

令和 5 年 5 月 24 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18797

研究課題名（和文）偏光カメラを用いた水薄膜形成リアルタイムイメージング

研究課題名（英文）Real time imaging of thin water layer formation using polarization camera

研究代表者

伏見 公志（Fushimi, Koji）

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：20271645

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：偏光カメラを利用して反射偏光の偏光状態像から試料界面構造の光学因子像として高速導出可能なイメージングエリプソメトリーを開発した。大気腐食前駆過程としてNaCl微粒子が潮解し水膜を形成する挙動のその場観察に成功した。また、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中、Fe-6Cr表面のアノード分極挙動は素地金属組織に依存する動画を撮影することができた。得られた偏光状態像を光学因子像に変換することにより、活性態前半におけるCr成分の前不動態、活性態後半における濃厚塩層形成、および不動態化の過渡状態における界面構造の変化が、溶液の屈折率あるいは塩薄膜・酸化膜の厚さの分布・時間の関数となることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属試料表面に形成する薄膜の物性（光学定数や膜厚）分布をその場動画撮影可能にするイメージングエリプソメトリーの開発に成功した。大気環境における塩微粒子の潮解を要因とする水（溶液）薄膜の形成過程はもとより合金の活性溶解および不動態皮膜の形成過程のその場観察を可能にする本装置を適用することにより、さまざまな金属材料の腐食機構や速度論の解明が進展し、従来より正確な腐食余寿命の予測が可能になるものと期待される。

研究成果の概要（英文）：An imaging ellipsometry that rapidly derives an optical factor image of the sample interfacial structure from the polarization state image of reflected polarized light was developed using a polarization camera. In-situ observation of the formation of water layer by the deliquescence of NaCl particles as a precursor process of atmospheric corrosion was successfully demonstrated. The anodic polarization behavior of the Fe-6Cr surface in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution was captured in a movie that depended on the substrate metal microstructure. By converting the obtained polarization state images into optical factor images, it was shown that the changes in the interfacial structure during the transient states of pre-passivation of Cr components in the first half of the active state, formation of a thick salt layer in the second half of the active state, and passivation are functions of the refractive index of the solution or the thickness distribution and time of the salt film and oxide film.

研究分野：腐食防食

キーワード：偏光 エリプソメトリー イメージング その場観察

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

大気腐食の機構と速度は材料表面に形成する水膜の形成に直結するが、高精度でかつ高速な水薄膜の厚さとその分布の計測法が欠如しており、大気腐食現象は他の腐食現象に比べて不明な点が多い。本研究では、偏光カメラの特徴を活かして、水薄膜のリアルタイムイメージングエリプソメトリーを実施する。各種金属材料上に形成する水薄膜分布の温度湿度依存性および飛来塩分依存性を精査することにより、材料表面の濡れ乾きに対応して加速する大気腐食において明確になっていない塩水溶液薄膜の腐食に対する役割について定量的な解析を行い、大気腐食速度導出の精密化を検討する。また、金属材料表面に形成する不働態皮膜の破壊過程は金属材料の腐食余寿命を評価する上で重要であるが、ナノメートルオーダーと薄い不働態皮膜の形成と破壊過程をその場でリアルタイムに可視化する観察法は欠如している。大気腐食観察用に開発したイメージングエリプソメトリーを各種金属材料表面上に形成する不働態皮膜のその場観察法にも適用し、局部破壊の誘導に至る萌芽過程の定量的な解析を試みる。

### 2. 研究の目的

偏光 CMOS カメラを利用して、高速解析とイメージングの両方が可能な偏光反射解析装置(リアルタイムイメージングエリプソメーター)を開発する。これを適用してモデル海塩微粒子が付着した鋼材などの金属材料表面に形成する水溶液膜の形成速度と厚さ分布を、環境因子(付着させる NaCl とその量、温度、および湿度)の変数として求め、大気腐食速度論解析のための基礎データの充実を図る。また、水溶液環境中、鉄基合金表面に形成する不働態皮膜の形成過程と破壊過程についてその場観察し、添加元素の効果を検討する。不働態皮膜分布の不均一な変化から、局部破壊の誘導に至る萌芽過程の定量解析を試みる。

