



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	pHスタット法によるNaCl水溶液におけるアルミニウムの腐食速度の測定
Author(s)	諸住, 高; Morozumi, Takashi
Citation	北海道大學工學部研究報告, 42, 123-131
Issue Date	1967-01-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40812
Type	departmental bulletin paper
File Information	42_123-132.pdf



pH スタット法による NaCl 水溶液における アルミニウムの腐食速度の測定

諸 住 高*

Measurement of the Corrosion Rate of Aluminium in NaCl Solution by the pH-static Method

Takashi MOROZUMI

Abstract

The corrosion rate of aluminium was determined in a H₂-saturated sodium chloride solution at 70°C by using the pH-static method. In contrast to the case of pure iron which was described in the previous report, a calibration for the hydrolysis of dissolved aluminium was required in accordance with the pH of solution for an estimation of the corrosion rate from the pH-stat current. The corrected rate of corrosion in 0.5N NaCl is given by the following equations,

$$\log i_{\text{corr}} = 2.00 - 0.74 \text{pH} \quad \text{at pH lower than 5,}$$

$$\log i_{\text{corr}} = -9.38 + \text{pH} \quad \text{at pH higher than 8.}$$

and in saturated NaCl solution,

$$\log i_{\text{corr}} = 2.98 - \text{pH} \quad \text{at pH lower than 5,}$$

$$\log i_{\text{corr}} = -9.70 + \text{pH} \quad \text{at pH higher than 8,}$$

where i_{corr} is the corrosion rate given in mA/cm².

From the results of hydrolysis measurement, the predominant species of dissolved aluminium were postulated to be Al³⁺ in acidic, Al(OH)₃ in neutral and Al(OH)₄⁻ in alkaline solutions respectively.

1. 緒 言

先に著者らは可逆水素電極と電子管式定電位電解装置を組み合わせて、水溶液の pH を一定に保持するいわゆる電気化学的 pH スタットを開発し¹⁾、これを利用して水素ガスを飽和した中性または弱酸性 NaCl 水溶液における純鉄の腐食速度を測定した²⁾。その後、この方法をアルミニウムの腐食速度の測定にたいして拡張適用してみたが、この場合には鉄鋼の場合とは異なって、溶出したアルミニウムの加水分解にたいする補正が必要となることがわかった。この点を前報に述べた結果と対比して明らかにするため、NaCl 水溶液において二、三の実用アルミニウム材の腐食速度を測定した結果を例にあげてその概要を述べる。

* 原子炉材料科学講座

2. 実験方法

70°C の水素ガスを飽和した NaCl 水溶液において、アルミニウム材の腐食速度と溶出したアルミニウムの加水分解率を pH スタットを用いてそれぞれ決定する二通りの実験を行った。それらの方法の詳細は前報に既に述べてあるので、ここではその要点のみを記述する。

まず、pH スタットを作働させて水素電極を流れる電流が零となる平衡状態にして試験水溶液の pH を一定に保った状態から出発して、試験片を投入した際の定電位電解装置の電流の時間的变化を自記記録して、その定常電流値を求め、これに次述の加水分解にたいする補正を加へて腐食電流とした。

つぎに、アルミニウム試験片に導線をつけて電極に仕立て、これを上と同様な要領で試験水溶液に投入してから直ちに定電流アノード分極して一定速度で溶解させて pH スタットの過渡特性を観測し、その際えられる定常電流 i_{∞} と溶解電流 i_{A1} との比から溶出アルミニウムの加水分解率を計算した。

pH スタットの構造、機能などについては前報²⁾に述べたとほりであるからこれを省略して、アルミニウムの材質、前処理など実験条件の相異なる点のみを上げると、つぎのようである。実験には US 規格 2S, 6061, 2024 の三種類のアルミニウム材を使用した。2S は純度 99.5% のいわゆる純アルミニウムであって、主要な微量成分として Cu, Fe などを含む。6061 合金は 0.25% Cu, 0.67% Si, 1.0% Mg, 0.25% Cu, 残り Al, また 2024 合金は 4.5% Cu, 0.6% Mn, 1.5% Mg, 残り Al という組成のものである。

いずれも、6mm ϕ ×12mm の円筒形に切削して、パイレックス硝子棒の先端に固定し試験片とした。表面は比較的目の細かいエメリー紙で軽く研磨してから、常温の 1:1 HF 水溶液に短時間浸漬して研磨層を溶解除去した。

