パルス電解法で形成した SUS 430とSUS 304ステンレス鋼表面皮膜の構造と性質

袁 本鎮*, 興戸 正純**, 沖 猛雄**

Structure and Characteristic of Surface Film of SUS 430 and SUS 304 Stainless Steels Electrolyzed by the Potential-Pulse Method

YUAN Ben-zhen*, Masazumi OKIDO** and Takeo OKI**

A colored film was formed on SUS 430 and SUS 304 stainless steels in $5 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ at 353K by the potential-pulse method and some porous surface structures were observed under SEM observation. When anodic pulse potential was controlled at the transpassive potential, the film obtained showed good adhesion, but film obtained at high potentials dissolved along to the grain boundary. Active dissolution occurred when the cathodic pulse potential decreased to the active dissolution potential region. The films grown were thicker than those obtained by the sulfuric-chromic immersing method or the alkaline electrolysis method. The thickness of surface films on SUS 430 and SUS 304 increased lineally with electrolytic time. Within the coloring time range, the growth rate tended to increase with increases in the anodic pulse time or decreases in the cathodic pulse time. It was found by XPS analysis that in films on SUS 304, Cr was enriched and Fe and Ni were depleted, and that the films consisted of a complex compound of Cr and -OH at the surface layer of the film, and an oxide consisted of Cr with a little Ni and Fe at the inner layer. X-ray diffraction showed the surface film had an amorphous structure. It was also found that resistance to pitting corrosion was improved by increasing the electrolysis time.

Key Words: Surface Film, Composition, Coloring, SUS 430 and SUS 304, Pitting Corrosion

1. 緒 言

硫酸-クロム酸水溶液を用いた浸せき処理によるステンレス鋼表面の着色現象はよく知られている^{1)~3)}。しかしこの方法では、皮膜が一定の厚さに達すると皮膜表面が粗雑になり、溶液による皮膜の溶解が生じ、その結果皮膜の密着性も低下する。

著者ら^{4), 5)}は厚い皮膜が形成可能で、廃液処理問題のない点からクロム酸を使わないステンレス着色法の研究を行っている。SUS 430ステンレス鋼を硫酸水溶液中において定電位パルス法で分極すると、アノードパルス電位での過不働態反応とカソードパルス電位でのクロム酸化物の還元析出により、金色から紫色にかけての干涉色および黒色の着色皮膜が得られている。パルス電位、パルス時間、硫酸濃度および溶液温度などの電解条件が、SUS 430鋼の着色皮膜生成に及ぼす影響についてはすでに前報⁶⁾にて報告した。

本報では、パルス法によりSUS 304ステンレス鋼の着色を行った。また、SUS 430鋼とSUS 304鋼の表面皮膜についてSEM観察、XPS分析及びX線回折を行い比較検討した。孔食電位測定から、着色したステンレス

鋼の耐孔食性を評価した。

2. 実験方法

供試材としては、SUS 304鋼とSUS 430鋼の棒材(12mmφ)を用いた。化学組成を表1に示す。試料の前処理及び硫酸水溶液中での定電位パルス電解着色については前報⁶⁾と同様の方法で行った。ここで、着色条件としては、パルスのアノード側とカソード側の電位をそれぞれ E_+ 、 E_- 、パルス時間をそれぞれ t_+ 、 t_- とし、電解時間は t' とおく。参照電極には飽和カロメル電極(SCE)を用いた。

着色した試料はアセトン溶液中において超音波洗浄後、乾燥してSEM観察とXPS測定に供した。

試料皮膜の表面及び断面は走査型電子顕微鏡(S-800、(株)日立製作所製)で観察した。また、XPS分析(JPX-90SXV、日本電子(株)製)を用いて、アルゴンイオンスパッタしながら皮膜深さ方向の原子結合エネルギーと組成を測定した。さらに、X線回折により皮膜の構造を調べた。皮膜の密着性は、180°曲げ加工後の割れの有無により評価した。着色試料の孔食電位は、アルゴンガスで脱気した298K、0.1N NaCl水溶液中で飽和カロメル電

Table 1 Chemical composition of SUS 430 and SUS 304 (wt%).

