

# アルミニウムの腐食挙動の電気化学的解析

## Electrochemical Analysis for Corrosion Behavior of Aluminum

兒島 洋一  
Yoichi Kojima

概要 本誌Furukawa-Sky Review No.2-7 (2006 - 2011) に、“技術コラム”として“アルミニウムの腐食のおはなし その1-その6”を連載してきた。このうちのその1-その3までの内容を繋いで“アルミニウムの腐食挙動の電気化学的解析”と題してまとめたものを軽金属, 61 (2011), 167. に[連載講座] 材料解析法および評価技術7として掲載いただいた。それをさらに本誌の[技術解説]としての転載を許可されたものが本稿である。夫々のご一読をいただいた各位には都合3度目ともなり、しつこいようで恐縮する。大方のさらなるご批判に繋がればとの願いからとご容赦いただきたい。また本誌では、最終頁の余白に小コラムとして、連載しているアルミニウムの腐食のおはなし その7を加えさせていただいた。

Abstract: “Fundamentals of Corrosion of Aluminum I - VI” were serialized as “Technical Column” in this journal, Furukawa-Sky Review No.2-7 (2006-2011). Serial I - III were wove into one article entitled “Electrochemical Analysis for Corrosion Behavior of Aluminum” which received chance to be published on Journal of the Japan Institute of Light Metals, 61(2011), 167, as [Lecture] Analysis Method and Evaluation Technology for Material 7. The article was permitted to reprint as [Technical Papers] in this journal and again carried here. I am afraid that dear readers are already replete. In the space after this paper, short article of The Fundamentals of Corrosion of Aluminum VII was also inserted. I beg their tolerance and expect more opportunities to have discussions to scrape scales from my eyes.

### 1. はじめに

端からの借文で失礼する。「化学」は物質の結合状態の変化を対象とする学問であり、結合状態の変化は結合に関する電子の移動を意味する。“電気化学”プロセスは、この電子の移動を外部の電気回路を通して行い、物質の化学エネルギーと外部の電気エネルギーとの間での相互変換を行いながら酸化・還元の化学反応を進めるものである。]<sup>1)</sup> “腐食反応”は“電気化学反応”でありながら、多くの場合、電子が外部の電気回路を移動することなく同一材料内または装置システム内を移動し、反応が進行する。腐食挙動の電気化学的評価とは、その電子を何らかの方法で外部に取り出した測定系で、取り出さなかった場合の挙動を評価するものである。電気化学に基礎をおく科学技術はきわめて広い範囲に及んでおり<sup>2)</sup>、その実

験・測定手法も様々ある<sup>3)~5)</sup>が、腐食挙動評価では、手法、扱う電極電位・電流のレンジなどは絞られてくる<sup>6), 7)</sup>。これらの電極電位、電流について、その測定は比較的容易であるが、その解釈—腐食挙動の電気化学的理解—がハードルになる初学者が多い。このハードルを下げることが目的として、本稿を起こすこととする。

### 2. 腐食反応

#### 2.1 電気化学反応

##### 2.1.1 単一電極反応

水溶液環境におかれた金属アルミニウム (Al) の表面において、Al原子がAlイオン (Al<sup>3+</sup>) となって環境中に出て行き、金属中に電子 (e) を残すような“酸化反応”のことを一般に“アノード反応”という。その逆に、環境中のAl<sup>3+</sup>

が、金属表面でeを受け取りAl原子となって析出するような“還元反応”のことを“カソード反応”という。アノード・カソード反応は、後述する電極電位がそれぞれ高い・低い(貴な・卑な)ほど大きい速度で進む。これらAl/Al<sup>3+</sup>に関するアノード・カソード反応速度と電極電位との関係を模式的に図1に示す。両反応が同じ速度で進み、見かけは溶解・析出しな電極電位がAlの平衡電位(E<sub>eq</sub><sup>Al</sup>)である。ただし、後述のごとくE<sub>eq</sub><sup>Al</sup>は著しく卑なため、水(H<sub>2</sub>O)環境では通常は実測できず、表面をアマルガム化した場合にE<sub>eq</sub><sup>Al</sup>に近い電位が測定できる<sup>8)</sup>。

電解質を介して二電極間に電流が流れている場合、カソード反応・アノード反応がおこっている電極(の反応表面)をそれぞれカソード・アノードという。電池における正(+)極、外部負荷への電流(eの動きと逆方向)流出極がカソードで、負(-)極、電流流入極がアノードである。電気分解・電気めっきにおける陰極、外部電源からのe注入極がカソードで、陽極、e放出極がアノードである。これら電池や電気分解・電気めっきの各電極では、主な反応として一つのアノードまたはカソード反応(単一電極反応)が進行している。

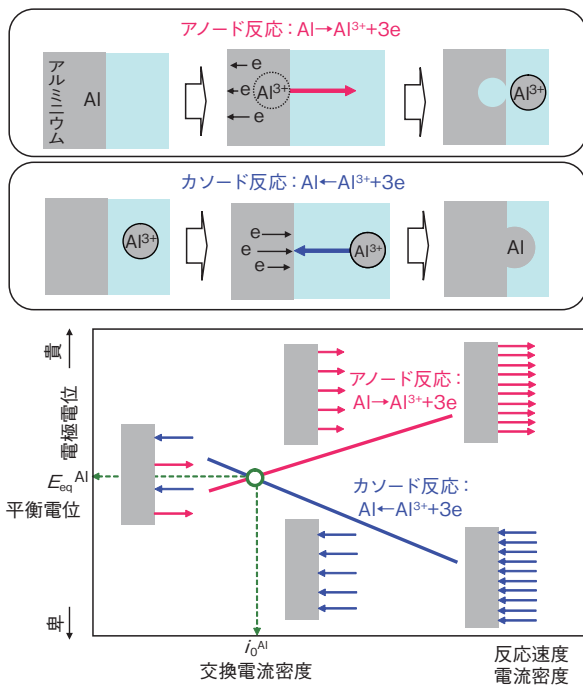


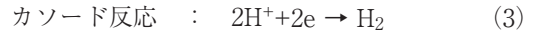
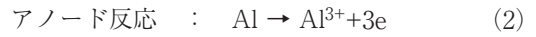
図1 アルミニウムに関するアノード反応とカソード反応、およびこれらの反応速度と電極電位との関係  
Fig.1 Anodic and cathodic reactions of aluminum, and rate of these reactions in relation to electrode potential.

2.1.2 複合電極反応

酸性水溶液に金属Al片を投入すると、次式に従ってAlの溶解と同時に水素ガス(H<sub>2</sub>)が発生する。



これは次の2つの反応に分解され、模式的に図2に示される。



電極が2本あり、外部回路とeを取り交わす電池や電気分解と異なり、金属Alが単独で浸漬されている“自然浸漬”状態では、系のすべての反応は金属/液界面で起こる。このとき金属・液の両相で電気的中性条件が満たされ、金属相ではe、液相ではマイナスイオン(X<sup>-</sup>)がこれを仲立する。AlのAl<sup>3+</sup>への酸化で放出されるeがそっくり水素イオン(H<sup>+</sup>)のH<sub>2</sub>への還元に使われる。このときH<sup>+</sup>はAlの酸化剤として、逆にAlはH<sup>+</sup>の還元剤として働いたという。

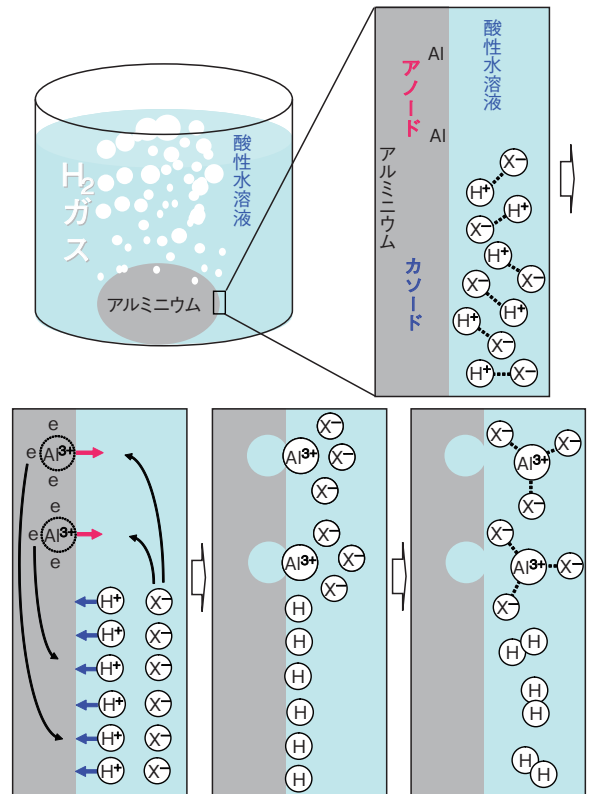


図2 酸性水溶液中アルミニウムの腐食の素反応の模式図  
Fig.2 Schematic of elementary reactions of aluminum corrosion in acid aqueous solution.

このときの定量的考察には、図1のような電極電位-反応速度図が有用である。Al/Al<sup>3+</sup>に関する電極電位-反応速度図に、H<sub>2</sub>/2H<sup>+</sup>のそれを重ねて図3(a)に示した。この組合せの場合、E<sub>eq</sub><sup>Al</sup>が水素(H)の平衡電位E<sub>eq</sub><sup>H</sup>より卑なので、Alのアノード線とHのカソード線とが交点をもつ。この交点で図2に示した“腐食反応”が上記の電気的中性条件を満たしながら自然に進行しうる。交点の反応速度が腐食速度に相当し、電極電位を腐食電位

( $E_{CORR}$ )という。このように腐食反応は、アノード反応とカソード反応を取り混ぜた少なくとも二つの単一電極反応で構成された複合電極反応である。Alを銅(Cu)にかえてHと組み合わせて図3 (b)に示す。Cuの平衡電位( $E_{eq,Cu}$ )は $E_{eq,H}$ より貴なので、Cuのアノード線とHのカソード線とは交点をもたない。これが、Cuが $H^+$ 溶液環境で自然には溶解しない理由である。

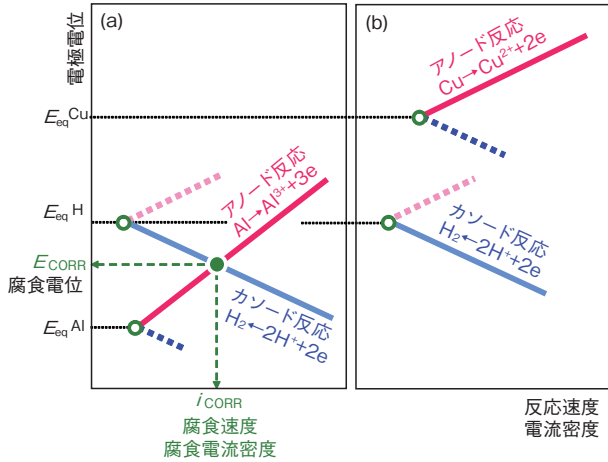


図3 (a) アルミニウムおよび水素, (b) 銅および水素に関する、アノード反応およびカソード反応の反応速度と電極電位との関係の模式図

Fig.3 Anodic and cathodic reactions of (a) aluminum and hydrogen, and (b) copper and hydrogen, and rate of these reactions in relation to electrode potential.

