

KFMを用いた金属表面の腐食反応の解析

升 田 博 之

金属材料技術研究所 ㊟ 305 茨城県つくば市千現1-2-1

(1996年9月17日受理)

Analysis of Corrosion Reactions on Metal Surfaces by KFM

Hiroyuki MASUDA

National Research Institute for Metals

1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305

(Received September 17, 1996)

The Kelvin probe method has become very common in the study of the atmospheric corrosion since it was suggested that the method can be applied to the surface potential measurement as a non contacting method. The accuracy of the method is insufficient in detecting and discussing the corrosion initiation from the inclusions less than few microns. We applied the Kelvin force method (KFM) which is one of the AFM methods for the study of corrosion. First we examined the effect of the gap between the tip and specimen and found that the gap of less than 20 nm does not affect the potential distribution. The potential distribution of iron corroded in air was measured accurately. The irregularity of potential was caused by the small dust particles or scratches that become the nucleation sites of corrosion. A series of AFM observations show the atmospheric corrosion proceeded by micro-galvanic cell.

1. 緒 言

Yeeら¹⁾によりKelvin法を大気腐食における電位の非接触測定に適用することが提案されて以来、大気腐食の研究に盛んにKelvin法が用いられるようになってきた(95年、96年の腐食防食協会の講演大会の予稿集を参照のこと)。現在多くの研究者によって用いられているのはプローブ曲率半径150~500 μm で測定精度として100 μm 程度であり、数 μm 以下の介在物から発生するような腐食を検出し、腐食機構を研究するには精度として不十分である。またKelvin法の性質上正確な形状を電位分布と同時に取得することは困難であり、腐食の有無が電位の情報のみになる欠点がある。一方、Martinら²⁾によって始められたAFMを用いての表面電位測定(KFM)は改良を重ねられ、市販品も利用できるようになったが、腐食研究への応用例はほとんどない。この手法は原子間力顕微鏡(AFM)を利用することからプローブ曲率半径は10 nm程度であるので、電位および形状測定精度は10 nm程度まで可能になると考えられる。(基本的には精度は探針形状に依存する。) また形状も同時に取得でき、

腐食の有無を形状変化より確認することが可能である。大気腐食や水溶液中の腐食においては1 μm 以下のミクロなガルバニックセル(電池)の形成によって腐食が始まる。すなわち局所的な材料の不均一性により電位差が存在するとすると、雨や温度変動などにより、表面が水膜で覆われると電池回路が形成され、電位の卑な部分がアノード、貴な部分がカソードとなり腐食が発生する。そのため材料本来の表面電位分布を知ることが腐食の発生のメカニズムを知る手がかりとなる。そこで腐食研究への応用を考えてKFMの精度について検討するとともに腐食の起点となる電位の不均一性の原因について考える。

2. 原 理

Fig. 1にKelvin Force Method (KFM)の原理図を示す。基本的には導電性カンチレバーを周波数 ω で共振させ、かつ探針・試料間に電圧 V を印加した状態で探針・試料を接近させると働く力は共振による強制振動力、ファンデルワールス力および静電結合による力の和である。その時静電結合による力 F は式(1)によって与えられる。

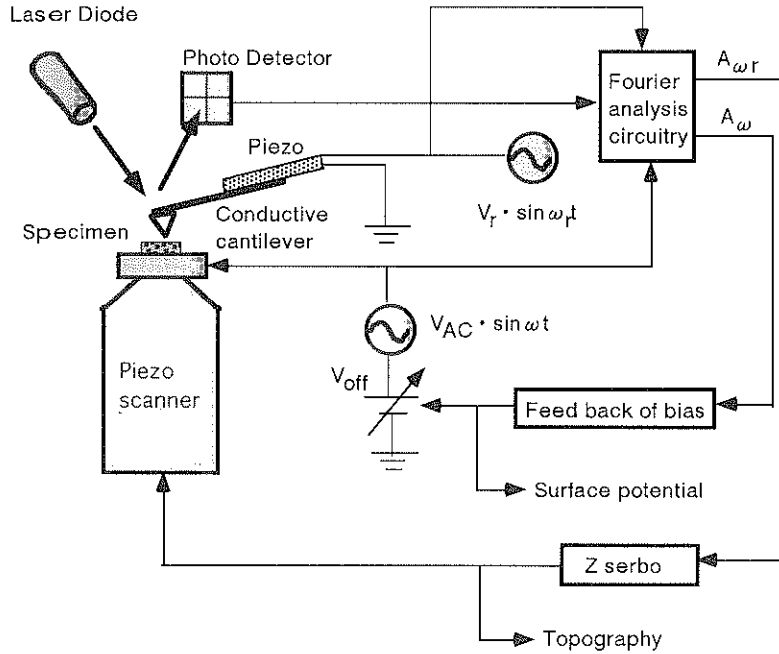


Fig. 1 Kelvin force mode system.

