局部腐食研究の進歩と将来

原 信義*

* 東北大学大学院工学研究科

Recent Progress and Future Directions in Studies on Localized Corrosion

Nobuyoshi Hara*

* Graduate School of Engineering, Tohoku University

Recent studies on localized corrosion of corrosion-resistant metals and alloys are reviewed from the viewpoint of the development of new techniques that enable *in situ* and real-time observation of changes in morphology and solution chemistry during the initiation process of localized corrosion. Some examples of application of the new techniques are shown, focusing on the initiation of pitting, crevice corrosion and stress corrosion cracking on stainless steels.

Key words : pitting, crevice corrosion, stress corrosion cracking, *in-situ* and real-time observation, micro-electrochemical cell, pH imaging, pCl imaging

1. はじめに

孔食やすき間腐食などの局部腐食は、発生と成長の2つの過程に分けて考えることが必要である。発生過程は不働態が局部的に破壊されて脱不働態化する過程であり、成長過程は脱不働態化した箇所（孔食ではピット内）での金属のアノード溶解が持続的に進行する過程である。後者の機構はよく分かっており、溶出した金属イオンの加水分解による水素イオンの生成、電気的中性条件を満たすための塩化物イオンの電気泳動による浸透、腐食生成物の堆積による閉塞環境の形成が主な原因で、局部腐食環境（溶液組成と電位）は金属の活性溶解が持続する条件になる。一方で、局部腐食の発生過程に関しては未解明の点が多い。ステンレス鋼の孔食は鋼中のMnS 存在物を起点として発生することは古くから知られていたが、発生過程の詳細は長い間不明のままであった。過去10年の間に、微小な電極表面の *in situ*（その場）観察手法や微小領域の電気化学計測手法が発展し、局部腐食の発生機構を解明するための研究が大きく進展した。本稿では、局部電気化学現象の *in situ* 解析手法の発展の観点から、局部腐食研究の進歩と将来展望について述べる。

2. 局部電気化学現象解析手法の発展

2.1 電極面の *In situ* 観察法の発展

電極面で起こる局部電気化学現象を、水溶液中のその場で直接観察するために、光学顕微鏡（OM）、共焦点型レーザー顕微鏡（CLSM）、走査トンネル顕微鏡（STM）、原子間力顕微鏡（AFM）、および透過電子顕微鏡（TEM）などが使われるようになってきた。Fig. 1に、各観察方

法の分解能と画像収集時間（時間分解能）の概略を示す。いずれの方法も電気化学計測と同時に用いることができる。*In situ* AFMでステンレス鋼中のMnSの溶解過程を観察した例¹⁾があるが、通常のSTMやAFMでは1回の画像収集に数分間要するため、瞬時の電気化学信号（電流、電位）変化との対応関係を知ることは難しい。最近、高速型のSTM²⁾やAFM³⁾が開発され、測定時間が大幅に短縮された。プローブ走査による電極面攪乱の影響がなければ、局部腐食現象解析手段として有望である。CLSMはトポグラフィ情報が得られるため局部腐食研究に有効であり、2相ステンレス鋼の孔食発生過程の観察に応用されている⁴⁾。ただし、空間分解能はサブミクロンオーダーであり、画像収集にも時間がかかる。最近、レーザー顕微鏡と微分干渉顕微鏡の技術を組み合わせることで、単原子レベルの空間分解能を有する観察

Fig. 1 Resolving power and collection time of microscopy techniques for *in situ* observation of electrode surface phenomena under electrochemical control.

