

フッ素添加水溶液で電解処理した SUS304 ステンレス鋼の耐食性および不動態皮膜の解析

王 栄光*・山本 正登**・土取 功*・佐藤 直子***・中井 誠**

(平成30年10月31日受付)

Corrosion resistance of SUS304 stainless steel after electrolytic treatment with aqueous solution containing fluorine and the analysis of passive film

Rongguang WANG, Masato YAMAMOTO, Isao TSUCHITORI,
Naoko SATO and Makoto NAKAI

(Received Oct. 31, 2018)

Abstract

The corrosion resistance of SUS304 stainless steel before and after electrolytic treatment with aqueous solutions containing fluorine was investigated and the FE-TEM, XPS and TOF-SIMS analyses were conducted to the passive film. The corrosion resistance of the steel in acidic 6.0% FeCl₃ solution was enhanced to more than twice by the electrolytic treatment, and the pitting potential of 2B surface in 1.0 M NaCl solution increased from 283 mV to 363 mV (vs. SSE). The enhancement is likely related to the formation of a stable, dense and uniform passive film, which should be attributed to the enrichment of chromium and the formation of stable chromium fluoride in the passive film, the removal of impurities and inclusions, and the suppression of specific adsorption of chloride ions due to the electronegative repulsion of fluoride.

Key Words: fluorine, passive film, electrolytic treatment, corrosion, FE-TEM, XPS, TOF-SIMS

1. 緒言

ステンレス鋼は、表面に不動態皮膜が形成されるため、高い耐食性を有する。こうした不動態皮膜は一般に数ナノメートル¹⁻³⁾と薄く、化学的安定で欠陥が少なくまた緻密なほど、腐食が起こりにくい。ステンレス鋼の不動態皮膜の性状および皮膜の生成・質の向上方法などについて、多くの研究者が、X線光電子分光法(XPS)⁴⁾、オージェ電子分光法(AES)⁵⁾、二次イオン質量分析法(SIMS)⁶⁾、グロー放電分光法(GDS)⁷⁾、ラマン分光法⁸⁾、X線吸収微細構造分光法(XAFS)^{9,10)}、可視紫外光を利用したエリプソ

メトリー法^{11,12)}および電位変調反射分光法(PMRS)¹³⁻¹⁵⁾などの技術を駆使して研究してきた。すでに周知のように、不動態皮膜はクロムリッチな酸化物内層と鉄・クロムの混合水酸化物外層から構成され^{1-3,16-20)}、全体としてはアモルファス構造²¹⁾である。また、ステンレス鋼を硝酸や硝フッ酸に浸漬すれば表面に耐食性の高い皮膜が形成できる¹⁹⁾。特に、近年、柴田ら^{20,22-24)}は、硝フッ酸溶液中でSUS304鋼に電解処理を施し、その耐孔食性を大幅に向上させた。これは、フッ素が鉄イオンを溶出させ皮膜中のクロム量を濃縮させたためと解釈している。また、石見ら²⁵⁾は、数種類の有機酸に過酸化水を加えSUS304鋼に電解研磨を施し、

* 広島工業大学工学部機械システム工学科

** 株式会社ケミカル山本

*** 国立研究開発法人産業技術総合研究所製造技術研究部門

鋼の耐孔食性向上を実現した。また、原ら²⁶⁻²⁸⁾は、弱酸性 Na₂SO₄ 溶液の中で電解処理によってステンレス鋼表面に露出している MnS を除去することによって SUS316L 鋼の耐食性を改善した。また、王^{29,30)}は、中性食塩水中で超音波を利用して SUS304 鋼表層の介在物を除去することによって孔食電位の上昇を実現している。

ところで、最近、環境問題から、有害薬品による環境負荷を低減するように厳しく求められ、環境により優しいステンレス鋼の表面処理方法が望まれるようになってきた。こうした要望に応じて、山本ら³¹⁻³⁴⁾は、フッ素を添加した中性塩水溶液をモップに少量染み込ませてステンレス鋼表面をなぞる「中性塩電解処理法」を開発し、溶接部材の耐食性を向上させた。しかし、こうした電解処理によるステンレス鋼の耐塩化物孔食性向上の詳細はまだ不明である。とくに電解処理によってフッ素がどのように不動態皮膜の安定性や緻密度に影響するのか、電解条件による不動態皮膜の耐食性がどのように変化するのか、また不動態皮膜の性状や形態などがどのように変わるのか、などについて解明されていない。このフッ素添加の中性塩水溶液を用いた電解処理法の有効性を明らかにし、生成した不動態皮膜の耐食性およびその向上のメカニズムを調べる必要がある。

そこで本研究では、中性塩水溶液にフッ素を添加し、幾つかの条件下でステンレス鋼に電解処理を施した後、FeCl₃ および NaCl 水溶液中でステンレス鋼の耐食性や化学安定性を調べ、不動態皮膜の微細構造や深さ方向での組成分布を分析し、ステンレス鋼の耐食性向上のメカニズムを考察した。

2. 実験方法

2.1 供試材と電解処理

ステンレス鋼板 JIS SUS304 (新日鉄住金ステンレス (株); 厚: 1 mm; 表面状態: 2B; 化学組成: Table 1) を切断し、端面加工や面取りして 30 mm × 70 mm, 20 mm × 20 mm および 10 mm × 10 mm の試験片を作製した。以下では、表面研磨をしていない試験片を“2B 材”, 表面を 2000# のエメリー紙まで順次に乾式研磨したものを“2000 材”, 平均粒径 0.05 μm のアルミナ粒子でバフ研磨したものを“P 材”とする。また、“2B 材”を電解研磨液 (過塩素酸 1: 氷酢酸 9) 中で平面化したものを“EP 材”と称する。個々の試験片を水洗してアセトン中で超音波脱脂洗浄を行った。試験片の電解処理には、クエン酸ナトリウム (Na₃C₆H₅O₇) や硫酸ナトリウム (Na₂SO₄) などの中性塩のほか異なる濃度のフッ化ナトリウム (NaF) を添加した水溶液を利用して Table 2 に示す 3 種類の電解処理条件 (F1, F2, F3) を施した。F1 および F2 処理には交流電流を、F3 処理には交直重畳電流をそれぞれ用いた (電圧の波形: Fig.

