

pH イメージングと分光分析によるステンレスすき間腐食のその場観察

研究代表者 東北大学大学院工学研究科 准教授 宮本浩一郎

1. 緒言

ステンレス鋼は自然酸化膜による高い耐食性を有しており広く使用されているが、特定の環境下においては腐食のリスクがあることが知られている。特に水環境下で使用される製品においては、局部腐食の一形態として、部品接合部などですき間腐食が発生する。すき間腐食は目視が困難であり、かつ通常の全面腐食よりも格段に早く進行するため、ステンレス鋼の弱点となっており、以前から様々な研究が行われている[1-3]。

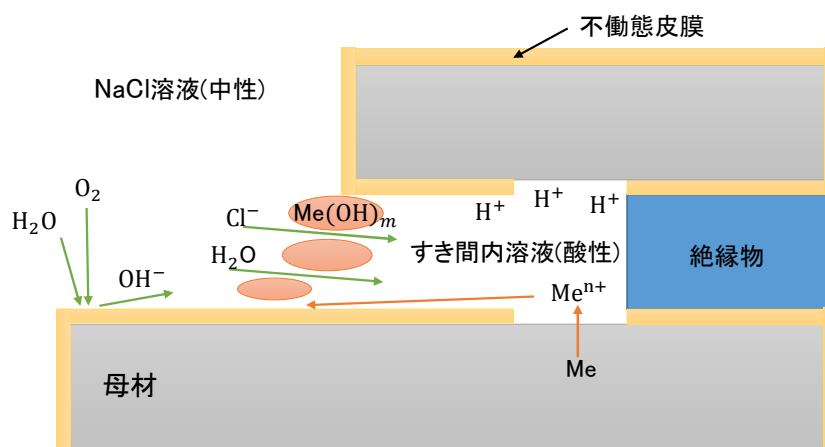


図1 すき間腐食の発生機構

すき間腐食の発生機構概略を図1に示す。水中のステンレス鋼表面の酸化膜では、クロムイオンの溶出と酸化膜の回復が平衡している。溶出したクロムイオンの加水分解反応により、水素イオンが発生する。すき間構造部においては、この水素イオンが滞留することによりpHが低下する。また、酸化膜を維持するために酸素が消費され、すき間内部での溶存酸素濃度も低下し、酸化膜の再生が次第に阻害される。すき間内が脱不動態化pHまで低下すると、すき間内金属が活性溶解を始める。すき間内溶液の金属イオン濃度が高くなると、溶液の電気的中性を維持するために、すき間外部から塩素イオンが電気泳動によってすき間内へと流入する。この塩素イオンはすき間内金属と反応し金属塩化物を生成し、加水分解して低pHの金属塩化物溶液層が形成される。このようにしてすき間内環境が高塩素イオン・低pHになると、すき間内金属の活性溶解がアノード反応(酸化反応)、すき間外金属表面での溶存酸素還元がカソード反応(還元反応)となってすき間腐食は持続的に進行する。

このように、すき間腐食では、酸素の欠乏と金属イオンの溶出によるpH低下が引

き金となる。しかしながら、数十 μm 以下のすき間内部で、ごく薄い水層の pH 挙動をその場観察することは本質的に困難である。最近の報告では、梶ら [4]によって pH 指示薬を塗布したガラス上ですき間腐食を観察する手法が提案されているが、呈色試薬の応答範囲は限定されるため、腐食発生により中性から強酸性まで極端に変化するすき間内 pH を解明するには不十分である。そこで、我々は光アドレス型半導体化学センサ(Light-addressable potentiometric sensor) [5] の原理を用いた化学イメージセンサ [6]に着目してきた。化学イメージセンサは pH 指示薬を必要とせずに溶液試料の pH 分布を測定でき、センサ面が平坦かつ pH 測定範囲が広いいため、すき間内を直接測定するのに最適である。これまでの報告では、センサ面にステンレス試料を接触させてすき間を形成し、腐食発生前後ですき間内の pH 分布の観察を行った (図 2, [7])。しかしながら、陽極酸化による加速腐食試験では、市販のポテンショスタットと化学イメージセンサの測定系が併用できず、その場観察が行えないという課題が生じていた。

