新測定技術からのアプローチ

瀬 尾 眞 浩*

* 北海道大学大学院工学研究科分子化学専攻

Approach by New Novel Techniques

Masahiro Seo*

* Graduate School of Engineering, Hokkaido University

New novel techniques for surface characterization on an atomic level have been developed rapidly during past two decades. These techniques have been applied to corrosion research and provided great advances in corrosion science. In this article, their application results in corrosion science were reviewed focusing on scanning probe microscopic techniques such as Kelvin microprobe, scanning electrochemical microscopy, and scanning tunnel microscopy. Moreover, it was emphasized that quartz crystal microbalance gave the great contribution to study on minute corrosion of metal thin films.

Key words : scanning probe microscopy, Kelvin microprobe, scanning electrochemical microscopy, scanning tunnel microscopy, quartz crystal microbalance

1. は じ め に

様々な環境におかれた材料表面の解析は腐食機構を説明し、防食法を確立する上で重要な役割を果たしてきた。過去 20 年間に界面の解析は急速な進歩を遂げた。その代表的なものがノーベル賞を受賞した Binnig と Rohrer¹⁾ による走査トンネル顕微鏡 (STM) の発明である。これを契機に、試料表面の直上に置かれた微小なプローブを試料面方向に走査することにより試料表面の情報をプローブで検知する各種走査プローブ顕微鏡 (SPM) が開発されている。現在、界面および表面をアトミックレベルで捉えることが可能となっている。これら測定手法の多くは腐食表面の解析に用いられ、腐食防食技術の進歩に貢献している。ここでは、各種 SPM を中心に測定手法の発展と腐食基礎研究への適用ならびにその成果について解説する。

2. 各 種 S P M

2.1. ケルビンマイクロプローブ (Kelvin Microprobe)

Stratmann²⁾ によるケルビン法の大気腐食への適用は、その後の大気腐食の研究に大きな進歩をもたらした。Stratmann は固体表面の仕事関数を測定する手法であるケルビン法を用いて薄い水膜が存在する金属表面の腐食電位を非接触的に測定することに成功した。さらに、容積の微小変化を測定できる微差圧計と組み合わせ、ケルビン法を鉄の大気腐食系³⁾ へ適用し、鉄の腐食電位と大気腐食速度 (腐食電流) との関係性を調べた。また、ケルビンプローブを参照電極として金属/水膜系の分極曲線の測定を可能にした⁴⁾。

Baumgärtner ら⁵⁾ は、振動容量測定用の対極を微小プローブ (直径 20 μm 以下) として試料電極直上 (数 μm 以

下)、面方向に走査させ、試料表面局部の仕事関数を測定するケルビンマイクロプローブの開発を進めた。Stratmann ら⁶⁾⁻⁸⁾ は、大気腐食系へ適用できるケルビンマイクロプローブを開発し、腐食電位の面分布の測定に成功した。さらに Stratmann ら^{9), 10)} は、ケルビンマイクロプローブを用いて高分子膜や単分子 LB 膜でコーティングした鉄鋼表面の腐食電位の面分布を測定し、膜ブリスター部や剥離部を検出できることを示した。

これを契機にケルビンマイクロプローブは大気腐食の研究に盛んに用いられるようになった。Leng ら^{11), 12)} は、ケルビンマイクロプローブが塗膜剥離過程の解析に有力であることを示した。我が国においてもケルビンマイクロプローブを用いた、酸素拡散電流と水膜厚さとの関係¹³⁾、薄い水膜下における鋼の腐食電位分布¹⁴⁾、さびの付着した鋼の腐食電位分布^{15), 16)} に関する研究などがおこなわれている。

ところで、ケルビン法では試料表面の電位分布の測定と同時に表面形態を観察することは不可能である。電位分布と同時に表面形態を観察できるケルビンフォース法 (KFM) の開発は Martin ら¹⁷⁾ により進められた。KFM は原子間力顕微鏡 (AFM) の導電性カンチレバー (プローブ) を試料表面に近づけ、面方向に走査しながら特定の周波数で共振させると同時にプローブと試料間に電圧を印加すると、プローブに強制振動力、ファンデルワールス力、静電結合力などの各種の力が働く。静電結合力の表面電位成分が零となるようにプローブと試料間の電圧を制御することにより、表面電位分布像と表面形態が数 nm のオーダーで得られる。升田ら¹⁸⁾⁻²⁰⁾ は KFM を鉄鋼の大気腐食系へ適用し、大気腐食の起点となりうる種々の要因について検討をおこなった。

