特集

腐食研究の最前線

各種プラント、道路・橋梁、発電所などのインフラストラクチャーを支える金属材料の経年劣化の主要因子は腐食劣化であり、我が国におけるインフラストラクチャーの腐食による直接損失額は GNP の 1~2% にも達すると予測されている。腐食は各種電池を含む電気化学デバイスの寿命を決定する重要な因子の一つでもある。金属の腐食は電気化学反応であり、様々な環境における多様な金属材料の腐食現象を理解し、それを制御するために、腐食研究も電気化学計測技術を含む周辺技術の発展とともに日々進化を遂げている。

本特集では、「腐食研究の最前線」と題し、この分野をリードする研究者の方々に最新の研究内容に関する解説をお願いした。腐食研究者以外でも興味を持って頂ける内容を多く含んでいるので、ぜひご一読いただきたい。

(編集委員会特集担当 幅崎 浩樹)

1 超低加速・超高分解能電界放出型走査型電子顕微鏡と高周波グロー放電スパッタリングによる新規試料表面前処理法の拓く腐食科学の新たな世界

清水 健一

1 はじめに

腐食した金属の表面は酸化物や水酸化物などの腐食生成物で覆われている。これらの腐食生成物は非導電性のため、腐食試験後の試験片の表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察するときには表面を Pt-Pd などの薄い導電性コーティング (~数 nm) で被覆する必要があった。10~20 kV の加速電圧でそのまま観察すると表面が帯電し、安定した画像が得られないからである。導電性コーティングで被覆すれば“腐食生成物そのものの表面”を直接観察できないことになり、このことが腐食の研究における SEM の有効性を大きく削ぐ要因の一つである。しかしながら最近登場した超低加速・超高分解能電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) はこうした状況を大きく変えようとしている。加速電圧を 1~2 kV 程度ま

で下げると、試料表面に入射する電子と試料表面から放出される電子の数が等しくなり、非導電性試料でも試料表面が見かけ上帯電しなくなる。このため腐食生成物で覆われた試験片の表面を“そのまま”観察・分析できるようになった^{1,3)}。さらに、低加速での分解能も飛躍的に向上し、市販されているこのタイプの高性能 FE-SEM の分解能は加速電圧 1.0~1.5 kV で 1.5 nm 程度に達し、加速電圧 1.0 kV で 0.9 nm の分解能を持つ機種まで登場した⁴⁾。これだけの分解能があれば 30~50 万倍の高倍率でも“最表面付近 (~2 nm) の真の情報”を反映した非常に鮮明な画像が得られる。

超低加速・超高分解能 FE-SEM の進歩は分解能の向上にとどまらない。“電子顕微鏡は磁界レンズ”という従来の常識を覆し、磁界レンズと静電レンズを組み合わせた全く新た

な電子光学系を持つ機種が登場した⁵⁾。磁界レンズの球面収差を静電レンズにより逆収差をかけて打ち消すことで分解能は飛躍的に向上した。さらに、この電子光学系はビーム軸上でクロスオーバー・ポイントを持たないため照射系と検出系が一体となった設計が初めて可能となり、試料表面から放出される電子をエネルギーおよび角度別、すなわち“情報別”に取り分けることが可能となった。つまり、“バルク試料の表面をSEM観察”するだけで、表面の形態や組成情報ばかりでなく、鉄鋼などの金属材料ではサブグレインや転位などといった金属組織まで反映した高分解能像をだれもが簡単に撮影できる新たな時代が到来した^{1,3)}。

本解説では、腐食研究への超低加速・超高分解能FE-SEMの応用の一例として、NaCl水溶液中におけるSUS 304ステンレス鋼の孔食発生とMnSナノ介在物との関連を取り上げてみたい。

