SUS 304 ステンレス鋼の不働態化電流ノイズの FFT 解析*

橋 孝二**, 宮 一 普***

** 東京理科大学理学部

*** 東京理科大学大学院 (現, 三菱電機株式会社)

FFT Analysis of Passivation Current Noise of SUS 304 Stainless Steel*

Koji Tachibana and Kazuhiro Miya***

** Faculty of Science, Science University of Tokyo

*** Graduate School, Science University of Tokyo
(Present: Mitsubishi Electric Co. Ltd.)

The dependence of passive current noise on passivation potential and passivation time was investigated for SUS 304 in 0.05 M H_2SO_4 and in ethanol solutions of different H_2O concentration. The effect of Cl^- addition was also examined for H_2SO_4 . It was found that the power spectral density (PSD) resulted from FFT analysis of the current noise depended on the passivation potential and the passivation time in H_2SO_4 solution in the absence of Cl^- , with respect to the PSD level and its changing mode. Moreover, the PSD level was confirmed to change markedly corresponding to a little change of H_2O concentration in the ethanol solution even in the passivation under a constant potential. From the above facts along with the effect of Cl^- addition on the PSD, the PSD level and its changing mode were interpreted in terms of the nature of two kinds of bound water incorporated in the passive film.

Key words: passive current noise, SUS 304, H_2SO_4 solution, ethanol solution, bound water

1. 緒 言

ステンレス鋼の不働態皮膜の最も大きな特徴は、水溶液中において皮膜が微視的・局所的破壊と自己修復を繰り返しつつ更新され、不働態を維持するところにある。この自己修復能は、 Cl^- のような攻撃性イオンが一定濃度以上あってある貴な電位を示す酸化剤 (孔食電位, E_p に対応) が存在すると、極めて弱くなるか消滅する。その結果として孔食の成長段階へ移行することになる。自己修復能が消滅する極端な環境条件の場合を除き、この破壊・自己修復過程には、皮膜に含まれている結合水が強く関与することを、動力学的研究のほかに結合水の直接的測定^{1),2)} をとおして岡本ら^{3),4)} により指摘され、結合水の重要性を強調した皮膜モデルが提出された。このモデルは固定的なものではなく、動的モデルの一側面を表現したものである。

不働態皮膜の局所的破壊と自己修復の過程はランダムプロセスと見なすことができるが、このような場合一般に電流あるいは電位の、平均値を中心にした“ゆらぎ”が存在する。この考えをもとにして不働態化過程および孔食発生に至る誘導期間における電流あるいは電位の“ゆらぎ”を解析して、不働態皮膜の“living state”を直接的に調べる目的で、いわゆる電気化学的ノイズ解析法^{5),6)} が開発され発展してきた。実際に、 Cl^- を含む水溶液中で SUS 304 鋼を定電位アノード分極とすると、孔食誘導期間には、微弱な電流ゆらぎと強度の大きなバーストタイプのノイズが多く現れる⁷⁾。このバーストは明らかに金属や皮膜の瞬間的・局所的溶出に対応し、局所的溶解量を見積ることができる⁷⁾。いわゆる孔食臨界電位より貴な電位に設定されていても、このバーストタイプの溶解が直ちに孔食成長へと移行せず死滅することがよくみられる。これがステンレス鋼の特徴ともいえるが、なぜこのようなことが起こるのかという疑問が残る。この死滅をもたらす原因の一つとして、不働態皮膜

* 腐食防食 '92 (東京) で発表

, 〒162 東京都新宿区神楽坂 1-3 (1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo, 162 Japan)

中の結合水の特質があげられてきた。

Cl^- を含まない H_2SO_4 水溶液中で定電位不動態化したとき、電流にバーストタイプのノイズは現れない。しかし、極めて微弱な電流ゆらぎ（ノイズ）があり、その挙動は、不動態化時間および不動態化電位により規則的に変化する。本研究では、攻撃性イオン Cl^- を含まない H_2SO_4 水溶液中で、SUS 304 を長時間（ ~ 20 h）、種々の電位で定電位不動態化し、バーストタイプのない微弱な電流ノイズの変化を追跡した。また、 H_2O 濃度を異にしたエタノール中でも同様の測定を行った。これらの結果をもとに、不動態皮膜の living state を結合水、特に第 1 種および第 2 種の結合水^{(6), (8), (9)}の機能との関連で議論する。