2.2. 走査電気化学顕微鏡 (Scanning Electrochemical Microscopy : SECM)

SECM はマイクロディスク電極 (直径数 μm) をプローブとして試料電極直上数 μm の位置に配置し、面方向に走査することにより試料電極上で起こる電気化学反応

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

(レドックス反応)の面方向の不均一性を電流像として測定する方法であり、Bard ら^{21), 22)}によって開発された。SECMはマイクロディスク電極を用いるため迅速に定常的な拡散限界電流に到達し、試料電極表面局所の反応物あるいは生成物濃度を測定することができる。SECMには測定モードにFB, SG/TC, TG/SCの3種類がある。通常、溶液にメディエーターとして $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ などのレドックス系を入れ、FBモードでは試料は開回路電位に保持され、プローブ電極に流れるフィードバック電流から試料表面の導電性を検知できる。一方、SG/TCとTG/SCモードでは、いずれもバイポテンシオスタットにより試料極とプローブは独立に分極され、SG/TCモードは試料極で生成した物質をプローブで検出するのに対して、TG/SCモードはプローブで発生した物質を試料極で検出する手法である。SECMより測定される電流像の分解能は、FBおよびTG/SCモードではプローブのサイズによって限定されるが、SG/TCモードではプローブよりサイズの大きな試料極で発生した物質を検出するためFBおよびTG/SCモードに比べて分解能は低くなる。

Casillas ら^{23), 24)}は1 M KBrを含む0.05 M H_2SO_4 中、アノード分極下でTiの孔食初期過程をSECMにより調べた。Br⁻は孔食を引き起こすと同時にTiの孔食サイト上で、Br⁻の酸化反応($2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{e}^-$)が起こる。プローブ電極の電位をBr₂の還元反応($\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$)が起こる電位に保持することにより、プローブ電極に流れるカソード電流像から孔食発生サイトの位置の同定および孔食成長過程の追跡が可能である。Casillas らはTiO₂皮膜(厚さ5 nm)に覆われたTiに1.2~2.0 V(SCE)の電位範囲で発生する孔食サイトの位置と成長過程を、0.6 V(SCE)に保持したプローブ電極(直径8 mmのカーボンファイバー電極)に流れるカソード電流像より見事に捉えることに成功した。さらに、Casillas ら^{25), 26)}は走査光電気化学顕微鏡(Scanning Photo-electrochemical Microscopy: SPECM)を開発した。SPECMのプローブは、中心が直径50 μmの光ファイバーからなっており、その外側の円筒面には絶縁被膜を介して金が蒸着され、さらに最外層は高分子膜で被覆された構造になっている。プローブ電極として用いられる端面は光ファイバーの光学ディスク面と金のリング電極から構成されている。レーザ光(波長351 nm)を光ファイバーに於て試料表面に照射し、プローブ電極に流れる電流像と試料電極に流れる光電流像を同時に測定することができる。光照射によりTiO₂皮膜のピット形成箇所ではBr⁻の酸化反応が促進されるため、SPECMの特徴は光電流像に加えてSECMに比べて高感度のプローブ電流像が得られる点である。BasameとWhite²⁷⁾は、TiO₂皮膜で覆われたTi電極について、レドックス系としてBr⁻のほかに $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ を用いてプローブ電流像より皮膜の活性サイトのサイズと分布について詳細な解析をおこなった。またBasameとWhite²⁸⁾は、10⁻² M KIを含む0.1 M K₂SO₄水溶液中、Ta上で起こるI⁻の酸化反応($3\text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^- + 2\text{e}^-$)とプローブ電極上で起こるI₃⁻の還元反応($\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^-$)を利用してTa₂O₅皮膜で覆われたTa電極の孔食サイトと初期成長過程を調べた。

