

塩化物溶液中における亜鉛のアノード溶解

論 文

林 公 隆*・三 吉 康 彦*2

Anodic Dissolution of Zinc in Chloride Solution

Kimitaka HAYASHI and Yasuhiko MIYOSHI

Synopsis :

It was investigated that the kinetic parameters on the anodic dissolution mechanism of zinc in chloride solution with the measurement of anodic polarization. The following results were found.

① The reaction rate of zinc anodic dissolution is proportional to the third order against the concentration of Cl^- ion and to the zero order against that of OH^- ion in the neutral solution ($\text{pH} = 5 \sim 8$). In this case, it is found that the Tafel slope of i (current density) - ϕ (potential) curve is nearly equal to 17 mV/decade. That is, the concentration of Cl^- ion gives a great effect to the reaction of zinc anodic dissolution in the neutral solution.

② The reaction rate of zinc anodic dissolution is proportional to the zero order against the concentration of Cl^- ion and to the third order against that of OH^- ion in the alkali solution ($\text{pH} = 12.5 \sim 13.5$). In this case, it is found that Tafel slope of i - ϕ curve is nearly equal to 40 mV/decade. That is, the concentration of OH^- ion has great influence on the reaction of zinc anodic dissolution, which is unaffected by that of Cl^- ion, in the alkali solution.

Key words : kinetic parameter; anodic polarization; chloride solution; zinc anodic dissolution; Cl^- ion; OH^- ion; Tafel slope.

1. 緒 言

これまで著者らは自動車用 Zn, Zn-Fe 合金めっき鋼板の塗膜下腐食現象の観察を行い、腐食先端で起きているめっき腐食回路の物理形状の定量的な検討を行ってきた^{1)~7)}。

一方、Zn 系めっき鋼板の腐食速度に対して Cl^- イオンの添加は促進効果を有することが知られている⁸⁾が、その詳細についての報告事例は少ないのが現状である。

Zn のアノード溶解挙動について HUBBER⁹⁾ はアルカリ性水溶液中で Zn のアノード分極を試み、Zn の活性溶解の後に Zn(OH)₂ を経由して ZnO の passivation 皮膜が形成することを報告している。更に水流¹⁰⁾ は Zn 薄膜電極におけるアノード酸化皮膜についてレジストメトリーによりその酸化・還元挙動を調べ中性溶液 (pH 8.39, 0.15N-H₃BO₃ と 0.15N-Na₂B₂O₇ の脱気された混合溶液) 中で Zn/Zn(OH)₂ の反応は可逆的に電流効率がほぼ 100% で酸化還元が起こること及び、Zn(OH)₂

の比抵抗は極めて大きいことを示した。しかしながら、塩化物溶液中での Zn のアノード溶解についてはなお反応機構に関して不明な点が多い。

本報告では塩化物溶液中における Zn のアノード溶解挙動について、電気化学測定データを基に反応速度論的パラメーターを明らかにした。更に得られたこれらのパラメーターを満足する反応機構の推定も行った。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材

純度 99.99%, 厚さ 1 mm の Zn 板 (サイズ 50 mm × 20 mm) の表面酸化物除去を目的とし、研磨 (#1500 エメリー紙使用) を行った後に測定露出面が見掛け面積 1 cm² となるようにテープでシールし供試材とした。

2.2 溶液

測定に用いた溶液は、中性条件で NaCl-NaClO₄-HClO₄ 混合溶液 (pH = 5~8, [Cl⁻] = 0.1~3N), アルカリ性条件で NaCl-NaClO₄-NaOH 混合溶液 (pH = 12.5~13.5, [Cl⁻] = 0.1~3N) である。このときアノ

平成 3 年 7 月 22 日受付 (Received July 22, 1991)

* 新日本製鉄(株)鉄鋼研究所 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 299-12)

