抵抗測定法の金属腐食研究への応用

安住和久*, 五百旗頭敬*, 上野智裕*, 瀬尾眞浩*

*北海道大学大学院 工学研究科 (〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8目)

Application of Resistometry to the Study of Metal Corrosion

Kazuhisa AZUMI*, Kei IOKIBE*, Tomohiro UENO* and Masahiro SEO*

*Graduate School of Engineering, Hokkaido University (N 13 W 8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628)

Resistometry has been applied to the corrosion studies of Fe, Ti and Al electrodes in a thin wire form. Dissolution depth of Fe wire in the active potential range during potential sweep was estimated from resistance data and was consistent with the value obtained from the electric charge. In the passive potential range, the dependence of resistance on growth of the passive film and change in space charge layer of the passive film were observed. For Ti and Al electrodes, resistance changes due to anodic oxide growth were observed. In the high voltage range, however, the temperature of specimens rose due to increase in electric energy loss in the oxide film, and thus the resistivity increased apparently. For Ti electrodes, the growth of the hydride layer was monitored using resistometry under the condition of electrochemical hydrogen loading. For Al electrodes, cathodic dissolution under the condition of hydrogen evolution was measured. In the acidic solution, cathodic passivation phenomenon was observed in which a deposition layer of Al hydroxide suppressed the cathodic reaction.

Key Words : Aluminum, Titanium, Iron, Electric Resistance

1. 緒 言

抵抗測定法(Resistometry)の原理は極めて単純であり、断面積の小さな試料の電気抵抗変化を測定して試料の組成や物性、形状の変化等を評価する。応用できる現象としては金属の溶解や腐食、酸化物生成による金属部分の損失、水素吸収による金属抵抗の変化¹⁾や水素化物の成長²⁾などがあり、実際の腐食系ではコンクリート中の鉄筋や埋設パイプラインの腐食モニタリングなど^{3),4)}のほか、金属腐食の基礎研究へも応用されている^{5)~7)}。我々は各種の金属細線を電極として用い、その活性溶解や水素吸収の解析にこの抵抗測定法を応用してきた^{2),8),9)}。細線電極の場合、腐食などによる金属部分の損失は、均一腐食を仮定すると単純な次式で表させる。

$$d_{\text{Loss}} = r_0 \left(1 - \sqrt{\frac{R_0}{R}} \right) \dots\dots\dots(1)$$

ここで d_{Loss} は金属の損失深さ、 R_0 は試料抵抗の初期値、 R は腐食中の抵抗値、 r_0 は試料の直径の初期値である。したがって、腐食試料の抵抗値の初期値に対する相対変化、 (R/R_0) を測定することによって d_{Loss} を推定できる。本研究では、各種の金属細線試料を用いて電気抵抗測定法を腐食に関連するさまざまな現象解析に応用し、水溶液中における in-situ 測定法として利用できる可能性を探った。

2. 実 験

実験装置を図1に示す。抵抗測定法では感度を高めるために断面積の小さな試料を用いる必要があるため金属薄膜を用

Fig. 1 Experimental setup for resistometry.

いることも多いが、組織がバルク材とは異なることもある。このため本研究では直径 $100\mu\text{m}$ の Fe 細線 (Nilaco 社製、純度 99.5%) と Al 細線 (Nilaco 社製、純度 99.99%)、 $100\mu\text{m}$ あるいは $125\mu\text{m}$ の Ti 細線 (Nilaco 社製、純度 99.5%) を用いた。こうした細線試料でも加工歪みの影響は大きいと考えられるが、研磨などの表面処理が事実上不可能なため、表面酸化物皮膜を除去するために Ti では化学エッチング処理 (2% HF + 4% HNO_3 混合水溶液に数 s 浸漬)、Fe では定電流カソード還元処理 ($-5 \times 10^{-2} \text{Am}^{-2}$) を行うにとどめ