2. 実験

2.1 電極形状と溶液

電極は、厚さ 5 mm の板状 SUS 304 より、側面にテーパをつけて円柱状に切り出して用いた。この試片を所定の熱処理および SiC #400 から #1500 まで水研磨し、アセトンと交換水で洗浄した。この後、試片側面のテーパ角度とほぼ同一のテーパをつけたテフロン製電極ホルダーにはめ込み、電極面が垂直になるように電解セルにセットした。この電極ホルダーにより電極端の優先溶解などエッジ効果のないようにした。対極および照合電極は、それぞれ Pt および KCl 飽和 Ag/AgCl である。照合電極は電解セルとは別の容器に入れ、ルギンキャピラリーおよび塩橋（ Na_2SO_4 溶液で調製した）で液絡をとった。電位はすべて飽和 Ag/AgCl 基準（SSCE と略記）で示す。

電解質溶液は 0.05 M H_2SO_4 であり、精製 N_2 ガスにより脱気した。電極をセットして溶液を満たす前に、セル内に N_2 ガスを流し十分に脱気した。なお分極中は液面上に N_2 ガスを流した。 Cl^- を添加した測定も行った

が、その場合、 Cl^- を含まない H_2SO_4 中で一定時間分極した後に、脱気した NaCl 溶液を添加して所定の Cl^- 濃度になるようにした。さらに分極挙動ならびに不動態化電流のゆらぎに対する H_2O の影響を見るために、0.18 $\sim$ 1.57 M H_2O のエタノール溶液を用いて、 H_2SO_4 中と同様の測定を行った。この場合、溶液の電導性を上げるために、 NaNO_2 および B(OH)_3 を添加した。それぞれの濃度は 0.1 wt% および 0.1 M である。エタノール、 NaNO_2 および B(OH)_3 はいずれも特級試薬である。

2.2 不動態電流の取り込みとその FFT 解析

電解セルに溶液を入れ、浸漬電位が一定になったところで +0.05 $\sim$ +0.80 V (vs. SSCE) の間の一定電位に設定し、20 時間分極した。これには、電源ノイズ防止用トランス（NF 回路設計ブロック，PS-70A）ならびに低雑音型ポテンシヨ/ガルバノスタット（東方技研，2090NL）を用いた。不動態電流は、ポテンシヨスタットの電流モニターのアナログ出力を高速サンプリングデジタルマルチメーター（アドバンテスト，TR6878）により 1024 点/40 秒の割合で A/D 変換し、これを 1 データブロックとして GP-IB（IEEE-488）を通してコンピュータ（NEC，PC-9801 VM）に転送、ハードディスクに毎分記録した。測定制御プログラムはすべて自作のものである。電解セルを含む測定系のブロックダイアグラムはすでに報告した⁸⁾。

ハードディスクに毎分記録した不動態電流の時系列データは、Fig. 1 (A) のように 40 秒間の電流挙動として出力される。電流のノイズ成分は直流成分上に重畳しており、FFT 法により周波数解析するには直流成分を除外しなければならない。直流成分の除去は、通常用いられる「平均勾配法によるトレンド除去」法¹⁰⁾によった。直流成分を除去した結果が Fig. 1 (B) である。最終的に、Fig. 1 (B) のような時系列データを FFT 解析して、周波数と各周波数あたりの信号強度、すなわちパワースペクトル

Fig. 1 Passive current for 40 sec after 96 min from passivation start at +0.20 V (vs. sat. KCl-Ag/AgCl) in 0.05 M H_2SO_4 (A) and its corresponding current after the removal of DC current component (B).

