SUS 304 鋼の表面近傍深さ方向 Cr 濃度分布の 電気化学的測定法

大 串 徹 太 郎*

* 日本金属株式会社技術研究所

Electrochemical Measurement Method of Chromium Depth-profile Near the Surface of SUS 304 Steel

Tetsutaro Ogushi*

* Technical Research & Development Laboratories,
Nippon Kinzoku Co., LTD.

The depth-profile of Cr concentration of Cr depleted zone formed under oxide film of stainless steels during oxidation process plays an important role in the corrosion behavior and oxidation resistance. In order to produce stainless steels with high quality surface, speedy and exact measurement of the depth-profile of Cr is required, through which production process should be properly controlled. In this paper, a new method is presented for measurement of the depth-profile of Cr. This method depends on the relation between the Cr concentration of stainless steel and the current density in transpassive region in H_3PO_4 solution at 323 K. SUS 304 steel which was oxidized in air at 1,273 K, and then removed oxide film by mechanical polishing, was polarized at +1.40 V (SCE) (transpassive region) in 10% H_3PO_4 (air open, 323 K) in order to measure the $i_{t,p}$ ($10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)— Q ($\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$) curve. From the $i_{t,p}$ — Q curve, the depth-profile of Cr was obtained by converting $i_{t,p}$ into Cr concentration and Q into depth. The usefulness of this method was evaluated through the comparison between the depth-profile of Cr measured by this method and the one calculated and measured by evaporation model, AES, EPMA, chemical analysis respectively.

Key words: stainless steel, electrochemical measurement, depth-profile of Cr, transpassive dissolution, interdiffusion, evaporation model, AES, EPMA, chemical analysis

1. 緒 言

Cr を含む合金を高温で酸化すると、Cr は Fe や Ni より O (酸素) との親和力が大きいので¹⁾、合金の表面に Cr の濃縮した酸化皮膜を生成する。このとき、母材内から表面への Cr の拡散が遅れ、酸化皮膜直下の母材側に Cr 欠乏層が生成する²⁾。この Cr の濃縮した酸化皮膜が熱応力、機械的応力、各種摩耗などによって破壊されると、Cr 欠乏層が直接環境と接するので、湿潤環境では耐食性が、高温環境では耐酸化性が劣化する。したがって、ステンレス鋼の表面深さ方向の Cr 濃度分布を正確に把握することは、耐食性や耐酸化性の劣化を防止する上で極めて重要である。

この方面の研究には、測定する深さ方向の距離が $1 \mu\text{m}$ 以下のときにはオージェ電子分光分析法 (AES) や二次イオン質量分析法 (SIMS) などが使われ、 $10 \mu\text{m}$ 以上の時には X 線マイクロアナライザー (EPMA) が使われる。これらの測定はいずれも高真空下で行うために装置が大がかりになること、また深さ $1 \sim 10 \mu\text{m}$ オーダーの測定は、AES や SIMS では長時間を要するうえに、各元素ごとにイオンビームによるスパッタリング速度が異なるため「選択スパッタリング現象」が起こる³⁾ などの不具合がある。さらに、EPMA による深さ測定では断面観察が必要なのでサンプル調製が煩雑となり、再現性のある測定には $10 \mu\text{m}$ 以上の深さが必要である。

一方、二次加工 (冷間加工) 工程内のガス燃焼炉での焼なましの際に、ステンレス鋼の表面には $1 \sim 10 \mu\text{m}$

* 〒174 東京都板橋区舟渡 4 丁目 10-1 (10-1, Funato 4-chome, Itabashi-ku, Tokyo, 174 Japan)

Fig. 1 Relation between Cr concentration (wt%) and steady current density ($i_{t,p}$: 10^{-8} A·cm $^{-2}$) at +1.40 V (SCE) in 10% H $_3$ PO $_4$ (air open, 303 K, 323 K).