Table 1 Chemical composition of SUS304 steel.

| Material | C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Co |
|----------|------|------|------|-------|-------|------|-------|------|
| SUS304 | 0.06 | 0.42 | 1.11 | 0.031 | 0.003 | 8.03 | 18.04 | 0.22 |

Table 2 Conditions of electrolytic treatment.

| Method | Electrolyte (Neutral aqueous solution) | Voltage Style | Effective value of voltage | Treat time (sec./side) | Post treatment |
|--------|--|--------------------|----------------------------|------------------------|-----------------------|
| O | - | - | - | - | Water washing and dry |
| F1 | Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ and c1% *NaF (pH = 7.5) | AC | 18 V | 5 | Water washing and dry |
| F2 | Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ and c2% *NaF (pH = 6.0) | AC | 18 V | 5 | Water washing and dry |
| F3 | Na ₂ SO ₄ and c3% *NaF (pH = 6.4) | AC-DC superimposed | 18 V | 5 | Water washing and dry |

*c3 > c1 > c2

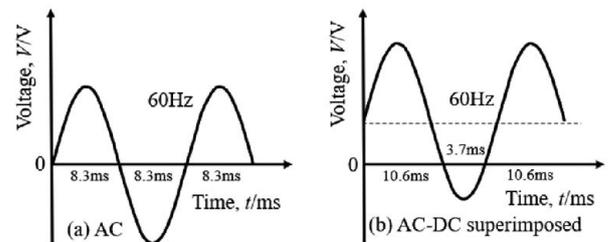


Fig. 1 Voltage variation of AC (a) and AC-DC superimposed (b) styles, applied in mop electrolytic treatment.

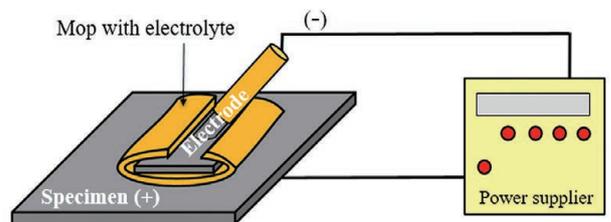


Fig. 2 Schematic drawing of mop electrolytic treatment.

1)。また、いずれの処理にも電源器スーパーシャイナー R ((株) ケミカル山本製) を使い、Fig. 2 に示すように電極先端部に装着にした吸水性モップに電解液を浸み込ませてから試験片表面に接触させ、所定電圧にて交流または交直重畳方式で片面 5 秒間ずつ両面を電解処理した。Table 2 に示す記号“O”は、電解処理を施さないことを指す。上記の試験片を水洗・乾燥し、後述の浸漬腐食試験、孔食電位測定および表面観察・分析に供した。

2.2 浸漬腐食試験と孔食電位測定

電解処理前後の試験片の耐食性変化を調べるため、JIS G 0578 に規定される酸性 FeCl₃ 水溶液中で浸漬腐食試験および JIS G 0577 に準じた NaCl 水溶液中で孔食電位測定を行っ

た。浸漬腐食試験では、試験片 (30 mm×70 mm) を容器 (1000 mL のビーカー) 内に配置した 2 本のガラス棒の上に水平に置き、1/20 M HCl を含む酸性 6.0% FeCl₃ 水溶液中 (308±2 K) に 24 時間浸漬した。試験終了後は直ちに試験片を取り出し、洗浄・乾燥後、試験片重さの変化を精密天秤で測り腐食速度を求め、試験片表面を観察・撮影した。また、孔食電位測定には、片面の 10 mm×10 mm 以外の領域をシリコーンシーラントでシールした試験片 (20 mm×20 mm) を事前に 1.8 ks 間窒素飽和させた 1.0 M NaCl 水溶液 (303±2 K) 中に浸漬した。また、対極に白金板を配置し、飽和 Ag/AgCl 電極 (SSE) を照合電極とした。試験片を溶液中に配置後は、溶液内に窒素ガスを 600 s 間送った後、窒素ガスを止めて、電解処理によって形成された試験表面皮膜を損なわないようにポテンショスタット (プリンストンアプライドリサーチ製 VersaSTAT4) を用いて自然電位から電位をアノード側へ掃引 (掃引速度: 0.33 mV/s) した。アノード電流が不動態領域を経て急に立ち上がった時の電位を孔食電位 ($E_{p0.1}$: アノード電流 0.1 A/m² に対応する電位) とした。

2.3 不動態皮膜の観察・分析

(1) SEM, TEM による表面・断面観察

ステンレス鋼の表面形態および不動態皮膜の微細構造を調べるため、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた表面観察および電界放射型透過型電子顕微鏡 (FE-TEM) による断面観察を 10 mm×10 mm の 2B 材, P 材, 2B-F3 材, P-F3 材に実施した。FE-TEM 観察用の不動態皮膜を含めた薄片試料を作製するにあたって、集束イオンビーム加工観察装置 (FIB: (株) 日立ハイテクノロジーズ製 FB-2100) によるピックアップ法を用いた。また、FIB 加工の前処理として、薄膜蒸着装置を利用して試験片表面に約 2 nm の白金膜をコーティングし、その後、FIB 加工時の保護膜として約 100 nm の炭素膜 (10 nm×10 回積層) を施した。不動態皮膜に蒸着した白金膜は、不動態皮膜の最表面を識別するマーカーとした。次に、FIB に 40 kV で加速したガリウムイオン (Ga⁺) を 0.01~0.1 μm 程度に集束し試験片表面に照射させ、不動態皮膜を含む厚さ約 0.1 μm の薄片を切出し、FE-TEM (日本電子製: JEM-3000F) を用いて観察した。FE-TEM 観察の際、290 kV に加速された電子線の電子線径を約 1 nm に絞って使用した。

(2) XPS, TOF-SIMS による表面深方向分析

不動態皮膜の深さ方向の組成濃度分布とそれぞれの結合状態を測定するため、X 線光電子分析 (XPS) 装置および飛行時間型二次イオン質量分析 (TOF-SIMS) 装置を用いて分析を行った。試験片には、EP 材および EP-F3 材とした。XPS 分析では、ULVAC-PHI 社製 QuanteraSXM におい

て線ビーム径 100 μm の Al-Kα モノクロ X 線を用い、加速電圧 3 kV のアルゴンイオン (Ar⁺) を使って試験片表面をエッチングしたのち分析を繰り返し行った。一方、TOF-SIMS 分析では、PHI 社製の TRIFTV を用い、照射イオン種は金イオン (Au³⁺)、加速電圧 30 kV で、100 μm×100 μm の試験片表面領域においての正イオンおよび負イオンのカウント数を計測した。

