

# アルミニウムの腐食のおはなし その3

古河スカイ(株) 児島洋一

## 1. はじめに

おはなしその 1<sup>1)</sup> で、地上水-大気-飽和した中性の水-環境に関する項にご好評をいただいた。そこで今回は、これより少し広い意味での水環境について、その中にアルミニウム (Al) を漬けたときに表面で進行するカソード反応-水環境中物質の還元反応-に着目した。諸先達の解説などのお世話になりながら、シリーズその 3 を続けさせていただくこととする。

## 2. 自然電位

### 2.1 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>2)</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 ( $E^\circ$ ) 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>3)</sup> を図 1 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。 $E^\circ$  は、金属元素 (X) のイオン化反応 (例えば  $\text{X}=\text{X}^{n+}+ne$ ) に関与する、電子 (e) を除くすべての化学種が標準状態にあるときの平衡電極電位に相当する。平衡電極電位では、上の電気化学反応は、見かけ上どちら向きにも進行しない。このような  $E^\circ$  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 0.1M 水溶液に  $10\times 10\text{mm}^2$  の測定面をもつ試験片を 24h 浸漬したときの値である。

銅 (Cu)・鉄 (Fe)・亜鉛 (Zn) などでは、 $E^\circ$  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、耐食金属材料<sup>1)</sup> に属す Al・チタン (Ti)・ニッケル (Ni) などは、 $E^\circ$  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、それゆえ水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 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>4)</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 (腐食電位) 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 1 に示した  $E^\circ$  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。

### 2.2 Al の自然電位

図 1 に示した 4 種の水溶液中自然電位のうち Al に関するものを電極電位-pH 平衡図 ( $E$ -pH 図)<sup>5)</sup> 中に赤丸でプロットしたものを図 2 に示す。HCl, NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  および NaOH の 0.1M 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 0.56M 水溶液を基本とした液中での自然電位の pH 依存性<sup>6)</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よそ 1V 卑化している。一方で、酸性側での pH 依存性は小さい。 $E$ -pH 図において、アルミニウムイオン ( $\text{Al}^{3+}$ ) 活量が 1 に達する平衡  $\text{pH}\approx 2$ <sup>7)</sup> 以下においても、アルカリ側のように卑化せず、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、孔食電位 ( $E_{\text{PI}}$ ) の塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$ ) 濃度依存性<sup>4)</sup> と比較して図 3 にプロットした。同図には、HCl の 0.3M 水溶液中に 0.5h 浸漬して測定した自然電位も併せてプロットした。 $\text{Cl}^-$  が含まれる各溶液中の自然電位は、孔食が発生しうることには  $E_{\text{PI}}$  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  $\text{Cl}^-$  濃度に依存する。 $\text{Cl}^-$  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<sup>5)</sup> のみならず、カソード反応への影響も大きい。これについて次章に述べる。

## 3. 水環境のカソード反応

### 3.1 溶存酸素消費と水素発生

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<sup>1)</sup> として働きうる環境中物質の還元反応である。 $\text{H}_2\text{O}$  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酸素 ( $\text{O}_2$ ) 消費反応および水素 ( $\text{H}_2$ ) 発生反

応を次項よりとりあげる。水溶液に含まれる溶存 O<sub>2</sub> 濃度は、気相中 O<sub>2</sub> 分圧 (P<sub>O<sub>2</sub></sub>)・水溶液温度、および水溶液の塩濃度に依存する。これら依存性を図 4a および 4b<sup>8)</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、また温度および塩濃度が高くなると減少する。地上水の溶存 O<sub>2</sub> 濃度 8 mass ppm<sup>1)</sup> は、図 4a 中に破線で示した P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.2 atm・25°C の場合に相当する。また電気化学測定において試験液に純窒素 (N<sub>2</sub>) などを吹き込む脱気は、大気中におかれていたために P<sub>O<sub>2</sub></sub> ≒ 0.2 の気相と平衡状態にある液相に対して、P<sub>O<sub>2</sub></sub> ≒ 0 として溶存 O<sub>2</sub> 濃度を下げる作業である。