オーダーの Cr 欠乏層が生成するとされる^{4),5)}。鋼表面の Cr 濃度や Cr 欠乏層の深さは耐食性や耐酸化性に影響を及ぼすので、迅速簡便に 1~10 μ m オーダーの Cr 欠乏層を測定できる方法の開発が工業的に必要とされる。

そこで本研究では、ステンレス鋼の過不動態溶解速度が合金の Cr 濃度に依存することに着目し、「深さ方向 Cr 濃度分布の電気化学的迅速測定法」を提案した^{6),7)}。本測定法によって得られる Cr 濃度分布と、Cr の拡散シミュレーション、AES、EPMA、電解液内に溶出した金属イオンの定量分析によって求めたものとを比較検討し、その定量性を検証した。

2. 実験および解析方法

2.1 電気化学的測定法

Cr を含む合金の酸性溶液内での過不動態域 (Transpassive Region) の電流密度 ($i_{t,p}$: 10^{-8} A·cm $^{-2}$) は、合金中の Cr 濃度の増加と共に大きくなる。Fe-Cr 合金に関する塩原ら⁸⁾の報告によると、2 規定 H $_2$ SO $_4$ 内でのアノード分極曲線の +1.40 V (SCE, 以下省略) に対応する電流密度は、Cr 濃度が 33% になるまで約 8% ごとに 1 decade 増加する。Fig. 1 には、Cr 濃度のみを変えた Fe-Cr-Ni 標準鋼を 10% H $_3$ PO $_4$ (303 K および 323 K, 大気解放) 溶液内で +1.40 V にアノード分極したときの Cr 濃度と電流密度 ($i_{t,p}$) との関係を示す。この図から $i_{t,p}$ を測定することによって Cr 濃度が決まると考える。

304 鋼表面が Cr 欠乏していると、電流密度 ($i_{t,p}$) は溶解の進行につれて増加し、最終的に母材内の Cr 濃度

Fig. 2 Schematic diagram of the depth-profile of Cr near the surface of SUS 304. C_s : the Cr concentration at the surface of matrix metal, C_f : the maximum Cr concentration in oxide film.

に対応した電流密度になって一定となる。このとき測定される $i_{t,p}$ - Q (通電量: C·cm $^{-2}$) 曲線の $i_{t,p}$ を Fig. 1 によって Cr 濃度に変え、 Q を (1) 式によって深さ方向の距離に変えて、深さ方向 Cr 濃度分布曲線を求める。

$$x = P \times Q \quad (1)$$

x : 深さ方向の距離 [cm]

P : 比例定数 [C $^{-1}$ ·cm 3]

Q : 通電量 [C·cm $^{-2}$]

P の値は、304 鋼を Fig. 1 の条件で +1.40 V にアノード分極して 100 C·cm $^{-2}$ 通電し、エッチング深さをマイクロメーターで測定すると、 0.21×10^{-4} と求まる。

$$x = 0.21 \times 10^{-4} \times Q \quad (1)'$$

なお、この方法による測定箇所は、Fig. 2 に Measured Range と示した表面皮膜直下母材側金属部分と考える。この図で C_s は母材最表面の Cr 濃度、 C_f は表面皮膜内の最大 Cr 濃度である。

2.2 Cr 拡散のシミュレーション

Cr を含む合金で、合金内の相互拡散が酸化反応の律速過程となると、酸化反応は「Cr が表面から蒸発する現象」と相似とされ、深さ方向 Cr 濃度分布は (2) 式になる⁹⁾。

$$\begin{aligned} (C_x - C_b) / (C_0 - C_b) = & \{1 - \operatorname{erf}(x / 2\sqrt{DT})\} \\ & - \exp(ax / D + a^2 t / D) \\ & \times \{1 - \operatorname{erf}(x / 2\sqrt{DT} + at / D)\} \end{aligned} \quad (2)$$

x : 深さ [cm]
 C_x : 深さ x での Cr 濃度
 C_b : 母材内の Cr 濃度
 C_0 : 気相側の Cr 蒸気圧と平衡な合金表面の Cr 濃度 (≈ 0)
 D : 合金内の相互拡散係数 [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
 t : 時間 [s]
 α : Cr の境界移動係数 [$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$]

