不動態金属表面の液中ナノインデンテーション

瀬尾 眞浩*, 千葉 誠*, 倉田 祐介*

北海道大学 大学院工学研究科 分子化学専攻

Nano-indentation to the Passive Metal Surfaces in Solution

Masahiro Seo*, Makoto Chiba* and Yusuke Kurata*

Graduate School of Engineering, Hokkaido University

This article reviewed the recent results of nano-indentation tests in solution for in-situ evaluation of the mechanical properties of passive iron and titanium surfaces electrochemically controlled in pH 8.4 borate solution. The hardness of passive metal surfaces in the solution could be determined from the load-depth curves measured with nano-indentation tests. In the absence of chromate treatment, the hardness of the passive iron (110) surface was larger by 10% than that of the passive iron (100) surface which was ascribed to the difference in surface atomic density of the substrate. The chromate treatment increased the hardness of the passive iron (100) surface. The effect of chromate treatment on hardness was explained in terms of high repassivation rate at the ruptured sites of passive film during nano-indentation in solution.

The hardness of the titanium surface obtained with nano-indentation under the electrochemical control at 5 V (RHE) after anodic oxidation at 5 V for 1 h in the solution was 3-4 times as large as that of the titanium surface obtained with nano-indentation in air after anodic oxidation at the same condition. This large difference in hardness was attributed to high repassivation rate at the ruptured sites of anodic oxide film under the electrochemical control at 5 V in the solution as well as the effect of the chromate treatment on hardness for the passive iron surface.

Key words : nano-indentation, hardness, single crystal iron, chromate treatment, polycrystalline titanium, anodic oxidation

1. 緒 言

固体表面の機械的性質と化学的あるいは電気化学的性質との間に相関性のあることが知られている。固体表面の機械的変化にともなう化学的あるいは電気化学的性質の変化を調べる分野はメカノケミストリ (Mechanochemistry) あるいはメカノエレクトロケミストリ (Mechano-electrochemistry) と呼ばれる。金属材料の活性経路腐食 (Active path corrosion: APC) による応力腐食割れは、メカノエレクトロケミストリの典型的な例である。また、固体表面の化学反応あるいは電気化学反応により機械的性質が変化する現象は、ケモメカニカル効果 (Chemo-mechanical effect) あるいはエレクトロケモメカニカル効果 (Electrochemo-mechanical effect) と呼ばれる。過剰カソード防食による金属材料の水素脆化割れはエレクトロケモメカニカル効果の典型的な例である。

鉄、ステンレス鋼、チタンなどの不動態金属の耐食性は表面に形成される非常に薄い (1~10 nm) 緻密な酸化皮膜、すなわち不動態皮膜によるものである。不動態皮膜は絶えず局部破壊と修復が繰り返されており、修復が不十分であると金属材料の局部腐食へと至る。金属の不動態について、メカノエレクトロケミカルな視点からの研究が必要とされるが、この視点からの研究は、これまであまりおこなわれていない。

最近、ナノメートル領域の非常に薄い固体表面層の機械的性質を評価することのできるナノインデンテーション法が開発された^{1),2)}。筆者らは、不動態化状態におかれた金属表面の液中ナノインデンテーションをおこない、メカノエレクトロケミカルな視点より金属の不動態を調べている³⁾⁻⁶⁾。ここでは液中ナノインデンテーション法と、これまで得られた不動態金属表面のメカノエレクトロケミカルな性質について紹介する。

