Ⅱ. 腐食の電気化学測定法の基礎 一分極曲線(電流-電位曲線) -

野田和彦^{1)*}, 斉藤 知^{1),2)}

¹⁾ 芝浦工業大学 工学部

²⁾ 大阪大学大学院

II. Fundamental Electrochemical Methods for Corrosion - Polarization Curve (i-V Curve) -

Kazuhiko Noda¹⁾ and Tomo Saito^{1),2)}

¹⁾ Shibaura Institute of Technology

²⁾ Osaka University

*責任著者(Corresponding Author) 〒 135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5 (3-7-5 Toyosu, Koto-ku, Tokyo, 135-8548, Japan)
Email: knoda@sic.shibaura-it.ac.jp

Polarization curve is one of many important electrochemical measurements. The polarization curve is the indispensable measurement for evaluating or understanding the corrosion behavior. The purpose on writing is to understand the relationship between the current and potential. The corrosion rate is calculated by the data of polarization behavior. The technique of Tafel extrapolation method and polarization resistance method from the polarization curve is used to find the corrosion rate.

Key words : polarization curve, current-Potential curve, corrosion rate, tafel extrapolation method, polarization resistance method

1. は じ め に

腐食あるいは防食に関する技術や研究においては、腐食反応が電気化学反応であるばかりか、電気めっきや無電解めっき、化成処理、電子材料や電池材料など直接的・間接的に電気化学を利用する技術が用いられているため、腐食防食に関わる様々な開発、研究における現象の解釈のためには電気化学的理解が重要である。また、耐食材料の開発や表面処理材の耐食性評価のように、材料表面に付与した機能や特性により発現する現象を評価するためには多くの電気化学測定が用いられている。学問分野としての電気化学と、測定法や評価法としての電気化学測定は密接に関連するものの、一部の書籍を除いたほとんどの成書においては優れた電気化学の説明と詳細な電気化学測定に対して、その関わりを理解しがたい内容となっている。つまり、腐食科学や防食技術において反応の素過程や反応速度などを検討するためには様々な測定法を適用する必要があるが、反応の多くが電気化学反応であることから、電気化学測定により表面反応性や機能・特性を評価することが求められ、そのために電気化学の基礎を理解する必要がある。

さらに単純な電気化学測定だけでも定常法や非定常法があるなど、測定技術と得られる情報の関係を整理して扱うことが重要であり、複雑な反応系の調査や反応機構の解明には、電気化学的手法と他の分析法などを組み合わせることで対応することが求められる。分極曲線(電流-電位曲線)についても、測定法を理解する必要と、得られたデータを活用することについて、正確に整理する必要がある。

そこで、本講座の「分極曲線」においては、他稿に示される腐食に関する電気化学および電気化学測定の基礎についての説明は最低限とし、腐食系における分極曲線の測定法と解析法の一部を紹介し、材料の腐食や防食、表面反応性や耐食性評価、寿命予測のための理解を深めることを目的とする。特に分極曲線を用いた金属イオン溶出速度(腐食速度)や耐食性を求める一般的な手法に焦点をしぼり、材料研究・開発への腐食科学と電気化学の役割、可能性を追求する。なお、ここでは「腐食電気化学測定法講座」の一篇として、基礎的事項の説明に注力するため、腐食反応や解析の各論は他章に、また、腐食工学¹⁾⁻⁴⁾、電気化学の基礎⁵⁾⁻¹²⁾、電気化学測定法¹³⁾⁻¹⁸⁾、電気化学反応解析・速度論^{19),20)}の詳細については多くの優れた成書の一部を紹介するので文献を参考にされたい。また、一般的なグラフの書き方には、変化する物理量に対する測定するデータの表示、あるいは、対象物(目標)などの表示などの考え方があり、分極曲線の表示についても、同様である。分極曲線において縦軸に電位、横軸に電流を示すものも多い。思想、目的はもとより、測定法、装置事情、変数の取り扱いなど考慮すべきことが多数あるが、本稿においては、電位を変化させながら電流を測定した際の操作物理量を横軸に、測定物理量を縦軸に示すこととし、分極曲線(模式図、実測データとも)の縦軸を電流、横軸を電位に表示することで統一する。(決してこれが正解や一般的というわけではない)

