
Fe および Fe-0.3%Cu の酸性硫酸塩水溶液中における分極挙動

The Polarization Behavior of Fe and Fe-0.3%Cu in Acidic Sulfate Solutions

後藤 実成(Minari Goto) 細田 博(Hiroshi Hosoda)

要旨：

0.5M(H₂SO₄+Na₂SO₄)水溶液中における Fe および Fe-0.3%Cu のアノードおよびカソード分極挙動を定電位分極法で調べた。Fe 中の 0.3%Cu はアノード・カソード両分極の過電圧を著しく増すことがわかった。定常分極曲線をもとに、Fe-0.3%Cu のアノード溶解とカソード還元反応の速度式を求めた。両反応の Tafel 勾配と反応速度の pH 依存性は純鉄の場合とほとんど等しく、カソード反応の活性化熱は純 Fe で 12kcal/mol, Fe-0.3%Cu で 11.5kcal/mol であった。したがって、Fe と Fe-0.3%Cu に関して反応機構は同じと思われ、Fe 中に少量の Cu を添加したことによる腐食速度の低下は反応点の減少によると推定される。Fe-0.3%Cu の腐食面には純 Fe では見られない付着性の弱い黒灰色物質が生成するが、そのほとんどは非晶質物質で、他に微量の Cu₂S が依存していることが X 線回折で判明した。

Synopsis：

The anodic and cathodic polarization behavior of Fe and Fe-0.3%Cu has been investigated in 0.5M (H₂SO₄+Na₂SO₄) solutions by means of potentiostatic polarization method. 0.3%Cu contained in Fe was found to increase both the anodic and cathodic overvoltage remarkably. The reaction rate equations for the anodic dissolution and the cathodic reduction on Fe-0.3%Cu were determined from the results of the measurement of the steady state polarization curves. The anodic and cathodic Tafel slopes and pH dependencies of each reaction rate for Fe-0.3%Cu were almost coincident with those for pure Fe, and heats of activation for cathodic reactions on pure Fe and Fe-0.3%Cu are 12kcal/mol and 11.5kcal/mol, respectively. This coincidence of these values suggests that the anodic dissolution and the cathodic reduction for pure Fe and Fe-0.3%Cu should be based on the same mechanism. The decrease in corrosion rate by small additions of Cu to Fe may be explained by the decrease in number of reaction sites for the both reactions. Dark gray substance was found loosely adherent to the corroded surface in the case of Fe-0.3%Cu, absent in the case of pure Fe, which was confirmed to consist of certain amorphous substance and a small amount of Cu₂S.

本文は次のページから閲覧できます。

Fe および Fe-0.3% Cu の酸性硫酸塩水溶液中 における分極挙動

The Polarization Behavior of Fe and Fe-0.3% Cu in Acidic Sulfate Solutions

後 藤 実 成* 細 田 博**

Minari Goto

Hiroshi Hosoda

Synopsis:

The anodic and cathodic polarization behavior of Fe and Fe-0.3% Cu has been investigated in 0.5 M ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$) solutions by means of potentiostatic polarization method.

0.3% Cu contained in Fe was found to increase both the anodic and cathodic overvoltage remarkably. The reaction rate equations for the anodic dissolution and the cathodic reduction on Fe-0.3% Cu were determined from the results of the measurement of the steady state polarization curves. The anodic and cathodic Tafel slopes and pH dependencies of each reaction rate for Fe-0.3% Cu were almost coincident with those for pure Fe, and heats of activation for cathodic reactions on pure Fe and Fe-0.3% Cu are 12 kcal/mol and 11.5 kcal/mol, respectively. This coincidence of these values suggests that the anodic dissolution and the cathodic reduction for pure Fe and Fe-0.3% Cu should be based on the same mechanism. The decrease in corrosion rate by small additions of Cu to Fe may be explained by the decrease in number of reaction sites for the both reactions.

Dark gray substance was found loosely adherent to the corroded surface in the case of Fe-0.3% Cu, absent in the case of pure Fe, which was confirmed to consist of certain amorphous substance and a small amount of Cu_2S .

1. 緒 言

Fe はほぼ 50 wt% 以下の H_2SO_4 水溶液中では H_2 ガスを発生して活性溶解するが、Fe 中に Cu を固溶させると溶解速度が低下し、その効果は Cu 量が約 0.2~0.5% で最も大きくなることが知られている。市販のいわゆる耐硫酸鋼はこの性質を利用した例であるが、Fig. 1 に示した普通鋼 (SS-41) と 0.3% Cu 鋼 (耐硫酸鋼に相当) の腐食速度の比較から著しい耐食効果がみられる。しかし、Fe または軟鋼に少量の Cu を添加

したことによって生ずるこの腐食抑制作用の機構については、腐食経過を直接的に観測する手段がないこと、また腐食生成物の構造決定にしても従来の方法によっては至難であることなどのためにまだ不明な点が多い。本研究では、この腐食抑制作用に関する知見を得るために、主として、電気化学的手法により H_2SO_4 水溶液中の Fe および Fe-0.3% Cu の分極挙動を調べた。すでに 1938 年に Wagner と Traud¹⁾ が混成電位の概念を提出してから腐食現象の解釈が容易になり、現在では腐食に関する電気化学的研究が数多く行なわれているが、その中で Fe あるいは Fe 系金属

* 技術研究所 表面処理研究室主任研究員

** 技術研究所 表面処理研究室

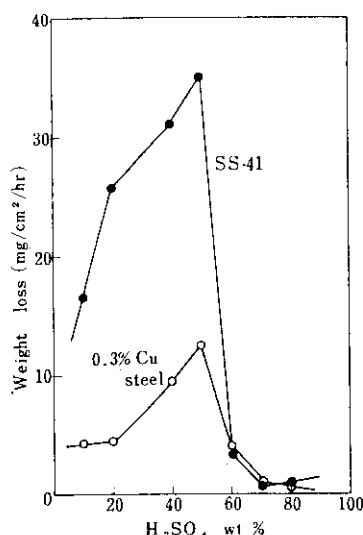


Fig.1 Weight loss of SS-41 and 0.3% Cu steel in air opened H_2SO_4 aqueous solution at $60^\circ C$