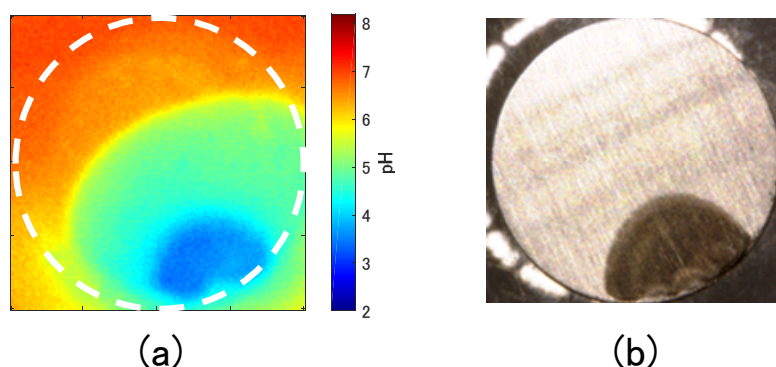


図 2 従来の測定系によるすき間腐食観察結果 (a)pH 分布, (b)実験後試料光学像 [7]

本研究では、測定回路を改良することで、試料の電位制御と化学イメージの取得を両立し、すき間腐食発生時の pH 分布をその場観察することに成功した。次に、センサ基板が不透明であるために実験中に腐食箇所を光学観察することができず、腐食の発生・進展に伴う表面形態変化と pH 分布変化を関連付けることはできないという課題に取り組んだ。そこで、化学イメージセンサを用いたすき間内 pH 分布測定と同時に赤外光反射強度分布も測定し、腐食による試料表面の粗さ変化を観察可能な測定システムも構築した。これらの成果によって、すき間内の分光観察についても大きな可能性が拓けた。(一部の結果は論文および学会発表を通じて公開した [7-9])。

2. 測定原理

化学イメージセンサは化学センサの一種であり、非標識かつ非破壊にセンサ表面の pH 分布を取得できる特性がある。化学イメージセンサは、LAPS (Light-Addressable

Potentiometric Sensor)と呼ばれる半導体化学センサの測定原理に基づいている。図3(a)に測定系の概略を示す。センサは絶縁層を堆積した半導体ウェハ(シリコン)であり、感応膜として機能する絶縁層と接している試料溶液のイオン濃度を測定できる。測定には、外部回路からバイアス電圧を印加し、変調光をセンサ裏面に照射することで外部回路に交流光電流が流れる。絶縁層が pH 応答性を有する場合には、この電流は図3(b)に示すように変調光の照射領域直上に存在する溶液の pH に応じて変化する。センサ面上の pH 分布を取得するには、変調光の集光などにより照射面積を制限し、基板裏面をスキャンしながら電流分布を測定する。取得された電流像をセンサの pH 感度を用いて変換することで pH の二次元分布が得られる。

