二酸化チタン被覆による 304 ステンレス鋼の防食*

妹川 透**,***, 藤澤龍太郎**, 須田 新****, 辻川 茂男**

**東京大学工学部金属工学科

***現在, NKK 総合材料技術研究所

****日本パーカライジング株式会社総合技術研究所

Protection of 304 Stainless Steel with TiO₂ Coating

Tooru Imokawa**,***, Ryutaro Fujisawa**, Arata Suda**** and Shigeo Tsujikawa**

**Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, The University of Tokyo

***Presently, Materials and Processing Research Center, NKK Corporation

****Central Research Laboratories, Nihon Parkerizing Co., Ltd.

The photoelectrochemical behavior of 304 stainless steel coated with TiO₂ by sputtering was studied in NaCl solutions at ambient temperature. It was confirmed that the coating from 30 to 100 nm thick could protect 304 stainless steel cathodically under illumination. The coating defects don't hinder the protection performance when its area ratio is less than 1/10. As shown by Honda and Fujishima, the anodic reaction on TiO₂ is neither dissolution nor photodecomposition but oxygen evolution. Therefore, the TiO₂ coating is expected to work as a non-sacrificed anode. This is a highly contrasted feature of the coating as compared with zinc coating for steels which is destined to be consumed.

Key words : stainless steels, TiO₂ coating, photoelectrochemical behavior, cathodic protection

1. 緒 言

裸使用が本来であったステンレス鋼にも、近年では表面被覆による耐食性の向上が試みられている。しかし、このための被覆材は一般に貴な金属あるいは電気化学的に不活性なセラミックスであり、被覆に避け難い欠陥が防食性能を阻害することが多い。

藤澤らは、自動車のフロントガラスなどで使用されている ITO (Indium Tin Oxide) /Ag 対の Ag の腐食挙動を調べていく中で、光照射下で ITO がアノードとして働いて Ag をカソード防食することを 0.3%NaCl 水溶液中において見出し、さらに ITO と同じ n 型半導体で光照射下でより卑な自然電位を示す TiO₂ を ITO の表面に加えることによって、光照射下でより安定して Ag をカソード防食できることを示した¹⁾。ここで、

TiO₂ におけるアノード反応は水の酸化による酸素発生反応 ($\text{H}_2\text{O} + 2\text{h}^+ \rightarrow 1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}^+$) で TiO₂ 自身の溶損あるいは劣化を伴わない^{2) 3)}ので、このカソード防食作用は非犠牲的であると考えられる。

以上のことから、Ag と同程度かそれより貴な自然電位を示す金属材料に対する TiO₂ 被覆は、欠陥は許容され、それ自身は損耗することのない被覆として下地金属を永続的に防食しようと期待できる。そこで本研究では、304 ステンレス鋼に TiO₂ を被覆し、光照射下におけるカソード防食の可能性を検討した。

2. 実験方法

2.1 試 片

基板には厚さ 2 mm の 304 鋼 (化学組成 (mass%, 以下単に % と記す) は、C : 0.066, Si : 0.58, Mn : 0.82, P : 0.029, S : 0.002, Ni : 8.75, Cr : 18.29, Mo : 0.14, Cu : 0.14) を粒径 0.05 μm のアルミナでバフ研磨仕上げしたものを用いた。この表面を RF スパッタ (200W) でエッチングした後、直流マグネトロンスパッタリングにより TiO₂ 膜を被覆した。被覆条件は、

* 第39回腐食防食討論会(名古屋, 1992)で一部発表

** 〒113 東京都文京区本郷7-3-1 (7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113 Japan)

*** 〒721 広島県福山市鋼管町1番地 (1 Kokancho, Fukuyama, Hiroshima, 721 Japan)

**** 〒254 神奈川県平塚市大神2784 (2784 Ohgami, Hiratsuka, Kanagawa, 254 Japan)

Fig. 1 Schematic diagram of the cell for electrochemical measurements. Xenon lamp is located normally at a distance of 15cm from

Fig. 2 Schematic diagram of the cell for spontaneous potential measurements during outdoor exposure.