2 高性能FE-SEMに見合った試料表面前処理方法

超低加速・超高分解能FE-SEMを腐食の研究に用いる際に最も重要なのは試験片の“前処理”である。

超低加速・超高分解能FE-SEMでは観察時の加速電圧は1~2 kVと低く、検出される二次電子や反射電子の中で最表面付近(<2 nm)から放出されるものの割合が増加する(Ref. 2, pp.11~12)。したがって、“汚染がなく、平滑で、前処理による表面付近組成の変化(介在物なども含む)や損傷がない”試験片が必要である。さもないと、腐食開始初期におけるナノオーダーでの表面の形態、組成、および金属組織の変化を明確に識別することはできない。原子レベルの分解能を持つ走査トンネル顕微鏡(STM)や原子間力顕微鏡(AFM)を腐食の研究に利用しようと思えば、原子レベルで制御された平滑で清浄な表面を持つ試料が必要とされるのと事情は全く同じである。腐食の研究で今でも頻繁に用いられている“2,000番程度までのエメリー紙で研磨、アセトンで脱脂、蒸留水で水洗、そして最後にドライヤーで乾燥させた”といった前処理を施した試験片の使用など論外である。

ではどのようにすれば超低加速・超高分解能FE-SEMの性能をフルに発揮させることができるような表面を持つ試験片を得ることができるのであろうか？高純度金属や単結晶などでは、電解研磨により鏡面仕上げした試料を真空中や水素雰囲気中で焼鈍することで清浄で、原子レベルで平滑なテラスを持つ試験片が得られる。しかし、ステンレス鋼などの実用合金では容易なことではない。電解研磨や化学研磨は介在物の選択的な溶解や固溶する合金添加元素などの表面濃縮などを引き起こし、表面の組成をバルクから想定されるものとは全く異なったものに変えてしまう。電解研磨や化学研磨が適用できないとなれば機械研磨でできるだけ丁寧に研磨するほかない。まず、試験片の研磨を3ミクロン程度の大きさのアルミナ粒子を含む懸濁液から始め、徐々に粒子の大きさを小さくし、0.05ミクロンのアルミナ懸濁液で鏡面仕上げする。それでも表面付近の組織はわずかに変形しており、2~3万倍程度の倍率でSEM観察すると表面には研磨傷も残されている。こうした表面の研磨傷や金属組織の損傷を取り除くには、研磨粒子が球状のコロイダルシリカ懸濁液(BUHLER, 粒径0.02 μm)を用い、できるだけ負荷をかけないようにしながら丁寧に研磨し最終仕上げする必要がある。コロイダルシリカ懸濁液のpHは市販されているものでは9付近であるの

で、酸を加え7付近に調整し、金属間化合物などの介在物の溶解を出来るだけ防ぐようにすることも重要である。

市販のSUS 304ステンレス鋼(18Cr-10Ni, 大きさ15 mm × 15 mm × 0.2 mm, フルウチ化学)を2,000番のエメリー紙で研磨した表面とコロイダル研磨仕上げした表面をCarl Zeiss社製ULTRA 55型FE-SEMを用い、加速電圧1.5 kV, in-lens SE imaging modeで撮影した写真をそれぞれFig. 1 (a) および (b) に示した。In-lens SE imaging modeではin-column型の二次電子検出器を用いてエネルギーの低い二次電子(<50 eV)のみを選択的に検出するので、通常のEverhart-Thorneley型外部検出器を用いるSE 2 imaging modeに比べて分解能が高く、表面電位に敏感な像が得られる⁶⁾。

2,000番のエメリー紙で研磨した表面には研磨傷が縦横に入り乱れ、表面付近の金属組織も大きく変形している(Fig. 1 (a))。今回の試料では介在物は大きなものでも~3ミクロン程度であるため、このような表面では今回使用したような高性能FE-SEMを用いて観察しても介在物を明確に識別することなどとてもできない。

これに対してコロイダルシリカを用いて最終研磨仕上げした表面は見違えるようにきれいで(Fig. 1 (b)), ~2万倍程度の倍率で観察しても研磨傷などは全く見えない。表面付近の金属組織の損傷もきれいに取り除かれているため、今回使用したULTRA55のように電子ビームの平行性がよいFE-SEMで観察するとin-lens SE imaging modeで観察してもchanneling contrastにより方位の異なるグレインが識別で

Fig. 1 Scanning electron micrographs of mechanically polished SUS 304 stainless steel : (a) mechanically polished using a 2,000 grade SiC paper; (b) mirror-finished using a suspension of colloidal silica.

