

半導体化学センサによる pH 測定を応用した
すきま腐食の解析に関する研究

野 瀬 清 美

2021 年 1 月

A Study on the Analysis of Crevice Corrosion of Stainless Steel
Based on pH Measurement with a Semiconductor Chemical Sensor

ABSTRACT : Stainless steel, which is one of the corrosion resistant materials, has corrosion resistance due to the passive film formed on its surface, and it is widely used in various applications. However, if the passive film is locally destroyed in an environment containing Cl⁻, local corrosion such as pitting and crevice corrosion will occur. Crevice corrosion is more likely to occur than pitting corrosion, and its occurrence and propagation cannot be confirmed from the outside. Therefore, there are many situations where crevice corrosion is a problem.

The potential, current and pH in the crevice are thought to be interrelated in the propagation and repassivation of crevice corrosion. However, as the crevice gap is as narrow as 10 μm or less, it is difficult to directly measure the pH in the crevice using glass electrodes or indicators. Therefore, in this study, a measurement method using a semiconductor chemical sensor was applied to the pH measurement for crevice, to realize analysis of the pH change in the crevice during the propagation and repassivation of crevice corrosion. The AC photocurrent signal of the sensor was measured at the same time as the potentiostatic polarization of SUS304 stainless steel in artificial seawater (ASW) at room temperature, and the processes of “propagation” and “repassivation” of crevice corrosion were analyzed based on the relationship between potential, current, and pH in the crevice.

Chapter 1 stated the background and purpose of this study.

Chapter 2 described construction of a pH measurement system using a semiconductor chemical sensor and its application to the study of crevice corrosion. The sensor was manufactured by forming a 50-nm-thick oxide film and a 50-nm-thick nitride film on a 200-μm-thick n-type Si substrate, and evaporating a metal film as an ohmic contact electrode on the back surface of the sensor. To obtain an AC photocurrent signal (I_p), a red LED with a diameter of about 3 mm was used as a modulated light source, and a saturated silver/silver chloride electrode was used as the electrode. Using this setup, I_p was measured while continuously changing the bias voltage (V_b), and the $I_p - V_b$ curve was obtained. In order to simulate the environment in the crevice during corrosion, two series of solutions were prepared. One series of solutions were prepared by adding maximum 3 mol dm⁻³ of Fe²⁺, Cr³⁺ and Ni²⁺ to ASW, and the other series were prepared by adding hydrochloric acid to ASW to achieve the same pH as those of the former series. $I_p - V_b$ curves were measured for those solutions, and the parameter V_b' was calculated, which represents the displacement of the curve along the voltage axis. The shift (X) of V_b' per unit change of pH was 59 mV · pH⁻¹. This value almost agreed with the theoretical value derived from the Nernst equation. From this result, it was experimentally confirmed that the pH measurement method using a semiconductor chemical sensor can also be applied to pH measurement in the crevice in a concentrated metal chloride environment.

In Chapter 3, metal dissolution and pH change in the crevice during the propagation of crevice

corrosion were examined. By using a semiconductor chemical sensor as a crevice former, a metal / sensor crevice structure was formed. By measuring $I_p - V_b$ curves with this setup at the same time as potentiostatic polarization, the temporal changes of the current of the specimen and the pH in the crevice (pH_c) during the propagation of crevice corrosion can be simultaneously measured. The pH_c decreased as the current of the specimen increased in the course of the propagation of corrosion. In addition, when SUS304 stainless steel was potentiostatically polarized at $E = 349$ mV, the pH value after the corrosion propagated throughout the crevice was confirmed to be extremely low ($\text{pH}_c < 1$) both in ASW and 1/10 ASW.

Chapter 4 discussed on metal dissolution and pH change in the crevice during the repassivation process. After the corrosion propagation, whether the crevice corrosion continues to propagate or repassivation occurs is thought to be determined by the competition between the production of H^+ by hydrolysis of Cr^{3+} and consumption of H^+ due to the reduction of hydrogen that occurs in the low pH environment. Inner crevice corrosion caused by hydrogen generation reaction is completed inside the crevice, therefore, the current density (i_{in}) associated with this reaction cannot be measured by a conventional electrochemical test. After allowing corrosion to propagate throughout the entire crevice by potentiostatic polarization, the specimen was left in an open circuit state, and the temporal changes of the potential of the specimen and pH_c were measured. When the pH_c increased to 2.5 to 3.0, it was considered that the corrosion propagation turned to repassivation. From the result, the pH increase rate (R_{pH}) associated with inner crevice corrosion caused by hydrogen generation reaction at $\text{pH}_c < 3$ was estimated to be $2.02 \times 10^{-4} \text{ pH} \cdot \text{s}^{-1}$. A current density of $10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ was used as the threshold between corrosion propagation / repassivation, which corresponds to a sufficiently small corrosion rate of $0.1 \text{ mm} \cdot \text{y}^{-1}$. The repassivation potential (E_R) and repassivation pH (pH_R) were obtained from the relationship between the current density, pH_c , and the potential. As a result, E_R of SUS304 stainless steel in an open air condition at room temperature was estimated to be 80 mV and 120 mV in ASW and 1/10 ASW, respectively, and the pH_R was estimated to be 2.5 to 3.0 in both environments. In addition, it was possible to estimate the value of i_{in} associated with internal crevice corrosion caused by hydrogen generation reaction from R_{pH} . Furthermore, the critical current density for crevice corrosion ($i_{out,crit.}$) was estimated to be $4.52 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ in ASW when pH_R was 2.5.

In Chapter 5, the potential distribution inside the metal / sensor crevice during potentiostatic polarization was estimated based on the analysis of the $I_p - V_b$ curves obtained with the semiconductor chemical sensor. The potential distribution was due to the IR drop by the anodic current going out of the crevice, and it was dependent on the conductivity of the solution. Using a simple model of the IR drop, the crevice gap could be estimated from the potential distribution.

Chapter 6 summarized the results obtained in this study and stated the prospects for the future developments.

— 目次 —

第 1 章 序論.....	1
1. 1 緒言.....	1
1. 2 ステンレス鋼の特徴.....	3
1. 3 ステンレス鋼の腐食形態.....	4
1. 4 ステンレス鋼のすきま腐食.....	5
1. 4. 1 すきま腐食の発生・進展メカニズム.....	7
1. 4. 2 すきま腐食の評価方法と従来研究.....	9
1. 4. 3 すきま内 pH の重要性とすきま内環境に関する従来研究.....	10
1. 5 すきま内 pH 測定における課題.....	12
1. 6 本研究の目的と概要.....	13
第 2 章 半導体化学センサによる pH 測定システムの構築と すきま腐食研究への適用... 21	
2. 1 緒言.....	21
2. 2 LAPS の測定原理.....	23
2. 2. 1 LAPS の基本原理.....	23
2. 2. 2 窒化膜表面の pH 応答.....	28
2. 3 LAPS による pH 測定系の構築.....	30
2. 3. 1 半導体化学センサの製作.....	30
2. 3. 2 交流光電流測定装置の構築.....	35
2. 4 センサの pH 検出特性.....	39
2. 4. 1 目的.....	39
2. 4. 2 実験方法.....	39
2. 4. 3 実験結果.....	40
2. 5 センサの pH 検出特性におよぼす金属イオンの影響.....	43

2. 5. 1	目的.....	43
2. 5. 2	実験方法.....	43
2. 5. 3	実験結果および考察.....	44
(1)	pH におよぼす金属イオンの影響.....	44
(2)	センサの pH 検出特性におよぼす金属イオンの影響.....	47
2. 6	結言.....	51
第 3 章 腐食進展過程における金属溶解とすきま内 pH 変化.....		55
3. 1	緒言.....	55
3. 2	実験方法.....	57
3. 2. 1	供試材および試料の前処理.....	57
3. 2. 2	試験溶液.....	60
3. 2. 3	定電位分極中におけるすきま腐食挙動進展挙動の <i>in situ</i> 光学観察.....	61
3. 2. 4	定電位分極中の試料電流とすきま内 pH の同時測定.....	63
3. 2. 5	交流光電流の測定.....	65
3. 3	実験結果および考察.....	67
3. 3. 1	定電位分極中におけるすきま腐食進展挙動.....	67
3. 3. 2	自然電位測定中における $I_p - I_b$ 曲線の変化挙動.....	69
3. 3. 3	すきま腐食進展過程の金属溶解とすきま内 pH の関係.....	71
(1)	すきま腐食発生時間の分極電位依存性.....	71
(2)	腐食進展に伴うすきま内 pH の分極電位依存性.....	72
(3)	腐食進展に伴う試料電流とすきま内 pH の関係.....	77
(4)	腐食発生時のすきま内 pH 変化.....	79
(5)	腐食進展過程のすきま内 pH 変化.....	79
3. 4	結言.....	81

第 4 章 再不働態化過程における金属溶解とすきま内 pH 変化	85
4. 1 緒言	85
4. 2 実験方法.....	88
4. 2. 1 供試材および試料の前処理.....	88
4. 2. 2 試験溶液.....	88
4. 2. 3 測定系のセットアップ	88
4. 2. 4 電気化学試験.....	89
4. 2. 5 半導体化学センサによるすきま内 pH 測定	93
4. 3 実験結果および考察.....	97
4. 3. 1 定電位分極中および分極停止後のすきま内 pH.....	97
(1) 定電位分極中の試料電流とすきま内 pH 変化.....	97
(2) 定電位分極停止後の自然電位とすきま内 pH 変化.....	99
4. 3. 2 再不働態化電位と再不働態化 pH.....	103
(1) 電流密度とすきま内 pH の関係.....	104
(2) 電位とすきま内 pH の関係.....	109
4. 3. 3 金属溶解速度とすきま内 pH 変化に基づく再不働態化過程の考察	111
(1) すきま腐食に関与する反応と再不働態化におよぼす影響.....	111
(2) 内部水素発生腐食とすきま内 pH の上昇速度	115
(3) 再不働態化におよぼすすきま内 pH と電流密度の影響.....	119
4. 3. 4 再不働態化におよぼす Cl ⁻ 濃度の影響.....	123
4. 4 結言	124
第 5 章 半導体化学センサを用いたすきま内電位分布の推定	129
5. 1 緒言	129
5. 2 実験方法.....	130
5. 2. 1 供試材および試料の前処理.....	130
5. 2. 2 試験溶液.....	130

5. 2. 3	測定系のセットアップ	131
5. 2. 4	定電位分極中の試料電流と $I_p - V_b$ 曲線の同時測定.....	135
5. 3	実験結果および考察.....	137
5. 3. 1	すきま腐食挙動と $I_p - V_b$ 曲線の関係	137
5. 3. 2	$I_p - V_b$ 曲線の解析	139
5. 3. 3	変曲点の空間分布とすきま腐食との関係	142
5. 3. 4	すきま内電位分布の推定	143
5. 3. 5	すきま間隔の推定	145
5. 4	結言	148
第 6 章	結論.....	151
6. 1	本研究で得られた成果	151
6. 2	今後の展開	153
本論文に関する業績.....		155
謝辞		159

第 1 章 序論

1. 1 緒言

2015 年、国連サミットにおいて、持続可能な開発目標 (SDGs : Sustainable Development Goals) ¹⁾が掲げられ、社会、経済、環境の 3 つの側面から捉えることのできる 17 の開発目標が設定された。このうち、エネルギー関連では持続可能な近代的エネルギーへのアクセスの確保、インフラ・産業・イノベーション関連では強靱なインフラ構築、などが開発目標の詳細の中に具体的に盛り込まれた¹⁾。耐食材料は、これらの社会・産業インフラを支える重要な構成要素であると考えられており²⁾、その使用用途や環境に応じた適切な材料選定が求められる。

工業用の材料選定基準において、M.G.Fontana らは、材料強度、施工性、耐食性、価格、入手の容易さ、外観の 6 因子を示している³⁾。このうち、材料強度に関しては設計温度に従う設計許容応力が各規格に定められているが、耐食性に関しては各技術者に委ねられている³⁾のが現状である。

公益社団法人 腐食防食学会と一般社団法人 日本防錆技術協会は、1974～2015 年にかけて 3 度にわたり腐食コスト調査を実施している。1974 年、1997 年および 2015 年における日本の腐食コスト調査結果⁴⁾をもとに、Uhling 方式と Hoar 方式により算出された腐食コストの変化を Fig. 1-1⁴⁾に示す。生産・製造面から腐食対策費を算出する Uhling 方式⁵⁾では、1997 年から 2015 年にかけてほぼ横ばいで推移しているが、産業分野ごとに腐食事故による直接的損失と腐食対策費を積み上げる Hoar 方式⁵⁾では腐食コストは年々増加し、とくに 1997 年以降は、Uhling 方式、Hoar 方式ともにその費用はいずれも 4 兆円を超えている⁴⁾。さらに 1997 年以降、Hoar 方式と Uhling 方式の比率は 1 をこえ、腐食対策におけるメンテナンスの比重が大きくなっていることを示している⁴⁾。また、今後、1960～1970 年

代の高度成長期以降に整備された設備やインフラ構造物などの老朽化が急速に進むことが想定される。人口減少・高齢化が進む現代においては、経済の急激な成長が難しく、補修や定期的なメンテナンス等による維持管理に加え、適切な材料選定による老朽更新に対する期待や需要が高まると考えられ、耐食分野では実腐食現象にもとづく耐食材料の開発、寿命予測技術の構築などが求められると考えられる。

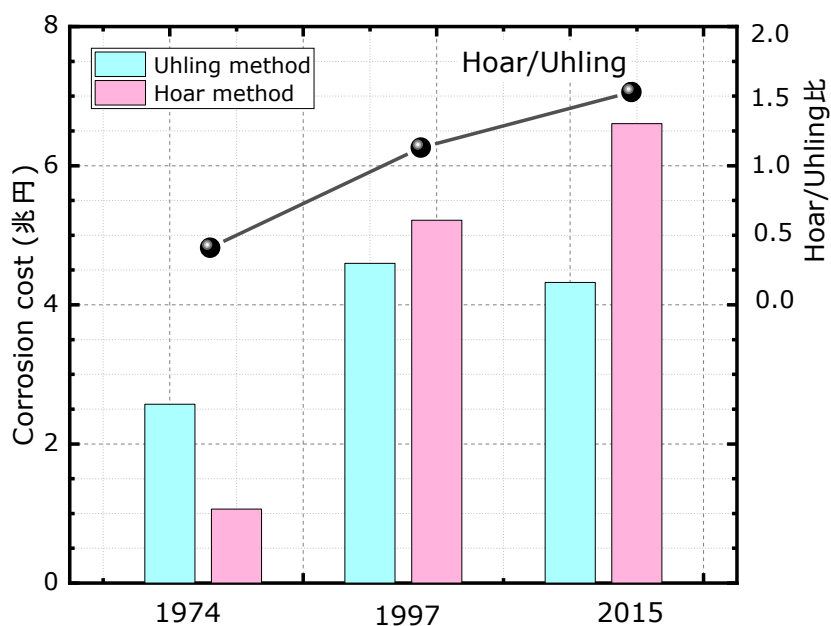


Fig. 1-1 Corrosion cost in 1974, 1997 and 2015.

(文献4をもとに作成)

1. 2 ステンレス鋼の特徴

耐食材料のひとつであるステンレス鋼は、Cr を 10.5 % 以上、C を 1.2 % 以下の割合で含む合金鋼⁶⁾と定義され、その表面に形成される Cr を主体とする nm オーダーの不動態皮膜によって優れた耐食性を示す⁷⁾ことから、電化製品や厨房機器、自動車、鉄道などの身近なものから、建築構造物、各種プラント、発電設備や海洋構造物などに広く適用されている。

ステンレス鋼表面に形成される不動態皮膜は、水和オキシ水酸化物（主として $\text{CrO} \cdot \text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{FeO} \cdot \text{OH} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ）と水和酸化物（ $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ）からなると報告されており⁸⁾、ESCAによる不動態皮膜の解析によって皮膜中への Cr の濃縮が確認されている⁹⁾。この不動態皮膜は、自己修復機能を有し、皮膜が破れても鋼中の Cr と大気中の酸素、水が反応し、不動態皮膜を瞬時に形成する^{7,10)} (Fig. 1-2)。

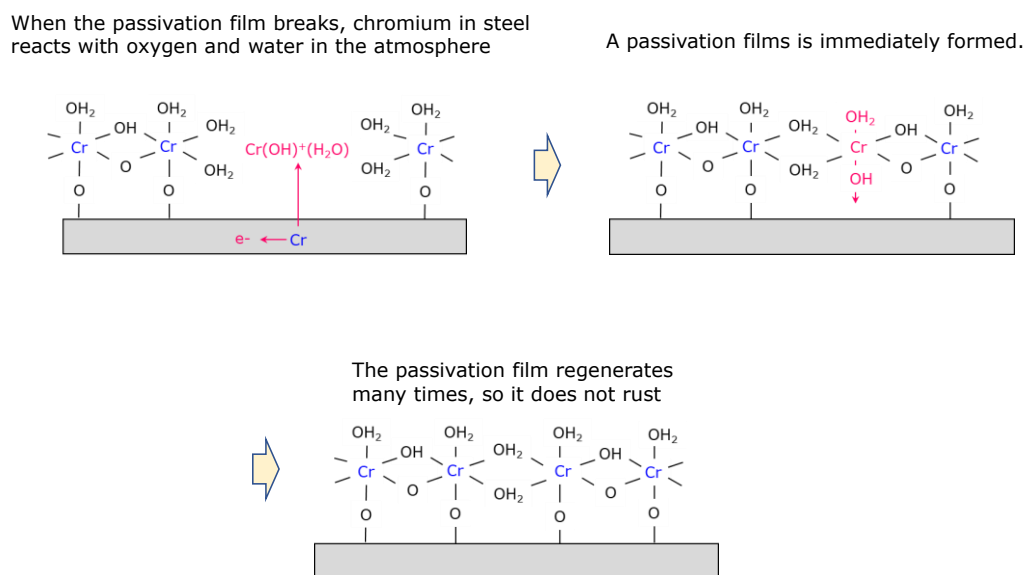


Fig. 1-2 Self-repair model of passivation film of stainless steel. (文献 7, 10 をもとに作成)

また、ステンレス鋼の耐食性は、合金元素の種類と含有量に大きく依存する¹¹⁾ことから、Cr, Ni, Mo や Cuなどを添加し適用環境に応じた最適な耐食合金設計がなされており、日本産業規格 (JIS) に登録されている規格鋼以外にも使用用途や顧客の要求特性に応じた、メーカー各社の独自鋼も数多く開発されている¹¹⁾。

1. 3 ステンレス鋼の腐食形態

耐食性に優れたステンレス鋼でも、適用環境や条件によっては不働態皮膜が溶解し、種々の腐食が発生する。水溶液が関与する湿食における腐食形態は、全面腐食 (general corrosion) と局部腐食 (localized corrosion) に大きく分類される。全面腐食は均一腐食であり、腐食量を腐食減量や侵食度で示すことができる¹²⁾ため、寿命予測がしやすく、腐食代を考慮した設計・腐食対策が可能となる。一方、孔食、すきま腐食、粒界腐食および応力腐食割れなどの局部腐食は、全面腐食とは異なり、腐食の進展状況を定量化することが困難であり、寿命予測等をおこなうことは難しい。

Fig. 1-3 に、水環境におけるステンレス鋼の腐食事例¹³⁾をもとに、腐食形態別の割合を示した。この結果から明らかなように、ステンレス鋼の腐食損傷の約 90% 以上を局部腐食が占めている。局部腐食は、環境中に Cl⁻ などのハロゲンイオンなどが存在すると、不働態皮膜中の構造や厚さが不安定な部分において、Cl⁻ が酸素や水酸基と置き換わることによって金属塩化物の錯塩を形成するため、局部的に皮膜が溶解した部分を起点として腐食が進行する¹⁴⁾。

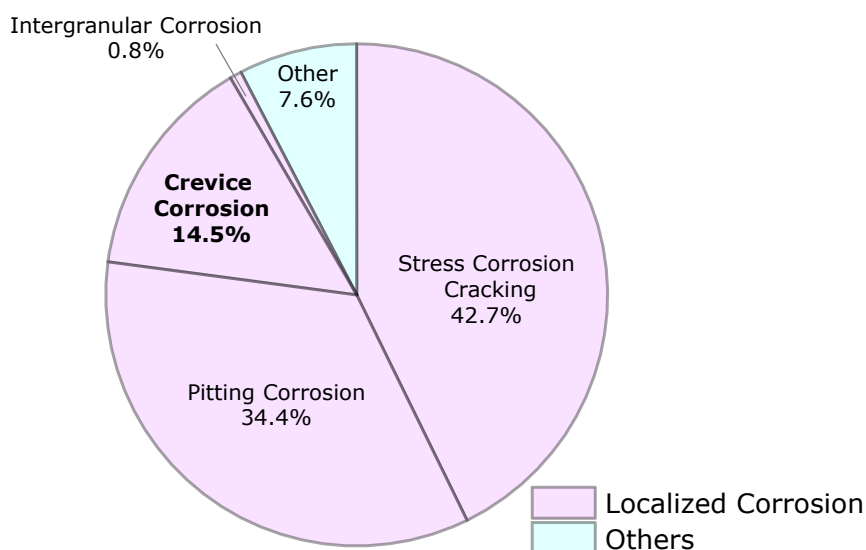


Fig. 1-3 Types of corrosion of stainless steel.

(文献 13 をもとに作成)

1. 4 ステンレス鋼のすきま腐食

ステンレス鋼の局部腐食のひとつであるすきま腐食は、ステンレス鋼の表面に金属もしくは非金属によって形成された幾何学的なすきま部で発生する。この腐食は、ボルトやナットの締結部、溶接部^{15,16)}、フランジ部¹⁷⁾、ガスケット・Oリング接触部¹⁸⁾、腐食生成物や海洋生物の付着下¹⁹⁾など、我々の身近なところで起こりうる。

局部腐食の発生には、特定の材料と環境の組み合わせごとに局部腐食の生起に対する局部腐食臨界電位（以後、 V_c とよぶ）が存在し、これよりも貴な電位域では局部腐食が発生する可能性があるが、卑な電位域では、局部腐食の可能性はないと考えられている²⁰⁾。1.3でも述べたように、 Cl^- は局部腐食をもたらす代表的な有害イオンである²⁰⁾。Fig. 1-4²¹⁾に示す適用環境中の Cl^- 濃度と V_c の関係からも明らかなように、 Cl^- 濃度の上昇とともに V_c は卑化し、局部腐食は発生しやすくなる。

また Fig. 1-4²¹⁾において、 V_c と当該環境における E_{SP} （完全不働態化金属の自然電位の定常値）とを比較することによって、適用環境の局部腐食に対する可使用条件を評価することが可能となる^{20,21)}。 E_{SP} が V_c よりも貴な電位域では局部腐食の可能性はあるが、 E_{SP} が V_c より卑な電位域ではその可能性はないと考えられている^{20,21)}。局部腐食のうち、すきま腐食と孔食の臨界電位を比較すると、すきま腐食臨界電位は孔食臨界電位に比べて卑であり、すきま腐食の方が発生しやすいとされている²⁰⁾。さらに、実構造物においてはすきま構造を排除することは難しく、すきま腐食は外観から確認できない場所で発生することに加え、ひとたび腐食が発生するとその腐食速度は $1 \sim 10 \text{ mm} \cdot \text{y}^{-1}$ ²²⁾と非常に大きいことなどから、孔食よりもすきま腐食が問題となることが多い。

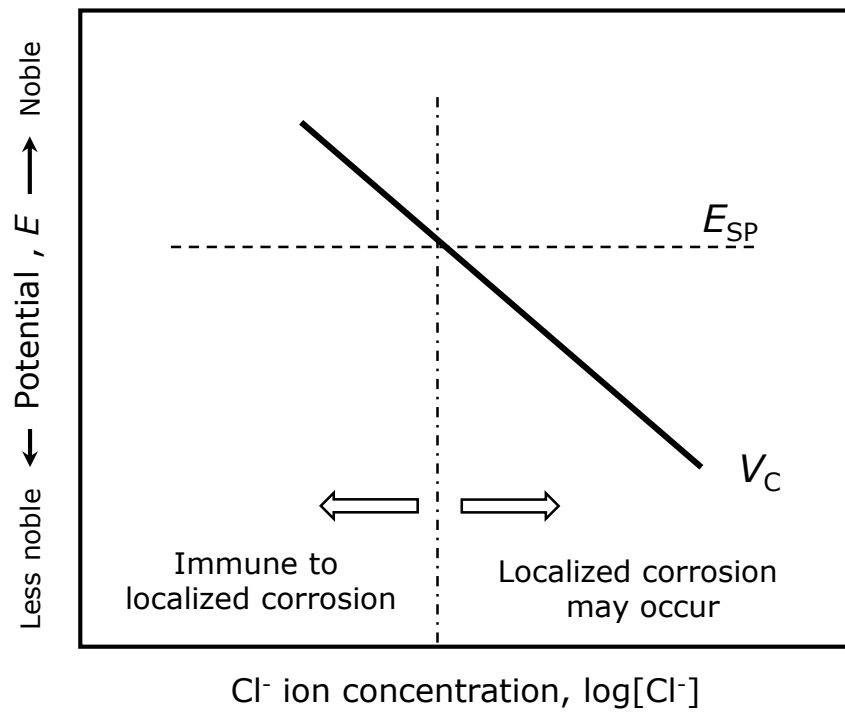


Fig. 1-4 Schematic illustration for determining the usage limit of the material by comparing the critical potential (V_C) of local corrosion with the spontaneous electrode potential (E_{SP})²¹.

1. 4. 1 すきま腐食の発生・進展メカニズム

ステンレス鋼のすきま腐食に関しては、1940年代から現在に至るまで、そのメカニズム解明や評価方法の確立に関する研究が多数おこなわれている。このすきま腐食の発生過程は、(1) すきま内の溶存酸素の消費、(2) すきま内外での通気差電池の成立、(3) Cl^- 濃度の上昇とすきま内 pH の脱不働態化 pH 以下への低下からなる²³⁾と理解されている。

すきま腐食発生の概念模式図を Fig. 1-5 に示す。例えば、すきま構造をもつステンレス試料を海水中に浸漬した場合、浸漬直後はすきま内外表面ともに不働態化し、不働態皮膜の成長に伴う不働態保持電流にみあう溶存酸素の還元が生じる (Fig. 1-5 (a))。しかし、すきま部はその間隔が非常に狭く、すきま内の溶存酸素は短時間で消費され、すきま内がアノード、すきま外表面がカソードとなるアノード/カソードの場所的分離が生じることとなる (Fig. 1-5 (b), (c))。さらに、すきま内のアノード反応の進行によってすきま内に溶出する金属イオンに対し、電気的中性条件を保つために沖合から環境中の Cl^- などのアニオンがすきま内に泳動することで、すきま内の Cl^- 濃度が上昇する。同時にすきま内に溶出した金属イオンの加水分解反応によって H^+ が生成され、すきま内の pH は低下する (Fig. 1-5 (d))。これらの反応が進行し、すきま内 pH が脱不働態化 pH 以下まで低下すると不働態皮膜が破壊され、すきま腐食が発生・進行する (Fig. 1-5 (e))。

一旦すきま腐食が発生した後は、すきま内を active (アノード)、すきま外部を passive (カソード) とする active-passive cell の形成による、閉鎖電池腐食 (occluded cell corrosion)²⁵⁾ となる。

1. 4. 2 すきま腐食の評価方法と従来研究

ステンレス鋼の耐すきま腐食性を評価する典型的な手法は（１）浸漬試験法，（２）電気化学試験法，に大別される。

（１）浸漬試験法の例としては，複数の歯形をもつ樹脂製のすきま形成材をステンレス試料の両側から一定トルクで押しつけ，海水などの適用環境に浸漬して腐食の発生率などを比較する方法（ASTM G78-83）²⁶⁻³³や，酸性の 6% 塩化第二鉄溶液中ですきま腐食発生臨界温度（CCT：critical crevice temperature）を求める方法（ASTM G48-11）³⁴がよく用いられる。また，試験溶液に活性炭を添加することによって，カソード反応を促進させる加速試験法^{35,36}なども検討されてきた。

（２）電気化学試験法では，cyclic polarization を利用したステンレス鋼の腐食すきま再不動態化電位測定方法（JIS G 0592:2002）³⁷によって $E_{R,CREV}$ を求める方法が有名である。すきま腐食の場合，すきま腐食臨界電位 $V_{C,CREV}$ （定電位保持試験で局部腐食が発生しなくなる下限界の電位と定義される²³）と，腐食すきま再不動態化電位 $E_{R,CREV}$ （進展しつつあるすきま腐食が停止する電位）が一致する³⁸と言われており，材料の耐すきま腐食性の評価法として広く用いられている³⁹⁻⁴²。

また，すきま腐食に関する研究では，試料の電位を一定に保持する定電位法を用いた研究^{39,43-48}が多数おこなわれている。例えば，松橋ら³⁹は，同一電位で試験時間を変えた実験をおこない，すきま腐食進展時間と試験終了後の試料の最大すきま腐食深さの関係から板厚貫通時間を推定している。さらに近年では，すきま形成材に石英ガラスや透明ポリメチルメタアクリレートを用い，自然海水中での浸漬試験⁴⁹や電気化学試験⁵⁰⁻⁵³などの腐食試験とすきま内の *in situ* 観察を同時におこなう研究が進められ，すきま腐食の発生やその進展性挙動が明らかにされつつある。

一方で，すきま腐食の発生や進展，再不動態化には，すきま内溶液の濃縮とその希釈の重要性も指摘されており⁵⁴，すきま腐食挙動を明らかにするためには，すきま腐食の進展と同時にすきま内環境を詳細に検討する必要があると考えられる。

1. 4. 3 すきま内 pH の重要性とすきま内環境に関する従来研究

1.4.2 でも述べたように、すきま腐食現象は電位との関連性が高く、電位に応じて腐食の発生・進展、さらには一旦腐食した後に環境変動等によってすきま内が不働態化する再不働態化、の 3 つの変化を伴う場合がある。これら一連の挙動に關与する環境因子としては、すきま内の pH や Cl^- 濃度、溶存酸素濃度やすきま形状などが挙げられる。

すきま腐食の発生過程では、すきま内の溶存酸素の消失に加え、溶出した金属イオンの加水分解によってすきま内 pH が低下し、不働態皮膜が H^+ によって還元溶解し、不働態を保持できなくなることで腐食が発生する。このときの限界 pH は脱不働態化 pH (depassivation pH, pH_d) と呼ばれる⁵⁵⁾。皮膜の溶解に關し、 pH_d を指標とした研究も多数おこなわれており⁵⁶⁻⁵⁸⁾、SUS304 の pH_d はおよそ 2 前後^{56,58)}と報告されている。

さらに、すきま腐食進展過程では、すきま内に極めて腐食性の高い濃厚金属塩化物溶液 (以後、anolyte とよぶ) が生成され、低 pH かつ高濃度の塩化物環境で腐食が継続する。一方、すきま腐食の進展が緩和される再不働態化過程では、anolyte のすきま外への拡散による希釈によって、すきま内の pH は上昇し、 Cl^- 濃度が減少する。さらに、すきま外部からすきま内部への溶存酸素の浸入も同時に起こることで、すきま内環境の腐食性が低下すると考えられる。また、すきま腐食進展および再不働態化過程のすきま内では、金属の溶解に伴う水和、錯イオン形成などの反応を伴いながら pH が変化していくものと考えられる⁵⁹⁾。

このように、すきま腐食の発生、進展および再不働態化のいずれの過程においても、すきま内 pH が密接に關与することから、すきま内 pH はすきま腐食のメカニズム解明のための重要な指標のひとつと考えられ、これまでに多くの研究者によって実験や解析がおこなわれてきた。

小川ら^{56,57)}は、ステンレス試験片にすきまを模擬した人工ピットをドリルで開け、定電位電解後の人工ピット内溶液の pH や人工ピット内に濃縮した金属イオン、 Cl^- を分析し、試料に流れた電荷量とすきま内 pH との関係、金属イオン量と Cl^- の関係について詳細に検討している。この研究の pH 測定には、pH 試験紙が用いられている。また Suzuki ら⁵⁸⁾は

人工ピットを、小野山⁶⁰⁾らは、ステンレス鋼のすきま腐食のモデル実験として、陽・陰室を分離した電解槽を用いた実験をおこない、定電流電解後の陽極液の pH や Cl⁻ 濃度などを分析することによって、その濃縮挙動を明らかにした。また足立ら⁶¹⁾は、すきま部を模擬した液だめ部を有する試験片を用いた浸漬試験をおこない、すきま腐食に伴うすきま内の pH や Cl⁻ 濃度、電位変化について検討し、SUS304 ステンレス鋼の場合、すきま内の pH は 2.5 ~ 4 まで低下することを確認している。これらの研究では、pH の測定にはガラス電極 pH メータが用いられている。

一方、ガラス電極に代わる pH 測定法として、表面の pH 分布を測定する光走査型化学顕微鏡 (scanning chemical microscopy; SCHEM) を用いたすきま腐食過程の表面 pH 分布に関する研究もおこなわれてきた。SCHEM による pH 測定手法は、Hafeman ら⁶²⁾によって発明された LAPS (light-addressable potentiometric sensor) を応用したものである。この LAPS を利用した相良ら⁶³⁾の研究では、ステンレス試験片とウレタンチューブで形成されたすきま部近傍での pH 分布の時間的変化を捉えることに成功している。

また、実すきま部の液性変化を *in situ* で測定する手法として、化学イメージングの技術を応用した研究も進められている。Nishimoto らは、すきま形成材である石英板にゾルゲル法を用いて pH と Cl⁻ に対し、それぞれに選択的に反応する蛍光試薬を石英板に塗布した蛍光イメージングプレートを開発した⁶⁴⁾。このプレートを用いた研究によって、腐食発生時の pH や Cl⁻ 濃度の *in situ* 観察が可能となり、孔食を起点とするすきま腐食発生点では pH が 0.4 まで急激に低下し、Cl⁻ 濃度は 4 M まで上昇することが報告された⁶⁴⁾。さらに、すきま腐食の発生における臨界 pH と臨界 Cl⁻ 濃度の存在の可能性が示される^{64,65)} など、すきま腐食の発生機構解明につながる重要な研究が進められている。

1. 5 すきま内 pH 測定における課題

従来研究やすきま内の *in situ* 観察⁴⁹⁻⁵³、pH や Cl⁻ に着目したすきま内環境の *in situ* 測定手法の開発^{64,65}によって、すきまという閉鎖空間で生じる腐食機構が明らかになりつつあるが、現象解明のための重要因子であるすきま内 pH の測定にはいくつかの課題が残されている。

光走査型化学顕微鏡 (SCHEM) を用いた研究⁶³では、すきま部近傍の pH 測定にとどまり、電気化学測定との同時測定も困難であったことから、腐食解析パラメータである電位や電流を捉えることができないという課題があった。また、イメージングプレートを用いた研究^{64,65}では、電気化学測定と実すきま部の pH や Cl⁻ の同時検出が可能であるが、その適用はすきま腐食発生までの時間領域に限られ、すきま腐食発生後、腐食の進展に伴い腐食部が着色するような状態への適用は難しい。

一方、半導体化学センサ LAPS による pH 測定と電気化学測定の実現した装置の開発によって、すきま腐食部のイメージングに関する研究⁶⁶⁻⁶⁸が近年報告され、すきま腐食機構解明の有力な手段のひとつになりつつある。この方法は腐食部が着色するような状態でも pH の測定が可能である。しかし、従来の測定・解析法では pH 変化は 6 程度までしか捉えられず⁶⁷⁻⁶⁸、すきま腐食研究への適用のためには、測定方法や解析方法の改良が望まれていた。

1. 6 本研究の目的と概要

前項までに述べたように、pH はステンレス鋼のすきま腐食機構を明らかにする上で、重要な因子の一つであり、すきま腐食の発生・進展および再不働態化の一連の挙動には、電位、電流およびすきま内 pH の 3 因子が相互に関連し合う。よって、すきま腐食挙動のさらなる解明のためには、これらの 3 因子を同時に捉える測定手法の確立とその応用が重要であると考えられる。さらに、実構造物におけるすきま腐食の発生は、その構造上避けられないとすれば腐食が発生しにくい、もしくは発生しても腐食進展しにくい合金設計・鋼種開発や腐食進展の予測技術への期待が今後ますます高まると予想される。

そこで本研究では、代表的なステンレス鋼である SUS304 ステンレス鋼 (18Cr-8Ni) を用い、実すきま部における pH の *in situ* 測定と電気化学測定による電位・電流の同時測定を実現し、これらの関係をもとにすきま腐食の進展および再不働態化挙動を明らかにすることを目的とした。さらに、半導体化学センサの検出特性を応用し、pH 以外の新たな評価指標の導出を目指した。

本論文は、以下の 6 章で構成される。各章の関連を Fig. 1-6 に示す。

第 1 章では、ステンレス鋼の特徴とその腐食形態について述べ、本研究の対象であるすきま腐食に関する従来研究を概観し、その上で、本研究の目的、本論文の構成について述べた。

第 2 章では、本研究の要となる半導体化学センサによる pH 測定装置を構築し、その性能を評価する。また、すきま腐食進展中のすきま内環境は、腐食によって溶出した SUS304 ステンレス鋼に由来する Fe^{2+} 、 Cr^{3+} および Ni^{2+} などの金属イオンが高濃度で存在することが想定される。本測定手法のすきま腐食分野への適用の可能性を見極めるため、センサの pH 検出特性におよぼすこれら金属イオンの影響を明らかにする。

第 3 章では、人工海水中における SUS304 ステンレス鋼のすきま腐食進展過程におけ

る金属溶解とすきま内 pH 変化を明らかにするために、腐食進展挙動の *in situ* 観察および定電位分極中の試料電流とすきま内 pH の同時測定をおこない、腐食進展中の電位・電流およびすきま内 pH の関係について述べる。

第 4 章では、すきま腐食進展後の再不働態化挙動を明らかにするために、電位、電流およびすきま内 pH の実測値をもとに、すきま腐食に関与する反応と再不働態化におよぼす影響について考察し、人工海水中における SUS304 ステンレス鋼の再不働態化電位や再不働態化 pH、外部で測定される電流密度とすきま内 pH との関係性について述べる。

第 5 章では、半導体化学センサの検出特性を利用し、すきま腐食研究におけるすきま内 pH 以外の評価指標として、金属/センサすきま構造における定電位分極直後のすきま内電位分布、すきま間隔推定の可能性について述べる。

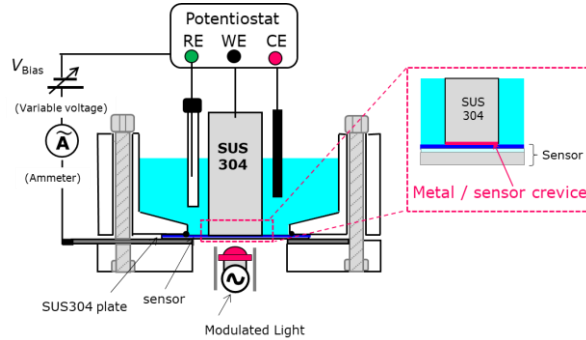
第 6 章では、本研究の成果と今後の展開について述べる。

Chapter 1

Introduction to this study

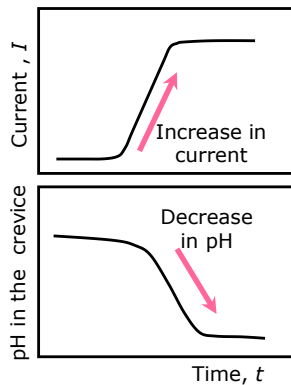
Chapter 2

Construction of pH measurement system using semiconductor chemical sensor and application to study of crevice corrosion



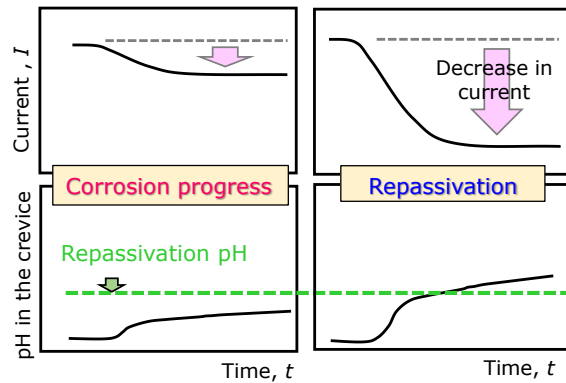
Chapter 3

Metal dissolution and pH change in the process of crevice corrosion progress



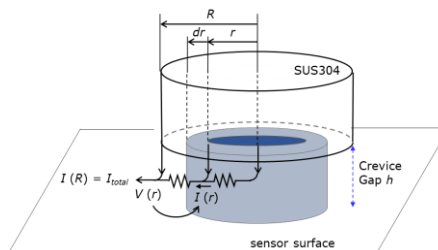
Chapter 4

Metal dissolution and pH change during repassivation



Chapter 5

Estimation of the potential distribution and the crevice gap



Chapter 6

Conclusion of this study

Fig. 1-6 Outline of this study.

参考文献

- 1) 外務省国際協力局 編集・発行：持続可能な開発目標（SDGs）と日本の取り組み.
- 2) 武藤泉, 菅原優, 原信義：水溶液腐食研究に関する課題と展望, materiあ, **56**, 175-179 (2017).
- 3) 腐食防食協会編：材料環境学入門, 丸善, 227 (2002).
- 4) 篠原正：わが国における腐食コスト, 防錆管理, **64**, 243-270 (2020).
- 5) 腐食損失調査委員会：わが国における腐食損失調査報告書, 防食技術, **26**, 401-428 (1977).
- 6) ISO/TS15510 : Stainless steels. Chemical composition.
- 7) G. Okamoto : Passive film of 18-8 stainless steel structure and its function, *Corrosion Science*, **13**, 471-489 (1973).
- 8) 大谷南海男：ステンレス鋼の不働態皮膜, 日本金属学会会報, **18**, 547-551 (1979).
- 9) 岡本剛, 橘孝二, 柴田俊夫, 星野清：ESCA によるステンレス鋼不働態皮膜解析, 日本金属学会誌, **38**, 117-124 (1974).
- 10) モノづくりの原点—科学の世界 VOL.22：錆に負けない鋼—ステンレス鋼（上）,
https://www.nipponsteel.com/company/publications/monthly-nsc/pdf/2005_11_153_09_12.pdf
- 11) 梶村治彦：ステンレス鋼活用の基礎知識 - 歴史, 特性, 耐食性 -3, ステンレス鋼の耐食性, 材料, **60**, 862-867 (2011).
- 12) ステンレス協会 広報専門委員会「ステンレスの初歩」改訂ワーキンググループ編：改訂「ステンレスの初歩」, ステンレス協会, 86 (1994).
- 13) 日本規格協会：JIS 使い方シリーズ ステンレス鋼の選び方・使い方[改訂版], 日本規格協会, 340 (2010).
- 14) ステンレス協会 広報専門委員会「ステンレスの初歩」改訂ワーキンググループ編：改訂「ステンレスの初歩」, ステンレス協会, 84 (1994).
- 15) 増尾誠, 小野寛, 大橋延夫：温水中のステンレス鋼の隙間腐食におけるアノード分極挙動および腐食電流と電位による耐食性の評価, 防食技術, **26**, 573-581 (1977).

- 16) 増尾誠, 小野寛, 大橋延夫 : 食塩水中のステンレス鋼の隙間腐食と応力腐食割れに及ぼす Cl⁻ 濃度と温度の影響, 防食技術, **28**, 577-583 (1979).
- 17) 宮坂松甫 : 「腐食防食講座 - 海水ポンプの腐食と対策技術 - 」第 5 報 : ステンレス鋼及びニレジスト鋳鉄の腐食と対策技術, エバラ時報, **224**, 28-37 (2009).
- 18) 鈴木紹夫, 斎藤洪, 吉岡和夫, 北村義治 : ステンレス鋼配管のすき間腐食に及ぼす鋼種およびガスケット材質の影響, 防蝕技術, **19**, 133-136 (1970).
- 19) 辻川茂男, 柴田俊明, 篠原正 : SUS316 鋼 / フジツボ - すきまの再不動態化電位, *Bosyoku Gijutsu*, **33**, 454-461 (1984).
- 20) 腐食防食協会編 : 材料環境学入門, 丸善, 29-30 (2002).
- 21) 明石正恒, 辻川茂男 : すきま腐食臨界電位への誤解, *Zairyo-to-Kankyo*, **45**, 10-109 (1996).
- 22) 腐食防食協会編 : 材料環境学入門, 丸善, 273 (2002).
- 23) 腐食防食協会編 : 材料環境学入門, 丸善, 34-35 (2002).
- 24) 青木聡 : 二相ステンレス鋼のすき間腐食優先溶解機構, 早稲田大学大学院 基幹理工学研究科 学位論文, p.21 (2012).
- 25) 鈴木紹夫 : ステンレス鋼のすきま腐食, 防食技術, **28**, 38-45 (1979).
- 26) ASTM Standard. G78-83 : Standard guide for crevice corrosion testing of iron-base and nickel-base stainless alloys in seawater and other chloride-containing aqueous environments, ASTM, Philadelphia (1983).
- 27) R.M. Kain and T.S. Lee : Crevice corrosion behavior of stainless steel in seawater and related environments, *Corrosion*, **40**, 313-321 (1984).
- 28) R.M. Kain, A.H. Tuthill and E.C. Hoxie : The resistance of types 304 and 316 stainless steels to crevice corrosion in natural waters, *Journal of Materials for Energy Systems*, **5**, 505 (1984).
- 29) H. Miyuki, K. Ohta and N. Yano : Corrosion resistance of super stainless steels condenser tubes, ISIJ, Proceeding of International Conference on Evaluation of Materials Performance in Severe Environments, EVALMAT89, 325-332 (1989).
- 30) 天谷尚, 幸英昭 : 海水中におけるステンレス鋼の微生物腐食機構, 日本金属学会誌, **58**, 775-781 (1994).

- 31) 天谷尚, 幸英昭 : ステンレス鋼の耐微生物腐食性迅速評価試験法の開発, *Zairyo-to-Kankyo*, **44**, 94-100 (1995).
- 32) 相良雅之, 宇野秀樹, 片田康行, 小玉俊明 : 海水環境における窒素添加ステンレス鋼の局部腐食特性に及ぼす合金元素の影響とすき間腐食の発生評価, *鉄と鋼*, **88**, 672-677 (2002).
- 33) 廖金孫, 岸本圭司, 八尾昌彦, 伊飼通明 : 酸化殺菌材添加海水中におけるステンレス鋼の腐食挙動, *材料と環境*, **60**, 72-74 (2011).
- 34) ASTM Standard. G48-11 Method M and F : Standard test methods for pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels and related alloys by use of ferric chloride solution, , ASTM, Philadelphia (2015).
- 35) 小若正倫, 長野博夫, 鈴木英次郎 : ステンレス鋼の隙間腐食試験法, *鉄と鋼*, **65**, 1953-1962 (1979).
- 36) 杉江他曾宏, 坂本千秋, 藤井知, 新濱正敏 : 活性炭を用いるステンレス鋼のすき間腐食迅速試験, *材料*, **33**, 736-741 (1984).
- 37) 日本産業規格 JIS G0592:2002, ステンレス鋼の腐食すきま再不動態化電位測定方法.
- 38) 辻川茂男, 久松敬弘 : すきま腐食における再不動態化電位について, *防食技術*, **29**, 37-40 (1980).
- 39) 松橋亮, 柘植信二, 田所裕, 鈴木亨 : 海水系環境中におけるステンレス鋼のすきま腐食寿命推定, *新日鉄技報*, **389**, 62-72 (2009).
- 40) 中山元, 梁成浩, 明石正恒 : 鋭敏化ステンレス鋼・中性塩化物環境における応力腐食割れ生起臨界条件, *Zairyo-to-Kankyo*, **45**, 298-304 (1996).
- 41) 中村彰夫, 井上博之 : 純水浸透によるすきま腐食の防止, *日本海水学会誌*, **61**, 165-168 (2007).
- 42) 崎谷美茶, 松橋亮, 松橋透, 高橋明彦 : 希薄 Cl⁻ 環境中におけるステンレス鋼のすきま腐食発生時間におよぼす電位と温度の影響, *材料と環境*, **58**, 378-385 (2009).
- 43) 辻川茂男, 久松敬弘 : すきま腐食における臨界電位-80°Cの NaCl 水溶液中の Type440 鋼, *防食技術*, **32**, 149-156 (1983).

- 44) J.W. Oldfield : Test techniques for pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels and nickel-base alloys in chloride-containing environments, *International Materials Reviews*, **32**, 153-170 (1987).
- 45) 松橋亮, 加藤謙治, 金子道朗 : 定電位試験直前に研磨をおこなったステンレス鋼のすきま腐食発生の時間的評価, *Zairyo-to-Kankyo*, **56**, 56-61 (2007).
- 46) 松島巖, 酒井潤一 : すきま腐食機構と試験法への応用, *鉄と鋼*, **63**, 598-604 (1977).
- 47) T. Suzuki and Y. Kitamura : Critical potential for growth of localized corrosion of stainless steel in chloride media , *Corrosion*, **28**, 1-6 (1972).
- 48) 宇城工, 佐藤進 : 低 pH-高 Cl⁻ 濃度溶液中におけるステンレス鋼の腐食挙動に及ぼす窒素の影響, *Zairyo-to-Kankyo*, **47**, 577-583 (1998).
- 49) 松橋亮, 野瀬清美, 松岡和巳, 梶村治彦, 伊藤公夫 : 自然海水中における SUS304 の長期動的すきま腐食観察, *材料と環境*, **65**, 143-148 (2016).
- 50) 篠原正, 辻川茂男, 増子昇 : 3%NaCl 水溶液中における高純度 18Cr-14Ni 鋼のガラス下すきま腐食のその場測定, *Bosyoku Gijutsu*, **39**, 238-246 (2009)
- 51) 松橋亮, 松岡和巳, 野瀬清美, 梶村治彦 : 定電位法による SUS304 の人工海水中におけるすきま腐食進展挙動解析, *材料と環境*, **64**, 51-59 (2015).
- 52) 松橋亮, 野瀬清美, 松岡和巳, 梶村治彦 : 往復分極法におけるすきま腐食進展過程の観察, *材料と環境*, **65**, 498-504 (2016).
- 53) 青木聡, 名田勇史, 酒井潤一 : 二相ステンレス鋼のすき間腐食成長過程の溶解挙動, *材料と環境*, **64**, 366-372 (2015).
- 54) 水流徹, 洪文涛, 春山志郎 : すきま腐食再不動態化電位 E_R 及びその測定法について, *Bosyoku Gijutsu*, **33**, 649-653 (1984).
- 55) 杉本克久 : 局部腐食の基礎的考え方, *金属表面技術*, **32**, 355-365 (1981).
- 56) 小川洋之, 伊藤功, 中田潮雄, 細井祐三, 岡田秀弥 : ステンレス鋼の隙間腐食の定量的解析, *鉄と鋼*, **63**, 605-613 (1977).
- 57) 小川洋之, 中田潮雄, 伊藤功, 細井祐三, 岡田秀弥 : ステンレス鋼のすきま腐食におけるすきま内溶液の解析, *鉄と鋼*, **66**, 1837-1894 (1980).

- 58) T. Suzuki, M. Yamabe and Y. Kitamura : Composition of anolyte within pit anode of austenitic stainless steels in chloride solution, *Corrosion*, **29**, 18-22 (1973).
- 59) 梶村治彦, 松橋亮, 松岡和巳, 野瀬清美, 長岡彬, 土井教史 : ステンレス鋼のすきま腐食 - 発生・進展メカニズムと試験法 -, 材料と環境 (掲載決定).
- 60) 小野山征生, 辻正宣, 志谷健才 : 温水中のステンレス鋼隙間内液の濃縮挙動と腐食性, 防食技術, **28**, 532-539 (1979).
- 61) 足立俊郎, 吉井紹泰, 前北杲彦 : ステンレス鋼の隙間腐食に伴う隙間内の pH の変化について, 鉄と鋼, **63**, 614-621 (1977).
- 62) D.G. Hafeman, J.W. Parce and H.M. McConnell : Light-addressable potentiometric sensor for biochemical systems, *Science*, **240**, 1182-1185 (1988).
- 63) 相良雅之, 野田和彦, 片田康行, 小玉俊明 : ステンレス鋼のすき間腐食過程における表面 pH 分布測定, 日本金属学会誌, **66**, 925-928 (2002).
- 64) M. Nishimoto, J. Ogawa, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara : Simultaneous visualization of pH and Cl⁻ distributions inside the crevice of stainless steel, *Corrosion Science*, **106**, 298-302 (2016).
- 65) T. Kaji, T. Sekiai, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara : Visualization of pH and pCl distributions : Initiation and propagation criteria for crevice corrosion of stainless steel, *Journal of the Electrochemical Society*, **159**(7), C289-C297 (2012).
- 66) K. Miyamoto, S. Sakakita, T. Wagner, M.J. Schoning and T. Yoshinobu : Application of chemical imaging sensor to *in-situ* pH imaging in the vicinity of a corroding metal surface, *Electrochimica Acta*, **183**, 137-142 (2015).
- 67) K. Miyamoto, S. Sakakita, C.F. Werner and T. Yoshinobu : A modified chemical imaging sensor system for real-time pH imaging of accelerated crevice corrosion of stainless steel, *Physica status solidi A*, **215**, article no.1700963 (2018).
- 68) K. Miyamoto and T. Yoshinobu : Sensors and techniques for visualization and characterization of local corrosion, *Japanese Journal of Applied Physics*. **58**, SB0801-1-SB0801-7 (2019).

第 2 章 半導体化学センサによる pH 測定システムの構築とすきま腐食研究への適用

2. 1 緒言

溶液物性のパラメータのひとつである pH は、物質の化学的性質を示すだけでなく、化学反応において極めて重要な因子であり、研究から化学プラントなど様々な場面で測定されている。pH の測定手法には主に①指示薬法、②金属電極法、③ガラス電極法、④半導体センサ法などがあり、この中でもガラス電極法は標準的な pH 測定法として日本産業規格 (JIS Z 8802) ¹⁾でも規格化され、一般的によく用いられる測定法である。このガラス電極法による測定は、測定対象溶液の pH が均一な場合の測定を前提としている。しかし、例えば生物の代謝反応や局部腐食などのように局所的に pH が変化する状況は数多く、このような局在化した pH 分布を測定するデバイスとして LAPS (light-addressable potentiometric sensor) ²⁾が發明された。この LAPS を用いた pH イメージングの研究もおこなわれており^{3,4)}、微生物の代謝測定⁵⁾や腐食研究などに応用した例も多数報告されている⁶⁻⁹⁾。

ステンレス鋼や Ti などの不動態化金属は、表面に形成される不動態皮膜によって耐食性を有する材料であるが、ある pH 以下ではこの皮膜が破壊されることが知られており、この pH は脱不動態化 pH (pH_d) と呼ばれる。この pH_d は、すきま腐食の発生とも密接に関連し、その重要性から pH_d に関する研究がおこなわれている¹⁰⁻¹³⁾。これらの研究では、pH を種々変化させた溶液^{10,11)}や、すきま内模擬溶液中^{12,13)}にステンレス試料を浸漬し、脱気環境中での自然電位の時間変化から pH_d を決定しているが、いずれも pH の測定にはガラス電極が用いられている。

しかし、本研究の対象であるすきま腐食は、そのすきま間隔が $10\ \mu\text{m}$ 程度と極めて狭く、一般的に用いられるガラス電極では腐食反応が生じているすきま内溶液の pH を直接

測定することができない。一方で、近年、すきま内の溶液を *in situ* で測定する手法として pH や Cl⁻ 濃度によって着色する試薬を塗布したセンシングプレートですきま形成材に用いることで、すきま腐食発生時の pH や Cl⁻ 濃度を測定する手法が開発され、すきま腐食潜伏期間の現象解明が進んだ^{14,15)}。このような発色法はすきま腐食発生初期の変化は捉えることができるが、すきま腐食の進展に伴い、すきま内溶液が着色してしまうとその識別が困難となる。そこで、これらの課題を解決しうる pH 測定法として、半導体化学センサによる pH 測定手法に着目した。

本章では、半導体化学センサによる pH 測定システムの構築をおこなうとともに、その性能を評価し、すきま腐食研究への適用の可能性について検討した。

2. 2 LAPS の測定原理

2. 2. 1 LAPS の基本原理

LAPS では、半導体基板の上に酸化膜や窒化膜等の絶縁膜を成膜したものを pH センサとして使い、センサ表面を電解質溶液と接触させ EIS (Electrolyte-Insulator-Semiconductor) 構造²⁾を形成する (Fig. 2-1).

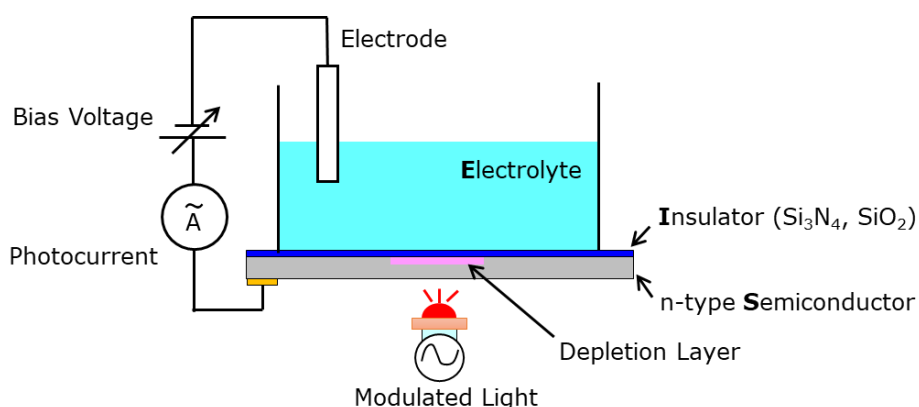


Fig. 2-1 Setup for LAPS measurement²⁾.

この状態でセンサと対極の間にバイアス電圧を印加すると、印加電圧に応じて蓄積状態、フラットバンド、空乏状態、反転状態と変化する。とくに、空乏層の厚みは電極電位によって変化する。n 型半導体の場合、半導体を基準として溶液に正の電圧を印加すると蓄積状態となり、逆に負の電圧を印加すると空乏、反転状態に変化する。n 型半導体 / 電解質界面における電極電位とバンド構造を Fig. 2-2 に示す^{16,17)}。EIS 構造中の半導体に、バンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射すると、生成されたキャリアが半導体内を空乏層に向かって拡散し、空乏層内の電界によって電荷の分離がおり、過渡的な電流が流れる (Fig. 2-3 a)。またこの状態で光照射を停止すると、濃度勾配によって空乏層から正孔が拡散し、電子と再結合することで光照射時とは逆方向の過渡的な電流が流れる (Fig. 2-3 b)。このように、一定の周期で変調光の照射と非照射を繰り返すことにより外部回路に交流光電流 (AC photocurrent, 以後、 I_p と表記する) が流れる。

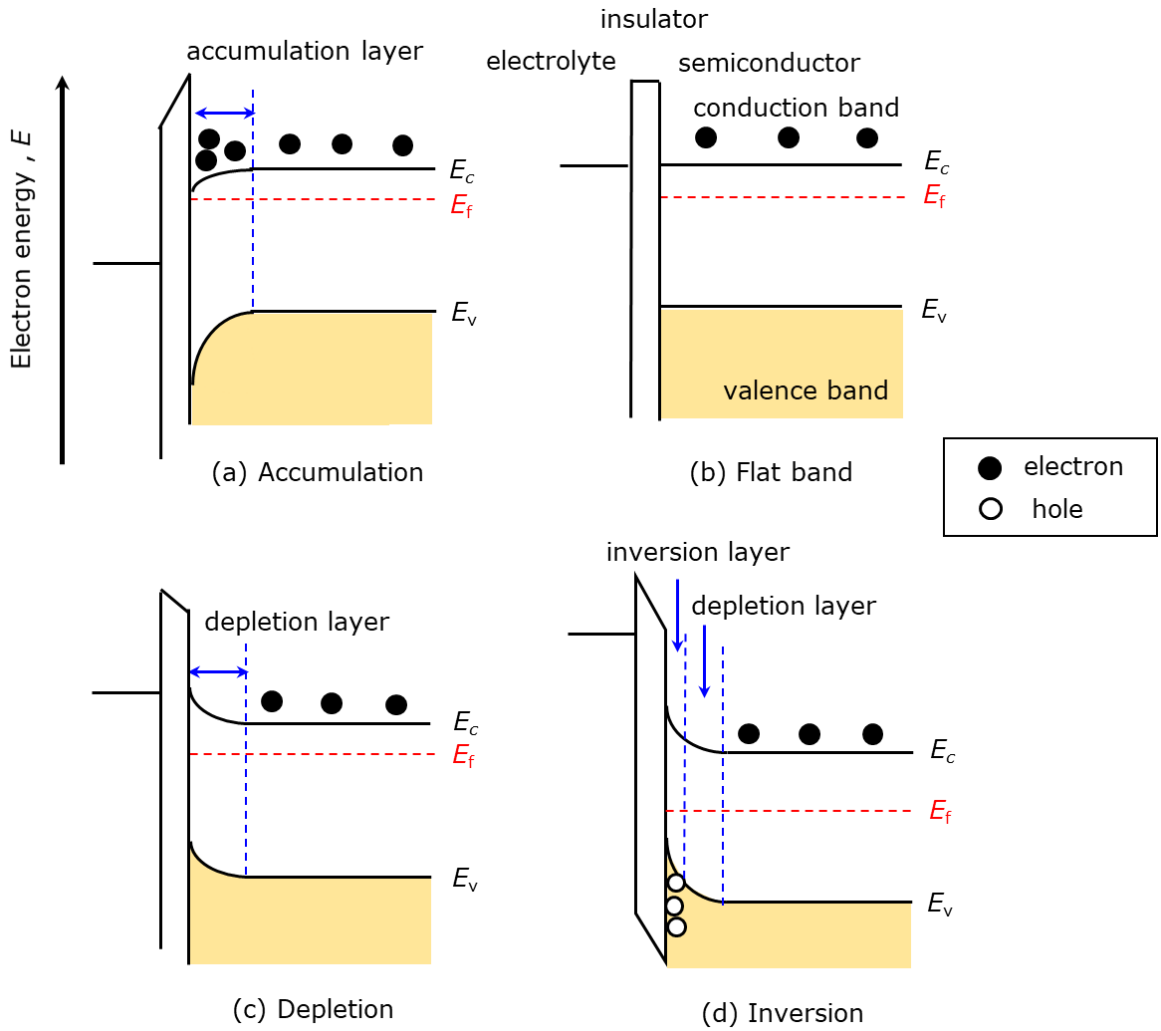


Fig. 2-2 Energy band diagrams of an electrolyte - insulator - semiconductor (EIS) structure ^{16,17}.

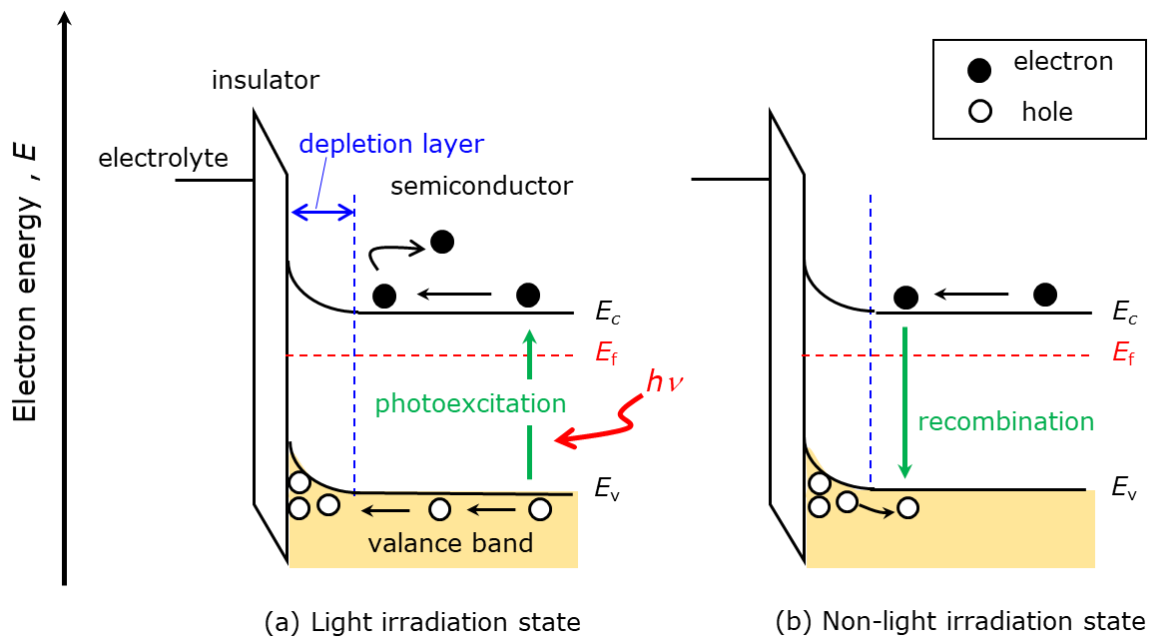
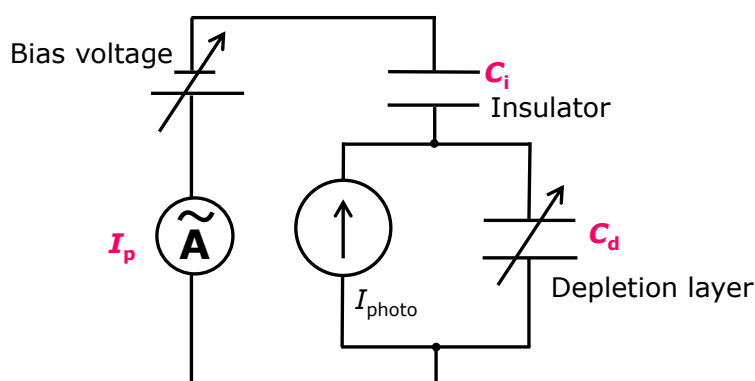


Fig. 2-3 Behaviors of carriers in the semiconductor layer of a LAPS with and without light irradiation¹⁷⁾.

LAPS の等価回路は Fig. 2-4 に示す回路で表され、外部回路に流れる交流光電流とそれぞれのパラメータとの関係は (2.1) 式で示される^{17,18)}。(2.1) 式において、 I_p は外部回路で検出される交流光電流、 I_{photo} はセンサ内部で発生する光電流、 C_i は絶縁層容量、 C_d は空乏層容量を示している。

$$I_p = I_{\text{photo}} \times \frac{C_i}{C_i + C_d} \quad (2.1)$$

半導体を基準にして対極に印加する電圧によって空乏層厚みが増減し、検出される I_p も変化する。半導体を基準として対極に貴なバイアス電圧を印加した場合、バンド構造は蓄積状態になり、 I_p はほとんど検出されない。逆に卑なバイアス電圧を印加するとバンド構造は空乏、反転状態に変化する。空乏状態では、空乏層厚みの増大とともに C_d が小さくなることによって I_p が増加し、反転状態で空乏層幅が飽和することにより I_p も飽和する。バイアス電圧（以後、 V_b と表記する）を連続的に変化させながら I_p を測定することで、 V_b と I_p の関係を示す電流-電圧曲線（以後、 I_p - V_b 曲線と表記する）が得られる。ここで、エネルギーバンド図と I_p - V_b 曲線の間を Fig. 2-5 に示す。



I_p : AC current flowing in the external circuit
 I_{photo} : Photocurrent generated by photoexcitation
 C_i : Capacitance of the insulating layer
 C_d : Capacitance of the depletion layer

Fig. 2-4 LAPS equivalent circuit¹⁷⁾.

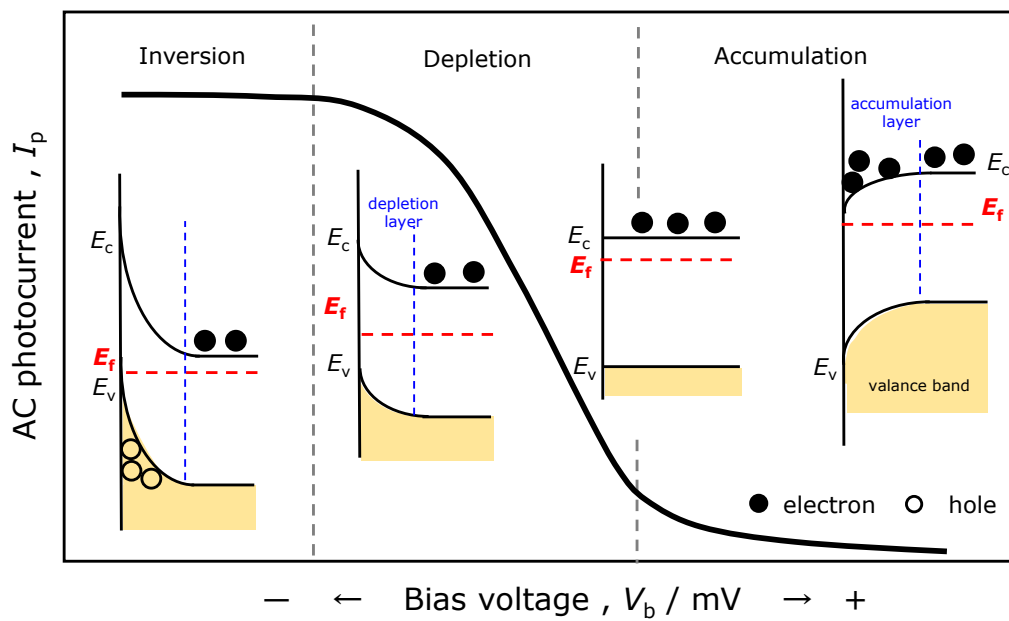


Fig. 2-5 Relationship between the energy band structure of an EIS system and the $I_p - V_b$ curve of a LAPS.

2. 2. 2 窒化膜表面の pH 応答

LAPS において、センサと電解質が接触するセンサの最表層には、シリコン窒化膜 (Si_3N_4) が成膜されている。この窒化膜は、水溶液中でシラノール基 (Si-OH) を形成し、水溶液中のプロトンの濃度、つまり pH によってシラノール基が (2.2) および (2.3) 式のように変化する^{19,20}。酸性側では Si-OH_2^+ が多く、中性領域では Si-OH 、アルカリ領域では SiO^- に変化する。



また、少量存在するアミノ基 (Si-NH_2) も同様に (2.4) および (2.5) と溶液の pH により変化する。



Site-binding²¹)モデルによると、センサ最表層の電荷が (2.2) ~ (2.5) のように pH によって変化する、その界面電位 E は Nernst 式 ((2.6) 式) に従う。

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{OX}}}{a_{\text{R}}} \quad (2.6)$$

ここで E_0 は標準電極電位、 R は気体定数、 n は反応電子数、 F はファラデー定数、 a_{ox} および a_{R} は酸化還元種の活量である。(2.6) 式の酸化還元種を H^+ の活量 (a_{H^+}) で示すと、界面電位は (2.7) 式で示され、25°C の場合、pH 感度は $-59 \text{ mV} \cdot \text{pH}^{-1}$ となる。

$$E = \text{const.} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \text{const.} - 2.303 \times \frac{RT}{F} \text{pH} \quad (2.7)$$

これは pH が 1 変化するごとに界面電位が 59 mV 変化することを意味している。

Fig. 2-6 に示すように、LAPS で測定される $I_p - I_b$ 曲線は、センサ表面に接触している電解質溶液の pH に応じて酸性ではバイアス電圧軸負側に、アルカリ性ではバイアス電圧軸正側にシフトし、そのシフト量は pH が 1 変化するごとに 59 mV ずつシフトすることと

なる。この特性を利用し、交流光電流のバイアス電圧依存性を得ることにより、変調光を照射した局所領域の pH 測定が可能となる。

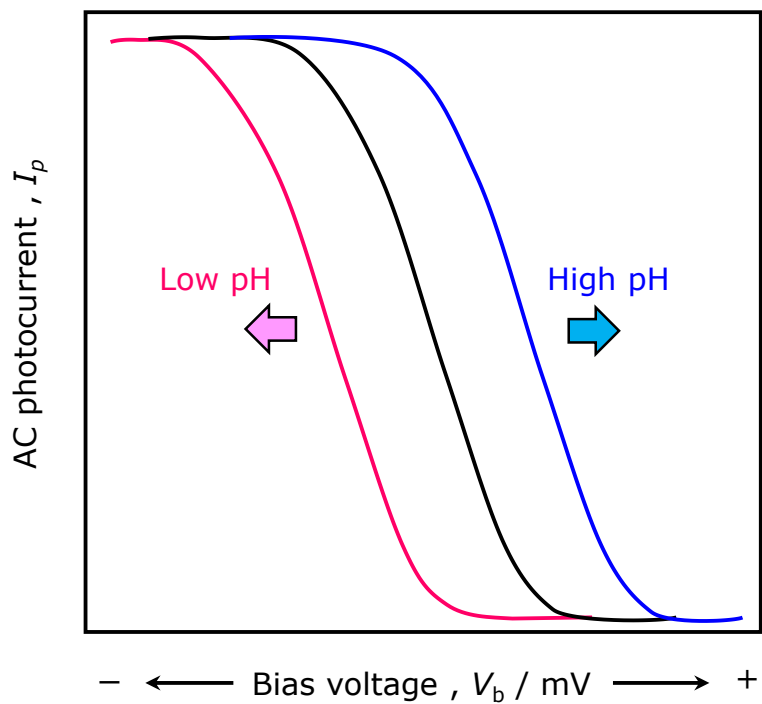


Fig. 2-6 Bias voltage shift of $I_p - V_b$ curves with pH change on the sensor surface.

2. 3 LAPS による pH 測定系の構築²²⁾

2. 3. 1 半導体化学センサの製作

LAPS を利用した pH 測定において、重要な部材のひとつである半導体化学センサを製作した。以後、この半導体化学センサを略してセンサと呼ぶ。センサは、Table 2-1 に示す仕様の n 型 Si 半導体基板上に、絶縁層として SiO₂ 膜および Si₃N₄ 膜をそれぞれ約 50 nm ずつ成膜した。その後、反対面を厚さ 200 μm となるまで研削し、鏡面研磨表面に仕上げた。センサの断面構造を Fig. 2-7 に示す。

Table 2-1 Specification of Si wafer used as a sensor.

Conductivity type	n-type
Crystal orientation	<100>
Size	4 inch
Resistivity	1-10 Ω · cm
Orientation flat	(110)
Orientation flat length	32.5 ± 2.5 mm

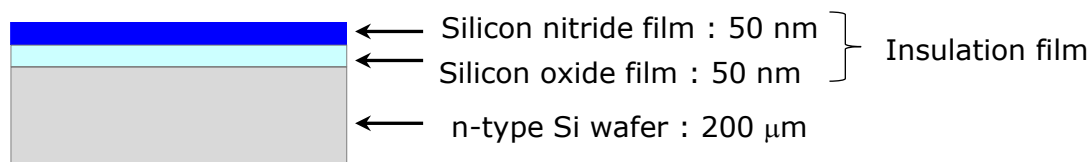


Fig. 2-7 Cross-sectional structure of a sensor.

1 層目に成膜した SiO_2 膜の酸化膜形成方法には、高純度の乾燥酸素による酸化と、水蒸気による酸化の2種類があり、その特徴と用途²³⁾を Table 2-2 に整理した。このうち、本研究では、良質の酸化膜の成膜が可能なドライ酸化による成膜方法を採用した。Si ウエハ上に最初に成膜する SiO_2 は、酸化条件によらず化学量論的組成に極めて近い組成の酸化膜を成膜できることから、(1) 構造が非常に安定している、(2) Si / SiO_2 界面の整合性が非常に良いという特徴がある²³⁾。

また2層目の Si_3N_4 膜は、減圧 CVD 法 (LP-CVD) にて成膜した。この成膜方法は、減圧下で気相反応を起こさせ、ウエハ上に膜を堆積させる方法である。空間を減圧にすることで、反応ガス分子の平均自由行程が長くなり、ガス濃度の均一性確保、気相反応の制御が容易となることから、膜の均一性や量産性に優れるといった特徴がある²⁴⁾。LP-CVD 法を利用した成膜方法には、主にジクロルシラン (SiH_2Cl_2) もしくはシランガス (SiH_4) とアンモニア (NH_3) とを反応させる2つの反応があり、各反応と特徴を Table 2-3 に整理した。

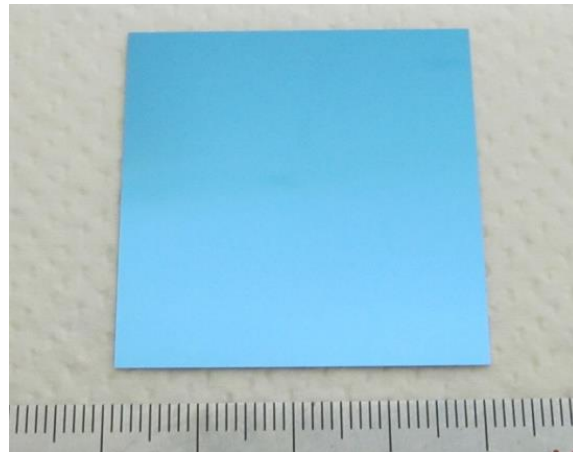
さらに、鏡面研磨で仕上げたセンサ裏面には、オーミック電極として幅約 3 mm の Cr-Au 電極をセンサの左右に蒸着した。このようにして製作したセンサの外観を Fig. 2-8 に示す。

Table 2-2 Methods and features of oxide film formation on Si water ²³⁾.

Name of oxidation method	Methods	Features	Applications
Dry oxidation	Oxidation with high-purity dry oxygen	Capable of forming extremely high quality oxide film	Formation of gate oxide film that requires high quality film
Wet oxidation	Oxidation by steam	Very fast oxidation rate	Formation of thick field oxide ($\sim 1 \mu\text{m}$)

Table 2-3 Deposition method and characteristics of Si₃N₄ film using LP-CVD method ²⁴⁾.

Reaction	Reaction temperature and pressure	Characteristics of film formation
① $3\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + 4\text{NH}_3$ $\rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{HCl} + 6\text{H}_2$	Temperature 700~800°C Pressure 0.1~1.0 Torr	Excellent uniformity in film thickness and mass productivity, but by-products are generated and cause nano-sized dust.
② $3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3$ $\rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2$	Temperature 800~900°C Pressure 0.1~0.5 Torr	Film uniformity is difficult to obtain, but has the advantage of not producing by-products



Ohmic electrode

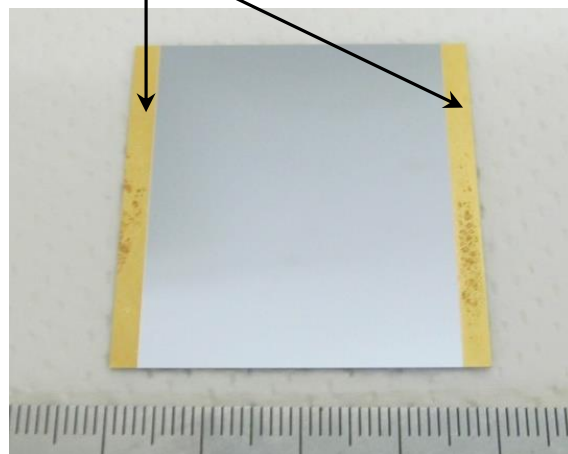


Fig. 2-8 Appearance of the fabricated semiconductor chemical sensor plate.
Sensing surface made of Si_3N_4 (top) and rear surface of the sensor (bottom).

2. 3. 2 交流光電流測定装置の構築

LAPS を利用した pH 測定をおこなうために、測定セルの製作および交流光電流測定装置を構築した。センサを組み込んだ測定セルの外観を Fig.2-9 に示す。測定セルは大きく分けて、アクリル樹脂製のセル下部、溶液を入れるためのセル本体およびセル蓋、さらに厚さ 1 mm の SUS304 ステンレス鋼製導通プレートの 4 つの部品から構成される。セル下部と導通プレートには直径 28 mm の穴を設けてあり、その部分からセンサ裏面に変調光を照射できる構造になっている。

測定セルの組み立てフローを Fig. 2-10 に示す。まず、セル下部に導通プレートを固定し、導通プレートとセンサ裏面のオーミック電極と導通プレートを接触させることで電気的接続を確保した。ついで、テフロン樹脂製の O-ring（サイズ S-30）をはめ込んだセル本体をセンサ上に被せ、セル本体と下部とをボルト・ナットで連結して測定セルを組み立てた。セルの蓋には、測定試料、参照電極および対極を取り付ける穴を設けてあり、これらを常に一定の位置関係で設置できる構造になっている。なお、センサの最表面に成膜した Si_3N_4 膜が pH 感応膜として機能し、この表面と試験溶液との接触領域は $\phi 30$ （約 7.1 cm^2 ）である。

次に、交流光電流測定装置を Fig.2-11 に示す。変調光の照射源には、赤色 LED（直径約 3 mm、波長 640 nm、光度 500 mcd、指向角 60 度）を用い、デジタルファンクションジェネレータ（株式会社エヌエフ回路設計ブロック、型番 DF 1906）により 2500 Hz で変調された光をセンサ裏面に照射した。本装置で測定される光電流は、微小な交流電流であり、直流成分はセンサ表面の絶縁膜で遮断される。また電極表面の反応の安定性も考慮し、対極には飽和銀 / 塩化銀電極を用いた。測定される交流光電流を電流入力プリアンプ（株式会社エヌエフ回路設計ブロック、型番 LI-76）で増幅・電圧変換し、制御 PC で収集した。なお、交流光電流測定時は測定セル、プリアンプ、LED アレイなどの部材一式を Al 製のシールド BOX 内に収納し、暗状態で交流光電流の測定をおこなった。

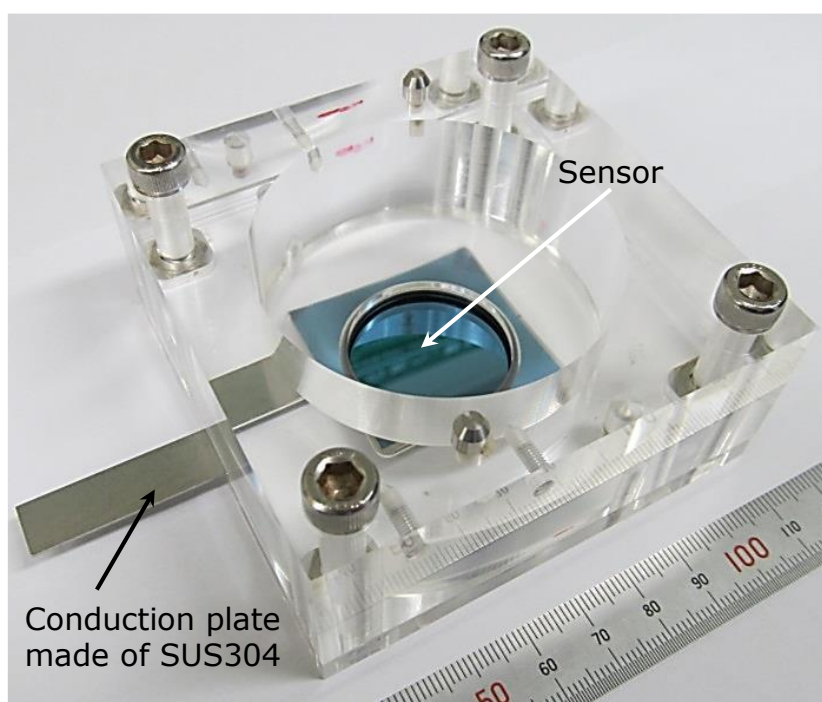


Fig. 2-9 AC photocurrent measurement cell with a semiconductor chemical sensor.

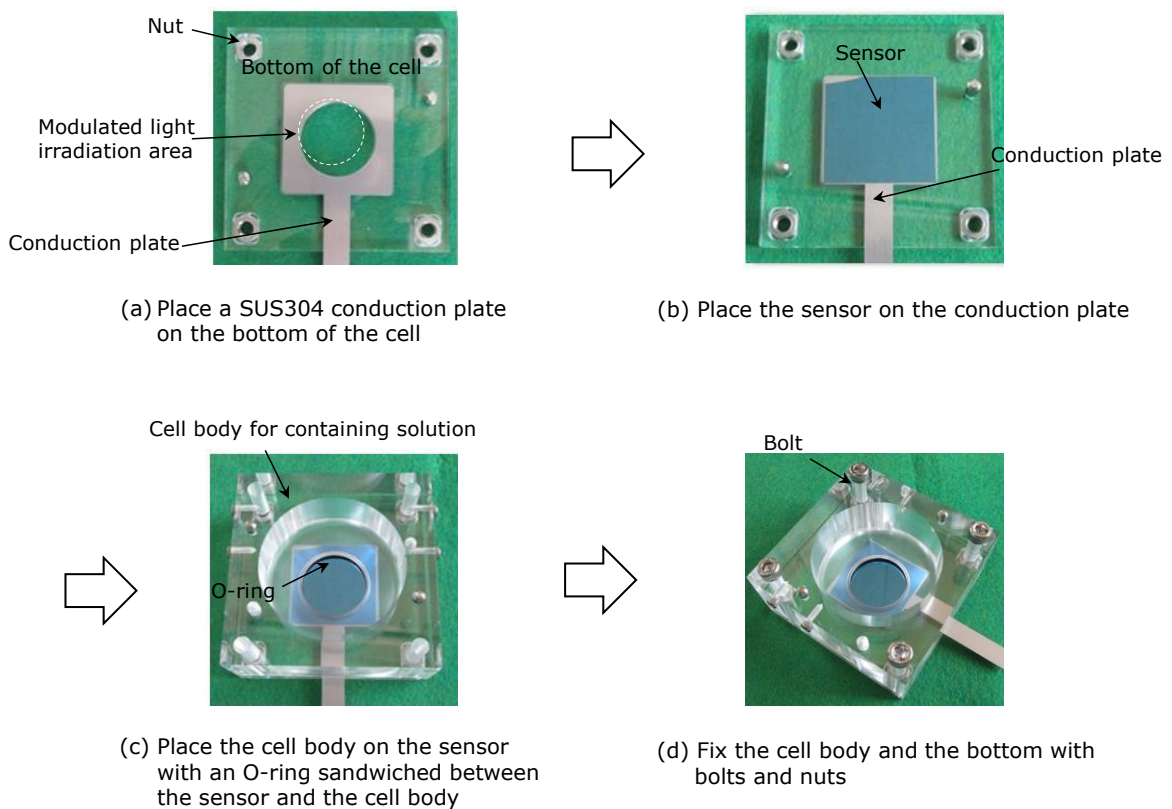


Fig. 2-10 Assembly flow of the AC photocurrent measurement cell.

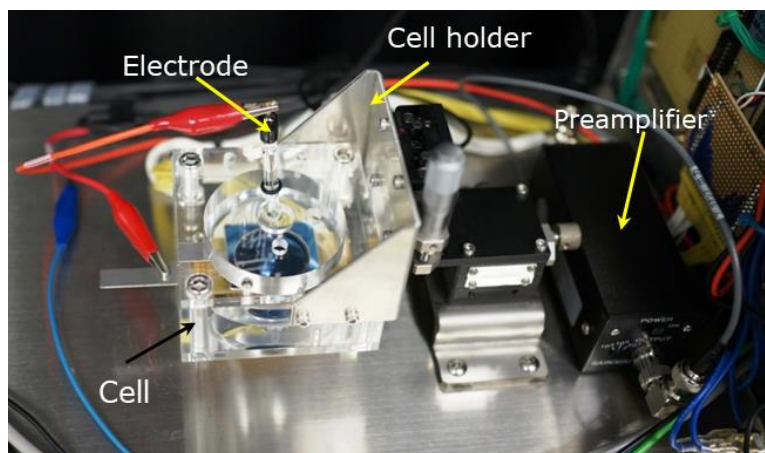
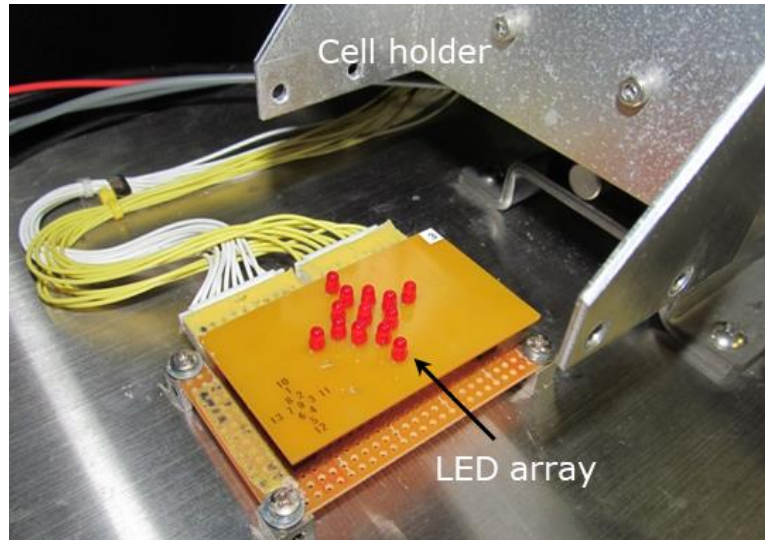


Fig. 2-11 System for measuring the AC photocurrent signal. LED array for irradiation of modulated light beams (top) and arrangement of measuring equipment (bottom).

