

# 鉄鋼表面のナノ・メカノ・エレクトロケミストリ

研究代表者 北海道大学大学院工学研究科 教授 瀬尾眞浩

## 1. 緒言

鉄鋼材料の耐食性は表面に形成される、ナノメートルオーダーの厚さを持つ緻密な不動態皮膜の保護機能による。しかし、化学的あるいは機械的要因により皮膜が局部的に破壊され、破壊部の補修が不十分であると、孔食などの局部腐食が進行し、鉄鋼材料で構成される構造物や装置に致命的な損害を与えることが危惧される。耐食性と関連して、不動態皮膜の組成・構造や半導体的性質については、これまで数多くの研究がなされているが、皮膜の破壊に直接関連する皮膜の機械的性質についての研究はほとんどなされていない。

機械的性質と化学的性質との間には相関性があり、その相互関係を調べる研究分野はメカノ・ケミストリと呼ばれている。鉄鋼の腐食および不動態皮膜の形成は電気化学反応であり、皮膜の局部破壊の実体を把握するには、ナノメートルオーダーの鉄鋼表面の電気化学的性質と機械的性質の相互関係を調べるナノ・メカノ・エレクトロケミストリを展開する必要がある。本研究の目的は、ナノインデンテーションおよびナノスクラッチング法を用いて、pH8.4 ホウ酸塩水溶液中、電気化学的に制御された不動態単結晶鉄(100)および(110)面の硬さや摩擦係数を測定し、鉄鋼不動態表面のナノ・メカノ・エレクトロケミカルな性質を調べることにあ

## 2. 実験方法

### 2.1. ナノインデンテーション

ナノインデンテーションには、cube corner 型（先端角 90°）三角錐ダイヤモンドチップを用いた。原子間力顕微鏡(AFM:Nanoscope IIIa)にナノインデンテーション装置(Hysitron, Triboscope)を取り付け、インデント部の形状を AFM により直接、観察できるようにした。液中ナノインデンテーション用に小型電気化学セルを作製した。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)基準で表すことにする。鉄試料にはディスク状（10 mm φ, 1.5 mm t）単結晶鉄(100)および(110)面を用いた。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バフ研磨した後、電解研磨により表面の機械加工層(Beilby 層)を取り除いた。電解質水溶液には pH8.4 ホウ酸塩水溶

液を用い、単結晶鉄試料を不動領域の各電位に保持しながら、液中ナノインデントーションをおこなった。

## 2.2. 荷重-深さ曲線から硬さの決定

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1は荷重-深さ曲線の模式図である。表面硬さは、最大荷重  $L_{max}$  をインデンターの投影接触面積  $A$  で割った値で定義される<sup>1)</sup>。

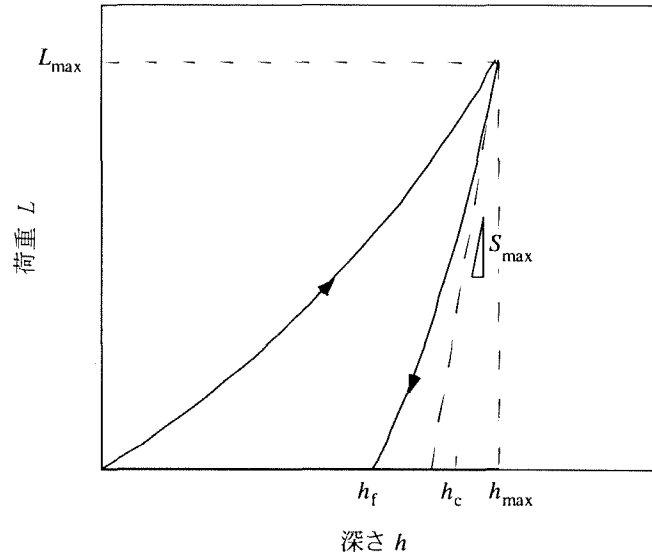


図1 荷重-深さ曲線の模式図

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

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、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。一般に、ダイヤモンドチップ先端の形状は理想的でないところから、形状補正が必要になる。ここでは、省略するが、標準物質として熔融石英をナノインデントーションすることにより投影接触面積  $A$  を  $h_c$  の関数として求める。 $A$  は  $h_c$  の5次の多項式で表される。

$$A = c_0 h_c^2 + c_1 h_c + c_2 h_c^{1/2} + c_3 h_c^{1/4} + c_4 h_c^{1/6} + c_5 h_c^{1/8} \quad (3)$$

