

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年4月16日現在

機関番号：10101
 研究種目：挑戦的萌芽研究
 研究期間：2011 ～ 2012
 課題番号：23656440
 研究課題名（和文） 局部界面反応萌芽過程のリアルタイムイメージング
 研究課題名（英文） Real-time Imaging for Initiation of Localized Interfacial Reaction
 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

研究成果の概要（和文）：

従来、局部腐食などの局部界面反応はその発生初期を特定することが困難であったために、その反応機構や速度論はほとんど良く解明されていない。そこで本研究では、局部的な電気化学界面反応にともなう表面形態と同時に反応生成物をリアルタイムで追跡できる革新的な微小電気化学測定法を開発して、局部腐食反応の初期過程解明への適用を試みた。

消光型偏光反射解析法とCCDカメラを組み合わせた偏光反射顕微鏡を、硫酸中のチタンのアノード分極に適用した。その結果、素地結晶面方位に依存して酸化皮膜が異方性成長すること、臭化物イオン添加環境中で皮膜の局部劣化する際の初期過程を捕らえることに成功した。さらに、試料直径50 μ mほどの微小電気化学セルを長焦点落射照明型偏光顕微鏡下に形成する手法を開発し、硫酸中の純鉄の動電位分極、定電位分極、さらに電気化学インピーダンス分光を行った。不働態皮膜の形成速度論および形成した皮膜の安定性が素地結晶面方位に強く依存することなどを確認した。

これら微小電気化学測定と光学測定法を組み合わせた新規な微小電気化学法により、金属組織サイズレベルの不均一性を一因とする局部界面反応の発現に関する解明が一段と進んだものと評価される。

研究成果の概要（英文）：

Conventionally, mechanism and kinetics of localized interfacial reaction such as local corrosion have not been so cleared because of a lack of methods to investigate an initiation process of the reaction. A state-of-art micro-electrochemical method, which enables to investigate real-time changes in surface morphology as well as products due to localized electrochemical interfacial reaction, is developed and tentatively applied to analyze the initiation of local corrosion in this study. An ellipso-microscope, that is combination of null-type ellipsometer and CCD camera micro-imaging, is applied to titanium surface anodized in sulfuric acid and successfully revealed an anisotropic growth of oxide film depending on the substrate and localized degradation of the film in bromide ion-containing solution. Furthermore, a micro-capillary cell technique with 50 μ m diameter sample combined with a long-distance optical microscope was developed and applied to potentiodynamic and -static polarizations and electrochemical impedance spectroscopy of iron in sulfuric acid. It revealed that the passivation of the surface and stability of the passive film were strongly depended on crystallographic orientation of the substrate. Combinations of microelectrochemistry and optical microscopy might take a new turn of the research for the initiation of localized interfacial reaction caused by non-uniformity in the scale of surface microstructures.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 ・ 複合材料・表面工学

キーワード： 局部反応、萌芽過程、リアルタイムイメージング、不働態、脱不働態、偏光反射顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

従来、局部腐食に代表される局部界面反応の反応機構や速度論は、その発生場所を特定できないために、全くと言って良いほど解明されていなかった。

2. 研究の目的

局部的な電気化学界面反応にともなう表面形態の変化をリアルタイムで追跡し、これと同時に微小電極法を併用して、局部界面反応生成物の電気化学解析を実施する。

3. 研究の方法

局部界面反応の萌芽過程の発生場所を特定するための時間応答性に優れた界面反応可視化/電気化学測定法を2種類開発し、界面反応の解析に適用した。

①電気化学偏光反射顕微鏡

微小電極用電気化学セル中に溶液中に浸漬した材料表面で反射する偏光状態をCCDカメラを用いて観察する顕微鏡（消光型偏光反射顕微鏡）を開発し（図1参照）、硫酸酸性環境中、チタンをアノード分極した際の電極材料表面（不働態表面）のその場解析を行う。