2.1.3 電極反応速度

腐食反応は上述のように電極反応(電気化学反応)であるから、その反応速度は電流密度で表せる。図1および図3を電極電位-電流密度図としたものを分極曲線とよぶ。アノードとカソードとでは電流の向きが逆であるが、分極曲線ではこのように電位軸に対して同じ側に描いても混乱がなく、複合電極反応である腐食反応の $E_{CORR}$ における腐食速度(腐食電流密度,  $i_{CORR}$ )の考察にはこのほうが便利である。腐食速度と電流密度との関係はファラデーの法則により与えられる。表面積 $S$  (m<sup>2</sup>), 原子量 $M=27$ , 密度 $\rho = 2.7 \times 10^6$  g/m<sup>3</sup>のAlが $n=3$ 価のイオンとして溶出し、期間 $\Delta t$  (s)で $\Delta W$  (g)の質量損失したときの腐食電流密度を $i$  (A/m<sup>2</sup>)とすると、ファラデー定数 $F \approx 10^5$  C/molを用いて、

$$n \cdot F \cdot \Delta W / M = i \cdot S \cdot \Delta t \quad (4)$$

が成立する。この関係を用いて腐食速度 $\dot{W}$  (g/m<sup>2</sup>/s) および $\dot{L}$  (m/s)は、それぞれ

$$\dot{W} = \Delta W / S / \Delta t = 9.3 i \times 10^{-5} \quad (5)$$

$$\dot{L} = \dot{W} / \rho = 3.5 i \times 10^{-11} \quad (6)$$

となる。身近な単位では0.11 mm/yが10  $\mu A/cm^2$ に相当する。

2.2 電極電位-pH平衡図

2.2.1 水と酸素の環境

ある水溶液環境のもつ金属腐食性については、それが“酸性かアルカリ性か”とその“酸化力が強い(酸化性か還元性か)”がまず問題となる。これらの指標がそれぞれpHと電極電位で、これらを横軸と縦軸にした図4<sup>8), 9)</sup>中の位置でその水溶液環境の腐食性が示される。破線①, ②はそれぞれH, 酸素(O)に関する各酸化還元反応の平衡電位で、①線が上述の $E_{eq,H}$ に相当する。これらの反応式、および熱力学的に計算した平衡電位式を各破線の下に示した。これらの反応については4章で詳述する。H, OはH<sub>2</sub>O自体の構成元素であり、水溶液環境には必ず存在する。これによると、液体の水(H<sub>2</sub>O, H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>)は①・②間でのみ安定である。②線より貴側では、Oが-2価の水酸化物イオン(OH<sup>-</sup>)またはH<sub>2</sub>Oでは不安定で、0価の酸素ガス(O<sub>2</sub>)に酸化される。また①線より卑側では、Hは+1価のH<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>またはH<sub>2</sub>Oでは不安定で、0価のH<sub>2</sub>に還元される。つまり①線より平衡電位の卑な金属に対しては、H<sub>2</sub>O環境自体が酸化剤として働き、H<sub>2</sub>を発生させながらこれらを腐食させる。H<sub>2</sub>Oの電気分解では、アノードおよびカソード電極がそれぞれ②線より貴および①線より卑な電位域に保持され、各電極からO<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>が発生する。

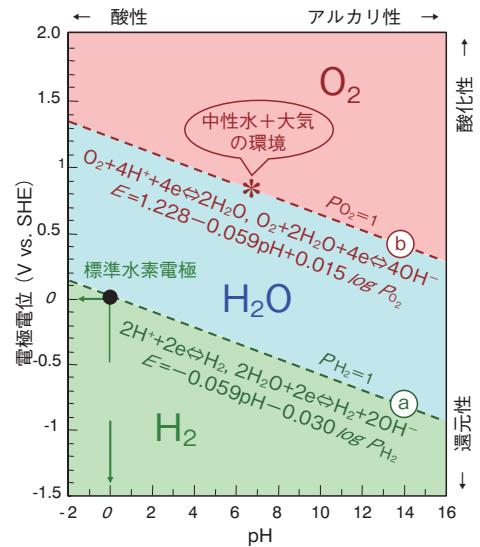


図4 水環境の特性(25°CにおけるH<sub>2</sub>Oの電位-pH平衡図<sup>9)</sup>)

Fig.4 Characteristic of water environment ( $E$ -pH equilibrium diagram for oxygen-water-hydrogen system at 25°C<sup>9)</sup>).

生命活動麗しき我々の地上はH<sub>2</sub>OとO<sub>2</sub>の環境である。この“地上水”の腐食性を考える。大気を構成するO<sub>2</sub>は分子のまま地上水に常温で約8 mass ppm溶け込んでおり、これを溶存O<sub>2</sub>といい、多くの水中生物はこれを呼吸している。地上水をこのようなH<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>環境とみると、

この環境は⑥線より平衡電位の卑な金属に対して腐食性を持ちうる。すなわち溶存O<sub>2</sub>が酸化剤として働いてこれらを腐食させ、自らはOH<sup>-</sup>またはH<sub>2</sub>Oに還元される。図4中⑥線は気相O<sub>2</sub>分圧(P<sub>O<sub>2</sub></sub>) 1 atmの平衡電位を示す。大気ではP<sub>O<sub>2</sub></sub>の低い分だけ⑥線より卑になるが、同図のスケールではほぼ⑥線に一致する。こうした地上水、中性H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>環境の腐食性は、図4中に\*で示した⑥線上pH=7付近である。本稿ではこのような中性H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>環境を基本的腐食環境としているが、人工環境はそこに含まれる化学成分などにより、図4中の様々な位置の特性をもちうる。

①線において、pH=0、P<sub>H<sub>2</sub></sub>=1のときにE=0(図中●)となる。すなわち電極電位(E)は、標準状態における水素電極反応(2H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>)の平衡電位が基準となっており、縦軸のSHEは標準水素電極(Standard Hydrogen Electrode)を示している。このように電極電位は、物理学で用いられる真空中無限遠を基準とした内部電位とは異なるので、電極電位と呼ぶ。電極電位の物理学的概念<sup>10)</sup>を取り扱うのは難しいが、照合電極(基準電極)を用いればその測定は容易で、その測定値は腐食現象・事例の解析にとって極めて有用である。

2.2.2 平衡図と速度論

金属が環境中で自然に腐食する可能性の有無は、これまで述べた酸化還元反応に関する平衡電位に加えて、酸塩基反応に関する平衡pHを考慮し予測する。これらを熱力学的に計算したものが電極電位-pH平衡図(E-pH図)である。H<sub>2</sub>OのE-pH図(図4)にAlのそれを重ねて図5(a)<sup>8), 9)</sup>に示す。E<sub>eq<sup>Al</sup></sub>は、次式で表される。

$$E_{eq^{Al}} = -1.66 + 0.0197 \log [Al^{3+}] \text{ (V vs. SHE)} \quad (7)$$

E<sub>eq<sup>Al</sup></sub>は環境中Al<sup>3+</sup>濃度に依存する。そのほかの平衡電位、平衡pH線も各イオン濃度に依存し、図中にはこれらが1および10<sup>-6</sup> Mについて示した。Al<sup>3+</sup>またはAlO<sub>2</sub><sup>-</sup>の安定条件下に金属Alをおけば、これらイオンとなって溶解腐食し、水和酸化物(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O)の安定条件下におけば、精錬前の鉱石のようになる可能性を持っている。このようにAlは、H<sub>2</sub>O安定下限界の①線よりずっと還元性域でないと金属として存在できない活性金属である。したがって、地上環境に生きる我々は金属Alを見ることができないはずである。平衡図に基づいた、Alに対する地上水環境の酸化性という見地からは確かにそうであるが、幸い我々が生息するのはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>Oの安定な中性環境である。我々の見ている金属Alは、表面にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>Oの沈着皮膜をもち、これが保護皮膜として働くという“速度論的事実”のおかげで我々は長期間にわたって金属Alの存在を見ることができる。

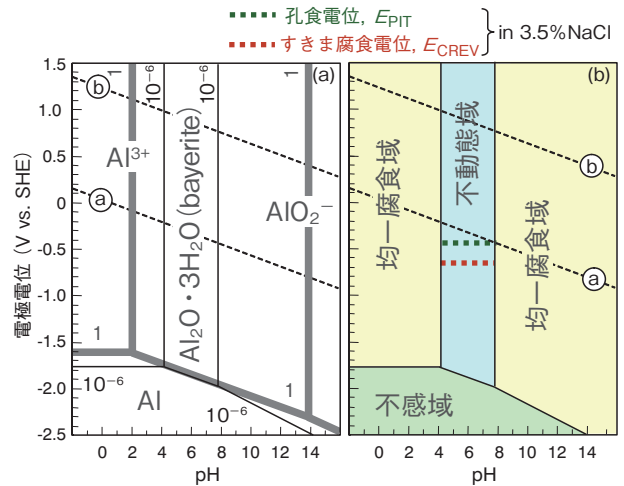


図5 アルミニウムの電位-pH平衡図<sup>9)</sup> (a)、および実測腐食領域図<sup>4)</sup> (b)  
Fig.5 E-pH equilibrium diagram for aluminum-water system<sup>9)</sup> (a) and corrosion diagram for aluminum in water environment<sup>4)</sup> (b) at 25°C.

