



技術解説

腐食現象のその場観察

柴田俊夫*

1. はじめに

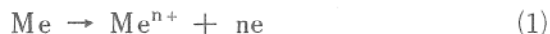
1970年代のはじめのころ、走査電子顕微鏡が使えるようになって、その焦点深度の深い鮮明な写真に感動を覚えたことを昨日のように想い出す。よく知られているように、走査電子顕微鏡では、電子線を走査してそれと同期した吸収電子や反射電子の信号を取り出して、イメージを得る。当時その画像を見ながら、イオン電流を測定する腐食の場合にも、同じような方法は使えないものかと考えていた。しかしながら当時はまだアナログの時代であって、コンピュータやデジタル信号処理などはわれわれの手におえるものではなかった。

ところが最近では、マイクロコンピュータが急速に普及し、何よりも有難いことに価格が安いので、われわれのような貧乏研究室でも比較的楽に走査プローブ装置を組み上げることができるようになってきた。

ここ数年来、種々のプローブを走査して画像を得ることを基本とした“腐食現象のその場観察”装置を試作して、腐食現象の解析に応用してきたので、以下にいくつかの例を紹介したい。

2. 腐食の電気化学

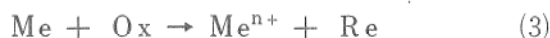
腐食現象のその場観察の背景となる腐食の電気化学を簡単に述べておく。金属の腐食が電気化学反応として進行することはすでによく知られているが、これを化学式で表わすと、金属の腐食、すなわちアノード溶解反応(1)は、



必ず酸化剤のカソード還元反応(2)



とカップルして進行し、結果として



で表わされる腐食反応が進行する。すなわち腐食反応の総括反応(3)は、電子を含む電気化学反応である(1)と(2)の部分反応からなっている。(1)と(2)のそれぞれの反応速度はFaradayの法則を介してイオン電流として表わされ、したがって(3)の腐食反応速度も電流として表わされる。いずれの電流も電位の関数であるが、腐食電位においては(1)と(2)の電流は等しく、かつ(3)の腐食電流にも等しい。これがWagnerによって確立された腐食の混成電位論である。

腐食速度の測定は(1)式あるいは(2)式で流れる電流のいずれかを測定して、実測された電流から腐食速度を求めるが、これがいわゆる腐食速度の電気化学計測の基礎となっている。

とくに電位を制御して電流を測定することのできるポテンシostatが容易に入手できるようになってからは、問題とする溶液中の金属・合金材料についての電流-電位曲線(分極曲線)を測定して、その耐食性を簡単に判定できるようになった。

3. 腐食の局在化

われわれの身近にみられる腐食現象には、孔食、すきま腐食、応力腐食割れ、腐食疲労など局在化する不均一腐食が圧倒的に多い。腐食の局在化には材料側、環境側因子あるいは応力などの力学因子などさまざまな要因が働き、その機構の解明は容易ではない。局在化した箇所の検出やその腐食速度の測定は局在化の機構解明

*柴田俊夫 (Toshio SHIBATA), 大阪大学工学部, 材料開発工学科, 教授, 工学博士, 環境材料工学

にとって極めて重要である。

ところで材料の表面が均一に腐食する場合には、電気化学的に測定される電流を全表面積で除して電流密度で表わし、これがそのままその材料の腐食速度に対応するが、不均一に腐食する場合は、腐食している面積に割り付けて考える必要がある。

したがって“腐食現象のその場観察”はこの局在化する腐食の“場所”と“速度”を、in situで観察することが目的となる。金属表面に腐食の局在化が生じて、アノード溶解箇所とカソード反応箇所とが分離すると、図1(a)に示したような電流の分布が発生する。中央の腐食している箇所では、(1)式で表わされる反応によるアノード電流が流出し、この電流は腐食している箇所以外で生じる(2)式の反応によるカソード電流とバランスすることになる。

