走査型トンネル顕微鏡による低合金鋼の 微小腐食機構の研究*

升田 博之**, 松岡 三郎**, 長島 伸夫**

** 金属材料技術研究所

Study on Micro-corrosion Mechanism for Low Alloy Steel by Scanning Tunneling Microscope*

Hiroyuki Masuda**, Saburo Matsuoka** and Nobuo Nagashima**

** National Research Institute for Metals

The scanning tunneling microscope (STM) can be used not only in vacuum but also in air and in aqueous solution. There has been no device which can detect sub-micron range of the surface morphology change by electrochemical reaction. Therefore study on the possibility of in-situ quantitative evaluation of micro-corrosion around micron range was carried out by using the STM. The corrosion behavior of the low alloy steel in 1% NaCl and 0.1% HNO₃ aqueous solution was studied by the STM. The local corrosion rate was obtained by the subtraction between STM images. The average corrosion rate was also obtained by averaging all data after subtraction between STM images. The obtained average corrosion rate was well coincident with the corrosion rate calculated from Faraday's conversion of the anode current density, while the local corrosion rate was more than 3 times larger than the average corrosion rate. From these results, it is concluded that the local corrosion behavior can be studied very accurately by the STM.

Key words: scanning tunneling microscope, 1% NaCl, 0.1% HNO₃ bipotentiostat, image subtraction, corrosion rate

1. 緒 言

開発されてまだ 10 年もたっていない走査型トンネル顕微鏡¹⁾ (STM) は真空中のみならず大気中や水溶液中でも原子オーダーの微小領域から数十 μm の領域まで観察でき、しかも分析機能も有する。水溶液中でこのような微小領域の電極反応を測定できる装置はいままでなく、そのため STM を用いた研究は今後飛躍的な発展が期待されている。水溶液中の電位規制下での STM 観察は板谷ら²⁾ によって始められ、藤島らの³⁾ レビューでわかるように、おもに貴金属上での電極反応が調べられており、鉄鋼材料についてはほとんど水溶液中での観察がなされていないのが現状である。そこで本報においては低合金鋼の腐食溶解挙動を STM で観察し、その微小腐食メカニズムを検討する。

2. 実験方法

供試材として低合金鋼 SNCM439 (C: 0.40, Si: 0.33, Mn: 0.77, P: 0.008, S: 0.004, Ni: 1.88, Cr: 0.88, Mo:

Fig. 1 STM system for aqueous solution.

* 腐食防食 '91 (東京) で一部発表

** 〒153 東京都目黒区中目黒 2-3-12 (2-3-12 Nakameguro, Meguroku, Tokyo, 153 Japan)

Fig. 2 STM images of Vickers trace on SNCM steel. (a) Bird's eye view, (b) 8 bit gray image.

0.26, Cu: 0.02 wt%, σ_y : 974MPa, σ_B : 1083MPa) を用いた。試験環境は 1% NaCl および 0.1% HNO_3 水溶液で、試験は直径 6 mm, 厚さ 1 mm の試験片を熱硬化型樹脂に埋め込み, 0.3 μm までバフ研磨した後行った。Fig. 1 に水溶液中の STM システムを示す。腐食セルは直径 30 mm 高さ 15 mm のテフロン性で、参照電極はビーエーエス社の Ag/AgCl 微小電極、対極は白金電極を用いた。STM 測定に際しては約 11 cc 程度の溶液を腐食セルに注入して行った。水溶液中の電位規制下で試験を行う場合、ファラデー電流の変化が STM による形状測定に影響を与えないようにするためにはトンネル探針に流れるファラデー電流をトンネル電流に対して 1 けた以上小さくする必要がある。そこで板谷²⁾らが考案したトンネル探針と試料の電位を独自に制御するバイポテンシオスタットおよび先端約 1 μm 以外をエポキシ樹脂で絶縁コートしたタングステン製のトンネル探針を用いた。STM のデータは 12 ビットの AD 変換器を用いて 16 ビットの計算器に 256 $\times$ 256 点取り込んでいる。そして 2 台のディスプレイを用いてリアルタイムに鳥かん図表示および画像ボードを用いた 256 階調のグレイメージ表示を行っている。これらの一連の操作は開発した機械語プログラムによって行っている。トンネルヘッドは広範囲な情報を得るため走査範囲が最大約 9 $\times$ 9 μm , 垂直方向の走査範囲が 3 μm のものを用いた。また、STM はそれ自身が基準高さをもっていることを利用して、画像の差分や画像全データの平均化処理により単位時間における局所的な腐食溶解量を求めた。

3. 結果と考察

3.1 大気中観察

STM 像の観察においてまず第 1 に重要なのは STM

像に歪みがないかを知ることである。そこで、形状がよくわかっているマイクロビッカース圧痕を観察した。

Fig. 2 (a) および (b) は SNCM439 鋼上のマイクロビッカース圧痕の STM 像をそれぞれ鳥かん図およびグレイ

Fig. 3 Polarization properties of SNCM steel and W tip in 1% NaCl solution.

