◇ENA特集◇

アルミニウムのすきま腐食における 電気化学的ノイズとモニタリングの可能性

糸井康彦*, 武成祥*, 奥山 優*

* 小山工業高等専門学校 物質工学科

Electrochemical Noise in Crevice Corrosion of Aluminum and Possibility for Its Monitoring

Yasuhiko Itoi*, Seisyo Take* and Masaru Okuyama*

* Department of Materials Chemistry and Bioengineering, Oyama National College of Technology

Possibility of the application of the electrochemical noise analysis to aluminum crevice corrosion was studied. Anodic polarization curves with various scanning rates of potential were measured for the aluminum electrode in the artificial crevice. Current noises were measured for the aluminum artificial crevice electrode at various anodic potentials. On the other hand, current noises were measured for the platinum artificial crevice electrode at various cathodic potentials. The short-circuited current noise and the potential noise of the aluminum artificial crevice electrode coupled with an external aluminum electrode were measured.

Any current noises were not observed in the region of the potential less noble than crevice potential (E_c), above which the noises were generated due to the hydrogen evolution. This was verified by the fact for the hydrogen evolution on the platinum crevice electrode. Notable noises of synchronized short-circuited current and potential appeared after 50 minutes of immersion being due to the hydrogen evolution. Thus, the natural crevice corrosion was simulated with this short-circuited coupling cell. The potential noise will be considered as an easy monitoring tool for these crevice corrosion detection, because the potential noise was changed with the current noise in the same period.

Key words: electrochemical noise, aluminum, crevice corrosion, artificial crevice, hydrogen evolution, synchronized, monitoring

1. 緒 言

著者らはこれまでに、孔食^{1), 2)}, 塗膜下腐食^{3), 4), 5)}, すきま腐食^{6), 7), 8)}に対するモニタリング法として、電気化学的ノイズ解析法の適用性を検討してきた。

孔食や応力腐食に対するノイズ解析に関しては既多くの研究報告^{9), 10)}がある。著者らは孔食に対しては、現象とノイズパターンの関係を定性的に明らかにし、パワースペクトルによる解析でノイズ発生頻度とスペクトルパラメータの関係を定量的に求めた。しかし、同じ局部腐食であるすきま腐食に対するノイズ解析に関する研究^{11), 12)}は余りない。Dawsonら^{13), 14)}は、すきま腐食発生時のノイズに関する報告を行っているが、その中ではノイズの発生源に関する詳しい説明がされていない。ノイズを定量的に解析するためには、ノイズ発生のメカニズムを知ることは最低限必要である。

そこで、著者らはアルミニウムのすきま腐食についてノイズ発生メカニズムを明らかにするとともに、ノイズによるすきま腐食発生のモニタリングの可能性について検討を加えた。自然条件下でのすきま腐食を短時間で捕らえることは困難なので、著者ら⁶⁾は、加速法の一つとして、試作した人工すきまをもつアルミニウムをアノード分極して、すきま腐食を発生させた。これまでの孔食

に関する結果^{1), 2)}から、局部腐食の種類と発生するノイズパターンに対応関係があることがわかったが、すきま腐食についても同様な関係があるかどうかを明らかにするために、電気化学的な分極法と自然系に近づけた外部電極との短絡法を通して、すきま内で起こる電気化学的現象を定量的に解析し、すきま腐食発生時の電気化学的ノイズの特徴を明らかにした。

それらの結果から、自然系ですきまが形成されたときに発生する電気化学的ノイズの検出と腐食モニタリングの可能性を検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 人工すきま電極の作製とアノード分極曲線測定

試験片には、純度 99.99%、厚さ 100 μm のアルミニウム箔を用いた。これをアセトンとエタノールで脱脂後、2枚のアクリル板との間に挟み込み、アクリル製のボルトナットにより適度なトルクで締め付けて人工のすきまを作った。Fig. 1 に人工すきまの概略図を示した。

このすきま電極を試料極とし、対極に白金、照合電極に飽和銀-塩化銀電極を用いた 3 電極法で、大気開放下で分極曲線を求めた。試験液は 0.5 mol/l の塩化ナトリウム水溶液である。測定には北斗電工製 HA-151 ポテンシヨスタットとファンクションジェネレータ HB-104 を用い、電位走査速度が 0.04~50 $\text{mV} \cdot \text{min}^{-1}$ の範囲で動電位分極を行った。

Fig. 1 A sketch of artificial crevice electrode.

2.2 すきまアルミニウム電極のアノード電流ノイズとすきま白金電極の水素発生電流ノイズの測定

アルミニウムすきま電極の動電位アノード分極曲線を測定し、これに基づきいくつかの電位を選んで定電位分極を行った。分極は $-1.4 \sim +0.4$ V の電位範囲で 24 h 行い、それぞれの電流-時間曲線を求めた。

また一方、アルミニウムのすきまから発生する水素気泡が電流ノイズを誘起するとも考えられるので、それを実験的に模擬するために、すきま内に白金（表面積 10 cm^2 ）を挟み込み、 $-1.3 \sim -1.9$ V の水素発生電位領域でカソード分極した。本実験も、前節と同様な実験条件であり、電位走査速度 $50 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$ の動電位法により分極を行った。

2.3 短絡電流と短絡電位の測定

以上は外部電源による分極実験であるが、実際の自然系すきま腐食に近付けるために、同一のアルミニウム試片を外部電極として設置し、すきま内部のアルミニウム電極と短絡し、すきま内アルミニウムの電位と短絡電流の経時変化を測定した。すきま内アルミニウム電極と外部アルミニウム電極の面積比は $1:100$ とし、両者は一定の間隔を置いて設置した。試験液は同じ 0.5 M の NaCl 水溶液である。電流の測定には北斗電工製 HM-104 ゼロシャント電流計、すきま内電極の測定には北斗電工製 HA-151 ポテンショスタットと飽和銀-塩化銀電極を用い、電位と電流の振動を記録計で求めた。Fig. 2 に測定

Fig. 2 Apparatus for electrochemical noise measurement.

系の略図を示した。

3. 結 果

3.1 人工すきま電極の分極曲線の電位走査速度依存性と電流ノイズの検出

Fig. 3 に電位走査速度を変えた場合のアルミニウム人工すきま電極のアノード分極曲線を示した。比較のために開放系アルミニウム試料により孔食が発生した場合の分極曲線についても図中に示した。

人工すきま電極の場合には、測定後、すきま部のわずかな試験液に対して pH 試験紙を用いて調べ、すきま内が酸性化 (pH 2~3) していることが確かめられた。孔食、すきま腐食ともに、自然浸漬電位から分極後アノード電流の急増する電位をそれぞれ孔食電位 (E_p)、すきま腐食電位 (E_c) とした。人工すきま電極の場合には、電位走査速度が小さくなるにつれて、 E_c は卑へシフトした。また、すきま腐食の場合、電位走査速度が $0.06 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$ 以上では、 E_c より卑な電位領域 (initiation) に表面の不動態皮膜が破壊し再不動態化することに起因すると考えられる孔食タイプの電流ノイズが見い出された。しかし、電位走査速度が遅い $0.04 \sim 0.06 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$ の場合には、 $0.01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度の小さな電流ノイズさえも検出されなかった。また、 E_c より貴な電位領域 (development) では、水素発生に起因する電流の振動が観測された。

一方、開放系アルミニウム電極の場合、孔食電位 E_p は電位走査速度依存性を持つことなくほとんど一定であった。

この場合には、 E_p より卑な電位領域 (initiation) において、いずれの電位走査速度においても、皮膜破壊と再不動態化による電流ノイズが観測された。一方、 E_p より貴な電位領域 (development) では水素発生に起因する電流の振動が観測された。Fig. 4 に電位走査速度 $0.04 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$ の条件下でアノード分極された時の、2 つの電極の E_p と E_c までの電位領域とそれより貴な電位領域で検出される電流ノイズの様子を示した。

Fig. 3 Polarization curves of aluminum electrode in and out of artificial crevice at various scanning rates of potential.

Fig. 4 Current noise generated in anodic polarization curves.