ここで、 $c_{i=1,2,3,4,5}$  は  $h_c$  に依存しない定数であり、式(3)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(3)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。

## 2.3. ナノスクラッチング

ナノスクラッチングには、コニカル（先端角  $90^\circ$ ）ダイヤモンドチップを用い

た。コニカルダイヤモンドチップを一定垂直荷重  $F_N = 100 - 1000 \mu\text{N}$  のもと、 $0.2 \mu\text{m s}^{-1}$  の速度で横方向に  $2 \mu\text{m}$  移動させ、摩擦力  $F_L$  および垂直変位  $D_N$  を移動距離  $D_L$  の関数として求めた。摩擦係数  $\mu'$  は、次式のように  $F_L$  を  $F_N$  で割った値として定義される。

$$\mu' = \frac{F_L}{F_N} \quad (4)$$

液中ナノスクラッチングに用いた電気化学セルおよび不動態化の電気化学的条件は、液中ナノインデンテーションの場合と同一である。

### 3. 結果と考察

#### 3.1. 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2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pH8.4 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、 $17^\circ\text{C}$  の70%過塩素酸と氷酢酸の混合水溶液中、 $32 \text{ mA cm}^{-2}$  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3は、単結晶鉄(100)面および(110)面を、ホウ酸塩水溶液中、 $0.25 \text{ V(SHE)}$ 、1h、不動態に保持した状態で、最大荷重を変えて測定した

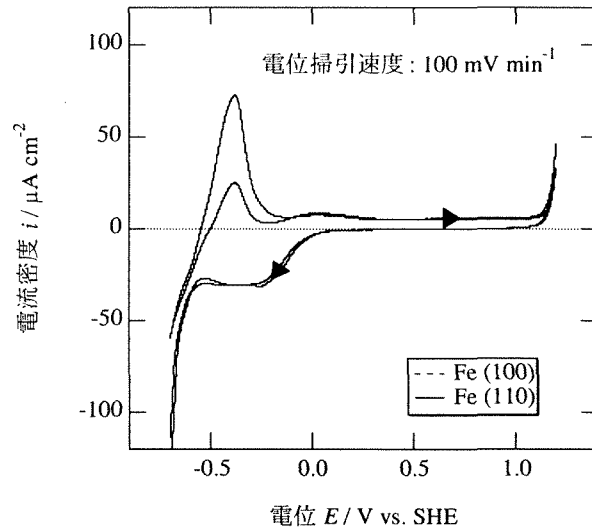


図2 pH 8.4 ホウ酸塩水溶液中における鉄(100)面および鉄(110)面の動電位分極曲線 (電位掃引速度:  $100 \text{ mV min}^{-1}$ )

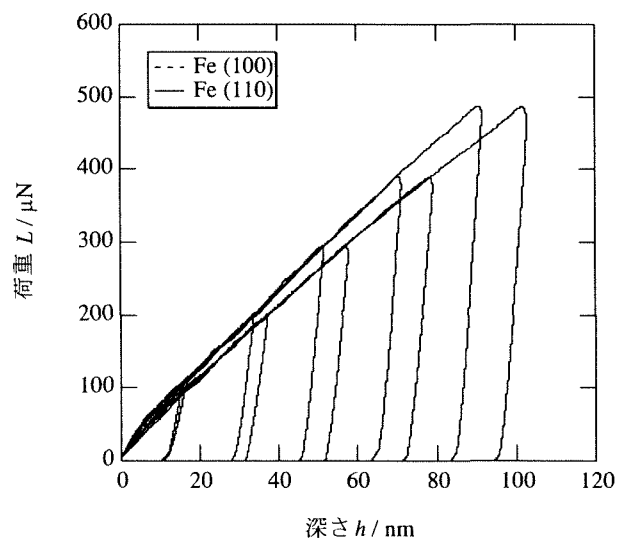


図3 鉄(100)面および鉄(110)面を、ホウ酸塩水溶液中、 $0.25 \text{ V(SHE)}$  で1h不動態に保持し、最大荷重を変えて測定した荷重 - 深さ曲線

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4は不動態に1h保持した鉄(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

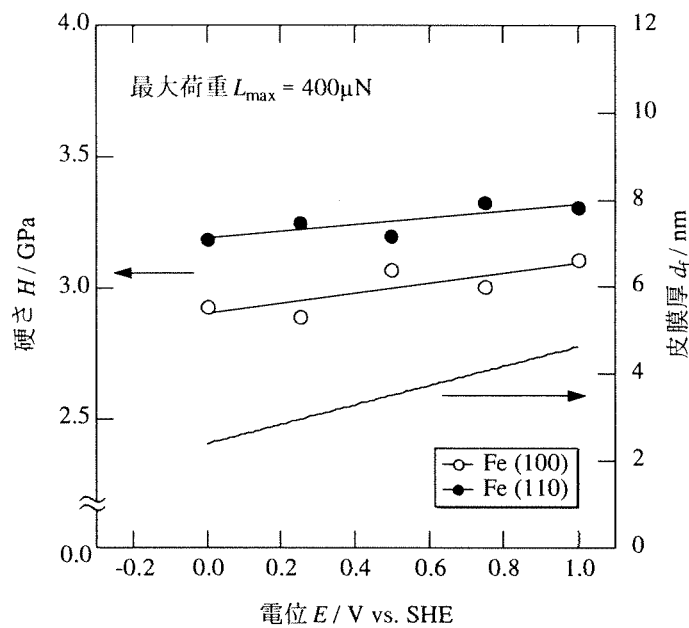


図4 最大荷重  $400 \mu\text{N}$  における鉄(100)面および鉄(110)面の硬さ  $H$  および不動態皮膜の厚さ  $d_f$  と不動態保持電位  $E$  の関係

10%大である。鉄は bcc 構造をとるところから、鉄(100)面は(110)面に比べて[111]方向に滑り易く、硬さが小さいと考えられる。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4に点線で示されるように、鉄不動態皮膜の厚さは電位とともに直線的に増加することが知られている<sup>2)</sup>。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<sup>3)</sup>は10.2 GPaであるところから、鉄不動態皮膜は下地鉄に比べて硬いことがわかる。

### 3.2. 硬さにおよぼすクロメート処理の効果

図5には、鉄(100)面をクロメート処理後、pH8.4 ホウ酸塩水溶液中、0.25V(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6は硬さ  $H$  におよぼすクロメート処理の効果を接触深さの関数として示している。なお、液中(*in-situ*)との比較のため、クロメート処理および未処理を不動態化後、大気中(*ex-situ*)でナノインデンテーションした結果も示した。液中(*in-situ*)では、接触深さ30 nm以上で、クロメート処理によ

り、硬さが顕著に増加することがわかる。

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、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。破壊部で皮膜が修復されないと、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、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）が現われる。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<sup>4)</sup>。

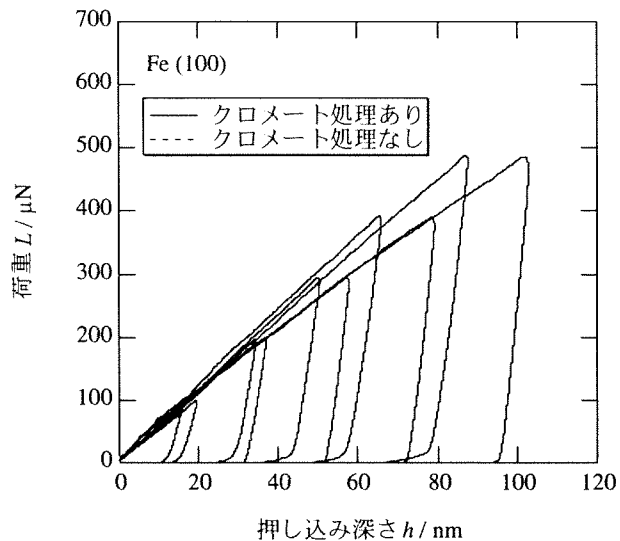


図5 クロメート処理および未処理の鉄 (100) 面を pH 8.4 ホウ酸塩水溶液中、0.25 V (SHE) で 1 h 不動態に保持して測定した荷重-深さ曲線

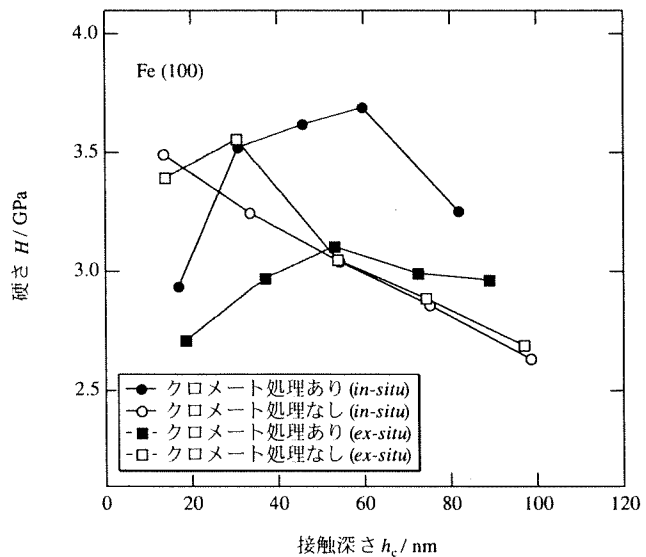


図6 クロメート処理および未処理の鉄 (100) 面を pH 8.4 ホウ酸塩水溶液中、0.25 V (SHE) で 1 h 不動態化した後、溶液中、不動態に保持して (*in-situ*) 測定した硬さ  $H$  と大気中で (*ex-situ*) 測定したものとの比較

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6からクロメート処理した試料を不動態化後、大気中(*ex-situ*)で測定した硬さはクロメート処理した試料を水溶液中、不動態に保持して(*in-situ*)測定したものに比べて小さいことがわかる。これは、大気中に比べて水溶液中、不動態領域の電位に保持された状態(*in-situ*)では、皮膜破壊部の修復速度は大きいことを示唆する。また、クロメート処理せずに不動態化した鉄(100)面の硬さを、大気中と液中で比較すると、両者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)面と(100)面の硬さの違いが、クロメート処理の効果によりマスクされたためであろう。

### 3.3. 不動態化した単結晶鉄表面の液中ナノスクラッチング

図7は単結晶鉄(100)面をホウ酸塩水溶液中、0.5 V (SHE), 1h 不動態に保持した状態で、一定垂直荷重  $F_N = 500 \mu\text{N}$  で液中スクラッチングした際の垂直変位  $D_N$  および摩擦力  $F_L$  と移動距離  $D_L$  との関係である。なお、図7(a)で、 $D_N$ は試料表面を零とし深さ方向を正に取った。 $F_L$ は  $D_L$ とともに増加した後、定常状態となる。一方、 $D_N$ は  $F_L$ が定常状態になっても変化が見られる。ここでは、 $F_L$ の定常値を  $F_N$ で割った値を摩擦係数  $\mu'$ とした。図8および図9は、ホウ酸塩水溶液中、0.5 V (SHE), 1h 不動態に保

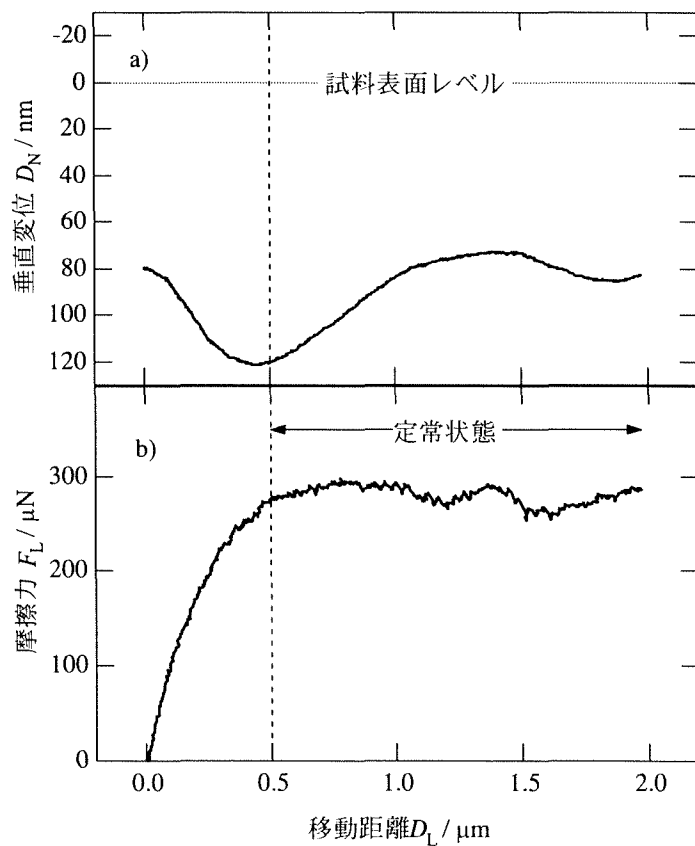


図7 液中ナノスクラッチングにおける不動態鉄(100)面の  
a) 垂直変位  $D_N$  および b) 摩擦力  $F_L$  と移動距離  $D_L$  の関係

持した単結晶鉄(100)面および(110)面について、液中ナノスクラッチングにより求めた摩擦係数 $\mu'$  (*in-situ*)と垂直荷重  $F_N$  との関係である。また、比較のために、1h 不動態に保持した後、大気中でナノスクラッチングにより求めた摩擦係数 $\mu'$  (*ex-situ*)と垂直荷重  $F_N$  との関係も図中に点線で示した。いずれの面およびいずれの垂直荷重  $F_N$  においても、液中ナノスクラッチングにより求めた摩擦係数 $\mu'$  (*in-situ*)のほうが大気中ナノスクラッチングにより求めた摩擦係数 $\mu'$  (*ex-situ*)に比べて大きくなっている<sup>5),6)</sup>。両者の差は低垂直荷重側で顕著であり、垂直荷重の増加とともに両者は接近する。垂直荷重の増加はスクラッチング深さの増加に対応するところから、液中と大気中における摩擦係数の差はスクラッチングが浅いと顕著になることがわかる。しかし、 $F_N = 100 \mu\text{N}$  におけるスクラッチング深さは、約 20 nm であり、鉄不動態皮膜厚 (3-4 nm) より 5 倍程度大きい。

液中と大気中における摩擦係数の差を説明するためには、液中ナノスクラッチング中、移動するダイヤモンドチップのフロント部で起こるメカノ・エレクトロケミカルな反応を考慮する必要がある。すなわち、移動するダイヤモンドチップのフロント部では、不動態皮膜の機械的破壊と皮膜破壊部における電気化学的修

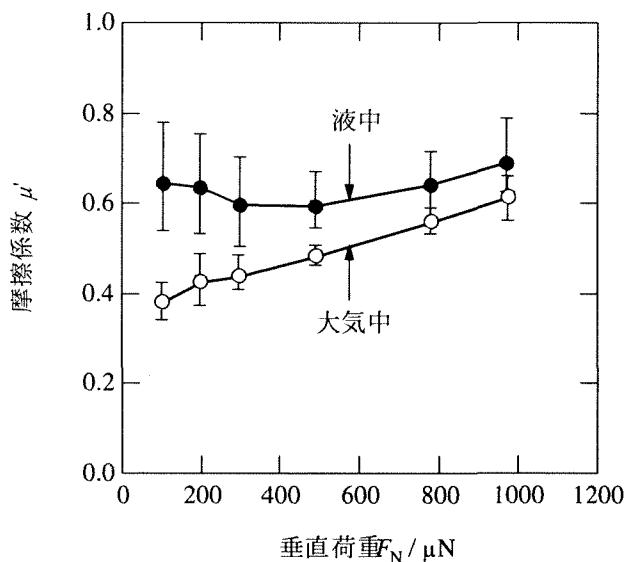


図8 液中および大気中ナノスクラッチングにより求められた不動態鉄(100)表面の摩擦係数 $\mu'$ と垂直荷重 $F_N$ との関係

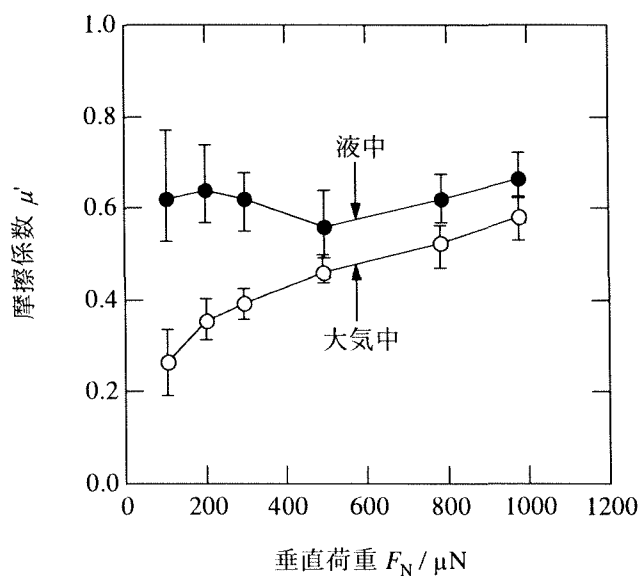


図9 液中および大気中ナノスクラッチングにより求められた不動態鉄(110)表面の摩擦係数 $\mu'$ と垂直荷重 $F_N$ との関係

復（再不動態化）が繰り返し起こると考えられる。フロント部で起こる不動態皮膜の破壊はダイヤモンドチップの移動を容易にさせるであろう。一方、皮膜破壊部の修復は、ダイヤモンドチップの移動に対する抵抗となり、修復速度が大きいほど、その抵抗は増大するであろう。液中では、試料が不動態の電位 0.5 V (SHE) に保持されているため、皮膜破壊部の修復は高電場の影響を受け、迅速に進行するが、大気中では、皮膜の修復は空気中の酸素によってのみ起こるため、液中に比べて遅くなる。したがって、液中と大気中における摩擦係数の差は皮膜破壊部の修復速度の違いにより説明可能である<sup>5),6)</sup>。

ところで、多結晶チタンを pH 8.4 ホウ酸塩水溶液中、5 V (SHE)、1h アノード酸化した状態で液中ナノインデンテーションおよびナノスクラッチングして求めた、硬さおよび摩擦係数は、アノード酸化後、大気中で求めたものに比べて、いずれも大きくなる<sup>7)</sup>、不動態単結晶鉄と類似な結果が得られている。以上の結果は、皮膜破壊部で起こるメカノ・エレクトロケミカルな反応が表面の機械的性質に影響を及ぼすことを示している。さらに、鉄鋼表面のメカノ・エレクトロケミカルな性質を調べるためには、皮膜破壊および修復にともなう電流の経時変化を追跡する必要がある。しかし、現状では、液中ナノインデンテーションおよびナノスクラッチングによる皮膜破壊部の面積は  $10^{-10} \text{ cm}^2$  以下であるため、皮膜非破壊部のバックグラウンド電流（不動態保持電流密度： $10^{-7} \text{ Acm}^{-2}$ ）に隠れた皮膜破壊部の極微小電流（ $10^{-12} \text{ A}$ ）の検出は困難である。今後、サイズの比較的大きなマイクロインデントを用いて、皮膜破壊および修復の電流経時変化を測定し鉄鋼表面の機械的性質とメカノエレクトロケミカル反応との関係を明らかにする予定である。

#### 4. まとめ

pH8.4 ホウ酸塩水溶液中、不動態領域の各電位に保持された単結晶鉄(100)および(110)面の硬さを液中ナノインデンテーションにより測定したところ、不動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結果が得られた。これは、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、破壊部での補修が皮膜中のクロム成分の存在により迅速に進行するためと考えられる。

また、pH8.4 ホウ酸塩水溶液中、0.5 V (SHE)、1h 不動態に保持した単結晶鉄(100)面および(110)面について、液中ナノスクラッチングにより求めた摩擦係数  $\mu'$  (*in-situ*)は、1h 不動態に保持した後、大気中でナノスクラッチングにより求めた摩擦係数  $\mu'$  (*ex-situ*)に比べて、いずれの面においても大きくなる結果が得られた。液中と大気中における摩擦係数の差は、皮膜破壊部の修復が液中において高電場の影響により大気中にくらべて迅速に進行するためと考えられる。

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およ



びナノスクラッチングをおこなうと、不動態皮膜の破壊と修復というメカノ・エレクトロケミカルな反応が起こり不動態表面の機械的性質に影響することが示された。今後、鉄鋼表面の機械的性質とメカノ・エレクトロケミカルな反応との関係を明らかにするためには、皮膜の破壊および修復にともなう電流の経時変化を追跡する必要がある。

#### 引用文献

- 1) B. Bhushan : “ *Handbook of Micro/Nano Tribology*”, p. 321, CRC Press (1995).
- 2) N. Sato, K. Kudo and T. Noda : *Electrochim. Acta*, **16**, 1909 (1971).
- 3) M. Seo and M. Chiba : *Electrochim. Acta*, **47**, 319 (2001).
- 4) M. Chiba and M. Seo: *Corrosion Science*, **44**, 2379 (2002).
- 5) M. Chiba and M. Seo: *J. Electrochem. Soc.*, **150**, B525 (2003).
- 6) M. Chiba and M. Seo: *Electrochim. Acta*, **50**, 967 (2004).
- 7) M. Seo and Y. Kurata: *Electrochim. Acta*, **49**, 3221 (2003).