材料機能の電気化学 III

—腐食・防食の電気化学—

杉本 克久*

3.1 本章の目的

本講義では、電気化学反応の平衡について第1章で、反応速度について第2章で、それぞれ解説を行った。三回目となる本章ではこれまで得た知識を拡張して複数の電極反応が同時に関与して起こる金属の腐食について、腐食速度を電気化学的に評価する方法を解説する。また、熱力学的には腐食する条件を備えた環境中でも表面に耐食性の良い酸化皮膜が生成すると、金属は見かけ上腐食しなくなる。このような現象は不働態化(passivation)と呼ばれており、耐食合金の耐食性発現機構の根幹をなしている。それゆえ、この皮膜の生成機構と物性についても説明する。なお、腐食の平衡論的解析は既に第1章で触れてある。また、紙数の関係で割愛した事項や式の誘導法などについては、著者が執筆した本会刊金属化学入門シリーズ4 材料電子化学⁽¹⁾に述べられているので、そちらを参照して頂ければ幸いである。

3.2 腐食の局部電池モデル

鉄片を酸溶液中に浸漬すると、鉄片は水素ガスを発生しながら溶解し、全体が均一に痩せ細って行く。このようなタイプの腐食においては、鉄の溶解反応である式(3.1)の単一電極反応と水素発生反応である式(3.2)の単一電極反応が同一鉄面で同時に起こっていることが知られている。全過程の総括反応は式(3.3)で表される。

このように、異種の単一電極反応が同時に複数関与する反応を複合電極反応(complex electrode reaction)と呼んでいる。

複合電極反応が起こっている電極面において、式(3.1)のように酸化反応(アノード反応, anodic reaction)が起こっているところをアノード(anode)という。また、式(3.2)のように還元反応(カソード反応, cathodic reaction)が起こって

いるところをカソード(cathode)という。水溶液に接した鉄片の表面においては、局部的なアノードとカソードが鉄の本体で短絡された原子サイズの微小電池が無数に構成されている。このような微小電池のことを局部電池(local cell)と称している。局部電池のモデルを図3.1に示した。局部電池を流れる電流を局部電流(local current)という。局部電流は式(3.1)の鉄の溶解反応の速度と同じであり、腐食電流(corrosion current)でもある。腐食が局部電池機構で進行するという考え方は腐食の局部電池モデル(local cell model)といわれ、Evans⁽²⁾によって最初に提唱された。

式(3.3)のように水素イオンの酸化力によって進行するタイプの腐食を水素発生型腐食(hydrogen evolution type corrosion)といっている。このタイプの腐食は水素イオンの濃度が高い酸性水溶液中で生じやすい。これに対して水素イオンの濃度が極めて低い中性の水溶液中では、溶存酸素が存在すると、この酸素の酸化力によって進行するタイプの腐食が発生する。

このタイプの腐食は酸素消費型腐食(oxygen consumption type corrosion)と呼ばれている。なお、生成した Fe^{2+} イオンは直ぐ溶存酸素によって酸化され、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ となって沈

図3.1 腐食の局部電池モデル。

* 東北大学名誉教授

Electrochemistry of Material Functions, Chapter 3 Electrochemistry of Corrosion and Corrosion Protection; Katsuhisa Sugimoto (Professor Emeritus, Tohoku University, Sendai)

Keywords: complex electrode reactions, corrosion rate, polarization resistance, electrochemical impedance, passivation process, passive film, pitting
2006年8月4日受理

殿する。

水素発生型腐食においては、水溶液中での水素イオンの拡散速度は大きいので、水素イオンの拡散が反応を律速することはない。しかし、酸素消費型腐食では水溶液中での酸素分子の拡散速度は遅く、酸素分子の拡散が反応を律速する。

3.3 腐食反応が進行する金属/redox 系界面での電子移行

金属電極が複数の redox 系を含む水溶液と接触すると、金属のフェルミ準位と redox 系全体の混成電位 (mixed potential) が等しくなって平衡が達成される。混成電位とは、redox 系全体の中での全酸化方向電流の大きさと全還元方向電流の大きさがちょうど釣り合ったときの電位である。金属電極が一つの redox 系を構成しているときには、この混成電位が金属の腐食電位 (corrosion potential) に等しくなる。金属を鉄とし、redox 系として $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ [式 (3.1)] と $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ [式 (3.2)] を含む場合の腐食反応系の電子状態密度の位置関係を、図3.2に模式的に示した⁽³⁾。この図で $D_{\text{Fe}}^{\text{occ}}(E)$ は鉄の電子占有状態密度、 $D_{\text{Fe}}^{\text{uno}}(E)$ は鉄の電子非占有状態密度、 $D_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\text{occ}}(E)$ は Fe^{2+}/Fe 系の還元体の電子占有状態密度、 $D_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\text{uno}}(E)$ は Fe^{2+}/Fe 系の酸化体の電子非占有状態密度、 $D_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{occ}}(E)$ は H^+/H_2 系の還元体の電子占有状態密度、 $D_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{uno}}(E)$ は H^+/H_2 系の酸化体の電子非占有状態密度を表わしている。鉄の腐食電位 E_{corr} は Fe^{2+}/Fe 系の酸化還元電位 $E_{\text{redox}}^{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$ と H^+/H_2 系の酸化還元電位 $E_{\text{redox}}^{\text{H}^+/\text{H}_2}$ の中間にある。このような場合には、 Fe^{2+}/Fe 系の還元体の電子占有準位から鉄のフェルミ準位に電子が移行し、同じ量の電子が鉄のフェルミ準位から H^+/H_2 系の酸化体の電子非占有準位に移行する。

今、 Fe^{2+}/Fe 系の還元体の電子占有準位から鉄のフェルミ準位に移行する電子流をアノード電流 i_a 、鉄のフェルミ準位から H^+/H_2 系の酸化体の電子非占有準位に移行する電子流をカソード電流 i_c とすると、第2章2.6の式 (2.21) と式 (2.22) より次式が得られる。

$$i_a = FC_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} \int_{-\infty}^{\infty} k_e^a(E) D_{\text{Fe}}^{\text{uno}}(E) D_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\text{occ}}(E) dE \quad (3.8)$$

$$i_c = FC_{\text{H}^+/\text{H}_2} \int_{-\infty}^{\infty} k_e^c(E) D_{\text{Fe}}^{\text{occ}}(E) D_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{uno}}(E) dE \quad (3.9)$$

ただし、 $k_e^a(E)$ はアノード方向の電子トンネル透過速度定数、

図3.2 腐食反応系の電子状態密度モデル。

$k_e^c(E)$ はカソード方向の電子トンネル透過速度定数、 $C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$ は Fe^{2+}/Fe 系の濃度、 $C_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ は H^+/H_2 系の濃度である。

正味の電流 i は

$$i = i_a - i_c \quad (3.10)$$

$$= F \left[C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} \int_{-\infty}^{\infty} k_e^a(E) D_{\text{Fe}}^{\text{uno}}(E) D_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\text{occ}}(E) dE - C_{\text{H}^+/\text{H}_2} \int_{-\infty}^{\infty} k_e^c(E) D_{\text{Fe}}^{\text{occ}}(E) D_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{uno}}(E) dE \right] \quad (3.11)$$

となる。

フェルミ準位が腐食電位に等しい ($E_F = E_{\text{corr}}$) ときにはアノード方向の全反応速度とカソード方向の全反応速度は釣り合った状態になり、 $i = i_a - i_c = 0$ となるので $i_{\text{corr}} = i_a = i_c$ とし、また電子移行が E_F 近傍の狭い電位範囲でしか行なわれないことを考慮すると、 i_{corr} は次のようになる。

$$i_{\text{corr}} = FC_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} k_e^a(E_{\text{corr}}) D_{\text{Fe}}^{\text{uno}}(E_{\text{corr}}) D_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\text{occ}}(E_{\text{corr}}) \quad (3.12)$$

$$= FC_{\text{H}^+/\text{H}_2} k_e^c(E_{\text{corr}}) D_{\text{Fe}}^{\text{occ}}(E_{\text{corr}}) D_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{uno}}(E_{\text{corr}}) \quad (3.13)$$

式 (3.12) および式 (3.13) は、エネルギーレベル速度論から見た腐食電流の内容を示している。

3.4 腐食反応系金属/水溶液界面での電子移行の分極による変化

自然腐食状態にある金属/redox 系の電子状態密度の位置関係は、3.3節で述べたとおり、図3.2の状態にある。この状態、すなわち金属のフェルミ準位が腐食電位に等しくなっている状態、から金属をアノードまたはカソード分極したときの電子状態密度の位置関係の変化を図3.3に示した。

アノード分極したときには、フェルミ準位の電位 E_F は腐食電位 E_{corr} よりも高くなり、 Fe^{2+}/Fe 系の還元体の電子占有準位および H^+/H_2 系の還元体の電子占有準位から鉄のフェルミ準位に電子が移行する[図3.3(a)]。すなわち、Fe は Fe^{2+} に、また H_2 は H^+ に酸化される。鉄は溶解するだけである。フェルミ準位の電位 E_F が腐食電位 E_{corr} に一致しているときには、 Fe^{2+}/Fe 系の還元体の電子占有準位から鉄のフェルミ準位に電子が移行し、鉄のフェルミ準位から H^+/H_2 系の酸化体の電子非占有準位に電子が移行する[図3.3(b)]。すなわち、Fe は Fe^{2+} に酸化され、また H^+ は H_2 に還元される。鉄は水素を発生しながら溶解する。カソード分極したときには、フェルミ準位の電位 E_F は腐食電位 E_{corr} よりも低くなり、鉄のフェルミ準位から Fe^{2+}/Fe 系の酸化体の電子非占有準位および H^+/H_2 系の酸化体の電子非占有準位に電子が移行する[図3.3(c)]。すなわち、 Fe^{2+} は Fe に、また H^+ は H_2 に還元される。鉄は表面で水素を発生するだけで金属状態を保つ。これがカソード防食の状態である。

3.5 複合電極反応系(腐食反応系)の反応速度

腐食の局部電池モデル(3.2節)で説明したように、金属上で腐食が起こっている場合には、金属の溶解反応(アノード反応)と酸化剤の還元反応(カソード反応)の2種類以上の反応が同時に進行している。複数の反応が同時に起こっている電極を複合電極反応系という。金属の腐食は典型的な複合電極反応系である。このような複合電極反応系の反応速度は、

図3.3 金属電極の状態密度と redox 系の状態密度の位置関係の分極による変化。

図3.4 複合電極系の分極曲線。

Wagner と Traud⁽⁴⁾による混成電位の理論によって導かれた。

今、複合電極反応系のアノード反応およびカソード反応のいずれも電子の授受が律速段階になっている反応(活性化支配の反応)であるとする。このときには、アノード反応となる反応、およびカソード反応となる反応のそれぞれに対して第2章2.8節で説明した Butler-Volmer の式[式(2.44)]⁽⁵⁾⁽⁶⁾が成立する。アノード反応電流 i_a およびカソード反応電流 i_c についてこれを式(3.14)と式(3.15)に示した。

$$i_a = i_{0a} \{ \exp(\alpha_a z_a F \eta_a / RT) - \exp[-(1 - \alpha_a) z_a F \eta_a / RT] \} \quad (3.14)$$

$$i_c = i_{0c} \{ \exp[-(1 - \alpha_c) z_c F \eta_c / RT] - \exp(\alpha_c z_c F \eta_c / RT) \} \quad (3.15)$$

ここで、 i_{0a} 、 i_{0c} ：アノードおよびカソード反応の交換電流、 α_a 、 α_c ：アノードおよびカソード反応の移行係数、 z_a 、 z_c ：アノードおよびカソード反応に関与する電子数、 F ：ファラデー定数、 η_a 、 η_c ：アノードおよびカソード反応の過電圧、 R ：気体定数、 T ：絶対温度。

式(3.14)と式(3.15)が表わす電流-電位曲線を図示したのが図3.4である。アノード反応が金属の溶解反応、カソード反応が酸化剤の還元反応であるときには、図3.4において $i_a = i_c$ のときの電位を腐食電位(corrosion potential) E_{corr} 、また、このときの電流を腐食電流(corrosion current) i_{corr} という。アノードおよびカソード反応が腐食に関与しない反応であるときには、 $i_a = i_c$ のときの電位は混成電位(mixed potential)と呼ばれる。腐食電位は金属が自然に腐食しているときの電位を、また、腐食電流はこの電位での腐食速度を示している。

