アルミニウムの孔食成長過程の電気化学的検討

当 摩 建*

An electrochemical investigation on pitting growth process of aluminum

Ken TOHMA*

Electrochemical measurements in NaCl solutions were carried out to understand the electrochemical informations during pitting growth process such as irreversibility of anodic polarization curves and variation of electrode potential with time in immersion corrosion test. In galvanostatic anodic dissolution, electrode potential rises to pitting potential immediately after current application and lower after a while. The time required for the beginning of the potential fall prolongs with increase of applied current. While the internal surface of the pits consists of a large number of crystallographic tunnels in the earlier stage of dissolution, they transform to dimples after sufficient potential fall. PH rapidly decreases and Cl^- concentration increases with applied current in anodic area of electrolysis cell simulating localized corrosion. All the electrochemical informations for pitting growth are well understood in terms of the effect of anodic area increase as well as pH decrease and salt condensation within pits.

Keywords: aluminum, electrochemical measurement, pitting corrosion, NaCl solution.

(Received June 24, 1985)

1. 緒 言

アルミニウムやアルミニウム合金の孔食発生に関する電気化学的手法には分極測定を行って孔食発生電位と腐食電位の差異を調べて発生の可能性を推定したり^{1),2)},あるいはカソード分極の大きさによつて耐孔食性の優劣を比較する³⁾ことなどがある。アルミニウム合金の腐食は通常、カソード支配型であり、耐食性の良好な材料では腐食電位の孔食発生電位への上昇は抑制されるが、環境中にカソード反応を促進し得る条件、例えば、 Cu^{++} イオンなどが含まれると比較的容易に孔食を発生する¹⁾。このような場合にはカソード分極挙動も変化し、いつたん孔食が生じた場合には腐食電位は著しい低下を伴つて複雑な経時変化を示したりする⁴⁾など、通常測定される中性塩化物溶液中での分極測定や腐食電位の経時変化だけでは孔食の成長過程を知るための指標とはなり難い。一方、分極操作で孔食を発生させて、その再不働態化に至るまでの過程に注目し、このための特性電位を求めるなど、通常分極測定より成長の可能性を検討し、さらに材料の耐孔食性を推定する試みも行われている^{5),6)}。

しかし、この種の測定の性質上、これにより求まる情報と実際の腐食環境での孔食の成長挙動との関係は必ずしも明らかでない。そこで、本研究では中性の塩化物溶液中での孔食成長に伴う電気化学的情報の変化の原因を検討した。

2. 実験方法

材料は99.99%純度のアルミニウム地金を溶製したもので、主要不純物元素の鉄、けい素、銅はいずれも0.01重量%以下である。試料は溶解、鋳造後、面削を行い、熱間圧延と冷間圧延によつて作製した1 mm厚の板材から、腐食試験片は50×80 mmに、また、電気化学的測定用試片は20×80 mmに切出し、200°Cで1時間焼鈍した。その後、50°Cの10%苛性ソーダ溶液中で1分間のアルカリ洗浄を行い、室温の10%硝酸中で1分間中和処理を施し、水洗、乾燥後、試験に供した。

浸漬腐食試験は1 ppmの Cu^{++} イオン（試薬特級 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を使用）を添加した40°Cの水道水中で300時間まで継続し、試験後、沸騰リン酸-クロム酸水溶液中に約10分間浸漬して腐食生成物を除去した後、孔

* 三菱アルミニウム(株)技術研究所（裾野市）。Technical Research Laboratory, Mitsubishi Aluminum Co., Ltd (Susono)

Fig. 1 Schematic drawing of the electrolysis cell simulating localized corrosion.

食深さを測定すると共に走査型電顕によつて孔食底部の表面観察を行った。アノード分極測定や定電流アノード溶解などの電気化学的測定は 1 cm^2 の測定面以外を塗料で絶縁した試料についてあらかじめ30分以上高純度窒素ガスを流して脱気処理した溶液中で実施した。分極測定時の電位掃引速度は $5 \times 10^{-4}\text{ V/s}$ とした。アノード溶解後も孔食面の観察を行った。

また、孔食部での溶液変化を推定する⁷⁾ために Fig. 1 に示すような 0.12 l の脱気溶液と非絶縁部面積 10 cm^2 のアルミニウム板より成るアノード室と 20 l のバルク溶液中に 12 cm^2 の白金板カソードより成る電解槽を作り、 1 mA 、 10 mA の電流を印加した後、アノード室溶液の pH と、イオンメータによる Cl^- イオン濃度の測定を行った。

3. 結 果

3.1 浸漬腐食試験中の電位変化

空気を吸込み、十分な溶存酸素を含む各種溶液中で浸漬中に Cu^{++} イオンを 10 ppm ずつ添加した後の電極電位の経時変化を Fig. 2 に示した。 Cu^{++} イオンが含まれると電位はすぐに各溶液中での孔食発生電位程度まで急上昇¹⁾し、しばらくは大きな変化を示さないが、その後これが低下するようになり、時間の経過と共に徐々に低下を続ける。溶液中の Cl^- イオン濃度が低い程、電極電位はより高いレベルを示すが、このような経時変化はどの溶液中でも共通に観察される。

Cu^{++} イオン添加によるこのような電位の急激な上昇は主として Cu^{++} イオンがアルミニウムの表面に金属 Cu として析出し、これが有効なカソードを提供する^{6), 8)}ことに起因すると考えられる。このような析出現象は浸漬試験中を通じて起つてはいるはずであり、この程

Fig. 2 Variation of electrode potential with time after 10 ppm Cu^{++} addition in aerated NaCl solutions at 40°C .

Fig. 3 Variation of electrode potential with time during anodic dissolution at the applied current of $10\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ in deaerated NaCl solutions at 40°C .

度を反映したアルミニウムの腐食反応におけるカソード反応速度も時々刻々変化すると考えられる。したがって、孔食成長過程におけるアノード溶解速度もこれに応じて変化する。ここでは簡単のためにカソード反応速度をほぼ一定に抑えた条件下でアノード溶解した場合に電位がどのような経時変化を示すかを調べた。

3.2 定電流アノード溶解試験

各種水溶液中で、例えば $10\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ のアノード電流を印加した場合の電位の経時変化を Fig. 3 に示した。いずれの溶液中でも電流の印加と同時に電位は Cu^{++} イオン添加の場合とほぼ同様の経時変化を示して上昇し、この水準でわずかな低下傾向を示しつつ比較的大きな上下変化を示す。しかし、この方法によると電位はある時間を経過した後、急に低下し始め、その後も比較的大きな速度で低下を続ける結果、例えば、20時間後には -1.2 V 程度の著しく卑な値となる場合もある。このような電位の経時変化は溶液中の Cl^- イオン濃度によらず同様に観察される。

一方、このような電位変化は印加電流値の影響を大きく受ける。すなわち、Fig. 4 に示したように 0.1 規定濃度の NaCl 水溶液中で電流密度を $0.1\text{ }\mu\text{A/cm}^2 \sim 1\text{ mA/cm}^2$ まで5段階変えて測定すると $1\text{ }\mu\text{A/cm}^2 \sim 100\text{ }\mu\text{A/cm}^2$

Fig. 4 Effect of applied current on variation of electrode potential with time during anodic dissolution in 0.1N NaCl solution.

Fig. 5 Variation of number and depth of pits with time in immersion corrosion test in tap water containing 1 ppm Cu^{++} at 40°C.

cm^2 の範囲では Fig. 3 と同様の経時変化が見られるのに対し、 $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の場合には電位の上昇が認められず、 $1 \text{mA}/\text{cm}^2$ では上昇したままで、本測定時間内にはその後大きく低下する現象は観察されない。また、 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2 \sim 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流では電位の大きく低下し始めるまでの時間は印加電流の増大と共に長くなる。

このような電位の経時変化は3.1の浸漬中の傾向とよく類似しており、これらは孔食の発生とその成長に伴うアノード特性の経時変化と密接に関係していると考えられる。したがって、これは孔食底面形態や通常測定されるアノード分極特性の経時変化にも反映されるものと思われる。

3.3 浸漬試験およびアノード溶解中の孔食底面観察

水道水中での浸漬試験によって形成された孔食の数と深さの経時変化を Fig. 5 に示した。 Cu^{++} イオンを含

(a)

(b)

(c)

Fig. 6 Effect of time on dissolution morphology within pits obtained in the immersion corrosion test. a) 30 h, b) 100 h and c) 300 h.