Williams ら²⁹⁾は市販のSTMのPt-Irチップをプロー

ブ電極として、0.3 M NaClO₄+0.3 M NaCl水溶液中、304Lステンレス鋼の不動態保持電流像を2電極方式(Pt-Irプローブ電極と白金対極とを同じ電位に保持)で測定し、サブミクロンの分解能を持つプローブ電流像の局所変動から微小ピットの生成と消失ならびに準安定ピットの成長過程を追跡した。その結果、準安定ピットの形成はステンレス鋼のMnS介在物が起点となることが予想されることから、高濃度のSを含む304Fステンレス鋼についてプローブ電流像を測定し、Cl⁻によるMnSの溶解($\text{MnS} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{S}^{2-}$, $\text{S}^{2-} + \text{H}^+ = \text{HS}^-$, あるいは $2\text{MnS} + 4\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{MnCl}_2 + 6\text{H}^+ + 8\text{e}^-$)がピットの起点となることを確かめた³⁰⁾。その後、Paik ら³¹⁾は、10⁻² M KIを含む0.1 M NaCl水溶液中、303および304ステンレス鋼の孔食初期過程を、プローブ電極で起こるI⁻の酸化反応($3\text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^- + 2\text{e}^-$)とステンレス鋼上で起きるMnSの溶解生成物であるHS⁻あるいはS₂O₃²⁻とI₃⁻との反応($\text{I}_3^- + \text{HS}^- \rightarrow 3\text{I}^- + \text{H}^+ + \text{S}$ あるいは $\text{I}_3^- + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 3\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{4-}$)を利用したプローブ電流像より、MnSの分布やMnSの溶解によるピット成長過程についての情報を得た。

我が国では、田邊ら^{32), 33)}はN添加ステンレス鋼の局部腐食前駆過程にSECMを用いCl⁻およびH⁺の局在分布を調べた。SECMを用いた鉄不動態皮膜の不均一性に関する一連の研究は伏見ら^{34), 35)}によっておこなわれた。鉄不動態皮膜上で起こる $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ のレドックス反応を利用して、プローブ電流が不動態皮膜の厚さに敏感に依存することを確認し、不動態化した多結晶鉄電極のプローブ電流像から不動態皮膜の厚さが下地鉄の結晶粒の配向によって異なることを明らかにした。また、アノード酸化した多結晶TiについてもSECMを適用し、Tiアノード酸化物皮膜の厚さが下地の結晶粒に依存することを示した³⁶⁾。さらにFushimi らは、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ のレドックス系の代わりに腐食に関連する化学種であるFe²⁺, H₂, O₂をプローブ電極で検出することにより下地鉄結晶粒の配向と活性溶解特性との関係³⁷⁾、Tiアノード酸化物皮膜上の酸素発生部位³⁸⁾および炭素鋼とガルバニック対を形成したFe₃O₄単結晶上で起きる水素発生不均一性³⁹⁾を調べた。

SECMは、プローブ電流像から腐食表面の不均一性を評価できるほかに、プローブ電極を用いて、指定箇所にピットを形成することもできる。Wipf ら^{40), 41)}は3×10⁻² M Cl₃CCOOHを含むpH 6リン酸/シュウ酸緩衝水溶液中、金マイクロプローブ電極でCl₃CCOO⁻を還元($\text{Cl}_3\text{CCOO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2\text{CHCOO}^- + \text{OH}^- + \text{Cl}^-$)することにより局部的にCl⁻を発生させ鉄不動態皮膜の局部破壊過程を調べた。Cl⁻の局部発生にともない不動態皮膜局部破壊の前駆過程に対応する試料電流およびプローブ電流の変動が起こり、光学顕微鏡により微小ピットの形成が確認された。Wipf らの方法では、Cl⁻を発生させるために、Cl₃CCOOHを溶液に添加する必要があるが、Cl₃CCOO⁻の吸着の影響を除外することはできない。それに対しFushimi ら^{42), 43)}は、銀/塩化銀マイクロ電極をプローブ電極に用い、プローブ電極をカソード分極することによりCl⁻を単独で発生させることのできる液相イオン銃(Liquid-phase Ion Gun: LPIG)を開発し、鉄不動態皮膜の局部破壊の研究に適用した。Cl⁻発生中および

発生後の試料電流およびプローブ電流の変動から、鉄不動態皮膜の破壊は、a) Cl^- の吸着による皮膜変質の誘導期間、b) 不動態皮膜の Fe^{3+} としての溶解、c) 下地鉄の Fe^{2+} としての溶解とピット成長の3段階からなり、Heusler ら⁴⁴⁾が回転リングディスク電極を用いておこなった鉄の孔食モデルを支持する結果を得た。

2.3. 走査トンネル顕微鏡 (STM)

STM および AFM はアトミックレベルの分解能を持ち、液中での測定が可能であるところから、STM および AFM を用いて金属(特に単結晶金属)の初期溶解過程および不動態皮膜生成過程や皮膜構造について研究が進められている。STM は、試料とプローブ間に流れるトンネル電流を測定するため、電子がトンネルできる数 nm 程度の非常に薄い不動態皮膜で覆われた金属表面への適用が有利である。一方、AFM は試料とプローブに働く原子間力を利用するため、絶縁性の厚い酸化皮膜で覆われた金属表面やセラミックス表面にも適用することができる。ここでは、STM を中心に Fe, Cr, Fe-Cr 合金、Ni および Cu 表面不動態皮膜の構造解析結果について述べる。

