



アルミニウムの分極曲線に及ぼす分極履歴の影響

メタデータ	言語: jpn 出版者: 軽金属学会 公開日: 2016-01-27 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 河原, 義拓, 佐々木, 大地, 新井田, 要一, 世利, 修美 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3842

アルミニウムの分極曲線に及ぼす分極履歴の影響

その他（別言語等） のタイトル	Effect of Polarization Hysteresis on Polarization Curve for Aluminum and its Alloy
著者	河原 義拓, 佐々木 大地, 新井田 要一, 世利 修美
雑誌名	軽金属学会大会講演概要
巻	129
号	137
ページ	273-274
発行年	2015-10-21
URL	http://hdl.handle.net/10258/3842

アルミニウムの分極曲線に及ぼす分極履歴の影響

Effect of Polarization Hysteresis on Polarization Curve for Aluminum and its Alloy

室蘭工業大学 ○(学)河原 義拓, 佐々木 大地, 新井田 要一, 世利 修美

Yoshihiro KAWAHARA, Undergraduate student, Muroran Institute of Technology

Daichi SASAKI, Muroran Institute of Technology

Yoich NIIDA, Muroran Institute of Technology

Osami SERI, Muroran Institute of Technology

1. 緒言

アルミニウムは中性の水環境では安定的な酸化皮膜を形成し耐食性に優れた金属材料の一つとして知られている。しかし環境中に塩化物イオンが存在するとその皮膜は弱体化あるいは破壊され、いわゆる局部腐食を起こすこともよく知られている。

食孔内の環境はほぼ塩化アルミニウム水溶液で近似できるため、塩化アルミニウム水溶液中の電気化学的挙動を知ることはアルミニウムの局部腐食を理解する上で重要な検討項目の一つとなっている。アルミニウムのアノード分極曲線は、ステンレスやチタンのような複雑な挙動、すなわち活性溶解/不活性溶解(不動態)等の挙動はせず、比較的単純な挙動を示すことに着目し、分極曲線の測定とその解析を試みてきた。しかし、カソード分極の程度により、アノードの分極履歴に変化が見られた。分極の程度によって分極曲線が変化した場合、分極曲線を基礎にした解析手法の信憑性が損なわれる危険性が生じる。

本実験ではアルミニウムとその合金の分極曲線に及ぼすカソード部の大小が分極抵抗曲線のどこにどのように影響を及ぼすかを調べた。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材の化学分析値を Table 1 に示す。

Al-Fe 合金試片(試料番号 F1~F4)の作製は、高純度アルミニウム(99.97%Al)に鉄を添加し、溶解、鋳造後、均質化処理(540℃で160時間保持、後炉冷)を経て、熱間および冷間圧延を行い、厚さ1mmの板としたものを使用した。試料番号 F0 は高純度アルミニウム(99.999%Al)を用いた。供試材は、幅15mm、長さ160mmに切り取り実験に供した。

試験片(F1~F4)には前処理を施した。すなわち約343Kの10mass%NaOH水溶液に60s間浸漬し水洗後、室温の30mass% HNO_3 水溶液に60s間浸漬した後、水洗、風乾後実験に供した。

2.2 試験液

試験液はイオン交換水と特級の塩化アルミニウム(III)六水和物(和光純薬(株))を用い、 $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AlCl}_3$ 水溶液とした。液量はすべて 1 dm^3 とした。測定時における試験液の状態は、大気開放、液静止、液温は室温(約298K)とした。実験前の $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AlCl}_3$ 水溶液のpH実測値は3.1~3.2、電気伝導度は $3.1\sim 3.2 \text{ S m}^{-1}$ 、大気開放下での溶存酸素(DO)は4~6ppmであった。

2.3 測定方法

分極曲線の測定は通常の動電位法を採用した。照合電極は飽和塩化カリウム水溶液中のAg/AgCl電極(本文では以下特にことわらない限り、V vs.SSEを略してVと表わす)を用いた。分極曲線の測定には電気化学測定システム(北斗電工株式会社、HZ-5000)を使用した。電位掃引速度は 0.1 mV S^{-1} とした。分極の手順は開路電位からまずカソード分極し、試料F3、F4においては-1.2Vで反転させ、F0、F1、F2においてはそれぞれ-1.8V、-1.6V、-1.4Vで反転させ、アノード方向に-0.2Vまで分極した後、自然電位に戻す。いわゆるサイクリックボルタンメトリー法を採用した。

3. 実験考察および結果

Al-Fe合金試片(試料番号F1~F4)と高純度アルミニウム(試料番号F0)の分極曲線を測定した。Fig.1にF0、F1、F2を、Fig.2にF3、F4の結果を示す。なお、測定で得られた電流密度は平滑化(スムージング)した値を用いた。F1、F2、F3、では-0.7V付近で屈曲点(孔食電位)が観察され、F0、F4からは観察されなかった。