試験水溶液としては主に 0.5 N NaCl 水溶液を用いたが、一部実験には飽和 NaCl 水溶液を使用した。これらの水溶液はいずれも市販の最純試薬と三回蒸溜水を用いて調製した。なほ、実験はすべて 70°C, H₂ ガス飽和、マグネティックスターラーによるカキマゼ条件下において行った。

3. 実験結果と考察

3.1 pH スタットの過渡応答特性

腐食試験片（非分極試験片）を投入した直後の pH スタットの過渡応答を測定した結果の一例を Fig. 1 に示してあるが、酸性の一部領域を除いて鉄鋼の場合とはかなり異なる特性が観測されている。すなわち、酸性の領域においては pH スタットの電極上ではアノード電流が流れ、H₂ のイオン化によって水溶液内の H⁺ イオンの消耗を補うように pH スタットは働いた。これにたいし、pH 6 附近を境としてアルカリ側の領域においては、水素電極の極性の

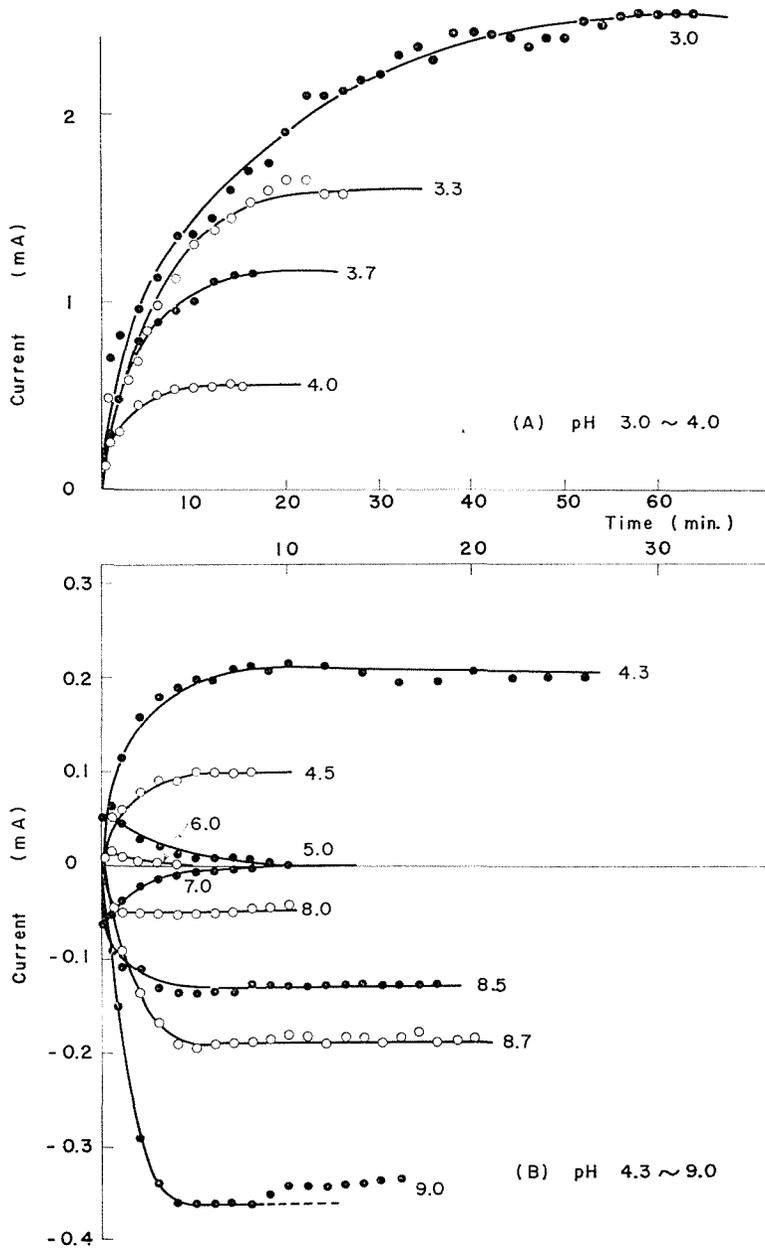


Fig. 1 Transient response of pH-stat in the presence of aluminium corrosion specimen.