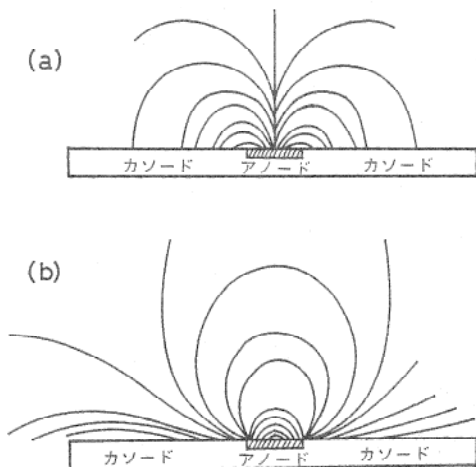


図1 局部腐食における(a)電流径路と(b)等電位線

4. 走査振動電極法

図1(a)のアノード電流密度の分布を測定するには、対応する電位分布(b)を測定すればよい。すなわち溶液中を流れる電流によって溶液の抵抗と流れる電流の積であるIR降下による電位が発生するので、これを測定することによってその場の電流を測定することができる。

Rosenfeldら¹⁾は2本のプローブ電極を溶液中に挿入し、両電極間の電位差を測定し、さらにこの2本の電極をマイクロメータによって移動させ、孔食の周囲の電位分布を測定し、孔食から発生する電流分布を測定した。しかしながらこの方法では、海水など伝導度の大きな水溶液中では測定される電位差が非常に小さいので、ノイズに埋もれたこの微小電位差を直流法を用いて正確に測定するのは極めて困難である。

一方Jaffeら²⁾は細胞膜を透過する微小なイオン電流を測定することを目的として、プローブ電極を振動させ電位差を交流信号として検出する振動電極法を考案した。Isaacsら³⁾はこの振動電極を二次元走査する走査振動電極法(Scanning vibrating electrode technique: SVET)を開発し、アルミニウムやステンレス鋼の孔食の検出に成功した。

われわれもIsaacsらの装置を参照して、図2のような走査振動電極装置を試作⁴⁾して、種々の局部腐食の研究に用いている。装置の主要部分はプローブ電極とこれを振動させる駆動部、プローブ電極あるいは試料を走査するX-Yス

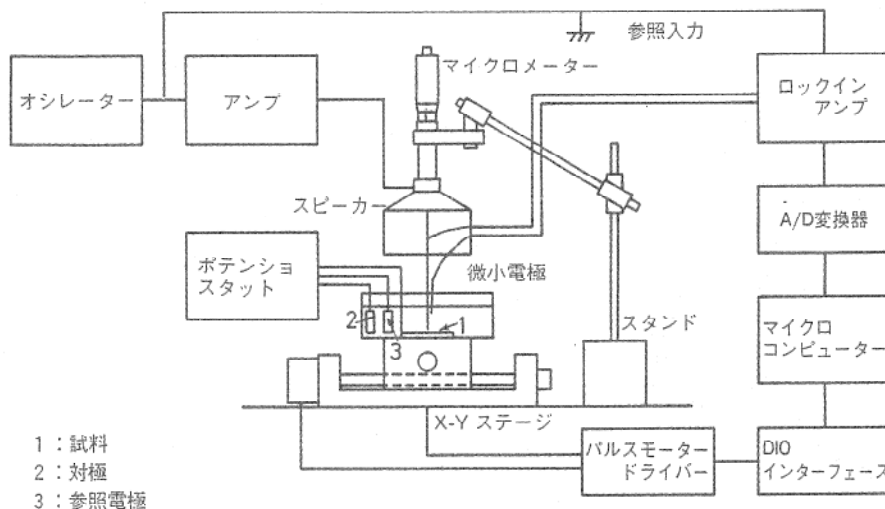


図2 走査振動電極装置

テージとその駆動部，振動電極の交流信号から微小電圧を検出するロックインアンプからなる。

プローブ電極は先端のみを露出させ他を樹脂で被覆した直径数 μm ～数 $100\mu\text{m}$ の金属電極である。もう一本の電極を溶液中に静止させておき，これを参照電極として，振動するプローブ電極の電位を測定するが，この電位はプローブ電極を駆動する低周波発振器の出力を参照入力とするロックインアンプにて増幅され，振幅に比例した直流信号に変換される。振動電極と試料表面との間隔は約 $10\mu\text{m}$ ～数 $100\mu\text{m}$ ，振動振幅は数 $10\mu\text{m}$ ～約 $500\mu\text{m}$ であり，これらの値は位置分解能や電流測定精度を勘案して決定される。