の H_2SO_4 水溶液中での溶解機構の解明を目的とした一連の研究²⁾がある。これらの研究を参考にしながら、分極測定結果をもとにして、腐食を形成するアノード・カソード両反応の機構についてまた同時に Fe 中の Cu が腐食性におよぼす影響について考察する。

2. 実験方法

種々の pH 値に調整した 0.5 M ($H_2SO_4 + Na_2SO_4$) 水溶液中で Fe と Fe-0.3% Cu の定常分極曲線をポテンショスタットを使って測定した。アノード分極は $25^\circ C$ で、カソード分極は $5 \sim 70^\circ C$ の各種温度で測定した。

(i) 供試材料

使用した純 Fe と Fe-0.3% Cu の化学成分を Table 1 に示した。1.5 mm 厚の冷延板から表面積が約 2.5 cm^2 の試片 (直方体) を切り出し、これをエメリー紙で粗い順に #1200 まで表面を研磨してから $680^\circ C \times 3 \text{ h}$ 真空 (10^{-5} mmHg) 歪取焼鈍した。焼鈍後再びエメリーペーパー #2000 で軽く仕上げ研磨してから、メタノール、ベンゼン、メタノール、純水の順に脱脂洗浄し、さらに研磨によって活性化された表面層を溶解して定常

Table 1 Chemical analysis of specimens (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Al
Pure Fe	0.001	0.005	0.001	0.001	0.004	0.004	—
Fe-0.3% Cu	0.004	0.002	0.001	0.008	0.007	0.300	0.002

腐食表面とするために、測定前に 0.5 M H_2SO_4 水溶液中に 24 h 浸漬した。

(ii) 溶 液

H_2SO_4 または ($H_2SO_4 + Na_2SO_4$) の水溶液の調製には、すべて特級試薬を、水は純水 (比抵抗 $1 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$) を使用した。

(iii) 分極装置

分極曲線測定装置の概略を Fig. 2 に示した。分極はすべてポテンショスタットにより定電位的に行なった。分極セルは容量 500 ml のガラス製で、Fig. 2 のように試料極と対極 (Pt) をガラスフィルターで隔ててあり、溶液の予備電解精製のための Pt 極も備えてある。照合電極としては飽和甘汞電極を使い、試料表面の近傍にラギンキャピラリーを配して試料の電位測定に供した。また液中からの脱酸素のために精製 N_2 ガスを細かい気泡状にして送り込むため、ガラスフィルターのついたガス出口を試料の下方に備えた。気泡を送り込むことによって多少液の攪拌がなされるが、さらに十分な攪拌のためにマグネティックスターラーを使用した。溶液温度は、セルを恒温水槽中に

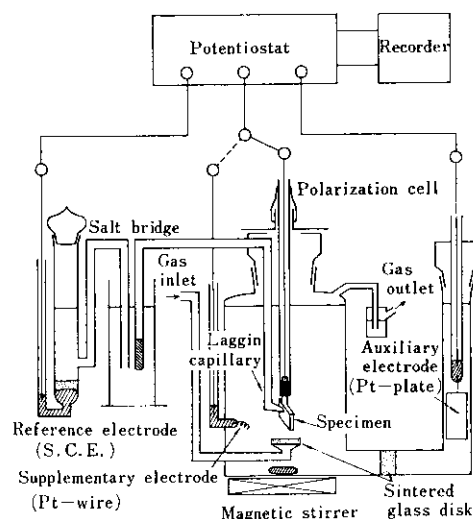


Fig.2 Polarization set-up

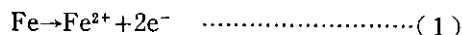
設置することによって $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 以下で一定に保持した。

3. 実験結果と考察

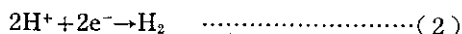
3.1 分極におよぼす溶存酸素の影響

酸素を溶存する H_2SO_4 酸性水溶液中での Fe の腐食は

アノード反応：



と、カソード反応：



によって構成されると考えられるが、実際に液中の溶存酸素が分極曲線にどう影響するかを調べてみた。Fig. 3 に、0.5M H_2SO_4 水溶液中で、空気飽和した場合と精製 N_2 による置換で脱酸素した

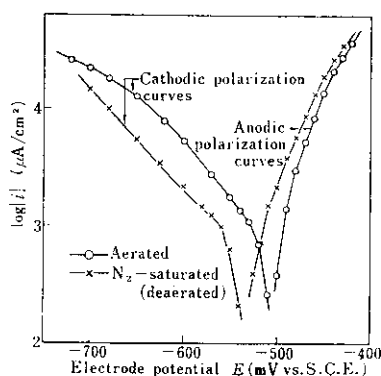


Fig. 3 Anodic and cathodic polarization curve of pure Fe in 0.5 M H_2SO_4 aqueous solution at 25°C

場合について測定した純 Fe の定常分極曲線を示した。これによれば、予期どおり溶存酸素によってカソード反応速度が増加し、腐食電位が貴の方向に移動しているほかに、アノード反応も若干影響を受けて過電圧が増している。カソード反応の増加分はかなり多いが、(3)式の酸素還元反応以外に酸素による復極作用も加担しているためであろう。