* 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-02 (6-6-02 Aza-Aoba, Aramaki, Aoba-ku Sendai, 980-8579 Japan)

手法 LCM-DIM が開発された⁵⁾。この方法では、理論上 30 pfs の高速画像収集も可能であるが、現在の実用フレームレートは 4 fps 程度である⁶⁾。可視光を使う手法であるため、分解能は $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ である⁶⁾。TEM を電気化学プロセスの解析に応用するために、Si 半導体技術を用いた電解セルが考案されている⁷⁾。水溶液中の *in situ* TEM は電析⁷⁾やコロイド凝集の解析^{8),9)}などに利用されているが、観察視野が狭いため、孔食やすき間腐食のようなミクロンオーダーの局部腐食の観察には不向きである。そのような観察は光学顕微鏡 OM で行うことができる。ビデオシステムと組み合わせると数十ミリ秒オーダーの時間分解能を簡単に実現できる。ただし、観察用のガラス窓付きセル¹⁰⁾を用いる場合には、ワーキングディスタンスの小さい高倍率対物レンズを使用できないため、分解能は低い。最近、Chiba らは窓のない開放型のセルに、100 倍の水浸対物レンズを直接浸漬することで、サブミクロンオーダーの分解能を実現し、介在物起点の孔食の研究に応用した¹¹⁾。

2.2 局部電気化学計測法の発展

1990 年代半ばに、電解液を満たしたガラスキャピラリー（マイクロ電気化学セル）を材料表面に密着させる手法が Sutter ら¹²⁾によって開発され、2000 年以降は多くの研究者らによって利用されるようになった。そのようなマイクロ電気化学セルの代表例を Fig. 2 に示す¹³⁾。セルは光学顕微鏡のレボルバーに取り付けられており、顕微鏡観察によって狙った位置にキャピラリー先端を密着させて測定を行う。キャピラリーの直径は最小 $10 \mu\text{m}$ 程度まで絞れるので、比較的大きめの介在物であれば、介在物自体の電気化学分極特性を知ることができる。この方法によって MnS 起点の孔食発生過程が解析され、また Al 合金の各種金属間化合物の電気化学的性質が調べられている¹⁴⁾。しかし、この方法では実験中の電極面の様子を観察することはできないので、局部腐食の発生をリアルタイムで確認することはできない。Chiba らは、Fig. 3 に示すように、一辺が数十～数百 μm の電極面を被覆法によって形成し、この電極と水浸対物レンズによる顕微鏡観察を組み合わせることで、*in situ* リアルタイ

Fig. 2 Experimental setup with electrochemical microcell.

ム観察が可能なマイクロ電気化学システムを開発した¹¹⁾。この他に、走査電気化学顕微鏡 (SECM) や走査振動電極法 (SVET) によって、孔食発生時の局部電流分布がサブミクロンオーダーの位置分解能で測定されている^{15),16)}。

3. 局部腐食研究への応用

3.1 孔食

Muto ら^{17)–20)}は、マイクロ電気化学セルを用いて、ステンレス鋼における介在物起点の孔食を系統的に研究した。その結果、ピットは MnS 介在物 / 鋼素地界面に形成されること¹⁷⁾、Mn 酸化物は孔食の起点にならないこと¹⁸⁾、硫化物であっても安定な酸化物が生成する CrS ¹⁹⁾、 TiS ²⁰⁾ および $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ ²⁰⁾ は孔食の起点にならないことが明らかになった。ピットは MnS のアノード溶解によって開始するが、その発生機構を明らかにするために、Chiba ら¹¹⁾は Fig. 3 の計測システムを用いて、S 添加

Fig. 3 Micro-scale electrode area by masking (a) and experimental setup for in situ and real-time observation of electrode surface with electrochemical control (b).

Fig. 4 Optical micrograph of Type 304 electrode surface in air (a) before and (b) after polarization and (c) microscopic polarization curve in 0.1 M NaCl at 298 K.

Fig. 5 Changes in optical micrographs and outlines of pit during the initiation process of metastable pitting marked by A in Fig. 4.