む水道水のような水環境はアルミニウムにとつてもつとも苛酷なものの一つであり、30時間で既に明瞭な孔食が生じている。この孔食はその後、時間の経過と共に数はずかしか増加することなく、その各々が成長を続ける。

この浸漬試験中の孔食底面形態の変化を走査電顕で観察した結果を Fig. 6 に示した。それによると、浸漬30時間後の比較的初期の段階では孔食は(100)面の優先溶解⁹⁾によって生じたと思われる多くの方位ピットから

Fig. 7 Effect of time on dissolution morphology within pits obtained in anodic dissolution in 1N NaCl solution at the current of $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. a) 1 h and b) 15 h.

成立っているのが明らかである (Fig. 6-a)。このような孔食は100時間を経過すると巨視的形狀は同様であるが、深さが増大し、かつ、Fig. 6-b に示したように底面の方位ピットは丸みを帯び、いわゆる dimple 状を呈している。また、300時間後には Fig. 6-c に示したように、このような dimple の中に方位ピットが観察される。つまり、このような環境中ではまず方位ピットが形成され、これが dimple となり、その後も方位ピットの形成とこれの dimple への変化を繰り返しながら成長を続けることがわかる。

成長機構を考える上で重要な手掛りを与えてくれるこのような孔食面の微妙な変化を伴う成長過程は、例えば、浸漬試験中の腐食電位の経時変化では、Fig. 2 との対応からわかるようにごくわずかの電位低下としてしか現れておらず、孔食面の変化を腐食電位との関係で理解することは容易でない。このような場合には電位の経時変化が顕著な Fig. 3 の定電流アノード溶解によつて溶解形態の変化を調べる方がより有効であると考えられる。そこで0.1規定濃度の NaCl 水溶液中において $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ のアノード電流でそれぞれ1時間と15時間の溶解試験を行った後の孔食底面観察を行った。その結果を Fig. 7 に示した。Fig. 3 との対応でわかるように、試験開始後1時間では電位が孔食電位近傍で溶解している過程にあり、一方、15時間後は電位の大きな低下が起つた後十分の時間を経過している。Fig. 7 より明らかなように孔食電位近傍で溶解が進行している場合には孔食は方位ピットより成っている (Fig. 7-a) が、これより十分低い電位で成長している段階では dimple 型を呈しており (Fig. 7-b)、このような定電流法ではさらに溶解を継続しても dimple の底に方位ピットを観察することができなかった。

以上のような孔食面の観察と Fig. 2 と Fig. 3 との対応より、孔食内の方位ピットは通常の方法による分極測

Fig. 8 Anodic polarization characteristics in deaerated 0.1 and 1N NaCl solution at 40°C .

定で求まる孔食発生電位域で溶解する場合にのみ観察され得ることがわかる。

3.4 NaCl 水溶液中でのアノード分極挙動

1 規定と0.1規定濃度の NaCl 水溶液中でのアノード分極曲線を Fig. 8 に示した。電位掃引方向を曲線上に矢印で示した。電位を上げるとある電位で電流が急増し、比較的大きな低下を伴いながらも増加を続ける。この電流急増開始電位は孔食発生の臨界電位に対応し、これは Cl^- イオン濃度の減少と共に上昇する。

孔食発生電位を越えて、例えば、 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ のアノード電流が得られるまで分極し、その後、電位を下げた場合には曲線は可逆的でなく、降下時にはより大きな電流が得られる。この領域では電位の降下と共に電流も急減少するが、例えばステンレス鋼で見られるように単調に減少してアノード電流が全く得られなくなる¹⁰⁾訳ではなく、孔食発生電位における同様の変曲点が見られ、この電位は孔食発生電位よりやや低い。電位降下時に認められるこの特性電位についてはさらに検討の必要がある

Fig. 9 Effect of potential scanning rate on anodic polarization characteristics in deaerated 1N NaCl solution at 40°C.

