The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	EMI-TFSI イオン液体中でのステンレス鋼の電気化学挙動と不働態特性
Author(s)	河野, 明訓
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/67145
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

博士学位論文

EMI-TFSI イオン液体中でのステンレス鋼の電気化学挙動と不働態特性

河　野　明　訓

2017 年 7 月

大阪大学大学院工学研究科
マテリアル生産科学専攻

目次

第 1 章　序論 ……1

1.1　ステンレス鋼の性質や用途 ……1

1.2　現状の二次電池の課題とステンレス鋼を用いた新型二次電池 ……2

1.3　イオン液体 ……2

1.4　イオン液体の応用例 ……3

1.5　イオン液体用途でステンレス鋼を用いる場合の課題 ……4

1.5.1　電位印加時における不働態皮膜の耐溶出性

1.5.2　不働態皮膜の変質の有無

1.5.3　再不働態化特性

1.5.4　ステンレス鋼適用による電池反応への影響

1.6　研究目的 ……8

1.7　本論文の構成 ……8

第 2 章　STEM-EELS と XPS による不働態皮膜の構造構造解析 ……13

2.1　緒言 ……13

2.2　実験方法 ……16

2.2.1　試料 ……16

2.2.2　不働態化処理 ……16

2.2.3　表面分析 ……17

2.2.4　STEM 観察ならびに EELS 分析 ……17

2.3　実験結果 ……18

2.3.1　Fe-22Cr 合金に形成した不働態皮膜の STEM 断面観察結果　……18
2.3.2　不働態皮膜中の元素の化学状態（EELS）　……20
2.3.3　不働態皮膜中の元素の化学状態（XPS）　……24
2.3.4　不働態皮膜中の元素の化学状態（SR-EELS）　……29

2.4　考察　……32
2.4.1　各解析手法による不働態皮膜の解析結果の比較　……32
2.4.2　不働態皮膜中に存在する Fe 酸化物の価数分布　……33
2.4.3　不働態皮膜の構造におよぼす処理条件の影響　……35

2.5　結言　……37

第 3 章　スクラッチ試験による再不働態化能の検討　……41
3.1　緒言　……41

3.2　実験方法　……44
3.2.1　試料　……44
3.2.2　試験溶液　……45
3.2.3　電気化学セル　……46
3.2.4　不働態化処理　……47
3.2.5　スクラッチ試験　……48
3.2.6　電気化学インピーダンス測定手順　……52
3.2.7　オージェ電子分光分析　……54

3.3　実験結果　……55

3.3.1　スクラッチ試験における損傷部の形態　……55
3.3.2　AES 分析による皮膜構造分析　……57
3.3.3　EIS 特性におよぼす不働態皮膜構造の影響　……60
3.3.4　不働態処理方法と皮膜の電子構造の関係　……64
3.3.5　スクラッチ時の電位・電流変化におよぼすスクラッチ条件の影響　……69
3.3.6　アノード・カソード分割試料におけるスクラッチ前後での電位・電流挙動　……73

3.4　考察　……75
3.4.1　カソード電流における皮膜容量からの放電の寄与　……75
3.4.2　不働態皮膜上での酸素還元反応による電流のカソード電流への寄与　……81
3.4.3　カソード反応を考慮した再不働態化挙動　……86
3.4.4　腐食性環境下における再不働態化挙動　……89

3.5　結言　……95

第 4 章　イオン液体中での不働態皮膜におよぼす微量水分の影響　……98
4.1　緒言　……98

4.2　実験方法　……100
4.2.1　試料と電解質溶液　……100
4.2.2　電気化学測定　……100
4.2.3　ICP 分析　……101

4.3　実験結果 ……102
4.3.1　EMI-TFSI 中での各種純金属（Pt, Fe, Cr, Ni）の電気化学特性 ……102
4.3.2　EMI-TFSI 中における SUS304 の CV 挙動におよぼす含水率の影響 ……105
4.3.3　極低含水率に調整した EMI-TFSI 中での SUS304 の CV 特性 ……107
4.3.4　EMI-TFSI 中における SUS304 の CV におよぼす保持温度の影響 ……108
4.3.5　EMI-TFSI 中でのスクラッチ前後における SUS304 の CV 挙動におよぼす含水率の影響 ……111

4.4　考察 ……112
4.4.1　EMI-TFSI 中における Fe, Cr, Ni の酸化還元反応の発生電位域と不働態化に対する水の作用 ……112
4.4.2　極低含水率の EMI-TFSI 中におけるステンレス鋼の再不働態化特性 ……114
4.4.3　EMI-TFSI 中における SUS304 およびその主要構成元素（Fe, Cr, Ni）の溶解挙動 ……115
4.4.4　電解液中の溶出イオンが電池反応へおよぼす影響 ……120
4.5　結言 ……124

第 5 章　イオン液体中での不働態皮膜の変質過程 ……129
5.1　緒言 ……129

5.2　実験方法 ……131
5.2.1　試料 ……131
5.2.2　電解質溶液 ……131
5.2.3　電気化学測定 ……131
5.2.4　表面分析 ……132

5.3　実験結果 ……133
5.3.1　含水率を調整した EMI-TFSI 中での SUS304, SUS430LX の CV 挙動 ……133
5.3.2　EMI-TFSI 中での繰返し電位掃引後に SUS304, SUS430LX に形成した不働態皮膜の構造 ……137

5.4　考察 ……142
5.4.1　EMI-TFSI 中での繰返し分極中に形成された不働態皮膜の変質過程 ……142
5.4.2　EMI-TFSI 中での不働態皮膜の変質過程におよぼす含水率の影響 ……143

5.5　結言 ……146

第 6 章　結論 ……149

第１章　序論

1.1　ステンレス鋼の性質や用途

ステンレス鋼は耐食性を向上させる目的で，Cr または Cr と Ni を含有させた合金鋼と定義されており，一般には Cr 含有量が 10.5 %以上の鋼を指す．ステンレス鋼は酸素の存在する環境において，不働態皮膜と呼ばれる Fe と Cr の酸化物や水酸化物を主体とする緻密な保護膜を形成することで，鉄鋼材料の欠点である発錆を防止し，優れた耐食性を示す[1-4]．さらにステンレス鋼は Ti や Al といった他の耐食用途の構造材料と比較して機械的特性と価格のバランスに秀でる．これらの特徴を有するため，ステンレス鋼は水道配管，バスタブ，家庭用台所用品，自動車などの生活に密着した製品から産業プラント，建材まで幅広く用いられる[5]．その他の用途についても，高強度かつ比較的安価なステンレス鋼に代替することで製品の高寿命化や高強度化による安全性の向上ならびに低価格化による普及促進が期待できる．

近年ますます需要が高まっている分野として，エコキュートなどの熱交換器に代表される新エネルギー関連分野が挙げられる[6]．現在，化石燃料を用いないクリーンな発電方法として太陽光，風力，波力等が検討されているが，これらの発電はいずれも時間や場所に制限を受けるため，得られたエネルギーを貯蔵，輸送する必要がある．二次電池は，電気エネルギーに高効率で変換可能である点や，変換時にガスを排出しないことから，最も便利な貯蔵法である[7]．リチウムイオン電池は高い電圧を有することから，携帯電話や自動車等の分野において広く普及している代表的な二次電池である．より高いエネルギー密度を実現するため，Li，Al，Zn を用いた金属―空気電池や Al, Ca, Mg を用いた金属負極電池等の革新的な次世代型二次電池の研究開発が盛んに行われており，今後更に需要が高まる分野であると推測され

る．アルミニウム―空気電池に関しては，それを動力源とした試作車両が Phinergy 社により開発されている[8].

1.2　現状の二次電池の課題とステンレス鋼を用いた新型二次電池案

現在市販されているリチウムイオン電池の電解液にはエチレンカーボネート（EC）やジメチルカーボネート（DMC）等，可燃性の有機電解液が用いられている．そのため電池の破損や短絡が生じた際に発煙・発火や破裂事故が生じる可能性がある．リチウムイオン電池の外装材は現在ラミネート加工を施したアルミニウムが一般的で，ステンレス鋼と比較すると耐突き刺し性や耐熱性が低く，破裂時の安全性が劣ると推察される．

このような背景から，現在の電池開発における課題の一つとして，引火しない電解液を強固な筐体で覆った安全な二次電池の創出が挙げられる[9-11]. そのための手法として，電解液に不燃性のイオン液体を利用し，強度・耐熱性に優れたステンレス鋼を電池部材へと適用した新型の二次電池が考えられる．

1.3　イオン液体

不燃性を有する電解液の候補として，イオン液体が挙げられる．イオン液体は室温付近で溶融状態を示す．また，カチオンとアニオンのみから構成され，多くの場合，有機イオンや錯イオンからなる[9,12]．最初に登場したイオン液体として，1912 年に Walden が合成した，融点が 12 ºC であるエチルアミンの硝酸塩が挙げられる[13]. 1951 年には Hurley らが N-ethylpyridinium bromide と $AlCl_3$ からなる系において，組成比 2 : 1 とすることで融点が－40 ºC の液体が得られたと報告した[14]．1982 年に Wilkes らは電気化学的安定性に優れたイミダゾリウムカチオンを用いた，EMI-C (1-ethyl-3-methyl

imidazolium chloride) + $AlCl_3$を報告している[15]．当時は，Alのような水溶液から電析することができない金属のメッキに用いる非水電解液として研究されていた背景から，多くの場合，イオン液体に$AlCl_3$等のメタルハライド化合物が含まれる．そのため吸湿性が高いうえに水と反応して激しい発熱を生じるため，クロロアルミネート系イオン液体の大気雰囲気下における取り扱いは難しい[16]．1992年，Wilkesらはそれよりも大気中において安定なイミダゾリウム系イオン液体である EMI-BF_4 (1-ethyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate) を報告し[17]，大気雰囲気下における利用が実現して以来，イオン液体に関する研究が盛んに行われている．EMI-BF_4は大気中で比較的安定であるが，吸湿した場合はアニオンが加水分解することが知られている[11]．近年ではアニオンの加水分解特性を抑えた，EMI-TFSI (1-ethyl-3-methyl imidazolium bis (trifluoro-methanesulfonyl)imide)等の，大気中における安定性をより高めたイオン液体が合成されている．

1.4　イオン液体の応用例

イオン液体はアニオンとカチオンの組み合わせによって物性を自在に制御することが可能であるため，その応用例は多岐にわたる[11，12，18-25]．de Souzaらは融点が－81 ºCと極めて低く，広い温度域で利用可能なBMI-BF_4（1-buthyl-3-mehyl imidazolium tetrafluoroborate）を用いた二次電池を試作し，優れた蓄電効率が得られたと報告している[20]．Ito らは粘度が高い特徴を有するBMI-I（1-buthyl-3-methyl imidazolium iodine）を電解液に用いた色素増感太陽電池（Dye Sensitized Solar Cell）を作製し，優れた光電池特性を得られたと述べた[21]．Terasawaらは蒸気圧が低く，大気中で安定なために長期的な利用が可能と推察されるEMI-BF_4およびEMI-TFSIに各々アニオンが同じ Li 塩（$LiBF_4$および LiTFSI）を加えた電解液を利用したアクチュエー

タを評価した．Li 塩を添加することでイオン伝導率が高くなり，応答速度が速いアクチュエータの作製に成功したと報告している[22]．Zhang らは EMI-TFSI を用いたリチウム空気電池を作製し，含水率を低減することで，リチウムイオン電池の 10 倍以上である 2440 Wh kg^{-1} の重量エネルギー密度を有する二次電池の作製に成功している[23]．他にも高い熱的安定性や低蒸気圧な特性を活かした潤滑剤としての利用[24]や，セルロース等のポリマーを可溶する特性を利用した反応場としての利用[25]など，非常に多くの活用例が報告されている．

1.5　イオン液体用途でステンレス鋼を用いる場合の課題

イオン液体中でステンレス鋼を用いる場合，構造部材であるステンレス鋼とイオン液体の接触が想定されるため，ステンレス鋼はイオン液体中で耐食性を有す必要がある．本研究では，ステンレス鋼の耐食性が表面に形成される不働態皮膜に由来することに着眼し，イオン液体中におけるステンレス鋼の耐食性を「電位印加時における不働態皮膜の耐溶出性」と「不働態皮膜の変質の有無」「再不働態化特性」の３つで評価することとした．これに加えて，電池反応におよぼす電解液中の Fe, Ni, Cr イオンの影響を検討することで，ステンレス鋼の構成元素が電解液中に溶出した際に電池性能にどの程度悪影響をおよぼすかを検討することとした．

1.5.1　電位印加時における不働態皮膜の耐溶出性

Sekine らは，水や酸素が比較的少ない有機溶媒中における SS 400 鋼板の腐食挙動を調査し，室温で３日間のエタノール中自然浸漬で腐食が生じず，またエタノール中の水分（約 400 ppm）により SS 400 表面に酸化皮膜が形成され，分極曲線測定時に不働態域が観測されたと報告した[26]．しかし，