	C	Cr	Si	Mn	P	S	Ni
SUS 430	0.04	16.18	0.29	0.27	0.025	0.003	—
SUS 304	0.05	18.80	0.34	1.76	0.035	0.022	8.27

*名古屋大学大学院 (〒464-01 愛知県名古屋市千種区不老町)
Graduate School, Nagoya Univ. (Furo-cho, Chigusa-ku,
Nagoya-shi, Aichi 464-01)

**名古屋大学工学部 (〒464-01 愛知県名古屋市千種区不老町)
Fac. of Eng., Nagoya Univ. (Furo-cho, Chigusa-ku,
Nagoya-shi, Aichi 464-01)

極 (SCE) を参照電極として測定した。

3. 実験結果

3. 1 ステンレス鋼の定電位パルス法による電解着色

353K, 5 kmol m^{-3} 硫酸水溶液中における SUS 430 鋼のアノード分極曲線の測定から, 活性溶解電位域は約 $-0.38 \text{ V} \sim 0 \text{ V}$, 不働態化電位域は約 $0 \text{ V} \sim 0.85 \text{ V}$, 過不働態化電位域は 0.85 V からであった⁶⁾。不働態電位域と過不働態電位域で定電位分極しても試料表面の不働態化反応あるいは過不働態溶解がそれぞれ単独で生じ, 着色皮膜は得られなかった。

しかし, $E_- = 0 \text{ V}$, $E_+ = 0.90 \text{ V}$, $t_- = t_+ = 100 \text{ ms}$ の条件で定電位パルス分極を行うと, アノードパルス電位でのクロム酸イオンの生成とカソードパルス電位でのクロム酸イオンの還元析出により着色皮膜が形成された。電解時間と共に試料表面は金色から緑色の順に変化した。表面色調の変化は, $8 \sim 18 \text{ min}$ の第一干渉ステージ, $20 \sim 33 \text{ min}$ の第二干渉ステージ, 38 min からの第三干渉ステージにおいて 3 回繰り返し現れ, 50 min からは黒色の干渉色調が現れた⁶⁾。着色皮膜の曲げ試験ではき裂は観察されず, 密着性も良好であった。

一方 SUS 304 鋼においても, SUS 430 鋼と同様な溶液すなわち 353 K , 5 kmol m^{-3} 硫酸水溶液中において, 着色皮膜が形成された。定電位パルス波に応答した電流波形を図 1 に示す。電解条件は $E_- = 0 \text{ V}$, $t_- = t_+ = 100 \text{ ms}$, $t' = 20 \text{ min}$ とし, E_+ 値は $0.8 \text{ V} \sim 1.1 \text{ V}$ の範囲で変化させた。 $E_+ \leq 0.90 \text{ V}$ の定電位パルス波で電解すると, それに応答した電流波形は非常に低く, 着色皮膜も形成されなかった。しかし, 図 1 a に示すように $E_+ = 0.95 \text{ V}$ で電解すると, 電流波形が観察され, $t' = 20 \text{ min}$ では薄灰

Fig. 1 Variation of current waveforms of SUS 304 with E_+ in $5 \text{ mol m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 353 K . $E_- = 0 \text{ V}$, $t' = 20 \text{ min}$.

Fig. 2 SEM photographs of SUS 430 and SUS 304 polarized in $5 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 353 K .

a. SUS 430, $E_- = 0 \text{ V}$, $E_+ = 0.90 \text{ V}$, $t_- = t_+ = 100 \text{ ms}$.
b. SUS 304, $E_- = -0.30 \text{ V}$, $E_+ = 1.025 \text{ V}$, $t_- = 5 \text{ ms}$, $t_+ = 20 \text{ ms}$.

色の皮膜が現れた。 E_+ を 1.00 V , 1.05 V に変化させると電流波形は大きくなり, 20 min 電解後の表面にはそれぞれ金色, 紫色の色調が観察された。ただし, $E_+ = 1.05 \text{ V}$ で形成した皮膜の密着性には低下がみられた。

SUS 430 鋼と比較すると SUS 304 鋼では着色に適した E_+ の範囲が約 0.10 V 貴方向に移動することがわかった。また, E_- を $-0.35 \text{ V} \sim 0 \text{ V}$, t_- と t_+ を $5 \text{ ms} \sim 100 \text{ ms}$ とすれば SUS 430 鋼と同様に着色皮膜が得られた。

3. 2 表面皮膜のSEM観察と皮膜成長速度

353 V , 5 kmol m^{-3} 硫酸水溶液中における電解により得られた SUS 430 鋼と SUS 304 鋼の表面写真を図 2 に示す。図 2 a は $E_- = 0 \text{ V}$, $E_+ = 0.90 \text{ V}$, $t_- = t_+ = 100 \text{ ms}$, $t' = 1 \text{ h}$ 条件での SUS 430 鋼表面, 図 2 b は $E_- = -0.30 \text{ V}$, $E_+ = 1.025 \text{ V}$, $t_- = 5 \text{ ms}$, $t_+ = 20 \text{ ms}$, $t' = 1 \text{ h}$ 条件での SUS 304 鋼表面である。

試料の表面は電解時間と共に粗雑になる傾向を示した。特に, SUS 430 鋼の場合にははっきりしたポーラス構造が観察された。この皮膜表面の孔の直径は約 $0.2 \sim 0.3 \mu \text{ m}$ であった。

SUS 430 鋼の着色表面性状に及ぼすパルス電位 E_+ , E_- の効果を図 3 に示す。溶液温度, 濃度およびパルス時間は図 2 a と同様である。図 2 a に示すようなカソードパルス電位 ($E_- = 0 \text{ V}$), アノードパルス電位 ($E_+ = 0.90 \text{ V}$) で形成した表面皮膜は均一で密着性も優れている。しかし, E_- が -0.30 V に変わると, 表面皮膜が溶解し活性腐食が生じた。電解後の試料表面は, 図 3 a のように着色皮膜は観察されず下地が露出した。一方, E_+ が 1.00 V , 1.05 V と増加するに伴い, 表面は図 3 b, c のように粒界部分でき裂が発生しあるいは粒界に沿って皮膜が部分的にはく離した。これは過不働態反応により生成したクロム酸が溶液中へ溶解し, 特に粒界部分でこの溶解量が多く下地まで進展すると同時に皮膜が部分的にはく離したためと考えられる。

次に, SUS 304 鋼表面皮膜の断面写真を図 4 に示す。

Fig. 3 SEM photographs of SUS 430 polarized in $5 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 353K.
 $t_- = t_+ = 100 \text{ ms}$. a. $E_- = -0.30 \text{ V}$, $E_+ = 0.90 \text{ V}$; b. $E_- = 0 \text{ V}$, $E_+ = 1.00 \text{ V}$; c. $E_- = 0 \text{ V}$, $E_+ = 1.05 \text{ V}$.

Fig. 4 Cross section photographs of SUS 304 polarized in $5 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 353K.
 $E_- = -0.30 \text{ V}$, $E_+ = 1.025 \text{ V}$, $t_- = 5 \text{ ms}$, $t_+ = 20 \text{ ms}$.
 a. $3.6 \times 10^3 \text{ s}$; b. $7.2 \times 10^3 \text{ s}$; c. $1.08 \times 10^4 \text{ s}$.

$E_- = -0.30 \text{ V}$, $E_+ = 1.025 \text{ V}$, $t_- = 5 \text{ ms}$, $t_+ = 20 \text{ ms}$ 条件下で、 t' を $a = 1 \text{ h}$, $b = 2 \text{ h}$, $c = 3 \text{ h}$ と変化させた。得られた皮膜の厚さはそれぞれ約 $1 \mu\text{m}$, $2 \mu\text{m}$, $3 \mu\text{m}$ となり、電解時間と皮膜厚さはほぼ比例する関係を示した。通常のINCO着色皮膜と比較すると、本実験での着色皮膜はかなり厚く成長させることができる。皮膜の表面は電解時間が長くなると粗くなる傾向にあった。

t_- , t_+ を変化させた場合の断面写真より測定したSUS 430鋼の皮膜厚さと電解時間 t' の関係を図5に示す。皮膜の厚さは電解時間に比例して増加している。 $t_- = t_+ = 50 \text{ ms}$ の場合には、電解時間 1 h , 2 h と 3 h の時、皮膜の厚さはそれぞれ $1.2 \mu\text{m}$, $2.5 \mu\text{m}$ と $3.7 \mu\text{m}$ となった。 $t_- = 10 \text{ ms}$ とカソードパルス時間を短くすると表面皮膜の厚さは $t_- = 50 \text{ ms}$ の皮膜と比較して増加した。逆に、 $t_+ = 10 \text{ ms}$ とアノードパルス時間を短くすると皮膜の厚さは減少した。このようなパルス時間の変化はSUS 304鋼の表面皮膜の形成にも同様な影響を与えた。

着色皮膜の厚さとアノードパルス電位の関係を図6に

Fig. 5 Variation of thickness of the surface film with electrolytic time for SUS 430 polarized in $5 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 353K.
 $E_- = 0 \text{ V}$, $E_+ = 0.90 \text{ V}$.

Fig. 6 Variation of thickness of the surface film with electrolytic time for SUS 304 polarized in $5 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 353K.
 $E_- = -0.30\text{V}$, $t_- = 5 \text{ ms}$, $t_+ = 20\text{ms}$.

示す。これは $E_- = -0.30\text{V}$, $t_- = 5 \text{ ms}$, $t_+ = 20\text{ms}$ 条件において得られたSUS 304鋼の結果である。皮膜の厚さはSUS 430鋼と同様に電解時間に比例した。 $E_+ = 0.95\text{V}$ においては、皮膜成長速度は遅く、約 $0.36 \mu\text{m h}^{-1}$ であった。 $E_+ = 1.025\text{V}$, $E_+ = 1.05\text{V}$ になると皮膜の成長速度はそれぞれ約 $1.0 \mu\text{m h}^{-1}$, $1.28 \mu\text{m h}^{-1}$ と増加した。このように、アノードパルス電位の増加により皮膜の成長速度は速くなるものといえる。しかし、アノードパルス電位が 1.10V 以上になると、試料表面の過不動態溶解が激しくなるため着色皮膜は得られなかった。

3. 3 皮膜の構造及び組成

アルゴンイオンスパッタにより測定したSUS 304鋼の皮膜深さ方向のNi $2p_{3/2}$, Fe $2p_{3/2}$, Cr $2p_{3/2}$ とO $1s$ スペクトルを図7に示す。分析試料としては $E_- =$

-0.30V , $E_+ = 1.025\text{V}$, $t_- = 5 \text{ ms}$, $t_+ = 20\text{ms}$, $t' = 15 \text{ min}$ の条件で電解したものを用いた。この皮膜の厚さは約 $0.25 \mu\text{m}$ であった。アルゴンイオンスパッタ時間は0s (a)~2430s (k)とした。

スパッタの初期(0s, 2s)においては、Ni $2p_{3/2}$ とFe $2p_{3/2}$ ピークは現れなく、Cr $2p_{3/2}$ とO $1s$ だけが検出された。O $1s$ ピークの中心はXPSスペクトルの 533.5 eV にあり、 $-\text{OH}$ のような水和物を意味している。すなわち、SUS 304鋼の皮膜表面は主にCrの水和物からなっていることがわかる。スパッタ時間が 1.5min (c)から 19.5 min (g)にかけては、Ni $2p_{3/2}$ とFe $2p_{3/2}$ ピークが徐々に増加した。O $1s$ ピークは 1.5min (c)から約 -2 eV のシフトがあり、表面の $-\text{OH}$ の水和オキシ酸化物から内部の $-\text{O}$ の酸化物に変化したことを示している。これより、皮膜中ではNi, Fe, Crの酸化物で形成されていることが推定される。スパッタ時間が 24min (h)以後、Ni $2p_{3/2}$, Fe $2p_{3/2}$, Cr $2p_{3/2}$ ピークはいずれも低エネルギー方向へ移動し、それぞれの金属結合状態が変わることを示している。同時にO $1s$ ピークの大きさは徐々に小さくなった。これはスパッタにより皮膜がはく離され試料の下地のXPSスペクトルが現れたためと考えられる。

図7の結果から得られた表面皮膜の断面組成を図8に示す。皮膜の表面は主にOとCrからなり、FeとNiの含有率は低く、皮膜中(3min~18min)はCrの含有率がFeと比較して高かった。酸素は表面に高く内部にゆくほど減少した。皮膜/下地の界面近傍(約30min)からは合金組成に変わった。これらの結果より、パルス電解法で得られたSUS 304鋼の表面皮膜は、SUS 430鋼⁶⁾と同様にクロムの含有率が非常に高くなることが分かった。

Fig. 7 Variation of XPS spectra with sputtering time for SUS 304 polarized in $5 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 353K.
 $E_- = -0.30\text{V}$, $E_+ = 1.025\text{V}$, $t_- = 5 \text{ ms}$, $t_+ = 20\text{ms}$, $t' = 15\text{min}$.

Fig. 8 Composition-depth profiles of SUS 304 polarized in $5 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 353K.
 $E_- = -0.30\text{V}$, $E_+ = 1.025\text{V}$, $t_- = 5 \text{ ms}$, $t_+ = 20\text{ms}$,
 $t' = 15\text{min}$.

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of SUS 430 and SUS 304 polarized in $5 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 353K for 2 h.
 SUS 430, $E_- = 0 \text{ V}$, $E_+ = 0.90\text{V}$, $t_- = 10\text{ms}$,
 $t_+ = 100\text{ms}$; SUS 304, $E_- = -0.30\text{V}$, $E_+ = 1.025\text{V}$,
 $t_- = 5 \text{ ms}$, $t_+ = 10\text{ms}$.

定電位パルス波で2h電解したSUS 430鋼とSUS 304鋼についてのX線回折結果を図9に示す。SUS 430鋼とSUS 304鋼の処理条件はそれぞれ $E_- = 0 \text{ V}$, $E_+ = 0.90 \text{ V}$, $t_- = 10\text{ms}$, $t_+ = 90\text{ms}$ および $E_- = -0.30\text{V}$, $E_+ = 1.025\text{V}$, $t_- = 5 \text{ ms}$, $t_+ = 20\text{ms}$ とした。形成した表面皮膜の厚さはSUS 430鋼 $3.3 \mu\text{m}$, SUS 304鋼 $2 \mu\text{m}$ であった。X線回折においては, SUS 430鋼には下地のフェライト組織, SUS 304鋼には下地のオーステナイト組織のピークのみが検出された。したがって, 得られたSUS 430鋼とSUS 304鋼の着色表面皮膜はアモルファス構造を有するものと推定される。

3. 4 電解着色試料の耐食性

298K, $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl}$ 水溶液中において着色処理したSUS 430鋼の孔食電位を測定した。着色処理は, 353K, 5 kmol m^{-3} 硫酸水溶液中, $E_- = 0\text{V}$, $E_+ = 0.90\text{V}$, $t_- = t_+ = 10^{-1}\text{s}$, で行った。着色処理時間と孔食電位の関係を図10に示す。孔食電位測定における電位掃

Fig. 10 Pitting potentials for colored SUS 430 measured in $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl}$, 298K. 20 mV min^{-1} .