2.3 耐食性の特徴

2.3.1 耐食金属材料

Alの実測腐食領域図を図5(b)<sup>11)</sup>に示す。Al<sup>3+</sup>、AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>安定域は、図2の例のように全面が比較的早い速度で溶解する均一腐食域である。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O安定域は、これが下地保護性を持つ不動態皮膜を形成する不動態域で、Al安定域は、金属Alが環境の腐食性に感受性をもたない不感域である。イオン濃度10<sup>-6</sup> MのE-pH図とほぼ対応しているが、この妥当性については別の機会に詳述する。鉄(Fe)のE-pH図と炭素鋼の実測腐食領域図を図6の(a)<sup>9)</sup>と(b)<sup>11)</sup>にそれぞれ示す。Feの不感域は、Alのそれよりかなり広く、これら領域の上限電位である平衡電位を比べると、E<sub>eq<sup>Al</sup></sub>は、Feの平衡電位(E<sub>eq<sup>Fe</sup></sub>)に比べ約1 Vも卑なことがわかる。銅では、強酸環境を除いて貴電位域に不動態域が広がり、図4中に示した\*環境はこれに含まれる。このため地上水環境で不動態化してもよさそうである。ところが、後述の如く速度論的事実から決まる自然電位が、不動態域の卑側に存在する均一腐食域に溜まり、銅は不動態化できない。炭素鋼の“自然電位”<sup>12)</sup>を図6(b)中に示す。この自然電位の含まれる領域から、銅は、アルカリH<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>環境では不動態化できるが、中性H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>環境では均一腐食する。これが“鉄は錆び易い”という一般的イメージの所以である。

このような炭素鋼に対し、Feにニッケル(Ni)・クロム(Cr)を添加したステンレス鋼、あるいはチタン(Ti)合金などは中性H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>環境において不動態化する。この場合速度論的に“腐食していない”とみなせる。このような金属・合金は耐食金属材料とよばれ、一般に、Al合金もこれに分類されている。一方、金(Au)や白金(Pt)などの貴金属は平衡電位が貴で、不感域が①、⑥線間のH<sub>2</sub>O

安定域をほぼ凌駕することで高い耐食性を確保している。均一腐食する鋼については、その均一腐食速度の容認できる使用目的では設計段階での“腐食しろ”の確保で、また容認できない使用目的では防食手段でそれぞれ対処される。環境との絶縁策としての塗装、電極電位を不感域に保持する亜鉛(Zn)めっき・電気防食などである。

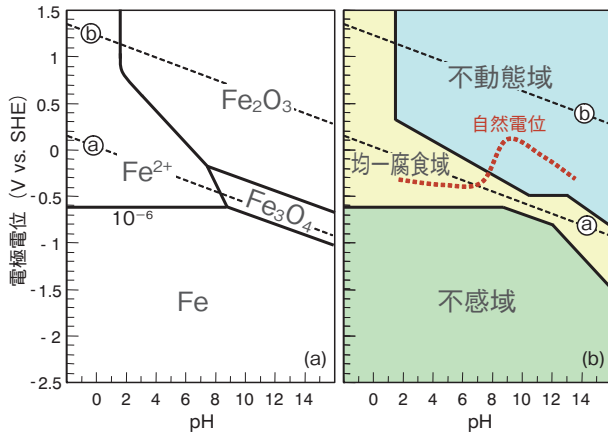


図6 鉄の電位-pH平衡図<sup>9)</sup> (a), および炭素鋼の実測腐食領域図<sup>11)</sup> (b)

Fig.6 E-pH equilibrium diagram for iron-water system<sup>9)</sup> (a) and corrosion diagram for steel in water environment<sup>11)</sup> (b) at 25°C.

### 2.3.2 局部腐食

各種耐食金属材料は、それぞれの不動態域で不動態皮膜との複合体として使用されるべきもので、均一腐食域において全面が腐食する場合は大きな腐食速度を持ちうる。しかしながらこの不動態域も微妙である。自然環境にかならず存在する塩化物イオン(Cl<sup>-</sup>)などが、不動態皮膜を局部的に攻撃破壊し、孔食・すきま腐食などの局部腐食を起こしうるからである。Cl<sup>-</sup>を考慮していない実測腐食領域図(図5(b))によると、pH4~9で耐食的であるが、Cl<sup>-</sup>の存在により、この領域の貴電位側に局部腐食域が出現する。図5(b)中に示した破線の貴側に相当するが、これら臨界電位に関しては後述する。孔食は不動態化した金属の自由表面で成長する侵食で、すきま腐食は不動態化金属表面に非自由表面が構成されたとき、その内部で起こる侵食である。非自由表面とは、金属表面どうし、または金属表面と別物質の表面とが接して“閉塞環境となるすきま”が構成された場合をいう。ボルト・ナットの密着部分などの構造的すきまはもちろんのこと、付着物や腐食生成物の下なども腐食すきま(腐食を起こしているすきま)となりうる。これに対して自由表面とは、金属表面がその上にすきまを形成する物体を何ももたず、環境と接している場合をいう。

### 2.3.3 すきま腐食機構

すきま腐食の発生過程は図7(a)に概念を示すように、

(1)すきま内溶存O<sub>2</sub>の消費、(2)すきま内と外との通気差電池の成立、(3)すきま内Cl<sup>-</sup>濃度上昇とpH低下、からなる<sup>12)</sup>。この各過程を以下に説明する。不動態“皮”膜は、人工的に被せた“被”覆と異なり、合金が環境との相互作用により生成した自前の皮(skin)である。したがって、生命活動における代謝のように、局部的破壊と修復が絶えず繰り返されながら動的平衡の上に維持されている。こうして速度論的には腐食していないとみなせても軽微にアノード溶解している。これに相当する電流を不動態保持電流密度(*i*<sub>A</sub>PASS)という。これにみあうカソード反応として、表面で溶存O<sub>2</sub>が還元されている。沖合との物質移動が制限されるすきま内では、これらのアノード・カソード反応により、Al<sup>3+</sup>が蓄積し、溶存O<sub>2</sub>は枯渇する。溶存O<sub>2</sub>枯渇後のカソード反応は主にすきま外表面で起り、アノード・カソードがすきま内・外にそれぞれ分離する。蓄積したAl<sup>3+</sup>に対して電気的中性条件を満たすために、沖合からCl<sup>-</sup>などが泳動してすきま内Cl<sup>-</sup>濃度が上昇する。さらにAl<sup>3+</sup>は加水分解してH<sup>+</sup>を放出してpHが低下する。これらが進行して不動態の維持できない高Cl<sup>-</sup>濃度・低pHが達成されるとすきま腐食が発生し、すきま内アノード溶解を外表面カソード反応が促して成長する。

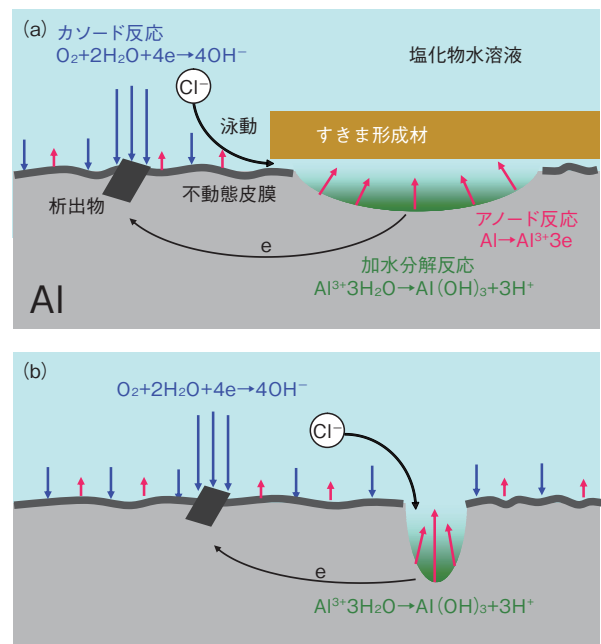


図7 すきま腐食(a)・孔食(b)の成長過程の模式図  
Fig.7 Schematic of growth process of the crevice corrosion (a) and pitting corrosion (b).

### 2.3.4 すきま腐食電位と孔食電位

すきま腐食の成長の可否は、すきま内のAl<sup>3+</sup>の蓄積濃度による。蓄積濃度は、Al<sup>3+</sup>のすきま内溶出速度と、すきまから沖合への流出速度との競合で決まる。図1に示した如く溶出速度は電極電位に依存し、流出量はすきま

の閉塞度に律速される。したがって、すきまの閉塞度に応じて、必要な  $Al^{3+}$  蓄積濃度となる電極電位の臨界値が存在する。これがすきま腐食電位 ( $E_{CREV}$ )<sup>13), 14)</sup> —すきま腐食の発生・成長臨界電位—である。 $E_{CREV}$ はすきまの閉塞度がゆるいほど貴になり、最もゆるい自由表面で最も貴になることになる。孔食の開始過程では、自由表面の不動態皮膜が  $Cl^-$  によって局部的に破壊されたときに生じる小孔の閉塞度に応じた電極電位が必要になる。これが孔食電位 ( $E_{PIT}$ ) —孔食の発生臨界電位—である。孔食の概念図を図7 (b)に示した。間口の小さな食孔(孔食によって生じた孔)が深さ方向に成長した場合には、その溶解底部の閉塞度は成長に応じてきつくなる。したがって、孔食を継続できる臨界電位は、食孔が成長するほど卑になりうる<sup>15)</sup>。上述のように考えると、孔食とすきま腐食とは本質的には同じと考えられるが、すきま腐食は孔食よりも卑な電位域—酸化性のマイルドな環境条件下—で発生しうるぶんだけやっかいである。

1000および3000系合金に関する25℃における  $E_{PIT}$ ・ $E_{CREV}$ の  $Cl^-$ 濃度依存性<sup>12), 16)</sup>を図8に示す。各臨界電位は  $Cl^-$ 濃度とともに卑化する。環境の局部腐食誘起性には、 $Cl^-$ 濃度の影響が大きい。 $E_{CREV}$ は  $E_{PIT}$ より約200 mV卑である。また、各臨界電位は合金元素の影響も受け、添加元素によってある程度貴化または卑化させる<sup>17)</sup>。図中には20 ppm  $Cl^-$ 環境中3003合金について、 $E_{PIT}$ 、および一定深さまで成長した孔食の成長に関する臨界電位を大きい△および▲でそれぞれ示した<sup>18)</sup>。孔食は  $E_{PIT}$ で発生した後、成長によって、成長継続に関する臨界電位が  $E_{CREV}$ に向かって卑化したことになる。このような卑化現象は、上述の、食孔の成長にともなう閉塞度の経時変化の結果と考えられる。食孔の形状は合金種と環境条件に依存する。食孔の間口が広く、成長しても閉塞度のきつくない場合には、成長の影響は小さい。これらAl合金の臨界電位は同図中に示したステンレス鋼のそれら<sup>12)</sup>と比べると著しく卑である。

実測腐食領域図(図5 (b))に、海水相当の3.5%塩化ナトリウム (NaCl) 中の  $E_{PIT}$ ・ $E_{CREV}$ を破線で記入した。これら  $E_{PIT}$ ・ $E_{CREV}$ より貴電位域が、各局部腐食が起こる領域である。臨界電位以下では不動態皮膜が小さく抑えていた溶解速度も、これ以上ではその破壊により非常に大きくなりうる。Al合金の臨界電位は④線より卑で、 $H_2O-O_2$ 環境の酸化性からみるとひとたまりも無いことになる。すなわちAl表面で溶存  $O_2$ 、 $H^+$ がそれぞれの平衡電位直下から活発に還元されれば、 $Cl^-$ のない清浄環境を除いて、局部腐食は避けられない。先述の如く、著しく卑な  $E_{eq}^{Al}$ は不動態化で乗り切ったが、局部腐食によりまたもや我々はきれいな金属Alにお目にかかれないうことになってしまう。

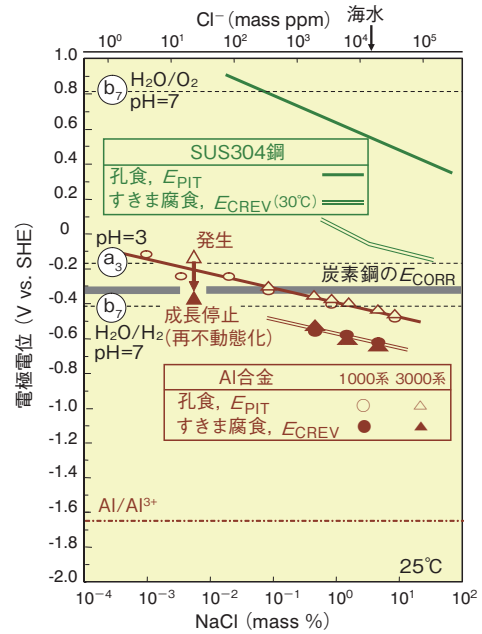


図8 Al合金およびステンレス鋼の孔食電位・すきま腐食電位の塩化物濃度依存性<sup>12), 16)</sup>、炭素鋼の腐食電位、各pHにおける酸素電極電位および水素電極電位  
Fig.8 Chloride concentration dependence of the pitting potential and crevice corrosion potential for aluminum alloy and stainless steel<sup>12), 16)</sup>, corrosion potential for carbon steel, oxygen electrode potential and hydrogen electrode potential for each pH environment.