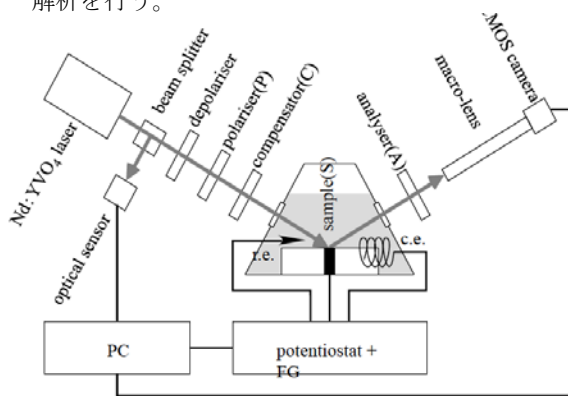


図1 消光型偏光反射顕微鏡装置の概略

②微小キャピラリー電気化学セル搭載偏光反射顕微鏡
長焦点落射照明型偏光反射顕微鏡に微小キャピラリー電気化学セルを組み合わせて（図2参照）、直径数十 μm ～百 μm の材料表面の微小電気化学測定を行う。

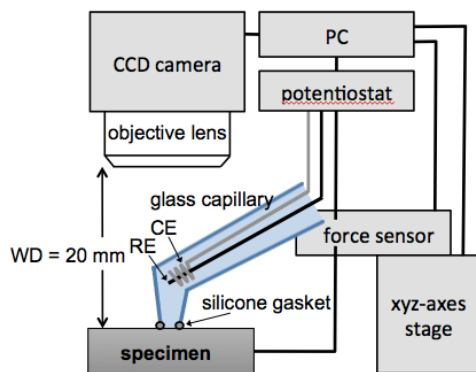


図2 微小キャピラリー電気化学セル搭載偏光反射顕微鏡の概略

4. 研究成果

① 硫酸水溶液中、動電位アノード分極しながらチタン表面を電気化学偏光反射顕微鏡を用いて電気化学測定と偏光反射顕微鏡像の同時その場観察を行った。

分極電位の上昇とともに酸化皮膜の成長にともなう電流が増加する際、（1）素地結晶面方位に依存して酸化皮膜が不均一に厚くなる光学変化を見出した。これは酸化皮膜が異方性成長および皮膜物性の異方性を意味する。さらに（2）溶液中に臭化物イオンを添加して動電位分極した際、酸化皮膜が局部的に劣化、孔食が発生する際の予兆（前駆過程）を、微弱電流増加および偏光反射像の局部変化の両方で同時に捉えることに成功した。これは、本測定法が原理的に、孔食発生箇所の前駆過程をその場解析できることその他、制御可能であることを示唆するものである。（3）前駆過程の微弱電流増加が開始した直後に分極を中断したところ（図3参照）、皮膜劣化の途中状態となり、孔食の発生を回避することができた。電気化学セルから試料を取り出し、偏光反射像により特定された劣化部位をAES分析した結果、皮膜中に溶液由来の臭素が取り込まれること明らかにした。このことは、皮膜劣化過程においてチタン酸化物と臭素から成る中間生成物が形成し、これが溶解することにより、脱不働態化することを示唆する。

以上から、電気化学偏光反射顕微鏡により、不働態皮膜の局部破壊現象すなわち脱不働態化萌芽過程の可視化に成功したと言える。

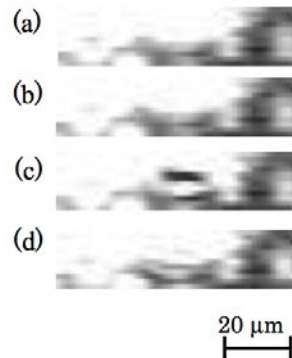
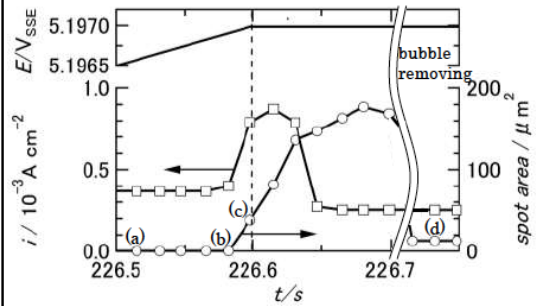


