

学 位 論 文 題 名

Study on Heterogeneity of Passive Film and Its Local Breakdown by Scanning Electrochemical Microscopy

(走査電気化学顕微鏡による不働態皮膜の不均一性と局部破壊に関する研究)

学位論文内容の要旨

不働態化した金属材料の腐食速度は、表面に生成した緻密で非常に薄い酸化物皮膜（不働態皮膜）の存在により、裸の金属の腐食速度に比べて著しく小さい。すなわち、金属材料の耐食性は不働態皮膜による。しかし、皮膜が破壊され、皮膜の修復が不十分な場合、金属は様々な形態で腐食する。特に不働態皮膜の局部破壊を起点とする局部腐食現象は、金属材料の使用壽命を著しく短くする危険な腐食形態である。局部腐食過程は、主に局部腐食が発生する前駆過程と腐食部が成長する進展過程に分けられる。後者（進展過程）では、腐食部の物質移動が反応を支配しており速度論的な解析がなされているが、その前者（前駆過程）では、腐食サイトの発生箇所を同定する有効な解析手段がないために反応機構について不明な点が多い。不働態皮膜の局部破壊は皮膜の不均一性に起因すると考えられる。ところで、走査電気化学顕微鏡（SECM）は、溶液中の電極表面の電気化学反応活性分布を調べることができ、不働態皮膜の不均一性評価に有力である。

本論文では、上述の観点から SECM を用いて、活性態、不働態、過不働態の各電位領域において金属電極表面で起こる電気化学反応の面方向の速度分布を可視化する試みを行い、不働態皮膜の不均一性の発現因子を調査した。さらに、新規に開発した、指定箇所の不働態皮膜を局部的に破壊することができる液中イオン銃（LPIG）を用いて、不働態皮膜の局部破壊現象の詳細な解析を行った。

本論文は全 11 章から構成されている。

第 1 章は序論であり、不働態皮膜とその局部破壊についてこれまでに明らかにされていることおよび不明な点を述べた。また、本研究の背景と目的を明らかにした。

第 2 章および第 3 章では、それぞれ解析手段として用いた微小電極法と SECM について原理と特徴を解説した。前者では、通常サイズの電極と直径数十 μm 以下のディスク電極を比較し、微小電極表面では半球状の拡散層が迅速に形成するため限界電流が過電圧に依存せず反応種の濃度に依存すること、さらに定常電流値が迅速に得られることなど優れた電極特性を有することを述べた。この微小電極を走査プローブとして用いた SECM では、固液界面の反応種の濃度分布を電気化学的に測定することができることを述べた。

第 4 章では、実験に用いた微小電極の作製方法および自作した SECM の装置仕様と性能検定結果について述べた。直径 10 μm の白金微小ディスク電極をプローブ電極として得られた SECM プローブ電流像の面分解能は 20 μm であり、理論値（プローブ電極直径の 2 倍）と一致することがわかった。

第 5 章では、メディエータを含んだ pH 8.4 のホウ酸塩水溶液中、鉄電極上に作成した不働態皮膜の不均一性を SECM により評価した結果について述べた。プローブ電極

を鉄電極表面近傍上に配置し、メディエータ ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) の酸化反応がプローブ電極上で、反応生成物 ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) の還元反応が鉄電極上で起こるようプローブ電極および鉄電極の電位を独立に制御すると、プローブ電極には不働態皮膜の厚さに依存した酸化電流が流れた。この条件下でプローブ電極を走査することにより、不働態皮膜の膜厚の違いを評価できた。不働態化した多結晶鉄電極表面のプローブ電流像は不働態皮膜の膜厚に依存した不均一性を示した。この不均一性から不働態皮膜の厚さが下地の結晶粒の面方位に依存する ($\{100\} > \{111\} > \{110\}$ の順に皮膜は厚くなる) ことを明らかにした。

第6章では、多結晶チタン電極上に作成したアノード酸化物皮膜の不均一性を SECM により評価した結果について述べた。アノード酸化物皮膜を介したメディエータ ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) の酸化還元反応は、直接電子移転反応よりもむしろ、電子伝導帯を介した電子移転反応あるいはドナー準位を経由した共鳴電子移転反応により起こることを指摘した。メディエータの酸化還元反応を利用したプローブ電流像は、不均一性を示し、鉄不働態皮膜と同様、チタンアノード酸化物皮膜の厚さは下地結晶粒に依存することがわかった。また、皮膜作成電位の増加とともに皮膜の不均一性が増加すること、特に非晶質からアナターゼ型 TiO_2 への微結晶化が進行することによりその傾向が顕著になることを顕微ラマン分光法との併用により明らかにした。

第7章では、酸素の還元反応が起きる電位にプローブ電極を制御し、硫酸中でアノード酸化した際、多結晶チタン電極上で起こる酸素発生反応の分布を測定した結果について述べた。酸素発生反応分布は下地結晶粒の形状に依存すること、厚い不働態皮膜で覆われた部位では薄い部位よりも酸素発生反応が起こりにくいことなどを明らかにした。

第8章では、硫酸塩水溶液中、アノード分極により多結晶鉄電極から溶出する Fe^{2+} および Fe^{3+} イオンをプローブ電極で検出する条件を見つけ、鉄溶解電流像の不均一性を調査した結果について述べた。活性態において鉄は Fe^{2+} イオンとして溶解するが、その溶解速度は下地結晶粒に依存し、 $\{100\}$ 面よりも $\{110\}$ 面の方が大きいことを明らかにした。

第9章では、水素の酸化反応が起きる電位にプローブ電極を制御し、炭素鋼がマグネタイトとガルバニック腐食を起こす際の、カソード (マグネタイト) の反応を調査した結果について述べた。マグネタイト上で起こる水素発生反応の効率は約 50% であることを明らかにするとともに、ガルバニック対形成時の水素発生分布を可視化することに成功した。

第10章では、銀/塩化銀微小電極をプローブ電極に用い、これをカソード還元することにより局部的に Cl^- イオンを発生することができる液中イオン銃 (LPIG) を開発し、鉄不働態皮膜の局部破壊現象に適用した結果について述べた。LPIG を用いることにより、指定箇所の皮膜を局部的に破壊することができた。LPIG による一連の皮膜破壊現象は次の3つの過程からなっている。①誘導過程：LPIG/鉄電極間の局所空間に濃縮した 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。②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 Fe^{3+} イオンの還元反応が、また、LPIG 直下の鉄表面では皮膜を介して Fe^{2+} イオンの酸化反応が繰り返される正帰還反応が進行する。③局部腐食進展過程：皮膜破壊部において下地の鉄が Fe^{2+} イオンとして溶解する。さらに、皮膜作成条件および皮膜破壊条件を系統的に変えて誘導期間について調査した。その結果、誘導期間は膜厚、皮膜の欠陥密度、皮膜にかかる電場により大きく影響されることを明らかにした。

第11章は、本論文の総括である。

学位論文審査の要旨

主査	教授	瀬尾 眞 浩
副査	教授	成田 敏 夫
副査	教授	高橋 英 明
副査	教授	大塚 俊 明

学 位 論 文 題 名

Study on Heterogeneity of Passive Film and Its Local Breakdown by Scanning Electrochemical Microscopy

(走査電気化学顕微鏡による不働態皮膜の不均一性と局部破壊に関する研究)

金属の耐食性は、表面に形成される非常に薄い緻密な酸化物皮膜（不働態皮膜）によるものである。しかし、化学的および機械的な要因により不働態皮膜が局部的に破壊され、皮膜の修復が不十分な場合、金属は孔食などの局部腐食を引き起こす。不働態皮膜の局部破壊は皮膜の不均一性に起因すると考えられる。不働態皮膜の不均一性評価、局部破壊箇所の同定とその箇所を起点とする局部腐食の前駆過程を調べることは、腐食防食工学上極めて重要な課題である。ところで、不働態皮膜の不均一性評価には、水溶液中における金属表面の電気化学反応活性分布を調べることができる走査電気化学顕微鏡（SECM）が有望である。

本論文は、上述の観点より SECM を腐食系に適用し、不働態皮膜の不均一性を評価するとともに、指定箇所では不働態皮膜を局部的に破壊することができる液中イオン銃（LPIG）を新規に開発して、指定箇所における皮膜の局部破壊を調べたものであり、その主要な成果は次の点に要約される。

- ①SECM の原理と特徴をふまえ、腐食系へ適用するための SECM を自作し、その性能を評価した。メディエータとして $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ を含む pH8.4 のホウ酸塩水溶液中、白金を試料電極に、直径 $10\ \mu\text{m}$ の白金微小ディスク電極をプローブ電極として用いた場合、SECM プローブ電流像の面分解能は $20\ \mu\text{m}$ であり、理論値（プローブ電極直径の2倍）と一致することを見出した。
- ②プローブ電極を鉄電極表面近傍上に配置し、メディエータ（ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ）の酸化反応がプローブ電極上で、反応生成物（ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ）の還元反応が鉄電極上で起こるようプローブ電極および鉄電極の電位を独立に制御すると、プローブ電極に不働態皮膜の厚さに依存した酸化電流の流れることが判明した。この条件下でプローブ電極を面方向に走査することにより、皮膜厚の面分布に相当するプローブ電流像の測定に成功した。不働態化した多結晶鉄電極表面のプローブ電流像は、不働態皮膜の膜厚に依存した不均一性を示し、不働態皮膜の厚さが下地結晶粒の面方位に依存する（ $\{100\} \gg \{111\} > \{110\}$ の順に皮膜は厚くなる）ことを明らかにした。
- ③多結晶チタン電極上に作成したアノード酸化物皮膜の不均一性を SECM により評価することに成功した。メディエータ（ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ）の酸化還元反応を利用したプローブ電流像から、鉄表面不働態皮膜と同様、チタン表面アノード酸化物皮膜の厚さは下地結晶粒に依存することを見出した。また、皮膜作成電位が増加すると非晶質からアナターゼ型 TiO_2 への微結晶

化が進行し、皮膜の不均一性が増加することを顕微ラマン分光法との併用により明らかにした。

④硫酸水溶液中で多結晶チタン電極をアノード酸化した際、電極表面上で起こる酸素発生反応の分布を SECM により測定することに成功した。酸素発生反応の分布は、下地結晶粒に依存すること、厚いアノード酸化皮膜で覆われた部分では薄い部分よりも酸素発生反応が起こりにくいことを見出した。

⑤硫酸塩水溶液中、アノード分極により多結晶鉄電極から溶出する Fe^{2+} および Fe^{3+} イオンをプローブ電極で検出する条件を見つけ、プローブ電流像から鉄溶解の不均一性を調査した。活性態において、鉄は Fe^{2+} イオンとして溶解するが、その溶解速度は下地結晶粒に依存し、{100} 面よりも{110}面の方が大きいことを明らかにした。

⑥水素の酸化反応が起こる電位にプローブ電極を制御し、炭素鋼がマグネタイトとガルバニック腐食を起こす際のカソード（マグネタイト）の反応を調査した。マグネタイト上で起こる水素発生反応の効率は約 50%であることを明らかにするとともに、ガルバニック対形成時の水素発生分布を可視化することに成功した。

⑦プローブ電極に用いた銀／塩化銀微小電極をカソード還元することにより、局部的に塩化物イオンを発生することができる液中イオン銃（LPIG）を開発し、指定箇所の鉄不働態皮膜を局部的に破壊することに成功した。一連の実験から LPIG による皮膜の局部破壊は、次の3つの過程からなることを明らかにした。a)誘導過程：LPIG／鉄電極間の局所空間に濃縮した塩化物イオンにより、皮膜への欠陥構造の導入あるいは皮膜の変質が起こるが、不働態は保持される。b)皮膜溶解過程：皮膜の欠陥構造および変質が臨界値を越えて、皮膜の溶解が始まる。プローブ電極では、皮膜から溶出した Fe^{3+} イオンの還元反応が、また、LPIG 直下の鉄表面では皮膜を介して Fe^{2+} イオンの酸化反応が繰り返される。c)局部腐食過程：皮膜が完全に溶解し、下地鉄が Fe^{2+} イオンとして溶解する。

これを要するに、著者は、走査電気化学顕微鏡を用いて不働態皮膜の不均一性を評価するとともに、指定箇所では不働態皮膜を局部的に破壊することができる液中イオン銃（LPIG）を新規に開発して、指定箇所における皮膜の局部破壊を調べ、局部腐食の前駆過程について新知見を得たものであり、界面電気化学および腐食防食工学の発展に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格があるものと認める。