鉄の食孔中における塩化物イオンのその場測定

水 野 忠 彦*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 53, No. 3 (1989), pp. 322-326

In-situ Observation of Chloride Ion in Iron Pit

Tadahiko Mizuno*

Pitting corrosion of pure iron in borate buffer solution was studied by *in-situ* technics using chloride isotope ^{36}Cl . Relationships between chloride ion concentration and current density in pit during pitting corrosion was discussed. Some results are summarized as follows.

(1) Pits growth process is divided into two steps by the variation of chloride ion concentration and pitting current with time.

The first step: chloride ion concentration on a pit surface (γ_p) increases linearly with time while the current density (i_p) stays constant.

The second step: γ_p stays at a constant, on the other hand, i_p decreases gradually with time.

(2) Both of γ_p and i_p increase with external electrode potential.

(3) Also γ_p and i_p increase with a logarithmic low of the chloride ion concentration in a bulk solution.

(Received October 17, 1988)

Keywords: pitting corrosion, chloride ion concentration, pitting current density, chloride isotope, *in-situ* measurment, pure iron, borate buffer solution

I. 緒 言

不働態化した金属は、ハロゲン化物を含んだ溶液中で局部腐食の一形態である孔食により激しい侵食を受け、最終的には材料の破壊にまでいたることがある。このように重大な腐食形態であるために、従来から多くの研究がなされてきている。しかし孔食の発生から成長、さらには再不働態化に至るまでの一連の現象を統一的に説明することは困難な状況である。

さて、孔食はハロゲン化物、特に塩化物イオンが原因になって生ずることが多い。その場合、孔食の進行は pH、電位および溶液中塩化物イオン濃度などによって大きな影響を受ける。前報⁽¹⁾において塩化物イオンは孔食が起きる以前においても、不働態皮膜表面に強く吸着されることを報告した。また、孔食が起こった後には吸着塩化物イオンの濃度が極めて高くなることは、すでに多くの報告例⁽²⁾からも知られている。

孔食発生後のピット内では pH もきわめて低く⁽³⁾⁽⁴⁾、またそこでの電流密度も 10^4 A/m^2 にまで達していること⁽⁵⁾も知られている。この場合塩化物はピット内に厚く蓄積し

ておりピットの形成に重要な役割を果たしているものと思われる。特に安定なピットの成長には塩化物層の存在が必要不可欠であることは良く知られている。このようにピット内での塩化物イオンの挙動を知ることが孔食を研究する上できわめて重要であるが、従来の報告例は孔食が生じた後の金属面を、X線光電子分光分析(XPS)、オージェ電子分光分析(AES)、2次イオン質量分析(SIMS)等の *ex-situ* な手段によるものであり、直接孔食の起っている金属表面を観察したものではなかった。また、ピット中の吸着塩化物イオン濃度と電位や液中塩化物イオン濃度との関係、さらにその吸着速度などについての *in-situ* な報告例はほとんど見あたらない。そこで本研究では塩素を放射性 ^{36}Cl で置換した Na^{36}Cl を使用して孔食発生前後の鉄表面の吸着塩化物イオンの挙動について報告を行う。

II. 実 験 方 法

1. 吸着塩化物イオンの測定

実験に使用した試料、および測定方法等の詳細については前報⁽¹⁾に述べたとおりである。 ^{36}Cl からの β^- 線の測定は薄い鉄を蒸着したガラスシンチレーターによって行って

* 北海道大学工学部原子工学科(Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)