### 3. 自然電位

#### 3.1 アノード・カソード反応と自然電位

Alが他の実用合金と異なる大きな特徴に、不動態化表面での溶存  $O_2$ や  $H^+$ 還元などのカソード反応が不活発なことがある<sup>17)</sup>。この原因は、Alの不動態皮膜の絶縁性の高さにあるため、高純度Alでこの傾向が強い。添加元素や不純物元素が皮膜の絶縁性を低下させたり、カソード反応の活発な析出物を作ったりしてこの傾向を弱める。逆に、こうした析出物を選択的に表面から除去するとカソード反応は不活発になる<sup>19)</sup>。Cu含有2000系合金などでは、溶出した  $Cu^{2+}$ が皮膜欠陥部で金属Cuとして還元析出し、そのCu表面でのカソード反応が非常に活発になる。

材料が単独で水溶液中に浸漬され、単体表面でのアノード反応とカソード反応との速度がバランスしている自然浸漬状態で示す電極電位を自然電位という。表面で均一腐食、局部腐食などを起こしている場合には先述の腐食電位、 $E_{CORR}$ 、と同義になるが、自然電位の語義のほうが広い。自然電位は、Ptのように腐食しない金属や、局部腐食を起こしていない不動態化合物に関しても使用する。この場合、 $E_{CORR}$ との区別を明瞭にするために  $E_{SP}$  (Spontaneous Electrode Potential)とも標記する。

Alの上述のようなカソード特性と、 $i_A^{PASS}$ ・ $E_{PIT}$ など

のアノード特性とできまる自然電位を、模式図と分極曲線を用いて図9に示した。アノード電流密度は、 $E_{PIT}$ 以下では $i_{A}^{PASS}$ に抑えられ、 $E_{PIT}$ 以上で孔食電流密度( $i_{A}^{PIT}$ )が加わり急増する。このようなアノード曲線にカソード曲線を重ね、その交点によって自然電位が与えられる。高純度Alでは、不動態皮膜上のカソード電流密度( $i_{C}^{PASS}$ )が小さく、これと $i_{A}^{PASS}$ とがバランスして自然電位は $E_{SP}$ として $E_{PIT}$ より卑側にとどまる(図中①)。このような $E_{SP} < E_{PIT}$ の場合、孔食は起こらない。Al合金では一般的に、 $i_{C}^{PASS}$ 自体も高純度Alより大きくなり、これに析出物・再析出Cu表面上のカソード電流密度( $i_{C}^{PREC}$ ・ $i_{C}^{Cu}$ )が加わる。孔食の起こらない低Cl<sup>-</sup>濃度環境条件下であれば、 $i_{A}^{PASS}$ と $i_{C}^{PASS}$ ・ $i_{C}^{REC}$ ・ $i_{C}^{Cu}$ の総和とがバランスするため、①にあった $E_{SP}$ は、カソード電流密度の増加とともに、環境がもつ酸化力の電極電位に向かって貴化する(図中②)。孔食の起こる環境条件下では、 $E_{PIT}$ より貴電位域で $i_{A}^{PIT}$ が急増して、カソード電流の総和と、 $i_{A}^{PASS}$ ・ $i_{A}^{PIT}$ の総和とがバランスする結果、自然電位は $E_{CORR}$ として $E_{PIT}$ 直上にとどまる(図中③)。

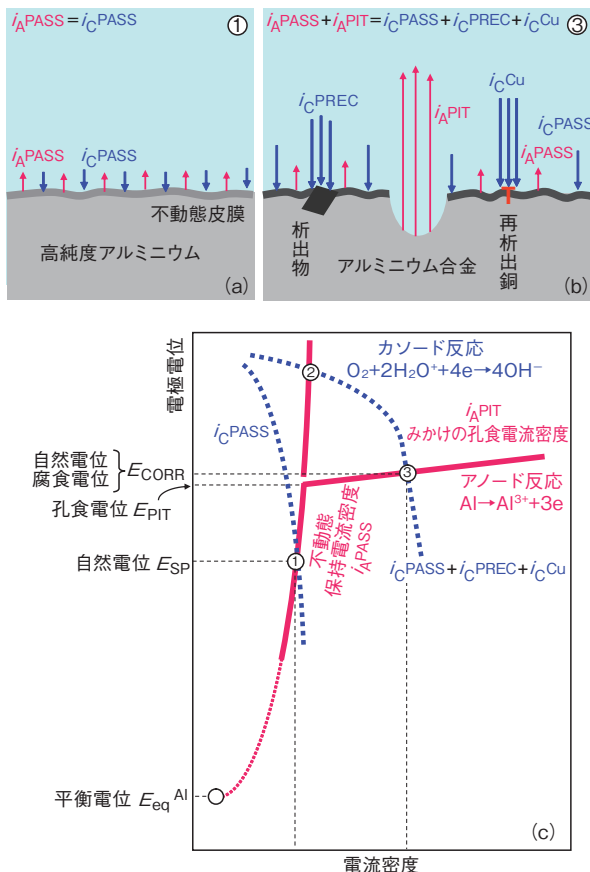


図9 孔食を起こしていない場合(a), および起こしている場合(b)のアノード・カソード反応の模式図, およびこれらの場合の分極曲線における自然電位

Fig.9 Schematic of anodic and cathodic reactions for the fully passivated surface (a) and the pitting surface (b), and the open-circuit potentials on the polarization curves for these cases.

### 3.2 分極曲線・自然電位の実測

実測した分極曲線の例として、JIS 1100相当の99%Al合金の5%NaCl水溶液中で測定したアノード・カソード分極曲線を図10(a)に示す。同図中のアノード電流は $i_{A}^{PASS}$ および $i_{A}^{PIT}$ 、カソード電流は $O_2$ の $OH^-$ への還元, および卑電位域での $H_2O$ の $H_2$ への還元を内容としている。これらの各電流を、個別に模式的に図10(b)に示した。図10(a)のアノード分極曲線の測定液は、液中に窒素( $N_2$ )ガスを吹き込んで、大気からの溶存 $O_2$ を追い出す脱気を施し、溶存 $O_2$ 還元電流を抑えている。カソード分極曲線の測定液は大気飽和のままである。脱気によって溶存 $O_2$ 濃度を抑えたのと同様には、測定系から水溶液の $H_2O$ および電極の金属元素そのものを取り除くことができないため、また各反応の起こる電位域には重なりがあるため、図10(b)に示した各反応の電流をそれぞれ個別に実測することはできない。またアノード電流とカソード電流とは、電極と溶液との界面を基準とした方向がちがうため、これらがともに流れる電位域では相殺される。こうしてこれら図10(b)中の各電流の代数和がAl合金電極の外部に取り出されて図10(a)のごとく実測される。これを外部分極曲線とよぶ。これに対し、図10(b)に示した各単一電極反応の速度を反映したものを内部分極曲線とよぶ。ここで、溶存 $O_2$ 還元電流に電位依存性がないのは、反応速度が、 $O_2$ 分子の沖合溶液から界面への拡散律速下にあるためである。

図10(a)中のアノード分極曲線より、 $E_{PIT}$ は-500 mVである。大気飽和5%NaCl水溶液中の自然電位はカソード分極曲線の開始電位に相当する。電位掃引前の自然浸漬状態で孔食が進行しており、このときの自然電位は $E_{CORR}$ として $E_{PIT}$ 近傍にある。アノード分極曲線を大気飽和液環境で測定すると、自然電位からの電位掃引開始とともに $i_{A}^{PIT}$ が増加する。得られた分極曲線上に $i_{A}^{PASS}$ は見られず、 $E_{PIT}$ は不明確となる。カソード分極曲線より、 $E_{PIT}$ 近傍の $E_{CORR}$ における主なカソード反応は、 $H_2$ 発生ではなく溶存 $O_2$ 還元である。平衡電位からはAl合金の $E_{PIT}$ で $H_2$ 発生が起こりうる。しかし、金属Alの自由表面からの $H_2$ 発生には大きな過電圧が必要で、カソード分極曲線で $H_2$ 発生電流が実測されるのは、pH=7における $E_{eq}^H$ (図8および図10中④)よりかなり卑な電位からになる。アノード分極曲線の測定時のように外部電流を付加しないで、自然浸漬状態において孔食が発生するためには、アノード反応とカソード反応とが速度的にバランスして決まる自然電位が、 $E_{PIT}$ より貴にならねばならない。このような自然電位貴化のためのカソード反応としては、分極曲線を図10に示した中性環境では、溶存 $O_2$ 還元が必須である。

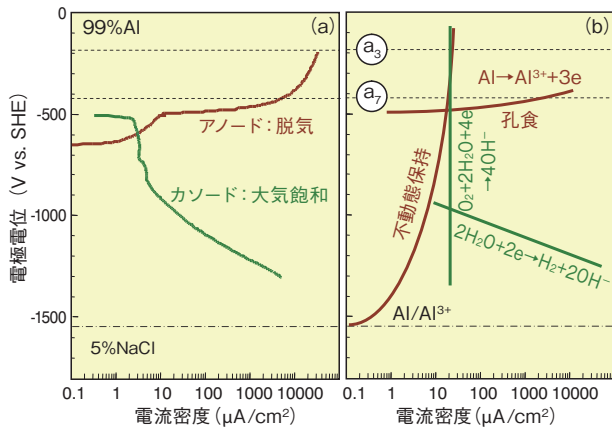


図10 99%Al合金の5%NaCl水溶液中におけるアノード・カソード分極曲線の測定例 (a), および各アノード・カソード反応の内部分極曲線の模式図

Fig.10 Typical anodic and cathodic polarization curves obtained for 99% aluminum alloy in 5% aqueous solution of NaCl (a), and schematic illustration of internal polarization curve for each anodic and cathodic reaction (b).

