論 文

微小電極による腐食電位測定方法*

横 山 五 郎**

Gorô Yokoyama : A Method of Corrosion Potential Measurement by Using Microelectrode. It was proved that the corrosion potential of metals in a very small area can be measured by means of a microelectrode. The microelectrode is a thin-walled glass capillary containing a corrosive solution. The tip of electrode is so fine that the area contact with metal surface is limited to 0.02 to 0.03 mm ϕ . 10% NaCl and 20% H₂SO₄ solution were preferred as the corrosive media. The corrosion potentials at Zn, Fe, Cd, Sn, Cu, Al and Sb were measured by the microelectrode and they were compared with the result by the normal method. When 20% H₂SO₄ solution was introduced into the capillary, the potential values obtained by the two methods agreed very well with each other. However, in the case of 10% NaCl in 0.02~0.03 mm ϕ capillary, some discrepancies were noted.

(Received December 9, 1959)

I. 結 言

金属面上における局所的な電気化学的性質の差異を測定するにはこれまで二つの方法が考案され、実施されて来た。Bakish & Robertson⁽¹⁾⁽²⁾は純銅試片を研磨、エッチの後、顕微鏡下で合成樹脂塗料によつて粒内部を塗りつぶし、粒界部のみを裸のままに残して腐食液に浸し、腐食電位を測定した。また同様に粒界部を塗りつぶし、粒内部のみを残した試片の電位も測定し両者を比較した。その結果、浸漬後数時間の間は粒界部が約 12 mV 卑電位を示すが次第に両者は接近し、約 8 時間後には両者の電位は一致することを示した。粒界部電位測定において裸金属は粒界を中心として 0.03 mm 巾を残した。

同様な実験は Akimov ら⁽³⁾によつても行われているが、粒界部のみを残した実験は行っていない。これらの方法ではまず第一に目的の微小部分だけを残して塗装することが極めて困難であり、第二に塗料が腐食液を吸着または吸収して生ずる二重層の電気化学的性質が微小金属部分の腐食電位に及ぼす影響が不明であり、第三に塗膜にピンホールを避けることが困難なこと、などの種々な難点がある。

次に Evans ら⁽⁴⁾は腐食液に浸した金属面上を甘汞電極からの塩橋の細い先端を移動させて、腐食面上の各部分の

電位を求めた。同様に Akimov ら⁽³⁾も毛細管塩橋を使用して定定しているが、これらはいずれも腐食によつて周囲金属との間で分極した後の電位しか測定出来ず、また金属が液中にあるので面上の希望する点を測定することがやや困難である。著者は上記 2 方法とは別に、硝子毛細管中に腐食液を含ませた微小電極を作り、これを金属面上の希望する微小部分に接触させて直接腐食電位を測定した。その結果約 20 $\mu\phi$ の微小面積での腐食電位を測定することが出来た。

II. 実 験 方 法

Fig.1, Photo.1 に実験装置を示した。Fig.1 において S

Fig.1 Schematic arrangement of microelectrode system.

ら微小電極 E を S 面上の希望する点に接触させる。電極 E は腐食液で満たされているので、その先端が金属面に接触すると同時に被測定部に腐食液が流れて腐食電池を形成する。SE 間の電位差は T, L₂, L₁ を通じて甘汞電極 C と組合わせられ、真空管電圧計 V によつて測定される。T は外径 7 mm ϕ のビニール管、L₂ は腐食液、L₁ は 1N KCl 溶液であるが、L₂ と L₁ 間の液の移動を防ぐため G に硝子製摺合せ蓋をつけた。摺合せは粗粒のカーボランダムで行つたので電気伝導に差支えはない。Photo.1 は測定装置の写真である。

** 東洋刃物株式会社

* 本報は東北大学金属材料研究所に在職中に行われ、1957 年 7 月腐食防食討論会で発表された。

† 文献(2)には 0.05 mm 巾としてあり、いずれが誤植か不明である。

(1) R. Bakish & W. D. Robertson: J. Electrochem. Soc., **103** (1956), 320.

(2) W. D. Robertson: *Stress Corrosion Cracking and Embrittlement*, (1956), p. 37.

(3) 防蝕技術, **4** (1955), 302, 参照。

(4) U. R. Evans: J. Iron & Steel Inst., **141** (1940) No. 1, p. 210.

真空管電圧計は **Fig.2** の如き回路のもので分極実験用に製作したものである。V₁は双三極管 6 SN 7 で一方の三極

Photo.1 Microelectrode.

Fig.2 Electronic voltmeter.