有機溶媒に比して水や酸素が更に少ないイオン液体中におけるステンレス鋼の耐食性に関する報告は限られる．Tseng らはクロロアルミネート系イオン液体である EMI-C + $AlCl_3$ 中において SUS 304 の動電位分極を行い，不働態化が認められたと報告した[28]．Lin らは EMI-C + $AlCl_3$ 中における SUS 316 の耐食性を動電位分極試験および表面分析により調査し，自然電位より約 0.6 V 貴な電位において孔食が発生したが，更に高電位に分極することで不働態化したと報告した[29]．Yuan らは，比較的大気雰囲気下において安定なイミダゾリウム系イオン液体中において SUS 316L の動電位分極を行い，広い不働態域が認められたと報告した．また，ステンレス鋼表面に良好な保護性を有する皮膜が形成されていることを明らかにしている[30]．

1.5.2 不働態皮膜の変質の有無

イオン液体への浸漬あるいは電位印加により，ステンレス鋼表面で電気化学反応が発生した場合，表面性状が変化する可能性がある．一例として，水溶液中においてステンレス鋼は不働態域と呼ばれる－0.6～0.6 V vs. Ag/AgCl において表面に安定な不働態皮膜を形成する．0.6 V vs. Ag/AgCl 以上は過不働態域と呼ばれ，不働態皮膜の破壊や溶出が生じる．現在用いられるリチウムイオン電池には，炭酸エチレン（EC: Ethylene carbonate）と炭酸ジメチル（DMC: Dimethyl carbonate）等の低粘度溶媒を体積比 1：1 で混合した溶媒に 1 kmol m^{-3} 程度のリチウム塩を加えた電解液が利用されている[9]．Myung らは体積比 1：1 で混合した EC/DMC 溶媒に 1 kmol m^{-3} $LiPF_6$ を加えた電解液中における SUS 304 の電気化学挙動の調査および電解液中で形成された皮膜の表面分析を行い，0～5 V vs. Li/ Li^+ の電位域において不働態化が認められ，形成された皮膜は Fe，Cr の酸化物の上面にそれらのフッ化物が存在する二層構造であると報告し，SUS 304 はリチウムイオン電池

の集電体として利用できる可能性があると結論付けた[31]．Myung らはまた，ステンレス鋼の不働態皮膜に主として存在する Fe と Cr について，リチウムイオン電池用電解液中で形成された皮膜構造を調査した．Fe には 1 V vs. Li/ Li^+ で FeO と Fe_3O_4 からなる酸化物皮膜が形成され，3.2 V vs. Li/ Li^+ 以上で活性溶解が認められた．Cr は 1.2 V vs. Li/ Li^+ 近傍において Cr_2O_3 を主とする安定な皮膜を形成するが，4 V vs. Li/ Li^+ 以上に分極した場合は Cr の過不働態溶解が生じたと報告している[32]．Fredriksson らは体積比 1：1 の EC/DMC 溶媒に 1 kmol m^{-3} $LiPF_6$ を加えた電解液中における二相ステンレス鋼 LDX 2101 の電気化学挙動や電解液中で形成された皮膜に関して検討し，種々の電位に分極された際にステンレス鋼表面で生じる電気化学反応を明らかにした．また，XPS を用いた深さ方向分析により有機電解液中でステンレス鋼表面に形成された皮膜の構造を分析し，皮膜が SEI，フッ化物，水酸化物，酸化物から構成されることを報告した[33]．

1.5.3 再不働態化特性

ステンレス鋼を実際に使用する場合，外部からの衝撃等が加わることが予想され，不働態皮膜が機械的に破損する可能性がある．不働態皮膜の破損は，母材の溶出に直結し，耐食性を著しく低下させる要因となる．一般にステンレス鋼を大気中や水溶液中で使用する場合，不働態皮膜が損傷しても速やかに再形成され，耐食性は維持される．再不働態化と呼ばれる本現象はステンレス鋼が優れた耐食性を示す大きな要因となっている[34]．しかし酸化剤となる水や酸素が極めて少ない有機電解液やイオン液体中における再不働態化挙動に関する報告は少ない．Shifler らは含水率が 60～110 ppm のジメトキシエタン（DME：Dimethoxyethane）に 0.5 kmol m^{-3} の $LiAsF_6$ を溶解した混合溶液中において SUS 304 をスクラッチし，有機溶媒中における SUS 304

の再不働態化挙動を調査した．1.4 V vs. SCE に分極しながら表面をスクラッチすると，速やかに再不働態化し，約 5 s でスクラッチ前の電流に戻ると報告した[35]．現行のリチウムイオン電池環境中における報告例として，Peter らは炭酸エチレン等の有機溶媒に 0.1～1 kmol m^{-3} のリチウム塩を加えた電解液中における Al の再不働態化挙動について調査し，リチウムイオン電池用電解液中において正極集電体材料である Al は再不働態化すると報告した[36]．

1.5.4 ステンレス鋼適用による電池反応への影響

電池部材へのステンレス鋼の適用を考えた場合，電池反応への影響が小さいことは極めて重要である．仮にステンレス鋼が電池系内で溶出した場合，Fe^{2+}や Cr^{3+}が電解液中に放出されると考えられる．これら化学種の酸化還元電位は負極活物質に Li がインターカレーションする反応と比較して貴であるため，例えば二次電池を充電する際，Fe や Cr の負極上への電析が進行し，Li の移動が阻害され，電池反応に影響を及ぼす可能性がある．

以上のように，イオン液体中およびリチウムイオン電池用電解液中におけるステンレス鋼の電気化学特性に関する研究はいくらかなされているが不明瞭な点も多く，また電池部材へのステンレス鋼適用を念頭に置いて体系化された報告はみられない．次世代型二次電池の電解液にイオン液体の利用が想定されていることから，イオン液体中におけるステンレス鋼不働態皮膜の電位印加時における耐溶出性，皮膜の変質過程，再不働態化特性の調査に加えてステンレス鋼適用による電池反応への影響度を評価することで，ステンレス鋼利用可否の判断材料となる．二次電池の部材にステンレス鋼を適用することで，二次電池の製品寿命や安全性の向上に繋がると期待される．

1.6　研究目的

以上のような技術背景のもと，本研究では，ステンレス鋼に形成した不働態皮膜の構造ならびに再不働態化挙動について把握したのち，イオン液体中での電気化学挙動を評価することで，イオン液体環境へのステンレス鋼の適用可否について検討した．

1.7　本論文の構成

本論文は 6 章で構成されている．各章における主な内容を以下に示す．

第 1 章は序論であり，研究の背景と過去の知見をもとに現状の課題を明らかにし，本研究の必要性と目的について述べた．

第 2 章では，イオン液体中での不働態皮膜の構造を検討するのに先立ち，水溶液中で形成した不働態皮膜に関して評価した結果を述べた．すなわち，Fe-22Cr 合金に各種条件で形成した不働態皮膜を XPS，STEM-EELS で評価してその化学組成や構造を把握することで，イオン液体中での評価や考察をする上で前提となる初期皮膜についての知見をまとめた．

第 3 章では，同様にイオン液体中での再不働態化特性評価に先立ち，水溶液中における再不働態化挙動に関してスクラッチ試験により評価した．また，電気化学インピーダンス測定結果をもとに不働態皮膜の電子構造におよぼす不働態化処理条件の影響を検討した．さらに，得られた知見から再不働態化特性におよぼす健全部皮膜の影響について考察した．

第 4 章では，イオン液体中におけるステンレス鋼のアノード・カソード分極挙動について検討した．イオン液体中の分極挙動に，イオン液体中の微量水分が大きく影響することが明らかとなったため，含水率に着目して述べた．また，イオン液体中におけるステンレス鋼構成元素の溶出量や溶出メカニズムについて考察を行った．さらに，得られた知見から，イオン液体中でステンレス鋼が耐食性を示す含水率の閾値を検討した．

第 5 章では，イオン液体中で電位掃引が行われた場合の不働態皮膜の変質過程について検討した．電池部材を念頭におく場合，ステンレス鋼がイオン液体中で長期間，多大な回数の電位印加を受けることが予想される．そこで，イオン液体中でステンレス鋼に繰り返し電位分極（CV）を行い，不働態皮膜の変質過程を把握することで，長期間使用された場合にステンレス鋼部材の耐食性が維持されるかを検討した．

第 6 章は結言であり，本研究で得られた重要な知見についてまとめた．

参考文献

1) K. Asami, K. Hashimoto and S. Shimodaira: J. Japan Inst. Metals, 40 (1976) 438-444.
2) K. Asami: Materia Japan, 35 (1) (1996) 60-65.
3) M. Hashimoto: Series take advantage of metallic materials in the field Stainless, (Kogyo Chosakai Publishing Co., Ltd., Tokyo, 2007).
4) I. Olefjord et al.: Corros. Sci., 31 (1990)89-98.
5) JAPAN STAINLESS STEEL ASSOCIATION: SUTENRESU-KOU NO KAGAKU TO SAISHINGIJUTSU, (JAPAN STAIN-LESS STEEL ASSOCIATION, Tokyo, 2011).
6) M. S. Dresselhaus and I. L. Thomas: Nature 414 (2001) 332-337.
7) J. B. Goodenough and Y. Kim: Chem. Mater., 22 (2010) 587-603.
8) P. Patel et al.: MRS Bull. 39 (2014) 214-215.
9) M. Watanabe et al.: Advanced Batteries and Materials, (Kyoritsu Publishing Co., Ltd., Tokyo, 2012).
10) T. Kudo, M. Hibino, I. Honma: LICHIUMU ION DENCHI NO KAGAKU, (UCHIDA ROKAKUHO Publishing CO., Ltd., Tokyo, 2010).
11) H. Ohno et al.: Ionic Liquid II – Marvelous Developments and Colorful Near Future –, (CMC Publishing Co., Ltd., Tokyo, 2006).
12) K. Nishikawa et al.: ION-EKITAI NO KAGAKU, (Maruzen Publishing Co., Ltd., Tokyo 2012).
13) P. Walden et al.: Bull. Imper. Sci. (St. Petersturg), 1800 (1914) 405-422.
14) F. H. Hurley and T. P. Wier Jr.: J. Electrochem. Soc., 98 (1951) 203-206.
15) J. S. Wilkes et al.: Inorg. Chem., 21 (1982) 1263-1264.

16) M. Schlesinger et al.: Modern Electroplating, Fifth Edition, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 2010).

17) J. S. Wilkes et al.: J. Chem. Soc., Chem. Comm., 13 (1992) 965-967.

18) James H. Davis, Jr et al.: Chem. Lett., 33 (2004) 1072-1077.

19) H. Ohno et al.: Electrochemical Aspects of IONIC LIQUIDS SECOND EDITIOIN, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 2011).

20) R. F. de Souza et al.: Electrochem. Comm., 5 (2003) 728-731.

21) S. Ito et al.: NANO, 9 (2014) 1440010-1-1440010-11.

22) N. Terasawa et al.: Polymer, 51 (2010) 3372-3376.

23) T. Zhang and H. Zhou: Angew. Chem. Int. Ed., 51 (2012) 11062-11067.

24) A. E. Jimenez and M.-D. Bermudez: Tribol. Lett., 33 (2009) 111-126.

25) Y. Fukaya et al.: Chem. Commun., 47 (2011) 1994-1996.

26) I. Sekine, M. Yuasa and I. Kani: Zairyo-to-Kankyo, 46 (1997) 424-435.

27) S. Masuda : Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University bachelor thesis (2013).

28) Chien-Hsiung Tseng et al.: Electrochem. Comm., 12 (2010) 1091-1094.

29) Pei-Chiung Lin et al.: Corros. Sci., 53 (2011) 4318-4323.

30) X. L. Yuan et al.: Corros. Eng., Sci. Tech., 48 (2013) 388-394.

31) Seung-Taek Myung et al.: Electrochem. Acta, 54 (2009) 5804-5812.

32) Seung-Taek Myung et al.: Electrochem. Acta, 55 (2009) 288-297.

33) W. Fredriksson and K. Edstrom: Electrochem. Acta, 79 (2012) 82-94.

34) M. Wada : Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University master thesis (2013).

35) D. A. Shifler, P. J. Moran and J. Kruger: Electrochem. Acta, 39 (1994) 2407-2413.

36) L. Peter and J. Arai: J. Appl. Electrochem., 29 (1999) 1053-1061.

第 2 章　STEM-EELS と XPS による不働態皮膜の構造解析

2.1　緒言

ステンレス鋼は，優れた機械的特性や加工性に加え，高い耐食性を示すことから，装置材料，自動車産業，建築産業，エレクトロニクス産業など，幅広い分野で一般的に用いられている．ステンレス鋼の優れた耐食性は，その表面に形成された不働態皮膜によりもたらされており，これまでに耐食性と皮膜構造の関係について様々な研究がなされてきた[1-3]．その結果，基本的に不働態皮膜中の Cr カチオン分率が高いほどステンレス鋼の耐食性が優れることが知られている．

不働態皮膜の膜厚や化学組成は，基板の化学組成と不働態皮膜が形成されたときの環境に大きく影響されることが知られている．例えば，基板の Cr 含有量が多いほど不働態皮膜中の Cr カチオン分率が高く，膜厚が薄い傾向にある[4，5]．さらに，Okamoto らや Asami らは種々の環境で形成された不働態皮膜の膜厚を測定し，中性溶液中で形成された不働態皮膜は，酸性溶液中で形成された不働態皮膜と比較して膜厚が厚い傾向にあり，大気中で形成された不働態皮膜よりわずかに薄いことを報告した[6,7]．また，皮膜形成時の電位も不働態皮膜の膜厚や化学組成に影響を与え，電位が高いほど膜厚が厚くなること[5]，電位が 0.4 V_{SCE} 程度で最も皮膜中の Cr/Fe 比，Ni/Fe 比が高くなることが報告されている[8]．不働態皮膜の構造，すなわち不働態皮膜中での各金属元素の化学状態についても盛んに研究が行われている．一般的なステンレス鋼の不働態皮膜は，外層が水酸化物主体，内層が酸化物主体の二層構造になっており，それぞれの層は 1～5nm と薄く，耐食性は主として内層の酸化物が担っていると考えられている[8]．純 Fe や低 Cr 鋼の酸化

物層はスピネル構造に近い結晶構造を有しているが，不働態皮膜中の Cr カチオン分率が高いほど酸化物層の結晶性が失われ，非晶質構造へと変化する[9].

