アルミニウムの腐食・防食研究における
電位-pH図と分極曲線の基礎

世利 修美*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 57, No. 8 (2007), pp. 371-380

Fundamental understandings of potential-pH diagram and
polarization curve for aluminum and its alloys

Osami SERI*

Keywords: aluminum and its alloys, electrochemical, corrosion, polarization curve, fundamentals

1. はじめに

企業で研究開発している技術者の方々との懇談(要求)に対する返答がこの解説記事を書いた動機の一つである。

20年位前の話になる。筆者は軽金属学会講演大会で発表し、そして懇親会に出るのが一等一番の楽しみであった。開催地の御馳走や観光もさることながら、他大学の研究者との情報交換や発表時のやり取りが楽しかった。当時の腐食防食に関する研究は浸漬試験と表面観察が主であった。電気化学測定が主な筆者の発表に対し、「電気化学測定で得られる知見はアルミニウムの場合では少ないのではないか…」とか「測定は簡単だがその解釈がよくわからない…」と言ったご指摘やご質問を数多く頂いた。特に分極曲線の測定では「役に立たないのではないかと…」とさえも言われた。

今日、腐食防食に関する研究開発では電気化学的手法は不可欠になり、多用されるようになってきてはいる。しかしその内容をよく聞いていると基礎的な点についての理解がまだ十分ではなく、せっかく時間とお金と手間をかけたデータが十分生かされていないような場面に時々出くわすことがある。腐食防食に携わる大学の基礎研究者の一人として、現役の技術者や後進の若い研究者に分極曲線の意味とその解釈を基礎的に説明しておく必要があるものと考えた。

本稿は上述の問いかけに対する回答として、あるいは次の世代への継承として、腐食防食の基礎事項をやさしくまとめたものである。

2. 腐食反応と化学方程式

2.1 化学方程式

腐食現象は化学反応である。化学反応は原子の組合せを変化させることであり、化学反応によって新しい物質(この場合、腐食生成物)を得ることができる。化学式を用いて化学反応を表したものが化学反応式であり、化学方程式ともよば

れている。方程式の性質から、左辺と右辺に同じ数(物)を足したり引いたりしても等式関係は成り立つ。したがって化学反応式も等式関係が成立する。ただし下記の慣例や約束がつく。

- (1) 通常左辺には反応物質(原系)、右辺には生成物質(生成系)を書く。
- (2) 矢印または等号を用いる。特に $\rightleftharpoons$ は平衡状態を示す。
- (3) 保存則(質量, エネルギー)を満足する。
- (4) 電子やイオンが関与する場合は電気中性条件を満足する。
- (5) 反応の前後で変化しない物質(例えば触媒等)は通常記入しない。

腐食現象を理解するには、まず何が起きているかを化学反応式で表現することから始まる。

2.2 腐食現象と電気化学式

腐食反応は化学反応のうち特に電子が関与する化学反応、すなわち電気化学反応として取扱われる。金属の消耗現象が電気化学反応におけるアノード反応に対応する。通常的环境下の金属表面をミクロの目で観察するとその表面は大気からの凝縮に起因した水の薄膜が形成されている。水溶液であっても大気からの凝縮水膜であっても、水の存在は腐食の主因となりその理解には水溶液における電気化学が使用される。塩酸の中にアルミニウムを漬けた場合、水素ガスを発生しながらアルミニウムは溶けていく。表面に鉄粉を押込んだ場合ではさらに激しく溶けていく。上述の現象を化学方程式で記述すると下式のようなになる。

当然、水 H_2O も存在するが反応の前後で変化しないので記入しない。鉄も変化しない(この場合、鉄は触媒として作用する)ので記入しない。また HCl や AlCl_3 はイオンとして存在しているので、実体は

* 室蘭工業大学工学部 (〒050-8585 北海道室蘭市水元町27-1)。Muroran Institute of Technology (27-1 Mizumoto-cho, Muroran, Hokkaido 050-8585). E-mail: seri@mmm.muroran-it.ac.jp

受付日:平成19年1月19日 受理日:平成19年4月3日

となっている。上述の約束より、両辺に共通な 3Cl^- を消去して下式を得る。

上式は反応に直接関与する物質だけの等式関係を表しているが、特に酸化数が変化する化学反応（酸化還元反応：電子の受け渡しの反応）を含んでおり、電子 e をあらわに記述する化学式、すなわち電気化学反応（electrochemical reaction）を用いて表すことができる。この場合、酸化反応（アノード反応、電子を供与する反応）と還元反応（カソード反応、電子を受容する反応）の和として表現することができる。

共にこれ以上分解できない単純な反応式（半反応式）であり、電気化学反応においては単位的な反応であるため、単極反応（single-electrode reaction）とも呼ばれる。複雑な腐食反応は単極反応の組合せの和として解析される。いずれにせよ腐食過程を把握するには起こっている現象を化学反応式で記述することが出発点になる。

2.3 酸化還元反応（レドックス反応）

腐食反応では酸化還元反応が主役になる。酸塩基反応の強さを表す際、 H_2O のプロトン受容反応を基準にして酸塩基の強弱を pH ($=-\log\{\text{H}^+\}$) を用いて表したように、酸化還元反応の強さを表すには、水素ガスのアノード反応を基準にし、 pe ($=-\log\{e\}$) を用いて表現する。こうすると酸塩基反応と酸化還元反応は統一的な取扱い¹⁾ができ、理解が容易になる。一般的な反応式を次のように表現すると、

平衡定数 K は

$$K = \frac{\{\text{Red}\} \{\text{H}^+\}^z}{\{\text{Ox}\} P_{\text{H}_2}^{z/2}} = \frac{\{\text{Red}\}}{\{\text{Ox}\} \{e\}^z} \cdot \frac{\{\text{H}^+\}^z \{e\}^z}{P_{\text{H}_2}^{z/2}} \quad (2.7)$$

となる。熱力学の慣例より $\frac{\{\text{H}^+\}^z \{e\}^z}{P_{\text{H}_2}^{z/2}} = K_2 = 1$ であり、これを用いて上式は

$$K = K_1 \cdot K_2 = K_1 = \frac{\{\text{Red}\}}{\{\text{Ox}\} \{e\}^z} \quad (2.8)$$

