

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630288

研究課題名(和文)高耐食性材料不動態表面へテロ変化の超高速偏光反射その場観察

研究課題名(英文)Ultra-high speed in-situ ellipso-microscopic observation of heterogeneous surface change of high-corrosion resistant material

研究代表者

伏見 公志 (Fushimi, Koji)

北海道大学・工学(系)研究科(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) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：局部腐食の萌芽過程の発現場所を特定するため、時間応答性に優れた不動態皮膜可視化電気化学測定法を開発した。硫酸水溶液中、チタンを動電位アノード分極した際の不動態皮膜が下地結晶面方位に依存して不均一に成長する過程、および臭化物イオンを含む溶液中で局部破壊する前駆過程をその場観察することに成功した。さらに、紫外線の照射はアノード酸化皮膜の薄化および不均一化を助長することを確認した一方、条件によっては酸化皮膜を介しての電荷移動反応の抵抗が増大し、耐食性が向上することも見出した。

研究成果の概要(英文)：In order to identify the initiation site of local corrosion, a visualization method of passive film with an excellent time resolution was developed. A heterogeneous formation of passive film on titanium during potentiodynamic anodic polarization in sulfuric acid, depending on substrate crystallographic orientation, and an initiation process of local breakdown of passive film in the acid containing with bromide ions were successfully observed by using the developed method. Furthermore, an ultra-violet light irradiation during the anodic polarization resulted the thinning of anodic oxide film and heterogeneous degradation of the film. In the initial period, however, the irradiation led to increase in charge transfer resistance through the film and to improve the corrosion resistance.

研究分野：腐食防食科学

キーワード：材料加工・処理 表面・界面物性 不動態

1. 研究開始当初の背景

電気化学原子間力顕微鏡、走査型電気化学顕微鏡 (SECM) 法などの電気化学的界面観察法によって、局部的に進行する溶液/固体界面反応の解析が盛んに行われている。代表研究者はこれまで、特に SECM によって、金属表面の耐食性を担う不働態皮膜の不均一性評価や局部腐食発生時の不働態皮膜破壊の電気化学反応や再不働態化反応について検討を進めてきた。しかし、これら走査型プローブ顕微鏡法は、言わば一筆書きの手法であり、時々刻々変化する界面反応の特に萌芽過程を見逃していた。すなわち、局部腐食の萌芽過程の発現場所を特定する実験手法にあった決定的な不備により、孔食など局部界面反応の機構や速度論は未知な点が多く、従来型の材料寿命予測は精確であるとは言えなかった。

2. 研究の目的

上述の問題点を克服するために、時間応答性に優れた界面可視化電気化学測定法を発明し、高耐食性材料不働態表面で起こるヘテロ界面反応の高速その場観察を実現することを目的とする。

3. 研究の方法

光プローブを装備した超高速偏光反射顕微鏡を、研究者の研究室に既存する 532 nm の単色光光源- $\lambda/4$ 偏光子-グラントムソンプリズム (位相補正子)-試料表面- $\lambda/4$ 検光子から構成される消光型エリプソメーターに、電気化学セルおよびテレセントリックレンズ-超高速・高解像度 CCD カメラを組み込むことにより作製した (図 1 参照)。電気化学セルは、一般の電気化学測定で使用される三電極 (試料電極、対極、参照電極) 系であり、これに加えて 325 nm の UV (He-Cd レーザー) を照射できるように改造した。さらに、電気化学交流インピーダンス分光法を同時測定できるように、これらの装置備品はすべて PC にて制御・データ記録可能とし、PC では CCD カメラ光学像の時間微分および二次元イメージ解析を行った。