Fig. 10 Effect of potential scanning rate on repassivation potential in deaerated 1N NaCl solution at 40°C.

が、ここでは仮に再不働態化電位 (E_{rep}) とよぶことにする。往復の曲線に見られる不可逆性を見掛け上、この電位より卑な領域で特に顕著で、孔食の発生、成長を伴う分極操作を行った電位降下時には10倍以上大きな電流が得られる。

このような電位降下時の分極挙動は電位降下速度の影響を受ける。この例を Fig. 9 に示した。Fig. 9 は 5×10^{-4} V/s の速度で孔食電位を越え、 1 mA/cm^2 の電流が得られるまで分極した後、種々の電位掃引速度で降下させたときの曲線である。掃引速度が小さいほど E_{rep} での電流値が大きくなることがわかる。

Fig. 10 に E_{rep} の値と電位降下速度との関係を示した。本研究での測定速度範囲内では、例えばステンレス鋼で顕著に見られるような臨界速度以下での再不働態化電位の低下現象¹⁰⁾は見られず、逆に速度が小さいほど E_{rep} はわずかながら高くなる傾向を示し、アルミニウムの E_{rep} の値は本質的に掃引速度に対して鈍感である。これに対し、より卑な電位域における分極挙動を支配する E_{rep} における電流値、 $i_{E_{rep}}$ は Fig. 11 に示したように掃引速度の影響を大きく受け、 2×10^{-3} V/s 以下の領域では速度を1/10にすると電流値は約10倍になる。

このような中性溶液中での孔食発生、成長に伴うアノ

Fig. 11 Effect of potential scanning rate on critical current at the repassivation potential in deaerated 1N NaCl solution at 40°C.

Fig. 12 Variation of pH and Cl^- concentration with applied amount of electricity.

Fig. 13 Anodic polarization characteristics in deaerated AlCl_3 solutions at 40°C.

Fig. 14 Surface observation after anodic dissolution in 1N AlCl_3 solution at 40°C . a) $i=1\text{ mA/cm}^2$, $t=1\text{ h}$ and b) $E=-0.85\text{ V}$, $t=10\text{ h}$.

Fig. 15 Effect of AlCl_3 concentration on pitting potential of aluminum.

ード分極挙動の変化は孔食部での pH や塩濃度の変化と密接に関係している可能性がある。そこで、マクロセルによるアノード部の溶液変化を調べた。

3.5 アノード部の溶液変化

Fig. 1 に示した電解槽でアルミニウムにアノード電流を種々の時間印加した後のアノード室の pH と Cl^- イオン濃度の測定結果を Fig. 12 に示した。Fig. 12 では 10 mA の電流で時間を変えた場合の結果を示したが、このような結果は電流が 1 mA の場合でも同様に得られる。

アノード室の pH は試験前、約 6 であったのが、ごくわずかの電気量を与えるだけで著しく低下し、電気量の増加と共にさらに低下を続ける。これに対して Cl^- イ

オン濃度は大きな電気量を与えないと増加しない。後者はステンレス鋼の場合⁷⁾とは異なり、アルミニウムでは孔食成長の比較的初期段階では塩が比較的濃縮しにくいことを示唆している。したがって、例えばアノード分極操作によって生じた食孔部の、試料面全体の分極挙動におよぼす効果を検討する場合にはこの部分の Cl^- イオン濃度の影響はさほど考慮する必要がなく、むしろ、溶液の pH が低下した場合にどのような分極特性を示すかを調べればよいことになる。

3.6 酸性溶液中でのアノード分極特性

食孔部の溶液環境は種々の濃度の AlCl_3 水溶液で近似した。pH は 0.1 規定濃度で 3.5, 1 規定で 2.5, 5 規定で 1.0 と濃度の高くなるにつれて低くなる。このような溶液中でのアノード分極曲線を Fig. 13 に示した。酸性溶液中では比較的高速度で溶解することに対応して中性溶液の場合より分極が著しく小さい。このような場合にも十分電位を上げると電流が急増する現象が見られる。この特性電位以上の領域を代表して、例えば 1 規定濃度溶液中での 1 mA/cm^2 , 1 時間の定電流溶解を、また、それ以下の領域については -0.85 V , 10 時間の定電位溶解をそれぞれ行った後の表面観察結果を Fig. 14-a, -b に示した。これによると前述の特性電位は全面的な方位ピットの発生を伴うかの溶解形態を決める臨界電位であることがわかる。

この電位以下の領域では溶液の AlCl_3 濃度が変わると pH も変化するにもかかわらず 5 規定濃度の場合を除くと曲線がほとんど重なり合う程に分極挙動には差異が認められ難い。つまり、特に高濃度の溶液環境を形成していない条件下では食孔内部のアノード分極挙動は成長によってもほとんど変わらないとして良いと考えられる。また、前述の臨界電位は Fig. 15 に示したように中性溶液中での孔食電位の場合と同様に溶液中の Cl^- イオン濃

Fig. 16 Anodic polarization characteristics in deaerated 1N NaCl solution after anodic dissolution for 15 h.

度の対数と直線関係にある。ただ、このような酸性溶液では Fig. 13 に電位掃引方向を矢印で示したように、Fig. 8 の中性溶液の場合と異なり、方位ピット形成電位を越えて分極した後も電位降下時にもとの曲線上に戻る、つまり、分極挙動は可逆的であり、 E_{pi} と E_{rep} の値はほぼ一致する。このことは中性溶液中での分極挙動の非可逆性を理解するために食孔部を分離して測定した試みにおいて、近似した溶液環境が正当であつたことを示していると考えられる。

以上のような結果より、Fig. 8 の中性溶液中で観察される電位降下時の変曲点電位は方位ピットの形成の終了電位に対応すると考えられる。

4. 考 察

4.1 孔食成長に伴うアノード面積増大の効果

酸性水溶液中でのアノード分極挙動は中性溶液の場合より孔食電位以下の領域で特に分極が小さく、かつ、この特性は多少 pH 変化が生じてもほとんど変わらないことから中性溶液中での分極挙動に見られる曲線の不可逆性やアノード溶解中の電極電位の大きな経時変化などの孔食の成長に伴う電気化学的性質の変化はアノード部の面積増大の効果によつて理解できると考えられる。中性溶液中で分極操作によつて孔食を発生させ、電位降下時の E_{rep} 以下の領域でのアノード電流が著しく増加した試料について再度アノード分極測定を行うと電位上昇時の曲線が一度目の降下時のそれとほとんど重なる事実もこの効果が大きいことを支持している。

このような孔食の成長に伴うアノード曲線の変化は本研究で採用した定電流アノード溶解でも同様に観察される。すなわち、Fig. 16 に示したように $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ と $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流で15時間溶解した後の試料について同じ溶液内でアノード分極測定を行うといずれも分極は

Fig. 17 Schematic representation of electrode potential variation with time in galvanostatic anodic dissolution.

Fig. 18 Surface observation after galvanostatic ($i=1 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $t=1 \text{ h}$) followed by potentiostatic ($E=-0.86 \text{ V}$, $t=20 \text{ h}$) dissolution in 1N AlCl_3 solution.

著しく小さくなる。特にアノード面積がより大きいと考えられる後者の条件の溶解後の試料では酸性溶液中での分極挙動とほとんど同様の結果が得られる。なお、孔食発生電位は前者の条件の試料では未溶解の試料を直接分極測定したときに求まる値とほとんど変わらないが後者の場合にはこれよりやや低下しており、Fig. 15 との関係をも考え合すると孔食内での塩濃縮が起つていることが推定される。

アノード溶解時の電位の経時変化とアノード部の面積増大の効果との関係を Fig. 17 に示した。孔食の生じていないか、生じても比較的初期の場合にはアノード分極は大きい(曲線1)。孔食を生じ得るような定電流(破線で示した)を与えた場合には孔食発生電位より貴な領域で溶解が進行し、孔食底面には Fig. 7-a で見られる

ような方位ピットが形成される。溶解が進行するにつれてアノード面積が増大してこの部分の分極挙動の寄与が次第に大きくなり、分極が小さくなって、例えば曲線2のような条件が得られる。曲線1から曲線2に至る過程がアノード溶解で電極電位がわずかな経時変化を示す領域と分極曲線における E_{pit} と E_{rep} の間の領域に対応する。さらに溶解が進むとアノード面積がさらに大きくなり、電位に及ぼす孔食部の寄与が支配的に大きくなって印加電流が比較的小さいときには電位の著しい低下を生じる(曲線3)。

このような電位の著しい低下は、例えば Fig. 7 で見たような臨界電位を境にした溶解形態の顕著な変化を伴うことが期待される。実際、Fig. 7-b によるとこの領域まで溶解した場合には孔食底面の方位ピットは dimple 状を呈している。このような形態変化を確認するために1規定 $AlCl_3$ 水溶液中で予め 1 mA/cm^2 のアノード電流を1時間印加して方位ピットを与えた後、同水溶液中で方位ピット形成の臨界電位より十分低い -0.86 V で20時間の定電位溶解を行った後の表面観察結果を Fig. 18 に示した。方位ピットは全面溶解を受ける結果、dimple 状に形態を変えることが明らかである。実用環境で生じた孔食の底面を観察すると、通常、Fig. 6-b のような dimple が見られることが多いが、このような形態は前述のような過程で形成されると推定される。このことは孔食底面に明瞭な方位ピットが見られない場合でもアノード部が孔食発生電位を越えて分極されていないと判断することは危険であることを示している。また、孔食部に方位ピットが観察されるときには Fig. 13 の酸性溶液中での分極曲線における臨界電位での電流値が極めて高濃度の場合を除いて pH によらず、ほぼ $200\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ 程度であることから、孔食面は少なくともこれ以上の電流に相当する速度で溶解が進んでいることを示唆していると考えられる。

定電流アノード溶解で形成された孔食底面の形態変化は比較的単純であるのに対して、 Cu^{++} イオンを添加した溶液中での浸漬試験では Fig. 6 のように多少複雑で、方位ピットの形成が繰返されている。これは浸漬時間と共にアルミニウム表面への銅の析出量も増加し、これに伴ってカソード面積が増大するために反応速度も増加することによって考えれば理解できる。すなわち、Fig. 17 でカソード曲線が浸漬時間と共に高電流側へ移行するため臨界電位近傍で孔食が成長し、アノード面積とカソード反応速度との微妙な関係のもとで dimple となったり、そこにさらに方向ピットが形成されるようになりたりするものと考えられる。実際、このような環境中での浸漬試験中の電位は Fig. 2 に見られるように定電流アノード溶解の場合のように比較的短時間で著しい電位

Fig. 19 Relations between applied current and the time required for the beginning of potential fall.

低下を示すことはない。

浸漬試験でアノード部の面積とカソード反応速度との関係によって成立する電位と溶解形態の臨界条件は定電流アノード溶解試験では印加電流に影響されるはずである。そこで、Fig. 4 のうち明瞭な孔食を生じた条件について電位が大きな低下を示すまでの時間と印加電流との関係を検討した。