2. 4. センサの pH 検出特性²²⁾

2. 4. 1 目的

LAPS を用いた pH 測定では、センサと電解質の界面電位が約 59 mV 変化すると pH が 1 変化したとみなされる。そこで、新たに製作したセンサの性能を評価するため、複数の pH 標準液を用いて I_p - V_b 曲線の測定をおこない、本センサで得られる I_p の V_b 依存性と pH 感度を確認した。

2. 4. 2 実験方法

(1) センサ表面の前処理

本測定に限らず、表面に Si_3N_4 膜を成膜したセンサを使用する場合、 Si_3N_4 成膜終了時の温度降下中に最表層に堆積した非化学量論的な SiN_x を除去する目的で、初回の測定前に希フッ酸に短時間浸漬させる方法が用いられる。そこで本研究では、前処理として約 5% フッ化水素酸溶液中 (46~48% フッ化水素酸を体積比で 1/10 に希釈した溶液) に 1 分間浸漬させた後、各実験に用いた。

(2) 試験溶液

センサの性能評価のための試験溶液には、しゅう酸塩 pH 標準液 (pH 1.68)、フタル酸塩 pH 標準液 (pH 4.01) および中性リン酸塩 pH 標準液 (pH 6.86) の 3 種類の pH 標準液 (いずれも、関東化学社製) を用いた。腐食反応が生じているすきま内は、pH が低下することから、中性~酸性環境を対象にセンサの pH 検出特性を確認した。

(3) 交流光電流のバイアス電圧依存性 (I_p - V_b 曲線) の測定

Fig. 2-9 に示したように、センサを組み込んだ測定セル内に試験溶液を入れ、センサ表面およびセル内を共洗いした後、試験溶液 40 ml を新たにセル内に注入した。センサを交

流光電流測定用のシールド BOX 内に設置し、センサの電位を基準としてセンサと対極間に印加する V_b を -1600 mV から 0 mV の範囲で負側から正側に 5 mV 間隔で走査し、 $I_p - V_b$ 曲線を測定した。対極には飽和銀 / 塩化銀電極を用いた。なお、 $I_p - V_b$ 曲線の 1 回の測定に要する時間はおおよそ 100 s である。これらの一連の実験は、全て室温の大気開放下で実施した。

(4) $I_p - V_b$ 曲線の解析方法

2. 4. 3 実験結果

pH 1.68, 4.01 および 6.86 の pH 標準液の規格化後の $I_p - V_b$ 曲線を Fig. 2-12 に示す。 $I_p - V_b$ 曲線は、溶液の pH によってバイアス電圧軸方向にシフトし、pH 6.86, 4.01 および 1.68 の順でバイアス電圧軸の正側から負側にシフトした。さらに、pH 変化に伴うパラメータ V_b' の pH 依存性を Fig. 2-13 に示す。 V_b' は試験溶液の pH に対して直線的に変化しており、両者を直線近似して求めた勾配 (X) は $58\text{ mV} \cdot \text{pH}^{-1}$ となった。この値は、Nernst の式より導出される理論値 $59\text{ mV} \cdot \text{pH}^{-1}$ と非常に近い値であり、製作したセンサは pH 測定のための十分な性能を有していることが確認された。

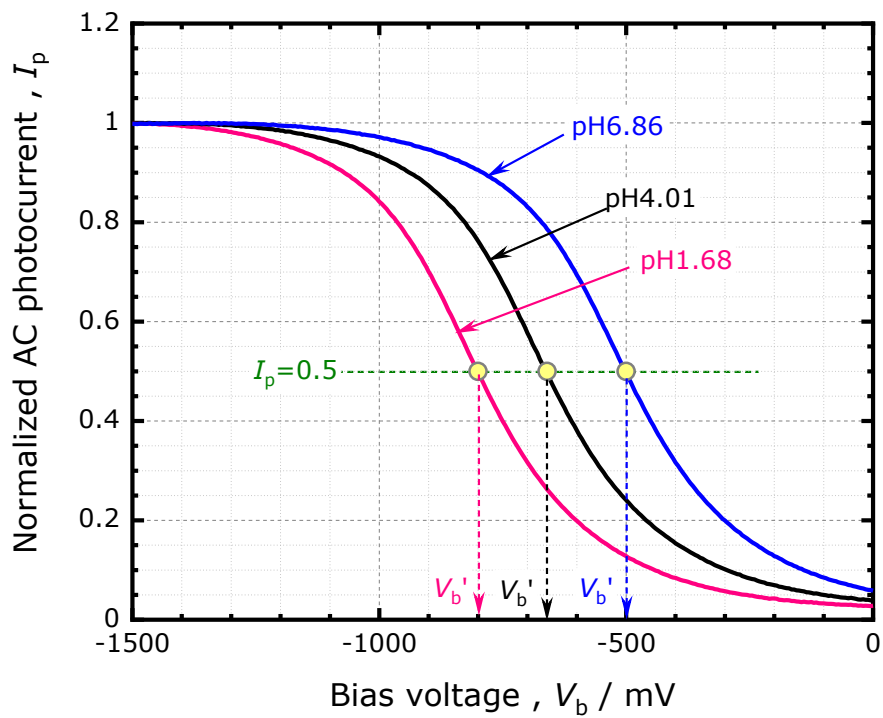


Fig. 2-12 Normalized $I_p - V_b$ curves for different pH different pH standard solutions.

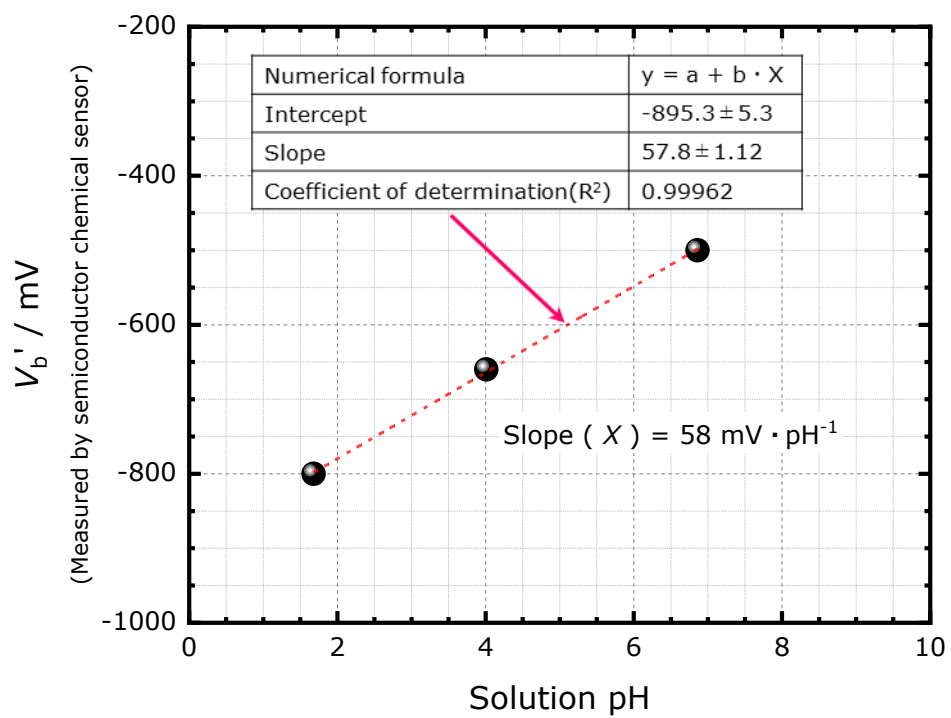


Fig. 2-13 pH dependence of V_b' , at which the photocurrent is half the maximum.

2. 5 センサの pH 検出特性におよぼす金属イオンの影響^{22,25)}

2. 5. 1 目的

本研究で pH 測定の対象とするすきま腐食部には、腐食の進展に伴い高濃度の金属イオンが溶出すると考えられる。このような環境下でも半導体化学センサによる pH 測定が適用可能かどうかを確認するため、センサの pH 検出特性に対する金属イオンの影響について検討した。

2. 5. 2 実験方法

(1) 試験溶液

基本となる試験溶液は、第 3 章以降のすきま腐食試験に用いる人工海水とし、イオン交換水に金属腐食試験用アクアマリン（八洲薬品株式会社製）を溶解した後、試験の直前に 0.13 N の水酸化ナトリウム溶液で pH を 8.20 に調整した。

センサの pH 検出特性に対する金属イオンの影響を確認するための試験溶液は、すきま腐食の進展に伴い SUS304 ステンレス鋼の主要成分である Cr^{3+} 、 Ni^{2+} および Fe^{2+} が高濃度で溶出することを想定し、これらの金属イオンを人工海水にそれぞれ 0.01, 0.1, 1 および 3 mol dm^{-3} となるよう添加し、調整した。この溶液を金属イオン添加溶液とよぶ。これらの溶液の調整には、関東化学社製の塩化クロム (III) 六水和物 ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 鹿特級), 塩化ニッケル (II) 六水和物 (NiCl_2 , 特級) および塩化第一鉄 (II) 四水和物 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 特級) を用いた。とくに、 Cr^{3+} を高濃度で添加した場合、 CrCl_3 溶液が平衡に到達するまでには相当の時間を要することから、溶液調整後十分な静置時間が必要である²⁶⁾。そこで、 Cr^{3+} および Ni^{2+} を添加した溶液は、溶液調整後、密閉容器に入れ 500 h 以上冷暗所にて保存したものを $I_p - V_b$ 曲線の測定に用いた。また Fe^{2+} を添加する溶液は、 Fe^{2+} の酸化を極力抑えるために、 $I_p - V_b$ 曲線測定の直前に調整した。

金属イオン添加溶液の pH は、 $I_p - V_b$ 曲線測定の直前に、ガラス電極（東亜 DKK pH メ

ーター) を用いて測定した。さらに、これらの金属イオン添加溶液と同じ pH を有する金属イオン無添加溶液は、人工海水に濃塩酸 (関東化学社製, 特級) を添加して調整した。

(2) $I_p - V_b$ 曲線の測定

$I_p - V_b$ 曲線の測定は、各試験溶液でセル内とセンサ表面を共洗いした後、試験溶液 40 ml をセル内に注入し、センサと対極間に印加する V_b を -1600 mV から 0 mV の範囲で負側から正側に 5 mV 間隔で走査することで曲線を得た。なお、実験は全て室温の大気開放下でおこなった。また、得られた $I_p - V_b$ 曲線の比較、解析には規格化後の曲線を用いた。

2. 5. 3 実験結果および考察

(1) pH におよぼす金属イオンの影響

ガラス電極で測定した金属イオン添加溶液の pH を Table 2-4 に示す。Table 2-4 に示した pH は、 $I_p - V_b$ 曲線測定の前直前に測定した値である。また、金属イオン濃度と pH の関係を Fig.2-14 に示す。金属イオン添加溶液の pH は 7.82 ~ -0.42 の範囲にあり、金属イオン濃度が高くなるにつれて pH は低下した。人工海水に SUS304 ステンレス鋼の主要成分である Cr^{3+} 、 Ni^{2+} および Fe^{2+} を添加した金属イオン添加溶液において、実験に用いた $0.01 \sim 3 \text{ mol dm}^{-3}$ のいずれの濃度においても、 Cr^{3+} を添加した溶液の pH が最も低い値を示した。

Table 2-4 Metal ion concentration and pH of metal ion-added solution measured by a glass electrode ²⁵⁾.

[M ⁿ⁺] mol dm ⁻³	pH measured by glass electrode		
	[Cr ³⁺]	[Ni ²⁺]	[Fe ²⁺]
0.01	3.78	7.82	5.35
0.1	2.85	7.17	4.27
1	1.10	5.84	2.35
3	-0.42	4.16	1.52

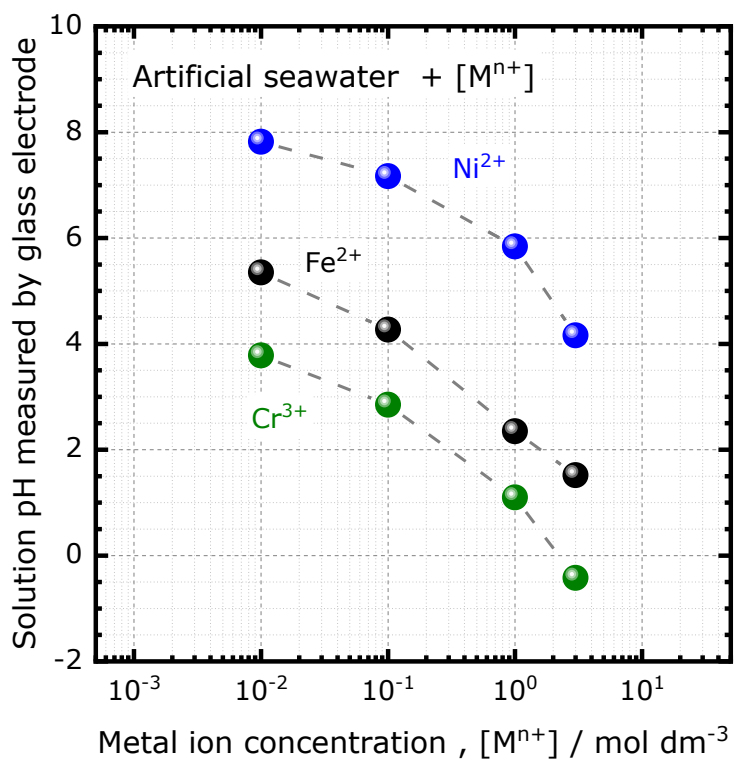


Fig 2-14 Relationship between metal ion concentration and solution pH.

(文献 25 をもとに作成)

Fig.2-14 に示したように、金属イオンの種類によらずその濃度が高くなるにつれて、pH は低下した。これは、(2.8) 式に示す金属イオンの加水分解反応によるものと考えられるが、加水分解反応による Fe^{2+} 、 Cr^{3+} および Ni^{2+} の到達 pH はそれぞれ 6.64, 1.53, 6.09²⁷⁾ であるのに対し、いずれも高濃度溶液ではこれ以下まで pH が低下し、とくに、 Cr^{3+} 添加溶液では、その濃度が 3 mol dm^{-3} と非常に高濃度になると、pH は 0 以下まで低下した。



また、pH は (2.9) 式²⁸⁾で示される。

$$\text{pH} = -\log \gamma_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{H}^+} \quad (2.9)$$

一般的には、イオン種 i の活量係数 γ_i は溶液中のイオン強度 I_m で決まり、その関係は希薄溶液の場合は Debye – Hückel の極限則 ((2.10) 式) に従い²⁹⁾、イオン強度の増大に伴い活量係数 γ_i は小さくなると考えられる。

$$\log \gamma_i = -A\sqrt{I_m} \quad (2.10)$$

しかし、腐食が進展した状態の実すきま内で想定されるような濃厚溶液中では、活量係数 γ_{H^+} の異常な増加が報告されており^{28,29)}、 Cl^- と OH^- を配位する錯イオンが形成されることによるものと考えられている²⁸⁻³⁰⁾。これらの影響によって、金属イオン添加量が増すほど溶液の pH が低下したのと考えられる。

(2) センサの pH 検出特性におよぼす金属イオンの影響

Fig. 2-15 に、金属イオン添加および無添加溶液の $I_p - V_b$ 曲線を示す。溶液の pH が同一であれば、金属イオンの有無によらず測定される $I_p - V_b$ 曲線はほぼ等しく、溶液の pH 低下に伴い $I_p - V_b$ 曲線はバイアス電圧軸負側にシフトした。

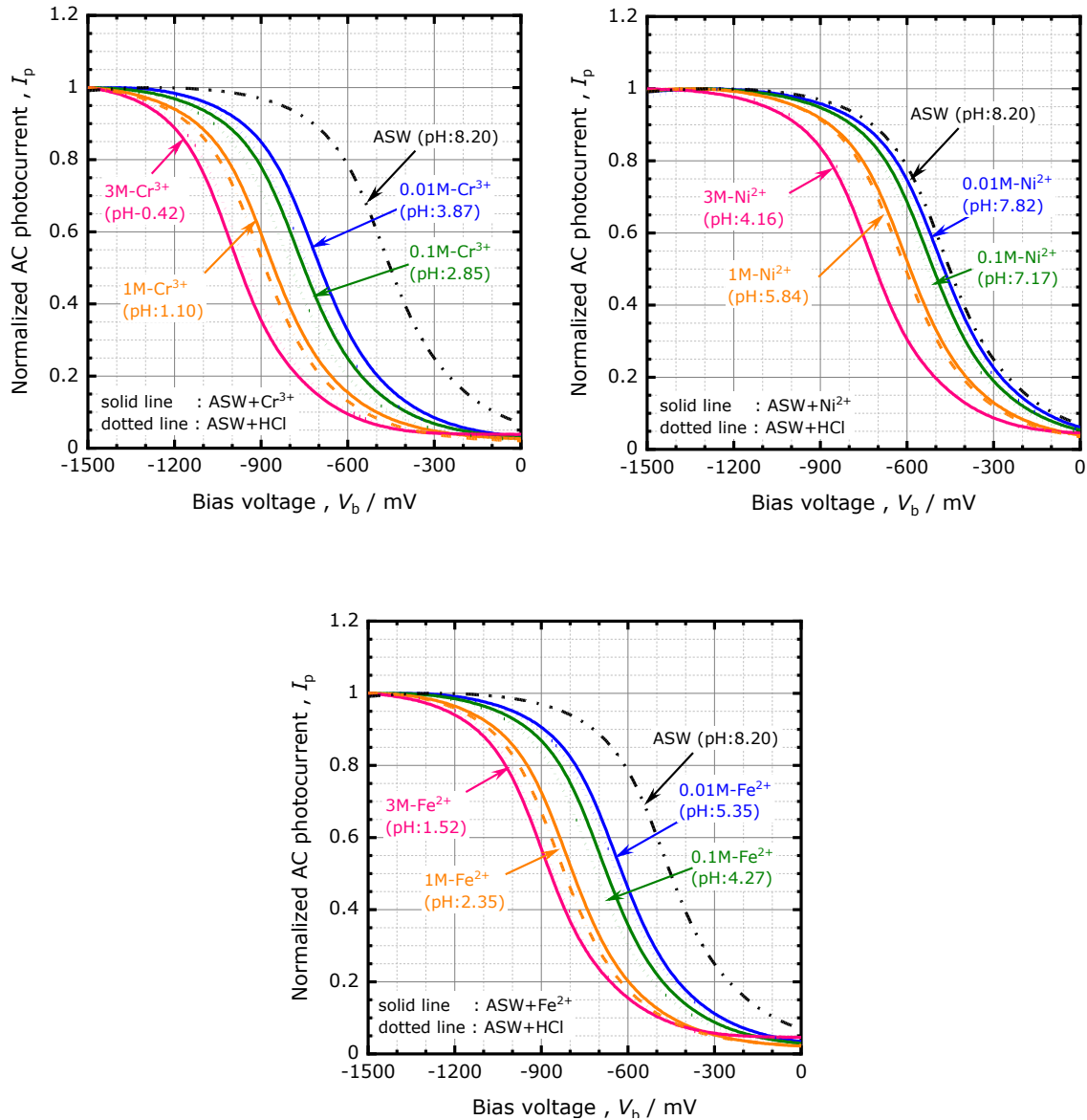


Fig. 2-15 Normalized $I_p - V_b$ curves for test solutions of artificial seawater with and without metal ions added; Cr^{3+} (top left), Ni^{2+} (top right) and Fe^{2+} (bottom).

次に, 2.5.2(1) で調整した金属イオン添加溶液および金属イオン無添加溶液を用い, ガラス電極による pH 測定値とセンサによる pH 測定値とを比較した. はじめに, ガラス電極で測定した各溶液の pH と $I_p - V_b$ 曲線から求めた V_b' との関係を Fig. 2-16 に示す. 両者は金属イオンの有無によらず非常に良い相関関係を示し, 溶液の pH 変化に伴う V_b' のシフト量 (X) は $59 \text{ mV} \cdot \text{pH}^{-1}$ となり, Nernst の式より導出される理論値と等しいことがわかった.

また, Fig. 2-16 から明らかなように, ガラス電極とセンサによる pH 測定値は, その線形性が良いことから, (2.11) 式により $I_p - V_b$ 曲線のシフト量から pH への換算が可能となる. 具体的には, 腐食試験溶液である pH 8.20 の人工海水の V_b' を基準 ($V_b'(s)$) として, 各種溶液の V_b' とセンサの pH 感度 ($X = 59 \text{ mV} \cdot \text{pH}^{-1}$) を用いて計算される.

$$\text{pH}_{(\text{LAPS})} = 8.20 + \frac{\Delta V_b}{X} = 8.20 + \frac{V_b' - V_b'(s)}{59} \quad (2.11)$$

ここで, ガラス電極による pH 測定値と (2.11) 式で換算したセンサによる pH 測定値との関係を Fig. 2-17 に示す. 両者の測定値間には直線性があり, その傾きがほぼ 1 であることから, 腐食が進展した状態のすきま内で想定されるような 3 mol dm^{-3} という非常に高い金属イオン濃度, かつ $\text{pH} < 0$ の極低 pH 領域まで, 本センサの $I_p - V_b$ 曲線の測定によって求まる V_b' を (2.11) 式に代入することで pH に換算可能であることが示された.

以上の結果から, 本センサはガラス電極と同様に H^+ の活量を測定でき, かつ, pH 感応膜である Si_3N_4 膜は H^+ に対する選択性が高く, すきま腐食進展過程で溶出する SUS304 ステンレス鋼由来の Cr^{3+} , Ni^{2+} および Fe^{2+} の金属イオンやすきま内に濃縮する Cl^- の影響を受けないことから, 本センサによる pH 測定手法は, すきま腐食進展中の濃厚金属塩化物環境にも適用可能であることが実験的に確認された.

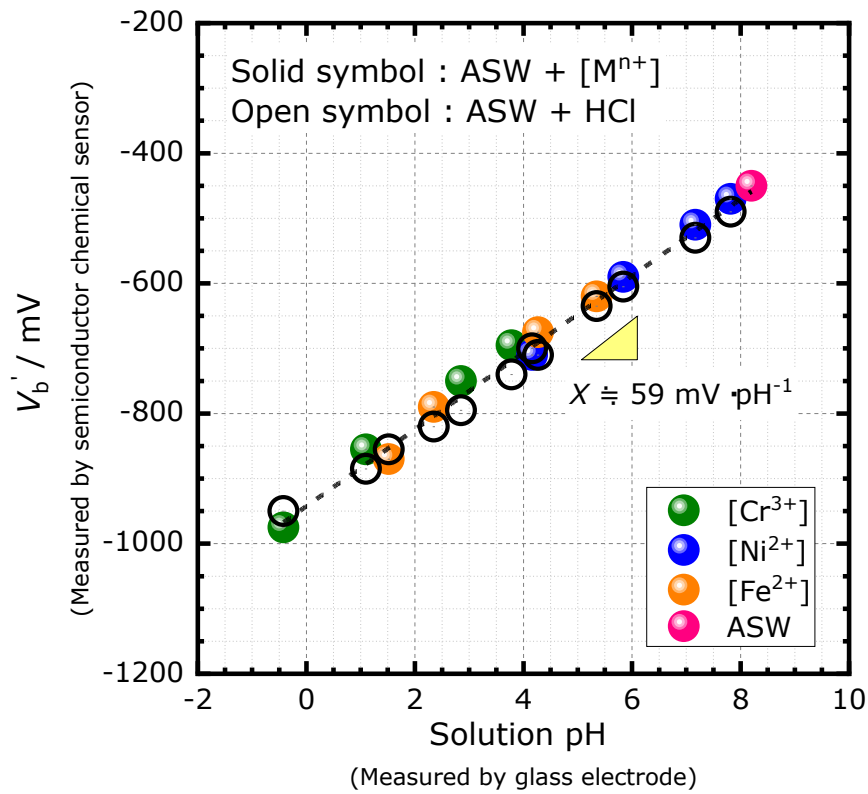


Fig. 2-16 Relationship between V_b' measured by semiconductor chemical sensor and the solution pH measured by glass electrode for artificial seawater containing various metal ions of Cr^{3+} , Ni^{2+} or Fe^{2+} (22).

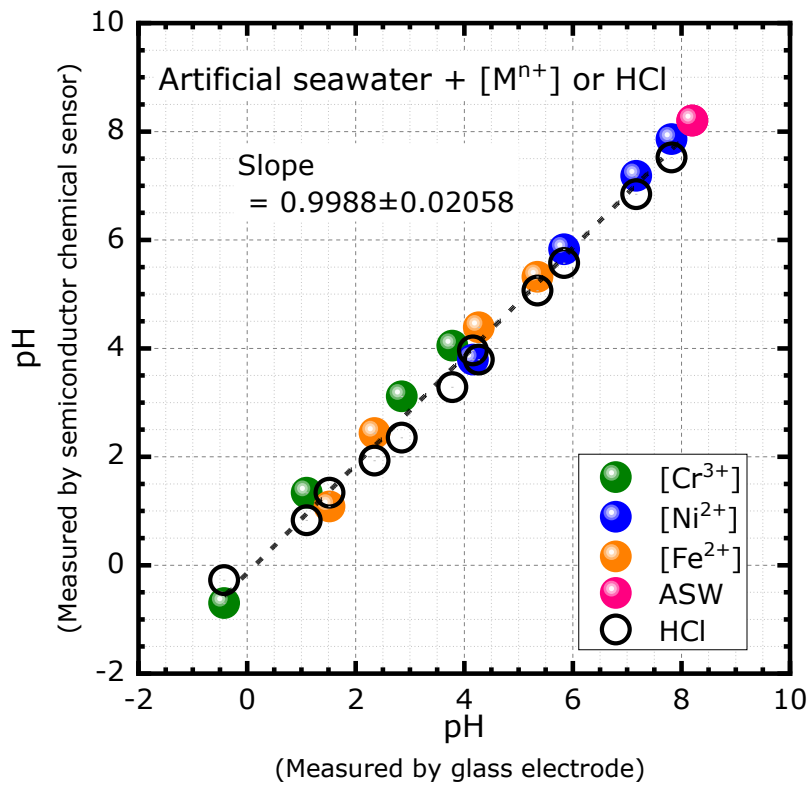


Fig. 2-17 Relationship between the pH values measured by semiconductor chemical sensor and glass electrode ²²⁾.

2. 6 結言

半導体化学センサをすきま腐食研究に適用することを目指し、pH 測定の要となるセンサの製作および交流光電流測定による pH 測定システムの構築をおこない、その性能評価とすきま腐食研究への適用可否について検討した結果、以下の知見を得た。

(1) 製作したセンサで測定された I_p - V_b 曲線は、pH 感応膜であるセンサ最表面の Si_3N_4 膜が接する電解質溶液の pH によってバイアス電圧軸方向にシフトし、溶液の pH が低いほどバイアス電圧軸負側にシフトした。

(2) I_p - V_b 曲線から得られるパラメータ V_b' の pH 変化に伴うバイアス電圧軸方向のシフト量 (X) は、 $58 \sim 59 \text{ mV} \cdot \text{pH}^{-1}$ であり、Nernst 式から導出される理論値とほぼ一致した。

(3) 本センサで測定される pH は、ガラス電極による測定値とよく一致し、 H^+ の活量を測定できるものであること、さらに第 3 章以降のすきま腐食研究で測定試料とする SUS304 ステンレス鋼由来の金属イオン (Cr^{3+} , Ni^{2+} および Fe^{2+}) やすきま内に濃縮する Cl^- の影響を受けないことから、本センサによる pH 測定手法は濃厚金属塩化物環境となるすきま内の pH 測定にも適用可能であることが実験的に確認された。

参考文献

- 1) 日本産業規格 : JIS Z8802(2011), pH 測定方法.
- 2) D.G. Hafeman, J.W. Parce and H.M. McConnell : Light-addressable potentiometric sensor for biochemical systems, *Science*, **240**, 1182-1185 (1988).
- 3) M. Nakao, T. Yoshinobu and H. Iwasaki : Scanning-laser-beam semiconductor pH-imaging sensor, *Sensors and Actuators B*, **20**, 119-123 (1994).
- 4) T. Yoshinobu, K. Miyamoto, C.F. Werner, A. Poghossian, T. Wagner and M.J. Schöning : Light-addressable potentiometric sensors for quantitative spatial imaging of chemical imaging of chemical species, *Annual Review of Analytical Chemistry*, **10**, 225-246 (2017).
- 5) 岩崎裕, 吉信達夫 : pH イメージセンサーを用いた細菌コロニーのイメージング, 応用物理, **66**, 488-489 (1997).
- 6) 天谷尚, 相良雅之, 植田昌克, 野田和彦 : 濃厚塩化物環境下でのステンレス鋼の SCC 挙動におよぼす局所 pH の影響, 第 54 回材料と環境討論会, B-302 (2007).
- 7) 相良雅之, 野田和彦, 片岡康行, 児玉俊明 : ステンレス鋼のすき間腐食過程における表面 pH 分布測定, 日本金属学会誌, **66**, 925-928 (2002).
- 8) K. Miyamoto, S. Sakakita, T. Wagner, M.J. Schöning and T. Yoshinobu : Application of chemical imaging sensors to in-situ pH imaging in the vicinity of a corroding metal surface, *Electrochim. Acta*, **183**, 137-142 (2015).
- 9) K. Miyamoto, S. Sakakita, C.F. Werner and T. Yoshinobu : A modified chemical imaging sensor system for real-time pH imaging of accelerated crevice corrosion of stainless steel. *Phys. Status Solidi A*, **215**, 1700963 (2018).
- 10) 小川洋之, 伊藤功, 中田潮雄, 細井祐三, 岡田秀弥 : ステンレス鋼の隙間腐食の定量的解析, 鉄と鋼, **63**, 605-613 (1977).
- 11) 伊藤暢晃, 山本涼太郎, 酒井潤一 : 二相ステンレス鋼のすき間腐食発生, 進展時におけるすき間内 pH の経時変化, 材料と環境, **64**, 193-196 (2015).

- 12) 小野山征生, 辻正宣, 志谷健才 : 温水中のステンレス鋼の隙間内液の濃縮挙動と腐食性, 防食技術, **28**, 532-539 (1979).
- 13) 岡山伸, 辻川茂男, 菊池一浩 : 各種ステンレス鋼の脱不動態化 pH に及ぼす合金元素の影響, *Bosyoku Gijutsu*, **36**, 702-709 (1987).
- 14) T. Kaji, T. Sekiai, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara : Visualization of pH and pCl distributions : initiation and propagation criteria for crevice corrosion of stainless steel, *Journal of the Electrochemical Society*, **159**, C289-297 (2012).
- 15) M. Nishimoto, J. Ogawa, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara : Simultaneous visualization of pH and Cl⁻ distributions inside the crevice of stainless steel, *Corrosion Science*, **106**, 298-302(2016).
- 16) 中戸義禮 : 半導体電極のフラットバンド電位, *Electrochemistry*, **82**(6), 507-513 (2014).
- 17) 榊田さくら : 化学イメージセンサを利用した隙間腐食の観察に関する研究, 東北大学工学研究科, 修士学位論文, p.5-7 (2015) に追記.
- 18) 中尾基 : シリコンエッチング技術を用いた半導体イメージセンサ, 表面技術, **51**, 885-889 (2000).
- 19) L. Bousse and N.F. de Rooji, P. Bergveld : Operation of chemically sensitive field – effect sensors as a function of the insulator – electrolyte interface, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **ED-30**, 1263-1270 (1983).
- 20) D.L. Harame, L.J. Bousse, J.D. Shott and J.D. Meindl : Ion-sensing devices with silicon nitride and borosilicate glass insulators, *IEEE Transactions Electrons on Devices*, **ED-30**, 1700-1707 (1987)
- 21) D.E. Yates, S. Levine and T.W. Healy : Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface, *Journal of Chemical Society Faraday Trans*, **170**, 1807-1818 (1974).
- 22) 野瀬清美, 梶村治彦, 宮本浩一郎, 吉信達夫 : 半導体化学センサで測定したステンレス鋼のすきま内 pH とすきま腐食挙動との関係, 材料と環境, **69**, 40-48 (2020).
- 23) 須佐匡裕, 後藤和弘 : Si ウエハの熱酸化に関する基礎研究の現状, 日本金属学会誌会報, **27**, 266-274 (1988).
- 24) 牛川治憲 : CVD とガス, 表面技術, **49**, 547-561 (1998).

- 25) 野瀬清美, 松橋亮, 松岡和巳, 梶村治彦 : LAPS 法における pH 推定におよぼす各種金属イオンの影響 - すきま腐食進展性の研究(6)-, 第 63 回材料と環境討論会, D-302, 325-326 (2016).
- 26) 深谷祐一, 篠原正 : ステンレス鋼のすきま内模擬液の溶液特性, 材料と環境 2007, C-306 (2007).
- 27) M. Pourbaix : Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, Pergamon Press , London (1966).
- 28) 高橋正雄 : 濃厚水溶液の熱力学的性質と腐食反応, 防食技術, **23**, 625-637 (1974).
- 29) 高橋正雄 : 局部腐食における溶液の化学 (その 1) 濃厚溶液の熱力学的性質と局部腐食, 防蝕技術, **21**, 199-208 (1972).
- 30) 小川洋之, 中田潮雄, 伊藤功, 細井祐三, 岡田秀弥 : ステンレス鋼のすきま腐食におけるすきま内溶液の解析, 鉄と鋼, **66**, 1385-1394 (1980).

第 3 章 腐食進展過程における金属溶解と

すきま内 pH 変化^{1),2)}

3. 1 緒言

すきま腐食は, Fig. 3-1 に示すように, すきま内をアノード, すきま外をカソードとして進展する局部腐食であり³⁾, すきま腐食の進展過程において, 電位, アノード溶解電流, すきま内 pH とのあいだには Fig. 3-2⁴⁾のような関係がある. すきま腐食の進展によるアノード溶解電流の増加に伴いすきま内の金属イオン濃度が上昇し, その加水分解反応によって H^+ が生成され, すきま内の pH は低下する (Fig. 3-2 ①). この pH 低下は, 金属溶解電流を増加させる (Fig. 3-2 ②). 加えて, すきま内の金属イオン (カチオン) 濃度が上昇するため, 電気的中性条件を保つために沖合から Cl^- などのアニオンがすきま内に泳動するため, すきま内の Cl^- 濃度が上昇する. これらの反応が継続することによって, すきま内は低 pH, 高 Cl^- 環境となりすきま腐食が進展し続ける. また, 電位と電流の関係は, 金属のアノード溶解特性であり, 電位が貴なほど溶解電流は増加する (Fig. 3-2 ③)

このように, すきま腐食の進展過程で電位, 電流, pH が相互に関連しあうことから, その進展挙動を明らかにするためには, これらの変化を同時に測定することが重要となる.

そこで, 本章では, (1) 定電位分極下におけるすきま腐食進展挙動の *in situ* 光学観察と, (2) 半導体化学センサをすきま形成材として用いた系における定電位分極における試料電流とすきま内 pH の同時測定の 2 つの実験をおこない, 人工海水中における SUS304 ステンレス鋼のすきま腐食進展挙動と腐食進展中の電位・電流およびすきま内 pH との関係について検討した.

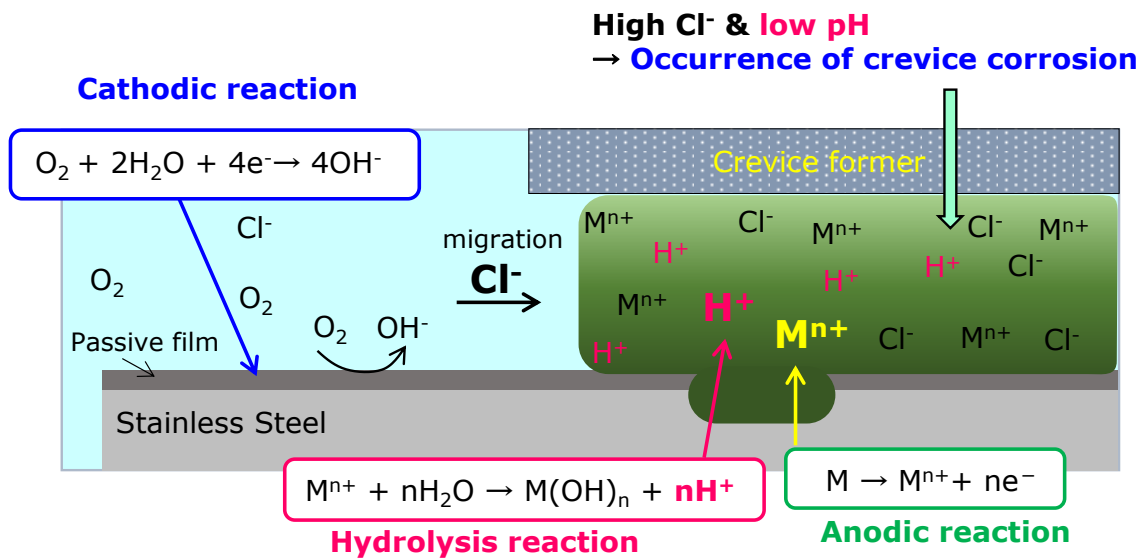


Fig. 3-1 Schematic illustration of crevice corrosion. (文献3をもとに作成)

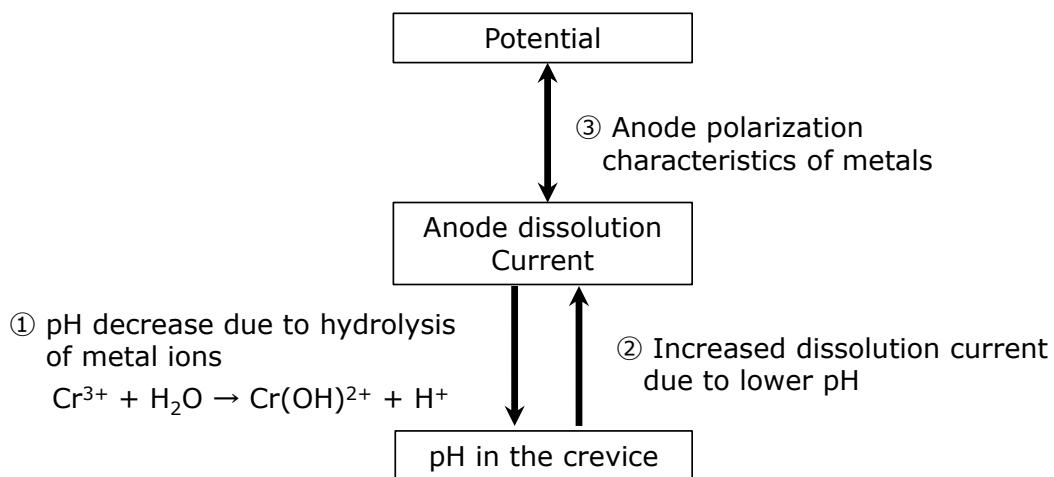


Fig. 3-2 Relationship between potential, anode dissolution current, and pH in the crevice.

(文献4をもとに作成)

3. 2 実験方法

3. 2. 1 供試材および試料の前処理

供試材には直径 17 mm の SUS304 ステンレス鋼の丸棒を用いた。その化学成分を Table 3-1 に示す。

定電位分極中におけるすきま腐食進展挙動の *in situ* 光学観察に用いた試料形状と試料外観を Fig. 3-3 に示し、定電位分極による試料電流とすきま内 pH の同時測定に用いた試料形状と試料外観を Fig. 3-4 に示す。いずれも直径 12 mm のロッド型試験片形状に加工し、すきま形成面は湿式 # 1000 研磨仕上げとした。また、すきま形成面と反対側の断面には、圧着端子を取り付けた被覆銅線をねじ止めできるように、M3 のネジ穴加工を施した。そのほか、Fig. 3-3 に示した *in situ* 光学観察試験用の試料は、観察セルに取り付けるため、すきま形成面と反対側の試料側面にネジ加工を施した。

測定試料は、アセトン中で 10 分間超音波洗浄をおこなった後、不働態化处理として、50°C、30%の硝酸中に 1 時間以上浸漬させた。この不働態化处理の目的は、定電位分極によるすきま腐食試験中に、評価対象面のすきま形成面以外で腐食が発生することを防止するために、試料全体に強固な不働態皮膜を形成させることである。

Table 3-1 Chemical composition (mass%) of SUS304 stainless steel.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
0.068	0.48	1.84	0.029	0.027	18.65	8.11

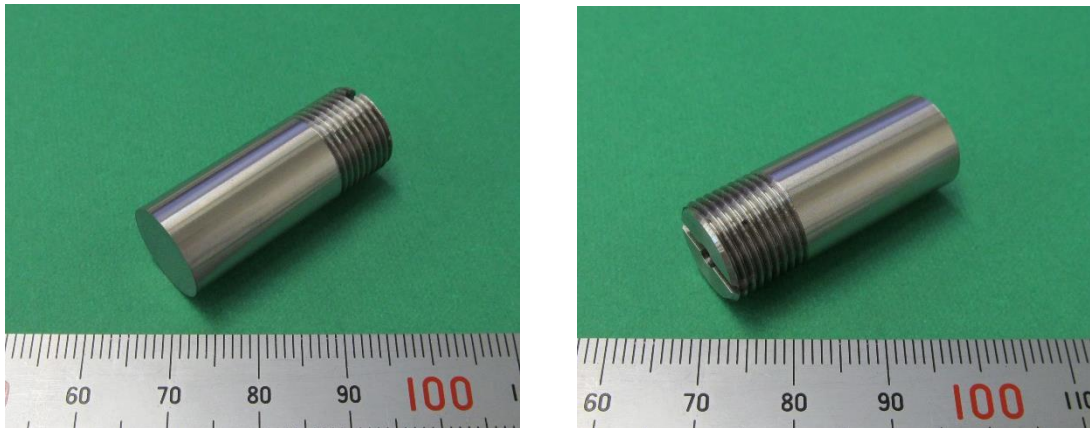
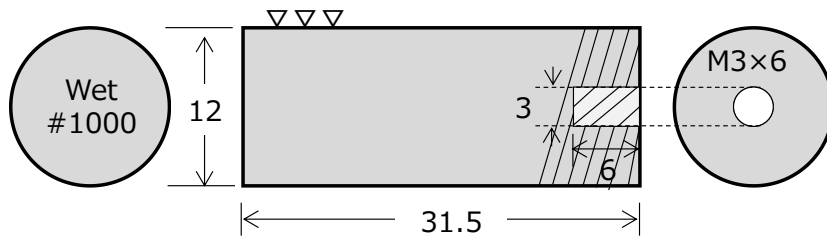


Fig. 3-3 Schematic illustration (top) and photographs (bottom) of the specimen for *in situ* optical observation of crevice corrosion.

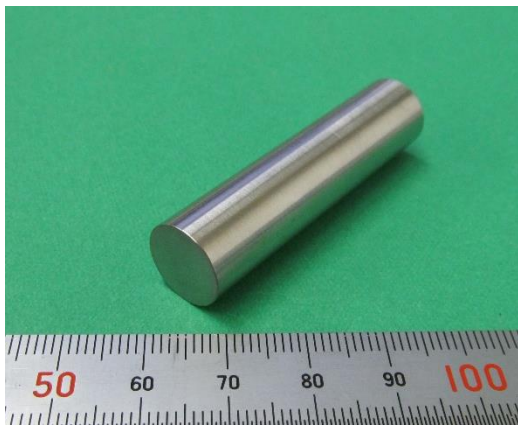
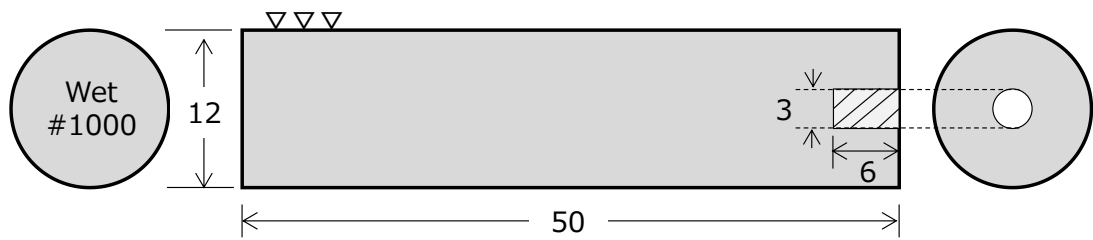


Fig. 3-4 Schematic illustration (top) and photographs (bottom) of the specimen for simultaneous measurement of pH and potentiostatic polarization.

3. 2. 2 試験溶液

試験溶液には、人工海水（八洲薬品株式会社製、金属腐食試験用アクアマリン）と、1/10に希釈した1/10人工海水を用いた。人工海水の化学成分⁵⁾をTable 3-2に示す。人工海水はイオン交換水に金属腐食試験用アクアマリンを溶解し、規定量である20Lとした後、腐食試験の直前に0.13Nの水酸化ナトリウム溶液でpHを8.20に調整したものである。これら試験溶液のCl⁻濃度、電気伝導率およびpHをTable 3-3に示す。

Table 3-2 Chemical composition of artificial seawater used in this study⁵⁾.

