アルカリ水溶液中におけるマグネシウムの 腐食挙動と界面インピーダンス*

村上 幸一**・佐藤 栄一***

Corrosion and impedance of magnesium in alkali solutions*

UDC 669.721 : 620.193 : 54-36

MURAKAMI Koichi** and SATO Eiichi***

The impedance of oxide films on magnesium electrodes anodized in NaOH solutions of various concentration was examined by use of an A.C. bridge. Impedance measurements showed that the formation of porous films in the active state proceeded with dissolution of magnesium. The current density in the passive state depended on the potential, but independent on it in near the oxygen evolution range. Magnesium was anodically oxidized under potentiostatic conditions. The slope of the logarithmical current-time transient for a series of potentials in the passive state range was $-1/2$, which suggested that the film was insulated oxide. The X-ray diffraction and scanning electron microscopy showed the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ film grown potentiostatically for up to 1000 min at 2.0V.

(Received August 3, 1976)

1. 緒 言

アルミニウムにマグネシウムを合金化した場合、孔食電位は卑となる。この電位の貴卑より判断すると、耐孔食性は悪いはずであるが、実際に使用した場合、Al-Cu合金よりも耐孔食性がよい¹⁾。そこで、本実験ではマグネシウムのこの挙動に注目して、水酸化ナトリウム水溶液中におけるマグネシウムの腐食挙動を、アノード分極曲線と、それと同時に連続的に測定できる界面インピーダンス法、ならびに定電位下におけるアノード電流の経時変化を測定してマグネシウムの腐食挙動を考察したので、ここに報告する。

2. 実験方法

Fig. 1 に測定装置図を示す。測定周波数は 10^3 Hz とし、分極の交流成分をできるだけ小さくするために、交流発振器の出力は 10 mV とした。電解槽は硬質ガラス製H型で、試料と直流分極用対極はそれぞれH型の両側の部屋に分離して設置したが、交流分極用対極は試料と2cm離して同じ室内に設置した。試料の界面インピーダンスは容量と抵抗の直列等価回路として測定した。検出感度をあげるために、前置増幅器を取り付けて 10^3 Hz を選択的に増幅し、利得を約 60 dB あげて測定した。使用

Table 1 Chemical composition (wt%)

Fe	Zn	Si	Mn	Al	Mg
0.005	0.025	0.005	0.008	0.005	99.95

した試料片の化学成分を **Table 1** に示す。ただし、試料片は押し出し材である。試料片は切断後、エメリー紙6/0まで研磨した。その後、クレンザー研磨、アセトン洗浄を行ない、試料面は 1 cm^2 を残し、アラルダイトとパラフィンで皮覆した後、ただちに電解槽に設定した。

界面インピーダンスの電位による変化を求める場合には、試料片を電解液に浸漬して5min経過後の自然電極電位からアノード方向に電位を100 mVずつ変化させ、各測定電位に5min保持した後の電流値、容量値、抵抗値を測定した。照合電極には、酸化水銀電極 ($\text{Hg}/\text{HgO} \cdot 0.5\text{N NaOH}$) を用いた。電解液は特級水酸化ナトリウムと蒸留水によつて作り、測定前に窒素ガスを45min以上通して溶存酸素を除去した。測定は室温、静止状態、窒素雰囲気中で行なつた。

3. 実験結果および考察

3.1 0.5N NaOH 中における界面インピーダンス

0.5N NaOH 中におけるマグネシウムの界面インピーダンスを **Fig. 2** に示す。分極曲線には、低電位域で電流

* 金属表面技術協会第53回学術講演大会 (51-5) にて発表した。

** 宇都宮大学大学院 (宇都宮市)。Graduate School, Utsunomiya University (Utsunomiya)。

*** 宇都宮大学工学部 (宇都宮市)。Faculty of Engineering, Utsunomiya University (Utsunomiya)。

Fig. 1 Experimental apparatus for the impedance measurement under potentiostatic polarization.

Fig. 2 Potential dependence of the current density (i), capacitance (C_s), resistance (R_s), and $\tan \delta_s$ for magnesium in 0.5N NaOH.