$C_0=0$ とすると, (2) 式は (3) 式になる。

$$\frac{C_x}{C_b} = \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) + \exp \left(\frac{\alpha x}{D} + \frac{\alpha^2 t}{D} \right) \times \{ 1 - \text{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{2Dt}} + \frac{\alpha t}{D} \right) \} \quad (3)$$

(2) 式, (3) 式での erf は Gauss の誤差関数であり, (4) 式の近似式がある¹⁰⁾。

$$\text{erf} (y) \approx 1 - 1 / (1 + a_1 y + a_2 y^2 + a_3 y^3 + a_4 y^4 + a_5 y^5 + a_6 y^6)^{16} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} a_1 &= 0.0705230784 & a_4 &= 0.0001520143 \\ a_2 &= 0.0422820123 & a_5 &= 0.0002765672 \\ a_3 &= 0.0092705272 & a_6 &= 0.000430638 \end{aligned}$$

ただし, $0 \leq y < \infty$, 誤差の最大値 $= 2.7 \times 10^{-7}$

(4) を使えば, C_x/C_b はパソコンで求められる。

J. C. Killeen ら¹¹⁾は, 316 鋼に関して, $1.3 \times 10^{-4} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 中 (1,223 K) および高圧 CO_2 中 (923 K) で表面に生成した Cr 欠乏層を (3) 式を使って解析した。

一方, B. D. Bastow ら¹²⁾は, 酸化反応が放物線速度則に従うとき, Cr 欠乏層は (5) 式で解析すべきであると

$$\begin{aligned} (N - N'_B) / (N^0_B - N'_B) &= \{ 1 / (1 - \text{erf} \sqrt{\alpha / 2D_{\text{all}}}) \} \\ &\times \{ \text{erf} (\lambda / 2\sqrt{D_{\text{all}}}) - \text{erf} \sqrt{\alpha / 2D_{\text{all}}} \} \end{aligned} \quad (5)$$

N : 距離 x での Cr のモル分率
 N^0_B : 母材内の Cr のモル分率
 N'_B : 合金/酸化皮膜界面の Cr のモル分率
 λ : $x \cdot t^{-1/2}$ (x : cm/距離, t : s/時間)
 D_{all} : 合金内の相互拡散係数 [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
 α : 放物線速度定数 [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

本研究で取り扱う酸化は, 「定常状態の前駆としての遷移酸化 (Transient Oxidation)¹³⁾ 状態」にあり, 酸化

皮膜は定常状態ではなく, 酸化速度は放物線速度則には従わない。この状態を数学的に厳密に取り扱うことは現状では不可能であるとされている¹²⁾が, 本研究では, 遷移酸化を「酸化反応の律速過程は鋼中の相互拡散になる」と仮定し, 単純化することにより, 表面に生成する Cr 欠乏層を (3) 式で解析した。

なお, 1,300 K 以上になると, 酸素分圧の高い雰囲気中では Cr_2O_3 が CrO_3 となって蒸発する反応が酸化反応速度に影響を及ぼすようになるが¹¹⁾, 本章で取り扱った大気中, 1,273 K での 14,400 s までの酸化反応には, この影響は小さいと考える。

3. 実験方法

3.1 Cr 濃度と過不動態溶解速度との関係

試料は SUS 304-BA (光輝焼鈍, 厚み: 0.04 cm) とし, Cr 濃度のみを変えた 3 種類の Fe-Cr-Ni 標準鋼 (13Cr, 17Cr, 20Cr) を使った。これら 4 鋼種の化学組成を Table 1 に示す。試料表面は, 湿式でエメリー No. 120 → 240 → 400 → 600 → 1,000 の機械研磨仕上げとし, $1.5 \times 5.0 \text{ cm}$ に切断後, アクリルホルダー (JIS G 0579 Fig. 3a) 内にパイTONスペーサー (弗素ゴム板) とともに入れ, 裏面からアクリルビスで押さえて, 接液面積 1.0 cm^2 の電極とした。これを 10% H_3PO_4 (大気開放, 323 K) 内に浸漬して, 直ちに +1.40 V (過不動態域) にアノード分極し, Cr 濃度 (wt%) と過不動態溶解速度 ($i_{t,p}$) との関係求めた (Fig. 1)。