Type304 ステンレス鋼 (0.0265% S) を 0.1 M NaCl 中で動電位アノード分極しながら、電極面のビデオ観察を行った (フレームレート: 30 fps)。Fig. 4(a),(b)に実験前の電極面の光学顕微鏡写真を、Fig. 4(c)に動電位アノード分極曲線を示す¹¹⁾。電極面積は約 $150 \mu\text{m} \times$ 約 $300 \mu\text{m}$ である (Fig. 3(a) 参照)。0.3 V 付近から MnS のアノード溶解による電流上昇が起り、0.41 V で再不働態化性ピットの発生による電流スパイク (A) が現れ、0.51 V で成長性ピットの発生による電流の急上昇 (B) が現れた。

Fig. 5 に、ビデオから抽出した再不働態化性ピット (A) 発生時の光学顕微鏡像の変化と、破線で囲った部分の画像の輪郭変化を解析した結果を示す¹¹⁾。最大 $0.5 \mu\text{A}$ の溶解電流が 2 s 間流れ、2.5 s 後に再不働態化した。ピットは発生初期には円形であり、次第に多角形に変化して再不働態化した。成長性ピット (B) について同様の解析を行った結果を Fig. 6 に示す。初期のピットの形態変化は

Fig. 6 Changes in optical micrographs and outlines of pit during the initiation process of stable pitting marked by B in Fig. 4.

再不働態化性ピットの場合と同様であった。1.0 ~ 4.5 s の間は電流は流れ続けているにも拘わらず、外観上はほとんど変化が見られなかった。そして、6.5 s 後に、表面が陥没するようにして大きな穴が開いた。このことから、1.0 ~ 4.5 s の間は試料内部で溶解が進行していたことが明らかである。

実験終了後の試料を FIB で加工し、表面と断面の SEM 観察を行った結果を Fig. 7 に示す¹¹⁾。再不働態化性ピットは口径と深さが同程度であるのに対して、成長性ピットは試料内部に溶解が進展している。また、MnS と鋼の界面に溝が形成されていることが注目される。詳細な検討を行った結果、この溝状溶解は MnS の溶解生

Fig. 7 Electrode surface in air after polarization (a), and SEM images of metastable pit (b, c) and stable pit (d, e). The bottom half of images (c) and (e) show FIB cross-sections.

Fig. 8 Schematic illustration of pit initiation mechanism at MnS inclusion in stainless steel.

成物である $S_2O_3^{2-}$ イオンから元素状 S が析出し、この S と Cl^- イオンの相乗作用が鋼素地面のアノード溶解を誘起するためであることが分かった。これらの結果より、Fig. 8 に示すような孔食発生機構が提案された²¹⁾。S と Cl^- イオンの相乗作用によって界面のステンレス鋼の溝状溶解が進行し、溝内部での局所溶解によってピットが発生する。浅い溝の中で発生する場合にはオープンピットとなり、再不働態化する。一方、深い溝の中は閉塞しているため、低 pH、高 Cl^- の条件が維持されやすく、かつ IR ドロップによる電位低下が起こるため、一端発生したピットは成長し続けるものと考えられる。

Al 合金における孔食発生過程の解析にもマイクロ電気化学セルが用いられている²²⁾。Fig. 9 に、2024T3 合金試料の分極測定前後の SEM 像を、Fig. 10 に Fig. 9(b) の領域 A (介在物は AlCuMg)、領域 B (介在物は AlCuFeMn) および介在物の無い場所のアノード分極曲線を示す²²⁾。AlCuMg が存在する場所では低い電位で孔食が発生すること、介在物の無い場所では約 1 V まで孔食は発生しないことが分かる。分極測定後に SEM-EDX 分析を行い、ピット発生機構を検討した。その結果、AlCuMg 介在物では、介在物の縁で Mg と Al が優先溶解し、合金素地との界面にマイクロクレビスができ、その中で素地の溶解によりピットが発生することが分かった。AlCuFeMn 介在物の場合には、Fe と Mn の優先溶解を伴って縁の Al が溶解し、発生する水素がマイクロクラックを形成し、ここでピットが発生すると考えられている。

