ゾル-ゲル法 TiO_2 被覆による 304 ステンレス鋼の 光カソード防食*

小西 知義**, 辻川 茂男**

** 東京大学大学院工学系研究科

Photo-Effect of Sol-Gel Derived TiO_2 Coating on Type 304 Stainless Steel*

Tomoyoshi Konishi** and Shigeo Tsujikawa**

** Graduate School of Engineering, The University of Tokyo

In order to study the cathodic protection of type 304 stainless steel (type 304 SS) by sol-gel derived TiO_2 coating under illumination of light, the photoelectrochemical behavior of TiO_2 /type 304 SS system was investigated. During both the dipping and subsequent heat treatment procedures, the compositional elements of type 304 SS were found to be included into the TiO_2 coating, especially Fe involvement being much more intense than the other elements, which greatly decreased the photoeffect of TiO_2 coating. To avoid Fe involvement, a passivation treatment with HNO_3 solution was performed before TiO_2 coating, resulting in the formation of a Cr enriched passive film on the type 304 SS. This Cr enrichment in the passive film retarded the Fe involvement during the TiO_2 coating process, and enabled the TiO_2 /type 304 SS specimens to exhibit remarkably less noble photopotentials when the heating temperature was 400°C . Under the optimum conditions for the HNO_3 -treatment and TiO_2 coating, the feasibility of cathodic protection for type 304 SS by TiO_2 coating under illumination was clearly demonstrated, as the photopotentials of TiO_2 /type 304 SS in neutral chloride solutions were much less noble than the critical repassivation potential for crevice corrosion of type 304 SS.

Key words : TiO_2 coating, sol-gel method, passive film, heat treatment, type 304 stainless steel, illumination, photo-effect, photopotential, cathodic protection

1. 緒 言

n 型半導体である TiO_2 を被覆する基板金属の光照射下カソード防食が試みられている^{1)~3), 6), 10)}。この場合の被覆膜は、環境遮断皮膜としての機能のほかにカソード防食機能を併せもち、かなりの被覆欠陥をも許容し、かつ自らは化学的に安定で消耗しないという特長を持つ。

金属上へのセラミック被覆の多くは、その過程において必然的に加熱処理を内包していよう⁴⁾。しかし、半導体は少量の添加元素の影響を大きく受け、特に被覆された半導体皮膜は薄いため、熱拡散等によるこれへのわずかな基板元素の侵入も大きくその皮膜の性質を変えうる。スパッタリング法により TiO_2 被覆を施した 304 ス

テンレス鋼（以下、304 鋼）では、 TiO_2 皮膜の結晶性向上を目的とした 300°C 以上での熱処理において、Fe を主体とした基板金属の TiO_2 皮膜中への熱拡散が生じる。そのため n 型半導体としての TiO_2 の性質が大きく損なわれ、光電位に対する結晶性向上の効果を得ることができない¹⁾。

ところで、セラミック皮膜を金属上に被覆する手段の一つとしてのゾル-ゲル法は、各種金属アルコキシドの加水分解と縮重合反応およびその後の焼成過程を経て、比較的低温にて均質な膜を合成できる特徴を持つ⁵⁾。さらに、初期ゾル液に可溶性の種々のアルコキシドをあらかじめ加えることで、添加元素入りの試料作製が容易である。

このゾル-ゲル法を用いて金属上に半導体被覆を施す際、皮膜への基板元素の侵入過程として次の 3 つが考えられる：

* 材料と環境 '97 (東京, 1997 年) で発表

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

Fig.1 Effect of heat treatment temperature on photopotential of TiO_2 -coatings on type 304 SS and ITO. Crystal structure was determined by XRD analysis of TiO_2 powder from sol-gel method.