2. アノード反応とカソード反応

腐食反応を理解する上で、腐食に関わる電気化学反応や電気化学測定においては、アノード反応およびカソー

ド反応を理解することが重要である。ここでは、分極曲線による解析に関わるアノード／カソード反応を確認することとする。アノード反応は酸化反応であるため電極上では電子を放出することになり、カソード反応は還元反応として電極上において電子を消費するものである。また、一般的な自然界における電気化学反応は電子の移動により生じるため、アノード反応あるいはカソード反応が単独で生じることはなく、両者が同時に生じている。金属の溶解を例にすると、ある環境(溶液内)で金属が溶解する現象は、金属の溶解が単独で生じるものではなく、金属表面でアノード反応とカソード反応が同時に生じることで進行する現象ということになる。金属の溶解速度(あるいは腐食速度)はそのアノード反応、カソード反応が進行する速度である。金属の腐食現象では、アノード反応として金属の溶解、腐食生成物やさびの生成などの酸化反応が生じており、酸素の還元あるいは水素発生などのカソード反応をとまうことになる。水溶液中での金属の溶解においては、アノード反応は式(1)の金属のイオン化反応である。

アノード反応：

一方、カソード反応は溶液環境によって異なるが、酸性水溶液中あるいは還元雰囲気(脱気環境)では式(2)の水素発生反応、中性、アルカリ性水溶液中では(3)のような酸素の還元反応となる。

カソード反応：

酸性水溶液：

中性、アルカリ性水溶液：

したがって、水溶液中での金属の溶解においては、式(1)のアノード反応と式(2)、(3)いずれかのカソード反応がカップルして生じ、これらの式を組み合わせて式(4)のように表現できる。

たとえば酸性水溶液中での鉄の溶解は全反応として

と表すことができる。式(5)の反応における外部電流を測定すると、全反応では電子の授受は表現されないため外部電流は0となる。しかし、実際は式(1)のアノード反応に相当する溶解反応が起こることになる。そこで、溶解(腐食)現象を理解するためには、アノード反応、カソード反応それぞれを解析することが重要となる。

アノード酸化や化成処理のような表面処理技術においては、材料の酸化や溶液内成分の酸化により、材料表面に酸化皮膜を生成することになるが、これらアノード反応に加え系中においては必ずカソード反応が存在する。電気めっきにおいて、めっき反応自体はカソード反応(還元反応)であるが、外部から電流を流す(電位をかける)ことで電子の授受を制御している。電気めっきにおいても表面処理としてはカソード反応が利用されているが、外部電源によりめっき対象とは別の電極上においてアノード電極として電子の受け渡しを行っている。無電解めっきもまためっき反応はカソード反応であるが、還元剤の酸化(アノード反応)が同時に生じる表面処理技術である。

このように、特殊環境を除いて電気化学反応において

は電子の保存や電子の局在化は生じず、利用反応とは対となる電極反応を常に理解する必要がある。

3. 定常法と非定常法

腐食反応の解析においては、電流と電位の関係を積極的に利用するが、これらのパラメータ以外に時間という重要なパラメータが存在する。電位(あるいは電流)を変化させて電流(あるいは電位)変化を解析する場合、変化させる速度を十分に遅い速度で取り扱うことで、反応を定常状態として捉えることができる。一般には腐食系の時間変化はないものとして解析できるが、電極反応では電荷の蓄積や反応物質の消費、溶液の濃度変化などをともなうため、反応速度を表す電流においては時間変化を生じ、系の状態は正確には非定常状態ということになる。考え方によっては、実際の腐食系あるいは電極表面においては、完全な定常状態はあり得ないとさえ表現されている。したがって、厳密な解析を行う上では電流は電位の関数であるばかりか時間の関数ということになる。溶液組成の変化や皮膜の生成・除去のように、最終状態として系の時間変化が比較的容易に理解できるものもあるが、その他にも短時間内に変化を生じる表面反応(吸着中間体)や拡散層の形成、電気二重層の充放電なども電極反応速度論を展開する際重要となる。系の経時変化に対応する方法としてサイクリックボルタンメトリーや交流インピーダンス法(電気化学インピーダンス法)に代表される非定常測定を適用することで、素反応解析、反応分離、反応機構解析、高精度な速度解析を行うことができる。

ただし、腐食系に用いられる分極曲線は、定常(あるいは、ほぼ定常)測定で取り扱われることが多いため、定常状態(あるいは非定常状態)に対する理解をした上で、本稿においては定常分極曲線についての説明とする。