Fe: Ryan ら^{45), 46)}は、pH 8.4 ホウ酸塩水溶液中、高電位で形成した Fe 表面不動態皮膜はナノオーダーの微結晶から構成されており、皮膜は無定形である従来の結果と相反する結果を得た。微結晶粒の面方向の平均サイズは 5 nm 程度であり、微結晶の原子配列より不動態皮膜は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 構造に近いことを示唆した。なお表面 X 線散乱法 (SXS) による研究から、Toney ら^{47), 48)}は、単結晶鉄 (110) および (001) 表面に形成される不動態皮膜は、基本的には Fe_3O_4 のスピネル構造であるが、八面体サイトと四面体サイトにカチオン空孔が存在し、カチオンが八面体の侵入サイトを占有する欠陥構造であると報告した。

Cr および Fe-Cr 合金: Maurice ら⁴⁹⁾は、0.5 M H_2SO_4 水溶液中、単結晶 Cr (110) 表面に形成される不動態皮膜を STM と XPS により調べた。皮膜の内側には、ナノサイズの $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 微結晶が分散して存在し、微結晶の周りを取り囲むように無定型水酸化クロムの外層が生成することを示した。また、皮膜の熟成により内層の $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 微結晶が成長することを示すと同時に、Cr の高耐食性は $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 微結晶の間を無定形水酸化クロムが接着剤として働くことによると説明した。Ryan ら^{50), 51)}は、0.1 M H_2SO_4 水溶液中、Cr 濃度 (15~25 at %) が異なる 4 種類の Fe-Cr 合金表面に形成される不動態皮膜について STM 解析をおこない、Cr 濃度が低いと皮膜の結晶性は高く、Cr 濃度が高いと結晶性は低いこと、熟成時間とともに結晶性は高くなる結果を得た。Maurice ら⁵²⁾は、0.5 M H_2SO_4 水溶液中、単結晶 Fe-22Cr 合金 (110) 表面に形成される不動態皮膜について詳細な STM および XPS 解析をおこなった。0.5 V (SHE) で 2 時間保持して形成した不動態皮膜は無定形であるが、熟成すると微結晶化が始まり、 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ がエピタキシャル成長することを明らかにした。

Ni: Maurice ら⁵³⁾は、0.05 M H_2SO_4 水溶液中、単結晶 Ni (111) 表面に形成される不動態皮膜が下地 Ni (111) 面にたいして、 $(8 \pm 5)^\circ$ 傾いて配向した NiO (111)

面から構成されていることを示した。また、Ni (111) 面と NiO (111) 面の格子の大きなミスマッチによる皮膜/下地界面の歪みが傾斜により緩和されること、不動態皮膜のステップ状表面形成は傾斜の結果生じたこと、およびステップエッジが皮膜局部破壊の起点となることを指摘した。さらに、Zuili ら⁵⁴⁾は、pH 3 の酸性硫酸塩水溶液中、Ni (111) 表面に形成される不動態皮膜について詳細な解析をおこなった。その結果、不動態皮膜は粒状無定形水酸化物の外層と下地にたいして $(3 \pm 1)^\circ$ 傾斜した NiO (111) の内層から構成されることを明らかにした。

Cu: Maurice ら⁵⁵⁾は、pH 9.3 ホウ酸塩水溶液中、Cu (111) 表面に形成される不動態皮膜の STM 解析をおこなった。0.03 V (SHE) で不動態化すると、ステップから Cu_2O 結晶核 (幅: 2~3 nm, 高さ: 1 原子層) の形成が始まり、粒子状の Cu_2O 皮膜がテラス全体を覆うようになる。0.98 V (SHE) で不動態化すると、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu-O-Cu}(\text{OH})_2$ の 2 層構造を持つ粒子状皮膜が形成されるが、皮膜の結晶性を示す証拠は得られなかった。Strehblow ら⁵⁶⁾は 0.1 M NaOH 水溶液中 Cu (111) 表面に形成される不動態皮膜の構造を調べた。0.1 M NaOH 水溶液では、 $E > -0.57$ V (SHE) で OH^- の吸着が下地 Cu (111) 表面の再配列をとめないながら進行し、 $E > -0.22$ V (SHE) で酸化物形成が起こる。初期には微粒子状無定形酸化物が形成するが、時間とともに結晶性 Cu_2O 皮膜が成長する結果を得た。