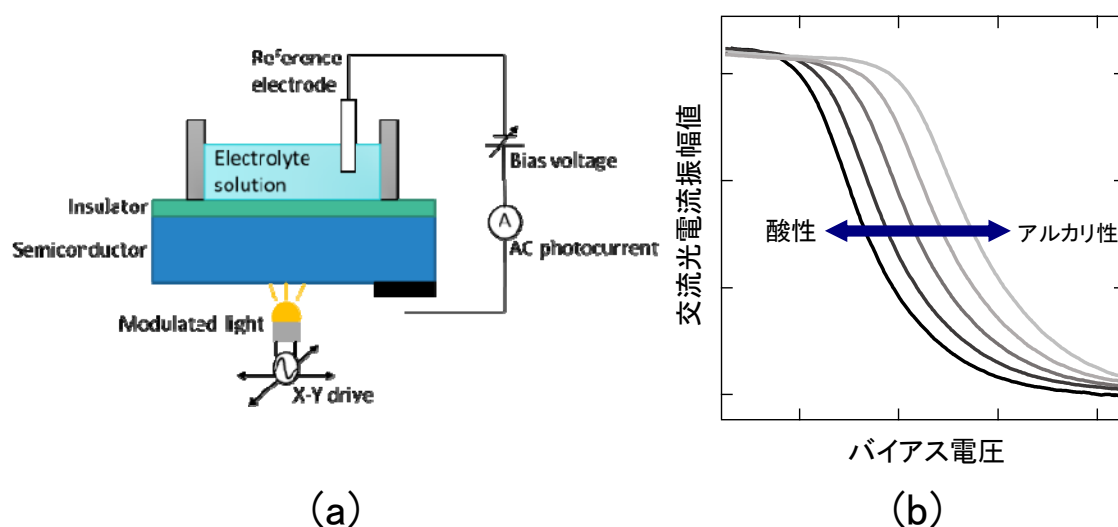


図3 (a)化学イメージセンサの測定系 および (b)交流光電流-バイアス電圧特性

3. 実験手法

3.1 試料

化学イメージセンサのセンサ基板は厚さ 200 μm のシリコンウェハ表面にシリコン熱酸化膜とプラズマ CVD により窒化シリコン膜を堆積したものである。溶液セルの底部にセンサが設置され、人工海水が満たされている。測定試料として SUS304 丸棒(直径 12 mm, 長さ 40 mm)を使用し、実験開始直前にその端面を研磨してから溶液セル中の人工海水に浸漬した。試料は自重によりセンサの表面に接触してすき間を形成する。(予備実験からすき間は約 8 μm と推定された) 本研究では、定電位電解によってすき間腐食を発生させた。

3.2 定電位電解中の化学イメージセンサ測定の実現

電気化学測定では、試料の電位制御に通常ポテンショスタットが使用される。市販

のポテンシostatの大半は作用極(Working electrode)が接地され、参照極の電位が変化する。一方で化学イメージセンサの測定系ではセンサ基板が接地され、測定用のバイアス電位は参照極の電位で制御される。そのため、従来の測定系では電気化学測定(定電位電解)と化学イメージセンサの測定を同時に行うことが不可能であった。本研究で提案する測定系の概略を図 4(a)に示す。化学イメージセンサの測定系に試料電位の制御系が組み込まれ、 V_2 によって定義される。センサ基板は接地されているため、化学イメージセンサの測定電位は V_1 で与えられる。これに対して、図 4(b)に示すように試料電極の電位は $V_1 - V_2$ で定義されるため、電解電位を化学イメージセンサの測定電位とは独立して制御することが可能となった。なお、腐食電流信号は電圧信号として記録されるが V_2 の電位が重畳されていることに注意が必要である。

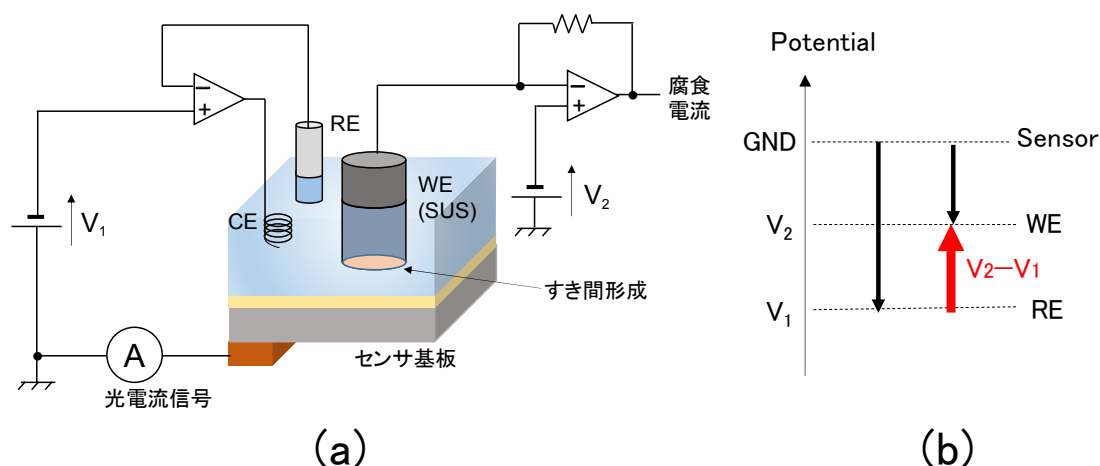


図 4 (a)定電位電解中の化学イメージセンサ測定を行う電位制御系概観 および (b)電位定義図 (試料電位・センサ測定電位)

3. 3 赤外反射を用いた試料表面観察

化学イメージセンサ測定では、試料すき間をセンサ上に形成する。センサはシリコン基板であるため、すき間内を目視により観察することができない。シリコンのバンドギャップエネルギーを 1.12 eV として計算すると、基礎吸収波長は $\lambda = 1107 \text{ nm}$ となり、これより十分長い波長の光であれば吸収されずにセンサを透過することになる。すなわち、赤外光であればシリコン基板を透過した後試料表面で反射し、再度シリコン基板を透過できる。図 5(a)に示すように、試料表面が平坦であれば入射光の多くが検出でき、腐食の進展に伴って表面粗さが増加すると散乱が大きくなるために反射光が減衰することが期待できる。本研究では化学イメージセンサ測定光源を $\lambda = 850 \text{ nm}$ 、表面粗さ測定光源を $\lambda = 1550 \text{ nm}$ として図 5(b)に示すように測定系を構築した。2 種類の測定光を切り替えながら測定するには、対物レンズに対して同一の光軸上に