Fig.1、2で示した分極曲線を微分し、分極抵抗 $h(i)$ を求めた。Fig.3、4にそれぞれの分極抵抗曲線を示す。なお、分極抵抗電流密度ともに平滑化(スムージング)した値を用いた。十分カソード分極したときの状態($i = i_a + i_c \approx i_c$)では観察される i_c だけとなり分極抵抗曲線上に、

$$\frac{d \log h(i)}{d \log |i|} = -1 \quad (1)$$

を満足する領域が現れる。この領域は非可逆系として取り扱い、そのときの分極抵抗は、

$$h(i)(-i) = \frac{RT}{\beta n F} = \frac{0.026}{\beta n}$$

$$\beta n = \frac{0.026}{h(i)(-i)} \quad (2)$$

が成り立つと考えられる。ここで β は律速素反応、 $ox^+ + ne^{n-} \rightarrow red$

の移動係数、 n は価数を表す。

式(1)の条件を満足する直線部分はFig. 3, 4のカソード領域に存在し、その電流範囲はおおよそ $-0.4 \sim -0.01 \text{ mA cm}^{-2}$ と読み取ることができる。その間の i と $h(i)$ と式(2)を用い、 βn を計算した。 βn の平均値と試料に含まれる鉄の含有量と0.3-0.45との関係を示したものをFig. 5に示す。 βn は鉄の含有量に伴い、増加する結果を得た。

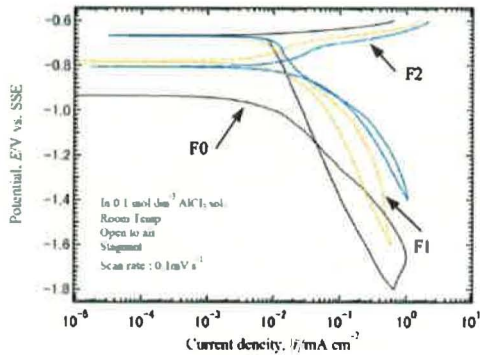


Fig. 1 Polarization curves of aluminum alloys (F1 and F2) and pure aluminum (F0) in $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AlCl}_3$ solution (Open-to-air).

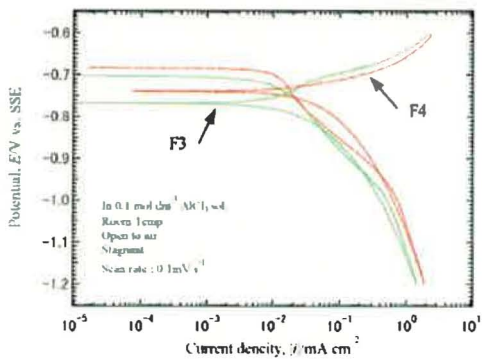


Fig. 2 Polarization curves of aluminum alloys (F3 and F4) in $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AlCl}_3$ solution (Open-to-air).

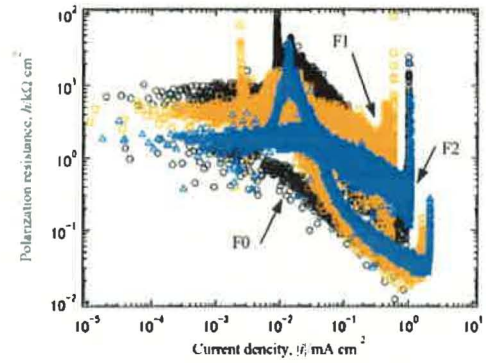


Fig. 3 Polarization resistance-current density plots which are obtained by differentiated by using data of Fig. 1.

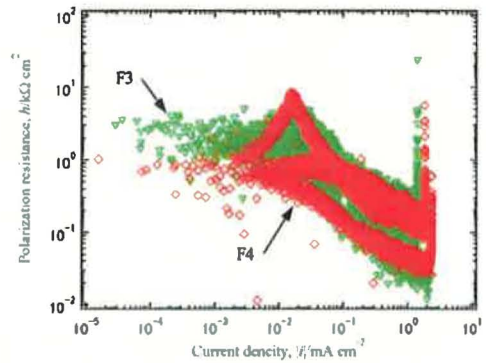


Fig. 4 Polarization resistance-current density plots which are obtained by differentiated by using data of Fig. 2.

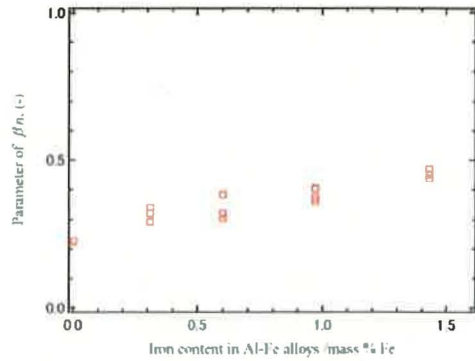


Fig. 5 Relationship between the βn and Iron content in Al-Fe alloys.

Table 1 Chemical composition of specimens

Specimen No.	Chemical composition (wt%)			
	Fe	Si	Cu	Al
F0	tr.	tr.	tr.	99.999 %Al
F1	0.31	0.10	0.02	bal.
F2	0.60	0.09	0.02	bal.
F3	0.97	0.10	0.02	bal.
F4	1.43	0.11	0.01	bal.