Fig. 2 Current time relations in 0.05 M H_2SO_4 at +0.05 (a), +0.10 (b), +0.20 (— · — · —), +0.40 (— — —), +0.50 (— · — · —), +0.60 (— · — · —), +0.70 (— — —), +0.80 (g) and +0.90 (h) V vs. SSCE.

密度 (以下 PSD と略称) として出力した。なおポテンショスタットなどの装置から発生するノイズレベルは、電極系からのものに比して PSD 表示で 10^4 程度小さかった⁸⁾。これには、電極系のインピーダンスを考慮して 1 K Ω , 100 K Ω および 1 M Ω の 3 種類の抵抗をダミーとし、それぞれに 50 nA の直流電流をポテンショ/ガルバノスタットから流し、ノイズ電流を FFT 解析した。これらの抵抗で得た PSD の値は、 $10^{-25} \sim 10^{-29} \text{ A}^2 \cdot \text{Hz}^{-1}$ の範囲にあり実際の電極系の PSD に対して無視できる値であった。

3. 実験結果

3.1 定電位分極下の電流挙動

0.05 M H_2SO_4 溶液中、+0.5 ~ +0.80 V (vs. SSCE) の間の一定電位で 20 時間分極したときの電流-時間曲線を Fig. 2 に示す。非定常分極曲線 ($\log i \sim E$) からはい

Fig. 3 Current time relations at +0.20 V vs. SSCE in ethanol with given water contents.

Fig. 4 Current noise for 40 sec after 3, 10 and 20 h from passivation start at given constant potentials in 0.05 M H_2SO_4 .

Fig. 5 Dependence of averaged PSDs on passivation potential after 4 (A) and 15 h (B) in 0.05 M H_2SO_4 .

動¹¹⁾および +0.80 V 以上の過不働態皮膜を含む皮膜の構造と厚さに関しては既に報告がある¹²⁾。本研究においては、電流値ならびに電流の減衰挙動に差異のない H_2SO_4 中の +0.20 ~ +0.70 V 不働態化を対象に、不働態電流のノイズ成分を解析することとした。

Fig. 3 は、 H_2O 濃度の異なるエタノール溶液中で、+0.2 V に分極した際の電流挙動である。 H_2O 濃度を増すと電流値が減少する傾向にあるもののそれらの間に大きな差はみられない。また H_2SO_4 中での値とも大差はない。

3.2 H_2SO_4 中での電流ノイズ波形と PSD

Fig. 4 は 0.05 M H_2SO_4 溶液中、+0.20, +0.40 および +0.70 V で不働態化した際の電流ノイズ波形である。直流成分を差し引いたゆらぎ成分のみを表している。+0.20 V と +0.70 V における波形を比較すると、+0.20 V のノイズ波形は振幅が大きく 20 時間経過してもほとんど変化しないことがわかる。一方、+0.70 V のノイズ波形は振幅が小さく、不働態化時間が長くなればさらに小さくなる傾向にある。

上記のようなノイズ成分をフーリエ変換し、パワースペクトル密度 (PSD, $\text{A}^2 \cdot \text{Hz}^{-1}$) として表したものが Fig. 5 (A), (B) である。(A) は不働態化を開始して 1 時間後の 60 データ (1 時間分に対応) を平均化したものである。(B) は 15 時間後のものである。スペクトルは、低周波数域のホワイトと約 0.2 Hz で傾きを異にした $1/f^\alpha$ ノイズとから構成されている。 $1/f^\alpha$ の α は、0.2 Hz 以下では約 1.5 であり 0.2 Hz 以上では 1.7 ~ 2 であった。

H_2SO_4 中での PSD スペクトルのパターンは、不働態化時間および不働態化電位によらずほとんど同じであ

Fig. 6 Dependence of averaged PSDs on passivation time at +0.20 and +0.70 V.

る。しかし、Fig. 5 からわかるように、PSD レベルは不働態化電位に依存することと、高い電位 (+0.70 V) で得られるスペクトルの低周波数域 (white 領域) の PSD レベルが時間と共に低下することがわかる (Fig. 6)。

3.3 水分含有量の異なるエタノール中でのノイズ波形と PSD

Fig. 7 は、 H_2O 含有量の異なるエタノール中、+0.2 V (vs. SSCE) で不働態化した時の電流ノイズ波形である。 H_2O 濃度が 0.18 M と小さいとき、ノイズ電流の振幅は小さい。濃度の増加にともない振幅が大きくなることがわかる。不働態化時間によるノイズ波形の変化は

Fig. 7 Current noise for 40 sec after 4 (A) and 15 h (B) from passivation start at +0.20 V in ethanol with given water contents.

Fig. 8 Dependence of averaged PSDs in ethanol on H_2O concentration after 4 h from passivation start at +0.20 V.

Fig. 7 からは明瞭ではない。しかし、後で述べる PSD には差異が現れる。

分極を開始して 4 時間後の各ノイズ波形を FFT 解析した結果を Fig. 8 に示す。 H_2O 濃度が大きなものほど周波数全域にわたって PSD レベルが増加する。特に低

Fig. 9 Dependence of averaged PSDs in ethanol with 0.18 M H_2O on passivation time at +0.20 V.

Fig. 10 Dependence of averaged PSDs in ethanol with 1.57 M H_2O on passivation time at +0.20 V.

周波数のホワイト領域のレベル変化と 0.05~0.2 Hz の傾きが大きくなることが明瞭である。 H_2O 濃度の最も小さい溶液で、PSD の時間的な推移をみたのが Fig. 9 である。0.05 M H_2SO_4 中での PSD レベル (Fig. 6) に比較して約一けた低く、時間が経過してもほとんど変化しなかった。一方、 $[\text{H}_2\text{O}] = 1.57 \text{ M}$ の溶液では PSD レベルが全体的に高くなり不動態化時間依存性もみられた (Fig. 10)。

3.4 PSD に対する Cl^- イオン添加の影響

0.05 M H_2SO_4 中 +0.20 V で不動態化したときの

Fig. 11 Effect of Cl^- addition on averaged PSD for SUS 304 passivated previously for 5 h in 0.05 M H_2SO_4 . The PSD was obtained immediately after Cl^- addition.

Fig. 12 Effect of Cl^- addition on averaged PSD for SUS 304 passivated previously for 5 h in 0.05 M H_2SO_4 . The PSD was obtained after 10 h from Cl^- addition.

PSD は、他の電位のものよりもレベルが高く、長時間経過してもそれが維持される。この溶液中で 5 時間不動態化した後 NaCl 溶液を添加し、 Cl^- 濃度が 0.1 および 0.4 M となるようにして、PSD レベルとパターンに対してどのような変化が現れるかを調べた。Figs. 11 および 12 は、 $[\text{Cl}^-] = 0.4 \text{ M}$ におけるそれぞれ添加直後と添加して 10 時間後の PSD である。 Cl^- 添加直後にはレベルに変化はないものの、10 時間経過すると全体的にレ

ベル低下を来すことがわかる。Fig. 6 の H_2SO_4 中 +0.70 V 不動態化のような高電位域でのレベル低下とは異なり、周波数全域にわたりレベル低下するのが特徴的である。

Cl^- を 0.1 M とした場合には、 Cl^- イオンを添加して 15 時間経過しても PSD レベルは H_2SO_4 中でのデータと全く同じであった。 $[\text{Cl}^-] = 0.4 \text{ M}$ として 15 時間経過後も、不動態化電流の急激な上昇はなく、低倍率顕微鏡による観察から孔食に結びつくような形跡は認められなかった。もちろん、+0.20 V (vs. SCE) は、いわゆる孔食電位より卑である（この溶液、0.05 M H_2SO_4 + 0.4 M NaCl での孔食電位は +0.42 V 以上¹⁸⁾である）。

4. 考 察

我々は、SUS 304 鋼の不動態機能—不動態皮膜の微視的・局所的破壊とその自己修復能—が質の異なる第 1 種および第 2 種の結合水によって説明できることを電気化学的解析をもとに提起してきた^{6), 8), 9)}。ここでは、攻撃性アニオンを含まない水溶液での不動態化過程の電流ノイズ特性と結合水との関連を詳細に検討すべく、不動態化電位と時間および溶液環境をパラメータにして電流ノイズのパワースペクトル密度 (PSD) を求めた。

