

## 走査型電気化学顕微鏡によるクロム基合金の耐食性評価

松本 佳久<sup>1</sup>・安部 麻衣子<sup>2</sup>・坂本 由香<sup>3</sup>・後藤 寛貴<sup>1</sup>

<sup>1</sup>機械工学科, <sup>2</sup>機械・環境システム工学専攻, <sup>3</sup>機械工学科 (現大分キャン(株))

走査型電気化学顕微鏡 (Scanning Electrochemical Microscopy: SECM) は不均一な皮膜界面構造を電気化学的に調べることができる新しい表面解析法として近年注目されている。金属材料の耐食性は不動態皮膜の状態に依存しており、局部的に皮膜が薄い箇所が存在していると、その部分から皮膜が破壊され、局部腐食に至ると考えられている。そのため、不動態皮膜の不均一性評価は、局部腐食を防ぐ上で重要な課題である。本稿では、優れた耐食性を有することで知られる高純度クロム及びクロム基合金表面に形成される不動態皮膜について、SECM 観察で得られたプローブ電流像による不均一性評価を行った結果について報告する。

**Key Words:** pure chromium, SECM, passive film, Pt electrode

### 1. 緒言

金属材料の耐食性は、材料表面に形成される厚さ数 nm の緻密な酸化皮膜、いわゆる不動態皮膜の状態に依存する。この不動態皮膜に薄い箇所が局部的に存在すると、その部分から皮膜の破壊が起こり、局部腐食に至ると考えられている。そのため、不動態皮膜の不均一性を評価することは、局部腐食を防ぐ上で重要である。特に孔食は、材料寿命予測を著しく困難にするなどの理由から、大変危険な腐食形態であると言われている。孔食は、金属試料表面を覆う不動態皮膜が局部的に破壊され、自己修復できなくなると進展する。不動態皮膜の局部破壊は、皮膜の最も弱い部分、あるいは最も過酷な環境因子にさらされた皮膜部分で生じるものと予想されるが、その位置は従来の電気化学測定法では解析できなかった。これを解決するために、走査型電気化学顕微鏡 (Scanning Electrochemical Microscopy: SECM) を用いた表面解析法を適用する。

#### 1.1 実験目的

本研究では、非常に良好な耐食性を持つとされる高純度クロム試料表面の溶液中の挙動を、Fig. 1 に示す SECM によって観察及び可視化し、不動態皮膜厚さの不均一性を評価した。

また、同じ高純度クロムを基として合金元素を微量に添加することで不動態皮膜厚さがどのように変化するかを、SECM を用いて同様に調査した。

#### 1.2 走査型電気化学顕微鏡 (SECM)

1989年にA. J. Bardらによって考察された走査型電気化学顕微鏡 (Scanning Electrochemical Microscopy: SECM) は走査型プローブ顕微鏡の一種で、不均一な皮膜界面構造を電気化学的に調べることができる新しい表面解析法として近年注目されている。SECMの分解能はプローブ電流の径に依存するため、走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy: STM) や原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM) のように原子・分子レベルの解像度は得られないが、試料表面における局所的な電気化学的性質をその場で評価・可視化することができる。SECMを用いた既存の研究として、鉄不動態皮膜の不均一性評価の試み<sup>1)</sup>や、腐食損傷過程のその場観察<sup>2)</sup>などがある。



Fig. 1 走査型電気化学顕微鏡 (SECM)

### 1.3 SECMの測定原理

SECMの電気化学測定系は主にプローブ電極、参照電極及び対極の3つの電極と、電解質溶液から構成されている。

試料から十分離れた状態で、直径10 $\mu\text{m}$ 以下の微小ディスク電極を分極し電気化学反応を起こすと、Fig. 2で示すように電極表面に酸化体が半球状に拡散する。このとき、酸化体が電子を受け取って還元されることにより、電極半径 $r$ 、溶液濃度 $c$ に依存した定常限界電流 $I_{Limit}$ が流れる。

$$I_{Limit} = 4nFDrc \quad (1)$$

ここで、 $n$  : 反応に関与する電子数、 $F$  : ファラデー定数、 $D$  : 反応物の拡散係数である。

本研究ではこの微小ディスク電極をプローブ電極として用いて、溶液中に浸漬した試料表面近くを走査している。

プローブ電極直下の試料表面が絶縁性の場合、プローブの接近とともに、反応物の拡散が絶縁基板によって空間的に制限されるため、プローブ電流は(1)式の定常限界電流 $I_{Limit}$ よりも小さくなる。一方、試料表面が導電性の場合には、プローブ電極上で発生した還元体が試料上で再び酸化されることによって起こるプローブ電流-試料間におけるフィードバック効果により、プローブの接近に伴って(1)式の定常限界電流 $I_{Limit}$ より大きな電流が流れる。