逆転がみられ、腐食反応によって水溶液内の OH^- イオンが消費するという上とは逆の傾向がみられた。アルカリ性水溶液の場合であっても、1 g-atom のアルミニウムの溶解に際しては局部カソード反応によって 3g-当量の H^+ イオンの放電を伴うはずである。したがって、この量を上廻る OH^- イオンの消費が、加水分解反応たとえば $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ イオンの生成によって起

ると考えざるをえない。要するに、前報の鉄鋼の場合は pH スタットによって観測される電流値をもって、直ちに腐食電流そのものとみなしたが、アルミニウムの場合は溶出アルミニウムの加水分解反応にたいする補正という新たな問題が提起されたことになる。

また、十分に酸性あるいはアルカリ性の領域においては、電流の極性の差こそあるが、電流は時間にたいし指数関数的に増大するという特性を示した。すなわち、

$$i_t = i_\infty (1 - e^{-\beta t}) \quad (1)$$

ただし、 i_t は時間 t における電流、 i_∞ は定常電流値、 β は定数である。これにたいし、pH 5 ないし 7 の中性域附近では、初期には電流が増大するが、間もなく急速に減衰し、遂には零になるという電流時間曲線がえられた。このような極大をもつ過渡特性もアルミニウムの場合にはじめて認められたものである。

3.2 加水分解率の測定結果

当面問題としている実験条件においては、アルミニウムの加水分解率にたいする信頼すべき実験データがないので、前述の要領でこれを決定する実験を行った。この際、溶解電流 i_{A1} としては 300~400 μA の範囲の値を選んだが、いずれの pH においても、これに対応して pH スタット系の水素電極上ではカソード電流が流れた。この pH スタット電流は時間にたいして (1) 式の指数則表式にしたがって増大し、pH 5.5 ないし 8.5 の範囲においては、約 10 min 後にほぼ定常値に達した。この定常電流 i_∞ と溶解電流 i_{A1} の比を加水分解率と定義し、その実測値と pH の関係を図示したものが Fig. 2 である。

この図の結果によれば、溶出アルミニウムの加水分解反応は pH 4 以下においてはほとんど認められないが、この pH を超えると顕著に起ることがわかる。とくに pH 5~7 の範囲においてほとんど完全に $Al(OH)_3$ の形にまで加水分解が進行し、 i_∞/i_{A1} の値はほとんど 1 に等しい。さらに pH 7 より大となると i_∞/i_{A1} の値は 1 よりも大となり、pH 8.5 においてこの値は 1.33 に達している。この 1.33 という値は Al^{3+} と OH^- の組成比が $Al(OH)_4^-$ イオンの形成するものに相当している。

いま、 $Al(OH)_3$ と $Al(OH)_4^-$ の間に



という化学平衡が成立するものとして、その平衡定数 K と加水分解率 i_∞/i_{A1} の関係を求めてみると、

$$-\frac{i_\infty}{i_{A1}} = \frac{4KC_{OH^-} + 3}{3KC_{OH^-} + 3} \quad (3)$$

$$\therefore K = C_{Al(OH)_4^-} / C_{Al(OH)_3} \cdot C_{OH^-} \quad (4)$$

となる。(3) 式の $K = 2.9 \times 10^5$ [g·mole⁻¹·l] とおいて*1、 i_∞/i_{A1} と pH の関係を計算してみると Fig. 2. の実線に示すようになり、実測値 (○印) とよく一致することがわかる。要するに、pH

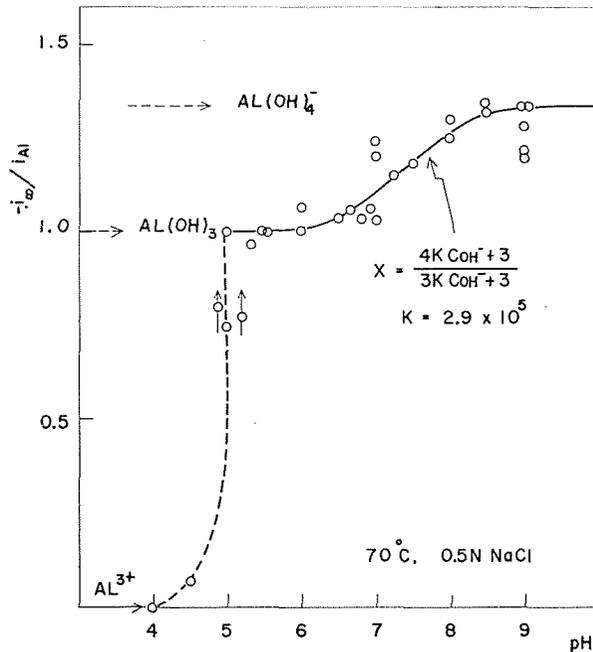


Fig. 2. Degree of hydrolysis of dissolved aluminium as a function of pH.

