

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 10 月 6 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14136

研究課題名(和文)紫外光走査型光電気化学表面処理によるオーダーメイド不働態強化

研究課題名(英文) Passivity Improvement by Made-to-order Scanning Photo-electrochemical Surface Treatment with Ultra Violet-light Beam Irradiation

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：紫外光を走査する光学走査系と電気化学測定系を組み合わせた装置を開発した。硫酸水溶液中、多結晶チタンをアノード分極しながら紫外光照射した際に流れた光電気化学電流(明電流-暗電流)の時間積分(光電気化学電気量)により反応量を制御し照射位置を変え、不働態皮膜に不均一性を導入することに成功した。紫外光の照射強度および照射時間の影響は、その場偏光反射顕微鏡、顕微ラマン分光法などにより調査した結果、紫外光照射部において、水和酸化物の脱水の後、アナターゼへの結晶化が誘導されることがわかった。光電気化学電気量を紫外光照射条件にフィードバックし、不働態皮膜の不均一性を把握するとともにその均一化を図った。

研究成果の概要(英文)：Scanning photo-electrochemical apparatus was developed for a new surface treatment. In sulfuric acid, UV-light beam was irradiated on polycrystalline titanium and photo-electrochemical electric charge; photo-electrochemical current integrated by irradiation time was controlled. In-situ ellipso-microscopy and micro Raman spectroscopy revealed that local UV-light irradiation induced dehydration of hydroxide film and then crystallization of amorphous oxide to anatase. Photo-electrochemical polarization with feedback controlling of UV-light irradiation successfully served more homogeneous surface than simple polarization.

研究分野：腐食科学

キーワード：不働態強化 金属表面処理 耐食性向上 光電気化学反応

1. 研究開始当初の背景

(1) 金属材料の耐食性を担保する不働態酸化物皮膜は、一般に半導体的性質を示すことが知られている。特に鉄基合金表面を覆う不働態皮膜はn型の半導体的性質を示すことから、下地合金のアノード酸化反応を整流する働きがある。しかしながら、半導体のバンドギャップエネルギーを超える電磁波照射は、酸化物の電荷分離を誘導し光電気化学反応の誘導を可能にする。

(2) 一方、実用金属材料のほとんどすべては多結晶金属組織として利用されており、不働態皮膜も下地金属の異方性を反映した特性の分布を示すことが指摘されている。不均一な不働態皮膜の形成、あるいは脆弱な不働態皮膜の存在は、局部腐食の発生の潜在的起点となり得るので、これらを抑制もしくは除去することが望ましい。

(3) 走査型電気化学顕微鏡 (SECM) 法などの電気化学的測定法によって、局部的に進行する固体/溶液界面反応の解析が盛んに行われている。SECM や偏光反射顕微鏡法によって、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反応解析、あるいは再不働態化電気化学反応の検討を進めてきた。これらの電気化学的界面観察法により不働態表面の二次元情報の視覚化や評価が行われ、局部腐食の萌芽過程の発現場所の特定が為され、局部腐食の反応機構や速度論の基本的事項や局部腐食の対策法が構築されつつある。

(4) これまで、不働態皮膜を強化する、すなわち耐食性を向上する目的で様々な下地金属材料、あるいは表面処理法が開発されてきたが、光電気化学反応に着目した研究事例は、S. Fujimoto, Zairyo-to-Kankyo, 51, 453 (2002)を除くと皆無である。不働態表面の観察情報をもとにリアルタイムでその耐食性向上対策を施す表面処理法は未だ報告されておらず、実用鋼など個々の金属組織形状が異なる材料表面の、精密な局部反応機構や速度論は未解決のままであり、究極の局部腐食の反応機構や速度論の構築、およびこれに基づく局部腐食対策が必要不可欠となっている。この問題を解決するためには、本研究で提案するようなオーダーメイドの耐食性評価・向上策を発明する以外ない。

2. 研究の目的

(1) 金属材料表面に紫外光を照射することにより誘起される光電気化学反応を用いて、金属材料不働態を強化する新しい表面処理法を開発する。局所的な光電気化学反応にともない流れる電気化学電流を紫外光照射条件にフィードバックすることにより、不働態表面の均一化あるいは不働態皮膜脆弱部の耐食性を改善する。多結晶対金属材料表面を覆う不働態皮膜の不均一性を把握するとと