4.1 走査振動電極による測定例

(1) 孔食の発生⁵⁾

図3は人工海水中に浸漬した高張力鋼（HT5）に孔食が発生，成長するときの電流密度分布

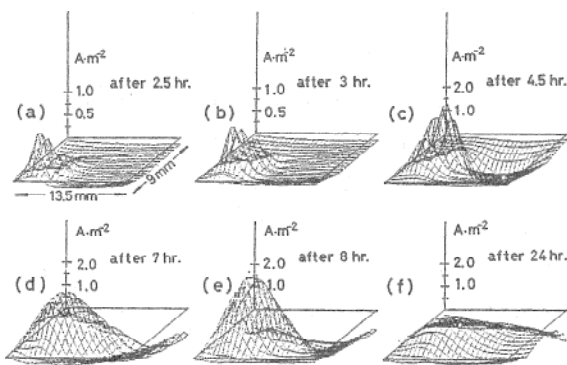


図3 高張力鋼の孔食発生と成長

布である。この図で電流ゼロより上がアノード電流，下がカソード電流である。(a)に見られるように浸漬2.5時間後に左手前のコーナーに発生した孔食からアノード電流が検出され，これが時間の経過とともに，(b)，(c)，(d)，(e)と次第に成長してゆく様子が明確に捉えられている。またアノード溶解部以外の表面ではカソード電流が検出されており，しかも(c)，(d)，(e)に見られるようにアノード近傍にカソード電流が集中している。なお(d)に見られるように24時間後には腐食生成物の蓄積によって孔食の成長は停止している。

(2) 腐食疲労き裂の検出⁵⁾

図4は高張力鋼（HT50）の腐食疲労におけるき裂成長を追跡した例である。シェンク式の平面曲げ疲労試験機を用いて，人工海水中にて1750cpmの繰り返し曲げを与えてた場合に観測された電流密度分布である。荷重付加開始直前の(a)ではアノード電流の局在化は認められないが，繰り返し数が増加した(b)で手前中ほどに局部アノードが認められるようになり，(c)，(e)，(d)とこれが成長し最後に破断に致る。ただしSVEITの測定では表面の近傍を走査する必要があるので，上下変位を繰り返している疲労試験中に測定を行なうことはできない。そのため図4は，一定サイクル後疲労試験を停止して測定した結果である。この方法によってき裂発生サイクル数を測定した結果，破断寿命の15%～25%でアノード電流の増大が認められた。疲労試験中に測定できるならば，き裂開始初期の大き

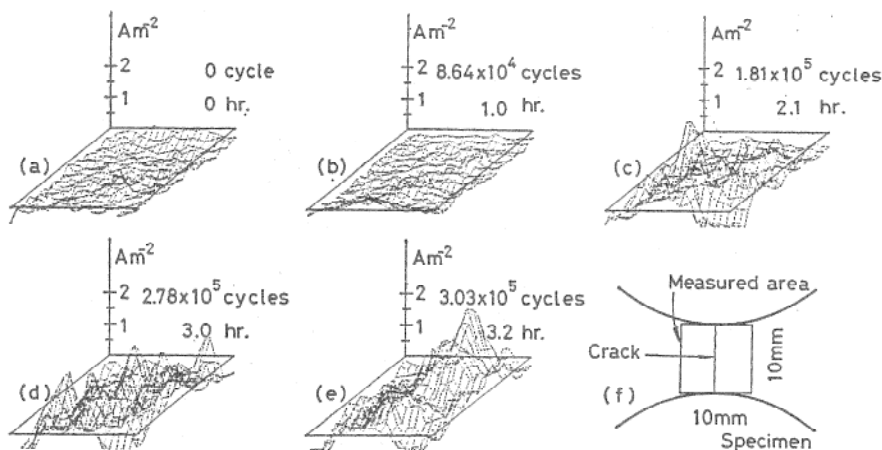


図4 高張力鋼の腐食疲労き裂の発生の伝播

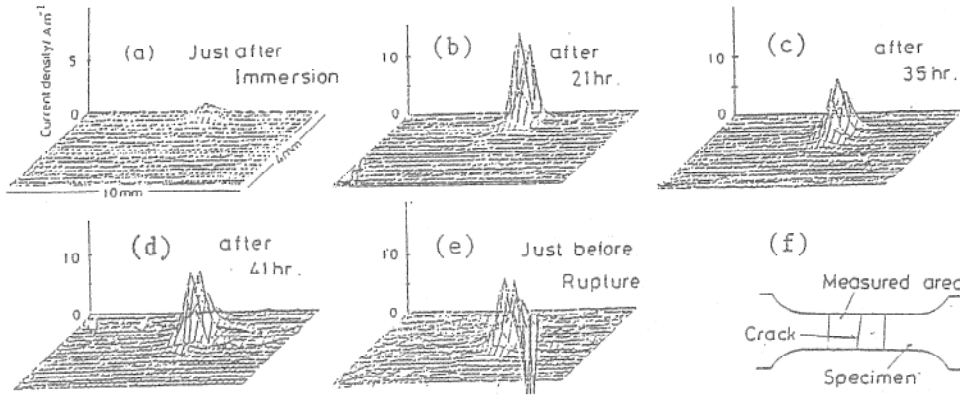


図5 304ステンレス鋼の応力腐食割れき裂の発生と伝播

なアノード電流が検出され、き裂発生時期がさらに精度よく求まるものと考えられる。

(3) 応力腐食割れき裂の進展⁶⁾

図5には、20% NaCl + 10⁻³ M Na₂S₂O₃ 溶液中において250 MPaの応力を負荷した場合の304ステンレス鋼の応力腐食割れき裂の発生と伝播の過程をSVETで捉えた例を示した。腐食疲労の場合と異なり、試験片は静止しているので、き裂の発生と成長過程をそのまま捉えることができる。溶液に浸漬すると同時に試片の前方の側面にき裂の発生が認められ、これが時間の経過とともに伝播する。とくにき裂の先端部にのみアノード電流が集中して認められるのが興味深い。

(4) 粒界腐食の検出⁶⁾

図6は鋭敏化熱処理した304ステンレス鋼の粒界腐食をSVETを用いて検出した例である。溶液には粒界腐食の電気化学試験法(EPR)で用いられている0.5M H₂SO₄ + 0.02M KSCN溶液を用いて、表面をいったん不動態化したのち活性態の定電位に保ちながら、プローブ電極を走査している。測定精度をあげるため、プロ

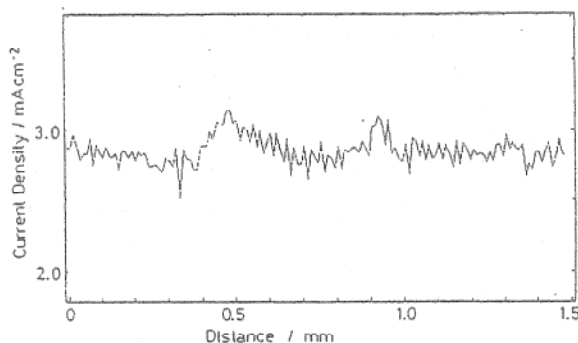


図6 鋭敏化304ステンレス鋼の粒界腐食の検出

ブ電極の直径を約10 μmとし、振動振幅10 μm電極と試料間の距離を10 μmで測定した結果、粒界腐食によるアノード電流ピークを検出することができた。

(5) 溶接熱影響部の耐食性⁷⁾

溶接熱影響部は組織の変化や特定成分の偏析などによって耐食性が変化する場合が多い。図7は304ステンレス鋼の熱影響部を、粒界腐食の検出の場合と同じ溶液を用いて、0.09 volt vs. SHEの定電位に保ちながら、電流分布を測定した結果である。母材と熱影響部および溶着部のアノード溶解性の相違が明確に認められている。