きる。また像のコントラストが表面電位に敏感なため介在物もひじょうに鮮明に観察できる。写真右下に ~ 2 ミクロンほどの大きさの介在物が存在する。その左わきの四角で囲んだ像はこの介在物を high-angle BSE imaging mode で撮影した写真である。ここでは in-column 型の反射電子検出器とエネルギーフィルターを用い、入射ビームに対して 15° の立体角の中に後方弾性散乱されてきた $1.4\sim 1.5$ keV のエネルギーをもつ反射電子 (Backscattered electron, BSE) のみで結像している。このため、コントラストの組成敏感性 (Z-contrast sensitivity) が非常に高い反射電子像が得られる。コントラストの違いは組成 (平均原子番号, 密度) の違いを示している。この像は一般的に組成像と呼ばれている。この介在物には三つの異なるコントラストを示す領域があることから、三種類の組成の異なる物質からなる複合介在物であることがわかる。

Fig. 1 (b), 右上の挿入写真は左側に見える円形の介在物の拡大写真で倍率は ~ 10 万倍である。2万倍程度ではきれいに見える表面でも 10万倍を超えると汚れなどが目立つようになる。この円形の介在物は MnS で、その表面には研磨された母材がところどころに塗りつけられている。

コロイダルシリカ懸濁液を用いて丁寧に研磨仕上げすることで高性能 FE-SEM 観察にも耐えられるきれいな表面が得られる。しかしこれにも限界があり、表面にはどうしても薄い汚染層が残されてしまう。これ以上きれいな表面を得ようと思えば、この汚染層を何らかの方法で除去するほかない。ただし、この過程で表面の組成が変化し、また損傷を受けるようなことがあってはならない。当然のことながら電解研磨や化学研磨などの手法は使えない。ではどうすればよいのであろうか? 実に簡単である。高周波グロー放電スパッタを用いればよい。

ここでは、Cu 表面に吸着したチオ尿素の単分子膜を原子レベルの深さ分解能でデプスプロファイル分析できる高周波グロー放電発光分光法^{2,3,7)} のユニークなスパッタ特性をコロイダルシリカで鏡面研磨した面の最終仕上げに利用する。高周波グロー放電スパッタでは表面に入射する Ar^+ イオンのエネルギーは 50 eV 以下と極めて低いが Ar^+ イオン電流密度は $\sim 1000 \text{ Am}^{-2}$ と非常に高いという特徴がある^{3,8)}。銅単結晶の (111) 面に垂直方向から Ar^+ イオンが入射した時、 Ar^+ イオンの侵入深さは $0.1 \text{ nm}/100 \text{ eV}$ にすぎない⁹⁾。これを考慮すれば、スパッタした表面のダメージ層は存在したとしても最表面の一原子層に限定される (Ref. 2, pp.49~55)。また、 Ar^+ イオンのエネルギーがこのように低くとも電流密度が非常に高いので $1\sim 10 \mu\text{m}/\text{min}$ と非常に高いスパッタ速度が得られ、処理時間が数秒と極めて短くてすむ。さらに、パルス・モードを用いてスパッタと休止を繰り返しながらスパッタすることで、スパッタに伴う熱の影響も避けることができる。スパッタ時間を変えることで除去する表面層の厚さを簡単に制御できるのも大きな利点である。処理自体も実に簡単である。スパッタには市販の装置を用いればよい。サンプルホルダーに研磨した試験片を取り付けてから、スパッタが終わり、試験片を取り外すまでの時間は $3\sim 10$ 秒程度のスパッタ時間も含め 1 分程度で済む。スパッタ処理される領域は通常は直径 $\sim 3 \text{ mm}$ であるが、特注のアノードを用いれば直径 $\sim 7 \text{ mm}$ まで広げることできる。