大きさの等しい、巨視的には半球状の食孔を仮定すると電流 I_i を時間 t_i だけ印加したときには陽極効率を100%とすると食孔の半径 r_i と食孔内の表面積 S_i は次式で示される。

$$I_i \cdot t_i = C_1 \cdot r_i^3 \quad (1)$$

$$S_i = C_2 \cdot r_i^2 \quad (2)$$

ここで C_1, C_2 は孔食数をもんだ定数である。また、Fig. 13 の酸性溶液環境における方位ピット形成—全面溶解の臨界電流は溶液濃度によらずほぼ一定であることから、電流値を I_{i1} と I_{i2} に変えたときには

$$I_{i1}/S_{i1} = I_{i2}/S_{i2} \quad (3)$$

となる。したがって、式(1)~(3)より電流値が I_0 のときの時間 t_0 を基準とした任意の電流値 I_n のときの時間 t_n は

$$t_n = (I_n/I_0)^{1/2} \cdot t_0 \quad (4)$$

で与えられる。 $I_0 = 10\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ として $(I/I_0)^{1/2}$ と t/t_0 との関係を図 19 に示した。両者の関係に傾き 1 の直線からのずれは見られるが、高電流の場合ほど孔食発生数が多くなつて食孔面積の増加速度が大きくなることを考慮すると対応は良好であると考えられる。したがって、アノード電流値が大きい程急激な電位低下開始時間が増加する現象はこのようなカソード反応速度に対するアノ

Fig. 20 Surface observation after galvanostatic dissolution in 1N NaCl solution at the current of $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ for 100 h.

ード部の面積効果で十分理解できる。

4.2 孔食発生臨界電流

Fig. 4の種々の電流での定電流アノード溶解時の電極電位の経時変化は印加電流値によって大きく異なり、 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ と $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の間の電流値では4.1で述べたような典型的な変化が見られ、 $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の場合には電位の上昇は全く見られず、一方、 $1 \text{mA}/\text{cm}^2$ になると電位は上昇したままで少なくとも本試験中に低下することはない。 $1 \text{mA}/\text{cm}^2$ の場合にはFig. 13の結果より得られた酸性溶液中での臨界値 $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ が設定アノード電流 $1 \text{mA}/\text{cm}^2$ より十分小さいため試験中にアノード表面積の増加が生じても容易に臨界値より小さくならないことによると考えられる。

これに対して電流が低すぎる場合には電位上昇が見られないことに対応して、例えば100時間の溶解試験を行った後にもFig. 20に示したような溶解形態を示し、方位ピットで形成される孔食は全く認められない。したがって、このような試験の後で孔食が発生するか否かは電極電位の経時変化によって推定できるし、一方、各アノード電流値での試験の電位変化はFig. 6のアノード分極曲線からも予想できる。すなわち、分極曲線の孔食発生電位におけるアノード電流はほぼ $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり、これより高い電流を印加した場合には孔食が発生し、低い場合には生じない。したがって、孔食発生の条件を分極曲線の電位ではなく、むしろ電流に注目し、発生臨界電流¹¹⁾という概念を導入することによってアノード溶解、あるいはカソード反応促進環境における材料の耐孔食性を知ることができる。つまり、臨界電流値がより高い材料ほどよりカソード反応速度の大きい環境でも全面溶解型で腐食が進行し、孔食を発生しにくい。実際、孔食発生臨界電流が十分大きい材料では Cu^{++} イオンな

Fig. 21 An interpretation of the irreversibility of anodic polarization curve in NaCl solutions.

どを含む水溶液環境でもすぐれた耐孔食性を発揮する¹¹⁾。

以上のようなアノード分極挙動と孔食発生の関係から、従来この種の間係を支配すると考えられていたカソード分極の大きさ³⁾に加え、アノード分極曲線の孔食発生臨界電流の大きさをも併え考慮することにより多くの溶液環境での材料の耐孔食性を評価できるものと考えられる。

4.3 中性溶液中でのアノード分極曲線

4.1と4.2の検討結果を要約し、通常の動電位法で測定されるアノード分極曲線の各領域で生じる溶解形態の特徴をFig. 21に示した。腐食電位より十分貴に分極したときの曲線に見られる電流の急増開始電位、すなわち、孔食発生電位(E_p)は局部的に生じる巨視的な孔食を構成する方位ピットの形成開始に対応するが、この電位を越えてさらに分極された場合にはこの方位ピットが成長することによって孔食も成長する。このような形態による溶解はいつたん孔食が成長すると電位掃引方向を逆転させてもしばらくは大きな速度で継続するが、電位がさらに下がると急速に低下して曲線は変曲点を示す。この電位(E_{rep})は孔食が方位ピットを形成しつつ成長し得る終了電位であり、これより卑な領域でも食孔内部は全面溶解型の形態で溶解が進行する。したがって、アルミニウムでは E_{rep} より卑な電位で新たに方位ピットは形成されないものの孔食内では酸による活性溶解が起つてことになる、臨界電位 E_{rep} を再不働態化電位とよぶのは必ずしも適切でないと考えられる。