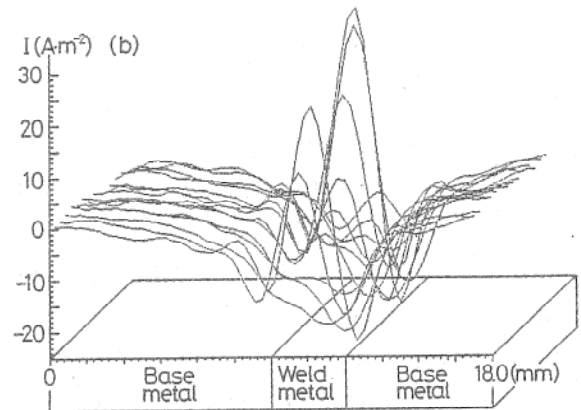


図7 304ステンレス鋼溶接熱影響部の検出

5. 走査振動-pH電極⁸⁾

局部腐食にともなう溶液の変化は、局部腐食の進展や安定性を論ずるための重要な情報である。腐食反応ではアノード反応とともにカソード反応にも着目する必要があるが、とくに大気環境下の腐食では溶液中に溶けている酸素が重要であって、

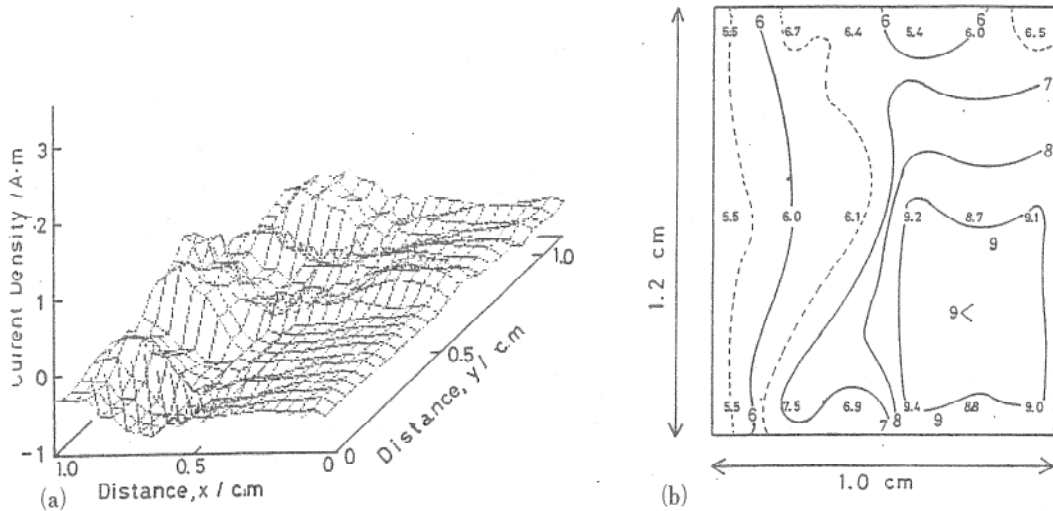


図8 低合金鋼の孔食発生とpH変化

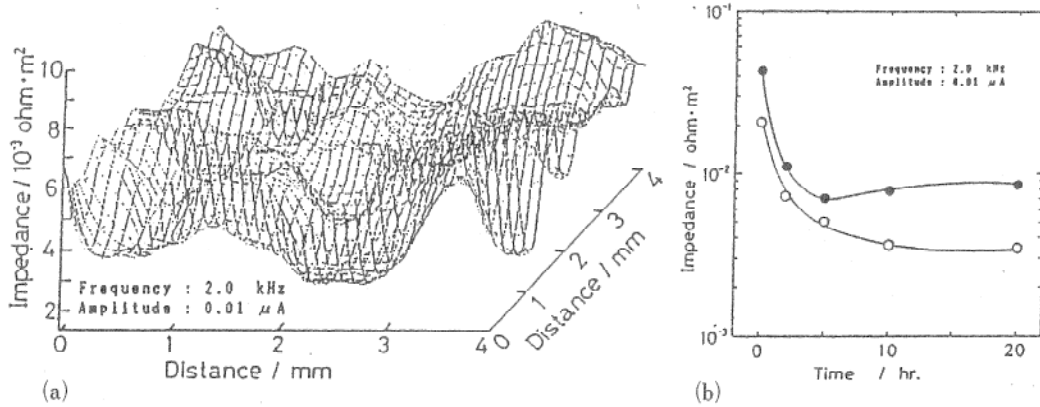


図9 走査インピーダンス法による塗装鋼板の劣化過程の解析



のカソード反応が、(1)式のアノード反応とカップルする。大気環境下で鉄鋼の腐食の局在化が生じるときには、アノードの周囲の腐食の生じていない箇所では、(4)式の酸素還元カソード反応によって溶液のpHはアルカリ性となることが古くから知られている。そこで電流密度分布と溶液のpH変化の対応関係を検討するために、新たにpHセンサーとして働くアンチモン電極を作成し、この電極を同時に電流密度分布測定のための振動電極として用いる複合型走査振動—pH電極システムを試作した。

