

金属表面における腐食反応挙動の可視化

廣畑 洋平*、寺岡 愛莉**、富田 翔子**、西田 健太郎**、春名 匠***

Visualization for the corrosion reaction of the metal surface

Youhei HIROHATA*, Airi TERAOKA**, Shoko TOMITA**,
Kentaro NISHIDA**, Takumi HARUNA***

1. はじめに

金属を大気環境下に暴露することにより、目視で観察することが困難な薄い液膜が金属表面に形成する。この液膜に海塩粒子や汚染物質などの電解質物質が溶解することにより、高濃度の腐食性水溶液液膜が形成され、大気腐食が発生・進行する。Fig. 1 に液膜と腐食速度の関係を示した Tomashov モデルを示す。横軸に液膜厚さを、縦軸に腐食速度を表した図であり、液膜厚さが大気腐食速度に大きな影響を与えることを示している²⁻³⁾。液膜厚さは湿度や温度など多くの因子に影響を受け、それに液膜濃度の変化が伴い、腐食挙動が複雑に変化する。しかし、大気環境下において形成される液膜の厚さは極めて小さい場合があるので、金属の大気腐食に関する現象を詳細に検討することは困難である。

現在では、表面の濡れの程度や頻度と大気腐食速度の関係や、液膜厚さと液膜溶存酸素の拡散速度の関係が注目され、ACM (Atmospheric Corrosion Monitor) センサーや大気腐食解析用電気化学インピーダンス法による詳細な研究がおこなわれている⁴⁻⁷⁾。また、微小電極を使用した液膜内の溶液抵抗測定や、数百 μm の先端を持つ Luggin 管⁸⁾ を使用した自然電位および pH の測定が挑戦的に行われている。しかし、電位や pH を計測するために液滴に Luggin 管などを挿入する方法は、小容量の液滴の液性を容易に変化させる懸念があり、大気腐食発生を誘発する液膜の特徴を詳細に検討することは困難である。

そこで本報告では、腐食に影響を与える液膜に触れ

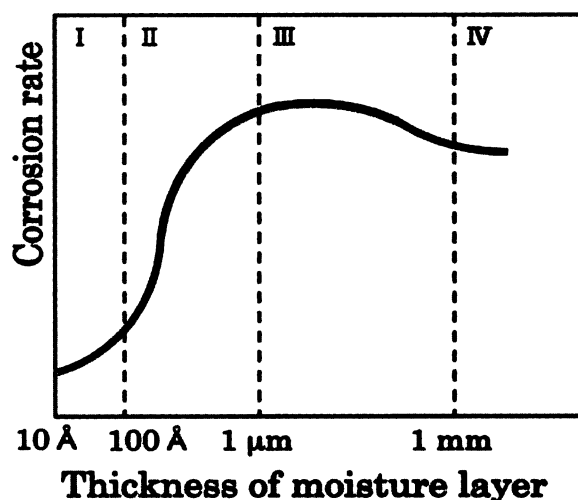


Fig. 1 Dependence of atmospheric corrosion rate on thickness of moisture layer on the metal surface¹⁾.

ずに大気腐食をその場 (in-situ) 測定し、腐食反応を可視化するために開発した CCD カメラシステム、表面電位測定システム、pH 分布測定システムについて紹介する。

2. CCD カメラシステム

CCD カメラシステムを適用した大気腐食試験装置の概略図を Fig. 2 に示す。金属試験片上に滴下した試験溶液を上・横方向から CCD カメラで観察し、液滴の乾燥過程に伴う液滴の形状変化と腐食発生その場観察が可能な装置を開発した。この手法により、液膜を付着させた金属の腐食発生時における液膜の形状から液膜濃度や液膜中の溶存酸素濃度を把握することが可能である。今回紹介する試験条件を以下に示す。使用した金属試験片は SUS304 ステンレス鋼である。MgCl₂ 飽和水溶液を用いて相対湿度を 33% に固定した透明

原稿受付 平成28年10月4日

*化学生命工学部 化学・物質工学科 助教
**化学生命工学部 化学・物質工学科 学生
***化学生命工学部 化学・物質工学科 教授

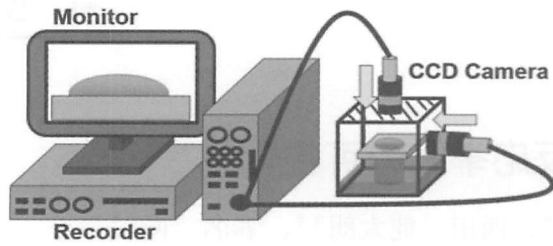


Fig. 2 Schematic diagram of the apparatus for observing atmospheric corrosion process.