### 3.2 カソード反応の平衡電極電位

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、この反応の平衡電極電位 (E<sub>eq</sub>) は 25°C では、

$$E_{\text{eq}} = 1.23 - 0.059 \text{ pH} + 0.015 \log P_{\text{O}_2} \quad (2)$$

である。一方 H<sub>2</sub> 発生反応は、水素イオン (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、



$$E_{\text{eq}} = -0.059 \text{ pH} - 0.0295 \log P_{\text{H}_2} \quad (4)$$

と書ける。これらの E<sub>eq</sub> の計算は、Walther Nernst (1864~1941) 25 歳の業績であるネルンストの式による。式

(1) 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。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

み合わせた場合の電気化学反応式および E<sub>eq</sub> は、

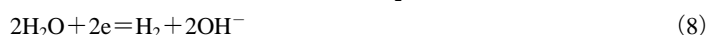


$$E_{\text{eq}} = 0.40 - 0.059 \log [\text{OH}^-] + 0.015 \log P_{\text{O}_2} \quad (6)$$

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

$$-\text{pH} + \log [\text{OH}^-] = -14 \quad (7)$$

であり、式 (2) と式 (6) 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、



$$E_{\text{eq}} = -0.83 - 0.059 \log [\text{OH}^-] - 0.0295 \log P_{\text{H}_2} \quad (9)$$

である。これも、水のイオン積より (4) と同じ式になる。以上のように、式 (1) と式 (5) および式 (3) と式 (8) 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①および⑤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>9)</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 (1) 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 (1) に従って、溶存 O<sub>2</sub> とともに H<sup>+</sup> と電子 (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 (5) 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 (5) 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 (3) 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 (8) 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。

### 3.3 Pt のカソード分極曲線

前項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、白金 (Pt) 電極を用いて測定した、カソード分極曲線を図 5<sup>10)</sup> に示す。Pt 電極は、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<sub>2</sub> 還元反応と H<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> と H<sup>+</sup> とが関与する反応が式 (1) 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 (1) における反応物質のうちの溶存 O<sub>2</sub> 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 (5) 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 (3) に従って  $H^+$  の還元反応が進行し、ターフェル勾配  $30 \sim 40 \text{ mV/decade}$  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 (8) に従って進行するターフェル勾配約  $120 \text{ mV/decade}$  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、 $30 \sim 40 \text{ mV/decade}$  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 (8) 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  $55.6 \text{ M}$  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・移動論の差異が明瞭に現れるのが面白い。

### 3.4 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。

$$i_L^{O_2} = n \cdot F \cdot D_{O_2} \cdot C_{O_2} / \delta \quad (10)$$

この式に、式 (1)・式 (5) の  $e$  の係数  $n=4$ 、ファラデー定数  $F=105 \text{ C/mol}$ 、 $25^\circ\text{C}$  における拡散定数  $D_{O_2} \approx 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、溶存  $O_2$  濃度  $C_{O_2} = 2.5 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$  (図 4a 中の  $0.2 \text{ atm}$ 、 $25^\circ\text{C}$  の値)、静止溶液における拡散層厚さ  $\delta = 0.05 \text{ cm}$ 、の各値<sup>4)</sup> を代入すると、 $i_L^{O_2} \approx 20 \mu \text{ A/cm}^2$  が得られる。図 4a 中、および図 4b 右側には、溶存  $O_2$  濃度に対応した  $i_L^{O_2}$  の値を示した。 $P_{O_2}$  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、 $P_{O_2} = 0.2 \sim 1.0 \text{ atm}$  で生じるちがいは、式 (2) と (6) より  $12 \text{ mV}$  で、通常スケールの E-pH 図では①線に差異は生じない。 $i_L^{O_2}$  と同様に  $i_L^{H^+}$  は次式、

$$i_L^{H^+} = n \cdot F \cdot D \cdot C_{H^+} / \delta \quad (11)$$

に、 $H^+$  の価数  $n=1$ 、拡散定数  $D_{H^+} \approx 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ <sup>11)</sup>、 $H^+$  濃度  $C_{H^+} = 10^{pH-3} \text{ mol/cm}^3$ 、の各値を代入すると、 $i_L^{H^+} \approx 2 \times 10^{pH+5} \mu \text{ A/cm}^2$  が得られる。図 5 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>12)</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 6<sup>8), 16), 17)</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 (1) と式 (5) の反応はほとんど起こらず、斜線を施した右側で、まず式 (3) 次いで式 (8) に従った  $H_2$  発生反応の電流がみられる。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<sup>8)</sup> で大まかに対応した値と言える。