### 3.3 各種金属の標準電極電位と自然電位

代表的金属について、各金属材料の流動海水中自然電位<sup>20)</sup>、各金属元素の一般的なイオン化反応に関する標準電極電位 ( $E^0$ ) および各金属試験片の塩酸 (HCl)・塩化ナトリウム (NaCl)・硫酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )・水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液中自然電位<sup>21)</sup>を 図 11 中に左から順に示す。流動海水中に長期間浸漬して測定された値は、各種金属材料の自然電位の代表的値として異種金属接触腐食の指標に用いられ、実環境中活性度序列として扱われている。 $E^0$ は、金属元素 ( $M_x$ ) のイオン化反応 (例えば  $M_x = M_x^{n+} + ne$ ) に関与する、 $e$  を除くすべての化学種が標準状態にあるときの  $E_{eq}^{M_x}$  に相当する。このような  $E^0$  は熱力学的活性度を示し、大きいほど貴金属元素であり、小さいほど卑金属元素である。4種の水溶液中自然電位は、大気中におかれた0.1 M水溶液に10×10 mm<sup>2</sup>の測定面をもつ試験片を24 h浸漬したときの値である。

Cu・Fe・Znなどでは、 $E^0$  と流動海水中自然電位におけるそれぞれの序列が対応している。これに対し、2.3.1項で述べた耐食金属材料に属すAl・Ti・Niなどは、 $E^0$  は下方に、流動海水中自然電位は上方にある。すなわちこれらは熱力学的活性度が極めて高く、それゆえ  $\text{H}_2\text{O}$  と速やかに反応し、その反応生成物として下地金属保護性の高い酸化皮膜 (不動態皮膜) が形成される。こうして耐食金属材料の実環境中活性度の低さ (高耐食性) が維持されている<sup>12)</sup>。各種金属材料の各々の使用環境における耐食・腐食挙動は、例えば上述の不動態皮膜形成のように、さらにその動的平衡による維持、または局部的破壊による腐食のように、すべて材料と環境との相互作用そのものである。このときの自然電位には、進行中の相互

作用、場合によってはその履歴までもが反映されることとなる。図11に示した  $E^0$  および各環境中の自然電位の値1つ1つを、またいくつかを比較して眺めながらこれら相互作用について考察をめぐらすことは興味深く、腐食防食技術者を目指す方々には好適な座学演習課題とも思われる。このように自然電位は、測定そのものは最も簡単な電気化学的特性であるが、その意味—材料と環境との相互作用—の理解があつてはじめて正しく評価できることになる。

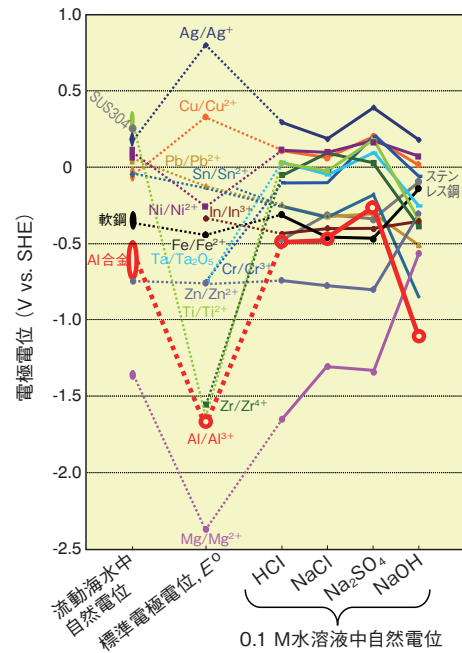


図 11 代表的金属に関する流動海水中自然電位<sup>20)</sup>、標準電極電位、およびHCl・NaCl・ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ・NaOHの各0.1 M水溶液中自然電位<sup>21)</sup>

Fig.11 Galvanic series in sea water<sup>20)</sup>, standard electrode potentials, and open circuit potentials in the aqueous solutions of 0.1 M-HCl, NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , NaOH for metals<sup>21)</sup>.

### 3.4 pHと自然電位

図11に示した4種の水溶液中自然電位のうちAlに関するものを  $E$ -pH 図<sup>9)</sup>中にプロットしたものを 図 12 (b) に示す。HCl, NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  および NaOH の 0.1 M 水溶液の pH は、便宜的にそれぞれ 1, 7, 7 および 13 とした。同図には Turcotte による、脱イオン水および NaCl の 0.56 M 水溶液を基本とした液中での自然電位の pH 依存性<sup>22)</sup>も併せて記入した。自然電位が、pH および  $\text{Cl}^-$  の影響を受けていることが分かる。pH の影響はアルカリ側で大きく、高 pH 域では中性域よりおおよそ 1 V 単化している。一方で、酸性側での pH 依存性は小さい。 $E$ -pH 図において、 $\text{Al}^{3+}$  活量が 1 に達する平衡 pH  $\approx 2$ <sup>23)</sup> 以下においても、アルカリ側のように単化せず、中性域とほぼ同様の値域にある。これら4つの自然電位を、 $E_{\text{PIT}}$  の  $\text{Cl}^-$  濃度依存性<sup>12), 16)</sup>と比較して 図 13 にプロットした。同



図には、HClの0.3 M水溶液中に0.5 h浸漬して測定した自然電位も併せてプロットした。Cl<sup>-</sup>が含まれる各溶液中の自然電位は、孔食が発生しうる場合にはE<sub>PIT</sub>で頭打ちになり、孔食の成長とともに徐々に卑化する。こうして、これら環境の自然電位はCl<sup>-</sup>濃度に依存する。Cl<sup>-</sup>の作用が、不動態皮膜攻撃による孔食誘発というアノード反応への影響が主であるのに対して、pHは、均一溶解速度などのアノード特性への影響のみならず、カソード反応への影響も大きい。これについては4章で述べる。

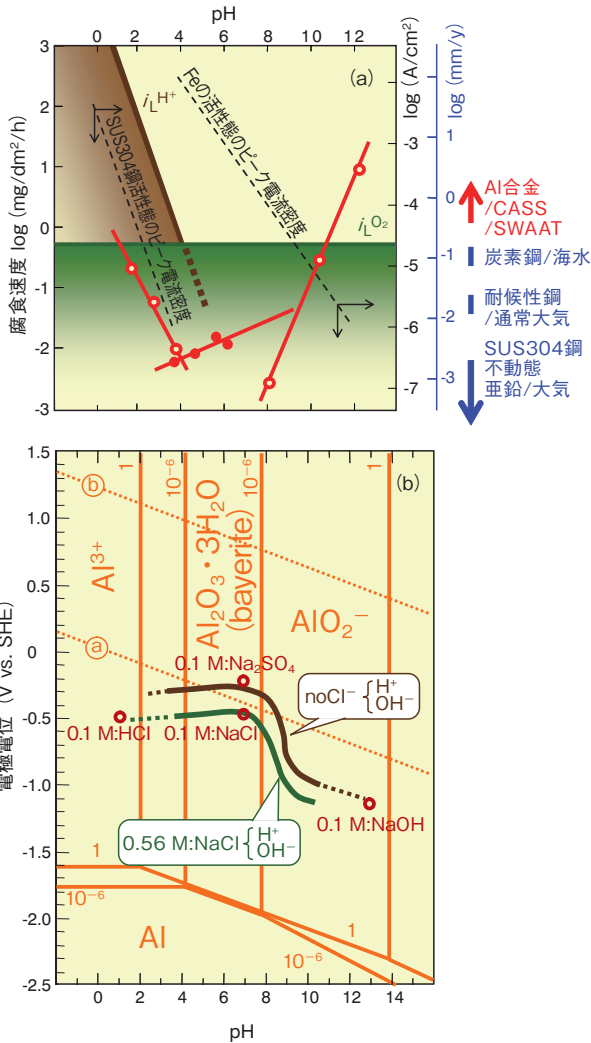


図12 アルミニウムの溶解速度のpH依存性<sup>9),12),35)~37)</sup>  
 (a), HCl, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOHの各0.1 M水溶液中自然電位<sup>21)</sup>, および脱イオン水, NaClの0.56 M水溶液を基本とした液中での自然電位のpH依存性<sup>22)</sup>の電極電位-pH平衡図<sup>9)</sup>へのプロット (b)  
 Fig.12 pH-dependence of the corrosion rate for aluminum in buffer solutions<sup>9), 12), 35)~37)</sup> (a). Open circuit potentials in the aqueous solutions of 0.1 M-HCl, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaOH<sup>21)</sup> plotted in the electrode potential vs. pH-diagram<sup>9)</sup>, compared with the pH dependence of the open circuit potential in deionized water and 0.56 M-NaCl solution<sup>22)</sup> (b).

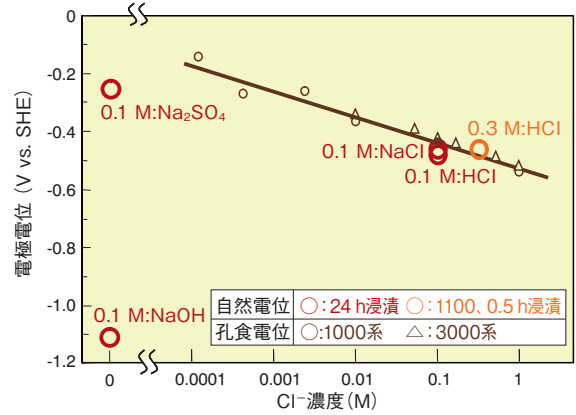


図13 HCl, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOHの各0.1 M水溶液中<sup>21)</sup> およびHClの0.3 M水溶液中自然電位と孔食電位のC<sup>-</sup>濃度依存性<sup>12)</sup>との比較  
 Fig.13 Open circuit potentials in the aqueous solutions of 0.1 M-HCl, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH<sup>21)</sup> and 0.3 M-HCl, compared with the C<sup>-</sup> concentration dependence of the pitting potential<sup>12)</sup>.