いる。測定系は完全な暗室中に置かれており、外部からの光を遮断している。鉄表面上や溶液中からの β^- 線は、薄い鉄膜を透過した後、ガラスシンチレーター中に入り光子を発生する。その光はライトパイプを通して光電子増倍管に入り、計数器によって計測される。またこの測定中、鉄試料はポテンショスタットにより定電位に保たれている。試料表面吸着塩化物イオン濃度 γ (mol/m^2) は次式によって表される。

$$\gamma = \frac{N_a}{N_b} \times \frac{[Cl^-]}{R_t \mu} \quad (1)$$

ここで N_a は試料表面の吸着塩化物イオンからの計数値であり、 N_b は溶液中塩化物イオンからのものである。ただし測定器に入ってくるものはそれらの和、すなわち全計数値、 N_t ($N_t = N_a + N_b$) である。ここで N_a と N_b は次式によって決定される。

$$N_a = \gamma_m \alpha \theta A f R_t \quad (2-a)$$

$$N_b = a \cdot [Cl^-] \cdot S_0 \int_0^\infty \exp(-\mu X) dX \quad (2-b)$$

ここで α は体積放射能 (Bq/mol)、 $[Cl^-]$ は溶液中塩化物イオン濃度 (mol/m^3)、 S_0 は電極表面積 (m^2)、 μ は使用した β^- 線源の水溶液中での吸収係数 (m^{-1}) (この場合 μ は $2.77 \times 10^3 \text{ m}^{-1}$)、 X は電極表面からの垂直距離 (m)、 f は測定系の計数効率、 γ_m は 1 吸着層に等価な塩化物イオンの濃度、 θ は被覆率、 R_t は粗さ係数 (roughness factor) である。

2. 試料

ガラスシンチレーター上の鉄皮膜試料の厚さは前報の時より 10 から 20 倍程度厚くしてある。一般に孔食によって吸着塩化物イオン濃度、 γ はきわめて大きくなるので、塩化物イオンの検出感度はあまり大きくなくても測定に支障はない。しかし、孔食進行時の塩化物イオンの大きな変化をとらえるために、試料表面の均一性、平滑度およびガラスシンチレーターとの密着度に重点をおいて試料の製作をした。用いた試料、試薬は前報と同じであるが、めっき時間は長くなっている。この結果、試料表面の平滑度は良くなり、粗さ係数は減少している ($R.F. = 4.0 \pm 1.5$)。 β^- 線の検出効率は試料の厚さの増加と、式 (2-a) 中の f の減少による N_a の減少から低下している。しかし、孔食が起った後では鉄表面の吸着塩化物イオン濃度は、それ以前と比較して、通常数百倍にも増加するので測定には全く支障がない。

III. 実験結果

1. 孔食発生前後の孔食電流の変化

Fig.1(a) に $[Cl^-]$ が $10 \text{ mol}/\text{m}^3$ の場合の孔食電流を示す。孔食電位近傍では孔食発生直前まで不動態保持電流に変化は認められないが、孔食発生と同時に電流は急激に増

Fig.1 Current density of iron in the solution of $10 \text{ mol Cl}^-/\text{m}^3$ at different potential as a function of time (a) and logarithmic time (b).

大するようになる。このとき、初めは孔食電流 (i) は孔食発生後の時間 (t) の二乗に比例して、すなわちほぼ t の 2 次則に従って急激に増大していく。

$$i = a_1 t^2 \quad (3-a)$$

しかし、ある電流値 (i_0) に達すると (この場合では $15 \sim 30 \text{ A}/\text{m}^2$ 程度) 今度は時間の対数値に比例した増加を示すようになっていく。

$$i = a_2 \log A_0 t \quad (3-b)$$

この 2 次則から対数則に移る時間を t_0 とする。また、孔食電流値の増加は電位が高く、また $[Cl^-]$ が高くなるほど著しい。これをさらに時間の対数値でプロットし直すと、Fig.1(b) に示すようにこの様子がよく分かる。グラフではこの対数則に従っている領域で、その電流値の傾きは電位によらずほぼ一定となっていることが認められる。このような挙動は $[Cl^-]$ や電位に関わらず孔食が起こるような条件下ではほぼ同じである。

2. 孔食発生前後の吸着塩化物イオン濃度の変化

Fig.2 に Fig.1 と同じ条件の時、すなわち $[Cl^-]$ が $10 \text{ mol}/\text{m}^3$ の時の鉄表面の全吸着塩化物イオン数 γ_t を示す。Fig.1 と良く似た傾向を示している。ここでこの $[Cl^-]$ の場合の孔食電位は 0.24 V (SHE) であり、それよりも卑な電位において、孔食が発生しないことを前報によって明らかにしている。孔食発生後の塩化物イオンの吸着速度は

Fig.2 Total surface concentration of chloride ions in the solution of 10 mol Cl^-/m^3 at different potential as a function of time.

