

信州大学教育学部

浅輪光男

1. 緒言 特に合金の電位-pH図を作る方法として、分極曲線を使うM. Pourbaixの実験的方法がある。本実験では、18-8ステンレス鋼のハロゲンイオンを含むH₂SO₄溶液中の低pH域での電位-pH図をこの方法によって作製した。

2. 実験 試料は溶体化した18-8ステンレス鋼(C, 0.07; Si, 0.40; Mn, 1.14; P, 0.026; S, 0.006; Cr, 18.20; Ni, 8.73%)であり、その表面を電解研磨した。試験環境は、1~20N H₂SO₄とそれぞれ10⁻³N~飽和NaCl, 10⁻⁵~10⁻¹N NaBr, 10⁻⁶~10⁻²N NaIを含む1~20N H₂SO₄溶液(25°C)である。(1)溶液のpH測定はJIS Z8802-1964に準じ、標準液は四磷酸カリウムを用いた。(2)分極曲線の測定は定電位法により、電位移動速さは50mV/minである。(3)Pourbaix図の作製は電位-pH-電流密度の関係を推定して(図1)、その等電流密度線を用いた。ここではimmunity/corrosionとcorrosion/passivityの境界線は10⁻²mA/cm²と1mA/cm²の等電流線を用い、pittingの境界線は図1の谷底に対応するようにした。

3. 結果 溶液のpHは、例えば10⁻¹Nのハロゲン化ナトリウムが含まれることにより0.38(1N H₂SO₄)→0.32, -0.28(4N H₂SO₄)→-0.32, -1.0(10N H₂SO₄)→-1.06のように低下するが、20N H₂SO₄のときは変化しない。H₂SO₄/NaCl系のPourbaix図を図2に示す。左側(10⁻²mA/cm²)の図で1N~飽和NaClの場合、分極曲線は10⁻²mA/cm²より高いため、図のpassivity域の一部もCorrosion域である。また10⁻²mA/cm²でのimmunity/corrosion線は実験的に等しい程度腐食電位E_{corr}に接近しているため、真の境界線はむしろ負電位側に位置しているはずである。例えばpH=-1~-2, 0~10⁻²N NaClの場合、この線はTafel線から推定して、E_{corr}より40mVだけ負側に存在する。pittingの境界線は、基準にとった電流密度は無関係に描いているので、10⁻²mA/cm²と1mA/cm²の両方を含めて考えればよい。corrosion域の先端は、H₂SO₄/NaCl系ではNaClが濃くなるとpHの大きい方向へ移動し、H₂SO₄/NaBr系ではNaBrが濃くなってもその移動ははっきりせず、H₂SO₄/NaI系ではpHが小さい方向へ移動する。

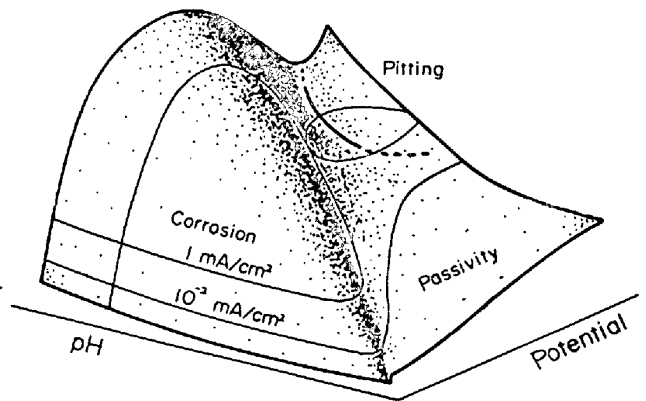


図1. 電位-pH-電流密度の関係

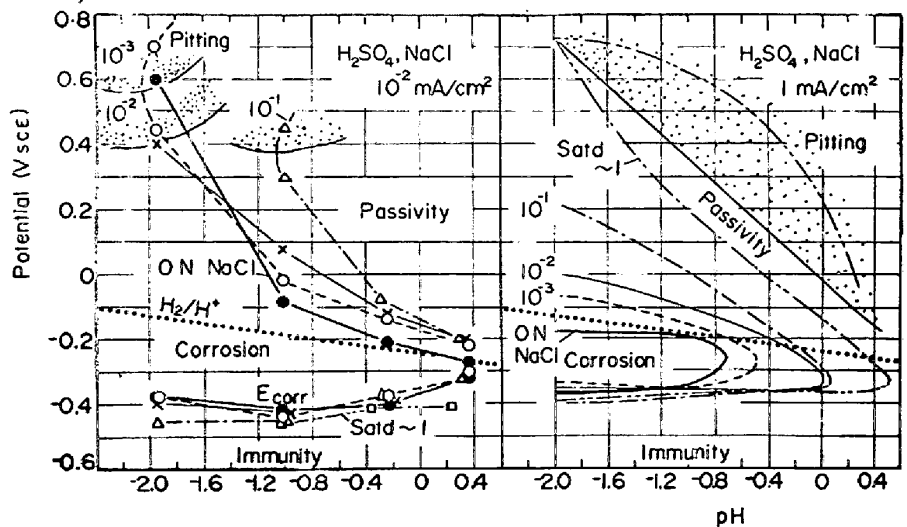


図2. H₂SO₄/NaCl環境でのPourbaix図