コロイダルシリカで最終鏡面仕上げした試料片を、

Horiba/Jobin Yvon RF5000 GDOES を用い、Ar 圧力： 650 Pa 、パワー： 20 W 、パルス・モードで 3 秒間スパッタし、 $\sim 50 \text{ nm}$ の厚さの表面層を除去した。この表面を加速電圧： 1.5 kV 、ワーキング・デイスタンス (WD)： 3 mm 、in-lens SE imaging mode で撮影した写真を Fig. 2 (a) および (b) に示した。

3 秒間のスパッタ処理により表面の汚染層はきれいに取り除かれ、同時に異方性スパッタにより FCC 構造を持つステンレス鋼では (110) 面のテラスとステップからなる表面が出現する³⁾。このため、個々のグレインの結晶方位の変化に対応して Fig. 2 (a) に見られるような様々な表面模様が出現する。スパッタ模様は結晶方位の変化に対して非常に敏感に変化するので、これを利用してサブグレインを識別することもできる。

Fig. 2 (b) の中央付近に ~ 2 ミクロンの大きさの複合介在物が観察できる。写真右上の挿入写真はこの介在物の high-angle BSE 像で、コントラスト (組成) が異なる 3 つの領域が見られる。それぞれの領域を X-線エネルギー分析 (EDX 分析) すれば組成を決定できる。この複合介在物のように大きさが小さいときには加速電圧を 3.5 kV 程度まで下げ、空間分解能を高めることが重要である。ちなみに複合介在物の中での最も明るいコントラストを示す領域は MnS、中間のコントラストを示す領域は TiO_2 、そして複合介在物の両端にある最も暗いコントラストを示す二つの領域は Al_2O_3 である。

高周波グロー放電スパッタはただ単に表面を覆っている薄い汚染層を除去するだけではない。もう一つの非常に重要な

Fig. 2 As Fig. 1 (b), but after radio-frequency-powered glow discharge sputtering for 3 s at an Ar pressure of 650 Pa and a power of 20 W using the pulse-mode. A mixed inclusion of ~ 2 microns size is seen in b.

効果を持っている。その効果は Fig. 2 (b) のように～3 万倍程度の倍率ではよくわからないが、倍率を 10 万倍以上に上げると鮮明になる。Fig. 2 (b) に見える MnS/TiO₂/Al₂O₃ 複合介在物の四角で囲った部分を拡大したのが Fig. 3 (a) である。倍率は 20 万倍である。介在物の表面にそれぞれに特有なスパッタ模様が出現している¹⁰⁾。粒状の模様を示す領域は MnS、～10 nm 程度までの大きさの明るい斑点が点在する領域は Al₂O₃、そして帯状の網目模様を示す領域は TiO₂ である。今回用いた試料には TiN も存在する。TiN の表面は滑らかで、他の介在物に見られるようなスパッタ模様は見えない (Fig. 3 (b))。

高周波グロー放電スパッタにより MnS、TiO₂、Al₂O₃ および TiN になぜ Fig. 3 に見られるような特徴的な表面模様が出現するのかについては現在のところ不明であり、その詳細の解明には今後の研究が必要である。しかし重要なことは、スパッタ模様と EDX 分析の結果が例外なく一対一に対応しているということである。つまり、スパッタ模様が異なる介在物の組成を EDX 分析によりいったん特定してしまえば、その後は分解能が高い in-lens SE imaging mode で観察するだけで介在物の種類を特定できる。

すでに述べたように、複合介在物の組成の変化を知りたいければ high-angle BSE imaging mode で観察すればよい。高周波グロー放電スパッタで処理した表面は汚染がきれいに取り除かれているので high-angle BSE 像の観察に理想的である。しかし、TiN と TiO₂ のように平均原子番号と密度が似ている場合にはあまりコントラストの差がつかないという欠点がある (Fig. 3 (c))。このような場合でもスパッタ模様