溶質に一般的な H_2SO_4 ではなく H_3PO_4 を使ったのは, 電位を印加していないときの溶出を防ぐためである。Fig. 3 には, 2 規定 (N) H_2SO_4 (大気開放, 323 K) および 10% H_3PO_4 (大気開放, 323 K) 中での SUS 304 と 13%Cr 標準鋼のアノード分極曲線 (電位送り速度: $20 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$, 水溶液の吹き付けなし) を示す。両鋼とも, $2\text{NH}_2\text{SO}_4$ 中では活性溶解するが, 10% H_3PO_4 中では不動態化する。 $i_{t,p}$ は各鋼で異なるが, 両水溶液中での過不動態域における分極挙動は同じ傾向を示す。

H_3PO_4 濃度および液温は次のように決める。Fig. 4 に示すように濃度および液温を高くすると $i_{t,p}$ は大きくなる。予想される Cr 欠乏層の最大深さが $10 \mu\text{m}$ のとき, 測定時間を約 30 分にするには, $10 \mu\text{m}$ は (1)' 式からお

Table 1 Chemical compositions of specimens (wt%).

	Cr	C	Si	Mn	Ni	P	S
SUS304	18.08	0.05	0.69	1.58	8.92	0.032	0.002
Fe-13Cr-9Ni	13.08	0.021	0.43	1.94	8.78	0.012	0.007
Fe-17Cr-9Ni	16.80	0.025	0.84	0.94	8.86	0.013	0.008
Fe-20Cr-9Ni	20.14	0.028	0.46	1.71	8.82	0.016	0.005

Fig. 3 Anodic polarization curves of 13% Cr-standard steel and SUS 304 in 2 N H₂SO₄ (air open, 323 K) and 10% H₃PO₄ (air open, 323 K). Potential sweep rate is 20 mV·min⁻¹.
①: 13% Cr in 2 N H₂SO₄, ②: — SUS 304 in 2 N H₂SO₄, ③: ---- 13% Cr in 10% H₃PO₄, ④: - - - SUS 304 in 10% H₃PO₄.

Fig. 4 Relation between the temperature of H₃PO₄ solution (5%, 10% and 20%) and the steady current density (*i_{s,p}*: 10⁻³ A·cm⁻²) at +1.40 V (SCE) of SUS 304.

Fig. 5 *i_{s,p}* (10⁻³ A·cm⁻²)-*Q* (C·cm⁻²) curves with or without spray.

よそ 50 C·cm⁻² となるので、*i_{s,p}* の値を 25~30×10⁻³ A·cm⁻² とする。このとき、H₃PO₄ 濃度は 10%，液温は 323 K となる。

なお、試料表面には、吐出量 0.75 dm³·min⁻¹、吐出口直径 0.05 cm、吐出口から試料表面までの距離 0.2 cm という条件で 10% H₃PO₄ を吹き付けた。これは次の理由による。*i_{s,p}* の値は試料表面から金属イオンが溶出する速度と、それらが沖合いに拡散する速度の遅い方で決まる。Cr 欠乏層の状態を *i_{s,p}* に反映させるためには金属イオンの沖合いへの拡散を速くし、*i_{s,p}* が金属イオンの溶出速度で決まるようにする必要がある。Fig. 5 には、湿式エメリー機械研磨仕上げした 304 鋼の「吹き付け」の有無による *i_{s,p}*-*Q* 曲線の変化を示す。「吹き付け」なしのときの *i_{s,p}* の増加は緩慢で、約 10 C·cm⁻² 通電後 (2.1 μm) に一定となるが、湿式エメリー機械研磨した 304 鋼の表面の Cr 欠乏層の深さは約 0.04 μm とされるので¹⁴⁾、「吹き付け」なしのときの *i_{s,p}* は Cr 欠乏状態を反映していない。いっぽう、「吹き付け」を行うと *i_{s,p}* は急激に増加し、約 0.5 C·cm⁻² 通電後 (0.1 μm) には一定となるので、Cr 欠乏状態を反映していると考える。「吹き付け」条件は、*i_{s,p}* 測定時のノイズが大きくなりえない範囲で「吹き付け」量を最も多くするというところで前述のようになった。