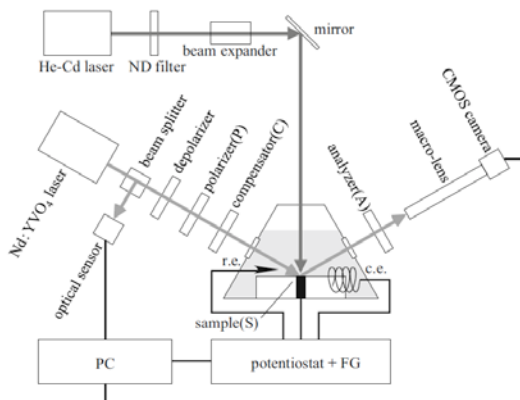


図 1 装置概略図

実用金属の中でも比較的厚い酸化皮膜

で覆われるチタンを研究対象とし、 Br^- イオンを含む硫酸酸性水溶液環境中、電極電位あるいは UV 照射条件を制御することによりヘテロ表面反応を誘起する際、不働態皮膜不均一性発現の萌芽過程の特定 (金属組織、組成依存性)、微小 (光) 電気化学応答を解析した。不働態保持電流の増加および光学情報の変化から酸化皮膜の薄膜化過程の反応機構と速度論の検討を試みた。

4. 研究成果

偏光反射顕微鏡の時間分解能と面分解能は相反する関係にあり、不働態皮膜局部観察用に開発した偏光反射顕微鏡 (面分解能: 約 10 μm) の時間分解能は 17 ms であった。

0.05 M 硫酸水溶液中、99.5%チタンを動電位アノード分極した際の不働態皮膜が下地結晶面方位に依存して不均一に成長する過程 (図 2 参照)、および Br^- を含む溶液中で局部破壊する前駆過程をその場観察することに成功した。

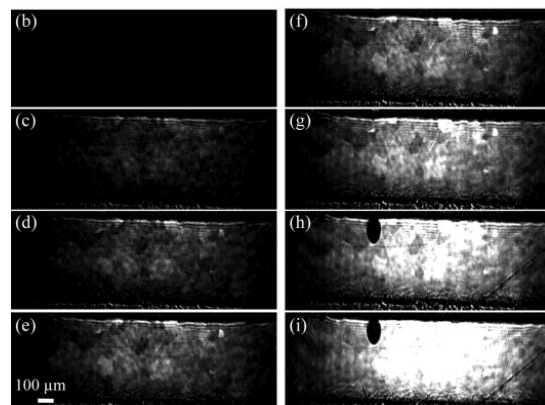
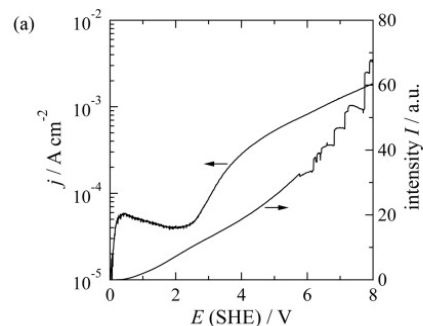


図 2 動電位アノード分極曲線と偏光反射顕微鏡像変化

EBSD による下地面方位の同定結果から、0001 面上に形成する酸化皮膜が薄く、また局部破壊され易いことがわかった (図 3 参照)。さらに、局部破壊前駆過程において変質している皮膜局部において臭酸化物の形成を示唆した。

偏光反射顕微鏡と電気化学インピーダンス分光法の併用実験から、紫外線の照射はアノード酸化皮膜の薄化および不均一化を助長する効果を有することを確認した (図 4 参照)。しかし、アノード酸化条件によるが、紫外線照射初期では酸化皮膜を介しての電

荷移動反応の抵抗が増大することを見出した。一連の現象は酸化皮膜がn型半導体的性質を有しており、光電気化学的皮膜劣化反応によるものと解釈されたが、上手く条件設定することで、光電気化学的皮膜強硬化反応を図ることができるものと示唆された。

