わかる。すなわち、研摩効果のある条件で電解を行なった場合、陽極の全面に皮膜が生成され、陽極表面の凸部のような陽極皮膜が薄く、かつ電流が集中するような箇所においては皮膜下に生成する酸素気ホウにより破壊され、その部分の素地金属は電解液に直接接触、凸部が溶解し、陽極表面の平滑化が行なわれるものと考えられる。

凸部が溶解し平滑化したのちは一様に均一な皮膜で陽極が覆われ、陽極の酸化、溶解の周期現象が均衡しているものと考えられる。陽極が均一な皮膜で覆われた場合でも陽極に発生した酸素気ホウが付着した場合、その部分の皮膜がハク離し、その部分の陽極が選択的に溶解してピットが生ずるようになるものと考えられるゆえ、研摩効果を高める、すなわち研摩条件は酸素気ホウの発生状況、ゆえに浴電圧と電流との関係を知ることが必要である。

以上、電解研摩における陽極状態を巨視的に観察した結果を要約すると次のように言うことができる。

1) 浴電圧、陽極電流密度の相異により陽極表面状態はきわめて明瞭な差異が見られる。

2) 電解研摩において、その研摩条件を見いだすために浴電圧—陽極電流密度曲線は役立つ。

3) 研摩される電解条件は浴電圧—陽極電流密度曲線の水平部ではなく、それ以上の浴電圧—電流密度の条件範囲である。

4) 陽極に発生する酸素気ホウ、酸化皮膜の生成状態は研摩効果にきわめて密接な関係がある。

5) 陽極面に生ずるピットは酸素気ホウの陽極面への付着によるものと考えられる。

6) 同一浴電圧、電流密度においては電解時間の相異により表面の状態の差はあまりない。

最後に、本研究を行なうにあたり多大なご指導、ごべんたつを賜った武蔵工業大学呂辰教授ならびに日本大学理工学部岡俊平教授に対し深謝の意を表する。(昭和35年10月4日 日本金属学会 第47回大会にて発表)
(1961. 2. 6 受理)

文 献

- (1) 田島 栄, 電解研摩と化学研摩 p.143
- (2) 著 者, 本誌, 11, 269, (1960); 11, 350, (1960) 12, 7, (1961); 投稿中
- (3) 三好 泉, 電気化学, 18, 41, (1960)

塩化カリウム水溶液中における鉄および アルミニウムの電極電位について†

本 多 良 房*・美 馬 善 文*

On the Electrode Potential Behavior of Al and Fe Electrode in KCl Solution Studies on the Electrochemical Properties of Sprayed Al Coating on Steel (Part 1)

Yoshifusa HONDA cshifumi MIMA*

For the purpose of studying the electrochemical properties of sprayed Al coating on steel, the influences of surface exposure prior to immersion, solute concentration, surface grinding and stirring solution upon separate Al electrode (purity 99.85% sheet) and Fe electrode (0.05 C mild steel sheet) in aerated 3.3 N KCl solution using a vacuum tube voltmeter and a 3.3 N KCl calomell cell, were first examined.

It was found that the behavior in the stagnant solution each of Al electrodes exposed for some time at a temperature of 25°C to 300°C after polishing with emery-paper No. 0/4 exhibited the similar one to that obtained in the case of the bare (as polished) Al electrode in the stirring solution, and the electrode potential value was -0.83 volt (3.3 N KCl cal. scale) in a steady state almost immediately after immersion. This value corresponds closely to the first stage steady state potential of the bare Al electrode for 30 minutes' immersion in the stagnant solution.

The electrode potential behavior of Al-Fe couples in the stagnant aerated solution was inves-

† 鋼上アルミニウム溶射皮膜の電気化学的性質に関する研究 (第1報)

* 大阪府立大学工業短期大学部 (大阪府寝屋川市秦) Junior College of Eng., Osaka Prefectural Univ.

tingated by placing together a sheet of Fe as polished and a sheet of Al as polished back to back to ensure metallic contact and then this couple electrode with vinyl tape, which was demonstrated to be the most suitable by a series of investigation upon sealing effect of materials such as paraffin, cellophane, etc.,

The ratio Al area / Fe area was changed by covering the exposed metallic surface with sealing vinyl tape, and electrode potential-time curves were plotted for each ratio of $1 \sim 3 \times 10^{-4}/1$.