3. 水晶振動子微量天秤法 (QCM)

QCM^{57), 58)}は、水晶振動子の共振周波数変化からナノグラムオーダーの質量変化を高感度で検出する手法であり、従来、蒸着装置の膜厚モニターとして用いられていた。しかし、1970 年代後半より、電子・情報機器の高速化、高密度化にともない、そこに用いられている電子部品・電子デバイスの微細化と薄膜化が進められた。その結果、電子部品のわずかな腐食が、機器全体を損なうことが危惧され、微小腐食の研究に QCM が用いられるようになった。

3.1. 大気腐食系への適用

Thomas と Sharma^{59), 60)}は、22~60°C の温度領域で Au および Au めっき膜 (Cu 上) への水の吸着と脱離を QCM により調べた。水の吸着は相対湿度 60% までは、BET 吸着等温式にしたがうこと、水吸着・脱離のヒステリシスは表面の多孔度に依存することを示した。Sharma⁶¹⁾は、大気中における純 Cu および予備酸化した Cu と H_2S との反応を QCM と AES を用いて調べた。相対湿度が 0% の場合、純 Cu 上に形成される銅硫化物は予備酸化により形成した Cu_2O に比べて多孔質であった。しかし、予備酸化した Cu は H_2S とほとんど反応しなかった。一方、相対湿度 80% の場合、純 Cu と H_2S との反応の速度は、相対湿度 0% に比べて 4 倍大きく、予備酸化した Cu と H_2S の反応も進行することが確認された。Zakipour ら⁶²⁾は、微量の SO_2 , NO_2 および $\text{SO}_2 + \text{NO}_2$ を含む高相対湿度 (75~95%) の大気中における電析 Ni の腐食挙動を QCM と XPS により調べ、 SO_2 と NO_2 が共存すると腐食が加速される結果を得た。彼らは SO_2 が NO_2 により酸

化され、 H_2SO_4 が生成することで腐食が加速される機構を提案した。

瀬尾ら⁶³⁾は、微量 H_2S を含む、相対湿度の異なる空気および窒素ガス中における電析 Cu 薄膜の腐食挙動を QCM と AES を用いて調べた。腐食生成物はいずれも硫化銅 (CuS あるいは Cu_2S) であるにも関わらず、相対湿度が高いほど腐食は空気中の酸素により加速される結果を得た。彼ら⁶⁴⁾は、 H_2S および酸素が水膜に溶け込み、銅硫化のアノード反応 ($2\text{Cu} + \text{HS}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$) と溶存酸素のカソード還元反応 ($1/2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) がカップルする電気化学機構を提案した。さらに、彼ら⁶⁴⁾は、微量の SO_2 および NO_2 を含む高相対湿度の空気中における電析銅薄膜の腐食挙動も電気化学機構で説明できることを示した。

石川ら⁶⁵⁾は、大気中における鉄蒸着膜の水分子吸着量と相対湿度との関係 (吸着等温式) を調べるとともに、鉄の腐食量が相対湿度 80% 以上から急激に増加する結果を得た。吸着水量がバルクの水を示す限界モノレイヤー (5 分子層) 以下であるところから、吸着水分子は局部的にクラスターを形成すると推論した。また、彼ら⁶⁶⁾は、相対湿度の異なる空気中において、蒸着 Al 薄膜の付着塩量および吸着水量と腐食速度の関係を調べ、腐食速度は塩粒子の種類および試験温度 (20~40℃) に無関係で吸着水量にのみ影響される知見を得た。