2. 液中ナノインデンテーション

ナノインデンテーションには、図1に示される三角錐ダイヤモンドチップ (インデント) が用いられる。三角錐の面と稜のなす角度により Berkovich 型 (図1a) と cube corner 型 (図1b) がある。また、面方向のナノスクラッチには円錐型ダイヤモンドチップ (図1c) が用いられる。図2は原子間力顕微鏡 (AFM: Nanoscope IIIa) に取り付けられたナノインデンテーション装置 (Hysitron, Triboscope) のブロックダイアグラムである⁷⁾。灰色のブロックが AFM に、白ぬきのブロックがナノインデンテーション装置に所属する。AFM を併用することにより、インデント部の形状を観察することができる。インデンテーション装置の心臓部は、3枚の平行静電プレートからなるトランスデューサーであり、荷重と深さ (変位) を同時に測定することができる。液中インデンテーションの場合には、トランスデューサーが液レベルと接しないように、タングステンロッドに取り付けたダイヤモンドチップを使用する。図3は液中ナノインデンテーション用の小型電気化学セルである。セル

* 〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目 (Kita-13, Nishi-8, Kita-ku, 060-8628 Japan)

図1 ダイヤモンドチップ（インデンター）の種類
a: Berkovich 型, b: cube corner 型, c: 円錐型

図2 原子間力顕微鏡に取り付けたナノインデンテーション装置のブロックダイアグラム

図3 液中ナノインデンテーション用の小型電気化学セル

はディスク状試料電極、白金リング（対極）および白金線（参照電極）から構成されている。ところで、参照電極として用いられている白金線の電位は実験の前後で銀/塩化銀電極（飽和 KCl 水溶液）で校正する必要がある。なお、ここでは、銀/塩化銀電極で校正した試料電極の電位を標準水素電極（SHE）あるいは同じ溶液の可逆水素電極（RHE）基準で表すことにする。

ナノインデンテーションには、試料表面がナノメートル

オーダーで平滑であり、かつ、表面に機械加工層（Beilby 層）のないことが必要である。表面の凹凸は機械的性質の測定精度を低下させる。また、表面機械加工層は、転位や歪みなどにより一般に硬くなることが知られている。試料表面を、まずエメリー紙で機械研磨し、さらにアルミナ研磨剤あるいはダイヤモンドペーストでパフ研磨した後、電解研磨により表面の機械加工層を取り除くことが肝要である。

3. 荷重-深さ曲線から機械的性質の決定

ダイヤモンドチップを試料表面に接触させ、表面の垂直方向に一定速度で所定の最大荷重まで荷重をかけた後、同じ一定速度で荷重零まで荷重を除去する操作をおこなった際の深さの変化を測定することにより荷重-深さ曲線を求めることができる。図4はクロメート処理 (5×10^{-2} M $K_2Cr_2O_7$ 水溶液中, 24h 浸漬) 後 pH 8.4 ホウ酸塩水溶液中, 0.25 V (SHE) で 1h 不動態化した状態の単結晶鉄(100)面の荷重-深さ曲線（荷重速度: $100 \mu N s^{-1}$ ）である。図4の縦軸に荷重 L が、横軸に押

図4 荷重-深さ曲線の一例
(クロメート処理後, pH 8.4 ホウ酸塩水溶液中, 0.25 V (SHE) で1h 不動態に保持した単結晶鉄(100)面)

図5 表面の機械的性質および押し込み中になされた仕事を求めるための荷重-深さ曲線の模式図

し込み深さ h がとられている。荷重の増加とともに押し込み深さは増加し、最大荷重 $L_{\max} = 500 \mu\text{N}$ で押し込み深さは $h = 92 \text{ nm}$ になる。荷重を除去していくと、押し込み深さは減少するが、荷重を完全に取り除いても押し込み深さは零にならず、最終深さは $h = 76 \text{ nm}$ になる。このことから、最大荷重 $L_{\max} = 500 \mu\text{N}$ で単結晶鉄(100)面は塑性変形することが明らかである。

図5は表面の機械的性質および押し込み中になされた仕事を求めるための荷重-深さ曲線の模式図である。表面硬さは、最大荷重 $L_{\max}$ をインデンターの接触投影面積 A で割った値で定義される^{1),2)}。

$$H = \frac{L_{\max}}{A} \quad (1)$$

もし、ダイヤモンドチップの幾何学的形状が図1に示されるように理想的であり、 $L_{\max}$ における実際の接触深さ h_c が知られていれば、投影接触面積 A は次式で与えられる。

$$A = c_0 h_c^2 \quad (2)$$

ここで、 c_0 は定数であり、Berkovich 型では、 $c_0 = 24.5$ 、cube corner 型では、 $c_0 = 2.598$ の値をとる。ただし、 h_c の単位は nm である。