$[\text{Cl}^-]$ の大きいほど、また電位が貴なほど大きくなる。

3. ピットの形状とその分布

ピットの形状やその数の分布などについては Janik-Czachor⁽⁶⁾によって報告が行われている。ただし本研究の場合には、鉄試料はガラスシンチレーター上にめっきした薄い鉄膜を使用しているために、その形状および分布などに若干の違いが認められた。その一例として Fig.3 に $[\text{Cl}^-]$ が 10 mol/ m^3 の場合のピットの直径分布を示した。ピットの数是最初に発生したときの数によって決まり、その後にはほとんど数の増減はない。Janik らはピット直径は Poisson 分布に従うとしており、次式で表している。

$$W(n) = \frac{m^r}{r!} \exp -\lambda \quad (4-a)$$

ここで r はピットの直径であり、 m , λ は定数である。しかし、本研究の場合は孔食発生直後のピットであるので、直径分布はこれとは異なっていて、

$$W(n) = a \exp(-\lambda r) \quad (4-b)$$

であらわされるような指数分布になっている。この近似でも Fig.1 から分かるように、孔食電流の増加は対数則に従っており、対数則は長時間成立していた。またピットの形状は電子顕微鏡観察によって調べたが、いずれのものも、

Fig.3 Number of pit with various diameter after 30(○), 60(△), and 120(●) sec of corrosion at $E = -0.25 \text{ V}$ vs NHE in the solution of 100 mol Cl^-/m^3 .

その大きさにかかわらず、ほぼ半球状をしており、方位性ピットは認められなかった。直径 10 μm より大きなピットの内面は十分洗浄したものでは、滑らかであった。Fig.3 の分布からピット内部より溶出した鉄量と、流れた電気量とから、鉄は最終的には、ほぼ三価のイオンとなっていくことが計算される。

IV. 考 察

1. ピット内での吸着塩化物イオン濃度の変化

Fig.1 から求めた孔食発生後の電気量(Q)と Fig.2 の鉄表面上の γ_e の変化から求めた両者の関係を Fig.4 に示す。これは電位をパラメーターとしてあるが、いずれもほぼ似た傾向を示している。どの条件のグラフも初めの Q の少ない部分では、だいたい直線関係、すなわち、

$$\gamma_e = k_1 Q \quad (5-a)$$

の関係が成立している。しかし、 Q_e の近傍でグラフの形状は変わり、 Q の大きな部分では次式の関係が成立するようになる。

$$\gamma_e = k_2 Q^{2/3} \quad (5-b)$$

この境界の Q_e の値は Fig.1(b) の孔食電流が 2 次則から対数則的な増加へと移行するときの電流値 i_e と対応している。Frankel⁽⁵⁾ 等もピット形成直後には孔食電流は t^2 に比例して増加し、その後は $t^{1/2}$ に比例して増加して行くとしている。 t^2 に比例して増加していく場合には、ピット内での孔食電流密度(i_p)は時間に依存せず、数百 A/m^2 のオーダーではば一定となっているとしており、この i_p の値は後に示すように、本研究ともほぼ一致している。本研究ではピット形成後半に i の増加は近似的に $t^{1/2}$ に比例しているが、正確には対数則的な増加をしているとみた方が、

Fig.4 Relationship between charge Q and adsorbed chloride ions γ of iron at various potential in the solution of 10 mol Cl^-/m^3 . (Each arrow indicate the transition electric charge Q_e between two steps at various potentials.)

良く実験結果と合っている。

さて、ここで i と γ_t との関係をピットの幾何学的形状から論じてみよう。この場合、孔食発生後に流れた電流は、それ以前の不動態皮膜保持電流と比べて、数オーダーも違っているために、流れた電気量は殆どすべてピットの形成に費やされたとみて良い。ピットの形状は電子顕微鏡観察から、ほぼ半球状であり、またその内面も滑らかであった。費やされた電気量 Q はそのピットの形成に必要とするものと考えられ、その場合には、

$$Q = \frac{ZF}{A} \times \frac{\rho}{2} \times \frac{4\pi}{3} \times r^3$$

$$= \frac{ZF\rho}{A} \times \frac{2\pi a}{3} \int_0^R r^3 \exp - \lambda r dr \quad (6-a)$$

で表される。ここで Z は鉄溶出時の原子価であり、この場合はほぼ 3 となる。 F はファラデー定数、 A は鉄の原子量、 ρ は鉄の密度、 R は最大のピット半径である。

ここでピットの総数 N は式(4-6)から

$$a \int \exp - \lambda r dr = N \quad (6-b)$$

とおくことにより、近似的には式(6-a)より次式で表される。

$$Q = \frac{ZF\rho}{A} \times \frac{2\pi}{3} N r^3 \quad (6-c)$$

ここで式(6-c)を式(5-b)に代入すると、

$$\gamma_t = k_2 \left(\frac{2\pi}{3} \times \frac{ZF\rho}{A} \right)^{2/3} N^{2/3} r^2 \quad (7)$$

と表される。すなわち、 γ_t はピット内の表面積(S_p)に比例することになる。

ここで正確な S がわかればピット内の吸着塩化物イオン濃度(γ_p)が求められることになる。この S_p は式(4-b)から次式によって求められる。

$$S_p = 2\pi \int_{r=0}^{r=R} W(N) r_n^2 \quad (8-a)$$

式(8-a)は式(6-b)、(6-c)より、

$$S_p = 2\pi \int_0^R a r^2 \exp - \lambda r dr = 2\pi N r^2$$

$$= 2\pi \left(\frac{3}{2\pi} \times \frac{A}{ZF\rho} \right)^{2/3} N^{1/3} Q^{2/3} \quad (8-b)$$

となる。

(1) $i = a_1 t^2$ が成立する領域

いま、孔食電流が式(3-a)で表されるとき、Fig.4 から γ_t は次式で表される。

$$\gamma_t = a_4 Q \quad (9-a)$$

また流れた Q は

$$Q = a_3 \int t^2 dt = a_3 t^3 / 3 \quad (9-b)$$

となる。ピット内表面積式(8-b)と(9-b)から、 S_p は、

$$S_p = 2\pi \left(\frac{3}{2\pi} \times \frac{A}{ZF\rho} \right)^{2/3} N^{1/3} Q^{2/3} \propto t^2 \quad (10)$$

となる。するとピット内の鉄表面の吸着塩化物イオン濃度 γ_p は

$$\gamma_p = \gamma_t / S_p = a_4 Q / a t^2 = a_4 a_3 t^3 / a t^2 \propto t \quad (11)$$

となり、 γ_p は時間に比例して増加して行くことになる。

(2) $i = a_2 \log A_0 t$ が成立する領域

一方電流値が式(3-b)に従って増加しているときには、 γ_t は

$$\gamma_t = k_4 Q^{2/3} \quad (12)$$

が成立し、 S_p は式(10)で表されるように、ピットの総数に変化がなければ

$$S_p \propto Q^{2/3} \quad (13)$$

であるから、

$$\gamma_p = \gamma_t / S_p = \text{const.} \quad (14)$$

となり、時間によらず γ_p は一定である。このようにして、Fig.5 に概略的な γ_p の時間変化を示した。

Fig.5 Chloride concentration (a) and current density (b) in a pit as a function of time.

2. ピット内の孔食電流

Fig.5 には同時にピット内での孔食電流密度 i_p も示した。ここで i_p は次式によって表される。

$$i_p = i / S_p \quad (15)$$

一般的に孔食電流 i が時間 t によって次式で表されるとすると、

$$i \propto t^n$$

S_p は式(10)から

$$S_p \propto Q^{2/3} \propto (t^{n+1}/n+1)^{2/3} \quad (16)$$

となる。よって式(15)の i_p は

$$i_p \propto t^n / (t^{n+1}/n+1)^{2/3} \propto t^{(n-2)/3} \quad (17)$$

となる。すると $n=2$ の時に i_p は一定となる。すなわち i_p は孔食電流が 2 次則にしたがって増大しているときには、時間によらず一定となる。

また孔食電流が対数則的な増大を示すところでは、 i_p は時間と共に減少して行くようになる。

γ_p は式 (12), (14) より, 初めは時間に比例して増加して行くが, t_c からは一定となっていく。

3. γ_p と i_p に与える電位の影響

このようにして電位が γ_p と電流値に対して, どのような影響を及ぼすかを Fig. 6 に示す。 i_p , γ_p とも t_c における値について示すが, いずれも電位が貴になるにしたがって増加することが分かる。

Fig. 6 Chloride concentration (a) and current density (b) of pit as a function of potential at t_c in Fig. 5.

Fig. 7 Current density and chloride concentration of pit as a function of $\log [Cl^-]$ in the bulk solution at potential of 0.5 V vs NHE in Fig. 6.

さて, Fig. 7 からは γ_p , i_p とも $[Cl^-]$ の対数値に比例して増大していくことが示されている。 i_p と γ_p との間には, 完全な直線関係があることがわかる。すなわち孔食電流はピット表面に一定の厚さの塩化物を保持するために費やされていることが分かる。

また孔食が生じる $[Cl^-]$ の最低値は, 図の外挿値から求めることができて, ほぼ $6 \sim 8 \times 10^{-1} \text{ mol/m}^3$ の値である。これは他の研究者⁽⁷⁾⁽⁸⁾ のものとほぼ似た値を示している。

いったんピットが安定に成長しだすと, γ_p はほとんど一定した値となるが, i_p は減少していく。しかし, 本研究はめっきしたあまり厚くない膜状でのものであり, 特にピットの成長の初期のものと考えられるため, さらにピットが深く成長した段階では, これらのものも変化していく可能性もある。

V. 結 論

孔食進行中のピット内での塩化物イオンと孔食電流との関係について以下の結論を得た。

- (1) ピットの成長は孔食発生後のピット内面での塩化物イオンと孔食電流の時間変化から 2 つの過程に分けられる。
第 1 段階: 塩化物イオンの直線的増加, 孔食電流値一定
第 2 段階: 塩化物イオン一定, 孔食電流の漸減。
- (2) ピット内の塩化物イオン濃度と孔食電流密度は第 1, 第 2 段階ともに高電位になるにしたがって増加する。
- (3) ピット内の塩化物イオン濃度と孔食電流密度は第 1, 第 2 段階ともに液中の塩化物イオン濃度の対数値に比例する。

文 献

- (1) 水野忠彦: 日本金属学会誌, 50(1986), 1009.
- (2) K.J.Vetter and H.H.Strehblow: *Localized Corr.*, NACE, Houston, (1974), 240.
- (3) 鈴木紹夫, 北村義治: 防食技術, 17(1968), 535.
- (4) 世利修美, 田頭孝介: 防食技術, 37(1988), 273.
- (5) G.S.Frankel, L.Stockert, F.Hunkeler and H.Boehni: *Corrosion-NACE*, 43 No.7(1987), 429.
- (6) M.Janik-Czachor: *Br. Corros. J.*, 6(1971), 57.
- (7) J.C.Sclully: *Passivity of Metals and Semiconductors*, Ed. by M.Froment, Elsevier Sci. Publ., B.V., Amsterdam, (1983), 253.
- (8) K.E.Heusler and L.Fischer: *Werk. Korros.*, 27(1976), 551.