

硫酸溶液中における不動態チタンの自己活性化

黄 雲 碩* 虫 明 克 彦** 増 子 昇**

J. Japan Inst. Metals. Vol. 51, No. 4 (1987), pp. 356-362

Self-activation of Passivated Titanium in Sulfuric Acid Solution

Woon Suk Hwang*, Katsuhiko Mushiake** and Noboru Masuko**

The self-activation of passivated titanium was investigated in a sulfuric acid solution. The stability of the anodically formed film on a titanium surface was measured under several values of applied current densities ranging from cathodic to anodic. The reduction process of the film was affected additively by the applied current. Under various conditions, two kinetic parameters, the amount of the charge accumulated in the film, Q_0 , and the rate of the self-activation process, i_0 , were obtained with the linear relationship between density of the applied current and the inverse value of the activation time. The linear variation of Q_0 with the passivation potential ($1.85 \times 10 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{V}^{-1}$) is attributed to the formation of a barrier-type film. The values of i_0 depend on the conditions, by which the values of Q_0 are not affected, such as pH of the solution and passivation time. This result is explained in terms of the presence of defect in the films.

(Received November 17, 1986)

Keywords : corrosion, titanium, passivation, barrier-type film, self-activation, sulfuric acid

I. 緒 言

チタンやチタン合金は従来から海水や化学装置など高濃度の塩化物イオンを含む環境で耐食材として使用されるケースが多い。近年その使用実績が増加するにつれ各種の腐食事例も数多く報告され、腐食に関する研究もそうした系での報告がほとんどである。このような状況にあって最近注目をひくようになってきた問題は、硫酸イオン⁽¹⁾やある種の有機物⁽²⁾・有機物イオン⁽³⁾を含む系でのチタンの適用性についてである。これはひとつには適当なステンレス鋼がないことによるが、とくに電解用アノードの基体⁽⁴⁾としては容易に代替材料が見出されそうにない事情による。チタンやチタン・パラジウム合金は硫酸溶液中で自己活性化現象⁽⁵⁾が観測されるが、著者らは硫酸溶液に対する純チタンの挙動を量的に把握するため条件を変えて自己活性化の観測を行なった。つぎに系に電流を印加し自己活性化を加速または抑制したとき、印加電流値と時間の間に反比例関係が成立することを示し、活性化現象を特徴づけるパラメータとして自己活性化電気量および自己活性化速度が求められることを明らかにした。皮膜形成・硫酸濃度・溶液 pH などの条件の変化に伴うこれらパラメータの変化を求めると、硫酸溶液中でのチタン不動態の安定性に関する知見を得た。

II. 実 験

1. チタン試料

純度 99.5%、直径 2 mm のチタン棒をエメリー紙で 2000 番まで研磨し、超音波洗浄器中でアセトン脱脂と水洗を行ない自然乾燥する。つぎにポリオレフィン系熱収縮チューブを用い試験面積 $2 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ (幾何面積) を残して被覆処理を行なった。処理条件は 423 K 空気中で 600 s 間加熱とした。

2. 測定溶液

おもに硫酸水溶液を使用し、必要に応じて硫酸ナトリウム溶液と混合し pH を調整した。試薬はすべて特級を用い、水はイオン交換水を石英製蒸留器で 2 回蒸留したものである。また溶存酸素を除去するため、 $1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ の測定液に対し、流量速度 $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ で約 $7.2 \times 10^4 \text{ s}$ (20 h) 間、高純度窒素ガスを吹き込んだ。

3. 測定セル

容積 $1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ のパイレックスガラス製セパラブルフラスコを使用し、恒温水槽中に設置した。電位測定には、飽和塩化カリウム溶液を内液とする室温の銀塩化銀電極を使用した。電流印加を行なう場合は面積 $4 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ の白

* 東京大学大学院生 (Graduate Student, The University of Tokyo, Tokyo)

** 東京大学生産技術研究所 (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Tokyo)

金板を対極として使用した。なお電極電位の表示はすべて銀塩化銀電極を基準としている。

4. 測 定

試片の表面に生成した空気酸化皮膜を除去する目的で、脱気した $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 硫酸溶液に 300 s (5 min) の間浸漬したあと、 -0.5 V に定電位保持して皮膜の還元溶解を行なった。チタンが活性溶解を始めて、電流がアノード方向に変わった時から 300 s (5 min) 経過したとき、 $8.3 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ($0.5 \text{ V} \cdot \text{min}^{-1}$) の速度で電位を貴方向に上昇させた。設定電位 (E_p , V) に達したとき、一定時間 (t_p) その電位に保持し不動態皮膜の形成をおこなった。不動態化処理の後直ちに開路状態もしくは電流印加の状態に切り換え活性化あるいは不動態の成長過程に移し、電位の記録を行なった。皮膜形成や電流印加にはポテンショガルバノスタットを使用し、必要に応じてファンクションジェネレータを接続した。電位測定には通常のレコーダーとマイクロコンピュータ (PC 8801) を併用した。