Chemical composition	Weight (g)*
MgCl ₂	104.07
CaCl ₂	23.18
SrCl ₂	0.51
KCl	13.89
NaHCO ₃	4.02
BrCl	2.01
H ₃ BO ₃	0.54
NaF	0.06
NaCl	490.68
Na ₂ SO ₄	81.88

*Content when adjusted to 20L

Table 3-3 Chloride ion concentration, specific conductivity and pH of each test solution²⁾.

	Artificial seawater	1/10 Artificial seawater
Cl ⁻ ion concentration (mg · L ⁻¹)	19700	1960
Specific conductivity (S · m ⁻¹)	5.23	0.63
pH	8.2	7.2

3. 2. 3 定電位分極中におけるすきま腐食進展挙動の *in situ* 光学観察

人工海水中における SUS304 ステンレス鋼 (以後, 試料とよぶ) のすきま腐食進展挙動を明らかにするために, すきま内のマクロ観察が可能なすきま腐食観察用セル⁶⁾を用いて, 定電位分極とすきま内の *in situ* 光学観察をおこなった. すきま腐食観察用セルの模式図を Fig. 3-5 に示す. このすきま腐食観察用セルは, 試料のすきま形成面に両面を鏡面研磨した石英ガラス板 (以後, ガラスとよぶ) を密着させて金属/ガラスすきま構造を形成し, ガラス越しに金属/ガラスすきま部で発生する腐食進展状況を観察できる構造となっている. なお, すきま腐食進展の光学観察には, ワンショット 3D 形状測定器 (KEYENCE 社製, VR-3000) を用いた.

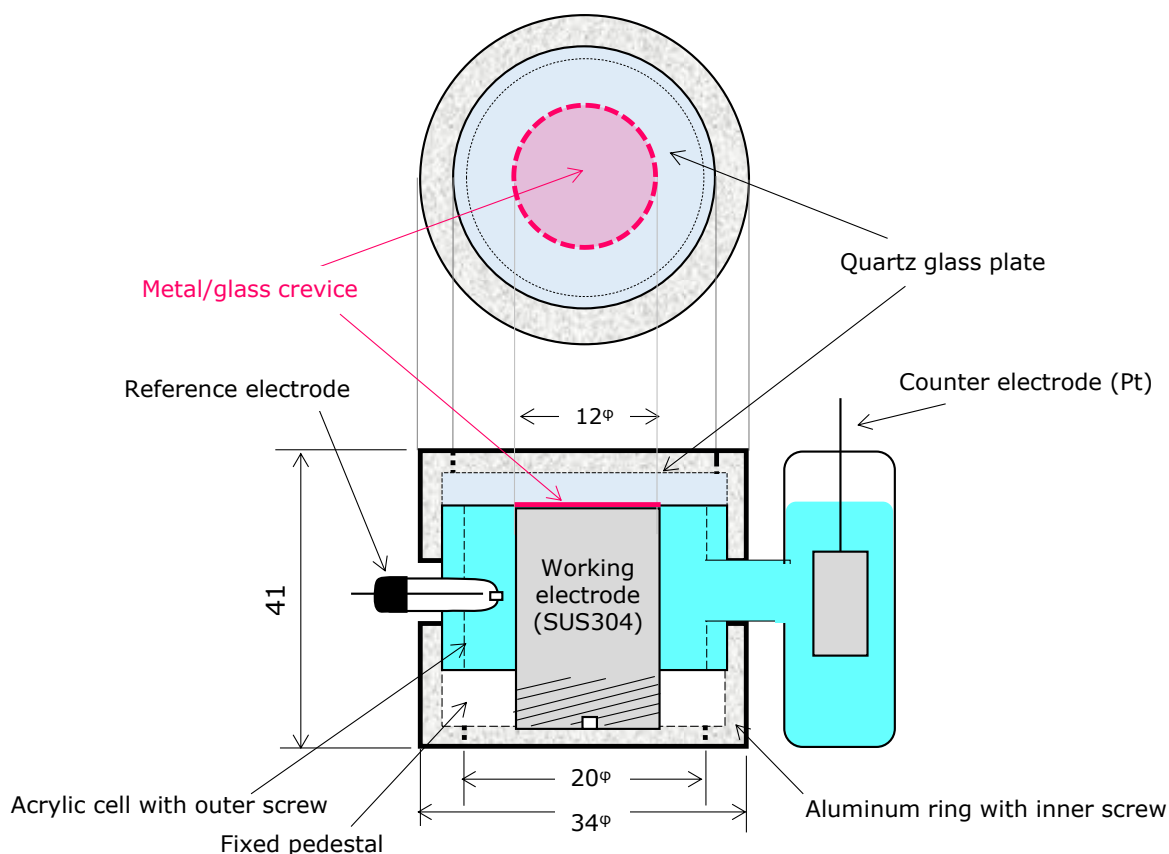


Fig.3-5 Schematic illustration of crevice corrosion observation cell ⁶⁾.

すきま腐食試験には、試料に一定の電位を印加する定電位分極の手法を適用した。すきま腐食試験の直前に、ガラスと接する試料表面を再度湿式 # 1000 で研磨し、試料表面の不働態皮膜を除去した。研磨後、直ちに試料をすきま腐食観察用セルに取り付け、自然電位の測定を開始した。自然電位が $-1 \pm 10 \text{ mV vs. SHE}$ (以後、電位は単位に mV で表記する) に到達した時点で試料の電位をポテンショスタットにて 349 mV の電位に保持し、定電位分極をおこなった。分極時間は人工海水中では約 2.7 h , $1/10$ 人工海水中では約 12 h である。定電位分極中は、試料に流れる電流を連続測定するとともに、ワンショット 3D 形状測定器の写真撮影機能を用いて、12 倍に拡大したガラス越しの試料表面を $10 \sim 60 \text{ s}$ 間隔で一定時間ごとに撮影し、すきま腐食の進展状況を観察した。

これらの一連の実験において、対極には白金電極、参照電極には飽和銀 / 塩化銀電極を用い、参照電極を基準として試料の電位を制御し、試料と対極間に流れる電流を測定した。また実験は室温、大気開放下でおこなった。

3. 2. 4 定電位分極中の試料電流とすきま内 pH の同時測定

すきま腐食進展過程におけるすきま内環境を明らかにするために、すきま腐食試験とすきま内 pH の同時測定をおこなった。この実験では、すきま形成材に半導体化学センサ（以後、センサとよぶ）を用い、センサ上に直接試料を設置することで金属/センサすきま構造を形成した。定電位分極中の試料電流とセンサによる交流光電流信号の同時測定をおこなうことで、すきま腐食が進展している状態のすきま内の pH 変化をリアルタイムで捉えることが可能となる。

Fig. 3-6 に実験のセットアップを示す。すきま腐食試験は、光学観察試験の場合と同様に、試料に一定の電位を印加する定電位分極の手法を適用した。すきま腐食試験の直前に、試料がセンサと接する面を再度湿式 #1000 で研磨し、試料表面に形成した不動態皮膜を除去した。その後、試験溶液 40 ml を満たしたセル内のセンサ上に試料の研磨面が接するように設置し、金属/センサすきま構造を形成した後、自然電位の測定を開始した。自然電位を約 10 ~ 20 min 間測定し、自然電位が $-1 \pm 10 \text{ mV}$ に到達した時点で試料の電位をポテンショスタットにて種々の定電位値に保持し、定電位分極によるすきま腐食試験をおこなった。

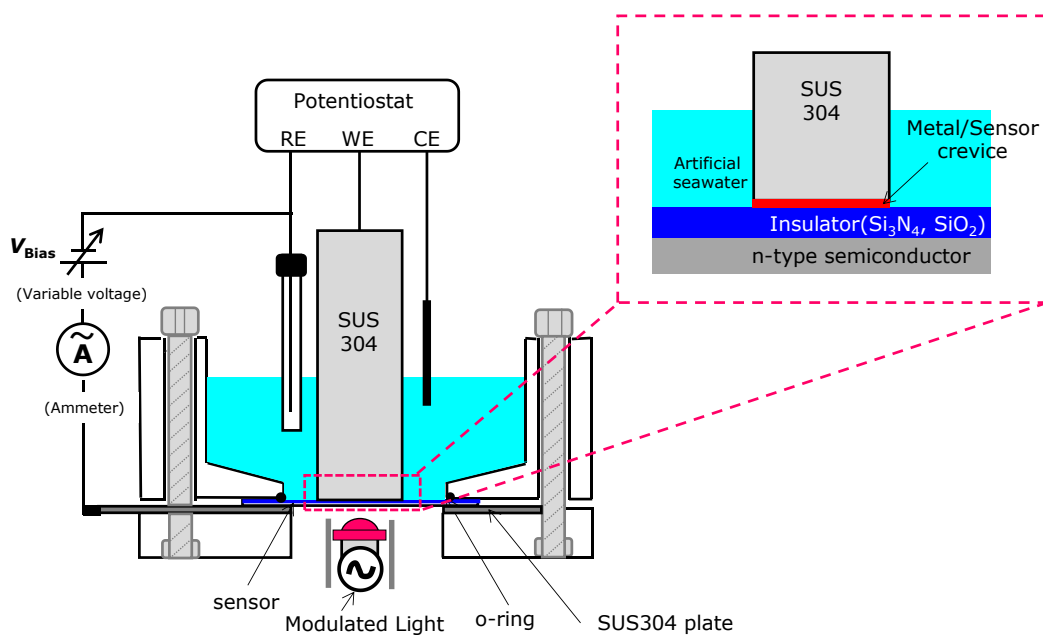


Fig. 3-6 Schematic illustration of apparatus for crevice corrosion test and AC photocurrent measurement in artificial seawater ¹⁾.

すきま腐食試験は、(a) 人工海水中で分極電位を変えた試験、(b) 人工海水および 1/10 人工海水中で分極電位を同一電位とした試験の 2 つの試験をおこなった。(a) および (b) の分極モード図を Fig.3-7 に示す。(a) の実験では、 $E=199, 249$ および 349 mV で約 20 h 定電位分極をおこなった。また (b) の実験では、 $E=349$ mV にて定電位分極し、分極時間は人工海水中ではすきま腐食発生後から約 2 h、1/10 人工海水中では定電位分極開始から約 24 h とした。両実験ともに定電位分極による試料電流と同時にセンサによる交流光電流のバイアス電圧依存性を測定した。なお、これら一連の実験には対極に白金電極、参照電極に飽和銀 / 塩化銀電極を用い、室温、大気開放下でおこなった。

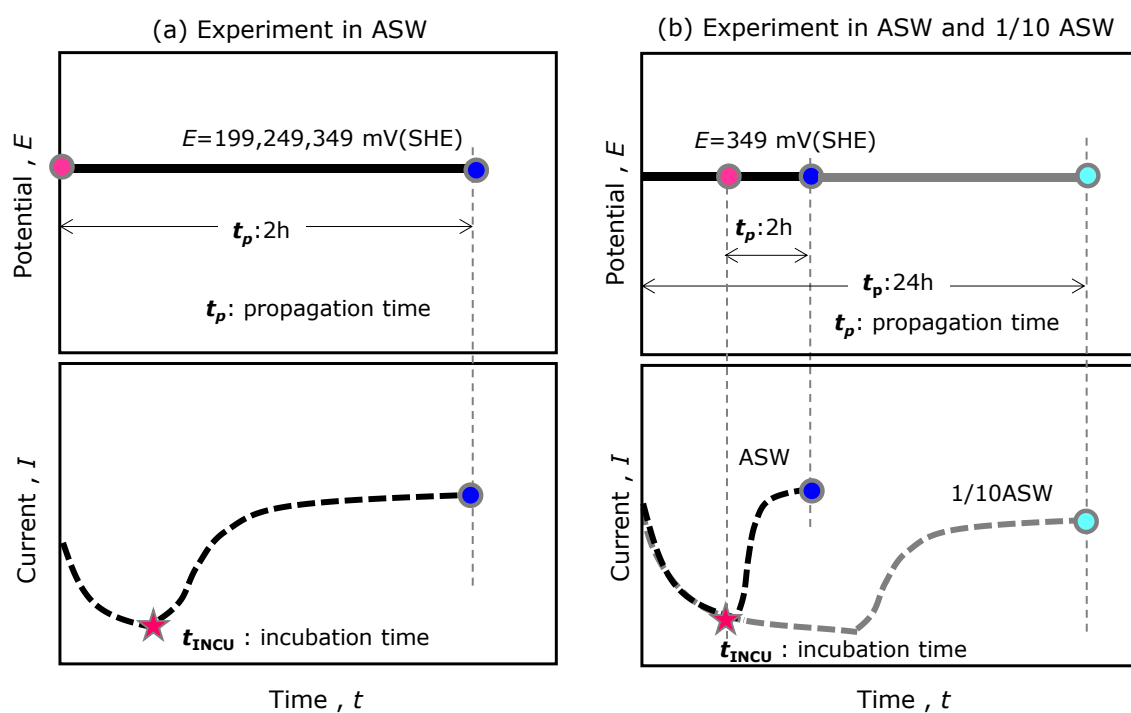


Fig.3-7 Schematic diagram of polarization pattern of potentiostatic test.

(a) Potential - time curve (top) and current - time curve (bottom) at $E = 199, 249$ and 349 mV in artificial seawater. (b) Potential - time curve (top) and current - time curve (bottom) at $E = 349$ mV in artificial seawater and 1/10 artificial seawater¹⁾.

3. 2. 5 交流光電流の測定

(1) $I_p - V_b$ 曲線の測定方法

交流光電流（以後、 I_p と表記する）の測定には、変調光の照射源に赤色 LED（直径約 3 mm、波長 640 nm、光度 500 mcd、指向角 60° ）を用い、ファンクションジェネレータで 2500 Hz に変調した光をセンサ裏面から照射した。変調光の照射と同時に、センサと対極間に印加するバイアス電圧（以後、 V_b と表記する）をセンサの状態に応じて、-2000 もしくは -1600 mV から 0 mV の範囲で負側から正側に 5 mV 間隔で走査し、 I_p の V_b 依存性（以後、 $I_p - V_b$ 曲線と表記する）を測定した。その他、測定のセットアップは 2.3.2 に示した通りである。

センサを用いた測定では、より局所的な pH の情報を得るために変調光の照射源にレーザーが用いられる場合が多い。しかし、本研究では変調光の照射源として直径約 3 mm の LED を用いていることから、本測定によって得られる pH はすきま部のほぼ中央の直径 3 mm の領域の平均的な pH となる。

(2) $I_p - V_b$ 曲線の解析方法

pH 変化に伴う $I_p - V_b$ 曲線のバイアス電圧軸方向のシフト量を求めるために、測定された I_p を $I_p - V_b$ 曲線の測定範囲に応じて、 $V_b = -1900$ から 0 mV もしくは $V_b = -1500$ から 0 mV 範囲における I_p の最大値で除することにより規格化した。規格化後の $I_p - V_b$ 曲線において $I_p = 0.5$ となる V_b 値（以後、これを V_b' と表記する）を pH 変化に応じて変化するパラメータとして採用した。なお、本研究で用いたセンサにおいて pH 変化に伴う V_b' のバイアス電圧軸方向のシフト量 X は、第 2 章で求めたように $59 \text{ mV} \cdot \text{pH}^{-1}$ である。

本実験の場合、 $I_p - V_b$ 曲線測定時は、センサ上に設置した試料が常に一定の電位に分極された状態となっている。そこで、 $I_p - V_b$ 曲線の解析では、定電位分極開始直後に測定された $I_p - V_b$ 曲線を基準曲線とし、基準曲線の V_b' である $V_b'(s)$ をバイアス電圧軸方向のシフトの開始点と定義した。このようにして決定した $V_b'(s)$ と V_b' をもとに、定電位分極中におけるすきま内の pH 変化量 (ΔpH) は (3.1) 式により算出した。

$$\Delta\text{pH} = \frac{\Delta V_b}{X} = \frac{(V_b' - V_b'(s))}{X} \quad (3.1)$$

さらに、すきま内 pH（以後、これを pH_c (c:crevice) と表記する) は、試験溶液の初期 pH をもとに (3.2) 式を用いて換算した。

$$\text{pH}_c = \text{pH} + \Delta\text{pH} \quad (3.2)$$

$I_p - V_b$ 曲線と pH_c の推定のために必要な $V_b'(s)$ および V_b' の決定模式図を Fig. 3-8 に示す。

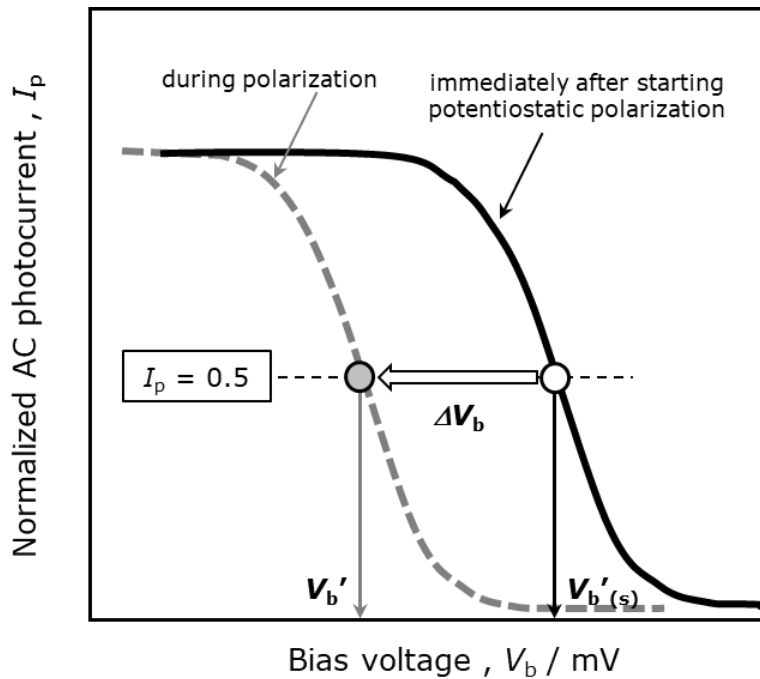


Fig. 3-8 Schematic diagram of $I_p - V_b$ curves and determination of parameters required for estimation of pH in the crevice (pH_c).

3. 3 実験結果および考察

3. 3. 1 定電位分極中におけるすきま腐食進展挙動

Fig. 3-5 に示したすきま腐食観察用セルを用い、人工海水および 1/10 人工海水中において、 $E = 349 \text{ mV}$ で定電位分極した場合の試料電流と同時に観察したすきま内の光学観察画像を Fig. 3-9 に示す。定電位分極開始後、試料に流れる電流は時間の経過とともに減少した。この電流減少は、試料の不働態皮膜の成長に起因するものと考えられる⁷⁾。その後、すきま内の光学観察画像中にすきま腐食の起点と推定される黒点が目視で観察された。この時間を目視によるすきま腐食発生時間： t_{VI} ⁷⁾と表記する。 t_{VI} は人工海水中で 240 s、1/10 人工海水中では 340 s であり、試験溶液中の濃度が高いほどすきま腐食は短時間で発生した。 t_{VI} 以降、時間の経過とともに電流はゆるやかに増加し、電流の増加とともに黒色のすきま腐食領域はすきま内に進展し、人工海水および 1/10 人工海水ともに定電位分極停止直前にはすきま内全体に腐食が進展した。全試験時間から t_{VI} を引いた時間をすきま腐食進展時間：propagation time（以後、 t_p と表記する）⁷⁾と定義し、各 t_p におけるすきま腐食の進展状況を比較すると、 t_p が同じであっても 1/10 人工海水中に比べ人工海水中の方がすきま腐食の進展領域が広く、試験溶液中の Cl^- 濃度が高いほどすきま腐食は進展しやすく、逆に Cl^- 濃度が低いとすきま腐食の進展に時間を要することが明らかとなった⁸⁾。

また、すきま腐食進展中に試料に流れる電流は、人工海水中に比べ 1/10 人工海水中ではおよそ 1 桁低い値で推移した。人工海水の電気伝導率は $5.23 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ であるのに対し、1/10 人工海水は $0.63 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ と人工海水に比べて約 1 桁低いことから、電流が流れにくく、すきま腐食進展時間に影響しているものと考えられる。

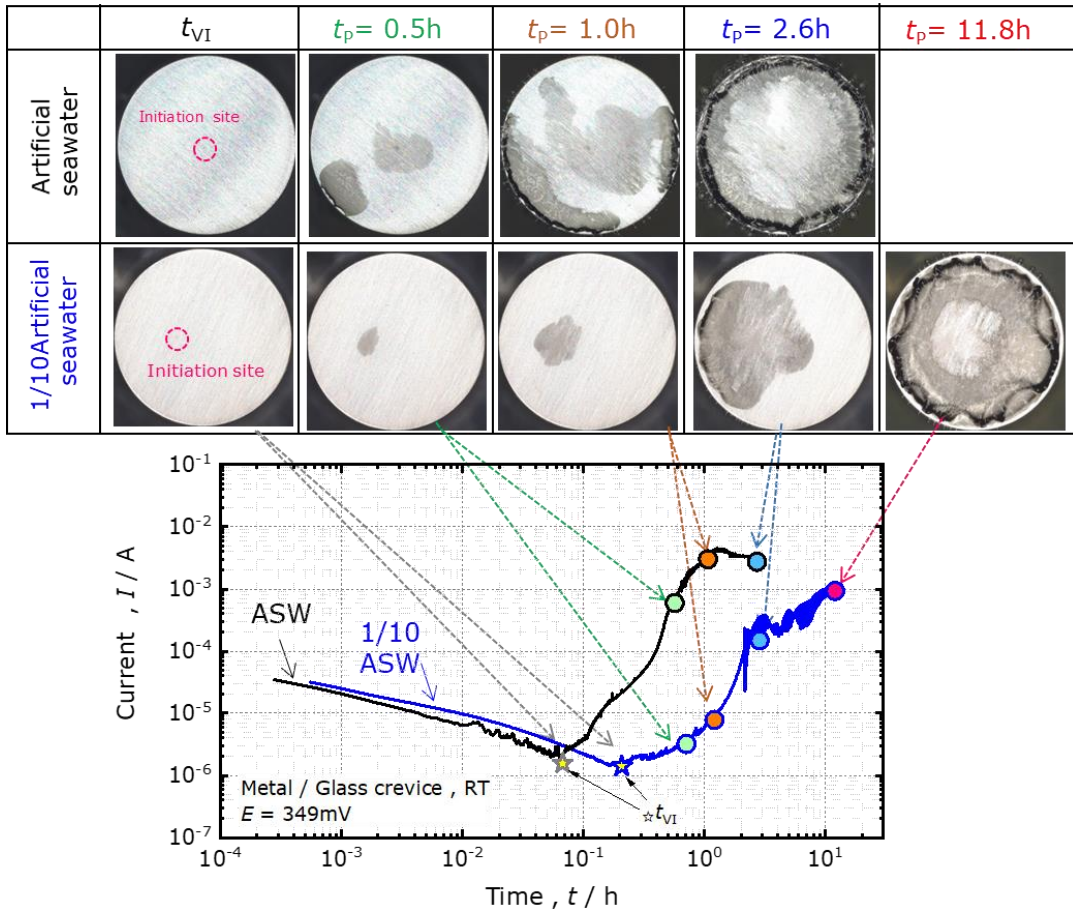


Fig. 3-9 Temporal changes of the anodic current (bottom) and optical images of the surface of the specimen (top) during potentiostatic polarization of SUS304 stainless steel at $E = 349\text{mV}$ in ASW and 1/10 ASW. t_{VI} is the time at which crevice corrosion occurred (determined by visual inspection) and t_p is the propagation time ($t_p = t - t_{VI}$).

3. 3. 2 自然電位測定中における $I_p - V_b$ 曲線の変化挙動

センサを用いた I_p 測定によって得られる $I_p - V_b$ 曲線は、センサ表面の pH によってバイアス電圧軸方向にシフトし、pH が酸性に変化すると曲線はバイアス電圧軸方向負側にシフトする。したがって、すきま腐食が進展し、すきま内の pH が低下すれば、 $I_p - V_b$ 曲線はバイアス電圧軸方向負側にシフトするものと考えられる。

はじめに、すきま腐食が発生しない条件として、Fig. 3-6 のように試料をセンサ上に設置して金属/センサすきま構造を形成した状態のまま、試料の自然電位の経時変化と $I_p - V_b$ 曲線を同時に測定した⁹⁾。自然電位の経時変化および $I_p - V_b$ 曲線測定例と試験後のすきま形成面の外観を Fig. 3-10 に示す。

人工海水中に試料を浸漬させた後、自然電位は時間の経過とともに貴化し、20 h 後では約 120 mV まで貴化した。また試験終了後の試料のすきま形成面には、試験開始時の研磨痕がはっきりと残っておりすきま腐食は確認されなかったことから、試料は不動態化していたものと考えられる。一方、自然電位と同時に測定した $I_p - V_b$ 曲線は、バイアス電圧軸負方向に約 60 mV シフトしており、すきま内 pH は 1 程度低下したことが示唆された⁹⁾。試料の自然電位が貴化する不動態過程においても、不動態皮膜の成長に伴う金属溶解反応は生じており、自然電位測定中のすきま内 pH のわずかな低下は、この金属溶解反応で生じた金属イオンの加水分解反応によるものと考えられる。

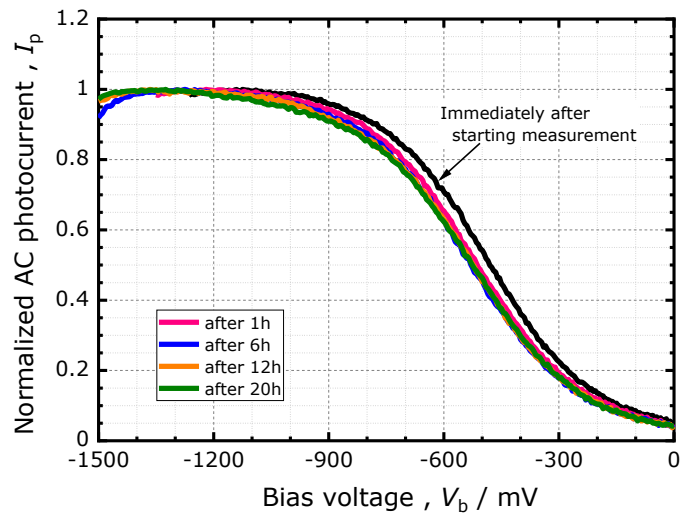
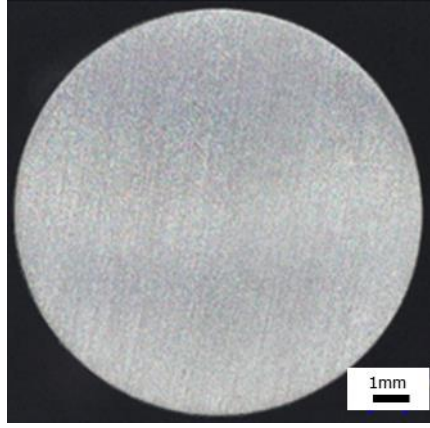
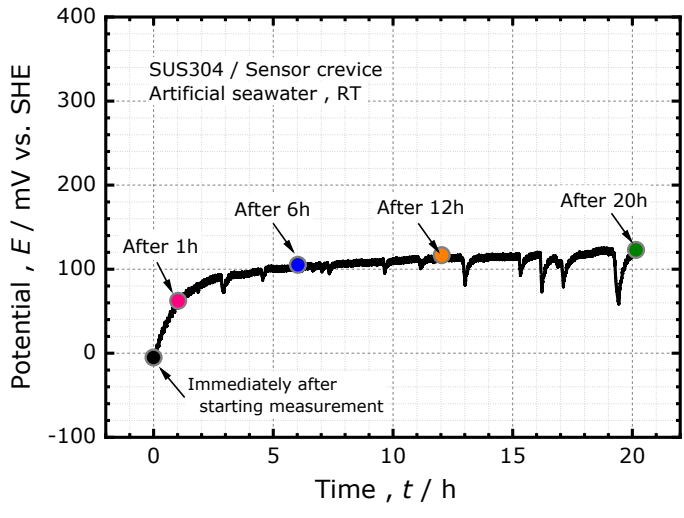


Fig. 3-10 Temporal change of the spontaneous potential of SUS304 stainless steel placed in a crevice structure (left top), $I_p - V_b$ curves measured by semiconductor chemical sensor (left bottom) and the optical image of the resulting surface (right).

3. 3. 3 すきま腐食進展過程の金属溶解とすきま内 pH の関係

(1) すきま腐食発生時間の分極電位依存性

Fig. 3-6 に示したセットアップを用い, 人工海水中で $E = 199, 249$ および 349 mV で 20 h 定電位分極した場合の試料電流の経時変化を Fig. 3-11 に示す. 試料に流れる電流は, *in situ* 光学観察の実験結果と同様に定電位分極開始後, 試料の不動態皮膜の成長に伴って減少した. 定電位分極を継続し, さらに時間が経過すると電流は増加に転じ, その後時間の経過とともに増加し続けた. 電流が増加し始める時間をすきま腐食発生時間 (incubation time, 以後, t_{INCU} と表記する)¹⁰⁾とみなすと, 電流の経時変化から $E = 199, 249$ および 349 mV における t_{INCU} は, それぞれ $1.57, 0.24$ および 0.09 h と推定され, 分極電位が貴なほど t_{INCU} は短く, すきま腐食は短時間で発生することが示された.

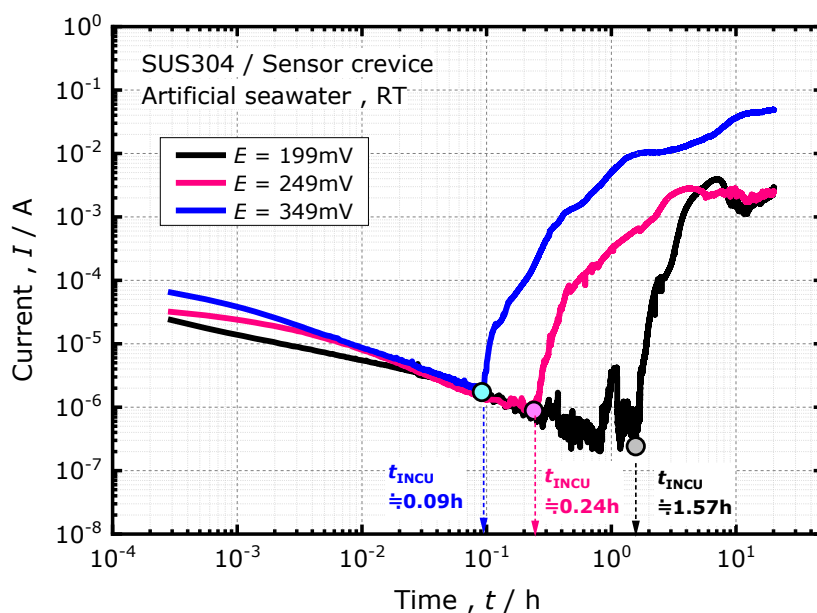


Fig. 3-11 Temporal changes of the current during potentiostatic polarization of SUS304 stainless steel at $E = 199, 249$ and 349 mV.

(2) 腐食進展に伴うすきま内 pH の分極電位依存性

人工海水中で試料を $E=199, 249$ および 349 mV で 20 h 定電位分極したときの試料電流の経時変化と、同時に測定した I_p-V_b 曲線および試験後のすきま部の外観写真を Fig. 3-12, Fig. 3-13, Fig. 3-14 にそれぞれ示す. 試料に流れる電流は、いずれの分極条件においても t_{INCU} 以降増加し続け、すきま内全体に腐食が進展したものと推定される. このような分極条件下で試料電流と同時に測定した I_p-V_b 曲線は、 t_{INCU} 以降、時間の経過とともにバイアス電圧軸負方向に 500 mV 以上もシフトしたことから、すきま内の pH は大きく低下していたものと考えられる.

定電位分極中に測定した I_p-V_b 曲線をもとに、(3.2) 式を用いて pH_c を求めた. 電流変化と pH_c の時間変化を対比させたものを Fig. 3-15 に示す.

$E=199, 249$ および 349 mV における t_{INCU} は、それぞれ $1.57, 0.24$ および 0.09 h であり、この時間ですきま腐食が発生したものと推定されるが、いずれの電位においてもこの時間では pH_c の変化は未だほとんど検出されていない. 一方、 t_{INCU} 以降、すきま腐食の進展に伴い試料に流れる電流が増加すると、 pH_c は徐々に低下した. $E=199$ mV の場合、 t_{INCU} から約 3 h で pH_c は 1.0 まで低下し、分極開始後 10 h 以降は平均して 1.0 で推移した. $E=249$ mV の場合、 t_{INCU} から約 5 h で pH_c は 0.1 まで低下し、分極開始後 10 h 以降は平均して 0.1 で推移した. さらに $E=349$ mV の場合、 t_{INCU} から約 1.2 h で pH_c は -0.3 まで低下し、分極開始から 10 h 以降は平均して -0.7 で推移した. いずれの電位においても、 t_{INCU} 以降十分に時間が経過し、すきま内全体に腐食が進展した状態の pH_c は 1.0 以下の低 pH で推移し、分極電位が貴なほど pH_c は低 pH で推移することが明らかとなった.

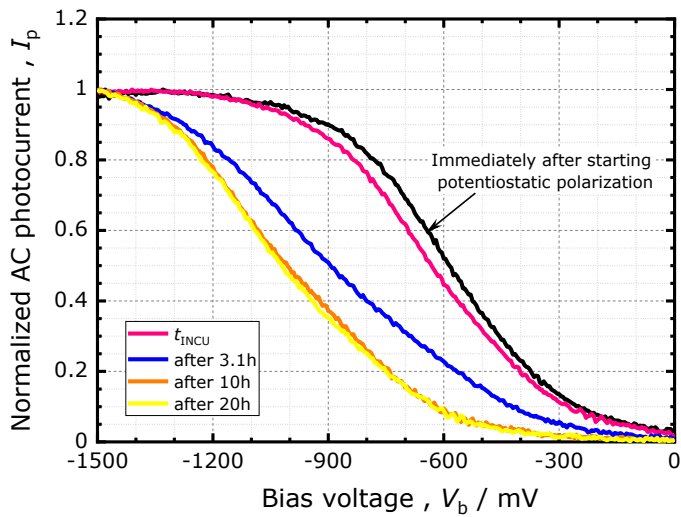
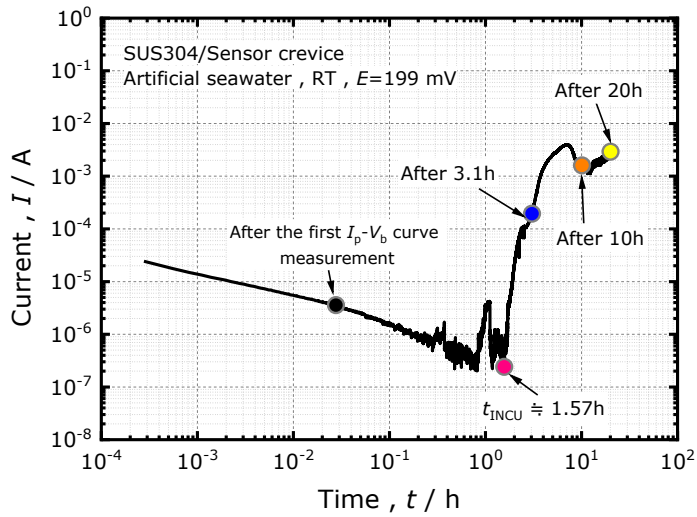


Fig. 3-12 Temporal change of the current during potentiostatic polarization of SUS304 stainless steel at $E = 199$ mV (left top) and $I_p - V_b$ curves measured by semiconductor chemical sensor (left bottom) and optical image of the resulting surface (right).

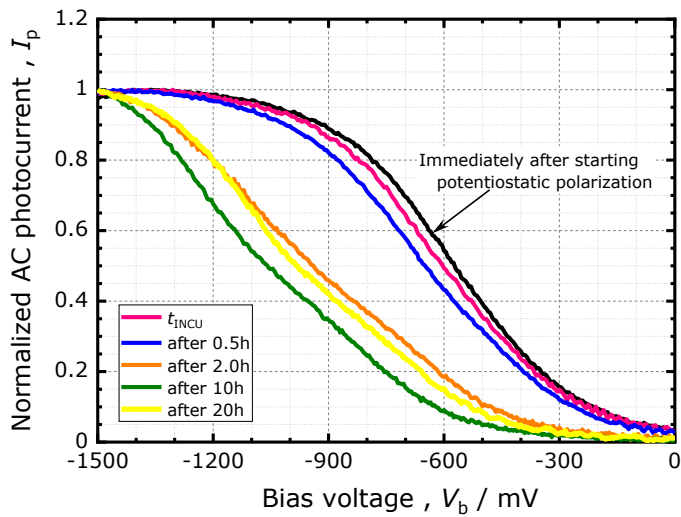
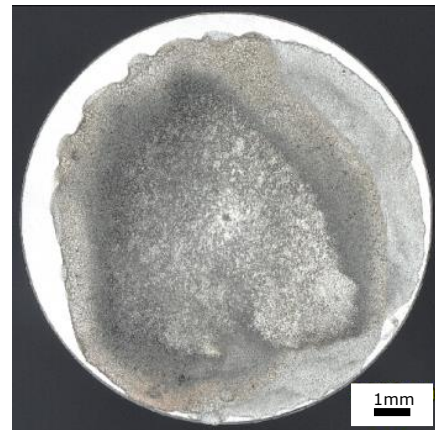
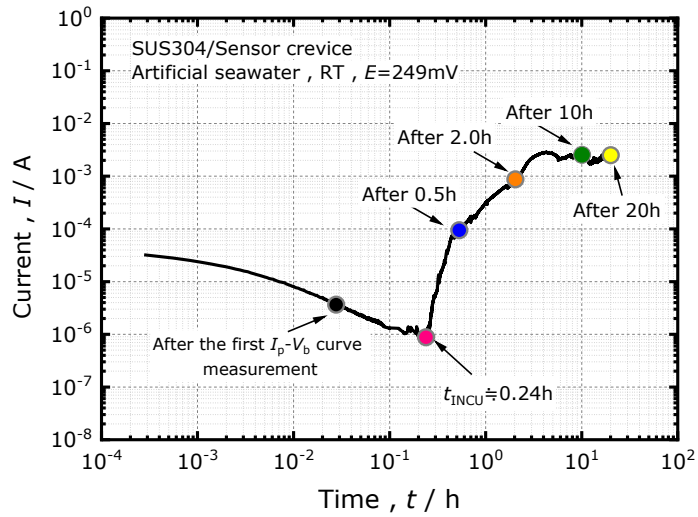


Fig. 3-13 Temporal change of the current during potentiostatic polarization of SUS304 stainless steel at $E = 249 \text{ mV}$ (left top) and $I_p - V_b$ curves measured by semiconductor chemical sensor (left bottom) and optical image of the resulting surface (right).

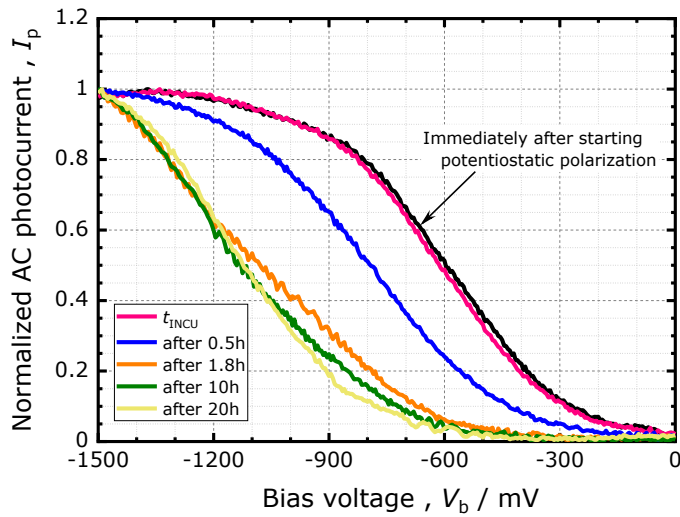
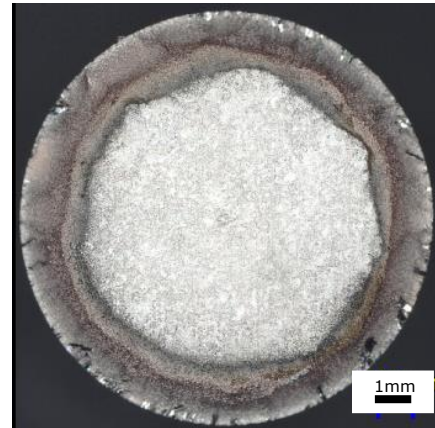
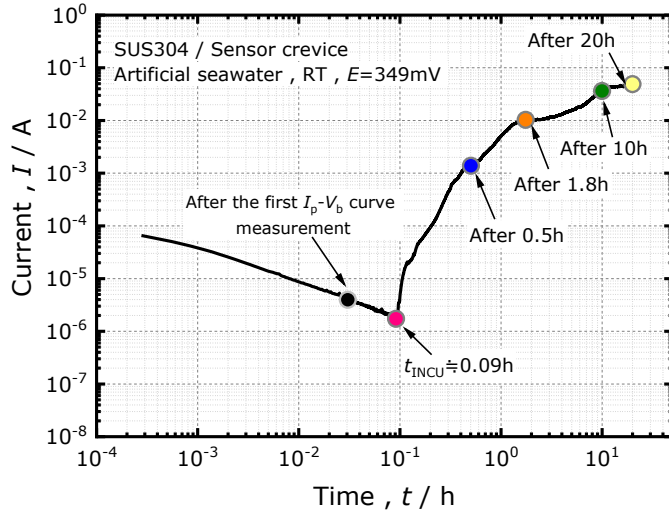


Fig. 3-14 Temporal change of the current during potentiostatic polarization of SUS304 stainless steel at $E = 349 \text{ mV}$ (left top) and $I_p - V_b$ curves measured by semiconductor chemical sensor (left bottom) and optical image of the resulting surface (right).

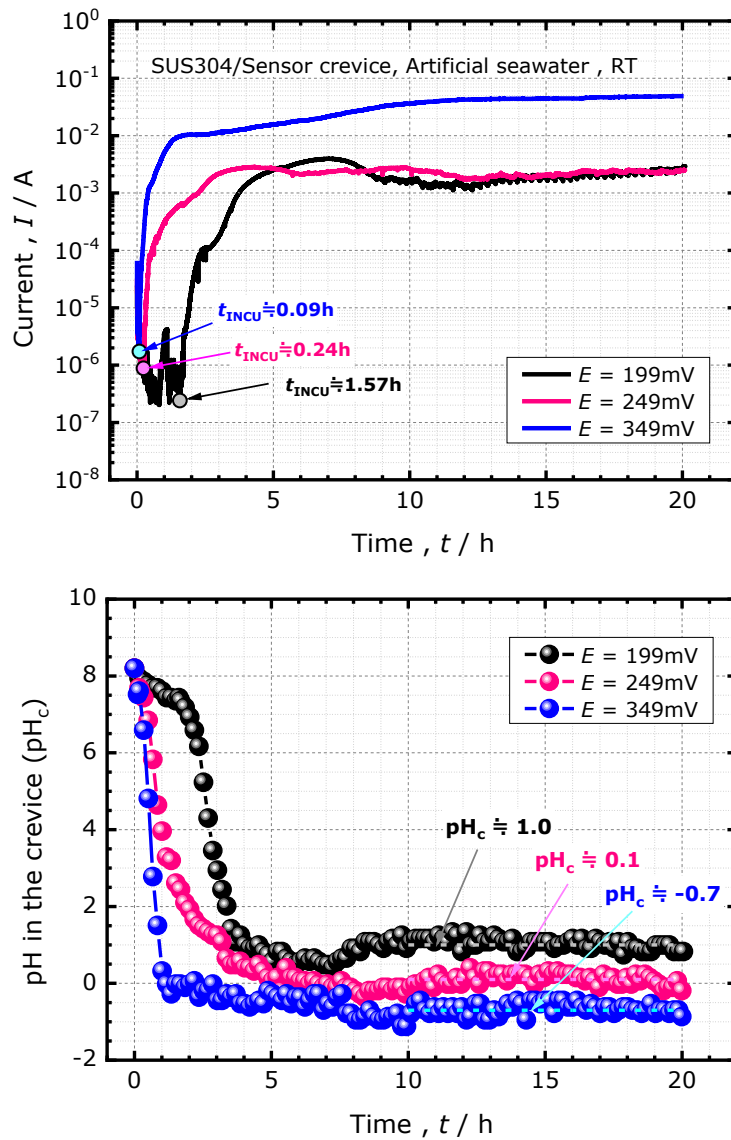


Fig. 3-15 Temporal change of the current during potentiostatic polarization of SUS304 stainless steel at $E = 199, 249$ and 349 mV (top) and temporal changes of pH in the crevice (pH_c) (bottom).

