研 究

塩化ナトリウム水溶液中における ペーマイト皮膜のアノード挙動

糸井 康彦*・内山 郁夫*・佐藤 栄一**

Anodic Polarization Behaviour of Boehmite Film in 0.5N NaCl Solution

Yasuhiko ITOI*, Ikuo UCHIYAMA* and Eiichi SATO**

The anodic polarization behavior of boehmite films produced by soaking aluminum specimens in boiling distilled water for 20 minutes was studied by the measurement of polarization curves in 0.5N NaCl solution immediately after film formation. Effects of solution pH, NaCl concentration and the amount of dissolved oxygen on the limiting current were determined. The results showed that these effects can be ignored. Corrosion potentials of specimens measured immediately after boehmite film formation were found to be less noble than those of specimens stored overnight, while there was little difference in pitting potential. In addition, infrared reflectance spectra (IRRS) of the boehmite films which were polarized at -1.25V , -1.00V and -0.80V , respectively, immediately after film formation were also measured.

1. 緒 言

著者ら¹⁾は先にペーマイト皮膜の電気化学的挙動について明らかにした。しかし電気化学的測定に供した試料はすべてペーマイト皮膜生成後一昼夜放置(室温にてデシケータ中に24時間放置)した試料について行なわれており、ペーマイト皮膜生成直後のものとは電気化学的に性質の異なるものであると思われる。そこでペーマイト皮膜生成直ちに電気化学的測定を行ない、皮膜の生きた状態での測定をして、ペーマイト皮膜生成後、電気化学的測定に移るまでの履歴が皮膜にどのような影響を与えるかを検討したので報告する。

2. 実験方法

2-1 化成処理

試料は99.99%アルミニウムはくを用い、アセトンで脱脂し、2%硫酸-6%硝酸で15分間煮沸し、前処理を行ない、その後ペーマイト化成処理を行ない、直ちに測定に供した。化成浴は蒸留水をイオン交換した純水(比抵抗 $4 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$)を用い、化成温度は 100°C 、化成時間は20分とした。

2-2 自然電極電位、分極曲線、インピーダンスの測定

自然電極電位は0.5N NaCl(pH5.6, 室温)中で飽和甘コウ電極基準で測定した。分極曲線の測定は0.5N NaCl中で200mV/24minの電位走査速度で行なった。インピーダンスの測定は杉本²⁾、佐藤³⁾らの界面インピーダンス法を用いた。なお分極曲線の測定に際しては一部のものは、測定前に窒素ガスを45min以上通して溶存酸素を除去して窒素ふんい気中で行なった。

2-3 赤外反射スペクトル(IRRS)による測定^{4),5)}

赤外反射スペクトルの測定は、日本分光製IRA 2型にPR 21型偏光反射測定装置を装着して行なった。まず試料を0.5N NaCl中で200mV/24minの電位走査速度で掃引し、 -1.35V 、 -1.00V 、 -0.80V の各電位で掃引を止め試料をとり出し、 50°C で2時間乾燥後測定に供した。

3. 実験結果及び考察

図1はペーマイト皮膜生成後一昼夜放置した試料とペーマイト皮膜生成直後の試料の自然電極電位を0.5N NaCl中で測定したものである。前報⁶⁾で示したように前処理後の試料の自然電極電位が約 -750mV に対し、ペーマイト皮膜生成後一昼夜放置した試料は約 -1.10V であり、ペーマイト皮膜生成直後の試料は約 -1.45V を示し、350mVほど、さらに卑な電位を示した。これは次のように考えた。以後、図2を参照して述べる。ペー

* 宇都宮大学大学院 (〒321-31 宇都宮市石井町2753)
Graduate School of Utsunomiya Univ.
2753, Ishii-machi, Utsunomiya

** 宇都宮大学工学部 (同上)
Fac. of Eng., Utsunomiya Univ.

Fig. 1 Time variation of corrosion potential.
boehmite : a measured immediately
after film formation
boehmite : b measured after a day

Fig. 2 Schematic illustration showing the relation
between the local and external polarization
curves.

マイト皮膜生成直後の試料もペーマイト皮膜生成後一昼夜放置した試料も、皮膜の欠陥部にアルミニウム地金があれば、ここを局部アノードと考えれば、標準電極電位 E_0 (飽和甘コウ電極基準で -1.90 V とする) は両試料とも同じになるはずである。ペーマイト皮膜生成直後の試料は E_0 付近の分極は小さく、アノード電位が -1.25 V の値に近づくにつれて分極は大きくなる。またペーマイト皮膜生成後一昼夜放置した試料は E_0 付近の分極が大きくなると思われる。その後、孔食電位に至るとアノード電流が急激に増大し、カソード電流密度と等しくなる。この電位をペーマイト皮膜生成後一昼夜放置した試料の自然電極電位とすれば、ペーマイト皮膜生成直後の自然電極電位の方が卑になることがわかる。

図3はペーマイト皮膜生成後一昼夜放置した試料とペーマイト皮膜生成直後の試料のアノード分極曲線を示し

Fig. 3 Polarization curves.

boehmite : a measured immediately after film
formation
boehmite : b measured after a day

Fig. 4 Current-time curves measured immediately
after boehmite treatment under controlled
potentials.

たものである。このように後者の試料については $-1.3 \sim -0.8\text{ V}$ の電位領域に限界電流が生じた。

図4は 0.5 N NaCl 中で $200\text{ mV}/24\text{ min}$ の電位走査速度で掃引し、 -1.0 V の電位で掃引を止め、定電位電解を行ない、電流-時間曲線を求めたものである。奥山⁷⁾, N.Cabrera ら^{8),9)} は定電位における電流 transient の理論的解析及び実験から $-1/2$ なる勾配は絶縁性皮膜の成長ないしは一般の拡散過程に現われる時間依存性であることを指摘しており、佐藤¹⁰⁾ は設定電位一定の場合、 $\log i$ と $\log t$ の間に $-1/2$ の傾斜が成立すれば OH^- が拡散律速になりうると指摘している。ところで図4から明らかに $\log i$ と $\log t$ の間には $-1/2$ の傾斜が成立していないことがわかる。また溶液を N_2 ガスにてかくはんしたところ $10^{-4}\text{ }\mu\text{A}$ 程度の電流値の減少が観察されたにす

Fig. 5 Effects of solution pH on anodic polarization behavior measured immediately after boehmite treatment.

Fig. 6 Effects of NaCl concentration on the anodic polarization curves measured immediately after boehmite treatment.

ぎない。このことから、この限界電流と拡散律速条件を対応させることができなかった。

図5は、図3に示したような限界電流値に対する pH の影響を、図6では塩素イオンの影響を、図7では溶存酸素の影響を検討した結果を示した。なお pH 調整は水酸化ナトリウムと塩酸を用いて行なった。pH が5.6~10 において生ずる限界電流は $4.0 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-4} \mu\text{A}$ の値であった。また塩素イオン濃度0.1~1.0Nにおいて生ずる限界電流は $4.0 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-4} \mu\text{A}$ の値であった。また溶存酸素の除去を行なった 0.5N NaCl 中において生ずる限界電流は $4.0 \times 10^{-4} \mu\text{A}$ の値であった。以上の

Fig. 7 Anodic polarization curves.

Fig. 8 Variation in resistance and capacitance of boehmite film.

ようにペーマイト皮膜生成直後の試料を 0.5N NaCl 中でアノード分極した時に生ずる限界電流は、pH5.6~10 においては、その値に大差はなく、塩素イオン濃度変化や溶存酸素によっても、その値は変動しないものと思われる。

図8はペーマイト皮膜生成直後の試料のアノード分極時の抵抗値、容量値の変化を示したものである。このように-1.3~-0.8Vの電位領域においては、抵抗値はほぼ一定であるが、容量値は減少する傾向にある。

このことから、この電位領域では皮膜の生成を考えることができる。図9に赤外反射スペクトルの測定結果を示した。限界電流の生ずる電位領域で生成する皮膜は確認されなかった。即ち、-1.25V、-1.00V、-0.8Vまで分極した試料も、ペーマイト皮膜生成直後の試料にも $3200 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ に $\nu \text{ OH}$ バンドが、また $1060 \sim 1080 \text{ cm}^{-1}$ に $\delta \text{ OH}$ バンドが、また $620 \sim 740 \text{ cm}^{-1}$ に $\nu \text{ AlO}$ バンドが見られた。ペーマイト皮膜生成後分極するとパイヤライトの生成が考えられるが、著者らの実験条件ではパイ

Fig. 9 IRRS of boehmite film formed on aluminum foil (curve a) and the change in transmission during the polarization in 0.5N NaCl solution.

ヤライト皮膜量は非常にわずかなため、IRRSで測定することは不可能であった。そのためいずれの試料も同一化学構造の水和酸化物相が形成されていることがわかる。また上述したように $-1.3 \sim -0.8$ Vの電位領域における限界電流は溶存酸素、 Cl^- と OH^- の濃度や溶液のかくはんの影響を受けないので、溶液内因子の拡散律速は考えられない。そこでこの電位領域においては OH^- の吸着及び Al^{3+} の皮膜内移動が律速段階となっているものとする。またJ. Zahavi¹¹⁾によれば動的不動態破壊-修復機構は、 Cl^- と OH^- (又は H_2O)の金属表面上での競争吸着反応が孔食発生の律速段階であると仮定している。したがって(1)で生成するバイヤライト皮膜は(2)、(3)式で示すような反応によって孔食が発生していくものと推察される。

4. 結 論

以上の結果を要約すると次のようになる。

1) ペーマイト皮膜生成直後の試料の自然電極電位はペーマイト皮膜生成後一昼夜放置した試料の自然電極電位に比べ約350mV 卑になった。これは両試料のカソード分極曲線を一定とした場合にペーマイト皮膜生成直後の試料は一昼夜放置した試料に比べ、局部アノード分極が小さいため自然電極電位も卑になると考えた。

2) ペーマイト皮膜生成直後の試料の0.5N NaCl 中に生ずる限界電流は、pH5.6～10の領域においては OH^- の拡散の影響を、pH5.6の前後では溶存酸素の拡散の影響を受けない。また0.1～1.0N NaCl 中に生ずる限界電流は Cl^- の拡散の影響を受けない。

3) インピーダンスの測定結果から、限界電流の生ずる電位領域 $-1.3 \sim -0.8$ Vにおいては皮膜の生成が考えられる。

謝 辞

終りに、実験の一部を担当して下さった村松栄一君に感謝します。なおこの研究は(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。

(1977-7-21 受理)

文 献

- 1) 内山郁夫, 佐藤栄一; 塩化物水溶液中におけるペーマイト皮膜の電気化学的性質, 本誌, **28**, 374 (1977)
- 2) 杉本克久, 沢田可信, 森岡進; 塩化物水溶液中におけるアルミニウムの界面インピーダンス, 日本金属学会誌, **33**, 1042 (1969)
- 3) 佐藤正壽, 佐藤栄一; アルミニウムとアルミニウム亜鉛合金のカソード分極時の界面インピーダンス, 防食技術, **24**, 345 (1975)
- 4) 高村勉, 木原森下泰周; Alの水腐食反応時に生ずる水和皮膜の赤外反射スペクトル(IRRS), 電気化学, **10**, 40 (1972)
- 5) Leod. Fredericksor; Characterization of Hydrated Aluminas by Infrared Spectroscopy, Analytical Chemistry, **26**, 1883 (1954)
- 6) 糸井康彦, 内山郁夫, 佐藤栄一; ペーマイト皮膜の組成と食塩水溶液中の電気化学挙動, 本誌, **28**, 621 (1977)
- 7) 奥山優; 硫酸酸性溶液中におけるNi不動態化の電位Sweep法による研究, 小山工業高等専門学校研究紀要, **7**, 102 (1975)
- 8) N. Cabrera, N.F. Mott; Pep. Progr. Phys., **12**, 168 (1948)
- 9) K.J. Vetter; Electrochemical Kinetics, Academic press, 213 (1967)
- 10) 佐藤栄一, 佐藤正壽; 食塩水中におけるアルミニウムのアノード挙動と孔食機構について, 本誌, **26**, 66 (1975)
- 11) J. Zahavi, M. Metzger; Localized Corrosion, NACE., 132 (1975)