3. 結果および考察

3.1 浸漬腐食試験と孔食電位測定

Fig. 3 には、酸性 FeCl₃ 水溶液中に 24 時間浸漬した各種試験片の腐食速度を示す。これらの値はそれぞれ 2~3 回の腐食試験結果の平均値であり、ばらつきはほとんどなく高い再現性を示している。2B 材の場合には、いずれの電解処理 (F1, F2, F3) でも、その腐食速度は未電解処理 (O) に比べると約 1/3 まで減少した。一方、2000 材の場合では、電解処理材の腐食速度は未処理材の半分程度まで減少した。また、未処理材 (O) の場合では、2B 材の腐食速度は 2000 材より低い。Fig. 4 には、Fig. 3 に示した浸漬後の各種試験片の表面写真を示す。いずれの試験片表面においても孔食が発生しており、電解処理した試験片表面に現れた腐食痕跡は未処理のそれより少なく、Fig. 3 に示す腐食速度に対応している。これによると、いずれの電解処理 (F1, F2, F3) もステンレス鋼の耐孔食性を向上させたが、そもそも

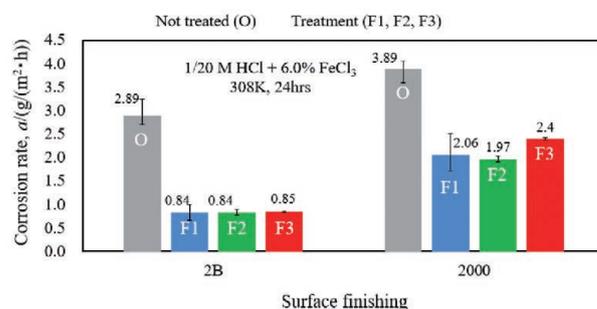


Fig. 3 Corrosion rates of SUS304 steels before and after electrolytic treatment when they were immersed in 1/20 M HCl and 6.0 mass% FeCl₃ solution at 308 K for 24 hours.

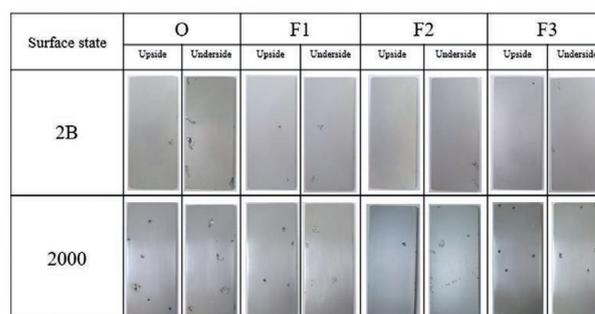


Fig. 4 Steel surfaces before and after electrolytic treatment, after the immersion in 1/20 M HCl and 6.0 mass% FeCl₃ solution at 308 K for 24 hours.

耐食性の高い2B材に施した効果が顕著である。

Fig. 5には、1.0 M NaCl水溶液中で測定された各種試験片の分極曲線の代表例を示す。これによると、いずれの電解処理を行った試験片の腐食電位も未処理のそれより貴の側にあり、電解処理によって試験片表面で生じるアノード溶解が抑えられたと推測できる。2B材の場合 (Fig. 5 (a)) では、F1処理試験片の不動態電流密度が未処理 (O) のそれより大きく下回ったのに対し、F2とF3処理試験片の不動態電流密度が未処理 (O) の値とほぼ同程度の値で推移している。このことから、F2とF3の処理に比べて、F1処理試験片からの金属溶出量が少ないとわかる。2000材の場合 (Fig. 5 (b)) では、F2とF3処理試験片の不動態電流密度はF1処理のそれより高いが、F1、F2、F3処理の不動態電流密度とも未処理試験片 (O) の値より低い。また、未処理材 (O) の場合では、2B材の不動態電流密度は2000材より低い。以上のことから、同様な電解処理を施しても電解処理前の表面状態 (2B, 2000研磨) の違いによって得られる不動態皮膜の特性が若干異なり、従って得られた耐食性もそれぞれ違う。

Fig. 6に、Fig. 5の分極曲線から得られた孔食電位 $E_{p0.1}$ の平均値を示す。これらの値はそれぞれ、3~4回測定した値の平均であり、ばらつきは少ない。2B材の場合では、未処理表面 (O) の孔食電位に比べてF1電解処理材のその値はほとんど変わらないが、F2とF3電解処理の場合にはそれぞれ孔食電位が上昇した。特に、F3電解処理によってO材の孔食電位 (283 mV vs. SSE) より79 mV上昇の362 mVとなった。一方、2000材の場合では、F1、F2電解処理の孔食電位が減少したが、F3電解処理の孔食電位は未処理

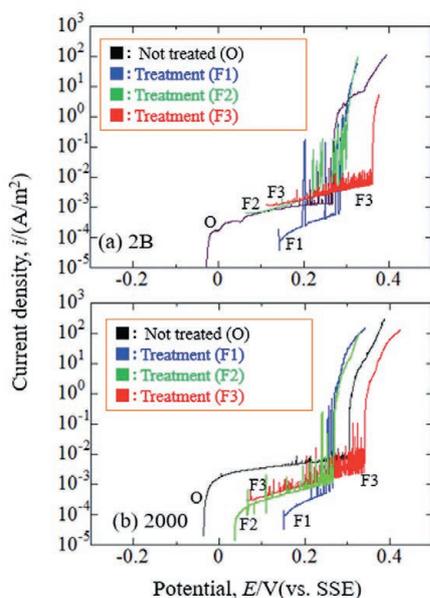


Fig. 5 Anodic polarization curves of steels before and after electrolytic treatment, obtained in 1.0 M NaCl aqueous solution at 303 K.

材 (O) の電位より 44 mV 高い値を示した。また、未処理材 (O) の場合では、2B材の孔食電位は2000材より低い。これにより、F1およびF2処理に比べてF3処理した2B材や2000材に緻密かつ均一な皮膜が形成されたことがわかる。

3.2 不動態皮膜の観察・分析

(1) SEM, FE-TEMによる表面・断面観察

Fig. 7に、SEMを使って観察したF3電解処理前後の試験片表面 (2B材, P材) を示す。F1とF2処理もほぼこれと同様であり、いずれの電解処理でも、2B材表面の凹部がさらに侵食され、P材表面に幾つかの部分からは局所溶解が見られた。このような局所溶解は、皮膜の欠陥部 (介在物, 加工誘起マルテンサイト等) が除去され、電解処理によって再不動態化が生じ、均一かつ緻密な皮膜の形成につながる。加工誘起マルテンサイトの除去は、従来の研究でX線

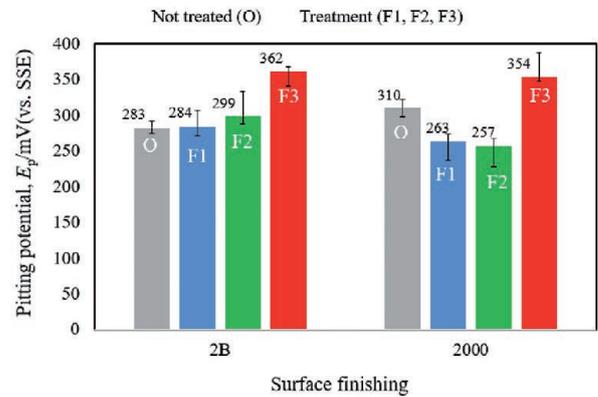


Fig. 6 Pitting corrosion potentials of steels before and after electrolytic treatment, obtained in 1.0 M NaCl aqueous solution at 303 K.

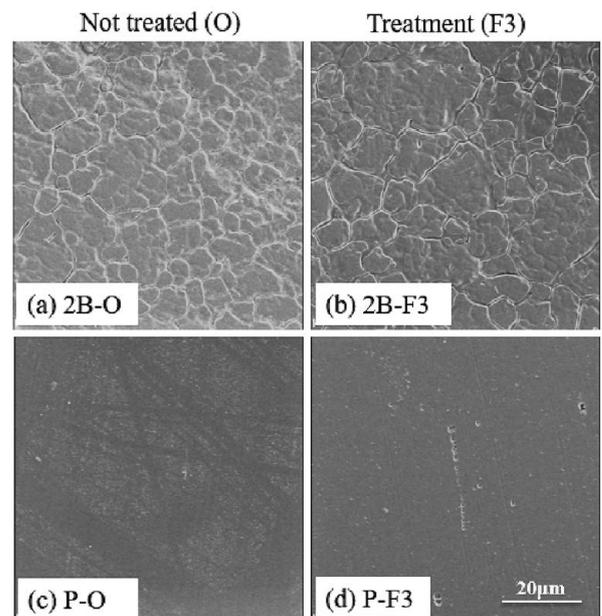


Fig. 7 Steel surfaces before and after electrolytic treatment of F3.

回折 (XRD) 解析によって確認された³⁴⁾。とくに、F3電解処理の場合には試験片の全表面が補強・強化された可能性があり、その結果として孔食電位が大幅に増加したと考えられる。

Fig. 8 に FE-TEM を使って観察された F3電解処理前後の各種試験片の不動態皮膜の断面形態を示す。これによると、いずれの表面にも数ナノメートルの不動態皮膜が観察された。この皮膜の形態と厚さは、Hamada ら²¹⁾ が収差補正型走査型透過電子顕微鏡 (STEM) を用いて観察したものとはほぼ一致している。また、FE-TEM に付属する電子線エネルギー損失分光法 (EELS) 分析には、皮膜から酸素が検出されるとともに皮膜中のクロム／鉄比率が母材のそれより明らかに高いと確認された。F3処理前では P 材に比べて 2B 材の皮膜がやや厚く、F3処理後のいずれの皮膜も処理前よりやや薄くなった。前述の酸性 FeCl₃ 溶液中での浸漬腐食試験や NaCl 溶液中での孔食電位等を合わせて考えると、この FE-TEM 観察結果は F3処理した試験片に緻密な皮膜が形成できたことを裏付けている。また、処理後の皮膜が比較的薄いのは、電解処理の際に形成された皮膜が緻密で抵抗が高いためであると考えられる。Fig. 9 に、FE-TEM を使って観察された F3処理前後の 2B 材試験片の表面凹部付近での不動態皮膜の断面形態を示す。これによると、F3処理を施さなかった 2B 材試験片の表面凹部近傍でも皮膜が生成されているが、その膜厚にばらつきが大きい (Fig. 9 (a₁, a₂))。一方、F3処理によって表面凹部近傍での皮膜の厚さは均一化された (Fig. 9 (b₁, b₂))。このことは、Fig. 7 に見られた局所 (a, b) 溶解後に再不動態化が起こったことを示すもので、これによって F3処理試験片の耐食性が向上した

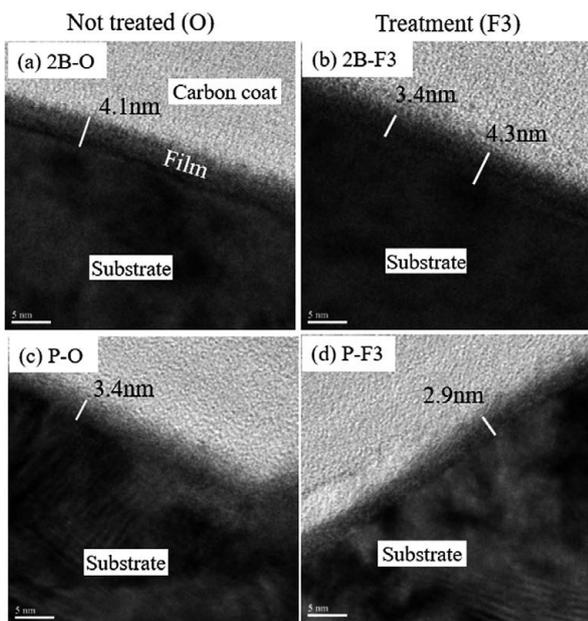


Fig. 8 Cross-sections of passive film and the nearby substrate in grain of steels before and after electrolytic treatment of F3.

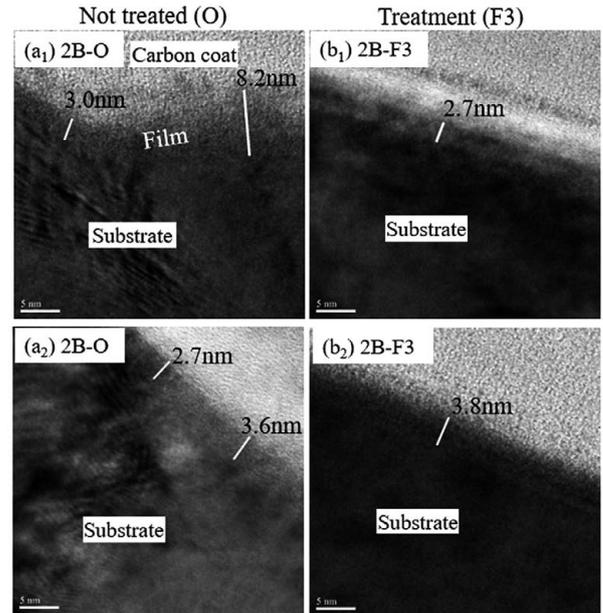


Fig. 9 Cross-sections of passive film and the nearby surface ditch of steel before and after electrolytic treatment of F3.

と考えられる。

(2) XPS, TOF-SIMS による表面深方向分析

Fig. 10 は、F3処理前後の EP 材の深さ方向での XPS 分析結果である。皮膜の深さは、加速アルゴンイオンによる SiO₂ 膜のスパッタエッチング速度の値を利用して換算した。F3処理試験片 (EP-F3) では、未処理試験片 (EP) に比べて多くのフッ素が検出された。これは、フッ素添加溶液中でステンレス鋼にアノード分極を実施した場合、不動態皮膜にフッ素が内部深くまで取込まれた分析結果³⁵⁾と一致している。また、Fig. 11 に皮膜中のクロムとフッ素を注目した濃度分布を示す。これによると、EP 材 (Fig. 11 (a)) に比べて、EP-F3 材にはフッ素が濃化した部分でクロム (Cr-O) の濃度も高くなっていることが明らかである (Fig. 11 (b))。ここで濃化したクロムには、一部クロムフッ化物がある可能性が考えられる。O 1s ピークの最大強度が 1/2 となるまでを膜厚と定義すると、未処理試験片 (EP) と F3 処理試験片 (EP-F3) の不動態皮膜の厚さはほぼ同じく 3.1 nm であった。これは、FE-TEM 観察結果 (Fig. 10 (c, d)) とほぼ一致している。また、Fig. 12 に不動態皮膜の成分構造を示す。いずれの試料も最表面から順次に素地の金属成分以外に鉄・クロム主体の酸化物、クロム主体の酸化物が特徴である。また、未処理の試料 (EP) ではフッ素の検出量は極めて微量であることに対し、EP-F3 試験片には深さの ~3.5 nm までに多くのフッ素が検出され、皮膜表層でクロムフッ化物が生成されたと考えられる。

Fig. 13 には、TOF-SIMS を用いて得られた、EP-F3 材から加速金イオンによって叩かれた各種イオンのカウンター

数の比率を示す。皮膜の深さは、加速アルゴンイオンによるSiO₂膜のスパッタエッチング速度の値を利用して換算した。これによると、試験片にCr, Fe, Ni, Oなどの正イオンおよびO, F, C, C₂Fなどの負イオンが検出された。皮膜の中に侵入したフッ素は、主にフッ素イオン(F⁻)とするが、僅かなC₂F²⁻もある。フッ素イオンは、主にクロムと結合したものと推測される。

3.3 電解処理による耐食性向上機構

(1) フッ素の性質

フッ素原子やイオンは、サイズの小さく電気陰性度が大きいので、ほぼ全元素と化合物を合成できる³⁶⁾。ステンレス鋼表面で熱フッ素ガスは反応してフッ化鉄やフッ化クロムが形成されることが、XPS分析によって確認された³⁷⁾。従来の研究によると、水中のフッ素イオンは、ステンレス鋼表面での鉄や鉄の酸化物と水酸化物と反応して可溶性錯イオンとして溶液に溶け込むこと^{35, 38)}がわかった。また、フッ素イオンとニッケルとの反応は鉄と似ている³⁸⁾。一方、フッ素イオンとクロムとは可溶性イオンになりにくく、不溶性クロムフッ化物になる可能性が高い^{35, 38)}と報告されて

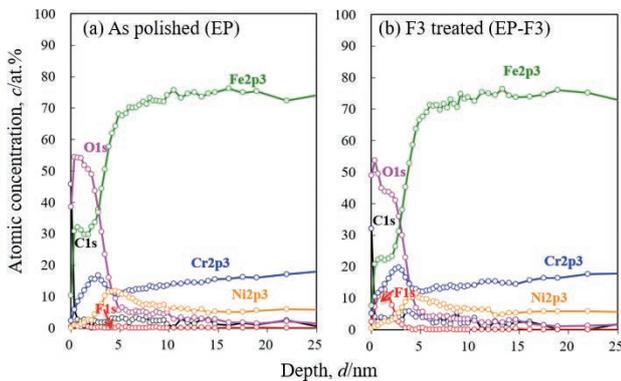


Fig. 10 Depth profiles of various elements from the utmost surface of steel before and after electrolytic treatment of F3, analyzed by XPS.

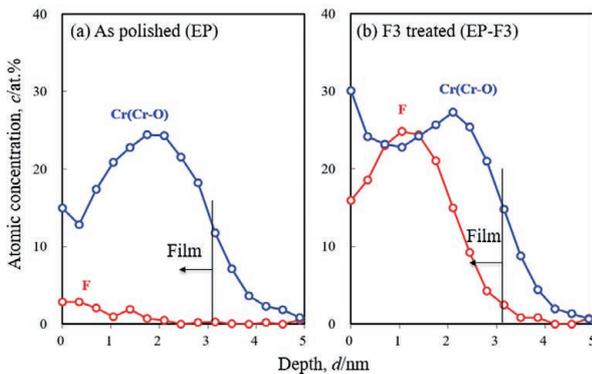


Fig. 11 Depth profiles of F and oxidized chromium from the utmost surface of steel before and after electrolytic treatment of F3, analyzed by XPS.

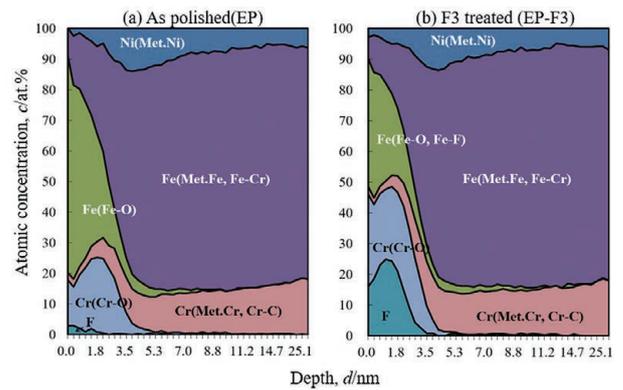


Fig. 12 Depth profiles of element bonding states from the utmost surface of steel before and after electrolytic treatment of F3, analyzed by XPS.

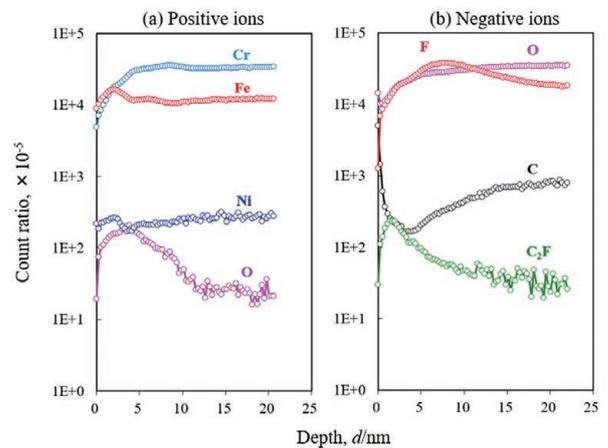


Fig. 13 Depth profiles of various ions from the utmost surface of the steel after electrolytic treatment of F3, analyzed by TOF-SIMS.

いる。また、フッ素イオンは、高 pH 溶液では純鉄の不動態皮膜生成に促進作用があり³⁹⁾、ステンレス鋼 (SUS304) に孔食を発生させる傾向が低い^{35, 38, 40)}。

(2) 電解処理

フッ素添加中性塩水溶液中でステンレス鋼に直流電流を流して電解処理を行う際に鋼表面で起きた変化は、次のように考えられる。電解処理の初期では、フッ素イオンが電極界面で皮膜表面の一部の酸素原子や水酸基と置換する。鉄やニッケルのフッ素錯イオンは溶解しやすいため溶液に溶け出し、クロムとフッ素は可溶性イオンになりにくいためクロムフッ化物として皮膜に残り不動態皮膜の一部となる。その結果、皮膜にフッ素が取り込まれ、主にクロムフッ化物として存在しながら、皮膜中クロムの比率が増大する。直流電解がさらに続けると、フッ素イオンが皮膜の不完全部を通じて下地金属まで侵入する。また、小さいフッ素は原子かイオン形態で皮膜内部を拡散し、この拡散は皮膜中の電位勾配によって加速する可能性がある。フッ素が皮膜/下地界面に到達できれば、そこでの鉄、ニッケル、クロムと結合し皮膜の深い所に残る。勿論、電解中での素地

からの金属溶出は、酸化皮膜の形成やフッ素の侵入に影響を及ぼし直接にクロムフッ化物を生成する可能性があるが、まだ不明な点が多い。

交流を利用した F1 と F2 処理の場合、正電流側の状況は前述の直流処理とほぼ同じと考えてよい。一方、負電流側では、皮膜の一部が還元され皮膜が薄くなる。還元が発生する際の元素選択性があるかどうかについては不明である。また、一旦溶液に溶け込んだ金属イオンは電極表面に戻り再び酸素やフッ素イオンと結合する。また、下地方向へと拡散した可能性のあるフッ素イオンをも外側へ引き戻し、皮膜中のクロムなどとの結合ができることや、皮膜中の鉄・ニッケルが溶液中へ溶け出せば、皮膜中でのクロム濃化につながる。正電流と負電流が交互に流れ、皮膜の薄い所か皮膜の不完全な箇所から、クロムフッ化物の形成や鉄・ニッケルフッ化錯イオンの溶出と皮膜の還元が繰り返しに起こりながら皮膜が成長し、クロムの濃縮が顕著となる。

交直重畳電流を利用した F3 処理の場合、正電流側の状況は直流処理や交流処理の正電流部分と基本的に同じであるが、印加電圧が上記の直流処理より高いので、短時間ながらその効果が顕著である可能性がある。負電流側では、印加時間が短くしかも電圧が小さいので、交流処理に比べて皮膜の還元が少ない。また、交流処理の負電流側のような皮膜の深い所のフッ素イオンの表面への引き戻しは少なく、皮膜中のフッ素が多く残せる。また、正電流と負電流が交互に流れると、単純交流の場合に比べて皮膜のやや薄い所から、クロムフッ化物の形成や鉄・ニッケルフッ化錯イオンの溶出と皮膜の僅かな還元が繰り返しに起こりながら皮膜が成長し、皮膜中のフッ素の侵入が深くなり、クロムの濃縮が顕著である。また、フッ素イオンは皮膜の全面溶解（主に鉄の溶解）を促進する作用があり⁴⁰⁾、これによって不動態皮膜の厚さが減少した可能性が考えられる。

ところで、本研究で使用した中性塩や異なるフッ素濃度による不動態皮膜の生成に影響が考えられるが、現在の時点で不明なところが多いのでここで議論できない。

(3) 耐食性向上機構

フッ素添加の中性塩水溶液を用いて SUS304 鋼に交直重畳法 (F3) で電解処理を施すと、鋼の耐孔食性が大幅に向上できた。このことは、Fig. 14 に示されるように電解処理を行った際に SUS304 鋼の表面に緻密かつ均一な不動態皮膜が形成したためと考えられる。種々の耐食性測定や観察、不動態皮膜層の元素・形態分析等からの結果に基づき、次のように考察される。

i) Fig. 10 および Fig. 13 に示す XPS および TOF-SIMS 分析によると、電解処理した鋼の不動態皮膜中にフッ素が検出され、クロムの含有量が未処理鋼より高い。また、フッ

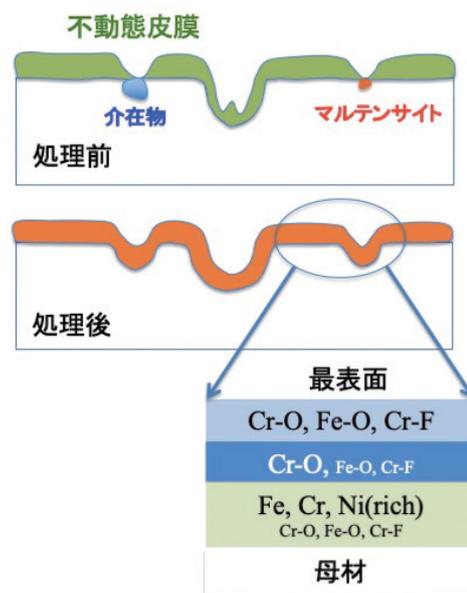


Fig. 14 Schematic drawing of the condensate passive film formation and the enhancement of corrosion resistance.

素とクロムの濃化部分が重なっているため、皮膜中のフッ素は化学安定性の高いクロムフッ化物として存在する可能性が高い。また、不動態皮膜の構造は、最表面から順次にクロム・鉄主体の酸化物とクロムのフッ化物となる層、クロム主体の酸化物と少量の鉄酸化物やクロムフッ化物となる層、ニッケル富化層の基材（素地）になっている。こうした皮膜は、多くのクロム含有量や安定なクロムフッ化物があるため、未処理材に比べて緻密で腐食抵抗が高いと考えられる。ii) Fig. 7 に示す表面観察結果によると、電解処理が行われた際、SUS304 鋼の表面凹部などの皮膜の不完全に溶解が生じ、そこでの不純物や介在物などが除去された後、再不動態化が起こったと考えられる。また、従来の XRD 分析によると、鋼表面に存在する加工誘起マルテンサイト相が電解処理とともに生じた局所溶解によって除去されたこと³⁴⁾がわかる。また、Fig. 8 および Fig. 9 に示す断面 FE-TEM 観察結果では、電解処理によって生成された皮膜の緻密さが高く、表面凹部近傍では未処理の皮膜より均一性が向上したことがわかる。これによって、ステンレス鋼の耐孔食性が向上することとなった。また、iii) 皮膜中のフッ素イオンの大きな電気陰性反発によって塩化物イオンの特異吸着が抑制される可能性²³⁾があり、塩化物イオンによる皮膜の破壊が困難になり、鋼の耐孔食性を向上させた。とくに、iv) 交直重畳電解処理を施した 2B-F3 材が最も高い耐孔食性を示したのは、2B 材表面の不動態皮膜がやや厚いもので F3 処理によって皮膜の除去があったがフッ素の侵入やクロムの濃縮が起こり、緻密な皮膜ができたためと考えられる。

また、交流を利用して F1 と F2 処理した 2B 材および 2000

材は、酸性 FeCl_3 水溶液中での耐食性が未処理材より高い。これは、上述の F3 処理と同じく皮膜にフッ化物の生成やクロムの濃縮によるものと考えられる。一方、こうした試験片は、 NaCl 水溶液中での孔食電位が高くない。この理由は、F3 処理に比べて負電流処理時間が長く電解処理による皮膜の生成や還元のパラシタスによって皮膜に欠陥が多く残ったためと推測される。

以上のことより、中性水溶液に微量なフッ素イオンを配合し、適切な交直重畳電解処理条件を用いて、SUS304 鋼の 2B 材に安定で緻密しかも均一な不動態皮膜を形成させた。これによって、環境への負荷を最小限に減らしてステンレス鋼の耐孔食性を大幅に向上することができた。一方、将来に電解処理条件の最適化によってステンレス鋼の孔食電位をさらに向上させる余地があると思われる。また、SUS304 鋼以外のステンレス鋼にどのような効果があるかについては、調べる必要がある。とくに、電解処理前で薄い皮膜をもつ研磨材よりやや厚い皮膜を有する 2B 材に対して電解処理効果が高いことは、電解処理より一から皮膜を生成するのではなく本来にある皮膜を改善・改質したことを意味している。これによって、本番の電解処理の前に予め一次皮膜を形成させれば耐孔食性向上への効果が期待される。

4. 結 言

中性塩水溶液にフッ素イオンを添加し、幾つかの条件下で SUS304 ステンレス鋼の 2B 仕上げ表面 (2B 材)、2000# 研磨表面 (2000 材)、バフ研磨表面 (P 材) および電解研磨表面 (EP 材) に電解処理を施した後、鋼の耐食性や化学安定性を酸性 FeCl_3 および NaCl 水溶液中で調べた。また、電解処理によって生成した不動態皮膜の微細構造や深さ方向での成分分布を FE-TEM、XPS および TOF-SIMS を用いて観察・分析し、ステンレス鋼の耐食性向上のメカニズムについて考察を行った。得られた結果は、次の通りである。

- (1) ステンレス鋼の 2B 材に、交流電解処理および交直重畳電解処理を施すことによって酸性 6.0% FeCl_3 水溶液中での耐孔食性が電解処理前の 3 倍程度までに向上し、交直重畳電解処理によって 1.0 M NaCl 水溶液中での孔食電位が電解処理前の 283 mV から 362 mV (vs. SSE) までに上昇した。
- (2) ステンレス鋼の 2000 材に比べて、2B 材に電解処理を施して得られた酸性 6.0% FeCl_3 水溶液中での耐孔食性や 1.0 M NaCl 水溶液中で得られた孔食電位がはるかに高い。
- (3) FE-TEM 観察では、2B 材および 2000 材にそれぞれ厚さ数ナノメートルの不動態皮膜が観察された。それぞれの膜厚が交直重畳電解処理によってやや減少し、また 2B 材の表面凹部近傍での皮膜が交直重畳電解処理に

よって均一になった。また、XPS および TOF-SIMS 分析によると、交直重畳電解処理後の不動態皮膜にフッ素の存在が確認され、皮膜中のクロムの含有量が増えた。

- (4) ステンレス鋼の耐孔食性向上は、電解処理で生成された不動態皮膜中でのクロムの濃化、安定なクロムフッ化物の生成、不純物や介在物の除去、フッ素の電気陰性反発による塩化物イオンの特異吸着への抑制などによって皮膜の安定や緻密性が増加したためと考えられる。

謝 辞

本研究は、経済産業省の H26 および H27 年度「中小企業経営支援等対策費補助金 (戦略的基盤技術高度化支援事業)」の助成を受けて行った。また、FIB による試験片の作製および TEM による観察・分析には、三菱日立パワーシステムズエンジニアリング (株) 株式会社サービス事業部の富岡信彦氏および広島県総合技術研究所西部工業技術センターの田辺栄司氏に大変お世話になり、感謝いたします。

文 献

- 1) N. Hara, Advances in the study of passive films on stainless steels: from real to artificial passive films and now from artificial to real passive films, *Zairyo-to-Kankyo* 59, 212-218, (2010).
- 2) K. Sugimoto, Characterization of passive films on stainless steels using modern surface analysing techniques, *Tetsu-to-Hagané* 70, 637-649, (1984).
- 3) K. Sugimoto, Passive films on stainless steels-present state of analysis and understanding, *Zairyo-to-Kankyo* 57, 375-384, (2008).
- 4) K. Hashimoto, K. Asami and K. Teramoto, An X-ray photo-electron spectroscopic study on the role of molybdenum in increasing the corrosion resistance of ferritic stainless steels in HCl, *Corros. Sci.* 19, 3-14, (1979).
- 5) F. Pons, J. Le Hericy and J. P. Langeron, Quantitative approach of auger electron spectrometry: II. Experimental part, *Surf. Sci.* 69, 547-564, (1977).
- 6) S. C. Tjong, R. W. Hoffman and E. B. Yeager, Electron and ion spectroscopic studies of the passive film on iron-chromium alloys, *J. Electrochem. Soc.* 129, 1662-1668, (1982).
- 7) R. Berneron, J. C. Charbonnier, R. Namdar-Irani and J. Manenc, A study of passive films formed on pure ferritic steels, *Corros. Sci.* 20, 899-907, (1980).