(3) 腐食進展に伴う試料電流とすきま内 pH の関係

すきま腐食進展に伴う電流と pH_c との関係を明らかにするために、電気伝導率が異なる人工海水、1/10 人工海水の 2 種類の溶液を用い、 $E = 349 \text{ mV}$ の同一電位で定電位分極をおこなった。Fig. 3-16 に、各溶液中における試料の電流変化と pH_c 変化を示す。人工海水中では 6 回、1/10 人工海水中では 3 回、実験を繰り返した。

人工海水および 1/10 人工海水のいずれの溶液中においても、3.3.3(2) の結果と同様に、すきま腐食発生後、腐食進展に伴って試料に流れる電流の増加とともに pH_c は低下した。さらに、電流増加のタイミングが早いほど pH_c の低下が早く、電流変化と pH_c の変動はよく一致した。

一方、試料に流れる電流は、人工海水中では定電位分極開始後約 2 h 後には 10^2 A まで到達しているのに対し、1/10 人工海水中では定電位分極を 24 h 継続しても、到達する電流は 10^3 A のオーダーであり、人工海水中の場合の約 1/10 程度しか電流は流れなかった。さらに、試料に流れる電流と同時に測定した pH_c は、人工海水中では定電位分極開始後、比較的短時間（およそ 1 h）で安定し、その値は $-1 \sim 0$ のほぼ一定値で推移したのに対し、1/10 人工海水中では pH_c が低下し安定して推移するまでに 10 h 以上の長時間を要し、その値は変動しながら $0 \sim 1$ で推移した。この要因として、3.3.1 でも考察したように、1/10 人工海水の電気伝導率は人工海水に比べて約 1 桁低く、電流が流れにくいことが腐食進展や pH_c の低下に影響しているものと考えられる。

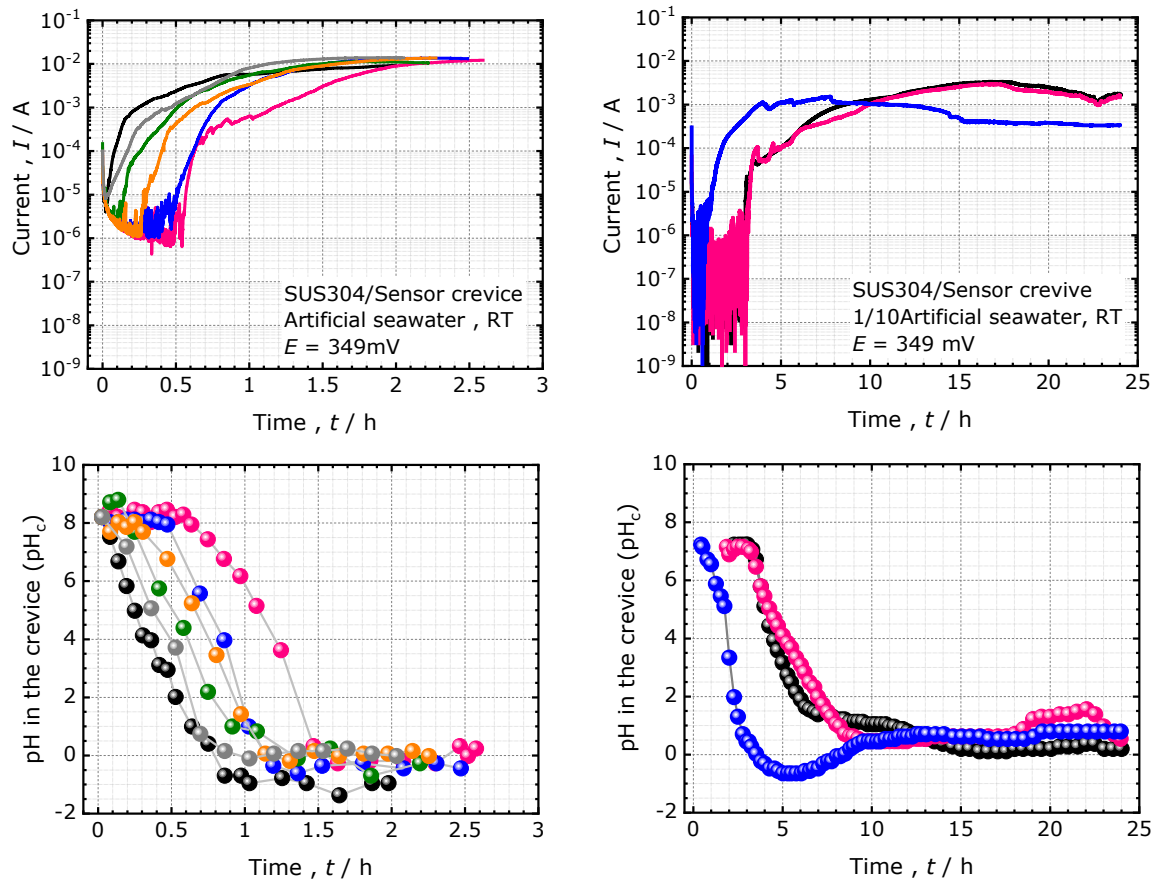


Fig. 3-16 Temporal changes of the current (top) and the pH in crevice (pH_c) (bottom) during potentiostatic polarization of SUS304 stainless steel at $E = 349mV$ in artificial seawater (left) and 1/10 artificial seawater (right) ^{2,8)}.

(4) 腐食発生時のすきま内 pH 変化

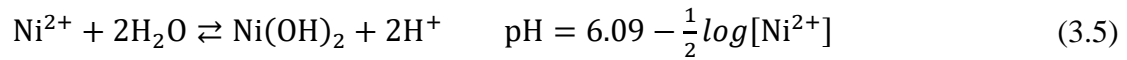
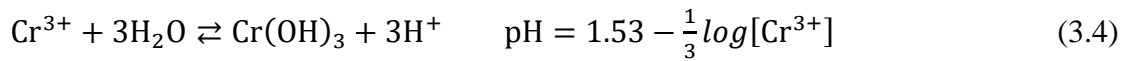
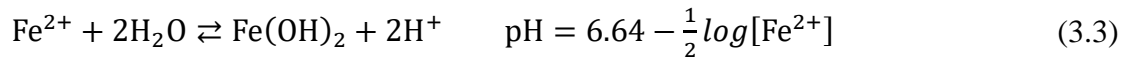
すきま腐食の研究において、すきま腐食発生時の pH は 0.4 まで急激に低下するという報告がある¹¹⁾。しかし、Fig. 3-15 に示したように、本研究ではすきま腐食が発生・進展する $E=199, 249$ および 349 mV のいずれの電位で定電位分極をおこなった場合も、 t_{NCU} 近傍での pH_c 変化はわずかであり、すきま腐食発生点での急激な pH 低下は検出されていない。この要因として、すきま腐食の起点の面積に対する pH 測定領域の影響が考えられる。松岡ら¹²⁾の研究によると、金属/ガラスすきま付与試料を用いた人工海水中における SUS304 ステンレス鋼、 $E=399$ mV の定電位分極試験において、すきま腐食発生後の腐食面積は、腐食発生後 660 s 経過後で 0.01 cm²、1500 s 経過後でも 0.045 cm² と報告されている。一方、本研究では、 I_p - V_b 曲線の測定において変調光光源に直径約 3 mm の LED を用い、試料のほぼ中央に変調光を照射していることから、測定される pH は直径 3 mm の領域の平均的な値と考えられる。センサ内で光が拡散しないと仮定した場合でも、変調光の照射領域はおよそ 0.07 cm² となり、すきま腐食発生直後の腐食領域に比べてかなり広い。そのため、すきま腐食発生時の局所的な pH 変化を検出できなかったものと考えられる。加えて、すきま腐食はすきまの中央部よりもすきま口 (mouth) に近い部分での発生が多い¹³⁾ことが報告されており、 t_{NCU} 以降、腐食がすきま内全体に進展し、すきま内全体の pH が低下するのに相当な時間を要することも急激な pH 低下が検出されなかった要因のひとつと考えられる。

(5) 腐食進展過程のすきま内 pH 変化

試料を人工海水中で $E=199, 249$ および 349 mV の定電位に、1/10 人工海水中で $E=349$ mV の定電位に分極した場合、いずれの場合も、 t_{NCU} 以降一定の時間が経過すると pH_c はほぼ一定値で推移した (Fig. 3-15, Fig. 3-16)。この状態では、腐食がすきま内全体に進展していたものと考えられ、 pH_c は $1.0 \sim -0.7$ まで低下した。

この pH_c の低下は、(3.3) 式～ (3.5) 式¹⁴⁾に示すように、すきま内に溶出した SUS304

ステンレス鋼の主要成分である Fe^{2+} , Cr^{3+} および Ni^{2+} の金属イオンの加水分解反応によるものと考えられる。



これらの金属イオンの加水分解反応のうち、pH 低下に寄与するのは主として Cr^{3+} と考えられ、(3.4) 式で説明されることが多い¹⁵⁾。しかし、深谷らの研究によれば、SUS304 ステンレス鋼のすきま内溶液の pH 低下は、(3.6) 式に示す加水分解反応の第一段逐次反応が寄与していると報告されており¹⁶⁾、腐食の進展に伴いすきま内の Cr 濃度が上昇し、(3.6) 式の加水分解反応によって H^+ 濃度が増加し、すきま内の pH が低下するものと考えられる。



しかし、全 Cr 濃度が 0.1 mol dm^{-3} の場合であっても、到達する pH は 2.5 程度¹⁶⁾と報告されており、すきま内に溶出した Cr^{3+} の加水分解反応だけでは本研究で得られた $1.0 \sim -0.7$ の低 pH には到達しえない。pH_c が 1 以下まで低下した要因として、すきま内溶液のイオン強度の増加に伴う H^+ の活量係数（以後、 γ_{H^+} と表記する）の増大が関与していると考えられている¹⁶⁻¹⁸⁾。また、深谷らが示した CrCl_3 溶液濃度とガラス電極による溶液の pH 実測値との関係¹⁶⁾から、 $\text{pH}_c \leq 0$ の場合、すきま内の Cr^{3+} 濃度は 1 mol dm^{-3} 以上と推定される。 Cr^{3+} 濃度が 0.1 mol dm^{-3} 以上では、クロリド錯体を形成するとも報告されており¹⁵⁻¹⁸⁾、すきま腐食の進展によって、すきま内が高濃度の金属塩化物環境に変化したことによる γ_{H^+} の増大や Cr^{3+} の加水分解反応に加え、クロリド錯体形成とその加水分解反応¹⁵⁻¹⁸⁾を伴いながらすきま内全体が $\text{pH}_c \leq 1$ の低 pH に至ったものと考えられる。

3. 4 結言

人工海水中における SUS304 ステンレス鋼のすきま腐食進展過程の金属溶解とすきま内 pH 変化を明らかにするために、すきま腐食進展中の試料表面の *in situ* 観察、定電位分極中の試料電流と交流光電流測定による $I_p - V_b$ 曲線の同時測定をおこなった結果、以下の知見を得た。

(1) 半導体化学センサをすきま形成材に用い、金属/センサすきま構造を形成した状態で定電位分極中の試料電流と交流光電流測定による $I_p - V_b$ 曲線の同時測定をおこなった結果、すきま腐食進展過程の試料電流とすきま内 pH (pH_c) の時間変化を実すきま部で捉えることに成功した。

(2) 定電位分極中における試料の電流変化と pH_c 変化は相互に関連しあい、腐食進展による電流増加に伴い pH_c が低下する挙動を実すきま部で捉えた。

(3) 室温、大気開放下の人工海水中において、 $E = 199, 249$ および 349 mV で定電位分極した場合、すきま腐食発生時間 (t_{INC}) は分極電位が貴なほど短く、短時間で腐食が発生した。また、 t_{INC} 以降十分に時間が経過し、すきま内全体に腐食が進展した状態の pH_c は 199 mV では $pH_c \approx 1.0$, 249 mV では $pH_c \approx 0.1$, さらに 349 mV では $pH_c \approx -0.7$ で推移し、分極電位が貴なほど pH_c は低 pH で推移した。

(4) 人工海水および 1/10 人工海水中において、 $E = 349$ mV の同一電位で定電位分極した場合、すきま腐食の進展に伴って試料に流れる電流は 1/10 人工海水中では人工海水中に比べて約 1/10 程度、さらにすきま内全体に腐食が進展したと推定される状態の pH_c は人工海水中で $-1 \sim 0$, 1/10 人工海水中では $0 \sim 1$ となり、Cl⁻ 濃度が低いほどすきま腐食が進展しにくいことが示された。この要因として溶液の電気伝導率の差が影響しているものと考えられる。

(5) すきま内全体に腐食が進展した状態のすきま内は、 $\text{pH}_c < 1$ の低 pH となることを実験で明らかにした。この要因は、 Cr^{3+} の加水分解反応に加え、すきま内溶液のイオン強度の増加に伴う H^+ の活量係数 γ_{H^+} の増大、クロリド錯体の形成とその加水分解反応によると考えられた。

参考文献

- 1) 野瀬清美, 梶村治彦, 宮本浩一郎, 吉信達夫 : 半導体化学センサで測定したステンレス鋼のすきま内 pH とすきま腐食挙動との関係. 材料と環境, **69**, 40-48 (2020).
- 2) 野瀬清美, 松橋亮, 梶村治彦, 宮本浩一郎, 吉信達夫 : SUS304 のすきま内 pH と金属溶解速度に基づく再不働態化過程の考察, 材料と環境 (2021 年 4 月号 掲載予定) .
- 3) 材料環境学入門, 丸善株式会社, 34 (2002).
- 4) 鈴木紹夫 : 局部腐食, 防食技術, **25**, 761-768 (1976).
- 5) 「金属腐食試験用アクアマリン」説明書, 八洲薬品株式会社.
- 6) 松橋亮, 野瀬清美, 松岡和巳, 梶村治彦 : 各種濃度の海水環境中におけるすきま腐食進展性—すきま腐食進展性の研究(8)—, 第 64 回材料と環境討論会, B-304, 195-198(2017).
- 7) 松橋亮, 松岡和巳, 野瀬清美, 梶村治彦 : 定電位法による SUS304 の人工海水中におけるすきま腐食進展挙動解析, 材料と環境, **64**, 51-59 (2015).
- 8) 野瀬清美, 松橋亮, 梶村治彦 : SUS304 のすきま内 pH 変化におよぼす Cl⁻ 濃度の影響 - すきま内環境の研究(2) -, 第 66 回材料と環境討論会, B-105, 101-104 (2019).
- 9) 野瀬清美, 松橋亮, 長岡彬, 松岡和巳, 梶村治彦, 宮本浩一郎 : LAPS 法による SUS304 のすきま腐食進展過程の pH 推定 - すきま腐食進展性の研究(3) -, 第 63 回材料と環境討論会, D-302, 325-328 (2016).
- 10) 崎谷美茶, 松橋亮, 松橋透, 高橋明彦 : 希薄 Cl⁻ 環境中におけるステンレス鋼のすきま腐食発生時間におよぼす電位と温度の影響, 材料と環境, **58**, 378-385 (2009).
- 11) T. Kaji, T. Sekiai, I. Muto, Y. Sgawara and N. Hara : Visualization of pH and pCl distributions : initiation and propagation criteria for crevice corrosion of stainless steel, *Journal of the Electrochemical Society*, **159** (7) C289-297 (2012).
- 12) 松岡和巳, 松橋亮, 野瀬清美, 梶村治彦 : すきま腐食進展過程に対する電位/電流密度分布の数値解析的考察, 材料と環境, **65**, 350-357 (2016).
- 13) 松橋亮, 野瀬清美, 松岡和巳, 梶村治彦 : すきま腐食における起点プロパティと初期進展性の関係 - すきま腐食進展性の研究(5) -, 材料と環境 2017, C-108, 247-250.

- 14) M. Pourbaix : Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, Pergamon Press , London (1966).
- 15) 小川洋之, 中田潮雄, 伊藤功, 細井祐三, 岡田秀弥 : ステンレス鋼のすきま腐食におけるすきま内溶液の解析, 鉄と鋼, **66**, 1385-1394 (1980).
- 16) 深谷裕一 : ステンレス鋼のすきま内液の溶液化学に関する一考察, 日本材料学会 腐食防食部門委員会資料, 第 263 回例会「水溶液の化学と腐食反応」, 47, Part4, 15-25 (2008).
- 17) 高橋正雄 : 濃厚水溶液の熱力学的性質と腐食反応, 防食技術, **23**, 625-637 (1974).
- 18) 高橋正雄 : 局部腐食における溶液の化学 (その 1) 濃厚溶液の熱力学的性質と局部腐食, 防蝕技術, **21**, 199-208 (1972).

第 4 章 再不働態化過程における金属溶解と すきま内 pH 変化^{1),2)}

4. 1 緒言

第 3 章では、すきま腐食進展過程の金属溶解とすきま内 pH との関係について検討した。すきま腐食の発生・進展は電位との関連性が強く、第 1 章でも述べたように、すきま腐食は腐食発生臨界電位 (V_{CREV}) より貴な電位で腐食が発生し、 V_{CREV} より卑な電位では腐食は発生しないと考えられる。また、すきま腐食発生時間には電位依存性があり、電位が貴なほど短時間で腐食が発生することが実験で示されている^{3,4)}。さらに、腐食進展過程の金属溶解特性は、電位-電流のアノード分極特性に依存し、電位が貴なほど腐食は進展しやすく、卑な電位の場合には腐食は抑制され、さらに十分卑な電位では、最終的に再不働態化に至ると考えられる。

すきま腐食の発生電位 (V_{CREV}) は、すきま腐食の成長停止電位 (E_R) の下限値にほぼ一致^{3,5)}することから、すきま腐食特性の電気化学的評価法として「ステンレス鋼の腐食すきま再不働態化電位測定方法」が 2002 年に JIS 化 (JIS G 0592)⁶⁾されている。JIS 法による測定試料例と分極パターンを Fig. 4-1 に示す。JIS 法による $E_{R,\text{CREV}}$ の測定方法は、まず電位掃引速度 $30 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$ の動電位法で試料に流れるアノード電流が $200 \mu\text{A}$ に到達するまで電位を貴化させ、 $200 \mu\text{A}$ に到達した時点で定電流保持に切り替え、2 h 保持することですきま腐食を成長させる。その後、カソード方向に段階的に定電位分極し、定電位保持における電流のアノード方向への増加傾向が認められなくなる電位を $E_{R,\text{CREV}}$ として判定する方法である。この方法は、ひとつの試料で比較的簡便に $E_{R,\text{CREV}}$ が求まる一方、 $E_{R,\text{CREV}}$ 近傍の電位でもすきま腐食の成長が続いている場合があることや、再不働態化にはすきま形状や腐食の成長度、すきま内部溶液の希釈も影響することが指摘⁷⁾されている。

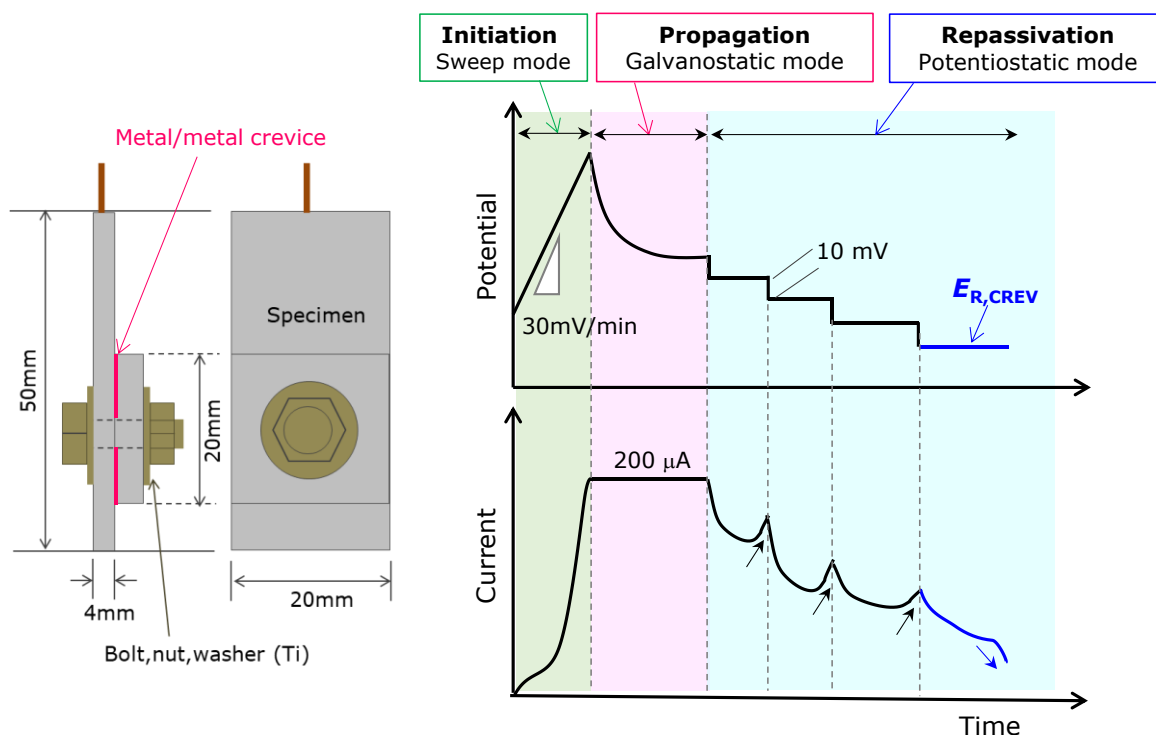


Fig. 4-1 Schematic of the specimen for crevice corrosion test (left) and schematic diagram of the temporal changes of potential and current in the measurement $E_{R,CREV}$ according to JIS G 0592 (right)⁶⁾.

腐食現象において、電位は金属アノード溶解の駆動力であり、貴な電位ほどアノード電流が増大する。すきま腐食の場合は、アノード電流の増大に伴いすきま内の金属イオン濃度が上昇し、 Cl^- 濃度が上昇するとともに金属イオンの加水分解反応によって H^+ 濃度が上昇することですきま内の pH は低下し腐食が進展する⁸⁾。逆に、環境変動等によって電位が卑化すると、アノード電流は減少する。さらに、低 pH 化したすきま内溶液のすきま外への拡散や、すきま外からすきま内へ水や溶存酸素が侵入することなどですきま内環境が緩和されると、すきま内の pH が上昇し再不働態化するものと考えられる。

本章では、電位、電流およびすきま内 pH の変化挙動をもとに、室温、大気開放下の人工海水中における SUS304 ステンレス鋼の再不働態化電位および再不働態化 pH (Repassivation pH, 以後、 pH_R と表記する) を明らかにするとともに、再不働態化過程に

ついて詳細に考察した。なお、再不働態化を評価する点においては、本研究も JIS 法 (JIS G0592) ⁶⁾と同じであるが、再不働態化電位の評価方法が異なるため、JIS 法で得られる「腐食すきま再不働態化電位 ($E_{R,CREV}$)」と区別し、本研究では再不働態化電位を単に E_R と表記する。

4. 2 実験方法

4. 2. 1 供試材および試料の前処理

供試材には第 3 章と同様に直径 17 mm の SUS304 ステンレス鋼の丸棒を直径 12 mm のロッド型の試料形状に加工したものをを用いた。すきま形成面は湿式 # 1000 研磨仕上げとし、すきま形成面と反対側の断面には圧着端子を取り付けた被覆銅線をねじ止めできるように、M3 のネジ穴加工を施した。その他、素材成分は Table 3-1、具体的な試料形状は Fig. 3-4 に示した通りである。

測定試料は、アセトン中で 10 分間超音波洗浄をおこなった後、不動態化処理として 50°C、30 % の硝酸中に 1 時間以上浸漬させた。

4. 2. 2 試験溶液

試験溶液には、第 3 章と同様に人工海水、および人工海水をイオン交換水で 1/10 に希釈した溶液の 2 種類を用いた。これらの試験溶液の Cl⁻ 濃度、電気伝導率および pH は Table 3-3 に示した通りである。

4. 2. 3 測定系のセットアップ

SUS304 ステンレス鋼（以後、試料とよぶ）のすきま腐食進展後の再不動態化挙動を検討するために、電気化学試験による試料の電位、電流の測定と、pH_c の測定を同時におこなった。すきま形成材には第 3 章と同様に半導体化学センサ（以後、センサとよぶ）を用い、Fig. 3-6 に示したセットアップを用いて電気化学試験と同時に交流光電流測定をおこない、交流光電流のバイアス電圧依存性（以後、 $I_p - V_b$ 曲線と表記する）を取得した。

実験は、電気化学試験の直前に、試料がセンサと接する面を再度湿式 # 1000 で研磨し、試料表面の不動態皮膜を除去した。その後、試験溶液 40 ml を満たしたセル内のセンサ上

に試料の研磨面が接するように設置し、金属/センサすきま構造を形成した後、自然電位の測定を開始した。自然電位を約 10 ~ 20 min 間測定し、自然電位が $-1 \pm 10 \text{ mV vs SHE}$ (以後、電位は単に mV で表記する) に到達した時点で試料の電位をポテンショスタットで種々の定電位値に保持し、定電位分極によるすきま腐食試験をおこなった。また、一連の実験は、対極に白金電極、参照電極に飽和銀/塩化銀電極を用い、室温、大気開放下でおこなった。

4. 2. 4 電気化学試験

人工海水中におけるすきま腐食進展後の再不働態化過程を検討するために、Table 4-1 に示す種々の電気化学試験をおこなった。

Table 4-1 Purposes and test conditions of experiments.

Experiment	Propose	Method of polarization	Solution
I	To study the repassivation process after the growth of crevice corrosion	Potentiostatic polarization → E_{corr} measured	ASW
II	To determine E_R and pH_R	Two step potentiostatic polarization	ASW and 1/10ASW

ASW : artificial seawater

(I) すきま腐食進展後の再不働態化過程の検討実験

すきま腐食発生後の再不働態化過程を検討するための分極操作の模式図を Fig. 4-2 に示す。まず、人工海水中で $E = 349 \text{ mV}$ で定電位分極し、試料に流れる電流が増加に転じた時間をすきま腐食発生時間 (incubation time, 以後、 t_{NCU} と表記する)⁴⁾とし、この時間か

ら約 2 h 同電位で分極を継続させることで、すきま内全体に腐食を進展させた。その後、定電位分極を停止し、24 h にわたり自然電位を測定した。これら一連の電気化学試験と同時に交流光電流測定をおこない $I_p - I_b$ 曲線を取得し、すきま内 pH を求めた。

本実験のセットアップでは、半導体化学センサとともにすきまを形成する試料断面のほかに、不動態化した試料側面が長さ約 20 mm 程度にわたり試験溶液に浸漬された状態となるため、この状態で測定される電位は、すきま腐食部の電位と不動態化した側面の電位の混成電位となってしまう。そこで、(I) の実験では、定電位分極停止後の自然電位測定において、不動態化状態の試料側面の影響を排除するため、試料側面に白色ワセリンを塗布し、絶縁処理したものを測定に用いた。

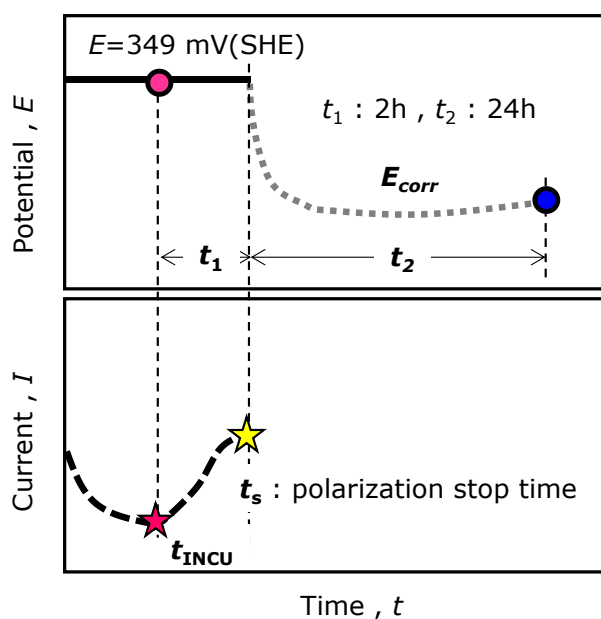


Fig. 4-2 Schematic diagram of potentiostatic polarization in the experiment I for the test of SUS304 stainless steel in artificial seawater. Potential – time curve (top) and current – time curve (bottom) ¹⁾.

(II) すきま腐食進展後の再不働態化電位と再不働態化 pH に関する実験

すきま腐食進展後の再不働態化電位 (E_R) および再不働態化 pH (pH_R) に関する実験は、すきま腐食を発生させる段階と腐食を進展させる段階で電位を変化させる、二段定電位分極⁹⁾の手法を用いた。

人工海水中における分極操作の模式図を Fig. 4-3 に示す。すきま腐食を発生・進展させる段階では、 $E_1 = 349 \text{ mV}$ で定電位分極し、すきま腐食を進展させた。 E_1 での分極時間 (t_1) は t_{NCU} から 2 h とした。その後、二段目の電位 ($E_2 = -1, 24, 49, 74, 99$ および 149 mV) に変更し、20 h (t_2) にわたって定電位分極を継続した。次に、1/10 人工海水中における分極操作の模式図を Fig. 4-4 に示す。まず、人工海水中と同様に $E_1 = 349 \text{ mV}$ で定電位分極をおこない、その分極時間 (t_1) を 24 h (一部約 4 h) とし、すきま内全体に腐食を進展させた。その後、二段目の電位 ($E_2 = 74, 99, 114$ および 199 mV) に変更し、20 h (t_2) にわたって定電位分極を継続した。これら一連の電気化学試験と同時に交流光電流測定をおこない $I_p - I_b$ 曲線を取得し、すきま内 pH を求めた。

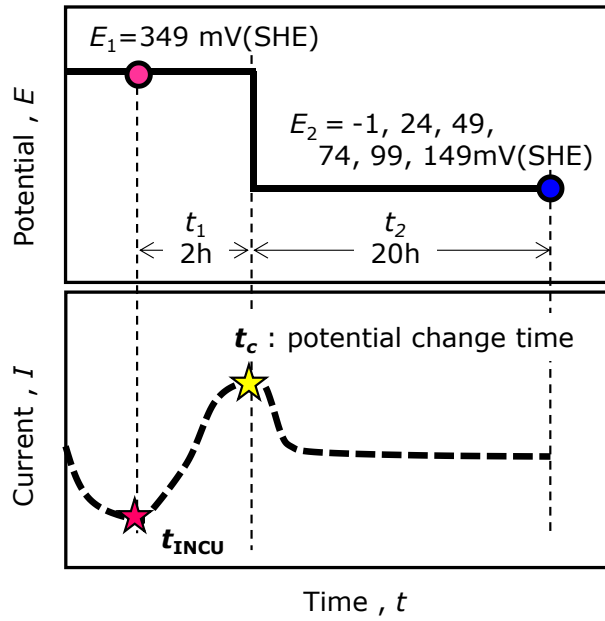


Fig. 4-3 Schematic diagram of two-step potentiostatic polarization in the experiment II for the test of SUS304 stainless steel in artificial seawater. Potential – time curve (top) and current – time curve (bottom)²⁾.

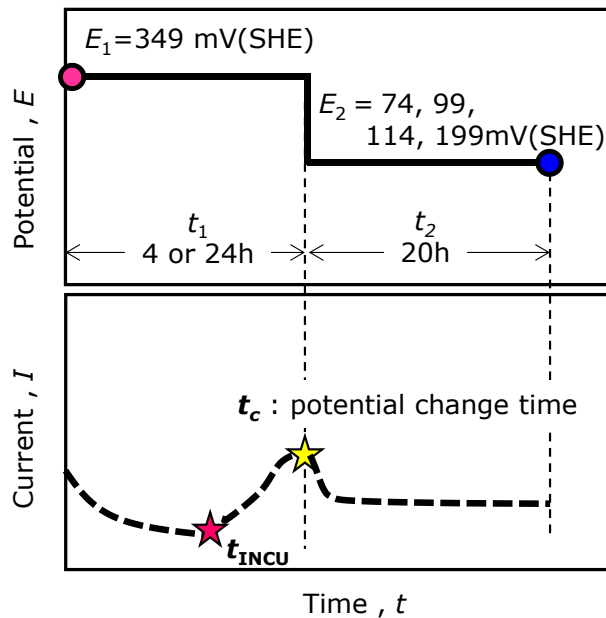


Fig. 4-4 Schematic diagram of two-step potentiostatic polarization in the experiment II for the test of SUS304 stainless steel in 1/10 artificial seawater. Potential – time curve (top) and current – time curve (bottom)²⁾.

4. 2. 5 半導体化学センサによるすきま内 pH 測定

(1) $I_p - V_b$ 曲線の測定方法

交流光電流 (I_p と表記する) の測定は, 第 3 章, Fig.3-6 に示したセットアップを用いておこなった. 変調光の照射源に赤色 LED (直径約 3 mm, 波長 640 nm, 光度 500 mcd, 指向角 60°) を用い, ファンクションジェネレータで 2500 Hz で変調した光をセンサ裏面から照射した. 変調光の照射と同時に, センサと対極間に印加するバイアス電圧 (以後, V_b と表記する) をセンサの状態に応じて -2000 もしくは -1600 mV から 0 mV の範囲を負側から正側に 5 mV 間隔で走査し, $I_p - V_b$ 曲線を測定した. その他, 測定のセットアップは 2.3.2 に示した通りである.

(2) $I_p - V_b$ 曲線の解析方法

pH 変化に伴う $I_p - V_b$ 曲線のバイアス電圧軸方向のシフト量を求めるために, 測定された I_p を $V_b = -1800$ もしくは -1500 mV から 0 mV の範囲における I_p の最大値で除することにより規格化した. 規格化後の $I_p - V_b$ 曲線の中央値 $I_p = 0.5$ となる V_b 値 (以後, これを V_b' と表記する) を pH 変化に伴うパラメータとして採用した. なお, 本研究で用いたセンサの pH 変化に伴う V_b' のバイアス電圧軸方向のシフト量 X は, 第 2 章で求めたように $59 \text{ mV} \cdot \text{pH}^{-1}$ である.

本実験の場合, $I_p - V_b$ 曲線測定時は, センサ上に設置したステンレス試料は開回路状態もしくは一定の電位に分極された状態となっている. そのため, $I_p - V_b$ 曲線のバイアス電圧軸方向のシフト量を求めるための基準となる $I_p - V_b$ 曲線の位置は, 電気化学試験条件に応じて以下のように設定した.

Fig. 4-5 に, (I) すきま腐食進展後の再不働態化過程の検討実験における試料の電位変化と, $I_p - V_b$ 曲線のシフトを表した模式図を示す. Fig.4-5 左下図は $E = 349 \text{ mV}$ の定電位分極中における $I_p - V_b$ 曲線のシフトを表している. 定電位分極中は, 定電位分極開始直後に測定された $I_p - V_b$ 曲線 (実線) を基準とした. この基準曲線の V_b' を $V_b'(S)$ と定義する.

一方, Fig.4-5 右下図は, 定電位分極停止後の自然電位測定中における $I_p - V_b$ 曲線 (破

線) のシフトを表している. この場合は, 定電位分極開始前の自然電位測定と同時に測定した $I_p - V_b$ 曲線 (実線) を基準とした. この基準曲線の V_b' を $V_b'(E_{corr})$ と定義する.

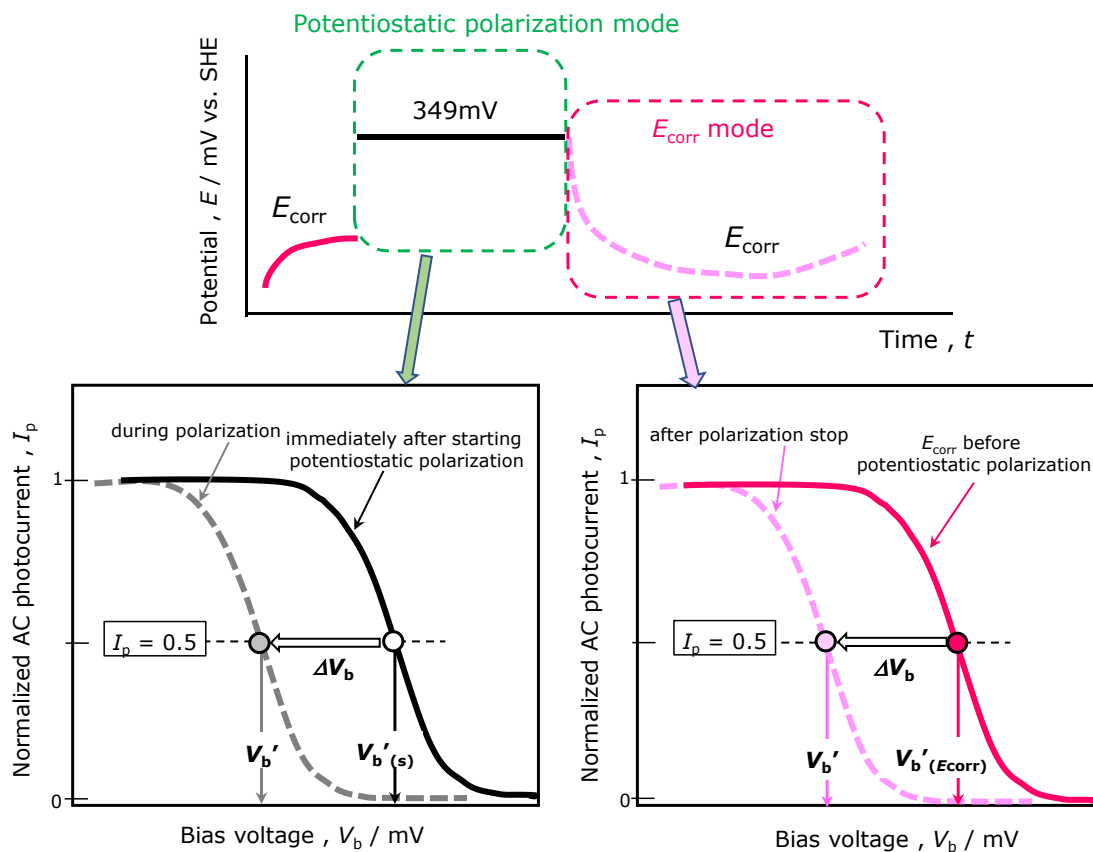


Fig. 4-5 Schematic diagram of $I_p - V_b$ curves and determination of parameters required for estimation of pH. Temporal change of the potential (top), $I_p - V_b$ curves and determination of $V_b'(s)$ during potentiostatic polarization at $E = 349\text{mV}$ (left bottom), $I_p - V_b$ curves and determination of $V_b'(E_{corr})$ during measurement of E_{corr} (left bottom).

