

2015 年度

博 士 論 文

題目 低電解質濃度環境下における
金属材料の腐食挙動と解析方法

担当教員 野田 和彦

芝浦工業大学大学院
地域環境システム専攻

学籍番号 NA12052

氏 名 八木 雄太

目次

1. 緒言	1
1.1 腐食について.....	1
1.2 鉄の腐食.....	3
1.3 ステンレス鋼の腐食	5
1.3.1 不働態.....	5
1.3.2 孔食.....	6
1.3.2.1 形態	6
1.3.2.2 機構	7
1.4 銅の腐食.....	9
1.5 淡水腐食.....	11
1.5.1 淡水とは	11
1.5.2 淡水環境下で使用されている施設・設備	13
1.5.3 淡水環境下での腐食	16
1.5.4 淡水環境下での腐食事例	20
1.6 電気化学測定.....	23
1.6.1 定常分極曲線測定	23
1.6.2 交流インピーダンス測定	24
1.7 河川・海岸部におけるエネルギープラントの経年劣化.....	30
1.7.1 エネルギープラントに設置される新しいデバイスとその腐食	30
1.7.2 固体高分子形燃料電池	31
1.8 本研究の目的.....	34

2. 実験方法	36
2.1 試験片	36
2.2 測定セル	38
2.3 浸漬電位測定	40
2.4 分極曲線測定	40
2.5 交流インピーダンス測定	41
2.6 燃料電池用特性試験	44
2.6.1 セパレータ基盤作製	44
2.6.2 無電解めっき	44
2.6.3 電解めっき	46
2.6.4 電池性能特性	46
2.6.5 抵抗測定	47
2.6.6 交流インピーダンス測定	49
3. NaCl 溶液中における純鉄の電気化学挙動	50
3.1 浸漬電位測定による純鉄の耐食性評価	50
3.2 純鉄の分極挙動解析	53
3.3 結言	57
4. NaCl 溶液中における純銅の電気化学挙動	58
4.1 純銅の浸漬電位に及ぼす Cl ⁻ イオン濃度の影響	58
4.2 純銅の分極挙動解析	60
4.3 結言	62
5. NaCl 溶液中におけるオーステナイト系ステンレス鋼の電気化学挙動	63
5.1 SUS304 および SUS316 の浸漬電位測定	63
5.2 SUS304 および SUS316 の分極挙動に及ぼす Cl ⁻ イオン濃度の影響	66

5.3 オーステナイト系ステンレス鋼の局部腐食性評価	70
5.4 結言	72
6. 交流インピーダンス法を用いた金属材料の耐食性評価	73
6.1 Cl ⁻ -イオン濃度と溶液抵抗	80
6.2 反応抵抗値による耐食性評価	81
6.3 淡水模擬環境中におけるインピーダンス挙動の問題と対策	87
6.4 結言	92
7. 固体高分子形燃料電池用セパレータの開発及び特性評価	93
7.1 無電解 Ni めっき	93
7.2 電解 Ni めっき	95
7.3 電池性能特性	95
7.4 抵抗測定	99
7.5 交流インピーダンス測定	100
7.6 結言	102
8. 結論	103
参考文献	106
謝 辞	

1. 緒言

1.1 腐食について

腐食(corrosion)とは、金属が環境中の水や酸素等と反応してさび、表面が変化し損耗することを言う。通常の地球環境においては、白金や金等の貴金属元素を除き、自然状態の金属は酸化物あるいは硫化物等の鉱石(ore)として存在している。安定な状態である鉱石から金属(metal)を取り出すことを精錬と言う。鉱石中の酸素や硫黄を取り除くため精錬エネルギーを加えなければならない。つまり金属材料は自然に放置しておけば酸素や硫黄と化合して元の安定な酸化物や硫化物状態(鉱石)に戻る宿命を負っている。腐食現象は金属材料の宿命である¹⁾。

腐食によって失われる経済損失は膨大である。一説によると国内総生産高(GDP)の数%と言われている²⁾³⁾。わが国のGDPを年間およそ500兆円とすると15~20兆円が腐食によって失われていることになる。このうち腐食防食の知識さえあればその1/4、すなわち4~5兆円位は防げる損失だと言われる⁴⁾。

これゆえに人類が生きていく上で金属材料の腐食特性を知ることが絶対的に必要である。また、これは永遠の課題であり非常に重要な課題である。

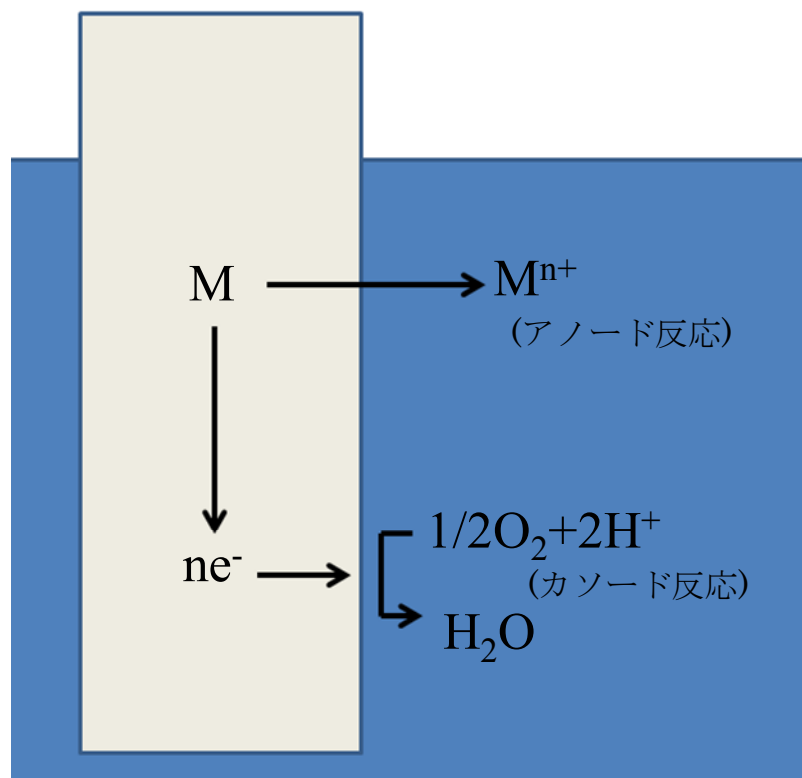


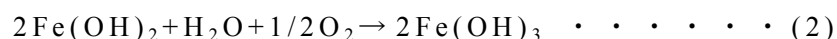
図 1 金属腐食の電気化学反応模式図

1.2 鉄の腐食

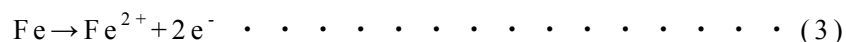
淡水中の鉄の腐食総反応式は次のように表せる。



水酸化第一鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ は溶存酸素によって酸化されて水酸化第二鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ となり、さらに水分が分離するとオキシ水酸化鉄 (FeOOH 、または $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) となり赤さびとなる。



(1)式を二つの部分反応に分けて考えると、次式となる。



上の二式を辺々加えると(1)式の総反応式になることが確認できる。(3)、(4)式は腐食の総反応式(1)を酸化、還元の二つの部分反応に分けて表したものであり、部分反応は一對となつて、同時に過不足なく起こる。(3)式は鉄原子がイオンとなって水中に移行する腐食の素過程を表すアノード反応である。(4)式は水中の酸素が鉄の表面で電子を受け取り、還元されて水酸イオン(OH^-)になる部分反応を表し、カソード反応と呼ぶ。金属の腐食は、すべて電子授受による酸化・還元反応であり、電池反応である。

(3)式は速やかに起こり得るので、水中の鉄の腐食速度は溶存酸素の拡散速度によって律速される⁵⁾⁶⁾。

1.3 ステンレス鋼の腐食

ステンレス鋼は機械的性質、加工性、溶接性を備え、特に耐食性を著しく向上させた合金であり、広く使用されている。合金元素はCrとNiが主になっており、特にCr量が約10%以上の場合が多い。表面に形成されたCrを主成分とする数十オングストロームの酸化皮膜(不働態皮膜)が耐食性の本質である。

1.3.1 不働態

不働態とは、金属が電気化学列では卑な位置にあるにもかかわらず、非常におそい速度で腐食する金属の状態をいい、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼などの多くの構造材料用金属の有用な耐食性の根底となっている性質である。

ステンレス鋼の不働態皮膜はCrの水和酸化物(CrOOH)などからなり、鉄の酸化物と著しく異なった特性を有している。ステンレス鋼の特性は、図2に示す電極電位と腐食電流の関係でみると分かりやすい。ステンレス鋼が耐食性を示すのは、電位が同図の不働態域にある場合である。横軸の電極電位とは酸化性の尺度と考えてよいので、酸化性が弱くなると、ステンレス鋼の電位は左方に移動し、不働態は維持できなくなる。

一方、ステンレス鋼が不働態の安定な領域にあっても、塩化物イオン濃度が高くなると不働態皮膜が破壊されて孔食のような局部腐食を生じる。同様な理由でガスケットなどのすき間構造があると、局部腐食を生じる。また、応力が負荷されていると、ひび割れを伴った応力腐食割れを引き起こす。このようにステンレス鋼の耐食性

は不働態皮膜の安定性と深く関わっている。不働態皮膜は塗装と異なり、一旦、生成しても、環境の条件によって溶解したり再生したりする⁷⁾。

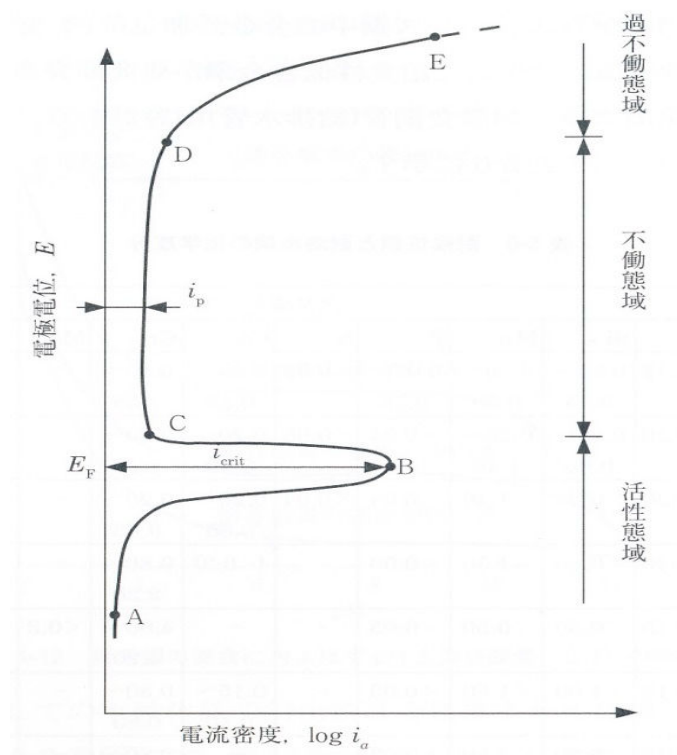


図 2 不働態現象を起こす金属のアノード分極曲線⁸⁾

1.3.2 孔食

1.3.2.1 形態

構造的にすき間のない金属自由表面で起こる局部腐食の形態を言う。ピット(pitting attack、pinhole)とも言う。孔食は、すきま部を構成していない自由表面に生じ、主に垂直方向に成長する。孔食が

目に見える大きさにまで成長する期間は、不働態金属の種類、環境にも左右されるが数カ月あるいは数年以上である。孔食を発生する材料としてはステンレス鋼、Ni合金、アルミニウム、チタン、銅及び不働態化した炭素鋼である。孔食を発生する環境は、塩化物、酸化剤が共存する溶液系である。特にハロゲンイオンの影響が大きい、その中でも Cl^- による孔食が多い。したがって、海水環境で 사용되는材料に問題が多いが、 Cl^- わずかに含む淡水系でも孔食発生による損傷が原因で事故になる場合が見られる。孔食部以外はほとんど腐食されておらず、微小な間口ゆえに気づかないことが多い。そのため事前に見つけることが難しい腐食形態の一つである⁹⁾。

1.3.2.2 機構

不働態状態にある金属に環境として塩化物、酸化剤が存在することが条件である。酸化剤の存在下で Cl^- イオンが不働態皮膜の弱点、ミクロ的にすきま構造をとるような欠陥部分を攻撃する。この部分より、まず皮膜の破壊が起こり、素地金属のアノード溶解が進み、孔食ピットをつくる。ピット内部は活性溶解を生じ、溶解したカチオンが過剰となり電氣的に中性を保つために沖合よりピット内に Cl^- イオンの泳動を生じる。溶解した金属イオン M^+ と Cl^- イオンが結合し、金属間化合物の MCl を生成する。ピット内は MCl の濃度が上昇し、(5)式のような加水分解が起こり、 H^+ イオンが発生し、ピット内の pH は低下する。



そして、また新たな溶解が起こり、この反応が繰り返される。ピット付近の自由表面では酸素還元反応が起こり、腐食は抑制され、ピット内の腐食は成長を続ける^{10)~12)}。孔食発生・成長機構の模式図を図3に示す。

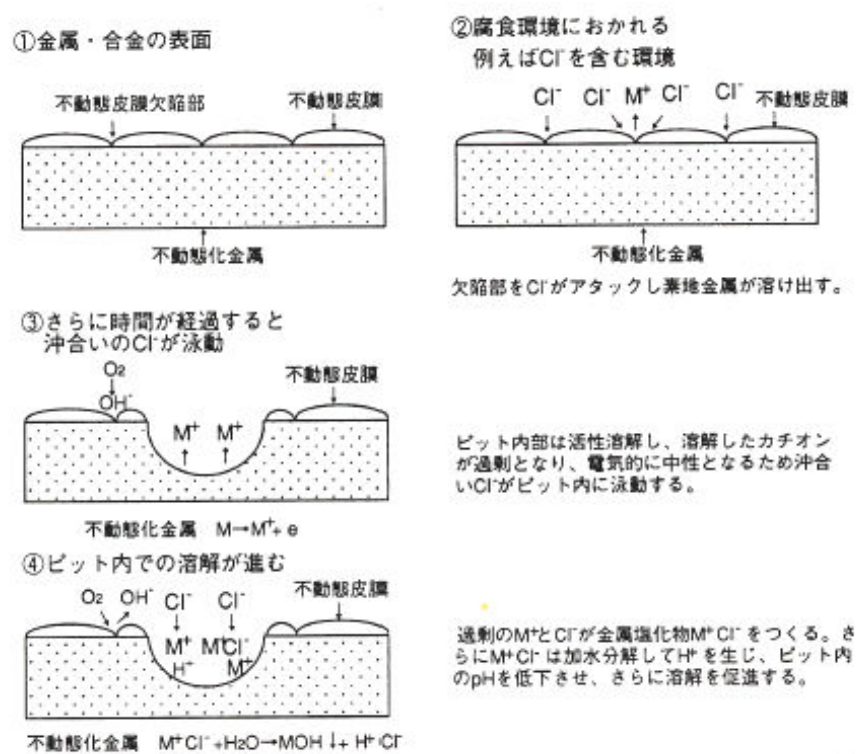
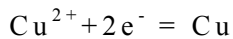


図3 孔食発生・成長機構の模式図¹³⁾

1.4 銅の腐食

銅の標準電極電位はネルンスト式により次のように表される。



$$E_{\text{Cu}} = 0.337 + 0.0295 \log [\text{Cu}^{2+}]$$

銅の標準電極電位は標準水素電極より貴な電位にあるため銅は水素発生型の腐食は生じない。すなわち溶存酸素がなければ酸性だからといって腐食を生じない。

水中の銅の腐食は次の電気化学反応で表される。



水中で銅が腐食するのは、溶存酸素あるいは酸化性の強い酸化剤による。淡水中では腐食によって銅の上に酸化第一銅皮膜 (Cu_2O) を生成し、赤褐色を呈する。酸化性が強いと、外層には黒色の酸化銅皮膜が形成される。水中では、さらに塩基性炭酸銅 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ や塩基性硫酸銅 $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ などの緑青を生成する。

酸化第一銅皮膜は酸素還元反応に対する障壁となって銅の腐食を抑制する。水道水中の銅の腐食速度は $1.5 \sim 2.5 \text{ mmd} (0.006 \sim 0.01 \text{ mm/y})$ と耐食性に優れている。しかし、酸性の水では酸化膜が不安定になって腐食速度は増大する。海水中でも銅は耐食性に優れるが、流速が速いと潰食を生じるので、熱交換器は Al、Fe や Ni を添加した銅

合金が用いられる。銅は通常、 Cu^{2+} の一価銅イオンとして安定に存在する^{14)~19)}。

1.5 淡水腐食

1.5.1 淡水とは

淡水とはおおよそ 1 kg の水に 1 g 以下の塩分を含み、導電率が $200 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$ 以下の水のことである²⁰⁾。淡水の源は陸水であり、湖沼、河川、地下水などに分類される。また、海水の淡水化、イオン交換水、超純水などの工業用水も淡水に分類することができる。表 1 に地球上に存在する水の概算量を示す。地球の水は海水が $1413 \times 10^{18} \text{ kg}$ 、淡水が $0.51 \times 10^{18} \text{ kg}$ 、陸上氷が $22.83 \times 10^{18} \text{ kg}$ 、水蒸気が $0.015 \times 10^{18} \text{ kg}$ で、大部分は海水であり、淡水は 0.04 % と非常に微量であることがわかる。しかし、日本国内で使用されている工業用水に限ると海水は 2612 万 $\text{m}^3 \cdot \text{day}^{-1}$ 、淡水は 2393 万 $\text{m}^3 \cdot \text{day}^{-1}$ とほぼ 50 % である。この統計は昭和 33 年の実績に基づくものであるが、その後わが国の工業・産業は著しく伸張していることから使用水量も大幅に増加していると考えられる。また、工業用水のほかにも飲料水、農業用水などを含めると現在人間が生活するうえで使用される水のほとんどは淡水であるといえる。

表 1 地球上に存在する水の量²¹⁾

海水	$1413 \times 10^{18} \text{ kg}$
淡水	$0.51 \times 10^{18} \text{ kg}$
陸上氷	$22.83 \times 10^{18} \text{ kg}$
水蒸気	$0.015 \times 10^{18} \text{ kg}$

表 2 全国使用水量とその内訳(万 m²/day)²²⁾

水 種	合 計	冷 却 用	洗 浄 用	製 品 処 理 用	原 料 用	温 調 用	ボ イ ラ 用	そ の 他
海 水	2612	2494	71	3	24	5	8	8
淡 水	2393	928	526	383	132	129	96	199
合 計	5005	3422	597	386	156	134	104	207

水中に含まれる成分に注目すると、海水の基本成分は世界中ではほとんど一致しているのに対し²³⁾、淡水は地域、場所、使用状況、処理方法などによりその成分および含有量が異なる。たとえば、日本の天然水はカルシウム塩類、マグネシウム塩類の含有量は比較的少量で硬度 10 度以下の軟水であるのに対し欧米の天然水は硬度が高い硬水が多い²⁴⁾。また、河川水は上流、海水と淡水が混ざる流域、下流で塩化物イオン濃度が大きく異なる。さらに海水と淡水が混ざる流域においては時間(満潮、干潮など)によって塩化物イオン濃度に変化する。地下水は火山地帯、海岸部、温泉地など地域によって含まれる物質が異なり、深度によっても成分が変わる²⁵⁾。工業用水においては取水方法、使用される装置、使用頻度、使用回数などにより成分が異なってくる。表 3 に世界の各種天然水の組成、表 4 に日本における淡水の代表水質を示す。

表 3 各種天然水の組成 (ppm)^{26), 27)}

種 別	溶 解 物	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	アルカリ度 (CaCO ₃)	pH	硬 度 (CaCO ₃)
湖水 Lake Vyrnwy, Wales	40	7	5	—	—	—	7.0	16
水道 Bristol	283	14	31	105	10	—	7.6	210
水道 Teddington	360	51	32	118	20	200	7.8	320
井戸 Kwait	336	108	48	37	10	—	9.3	—
深井 Reading	511	117	39	42	29	—	—	233
試水 New Windsor	870	215	—	—	—	265	7.7	195
水 Benghazi	—	540	112	82	64	210	7.8	470
井 Malta	1,525	681	65	142	37	—	—	393
戸 Saudi Arabia	2,656	1,041	489	241	89	—	—	—
水 Bahrein	15,000	7,310	561	688	309	160	7.1	2,990
井海 (平均)	34,800	19,500	2,380	380	1,250	—	8.2	—

表 4 日本における淡水の代表水質^{28), 29)}

	河川水			地下水		上水	
	代表値	特に多い値	平均	代表値	特に多い値	代表値	特に多い値
pH	6.6~7.5	7.0~7.2	—	6.8~8.0	7.2~7.4	6.4~7.6	6.8~7.0
アルカリ度 (ppm CaCO ₃)	10~50	20~30	25.4	20~120	40~60	10~40	20~30
Ca ²⁺ (ppm)	4~13	5~10	8.8	5~20	5~15	—	—
Mg ²⁺ (ppm)	1~4	1~2	1.9	3~15	3~10	—	—
Cl ⁻ (ppm)	2~12	2~6	5.8	5~50	5~15	5~25	5~15
SO ₄ ²⁻ (ppm)	3~15	3~5	10.6	0~15	0~5	0~20	0~10
遊離炭酸 (ppm CO ₂)	—	—	—	0~20	—	—	—
残留塩素 (ppm)	—	—	—	—	—	0.1~1.0	—

1.5.2 淡水環境下で使用されている施設・設備

淡水環境下で使用されている施設・設備の一例を表 5 に示す。また、各施設・設備に使用されている金属材料を表 6 に示す。水道管やストレージタンクは水道水、ダムゲートや鋼矢板は上流河川水、熱交換器は工業用水、水道管やガス管外面は地下水にそれぞれ曝されており、さまざまな施設・設備が淡水環境下で使用されていることがわかる。また、それらの施設・設備は多くの金属で構成されており、非常に多くの金属材料が淡水環境下に曝されていることになる。図 4 に

堰に設置されているゲート、図 5 に湖に設置されている橋脚(琵琶湖大橋)、図 6 に化学プラントに設置されている処理装置を示す。

表 5 淡水環境下で使用されている施設・設備

種類	施設・設備
水道水	水道管、ストレージタンク、貯湯槽、給水給湯配管
河川水	ダム・堰のゲート、ポンプ、土木構造物(鋼管杭、鋼矢板)
湖水	橋脚、土木構造物(鋼管杭、鋼矢板)
工業用水	熱交換器、淡水化装置、排水処理装置、ポンプ、配管
地下水	水道管外面、ガス管外面

表 6 各施設・設備に使用されている金属材料^{30)~36)}

種類	施設・設備
配管	ダクタイル鋳鉄、亜鉛めっき鋼、ステンレス鋼、黄銅、銅
ゲート	炭素鋼、ステンレス鋼
給水給湯配管	炭素鋼、黄銅、銅、高リン脱酸銅
熱交換器	炭素鋼、ステンレス鋼、アルミニウム黄銅、ネーバル黄銅、チタン



図 4 堰のゲート



図 5 琵琶湖大橋



図 6 化学プラントに設置された処理装置

1.5.3 淡水環境下での腐食

金属材料が使用される場所は山間部で水が比較的清浄なところ、火山の近くで pH の低いところ、平野部で生活排水の影響を受けているところ、海に近い河口部で塩化物イオン濃度が比較的高いところなど多様である。したがって、その状況によって腐食原因も多様で腐食の程度が異なる。淡水環境下で使用される金属材料には主として下記のような腐食が発生する。

(1)炭素鋼の腐食

炭素鋼の自然腐食速度は環境の抵抗率に依存しないため、高抵抗率の環境下でも海水中と同等あるいはそれ以上の値を示す。また、耐食性の向上と美観的観点から塗装して用いられることがほとんどである。そのため、経時的影響も含めて塗装欠陥の存在は避けられ

ない。このような場合、欠陥部に大きな局部腐食が生じる。

(2)耐食性金属の腐食

ステンレス鋼やアルミニウム合金のような耐食性金属は塩化物イオンやバクテリアの影響等によっては耐食性が低下することがある。この場合、すきま腐食や孔食が発生する。

(3)異種金属接触腐食およびマクロセル腐食

淡水環境下に設置されている施設においては異なる金属、たとえば炭素鋼とステンレス鋼などが接触して使用されていたり、水中の炭素鋼とコンクリート中の鉄筋のように同一金属であっても異なる環境に暴露されるという場合が多い。このような場合、電位の低い金属側がマクロアノード部、電位の高い金属側がマクロカソード部となって電池(マクロセル)が形成され、電位の低い金属側が集中的に腐食する。前者を異種金属接触腐食、後者を環境マクロセル腐食都いう³⁷⁾。

(4)微生物腐食

金属材料が殺菌処理されていない水溶液と接触すると、金属表面にはバイオフィームと呼ばれる膜が形成される。この膜と膜に集まってきた微生物の集団が金属とバイオフィームの界面で直接あるいは間接的に化学反応が起こることにより腐食が発生する。この現象を微生物腐食(Microbiologically Influenced corrosion)と呼ばれている。

淡水環境下における腐食形態は局部腐食である場合が多い。局部腐食が生じた部分は全面腐食だけが生じたときよりも深い浸食となる。一般に腐食による実用的な損傷は全面腐食より局部腐食の方が大きいため、局部腐食が発生すると施設・設備に重大な損傷を与える場合が多い^{38),39)}。図 7 に堰ゲートにおける炭素鋼の塗装劣化部の局部腐食を示す。

また、ビル建物に設備されている給水、給湯、雑用水、空調など水配管においては漏水に至らなくても、鉛の溶出、鉄の溶出による赤水、銅管に起因する青水などの水質障害は腐食に起因する。日本の水は地勢的条件から軟水として特徴づけられ、欧米、中国はじめ大陸地帯に多い硬水中の経験や実績は必ずしも当てはまらない⁴⁰⁾。



(a) 堰ゲートにおける腐食



(b) 腐食部の詳細

図 7 堰ゲートにおける炭素鋼の塗装劣化部の局部腐食

1.5.4 淡水環境下での腐食事例

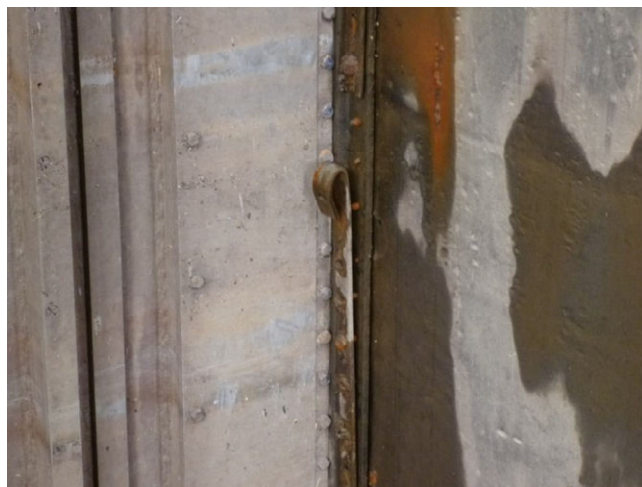
図 8 にダムゲートにおける腐食状況を示す。炭素鋼に塗装を施したゲート本体(扉体)の塗装の劣化部に腐食が発生している(図 8b)。また、ステンレス鋼製の水密ゴム押え板と炭素鋼のボルトの接触部に異種金属接触腐食が発生し、水密ゴム押え板が外れている(図 8c)。ダムゲートの場合、損傷の大小にかかわらず補修工事が非常に大がかりになってしまう腐食の発生を最小限にする必要がある。



(a) ダムゲート全景



(b) 扉体部における塗装劣化部の腐食



(c) 水密ゴム押え板とボルトの異種金属接触腐食

図 8 ダムゲートにおける腐食状況

図 9 に貯湯槽における腐食状況を示す。貯湯槽は銭湯や温泉の湯沸かし、保温に使用されており、水の温度が高いため腐食性の高い環境であるといえる。ステンレス鋼製の蓋の本体の合せ面にすきま腐食が発生している (b)。また、銅製過熱管とステンレス鋼製の取付フランジの接触部に異種金属接触腐食が発生している (c)。



(a) 貯湯槽全景



(b) 蓋と本体の合せ面のすきま腐食



(c) 過熱管の腐食状況

図 9 貯湯槽における腐食状況

図 10 に土壌埋設水道管における腐食状況を示す。炭素鋼管が土壌埋設部とコンクリート埋設部に連続して設置されたことによりマクロセル腐食が発生している。水道管やガス管が損傷すると社会生活に多大な影響が出てしまうことになる。