- ① ゾル液からの基板の引き上げ時の室温でのゾル液内および湿潤ゲル状態の TiO_2 皮膜内において起こる基板の溶解による取り込み (以下, D1),
- ② 焼成時に経る $50\sim 100^\circ\text{C}$ の昇温過程での湿潤ゲル状態の TiO_2 皮膜内において起こる, ①に比べより厳しい高温環境下での基板の溶解による取り込み (D2),
- ③ 高温焼成時に生じる, 乾燥ゲル状態の TiO_2 皮膜への熱拡散による侵入 (D3)。

藤澤らは, ゾル-ゲル法を用いて 304 鋼上に TiO_2 の被覆を試み Fig. 1 の結果⁶⁾を得た。 400°C 以上の温度で焼成された TiO_2 は結晶化し, ITO 基板上の TiO_2 で見られるようにより卑な光電位を示した。ところが, 304 鋼上の TiO_2 では, 使用した焼成炉などに基づくばらつきが大きく, かつ結晶化熱処理のよい効果が得られなかった。これは, 上記 D1～3 のいずれかに起因するものと思われる。

以上のことに基づき, 本研究では, ステンレス鋼上にゾル-ゲル法にて TiO_2 皮膜を被覆し, 熱処理による基板元素の侵入が半導体皮膜の防食機能に与える影響を調査し, 各種基板元素を単独添加をした ITO 基板上の TiO_2 皮膜特性との対比を試みた。また, その基板元素の侵入が, 上記 D1～D3 のどの過程で生ずるかを特定するとともに, その侵入を防ぐ 304 鋼基板の前処理の検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

被覆する基板には, 厚さ 1 mm の 304 鋼板を用いた。その化学組成 (mass%) は C : 0.046, Si : 0.49, Mn :

0.80, P : 0.030, S : 0.008, Ni : 8.68, Cr : 18.20, Mo : 0.11, Cu : 0.14 および Fe : bal. である。なお, 以下の % 表示は特にことわりのない限り mass% を意味し, XPS における断面組成の表示についてのみ原子濃度分率, at.%, を用いる。まず 304 鋼を 25×20 mm の大きさに切り出した後, 粒径 $0.05\ \mu\text{m}$ のアルミナでバフ研磨仕上げしアセトンにて脱脂を行った。その後, ゾル-ゲル・ディップコーティング法^{7), 10)}により TiO_2 皮膜を被覆し試料とした。ゾル液からの基板引き上げ速度は $0.15\ \text{mm/s}$ とし, 引き上げ後に室温空气中で 10 分間の乾燥後, 所定の温度 ($200\sim 600^\circ\text{C}$) の空気雰囲気の中で 10 分間の焼成を行った。皮膜を厚くする場合には, 上記作業を繰り返した。この場合, 1 回の工程につき約 $0.1\ \mu\text{m}$ 厚くなる。

また, 上記の基板の比較材として, ① 各種純金属, すなわち Ni (純度 99.7%), Cr (純度 99.9%) および Fe (純度 99.99%), ② ITO (膜厚 600 Å, 表面抵抗約 $40\ \Omega/\square$) を成膜したガラス基板, ③ 被覆前処理として $40\sim 70^\circ\text{C}$ の 10% 硝酸中に 30 分間自然浸漬する不動態化処理⁸⁾を施した 304 鋼, の各種基板に TiO_2 を被覆したものをを用いた。

添加元素の影響を調べるために, 調合過程において Fe, Cr または Ni の各アルコキシド, それぞれ $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Fe}$, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{CrO}_6$, および $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ni}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, を添加したゾル液を用いて ITO 成膜ガラス基板に TiO_2 皮膜を被覆した試料を用いた。各元素の添加濃度は, それぞれの TiO_2 に対する質量パーセントによって表示して, 0.01～1% の範囲を選んだ。

2.2 光電気化学的測定

試験液として, 大気開放の 0.3～20% NaCl 水溶液, または pH 6.86 の中性リン酸標準液を用いた。500 W の高圧 Hg ランプ (ウシオ電気 (株) 製, USH-500 D) の光源から, 石英ガラス窓と試験液を通して試料に対して光を照射した⁴⁾。上記の TiO_2 被覆試料を測定セル中に取り付け, 暗状態にて 30 分保持 (30 分後の電位: 暗電位) 後, 光照射下で自然電位を 2 時間測定 (2 時間後の電位: 光電位), 続けて $25\ \text{mV/min}$ の掃引速度で光照射下の分極曲線および暗状態下の分極曲線を測定した。

以上すべての電気化学的測定は室温にて行い, 電極電位は飽和甘こう電極 (SCE) に照合して測定・表示した。

2.3 被覆欠陥の評価法

各種試料を, 窒素脱気した室温 $0.5\ \text{mol/l}$ H_2SO_4 + $0.05\ \text{mol/l}$ KSCN の水溶液中に浸漬後, ただちに電位を $-450\ \text{mV}$ に設定し, そこから貴方向に向かって $+450\ \text{mV}$ まで $10\ \text{mV/15 s}$ の速度で掃引することによってアノード分極曲線を得た。活性電位域での極大

Fig. 2 Poorer photo-effect of TiO_2 -coating on type 304 SS compared with that on ITO.

電流密度である不動態化臨界電流密度 (i_{crit}) を、被覆無し の 304 鋼のそれで割ることで欠陥面積率を評価した⁹⁾。

2.4 表面皮膜組成分析

基板元素の TiO_2 皮膜への侵入状態を調べるために、XPS (ESCA 850 : (株)島津製作所) を用いて、表面皮膜組成の分析を行った。その際、光電子励起用 X 線源として $\text{Mg K}\alpha$ (8 kV, 30 mA), スパッタリングには Ar^+ (2.0 kV, 15 mA) を用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 研磨まま 304 鋼基板と ITO 基板との比較

Fig. 1 の ITO 基板上の TiO_2 皮膜に見られたように、 TiO_2 皮膜の高い光効果を得るためには、非晶質からアナターゼ構造へと結晶化させることが必要^{6), 10)} であり、このための焼成下限温度は 400°C である。そこで、研磨まま 304 鋼に $400^\circ\text{C} \times 10 \text{ min}$ の焼成条件で TiO_2 を被覆した試料 (以下、 $\text{TiO}_2/\text{as polished-304}$ 。他の基板も同様の表記とする。) の暗状態下および光照射下での分極曲線を Fig. 2 に示す。図中には、同条件で焼成した TiO_2/ITO のそれも併せて示す。 TiO_2/ITO のアノード光電流に比較し、 $\text{TiO}_2/\text{as polished-304}$ のそれは、2 桁以上小さい。そのためアノード反応 ($2\text{H}_2\text{O} + 4\text{h}^+ \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$) とカソード反応 ($\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) の混成電位として決定されるオンセット電位は、 $\text{TiO}_2/\text{as polished-304}$ の電位が TiO_2/ITO のそれに比べて 220 mV ほど貴な値を示した。

3.2 研磨まま 304 鋼基板と Fe, Cr および Ni 基板との比較

304 鋼の主成分である Fe, Cr および Ni に着目し、それらの各単元素基板上に同様の条件にて TiO_2 を被覆した試料の、光照射下の電位の経時変化を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 Effect of substrate material on the variation of photopotential with time in 0.3% NaCl at room temperature.

TiO_2/Ni は光照射とともに電位はかえって貴化した。Fig. 3 には表示していないが、 TiO_2/Fe はこの水溶液中では欠陥部およびその周辺部でアノード溶解を生じてしまうため、pH 11 の溶液中にて光照射を行ったところ全く光効果を生じなかった。この結果は Yuan and Tsujikawa³⁾ の結果と同様である。しかし、 TiO_2/Cr は光照射とともに電位が大きく卑化し、その光電位は TiO_2/ITO のそれには及ばなかったものの $\text{TiO}_2/\text{as polished-304}$ のそれよりかなり低い -490 mV に達した。

TiO_2 を被覆した各基板上における XPS の深さ方向の分析結果を Fig. 4 に示す。 TiO_2/ITO の断面組成は下地のガラス基板、その上の ITO 皮膜さらに TiO_2 皮膜と、複雑な構造で境界がわかりにくいいため、Fig. 4 (e) の $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ を標準の試料とし、元素の侵入が極小な場合の表面皮膜の断面組成とした。 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ は TiO_2 皮膜厚さが約 $0.10 \mu\text{m}$ であり、 Ar^+ のスパッタ速度は約 5 nm/min であることがわかる。 TiO_2/Fe (Fig. 4 (a)) は、基板からの多量の Fe の侵入および表面での Ti の著しい欠乏が見受けられ、もはや皮膜中に TiO_2 の層は存在しないため光効果を生じなかったことがわかる。 TiO_2/Ni (Fig. 4 (c)) は TiO_2 の層が存在するものの、その中の Ni 量は表面まで 1 at.% 以上である。 $\text{TiO}_2/\text{as polished-304}$ (Fig. 4 (d)) でも、不純物濃度が 1 at.% 以下の TiO_2 の領域はわずか表面近傍に限られ、Fig. 2, 3 に見られたように n 型半導体としての挙動もわずかであった。 TiO_2/Cr (Fig. 4 (b)) は、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ に比べわずかながら基板からの Cr の侵入が見受けられるものの、不純物濃度 1 at.% 以下の TiO_2 領域が、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ の約半分、すなわち約 $0.05 \mu\text{m}$ の厚さ存在している。このことにより Fig. 3 に見られたよ

Fig. 4 XPS depth profiles of TiO_2 on each substrate, (a) Fe, (b) Cr, (c) Ni, (d) as polished 304 SS and (e) SiO_2 . Heat treatment condition for TiO_2 coating was 400°C for 10 minutes in air. Coating times : one dip.

うに, TiO_2/ITO に次ぐ高い光効果を生じたのであろう。

3.3 ドープした Fe, Cr および Ni が TiO_2 皮膜に与える影響

Fe, Cr および Ni の TiO_2 皮膜への添加が, 光電流に与える影響を Fig. 5 に示す。0.01% の添加で影響が始め, 1% でその光電流は何も添加をしていない TiO_2 皮膜のその 1/100 以下に減少した。これら添加元素は, 3 者のいずれも光電極特性を劣化させる。Fe¹¹⁾ を添加した単結晶 TiO_2 および Cr^{12), 13)}, Ni¹³⁾ を添加した多結晶 TiO_2 においても, 添加元素が光電流を減少させることが同様に報告されている。ここでの添加元素としての 3 元素の挙動は, 基板としての Fig. 3 とは異なる。優れて卑な光電位を示す TiO_2/Cr では, 基板中 Cr の TiO_2

Fig. 5 Effect of Ni, Cr and Fe doped in TiO_2 -coating on the photocurrent of TiO_2 coating at 0 mV.

Fig. 6 Effect of HNO_3 -passivation treatment temperature on both the photopotential and the photocurrent at 0 mV of TiO_2 -coated 304 SS in 0.3% NaCl solution at room temperature.

皮膜への侵入が抑制されるのであろう。

3.4 304 鋼基板の不動態化処理の効果

10% の $40\sim 70^\circ\text{C}$ の硝酸水溶液中にて 30 分間自然浸漬する不動態化処理を行ったのち, TiO_2 を被覆した 304 鋼 (以下, $\text{TiO}_2/\text{passivated-304}$) の, 不動態化処理温度とその光電位・光電流との関係を, ITO 基板上および研磨まま 304 鋼上に被覆した TiO_2 の結果とあわせて Fig. 6 に示す。 $\text{TiO}_2/\text{passivated-304}$ は, いずれの不動態化処理温度においても, $\text{TiO}_2/\text{as polished-304}$ に比べ, その光電位が 200 mV ほど卑化し, またその光電流も 2 桁増加した。特に, 60°C の硝酸溶液中にて処理した $\text{TiO}_2/\text{passivated-304}$ は, 光電位・光電流とも TiO_2/ITO のそれに匹敵する値を示した。柴田らによると不動態皮膜中の Cr 濃縮比率が高い 304 鋼ほど, また 10% 硝酸中の処理では温度 60°C で不動態化した 304 鋼が, 最も貴な孔食電位を示す^{8), 14)}。 40°C と 60°C で処理

Fig. 7 XPS depth profiles of TiO_2 coating on HNO_3 -passivated 304 SS. Type 304 SS was passivated for 30 minutes in 10% HNO_3 at 40°C (a) and 60°C (b) prior to the coating application. Heat treatment condition for TiO_2 coating was 400°C for 10 minutes in air. Coating times : one dip.

したその XPS の深さ方向の分析結果を Fig. 7 に示す。基板元素の熱拡散による不純物濃度 1 at.% 以下の TiO_2 の領域が、40°C 処理よりも 60°C 処理の方が広く、これは Fig. 6 の 60°C 処理の高い光効果と対応している。また、60°C で処理をした TiO_2 /passivated-304 における不純物濃度 1 at.% 以下の TiO_2 の領域は、Fig. 4 (e) の TiO_2 /SiO₂ にほぼ匹敵する広さを持つ。

3.2~3.4 の結果は、 TiO_2 被覆前にその基板上に有効な酸化皮膜を与えれば、基板元素の TiO_2 皮膜への溶解による取り込みおよび熱拡散による侵入を抑制しうること示唆する。Cr 基板の酸化皮膜、および 304 鋼基板上の不動態化処理皮膜はそのような有効な酸化皮膜である。

TiO_2 /as polished-304 および TiO_2 /passivated-304 において、各温度で焼成した TiO_2 皮膜の表面近傍部 0~50 nm (スパッタ時間 0~10 分) における Fe 原子濃度分率の平均値 (Fe_{av}) と、その焼成温度との関係を Fig. 8 に示す。300°C より低温度側で焼成した TiO_2 /as polished-304 の TiO_2 皮膜内は、多量の Fe が侵入している。ディップコーティング法に用いるゾル液は、その中に加水分解のための触媒および解膠剤として HCl が加えられ、pH は 1~3 と酸性である。そのため 1. で述べた侵入過程 D1 および D2 が生ずるのであろう。焼成温度が 300°C に近づくにつれ Fe の侵入が少なくなるのは、炉内で湿潤ゲル状態が維持される時間の短縮 (D2 の減少) によるのであろう。しかし、Fig. 8 に

Fig. 8 Effect of heat treatment temperature on the amount of Fe intruded into TiO_2 coating. "Passivated 304 SS" had been treated in 10% HNO_3 at 60°C for 30 minutes.

いて焼成温度の上昇に伴う Fe_{av} の抑制効果が研磨まま 304 鋼で鈍い事実は、同鋼における D1 の影響が大きく、不動態化処理 304 鋼ではこれがよく改善されるものと解釈できる。また、スパッタリング法により TiO_2 を被覆した 304 鋼では、熱処理温度が 250°C を超えると光効果の減少が見られ基板元素の熱拡散による侵入が確認された¹⁾。これに対応する Fig. 8 の 300°C 以上での挙動においても、ゾル-ゲル法の TiO_2 /passivated-304 には TiO_2 が結晶化する 400°C まで、その熱拡散による侵入が認められない。すなわち、不動態化処理は D3 を 400°C までは抑制する働きも併せ持つことがわかる。

3.5 焼成温度・被覆厚さの影響

60°C の 10% 硝酸水溶液中で、30 分間自然浸漬する不動態化処理を施した 304 鋼基板を用いた。この TiO_2 /passivated-304 の焼成温度と光電位、光電流との関係を、pH 6.86 の中性リン酸標準液中で調べた結果を Fig. 9 に示す。Fig. 1 に示したように、ITO 基板上の TiO_2 は 400°C 以上で結晶化し高い光効果を 600°C まで維持するが、Fig. 9 に示す TiO_2 /passivated-304 では、400°C で最も高い光効果を示したあと、500°C 以上では光効果が劣化した。これは Fig. 8 の 500°C 以上の焼成条件で生じる Fe を主体とした熱拡散に起因し、炭素鋼上の TiO_2 と同様である。すなわち最適化された炭素鋼の前処理条件のもと、400°C での焼成で最も高い光効果を示し、それ以上の焼成温度では基板元素の熱拡散により光効果が劣化した³⁾。

以上より 304 鋼上の TiO_2 被覆処理は、不動態化処理後に TiO_2 皮膜の焼成を 400°C で行うことが最適条件であるとわかった。この条件において、光効果に与える膜厚の影響を調べたのが、Fig. 10 である。このように光

Fig. 9 Effect of heat treatment temperature for TiO₂/passivated 304 SS (60 °C) on both the photopotential and the photocurrent at 0 mV in phosphate solution of pH 6.86 at room temperature.

電位および光電流とも、TiO₂の皮膜厚さに対する依存性は見られなかった。使用している光源の高圧 Hg ランプは、400 °C で焼成した TiO₂ のアナターゼ結晶に対するバンドギャップ 390 nm (3.2 eV) 以下の 280~330 nm の短波長の光を多く含む。その波長の光の TiO₂ 皮膜に対する侵入深さは 100 nm よりも短く、光励起は TiO₂ 表面近傍側を主体に行われる¹⁵⁾。このため 1 回被覆 (約 100 nm) で十分な光励起が行われ、さらなる膜厚増加は直接的な光電流増加に結びつかないものと思われる。

Fig. 10 において、TiO₂ 被覆無しの不動態化処理 304 鋼は、暗電位より光電位の方がやや貴な値を示しているが、これは不動態化処理による Cr 濃縮不動態皮膜が p

Fig. 10 Effect of coating thickness on both the photopotential and the photocurrent at 0 mV of TiO₂-coated 304 SS. Type 304 SS was passivated in 10% HNO₃ at 60 °C for 30 minutes prior to the coating application.

型半導体としてふるまうことを意味する。この p 型層は、n 型半導体の TiO₂ と p-n 接合を形成するが、Fe₃O₄ 上の TiO₂ とは異なり³⁾、TiO₂ の伝導帯へ光励起された電子が、304 鋼基板へ移動する際の障壁とはなっていない。不動態皮膜中の p 型層は 1 nm 前後と極めて薄く⁸⁾ トンネル効果を起こし¹⁶⁾ 電子移動の障壁とはならないためであろう。

3.6 TiO₂ 被覆の欠陥率

一般に、ゾル-ゲル法のディップ・コーティングより得られる皮膜は、高い気孔率を持つことが知られている。TiO₂ 皮膜の場合にも、400 °C の焼成で 60~80%⁷⁾ と高い気孔率を持つ。TiO₂/as polished-304 における被覆欠陥を評価するため、この試料のアノード分極曲線を、窒素脱気した室温 0.5 mol/l H₂SO₄ + 0.05 mol/l KSCN 水溶液中で測定した結果を

Fig. 11 に示す。TiO₂ 被覆試料における被覆欠陥部では、下地鋼がその表面に焼成温度 400 °C における高温酸化皮膜を持つ状態にあると想定される。そこで 400 °C で 10 分間の酸化皮膜を付与した 304 鋼のアノード分極曲線も、研磨まま 304 鋼のそれとあわせて図中に示した。しかし高温酸化皮膜を付与した 304 鋼と研磨ままのそれとが、不動態化臨界電流密度 (i_{crit}) において大きく異なることはなかった。そこで、被覆欠陥率の測定においては、研磨まま 304 鋼の i_{crit} を基準とした。Fig. 11 に見られるように、被覆回数が増すほど i_{crit} が減少し、被覆欠陥率は 1 回被覆のもので約 1/100, 2 回被覆で 1/1000, そして 5 回被覆では 1/10000 以下にそれぞれ減少した。

Fig. 11 Effect of the number of coatings on the anodic polarization curves of TiO₂-coated 304 SS in deaerated 0.5 mol/l H₂SO₄ + 0.05 mol/l KSCN at room temperature.

Fig. 12 Effect of defect area ratio on the estimated and experimental photopotentials in 0.3% NaCl solution of TiO_2 -coated 304 SS passivated in 10% HNO_3 at 60°C for 30 minutes.

3.7 より広い欠陥を想定した場合の TiO_2 被覆 304 鋼の耐食性

上述のように被覆試料の欠陥率は小さい。しかし、それ以上の欠陥が想定される場合についても、その光電位を同様の計算により求めた。すなわち面積比を変えた 304 裸鋼と TiO_2 /passivated-304 とのガルバニック対の光電位を実測値とし、また TiO_2 /passivated-304 と 304 裸鋼との各々の光照射下の分極曲線をもとに、以下のように様々な比率で和を求めて得た分極曲線のオンセット電位を計算値とした。この場合、304 裸鋼は TiO_2 被覆鋼の被覆欠陥部を、また TiO_2 /passivated-304 は被覆健全部を模擬し、欠陥面積率は 304 裸鋼の面積を両者の和で割ったものと定義する。

$$i_{\text{cal}}(E) = x/100 \times i_{\text{bare 304}}(E) + (1-x/100) \times i_{\text{TiO}_2/\text{passivated-304}}(E)$$

ここで

$i_{\text{cal}}(E)$: 欠陥試料の電流密度の計算値, A/m^2

E : 電極電位, mV vs. SCE

x : 欠陥面積率, %

$i_{\text{bare 304}}(E)$: 304 裸鋼の電流密度の実測値, A/m^2

$i_{\text{TiO}_2/\text{passivated-304}}(E)$: TiO_2 /passivated-304 の電流密度の実測値, A/m^2

上式のように、 $i_{\text{cal}}(E)$ を定義すれば、 $i_{\text{cal}}(E) = 0$ となる電位 E が、 x の欠陥を有する欠陥試料の計算上の光電位となる。

こうして求まる種々の欠陥面積率に対する、0.3% NaCl 水溶液中での光電位の計算値と実測値を Fig. 12 に示す。図横軸の欠陥面積率が 0 の電位は TiO_2 被覆鋼の光電位を、また 1 の場合は 304 鋼の裸鋼の自然電位を意味する。計算値と実測値はよい対応を見せ、計算値を求める過程からわかるように、より光電流の大きい被覆

Fig. 13 Effect of defect area ratio on the photopotential in 0.3~20% NaCl solutions of TiO_2 -coated 304 SS passivated in 10% HNO_3 at 60°C for 30 minutes.

鋼ほど欠陥の影響が小さく卑な電位を保つことができる。

0.3%, 3% および 20% の NaCl 水溶液中における、上記のガルバニック対の欠陥面積率に対する光電位の実測値を Fig. 13 に示す。図中には、304 鋼の金属/金属-すきまの再不動態化電位 ($E_{R,CREV}$)¹⁷⁾ も併せて示した。より濃度の高い NaCl 水溶液ほど、どの欠陥面積率においても卑な電位を示している。これは、濃度の高い NaCl 水溶液中ほど溶存酸素が減少し、カソード反応が抑えられることによる。ところで、スパッタリング法による TiO_2 被覆 304 鋼は、300 W の Xe ランプ照射下、その光電流がゾル-ゲル法によるそれに比べ約 1 桁小さく、そのため欠陥率が約 10% を超えると欠陥のカソード防食への影響が無視できなかった¹⁾。これに対しゾル-ゲル法による TiO_2 被覆 304 鋼は、欠陥面積率が約 90% を超えると光電位の急激な貴化が起こるが、0.3~20% NaCl のいずれの液においても少なくとも約 80% の欠陥面積率まで、その光電位は $E_{R,CREV}$ より卑な値をとり、すきま腐食を防止できることがわかる。

4. ま と め

SUS 304 鋼に、ゾル-ゲル・ディップコーティング法により TiO_2 を被覆した試料を作製し、その光照射下のカソード防食能を調査した。以下に本研究にて得られた結果を要約する。

(1) 1 at.% の Fe, Cr または Ni を TiO_2 皮膜へ添加すると、その光電流は 1/100 以下に減少する。基板元素の侵入が起こると、その光防食能が大きく損なわれる。

研磨まま 304 鋼にゾル-ゲル法 TiO_2 被覆を施す場合、 TiO_2 皮膜への基板元素の侵入の機会としてゾル液中浸

漬時と引き上げ時 (D 1) および湿潤ゲル皮膜の焼成時 (D 2) における基板の溶解による取り込み, および高温での焼成時の乾燥ゲル皮膜中への熱拡散による侵入 (D 3) などの可能性がある。

(2) 研磨まま 304 鋼基板で高い光効果が得られないのは, 主として D 1 と D 3 による基板構成元素の TiO_2 皮膜への侵入が起こるためである。

(3) 304 鋼基板を 60°C の 10% 硝酸水溶液中で 30 分間自然浸漬する不動態化処理を施し, 次いで 400°C で焼成した被覆鋼は, Cr 基板および ITO 基板上のそれに比肩する優れた光効果を示した。不動態化処理によって付与される Cr に富む酸化皮膜は, 上述侵入過程 D 1 と 400°C における D 3 とを抑制した。

(4) 不動態化臨界電流密度法によるゾル-ゲル法 TiO_2 皮膜の被覆欠陥率は, 1 回被覆で 1/100, 2 回被覆で 1/1000 であった。

(5) 500 W の高圧 Hg ランプによる光照射下, 0.3~20% NaCl 水溶液中において, 欠陥面積率が約 80% 以下であれば, 被覆鋼の光電位は 304 鋼のすきま腐食再不動態化電位 ($E_{R, CREV}$) を超えない (304 鋼はすきま腐食を起こさない) と期待される。

本研究にあたり, スパッタリングによる ITO 被覆ガラスを頂いた日本板硝子(株)の小川亜矢子氏, ESCA による表面分析にご協力いただいた東京大学工学部金属工学科の中村光弘氏へ, 心より深謝する。

(Manuscript received May 22, 1997 ;
in final form July 14, 1997)

文 献

- 1) 妹川 透, 藤沢龍太郎, 須田 新, 辻川茂男: 材料と環境, **43**, 482 (1994).
- 2) J. Yuan, R. Fujisawa and S. Tsujikawa : *Zairyo-to-Kankyo*, **43**, 433 (1993).
- 3) J. Yuan and S. Tsujikawa : *Zairyo-to-Kankyo*, **44**, 534 (1995).
- 4) 中山武典: まてりあ, **35**, 360 (1996).
- 5) 和泉圭二: 表面技術, **45**, 1230 (1994).
- 6) 藤沢龍太郎, 篠原 正, 辻川茂男: 第 40 回腐食防食討論会予稿集, p.37 (1993).
- 7) 横尾俊信, 神谷寛一, 作花済夫: 日本金属学会会報, **28**, 176 (1989).
- 8) ステンレス鋼の前処理表面と耐食性分科会報告書: 腐食防食協会, p.73 (1979).
- 9) 杉本克久: 腐食防食協会, 第 95 回腐食防食シンポジウム資料 (主題: 耐食性ドライコーティング膜の欠陥評価), p. 1 (1993).
- 10) J. Yuan and S. Tsujikawa : *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3444 (1995).
- 11) J. F. Julia, Franco Decker and M. Abramovich : *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2264 (1980).
- 12) R. D. Rauh, J. M. Buzby, T. F. Reise, and S. A. Alkaitis : *J. Phys. Chem.*, **83**, 2221 (1979).
- 13) A. Monnier and J. Augustynski : *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1576 (1980).
- 14) 柴田俊夫, 田中正彦: 第 30 回腐食防食討論会予稿集, p.111 (1983).
- 15) S.-E. Lindquist and A. Lindgren : *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 623 (1985).
- 16) 佐藤教男: 「電極化学」, 下巻, (株)日鉄技術情報センター, p.240 (1994).
- 17) 岡山 伸, 上杉康治, 辻川茂男: 防食技術, **36**, 157 (1987).