が急激に上昇する活性態領域、つぎに電流が緩慢に減少する不完全不動態領域が観察され、これが他金属の場合に比較して長く現われている。不動態領域では、電流が電位とともに上昇し、さらに貴な電位で電流が一定ないし減少する傾向が現われた後、酸素発生領域になり、電流が急激に上昇している。このときの容量値 (C_s) と抵抗値 (R_s) の変化をみると、活性態領域と不完全不動態領域において C_s の減少と R_s の増大がみられた。 C_s の変化から膜厚を求める式は次のように与えられている。

$$d = \frac{A \cdot \epsilon \cdot r}{3.6 \times 10^6 \cdot \pi \cdot C_p} \quad (1)$$

d : 膜厚 (cm)

ϵ : 皮膜の誘電率 (C.G.S.e.s.u.)

A : 測定面積 (cm^2)

r : 粗度因子 (真の面積/見かけ面積)

C_p : 皮膜の並列容量 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)

C_s を C_p に換算する式は次のように与えられている。

$$C_p = \frac{C_s}{1 + \tan^2 \delta_s} \quad (2)$$

$\tan \delta_s$: 誘電損失 ($= \omega C_s R_s'$)

$R_s' = R_s - R_{sol}$

ω : 角周波数 ($= 2\pi f$ f : 周波数)

R_{sol} : 溶液抵抗*

ところが普通 $\tan \delta_s$ は 1 に比べて小さいから、 $C_s = C_p$ と考えられる。また表面皮膜の誘電率の電位による変化は小さいと仮定すると、 C_s は皮膜の厚さに逆比例するから、 C_s の挙動はつぎのように考えられる。すなわち皮膜が生成する前の溶解しつつある活性態領域においても、Mg の場合皮膜の生成と溶解が並行して生起しているものと考えられる。しかしこの付近において $\tan \delta_s$ が増大していることより、皮膜の誘電体的性質は劣下しており、電導度が大きくなっていることを示している。それらよりこの領域においては皮膜は生成するが、かなり多孔質な皮膜が存在すると思われる。最近エリプソメトリーで Ni, Fe, Cr などの皮膜が観測されている^{2)~4)}。これらは Mg のインピーダンス測定法より測定した結果を支持している。

不完全不動態領域では電流の減少、 C_s の減少、 R_s の増大が現われることより、徐々にあるが皮膜の生成を示す。一方 $\tan \delta_s$ が減少していることより、皮膜の電導度はかなり悪くなっていくことを示している。これよりこの領域では生成する皮膜がかなり緻密になっていくものと思われる。

不動態領域においては 0V 付近まではほぼ C_s と R_s は

* 同じ試料片を使用して周波数を変化し、その時の R_s を測定した後、 R_s と $1/f$ をプロットし、 $f \rightarrow \infty$ の切片から溶液抵抗を求めた。

一定値を示しているが、以後は C_s の増大と R_s の減少を示している。この領域の $\tan \delta_s$ の変化をみると、全体の傾向としては徐々ではあるが増加していくことより、これは皮膜の劣下による溶解であることがうなずけられる。続いて電流が一定ないしは減少する傾向を示している領域の C_s と R_s の変化をみると、ほぼ両方とも一定な値を示している。したがって、この領域においては皮膜の溶解と生成が平衡状態になっており、一定の皮膜の厚さを保持しているものと思われる。

皮膜を誘電体として考える場合、皮膜の電氣的等価回路をCR直列等価回路とするよりも、CR並列回路として考えた方が皮膜の直観的な構造と対応しているため、インピーダンスの変化の内容を理解しやすいので、これを並列容量(C_p)と並列抵抗(R_p)に変換したものをFig. 3に示す。 R_s を R_p に変換する式は次のように与えられている。

$$R_p = R_s' \left(1 + \frac{1}{\tan^2 \delta_s} \right) \quad (3)$$

また並列等価回路で考えた誘電損失($\tan \delta_p$)は

$$\tan \delta_p = 1/\omega C_p R_p \quad (4)$$

Fig. 3によると C_p —電位曲線はFig. 2に示した C_s —電位曲線とほとんど同じ挙動を示し、 $\tan \delta_p$ —電位曲線と $\tan \delta_s$ —電位曲線はまったく同じ挙動を示した。 R_p の場合には R_s にくらべてはるかに大きな値となった。これらは(2)(3)(4)式からも次のように明らかなことである。

$$\begin{aligned} \tan \delta_p &= \frac{1}{\omega C_p R_p} = \frac{(1 + \tan \delta_s)}{\omega C_s R_s \{1 + (1/\tan^2 \delta_s)\}} \\ &= \tan \delta_s (= \tan \delta) \end{aligned}$$

先述のように普通 $\tan \delta$ は1に比べてはるかに小さいか

Fig. 3 Potential dependence of the parallel capacitance(C_p), the parallel resistance(R_p), and $\tan \delta$ for magnesium in 0.5N NaOH.