図 10 土壌埋設水道管における腐食状況

1.6 電気化学測定

腐食試験においては金属材料を実環境または実環境に近い模擬環境に所定期間暴露し腐食による減量を測定し腐食量(腐食速度)を算出する暴露試験と金属に所定の入力信号を与えたときの応答信号から腐食速度を算出する電気化学測定試験がある。暴露試験は実環境と同じ腐食を再現することができるが試験期間が非常に長期化する場合が多い。また、試験期間を短縮すると結果に誤差を生じる場合がある。一方、電気化学測定法は、電池やめっきの基礎となる電気化学という学問を基礎として、溶液中のイオンや残留物質を定量・定性分析する手法である。電気化学測定は定常法と非定常法のふたつに大別され、自然電位測定法、分極曲線測定法、サイクリックボルタンメトリー法、交流インピーダンス法などがある。短い試験期間で多数の詳細なデータを得ることができるが、実環境とかけ離れた結果が出る場合があるため注意が必要である。

淡水環境下においては暴露試験による実験は多数あるが電気化学測定による実験はあまりおこなわれていない。

1.6.1 定常分極曲線測定

定常とは時間的に変化しないことをいう。分極曲線(電流-電位曲線)について定常を厳密に定義するのは難しいが、十分に遅い電位走査速度で測定される分極曲線、または低電位で電流が一定になるまで分極したとき得られる分極曲線は定常だと考えられる。サイクリックボルタンメトリーなどのように比較的速い電位走査を使って測定する非定常分極曲線と区別するため、本研究では定常分極曲線と

した⁴¹⁾。分極曲線測定は電位を入力信号とし各電位における直流電流を応答信号として測定し、電流-電位曲線をプロットする。この電流-電位曲線より腐食速度、各電位域における腐食挙動、表面状態を推測することができる。しかし、直接、腐食速度を測定することができず、中性環境においては皮膜の生成、溶解、酸素還元などの同時の反応を区別することが困難である。また、分極曲線測定は直流電流も用いた測定であるため低電解質能においては溶液抵抗による誤差(IR ドロップ)が生じてしまう。さらにその溶液抵抗は分離して測定することもできない。

1.6.2 交流インピーダンス測定

電極と電解液界面を交流で分極すると、半周期ごとに電流の方向が変わり、カソード反応とアノード反応がくり返される。振幅が大きく、しかも周波数が 50Hz 程度に低ければ、電極は大きく分極し、かなりの変化が認められる。しかし振幅が小さく周波数が 1kHz 以上と高くなると巨視的な分極はほとんど認められなくなる。特に印加交流の過電圧として $\pm 5\text{mV}$ 以内で設定直流電圧に重畳した場合は、ほとんど設定電位近傍の変化のみとみなすことができる。このような条件下では、交流分極に対する応答は線形常微分方程式で表すことができ、設定電位における電極反応を乱すことなく界面インピーダンスを求めることができる。

今、交流電圧が最大になった時を $t=0$ と選ぶと、電圧および電流の瞬時値 $e(t)$ 、 $i(t)$ は時間 t の関数として次式で表される。

$$e(t)=E_m \cos(\omega t) \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (8)$$

$$i(t)=I_m \cos(\omega t+\phi) \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (9)$$

ここで、 ω は角周波数 (angular frequency) で、 $\omega=2\pi f$ (f : 周波数) である。
 E_m 、 I_m は電圧および電流の最大値で、 ϕ は位相角 (phase angle) である。

ここで、交流を複素平面のベクトルで表すことを考える。抵抗 R と容量 C の直列回路に交流を印加した例で考えると x 軸を複素平面の実数軸 (real axis)、 y 軸を虚数軸 (imaginary axis) にとり、複素数の絶対値を交流の最大値に、偏角を交流の位相にとると、(9) 式の交流電圧、交流電流は次のように表される。

$$E=E_R+E_I \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (10)$$

$$E=IZ \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (11)$$

E_R 、 E_I は実数部および虚数部に対応する交流電圧である。ここで、インピーダンス Z は一般的に次式で表される。

$$Z=R-jX=R+1/j\omega C \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (12)$$

ただし、 $j=\sqrt{-1}$ である。ここで、実数部 R は抵抗、虚数部 X はリアクタンス (reactance) と呼ばれる ⁴²⁾。

電気化学の分野においてインピーダンス解析を行うために電極反応を回路図により模擬する場合、抵抗 R (resistance)、キャパシタンス C (capacitance)、インダクタンス L (inductance)の基本 3 種のパラメータの使用で十分である。電極を模擬した回路図を一般的に等価回路とよぶ。

ビーカーの中に電解液が満たされており、そこに金属電極が浸漬している状況を例に挙げると電極と電解液の異相界面が生じるが、その界面を模式的に 1 本の線で表現したものを図 11 に、そのときの等価回路を図 12 に示す。異相界面では各相の内部電位の差から界面電位差が生じる。とくに電極/溶液界面では、界面の溶液側に電気二重層が存在するため大きな電気容量をもつ。この界面電気容量を電気二重層容量 C_{dl} とよぶ。電極/溶液界面において電荷移動が起こる場合、電極電位に依存して電気二重層に界面電位差が生じ、それが電荷移動反応のドライビングフォース(駆動力)となる。その電荷移動反応の速度は電流と比例関係にあるため、界面電位差と電流の比は電荷移動抵抗 R_{ct} となり、反応の起こりづらさの指針となる。すなわち、電荷移動抵抗が起こりやすい場合には R_{ct} 小さくなり、起こりづらい場合には R_{ct} が大きくなる。

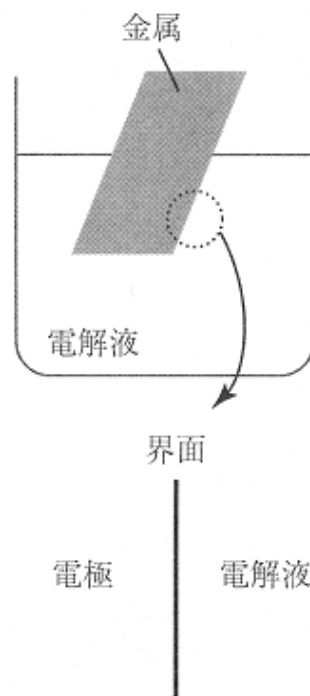


図 11 電解液に浸漬された金属電極と
電極/電解液界面 ^{43),44)}

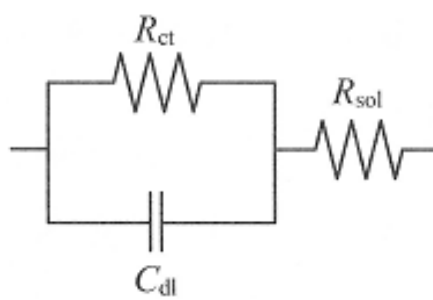


図 12 等価回路 ^{43),44)}

図 13 で示した等価回路により描かれるインピーダンススペクトルのナイキスト線図の模式図を図 6 に、ボード線図の模式図を図 14 に示す。ナイキスト線図(Nyquist plot)とは複素表面上に描かれるインピーダンススペクトルを意味し、その軌跡は半円となる。この半円は時定数 $R_{ct}C_{dl}$ の容量性半円とよばれる。なお R と C の積は時定数とよばれ、時間 [s] の単位をもつ。コンデンサーは直流電流を通さないで、直流信号に対する全抵抗は R_{ct} と溶液抵抗 R_{so1} の合計となる。一方、コンデンサーは交流電流を通し、交流におけるコンデンサーのインピーダンスは周波数 f の関数となる。このインピーダンスは容量リアクタンス Z_c とよばれる。

$$Z_c = \frac{1}{j\omega C_{dl}} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (13)$$

ただし、 j は虚数単位、 ω は角周波数 ($\omega=2\pi f$) である。式(13)において、高周波数の極限 ($\omega \rightarrow \infty s^{-1}$) では $Z_c \rightarrow 0\Omega$ となり、低周波数の極限 ($\omega \rightarrow 0 s^{-1}$) では $Z_c \rightarrow \infty\Omega$ となる。したがって、図 12 に示した等価回路に交流電位信号を印加した場合、高周波数域では $Z=R_{so1}$ となり、低周波数域では $Z= R_{so1}+R_{ct}$ となる。

ボード線図(Bode plot)とは横軸を周波数の対数 $\log f$ 、縦軸をインピーダンス絶対値の対数 $\log|Z|$ および位相差 $\theta[度(^{\circ})]$ とする二つの図でインピーダンススペクトルを示すプロットである。ナイキスト線図に対する説明と同様に、高周波数域では $\log|Z|=\log R_{so1}$ となり、低周波数域では $\log|Z|=\log(R_{so1}+R_{ct})$ となる。それらの中間周波数域では、

$\log|Z|$ は $\log f$ の増加により減少し、 θ の値が負となっている^{43),45)}。

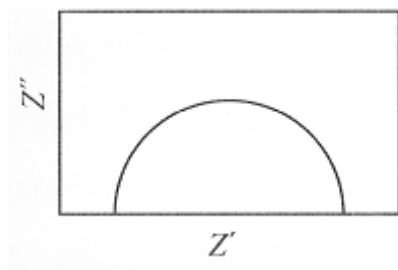


図 13 ナイキスト線図⁴³⁾

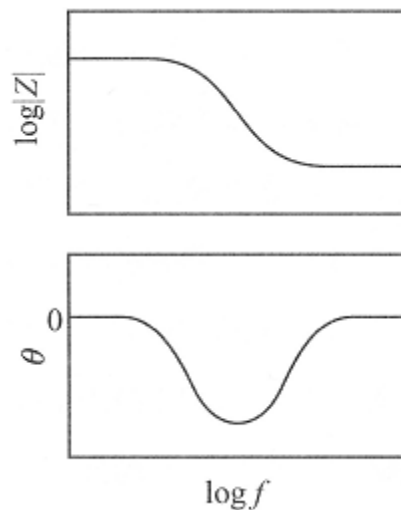


図 14 ボード線図⁴³⁾

淡水環境下で交流インピーダンス法を用いた腐食研究としては重炭酸イオンおよび溶性シリカが炭素鋼に及ぼす影響や淡水中における亜鉛めっき鋼管の腐食を評価した研究など^{46)~48)}がある。しかし、その研究数は非常に少ないのが現状である。これは交流インピーダンス法による腐食挙動解析が複雑であるためであると思われる。淡水環境下における交流インピーダンス法の測定方法、腐食挙動解析法を確立することは非常に重要であると考えられる。

1.7 河川・海岸部におけるエネルギープラントの経年劣化

1.7.1 エネルギープラントに設置される新しいデバイスとその腐食

石油、石炭、天然ガスなどの化石燃料の大量消費に伴い、地球温暖化などの環境問題が発生している。この問題を解決するための省エネルギー発電システムの1つとして、燃料電池の存在が挙げられる。燃料電池は、燃料の水素と大気中に存在する酸素を化学反応させることによりエネルギーを得る発電装置である。その特性により高効率で環境負荷が少ないなど様々な利点が存在する。特に固体高分子形燃料電池(Polymer electrolyte fuel cells: PEFC)は、電流密度が高いため小型、軽量化への応用が可能であり、急速起動、停止や低温動作などの機能特性を有し、今後様々な用途に使用、普及することが期待されている⁴⁹⁾。一般家庭においてはすでに家庭用発電機として燃料電池が使用され始めており、今後は大型・大容量発電用燃料電池が普及していくと考えられる。大型発電用燃料電池の設置場所としては発電所やプラント工場を新規に建設する広大な土地の確保が困難、建設費用が巨額になるなどの点から、現在稼働中の発電所やプラント工場内に設置する必要があると考えられる。一般的に発電所やプラント工場は装置等の冷却水を容易に得ることができる河川や海岸部に建設されることが多い。そのため設備や装置は飛来塩分により大気腐食が発生する。大気中においては金属の表面の水分量(水膜の厚さ)により電解質の濃度が高濃度から低濃度まで変動する。湿度が高い場合や降雨中は金属表面の水分量が多く、電解質濃度は低濃度となる。この環境は淡水環境と酷似しており、本研究の結果や腐食評価のための測定方法を利用することができると考

えられる。特に新しいエネルギーデバイスで一部実用化されている PEFC の各部品の大気中における腐食評価に利用することができれば PEFC の低コスト化、高効率化につながる可能性がある。現在、燃料電池の構成部品の多くは腐食の観点から炭素系材料が用いられている。しかし、炭素系材料は強度や加工性などに問題があり、また高コストという観点から金属系材料が代替材料として期待されている⁵⁰⁾。

1.7.2 固体高分子形燃料電池

固体高分子形燃料電池はセパレータ、電極、固体電解質膜で構成されている。セパレータは一般的に、カーボンが使用されており⁵¹⁾、燃料(H_2)や空気を供給し、発生した電子を集めて取り出す役割がある。電極はカーボンペーパーに触媒と塗布したものが使用されている。固体電解質膜はプロトンのみを通過させる膜でプロトン伝導性の高さと安定性からスルホン基を持ったフッ素系ポリマーを用いることが多い。これらを組み合わせたものを単セルと呼び燃料電池の最小ユニットとなる。しかし単セルでは得られる電圧が小さいため、通常はスタックと呼ばれる単セルをいくつも直列に接続したものが使用される。図 15 に MEA、図 16 にセパレータ、図 17 に固体高分子形燃料電池の単セルを示す。

本研究では燃料電池の構成部品のひとつであるセパレータに注目し、従来のカーボン製に代わるセパレータの開発し、このセパレータを組み込んだ燃料電池セルの性能試験をおこなった。今後は本研究で検討した淡水環境下での電気化学測定法を用いて開発したセパ

レータの耐食性を評価する予定である。

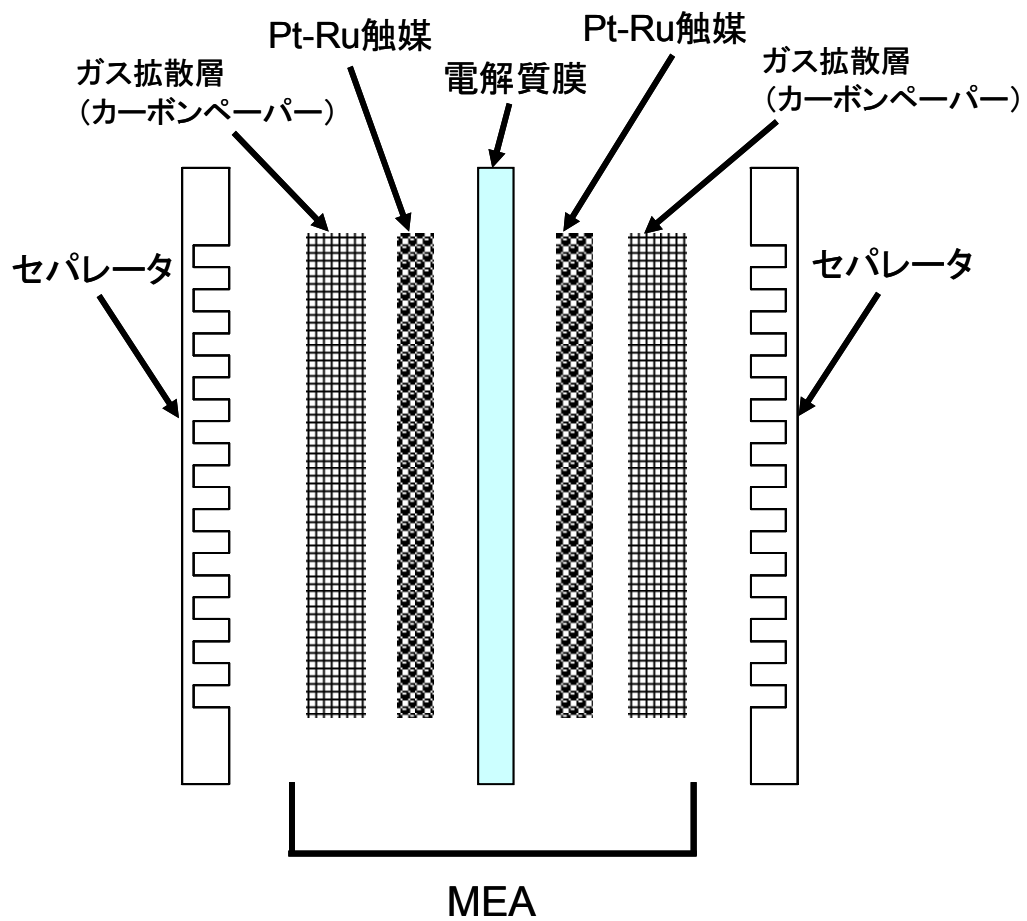


図 15 燃料電池の概略図

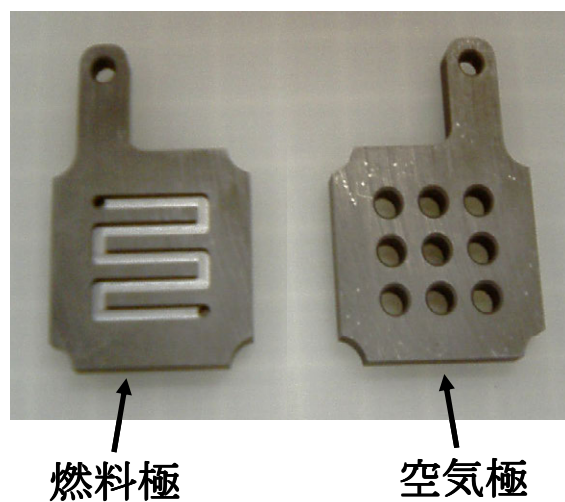


図 16 カーボンセパレータ

1.8 本研究の目的

日本では 20 世紀初めころから淡水中で金属材料を使用するようになった²⁰⁾。ダムや堰のゲートは河川水、湖水中で、水処理装置、冷却装置などは淡水化された海水、イオン交換水中で、ビル建物に設置されている給水設備、給湯設備などは水道水中で使用されている。つまり淡水は非常に身近にある腐食環境であるといえる。一般に淡水中では腐食の発生は少なく、進行は遅いと考えられている。しかし、炭素鋼を例にとれば、淡水中の腐食量と海水中の腐食量に大きな差異はないといわれている²⁰⁾。また、防食技術の面からすると海水は導電率が高いため電気防食法が適用できる。しかし淡水は電気導電率が低いため電気防食法の効果がほとんど期待できない。淡水環境下で使用されている金属については腐食するにもかかわらず、現状は有効な防食方法が確立されていない。それにもかかわらず淡水環境下での腐食・防食に関する研究報告は少なく、とくに低電解質濃度下における電気化学測定により腐食を評価した報告はほとんどない。これは、①海水は組成が一定であるため試験などにおいて環境の模擬が容易であるが、淡水は標準的な組成がないため模擬が困難、②海水は塩化物イオン濃度が高く、導電率が高いため電気化学的測定が比較的容易であるが、淡水は導電率が低いため電気化学的測定が困難というふたつの理由があると考えられる⁵²⁾。低電解質濃度環境下における各種金属の腐食に関する電気化学的データは防食設計や材料の寿命予測、腐食の発生・進行予測を行う上で非常に重要な要素となる。正確な電気化学的データを採取し、淡水環境下での腐食挙動を解析するためには低電解質濃度下における電気化学

手測定方法を確立する必要がある。そこで本研究では直流法および交流法の電気化学的測定により溶液濃度の異なる環境下での鉄、ステンレス鋼および銅の腐食挙動を解析し、低濃度電解質環境下に適した電気化学測定法について検討した。また、河川・海岸部で使用される可能性の高い燃料電池の構成部品の低コスト化、軽量化を目指し新たな代替物質、材料を検討する。本研究では成型加工が容易で軽量、低コストのプラスチック樹脂に、無電解めっきおよび電解めっきを施したセパレータを燃料電池セルに組み込み電池特性およびめっきの抵抗が電池特性に与える影響を測定、解析することを目的とする。

2. 実験方法

2.1 試験片

供試材として純鉄(99.5%)、ステンレス鋼 SUS304、SUS316 および純銅(99.96%)の4種類を用いた。各種供試材と導線をAgペーストで結線し、試験面(10mm×20mm)以外をエポキシ樹脂で被覆した。通常の電気化学測定用の試料には、旗形に切り出した試料をそのまま用いることが多いが、①エッジ等の電流線集中②メンスカス部の挙動変動および②に関連した③表面積の不確定性という問題がある。①においては特に電解質濃度が低い場合、平均的な電気化学パラメータに多大な誤差が含まれる可能性が考えられるため、避けなければならない。今回の実験では淡水模擬環境での測定がおこなわれるため、樹脂埋め試料によりこの誤差を低減することができる。②は直接試料を溶液中に浸漬すると表面張力により発現するメンスカス部が三相界面(気:大気、液:溶液、固:金属試料)となり、溶液中の電気化学挙動と異なる挙動を示すことが予想される。さらに③のようにメンスカス部の浸漬面積が不明瞭であるため正確な表面積を算出できないことになる。これら②、③に対しても本実験に用いた樹脂埋め試料によって著しく誤差を減ずることができる。

樹脂埋め試料の問題として埋め込み界面のすきま腐食誘発があるが、本試料においてはすきま腐食発生の問題はないことが確認されている。試験面をエメリーペーパー(#1000)で湿式研磨した後、エタノールで超音波洗浄をおこなったものを試験片とした。試料形状を図18に示す。

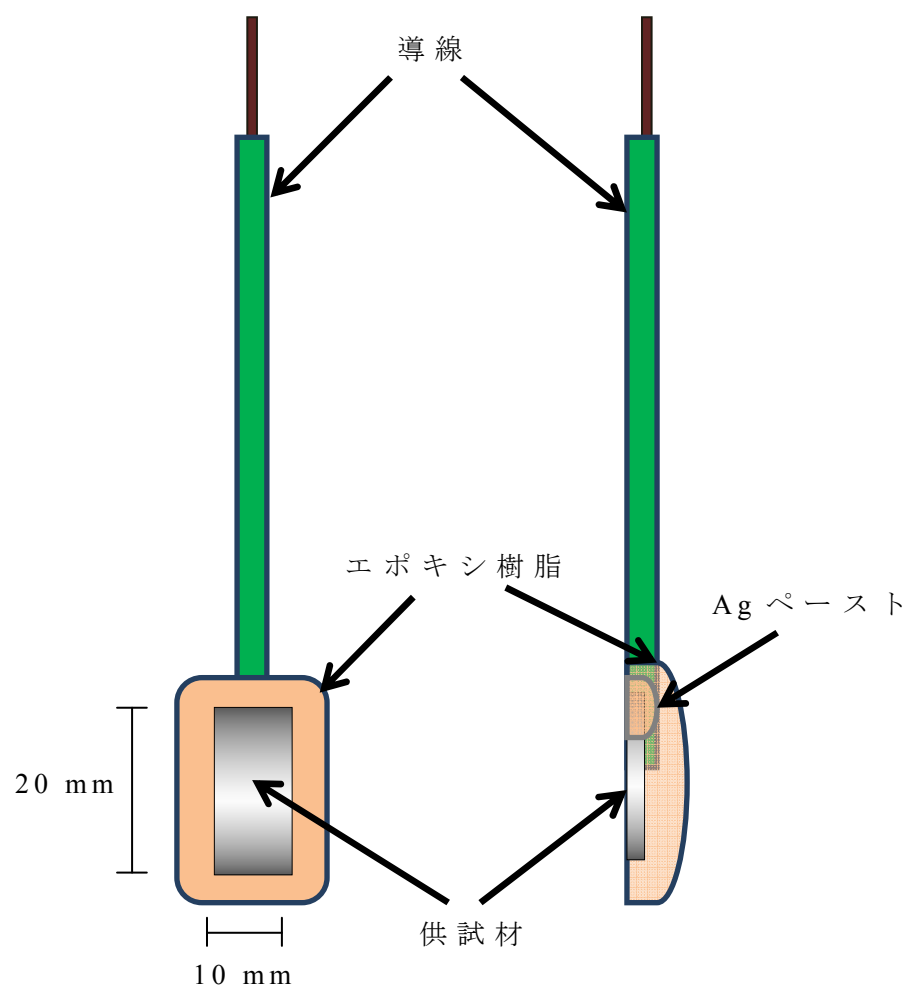


図 18 試料形状

2.2 測定セル

試験電極、ルギン管、対極が毎回同様の配置・距離になるようなプラスチック製プレートを作製した。電極試験面と対極が向い合わせ、ルギン管は電極試験面と対極の間に入らないように配置し、プラスチック製プレートで固定した。溶液抵抗による誤差を極力一定にするため、ルギン管の先端と電極試験面の距離は 2 mm で統一した。試験電極、ルギン管、対極を配置した後、同一の試験水溶液中に浸漬した。試験水溶液には 0.0001 M～5 M の 10 種類の NaCl 水溶液を用いた。金属材料の反応性を評価する場合、溶存酸素の影響を除去する方法(N_2 ガスや Ar ガスによる脱気)があるが、本実験においては溶存酸素による酸化性が実環境において重要であるという判断から測定は大気開放とした。また、反応促進のための高温加速実験より実環境を重視した室温環境下測定とした。なお、対極に Pt 板、参照電極に飽和 KCl 銀・塩化銀電極を用いた。本論文に示す電位はすべてこの参照電極基準で表す。したがって、標準水素電極基準から -0.197 V 差があることになる。本試験で使用した三電極式電気化学セルを図 19 に示す。

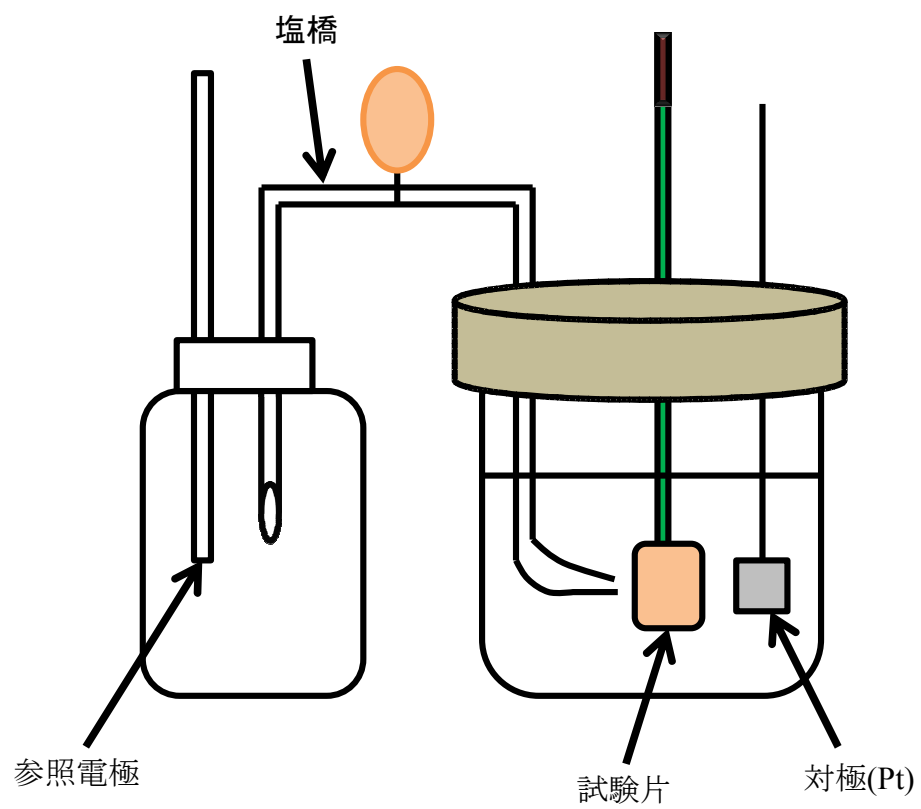


図 19 3 電極式電気化学セル

2.3 浸漬電位測定

試験溶液として 0.0001 M~5 M の 10 種類の濃度の NaCl 水溶液を用いた。試験面とキャピラリーの先端の間隔を 2 mm に固定し、各水溶液中に浸漬した。浸漬してから 1800 s 後の電位を浸漬電位として測定した。

2.4 分極曲線測定

各水溶液に 1800 s 浸せきし、電位が安定した後、-1.5 V vs. SSE から 1.5 V vs. SSE までアノード方向に電位を走査した。掃引速度は 1 mV s^{-1} とした。測定にはポテンショガルバノスタット(北斗電工、HZ-5000)、パーソナルコンピュータを用いた。