6~8の範囲では、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ と $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ がそれぞれのpHに応じた割合で混合して生成するものと考えられる*2。

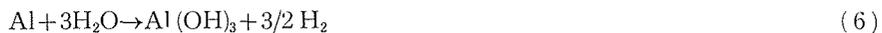
3.3 腐食速度とpHの関係

上述のpHによる加水分解率の変化を考慮にいれて、アルミニウムの腐食反応を化学式で表わしてみると、

pH < 4



pH = 5~7



pH > 8



となる。したがって、Fig. 1に示したpHスタット電流から腐食速度を求めるには、pHに応じてそれぞれつぎのような補正を行う必要がある。

*1. 近似計算であるから、活量係数にたいする考慮は省略した。

*2. $\text{Al}(\text{OH})_3$ という組織に表わされる分子種として、単量体と多種類の多量体、さらに凝集体など種々の形態のものが考えられるが^{3),4)}、この研究における実験条件では全アルミニウム濃度は $10^{-6} \sim 10^{-5}$ g-mole/l以下という極めて稀薄なものであるから、単量体、多量体という形態の如何を問わず大部分溶存状態にあるものとして、均一相の平衡式を適用した。

1) pHが4以下の酸性領域においては、溶出したアルミニウムの加水分解が全く起らないので、アルミニウムの溶解量と H^+ イオンの消費量は当量数にして相等しい((5)式)。したがって、定常pHスタット電流は腐食電流そのものとみなして差支へない。

2) pHが5ないし7の範囲では、溶出アルミニウムのほとんど全量が $Al(OH)_3$ という形になるので、局部カソード反応による H^+ の消費と加水分解による OH^- の消費が相殺する。したがって、腐食反応が起っても、 H^+ または OH^- イオンの消費は実際には起らない((6)式)。いかえれば、このpH領域においては、pHスタット法によって腐食速度を決定することは事実上不可能である。

3) pH8以上のアルカリ性の領域においては、溶出アルミニウムはすべて $Al(OH)_4^-$ イオンとなるので、当量数であらわすと OH^- の消費量は溶出アルミニウム量の1/3となる((7)式)。したがって、このpH領域においてはpHスタット系の定常電流を3倍すると腐食電流が求められる。

Fig. 3は以上のようにして求めた腐食速度(腐食電流として表わしてある)とpHの関係を示したものである。この図の結果においてとくに注目すべき事実をあげれば次のとおりである。

まず、腐食速度は中性付近において最小となり、それより酸性でもまたアルカリ性でも腐食速度は増大する。各pHにおける腐食速度は材質によってほとんど差異がない。腐食速度と

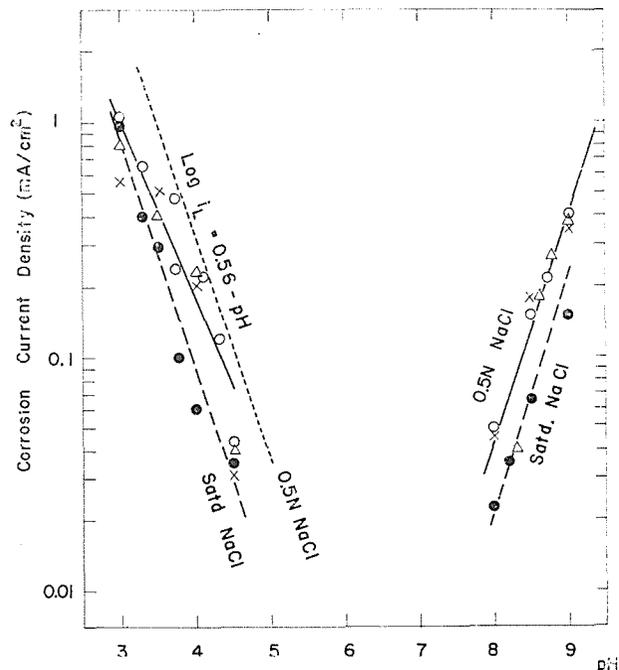


Fig. 3. Corrosion rate of aluminium as a function of pH,
 ○● 2S, △ 2024, × 6061,
 — 0.5N NaCl, - - - saturated NaCl,
 diffusion limiting current of H^+ ion²⁾.