な密封容器内に試験片を設置後、濃度を变化させた MgCl_2 水溶液を試験片表面に滴下し、CCD カメラシステムを用いて乾燥過程に伴う液膜の形状および試験片表面の変化を上および横方向から観察した。横方向からの観察により液膜の厚さを、上方向からの観察により接液面の形状および孔食発生の有無を調査した。

SUS304 ステンレス鋼表面に $0.2 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の MgCl_2 水溶液を $1.0 \times 10^{-9} \text{ m}^3$ 滴下し、CCD カメラシステムを用いて観察した結果を Fig. 3 に示す。乾燥過程に伴う液膜および試験片表面の変化を観察することができ、滴下直後の液滴は扁平な半球上であったが、密封容器に 3.0 ks 保持した後は液滴高さが非常に小さな膜状の液滴に変化することがわかった。また、滴下直後の液滴と試験片との接液面は、ほぼ円状を示し、乾燥後もその直径に変化が見られなかった。次に、SUS304 ステンレス鋼表面に 0.2 および $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の MgCl_2 水溶液を $1.0 \times 10^{-9} \text{ m}^3$ 滴下し、液膜厚さの経時変化と、孔食発生時間を整理した結果、Fig. 4 に示す。乾燥過程に伴い液膜厚さが減少し、飽和濃度に達すると液膜厚さは定常値を示した。また、液膜が乾燥により飽和濃度に達し、液膜厚さが 0.2 mm 以下で一定に

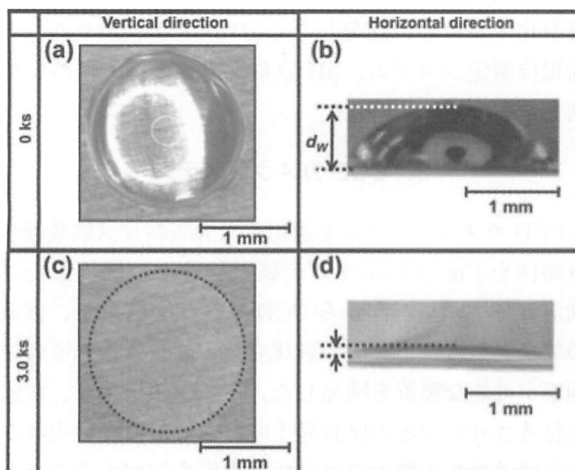


Fig. 3 Examples of size and shape of a droplet at $0.2 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ MgCl_2 solution. Tested (a) (b) 0 ks and (c) (d) 3.0 ks.

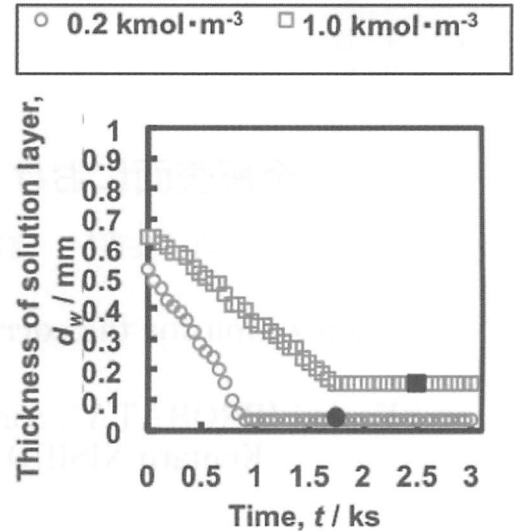


Fig. 4 Changes in thickness of solution layers of MgCl_2 solutions with time. (Black circle : pit initiation time).

なった後に孔食が発生した。

このように、本 CCD カメラシステムは液膜に非接触でありながら大気腐食発生時における液膜条件の解析に有用である。

3. 表面電位測定システム

大気腐食に影響を与える液膜に、非接触で金属の表面電位を測定可能である表面電位測定システムの概略図を Fig. 5 に示す。ケルビン法 (振動容量法)⁹⁻¹³⁾ を利用した本システムは、試験片直上に設置された金属プローブと金属試験片との間の電気量を変動させることにより、液膜に非接触すなわち腐食系を乱すことなく表面電位を測定することが可能である。今回紹介する試験条件を以下に示す。 MgCl_2 飽和水溶液を用いて相対湿度を 33% に固定した透明な密封容器内に SUS304 鋼試験片を設置後、 $0.2 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の MgCl_2 水