管グリッド G₁は接地して零電位しておく。他の三極管のグリッド G₂に測定電圧を与えると両三極管のプレート電流に差が出来、E₁E₂間に電位差が生ずるのでこれを100μAメーター Aで測定する。Tはヒーター用の6V蓄電池端子。VR₂およびVR₃は零点調節用抵抗で前者が粗、後者が精密調整である。R₇およびVR₁は感度調節用抵抗で、これがない時はG₂に約0.7Vがかかった時にAの読みが100μAになる。R₇およびVR₁を入れて丁度1Vが100μAに対応するようにした。電源は100VACをTr, V₃, C₂, C₃, CHによつて直流にしR₈およびV₂によつて135Vにして真空管に入れる。V₂の使用によつて電圧はかなり安定化し、B電源に蓄電池の使用を省くことが出来た。ただしヒーター電源は蓄電池を使用しないと不安定で測定困難である。S₁は入力電圧の極性切替用スイッチで分極測定においては屢々必要である。R₁~R₄は電圧分割器で総和が5MΩになるようにすると安定であるが、本実験では入力抵抗が非常に大きいのでとくに総和を10MΩにした。R₁~R₄およびS₂を使用すると1~100Vまで測定出来る。この電圧計では測定中屢々零点調整を行う必要があるのでS₂は測定タップ以外はすべて接地回路につなぎ零点調整に便利にした。C₁はS₂の切替中入力回路が一時的に遮断された場合にAの針が激しく移動することを防ぐ。使用した材料は電解Cu、電解Fe、電解Zn、一級Cd、一級Sb、一級Sn

およびFour nine Alである。使用した硝子管はすべて硬質のSB管である。微小電極の製作については後に述べる。実験はすべて室温で行い、電位の再現性は約20mVである。

III. 実験結果

1. コルクおよび毛筆を使用した電極

Photo.2 Cork and brush electrode.

予備実験の意味で **Photo.2** の如き電極をコルクおよび毛筆を使用して作つてみた。図においてAはコルク、Bは毛筆電極である。化学用コルクを径3mmφ程に削り先端を尖らせる。これを外径5mmφの硝子管に挿込み、管内とコルクとに10% NaCl溶液を含ませた。また毛筆電極では写真用の細毛筆の穂先だけを取り、これをコルクの場合と同様に5mmφ硝子管に挿込んで電極とした。これらを試片上に軽く接触し、これに含ま

Fig.3 Potential vs time curves of Zn, Sn and Cu in 10% NaCl.

コルクは先端を削ると普通1/2~1/10mmφに出来る。これに腐食液を含ませて金属面に接触させると接触面積は1/3~1.0mmφになる。**Photo.3**はSn試片上にコルク電極を置いた場合の顕微鏡写真、また**Photo.4**はコルク電極で測定した後の液痕で約1/2mmφである。

次に毛筆を使用して電極を作つた。毛筆の先端は極めて細く1/100mmφ程度のものが多い。しかし毛の先端が金属面に接触するだけでは腐食液の流出が悪いため上述の真空管電圧計が働かせず、やや押しつけて数本の毛が接触して始めて測定可能になる。毛筆をアルカリ溶液またはベンゾールでよく洗滌してもあまり変化しない。結局容易に

測定し得る面積は $4/100 \sim 1/10 \text{ mm}^2$ である。ただし接触後の押しつけ動作のため顕微鏡下で希望する点に毛筆極を置くことがやや困難なため実際に測定するには $1/10 \text{ mm}^2$ 以上が容易である。

この電極で腐食電位を測定した結果は Fig. 3 に、また Fe 面の腐食電位測定中の写真を Photo. 5 に示した。毛筆先端の右手にある黒点は測定の液痕で約 $5/100 \text{ mm}^2$ である。

Photo. 3 The cork electrode.

Photo. 4 Contact point of the tip of cork electrode. $\times 120$

Photo. 5 The brush electrode. $\times 120$

2. 硝子毛細管電極

(1) NaCl 溶液による測定

以上の予備実験によつて液と金属との接触面積がかなり小さくなつても腐食電位の測定に支障のないことが明らかになつた。

ので、次に硝子毛細管を使用してさらに小さな電極を作つてみた。

5 mm の SB 硝子管を加熱して引伸ばして毛細管を作るのであるが管が細くなると内径も小さくなり、従つて内部に含まれる液の電導性が低下し、また液の出入に困難が出てくる。すなわち内径は出来るだけ大きく保つ必要がある。一方腐食液は管の先端から流れ出し、管の外徑一杯に溢れるので被測定面積を小さくするには外徑を出来るだけ小さくせねばならない。結局肉薄の極細毛細管が必要である。このため毛細管は次の順序で作つた。