### 3.5 Al のカソード分極曲線

大気飽和の NaCl の 1M 水溶液中  $99.99\% \text{ Al} \cdot 99\% \text{ Al} \cdot \text{Pt}^{13)}$ 、および自然海水中 SUS316 鋼<sup>14)</sup> について測定したカソード分極曲線を図 7 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 ヶ月後の SUS316 鋼で前項の計算値と同程度の  $i_L^{O_2}$  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  $O_2$  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  $O_2$  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  $O_2$  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>4)</sup>。Pt および各 Al 電極では、溶存  $O_2$  還元域のさらに卑側で、式 (8) に相当する電流がみられる。この  $H_2$  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 8 に示す<sup>15)</sup>。Pt では、貴電位域より式 (1)、式 (3) および式 (8) を内容とした反応電流が順次現れる。 $i_L^{H^+}$  に相当する電流密度が、図 6 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。 $H^+$  の Pt 表面への供給が、液中に  $H^+$  よりも圧倒的高濃度に存在する酢酸分子 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) の拡散によって賄われている<sup>9), 15), 17)</sup>。Al では、式 (1) の電流はより大きな式 (3) のそれに隠れてみえない。式 (3) と式 (8) の電流がみられる電位域は、Pt および図 6 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、 $H_2$  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  $H_2$  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>15)</sup>、温度が高いほど<sup>18)</sup>、自然電位が卑なほど、 $H_2$  発生が起こりやすい表面 (より貴な電位から  $H_2$  発生がおこる) ほど活発になることになる。

#### 4. 腐食速度とカソード反応

Al の腐食速度の pH 依存性を図 9 に示す。Pourbaix が掲載した<sup>5)</sup> ことで諸解説に頻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>19)</sup> の測定詳細には遡及しにくい、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>20), 21)</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  $i_L^{O_2}$  および  $i_L^{H^+}$  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>4)</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  $i_L^{O_2}$  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、 $i_L^{O_2}$  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 (5) から式 (8) に変わり、これと同時に式 (8) 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さくなる 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、 $i_L^{H^+}$  が pH 低下とともに大きくなり、pH < 4 で  $i_L^{O_2} < i_L^{H^+}$  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 (1) から式 (3) へと移っていく。Al 合金の  $E_{PIT}$  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 (3) 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>4)</sup>も示した。SUS304 鋼は、このピークが  $i_L^{O_2}$  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 (1) から式 (3) 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。

少々長くなったが、以上が図 2 に示した自然電位の pH 依存性の周辺事情である。中性～酸性域における Al 合金の自然電位は、腐食形態<sup>22)</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

Al 合金構造物の防食設計において、自然電位のみが一人歩きしがちである。昨今の各種金属地金の急騰から、Al 合金には Cu 合金・ステンレス鋼などの代替材料としての要請が強まっている。Al 合金に期待される使用環境が中性塩化物環境に限られず多様化するなかで、これら環境中の自然電位におけるアノード反応およびこれと対をなすカソード反応の内容を看過すると、設計の根本を誤りかねないと危惧される。本稿がアルミニウムと水環境との関係のご理解の一助となることを願いつつ、本年も大方のご批判を切に請う次第である。