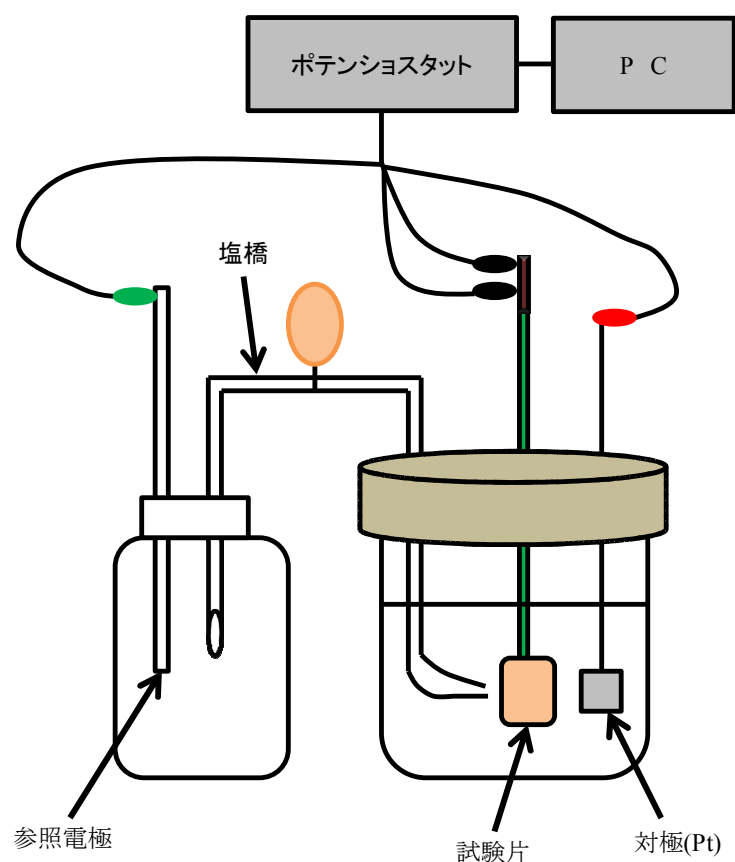


図 20 3 電極式セルを用いた浸漬電位測定
および分極曲線測定系

2.5 交流インピーダンス測定

試験電極を各水溶液に 1800 s 浸せきし、電位が安定した後、印加電位振幅を 10 mV、測定周波数範囲を 10 mHz～10 kHz でインピーダンスを測定した。測定にはポテンシオガルバノスタット(北斗電工、HZ-5000)、周波数応答アナライザ(周波数応答解析装置；エヌエフ回路ブロック)およびパーソナルコンピュータを用いた。

バイアス電圧を印加する場合、試料は直流分極されており、交流信号はこの直流成分に重畳されることになる。しかし本実験のように浸漬状態においては、バイアス電圧は印加していないため、試料電極は直流分極の影響を受けない状態での測定となっている。試料に直接入力信号（ここでは交流電位振幅）を印加し、応答信号（ここでは電流；入力信号に同期する応答信号）を検出することで、入力信号と応答信号との比および入力信号と応答信号との位相差を決定し、インピーダンス解析を行った。

印加電位振幅については、試料電極が直流分極されない範囲という制限と応答信号強度の問題から、本実験の 10 mV を決定した。したがって、直流分極のような分極状態でのインピーダンス測定にはなっていない。また、測定周波数領域については、低周波数領域での測定時間と高周波数領域におけるポテンシオスタットの追従から適正な周波数領域を選定した。遅れ時間（周波数を変化せた際の待ち時間；周波数切り替えによる雑音などを除去）や積分回数（フーリエ積分の回数；回数を上昇するほど精度が高くなるが時間がかかる）、周波数領域 1 ケタ当たりの測定点（解析の際データの精度向上；周波数変化におけるインピーダンス変化の連続性を確保）を適

正に設定し、測定に要する時間、データの信頼度、測定手順等を確認した。

通常のインピーダンス測定では図 21 のように 3 電極式セルを用いた測定を行ったが、低電解質濃度環境における測定では、一部 2 電極式セル(図 22)を用いた測定系を提案した。

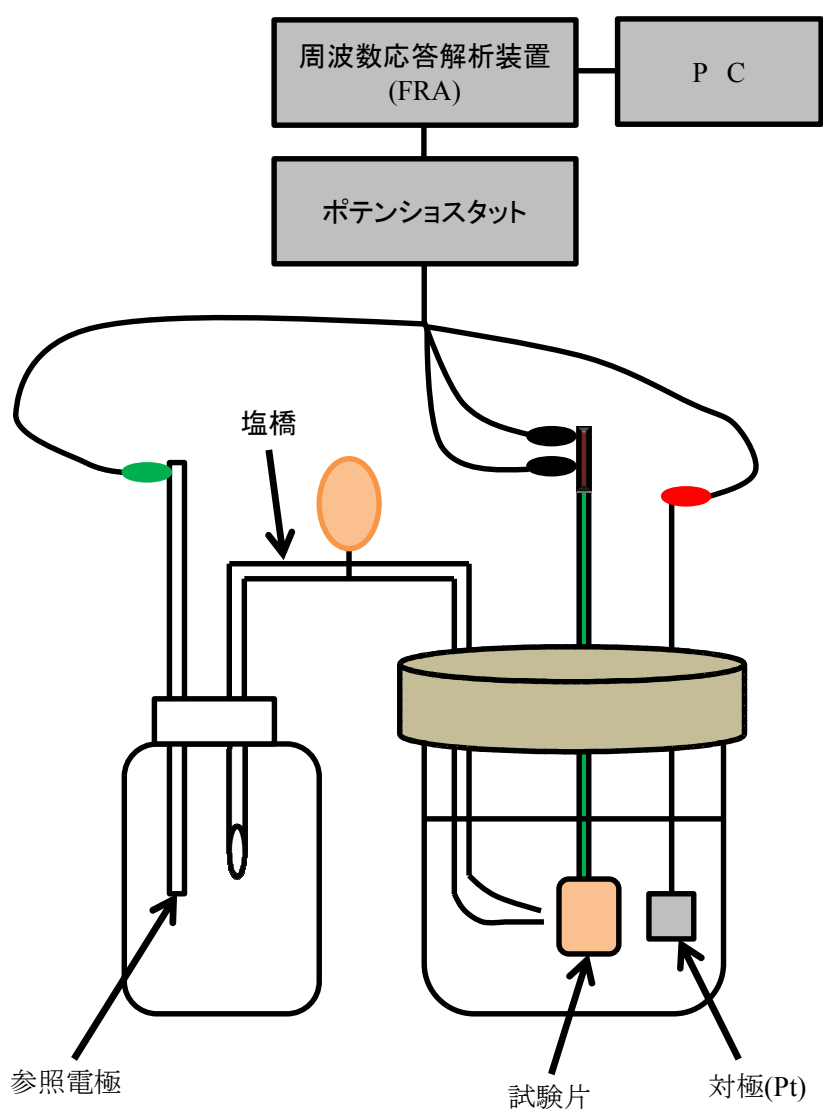


図 21 3 電極式セルを用いたインピーダンス測定系

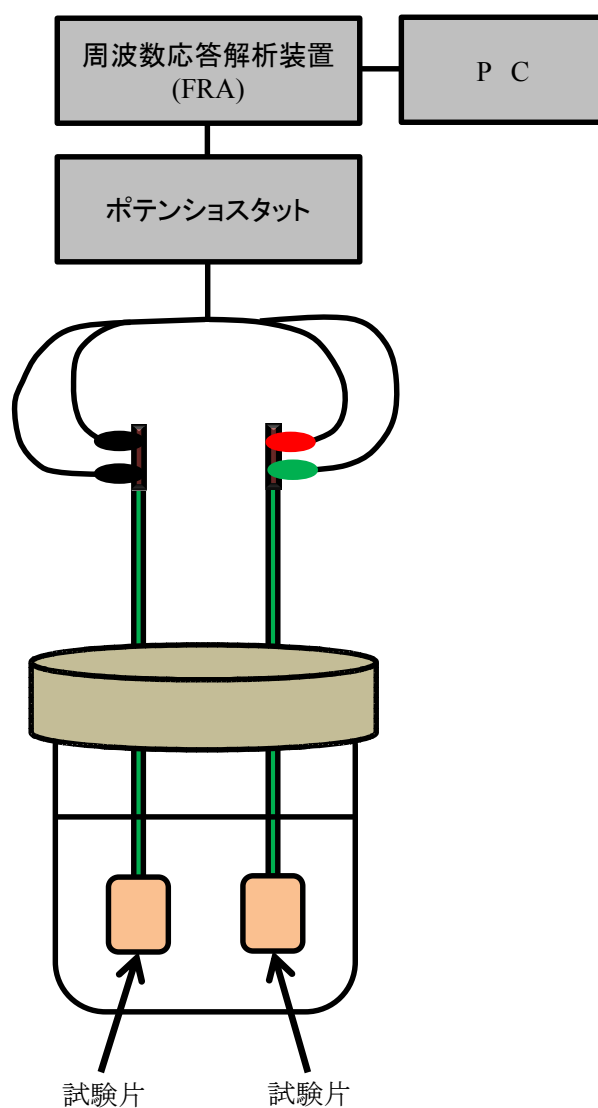


図 22 2 電極式セルを用いたインピーダンス測定系

2.6 燃料電池用特性試験

2.6.1 セパレータ基盤作製

セパレータの燃料極および空気極の鋳型を造型用シリコンで作製した。作製した鋳型に樹脂を流し込み硬化させた後、鋳型から取り出し基盤とした。樹脂として無発泡ポリウレタン樹脂(PU)およびエポキシ樹脂(EP)の2種類を用いた。

2.6.2 無電解めっき

めっきは耐食性がよく、工業的に特に使用例の多いNiめっき⁵³⁾とし、脱脂、エッチング、キャタリスト、アクセレータ、めっきの順でおこなった。図23に無電解めっきのめっき工程を示す。各樹脂で作製された基盤を脱脂としてエタノール中で超音波洗浄した後、 H_3PO_4 100 ml dm^{-3} (353 K) または HCl 200 ml dm^{-3} (353 K) でエッチングをおこなった。エッチング後、蒸留水で軽く洗浄し乾燥させ、キャタリストとして0.1 % PdCl_2 、1 % SnCl_2 および HCl 200 ml dm^{-3} の混合溶液に浸漬させた。キャタリスト後、アクセレータとして HCl 100 ml dm^{-3} に浸漬させた。アクセレータ後、表7に示すアルカリ性浴中または酸性浴中でめっきを施した。無電解めっきは基盤の材質、形状および成形条件により前処理条件、めっき浴の種類およびめっき時間が大幅に変化する⁵⁴⁾。そのため、各溶液への浸漬時間を変化させ最適なめっきプロセスを検討した。

表 7 めっき浴の濃度 ($\text{ml} \cdot \text{dm}^{-3}$)

Plating bath	NiCl_2	NH_4Cl	NaH_2PO_2	CH_3COONa	Remarks
Alkaline bath	55	50	12	—	Adjust to pH=8 with ammonia solution
Acidic bath	23.8	—	28.9	16	Adjust to pH=5 with organic acid

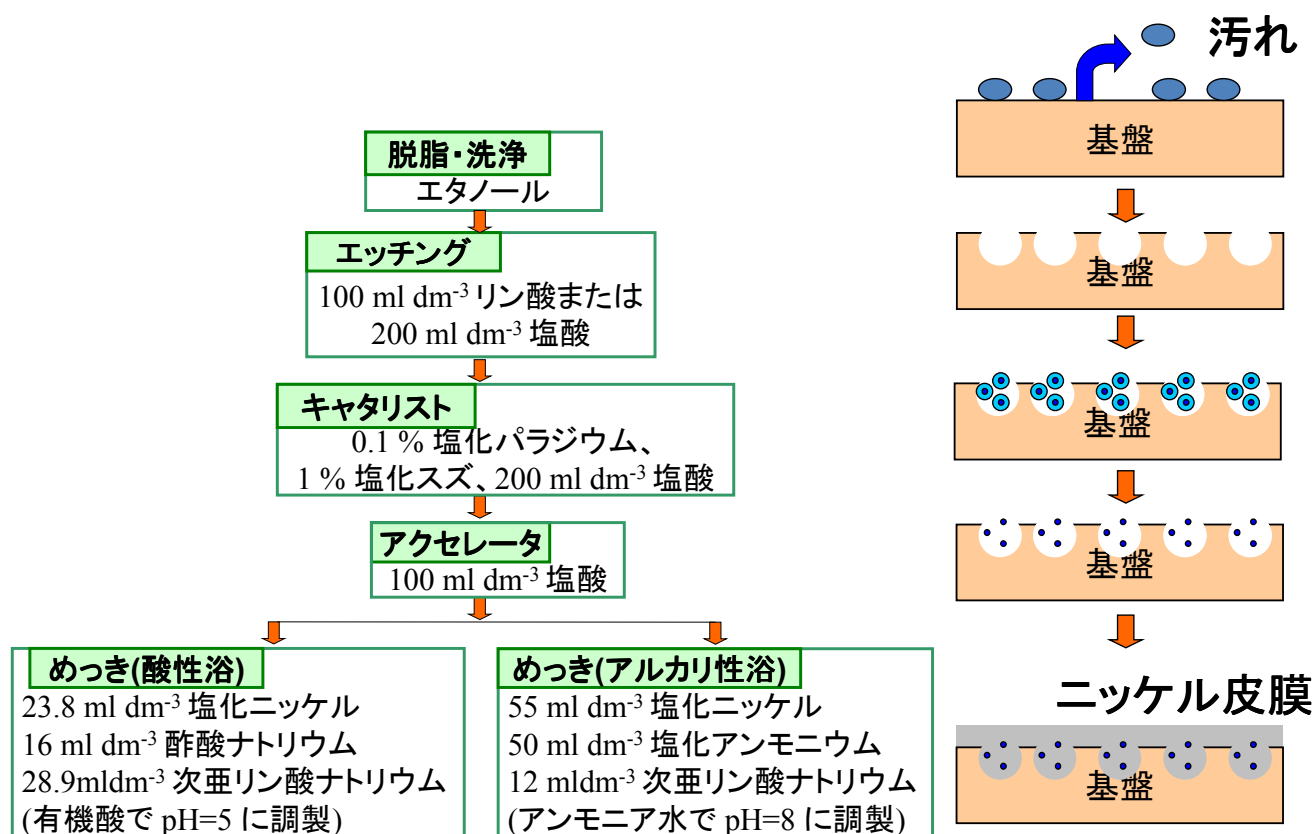


図 23 無電解めっき工程

2.6.3 電解めっき

無電解 Ni めっきしたセパレータに電解 Ni めっきをおこなった。めっき条件としては表 8 に示すめっき浴中で浴温度を 298 K、電流密度を 3 A dm^{-2} 、めっき時間を 30 min とした。

表 8 電解 Ni 浴の化学組成およびめっき条件

硫酸ニッケル六水和物 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	300 g dm^{-3}
塩化ニッケル NiCl_2	45 g dm^{-3}
ホウ酸 H_3BO_3	30 g dm^{-3}

2.6.4 電池性能特性

Ni めっきを施した樹脂製セパレータを PEFC セル (PEM Master PEM-004、ケミックス (株) 製) に組み込んだ。燃料極にめっき条件の異なる Ni めっき樹脂製セパレータを用い、空気極には同一の Ni めっき樹脂製セパレータとした。高分子電解質膜は Du Pont 製 Nafion115 を用いた。303 K に保持された恒温槽 (BK33、ヤマト科学 (株) 製) 内に PEFC セルを設置した。マスフローメータ (8300MC-S1-1-1、コフロック (株) 製) で 50 cc min^{-1} に調整された H_2 ガスを純水中に通し加湿した後、燃料極のセパレータから供給した。なお、 O_2 ガスは空気極のセパレータからの自然供給とした。燃料および空気を連続供給した状態で PEFC セルを燃料電池特性分析器 (As-510-T、(株) エヌエフ回路設計ブロック製) に接続し、負荷を調整することにより出力電流を 0.5 mA ずつ上昇させ、上昇させてから 1 分後の出力電圧と出力電力を測定した。図 24 に燃料電池性能特性試験の概略図を示す。

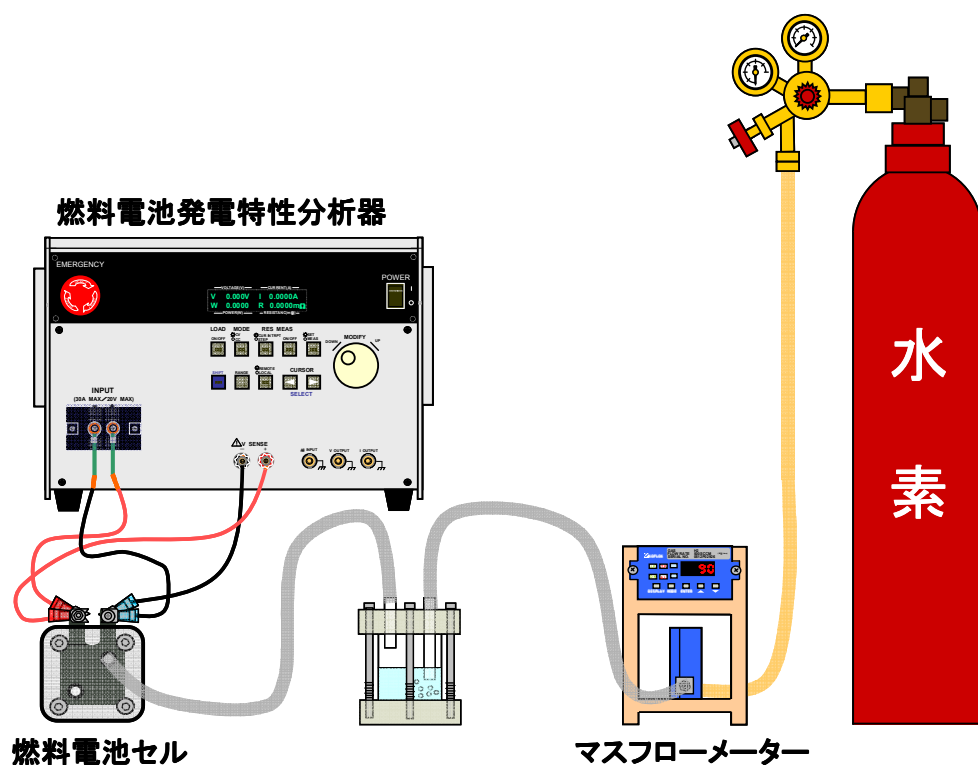


図 24 燃料電池性能特性試験の概略

2.6.5 抵抗測定

(a) 電気抵抗測定

燃料極側の無電解 Ni めっき樹脂製セパレータ単体の電気抵抗を測定した。セパレータの配線用端子とその対角の位置にミリオームハイテスタ(3540、日置電機(株)製)を接続し、10回測定した平均値を電気抵抗とした。図 25 に電気抵抗測定の概略図を示す。

(b) 接触抵抗測定

燃料極と空気極の無電解 Ni めっき樹脂製セパレータの外側面を接触させ、接触面に均一に圧力がかかるようにアクリルプレートで挟み込み、一定のトルク値で固定した。燃料極および空気極の配線用端子にミリオームハイテスタ(3540、日置電機(株)製)を接続し、抵

抗を測定した。10 回測定し、その平均値から無電解 Ni めっき樹脂製セパレータ自体の電気抵抗を差引いた値を接触抵抗とした。なお、燃料極にめっき条件の異なる無電解 Ni めっき樹脂製セパレータを用い、空気極は同一の無電解 Ni めっき樹脂製セパレータとした。図 26 に接触抵抗測定の概略図を示す。

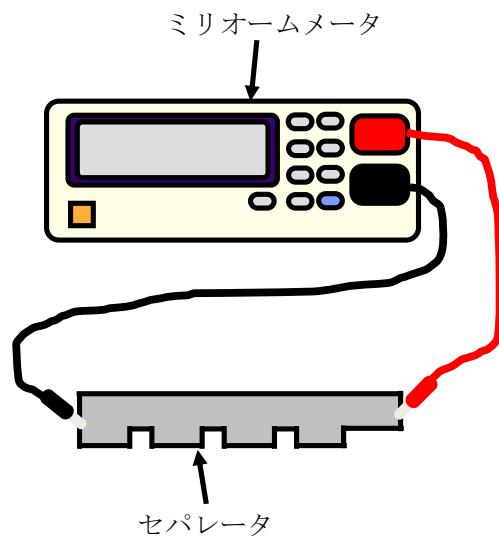


図 25 電気抵抗測定の概略

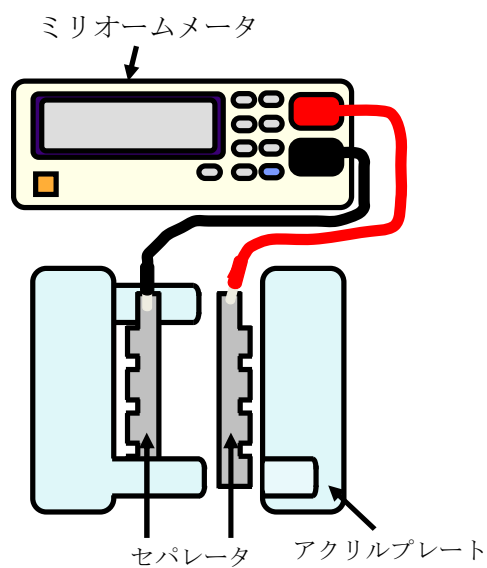


図 26 接触抵抗測定の概略

2.6.6 交流インピーダンス測定

周波数応答アナライザ(FRA)(NF5080、エヌエフ回路設計ブロック)とポテンショ・ガルバナスタット(HA-501G、北斗電工)を、 GPIB インターフェイスを介してコンピュータで制御した。測定条件としてセル温度を 300 K、燃料極には乾燥装置と加湿装置により 80%RH に調整した水素をマスフローメータ(MODEL8300、コフロック)で 25 cc min^{-1} に調整し供給し、空気極は自然吸気とした。また、インピーダンスは 5 mA のバイアス電流に 3 mA 振幅の交流電流を与えて測定した。印加交流電流の周波数範囲は 10 mHz \sim 10 kHz とした。

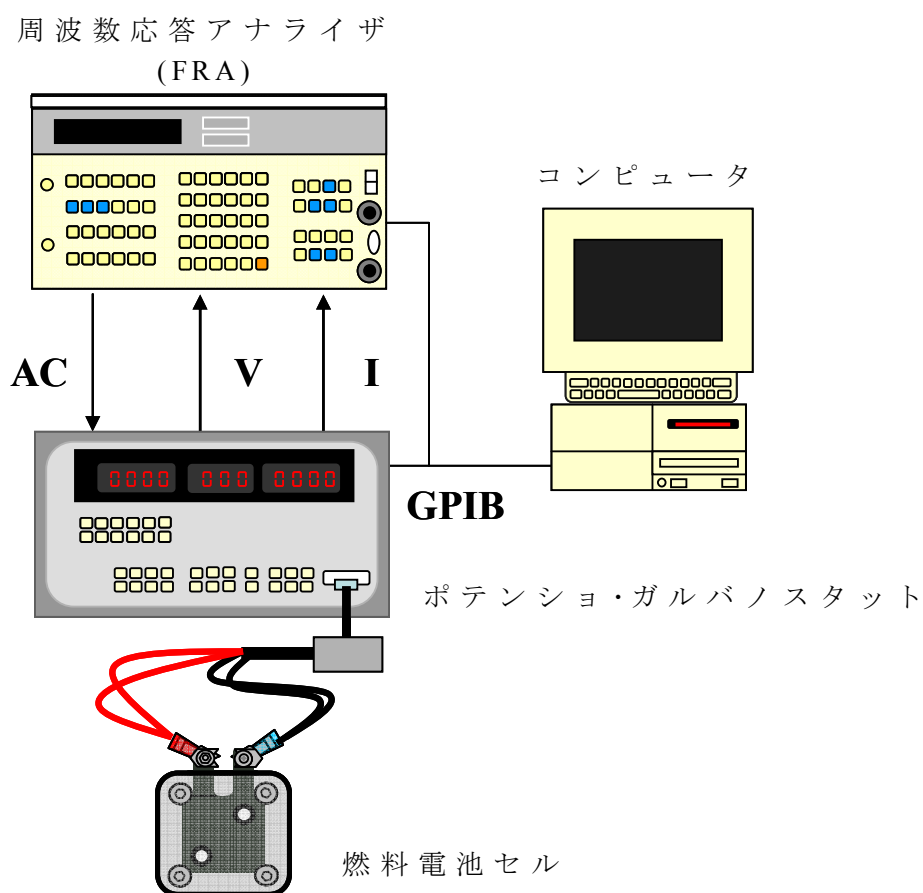


図 27 交流インピーダンス測定装置の概略

3. NaCl 溶液中における純鉄の電気化学挙動

3.1 浸漬電位測定による純鉄の耐食性評価

図 28 に 0.0001 M~5 M 塩化ナトリウム溶液中における浸漬開始から 1800 秒後の純鉄の浸漬電位の変化を示す。

Cl⁻濃度が増加すると浸漬電位が卑下している。0.0001 M~0.01 M においては、溶液濃度の増加にともない電位が急激に卑下している。一方、0.05 M~5 M においては、溶液濃度の増加による電位の卑下が緩やかである。0.0001 M~0.01 M においては、溶存酸素(DO)量の違いはほとんどないと推測される⁵⁵⁾ため Cl⁻の増加によりアノード反応が大きく促進したため浸漬電位が急激に変化したと考えられる(図 29a)。0.05 M~5 M においては、Cl⁻の増加によるアノード反応の促進よりもむしろ Cl⁻の特異吸着によるアノード反応抑制が働くと考えられる。さらに NaCl 濃度の増加で溶存酸素が減少することによりカソード反応が抑制されたため浸漬電位が緩やかに変化したと考えられる(図 29b)。以上より純鉄の浸漬電位はアノード反応とカソード反応で電位が決定されているといえる。

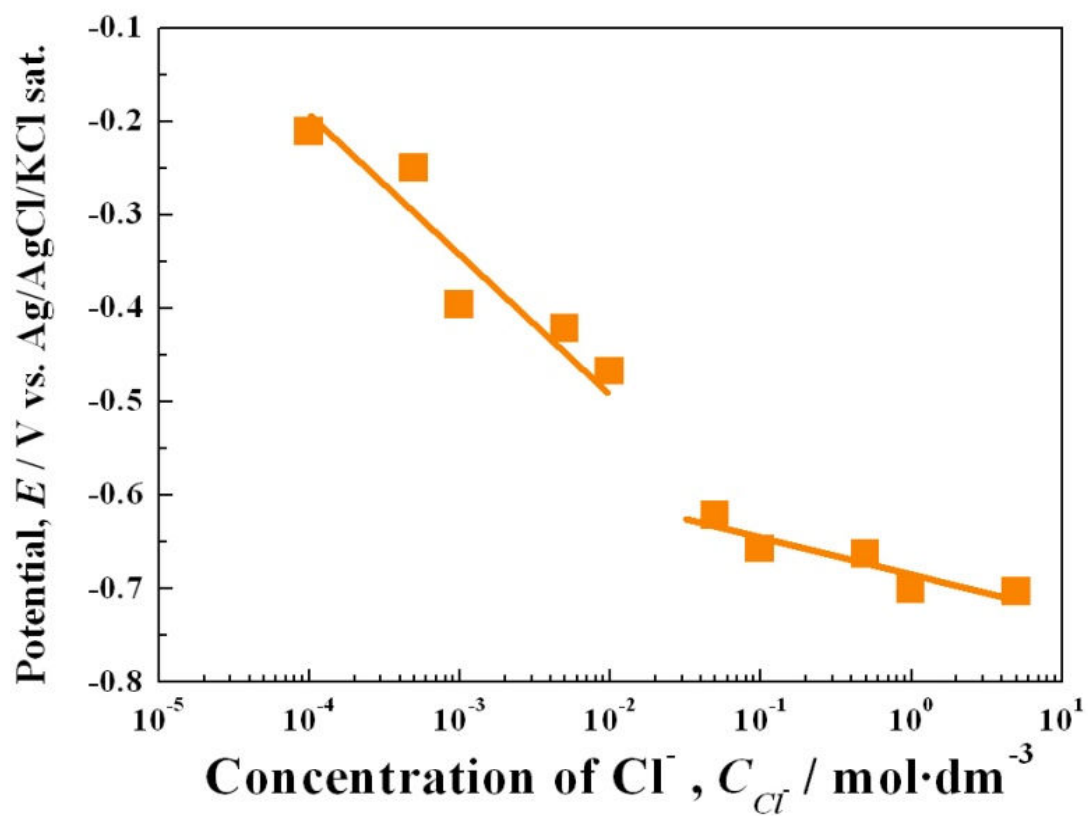
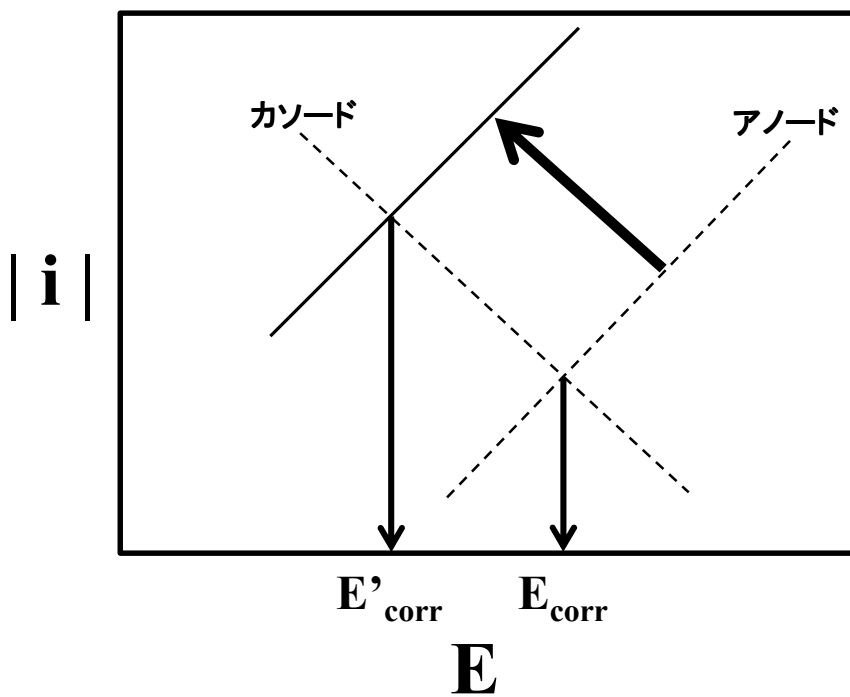
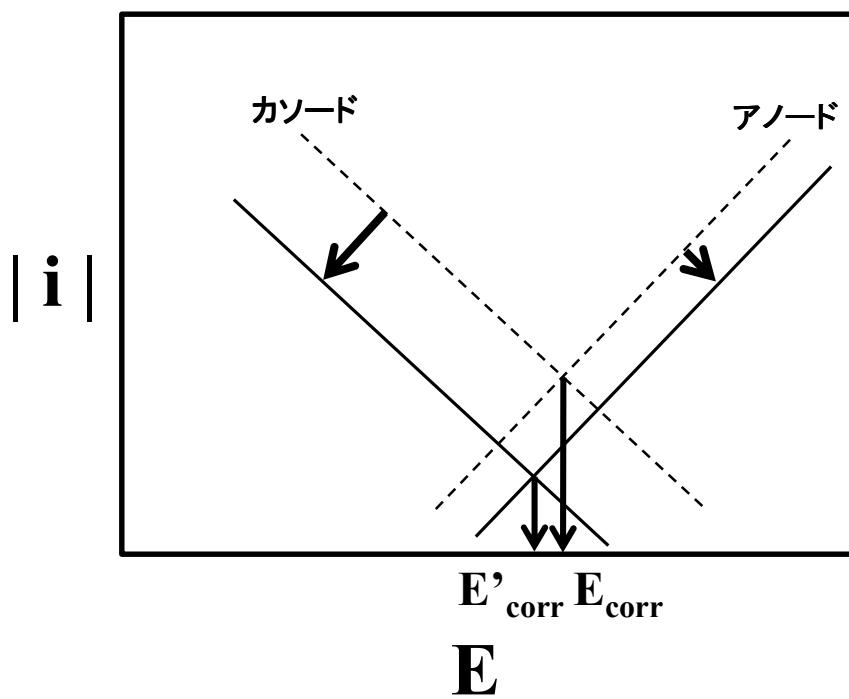


