SUS304 ステンレス鋼表面の干渉着色膜の 電子顕微鏡観察

中西 和美*, 大塚 晴彦**

Electron Microscopic Study of Interference Colored Films on 18 Cr-8 Ni Stainless Steel

Kazumi NAKANISHI* and Haruhiko OHTSUKA**

The structural forms of interference colored films obtained by polarization in sodium hydroxide solution were characterized by scanning electron microscopy, and the value of corrosion resistance in the films was evaluated by pitting electrode potentials. The crystalline structure of the films was similar to aggregations of short woolen yarns. The form of the film changed with increases in the amount of anodizing charge, from granular initially to a form similar to short woolen yarns. Film thickness increased linearly with increases in the amount of anodizing charge from 0.3 to 0.8C/cm². The corrosion resistance of the interference colored SUS 304 stainless steel was the same or higher than as that of passivated SUS 304 stainless steel.

1. 緒 言

ステンレス鋼の表面生成膜については、耐食性の本質解明を目的とする以外にも、用途が拡大するのに伴って種々な検討がされている。例えばオーステナイトステンレス鋼では酸素分圧が 10^{-5} Torr 以下と 10^{-8} Torr 以上とでは加熱によって Cr 酸化物の増大する場所が、表面域と粒界域に分かれる¹⁾。同様に酸化層表面には Cr が濃厚になり、Ni と Mo が酸化層と基質との境で濃厚²⁾になりこれが保護作用する³⁾。いずれも Auger 電子分光によって確かめられている。また不動態被膜は SUS 304 ステンレス鋼では無定形⁴⁾を示している。この SUS 304 を濃厚アルカリ水溶液中で陽極酸化した場合の表面干渉性膜の基礎的現象については前報⁵⁾で報告した。しかし、これら干渉性酸化膜は概して機械的な摩耗に対して弱い。本研究は、アルカリ水溶液中の電解酸化で得られた干渉膜の表面状態を走査電子顕微鏡により観察し、同時にこれらの膜の耐孔食性について検討を加えたものである。

2. 方 法

2-1 試料

実験には厚さ 0.35mm の SUS 304 ステンレス鋼を、10

×10mm の大きさにして用いた。電解処理を行う前に #600~#1200 までのエメリー紙で研磨後、トリクロルエチレン還流脱脂及び 50~60°C でアルカリ脱脂を行った。酸化膜生成に用いた電解液は、重量モル濃度 10mol/kg の NaOH 水溶液^{注1)}(約 28.6%)である。

2-2 電解酸化

電解着色は、10 × 10mm の白金板を対極として、参照電極には 10mol/kg NaOH 水溶液中の酸化水銀電極を用いた。電圧制御は幸和電子製ポテンショ・スタット PGS-0525 型によった。液温は 70°C とし所定電位で陽極酸化処理を行った。電解時の電気量は北斗電工製クロンメーター HF201 型で測定した。

2-3 走査電子顕微鏡による干渉着色膜の観察

陽分極処理で得られた着色膜の表面状態ならびに断面の観察を、日本電子製 JSM-F7 型走査電子顕微鏡を用いて行った。なお膜の断面は、試料をエポキシ樹脂に埋め込み、ビューラー社製研磨機 ECOMET II 型にてダイヤモンド研磨材を用いて研磨した。断面観察における試料の傾斜角は 0°である。

2-4 孔食発生電位の測定

2-2)において電解処理した試料を、0.1N NaCl 水溶液中で参照電極に飽和カロメル電極を用い、孔食発生電位を測定した。用いた装置は 2-1 と同様である。測定はまず試料の自然電極電位を測った後、その電位から 20mV/min の速度で貴方向に電位走査した。なお測定は 25°C で行った。

* 横浜国立大学工学部 (〒240 横浜市保土ヶ谷区常盤台156)

Fac. of Eng., Yokohama Nat. Univ. (156 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240)

**旭硝子(株)研究開発部 (〒221 横浜市神奈川区羽沢町松原1150)

Res. & Dev. Div. Asahi Glass Co. Ltd. (1150, Matsubara Hazawa-cho, Kanagawa-ku, Yokohama 221)

注1) 前報同様、工業的調製の容易さを考えて重量モル濃度表現をとった。

Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 1 Scanning electron micrograph obtained from a specimen polarized at -200mV vs. Hg/HgO in 10mol/kg NaOH , amount of charge passed 0.02C/cm^2 .