3.2. 水溶液腐食系への適用

QCM は液中でも使用することが可能である。液中 QCM は質量変化の測定と同時に電気化学計測ができるため、EQCM (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance) と呼ばれる。Hager ら⁶⁷⁾は、0.5 M Na_2SO_4 水溶液中における電析 Fe 薄膜の動電位アノード分極挙動を EQCM により調べた。活性態において実測したアノード電流と質量変化速度から換算したアノード電流 (Fe が Fe^{2+} として溶解すると仮定) との間に良い一致が見られた。Schumacher ら⁶⁸⁾は、酸素分圧下の H_2SO_4 水溶液中における Cu 薄膜の溶解速度を溶存酸素濃度および溶液 pH の関数として調べ、 O_2 と H^+ が関与する Cu 溶解機構を提案した。Grzegorzewski ら⁶⁹⁾は、回転リング・ディスク電極に EQCM を組み込み、 MnO_2 皮膜中の Mn^{2+} 、 O^{2-} 、 H^+ および H_2O の物質移動速度を分離して測定し、 Mn^{2+} の交換電流は O^{2-} の交換電流にくらべてはるかに大きいこと、水分子は O^{2-} とともに移動すること、皮膜と溶液間の H^+ の移動速度は非常に小さいことなど、新しい知見を得た。Deakin ら⁷⁰⁾は、Al のアノード酸化皮膜成長にともなう質量変化を EQCM で追跡し、エリブソメトリーによる膜厚変化と対比することにより EQCM がアノード酸化皮膜の膜厚モニタリングに使用できることを示した。Bourkane ら⁷¹⁾は、分極電流に微小の交流電流を重畳して、電位および質量応答の同時測定から、吸着中間体の被覆率や原子量に関する知見を得る新しい試みをおこない、Cu の電析過程にこの手法が適用できることを示した。Grasjö ら⁷²⁾は、ホウ酸塩水溶液中における電析 Cu の不動態過程に EQCM を適用し、アノード電流と質量変化速度との対比から、不動態皮膜の成長に関して、皮膜を介しての Cu^{2+} 溶解分担電流と、皮膜の O^{2-} 取り込み分担電流を分離することに成功した。Seo

ら^{73), 74)}は、中性リン酸塩およびホウ酸塩水溶液中における電析 Fe の腐食反応機構を EQCM により解析できることを示した。また、Itagaki ら⁷⁵⁾は、 H_2SO_4 水溶液中における電析 Ni 薄膜の活性溶解および過不動態溶解を調べ、Ni の活性溶解は Fe と類似の Bockris 機構で進行することを示した。

QCM は簡便な手法であるところから、QCM と赤外反射吸収法を組み合わせ、Cu の大気腐食初期過程の研究⁷⁶⁾、EQCM とレーザ局部照射を組み合わせ Cu-Ni 薄膜の局部腐食の研究⁷⁷⁾、さらにチャンネルフロー電極と組み合わせ鉄不動態皮膜の局部破壊と再不動態過程に関する研究⁷⁸⁾、EQCM と液相イオン銃を組み合わせ Cu 薄膜の 2D ピット成長過程に関する研究⁷⁹⁾などがおこなわれ、腐食初期過程におけるより定量的な知見を得ることに役立っている。

4. おわりに

ケルビン法およびケルビンマイクロプローブの開発は水膜上の金属材料の電気化学計測を可能とし、大気腐食の研究に大きく寄与した。走査電気化学顕微鏡は、腐食表面および不動態表面における電気化学反応活性の不均一性をマイクロメートルオーダーで評価でき、下地結晶粒に依存した不動態皮膜の不均一性や局部腐食の初期過程の研究に有力である。走査トンネル顕微鏡は、アトミックレベルの分解能を有し、不動態皮膜の結晶性に関して、皮膜形成初期に無定形であっても時間とともに結晶化が進むこと、内層に結晶性の酸化物が外層に無定形の水酸化物が形成されることなど、新たな知見が加えられた。水晶振動子微量天秤法は電子部品などに用いられている薄膜材料の微小腐食の研究に有力であるのみならず、水溶液中で電気化学計測と同時に質量変化の測定が可能であるところから薄膜材料の活性溶解機構や不動態皮膜の成長機構の解明に役立っている。

この 20 年間で腐食表面の不均一性をサブマイクロからナノメートルオーダーで解析できる各種手法が開発され、腐食現象をアトミックレベルで捉えることが可能となり腐食の基礎研究の進歩に大きく貢献してきた。今後、これらの手法の空間および時間分解能が向上し、腐食現象のアトミックレベルでの理解はさらに進むであろう。しかし、その反面、腐食表面のミクロな視野から腐食反応全体をどのように捉えたら良いかという新たな問題が生じている。今後、ミクロとマクロを結ぶ解析手法の開発および個々の腐食イベントからマクロな腐食現象を把握する統計的手法の導入などが必要になるであろう。

参考文献

- 1) G. Binning and H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta*, **55**, 726 (1982).
- 2) M. Stratmann, *Corros. Sci.*, **27**, 869 (1987).
- 3) M. Stratmann and H. Streckel, *Corros. Sci.*, **30**, 681, 697 (1990).
- 4) M. Stratmann, H. Streckel, K. T. Kim and S. Crockett, *Corros. Sci.*, **30**, 715 (1990).
- 5) H. Baumgärtner and H. D. Liess, *Rev. Sci. Instrum.*, **59**, 802 (1988).
- 6) M. Stratmann, M. Wolpers, H. Streckel and R. Feser, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **95**, 1365 (1991).
- 7) M. Stratmann, H. Streckel and R. Feser, *Corros. Sci.*, **32**, 467 (1991).