光源を配置する必要がある。そのため、本研究ではショートパスフィルタを採用した。長波長の赤外光は反射され、短波長の可視光は透過する特性を有する光学素子である。試料面からの反射光はフォトダイオードによる検出回路を設計・実装した。なお、化学イメージセンサの測定光源だけでなく、赤外光源も強度変調して照射した。収録したフォトダイオードの出力信号を変調周波数でフィルタリングすることにより、S/N比向上を図った。

予備実験として、あらかじめ腐食させた試料をセンサ上に設置し、反射光強度分布を測定した（データ未掲載）。円形の試料断面が明瞭に観察され、試料表面で反射した赤外光を検出できていることが示された。また、試料の腐食箇所では反射光強度が低下し、試料の表面形態は赤外光の反射強度と関連しており、腐食発生時の粗さ変化の検出に適していることが示された。

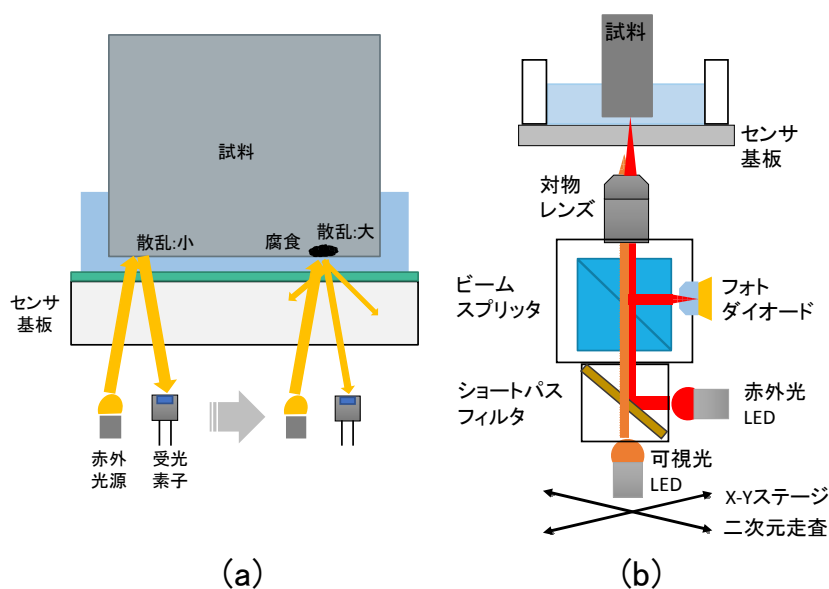


図5 (a)赤外反射強度測定による腐食部の検出 および (b)測定系概念図

4. 結果および考察

4. 1 定電位電解中の化学イメージセンサ測定

図4の測定系を用いて ($V_1 = -1.0V$, $V_2 = -0.9V$) に設定し、SUS304 試験片 ($\phi 12$ mm, L25 mm) を人工海水 (pH8.0, 4 ml) 中で +100 mV (vs Ag/AgCl) でアノード分極し、すき間内 pH 分布の変化を観察した。試験片は測定開始直前に端面を研磨し、試験片の浸漬直後から初期状態の電流分布を取得した。浸漬電位が約 -300 mV となった時刻 (浸漬開始から約 370 sec 後) から分極を開始した。

分極中の pH 分布を図6に示す。分極前の光電流値分布が人工海水の初期 pH を反映すると仮定し、pH 変化量を計算した。図中の時刻は各イメージの取得を開始した

分極時間である。図 6 より分極を開始すると、徐々にすき間内全体が pH7 程度に低下している。(c) 1170 sec 以降の分布図では図中左下で著しい pH 低下が見られ、水素イオンが徐々に拡散している。(h) 2610 sec では pH の最も低い部分で pH2 程度まで下がることが確認できた。また、実験後の試験片の光学画像を図 7 に示す。局所的な pH 低下が観測された箇所は腐食発生場所とよく一致している。