図3 孔食発生直前に定電位分極に切り替えた際の電流（上）、消光部面積時間変化と偏光反射像（下）

② 0.05 M 硫酸中、多結晶純鉄表面の低指数 ($\{0\ 0\ 1\}$, $\{1\ 0\ 1\}$, $\{1\ 1\ 1\}$) 結晶面を微小キャピラリーセルを用いて動電位あるいは定電位アノード分極した。

(1) 動電位分極中の分極挙動 (活性溶解および不働態電流) に関する面方位依存性に大きな面方位依存性は見られない場合においても、不働態である1 V (SHE)まで分極した試料表面は、 $\{0\ 0\ 1\}$ または $\{1\ 0\ 1\}$ 面で構成される微細組織から成る異方性を示した (図4参照)。これは、いずれの表面においても活性溶解中に $\langle 0\ 0\ 1 \rangle$ 方向に優先溶解が起こったためであると考察した。

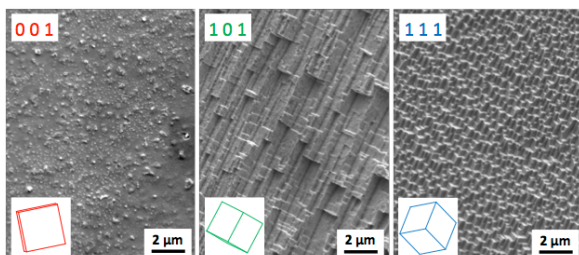


図4 単結晶純鉄の動電位分極曲線と1 V(SHE)まで分極した表面のSEM像

(2) 各単結晶粒表面を定電位分極した際の電流密度の時間変化 (図5参照) から、分極前半 (数百sまで)、電流密度の対数は時間の対数に対して-1の傾きで減少したことから強電場機構による酸化皮膜形成が反応を支配するが、分極後半では傾きが-1からずれることから、形成した酸化皮膜の溶解が反応を支配することが示唆された。これらの反応には顕著な素地面方位依存性が確認され、通電電流量および最終到達電流が反応の進行とともに、面方位依存性を示した。

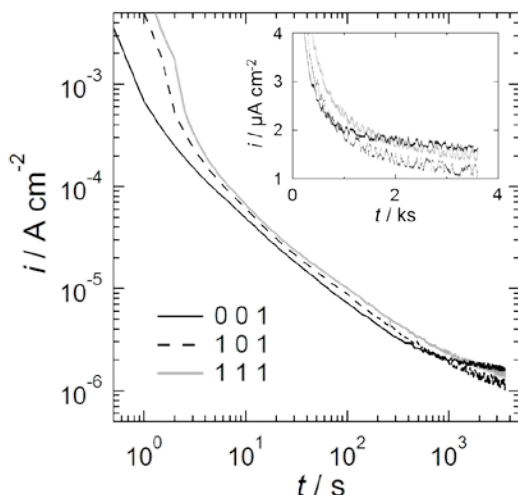


図5 単結晶純鉄の定電位 (1 V(SHE)) 分極曲線

(3) 定電位分極後の電気化学インピーダンス分光測定から、酸化皮膜の電荷移動抵抗が大きな面方位依存性を示すことを見出した。以上より、酸化皮膜の形成と構造は、素地異方性を示すことを明らかにした。

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1件)

K. Fushimi, Y. Takabatake, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, "Microelectrode Techniques for Corrosion Research of Iron", *Electrochim. Acta*, in press

[学会発表] (計17件)

伏見公志, 倉内和則, 中西貴之, 長谷川靖哉, 大塚俊明; 「不働態チタン表面の偏光反射解析イメージング」, *材料と環境*2012, 4. 25-27, 早稲田大学, 東京 (2012).

倉内和則, 中西貴之, 伏見公志, 長谷川靖哉, 大塚俊明; 「チタン不働態皮膜変質過程のその場偏光反射イメージング」, 第28回ライラックセミナー・第18回若手研究者交流会, 6. 18-19, おこばち山荘, 小樽(2012).