It was found that in all cases the electrode potential reached steady $-0.83V$ almost immediately after immersion, and that when anodic area forms 0.03 per cent of the total electrode area, almost all self-polarization is cathodic and the electrode potential is anodically controlled.

1. 緒 言

鉄鋼の表面にアルミニウムを溶射した皮膜の状態を電気化学的に探究するのが本研究の目的であるが、ここでは鉄およびアルミニウムを塩化カリウム水溶液に浸セキした場合、それらの金属表面の酸化膜、粗滑ならびに電極液の濃度、カクハンが電極電位に及ぼす影響について、電位の高低とその時間的变化より検討を試みた。

電極表面の局限された箇所の電位を測定するため、電位測定に不必要な部分をシーリングした皮膜の絶縁効果についてもあわせて検討した。鉄板とアルミニウム板を連絡した Fe—Al 電極はシーリング皮膜の効果を評価する実験とも関連があるので、その電極電位の挙動についても吟味した。

2. 実験方法

2-1 電極試料

Fe 電極 ミカギ鋼板, C 0.05; Si < 0.05; Mn 0.20 ~ 0.50 P < 0.03; S < 0.03(%)

Al 電極 純度 99.85; Si 0.041; Fe 0.073;

Cu 0.002 (%)

いずれも厚サ 0.3 mm の圧延板を用い、 80×20 mm に切断し、No. 4/0 エメリー紙で研摩仕上りし 40×20 mm のみを露出し、他の部分をシーリングしたのち電極液に浸セキした。Fe—Al 電極は上記の Fe 電極と Al 電極を約 2 mm の間隔で平面にならべ、溶液に浸セキしない上端部にそれぞれ柄をつくり、両者の柄を電氣的に連絡した、Fe と Al の組合せ電極を供した。

2-2 電極液

3.3 N の塩化カリウム水溶液 250 cc

塩化カリウムは市販特級品を使用し、濃度の影響のときのみ 3.3 ~ 0.1 N 溶液を用いた。

2-3 電極電位の測定

電極試片を $25 \pm 1^\circ C$ に保った電極液に浸セキし、甘コウ電極と対照して真空管電位差計 (堀場製 M-3) によって電極電位を測定した。

電位値は甘コウ電極 (内部液, 3.3 N—KCl) と照合した実測値をもって表わした。

3. 実験結果および考察

3-1 Fe 電極, Al 電極および Fe—Al 電極の電位について

Fe, Al, Fe—Al 電極を 30 min 間電極液に浸セキしたときの電極電位を測定し、それぞれの電極の電位—時間曲線を第 1 図に示した。

Fe—Al 電極としては、Al 電極板の方のみを逐次切りとり、Fe 電極の表面積に比して Al 電極のそれが減少した数種類の Fe—Al の組合せ電極を供した。両金属の表面積の比 (Fe : Al) が $1 : 0.25$ から $1 : 6 \times 10^{-3}$ までの電極電位は各浸セキ時間において一定であったが、表面積 $1 : 3 \times 10^{-4}$ のものは前者より挙動を異にしたので、表面積 $1 : 0.25 \sim 6 \times 10^{-3}$ の電極電位を一括して Fe—Al (A) とし、 $1 : 3 \times 10^{-4}$ の電極電位を Fe—Al (B) として表中に記入した。

第 1 図を観察すると、10 ~ 30 min の Al 単独電極と Fe—Al (A) の曲線は一致し、これらの電極電位は時間的に変化なく定常状態の電位を示しているものとうかがわれる。浸セキ初期における Al 電極は定常位と見なされる $-0.83V$ よりかなり低電位を示しているが、Al 電極に鉄が混入してくると、分極され電位が上昇し、浸セキ直後より定常電位に接近する傾向を示している。この Al 電極の定常状態の電位と Fe 単独電極の電位を比較すると $0.25 \sim 0.30 V$ の開きをもち、Fe 電極が貴なる電位を保っている。Fe : Al の表面積の割合が $1 : 3 \times 10^{-4}$ の Fe—Al 電極は浸セキ直後のみは Fe 単独

第 1 図 Fe 電極, Al 電極 Fe—Al 電極の電位—時間曲線

第2図 Fe電極, Al電極の電位(長時間)

の電位に接近しているが、急激に下降して Al 電極の定常位とほぼ同一状態を示している。

第1図のそれぞれの電極電位の関係を総合すると、アルミニウムおよびアルミニウムと鉄が共存した場合はほとんど全域にわたりアルミニウムの電位を示し、鉄単独のときに急激に電位がはね上がり、鉄の電位を現わす事実を物語っている。Fe 電極にその極面の 0.03% のアルミニウムが混入したときもなおアルミニウムがこの電極電位を支配する現象を示している。