4. 腐食に関わる電気化学反応における電流－電位の関係

電気化学反応を解析するためには、物質の状態を平衡論として理解することに加え、速度論を適用することが重要である。平衡論、電極電位、標準電極電位、速度論の理論および詳細は本講座の他稿にゆずり、ここでは速度論の理論の説明と重複するが、最小限の電流と電位の関係を分極曲線理解のために記す。電気化学反応は酸化還元反応が中心であるため、電極界面での電荷移動に関して反応で移動する電子を電流として計算できれば、反応速度を決めることができる。電気化学反応速度を調べる方法については種々の測定法があるが、ここでは電流として捉えられる反応速度の理論的な展開を電荷移動速度として計算し、さらに電極反応における非定常状態への展開を整理する。

式(5)の鉄の溶解反応を例にとると、この場合酸性溶液中での鉄の溶解では、式(1) ($M = Fe$, $n = 2$)、(2)に対応するアノード反応、カソード反応が同時に進行する。鉄電極全体としての電位はそれぞれの反応の標準電極電位の間の電位(混成電位)となり、反応が腐食(溶解)反応の場合この電位を腐食電位あるいは自然電位、浸漬電位(E_{corr})という。また、そのときの腐食(溶解)速度を

図1 分極曲線の模式図

電流として表したものを腐食電流密度(i_{corr})という。この鉄電極に外部から電位をかけると、電気的に見かけ上つり合っていた電流が流れ始める。図1のようにこの回路に流れる外部電流は、アノード反応、カソード反応により流れる内部アノード電流 i_a 、内部カソード電流 i_c の和となる。

$$i = i_a + i_c \quad (6)$$

外部電流 i はトータルの電流なので、この回路中に電流計を入れることで測定することができる。しかし、内部電流 i_a 、 i_c は直接測定することはできない。そこで実測される電流-電位曲線(分極曲線)から内部分極曲線を推定する必要がある。電流と電位の関係は図1のようになり、実測される外部電流 i と電位の関係が得られる。腐食電位において外部電流は0となり、アノード反応、カソード反応はそれぞれ自然状態の溶解として $i_{corr} = i_a = i_c$ の速度で進行する。アノード反応とカソード反応が電荷移動律速の場合 i_a 、 i_c の電位依存性は式(7)、(8)のように示される。

$$i_a = i_{corr} \exp\{\alpha_a(E-E_{corr})F/RT\} \quad (7)$$

$$i_c = -i_{corr} \exp\{-\alpha_c(E-E_{corr})F/RT\} \quad (8)$$

ここで、 α_a 、 α_c はアノード反応、カソード反応の電荷移動係数(反応電子数 n を包含)である。外部電流 i は式(9)で表され、これは一般的なバトラーフォルマーの式と言われる。

$$i = i_{corr} [\exp\{\alpha_a F(E-E_{corr})/RT\} - \exp\{-\alpha_c F(E-E_{corr})/RT\}] \quad (9)$$

この関係が電気化学反応を速度論的に評価する上でもっとも基礎的な関係である。この式の理解より、電流-電位の関係についてあるいは腐食(溶解)速度を計算することができる。

5. 拡散過程を考慮した反応理解

水溶液中での反応過程を考えると、電極(金属)/溶液界面における電荷移動過程(イオン化反応)、電子の授受や金属電極内での電子移動過程が存在する。これらの反応が律速過程の場合、溶解反応が電荷移動律速であるという。これまで扱ってきた電流の関係も電荷移動律速に基づくものである。一方、電極界面よりも溶液側(厳密には Helmholtz plane(layer)の外側)では物質移動過程が存在する。物質移動は拡散、対流、泳動などの現象によるが、金属の溶解反応や金属イオンからのめっき反応で

図2 分極曲線(log|i| - E 図) 測定から腐食速度を求めるターフェル外挿法

は拡散により物質移動が支配されていることがほとんどであり、電気化学反応を調べる上では拡散の概念がもっとも重要な物質移動現象である(攪拌を用いた対流などもある)。拡散により反応の速度が決められる場合も多く、この場合反応は拡散律速であるという。拡散律速の場合電位に対する電流が限界値(拡散限界電流)をとり、速度論の取り扱いも拡散係数、濃度の項を含む拡散の理論(フィックの第1法則からの理論)の展開が必要となる。電流-電位の一般的な取り扱いも電荷移動律速とは変更しなければならない。単純な例を示すと、たとえば中性、アルカリ性環境では、式(3)の酸素の還元反応がカソード反応となる。電極/溶液界面への酸素の供給が律速となる場合、カソード電流は図2のように拡散限界電流 i_{lim} となる。腐食電位近傍では内部カソード電流は $i_c = i_{lim}$ であるので、式(9)は

$$i = i_{corr} \exp\{\alpha_a F(E-E_{corr})/RT\} + i_{lim} \quad (10)$$

となり、腐食電位($E = E_{corr}$)では外部電流 $i=0$ なので、 $i_{corr} = |i_{lim}|$ と求めることができる。図2中 F の i_a 、 i_c 線からも $i_{corr} = |i_{lim}|$ が容易に理解できる。