を利用すれば TiN と TiO₂ を明確に識別できる。今回使用した ULTRA55 では in-lens SE imaging mode の分解能は加速電圧が 1.5 kV では～1.0 nm 程度まで達しているので、複合介在物の大きさが数十 nm のものでもその組成の変化を～50 万倍程度の高倍率で鮮明に観察できる。

一例をあげよう。Fig. 4 (a) は～100 nm の大きさの MnS/Al₂O₃/TiN 複合介在物の in-lens SE 像で、倍率は 40 万倍である。スパッタ模様により大きさが～20 nm にも満たない Al₂O₃ をはっきりと識別できる。同時に取得した high-angle BSE 像 (Fig. 4 (b)) のコントラストの変化も Fig. 4 (a) のスパッタ模様の変化に正確に対応している。Fig. 2 (b) と同様、最も暗いコントラストを示す円形の領域が Al₂O₃ である。最新の Scanning Auger Microprobe (SAM) や高分解能透過電子顕微鏡を用いてもこのような分解能で複合介在物を迅速かつ簡単に分析することはできない。

電子顕微鏡の分野では X-線検出器の分野でも大きな進展が見られた。最近登場した SDD 検出器 (Silicon Drift Detector) では X 線の検出効率が従来の Si-Li 検出器に比べ飛躍的に向上した。これにより、EDX 分析にかかる時間が大幅 (十分の一程度) に短縮された。点分析に要する時間は数秒、線分析で 30 秒程度、そして面分析でも 3 分もあればきれいな元素マップが得られるようになった。面分析の一例を Fig. 5 に示した。スパッタ模様 (Fig. 5 (a)) から介在物が MnS/TiN/Al₂O₃ 複合介在物であることはすでに明白であるが、EDX 元素マップでもこのことがはっきりと示されている (Fig. 5 (b))。ここでは空間分解能を向上させるため、

Fig. 3 (a) An enlargement of the boxed area shown in Fig. 2 (b), showing sputter-induced textures for MnS, TiO₂ and Al₂O₃ inclusions; (b) an in-lens SE image of a MnS/TiO₂/TiN mixed inclusion; (c) as (b), but high-angle BSE image.

Fig. 4 A fine MnS/Al₂O₃/TiN mixed inclusion of ~100 nm size : (a) in-lens SE image; (b) high-angle BSE image.

Fig. 5 A MnS/Al₂O₃/TiN inclusion : (a) an in-lens SE image; (b) an EDX elemental map.

加速電圧は 3.5 kV と低くし、Ti および Mn の検出には L 線を用いた。面分析に要した時間はわずか 5 分である。

今回使用した ULTRA55 にはもう一つ重要な imaging mode がある。Channeling BSE imaging mode である。ここでは加速電圧を ~ 10 kV 程度に上げ、低角反射電子 (low-angle BSE) を選択的に検出する。この像は一般的に Electron Channeling Contrast Image とよばれているが、著者らは簡略化し channeling BSE 像とよんでいる³⁾。加速電圧が ~ 10 kV と高いことから、反射電子の放出領域が大きくなり分解能が低下すると思われるかもしれない。しかしここでは single-scattered BSE を主に検出しているので反射電子の放出深さは表面から ~ 10 nm 程度までとなり、金属材料ではグレイン、サブグレイン、さらに転位などの金属組織に関する情報を反映した鮮明な像が 10 万倍程度の高倍率でも得られる。

Channeling BSE imaging mode で観察するとグレインやサブグレインなどが非常に鮮明に観察できるようになるだけでなく、今回の試料では介在物の大きさ、分布、さらに介在物の表面存在密度などに関する知見を容易に得ることができる (Fig. 6)。数百倍で観察すればグレイン・サイズや数ミクロン程度の大きさの介在物の広範囲における分布がよくわかり (Fig. 6 (a), 矢印)、倍率を数万倍に上げれば数十 nm の大きさの介在物でもはっきりと識別できる (Fig. 6 (b), 矢印)。今回の試料では介在物の大きさは大きなものでも ~ 3 ミクロン程度までである。介在物の分布は不均一で、1 ミクロン以上の大きさのものの表面存在密度は $\sim 1.4 \times 10^4$ 個/cm² である。これに対して大きさが 1 ミクロン以下の微細なもの

Fig. 6 Channelling BSE images of a mirror-finished SUS 304 stainless steel : (a) a low-magnification image, showing distribution of inclusions of a few microns size; (b) a high-magnification image, revealing fine inclusions of sizes down to several tens nanometers.