- 8) T. Ohtsuka, J. Guo and N. Sato, Raman spectra of the anodic oxide film on titanium in acidic sulfate and neutral phosphate solutions, *J. Electrochem. Soc.* 133, 2473-2476, (1986).
- 9) J. Kruger, G. G. Long, M. Kuriyama and A. Goldman, *Passivity of metals and semiconductors*, Ed. By M. Froment, (Elsevier Publishers, B. V., Amsterdam), 163-168, (1983).
- 10) P. Schmuki, S. Virtanen, A. J. Davenport and C. M. Vitus, In situ X-Ray absorption near-edge spectroscopic study of the cathodic reduction of artificial iron oxide passive films, *J. Electrochem. Soc.* 143, 574-582, (1996).
- 11) N. Sato and K. Kudo, Ellipsometry of the passivation film on iron in neutral solution, *Electrochim. Acta* 16, 447-462, (1971).
- 12) T. Ohtsuka, Optical Detection of Corrosion Products exhibiting corrosion inhibition, *Zairyo-to-Kankyo* 63, 542-548, (2014).
- 13) N. Hara, Analysis of surfaces and thin films by UV-visible reflectance spectroscopy, *Zairyo-to-Kankyo* 51, 446-452, (2002).
- 14) N. Hara, UV-visible spectroscopy, *Zairyo-to-Kankyo* 44, 529-538, (1993).
- 15) T. Ohtsuka, Y. Sasaki and A. Hyono, AC potential modulation reflectance of iron electrode covered by thin passive oxide, *Electrochim. Acta* 131, 116-122, (2014).
- 16) C. O. A. Olsson and D. Landolt, Microscopic and nanoscopic aspects of corrosion and corrosion protection, *Electrochim Acta* 48, 1093-1104, (2003).
- 17) B. Heine and R. Kirchheim, Dissolution rates of iron and chromium and FeCr alloys in the passive state, *Corros. Sci.* 31, 533-538, (1990).
- 18) H. Suchiya, S. Fujimoto, O. Chihara and T. Shibata, Semiconductive behavior of passive films formed on pure Cr and Fe-Cr alloys in sulfuric acid solution, *Electrochim. Acta* 47, 4357-4366, (2002).
- 19) 遅沢浩一郎, ステンレス鋼の特性と使用上の要点, *JSCE Corrosion Center News* 48, 5-22, (2009).
- 20) T. Shibata, O. Yamazaki, O. Matsuura and S. Fujimoto, Against sulfuric acid attack of passive film formed on SUS304 stainless steel in fluoride solution, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.* 50, 453-59, (1999).
- 21) E. Hamada, K. Yamada, M. Nagoshi, N. Makiishi, K. Sato, T. Ishii, K. Fukuda, S. Ishikawa and T. Ujio, Direct imaging of native passive film on stainless steel by aberration corrected STEM, *Corros. Sci.* 52, 3851-3854, (2010).
- 22) T. Shibata, O. Yamazaki and S. Fujimoto, The effect of F⁻ in the HNO₃ passivation treatment for improving the pitting resistance of type 304 stainless steel, *Zairyo-to-Kankyo* 48, 41-46, (1999).
- 23) T. Shibata, O. Yamazaki and S. Fujimoto, Two-stage HNO₃ passivation treatment for improving the pitting corrosion resistance of type 304 stainless steel, *Zairyo-to-Kankyo* 48, 155-161, (1999).
- 24) O. Yamazaki and T. Shibata, Concentration of Cl⁻ and pH changes within crevice for type 304 stainless steel in NaCl/NaF solution, *Zairyo-to-Kankyo* 48, 569-574, (1999).
- 25) K. Ishimi, Y. Ida, F. Tsutaka and K. Sugimoto, Passivation treatment of electro-polished type 304 stainless steel in environmentally friendly organic acid solutions, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.* 67, 150-158, (2016).
- 26) N. Hara, K. Hirabayashi, Y. Sugawara and I. Muto, Improvement of pitting corrosion resistance of type 316L stainless steel by potentiostatic removal of surface MnS inclusions, *Int. J. Corros.* 2012, ID 482730, (2012).
- 27) N. Hara, Recent progress and future directions in studies on localized corrosion, *Zairyo-to-Kankyo* 63, 132-137, (2014).
- 28) N. Hara, Recent advances in studies on passivity and localized corrosion of stainless steels, *Materia* 55, 207-214, (2016).
- 29) R. Wang, Influence of frequency and vibrator-to-specimen distance of ultrasound on growth behaviour of pitting corrosion of SUS304 stainless steel in NaCl aqueous solution, *Proc. 19th International Corrosion Congress*, paper No. TD1-1, (2014).
- 30) R. Wang, Effect of ultrasound on initiation, growth and repassivation behaviours of pitting corrosion of SUS304 steel in NaCl aqueous solution, *Corrosion Engineering Science and Technology* 51, 201-210, (2016).
- 31) 山本正登, 林慶治, ステンレス鋼表面の清浄, 不動態化処理方法, 特許第3484525.
- 32) 山本正登, 含弗素乃至含弗素・酸素系被膜層を形成させたステンレス鋼とその製造方法, 特許第4218000.
- 33) 山本正登, 表面改質ステンレス鋼及び表面改質ステンレス鋼の処理方法, 特許第4678612.
- 34) 山本正登, 林慶治, 大田利行, 中井誠, 日本材料学会腐食防食部門委員会資料, 51, 40-52, (2012).
- 35) K. Tachibana, M. Mizushiro and Y. Kumagai, Fluoride

- accumulation into SUS304 passive film and selective dissolution of iron component, *Zairyo-to-Kankyo* 42, 762-769, (1993).
- 36) フッ化物によるステンレス鋼の腐食研究会, フッ化物によるステンレス鋼の腐食, *Zairyo-to-Kankyo* 40, 696-705, (1991).
- 37) H. Izumi, Y. Kikunaga, M. Kawawaki, H. Kikuyama, T. Sakurai and T. Ohmi, Fluorine passivation technology on metal surface, Technical Report of IEICE 149, 9-16, (2000).
- 38) T. Haruna, T. Shibata and T. Oki, Anodic polarization behavior of Fe, Ni, Cr, Ni-Cr alloy and type 304 stainless steel in aqueous solutions containing fluoride ion, *Zairyo-to-Kankyo* 43, 331-335, (1994).
- 39) O. Yamazaki and O. Matsuura, Effects of total fluoride concentration and solution pH on the corrosion behavior and pitting potential for Fe in aqueous solutions, *Zairyo-to-Kankyo* 45, 546-550, (1996).
- 40) O. Yamazaki, Effect of fluoride ion on the pitting corrosion of type 304 stainless steel in neutral NaCl solution *Zairyo-to-Kankyo* 43, 265-271, (1994).