スパッタターゲット：純 Ti(3 N), スパッタガス圧： 5.0×10^{-3} Torr, ガス流量はアルゴン：20, 酸素：10 SCCM (Standard Cubic Centimeter per Minutes) である。なお膜厚は、触針式の膜厚計を用いて予め成膜速度を求めておき、成膜時間を変えることにより調節し、1, 3, 10, 100nm とした。以上の手順で作製した試片(以下被覆鋼と呼ぶ)について薄膜 X 線回折を行ったところ、膜厚 100nm ではアナタースのピークが確認された。

被覆鋼は主に被覆まで実験に用いたが、膜厚 30nm の被覆鋼については、空気雰囲気の中で 150~500°C の各温度に 10 分間保持後空冷の熱処理を施したものも用いた。熱処理による TiO_2 被覆の変化は ESCA (ESCA 850: (株)島津製作所製) により調べた。この際のスパッタエッチング条件は、加速電圧：2 kV, 電流：20mA, アルゴンガス圧： 2×10 Pa である。なお、ガラス基板上に ITO を成膜した後、 TiO_2 を被覆したもの(以下 TiO_2 /ITO/ガラス試片と呼ぶ)にも同じ方法で熱処理を加え、これを比較材として用いた。

また、分極曲線を測定するため、または被覆材とガル

バニック対を作るための試片として、エポキシ樹脂に埋め込んだ後表面をバフ研磨仕上げした 304 鋼 (以下裸鋼と呼ぶ) も用いた。

なお、被覆鋼と裸鋼は裏面にリード線をはんだ付けすることにより、また TiO_2 /ITO/ガラス試片は ITO 面にリード線をクリップで固定することにより、電気的な導通をとった。

2.2 電気化学的測定

電気化学的測定に用いたセルを Fig. 1 に示す。試片の接液部面積は通常 0.5cm^2 とした。試片には、約 15 cm の距離 (これを通常位置とする) に置いた Xe ランプ (300W, VIX 150/300, ナック社製) で、厚さ 0.5 cm の石英ガラス窓と厚さ 4 cm の試験液とを通して光照射できるようになっている。試験液には、室温、大気開放の NaCl 水溶液を用いた。NaCl 濃度は特に断らない限り 0.3% である。

まず裸鋼および各膜厚の被覆鋼について分極曲線 (電位掃引速度 $25\text{mV}/\text{min}$ で $-500 \sim +500\text{ mV vs. SCE}$) および自然電位 (E_{SP}) を測定した。 E_{SP} については、Xe ランプと試片との距離を通常より変えることにより照射光の強度を変え、その影響も調べた。この際の照射光は照度計 (ANA-900, (株)東京光電子社製) を用い通常位置における照度との比を求めることにより、通常位置に対する相対強度で表した。

次に裸鋼と各膜厚の被覆鋼とをセル外で短絡したガルバニック対を作り、短絡電流と電位を測定した。被覆鋼は試験面を 0.5cm^2 で一定のまま、裸鋼の試験面を 0.5, 0.05, 0.005 cm^2 とすることで、両者の面積比を 1, 0.1 または 0.01 と変化させた。さらに、実使用環境を模擬するため、屋外に Fig. 2 に示すセルを設置し、被覆鋼の E_{SP} の経時変化を調べた。膜厚 100nm の被覆鋼を、35mm 厚さの 0.3% NaCl 水溶液下におく。

3. 実験結果と考察

3.1 光照射下での分極曲線

被覆鋼の分極曲線の一例として膜厚 10nm の結果を Fig. 3 に示す。光非照射 (●) の場合、アノード分極下での電流は $10^{-2}\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下と非常に小さいが、光照射 (○) により数桁大きいアノード電流が現れ、それに伴って自然電位が約 250mV 卑化している。これを裸鋼の分極曲線 (△) と比較することにより、光照射下においては裸鋼がカソード防食されると予想される。実際、裸鋼と被覆鋼とのガルバニック対において、光照射下では膜厚が 3 nm 以上であれば被覆鋼がアノード、裸鋼がカソードとなることが確認された。なお被覆鋼の分極曲線において、光非照射下で 350mV vs. SCE 付近、光照射下で 300mV vs. SCE 付近でみられる、ピットの

Fig. 3 Polarization curves of 304 steels with and without TiO_2 coating.

Fig. 4 Effect of TiO_2 film thickness on (a) current density, i , at 250 mV vs. SCE and (b) spontaneous potential, E_{SP} , of TiO_2 -coated 304 steel.