III. 実験結果および考察

1. 自己活性化

$1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の脱気硫酸溶液中で設定電位 $E_p = 0.38 \text{ V}$ 、保持時間 $t_p = 600 \text{ s}$ で不動態化処理を行なった後、開路状態におく。そのときのチタンの電極電位の変化を Fig. 1 に示す。時間の経過とともに電位が卑となる。電位の急激な下降は活性態へ移ることを示し、チタンが自己活性化することを表わす。溶液温度の上昇にともなって活性化に至る時間は小さくなる。電位が -0.47 V となるまでの時間 t_0 (s) を評価のパラメータにとることにすれば、313 K

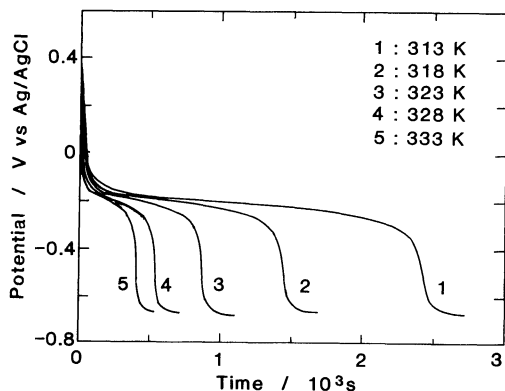


Fig.1 Potential-time curves during self-activation process of passivated titanium in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 solution at different temperatures. The passivated specimen was prepared by polarization of titanium at 0.38 V (vs. Ag/AgCl) for 600 s after potentiodynamic anodic polarization up to 0.38 V (vs. Ag/AgCl) in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 solution at 313 K.

から 333 K へ上昇したとき t_0 は 1/6 に減少する。保持時間 t_p を 600 s と一定に保ち、 E_p を変えて不動態化処理を行なったチタンの、 $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 硫酸溶液中での開路電位の変化を Fig. 2 に示す。 E_p の値が大きいくほど t_0 が大きく活性態へ移行しにくくなる。

E_p を一定 (0.38 V) に保ち t_p を変えて不動態化処理したチタンの、 $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 硫酸溶液中での自己活性化における t_0 と t_p の関係を両対数グラフに示すと Fig. 3 となる。測定値は t_p 大になるほど t_0 大になる関係が示される。直線の勾配から $t_0 = k t_p^{0.17}$ (k : 定数) が得られる。

つぎに不動態化チタンの自己活性化現象における硫酸イオンの役割を知るために、脱気した過塩素酸溶液、過塩素

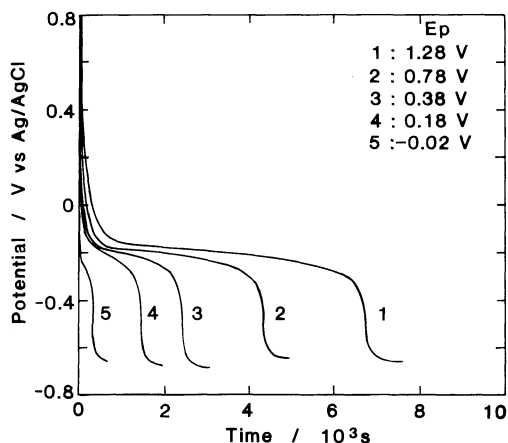


Fig.2 Potential-time curves during self-activation process of passivated titanium in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 solution. The passivated specimen was prepared by polarization of titanium at different potentials (E_p , passivation potential) for 600 s after potentiodynamic anodic polarization up to E_p in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 solution at 313 K.

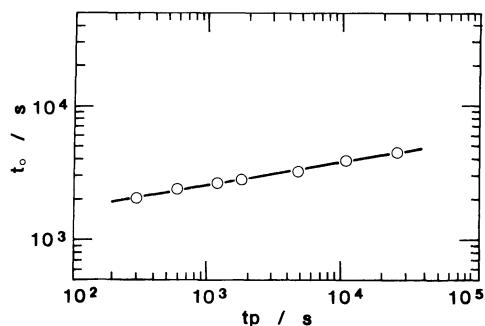


Fig.3 A log-log plot of activation time, t_0 , vs. passivation time, t_p , for self-activation of passivated titanium in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 solution at 313 K. The passivated specimen was prepared by polarization of titanium at 0.38 V (vs. Ag/AgCl) for t_p after potentiodynamic anodic polarization up to 0.38 V (vs. Ag/AgCl) in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 solution at 313 K.

