

走査型振動電極による局部腐食反応の in situ 観察

石 川 雄 一・Hugh S. ISAACS*

(株)日立製作所機械研究所 番300 茨城県土浦市神立町 502
*Brookhaven National Laboratory Upton, New York 11973, USA

(1994 年 4 月 19 日受理)

In Situ Observation of Localized Corrosion by Scanning Vibrating Electrode Technique

Yuichi ISHIKAWA and Hugh S. ISAACS

Mechanical Engineering Research Laboratory, Hitachi Ltd.
502 Kandatsu-machi, Tsuchiura, Ibaraki 300

*Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973, USA

(Received April 19, 1994)

金属表面での腐食溶解反応により生じた電流密度分布を in situ, リアルタイム観察できる走査型振動電極について概説する。振動電極は腐食溶解で流出する電流が溶液抵抗により形成した電位勾配を測定するものである。検出する電位勾配の大きさと電極の表面からの高さの関連について示した後、局部腐食反応の解析に適用した例をいくつか紹介する。これらは電流密度分布図、局所領域の分極挙動、そして電流密度ベクトルからの解析の三つに大きく分けて示す。孔食から全面腐食への移行、インヒビター添加による全面腐食の局所化、半田づけ接合部の異種金属接触による局部腐食などのビジュアライゼーション、そしてピットや単一結晶粒の電気化学分極曲線と試験片全体の分極曲線の違い、さらに電流ベクトル表示によるアノードからカソードへの電流流出、流入状況について説明する。

1. はじめに

表面と溶液間の相互作用として起こる腐食反応では表面直上の電流密度分布が不均一になることが多い。この表面の電流密度分布を in situ で測定することは同一表面でアノード、カソード反応が起こる腐食反応を解析するうえできわめて重要である。走査型振動電極はこの電流密度分布を決定し、孔食、すき間腐食、粒界腐食などの局部腐食反応におけるアノードサイトを同定するとともに、その発生、再不動態化、さらにその電気化学挙動を解明するのに適した手法である。

本稿ではその原理について簡単に説明した後、本手法により得られた電流密度分布、局所領域の電気化学挙動および電流密度ベクトルを利用して検討したいいくつかの局部腐食反応の例について紹介する。なお装置の概要や測定上の問題点については他報^{1,2)}に詳説したのでここでは言及しない。また本稿で紹介する例はすべて筆者ら

の測定結果である。他の研究者による装置構成や測定例については最近の解説³⁻⁴⁾にまとめられているので参照されたい。

2. 走査型振動電極の原理

振動電極は溶液中の電位勾配を測定するものである。そしてオームの法則と振動の大きさからこの点における電流密度が求められる。腐食が起こると溶液中での iR 降下のためにアノードとカソード領域間に小さな電位差が生じる。この電位差は非常に小さいので、通常の電気化学測定では無視されている。しかし振動電極を用い、金属表面直上のこの小さな電位勾配をマッピングすると腐食の位置と大きさを決定できる。

振動電極は数 μm の大きさの振幅で振動するマイクロ電極である。電位勾配内で振動させると、振動の両極端における電位差に等しいピーク値をもつ交流信号が発生する。そしてその大きさをロックインアンプで測定す

る。この際振動の周波数に相当する信号のみ増幅させるため、バックグラウンドノイズが大きくても測定が可能である。電極は一、二または三方向に振動させることができる。すなわちそれぞれ異なった周波数で振動させ、各方向に対応した ac 信号をその数に応じた台数のロックインアンプで測定することになる。

