シュウ酸および硝酸溶液中のアルミニウムの 定電位における電流—時間曲線について†

佐 藤 栄 一*

Anode Current-Time Curves of Aluminum in Oxalic and Nitric Acid under Controlled Potential Electrolysis

Studies on Aluminum Anode for Cathodic Protection (Part 1)

Eiichi SATO

The formation of oxide film on aluminum in oxalic and nitric acid was investigated by means of an apparatus consisting of a potentiostat and a high sensitive recorder.

The results obtained were summarized as follows :

1) In oxalic acid

(a) When the set potential was maintained at 2 V in oxalic acid, straight lines having constant slopes were obtained during the period of electrolysis up to 6 sec., which represented the formation of oxide films by ionic conduction. After the lapse of more than 6 sec., the film was not changed to an insulating one; however, after 4 min., the anode current began to be decreased and the compact film began to be formed again.

(b) When the potential was set at 1V, two straight lines having different slopes appeared at 6 sec. of electrolysis. The film formed would be a complicated one, consisting of an ionic conduction film and an insulating film.

(c) When the potential was set at 0.7~−0.3 V, each of the curves appeared in a similar type. That is; the ionic conduction film at the earlier stage of electrolysis was converted into an insulating film very soon.

(d) A1 P3 represented curves similar to that of the known high purity aluminum. Therefore, it would proceed in the same electrochemical process.

2) In nitric acid

(a) When the set potential was maintained at 2V in nitric acid, the anode current was rapidly increased with the lapse of time after the electrolysis of 1 sec.

(b) When the set potential was maintained at 1V, the formation of film by ionic conduction was continued during the period of electrolysis up to 90 sec., because the relation between $\log I$ and $\log T$ ($T = \sqrt{1 + 58.72 t}$) was expressed by a straight line in this period. The anode current was increased with the lapse of time which showed that the dissolution of the oxide film occurred.

(c) When the set potential was maintained at 0~−0.3V, each of the curves appeared in a similar type, which was nearly the same as the result in 1) (c).

(d) A1 P3 represented the same current-time curves as those in 1) (d) so that the same electrochemical process of film formation would proceed.

† 流電陽極用アルミニウム合金に関する研究 (第1報)

* 神奈川県工業試験所 (神奈川県横浜市金沢区富岡町 3, 173)

Industrial Research Institute of Kanagawa Prefecture

1. 結 言

アルミニウムの用途は激増の一途をたどり、近年は原子炉材や電気防食用アノード、電池用アノードとしての特殊な応用面にも進出している。このような増加は、アルミニウムの耐食性が必ずしも十分でないにもかかわらず、アルマイト加工をはじめ、アルミニウムの表面処理技術の進歩に負うところが非常に大きいものと思われる。

さて技術的諸要素から考えるならば、実用金属材料としてのアルミニウムに関する限り、経験的諸技術は一応完結したかのように考えられるが、アルミニウムの表面処理方法一つをとっても、応用研究を急がれるあまり試行錯誤的な開発研究に力を注ぎ、今日まで至った形跡がうかがわれる。

もちろん、一方においては、工業技術が確立されたものについては現在かなり多くの基礎研究がなされている。

しかし最近開発された防食用アノードなどについては、清浄海水中は別として、汚染海水中では局部腐食が発生進行するなど、これらの腐食現象に対する基礎的知見はまったくないといえる。

ここでは一応、シュウ酸および硝酸の pH 1 の溶液をとりあげ、ポテンシオスタットを用いて、各電位に設定し、そのとき流れる電流の経時変化を記録し、酸化皮膜の生成機構などについて検討したので報告する。

2. 実 験

2-1 試料および試薬

試験片には純度 99.999% で厚さ 1 mm、幅 15 mm の板と、同形の市販の A1 P3 板を使用した。A1 P3 の化学組成は第 1 表に示したとおりである。

実際に使用した表面積は、 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ になるようにパラフィンで塗布した。表面処理方法は加藤¹⁾によって報告された最適表面処理方法に準拠した。実際に用いた方法は次のようなものである。2/0 エメリー紙で研磨→水洗→10N NaOH に浸セキ（液温 50°C、浸セキ時間 30 s）→水洗→10% HNO₃（室温、浸セキ時間 30 s）→1N NaOH（室温、浸セキ時間 30 s）→水洗→乾燥。

