60 Hz リサージュ図によるステンレス鋼の孔食腐食速度の測定

興 戸 正 純*, 沖 猛 雄*

Measurement of Pitting Corrosion Rate for Stainless Steel by Means of a 60 Hz Lissajous Figure

Masazumi OKIDO* and Takeo OKI*

A corrosion monitoring method is proposed using electrochemical techniques based on AC impedance theory. Monitoring corrosion rates by the AC impedance method with a low frequency response is time consuming. A method of monitoring to obtain corrosion rates easily by using a Lissajous figure technique with 60 Hz commercial frequency was applied to pitting corrosion of SUS304 stainless steel in a neutral sodium chloride solution. The value of $\tan \theta$ calculated from the inclination angle θ of the Lissajous figure was found to be related to pitting current density I at an impedance $Z > 1$ by

$$\tan \theta = K \cdot I \quad K : \text{const.}$$

The relation between the value of $\tan \theta$ and the corrosion rate was discussed in terms of reaction processes of charge transfer and diffusion.

1. 緒 言

金属材料の腐食速度をモニターする電気化学的手法としては種々の方法が提案されており、実用化が進められているものもある¹⁾。最近の腐食速度の計測法としては交流法の研究が多くみられるが、交流法では装置が高価で使用される周波数帯域によっては計測に長時間を要することもあり、実用化に対して容易にできるものは少ないと考えられる²⁾。

そこで本報においては手軽に用いることが可能な商用周波数 (60 Hz を使用) の正弦波交流を用いて、ステンレス鋼の孔食量をリサージュ図から簡単に求める方法について検討を行った。この方法は、交流電源はライン周波数の交流を減衰器を用いて微小交流に下げた使用し、測定には1つのX-Yシンクロスコープを使用することによって、比較的手軽な装置のみで測定可能であるという利点がある。

2. 方 法

2-1 試料および溶液

試料としては SUS304 鋼 (Cr : 18.20, Ni : 9.82, C : 0.08, Si : 0.63, Mn : 1.03, P : 0.03, S : 0.01 wt%) と、比較のため SCM435 鋼 (Cr : 0.09, Mo : 0.30, Mn : 0.60, Si : 0.15, C : 0.10, P : 0.03, S : 0.01 wt%) を用いた。試料は 1 cm^2 の表面積とし、表面はアルミナバフ研磨仕上げ後水洗し実験に供した。

溶液は主に 0.7 mol/L NaCl (25℃, pH 6) を使用し

た。孔食を発生させるための酸化剤には CuSO_4 を用いた。また、 NaCl 溶液中に FeSO_4 と $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を添加し、溶液中のレドックス系のリサージュ図への効果について調べた。

2-2 リサージュ図の測定

リサージュ図の測定装置を図1に示す。函数発生器 (NF 回路製 : E-1011) から交流電圧をポテンシオスタット (北斗電工特製 : HA 104) を介して試料極に印加し、交流電圧と交流電流をメモリー付シンクロスコープ (NF : DS-334) に記憶させた後、レコーダにリサージュ図を描いた。SUS304 鋼を 0.7 mol/L NaCl 溶液中において孔食電位近傍に定電位保持し、孔食電流とリサージュ図の傾きを測定した。リサージュ図を得るための交流電圧は 20 mV 幅とし、周波数は 60 Hz を使用した。

Fig. 1 Experimental apparatus for measuring Lissajous figure

* 名古屋大学工学部 (〒464 愛知県名古屋市中千種区不老町)
Faculty of Eng. Nagoya Univ. (Furo-cho, Chikusa-ku,
Nagoya-shi, Aichi 464)

参照極には SCE, 対極には白金線を用いた (電位はすべて SCE 基準で示す)。また, 定電位法によって硫酸中の SCM435 鋼と塩酸中の SUS304 鋼についてリサージュ図と直流電流の関係を測定した。

酸化剤による孔食発生の実験には 10 g/L の CuSO_4 を 0.7 mol/L NaCl 溶液中に添加し, リサージュ図の経時変化と腐食電位を測定した。試料の溶解速度は, 溶液中に溶出した鉄イオン量を比色分析法により求め電流値に換算した。

3. 実験結果および考察

3-1 リサージュ図について

リサージュ図は横軸に交流電圧, 縦軸に交流電流を入れた時にみられる図形であり, その形は周波数, 印加交流の大きさ等によって変化する。周波数が数 10 Hz で交流電圧が微小であれば, 一般的には図 2 に示すようなだ円を呈する。

