# 技術紹介

# Technologies

走査型電気化学顕微鏡を用いたアルミニウム合金の表面反応観察 Observation of Surface Reaction of Aluminum Alloys Using Scanning Electrochemical Micro Spectroscopy

# 1. はじめに

腐食反応は、水と接する金属表面において、金属の酸 化反応(アノード反応)と水中溶存物質の還元反応(カ ソード反応)とが平衡する速度で進行します。アルミニ ウム合金の腐食事例の多くは、孔食などの局部腐食で す<sup>1).2)</sup>。局部腐食は、アノードサイトとカソードサイト との分離が特徴であり、これら場所ごとの電気化学的 情報を得ることができれば腐食事例の解析および防食 設計の信頼性は飛躍的に高まると期待されます。通常 の電気化学測定では試料表面全体の平均的な情報しか 得られないのに対し、走査型電気化学顕微鏡(scanning electrochemical microscopy:SECM)は試料表面の局所 的反応をその場測定できることから、上記の期待に応え うる極めて有効なアルミニウム合金の腐食反応測定ツー ルであると考えられます。

SECMのアルミニウム合金に関する測定はいくつか報告されていますが $^{3)\sim 5)}$ ,本稿ではSECMの概要とAl-Si合金の測定例について紹介します。

# 2. SECMの概要

SECMの装置の構成を図1に示します。測定は溶液中



図1 SECMの装置構成 Fig.1 Schematic diagram of SECM system. で行い,微小プローブ電極,試料電極,Pt対極および照 合電極の4電極がバイポテンショスタットに接続されま す。微小プローブ電極は,側面を被覆した微小径のPtワ イヤの円形端面です。微小プローブ電極と試料電極の電 位はそれぞれ独立に制御でき,試料電極を種々の電位に 保持した場合の表面反応の変化を観察することもできま す。測定中には,微小プローブ電極を試料電極表面との 距離を一定に保ちながら水平に走査させます。溶液には メディエータと呼ばれる試料電極表面と微小プローブ電 極間の電子のやり取りを仲立ちする物質を添加するのが 一般的です。

SECMの測定原理<sup>6,7</sup>を図2に示します。微小プロー ブ電極をメディエータの酸化体が還元される電位に保持 し,微小プローブ電極が試料電極から十分に離れており, 酸化体が十分に存在している場合(A)には,微小プロー ブ近傍に半球状の酸化体の拡散層が形成されます。この とき微小プローブ電極に流れる定常電流*i*は,次式とな ります。

#### i = 4 n F D C a

ここで, n:反応電子数, F:ファラデー定数, D:酸化



図2 SECMの測定原理

Fig.2 Schematic illustration of the mechanism of SECM observation.

体の拡散係数, C:酸化体の濃度, a:微小プローブ電極 半径です。

微小プローブ電極を還元体が酸化体に酸化される反 応の起きる試料電極表面に近づけた場合(B)には、微小 プローブ電極上で消費された酸化体が試料電極上で再生 成するポジティブフィードバックという現象が起こるた め、微小プローブ電極と試料電極間の距離が近づくほど 微小プローブに流れる電流は増大します。微小プローブ 電極を還元体が酸化体に酸化される反応の起こらない試 料電極表面に近づけた場合(C)には、微小プローブ電極 と試料電極間の距離が近づくほど酸化体の拡散が抑制さ れるために、微小プローブに流れる電流は減少します。 SECMでは、 試料電極表面の反応活性の違いを(B)と(C) のようにプローブ電流として検出できます。つまり、メ ディエータの酸化体が還元体に還元される電位に保持し た微小プローブ電極を試料電極近傍で走査させます。試 料電極上において還元体の酸化反応の起こる場所ではよ り大きなプローブ電流が検出され、酸化反応の起こらな い場所ではプローブ電流はほとんど検出されません。

なお、メディエータとして還元体を用いることもでき、 その場合には上記とは逆の現象となります。すなわち、 微小電極を還元体が酸化体に酸化される電位に保持し、 試料電極上で酸化体の還元反応の起こる場合にはより大 きなプローブ電流が検出されます。

#### 3. 測定例

次に、Al-Si合金についてSECM測定を行い、母相と Si相の電気化学的性質の違いを高分解能で観察した結果 について紹介します。

供試材は、共晶相内の組織を模擬したAl-16 mass%Si 合金鋳塊としました。試料電極は、供試材を樹脂埋めし、 SiC研磨紙で#2400まで湿式研磨し, 0.05 µmのアルミナ により仕上げました。前処理として60℃の5%NaOH水 溶液中に30 s浸漬, 室温の30%HNO3水溶液中に60 s浸 漬し, 試験に供しました。SECMの微小プローブ電極に は、直径10 µmのPtディスク電極を用い、装置は北斗電 工(株製HV-402を用いました。微小電極は、XYZステー ジに固定され、ステッピングモータによって各軸方向の 動きが制御されます。高分解能の測定を行うためには, 測定中に微小プローブ電極と試料電極間距離を高精度 に保持する必要があります。試料電極の水平方向の傾 きは1 µm以下としました。微小プローブ電極と試料電 極間距離の保持には、動作中のモータ発熱への対策も必 要になります。溶液中には0.5%NaClにメディエータと して10 mMのK<sub>4</sub> [Fe (CN) 6] を添加しました。このメ ディエータには、Fe<sup>2+</sup>が還元体として含まれており、微 小プローブ電極をFe<sup>2+</sup>がFe<sup>3+</sup>に酸化される電位に保持
し、試料電極上でFe<sup>3+</sup>の還元反応が起こる場合には、より大きなプローブ電流が検出されます。測定は、試料電
極の電位を自然電位、微小プローブ電極電位を0.6 V vs.
Ag/AgCl (sat. KCl)に保持しました。

これらの条件下における Al-Si合金表面のSECM 観察 過程の模式図を図3に示します。微小プローブ電極の保持 電位では、微小プローブ電極上で $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$ の酸化 反応が起こります。試料電極上で $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ の還元 反応が起こる場合にはポジティブフィードバックにより プローブ電流が増加し、アルミニウム合金表面の $Fe^{3+} + e$  $\rightarrow Fe^{2+}$ の還元反応活性を検出できます。

Al-16 mass%Si合金のSECM像と同じ箇所の光学顕 微鏡写真を図4に示します。光学顕微鏡写真において針 状の黒色の部分がSi相です。SECM像では、Si相の分布 に対応したプローブ電流の増大が観察でき、水平方向の 分解能は約10  $\mu$ mでした。SECM像から、母相上に比べ、 Si相上においてFe<sup>3+</sup> + e  $\rightarrow$  Fe<sup>2+</sup>の還元反応がより活性 に起こることが分かります。酸性溶液中において、Si相 上の水素電極反応も確認されており<sup>4)</sup>、2H<sup>+</sup> + 2e  $\rightarrow$  H<sub>2</sub> の還元反応もSi相上において活性に起こると考えられ



図3 Al-Si合金表面とSECMの微小プローブ電極表面の電 気化学反応

Fig.3 Electrochemical reactions on the surface of AI-Si alloy specimen and micro probe disk electrode.



- 図 4 AI-16 mass%Siの光学顕微鏡写真 (a) および SECM 像 (b)
- Fig.4 Optical micrograph (a) and SECM image (b) of Al-16 mass%Si.

ます。これらの結果から、実際のAl-16mass%Si合金の 腐食反応においてもSi相上で還元反応が起こりやすい と推察され、Si量とともに母相上の溶解反応であるAlの 酸化反応速度が増大すると考えられます。

## 4. おわりに

SECMを用いたアルミニウム合金の腐食反応解析の 一例として、Al-16 mass%Si合金表面の電気学的性質の 測定にSECMを適用した結果を示しました。測定中の 微小プローブ電極と試料電極間の距離を高精度に保つ ことで、高分解能のSECM像を得ることができました。 SECMはミクロな領域の電気化学反応活性を可視化する ことができるため、極めて有効なアルミニウム合金の腐 食反応測定ツールであり、様々な応用が期待されます。

# 参考文献

- H. H. Uhlig, R. W. Revie : "Corrosion and Corrosion Control Third Edition", John Wiley & Sons Inc, (1985), 342.
- 2) 兒島洋一: Furukawa-Sky Review, 2 (2006), 62.
- J. C. Seegmiller, D. A. Buttry, J. Electrochem. Soc., 150 (2003), B413.
- (大見公志,幅崎浩樹,兒島洋一,大谷良行:材料と環境講演集 (2007),455.
- 5) 大谷良行, 兒島洋一: 材料と環境講演集 (2007), B-209.
- A. J. Bard, F. R. F. Fan, J. Kwak and O. Lev : Anal. Chem., 61 (1989), 132.
- 7) 珠玖仁, 大屋博昭, 末永智一: 表面技術, 51 (2000), 46.

## お問い合わせ先

技術研究所

- 〒366-8511 深谷市上野台1351番地
  - TEL: (048) 572-1318 FAX: (048) 573-4418