図 28 各 NaCl 濃度における純鉄の浸漬電位



(a) 0.0001M ~ 0.01M



(b) 0.05M ~ 5M

図 29 純鉄の部分分極曲線を用いた浸漬電位の説明

3.2 純鉄の分極挙動解析

図 30 に 0.0001 M~5 M 塩化ナトリウム溶液中における純鉄の分極曲線を示す。

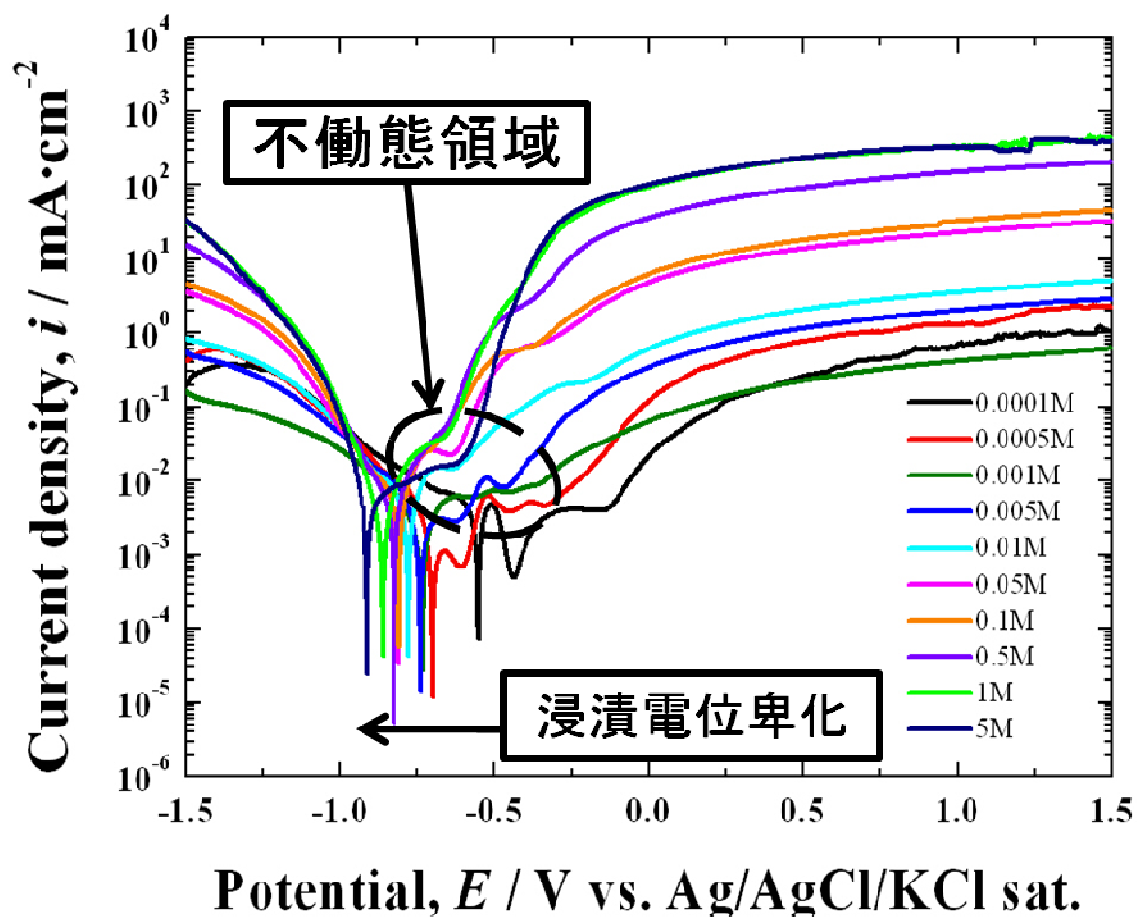


図 30 0.0001 M~5 M NaCl 溶液中における純鉄の分極曲線

溶液濃度が増加すると不働態保持電流密度が上昇している。純鉄の不働態皮膜は不安定であるため溶液濃度が増加すると不働態保持電流が上昇すると考えられる。不働態皮膜中に Cl^- が取り込まれた可能性がある。また、溶液濃度が増加すると電流密度の急激な上昇

の開始が卑化している。低濃度においては Cl^- の増加による孔食電位の卑化、高濃度においては活性溶解と局部腐食が同時におこっていると考えられる。これらは Cl^- 濃度に依存しているといえる。

0.0001 M、0.0005 M および 0.005 M NaCl 水溶液において -0.7 V ~ -0.3 V vs. SSE にピークがふたつ出現している。各溶液とも卑側のピークは Fe の活性溶解と Fe 表面に生成した酸化皮膜による Fe の溶解の抑制であると考えられる。また、貴側のピークは酸化皮膜に欠陥が生じたことによる Fe の再溶解と酸化皮膜が再生成したことによる溶解の抑制であると考えられる。卑側で生成した酸化皮膜と貴側で生成した酸化皮膜は異なる組成であると考えられる。図 31 に示す鉄の電位-pH 図より卑側の電位で生成した酸化皮膜は Fe_3O_4 、貴側の電位で生成した酸化皮膜は Fe_2O_3 であると推測できる。溶液濃度が低い(塩化物イオン濃度が低い)場合、Fe には 2 段階の酸化皮膜の生成過程があると推測される。

0.01 M および 0.05 M NaCl 水溶液においては Fe の活性溶解と酸化皮膜の生成と考えられるピークがひとつだけ出現している。この溶液濃度においては酸化皮膜の生成過程は 1 段階であると推測される。また、不働態領域が狭く、不働態保持電流密度が大きいためこの酸化皮膜の腐食抑制効果は小さいと考えられる。

0.1 ~ 1 M NaCl 水溶液においては顕著なピークは出現していない。この濃度においては Fe の溶解を抑制する酸化皮膜が生成しない、または溶解抑制効果のある酸化皮膜が生成してもただちに破壊されてしまうと考えられる。

5 M NaCl 水溶液においては 0.1 ~ 1 M NaCl 水溶液と同様に顕著な

ピークは出現していない。しかし、不働態保持電流が小さい不働態領域が $-0.9 \sim -0.5$ V vs. SSE 付近に確認できる。溶液濃度が最も高いため Fe 表面に溶解抑制効果のある酸化皮膜が生成しているとは考えにくい。塩化物イオン濃度が高くなると金属表面に塩化物イオンが吸着する⁵⁶⁾との報告があり、本試験においても図 27 における電位変化と同様に Fe 表面に塩化物イオンが吸着したためアノード反応が抑制され不働態領域のような電流の停滞挙動が出現したと推測される。

1.5 V vs. SSE において溶液濃度が高くなるとともに電流密度が大きくなっている。1.5 V vs. SSE におけるアノード電流の大部分は酸素と塩素の発生によるものと考えられる。溶液濃度によって酸素の発生に大幅な違いがでるとは考えにくいため、1.5 V vs. SSE における電流値の違いは塩素の発生量の違いによるものと推測される。溶液中の塩化物イオン濃度が高くなると塩素の発生が増加すると考えられるため、高濃度溶液ほど電流密度が大きくなったと推測される。

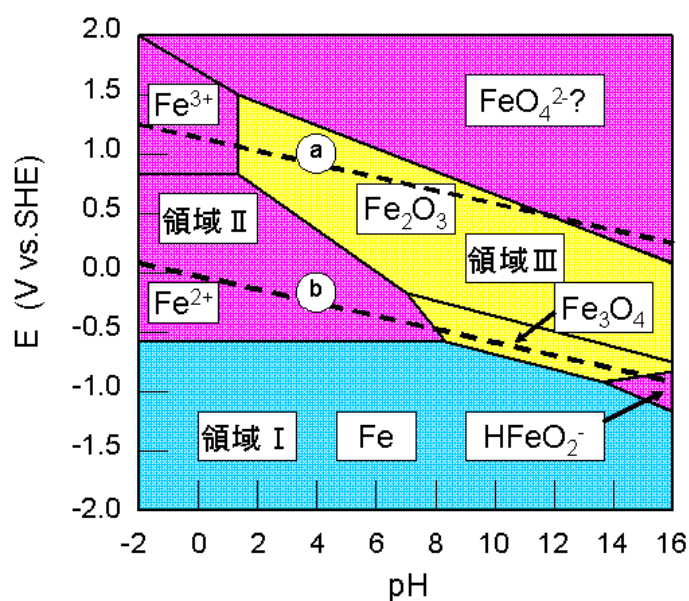


図 31 鉄の電位-pH 図

次に各水溶液におけるカソード分極曲線について注目する。
0.0001～0.5 M NaCl 水溶液において -0.8～-0.7 V vs. SSE 付近にカソード電流の停滞挙動が確認できる。これは、溶存酸素の拡散限界によるものと考えられる。いずれの溶液においても中性環境が保たれ、カソード反応が溶存酸素の還元反応であることがわかる。また、自然電位付近のカソード電流は溶液濃度が変化しても電流の変化は極めて小さいことがわかる。これは溶存酸素の還元反応は溶液濃度による反応性の変化が小さいためと考えられる。

1～5 M NaCl 水溶液においては電流の停滞挙動が確認できない。1～5 M NaCl 水溶液におけるカソード反応は水素発生反応が支配的であると考えられる。

-1.5 V vs. SSE におけるカソード電流の大部分は水素の発生によるものであると考えられるが、この電位において溶液濃度が高くなるとともに電流が大きくなっている。これは試験電極の表面状態の違いによるものと推測される。本実験では試験電極を測定開始前に各水溶液に 1800 s 浸漬し電位が安定してから測定を開始している。1800 s 浸漬している間に純鉄が腐食し試験電極の表面積にわずかな違いが出たと推測される。濃度が高い水溶液の方が腐食が促進し、試験電極の表面の表面積が大きくなり水素発生が多くなったと考えられる。

3.3 結言

純鉄の浸漬電位および分極曲線より以下のことがわかった。

- (1) 純鉄の浸漬電位はアノード反応とカソード反応で決定されている。
- (2) 0.0001 M~0.01 M においては溶液濃度の増加で溶解反応が促進することにより浸漬電位が急激に卑化している。
- (3) 0.05 M~5 M においては Cl^- の特異吸着によるアノード反応抑制と NaCl 濃度の増加で溶存酸素が減少することによるカソード反応の抑制で浸漬電位が緩やかに卑化している。
- (4) 純鉄の不働態皮膜は不安定であるため溶液濃度が増加すると不働態保持電流が増加する。
- (5) 溶液濃度が増加すると電流密度の急激な上昇の開始が卑化する。
低濃度においては Cl^- の増加による孔食電位の卑化、高濃度においては活性溶解と局部腐食が同時におこっていると考えられる。

4. NaCl 溶液中における純銅の電気化学挙動

4.1 純銅の浸漬電位に及ぼす Cl^- イオン濃度の影響

図 32 に 0.0001 M~5 M 塩化ナトリウム溶液中における浸漬開始から 1800 秒後の純銅の浸漬電位の変化を示す。

Cl^- が増加すると浸漬電位が直線的に卑下している。銅は貴金属のためもともと浸漬電位が貴である。そのため溶液に浸漬された時のカソード反応は溶存酸素の還元反応であり、また拡散律速の状態である。そのため、溶液濃度が変わってもカソード分極曲線はほとんど変化しないことになる。したがって純銅の浸漬電位はアノード反応により決定されている(図 33)。溶液濃度が増加すると純銅の溶解反応が促進し、浸漬電位が卑化したと考えられる。純銅の浸漬電位においては Cl^- 濃度に依存しているといえる。

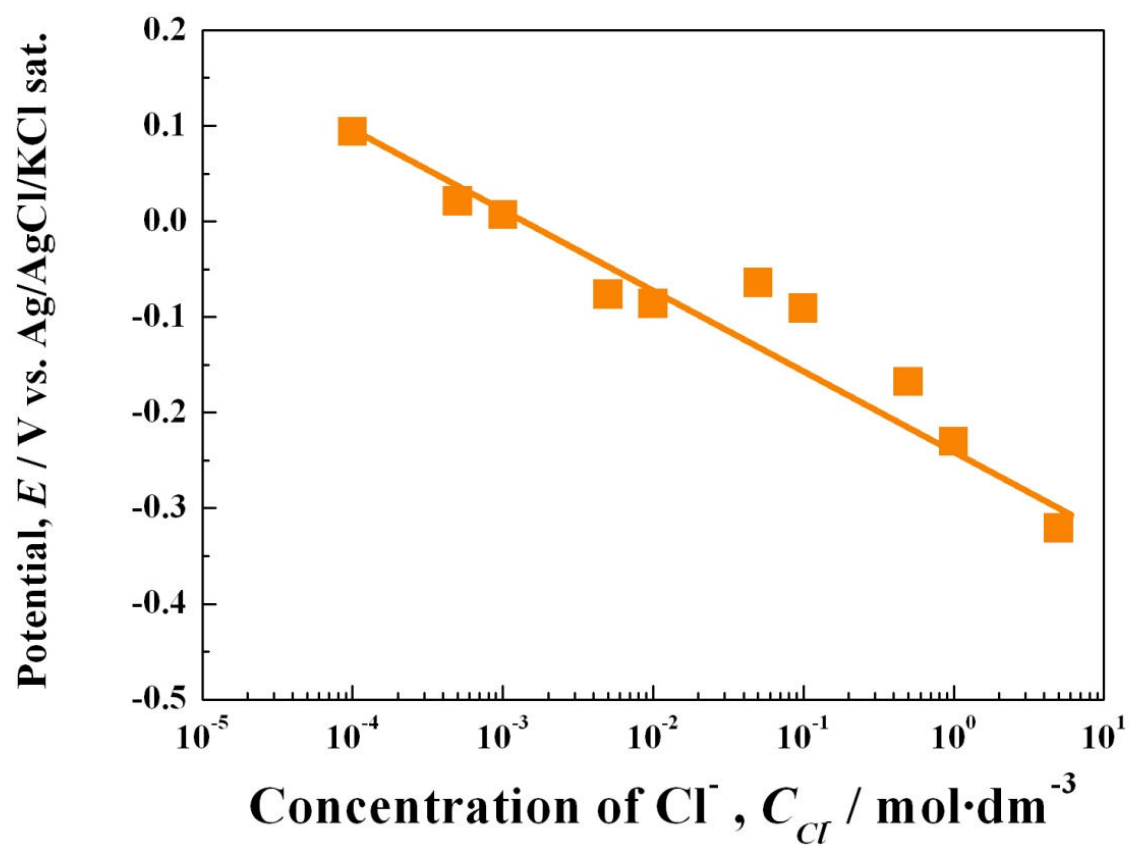


図 32 各 NaCl 濃度における純銅の浸漬電位

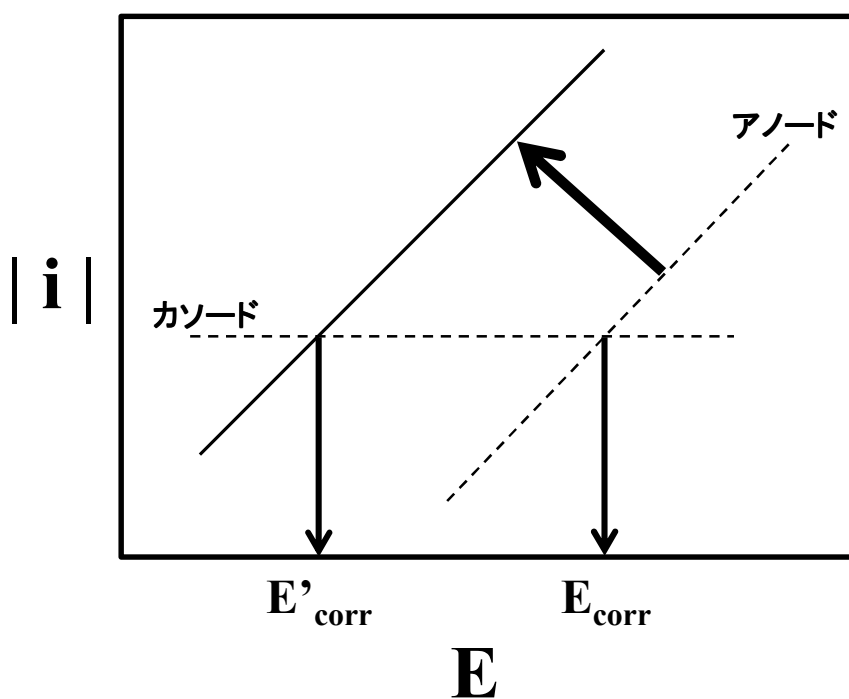


図 33 純銅の部分分極曲線を用いた浸漬電位の説明

4.2 純銅の分極挙動解析

図 34 に 0.0001 M~5 M 塩化ナトリウム溶液中における純銅の分極曲線を示す。

カソード領域においては、5 M 以外の濃度ではほぼ同じ挙動を示している。0.0001 M~1 M 溶液においては Cl^- 濃度が増加してもカソード反応はほとんど同様の挙動を示していた。これは純銅の電位が貴であるためカソード反応が溶存酸素の還元反応であり、0.0001 M~1 M 溶液においては溶存酸素量に違いがほとんどないことを示唆している。5 M 溶液においてはその他の溶液中よりカソード反応が抑制されている。5 M 溶液は濃度が非常に高いため溶存酸素が極端に減少していると考えられる。

アノード反応においては純鉄やステンレス鋼のような明確な不働態領域が確認できなかった。不働態皮膜または酸化皮膜が形成されていないか塩化物系皮膜が生成していると考えられる。そのため溶液濃度が増加するとアノード電流が増加したと推測される。また、純銅は不働態皮膜が形成されないまたは塩化物系皮膜が形成されても直ちに破壊されるため、アノード側への少ない分極量で活性溶解すると考えられる。純銅は皮膜生成による腐食抑制はほとんどなく銅自体の耐食性で腐食が抑制されているといえる。

1.5 V vs. SSE から溶液濃度が高くなるとともに電流密度が大きくなっている。これは純鉄の場合と同様であると考えられる。この電位におけるアノード電流の大部分は酸素と塩素の発生によるものである。溶液濃度によって酸素の発生に大幅な違いがでるとは考えにくいため、電流値の違いは塩素の発生量の違いによるものと推測さ

れる。塩化物イオン濃度が高くなると塩素の発生が増加すると考えられるため、高濃度溶液ほど電流密度が大きくなったと推測される。

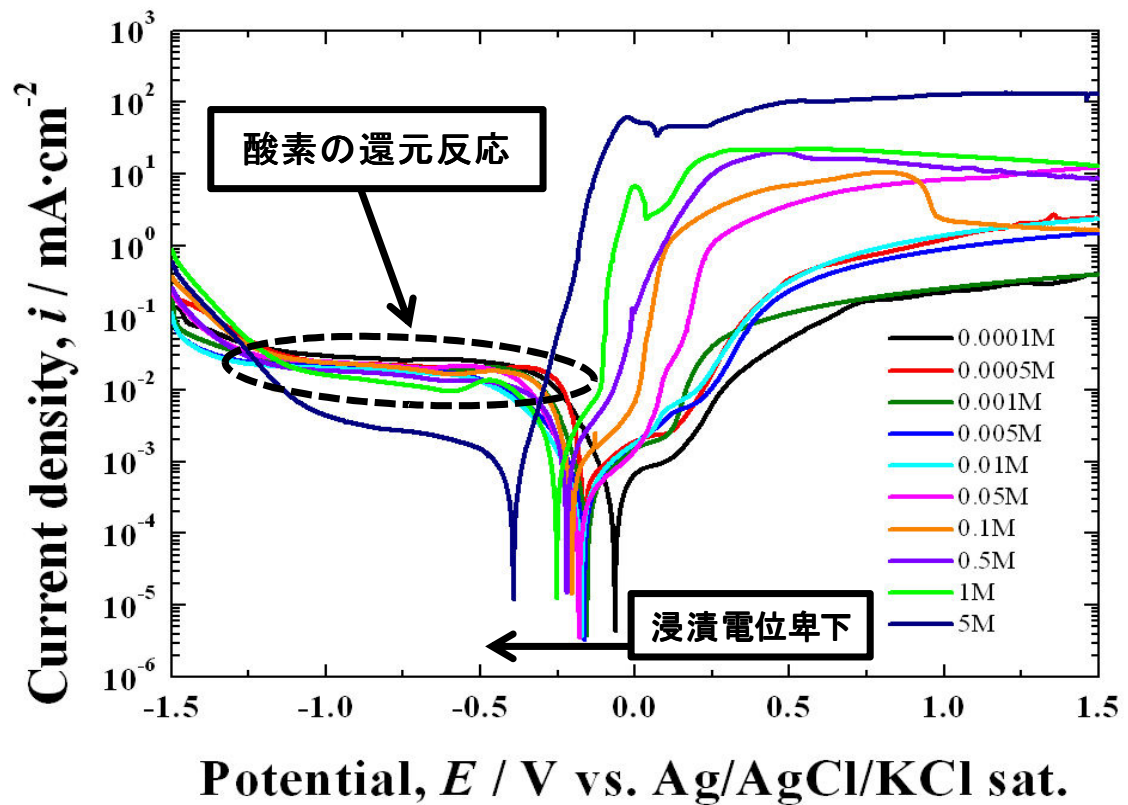


図 34 0.0001M~5M NaCl 溶液中における純銅の分極曲線

4.3 結言

純銅の浸漬電位および分極曲線より以下のことがわかった。

- (1) 純銅の浸漬電位はアノード反応で決定されている。
- (2) 溶液濃度が増加することにより溶解反応が促進し浸漬電位が卑化している。
- (3) 純銅は不働態皮膜が形成されないまたは塩化物系皮膜が生成しているため溶液濃度が増加するとアノード電流が増加する。
- (4) 不働態皮膜が形成されないまたは塩化物系皮膜が形成されても直ちに破壊されるため、アノード側への少ない分極量で活性溶解する。

5. NaCl 溶液中におけるオーステナイト系ステンレス鋼の電気化学挙動

5.1 SUS304 および SUS316 の浸漬電位測定

図 35 に 0.0001 M~5 M 塩化ナトリウム溶液中における浸漬開始から 1800 秒後のステンレス鋼 SUS304 の浸漬電位を示す。

Cl^- 濃度が増加すると浸漬電気が卑化しているが、純鉄や純銅と比較すると電位の変化量が非常に小さい。これは SUS304 の不働態皮膜が安定であるため Cl^- 濃度が増加してもアノード反応がほとんど変化していないからであると考えられる(図 36)。

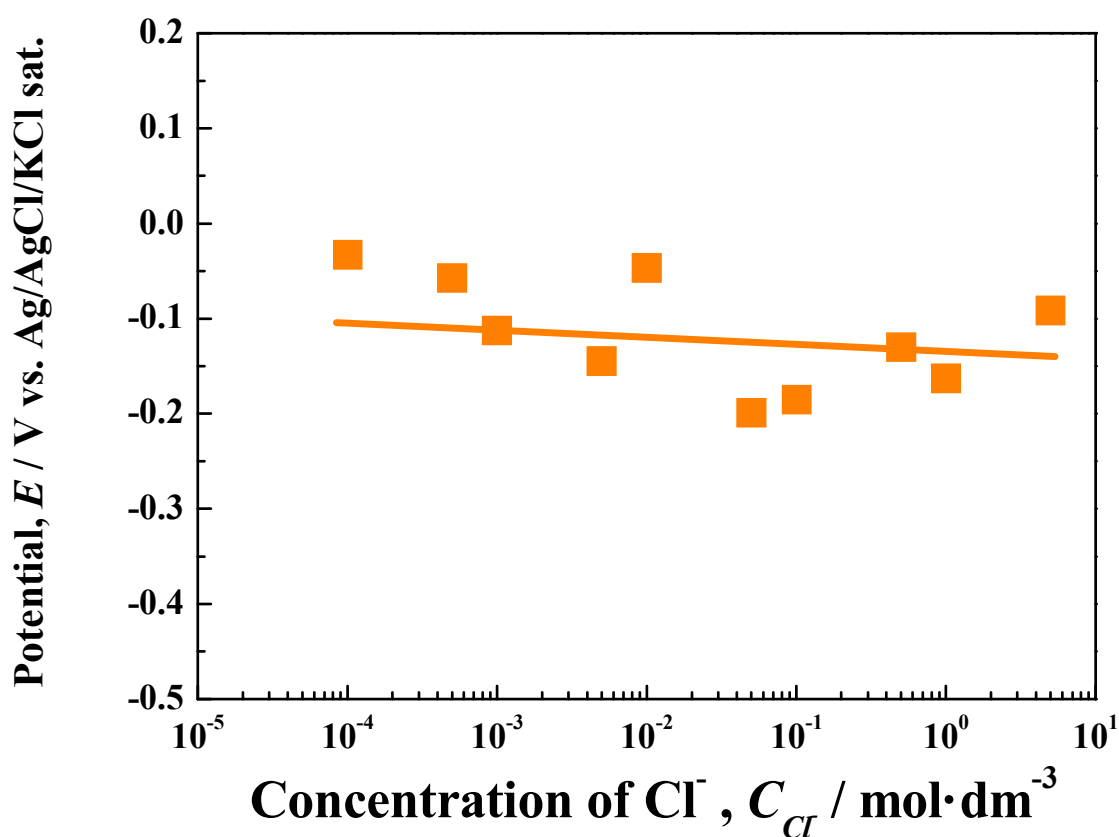


図 35 各 NaCl 濃度における SUS304 の浸漬電位

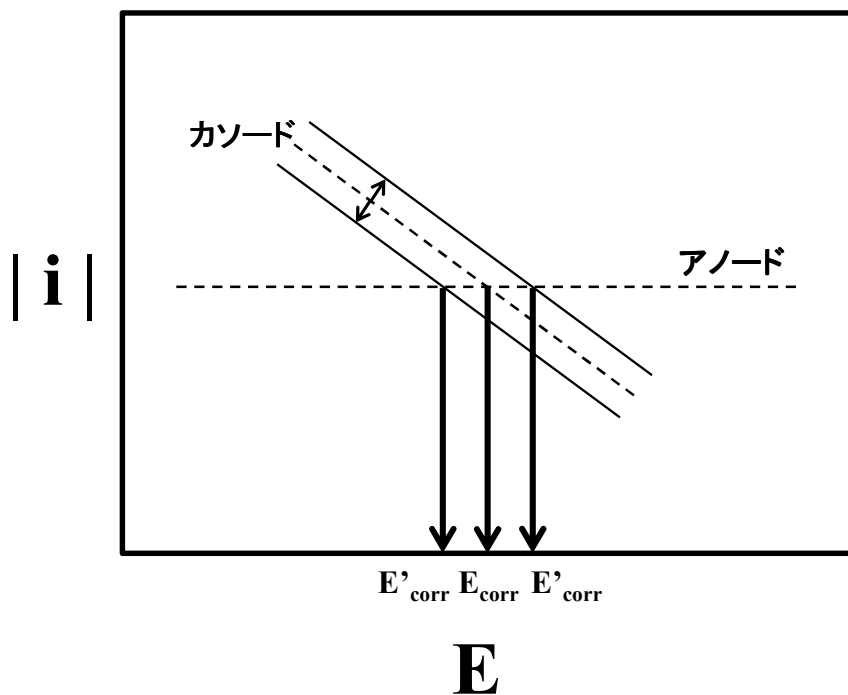


図 36 SUS304 の部分分極曲線を用いた浸漬電位の説明

次に図 37 に 0.0005 M~5 M 塩化ナトリウム溶液中における浸漬開始から 1800 秒後のステンレス鋼 SUS316 の浸漬電位を示す。

Cl⁻濃度が増加すると浸漬電気が卑化しているが、変化量は非常に小さい。これは SUS304 と同様に不働態皮膜が安定であるため Cl⁻濃度が増加してもアノード反応がほとんど変化していないからであると考えられる