*2 新日本製鉄(株)鉄鋼研究所 理博 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

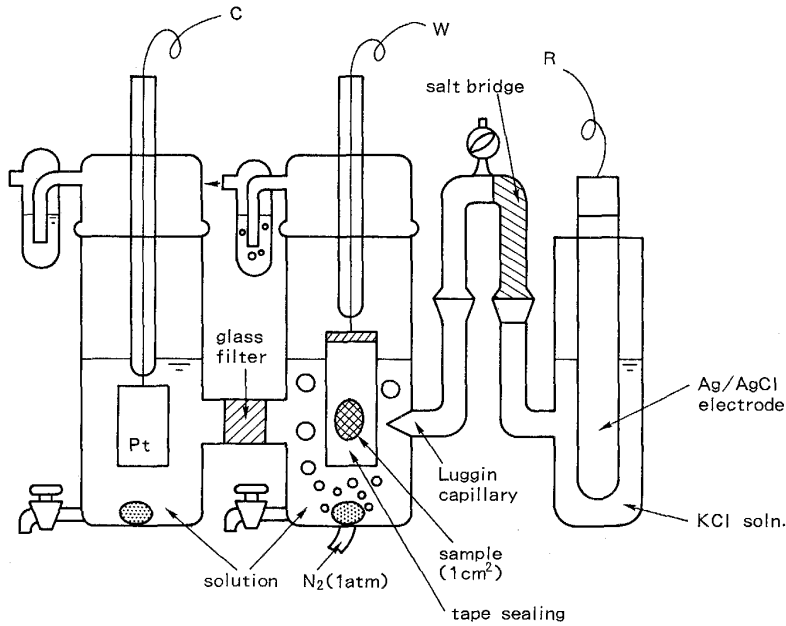


Fig. 1. Three compartment cell.

オンの効果を一定に保つため、 ClO_4^- イオン濃度を常に 0.5N にして pH 調整を行った。ただし、溶液の調整はすべて特級試薬と蒸留水を用いて行った。

2.3 分極曲線の測定

Fig. 1 に本測定に用いた三極室型のガラスセル及びサンプル設定法を示す。セルの試料極 (W) 室と対極 (C) 室の間は測定に影響を与えないように電気伝導度の高いガラスビーズでできた隔壁が付与してある。参照極 (R) 室と試料極室の間は塩橋 (KCl を含む寒天を使用) で接続されている。参照極としては銀-塩化銀電極を使用した。Luggin 毛細管の先端をサンプルの電位を精度よく制御するために測定面の表面近傍 (間隔 5 mm) に設定した。対極には純度 99.997%, 厚み 0.1 mm の pt ホイル (50 mm × 20 mm) を使用した。

各溶液を試料極室と対極室に注ぎ、試料極室内の溶液中に高純度 (99.9998%) の N_2 ガスをバブリング (30 min) させた後、完全な O_2 ガス脱気状態で試料の電位を自然電極電位から走査速度 2 mV/s でゆっくりとアノード分極を行った。

アノード分極測定には市販のポテンシャルガルバノスタット (GPIB POTENTIOSTAT/GALVANOSTAT HA-501G, 北斗電工製) 及び関数発生器 (LINEAR SCANNER HB-103, 北斗電工製), 対数変換器 (LOG. CONVERTER HG-103, 北斗電工製), X-Y レコーダー (3036X-Y RECORDER, 横河電機製) を使用した。

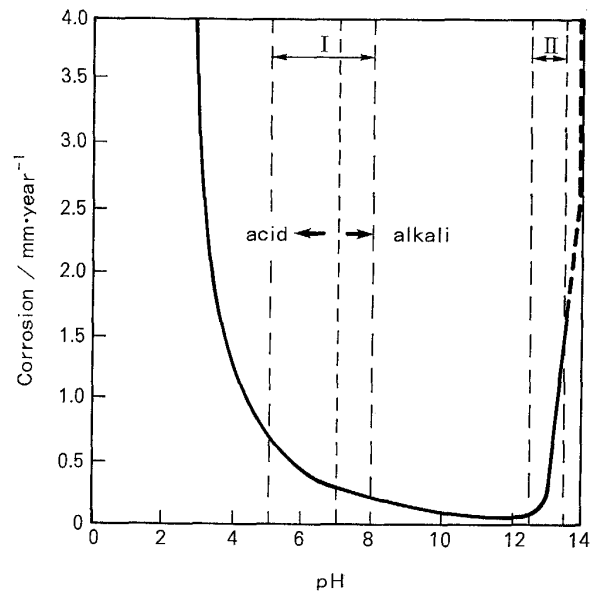


Fig. 2. Influence of pH of the solution on zinc corrosion.

3. 結果及び考察

ROETHEL¹¹⁾ らは純 Zn の腐食速度と pH の関係を Fig. 2 のように示している。Zn は両性の金属ゆえに酸性 (pH < 6) 及びアルカリ性 (pH > 12) 溶液中で溶解が起こる。pH が 6~12 の間では平衡論的に passivation の領域に位置し、不溶性の皮膜が Zn 金属表面を覆うためにこの領域での Zn 腐食速度は極めて遅くなる。

一方、pH < 6 の酸性領域では Zn のアノード溶解により Zn^{2+} イオンが生成するが、pH > 12 のアルカリ性領域では HZnO_2^- , ZnO_2^{2-} イオンが生成し両者の

アノード溶解反応は異なることが知られている。

以下では中性近傍 (pH = 5~8, 領域 I) 及びアルカリ性 (pH = 12.5~13.5, 領域 II) 塩化物溶液中のおのについての Zn アノード溶解挙動を述べる。

3.1 中性塩化物溶液中での Zn アノード溶解

3.1.1 アノード分極挙動

Fig. 3 に $[\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ N}$ (一定) 条件下における pH と分極曲線の関係を示す。どの pH の結果もほぼ同一の電位から電流の立ち上がりが見られ、同様の Tafel 勾配の値 ($\approx 17 \text{ mV/decade}$) を示している。この図の結果からは pH = 5~8 において分極曲線は pH の影響を受けないことが予想される。

Fig. 4 に pH = 5 (一定) 条件下における $[\text{Cl}^-]$ と分極曲線の関係を示す。 $[\text{Cl}^-]$ の増加と共に自然電極電位は卑な方向へ移動する。電位の走査と共に電流密度 (i) は急激に増加してゆき、 $10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以上では濃

度過電圧の影響で Tafel の関係からはずれて i が抑制される方向に曲がりを生じる。この現象は前述の Fig. 3 の $i > 10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ の領域でも見られた。Fig. 4 のどの分極曲線の Tafel 勾配もほぼ 17 mV/decade を示し、Fig. 3 の Tafel 勾配と一致している。

3.1.2 速度論的パラメーター

Fig. 3 と Fig. 4 の Tafel 勾配 ($\approx 17 \text{ mV/decade}$) がほぼ一致する事実を基に i と $[\text{OH}^-]$, $[\text{Cl}^-]$ の関係を検討した。ただし、 $\log [\text{OH}^-] = \text{pH} - 14$ である。

Fig. 3 の ϕ (電位) = -0.95 V における i と pH の関係を Fig. 5 に示す。図から明らかなように、 $di/d[\text{OH}^-] \approx 0$ となることがわかる。このことは $[\text{OH}^-]$ が i に対して 0 次、すなわち Zn でのアノード溶解速度に対して OH^- イオン濃度は影響しないことを表している。

同様に Fig. 4 のアノード分極曲線の Tafel 勾配から

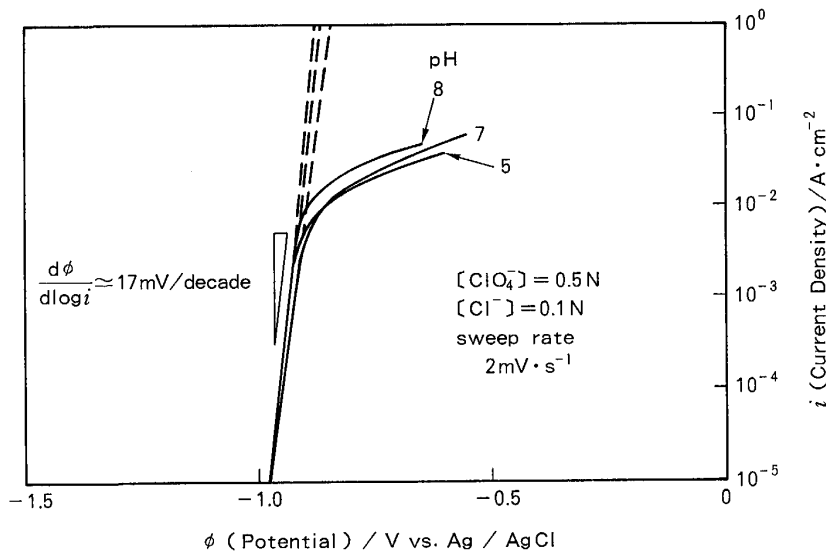


Fig. 3. Anodic polarization curve of zinc in neutral solution.

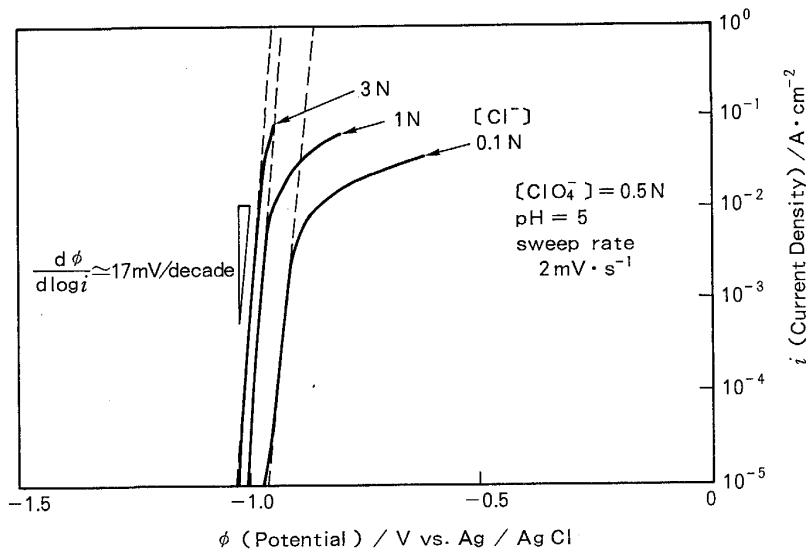


Fig. 4. Effect of Cl^- ion concentration on anodic polarization curve of zinc in pH 5 solution.

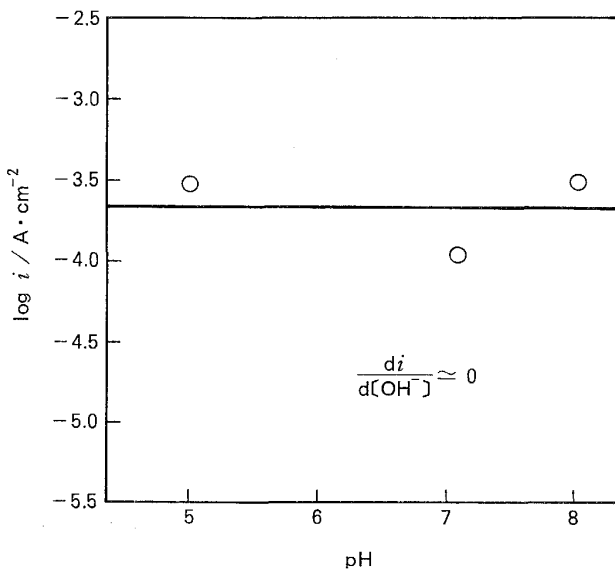


Fig. 5. Relation between current density and pH.
 $\phi = -0.95 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ $[\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ N}$

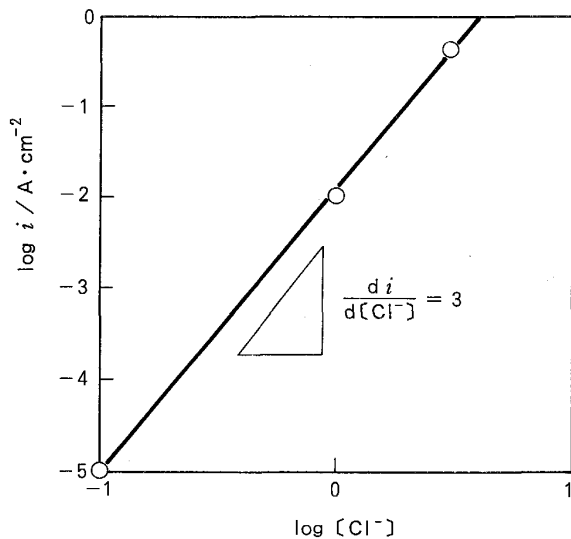


Fig. 6. Relation between current density and concentration of chlorine ion.
 $\phi = -0.95 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ $\text{pH} = 5$

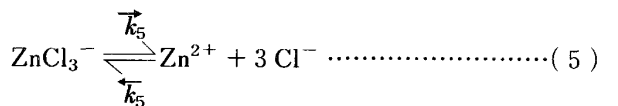
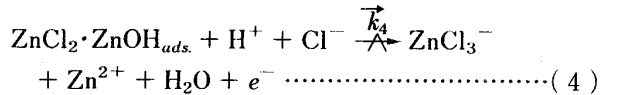
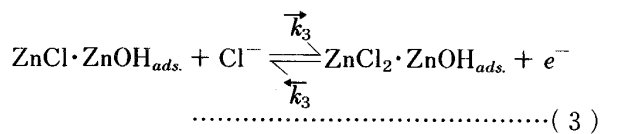
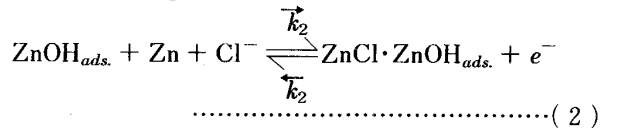
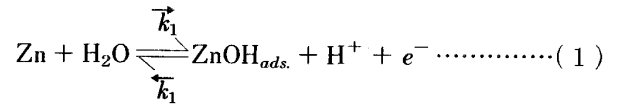
求めた $\phi = -0.95 \text{ V}$ における i と $[\text{Cl}^-]$ の関係を Fig. 6 に示す。図が示すように $di/d[\text{Cl}^-] = 3$ となる。これは $[\text{Cl}^-]$ が i に対して 3 次で寄与していることを示すものであり、すなわち Zn のアノード溶解速度に対して Cl^- イオン濃度は 3 次の反応次数を有することがわかる。Table 1 に速度論的パラメーターをまとめた。

3.1.3 溶解反応機構

得られた速度論的パラメーター (Table 1) を満足する反応機構として次のような素反応が考えられる。

Table 1. Reaction orders and Tafel slope for anodic dissolution of zinc ($\text{pH} = 5 \sim 8$).

Reaction order		Tafel slope
$[\text{OH}^-]$	$[\text{Cl}^-]$	
0	3	17 mV/decade



ここで、式中の *ads.* は吸着状態を意味し、律速段階を式 (4) とし、 $\text{ZnOH}_{ads.}$ 、 $\text{ZnCl} \cdot \text{ZnOH}_{ads.}$ 、 $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{ZnOH}_{ads.}$ のおのおのの被覆率を θ_1 、 θ_2 、 θ_3 (θ_1 、 θ_2 、 $\theta_3 \ll 1$)、速度定数を \vec{k}_i 、 \overleftarrow{k}_i ($i = 1 \sim 5$) とする。更に F をファラデー定数、 β を透過係数または対称因子 (≈ 0.5)、 η を過電圧、 R をガス定数、 T を絶対温度、 $[\text{H}^+]$ を水素イオン濃度とおくと、式 (1) の平衡から

$$F\vec{k}_1 \exp\left(\frac{\beta F\eta}{RT}\right) = F\overleftarrow{k}_1 \theta_1 [\text{H}^+] \exp\left(\frac{-(1-\beta)F\eta}{RT}\right)$$

$$\theta_1 = K_1 \frac{1}{[\text{H}^+]} \exp\left(\frac{F\eta}{RT}\right) \dots\dots\dots (6)$$

ここで $K_1 = \vec{k}_1 / \overleftarrow{k}_1$ とする。

式 (2) の平衡より

$$F\vec{k}_2 \theta_1 [\text{Cl}^-] \exp\left(\frac{\beta F\eta}{RT}\right) = F\overleftarrow{k}_2 \theta_2 \exp\left(\frac{-(1-\beta)F\eta}{RT}\right)$$

$$\theta_2 = K_2 \theta_1 [\text{Cl}^-] \exp\left(\frac{F\eta}{RT}\right)$$

上式に式 (6) を代入して

$$\theta_2 = K_1 K_2 \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{H}^+]} \exp\left(\frac{2F\eta}{RT}\right) \dots\dots\dots (7)$$

ここで $K_2 = \vec{k}_2 / \overleftarrow{k}_2$ とする。

式 (3) の平衡より

$$F\vec{k}_3\theta_2 [\text{Cl}^-] \exp\left(\frac{\beta F\eta}{RT}\right)$$

$$= F\vec{k}_3\theta_3 \exp\left(\frac{-(1-\beta)F\eta}{RT}\right)$$

$$\theta_3 = K_3\theta_2 [\text{Cl}^-] \exp\left(\frac{F\eta}{RT}\right)$$

上式に式(7)を代入して

$$\theta_3 = K_1K_2K_3 \frac{[\text{Cl}^-]^2}{[\text{H}^+]} \exp\left(\frac{3F\eta}{RT}\right) \dots\dots\dots(8)$$

ここで $K_3 = \vec{k}_3/\vec{k}_3$ とする。
式(4)が律速であるとし、

$$i = 4 F\vec{k}_4\theta_3 [\text{H}^+] [\text{Cl}^-] \exp\left(\frac{\beta F\eta}{RT}\right)$$

上式に式(8)を代入して

$$i = 4 FK_1K_2K_3\vec{k}_4 [\text{Cl}^-]^3 \exp\left(\frac{(3+\beta)F\eta}{RT}\right)$$

$$= K [\text{Cl}^-]^3 \exp\left(\frac{3.5 F\eta}{RT}\right) \dots\dots\dots(9)$$

ここで $K = 4 FK_1K_2K_3\vec{k}_4$ とする。
ゆえに

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial \log i}\right)_{\text{pH}, [\text{Cl}^-]=\text{const.}}$$

$$= \left(\frac{\partial \eta}{\partial \log i}\right)_{\text{pH}, [\text{Cl}^-]=\text{const.}} \approx 17 \text{ mV/decade}$$

$$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log [\text{Cl}^-]}\right)_{\eta=\text{const.}} = 3$$

$$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \text{pH}}\right)_{\eta=\text{const.}} \approx 0$$

となり、実験結果と一致するため、この反応機構は妥当と考えられる。

3.2 アルカリ性塩化物溶液中での Zn のアノード溶解

3.2.1 アノード分極挙動

Fig. 7 に $[\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ N}$ (一定) 条件下における pH と分極曲線の関係を示す。pH の増大に伴い自然電極電位は卑な電位へと移動し、電位の走査と共に i は急激な増加を示す。どの曲線も一定の Tafel 勾配 ($\approx 40 \text{ mV/decade}$) を有し、 $i > 10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ の領域で濃度過電圧による電流抑制が認められる。

Fig. 8 に $\text{pH} = 13.0$ (一定) 条件下における $[\text{Cl}^-]$ と分極曲線の関係を示す。 $[\text{Cl}^-]$ の値に分極挙動は依存せずほぼ同一の曲線が得られた。この場合の Tafel 勾配は Fig. 7 の結果同様に $\approx 40 \text{ mV/decade}$ となった。

現象論的にはアルカリ性溶液中の Zn アノード分極挙動は前述の中性近傍の溶液中の場合とは全く異なっている。

3.2.2 速度論的パラメーター

Fig. 7 と Fig. 8 の Tafel 勾配 ($\approx 40 \text{ mV/decade}$) が一致することを前提に $[\text{OH}^-]$, $[\text{Cl}^-]$ と i の関係を検討した。

Fig. 7 のアノード分極曲線の Tafel 勾配から外挿された電流密度に関して、 $\phi = -1.3 \text{ V}$ における i と pH の関係を Fig. 9 に示す。図から $di/d[\text{OH}^-] = 3$ となることがわかる。これは、 $[\text{OH}^-]$ が i に対して 3 次となり、Zn のアノード溶解速度に対して OH^- イオン濃度の反応次数が 3 次になっていることを表すものである。

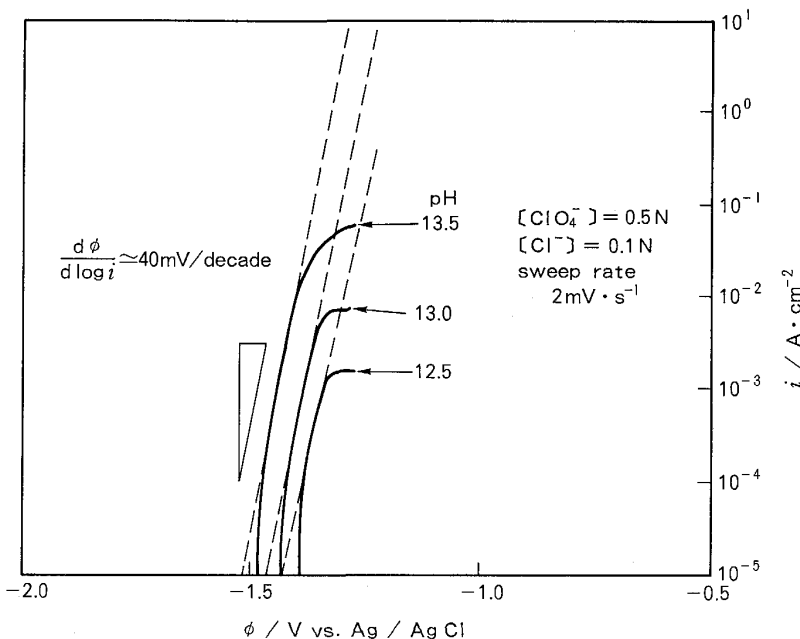


Fig. 7. Anodic polarization curve of zinc in alkali solution.