となる。 $\text{pe} \sim E$ の関係^{1),2)}を適用して、

$$E_{\text{H}} = E_{\text{H}}^0 + \frac{2.30RT}{zF} \log \frac{\{\text{Ox}\}}{\{\text{Red}\}} \quad (2.9)$$

となる。 E_{H}^0 は標準電極電位と言い、

$$E_{\text{H}}^0 = \frac{-\Delta G_{\text{f}}^0}{zF} \quad (2.10)$$

である。(2.9) 式は金属のイオン化傾向あるいは酸化還元反応の強さを表す式であり、H. W. Nernst (1899) の名にちなんでネルンストの式として知られている。ネルンストの式は電気化学における最重要な式の1つである。

電極電位の表示には通常水素電極基準を用いるので水素基準の添え字の H は省略される場合が多く、特に断らない限りネルンストの式は単に

$$E = E^0 + \frac{2.30RT}{zF} \log \frac{\{\text{Ox}\}}{\{\text{Red}\}} \quad (2.11)$$

と記述されている。

3. Al の電位 -pH 図^{3)~5)}

腐食に関する基本的な反応には酸塩基反応、酸化還元反応、錯形成反応の3種類がある。その内酸塩基反応と酸化還元反応をそれぞれ横軸と縦軸にとって化学種の安定域を図示したものが（電極）電位 -pH 図 ($E \sim \text{pH}$ 図) である。 $E \sim \text{pH}$ 図は水溶液と接している金属の状態図とも解釈でき、腐食現象の鳥瞰図的な理解に有効である。創始者の Pourbaix の名前をとってプールベードイヤグラムとも言う。

アルミニウムの $E \sim \text{pH}$ 図を作図するにはまずアルミニウムに関する存在化学種を Al , Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_3$, AlO_2^- とし、それらのすべての組合せを考える。各々の化学方程式を2.1の約束事に留意して完成させ、図示したのが図1（作図条件：298K, 活量 10^{-6} ）になる。破線④, ⑤はそれぞれ

に対応する。水溶液中では常に水のイオン積は一定であることを用い、上式に水の電離式を加えた式は

図1 Al の電位 -pH 図（作図条件：298K, 活量 10^{-6} ）

となる。(3.3) 式と (3.4) 式は OH^- イオンがあらわに入っているためアノード反応はアルカリ性の水溶液で成立する。

$E \sim \text{pH}$ 図の縦軸は電極電位であり酸化還元反応に対応しており、電位が貴になるに従い酸化数の大きい安定な化学種 (図の場合 Al^{3+}) になる。横軸は pH であり酸塩基反応に対応し pH が高くなるにつれて OH^- イオンが増加する。例えば酸性から中性では Al^{3+} から $\text{Al}(\text{OH})_3$ になり、中性からアルカリ性側は $\text{Al}(\text{OH})_3$ に OH^- が付与された $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{OH}^-$ ($\text{AlO}_2^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) というアルミン酸イオン (AlO_2^-) になる。当然ながら安定な化学種を水酸化アルミニウムの $\text{Al}(\text{OH})_3$ から $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ハイドラルジライト) に変更すればその $E \sim \text{pH}$ 図は変化する。

4. 腐食反応の速度論 (分極曲線)³⁾

4.1 酸化還元反応における 2 つの反応過程

電極 (金属表面) で起こる反応過程には、大別して

(1) 電荷移動過程

(2) 拡散過程

がある。前者は電極界面で電荷の受渡しに関する現象であり、後者は電極近傍での物質移動に関する現象を取扱う。それらの過程のうち最も遅い反応が反応全体の速度を決め (反応律速)、(1) が律速の場合は電荷移動律速、(2) の場合は拡散律速と言われる。

電極反応において実体として関与する酸化体 Ox と還元体 Red はそれぞれ電極表面の活量 $\{\text{Ox}\}$ と $\{\text{Red}\}$ である。しかし我々が実測できるのは沖合い溶液 (バルク溶液) 中の濃度 $[\text{Ox}]_{\text{bulk}}$ や $[\text{Red}]_{\text{bulk}}$ であり、電極界面とバルク溶液間に濃度差が存在する場合は拡散現象に関する配慮が必要になる。

4.2 電荷移動過程

下式のような最も単純な酸化還元反応を取り上げる。

上式の電極電位と電流密度の関係式 (分極曲線とも言う、以下 $E \sim i$ 曲線と略す) は

$$i = i_0 \left[\frac{\{\text{Red}\}}{\{\text{Red}\}_{\text{bulk}}} \cdot \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \frac{\{\text{Ox}\}}{\{\text{Ox}\}_{\text{bulk}}} \cdot \exp\left(\frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right) \right] \quad (4.2)$$

ただし、 i_0 は交換電流密度、 α は透過係数 ($0 < \alpha < 1$)、 F はファラデー定数、 R は気体定数、 T は絶対温度、 η は過電圧 ($\eta = E - E_{\text{eq}}$)。と表される^{5),6)}。 $\eta > 0$ のときはアノード電流、 $\eta < 0$ のときはカソード電流が流れる。平衡状態では

$$E_{\text{eq}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{k_c^*}{k_a^*} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\{\text{Ox}\}_{\text{bulk}}}{\{\text{Red}\}_{\text{bulk}}} \\ = E^0 + \frac{59 \times 10^{-3}}{z} \log \frac{\{\text{Ox}\}_{\text{bulk}}}{\{\text{Red}\}_{\text{bulk}}} \quad (4.3)$$

となり、ネルンストの関係 (ネルンストの式) が成り立って

いる²⁾。ただし、 $E^0 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{k_c^*}{k_a^*}$ 、 k_a^* 、 k_c^* はアノードカソード

反応における速度定数に關係する定数である。

4.3 拡散過程

Red や Ox の移動が遅い場合、物質の拡散速度が全体の反応速度を決めてしまい、いわゆる拡散律速となる。この場合 Fick の拡散方程式を解く必要がある。

拡散速度 v_d は濃度勾配に比例するとした場合、 D を拡散定数、 δ を拡散層厚さとすれば、 Red に起因する拡散電流：

$$i = -zFv_d = zFD_{\text{Red}} \frac{\{\text{Red}\}_{\text{bulk}} - \{\text{Red}\}}{\delta} \quad (4.4)$$