腐食電位 E_{corr} においては、アノードおよびカソード両反応の反応速度が等しいので外部回路には電流は流れないが、両反応は異種の反応であるので、 i_{corr} に相当する分だけの反応がアノードおよびカソードにおいて進行する。すなわち、水素発生型の腐食では、 i_{corr} 分だけの金属が溶解し、 i_{corr} 分だけの水素が発生する。したがって、何らかの方法で i_{corr} を測定できれば、自然腐食状態での金属の腐食速度を評価することができる。

今、 E_{corr} が両反応の平衡電位 $E_{\text{eq},a}$ 、 $E_{\text{eq},c}$ より十分は離れたところにあるならば、式(3.14)および式(3.15)において、 i_a の場合は右辺の第2項が、また i_c の場合は右辺の第1項が、それぞれ無視できる。

$$i_a = i_{0a} \exp(\alpha_a z_a F \eta_a / RT) \quad (3.16)$$

$$i_c = -i_{0c} \exp(\alpha_c z_c F \eta_c / RT) \quad (3.17)$$

任意の電位 E において反応が進行しているとする、

$$\eta_a = E - E_{\text{eq},a} \quad (3.18)$$

$$\eta_c = E_{\text{eq},c} - E \quad (3.19)$$

であるので、これらを式(3.16)、式(3.17)にそれぞれ代入し、 $E = E_{\text{corr}}$ では $i_a = i_c = i_{\text{corr}}$ であることを考慮すると、次式が導かれる。

$$i_a = i_{\text{corr}} \exp[\alpha_a z_a F(E - E_{\text{corr}}) / RT] \quad (3.20)$$

$$i_c = i_{\text{corr}} \exp[\alpha_c z_c F(E_{\text{corr}} - E) / RT] \quad (3.21)$$

ここで、 $\phi = E - E_{\text{corr}}$ とすると、式(3.20)、(3.21)は次のようになる。

$$i_a = i_{\text{corr}} \exp(\alpha_a z_a F \phi / RT) \quad (3.22)$$

$$i_c = i_{\text{corr}} \exp(-\alpha_c z_c F \phi / RT) \quad (3.23)$$

E_{corr} より ϕ だけ分極したときに流れる電流の大きさは、

$$i = i_a - i_c \quad (3.24)$$

であるので、次式が得られる。

$$i = i_{\text{corr}} [\exp(\alpha_a z_a F \phi / RT) - \exp(-\alpha_c z_c F \phi / RT)] \quad (3.25)$$

式(3.25)は腐食反応の分極曲線を表わす重要な式である。この式から i_{corr} を求める式を誘導し、それを使って腐食速度を評価することが行われている。次にその代表的なものについて紹介する。

3.6 直線分極抵抗法

式(3.25)において ϕ が非常に小さい場合には指数項が展開 $\exp(x) = 1 + x + x^2/2! + x^3/3! + \dots$, x は非常に小]で、第2項までとって整理すると、腐食電流を表す式[式(3.26)]が得られる。

$$i_{\text{corr}} = i / [(\alpha_a z_a F \phi / RT) + (\alpha_c z_c F \phi / RT)] \quad (3.26)$$

ここで、

$$B_a = 2.30RT / \alpha_a z_a F \quad (\text{アノード分極曲線の Tafel 勾配}) \quad (3.27)$$

$$B_c = 2.30RT / \alpha_c z_c F \quad (\text{カソード分極曲線の Tafel 勾配}) \quad (3.28)$$

とすると、これらは式(3.25)の分極曲線の Tafel 領域の勾配に相当する。これを式(3.26)にいれると i_{corr} は次のように表わされる。

$$i_{\text{corr}} = [B_a B_c / 2.30(B_a + B_c)] (\phi / i)^{-1} \quad (3.29)$$

図3・5 直線分極抵抗法による分極抵抗の測定.

ϕ/i は E_{corr} 近傍の分極曲線の勾配であり(図3・5), 分極抵抗 R_p に相当する. 式(3・29)はStern-Gearyの式⁽⁷⁾⁽⁸⁾と呼ばれている. 今,

$$K = B_a B_c / 2.30(B_a + B_c) \quad (3.30)$$

$$R_p = \phi / i \quad (3.31)$$

とすると, 式(3・29)は次のような簡単な式になる.

$$i_{\text{corr}} = K / R_p \quad (3.32)$$

K (変換係数)の値が既知のときには, E_{corr} 近傍(± 10 mV以下)で R_p を測定すれば式(3・32)から i_{corr} を求めることができる. この方法は直線分極抵抗法(linear polarization method)と呼ばれている. 現在幾つかの材料と環境の組み合わせについての K の値の一覧表ができています. また, K の値が未知の場合にも, 多くの実験によれば, $0.02 \text{ V} < K < 0.05 \text{ V}$ であるので, この範囲内で K の値を仮定することにより20%以下の誤差で i_{corr} を求めることができる. 上述のように, この方法では測定のために E_{corr} より ± 10 mV程度しか分極しない. そのため, 試料表面の状態を変化させる恐れが小さく信頼性の高い i_{corr} 値を得ることができる.

ただし, この方法で正しく i_{corr} が評価できるのは腐食過程が電荷移行反応律速であり電荷移行抵抗=分極抵抗となるときのである. 後述するように, 腐食過程に電荷移行反応よりも遅い反応(吸着, 皮膜形成など)が関与しているときには電荷移行抵抗≠分極抵抗とはならないので, 注意が必要である.

3.7 Tafel 外挿法

式(3・25)の分極曲線の E_{corr} より十分離れた(± 50 mV以上)電位域では, Tafel関係が成立する. 例えば, アノード分極曲線については式(3・22)の両辺の対数をとると,

$$\phi = -(2.30 RT / \alpha_a z_a F) \log i_{\text{corr}} + (2.30 RT / \alpha_a z_a F) \log i_a \quad (3.33)$$

という関係が得られる. この関係を図3・6に示した. Tafel関係が成立する部分の直線を E_{corr} まで外挿すると, E_{corr} では $\phi = 0$ であるから,

$$i_a = i_{\text{corr}} \quad (3.34)$$

となる. この方法はTafel外挿法(Tafel extrapolation)と称されている. この方法によれば簡単に i_{corr} を求めることができるが, 試料を50 mV以上分極することになるので, 試料表面の状態や試料表面に接する溶液の組成を変えてしまう恐れがある. 腐食速度を評価したい表面の状態や溶液の組成が保たれているかどうか, 十分注意する必要がある.

図3・6 Tafel 外挿法による腐食電流の測定.

3.8 電気化学インピーダンス法

腐食反応系に微小な交流電圧(< 10 mV)を印加し, そのとき流れる交流電流に対する分極抵抗を求め, それから腐食速度を評価する方法である. 最近は電気化学インピーダンス(electrochemical impedance)法と呼ばれることが多いが, 交流インピーダンス法, 電極インピーダンス法とも称されている.

今, 腐食反応系のアノード反応, カソード反応が共に電荷移動律速であり, 次式によって与えられるとする.

この腐食反応系の分極曲線は次式で表される.

$$i = i_{\text{corr}} \exp(\alpha_a z F \phi / RT) - i_{\text{corr}} \exp(-\alpha_c z F \phi / RT) \quad (3.37)$$

腐食電位 E_{corr} においては $i_a = i_c = i_{\text{corr}}$ となる. E_{corr} において微小交流電圧を加え電位を $\Delta\phi$ だけ変動させると, 式(3・37)における電流変動 Δi は次式(テーラー展開し2次項以下を省略したもの)で与えられる.

$$\Delta i = \alpha_a z F i_{\text{corr}} \Delta\phi / RT + \alpha_c z F i_{\text{corr}} \Delta\phi / RT \quad (3.38)$$

したがって,

$$\Delta i / \Delta\phi = i_{\text{corr}} (\alpha_a + \alpha_c) z F / RT \quad (3.39)$$

となる.

$$\Delta\phi / \Delta i = R_p \quad (3.40)$$

であるので,

$$i_{\text{corr}} = RT / (\alpha_a + \alpha_c) z F R_p \quad (3.41)$$

R_p が求められれば式(3・41)より i_{corr} が得られる.

ここで,

$$1/R_{\text{ct}, a} = \alpha_a z F i_{\text{corr}} / RT \quad (3.42)$$

$$1/R_{\text{ct}, c} = \alpha_c z F i_{\text{corr}} / RT \quad (3.43)$$

とすると,

$$1/R_p = 1/R_{\text{ct}, a} + 1/R_{\text{ct}, c} \quad (3.44)$$

となる. ただし, $R_{\text{ct}, a}$: アノード反応の電荷移行抵抗, $R_{\text{ct}, c}$: カソード反応の電荷移行抵抗. すなわち, 腐食反応系の分極抵抗の逆数は, アノード反応, カソード反応それぞれの電荷移行抵抗の逆数の和になっている.

式(3.35)のような溶解反応が進行している電極界面は、**図3.7**の電氣的等価回路で表わすことができる。すなわち、電気二重層容量 C_{dl} に並列に電荷移行抵抗 R_{ct} が入り、この並列回路に溶液抵抗 R_{sol} が直列につながっている。この回路に交流を印加したときのインピーダンス(電荷移行反応のインピーダンス) Z_{ct} は次式のようになる。

$$Z_{ct} = R_{sol} + R_{ct} / (1 + \omega^2 C_{dl}^2 R_{ct}^2) - j\omega C_{dl} R_{ct}^2 / (1 + \omega^2 C_{dl}^2 R_{ct}^2) \quad (3.45)$$

ここで、 $j = (-1)^{1/2}$ 、 $\omega = 2\pi f$ 、 f は交流の周波数。式(3.45)で実数部を Z_{Re} 、虚数部を Z_{Im} として ω を消去すると、次式が得られる。

$$[Z_{Re} - (R_{sol} + R_{ct}/2)]^2 + Z_{Im}^2 = (R_{ct}/2)^2 \quad (3.46)$$

すなわち、 Z_{Re} を横軸、 Z_{Im} を縦軸として広い周波数範囲(10 kHz~1 mHz)で測定したインピーダンスをプロットすると、インピーダンス軌跡は $[(R_{sol} + R_{ct}/2), 0]$ を中心とした半径 $(R_{ct}/2)$ の半円となる。半円の頂点の角周波数 ω_{top} は、

$$\omega_{top} = 1/C_{dl} R_{ct} \quad (3.47)$$

となる。このような関係を**図3.8**に示す[このような図をナイキスト図(Nyquist diagram)という]。したがって、高周波数の極限($\omega \rightarrow \infty$)のインピーダンスから R_{sol} が、低周波数の極限($\omega \rightarrow 0$)のインピーダンスから $R_{sol} + R_{ct}$ が、そして半円の頂点の角周波数から $C_{dl} R_{ct}$ が得られ、これらより R_{sol} 、 R_{ct} 、 C_{dl} が定まる。電荷移行抵抗しか関与しない単純な反応では $R_{ct} = R_p$ であるので、 R_p が求まれば式(3.41)から i_{corr} が得られる。

腐食反応系においては、反応物あるいは生成物の電極面からの拡散が反応速度に関与することがある。このような場合には、拡散の遅い物質の濃度変化の遅れに起因するワールブルグインピーダンス(Warburg impedance) Z_W が電極反応速度に関与してくる。 Z_W は次式で表わされる。

$$Z_W = \sigma/\omega^{1/2} - j\sigma/\omega^{1/2} \quad (3.48)$$

図3.7 電荷移行抵抗 R_{ct} 、電気二重層容量 C_{dl} 、および溶液抵抗 R_{sol} から成る電極界面の電氣的等価回路。

図3.8 電荷移行インピーダンス Z_{ct} とワールブルグインピーダンス Z_W から成るファラデーインピーダンス Z_F の軌跡。

$$\sigma = RT / (2^{1/2} z^2 F^2 C_b D^{1/2}) \quad (3.49)$$

ここで、 σ ：ワールブルグ係数、 C_b ：拡散物質の溶液沖合濃度、 D ：拡散物質の拡散係数。 Z_W が存在するときには、**図3.7**の電氣的等価回路において、 Z_W が R_{ct} に直列に加えられる。 Z_{ct} と Z_W を含む電極界面全体のインピーダンスをファラデーインピーダンス(faradaic impedance) Z_F という。

今、拡散がアノード・カソード両反応に関与する場合とアノード反応には関与せずカソード反応のみに関与する場合について考える。水流⁽⁹⁾によると、前者のファラデーインピーダンスは式(3.50)で、また後者のそれは式(3.51)で示される。

$$1/Z_F = 1/[R_{ct,a} + \sigma_a/(j\omega)^{1/2}] + 1/[R_{ct,c} + \sigma_c/(j\omega)^{1/2}] \quad (3.50)$$

$$1/Z_F = 1/R_{ct,a} + 1/[R_{ct,c} + \sigma_c/(j\omega)^{1/2}] \quad (3.51)$$

ただし、 σ_a 、 σ_c はアノード反応、カソード反応のワールブルグ係数。

$(j)^{1/2} = (1-j)/(2)^{1/2}$ であるので、 $\omega \rightarrow 0$ とすると式(3.50)の Z_F は $1/(\omega)^{1/2}$ に比例して増加して行く。これに対して、式(3.51)の Z_F は $\omega \rightarrow 0$ とすると $R_{ct,a}$ に収束して行く。**図3.8**には、このような様子も示してある。なお、このようなときには $R_{ct} \neq R_p$ であるので、比較的周波数の高いところに現れる C_{dl} と R_{ct} から成る半円の外挿から R_{ct} を求め、これから i_{corr} を評価しなくてはならない。

金属の溶解過程には、電荷移行や拡散の他に、吸着・脱着、酸化物形成などの過程に関与することがある。このような場合には、インピーダンス軌跡は複数の半円からなる複雑な軌跡を示す。電気化学インピーダンス法の長所は、広い周波数範囲に渡るインピーダンス軌跡を測定することによって時定数の異なる半円を分離し、 Z_{ct} の半円から R_{ct} を正確に求めることができることである。

3.9 不働態化現象とその特性値

熱力学的平衡条件から見れば反応が進行可能な系において、その反応が事実上停止してしまうとき、これを広い意味で不働態(passive state, passivity)と呼んでいる。金属の腐食反応における不働態は、水溶液中で金属をアノード分極していったとき、特定の電位以上で突然溶解速度が著しく低下する現象として現れる。不働態化現象(passivation)が現れるときには、**図3.9**のようなアノード分極曲線が観察される。このアノード分極曲線上の特徴的な電位と電流は、次のように称されている⁽¹⁰⁾。

E_{corr} ：腐食電位(金属を電解液に漬けたとき自然に示す電位)

E_{pp} ：不働態化電位(不働態化が起り始める電位)

E_f ：Flade 電位(不働態を失い再活性化電位)

E_{cp} ：不働態化完了電位(不働態化が完成し不働態域に入った電位)

E_{tp} ：過不働態溶解開始電位(不働態域が終わり高原子価溶解の始まる電位)

E_{sp} ：二次不働態化電位(高原子価皮膜によって再度不働態化が起こる電位)

i_{crit} ：臨界不働態化電流密度(不働態化が起こる臨界の電流密度)

図3-9 不動態化現象を示すアノード分極曲線。

i_{ps} : 不動態維持電流密度(不動態状態で示す電流密度)

i_{sp} : 最大過不動態溶解電流密度(二次不動態化が起こる臨界の電流密度)

また、アノード分極曲線上の各領域では、以下のような反応が生じる。

過不動態域:

不動態域におけるアノード電流の大きな低下は、耐食性の良い酸化皮膜[不動態皮膜(passive film)] MO_n の形成によって引き起こされる。過不動態域におけるアノード電流の上昇は、不動態皮膜が高原子価のオキシアニオン MO_{n+m}^{2-} となって溶解するか、あるいは多孔質で保護性が乏しい高原子価酸化物 MO_{n+m} に変わることによって生ずる。二次不動態はこのような多孔質高原子価酸化物によってもたらされる。

アノード分極曲線上の特性値を見ると、合金の耐食性に関する情報が得られる。多くの合金は不動態状態で使用されるので、不動態域が広くかつ i_{ps} が小さいほど耐食性が良い。さらに、 i_{crit} が小さければ、酸化力の低い環境中でも不動態化することができる。合金が不動態化できるのは、環境中の酸化剤が i_{crit} 以上の電流(酸化剤の還元電流)を合金に供給できるときだけである。

不動態化現象を示す金属にはFe, Cr, Ni, Co, Mo, Al, Ti, Ta, Nb, Zrなどがある。これらの金属の合金も不動態化現象を示す。これらの金属のうち、FeからMoまでの金属には半導体性の酸化皮膜が生成する。また、AlからZrまでの金属には絶縁性の酸化皮膜が生成する。これらの金属および合金の不動態化現象の特性値は、環境側の因子(溶液の種類、濃度、温度、pH、等々)および測定条件(電位送り速度、試料の前処理、等々)に大きく依存する。

3-10 合金の不動態

不動態化現象を示す純金属を互いに合金化すると、表面に生成する酸化皮膜の組成、構造、厚さ、物性が著しく変化する。合金化によって化学的安定性の高い不動態皮膜を形成する合金が得られれば、それは優れた耐食材料になりえる。実用耐食材料のうち不動態状態で使用される代表的なものは

図3-10 Fe-Cr合金のアノード分極曲線[1 kmol·m⁻³ H₂SO₄, 298 K (25°C)].

