

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 23 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13806

研究課題名(和文)電気化学振動波のパターン認識による隙間腐食診断装置の開発

研究課題名(英文) Sensing of a crevice corrosion by pattern recognition of an electrochemical oscillation

研究代表者

深見 一弘 (Fukami, Kazuhiro)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60452322

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、診断精度の向上・均質化に資する電気化学に基づいた隙間腐食のモニタリングに取り組んだ。

隙間鉄電極で定電位測定を行ったところ、隙間では鉄電極の場合と同様電流が自発的に振動することが確認された。電流振動の一周期の波形に着目すると、隙間ではない鉄電極の場合と明確な違いがみられた。振動波形の解析から隙間内ではプロトン濃度が約4倍に上昇していることがわかった。また振幅解析によって、電気化学反応が周期的に進行している面積の同定に成功した。以上より、隙間鉄電極における電流振動の波形に解析によって、隙間内の局所pHや電気化学的に活性な面積を同時に知ることが可能となった。

研究成果の概要(英文)：We studied an analysis of electrochemical oscillations observed in anodic dissolution of a metallic Fe electrode. The analysis of the oscillation gave important information on electrochemical dissolution of a metallic Fe electrode placed within a crevice. The shape of current oscillations measured under a constant potential near the Flade potential was strongly related to the local environment in the vicinity of the electrode surface. Especially, it indirectly show the increase of local pH within the crevice. In the present case, we detected the increase of H<sup>+</sup> concentration which was four times higher in the crevice than the bulk. Also, the amplitude of the current oscillation gave the information of active electrode area within the crevice. The active electrode area estimated from the analysis of amplitude nicely fitted in that evaluated by microscope observations.

研究分野：電気化学

キーワード：腐食 センシング 非線形化学

### 1. 研究開始当初の背景

社会インフラの維持・管理は喫緊の課題であり、腐食はその根幹をなす問題の一つである。科学技術の発展が目覚ましい今日においても腐食診断はハンマーによる打音法が主流であり、経験則に頼るという現状である。特に隙間腐食はボルトやパイプラインの継ぎ目などで進行し、腐食の空間分布が目視で判断できないことが診断を困難にしている。これまでも電気化学反応を利用した隙間腐食のセンシングに関する研究が進められており、電気化学インピーダンス法を用いたセンシング等についての報告がある。しかし、インピーダンス測定には周波数応答アナライザーを備えた測定系が必要であり、実際の隙間腐食診断に用いるには未だ改良の余地が残されている。このような背景のもと、電気化学に立脚しつつも、インピーダンス法によらない全く新しいアイデアに基づいた隙間腐食のセンシング技術が求められている。特に、腐食の空間分布や隙間に存在する電解液の pH を精度よくセンシングする技術の開発が急務であるといえる。

### 2. 研究の目的

金属が腐食する系ではフラード電位近傍の電位を印加すると、電気化学反応が不動態化 (passive) と活性溶解 (active) の状態間で自発的に振動し電流の周期振動 (時間パターン) が発現する。電流の時間パターンは電極上の微視的な電流振動の積算として現れるため、この振動現象には空間的な情報が含まれる。隙間腐食のある金属とない金属をそれぞれ電極にして電位を印加し電流振動を発生させると、両者で電流振動の波形に変化が生じると予想される。この波形変化を解析することにより “どこに” “どのくらいの面積で” 隙間腐食が進行しているかを電気化学的にセンシングできると考えた。

まず腐食のない種々の形状の電極を用いて電流振動を測定し、これを標準振動とする。次に隙間で部分的に腐食した鉄電極における電流振動と標準振動との比較を行い、隙間腐食の診断が可能か明らかにすることを目指した。これにより隙間腐食における診断精度の向上と均質化を最終的な目標とした。

### 3. 研究の方法

電気化学測定には三電極式セルを用い、作用極には Fe 板、対極には Pt 板、そして参照極には Ag/AgCl 電極 (Sat. KCl) を用いた。作用極はスペーサーにポリエチレンテレフタレート (PET) のフィルムを用い、スペーサーの上からスライドガラスを接触させることで隙間を形成した (Figure 1)。また、スペーサーの厚みを変えることにより隙間の厚み

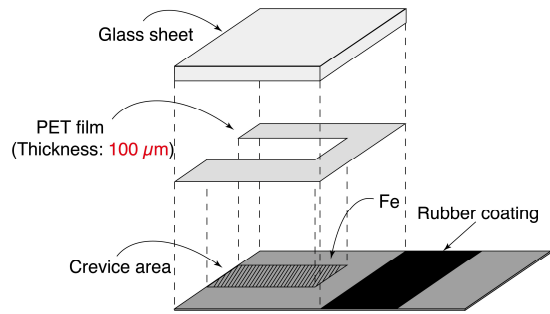


Figure 1. 隙間電極作製の模式図。

を調整した。隙間での濡れ性向上のために  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  のドデシル硫酸ナトリウムを添加した  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液を電解液として使用した。測定は全て室温で行った。本実験で示す電位は全て Ag/AgCl (Sat. KCl) を基準としている。電極は隙間を形成するスライドガラスの上部から水浸対物レンズを用いて観察した。

隙間腐食に対して外部から人為的に揺らぎを与え、その進行しうる領域を定量的に評価するために、レーザーアブレーションによる局部加熱についても検討した。用いたレーザーは波長 1064 nm、パルス幅 20 ns、パルスエネルギー 0.3 mJ、繰り返し周波数 2 Hz の高強度 Nd/YAG レーザーである。レーザーは焦点距離 70 mm の平凸レンズで電極表面上に集光照射した。実験に用いたセットアップの模式図は Figure 2 の通りである。

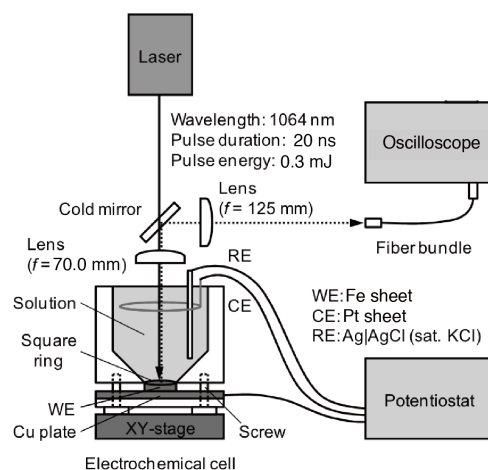


Figure 2. レーザーアブレーションに用いた実験セルの模式図。

### 4. 研究成果

標準的な電流振動の波形を得るために、平滑な Fe 電極を用いてサイクリックボルタモグラムおよび定電位測定を行った。Figure 3 にその結果を示す。電位の走査方向によらず

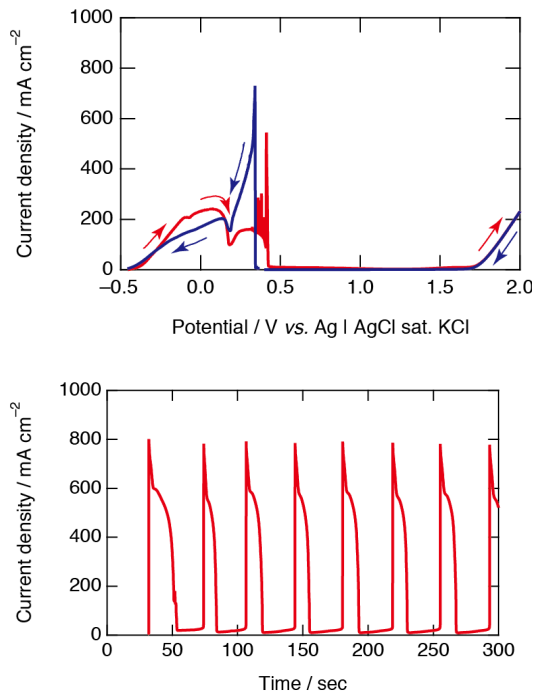


Figure 3. 平滑 Fe 電極で測定された電流振動の例。(上)と(下)の図は電流電位曲線および電流振動の時間パターンの例をそれぞれ示す。

ラーデ電位近傍において電流振動が観測された。この電位に保持して定電位電解を行うと周期性の高い電流振動が得られた。次に隙間に設置した Fe 電極を用いて同様の実験を進めた。Figure 4 に示すように、フラード電位近傍で電流振動が確認されたものの、平滑 Fe 電極と比較してその発現する電位領域は狭いことがわかった。この領域の電位に保持して定電位電解を行ったところ、電流振動が観測された。この電流振動は Figure 3 と比較して、周期性が低い、振幅が小さいといった特徴がみられた。Figure 5 に示すように、波形の高電流状態から低電流状態への遷移に着目すると、平滑 Fe 電極ではショルダーが確認できるのに対して、隙間 Fe 電極ではショルダーが確認できない。平滑 Fe 電極を用いて pH の異なる電解液での電流振動波形を調べたところ、pH が低下するにつれて高電流から低電流への遷移におけるショルダーが不明確になることがわかった。波形の形状比較から、隙間 Fe 電極近傍の電解液は隙間外の電解液に比べて  $H^+$  濃度が約 4 倍となっていると推定することができた。

一方、電流振動の振幅解析から活性溶解領域を見積もることが可能となった。平滑 Fe 電極に比べて隙間 Fe 電極では振幅の著しい減少が確認できた。平滑 Fe 電極の電極面積を変化させ、得られる電流振動の振幅を調べたところ、平滑 Fe 電極では電極面積と電流振動の振幅が概ね線形の関係を維持した

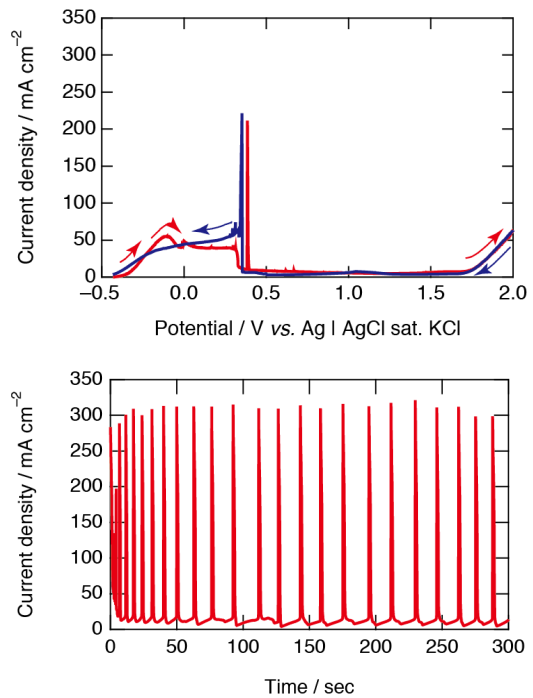


Figure 4. 隙間内に設置した Fe 電極で測定された電流振動の例。(上)と(下)の図は電流電位曲線および電流振動の時間パターンの例をそれぞれ示す。

(Figure 6)。この関係から、隙間 Fe 電極において活性に Fe 溶解が進行している電極面積を見積もった。仮に電流振動が隙間の開口部から奥へ向かって生じていると仮定すれば、活性溶解は開口部から奥へ向かって約 700  $\mu m$  の領域で進行していることが示唆された。

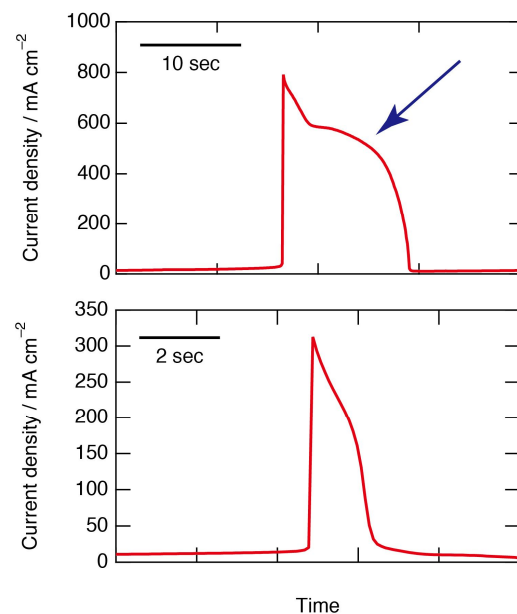


Figure 5. 平滑 Fe 電極と隙間 Fe 電極で得られた電流振動の波形の比較。(上)、(下)の波形は平滑 Fe 電極、隙間 Fe 電極で得られた電流振動波形をそれぞれ示している。

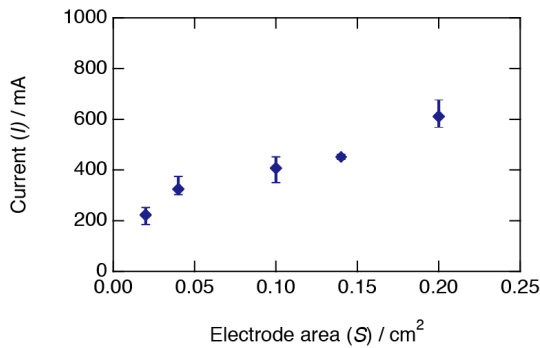


Figure 6. 平滑 Fe 電極を用いて測定した電流振動の振幅と電極面積の関係 .