もに、その不均一性に応じた不働態(耐食性)強化を図ることで、金属材料の新しい長寿命化策・経年劣化防止策を構築する。

3. 研究の方法

(1) 紫外レーザー光を2軸スキャナーにより走査する光学走査系と水溶液環境中での電気化学測定系を組み合わせ、紫外光-走査型光電気化学顕微鏡 (UV-SPECM) を作製する。ポテンショスタットを用いて、金属試料をアノード分極する際に流れる光電気化学電流を測定し、走査座標に対してこの電流を表示することにより SPECM 像を得る。この装置の面分解能として数 μm オーダー、時間分解能として数 Hz 以上を達成することを目指す。

(2) 本研究で開発した SPECM をさらに既存の電気化学偏光反射顕微鏡に組み合わせ、SPECM 像同様に偏光反射顕微鏡、あるいは両像の解析結果を用いて SPECM の微小紫外光走査条件を制御可能とするように計測制御ソフトウェアのプログラミングを行う。これを用いて、試料電極のアノード分極とともに不均一電気化学反応を誘起し、二次元に均質な不働態特性を示す試料表面を得る表面処理条件を検討する。

(3) 酸素プラズマ処理などにより規定化した金属材料(チタン、鉄系二元系合金(Fe-Al, Fe-Cr, Fe-Si))を、ハロゲン化物イオンを含む水溶液環境中、アノード分極した際の UV-SPECM 像を得る。偏光反射顕微鏡像とともにアノード酸化皮膜の不均一性発現とこれを均一化する光電気化学処理条件の検討を行う(絶縁性に劣る皮膜部位に優先して皮膜が成長する紫外光照射・電気化学反応条件を模索する)。さらに、均一化光電気化学表面処理後、ハロゲン化物イオン含有酸性水溶液環境下で腐食実験を行い、耐食性向上の効果について評価を行う。腐食実験には、EBSD, SEM, AES, XPS などの真空分析法の他、エリプソメトリー、ラマン分光法などの光学測定法を活用する。

4. 研究成果

(1) 波長 325 nm または 375 nm の紫外レーザー光を2軸スキャナー(ガルバノミラースキャナーまたはステップモーターステージ)を用いて走査する光学走査系と電気化学測定系を組み合わせた UV-SPECM を開発し、最終的に直径 50 μm の紫外光ビームを水溶液環境下、電気化学的分極状態に制御した金属材料表面に照射可能にした。

(2) 硫酸水溶液中、多結晶チタン試料をアノード分極しながら、さらに紫外光を局部的に照射した。暗状態に比べて明状態でアノード電流は顕著に増加した。この光電気化学電流(明電流と暗電流の差分)は、紫外光照射強度と正の相関関係を示し、照射時間に対して指数関数的に減少した後、定常値を示した。この定常電流はチタンアノード酸化物を介

して流れる光電気化学酸化反応電流に対応するので、時間積分である光電気化学電流は酸化皮膜の変質に直接関わるパラメータになるものと考えた。

(3) 様々な光電気化学反応量あるいは紫外線照射強度の条件下でアノード分極したチタン試料の電気化学インピーダンス分光測定を行った。アノード酸化皮膜は典型的な Randles 型 (R_s-CR_{ct}) の等価回路に分類された。 R_s は溶液抵抗である。皮膜容量 C は照射とともに徐々に減少した一方、電荷移動抵抗 R_{ct} は照射開始直後で若干増加した後、減少に転じ、1 時間後には照射前の半分までに減少した。

(4) 光電気化学反応量と照射位置を変えて、適宜、局部紫外光照射実験を実施し、その場合偏光反射顕微鏡、あるいは 2 次元エリプソメータにより観察評価した。紫外光照射部では、非照射部に比べて減少する一方が増加した。皮膜の光学定数が不変であると仮定するならば、これは膜厚の増加に対応する。しかし、過度な紫外光照射条件では、逆に皮膜厚の減少に対応するとの変化が観察された。他方、紫外光照射部を光電子分光法により分析した。01s のピーク分離から、 $TiO_2 \cdot xH_2O$ とされているチタンアノード酸化皮膜の一部水和物が紫外光照射によって脱水していることが指摘された。また、顕微鏡ラマン分光測定から、アモルファスとされているチタンアノード酸化皮膜が過度な紫外光照射によりアナターゼへ結晶化することが見出された。

(5) 以上を総合し、局所的な光電気化学反応にともない流れる光電気化学電流を紫外光照射条件にフィードバックする計測制御系を設計、作製した。チタンアノード酸化皮膜不働態表面の均一化に適用した結果、図 1 に示すような均一化に成功した。また、この場合の紫外光照射条件はチタン下地の配向に対応しているものと考えられた。