### 3. 研究の方法

4 角度偏光子を搭載した偏光カメラ (TRI050S-PC, LUCID) を検出器とする PSAR 型エリプソメーターを作製した。試料には鏡面研磨した各種鋼材表面を用い、温度と湿度を制御した光学窓付き試料室内あるいは光学窓と白金対極および飽和塩化カリウム水溶液/塩化銀/銀参照電極を備えた三電極式電気化学セル内に設置した。単波長 (532 nm) あるいは 3 波長 (445, 532, 633 nm) のレーザー光 (OBIS LX/LS, COHERENT) をビームエキスパンダーにて広げた後ポーラライザー (グラネータープリズム) にて直線偏光とし試料表面に照射し、試料表面膜により楕円化した反射偏光の偏光状態 (偏光度  $\psi$  および位相差角  $\Delta$ ) を画像としてリアルタイムで、すなわち温湿度や電位の変化と同時に取得した。得られた画像データの各画素の偏光状態を行列式  $L_{out} = R(-a)AR(a)SR(-p)PR(p)L_{in}$  に代入し、試料表面膜の厚さ分布像や光学定数像に変換した。ここで、 $L_{in}$  および  $L_{out}$  は入射および検出した光のストークスベクトル、 $R$ ,  $P$ ,  $A$ ,  $S$  はそれぞれ回転子、偏光子、検光子および試料のミュラー行列、 $p$  と  $a$  は偏光子と検光子の回転角度である。偏光カメラにおいて  $a = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ, 135^\circ$  が設定されていることから、 $p$  を固定 (例えば、 $p = 45^\circ$ ) して反射偏光の  $\Psi$  像と  $\Delta$  像から試料媒体 (素地、水膜または酸化膜、空気または水溶液) の光学係数 (屈折率  $n$  と消費係数  $k$ ) あるいは媒体の膜厚  $d$  の分布像を求めた。

超音波振動素子を用いて発生させた 0.3wt.% NaCl 水溶液エアロゾルを金蒸着ガラス基板または鏡面研磨した炭素鋼に 10 秒間曝し、乾燥することで、試料表面上に NaCl 微粒子 (平均粒径  $0.8 \pm 0.5 \mu\text{m}$ )  $60 \text{ ng cm}^{-2}$  を付着させた。室温下、湿度制御装置 (AHCU-2、キッツマイクロフィルター) を利用し、試料室内の湿度を  $0.025\% \text{RH s}^{-1}$  の速度で増加させる間、試料表面の偏光状態を連続的に観察し、発錆までに至るまでの膜厚変化を追跡した。なお、湿度は飽和塩法により校正した HMP110, VAISALA を用いて測定した。

0.15 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液 (pH3.7) 中 Fe-6mass%Cr 試料を動電位あるいは定電位アノード分極する間、試料表面の活性溶解と不働態化過程のその場観察を実施した。また、分極後の試料表面を真空分析し、表面生成物の化学分析結果を補足データとして活用することにより、イメージングエリプソメトリーにより得られたアノード酸化過程の反応機構を解析した。なお、電気化学測定には Ir 擬似参照電極および Pt 対極を備えた三電極式電気化学セルおよびポテンショスタット (Reference 600+, Gamry) を用いた。

### 4. 研究成果

#### (1) 湿度増加に伴う水薄膜形成と模擬大気腐食初期過程の観察

湿度を増加させながら、NaCl 微粒子の付着した金表面のストークスパラメーター像 S0, S1, S2 の時間変化を撮影した。各ストークスパラメーター像の平均強度は 73%RH までほとんど変化しないが、74%RH 付近で大きく変化した。すなわち、S0 強度は減少した一方、S1 および S2 の強度の増加が観察された。また、76%RH 以上の平均強度は湿度が増加してもさほど変化しないが、同湿度でも時間経過によりやや変化した。74%RH における平均強度の顕著な変化は、この湿度で NaCl 微粒子が潮解し水溶液薄膜が形成することを示すものであり、開発した顕微エリプソメーターにより塩微粒子の潮解現象をモニタリング可能であることが明確となった。

612x512画素の各画素ごとの行列式を解き、ストークスパラメーター像を偏光状態パラメーター ( $\Psi, \Delta$ ) 像に変換した。各波長 (445, 532, 633 nm) の偏光状態パラメーターの時間変化は波長により異なり、測定対象の光学定数 ( $n, k, d$ ) が波長依存性を持つことが示された。本系の場合、74%RH以上の445 nmにおける  $\Psi_{445} - \Delta_{445}$  が明瞭な正の相関関係を示し、その湿度変化から塩潮解により形成した水 (溶液) 薄膜の厚さの増加が示唆された。

NaCl水溶液および金基板の445nmにおける光学定数をそれぞれ1.33、1.9-2.5iと仮定し、水溶液薄膜の膜厚像を導出した。74%RHから湿度を増加すると、像全域の膜厚は15 nm以上で増加することが明らかとなった。全域における膜厚分布は均一ではなく10~20  $\mu\text{m}$ のサイズの凸部が多数見られた。凸部の位置は低湿度におけるNaCl微粒子位置に一致しており、高湿度に固定したまま放置すると時間経過によりサイズおよび膜厚は全域において増える傾向にあった。

同様の条件で、炭素鋼表面のNaCl微粒子による腐食の初期過程の観察を行った。湿度を増加しても73%RHまでS0像に変化は見られないが、74%RHで点状の強度減少が見られ、更なる湿度増加によりその強度減少部位の面積が拡大する様子が確認された。これは塩微粒子の潮解と形成した水溶液薄膜下における腐食に対応する。試験後の試料表面に形成した腐食生成物は数十  $\mu\text{m}$ のサイズであり、試験前に付着させたNaCl微粒子よりも遥かに大きかった。このことからNaCl微粒子潮解により形成された水溶液薄膜の中でアノードとカソードが分担され不均一腐食が進行することが示唆された。

## (2) 動電位アノード分極に伴うFe-6mass%Cr表面のその場観察

0.15 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液中、Fe-6mass%Crを1  $\text{mV s}^{-1}$ にて動電位アノード分極する間、試料表面の偏光状態をその場観察した。鏡面研磨した試料表面は分極初期 (腐食電位付近)、比較的均一であったが、電位増加に伴い変化した。偏光状態パラメーター変化から活性態の初期 ( $-0.40 \sim -0.25 V_{\text{SHE}}$ ) において、 $\text{Cr}^{2+}$ によるpre-passivationが示された。また、0  $V_{\text{SHE}}$ より貴な電位では粒界や結晶粒が識別できる様相を示した。この際、偏光状態パラメーターは特に活性溶解後半から結晶粒ごとに増減の異なる分布を示した。これらのうち、活性溶解前半から不動態直前までの電位範囲における溶液/試料合金界面反応と構造は合金結晶粒の面方位により大きく異なることが、動電位分極後試料のEBSDによる面方位解析と照合した結果、示された。特に $\Delta$ は電位貴化により123面で緩やかに増加する一方、101, 115面では減少した。また、0.08  $V_{\text{SHE}}$ において電流が桁違いに減少する際、面方位によらず $\Psi$ および $\Delta$ は大幅に減少し、界面構造 (媒体の光学定数および厚さ) の劇的な変化を伴って不動態化する挙動が観察された。さらに不動態領域で電位を貴化すると $\Psi$ と $\Delta$ は徐々に減少し、不動態皮膜の成長が観察された。

$\Psi$ 像および $\Delta$ 像の活性溶解-不動態における時間変化を、単一の光学定数を用いて界面構造の遷移過程を解析することはできなかったことから、それぞれ独立した光学定数を適用することが求められた。そこで活性溶解および不動態における界面構造の光学定数 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液 ( $n_0=1.33$ )、媒質 ( $n_1=1.50$ あるいは $3.20-1.10i$ )、炭素鋼下地 ( $n_2=3.50-3.50i$ )) を仮定し、 $\Psi$ 像と $\Delta$ 像の時間変化から媒質の膜厚時間変化を導出した。面方位に依存せず活性態初期にはpre-passivationの形成と消失が見られた。101面および115面では活性態後半から、媒質1 ( $n_1=1.50$ )厚さの増加が確認されたが、123面における厚さの増加は見られなかった。0.08  $V_{\text{SHE}}$ にて媒質1 ( $n_1=3.20-1.10i$ )は全ての面方位において約1 nm増加し、より貴な電位では膜厚の増加が確認された。また、これら偏光状態パラメーター解析から得られた皮膜厚は、分極後に電気化学セルから取り出して実施したAES深さ分析結果によく一致した。以上から、本研究により開発した顕微エリプソメーターは不動態皮膜形成過程のその場観察に十分適用可能ことが立証された。