Fig. 4 Polarization properties of SNCM steel and W tip in 0.1% HNO_3 solution.

Fig. 5 STM image of SNCM steel under cathodic potential in 1% NaCl solution.

イメージで示したものである。ここで走査範囲 8.925×8.55 μm, トンネルバイアス $V=50$ mV, トンネル電流

$I_t=1$ nA に設定した。鳥かん図表示では図中の左側に z 軸に対するスケールを示していた。またグレイメージでは黒い部分が凹んでいる部分に対応している。これらの STM 画像はピッカース圧痕の形状 (四角錐) によく対応しており、像に歪みがないことがわかる。また光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡では観察されにくい圧痕近傍の塑性変形も観察されている。

3.2 分極特性

Fig. 3 および Fig. 4 にそれぞれ 1% NaCl と 0.1% HNO_3 水溶液環境における SNCM 439 鋼およびタングステン探針の分極特性を示す。分極曲線は STM 用の腐食セル中で大気開放の条件でとり、電位走査はカソード電位からアノード方向に 120 mV/min で行った。カソード電位域において 1% NaCl 水溶液では酸素の、また 0.1% HNO_3 水溶液では水素の拡散限界電流密度を示す水平部が見られる。

水溶液中で STM 観察を行う場合、正確な像を得るためには探針に流れるフェラデー電流をトンネル電流より

Fig. 6 STM images of corroding surface for SNCM steel at the beginning of measurement in 1% NaCl solution. (a) Bird's eye view, (b) 8 bit gray image.

Fig. 7 STM images of corroding surface for SNCM steel after 4 minutes in 1% NaCl solution. (a) Bird's eye view, (b) 8 bit gray image.

Fig. 8 STM images of corroding surface for SNCM steel after 12 minutes in 1% NaCl solution. (a) Bird's eye view, (b) 8 bit gray image.

Fig. 9 Schematic representation of subtraction of STM images.

一けた以上小さくする必要がある。そのため基本的には探針の電位を探針の腐食電位近傍に設定しなければならない。探針の被覆がよい場合は広い電位領域において探針に流れるファラデー電流量は小さくなり、広い電位領域における STM の測定が可能となり、また逆に被覆が悪い場合、非常に狭い電位領域しか測定できないことになる。

3.3 水溶液中観察

3.3.1 1% NaCl 水溶液

まず試料電位を $E_w = -610$ mV のカソード電位域に設定した STM 像を Fig. 5 に示す。ここで走査範囲

Fig. 10 Subtraction of STM images between Fig. 6 and Fig. 8.

$4.2 \times 3.6 \mu\text{m}$, 電流密度 $I_w = -0.39$ A/m², 探針電位 $E_t = -600$ mV, トンネル電流 $I_t = 2$ nA に設定した。またトンネルバイアス $V = E_t - E_w$ で表される。Fig. 6~8 に示す腐食溶解が起こっている表面と比較して形状が平坦なのが見える。Fig. 6~8 にアノード電位域における STM 像の経時変化を示す。STM 像は電流密度が定常になったことを確かめてとった。Fig. 7 は Fig. 6 から 4 分後、また Fig. 8 は 12 分後の STM 像である。ここで試料電位 $E_w = -530$ mV, 電流密度 $I_w = 6.8$ A/m², 探針電位 $E_t = -550$ mV, トンネル電流 $I_t = 2$ nA に設定した。腐食溶解のため形状変化が起こっていることがわかる。そこで腐食速度を求めるため各画像の差分を求めた。画像差分の概念図を Fig. 9 に示す。図中で垂直方向の白い線が

Table 1 Corrosion rate obtained from STM measurement.