Fig. 2 Scanning electron micrograph obtained from a specimen polarized at $+60\text{mV vs. Hg/HgO}$ in 10mol/kg NaOH , amount of charge passed 0.89C/cm^2 .

Fig. 3 Scanning electron micrograph obtained from a specimen polarized at oxygen evolution region, $+510\text{mV vs. Hg/HgO}$ in 10mol/kg NaOH , amount of charge passed 2.81C/cm^2 .

Fig. 4

Fig. 5

Fig. 6

Fig. 4 Scanning electron micrograph obtained from a specimen polarized at $+9\text{mV vs. Hg/HgO}$ in 10mol/kg NaOH , amount of charge passed 0.1C/cm^2 .

Fig. 5 Scanning electron micrograph obtained from a specimen polarized at $+9\text{mV vs. Hg/HgO}$ in 10mol/kg NaOH , amount of charge passed 0.3C/cm^2 .

Fig. 6 Scanning electron micrograph obtained from a specimen polarized at $+9\text{mV vs. Hg/HgO}$ in 10mol/kg NaOH , amount of charge passed 0.7C/cm^2 .

3. 結 果

3-1 干渉着色膜

前述の電解条件では、分極電位 -50mV から $+480\text{mV}$ (*vs. Hg/HgO*) の範囲で陽分極により干渉着色膜が得られる。この間で第二活性態ピークを示す $+9\text{mV}$ と第二及び第三活性態ピークの中間に当たる $+60\text{mV}$ の場合干渉着色膜の生成効率がよい⁵⁾。

分極電位を変えて、それぞれ一定時間陽分極して得られた酸化膜表面と、電位を固定して通電電量を変えて得られた酸化膜表面の電子顕微鏡写真の代表例を図1～図6に示す。

図1～図3は、1次不働態域、 -200mV 、活性態域の

$+60\text{mV}$ ならびに酸素発生領域の $+510\text{mV}$ でそれぞれ 60min 間分極して得られた膜である。図1の膜では干渉による着色はみられず、 50nm 前後の粒径を有する均一な表面である。図2では、幅 50nm 、長さ 300nm 程度の毛糸くず様な微結晶状の物質が表面に発生している。分極電位を貴にするに従い、この表面生成物が密になるが、さらに貴になると $+250\text{mV}$ ではこの表面生成物が減少しはじめ毛糸くず様の生成物の下に図1に示したと同様な面が見え出すようになってくる。図3に示した酸素発生域の $+510\text{mV}$ では毛糸くず様の表面生成物は消えて膜表面に $90\sim120\text{nm}$ 程度の球状粒が発生し、研磨傷とは別の傷がみられるようになっている。なお図1、図2および図3での膜生成にて、流れた電量はそれぞれ

Fig. 7 Scanning electron micrograph obtained from the cross section of a specimen polarized at +9mV Hg/HgO NaOH, amount of charge passed 1.8C/cm².
a : metal, b : epoxy resin, c : film, d : crack.

0.02, 0.89ならびに2.81C/cm²である。図1及び図3に示した膜は電解経過中電荷量による顕著な着色はみられない。前報⁵⁾でも述べたように膜の着色は70°Cで-50~+480mVの電位でみられる。

図4~図6は、第二活性態ピークの+9mVで、通電電荷量を0.1, 0.3ならびに0.7C/cm²のときの表面の走査電子顕微鏡写真である。図4の0.1C/cm²ではまだ不働状態の表面と類似している。しかし70nm程度の粒径を示す粒状生成物が全面に発生しており、これが偶連結している状態がみられる。電荷量の増加とともに粒子の連結した形が二次的に成長、表面生成物の密度が高くなる様子が図5ならびに図6にみられる。図7に+9mVの分極電位で1.8C/cm²の電荷量を流した着色膜の断面を示す。膜厚は位置によって一定しないが490nmから720nmの範囲の値を示している。なお同電位における0.3C/cm²では230~270nmの膜厚を示す。

図8に電子顕微鏡写真上に現われた毛糸様結晶状生成物の成長状態の電荷量との関係を示す。この表面の毛糸様生成物の成長は0.1C/cm²から約1C/cm²の電荷量で止っている。これは生成膜が示す色調の変化に対応し、0.1C/cm²の銀白色を呈する460nmの波長から0.9C/cm²以上の760nmの波長になることとほぼ一致している。通電量により生成率の異りが認められるように、それぞれ分極電位による、酸化物の生成とその溶解の平衡状態があるためである。

3-2 孔食発生電位

電解着色膜の均質性の評価の一つとして、25°Cの0.1N NaCl水溶液中で孔食発生電位を測定した。図9に第一活性態ピークよりわずかに貴な電位域にある1次不働

Fig. 8 Growth of the crystalite observed from the electron micrograph.

Fig. 9 Anodic polarization behavior of the specimen in 0.1N NaCl at 25°C, a : specimen polarized at +510mV, for 60 minutes, in 10mol/kg NaOH. b : specimen polarized at +9mV, for 60 minutes, in 10mol/kg NaOH. c : specimen polarized at -500mV, for 60 minutes, in 10mol/kg NaOH. d : only pretreated.

Fig.10 Anodic polarization behavior of the specimen in 0.1N NaCl at 25°C, a : polarized at +9mV, amount of charge passed 0.3C/cm². b : same as (a), 0.7C/cm². c polarized at +113mV, amount of charge passed 0.3C/cm². d : same (c), 0.7C/cm².

領域の -500mV 、第二活性態ピーク $+9\text{mV}$ 、酸素発生領域に入る $+510\text{mV}$ でそれぞれ60分間分極処理した試料と前処理だけで分極しないものについての結果を、**図10**に第二活性態ピーク $+9\text{mV}$ のおよび第三活性態ピークの $+113\text{mV}$ で通電電気をそれぞれ 0.3 および $0.7\text{C}/\text{cm}^2$ として分極処理した試料の結果を示す。

図9ならびに**図10**の結果から、酸素発生域で分極した試料以外は、いずれも自然電極電位より $160\sim 400\text{mV}$ 程の貴な電位に至るまで、 $10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2$ 以下の小さい電流であるが、それより貴な電位領域でゆるやかな電流増がみられた後、孔食発生を示す急激な電流の増大がみられる。また第二活性態ピーク電位の $+9\text{mV}$ で分極した試料は、電気量と孔食発生電位との間に相関性はみられず前処理だけの試料や、1次不働態域の電位の試料と大差ない孔食発生の電位を示した。しかし第三活性態ピークの $+113\text{mV}$ で分極した試料では、通電電気の小さい($0.1\sim 0.5\text{C}/\text{cm}^2$)場合はその孔食発生電位は前述の結果とほぼ同様である。しかし通電電気を大きく、($0.7\sim 1.0\text{C}/\text{cm}^2$)すると、電流が $10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2$ から $10^{-5}\text{A}/\text{cm}^2$ までゆるやかに増大したのち、孔食発生による急激な増大が 1050mV 付近でみられる。

酸素発生域の電位で分極した試料は、他の試料に比べ自然電極電位が $+248\text{mV}$ (vs. SCE)と他の試料の電位より $200\sim 300\text{mV}$ ほど貴であり、電位を増加するとその点から直ちに急激な電流増大を示し、その後急増する。