## 4. カソード反応

### 4.1 水環境のカソード反応

金属腐食におけるカソード反応は、当該金属に対して酸化剤として働きうる環境中物質の還元反応である。H<sub>2</sub>O環境におけるAl合金腐食の一般的なカソード反応である溶存O<sub>2</sub>消費反応およびH<sub>2</sub>発生反応について本章で詳述する。水溶液に含まれる溶存O<sub>2</sub>濃度は、P<sub>O<sub>2</sub></sub>・温度、および水溶液の溶質濃度に依存する。これら依存性を図14の(a)および(b)<sup>24)</sup>にそれぞれ示す。溶存O<sub>2</sub>濃度はP<sub>O<sub>2</sub></sub>にほぼ比例し、また温度および溶質濃度が高くなると減少する。先述の地上水の溶存O<sub>2</sub>濃度8 mass ppmは図14 (a)中に破線で示したP<sub>O<sub>2</sub></sub>=0.2 atm・25℃の場合に相当する。またアノード分極曲線の測定溶液にN<sub>2</sub>を吹き込む脱気は、P<sub>O<sub>2</sub></sub>≐0.2 atmの大気と平衡状態にある試験液に対して、P<sub>O<sub>2</sub></sub>≐0 atmとして溶存O<sub>2</sub>濃度を下げる作業である。

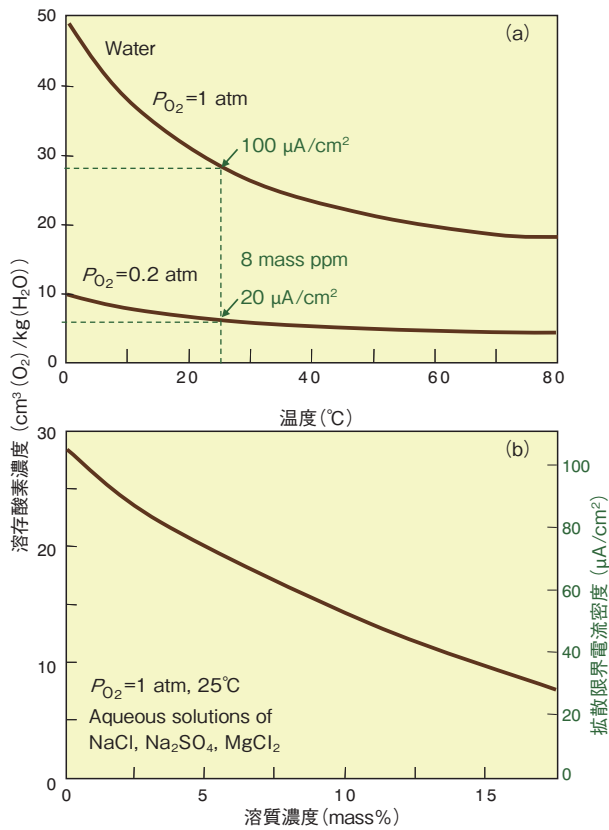


図14 溶存酸素濃度の酸素分圧0.2 atmおよび1 atmの場合の温度依存性 (a), および25°C・酸素分圧1 atmの場合の水溶液の溶質濃度依存性 (b)<sup>24)</sup>  
 Fig.14 Solubility of oxygen in water at an oxygen pressure of 1 and 0.2 atm (a), and in salt solutions at 25°C and 1 atm oxygen pressure<sup>24)</sup> (b).

4.2 カソード反応の平衡電位

溶存 O<sub>2</sub> 消費反応は、O<sub>2</sub> の H<sub>2</sub>O への還元に関する電気化学反応式として、



と書くことができ、この反応の E<sub>eq</sub> は 25°C では、

$$E_{eq} = 1.23 - 0.059 \text{ pH} + 0.015 \log P_{O_2} \quad (9)$$

である。一方 H<sub>2</sub> 発生反応は、H<sup>+</sup> の H<sub>2</sub> への還元に関する電気化学反応式およびその E<sub>eq</sub> として、



$$E_{eq} = -0.059 \text{ pH} - 0.0295 \log P_{H_2} \quad (11)$$

と書ける。2.2.2 項で示した Al に関する E<sub>eq</sub><sup>Al</sup> を含め、これら E<sub>eq</sub> は Walther Nernst (1864~1941) 25 歳の業績であるネルンストの式による。式 (8) では、溶存 O<sub>2</sub> 還元反応における酸化体/還元体対 (O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) を、pH の低い酸性溶液における酸/塩基対 (H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O) と組み合わせる書いている。これを、pH の高いアルカリ溶液における酸/塩基対 (H<sub>2</sub>O/OH<sup>-</sup>) と組み合わせる場合の電気化学

反応式および E<sub>eq</sub> は、



$$E_{eq} = 0.40 - 0.059 \log [OH^-] + 0.015 \log P_{O_2} \quad (13)$$

である。水のイオン積 ([H<sup>+</sup>]・[OH<sup>-</sup>] = 10<sup>-14</sup>) から、

$$-\text{pH} + \log [OH^-] = -14 \quad (14)$$

であり、式 (9) と式 (13) とが同じであることが分かる。同様に、H<sub>2</sub> 発生反応における酸化体/還元体対 (H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>) を、アルカリ溶液における酸/塩基対 (H<sub>2</sub>O/OH<sup>-</sup>) と組み合わせる場合の電気化学反応式および E<sub>eq</sub> は、



$$E_{eq} = -0.83 - 0.059 \log [OH^-] - 0.0295 \log P_{H_2} \quad (16)$$

である。これも、水のイオン積より式 (11) と同じになる。以上のように、式 (8) と式 (12) および式 (10) と式 (15) はそれぞれ、対応する E<sub>eq</sub> が同値で、E-pH 図中では同一直線 ㉑ および ㉒ で表されており、電気化学的平衡論からみると同義と言える<sup>25)</sup>。

平衡論からみると同義と言えたこれらの電気化学反応式は、量論・速度論・移動論からみると全く異なる意義を持つことを示している。式 (8) は、溶存 O<sub>2</sub> と H<sup>+</sup> とが反応して H<sub>2</sub>O を生じる反応を意味しており、H<sup>+</sup> が存在する酸性溶液中での電気化学反応式として適当である。いま、酸性溶液中でこのカソード反応が進行しており、この溶液の pH を徐々に上昇させて中性~アルカリ性化させた場合のことを考える。カソード反応が進行する金属表面では式 (8) に従って、溶存 O<sub>2</sub> とともに H<sup>+</sup> と e が消費される。e は金属内から、溶存 O<sub>2</sub> と H<sup>+</sup> は溶液の沖合いからそれぞれ金属表面に供給される。ここで、沖合い溶液の pH が上昇して H<sup>+</sup> 濃度が下がることで、H<sup>+</sup> の供給速度が反応によって H<sup>+</sup> の消費される速度に追いつかなくなると、反応は式 (12) に従って H<sub>2</sub>O との反応で溶存 O<sub>2</sub> を還元するようになる。このように式 (12) は、中性~アルカリ性溶液中での式として適当である。これと同様に、式 (10) は酸性溶液中での H<sub>2</sub> 発生を示す電気化学反応式として適当である。溶液の pH 上昇または反応速度上昇により、H<sup>+</sup> の金属表面への供給が追いつかなくなると、式 (15) に従って H<sub>2</sub>O の直接還元によって H<sub>2</sub> が発生するように変化する。

4.3 Pt のカソード分極曲線

4.2 節で述べた各電気化学反応式の意義の違いは分極曲線上に、より具体的に現れる。pH を各値に調整した溶液中で、Pt 電極を用いて測定したカソード分極曲線を 図 15<sup>26)</sup> に示す。Pt 電極では電極材料である Pt 自身がイオン化せず、環境中物質の酸化還元反応に関する電流のみを検出できるため、腐食環境の酸化特性を考察する

のに便利である。同図中のカソード電流は、溶存 $O_2$ 還元反応と $H_2$ 発生反応を内容としている。

まず、図中の左上部分にみられる溶存 $O_2$ 還元反応についてみる。pH=1.4~3.05の酸性溶液では、最も貴電位域で溶存 $O_2$ と $H^+$ とが関与する反応が式(8)に従って進行し、卑方向への電位掃引とともに反応速度は増加し、60~120 mV/decadeの勾配で電流密度は増加する。このような電流密度の対数と電極電位との勾配をターフェル勾配という。この勾配の見られた後、電流密度は増加せず一定となる。ここでは、式(8)における反応物質のうちの溶存 $O_2$ の供給が頭打ちとなっている。

この供給速度が律速となって、卑方向への電位掃引を続けても、カソード反応はより活発にはならない。溶存 $O_2$ は、沖合い溶液からPt表面へ拡散によって供給されており、ここでは溶存 $O_2$ 拡散律速にあるといい、このときの電流密度を溶存 $O_2$ 拡散限界電流密度( $i_L^{O_2}$ )という。pHが4以上になって沖合い溶液の $H^+$ 濃度が低くなると、溶存 $O_2$ の拡散律速域に入る前に、 $H^+$ の供給速度のほうが先に律速となり、 $H^+$ の拡散限界電流密度( $i_L^{H^+}$ )が現れる。この後、 $H_2O$ 分子が直接関与する反応が式(12)に従って進む領域を経て、pH $\leq$ 3.05と同様の溶存 $O_2$ の拡散律速域に入る。

次に、図中の右下部分にみられる $H_2$ 発生反応について見てみる。低pH域ではまず、式(10)に従って $H^+$ の還元反応が進行し、ターフェル勾配30~40 mV/decadeとなる。卑方向への掃引を続けると、 $i_L^{H^+}$ が現れた後、 $H_2O$ 分子の直接還元反応が式(15)に従って進行するターフェル勾配約120 mV/decadeへと移る。 $H^+$ 還元反応のカソード分極曲線はpHに依存して、反応物質である $H^+$ の濃度減少とともに、30~40 mV/decadeのターフェル勾配は卑側にほぼ平行に移動し、 $i_L^{H^+}$ は減少する。反応物質が $H^+$ を含まない式(15)を内容とする部分のカソード分極曲線はpHには依存しない。反応物質の $H_2O$ は溶媒で、純水では55.6 Mもあり、ガス発生がよほど活発にならない限り、その供給が律速になることはない。 $E$ -pH図中には平衡論的に同一直線で示された各反応であるが、分極曲線には量論・速度論・移動論的差異が明瞭に現れるのが面白い。

#### 4.4 拡散限界電流密度

$i_L^{O_2}$ はフィックの第一法則に基づいて次式で計算することができる。

$$i_L^{O_2} = n \cdot F \cdot D_{O_2} \cdot C_{O_2} / \delta \quad (17)$$

この式に、式(8)・式(12)のeの係数 $n=4$ 、ファラデー定数 $F \approx 10^5$  C/mol、25℃における拡散定数 $D_{O_2} \approx 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s、溶存 $O_2$ 濃度 $C_{O_2}=2.5 \times 10^{-7}$  mol/cm<sup>3</sup>(図14(a)中の0.2 atm、25℃の場合)、静止溶液における拡散