上記の実験結果は 30min 間の経過にすぎないので、さらに長時間にわたる Fe 電極, Al 電極の電位—時間曲線を追跡し、その結果を第2図に示した。

第2図において、Fe 電極は 7h 付近においてもなおゆるい下降を続け、定常位を認めえないが、Al 電極にあっては浸セキ当初のをぞいて 7h まで -0.83V の定常電位を保持し、20h 後も電位の変動がなく、3.3N—塩化カリウム水溶液中におけるアルミニウムの定常電位が明確に掌握できた次第である。

第2図の両電極の電位—時間曲線の斜傾から、さらに長期間にわたる両電極電位を推進すると、両電位がますます接近し、Fe と Al の電位の逆転をも懸念されるが、このことについて多賀谷¹⁾らは 1M 塩化ナトリウム水溶液中における Fe—Al 接触電池の挙動を検討し、170h 後においても、なお Al が低電位を維持することを述べている。

3—2 酸化皮膜の影響

Fe 電極および Al 電極の電位は保護皮膜の性質と密接な関係があることは当然予想されるので、酸化膜が電位に及ぼす影響について、空中で自然酸化したものと、加熱酸化したものに大別して第3、4図に実験結果を示した。電極試料としては下記の条件で酸化したものを用いた。

A: No 4/0 エメリー紙で研摩直後のもの。

B: A を空中に 3h 放置したもの。

第3図 自然酸化の影響

第4図 加熱酸化の影響

C: A と同質の圧延板で、長期間大気中にさらされたものを研摩せず、そのまま電極としたもの。

D: A を $300^{\circ}\text{C} \cdot 1\text{h}$ 加熱し、放冷したもの

E: A を $600^{\circ}\text{C} \cdot 2\text{h}$ 加熱し、放冷したもの

大気中に長期間さらされた圧延板を見ると、アルミニウム板には全般的に色調光沢の相違は認められないが、ミガキ鋼板には淡カツ色の薄い酸化膜の部分と暗カツ色の厚い赤サビでおおわれた部分がなかったので、Fe 電極の酸化試料中前者を C_1 、後者を C_2 として図に示した。

第3図は自然酸化における Fe 電極にては、A と B はほぼ同電位を示し、 C_2, C_1, B の順に高電位を占めている。これはみがき新面とそれを 3h 空中に放置した面では電位的に変化はないが、空中に長くさらされたものは酸化の進んだと考えられる皮膜ほど高電位を示す傾向を表わしている。

Al 電極の場合は B, C がほとんど同一曲線を示し、A は浸セキ直後は B, C より低電位を示すけれども、時間の経過とともに電位が上昇し、20min 頃には B, C に接近し、以後 3 本の曲線が一致する傾向を示している。これはアルミニウムが空中の酸素によって急速に酸化皮膜を生じ、この薄い酸化膜は安定で、それ以上は発達しないという衆知の事実をよく満足している。

加熱酸化の場合を第4図で観察すると、Fe 電極の場合は A, D, E に大きい変化は見られないが、Al 電極の場合にはそれぞれに著しい偏差を表わしている。

Al 電極の $300^{\circ}\text{C} \cdot 1\text{h}$ のものは空中酸化のものと同様で、浸セキ当初より定常位を維持するが、 $600^{\circ}\text{C} \cdot 2\text{h}$ のものは著しく低電位側を占め、時間とともに上昇はしているが、その傾斜はきわめてゆるやかで、浸セキ 30min で -0.98V 、20h 後においても -0.91V に達したにすぎなかった。このことから $600^{\circ}\text{C} \cdot 2\text{h}$ の加熱処理の酸化皮膜が $300^{\circ}\text{C} \cdot 1\text{h}$ のものに比して著しく変質してい

第5図 粗滑の影響

るものと推察される。600°C・2h で得た酸化皮膜が他の酸化膜より卑なる電位を示したのは予想に反した挙動であるが、岸²⁾も陽極酸化皮膜について、皮膜の強い方が弱いものより低電位を示すことを報告している。