こうした不働態皮膜に関する知見を得るため，様々な解析法が提案されてきた[9-16]．代表的な不働態皮膜の解析法には各種電気化学的方法，X 線光電子分光法（XPS），オージェ電子分光法（AES），二次イオン質量分析法（SIMS）等の真空中における表面分析，エリプソメトリーなどがあり，不働態皮膜の膜厚，化学組成や構成元素の化学状態についての知見を得ることができる．また，近年では原子間力顕微鏡（AFM），走査型トンネル顕微鏡（STM），電気化学走査型トンネル顕微鏡（ECSTM）による直接観察や，さらには放射光を用いた不働態皮膜の構造解析が試みられている．Marcus らは(100)方位のオーステナイト系ステンレス鋼単結晶に形成された不働態皮膜の構造を STM および ECSTM を用いて詳細に解析し，不働態化処理直後は外層が Cr 水酸化物主体，内層が Cr_2O_3 および Fe_2O_3 の複酸化物の二層構造であるが，大気中に放置すると徐々にヒドロキシル基が抜けて複酸化物単層になると報告した[14-16]. Davenport らは水溶液中で純 Fe に形成した不働態皮膜の結晶構造を STM ならびに放射光 X 線回折法により解析し，従来考えられていた□-Fe_2O_3 とも Fe_3O_4 とも異なる新しい構造（LAMM 相）と報告した[17]. Sato らは放射光 X 線回折法を純 Fe，SUS304 ならびに SUS316 に形成された不働態皮膜に適用し，その回折パターンの特徴を明らかにした[18].

近年，走査型透過電子顕微鏡（Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM）がステンレス鋼[19-22]や炭素鋼[23]に形成された不働態皮膜の解析に用いられるようになった．STEM による皮膜の直接観察に加えて，Oh らや Gunay らはそれぞれステンレス鋼の不働態皮膜ならびに炭素鋼に形成する酸化皮膜の解析にエネルギー損失分光法（Electron Energy Loss

Spectroscopy: EELS）を適用した．特に，Gunay らはコンクリートの細孔溶液を模擬した環境中で炭素鋼に形成された酸化皮膜の EEL スペクトルを分析し，その原子構造を明らかにした．しかしながら，ステンレス鋼に形成された不働態皮膜の原子構造について EELS により詳細に解析した例はない．

そこで本研究では，pH8.4 のホウ酸緩衝液または 0.5M 硫酸水溶液中で Fe-22Cr 合金に形成された不働態皮膜の原子構造を STEM-EELS により解析した．さらに，STEM-EELS と XPS から得られた知見を比較検討した．

2.2　実験方法

2.2.1　試料

供試材として,真空溶解により作製した厚さ 1 ㎜の Fe-22mass%Cr 合金(不純物含有量は 0.01mass%以下．以降は Fe-22Cr 合金と称する）を用いた．プレス打ち抜き機を用いて Fe-22Cr 合金板を 15mmφの円板に加工した．円板の表面を湿式研磨により鏡面仕上とし，メタノール，脱イオン水の順に超音波洗浄した後，温風乾燥して試験片とした．

また，比較材として厚さ 1mm の純 Fe 板，分析のための標準試料として粉末状の Fe 酸化物(FeO, Fe_3O_4, α-Fe_2O_3, γ-Fe_2O_3), Fe オキシ水酸化物(α-FeOOH, γ-FeOOH)，Cr 酸化物（Cr_2O_3），Cr 水酸化物（$Cr(OH)_3$）を用いた．純 Fe 板は真空溶解により鋳造後，冷間圧延により作製した．酸化防止のため機械油に浸漬した状態で運搬し，エタノールで洗浄した後，ただちに FIB 加工に供した．粉末状の標準試料は密閉容器を用いて運搬し，開封後ただちに FIB 加工に供した．

2.2.2　不働態化処理

不働態化処理条件（溶液，保持時間）を変化させることにより不働態皮膜の組成・構造を変化させた試料を作製した．不働態化処理の溶液として，特級試薬と脱イオン水から調製した 0.15 kmol/m^3 H_3BO_3＋0.0375 kmol/m^3 $Na_2B_4O_7$ 水溶液（pH8.4．以下，ホウ酸緩衝液）および 0.5 kmol/m^3 H_2SO_4 水溶液（以下，0.5M 硫酸）を用いた．Ar 脱気した室温の処理溶液中で試験片に 0.4 $V_{Ag/AgCl}$ で 0.6 ks または 60 ks の定電位保持を行い，不働態皮膜を形成させた．

2.2.3　表面分析

不働態化処理により形成した表面皮膜中における各元素の結合状態について，XPS を用いて解析した．測定には，KRATOS ANALYTICAL 社製の X 線光電子分光器 AXIS NOVA を用いた．入射 X 線は単色化 Al-Kα線（エネルギー1486.6eV, 半値幅 0.26eV 以下）とし, 試料表面に対する入射角は 57.4°，X 線取り出し角は 90°および 30°にて実施した. 得られたスペクトルをピーク分離し，積分強度から結合状態を評価した.

2.2.4　STEM 観察ならびに EELS 分析

不働態皮膜の厚さ方向における構造, 組成や不働態皮膜中の各元素の化学状態について知見を得るため, 断面 STEM 観察および STEM-EELS 分析を行った．不働態化処理を施した試料の中央近傍から，FIB を用いて断面試料を切り出した．FIB 加工の際には試料表面の汚染や損傷を防止するため，蒸着装置内で試料表面に約 120 nm のカーボン膜を蒸着した後，FIB 装置内で W 蒸着膜を形成させ補強した．その後，FIB-マイクロサンプリング法により幅 30 μm×厚さ 10μm×深さ 5μm の領域を摘出して Mo 製のメッシュに固定した. 摘出した試料片の中央部をさらに加工して最終的に厚さ 60 nm の薄膜とし，TEM 観察に供した.

また, 不働態皮膜の厚さ方向について得られた知見を確認するため, 位置分解能 EELS による解析を行った．位置分解能 EELS 測定には日立ハイテクノロジーズ社製 HF-3300 および Gatan 社製 GIF Quantum 965 を用いた．加速電圧は 300 kV，エネルギー分散 0.05 eV/pixel，取り込み時間 20 s，スペクトル抽出幅（Y 方向）は 20 pixel（0.66 nm）とした.

2.3　実験結果

2.3.1　Fe-22Cr 合金に形成した不働態皮膜の STEM 断面観察結果

Fig. 2-1(a) と **2-1(b)** に，ホウ酸緩衝液ならびに硫酸水溶液中で 0.6 ks の不働態化を施した Fe-22Cr 合金の断面 STEM 観察結果を示す．双方ともに合金表面が不働態皮膜に覆われていることがわかる．さらにホウ酸緩衝液中で不働態化した試料は比較的平滑な表面を示す一方で，硫酸水溶液中で不働態化した試料の表面は明らかな凹凸が認められた．**Fig. 2-2** は，**Fig. 2-1** に示した不働態皮膜の STEM および HAADF-STEM 像である．**Fig. 2-2(a)** および **2-2(c)** の挿図は，STEM 像に赤い点線で示した範囲について高速フーリエ変換（FFT）を行うことで得られた電子回折図形である．EDX で分析した不働態皮膜および合金基板の化学組成を **Table 2-1** に示す．分析位置は **Fig. 2(b)** と **2(d)** の HAADF-STEM 像に示した．表中に Cr カチオン分率も併記した．ホウ酸緩衝液中で形成された不働態皮膜は，膜厚が約 3nm であり，不働態皮膜中の Cr カチオン分率は合金基板（22.9%）とほぼ同等の 22.4%と見積もられた．一方，硫酸水溶液中で形成された不働態皮膜は，膜厚が約 2.4nm とホウ酸緩衝液中で形成された皮膜と比較して薄かった．さらに不働態皮膜中

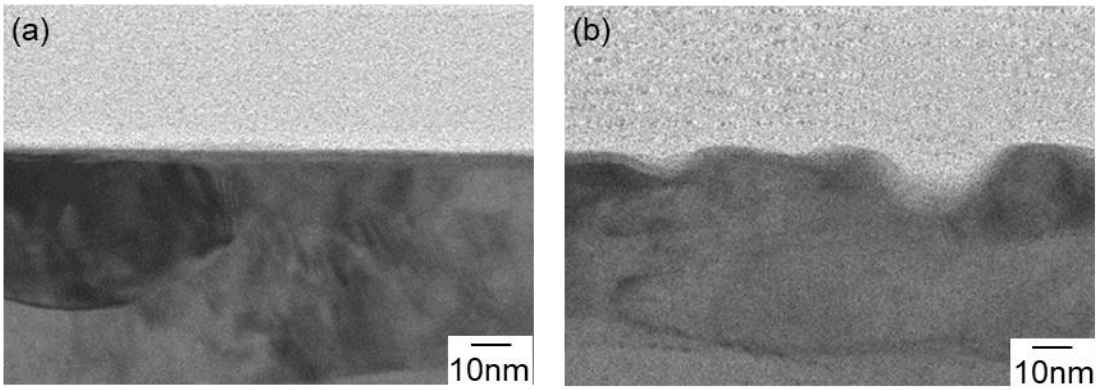

Fig. 2-1　Cross-sectional STEM images of passive films formed on Fe-22Cr alloy in (a) borate buffer solution (pH8.4) and (b) a 0.5M H_2SO_4 at $0.4V_{Ag/AgCl}$ for 0.6 ks.

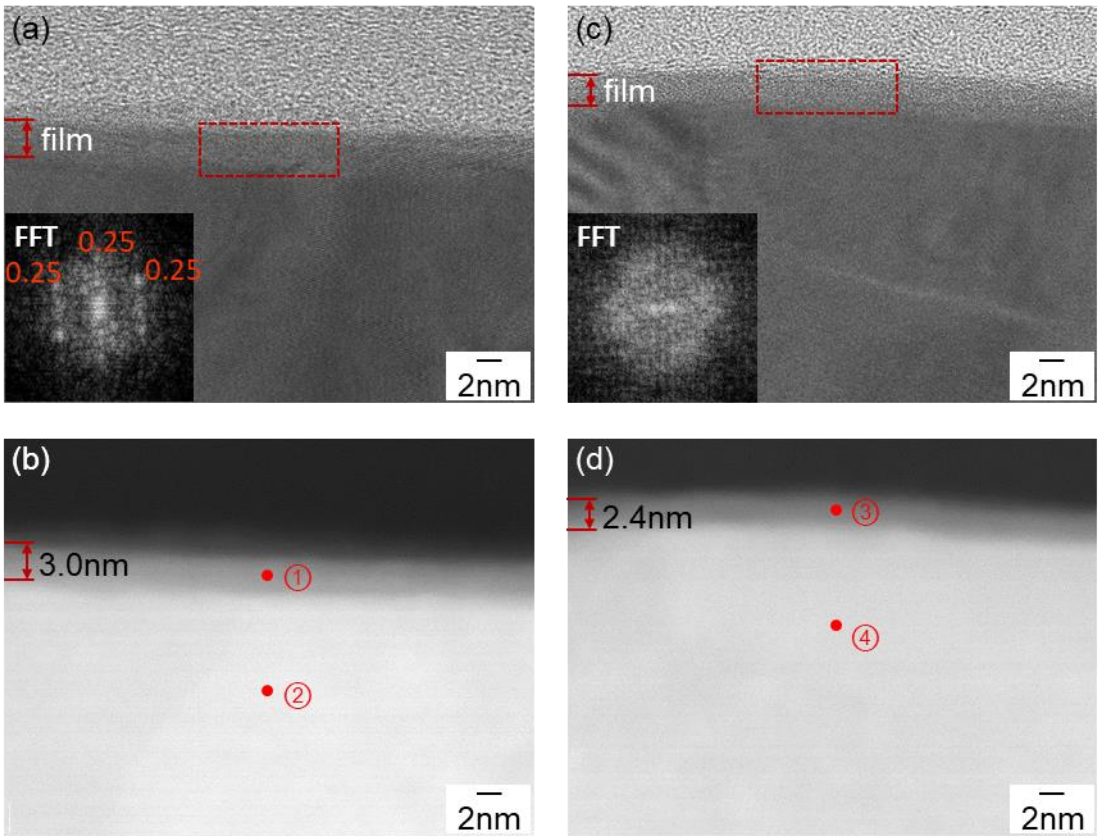

Fig. 2-2 (a, c) Cross-sectional STEM and (b, d) HAADF images of the passive films formed on Fe-22Cr alloy at $0.4V_{Ag/AgCl}$ for 0.6ks in the solutions; (a, b) borate buffer solution(pH8.4), (c, d) 0.5M H_2SO_4. The insets are FFT images obtained from the regions indicated by dotted frames in the STEM images. The numbers in the HAADF images mean the location where the EDX quantitative analysis was carried out.

Table 2-1 EDX quantitative analysis of passive films formed on Fe-22Cr alloy at $0.4V_{Ag/AgCl}$ for 0.6ks in the borate buffer and sulfric acid solutions.

(at%)

point	O	Cr	Fe	Cr cation %
①	41.0	13.2	45.8	22.4
②	0	22.9	77.1	22.9
③	43.6	20.5	35.8	36.4
④	0	23.6	76.4	23.6

の Cr カチオン分率が 36.4%と合金基板（23.6%）と比較して高かった．ホウ酸緩衝液中で形成された不動態皮膜の FFT 電子回折図形で 6 回対称の回折斑点が認められた．格子面間隔は 0.25nm と見積もられた．同様の回折図形は不働態皮膜の複数個所で認められ，ホウ酸緩衝液中で 0.6 ks の処理で形成された不働態皮膜は，部分的に結晶化していることが示唆された．ホウ酸緩衝液中で形成された不働態皮膜が Fe と Cr の混合酸化物と仮定し，不働態皮膜の構造は$(Fe_{0.6}Cr_{0.4})_2O_3$に類似した結晶構造と同定された．一方，硫酸水溶液中で形成された不働態皮膜については，不働態皮膜のどの部分においても FFT 電子回折図形に周期秩序が認められなかった．

Fig. 2-3 にホウ酸緩衝液ならびに硫酸水溶液中で 60 ks の不働態化処理を施した表面の断面 STEM 像および HAADF-STEM 像を示す．いずれの試料も視野全域で凹凸の少ない比較的フラットな表面であり，ホウ酸緩衝液中で形成された不働態皮膜上には **Fig. 2-3(a)** に矢印で示したノジュール状の堆積物が不均一に散在していた．双方の溶液中において 60ks で形成された不働態皮膜の膜厚は 0.6ks で形成された不働態皮膜の膜厚とほぼ同等であった．HAADF-STEM 像に示した位置の，不働態皮膜（②，③），合金基板（④，⑤）ならびにノジュール状の堆積物（①）について，化学組成を分析した．**Table 2-2** に分析結果を示す．0.6ks の場合と同様に，硫酸水溶液中で形成された不働態皮膜の Cr カチオン分率は，ホウ酸緩衝液中で形成されたものと比較して高かった．ホウ酸緩衝液中で形成された不働態皮膜上のノジュール状堆積物からは，不働態皮膜内と比較して，Fe 元素が多く検出された．

2.3.2　不働態皮膜中の元素の化学状態（EELS）

本研究における Fe-22Cr 合金上の不働態皮膜を構成する元素の化学状態を EELS により分析した．**Fig. 2-4(a)**と **2-4(b)**に，ホウ酸緩衝液または硫酸水溶

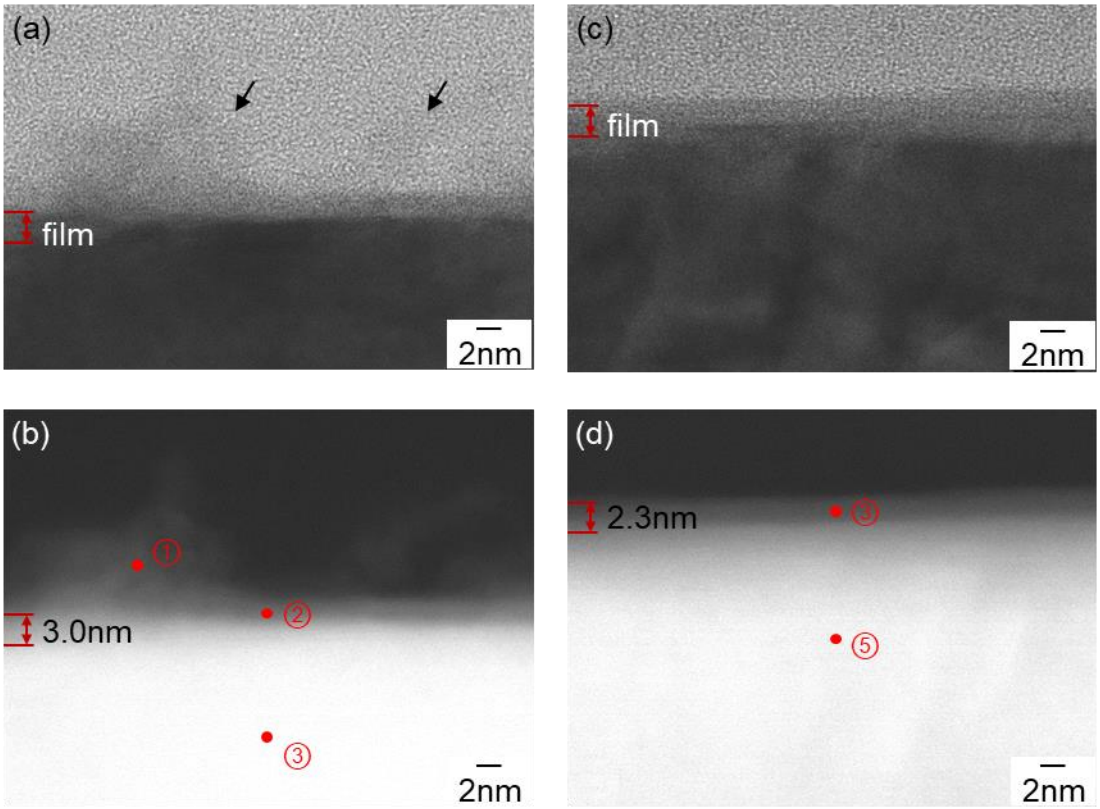

Fig. 2-3 (a, c) Cross-sectional STEM and (b, d) HAADF images of the passive films formed on Fe-22Cr alloy at $0.4V_{Ag/AgCl}$ for 60ks in the solutions; (a, b) borate buffer solution (pH8.4), (c, d) 0.5M H_2SO_4. The number in the HAADF images mean the location where the EDX quantitative analysis was carried out.

Table 2-2 EDX quantitative analysis of passive films formed on Fe-22Cr alloy at $0.4V_{Ag/AgCl}$ for 60ks in the borate buffer and sulfuric acid solutions.

(at%)

point	O	Cr	Fe	Cr cation %
①	47.6	8.6	43.8	16.4
②	40.6	15.3	44.1	25.8
③	0	23.5	76.5	23.5
④	44.2	16.5	39.3	29.6
⑤	0	23.6	76.4	23.6

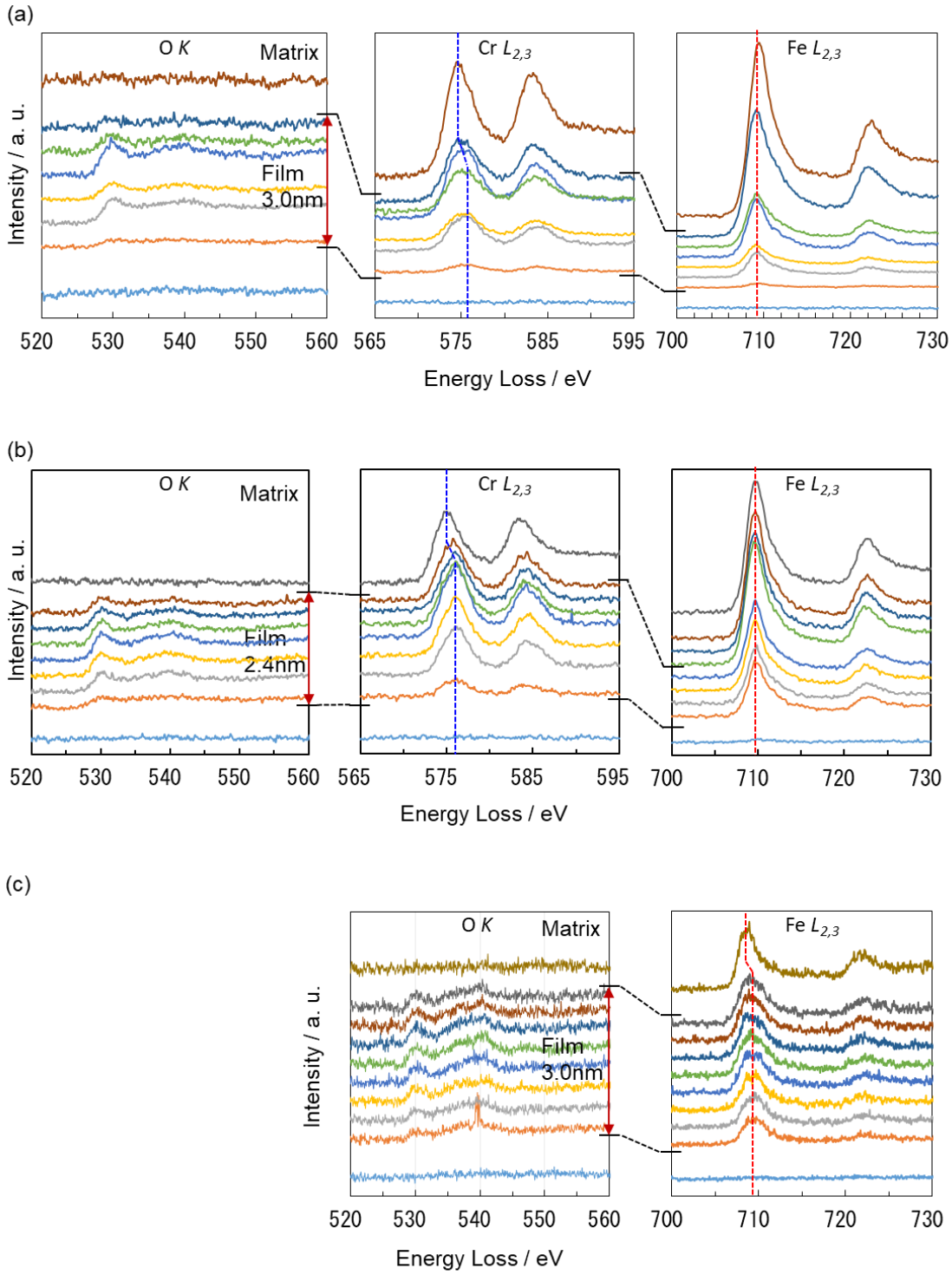

Fig. 2-4 EELS spectra measured on Fe-22Cr alloy surfaces passivated at 0.4$V_{Ag/AgCl}$ for 60 ks in (a) the borate buffer and (b) sulfuric acid solutions. EELS spectra measured on as-rolled pure Fe are also included for comparison in (c).

液中で60ksの不働態化処理を施したFe-22Cr合金のEELSライン分析結果をそれぞれ示す. 蒸着カーボン層から合金下地まで板厚方向に不働態皮膜のスペクトルを測定した. **Fig. 2-4(c)**に，圧延ままの純 Fe の STEM-EELS スペクトルを比較として示した. 純 Fe 基板は測定前に不働態化処理を施しておらず，表面皮膜は大気中で形成されたものと考えられる. O-K スペクトルにおいて 530eV 付近にピークが認められる範囲に，不働態皮膜が存在すると考えられる. 双方の溶液中で形成された不働態皮膜の外層と内層ともに, Cr-L_3 スペクトルの576.2eVにピークが認められた. 不働態皮膜から得られたCr-L_3 ピーク位置は，合金基板から認められたピーク（575eV）からシフトしていた. 不働態皮膜と合金基板から得られたスペクトルの形状とピーク位置は，それぞれ Cr_2O_3，金属 Cr の標準試料から得られたスペクトルと一致した. Fe-22Cr 合金ならびに純 Fe に形成された不働態皮膜から得られた Fe-$L_{2,3}$ スペクトルの形状とピーク位置は，不働態皮膜の内層と外層で同様であった. Fe-22Cr における不働態皮膜の Fe-L_3 ピーク位置は 709.6eV で，合金基板のピーク位置とほぼ同等であるのに対して，純 Fe の場合は不働態皮膜のピーク（709.6eV）と Fe 基板のピーク（708.6eV）とで 0.9eV のシフトが認められた. Fe-22Cr 合金と純 Fe に形成された不働態皮膜から得られた Fe $L_{2,3}$ スペクトルを，種々の Fe 酸化物（FeO，Fe_3O_4，α-Fe_2O_3，γ-Fe_2O_3）や Fe オキシ水酸化物（α-FeOOH，γ-FeOOH）の標準試料と比較した結果，Fe-22Cr 合金ならびに純 Fe に形成された不働態皮膜は Fe_3O_4 またはγ-Fe_2O_3 と推察された. Fe_3O_4 の Fe-L_3 スペクトルは 709.5eV 近傍にのみピークが認められるのに対し，γ-Fe_2O_3 ではさらに 708.2eV 近傍にプレピークが認められると報告されている[22]. 本研究において Fe-22Cr 合金に形成された不働態皮膜から得られた Fe-L_3 スペクトルにプレピークやショルダーが認められず，スペクトル形状が Fe_3O_4 と類似していた. ホウ酸緩衝液中での不働態皮膜上に認め

られたノジュール状の堆積物中においては，Cr-$L_{2,3}$ と Fe-$L_{2,3}$ スペクトルはそれぞれ Cr_2O_3，Fe_3O_4 と形状が類似していた．

2.3.3 不働態皮膜中の元素の化学状態（XPS）

本研究においてホウ酸緩衝液ならびに硫酸水溶液中で Fe-22Cr 合金に形成した不働態皮膜の構成元素の化学状態を XPS により分析した．**Fig. 2-5** に pH8.4 のホウ酸緩衝液ならびに硫酸水溶液中で 0.6 ks の不働態化処理した Fe-22Cr 合金について測定した Fe 2p，Cr 2p および O 1s スペクトルを示す．光電子取り出し角は 90°である．得られた各元素のスペクトルは複数の化学状態に分離された．Fe 2p スペクトルは，金属の $Fe^{0(met)}$，2 価および 3 価の酸化物である $Fe^{2+(ox)}$，$Fe^{3+(ox)}$，そしてサテライトピーク $Fe^{3+(sat)}$の 4 つのピークに分離された．Fe 水酸化物および Fe オキシ水酸化物のピークを用いることなく明瞭に分離できた．Cr $2p_{3/2}$ スペクトルも同様に金属の $Cr^{0(met)}$，3 価の酸化物の $Cr^{3+(ox)}$，3 価の水酸化物の $Cr^{3+(hyd)}$，そしてサテライトピーク $Cr^{3+(sat)}$の 4 つのピークに分離された．6 価 Cr ならびに Cr オキシ水酸化物は本研究で認められなかった．O 1s スペクトルの場合，スペクトルは酸化物（O^{2-}），水酸化物（OH^-），水（H_2O）の 3 つのピークで構成されていた．**Fig. 2-6**，**Fig. 2-7** に，各溶液中で 60 ks の不働態化処理を施した Fe-22Cr 合金の不働態皮膜について，取り出し角 90°または 30°で測定した Fe 2p，Cr 2p，O 1s のスペクトルをそれぞれ示す．60ks で形成された不働態皮膜のスペクトルは 0.6ks で形成された不働態皮膜と同様の化学状態に分離できた．

Table 2-3 に各化学状態に分離したピークの積分強度について，酸化物の積分強度で規格化してまとめた．なお，Fe スペクトルは $Fe^{3+(ox)}$の積分強度で各成分の積分強度を規格化した．O 1s，Fe 2p，Cr 2p のスペクトルについて分離した全てのピークの積分強度合計に対する OH^-，$Cr^{3+(hyd)}$，$Fe^{3+(ox)}$の積

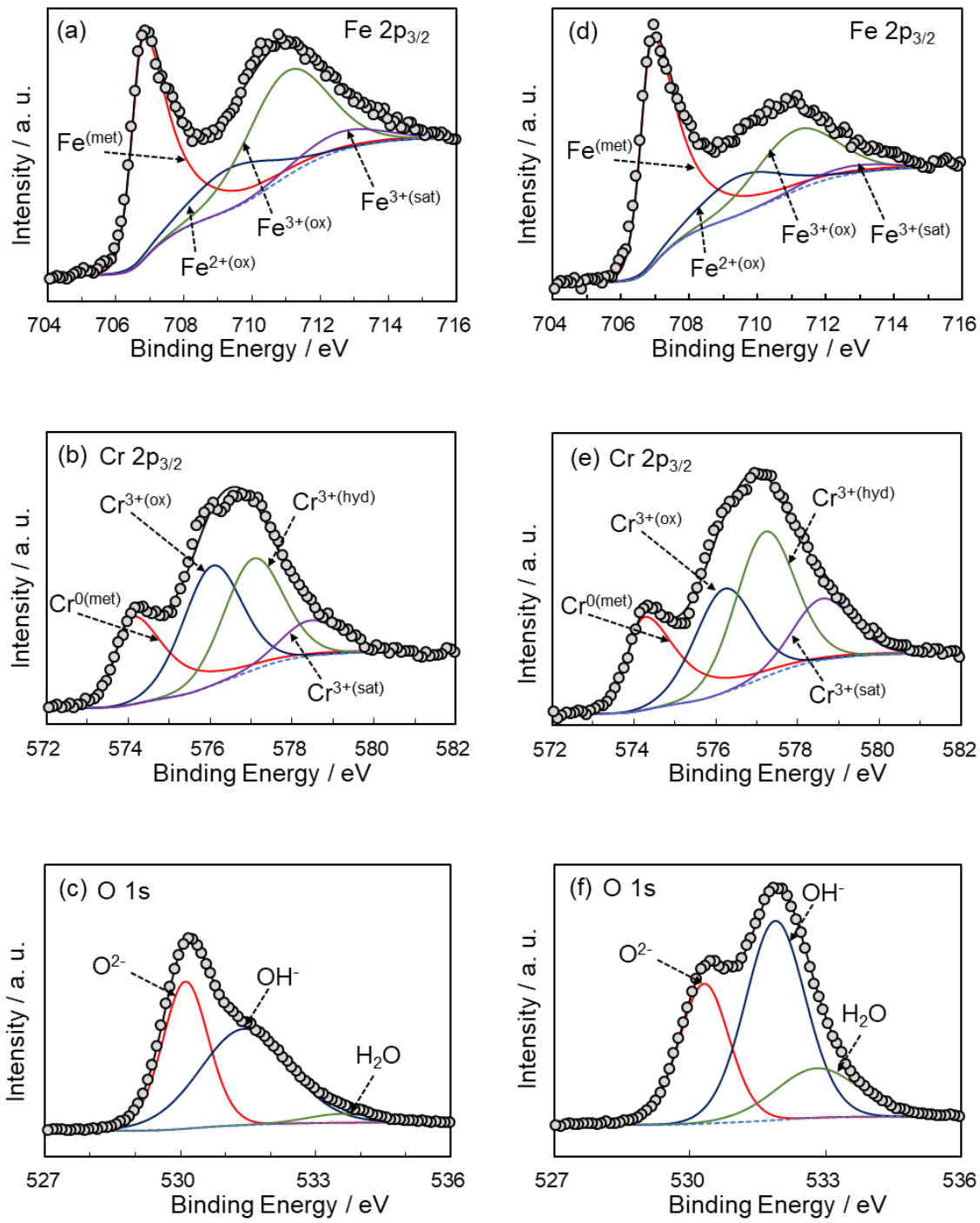

Fig. 2-5 (a, d) $Fe2p_{3/2}$, (b, e) $Cr2p_{3/2}$ and (c, f) O1s XPS spectra measured on Fe-22Cr alloy surfaces with the take off angle of 90˚. The alloy surfaces were passivated at $0.4V_{Ag/AgCl}$ for 0.6 ks in (a-c) the borate buffer solution and (d-f) the sulfuric acid solution.

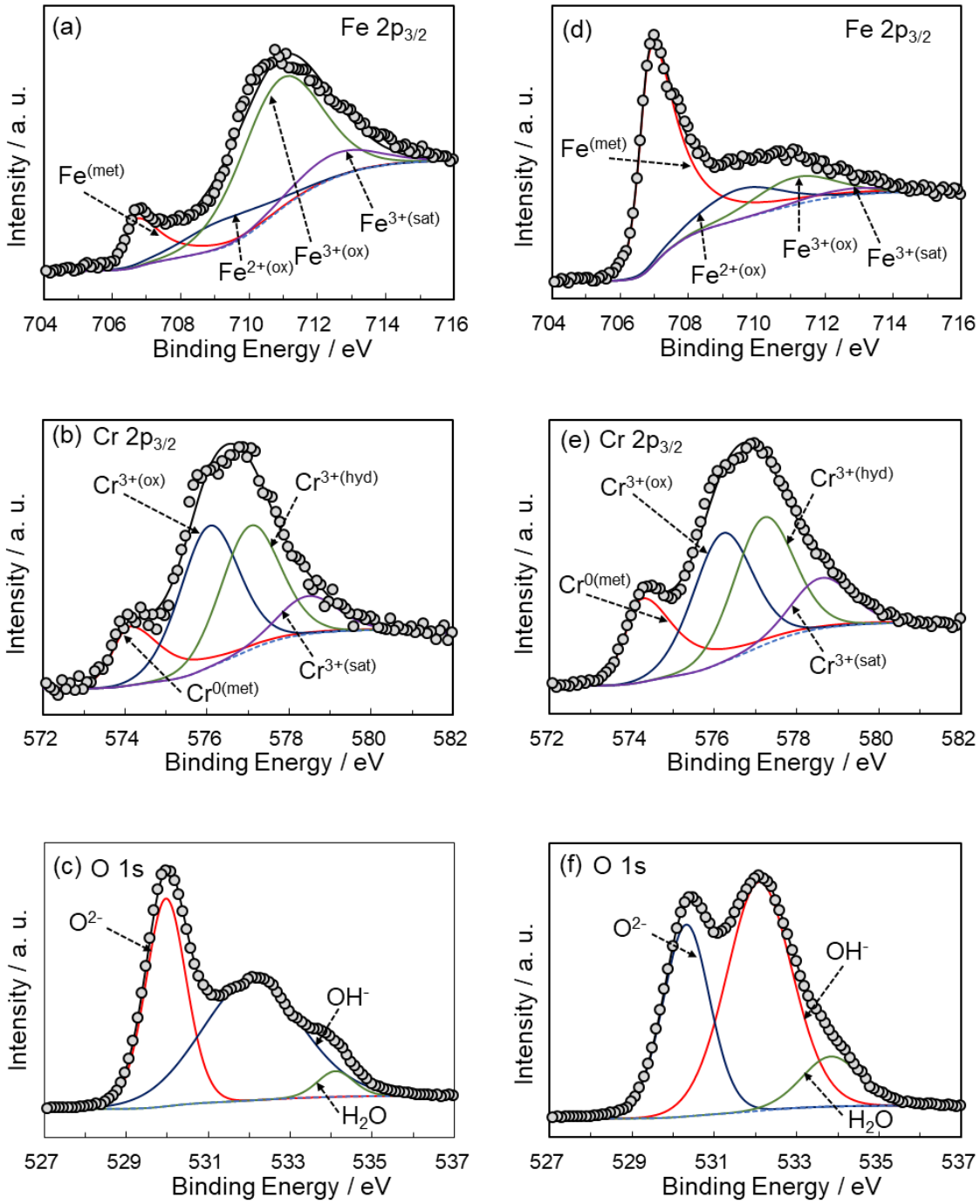

Fig. 2-6 (a, d) $Fe2p_{3/2}$, (b, e) $Cr2p_{3/2}$ and (c, f) O1s XPS spectra measured on Fe-22Cr alloy surfaces with the take-off angle of 90˚. The alloy surfaces were passivated at $0.4V_{Ag/AgCl}$ for 60 ks in (a-c) the borate buffer solution and (d-f) the sulfuric acid solution.

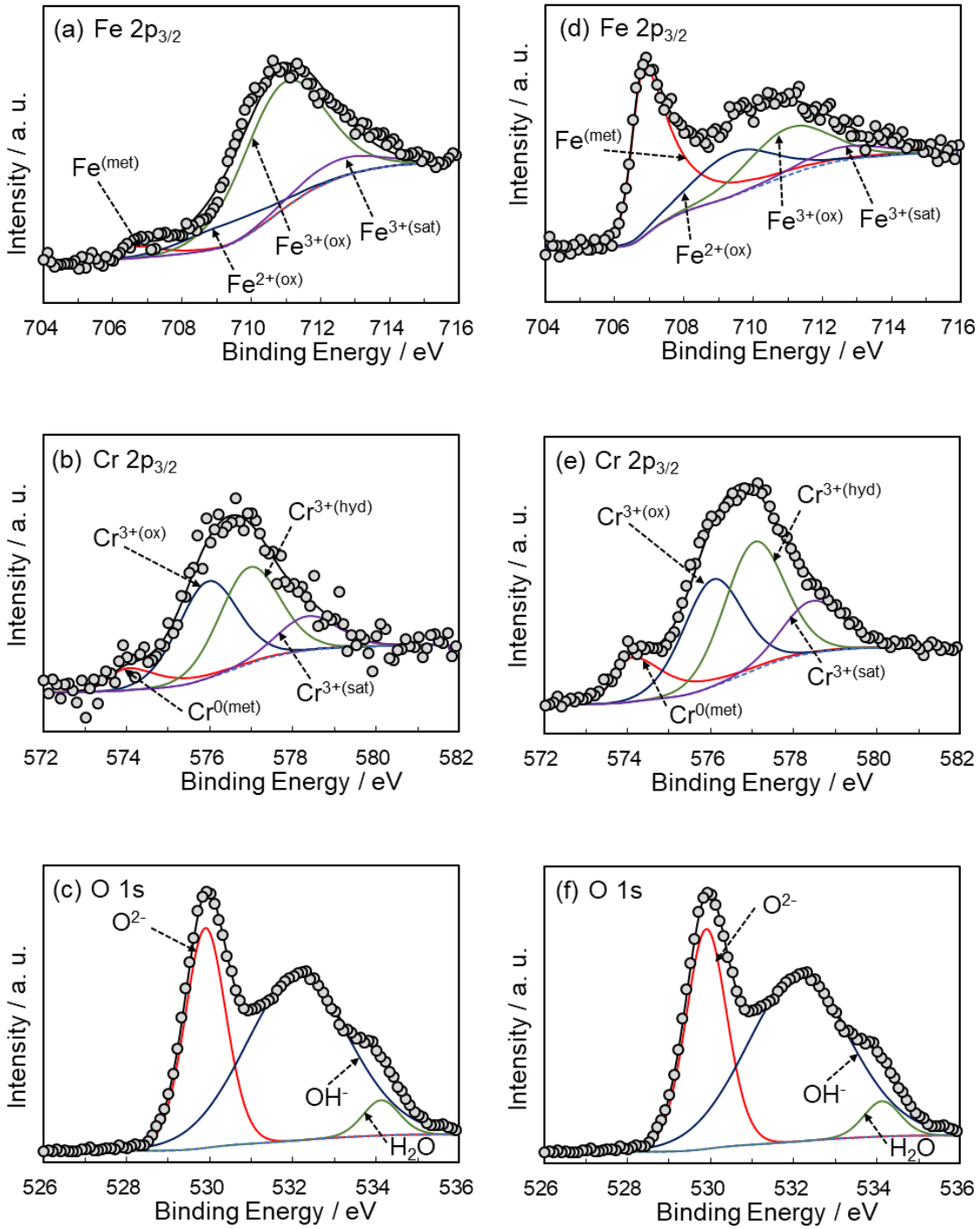

Fig. 2-7 (a, d) $Fe2p_{3/2}$, (b, e) $Cr2p_{3/2}$ and (c, f) O1s XPS spectra measured on Fe-22Cr alloy surfaces with the take-off angle of 30˚ . The alloy surfaces were passivated at $0.4V_{Ag/AgCl}$ for 60 ks in (a-c) the borate buffer solution and (d-f) the sulfuric acid solution.

分強度の比率を算出して，**Table 2-4** にまとめた．不働態化処理時間によらず，硫酸水溶液中で形成された不働態皮膜はホウ酸緩衝液中で形成された不働態皮膜と比較して，$Cr^{3+(hyd)}$の比率が大きく，OH^-，$Fe^{3+(ox)}$の比率が小さかった．さらに取り出し角 30°で得られた OH^-，$Cr^{3+(hyd)}$，$Fe^{3+(ox)}$の比率は取り出し角 90°と比較して大きいことがわかる．XPS 分析から，双方の水溶液中で形成した不働態皮膜の最表層に水酸化物層が存在すること，3 価の Fe 酸化物が存在し，特にホウ酸緩衝液中で 60ks の不働態化処理を施した場合に多いことが明らかとなった．これらの知見は EELS 分析にて得られた，EELS スペクトルの形状が Cr_2O_3 と Fe_3O_4 に良く一致する，すなわち水酸化物が観察されず，Fe の価数が 2.66 であるという知見と大きく異なった．

Table 2-3　XPS peak areas calculated from the deconvolution peaks shown in Figs. 2-5~2-7.

Solution	Time (ks)	Angle (°)	Intensity (a. u.)										
			O^{2-}	OH^-	H_2O	$Cr^{0(met)}$	$Cr^{3+(ox)}$	$Cr^{3+(hyd)}$	$Cr^{3+(sat)}$	$Fe^{0(met)}$	$Fe^{2+(ox)}$	$Fe^{3+(ox)}$	$Fe^{3+(sat)}$
Sulfuric acid	0.6	90	1.00	1.72	0.59	0.90	1.00	1.40	0.56	2.04	0.64	1.00	0.13
	60.0	90	1.00	1.67	0.33	0.64	1.00	0.99	0.39	4.38	1.11	1.00	0.24
		30	1.00	2.06	0.55	0.41	1.00	1.20	0.49	1.93	0.92	1.00	0.29
Borate buffer solution (pH8.4)	0.6	90	1.00	1.26	0.09	0.73	1.00	0.93	0.30	1.16	0.40	1.00	0.18
	60.0	90	1.00	1.43	0.11	0.41	1.00	0.88	0.27	0.20	0.21	1.00	0.18
		30	1.00	1.84	0.15	0.23	1.00	1.00	0.35	0.05	0.18	1.00	0.14

Table 2-4　Ratios of XPS peak areas calculated from the data shown in Table 2-3.

Solution	Time (ks)	Angle (°)	Intensity (a. u.)		
			OH^- / O_{total}	$Cr^{3+(hyd)} / Cr_{Total}$	$Fe^{3+(ox)} / Fe_{Total}$
Sulfuric acid	0.6	90	0.52	0.42	0.27
	60.0	90	0.56	0.38	0.15
		30	0.57	0.46	0.26
Borate buffer solution (pH8.4)	0.6	90	0.54	0.35	0.39
	60.0	90	0.56	0.38	0.71
		30	0.62	0.45	0.82

2.3.4　不働態皮膜中の元素の化学状態（SR-EELS）

EEL スペクトルにより不働態皮膜の構成元素の化学状態をさらに詳細に検討するため，位置分解能 EELS 法（Spaciall Resolved Electron Energy Loss Spectroscopy: SR-EELS）を用いて硫酸水溶液中で 60ks の不働態化処理を施した Fe-22Cr 合金の不働態皮膜を分析した．SR-EELS は TEM 明視野像中の長方形状のスリット範囲内における EELS スペクトルのピーク位置を精度よく測定する手法である．測定は任意の方向に沿って行う（本研究では不働態皮膜の膜厚方向に沿って測定を実施した）．したがって，SR-EELS より得られる情報は一次元に限定されるが，極めて高い空間分解能が期待できる．一般的な EELS ライン分析では，ライン上の各測定点ごとにスペクトルを検出し，それぞれ個別にゼロロスのずれに代表される測定誤差を修正してピーク位置を決めるのに対し，SR-EELS では試料上の異なる位置のスペクトルを，検出器上の異なる位置に投影することで，複数点のスペクトルを同時に測定するため，スペクトル形状やピーク位置のわずかな差異も検出可能である [24-26]．さらに，STEM-EELS と異なり電子線走査を行わないため，一般的な STEM-EELS と異なり，測定時の試料へのダメージも最低限に抑制できる．本研究では SR-EELS を用いて不働態皮膜の外層から基板へ向かって板厚方向でのスペクトルを測定することで，スペクトル形状とピーク位置の差異を精査した．

Fig. 2-8 に硫酸水溶液中で 60 ks 保持した Fe-22Cr 合金に形成した不働態皮膜から得られた SR-EELS スペクトルを示す．**Fig. 2-8(a)**の明視野像中に測定位置を示した．O-K スペクトルが認められた測定位置 1～3 の領域が不働態皮膜と考えられる．不働態皮膜から得られた Cr-$L_{2,3}$ スペクトルの形状およびピーク位置は不働態皮膜の外層と内層とで差異が認められなかった．また，スペクトル形状とピーク位置は Cr_2O_3 標準試料のスペクトルとほぼ一致

した．基板（測定位置 4，5）から得られた Fe-$L_{2,3}$ スペクトルは比較材の純 Fe から得られたスペクトルと類似の形状であったが，ピーク位置が不働態皮膜（測定位置 1～3）と同等であった．不働態皮膜から得られた Fe-$L_{2,3}$ スペクトルの形状とピーク位置は Fe_3O_4 に類似していた．しかしながら，**Fig. 2-9** に示した不働態皮膜（測定位置 1～3）から得られた Fe-L_3 スペクトルの拡大図において，不働態皮膜の表層から中央にかけてスペクトルにわずかなショルダーが認められた．ショルダーの位置はγ-Fe_2O_3，すなわち Fe^{3+}(ox) に観察されるプレピーク位置と一致した．これらの結果から 60ks で Fe-22Cr に形成された不働態皮膜は，XPS で認められた Fe_2O_3 を外層に含有し，Fe_3O_4 主体で構成されていると推察される．XPS での解析において，すべての Fe2p と Cr2p スペクトルが金属，酸化物，水酸化物に分離でき，水酸化物ピークの相対強度が光電子取り出し角 30º のときに明確になった．これは不働態皮膜が内層の酸化物層と外層を覆う水酸化物層から構成されることを示唆している．その一方で，Fe-22Cr 合金の不働態皮膜から STEM-EELS および SR-EELS によって得られた Fe と Cr のスペクトルは，内層と外層ともに酸化物のスペクトルと一致した，すなわち，水酸化物またはオキシ水酸化物と見做せるピークは認められなかった．XPS は非破壊分析であり，FIB 加工時にカーボン保護膜がコンタミとして付着するため不働態皮膜の最表層の分析精度が低下する EELS と比較して表面感度の高い分析手法である．つまり，XPS では不働態皮膜の最表層に存在する水酸化物を検出できたが，EELS ではカーボン保護膜によりスペクトルが不明瞭となり，検出できなかったと考えられる．

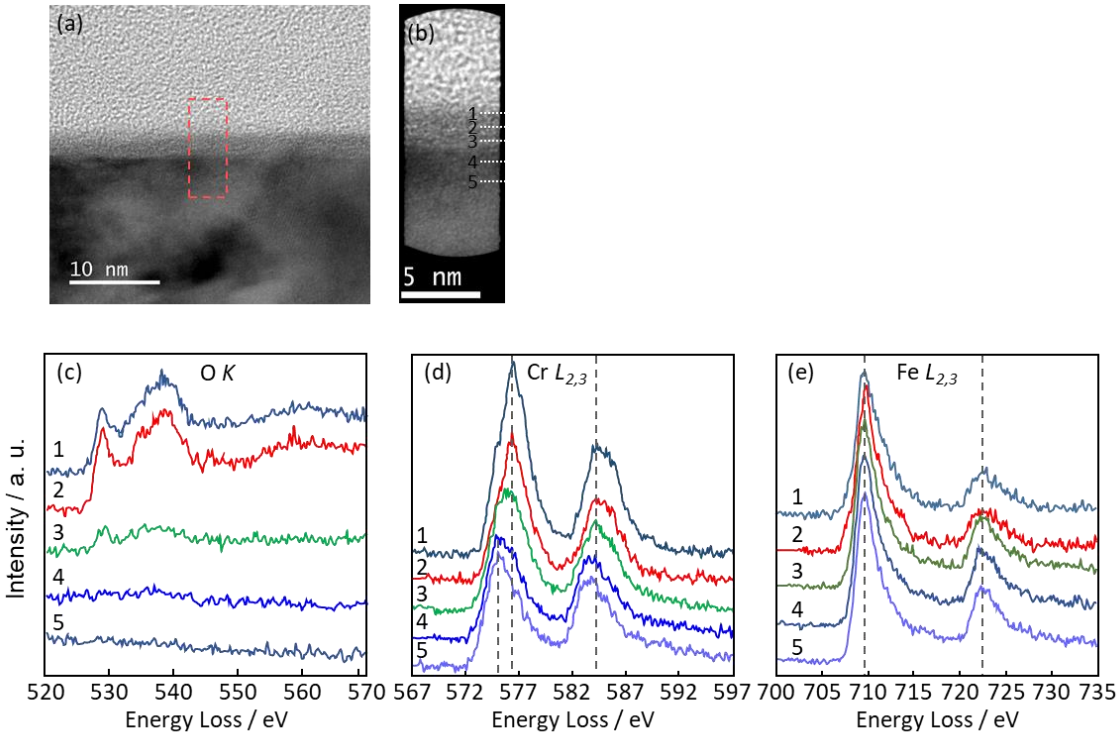

Fig. 2-8 STEM images of Fe-22Cr alloy surface passivated at $0.4V_{Ag/AgCl}$ for 60ks in the sulfuric acid solution (a) without and (b) through the rectangular slit for the SR-EELS measurement. EELS spectra of various elements obtained from the alloy surface; (c) O-*K*, (b) Cr-$L_{2,3}$, (e) Fe-$L_{2,3}$.

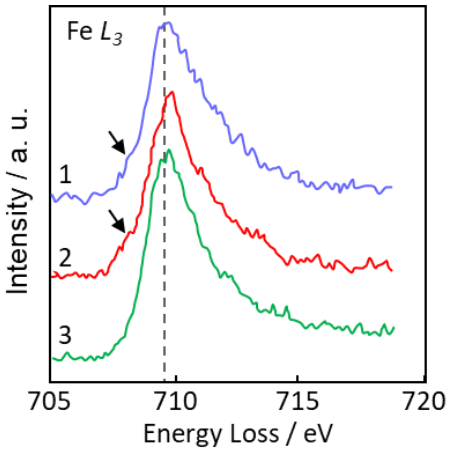

Fig. 2-9 Magnified Fe L_3 spectra obtained from Fe-22Cr alloy surface passivated at $0.4V_{Ag/AgCl}$ for 60 ks in the sulfuric acid solution.