ところで、 h_c は最大荷重における押し込み深さ $h_{\max}$ とは異なる。何故ならば、図6に模式的に示されるようにインデンターのちょうど外側の部分が弾性変形するためである¹⁾。 $h_{\max}$ から h_c を求めるには、次式により補正をおこなう。

$$h_c = h_{\max} - \frac{0.75 L_{\max}}{S_{\max}} \quad (3)$$

ここで、 $S_{\max}$ は $L_{\max}$ における除荷曲線のスロープ、すなわち剛さ (Stiffness) であり、0.75 は三角錐ダイヤモンドチップに特徴的な定数である。ダイヤモンドチップの形状は通常図1のように理想的ではないため、標準試料を用いて、形状補正をおこなう必要がある。標準試料として、その機械的性質がわかっている熔融石英を用いる。熔融石英の弾性率 E_s が押し込み深さに無関係で、一定であると仮定するならば、接触投影面積 A は $S_{\max}$ の関数として求めることができる。

$$A = \left(\frac{\pi}{4} \right) \left(\frac{S_{\max}}{E_r} \right) \quad (4)$$

ここで、 E_r は換算弾性率であり、熔融石英の弾性率 E_s およびダイヤモンドチップの弾性率 E_i との間に次式の関係が成立する。

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (5)$$

ここで、 ν_s は熔融石英のポアソン比、 ν_i はダイヤモンドチップのポアソン比である。式(5)に $E_s = 72 \text{ GPa}$ 、 $E_i = 1140 \text{ GPa}$ 、 $\nu_s = 0.17$ 、 $\nu_i = 0.07$ の各値を代入することにより、 $E_r = 69.6 \text{ GPa}$ が得られる。したがって、各最大荷重における熔融石英の荷重-深さ曲線を測定し、式(4)より接触投影面積 A を h_c にたいして求めることができる。ダイヤモンドチップの形状補正をおこなうと A は h_c の5次の多項式で表される。

$$A = c_0 h_c^2 + c_1 h_c + c_2 h_c^{1/2} + c_3 h_c^{1/4} + c_4 h_c^{1/6} + c_5 h_c^{1/8} \quad (6)$$

ここで、 $c_{i=1,2,3,4,5}$ は h_c に依存しない定数であり、実験で得られた接触面積関数 $A(h_c)$ を式(6)にカーブフィッティングすることにより求めることができる。なお、式(6)の右辺の第二項目以降が形状補正項である。 $c_{i=1,2,3,4,5}$ の各値が求められると、式(6)と式(1)から硬さ H を h_c の関数として得ることができる。

押し込み中になされた全仕事 W_t は、弾性変形によりなされた仕事 W_e と塑性変形によりなされた仕事 W_p の和である。 W_p は図5の負荷曲線と除荷曲線で囲まれた面積に相当する。一方、 W_e は $L_{\max}$ から $h_{\max}$ に垂直に

図6 ナノインデンテーション中の試料表面の模式図

降ろした垂線と除荷曲線で囲まれた面積に相当する。

4. 不動態化した単結晶鉄表面の液中ナノインデンテーション

図7は電解研磨で表面を最終調整した単結晶鉄(100)面および(110)面のpH 8.4 ホウ酸塩水溶液中における動電位分極曲線である。なお、電解研磨は、17°Cの70%過塩素酸と氷酢酸の混合水溶液中、 32 mA cm^{-2} の定電流密度でおこなった。活性態の電流ピークは(110)面のほうが(100)面に比べて大きい。不動態保持電流はほぼ同じである。図8は、単結晶鉄(100)面および(110)面を、ホウ酸塩水溶液中、0.25 V(SHE)、1h、不動態に保持した状態で、最大荷重を変えて測定した荷重-深さ曲線である。各最大荷重で、押し込み深さは(110)面のほうが、(100)面に比べて小さく、このことから(110)面のほうが(100)面に比べて硬いことがわかる。

