる pH はかなりアルカリ側に偏っており、これらの測定値から計算した平衡定数の値は従来の値のうち最小のものとよく一致した。高温水溶液の $Fe(OH)_2$ の溶解度がかなり高い条件で決定された比較的信頼出来る測定結果を常温付近に外挿した場合、上記の平衡定数値として $10^{-9.5}$ 程度のもは妥当であるという結論がえられている²³⁾。なお温度上昇とともにこの平衡定数値は pH の低い方向にずれてくる傾向にあるが、本研究に用いた腐食実験の条件下ではこのようなイオン錯体生成に関する補正はとくに必要でないことが結論できる。

6. 総 括

以上、電気化学的 pH スタットを用いて各種の pH および濃度の NaCl 水溶液中で純鉄の腐食速度を測定し、さらに腐食電位、アノードおよびカソード分極特性の測定を行なった結果も考慮して、各 pH 領域における腐食挙動の差異について考察を加えた。

中性から弱酸性域にかけて鉄鋼の腐食速度の値が極めて微小であるためと、試験水溶液の緩衝容量が小さく測定中に pH 変動が起り易いという実験上の困難から、従来この pH 領域においては腐食速度にたいする信頼すべき実験データは全く欠けていた。しかしながら、pH スタットによる新しい測定手段の導入により、かなり微細なところまで実測が行えるようになった。なお、著者の未発表の実験結果によれば、アルミニウムとその合金など鉄鋼以外にたいしても、この方法が適用できることが確かめられている。

従来は分極特性を解析する方法などを使って、pH 4 よりも酸性の領域においてかなり詳細な研究が行なわれており、腐食電位が 1 pH あたり凡そ $2.303 RT/F$ の割合で水素電極電位の場合と同様な pH 変化を示すこと、腐食速度が pH の -0.5 乗に比例するなどの実験事実が明らかにされている。しかし、著者の研究結果によると、このような腐食挙動を示すのはせい

ぜい pH 4.5 付近までで、それより高い pH 領域では腐食速度および腐食電位の pH 依存性が更に複雑に変化することが明らかにされた。酸性領域においては腐食反応速度は局部アノードおよびカソード両反応の活性化過程によって支配されているが、pH の増大に伴って先ず H^+ イオンの拡散抵抗の影響が現われ、次いでカソード反応の主体が H^+ イオンの放電から H_2O の還元反応に移行する。さらに pH が高まると局部アノードとカソード間の開路電位差は次第に零に近づくとともに、アノードおよびカソード反応抵抗がともに増大し、このため腐食速度は急速に零に近づく。

なお、pH スタットによって腐食速度を測定する場合 Fe^{2+} イオンの加水分解の有無が問題となるので、pH スタットを利用して金属イオンの加水分解率を測定する新しい測定方法を考案した。この方法を用いて 30° から $70^\circ C$ の各温度における $FeOH^+$ イオン錯体生成反応の平衡定数を求めた。その結果によるとこのイオン錯体生成はかなり高い pH において行なわれ、少なくともこの研究で腐食速度の測定を行なっている pH 範囲内では、この Fe^{2+} イオンの加水分解にたいする補正の必要がないことが明らかにされた。

文 献

- 1) Posey, F. A. Morozumi, T. and Kelly, E. J.: *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 1183 (1963).
- 2) U. S. Department of the Interior, Office of Saline Water: Saline Water Conversion Report for 1963, p. 14.
- 3) Sewell, P. B. Stockbridge C. D. and Cohen, M.: *Can J. Chem.*, **37**, 1813 (1959).
- 4) Bockris, J. O'M. Drazic, D. and Despic, A. R.: *Electrochimica Acta* **4**, 325 (1961).
- 5) Hurlen, T.: *Acta Chem. Scand.*, **14**, 1533, 1555, 1564 (1960).
- 6) Kelly, E. J.: *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 124 (1965).
- 7) D'Ans, J. und Breckheimer, Wa.: *Z. Elektrochem.*, **56**, 585 (1952).
- 8) Bonhoeffer, K. F. und Heusler, K. E.: *Z. f. Phys. Chem.*, **N. F.** **8**, 390 (1956).
- 9) Okamoto, G. Nagayama, M. and Sato, N.: Proc. 8th Meeting CITCE, Madrid, p. 72 (1958), Butterworths, London.
- 10) Kabanov, B. Burstein, R. and Frumkin, A.: *Diss. Faraday Soc.*, **1**, 259 (1947).
- 11) Stern, M.: *J. Electrochem. Soc.*, **102**, 609 (1955).
- 12) Parsons, R.: *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 1332 (1951).
- 13) Bockris, J. O'M.: Modern Aspects of Electrochemistry Chap. 4 (1954), Butterworths, London.
- 14) Hoar, T. P. and Hurlen, T.: Proc. 8th Meeting CITCE. Madrid, p. 445 (1958), Butterworths, London.
- 15) Kasche, H.: *Z. Elektrochem.* **63**, 492 (1959).
- 16) Fischer, H. and Thoresen, G.: *Z. Elektrochem.* **62**, 235 (1958).
- 17) Christiansen, K. A. Høeg, H. Michelsen, K. Nielsen, G. B. and Nord, H.: *Acta Chem. Scand.* **15**, 300 (1961).
- 18) Lindstrand, F.: *Svensk. Kem. Tids.* **56**, 282 (1944).
- 19) Hedström, B. O. A.: *Ark. Kemi*, **5**, 457 (1953).
- 20) Leussing, H. and Kolthoff, I. M.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2476 (1953).
- 21) Gayler, K. H. and Wootner, L.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 3944 (1956).
- 22) Bolzam, J. A. and Arvia, A. J.: *Electrochimica Acta*, **8**, 375 (1963).
- 23) Baes, J. C. F. Roberts, C. E. Meyer, N. J. Mc Names, R. J. and Balachandra, J.: ORNL Reactor Chem. Div. Ann. Prog. Rep. Period Ending Jan. 31, 1964, p. 94.