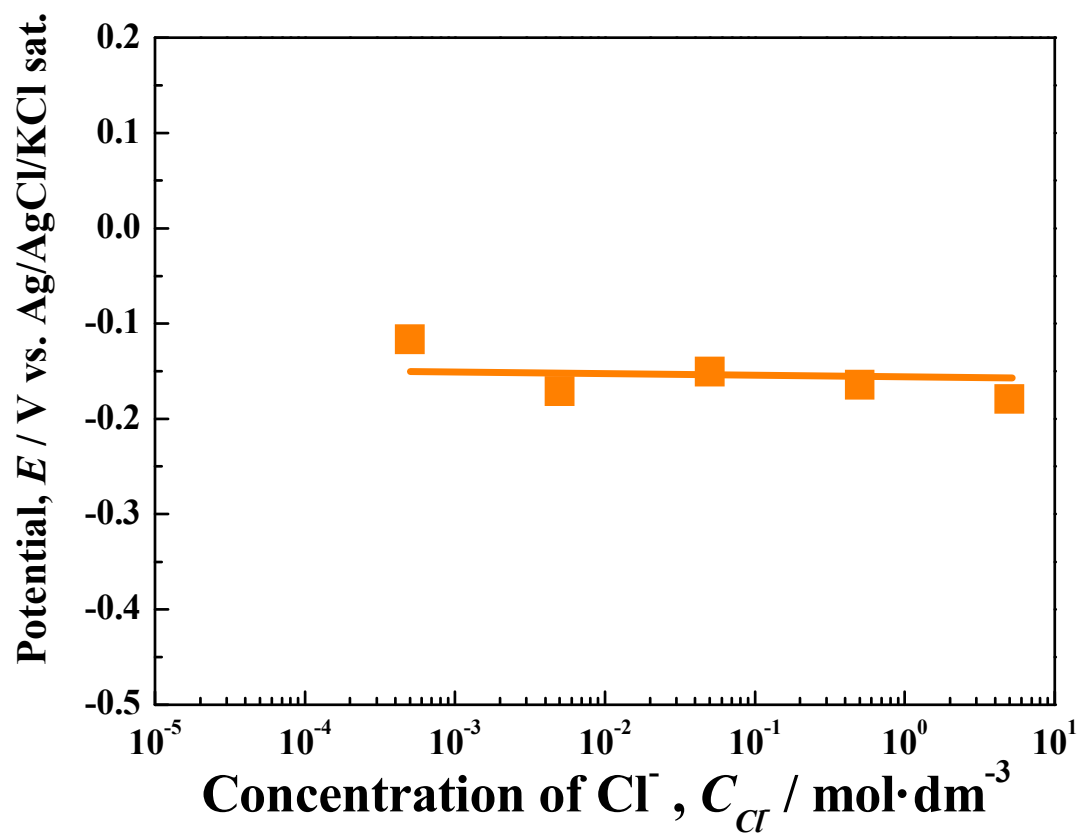


図 37 各 NaCl 濃度における SUS316 の浸漬電位

5.2 SUS304 および SUS316 の分極挙動に及ぼす Cl^- イオン濃度の影響

図 38 に 0.0001 M~5 M 塩化ナトリウム溶液中におけるステンレス鋼 SUS304 の分極曲線を示す。

アノード分極曲線において、すべての水溶液において不働態域が確認できる。溶液濃度が高くなるとともに不働態域は狭くなるが不働態保持電流はほとんど一定であった。不働態皮膜が安定であるため不働態保持電流は溶液濃度に依存しないといえる。溶液濃度が高くなると不働態皮膜に欠陥が発生しやすくなるが、不働態皮膜が健全であれば腐食速度はほぼ一定であると推測できる。

0.0005 ~ 5 M NaCl 水溶液においては孔食の発生によるアノード電流の急激な上昇が確認できるが、0.0001 M NaCl 水溶液においては孔食発生の電流上昇は確認できない。塩化物イオン濃度が極めて低い環境以外は孔食が発生する可能性があることが示唆された。

1.5 V vs. SSE において溶液濃度が高くなるとともに電流密度が大きくなっている。これは純鉄と同様に水溶液中の塩化物イオン濃度が高くなるとともに塩素発生が増加するためと考えられる。

5 M NaCl 水溶液における自然電位はその他の水溶液における自然電位より極端に卑である。本実験においては -1.5 vs. SSE からアノード方向に電位を掃引している。そのためアノード反応開始直前の SUS304 鋼表面の不働態皮膜はほとんど還元されていると考えられる。不働態皮膜がほとんど形成されず、また塩化物イオン濃度が非常に高い場合、分極曲線には測定されていないがアノード反応が開始された直後に瞬間的に大きな電流が流れる可能性がある。そのため自然電位が極端に卑な電位になったと推測できる。

次に各水溶液におけるカソード分極曲線において、0.0001 ～ 1 M NaCl 水溶液において -0.5 ～ -0.8 V vs. SSE 付近に溶存酸素の拡散限界によるカソード電流の停滞挙動が確認できる。これはいずれの溶液においてもアノード反応が小さいため、自然電位が貴化し溶存酸素の拡散限界の挙動が顕著に現れていると考えられる。また、5 M NaCl 水溶液においては溶存酸素の拡散限界が確認できない。これは自然電位が極端に卑化したためと考えられる。

-1.0 V vs. SSE より卑な電位域においては水素発生による電流の上昇が確認された。水溶液の濃度によって電流の大きさに違いがあるが、これは純鉄と同様に測定開始前に 1800 s 浸漬したことによる表面積の違いが原因であると考えられる。

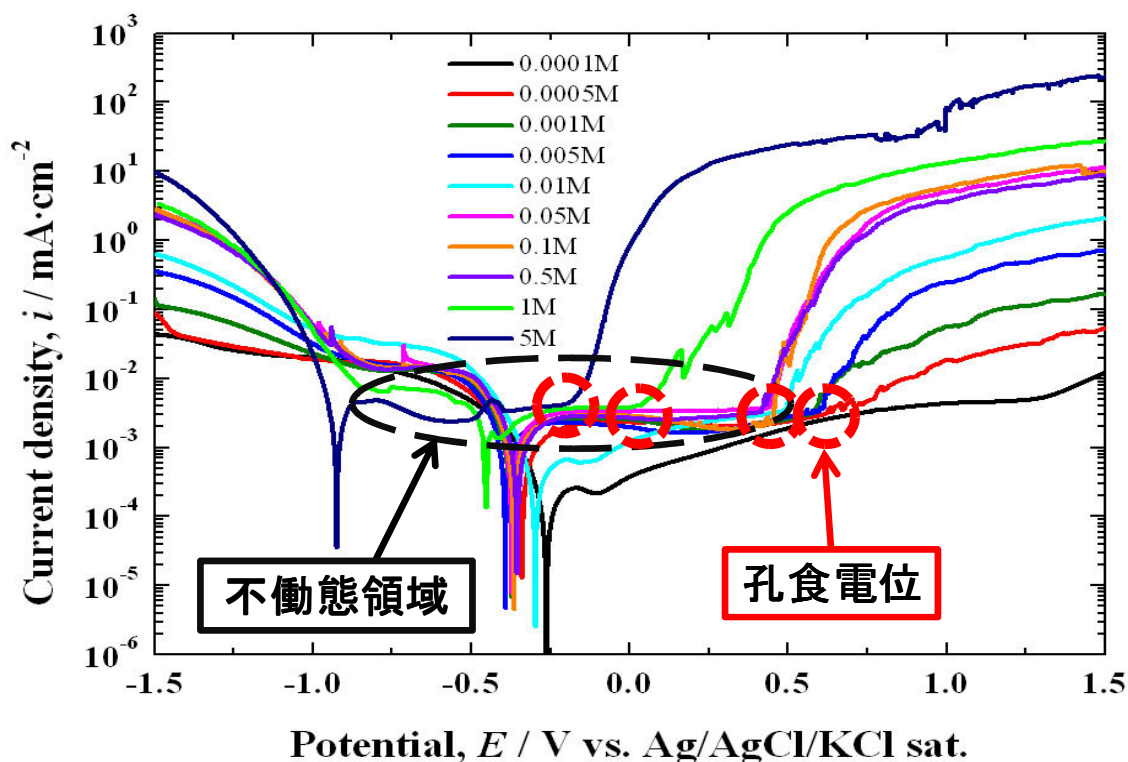


図 38 0.0001M～5M NaCl 溶液中における SUS304 の分極曲線

図 39 に 0.0001 M~5 M 塩化ナトリウム溶液中におけるステンレス鋼 SUS316 の分極曲線を示す。

アノード分極領域において、各濃度において不働態領域が確認できる。また、 Cl^- イオン濃度が変動しても不働態保持電流密度はほとんど一定であった。SUS304 と同様に不働態皮膜が安定であるため不働態保持電流は溶液濃度に依存しないといえる。

また、1.5 V vs. SSE において溶液濃度が高くなるとともに電流密度が大きくなっている。これは純鉄や SUS304 と同様に水溶液中の塩化物イオン濃度が高くなるとともに塩素発生が増加するためと考えられる。

5 M NaCl 水溶液における自然電位の極端な卑化は Cl^- 濃度が非常に高い場合、不働態皮膜が形成されていない状態でアノード反応が起こると瞬間的に大きな電流が流れるためと考えられる。

カソード分極曲線において、0.5 M~0.0005 M では溶存酸素の還元反応の挙動を確認することができるが、5M においては確認することができない。これは、5 M NaCl 水溶液中の自然電位が極端に卑化したためと考えられる。

-1.0 V vs. SSE より卑な電位域においては水素発生による電流の上昇が確認された。SUS304 と異なり水溶液の濃度によって電流に大きな差がない。これは SUS316 の不働態皮膜が SUS304 より安定で耐食性がよく、測定開始前に 1800 s 浸漬しても腐食が発生せず表面積に違いが現れなかったためと考えられる。

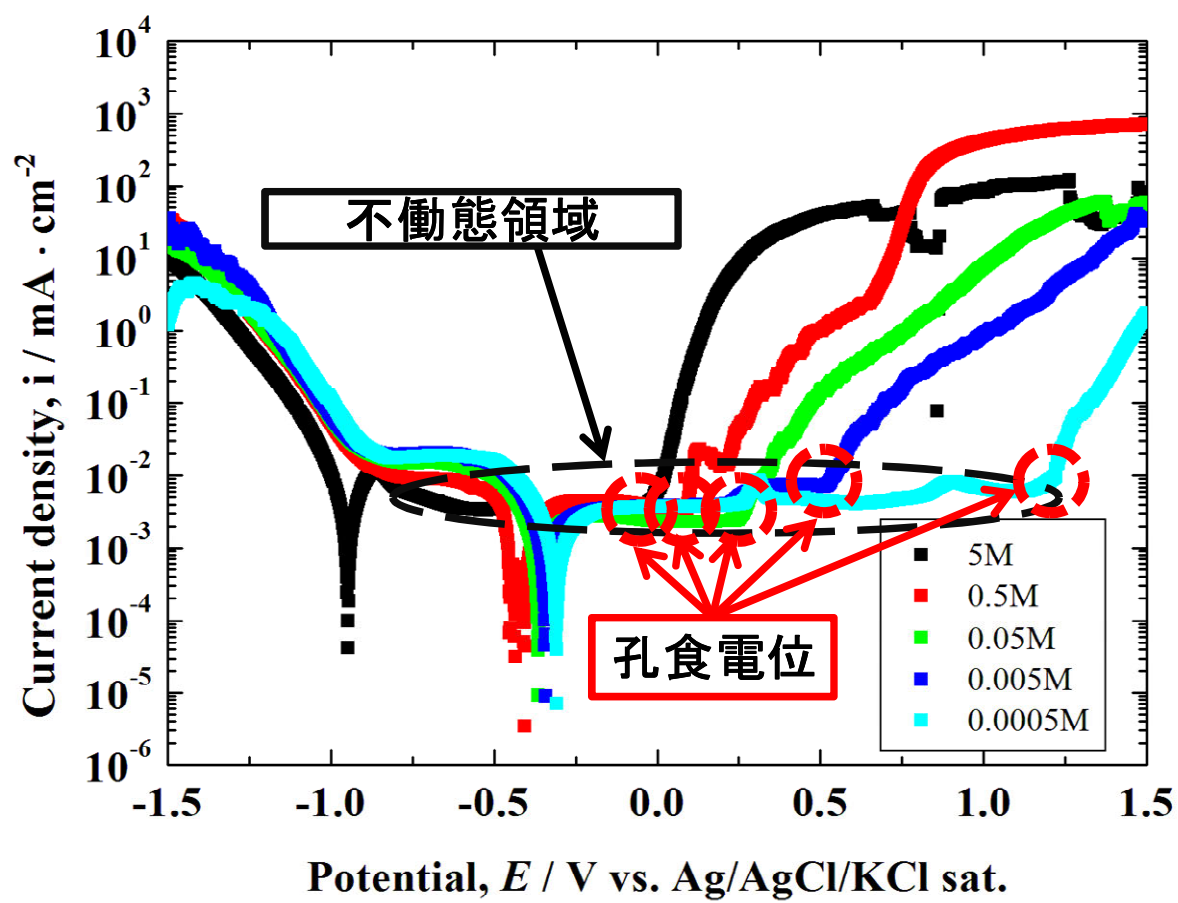


図 39 0.0001M~5M NaCl 溶液中における SUS316 の分極曲線

5.3 オーステナイト系ステンレス鋼の局部腐食性評価

図 40 に SUS304 と SUS316 の孔食電位と Cl^- 濃度の関係を示す。SUS304、SUS316 とともに Cl^- イオン濃度が増加すると孔食電位が卑化しており、局部腐食の発生が容易になっていることがわかる。孔食電位の変化は Cl^- 濃度に依存しているといえる。また、SUS316 の孔食電位は SUS304 より若干ではあるが貴であった。SUS316 は SUS304 より耐孔食性が高いことが確認された。これは SUS316 が Mo を添加することにより不働態皮膜の緻密さが増し、局部腐食に対して耐食性が向上するからである。

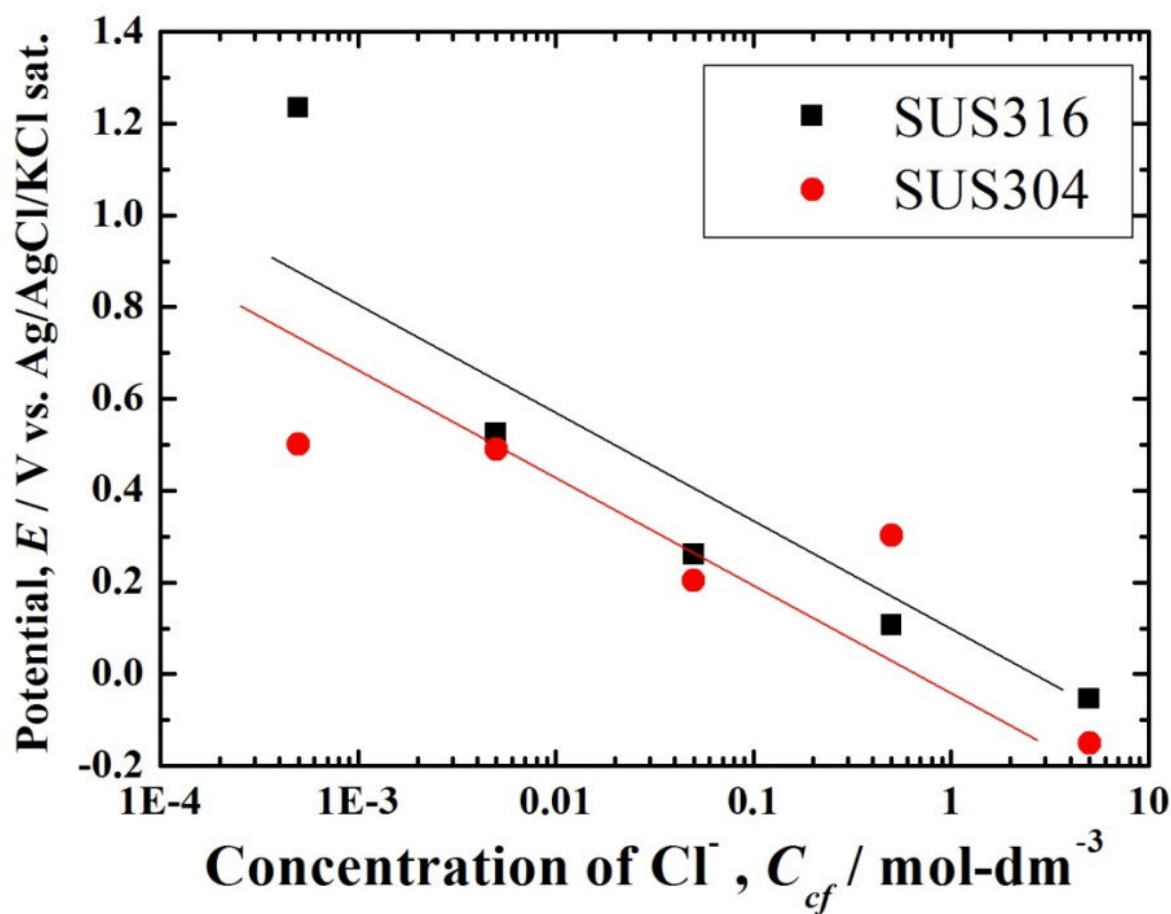


図 40 SUS304 と SUS316 の孔食電位と Cl^- 濃度の関係

純鉄、純銅およびステンレス鋼の分極曲線測定結果から分極曲線においては分極挙動について整理することが可能であるが、直接的な腐食速度が明確ではないことがわかる。これは①測定環境が中性環境のため皮膜生成、溶解、酸素還元などの同時反応が区別できない、②低電解質濃度においては溶液抵抗が関与するため分極されにくい、③溶液抵抗を分離できないためである。また、どの溶液濃度から測定結果に溶液抵抗が関与するか判断することができない。そのため低電解質溶液における腐食挙動解析には向かないといえる。

5.4 結言

SUS304 および SUS316 の浸漬電位および分極曲線より以下のことがわかった。

- (1) 不働態皮膜が安定であるため溶液濃度が増加してもアノード反応が変化せず浸漬電位は一定である。
- (2) 不働態皮膜が安定であるため溶液濃度が増加しても不働態保持電流はほぼ一定である。
- (3) 孔食電位は Cl^- 濃度に依存しており溶液濃度が増加すると卑化する。

6. 交流インピーダンス法を用いた金属材料の耐食性評価

溶液抵抗の影響を除去した正確な電荷移動抵抗を計測するために交流インピーダンス測定をおこなった。交流インピーダンス法は金属表面の電荷移動抵抗と溶液抵抗を分離して計測することができるため、純粋な反応抵抗のみを測定することができる⁵⁷⁾。そのため溶液抵抗の大きい低濃度溶液における腐食挙動解析に適しているといえる。また、電荷移動抵抗と溶液抵抗を直接測定することができるという利点もある。

交流インピーダンスの表記方法としては複素表面上にインピーダンスを示すナイキスト線図と各周波数のインピーダンスと位相差を示すボード線図がある。ボード線図は周波数応答性については明確であるが、抵抗成分、容量成分が分離できない場合(図 41 の(a)部)、反応抵抗評価が困難となる。そのため本論文においてはナイキスト線図により評価することとする。

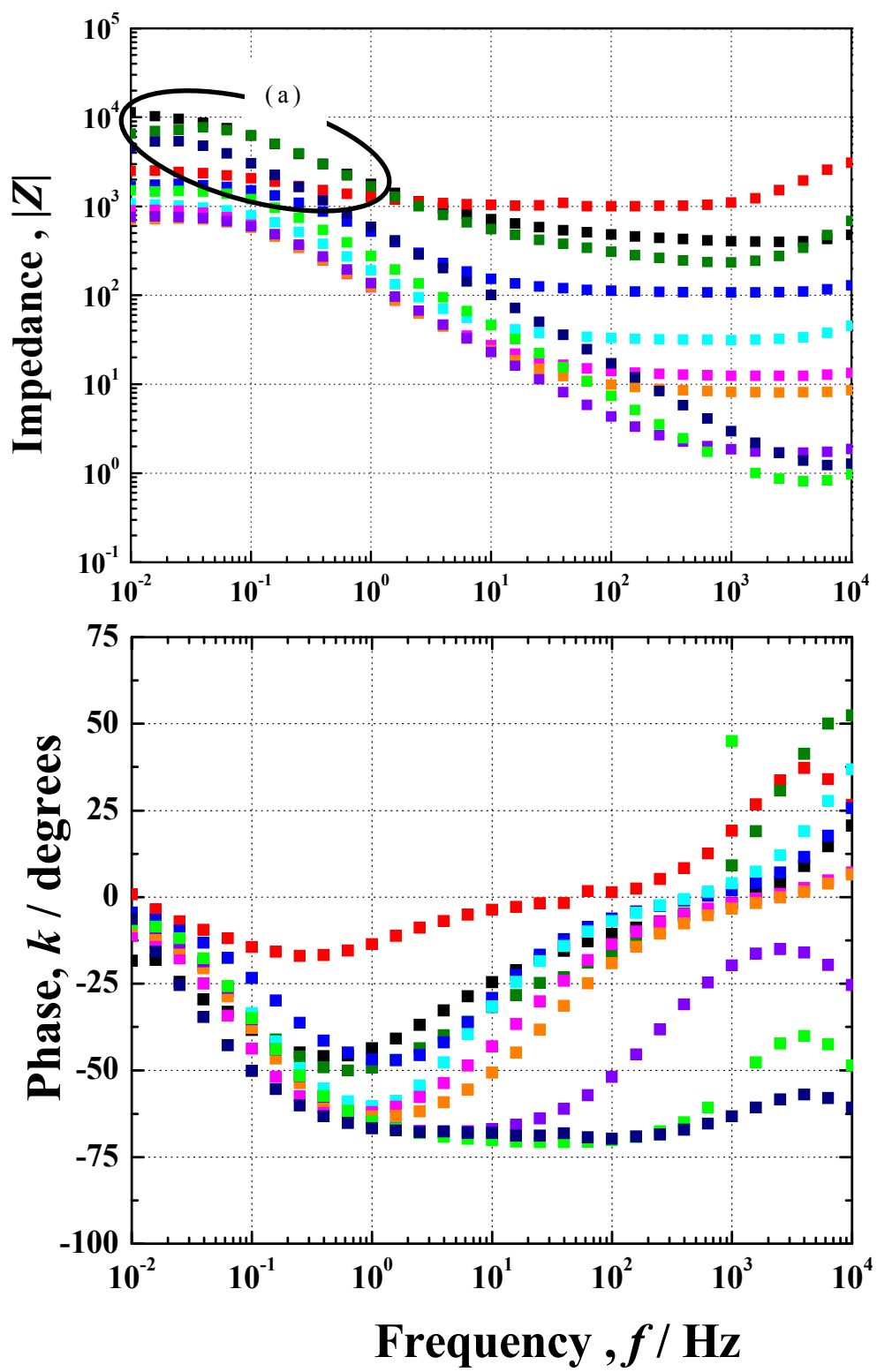


図 41 0.0001M~5M NaCl 溶液中における純鉄のボード線図

図 42 に 0.0001 M～5 M 塩化ナトリウム溶液中における純鉄のナイキスト線図、図 43 に純銅のナイキスト線図、図 44 に SUS304 のナイキスト線図、図 45 に SUS316 のナイキスト線図を示す。

すべての試料、溶液において容量性半円を測定することができた。また、溶液抵抗と反応抵抗を分離して測定できており、半円の直径から溶液抵抗値および反応抵抗値を直接読み取ることが可能である。

また、純銅においては容量性半円が真円からずれ、実数軸の方向につぶれた軌跡を示している。これは電解質中のイオンの吸着が遅い場合に現れる軌跡である⁵⁸⁾。純銅に対する Cl⁻の特異吸着は純鉄やステンレス鋼より遅いためつぶれた軌跡を示した可能性がある。

また、純鉄は 0.00001～0.01M、純銅は 0.0001～0.05M、SUS304 は 0.0001～0.05M、SUS316 は 0.0005M NaCl 溶液中において高周波領域に誘導性挙動が確認された。この原因と対策については「6.3 淡水模擬環境中におけるインピーダンス挙動の問題と対策」で詳細に検討する。

