

# 走査型振動電極法による Cu 〈110〉 傾角 $\Sigma 3, \Sigma 11$ 双結晶の粒界腐食電位の測定

同志社大学[院] 学 ○ 矢橋 淳規 同志社大学 正 宮本 博之  
 姫路工業大学 正 山下 正人 姫路工業大学 正 内田 仁  
 住友金属総研 正 長野 博夫 同志社大学 正 御牧 拓郎

## 1. 緒言

今日、機械部材は多種多様な環境中で使用されることが多くなってきており、材料の強度や、安全性の問題を考える上で、耐腐食性に関して一考することが重要となる。というのも、使用環境によっては、単なる機械的損傷よりも、腐食が関与する損傷が大きな割合を占めるようになってくるからである。腐食に関する研究は、過去に様々なものが行われており、その中に、水溶液中での腐食に伴う局所的な電位分布を計測することにより、金属表面での反応速度、場所、大きさ等の指標にするという振動電極法がある。しかしながらこれを粒界腐食に応用した報告はNi基合金の粒界腐食電流の測定<sup>1)</sup>などがあるものの、その数は極めて少ない。

そこで本研究では、走査型振動電極装置を粒界の腐食電位分布測定に適用していくため、その基本的性能、検出精度に影響をおよぼす因子の検討を行い、微細なアノード（あるいはカソード）の検出に適用するための条件を明らかにし、さらには、純銅双結晶の腐食電位分布のその場測定を行うことで、電気化学的な観点から、粒界腐食の機構にアプローチしていくことを目的としている。

## 2. 実験方法

### 2-1 試験片の作成

本研究の試験片材料としては、純度99.99998% Cuを用い、Bridgman法により円柱状単結晶に育成した。次に放電加工によってこの単結晶から所定の方位を有する種結晶を無ひずみ状態で切り出し、これらの種結晶を用いて種付け Bridgman法により双結晶を育成し、試験片に仕上げた。また、切り出した試験片はエメリペーパーで研磨した後、最終的な仕上げとして ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ : 70ml +  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ : 30ml) 溶液中において  $0.20 \text{ A/cm}^2$  で電解研磨を施し、表面を鏡面に仕上げて試験に用いた。

### 2-2 振動電極装置について

試験片をLivingston系転位エッチピット液 {HCl: 3ml +  $\text{CH}_3\text{COOH}$ : 1 ml +  $\text{H}_2\text{O}$ : 2696ml} 中に浸漬すると、液-試験片表面間の局所的な電位の違いによりアノード・カソードが分離し電位分

布場が形成される。例えば、アノード・カソードの分離により、Fig. 1のような電位分布場が形成されたとする。振動電極装置は、同図に示すように振動電極に正弦振動を与えることで電極位置の変位による電極電位の変化を読み取るもので、これにより形成されている電位分布場の局所的測定が可能になる。装置に用いる電極はタングステン線を細く研磨したものであり先端部(直径約 $10 \mu\text{m}$ )以外は絶縁コーティングを施してある。本システムにおいて、電極の移動はx-y-zステージによりx-y方向には精度 $10 \mu\text{m}$ 、z方向には精度 $5 \mu\text{m}$ で行うことができx-y方向のみコンピュータによって制御する。測定値の検出は、振動電極および不関電極からの信号を両者の差をとってから増幅した後、インターフェース(RS232C)を介してコンピュータに取り組み仕組となっている。

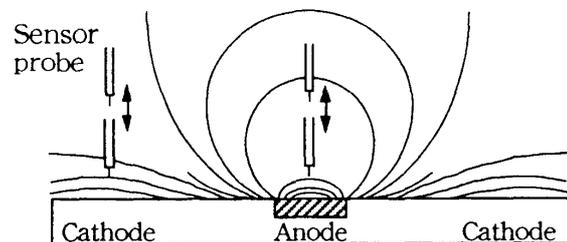


Fig.1 Schematic illustration of a local corrosion cell showing equipotential lines.

### 2-3 測定方法

試験片の電位分布の測定は、腐食液に浸漬してから20時間後に行った。また、その測定範囲は粒界部をまたぐように位置決めした領域である。

## 3. 実験結果

### 3-1 最適測定条件の検討

試験片上方に形成される電位分布場の測定には、電極の振動による溶液の揺らぎが原因でノイズを伴う。粒界腐食電位はかなり微小なため、このノイズに埋もれてしまう可能性があり、そのため、これに関係深い電極の振幅値と試料-電極間距離に最適値を設定しノイズを軽減する必要がある。

そこで、振幅の違いによる影響を調べた結果をFig. 2に示し、試料-電極間距離の違いによる影響を調べた結果をFig. 3に示す。これらの結果から

振幅を与える電圧を0.1V, 試料-電極間距離を約10 $\mu$ mに設定することで, 約1 $\mu$ Vの電位差までを検出可能にできることが明らかになった。

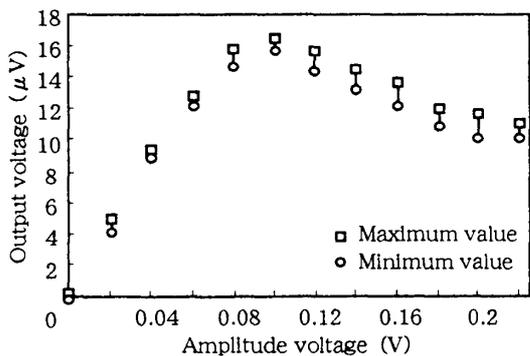


Fig. 2 Effect of sensor probe amplitude.