まず H_2SO_4 単味の溶液を用いたとき、電位が貴になれば PSD レベルが全体的に低下すること（パターンは変わらない。Fig. 5）、+0.2 V を代表とする低電位不動態化において、高レベルの PSD が観測期間中（~20 h）維持されることがわかった（Fig. 6）。また、高電位不動態化において PSD レベルが全体的に低くなるほかに、0.02~0.05 Hz での PSD が時間の経過とともに低下する。このように H_2SO_4 中では PSD パターンに変化はないものの、全体的にレベルが電位により上下すること、低周波数領域のレベルが時間的に変化することから、0.025 Hz の PSD 値をもってそれぞれのスペクトルの代表値として不動態化電位ならびに時間との関係をみた（Fig. 13）。ほぼ、+0.40 V を境にして電流ノイズ挙動に差が生じている。

低電位域で大きな電流ノイズレベルが維持されるのは、Fig. 14 (A) に示す OH あるいは水和 OH タイプの電荷分離—再結合をランダムに繰り返している第 1 種の結合水によるものと推定した⁸⁾。これは、酸性水溶液中で生成する不動態皮膜の組成と厚さは、不動態電位域にある限り本質的に変わらない^{14), 15)} こと、精密電量滴定²⁾から +0.20 V (vs. SCE) 皮膜に 0.102、+0.60 V 皮膜に 0.076 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ の脱離温度を異にした結合水が含まれることを根拠にしたものである。Fig. 14 は、 H^+ あるいは H_2O の皮膜表面上の 2 次元的移動および溶液側との 3 次元的交換による電荷の分離—再結合をモデル化し

Fig. 13 Relation of PSDs at 0.025 Hz to passivation time in 0.05 M H_2SO_4 . Passivation potential: +0.20 (○), +0.40 (▼), +0.60 (□) and +0.70 V (●).

Fig. 14 Models of the first kind of bound water with random charge separation-recombination (A) and the second kind of one with irreversible deprotonation (B).

たものである。

第1種の結合水と電流ノイズレベルとの関係を確認する目的で、 H_2O 濃度を異にした EtOH 中、+0.2 V で不動態化し電流の PSD 変化をみた。Fig. 8 に明らかなように、 H_2O 濃度の増加と共に PSD レベルが全体的に上昇し、特に 0.1 Hz 以下の低周波数域で顕著である。 EtOH 中の、約 0.1 Hz 以上での PSD レベルは、 H_2SO_4 中の高電位不動態化のレベルと類似しており、 EtOH 中で生じる皮膜には第1種の結合水が基本的に欠如していると考えられる。 $[\text{H}_2\text{O}]=1.57 \text{ M}$ の場合、 H_2SO_4 中では見られなかった PSD 全体の時間的低下が生じている (Fig. 10)。+0.2 V の低電位であっても、Fig. 14 (A) のダイナミックな電荷分離-再結合平衡を維持するには H_2O 濃度が小さ過ぎることによるのであろう。

Fig. 13 に見られる高電位での PSD の時間的低下は、第1種の結合水が第2種の電荷固定型の結合水 (Fig. 14 (B)) へと変化してゆくことに対応するものであろう。 H^+ あるいは H_2O を介しての電荷分離-再結合の頻度が少

Fig. 15 Effect of Cl^- addition on the time dependency of PSDs at 0.025 Hz. Passivation potential: +0.20 V.