引速度は 20 mV min^{-1} とした。

着色処理した試料の孔食電位は, 未処理試料より高くなった。また, 電解時間が長くなるほど試料の孔食電位は高くなる傾向にあった。電解着色SUS 304鋼も同じ傾向を示している。すなわち, 定電位パルス電解により生成した着色皮膜の耐孔食性は向上するものといえる。

4. 考 察

ステンレス鋼のパルス電解着色においては, 過不働態電位と不働態電位間でパルス電解によって可能であった。アノードパルス電位下ではクロム酸イオンの生成。カソードパルス電位下では溶け出したクロム酸イオンの還元が生じているものと考えられる⁶⁾。皮膜形成により電極の表面は金属/皮膜/水溶液の3層構造となった。特に得られた皮膜は図2に示すような多孔質であることから, 皮膜中の孔内ではアノードパルス波によるクロム酸イオンの生成とFeあるいはNi成分の溶解が生じ, 皮膜の表面ではカソードパルス波におけるクロム酸イオンの還元反応が生じるものと推定される。

INCO着色法²⁾およびアルカリ水溶液中での電解着色法⁷⁾で得られた着色皮膜は薄く, 孔の直径も小さかった。本実験においては, アノードパルス波とカソードパルス波を交互に印加することによりアノード酸化反応とカソード還元反応を繰り返しながら孔の直径が大きくなり, 得られた皮膜もINCO着色法²⁾等と比較しかなり厚くなった。

パルス電位については, 適切なアノードパルス電位とカソードパルス電位を制御すれば, 図2に示すような密着性の良い皮膜が得られる。しかし, SUS 430鋼においては, アノードパルス電位 E_+ が 1.0V 以上になると図3に示すように皮膜は粒界に沿って溶解し, 密着性の良い皮膜が得られない。また, 353K, 5 kmol m^{-3} 硫酸水溶液中においてSUS 430鋼の活性電位域は $-0.38\text{V} \sim$

0 Vにあるため⁶⁾、カソードパルス電位が0 V以下になると、カソードパルス時間内でクロム酸イオンの還元反応以外に電極表面の活性溶解が主導的に生じ着色皮膜は得られない。

パルス時間 (t_- , t_+) のコントロールも重要である。アノードパルス時間 t_+ が200ms以上になると、過不働態反応による溶解量が多くなりすぎて、着色皮膜は形成されない。逆に、パルス時間 (t_- , t_+) が100ms以下では、アノードパルス電位あるいはカソードパルス電位をそれぞれ貴な電位方向あるいは卑な電位方向へ移動しても密着性の良い皮膜が得られる。

INCO浸せき着色法³⁾およびアルカリ性水溶液中の電解着色法¹⁾においては、溶液中に添加されているクロム酸イオンのような酸化剤と設定された電位により、過不働態反応と還元反応が生じて着色皮膜が形成する。このような方法による皮膜の厚さは約0.5 μm 以下である^{2), 7)}。しかし、本研究のパルス電解着色法の場合には、電解条件を調整することにより図5に示すように4 μm 以上の皮膜が得られる。

電解条件が皮膜の厚さに及ぼす影響については、密着性が良い皮膜が形成される範囲内では次のようにいえる。すなわち、図5、図6に示したようにアノードパルス時間が長く、カソードパルス時間が短くなるほどあるいはアノードパルス電位が高くなるほど、着色皮膜の成長速度は速くなる傾向にある。したがって、皮膜形成には界面にクロム酸イオンが多く存在することが必要であり、カソードパルスでの還元が多すぎると皮膜密着性を悪くするものと思われる。

