



研究ノート

ステンレス鋼の耐環境性と光の作用

藤本 慎司*

Environmental Resistance of Stainless Steel and Action of Light Irradiation

Key Words : passive film, corrosion, stainless steel, photo-electrochemistry, surface analysis

1. はじめに

金属材料は一部の貴金属を除いて、表面に保護層を形成して環境から遮断してやらなければ、いずれは錆びて酸化物に戻る宿命にある。このため、実用材料では有機塗料、めっきなどの様々な表面処理が施されている。一方では、古代から現代に伝わる青銅器は表面こそ厚い錆び層に覆われているが内部は健全な金属が保持されている。このように、多くの金属では酸化層を生成することによって内部を保護し、高い耐環境性を保持している。特に、ステンレス鋼などの鉄系高耐食材料では表面に不働態皮膜と呼ばれる極めて薄い酸化物系の層が生成しており、これが金属光沢を保持したまま優れた耐環境性をもたらしている。さらに、不働態皮膜は環境に応じて最も優れた耐環境性を発現できるようにその構造を自発的に変化させるとともに、何らかの原因で破壊された場合でも速やかに再生できる、環境適応型の自己組織化能力を有している。我々は、これまでに不働態皮膜の自己組織化能力に基づく様々な表面改質を行なうとともに、これらの構造変化とそれに伴う耐環境性の変化について研究を行ってきた¹⁾。本稿では最近取り組んでいる光照射による不働態皮膜の改質と耐環境性の向上に関する研究を紹介する。

2. 不働態皮膜の構造と光作用

ステンレス鋼に生成する不働態皮膜は50 Å程度以下の極めて薄い酸化物であり、合金元素として18%程度添加されているCrが不働態皮膜中では50%以上に濃縮している。Cr酸化物は化学的に安定なためCrを多く含む不働態皮膜は高い耐環境性を示す。このようなCrが濃縮した不働態皮膜を生成するためには、Feの選択的溶解とCr酸化物の優先的生成が必要となる。図1(a)は金属/皮膜/水溶液における電位分布を示しているが、不働態皮膜内で金属イオンが電場に沿って拡散し、特にFeイオンが優先

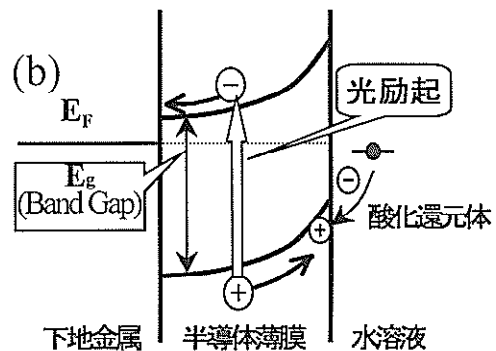
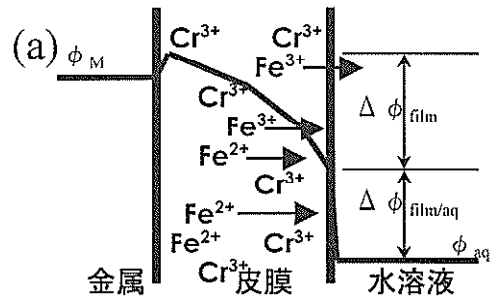


図1 (a)金属/不働態皮膜/水溶液中での電位分布とFeイオンの選択的溶解によるCr濃縮過程のモデル
(b) n型半導体的性質を示す不働態皮膜のエネルギーバンド構造と光電流発生機構



* Shinji FUJIMOTO
1958年7月18日生
1987年大阪大学大学院工学研究科・冶金工学専攻・博士課程修了
現在、大阪大学大学院・工学研究科・マテリアル応用工学専攻、講師、工学博士、環境材料学、材料電気化学
TEL 06-6879-7470
FAX 06-6879-7471
E-Mail fujimoto@mat.eng.osaka-u.ac.jp