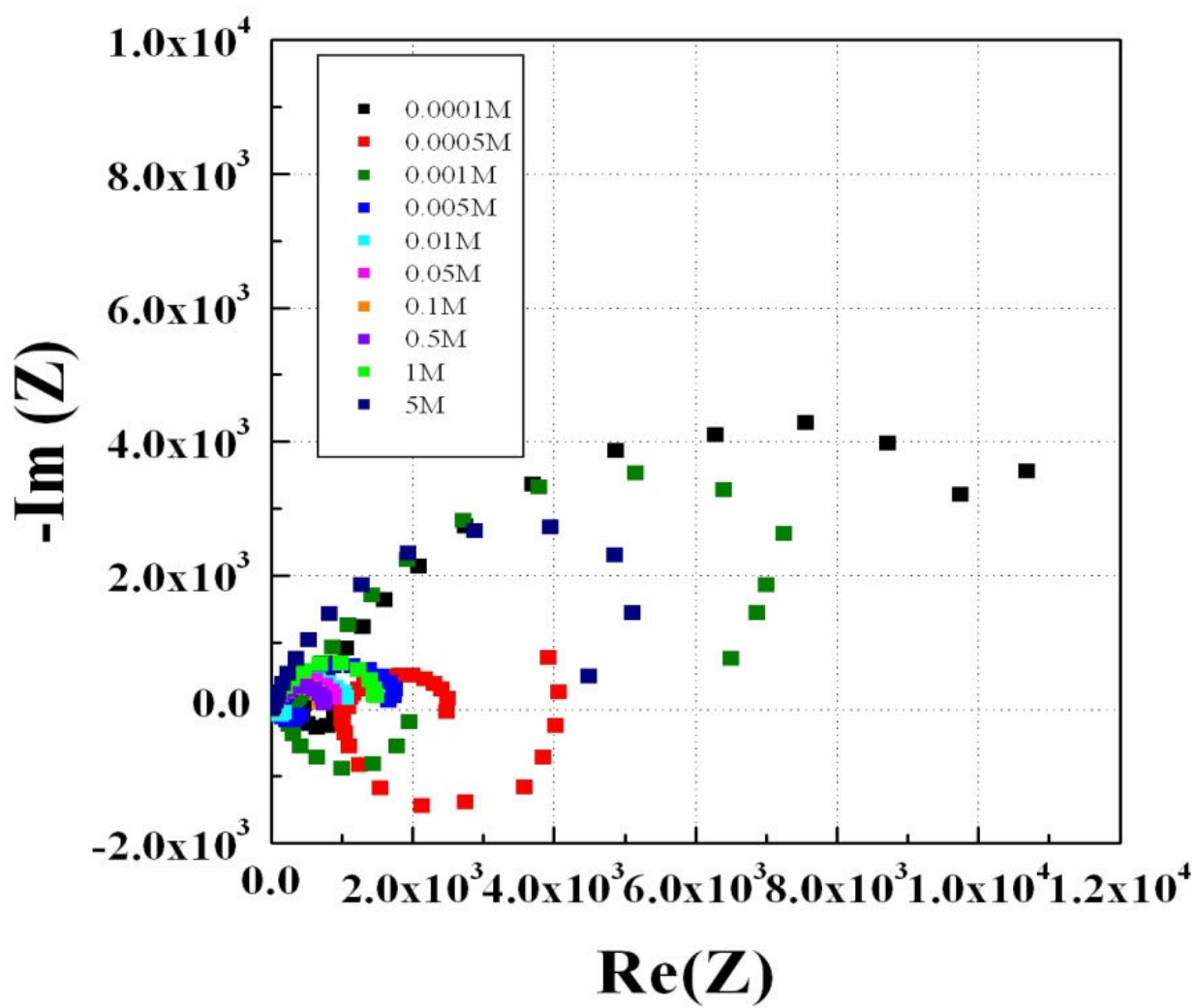


図 42 0.0001M~5M NaCl 溶液中における純鉄のナイキスト線図

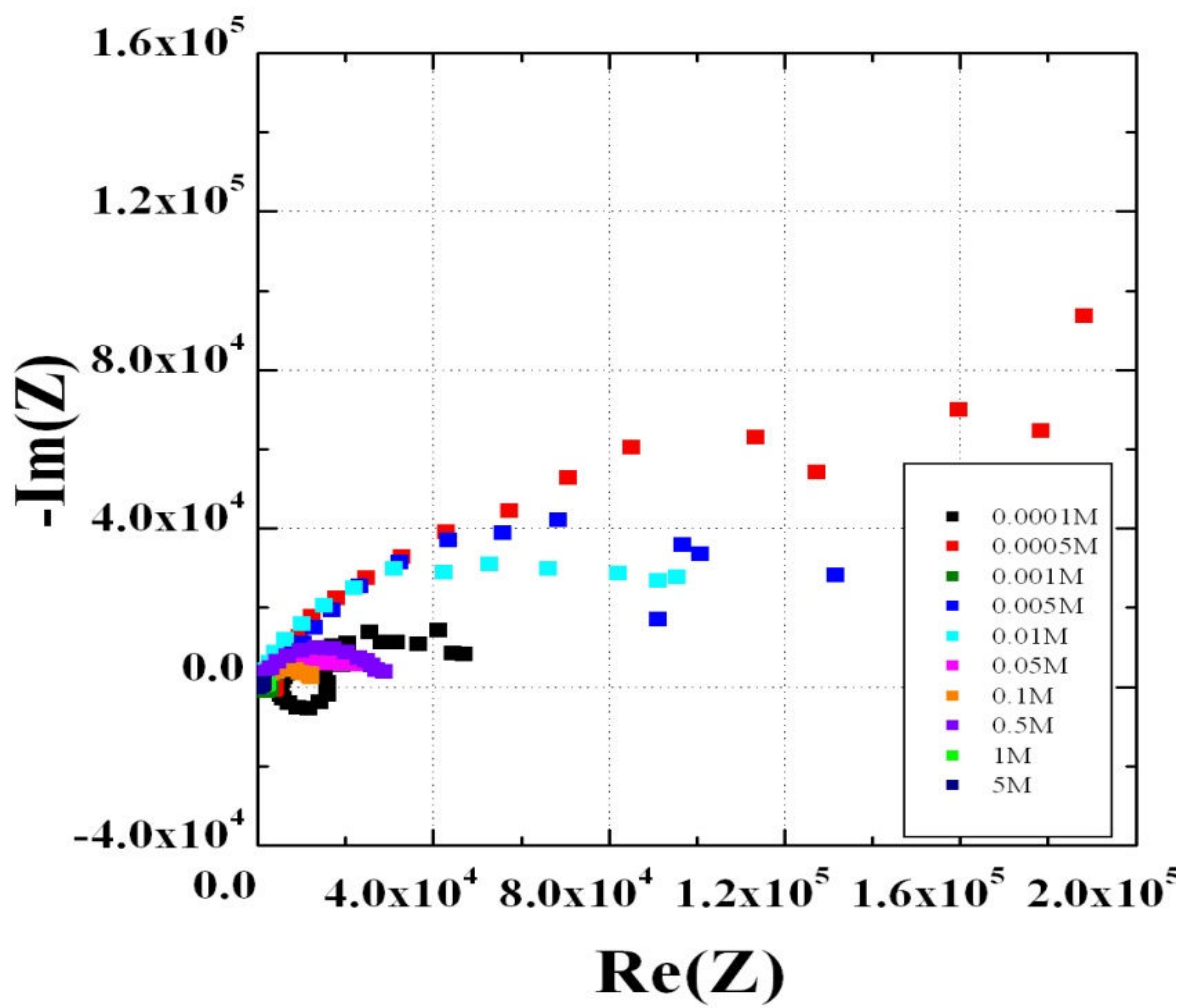


図 43 0.0001M~5M NaCl 溶液中における純銅のナイキスト線図

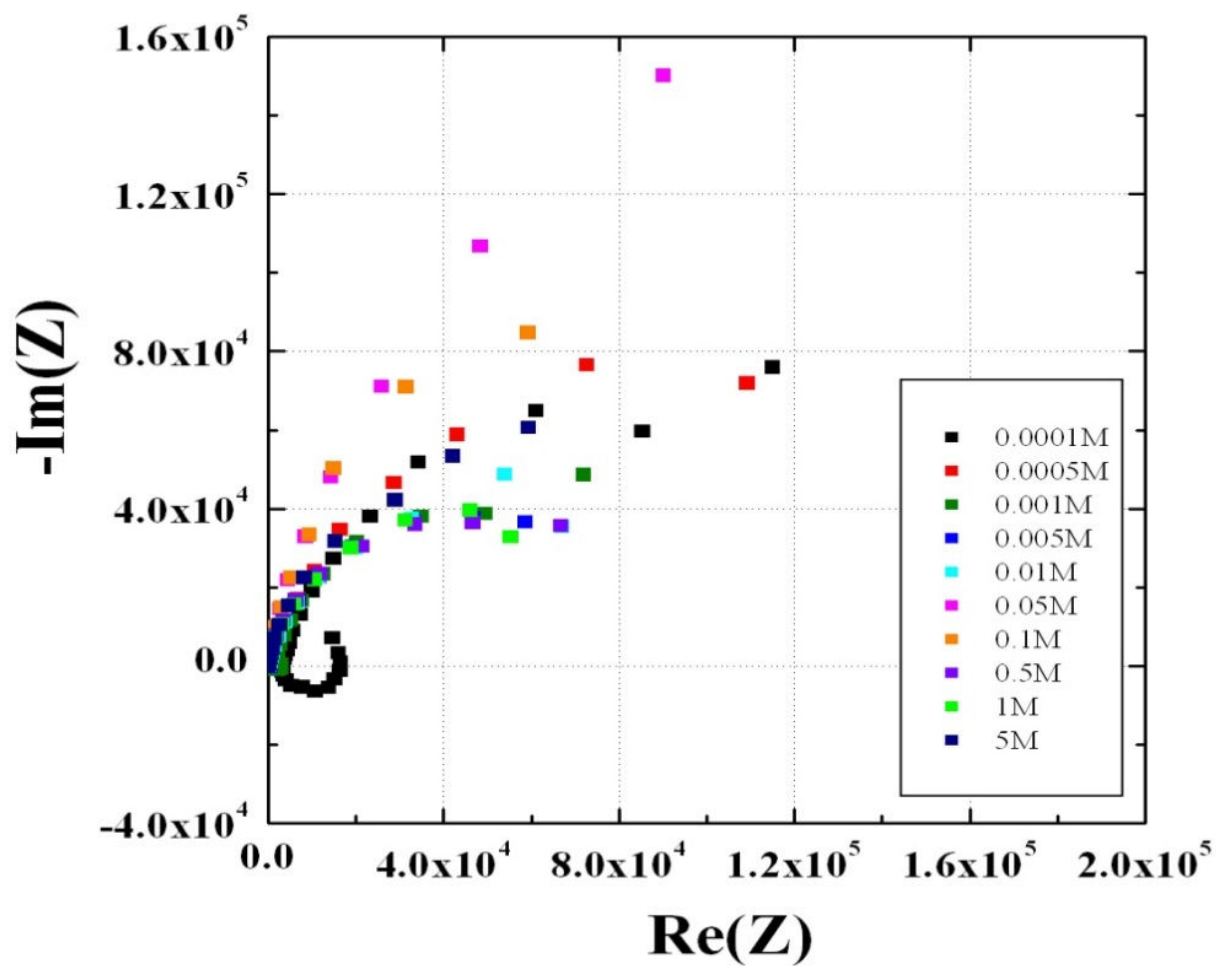


図 44 0.0001M~5M NaCl 溶液中における SUS304 のナイキスト線図

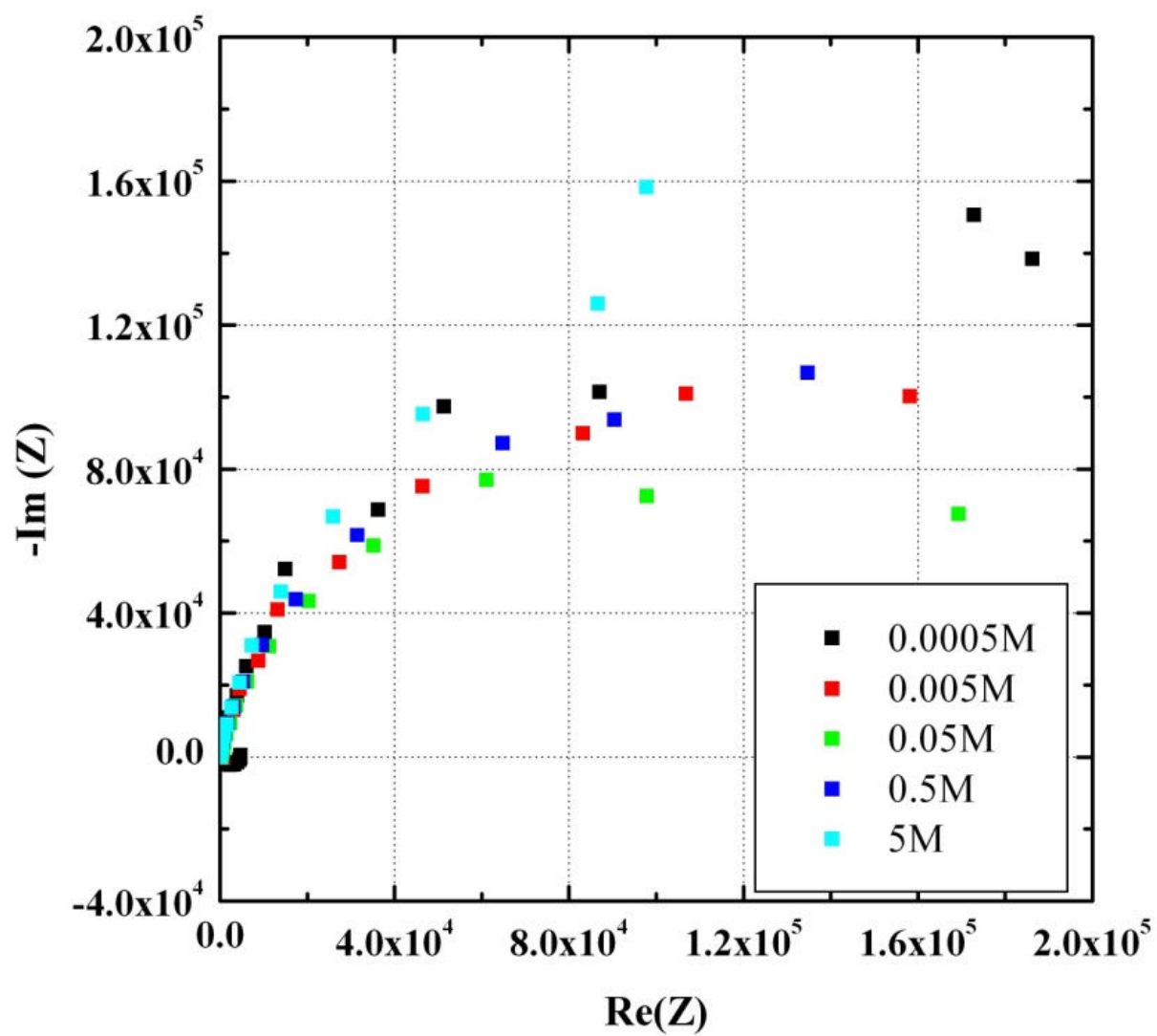


図 45 0.0001M~5M NaCl 溶液中における SUS316 のナイキスト線図

6.1 Cl^- イオン濃度と溶液抵抗

図 46 に Cl^- 濃度と反応抵抗の関係を示す。

0.0001～0.001 M においては溶液濃度が増加すると溶液抵抗が減少する。0.01 M～5 M においては溶液濃度が増加しても溶液抵抗はほぼ一定である。したがって低濃度電解質(淡水環境)において溶液抵抗は Cl^- 濃度に依存しており、高濃度電解質(海水環境)においては Cl^- 濃度が多少変化しても溶液抵抗に影響がないといえる。また、0.0001～0.001 M 溶液においては金属の違いによって測定された溶液抵抗に多少の差が出たが、比較的再現性のよい結果が得られたと考えられる。これより交流インピーダンス法を用いることにより正確な溶液抵抗を測定することができることがわかった。

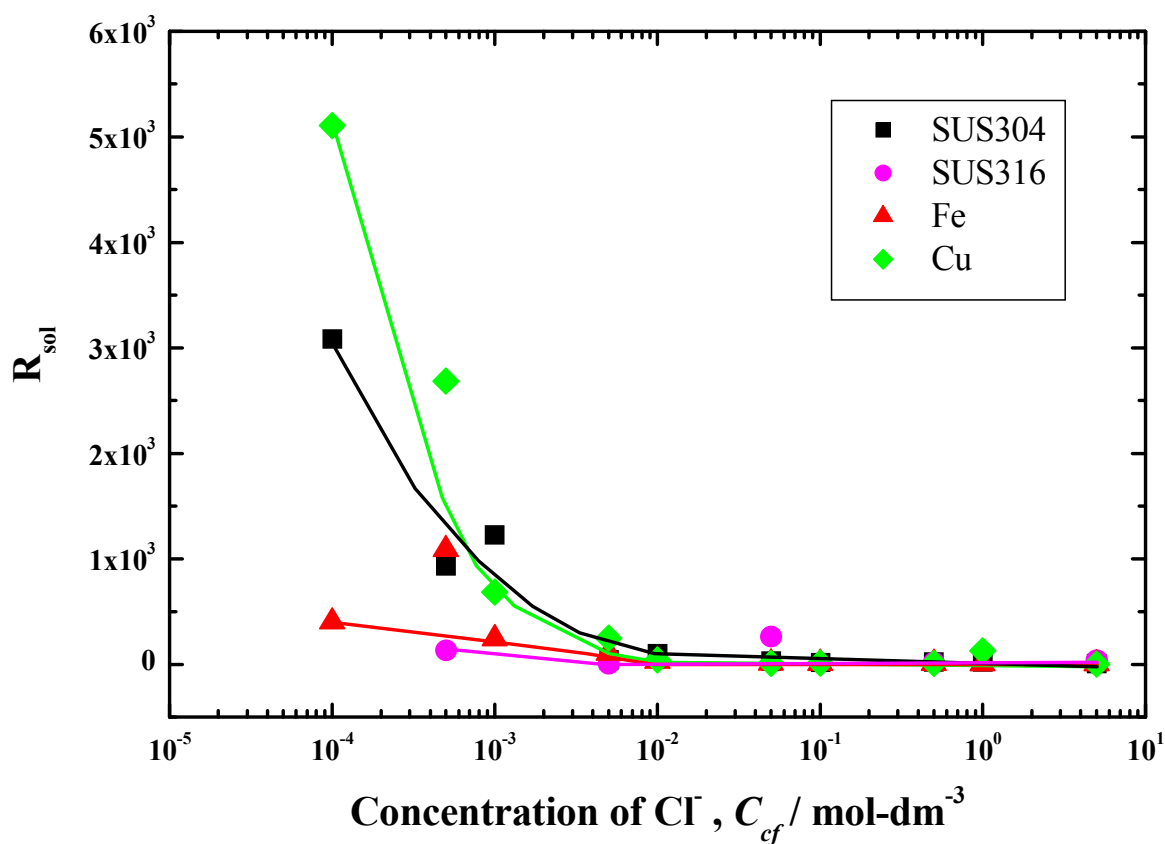


図 46 Cl^- 濃度と反応抵抗の関係

6.2 反応抵抗値による耐食性評価

溶液抵抗を分離した反応抵抗を各ナイキスト線図より読み取り、 Cl^- 濃度との関係をプロットした。図 47 に純鉄における Cl^- 濃度と反応抵抗の関係を示す。

純鉄においては溶液濃度によって反応抵抗に違いがあることがわかる。 $0.0001 \sim 0.01 \text{ M NaCl}$ 水溶液においては溶液濃度が増加するとともに反応抵抗が急激に小さくなっている。これは溶液濃度が増加すると溶液中の塩化物イオンが増加し、不働態皮膜(酸化皮膜)の破壊が促進され純鉄の溶解量が増加したためと考えられる。 $0.05 \sim 0.5 \text{ M NaCl}$ 水溶液においては溶液濃度が増加しても反応抵抗に変化がほとんどない。これは塩化物イオンによる酸化皮膜の破壊が律速状態になっており、純鉄の溶解が一定であるためと考えられる。また、 $1 \sim 5 \text{ M NaCl}$ 水溶液においては溶液濃度が増加すると反応抵抗が大きくなっている。これは分極曲線測定の結果と併せて考察すると 1 M NaCl 水溶液においては溶存酸素の減少、 5 M NaCl 水溶液においては溶存酸素の減少および試料表面への塩化物イオンの特異吸着による純鉄の溶解の減少が原因と考えられる。以上より純鉄の反応抵抗は塩化物イオン濃度によって変化することがわかった。特に低濃度水溶液下においては高濃度水溶液下に比べ反応抵抗は小さいものの、塩化物イオン濃度の影響が大きいといえる。

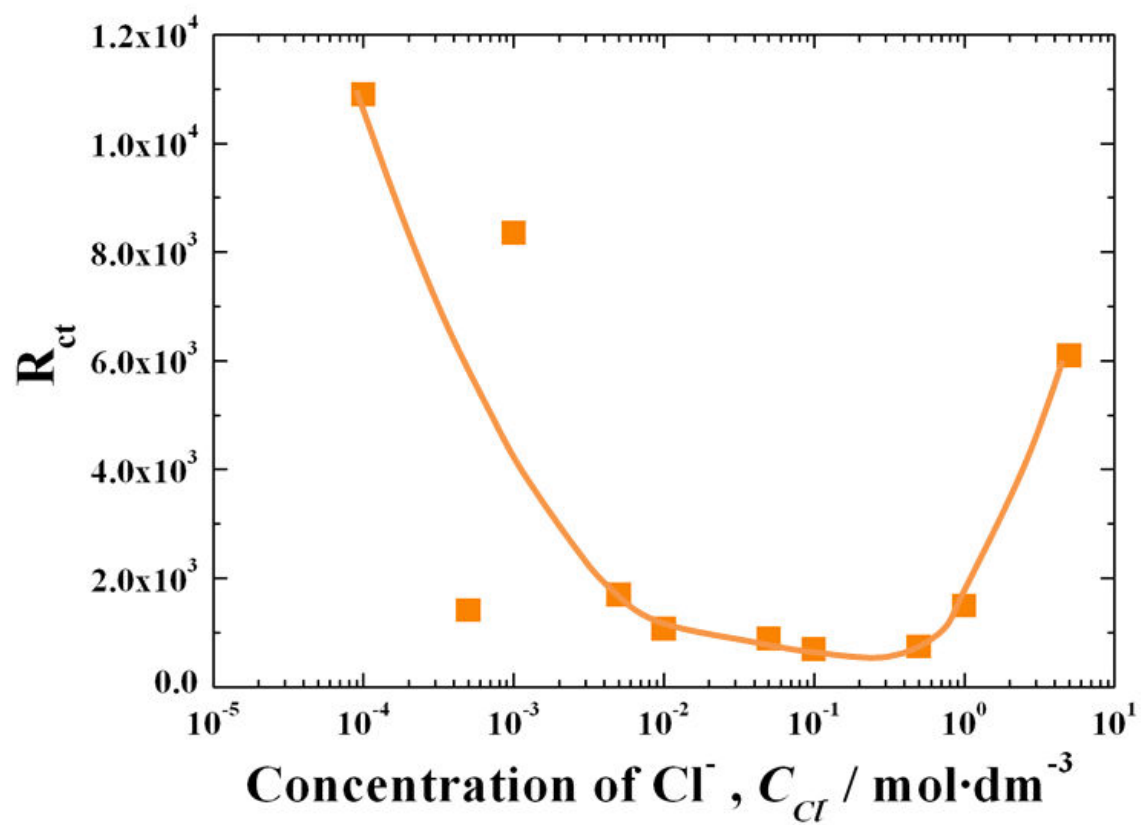


図 47 純鉄における Cl^- 濃度と反応抵抗の関係

図 48 に純銅における Cl^- 濃度と電荷移動抵抗の関係を示す。

ばらつきはあるが反応抵抗は減少していることがわかった。純銅は不働態皮膜が形成しないか保護性の弱い塩化物系皮膜が形成され则认为られるため、反応抵抗の変化に皮膜は影響していないと推測される。そのため反応抵抗の減少は金属銅の反応性が Cl^- により促進したためと认为られる。

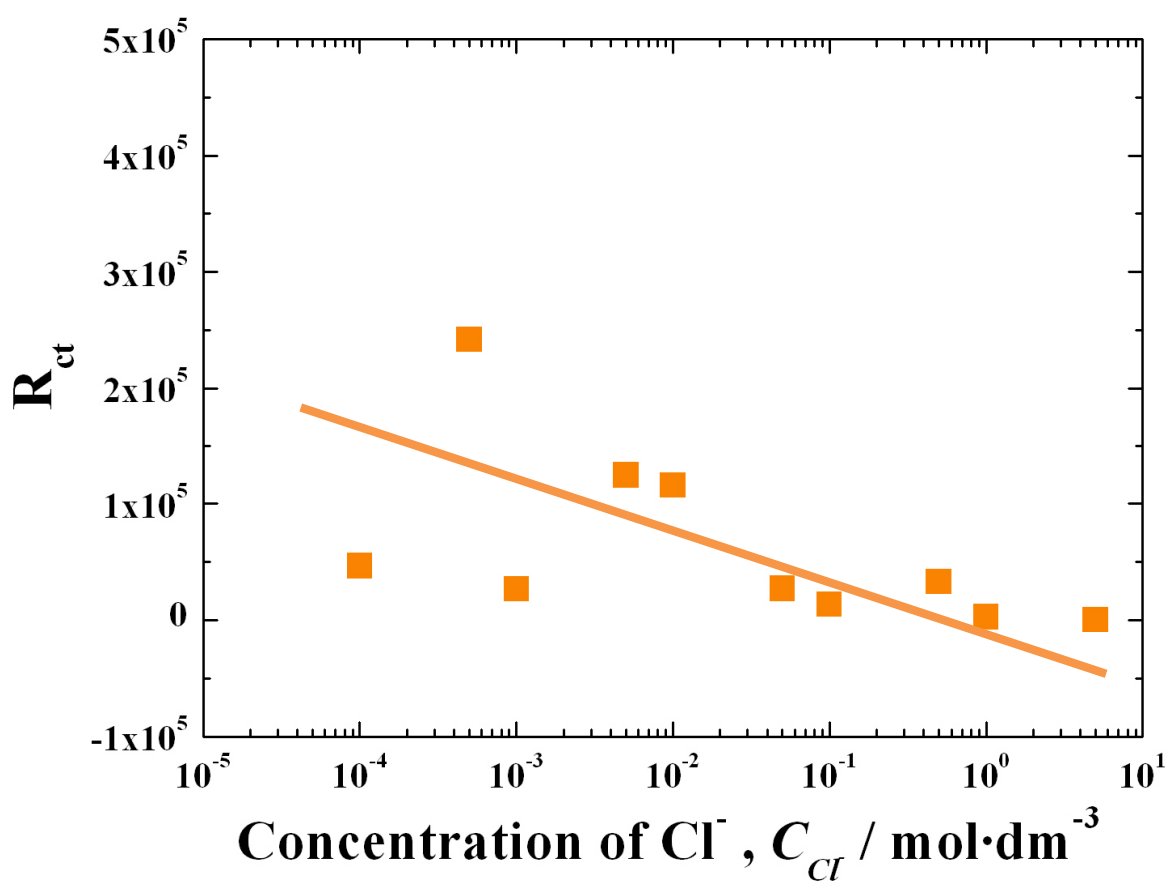


図 48 純銅における Cl^- 濃度と反応抵抗の関係

図 49 にステンレス鋼 SUS304 における Cl^- 濃度と反応抵抗の関係を示す。

SUS304 においては溶液濃度が増加しても反応抵抗はほとんど一定であった。不働態皮膜は非常に安定で NaCl 水溶液に浸漬されただけでは欠陥が発生しないため反応抵抗が一定になったと推測される。つまり、不働態皮膜に欠陥がなく、健全であれば SUS304 の反応抵抗は塩化物イオン濃度の影響をほとんど受けないといえる。従来の金属材料の寿命予測、腐食発生・進行の予測解析や防食の設計には分極抵抗、溶液の導電率を主パラメータとして用いてきた。しかし SUS304 は溶液濃度に変化しても反応抵抗が一定であることから SUS304 の寿命予測、腐食発生・進行の予測解析や防食の設計については不働態皮膜に欠陥を発生させる因子を考慮した予測解析法や設計法を開発、使用する必要があると考えられる。

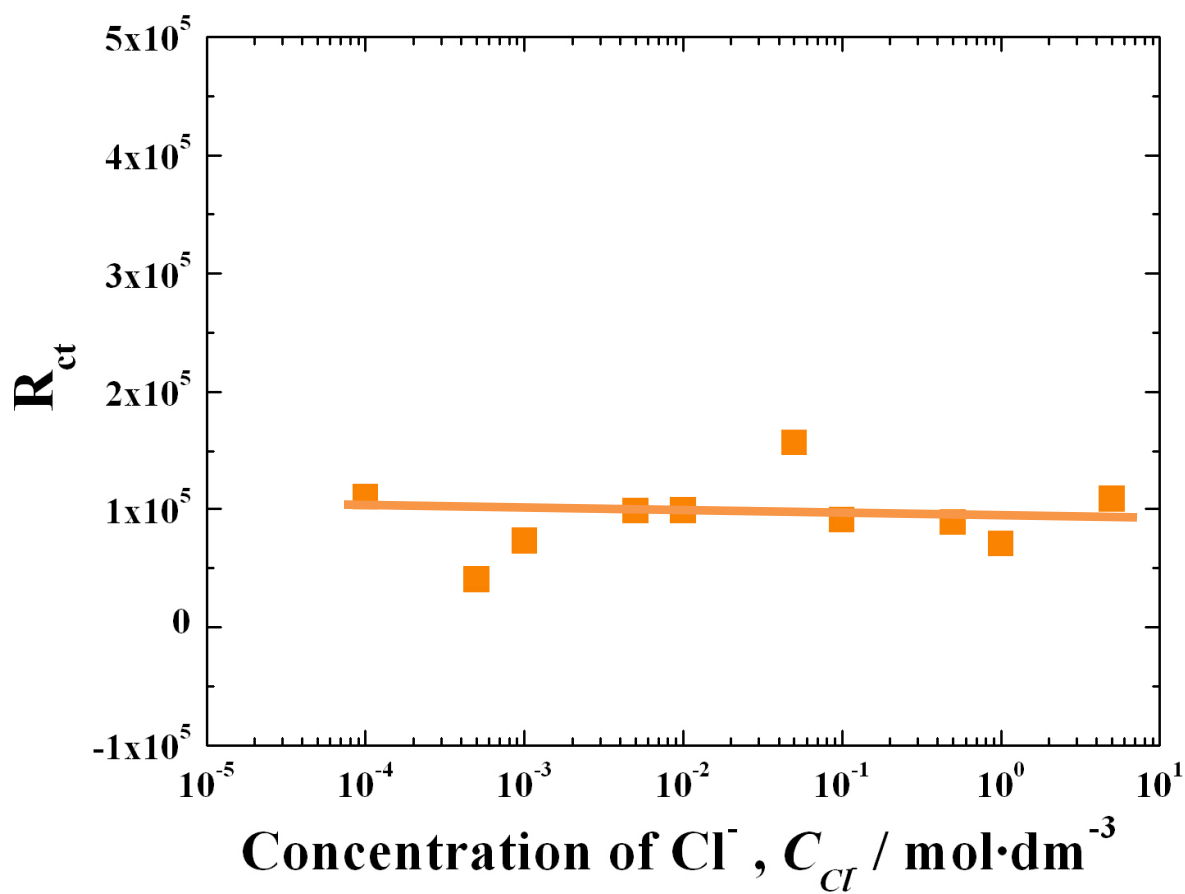


図 49 ステンレス鋼 SUS304 における Cl^- 濃度と反応抵抗の関係

図 50 にステンレス鋼 SUS316 における Cl^- 濃度と反応抵抗の関係を示す。

SUS316 においては SUS304 と同様に溶液濃度が増加しても反応抵抗はほとんど一定であった。不働態皮膜は非常に安定で NaCl 水溶液に浸漬されただけでは欠陥が発生しないため反応抵抗が一定になったと推測される。反応抵抗は Cl^- 濃度に依存しないといえる。また、若干ではあるが SUS304 より反応抵抗が大きい傾向がある。これは Mo 添加により耐食性が向上しているためと考えられる。