生成に伴う電流の急な増加については後述する。

3.2 膜厚の影響

光照射下で分極した被覆鋼のアノード電流の大きさは膜厚に依存する。十分貴な、しかし孔食電位より卑な電位として 250 mV vs. SCE を選び、ここでの電流密度の膜厚依存性を Fig. 4 (a) に示す。膜厚 3 nm までは約 $10^{-1} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ と低いが、10 nm 以上では約 $10^2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ と顕著に増大する。また、光照射下での被覆鋼の E_{SP} は、Fig. 4 (b) に示すように TiO_2 膜が厚くなるほど卑化し、カソード防食効果を高める。

膜厚 100 nm の被覆鋼について調べた光照射下での

Fig. 5 Spontaneous potential, E_{SP} , of 100 nm TiO_2 -coated 304 steel in comparison with repassivation potential for crevice corrosion, $E_{\text{R,CREV}}$, of 304 steel in various concentration of NaCl solutions.

Fig. 6 Effect of area ratio on spontaneous potential, E_{SP} , for coupled bare and TiO_2 (1–100 nm)-coated 304 steels.

E_{SP} (○) は、Fig. 5 に示すように 0.3, 3 および 20% という NaCl 濃度によらず $-340 \sim -350$ mV vs. SCE でほぼ一定であった。同図中には各 NaCl 濃度での裸鋼の金属/金属-すきまの再不動態化電位 ($E_{\text{R,CREV}}$ ■)⁴⁾ も示した。NaCl 濃度が約 2% 以下の範囲では光照射下での E_{SP} は $E_{\text{R,CREV}}$ より卑になり、すきま腐食を防止できることがわかる。

3.3 被覆欠陥の影響

被覆欠陥の影響を調べる目的で、面積比を変えた裸鋼と被覆鋼とのガルバニック対の自然電位を光照射下で測定した。この結果を Fig. 6 に示す。どの膜厚においても面積比が 0.1 以下では自然電位はほぼ一定で、被覆鋼の E_{SP} と一致している。したがって、被覆欠陥が存在

Fig. 7 Spontaneous potential, E_{SP} , of TiO_2 -coated 304 steel against relative intensity of illumination.

Fig. 8 Spontaneous potential, E_{SP} , of TiO_2 -coated 304 steel during outdoor exposure.

しても面積率が約 10% (正確には $0.1/1.1 = \text{約 } 9.1\%$) 以下であれば、欠陥のカソード防食への影響は無視できる。

3.4 照射光強度の影響

照射光の強度を変化させて膜厚 100nm の被覆鋼の E_{SP} を測定した結果を Fig. 7 に示す。強度は、Xe ランプを通常位置に置いた時の値を 1 とし、これに対する相対強度で表した。 E_{SP} は光強度が 100 分の 1 になると -200mV になる。

屋外にセルを設置し、被覆鋼の E_{SP} に及ぼす太陽光の影響を調べた。膜厚 100nm の被覆鋼の晴天日における E_{SP} 変化の例を Fig. 8 に示す。 E_{SP} は夜間は $0 \sim +100\text{ mV vs. SCE}$ にあるが、日の出とともに急激に卑化し日中はこの卑な値を維持、日没後は元の値まで戻ってゆく。なお日中の正午前後に記録される E_{SP} の最も卑な値は、晴天日で $-320 \sim -430\text{ mV vs. SCE}$ 、曇天日で $-250 \sim -350\text{ mV vs. SCE}$ であった。これらを Fig. 7 における結果に照合すると、300 W Xe ランプを通常的位置に置いた時の照射光の強度は薄曇天日の日中の太陽光のそれに対応することになる。

Fig. 9 Pitting potential, V_c' , of 304 steels with and without TiO_2 coating in 0.3 %NaCl solution at room temperature.

Fig. 10 Effect of NaCl concentration on pitting potential, V_c' , of 304 steels with and without TiO_2 coating.