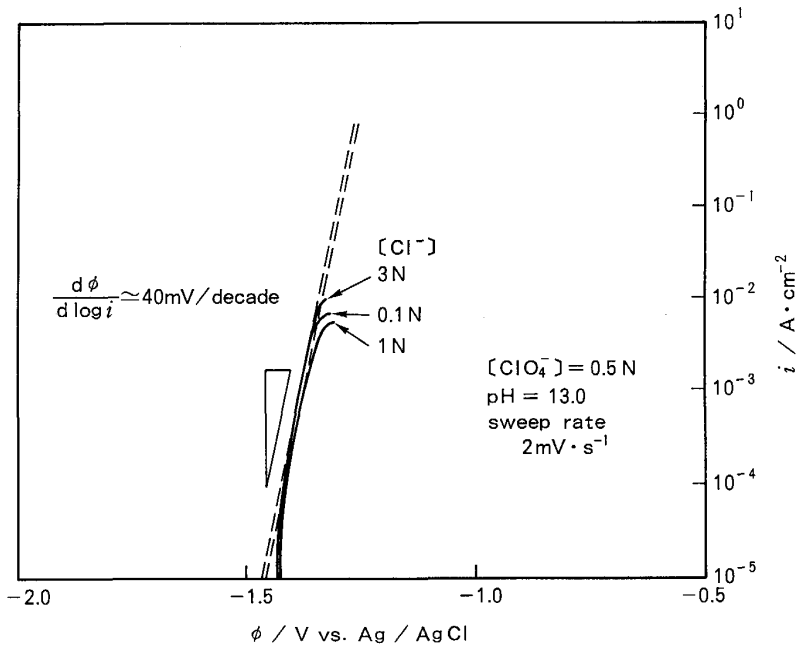


Fig. 8. Effect of Cl⁻ ion concentration on anodic polarization curve of zinc in pH 13 solution.

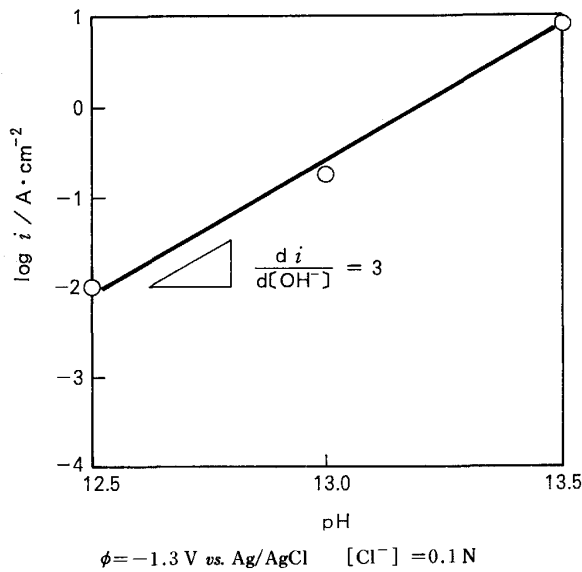


Fig. 9. Relation between current density and pH.

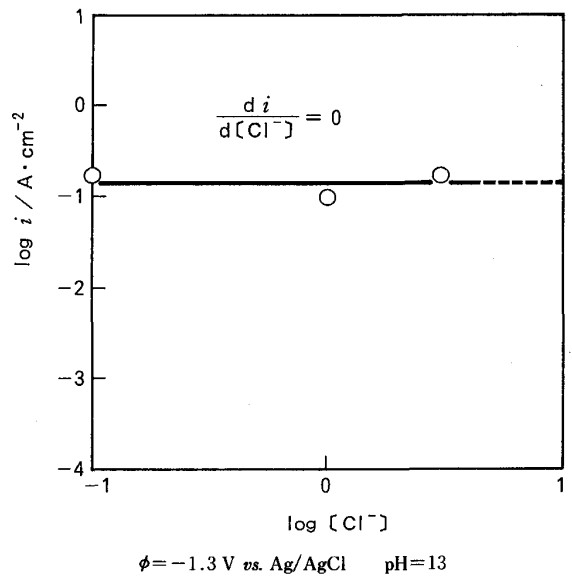


Fig. 10. Relation between current density and concentration of chlorine ion.

同様に Fig. 8 の Tafel 勾配から外挿された電流密度を用いて $\phi = -1.3 \text{ V}$ における i と $[\text{Cl}^-]$ の関係を, Fig. 10 に示す. 図から $di/d[\text{Cl}^-] = 0$ であることがわかる. $[\text{Cl}^-]$ が i に対して 0 次, 換言すれば Zn のアノード溶解速度に対して Cl^- イオン濃度は影響を与えない.

速度論的パラメーターを Table 2 にまとめた.

3·2·3 溶解反応機構

Table 2 に示したパラメーターを満足する反応機構として以下の素反応が考えられる.

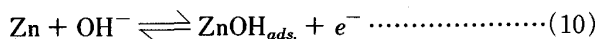
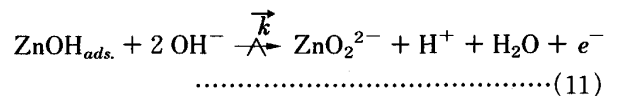


Table 2. Reaction orders and Tafel slope for anodic dissolution of zinc (pH=12.5~13.5).