振動電極測定の理論解析は溶液中の絶縁平面内にある点状電流源について行われている⁵⁾。電導度 k の溶液中で大きさ I の点状電流源から距離 r の位置における電位 ϕ は(1)式で与えられる。

$$\phi = I/2\pi kr \quad (1)$$

この点での電位勾配、またはそれと等価の電場ベクトルは(2)式で、そして電流密度 i は(3)式で与えられる。

$$F = d\phi/dr = -I/2\pi kr^2 \quad (2)$$

$$i = kF \quad (3)$$

電場ベクトルは3次元に振動する電極により直接測定することができる。3次元系は電流源の位置を電場ベクトルの表面への外挿により簡単に決定できる利点がある。しかし3次元系の設計と操作は1次元、2次元系に比べて複雑である。表面に垂直な平面内で振動する2次元振動電極では表面上のある点に外挿するベクトルが求まる。電流源は振動表面に直角な線上にあり、第3方向へもう一度走査すれば正確な位置を求めることができる。表面に垂直にのみ振動させる1次元系では表面の領域全般での走査が必要となる。すなわち走査により振動の方向が少ないのがカバーでき、電流源は最大電流を示す位置の直下になる。

多くの腐食現象ではアノード領域が増大するので、表面での電流密度分布を測定し、モニターすることができる。電場ベクトルの表示は各測定点で3次元が必要となるので複雑である。これは2次元ベクトルでも同様で一走査線以上のデータを表示するのは困難である。したがって通常は垂直成分のみプロットすることになる。点源による表面に垂直な電場は(4)式で与えられる。

$$F_z = d\phi/dz = -Iz/2\pi k(x^2 + y^2 + z^2)^{1.5} \quad (4)$$

一定の高さ z での(4)式による電場の形状は Fig. 1 に示すようで、最大電流密度の半分の値における幅、半値幅 (FWHM) で定量化できる。

電極の高さの影響についてはこれまでに詳細な解析が行われている⁶⁾。電極の高さは空間分解能と感度を決定する非常に重要なパラメータである。絶縁表面にある円板電極または点源から流出する電流を考える。円板については等電流および等電位の二つについて検討し、絶縁平面内にある円板を模擬した 0.23 mm の直径の穴を有するキャピラリーチューブを使った実験結果と比較したものである (この方法だと円板電極で生じる電流分布を

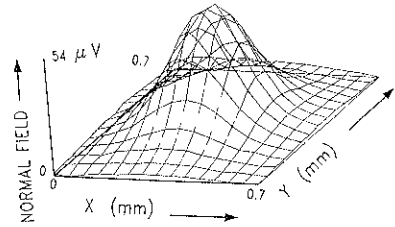


Fig. 1 Variations of the lock-in amplifier output or normal field, over a 0.23 mm diameter capillary with a current of 100 nA exiting the capillary⁵⁾.

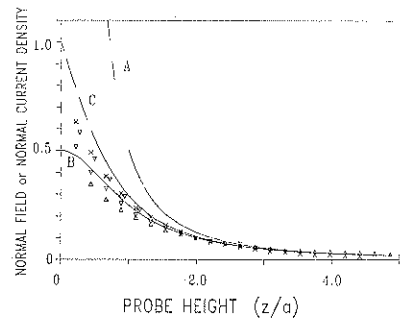


Fig. 2 The variations in the magnitude of the normal field with probe height. Curve A, directly above a point current source. B, above the center of an equipotential disk. C, above the center of a uniform current density disk source current $I = \pi a^2 k$. The data points were from four sets of measurements above a 0.23 mm diameter capillary and normalized at a height of one diameter⁵⁾.

乱すガス発生を起こさず大電流を流すことができる)。

電流源の中央直上での理論電流密度の垂直成分を電極高さの関数として Fig. 2 に示す。図には実験値はデータ点としてプロットしてある。円板の直径に等しい高さ以上では円板と点源の差がほとんどなくなる。これは Fig. 3 にプロットした半値幅 (FWHM) でも同様な効果が見られる。電極の高さが半径より小さいときのみ半値幅は円板の大きさに近づいていく。

Fig. 2 における円板上の電流密度の垂直成分の比較は、半径よりかなり小さくなったときのみ、円板中央上での電流にかなり差がでることを示している。また Fig. 2 に示すように電極高さゼロでは円板中央の電流密度は平均電流密度の半分に減少する。さらに円板の端に向かっての高電流がはっきり見えるのは電極高さが円板半径の 1/4 以下のときのみである。