3.5 被覆の耐孔食性への影響

Fig. 3 で見られた、ピットの生成に伴い急激に電流の増加する電位(動電位法孔食電位, V_c')を被覆鋼の膜厚に対し整理して Fig. 9 に示す。塩原らの報告⁵⁾から外挿して求めた 0.3%NaCl 中での SUS 304 鋼の孔食電位もあわせて×印と破線で記入した。どの膜厚においても、光照射により V_c' が卑化している。また膜厚 10 nm 以下の被覆鋼の V_c' は裸鋼のそれより卑になっているが、膜厚 30 と 100nm での V_c' は裸鋼と同程度であるいはそれより貴な値となっている。次に膜厚 100 nm の被覆鋼の V_c' の NaCl 濃度依存性を、上述の塩原らによる裸鋼の V_c' と共に Fig. 10 に示す。どの濃度の NaCl 液中においても、被覆鋼の V_c' は光照射によって卑化しており、特に 3 %と 20%NaCl 液中における値は裸鋼のそれよりも 100mV 程度卑な値となっている。被覆鋼の E_{SP} が -340 mV vs. SCE 付近まで卑化する光照射下では、孔食の恐れはない。

Fig. 11 Spontaneous potential, E_{SP} , of TiO₂/SUS 304 and TiO₂/ITO/glass after heat treatment at the temperatures for 10 minutes.

3.6 熱処理の影響

膜厚 30nm の被覆鋼に 250~500°C の種々の温度で熱処理を施し、照射下での E_{SP} を測定した結果を Fig. 11 に示す。 E_{SP} は 250°C までの熱処理ではほとんど変化しないが、300°C 以上では貴化し、カソード防食効果は失われる。しかし同図中に ×印で示すように、TiO₂/ITO/ガラス試片の E_{SP} は 500°C まで単調に卑化した。300~500°C における両者の異なる挙動は、基板の違いに求められよう。

そこで、基板が 304 鋼である被覆鋼を 300°C 以上で熱処理すると照射下での E_{SP} が貴化してしまう原因を探るため、ESCA を用いて熱処理による表面性状の変化を調べた。熱処理温度の 250°C から 300°C への上昇により急に現れる変化は、(a) 膜中の Ti 2p_{3/2} のピークが高エネルギー側にシフトする、および (b) Fe 2p_{3/2} のピークが膜中に認められ、最表面でのピークが高エネルギー側へシフトする (Fig. 12) の 2 つであった。ここで (a) は TiO₂/ITO/ガラス試片にも共通しておこる現象であり、その原因とは考えにくい。従って 300°C 以上の熱処理により被覆鋼の照射下での E_{SP} が貴化してしまう原因は基板成分である Fe の挙動 (b) による可能性が高い。

4. ま と め

SUS 304 鋼に直流マグネトロンスパッタリングで TiO₂ を被覆した試片について、照射下の耐食性挙動を調べ、以下の結論が得られた。

(1) TiO₂ を 3 nm 以上被覆することにより、SUS 304 鋼は照射下でカソード防食される。このとき

Fig. 12 XPS spectra of TiO₂-coated SUS 304 after heat treatments at 250°C (a) and 300°C (b) for 10 minutes in the air.

TiO₂ 被覆は非犠牲的なアノードとして働くことが期待される。

(2) 100nm までの範囲において、TiO₂ 被覆が厚いほど照射下で自然電位 (E_{SP}) が卑化し、防食効果が高くなる。膜厚が 100nm の被覆鋼の自然電位は照射下で -340 mV vs. SCE であり、2% 以下の NaCl 水溶液中ですきま腐食を防止できる。

(3) 被覆に欠陥が存在しても、その面積率が約 10% 以下であれば被覆鋼の自然電位はほとんど変化せず、カソード防食効果への影響は無視できる。

(4) 照射光強度の増加と共に被覆鋼の E_{SP} は卑化し、カソード防食効果は高まる。

(5) 被覆鋼の照射下での E_{SP} が 300°C 以上の熱処理により貴化してしまう原因は基板から膜中への Fe の拡散にある可能性が高い。

最後に、スパッタリングによる TiO₂ 被覆をして頂いた日本板硝子株式会社の山本裕司氏に感謝の意を表します。

(Manuscript received November 22, 1993 ; in final form February 16, 1994)

文 献

- 1) 藤澤龍太郎, 辻川茂男: 材料と環境, **43**, 422 (1994).
- 2) 藤嶋 昭, 本多健一, 菊池真一: 工業化学雑誌, **72**, 108 (1969).
- 3) 会川義寛: 材料と環境, **41**, 111 (1992).
- 4) 岡山 伸, 上杉康治, 辻川茂男: 防食技術, **36**, 157 (1987).
- 5) 塩原国雄, 森岡 進: 日本金属学会誌, **36**, 385 (1972).