#### 参考文献

- 1) 児島洋一：Furukawa-Sky Review, 2 (2006), 62.
- 2) F. L. LaQue : Marine Corrosion Causes and Prevention, John Wiley & Sons, (1975), 197.
- 3) R. Winston Revie : Uhlig's Corrosion Handbook 2nd edition, Wiley-Interscience, New Jersey, (2000), 145.
- 4) 腐食防食協会編：材料環境学入門, 丸善, (1993), 18, 27, 100, 257, 269, 273.
- 5) M. Pourbaix : Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions, NACE, Houston, (1966), 168, 173.
- 6) 伊藤伍郎：軽金属, 31 (1981), 683.
- 7) 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.
- 8) H. Kaesche : Metallic Corrosion, NACE, Houston, (1985), 115, 111, 112.
- 9) 増子 昇, 高橋正雄：電気化学一問題とその解き方, アグネ技術センター, (1993), 29, 102.
- 10) 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.
- 11) 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.
- 12) 電気化学会編：電気化学便覧第 5 版, 丸善, (2000), 203.
- 13) 杉本克久：防蝕技術, 20 (1971), 443.
- 14) 明石正恒：防食技術, 32 (1980), 239.
- 15) 児島洋一, 大谷良行：軽金属学会第 111 回秋期大会概要集, (2006), 279. : 第 53 回材料と環境討論会講演集, (2006), 375.
- 16) M. Stern : J. Electrochem. Soc., 102 (1955), 609 .
- 17) Ralf Feser : Corrosion and Oxide Films, ed. by M. Stratmann and G. S. Frankel, Wiley-VCH, Weinheim, (2003), 72.
- 18) 大谷良行, 児島洋一：軽金属学会第 113 回秋期大会概要集, (2007), 205 .
- 19) A.Y.Chatalov : Effet du pH sur le comportement électrochimique des métaux et leur résistance à la corrosion, Dokl. Akad. Naouk S.S.S.R., 86 (1952), 775.
- 20) A. W. Hassel and M. M. Lohrengel, Mater. Sci. Forum, 185-188 (1995), 581.
- 21) J. W. Schultze and A. W. Hassel : Corrosion and Oxide Films, ed. by M. Stratmann and G. S. Frankel, Wiley-VCH, Weinheim, (2003), 255.
- 22) M. G. Fontana and N. D. Greene : Corrosion Engineering, McGraw-Hill, (1967), 28.

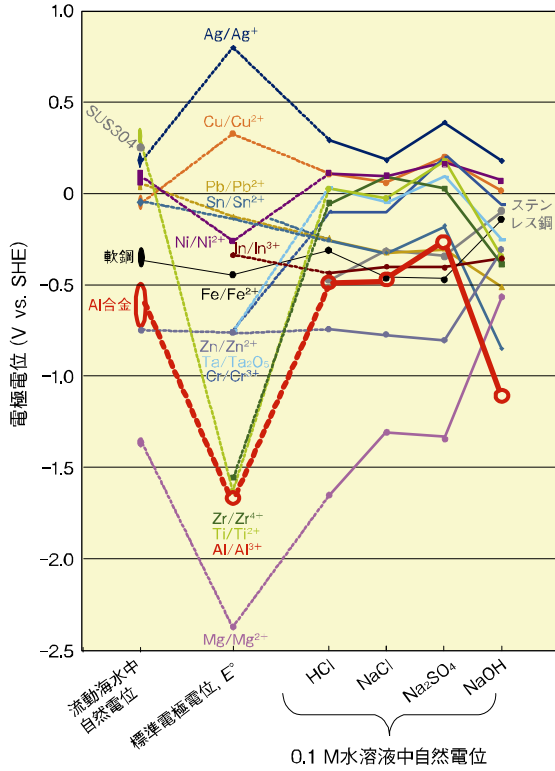


図1 代表的金属に関する流動海水中自然電位<sup>2)</sup>, 標準電極電位, およびHCl・NaCl・Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>・NaOHの各0.1 M水溶液中自然電位<sup>3)</sup>。

Fig.1 Galvanic series in sea water<sup>2)</sup>, standard electrode potentials, and open circuit potentials in the aqueous solutions of 0.1 M-HCl, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH<sup>3)</sup> for metals.

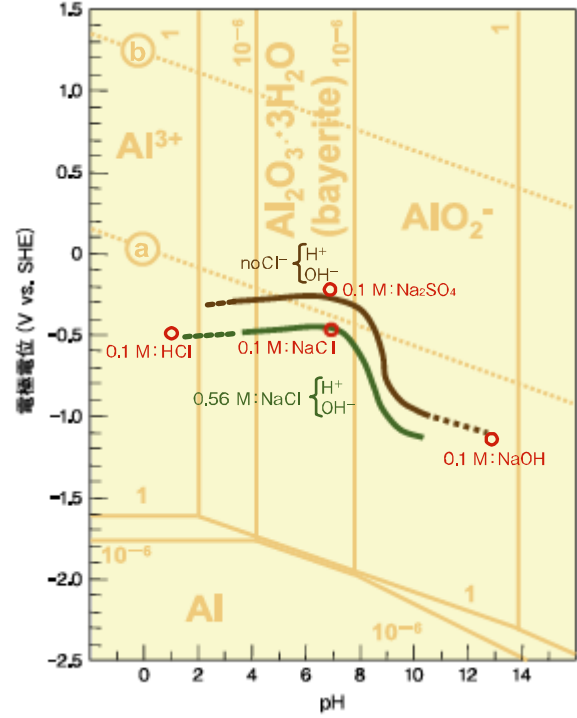


図2 HCl・NaCl・Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>・NaOHの各0.1 M水溶液中自然電位<sup>3)</sup>, および脱イオン水・NaClの0.56M水溶液を基本とした液中での自然電位のpH依存性<sup>6)</sup>の電極電位-pH平衡図<sup>5)</sup>へのプロット。

Fig.2 Open circuit potentials in the aqueous solutions of 0.1 M-HCl, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaOH<sup>3)</sup> plotted in the electrode potential vs. pH - diagram<sup>5)</sup>, compared with the pH dependence of the open circuit potential in de-ionized water and 0.56 M-NaCl solution<sup>6)</sup>.

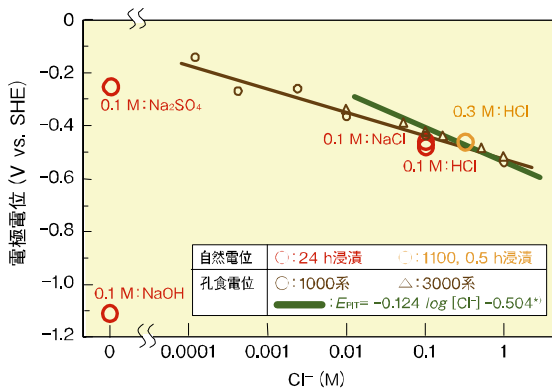


図3 HCl・NaCl・Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>・NaOHの各0.1 M水溶液中<sup>3)</sup> およびHClの0.3 M水溶液中自然電位と孔食電位のCl<sup>-</sup>濃度依存性<sup>4)</sup>との比較。

Fig.3 Open circuit potentials in the aqueous solutions of 0.1M-HCl, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>3)</sup> and 0.3 M-HCl, compared with the Cl<sup>-</sup> concentration dependence of the pitting potential<sup>4)</sup>.

\*H.Bohni and H. H. Uhlig: J. Electrochem. Soc., 116, (1969), 906.

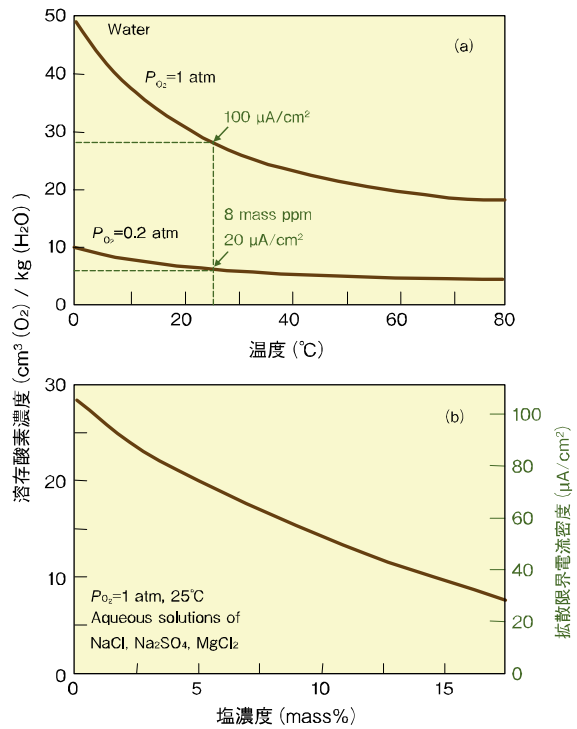


図4 溶存酸素濃度の酸素分圧0.2 atmおよび1 atmの場合の温度依存性 (a), および25 °C・酸素分圧1 atmの場合の水溶液の塩濃度依存性 (b)<sup>8)</sup>。

Fig.4 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 (b)<sup>8)</sup>.

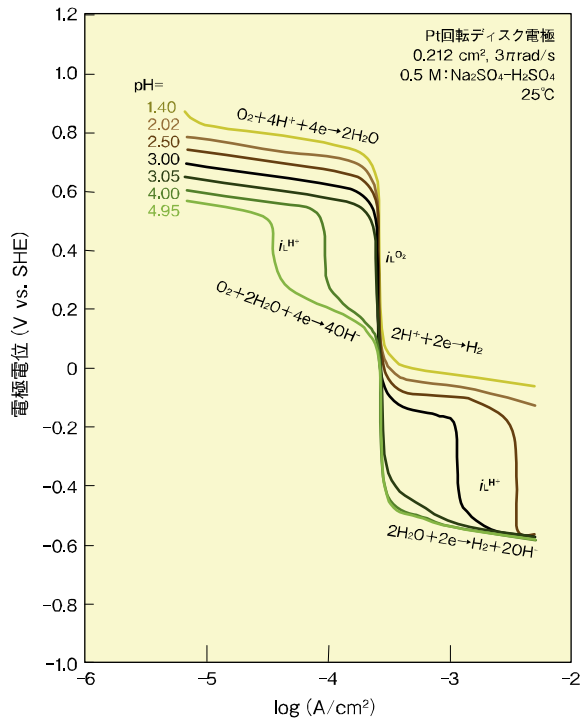


図5 Pt回転円盤電極を用いてpHが1.40~4.95の[0.5 M-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]水溶液中で測定したカソード分極曲線<sup>10)</sup>。  
 Fig.5 Cathodic polarization curves obtained with platinum rotating disk electrode in [0.5 M-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] solutions of pH values from 1.40 to 4.95<sup>10)</sup>.

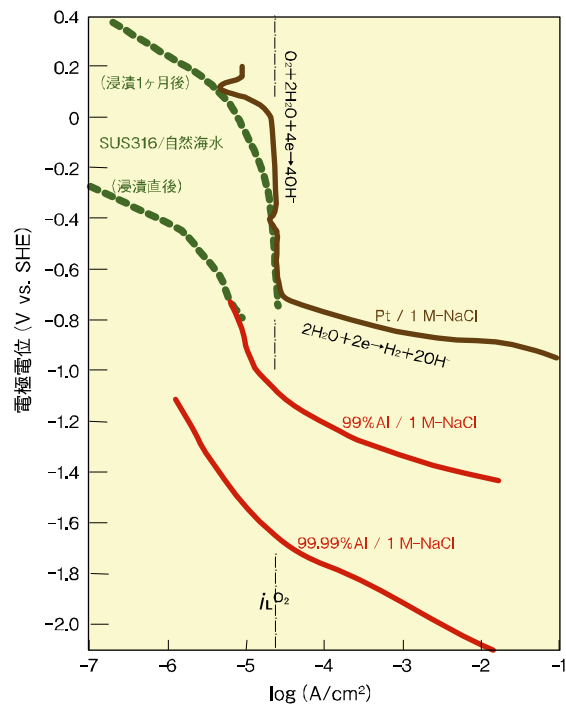


図7 空気飽和1 M-NaCl水溶液中の99.99%Al・99%Al・Pt<sup>15)</sup>、および自然海水中SUS316鋼の浸漬直後・浸漬1ヶ月後<sup>16)</sup>のカソード分極曲線  
 Fig.7 Cathodic polarization curves obtained with 99.99% Al・99%Al・Pt in air saturated 1 M-NaCl solution<sup>15)</sup>, and obtained with Type 316 stainless steel in natural sea water, right after immersion and one month after immersion<sup>16)</sup>.

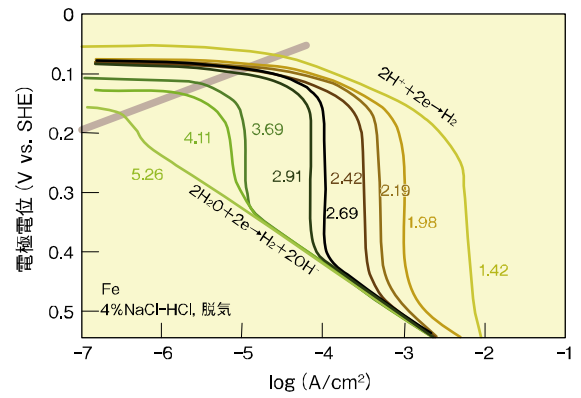


図6 pHが1.42~5.26の脱気した[4%NaCl + HCl]水溶液中で測定した純Feのカソード分極曲線<sup>13)</sup>。  
 Fig.6 Cathodic polarization curves obtained with iron in [4% NaCl + HCl] solution, O<sub>2</sub>-free, of pH = 1.42 - 5.26<sup>13)</sup>.

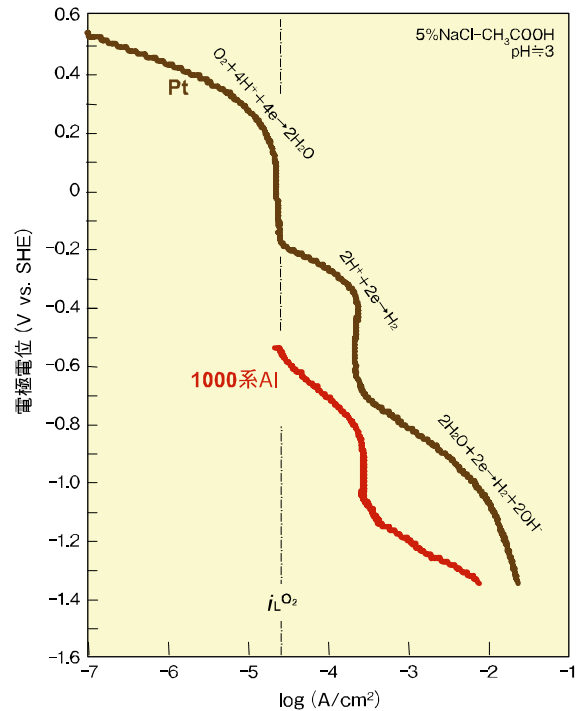


図8 PtおよびAlに関する[5%NaCl + CH<sub>3</sub>COOH]水溶液中カソード分極曲線<sup>17)</sup>。  
 Fig.8 Cathodic polarization curves obtained with Pt and Al in [5%NaCl + CH<sub>3</sub>COOH] solution<sup>17)</sup>.

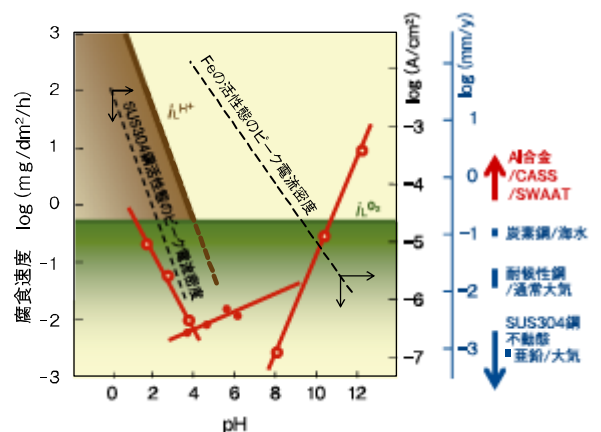


図9 アルミニウムの溶解速度のpH依存性<sup>4), 5), 19), 20), 21)</sup>。  
 Fig.9 pH-dependence of the corrosion rate for aluminum in buffer solutions<sup>4), 5), 19), 20), 21)</sup>.