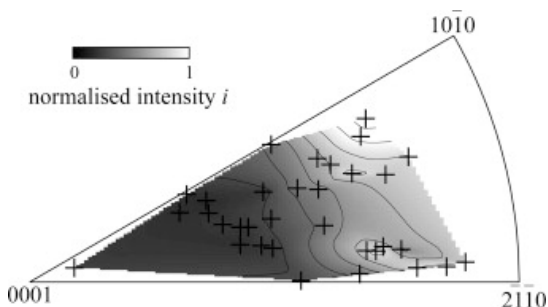


図3 皮膜厚の面方位依存性を示す IPF 図

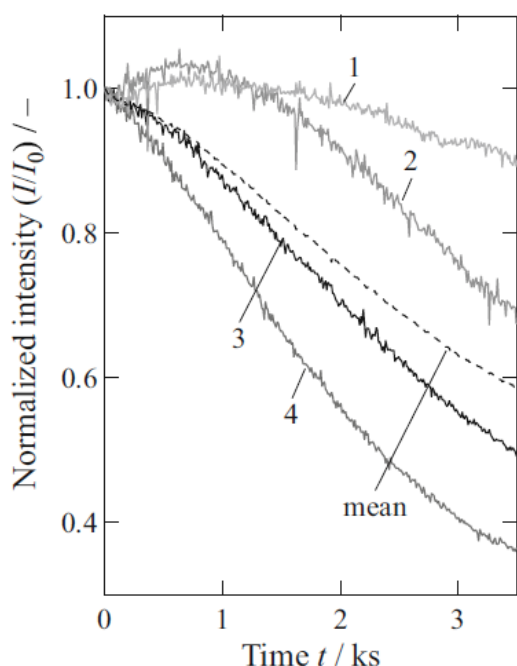


図4 紫外線照射時、下地面方位に依存した皮膜劣化挙動

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① K. Fushimi, K. Kurauchi, Y. Yamamoto, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, T. Ohtsuka; "Growth and Degradation of Anodic Oxide Film on Titanium in Sulphuric Acid Observed by Ellipso-microscopy", *Electrochim. Acta*, 査読有, Vol.144, No. 10, 2015, pp.56-63 DOI: 10.1007/s10008-015-2753-7
- ② K. Fushimi, K. Kurauchi, H. Ikeyama, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, M. Ueda, T. Ohtsuka, "Titanium Surface Anodized under UV-light Irradiation

Observed by Ellipso-microscopy", *J. Sol. State Electrochem.*, 査読有, 印刷中

DOI:10.1016/j.electacta.2014.08.082.

[学会発表] (計 8 件)

- ① K. Fushimi, K. Kurauchi, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, M. Ueda, T. Ohtsuka; Ellipso-microscopic Observation of Titanium Surface under UV-light Irradiation, 19th International Corrosion Congress, 2014/11/2-6, International Convention Center Jeju, Jeju, Korea.
- ② K. Fushimi, K. Kurauchi, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, M. Ueda, T. Ohtsuka; Non-uniformity of Anodized Titanium Surface under UV-light Irradiation Observed by Ellipso-microscopy, The European Corrosion Congress (Eurocorr2014), 2014/9/8-13, Palazzo dei Congressi, Pisa, Italy.
- ③ K. Fushimi, K. Kurauchi, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, M. Ueda, Ellipso-microscopic Imaging of Anodized Titanium Surface under UV-light Irradiation, 2nd International Symposium on Anodizing Science and Technology (AST2014), 2014/6/4-6, Chateraise Gateaux Kingdom Sapporo Hotel & Spa Resort, Sapporo.
- ④ 伏見公志, 倉内和則, 中西貴之, 長谷川靖哉, 上田幹人, 大塚俊明, 紫外線照射したアノード酸化チタン表面の偏光反射顕微鏡観察, 電気化学会第 81 回大会, 2014/3/29-31, 関西大学千里山キャンパス, 伊丹.
- ⑤ K. Fushimi, K. Kurauchi, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, T. Ohtsuka; Ellipso-microscopic imaging of passivated titanium surface, NACE East Asia And Pacific Rim Area Conference 2013, 2013/11/19-21, Kyoto International Conference Center, Kyoto.
- ⑥ 伏見公志, 倉内和則; 再不働態化不能臨界条件の決定論的測定法, 日本鉄鋼協会第 166 回秋季講演大会, 2013/9/17-19, 金沢大学, 金沢.
- ⑦ K. Fushimi, K. Kurauchi, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, T. Ohtsuka; Bromide ions-degradation of anodic oxide film on titanium observed by ellipso-microscopy, Eurocorr2013,

2013/9/1-5, Estoril, Portugal.

- ⑧ 倉内和則, 伏見公志, 中西貴之, 長谷川靖哉, 大塚俊明; Ti 不働態皮膜変質過程の in-situ 偏光反射イメージング, 電気化学会第 80 回大会, 2013/3/29-31, 東北大学川内キャンパス, 仙台.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伏見 公志 (FUSHIMI, Koji)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 20271645