Environment	Subtraction between images	Maximum corrosion rate	Minimum corrosion rate	Average corrosion rate	Corrosion rate from I _w
1% NaCl	Fig. 6 - Fig. 7	0.89nm/sec	0.03nm/sec	0.32nm/sec	0.25nm/sec
	Fig. 7 - Fig. 8	0.50nm/sec	0.02nm/sec	0.02nm/sec	
	Fig. 6 - Fig. 8	0.45nm/sec	0.13nm/sec	0.13nm/sec	
0.1% HNO ₃	Fig. 11 - Fig. 12	1.57nm/sec	0.03nm/sec	0.03nm/sec	0.13nm/sec (0.66nm/sec)

Fig. 11 STM images of corroding surface for SNCM steel at the beginning of measurement in 0.1% HNO₃ solution. (a) Bird's eye view, (b) 8 bit gray image.

z 軸に対応すると仮定すると、測定開始時の画像（図中の上側）は腐食溶解のため時間とともに平均的に下方に移動する。各画素点における溶解量は画素間の z 軸の位置の差で与えられる。Fig. 10 はこのような考え方を基に Fig. 6 から Fig. 8 の画像を差分した像の鳥かん図グレイメージである。色の濃い部分が溶解量が少ない場所に対応させてある。また腐食溶解量は z 軸方向の長さ（例えば右下の点の溶解量はうすい白線の長さ約 180 nm）に相当する。⁵ Table 1 に差分によって求められた画像の全データの平均より平均腐食速度を求めた結果を示す。

またアノード電流密度を I_w とすると腐食速度 dh/dt は式 (1) で表わされる。

$$dh/dt = I_w M / z F \rho \tag{1}$$

ここで、 M : 平均原子量 (=55.8 g/mol), z : 反応価数 (=2), F : ファラデー定数 (96500 C), ρ : 密度 (7.9 g/cm³) である。式 (1) で求めた平均腐食速度は 12 分間の STM 観察で求めた平均腐食速度とほぼ一致しており、STM 像の画像差分を行うことにより局所的な腐食速度を精度よく求めることができることがわかる。また腐食形態に

ついて考察すると、全面腐食形態であるにもかかわらず、短時間内ではほとんど腐食溶解していない面と平均腐食速度の 3 倍以上の速さで腐食している部分があることがわかる。このことは全面腐食において非常に小さな単位領域で交互に腐食溶解が進展していることを示している。

3.3.2 0.1% HNO₃ 水溶液中

Fig. 11 および Fig. 12 に 0.1% HNO₃ 水溶液中の腐食電位付近における STM 像の経時変化を示す。ここで走査範囲 4.2×3.6 μm, 試料電位 $E_w = -430$ mV, 電流密度 $I_w = 3.4$ A/m², 探針電位 $E_t = -410$ mV, トンネル電流 $I_t = 1$ nA に設定した。また 1% NaCl 水溶液の場合と同様に電流密度が定常になったことを確かめて STM 像をとった。Fig. 12 は Fig. 11 から 4 分後の STM 像である。腐食溶解のため形状変化が起きていることがわかる。Fig. 13 は Fig. 11 から Fig. 12 の画像を差分した像の鳥かん図グレイメージである。1% NaCl 水溶液の場合と同様、ほとんど腐食溶解していない面と 2 倍以上の速さで腐食溶解している部分があることがわかる。また Table 1 に示したように見かけ上のアノード電

Fig. 12 STM images of corroding surface for SNCM steel after 4 minutes in 0.1% HNO_3 solution. (a) Bird's eye view, (b) 8 bit gray image.

Fig. 13 Subtraction of STM images between Fig. 10 and Fig. 11.

流密度から求めた腐食速度は STM で測定した腐食速度よりはるかに小さい。しかし -430 mV におけるアノード電流密度がほぼ同電位の酸素拡散限界電流密度に等しいと仮定して外挿した値 $I_w = 18 \text{ A/m}^2$ をアノード電流密度として用いると、表の中に () の値で示したようにはば STM の測定値と一致し、1% NaCl 水溶液の場合と同様に STM 像の画像差分を行うことにより局所的な腐食速度を精度よく求めることができることがわかる。

合と同様に STM 像の画像差分を行うことにより局所的な腐食速度を精度よく求めることができることがわかる。

4. 結 言

実験の結果以下のようなことが判明した。

- 1) STM にバイポテンシオスタットを組み合わせ、よく絶縁被覆された探針を用いることにより腐食溶解している面の観察が可能である。
- 2) STM の画像の差分を行うことにより観察領域の局所のおよび平均的な腐食速度を精度よく求めることができる。
- 3) SNCM 鋼の全面腐食において非常に小さな単位領域で交互に腐食溶解が進展している。

(Received March 25, 1991)

文 献

- 1) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber & E. Weible: *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 178 (1982).
- 2) K. Itaya & E. Tomita: *Surface Science*, **2**, L507 (1988).
- 3) 大森 隆, 酒巻健司, 藤島 昭: 防食技術, **39**, 564 (1990).