また、アノード過電圧の増加の原因としては、腐食表面への酸素の吸着あるいは腐食生成物による活性表面の被覆によって、反応(1)が妨害されることが考えられる。このようにアノード反応とカソード反応のおおのには変動があるが、Fig. 3 から、Tafel 線の延長によって推定される腐食電流密度についてみると、酸素の有無によって大きな差はない。以後の実験は簡単のために脱酸素の条件下で行なうことにした。

3.2 分極におよぼす Fe 中の微量 Cu の影響

脱酸素した 0.5M H_2SO_4 水溶液中の Fe および Fe-0.3% Cu の定常分極曲線を Fig. 4 に示した。どの曲線にも腐食電位の近くで Tafel 則に合った直線領域があって活性化分極をしている。この Tafel 域で Fe と Fe-0.3% Cu の分極を比較すると、後者についてアノード過電圧もカソード過電圧も著しく大きい。そのために Fe-0.3% Cu の腐食電位が約 50mV 高く、Tafel 線を延長して得られる腐食電流密度は純 Fe の $1/10$ 近

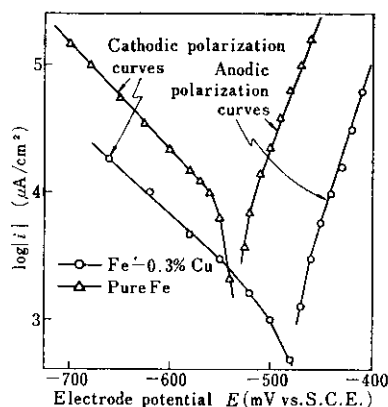


Fig. 4 Anodic and cathodic polarization curves of pure Fe and Fe-0.3% Cu in N_2 -saturated 0.5M H_2SO_4 aqueous solution at 25°C

Table 2 Anodic and cathodic Tafel slopes obtained from Fig. 3

	Pure Fe	Fe-0.3% Cu
Cathodic Tafel slope	-120mV/decade	-130mV/decade
Anodic Tafel slope	43mV/decade	40mV/decade

くまで減少していることがわかる。したがって、Fe に 0.3% Cu を添加すると腐食速度が減少するのは、Fe 溶解 ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) と水素発生 ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) の進行がともに抑制されるためである。すでに Fig. 1 に示した鋼の腐食速度の相違も同じように説明できよう。Fig. 4 から反応機構に関係の深い Tafel 勾配を求めて Table 2 に示したが、実験誤差を考慮すれば、ここでは Cu の影響はない。

次に、Fe-0.3% Cu について、カソード反応とアノード反応の速度式を求めた。

3.3 反応速度式

(i) カソード反応 (水素発生反応)

反応速度論によれば、金属電極上で進行する水素発生反応 (2) の速度式を次のように表わすことができる。

$$|i_c| = k_c \cdot a_{\text{H}^+} \exp(-\alpha FE/RT) \quad \dots\dots (4)$$

i_c : カソード電流密度 (水素発生速度)

a_{H^+} : H^+ の活動度

E : 電極電位

k_c : 速度定数

T : 絶対温度

F : Faraday 定数

R : ガス定数

n, α : 定数

α, n を求めるために pH 値を種々変えた 0.5M ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$) 水溶液中で Fe-0.3% Cu をカソード分極した結果を Fig. 5 に示した。これから Tafel 勾配を求めると

$$(\partial E / \partial \log |i_c|)_{T=298^\circ\text{K}} = -120\text{mV/decade} \quad \dots\dots (5)$$

したがって

$$\alpha = -2.303 \times 298R (\partial E / \partial \log |i_c|)_{T=298^\circ\text{K}} / F = 1/2 \quad \dots\dots (6)$$

この値は、使用溶液の pH 値の範囲内では Fig. 5 からわかるように一定である。

次に、Fig. 5 から -650mV vs. S.C.E. における $\log |i_c|$ と pH の値を読みとり、Fig. 6 にプロットした。参考までに加えた 5M H_2SO_4 溶液の場合を除いてはよい直線性がみられるので、

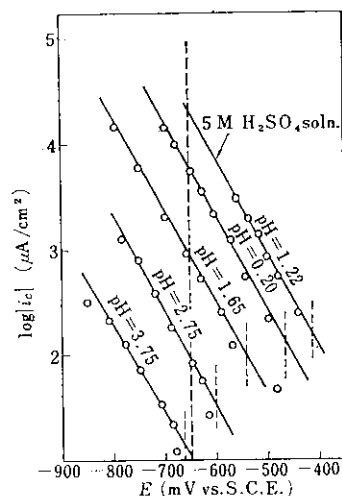


Fig. 5 Cathodic polarization curves of Fe-0.3% Cu in N_2 -saturated 0.5 M ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$) at various pH values at 25°C

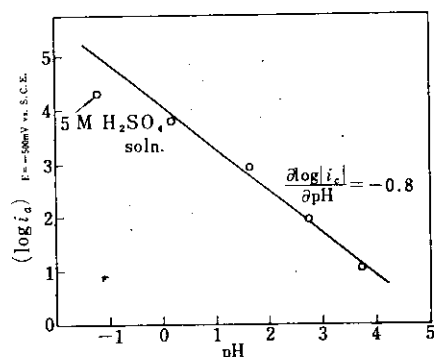


Fig. 6 Cathodic current density of Fe-0.3% Cu electrode as function of pH at constant potential ($E = -0.650\text{ V vs. S.C.E.}$) in N_2 -saturated 0.5 M ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$) at 25°C

その傾斜から n を定めた。

$$n = -(\partial \log |i_c| / \partial \text{pH})_{T=298^\circ\text{K}} = 0.8 \approx 1 \quad \dots\dots (7)$$

それゆえ 0.5 M ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$) 水溶液中の Fe-0.3% Cu 上でおこる水素発生反応速度は次式で与えられる。

$$|i_c| = k_c a_{\text{H}^+} \exp(-FE/2RT) \quad \dots\dots (8)$$

(ii) アノード反応 (Fe 溶解反応)