4. 考 察

図1、**図2**、**図3**は、それぞれ不働態域、着色域(第二活性態域から2次不働態域の範囲)および酸素発生域で得られる表面の微細形状の違いをよく示している。**図1**の不働態域で分極して得られた表面に見られる直径 $50\sim 60\text{nm}$ の粒状を呈する膜が不働態被膜として働いていると考えられる。電解中着色に変化がみられない**図1**及び**図3**は膜の状態と電気量との大きな相関は考えられない。着色域で分極した試料の代表例**図2**における幅 50nm 、長さ 300nm 程度の毛糸くず様の物質の集りが干渉色を呈する皮膜の主要形成部分であろう。着色皮膜の耐摩耗性は、このような透間の多い構造をもっていることが大きな因子となっている。この構造は分極電位によって密度の高い状態に析出することが可能である。酸素発生域で分極した**図3**では不働態域で分極した表面にみられる密な粒状生成はみられない。 30nm 程度の径の微粒子が海綿状の膜を作り、その上に $90\sim 120\text{nm}$ 程度の球状生成物が点在している。同時に傷状の不連続部分が膜にみられる。このような表面が自然電極電位から直ちに金属

の溶解と思われる大きな電流発生を示すことと結びつけて考えることができる。

分極電位は $+9\text{mV}$ に固定して、電気量に伴う表面の変化の例は、**図4**、**図5**ならびに**図6**である。電気量が小さく、表面生成物も発達していない間は微小粒状の連結から始まって2次元的に成長がみられる。一定表面密度に成長すると3次元的な厚さ方向へ成長が進む。**図7**の断面写真、**図8**の形状測定から裏付けられる。

孔食発生の電位を耐食性均質膜生成の目安とすれば、これら着色膜は前処理を施しただけの試料や不働態域で分極した膜とほぼ同一状態である。これは着色膜の耐食性がその下に生成している不働態被膜に起因しているため、干渉着色膜は耐食性にはほとんど有効な働きをしていないことによる。第三活性態ピークの電位で分極した場合、電気量の増大で耐食性が向上しているが、この膜は Cl^- と安定な可溶性錯体を形成するFeやCrが少なくNi含有率が増大している⁵⁾ことによるものであろう。孔食発生を示す陽分極曲線で、孔食発生に伴う急激な電流増大に至る $10^{-7}\sim 10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$ の電流が被膜溶解に伴うもので、酸素発生域で分極処理した試料の表面均質生成膜を持たない場合と対照的である。

5. 結 論

SUS 304 ステンレス鋼をNaOH水溶液中で分極して得られる、干渉着色膜を電子顕微鏡観察ならびに孔食電位を測定し次の結果を得た。

- 1) 着色を示す干渉膜は毛糸様の微結晶物質の密集した構造を示し、ポーラスである。
- 2) 着色酸化皮膜の成長は、少なくとも $0.3\sim 0.8\text{C}/\text{cm}^2$ の範囲で電気量と直線的な関係を示す。
- 3) 生成着色膜は $230\sim (720\sim 765)\text{nm}$ の膜厚である。
- 4) 着色皮膜の耐食性は表面を研磨したSUS 304ステンレス鋼及び不働態化処理した同鋼と同程度、あるいはそれ以上である。

(1983-8-9 受理)

文 献

- 1) D.R. Baer; *Appl. Surf. Sci.*, **7**, [$1/2$], 69 (1981)
- 2) M. Seo and N. Sato; *Trans. Jpn. Inst. Met.* **21**, 805 (1980)
- 3) B.O. Elfstrom and I. Olefjord; *Phys. Scr.* **16**, 436 (1977)
- 4) J. Yahalom and L.K. Lves; USA JPN. Semin. Passivity 1st Breakdown Iron Iron Bas Alloys (USA) 69 (1976)
- 5) 中西和美, 大塚晴彦; 金表誌, **34**, 171 (1983)