層厚さ $\delta=0.05$  cm、の各値<sup>12)</sup>を代入すると、 $i_L^{O_2} \approx 20$   $\mu$ A/cm<sup>2</sup>が得られる。図14(a)中および図14(b)右側には、溶存 $O_2$ 濃度に対応した $i_L^{O_2}$ を示した。 $P_{O_2}$ は、 $C_{O_2}$ を介して $i_L^{O_2}$ とは比例関係にあってこれには大きく影響するが、 $E_{eq}$ への影響は小さく、 $P_{O_2}=0.2 \sim 1.0$  atmで生じるちがいは、式(9)と(13)より12 mVで、通常スケールの $E$ -pH図では⑥線に差異は生じない。 $i_L^{O_2}$ と同様に $i_L^{H^+}$ は次式、

$$i_L^{H^+} = n \cdot F \cdot D_{H^+} \cdot C_{H^+} / \delta \quad (18)$$

に、 $H^+$ の価数 $n=1$ 、拡散定数 $D_{H^+} \approx 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s<sup>27)</sup>、 $H^+$ 濃度 $=10^{-pH-3}$  mol/cm<sup>3</sup>、の各値を代入すると、 $i_L^{H^+} \approx 2 \times 10^{-pH+5}$   $\mu$ A/cm<sup>2</sup>が得られる。図15中の分極曲線に現れる $i_L^{O_2}$ および $i_L^{H^+}$ が、上述の計算値よりも大きいのは、この測定では回転ディスク電極<sup>28)</sup>を用いているため電極表面近傍の $\delta$ が静止溶液中よりも小さいことによる。純Feを用いて測定したカソード分極曲線を図16<sup>24)</sup>、<sup>29)</sup>、<sup>30)</sup>に示す。溶液は4%NaClにHClが添加されたもので、脱気により溶存 $O_2$ 濃度は低くなっている。同液中では式(8)と式(12)の反応はほとんど起こらず、斜線を施した右側で、まず式(10)次いで式(15)に従った $H_2$ 発生の反応電流がみられる。静止した各pHの溶液で現れた $i_L^{H^+}$ は、上述の計算値の約半分で大まかに対応した値と言える。

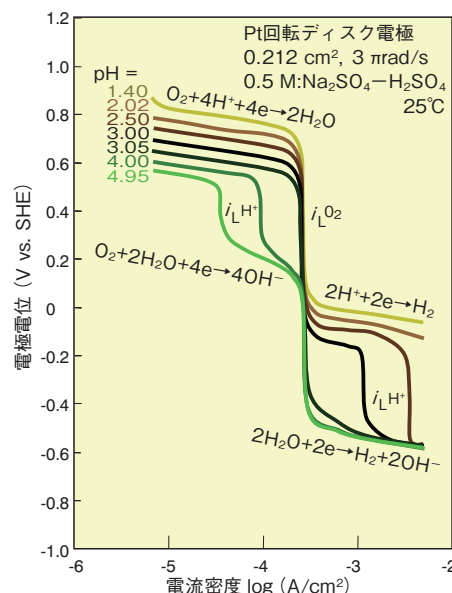


図15 Pt回転円盤電極を用いてpHが1.40~4.95の[0.5 M-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]水溶液中で測定したカソード分極曲線<sup>26)</sup>

Fig.15 Cathodic polarization curves obtained with platinum rotating disk electrode in [0.5 M-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] solutions of pH values from 1.40 to 4.95<sup>26)</sup>.

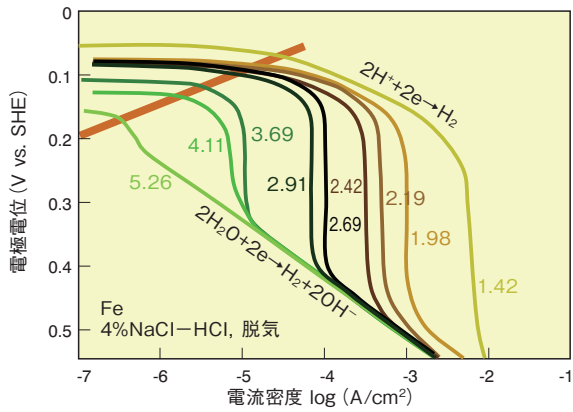


図16 pHが1.42~5.26の[4%NaCl + HCl]水溶液中で測定した純Feの分極曲線<sup>29)</sup>

Fig.16 Cathodic polarization curves obtained with iron in [4%NaCl + HCl] solution, O<sub>2</sub>-free, of pH = 1.42-5.26<sup>29)</sup>.

#### 4.5 Alのカソード分極曲線

大気飽和のNaClの1 M水溶液中99.99%Al・99%Al・Pt<sup>31)</sup>、および自然海水中SUS316鋼<sup>32)</sup>について測定したカソード分極曲線を図17に示す。いずれの測定液も静止状態である。Pt電極および浸漬1ヵ月後のSUS316鋼で前節の計算値と同程度の*i*<sub>L</sub>O<sub>2</sub>が観察されたのに対して、各Alではこれより小さい値域に溶存O<sub>2</sub>還元反応を示す電流がみられる。Pt電極について、それ自身が溶解しないことの利点は先に述べた。その逆にAl電極は、カソード分極曲線測定中も自身の溶解によるアノード反応速度はゼロではなく、溶存O<sub>2</sub>還元電流の真値は図中の測定値より大きい。しかし、これを考慮してもAlは溶存O<sub>2</sub>を還元しにくい表面を持ち、この傾向はAlの純度とともに高まると言える。このようなカソード特性は、浸漬直後のステンレス鋼も同様である<sup>12)</sup>。Ptおよび各Al電極では、溶存O<sub>2</sub>還元域のさらに卑側で、式(15)に相当する電流がみられる。このH<sub>2</sub>発生反応も、Al上ではPt上より起こりにくく、Pt上よりかなり卑な電位で起こり始め、この傾向も純度とともに大きくなる。

5%NaCl水溶液に酢酸を加えpHを3程度にした溶液中で、1000系Al合金およびPtを用いて測定したカソード分極曲線を図18に示す<sup>33)</sup>。Ptでは、貴電位域より式(8)、式(10)および式(15)を内容とした反応電流が順次現れる。*i*<sub>L</sub>H<sup>+</sup>に相当する電流密度が、図16のそれより大きいのは、酢酸が解離定数の小さい弱酸であることによる。H<sup>+</sup>のPt表面への供給が、液中にH<sup>+</sup>よりも圧倒的高濃度に存在する酢酸分子(CH<sub>3</sub>COOH)の拡散によって賄われている<sup>25)</sup>、<sup>30)</sup>、<sup>33)</sup>。Alでは、式(8)の電流はより大きな式(10)のそれに隠れてみえない。式(10)と式(15)の電流がみられる電位域は、Ptおよび図16に示したFeよりはるかに卑で、カソード分極を開始した自然電位(腐食電位)直下から、H<sub>2</sub>発生反応が活発になり始めている。

Alのこのような自然電位におけるH<sub>2</sub>発生反応は、pHが下がるほど、酢酸溶液では酢酸添加量が多いほど<sup>33)</sup>、温度が高いほど<sup>34)</sup>、自然電位が卑なほど、H<sub>2</sub>発生が起こりやすい表面(より貴な電位からH<sub>2</sub>発生がおこる)ほど活発になることになる。

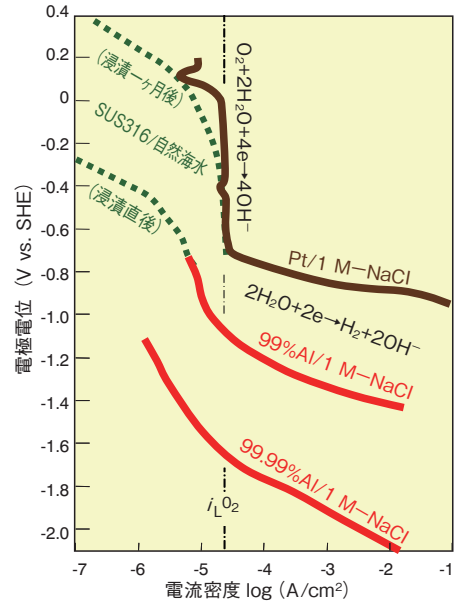


図17 空気飽和1 M-NaCl水溶液中の99.99%Al・99%Al・Pt<sup>31)</sup>、および自然海水中SUS316鋼の浸漬直後・浸漬1ヵ月後<sup>32)</sup>のカソード分極曲線

Fig.17 Cathodic polarization curves obtained with 99.99%Al・99%Al・Pt in air saturated 1 M-NaCl solution<sup>31)</sup>, and obtained with Type 316 stainless steel in natural sea water, right after immersion and after one month immersion<sup>32)</sup>.

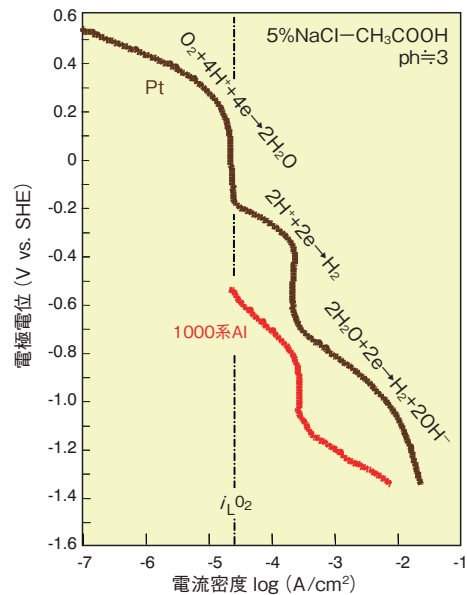


図18 PtおよびAlに関する[5%NaCl + CH<sub>3</sub>COOH]水溶液中カソード分極曲線<sup>30)</sup>

Fig.18 Cathodic polarization curves obtained with Pt and Al in [5%NaCl + CH<sub>3</sub>COOH] solution<sup>30)</sup>.

#### 4.6 腐食速度とカソード反応

Alの腐食速度のpH依存性を図12(a)に示す。Pourbaixが掲載した<sup>9)</sup>ことで諸解説に類出する酸性およびアルカリ性域の各種緩衝溶液中のデータは、原著<sup>35)</sup>の測定詳細には遑及しにくい、孔食は対象とされておらず、均一腐食に関するものである。これらにHasselらが、中性域において精密に測定した値を加えた<sup>36), 37)</sup>。同図には溶存O<sub>2</sub>消費およびH<sub>2</sub>発生の最大反応速度として*i<sub>L</sub>O<sub>2</sub>*および*i<sub>L</sub>H<sup>+</sup>*の計算値も示した。さらに同図の右側には、各種金属材料の腐食速度を比較のために示した<sup>12)</sup>。ただし、電流密度と腐食速度との対応はAlを基準とした値である。

いま、溶液のpHを中性から徐々に上げた場合を考える。Alの腐食速度は、中性域では*i<sub>L</sub>O<sub>2</sub>*よりかなり小さいが、アルカリ側でpHの上昇に伴って腐食速度が増大すると、*i<sub>L</sub>O<sub>2</sub>*を上回る。このとき、カソード反応が溶存O<sub>2</sub>消費で賄いきれなくなると、カソード反応が式(12)から式(15)に変わり、これと同時に式(15)の起こりうる電位域へと自然電位が大きく卑化することになる。Alとは逆にアルカリ域で腐食速度の小くなるFeでは、pH上昇に伴い不動態化して自然電位は大きく貴化する。

次に、溶液のpHを中性から徐々に下げた場合を考える。酸性側でも、Alの腐食速度はpH低下に伴って増大する。カソード反応は、*i<sub>L</sub>H<sup>+</sup>*がpH低下とともに大きくなり、pH<4で*i<sub>L</sub>O<sub>2</sub>*<*i<sub>L</sub>H<sup>+</sup>*となる。これに伴いカソード反応のメインは、自然電位がH<sub>2</sub>発生域にある場合、式(8)から式(10)へと移っていく。Al合金の*E<sub>PIT</sub>*は比較的卑なほうで、また表面での溶存O<sub>2</sub>還元反応も活発でないことから、中性での自然電位はそれほど貴化していない。このような自然電位域と酸性溶液中における式(10)の反応電位域とは、さほど離れていないことから、このようなpH推移に伴う自然電位変化は小さいことになる。図中には、SUS304鋼の活性態のピーク電流密度<sup>12)</sup>も示した。SUS304鋼は、このピークが*i<sub>L</sub>O<sub>2</sub>*を超えるpH≒2で、不動態を維持できなくなり、カソード反応の式(8)から式(10)への変化とともに、Alの挙動とは対照的に自然電位は大きく卑化する。中性～酸性域におけるAl合金の自然電位は、腐食形態<sup>12), 38)</sup>と明瞭には対応していないので注意が必要である。

#### 5. おわりに

1 molのAlについて、有効数字二桁で質量は27 g、密度が2.7 g/cm<sup>3</sup>であることから体積はちょうど10 cm<sup>3</sup>、すべてイオン(Al<sup>3+</sup>)化するために必要な電気量は2.9×10<sup>5</sup>(=F×3)Cである。腐食量の評価において、相当する電気量が測定できれば、質量、体積よりも測定精度がはるかに高いことがわかる。これも電気化学的評価の大きなメリッ

トの一つである。しかし、Alの平衡電位・局部腐食臨界電位が卑であること、およびAlが両性金属であることにより電気量として測定できない腐食挙動もある。自己触媒的腐食挙動<sup>39), 40)</sup>、および過防食時などのアルカリ溶解腐食<sup>24), 41), 42)</sup>である、これらについては、またの機会に述べることにする。本稿では、基礎現象をご理解頂くため模式的説明に終始し、個々の現象に対して厳密さを欠いた部分も多々ある。大方のご批判を切に請う次第である。

なお、本解説は(一社)軽金属学会発行の軽金属**61**(2011)に掲載されたものを転載しています。

#### 参考文献

- 1) 高橋正雄, 増子 昇:工業電解の化学, アグネ, (1979), 1.
- 2) 電気化学会編:電気化学便覧 第5版, 丸善, (2000).
- 3) 藤島 昭, 相澤益男, 井上 徹:電気化学測定法 上・下, 技報堂, (1984).
- 4) 逢坂哲彌, 小山昇, 大坂武男:電気化学法-基礎測定マニュアル-, 講談社, (1989).
- 5) 逢坂哲彌, 小山昇:電気化学法-応用測定マニュアル-, 講談社, (1990).
- 6) 腐食防食協会編:金属の腐食防食Q&A 電気化学入門編, 丸善, (2002).
- 7) 軽金属学会研究委員会表面処理部会腐食・防食分科会:アルミニウムおよびアルミニウム合金の電気化学的分極測定, 軽金属学会, (1985).
- 8) 久松敬弘:電気化学, **27** (1959), 184.
- 9) M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions, Pergamon Press, (1966).
- 10) 佐藤教男:電極化学(上), 日鉄技術情報センター, (1993), 147.
- 11) 久松敬弘:日本金属学会会報, **20** (1981), 3.
- 12) 腐食防食協会編:材料環境学入門, 丸善, (1993), 18, 27, 30, 34, 100, 256, 264, 269, 273.
- 13) 辻川茂男, 久松敬弘:防食技術, **29** (1980), 37.
- 14) 兒島洋一, 岸元 努, 辻川茂男:材料と環境, **45** (1996), 305.
- 15) 久松敬弘:鉄と鋼, **63** (1977), 574.
- 16) S. Furuya and N. Soga: Corrosion, **46** (1990), 989.
- 17) 杉本克久, 沢田可信:日本金属学会会報, **34** (1970), 312.
- 18) 当摩 建, 竹内 庸:軽金属, **29** (1979), 498.
- 19) 世利修美, 滝川正人:日本金属学会誌, **63** (1999), 776.
- 20) F. L. LaQue: Marine Corrosion Causes and Prevention, John Wiley & Sons, (1975), 197.
- 21) R. Winston Revie: Uhlig's Corrosion Handbook 2nd edition, Wiley-Interscience, New Jersey, (2000), 145.
- 22) 伊藤伍郎:軽金属, **31** (1981), 683.
- 23) 腐食防食協会編:金属の腐食・防食Q&A コロージョン110番, 丸善, (1988), 154.
- 24) H. Kaesche: Metallic Corrosion, NACE, Houston, (1985), 115, 111, 112.
- 25) 増子 昇, 高橋正雄:電気化学-問題とその解き方-, アグネ技術センター, (1993), 29, 102.
- 26) 佐藤教男:電極化学(下), 日鉄技術情報センター, (1994), 356. :日本金属学会会報, **20** (1981), 935.
- 27) 腐食防食協会編:金属の腐食・防食Q&A 電気化学入門編, 丸善, (2002), 313.
- 28) 電気化学会編:電気化学便覧第5版, 丸善, (2000), 203.
- 29) M. Stern: J. Electrochem. Soc., **102** (1955), 609-616.
- 30) Ralf Feser: Corrosion and Oxide Films, ed. by M. Stratmann and G. S. Frankel, Wiley-VCH, Weinheim, (2003), 72.

- 31) 杉本克久：防蝕技術, **20** (1971), 443.  
 32) 明石正恒：防食技術, **32** (1983), 239.  
 33) 兒島洋一, 大谷良行：軽金属学会第111 回秋期大会概要集, (2006), 319. : 第53回材料と環境討論会講演集, (2006), 375.  
 34) 大谷良行, 兒島洋一：軽金属学会第113 回秋期大会概要集, (2007), 205.  
 35) A.Y.Chatalov : Effet du pH sur le comportement electrochimique des metaux et leur resistance a la corrosion, Dokl. Akad. Naouk S.S.S.R., **86** (1952), 775.  
 36) A. W. Hassel and M. M. Lohrengel, Mater. Sci. Forum, **185-188** (1995), 581.  
 37) J. W. Schultze and A. W. Hassel : Corrosion and Oxide Films, ed. by M. Stratmann and G. S. Frankel, Wiley-VCH, Weinheim, (2003), 255.  
 38) M.G.Fontana and N.D.Greene : Corrosion Engineering, McGraw-Hill, (1967), 28.  
 39) W. Hubner and G. Wranglen : Current Corrosion Research in Scandinavia, Keskusliitto : Helsinki, (1965), 59. G.Wranglen : An Introduction to Corrosion and Protection of Metals, 吉沢四郎他訳 金属の腐食防食序論, 化学同人, (1973), 96.  
 40) 兒島洋一：Furukawa-Sky Review, **3** (2007), 54.  
 41) 田部善一, 萩原理樹, 重 光治：防食技術, **23** (1974), 485.  
 42) P. Gimenez, J. J. Rameau, M. C. Reboul, Corrosion, **37** (1981) 673.



兒島 洋一 (Yoichi Kojima)  
技術研究所

## 技術コラム

### アルミニウムの腐食のおはなし その7 The Fundamentals of Corrosion of Aluminum VII

上の技術解説に続き、またまた文をお借りして始めさせていただきます。

「こゝに茶碗が一つあります。中には熱い湯が一ぱい這入つてをります。たゞそれだけでは何の面白味もなく不思議もないやうですが、よく氣をつけて見てみると、段々に色々の微細なことが目につき、さまざまの疑問が起つて来る筈です。たゞ一ぱいのこの湯でも、自然の現象を観察し研究することの好きな人には、中々面白い見物です。…」と書き出して、湯面からの湯気や碗の中の湯の動きを、雲や霧、竜巻や雷、季節風等の地球規模の現象に準えながら述べ、「…そして電がふつたり雷が鳴つたりします。これは茶碗の場合に比べると仕かけがずつと大きくて、渦の高さも一里とか二里とかいふのですからさういう、いろいろな變つたことが起るのですが、併し又見方によつては、茶碗の湯とかうした雷雨とは餘程よく似たものと思つても差支へありません。尤も雷雨の出來方は、いまいつたやうな場合ばかりでなく、大分模様のちがつたものもありますから、どれもこれもみんな茶碗の湯にくらべるのはむりですがたゞ、一寸みたゞけでは全で関係のないやうな事柄が、原理の上からはお互いによく似たものに見えるといふ一つの例に、雷をあげて見たのです。…」とあるのは寺田寅彦の『茶碗の湯』(赤い鳥, 5月号(1922)., 寺田寅彦全隨筆 二, 岩波書店, (1992), 231.)である。「一杯の茶碗の中に全宇宙の法則があるということも出来よう。ただ『茶碗の湯』の中に全物理学の姿を見ることの出来るようなひとはなかなかいない。」との中谷宇吉郎の評のあるこの銘隨筆との運命的な出会いにより、理論地球物理学者になるべく寺田寅彦の流れを汲む研究室に進んだという自身の体験を、科学

雑誌「ニュートン」創刊者の竹内均がNHK 高校講座で解説していたのを高校生の頃に拝聴した。“志は高く!”ということで、そもそもは『茶碗の湯』を振って、センスの無さはさて置き「アルマイト弁当箱の梅干」などとでも題して、竹内先生の公式を使わない物理学講座さながらに解説できればと希望していたことを告白し、毎回、文才省みず筆を進めた上に、あれをこれをと継ぎ接ぎした顛末として、コラム記事本来の意味あいからは冗長に過ぎたことをお詫びする。ご存知の如く、大戦後の弁当箱は日の丸弁当の梅干でよく孔が明いた。純度の良くなかったアルミニウム合金が梅干の酸で溶け、陽極酸化技術も未熟であったと説明される場合が多い。梅干は、クエン酸を主とした有機酸によりpHが2~3で、漬けるときの食塩量は梅の重さに対して2割程度までである。塩化物、有機酸、解離定数、不動態、局部腐食、孔食、均一腐食、平衡電位、局部腐食臨界電位、孔食電位、自然電位、水素電極反応、水素過電圧、酸化(アノード)反応、還元(カソード)反応、陽極酸化処理皮膜、,、さらにこれらへの各種不純物元素の影響など、各種合金の促進腐食試験環境における挙動を考察するのに必要な概念に類似する事柄のひとつおりが梅干 vs. 弁当箱には含まれている。しかも、弁当箱の孔は思い浮かべても暢気でいられるのがいい。



茶碗の湯と梅干  
Hot water in a tea cup and a pickled plum.