なくなって PSD レベルが低下する。もちろん高電位下で生成する不動態皮膜は始めから第2種のタイプのほとんどであって、これに第1種の結合水が上乗せされていたと考えてよい。

ところで低電位不動態皮膜が、 H^+ 移動によるランダムな電荷分離-再結合の機能を持つならば吸着点が固定せず、攻撃性アニオンが少々添加されても OH あるいは H_2O と交換吸着するのは困難と考えられる。 H_2SO_4 中、+0.20 V で5時間不動態化した後に、 Cl^- 濃度が 0.1 および 0.4 M となるように NaCl 溶液を添加したところ、Fig. 15 のように 0.1 M では PSD に経時的変化がなく、 H_2SO_4 中と全く同じレベルに保たれた。0.4 M としたときに PSD レベルの低下が起こるが、その低下の様子は Fig. 12 のように全体的なものである。これは、 H_2SO_4 中での高電位不動態化に特有の PSD レベルの低下パターンと同じである。つまり、 Cl^- 濃度がある値以上になったときに、第1種の結合水が Cl^- によって交換吸着される。

第2種の結合水からなる高電位不動態皮膜は水和の少ない酸化物皮膜であって構造的に安定なものと考えられる。しかし、攻撃性アニオンの吸着点が固定されることと、その吸着を妨害する能力がないことが機能的な欠陥であろう。不動態皮膜が第1種と第2種の結合水のいずれが主になっているかによって、攻撃性アニオンの存在で孔食発生・成長となるか否か (孔食の連続的成長には酸化剤が必要であるが) に分かれるであろう。

5. 結 言

H_2SO_4 中、不動態化電位および不動態化時間をパラメータとして SUS 304 鋼の不動態化電流ノイズを FFT 解析した。+0.40 V (vs. SSCE) を境に、低電位不動態化皮

膜は、OH あるいは水和 OH を主とした電荷分離-再結合を頻繁に繰り返すタイプのものであり、攻撃性アニオンが混入してもその吸着を妨害する。高電位不働態化皮膜は、基本的に電荷固定型の酸化物皮膜であるが、混在する第1種の結合水が経時的に第2種の結合水へ転化していくことを PSD の変化から推定した。これらは、 H_2O 含量を異にした EtOH 中の電流ノイズ測定、さらに H_2SO_4 中で不働態化した後に Cl^- を添加し、その後の電流ノイズ挙動の観測結果をも参考になされた。

謝 辞

本研究を進めるに当たって、岡本剛北海道大学名誉教授には貴重な議論を頂戴した。心から謝意を表します。

(Received October 22, 1992)

文 献

- 1) G. Okamoto & T. Shibata: *Nature*, [206] 1350 (1965).
- 2) 斉藤 浩, 橘 孝二, 岡本 剛, 吉森孝良: 防食技術, **24**, 505 (1975).
- 3) G. Okamoto: *Corros. Sci.*, **13**, 471 (1973).
- 4) G. Okamoto & T. Shibata: "Passivity of Metals", Ed. by R. P. Frankenthal and J. Kruger, p. 646, The Electrochem. Soc. Inc., NJ (1978).
- 5) 岡本 剛, 杉田 徹, 西山貞雄, 橘 孝二: 防食技術, **23**, 439, 445 (1974).
- 6) K. Tachibana & G. Okamoto: *Rev. J. Coatings & Corros.*, **4**, 229 (1981).
- 7) 水流 徹, 坂入正敏: 防食技術, **39**, 355 (1990).
- 8) K. Tachibana, K. Miya, K. Furuya & G. Okamoto: *Corros. Sci.*, **31**, 527 (1990).
- 9) K. Tachibana, K. Miya & K. Fruya: "Critical Factors in Localized Corrosion", Ed. By G. S. Frankel and R. C. Newman, p. 81, The Electrochem. Soc. Inc., NJ (1992).
- 10) J. S. Bendat & A. G. Piersol: "RANDOM DATA (2nd ed.)", p. 362, JOHN WILEY & SONS, NEW YORK (1974).
- 11) 塩原国雄, 沢田可信, 森岡 進: 日本金属学会誌, **27**, 419 (1963).
- 12) 杉本克久, 沢田可信: 防食技術, **24**, 669 (1975).
- 13) 久松敬弘: 防食技術, **21**, 503 (1972).
- 14) 松田史朗, 杉本克久, 沢田可信: 日本金属学会誌, **39**, 40 (1975).
- 15) G. Okamoto & T. Shibata: *Corros. Sci.*, **10**, 371 (1970).