このように、電気化学反応による現象を理解するためには、素反応のいずれが律速過程であるかを検討することと、それが電荷移動律速あるいは拡散律速であるかを見極めた上で解析法を決定する必要がある。電気化学測定は律速過程を容易に判定することができ、それぞれの過程を反応の推定として解析することができる。

6. 電流-電位曲線(分極曲線)による解析の基礎

6.1 秤量法による腐食速度

腐食速度は分極曲線により解析できる重要な情報であるため、また、腐食速度が電流で示される意味を理解するために、直接分極曲線からの解析ではないが、秤量法について説明する。

金属の溶解量、腐食量を検出するもっともわかりやすい方法として秤量法がある。これは溶出量を質量変化として検出する方法で、金属を環境内に設置する以前と以後の質量変化量(腐食重量変化量)から腐食(溶解)速度を決定する方法である。一般に金属の溶解における質量変化(腐食速度)は、単位時間、単位面積あたりにどのくらいの金属がイオンとして溶出したかを表すもので、単位

としてはたとえば $\text{g/m}^2\text{s}$ が用いられる。また、実環境、実使用を想定した場合の腐食量は、肉厚減少量として1年間で何 mm 腐食するかを mm/y の単位で表されることがある。

秤量法によって求められた腐食速度は、表面積がわかれば式(11)のファラデーの法則により電気化学測定により求めた腐食速度(電流密度)と等価の関係がある。

$$W = i \cdot t \cdot e / F \quad (11)$$

ここで W は測定される質量変化, i は電流密度, t は電流の流れた時間, e は溶解(腐食)した物質の当量, F はファラデー定数である。この関係を利用することで、簡単に質量変化を電気化学パラメータとしての腐食速度に換算できる。ファラデーの法則からわかるように、腐食(溶解)がカソード反応として水素発生や酸素還元をともなう場合、発生した水素量や還元により消費された酸素量を検出(標準状態の体積として)できれば、直接金属電極を見ることなく腐食(溶解)速度を決定することもできる。一方、原子吸光分光法、ICP 分光法、吸光光度法、比色分析など溶液に溶け出したイオン量を分析することで直接的に溶解量を測定することもできる。

秤量法は金属をある一定時間溶液に浸漬した際の質量変化を測定するため、長時間を要する(特に腐食速度が小さい)場合、浸漬期間中の平均的な腐食速度としてしか検出できない。析出についても同様に測定できるが質量の増加/減少の両反応が同時に生じる場合に適用できない。素反応が解釈されていない(溶解反応の電子数がわからない)場合は電気化学的測定の腐食速度と対応させられないなどの欠点があることを付け加える。特に、腐食系においては、式(1)のように金属イオンとして溶液に溶出することと、酸化物を腐食生成物として生成すること、いずれの場合も酸化反応ではあるが、秤量した場合は+/- が逆に表れるため注意する必要がある。

6.2 ターフェル外挿法

電流と電位の関係については上述したように、これらの関係が電気化学反応の理解に直接関わるものである。その関係を利用した曲線である電流-電位曲線は、電極を分極した状態すなわち外部から電氣的負荷を印加し、通常の浸漬状態あるいは環境暴露状態では得られない表面反応の活性度を変化させる測定であり、分極曲線測定といわれる。式(9)の電流と電位の関係を $\log|i| - E$ の関係にすると図2が得られる。図2からアノード電流 i_a とカソード電流 i_c の直線領域(ターフェル領域)を外挿した交点(理論的には腐食電位で交わる)は、反応電流密度 i_{corr} と腐食電位 E_{corr} になることがわかる。このように、測定されたアノード、カソード分極曲線の直線を外挿することにより交点から反応電流 i_{corr} を求める方法がターフェル外挿法である。電気化学測定が可能な環境では、容易に測定でき、短時間で測定できることもあってよく用いられる方法であるが、金属(材料)と溶液(環境)の組み合わせによっては直線領域を明確に見出せない系があり、その場合にはこの方法は反応速度を求める方法としては不適切である。また、ターフェル領域は少なくとも腐食電位から 50mV 以上離れた領域となるため、電極に大電流を流す(分極が大きい)ため、電極表面の状態が変化することもあり、その点を十分に考慮する必要がある。

図3 硫酸溶液中における純鉄の定常分極曲線測定結果例。ターフェル外挿法による腐食速度解析。

図3に硫酸溶液中における純鉄の定常分極曲線の測定例を示す。模式図に示したようにアノード、カソードそれぞれの電位域に、浸漬電位より数十 mV 離れた電位においてターフェル領域(直線領域)が存在し、直線を外挿した交点より腐食速度 i_{corr} を求めることができる。

6.3 分極抵抗法

反応速度を電流密度で表現すると、その電気化学反応の抵抗(起こりにくさ)を求めることで、反応速度の逆数に比例する値として評価することが可能である。分極抵抗はまさにその指標である。

分極電位 E と腐食電位 E_{corr} との差(過電圧 $\eta = E - E_{\text{corr}}$)が小さい場合、つまり式(12), (13)が成立するとき

$$|\eta| \ll RT / \alpha_a F \quad (12)$$

$$|\eta| \ll RT / \alpha_c F \quad (13)$$

式(9)の指数項を展開し、2項までとると次式となる。

$$i = i_{\text{corr}} F(\alpha_a + \alpha_c) \eta / RT \quad (14)$$

分極抵抗をオームの法則にしたがって式(15)のように定義すると、

$$R_p \equiv \eta / i \quad (15)$$

式(14), (15)から反応電流密度 i_{corr} は

$$i_{\text{corr}} = RT / R_p F(\alpha_a + \alpha_c) \quad (16)$$

となる。図4および式(14)からわかるように、腐食電位近傍の i と η の間には直線関係が成立し、直線の傾きを求めることで分極抵抗 R_p を求めることができる。分極抵抗が求まると、式(16)から腐食速度(腐食電流密度)が求まることになる。ここで式(16)における α_a , α_c は図2の $\log|i| - E$ プロットの直線部から得られたターフェル勾配 b_a , b_c を使って決定されるため、正確な反応速度は過電圧の大きい測定を必要とする。しかし、同一機構の反応速度を比較する場合はその逆数により比べることが可能である。

6.2 で示したように、ターフェル外挿法では電極に大電流を流すことになるが、分極抵抗法は自然電位近傍の領域の分極曲線を測定することで反応速度を求めることができる。ただし、指数項を展開する条件を考慮すると、過電圧は十分に小さい値を選択する必要がある、実際は 10mV 以下のわずかな分極で測定する必要がある。

図5に硫酸溶液中にける純鉄の分極抵抗測定結果を示す。腐食電位近傍では、実測定においても電位と電流は

図4 自然電位近傍の分極曲線測定による分極抵抗法

図5 硫酸溶液中における純鉄の分極抵抗測定結果例。

直線関係を示し、この傾きから分極抵抗は $50 \Omega \text{ cm}^2$ であることがわかる。分極抵抗は式(15)のように腐食速度(電流密度)の逆数であり、式(16)のように腐食速度とも対応しているので、この値により反応の速さを比較・検討することができる。また、ここでは詳細は控えるが(他稿)、分極抵抗(電荷移動抵抗)などを正確に測定する方法として電気化学インピーダンス法がある。

6.4 分極曲線測定における条件設定

分極曲線には、上述した非定常法のサイクリックボルタンメトリーがあるが、これは定常分極曲線と比べ著しく電位掃引速度が大きい測定である。有機電気化学、電解重合、吸着反応など多くの分野で用いられており、物質や反応の診断や可逆性の評価、物質/電子移動解析などが可能であり、白金を用いた水素電極反応や、ダイヤモンド電極による電位窓(水素、酸素の反応が生じない残余電流領域の電位領域)の測定などにも有効である。しかし、腐食系の分極曲線による腐食速度解析においては、定常分極曲線が主であるため、ここでは定常分極曲線についての説明に注力してきた。サイクリックボルタンメトリーが電位掃引速度(あるいは電位走査速度) $50 \text{ mV/s} \sim 100 \text{ mV/s}$ であるのに対し、定常分極曲線測定は十分に遅い速度で電位を変化する。一定電位で電流値を測定することが、もっとも定常状態に近い測定ではあるが、ここでは動電位法について説明する。環境や電位の変化量などにもよるが、一般的に数 mV の電位変化に対応する電流が定常状態に達するには 2s 程度の時間を要するため、定常分極曲線では(擬似的な定常状態であって

も) $0.5 \sim 1 \text{ mV/s}$ を選択することになる。ただし単純に遅い時間を選択することは、測定時間が長くなるばかりか、分極状態が長時間継続するなど、別の表面状態の変化を考慮することになる。また、分極曲線測定では、初期表面状態を調整することが必要となる。たとえば、カソード還元による空気酸化皮膜の除去、アノード溶解による表面清浄、不働態化処理などである。初期表面状態を整えることにより、分極曲線測定の再現性の向上や、現象との対応理解が可能となる。その他、環境要素として、場合によっては緩衝溶液の利用や脱気による溶存酸素の除去なども必要となる。脱気にはアルゴンや窒素ガスが用いられ、流量や容積、セル形状などにもよるが、1h 以内におおむね(90%)脱気は完了するが、さらに溶存酸素を除去するためには長時間を要することになる。反応速度が変化するために、温度管理は重要となるが、それ以外にも対流などの影響(物質移動)を生じるため、温度を正確に調整する必要がある。

分極曲線測定においては、上述以外の条件設定(たとえば電解質濃度・電導度やノイズ処理など)も必要であるが、このように条件設定を正確、厳密に行うことで、腐食速度などの目的とする情報を正確に再現性良く捕集することができる。

6.5 実分極曲線測定結果の解析例

このように腐食系における分極曲線測定は電気化学測定の中でも基礎的な測定のひとつであり反応過程の評価にも用いられているため、分極曲線測定は極めて重要な情報となり得るが、ここでは分極曲線による反応過程解析の例として、クロムめっき過程を示す。クロムめっきは反応としてはめっき反応であるが、表面処理後の効果は意匠性や耐食性向上といった用途があるため、腐食工学にも関連する分野である。クロムめっきに広範囲に利用されるサージェント浴を用いて、純鉄上におけるクロムめっきの電析プロセスを検討した。クロムめっきは、意匠性を含めた耐食性向上の目的もあり、必ずしも腐食評価直接でなくとも、分極曲線が腐食防止に利用される例として記載する。供試材に純鉄(99.5%)を用いた。めっき浴には、サージェント浴を用いた。対極に Pt、参照電極に銀塩化銀飽和 KCl 電極を用い、電位掃引速度 1 mV/s に設定して、 1.5 V から -1.5 V までカソード分極曲線測定を行った。複雑な反応系であるクロムめっき過程において、図6に示すサージェント浴中の純鉄のカソー

図6 サージェント浴中における純鉄の分極曲線

ド分極曲線から、 $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}$ の順に還元される極めて複雑な挙動が確認される。このように、分極曲線は反応速度の評価に加え、反応過程、反応経路などの解析に有効である。

6.6 反応過程解析

過電圧 η が充分大きい場合、式(9)の右辺の $[\exp\{\alpha_a F(E - E_{\text{corr}})/RT\} - \exp\{-\alpha_c F(E - E_{\text{corr}})/RT\}]$ では、どちらかの項が無視できる。すなわちアノード方向に十分大きい場合は $i = i_a$ となり、カソード方向に十分大きい場合は $i = i_c$ となる。すなわち

アノード電流：

$$i = i_{\text{corr}} [\exp\{\alpha_a \eta F/RT\}] \quad (17)$$

カソード電流：

$$i = i_{\text{corr}} [-\exp\{-\alpha_c \eta F/RT\}] \quad (18)$$

となる。ここで対数をとると電位と電流の関係は一般的に

$$\eta = a \pm b \log i \quad (19)$$

と表される。この式がターフェルの式と呼ばれ、アノード部、カソード部の直線の勾配 b_a , b_c をターフェル勾配という。ターフェル勾配はそれぞれ以下のように示される。

アノード部：

$$b_a = 2.303RT/\alpha_a F \quad (20)$$

カソード部：

$$b_c = 2.303RT/\alpha_c F \quad (21)$$

これらの値からターフェル勾配はアノード方向、カソード方向で必ずしも一致しない。

また、反応機構を解明する上でターフェル勾配を求めることは重要である。6.2 では直線関係を外挿し、交点より腐食速度を求めたが、ここでは、その直線の傾き(勾配)に着目する。たとえば鉄の硫酸溶液中でのアノード溶解反応においては、図3のようにアノード反応(鉄の溶解)40mV/decade(電流が一桁変化するときの電位の変化)から、反応中間体を有する多段階反応機構(いわゆるBockris 機構；他の多段階機構(Heusler 機構など)もある)が決定されている。吸着中間体の被覆率、素課程(素反応)、律速課程、速度定数、平衡定数を考慮し、以下式(22)~(24)の3段階、2段階目が律速段階の機構が提案されている。

Bockris 機構(非触媒機構)

カソード反応のターフェル勾配 120mV/decade から水素発生反応についても同様に機構を解析することができる。水素電極反応についても、さまざまな機構が提案されている。

しかし、ターフェル勾配、電荷移動係数、反応段階、律速過程、律速反応の電荷移動数など多くのパラメータが相互に関連しているため、ターフェル勾配が反応機構決定の有効なパラメータであるとはいえるが、ターフェル勾配のみで反応機構を解明することはできない。反応機構の解明には他に反応次数や化学量論数などのパラメータを同時に求めることが有効である。さらに、拡散限界電流密度を制御できる回転リングディスク電極(RRDE)法、チャンネルフロー電極(CFE)法も、反応機構の解明には有効な手段である。

6.7 広範囲分極曲線測定および局部腐食の評価

局部腐食は全面腐食に比べ寿命予測が困難である。これは、トータルの腐食量(腐食速度)が金属を完全に失う量に至らなくても、局部的な劣化が致命的な欠陥になり得る可能性があるためである。分極曲線による解は、これら孔食や隙間腐食、粒界腐食、選択溶解、応力腐食割れなどの局部腐食現象にも対応できる。一般に耐食性に富む材料は、表面に安定な不動態皮膜が生成することで外界からの劣化を防ぐため、トータルの腐食量が極めて小さいものである。また、局部的な差異は材料の不均一性によることが多く、特に合金系では介在物や偏析が原因となりやすい。

局部腐食は表面に皮膜が形成された金属材料表面で生じることが多く、従来の簡易な分極曲線測定では腐食速度が局部的に求められないことから、局部腐食評価においては、分極曲線の利用は上述してきた内容とは異なるといえる。腐食(溶解)表面の観察や極値統計などの統計処理による方法もあるが、ここでは分極曲線による簡易な局部腐食評価を紹介する。図7にアノード分極曲線の模式図を示すが、分極曲線測定においてもターフェル領域を越える広い電位領域となる過電圧まで分極し、腐食電位(自然電位)、活性溶解電流密度、不動態保持電流密度、局部腐食発生電位、再不動態化電位などから解析することが重要となる。特に、局部腐食発生電位については、局部腐食発生に大きな影響を及ぼす塩化物イオン濃度の対数と局部腐食発生電位が直線関係になることが多く(図8では塩化物イオン濃度の対数に対する孔食電位の関係の模式図を示す)、この直線関係から局部腐食の生ずる容易さ、反応次数(このデータから直接ではないが)を評価することが材料評価として有効となる。

合金系の場合には、それぞれの元素の溶解反応の平衡電位が異なるため、単純な分極曲線になり得ない例が多

図7 広電位範囲におけるアノード分極曲線の模式図

図8 分極曲線から求めた孔食の塩化物イオン濃度依存性

図9 中性溶液 (NaCl 溶液) 中におけるステンレス鋼の定常分極曲線測定結果例。広電位範囲領域における測定結果。

図10 中性溶液 (NaCl 溶液) 中におけるステンレス鋼の定常分極曲線測定から得られた孔食電位 (局部腐食発生電位) の塩化物イオン濃度依存性。

数存在し、複雑な曲線から電位ごとの溶解の素過程を検討すること、溶液分析、表面の皮膜解析などを行うことで評価が可能になるといえる。

金属の劣化には、機械的作用による破壊が生じる場合においても、実用環境において生じる局部腐食が関与する場合が少なくない。幾何学的な材料の構造が関与するすきま腐食やハロゲン化物イオン存在下で生じる孔食が、機械的作用による破壊を補助する、あるいは起点となることがある。応力腐食割れや腐食疲労、水素脆性、摩耗腐食などの応力付加あるいは残留応力による破壊にも、局部腐食が関連している。材料の機械的特性(引張り強度や耐力)として負荷応力の作用だけでは破断しないと予想されるが、破断に到る場合がある。繰り返しの低応力や水素吸蔵が主要因で生じることもあるが、局部腐食が応力集中を招くことや、き裂の発生や進展を加速する機構が考えられる。したがって、このような腐食因子以外の要因が複合的に作用する場合には、単純な分極曲線測定による解析では十分な劣化評価にはならない。