図9は不動態に1h保持した状態の(100)面および(110)面の最大荷重 $400 \mu\text{N}$ における硬さと不動態保持

図7 pH 8.4 ホウ酸塩水溶液中における鉄(100)面および鉄(110)面の動電位分極曲線
(電位掃引速度: 100 mV min^{-1})

図8 鉄(100)面および鉄(110)面を、pH 8.4 ホウ酸塩水溶液中、0.25 V(SHE)で1h不動態に保持し、最大荷重を変えて測定した荷重-深さ曲線

電位との関係である。いずれの電位においても、硬さは(110)面のほうが(100)面に比べて、約10%大である。鉄(110)面は(100)面に比べて表面原子密度が1.41倍高く、硬さが表面原子密度に依存することが考えられる。また、いずれの面においても、硬さは、不動態保持電位の上昇とともにわずかに増加する傾向がある。図9に点線で示されるように、鉄不動態皮膜の厚さは電位ともに直線的に増加することが知られている⁸⁾。しかし、膜厚は2~5 nm程度である。最大荷重 $400 \mu\text{N}$ における押し込み深さは、膜厚の20倍であるが、硬さの電位依存性は、不動態皮膜が硬さに寄与することを示唆する。ちなみに、不動態皮膜と類似の構造をとるマグネタイト単結晶表面の硬さは10.2 GPaである⁴⁾ところから、鉄不動態皮膜は下地鉄に比べて硬いことが推察される。

図10には、鉄(100)面をクロメート処理後、pH 8.4 ホウ酸塩水溶液中、0.25 V(SHE)で1h、不動態に保持して測定した荷重-深さ曲線を未処理のものと比較して示した。最大荷重 $100 \mu\text{N}$ を除く各最大荷重における押し込み深さは、クロメート処理により減少することがわかる。図11は硬さ H およびナノインデンテーションの仕事比 W_e/W_t におよぼすクロメート処理の効果を示している。図11から接触深さ30 nm以上で、クロメート処理により H および W_e/W_t はいずれも増加することがわかる。 H と W_e/W_t の良い対応関係は、押し込み中になされた全仕事 W_t にたいする弾性変形によりなされた仕事 W_e の割合が大であるほど硬いことを意味する。ところで、不動態皮膜の厚さの10倍以上の接触深さにおいて、クロメート処理により硬さが増大する主要な要因として以下のことが考えられる。押し込みによる接触深さが膜厚より大きくなると、図12aに示されるようにダイヤモンドチップと試料表面接触部先端で、皮膜の破壊が起きる。破壊部で皮膜の修復がおこなわれないと、ダイヤモンドチップの押し込みは容易に進行する。一方、破壊部で皮膜の修復が迅速におこなわれると、図12bに示されるように、修復皮膜はダイヤモンドチップの押し込みにたいする抵抗となる。押し込みの

図9 最大荷重 $400 \mu\text{N}$ における鉄(100)面および鉄(110)面の硬さ H および不動態皮膜の厚さ d_f と不動態保持電位 E の関係

図10 鉄(100)面をクロメート処理後、pH 8.4 ホウ酸塩水溶液中、0.25 V(SHE) で1h、不動態に保持して測定した荷重-深さ曲線

図11 鉄(100)面の硬さ H および仕事比 W_e/W_i におよぼすクロメート処理の効果

進行とともに、接触部先端の破壊サイトの長さあるいは領域も増加するが、皮膜修復速度とのバランスで、押し込みにたいする抵抗が顕著になる接触深さ領域（膜厚の10倍以上）が現れる。これまでの研究からクロメート処理による鉄の耐食性の向上は鉄不動態皮膜中へのクロム成分の濃縮による強固な皮膜の形成と、皮膜破壊部の迅速な修復によることが知られている。したがって、クロメート処理による不動態鉄表面の硬さの増大は、破壊部における皮膜の迅速な修復によるものと考えられる。破壊部における皮膜の修復速度は、水溶液中、電気化学的に制御された状態と大気中とで異なることが予想される。図13にはクロメート処理した鉄(100)面を、pH 8.4 ホウ酸塩水溶液中、0.25 V で1h不動態化した後、大気中 (*ex-situ*) 測定した硬さ H と仕事比 W_e/W_i を水溶液中、不動態に保持して (*in-situ*) 測定したもの

図12 ナノインデンテーション中の不動態皮膜の破壊と修復のモデル

a: ダイヤモンドチップと試料表面接触部先端における皮膜の破壊、b: 皮膜破壊部の修復による押し込みにたいする抵抗の増加

図13 クロメート処理した鉄(110)面を、pH 8.4 ホウ酸塩水溶液中、0.25 V(SHE) で1h不動態化した後、大気中 (*ex-situ*) で測定した硬さ H および仕事比 W_e/W_i と、水溶液中、不動態に保持して (*in-situ*) 測定したものとの比較

図14 クロメート処理せずに鉄(110)面を、pH 8.4 ホウ酸塩水溶液中、0.25 V (SHE) で1h 不動態化した後、大気中 (*ex-situ*)で測定した硬さ H および仕事比 W_e/W_i と、水溶液中、不動態に保持して (*in-situ*)測定したものとの比較

と比較して示した。図13より大気中で測定した H および W_e/W_i のほうが小さいことがわかる。これは、大気中に比べて水溶液中、電気化学的に不動態に制御された状態 (*in-situ*) における破壊部の皮膜修復速度は大きいことを示唆する。図14は、クロメート処理せずに不動態化した鉄(100)面の硬さ H と仕事比 W_e/W_i を、大気中と水溶液中で比較した結果である。大気中と水溶液中とで H および W_e/W_i に違いが現れないことがわかる。このことから、クロメート処理をしない場合、破壊部の修復速度は大気中と水溶液中とで余り違いのないことが示唆される。なお、鉄(110)面についても、(100)面と同様、クロメート処理による表面硬さの増大が認められたが、(100)面ほど顕著でなかった。これは、下地の鉄(110)面が(100)面に比べて硬く、クロメート処理の効果がマスクされたためであろう。

5. アノード酸化したチタン表面の液中ナノインデンテーション

図15は、多結晶チタンを pH 8.4 ホウ酸塩水溶液中、5 V (RHE) で1h アノード酸化した後、大気中 (*ex-situ*) および電位を 5 V (RHE) に保ったまま液中 (*in-situ*) で測定した荷重-深さ曲線である。なお、チタン試料は、アノード酸化前に、表面の機械加工層を取り除くため、電解研磨をおこなった。図15より液中における押し込み深さは大気中に比べて、かなり小さくなるこ

図15 多結晶チタンを pH 8.4 ホウ酸塩水溶液中、5 V (RHE) で1h アノード酸化した後、大気中 (*ex-situ*) および電位を 5 V (RHE) に保持して液中 (*in-situ*)で測定した荷重-深さ曲線

図16 pH 8.4 ホウ酸塩水溶液中、5 V (RHE) で1h アノード酸化したチタン表面の大気中 (*ex-situ*) および液中 (*in-situ*) の硬さ H と最大荷重 L_{max} の関係