の表面密度はミクロンサイズのものに比べはるかに多く $\sim 2.3 \times 10^6$ 個/cm² である。

3 SUS 304 における孔食の発生と MnS 介在物との関連^{11,12)}

コロイダルシリカで鏡面仕上げした試験片の表面にわずかに残された汚染や損傷層を高周波グロー放電スパッタにより取り除くことで、清浄で前処理に伴う損傷や組成の変化もない理想的な表面をステンレス鋼などの実用合金についても容易に得ることができるようになった。介在物の表面に現れる特徴的なスパッタ模様を利用すれば ~ 10 nm 程度の大きさの介在物でもその組成を直ちに知ることができ、また channeling BSE imaging mode で観察すれば介在物の大きさや分布も正確に知ることができる。

このような理想的な表面を持つ SUS304 試験片が得られれば、あとは腐食試験を行い、腐食試験後の試験片の表面を ULTRA55 のような高性能 FE-SEM で観察・分析するだけである^{13,14)}。ここでは 0.3 % NaCl 水溶液中において $6.94 \mu\text{Acm}^{-2}$ で 30 分間定電流分極した後の結果を紹介する。なお紙面に制約があるので、紹介するのは要点のみにとどめ、詳細は別途報告する¹⁵⁾。

分極後の試料表面の SEM 観察結果を Fig. 7 および 8 にまとめた。Fig. 7 はピット発生初期の様子である。まず、MnS は非常に特異な溶解挙動を示す¹⁶⁾。MnS 介在物があったところはポリマー状の薄い殻のようなもので塞がれており、そ

の下に MnS が溶解して形成された空洞が存在する (Fig. 7 (a), 四角で囲った部分). EDX 分析してみると硫黄は検出されるが Mn は全く検出できない. さらにこの殻の表面には MnS に特徴的な粒状のスパッタ模様が転写されているので, この殻が MnS の溶解により生成したポリマー状の硫黄であることは疑いない.

Fig. 7 (a), (b), (c) および (d) の円で囲んだ部分に見られるように, ピットは必ず MnS を起点として発生し, ステップなどを起点として発生することはない. また, MnS が単独で存在するか, あるいは他の介在物と複合介在物を形成しているかは全く関係ない (Fig. 7 (d)). MnS が溶解してできた硫黄の殻の周りの暗い部分がピットである. この部分は素地の金属がピットの発生に伴い溶解除去され, 表面は薄い不動態皮膜 (~ 3 nm) のみで覆われている. In-lens SE imaging mode ではこの不動態皮膜の表面から放出されるエネルギーの低い二次電子 (~ 10 eV) のみを検出するためコントラストは局所的な表面電位の影響を非常に受けやすい.

Fig. 7 In-lens SE images of a sputter-cleaned SUS 304 stainless steel after galvanostatic polarization in an aerated 0.3% NaCl solution for 30 min at $6.94 \mu\text{Acm}^{-2}$, showing initial stages of pit initiation at MnS inclusions.

ピットの部分では素地金属が溶解除去されているため周りに比べ若干プラスに帯電し, このため検出される二次電子の量が少なくなり暗く見えるものと考えられる⁶⁾. 10 万倍以上の倍率で観察するとピットの部分を覆う不動態皮膜に金属表面のスパッタ模様が転写されているのがよくわかる (Fig. 7 (b), (c)). MnS が溶解してできた空洞を覆うポリマー状の硫黄の薄い殻は観察時に電子ビームが当たると凝集するためか収縮する. これによりポリマー状の硫黄の薄い殻がまわりの金属表面を覆う不動態皮膜からはがれ, 下に隠れていた空洞がはっきりと見えるようになることがある (Fig. 7 (c)).