実測された分極曲線の例を図9に、また、孔食電位(局部腐食発生電位)の塩化物イオン依存性の例を図10に示す。いずれのデータも、NaCl 溶液中におけるオーステナイト系ステンレス鋼の挙動である。図9のカソード分極曲線では、酸素の拡散限界電流ならびに水素発生電流を検出することができた。また、アノード領域においては、不動態皮膜が安定な電位領域が確認され、孔食発生/再

不動態化を繰り返す電流スパイク(ノイズ、電流振動)が観測された後、さらに高電位領域に局部腐食(孔食)発生を示す急激な電流の立ち上がりを観測することができた。このように、広い電位領域における定常分極曲線から、単なるアノード/カソード反応だけではなく、反応や現象に対応した情報を得ることができる。図9を測定した溶液環境は、0.5M NaCl 溶液(M: mol/ℓ)中であるが、0.005M, 0.01M, 0.05M, 0.1M NaCl 溶液中においても同様の測定を行い、塩化物イオン濃度に対する孔食電位を図10に整理した。図8の模式図で示したように、塩化物イオン濃度と孔食電位の関係は式(25)で表せる。

$$E_{pit} = A + B \log C_{Cl^-} \quad (25)$$

この直線関係から塩化物イオン濃度の対数が孔食電位と一次の関係にあることがわかり、孔食電位の塩化物イオン依存性を整理するばかりか、未知の塩化物イオン濃度における孔食電位を推定することが可能である。

7. おわりに

金属溶解や腐食過程を例に、電気化学測定法のひとつである分極曲線の測定法および解析法的一端を説明した。これらは、電気化学の基礎としての分極曲線ではあるが、電気化学を利用、評価する内容としてはほんの一部であり、特に、電気化学測定や種々の測定法については十分な内容には至っていない。しかし、本稿の「腐食電気化学測定法講座」を基に、腐食科学や防食技術の理解を深め、腐食評価や防食方法の整理、発想の一助としていただければ幸いです。

参考文献

- 1) 伊藤伍郎, 腐食科学と防食技術, コロナ社(1969).
- 2) 吉沢四郎, 山川宏二, 片桐 晃, G.Wrangl'en 著, 金属の腐食防食序論, 化学同人(1973).
- 3) 松田誠吾, 松島 巖, H. H. Uhlig 著, 腐食反応とその制御, 産業図書(1974).
- 4) M.G.Fontana, *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, (1987).
- 5) 前田正雄, 電極の化学, 技報堂(1961).
- 6) 玉田伶太, 電気化学, 東京化学同人(1967).
- 7) J.O.M.Bockris and A.Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press (1970).
- 8) 田村英雄, 松田好晴, 現代電気化学, 培風館(1977).
- 9) 喜多英明, 魚崎浩平, 電気化学の基礎, 技報堂(1983).
- 10) 佐藤教男, 電極化学(上)(下), 日鉄技術情報センター(1993).
- 11) 日本化学会 編, 電子移動の化学 - 電気化学入門 - (化学者のための基礎講座 11), 朝倉書店(1996).
- 12) 春山志郎, 表面技術者のための電気化学, 丸善(2005).
- 13) A.J.Bard and L.R.Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons (1980).
- 14) 藤嶋 昭, 相澤益男, 井上 徹, 電気化学測定法(上)(下), 技報堂(1984).
- 15) 電子情報通信学会 編, 微小電極を用いる電気化学測定法, コロナ社(1998).
- 16) 電気化学会編, 電気化学測定マニュアル 基礎編, 丸善(2002).
- 17) 藤嶋 昭, 立間 徹, D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, J. L. Roberts Jr. 著, 電気化学測定法の基礎, 丸善(2003).
- 18) 電気化学会 編, Q&A で理解する電気化学の測定法, みみずく舎(2009).
- 19) W.J.Albery, *Electrode Kinetics*, Clarendon Press (1975).
- 20) K.J.Vetter, *Electrochemical Kinetics*, Academic Press (1976).

(2017 年 11 月 3 日受理)

要 旨

分極曲線は電気化学測定の中でも重要な測定の一つであり，材料の耐食性を評価，あるいは，腐食を理解する上で欠かすことができない測定法である．電流と電位の関係を理解すること，および，分極曲線から腐食速度を求める方法を理解することを目的とする．分極曲線からターフェル外挿法および分極抵抗法により，腐食速度を求めることができる．

キーワード 分極曲線，電流－電位曲線，腐食速度，ターフェル外挿法，分極抵抗法