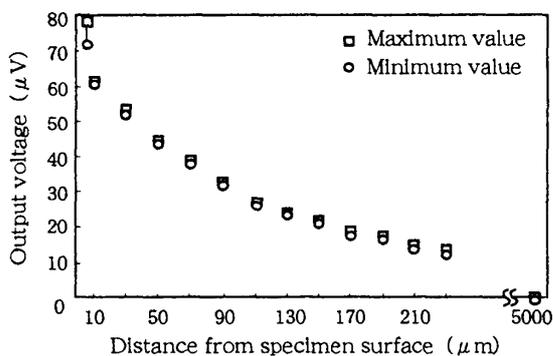


Fig. 3 Effect of the distance between sensor probe and surface.

### 3-2 腐食電位分布のその場測定

腐食液に浸漬された試験片表面上には, 局所的な状態の違い (粒界・空孔などの存在) から, 局部電池機構がいたるところで成立していると考えられ, これがアノード域・カソード域の偏在というかたちで電位分布測定結果に現れてくる。

ここで,  $\Sigma 11$ ,  $\Sigma 3$ の2種類 of 双結晶試験片の腐食電位を測定した結果を, それぞれFig. 4とFig. 5に示す。図中においては, 0より上がアノード電位, 下がカソード電位となる。また測定後の表面観察の結果をFig. 6に示す。

- 本研究の実験結果により,  $\Sigma 11$  双結晶の電位分布 [Fig. 4] には, 粒界部に沿ってアノード電位のピーク値が偏在する傾向があることがわかり, また,  $\Sigma 3$  双結晶の場合 [Fig. 5] には,  $\Sigma 11$  双結晶のように顕著な偏在が見られないことがわかった。このことに関して, 次の2点
- (1)測定後の表面観察 [Fig. 6] で確認できるように,  $\Sigma 3$  双結晶の粒界選択溶解の進行が $\Sigma 11$  双結晶に比べてかなり遅いこと
  - (2)粒界選択溶解の進行速度が粒界エネルギーによく対応するという報告<sup>2)</sup>

から, 粒界エネルギーの差異により, 表面上に形成される電位場が異なり, これが原因となって腐食進行状況に差が生まれると結論づけた。

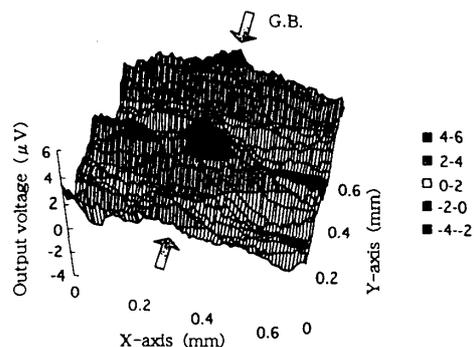


Fig. 4 Electric potential distribution of  $\Sigma 11$  grain boundary.

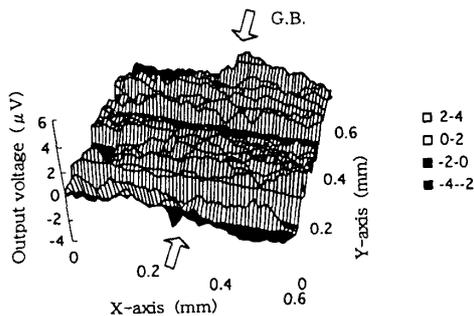


Fig. 5 Electric potential distribution of  $\Sigma 3$  grain boundary.

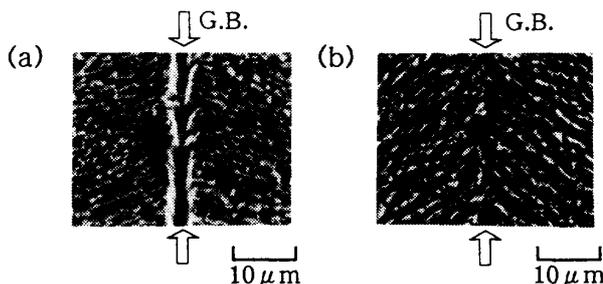


Fig. 6 Scanning electron micrographs of corrosion groove (a)  $\Sigma 11$ , (b)  $\Sigma 3$ .

### 4. 結言

本研究の実験結果より, 以下に示すことが明らかになった。

- (1)電極に与える振幅値, 試験片-電極間距離を適切に調整することにより, ノイズを軽減でき, その結果, 約1 $\mu$ Vの電位差までを検出可能にできる。
- (2) $\Sigma 11$  と  $\Sigma 3$  双結晶の電位分布の比較, さらに試験片表面の状態との比較から, 粒界選択腐食の進行状況の違いは, 試験片表面上に形成される電位場の大きさに対応する。

### 5. 参考文献

- 1) 箕島弘二, 小川誓, 駒井謙治郎, 材料, 39, 350, 1989.
- 2) M. Yamashita, T. Mimaki, S. Hashimoto, S. Miura, Phil. Mag. A., 63, 695, 1991.