3.2 Cr 欠乏層の生成および電気化学的測定法

304 鋼 (厚み: 0.04 cm) を 1.5×10 cm に切断し、湿式エメリー機械研磨 (エメリー # No. 120→240→400→600→1,000 の順で研磨) を施し、大気開放のシリコニット環状炉内 (1, 273 K, 1,200~14,400 s) で加熱して空冷した。このとき Cr の濃縮した酸化皮膜が表面に生成するが、この皮膜は絶縁性なので除去しないと *i_{s,p}*-*Q* 曲線

を測定できないので、注意深く湿式エメリー手研磨(No. 600→1,000)で除去し、Cr 欠乏層(金属部最表面)を露出させた(Cr 欠乏処理)。その後、Fig. 1 の条件で $i_{t,p}$ - Q 曲線を測定し、 $i_{t,p}$ を Cr 濃度に変え、 Q を (1)' 式によって深さ方向の距離に変えることにより、Cr の深さ方向濃度分布を求め、その定量性を以下の実験で検証した。

3.3 Cr 拡散のシミュレーション

電気化学的に求めた Cr 濃度分布曲線と (3) 式から求めた曲線とが最もよく一致するように、パソコンによる最小二乗法シミュレーションによって Try and Error を繰り返して D と α の最適値を求め、文献値と比較した。

3.4 Cr 欠乏層の AES と EPMA による測定

AES での深さ方向濃度分布測定に適した深さの上限は $1\mu\text{m}$ オーダーなので、酸化時間が $1,200\text{ s}$ と最も短い Cr 欠乏処理材の Cr 欠乏層を AES で測定した。装置は PERKIN-ELMER 社製 PHI-660 で、主な測定条件は、基本真空度: 10^{-7} Pa 以下、電子銃の加速電圧: 5 kV 、同フィラメント電流: 1.3 A 、同ビーム電流: $2.5\mu\text{A}$ 、イオン銃のイオン種: Ar、同 Ar 圧: $2\times 10^{-2}\text{ Pa}$ 、同エミッション電流: 25 mA 、同ビーム電圧: 2 kV 、スプッター速度: 約 $16\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ とした。

EPMA による深さ方向濃度分布測定の深さの下限は $10\mu\text{m}$ なので、酸化時間が $14,400\text{ s}$ と最も長い Cr 欠乏処理材の Cr 欠乏層を EPMA で測定した。装置は日本電子(株)製 JSM-820 型で、主な測定条件は、電子銃加速電圧: $0.3\sim 30\text{ kV}$ 、プローブ電流: $10^{-2}\sim 10^{-6}\text{ A}$ 、試料吸収電流: $2.4\times 10^{-9}\text{ A}$ 、倍率 $4,000$ 、時定数: 4 s とした。

3.5 溶出イオンの定量分析

電気化学的測定後の溶液内に溶出している Fe, Ni, Cr イオンを定量分析した。一定の電流量 ($5\sim 10\text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$) を通電したところで電解を中止し、溶液を採取して新たな溶液を電解セルに入れ、また通電を再開するという操作を繰り返し、個々の溶液内に溶出した Fe, Ni, Cr イオンを定量分析し、深さ方向の Cr 濃度分布を求めた。はじめにイオンクロマトグラフ分析法によって各イオンの価数と濃度を測定し、Fe についてはオルトフェナントロリン法、Cr はジフェニルカルバジド法によって 2 回の定量分析を行い、その平均を測定値とした。検量線を作成するときには、 $\text{Fe}^{3+}:\text{Cr}^{6+}:\text{Ni}^{2+}=4:1:0.5$ (濃度比) の標準溶液を使い、電解液測定時と H_3PO_4 濃度が同じになるようにした。Ni については、イオンクロマトグラフ分析法による分析値を使った。