3.2 すき間腐食

すき間腐食の発生に関する良く知られたモデルは、すき間内における pH 低下と Cl^- 濃縮による脱不働態化である。これらのすき間内液性の変化に加えて、IR ドロップによる電位低下や微小ピットの形成が腐食発生のトリガーになることが提案されている。Shu ら²³⁾は、ガラス板と純 Fe 試料との間に人工すき間を形成し、すき間腐食誘導期間にピットが形成されることを直接観察した。ピットの溶解電流と溶解生成物の抵抗によって IR ドロ

Fig. 9 SEM images of Al 2024-T3 with (A) AlCuMg and (B) AlCuFeMn inclusions (a) before and (b) after microelectrochemical measurements in 1M NaCl.

Fig. 10 Microelectrochemical polarization curves of AlCuMg and AlCuFeMn inclusions of Fig. 9 and a site without inclusions of Al2024-T3 in 1 M NaCl. Electrode area diameter: 20 μ m.

ップが増加することで、すき間腐食が誘起されると考えた。このように、すき間腐食発生機構の全容を解明するためには、すき間内での局所溶解の発生と液性変化との関係を捕らえることが不可欠である。液性の場所的变化を可視化するために、半導体デバイス型 pH イメージングセンサ^{24), 25)}の利用や、蛍光色素を用いた pH イメージングプレート²⁶⁾の開発が行われている。一方、 Cl^- 濃度のイメージング法として、微小 Ag/AgCl 電極を走査する方法²⁷⁾が考案されているが、この方法ではすき間内の Cl^- 濃度分布を測定することはできない。

最近、Kaji ら²⁸⁾は、 Cl^- 感受性を持つ蛍光色素を用い

て pCl センシングプレートを作製することに成功し、18Cr-10Ni-5Mn 鋼のすき間腐食発生過程の観察に応用した。センシングプレートはゾルゲル法によってガラス基板上に形成した。pH 検出には pH 指示薬のエチルバイオレットを、pCl 測定には蛍光試薬の硫酸キニーネを用いた。Fig. 11 に硫酸酸性 0.01 M NaCl (pH 3.0) 中において、0.3 V (vs. Ag/AgCl/3.33 M KCl) で定電位分極した際の pH センシングプレート像の変化を示す²⁸⁾。分極開始 1.15 ks 後に青緑色 (pH < 2) の領域 A ができ、1.2 ks で緑色 (pH 0.5) の微小スポットが (5 μ m 以下) が出現し、ここから腐食が拡大した。腐食部の pH は 0.5 に保たれることが分った。

pCl センシングプレートを用いて同様の実験を行った結果を Fig. 12 に示す²⁸⁾。0.9 ks で Cl⁻ 濃度が 4 M 以上であることを示す微小スポットが出現し、すき間腐食が発生・拡大した。腐食開始前に Cl⁻ 濃縮は観察されなかったが、これは硫酸イオンの存在によるものと考えられる。センシングプレートに微小スポットが出現した瞬間に分極を止め、表面を SEM 観察した結果、微小スポットが現れた位置に、直径 2 ~ 3 μ m の微小ピットが形成されていることが分った。これらのことから、すき間内の pH と Cl⁻ 濃度が再不働態化性のピット形成条件となった時にすき間腐食が発生するものと考えられる。

この例から明らかなように、すき間内溶液の液性を可視化することで多くの有益な情報が得られる。近い将来、pH と pCl の同時測定が実現することで、すき間腐食発生過程の全容が解明されるものと期待される。

3.3 応力腐食割れ (SCC)