- 8) S. Yee, R. A. Oriani and M. Stratmann, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 55 (1991).
- 9) M. Stratmann and H. Streckel, *Werkst. Korros.*, **43**, 316 (1992).
- 10) M. Stratmann, W. Fürbeth, G. Grundmeier, R. Lösch and C. R. Reinartz, "in Corrosion Mechanisms in Theory and Practice", P. Marcus, J. Oudar (Eds.), Marcel Dekker, Inc, New York, Chapt. 11, p. 37 (1995).
- 11) A. Leng, H. Streckel and M. Stratmann, *Corros. Sci.*, **41**, 547, 579 (1999).
- 12) A. Leng, H. Streckel, K. Hofmann and M. Stratmann, *Corros. Sci.*, **41**, 599 (1999).
- 13) T. Tsuru, A. Nishikata and J. Wang, *Mater. Sci. & Eng.*, **A198**, 161 (1995).
- 14) A. Araoka, A. Nishikata and T. Tsuru, *Zairyo-to-Kankyo*, **51**, 250 (2002).
- 15) M. Yamashita and H. Nagano, *J. Jpn. Inst. Met.*, **81**, 721 (1997).
- 16) H. Nagano, T. Toi and M. Yamashita, *Electrochemistry*, **66**, 493 (1998).
- 17) Y. Martin, D. W. Abraham and H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 1103 (1988).
- 18) H. Masuda, *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, **18**, 72 (1997).
- 19) K. Noda, H. Masuda and T. Kodama, Proc. 45th Jpn. Conf. Materials and Environments, p. 407 (1998).
- 20) H. Masuda, Proc. 46th Jpn. Conf. Materials and Environments, p. 103 (1999).
- 21) A.J. Bard, F.-R. F. Fan, J. Kwak and O. Lev, *Anal. Chem.*, **61**, 132 (1989).
- 22) J. Kwak and A. J. Bard, *Anal. Chem.*, **61**, 1221, 1794 (1989).
- 23) N. Casillas, S. J. Charlebois, W.H. Smyrl and H. S. White, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, L142 (1993).
- 24) N. Casillas, S. J. Charlebois, W.H. Smyrl and H. S. White, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 636 (1994).
- 25) N. Casillas, P. James and W.H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L16 (1995).
- 26) J. P. H. Sukamoto, W. H. Smyrl, N. Casillas, M. Al-Odan, P. James, W. Jin and L. Douglas, *Mater. Sci. & Eng.*, **A198**, 177 (1995).
- 27) S. B. Basame and H.S. White, *J. Phys. Chem.*, **B**, **102**, 9812 (1998).
- 28) S. B. Basame and H.S. White, *Anal. Chem.*, **71**, 3166 (1999).
- 29) Y. Zhu and D. E. Williams, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L43 (1997).
- 30) D. E. Williams, T. F. Mohiuddin and Y. Y. Zhu, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2664 (1998).
- 31) C. H. Paik, H. S. White and R. C. Alkire, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 4120 (2000).
- 32) M. Tanabe, K. Togashi and T. Misawa, Proc. JSCE Materials and Environments 1995, p.257 (1995).
- 33) T. Misawa, H. Tanabe, *ISIJ Int.*, **36**, 787 (1996).
- 34) K. Fushimi and M. Seo, *Zairyo-to-Kankyo*, **46**, 797 (1997).
- 35) K. Fushimi, K. Azumi and M. Seo, *ISIJ Int.*, **39**, 346 (1999).
- 36) K. Fushimi, T. Okawa, K. Azumi and M. Seo, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 524 (2000).
- 37) K. Fushimi and M. Seo, *Electrochim. Acta*, **47**, 121 (2001).
- 38) K. Fushimi, T. Okawa and M. Seo, *Electrochemistry*, **68**, 950 (2000).
- 39) K. Fushimi, T. Yamamuro and M. Seo, *Corros. Sci.*, **44**, 611 (2002).
- 40) D.O. Wipf, *Coll. Surf.*, **A**, **93**, 251 (1994).
- 41) J. W. Still and D. O. Wipf, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2657 (1997).
- 42) K. Fushimi, K. Azumi and M. Seo, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 552 (2000).
- 43) K. Fushimi and M. Seo, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, B450 (2001).
- 44) K. E. Heusler and L. Fischer, *Werkst. Korros.*, **27**, 551 (1976).