Ox に起因する拡散電流：

$$i = zFv_d = -zFD_{\text{Ox}} \frac{\{\text{Ox}\}_{\text{bulk}} - \{\text{Ox}\}}{\delta} \quad (4.5)$$

と表される⁷⁾。ここで拡散に關係する比例係数を改めて

$$k_{\text{Red}} = \frac{zFD_{\text{Red}}}{\delta}, \quad k_{\text{Ox}} = \frac{zFD_{\text{Ox}}}{\delta} \quad (4.6)$$

と置くと、(4.4) 式と (4.5) 式は

$$i = k_{\text{Red}} [\{\text{Red}\}_{\text{bulk}} - \{\text{Red}\}] \\ i = -k_{\text{Ox}} [\{\text{Ox}\}_{\text{bulk}} - \{\text{Ox}\}] \quad (4.7)$$

となる。最大の拡散電流は $\{\text{Red}\}=0$ 、 $\{\text{Ox}\}=0$ のときに現れる。 $\{\text{Red}\}=0$ のときの拡散電流をアノード拡散限界電流密度 $i_{\text{Red,L}}$ とおくと、

$$i_{\text{Red,L}} = k_{\text{Red}} \{\text{Red}\}_{\text{bulk}} \quad (4.8)$$

となり、

$$\frac{\{\text{Red}\}}{\{\text{Red}\}_{\text{bulk}}} = 1 - \frac{i}{i_{\text{Red,L}}} \quad \text{あるいは} \quad \{\text{Red}\} = \frac{i_{\text{Red,L}} - i}{k_{\text{Red}}} \quad (4.9)$$

が得られる。同様に $\{\text{Ox}\}=0$ のときの拡散電流をカソード拡散限界電流密度 $i_{\text{Ox,L}}$ とすると

$$i_{\text{Ox,L}} = -k_{\text{Ox}} \{\text{Ox}\}_{\text{bulk}} \quad (4.10)$$

となり、同様に

$$\frac{\{\text{Ox}\}}{\{\text{Ox}\}_{\text{bulk}}} = 1 - \frac{i}{i_{\text{Ox,L}}} \quad \text{あるいは} \quad \{\text{Ox}\} = \frac{i - i_{\text{Ox,L}}}{k_{\text{Ox}}} \quad (4.11)$$

となる。測定できない電極界面の Red の活量 $\{\text{Red}\}$ や Ox の活量 $\{\text{Ox}\}$ が測定可能な変数の i と $i_{\text{Red,L}}$ や $i_{\text{Ox,L}}$ で表現することができた。

4.4 電荷移動過程と拡散過程を含む分極曲線^{2),7)}

ネルンストの式より、 $\{\text{Red}\} = \{\text{Ox}\} = 1$ の E_{eq} は E^0 に等しい。電荷移動過程と拡散過程を含む分極曲線は (4.2) 式に (4.9) 式と (4.11) 式を代入して得られ、

$$i = i_0 \left[\left(\frac{i_{\text{Red,L}} - i}{k_{\text{Red}}} \right) \exp\left(\frac{\alpha z F (E - E^0)}{RT}\right) - \left(\frac{i - i_{\text{Ox,L}}}{k_{\text{Ox}}} \right) \exp\left(\frac{-(1-\alpha) z F (E - E^0)}{RT}\right) \right]$$

図2 外部分極曲線 ($E \sim i$ 曲線) はアノード内部分極曲線 ($E \sim i_a$ 曲線) とカソード内部分極曲線 ($E \sim i_c$ 曲線) との重ね合わせである

$$-\left(\frac{i - i_{\text{Ox,L}}}{k_{\text{Ox}}}\right) \exp\left(\frac{-(1-\alpha)zF(E-E^0)}{RT}\right) \quad (4.12)$$

と表される。上式をアノード部 (アノード内部分極曲線: $E \sim i_a$ 曲線) とカソード部 (カソード内部分極曲線: $E \sim i_c$ 曲線) に分割すると (4.12) 式は下記の連立方程式で表現される。

$$\begin{cases} E = E^0 + \frac{RT}{\alpha z F} \ln\left(\frac{k_{\text{Red}}}{i_0}\right) + \frac{RT}{\alpha z F} \ln\left(\frac{i_a}{i_{\text{Red,L}} - i_a}\right) \\ E = E^0 - \frac{RT}{(1-\alpha)z F} \ln\left(\frac{k_{\text{Ox}}}{i_0}\right) + \frac{RT}{(1-\alpha)z F} \ln\left(\frac{i_{\text{Ox,L}} - i_c}{i_c}\right) \\ i = i_a + i_c \end{cases} \quad (4.13)$$

(4.12) 式を (4.13) 式で表現すると、電流の加算性により $E \sim i$ 曲線は $E \sim i_a$ 曲線と $E \sim i_c$ 曲線の重ね合わせで表せる便利さがある。これらの関係を図2に示した。

(4.13) 式の曲線の特徴を調べる。 $E \sim i_a$ 曲線は $i_a > 0$ で意味を持ち $i_a = 0$ と $i_a = i_{\text{Red,L}}$ を漸近線とする対数関数である。 $i_a = i_{\text{Red,L}}/2$ のときの電位をアノード半波電位 $E_{a,1/2}$ と称し、下式で表される。

$$E_{a,1/2} = E^0 + \frac{RT}{\alpha z F} \ln\left(\frac{k_{\text{Red}}}{i_0}\right) \quad (4.14)$$

同様に $E \sim i_c$ 曲線は $i_c < 0$ で意味を持ち $i_c = i_{\text{Ox,L}}$ と $i_c = 0$ を漸近線とする対数関数となる。 $i_a = i_{\text{Red,L}}/2$ のときの電位をカソード半波電位 $E_{c,1/2}$ と言い、下式となる。

$$E_{c,1/2} = E^0 - \frac{RT}{(1-\alpha)z F} \ln\left(\frac{k_{\text{Ox}}}{i_0}\right) \quad (4.15)$$

酸化還元反応において交換電流密度 i_0 が大きい場合 ($i_0 \gg i$)

は早い系 (fast system) とよばれる⁷⁾。そのときの $E \sim i$ 曲線式は

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{k_{\text{Red}}}{k_{\text{Ox}}}\right) + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{i - i_{\text{Ox,L}}}{i_{\text{Red,L}} - i}\right) \quad (4.16)$$