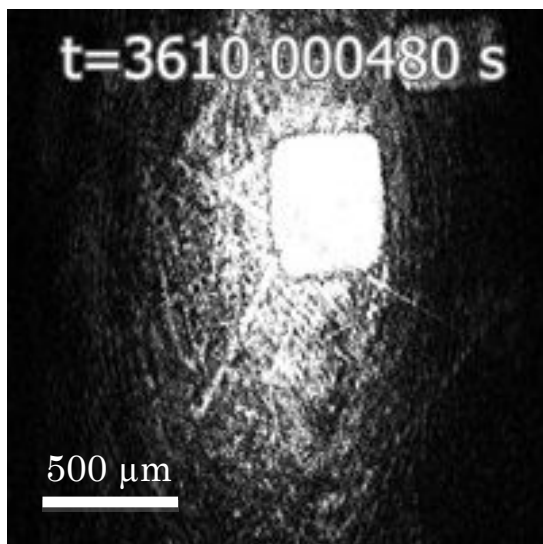


図 1 UV-SPECM によるチタンアノード酸化皮膜の均一化処理実施例

(6) 金属材料表面を覆う酸化皮膜の不均一性に応じた不働態(耐食性)の強化を図ることで、金属材料の新しい長寿命化・経年劣化防止法を構築する新しい指針を切り開くことができた。

5. 主な発表論文等 (研究代表者は下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

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, Vol.19, 2015, 3579-3587.

DOI: 10.1007/s10008-015-2753-7

T. Ohtsuka, K. Fushimi, Optical characterization of passive oxides on metals, Electrochemistry, 査読有, Vol.84, 826-832, 2016.

DOI: 10.5796/electrochemistry.84.826

〔学会発表〕(計 10 件)

K. Fushimi, H. Ikeyama, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, M. Ueda, T. Ohtsuka, Photo-electrochemical Degradation of Anodized Titanium Surface Observed using EIS and Ellipso-microscopy, 66th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, ISE 66th Annual Meeting, 2015/10/4-9, TICC, Taipei, Taiwan. 伏見公志, UV 光照射中のチタン表面酸化膜のその場偏光反射顕微鏡観察, HU-NIMS シンポジウム, 2016/2/1, NIMS, つくば.

金澤友美, 北川裕一, 中西貴之, 長谷川靖哉, 伏見公志, アノード酸化チタンの皮膜厚分布に対する UV 光照射の影響, 電気化学会第 83 回大会, 2016/3/29-31, 大阪大学, 吹田.

T. Kanazawa, H. Ikeyama, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, K. Fushimi, Photo-electrochemical degradation of anodic oxide film on titanium, The 8th Japan-China Joint Seminar on Marine Corrosion and Control, 2016/6/22-25, Hokkaido University, Sapporo, Japan

金澤友美, 北川裕一, 中西貴之, 伏見公志, 長谷川靖哉, 光電気化学反応によるチタンアノード酸化皮膜の変質, 電気化学会北海道支部第 32 回ライラックセミナー・第 22 回若手研究者交流会, 2016/6-25-26, おこばち山荘, 小樽

K. Fushimi, T. Kanazawa, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, Heterogeneous degradation of passive film by UV-light irradiation, Eurocorr2016, 2016/9/11-15,

Le Corum, Montpellier, France

金澤友美, 北川裕一, 中西貴之, 長谷川靖哉, 伏見公志, チタンの耐食性に対する光電気化学的表面処理の効果, 第 63 回材料と環境討論会, 2016/10/17-19, 大阪国際会議場, 大阪

T. Kanazawa, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, K. Fushimi,

Photo-electrochemical surface treatment of anodic oxide film formed on titanium, 2016年電気化学会北海道支部・東海支部合同シンポジウム「インテリジェント電気化学の新潮流」, 2016/11/23-24, 北海道大学, 札幌

金澤友美, 北川裕一, 中西貴之, 長谷川靖哉, 伏見公志, チタンアノード酸化皮膜の光電気化学的表面処理, 化学系学協会北海道支部 2017 年冬季研究発表会, 2017/1/17-18, 北海道大学, 札幌

K. Fushimi, Heterogeneity of passive films formed on practical materials measured by electrochemical and optical methods, HU-JKU Joint Symposium on Chemical Sciences and Engineering, 2017/2/21-23, Johannes Kepler University Linz, Austria

〔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

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

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし