クロムをイオン注入した Type 304 ステンレス鋼の腐食挙動

藤本 慎司*, 柴田 俊夫*, 朱 耀 灿*, 大谷 三郎**,
渡邊 正則**, 平尾 享三***, 奥本 賢***, 芝池 博之***

*大阪大学工学部材料開発工学科

** (株)イオン工学研究所

***関西電力(株)

Corrosion Behaviour of Chromium Implanted Type 304 Stainless Steel

Shinji Fujimoto*, Toshio Shibata*, Yao-Can Zhu*, Saburou Ohtani**,
Masanori Watanabe**, Kyoza Hirao***, Masaru Okumoto*** and Hiroyuki Shibaike***

*Department of Materials Science and Processing, Faculty of Engineering, Osaka University

**Ion Engineering Research Institute Corporation

***The Kansai Electric Power Co., Inc.

Type 304 stainless steel was modified with an ion implantation technique to obtain higher corrosion resistance. The Cr^+ ions were implanted with acceleration energy of 50 or 180 keV and with dose rates of $1\text{--}5 \times 10^{17} \text{ atm} \cdot \text{cm}^{-2}$. At least 100 nm surface layer was enriched with chromium more than 40 at% by the implantation of 180 keV. Anodic dissolution in a sulfuric acid solution was extensively suppressed for chromium implanted steels. No remarkable change, however, was observed for pitting potentials measured in a 3.5% NaCl solution, although the current before initiation of pitting was fairly suppressed for chromium implanted steels.

Key words : ion implantation, surface modification, pitting corrosion, stainless steel

1. 緒 言

イオン注入によって金属材料の表面を改質し、耐食性を向上させる試みは、1970年代に Ashworth ら^{1)~3)}などにより始められたが、それらの多くは純金属に耐食性を与える元素を注入することによって、表面を高耐食性合金とする事を目的としている。純鉄へのイオン注入では、 $\text{Cr}^{2,4)}$, $\text{Ni}^{5)~7)}$ などを表面に固溶させることによって高耐食性が得られた。一方、イオン注入によって耐食合金にさらに高い耐食性を付与する試みは少ないが、Fe-Cr合金に $\text{B}^{+8)}$, $\text{O}^{+9)}$ を、あるいはAlloy 600相当合金に $\text{BF}^{+10)}$, $\text{Y}^{11)}$ を注入した例などがみられる。ステンレス鋼へのイオン注入では、窒素注入により耐孔食性を向上させた報告^{12), 13)}がある。本研究では、クロムを

イオン注入した Type 304 合金の塩化物溶液中での孔食発生電位について検討した。

2. 実験方法

本研究ではステンレス協会頒布の Type 304 標準試片を用いた。この化学組成は、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, Fe : bal. (mass%)である。これより $3 \times 10 \times 15 \text{ mm}^3$ の電気化学測定用試片を切り出し、湿式 SiC 研磨 (#1200)、アセトン脱脂の後、イオン注入を行った。クロムイオン注入処理では、 CrCl_3 を約 500°C に加熱蒸発させて Freeman 型イオン源に導き、そこで、タングステン・フィラメントが放出する電子を衝突させることによって Cr^+ を生成した。さらに、質量分析器によって Cr^+ のみを選択し、50 keV ないしは 180 keV に静電加速して上記試料に衝突・注入した。注入量は、加速エネルギー 50 keV のときは $1 \times 10^{17} \text{ atm} \cdot \text{cm}^{-2}$, 180 keV では $1 \times 10^{17} \text{ atm} \cdot \text{cm}^{-2}$ および $5 \times 10^{17} \text{ atm} \cdot \text{cm}^{-2}$ とした。なお、イオン注入処理は

* 〒565 大阪府吹田市山田丘 2-1 (2-1, Yamada-oka, Suita, Osaka, 565 Japan)

** 〒573-01 大阪府枚方市大字津田 4547-15 (4547-15, Tsuda, Hirakata, Osaka, 573-01 Japan)

*** 〒530-70 大阪府大阪市北区中之島 3-3-22 (3-22, Nakanoshima 3-chome, Kitaku, Osaka, Osaka, 530-70 Japan)

Fig.1 Depth profiles of chromium in Cr^+ implanted Type 304 stainless steel.

試料の片面のみ行った。イオン注入試料の表面評価は二次イオン質量分析 (SIMS) および低角度入射 X 線回折にて行った。

電気化学的評価として、 $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中での分極曲線の測定、および 3.5% NaCl 溶液中での動電位法による孔食電位の測定を行った。これらの測定に際して、電極面となる直径 0.6mm の穴をあけた PTFE 製粘着テープで試料全体を被覆した。

3. 実験結果と考察

3.1 イオン注入材の評価

注入条件の異なる 3 つのクロムイオン注入材の表層でのクロム濃度の深さ分布を Fig. 1 に示す。いずれも、いわゆる LSS 理論¹⁴⁾で説明されているように、注入イオン種はある深さにピークをもって分布している。すなわち、加速エネルギーが 50 keV, 180 keV のとき、それぞれ約 30nm, 50nm にピークが見られる。ピーク濃度は、加速エネルギーが 180 keV, 注入量が $5 \times 10^{17} \text{ atm} \cdot \text{cm}^{-2}$ のときには 50% 以上になっている。一方、 $1 \times 10^{17} \text{ atm} \cdot \text{cm}^{-2}$ のときのピーク濃度はいずれも 40% 余りであるが、50 keV の方が注入量はかなり少ない。一般に、イオン注入の際にはスパッタリングも同時に起こり、注入元素の一部は表面から失われる⁶⁾。50 keV での注入では 180 keV の場合とくらべて注入深さが浅いために、スパッタリングによって、より多くの注入クロムが取り除かれたと思われる。なお、これらの試料の表面 X 線回折パターンには機械研磨によって誘起されたマルテンサイト変態によると思われるピークが見られたが、イオン注入前後には特に変化はないので、イオン注入による結晶構造の変化はないと認められる。

Fig.2 Polarization curves for Cr^+ implanted Type 304 stainless steel in $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ at room temperature.

3.2 硫酸中での分極曲線

30°C の脱気 $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中での分極曲線を Fig. 2 に示す。クロム注入により活性態、不動態のいずれの電位域でも電流密度が低く抑えられている。180 keV, $5 \times 10^{17} \text{ atm} \cdot \text{cm}^{-2}$ でイオン注入したクロム量が最も多い試料では、活性溶解速度は未処理材の 50 分の 1 以下まで抑制されている。しかしながら、クロムイオン注入材には、過不動態域の 1050 mV 付近に未処理材には見られない特異なピークが観察された。過不動態電位域では主に合金からの 6 価のクロムの溶解が生じる。クロム注入材では、母材のクロムと表面層に注入されたクロムの過不動態溶解が同時に起こると考えられる。そこで、950 mV ~ 1300 mV 間でのイオン注入材の電気量から処理無し材での電気量を減じたピーク部分の電気量を求めると、Fig. 2 中に示した 2, 3, 4 のピークはそれぞれ、 $60 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$, $129 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$, $170 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ となる。これらが Cr^{6+} の溶解であると仮定すれば、それぞれ $6.3 \times 10^{16} \text{ atm} \cdot \text{cm}^{-2}$, $1.3 \times 10^{17} \text{ atm} \cdot \text{cm}^{-2}$, $1.8 \times 10^{17} \text{ atm} \cdot \text{cm}^{-2}$ のクロム原子の溶解電気量に相当する。これらの値は、注入イオン数にほぼ一致しており、また Fig. 1 示したクロム濃度分布の傾向とも対応している。従って、分極曲線の過不動態にみられる特異なピークは、注入イオンの過不動態溶解によるものであり、分極曲線測定中にイオン注入層はすべて溶解したと考えられる。

3.3 塩化物溶液中での孔食電位

孔食電位は、 30°C の脱気 3.5% NaCl に試料を 10 分間浸漬し、次にそのときの自然電位より 10 mV 貴な電位にて 5 分間定電位分極した後、電位走査速度を 20

Fig.3 Polarization curves for measurement of pitting potentials for Cr^+ implanted Type 304 stainless steel in a 3.5% NaCl solution.

$\text{mV} \cdot \text{min}^{-1}$ とする動電位法によって測定した。Fig. 3にこのときの分極曲線を示す。孔食発生までの電流密度はクロム注入材では未処理材と比べ著しく小さいが、いずれの試料でも孔食発生電位に特に違いは認められなかった。同様の測定をさらに2回ずつ行ったが、いずれも大差ない結果を示した。一般に、孔食発生電位はその確率的性質により、大きなばらつきを生じるので、多数の測定結果を統計的に処理する必要がある¹⁵⁾。従って、本研究で行った数少ない実験結果からイオン注入条件の違いによる孔食電位の変化についての詳細な議論はできないが、クロム注入の有無では孔食電位にほとんど変化がないことは明らかである。Type 304 ステンレス鋼の孔食電位は不動態皮膜中のクロム量¹⁶⁾、表面加工変質層、 MnS などの介在物¹⁷⁾などによって変化することが知られている。本研究の場合、孔食発生前の電流密度はクロム注入により大幅に小さくなっていることより不動態皮膜の保護性が全体的には高まっていることは明らかである。しかしながら、孔食発生電位には特に差がみられないことより、皮膜の欠陥などの局部腐食の起点についてはイオン注入によっても変化しなかったと考えられる。局部腐食の発生は下地合金に含まれる硫化物などの介在物が起点となることが多いが、イオン注入はこれら欠陥の存在には影響しないと思われ、さらにイオン衝撃による新たな欠陥の導入の可能性もある。従って、クロム注入による耐局部腐食性の向上にはこれらの欠陥の影響を除く他の表面処理の併用を検討せねばならないと考えられる。

4. 結 言

Type 304 ステンレス鋼にクロムをイオン注入することにより耐食性改善の検討を行い、以下の結果を得た。

1) 50 keV, 180 keV の加速エネルギー、 $1 \times 10^{17} \text{ atm} \cdot \text{cm}^{-2}$ ないしは $5 \times 10^{17} \text{ atm} \cdot \text{cm}^{-2}$ のイオン注入によって表面のクロム濃度は40 at%以上となり、特に180 keV, $5 \times 10^{17} \text{ atm} \cdot \text{cm}^{-2}$ の注入条件では、深さ100nm程度まで、50 at%以上のクロム濃度とすることができた。

2) クロム注入によって、常温硫酸中での溶解速度は活性態、不動態とも著しく低下した。

3) 3.5% NaCl 溶液中での孔食発生前の溶解速度は著しく低下したが、孔食電位に変化は認められなかった。

(Manuscript received June 14, 1994 ; in final form October 20, 1994)

文 献

- 1) V. Ashworth, W. A. Grant, R. P. M. Procter and T. C. Wellington : *Corros. Sci.*, **16**, 393 (1976).
- 2) V. Ashworth, D. Baxter, W. A. Grant and R. P. M. Procter : *Corros. Sci.*, **16**, 775 (1976).
- 3) V. Ashworth, D. Baxter, W. A. Grant and R. P. M. Procter : *Corros. Sci.*, **17**, 947 (1977).
- 4) B. S. Covino, Jr., B. D. Sartwell, and P. B. Needham, Jr. : *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 366 (1978).
- 5) B. S. Covino, P. B. Needham, Jr., and G. R. Conner : *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 366 (1978).
- 6) 岡部芳雄, 岩木正哉, 高橋勝緒 : 真空, **23**, 438 (1980).
- 7) B. D. Sartwell : *Thin Solid Films*, **54**, 233 (1978).
- 8) J. H. Kim, W. B. Carter, R. F. Hochman and E. J. Meletis : *Mater. Sci. Eng.*, **69**, 297 (1985).
- 9) Y. Okabe, M. Iwaki and K. Takahashi : *Mater. Sci. Eng.*, **90**, 143 (1987).
- 10) J. D. Rubio, R. R. Hart, and R. B. Griffin : *Corrosion*, **42**, 557 (1986).
- 11) T. M. Angeliu and G. S. Was : *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1877 (1993).
- 12) S. Song, W. Song, and Z. Fang : *Corros. Sci.*, **31**, 395 (1990).
- 13) M. E. Chabica, D. L. Williamson, R. Wei, and P. J. Wilbur : *Surf. Coat. Technol.*, **51**, 24 (1992).
- 14) J. Lindhard, J. M. Scharff and H. E. Schiott : *K. Dan. Vidensk. Selsk., Mat.-Fys. Medd.*, **33**, 42 (1963).
- 15) T. Shibata and T. Takeyama : *Corrosion*, **33**, 243 (1977).
- 16) 柴田俊夫, 竹山太郎 : 第19回腐食防食シンポジウム資料, p23 (1978).
- 17) 滝沢貴久男, 志水康彦, 古賀紘司, 田村今男 : 防食技術, **36**, 10 (1987).