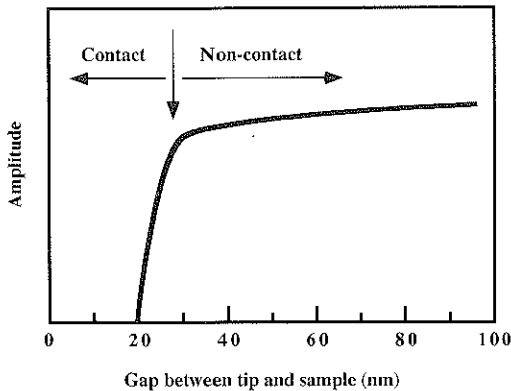


Fig. 2 Amplitude as a function of gap between tip and sample.

$$F = -1/2(\delta C/\delta Z)V^2 \quad (1)$$

ここで C : 探針・試料間の静電容量, Z : 探針・試料間距離である。さらにフーリエ解析回路を通すことにより表面電位成分は式 (2) によって与えられる。

$$A_\omega = -(S/k_z)(\delta C/\delta Z)(V_{off} + V_s)V_{ac}^2 \quad (2)$$

ここで A_ω : 信号の大きさ, S : 光てこ系の検出感度, k_z : カンチレバーのバネ定数, V_{off} : オフセットバイアス, V_s : 表面電位である。 $V_{off} + V_s = 0$ すなわち $A_\omega = 0$ になるように V_{off} を制御することにより表面電位分布像が得られる。また同時にカンチレバーの振幅 ΔA_ω が一定に

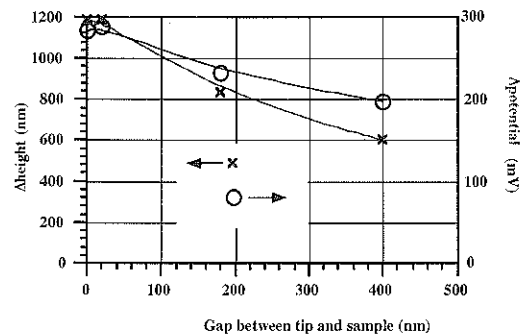


Fig. 3 Effect of gap between tip and sample on height and potential.

なるように制御することにより表面形状像が得られる。なお通常用いられる Kelvin 法は同じように導電性の針を振動させ、その時誘起される電流がゼロになる電圧を読みとることにより電位を求める。原理的にはほぼ同じである。

3. 実 験

試料としてオリンパス社で作成した Al 配線 (基盤は Si), 電解研磨およびバフ研磨した SUS304 ステンレス鋼および純鉄を用いた。KFM 測定はセイコー電子の SP3700 を用い 23 °C, 湿度 40% の大気中で行った。カン

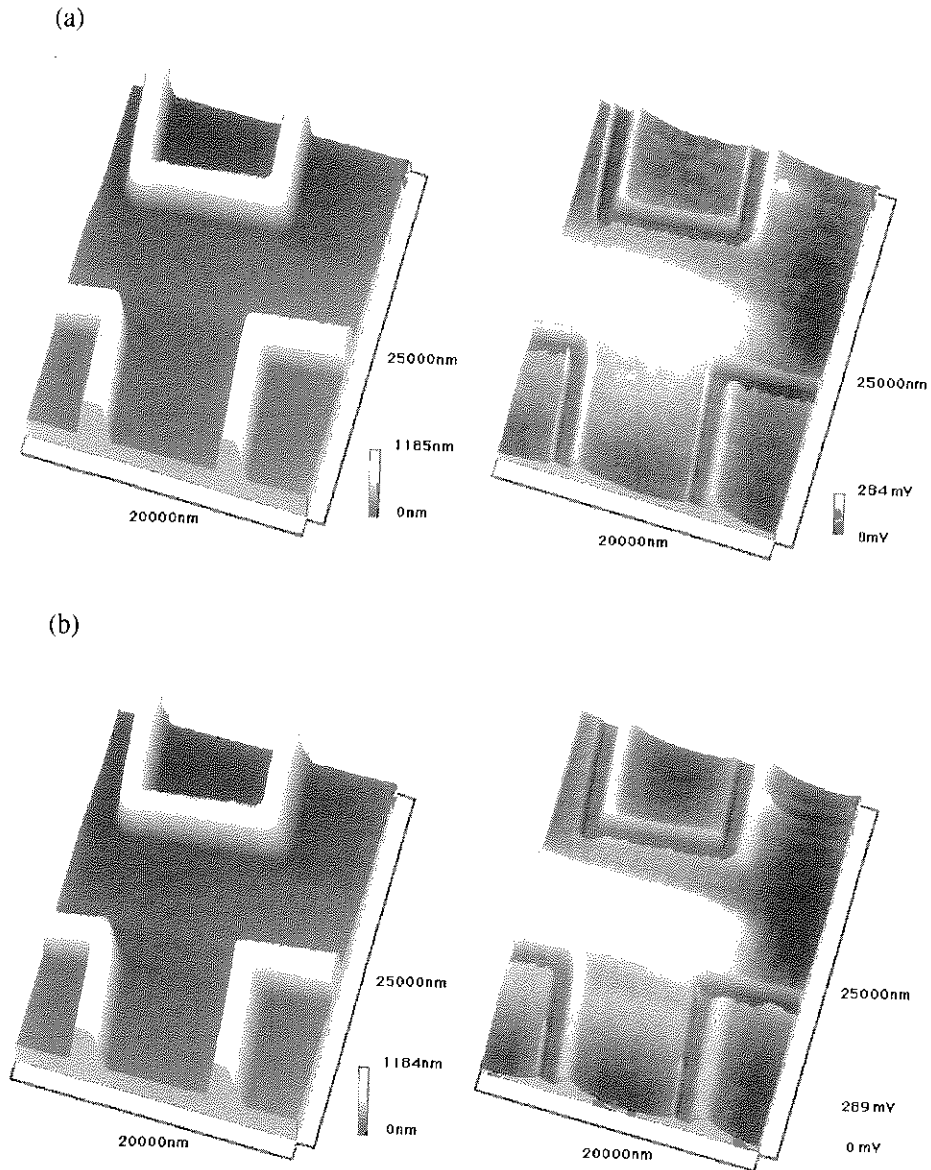


Fig. 4 Effect of tip-sample gap on topography (left) and potential distribution image (right) of Al-Si circuit. (a) 0 nm, (b) 20 nm, (c) 180 nm, (d) 400 nm.

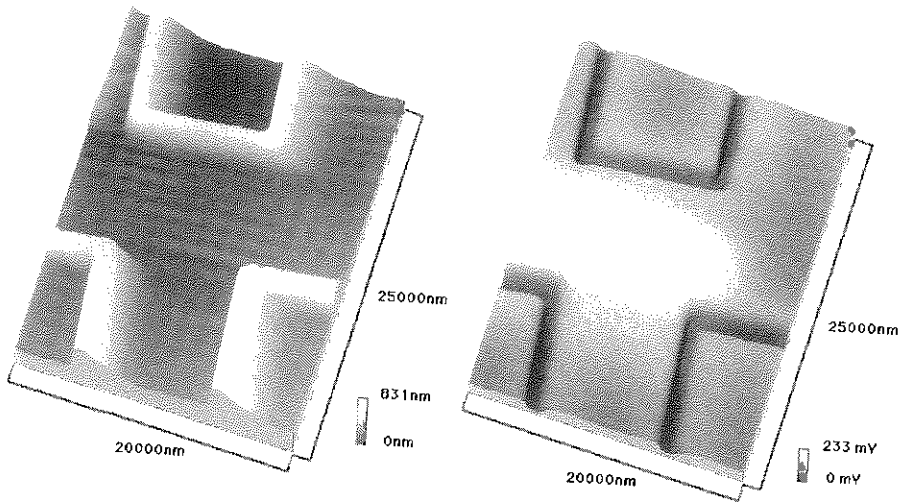
チレバーは共振周波数約 25 kHz の Si に金コートしたものを用いた。スキャナーとして Z 感度が高い $32 \times 32 \times 1.8 \mu\text{m}$ のものと凹凸の激しい形状に適した $120 \times 120 \times 11 \mu\text{m}$ のものを用い、カンチレバーの振幅約 10 nm とした。Fig. 2 に探針・試料間距離 Z とカンチレバーの振幅 ΔA_{cr} の関係を示す。カンチレバーの振幅は試料に探針が接触し始めると急激に低下する。図中の矢印で示すようにカンチレバーの振幅が急激に低下する直前の位置の探針・試料間距離 Z を 0 nm とし、 Z を変化させて表面形状

像および表面電位分布像の変化を調べた。また腐食の発生場所に関する知見を得るため、純鉄に水道水を垂らし 10 秒程度ぬらし除塵スプレーで水をとばし表面観察を行う操作を 3 回繰り返し、腐食の発生および進展を見た。

4. 結果と考察

Fig. 3 に探針・試料間距離と表面形状および表面電位精度の関係を示す。また Fig. 4 に表面形状像および表面電位分布像の変化に及ぼす探針・試料間距離の影響を示

(c)



(d)

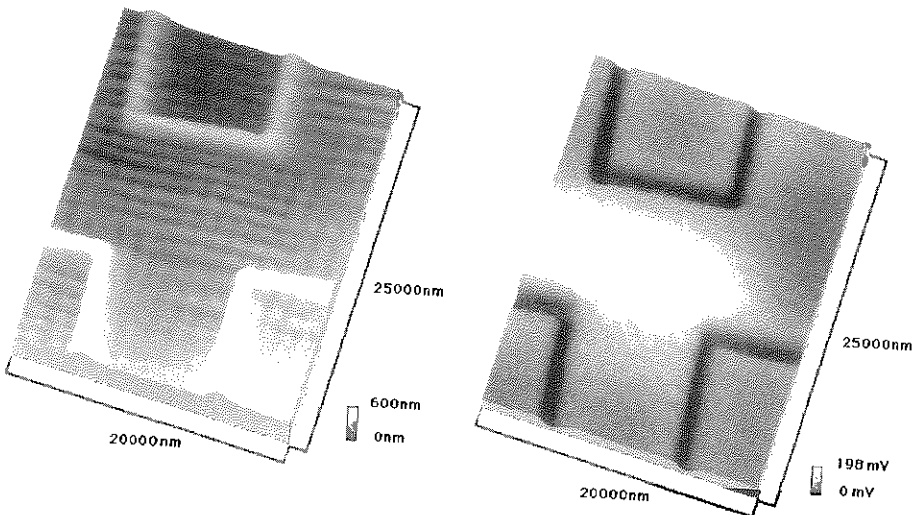


Fig. 4 (continued)

す。表面形状像および表面電位分布像とも探針・試料間距離が0 nmのときに最も明瞭で10 nm程度ではあまり電位分布、形状とも変化がないが距離が多くなるにつれて両像とも不明瞭になっていき形状の凹凸および電位差が少なくなる。探針・試料間距離に対する精度の低下は表面形状の方が大きい。表面の形状は探針・試料間距離に対する振幅の変化に強く依存する。すなわちFig. 2でわかるように探針が接触する場合の方が形状に対する精度は高い。探針・試料間の距離が大きくなるにつれて振幅

の変化が小さくなるので精度は悪くなる。一方電位は探針・試料間距離が大きくなるにつれて情報が平均的なものになり精度が低下するものと考えられる。

表面形状像におけるAl配線部の形状において右側の傾斜が緩やかであるが、これは測定時に試料が右に少し傾いており、そのため探針の形状の影響が右側に多くでたためである。また表面電位分布像において試料の中央部に電位が高い場所がある。これは表面形状からは予測できない結果であり興味深い。

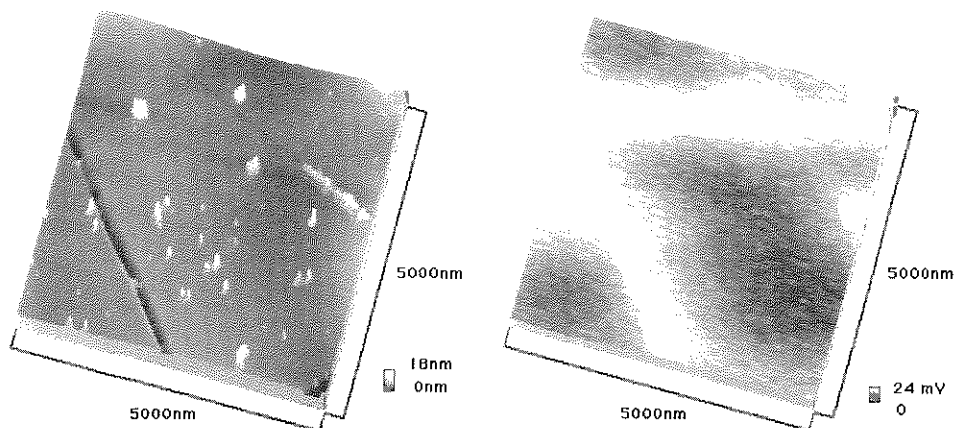


Fig. 5 Topography (left) and potential distribution (right) on electropolished surface of SUS304 steel.

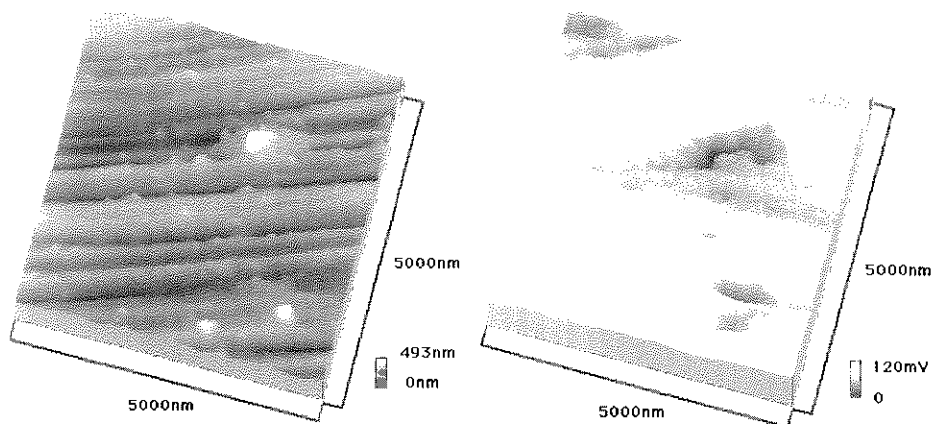


Fig. 6 Topography (left) and potential distribution (right) of polished surface of SUS304 steel.

Fig. 5は電解研磨したSUS304ステンレス鋼の表面電位分布の一例である。電解研磨したSUS304ステンレス鋼の表面は数 nm の厚さのクロムリッチな皮膜で覆われていると考えられる³⁾。一方表面に幅 200 nm, 深さ 10 nm 程度の非常に小さなきずがあるが、この部分は通常の不動態皮膜で覆われていると考えられる。きずの部分は電位が 20 mV 程度高いが、これは皮膜の性質の相違により電位差が生じたと考えられる。このように表面処理した表面においてナノメートルオーダーのきずが電位差を生み腐食の発生の起点となる可能性があることがわかる。また写真の上方には特にきずもないのに電位変化が見られ、この原因として成分のばらつきが考えられる。

Fig. 6はバフ研磨して大気中に1か月以上放置したSUS304ステンレス鋼の表面形状と電位分布である。研

磨による電位のばらつきはほとんど見られない。しかし数か所数百 nm の径のごみが付着し、その周辺に液体のような薄いごみが付着しその部分の電位が低い。また研磨きずの谷の部分にもところどころ付着し同様に電位が低い。このようにごみの付着も電位のばらつきを生むことがある。

Fig. 7は大気中に放置した純鉄から発生した糸状腐食の腐食生成物の形状および表面電位分布である。腐食生成物は幅 2 μm で長さは数百 μm にも及んでいるものもある。Fig. 7 (b) では腐食生成物上の電位は腐食生成物がない場所に比べて 10 ~ 40 mV 程度低い。しかし Fig. 7 (a) に示しているように広範囲に表面形状と電位分布の関係を調べると電位の低い場所と腐食生成物の有無には特に関係は見られない。一般に水分があると電位が低く

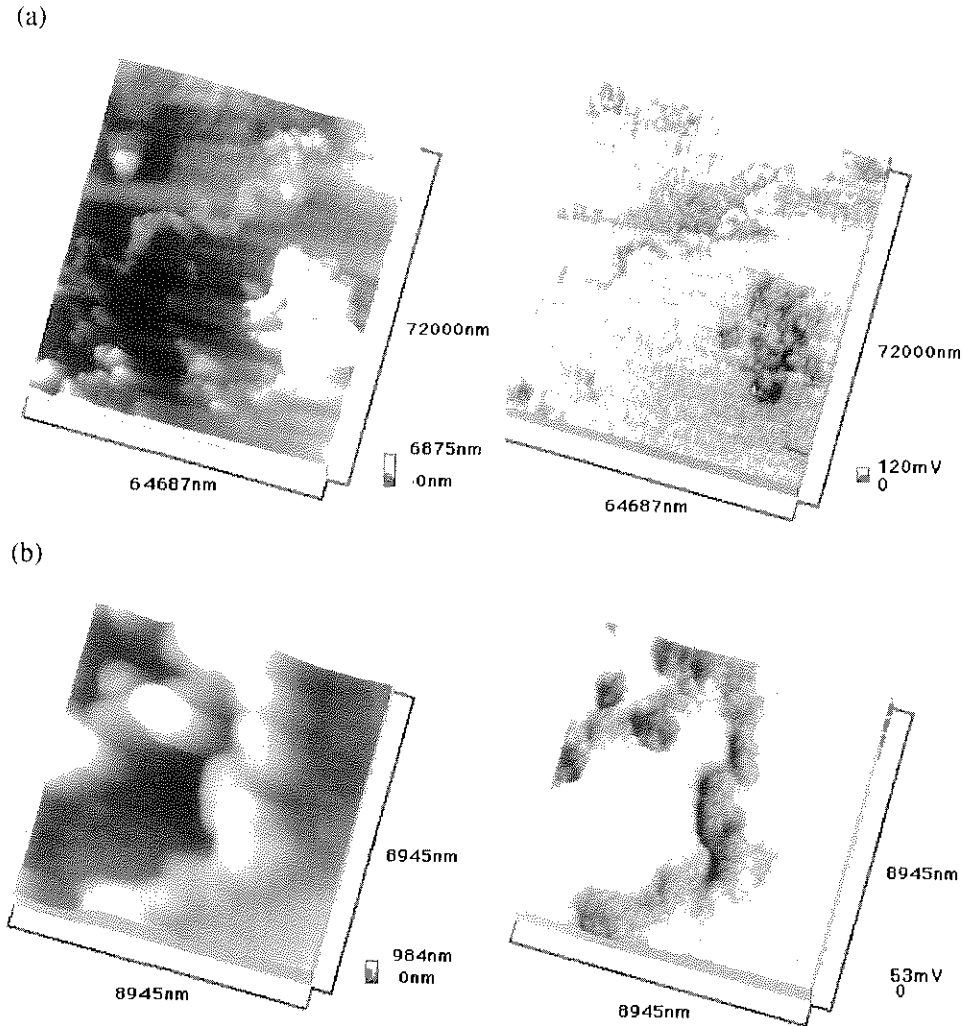


Fig. 7 Topography (left) and potential distribution (right) of corroded Iron. (a) wide area, (b) small area.

なる⁹⁾ので、電位の低い場所は酸化物が水分を含み腐食が更に進行する可能性があることを示しており、腐食生成物の有無でなく種類が重要であることを示している。

Fig. 8は水道水で表面を濡らして乾かすことを繰り返して腐食の進展を観察したものである。図中で3か所に新たに腐食生成物が形成されていることがわかる。画像の中間部に形成された腐食生成物は電位差が大きくかつ卑な電位の場所に形成されたことが腐食生成物がないときの画像からわかる。このことは乾湿繰り返しによる大気腐食において腐食の進行がマイクロカルバニックセル（微細電池）の形成によることが大きいことを表している。このように電位分布の測定から腐食の発生点の予測がある程度可能であることがわかる。

以上の結果、表面処理した材料は非常に微小なきずが、また大気中に存在するごみの付着などが電位の不均一性を生じさせ金属組織の不均一性ととも腐食の発生の要因となる可能性があることが判明した。また表面が腐食生成物に同じように覆われていても腐食生成物の状態、特に水分を含むか含まないかによって腐食の進行が変わることが予想される。さらに電位差の大きいところに腐食が起こりやすいことが明らかになった。

5. 結 論

KFMで探針の位置を適切に制御することにより nmオーダーの非常に精度良い表面電位分布図が表面形状と同時に取得でき腐食研究に適用できることが判明した。一般

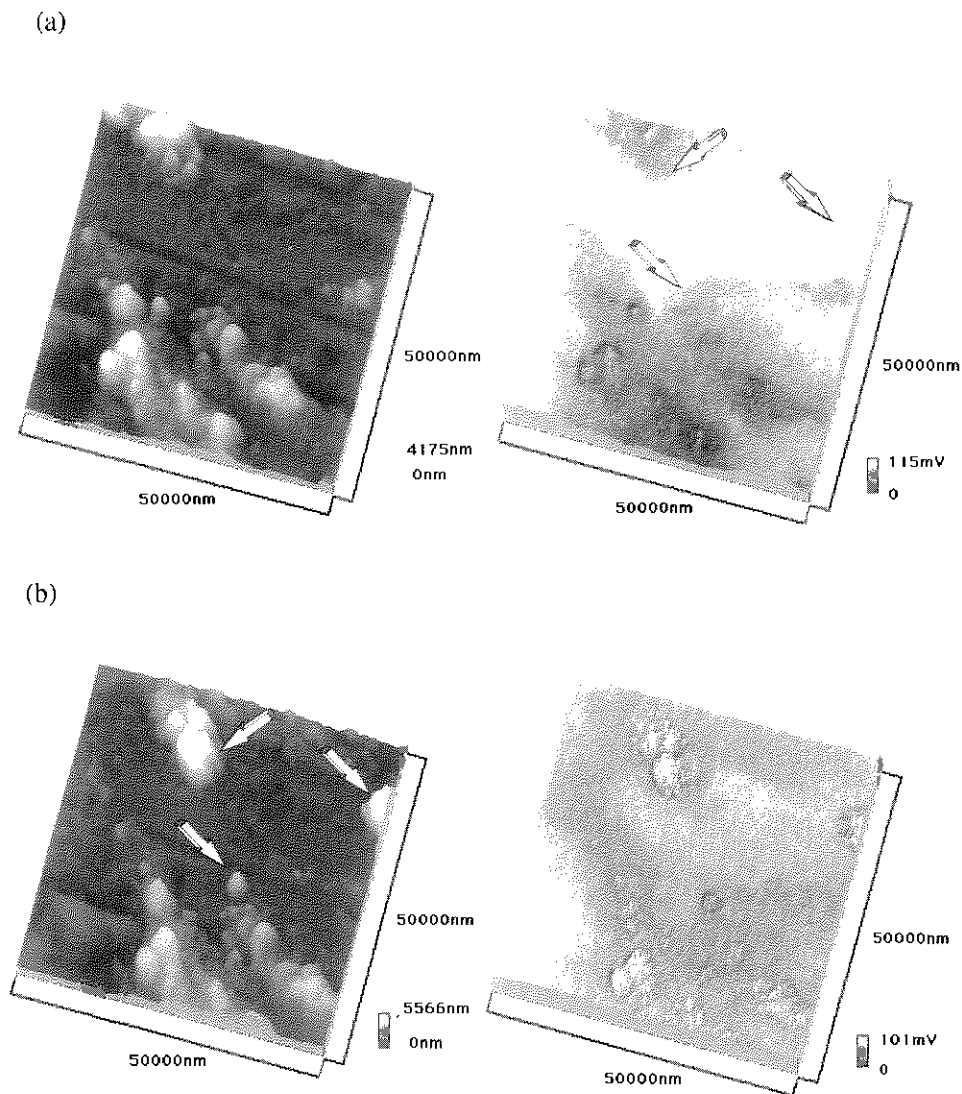


Fig. 8 Proceeding of corrosion on iron (arrow indicates the newly created corrosion products). (a) at the beginning, (b) after pouring water and dried. Left image is topography and right image is potential distribution.

的な Kelvin 法が cm オーダの広い領域の大気腐食にターゲットをおいているのに反して、KFM 法は腐食のメカニズムそのものにターゲットをしばっているといったほうがあっている。また今後 IC など非常に小さな機器の腐食損傷を調べるような場合などへの応用が期待される。

文 献

- 1) S. Yee, R. A. Oriani and M. Stratmann: J. Electrochem. Soc. **138**, 55 (1991).
- 2) Y. Martin, D.W. Abraham and H.K. Wickramasinghe: Appl. Phys. Lett. **52**, 1103 (1988).
- 3) 金属表面技術便覧, 日刊工業新聞社, 152 (1963).
- 4) 山下正人, 長野博夫: 腐食防食 '95 予稿集, 359 (1995).