従って、プローブ電極-試料間距離を一定に保って電極を走査することで、両者の間で起こる電気化学反応により流れる電流を検出し、試料表面上の電極反応活性分布に対応したプローブ電流像を得ることができる。尚、良好なプローブ電流を得るには、試料表面は平滑であることが望ましい。

Fig. 3にSECM観察例として金くし型電極のプローブ電流像を示す。図下部のカラーバーは電流値の大小を表している。くし型電極は、導電体部と絶縁体部が交互に並んでいる。プローブ電流像より、電流値が大きい部分(導電体部)と小さい部分(絶縁体部)が交互に並んでいるくし型電極の構造をよく反映していることがわかる。

不動態皮膜上の酸化還元反応の活性度は膜厚に依存する。従って、不動態皮膜の薄い部分では電子バリアー性に乏しく、周囲と比べて優先的に酸化還元反応が進むため、プローブ電流は大きくなると考えられる。

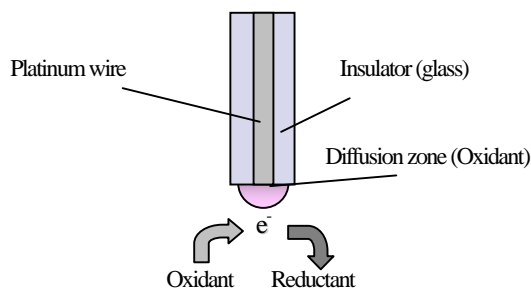


Fig. 2 SECMの動作原理

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料

試料として用いた高純度クロムは純度99.93%の焼結板材である。この板材から約20gfになるように秤量し、非消耗電極アーク溶解炉によって高純度アルゴンガス(純度99.9999%以上)雰囲気中で再融解し、ボタンインゴットを溶製した。

また、前述の高純度クロムをベースに、純度99.99%のニッケルまたは純度99.9%のチタンまたは純度99.99%のレニウムをそれぞれ0.5mol%添加した、3種類のクロム合金の20gfボタンインゴットも同様の手順で作製した。尚、偏析等を防ぐために、試料の溶解の際、1個につき15回の反転溶解を行っている。

これらのボタンインゴットから、ワイヤーカット放電加工機(WEDM)を使用して10 $\times$ 10 $\times$ 0.5mm<sup>3</sup>に試験片を切り出し、エメリー紙(#180, #320, #600, #800, #1200)による湿式研磨及び平均粒径0.3 $\mu\text{m}$ のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末水溶液を用いたバフ研磨を行って鏡面状態を得た。

その後、測定箇所を明確にするため、研磨した試験片の一边をWEDMでFig. 4の形状に追加加工した。

#### 2.2 SECM観察

Fig. 5にSECMのブロック図を示す。

プローブ電極(Working Electrode: W.E.)には、直径10 $\mu\text{m}$ の白金をキャピラリーガラス中に封入し、先端だけを研磨してディスク状に露出させた微小ディスク電極を使用した。対極(Counter Electrode: C.E.)には白金、参照電極(Reference Electrode: R.E.)には銀塩化銀電極を用いた。プローブ電位の制御にはバイポテンシオスタット(北斗電工株式会社製 HA1010mM2B)を使用した。

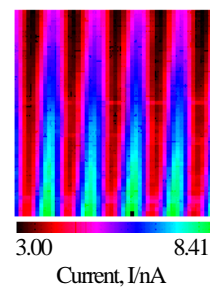


Fig. 3 SECM観察例(金くし型電極のプローブ電流像)

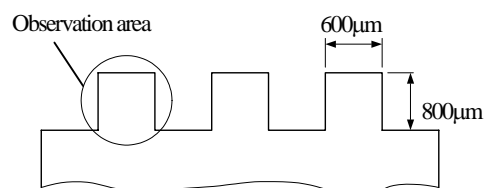


Fig. 4 試験片形状

また、電解質溶液には $KCl+K_4Fe(CN)_6$ を選択した。この電解質溶液は比較的広い電位領域で安定であり、白金電極上で迅速な電子反応をする。ここで、プローブ電極上で起こる化学反応式(2)式ようになる。



まず、アセトン中で超音波洗浄後、蒸留水で洗浄した試験片を、電解質溶液を満たした試料セルに浸漬した。プローブ電位や電流範囲など各パラメータの設定はソフトウェア上で行うことができる。

その後、プローブ電極先端を電解質溶液に浸漬して、サイクリックボルタンメトリー(Cyclic Voltammetry, 電位走査法ともいう)によってCV曲線(Cyclic Voltammogram, Fig. 6)を取得する。

ここで、サイクリックボルタンメトリーとは、プローブ電極の電位を正あるいは負の方向に変化させながら、ある物質を電極上で酸化したり、再び還元したりすることにより、電位によりどのような反応が進むかを観測する手法である。この手法で得られるCV曲線の最大電流値と最小電流値の差が、1.3項で述べた定常限界電流 $I_{Limit}$ となる。

Fig. 6 に示した CV 曲線の例では、定常限界電流 $I_{Limit}$  は約 13nA である。また、その他の値を Table. 1 に示す。

Table. 1

反応に関与する電子数 $n$		1
ファラデー定数 $F [C / mol]$		$9.65 \times 10^4$
$K_4Fe(CN)_6$ の拡散係数 $D [mol / cm^3]$		$6.5 \times 10^{-6}$
溶液濃度 $c [mol / cm^3]$		$1 \times 10^{-5}$

Table. 1 の各値を式(1)に代入して電極半径 $r$ を求めると、

$$r = \frac{I_{Limit}}{4nFDC} = \frac{13 \times 10^{-9}}{4 \times 1 \times 9.65 \times 10^4 \times 6.5 \times 10^{-6} \times 1 \times 10^{-5}} = 5.18 \times 10^{-4} [cm]$$

電極半径 $r = 5.2 \times 10^{-4} [cm]$ 、すなわち、 $5.2\mu m$ となる。

CV 曲線取得後、試験片近傍までプローブ電極を移動し、試料セルを載せたステージに傾きがある場合は補正を行い、測定を開始する。

走査範囲は $400 \times 400\mu m^2$ で、走査速度 $10\mu m/s$ 、測定間隔を $10\mu m$ とする。また、1 列スキャンすることに自動的に $\pm 1.1V$ のクリーニングパルスをプローブ電極に印加し、電極先端の洗浄を行った。

### 2.3 エッチング処理

SECM により得られたプローブ電流像と試料の結晶方位の関係を調べるために、SECM 観察をした後の試験片を 10% シュウ酸水溶液によって 5V の電圧で 5~10 秒間電解エッチングし、光学顕微鏡によって結晶粒の観察を行った。

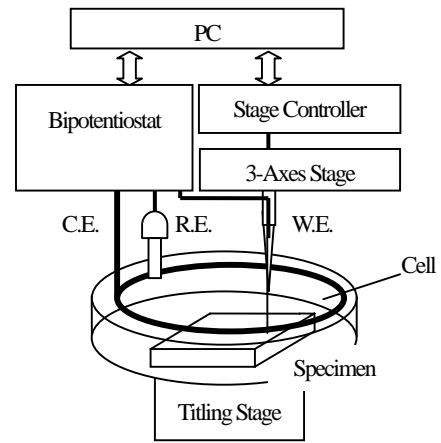


Fig. 5 SECMブロック図

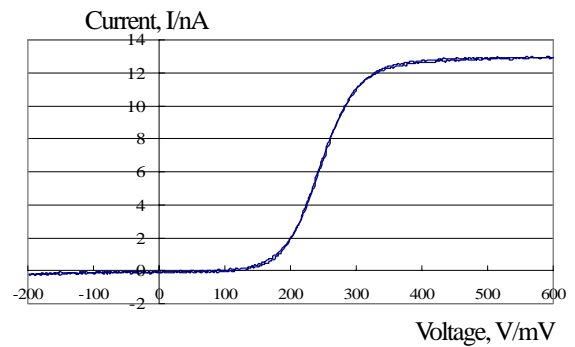


Fig. 6 CV曲線

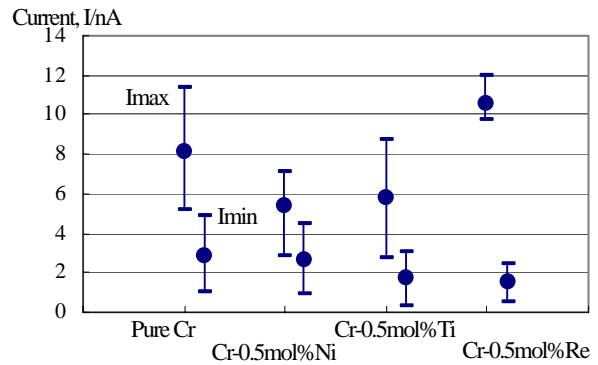


Fig. 7 合金化による電流値のばらつき

## 3. 実験結果

### 3.1 合金化による不動態皮膜への影響

Fig. 7 に、高純度クロム及び Cr-0.5mol%Ni, Cr-0.5mol%Ti, Cr-0.5mol%Re 試験片上で得られたプローブ電流像の最大電流値 ( $I_{max}$ ) と最小電流値 ( $I_{min}$ ) のばらつきを示す。尚、グラフ中の  $\bullet$  はプローブ電流の平均値を示している。

高純度クロムと比べると、Cr-0.5mol%Ni 及び Cr-0.5mol%Ti で電流値のばらつきが減少している。このことから、高純度クロムに特定の元素を添加して合金化すれば、不動態皮膜が安定化すると

考えることができる。

特に、クロムの耐食性を向上させると言われているニッケル添加によって、最大プローブ電流が低下し、不動態皮膜厚さが増加する傾向があることが分かった。

また、レニウムの添加では、最大電流、最小電流ともに値のばらつきは減少したが、最大電流と最小電流の差は大きいままであった。

### 3.2 結晶方位による不動態皮膜厚さの変化

Fig. 8 に多結晶クロムのプローブ電流像及び光学顕微鏡写真を示す。尚、光学顕微鏡写真は、SECM 観察後、電解エッチングを施した後に撮影した。

Fig. 8(a) のプローブ電流像を見ると、A 点では周囲と比べて電流値が小さくなっている。この A 点は Fig. 8(b) の光学顕微鏡写真からわかるように、周囲の結晶と明確な表面状態の相違が見られた。粒界を隔てて、結晶方位が周囲と異なるために不動態皮膜厚さが異なっていると考えられる。また、Fig. 8(b) から分かるように、B、C、D 点はそれぞれ異なる結晶粒であるが、結晶はほぼ同色で、プローブ電流像の電流値もほぼ同じであることから、結晶方位の差は小さく、膜厚もほぼ等しいと推測できる。また、E 点で電流値が部分的に変化していることから、この部分に亜粒界が存在している可能性がある。

Fig. 9 に 双結晶クロムのプローブ電流像及び光学顕微鏡写真を示す。Fig. 9(a) のプローブ電流像を見ると、図中に示した矢印から上部では電流値が小さく、下部で大きくなっている。この箇所を光学顕微鏡で観察すると、電流値が変化している場所をちょうど横切るように、粒界を見つけることができた。つまり、この粒界を隔てて電流分布が異なることから、粒界の上下で不動態皮膜厚さが異なっており、結晶方位が異なると考えられる。

これらの実験結果から、クロムの不動態皮膜厚さは結晶方位によって変化することが明らかになった。

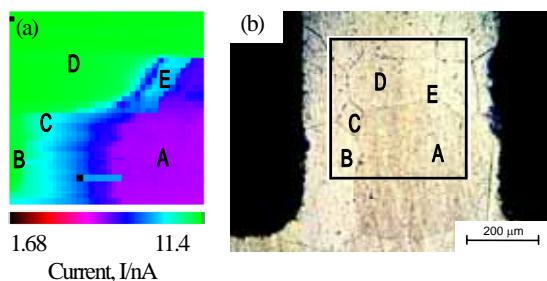


Fig. 8 多結晶クロム観察例

(a) プローブ電流像, (b) 光学顕微鏡写真

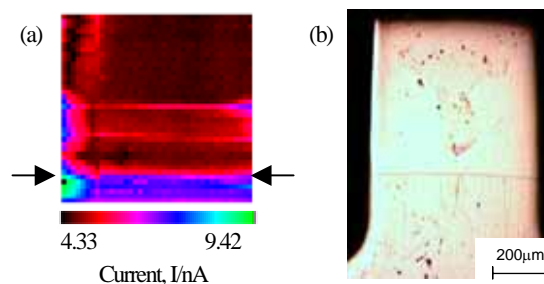


Fig. 9 双結晶クロム観察例

(a) プローブ電流像, (b) 光学顕微鏡写真

## 4. 結言

本研究では、高純度クロム及びクロム合金の不動態皮膜の溶液中の挙動を SECM によって観察し、その不均一性を評価した。得られた結果を要約すると以下ようになる。

- (1) SECM を用いて、高純度クロム及びクロム合金の不均一性を評価することができた。
- (2) 合金元素添加により、不動態皮膜厚さが変化することが、SECM による観察でわかった。
- (3) 高純度クロムにおいて不動態皮膜厚さが結晶方位によって異なることを、SECM による可視化で明らかにした。

### 参考文献

- 1) 伏見公志, 瀬尾真浩: 走査電気化学顕微鏡による鉄不動態皮膜の不均一性評価の試み, 材料と環境, 46(1997), pp. 797-803.
- 2) 箕島弘二, 森田英文, 駒井謙治郎: 走査型電気化学顕微鏡を用いた腐食損傷過程のその場観察, 日本機械学会講演論文集 No.014-1, (2001)

(2005.9.30 受付)