上記の解析と測定は電流密度における急激な変化は高さが増加するにつれて急速に消失し、電極が表面の電流

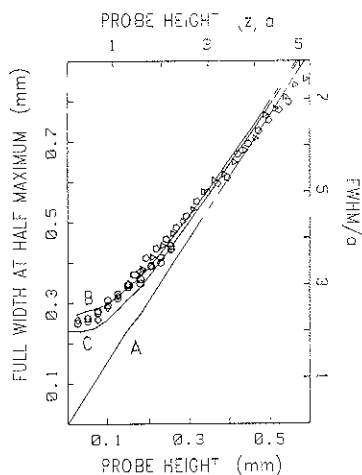


Fig. 3 The variations of the full width at half the maximum field ($FWHM$) with probe height. A, for a point source. B, calculated for an equipotential disk. C, computer simulation for a uniform current density disk. The data points were from six sets of measurements above a 0.23 mm diameter capillary. The heights and the $FWHM$ are also shown in units of the disk radius a ⁵⁾.

変化を起こすもののサイズの何分の一かに等しいぐらいの高さにない限り直接観察することができないことを示している。これは表面から流出する電流が拡がり、逆2乗則に従うためである。

走査型振動電極により表面直上での溶液中での電流密度が決定できる。しかし本当に興味があるのは表面での電流密度である。表面での電流分布を直接測定するのは困難であるが電流源を点源に近似して表面での電流が計算できる。これは表面を多数の小さな面積の要素に分割し、各要素を点源で置き換える。そして表面での電流密度を点源と要素面積の大きさから求めるものである。その例を3.1.4に述べる。

3. 走査型振動電極の適用例

3.1 電流密度分布

3.1.1 孔食発生と不動態表面の活性化

本手法では孔食の発生、消滅、またそのサイズ、成長速度を電流密度分布として可視化することができる。純鉄を1 mM NaCl+1 mM $MnSO_4$ 溶液に浸漬したときの電流密度分布の時間変化を Fig. 4 に示す⁶⁾。孔食の発生はアノード電流密度ピークとして観察される。0.53 h では四つのピークが観察される。ピット成長初期にはピットからの電流はかなりのゆらぎを示すが、時間がたつにつれてサイズも大きく電流密度も増加していく。

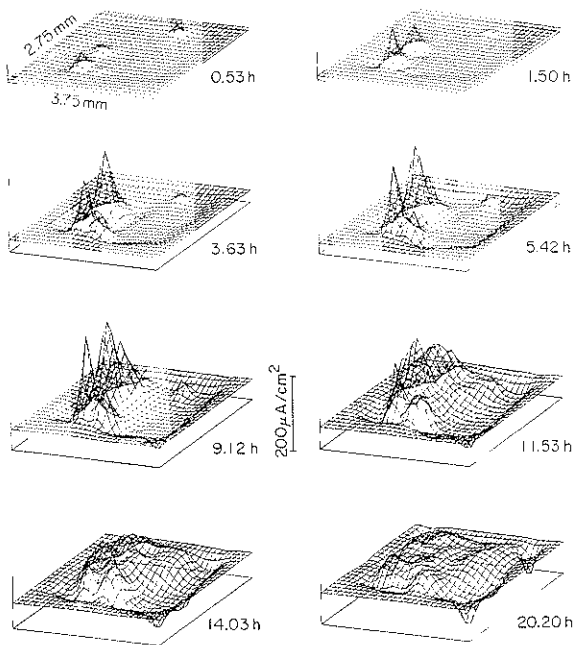


Fig. 4 Variations in the normal current density above pure iron in a 1 mM NaCl+1 mM Na_2SO_4 solution showing the progress of pitting and activation of the passive surface with time⁶⁾.