酸化皮膜が直接実験結果に影響するので、できるだけ酸化皮膜を除去するように努めた。

実験に用いた試薬は、すべて市販の特級品をそのまま

第 1 表 A1 P3 の化学組成 (%)

	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Ti	Al
A1P3	0.00	0.09	0.30	0.00	0.00	0.01	0.03	Bal

使用した。

pH の調節には、東亜電波製 pH メーターを使用して正確に 1 とした。

2-2 装置および測定方法

電解ソウは硬質ガラス製で容積 300 ml のもので側面に $10 \times 10 \text{ mm}^2$ の面積をもった白金板が取り付けられている。

定電位にはポテンシオスタット（日亜計器製 EH-P 型）を用い、電流の記録には電流変換器と、ダイヤル形可変抵抗器と横河電機製の高感度記録計を使用した。照合電極には、東亜電波製の飽和甘コウ電極（以後 SCE と省略する）を用いた。照合電極から電解ソウ溶液中への塩素イオンの混入防止には中間液を設け、かつ SCE から中間液へ塩素イオンの流入をさけるため寒天橋を使用した。使用した水は 1 回蒸留した蒸留水である。

試験液から酸素を除去するためには、硫酸チタン—亜鉛アマルガム混合溶液とアルカリ—ピロガロール混合溶液を通した高純度窒素ガスを電解液にあらかじめ 30 min 以上吹き込んだ。

測定中も電解液は窒素ふんい気である。

3. 実験結果および考察

3-1 シュウ酸溶液中のアルミニウムの電流—時間曲線について

高純度アルミニウム電極の電位を、酸素発生電位より貴と卑の両電位領域の 2 V, 1 V, 0.7 V, 0 V と -0.3 V の一定に設定した場合の実験結果の一例を、第 1 図と第 2 図に示す。

電極面に生成する皮膜の電気的性質と、その電気化学的性質はすこぶる重要な関係があるから、溶液と酸化皮膜との間の界面物性の研究には電気的手法が用いられ、数多くの研究が報告されている。

Schottky や Franck などのもそれらの研究者であり、いま Franck²⁾によれば、生成皮膜がイオン電導性の場合と絶縁皮膜の場合には、定電位条件下での電流—時間曲線は次に示すような式に従って変化するとしている。

すなわちイオン電導性皮膜が形成される場合には、

$$\frac{d\delta}{dt} = Kd (I - I_k) \dots\dots\dots (1)$$

$$E = Ea + \rho \delta I \dots\dots\dots (2)$$

ここで、

δ : 皮膜の厚さ Kd : 定数

I_k : 皮膜の溶解に対する補正項 E : 電位

Ea : δ (皮膜度) = 1 になったときの電位

ρ : 皮膜の比抵抗

(2)式より

第1図 定電位条件下でのシュウ酸溶液中のアルミニウムのアノード電流と時間の各対数との関係

$$I = \frac{E - E_a}{\rho \delta} \dots\dots\dots (3)$$

(1)式より $I_k \ll 1$ とすれば

$$d\delta = K_d I dt$$

(3)式を代入すると

$$d\delta = K_a \frac{E - E_a}{\rho \delta} dt$$

E, E_a : 一定にすると

$$\delta d\delta = \frac{K_a}{\rho} (E - E_a) dt$$

$$\frac{1}{2} \delta^2 = \frac{K_a}{\rho} (E - E_a) t + C$$

$$\delta = \sqrt{\frac{2K_d}{\rho} (E - E_a) t + 2C}$$

(3)式に代入すると

$$I = \frac{E - E_a}{\sqrt{2K_a \rho (E - E_a) t + A}}$$

ここで、 A は積分定数

$t = 0$ のとき、 $I = I_a$ であるから

$$I_a = \frac{E - E_a}{\sqrt{A}}$$

$$\therefore A = \left(\frac{E - E_a}{I_a} \right)^2$$

$$\begin{aligned} \therefore I &= \frac{E - E_a}{\sqrt{2K_a \rho (E - E_a) t + \left(\frac{E - E_a}{I_a} \right)^2}} \\ &= \frac{I_a}{\sqrt{\frac{2K_a \rho I_a^2}{E - E_a} t + 1}} \end{aligned}$$