600°C・2h で処理した Fe 電極は黒色酸化皮膜でおおわれていたので、外観的にはある程度の皮膜抵抗を示すものと考えられるが、その電位はみがき新面に比して浸セキ直後はやや高電位を示しているが、その後の電位は同様な傾斜を示している。この条件で速成された酸化皮膜は粗漏で密着性が乏しいため、溶液中で皮膜抵抗を示さなかったためと考えられるが、600°C・2h で処理した Al 電極の酸化皮膜はこのような観点から説明しがたい点がある。

3-3 粗滑の影響

電極表面の粗滑の相違によって表面に生成される皮膜の均一性が異なり、粗面と滑面では電位差があるとされているので、これらの影響について、下記試料を用いた場合の実験結果を第5図に示した。

- A: No 4/。エメリー紙でみがいたもの。
- B: No 60 エメリー紙でみがいたもの。
- C: ヤスリの角でBより深いかき傷をつくったもの。

第5図の実験結果によると両極共にA, B, Cの順に高電位を占め、電極のあらひ面ほど電位が卑となる傾向を示している。なお Al 電極の粗面の2者は30minの経過ではその電位が定常値に到達しなかった。

3-4 カクハンの影響

電極液をカクハンしたり、電極を振動したりすると反応物および反応生成物の補給、逸散がたやすくなり、濃度分極の状態が変わり、電位に変化を及ぼすことが予想されるので、静止状態と溶液をカクハンした場合の電極電位を比較検討した。

カクハンにはマグネティックスターを使用したもので、前記実験のように液温を一定に保ちえなかったが、24~27°Cで電極電位を測定できたのでその結果を第6図に記入した。第6図(A)には静止ならびにカクハン状

第6図 カクハンの影響

態の両電極電位を示し、(B)には静止状態の溶液に30min間電極を浸セキしてあったものを突然カクハンし、約2min間カクハン後、再び静止状態にもどした場合の電極電位の挙動を示した。

第6図(A)においてカクハンの影響を見ると、両電極ともにカクハンによって電位の上昇を示し、とくに Al 電極は浸セキ当初において静止とカクハンとに著しい電位の変化を見られる。

(B)において静止した溶液に突然カクハンを与えた場合を見ると、Al 電極の方は微少の電位上昇を認めるにすぎないが、Fe 電極にあってはカクハンに移った瞬間に急激に著しい電位の飛躍を示し、カクハンを停止すると約3min間でカクハン前の静止時の電位に復帰した。また電極を振動した場合も同様な現象を呈した。Gatty³⁾からも空気を含まない塩化カリウム水溶液中の Fe 電極も、カクハンに伴って同様な電位のはね上りを示すことを報告している。

3-5 電極液の濃度の影響

電極液の溶質の塩化カリウムが Fe および Al 電極電位を直接左右する因子とは考えられないが、塩化カリウムの濃度増加に伴い Fe^{2+} , Al^{3+} の活量および溶存酸素濃度が減少すること、その他の二次的な原因による電位の影響も推察されるので、塩化カリウムの濃度を 3.3 N, 2.0 N, 1.0 N, 0.5 N および 0.1 N に変化して、実験を行ない、その結果を第7図に示した。

第7図を見ると、両電極ともに濃度が低いほど高電位を示し、また濃度変化に伴う電極電位の変化は小さく、3.3 N ~ 0.1 N の濃度変化に対し電位の移動は約0.07Vである。

Fe 電極はすべて時間的にゆるやかな下降的な電位を表わしたが、Al 電極は下記のような定常状態の電位を示し

3.3 N, -0.833V;
2.0 N, -0.817V;
1.0 N, -0.801V;
0.5 N, -0.797V;
0.1 N, -0.780V

塩化カリウムの濃度と電極電位の間にも一定の関係があるこ

第7図 電極液濃度の影響

とが察知される。

上記実験(3-1 ~ 3-5)において、30min間の浸セキ中における Fe 電極は、いずれの電極電位も時間の経過とともに低い電位側に移行し、定常状態の電位を認めなかった。

Al 電極の場合は、No 4/。エメリー紙にて研磨した新面は浸セキ 10~20min にて定常位 $-0.83V$ に到着するが、この電極を空中にさらしたもので、 $300^{\circ}C \cdot 1h$ 加熱したもの、Al 電極に鉄が接触したもので、および溶液をカクハンしたときは浸セキ直後より定常状態を示した。しかし電極表面があらくなったり、 $600^{\circ}C \cdot 2h$ で加熱したものは30minの経過においても定常位に達しえなかった