9.12 h におけるピット数は5個で、そのアノード領域の面積は15%であるが、14 h にかけて急速に増加し、20 h 後には飽和し、約65%の領域がアノードとなる。これは電位が低下し、不動態表面が活性化したためで、アノード領域が広がるにつれて、腐食は局所的から全面的になり、電流密度は低下する。これはステンレス鋼やアルミニウムでピットが容易に再不動態化する^{7,8)}のと同対称的である。

3.1.2 インヒビターの効果

インヒビターの添加による腐食反応の抑制、局所化の危険などを知ることができる。ほぼ全面的にアノード領域が広がっている炭素鋼にリン酸塩を0.2 mM 加えた結果を Fig. 5 に示す⁹⁾。リン酸塩を加える前が Fig. 5 Aで、リン酸塩の添加によりアノード領域が減少する (Fig. 5 B)。さらにリン酸塩を加えた結果 (0.8 mM) が Fig. 5 Cで、アノード領域はさらに小さくなるが、完全には再不動態化しないことがわかる。この結果からリン酸塩がアノードインヒビターとして作用し、腐食を局所化する効果があることがわかる。

3.1.3 バクテリアの効果

好気性バクテリアの存在する溶液中での炭素鋼に発生した孔食による電流密度分布図を Fig. 6 に示す¹⁰⁾。3 h

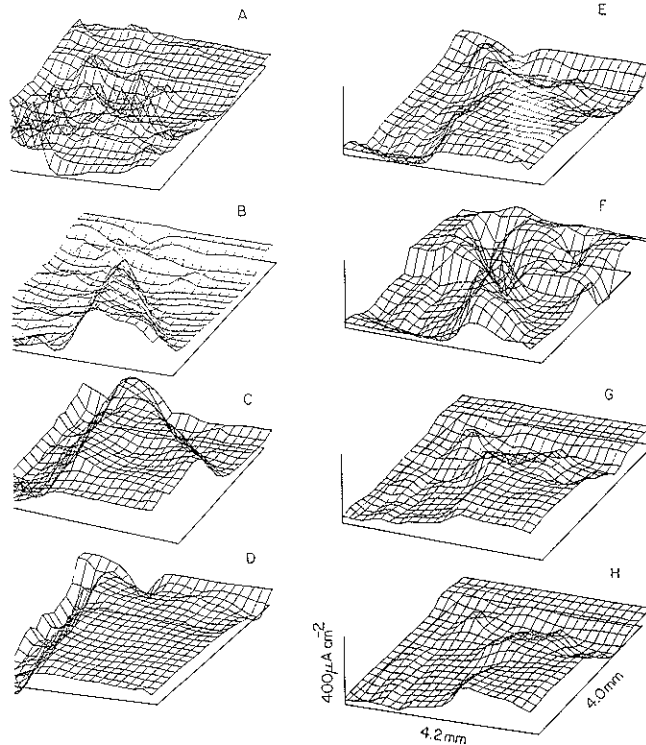


Fig. 5 Current density maps over carbon steel: (A) 0.1 h; (B) 1 h; (C) 2.2 h; (D) 4.3 h. Current density maps after addition of phosphate to a final concentration of 0.2 mM: (E) 4.5 h; (F) 5.3 h; (G) 7.7 h; (H) current density map at 10 h after addition of phosphate to a final concentration of 0.8 mM⁹⁾.