今回の試料には MnS のほかに TiN, TiO_2 , および Al_2O_3 などの介在物が存在するが, これらの介在物是不活性でピットの発生とは何ら関連がない. このことは Fig. 7 (d) の二つの複合介在物を比較すれば明白である. スパッタ模様から四角で囲んだ左側の介在物は TiO_2/TiN , 円で囲んだ右側の介在物は MnS/ TiO_2/TiN であることが直ちにわかる. TiO_2/TiN には何の変化も見られない. これに対して, MnS/ TiO_2/TiN の周りにはピットの発生を示す暗い領域がみられる.

Fig. 8 はより発達したピット例である. 起点となる MnS の大きさや MnS が他の介在物と複合介在物を形成しているかなどによりさまざまな特徴を持ったピットが観察できる.

Fig. 8 (a) のピットは Fig. 7 (a), (b), および (c) に示した初期ピットのように ~ 100 nm の大きさの MnS 介在物を起点として発生し, ~ 500 nm 程度の大きさまで発達している. ピットを覆う不動態皮膜は半分ほど破れ, 破れたところ

Fig. 8 In-lens SE images of well-developed pits : (a) a pit initiated at MnS inclusion of ~ 100 nm size; (b) a pit initiated at MnS/ TiO_2 mixed inclusion of ~ 1 micron size.

を通してピットの底までよく見える。ピットを覆う不働態皮膜には MnS の溶解の過程で生成したポリマー状の硫黄の薄い殻が保持されている。この硫黄の殻には MnS の粒状のスパッタ模様が転写されているので周りの不働態皮膜と容易に識別できる。不働態皮膜には素地金属表面のスパッタ模様が転写され、ピットの壁には破れた不働態皮膜が張り付いている(写真, 矢印)。ピットを覆う不働態皮膜が Fig. 7 のものと比べ明るく見えるのは、不働態皮膜が破れているところでは不働態皮膜の表面と裏面双方から放出される二次電子を in-lens SE 検出器で検出するため、検出される二次電子の量が増えるからである。ピットを覆う不働態皮膜の裏側に溶け残った薄い素地金属があるためではない。

Fig. 8 (b) は 1 ミクロン程度の比較的大きな複合介在物を起点として発達したピットの一例である。2 ミクロン程の大きさに発達したピットの底に ~500 nm の大きさの複合介在物の一部が横たわっている。この介在物の表面を拡大してみると TiO₂ に特徴的な網目状の模様がみえ、EDX 分析を待つまでもなくこの介在物は TiO₂ であることがわかる。ピットの下側の部分の四角で囲んだ箇所を拡大してみると、MnS の溶解に伴い生成したポリマー状の硫黄の殻がまわりの不働態皮膜と一緒にピットの壁に張り付いて残っている。Fig. 7 (d) で示したように、TiO₂ は不活性でピットの起点になることはないので、このピットが MnS/TiO₂ 複合介在物を起点として発達したものであることは明白であろう。