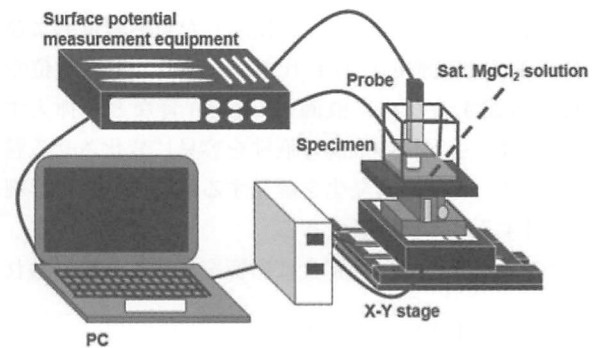


Fig. 5 Schematic illustration of the measurement equipment for measuring surface potential.

溶液 MgCl_2 水溶液を試験片表面に滴下した。液滴直上に表面電位測定システムのプローブを設置し、液膜存在下における試験片の表面電位を測定した。その結果で液膜下の試験片が示す表面電位の経時変化を Fig. 6 に示す。滴下後の時間の経過に伴う液膜の乾燥と同期して、電位が約 $-0.28 \text{ V}_{\text{Pt}}$ まで低下した、その後、表面電位のゆるやかな上昇が約 $-0.22 \text{ V}_{\text{Pt}}$ まで起こり、急激に低下する挙動を確認した。 MgCl_2 水溶液を滴下した直後からの表面電位の低下は、乾燥過程に伴う液膜の濃縮による溶存酸素の低下および不動態皮膜の成長反応に伴う試料表面の溶存酸素濃度の減少に起因すると考えられる。その後、液膜厚さが溶存酸素の拡散層厚さ以下になると、溶存酸素の拡散速度、すなわち試料表面への溶存酸素の供給速度が増加する。この速度が不動態皮膜の成長反応に伴う溶存酸素の消費速度と比較して大きくなった場合、試料表面の溶存酸素濃度が増加するため、実測されたように表面電位が上昇すると考えられる。また、表面酸素濃度の増加に伴い上昇する表面電位が、液膜環境における試験片の孔食電位に到達し、孔食が発生したため、表面電位が低下したと考えられる。

このように、表面電位測定システムは液滴に非接触の状態で大気腐食過程における試験片の電位挙動の詳細な解析に有用である。

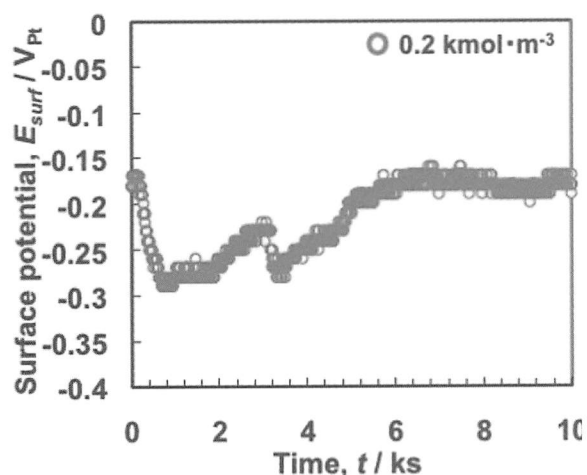


Fig. 6 Change in surface potential for SUS 304 stainless steel under solution layer of $0.2 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{MgCl}_2$ solution.

4. pH 分布測定システム

大気腐食を検討する因子の一つとして、大気腐食中における金属表面の pH 変化が挙げられる。pH は腐食の発生や腐食速度等に影響を与えるため、pH 測定を行うことは腐食評価において重要である。しかし、

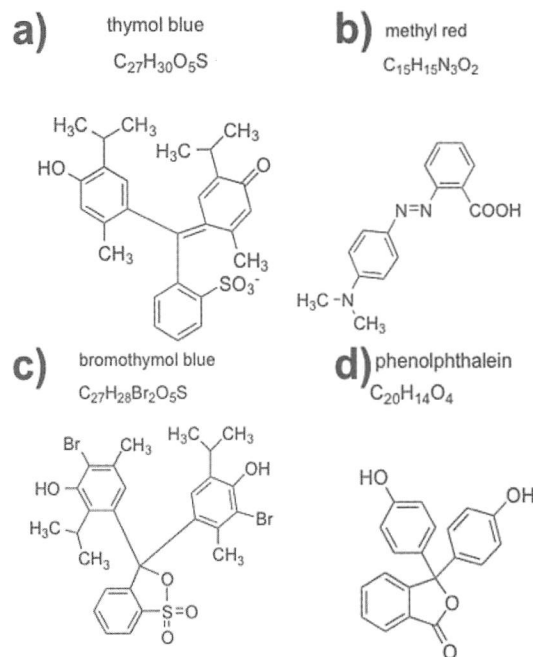


Fig. 7 Molecular formulas and structural of the chemicals included in Yamada's indicator. a) thymol blue, b) methyl red, c) bromothymol blue and d) phenolphthalein.