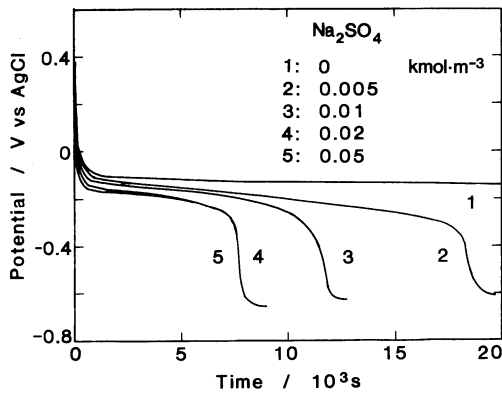


Fig. 4 Effect of Na_2SO_4 content on the potential-time behavior during self-activation process of passivated titanium in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HClO_4 solution at 313 K. The passivated specimen was prepared by polarization of titanium at 0.38 V (vs. Ag/AgCl) in each given solution at 313 K.

酸と硫酸ナトリウム混合溶液中での開路電位の変化を調べた。不動態形成の条件は $E_p = 0.38 \text{ V}$, $t_p = 600 \text{ s}$ とし、溶液の pH はほぼ 0.05 である。Fig. 4 にみるように、 $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 過塩素酸溶液では不動態チタンは自己活性化を示さない。硫酸ナトリウムが共存すれば活性化し、その含有量が増加するにつれ時間 t_0 が小さくなる。この観測結果は、 SO_4^{2-} イオンもしくは HSO_4^- イオンが不動態チタンの自己活性化に関与していることを示す。

このような金属不動態の自己活性化挙動については、Pryer と Evans⁽⁶⁾ あるいは Stockbridge, Sewell, Cohen⁽⁷⁾ の鉄の不動態に関する研究があり、この場合には Fe_2O_3 の還元溶解が素地の Fe のアノード溶解によって引き起されるものと説明されている。朝野と前田⁽⁸⁾⁽⁹⁾ はこの自己不動態化に至る時間を鋼材の実用特性として利用している。ここで述べている硫酸系におけるチタン不動態の自己活性化についても同様のメカニズムを想定しているが、メカニズムを考える前に現象に伴うパラメータを定め、与えられた条件下でのパラメータの変化を追跡することが本報告の狙いである。

2. 自己活性化の速度

前節でのべた脱気硫酸溶液における自己活性化現象を量的に把握するため外部から電流を加えた系について、外部回路で測定される電流・電気量と活性化との関係を検討する。

Fig. 5 は $E_p = 0.38 \text{ V}$, $t_p = 600 \text{ s}$ で不動態化処理したチタンに、一定のアノード電流 (i_a , $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$) を印加する場合の電極電位の変化である。曲線 1 は $i_a = 0$ つまり開路電位の変化である。 i_a の値が $2.77 \times 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ までは、 i_a の増加とともに活性化に要する時間 t が増加する。すなわち、印加アノード電流は活性化への速度を小さくする。 $i_a > 3 \times 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ ではもはや活性態へ移行せず、電位は最小値を経て再び増加し不動態が成長する。Fig. 6

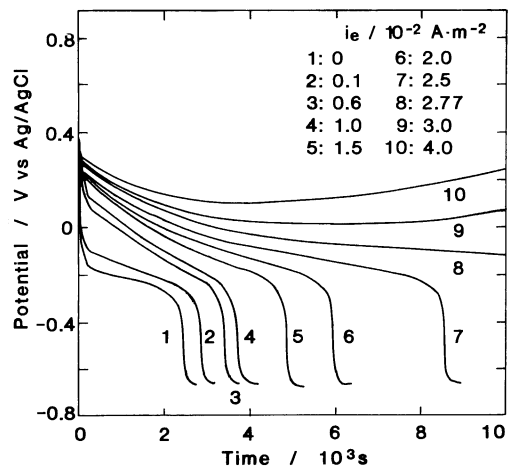


Fig. 5 Potential-time curves for galvanostatic anodic polarization of passivated titanium in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 solution at 313 K. Passivation was carried out by potentiostatic polarization at 0.38 V (vs. Ag/AgCl) for 600 s after potentiodynamic anodic polarization up to 0.38 V (vs. Ag/AgCl) in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 solution at 313 K.

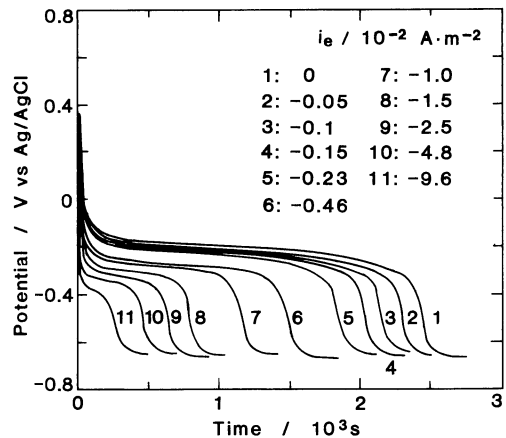


Fig. 6 Potential-time curves for galvanostatic cathodic polarization of passivated titanium in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 solution at 313 K. Passivation was carried out at 0.38 V (vs. Ag/AgCl) for 600 s after potentiodynamic anodic polarization up to 0.38 V (vs. Ag/AgCl) in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 solution at 313 K.