と表される。上式を内部分極曲線を用いて表すと連立方程式、

$$\begin{cases} E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{k_{\text{Red}}}{k_{\text{Ox}}}\right) + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{i_a}{i_{\text{Red,L}} - i_a}\right) \\ E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{k_{\text{Red}}}{k_{\text{Ox}}}\right) + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{i_{\text{Ox,L}} - i_c}{i_c}\right) \\ i = i_a + i_c \end{cases} \quad (4.17)$$

が同様に得られる。

一般に $E \sim i$ 曲線を $E \sim i_a$ 曲線と $E \sim i_c$ 曲線の連立方程式として表現すれば、通常系と早い系の違いは透過係数 α と交換電流密度 i_0 の評価だけで数学的には同じ形式で表現可能となる。

4.5 一般化したネルンストの式

現実の酸化還元反応では水や配位子が関与し、(4.1) 式のような単純な反応式では表現できない。この場合、一般化した酸化還元反応

を考える必要がある。この反応式の各内部分極曲線は下式のように定義される⁷⁾。

($E \sim i_a$ 曲線)

$$E = E^0 + \frac{59 \times 10^{-3}}{\alpha z} \log \frac{k_A^a k_B^b \dots}{i_0} + \frac{59 \times 10^{-3}}{\alpha z} \log \frac{i_a}{(i_{A,L} - i_a)^a (i_{B,L} - i_a)^b \dots} \quad (4.19)$$

($E \sim i_c$ 曲線)

$$E = E^0 - \frac{59 \times 10^{-3}}{(1-\alpha)z} \log \frac{k_X^x k_Y^y \dots}{i_0} + \frac{59 \times 10^{-3}}{(1-\alpha)z} \log \frac{(i_{X,L} - i_c)^x (i_{Y,L} - i_c)^y \dots}{i_c} \quad (4.20)$$

上式の漸近線は対数関数の性質から、 $i_{A,L}, i_{B,L}, \dots$ や $i_{X,L}, i_{Y,L}, \dots$ の内の最小値で決まる。例えば $i_{A,L} < i_{B,L} < \dots$ ならば $E \sim i_a$ 曲線は $i_a = i_{A,L}$ に漸近した曲線になる。一方 A の濃度が極めて大きい場合 (例えば A が水の場合) では

$$(i_{A,L} - i_a) \approx i_{A,L} (= k_A \{A\}) \quad (4.21)$$

とすることができ、そのときの (4.19) 式は

$$E = E^0 + \frac{59 \times 10^{-3}}{\alpha z} \log \frac{k_B^b \dots}{i_0} - \frac{59 \times 10^{-3}}{\alpha z} \log \{A\}^a + \frac{59 \times 10^{-3}}{\alpha z} \log \frac{i_a}{(i_{B,L} - i_a)^b \dots} \quad (4.22)$$

となる。上記の一連の式を数学的に見れば $E \sim i_a$ 曲線は

$$E = C_1 + C_2 \log \left(\frac{i_a}{C_3 - i_a} \right) \quad (4.23)$$

となり, $E \sim i_c$ 曲線は

$$E = C_4 + C_5 \log \left(\frac{C_6 - i_c}{i_c} \right) \quad (4.24)$$

と表現できる。これらの間に

$$C_5 = -C_2 \quad (4.25)$$

の関係が成り立てば、数学的には同じ形式になる。したがって互いに共役な酸化還元対のアノードあるいはカソードの内部極曲線は単位的な性格を帯び、それらの特徴は (4.23) 式と (4.24) 式中の各項 $C_1 \sim C_6$ に現れることになる。例えば腐食防食の定量的な評価を分極曲線を用いて行う場合は、各成分の濃度や温度等の実験パラメータが $C_1 \sim C_6$ の各項にどのように影響するかを調べるのが重要になってくる。

4.6 $E \sim \text{pH}$ 図と分極曲線の関係

アルミニウムの腐食反応におけるアノード反応は Al の溶解反応であり、カソード反応には酸や溶存酸素に関係する反応が多い。アルミニウムに関する腐食反応の組合せの例を表 1 に示す。

自然腐食電位 (corrosion potential; E_{corr}) とは互いに異なった数種類の酸化還元反応が起っている系の電極電位を言う。 E_{corr} の決定にはアノード、カソード部の面積が関与する。 E_{corr} の値は

$$I_{\text{corr}} = I_a + I_c = 0 \quad (4.26)$$

が成立しているときの電極電位であるが、ここでは話を簡単にするためアノード部とカソード部の面積が 1 cm^2 の場合の E_{corr} とする。この場合 $E \sim i_a$ 曲線と $E \sim i_c$ 曲線を重ね合せ

$$i_{\text{corr}} = \sum i_a + \sum i_c = 0 \quad (4.27)$$

が成立する電位をもって E_{corr} は決定される。例えば表中の組合せとして

①: (酸性域)

②: (中性域)

の 2 例を挙げ、 $E \sim \text{pH}$ 図と $E \sim i$ の関係を求める。(4.28) 式における $E \sim i_a$ 曲線と $E \sim i_c$ 曲線をまず求める。 $\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{e}$ の $E \sim i_a$ 曲線では $\{\text{Red}\} = \{\text{Al}\} = 1$ であるため、 $C_3 - i_a = C_3$ としてよい。(4.23) 式より

$$E = C'_1 + C_2 \log i_a \quad (4.30)$$

表 1 Al に関する腐食反応式の組合せの例

アノード反応				カソード反応			
酸性		中性	アルカリ性	水素イオン		溶存酸素	
Al $\rightarrow$ $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}$		Al + $3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}$ Al + $3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{e}$	Al + $4\text{OH}^- \rightarrow \text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}$	Al の場合	水素イオン	酸性	アルカリ性
2Al + $6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+} + 3/2\text{H}_2$		2Al + $6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2$	2Al + $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{AlO}_2^- + 3\text{H}_2$				
4Al + $3\text{O}_2 + 12\text{H}^+ \rightleftharpoons 4\text{Al}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$		4Al + $3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Al}(\text{OH})_3$	4Al + $3\text{O}_2 + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons 4\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$				
2H ⁺ + 2e $\rightarrow$ H ₂		2H ₂ O + 2e $\rightarrow$ H ₂ + 2OH ⁻				中性	アルカリ性
O ₂ + 4H ⁺ + 4e $\rightarrow$ 2H ₂ O							
O ₂ + 2H ₂ O + 4e $\rightarrow$ 4OH ⁻							

図3 Alの電位 pH 図と分極曲線の関係

となる。 $E \sim i_a$ 曲線は単純な対数式で表現される。 $E \sim i_c$ 曲線では $\{Ox\} = \{Al^{3+}\} \approx 0$ であり $C_6 \approx 0$ となる。したがって $C_6 (=0) < i_c < 0$ であるから (4.24) 式の $E \sim i_c$ 曲線は電位軸とはほぼ同じ直線となる。 $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$ も同様に求めることができる。水中の溶存水素ガス H_2 は極めて少ないので $E \sim i_a$ 式では $C_3 \approx 0$ としてよい。 $0 < i_a < C_3 (=0)$ であるからそのグラフは電位軸にほぼ等しい直線となる。カソード反応を、 $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ と左辺に H^+ イオンをあらわに記述したことは水中の H^+ イオンが十分に存在していることを意味し、 $C_6 - i_c \approx C_6$ とすることができる (通常 $pH < 4^7$) の場合に成立する)。この場合 $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ に対応する $E \sim i_c$ 曲線は

$$E = C_4 - C_5 \log i_c \quad (4.31)$$

で表される。この関係はターフェル (Tafel) の式である。具体的には定数 C_1 , C_2 , C_4 , C_5 の大小によるが、 $E \sim pH$ 図と $E \sim i$ 曲線との関係を描くと概略図 3 (①: pH 2) のようになる。 $E \sim pH$ 図の電位はネルンストの式における平衡電位 E^0 を示しているのに対し、 $E \sim i$ 曲線の電位は E_{corr} を示している。

組合せ② (中性域) のアノード反応は

である。固体の Al から固体の $Al(OH)_3$ に変化する固体～固体反応は遅い反応であることに加え、実際の Al 表面には酸化皮膜が必ず存在するためその皮膜を通しての水の拡散が起こる必要がある。したがって、その分極抵抗は極めて大きくなることが予想される。(4.33) 式と (4.34) 式の OH^- イオンや水中の水素ガス濃度は極めて小さいので $E \sim i_a$ 曲線は無視できる。(4.32) 式は金属 Al に水 H_2O が作用する反応である。

一方カソード反応はそれぞれ (4.32), (4.33), (4.34) 式の逆方向の反応である。(4.32) 式のカソード反応は水素イオンが少ないことと $Al(OH)_3$ から Al への反応 (固体～固体反応) であることにより無視できる。(4.33) 式では水中溶存酸素の拡散が遅いため (4.24) 式中の項 C_6 が無視できずいわゆるカソード限界電流密度 $i_{o,L}$ が出現する。 $i_{o,L}$ の大きさは拡散層厚さ δ に左右されるが静止液中ではおよそ $-50 \mu A \cdot cm^2$ 位となる。(4.34) 式のカソード反応では水はたっぷりあるので (4.31) 式に対応した曲線が現れる。上述した $E \sim i$ 曲線群の概略を図 3 (②: pH 7) に示した。

上述②の環境中に塩化物イオン Cl^- が混入すると、 Cl^- イオンに関する酸化還元反応式が加わる。この場合は下記の組合せ②' を考える必要が出てくる。

②' : (中性域 + 塩化物イオン)

塩化物イオンに関与したアノード内部分極曲線として、例えば $Al + Cl^- \rightarrow AlCl_2^+ + 3e$ と $Al + 2Cl^- \rightarrow AlCl_2^- + 3e$ が加わる。これらの系は一般に早い系⁷⁾ であるため、(4.17) 式中の E^0 , $k_{Al} \cdot k_{Cl^-} / k_{AlCl_2^+}$, $k_{Al} \cdot k_{Cl^-}^2 / k_{AlCl_2^-}$ や $i_{Cl^-,L} (=k_{Cl^-} \{Cl^-\}_{bulk})$ が関与する。早い系のアノード分極抵抗は小さくなり、結果的に塩化物イオンの濃度に関係した孔食電位 (E_{pit}) が現れる。②' の場合の想定分極曲線群を図 4 に記した。

腐食現象に関与する単極反応式をすべてリストアップし、重ね合せそれらの特徴を考慮し、正確に実測できる E_{corr} との関係調べれば腐食現象における分極曲線の概略の形は推測することができる。

図4 中性環境中に塩化物イオンが存在しているときのAlの想定分極曲線

4.7 実験式と直線近似

分極曲線は電極電位と電流の関係 ($E \sim i$ 曲線) を図示したものであり、電極電位は酸化還元反応の種類に対応し、そのときの電流値は酸化還元反応の反応速度に対応する。したがって分極曲線上の座標はどんな反応種がどれくらいの速度で進行しているのかの情報を与えてくれる。またその曲線の勾配 dE/di は腐食反応に関する反応抵抗を表す。

$E \sim i$ 曲線の使い方としては、実験的に得られた $E \sim i$ 曲線を $E \sim i_a$ 曲線と $E \sim i_c$ 曲線の重ね合せとしてとらえ、その曲線のパターンから腐食挙動を推察する場合が一般的である。例えば、脱気した酸性環境中にAlを浸漬した場合では実質的に

$$E \sim i_a \text{ 曲線: } \text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3e \quad (4.36)$$

$$E \sim i_c \text{ 曲線: } 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2 \quad (4.37)$$

を重ね合せた $E \sim i$ 曲線 (図3中の曲線 $E \sim i$ ①) が得られる。この環境中に塩化物イオンが混入すると、例えば

$$E \sim i_a \text{ 曲線: } \text{Al} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AlCl}^{2+} + 3e \quad (4.38)$$

が加わると図5中の $E \sim i$ 曲線 $E \sim i$ ①' になる。孔食電位は上式の重ね合せの結果として出現する。Al表面にFe粉が付着した場合、(4.37) 式の反応が活発になる。これは鉄の触媒作用によるものであり、Feの水素発生交換電流密度 $i_{0\text{H}^+/\text{H}_2}$ がAlのそれに比べて約3桁大きい⁶⁾ことに起因している。分極曲線的には $E \sim i_c$ 曲線のカソード半波電位値 ((4.15) 式) を大きくし、 $E \sim i_c$ 曲線全体を貴方向に平行移動させたためで

図5 酸性環境中に塩化物イオンが存在しているときのAlと鉄粉が付着したときのAlの分極曲線

あると説明される。このときの $E \sim i$ 曲線は $E \sim i_c(\text{Fe})$ と $E \sim i_a$ の重ね合せとなり図5中の曲線 $E \sim i$ ②となる。Al表面は激しい孔食状態に陥ることが読取れる。

腐食電流の概略値を求める方法²⁾がある。アノード~カソード間の閉回路 (腐食電池) にキルヒホッフ (Kirchhoff) の第2法則を適用すると、

$$I_{\text{corr}} R^s + E_a(I_{\text{corr}}) - E_c(I_{\text{corr}}) = 0 \quad (4.39)$$

ただし、 I_{corr} は腐食電流、 R^s は溶液抵抗、 $E_a(I_{\text{corr}})$ は腐食電流 I_{corr} が流れているときのアノード部の電位であり、 $E_c(I_{\text{corr}})$ はカソード部の電位。

が成り立つ。内部分極曲線 $E \sim i_a$ 曲線と $E \sim i_c$ 曲線が得られている場合 (ポテンシオガルバナスタット装置で得られる各相の分極曲線は外部分極曲線 $E \sim i$ 曲線であるが溶液分析や重量変化等の測定によって $E \sim i_a$ 曲線と $E \sim i_c$ 曲線はわかるものとする)、

$$E_a = f(i_a) = C_1 + C_2 \log \left(\frac{i_a}{C_3 - i_a} \right) \quad (4.40)$$

$$E_c = g(i_c) = C_4 + C_5 \log \left(\frac{C_6 - i_c}{i_c} \right) \quad (4.41)$$

と表される。腐食電流 I_{corr} はアノード電流 I_a であり、

$$I_{\text{corr}} = I_a \quad (4.42)$$

また自然腐食状態では

$$I_a + I_c = 0 \quad (4.43)$$

が正確に成立している。またアノード、カソード部の全電流 I_a 、 I_c と電流密度 i_a 、 i_c の間には下式が成り立っている。

$$I_a = i_a \cdot S_a \quad (4.44)$$

$$I_c = i_c \cdot S_c \quad (4.45)$$

腐食の問題は上記の関係をすべて満たした状態，すなわち上記の連立方程式

$$\begin{cases} I_{\text{corr}} R^s + E_a(I_{\text{corr}}) - E_c(I_{\text{corr}}) = 0 \\ E_a = f(i_a) \\ E_c = g(i_c) \\ I_{\text{corr}} = I_a \\ I_a + I_c = 0 \\ I_a = i_a \cdot S_a \\ I_c = i_c \cdot S_c \end{cases} \quad (4.46)$$

を解き腐食電流 I_{corr} を求めることに帰する。得られた I_{corr} はファラデーの法則を用いて腐食重量に換算することができる。未知数は7つ (I_{corr} , E_a , E_c , i_a , i_c , I_a , I_c) であり，また方程式も7つであるので I_{corr} は求まる。内部分極曲線 $E_a = f(i_a)$ と $E_c = g(i_c)$ は一般的には非線形関係にあり理論的に求めることは困難な場合が多い。基底関数を用いて対数関数は級数展開できることを適用して $f(i_a)$ と $g(i_c)$ を多項式で展開する。通常の腐食電流値は小さいので微小な電流範囲では電極電位と腐食電流の間には比例関係が成立するとして，

$$\begin{aligned} E_a &= f(i_a) = a_0 + a_1 i_a + a_2 i_a^2 + a_3 i_a^3 + \dots \approx E_a(0) + i_a \cdot h_a \\ &= E_a(0) + I_a \cdot (h_a / S_a) \\ E_c &= g(i_c) = c_0 + c_1 i_c + c_2 i_c^2 + c_3 i_c^3 + \dots \approx E_c(0) + i_c \cdot h_c \\ &= E_c(0) + I_c \cdot (h_c / S_c) \end{aligned} \quad (4.47)$$

と簡単にし，連立方程式を解くと，

$$E_a(0) - E_c(0) + (h_a / S_a + h_c / S_c + R^s) I_{\text{corr}} = 0 \quad (4.48)$$

となる。溶液抵抗 $R^s = \rho^s \cdot l / S$ を代入すると，上式は

$$\begin{aligned} I_{\text{corr}} &= \frac{E_c(0) - E_a(0)}{h_a / S_a + h_c / S_c + \rho^s l / S} \\ i_{\text{corr}} &= \frac{I_{\text{corr}}}{S_a} = \frac{E_c(0) - E_a(0)}{h_a + h_c (S_a / S_c) + \rho^s l (S_a / S)} \end{aligned} \quad (4.49)$$

ただし， $E_c(0)$ および $E_a(0)$ はカソードおよびアノードの自然腐食電位 [V vs. SHE]， h_a および h_c はアノードおよびカソードの分極抵抗 [$\Omega \cdot \text{m}^2$]， S_c および S_a はカソード部およびアノード部の面積 [m^2]， ρ^s は溶液の比抵抗 [$\Omega \cdot \text{m}$]， l はアノード～カソードの到達距離 [m]， S はアノード～カソードの到達面積 [m^2]。

となる。腐食電池では抵抗の項にアノード～カソード間の面積比が関与する。

上式より腐食が起きる必要十分条件は次のように表される。

【I】：必要条件（熱力学的条件）

$(E_c(0) - E_a(0)) > 0$ であること。つまり，腐食反応の駆動力としてのアノード部とカソード部の存在が必要である。

【II】：十分条件（速度論的条件）

$\{h_a + h_c (S_a / S_c) + \rho^s l (S_a / S)\} \rightarrow 0$ でないこと。反応抵抗としての分母の値が無限小の値をもてば腐食電流 I_{corr} は無限大となり，腐食量は膨大になる。一方，防食の立場からは I_{corr} ある

いは i_{corr} を無限小にすれば防食対策となる。その方法は下記のようにまとめられる。

①： $(E_c(0) - E_a(0)) \rightarrow 0$ にする。

アノードとカソードの電位差を小さくする。カソード相の電位を卑に，アノード相の電位を貴にする。

②： $\{h_a + h_c (S_a / S_c) + \rho^s l (S_a / S)\} \rightarrow \infty$ にする。

アノードとカソードの分極抵抗 h_a と h_c を大きくする。また S_a / S_c を大きくする。例えば「小さなカソードと大きなアノード」の組合せの場合，経験的に腐食被害は少ないことが知られているが，このことを指している。 $\rho^s l (S_a / S)$ を大きくする。例えば塗装による防食効果はこの項に含まれる。

4.8 局部腐食

我々が経験する腐食形態にはいろいろあるが，最も取扱いが簡単で一般的にみられる腐食形態は均一腐食である。均一腐食は表面が一様に溶けていく現象なので腐食速度の予測ができる。この性質のため腐食代を事前に見積もることができる。難しいのは不均一腐食（局部腐食）である。今日の研究は不均一腐食の研究に精力的な努力が払われている。アルミニウムの局部腐食には下記のような特徴がある。

①アノード反応によって生じた Al^{3+} イオンはバルク溶液（中性）と出会い，加水分解反応を起こし金属水酸化物（腐食生成物）と水素イオンを生成する。すなわち $\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ となり，水酸化アルミニウムと水素イオンを生成する（低 pH になる）

②腐食生成物としての $\text{Al}(\text{OH})_3$ はアノード部～カソード部の間に滞在し， Al^{3+} イオンのバルク溶液中への逸散を妨害する。また $\text{Al}(\text{OH})_3$ は pH 緩衝能²⁾を有するためアノード部の低 pH 雰囲気への維持に寄与する。

③アノード部での Al^{3+} イオン生成は，電気中性条件により塩化物イオンの濃縮を引き起こす。

いずれにせよアノード部は低 pH かつ高 Cl^- 雰囲気になり，健全な酸化皮膜ができない環境状態に陥ることになる。よってこの環境にさらされるアルミニウムは溶解しやすい状態に保持されることになる。このようにアノード部が固定されるため，一度局部腐食発生の条件が成立するとその腐食速度は極めて速くなる。

5. アルミニウムの孔食とその対策

5.1 アルミニウムとアルミニウム合金の孔食挙動

塩化物イオンを溶解した中性水溶液は最も一般的な腐食環境であり，局部腐食を発生させる環境に進展する場合が多い。孔食を例にとって腐食挙動を説明する。アルミニウムの孔食のメカニズムは G. Wranglen の提案による模式図があるがこれは塩化物イオンが濃い場合に相当し，塩化物イオン濃度の濃淡と腐食時間の組合せにより図6のように分類される。（孔食初期）

アノード反応は通常アルミニウム母相の溶解である。カソード反応は，例えば FeAl_3 等の表面で起こる溶存酸素の還元反応である。

(5.1) 式のアノード反応は固体～固体反応であり，その反応

	腐食プロセス		備 考
	孔食初期	孔食安定期	
環境側	薄いNaCl水溶液		約0.1M NaCl以下
	濃いNaCl水溶液		約3M NaCl以上, G.Wranglén モデルによる

図6 金属間化合物 FeAl₃ を含んだ Al の孔食過程

速度は一般に遅い。孔食発生の条件（低 pH と高塩化物イオン濃度）が整う時間（孔食潜伏期）が必要となる。腐食生成物としての Al(OH)₃ はアノード部とカソード部の間に存在し、それらの溶液の混合を妨害し、孔食成長を助長する。例えば、塩化物イオン濃度が薄い（<約 1M NaCl）場合では、Al(OH)₃ は良好な付着性と pH 緩衝能を有する²⁾ ため孔食溶液とバルク溶液の混合を防ぎ、食孔内の低 pH を保持する役割を果たす。一方、濃い NaCl 溶液中では Al(OH)₃ の付着は起こりにくいが孔食発生に必要な塩化物イオンはバルク溶液から供給される。この場合、FeAl₃ 表面で起こる溶存酸素のカソード反応は Al(OH)₃ の付着を免れるため、孔食初期も安定期もほぼ同じように継続される。

（孔食安定期）

塩化物イオンが薄い場合のアノード反応は食孔内（低 pH 環境）におけるアルミニウム母相の溶解であり、カソード反応は FeAl₃ 表面で起こる水素イオンの還元反応である。

FeAl₃ は食孔内では構成成分としての Al の選択溶解により表面の鉄成分は濃化され、表面活性になっている。一方、母相の溶解によって脱落した FeAl₃ 中の Al 成分は完全に選択溶解される。その後自己溶解し鉄イオンとなり E_{corr} が卑になった場合、食孔内で析出し、金属鉄（めっき鉄で酸化皮膜はない）となる。この鉄表面で起こる水素イオンの還元反応は極めて起こりやすい。FeAl₃ の溶解と析出のメカニズムはすべての FeAl₃ に当てはまることはなく、 E_{corr} の変動幅や Al(OH)₃ の付着状況、流速、表面粗度、水素ガス発生による食孔溶液へのバルク溶液の流入等、複雑な多数の要因によって左右される。

5.2 アルミニウムの孔食発生係数

腐食挙動の概略をまず知るために、電位～電流曲線 ($E \sim \log |i|$ 曲線) を測定する場合が多い。0.1M 食塩水中で測定した工業用高純度アルミニウム 1050 材の分極曲線の実測例を図 7 に示す。曲線 (A)～(B)' はアノード分極曲線、曲線 (A)～(C) はカソード分極曲線を示す。(A)～(B) の区間

図7 工業用純アルミニウム 1050 の分極曲線

は比較的大きな分極抵抗を示す領域であり、アルミニウムの全面溶解 (5.1 式) を示す区間である。更に電位を貴に分極すると急激な電流が (B) 点で流れ始める。この (B) 点は異常溶解が開始する電位であり、特に自由表面での開始電位を孔食電位 E_{pit} (pitting potential) と呼んでいる。さらに電位をあげると、その分極抵抗 dE/di は極端に小さくなる ((B)～(B)')。これは局部的に酸化皮膜が破壊された場所（食孔：pitting cavity）で起こった異常溶解に起因する現象である。食孔内では結晶方位性をもった表面が観察されるのが特徴的である。