的に透過して水溶液へ排出される必要がある。一方、不働態皮膜は非化学量論組成の酸化物であるため、半導体として取り扱うことができる。金属と水溶液界面の電子エネルギー構造を図1(b)に示すが、金属・合金に生成する不働態皮膜は溶液界面側に空間電荷層を持つ逆バイアス状態のn型半導体として取り扱えることが多い。従って、バンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射すると励起電子・ホール対を生成し、光電気化学応答を生ずる。このとき、不働態皮膜内には電位勾配が存在するので、ホールは水溶液へ移動して何らかの酸化還元反応によって消費され、一方電子は下地合金へ吸収され光電流を発生する。このような光電気化学応答を解析することによって不働態皮膜の電子構造を検討できる²⁾。一方、光エネルギーの吸収によって生じた励起ホール・電子対が不働態皮膜にどのような作用を及ぼすかについては殆ど検討されることがなかった。ところが最近、光を照射することによって腐食挙動が変化すると報告^{3,4)}があり、その機構は明らかにされていないが、我々は不働態皮膜に対する光照射効果を検討することにした⁵⁻⁷⁾。

3. 光照射による不働態皮膜の改質

本研究では、SUS304ステンレス鋼(いわゆる18-8ステンレス鋼)を海水相当の塩化物を含む3.5%NaCl水溶液中に浸漬する。このときHe-Cdレーザーによって発生した紫外光を照射し、その後の皮膜組成をX線光電子分光法(XPS)で分析するとともに腐

食挙動の変化を検討した。紫外光照射による不働態皮膜改質の一例を図2⁸⁾に示す。不働態皮膜中のCr分率は光照射によって増大し、紫外光なしのときのCr分率が30%程度であるのに対し、最大強度では約45%となり、著しいCr濃縮促進効果が見られた。この後に、3.5%NaCl水溶液中で測定した孔食発生電位を図3^{5,6)}に示す。ステンレス鋼は塩化物イオンを含む水溶液中で孔状の局部腐食を生じるが、孔食発生電位が高いほど耐食性に優れることを意味しており、ここでは光強度が高くなるとともに孔食電位が上昇していることが分かる。しかし、不働態皮膜中Cr分率が光強度に対応して単調に増大しているにもかかわらず、孔食電位には最大値が見られ、Cr濃度以外の不働態皮膜の構造変化が示唆される。先に述べたように、不働態皮膜はn型半導体として