大気腐食環境下における液膜厚さは極めて薄く、pH メーター等従来の測定技術を適用することは困難である。そこで、Fig. 7 に示す 4 種類の pH 指示薬を適切に混合することにより、pH 0 から pH14 までの広範囲に渡る pH 測定が可能となる Yamada 式 pH 指示薬¹⁴⁾ を pH 測定に適用した。pH 指示薬および MgCl_2 水溶液を含有した厚さ 0.5 mm の湿潤寒天ゲルを純鉄表面に付着させ、大気腐食環境を模擬し、その後の純鉄表面の pH 分布経時変化を測定した。その結果を、Fig. 8 に示す。測定直後では寒天設置箇所全体で寒天自身の pH である pH 8 で均一であったが、時間の経過に伴い外周部の pH が高くなり、内部の一部では低くなった。寒天付着 5.4 ks 後には外周部の pH が 12、内部の pH

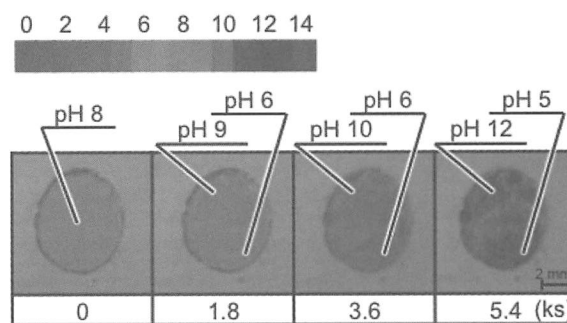


Fig. 8 Change in pH distribution for pure Fe using pH distribution monitoring system.

が5になった。外周部は腐食反応におけるカソード反応によりpHが高くなり、内部はアノード反応によりpHが低くなったと考えられる。

このように、本pH分布測定システムは大気腐食に伴う金属表面のpH分布の測定・解析に対して有用性が示された。

5. おわりに

大気腐食の研究において、金属表面における反応挙動を可視化することが示された。

金属の大気腐食に関する研究は、極めて薄い液膜下で起こるためにそれほど多くの系統的な研究結果が蓄積されているわけではない。一方、21世紀のキーワードである省資源、省エネルギーの観点からは、産業側からの大気腐食機構の解明ならびに抑制方法・防止方法の提言への要望は極めて強い。この要望に応えるべく大気腐食機構の解明に、微力を尽くしていきたいと思っている。

参考文献

- 1) N. D. Tomashov: Corrosion **20** (1964) 7-14.
- 2) A. Nishikata, Y. Ichihara and T. Tsuru: Corros. Sci. **37** (1995) 897-911.
- 3) H. Katayama, K. Noda, M. Yamamoto and T. Kodama: J. Japan. Inst. Metals **65** (2001) 298-302.
- 4) K. Noda, H. Katayama, H. Masuda, T. Ono and A. Tahara: Zairyo-to-Kankyo **54** (2005) 368-374.
- 5) A. Nishikata: Electrochemistry **62** (1994) 582-587.
- 6) H. Katayama and K. Noda: Electrochemistry **75** (2007) 545-549.
- 7) K. Noda, H. Katayama, H. Masuda and M. Itagaki: J. Jpn. Soc. Colour Mater. **77** (2004) 566-571.
- 8) H. S. Isaacs: Corros. Sci. **28** (1988) 547-558.
- 9) M. Stratmann and H. Streckel: Corros. Sci. **30** (1990) 681-696.
- 10) K. Noda, M. Itou, A. Nishikata and A. Tsuru: Zairyo-to-Kankyo **47** (1998) 396-402.
- 11) Y. Hirohata, K. Noda, H. Katayama and H. Masuda: J. Japan. Inst. Metals **75** (2011) 310-314.
- 12) Y. Hirohata, A. Yokota, K. Noda, H. Katayama, H. Masuda and Y. Watanabe: Journal of Functionally Graded Materials **24** (2010) 1-4.
- 13) L. Kelvin: Philos. Mag. A. **46** (1898) 82-120.
- 14) L. S. Foster and I. J. Grunfest: J. Chem. Educ., **14** (1937) 274-276.