耐食材料の SCC は、不働態皮膜が化学的あるいは機械的に破壊されて、素地金属が環境に曝されることで発生すると考えられている。ステンレス鋼の場合、孔食、すき間腐食あるいは粒界腐食が発生し、高応力場と腐食性環境の組み合わせが臨界状態に達した時、クラックが発生する。ステンレス鋼の塩化物 SCC では、割れの開始に至る脱不働態化現象は孔食である可能性が高い。前述したように、ステンレス鋼の孔食の起点は硫化物介在物であるから、応力が硫化物にどのような影響を及ぼすのか知ることは重要である。Suter ら²⁹⁾ は MnS 介在物に及ぼす応力の影響をマイクロ電気化学セル (直径 100 ~ 200 μ m) を用いて研究した。S 含有量が 0.001%, 0.017% および 0.026% の 3 種類の Type 304 ステンレス鋼を用いて、3 点曲げによって耐力の 60 ~ 80% の応力を付加した。1 M NaCl 中の動電位アノード分極したところ、0.001% S 鋼では応力付加の有無によらず孔食は発生しなかった。一方、0.026% S 鋼の浅く大きい MnS 介在物では応力の影響が顕著に認められた。応力を付加しない場合、MnS/ 鋼界面が溶解し、再不働態化性ピットは発生したが、成長性のピットは発生しなかった。応力を付

Fig. 11 Appearance of the upper surface of 18Cr-10Ni-5Mn steel after corrosion test in 0.01 M NaCl of pH 3.0 (a), higher magnification of the corroded area (b) and optical micrographs of the pH sensing plate (c) inside the observed area shown in (a).

Fig. 12 Appearance of the upper surface of 18Cr-10Ni-5Mn steel after corrosion test in 0.01 M NaCl of pH 3.0 (a), higher magnification of the corroded area (b) and fluorescent micrographs of the pCl sensing plate (c) inside the observed area in (a).

加した場合、Fig. 13(a)に示すように、MnS の溶解開始電位が低下し、成長性のピットが発生した²⁹⁾。Fig. 13(b)に示すように、MnS はほとんど溶けていないが、MnS を横切るクラックが生じている。このようなクラックの底でピットが発生したものと推察されている。

最近、Shimahashi ら³⁰⁾ は微量 S 添加 Type 304 鋼 (0.0215% S) に小型引張試験機を用いて 0.2% 耐力の 60% の応力を加え、1.5 mol kg⁻¹ MgCl₂ を満たしたマイクロ電気化学セルを用いて動電位分極測定を行った。試料には (Mn, Cr) S 介在物 (Mn : Cr : S = 43 : 14 : 43) が存在していた。応力を負荷すると、介在物の溶解電位域で、介在物の下に成長性ピットが発生した。介在物の溶解開始電位に達した所で分極を止めた試料では、介在物組成が CrS リッチに変化し、介在物内に引張方向と垂直な方向にクラックが生じていた。MnS の選択溶解に伴う介在物組成変化と応力の相乗作用によって、介在物内に鋼素地まで貫通するクラックが発生し、これが孔食の起点になるものと推察されている。

4. おわりに

腐食科学のこれまで発展は、新しい電気化学計測法、

Fig. 13 Microelectrochemical polarization curve measured on Type 304 SS (0.026% S) with applied stress (a), SEM (b) and AFM (c) images of the MnS inclusion after the polarization experiment, and AFM line scans (d) along with cross section A-B and C-D in (c).

表面分析法の開発によるところが大きい。ここ十数年の局部腐食研究の発展についても同様のことが言えるが、新原理に基づく全く新たな手法以外にも、既存の手法に工夫や改良を加えることも非常に有効であることが分った。その意味では、まだまだ工夫や改良の余地が残された測定法があるので、この先10年間もさらなる発展が期待できる。

参考文献

- 1) H. Krawiec, V. Vignal, O. Heintz, R. Oltra and J. Olive, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, B213 (2005).
- 2) O. M. Magnussen, W. Polewska, L. Zitzler and R. J. Behn, *Faraday Discuss.*, **121**, 43 (2002).
- 3) G. T. Palocz, B. L. Smith, P. K. Hansma, D. A. Walters and M. A. Wendman, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1658 (1998).
- 4) R. Leiva-Garcia, J. Garcia-Anton and M. J. Munoz-Portero, *Corros. Sci.*, **52**, 2133 (2010).
- 5) R. Wen, A. Lahiri, M. Alagurajan, A. Kuzume, S. Kobayashi and K. Itaya, *J. Electroanal. Chem.*, **649**, 257 (2010).
- 6) M. Azhagurajan, R. Wen, A. Lahiri, Y. G. Kim, T. Itoh and K.

- Itaya, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, D361 (2013).
- 7) M. J. Williamson, R. M. Tromp, P. M. Vereecken, R. Hull and F. M. Ross, *Nature Materials*, **2**, 532 (2003).
- 8) H. Zheng, R. K. Smith, Y. Jun, C. Kisielowski, U. Dahmen and A. P. Alivisatos, *Science*, **324**, 1309 (2009).
- 9) J. M. Grogan, L. Rotkina and H. H. Bau, *Phys. Rev. E*, **83**, 061405 (2011).
- 10) J. Sullivan, S. Mehraban and J. Elvins, *Corros. Sci.*, **53**, 2208 (2011).
- 11) A. Chiba, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, C341 (2012).
- 12) T. Suter, T. Peter and H. Böhm, *Mater. Sci. Forum*, **192-194**, 25 (1995).
- 13) T. Suter and H. Böhm, *Electrochim. Acta*, **43**, 2843 (1995).
- 14) N. Birbilis and R. G. Buchheit, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, B140 (2005).
- 15) Y. Zhu and D. E. Williams, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L43 (1997).
- 16) B. Vuillemin, X. Philippe, R. Oltra, V. Vignal, L. Coudreuse, L. C. Dufour and E. Finot, *Corros. Sci.*, **45**, 1143 (2003).
- 17) I. Muto, Y. Izumiya and N. Hara, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, C439 (2007).
- 18) I. Muto, D. Ito and N. Hara, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, C55 (2009).
- 19) I. Muto, S. Kurokawa and N. Hara, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, C395 (2009).
- 20) N. Shimahashi, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, C262 (2013).
- 21) A. Chiba, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, C511 (2013).
- 22) T. Suter and R. C. Alkire, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, B36 (2001).
- 23) H.-K. Shu, F. M. Al-Faqeer and H. W. Pickering, *Electrochim. Acta*, **56**, 1719 (2011).
- 24) K. Noda, M. Yamamoto, H. Masuda and T. Kodama, *Proceedings of 200th Meeting of Electrochemical Society*, 2001-22, p. 761 (2001).
- 25) M. Sagara, K. Noda, Y. Katada and T. Kodama, *Critical Factors in Localized Corrosion IV (The Electrochemical Society Proceedings)*, 2002-24, p. 411 (2002).
- 26) A. Percheron, B. Vuillemin, R. Oltra and L. Markey, *J. Appl. Electrochem.*, **41**, 355 (2011).
- 27) C.-J. Lin, R.-G. Du and T. Nguyen, *Corrosion*, **56**, 41 (2000).
- 28) T. Kaji, T. Sekiai, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, C289 (2012).
- 29) T. Suter, E. G. Webb, H. Böhm and R. C. Alkire, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, B174 (2001).
- 29) I. Muto, D. Ito and N. Hara, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, C55 (2009).
- 30) N. Shimahashi, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara, *ECS Trans.*, **58** [31] 13 (2014).

(2014年2月28日受理)

要 旨

耐食金属・合金の局部腐食に関する最近の研究を、腐食発生過程における表面形態や溶液化学の変化を in situ, リアルタイム計測できる新しい方法の発展、という観点から解説する。ステンレス鋼の孔食、すき間腐食、応力腐食割れの発生に焦点を当てて、新しい方法の応用例を紹介する。

キーワード 孔食, すき間腐食, 応力腐食割れ, in situ・リアルタイム観察, マイクロ電気化学セル, pH イメージング, pCl イメージング