次に、(II) すきま腐食進展後の再不働態化電位と再不働態化 pH に関する実験において、二段定電位分極時の試料の設定電位と、各段階における I_p-V_b 曲線のシフトの模式図を Fig.4-6 に示す。電位 E_1 で定電位分極中の I_p-V_b 曲線のシフト量は、定電位分極開始直後に測定された I_p-V_b 曲線を基準として求めた。基準となる I_p-V_b 曲線 (Fig.4-6 上図の実線) の V_b' を $V_b'(S1)$ と定義する。

一方、二段階目の電位 E_2 で定電位分極中の I_p-V_b 曲線のシフト量を求めるための基準となる V_b' は以下の手順により求めた。まず、電位 E_1 で分極開始直前の自然電位測定時の I_p-V_b 曲線 (Fig.4-6 左下図の青実線) から $V_b'(E_{corr})$ を、 E_1 分極開始直後の I_p-V_b 曲線 (Fig.4-6 左下図の黒実線) から $V_b'(S1)$ を求めた。その後、 $V_b'(E_{corr})$ と $V_b'(S1)$ をそれぞれの電位に対してプロットし、その間を (4.1) 式で内挿することで V_b' の電位 (E) 依存性を求め、この関係式に二段目の定電位分極値 (E_2) を代入することで $V_b'(S2)$ を推定した。

$$\frac{V_b' - V_b'(E_{corr})}{E - E_{corr}} = \frac{V_b'(S1) - V_b'(E_{corr})}{E_1 - E_{corr}} \quad (4.1)$$

$$V_b'(S2) = V_b'(E_{corr}) + \frac{V_b'(S1) - V_b'(E_{corr})}{E_1 - E_{corr}} \times (E_2 - E_{corr})$$

上記の方法で各電気化学試験条件における I_p-V_b 曲線の基準位置を求めた後、(4.2) 式によって V_b' からすきま内の pH 変化量 (ΔpH) を算出した。

$$\Delta pH = \frac{\Delta V_b}{X} = \frac{(V_b' - V_b'(s))}{X} \quad (4.2)$$

(4.2) 式中の $V_b'(s)$ は、自然電位測定中は $V_b'(E_{corr})$ 、 E_1 で定電位分極中は $V_b'(S1)$ 、さらに E_2 で定電位分極中は $V_b'(S2)$ となる。また、すきま内 pH (以後、 pH_c と表記する) は、試験溶液の初期 pH をもとに (4.3) 式を用いて換算した。

$$pH_c = pH + \Delta pH \quad (4.3)$$

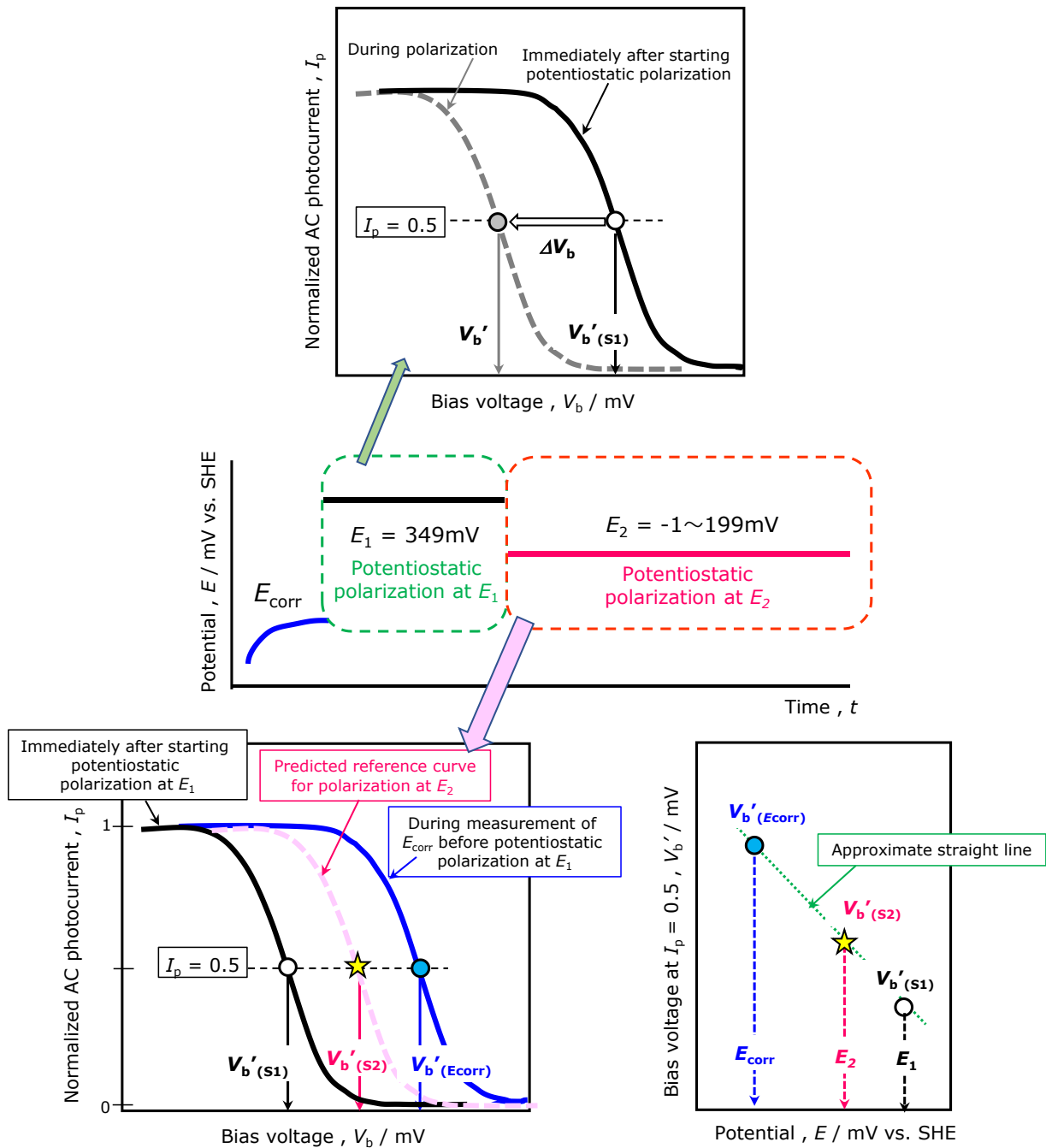


Fig. 4-6 Schematic diagram of $I_p - V_b$ curves and determination of parameters required for estimation of pH_c . $I_p - V_b$ curves and determination of $V_b'(s_1)$ during potentiostatic polarization at $E = 349\text{mV}$ (top), temporal change of the potential (center), determination of $V_b'(s_2)$ by interpolation between $V_b'(E_{\text{corr}})$ and $V_b'(s_1)$ (right bottom), and predicted reference curve for polarization at E_2 (left bottom). (文献 2, Fig.6 に追記)

4. 3 実験結果および考察

4. 3. 1 定電位分極中および分極停止後のすきま内 pH

(1) 定電位分極中の試料電流とすきま内 pH 変化

すきま腐食進展後の再不働態化過程の検討実験 (Table 4-1, Experiment I) において、まず試料を $E = 349 \text{ mV}$ の電位に保持して定電位分極による試料電流と I_p 測定による $I_p - V_b$ 曲線の同時測定をおこない、すきま腐食進展中の試料電流と pH_c を測定した。定電位分極中の試料の電流変化と、 $I_p - V_b$ 曲線から求めた pH_c の時間変化を Fig. 4-7 に示す。

Fig. 4-7 上段には試料の電流、下段には pH_c の変化挙動をそれぞれ示した。

定電位分極開始直後、試料に流れる電流は不働態皮膜の成長に起因すると考えられる電流の減少が観察された。その後、すきま腐食の発生とともに電流は増加に転じ、すきま腐食の進展とともに電流は増加し、定電位分極開始後約 1.5 h 後では電流は 10^{-2} A まで到達した。この実験の場合、 t_{NCU} は 766 s であった。定電位分極と同時に測定した pH_c は、すきま腐食発生後、電流の増加に伴い低下し、定電位分極開始後約 1.3 h 以降はほぼ一定となり、その値は -1.3 と低 pH で推移した。定電位分極中の pH_c の低下は、第 3 章でも考察したように、腐食進展に伴いすきま内に溶出した Cr^{3+} の加水分解反応^{10,11)}や、すきま内溶液のイオン強度の増加に伴う H^+ の活量係数 γ_{H^+} の増大¹⁰⁻¹⁴⁾、クロリド錯体形成とその加水分解反応¹⁰⁻¹⁴⁾などによるものと考えられる。

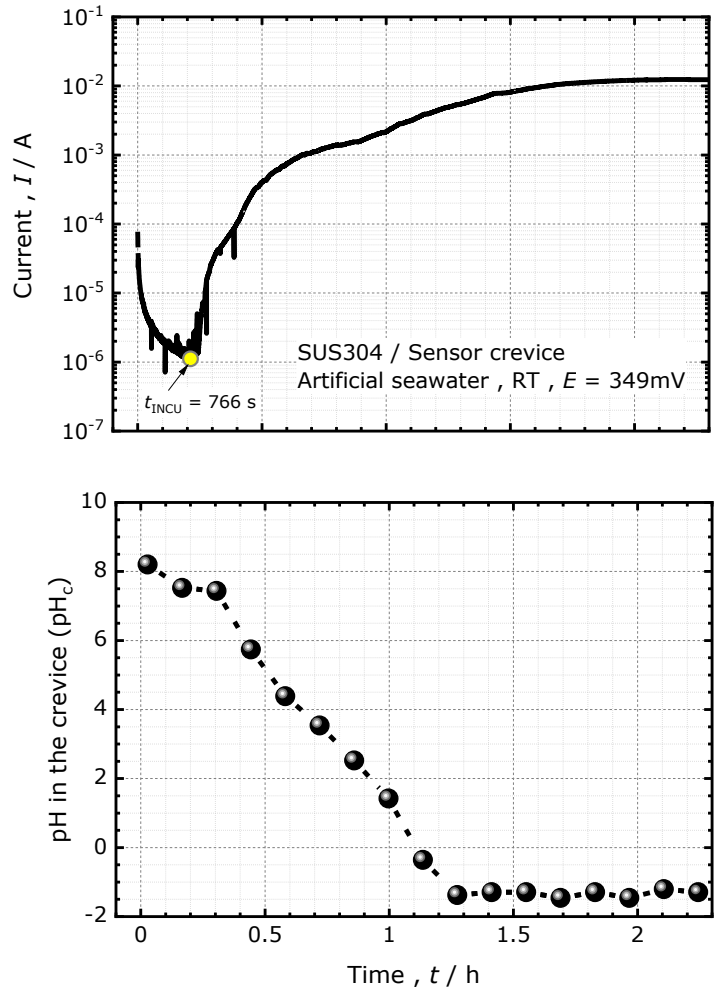


Fig. 4-7 Temporal change of the current during potentiostatic polarization of SUS304 stainless steel at $E = 349$ mV (top) and temporal change of the pH in the crevice (bottom) in the experiment I. (文献 1, Fig.8 をもとに作成)

(2) 定電位分極停止後の自然電位とすきま内 pH 変化

Fig. 4-7 に示したように、 $E = 349 \text{ mV}$ で定電位分極することですきま内全体に腐食を進展させ、 pH_c が -1.3 のほぼ一定値で推移した状態から分極を停止し、試料の自然電位と I_p の測定を同時におこない、 $I_p - V_b$ 曲線を取得した。自然電位と $I_p - V_b$ 曲線から求めた pH_c の時間変化を Fig. 4-8 に示す。Fig. 4-8 上段には試料の電位を、下段には pH_c の時間変化をそれぞれ示した。

定電位分極中は pH_c はほぼ一定の pH で推移していたことから、すきま腐食が安定して進展していたものと考えられる。この状態で定電位分極を停止し、自然電位の測定に切り替えると、定電位分極停止直後の自然電位は 12 mV を示した。その後、電位は時間の経過とともに緩やかに卑化し続け、定電位分極停止後約 2.5 h 後には -152 mV まで卑化した。一方 pH_c は、定電位分極中に -1.3 の低 pH まで低下した状態から、分極停止後 100 s 後には 1.3 まで急激に上昇し、その後は時間とともに緩やかに上昇した。この 100 s という時間は、 pH_c を求めるために、 V_b が $-1600 \sim 0 \text{ mV}$ の範囲の $I_p - V_b$ 曲線を 1 回取得するために要した時間である。

-152 mV まで卑化した自然電位は、その後、時間の経過とともに緩やかに貴化し、定電位分極停止後約 24 h では 25 mV まで貴化した。この間、 pH_c は電位の上昇に連動するように上昇し、最終的に 4.2 まで上昇した。

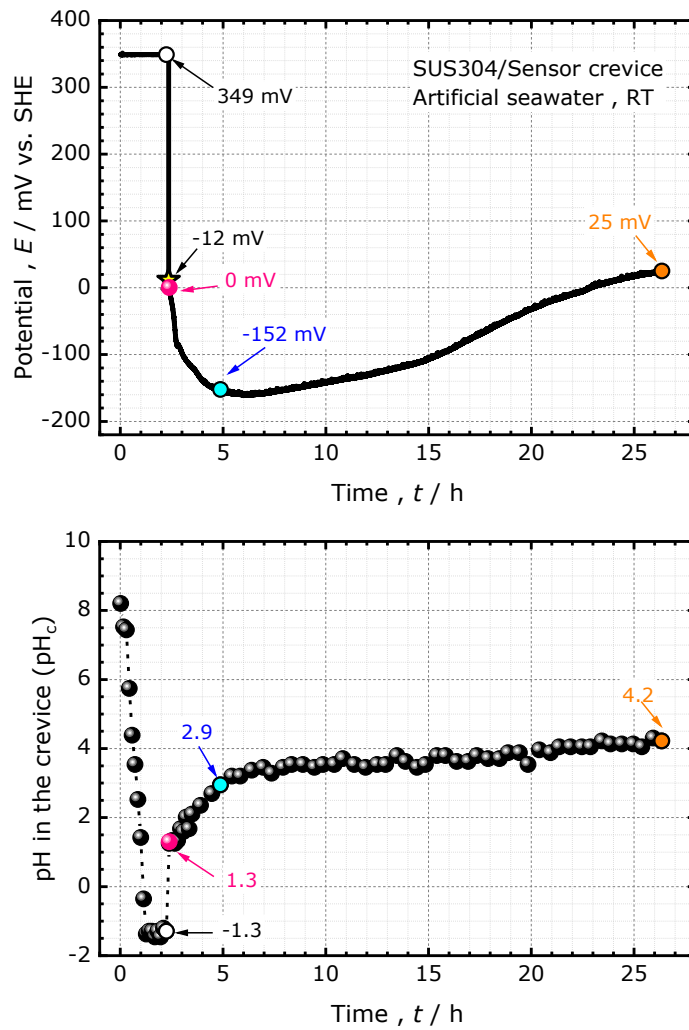


Fig. 4-8 Temporal change of the potential of SUS304 stainless steel in artificial seawater (top) and temporal change of the pH in the crevice (bottom) in the experiment II.

(文献 1, Fig.8 をもとに作成)

定電位分極停止後の試料の電位と pH_c の時間変化をもとに、すきま腐食進展後の定電位分極停止後の再不働態化挙動について検討した。Fig.4-8 に示した結果を、横軸に電位、縦軸に pH_c をプロットしなおし、Fig.4-9 に示す。なお、Fig.4-9 には、式 (4.4) に示す水素発生反応の平衡電位 (H^+/H_2) も併記した。水素発生反応の平衡電位より卑な領域では、(4.4) 式の右向きの反応が生じ、 H^+ が還元されて H_2 が発生する。



$E = 349 \text{ mV}$ で定電位分極中の pH_c は、分極停止前には -1.3 まで低下し、分極停止直後の試料の電位は 12 mV を示した (Fig.4-9 ①)。この電位は、 H^+/H_2 の平衡電位よりも約 60 mV 卑であり、平衡電位からの差分が H_2 発生 of 駆動力と推定される。

一方、定電位分極停止 100 s 後の急激な pH_c の上昇 (Fig.4-9 ②) は、この間に生じた水素発生反応によってすきま内の H^+ が消費されたことによるものと考えられる。 100 s 後、 pH_c が 1.3 となった時点の自然電位は 0 mV であり、 H^+/H_2 の平衡電位よりも約 80 mV 貴であった。その後、 pH_c と自然電位は、 H^+/H_2 の平衡電位 - pH 直線に沿って変化した (Fig.4-9 ③)。この過程では、低 pH 化したすきま内での金属溶解に伴う H^+ の消費のほか、腐食進展の過程ですきま内に蓄積した濃厚金属塩化物溶液 (以後、anolyte とよぶ) のすきま外への拡散・希釈を伴いながら、 pH_c は上昇したものと推定される。

定電位分極停止後、さらに時間が経過し、 $\text{pH}_c \geq 2.5$ となると、自然電位は H^+/H_2 の平衡電位よりも貴となり、時間の経過とともに電位はさらに貴化した (Fig.4-9 ④)。 $\text{pH}_c \geq 2.5 \sim 3.0$ を境に、腐食の進展から再不働態化に転じたものと考えられる。 pH が $2.5 \sim 3$ の領域は、電位- pH 図上では Cr の水酸化物形成が可能となる領域であり¹⁵⁾、 pH_c が $2.5 \sim 3.0$ で再不働態化が開始されたものと考えられる。また、定電位分極停止後の再不働態化過程におけるすきま内外の反応とその詳細については、別途 4.3.3 で考察する。

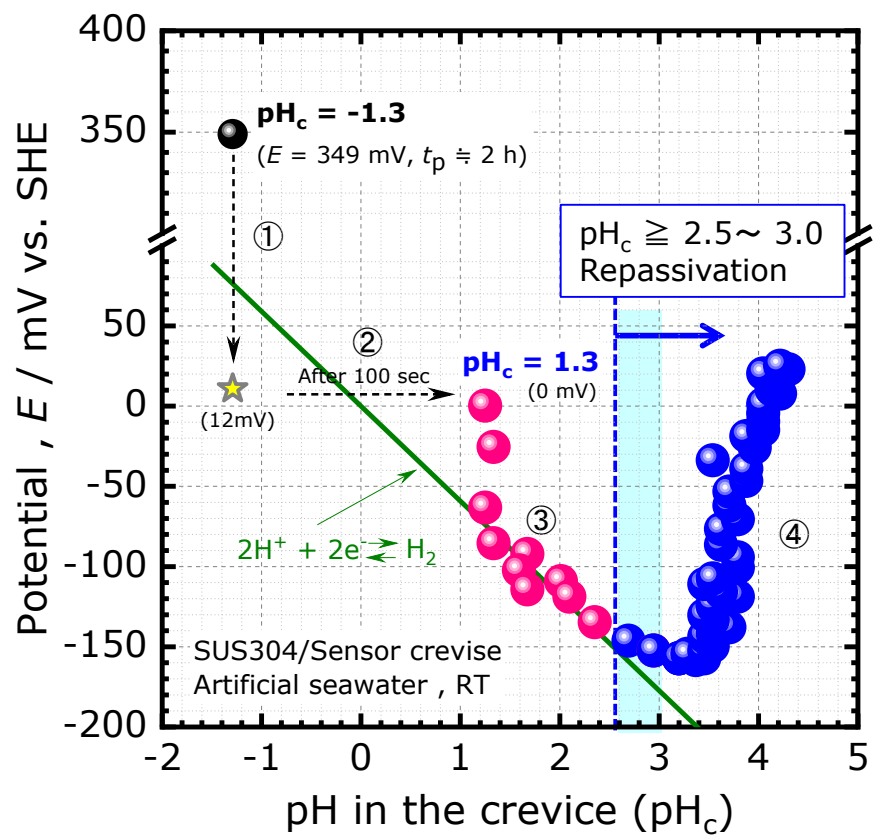


Fig. 4-9 Relationship between the open circuit potential (E_{corr}) and pH_c of SUS304 stainless steel after stopping potentiostatic polarization.

(文献 1, Fig.10 に追記)

4. 3. 2 再不働態化電位と再不働態化 pH

すきま腐食の進展，再不働態化の過程においては，電位，電流および pH_c が相互に関連しあう．腐食進展／再不働態化の閾値を電位は E_R ，電流は腐食速度が $0.1 \text{ mm} \cdot \text{y}^{-1}$ に相当する電流密度 $10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ を， pH_c は pH_R とした場合，これらの 3 因子とすきま腐食との関係を表した模式図を Fig. 4-10 に示す．電位が E_R よりも十分貴な場合，電流密度は大きく， pH_c は低 pH を維持し腐食進展は維持される．逆に電位が E_R よりも十分卑な場合，電流密度は小さく， pH_c は pH_R よりも高くなり，最終的に再不働態化に至ると考えられる．

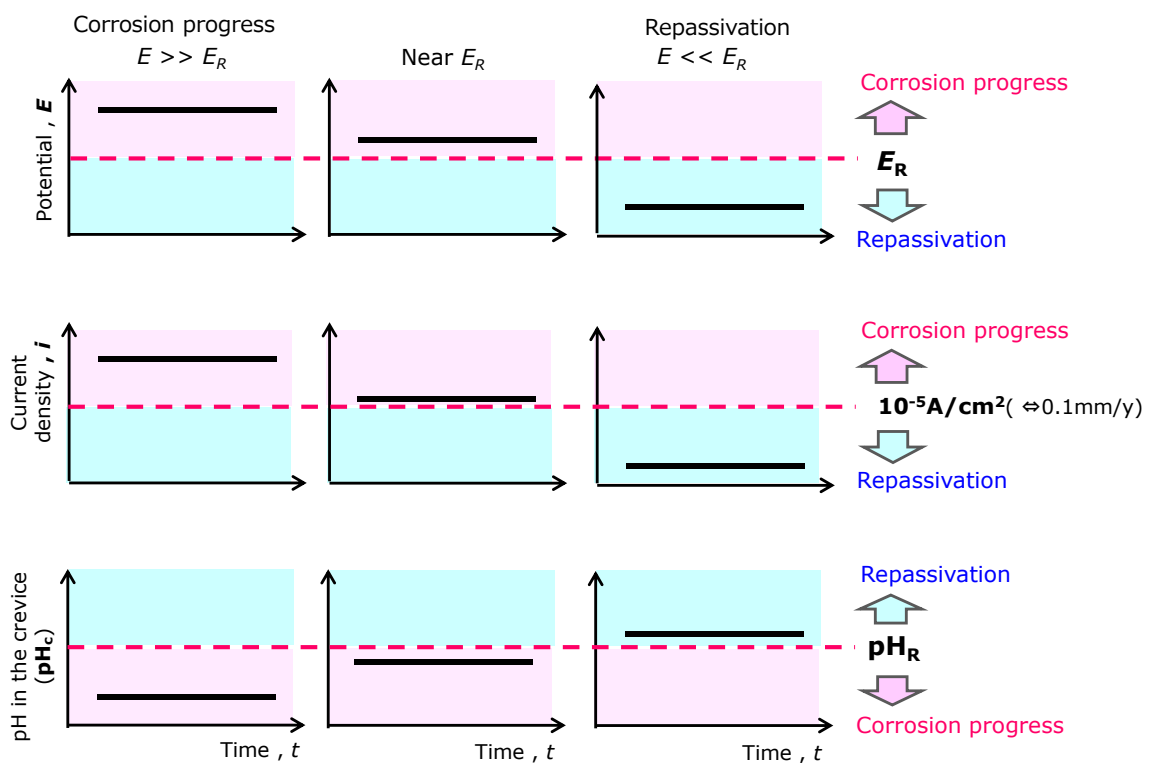


Fig. 4-10 Thresholds in potential, current density and pH in the crevice (pH_c) that determine progress of corrosion or repassivation.

(1) 電流密度とすきま内 pH の関係

すきま腐食進展後の E_R と pH_R に関する二段定電位分極の実験 (Table 4-1, Experiment II)において,人工海水中では $E_2 = 149, 99, 74$ および -1 mV, 1/10人工海水中では $E_2 = 199, 114$ および 74 mV 条件において測定された試料の電流密度と pH_c の経時変化, 試験後の外観写真を Fig.4-11 および Fig.4-12 にそれぞれ示す. 両環境ともに E_2 が貴なほど電流密度は大きく, pH_c は低 pH で推移した. またいずれの試験条件においても, 試験終了後の試料はすきま面全体に腐食が進展していた.

人工海水中において (Fig. 4-11), $E_2 = 149$ および 99 mV とした場合, 電流密度と pH_c はそれぞれ約 2×10^{-3} , $9 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^2$, $pH_c \cong 1.3$ および 2.2 で推移した. 一方, $E_2 = 74$ mV の場合, 電流密度は電位変更直後から減少し続け, これに対応するように pH_c は緩やかに上昇した. E_2 変更後約 10 h 後に電流密度は, 腐食進展/再不働態化の閾値と定義した $10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^2$ を下回り, pH_c は 4.3.1(2) で検討した再不働態化 pH である $2.5 \sim 3.0$ を上回った. E_2 がさらに卑な電位である -1 mV の場合, 電流密度は電位変更後短時間で $10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^2$ を下回り, pH_c は $pH_c \geq 3.0$ で推移した.

1/10人工海水中 (Fig.4-12) では, $E_2 = 199$ mV の場合, 電流密度は約 $3 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^2$, $pH_c \cong 1.7$ で推移した. 一方, $E_2 = 114$ mV の場合, 電流密度は電位変更直後から減少し続け, 腐食進展/再不働態化の閾値と定義した $10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^2$ まで低下すると $pH_c > 3.0$ となり, 電流密度の減少に応じて pH_c は上昇した. E_2 がさらに卑な電位である 74 mV の場合, 電位変更直後から pH_c は 3.0 を上回り, 電流密度も減少し続けた.

人工海水および 1/10人工海水中ともに, E_2 が卑なほど E_2 変更後, 時間の経過とともに電流密度の減少と pH_c の上昇が進み, 再不働態化の閾値に到達することが示された.

また, 人工海水中の測定例として, $E_2 = 74$ および 49 mV の条件で得られた電流密度と pH_c の関係において, 両者が急激に変化した時間領域を拡大し, Fig.4-13 に示す. 試料に流れる電流密度は, 約 $3 \sim 4 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^2$ を下回ると急激に減少し, 電流密度の変化に対応するように pH_c の上昇が加速した. pH_c の上昇は, 3.0 前後で起こり, 4.3.1(2)で推定した再不働態化が開始される $pH_R = 2.5 \sim 3.0$ とほぼ一致した.

以上の結果から, 人工海水および 1/10 人工海水環境中のいずれの環境においても電位, 電流密度および pH_c との間に密接な関係があり, とくに電流密度が $10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ のオーダーで再不働態化が急速に進むことが示された.

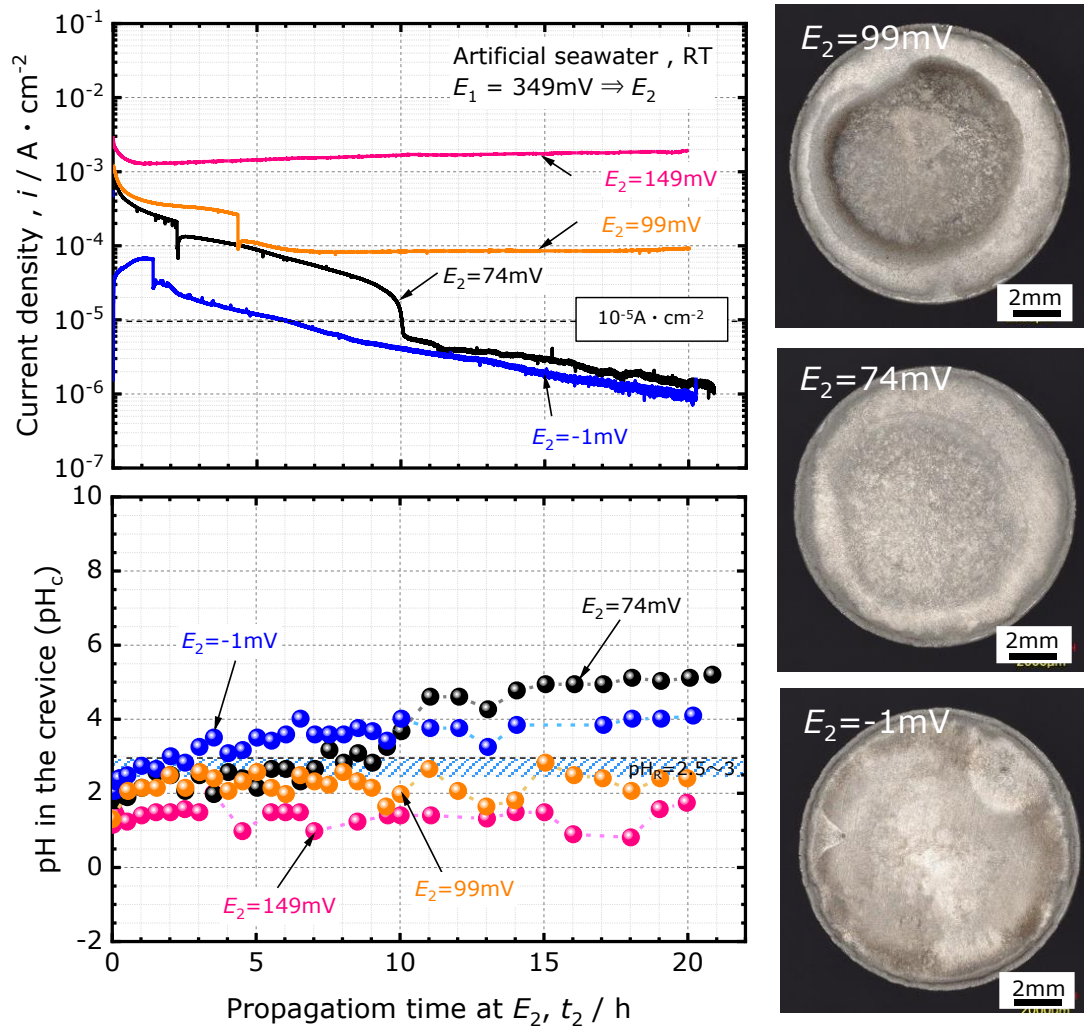


Fig. 4-11 Temporal changes of the current density during potentiostatic polarization of SUS304 stainless steel at E_2 in artificial seawater (left top), temporal changes of pH in the crevice (pH_c) (left bottom) and optical images of the surfaces (right) in the experiment II²⁾.

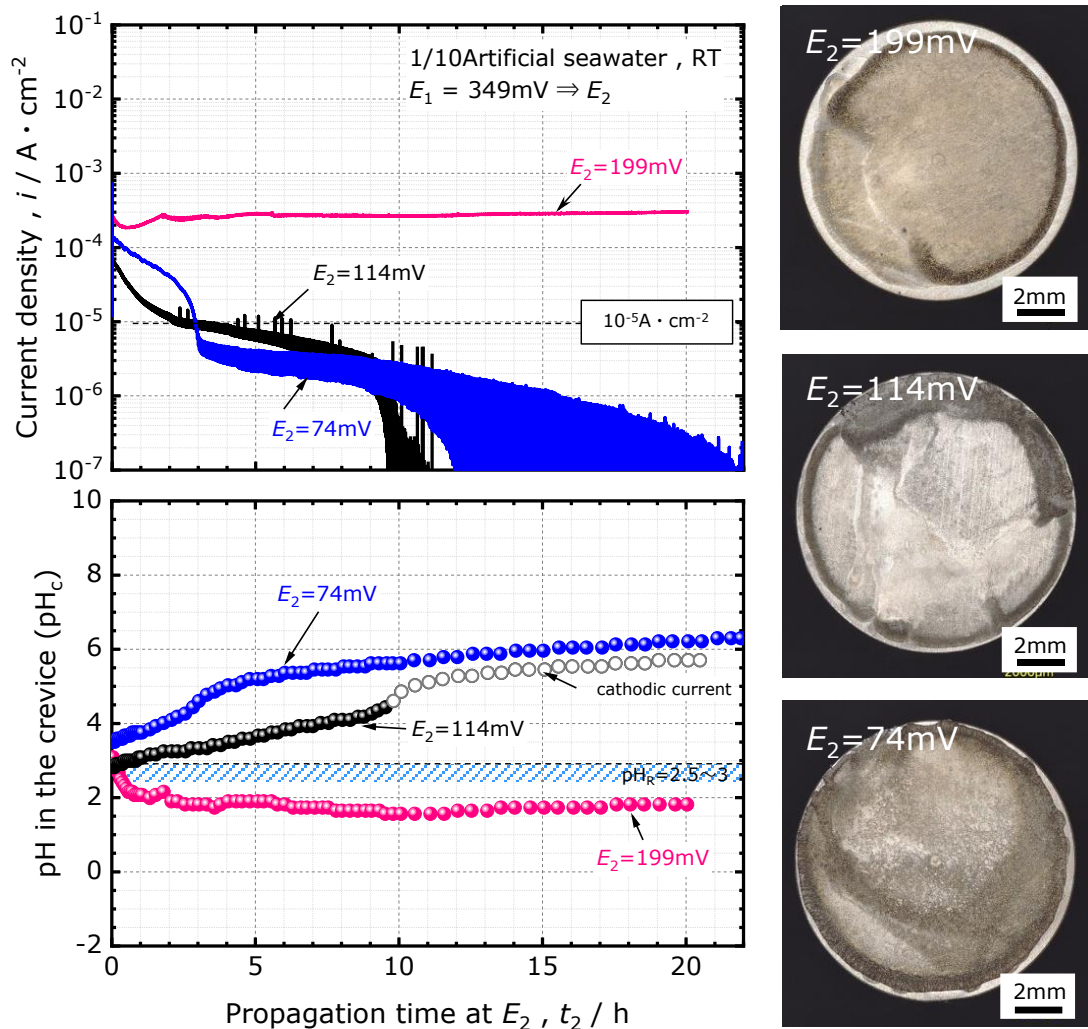


Fig. 4-12 Temporal changes of the current density during potentiostatic polarization of SUS304 stainless steel at E_2 in 1/10 artificial seawater (left top), temporal changes of pH in the crevice (pH_c) (left bottom) and optical images of the surfaces (right) in the experiment II²⁾.

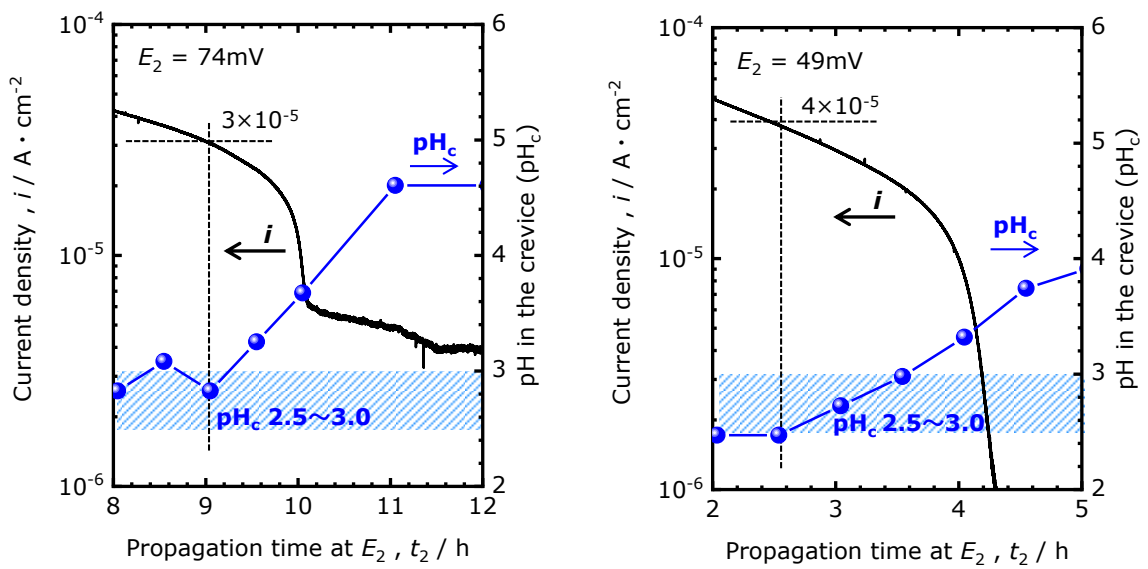


Fig. 4-13 Change of current density and pH_c in artificial seawater at $E_2 = 74\text{ mV}$ (left) and 49 mV (right) vs. SHE²⁾.

(2) 電位とすきま内 pH の関係

人工海水および 1/10 人工海水中における試料の電位と pH_c との関係を整理し、Fig. 4-14 に示す。なお Fig. 4-14 には Fig. 3-15 および Fig. 3-16, Fig. 4-11 および Fig. 4-12 の E_2 における pH_c の値をプロットした。各電位における pH_c は、 pH_c がほぼ一定で推移した場合はその平均値を、 pH_c が時間の経過とともに上昇し、 pH_c が一定値を示さない場合には再不働態化の傾向にあると判断し、腐食進展／再不働態化の閾値として定義した電流密度 $10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ に到達したときの pH_c をそれぞれの電位に対してプロットした。 pH_c は、電位が貴なほど低く、逆に電位が卑なほど高くなり、電流密度が $10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ となると、 pH_c は 3 以上まで上昇した。

再不働態化電位の決定は、JIS 法⁶⁾では 2 時間の定電位保持で電流のアノード方向への増加傾向が認められなくなる最も貴な電位を腐食すきま再不働態化電位 ($E_{R,CREV}$) として求めるが、本研究では電流密度の閾値に加え、すきま内の液性を示す pH (pH_c) との関係をもとに E_R を求めた。その結果、人工海水中における SUS304 ステンレス鋼の E_R は約 80 mV, 1/10 人工海水中では約 120 mV と推定され、試験溶液中の Cl^- 濃度が低いほど E_R は貴となり、 Cl^- 濃度と E_R の関係は従来研究と傾向が一致した¹⁶⁾。 Cl^- 濃度と E_R の関係については、すきま内反応とともに別途 4.3.4 で考察する。

一方、 pH_R は人工海水、1/10 人工海水ともに 2.5 ~ 3.0 と推定され、4.3.1(2) で考察した定電位分極停止後の電位と pH_c の関係から得られた値と一致した。しかし、本実験で得られた pH_R は、従来報告されている室温の人工海水中における SUS304 ステンレス鋼の不働態化 pH, $\text{pH}_p = 1.80$ ¹⁷⁾ よりも高い値となった。この理由のひとつとして、すきま内の Cl^- 濃度の上昇の影響が考えられる。腐食進展後、 pH_c が 2.5 ~ 3.0 となっている状態のすきま内の Cl^- 濃度は、長岡らが示した Cl^- 濃度と不働態化 pH との関係¹⁷⁾ から、およそ $1.5 \sim 3 \text{ mol dm}^{-3}$ と推定され、試験溶液である人工海水中の Cl^- 濃度 (約 0.5 mol dm^{-3}) の 3~6 倍の濃度に相当する。これは腐食の進展に伴いすきま内には溶解した金属イオンが蓄積され、電気的中性を維持するために Cl^- がすきま内に泳動した結果、すきま内の Cl^- 濃度が上昇し、再不働態化しにくい環境に変化したことによると考えられる。

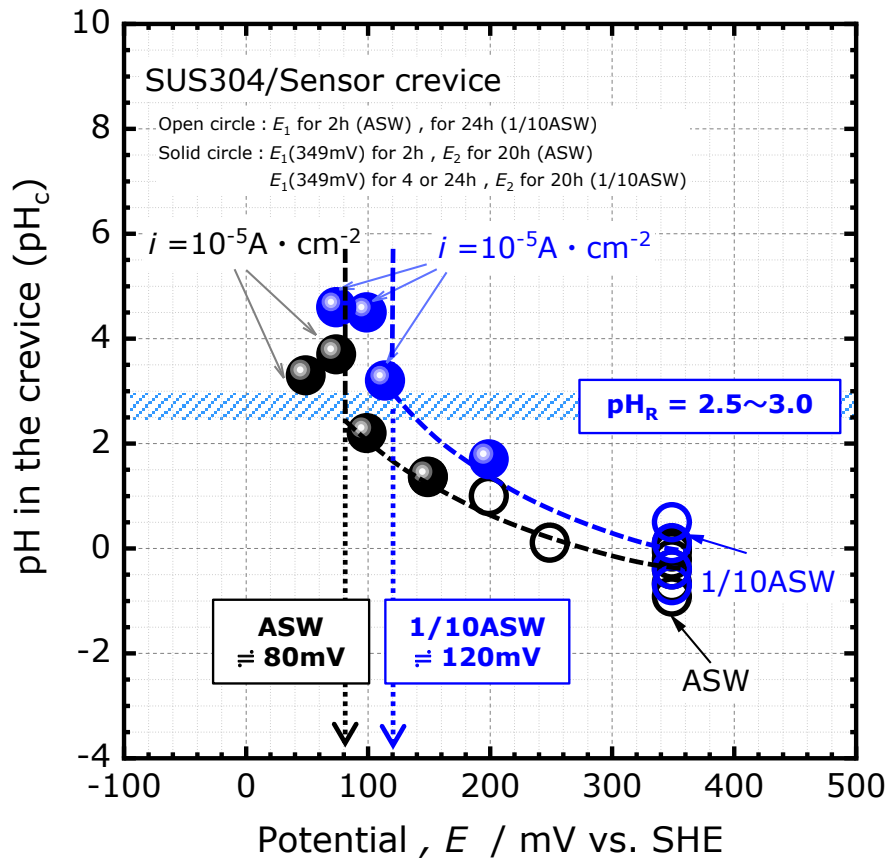


Fig. 4-14 Relationship between the potential and pH in the crevice (pH_c) for SUS304 stainless steel in artificial seawater (ASW) and 1/10 artificial seawater (1/10ASW). (文献 2, Fig.2 に追記)

4. 3. 3 金属溶解速度とすきま内 pH 変化に基づく再不働態化過程の考察

4.3.1 および 4.3.2 の検討によって、 pH_c は電位で決まる電流密度と密接な関係があることが明らかとなった。そこで、すきま腐食の進展の指標となる電流密度や金属溶解の駆動力である電位、さらに pH_c の 3 因子の変化挙動からすきま内反応と再不働態化過程について考察する。

(1) すきま腐食に關与する反応と再不働態化におよぼす影響

本研究のように、金属/非金属すきまを想定した場合のすきま腐食進展過程にすきま内外で生じる種々の反応の模式図を Fig. 4-15 に示す。すきま腐食の進展に伴い流れる電流は、すきま内では ①金属溶解電流、②すきま内での H^+ の還元電流、すきま外では ③自由表面での溶存酸素の還元電流と ④不働態保持電流が挙げられる。さらにすきま内では、上記に加えて ⑤溶出した金属イオンの加水分解反応による H^+ の生成、⑥ anolyte のすきま外部への拡散・希釈の溶液反応が生じており、すきま腐食の進展と進展停止（再不働態化）は、これらの反応のバランスによって決まるものと考えられる。

定電位分極において、すきま外部で検出される全電流を I_{total} とすると、その内訳は(4.5)式で示される。

$$I_{total} = i_{out} \cdot A_{in} + (i_p - i_{O_2}) \cdot A_{out} \quad (4.5)$$

ここで、 i_{out} は金属溶解に伴って外部で検出される電流密度、 A_{in} はすきま内面積、 i_p は不働態保持電流密度、 i_{O_2} は溶存酸素の還元電流密度、 A_{out} はすきま外面積である。電位、電流密度および pH_c の変化から再不働態化過程を考察するにあたり、すきま腐食に關与する上記 ① ~ ⑥ の反応とその影響について検討した。

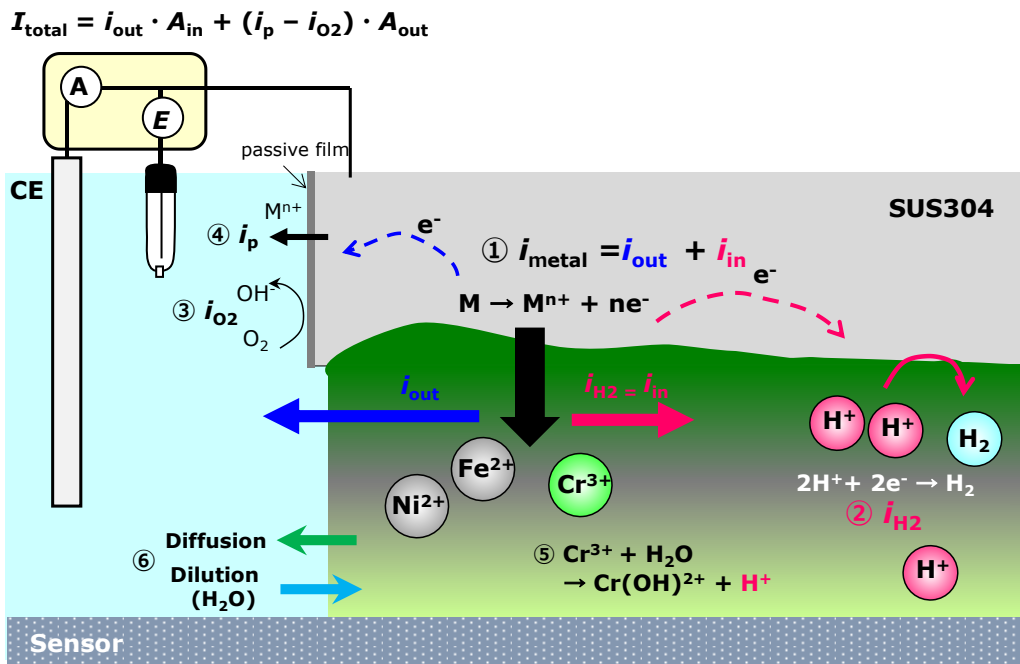


Fig. 4-15 Schematic illustration of various reactions inside and outside of the crevice.

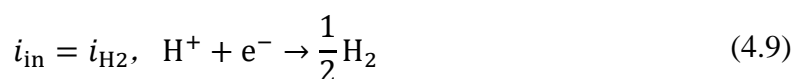
(文献2, Fig.7 をもとに作成)

(1. 1) すきま内で生じる電気化学反応

本研究で用いた SUS304 ステンレス鋼の主な金属溶解反応 (アノード反応) は, (4.6) ~ (4.8) 式で示される.



腐食に伴う全金属溶解電流密度 (以後, i_{metal} と表記する) は, 外部で検出可能な電流密度 (以後, i_{out} と表記する) に加えて, 外部では検出不可能なすきま内の H^+ の還元反応 ((4.9) 式, 以後 i_{H_2} と表記する) がカソードとなる金属溶解電流密度 (以後, i_{in} と表記する) が重畳している.



この腐食反応を「内部水素発生腐食 ($i_{\text{in}} = i_{\text{H}_2}$)」とすると, i_{metal} は (4.10) 式で与えられる.

$$i_{\text{metal}} = i_{\text{out}} + i_{\text{in}} \quad (4.10)$$

H^+ の還元反応 は, すきま腐食の進展に伴うすきま内環境の低 pH 化に加えて, IR drop によってすきま内部の電位が卑化¹⁸⁾し, H_2 発生電位となった結果生じるものと考えられる. 事実, 青木ら¹⁹⁾は, 定電位保持状態ですきま腐食部近傍からの気泡の発生を確認しており, これは (4.9) 式に示す H^+ の還元反応によって生成した H_2 と推測される. この反応は, 反応が進むほど H^+ が消費されて pH が上昇することから, H^+ の還元反応は再不働態化過程に大きく影響するものと考えられる.

(1. 2) すきま外で生じる電気化学反応

すきま外自由表面では, (4.11) 式に示す溶存酸素の還元反応と不働態を維持する溶解反応が生じており, 本実験において再不働態化におよぼすこれらの影響を見極める必要がある.



ここで、非脱気の人工海水中で測定した SUS304 ステンレス鋼のカソードおよびアノード分極曲線を Fig. 4-16 に示す。測定表面は、分極曲線の測定直前に湿式 # 1000 の研磨紙で測定面を研磨した表面と、不動態化処理（30%，50℃の硝酸中に1 h 浸漬）表面の2種類とした。すきま腐食試験時の試料側面の状態を模擬した不動態化処理表面の分極曲線（Fig.4-6 青と赤の曲線）において、腐食電位より卑な電位領域では溶存酸素の還元電流が、貴な電位領域では不動態保持電流が観測されている。本実験で検討した定電位分極範囲 -1 ~ 349 mV の領域では、溶存酸素の還元電流密度（以後、 i_{O_2} と表記する）および不動態保持電流密度（以後、 i_p と表記する）は、いずれも $10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下であり、溶液に触れているすきま外面積 (A_{out}) 7.54 cm^2 を考慮しても検出される電流は $< 10^{-6} \text{ A}$ 程度と見積もられる。この値は、腐食進展／再不動態化の閾値と定義した $10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ （すきま内面積を加味した電流 $i_{\text{out}} \times A_{\text{in}} = 1.13 \times 10^{-5} \text{ A}$ ）に比べて1桁以上小さく、本実験において再不動態化過程を考察する上で i_{O_2} および i_p の影響は無視できるものと判断した。

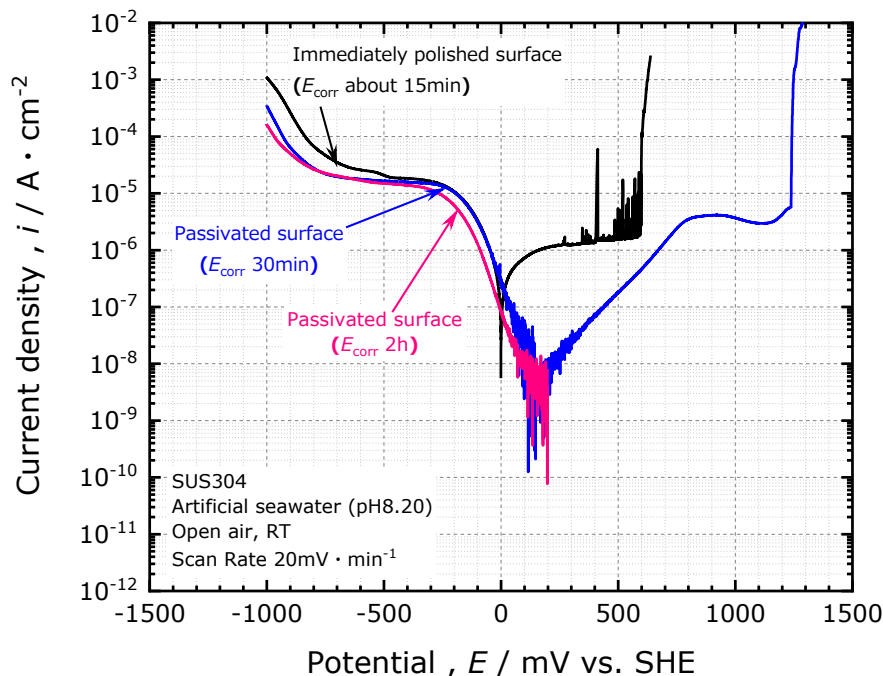
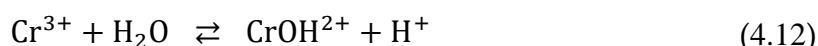


Fig. 4-16 Anode and cathode polarization curves of SUS304 stainless steel in artificial seawater ²⁾.