3.2 人工すきま中のアルミニウムの定電位アノード分極と電流ノイズ

Fig. 5a に 0.5 M 塩化ナトリウム水溶液中における、人工すきま内のアルミニウムと開放系のアルミニウム電極の電位走査速度 $50 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$ における動電位分極曲線を示す。電流はノイズを含む測定電流の平均値をとっている。腐食電位はいずれも $-1.2 \sim -1.3 \text{ V}$ で比較的良好な再現性を示している。アノード分極曲線に注目すれば、すべての電位領域で電流はすきま電極の場合の方が小さい値を示している。いずれも $-0.7 \sim -0.75 \text{ V}$ 付近に電流の急激な増加が認められるが、開放電極の場合は孔食発生に、人工すきま電極の場合はすきま腐食の発生に起因するものと考えられる。次にこの腐食電位 E_c 付近より、貴な電位領域の定電位分極を行い電流-時間曲線を求めた。Fig. 5b に、 0 V で分極した時の電流の時間依存性の一例を示す。明らかに周期的なノイズが現れている。また、ノイズは設定電位と時間によってインターバルが異なる。 10 min 前後の大きなゆらぎと数 $10 \text{ s} \sim 1 \text{ min}$ 程度の小さな振動の 2 つのノイズから成っている。

3.3 人工すきま中の白金のカソード分極と電流ノイズ

すきま内水素発生に対する実験的なシミュレーションとして、人工のすきま内の白金電極上の水素発生電流について調べた。Fig. 6a に人工すきま中の白金のカソード動電位分極曲線を示す。水素の平衡電位は、飽和銀-塩化銀電極基準で、 $E = -0.574 \text{ V (pH 6)}$ であり、水素発生は約 -0.6 V より卑な電位で起こるはずである。分極曲線上のそれより貴な電位領域の電流は酸素還元反応に基づくが、開放型の白金電極と人工すきま電極と比較すると人工すきま電極の方が電流が著しく小さい。これは、水素発生反応では人工すきまの場合反応種が不足するためかまたは幾何学的障害が起こるためである。この結果に基づいて $-0.4 \sim -1.9 \text{ V}$ の電位領域で定電位分極を行い、電流時曲線を測定した。Fig. 6b には一例として -1.6 V の定電位で分極して得られた電流-時間曲線上に現れた電流振動について示した。電流ノイズは負な電流であるにもかかわらず、一見して Fig. 5b のアルミニウム人工すきま内から発生したアノード電流ノイズと同じ周期現象を示している。すなわち、電流が急激に立ち上がりピ

Fig. 5a Polarization curves of aluminum electrode in 0.5 mol/l NaCl solution.

Fig. 5b Current noise of aluminum electrode in crevice polarized at 0 V in 0.5 mol/l NaCl solution.

Fig. 6a Cathodic polarization curves of platinum electrode in 0.5 mol/l NaCl solution.

Fig. 6b Current noise of platinum electrode in crevice polarized at -1.6 V in 0.5 mol/l NaCl solution.

ークに達した後減衰する形状は良く似ており、気泡が成長して電流は徐々に減少する。ある程度成長すると、気泡は離脱し、その時アノード電流はスパイク状に急激に増加する。このように、人工すきま内のアルミニウム電極と白金電極の電流の周期性が類似していることから、アルミニウムの場合もすきま内電極の表面が発生した気泡によって遮蔽されることが、アルミニウムの溶解電流振動の原因となっているものと考えられる。

3.4 人工すきまセルと外部電極との間の短絡電位ノイズ発生と短絡電位ノイズの経時変化

Fig. 7 に同一アルミニウム試験片と短絡された人工すきま電極の短絡電位と短絡電流の経時変化を示した。この場合には、電位測定はキャピラリーを用いてできるだけすきま内部に近い電位を検出することを試みた。短絡電流が正の値を示していることから、外部電極はカソード、人工すきま電極がアノードとして働いていることがわかった。このことから、このような短絡回路により、自然系すきま腐食の模擬が可能であることがわかった。この経時変化の中で、0~50 min の間の短絡初期においては、電流と電位は緩やかに変化するだけで、その変化の中には振動（ノイズ）現象は観測されなかった。このことから、初期段階ではすきま腐食の進行を示唆する電気化学的ノイズの発生がほとんど無いと考えられる。しかし、50 min 以降では、電位と電流はほとんど同期して振動していることがわかる。電位がスパイク的に卑になるのに対し、電流もスパイク的に上昇し、電位が緩やかに貴に回復すれば電流は徐々に減少する同期的振動が不規則に出現した。この周期的変化については、前報(6)で解説したように、すきま内において水素気泡が成

Fig. 7a Time variation of the current between the Al artificial crevice electrode and the external Al electrode.