一端を熔封した硝子管の中程を膨らまして肉薄にした後引伸ばして最も細い部分が 1 mm 位になるようにする。加熱部が冷却してから細管部を熔断し、この管の 3 mm 程度の部分を小さな酸化陥で加熱しつつ引伸ばして $1/10 \text{ mm}^2$ 程度にし、これが冷却しない中に直ちに還元焰上で再び引伸ばして $1/20 \sim 1/100 \text{ mm}^2$ の毛細管にする。管の両端を熔封してあるので加熱により管内の空気圧が増し、硝子の軟

化と共に膨張して肉薄管が出来る。管径の大きな部分を熱すると軟化までに空気圧が高くなり過ぎて管が破れる。また管径の小さい部分を熱すると肉薄にならない。

減圧で毛細管部から管中に $10\% \text{ NaCl}$ 溶液を吸引して含ませて電極とし、顕微鏡下で金属面に接触させて腐食電位を測定した。ここで使用した毛細管は先端の外径が $62 \mu\phi$ および $27 \mu\phi$ のものである。

結果は Table 1 の如くで Zn, Cd および Sn での電位は

Table 1 Corrosion potential of metals in NaCl solution measured by macro and micro methods.

Metal	Al	Zn	Cd	Sn	Cu	Sb
	V	V	V	V	V	V
Macro	-0.86	-1.10	-0.79	-0.52	-0.30	-0.30
Micro $62 \mu\phi$	-1.30	-1.10	-0.80	-0.52	-0.31	-0.31
Micro $27 \mu\phi$	-1.24	-1.08	-0.79	-0.52	-0.28	-0.27

太管と細管とで一致し、これは全浸漬によるマクロ電位とも一致する。しかし Al では毛細管電極での測定値はマクロ電位よりずっと卑であり、Cu および Sb の電位は太管電位はマクロ電位に大体等しいが細管電位は貴である。さらに管径の小さな電極では差は甚しくなる。

(2) $20\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液での測定

前述の如く $10\% \text{ NaCl}$ 溶液を使用した毛細管電極では管径が $30 \mu\phi$ 程度になるとマクロ測定による電位と一致し難くなるので $10\% \text{ NaCl}$ 溶液の約 5 倍の比電導率を持ち、腐食性も大きな $20\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液を毛細管に含ませて電位測定を行つた。

結果は Table 2 の如くで $17 \mu\phi$ の毛細管でもマクロ電

Table 2 Corrosion potential of metals in $20\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution by macro and micro methods. (1 N Calomel)

Metal	Zn	Cd	Fe	Sn	Sb	Cu
	V	V	V	V	V	V
Macro method	-0.94	-0.70	-0.52	-0.51	-0.08	+0.01
Micro method $17 \mu\phi$	-0.92	-0.71	-0.50	-0.50	-0.09	+0.02

位と同じ値で測定出来た。また顕微鏡写真を Photo. 6 に示した。さらに管径の小さな電極は製作困難で成功しなかつた。

IV. 考 察

すでに述べた如く、微小面積の金属面で腐食電位を測定するための従来の方法には種々の困難がある。本実験における毛細管電極法ではこれらの困難は殆ど解決されるが、一方別に新たな欠陥が生ずる。すなわち金属面に接触する腐食液量が微量であり拡散が困難な形状である。従つて腐食反応によつて液組成が変化しやすく、測定誤差は必然的に大きくなる。また反応性の大きな金属と腐食液との組合せでは腐食生成物によつて毛細管先端が埋められる危険がある。 $30 \mu\phi$ 以下の電極では一度液の流通が遮られればこれを回復することは極めて困難である。

次に肉薄毛細管製作の困難や管内への液の導入、または

真空管電圧計の入力抵抗などの問題があるがこれらは技術的なものであり、技術改良と共に測定範囲を拡大する見込がある。この点については後に触れる。以上の他にコルク

Photo.6 Glass electrode on Zn surface $17\mu\phi$. $\times 120$

や毛筆を電極に作る場合には、これらを侵食する腐食液を使用出来ないことは勿論である。

次に Table 1 において Al の電位はマクロ法とミクロ法ではかなり差があり

後者は卑である。これは Cu や Sb の場合とは逆である。Al の電位はその酸化皮膜のために 普通は $-0.6 \sim -0.9$ V (甘汞電極基準) 程度に測定されている。またこの電位は微量の不純物の存在によつて影響され易いので本実験では Four nine Al を使用した。本実験では 10% NaCl 溶液中のマクロ法電位は -0.86 V で他の測定者の値と一致している。しかしミクロ電極法では硝子毛細管の先端を Al 面

Fig.4 Contact point of the electrode.

に押しつけて測定するので、押しつけの力そのものは小さいものであるが接触状態は Fig.4 の如くであり、接触面積が極めて小さいので硝子によつて Al 面の酸化膜が破壊され、酸化膜のない Al 面

の電位に近い値が測定されたものと思われる。

腐食液が毛細管から金属面へ流れるためには硝子と金属面との接触は避けられない。しかし一度液が流出した後では電極を金属面から少し引離しても電池系は破れない。よ

Fig.5 Potential-time curve of Al in 10% NaCl $27\mu\phi$ electrode.

やかなことを示し、最後にはマクロ法電位より貴になった。

Table 1 において Cu および Sb ではミクロ法電位はマ

クロ法電位より貴である。これは酸化皮膜破壊のためではなく、毛細管電極特有の結果である。もしこれが管内電導度低下のためならば Zn や Sn の電位も同様にズレを起す

(a) Corrosion current (b) Grid current
Fig.6 Diagram of the circuit.

はずであるが Table 1 はこれを否定する。従つてこの原因は金属と液との間の電位差を維持するための電荷生成速度が Zn や Sn よりも Cu や Sb で小さいために起るものと思われる。

電位測定回路は Fig.6(a) の如き図で示すことが出来る。ただし E_1 は腐食電池、 E_2 は甘汞半電池、 R_1 は毛細管抵抗その他を含む電池系の全内部抵抗、 R_2 は Fig.2 における $R_1 \sim R_4$ の抵抗、 R_3 は真空管内のグリッド抵抗である。真空管 6 SN 7 のグリッド回路には普通 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ A 程度の電流が流れているのでこれを安定に動作させるために R_2 は $10^7 \Omega$ より大きくすることは出来ない。従つて Fig.6(a) の回路で R_1 が $10^7 \Omega$ に近くなれば R_2 の両端に生ずる IR 降下電圧が小さくなり、真空管電圧計の読みも小さくなる。

腐食電池の内部抵抗は Cu や Sb では Zn や Sn より大きいと考えられるし、 $E_1 + E_2$ の電圧も小さいので Fig.6(a) の回路を流れる電流が Fig.6(b) 図を流れる電流に近くなり、その結果 Table 1 の如き Cu, Sb の電位偏差として現れたものと思われる。Fig.5 で Al 面の酸化膜が補修された後のミクロ電極電位がマクロ電位よりも貴になるのは、酸化膜のある Al での電位測定が上述の Cu や Sb の場合と同様な効果を来したのか或いは破壊後に酸素含量の多いミクロ電極液中で再生された皮膜のある Al 面の電位が実際にマクロ法電位より貴であるかは明瞭でない。

以上の如く毛細管電極での測定限度はその腐食液による腐食電流、その時の腐食電位および使用した真空管のグリッド電流によつて決定される。従つて定められた腐食系ではグリッド電流の小さな真空管によつて電圧計を作れば測定範囲は拡大し、また定められた真空管系では腐食性の大きな腐食液を使用することによつて測定範囲の拡大が期待出来る。10% NaCl 溶液を使用した電極では $30\mu\phi$ 毛細管によつて Cu や Sb 電位の測定が困難になつたが 20% H_2SO_4 溶液を使用することによつて $17\mu\phi$ まで測定出来たのはこのためである。

Bakish ら⁽⁴⁾は 30μ の中に粒界を残して塗装した Cu 片

で粒界電位を測定しているので本実験の $17\ \mu\phi$ 電極によつて測定が期待されるが粒界と粒内電位の差を識別出来なかつた。この点については次報に述べる。

V. 結 言

金属面上の特定な微小部分の腐食電位を測定するための方法として、従来の方法とは別に新しい毛細管電極法を考

案し実験を行つた。その結果約 $20\ \mu\phi$ の微小面積で腐食電位を正しく測定することが出来た。この方法では従来の方法における困難は解決されるが、別に二三の欠陥がある。 $1/10\ \text{mm}\phi$ 以上の面積で電位を測定するには毛筆を使用した電極が便利であり、 $1/2\ \text{mm}\phi$ 以上の面積ではコルクなどを削つた電極で容易に測定出来ることを示した。この方法の応用については次報に述べる。