とがわかる。多結晶チタンを pH 8.4 ホウ酸塩水溶液中、5 V (RHE) で1h アノード酸化した場合、エリブソメトリーによる研究からチタン表面に形成されるアノード酸化皮膜の厚さは約 15 nm であることが知られている⁹⁾。図16は、最大荷重を変えて測定した荷重-深さ曲線から求めた硬さを最大荷重に対してプロットした結果である。水溶液中における硬さは大気中における硬さの3~4倍である。さらに、水溶液中における硬さは最大荷重が増加するにつれて増大する傾向にある。一方、大気中では、硬さは最大荷重にたいしてわずかながら減少する傾向にある。図16の最大荷重範囲における接触深さは、大気中で 40~100 nm、水溶液中で 20~40 nm である。水溶液中と大気中における硬さの大きな違いは、不動態鉄表面の硬さに及ぼすクロメート処理の効果と同様、水溶液中において皮膜破壊部の修復が迅速に進行することによるものと考えられる。液中では、皮膜破壊部において下地からチタンの活性溶解と、それに引き続く

図17 大気中 (*ex-situ*) および液中 (*in-situ*), 同じ接触深さになるようにナノインデンテーションをおこなった直後のチタン表面インデント部の AFM 像

水酸化物の析出が起こり、押し込みにたいして抵抗となるであろう。さらに、破壊部に析出した水酸化物は高電場の影響を受け安定な酸化皮膜へと変質し、補修は迅速に進むであろう。一方、大気中では、皮膜破壊部の補修は大気中の酸素によりおこなわれるが、水溶液中にくらべて遅いであろう。図17は大気中および水溶液中で、同じ接触深さ ($h_c = 25 \sim 30 \text{ nm}$) になるようにナノインデンテーションをおこなった直後のインデント部の AFM 像である。大気中では、インデント部の三角錐の形状が明瞭に観察されるが、液中では、不明瞭である。液中でインデント部の形状が不鮮明であることは皮膜破壊部において下地からチタンの活性溶解と、それに引き続く水酸化物の析出を証拠づけるものである。

6. 結 言

電気化学的に制御された不動態金属表面の機械的性質をその場評価するために液中ナノインデンテーションをおこなった結果について解説した。不動態状態におかれた単結晶鉄表面の硬さが、クロメート処理により増加するのは、押し込み中にダイヤモンドチップと試料表面接触先端部付近で不動態皮膜が破壊され、破壊部での補修が迅速に進行することによるものと考えられる。

鉄に比べて比較的厚いアノード酸化皮膜を形成したチタン表面では、液中ナノインデンテーションによる硬さは、アノード酸化後大気中ナノインデンテーションによる硬さの3~4倍に到達した。この硬さの大きな違いは、液中ナノインデンテーション中、皮膜破壊部からのチタンの活性溶解と水酸化物の析出および高電場により、破壊部の補修がさらに迅速に進行することで説明さ

れるであろう。

以上のように電気化学的に制御された状態で液中ナノインデンテーションをおこなうことにより、不動態表面のナノメカノエレクトロケミカルな性質を調べることができる。また、液中ナノインデンテーションに加えて、液中ナノスクラッチも不動態表面のナノメカノエレクトロケミカルな性質を調べる手法として有効であろう。今後、この方面の研究の進展に期待する。

謝 辞

本解説に紹介した研究成果の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究(課題番号13450288)によるものであり、ここに記して感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) W. C. Oliver and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.*, **7**, 1564 (1992).
- 2) B. Bhushan, "Handbook of Micro/Nano Tribology", p. 321, CRC Press (1995).
- 3) M. Seo, M. Chiba and K. Suzuki, *J. Electroanal. Chem.*, **473**, 49 (1999).
- 4) M. Seo and M. Chiba, *Electrochim. Acta*, **47**, 319 (2001).
- 5) M. Seo, M. Chiba and Y. Kurata, The Electrochemical Society Proceedings Volume 2001-22, p. 154 (2001).
- 6) M. Chiba and M. Seo, *Corros. Sci.*, **44**, 2379 (2002).
- 7) Hysitron Inc., "TriboScope™-Nanomechanical Test System", User's Manual, p. 1-3 (1996).
- 8) N. Sato, K. Kudo and T. Noda, *Electrochim. Acta*, **16**, 1909 (1971).
- 9) T. Ohtsuka, M. Masuda and N. Sato, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 787 (1985).

(2002年4月24日受理)