pH の関係は 0.5N NaCl 水溶液の場合には

酸性領域においては

$$\log i_{\text{corr}} = 2.00 - 0.75 \text{ pH} \quad [\text{mA/cm}^2] \quad (8)$$

アルカリ性領域においては

$$\log i_{\text{corr}} = -9.38 + \text{pH} \quad [\text{mA/cm}^2] \quad (9)$$

によって表わされた。すなわち、酸性においては腐食速度は H^+ イオン濃度の 0.75 乗に比例、アルカリ性においては OH^- イオン濃度に比例して増大する。

なお、同じ条件において 2S 試料の腐食電位を測定したが、その結果によれば、pH 3 ないし 7 の間においては KCl 飽和甘汞電極基準で $-850 \sim -950 \text{ mV}$ の範囲にあり、比較的 pH による変化は少ない。pH 7 以上では pH の増加とともに急速に卑方向に変化し、pH 9 において -1400 mV に達した。これらの腐食電位はいわゆる孔食電位よりもはるかに卑の位置にあるので、この条件では一応孔食は問題にしなくてもよい。

NaCl 濃度の影響をみるために、飽和 NaCl 水溶液における 2S の腐食速度を測定したが、一般的に 0.5N NaCl 水溶液における場合の約 1/2 程度の低い値が得られた。腐食速度と pH の間には

酸性領域においては

$$\log i_{\text{corr}} = 2.98 - \text{pH} \quad [\text{mA/cm}^2] \quad (10)$$

アルカリ性領域においては

$$\log i_{\text{corr}} = -9.70 + \text{pH} \quad [\text{mA/cm}^2] \quad (11)$$

という関係が成立した。

なお、腐食速度と pH の関係が V 字形となる事実は、電解質の種類、水温などの実験条件は多少異なるが、他の研究者によっても報告されている^{5)~7)}。

3.4 アルミニウムの腐食反応機構に関する付言

上述の腐食速度の測定結果と関連して、アルミニウムの腐食反応機構について二、三付言する。

アルカリ性領域における腐食速度と pH の比例関係は、溶液相から金属表面への OH^- イオンの拡散が律速的であると考えれば説明がつく。従来、弱アルカリ性水溶液においてアノード分極曲線が広い電位領域にわたって限界電流となり、その電流の大きさが OH^- イオン濃度に比例し、かつ溶液の流動状態によっても著しく左右されることが知られている。この事実からアノード分極抵抗は OH^- イオンの拡散が支配的であると推察されている⁷⁾。

ただ、アルミニウムの溶解速度を種々の分極電位において重量法によって測定してみると、限界電流域では電位にかかわらず一定であるが、腐食電位に近接するにつれて次第に増大し、腐食電位においては限界電流域におけるものの 3~4 倍の溶解速度が観測されている⁸⁾。予備的

な実験ではあるが、著者も pH 9 の 0.5N NaCl 水溶液中で 2S 試料のアノード分極特性を観測した際、限界電流値が Fig. 3 に示した腐食電流値の約 1/3 となる結果をえた。

このように腐食速度も OH^- イオンの拡散によって律速されていると考えるためには、まず局部アノード反応の速度が腐食電位の近傍で著しく増大する事実も併せ説明する必要性に直面した。しかし、この点は次のように考えて合理的に解釈できた。アノード分極の状態では 1 原子のアルミニウムが溶解するためには溶液相から 4 分子の OH^- イオンの拡散による補給が必要になる。これにたいして、自然腐食の場合には、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ の構成にあづかる 3 ケの OH^- イオンは局部カソード反応によって供給されるので、残りの 1 ケの OH^- イオンを溶液相から獲得すればよい。したがって、1 当量の OH^- イオンが溶液相から金属表面に拡散して来る条件において比較を行えば、自然腐食の場合は 1 g-atom のアルミニウムの溶解が起るのにたいし、アノード分極時には 1/4 g-atom の溶解が起るに過ぎない。すなわち、前者の場合には後者の 4 倍の速度でアルミニウムの溶解が進行しうることになる。また、腐食電位に接近するにつれて、局部アノード電流が漸増する理由は、局部カソード反応による OH^- イオンの供給が液相からの拡散によるものにくらべ次第に量的に多くなるためと説明できる。