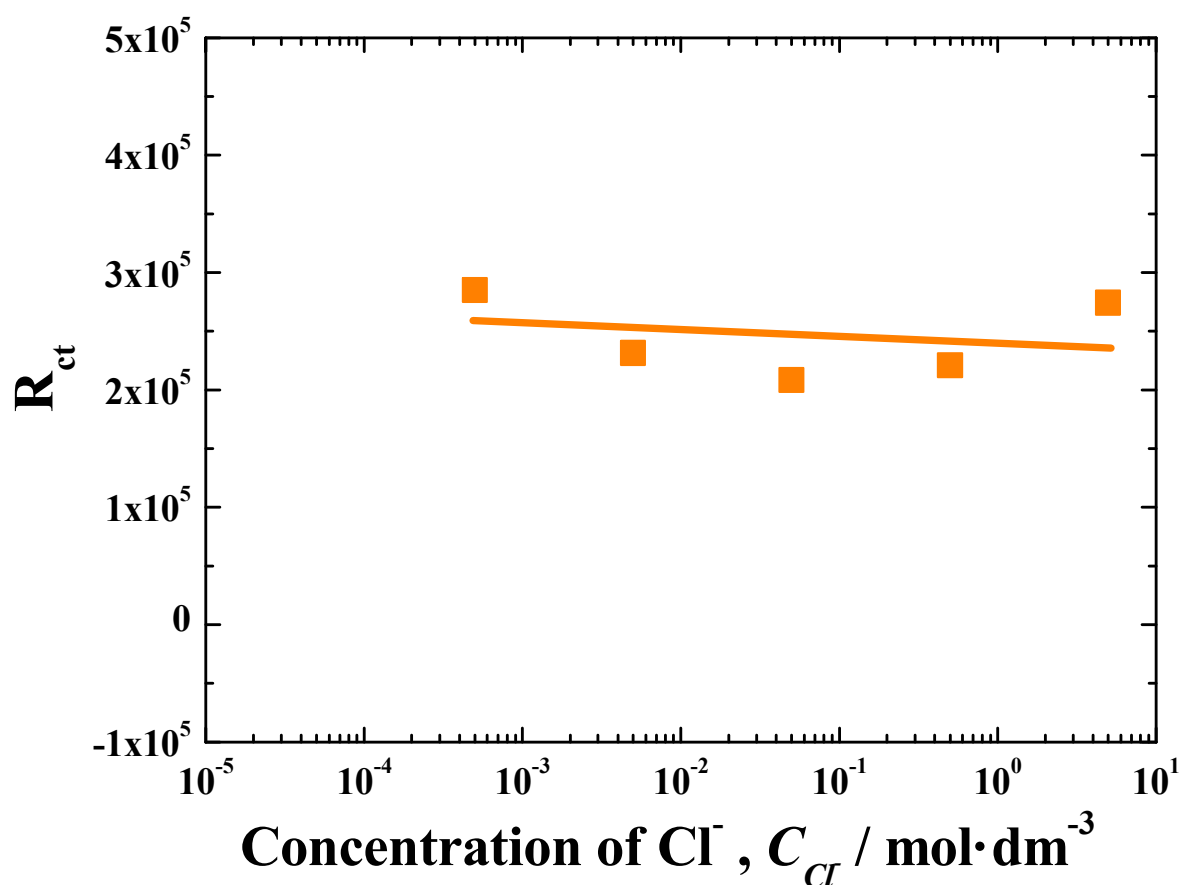


図 50 ステンレス鋼 SUS316 における Cl^- 濃度と反応抵抗の関係

6.3 淡水模擬環境中におけるインピーダンス挙動の問題と対策

各金属のナイキスト線図において低電解質濃度溶液(純鉄 : 0.00001~0.01M、純銅 : 0.0001~0.05M、SUS304 : 0.0001~0.05M、SUS316 : 0.0005M)の高周波数域に誘導性半円(第4象限に現れる半円)が確認できる。また、代表として 0.01 M NaCl 溶液中における各金属の高周波数域のナイキスト線図を図 51 に示す。交流インピーダンス法を用いて腐食評価試験を実施した場合、低周波数域に誘導性半円が現れることがある(図 52)。これはインダクタンス(L)を含む回路が形成された場合におこる。触媒能をもつ吸着体や活性反応サイトが電位変調に同調して生成するときにインダクタンス(L)を含む回路が形成される⁵⁹⁾。ところが今回の場合は高周波数域に誘導性半円が現れており、通常の腐食挙動とは異なる挙動を示している。高周波数域に誘導性挙動が現れる原因としては以下が考えられる。

- ① テンショガルバノスタットの応答の遅れ
- ② 作用極の配線のよれ
- ③ 作用極の形状(電流がらせん状に流れる場合)⁶⁰⁾
- ④ 電位測定回路への電流の流入

本試験においてはポテンシオスタットの応答性能範囲内の周波数で測定をおこなっており、配線のよれや作用極の形状による影響が出ないように十分に注意して測定した。よって、高周波数域に誘導性挙動が現れた原因は④であると推測される。0.0001~0.01 M NaCl 水溶液においては溶液濃度が極めて低いため溶液抵抗が非常に大きい。そのため通常、電流が流入することのない作用極と参照電極の回路(電位測定回路)に電流が流入してしまったと考えられる。

高抵抗環境下での測定に有効な交流インピーダンス法においても極めて溶液濃度が低い環境(0.005 M 以下)では問題があることがわかった。このような環境下で測定する場合は試験電極と参照電極の回路に電流が流入しないような方法で測定する必要がある。

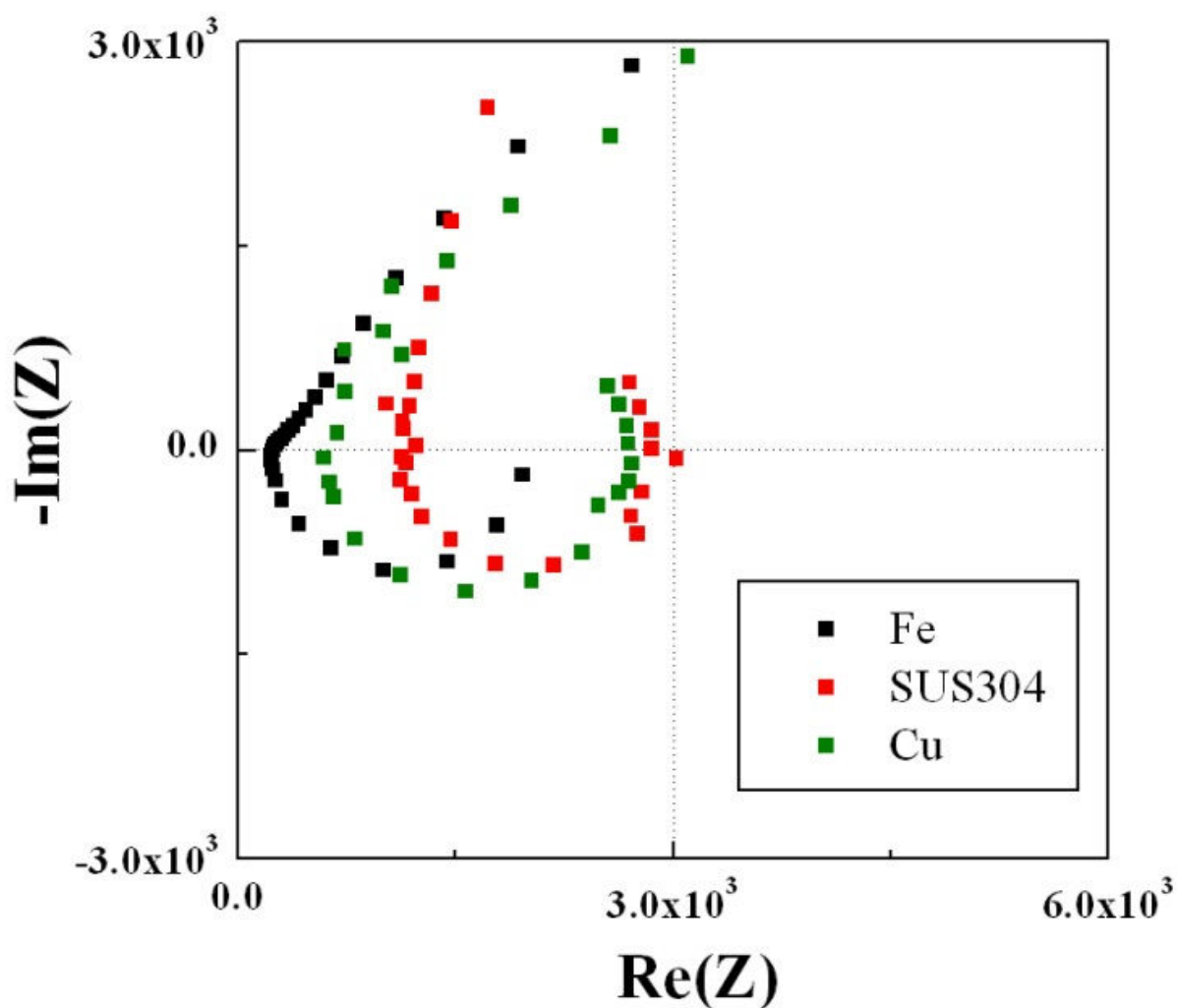
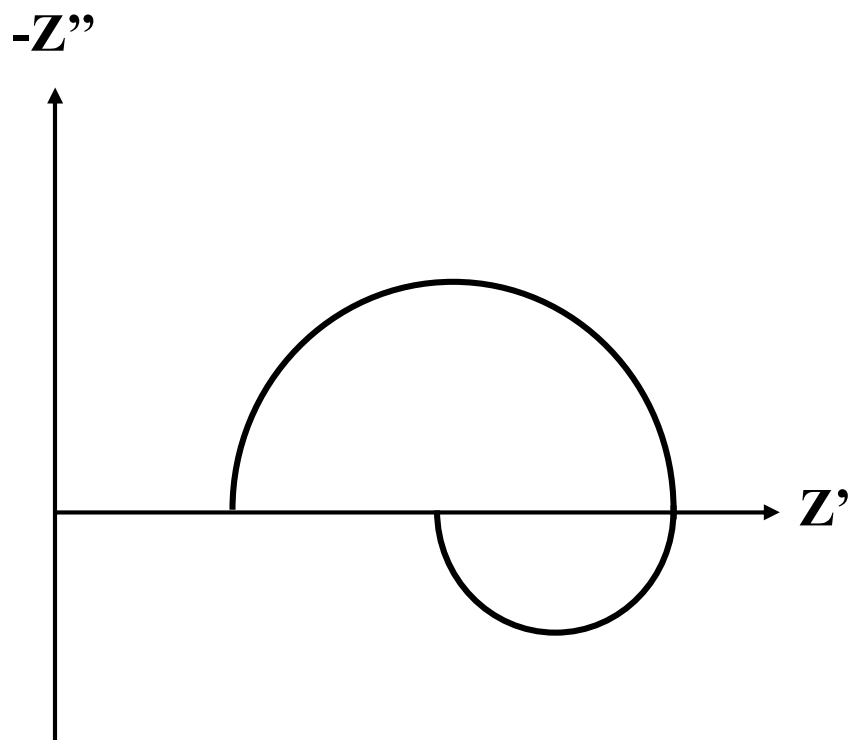
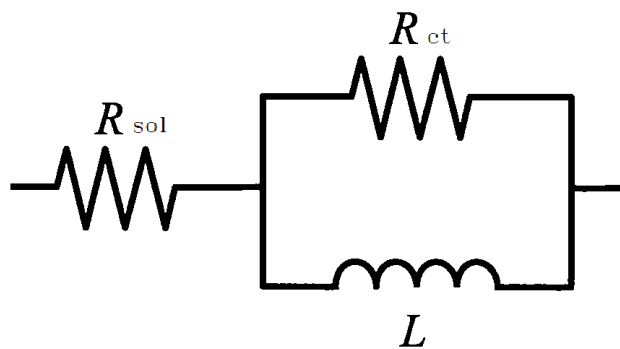


図 51 0.01 M NaCl 溶液中における
各金属の高周波数領域のナイキスト線図



(a) インダクタンス (L)を含む場合のナイキスト線図

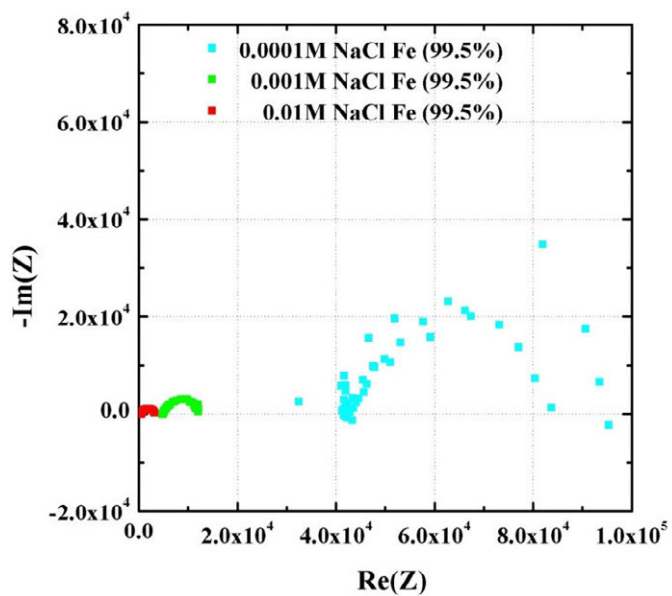


(b) 誘導性半円が現れる場合の等価回路

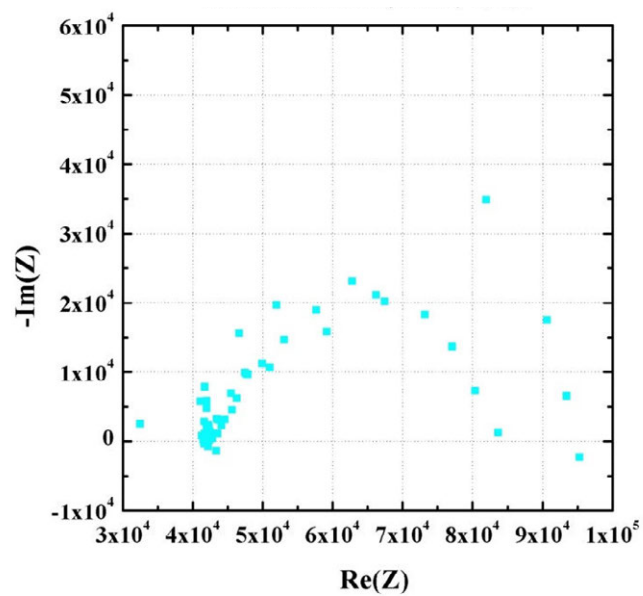
図 52 インダクタンス (L)を含む場合の
ナイキスト線図および等価回路の例

高周波数域の誘導性半円を除去するため電位測定回路をもたない 2 電極方式で測定することにした。2 電極方式で測定した 0.0001 M、0.001 M、0.01 M における純鉄のナイキスト線図を図 53 に示す。すべての濃度において高周波数域に誘導性半円が出現せず、容量性半円が測定され、溶液抵抗と反応抵抗を分離できている。そのため、この濃度においては 3 電極方式より 2 電極方式の方が正確に溶液抵抗値および反応抵抗値を直接読み取ることができる。

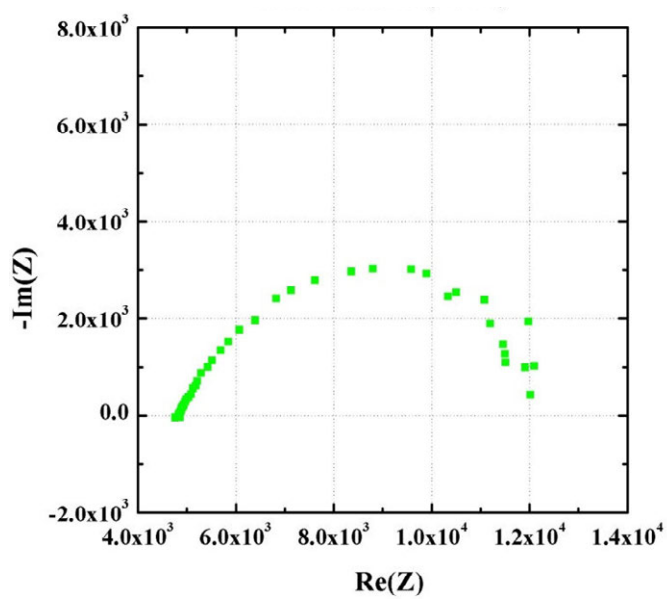
なお、0.0001 M においてはばらついているが、これは反応電流が非常に小さいためノイズ等の影響が大きくなってしまったためと考えられる。しかし、このばらつきは挙動解析には影響がない程度である。



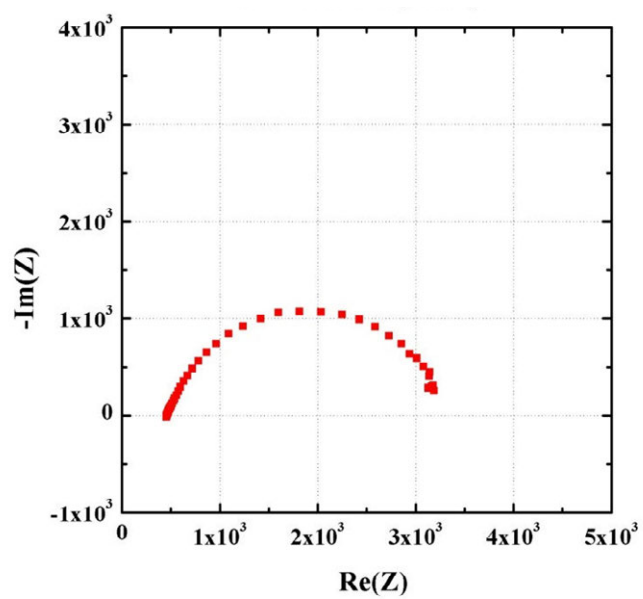
(a) 各溶液における純鉄の
ナイキスト線図



(b) 0.0001 M における純鉄の
ナイキスト線図



(c) 0.001 M における純鉄の
ナイキスト線図



(d) 0.01 M における純鉄の
ナイキスト線図

図 53 2 電極方式による 0.0001 M、0.001 M、0.01 M における
純鉄のナイキスト線図

6.4 結言

純鉄、純銅、SUS304 および SUS316 の交流インピーダンス測定より以下のことがわかった。

(1) 淡水環境下において交流インピーダンス法を用いることにより腐食挙動を解析することができる。

(2) 0.005 M 以下の濃度の場合、ナイキスト線図の高周波数域に誘導性挙動が現れる。

(3) (2)の誘導性挙動は電位測定回路に電流が流入したことにより現れる。

(4) 純鉄においては低濃度および高濃度で反応抵抗が増大する。これは Cl^- の減少による腐食抑制と Cl^- 吸着による腐食抑制である。

(5) SUS304 および SUS316 は不働態皮膜が安定であるため反応抵抗は Cl^- 濃度に依存しない。

(6) 金属銅の反応性が Cl^- により促進されるため濃度の増加で反応抵抗が減少する。

(7) 濃度が増加するにつれて溶液抵抗は減少する。

(8) 0.005 M 以下の濃度の場合、2 電極方式で交流インピーダンス測定することにより高周波数域の誘導性挙動を除去することができる。

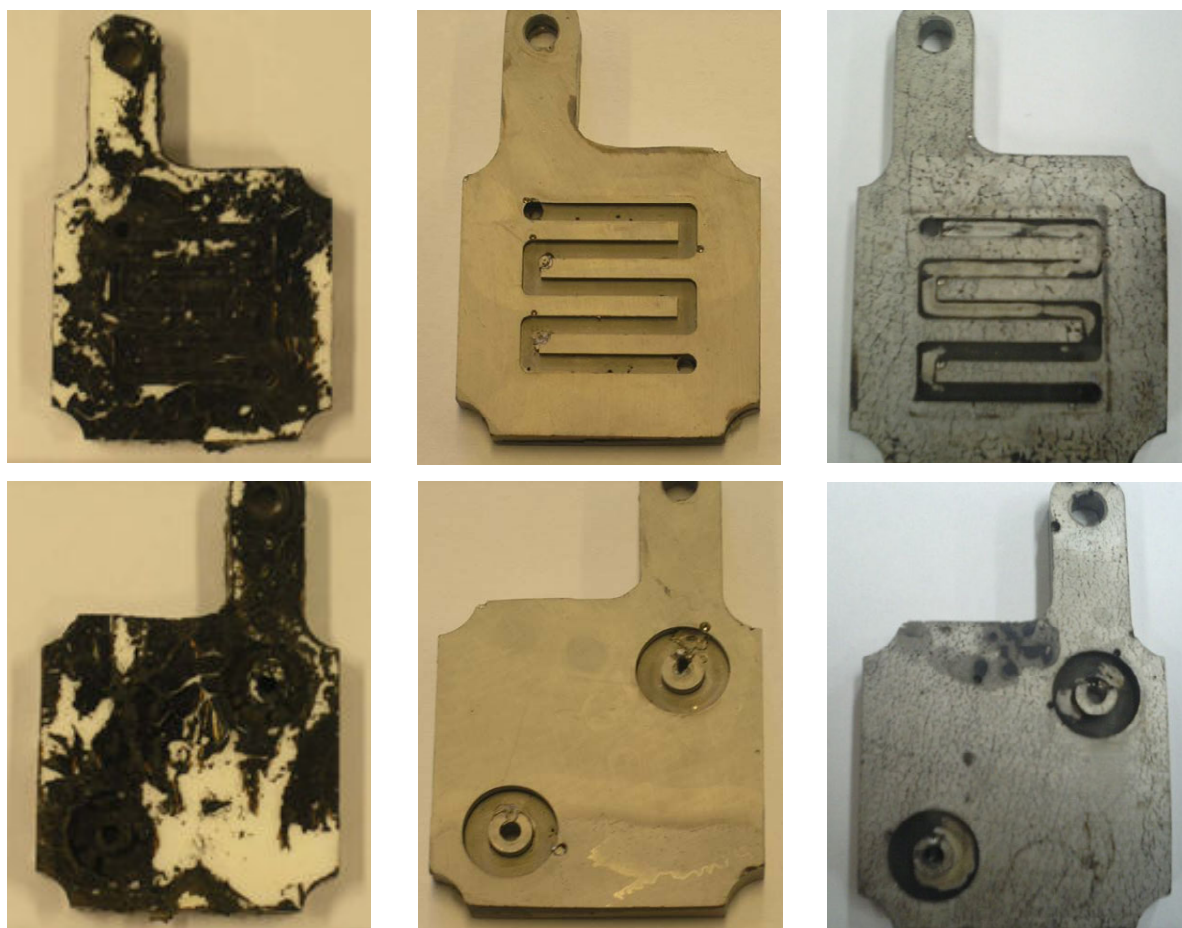
7. 固体高分子形燃料電池用セパレータの開発及び特性評価

7.1 無電解 Ni めっき

表 9 に各種めっき条件とその条件におけるめっきの良不良の判定結果、図 54 に各セパレータ表面の無電解めっき状態を示す。なお、めっきの状態は目視および接触により確認し、良不良の判定をした。無発泡ポリウレタン樹脂で作製した基盤においてはすべての条件(試料 1～試料 4)で密着性の良いめっきを得ることができなかった。無発泡ポリウレタン樹脂は耐薬品性が小さい。そのため、エッチング時間 6 min ではオーバーエッチングになり、樹脂が劣化して脆くなり、めっきの密着強度が低下した可能性がある⁶¹⁾。無発泡ポリウレタン樹脂はエッチング条件をコントロールすることが困難であると判断し、基盤はエポキシ樹脂製とした。エポキシ樹脂で作製した基盤において試料 4 はセパレータ全面がめっきされず、基盤素地が一部露出していた。試料 5 は全面にめっきされたが、膜厚が不均一で金属光沢のある部分とない部分が発生していた。試料 6、試料 7、試料 8 は全面に均一なめっきがされ密着性も良好であった。試料 9 は全面に均一にめっきされ密着性も良好であったが、表面にひび割れが発生していた。以上より、エポキシ樹脂製セパレータにおいてはエタノール中での超音波洗浄による脱脂、 H_3PO_4 エッチング 6 min、キャタリスト 5 min、アクセレータ 5 min の前処理をおこない、酸性めっき浴を用いると良好なめっきを得ることができる。

表 9 各種めっき条件とその条件におけるめっきの良不良の判定

Sample No.	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5	Sample 6	Sample 7	Sample 8	Sample 9
Base	PU	PU	PU	EP	EP	EP	EP	EP	EP
Etching	—	HCL 6 min	H ₃ PO ₄ 6 min	HCL 6 min	H ₃ PO ₄ 6 min	H ₃ PO ₄ 6 min	H ₃ PO ₄ 6 min	H ₃ PO ₄ 6 min	H ₃ PO ₄ 6 min
Catalyst	5 min	2 min	2 min	5 min	2 min	5 min	5 min	5 min	5 min
Accelerator	5 min	5 min	5 min	5 min	5 min	5 min	5 min	5 min	5 min
Plating	Alkaline 60 min	Alkaline 60 min	Alkaline 1 min or less	Alkaline 60 min	Alkaline 1 min or less	Acidity 25 min	Acidity 30 min	Acidity 35 min	Acidity 35 min or more
Experiment	×	×	×	×	×	○	○	○	△



(a) Sample 1

(b) Sample 7

(c) Sample 9

図 54 無電解 Ni めっきされた樹脂製セパレータの表面状態

7.2 電解 Ni めっき

無電解 Ni めっきの上に電解 Ni めっきを施したセパレータ (Sample 10) を図 55 に示す。

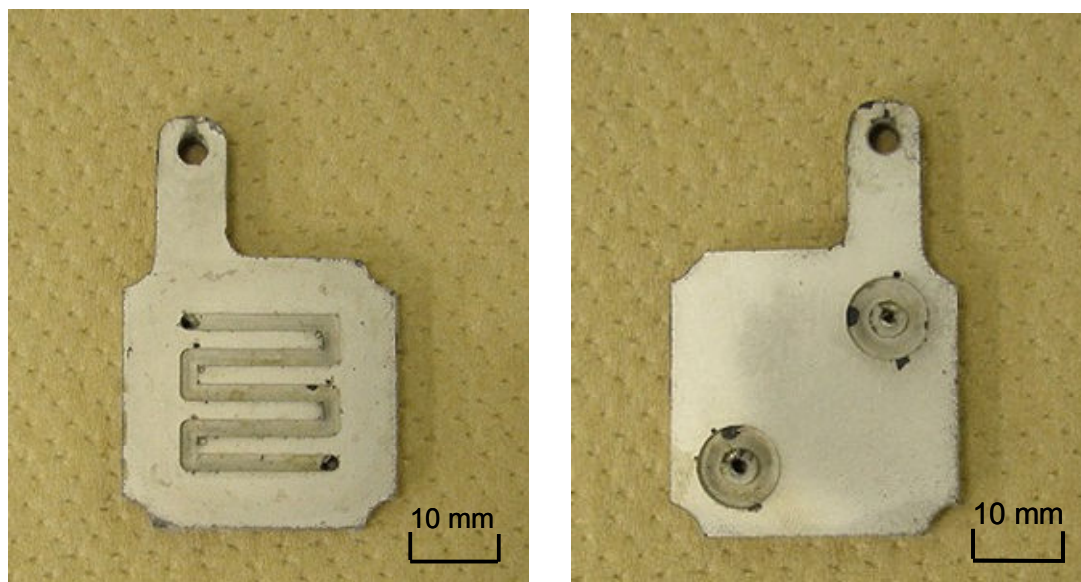


図 55 電解 Ni めっきされた樹脂製セパレータの表面状態

電解 Ni めっきを施したセパレータは全体に Ni がめっきされており、金属光沢があることがわかる。また、無電解 Ni めっきのみの場合より表面が滑らかであった。