(1. 3) すきま内の溶液反応

次に、すきま腐食過程で生じるすきま内の溶液反応について、その影響を検討する。第 3 章でも述べたように、すきま腐食の進展に伴いすきま内には SUS304 ステンレス鋼の主要元素である Fe^{2+} 、 Cr^{3+} および Ni^{2+} が溶出するが、これらの金属イオンのうち pH 低下に寄与するのは主として Cr^{3+} であり、その反応は (4.12) 式に示す加水分解逐次反応の第一段階反応^{10,11)}と考えられている。



また、 H^+ の生成は、すきま内の pH 低下に直結することから、 Cr^{3+} の加水分解反応は腐食進展と再不働態化に大きく影響をおよぼす。SUS304 ステンレス鋼 (18Cr-8Ni-74Fe) の場合、Fe (原子量 55.85)、Cr (原子量 52.00) および Ni (原子量 58.71) の原子割合はそれぞれ 0.733、0.192、0.075、平均価数は 2.19 である。

一方、anolyte のすきま内部から外部への拡散・希釈は、すきま内の H^+ と Cl^- 濃度を低下させることから、すきま内環境が緩和され、再不働態化が進むものと考えられる。拡散・希釈の影響度については、別途 4.3.3 (2) で考察する。

(2) 内部水素発生腐食とすきま内 pH の上昇速度

Fig. 4-8 に示した定電位分極停止後の試料の電位と pH_c の時間変化をもとに、すきま内反応と pH_c の上昇速度について検討した。はじめに、定電位分極停止後の試料の電位と pH_c の変化、すきま内反応の模式図を Fig. 4-17 に示す。この実験は、試料側面を絶縁被覆しており、すきま外自由表面上の i_{O_2} と i_p は 0 とみなせる。また定電位分極停止後は開回路としていることから、腐食はすきま内部で完結する内部水素発生腐食であり、外部で検出される電流密度 $i_{\text{out}} = 0$ 、 $i_{\text{metal}} = i_{\text{H}_2} = i_{\text{in}}$ とみなせる。

Fig. 4-17 に示した定電位分極停止後の試料の電位と pH_c の関係を表すプロットは、 pH_R と推定した pH_c 2.5 ~ 3.0 を境界として、領域 A および B に分けられる。領域 A では、電位と pH_c が H^+/H_2 の平衡ラインに沿うようにして変化しており、 H^+ の還元反応 ((4.9)

式) と金属溶解反応を伴いながら内部水素発生腐食が継続していたものと考えられる。また、定電位分極停止後は、時間の経過とともに加水分解反応による H^+ 生成よりも還元反応による H^+ の消費が多くなり、すきま内の H^+ 濃度が低下し、 pH_c は徐々に上昇したものと考えられる。 H^+ 生成よりも消費が多くなる要因のひとつとして、全金属溶解量に対して、加水分解反応に寄与する Cr^{3+} の割合が 0.192 と少ないことが挙げられる。一方、4.3.1でも考察したように、領域 A から B に転じる境界点である $pH_c 2.5 \sim 3.0$ の領域は、Cr の電位 - pH 図¹⁵⁾上で Cr の水酸化物形成、つまり不働態皮膜形成が可能となる pH 領域である。一般的には、 pH_R は脱不働態化 pH (pH_d) と同一と見なされることが多いが、高濃度の脱気塩化物環境中では、SUS304 ステンレス鋼の不働態化 pH が 2.5 ~ 3.0 と高くなることが報告されており¹⁷⁾、今回の結果と一致する。

以上の結果から、内部水素発生腐食は H^+ の還元反応によって H^+ が消費され、すきま内の H^+ 濃度の減少、すなわち pH_c の上昇が進み、最終的に不働態化に至ることから、外部から電位を印加し続けられない限り、すきま腐食の進展を維持できないことが実験的に示された。

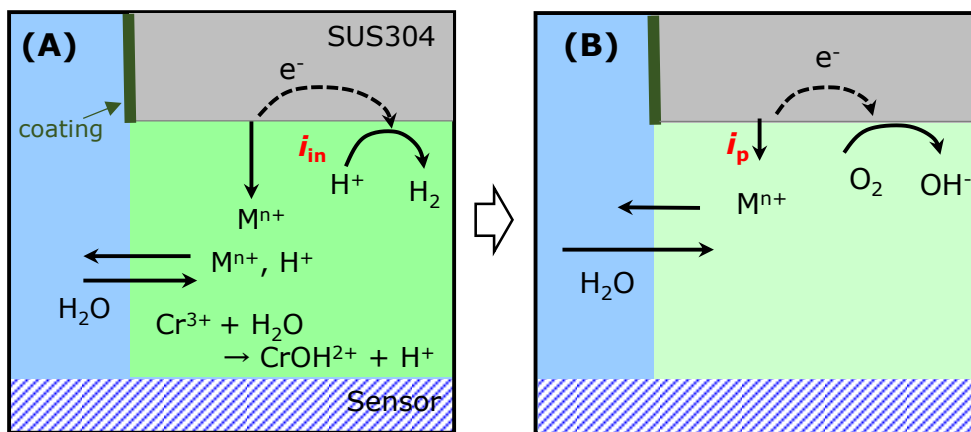
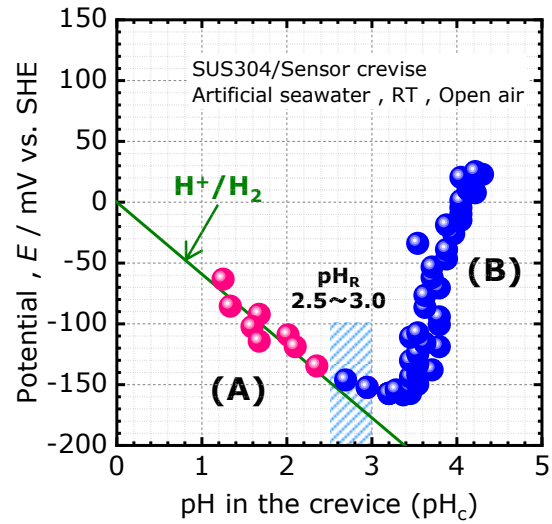


Fig. 4-17 Relationship between the potential and pH in the crevice (pH_c) for SUS304 stainless steel after stopping the potentiostatic polarization in artificial seawater (top) and schematic illustration of reactions in the crevice (bottom left (A) and bottom right (B)).

(文献2, Fig.9 をもとに作成)

次に、定電位分極後、開回路状態としたときの実験で得られた pH_c の時間変化をもとに、 pH_c の上昇速度について検討する。Fig. 4-18 に示した定電位分極後の pH_c の時間変化において、 $\text{pH}_R = 3.0$ を閾値とすると、 $\text{pH}_c < 3.0$ の領域のすきま内で生じる主な反応は内部水素発生腐食、再不働態化領域の $\text{pH}_c \geq 3.0$ では、主に anolyte の拡散・希釈が生じているものと考えられる。Fig. 4-18 に示した pH_c の時間変化をもとに、両者の関係を直線近似し、その傾きを求めることで H^+ の消費速度 (pH 上昇速度) の推定が可能である。 $\text{pH}_c \geq 3.0$ の再不働態化領域の pH_c の上昇速度は anolyte の拡散・希釈速度 (以後、 R_{Diff} と表記する) とみなすことができ、その速度は $1.19 \times 10^{-5} \text{ pH} \cdot \text{s}^{-1}$ であった。

一方、 $\text{pH}_c < 3.0$ の腐食進展領域の pH_c 上昇速度 (以後、 R_{pH} と表記する) は、 $2.02 \times 10^{-4} \text{ pH} \cdot \text{s}^{-1}$ であり、 pH_c 上昇の大部分を H^+ の還元反応が占めていると考えられる。 R_{pH} は R_{Diff} に比べて約 17 倍も大きく、 $\text{pH}_c < 3.0$ の領域では拡散の影響は小さいと考えられるため、再不働態化過程を考察する上では拡散の影響は考慮しないこととした。

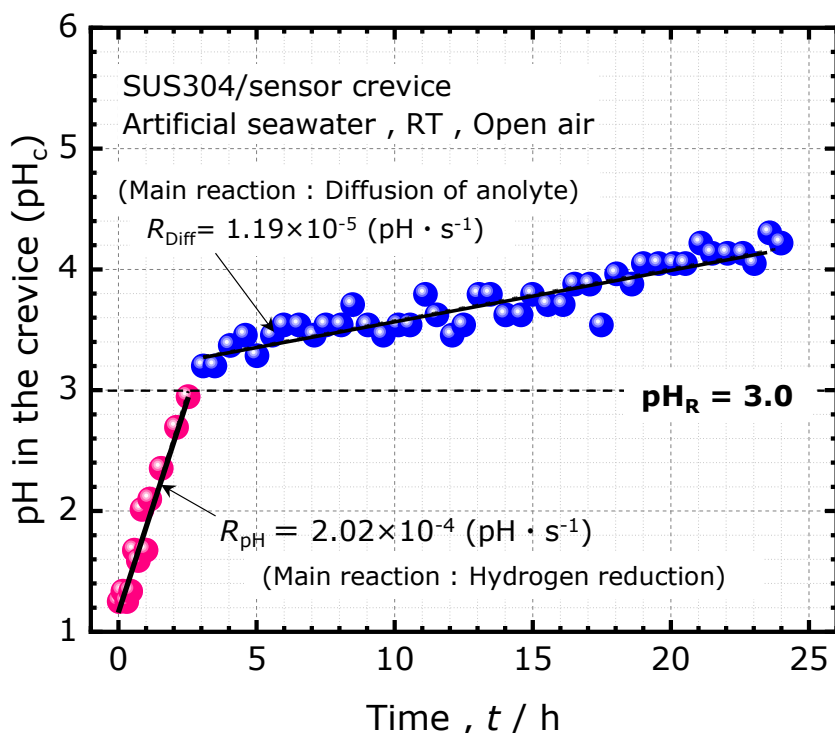


Fig. 4-18 Time dependence of pH in the crevice (pH_c) change after stopping the polarization ²⁾.

(3) 再不働態化におよぼすすきま内 pH と電流密度の影響

4.3.3 (1) および (2) の検討によって、すきま腐食の進展・再不働態化過程には、金属溶解反応、 H^+ の還元反応、さらに Cr^{3+} の加水分解反応が影響していることが示された。ここでは、実測した pH_c と外部で検出される電流密度 (i_{out}) および電位との関係をもとに、再不働態化過程を考察した。

(3. 1) 内部水素発生腐食による金属溶解電流 (i_{in})

内部水素発生腐食に伴う i_{in} は、アノード反応、カソード反応ともにすきま内で完結するため、外部では検出できない。そこで、4.3.3 (2) で求めた pH 上昇速度 (R_{pH}) をもとに、通常の電気化学試験では測定できない i_{in} ($=i_{H_2}$) を推定する。なお、ここでは再不働態化過程、すなわち $pH_c = 2.5$ 前後の領域を検討するため、 $pH_c < 2$ の場合に重要となる活量係数 γ_{H^+} については考慮しなかった。

すきま内の H^+ 濃度がすきま内 pH (pH_c) であり、すきま間隔 d_g における 1 s 間の H^+ 消費速度 (以後、 R_{H^+} と表記する) は、(4.13) 式で示される。

$$R_{H^+} = 10^{-pH_c} \cdot (10^{-R_{pH}} - 1) \cdot d_g \quad (4.13)$$

H^+ の還元反応 ((4.9) 式) では、 H^+ と同量の電子が消費されるため、 R_{H^+} の値として、4.3.3 (2) で求めた $R_{pH} = 2.02 \times 10^{-4} \text{ pH} \cdot \text{s}^{-1}$ を、 d_g の値には別途エタノール重量法によって求めた金属/センサすきま間隔の平均実測値 $d_g = 10 \mu\text{m}$ を、また $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ とすると、1 s 間に内部水素発生腐食によって流れる電流 i_{in} は $4.49 \times 10^{-(5+pH_c)} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ となる ((4.14) 式)。

$$i_{H_2} = i_{in} = |R_{H^+}| \cdot F = 4.49 \times 10^{-(5+pH_c)} \quad (4.14)$$

(3. 2) 電流密度とすきま内 pH の関係

すきま内での H^+ 生成量は、(4.12) 式に示した Cr^{3+} の加水分解反応に依存すると考え

られる。この反応の平衡定数は $K = 10^{-3.9}$ と非常に小さく^{10,11)}、すきま腐食の進展によって溶出した Cr^{3+} のうち、わずかな量しか反応しないと考えられる。一方、加水分解速度は $k = 1.4 \sim 7.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ と非常に速く²⁰⁾、内部水素発生腐食に伴う還元反応で H^+ が消費されてもすぐに H^+ が生成されるものと考えられる。しかし、この反応量を正確に求めることは難しいため、実測した i_{out} と pH_c から、 Cr^{3+} の加水分解のしやすさの指標を加水分解度 α とし、その値を求めることとした。

SUS304 ステンレス鋼の平均価数を 2.19, Cr の原子割合を 0.192 とすると、全金属溶解電流密度 i_{metal} ($= i_{\text{out}} + i_{\text{in}}$) のうち Cr^{3+} が受け持つ割合は (4.15) 式で算出され、(4.12) 式に示した加水分解反応に関与する Cr^{3+} の電流密度 (以後、 $i_{\text{Cr}^{3+},\text{hy}}$ と表記する) は (4.16) 式で示される。

$$\frac{(\text{Cr}^{3+} \text{ の価数})}{(\text{SUS304 ステンレス鋼の平均価数})} \times (\text{Cr の原子割合}) = \left(\frac{3}{2.19} \right) \times 0.192 = 0.263 \quad (4.15)$$

$$i_{\text{Cr}^{3+},\text{hy}} = 0.263 \cdot (i_{\text{out}} + i_{\text{in}}) \cdot \alpha \quad (4.16)$$

また、すきま内で一定の pH を維持するためには、「 H^+ の生成=消費」となる必要があり、 $i_{\text{Cr}^{3+},\text{hy}} = i_{\text{H}_2} = i_{\text{in}}$ とすると、加水分解度 α は (4.17) 式で与えられる。

$$\alpha = \frac{i_{\text{in}}}{0.263(i_{\text{out}} + i_{\text{in}})} \quad (4.17)$$

Fig. 4-11 に示した人工海水中における二段定電位分極の実験結果において、 $E_R = 80 \text{ mV}$ に近い $E_2 = 99 \text{ mV}$ では、 i_{out} と pH_c は安定した値を示していたことから、 H^+ の生成と消費が釣り合っていたものと考えられる。このときの i_{out} は $9 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\text{pH}_c = 2.2$ であり、この状態の i_{in} は (4.14) 式から $i_{\text{in}} = 2.83 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ となる。さらに i_{out} と i_{in} および (4.17) 式によって、 Cr^{3+} の加水分解度 α は 1.19×10^{-2} と見積もられた。これらの結果から、(4.14), (4.17) 式および $\text{pH}_c = -\log [\text{H}^+]$ の関係から、 i_{out} と pH_c の関係は (4.18), (4.19) 式で与えられる。

$$i_{\text{out}} = 1.43 \times 10^{-(2+\text{pH}_c)} \quad (4.18)$$

$$\text{pH}_c = -1.84 - \log(i_{\text{out}}) \quad (4.19)$$

人工海水中において、再不働態化過程に移行する $\text{pH}_c = 2.5 \sim 3.0$ となる i_{out} は (4.18)

式より、 $\text{pH}_c = 2.5$ のとき $i_{\text{out}} = 4.52 \times 10^{-5}$ 、 $\text{pH}_c = 3.0$ のとき $1.43 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ となり、これが外部で検出されるすきま腐食臨界電流密度 (以後、 $i_{\text{out,crit}}$ と表記する) と考えられる。

Fig. 4-19 に人工海水中および 1/10 人工海水中における電位、 i_{out} および pH_c の関係をそれぞれ示す。なお、人工海水中の結果には、(4.18) 式から算出した $\text{pH}_c - \log(i_{\text{out}})$ 関係も併記した。 $\log(i_{\text{out}})$ と pH_c は直線関係にあり、その傾向は実測値と比較的良く一致している。 $i_{\text{out}} \neq 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ での pH_c は、この関係から大きく低下しているが、すきま腐食進展に伴う活量係数 γ_{H^+} の増大¹⁰⁻¹³⁾ やクロリド錯イオンの生成とその加水分解¹⁰⁻¹⁴⁾ などが pH 低下に寄与していることによると考えられる。さらに、同図において、腐食進展/再不働態化の閾値を $10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $\text{pH}_R = 3.0$ と定義すると、その変化挙動は領域 I ~ III に分類される。領域 I ($E > E_R$) では、 i_{out} が $i_{\text{out,crit}}$ よりも大きく、かつ、 pH_c も pH_R より低いことから、すきま腐食が継続していたものと考えられる。一方、 $E < E_R$ となる領域 II では、 i_{out} が $i_{\text{out,crit}}$ よりも小さく、 pH_c の上昇を伴いながら再不働態化 (領域 III) に至ったものと考えられる。

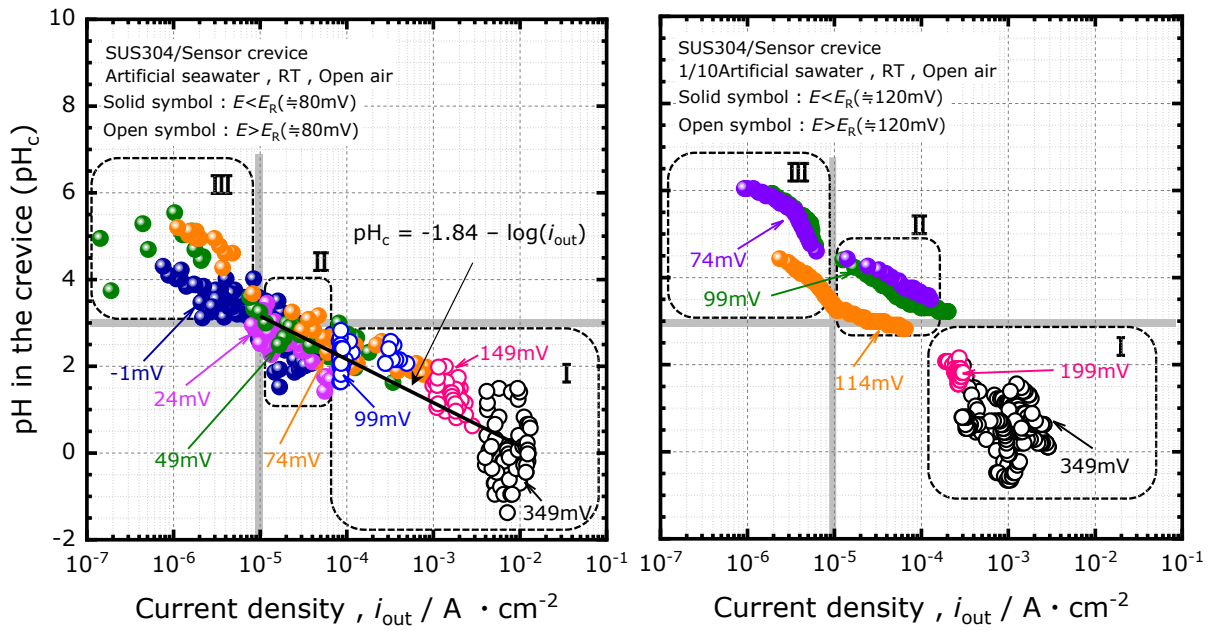


Fig. 4-19 Relationship between current density (i_{out}) and pH in crevice (pH_c) of SUS304 stainless steel in artificial seawater (left) and 1/10 artificial seawater (right)²⁾.

4. 3. 4 再不働態化におよぼす Cl⁻ 濃度の影響

Fig. 4-19 に示したように、 $E = 349 \text{ mV}$ で定電位分極をおこなった場合、 pH_c は試験溶液中の Cl⁻ 濃度によらずほぼ同程度の値となったが、 i_{out} は 1/10 人工海水中では人工海水中に比べて 1/10 程度しか検出されなかった。これは試験溶液の電気伝導率の差によるものと考えられる。

一方、 $E = 349 \text{ mV}$ の場合、すきま内全体に腐食が進展した状態のすきま内は $\text{pH}_c < 1$ まで低下し、人工海水、1/10 人工海水中ともすきま内は活量係数 γ_{H^+} が影響するような濃厚金属塩化物環境となっているものと考えられる。このような環境では、電位が同じであれば i_{metal} は外部 Cl⁻ 濃度によらず同程度と考えられる。すきま腐食に関与する i_{metal} は、 $i_{\text{metal}} = i_{\text{out}} + i_{\text{in}}$ とすれば、1/10 人工海水中は人工海水中に比べて溶液の電気伝導率が低いことで i_{out} が小さくなり、 i_{metal} に占める i_{in} の割合が多くなるものと考えられる。その結果、 i_{in} による H⁺ の消費量が増え、再不働態化しやすくなり、 E_R が人工海水中の 80 mV に比べて 1/10 人工海水中では 120 mV と貴な電位になったものと考えられる。加えて、anolyte の拡散・希釈が起こりやすいことも再不働態化しやすくなる要因と考えられる。

4. 4 結言

分極条件を種々変化させたすきま腐食試験をおこない、試料の電位や電流密度の測定と交流電流測定による $I_p - I_b$ 曲線の取得を同時におこなうことによって、すきま内全体に腐食を進展させた後の各電位における電流密度およびすきま内 pH (pH_c) の時間変化を捉え、これら 3 因子の実測値をもとに再不働態化過程の詳細な解析が可能となった。

この手法を用い、電位および電流密度、 pH_c の変化挙動をもとに、人工海水中、室温、大気開放下における SUS304 ステンレス鋼の再不働態化過程について検討した。その結果、以下の知見を得た。

(1) 人工海水中において、すきま腐食が十分進展し、 pH_c が -1.3 まで低下している状態から定電位分極を停止した場合、試料の電位と pH_c は内部水素発生腐食 (i_{in}) に伴う H^+ の消費と anolyte のすきま外への拡散を伴いながら変化し、 pH_c 2.5 ~ 3.0 で再不働態化に転じたものと推定された。

(2) すきま内部で腐食反応が完結する i_{in} は通常の電気化学試験では測定できない値であるが、すきま腐食進展後に開回路とした pH_c の時間変化から、人工海水中における i_{in} は $4.49 \times 10^{-(5+\text{pH}_c)}$ と見積もられ、 pH_c を実測することで i_{in} の推定が可能となった。

(3) すきま内に溶出した Cr^{3+} の加水分解反応による H^+ 生成量よりも、内部水素発生腐食 (i_{in}) に伴う H^+ 消費量が多ければ、 pH_c は上昇し最終的に再不働態化に至るものと考えられる。これらをモデル化した結果、人工海水中において外部で検出される電流密度 (i_{out}) と pH_c の関係は $\text{pH}_c = -1.84 - \log(i_{out})$ で示され、 i_{out} と pH_c の実測値の傾向とよく一致した。

(4) 人工海水および 1/10 人工海水中ともに、 pH_c が 2.5 ~ 3.0 まで上昇すると再不働態化が進むものと考えられる。また人工海水中におけるすきま腐食臨界電流密度 ($i_{out,crit}$) は、 $\text{pH}_c = 2.5$ のとき 4.52×10^{-5} 、 $\text{pH}_c = 3.0$ のとき $1.43 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ と見積もられた。

(5) 人工海水および 1/10 人工海水中での再不働態化電位 (E_R) はそれぞれ 80 mV, 120 mV となり, 試験溶液中の Cl⁻ 濃度が低いほど貴な電位となった. Cl⁻ 濃度が低い場合, 金属溶解電流密度 (i_{metal}) に占める内部水素発生腐食 (i_{in}) の割合が多く, H⁺ の消費量が増えることで再不働態化しやすくなり, 加えて anolyte の拡散・希釈が起こりやすいことも再不働態化しやすくなる要因と考えられる.

参考文献

- 1) 野瀬清美, 梶村治彦, 宮本浩一郎, 吉信達夫 : 半導体化学センサで測定したステンレス鋼のすきま内 pH とすきま腐食挙動との関係, 材料と環境, **69**, 40-48 (2020).
- 2) 野瀬清美, 松橋亮, 梶村治彦, 宮本浩一郎, 吉信達夫 : SUS304 のすきま内 pH と金属溶解速度に基づく再不動態化過程の考察, 材料と環境 (2021 年 4 月号 掲載予定) .
- 3) 辻川茂男, 張恒, 久松敬弘 : すきま腐食における臨界電位 - 80°C の NaCl 水溶液中の Type 444 鋼, 防食技術, **32**, 149-156 (1983).
- 4) 崎谷美茶, 松橋亮, 松橋透, 高橋明彦 : 希薄 Cl⁻ 環境中におけるステンレス鋼のすきま腐食発生時間におよぼす電位と温度の影響, 材料と環境, **58**, 378-385 (2009).
- 5) 辻川茂男, 久松敬弘 : すきま腐食における再不動態化電位について, 防食技術, **29**, 37-40 (1980).
- 6) 日本産業規格 : JIS G0592(2002), ステンレス鋼の腐食すきま再不動態化電位測定方法.
- 7) 水流徹, 洪文涛, 春山志郎 : すきま腐食再不動態化電位 E_R 及びその測定法について, *Bosyoku Gijutsu*, **33**, 649-653 (1984).
- 8) 鈴木紹夫 : 局部腐食. 防食技術, **25**, 761-768 (1976).
- 9) 松橋亮, 松岡和巳, 野瀬清美, 梶村治彦 : 二段定電位法によるすきま腐食進展性の検討 - すきま腐食進展性の動的観察(5) -, 第 61 回材料と環境討論会, D-107.
- 10) 深谷祐一, 篠原正 : ステンレス鋼のすきま内模擬液の溶液特性, 材料と環境 2007, C-306.
- 11) 深谷裕一 : ステンレス鋼のすきま内液の溶液化学に関する一考察, 日本材料学会 腐食防食部門委員会資料, 第 263 回例会「水溶液の化学と腐食反応」, 47, Part4, 15-25 (2008).
- 12) 高橋正雄 : 濃厚水溶液の熱力学的性質と腐食反応, 防食技術, **23**, 625-637 (1974).
- 13) 高橋正雄 : 局部腐食における溶液の化学 (その 1) 濃厚溶液の熱力学的性質と局部腐食, 防蝕技術, **21**, 199-208 (1972).
- 14) 小川洋之, 中田潮雄, 伊藤功, 細井祐三, 岡田秀弥 : ステンレス鋼のすきま腐食におけるすきま内溶液の解析, 鉄と鋼, **66**, 1385-1394 (1980).

- 15) M. Pourbaix : *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, NACE, 262 (1974)
- 16) M. Akashi, G. Nakayama and T. Fukuda : Initiation criteria for crevice corrosion of titanium alloys used for HLW disposal overpack, CORROSION 1998, **158** , 14 (1998).
- 17) 長岡彬, 野瀬清美, 松橋亮, 松岡和巳, 梶村治彦 : SUS304 鋼の不働態化 pH におよぼす塩化物イオンと溶存酸素濃度の影響, 材料と環境, **69**, 49-57 (2020).
- 18) 松岡和巳, 松橋亮, 野瀬清美, 梶村治彦 : すきま腐食進展過程に対するすきま内電位/電流密度分布の数値解析的考察, 材料と環境, **65**, 350-357 (2016).
- 19) 青木聡, 名田勇史, 酒井潤一 : 二相ステンレス鋼のすき間腐食成長過程の溶解挙動, 材料と環境, **64**, 366-372 (2015).
- 20) 錯形成反応 : 日本分析化学会編, 丸善, 325 (1974).

第 5 章 半導体化学センサを用いた

すきま内電位分布の推定¹⁾

5. 1 緒言

これまで述べたように、ステンレス鋼の耐すきま腐食性を評価する手法として、ステンレス鋼の腐食すきま再不動態化電位測定方法 (JIS G0592:2002)²⁾をはじめ、定電位分極などの電気化学試験³⁻⁶⁾が用いられる場合が多い。実際に試験で用いられる金属/金属もしくは金属/非金属を重ね合わせたすきま付与試験片は、そのすきま間隔が 10 μm 程度⁵⁾と非常に狭い。このような試験片を用いて定電位分極をおこなうと、すきま内部から外部に直流電流が流れることによって、すきま内に IR drop が生じる。この IR drop は、すきまの間隔が狭いほど、また溶液の電気伝導度が低いほど大きく、すきま部端部から中央に向かうにつれて電位が高くなっていくような分布が生じると考えられる。定電位分極中のすきま内の電位分布については、数値シミュレーションに基づく研究⁷⁾が報告されているが、定電位分極下におけるすきま内の電位分布を実験的に明らかにした研究はほとんどない。

一方、本研究では、極狭領域であるすきま内の pH 測定に半導体化学センサによる pH 測定手法を応用し、その pH 変化からすきま腐食の進展・再不動態化挙動について検討してきた。この測定法は、センサ最表層に成膜した Si_3N_4 膜などの絶縁膜の表面電荷が、溶液の pH に応じて変化する特性を利用した方法^{8,9)}であることから、この原理を応用することで、すきま内に生じる電位分布を推定できる可能性があると考えられる。

そこで本章では、すきま内の各点において半導体化学センサ (以後、センサとよぶ) に印加される電圧は、外部から印加するバイアス電圧とすきま端までの IR drop 分が重畳されたものになることを利用し、 I_p-V_b 曲線のバイアス電圧軸方向のシフト量からすきま内の電位分布を推定するとともに、すきま間隔の推定について検討した。

5. 2 実験方法

5. 2. 1 供試材および試料の前処理

測定試料には第 3 章および第 4 章と同様に，SUS304 ステンレス鋼の丸棒を用い，直径 12 mm，長さ 50 mm のロッド型形状に加工したものを測定試料とした．ロッド型試料において，半導体化学センサ面と対抗するすきま形成面は湿式 # 1000 研磨仕上げとした．またすきま形成面と反対側の断面には，圧着端子を取り付けた被覆銅線をネジ止めできるよう，M3 のネジ穴加工を施した．詳細な形状および外観は第 3 章 (Fig.3-4) に示した通りである．

また，測定試料はアセトン中で 10 分間超音波洗浄した後，50℃，30 % の硝酸中に 1 時間浸漬させ不働態化処理を施した．

5. 2. 2 試験溶液

試験溶液には人工海水をベースとし，イオン交換水で 1/10，1/100 に希釈したものを利用した．これらの試験溶液の電気伝導率および pH を Table 5-1 に示す．電気伝導率は伝導率計，pH はガラス電極 pH メータを用いて測定した値である．

Table 5-1 Specific conductivity and pH of each test solutions.

Solution	1/100 Artificial seawater	1/10 Artificial seawater
Specific conductivity ($S \cdot m^{-1}$)	0.074	0.63
pH	6.35	7.21

5. 2. 3 測定系のセットアップ

半導体化学センサ（以後、センサとよぶ）による測定系で使用するセルの模式図¹⁰⁾と外観写真を Fig. 5-1 に示す。センサ裏面に金蒸着を施し、アルミ製の導通板と接触させることによりセンサとアルミ板との導通を確保した。またセンサとセル本体下部との間には厚さ約 1 mm の PDMS シートをパッキンとして挟み込んだ。セル上部の電極ホルダには、測定試料、参照電極および対極を固定する穴を設け、電極ホルダをセル本体にネジで固定することで電極が常に同一の水平配置と一定の距離を維持した状態で測定できる構造となっている。

次に、交流光電流（AC photocurrent, 以後 I_p と表記する）の測定と定電位分極測定系の模式図を Fig. 5-2 に示す。交流光電流の測定では、参照電極に Ag/AgCl (3M NaCl) 電極、対極に白金電極を用い、波長 830 nm の半導体レーザー光源を用いて、デジタルファンクションジェネレータ（株式会社エヌエフ回路設計ブロック、型番 DF 1906）により 2500 Hz で変調されたレーザー光をプリズムに照射し、その反射光をレンズで集光したものをセンサ裏面に照射した。さらに X-Y ステージを使用し変調光系を走査することで、センサの任意の位置で I_p を測定することが可能となる。なお、本測定系における I_p の測定可能範囲は 12.8 mm × 12.8 mm である。交流光電流は、電流入力プリアンプ（株式会社エヌエフ回路設計ブロック、型番 LI-76）で増幅・電圧変換をおこない、データを収録した。実際の測定装置外観を Fig. 5-3 に示す。本測定装置は、シールド BOX 内に測定セル、プリアンプ、変調光照射源を配置し、外部ノイズの影響を低減するとともに暗箱状態を維持しながら一連の測定が可能である。

定電位分極の測定では、参照電極に Ag/AgCl (3M NaCl) 電極、対極には白金電極を用いて、SUS304 ステンレス鋼（以後、試料とよぶ）と対極との間に流れる直流電流（以後、 I_{corr} と表記する）を測定する。一方、センサの表面には絶縁膜が成膜されているため、センサ裏面から変調光を照射することによって流れる電流は I_p のみ、とみなすことができる。したがって、センサの信号である I_p と、定電位分極で流れる I_{corr} は互いに独立に測定することができる。

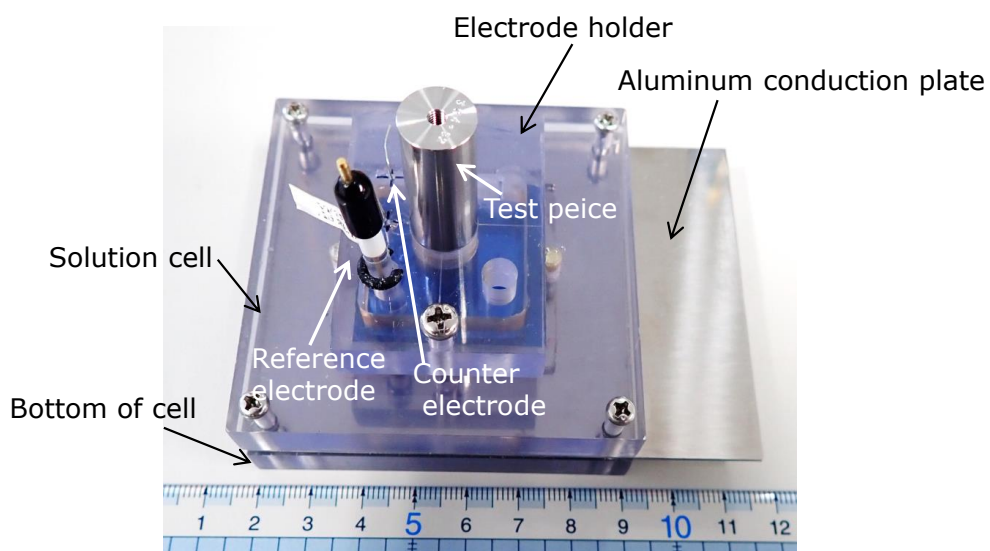
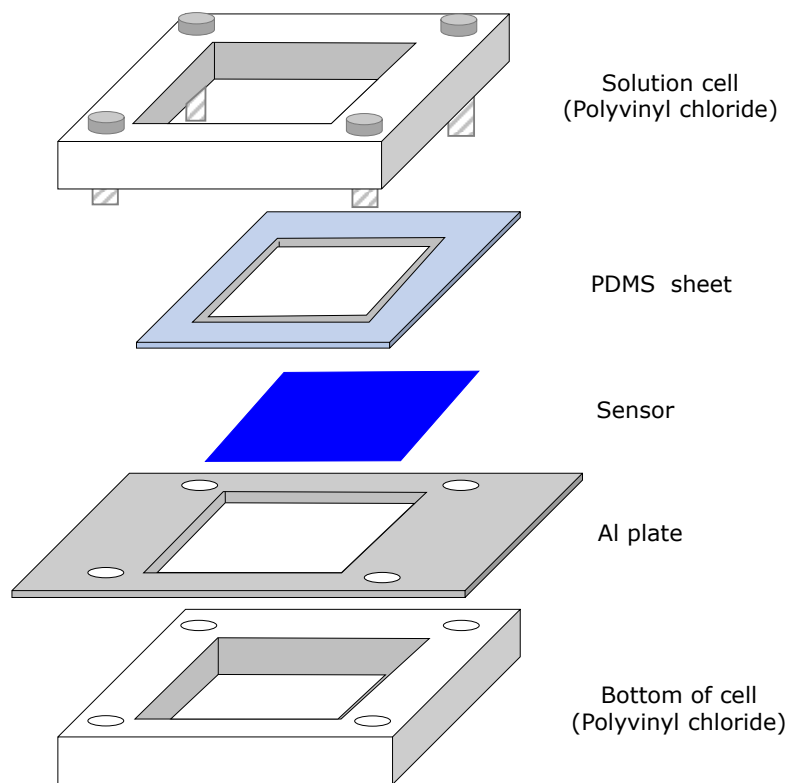


Fig. 5-1 Schematic illustration of the AC photocurrent (I_p) measurement cell¹⁰⁾ (top) and the appearance of the measurement cell (bottom)¹⁰⁾.

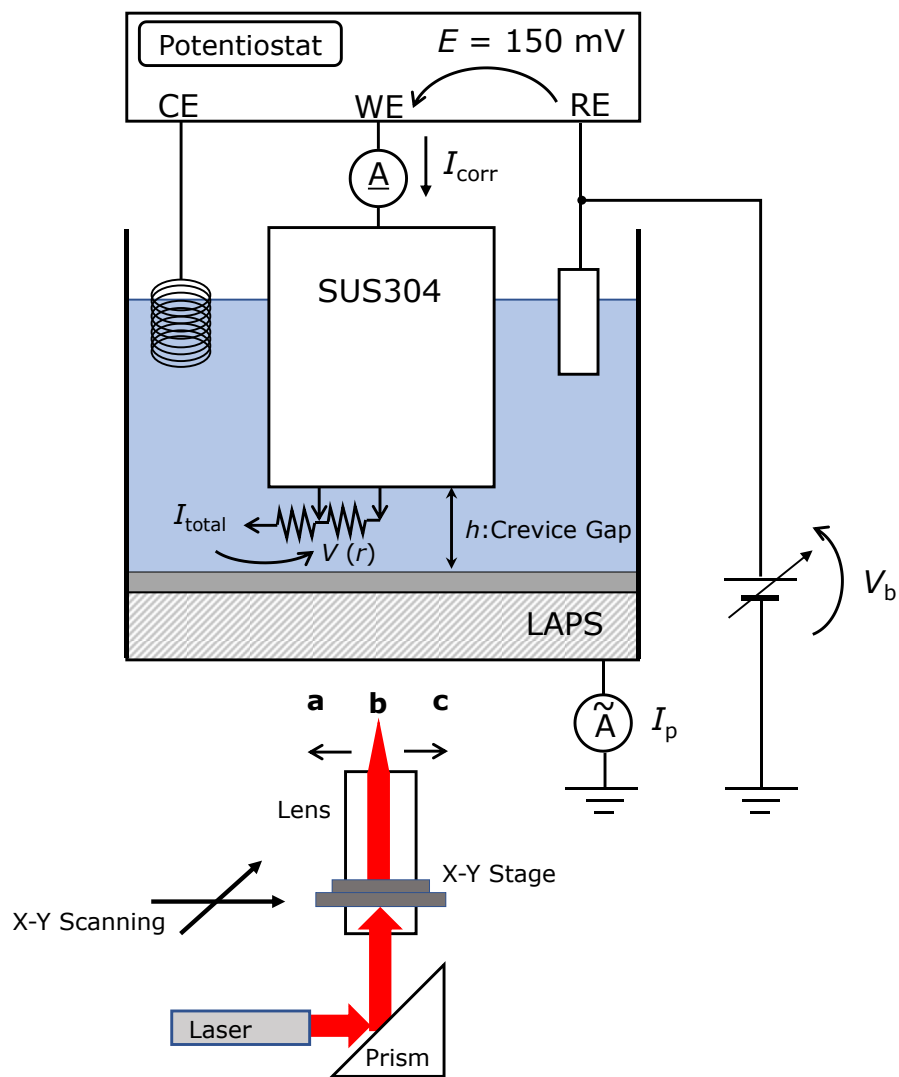


Fig. 5-2 Setup for simultaneously performing a potentiostatic polarization and AC photocurrent (I_p) measurement ¹⁾.

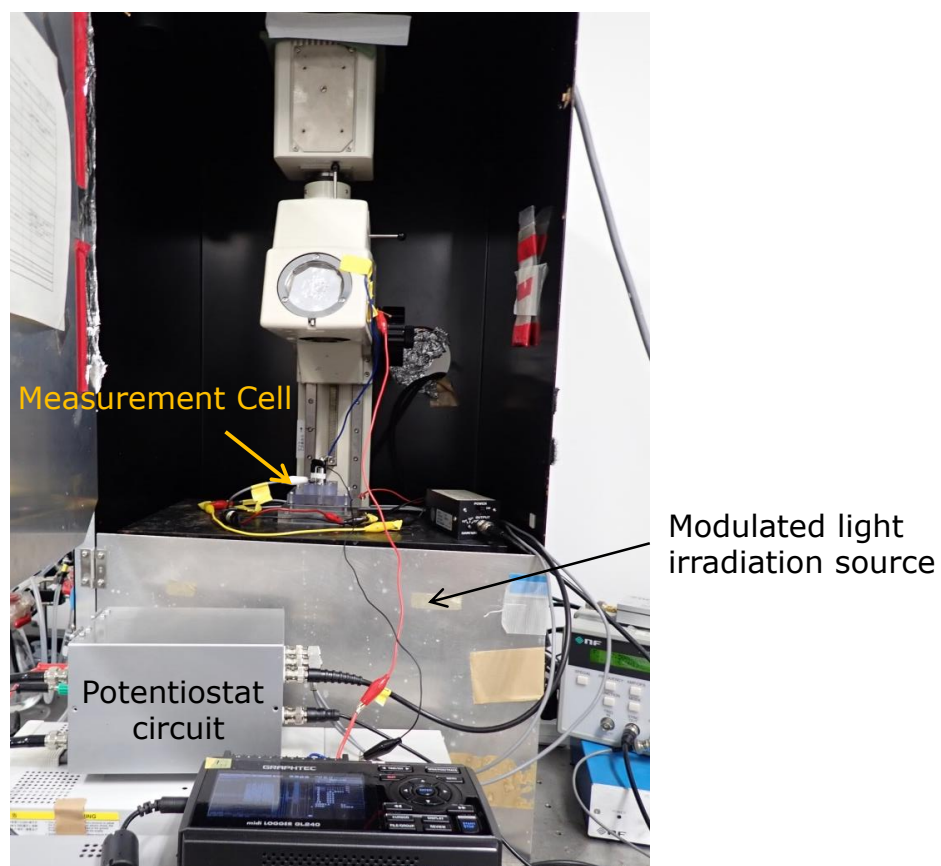


Fig. 5-3 Appearance of the measurement system.

5. 2. 4 定電位分極中の試料電流と $I_p - V_b$ 曲線の同時測定

(1) 定電位分極試験

試験直前に測定試料のすきま形成面のみを湿式 # 1000 で再度研磨し、試料表面の不動態皮膜を除去した。その後、速やかに試験溶液 5 ml を満たした測定セル底のセンサ面上に設置し、金属 / センサすきま構造を形成した。この状態で試料の自然電位を測定し、自然電位が $-200 \pm 10 \text{ mV}$ に到達したことを確認後、試料に 150 mV の電位を印加し、定電位分極による試料電流と同時に、交流光電流のバイアス電圧依存性（以後、 $I_p - V_b$ 曲線と表記する）の同時測定を開始した。なお、本章で記載する電位は、 $\text{Ag/AgCl}_{(3\text{MNaCl})}$ 基準である。

(2) $I_p - V_b$ 曲線の測定方法

定電位分極試験中、センサの信号である I_p は以下の手順で繰り返し測定した。はじめに、センサに印加するバイアス電圧（以後、 V_b と表記する）を -1400 mV に設定し、 2500 Hz で変調したレーザ光を用いて、試料の一つの直径に沿ってセンサ裏面を走査した。このスキャン中、 I_p は $400 \mu\text{m}$ の一定間隔で X 軸上の位置関数として記録した。 V_b が -1400 から -1000 mV の範囲では 50 mV 間隔、 $-1000 \sim 0 \text{ mV}$ の範囲では 20 mV 間隔で変更しながら、同一位置を繰り返し走査し、 I_p を測定した。これら一連の測定が完了した後、同一位置で測定された I_p の値を収集し、 V_b の値が $-1400 \sim 0 \text{ mV}$ の範囲の $I_p - V_b$ 曲線を作成した。この V_b の走査は、定電位分極中、約 145 s 間隔で繰り返しおこなった。これら一連の操作の模式図を Fig. 5-4 に示す。

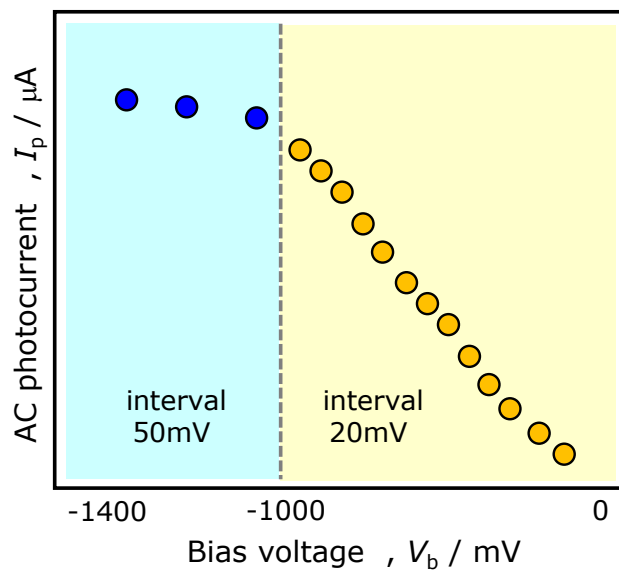
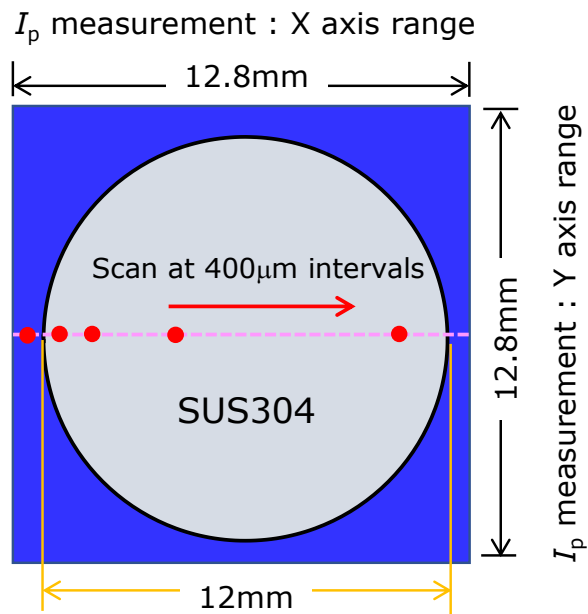


Fig. 5-4 Positions of $I_p - V_b$ curve measurement along a diameter of the SUS304 stainless steel specimen (top) and schematic diagram of $I_p - V_b$ curve measurement of semiconductor chemical sensor (bottom).