Fig. 6 Experimental (dots) and theoretical (solid line) depth-profile of Cr near the surface of Cr-depleted SUS 304 oxidized in air at $1,273\text{ K}$ for $1,200\text{ s}$. The best fit values of D and α are $D: 2.9\times 10^{-11}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ and $\alpha: 3.5\times 10^{-8}\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, respectively.

Fig. 7 Experimental (dots) and theoretical (solid line) depth-profile of Cr near the surface of Cr-depleted SUS 304 oxidized in air at $1,273\text{ K}$ for $14,400\text{ s}$. The best fit values of D and α are $D: 7.7\times 10^{-12}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ and $\alpha: 6.8\times 10^{-9}\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, respectively.

4. 実験結果および考察

4.1 Cr 拡散シミュレーションによる検証

電気化学的測定法によって求めた Cr の深さ方向濃度分布の代表例を Fig. 6 ($1,273\text{ K}$, $1,200\text{ s}$) と Fig. 7 ($1,273\text{ K}$, $14,400\text{ s}$) に示す。図の中で、実線は電気化学的測定法による値、○は (3) 式による理論値である。

Fig. 8 Relation between the lattice interdiffusion coefficient in the SUS 304 and the time of oxidation in air at 1,273 K.

Fig. 9 Relation between the interface transfer coefficient of Cr in the SUS 304 and the time of oxidation in air at 1,273 K.

304 鋼の D (相互拡散係数) と Cr の α (境界移動係数) の酸化時間依存性を Fig. 8 と Fig. 9 に示す。 D の値は、酸化時間 3,600 s までは急速に減少し、その後はゆるやかに減少して、14,400 s 後には $7.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ となった。また、 α の値は徐々に減少して、14,400 s 後には $6.8 \times 10^{-9} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ となった。

A. F. Smith と R. Hales¹⁵⁾ によると、各種の表面処理 (特にエメリー研磨など) によって、鋼表面近傍には母材内より格子欠陥が多数生成し、このため表面近傍の D と α は母材内より大きくなり、酸化反応の進行につれて D と α は徐々に減少して一定値に漸近するとされ

Fig. 10 Depth-profiles of Cr near the surface of Cr-depleted SUS 304 oxidized in air at 1,273 K for 1,200 s.
—: Electrochemical method, ---: AES.

る。この報告と、本研究での D と α の減少傾向とは一致する。

304 鋼の相互拡散係数は、C. Stawström と M. Hillert¹⁶⁾ によると (6) 式になる。

$$D = 0.08 \times \exp(-244,764/RT) \quad (6)$$

R : 気体定数 [$8.31441 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]

T : 絶対温度 [K]

この式に $T = 1,273 \text{ K}$ を代入すると、

$$D = 7.24 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (7)$$

となり、Fig. 8 での D の漸近値 $7.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ とほぼ一致した。また α は、J. C. Killeen ら¹¹⁾ によると約 $7.2 \times 10^{-9} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ であり、この値と Fig. 9 での α の漸近値 $6.8 \times 10^{-9} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ とは、ほぼ一致した。

4.2 AES と EPMA による検証

Fig. 10 には、Cr 欠乏処理時間 1,200 s のときの Cr、Ni の深さ方向濃度分布を AES で測定した結果を示す。点線が AES、実線が電気化学的測定法による結果であり、表面 Cr 濃度は前者で 13.4 wt%，後者で 13.9 wt% となり、かなり良く一致した。また Cr 欠乏層の深さも両者ともに約 4~5 μm となったが、全体的に AES による測定結果の方が、最表面を除く各深さにおいて Cr 濃度は高めとなった。

Fig. 11 には、Cr 欠乏処理時間が 14,400 s のときの Cr 濃度分布を EPMA で測定した結果を示す。この図で点線が EPMA による測定結果、実線が電気化学的測定法による結果である。表面 Cr 濃度は、EPMA で 12.8%、

Fig. 11 Depth-profiles of Cr near the surface of Cr-depleted SUS 304 oxidized in air at 1,273 K for 14,400 s.
—: Electrochemical method, ---: EPMA

Fig. 12 Depth-profiles of Cr near the surface of Cr-depleted SUS 304 oxidized in air at 1,273 K for 14,400 s.
---: Electrochemical method, |—|—|: Chemical analysis.

Table 2 Chemical analysis of metallic ions (Fe^{3+} , Cr^{6+} , Ni^{2+}) dissolved from Cr-depleted SUS 304 oxidized in air at 1,273 K for 14,400 s at +1.40 V (SCE) in 10% H_3PO_4 (air open, 323 K).

Q ·	Depth	Fe^{3+} 0.1929mg·C ⁻¹		Cr^{6+} 0.0898mg·C ⁻¹		Ni^{2+} 0.3043mg·C ⁻¹		Cr	Q ··
		mg·cm ⁻²	C·cm ⁻²	mg·cm ⁻²	C·cm ⁻²	mg·cm ⁻²	C·cm ⁻²		
0.00 ↓ 5.00	0.00 ↓ 1.05	0.664	3.44	0.119	1.33	0.089	0.23	13.7	5.00
5.00 ↓ 10.00	1.05 ↓ 2.10	0.672	3.48	0.128	1.43	0.089	0.29	14.1	5.20
10.00 ↓ 20.00	2.10 ↓ 4.20	1.236	6.41	0.260	2.90	0.150	0.49	15.5	9.80
20.00 ↓ 30.00	4.20 ↓ 6.30	1.234	6.40	0.277	3.08	0.147	0.49	16.4	9.97
30.00 ↓ 40.00	6.30 ↓ 8.40	1.227	6.40	0.285	3.17	0.157	0.52	16.8	10.09
40.00 ↓ 50.00	8.40 ↓ 10.5	1.208	6.26	0.295	3.29	0.161	0.53	17.4	10.08
50.00 ↓ 60.00	10.5 ↓ 12.6	1.203	6.24	0.300	3.34	0.149	0.49	17.8	10.07

Q ·.....Amount of Charge by Coulomb Meter
Q**.....Amount of Charge by Chemical Analysis

電気化学的測定法で 13.2% となり、かなり良く一致した。また Cr 欠乏層の深さも両者ともに約 10~11 μm となったが、全体的に EPMA による結果の方が、各深さ

で Cr 濃度は低めとなった。

4.3 溶出イオンの定量分析による検証

Table 2 には、Cr 欠乏処理時間を 14,400 s とした

SUS 304 鋼を 10% H_3PO_4 内に浸漬し、+1.40 V にアノード分極して一定の電気量 ($5 \sim 10 \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$) を通電したところで電解を中止し、溶液を採取して新たな溶液を電解セル内に入れ、通電を再開するという操作を繰り返し、個々の溶液内に溶出した Fe, Cr, Ni イオンを定量分析した結果を示す。

定量分析から求めた Cr 濃度分布と電気化学的測定法による結果とを比較したのが Fig. 12 である。最初の電解の通電量は $5 \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ であり、これは深さ $0.00 \sim 1.05 \mu\text{m}$ に相当し、この間の Cr 濃度は 13.7% であった。点線は電気化学的測定法による結果であり、これらの測定結果はかなり良く一致した。