7.3 電池性能特性

Ni めっきを施したエポキシ樹脂製セパレータを組み込んだ PEFC は電池特性を示し、発電することが確認された。図 56 に無電解めっき時間の異なる試料 6、試料 7、試料 8 および試料 9 を組み込んだ PEFC セルの電池特性の測定結果を示す。IW 曲線においては最大出力電力の大き方が電池特性はよく、IV 曲線においては出力電流の上昇に対し、出力電圧の降下の小さい方が電池特性はよいと判断され

る。最大出力電力は試料 6 が 0.017 W、試料 7 が 0.020 W、試料 8 が 0.039 W、試料 9 が 0.026 W でめっき時間 35 min の試料 8 がもっとも大きい値を示した。IV 曲線においても試料 8 が出力電流の上昇に対し、出力電圧の降下がもっとも小さかった。めっき時間により電池特性に差があるため、電池特性にはめっき膜厚が影響していると考えられる。電池特性とめっき膜厚に相関関係があるとする。電池特性の測定結果より試料 6 と試料 7 のめっき膜厚はほぼ同じであり、試料 8 のめっき膜厚は非常に厚いと推測される。また、めっき表面にひび割れの発生していた試料 9(めっき時間 35 min 以上)が試料 8(めっき時間 35 min)より電池特性が低かったことから、めっきの表面状態も電池特性に影響していると考えられる。電池特性の測定結果とめっき時間からめっきの生成過程を推測すると、エポキシ樹脂製セパレータにおいては、0～30 min で基盤表面がめっきで覆われる。30 min 経過後からめっき膜厚が成長し始める。ただし、めっき時間が長すぎるとひび割れが発生する。以上よりめっき表面にひび割れを発生させず、めっき膜厚を極力厚くすることで電気特性を向上させることができると示唆された。

次に図 57 にセパレータの違いが I-V 曲線に及ぼす影響を示す。無電解 Ni めっきセパレータの出力は非常に小さく、セパレータとしての使用は難しいと考えられる。一方、電解 Ni めっきセパレータはカーボンセパレータとほぼ同等の性能を得ることができた。無電解 Ni めっきの上に電解 Ni めっきを施したセパレータを用いることにより従来の燃料電池と同程度の性能を発揮させることができた。

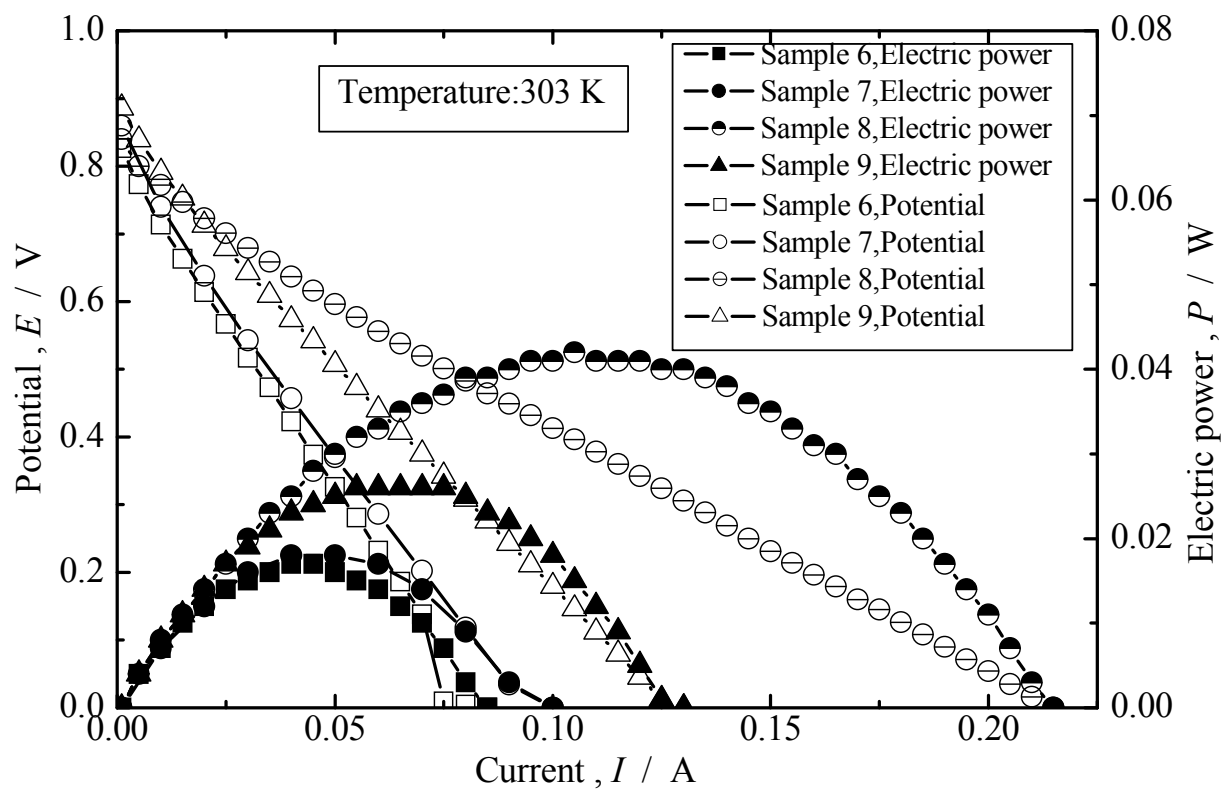


図 56 無電解めっき時間の異なる試料 6、試料 7、試料 8

および試料 9 を組み込んだ PEFC セルの電池特性

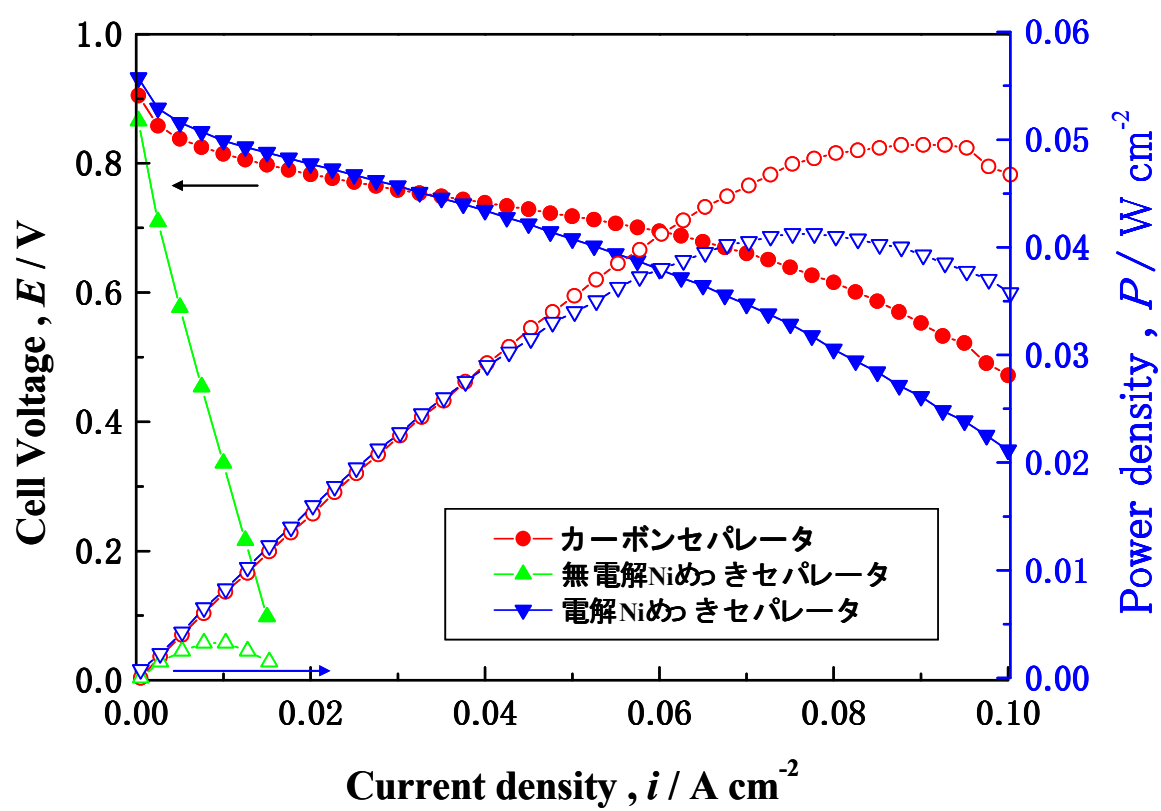


図 57 セパレータの違いが I-V 曲線に及ぼす影響

7.4 抵抗測定

表 10 に試料 6 および試料 8 の電気抵抗の測定結果を示す。試料 6の方が試料 8 より電気抵抗が約 22 倍大きかった。試料 6 は試料 8 よりめっき時間が短く、めっき膜厚が薄い。そのため、試料 6 はめっきの断面積が小さく、電気抵抗が大きくなったと考えられる。試料 6 を組み込んだ PEFC が試料 8 を組み込んだ PEFC より電池特性が低かったのは、試料 6 の電気抵抗が試料 8 より大きかったためである。また、試料 6 を組み込んだ PEFC と試料 7 を組み込んだ PEFC の電池性能がほぼ同じであるため、試料 6 と試料 7 は電気抵抗も同程度であると推測できる。以上よりめっき膜厚は電気抵抗に大きく影響しており、電気抵抗は電池特性に影響していることがわかった。めっき膜厚を厚くすることにより、めっきの電気抵抗を小さくすることができると考えられる。

表 10 試料 6 および試料 8 の電気抵抗

Sample No.	Sample 6	Sample 8
Resistance(Ω)	15.46	0.69

次に 2 枚のセパレータの外側面を接触させたときの接触抵抗の測定結果を表 11 に示す。PEFC は単セルでは得られる電圧が小さいため、通常は“スタック”と呼ばれる単セルを直列に複数接続したものが使用される⁶²⁾。スタックにおいてはセパレータ外側面の接触抵抗による電圧損失を低減させることが重要となる。接触抵抗は試料

6 がもっとも大きく、試料 7、試料 9 の順に小さくなり、試料 8 がもっとも小さかった。接触抵抗に影響を及ぼす要因は基盤表面の凹凸とめっきの状態の二つがあると考えられる。試料 6 と試料 7 はめっき膜厚が薄いため基盤表面の凹凸の影響で接触抵抗が大きくなったと推測される。また、試料 9 はめっき表面に発生したひび割れの影響で接触抵抗が大きくなったと推測される。一方、試料 8 はめっき膜厚が厚いため基盤表面の凹凸の影響がなくなり、平滑なめっき表面が接触抵抗を小さくしたと考えられる。めっき膜厚が厚く、表面が均一で平滑なめっきを施すことで、接触抵抗を小さくし、PEFC スタックの電圧損失を低減させることができると言える。

表 11 2 枚のセパレータの外側面を接触させたときの接触抵抗

Sample No.	Sample 6	Sample 7	Sample 8	Sample 9
Resistance (Ω)	8.19	7.70	2.03	4.92

7.5 交流インピーダンス測定

図 58 にセパレータの違いがインピーダンスに及ぼす影響を示す。固体高分子形燃料電池の場合、高周波数側で求められる抵抗は電解質膜の抵抗とセパレータや集電体などの電気抵抗の合計となる。一方、低周波数側で求められる抵抗は電荷移動の抵抗であると考えられる。

カーボンセパレータおよび電解 Ni めっきセパレータを組み込んだセルに比べ、無電解 Ni めっきセパレータを組み込んだセルは電池特性が大きく劣っていた。インピーダンス測定結果よりカーボン

や電解 Ni めっきセルに比べ低周波数側のインピーダンスが非常に大きいことがわかる。これは無電解 Ni めっきセパレータ自体の電気抵抗が非常に大きいことを示唆している。無電解 Ni めっきセパレータは電気抵抗が非常に大きいためカーボンや電解 Ni めっきより性能が劣っていたといえる。

電解 Ni めっきセパレータとカーボンセパレータの低周波数側のインピーダンスはほぼ同じである。しかし高周波数側のインピーダンスは電解 Ni めっきの方がわずかに大きい。これは電荷移動抵抗が電解 Ni めっきの方が大きいことを示唆しており、電池性能の違いは電荷移動抵抗の違いによるといえる。以上より燃料電池セルの交流インピーダンスを測定することで電池性能の違いを詳細に解析することができることがわかった。燃料電池セルの劣化解析に交流インピーダンス法が有効であることが確認された。

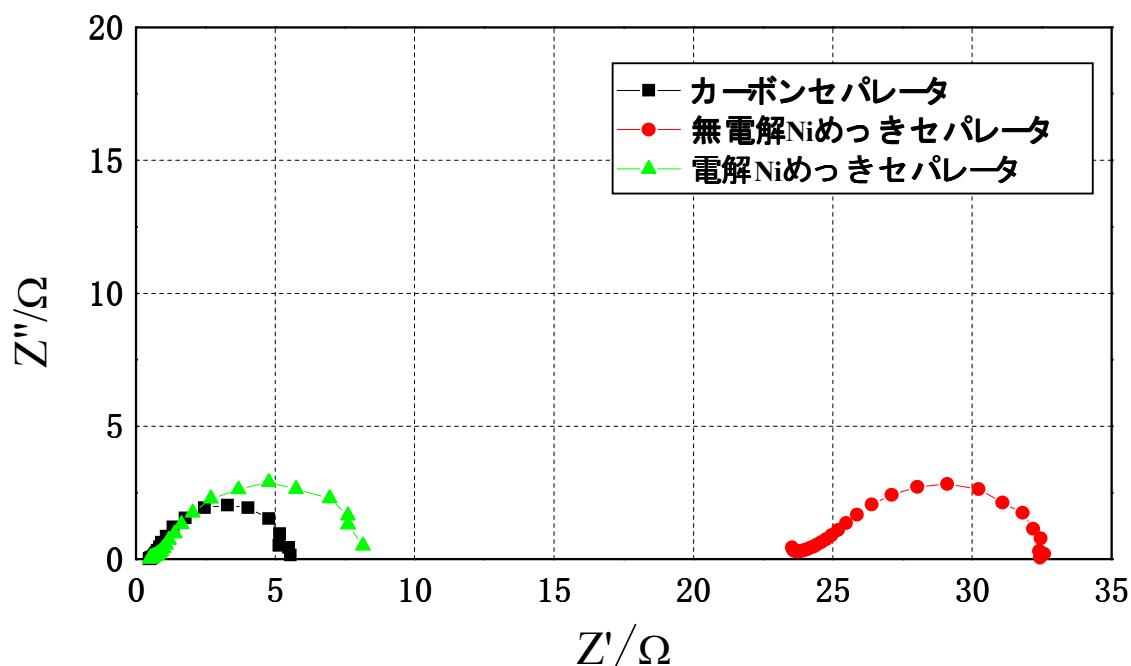


図 58 セパレータの違いがインピーダンスに及ぼす影響

7.6 結言

無電解 Ni めっきプロセスの最適条件を検討し、作製したセパレータを組み込んだ PEFC セルの電池特性およびセパレータの抵抗測定の結果より次の結論を得た。

- (1) PEFC 用セパレータの場合、基盤は無発泡ポリウレタン樹脂よりエポキシ樹脂の方が良好な無電解 Ni めっきを得ることができる。
- (2) エポキシ樹脂製セパレータにおいてはエタノール中での超音波洗浄による脱脂、 H_3PO_4 エッチング 6 min、キャタリスト 5 min、アクセレータ 5 min で前処理をおこない、酸性めっき浴を用いることで良好な無電解 Ni めっきを得られる。
- (3) 無電解 Ni めっきを施したエポキシ樹脂製セパレータを組み込んだ PEFC セルは電池特性を示し、発電が可能である。
- (4) 無電解 Ni めっきを施したエポキシ樹脂製セパレータを組み込んだ PEFC セルの電池特性にはめっきの電気抵抗が影響する。
- (5) 無電解 Ni めっきを施したエポキシ樹脂製セパレータの電気抵抗および接触抵抗にはめっき膜厚とめっき表面の状態が影響する。
- (6) めっき表面を平滑にし、めっき膜厚を厚くすることで無電解 Ni めっきを施したエポキシ樹脂製セパレータを組み込んだ PEFC セルの電池性能を向上することができる。
- (7) 無電解 Ni めっきの上に電解 Ni めっきを施すことで電池性能が向上し、カーボンと同等の性能を得ることができた。
- (8) 交流インピーダンス法を用いることにより燃料電池の性能の違いを詳細に解析することができる。

8. 結論

- (1) 純鉄の浸漬電位はアノード反応とカソード反応で決定されている。
- (2) 純鉄は $0.0001\text{ M} \sim 0.01\text{ M}$ においては溶液濃度の増加で溶解反応が促進することにより浸漬電位が急激に卑化している。
- (3) 純鉄 $0.05\text{ M} \sim 5\text{ M}$ においては Cl^- の特異吸着によるアノード反応抑制と NaCl 濃度の増加で溶存酸素が減少することによるカソード反応の抑制で浸漬電位が緩やかに卑化している。
- (4) 純鉄の不働態皮膜は不安定であるため溶液濃度が増加すると不働態保持電流が増加する。
- (5) 純鉄は溶液濃度が増加すると電流密度の急激な上昇の開始が卑化する。低濃度においては Cl^- の増加による孔食電位の卑化、高濃度においては活性溶解と局部腐食が同時におこっていると考えられる。
- (6) 純銅の浸漬電位はアノード反応で決定されている。
- (7) 純銅は溶液濃度が増加することにより溶解反応が促進し浸漬電位が卑化している。
- (8) 純銅は不働態皮膜が形成さないまたは塩化物系皮膜が生成しているため溶液濃度が増加するとアノード電流が増加する。
- (9) 純銅は不働態皮膜が形成されないまたは塩化物系皮膜が形成されても直ちに破壊されるため、アノード側への少ない分極量で活性溶解する。
- (10) SUS304 および SUS316 は不働態皮膜が安定であるため溶液濃度が増加してもアノード反応が変化せず浸漬電位は一定である。

- (11) SUS304 および SUS316 は不働態皮膜が安定であるため溶液濃度が増加しても不働態保持電流はほぼ一定である。
- (12) SUS304 および SUS316 の孔食電位は Cl^- 濃度に依存しており溶液濃度が増加すると卑化する。
- (13) 淡水環境下において交流インピーダンス法を用いることにより腐食挙動を解析することができる。
- (14) 0.005 M 以下の濃度の場合、ナイキスト線図の高周波数域に誘導性挙動が現れる。
- (15) (14)の誘導性挙動は電位測定回路に電流が流入したことにより現れる。
- (16) 純鉄においては低濃度および高濃度で反応抵抗が増大する。これは Cl^- の減少による腐食抑制と Cl^- 吸着による腐食抑制である。
- (17) 金属銅の反応性が Cl^- により促進されるため濃度の増加で反応抵抗が減少する。
- (18) SUS304 および SUS316 は不働態皮膜が安定であるため反応抵抗は Cl^- 濃度に依存しない。
- (19) 濃度が増加するにつれて溶液抵抗は減少する。
- (20) 0.005 M 以下の濃度の場合、2 電極方式で交流インピーダンス測定することにより高周波数域の誘導性挙動を除去することができる。
- (21) PEFC 用セパレータの場合、基盤は無発泡ポリウレタン樹脂よりエポキシ樹脂の方が良好な無電解 Ni めっきを得ることができる。
- (22) エポキシ樹脂製セパレータにおいてはエタノール中での超音波洗浄による脱脂、 H_3PO_4 エッチング 6 min、キャタリスト 5 min、

アクセレータ 5 min で前処理をおこない、酸性めっき浴を用いることで良好な無電解 Ni めっきを得られる。

(23) 無電解 Ni めっきを施したエポキシ樹脂製セパレータを組み込んだ PEFC セルは電池特性を示し、発電が可能である。

(24) 無電解 Ni めっきを施したエポキシ樹脂製セパレータを組み込んだ PEFC セルの電池特性にはめっきの電気抵抗が影響する。

(25) 無電解 Ni めっきを施したエポキシ樹脂製セパレータの電気抵抗および接触抵抗にはめっき膜厚とめっき表面の状態が影響する。

(26) めっき表面を平滑にし、めっき膜厚を厚くすることで無電解 Ni めっきを施したエポキシ樹脂製セパレータを組み込んだ PEFC セルの電池性能を向上することができる。

(27) 無電解 Ni めっきの上に電解 Ni めっきを施すことで電池性能が向上し、カーボンと同等の性能を得ることができた。

(28) 交流インピーダンス法を用いることにより燃料電池の性能の違いを詳細に解析することができる。

参考文献

- 1) 世利修美：「金属材料の腐食と防食の基礎」,成山堂書店,(2006),p1
- 2) 腐食コスト調査委員会：材料と環境,50(2001),490-512
- 3) 腐食コスト調査委員会：わが国の腐食コスト,腐食防食協会,日本防錆技術協会(2001)
- 4) 世利修美：「金属材料の腐食と防食の基礎」,成山堂書店,(2006),p4
- 5) 藤井哲雄：表面技術,(1999),p134
- 6) 佐藤教男：日本金属学会会報,20,9(1981)
- 7) 藤井哲雄：「金属材料の腐食対策」,日刊工業新聞社,(2012),p99
- 8) 世利修美：「金属材料の腐食と防食の基礎」,成山堂書店,(2006),p160
- 9) 世利修美：「金属材料の腐食と防食の基礎」,成山堂書店,(2006),p120
- 10) 今井八郎：「環境材料」、芝浦工業大学環境材料研究室,(2001),p16-17
- 11) 今井八郎,福元一郎：防食技術,32,641-648(1983)
- 12) 宮坂松甫：エバラ時報,No.224(2009-7)
- 13) 藤井哲雄：「金属材料の腐食対策」,日刊工業新聞社,(2012),p99
- 14) 藤井哲雄：「金属材料の腐食対策」、日刊工業新聞社、(2012)、p117
- 15) 祖父江和治,馬飼野信一,菅原章文,今井八郎：Zairyo-to-kankyo,52,259-266(2003)
- 16) 祖父江和治,馬飼野信一,菅原章文,今井八郎：Zairyo-to-kankyo,51,240-249(2002)
- 17) 増子昇,井上健,藤井哲雄,小玉俊明,鈴木一郎,黒柳卓,渡辺嘉公,縄田善一：防食技術,32,587-592(1983)

- 18) 松田正美：防蝕技術,Vol.12,No.3(131-142)
- 19) 小玉俊明：防食技術,29,361-362(1980)
- 20) 小玉俊明：日本金属学会会報,21,9(1982)
- 21) 小玉俊明：日本金属学会会報,21,9(1982),p666
- 22) 重野隼太：防蝕技術,Vol.12(1963),No.3,p117
- 23) 木島茂：材料,13,130,490-500(1964)
- 24) 社団法人日本防錆技術協会：「防錆防食用語辞典」,p126-127(2011)
- 25) 長江亮二,稲本暁：農業土木学会誌,55,9,879-887(1987)
- 26) G.Butler & H.C.K.Ison：Corr.Technol.,9,No.6,147(1962)
- 27) 重野隼太：防蝕技術,Vol.12(1963),No.3,118
- 28) 社団法人 日本防錆技術協会：「防錆防食用語辞典」,p127(2011)
- 29) 社団法人 日本防錆技術協会：「防錆技術学校」,p127(2009)
- 30) 藤井哲雄,小玉俊明,馬場晴雄：防食技術,31,637-642(1982)
- 31) 祖父江和治,馬飼野信一,川口明廣,曾我雅康,降屋幹男,中島博志、
山田豊,今井八郎：Zairyo-to-Kankyo,48,425-431(1999)
- 32) 南正信：ボイラー・クレーン・溶接の jistu・ten、44(5)(2011)、30-36
- 33) 鈴木忍,河野浩三：住友軽金属技報,53,1(2012),99-104
- 34) 川辺允志：材料と環境,62,161-163(2013)
- 35) 藤井宏明,久保俊裕,清水宏明,片野幸雄,柴田俊夫：材料,Vol.51,
No.11,pp1203-1209(2002)
- 36) 松田正美：防蝕技術,Vol.12,No.3(131-142)
- 37) 独立行政法人 土木研究所材料地盤研究グループ：「河川・ダム施設防食ガイドライン」,p1-9(2006)
- 38) 社団法人 日本防錆技術協会：「防錆技術学校」,p124-143(2009)

- 39) 藤井哲雄：「金属材料の腐食対策」,日刊工業新聞社,(2012)、
p163-164
- 40) 藤井哲雄：「金属材料の腐食対策」,日刊工業新聞社,(2012),p159
- 41) 電気化学学会：「電気化学測定マニュアル基礎編」,丸善出版株式会社,(2002),p63
- 42) 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),p157-158
- 43) 板垣昌幸：「電気化学インピーダンス法」,丸善株式会社,(2008),p3-5
- 44) 野田和彦,片山秀樹,升田博之,板垣昌幸：色材,77(12),566-571(2004)
- 45) 片山英樹：J.Jpn.Soc.Colour Mater.,79,(8),352-357(2006)
- 46) 板垣昌幸,山田祥延,渡辺邦洋,額賀孝訓,梅村文夫：
Zairyo-to-Kankyo,53,434-439(2004)
- 47) 高宮枝里,中嶋博志,細谷清,高橋歩,板垣昌幸：Zairyo-to-Kankyo,
57,89-95(2008)
- 48) 板垣昌幸,高橋歩,四反田功,渡辺邦洋,平崎敏史,梅村文夫：
材料と環境,58,308-313(2009)
- 49) 工藤徹一,山本治,岩原弘育：「燃料電池～熱力学から学ぶ基礎と
開発の実際技術～」,内田老鶴圃,1(2005)
- 50) 八木雄太,押山江美,廣畑洋平,野田和彦：傾斜機能材料論文集,
vol.27、86-92(2013)
- 51) 樽谷芳男,花尾方史,小川和博,浜田龍次,有園太策：まてりあ
る,48,1,23(2009)
- 52) 八木雄太,廣畑洋平,野田和彦：表面技術協会第 130 回講演大会
講演要旨集,p218,(2014)

- 53) 電気鍍金研究会：「無電解めっき 基礎と応用 第二版」, 日刊工業新聞社, 59(1997)
- 54) 全国鍍金材料組合連合会：「めっき技術ガイド」, 全国鍍金材料組合連合会, 333(1996)
- 55) 重野隼太：防蝕技術, Vol.12(1963), No.3, 119
- 56) 荒牧国次, 西原寛：Zairyo-to-Kankyo, 40, 608-616(1991)
- 57) 西方篤：Zairyo-to-Kankyo, 48, 686-692(1999)
- 58) T.Pajkossy, D.M.Kolb：Electrochimica Acta, 53(2008), 7403
- 59) 板垣昌幸：「電気化学インピーダンス法」, 丸善株式会社, (2008), p94
- 60) 板垣昌幸：「電気化学インピーダンス法」, 丸善株式会社, (2008), p108-109
- 61) 全国鍍金材料組合連合：「めっき技術ガイド」, 全国鍍金材料組合連合会, 328(1996)
- 62) 財団法人エネルギー総合工学研究所：「新エネルギーの展望 燃料電池 再改定版」, 9(2006)

謝 辞

本研究は芝浦工業大学大学院 理工学研究科博士(後期)課程 地域環境システム専攻においておこなわれた研究成果をまとめたものである。本研究を遂行するにあたり、終始丁寧に親身にご指導・ご鞭撻をいただいた芝浦工業大学 工学部 材料工学科 野田和彦教授に深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたり多大なご協力をいただいた株式会社ナカボータック 南正信氏、畑克実氏に感謝いたします。

また、本論文をご審査いただき、内容、形式など詳細なるご助言をいただきました芝浦工業大学 村上雅人 学長(教授)、高崎明人 教授、弓野健太郎 教授および国立研究開発法人 物質・材料研究機構 升田博之 博士に心より感謝いたします。

さらに芝浦工業大学 工学部 材料工学科 材料化学研究室の方々にはご助言、ご助力をいただき深く感謝いたします。特に関西大学 化学生命工学部 化学・物質工学科 廣畑洋平 助教、芝浦工業大学 工学部 材料工学科 鈴木良治 博士には多くのご助言、ご助力いただき心から感謝いたします。さらに芝浦工業大学 萩原大輝 氏、瀬川和弘 氏には研究を共におこない支援していただき感謝いたします。

学部、修士課程および博士課程と長年にわたってご指導、ご助言をいただいた芝浦工業大学 今井八郎 名誉教授に心より感謝いたします。

最後に、本論文、研究への挑戦を快く受け止めていただき、常に筆者の支えとなっていたいただいた家族に心より感謝申し上げます。

本研究は多数の方々のご指導およびご支援によりおこなわれました。ここにあらためて感謝の意を表し謝辞といたします。

八木 雄太