高温酸化法のように表面酸素ポテンシャルを上げたり、水溶液中の電位を操作したりすることによって形成された金属の酸化皮膜あるいは不働態皮膜は、皮膜の表面から内部へ酸素解離圧の大きい酸化物(高価)から低い酸化物(低価)への多層構造になりやすいことが指摘されている^{8)~12)}。例えば、Feの不働態化皮膜は $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ の二層構造を提案しているといわれる¹⁰⁾。本研究で得られたステンレス鋼の表面皮膜に対しては、皮膜表層の薄い範囲では-OHのようなオキシ酸化物が検出され、その以後は、Ni 2p_{3/2}, Fe 3p_{3/2}, Cr 3p_{3/2}とO 1sピークのある結合エネルギー値は変化なく、Me-Oのような金属酸化物構造を意味している。すなわち、定電位パルス電解法で得られた表面皮膜は主に酸化物であることが分かった。XPS分析とX線回折結果によりこの皮膜は

アモルファス構造の表層の金属オキシ酸化物と内部の金属酸化物によるものと考えられる。

5. 結 言

SUS 430鋼とSUS 304鋼を353K, 5 kmol m⁻³硫酸水溶液中においてパルス電解法により着色皮膜を形成させ、その構造について検討し、次の結論を得た。

1. SUS 430鋼とSUS 304鋼は、353K, 5 kmol m⁻³硫酸水溶液中におけるパルス電解によりポーラス構造の着色皮膜が形成された。アノードパルス電位が過不働態化電位より高くなりすぎると、皮膜が粒界に沿って溶解し密着性の良い皮膜は得られなかった。カソードパルス電位が活性電位域まで下がると、表面が活性腐食になった。

2. 表面皮膜厚さは電解時間に比例して増加する。着色皮膜が形成されるパルス条件下では、アノードパルス時間の増加あるいはカソードパルス時間の短縮により皮膜の形成速度が速くなる傾向を示した。

3. SUS 304鋼の表面皮膜中のCr含有率は高く、FeとNiの含有率は低い。皮膜表層は主にCrのオキシ酸化物、皮膜中はCr, FeとNiの酸化物からなっている。また、X線回折によりこの皮膜はアモルファス構造をしている。

(1989-11-10 受理)

文 献

- 1) T. E. Evans, A. C. Hart and N. Skedgell; *Trans. Inst. Metal. Finishing.*, **51**, 108 (1973)
- 2) 中村義一, 平山恵一, 前釜安孝; 鉄と鋼, **72**, 1958 (1986)
- 3) 辻敬之助, 中山洋一; 鉄と鋼, **66**, 1017 (1980)
- 4) 袁 本鎮, 興戸正純, 沖 猛雄; 金属表面技術, **39**, 505 (1988)
- 5) 袁 本鎮, 興戸正純, 沖 猛雄; 金属表面技術協会第78回講演大会講演要旨集, p.200 (1988)
- 6) 袁 本鎮, 興戸正純, 沖 猛雄; 表面技術, **40**, 938 (1989)
- 7) 袁 本鎮, 興戸正純, 沖 猛雄; 表面技術投稿中
- 8) D. E. Coates and A. D. Dalvi; *Oxid. of Metal.*, **2**, 331 (1970)
- 9) D. P. Whittle, B. D. Bastow and G. C. Wood; *Oxid. of Metal.*, **9**, 215 (1975)
- 10) M. Nakayama and M. Cohen; *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 781 (1962)
- 11) H. Konno and M. Nagayama; *Passivity of Metals*, Ed. by R. P. Frankenthal and J. Kruger, p.585 (The Electrochem. Soc., Inc, Princeton, 1978)
- 12) 金野英隆, 重国猛太, 田村紘基, 永山政一; 防食技術, **34**, 670 (1985)