2.4 考察

2.4.1 各解析手法による不働態皮膜の解析結果の比較

2.3.3 項の XPS にて Fe，Cr の酸化物および水酸化物のピークが認められ，取り出し角 30°でその傾向が強くなったことから，不働態皮膜は内層が酸化物，外層が水酸化物で構成されることが示唆された．一方，2.3.1 および 2.3.4 項で述べたように STEM-EELS および SR-EELS では，不働態皮膜中の Fe，Cr のスペクトルは内層と外層ともに酸化物であり，水酸化物およびオキシ水酸化物は認められなかった．また，XPS スペクトルにて，ホウ酸緩衝液中で形成された不働態皮膜は，硫酸中で形成された皮膜と比較して $Fe^{3+(ox)}$の割合が顕著に大きく，いずれの皮膜とも外層は内層と比較して $Fe^{3+(ox)}$の強度が大きい傾向にあった．一方，STEM-EELS および SR-EELS では，ホウ酸緩衝液中で形成された皮膜のスペクトルは外層，内層でほぼ同様であり，いずれも Fe_3O_4 に類似しているのに対し，硫酸中で形成された皮膜では，内層は Fe_3O_4 に類似したスペクトルであるが，外層では Fe_3O_4 に加えてわずかに 3 価の酸化物である γ-Fe_2O_3 のピークが認められた．これらの結果からは，ホウ酸緩衝液中で形成された不働態皮膜は硫酸水溶液中で形成された皮膜と比較して 3 価の Fe 酸化物が多く，外層は内層より多くの 3 価の Fe 酸化物を含有していることが示唆される．

このように，硫酸水溶液中で形成された皮膜では XPS と EELS が同様の傾向を示すのに対し，ホウ酸緩衝液中で形成された不働態皮膜では XPS と EELS の知見に差異が認められた．これは，ホウ酸緩衝液中で形成された皮膜では，硫酸水溶液中で形成された皮膜と異なりノジュール状の Fe-rich な堆積物が点在しており，非破壊分析である XPS では測定に大きな影響を受けるが，断面試料を用いる EELS ではほぼ影響を受けないためと考えられる．

これらの結果から，ステンレス鋼に形成された不働態皮膜の解析を行う場合，最表面の情報は XPS，厚さ方向の解析は EELS が適していることがわかる．そこで不働態皮膜に存在する Fe 酸化物の厚さ方向についての価数分布に関して EELS の知見を中心に考察した．

2.4.2　不働態皮膜中に存在する Fe 酸化物の価数分布

硫酸水溶液中で 60ks 保持した Fe-22Cr 合金の不働態皮膜から得られた Fe 2p スペクトル（**Fig. 2-6 (d)**，**Fig. 2-6 (d)**）にて，不働態皮膜の外層では内層と比較して 3 価の Fe 酸化物（Fe^{3+}(ox)）の割合が多く，SR-EELS の Fe L_3 スペクトル（**Fig. 2-9**）では不働態皮膜の外層にわずかにγ-Fe_2O_3 が存在することが示唆された．

不働態皮膜中における Fe の化学状態，特に酸化物としての価数は，その電気化学特性や半導体特性に大きな影響を与えることが推測され，厚さ方向での Fe 価数分布に関する知見を得ることは重要である．一般に酸化物の価数についての検討はメスバウアー分光法などが用いられるが，nm オーダーの不働態皮膜に適用することは困難である．近年，鉱石中の Fe ならびに Fe 酸化物について，EELS の Fe $L_{2,3}$ スペクトルから L_3/L_2 積分強度比を算出し，Fe^{3+}/ΣFe 比を推定する手法が提案された[27-31]．ステンレス鋼に形成された不働態皮膜は，鉱石やバルク酸化物とは必ずしも同列に議論できないが，得られた EELS スペクトルが純粋な酸化物（Cr_2O_3，Fe_3O_4，γ-Fe_2O_3）に類似していることから，傾向は同様になると推測される．

Fig. 2-10 に硫酸水溶液中で 60 ks 保持した試料から得られた EELS スペクトル（**Fig. 2-8 (e)**，不働態皮膜最表面のスペクトル）を例として，本研究で用いた L_3/L_2 積分強度比の算出方法を模式的に示す．逆べき乗関数でフィッティングした Pre-edge バックグラウンドを除去して得られたコアロス EELS

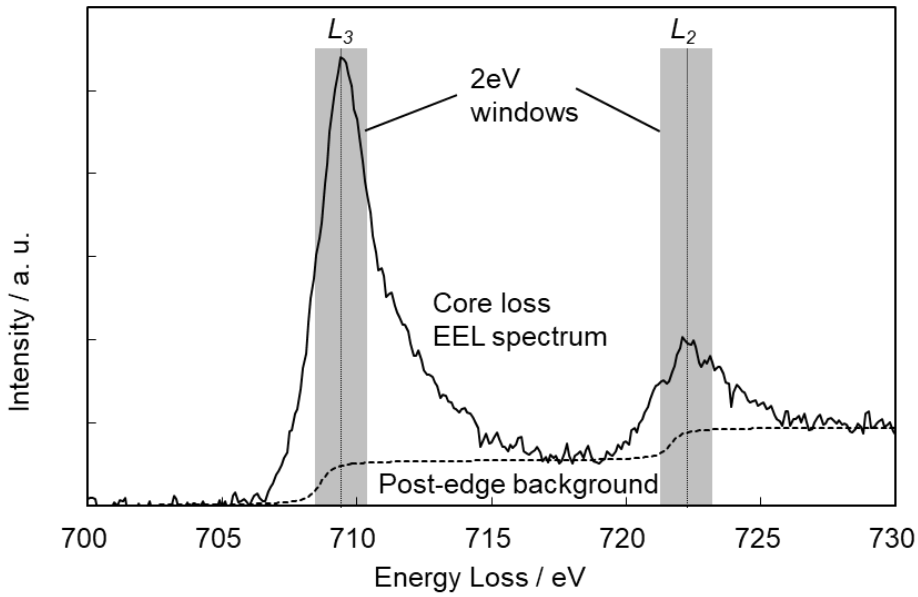

Fig. 2-10 The procedure to evaluate the ratio of the integral intensities, L_3 / L_2, for the passive film formed on Fe-22Cr alloy at 0.4$V_{Ag/AgCl}$ for 60ks in sulfuric acid solution.

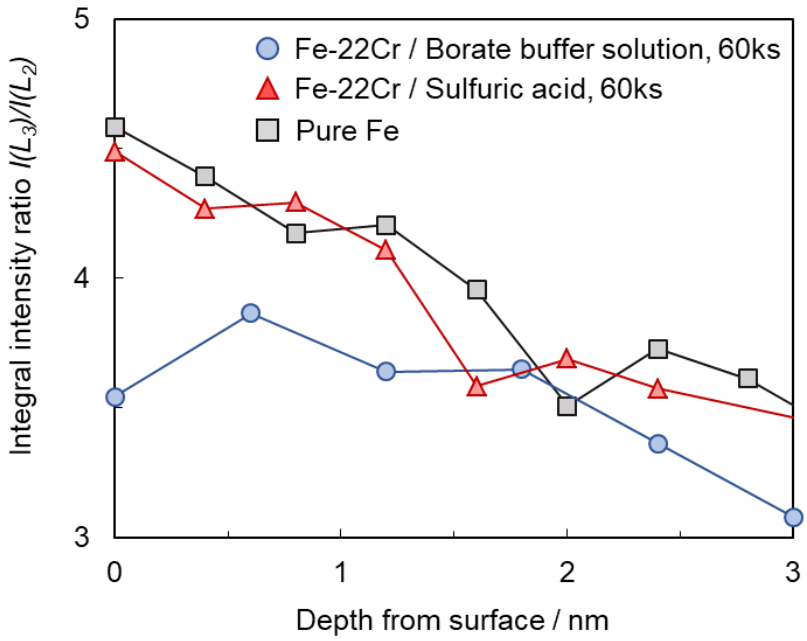

Fig. 2-11 Depth distribution of the ratio of integral intensities, L_3 / L_2, for the passive films formed on Fe-22Cr alloy at 0.4 $V_{Ag/AgCl}$ for 60 ks in the borate buffer and sulfuric acid solutions. The depth distribution obtained from the air-formed oxide film on as-rolled pure Fe is also included as comparison.

スペクトル（一般的に用いられる EELS スペクトル）から，さらに Double Arctangent 階段関数を用いてフィッティングした Post-edge バックグランドを除去した後，L_3 および L_2 ピークから 2 eV の範囲について積分強度を算出し，それぞれの比を取ることで $I(L_3)/I(L_2)$積分強度比とした．このとき，L_2 ピーク位置は L_3 ピークから 12.8 eV 高い位置とした．積分強度比が高いほど酸化物中の Fe^{3+}割合が高くなる．

Fig. 2-11 に，STEM-EELS ライン分析結果（**Fig. 2-4**）から上記の手法により算出した，$I(L_3)/I(L_2)$積分強度比の深さ方向プロファイルを示す．硫酸水溶液中で 60 ks 保持した試料ならびに純 Fe では，不働態皮膜の外層は積分強度比が 4.3～4.5 程度であり，内層の 3.6 程度と比較して積分強度比が高く，外層で Fe^{3+}の割合が高いと推察された．一方，ホウ酸緩衝液中で保持した試料では，不働態皮膜の積分強度比が 3.4～3.9 程度で外層と内層の差異が小さく，硫酸水溶液中で保持した試料と比較して外層での Fe^{3+}の存在割合が少ないと推察される．なお，純 Fe の不働態皮膜構造は形成された環境に依存するものの，一般的には表層ではγ-Fe_2O_3，内層では Fe_3O_4 に近い構造を有すると報告されており[32]，全体として Fe_3O_4 主体で外層では内層より Fe^{3+}の存在割合が高いことを示唆する本研究で得られた知見と傾向が一致した．

2.4.3　不働態皮膜の構造におよぼす処理条件の影響

本研究で得られた Fe-22Cr 合金に形成された不働態皮膜に関する知見を **Table 2-5** にまとめた．いずれの溶液中で形成された皮膜も酸化物主体であるが，最表層には水酸化物および結合水が存在していると考えられる．ホウ酸緩衝液中で形成された皮膜は硫酸水溶液中で形成された皮膜と比較して，膜厚が厚く Cr カチオン分率が低かった．また，保持時間 60 ks の場合は，保持時間 0.6 ks の場合とほぼ同等の膜厚であったが，皮膜中に Cr が濃縮し

ており，特に外層で顕著に濃化していた．皮膜中の Cr 濃化は不働態域に定電位保持した際に Fe が選択溶出したためであり，酸性の硫酸水溶液中では中性のホウ酸緩衝液中と比較して選択溶出しやすいことが原因と考えられる．なお，保持時間 60 ks の場合は皮膜上にノジュール状の Fe-rich な堆積物が点在していたが，これはホウ酸緩衝液中では硫酸水溶液中と比較して酸化物，水酸化物の溶解度積が小さいため，選択溶出した Fe^{2+}イオンの濃度が上昇した際に，Fe 酸化物または水酸化物として沈殿・堆積したためと考えられる．さらに，いずれの保持時間でも XPS でのピーク強度の序列がほぼ同等であることから，不働態皮膜の構成元素やその化学状態におよぼす保持時間の影響は小さいと推察される．最表層を除く不働態皮膜中で Cr は Cr_2O_3 として存在していた．Fe は概ね Fe_3O_4 として存在するが，硫酸水溶液中で形成した皮膜では，外層で一部γ-Fe_2O_3 として存在していると考えられる．

以上の結果から，Fe-22Cr 合金の不働態皮膜が形成された際の溶液環境は，堆積物の有無，不働態皮膜の膜厚や組成分布のみならず，Fe 酸化物の化学状態にも影響を与えることが明らかとなった．

Table 2-5 Constitution in each layer of the passive films formed on Fe-22Cr alloy in the borate buffer and sulfuric acid solution.

Layer	Borate buffer solution (pH8.4)	Sulfuric acid
Outermost surface	Fe, Cr Hydroxide	Cr, Fe Hydroxide
Surface layer	Cr_2O_3, Fe_3O_4	Cr-rich Oxide(Cr_2O_3, γ-Fe_2O_3)
Inner layer	Cr_2O_3, Fe_3O_4	Cr_2O_3, Fe_3O_4

2.5　結言

ホウ酸緩衝液（pH8.4）ならびに 0.5M 硫酸水溶液中で定電位保持を行った試料に形成された不働態皮膜の構造について XPS，TEM ならびに EELS を用いて観察し，不働態皮膜の厚さ方向における組成と元素の化学状態について解析した結果，以下の知見を得た．

・中性のホウ酸緩衝液（pH8.4）中で形成された不働態皮膜は，酸性（pH 約 1.0）の 0.5M 硫酸水溶液中で形成された不働態皮膜と比較して，膜厚が厚く，不働態皮膜中の Cr カチオン分率が低い傾向にあった．

・硫酸中で形成された不働態皮膜は，表層で 3 価の Fe 酸化物の存在割合が多かった．また，いずれの試料も水酸化物ならびに結合水は不働態皮膜の最表層に偏在していることが示唆された．

・堆積物ならびに最表層を除く，不働態皮膜の厚さ方向における Cr，Fe の化学状態について EELS を用いて検討した．ホウ酸緩衝液中で形成された不働態皮膜では表層と内層のいずれも Cr，Fe はそれぞれ Cr_2O_3，Fe_3O_4 に近い化学状態であり，硫酸中で形成された不働態皮膜では Cr は表層，内層ともに Cr_2O_3，Fe は表層でγ-Fe_2O_3，内層で Fe_3O_4 に近い化学状態であると考えられた．

・不働態皮膜が形成された際の溶液環境は，表面性状，不働態皮膜の膜厚，組成分布のみならず，皮膜中の Cr，Fe の化学状態にも影響することが明らかとなった．

参考文献

1) T. Shibata, G. Okamoto: Boshoku-Gijutsu, **21**(1972), 263.