た。長さ 10 cm の細線試料をコイル状に巻き、その両端にそれぞれ 2 本の電線を接続してシリコンシーラントで被覆し、恒温槽中に浸漬した 3 電極電気化学セルにセットした。対極には白金板、参照電極には Ag/AgCl 電極を用いた。なお本論文の電極電位は pH 補正した水素電極照合 (V vs. R.H.E.; Reversible Hydrogen Electrode) を用いている。金属の電気抵抗は温度に依存するため、温度変化の影響を受けやすい。たとえば分極電流が大きい場合、電極表面で電力損によるジュール熱が発生し、たとえ溶液温度を一定に制御していても試料温度が変化するため、注意が必要である。本研究では、実験はすべて 298 K に設定された電気化学セル中に行ったが、電解電流が大きい場合は温度上昇の影響が見られた。試料の電気抵抗は、ドリフトの影響を低減するため、デジタルロックインアンプ (NF 回路設計社製 LI 5640 型) を用いて 4 端子法により測定した。すなわち、試料に流した微小交流電流 (10 mA_{r-p}, 11 Hz) と、試料両端に発生する交流電圧との比より抵抗を求めた。使用したデジタルロックインアンプは、基準信号発生回路を内蔵し、計測値からオフセットを差し引いて変化分のみを高感度に測定できるため、本研究のように微小な抵抗変化分を追跡するのに適している。測定周波数は 11 Hz と低く設定したが、これは周波数が高いと電極/溶液界面の電気容量成分を経由して外部の電解質溶液の抵抗も測定されてしまうからである。アナログ式のロックインアンプでこのような低い周波数の測定を行うと、時定数を非常に大きく設定しないと微小な信号の測定ができないが、演算により信号間の相関を評価するデジタル式では応答性をそれほど犠牲にすることなく安定な測定が可能となる。なお、実際の試料の抵抗は Fe で約 1.5 Ω 、Ti で約 8 Ω 、Al で約 0.3 Ω であった。電気化学測定には定電位/定電流分極装置 (日亜社製 Tripot 型)、ファンクションジェネレータ (NF 回路設計社製 LI 5640 型)、デジタルボルトメータ (Keithley 社製 2000 型) を用いた。これらの機器は GPIB 接続されたコンピュータ (Apple 社製 LC 475 型) で制御された。実験後の試料表面観察には電解放射型電子顕微鏡 (FE-SEM, 日本電子社製 JSM-6300 F 型) を用いた。

3. 結果および考察

3. 1 Fe のアノード活性溶解と不働態領域

図 2 は Fe 細線電極を pH 6.5 ホウ酸塩水溶液中で動電位分極した際の抵抗変化を示したものである⁸⁾。分極曲線では活性態および不働態がみとめられ、1.6 V 以上では若干の酸素発生電流が見られた。一方 R/R_0 は活性態において増加していることから、Fe の活性溶解にともなう試料断面積の減少が反映していることがわかる。(1)式を用いて抵抗変化から d_{Loss} を計算すると、1 サイクル当たり約 80 nm であった。この値は活性態のアノード電気量から計算された溶解深さとほぼ一致した。以上の結果は均一溶解の場合であるが、別途塩素イオンを溶液に注入して孔食を発生させた試料についても抵抗測定を行った。孔食のような局部腐食部位は電気伝導に対するボトルネックを与えるため、均一溶解よりも抵抗が大きくなる。しかし孔食が試料全面にわたり多数発生するような場合は、均一腐食と比較しても抵抗増加はさほど大きく

Fig. 2 Polarization curve and change in resistance of the iron wire electrode measured during 3 times potential cycling at a sweep rate of 10 mV s⁻¹ in a borate solution of pH 6.5.

Fig. 3 Expansion of the polarization curve and thickness, d_{Loss} in the third potential sweep. Dashed line is a thickness of the passive film, d_{Film} , measured by ellipsometry.

ならないことがわかった⁸⁾。

図 3 に不働態領域における Fe の分極曲線および d_{Loss} を拡大した図を示す。不働態電位領域では不働態皮膜 (表面酸化皮膜) が形成されて電極に対する印加電位が皮膜内部で分担されるため、分極電流は小さい値を維持する。不働態皮膜の厚さ d_{Film} は 1.5 nm (0.6 V) ~ 4.5 nm (1.8 V) 程度で、電位とともにほぼ直線的に厚くなる¹⁰⁾。これに対して d_{Loss} は 0.5 V から 1.4 V の範囲で貴方向への電位掃引とともに増加した。これは不働態皮膜成長による金属 Fe の減肉によると思われ、エリプソメータで得られた皮膜厚さとの比較においても、皮膜成長時の鉄溶解を考慮すると妥当な値と思われる。図 3 のプロットは、取り込んだデータをフィルタ処理してノ

イズを大幅に減少させたものであるが、測定可能な分解能が2 nm程度であることがわかる。一方1.4 V以上の電位領域では皮膜厚が増加しているにもかかわらず d_{Loss} が減少している。インピーダンスおよび光電流の電極電位依存性より、この電位付近より貴側ではInversion layerあるいは表面準位の形成により空間電荷層が薄くなることから、印加した交流電流が外部の電解質水溶液を經由して流れるようになり、見かけの電気抵抗が低下するためである¹¹⁾。また不動態領域における卑方向への電位掃引時でも d_{Loss} が減少している。この場合も同様に、n型半導体の性質を持つ鉄不動態皮膜内の空間電荷層が電位低下とともに薄くなるために見かけの抵抗が低下したと考えられる。

3.2 AlおよびTiのアノード酸化物皮膜成長

本来活性な金属であるAlやTiの高耐食性は、表面酸化物皮膜の安定性によりもたらされる。中性ホウ酸塩水溶液中でAlを定電流アノード分極すると、アノード酸化物皮膜は分極電位に対し直線的に厚くなり、その増加割合は約1.3 nm V⁻¹となる¹¹⁾。図4はAl細線電極を定電流アノード分極した際の抵抗変化を示したものである。セル電圧の上昇とともに酸化物成長にともなう金属Alの消耗によって抵抗が増加するが、300 Vで分極を止めると若干抵抗が減少した。これは分極電圧が高いためジュール熱により電極温度が上昇して抵抗が増加し、分極を止めた時点で電極温度が溶液温度まで低下したため抵抗値が減少したものである。分極停止時点の温度変化を R/R_0 の変化、Alの抵抗率 $\rho_{298\text{K}} = 2.655 \times 10^{-6} [\Omega\text{cm}]$ および抵抗率の温度係数 $\alpha = \frac{\rho_{T2} - \rho_{T1}}{\rho_{T1}(T_2 - T_1)}$ から見積もると約0.8 Kとなる¹³⁾。電極における電力損はおよそ $P = 300 [\text{V}] \times 3.14 \times 10^{-4} [\text{A}] = 94 \text{ mW}$ 程度であるが、電極が微小なので0.8 K程度の温度上昇は妥当と思われる。このように抵抗測定法では系の温度の影響に注意を払う必要がある。分極停止後の R/R_0 より d_{Loss} を計算すると約0.3 μm となった。Alの減肉分がすべて Al_2O_3 の生成に使われたと仮定し、Alおよび Al_2O_3 の密度をそれ

ぞれ2.7, 3 g cm⁻³として酸化物皮膜の厚さを計算すると約0.5 μm となり、セル電位に対する増加率は約1.7 nm V⁻¹で文献値より若干大きな値となった。

図5はTiを高電位まで定電流アノード酸化した際の抵抗変化である。400 V程度まではアノード酸化物皮膜の成長にともない抵抗が増加しているが、500 V以上では電位上昇速度ならびに抵抗の増加速度はゆるやかとなる。このとき、電極表面では微小なスパーク放電が見られるようになり、電位上昇とともにスパークの頻度が増加する。分極後の試料表面をSEM観察したところ、スパーク放電により形成されたとされる微小な孔が多数見られた。なおこのように高い電位でTiをアノード酸化した場合、ルチル型の酸化物皮膜が形成される^{14),15)}。この結果から、Tiの場合もAlと同様、高電位で酸化物皮膜の絶縁破壊が起きることがわかる。分極を切ると抵抗値は急速に減少し、分極を再開すると抵抗値が徐々に増加することから、この場合も試料温度の上昇が見かけの

Fig. 4 Time variation of R/R_0 and cell voltage of the Al wire electrode during galvanostatic anodic polarization at 10 A m⁻² in pH 8.4 borate solution.

Fig. 5 Change in resistance R and cell voltage E_{cell} of Ti wire electrode measured during galvanostatic polarization at a current density of 255 A m⁻² in pH 8.4 borate solution. After 14 ks, the polarization was interrupted and resumed.

抵抗値を増加させていることがわかる。したがって分極中は温度上昇の影響で d_{Loss} の評価が難しいため、実験前後の試料の乾燥時における抵抗値を比較したところ、 d_{Loss} は約 $3.3 \mu\text{m}$ と推定された。

3. 3 Ti の水素化物生成

高耐食性材料である Ti は、一方で水素を吸収しやすく、硬くてもろい水素加物を形成して水素脆化を起こす可能性がある。Ti は水素を吸収すると電気抵抗が変化するが^{16)~18)}、水素加物を生成するとさらに電気抵抗が大きくなるため^{19),20)}、抵抗測定法により水素化物成長をモニタリングできる²⁾。Ti 水素化物の電気抵抗は金属 Ti と比較して非常に大きいため、絶縁的な Ti 水素化物の成長に消費される電気伝導性の金属 Ti の減肉厚さ d_{Loss} が抵抗増加から計算できる。

図 6 は Ti 細線を定電流カソード分極して水素吸収させた

Fig. 6 Changes in relative resistance, R/R_0 , and electrode potential, ϕ , of the Ti wire electrodes during cathodic polarization at various current densities in $0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution.

際の R/R_0 の経時変化である。電流密度とともに R/R_0 の増加速度が大きくなっているのがわかる。水素吸収速度は電流密度のみならず Ti 表面の状態に大きく依存し、これはさらに反応の過電圧に影響を与える。たとえば Ti 表面に貴金属などが吸着して水素発生反応の活性サイトを与えると、水素過電圧は低くなり表面水素原子濃度が低下するために水素吸収速度が遅くなる。このため、抵抗変化速度は電極電位によく対応する。なお、図中で抵抗変化分 $\Delta(R/R_0) = 0.1$ に相当する減肉厚さは $d_{\text{Loss}} = 2.3 \mu\text{m}$ である。

図 7 は水素吸収実験後の Ti 表面の SEM 像である。水素化物の形成にともない表面が多孔質な形態へと変化している。また表面には多数の割れの発生が認められる。断面観察よりこの割れは試料内部に向かって進展している。これは細線試料を用いたため、水素化物にともなう体積膨張によって円周方向に応力が発生したためと思われる。このような割れは金属 Ti の新生面を作り、Ti 吸収を促進すると推定される。このため、細線試料では水素化物成長が直線的になる。これに対して板状試料では、内部方向に進展する割れは観察されず、表面から内部に向かってデンドライド状の水素化物が成長する。また水素化物層が水素吸収に対する拡散障壁となるため、成長速度は放物線的になる^{21),22)}。したがって、水素吸収モニタリングに抵抗測定法を用いる場合は、箔状の試料を用いた方が良いと思われる。

水素侵入を防ぐ目的で Ti 上にアノード酸化皮膜を形成してからカソード分極を行った結果が図 8 である。この結果より、アノード酸化皮膜は水素侵入の障害にはならず、 7.5 V 以上で皮膜を生成した場合には水素吸収速度はむしろ増加することがわかった。Ti 上に定電位アノード分極で生成した酸化皮膜は 7.5 V 以上の生成電位でブレイクダウンを起こすことが知られている^{23),24)}。これは皮膜中に高電場が印加されることにより皮膜の微結晶化が進行するためと推定される。ブレイクダウンを起こした皮膜は、皮膜内の欠陥濃度が増加するため、多数の水素侵入パスを与える可能性がある²⁵⁾。

3. 4 Al のカソード溶解

Al をカソード分極すると、水素発生にともない皮膜の破

(a) As received

(c) -10 A m^{-2} , 200 ks

(e) -100 A m^{-2} , 200 ks

Fig. 7 Changes in relative resistance, R/R_0 , and electrode potential, E , of the Ti wire electrodes during cathodic polarization at -10 A m^{-2} in $0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution after pre-formation of an anodic oxide film at 2 V (ca. 6 nm), 6 V (ca. 15 nm), 7.5 V (ca. 18 nm) and 9 V (ca. 28 nm) for 3.6 ks .

Fig. 8 SEM images of the Ti wire with a diameter of $125\mu\text{m}$ before (a) and after cathodic polarization at -10 A m^{-2} (b) or -100 A m^{-2} (c) for 200 ks in $0.05\text{ mol dm}^{-3}\text{ H}_2\text{SO}_4$ solution.

壊が起こる。これは酸化皮膜を通過したプロトンが皮膜/Al 界面で水素ガスとなり、高い圧力により皮膜を内側から破壊する現象である^{26),27)}。さらに高い電流密度による水素発生下では、水の直接分解により電極近傍のアルカリ化が進行し、両性物質である Al 酸化物ならびに金属 Al の溶解が起こる^{28),29)}。

図 9 は中性水溶液中で動電位分極中に測定された Al 細線電極の R/R_0 の変化である。カソード電位領域では、約 -2 V 以下で水素発生によるカソード電流が流れるとともに、抵抗の増加が見られる。これは前述したように、電極表面のアルカリ化の進行にともなう Al の溶解によるものである。抵抗変化より、一回の電位掃引における溶解深さは約 $0.5\mu\text{m}$ と推定された。実験後の試料表面には、酸化皮膜の破壊により形成された多数のピットが観察された(図 9 b)。

同様の実験を硫酸水溶液中で行ったところ、カソード電位領域で大きな電流ピークが表れた(図 10)。溶解深さは 1 回目の電位掃引時が中性水溶液中とほぼ同じで、2 回目以降では減少している。これらの結果より、酸性水溶液中でも大きな電流密度で水素発生反応が起こることにより電極表面のアルカリ化が進行して Al が溶解することがわかる。しかしカソード電流ピークにおいては一旦増加したカソード電流が減少することから、溶解した Al イオンが電極表面に水酸化物として沈澱して皮膜を形成し、電荷移動反応を抑制していると考えられる。実験後の SEM 像では、このような沈澱皮膜が表面を覆い、さらに割れが発生している様子が観察された(図 10 b)。これは、カソード分極時に沈澱した水酸化物皮膜が、アノード分極時に脱水して酸化皮膜に変換される際、体積収縮により割れを発生したものと思われる。このような皮膜が表面を被覆することにより、2, 3 回目のカソード溶解反応が若干抑制されたものと考えられる。水酸化物の沈澱

(b)

Fig. 9 (a) Change in relative resistance, R/R_0 , and cyclic voltammogram of the Al wire electrode in pH 6.5 borate solution. Sweep rate was 10 mV s^{-1} . The dissolution depth calculated from the resistance data was also indicated for each potential sweep. (b) SEM image of Al wire electrode after experiment.

は酸性溶液中で生成し、中性溶液中では生成しない。これは、表面近傍で溶液のアルカリ化が進行した場合、酸性溶液中では表面近傍に中性の領域が形成され、ここに表面からの高濃度の Al^{3+} (または $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, AlO_2^-) イオンが到達して水酸化物の溶解度積を超える条件となり、沈澱が形成されるためである。これに対して中性水溶液中の場合、溶液の pH は電極表面からアルカリ性～中性へと変化するが、Al イオン濃度も表面から低下してゆき、電極近傍で沈澱膜を形成するに十分な条件に至らないためであると思われる。酸性溶液中における表面沈澱物皮膜によるカソード反応の抑制、カソード電流ピークの出現、溶解の抑制といった現象は、アノード分極時における passivation 現象と類似の現象であるため、cathodic passivation と表現できる現象と言える。

(b)

Fig. 10 Change in relative resistance, R/R_0 , and cyclic voltammogram of the Al wire electrode in 0.05 mol dm^{-3} H_2SO_4 solution. Sweep rate was 10 mV s^{-1} . (b) SEM image of Al wire electrode after experiment.

4. 結 論

電気抵抗測定法は原理が単純で簡便な測定法であるため古くから用いられており、特に電気量などから腐食量が評価できないような系の腐食のモニタリングに適している。また最近の高感度な測定装置の利用や、試料形状などの工夫により高い感度を得ることができるため、さまざまな現象の研究に応用できると思われる。しかしながら一方で、測定温度や現象の不均一性等による誤差に注意を払う必要がある。

(Received July 18, 2002 ; Accepted November 20, 2002)

文 献

1) T. Mizuno and M. Enyo ; Sorption of Hydrogen on and in Hydrogen-Absorbing Metals in Electrochemical Environ-

ments, in : R. E. White, B. E. Conway, J. O'M Bockris (Eds.) *Modern Aspects of Electrochemistry* No. 30, Plenum Press, N. Y., 1996, pp. 415-503

2) K. Azumi, Y. Asada, T. Ueno, M. Seo and T. Mizuno ; *J. Electrochemical Soc.*, **149**, B 422-B 427 (2002)

3) A. F. Denzine and M. S. Reading ; *Materials Performance*, **37**, 35 (1988)

4) P. A. Cella and S. R. Taylor ; *Corrosion*, **56**, 951 (2000)

5) S. Haruyama and T. Tsuru ; *Corrosion Science*, **13**, 275 (1973)

6) T. Tsuru and S. Haruyama ; *Corrosion Science*, **16**, 623 (1976)

7) 紀平 寛, 水流 徹, 春山志郎 ; 電気化学および工業物理化学, **52**, 515 (1984)

8) K. Azumi, K. Iokibe, T. Ueno and M. Seo ; *Corrosion Sci.*, **44**, 1329 (2002)

9) K. Azumi, T. Ueno, K. Iokibe and M. Seo ; Proc. "Corrosion and Corrosion Protection", ed. by J. D. Sinclair, R. P. Frankenthal, E. Kalman, W. Plieth, Electrochemical Society PV 2001-22, p. 1074, Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, USA, 2001.

10) 安住和久, 大塚俊明, 佐藤教男 ; 電気化学および工業物理化学, **53**, 700 (1985)

11) 安住和久, 瀬尾真浩 ; 電気化学および工業物理化学, **64**, 258 (1996)

12) Y. Li, H. Shimada, M. Sakairi, K. Shigyo, H. Takahashi and M. Seo ; *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 866 (1997)

13) 化学便覧 基礎編 II, 第3版 (丸善, 1984)

14) J. Yahalom, J. Zahav ; *Electrochim. Acta*, **15**, 1429 (1970)

15) F. Climent, R. Capellades ; *Electrochim. Acta*, **33**, 433 (1988)

16) N. E. Paton, B. S. Hickman and D. H. Leslie ; *Metallurgical Transactions*, **2**, 2793 (1971)

17) S. V. Ariyaratnam, N. A. Suplise and E. H. Adem ; *J. Materials Science Lett.*, **6**, 1349 (1987)

18) K. Gesi and Y. Takagi ; *J. Phys. Soc. Japan*, **18**, 306 (1963)

19) M. M. Antonova ; *OR : Svoistva Gidridov Metallov : Spravochnik*, Nissotuhinsya, Kyoto, 1976

20) W. M. Mueller ; Chapter 8 "Titanium Hydride" in Metal hydrides, W. M. Mueller, J. P. Blackledge ; G. G. Libowitz (Eds.), Academic Press, New York (1968)

21) 水野忠彦, 延与三知夫 ; 電気化学および工業物理化学, **63**, 719 (1995)

22) 水野忠彦, 進藤紀一, 諸住高 ; 防食技術, **26**, 185 (1977)

23) T. Ohtsuka, J. Guo and N. Sato ; *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2473 (1986)

24) T. Ohtsuka, M. Masuda and N. Sato ; *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2406 (1987)

25) 安住和久, 大塚俊明 ; 材料と環境, **46**, 384 (1997)

26) H. Takahashi, K. Kasahara, K. Fujiwara, M. Seo ; *Corrosion Sci.*, **36**, 677 (1994)

27) H. Takahashi, K. Fujiwara and M. Seo ; *Corrosion Sci.*, **36**, 680 (1994)

28) K. Nisancioglu and H. Holtan ; *Corrosion Science*, **19**, 537 (1979)

29) A. R. Despic, J. Radosevic, P. Dabic and M. Kliskic ; *Electrochim. Acta*, **35**, 1743 (1990)