Fe-Cr系合金(ステンレス鋼)である。Fe-Cr合金のCr含有量の増加に伴うアノード分極特性の変化を図3-10に示す⁽¹¹⁾。

合金中のCr含有量が増加すると、 i_{crit} は減少、 E_{pp} は低下、 E_{cp} は低下し弱い酸化力環境中でも容易に不動態化できるようになる。また、 i_{ps} は減少し、不動態状態での耐食性が向上する。しかし、 i_{sp} は増大し、強酸化力環境中では耐食性が低下する。Cr<12%の合金には活性態と不動態の間に過渡状態(電流の振動)が現れる。また、Cr>22%の合金にはnegative loop(不動態維持電流がマイナスになる領域)が現れる。そして、Cr>40%の合金は過不動態溶解を起こすのみで2次不動態を示さない。アノード分極曲線から分かるように、Fe-Cr合金が高い耐食性を示すのは不動態域だけであるので、この合金は必ずこの電位域で使用されねばならない。

3-11 Fe-Cr合金の不動態皮膜の厚さと組成

Cr含有量の異なるFe-Cr合金について、不動態皮膜の厚さの電位による変化をpH 2およびpH 6の水溶液中でエリプソメトリーによりその場測定した結果を図3-11に示す⁽¹²⁾。不動態皮膜の厚さは電位、pH、およびCr含有量に依存している。すなわち、同じpH、Cr含有量ならば電位が高いほど厚くなり、同じ電位、pHならばCr含有量が大きいほど厚くなり、そして同じ電位、Cr含有量ならばpHが大きいほど厚くなる。pH 2ではCr含有量10~20%の合金に、また、pH 6ではCr含有量15%以上の合金に、電位上昇に伴う不動態皮膜から過不動態皮膜への遷移が見られる。過不動態皮膜の厚さは、電位の低いところを除けば、不動態皮膜よりも厚い。

Fe-18Cr-10Mo合金を1 kmol·m⁻³ HCl中で種々の電位に一定時間保持し、合金表面に形成した不動態皮膜を角度分解X線光電子分光法で分析した結果を図3-12に示す⁽¹³⁾。この方法によると、皮膜を損傷することなく深さ方向の組成変化を定量的に分析することができる。また、Fe-18Cr-10Mo合金は1 kmol·m⁻³ HCl中で孔食を起こさず、全不動態域で孔食に耐えうる皮膜の組成を知ることができる。-0.2 Vで

図3-11 pH 2.0(a)および pH 6.0(b)の1 kmol·m⁻³ Na₂SO₄中におけるFe-Cr合金の不動態および過不動態皮膜の厚さの電位による変化。

図3-12 1 kmol·m⁻³ HCl中において種々の電位で形成されたFe-18Cr-10Mo合金の不動態皮膜のカチオン分率の検出角度 θ による変化(θ が大きい方が皮膜上部)。(a) X_{Fe} , (b) X_{Cr} , (c) X_{Mo} 。

のCrカチオン分率 X_{Cr} の変化を見れば分かるように、低電位においては組成に傾斜があり、 X_{Cr} は皮膜上部では小さく皮膜下部では大きい。しかし、0.5 Vでの結果のように、高電位では深さ方向の組成変化は少なくなる。皮膜の平均的な X_{Cr} 値は、0.5 Vまでは電位が上がるほど大きくなる。Moカチオン分率 X_{Mo} は低電位においても深さ方向の変化は少ない。平均的 X_{Mo} 値は電位が上がるほどわずかながら低下する。0.5 Vでの平均的 X_{Cr} 値は0.75、平均的 X_{Mo} 値は0.15であり、このような組成を持てば1 kmol·m⁻³ HCl中でも耐孔食性が得られることが分かる。孔食抑制効果の高いCrが皮膜中に濃縮することには、注目しておく必要がある。Moも皮膜中に入るが、濃縮することはない。

3-12 カソード反応と不動態

不動態化現象を示す純金属あるいは合金を耐食材料として利用する場合には、使用する環境中で自発的に不動態化する必要がある。自発的に不動態化するか否かは、その環境中の酸化剤のカソード反応によって金属・合金の i_{crit} を超える電流が供給されるかどうかで決定される。鉄は希HNO₃中では自発的に不動態化しないが濃HNO₃中では自発的に不動態化することは、古くから良く知られている。これを例にとって説明する。

図3-13 HNO₃中での鉄のカソード分極曲線の違いによる腐食電流 i_{corr} の変化。① 希HNO₃，② 濃HNO₃。

濃度の異なるHNO₃中における鉄の分極曲線を図3-13に示す。この図において①は希HNO₃中のカソード分極曲線であり、②は濃HNO₃中のカソード分極曲線である。両曲線とも式(3-58)で示されるHNO₃の還元反応を表わしているが、HNO₃の濃度が高い②では大きな還元電流が流れる。

鉄が不動態化するためには、不動態化電位において i_{crit} 以上の電流が流れる必要がある。しかし、希HNO₃中ではカソード還元拡散限界電流 i_{c1} は $i_{c1} < i_{crit}$ であるので、不動態化は不可能である。この場合の E_{corr} は活性態ピークのA点にあり、 i_{corr} は極めて大きくなる。これに対して濃HNO₃中では、 $i_{c2} > i_{crit}$ となるので、不動態化が可能である。この場合の E_{corr} は不動態域中のC点になり、 i_{corr} は i_{ps} と同じになる。溶存酸素を含む中性水溶液中のステンレス鋼の場合もこれと同じ関係になり、ステンレス鋼は溶存酸素の還元電流により自発的に不動態化する。

3-13 不動態化の過程

活性溶解している金属が電位の上昇に伴ってどのように不動態化して行くかは、不動態皮膜の形成過程を知る上で重要である。しかし、不動態化の過程には金属の溶解、反応中間体の吸着、皮膜の形成と溶解など色々な反応が同時に競争的に関わり合っており、まだ十分理解されていない。ここではこの過程を定性的に見ることとする。

不動態化の過程は主として電気化学インピーダンス法で調べられている。ファラデーインピーダンスを広い周波数範囲で測定すると、不動態化過程に関わる反応を時定数の違いに基づいて分離することができる。最初にファラデーインピーダンスの周波数変化によるベクトル軌跡について見ておくことにする。

既に3-6節で述べたように、溶解している金属電極の界面は電気二重層容量 C_{dl} とファラデーインピーダンス Z_F の並列結合回路に溶液抵抗 R_{sol} が直列に結合した電気的等価回路で表わすことができる。簡単化のため R_{sol} を無視し、また、拡散も含まれていないとする。このときの回路のインピーダンス Z は次のようになる。

$$1/Z = 1/Z_F + j\omega C_{dl} \quad (3-59)$$

ここで、 Z_F は次の一般式で書くことができる。

$$1/Z_F = 1/R_{ct} + 1/R_0(1 + j\omega\tau) \quad (3-60)$$

図3-14 Fe-Cr合金の活性態-不働態遷移域におけるアノード分極曲線とA～F点におけるインピーダンス軌跡。

τ は緩和効果を示す反応の時定数であり、 $R_0(1+j\omega\tau)$ はその反応の反応抵抗である。ファラデーインピーダンスの軌跡の形状は、 R_0 の符号と R_{ct} との大小関係によって変化する。

(1) $R_0 < 0$ で $R_0 > R_{ct}$ のとき：高周波数側に C_{dl} と R_{ct} による容量性半円，低周波数側に擬似容量と擬似抵抗による容量性半円が現れる。

(2) $R_0 < 0$ で $R_0 < R_{ct}$ のとき：高周波数側に C_{dl} と R_{ct} による容量性半円，低周波数側に擬似容量と擬似抵抗による負性抵抗半円が現れる。

(3) $R_0 > 0$ のとき：高周波数側に C_{dl} と R_{ct} による容量性半円，低周波数側に擬似インダクタンスと R_0 による誘導性半円が現れる。

実測の不働態化過程のインピーダンス軌跡は大変複雑であるので、一例として、Fe-10Cr合金のpH 3, $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na_2SO_4 中での活性態-不働態遷移域におけるインピーダンス軌跡の変化を模式化したものを図3-14に示す⁽¹⁴⁾。腐食電位A点では、高周波数側に C_{dl} と R_{ct} による容量性半円①と低周波数側に誘導性半円②が現れる[(3)の状態]。半円①は金属の溶解反応，半円②は吸着中間生成物によると考えられている。不働態化電位付近のC点では、高周波数側の容量性半円①と誘導性半円②に続き低周波数側に容量性半円③と誘導性半円④が現れる[(1)と(3)の状態の組み合わせ]。すなわち、半円は四つになる。半円③は不働態化電位に近づくほど大きくなることから酸化皮膜によるものと考えられる。半円④は皮膜の生成か溶解に関係した吸着中間生成物によると推察される。不働態化電位を過ぎたD点では、高周波数側に容量性半円①と低周波数側に負性抵抗となった容量性半円③を示す[(2)の状態]。不働態化完了電位であるF点では、大きな容量性半円③の一部が認められるだけで、表面が完全に酸化物で覆われたことを示している。

以上のように、Fe-Cr合金の不働態化過程には時定数の異なる四つの反応が関わっている。B点での軌跡に見るように、酸化皮膜の形成は活性態域のかなり低い電位で始まる。すなわち、活性態域は全く皮膜のない状態ではない。

3-14 孔 食

孔食(pitting corrosion)はステンレス鋼, Al, Ti, Zr, Ni とこれらの合金のような不働態化性の金属材料に生じる。不働態皮膜の欠陥部分がハロゲンイオン(Cl^- , Br^- , I^-)の存在する環境中で破壊され、その部分のみが深く侵食されることが原因である。孔食は金属材料側の条件(組成, 組織, 表面状

図3-15 高純度Fe-10～30%Cr合金の $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl中におけるアノード分極曲線。

態)と環境側の条件(溶液組成, pH, 温度, 電位)によって決まる或る特定の電位(孔食電位, pitting potential)以上で生じる。

孔食が発生するか否かは、アノード分極曲線上で不働態域から電流が立ち上がるかどうかで知ることができる。一例として、Cr含有量10～30%の高純度Fe-Cr合金の $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl(298 K)中におけるアノード分極曲線を図3-15に示す⁽¹⁵⁾。Cr含有量10～25%の合金は不働態域の低い電位で孔食を起こすが、30%の合金は孔食を起こさない。しかしながら、30%Cr合金の不働態域の電流密度を見ると、上下変動があり少し不安定である。このことは、この合金の不働態皮膜の組成がこの溶液中で不働態化しうる限界的な組成であることを示唆している。Fe-30Cr合金の $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl中での不働態皮膜の組成については、橋本ら⁽¹⁶⁾がX線光電子分光法により $X_{\text{Cr}} \approx 0.7$ を報告している。Fe-Cr合金が $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl中で孔食に免疫になるのは、不働態皮膜の組成が $X_{\text{Cr}} \geq 0.7$ になったときと考えられる。

塩化物溶液中でアノード分極した場合、不働態皮膜がどのような変化を受けるかということを知ることは、孔食の発生メカニズムを解明する上で重要である。しかし、合金上の不働態皮膜は下地の不均一性(非金属介在物, 粒界, 偏析など)に由来する欠陥を不可避免的に含んでいるので、合金上の不働態皮膜をアノード分極した場合、起こった変化が皮膜の本質的なものか欠陥によるものかを判別することは難しい。このような難点を避けるために、実不働態皮膜の組成と厚さを模擬した人工不働態皮膜を用いる実験がなされている⁽¹⁵⁾⁽¹⁷⁾。一例として、エリプソメトリーで測定した $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl中における Fe_2O_3 - Cr_2O_3 薄膜の膜厚減少速度と電位の関係を図3-16に示す⁽¹⁵⁾。0.6 V[Ag/AgCl($3.33 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ KCl)]電極基準、以下同じ]以下では、 X_{Cr} 値0.00～0.50の薄膜に Fe_2O_3 成分の還元溶解($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$)による膜厚の減少が、また0.9 V以上では、 X_{Cr} 値0.30～1.00の薄膜に Cr_2O_3 成分の過不働態溶解($\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^-$)による膜厚の減少が生じている。この二つの溶解域に挟まれた0.6～0.9 Vの領域では、電気化学的溶解は全く生じない。このような膜厚減少速度と電位の関

図3.16 $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ HCl}$ 中における $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 薄膜の膜厚減少速度と電位の関係.

係に基づき, 0.6 V 以下を領域Ⅰ, 0.6~0.9 V を領域Ⅱ, 0.9 V 以上を領域Ⅲとした. 領域Ⅱは, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 薄膜に全く腐食が生じない本質的な不動態域である⁽¹⁸⁾. ここで注目されるのは, $X_{\text{Cr}} \geq 0.72$ の薄膜は還元溶解を起こさず, -0.3~0.9 V の電位域で全く安定なことである. また, HCl 中の領域Ⅱの電位で全ての組成の $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 薄膜が電気化学的溶解を起こさないことは, Fe-Cr 合金の不動態皮膜を Cl^- が直接浸食して孔を開けるのではないことを示唆している.