$$Ks = \frac{2K_a \rho I_a^2}{E - E_a}$$

$$I = \frac{I_a}{\sqrt{1 + Kst}}$$

第2図 定電位条件下でのシュウ酸溶液中のアルミニウムのアノード電流の対数と時間の関係

ゆえに電流 I の対数と、時間 $T = \sqrt{1 + 58.72t}$ の対数の関係は直線関係となる。

さて、絶縁皮膜が形成される場合には、

$$I_g = I_w (1 - \alpha) \dots\dots\dots (4)$$

$$\frac{d\delta}{dt} = K_b [I_w (1 - \alpha) - I_k] \dots\dots\dots (5)$$

(5)式を変形すると

$$\frac{d\delta}{dt} + K_b I_w \alpha = K_b (I_w - I_k) \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 I_g : 見かけの電流密度、 I_w : 孔食部分の真の電流密度 K_b : 定数

(6)式は I_w を一定値とすれば、 K_b 定数、 I_k も一定とみなされるから、 α に関する定数係数線形微分方程式といえる。このため、 $K_b (I_w - I_k) = 0$ としたときの解 α_t と特解 α_s との和とおくことができる。

$\alpha_t : K_b (I_w - I_k) = 0$ としたときの α_t は次の式を満足する。

$$\frac{d\alpha_t}{dt} + K_b I_w \alpha_t = 0$$

変数分離をすると

$$\frac{d\alpha_t}{\alpha_t} = -K_b I_w dt$$

これを積分すると、

$$\ln \alpha_t = -K_b I_w t + A \quad (A : \text{積分定数}) \dots\dots (7)$$

(7)式は次のように書き直せるから、

$$\alpha_t = M \exp^{-K_b I_w t} \dots\dots\dots (8)$$

M は A (積分定数) の対数であるが、積分定数は任意の値でよいから、これを改めて積分定数とする。

α_s^{*1} : α_s は (6) 式を満足する特別な解の意味で、通常、

$$\alpha_s = \frac{K_b(I_w - I_k)}{K_b I_w} = \frac{I_w - I_k}{I_w} \dots\dots\dots(9)$$

($\frac{d\alpha}{dt} = 0$ として α をだす)

$$\left\{ \begin{aligned} & d\left(\frac{I_w - I_k}{I_w}\right) + \frac{K_b I_w (I_w - I_k)}{I_w} = K_b (I_w - I_k) \\ & \therefore K_b (I_w - I_k) = K_b (I_w - I_k) \\ & \alpha_s \text{ は (6) 式を満足する} \end{aligned} \right.$$

と置けばよい。

以上から (6) 式の一般解は、次のようになる。

$$\alpha = \alpha_s + \alpha_t = \frac{(I_w - I_k)}{I_w} + M e^{-K_b I_w t} \dots\dots\dots(10)$$

(10) 式の積分定数 M は初期条件から決定できる。いま電極に皮膜が生成開始の瞬間の $t = 0$ を考えると、このときの α は 0 と考えられるから、

$$t = 0 \quad \alpha = 0 \dots\dots\dots(11)$$

(11) を (10) 式に代入すると

$$M = -\frac{(I_w - I_k)}{I_w} \dots\dots\dots(12)$$

となり、積分定数が決定される。したがって一般解は

$$\alpha = \frac{(I_w - I_k)}{I_w} (1 - e^{-K_b I_w t}) \dots\dots\dots(13)$$

(4) 式を (13) 式に代入すると、

$$\frac{I_w - I_q}{I_w} = \frac{I_w - I_k}{I_w} (1 - e^{-K_b I_w t})$$

$$I_w - I_q = I_w - I_k - (I_w - I_k) e^{-K_b I_w t}$$

$$\therefore I_q = I_k + (I_w - I_k) e^{-K_b I_w t} \dots\dots\dots(14)$$

すなわち電流 (I_q) は時間 (t) の経過とともに、指数関数的に減少してゆくことがわかる。

上記した第1図は、SCE基準で 2 V から -0.3 V にアルミニウムの電位を一定に規制したときの $\log I$ と $\log T$ との関係を、プロットしたものである。

なお第1図における横軸の定数 K_s を 58.72 にしたのは、後報³⁾で報告する硫酸溶液中のアルミニウムの設定電位を OV にしたとき、求められた電流-時間曲線をできるだけ満足させるような式を、電子計算機ではじきだしたときに得られた数値である。具体的に得られた数値と電算機によって求めた数値は、必ずしも実験値と完全に一致しているわけではなく、まだまだ問題点が残る。

これらの事がからわかることは、2 V では電解開始

α_s^{*1} の物理的な意味は定常状態の α のことで、ここでは長時間電解が継続されると全部絶縁皮膜でおおわれるので、 $\alpha \rightarrow 1$ となるものと考えられる。すなわち $I_k \rightarrow 0$ (皮膜は、溶解しなくなる) となり (9) 式は 1 となる。

後 6 s 間は、アルミニウムの表面にイオン電導性皮膜の生成反応が起こっていることを示す (2 V は理論酸素発生電位より貴の電位領域)。

それから第1図と第2図からも明りょうのように、6 s 以後のアルミニウム電極は、イオン電導によって生成した酸化皮膜が絶縁性皮膜まで変化しないものと考えられる。現象的には $I_k > I$ となろう。電解時間が 4 min 経過後には再度電流の減少が起こり、チ密な酸化皮膜の形成を示唆する。

1 V (酸素発生境界電位) のときは、6 s のところで傾斜のややゆるやかな直線となる。おそらくイオン電導性皮膜と、絶縁性皮膜からなる複雑な皮膜から成りたっているものと思われる。

6 s 後の皮膜抵抗に、Ohm の法則が適用されると仮定すると、 $1.2 \times 10^3 \Omega / \text{cm}^2$ 、絶縁皮膜が支配的と思われる 30 s 後で約 $2.2 \times 10^3 \Omega / \text{cm}^2$ である。ただし表面の粗度係数を 1 と仮定した。

第3図 定電位条件下でのシュウ酸溶液中の A1 P3 (2 S) のアノード電流と時間の各対数との関係

第4図 定電位条件下でのシュウ酸溶液中の A1 P3 (2 S) のアノード電流の対数と時間の関係

第5図 定電位条件下での硝酸溶液中のアルミニウムのアノード電流と時間の対数との関係

0.7～-0.3 V (酸素発生電位より卑の電位領域) のときには、各曲線ともほとんど類似の曲線を示すことから、同質の電気化学的過程を示す。すなわち電解初期にはイオン電導性皮膜が、やがてそれらは絶縁性皮膜となり、電極界面では外部電流 I は $I \approx I_K$ となって、平衡状態を持続しているものと推考される。AlP3(2S) の電位を 2 V, 1 V と 0 V の各電位に一定に設定した場合の実験結果を、第3図と第4図に示す。

これらの実験結果は、高純度アルミニウムの場合とはほとんど同じであることがわかる。換言すれば、高純度アルミニウムの表面状態も、AlP3(2s) の表面も同じような過程を経て変化していると思われる。

3-2 硝酸溶液中のアルミニウムの電流-時間曲線について

高純度アルミニウム電極の電位を、2 V, 1 V, 0 V と -0.3 V の一定に設定した場合の実験結果の一例を、第5図と第6図に示す。

2 V に電位を設定したときには、電解時間が 1 s 後からアノード電流は急激に増加する。40 s 前後から電流はやや一定値を示すが、数 mA の微小電流の変化が生じている。アルミニウムの表面には孔食が発生している。電解液中の微量 Cu^{2+} イオンが孔食の発生原因になるとの報告⁹⁾もあるので、電解液中の微量 Cu^{2+} イオンの分析を原子吸光分光光度計で目下検討中である。

1 V の場合には第5図からわかるように、電解後 90 s まで $\log I$ と $\log T$ の間に直線関係が成立するので、イオン電導性皮膜が生成する。この皮膜も時間の経過とともに、やがてアノード電流が増加するから、皮膜の溶解が起こっていると思われる。皮膜の溶解機構についての詳細は、この実験結果からだけではわからない。

0 V と -0.3 V の場合は、ほとんど同じタイプの曲線になる。これを解析すると次のようになる。電解後 15 s

第6図 定電位条件下での硝酸溶液中のアルミニウムのアノード電流の対数と時間の関係

間はイオン電導性皮膜の生成、その後はイオン電導が困難な絶縁皮膜の生成反応が進行するであろう。

AlP3 電極の電位を 2 V, 1 V と 0 V の一定に設定した場合の実験結果の例を、第7図と第8図に示す。

2 V に電位を一定にしたときには、高純度アルミニウム電極とほとんど同じ挙動を示す。すなわち電解後 0.3 s からアノード電流は急激に増加する。40 s から電流はやや一定値を示すが、数 mA の微小電流の変化が生じることも、孔食が発生することも、高純度アルミニウム電極と同じである。おそらく酸化皮膜の欠陥部から、電流が流れているのであろう。

1 V に電位を一定にしたときは、0～30 s 間でイオン電導性皮膜を生成することは、高純度アルミニウムの場合と同じである。このことは第8図の実験結果ともよく一致する。やがてアノード電流の経時変化が一定となる領域に入る。このときは前述した $I_K \approx I$ となって、皮膜が溶解しない状態になる。さらに時間が経過すると、アノード電流が増大するから、換言すれば $I > I_K$ となって皮膜が溶解するようになる。

0 V に電位を一定にしたときは、0～6 s 間はイオン電導性皮膜の生成が、それ以後は電流の増加から、わずかなではあるが、生成酸化皮膜の溶解反応が起こっていると考えられる。

いずれにしても、硝酸溶液中では、絶縁皮膜のような緻密な酸化皮膜が生成しにくいと思われる。

4. 結 論

(1) i) シュウ酸溶液中で、設定電位を 2 V に保持したときには、0～6 s 間は傾斜の一定した直線が生じ、これらはイオン電導による酸化皮膜の生成を意味する。6 s 以後のアルミニウム電極は絶縁性皮膜まで変化しな

第7図 定電位条件下での硝酸溶液中のA1P3(2S)のアノード電流と時間の各対数との関係

第8図 定電位条件下での硝酸溶液中のA1P3(2S)のアノード電流の対数と時間の関係

い。4 min 経過後には、アノード電流が減少してふたたび高密度な酸化皮膜を生成する。

ii) 設定電位が1 Vのときには、電解時間が6 sのところで、傾斜の異なる2直線が生じる。生成皮膜はイオン電導性皮膜と絶縁性皮膜からなる複雑な皮膜であろう。

iii) 設定電位を0.7～-0.3 V のときには、各曲線とも似た曲線を示す。すなわち電解初期にはイオン電導性皮膜が、やがて絶縁性皮膜となる。

iv) A1 P3 の場合には、高純度アルミニウムのときと類似の曲線を示すから、同じ性質の電気化学的過程を示すものと考えられる。

(2) i) 硝酸溶液中で、設定電位を2 Vに保持したときには、電解時間が1 s後から電流は急速に増加する。

ii) 設定電位を1 Vに保持したときには、0～90 s間は $\log I$ と $\log T$ は直線関係が成立するから、イオン電導によって皮膜が生成する。電解時間が経過すると電流が増加するから、皮膜の溶解が起こる。

iii) 設定電位を0～-0.3 V に保持したときには、同じタイプの曲線が得られる。これは(1)のiii)の実験結果とはほとんど同じである。

iv) A1 P3 の場合は、(2)のi)とii)の実験結果と同じ電流—時間曲線を示すから、皮膜生成の電気化学過程も同じであろう。

終わりにご支援くださった東北大学工学部外島 忍、岡部泰二郎両教授ならびに電子計算機についていろいろとご協力くださった当所の森 修身技師に厚く感謝致します。
(1970—12—23 受理)

文 献

- 1) 加藤正義：アルミニウムの腐食，溶解機構とその電池への応用（学位論文）
- 2) U.F. Franck : Halbleiter probleme (II) p.214 (1955)
- 3) 佐藤栄一：本誌に投稿中
- 4) H.H. Uhlig : 防蝕技術, 19, 171 (1970)

アルミニウム表面処理内外特許総覧 頒布

本協会アルミニウム表面処理研究会編集の『アルミニウム表面処理内外特許総覧』が発行され、残部を希望者に頒布しております。ご希望の向は下記によりお申込み下さい。

1. 内 容 大正9年より現在に至る、関係内外特許約600件を集録
2. 体 裁 B5版, 32ページ, タイプオフセット印刷
3. 頒 価 1部1,000円(送料込み)
4. 申込方法 代金を添え、送付先を明記し、本協会「A1特許総覧係」宛お申込み下さい。