図8は試作した走査振動—pH電極によって測定した(a)電流密度分布図と(b)pH分布図である。試験片はFe—3Cr合金であり、溶液は0.1% NaCl 溶液である。腐食の局在化が電流密度分布図によって示されており、腐食の生じてい

ない領域ではカソード電流が観測され、それとともに(4)式の示すとおり、溶液のpHは9以上のアルカリ性となっている。

6. 走査インピーダンス法⁶⁾

最近塗膜等の耐食性皮膜の非破壊的電気化学試験法として電気化学インピーダンス測定が広く用いられるようになってきた。この方法では電気化学反応のインピーダンスの周波数応答を大きな分極を加えずに測定することによって、塗膜の容量および抵抗成分を精度よく測定することができる。FFTアナライザーや周波数応答アナライザー(FRA)などの機器の進歩により測定と解析を精度よくしかも自動的にこなせるようになったことも本法の普及に大きく寄与している。

しかしながら、対象とする表面が局部的に劣化するときには、劣化の不均一性を考慮した適

当なモデルを仮定し、対応した等価回路を用いて測定結果を解析する必要がある。しかしながら劣化過程の不均一性やその分布についてはあまり研究されていないので、インピーダンスの測定結果の解析には任意性が入らざるをえない。

そこで対極と参照電極を組み込んだ微小プローブを、X-Y-Zステージを用いて走査して、塗装鋼板の表面に密着させながら電気化学インピーダンスを測定する走査インピーダンス測定装置を開発し、塗装鋼板の劣化過程の解析を試みている。

図9(a)はエポキシ塗料を被覆した亜鉛鋼板を1% NaCl溶液中に24時間浸漬したのちに、定電流モードで2kHzの周波数で測定したインピーダンスマップである。低インピーダンスの領域が劣化の進行した箇所であって、劣化箇所が不均一に分布していることがわかる。また(b)は劣化箇所と非劣化箇所のインピーダンスの時間的变化であって、塗膜への水分の浸透は均等に生じるが、その後不均一な劣化過程が進行することが明確に示されている。

7. おわりに

走査電極法としては、ノーベル賞に輝くBinnig and RohrerによるSTMが有名である。STMは原子レベルのイメージを捉えることができ、

しかも水溶液中でも使えるので、“表面のその場観察”を志す者にとって極めて魅力的である。しかしながら腐食現象は原子レベルよりもう少しマクロな μm レベルの話が中心である。

このレベルの現象のその場観察には電気化学的手法を用いる走査電極法は極めて有用であって、この他にも様々なタイプの方式が考えられ、今後の発展が期待される。なおわれわれの装置をプロトタイプとした装置が市販されている。

装置の開発を担当された藤本慎司工学博士に深く謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) I. L. Rosenfeld and I. S. danilov: Corros. Sci., 7, 129 (1967).
- 2) L. F. Iaffe and R. Nuccitelli: J. Cell Biology, 63, 614 (1974).
- 3) 石川雄一, H.S. Isacs: 防食技術, 33, 147 (1984).
- 4) 藤本慎司, 柴田俊夫: 腐食防食協会, 第59回腐食防食シンポジウム資料, 81 (1985).
- 5) 柴田俊夫, 藤本慎司: 防食技術, 35, 566 (1986)
- 6) S. Fujimoto, T. Shibata and Y. Tanaka: Proc. 11th Intern. Congr. Corrosion, No.330(1990).
- 7) 柴田俊夫, 春名匠, 藤本慎司: 防食技術, 39,303 (1990).
- 8) 柴田俊夫, 藤本慎司, 辻井博之: 未発表