後 (Fig. 6 A) には2個のピットが見られる。7 h 後 (Fig. 6 B) にはそのうち1個は消失し、ピットが不活性化したことがわかる。しかし残りのピットはより活発に成長し、しだいにそのサイズを大きくしていく (Fig. 6 C, D)。バクテリアのない溶液中ではピットの発生と再不動態化の繰返しはあるものの、一定のアノード領域の

みが活性を継続することはない。これはバクテリアが表面状態を変え、形成されたアノード領域の再不動態化を妨げたものと考えられる。

3.1.4 異種金属接触腐食

異種金属を溶接、ロウ付、半田づけした場合、その効果を電気化学的に測定することは困難なことが多い。し

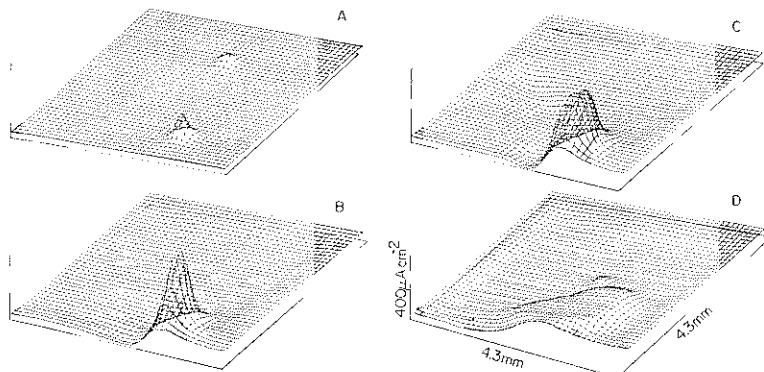


Fig. 6 Current density maps over carbon steel in inoculated aerated medium. (A) 3 h; (B) 7 h; (C) 11.5 h; (D) 25 h¹⁰⁾.

かし走査型振動電極を用いれば各金属や接合部での電流分布を決定することができる。

Pb-Sn, Sb-Sn 半田を Cu 板に半田づけした際の異種金属接触腐食の状況を振動電極で測定した結果を Fig. 7 に示す¹¹⁾。約 1 mm 径の Pb-Sn, Sb-Sn 半田を Cu 板に Fig. 7 (a) に示すように半田づけし、絶縁した Cu

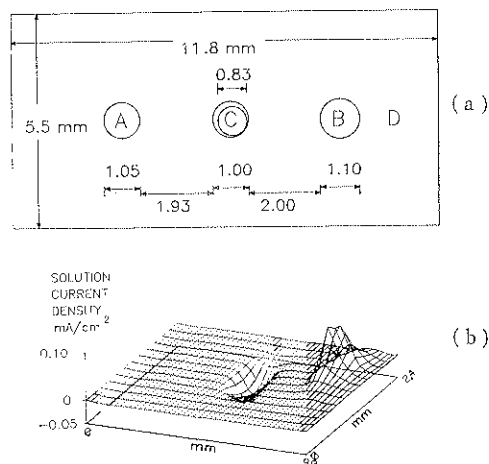


Fig. 7 Dimensions of the specimen used and current density map over the soldered copper. (A) lead/tin solder, (B) antimony/tin solder, (C) copper wire insulated from the copper plate (D). The alloys (A) and (B) were soldered to the copper plate. The copper wire carried a cathodic current of $0.41 \mu\text{A}$ ¹¹⁾.

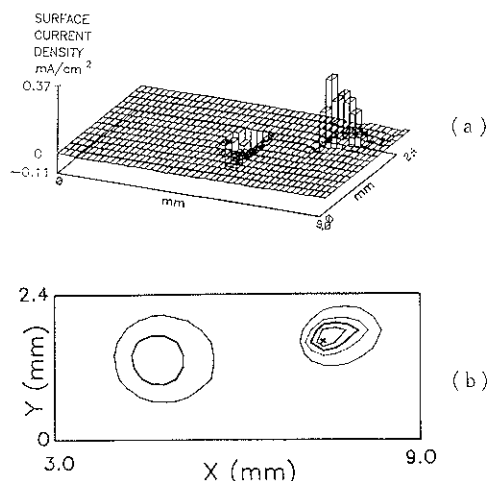


Fig. 8 The current density variations at the specimen surface derived from deconvoluting the results in Fig. 7. (a) A three dimensional plot and (b) the equicurrent density lines around the antimony solder¹¹⁾.

ワイヤを中央部に配置した試験片である。Cu ワイヤに $0.41 \mu\text{A}$ のカソード電流を印加したときの電流分布図を Fig. 7 (b) に示す。中心部にみえる穴がカソードとなっている Cu ワイヤである。これに対して右側のピークは Sb-Sn 半田の腐食を示す。一方 Pb-Sn 半田にはこの図からは電流流出がみられず不動態化していることがうかがわれる。

つぎに流出電流が $0.2 \times 0.2 \text{ mm}$ の各要素から点源として流出すると近似して、各要素からの電流を計算した結果を Fig. 8 に示す。Fig. 8 (a) は電流分布図で Fig. 8 (b) が等電流密度線図である。Sb-Sn 半田部からの流出電流が不均一だけでなく、Cu ワイヤの電流も不均一なことがわかる。また Fig. 8 (b) の等電流密度線図をみると、Sb-Sn 半田の一部は高電流密度を示しており、局部腐食が起こっていることがわかる。これは少量の Sn を含む Sb-Cu 相が半田境界に形成し、半田端部に残る Sb が欠乏した Sn 領域が局部腐食を起こしたものと考えられる。

3.2 局所領域の電気化学挙動

3.2.1 ピットの分極曲線

電流密度分布図で見られた個々のピットの真上を横切るように短時間で走査しながら、試料全体を分極すればピットの分極曲線が得られる。30 ppm の塩素イオンを含む水溶液中で純アルミニウム表面に生成したピットの

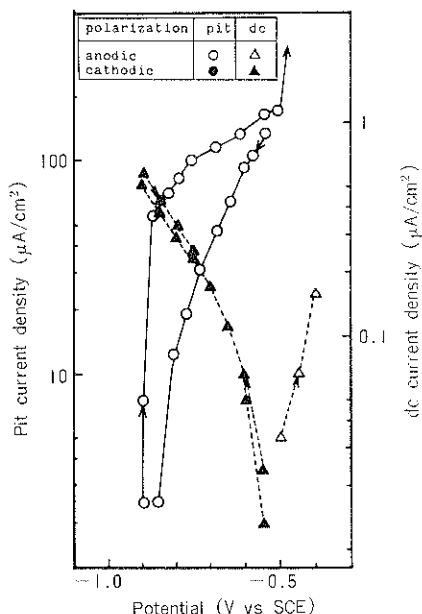


Fig. 9 Comparison of polarization curve measured in 30 ppm chloride solution by the potentiostat (triangle) with those of the pit (circle) by the scanning vibrating electrode⁸⁾.

分極挙動 (○印) を試験片全体 (△▲印) と対比して Fig. 9 に示す⁸⁾。ピットの分極が全体とはきわめて異なっており、試料全体がカソード分極されていても、ピットは依然アノード電流を示している。ピットのアノード電流は -0.9 V になっても消滅せず、再び電位を上昇させると、ピットのアノード電流は急激に上昇していき、著しいヒステリシスを示す。このピットに分極挙動と試料全体の挙動との違いはピット内部の環境、電気化学特性が全体と大幅に異なっているためである。

3.2.2 単一結晶粒の分極挙動

複数の相を含む試料でも単一結晶粒上に電極を設定し分極を行えば、個々の結晶粒の分極挙動が得られる。熱時効した 2 相ステンレス鋼のオーステナイト粒子とフェライト粒子の分極挙動の違いを示したのが Fig. 10 である¹²⁾。Fig. 10 (b) はオーステナイト粒子、Fig. 10 (c) はフェライト粒子の $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ M KSCN}$ 溶液中での分極曲線である。オーステナイトでは往路 (カソードからアノードへ) の分極曲線のみ、フェライトでは往復分極曲線 (実線が往路、破線が復路) を示してある。オーステナイトでは活性溶解を示した後、すぐ