交流電圧 $E(t)$, 交流電流 $I(t)$ を (1), (2) 式で表すと, 界面インピーダンス Z は (3) 式となる。

$$E(t) = E_0 \sin \omega t \quad (1)$$

$$I(t) = I_0 \sin (\omega t + \varphi) \quad (2)$$

$$Z = E(t) / I(t) = |Z| (\cos \varphi - j \sin \varphi) \quad (3)$$

ただし, $\omega = 2\pi f$, f : 周波数, φ : 電圧と電流の位相差, E_0 : 電圧幅, I_0 : 電流幅, $j = \sqrt{-1}$ を表す。

図 2 に示すリサージュ図との関係は次式で表される。

$$|Z| = AO/BO \quad (4)$$

$$\sin \varphi = CO/AO = DO/BO \quad (5)$$

リサージュ図のだ円の方程式は (6) 式で表される³⁾。

$$\left(\frac{E}{E_0}\right)^2 - \frac{2E \cdot I \cos \varphi}{E_0 I_0} + \left(\frac{I}{I_0}\right)^2 = \sin^2 \varphi \quad (6)$$

リサージュ図のだ円の長軸の傾きを θ とすれば, 次式の関係が成り立つ。

$$\tan \theta = \frac{1}{2\omega \cos \varphi} (-Z_0 + Z_0 \sqrt{1 + \left(\frac{2 \cos \varphi}{Z_0}\right)^2}) \quad (7)$$

ただし $Z_0 = |Z| + 1/|Z|$, $|Z| = E_0/I_0$

$|Z| \gg 1$ の場合には (7) 式は近似的に (8) 式で表される。

$$\tan \theta = \frac{\cos \varphi}{|Z|} \quad (8)$$

いま, 電極界面の反応抵抗を R_p , 二重層容量を C_d とおけばインピーダンス Z は (9) 式で表され, R_p と θ には (10) 式の関係が得られる⁴⁾。実際の電極界面の等価回路では,

$$Z = (1/R_p + j\omega C_d)^{-1} \quad (9)$$

R_p , C_d の並列回路と直列に溶液抵抗 R_o を加えなければならない。溶液の抵抗は $R_p \gg (\omega C_d)^{-1}$ となる周波数における抵抗成分から求めることができる。0.95 mol/L Na_2SO_4 と 0.1 mol/L NaCl 混合液中の SUS304 鋼の場合, 液抵抗は界面反応抵抗に比べ無視できる結果が得

Fig. 2 Lissajous figure

られていることより⁵⁾, 本報においても R_o は無視して検討を行った。

$$\tan \theta = 1/R_p \quad (10)$$

したがって, 電極界面の等価回路が R_p と C_d の並列回路によって表される系においては, $\tan \theta$ は腐食反応の反応抵抗 R_p の逆数に相当し, $\tan \theta$ の測定から反応抵抗を評価することができる。

3-2 $\tan \theta$ の表すもの

電極表面において生ずる腐食反応の反応過程によって $\tan \theta$ と腐食電流との関係が決定される。電極を定電位規制した単純電極系と酸化剤を溶液中に添加した場合の複合電極系について, 単純な電荷移動と拡散が関与する場合について検討すると次のようになる。

(1) 単純電極

電極上では試料のアノード溶解が起こり, 電流は (11) 式で表される。

$$I = I_0 \frac{C_x}{C_x^0} \exp \frac{\alpha_a n F}{RT} (E - E_a) \quad (11)$$

ここで I_0 : 交換電流密度, C_x^0 : 化学種のバルク濃度, C_x : 電極界面濃度, α_a : 遷移係数, E_a : 平衡電位を表す。

反応抵抗 R_p は, $1/R_p = dI/dE$ より求まり, 拡散が影響しない場合には $\tan \theta$ と I は (12) 式の関係が成立する。

$$\tan \theta = \frac{\alpha_a n F}{RT} I \quad (12)$$

拡散が影響する場合には

$$\frac{C_x}{C_x^0} = 1 - \frac{I}{n_a F D C_x^0} \quad (13)$$

となり, $n_a F D C_x^0 = I_L$ (拡散電流密度) とおけば

$$\frac{C_x}{C_x^0} = 1 - \frac{I}{I_L} \quad (14)$$

*1 拡散を考えた場合, 等価回路の R (抵抗) 成分にはワープルグインピーダンスが含まれ $R = R_p (1 + \lambda/\sqrt{j})$, $\lambda = I/(nFC\sqrt{\omega D})$ となる。周波数 60 Hz における λ 値は, $I = 1 \text{ A/cm}^2$ と著しく大きな電流の場合でも $\lambda = 0.099$ となり第 2 項は無視できるものと考えられる (ただし $n=2$, $F=96500$, $C=0.7 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$, $D=1.48 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ を用いた)。ここではワープルグインピーダンスの項は無視して $\tan \theta$ を求めた。

となる。(11), (14)式より $\tan \theta$ は次式で表される^{*)}。

$$\tan \theta = \frac{\alpha_a n F}{RT} \left(1 - \frac{I^2}{I_l^2}\right) \dots \dots \dots (15)$$

(2) 複合電極

複合電極系, すなわち溶液中に酸化剤が含まれ, 金属が腐食している状態の電流 I は(16)式で表される。

$$I = I_0 \frac{C_x}{C_x^0} \exp \frac{\alpha_a n_a F}{RT} (E - E_a) - I_0' \frac{C_R}{C_R^0} \exp \frac{-\alpha_c n_c F}{RT} (E - E_c) \dots \dots \dots (16)$$

(16)式の第1項はアノード反応, 第2項は酸化剤のカソード反応に相当する。

腐食電位 E_{cor} における腐食電流を I_{cor} とすれば(16)式は次のように書くことができる。

$$I = I_{cor} \left\{ \frac{C_x}{C_x^0} \exp \frac{\alpha_a n_a F}{RT} (E - E_{cor}) - \frac{C_R}{C_R^0} \exp \frac{-\alpha_c n_c F}{RT} (E - E_{cor}) \right\} \dots \dots \dots (17)$$

アノード反応, カソード反応ともに遷移律速の場合には $\tan \theta$ は(18)式で表される。また, カソード反応に拡散が関与する場合には(19)式となる。

$$\tan \theta = \frac{F}{RT} (\alpha_a n_a + \alpha_c n_c) I_{cor} \dots \dots \dots (18)$$

$$\tan \theta = \frac{F}{RT} \left[(\alpha_a n_a + \alpha_c n_c) I_{cor} - \frac{\alpha_c n_c}{I_l} I_{cor}^2 \right] \dots \dots \dots (19)$$

単純電極系の場合と複合電極系の場合について, $\tan \theta$ と I (または I_{cor}) の関係を図3に表す。図3の(1)~(4)の曲線はそれぞれ(12)式, (15)式, (18)式および(19)式に相当する。

3-3 定電位法による孔食発生時のリサージュ図

0.7 mol/L NaCl 溶液中において SUS304 鋼を孔食電位より貴な 0.15~0.40 V に定電位保持した場合のアノード電流 I とリサージュ図の傾き $\tan \theta$ の関係を図4に示す。アノード電流は孔食の進行により増加する。それに伴いリサージュ図の傾きも増加する傾向にあった。しかし, I と $\tan \theta$ は(12)式に示す比例関係は得られず(比例すれば図4に書かれている直線と同じ45°の傾きをもつ), 特に I が小さい場合に直線からのずれがみられた。このことは, 孔食部分の反応は(12)式で表されるが孔食部分以外の表面で起こる反応が関与しているためであると考えられる。

そこで, 試料表面上の孔食部分と不動態部分の反応を考慮し検討を行った。

不動態皮膜の面積を S_f , 不動態保持電流分の θ を θ_f , 孔食面積を S_p , 孔食部分の単位面積当たりの θ を θ_p とすれば, 測定されるリサージュ図の傾きは次式で表される。

$$\tan \theta = S_p \tan \theta_p + S_f \tan \theta_f \dots \dots \dots (20)$$

孔食の進行は主に試料の深さ方向に起こる。この深さ方向の腐食をモニターで見い出すことが重要であり, 孔食発生の際に伴う S_f の減少はわずかであると考えられる。すなわち, 孔食が発生しない場合の $\tan \theta$ は $S_f \tan \theta_f$ に相当し, 孔食の進行による $S_f \tan \theta_f$ の変化は少ないものと考えられる。孔食部分の応答を $\Delta \tan \theta$ とおけば, $\Delta \tan \theta$ は孔食時の $\tan \theta$ と孔食が起こる前の $\tan \theta$ の差として(21)式から求められる。

$$\Delta \tan \theta = S_p \tan \theta_p = \tan \theta - S_f \tan \theta_f \dots \dots \dots (21)$$

図4の結果から各電位において孔食が発生する前の $\tan \theta$ と孔食進行時の $\tan \theta$ の差, すなわち, $\Delta \tan \theta$ を計算すると図5に示すようになった。すなわち, $\Delta \tan \theta$ は電流 I と良い直線関係が得られた。また, 電極の保持電位を 0.15 V から 0.5 V に増加させると, 図5の直線は右方向に移動する傾向がみられる。これは(20)式で示される $\tan \theta_p$ が電位が高いほど増加するためであると推察される。

0.7 mol/L NaCl 溶液中の SUS304 鋼の孔食においては, 電流は $I = 400 \text{ A/m}^2$ までは $\Delta \tan \theta$ と直線関係が得られ, I が増加すると生ずると思われる拡散律速の関係は得られなかった。そこでさらに大きな電流を流すため pH を下げて実験を行った。

Fig. 3 Schematic diagram of $\tan \theta$ and corrosion current I

Fig. 4 Relation between $\tan \theta$ and I of SUS304 in 0.7M NaCl by potentiostatic measurement

Fig. 5 Relation between $\Delta \tan \theta$ and I of SUS304 in 0.7 M NaCl

Fig. 7 Effect of Fe^{2+} and Fe^{3+} concentrations on the value of $\tan \theta$ in 0.7 M NaCl, ($I=50 \text{ A/m}^2$ $E=0.15 \text{ V}$)

Fig. 6 Relation between $\Delta \tan \theta$ and I of SUS304 in HCl and SCM435 in H_2SO_4

図6に SUS304 鋼を pH 0 の塩酸中に浸せきした場合と SCM435 鋼を pH 0 の硫酸中に浸せきした場合について、電流 I とリサージュ図の傾きの変化 $\Delta \tan \theta$ の関係を示す。電流 I は電位を徐々に増加させて変化させた。SUS 304 鋼では、 $I < 10^3 \text{ A/m}^2$ の範囲において比例関係を示すが、それ以上の電流においては比例関係からずれてくる。SCM435 鋼についても同様の傾向があり、 $I=5 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ 程度まで比例関係にありそれ以上では明らかに高電流による拡散に影響されたと考えられるずれが生じてくる。拡散が影響する場合には図3の(2)に示したように $\tan \theta$ と I は電流 I が大きくなると直線からずれる傾向にあり、図5の結果を説明しているものと考えられる。

3-4 レドックス系の影響

リサージュ図の傾き θ は電極表面で生じている反応の反応速度に関係している。表面での反応が孔食溶解のみの場合と、溶液中にレドックス系がある場合では θ は変化すると考えられる。

図7は 0.7 mol/L NaCl 溶液中において SUS304 鋼を 0.15 V の電位に保持して孔食を起こさせ、電流密度が

Fig. 8 Relation between $\tan \theta$ and corrosion rate of SUS304 in 0.7 M NaCl with 10 g/L CuSO_4

50 A/m^2 に達した時点で Fe^{2+} - Fe^{3+} の等モル溶液を添加しリサージュ図の変化を調べた結果である。 Fe^{2+} - Fe^{3+} のレドックス系を含まない場合には $\tan \theta = 100 \Omega^{-1} \text{ m}^{-2}$ であった。レドックス系を添加すると、添加量が増加するほど $\tan \theta$ は増加する傾向を示したが、添加濃度が 0.08 mol 以上では $\tan \theta$ はほぼ一定となった。 $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ 反応の標準電位は 0.526 V であるため、0.15 V においては Fe^{3+} の還元反応が生じているものと考えられる。したがって、 $\tan \theta$ には孔食溶解と Fe^{3+} の還元反応が含まれることにより、孔食のみの場合に比べ増加するものと思われる。 Fe^{3+} が 0.08 mol 以上では、 Fe^{3+} の電極表面への拡散が律速するようになるため $\tan \theta$ は増加しなくなる。

このように、孔食反応以外の別の反応が電極表面で生じている場合には、リサージュ図には電極表面で生じているすべての反応の応答が取り入れられる。

3-5 酸化剤による孔食発生時のリサージュ図

0.7 mol NaCl 溶液中に酸化剤として 10 g/L CuSO_4 を加えた後、SUS304 鋼を浸せきして測定したリサージュ図の傾きと、溶液中に溶出した鉄イオン濃度から求めた腐食速度との関係を図8に示す。

腐食速度が 1.8 A/m^2 以下では比例関係を示し、2.3

A/m^2 になると拡散の影響により比例関係からのずれがみられる。定電位法においては、 $\tan \theta$ への不動態保持電流分の影響があり、 $10 A/m^2$ 以下の電流密度では図4に示すように $\tan \theta$ と I の直線関係は得られなかった。しかし、 $CuSO_4$ を添加して孔食を起こさせたものでは銅イオンの還元反応が孔食発生部分以外の不動態皮膜上で起こり、銅の析出が観察された。すなわち、不動態保持電流は銅イオンの還元反応が起こることにより、なくなるか無視できるほど小さくなったものと考えられる。

酸化剤を添加して孔食を発生させる場合には、 $CuSO_4$ のように試料の孔食以外の部分に析出する場合ばかりでなく、 Fe^{3+}/Fe^{2+} あるいは O_2/OH^- 等の酸化還元反応では析出物はなく、不動態表面の反応が問題になることも考えられる。特に、試験する材料の面積が大きく孔食部分が比較的小さい場合には、 $\tan \theta$ と I には完全な比例関係はみられなくなるものと思われる。そのような場合には $\tan \theta$ の増加が2倍になった時点では孔食電流は10倍になっていることもあり、注意する必要がある。

SUS304 鋼を 0.7 mol NaCl と 10 g/L $CuSO_4$ 溶液中に浸せきした場合の腐食電位と $\tan \theta$ の関係を図9に示す。

孔食初期の腐食電位は 0.1 V 以上であった。孔食が進行すると -0.2 V まで $\tan \theta$ の増加に伴い低下し、その後 $\tan \theta$ は一定となったが腐食電位はさらに低下し最終的には -0.28 V 付近で一定となった。

孔食の進行に伴いアノード面積は増加し孔食のアノード反応の分極が小さくなれば混成電位である腐食電位は低下する。アノード反応は孔食であり SUS304 鋼の孔食電位は 0.11 V であった。電極表面に一旦孔食が発生すると孔食の進行につれて孔食内部に塩素イオンの濃縮、pH の低下が生じ、孔食は 0.11 V の孔食電位以下でも進行する。すなわち不完全不動態電位領域では孔食は進行している。孔食の進行に伴い腐食電位が低下してくる現象を模式的に図10に示す。SUS304 鋼の孔食電位は $E_p = 0.11 V$ であり、再不動態化電位は $E_R = -0.4 V$ 付近であった。腐食電位は図9に示すように孔食初期には孔食電位 E_p より高い 0.13 V にあり、孔食が進行すると低下し最終的には再不動態化電位 E_R に近い -0.28 V まで低下するものと考えられる。

4. 結 言

商用周波数として使用が容易な 60 Hz 交流を用いて主に SUS304 鋼の孔食電流とリサージュ図の傾き θ から得られる $\tan \theta$ の関係について検討を行った。

定電位法による孔食発生では孔食電流 I と $\tan \theta$ は比例関係が得られないが、不動態皮膜部分の反応を補正することにより I と $\Delta \tan \theta$ は良い比例関係が得られた。 $\Delta \tan \theta$ は酸性溶液中の腐食では、腐食電流が著しく大きくなると拡散の効果により I との比例関係がくずれる。

Fig. 9 Relation between $\tan \theta$ and corrosion potential of SUS304 in 0.7 M NaCl with 10g/L $CuSO_4$

Fig.10 Schematic of corrosion potential and pitting corrosion
 E_p : pitting potential E_R : repassivation potential
 $E_1 \sim E_4$: corrosion potential $i_1 \sim i_4$: corrosion current

酸化剤として硫酸銅を添加した場合には、孔食による腐食速度と $\tan \theta$ は比例関係が得られた。この場合、孔食以外の不動態皮膜上には銅の析出が観察され不動態保持電流は無視できるため、不動態部分の反応を補正する必要はなかった。他の酸化剤については、析出しないものは不動態保持反応による誤差が問題になる場合があると考えられる。腐食電位は孔食の進行に伴い、孔食電位以上の電位から再不動態化電位付近まで低下する傾向を示した。

(1985-10-18 受理)

文 献

- 1) C.Wagner and W. Traud : *Z. Electrochem.*, **44**, 391 (1938)
- 2) 春山志郎, 水流 徹, 阿南正治; 防食技術, **27**, 449 (1978)
- 3) 杉本克久, 沢田可信; 防食技術, **24**, 669 (1975)
- 4) D.C. Grahame : *J. Electrochem. Soc.*, **99**, C 370 (1952)
- 5) 興戸正純, 沖 猛雄; 電気化学, **53**, 713 (1985)