Fig. 7b Time variation of the potential between the Al artificial crevice electrode and the external Al electrode.

長し離脱すること起因すると考えられる。

測定後、すきま部のわずかな試験液に対して pH 試験紙を用いて調べ、すきま内が十分に酸性化 (pH 2~3) していることを確かめた。また、すきま内のアルミニウム試料も重量減少していることを確認した。

4. 考察

4.1 すきま腐食電位 E_c の電位走査速度依存性

Fig. 8 には、Fig. 3 で得られたアルミニウム人工すきま電極における、 E_c の電位走査速度依存性を示している。また同時に、電位走査速度依存性を示さなかった開放系のアルミニウムの孔食電位 E_p の電位走査速度依存性も破線で示してある。

すきま腐食電位 E_c は電位走査速度が $0.08 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$ 以上では孔食電位とほぼ等しくなるが、電位走査速度がそれより大きくなると E_c は直線的に卑になることがわかる。

すきま腐食の反応メカニズムは、現段階では、一般には、孔食と本質的には同一でないと認識されており、例えば腐食発生にいたるまでの時間や発生の電位などの点で大きく異なる。しかし、著者らの繰り返し行った人工すきま電極の分極実験結果から局部アノードとしてアルミニウムが溶解し、すきま内の酸性化と気泡発生が観測された事実から、現象論的には、以下のように G. Wranglén¹⁵⁾ がアルミニウムの孔食について提案した反応モデルに従って腐食反応は起きているものと考えられる。

加水分解による酸性化：

強酸性雰囲気でのアルミニウムの溶解とそれに伴う水素発生が起こる。

孔食と同様に、不動態皮膜が破壊するとアルミニウムの溶解が起こり、結果としてすきま内が酸性化し溶解反応が加速されるものと考えられる。また、すきま腐食の進行には Al^{3+} 、 H^+ 、 AlOHCl^+ 、 AlCl_2^+ などの物質移動が強く関係していると考えられる。電位走査速度が小さくなるとすきま内の反応が十分に起こり、より酸性化し

Fig. 8 Relations between the various scanning rates of potential and E_p , E_c of aluminum electrode in and out of artificial crevice.

やすいので、電位走査速度が小さいほどすきま腐食電位 E_c は卑にシフトしたものと考えられる。

4.2 すきま腐食進展期の水素発生電流ノイズの発生源

一般にすきま内の溶存酸素はすきまが形成された初期に速やかに消費され、不動態皮膜の再不動態化が疎外される。さらに上述のように、孔食とほとんど同じメカニズムで、塩化物イオンの濃縮と金属イオンの加水分解による水素イオンの増加、皮膜の全面的溶解、均一な金属相溶解が進行すると考えられている。

しかし、すきま腐食の定義は必ずしも明確ではない。すきま内に不動態皮膜が残っている度合により、腐食が孔食発生のタイプになる場合もあるし、また全面溶解のタイプになる場合もあると考えられる。

均一溶解という現象と電気化学的ノイズとの関係については著者らも報告しているが、溶解現象に対応するノイズは見い出されていない¹⁾。

このことは、もし、孔食タイプであれば、すきま腐食初期の段階で、不動態皮膜の破壊と再不動態化のノイズが期待されるが、均一溶解であれば、ノイズを検出することはできない。

しかし、腐食がさらに進み、すきま内から水素が発生する段階では電流ノイズが現れるので、電気化学的にこれを検出することが現段階で最も可能性のあるモニタリングと考えられる。