不動態化し、復路掃引を行っても再活性化挙動は示さず、Cr 欠乏層の存在による鋭敏化は示さない。これに対してフェライトは活性化ピークが分離するとともに不動態電流も大きく、また復路でオーステナイトステンレス鋼の粒界鋭敏化と同様な再活性化ピークを示す。これは熱時効によりフェライト相が 2 相分離を起こし、フェライト粒内に低 Cr 濃度 ($<12 \text{ at}\%$) の Fe-rich 相を形成したためである。本鋼ではオーステナイト相の寄与が小さいため (フェライト量 65%)、試験片全体の分極挙動はフェライトと同様になる (Fig. 10(a))。またフェライト粒により分極曲線はかなり変化し、2 相分解の進行度合いが結晶粒ごとにばらついていることがわかる (Fig. 10(d))。

3.3 電流密度ベクトル

電極の振動を表面に垂直方向のみでなく表面に水平に振動させれば、走査することなしにアノードとカソードの位置や電流の流出経路を明らかにすることができる。水平方向の振動が一方方向のみのものが 2 次元振動電極で、二方向のものが 3 次元振動電極であり、電流の方向、大きさをベクトル表示で示すことができる。

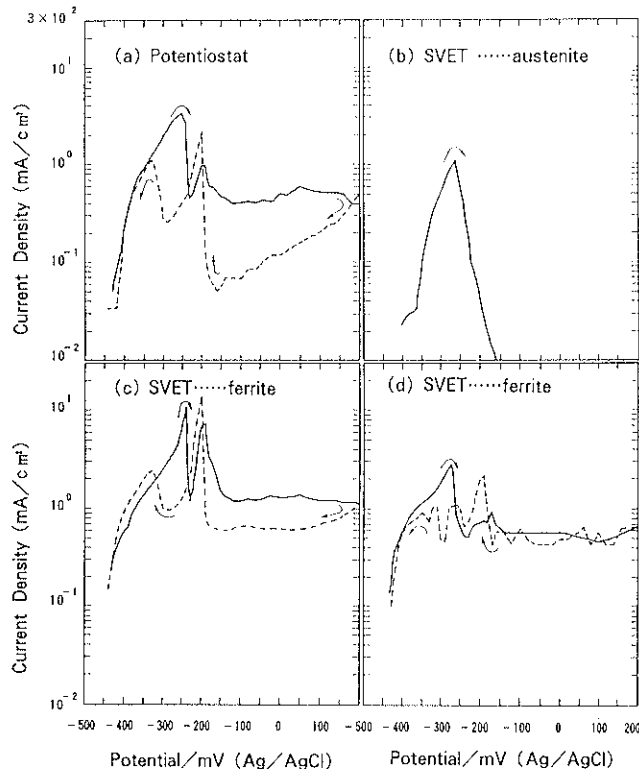


Fig. 10 Comparison of polarization curve measured in $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ M KSCN}$ by the potentiostat (a) with those by the scanning vibrating electrode (b~d): (a) entire specimen surface, (b) austenite grain, (c) ferrite grain and (d) ferrite grain¹²⁾.

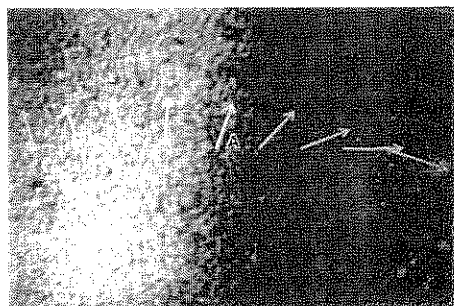


Fig. 11 Video image of the steel surface taken in 10 mM Na_2SO_4 . The current density vectors superimposed on the image were measured in 25 mM NaCl 10 min after the solution was added. (The area shown is 1.5×2.2 mm)¹³⁾.

Fig. 11 は 10 mM Na_2SO_4 溶液中に浸漬した炭素鋼の表面のビデオ画像 (2.2×1.5 mm) である¹³⁾。左側の明るい部分が腐食している領域で、右側の暗い部分はカソード領域である。ここに表示してある電流ベクトルは溶液を 25 mM NaCl で更新 10 分後に測定したもので、左側から右側へ電流が流れているのが明らかである。Fig. 12 は同一表面を一連の実験条件に曝したときの電流ベクトル図である。(a) は 10 mM Na_2SO_4 溶液、(b) は (a) の溶液を更新直後の状況で、表面に酸素が供給されるためカソード反応が活発になっていることがわかる。しかし 10 分後には (c)、初期の状態が回復する。したがって液の更新は酸素の供給という過渡的な変化を与えるものの電流分布には影響しないことがわかる。(d) は塩化物イオンの影響をみるために、液を 25 mM NaCl で更新した結果である。(e) は 10 分経過後で、やや電流密度が高くなっているものの、傾向は (b) (c) と同様である。(f) は溶液を 5 mM $\text{CeCl}_3 + 10$ mM NaCl で更新直後の電流分布、(g) は 20 分経過後の電流分布である。(f) と (g) の電流分布は同一で全体に小さなカソード電流がみられる。これは添加したセリウムイオンによりアノード反応が抑制されたためである。

4. おわりに

以上局部腐食反応の in situ 観察、解析法としての走査型振動電極の原理と観察、解析例を紹介した。in situ, リアルタイム測定が可能なることから、速度論への応用はもとより、電極反応の非線形動力学的挙動の実験手法としても期待される。

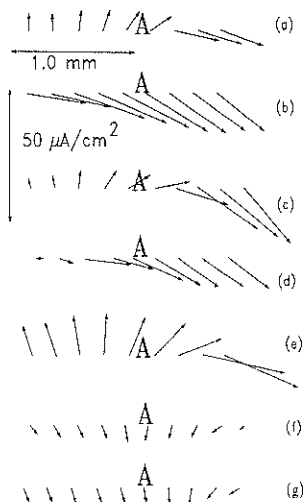


Fig. 12 Current density vectors measured across the line shown in Fig. 11: (a) in 10 mM Na_2SO_4 ; (b) again in 10 mM Na_2SO_4 but after the solution was changed; (c) 10 min after the measurements in b; (d) after the sulfate solution was replaced by 25 mM NaCl; (e) 10 min later; (f) after the NaCl was replaced by 5 mM CeCl_3 and 10 mM NaCl; (g) 20 min later¹³⁾.

文 献

- 1) 石川雄一: 表面技術 44, 660 (1993).
- 2) 石川雄一: 電気化学 62, 19 (1994).
- 3) 藤本慎司, 柴田俊夫: 材料と環境 42, 797 (1993).
- 4) 篠原 正: 第 94 回腐食防食シンポジウム「微小損傷評価」, 腐食防食協会 (1993) p. 1.
- 5) H. S. Isaacs: J. Electrochem. Soc. 138, 722 (1991).
- 6) H. S. Isaacs: "Advances in Localized Corrosion" (ed. by H. S. Isaacs, V. Bertocci, J. Kruger and Z. Szklararska-Smialowska, NACE, Houston, 1990) p. 221.
- 7) H. S. Isaacs: Corros. Sci. 29, 313 (1989).
- 8) 石川雄一, H. S. Isaacs: 防食技術 33, 147 (1984).
- 9) M. J. Franklin, D. C. White and H. S. Isaacs: Corros. Sci. 33, 251 (1992).
- 10) M. J. Franklin, D. C. White and H. S. Isaacs: Corros. Sci. 32, 946 (1991).
- 11) H. S. Isaacs: Corros. Sci. 28, 547 (1988).
- 12) X. C. Jiang, T. Yoshimura, Y. Ishikawa, T. Shinohara and S. Tsujikawa: J. Electrochem. Soc. 139, 1001 (1992).
- 13) H. S. Isaacs, A. J. Davenport and A. Shipley: J. Electrochem. Soc. 138, 390 (1991).