

# 腐食研究における SECM の適用

\* このドキュメントは、ビー・エー・エス(株)主催によるECセミナーの抄録です。  
ECセミナーに関してのお問い合わせは、[sales@basj.com](mailto:sales@basj.com)にお願い致します。

北海道大学 大学院工学研究科 伏見公志

## 1 緒言

材料寿命予測を著しく困難にするなどの理由で、孔食は最も危険な腐食形態であると言われる。孔食は、金属試料表面を覆う不働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。不働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。

SECM は、(界面方向に)不均一な溶液 / 皮膜界面構造を電気化学的に調査することを特徴とする新しい表面解析法である。SECM は、腐食研究の分野、特に孔食の前駆過程に関連した研究分野においても適用されはじめている。ここでは、不働態皮膜の不均一性と局部破壊耐性について SECM を用いて検討した報告例を紹介し、腐食研究の分野における SECM の適用性について考察する。

## 2 SECM の基本原理

SECM の原理について簡単に述べる。詳細については、専門書を参考にされたい [1,2]。

微小ディスク電極上で起きる電気化学反応が物質移動律速状態であるとき、その限界電流  $I_{\text{limit}}$  は次式で与えられる [3]。

$$I_{\text{limit}} = 4 n F D c^* a \quad (1)$$

ここで  $n$  は電子移動数、 $F$  は Faraday 定数、 $D$  と  $c^*$  は反応物の拡散係数と溶液濃度、 $a$  は電極半径である。拡散層の見かけの厚さ  $d$  は、 $d = 4\pi/a$  となり、通常電極と比べると極めて薄い。これは、電極サイズ大の拡散層が半球状に形成するためであり、微小電極で起こる反応は迅速に定常状態に到達する。

微小電極が試料表面に接近し、微小電極上の拡散層が空間的制約を受けると、以下のように微小電極に流れる限界電流は試料表面の反応活性に応じて変化する。

- 1) 不活性表面: 接近とともに限界電流は減少する (negative feedback)。試料表面が絶縁体であるときに見られる。
- 2) 活性表面: 接近とともに限界電流は増加する (positive feedback)。プローブ電極における生成物をもとの反応物へ化学 (電気化学) 的に変換可能な試料表面、あるいは自然浸漬状態の電極表面で見られる。

したがって、プローブ-試料間距離を一定に保ちプローブ電極を走査すると、試料表面上の反応活性分布に対応するプローブ電流像を得ることができる。

### 3 不働態皮膜の不均一性評価

鉄やチタンの不働態皮膜は n 型半導体的性質を有し、アノード分極下、皮膜内に空間電荷層が形成することにより良好な耐食性を示す。しかし、皮膜の薄い部分や欠陥構造を多く含む部分などは電子バリアー性に乏しく、皮膜局部破壊の起点になるものと予想される。こうした皮膜の不均一性を評価するために、SECM を適用する試みがいくつか為されている。

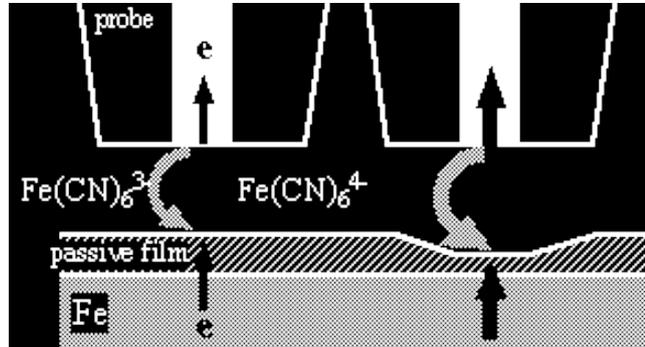


図1  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ メディエータを用いた鉄不働態皮膜の不均一性評価模式図。

レドックス系メディエータ(たとえば、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ )を添加した溶液中、不働態皮膜を介して起こるメディエータの酸化(還元)反応は、以下のように皮膜内に形成する空間電荷層の厚さ  $d_{SC}$  に大きく依存する[4]。



$$W_{redox} = \exp\left(\frac{-2d_{SC}\sqrt{2m_e\Delta e}}{h}\right) \quad (3)$$

ここで、 $W_{redox}$  はメディエータの酸化(還元)反応確率、 $m_e$  は電子の有効質量、 $\Delta e$  は障壁高さである。このため、SECM プローブ電極でメディエータの還元(酸化)反応電流をモニタリングすることにより、皮膜の活性分布を評価することが可能となる(図1参照)。

表1 SECM による不働態皮膜の不均一性評価実施例

下地金属	メディエータ	電解質溶液	ref.
Cr	$\text{MV}^+/\text{MV}^{2+}$ *	$\text{KCl} + \text{MVCl}_2$	5
	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}/\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$	5
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{KCl} + \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	5
Ti	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}/\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\text{KCl} + \text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$	6
	$\text{Br}^-/\text{Br}_2$	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KBr}$	7, 8, 9
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{K}_2\text{SO}_4/\text{NaCl/Borate} + \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	8, 9, 14, 15
	$\text{OH}^-/\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	15
Ta	$\text{I}^-/\text{I}_3^-$	$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KI}$	10, 11
	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}/\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$	11
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	11
Fe	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{Borate} + \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	12, 13

\*MV: methyl viologen



既に報告されているこの種の方法による皮膜評価例を表1にまとめる。

レドックス系メディエータ ( $\text{Ru(NH}_3)_6^{2+}/\text{Ru(NH}_3)_6^{3+}$ ,  $\text{Fe(CN)}_6^{4-}/\text{Fe(CN)}_6^{3-}$  など) は、皮膜に特異吸着せずに (外圏電子移転型) 酸化還元反応するとされており、皮膜の不均一性評価に多く用いられている [9,11,12,14-18]。Fushimi らは、 $\text{Fe(CN)}_6^{4-}/\text{Fe(CN)}_6^{3-}$  をメディエータに用いて、多結晶鉄 [16] あるいはチタン [17] 電極上に形成する不働態皮膜が下地結晶面方位により異なり (図3参照)、疎な原子密度を有する面 (鉄の場合、{100}面) 上でバリアー性の高い皮膜が形成することを報告している [16]。

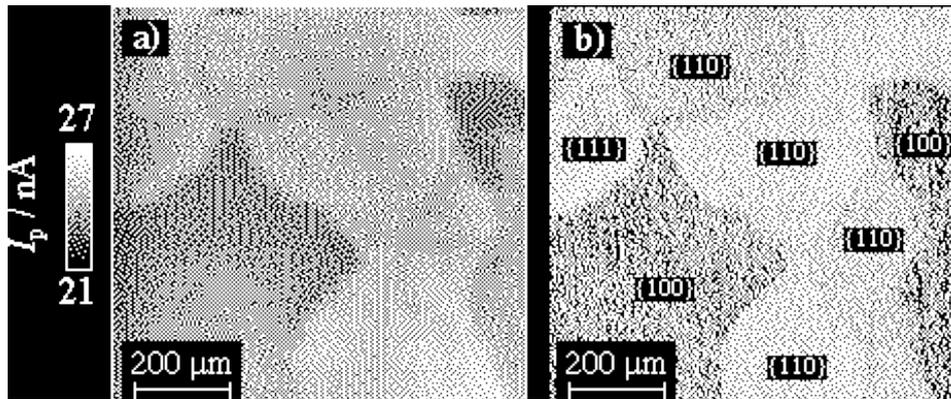
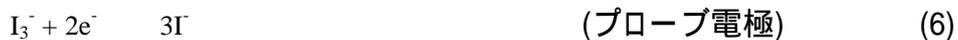


図 2 a) pH8.4 ホウ酸水溶液中、1 V(SHE)で不働態化した多結晶鉄電極上のレドックス反応分布。b) a を測定した部分の光学顕微鏡写真 (下地結晶粒の面方位はエッチピット法により求めた)。

チタンやタンタルのようなバルブ金属上に形成する酸化物皮膜は、比較的安定なので、SECMによってよく調べられている。上述のレドックス系メディエータを用いた皮膜の不均一性評価の他、ハロゲン系メディエータ ( $\text{Br}^-/\text{Br}_2$ ,  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  など) を利用して、一連の皮膜局部破壊挙動の観察が行われている [7-11]。たとえば Basame らは、試料電極およびプローブ電極で以下の反応がおこることを利用してタンタル酸化物皮膜表面を SECM 観察し、自然酸化皮膜表面に活性分布が存在し、皮膜成長とともに個々の活性部は独立して成長あるいは死滅することを報告している [10,11]。



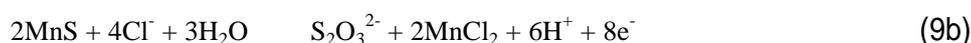
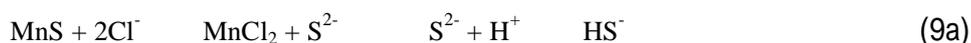
人為的にメディエータを添加した溶液を用いるこれらの SECM 測定では、添加メディエータの皮膜に対する影響を全く無視することはできない。これに対して、試料電極表面から不働態皮膜を介して発生する反応生成物をメディエータとして利用し、皮膜の不均一性を評価する試みもなされている。Fushimi らは、チタン電極のアノード酸化の際に発生する酸素を SECM プローブ電極で還元検出することにより、チタン酸化物皮膜の不均一性を評価することができることを示した [15]。



この場合、酸素発生の反応活性部位と添加した  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  メディエータの反応活性部位は、一致することがわかった。また、皮膜の成長と破壊にともない、酸素発生反応の活性部位が新たに出現することが明らかになった。

#### 4 下地金属中の介在物

ステンレス鋼などの高耐食性材料では、金属材料中の介在物が局部腐食の基点となることが知られている。Paik らは、NaCl 水溶液中のステンレス鋼の腐食挙動について  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  メディエータを用いて調査した[16]。SECM 測定スキームは次の通りである。介在物 MnS の溶解は以下のように示される。



腐食生成物  $\text{HS}^-$  あるいは  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  は、直ちに溶液中のメディエータ  $\text{I}_3^-$  を還元する。



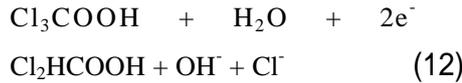
したがって、プローブ電極における  $\text{I}^-$  の酸化・検出反応速度は、介在物の溶解速度に対応する。



#### 5 不働態皮膜の局部破壊

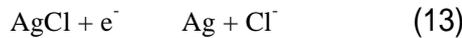
上で述べたように、SECM のプローブ電流像を測定することにより、不働態皮膜の不均一性を評価できる。しかしながら、試料”平面”に対して”点”であるプローブ電極を走査する以上、試料全面の経時変化を連続して測定することは不可能である。孔食前駆過程のように局部反応のイベントが迅速である場合、プローブ電流像にそのイベントが反映されないことも十分におこり得る。一方、プローブ電極を走査せずに試料表面上の特定位置に固定すると、その特定位置における時々刻々変化する電気化学的反応活性を追跡することができる。更にプローブ電極で皮膜の変質に寄与する化学種を電気化学的に局部発生させることにより、試料表面の特定位置における皮膜の局部破壊過程の詳細を調査することが可能となる。

Wipf らは、トリクロロ酢酸をメディエータとして用い、 $\text{Cl}^-$  イオンを還元発生させ、ステンレス鋼[17]や鉄[18]電極表面に形成した不働態皮膜の局部破壊に成功している。

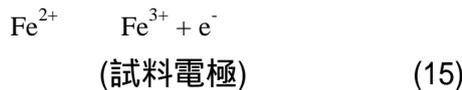
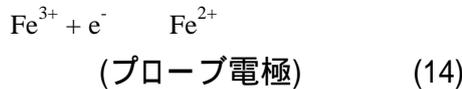


Fushimi らは、銀 / 塩化銀微小電極をプローブ電極として用い、これを還元することにより発生させた  $\text{Cl}^-$  イオンにより鉄不働態皮膜を局部破壊させ、その破壊過程が以下の3つに区別されることを報告している (図3 参照) [19]。

誘導過程: プローブ / 鉄電極間の局所空間に濃縮した  $\text{Cl}^-$  イオンにより、皮膜欠陥構造の導入あるいは皮膜の変質と皮膜の微小溶解が起こるが、不働態は保持される。



皮膜破壊過程: 皮膜の欠陥構造および変質が臨界値を越えて、皮膜の急激な溶解が始まる。プローブ電極では、鉄から溶出した  $\text{Fe}^{3+}$  イオンの還元反応が、また、プローブ電極直下の鉄表面では皮膜を介して  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの酸化反応が繰り返される positive feedback が進行する。



局部腐食進展過程: 皮膜破壊部において下地の鉄が  $\text{Fe}^{2+}$  イオンとして溶解する。



の継続時間は、皮膜破壊の誘導時間に他ならない。誘導時間は、膜厚、皮膜中の欠陥濃度、皮膜にかかる電場に依存することが明らかになっている。

## 6 実用材料への適用

以上、不働態領域ならびに局部腐食の前駆過程に関する SECM の適用例を簡単に紹介した。この他、重要な腐食反応のひとつに活性溶解反応があげられる。活性溶解反応の SECM 測定は、溶解反応にともなう試料表面形状が速やかに変化する。特に溶解反応が試料ほぼ全面で起こる場合、明確な電流分布を得にくいなどを理由に難しい

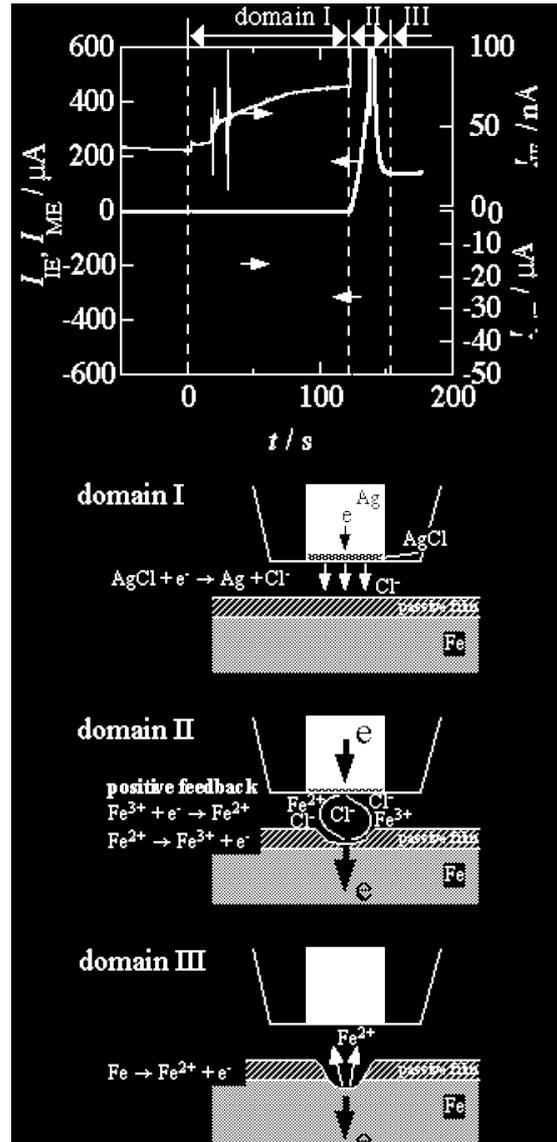


図3 LPIG による鉄不働態皮膜破壊にともなう電流応答とその解釈。(IE: 鉄電極, ME: LPIG 微小電極, pH6.5 ホウ酸塩水溶液中, 鉄電極を 0.7 V (SHE) で不働態化した後, LPIG 微小電極電位を -0.1 V (SHE) にステップした。)

が、将来的に多様な報告が予想される。

実用材料の腐食系に SECM を適用する場合、その試料の多くは凹凸を有し、要求されるプローブ電流像の面分解能は  $1\ \mu\text{m}$  以下であろう。特に、腐食系試料の表面状態は不可逆的に変化することが、長短両方の特徴である。安定に高精度の SECM 測定を行うためには、試料を電気化学セルに装着してから迅速に SECM 測定を開始する必要がある。このような性状を持つ試料に対する測定装置の改良例は既に報告されている[1,2]。今後の装置メーカーの努力に大いに期待したい。

## 参考文献

1. A.J. Bard, F.-R.F. Fan and M.V. Mirkin, in "*Electroanalytical Chemistry*", Vol. 18, A.J. Bard, Editor, p. 243, Marcel Dekker, New York (1994).
2. A.J. Bard and M.V. Mirkin, "*Scanning Electrochemical Microscopy*", Marcel Dekker, New York (2001).
3. Y. Saito, *Rev. Polarogr. Jpn.*, **15**, 177 (1968).
4. J.W. Schultze and L. Elfenthal, *J. Electroanal. Chem.*, **204**, 153 (1986).
5. C. Lee and A.J. Bard, *Anal. Chem.*, **62**, 1906 (1990).
6. C. Wei and A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2523 (1995).
7. N. Casillas, S.J. Charlebois, W.H. Smyrl and H.S. White, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, L142 (1993); **141**, 636 (1994).
8. S.B. Basame and H.S. White, *J. Phys. Chem.*, **99**, 16430 (1995).
9. S.B. Basame and H.S. White, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 9812 (1998).
10. S.B. Basame and H.S. White, *Anal. Chem.*, **71**, 3166 (1999).
11. S.B. Basame and H.S. White, *Lungmuir*, **15**, 819 (1999).
12. 伏見公志, 瀬尾眞浩, *材料と環境*, **46**, 797 (1997).
13. K. Fushimi, K. Azumi and M. Seo, *ISIJ Int.*, **39**, 346 (1999).
14. K. Fushimi, T. Okawa, K. Azumi and M. Seo, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 524 (2000).
15. K. Fushimi, T. Okawa and M. Seo, *Electrochemistry*, **68**, 950 (2000).
16. C.H. Paik, H.S. White, and R.C. Alkire, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 4120 (2000).
17. D.O. Wipf, *Collo. Surf. A*, **93**, 251 (1994).
18. J.W. Still and D.O. Wipf, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2657 (1997).
19. K. Fushimi, K. Azumi, M. Seo, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 552 (2000).