酸性域における腐食速度たい pH の関係はアルカリ性域の場合のように単純ではないが、腐食速度と前報の鉄鋼の場合に求めた H^+ イオンの拡散電流と比較してみると、とくに中性域に近いところでは両者の値はかなり接近していることがわかる。したがって、 H^+ イオンの拡散抵抗が何らかの形で腐食速度にたいし重要な関係をもつ可能性がある。

さて、アルミニウムの腐食反応は酸性域で H^+ は消費型であり、またアルカリ性領域は OH^- 消費型であることがわかった。また、いずれの側においても H^+ または OH^- の拡散抵抗は腐食速度に重大な影響を与えているとすれば、アルミニウム表面近傍は溶液相にくらべ中性に近い条件にあると考えられる。このような条件下では表面に $\text{Al}(\text{OH})_3$ の保護皮膜を保持することが可能となろう。アルミニウムは熱力学的には元来極めて活性な金属でありながら、中性付近においてはほとんど腐食されない理由は恐らくこのような保護皮膜の存在によるものと考えられる。環境条件の変化によって腐食挙動が著しく変化する理由は、このような保護皮膜の微妙な環境にたいする感受性に基づくものと推察される。元来、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ は両性水酸化物であるから溶液相からの H^+ 又は OH^- イオンの到来によって溶解して、アルミニウムの新しい面を露呈するが水と反応して直ちに $\text{Al}(\text{OH})_3$ を形成し再び被覆するという過程をつねにくりかえしていると推察される。このような $\text{Al}(\text{OH})_3$ の局所的な破壊修復の瀬度がアルミニウムの腐食速度を決定する因子であると考えれば、 OH^- 又は H^+ イオンの拡散が腐食反応を律速する理由も同時に説明できる。Fig. 1 に示したように、pH 5~7 においては pH スタットの応答曲線は極大を持つ特異の形状を示した。これにたいしては、 Al^{3+} 又は $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ イオンの未飽和な初期には (5) または (7) 式の H^+ 又は OH^- 消費反応が起りうるが、これらが飽和すると (6) 式の非消費型の反応に移行し、pH スタットによって検知されなくなるということも考

えられる。しかし、一方では、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 皮膜の形成で金属表面が急速に不活性な状態になるという可能性も考えられる。この問題については更に検討している。

4. 結 言

前報において提案した pH スタットを利用した測定方法によって、 70°C 、pH 3~9 の NaCl 水溶液中で、アルミニウムの腐食速度と加水分解率を決定した。その結果として、一部の中性領域を除けば、pH に応じたアルミニウムの加水分解にたいする補正を適切に行うこととして、腐食速度を電流に換算して即時観測あるいは自記々録することができた。また、この方法によって求めた腐食速度たい pH の関係は、在来の諸研究の結果と対比しても全く妥当なものであった。腐食速度測定時において水溶液の pH は長時間にわたって変動しないこと、あるいは 10 分前後の極く短時間のうちに微細な腐食速度を決定できるという特色も再確認された。前報と本報に述べた実験における経験にもとずいて推察するに、この pH スタット法による腐食速度測定法は、鉄、アルミニウム以外の多くの金属材料にたいしても適用可能であろうことは疑う余地はない。

文 献

- 1) Posey, F. A. Morozumi, T. and Kelly, E. J.: *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 1183 (1963).
- 2) 諸住: 北海道大学工学部研究報告, **No. 41**, 309 (1966).
- 3) 永山, 後藤, 四つ柳: 北海道大学工学部研究報告, **No. 35**, 495 (1964).
- 4) Louking, K. F. and Mayne, J. E. O.: *J. Appl. Chem.*, **11**, 170 (1961).
- 5) Draley, J. E. and Ruther, W. E., *Corrosion*, **12**, 441t (1956).
- 6) Troutner, V.H.: *Corrosion*, **15**, 9t (1959).
- 7) Kaesche, H.: *z. physik. Chem.*, **NF 26**, 138 (1960).
- 8) Kaesche, H.: *Werks. Korr.*, **14**, 557 (1963).