本文中に研磨直後または研磨新面と記入したものは、研磨後溶液に浸セキするまでに約 1 min 間、電極浸セキ時より電位測定までに 10~15 s の時間を要し、研磨方法が No 4/。エメリー紙によったので、Al の場合は極表面にエメリーの細粉の一部がはいり込むことも考えられるので、この状態における Al 電極の浸セキ当初の電位は、全く酸化を受けない真の新面の電位よりかなり貴な値を示すものと考えられる。

3-5 シーリング皮膜の漏エィ抵抗について

鉄にアルミニウムを溶射した表面の一部を削りとした場合には、削りとした新面と削りとらなかった旧面の間には電位の高低を支配する因子が分離して存在することが考えられるので、結局一つの電極面にアノード部とカソード部が両面に分かれて対立するようになる。したがって露出新面の電位を測定する場合には旧面をシーリングして、溶液につけて電位を測定する必要がある。

この場合にシーリングの効果が良好でないと、露出新面が鉄であってもシーリングした面のアルミニウムの漏エィ電流によって、露出部の鉄面が分極を受け、Al 電極電位を表わす極端なことも予想される。また一方には電位測定計器として特に入力抵抗の高い pH 測定用の真空管電位差計を使用する関係上、シーリング皮膜の漏エィ抵抗の良否により電位の測定に誤差を生じることもありうるので、次のような実験を試み、シーリング皮膜の優劣を検討した。

本実験の電極試料としては、Fe: Al の表面積を 1:1 にした Fe—Al 電極を用い、この Fe—Al 電極の Al 面をビニルテープ、パラフィンおよびセロテープでシーリングした3種の電極電位を測定し、Fe 電極、シーリングを施さない Fe—Al 電極の電位と比較した結果を第 8 図に示した。

ビニルテープは電線配線用の絶縁テープを、セロテープは日絆印の事務用品を使用し、パラフィン皮膜は溶融浴に浸けて、ピンホールのないように注意した。

第 8 図において、ビニル皮膜のものは Fe 電極に隣接

しているもので、ビニル皮膜の絶縁効果が良好なることを示す。パラフィン、セロテープ皮膜はその両電位が合致し、シーリング皮膜のない Fe—Al 電極の両位と接近した傾向を表わしているもので、

パラフィンおよびセロテープはこのような目的にそわないものと考えられる。

セロテープはバツ水性に難点が予想されるので、このような現象も推察されるが、パラフィンはバツ水性、電気的絶縁性もすぐれているので、溶射試料について実験を重ねたが、前記同様な結果を示した。

4. 結 論

以上の実験結果を要約すると次のとおりである。

(1) 酸化皮膜の影響については、Fe 電極は新面、3h 空中にさらしたもので、 $300^{\circ}C \cdot 1h$ 、および $600^{\circ}C \cdot 2h$ 加熱したものはいずれもほぼ同様な電位を示すが、Al 電極にあっては、3h 空中にさらしたものと $300^{\circ}C \cdot 1h$ のものは同一電位を示すが、新面 $600^{\circ}C \cdot 2h$ のものはこれより卑な電位を示し、とくに $600^{\circ}C \cdot 2h$ のものは著しく低電位側に片寄る。

(2) 溶液のカクハンの影響については、Fe 電極を挿入した溶液をカクハンすると、カクハンと同時に電位の急変を示し、Al 電極にあってはカクハンによって定常状態に達する時間を早めるが、定常位に達したのちはカクハンの有無による電位の変動はほとんど認められない。

(3) 電極表面の粗滑および塩化カリウムの濃度の影響は、両電極ともに同傾向を示し、あらひ面ほど、濃い液ほど低電位を示す。

(4) Al 電極に鉄を接触すると浸セキ当初より Al 電極の定常位を示すようになり、Fe 電極にその極面の 0.03% アルミニウムが存在しても、アルミニウムの電位がこの電極電位を支配する。

(5) ビニル、パラフィンおよびセロテープでシーリングした皮膜の漏エィ抵抗はビニルが良好であるが、他の 2 者はこの目的に不適當な場合が生じた。

(本稿は昭和35年11月18日 本協会 近畿地区講演会発表のもの) (1961. 2. 18 受理)

文 献

- (1) 多賀谷、伊佐、三宅、本誌、10, 442 (1959)
- (2) 岸、本誌、10, 8 (1959)
- (3) Gatty and Spooner, Electrode Potential Behaviour of Corroding Metals in Aqueous Solutions, 311 (1938)

第 8 図 シーリング皮膜の影響