Fig. 5b に示した人工すきま内のアルミニウムのアノード電流に現れる振動と Fig. 6b に示した人工すきま内の白金のカソード分極時の水素発生現象による電流振動の類似性から、人工すきま内での電流振動は水素発生に基づく現象であると考えられる。このことを確かめるために、人工すきまアルミニウム電極を E_c より貴な電位で分極した時のアノード電流の振動の位置と人工すきま内のアルミニウム電極上からの水素気泡の離脱の観察を行った。Fig. 9 はアルミニウムのアノード電流上の振動の位置を示し、Fig. 10 は対応する顕微鏡写真を示している。

まず、No. 1 で、すきま内アルミニウム試料のエッジ部に気泡が付着し大きく成長している。その後、電流は振動を伴って徐々に減衰してゆくのが No. 2 の段階である。大きな気泡は合体して成長し続ける。次に、No. 3 の段階では、ある瞬間に電流が急激にスパイク状に増加するとすきま内での任意の場所から気泡が離脱し、エッジ部から消失するのが認められる。その後、No. 4 の過

Fig. 9 Current noise on anodic polarization curve of Al artificial crevice electrode.

程では電流は再び減少するとともに、エッジ部で新しく小さな気泡が成長している。気泡の成長と同時に、アルミニウムも溶解しているものの、成長する気泡により、アルミニウム溶解の反応サイトが遮蔽されることにより電流が減少するものと考えられる。

気泡はある程度の大きさに達すると表面から離脱する。同時に、アルミニウム表面が現れ、活性溶解と新たな水素発生が始まり、電流の急激な増加が始まる。このことから、アルミニウム表面の水素気泡による遮蔽効果が電流振動に大きく影響していると考えられる。

別の実験として、すきま内にセットした実際のアルミニウムを、それぞれの電位に 24 h 設定し、アノード分極した時の、すきま内の pH、すきま内部での気泡、重量変化について評価した。腐食電位付近から貴な電位に設定するほど、定電位設定時間が長くなるほど、すきま内の pH は低下していた。また、すきま内が酸性化するにつれて重量減少したが、すきま内は全面溶解の状態で腐食が進行していた。それに伴い、水素気泡の発生量も増加していた。人工すきま中の白金についても電流の振動と気泡の離脱について同様な関係があることを確かめている。

4.3 短絡人工すきま電極からの電気化学的ノイズ発生とモニタリングの可能性

実験結果より、人工すきまアルミニウム電極と短絡した外部アルミニウム電極の間では、前者がアノード、後者がカソードとして働いていることが分かった。しかも、浸漬後 50 min 程度までは、人工すきま電極内のアルミニウムの電位と短絡電流ともに振動（ノイズ）が現れていないが、約 50 min 以降では電位および電流ともにノイズが現れ、しかも同期していることが分かった。外部アルミニウム電極におけるカソード反応は酸素還元反応か水素発生反応が考えられる。pH 7 の条件では、水素電極の平衡電位は -0.656 V [vs. SSE] であり、腐食電位が -0.750 V より卑であることから、双方の反応が考えられる。しかし $100 \mu\text{A}$ 以下といった電流の大きさ、及び外部アルミニウム電極がすきま電極に比べ 100 倍の表面積を持つことから、ここでは酸素還元反応が支配していると考

Fig. 10 Microscopic photographs of hydrogen bubbles generated on Al surface in the artificial crevice.

えられる。このことは、この短絡人工すきまセルは自然系のすきま腐食を良く模擬していると考えられる。一方、すきま内のアルミニウムは塩化物イオンの濃縮や皮膜溶解によって不動態皮膜の破壊が起こり、反応式(1),(2)に従って活性溶解によりすきま内が酸性化し、電位は徐々に卑に移行する。この時間領域では電位及び電流ともノイズは現れないが、電位が -0.83 V に達するとノイズが発生する。Fig. 9の結果などを通して、このノイズは水素発生に起因するノイズと考えられる。すなわち、反応式(3)によるか、あるいは電位的に見ても、水素発生電位 -0.574 V よりもはるかに卑であるので、電気化学的な水素発生反応が起こっている可能性がある。本人工すきま電極による模擬実験から、すきま腐食の初期ではノイズが現れないが、ある程度腐食が進行し水素発生が起こる時点では電流及び電位ともノイズが出現し、モニタリングできることを示している。このことは、本人工すきま模擬実験での方法で、アルミニウム以外の金属や合金について、すきま腐食の可否の短時間での判定が可能であることを意味している。また、自然系のすきま腐食では電位のモニタリングによってすきま腐食が発生したかどうかの判定も可能であることがわかった。