ステンレス鋼の過不動態溶解機構に関しては西村ら¹⁷⁾の報告があり、これによると H_2SO_4 溶液内の 304 鋼では、Fe, Cr, Ni のイオン溶解組成は化学組成と一致し、溶解時の価数は、Fe が Fe^{2+} 、Cr が Cr^{3+} とされる。本研究では、Fe, Cr, Ni の溶出価数をイオンクロマトグラフ分析で確認し、Fe と Cr については化学分析でも確認したが、溶出価数は各々 Fe^{3+} 、 Cr^{6+} 、 Ni^{2+} となり、これに基づいて溶出イオンのクーロン数を合計すると Table 2 の「 Q^{**} : 化学分析による電気量」となり、通電量 (Q^* : クーロンメーターによる電気量) とよく一致した。このことから、過不動態での溶出イオンの価数は陰イオンの種類あるいは溶出した金属イオンの濃度レベルで変わるものと考えられる。

5. 総 括

304 鋼を大気中 1,273 K で酸化し、表面に生成した酸化皮膜のみを注意深く湿式エメリー手研磨で除去し、10% H_3PO_4 (大気開放, 323 K) 中で +1.40 V (過不動態域: Transpassive Region) にアノード分極し、 $i_{t,p}$ ($10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)- Q ($\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$) 曲線を測定した。この曲線の $i_{t,p}$ を Cr 濃度に換算し、 Q を深さ方向の距離に換算し、Cr の深さ方向濃度分布を求めた。この結果と、Cr 拡散のシミュレーション、AES、EPMA、溶出イオンの定量分析から求めた結果とを比較し、電気化学的測定法の定量性を検証した。

Cr 拡散のシミュレーションから求めた 304 鋼の相互拡散係数と Cr の境界移動係数は文献値とよく一致し、

また AES、EPMA、溶出イオンの定量分析による Cr の深さ方向濃度分布と、電気化学的測定法によるものとがほぼ一致した結果が得られたことから、本研究で提案した電気化学的測定法は Cr の深さ方向濃度分布測定の有用な手法であることが明らかとなった。

本測定法の特徴は、AES や SIMS による分析に適さない $1 \mu\text{m}$ 以上と、EPMA による分析に適さない $10 \mu\text{m}$ 以下の Cr 欠乏層の測定が容易な点、および非破壊測定が可能な点にある。

謝 辞: 貴重なる御教示を賜りました東京大学教授辻川茂男先生ならびに千葉工業大学教授 (前東京大学教授) 本間禎一先生に深謝致します。

(Received February 13, 1992)

文 献

- 1) 新居和嘉:「金属材料の高温酸化と高温腐食(腐食防食協会)」, p. 60, p. 30, 丸善 (1982).
- 2) R. Hales: *Oxid. Met.*, **10**, 29 (1976).
- 3) 岡島義昭: 金属表面技術, **36**, 501 (1985).
- 4) R. V. Trax & J. C. Holzwarth: *Corrosion*, **16**, [6] 271t (1960).
- 5) 小森正祐, 井上裕夫, 須永寿夫: 鉄と鋼, **58** [11] '72-S598 (1972).
- 6) T. Ogushi: *Boshoku Gijutsu*, **32**, 163 (1983).
- 7) T. Ogushi: *Boshoku Gijutsu*, **33**, 203 (1984).
- 8) 塩原国雄, 沢田可信, 森岡 進: 日本金属学会誌, **27**, 419 (1963).
- 9) J. Crank: "The Mathematics of Diffusion", p. 28, CLARENDON PRESS (OXFORD) (1979).
- 10) C. Hastings: Approximations for digital computers, Princeton (1955).
- 11) J. C. Killeen, A. F. Smith & R. K. Wild: *Corros. Sci.*, **16**, 551 (1976).
- 12) B. D. Bastow, D. P. Whittle & G. C. Wood: *Oxid. Met.*, **12**, 413 (1978).
- 13) 本間禎一: 表面科学, **9**, 684 (1988).
- 14) 小俣裕保, 湯川憲一:「第 19 回腐食防食シンポジウム資料 (腐食防食協会)」, p. 6, (1978).
- 15) A. F. Smith & R. Hales: *Werks. u. Korros.*, **28**, 405 (1978).
- 16) C. Stawström & M. Hillert: *JISI*, **207**, 77 (1969).
- 17) 西村六郎, 荒木道郎, 工藤清勝: 防食技術, **32**, 463 (1983).