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 薄膜の溶解挙動と Fe-Cr 合金の孔食挙動を比較するために、上述の領域Ⅰ～Ⅲを図3・15に記入してある。領域Ⅰ、Ⅱは Fe-Cr 合金の不働態域にある。Cr 含有量 10～25% の合金の孔食は、全て領域Ⅰにおいて生じている。領域Ⅰにおいて還元溶解を起こさない X_{Cr} 値の不働態皮膜を持つ 30%Cr 合金は孔食を起こさない。このことから推定されることは、低 Cr 合金では不働態皮膜中の局部的に Cr 含有量が低い部分 ($X_{\text{Cr}} < 0.72$) が領域Ⅰの電位で還元溶解によって消失すると、その部分の下地合金が HCl による激しい溶解を受けて孔食になることである。 Cl^- イオンの役割は、ピット内の再不働態化の妨害と活性溶解の促進にあると推察される。

なお、孔食の発生については、不働態皮膜がアノード分極下で機械的応力により破壊するという考えもあり、その原因としてエレクトロストリクシオンモデル⁽¹⁹⁾、エレクトロキヤピラリーモデル⁽²⁰⁾、ポイントディフェクトモデル⁽²¹⁾などが提案されている。

金属側からの孔食対策を考えると、ステンレス鋼の場合にはCr含有量を増やす、Mo合金量を増やす、高純度にする、などが有効である。30Cr-2Mo ステンレス鋼はたいていの塩化物環境で孔食に免疫になる。CrとMoは孔食抑制において協同効果を示し、Mo合金量が多い場合にはCr含有量は少なくてすむ⁽¹⁷⁾。普通純度のステンレス鋼では孔食発生の起点は非金属介在物MnSであることが多いので⁽²²⁾⁽²³⁾、高純度化によってこれを減少させることは大切である。

- (1) 杉本克久：材料電子化学，日本金属学会，(2003)。
- (2) U. R. Evans: *Metallic Corrosion, Passivation and Protection*, Edward Arnold & Co., London, (1946)。
- (3) 佐藤教男：電極化学(下)，日鉄技術情報センター，(1994)，337。
- (4) C. Wagner and W. Traud: *Z. Elektrochem.*, **44**(1938)，391。
- (5) J. A. Butler: *Trans. Faraday Soc.*, **19**(1923/24)，729。
- (6) T. Erdey-Gruz and M. Volmer: *Z. physik. Chem.*, **A 150**(1930)，203。
- (7) M. Stern and A. Geary: *J. Electrochem. Soc.*, **104**(1957)，56。
- (8) M. Stern: *Corrosion*, **14**(1958)，440t。
- (9) 水流 徹：金属学会セミナー腐食制御の理論と技術，日本金属学会，(1988)，9。
- (10) N. D. Tomashov and G. P. Chernova: *Passivity and Protection of Metals Against Corrosion*, Plenum Press, (1987)，38。
- (11) 杉本克久：金属表面物性工学，日本金属学会編，日本金属学会，(1990)，150。
- (12) K. Sugimoto and S. Matsuda: *Mater. Sci. Eng.*, **42**(1980)，181。
- (13) K. Sugimoto, M. Saito, N. Akao and N. Hara: *Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers*, P. Marcus and V. Maurice, Editors, Elsevier, (2006)，3。
- (14) 杉本克久，細谷敬三：防食技術(現 Zairyo-to-Kankyo)，**34**(1985)，63。
- (15) K. Sugimoto, M. Son, Y. Ohya, N. Akao and N. Hara: *Corrosion Science—A Retrospective and Current Status in Honor of Robert P. Frankenthal*, Electrochemical Society Proceedings Volume 2002-13, G. S. Frinkel, H. S. Isaacs, J. R. Scully and J. D. Sinclair, Editors, The Electrochemical Society, (2002)，289。
- (16) K. Hashimoto, K. Asami and K. Teramoto: *Corros. Sci.*, **19**(1979)，3。
- (17) M. Son, N. Akao, N. Hara and K. Sugimoto: *J. Electrochem. Soc.*, **148**(2001)，B43。
- (18) S. Tanaka, N. Hara and K. Sugimoto: *Mater. Sci. Eng. A*, **198**(1995)，63。
- (19) N. Sato: *Electrochim. Acta*, **16**(1971)，1683。
- (20) N. Sato: *J. Electrochem. Soc.*, **129**(1982)，255。
- (21) D. D. Macdonald: *J. Electrochem. Soc.*, **139**(1992)，3434。
- (22) G. S. Eklund: *J. Electrochem. Soc.*, **121**(1974)，457。
- (23) M. A. Baker and J. E. Castle: *Corros. Sci.*, **34**(1993)，667。

〔演習問題〕

溶存酸素を含む静止状態の中性水溶液中での鉄のアノード溶解速度は活性化支配の分極曲線に従うが、カソード反応速度は溶存酸素の拡散支配の分極曲線に従っている。このときの鉄の腐食速度を表わす式を示し、腐食速度はどのような因子によって支配されているか説明せよ。

杉本克久

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

1969年 東北大学大学院工学研究科金属工学専攻博士
課程修了，工学博士

同年 東北大学助手
講師，助教授を経て

1988年 東北大学教授

2003年 定年退官

同年 東北大学名誉教授

専門分野：金属表面工学

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

〈解 答〉

腐食のアノード反応の速度 i_a は $i_a = i_{0a} \exp(\alpha_a z_a F \eta_a / RT)$ ，また，カソード反応の速度 i_c は $i_c = i_1 = z_c F D_{O_2}^* C_{O_2} / \delta$ と表わせる．腐食電位 E_{corr} における腐食速度 i_{corr} は $i_{\text{corr}} = i_a = i_c = i_1 = z_c F D_{O_2}^* C_{O_2} / \delta$ となるので，腐食速度は溶存酸素の拡散係数に依存する．ただし， i_1 ：拡散限界電流， z_a ， z_c ：アノード，カソード反応に関与する電子数， F ：ファラデー定数， D_{O_2} ：溶存酸素の拡散係数， C_{O_2} ：沖合いの溶存酸素濃度， δ ：拡散層の厚さ．