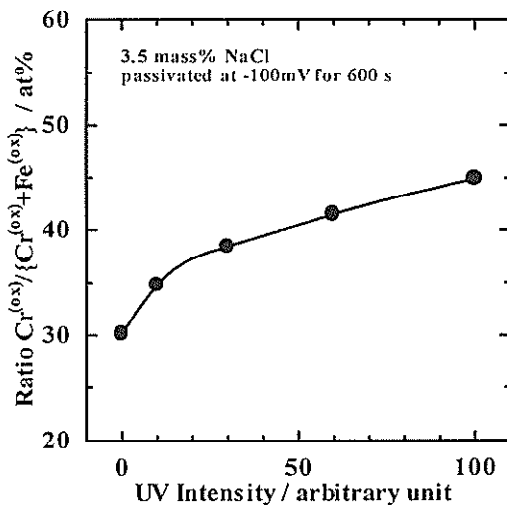


図2 SUS304鋼の不働態皮膜中Cr分率に及ぼす照射紫外光強度の影響

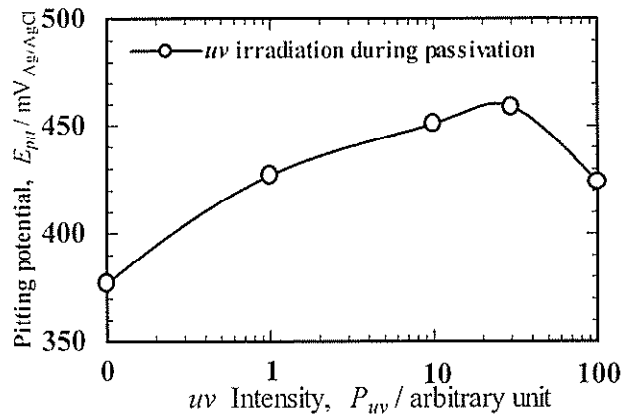


図3 SUS304鋼の3.5%NaCl水溶液中での孔食発生電位に及ぼす紫外光照射の影響

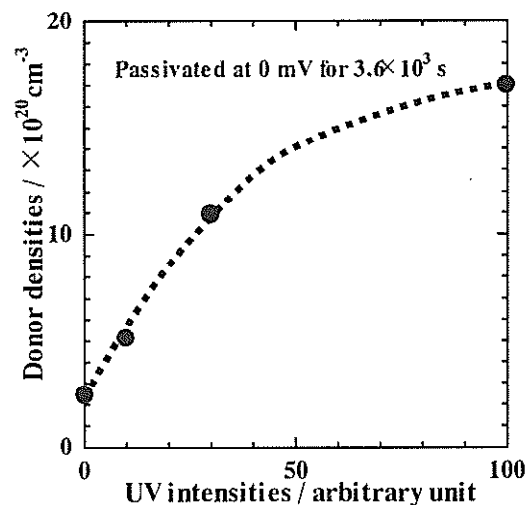


図4 紫外光照射したSUS304鋼不働態皮膜中のドナー密度

振舞う。そこで、不働態皮膜内の空間電荷層容量測定より求めたドナー密度と紫外光強度との関係を図4⁸⁾に示す。これより、不働態皮膜皮膜中のキャリア密度は紫外光強度にともなって増大することが明らかとなった。

ところで、先に述べたように不働態皮膜中のCr濃縮を促進するためには皮膜中のFeイオンの優先的溶解が必要である。ステンレス鋼の不働態皮膜にバンドギャップ・エネルギー(ステンレス鋼では約3.5eV)以上の光を照射すると図1(b)に示すように光励起を生じる。光励起の不働態皮膜改質への効果として、①不働態皮膜/水溶液界面まで移動したホールの不働態皮膜最表面での反応によって、最表面層が酸化溶解してFeのみが優先的に消失する、②皮膜内での電子・ホール再結合に伴うエネルギー緩和が酸化層の格子振動などを生じ、皮膜中のイオン・マイグレーションを促進する、③不働態皮膜/水溶液界面付近でのホールの蓄積によるバンド構造の変化によって電場下イオン・マイグレーションを促進する、などの作用が考えられる。いずれの作用も、不働態皮膜中にてCrイオンよりも移動しやすいFeイオンの優先的マイグレーションの結果、Cr濃縮の促進を生じさせる可能性がある。現時点ではどの過程の寄与が主であるかは判断できないが、欠陥密度の変化挙動を考えると②の機構が有力と考えている。

4. おわりに

金属材料に生成する不働態皮膜は数10Å程度の超薄膜であるにもかかわらず、優れた耐環境機能を示す。しかし、材料もしくは環境の不均一から損傷を生じて局部腐食を生じることがあるので、実用材料

では使用環境に合わせた材料選択・合金設計によって腐食を生じないように配慮される。一方、使用中の耐環境性保持・強化については洗浄など以外に積極的な方法がとられることは殆どない。しかし、これからは既存の設備の長寿命化が課題であり、金属材料のメンテナンス性が重要となって耐環境性の保持技術の重要性が高まりつつある。本研究で明らかになった光照射による耐環境性強化は非常に簡便でまた周辺環境への残留性の無いクリーンな処理であり、広範な応用が期待される。

なお、本研究は大阪大学大学院工学研究科マテリアル応用工学専攻柴田俊夫教授とともに行った。記して謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 藤本慎司, 柴田俊夫, 表面技術, 47 [12], (1996), 1019-1024.
- 2) S. Fujimoto, O. Chihara, and T. Shibata, Mat. Sci. Forum, 289/292 (1998), 989.
- 3) S. Lenhart, M. Urquidi-Macdonald and D. D. Macdonald: Electrochim. Acta, 32 (1987), 1739.
- 4) P. Schmuki and H. Böhni; Electrochim. Acta, 40 (1995), 775.
- 5) S. Fujimoto, T. Yamada and T. Shibata: J. Electrochem. Soc, 145 (1998), L79.
- 6) 藤本慎司, 柴田俊夫, 山田智之, 日本金属学会誌, 62 (1998), 527.
- 7) 藤本慎司, 河内繁希, 柴田俊夫, 日本金属学会誌, 63 (1999), 375.
- 8) S. Fujimoto, T. Shirai and T. Shibata, submitted to J. Electrochem. Soc.