はカソード方向に電流を加えた時の電極電位の変化である。この場合の活性化時間は開路状態での活性化時間よりも短くなる。すなわちカソード電流印加は活性化を加速する。

外部から印加した電流密度 i_a と観測値 t から不動態皮膜の溶解速度を見積ることを考える。自己活性化において表面から溶解除去されるチタン酸化物の量(自己活性化電気量)を $Q_0 (\text{C} \cdot \text{m}^{-2})$, 溶解の平均速度(自己活性化速度)を $i_0 (\text{A} \cdot \text{m}^{-2})$ とするとき、不動態皮膜の除去完了に対して

$$Q_0 = i_0 t_0 \quad (1)$$

とおく。同様に定電流密度 i_a を印加するとき、時間 t ま

で除去された酸化物の量を $Q(C \cdot m^{-2})$ として

$$Q = (i_0 + i_e)t \quad (2)$$

とおく。いま $|i_e|$ を十分小さくとり、開路状態からの分極が小さいという条件に対して

$$Q = Q_0 \quad (3)$$

を仮定するとき、(1),(2),(3)から

$$i_e = Q_0 \cdot \frac{1}{t} - i_0 \quad (4)$$

となる。すなわち、測定可能な i_e と $1/t$ の間には直線関係が存在し、係数と定数項はそれぞれ Q_0 、 $-i_0$ を与える。Fig.5, Fig.6 に示した観測結果から t_0 および t の値を読みとり、 $i_e \sim 1/t$ 座標上にプロットすれば Fig.7 が得られる。実験値はアノード方向で $|i_e|$ が大きい場合を除いてよい直線関係を示す。前述の(4)を適用して Q_0 および i_0 を求めるとそれぞれ $1.8 \times 10 C \cdot m^{-2}$ 、 $0.74 \times 10^{-2} A \cdot m^{-2}$ を得る。すなわち、溶解速度を電流印加で変化させ観測値を(4)により整理した結果、外挿値として自己活性化速度 i_0 を求めることができた。

ここで得られた皮膜を溶解して活性化するに要する電気量すなわち自己活性化電気量 $1.8 \times 10 C \cdot m^{-2}$ から Ti 表面の酸化物の厚みのオーダーを推定してみる。表面の不動態皮膜の密度としてルチル密度 $4.27 \times 10^3 kg \cdot m^{-3}$ を用いると、 TiO_2 の分子量は 79.90 であるからモル体積は $1.87 \times 10^{-5} m^3 \cdot mol^{-1}$ となる。活性化過程で電位が停滞するのは標準水素電極電位換算ではほぼ 0 V 近傍であることから、 TiO_2 は Ti^{3+} として還元溶解するものとみなすと、 TiO_2 1 mol 当り 96500 C の電気量となる。この仮定のもとで $1.8 \times 10 C \cdot m^{-2}$ は約 $1.87 \times 10^{-4} mol \cdot m^{-2}$ に相当す

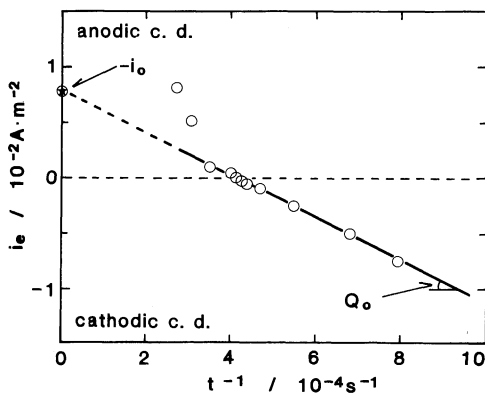


Fig.7 Plots of applied current density, i_e , vs. a reciprocal of activation time, $1/t$, for galvanostatic activation of passivated titanium. Data were taken from Fig.5 and Fig.6. From the slope and the intercept on the ordinate, one calculates the amount of the charge accumulated in the passive film, $|Q_0|$, and the rate of self-activation process, $-i_0$, respectively.

† (4) および Fig.7 から得られる Q_0 、 i_0 の値は負の符号をとり、皮膜の溶解がカソード電流で行なわれることを表す。本文中ではそれらの絶対値を用いる。

る。従って表面の TiO_2 の厚みは $1.87 \times 10^{-5} m^3 \cdot mol^{-1} \times 1.87 \times 10^{-4} mol \cdot m^{-2} = 3.50 \times 10^{-9} m$ となり、Ti 表面の粗度が不明であるが不動態厚みとしては、バリアー層相当の妥当な値をもつといえる。

3. i_0 および Q_0 の変化

本節では自己活性化速度 i_0 および自己活性化電気量 Q_0 と pH, E_p , t_p の関係をのべる。

まず pH を 0.2, 0.6, 1.0 とした硫酸溶液中、定電流条件で活性化するチタンについて $i_e \sim 1/t$ プロットを行なうと Fig.8 を得る。実験値は各 pH ごとに異なる直線上にあり、それらは互に平行である。(4)により i_0 、 Q_0 を求め溶液の pH との関係を図示すると Fig.9 を得る。0.2~1.0 の pH 範囲において Q_0 は大体一定の値 ($1.8 \times 10 C \cdot m^{-2}$) をとる。すなわち不動態皮膜の厚みは pH で変化していないものと考えられる。 i_0 は pH の増加とともに

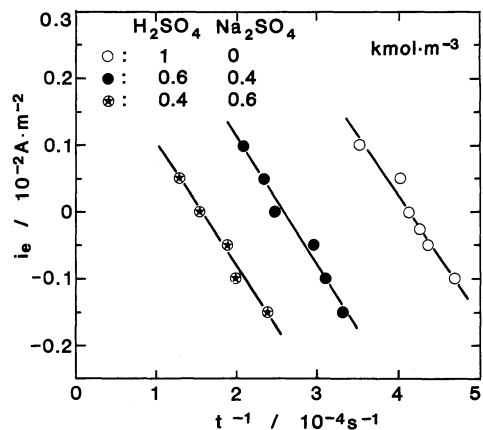


Fig.8 Plots of i_e vs. $1/t$ for galvanostatic activation of passivated titanium in the three different solutions at 313 K. Passivation was carried out by potentiostatic polarization at 0.38 V (vs. Ag/AgCl) for 600 s after potentiodynamic anodic polarization up to 0.38 V (vs. Ag/AgCl) in 1 $kmol \cdot m^{-3}$ H_2SO_4 solution at 313 K.

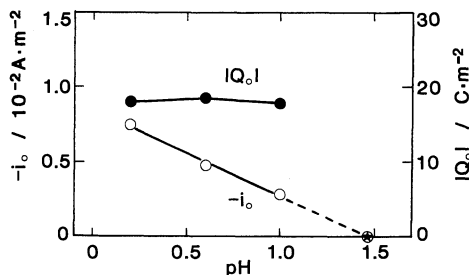


Fig.9 Variation of $-i_0$ and $|Q_0|$ with pH of the solution. Data were taken from Fig.8. The experimental points of $-i_0$ can be grouped on a straight line taking an intercept value of 1.5 on the abscissa, which is the upper limit of pH for self-activation in 1 $kmol \cdot m^{-3}$ sulfate solution at 313 K.

$0.74 \times 10^{-2} \sim 0.28 \times 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ の間で直線的に減少する。直線関係を外挿し、 $i_o = 0$ を与える pH を求めると 1.5 となる。この値は $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 濃度の硫酸根を含む酸性溶液で不動態チタンが自己活性化しうる pH の最大値を与えるものとみなしてよいであろう。

不動態形成の行なわれる一定電位の値に保持した時間 t_p と自己活性化に要する時間 t_o の関係を Fig.3 に示したが、定電流印加の場合、 t_p をパラメータとして $i_o \sim 1/t$ プロットで表示すると Fig.10 となる。実験値は t_p の値に対応して直線関係を示す。(4) にしたがって Q_o, i_o を求め、 t_p との関係を図示すると Fig.11 となる。ここで特徴

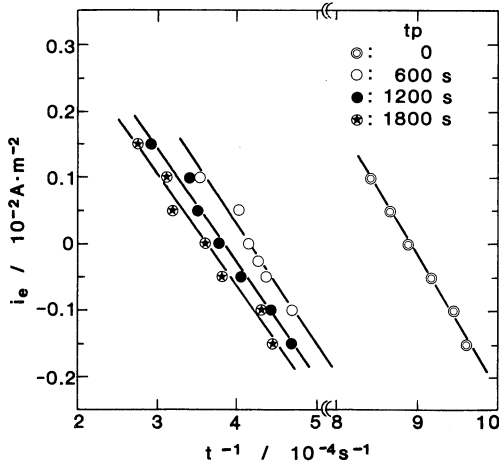


Fig.10 Plots of i_o vs. $1/t$ for galvanostatic activation of passivated titanium in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution at 313 K. Passivation was carried out by potentiostatic polarization at 0.38 V (vs. Ag/AgCl) for t_p after potentiodynamic anodic polarization up to 0.38 V (vs. Ag/AgCl) in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution at 313 K.

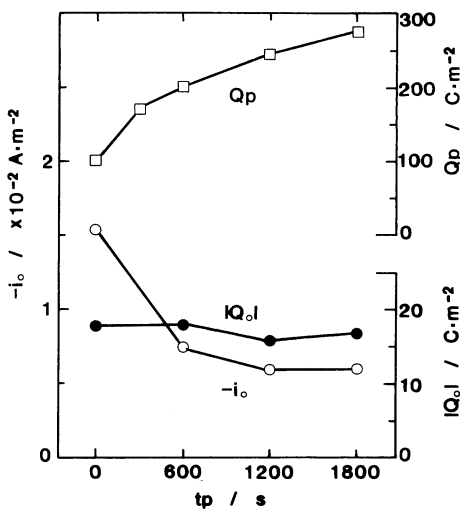


Fig.11 Variation of $-i_o, |Q_o|$ and Q_p with t_p . Data of $-i_o$ and $|Q_o|$ were taken from Fig.10.

的なことは Q_o が t_p によらずほぼ一定の値 ($1.8 \times 10 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$) を示すことであり、チタン表面皮膜として予想されるバリアー型皮膜の存在によるものと思われる。 i_o ははじめ急速に減少し $t_p = 1200 \text{ s}$ 以上ではほぼ一定の値 ($-0.60 \times 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$) をとる。同図には不動態形成のため電位を一定に保持している時、外部回路を流れる電気量 $Q_p (\text{C} \cdot \text{m}^{-2})$ の値も示した。 Q_p が t_p とともに増加するという事は、Ti のアノード溶解がバリアー層を介して行なわれていることを意味しており、表面皮膜は成長していない。 Q_p は Q_o と比べつねにひと桁大きい値をとる。

つぎに保持時間 t_p を一定 (600 s) とし E_p を変えて不動態皮膜形成を行なった場合の i_o, Q_o, Q_p の変化を示す (Fig.12)。ここでもバリアー型の特徴とみられる Q_o の増加が観測された。図から読みとった E_p の 1 V の上昇は Q_o として $1.85 \times 10 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ の増加であり、前節の推定でいうと約 $3.6 \times 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{V}^{-1}$ に相当する。表面粗度が不明であるが、オーダーとして妥当な値が得られている。 Q_p は Q_o/Q_p 比で約 0.09 となり、外部分極による不動態化処理において流れた電気量の約 10% が不動態皮膜として表面に成長・残存することを示し、Tomashov, Ruskol, Ayuyan⁽¹⁰⁾ の得た結果に近い値となる。また自己活性化の速度は厚みの増加とともに減少する。

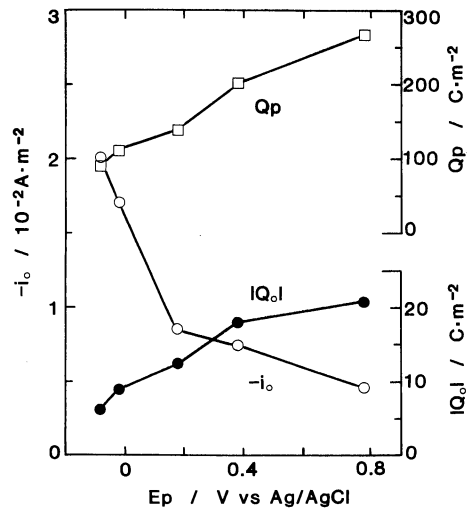


Fig.12 Variation of $-i_o, |Q_o|$ and Q_p with E_p in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution at 313 K. Passivation was carried out by potentiostatic anodic polarization at E_p for 600 s after potentiodynamic anodic polarization up to E_p in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution at 313 K.

4. 外部電流の加成性の確認

ここで得られた自己活性化現象におけるカソード電流量の加成性を確認するためはじめに自己溶解を行なったのち電流印加を行なった場合を取り扱う。Fig.13 は不動態形成後、時間 $t_{oc}(s)$ を変えて開路状態におき続いて大きさ

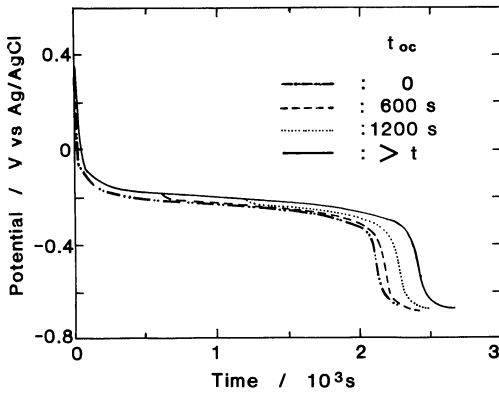


Fig.13 Potential-time curves of passivated titanium in open-circuit exposure and subsequent, galvanostatic cathodic reduction in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution at 313 K. The cathodic current density applied is $0.1 \times 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$. Passivation was carried out by potentiostatic polarization at 0.38 V (vs. Ag/AgCl) for 600 s after potentiodynamic anodic polarization up to 0.38 V (vs. Ag/AgCl) in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution at 313 K. The letter t_{oc} denotes the time in open circuit.

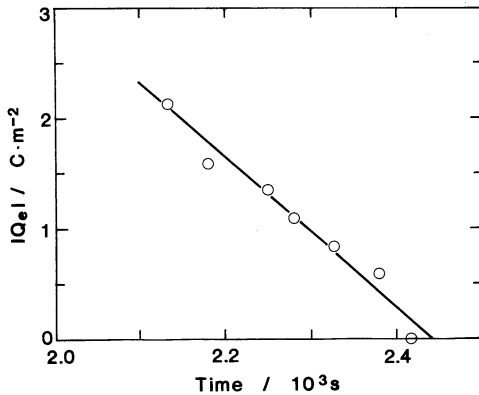


Fig.14 Plots of the amount of the charge applied, $|Q_e|$, vs. time in open-circuit exposure and subsequent galvanostatic cathodic reduction, t . Data were taken from Fig.13.

$-0.1 \times 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ のカソード電流を印加する場合の電位変化である。予想されるように曲線は自己活性化の場合 ($i_o = 0 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$) と $t_{oc} = 0 \text{ s}$ すなわち開路状態をおかずに定電流印加の先の場合との間にくる。 i_o の積分値として求められる電気量 Q_o ($\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$) を時間 t に対してプロットすれば Fig.14 となり、グラフは直線を示す。皮膜の溶解量を表わすパラメータ Q の内訳として、定電流の印加時間を t_o とするとき自己活性化による溶解分 $i_o t$ と印加電流による溶解分 $i_o t_o$ の二つが考えられるので

$$Q = i_o t + i_o t_o \quad (5)$$

とおき、(1)との差をとれば

$$Q_o = Q - i_o t \quad (6)$$

が得られる。ここで $\{Q_o - (Q - i_o t_o)\}$ は Q_o に等しいとし

た。(6)によれば、直接観測される量 Q_o が、内部に t_{oc} を含む時間 t で与えられる。 Fig.14 の結果に(5)を適用して $i_o = -0.68 \times 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, $Q_o = 1.7 \times 10 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ を得る。これは定電流印加条件で得られた値(Fig.9)によく一致する。

開路状態の後、電位を一定速度 $8.3 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ($50 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$) でカソード方向に掃引する活性化過程では、 Fig.15 のような分極曲線が得られる。時間 t_{oc} が増せば曲線と電位軸が囲む面積が小さくなる。面積を電気量に換算した値を Q_o と考え t_{oc} に対してプロットすれば Fig.16 の曲線 A となる。時間軸を t に置き換えると同図の直線 B となる。この B 直線に(5)を適用すれば $i_o = -0.5 \times 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, $Q_o = 1.5 \times 10 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ となり、やはり Fig.9 の結果に近い値を与える。すなわち、自己溶解に続いて電流を印加する溶解過程では、(2)を(5)に置き換えて加成性が保たれることが示された。

以上硫酸溶液中でのチタンの自己活性化現象を調べ、外部印加電流も変化させたときの自己活性化時間の変化をもとに、この現象を特徴づけるパラメータ Q_o と i_o とを求める手続きを述べた。この手続きはチタン表面に存在する TiO_2 不動態皮膜が、カソード還元によって溶解することを想定して組立てられているが、自己活性化現象に対する

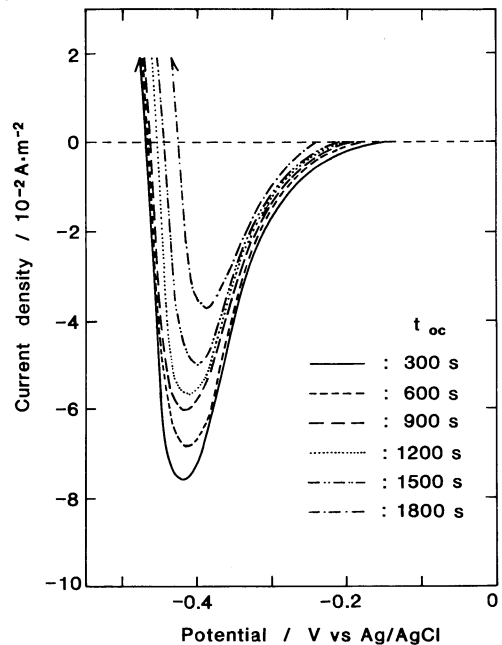


Fig.15 Potentiodynamic reduction curves for passivated titanium plotted after open-circuit exposure in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution at 313 K. Scan rate: $8.3 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ($50 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$). Passivation was carried out by potentiostatic polarization at 0.38 V (vs. Ag/AgCl) for 600 s after potentiodynamic anodic polarization up to 0.38 V (vs. Ag/AgCl) in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution at 313 K.

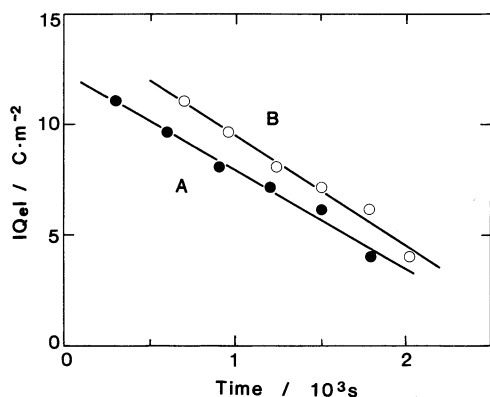


Fig.16 Plots of $|Q_e|$ vs. t_{oc} (line A) and of $|Q_e|$ vs. t (line B). The values of the charge $|Q_e|$ were estimated from the area enclosed by the curves and the abscissa in Fig.15.

印加電流値の効果の加成性を現象論的に確めることができたので、意味のあるパラメータと考えられる。

溶解電気量 Q_0 に及ぼす溶液 pH, 不動態保持時間, 不動態化電位の影響を調べた結果, Q_0 は溶液 pH, 不動態保持時間には依存せず不動態化電位にのみ依存するという結果を得た。この電気量 Q_0 をもとに, TiO_2 が Ti^{3+} として還元溶解するものとして推定した不動態の厚みは, 化成電位 1 V 当り 3.6×10^{-9} m という値が与えられた。またチタンの硫酸溶液中での不動態保持電流は化成電位に依存する厚みをもつバリアー型の超薄膜を表面にもった状態で流れていることが予想された。

もうひとつのパラメータ i_0 は, 自己活性化速度すなわち開路条件における皮膜のカソード還元速度であって, ここで想定されているメカニズムでは下地の金属 Ti の溶解速度とバランスするもので, 逆にいえば表面薄膜の欠陥部分の量を反映するものと思われるが, 条件を変えたときの i_0 の変化は予想されたものとなっている。

自己活性化現象がどのような反応の組合せによるものかはまだ確証が得られないためメカニズムを提示するに至らないが, 硫酸溶液中でのチタンの挙動に対する現象論レベルでの理解を深めることができた。

IV. 結 言

硫酸溶液に対するチタンの挙動を検討するため不動態の自己活性化過程を調べた。活性化時間に及ぼす外部からの印加電流の影響が一定の範囲内で加成性をもつことが確かめられたので, 自己活性化を特徴づける二つのパラメータ Q_0 , i_0 を求めることができた。

自己活性化電気量 Q_0 は表面に残存する不動態皮膜の量を示すパラメータと考えられるが, 溶液の pH, 不動態化時間には影響されず一定値を示し, 不動態化電位にのみ大きく依存した。このことはバリアー型皮膜を基本とするチタンの不動態挙動にとって妥当な結果である。一方活性化速度を示す i_0 は, pH を高くする, 不動態化時間を長くする, 不動態化電位を上げる(この時だけ皮膜の厚みが増すと考えられる)などの条件でいずれも小さくなった。これは残存皮膜の構造を反映するパラメータと考えると妥当な挙動であった。

活性化プロセスそのものをまだ確定できる段階ではないが, 外部印加電流を使って硫酸溶液中でのチタンの自己活性化過程に関するパラメータを得る手続きおよびその値のもつ意味について報告した。

文 献

- (1) E.J.Kelly: *Modern Aspects of Electrochemistry*, 14. Ed. by J. O'M. Bockris, B.E. Conway and R.E.White, Plenum Press, New York, (1982), 319.
- (2) L.D.Burke, J.F.Healy and O.J.Murphy: *J. Appl. Electrochem.*, 13(1983), 459.; F. Mansfeld: *J. Electrochem. Soc.*, 120(1973), 188.
- (3) 高橋 克, 中原正大: *チタニウム・ジルコニウム*, 31(1983), 173.
- (4) 虫明克彦, 増子 昇, 高橋正雄: *日本鉱業会誌*, 101(1985), 787.
- (5) R. D. Armstrong, R. E. Firman and T. H. Thirsk: *Corros. Sci.*, 13(1973), 409.
- (6) M.J.Pryer and U.R.Evans: *J. Chem. Soc.*, (1950), 1259.
- (7) C.D.Stockbridge, P.B.Sewell and M.Cohen: *J. Electrochem. Soc.*, 108(1961), 9.
- (8) 朝野秀次郎, 前田重義: *防食技術*, 19(1970), 243.
- (9) 朝野秀次郎, 前田重義: *防食技術*, 23(1974), 239.
- (10) N.D.Tomashov, Yu.S.Ruskol and G.A.Ayuyan: *Prot. Met. (Engl. Transl.)*, 7(1971), 229.