5. 結 論

1. 本研究に用いた人工すきまアルミニウム電極をアノード分極すると、すきま腐食電位は電位走査速度に依存し、走査速度を遅くすると卑な電位を示した。しかし、 $0.08\text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$ 以上では、開放系アルミニウム電極の孔食電位と一致した。すきま腐食電位の卑への移行は、すきま内の水素イオン濃度の増加と関係することがわかった。

2. 動電位法による分極実験から、孔食の場合の電流ノイズは孔食電位より卑な電位領域では不動態皮膜の破壊と再不動態化に基づき、孔食電位より貴な電位領域では水素発生に基づく電流振動が現れるが、人工すきま電極の場合、すきま腐食電位より卑な電位領域では電流ノイズは観測されなかった。すきま腐食電位より貴な電位領域では孔食と同様に水素発生型の電流ノイズが現れた。

3. アルミニウム人工すきまの場合と、水素発生を模

擬した白金の人工すきまの場合を比較した実験から、水素を発生する電位領域のアルミニウムのアノード電流振動と白金の水素発生カソード電流振動に周期性があり同期して起こることを見出した。このことから、アルミニウムのアノード電流ノイズ(振動)が、水素気泡によるアルミニウム溶解反応サイトのブロックと気泡離脱による溶解反応サイトの開放に起因すると考えた。

4. 人工すきま内のアルミニウムと外部アルミニウム電極を短絡するとすきま内アルミニウムはアノードに、外部アルミニウム電極はカソードに分極することがわかり、自然系のすきま腐食を模擬できることがわかった。この時、すきま内アルミニウム電極の電位と短絡電流は同期しており、水素発生に起因する。このことから、本短絡セルは人工すきま腐食セルとして活用できると同様に、すきま腐食の進展をモニタリングできることがわかった。

参 考 文 献

- 1) Y. Itoi and M. Okuyama, *J. Technology and Education*, **3**, 120 (1994).
- 2) Y. Itoi and M. Okuyama, *J. Technology and Education*, **3**, 128 (1994).
- 3) Y. Itoi and M. Okuyama, *Proc. Fushoku-Bosyoku '95*, p. 319, JSCE (1995).
- 4) Y. Itoi, T. Iwamura and M. Okuyama, *Proc. Fushoku-Boshoku '96*, p.53, JSCE (1996).
- 5) Y. Itoi, B. Sato and M. Okuyama, *Proc. 45th Jpn. Conf. Materials and Environments*, p.141, JSCE (1998).
- 6) Y. Itoi and M. Okuyama, *Electrochemistry*, **66**, p.1088 (1998).
- 7) Y. Itoi, Y. Sudo, R. Nakazato and M. Okuyama, *Proc. JSCE Materials and Environments 1999*, p.337, JSCE (1999).
- 8) Y. Itoi, S. Matsumoto and M. Okuyama, *Proc. JSCE Materials and Environments 2000*, p.309, JSCE (2000).
- 9) M. Aizawa, A. Nishikata and T. Tsuru, *Proc. JSCE Materials and Environments 1999*, p.325, JSCE (1999).
- 10) H. Inoue, K. Yamakawa, T. Kikuchi and H. Yoneda, *Zairyo-to-Kankyo*, **45**, 717 (1996).
- 11) S. Magaino, A. Kawaguchi, A. Hirata and T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, p.2993 (1987).
- 12) T. Shinohara, S. Fujimoto, N. J. Laylok, A. Masallem, H. Ezuber and R. C. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, p.3791 (1997).
- 13) K. Hladky and L. Dawson, *Corrosion Sci.*, **21**, p.317 (1981).
- 14) K. Hladky and L. Dawson, *Corrosion Sci.*, **22**, p.231 (1982).
- 15) G. Wranglén, 「金属の腐食防食序論」, 化学同人, p.96 (1981).

(Manuscript received March 3 2003;
in final form May 22, 2003)