便宜上 (1) 式で示したアノード溶解反応は、実は pH の変化によって速度が変わるので、反応に OH^- が関与していると考え、 OH^- の活動度 a_{OH^-} と E を変数として、

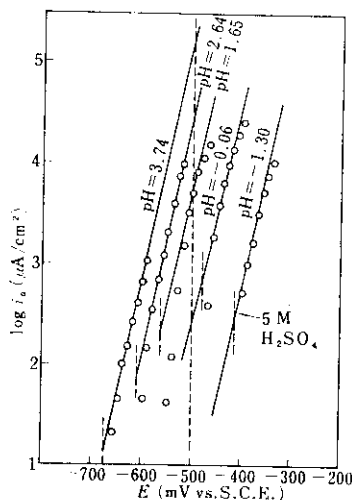


Fig. 7 Anodic polarization curves of Fe-0.3% Cu in N_2 -saturated 0.5M ($H_2SO_4 + Na_2SO_4$) at various pH values ($25^\circ C$)

$$i_a = k_a a_{OH^-}^m \exp(\beta FE/RT) \quad \dots\dots\dots (9)$$

i_a : アノード電流密度

k_a : 速度定数, m, β : 定数

と表わされる。

Fig. 7 は各種 pH 値の 0.5M ($H_2SO_4 + Na_2SO_4$) 溶液中における Fe-0.3% Cu のアノード分極曲線を示したものであるが、これから、カソード反応のときと同じ方法で、 β, m を求めてみた。直線部分の傾斜から

$$(\partial E / \partial \log i_a)_{T=298^\circ K} = 40 \text{ mV/decade} \quad \dots\dots\dots (10)$$

したがって、

$$\beta = 2.303 \times 298R (\partial E / \partial \log i_a)_{T=298^\circ K} / F = \frac{3}{2} \quad \dots\dots\dots (11)$$

また、Fig. 7 の $E = -500 \text{ mV vs. S.C.E.}$ における $\log i_a$ と pH をプロットすると、Fig. 8 のように直線関係があるから、その勾配から m を求めると、

$$m = (\partial \log i_a / \partial \text{pH})_{T=298^\circ K} = 0.9 \approx 1 \quad \dots\dots\dots (12)$$

となった。アノードの反応速度式は次のようである。

$$i_a = k_a a_{OH^-} \exp(3FE/2RT) \quad \dots\dots\dots (13)$$

(iii) 腐食電位 (E_{corr}) と腐食電流 (i_{corr})

腐食電位においては、 $E = E_{\text{corr}}, |i_c| = i_a = i_{\text{corr}}$ であるから、(8) と (13) から Fe-0.3% Cu の $E_{\text{corr}}, i_{\text{corr}}$ を pH の関数として求めることがで

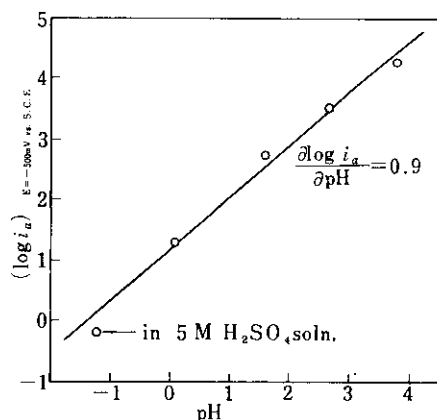


Fig. 8 Anodic current density of Fe-0.3% Cu electrode as function of pH at constant potential ($E = -0.500 \text{ V vs. S.C.E.}$) in N_2 -saturated 0.5 M ($H_2SO_4 + Na_2SO_4$) at $25^\circ C$

きる。

$$i_{\text{corr}} = k_c a_{H^+} \exp(-FE_{\text{corr}}/2RT) = k_a a_{OH^-} \exp(3FE_{\text{corr}}/2RT)$$

$$\therefore E_{\text{corr}} = 2.303(RT/2F) \log(k_c/k_a K_w) - 2.303 \cdot (RT/F) \text{pH} \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$\log i_{\text{corr}} = \{\log k_c - \frac{1}{4} \log(k_c/k_a K_w)\} - \frac{1}{2} \text{pH} \quad \dots\dots\dots (15)$$

ただし、 $K_w = a_{H^+} a_{OH^-}$

他方、実測値から直接に E_{corr} -pH, $\log i_{\text{corr}}$ -pH の関係をとってみると、Fig. 9, Fig. 10 のようになるので、これからも求められる。 i_{corr} はアノードまたはカソードの Tafel 線を腐食電位まで延長して得た値を使った。

$$E_{\text{corr}} = -0.468 - 0.055 \text{ pH (V. vs. S.C.E.)} \quad \dots\dots\dots (16)$$

$$\log i_{\text{corr}} = 2.90 - 0.45 \text{ pH } (i_{\text{corr}} : \mu\text{A/cm}^2) \quad \dots\dots\dots (17)$$

$25^\circ C$ では、 $-2.303 RT/F \approx -0.059$ であるから pH にかかる係数は計算値とほぼ等しい。

以上、Fe-0.3% Cu の分極曲線から得た結果は次のようにまとめられる。

$$|i_c| = k_c a_{H^+} \exp(-FE/2RT)$$

$$i_a = k_a a_{OH^-} \exp(3FE/2RT)$$

$$E_{\text{corr}} = -0.468 - 0.055 \text{ pH (V. vs. S.C.E.) } (25^\circ C)$$

$$\approx -0.468 - 2.303(RT/F) \text{pH}$$

$$\log i_{\text{corr}} = 2.90 - 0.45 \text{ pH } (i_{\text{corr}} : \mu\text{A/cm}^2) (25^\circ C)$$

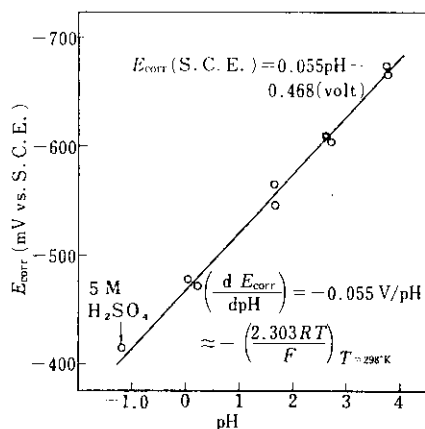


Fig. 9 Corrosion potential of Fe-0.3% Cu as function of pH in N_2 -saturated 0.5M ($H_2SO_4 + Na_2SO_4$) solution at 25°C

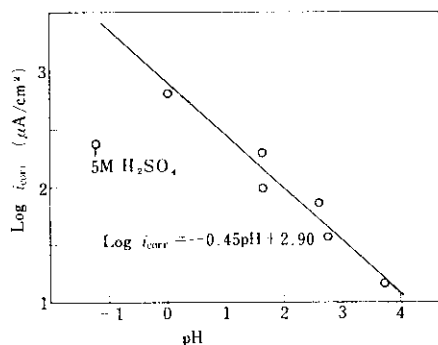


Fig. 10 Corrosion current density of Fe-0.3% Cu as function of pH in N_2 -saturated 0.5M ($H_2SO_4 + Na_2SO_4$) solution at 25°C

純 Fe については pH 値を変えた詳しい測定はしなかったけれども、多くの研究者による結果がある。すべてが必ずしも一致していないが、たとえば、Kelly³⁾ は H_2 飽和 0.5M($H_2SO_4 + Na_2SO_4$) 溶液中の純 Fe の分極曲線から次の実験式を得ている。

$$\left. \begin{aligned} i_c &= k_c a_H + \exp(-FE/2RT) \\ i_a &= k_a a_{OH} - \exp(3FE/2RT) \\ E_{corr} &= -0.232 - (2.303RT/F)pH \\ &\quad \text{(V. vs. N. H. E.)} \\ \log i_{corr} &= -3.15 - \frac{1}{2}pH \\ &\quad (i_{corr} : A/cm^2) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (18)$$

定数項を除いて、Fe-0.3% Cu について求めた式

とほとんど等しい。Kelly が得た $m=1, n=1$ を使えば、Fig. 4 の純 Fe についての分極曲線から求められる次の値

$$(\partial E / \partial \log i_c)_{T=298^\circ K} = -120 \text{ mV/decade}$$

$$(\partial E / \partial \log i_a)_{T=298^\circ K} = 43 \text{ mV/decade}$$

$$pH=0.2 \text{ で, } E_{corr} = -528 \text{ mV. vs. S. C. E.}$$

$$\log i_{corr} = 3.74$$

から、本実験の純 Fe に対する式を次のように推定できる。

$$\left. \begin{aligned} |i_c| &= k_c a_H + \exp(-FE/2RT) \\ i_a &= k_a a_{OH} - \exp(3FE/2RT) \\ E_{corr} &= -0.516 - (2.303 RT/F)pH \\ &\quad \text{(V. vs. S. C. E.)} \\ \log i_{corr} &= 3.83 - \frac{1}{2}pH \\ &\quad (i_{corr} : \mu A/cm^2) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (19)$$

ここで、Fe-0.3% Cu の実験式と純 Fe の (19) を比較し、(14), (15) と照合すれば、両者の腐食速度および腐食電位の差は k_a, k_c だけによっている。 k_c, k_a はそれぞれの反応の活性点密度 d と $E=0$ における活性化熱 $\Delta H_{E=0}^\ddagger$ に関係し、 $d^n \exp(-\Delta H_{E=0}^\ddagger/RT)$ を含んでいる。後述するように、水素発生反応の場合は反応速度の pH 依存性依 (m, n) および電位依存性 (α, β) が同じでも、それに対していくつかの異なった反応機構が考えうるので、次に Fe と Fe-0.3% Cu についてカソード反応の活性化熱における差異の有無についても調べてみた。

3.4 水素発生反応の温度依存性

種々の温度 (5~70°C) の 0.5M H_2SO_4 水溶液中の Fe ならびに Fe-0.3% Cu の分極曲線を Fig. 11, 12 に、また参考までに 5M H_2SO_4 溶液中のを Fig. 13 に示した。Fig. 14 に Fig. 11, 12, 13 からのアレニウスプロットをしたが、活性化熱には電位依存項が含まれるから、プロットには同じ電位 (-600 mV vs. S. C. E.) における値を選んだ。直線性があるので勾配から活性化熱を求めると、Table 3 に示すように純 Fe, Fe-0.3% Cu とともに約 12 kcal/mol でほとんど変わらない。しかし、5M H_2SO_4 溶液中の Fe-0.3% Cu では 17 kcal/mol であるから、この場合は低濃度溶液

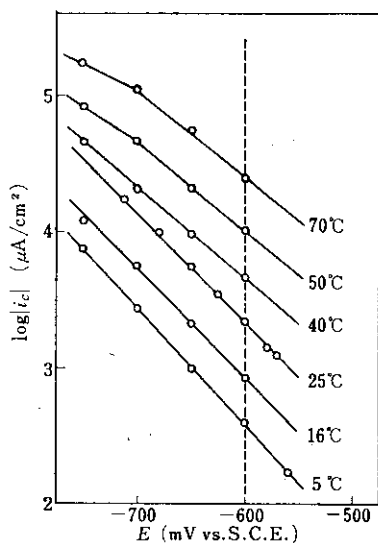


Fig. 11 Cathodic polarization curves of pure Fe in N_2 -saturated 0.5 M H_2SO_4 solution at various temperatures

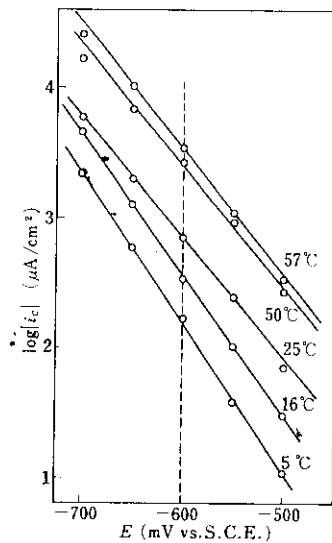


Fig. 12 Cathodic polarization curves of Fe-0.3% Cu in N_2 -saturated 0.5 M H_2SO_4 solution at various temperatures

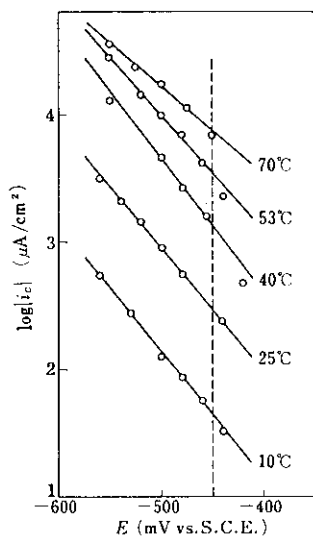


Fig. 13 Cathodic polarization curves of Fe-0.3% Cu in N_2 -saturated 5 M H_2SO_4 solution at various temperatures

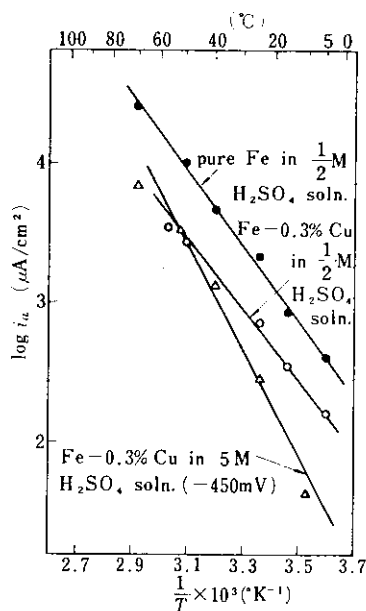


Fig. 14 Arrhenius plot of cathodic current density for pure Fe and Fe-0.3% Cu at constant potential ($E = -0.600$ V vs. S.C.E.) in N_2 -saturated 0.5 M H_2SO_4 solution

のときと反応機構が異なると思われる。

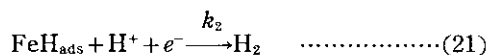
Table 3 Heat of activation for hydrogen evolution obtained from Fig. 14

	Pure Fe	Fe-0.3%Cu
0.5M H ₂ SO ₄ aqueous solution	$E_{\text{corr}}^{25^\circ\text{C}} = -540\text{mV}$ $\Delta H_{\text{E}}^{\ddagger} = -0.600\text{V}$ $= 12\text{kcal/mol}$	$E_{\text{corr}}^{25^\circ\text{C}} = -470\text{mV}$ $\Delta H_{\text{E}}^{\ddagger} = -0.600\text{V}$ $= 11.5\text{kcal/mol}$
5M H ₂ SO ₄ aqueous solution	$E_{\text{corr}}^{25^\circ\text{C}} = -470\text{mV}$	$E_{\text{corr}}^{25^\circ\text{C}} = -415\text{mV}$ $\Delta H_{\text{E}}^{\ddagger} = -0.450\text{V}$ $= 17\text{kcal/mol}$

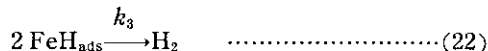
3.5 反応機構

(i) 水素発生反応

水素発生に対して次のような反応過程が考えられる。



または,



FeH_{ads} は水素原子の吸着による反応中間体である。なお、(21), (22) の逆反応はこの実験では無視できる。二つの反応経路 (20)→(21), (20)→(22) に対して求められる定常速度式は、たとえば Kelly³⁾ が詳しく述べているように、ある条件下では (8) および (18), (19) のカソード反応に対する実験式と同じ形になる。すなわち、(20)→(21) の場合 ($k_1 a_{\text{H}^+} + k_2 a_{\text{H}} + \beta_{\text{H}} \gg k_{-1} \beta_{\text{H}}$) の条件下で、

$$\theta_{\text{H}\infty} = k_1 / (k_1 + k_2 \beta_{\text{H}}) \quad \dots\dots\dots(23)$$

$$-i_{\text{c}\infty} / F = 2k_2 a_{\text{H}} + \beta_{\text{H}} \theta_{\text{H}\infty} = 2k_2 a_{\text{H}} + \beta_{\text{H}} \cdot (k_1 / (k_1 + k_2 \beta_{\text{H}})) \cdot \exp(-FE/2RT) \quad \dots\dots\dots(24)$$

(20)→(22) の場合は、 $2k_3 \beta_{\text{H}}^2 \theta_{\text{H}}^2 \gg k_{-1} \beta_{\text{H}} \theta_{\text{H}}$ の条件下で、

$$\theta_{\text{H}\infty} = (k_1 a_{\text{H}^+} / 2k_3 \beta_{\text{H}}^2)^{1/2} \exp(-FE/4RT) \quad \dots\dots\dots(25)$$

$$-i_{\text{c}\infty} / F = 2k_3 \beta_{\text{H}}^2 \theta_{\text{H}\infty}^2 = k_1 a_{\text{H}^+} \exp(-FE/2RT) \quad \dots\dots\dots(26)$$

となる。ここで k_j は電気化学速度定数で、遷移

係数を $1/2$, j 番目の反応が 1 回起こるとき移行する電子の数を λ_j とすると、 $k_j = k_j \exp(\pm \lambda_j FE / 2RT)$, また θ_{H} は水素原子による表面被覆率で、 β_{H} を比例定数として $\text{FeH}_{\text{ads}} = \beta_{\text{H}} \theta_{\text{H}} \text{mol/cm}^2$ で定義する。添字 ∞ は定常の意味である。(24), (26) を比較すると、電流密度の pH 依存性、電位依存性が全く等しい。したがって、実験式 (8) あるいは (19) から推定される機構としては、反応速度が電位に無関係である (22) が律速になる場合を除いて、

(a) (20)→(21) で (20) が律速、

$$k_2 \beta_{\text{H}} \gg k_1, (1 - \theta_{\text{H}}) \approx 1$$

(b) (20)→(21) で (21) が律速、

$$k_1 \gg k_2 \beta_{\text{H}}, \theta_{\text{H}} \approx 1$$

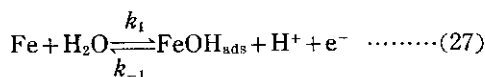
(c) (20)→(22) で (20) が律速、

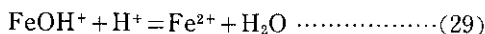
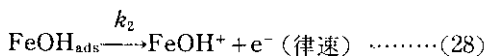
$$k_3 \beta_{\text{H}}^2 \gg k_1, (1 - \theta_{\text{H}}) \approx 1$$

の 3 種がある。そして、そのいずれであるかを知るには、さらに θ_{H} と E , θ_{H} と i_{c} との関係が明らかにされねばならない。Devanathan⁹⁾ は 1N H₂SO₄ 溶液中で Armco 鉄の膜電極中の水素原子の浸透速度を測定することによって、低過電圧のところでは $d \ln \theta_{\text{H}\infty} / dE = -F/4RT$ であることを確かめ、この場合は機構 (c) であるとした。反応機構が、(a), (b), (c) のいずれであっても、電極の材質によって反応活性点密度とみなされる $\beta_{\text{H}} \theta_{\text{H}\infty}$ に差があれば反応速度は直接に影響を受け (24) によれば $\beta_{\text{H}} \theta_{\text{H}\infty}$ に、(26) による場合は $\beta_{\text{H}} \theta_{\text{H}\infty}$ の 2 乗に比例する。

(ii) アノード溶解反応

硫酸溶液中の純 Fe のアノード溶解に関する研究は多いが、その機構については種々の異論²⁾がある。その代表的なものとして、Bonhoeffer らによる触媒的反應機構³⁾⁻⁷⁾と Bockris らによる反応中間体形成機構³⁾⁻¹⁰⁾とがある。本研究の Fe-0.3% Cu のアノード溶解は、反応速度の pH ならびに電位依存が Bockris らの純 Fe に関する結果と一致しているので、中間体形成機構と考えるのが妥当である。その機構は次のように考えられた。





FeOH_{ads} は反応中間体である。これに対して速度式を書けば

$$i_a/F = k_1(1-\theta) - k_{-1}a_{\text{H}^+}\beta\theta + k_2\beta\theta \quad \dots\dots\dots (30)$$

$$\beta d\theta/dt = k_1(1-\theta) - k_{-1}a_{\text{H}^+}\beta\theta - k_2\beta\theta \quad \dots\dots\dots (31)$$

$\text{FeOH}_{\text{ads}} = \beta\theta$ で、 θ は H_2O 分子による表面被覆率である。定常状態では $d\theta/dt = 0$ さらに $k_{-1}a_{\text{H}^+}\beta\theta \gg k_2\beta\theta$, $(1-\theta) \approx 1$ を満足するとき、定常解は、

$$\begin{aligned} i_{a\infty}/F &= 2k_2\theta_{\infty} \exp(3FE/2RT) \\ &= 2k_1k_2/k_{-1}a_{\text{H}^+} \exp(3FE/2RT) \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (32)$$

となる。(32) によって、実測の特性値、

$$\begin{aligned} (\partial \log i_{a\infty} / \partial \text{pH}) &= 1, (\partial E / \partial \log i_{a\infty})_{T=298^\circ \text{K}} \\ &= 40 \text{ mV/decade} \\ &= 2.303(2RT/3F) \end{aligned}$$

を説明できる。 $\text{Fe}-0.3\% \text{ Cu}$ についても全く同様に考えることができる。 $\beta\theta_{\infty}$ は $i_{a\infty}$ と 1 次の比例関係にある。

以上のように、 $\text{Fe}-0.3\% \text{ Cu}$ のアノード溶解機構は純 Fe と等しく、また水素発生反応については機構を決定できないが、反応速度の pH 依存性、電位依存性のほか温度依存性においても等しいのでやはり同一機構と思われる。したがって、 Fe に $0.3\% \text{ Cu}$ を添加したためにおこる腐食電流密度の低下はアノードおよびカソード反応の活性点の減少に起因すると考えられる。

4. 腐食表面の状態

H_2SO_4 水溶液中に $\text{Fe}-0.3\% \text{ Cu}$ を浸漬すると、その表面に純 Fe ではみられない黒灰色の腐食生成物を生ずる。それはろ紙でも簡単に拭去できるほどで腐食表面への付着性が弱いものである。これを腐食表面についたまま常温乾燥した状態で X 線回折(反射法)で調べてみると、ほとんどは非晶質物質でおそらく非晶質の鉄酸化物やその水和物の混合体と思われるが、その他に、Fig. 15 の X 線回折図形にみるように、 Cu_2S に対応する微弱なピークが認められるので、微量ながら

Cu_2S が形成されていることがわかった。分極測定の結果から、 Fe に $0.3\% \text{ Cu}$ を固溶すると、カソードおよびアノード反応の活性点が減少するために腐食速度が低下すると推定したが、それは純 Fe 表面には存在しなかった腐食生成物による反応活性点の隠ぺい作用によるかもしれない。そして、腐食表面によく密着せず、しかも水分を十分に含んだ生成物は H^+ や Fe^{2+} の拡散を妨げないから、隠ぺい作用をするのは巨視的に見える多量の生成物ではなく、むしろ、腐食面によく付着してる微量の Cu_2S や鉄酸化物であろう。しかしこれを明らかにするためにはこのような微量物質の存在位置や存在量などに関する実験的知識が必要である。

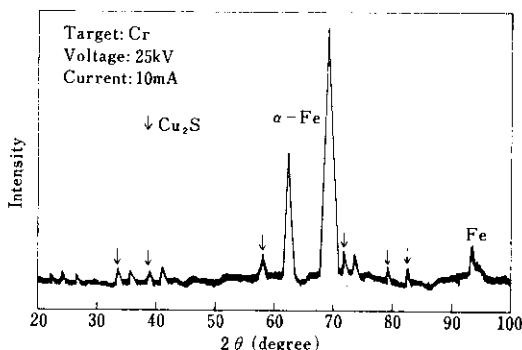


Fig. 15 X-ray diffraction pattern of corrosion products on $\text{Fe}-0.3\% \text{ Cu}$ in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ solution

また、腐食表面状態を電子顕微鏡で観察した。腐食表面にアセチルセルロースフィルムを数回密着一剥離をくり返して、非密着性の腐食生成物を除去した表面をレプリカ法により 5000 倍および 10000 倍で観察した。腐食表面状態は、無差別的な溶解をしているところ、結晶学的な優先溶解が起こったと思われる鋭いエッジのあるところなど多様で、非密着性生成物を取り去ったあとの $\text{Fe}-0.3\% \text{ Cu}$ の表面は純 Fe の腐食面と区別できない状態をしていた。

5. 総 括

(1) 0.5M H_2SO_4 水溶液 (N_2 ガス飽和) 中で Fe および Fe-0.3% Cu を定電位分極したところ, Fe に比べ Fe-0.3% Cu のアノードおよびカソード過電圧が著しく増すことがわかった。すなわち, Fe 中の少量 Cu はアノード溶解と水素発生とを妨げ, その結果腐食速度を減少させる。

(2) 定常分極曲線から Fe-0.3% Cu のアノード溶解および水素発生に対する速度式と, 腐食電位-pH, 腐食電流 - pH の関係式を求めた。

$$i_a = k_a a_{\text{OH}^-} \exp(3FE/2RT)$$

$$|i_c| = k_c a_{\text{H}^+} \exp(-FE/2RT)$$

$$E_{\text{corr}} = -0.468 - 2.303(RT/F)\text{pH}$$

(V. vs. S. C. E.)

$$\log i_{\text{corr}} = 2.90 - 0.45 \text{ pH, at } 25^\circ\text{C}$$

($i_{\text{corr}} : \mu\text{A}/\text{cm}^2$)

また, 純 Fe については次のように推定した。

$$i_a = k_a' a_{\text{OH}^-} \exp(3FE/2RT)$$

$$|i_c| = k_c' a_{\text{H}^+} \exp(-FE/2RT)$$

$$E_{\text{corr}} = -0.516 - 2.303(RT/F)\text{pH}$$

(V. vs. S. C. E.)

$$\log i_{\text{corr}} = 3.83 - \frac{1}{2}\text{pH, at } 25^\circ\text{C}$$

($i_{\text{corr}} : \mu\text{A}/\text{cm}^2$)

(3) Fe-0.3% Cu のアノード溶解および水素発生の機構は純 Fe の場合と同じである。アノード溶解機構は Bockris の反応中間体形成説で説明できる。水素発生機構は金属面への水素の吸着量と電位および電流密度との関係を得ていないので推定できないが, 反応速度の電位ならびに pH 依存性のほかに温度依存性についても Fe と Fe-0.3% Cu で違わない (12 kcal/mol)。したがって, Fe 中の少量 Cu による腐食抑制効果は反応活性点の減少によると思われる。

(4) 硫酸水溶液中の Fe-0.3% Cu の腐食面には純 Fe では見られない黒灰色の腐食生成物ができる。この生成物のほとんどは, 腐食面によく付着していない非晶質物質で, わずかに Cu_2S も生成していることが X 線回折でわかった。

電子顕微鏡で腐食面を観察したが特異な形状は見られず, 腐食生成物を取去った面は, 純 Fe も Fe-0.3% Cu も同じようであった。

腐食生成物と反応活性点の減少との関係は今後検討すべき問題と思う。

参 考 文 献

- 1) C. Wagner and W. Traud: Z. Elektrochem., **44** (1938) 7, 391
- 2) 佐藤教男, 岡本剛: 日本金属学会報, **5** (1966) 9, 590 に多数の文献の紹介がある。
- 3) E. J. Kelly: J. Electrochem. Soc., **112** (1965), 124
- 4) M. A. V. Devanathan and Z. Stachurski: J. Electrochem. Soc., **111** (1964) 5, 619
- 5) K. F. Bonhoeffer and K. E. Heusler: Z. Physik. Chem., **8** (1956), 390
- 6) K. F. Bonhoeffer and K. E. Heusler: Z. Elektrochem., **61** (1957), 122
- 7) K. E. Heusler: Z. Elektrochem., **62** (1958), 582
- 8) J. O'M. Bockris, D. Drazic and A. R. Despic: Electrochim. Acta., **4** (1961), 325
- 9) J. O'M. Bockris and H. Kita: J. Electrochem. Soc., **108** (1961), 676
- 10) J. O'M. Bockris and D. Drazic: Electrochim. Acta., **7** (1962), 293