本実験で使用した SUS304 鋼の pH_a (脱不働態化 pH) は pH2 程度である。すなわち、すき間内の一部で溶液が $pH_a = pH2$ 以下となった場合に腐食が発生し、腐食進展部は pH2 以下になると予想される。これは本実験の結果と概ね一致している。しかしながら、本実験では、1 画像のピクセルサイズが 400 μm 四方以下の微小な領域での pH 変化を捉えられていないことも考えられる。なお、分極電流は分極開始から 1110 sec 付近で増加した。腐食の発生により金属溶解が活発化し、電流値が上昇したと考えられ、図 6 の pH 分布変化の傾向とよく一致した。

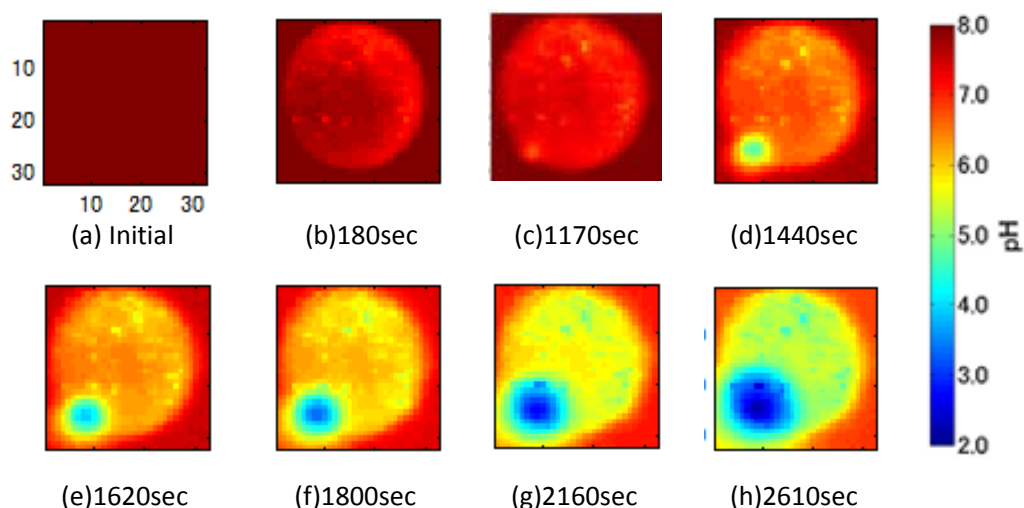


図 6 すき間腐食の進展に伴う pH 分布の経時変化



図 7 実験後の試料端面 (光学像)

4. 2 すき間腐食の発生中の pH 分布および表面粗さ分布の同時測定

図 5(b)の測定システムを用いてすき間腐食発生中における pH 分布と表面粗さ分布

の同時測定を行った。測定試料の SUS304 丸棒(高さ 25 mm, 直径 12mm)をセンサ基板に接触させてすき間を形成した。溶液セルは人工海水中(pH7.8, 4.5 ml)で満たして実験を行った。測定結果を図 8 に示す。図上段が pH 分布、下段が表面粗さ分布の時間経過に対応する。

まず 1020 sec において pH が低下している領域が現れるが、赤外反射強度分布には変化が見られないため、試料表面の形態は変化していないことが分かる。1360 sec ではさらに局所的に pH が低下され、すき間内水層が劇的に変化していく様子が捉えられている。この時、赤外反射強度分布では、試料左上部分に反射強度が低下した領域が出現しており、試料外縁部で表面粗さが変化し始めていることを示している。さらに、時間経過とともに pH 低下領域がすき間内全体に拡大し、その後、すき間腐食領域が進展して表面粗さが低下している領域も拡大する様子が観察された。

図 9 に実験後の試料の端面を示す。左上部分の腐食によって黒く変色した領域は、赤外反射強度測定によって表面粗さの変化が観察された領域に対応している。さらに中央右よりに発生した腐食領域は、最初の pH 変化が観測された後に、遅れてすき間腐食が発生したと考えられる。

