液中オープンループ電位顕微鏡によるステンレス鋼のナノスケール腐食解析

メタデータ	言語: Japanese
	出版者:
	公開日: 2017-10-05
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 本棒, 享子, Honbo, Kyoko
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/45432

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.

学　位　論　文　要　旨

液中オープンループ電位顕微鏡による
ステンレス鋼のナノスケール腐食解析

Nanoscale Investigation on Stainless Steel Corrosion by
Open-loop Electric Potential Microscopy in Liquid

金沢大学大学院自然科学研究科電子情報科学専攻

学　籍　番　号　　（1323112007）
氏　　名　　本棒　享子
主任指導教員名　　福間　剛士教授
提　出　年　月　　2016 年 1 月 8 日

Abstract

Corrosion is traditional but still one of the most serious problems in industrial field. Corrosion phenomena are generally explained by the formation of corrosion cells at a metal-electrolyte interface. However, experimental verification of its nanoscale distribution has been a great challenge due to the lack of a method able to visualize local potential distribution in electrolytic solution. In this study, we have investigated nanoscale corrosion behavior of duplex stainless steels by in-situ imaging of local corrosion cells using open-loop electric potential microscopy (OL-EPM) . Potential images obtained by OL-EPM show nanoscale contrasts, where higher electric potential areas correspond to anodic areas (i.e. corrosion sites) while the lower to cathodic areas. This imaging capability allows us to investigate real-time transition of local corrosion sites even when surface structures show little changes. This is particularly useful for investigating reactions under surface oxide layers or highly corrosion-resistant materials as demonstrated here. The proposed technique should be applicable to studies on other redox reactions on a battery electrode or a catalytic material. The results presented here open up such future applications of OL-EPM in nanoscale electrochemistry.

1. 研究の背景と目的

金属材料の腐食は、様々な産業分野で深刻な問題となっている[1-6]。例えば、塩化物イオン環境において耐食性が高いことで知られる二相ステンレス鋼は、洋上風車、海水淡水化、深海資源開発、あるいは地熱発電など腐食性の高い環境におけるシステムや機器に使用されているが、溶接部および母材側の熱影響部で耐食性が低下することが問題となっている[7]。

二相ステンレス鋼の最大の欠点は、高温加熱によりミクロ組織が変化しやすい点にある。溶接部の組織は母材とは異なり、そのミクロ組織は最高加熱温度によって変化する。溶接部の組織は、フェライト（α）地に針状のオーステナイト（γ）が析出した構造となっている。これは、1300℃以上の温度で一旦、フェライト（α）単相になり、その後の冷却過程でオーステナイト（γ）が針状に生成するためで、最高加熱温度が高いほどオーステナイト（γ）量は減少することが知られている[7]。

溶接部が母材と比較して耐食性の低下を招くのは、ミクロ組織によって局部電池が形成されることが主たる原因と予想される。金属腐食は、一般に、金属と水の界面における局部電池の形成によって生じる。金属材料表面は、表面形状や物性の不均一性、周囲の環境など様々な要因により、場所ごとに異なる化学ポテンシャルを有する。さらに、それが水と接触すると、場所ごとに異なる電気化学反応を生じると考えられている。これらの影響で、金属/水界面には不均一な電位分布が生じる。異なる電極電位を持つ領域の間には、金属および液体を通して電流が流れ、腐食反応が進行する。このような局所的に電極電位の異なる部分の組み合わせ、すなわち、局部電池の形成が腐食の主たる原因と考えられており、腐食反応中の局部電池の分布を知ることは、金属腐食機構をナノレベルで理解するために必要不可欠である。

液中で起こる腐食挙動をその場観察する方法には、走査型振動電極、走査型電気化学顕微鏡、走査型トンネル顕微鏡（STM）や原子間力顕微鏡（AFM）、ケルビンフォース顕微鏡（KFM）など、多くの計測技術が提案されている。本論文では、液中の電位分布が計測可能なオープンループ電位顕微鏡（OL-EPM）[8-10]に着目し、二相ステンレス鋼の溶接部における腐食挙動をその場観察することにより、腐食評価技術としての有効性を検討した結果を報告する。

2. オープンループ電位顕微鏡の原理

KFM では直流（DC）バイアス電圧や低周波数（1～2 kHz）の交流（AC）バイアス電圧を探針－試料間に印加する。これらのバイアス電圧は、真空中や大気中での動作には問題ないが、液中では以下のような問題が生じる。

- ◆ 液中のイオンが再配置して、電界を打ち消す方向に電気二重層が形成される。
- ◆ イオンの再配置に伴って生じる溶媒や溶質の密度勾配によって、浸透圧分布が発生し、溶媒や溶質の対流が生じるため、緩和時間が非常に長くなる（10 秒以上）。
- ◆ 探針や試料の電気化学ポテンシャルが変化して不要な電気化学反応が生じ、探針に制御不能な相互作用力が働くと同時に、計測すべき表面の物性にも大きな影響を与える。
- ◆ カンチレバー表面近傍で生じるイオンの再配置や電気化学反応の結果として、表面エネルギーが変

化し、そのためにカンチレバーに表面応力が働く。

これらの課題を解決するために開発されたのがオープンループ電位顕微鏡（OL-EPM）である[8-10]。図 1 は OL-EPM の装置構成を示す。OL-EPM では、30 kHz 以上の高周波の AC バイアス電圧のみを印加する。KFM で問題となる電気化学反応や溶質・溶媒・イオン・電荷の再配置などは比較的遅い過程であるため、AC バイアス電圧の周波数を 30 kHz 以上に向上させることで、大きく抑制できる。以下に、OL-EPM における表面電位像の算出方法を示す。

OL-EPM における探針－試料間に印可される静電気力 F_{es} は、探針－試料間電位差を $V_{ts}=V_s-V_{ac}\cos(\omega_m t)$とすれば、次式で与えられる。

$$F_{es}=\frac{1}{2}\frac{\partial C_{ts}}{\partial z}\left[V_s^2+\frac{1}{2}V_{ac}^2-2V_sV_{ac}\cos(\omega_m t)+\frac{1}{2}V_{ac}^2\cos^2(2\omega_m t)\right] \quad \cdots\cdots\cdots (1)$$

V_sは、試料表面近傍の局所電位である。ここで、F_{es}に含まれる ω_m および $2\omega_m$ 成分の大きさ A_1 および A_2 は、カンチレバーの伝達関数 $G(\omega)$を用いて、次式で与えられる。

$$A_1=G(\omega_m)\left|\frac{\partial C_{ts}}{\partial z}V_sV_{ac}\right| \quad \cdots\cdots\cdots (2)$$

$$A_2=G(2\omega_m)\left|\frac{1}{4}\frac{\partial C_{ts}}{\partial z}V_{ac}^2\right| \quad \cdots\cdots\cdots (3)$$

ここで、カンチレバーの伝達関数 $G(\omega)$は、

$$G(\omega)=\frac{1}{k}\frac{1}{\sqrt{[1-(\omega/\omega_0)^2]^2+(\omega/\omega_0 Q)^2}} \quad \cdots\cdots\cdots (4)$$

で与えられる。k、ω_0（$=2\pi f_0$）、Q はそれぞれ、カンチレバー固有のバネ定数、共振周波数、Q 値である。Q 値とは、カンチレバーの共振周波数付近で振動させた際に得られる共振曲線の半値幅(FWHM) Δf と共振周波数 f_0から、$Q=f_0/\Delta f$で算出される値である。

A_1 および A_2 はロックインアンプにより計測できる。$G(\omega_m)$および $G(2\omega_m)$は、k、ω_0、Q が分かれば式(4)により計算することができる。これらのパラメータは、カンチレバーの熱振動スペクトル（n_z）を測定し、それを次式でフィッティングすることで求めることができる。

$$n_z=\sqrt{\frac{4k_BT}{\omega_0 kQ}\frac{1}{[1-(\omega/\omega_0)^2]^2+(\omega/\omega_0 Q)^2}+n_{ds}^2} \quad \cdots\cdots\cdots (5)$$

ここで、k_B、T および n_{ds} はそれぞれ、ボルツマン定数、絶対温度、変位検出器の変位ノイズ密度である。

式(2)および(3)から、V_sの絶対値は次式により求めることができる。

$$|V_s|=\frac{G(2\omega_m)}{G(\omega_m)}\frac{A_1}{A_2}\frac{V_{ac}}{4} \quad \cdots\cdots\cdots (6)$$

V_sの符号は、F_{es}に含まれる ω_m 成分の AC バイアス電圧に対する位相差 φ_1 が 0°（同相）ならば正、180°（逆相）ならば負となる。理想的には、ロックインアンプにより $X_1=A_1\cos\varphi_1$ を検出し、A_1 を X_1

に置き換えた式を用いれば、符号を含めた V_s の値を取得することができる。しかしながら、実際の測定においては、バイアス回路内のノイズや位相遅れ、あるいは探針－試料間に挟まれた誘電体による位相遅れなどの影響により、$\cos\varphi_1$ は＋1、－1 以外の中間の値を取り得るため、これが誤差を増大させることになる。したがって、絶対値を式(6)により求め、符号を X_1 の符号から判断する。すなわち、

$$V_s = \mathrm{sgn}(X_1)\frac{G(2\omega_m)}{G(\omega_m)}\frac{A_1}{A_2}\frac{V_{ac}}{4} \qquad \cdots\cdots\cdots (7)$$

探針を試料に対して水平方向に走査しながら、X_1、A_1、A_2 を記録すれば、それらの値から、表面電位像を演算処理により得ることができる。V_s の値を OL-EPM 液中表面電位と表記する。

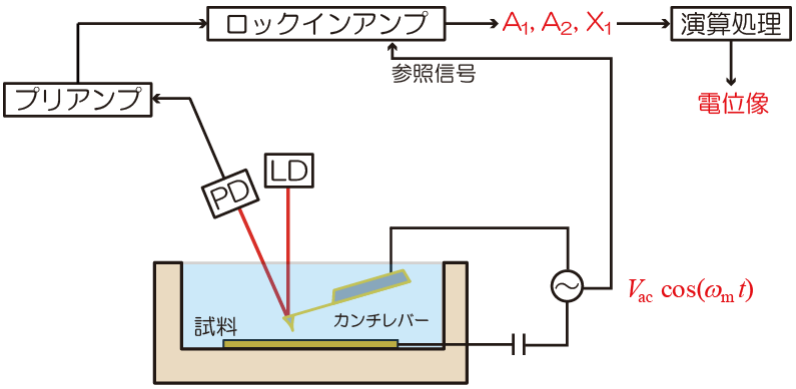

図 1　OL-EPM の装置構成（LD：レーザーダイオード、PD：フォトダイオード）

3. 研究方法

3.1　OL-EPM 装置

溶液中のイオン濃度が高くなると不要な電気化学反応やイオンの再配置が起こり易くなり、探針に不要な相互作用力が発生する。これを解決するため、二重周波数（Dual Frequency: DF）モード測定法を採用する[10]。DF モードでは異なる周波数の AC 電圧を加算したバイアス電圧（$V_1\cos(\omega_1 t)+V_2\cos(\omega_2 t)$）を探針—試料間に印加する。このとき、静電的相互作用力 F_{es} は、$V_{ts} = V_s - [V_1\cos(\omega_1 t)+V_2\cos(\omega_2 t)]$ とすることによって、次式で与えられる。

$$\begin{aligned} F_{es} &= \frac{1}{2}\frac{\partial C_{ts}}{\partial z}\left[V_s - \{V_1\cos(\omega_1 t)+V_2\cos(\omega_2 t)\}\right]^2 \\ &= \frac{1}{2}\frac{\partial C_{ts}}{\partial z}\left[\left(V_s^2+\frac{1}{2}V_1^2+\frac{1}{2}V_2^2\right)-2V_s\left[V_1\cos(\omega_1 t)+V_2\cos(\omega_2 t)\right]\right. \\ &\quad \left.+\frac{1}{2}\left[V_1^2\cos(2\omega_1 t)+V_2^2\cos(2\omega_2 t)\right]+V_1V_2\left[\cos\{(\omega_1+\omega_2)t\}+\cos\{(\omega_1-\omega_2)t\}\right]\right] \end{aligned} \qquad \cdots\cdots\cdots (8)$$

静電的相互作用力 F_{es} は探針－試料間の電位差の 2 乗に比例するため、静電的相互作用力 F_{es} には複数の周波数成分が含まれる。この中には、2 つの周波数 ω_1 および ω_2 の差に相当する周波数をもつ $\omega_1-\omega_2$ 成分が含まれている。例えば、ω_1=1 MHz、ω_2=1 MHz+30 kHz とすると、$\omega_1-\omega_2$=30 kHz となり、ω_1 および ω_2 単独よりも十分低い周波数になる。$2\omega_m$ 成分の代わりに $\omega_1-\omega_2$（$=\omega_L$）成分を利用して、同様

の方法を用いることにより、高周波の AC バイアス電圧印加時においても、ポテンシャル V_s を求めることができる。詳細は以下の通りである。

カンチレバーの変位信号に含まれる ω_1 および ω_L 成分の大きさ A_1 および A_L は、カンチレバーの伝達関数 $G(\omega)$ を考慮すると、それぞれ、

$$A_1 = G(\omega_1)\left|\frac{\partial C_{ts}}{\partial z} V_s V_1\right| \qquad \cdots\cdots\cdots (9)$$

$$A_L = G(\omega_L)\left|\frac{\partial C_{ts}}{\partial z} \frac{V_1 V_2}{2}\right| \qquad \cdots\cdots\cdots (10)$$

で与えられる。A_1、A_L および $G(\omega_1)$、$G(\omega_L)$ は、3.2 節と同様にして求めることができる。これらの値から、V_s の絶対値を次式で求めることができる。

$$|V_s| = \frac{G(\omega_L)}{G(\omega_1)} \frac{A_1}{A_L} \frac{V_2}{2} \qquad \cdots\cdots\cdots (11)$$

ポテンシャルの符号についても、同様の方法で判定できる。すなわち、

$$V_s = \mathrm{sgn}(X_1) \frac{G(\omega_L)}{G(\omega_1)} \frac{A_1}{A_L} \frac{V_2}{2} \qquad \cdots\cdots\cdots (12)$$

で表すことができる。このように、DF モードの OL-EPM を用いることによって、高濃度溶液中でも、ナノスケールで試料の電位分布を測定することが可能である。

使用した装置の基本構成は、Specs 社製の AFM コントローラと、Physik Instrumente 社製の 1500μm の走査が可能な AFM スキャナ・コントローラを組み合わせたものである。図 2 は DF モードの装置構成を示す。探針と試料の間には、ω_1 (およそ 0.8 MHz)と ω_2 (ω_1+30 kHz)の 2 つの周波数成分を加算したバイアス電圧を探針－試料間に印加する。探針－試料間に DC バイアス電流が流れないようにコンデンサーを挿入する。A_1 および A_L は、2 つのロックインアンプを用いて、プリアンプより出力されたカンチレバーの変位信号から検出する。金コートしたシリコン製カンチレバーの背面に強度変調させたレーザー光を照射し、金とシリコンの熱膨張の違いを利用してカンチレバーを励振する光熱励振法を用いて共振周波数近傍の周波数（およそ 1.2MHz）でカンチレバーを励振する。探針と試料の間の距離は、振幅検出器が検出するカンチレバーの振動振幅 A を一定に保つように PI（Proportional-Integral）制御回路で制御する。XY 方向の走査用信号は波形生成回路で発生させて高圧アンプで増幅させる。

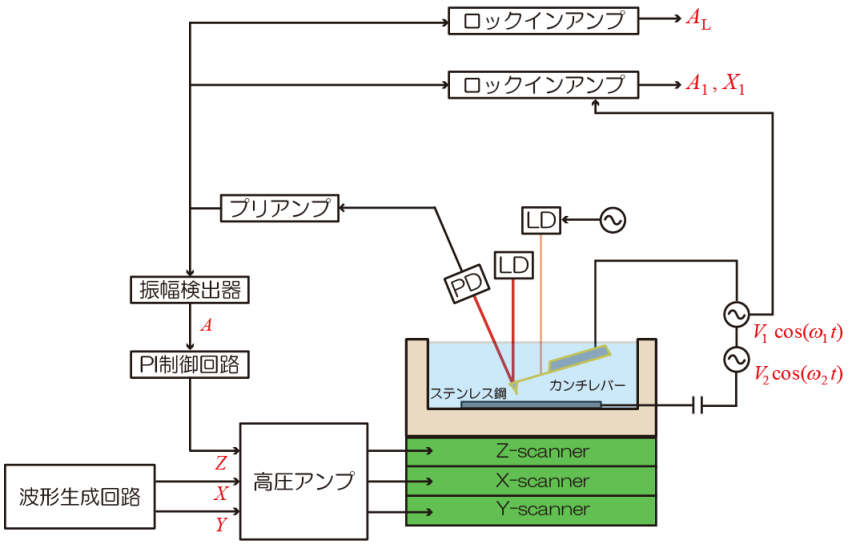

図 2　DF モードの装置構成（LD：レーザーダイオード、PD：フォトダイオード）

3.2　二相ステンレス鋼の溶接試験片の作製

溶接試験片は表 1 に示す化学組成のスーパー二相ステンレス鋼（UNS S32750）を使用する。試験片は TIG 溶接（Gas Tungsten Arc Welding, GTAW）によりビードオンプレートで作製する。溶接条件は、トーチ角度を 90°、シールドガスをアルゴンガスとし、ベース電流が 300A、電圧が 17V、接合速度が 100mm/min とする。溶接部の断面を OL-EPM で観察するため 12mm×8mm×1.5mm^t に加工する。

表 1　溶接試験片の種類と組成

UNS S32750									
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Cu
0.02	0.69	1.15	0.030	0.001	5.85	24.60	1.56	0.23	0.19

単位：mass%

3.3　OL-EPM 測定用試験片の作製

試験片は自動研磨機を用いてエメリー紙（＃80、＃120、＃240、＃400、＃600、＃800、＃1000、＃1200、＃1500、＃2000）で各 3min ずつ研磨した後、ダイヤモンド研磨懸濁液（丸本ストルアス社製、6、3、1μm）で 6～12min 研磨する。回転数は 150rpm、荷重は 15N である。最後の仕上げ研磨は 2 倍希釈した酸化物研磨懸濁液（丸本ストルアス社製、Active Oxide Polishing Suspensions、OP-U）を使用して 2min 研磨する。超音波洗浄は、各研磨の工程毎に行い、洗浄時間は 5min とする。OL-EPM 測定の直前にアルゴンプラズマクリーナー（サンユー電子社製、SC-701）を用いて試験片表面のアルゴンプラズマクリーニングを実施する。

3.4　OL-EPM の測定条件

OL-EPM の測定に用いた溶液は、10mM の NaCl 水溶液である。100μL の調整した水溶液を試験片表面に滴下して OL-EPM 測定を実施する。カンチレバーはシリコン製カンチレバーの AC55（オリンパス社製）を使用する。また、カンチレバーの正面側は DC スパッタコーター（K575XD、エミテック

社製）を用いて 30nm の Au フィルムでコーティングしたものを使用する。カンチレバーのバネ定数は約 85N/m、共振周波数は約 1.3MHz である。また、Q 値（$= f_0/\Delta f$）は水溶液の場合、およそ 12 である。環境温度は室温である。イメージ像の測定パラメータは V_{ac} が 1V、f_1（$=\omega_1/2\pi$）が 700kHz、f_2（$=\omega_2/2\pi$）が 730kH である。

4. 結果

OL-EPM を用いて、二相ステンレス鋼 UNS S32750 の溶接部の形状像と電位像を測定した。図 3 は 10mM NaCl 水溶液中で OL-EPM の連続測定を実施した結果を示す[11]。測定は 0～144min まで 12～21min 間隔で連続して観察した。観察開始を 0min とし、観察開始までは 10mM NaCl 水溶液中に 100min の浸漬時間を設けた。観察領域は 1μm×1μm である。

図 3 より、溶接部の 10mM NaCl 水溶液中における形状の変化は非常に小さい。にもかかわらず、OL-EPM の液中表面電位分布は大きく変化している。37min 経過後の点線で囲った部分は、OL-EPM 液中表面電位が上昇した箇所であり、極めて局所的である。この時点ではまだ、形状の変化はなく、金属、すなわち Fe の溶解は進んでいない。しかしながら、110min 経過後の形状像を確認すると、OL-EPM 液中表面電位が上昇した箇所は、ほぼ同じ形状で溶解している。また、OL-EPM 液中表面電位が低下して周囲との電位差がなくなると溶解が停止していく。このように、OL-EPM を用いることにより、OL-EPM 液中表面電位が大きく上昇すると、その後、孔食が進行し、OL-EPM 液中表面電位が低下すると、その後、孔食が停止する様子をその場観察することができた。

矢印で示したところには新たな析出物も生成している。腐食過程では、溶解した Fe イオンが、$Fe(OH)_2$、$Fe(OH)_3$、FeOOH、Fe_2O_3、Fe_3O_4 といった様々な酸化物、水酸化物を形成することが知られている[1]。この析出物は、溶解が進んでいた箇所の近傍で生成していることから腐食生成物である可能性が高い。OL-EPM の液中表面電位において、析出物は周囲との電位差が認められない。この析出物が腐食生成物であると仮定すると、電位変化のない部分は Fe 等の水酸化物によって構成された不動態被膜が形成されている耐食性の高い安定な領域であると考えられる。反対に、OL-EPM 液中表面電位の上昇した箇所は、不動態被膜が破壊して金属地が露出した場所と推察される。

以上の結果から、OL-EPM によって得られた液中表面電位分布は、局部電池の＋極と－極を表し、OL-EPM の液中表面電位が高い領域では局部電池の＋極、すなわち、腐食する場所（アノード）を、OL-EPM の液中表面電位が低い領域では－極、すなわち、腐食しない場所（カソード）を示していることが分かった。このように、OL-EPM の測定によって、二相ステンレス鋼の溶接部の局部電池の分布を捉えることができた。

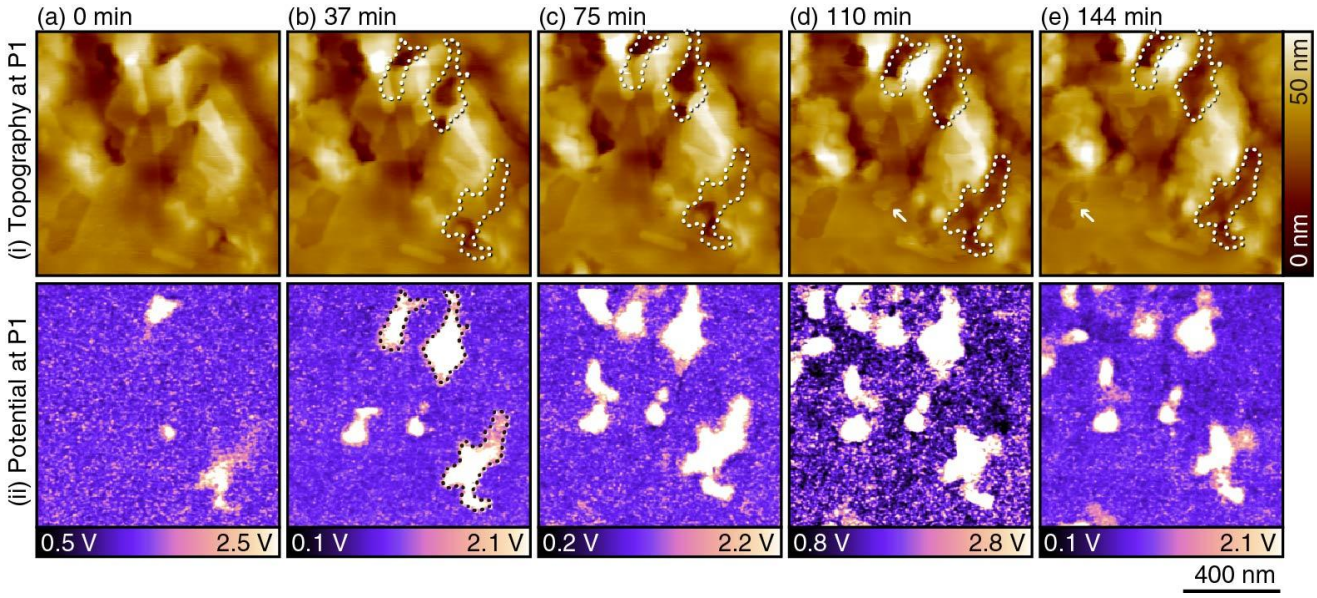

図 3　TIG 溶接部の OL-EPM 観察結果[11]

OL-EPM の液中表面電位は、不動態皮膜の破壊によって進行する孔食の進行を予知することができる点で興味深い。この理由は、OL-EPM では厚さ 2～4nm と言われている不動態皮膜の表面電位を測定することができているためと考えられる。健全な二相ステンレス鋼の表面は、不動態皮膜が安定して全面にかつ均一にあるため、OL-EPM の液中表面電位は一様で変化が無い。しかし、何らかの要因で不動態皮膜の破壊があった場合には、その情報を OL-EPM によって得ることができる。例えば、二相ステンレス鋼の溶接部では、σ 相、炭化物、窒化物などが生成し、これにより Cr 欠乏域が表面に存在することが知られている[7]。Cr 欠乏域が表面に存在すると不動態皮膜の破壊が起こり易いと予想され、局所的な金属地の露出を引き起こす可能性がある。これにより、全面腐食ではなく、孔食が発生する。

塩化物イオン環境下で使用される二相ステンレス鋼は、孔食または、すきま腐食のような局部腐食が問題となっている。局部腐食は不動態被膜の局部が破壊して起こる腐食現象である。そのため、事前に不動態被膜が破壊する場所を予測することが難しいと言われている。これに対し、OL-EPM 液中表面電位計測では、孔食の発生を予知することができた。これは、OL-EPM の電位分布測定が腐食の予測技術として適用できる可能性を示唆する重要な結果である。このように、OL-EPM は、金属の腐食過程において形成される局部電池を可視化できる従来にない新しい技術であり、腐食評価装置として有効であるとの見通しを得た[11]。今後は、触媒や電池、バイオなどの分野への応用展開が期待される。

5.　結論

OL-EPM を用いて二相ステンレス鋼の溶接部の腐食挙動をその場観察し、腐食評価技術としての有効性を評価した。以下に結論を示す。

(1) 二相ステンレス鋼の溶接部の 10mM NaCl 水溶液中における形状の変化は非常に小さいにもかかわらず、OL-EPM 液中表面電位分布は大きく変化した。

(2) OL-EPM 液中表面電位が大きく上昇すると、その後、孔食が進行し、OL-EPM 液中表面電位が

低下すると、その後、孔食が停止する。このことから、OL-EPM によって得られた液中表面電位分布は、局部電池の＋極と－極を表し、OL-EPM の液中表面電位が高い領域では局部電池の＋極、すなわち、腐食する場所（アノード）を、低い領域では－極、すなわち、腐食しない場所（カソード）を示していることが分かった。

(3) OL-EPM は局部電池の可視化が可能であり、特に、不動態皮膜の破壊によって発生する孔食の進行を予知することができる従来にない新しい技術であることから、腐食評価装置として有効であると考えられる。

6. 参考文献

(1) Revie, R. W.; Uhlig, H. H. *Corrosion and Corrosion Control - An Introduction to Corrosion Science and Engineering 4th Ed.*; Wiley-Interscience, 2008.

(2) Shintaku, Y; Iwamatsu, F.; Suga, K.; Wada, Y.; Kikuchi, M. Simulation of stress corrosion Cracking in in-core monitor housing of nuclear power plant. *J. Press. Vess - T. ASME* 2015, *137*, 041401.

(3) Marangou, V. S.; Sawides, K. First desalination plant in Cyprus – Product water aggre-sivity and corrosion control. *Desalination* 2001, *138*, 251-258.

(4) Anderko, A.; Sridhar, N.; Yang, L. T.; Grise, S. L.; Saldanha, B. J.; Dorsey, M. H. Validation of localized corrosion model using real time corrosion monitoring in a chemical plant. *Corros. Eng. Csi. Techn.* 2005, *40*, 33-42.

(5) Kodera, M,; Uekusa, S.-I.; Nagano, H.; Tokushige, K.; Shima, S.; Fukunaga, A.; Mochizuki, Y.; Fukuda, A.; Hiyama, H.; Tsujimura, M. Stress corrosion cracking of Cu interconnects during CMP with a Cu/porous low-k structure. *J. Electrochem. Soc.* 2005, *152*, G506-G510.

(6) Pardo, A.; Merino, M. C.; Coy, A. E.; Arrabal, R.; Viejo, F.; Matykina, E. Corrosion behavior of magnesium/aluminium alloys in 3.5 wt. *Corros. Sci.* 2008, *50*, 823-834.

(7) Karlsson, L. Welding duplex stainless steel-Areview of current recommendations. *Weld. World* 2012, *56*, 65-77.

(8) Kobayashi, N; Asakawa, H; Fukuma, T. Nanoscale potential measurements in liquid by frequency modulation atomic force microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* 2010, *81*, 123705.

(9) Kobayashi, N; Asakawa, H; Fukuma, T. Quantitative potential measurements of nanoparticles with different surface charges in liquid by open-loop electric potential microscopy. *J. Appl. Phys.* 2011, *110*, 044315.

(10) Kobayashi, N; Asakawa, H; Fukuma, T. Dual frequency open-loop electric potential microscopy for local potential measurements in electrolyte solution with high ionic strength. *Rev. Sci. Instrum.* 2012, *83*, 033709.

(11) Honbo, K.; Ogata, S.; Kitagawa, T.; Kobayashi, N.; Sugimoto, I.; Shima, S.; Fukunaga, A.; Takatoh, C.; Fukuma, T. Visualizing nanoscale distribution of corrosion cells by open-loop electric potential microscopy. *ACS Nano* 2016, *10*, 2575-2583.

平成２８年２月３日

学位論文審査報告書（甲）

１．学位論文題目（外国語の場合は和訳を付けること。）

液中オープンループ電位顕微鏡によるステンレス鋼のナノスケール腐食解析

２．論文提出者　(1) 所　　属　電子情報科学　　専攻

(2) 氏　　名　本棒（ほんぼう）　享子（きょうこ）

３．審査結果の要旨（600～650 字）

平成 28 年 2 月 3 日に第 1 回学位審査委員会、口頭発表、および第 2 回学位論文審査会を開催し、慎重審議の結果、以下のとおり判定した。なお、口頭発表における質疑応答を最終試験に代えるものとした。

金属の腐食は様々な産業分野で深刻な問題となっており、それを予測・防止する方法が古くから研究されてきた。金属の腐食は、金属と水の界面において、金属が酸化される部分（アノード）と、そこで生じた電子を消費する還元反応が生じる部分（カソード）の組、すなわち局部電池が形成されることによって進行する。しかし、そのナノスケールの分布を直接観察した例はこれまでなかった。本論文では、近年開発されたオープンループ電位顕微鏡（OL-EPM）と呼ばれる液中電位分布計測技術を用いることで、ステンレス鋼の腐食に伴って生じる局部電池の空間分布の変化を、ナノスケールの分解能で直接可視化することに世界で初めて成功した。また、この方法により、ステンレスのような高耐食性金属の耐食性評価に要する時間を格段に短縮できることも示した。

以上の研究成果は、金属の腐食機構や耐食性評価に関する重要な知見を与えるものであり、本論文は博士（工学）に値すると判定した。

４．審査結果　(1) 判　　定（いずれかに○印）　合　格　・　不合格

(2) 授与学位　博　士（工学）