ら、

$$C_s \approx C_p \approx C$$

$$R_p = \frac{1}{\omega C \tan \delta} \quad R_s = \frac{\tan \delta}{\omega C}$$

このため R_p —電位曲線では増減がより鮮明に現われ、しかも $\tan \delta$ と逆関係が得られるので、 $\tan \delta$ の示す性質とよく対応していることがよくわかる⁹⁾。

3.2 アノード分極と界面インピーダンスに及ぼすNaOH濃度の影響

NaOH濃度を0.1~10Nにわたって変化させた場合の

Fig. 4 Anodic polarization curves for magnesium in NaOH of various concentration.

Fig. 5 Variation of the capacitance(C_s) and resistance(R_s) for magnesium in NaOH of various concentration under polarization.

分極曲線を Fig. 4 に示す。いずれの濃度の場合も分極曲線は同様な傾向を示した。しかし不働態化電流を比較した場合、10N が最も大きく、以後 0.5N, 1N, 0.1N の順に小さくなった。一方 $-0.7V$ 付近における不働態溶解電流は、1N の場合が最も小さく、0.1N, 0.5N, 10N の順に大きくなった。さらに不働態領域後半において 0.1N の場合のみ不働態溶解電流が特に低い値を示した。

このときの界面インピーダンスを表わしたものが Fig. 5 である。これによると、 $-0.7V$ 付近において 1N の場合が最も小さな C_s を示し、皮膜が安定なものと思われる。そのため上述のような結果を示すものと思われる。同様な傾向が不働態領域の後半において、0.1N の場合にも現われている。0.1N の場合、不働態領域においてほぼ一定な値を示し、皮膜の溶解が少ないものと思われる。そのために不働態溶解電流も比較的小さな値を示しているものと思われる。Fig. 5 には NaOH 濃度による R_p の差違が現われているが、 R_s から溶液抵抗を差し引くと濃度による違いはあまりなかった。(Table 2)

Table 2 Solution resistance in various concentration.

Concentration (N)	Solution resistance ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
10.0	1.06
1.0	2.49
0.5	3.04
0.1	20.25

3.3 定電位分極

不働態領域付近における皮膜の成長に関する情報を得るために、0.5N NaOH において自然電位からただちに $-1.30V$, $-0.50V$, $0.00V$, $0.50V$, $1.50V$, $2.00V$ の各電位で分極した際の電流-時間曲線を Fig. 6 に示す。酸素発生領域の $2.00V$ と $-1.30V$ 以外では、どの設定電位

Fig. 6 Current-time curves for magnesium in 0.5N NaOH at various potential.

Fig. 7 Current-time curves for magnesium in 0.5N NaOH at various potential (10 min) ●: 1.5V △: 0.5V ▲: 0.0V □: -0.5V.

Fig. 8 Variation of the current density for magnesium in 0.5N NaOH at various potential.

の場合にも 400 sec 付近にピークが現われた。Fig. 6 の 10 sec までの電流と時間の関係を示したものが Fig. 7 である。不働態領域、酸素発生領域では勾配が約 $-1/2$ となつたが、不完全不働態領域での電流ではこれより勾配がゆるやかになった。皮膜成長則によれば、勾配 $-1/2$ は絶縁酸化物皮膜の成長にしばしば現われる機構であり、Cabrera と Mott による逆対数則に対応する^{6),7)}。しかしこの方法は電流がすべて皮膜生成に使われているとの仮定があるので、Mg のように不働態領域で皮膜の溶解が起こる場合、電流-時間曲線から皮膜成長則を議論するのは多少無理が伴うものと考えられる。

3.4 界面インピーダンスの経時変化

Fig. 6 におけるピーク時における皮膜状態に関する情報を得るために、0.5N NaOH 中において Mg を各々の設定電位で分極したときの電流、 C_s , R_s の経時変化を Fig. 8, 9 に示す。

0.00V と 1.50V の定電位に設定した場合、電流のピークにかかわらず、この付近では C_s の増大と、 R_s の減少がみられる。これから、この付近では皮膜の溶解、もしくは皮膜の劣下が考えられる。

Fig. 9 Variation of the capacitance(C_s) and resistance(R_s) for magnesium in 0.5N NaOH at various potential.