高島勇, 中西貴之, 伏見公志, 長谷川靖哉; 「硫酸中における鉄不働態化現象に与える結晶面方位および粒界の影響」, 第28回ライラックセミナー・第18回若手研究者交流会, 6. 18-19, おこばち山荘, 小樽(2012).

K. Fushimi, Y. Takabatake, T. Nakanishi, Y. Hasegawa; Micro-electrode techniques for corrosion analyses, 9th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technology, Johannes Kepler University Linz, Linz, Austria, Aug. 15-17 (2012)

Y. Takabatake, K. Fushimi, T. Nakanishi, Y. Hasegawa; Grain-dependent Passivity of Iron in Sulphuric Acid Using Micro-capillary Cell, 9th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technology, Johannes Kepler University Linz, Linz, Austria, Aug. 15-17 (2012).

K. Fushimi, K. Kurauchi, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, T. Ohtsuka; Growth and Breakdown of Anodic Oxide Film on Titanium Observed by Ellipsometric Microscopy, 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Clarion Congress Hotel Prague, Prague, Czech Republic, Aug. 19-24 (2012).

Y. Takabatake, K. Fushimi, T. Nakanishi, Y. Hasegawa; Stability of Passive State of Iron Single Grains in Sulphuric Acid Measured by a Micro-capillary-cell, 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Clarion

Congress Hotel Prague, Prague, Czech Republic,
Aug. 19-24 (2012).

倉内和則, 中西貴之, 伏見公志, 長谷川靖哉, 大塚
俊明; 「チタン不働態表面のin-situ偏光反射イ
メージング」, 2012年光化学会討論会, 9.12-14,
東京工業大学大岡山キャンパス, 東京 (2012).

伏見公志, 高島勇; 「硫酸中の純鉄の異方性溶解」
日本鉄鋼協会第164回秋季講演大会, 9.17-19, 愛媛
大学, 松山 (2012).

倉内和則, 伏見公志, 中西貴之, 長谷川靖哉, 大塚
俊明; 偏光反射イメージングによる不働態チタン表
面のin-situ 観察, 第59回材料と環境討論会,
9.24-26, 大雪クリスタルホール, 旭川 (2012).

Yu Takabatake, Koji Fushimi, Takayuki
Nakanishi, and Yasuchika Hasegawa, "Active
and Passive State of Iron in Sulfuric Acid
Measured by a Micro-capillary-cell",
Challenges in Advanced Chemistry of Asia, 2012
HU-NU-SNU-NIMS/MANA Joint Symposium, 12.6-7,
Hokkaido University, Sapporo (2012).

倉内和則, 伏見公志, 中西貴之, 長谷川靖哉, 大塚
俊明; 「偏光反射イメージングによるチタン不働態
皮膜変化のその場観察」, コロージョン・ドリーム
2012-若手研究者セミナー, 12.7, 東京工業大学大
岡山キャンパス, 東京(2012).

高島勇, 伏見公志, 中西貴之, 長谷川靖哉; 「硫酸
中での純鉄表面の異方性活性溶解および不働態化挙
動」, コロージョン・ドリーム2012-若手研究者セ
ミナー, 12.7, 東京工業大学大岡山キャンパス, 東
京(2012).

伏見公志; 「腐食科学への微小電気化学法の適
用」, 電気化学会第80回大会, 3.29-31, 東北大学
川内キャンパス, 仙台(2013).

柳澤慧, 伏見公志, 中西貴之, 長谷川靖哉, 河野崇
史, 木村光男; 「微小キャピラリーセルを用いた二
相炭素鋼の分極挙動」, 電気化学会第80回大会,
3.29-31, 東北大学川内キャンパス, 仙台(2013).

高島勇, 伏見公志, 中西貴之, 長谷川靖哉; 「微小
キャピラリーセルを用いた純鉄の定電位アノード分
極」, 電気化学会第80回大会, 3.29-31, 東北大学
川内キャンパス, 仙台(2013).

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, 3.29-
31, 東北大学川内キャンパス, 仙台(2013).

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[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

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: