脱気と大気開放下の食塩水溶液中の アルミニウムの分極曲線とその解析

世利修美*, 村上 大*, 島村 亮**, 木村真澄**

* 室蘭工業大学 大学院 もの創造系領域

** 矢崎総業株式会社 技術研究所

Polarization Curve and its Analysis of Aluminum in Conditions of Deaerated and Open-to-air in NaCl Solution

Osami Seri*, Dai Murakami*, Ryo Shimomura** and Masumi Kimura**

* Database of Researchers, Graduate school of Muroran Institute of Technology

** Yazaki Sohgyo Ltd.

Polarization curves of aluminum alloy 1050 were measured to obtain electrochemical parameters such as electron number, charge transfer and exchanged current density of hydrogen evolution reaction in the conditions of deaerated and open-to-air 0.1 mol dm^{-3} NaCl solutions. The polarization behaviors are expressed by polarization resistance curves and quantitatively analyzed by using the differential polarization method which differentiated the experimental polarization curves into polarization resistance curves. The polarization resistance curves are interpreted and expressed as a parallel circuit of anodic and cathodic resistance curves for another expression of electrochemical system. It was found that electrochemical parameters of water reduction reaction such as electron number (n), charge transfer (α), and exchanged current density (i_0), are calculated as $n=1$, $\alpha=0.4\sim0.5$ and about $i_0=3\times10^{-3}\sim4\times10^{-3} \text{ mA cm}^{-2}$, respectively.

Key words : polarization curve, polarization resistance, aluminum, analysis, sodium chloride, electrochemical measurement

1. 緒 言

腐食防食の研究開発には分極曲線の測定は不可欠であり, しかも重要な測定事項の1つとなっている¹⁾. アルミニウムの腐食防食の場合もその例外ではなく, 多様な環境で多種のアルミニウム合金の分極曲線が測定され, 報告されている²⁾. この分極曲線は金属材料の腐食防食の挙動や反応プロセスを知る上で重要な手がかりを与えるが, 一歩踏み込んでその内容を定量的に理解しようとする一般に困難を伴う. 腐食防食の現象は環境側と材料側の諸条件の組み合わせで, しかも長期的な現象であるためその表現には様々な工夫が必要となる^{3), 4)}.

本論文ではアルミニウムやその合金の分極曲線は, ステンレスやチタンのように複雑な形状(活性態や不動態)を示さないことに着目し, さらに食塩水溶液中の分極曲線の形状は脱気環境下と大気開放下では異なる(ただ溶存酸素の有無による)に注目し, その解析を試みた. すなわち食塩水中のアルミニウム合金 1050 の分極曲線を構成する反応の特性を微分分極法を用いてあぶり出し, 興味ある知見が得られた.

アルミニウムおよびアルミニウム合金の電気化学的基礎データの蓄積と整備の一環として, 得られた知見を報

告する.

2. 実 験 方 法

2.1 供試材

工業用純アルミニウム展伸材 1050 (JIS 規格, 以下 1050 と略記する) を用いた. 厚さ約 1 mm の 1050 を幅 15 mm, 長さ 100 mm に切り取り, 実験に供した. 試験片は実験前に前処理を施した. すなわち約 343 K の 10 mass% NaOH 水溶液に 60 s 間浸漬し水洗後, 直ちに室温の 30 mass% HNO_3 水溶液に 60 s 間浸漬した. その後水洗を行い, 風乾を経て実験に供した.

2.2 試験液

試験液はイオン交換水と特級の塩化ナトリウム(和光純薬(株))を用い, 0.1 mol dm^{-3} NaCl 水溶液とした. 試験液の条件は, 液静止, 液温は室温(約 298 K)とした. 溶液は大気開放と脱気処理(99.999% N_2 ガスの通気)を施した. 実験前の 0.1 mol dm^{-3} NaCl 水溶液の pH 実測値は 5.7~6.0, 電気伝導率 κ はおよそ $1.1 \Omega^{-1} \text{ m}$ であった. 大気開放時の溶存酸素(DO)は 6.2~7.2 ppm, 脱気処理では 1 ppm 以下であった.

2.3 測定方法

分極曲線の測定は通常の動電位法を採用した. 照合電極は飽和塩化カリウム水溶液中の Ag/AgCl 電極(本文では以下特にことわらない限り V vs. SSE を略して V と表わす)を用いた. 分極曲線の測定には電気化学測定シ

* 〒050-0077 室蘭市水元町 27-1 (27-1, Mizumoto, Muroran, 050-8585 Japan)

** 〒410-1194 裾野市御宿 1500 Y-CITY (1500 Y-CITY, Mishuku, Susono, 410-1194 Japan)

システム（北斗電工株式会社，HZ-5000）を使用した。電位掃引速度は 0.1 mV s^{-1} とした。脱気処理した溶液では腐食電位が安定した時点で、大気開放では浸漬後直ちに分極操作を開始した。分極の手順は開路電位からまずカソード分極し、 -1.5 V で反転後、アノード方向に -0.3 V まで分極した後、自然電位に戻す、いわゆるサイクリックボルタンメトリー法を採用した。

3. 実験結果

3.1 分極曲線の測定

$0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ 水溶液中の 1050 の分極曲線を測定した。脱気処理下および大気開放下での分極曲線をそれぞれ Fig. 1 と Fig. 2 に示す。なお、図中に測定経路を点(A)～点(D)で示しておいた。合わせてスムージング処理した曲線*1(濃い線)を重ねて表示した。 $i = 10^{-6} \text{ mA cm}^{-2}$ の電位(点(C))は脱気処理では -0.86 V を示し、大気開放では -0.58 V を示した。脱気処理下でのアノード分極曲線には均一溶解保持電流域(およそ $-0.8 \text{ V} < E < -0.5 \text{ V}$, $i \approx 4 \times 10^{-4} \text{ mA cm}^{-2}$ の一定値を示す領域)が存在し、 -0.50 V 付近で屈曲点(孔食電位 E_{pit})が観察された。 E_{pit} での電流密度(孔食電流密度) i_{pit} は約 $5 \times 10^{-4} \text{ mA cm}^{-2}$ を示した。一方大気開放では均一溶解域や屈曲点は観察

Fig. 1 Polarization curve of aluminum in $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ solution (Deaerated) .

Fig. 2 Polarization curve of aluminum in $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ solution (Open-to-air) .

されず、アノード方向はほとんど分極せず、わずかな電位増加で大きな電流が流れた。カソード方向には溶存酸素 DO の還元限界電流域(およそ $-1.0 \text{ V} < E < -0.65 \text{ V}$, $i \approx 2 \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mA cm}^{-2}$ の一定値)が観察された。

3.2 分極抵抗曲線

Fig. 1, 2 の分極曲線を微分(差分)し、分極抵抗 $h(i) (= \Delta E / \Delta i)$ を求めた。Fig. 3 と Fig. 4 にそれぞれの分極抵抗曲線を示す。なお図にはスムージング処理で得られた電流密度値で微分した値をプロットした。Fig. 3 のアノード分極抵抗曲線には極大値が観察され、その時の電流密度 i_{peak} はほぼ $4 \times 10^{-4} \text{ mA cm}^{-2}$ を示した。この値は Fig. 1 の均一溶解保持電流密度に等しかった。一方、大気開放下の Fig. 4 ではカソード分極抵抗曲線に極大値が観察され、その値は $i_{\text{peak}} \approx -4 \times 10^{-3} \text{ mA cm}^{-2}$ を示した。この値は Fig. 2 の DO の還元限界電流にほぼ等しかった。

3.3 滴定曲線と自然腐食電位の関係

溶液 pH と 1050 の自然腐食電位との関係を調べた。 $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ 水溶液(弱攪拌, 室温)中へ NaOH と HCl 水溶液を少量ずつ滴下し、その時の滴定曲線と 1050 の腐食電位の関係を調べた。それらの結果を Fig. 5 に示す。脱気処理、大気開放共に同じような滴定挙動を示し、中性付近の pH 緩衝能は無いことを確認した。大気開放の E_{corr} -pH プロットからは、ほぼ $4 \leq \text{pH} \leq 9$ まで

Fig. 3 Polarization resistance ~ current density plots, which are calculated by using data of Fig. 1.

Fig. 4 Polarization resistance ~ current density plots, which are calculated by using data of Fig. 2.

*1 スムージング処理は分極抵抗曲線を精度よく求めるために必要となる。

Fig. 5 Titration curves in 0.1 mol dm⁻³ NaCl solution and corrosion potential of aluminum at titrating above.

の E_{corr} はおよそ -0.62 V の一定値を示し、 $\text{pH} < 3.5$ や $9 < \text{pH}$ では -0.62 V より卑な電位を示した。脱気処理では $7 < \text{pH} < 8$ や $\text{pH} = 5$ で $E_{\text{corr}} = -0.6$ V の一定値を示したがそれ以外の pH 域では -0.6 V より卑な電位を示した。

4. 考 察

4.1 本腐食系を構成する反応種

分極曲線を解析するにあたり、まず曲線上に出現が予想される反応種を知る必要がある。0.1 mol dm⁻³ NaCl 水溶液（大気開放および脱気処理、室温）の pH 緩衝能はほとんど無く、中性付近の溶液はわずかな pH 変化で溶液の pH は大きく変動する。このため Al 電極表面はアノード分極時に酸性（後記の式(3)）となり、カソード分極時には塩基性（後記の式(4)、(6)）になることが予想される（後述）。従って 0.1 mol dm⁻³ NaCl 水溶液中の電極表面で起こっている反応を知るには分極時の pH 変化に応じた安定化学種をまず知る必要がある。

Fig. 6 に Al の E -pH 図⁵⁾ を示す。図中には Fig. 5 の実験で得られた E_{corr} -pH の軌跡を追記した。2つの曲線は大気開放（細線）と脱気処理（太線）の場合を示す。開路電位状態（脱気状態と大気開放状態の座標は共にほぼ pH 6、 -0.5 ± 0.1 V vs. SHE）であり、その状態の安定化学種は共に $\text{Al}(\text{OH})_3$ と H_2 になる。分極時の安定化学種はイオン濃度の値によって異なるが、カソード分極時には共に $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ と H_2 、アノード分極時には Al^{3+} と H_2 となる。分極の程度に応じ Al は Al^{3+} 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ に変化し、 H_2O は H_2 と OH^- に、 O_2 は OH^- に変化する反応が分極曲線上に出現することが予想される。従って分極時を含んだ本腐食系を構成する反応種は

Fig. 6 Pourbaix diagram of aluminum with experimental plots of corrosion potential and solution pH which were obtained in Fig. 5.

ただし、 $i_{a(1)}$ 、 $i_{c(2)}$ 、 $i_{a(3)}$ 、 $i_{c(4)}$ 、 $i_{a(5)}$ 、 $i_{c(6)}$ 、 $i_{c(6')}$ はそれぞれ式(1)～(6')の内部電流密度 (mA cm^{-2})、 $E_{(1)}^\phi$ 、 $E_{(2)}^\phi$ 、 $E_{(3)}^\phi$ 、 $E_{(4)}^\phi$ 、 $E_{(5)}^\phi$ 、 $E_{(6)}^\phi$ 、 $E_{(6')}^\phi$ は同様にそれぞれの反応の式量電極電位 (V vs. SHE)。

となる。また、 E_{pit} を通過する場合には、例えば下記の孔食反応を追加する必要がある。

ただし、 $i_{a(7)}$ は上式の内部電流密度 (mA cm^{-2})、 $E_{(7)}^\phi$ は式(7)の式量電極電位 (V vs. SHE)。

脱気および大気開放下の 0.1 mol dm⁻³ NaCl 水溶液中で得られた 1050 の分極曲線を解析するには上記 8 種類の反応の分極挙動を知る必要があるが、これらの反応はすべて同時に出現しているわけではなく、分極の程度に応じて現われる。

4.2 本腐食系を構成する半反応とその分極挙動

本実験系を構成する反応種を 4.1 で考察した。ここでは出現する反応の分極曲線を解析するにあたり脱気状態と大気開放状態に分けて考察する。

4.2.1 脱気状態下の分極曲線の解析

関与する化学反応は DO を含まないので反応式は式(1)～(5)と式(7)となる。腐食系の外部電流 I は各構成反応の内部電流 I_j を用いて、

$$I = \sum_j I_j \quad (8)$$

ただし, j は構成反応の数 ($j=1, 2, 3\cdots$) で表される.

試料の表面積で割って得られる電流密度 i は規格化され, 下式

$$i = \frac{I}{S} = \frac{\sum I_j}{S} = \sum_j \left(\frac{S_{aj} \cdot i_{aj} + S_{cj} \cdot i_{cj}}{S} \right) = \sum_j (r_{aj} \cdot i_{aj} + r_{cj} \cdot i_{cj}) = i_A + i_C \quad (9)$$

ただし, i_{aj} と i_{cj} ($j=1, 2\cdots$) は反応種 j のアノード内部電流密度 (mA cm^{-2}) とカソード内部電流密度 (mA cm^{-2}), S_{aj} と S_{cj} はそれぞれの反応種 j のアノード半反応が起こっている面積 (cm^2) とカソード半反応が起こっている面積 (cm^2), r_{aj} と r_{cj} は反応種 j のアノード半反応とカソード半反応が起こっている面積に関連した重み ($-$)⁶⁾, i_A と i_C は本腐食系(複合電極系)を混成電極系としてとらえた時の合成アノード電流密度 (mA cm^{-2}) と合成カソード電流密度 (mA cm^{-2}) とする.

で表される^{6), 7)}.

この腐食系の外部電流密度 I は外部電源 (たとえば P/G スタット等) を用いて操作 (分極) することができ, 主に下記の3つの状態が得られる^{8), 9)}.

状態①: カソード過分極状態 ($i \leq i_{pc}$)

開路電位から十分カソード分極した時の状態であり電極表面はほとんどカソード反応だけが起きている. つまり,

$$i = i_A + i_C = i_C \quad (10)$$

この状態に陥った最初の i を i_{pc} とすれば上式の状態は

$$i \leq i_{pc} \quad (11)$$

で得られることになる. 具体的には

$$\begin{aligned} i &= i_C = \sum_j r_{cj} \cdot i_{cj} \\ &= r_{c(1)} \cdot i_{c(1)} + r_{c(2)} \cdot i_{c(2)} + r_{c(3)} \cdot i_{c(3)} + r_{c(4)} \cdot i_{c(4)} \\ &\quad + r_{c(5)} \cdot i_{c(5)} + r_{c(7)} \cdot i_{c(7)} \end{aligned} \quad (12)$$

ただし, $r_{c(j)}$ ($j=1\sim 7$) は式(1)~式(7)のカソード半反応が起こっている面積に関連した重み ($-$) となる. 構成反応の式量電極電位 E^ϕ と分極時の電位差や分極時の溶液 pH を考慮すると本文では下式で近似できる.

$$i = r_{c(4)} \cdot i_{c(4)} \quad (13)$$

式(4)は非可逆反応として取り扱い, その律速素反応は下式

$$\text{ただし, } 1 \leq n_{(4)} < 2 \quad (15)$$

とする. なお $n_{(4)} < 2$ では律速素反応の式(14)は全反応の式(4)と同じとなるため不適である. 式(14)のカソード分極抵抗式 $h_{c(4)}(i_{c(4)})$ は下式で表される^{8), 9)}.

$$h_{c(4)}(i_{c(4)}) = \frac{RT}{\beta_{(4)} n_{(4)} F} \left(\frac{1}{-i_{c(4)}} + \frac{1}{i_{c(4)} - i_{\text{ox}_{(4)},L}} \right) + \rho l_{c(4)} \quad (16)$$

ただし, $i_{c(4)}$ は式(14)のカソード内部電流密度 (mA cm^{-2}), $\beta_{(4)}$ は式(14)の移動係数 ($0 < \beta_{(4)} < 1$), $n_{(4)}$ は式(14)の電荷移動数 ($-$), $i_{\text{ox}_{(4)},L}$ は式(14)の酸化体 $\text{ox}_{(4)}$ の拡散限界電流密度 (mA cm^{-2}), $\rho l_{c(4)}$ は式(14)の反応が起こっている場所の皮膜に関する分極抵抗 ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$) とする.

状態①の分極抵抗 $h(i)$ は,

$$\begin{aligned} h(i) &= \frac{dE}{di} = \frac{dE}{d(r_{c(4)} \cdot i_{c(4)})} \\ &= \frac{h_{c(4)}(i_{c(4)})}{r_{c(4)}} = \frac{1}{r_{c(4)}} \cdot h_{c(4)}\left(\frac{i}{r_{c(4)}}\right) \end{aligned} \quad (17)$$

となる. 従って $h(i)$ は

$$h(i) \simeq \frac{RT}{\beta_{(4)} n_{(4)} F} \left(\frac{1}{-i} + \frac{1}{i - r_{c(4)} \cdot i_{\text{ox}_{(4)},L}} \right) + \frac{\rho l_{c(4)}}{r_{c(4)}} \quad (18)$$