実際に、隙間 Fe 電極上での電流振動発生時に光学顕微鏡観察を行ったところ、活性・不活性が表面のコントラスト変化として確認できた。このコントラストが周期的に変化している領域を調べたところ、電流振動の振幅から予想された活性溶解面積と良い一致を示すことがわかった。

光学顕微鏡観察では検出できない程度の微弱な活性・不活性サイクルが隙間 Fe 電極上で進行している可能性も考慮する必要がある。そこで、上記の光学顕微鏡観察に加えて、電極表面上へレーザーアブレーションによって揺らぎを与え、電流振動波形に及ぼす影響を調査した。このとき、レーザーの照射位置を隙間の開口部から徐々に奥へと移動させることで、電流振動が発現している電極面積を調査した。電流振動が発現している領域へレーザーを集光照射すると、周期的な電流振動波形が強く乱されることがわかった。また、レーザー照射を停止すると元の電流振動が回復することも確認した (Figure 7)。レーザーの照射位置を徐々に隙間の奥へと変化させたところ、概ね 700  $\mu\text{m}$  奥へ変化させたところで周期的な電流振動へのレーザー照射の影響が確認

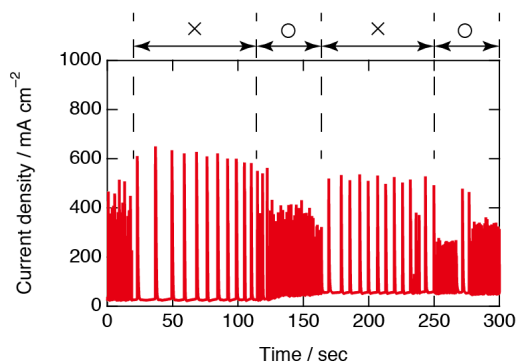


Figure 7. 電流振動波形にレーザーアブレーションがもたらす影響。x はレーザー未照射時、o はレーザー照射時を示す。

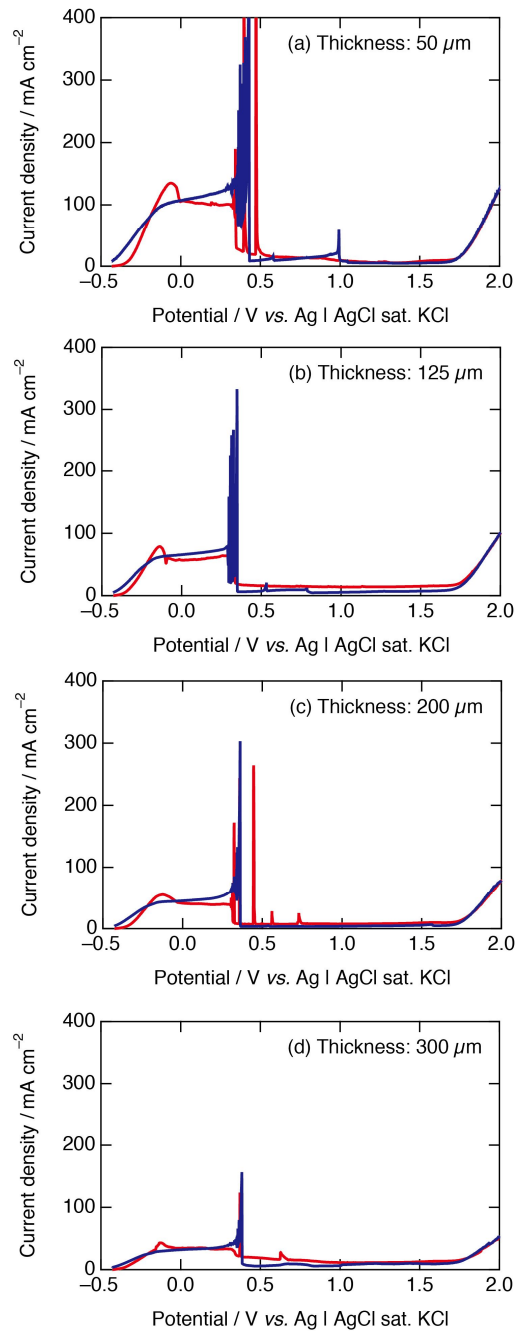


Figure 8. 隙間の厚みをスペーサーによって制御した際に測定される典型的な金属 Fe のアノード分極曲線。

できなくなった。このことから、電流振動波形の解析によって極めて精度よく活性溶解領域の面積が予測できることがわかった。

隙間腐食の進行においては、その厚みが重要な因子となる。そこで、種々の厚みを有するスペーサーを用いて隙間の厚みを制御し、そのときに得られる電流振動について評価した。Figure 8 には隙間の厚みを変化させたときに得られた電流-電位曲線を示している。どの厚みの隙間においても 0.3 V あたりで電流の自発的な振動が確認できた。興味深いことに、電流振動の振幅は隙間の厚みが減少するに従って増加した。こ

Table 1. 隙間の厚みをスパーサーによって制御した電極を用いて測定された電流振動の周期.

隙間の厚み ( $\mu\text{m}$ )	振動の周期 (sec)
50	35 ~ 45
75	15 ~ 25
100	16 ~ 20
125	16 ~ 21
200	12 ~ 16

これは、隙間において Fe の溶解が進行しうる実効的な電極面積が隙間の厚みの減少とともに増加していることを示唆している。また、Table 1 には隙間の厚みを変化させた際に得られた電流振動の平均的な周期を示している。隙間の厚みが 200  $\mu\text{m}$  のときは周期が概ね 15 s 程度であったが、隙間の厚みを減少させるに従って周期が短くなった。特に 50  $\mu\text{m}$  の厚みの隙間では 40 s 前後の周期となり、200  $\mu\text{m}$  の隙間と比較すると 3 倍程度の長周期振動へと変化することがわかった。Figure 8 では隙間の厚みの減少とともに活性溶解に寄与しうる実質的な電極面積の増加が示唆されたが、一方で周期は増加するという傾向が確認された。この結果は、隙間厚みの減少とともに pH の低下が引き起こされ、不動態化の状態から活性溶解へと変化する過程は十分に速く進行するものの、隙間内での水素イオンや金属イオンの拡散が遅く、振動が 1 サイクル進行してもとの状況に戻るまでに比較的長時間を必要とすることを示唆している。本来、電流振動の周期についても更に詳しい空間的な電気化学反応の情報を有していると期待できるが、今回の検討では周期解析をより詳細に利用するには至らなかった。これは今後の検討課題といえる。

本研究では電気化学反応における自発的な電流振動現象を利用し、その波形解析から隙間腐食のセンシングについて取り組んだ。従来の物理的な方法では検知が難しいとされてきた隙間での pH 変化を半定量的に解析することに成功した。また、隙間内の電極のうち、電気化学反応に寄与しうる実効的な電極面積を電流振動の振幅から定量的に評価できることが明らかになった。このように、本手法を用いれば、これまで困難とされてきた隙間腐食の進行状況や進行の予測がある程度可能になると期待できる。

## 5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 3 件)

Kazuhiro Fukami, Spatial pattern formation in electrochemical dissolution of silicon, 8<sup>th</sup> International Conference on Engineering of Chemical Complexity, 2015 年 6 月(München, ドイツ)

万ノ友哉, 深見一弘, 北田敦, 邑瀬邦明, 隙間での鉄のアノード分極下でみられる電流振動, 電気化学第 83 回大会, 2016 年 3 月(大阪)

Tomoya Manno, Kazuhiro Fukami, Atsushi Kitada, Kuniaki Murase, Current oscillations measured on an iron electrode placed within a crevice, Electrochemistry 2016, 2016 年 9 月(Goslar, ドイツ)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)  
該当なし

〔その他〕  
ホームページ等  
[http://www.echem.mtl.kyoto-u.ac.jp/index\\_fukami.html](http://www.echem.mtl.kyoto-u.ac.jp/index_fukami.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

深見 一弘 (FUKAMI, Kazuhiro)  
京都大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 06452322

### (2) 研究分担者

該当なし

### (3) 連携研究者

作花 哲夫 (SAKKA, Tetsuo)  
京都大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 10196206