アルミニウム材料の場合は局部腐食が一度発生すると自己触媒的に成長する特性があり、腐食を途中で止めることは難しい。したがって局部腐食そのものを発生させないようにすることが肝要になってくる。局部腐食を防止するにはその限界電位と自然腐食電位との相対的な位置関係を制御することが重要となる。すなわち使用する環境中の自然腐食電位を孔食電位や再不動態化電位等の限界電位より卑に保持すれば、局部腐食発生そのものを抑えることができる。

実験で得られた分極曲線の使用方法としてはカソード分極曲線とアノード分極曲線を重ね合せ、その交点が孔食電位以上で交わると孔食発生が起こると判断する従来の幾何学的手法が有用である。しかしこの方法はアノード部とカソード部の面積が同一の場合には有効であるが異なった場合は別の方法が必要になる。別の方法の一つとして、上記の幾何学的手法を代数的に表現した方法がある。この方法は (4.45) 式を孔食電位 E_{pit} で分割し²⁾、下式のようなパラメータを用いて表される。

$$f_{\text{pit}}^{\text{Al}} = \frac{E_c(0) - E_{\text{pit}}}{i_{\text{pit}} \{h_c(S_a/S_c) - \rho^S l(S_a/S)\}} \quad (5.5)$$

ただし、 E_{pit} はアノードの孔食電位 [V vs. SHE]、 i_{pit} は孔食電位でのアノード電流密度 [A/m²]。

このパラメータはアルミニウムの孔食発生係数 ($f_{\text{pit}}^{\text{Al}}$, pitting occurrence factor for aluminum) と呼ばれる。このパラメータを用いれば、 $f_{\text{pit}}^{\text{Al}} \geq 1$ ならば孔食を起こし、 $f_{\text{pit}}^{\text{Al}} < 1$ ならば孔食は起こらない、と判断することができる。

5.3 アルミニウムの耐孔食対策²⁾

アルミニウムおよびアルミニウム合金の孔食発生を回避す

表2 アルミニウムの孔食発生と $f_{\text{pit}}^{\text{Al}}$ の関連性

孔食防止対策		E_c^0	E_{pit}	i_{pit}	h_c	S_a/S_c	$\rho^s l / (S_a/S_c)$
合金化	工業用純アルミニウム	○		○ ○			
	Al-Mn 系合金 Al-Mg 系合金						
表面処理	陽極酸化皮膜	○ ○	○ ○	○	○ ○		○
	亜鉛拡散処理 クラッド材 塗装						
環境処理	NaNO ₃ 系インヒビター	○	○ ○	○ ○			
	溶存酸素除去 塩化物イオン除去						
防食設計	ガルバニック対を避ける 腐食低減設計	○				○ ○	○

るには (5.5) 式において $f_{\text{pit}}^{\text{Al}} < 1$ になるような材料設計と環境整備を行えばよいことになる。これには下記の方法が考えられる。

①: $(E_c(0) - E_{\text{pit}}) \rightarrow$ 小にする。

(1); $E_c(0)$ を卑にする合金元素や環境条件を選択する。
つまり、カソード相の自然腐食電位を卑にする。

(2); E_{pit} を貴にする合金元素や環境条件を選択する。
例えば、銅やけい素の添加はアルミニウムの E_{pit} を貴にする働きがあり、環境への NaNO₃ の添加は E_{pit} を貴に移行させる働きがある。

②: $i_{\text{pit}} h_c (S_a/S_c) \rightarrow$ 大にする。

(1); i_{pit} を大にする合金元素や環境条件を選択する。
例えば、マンガン添加は i_{pit} を大にし、過度の銅の添加は i_{pit} を消滅させ ($f_{\text{pit}}^{\text{Al}} \rightarrow \infty$) 孔食が起こる。NaNO₃ の添加は i_{pit} を大きくする働きがある。

(2); h_c を大にする合金元素や環境条件を選択する。
つまり、カソード相の分極抵抗を大にする。例えば、Al-Si 合金中のけい素はこの効果がある。

(3); S_a/S_c を大にする (S_a を大にしかつ S_c を小にする) 『大きなカソードと小さなアノード』の組合せは孔食に発展する可能性が高いことは経験的に知られており、このことを示している。

アルミニウムの孔食防止の実際の方法と $f_{\text{pit}}^{\text{Al}}$ との関連性をまとめて表2に示した。

アルミニウムの腐食防食では表面酸化皮膜がポイントであり、防食対策として陽極酸化皮膜を付与する場合が多い。陽極酸化皮膜の有無による分極曲線の違いを図8に示す。陽極酸化処理を施さない場合は明瞭な孔食電位が観察されるが、陽極酸化皮膜が完全に施された場合では孔食電位は現れない。強固で健全な表面皮膜が付与されたためである。

6. ま と め

アルミニウムの腐食防食における基本的な事項や見方を電位～pH 図と分極曲線を用いて提示した。外部分極曲線をアノード内部分極曲線とカソード内部分極曲線の重ね合せとして解釈できることを示した。その応用としてアルミニウムの

図8 陽極酸化皮膜の有無による分極曲線の違い

孔食発生係数 $f_{\text{pit}}^{\text{Al}}$ を示し、これを用いてアルミニウムおよびその合金の防食対策を整理した。

最後に一言。産業革命から情報革命となり、これからは環境革命に突入すると言われている。地球環境保全の一環として省資源・省エネルギーの努力がより一層強く求められる時代が来ると言われている。アルミニウムばかりではなく、すべての金属は無駄に腐食させてはならない。環境革命の時代では腐食防食に関する知識は技術者の誰もが知っておくべき学問分野の1つになるであろう。本文が次世代の研究者や技術者にとって有益な一灯となれば望外の幸せである。

参 考 文 献

- 1) W. Stumm and J. J. Morgan: Aquatic Chemistry, 2nd Ed., John Wiley & Sons, (1981), 418-503.
- 2) 世利修美: 金属材料の腐食と防食の基礎, 成山堂書店, (2006), 89.
- 3) 高橋正雄, 増子 昇: 工業電解の化学, アグネ, (1979), 45-81.
- 4) M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria, Pergamon Press, (1966), 168-176.
- 5) D. Wagman et al.: J. Phys. Chem. Ref. Data, vol. 11, Suppl. 2, (1982), 2-127-2-130.
- 6) 春山志郎: 表面技術者のための電気化学, 丸善, (2001), 78.
- 7) G. Charlot: Electrochemical Reactions, Elsevier, (1962), 36.