## (3) 定電位アノード分極に伴うFe-6mass%Cr表面のその場観察

動電位分極中の偏光状態パラメーター像観察より活性態初期 ( $-0.4 \sim -0.2 V_{\text{SHE}}$ ) にpre-passivation皮膜の形成および消失が、活性態後半 ( $-0.15 \sim 0.1 V_{\text{SHE}}$ ) に下地面方位依存性を持つ不動態化前兆界面構造変化が示唆された。そこで腐食電位から $-0.4 V_{\text{SHE}}$ あるいは $-0.1 V_{\text{SHE}}$ へ、その後さらに $0.6 V_{\text{SHE}}$ へ電位をステップし定電位分極を行った。

$-0.4 V_{\text{SHE}}$ にて定電位分極するとアノード電流とともに $\Psi$ および $\Delta$ は徐々に減少した。分極中、界面の溶液を対流させても偏光状態に変化が見られなかったことから、これらの偏光状態変化は溶液によるものではなく、固相被膜形成によるものであると解釈された。この被膜の成長は結晶粒ごとに差異が見られ、特に215面、102面、101面で大きく変化した。さらに $0.6 V_{\text{SHE}}$ に電位ステップした瞬間、電流の急激な減少とともに $\Psi$ は増加し、 $\Delta$ は減少し、不動態皮膜の形成が光学的に検出されたことに対応する。 $-0.4 V_{\text{SHE}}$ におけるアノード反応は電荷移動過程で進行するためCrの選択溶解反応の下地面方位依存性が顕在化する。従って、不動態化した表面の偏光状態も下地面方位依存性を顕著に示したものと解釈された。一方、 $-0.1 V_{\text{SHE}}$ にて定電位分極するとアノード電流とともに $\Psi$ および $\Delta$ は増加した。これは活性溶解にともなうものであるが、 $-0.4 V_{\text{SHE}}$ のような面方位依存性は見られないことから、物質輸送過程でアノード反応が試料表面上において均一に進行したためと説明された。

-0.4  $V_{SHE}$  に次いで 0.6  $V_{SHE}$  にて定電位分極し不働態化した試料表面の AES 深さ分析から、001 面において厚い (7 nm) もの他の面はほぼ同じ厚さ (4 nm) の不働態皮膜が形成されることが示された。また、101 面および 102 面上に形成した不働態皮膜表面における Cr 割合が特に大きいことが確認された。001 面を除く皮膜厚の均一性は偏光状態像の結晶面方位依存性と矛盾するため、光学定数の結晶面方位依存性解析を試みた。不働態皮膜の厚さを  $d = 4$  nm に固定し、不働態皮膜の主成分と考えられる  $Fe_2O_3$  の屈折率  $n_1 = 3.20$  を仮定して消衰係数  $k_1$  の分布像を、あるいは  $Fe_2O_3$  の消衰係数  $k_1 = 0.30$  を仮定して屈折率  $n_1$  の分布像を導出した。001 面および 115 面の  $n_1$  は  $Fe_2O_3$  の屈折率に該当したが、215 面、101 面、102 面において 4 以上となり  $Fe_2O_3$  の屈折率とはならなかった。同様に 215 面、101 面、102 面の消衰係数  $k_1$  は  $Fe_2O_3$  よりも小さい消衰係数を示した。これらは不働態皮膜中に屈折率が大きく、消衰係数の小さな  $Cr_2O_3$  を多く含むためと解釈され、AES 深さ分析結果に一致した。以上から、顕微エリプソメトリーにより不働態皮膜化学組成についてのその場解析が可能であることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 大清水海、北川裕一、長谷川靖哉、伏見公志
2. 発表標題 偏光カメラを用いた鉄表面での水薄膜形成の観察
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2021年冬季研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大清水海、庄司淳、北川裕一、長谷川靖哉、伏見公志
2. 発表標題 模擬大気腐食環境下にある鉄表面の偏光カメラを用いたその場観察
3. 学会等名 2021年電気化学秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大清水海、庄司淳、北川裕一、長谷川靖哉、伏見公志
2. 発表標題 カラー偏光カメラを用いた薄膜のイメージングエリブソメトリー
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2022年冬季研究発表会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------