Reaction order		Tafel slope
[OH ⁻]	[Cl ⁻]	
3	0	40 mV/decade



ここで律速段階を式(11)とし, その速度定数を \bar{k} とする. 式(10) が平衡であるとする, Nernst の式¹²⁾より

$$\phi = \phi_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Zn}][\text{OH}^-]}{[\text{ZnOH}_{ads.}]}$$

ここで ϕ_0 は式(10)の標準状態での平衡電位, R をガス定数, F をファラデー定数, T を絶対温度とする. 今, $[\text{Zn}] = 1$ なので

$$[\text{ZnOH}_{ads.}] = [\text{OH}^-] \exp\left(\frac{F(\phi - \phi_0)}{RT}\right) \dots\dots\dots(12)$$

式(11)を律速反応とし

$$i = \vec{k} [\text{ZnOH}_{ads.}] [\text{OH}^-]^2 \exp\left(\frac{\beta F \phi}{RT}\right) \dots\dots\dots(13)$$

式(13)に式(12)を代入すると

$$i = \vec{k} [\text{OH}^-]^3 \exp\left(\frac{(1 + \beta) F \phi - F \phi_0}{RT}\right) \\ = K' [\text{OH}^-]^3 \exp\left(\frac{3 F \phi}{2 RT}\right) \dots\dots\dots(14)$$

ここで $K' = \vec{k} \exp\left(-\frac{F \phi_0}{RT}\right)$ とし, β を透過係数または対称因子 (≈ 0.5) とする.

式(14)より

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial \log i}\right)_{\text{pH}, [\text{Cl}^-] = \text{const.}} \approx 40 \text{ mV/decade}$$

$$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log [\text{Cl}^-]}\right)_{\phi = \text{const.}} = 0$$

$$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \text{pH}}\right)_{\phi = \text{const.}} = 3$$

となり, 実験結果と一致するため, 前述の反応機構は妥当と考えられる.

4. ま と め

塩化物溶液中において, Znのアノード溶解機構を検討した結果, 以下の知見が得られた.

(1) 中性 (pH = 5~8) 条件下において Znのアノード溶解反応速度は塩化物イオン濃度に対し3次, 水酸イオンに0次で正比例する. この場合の電流電位曲線 (i - ϕ 曲線) の Tafel 勾配は $\approx 17 \text{ mV/decade}$ となることが判明した.

これは中性近傍の溶液条件下において Znのアノード溶解反応は Cl^- イオン濃度に大きく影響をうけることを意味するものである.

この時の反応律速となる素反応は $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{ZnOH}_{ads.} + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{ZnCl}_3^- + \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ と推定される.

(2) アルカリ性 (pH = 12.5~13.5) 条件下において Znのアノード溶解反応速度は塩化物イオン濃度に対し0次, 水酸イオンに3次で正比例する. この場合の電流電位曲線の Tafel 勾配は $\approx 40 \text{ mV/decade}$ となることが判明した.

これはアルカリ性の溶液条件下において Znのアノード溶解反応が Cl^- イオン濃度の影響をほとんど受けないが, OH^- イオン濃度が高い依存性を示すことを意味するものである.

この時の反応律速となる素反応は $\text{ZnOH}_{ads.} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO}_2^{2-} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ と推定される.

本報告をまとめるに当たり, 特に溶解反応機構の考察に際して貴重な助言をいただきました東京工業大学西方篤博士また, 全般を通して適切な助言をいただきました東京大学教授辻川茂男博士に深く感謝いたします.

文 献

- 1) 林 公隆, 伊藤陽一, 加藤忠一, 三吉康彦: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1317
- 2) 林 公隆, 伊藤陽一, 加藤忠一, 三吉康彦: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1496
- 3) 林 公隆, 伊藤陽一, 加藤忠一, 三吉康彦: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 1122
- 4) K. HAYASHI: J. Mater. Prod. Technol., **6** (1991), p. 9
- 5) 林 公隆, 伊藤陽一, 三吉康彦: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 1688
- 6) 林 公隆, 伊藤陽一, 三吉康彦: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 1695
- 7) 林 公隆, 伊藤陽一, 三吉康彦: 鉄と鋼, **78** (1992), p. 127
- 8) Y. MIYOSHI, M. KITAYAMA, Y. ITO and H. KOYAHARA: SAE Paper 840210
- 9) K. HUBBER: J. Electrochem. Soc., **100** (1953), p. 376
- 10) 水流 徹, 春山志郎: 日本金属学会誌, **39** (1975), p. 1098
- 11) B. ROETHEL, G. COX and W. LITTRELL: Metals and Alloys, **3** (1932), p. 73
- 12) 電気化学便覧 (電気化学協会編) (1985), p. 149 [丸善]