1.50V では、その後も C_s の増大と R_s の減少がみられることにより、上述の現象がひき続き起こっているのに対し、0.00V では C_s が 200 min 付近にピークを示し、その後減少、 R_s が 100 min 付近に最小値を示した後、増大をすることにより、皮膜が成長していることを示している。一方電流のピークを示さない -1.30V では、 C_s が 10 min ぐらいまで一定値を示した後減少し、しかも R_s が増大していることより、皮膜が成長していくと考えられる。したがって、Fig. 2, 3, 5 に示した C_s , R_s の現象は電位に存在するばかりでなく、時間的な変化にも起因するものであることがわかる。

3.5 X線回折による皮膜の同定とSEMによる表面皮膜の観察

最近、アルカリ溶液中、室温にて、不動電位で、Cu を定電位分極した際の結晶化、皮膜成長がX線回折、電子線回折、SEMを使用して観察されている⁸⁾。そこで 0.00V, 1.50V, 2.00V の各電位で、0.5N NaOH 中に 1000 min 分極後、X線回折をかけ、そのピークを棒グラフにしたものを **Fig. 10** に示した。0.00V の場合は分

Fig. 10 X-ray diffraction patterns of films after holding at 2.0V, 1.5V, and 0.0V for 1000 min in 0.5N NaOH.

(a)

(b)

Fig. 11 SEM observation of magnesium surface after holding at 2.0V for 1000 min (a) and corrosion potential for 5 min in 0.5N NaOH (b).

極前の回折パターンとあまり差はなかった。ところが電位を 1.50V, 2.00V と分極するに従い、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 結晶面 (001) のピークがしだいに大きくなり、それに対して Mg 結晶面 (002) のピークが減少しているのが観察された。これより水酸化ナトリウム水溶液中で 2.00V の電位で分極した場合の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の皮膜は、0.00V に比較してかなり厚く生成している。しかもX線回折で測定可能であることより、皮膜はある程度結晶化しているものと思われる。その証左として、特に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 結晶面 (001) のピークが顕著に現われている。しかしX線照射による非晶質皮膜の結晶化も考えられるので、X線回折からのみ結晶化を議論するのは多少危険が伴うものと考えられる。

SEM を用いて、2.00V, 100 min 分極後 (a) と自然電極電位、5 min (b) の表面観察像を **Fig. 11 (a) (b)** に示す。最初エメリー紙で研磨したときの傷痕に少し皮膜らしきものが存在する程度であつたものが、写真 (a) のようになり皮膜が生成しているのが観察された。しかも層状に生成していくように思われる。

4. 結 論

水酸化ナトリウム水溶液中で、Mg を自然電位から、酸素発生電位までアノード分極する間に生ずる皮膜の性質の変化をするために、定電位分極下における界面インピーダンスの測定を行なった。分極曲線では推察しえない界面の変化が in-situ に観測された。その結果以下のことがわかった。

1) 活性態領域では最近観測されているように Mg の場合も金属の溶解だけではなく、多孔質ではあるが皮膜も生成していることを示した。

2) 不動態領域では Mg は電位とともに電流が上昇し、これは溶解のためであることを示す。ただし酸素発生領域近傍では電流は一定ないし減少する傾向が観察された。

3) 定電位陽極酸化時の $\log i - \log t$ 曲線の勾配は不動態化領域電位では $-\frac{1}{2}$ となつた。このことはこの領域での皮膜が絶縁性酸化物皮膜であることを推察させる。

4) 2.00V, 1000 min 定電位陽極酸化時の皮膜は X 線回折により主として $\text{Mg}(\text{OH})_2$ であることが確認され

た。

終りに、本研究は(財)軽金属奨学会の御援助のもとに行なわれたものであり、ここに深甚の謝意を表します。

また実験試料は古河マグネシウム(株)小山工場に御配慮いただき、深く感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 杉本, 沢田, 森岡: 日本金属学会誌, **34**(1970), 312.
- 2) V. V. Andreeva: Corrosion, **20** (1964), 35t.
- 3) J. O'm. Bockris, A. K. N. Reddy, and B. Rao: J. Electrochem. Soc., **113** (1966), 1133.
- 4) J. L. Ord and D. J. DeSmet: J. Electrochem. Soc., **113** (1966), 1258.
- 5) 杉本, 沢田: 防食技術, **24** (1975), 669.
- 6) N. Cabrera and N. F. Mott: Rep. Prog. Phys., **12** (1948-49), 163.
- 7) 奥山, 春山: 日本金属学会誌, **37** (1973), 969.
- 8) D. W. Soesmith, J. E. Rummery, D. Owen, and W. Lee: J. Electrochem. Soc., **123** (1976), 790.