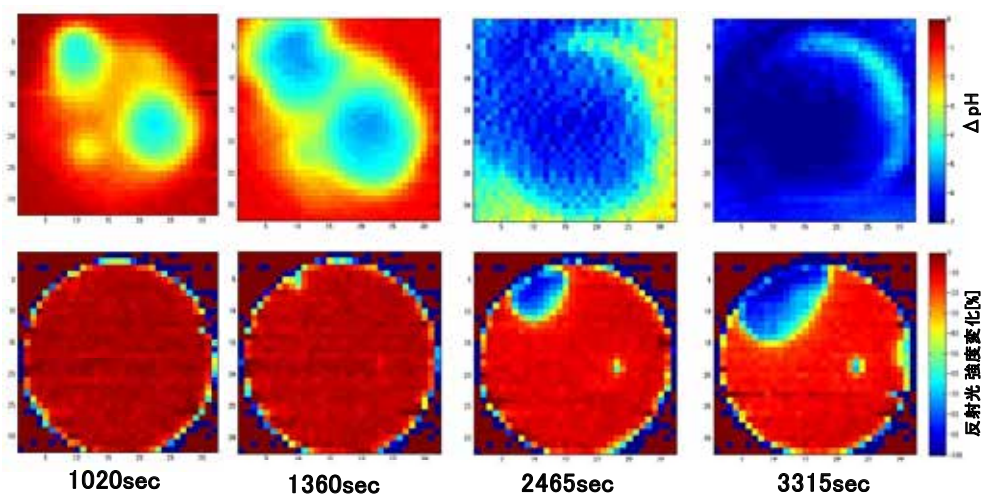


図 8 すき間腐食発生時の pH 分布変化(上段)および赤外反射強度測定 (下段)

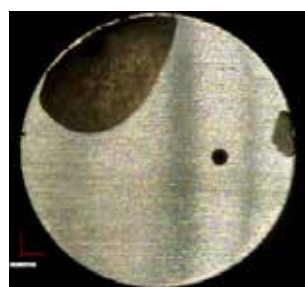


図 9 実験終了後の試料端面 (光学像)

5. 結論

本研究は、化学イメージセンサを用いた pH 分布測定をステンレス鋼材のすき間腐食観察に活用する測定系の構築を行った。最初に、すき間腐食の加速試験と、化学イメージセンサの測定を同時に行うための電気化学測定系を構築した。定電位電解を行いながらすき間内部の pH 分布変化と、腐食電流の時間推移を取得することが可能になった。

さらに、赤外光がセンサ基板を透過することに着目し、赤外光の反射強度分布から試料表面の粗さ分布を取得することに成功した。これによって、すき間腐食の進展に伴う pH 分布の変化のみならず、試料表面の形態変化を同時に取得することが可能となった。2 つの分布情報からすき間内部における腐食発生・進展の複雑な過程を解明する手がかりになると期待される。

さらに、本研究の測定系の構造を鑑みるに、すき間内の水層のダイナミクスを赤外分光測定によって観察できる高い可能性が示された。腐食進展時にはすき間内には高濃度の金属イオンが溶出し、ほとんどの水分子が金属イオンの水和水として拘束されるため自由水が減少していると考えられる。すなわち、本測定系に赤外分光器を導入することで、pH 変化・表面形態変化・水分子の化学状態についてそれぞれの分布を同時取得し、多元的な解析によるすき間腐食研究の新しい展開が期待される。

謝辞

本研究は JFE21 世紀財団 技術研究助成の支援の下に行われた。2 年間にわたって研究を大きく推進することができましたこと、厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] S. Sharland, *Corrosion Science* **27**, 289 (1987).
- [2] A.J. Betts and L.H. Boulton, *British Corrosion Journal* **28**, 279 (1993).
- [3] Z. Szklarska-Smialowska and J. Mankowski, *Corrosion Science* **18**, 953 (1978)
- [4] T. Kaji, T. Sekiai, I. Muto, Y. Sugawara, N. Hara, *Journal of the Electrochemical Society* **159**, C289 (2012).
- [5] D. G. Hafeman, J. W. Parce, H. M. McConnell, *Science* **240**, 1182 (1988).
- [6] K. Miyamoto and T. Yoshinobu, *Sensors and Materials* **28**, 1091 (2016).
- [7] K. Miyamoto, S. Sakakita, T. Wagner, M. J. Schöning and T. Yoshinobu, *Electrochimica Acta* **183**, 137 (2015).
- [8] K. Miyamoto, S. Sakakita, C. F. Werner and T. Yoshinobu, *Physica Status Solidi A* **215**, 1700963 (2018).
- [9] 「隙間腐食に伴う pH 変化と表面形態変化の同時観察」 宮本浩一郎, 平光凜也,

榑田さくら, C. F. Werner, 吉信達夫, 腐食防食学会 「材料と環境 2018」
2018/5/23-25.