5. 3 実験結果および考察

5. 3. 1 すきま腐食挙動と $I_p - V_b$ 曲線の関係

1/100 人工海水中における腐食試験結果を Fig. 5-5 に示す. Fig. 5-5 には試料の電流 - 時間曲線, 3 点 (a, b, c) における $I_p - V_b$ 曲線および定電位分極後の試料のすきま形成面の光学写真を示した. a 点は試料の腐食領域, b 点は試料の中心, c 点は試料右端部である. 電流 - 時間曲線上には, 定電位分極開始後の経過時間, 145 s, 1162 s, 20026 s, 30031 s, 40036 s の点をマークしており, これらの時間に測定された $I_p - V_b$ 曲線を Fig. 5-5 (下段) に示した.

試料の腐食電流の経時変化から, 電流が増加に転じた時刻をすきま腐食潜伏時間 (incubation time : 以後, t_{INCU} と表記する)⁹⁾ とみなすと, t_{INCU} は約 1162 s と推定される. t_{INCU} 以降, 試料に流れる電流は時間とともに指数関数的に増加した. このとき, 同時に測定した $I_p - V_b$ は以下の挙動を示した. a 点では定電位分極開始後の $I_p - V_b$ 曲線 (灰色プロット) と t_{INCU} 近傍で測定された $I_p - V_b$ 曲線 (黒色プロット) を比較すると, t_{INCU} までの間はバイアス電圧軸右方向 (バイアス電圧正側) にシフトし, その後, すきま腐食の進展とともにバイアス電圧軸左方向 (バイアス電圧負側) にシフトした. b 点では, t_{INCU} までの右方向へのシフト量は a 点よりも大きく, t_{INCU} 後の左方向へのシフト量は a 点に比べて小さかった. c 点における $I_p - V_b$ 曲線の右方向へのシフト量は, a 点と同様であったが, t_{INCU} 以降の左方向へのシフト量は a 点よりも小さかった.

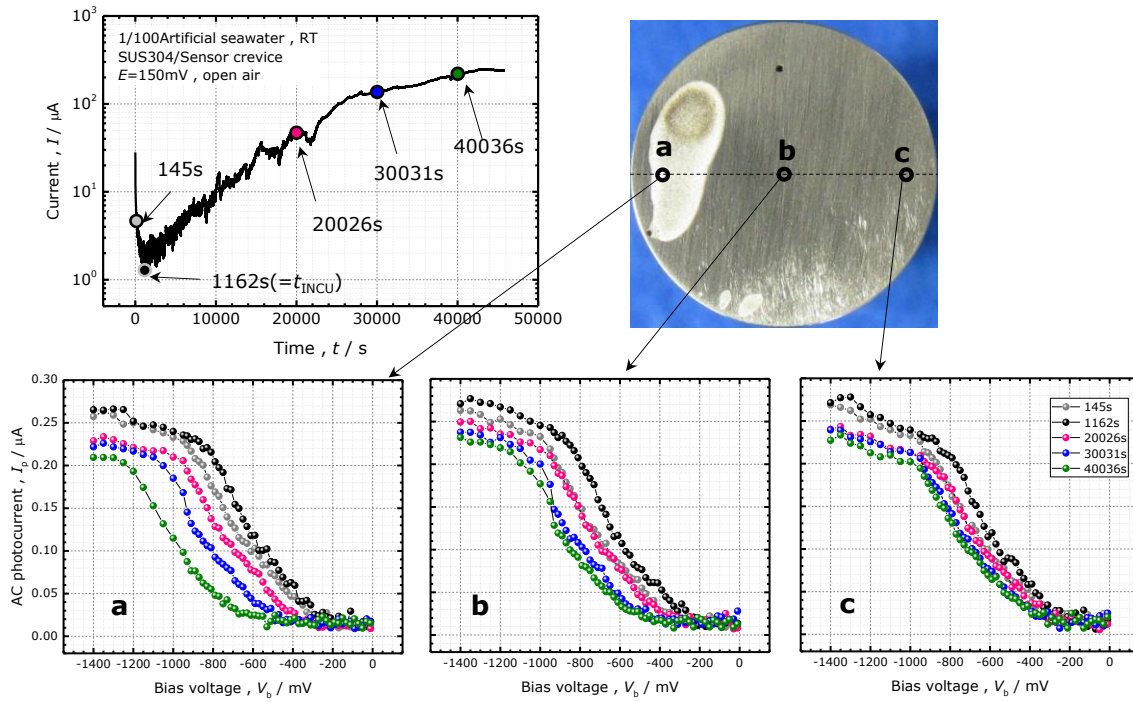


Fig. 5-5 Results of crevice corrosion test in 1/100 artificial seawater. The temporal change of the corrosion current during the potentiostatic polarization of a SUS304 stainless steel specimen at $E = 150 \text{ mV}$ (top left), optical photograph of the corroded surface after 48132 s of the corrosion test (top right) and $I_p - V_b$ curves measured at different points, a, b, and c (bottom) ¹⁾.

5. 3. 2 $I_p - V_b$ 曲線の解析

定電位分極中の $I_p - V_b$ 曲線のバイアス電圧軸方向のシフト挙動について定量的に解析した。実験で得られた各 $I_p - V_b$ 曲線の遷移領域の中央近傍の変曲点 (inflection point, 以下 V_{inf} と表記する) を計算し, 解析の指標とした。

具体的には, 半導体化学センサに印加した V_b と実測した I_p を (5.1) 式に示すロジスティック関数でフィッティングすることで, 各測定位置における変曲点 V_{inf} (=b) を求めた。Fig. 5-6 に解析結果の一例として, 1/100 人工海水中において, $E = 150 \text{ mV}$ の電位で定電位分極を開始した直後の I_p 測定値とデータフィッティング結果および V_{inf} を示す。

$$I_p = \frac{a}{(1 + \exp^{(V_b - b)c})} \quad (5.1)$$

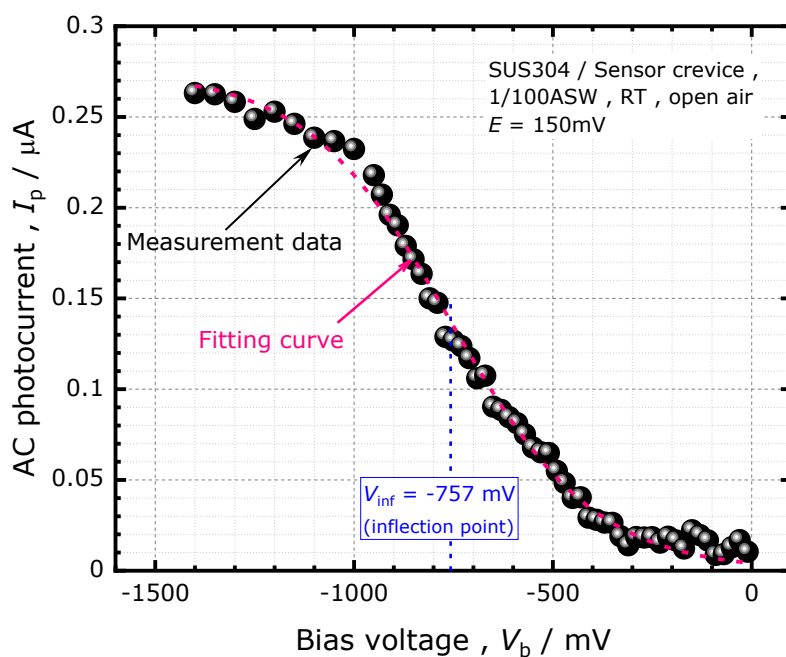


Fig. 5-6 AC photocurrent (I_p) measured at each bias voltage and the result of fitting with a logistic function.

Fig. 5-7 に 1/100 人工海水中, $E = 150 \text{ mV}$ の電位で定電位分極したときの $I_p - V_b$ 曲線から求めた V_{inf} の経時変化を示す. Fig. 5-7 上段にはすきま腐食発生前の時間領域, Fig. 5-7 下段にはすきま腐食発生後から試験終了までの時間領域における変曲点の試料直径に沿った空間分布を示している.

Fig. 5-7 の上段に示したすきま腐食発生前の時間領域の V_{inf} の空間分布は, 下に凸の谷型の形状を示し, I_p の測定位置が試料の端から離れるにつれて V_{inf} は減少し, 試料のほぼ中央で最小となった. V_{inf} の空間分布形状において, 空間分布の谷の位置は, 定電位分極開始後, t_{NCU} ですきま腐食が発生するまでの間, 時間の経過とともに浅くなった.

センサによる I_p の測定において, EIS (Electrolyte - Insulator - Semiconductor) 構造に印加される電圧は, 外部からセンサと対極間に印加される V_b , センサ表面の pH によって変化する Nernst 電位の変化, およびすきま内からすきま外へ流れ出す直流電流による IR drop の合計と見なすことができる. 定電位分極において, t_{NCU} ですきま腐食が発生するまでの時間領域では, すきま内の pH 低下は無視できるほど小さいと仮定すると, V_{inf} の空間分布はすきま内の IR drop に起因するものと考えられる. t_{NCU} 以降の時間領域においては, 定電位分極中に流れた不動態保持電流分の溶解金属イオンが時間の経過とともにすきま内に蓄積することで電気伝導率が高くなり, その結果 IR drop が小さくなり, V_{inf} の谷は浅くなったものと考えられる.

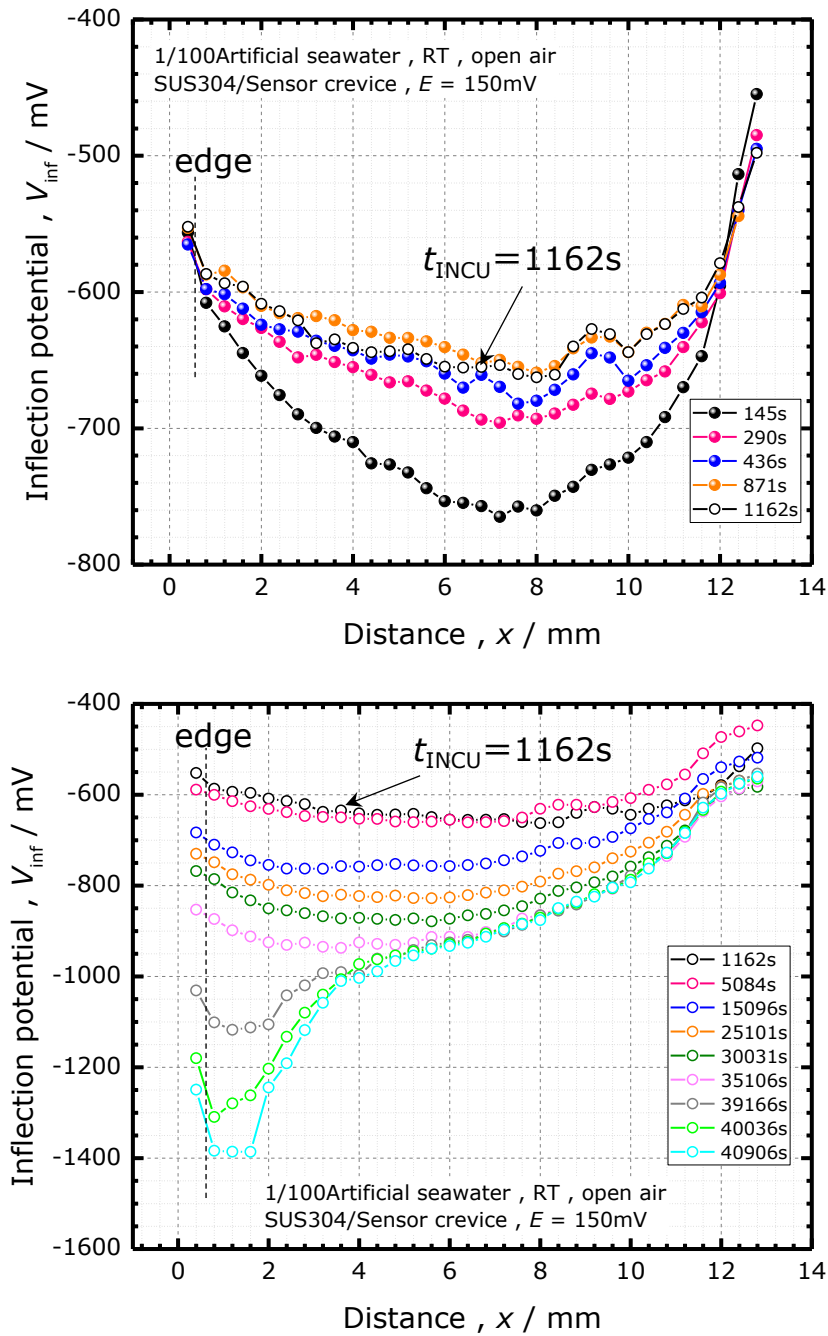


Fig. 5-7 The temporal change of the spatial distribution of the inflection points (V_{inf}) of $I_p - V_b$ curves in the course of the potentiostatic polarization at $E = 150 \text{ mV}$ in 1/100 artificial seawater. The early stage before the occurrence of crevice corrosion (top) and the later stage after the occurrence of crevice corrosion (bottom).

5. 3. 3 変曲点の空間分布とすきま腐食との関係

Fig. 5-7 に示した V_{inf} の空間分布をもとに、定電位分極中における IR drop によるすきま内の電位分布について考察する。これ以降、単に「電位」と表記した場合は溶液の静電的な電位を示し、電位の空間分布を $V(\mathbf{r})$ と表記する。さらに、 $V(\mathbf{r})$ は試料端部の電位を基準とし、試料端部において $V(\mathbf{r})=0$ とする。センサ上に設置した試料がアノードに分極される電位で定電位分極をおこなうと、試料から流れ出した直流電流がすきま内部を通過してすきま外部に向かって流れ、結果として $V(\mathbf{r})$ はすきま部の中心ほど高く、端部に向かうにつれて低くなる。

センサによる I_p の測定では、 V_b はセンサ基板を基準とした参照電極 $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(3\text{M NaCl})}$ の電位として定義される。すきま内に電位分布が存在する場合、センサ表面の局所位置で EIS 構造に印加される実効バイアスは、外部から印加する V_b とすきま内に生じる IR drop の和、つまり $V_b + V(\mathbf{r})$ と考えられ、Fig. 5-7 上段に示した V_{inf} の空間分布は、これらの影響を反映した結果と考えられる。IR drop が大きく、 $V(\mathbf{r})$ が高い試料中央部ほど、センサによる I_p の測定で得られた $I_p - V_b$ 曲線のバイアス電圧軸負方向へのシフトが大きい。また、試料には参照電極を基準に $E = 150 \text{ mV}$ の一定電位を印加しているが、すきま内に生じる IR drop によってすきま内の局所位置における有効分極電位は IR drop 分を差し引いた $150 \text{ mV} - V(\mathbf{r})$ となり、試料の中心に向かうほど分極電位は卑となるものと考えられる。

一方、 t_{NCU} ですきま腐食が発生すると、Fig. 5-7 下段に示すように V_{inf} は低下し始める。とくに、試験後にすきま形成面で腐食が確認された試料の左端部近傍の V_{inf} は、39166 s 以降に急激に低下している。これは第 3 章および第 4 章でも考察したように、すきま腐食の発生・進展に伴いすきま内に溶出した Cr^{3+} の加水分解反応によって、すきま内の pH が低下したことによる^{11,12)}と考えられる ((5.2) 式)。



5. 3. 4 すきま内電位分布の推定

すきま腐食発生 (t_{NCU}) 前の時間領域において, すきま内の pH 低下が無視できるほど小さい場合, 定電位分極直後のすきま内の $V(r)$ は $I_p - I_b$ 曲線のバイアス電圧軸負方向へのシフト量に等しくなると考えられる. ここで, $t = 145$ s, 定電位分極直後の $V(r)$ について考察する.

まずセンサ上に設置した試料と $I_p - I_b$ 曲線の測定位置 r との関係について, $r = 0$ を試料の中央, $r = R$ を試料端部と再度定義し, 試料端部の電位を基準とすると, $V(r)$ は (5.3) 式で示される.

$$V(r) = V_{\text{inf}}(R) - V_{\text{inf}}(r). \quad (5.3)$$

(5.3) 式をもとに計算した 1/100 および 1/10 人工海水中における定電位分極開始直後の $V(r)$ を Fig. 5-8 に示す. なお図中には各溶液の電気伝導率も併記した.

Fig. 5-8 において, $V(r)$ は溶液濃度 (電気伝導率) によらず試料の端部から中央に向かうほど高くなり, かつ, その電位は, 1/100 人工海水中の方が 1/10 人工海水中に比べて高い. 電位は, すきま内の IR drop が大きいほど高いと考えられることから, 上述した結果は 1/10 人工海水の電気伝導率は 1/100 人工海水に比べて大きく, IR drop が小さいことと一致している. 本来, $V(r)$ の分布はセンサ上に設置した試料の中心を基準として左右対称になると考えられる. しかし, Fig. 5-8 に示した $V(r)$ は左右対称ではなく, とくに試料右端部で曲線の非対称性が生じた. これらの要因として, 試料の設置状態のわずかな傾きによるすきま間隔の不均一性, 溶液の対流などが考えられるが原因の特定にはいたらなかった.

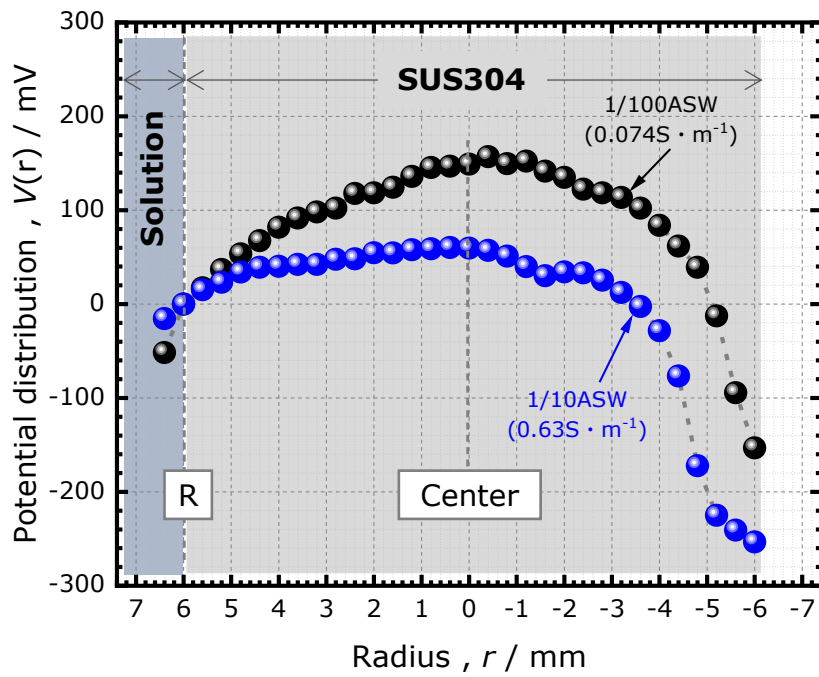


Fig. 5-8 The calculated potential distribution inside the crevice immediately after the start of the potentiostatic polarization at $E = 150 \text{ mV}$ in 1/100 artificial seawater (1/100 ASW) and 1/10 artificial seawater (1/10 ASW)¹⁾.

5. 3. 5 すきま間隔の推定

本研究では、直径 12 mm、長さ 50 mm、重量約 44g の SUS304 ステンレス鋼をセンサ表面に垂直に設置し、試料の自重で金属/センサすきま構造を付与している。表面粗度や押しつけ度合いなどによって決定されるすきま間隔は、直接測定することは難しく、エタノール重量法などによる簡易測定しかおこなえていなかった⁹⁾。そこで、5.3.4 で検討した定電位分極直後の $V(r)$ と、外部で検出した試料に流れる全電流値 (以後、 I_{total} と表記する)、および抵抗をモデル化し、そのすきま間隔を推定した。今回用いたすきま間隔推定モデルを Fig. 5-9 に示す。

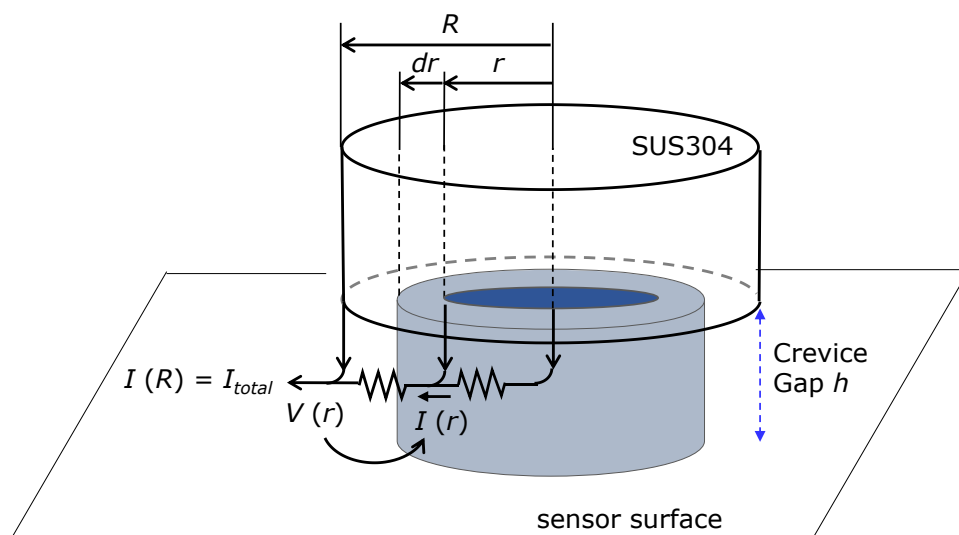


Fig. 5-9 The model used for estimation of the crevice gap¹⁾.

モデルは Fig. 5-9 に示すように、均一なすきま間隔 h を仮定し、すきま半径 r 、厚さ dr 、および高さ (すきま間隔) h のすきま部にある中空円筒を考える。すきま内溶液の電気伝導率を σ とすると、溶液で満たされた円筒の内壁と外壁間の抵抗は (5.4) 式で示される。

$$\frac{dr}{2\pi r h \sigma} \quad (5.4)$$

$I(r)$ は、この中空円筒の外壁から外側に流れる電流として定義すると、 r と $r + dr$ の間の IR drop は、(5.5) 式で示される。

$$dV = -\frac{dr}{2\pi rh\sigma} \cdot I(r), \quad \therefore I(r) = -2\pi rh\sigma \frac{dV}{dr} \quad (5.5)$$

さらに $j(r)$ を、試料のすきま形成面からすきま外へ流れる電流密度として定義すると、その中空円筒に流れる微小電流 dI は、(5.6) 式で与えられる。

$$dI = j(r) \cdot 2\pi r dr \quad (5.6)$$

(5.5) 式および (5.6) 式を組み合わせると、 $j(r)$ は (5.7) 式で示すことができる。

$$j(r) = \frac{1}{2\pi r} \cdot \frac{dI}{dr} = \frac{1}{2\pi r} \cdot \frac{d}{dr} \left[-2\pi rh\sigma \frac{dV}{dr} \right] = -h\sigma \left[\frac{d^2V}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right] \quad (5.7)$$

ここで、実験で得られた $V(r)$ の分布を (5.8) 式の放物線で近似するフィッティングにより、(5.8) 式中のパラメータ A および B を求めることができる。

$$V(r) = A - Br^2 \quad (5.8)$$

$$\frac{d^2V}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} = -4B \quad (5.9)$$

(5.9) 式を (5.11) 式と見比べると、 $V(r)$ の放物線近似は、(5.7) 式において電流密度が r に依存しないという仮定と等価であることがわかる。このときの電流密度 j は B を用いて以下の式で与えられる。

$$j = 4Bh\sigma \quad (5.10)$$

さらに、すきま内から流れる試料の分極電流（不働態保持電流） I_{total} は、(5.11) 式で算出でき、最終的にすきま間隔 h を推定することが可能となる。

$$I_{\text{total}} = 4Bh\sigma\pi R^2 \quad (5.11)$$

これらのすきま間隔推定モデルを検証するために、Fig. 5-8 に示した $V(r)$ のうち、より金属溶解量が少ないと考えられる 1/100 人工海水中において、 $E = 150 \text{ mV}$ の定電位に分極した直後に得られた $V(r)$ を用いて、上述した解析を試みた。Fig. 5-10 に、 $V(r)$ を (5.8) 式で近似した結果を示す。 $V(r)$ の近似結果からそのフィッティングパラメーターの A および B の値はそれぞれ、 0.147 V 、 $4140 \text{ V} \cdot \text{m}^2$ と計算された。一方、定電位分極直後の $t = 145 \text{ s}$ 時点で試料に流れた電流は、Fig. 5-5 に示したように $4.6 \mu\text{A}$ であった。しかしこの電流にはセンサと接している試料底面のすきま内から流れる電流と、試験溶液に接している試料側面から流れる電流の両方が含まれていると考えられるため、試験溶液に接して

いた試料底面（すきま面）と側面の表面積の比率を考慮すると、すきま面から流れる電流 I_{total} は $1.7 \mu\text{A}$ と計算される. (5.11) 式の I_{total} に $1.7 \mu\text{A}$, $R=6\text{mm}$, $\sigma=0.074 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ を代入し、すきま間隔 h を計算すると、本実験のすきま間隔は $12 \mu\text{m}$ と推定された. この値は、エタノール重量法で実測した金属/センサのすきま間隔平均値 $10 \mu\text{m}$, および同様にエタノール重量法で測定された金属/石英ガラスロッドのすきま間隔 $6 \sim 12 \mu\text{m}$ ⁵⁾ とほぼ一致し、本解析モデルの妥当性が検証された.

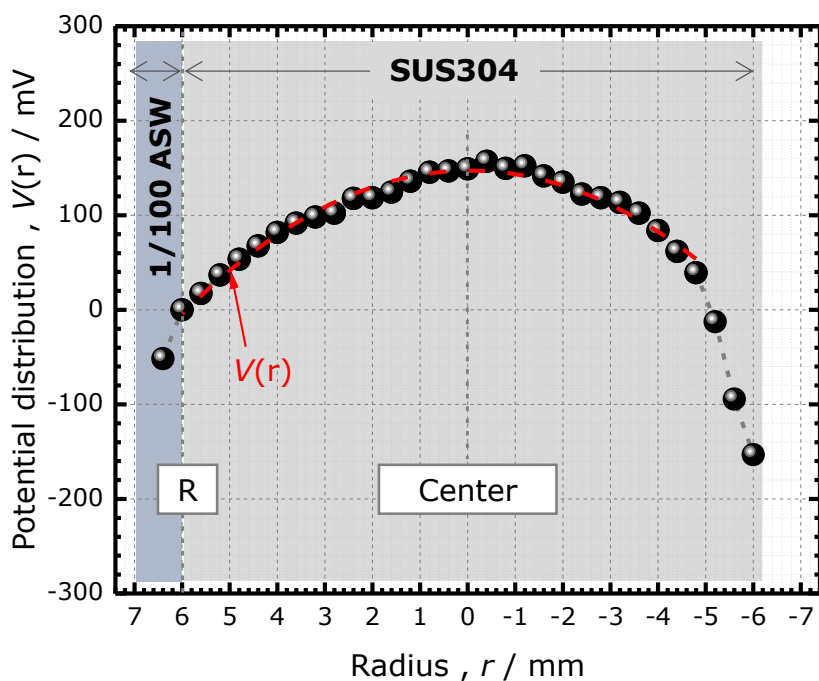


Fig. 5-10 The fitting of the experimentally obtained potential distribution $V(r)$ with a parabola ¹⁾.

5. 4 結言

半導体化学センサの電位応答性を利用し、半導体化学センサの表面に SUS304 ステンレス鋼を直接設置した金属/センサすきま構造を形成した状態で、希釈人工海水中における定電位分極による試料電流と交流光電流測定による $I_p - I_b$ 曲線の同時測定をおこない、定電位分極中のすきま内電位分布 ($V(r)$) およびすきま間隔の推定をおこなった結果、以下の知見を得た。

(1) すきま腐食発生前の時間領域で得られた $I_p - I_b$ 曲線の変曲点 (V_{inf}) を解析することにより、すきま内から流れる試料の直流アノード電流によってすきま内に生じる IR drop による $V(r)$ の推定が可能となった。

(2) 電位分布は試験溶液の電気伝導率に依存し、電気伝導率が小さく、抵抗が大きいほどすきま内の IR drop が大きいことを実すきま部で確認した。

(3) 試験溶液の電気伝導率が低い系のすきま腐食試験においては、すきま腐食発生前はすきま内に生じる $V(r)$ の推定、腐食発生後は腐食進展に伴う pH 低下、の 2 つの評価が可能となった。

(4) センサ上に設置した金属/センサすきまのすきま間隔推定モデルを提案し、センサ上に設置した試料の電位分布、すきま内から流れる試料の直流アノード電流から、本実験の金属/センサすきま間隔は $12 \mu\text{m}$ と推定され、エタノール重量法で実測した平均すきま間隔と非常に近い値が得られ、本解析モデルの妥当性が検証された。

参考文献

- 1) K. Nose, K. Miyamoto and T. Yoshinobu : Estimation of potential distribution during crevice corrosion through analysis of $I-V$ curves obtained by LAPS, *Sensors*, **20** (2020) article no. 2873.
- 2) 日本産業規格 : JIS G0592(2002), ステンレス鋼の腐食すきま再不動態化電位測定方法.
- 3) T. Suzuki and Y. Kitamura : Critical potential for growth of localized corrosion of stainless steel in chloride media, *Corrosion*, **28**, 1-6 (1972).
- 4) M. Nishimoto, J. Ogawa, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara : Simultaneous visualization of pH and Cl⁻ distributions inside the crevice of stainless steel, *Corrosion Science*, **106**, 298-302 (2016).
- 5) 松橋亮, 松岡和巳, 野瀬清美, 梶村治彦 : 定電位法による SUS304 の人工海水中におけるすきま腐食進展挙動解析, *材料と環境*, **64**, 51-59 (2015).
- 6) 崎谷美茶, 松橋亮, 松橋透, 高橋朋彦 : 希薄 Cl⁻ 環境中におけるステンレス鋼のすきま腐食発生時間におよぼす電位と温度の影響, *材料と環境*, **58**, 378-385 (2009).
- 7) 松岡和巳, 松橋亮, 野瀬清美, 梶村治彦 : すきま腐食進展過程に対するすきま内電位/電流密度分布の数値解析的考察, *材料と環境*, **65**, 350-357 (2016).
- 8) D.G. Hafeman, J.W. Parce and H.M. McConnell : Light-addressable potentiometric sensor for biochemical systems, *Science*, **240**, 1182-1185 (1988).
- 9) 吉信達夫, 岩崎裕 : 半導体表面とバイオセンサー, *生産と技術*, **45**, 54-56 (1993).
- 10) 榎田さくら : 化学イメージセンサを利用した隙間腐食の観察に関する研究, 東北大学工学研究科, 修士学位論文, p.13 (2015)
- 11) 深谷祐一, 篠原正 : ステンレス鋼のすきま内模擬液の溶液特性, *材料と環境* **2007**, C-306.
- 12) 深谷裕一 : ステンレス鋼のすきま内液の溶液化学に関する一考察, 日本材料学会 腐食防食部門委員会資料, 第 263 回例会「水溶液の化学と腐食反応」, **47**, Part4, 15-25 (2008).

第 6 章 結論

6. 1 本研究で得られた成果

本研究は、すきまという極狭領域の pH 測定に半導体化学センサによる pH 測定法を応用することで、これまで実測できなかつたすきま腐食進展、再不働態化過程で時々刻々と変化する実すきま内の pH 測定が可能となった。さらに、電気化学測定と同時に交流光電流測定による $I_p - I_b$ 曲線の測定をおこなうことで、電位、電流、すきま内 pH の実測データから、ステンレス鋼のすきま腐食進展および再不働態化挙動を明らかにした。以下に研究成果の概要を示す。

第 2 章では、半導体化学センサと交流光電流測定システムを新たに構築し、交流光電流測定で得られる $I_p - I_b$ 曲線のバイアス電圧軸方向のシフト量から、pH 検出特性を評価した。 $I_p - I_b$ 曲線から得られるパラメータ I_b' の pH 変化に伴うバイアス電圧軸方向のシフト量 X は、 $58 \sim 59 \text{ mV} \cdot \text{pH}^{-1}$ であり、Nernst 式から導出される理論値とほぼ一致した。さらに、本センサで測定される pH は、すきま腐食の進展に伴いすきま内に溶出する SUS304 ステンレス鋼に由来する金属イオン (Fe^{2+} , Cr^{3+} および Ni^{2+}) や すきま内に濃縮する Cl^- の影響を受けず、半導体化学センサによる pH 測定法は、濃厚金属塩化物環境となるすきま内にも適用可能であることが実験的に確認された。

第 3 章では、半導体化学センサをすきま形成材として用い、金属/センサすきま構造を形成した状態で定電位分極における試料電流と交流光電流測定による $I_p - I_b$ 曲線の同時測定をおこない、すきま腐食進展過程の試料電流とすきま内 pH の時間変化をとらえた。定電位分極中において、試料の電流変化とすきま内 pH 変化は相互に関連し合い、腐食進

展による電流増加に伴ってすきま内 pH は低下した。また、室温、大気開放下において、SUS304 ステンレス鋼を $E = 349 \text{ mV vs. SHE}$ の定電位に分極した場合、すきま内全体に腐食が進展した状態の実すきま部の pH は、人工海水および 1/10 人工海水中ともに $\text{pH} < 1$ の低 pH となることを実験で明らかにした。

第 4 章では、分極条件を種々変化させたすきま腐食試験中の試料電流や電位、交流光電流測定による $I_p - I_b$ 曲線の同時測定によって、すきま内全体に腐食を進展させた後の各電位における電流密度、すきま内 pH の時間変化を捉え、これら 3 因子の実測値をもとに再不働態化過程の詳細な解析が可能となった。腐食進展/再不働態化の閾値となる電流密度を $10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ と定義し、この閾値とすきま内 pH および電位の関係をもとに再不働態化電位 (E_R) を求めた結果、室温、大気解放下において、すきま内全体に腐食が進展した後の SUS304 ステンレス鋼の人工海水および 1/10 人工海水中における E_R は、それぞれ 80 mV, 120 mV と推定された。また、人工海水および 1/10 人工海水中ともに、すきま内 pH が 2.5 ~ 3.0 まで上昇すると再不働態化が進むものと考えられた。

すきま腐食において、腐食が進展し続けるか、再不働態化に向かうか否かは、 Cr^{3+} の加水分解反応による H^+ 生成と、低 pH 化したすきま内で生じる H^+ の還元反応に伴う H^+ の消費の大小できまるものと考えられる。すきま内で生じる H^+ の還元反応をカソード反応とする内部水素発生腐食はすきま内部で腐食反応が完結するため、この反応に伴う電流密度 (i_{in}) は従来の電気化学試験では実測できない。しかし、本実験において、すきま腐食進展後に開回路状態とした場合のすきま内 pH の上昇速度からその推定が可能となり、 i_{in} と外部で検出される電流密度 (i_{out}) をもとに、 i_{out} とすきま内 pH の関係を導出し、さらにすきま腐食臨界電流密度 ($i_{out,crit.}$) を推定した。

第 5 章では、半導体化学センサの電位応答性を利用し、センサ表面に SUS304 ステンレス鋼を直接設置した金属/センサすきま構造を形成した状態で、定電位分極による試料電流と交流光電流測定による $I_p - I_b$ 曲線を同時に測定することで、定電位分極中のすきま内電位分布の推定が可能となった。すきま内電位分布は、試験溶液の電気伝導率に依存し、

電気伝導率が小さく抵抗が大きいほどすきま内の IR drop が大きいことを実すきま部で確認した。さらに、試験溶液の電気伝導度が低い環境では、腐食発生前のすきま内電位分布の推定と、腐食発生後の pH 低下の 2 つの評価が可能となった。

6. 2 今後の展開

本研究で得られた知見の活用と今後の展開について述べる。

半導体化学センサをすきま形成材に適用し、半導体化学センサによる交流光電流測定による $I_p - I_b$ 曲線と定電位分極による試料電流や電位の同時測定結果をもとにしたすきま腐食の解析技術を確立し、すきま腐食の進展および再不働態化挙動を明らかにした。さらに、実測データをもとにした実際のエンジニアリングで有用な電位すきま内 pH 図および電流密度 - すきま内 pH 図を作成し、耐食領域と腐食領域とを明確に示すことが可能となった。

ステンレス鋼は海洋環境以外も、自動車、水処理および食品分野など幅広く適用されている。また、本研究の対象とした SUS304 ステンレス鋼以外にも、Ni, Mo および N などを添加して耐食性を向上した鋼種が多数開発されており、適用環境と鋼種の組み合わせは無数に存在する。今後は本解析技術を応用し、腐食現象に基づく合金設計指針の導出や、材料選定・防食手法検討ツールひとつとして、電位 - すきま内 pH 図および電流密度 - すきま内 pH 図を広く展開するとともに、電気防食への応用や燃料電池セパレータの発電効率向上へのアプローチなどの応用研究を引き続き進めていきたい。

本論文に関する業績

発表論文

1. 題目 : 半導体化学センサで測定したステンレス鋼のすきま内 pH とすきま腐食挙動との関係
著者 : 野瀬清美, 梶村治彦, 宮本浩一郎, 吉信達夫
掲載誌 : 材料と環境 69 巻 2 号 p.40-48
発行年月 : 2020 年 2 月
2. 題目 : Estimation of Potential Distribution during Crevice Corrosion through Analysis of *I-V* Curves Obtained by LAPS
著者 : K. Nose, K. Miyamoto and T. Yoshinobu
掲載誌 : Sensors 20 article no.2873
発行年月 : 2020 年 5 月
3. 題目 : SUS304 のすきま内 pH と金属溶解速度に基づく再不働態化過程の考察
著者 : 野瀬清美, 松橋 亮, 梶村治彦, 宮本浩一郎, 吉信達夫
掲載誌 : 材料と環境 (2021 年 4 月号 掲載予定)

学会発表

1. 題目 : LAPS 法による SUS304 のすきま腐食進展過程の pH 推定
—すきま腐食進展性の研究(3)—
発表者 : 野瀬清美, 松橋 亮, 長岡 彬, 松岡和巳, 梶村治彦, 宮本浩一郎
学会名 : 腐食防食学会 第 63 回材料と環境討論会
開催日 : 2016 年 10 月 17 日~19 日
開催場所 : 大阪国際会議場

2. 題目 : LAPS 法における pH 推定におよぼす各種金属イオンの影響
—すきま腐食進展性の研究(6)—
発表者 : 野瀬清美, 松橋 亮, 松岡和巳, 梶村治彦
学会名 : 腐食防食学会 材料と環境 2017
開催日 : 2017 年 5 月 24 日～26 日
開催場所 : 日本科学未来館
3. 題目 : 定電位すきま腐食試験での電解停止時におけるすきま内 pH 変化
—すきま腐食進展性の研究(9)—
発表者 : 野瀬清美, 松橋 亮, 長岡 彬, 松岡和巳, 梶村治彦
学会名 : 腐食防食学会 第 64 回材料と環境討論会
開催日 : 2017 年 11 月 8 日～10 日
開催場所 : 沖縄県市町村自治会館
4. 題目 : 定電位条件におけるすきま内 pH 変化と再不働態化
—すきま内環境の研究(2)—
発表者 : 野瀬清美, 松橋 亮, 松岡和巳, 梶村治彦
学会名 : 腐食防食学会 第 65 回材料と環境討論会
開催日 : 2018 年 10 月 29 日～31 日
開催場所 : 富山国際会議場
5. 題目 : ステンレス鋼のすきま腐食進展過程の研究と新測定法の開発
発表者 : 野瀬清美
学会名 : 腐食防食学会 材料と環境 2019
公益社団法人 腐食防食学会 令和元年 進歩賞記念講演
開催日 : 2019 年 5 月 21 日～23 日
開催場所 : 大宮ソニックシティ

6. 題目 : SUS304 のすきま内 pH 変化におよぼす Cl⁻ 濃度の影響

—すきま内環境の研究(5)—

発表者 : 野瀬清美, 松橋 亮, 梶村治彦

学会名 : 腐食防食学会 第66回材料と環境討論会

開催日 : 2019年10月20日~22日

開催場所 : 札幌市教育文化会館

7. 題目 : 海水系環境中における SUS304 のすきま内 pH の電流密度依存性

—すきま内環境の研究(6)—

発表者 : 野瀬清美, 松橋 亮, 梶村治彦, 宮本浩一郎, 吉信達夫

学会名 : 腐食防食学会 材料と環境 2020

新型コロナウイルス感染拡大による緊急事態宣言発令に伴い文書による発表

謝辞

本論文をまとめるにあたり，多くの時間を割いて懇切なご指導やご助言，温かい励ましを賜りました東北大学 大学院医工学研究科 吉信達夫 教授に深く感謝の意を表するとともに心より厚く御礼申し上げます。また，本論文の審査委員として，貴重なご意見とご助言を賜り，ご指導いただきました東北大学 大学院工学研究科 金子俊郎 教授，東北大学 材料科学高等研究所 平野愛弓 教授に深く感謝いたします。

本研究をおこなうにあたり，実験装置の構築をはじめ，研究のご指導を賜りました東北大学 大学院工学研究科 宮本浩一郎 准教授に心より感謝するとともに厚くお礼申し上げます。

本研究の多くは，日鉄ステンレス株式会社様から委託を受け，日鉄テクノロジー株式会社にて実施いたしました。心より感謝申し上げます。

日鉄テクノロジー株式会社 富津事業所 事業所長 澤井隆博士，材料ソリューション部部长 濱谷秀樹博士には，学位取得に関し，格別なご配慮と励ましをいただきました。厚く御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり，研究をおこなう機会を与えてくださり，また共同研究者としてともに研究を推進し，多くの議論を重ね，研究者としての物事の考え方や貴重なご意見，ご指導を賜りました日鉄ステンレス株式会社 梶村治彦博士，日鉄テクノロジー株式会社 松岡和巳博士，松橋亮博士，長岡彬氏，野上香奈氏，日本製鉄株式会社 土井教史博士には，心より感謝するとともに，厚く御礼申し上げます。

本研究の過程において，有益な議論やご助言を頂きました日本製鉄株式会社 金子道朗博士，伊藤公夫博士（現：日鉄テクノロジー株式会社），伊藤実氏，長澤慎博士，佐藤妃奈氏，実験にご協力いただきました東北大学 大学院工学研究科 榊田さくら氏（現：日本製鉄株式会社）には心より御礼申し上げます。

社会人学生として研究を遂行することをご理解・応援してくださいました，高橋英紀氏，黒崎将夫博士，山岡育男氏，若狭智明氏，小川草太氏に厚く御礼申し上げます。

最後に，終始支えてくれた家族に心から感謝いたします。