- 45) M. P. Ryan, R. C. Newman and G. E. Thompson, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L177 (1995).
- 46) E.E. Rees, M. P. Ryan and D. S. McPhail, *Electrochem. & Solid-State Lett.*, **5**, B21 (2002).
- 47) M. F. Toney, A. J. Davenport, L. J. Oblonsky, M. P. Ryan and C. M. Vitus, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 4282 (1997).
- 48) A. J. Davenport, L. J. Oblonsky, M. P. Ryan and M. F. Toney, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2167 (2000).
- 49) V. Maurice, W. P. Yang and P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 3016 (1994).
- 50) M. P. Ryan, R. C. Newman and G. E. Thompson, *Philos. Mag. B*, **70**, 241 (1994).
- 51) M. P. Ryan, R. C. Newman and G. E. Thompson, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L164 (1994).
- 52) V. Maurice, W. P. Yang and P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1182 (1996).
- 53) V. Maurice, H. Talah and P. Marcus, *Surf. Sci.*, **304**, 98 (1994).
- 54) D. Zuili, V. Maurice and P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1393 (2000).
- 55) V. Maurice, H.-H. Strehblow and P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 524 (1999).
- 56) H.-H. Strehblow, V. Maurice and P. Marcus, *Electrochim. Acta*, **46**, 3755 (2001).
- 57) M. Seo, Y. Ishikawa and T. Honda, *Bosyoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*) **39**, 697 (1990).
- 58) M. Seo, *Zairyo-to-Kankyo*, **48**, 610 (1999).
- 59) J. H. Thomas, III and S. P. Sharma, *J. Vac. Sci.*, **13**, 549 (1976).
- 60) S. P. Sharma and J. H. Thomas, III, *J. Vac. Sci.*, **14**, 825 (1977).
- 61) S. P. Sharma, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 21 (1980).
- 62) S. Zakipour, C. Leygraf and G. Portnoff, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 873 (1986).
- 63) M. Seo, I. Sawamura, Lars Grasjö, Y. Haga and N. Sato, *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **39**, 357 (1990).
- 64) M. Seo, I. Sawamura and N. Sato, Proc. 1st Intern. Symp. Corros. Electronic. Mater. & Dev., J. D. Sinclair (Ed.), Electrochem. Soc., Inc., p.165 (1991).
- 65) Y. Ishikawa, T. Yoshimura and T. Ozaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **40**, 540 (1991).
- 66) S. Ookido and Y. Ishikawa, *Zairyo-to-Kankyo*, **47**, 476 (1998).
- 67) H. E. Hager, R. D. Ruedisueli and M. E. Buehler, *Corrosion*, **42**, 345 (1986).
- 68) R. Schumacher, A. Miller and W. Stöckel, *J. Electroanal. Chem.*, **219**, 311 (1987).
- 69) A. Grzegorzewski and K. E. Heusler, *J. Electroanal. Chem.*, **228**, 455 (1987).
- 70) M. R. Deakin and O. R. Melroy, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 349 (1989).
- 71) S. Bourkane, C. Gabrielli and M. Keddam, *Electrochim. Acta*, **34**, 1081 (1989).
- 72) L. Grasjö, M. Seo and N. Sato, *Corros. Sci.*, **31**, 299 (1990).
- 73) M. Seo, K. Yoshida and K. Noda, *Mater. Sci. & Eng.*, **A198**, 197 (1995).
- 74) M. Seo, K. Yoshida and K. Noda, *Mater. Sci. Forum*, **192-194**, 755 (1995).
- 75) M. Itagaki, H. Nakazawa, K. Watanabe and K. Noda, *Corros. Sci.*, **39**, 901 (1997).
- 76) J. Itoh, T. Sasaki, M. Seo and T. Ishikawa, *Corros. Sci.*, **39**, 193 (1997).
- 77) R. Oltra and I. O. Efimov, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1838 (1994).
- 78) I. Efimov, M. Itagaki, M. Keddam, R. Oltra, H. Takenouti and B. Vuillemin, *Mater. Sci. Forum*, **185-188**, 937 (1995).
- 79) F. Falkenberg, K. Fushimi and M. Seo, *Corros. Sci.*, **45**, 2657 (2003).