4 おわりに

超低加速・超高分解能 FE-SEM を腐食の研究に利用するうえで最も重要なことは“試験片表面の前処理と FE-SEM の性能は車の両輪”だということである。どちらが欠けても良い結果は得られない。コロイダルシリカによる鏡面研磨仕上げと高周波グロー放電スパッタを組み合わせた新規前処理法が確立したことで、“清浄で前処理に伴う損傷や表面の組成の変化がなく、介在物の種類、大きさ、さらにそれらの分布までもが明らかな理想的な表面”をステンレスなどの実用合金についても容易に得ることができるようになった。このような“理想的な表面”を持つ試験片を用いれば高性能 FE-SEM の性能をフルに発揮させることができ、腐食に伴う表面の形態、組成、および金属組織の変化をナノレベルの分解能で明らかにすることができる。これまでに報告されている研究で SUS 304 ステンレス鋼における孔食の発生の初期過程と MnS 介在物との関連をこれほど明快に示した例があったであろうか？まさに“Seeing is believing”である。いや“Seeing is the only way towards the better understanding of highly localized processes of corrosion”というほうが適切かもしれない。雑な前処理をした試験片を用い、漠然と SEM 観察した結果をもとに隙間腐食モデルを組み立て、それをもとにいくら数学的に精緻な解析をしてみても出発点となるモデル自体に欠陥があれば何もならない^{17,18)}。あくまでも“最初に腐食した試験片表面の詳細な観察ありき”である。数百倍で試料表面の全体像を把握し、必要があれば特定の箇所を ~50 万倍の高倍率で観察・分析できる超低加速・超高分解能 FE-SEM は非常に有効な手法である。もちろん限界もある。SEM は ex-situ な手法であるので、AFM や STM などのようにその場観察はできない。しかし落胆する必要はない。腐食科学の創成期、1920 年代の Evans らの研究に見

られるように、試験片の表面に残された腐食の痕跡から実際に表面で進行した腐食のプロセスを鮮明に描き出すのが人間の英知であり、そしてそれこそが腐食科学の真髄ではないだろうか？

ピット発生の初期過程が明らかになれば、あとはピットの発生過程を起点となる MnS の溶解過程との関連のもとに説明するだけである。しかし、ここでは敢えてそうすることはせず、縁あって本解説を読まれた読者の方々の自由な発想にゆだねたいと思う。どのような説明が飛び出すか楽しみである。

最後に本解説がこれからの腐食研究を担う若い研究者の方々にとって参考になるところがあれば幸いである。

謝 辞

EDS 分析にご協力いただいた(株)SII NT 横浜研究所、立花繁明氏に心より感謝します。本解説の一部は岩手大学工学部応用化学科八代仁教授との共同研究として行われたもので、分極測定をしていただいた八代仁教授に感謝します。

文 献

- 1) 清水健一, 三田智明, 表面技術, **59**, 789 (2008).
- 2) K. Shimizu, T. Mitani, *A New World of Scanning Electron Microscopy*, Nikkan Kogyo Shinbun (2007).
- 3) K. Shimizu, T. Mitani, *New Horizons of Applied Scanning Electron Microscopy*, Series Surface Science 45, Springer, Heidelberg (2009).
- 4) R. Young, T. Templeton, L. Roussel, I. Gestman, G. van Veen, T. Dingle, and S. Henstra, *Microscopy Today*, **16**, 24 (2008).
- 5) H. Jaksch, *Mater. World*, Oct., 5 (1996).
- 6) J. Cauxaux, *Ultramicroscopy*, **110**, 242 (2010).
- 7) K. Shimizu, R. Payling, H. Habazaki, P. Skeldon, and G. E. Thompson, *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 692 (2004).
- 8) K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon, and G. E. Thompson, *Surf. Interface Anal.*, **35**, 563 (2003).
- 9) L. C. Fledman and J. W. Mayer (eds.), *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*, Elsevier, Amsterdam (1986).
- 10) K. Shimizu and T. Mitani, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **54**, 275 (2011).
- 11) 杉本克久, 材料と環境, **57**, 375 (2008).
- 12) 原信義, 材料と環境, **59**, 212 (2010).
- 13) 清水健一, 材料と環境, **59**, 245 (2010).
- 14) 清水健一, 材料と環境, **59**, 360 (2010).
- 15) H. Yashiro and K. Shimizu, to be published.
- 16) M. P. Ryan, D. E. Williams, R. C. Chater, B. M. Hutton, and D. S. McPhail, *Nature*, **415**, 770 (2002).
- 17) T. Suter, E. G. Webb, H. Bohni, and R. C. Alkire, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, B174 (2001).
- 18) E. G. Webb, T. Suter, and R. C. Alkire, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, B186 (2001).

●著者プロフィール

氏名: 清水 健一 Kenichi SHIMIZU
所属: 慶応義塾大学経済学部
役職: 教授
趣味: 家族, ネコの観察