で表される. 上式は $i=0 \text{ mA cm}^{-2}$ と $i=r_{c(4)} \cdot i_{\text{ox}_{(4)},L}$ を漸近線にもつ双曲線と $\rho l_{c(4)}/r_{c(4)}$ の水平線を示す3項から構成されている. この3項の内, 第1項が他の2項より支配的になる領域が出現すれば第1項の特性, すなわち $\beta_{(4)} n_{(4)}$ を知ることができる. この条件は

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{条件①: } i \simeq 0 \text{ mA cm}^{-2} \text{ 近傍} \\ \text{条件②: } \frac{d \log h(i)}{d \log |i|} = -1 \end{array} \right. \quad (19)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{条件②: } \frac{d \log h(i)}{d \log |i|} = -1 \end{array} \right. \quad (20)$$

となる. 逆に見れば, 実験データで上記の条件を満足する領域が出現した場合, その領域のデータは

$$h(i) \simeq \frac{RT}{\beta_{(4)} n_{(4)} F} \cdot \frac{1}{-i} = \frac{0.026}{\beta_{(4)} n_{(4)}} \cdot \frac{1}{-i} \quad (21)$$

を満足しているものと言える. Fig. 3 中に式(20)の条件 (カソード分極抵抗曲線: 2本の破線の上の方) を追記した. 明らかに上記の条件を満足する直線部分が存在し, その電流範囲はおおよそ

$$10^{-3} \text{ mA cm}^{-2} \leq |i| \leq 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \quad (22)$$

と読み取ることができる. その間の実測データ ($i, h(i)$) と式(21)を用い $\beta_{(4)} n_{(4)} \sim |i|$ の関係をプロットした. その結果を Fig. 7 中の○印 (図中の左下) に示す. 0.3~0.6 の周りではばらついてはいるが, $\beta_{(4)} n_{(4)}$ はほぼ一定値 0.4~0.5 の可能性が高い. この $\beta_{(4)}$ と $n_{(4)}$ の組み合わせは下記の条件を満足しなければならない.

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 \leq n_{(4)} < 2 \\ 0 < \beta_{(4)} < 1 \end{array} \right. \quad (15)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 < \beta_{(4)} < 1 \end{array} \right. \quad (23)$$

上記の条件を満足する組み合わせは

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{(4)} = 1 \\ \beta_{(4)} = 0.5 \end{array} \right. \quad (24)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \beta_{(4)} = 0.5 \end{array} \right. \quad (25)$$

となる. この場合式(14)の左辺の電荷移動数 $n_{(4)}$ は1と決定することができる. 従って, 式(14)は

となる. $\text{ox}_{(4)} = \text{H}_2\text{O}$ とすれば左辺が決まる. 右辺の $\text{red}_{(4)}$

Fig. 7 Relationship between electrochemical parameters of $\alpha_{(7)} n_{(7)}$ and $\beta_{(4)} n_{(4)}$ and current density, which are calculated by using data of Fig. 1.

は不明であるが、物質保存則と電気中性条件を満たした物質であればよく、例えば

が挙げられる。

式(27)の交換電流密度 i_0 (mA cm^{-2}) は式(21)を用いて求めることができる。すなわち式(21)は1階の微分方程式であり、初期条件 ($-i_0$, $E_{(27)}^\phi$) と式(22)中の実験データの任意の一点 (i_i , $E(i_i)$) を用いれば i_0 を求めることができる。 $E_{(27)}^\phi$ は式(27)の標準式量電極電位 (V vs. SHE) である。 $E_{(27)}^\phi$ は吸着水素の化学ポテンシャル $\mu_{\text{H}_{\text{ad}}}^0$ が不明なので正確には得られないが、溶存水素ガス $\mu_{\text{H}_2(\text{g})}^0$ のほぼ半分と見積もると、下式より

$$\begin{aligned} E_{(27)}^\phi &= \frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 - (\mu_{\text{H}_{\text{ad}}}^0 + \mu_{\text{OH}^-}^0)}{F} \approx \frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \left(\frac{\mu_{\text{H}_2(\text{g})}^0}{2} + \mu_{\text{OH}^-}^0\right)}{F} \\ &= \frac{-237 \text{ kJ mol}^{-1} - \{0 \text{ kJ mol}^{-1} + (-157 \text{ kJ mol}^{-1})\}}{96.5 \times 10^3 \text{ A s mol}^{-1}} \\ &= -0.83 \text{ V vs. SHE} \end{aligned} \quad (28)$$

ただし、 $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0$, $\mu_{\text{H}_{\text{ad}}}^0$, $\mu_{\text{OH}^-}^0$, $\mu_{\text{H}_2(\text{g})}^0$ はそれぞれ水、吸着水素原子、水酸化物イオン、水溶液中の水素分子の化学ポテンシャル (kJ mol^{-1})¹⁰⁾。

が得られる。この場合の式(21)は

$$\int_{E(i_i)}^{E_{(27)}^\phi} dE = \frac{0.026}{\beta_{(4)} n_{(4)}} \int_{i_i}^{-i_0} \frac{1}{-i} di \quad (29)$$

となる。 $\beta_{(4)} n_{(4)} = 0.4, 0.5$ を用いて、上式を解いて $i_0 \sim i_1$ の関係を示したものを Fig. 8 に示す。 $\beta_{(4)} = 0.4, 0.5$ の交換電流密度 i_0 はほぼ一定値 $3 \sim 4 \times 10^{-3} \text{ mA cm}^{-2}$ を示した^{*2}。

状態⑧: $i = 0 \text{ mA cm}^{-2}$ 近傍での微小分極状態 ($i_{\text{pc}} \leq i \leq i_{\text{pa}}$)

開路電位からアノード、カソード方向にわずかに分極した状態 ($i_{\text{pc}} \leq i \leq i_{\text{pa}}$, i_{pa} は後述) でありアノード反応もカソード反応も共に起こっている状態であり、下式

Fig. 8 Relationship between exchange current density and absolute values of current density, which are calculated by using data of Fig. 1.

*2 水素発生の交換電流密度の既報値は酸性域での測定例が多い。Al では唯一 6 mol dm^{-3} NaOH 水溶液の測定値、 $i_0 = 10^{-15} \text{ mA cm}^{-2}$ ($= 3 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2}$) の報告がある¹³⁾。本法で得られた値より約1桁大きい、1050 表面で水素発生が起こっている箇所は FeAl_3 を主とする金属間化合物表面である。鉄の i_0 値は 0.1 mol dm^{-3} NaOH 水溶液では約 $10^{-3} \text{ mA cm}^{-2}$ である¹³⁾。 FeAl_3 は Fe と Al の化合物であることを加味すれば、1050 の i_0 の概範囲は $10^{-3} \text{ mA cm}^{-2} < i_0 < 3 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2}$ と予想することができる。

$$i = i_A + i_C \quad (30)$$

が成立している。特に $i = 0 \text{ mA cm}^{-2}$ は自然腐食状態となる。その時の i_A と i_C をそれぞれ i_{A0} , i_{C0} とおくと自然腐食状態では下式の連立方程式が成り立つ。

$$\begin{cases} i_{A0} + i_{C0} = 0 \end{cases} \quad (31)$$

$$h(0) = \frac{1}{1/h_{A0} + 1/h_{C0}} \quad (32)$$

$$i_{\text{pa}} = -i_{C0} \frac{h_{C0}}{h(0)} \quad (33)$$

$$i_{\text{pc}} = -i_{A0} \frac{h_{A0}}{h(0)} \quad (34)$$

ただし、 h_{A0} と h_{C0} はそれぞれ $i = i_{A0}$ と $i = i_{C0}$ の時の合成アノード分極抵抗と合成カソード分極抵抗の値 ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)、 i_{pa} と i_{pc} はそれぞれ $i = i_A + i_C = i_A$ と $i = i_A + i_C = i_C$ になった時の電流密度 (mA cm^{-2})。

未知数が7つ (i_{A0} , i_{C0} , $h(0)$, h_{A0} , h_{C0} , i_{pa} , i_{pc}) で方程式が4つ (上記) であり、このままでは解けない。しかし $h(0)$, i_{pa} , i_{pc} が実験データから得られれば解ける。 $h(0)$ は

$$\lim_{|i| \rightarrow 0} h(i) \approx h(0) \quad (35)$$

であり、 i_{pa} と i_{pc} はそれぞれ $i \approx 0 \text{ mA cm}^{-2}$ 近傍の折点¹¹⁾であることを用いる。Fig. 3 より $h(0)$ と i_{pa} は、

$$\begin{cases} h(0) \approx 2 \times 10^2 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2 \end{cases} \quad (36)$$

$$\begin{cases} i_{\text{pa}} \approx 1 \sim 3 \times 10^{-4} \text{ mA cm}^2 \end{cases} \quad (37)$$

と読み取ることができる。 i_{pc} はおよそ $-4 \times 10^{-4} \text{ mA cm}^{-2}$ と目の子で読み取れないこともないが正確ではない。この場合は式(34)の代わりに

$$i_{A0} = \frac{1}{1/i_{\text{pa}} + 1/(-i_{\text{pc}})} \quad (38)^{11)}$$

を用いた連立方程式を解けばよい。複数の解が得られる不定方程式となるが、解は下式を満足した解の組み合わせを選ぶことになる。

$$\begin{cases} 0 < h(0), h_{A0}, h_{C0}, i_{\text{pa}}, i_{A0} \end{cases} \quad (39)$$

$$\begin{cases} i_{\text{pc}}, i_{C0} < 0 \end{cases} \quad (40)$$

得られた結果のうち、本系では

$$\begin{cases} i_{\text{pc}} = -1.5 \sim -4.6 \times 10^{-3} \text{ mA cm}^2 \end{cases} \quad (41)$$

$$\begin{cases} h_{A0} = 506 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2 \end{cases} \quad (42)$$

$$\begin{cases} h_{C0} = 331 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2 \end{cases} \quad (43)$$

$$\begin{cases} i_{A0} = 0.6 \sim 1.8 \times 10^{-4} \text{ mA cm}^2 (= -i_{C0}) \end{cases} \quad (44)$$

が解となった。

状態⑨: アノード過分極の状態 ($i_{\text{pa}} \leq i$)

開路電位から十分アノード分極した電極表面はほとんどアノード反応だけが起きている。つまり、

$$\begin{aligned} i = i_A + i_C &\approx i_A = \sum_j r_{aj} \cdot i_{aj} \\ &= r_{a(1)} \cdot i_{a(1)} + r_{a(2)} \cdot i_{a(2)} + r_{a(3)} \cdot i_{a(3)} + r_{a(4)} \cdot i_{a(4)} \\ &\quad + r_{a(5)} \cdot i_{a(5)} + r_{a(7)} \cdot i_{a(7)} \end{aligned} \quad (45)$$

となる。状態⑧と同様に、この状態に陥った時点での i を i_{pa} とおけば、状態⑨は

$$i_{\text{pa}} \leq i \quad (46)$$

で現れることになる。状態⑧と 3.1 の実験結果より

$$i_{\text{pa}} (= 1 \sim 3 \times 10^{-4} \text{ mA cm}^{-2}) < i_{\text{pit}} (\text{約 } 5 \times 10^{-4} \text{ mA cm}^{-2}) \quad (47)$$

となっているが、 i_{pa} と i_{pit} の差が小さく、また i_{pit} は約と記しているように実測データからの読み取り値であるため本文では

$$i_{pa} \approx i_{pit} \quad (48)$$

とし、解析を簡略化する。この状態では孔食が起きているので式(7)を考慮する必要がある。溶液環境は酸性であることおよび構成反応の標準式量電極電位 E^ϕ の電位差を考えると、状態㉔は下式

$$\begin{aligned} i &= i_A = r_{a(1)} \cdot i_{a(1)} + r_{a(2)} \cdot i_{a(2)} + r_{a(7)} \cdot i_{a(7)} \\ &\approx r_{a(1)} \cdot i_{a(1)} + r_{a(7)} \cdot i_{a(7)} = i_{pit} + r_{a(7)} \cdot i_{a(7)} \end{aligned} \quad (49)$$

で近似することができる。孔食反応の式(7)は非可逆反応で、その律速素反応は下式

$$\text{ただし, } 1 \leq n_{(7)} \leq 3 \quad (51)$$

とおけば、アノード分極抵抗式 $h_{a(7)}(i_{a(7)})$ は下式で表される。

$$h_{a(7)}(i_{a(7)}) = \frac{RT}{\alpha_{(7)} n_{(7)} F} \left(\frac{1}{i_{a(7)}} + \frac{1}{i_{\text{red}(7),L} - i_{a(7)}} \right) + \rho l_{a(7)} \quad (52)$$

ただし、 $i_{a(7)}$ 、 $\alpha_{(7)}$ 、 $n_{(7)}$ はそれぞれ式(50)のアノード内部電流密度 (mA cm^{-2})、移動係数 ($0 < \alpha_{(7)} < 1$)、電荷移動数 ($-$)、 $i_{\text{red}(7),L}$ は式(50)の還元体 $\text{red}_{(7)}$ の拡散限界電流密度 (mA cm^{-2})、 $\rho l_{a(7)}$ は式(50)の反応が起きている場所の皮膜に関する分極抵抗 ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$) とする。

従って状態㉔の分極抵抗 $h(i)$ は、

$$\begin{aligned} h(i) &= \frac{dE}{di} = \frac{dE}{d(i_{pit} + r_{a(7)} \cdot i_{a(7)})} \\ &= \frac{h_{a(7)}(i_{a(7)})}{r_{a(7)}} = \frac{1}{r_{a(7)}} \cdot h_{a(7)} \left(\frac{i - i_{pit}}{i_{a(7)}} \right) \end{aligned} \quad (53)$$

となり、

$$h(i) = \frac{RT}{\alpha_{(7)} n_{(7)} F} \left(\frac{1}{i - i_{pit}} + \frac{1}{r_{a(7)} \cdot i_{\text{red}(7),L} + i_{pit} - i} \right) + \frac{\rho l_{a(7)}}{r_{a(7)}} \quad (54)$$

で表される。上式は $i = i_{pit}$ と $i = r_{a(7)} \cdot i_{\text{red}(7),L} + i_{pit}$ を漸近線にもつ2つの双曲線と $\rho l_{a(7)}/r_{a(7)}$ (水平線) の3項から構成されている。状態㉔の考察と同様に、この3項の内、第1項が他の2項より支配的になる領域が出現すれば第1項の特性を知ることができる。この条件は

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{条件③: } i = i_{pit} \text{ 近傍} \end{array} \right. \quad (55)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{条件④: } \frac{d \log h(i)}{d \log (i - i_{pit})} = -1 \end{array} \right. \quad (56)$$

となる。逆に見れば、実験データ上に上記の条件を満足する領域が出現した場合

$$h(i) \approx \frac{RT}{\alpha_{(7)} n_{(7)} F} \cdot \frac{1}{i - i_{pit}} = \frac{0.026}{\alpha_{(7)} n_{(7)} F} \cdot \frac{1}{i - 5 \times 10^{-4}} \quad (57)$$

が成立しているものと言える。Fig. 3 中に式(56) (2本の破線の下の方)を追記した。明らかに直線部分が存在し、その電流範囲を

$$5 \times 10^{-3} \text{ mA cm}^{-2} \leq i \leq 5 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \quad (58)$$

とし、 $\alpha_{(7)} n_{(7)} \sim i$ の関係をプロットした。その結果をFig. 7 中の◇印で示す。 $\alpha_{(7)} n_{(7)}$ はほぼ一定値1.5の周辺をばらついている。 $\text{red}_{(7)} = \text{Al}$ とすれば、Alの係数は+1と+3だけ⁵⁾が知られているので、組み合わせ条件は

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{(7)} = 1, 3 \end{array} \right. \quad (59)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 < \alpha_{(7)} < 1 \end{array} \right. \quad (60)$$

となる。このため上記の条件を満足する $n_{(7)}$ 、 $\alpha_{(7)}$ の組み合わせは

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{(7)} = 3 \\ \alpha_{(7)} = 0.5 \end{array} \right. \quad (61)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{(7)} = 3 \\ \alpha_{(7)} = 0.5 \end{array} \right. \quad (62)$$

が好適となる^{*3}。律速素反応としては例えば

が考えられる。

4.2.2 大気開放状態下の分極曲線の解析

関与する反応種は式(1)～(7)の全てとなる。4.2.1と同様に解析を行う。

状態㉕：カソード過分極状態 ($i \leq i_{pc}$)

十分カソード分極を行い、式(10)の状態におくと

$$i = i_A + i_C \approx i_C = r_{c(4)} \cdot i_{c(4)} + i_{O_2,L} \quad (64)$$

となる。この状態の分極抵抗 $h(i)$ は、

$$\begin{aligned} h(i) &= \frac{dE}{di} = \frac{dE}{d(r_{c(4)} \cdot i_{c(4)} + i_{O_2,L})} = \frac{h_{c(4)}(i_{c(4)})}{r_{c(4)}} \\ &= \frac{1}{r_{c(4)}} \cdot h_{c(4)} \left(\frac{i - i_{O_2,L}}{r_{c(4)}} \right) \\ &= \frac{RT}{\beta_{(4)} n_{(4)} F} \left\{ \frac{1}{-(i - i_{O_2,L})} + \frac{1}{i - (r_{c(4)} \cdot i_{\text{ox}(4),L} + i_{O_2,L})} \right\} \\ &\quad + \frac{\rho l_{c(4)}}{r_{c(4)}} \end{aligned} \quad (65)$$

で表される。上式は $i = i_{O_2,L}$ と $i = r_{c(4)} \cdot i_{\text{ox}(4),L} + i_{O_2,L}$ を漸近線にもつ2つの双曲線と $\rho l_{c(4)}/r_{c(4)}$ (水平線) の3項から構成されている。同様に

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{条件⑤: } i = i_{O_2,L} \text{ 近傍} \end{array} \right. \quad (66)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{条件⑥: } \frac{d \log h(i)}{d \log |i|} = -1 \end{array} \right. \quad (67)$$

を満足する電流範囲をFig. 4より求め、その範囲を

$$10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \leq |i| \leq 5 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \quad (68)$$

とする。この範囲では下式

$$h(i) \approx \frac{RT}{\beta_{(4)} n_{(4)} F} \cdot \frac{1}{-(i - i_{O_2,L})} = \frac{0.026}{\beta_{(4)} n_{(4)} F} \cdot \frac{1}{-(i + 4 \times 10^{-3})} \quad (69)$$

が成立する。 $\beta_{(4)} n_{(4)} \sim |i|$ の関係をプロットした結果をFig. 9 中の○印で示す。 $\beta_{(4)} n_{(4)}$ はほぼ0.3～0.4の周りをばらついている。

状態㉖： $i = 0 \text{ mA cm}^{-2}$ 近傍での微小分極状態 ($i_{pc} \leq i \leq i_{pa}$)

脱気状態の解析手法を同様に用いることができるが、ここでは簡単な方法を用いる。状態㉖ではすでに孔食反応が起っており

$$\begin{aligned} i &= i_A + i_C = r_{a(1)} \cdot i_{a(1)} + r_{a(7)} \cdot i_{a(7)} + r_{c(4)} \cdot i_{c(4)} \\ &= i_{pit} + r_{a(7)} \cdot i_{a(7)} + i_{O_2,L} \end{aligned} \quad (70)$$

と表される。従って

$$\begin{aligned} h(i) &= \frac{dE}{di} = \frac{h_{a(7)}(i_{a(7)})}{r_{a(7)}} \\ &= \frac{RT}{\alpha_{(7)} n_{(7)} F} \left\{ \frac{1}{i - (i_{pit} - i_{O_2,L})} + \frac{1}{(r_{a(7)} \cdot i_{\text{red}(7)} + i_{pit} + i_{O_2,L}) - i} \right\} \\ &\quad + \frac{\rho l_{a(7)}}{r_{a(7)}} \end{aligned} \quad (71)$$

となる。上式は式(54)を $i_{O_2,L}$ だけ平行移動した式である。 $i = i_{pit} + i_{O_2,L}$ 近傍では上式の第1項と第3項が支配的となり

*3 既報¹²⁾に $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl} + 3.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ AlCl}_3$ 水溶液中で測定されたAlの電極反応 ($\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3e$)があり、その移動係数 α は0.34との報告がある。

Fig. 9 Relationship between electrochemical parameters of $\alpha_{(7)} n_{(7)}$ and $\beta_{(4)} n_{(4)}$ and current density, which are calculated by using data of Fig. 2.

$$h(i) \approx \frac{RT}{\alpha_{(7)} n_{(7)} F} \cdot \frac{1}{i - (i_{\text{pit}} + i_{\text{O}_{2,L}})} + \frac{\rho l_{a(7)}}{r_{a(7)}} \quad (72)$$

が成立する．また式(71)の特徴を用いて，Fig. 4 より読み取り，

$$\lim_{i \rightarrow \infty} h(i) \approx \frac{\rho l_{a(7)}}{r_{a(7)}} \approx 0.06 \text{ k} \Omega \text{ cm}^2 \quad (73)$$

が得られる^{*4}．

本実験の場合掃引速度が 0.1 mV s^{-1} と遅く測定が長時間（7時間前後）に及んでおり，腐食生成物付着の影響が $i_{\text{O}_{2,L}}$ の大小に出てくる．すなわち実質的にカソード反応が起こっている表面は金属間化合物であり，その表面は浸漬初期に比べ腐食生成物で覆われてくる^{(14), (15)}．例えば浸漬前と浸漬 21.6 ks（6時間）後の表面状態を Fig. 10 に示す．長期の浸漬 21.6 ks 後の金属間化合物の表面は腐食生成物で覆われていることが観察されている^{(14), (15)}．この状況下では $i_{\text{O}_{2,L}}$ は小さくなる．このように腐食生成物の付着あるいは付着と脱離が起こっている時の $i_{\text{O}_{2,L}}$ と i_{pit} の関係は複雑となるが，例えば $i_{\text{O}_{2,L}} \approx -2i_{\text{pit}}$ になった時の式(72)は下式となる．

$$h(i) \approx \frac{RT}{\alpha_{(7)} n_{(7)} F} \cdot \frac{1}{i - i_{\text{pit}}} + \frac{\rho l_{a(7)}}{r_{a(7)}} = \frac{0.026}{1.5} \cdot \frac{1}{i + 5 \times 10^{-4}} + 0.06 \quad (74)$$

Fig. 10 SEM observations of specimens before/after dipping in a solution of $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$.

*4 この値には溶液の iR に関する分極抵抗 $l \kappa^{-1}$ (l は試片～照合電極間の距離) を含んでいる．

上式を用いて $h(0)$ を求めると

$$h(0) \approx \frac{0.026}{1.5} \cdot \frac{1}{5 \times 10^{-4}} + 0.06 = 35 \text{ k} \Omega \text{ cm}^2 \quad (75)$$

が得られる．この値は Fig. 4 の実測値 $h(0) = 30 \sim 40 \text{ k} \Omega \text{ cm}^2$ に収まっている．

状態③：アノード過分極の状態 ($i_{\text{pa}} \leq i$)

十分アノード分極を行いアノード反応だけが起きている表面にすると，

$$i = i_A + i_C \approx i_A = r_{a(1)} \cdot i_{a(1)} + r_{a(7)} \cdot i_{a(7)} = i_{\text{pit}} + r_{a(7)} \cdot i_{a(7)} \quad (76)$$

となる．従ってこの状態の分極抵抗 $h(i)$ は，

$$h(i) = \frac{dE}{di} = \frac{dE}{d(i_{\text{pit}} + r_{a(7)} \cdot i_{a(7)})} = \frac{h_{a(7)}(i_{a(7)})}{r_{a(7)}} = \frac{1}{r_{a(7)}} \cdot h_{a(7)}\left(\frac{i - i_{\text{pit}}}{r_{a(7)}}\right) \quad (77)$$

となり，

$$h(i) = \frac{RT}{\alpha_{(7)} n_{(7)} F} \left\{ \frac{1}{i - i_{\text{pit}}} + \frac{1}{(r_{a(7)} \cdot i_{\text{red}(7), L} + i_{\text{pit}}) - i} \right\} + \frac{\rho l_{a(7)}}{r_{a(7)}} \quad (78)$$

で表される． $i_{\text{O}_{2,L}}$ だけ平衡移動すれば上式は状態②の式(72)と同じになる．

$\alpha_{(7)} n_{(7)} \sim i$ の関係を同様に求め，その結果を Fig. 9 中の◇印で示す． $\alpha_{(7)} n_{(7)}$ はほぼ一定値 1.5 の周りをばらついている．この値は脱気状態の状態③とほぼ同じ値と同じ傾向を示している．すなわち，このことは当然ながら脱気状態の孔食反応も大気開放状態の孔食反応も同じ特性を示す同じ反応であることを示している．

5. 結 言

$0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ 水溶液（大気開放 / 脱気処理，液静止，室温）中のアルミニウムの分極曲線を測定した．分極曲線を差分し，得られた分極抵抗曲線を微分分極法を用いて解析した．本腐食系を構成する各半反応の電気化学特性を分極抵抗の観点から調べた．水の還元反応の電荷移動数は 1 であり，移動係数 $\beta (= 1 - \alpha)$ はおよそ $0.4 \sim 0.5$ となった．その律速素反応を例えば $\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{H}_{\text{ad}} + \text{OH}^-$ とした場合，交換電流密度 i_0 は $3 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-3} \text{ mA cm}^{-2}$ と計算された．アルミニウムの孔食反応の電荷移動数を 3 とした場合，移動係数 α は 0.5 となり，その反応は例えば $\text{Al} + 3\text{Cl}^- \rightarrow \text{AlCl}_3 + 3e$ が考えられることを考察した．

本実験を遂行するにあたり，試料 1050 の提供を頂いた（株）UACJ の児島洋一氏に感謝いたします．

参 考 文 献

- 1) 例えば，日本金属学会編，金属の化学測定法Ⅱ，日本金属学会，p.44，(1978)．
- 2) 例えば，軽金属学会研究委員会編，アルミニウムおよびアルミニウム合金の電気化学的分極測定，p.1，(1985)．
- 3) R. N. Adams, Electrochemistry at Solid Electrodes, Marcel Dekker, Inc, p.115, (1969)．
- 4) R. Baboian ed., Electrochemical Techniques for Corrosion, p.1, (1977)．

- 5) M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, Pergamon press, P169, (1966).
- 6) J. M. West, Basic Corrosion and Oxidation, Ellis Horwood publishers, p.79, (1986).
- 7) H. H. Bauer, Electrodes, Georg Thieme Verlag, (1972).
(同上和訳 玉虫伶太, 佐藤弦, 電極反応, 東京化学同人, p.20, (1976).)
- 8) O. Seri and Beibei Su, *J. Japan Inst. Light Metals*, **63**, 95, (2013).
- 9) O. Seri, Y. Hosoi and D. Sasaki, *J. Japan Inst. Light Metals*, **63**, 95, (2013).
- 10) ASM, The NBS Tables of Chemical Thermodynamics Properties, J. Phys. Chem., Ref. Data, Vol. 1, Suppl. 2, (1982).
- 11) Denikagaku Kyokai ed., Denikagakubinran, p.901, (1964).
- 12) А. М. СУХОТИНА, СПРАВОЧНИК ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ, Издательство, (1981).
(同上和訳, 日・ソ通信社, 電気化学データブック, p.157, (1982).)
- 13) 日本化学会編, 化学便覧Ⅱ, 丸善 (1993).
- 14) O. Tegun, *J. Japan Inst. Light Metals*, **18**, 127, (1968).
- 15) O. Seri and N. Masuko, *J. Japan Inst. Light Metals*, **32**, 303, (1982).

(Manuscript received December 10, 2013;
in final form March 11, 2014)

要 旨

脱気, 大気開放下の 0.1 mol dm^{-3} NaCl 水溶液中のアルミニウム合金 1050 の分析曲線より電気化学パラメータ, 例えば水素発生反応の電荷移動数, 移動係数, 交換電流密度を測定した. 分極挙動は分数抵抗曲線, すなわち分極曲線を微分して分極抵抗曲線を得る方法 (微分分極法) を用いて定量的な解析が行われた. 分極抵抗曲線はアノードとカソードの分極抵抗曲線の並列接続として表わされ, 解析された. 水の還元反応に関する電気化学パラメータは, 電荷移動数は 1, 移動係数は $0.4 \sim 0.5$, 交換電流密度は $3 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-4} \text{ mA cm}^{-2}$ と計算されることがわかった.

キーワード 分極曲線, 分極抵抗, アルミニウム, 解析, 食塩, 電気化学的測定