中性溶液中ではこのような測定によって求まる E_p と E_{rep} の間には一般に $E_p > E_{rep}$ なる関係が成立つのにに対し、酸性水溶液環境、すなわち、形成された孔食内部では E_p と E_{rep} の値にはほとんど差がない。中性水溶液中でのアルミニウムの孔食発生過程における誘導時間は比較的長い¹²⁾ことから本測定で求めた E_p の値は定電位法で求まる値よりは高いと考えられる。動電位法で測定する場合には電位掃引速度依存性¹³⁾をも考慮して孔食発生

の特性値とすべきであろう。

5. 結 言

中性塩化物溶液中でのアルミニウムの孔食成長過程の電気化学的情報を理解するために浸漬腐食試験と電気化学的分極測定、定電流アノード溶解試験などによる検討を行い、次のような結果を得た。

(1) 浸漬試験で発生した孔食は時間と共に単調に成長する。この過程において孔食底部は方位ピット面から dimple 形態への変化をくり返す。

(2) 定電流アノード溶解試験では電流印加と共に電極電位は孔食発生電位まで上昇し孔食が発生するが、ある時間を経過すると逆に低下する。この電位低下開始までの時間は印加電流値に依存する。孔食発生電位域での溶解時には方位ピットが見られ、電位が低下するようになると dimple 型となる。

(3) いわゆる不動態化域でのアノード電流は孔食の発生によって大きくなるが、孔食の成長と共にさらに増加する。しかし、再不動態化電位は成長の影響をあまり受けない。

(4) アノード室を設けた電解槽でのシミュレーション試験によるとアノード部の pH はアノード電流の印加と共に容易に低下するが、 Cl^- イオン濃度は増加しにくい。

(5) 酸性塩化物溶液中では中性溶液中での不動態域に

対応する領域での分極が著しく小さくなる他は分極挙動に差は見られず、孔食電位も同様に得られる。この電位は方位ピットによる溶解と全面溶解との臨界電位である。

(6) 1～3の結果で代表される孔食成長過程の情報は4と5とを考慮し、かつ、孔食成長に伴うアノード面積の変化とカソード反応の大きさの均衡に注目することによってよく理解できる。

参 考 文 献

- 1) B. Böhni and H. H. Uhlig: *J. Electrochem. Soc.*, **116** (1969), 906.
- 2) W. Kuppertz: *Werkstoffe u. Korros.*, **28** (1977), 521.
- 3) 杉本, 沢田, 森岡: 日本金属学会誌, **34** (1970), 312.
- 4) G. C. Wood, W. H. Sutton, J. A. Richardson, T. N. K. Riley and A. G. Malherbe: *Localized Corrosion*, NACE (1974), p526.
- 5) N. Nilsen and E. Bardal: *Corr. Sci.*, **17** (1977), 635.
- 6) 当摩, 竹内: 軽金属, **29** (1979), 232.
- 7) 小野山, 辻, 志谷: 防食技術, **28** (1979), 532.
- 8) 例えば, G. Wranglen: 吉沢, 山川, 片桐訳「金属の腐食防食序論」化学同人, p96.
- 9) 大谷: 「金属の塑性と腐食反応」, 産業図書, p61.
- 10) 吉井, 久松: 日本金属学会誌, **36** (1972), 750.
- 11) 当摩, 杉山, 竹内: 軽金属, **32** (1982), 294.
- 12) 杉本: 防食技術, **20** (1971), 443.
- 13) A. Broli and H. Holtan: *Corr. Sci.*, **17** (1977), 59.