2) K. Sugimoto: Materia Japan, **34**(1995), 1042.

3) C. -O. A. Olsson, D. Landolt: Electrochim. Acta: **48**(2003), 1093.

4) K. Sugimoto, S. Matsuda: Mater. Sci. Eng., **42**(1980), 181.

5) N. Hara: Zairyo-to-Kankyo, **59**(2009), 212.

6) G. Okamoto, T. Shibata: J. Jpn. Inst. Met., **38**(1974), 117.

7) K. Asami, K. Hashimoto, S. Shinodaira: Corros. Sci., **18**(1978), 151.

8) C. L. Macbee, J. Kuruger: Electrochim. Acta, **17**(1972), 1337.

9) E. Hamada, K. Yamada, M. Nagoshi, K. Satou, T. Ishii, S. Ishikawa, T. Ujiro: CAMP-ISIJ, **22**(2009), 556.

10) E. De Vito, P. Marcus: Surf. Interface Anal. **19**(1992) 403.

11) V. Mourice, W. P. Yang, P. Marcus: J. Electrochem. Soc., **145**(1998), 909.

12) S. Matsuda, K. Sugimoto, Y. Sawada: J. Japan Inst. Mater., **39**(1975), 848.

13) H. Masuda: J. Japan Inst. Mater., **62**(1998), 173.

14) V. Mourice, W. P. Yang, P. Marcus: J. Electrochem. Soc., **143**(1996), 1182.

15) T. Massoud, V. Maurice, L. H. Klein, P. Marcus: J. Electrochem. Soc., **160**(2013), C232.

16) V. Maurice, H. Peng, L. H. Klein, A. Seyeux, S. Zanna, P. Marcus: Farad. Disscus. **180**(2015), 151.

17) A. J. Davenport, L. J. Oblonsky, M. P. Ryan, M. F. Toney: J. Electrochem. Soc., **147**(2000), 2162.

18) M. Sato, S. Fujimoto: *Zairyo-to-Kankyo*, **57**(2008), 250.

19) M. Murayama, N. Makiishi, Y. Yazawa, T. Yokota, K. Tsuzaki, Nano-scale

chemical analyses of passivated surface layer on stainless steels, Corros. Sci. **48** (2006) 1307-1318.

20) E. Hamada, K. Yamada, M. Nagoshi, N. Makiishi, K. Sato, T. Ishii, K. Fukuda, S. Ishikawa, T. Ujiro, Direct imaging of native passive film on stainless steel by aberration corrected STEM, Corros. Sci. **52** (2010) 3851-3854.

21) M. Kumagai, S.-T. Myung, H. Yashiro, Y. Katada, Direct observation of the passive layer on high nitrogen stainless steel used as bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells, J. Power Sources **210** (2012) 92-95.

22) K. Oh, S. Ahn, K. Eom, K. Jung, H. Kwon: Corr. Sci., **79**(2014), 34.

23) H.B. Gunay, P. Ghods, O.B. Isgor, G.J.C. Charpenter, X. Wu, Characterization of atomic structure of oxide films on carbon steel in simulated concrete pore solutions using EELS, Appl. Surf. Sci. **274** (2013) 195-202.

24) T. P. Almeida, T. Kasama, A. R. Muxworthy, W. Williams, L. Nagy, T. W. Hansen, P. D. Brown, R. E. Dunin-Borkowski: Nat. Commun., **5**(2014), 5154.

25) T. Sekiguchi, K. Kimoto, T. Aoyama, Y. Mitsui: Jpn. J. Appl. Phys., **37**(1998), L694.

26) H. Fukuda, M. Yasuda, T. Iwabuchi: Appl. Phys. Lett., **61**(1992), 693.

27) M. Klimenkov, A. Möslang, R. Lindau, J. Schröder: Eur. Phys. J. Appl. Phys., **42**(2008), 293.

28) L. A. J. Garvie, P. R. Buseck: Nature, **396**(1998), 667.

29) P. A. van Aken, B. Liebscher, V. J. Styrsa: Phys. Chem. Minerals, **25**(1998), 323.

30) P. A. van Aken, B. Liebscher: Phys. Chem. Minerals, **29**(2002), 188.

31) L. Cave, T. Al, D. Loomer, S. Cogswell, L. Weaver: Micron, **37**(2006), 301.

32) K. Chen, S. Lo, L. Chang, R. Egerton, J. Kai, J. Lin, F. Chen: Micron, **38**(2007), 354.

33) M. Nagayama, M. Cohen: J. Electrochem. Soc., **109**(1962), 781.

第 3 章　スクラッチ試験による再不働態化挙動の検討

3.1　緒言

ステンレス鋼に形成される不働態皮膜は，母材からの金属イオンの溶出を防ぎ，母材と環境とを遮断する保護性皮膜としての機能を持っている．ステンレス鋼の不働態皮膜は，合金元素として添加されている Cr が化学的に安定な Cr 酸化物または水酸化物として含有されることで重要な役割を果たしており，したがって不働態皮膜中の Cr 濃度が不働態皮膜の耐食性に大きく影響する[1-5]．不働態皮膜は厚さ数 nm と非常に薄いため，加工や疵付などにより容易に破壊されうる．しかし，適切な環境下で使用される場合，不働態皮膜は速やかに再形成され，耐食性は維持される．この現象は再不働態化と呼ばれ，ステンレス鋼が優れた耐食性を示す大きな要因となっている．しかし，Cl^-などの特定イオンの存在や酸，塩基などの影響で再不働態化が正常に進行しなかった場合，皮膜損傷部を起点に孔食，隙間腐食などの局部腐食が進行する[6-10]．そのため，ステンレス鋼の再不働態化特性に関する研究は，より耐食性の高い材料を開発するにあたり極めて重要である．

また，近年，原料価格の高騰により，添加元素を用いない特性改善方法として不働態皮膜の改質による耐食性向上方法が注目されている．しかし，ステンレス鋼の使用において，輸送中の取り扱い時の接触，加工や溶接などによる不働態皮膜の損傷は実用上避けられない．不働態皮膜にわずかでも損傷が生じると，表面改質による特性改善効果の多くが消失する．将来的に表面改質によるステンレス鋼の高付加価値化を達成する上でも，再不働態化特性の改善は不可欠といえる．

これまで，ステンレス鋼の再不働態化特性についての研究は，種々の観点

から数多く為されてきた．代表的なものとして，腐食すきま再不働態化電位測定[21-23]などの方法を用い，様々な条件における再不働態化挙動の評価が行われてきた．水溶液中で不働態皮膜を機械的に破壊し，その後の再不働態化挙動を電気化学的に測定するという方法を用いた評価法としては，スクラッチ法[11-14]，研磨電極法[15]，急速引張法[16,17]，マイクロインデンテーション法[19,20]などの手法が代表的に用いられる．Marshall と Burstein は SUS304L ステンレス鋼を用いたスクラッチ試験を行い，再不働態化によって形成される皮膜の成長速度について検討した．その結果，皮膜成長速度は高電場機構によるイオンの移動に支配されており，再不働態化過程の初期と後期で 2 種類の異なる皮膜成長速度を持つことが分かった．皮膜成長速度は再不働態化後期過程よりも初期過程の方が速く，これは再不働態化後期過程における活性化エネルギーが低いためであるという知見が得られた．また，再不働態化に及ぼす水溶液の pH の影響も調査された．その結果，pH 0～14 の範囲において皮膜成長挙動には pH の影響がないことが分かった[11,12]．Inoue らは，孔食発生時に観測される自然電位の急速な減少と回復の挙動に着目した．この電位変化を逆に印加することで，不働態皮膜の局部破壊と再不働態化に伴って発生する局部アノード電流を推定し，自然電位変化の発生機構を考察した．その結果，自然電位変化には電気化学反応だけではなく不働態皮膜の持つ電気容量からの放電の影響が考えられると報告した[24]．

以上の様に，ステンレス鋼の再不働態化に関する研究は多くあるが，それらのほとんどは皮膜損傷部におけるアノード反応に着目したものであり，周囲の健全な皮膜上において発生するカソード反応については未だ不明確である．また，再不働態化におけるカソード反応の役割，ならびにカソード反応におよぼす材料側の影響因子を明らかにし，カソード反応制御による再不働態化特性の改善を達成することで，高価な添加元素に依存しないステンレ

ス鋼の耐食性向上が期待できる.

当研究室の過去の研究では, スクラッチ法により不働態皮膜を力学的に破壊した場合の自然電位の変化に着目することで, 再不働態化挙動に及ぼす溶存酸素濃度や皮膜損傷部周囲のカソード部面積率の影響を検討した. その結果, 電位の降下幅(⊿E)には溶存酸素濃度の影響は見られなかった. また, スクラッチによる電位降下の後, 自然電位がスクラッチ前の電位の 95%まで回復するのに要する時間(t_{95})についても変化が見られなかった. さらに, カソード部面積率が減少すると⊿E, t_{95} は共に増加した. 以上の結果から, 皮膜損傷部周囲のカソード反応は再不働態化挙動に大きな影響を及ぼすということが示唆された[25]. しかし, 不働態皮膜の持つ電気容量の影響や, 再不働態化の詳細なプロセスについては明らかになっていない.

本研究では再不働態化時のカソード反応を電気化学的な反応によるファラディック電流と不働態皮膜の電気容量からの放電によるノンファラディック電流に分離して評価し, 再不働態化の詳細なプロセスを考察する. そして, 得られた知見を基に, 耐食性向上の為に必要な不働態皮膜特性, 並びにその実現方法の提案を本研究の目的とする.

過去の多くの研究のような定電位分極試験を行うとアノード反応のみに着目することとなるため, 本研究ではカソード反応に着目するために皮膜を溶液中で破壊した際の自然電位変化に着目した. 皮膜の破壊方法は, 当講座の過去の研究から引き続きスクラッチ法を用いた. スクラッチ法とは一定の荷重をかけたダイヤモンド針で試料表面をスクラッチし, 皮膜を破壊するという方法である. この方法は, 他の皮膜破壊方法と比較して皮膜損傷部の面積や皮膜破壊に必要な時間の再現性が高いという利点がある. 皮膜の電気容量は電気化学インピーダンス法を用いて測定した. また, 不働態皮膜構造の解析にはオージェ電子分光法(AES)を用いた.

3.2　実験方法

3.2.1　試料

(1) 円板試験片

供試材として真空溶解により作製した厚さ 1.0 mm の Fe-22Cr 合金（株式会社 高純度化学研究所製，純度 99.9%以上）を用いた．供試材から放電加工により切り出して 25 mmφの円板とした．円板の裏面にリード線をスポット溶接により取り付け，溶接部をシリコンボンドおよびテフロンテープで被覆した．次に評価面を SiC 耐水研磨紙を用いて 2000 番まで湿式研磨し，粒径 0.3 μm のアルミナパウダーでバフ研磨を施すことで鏡面仕上とした．メタノール，脱イオン水の順に 5 分ずつ超音波洗浄を行った後，Marumoto Struers 社製の試料乾燥機を用いて温風乾燥して試験片とした．作製した試験片の裏面をテフロンテープで被覆して，評価面に不働態化処理を施した．Fig. 3-1 に不働態化処理に用いた試料の模式図を示す．なお，不働態化処理の後，リード線，シリコンボンド，テフロンテープを取り外した．

電気化学インピーダンス法ならびにオージェ分光分析法に用いた円板試験片は，供試材よりプレス打ち抜き機を用いて 15 mmφの円板を作製し，評価面を鏡面仕上した後，洗浄，乾燥して作製した．

(2) アノード・カソード分割試験片

供試材より 1 mm ×9 mm の長方形（アノード部）と 9 mm × 11 mm の長方形（カソード部）の短冊状試験片をそれぞれ切り出し，全面を 3.2.1 と同様の手順で鏡面仕上とした．試験片にリード線をスポット溶接により取り付け，Fig. 3-2 に示した形状となるように冷間樹脂埋めしてアノード・カソード分割試験片とした．その後，試験片の評価面を再度研磨して鏡面仕上し，メタ

ノール, 脱イオン水の順に 5 分ずつ超音波洗浄を行った後, Marumoto Struers 社製の試料乾燥機を用いて温風乾燥した.

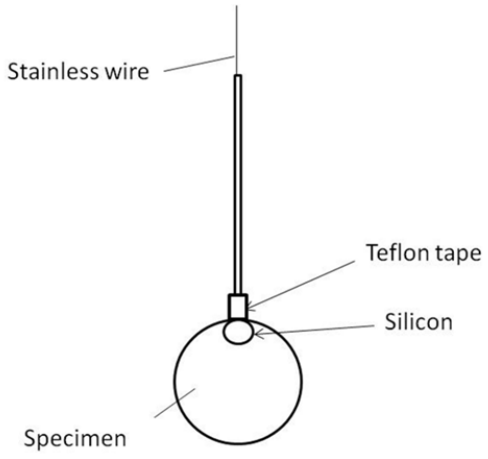

Fig. 3-1 Schematic drawing of passivated specimen for scratch test.

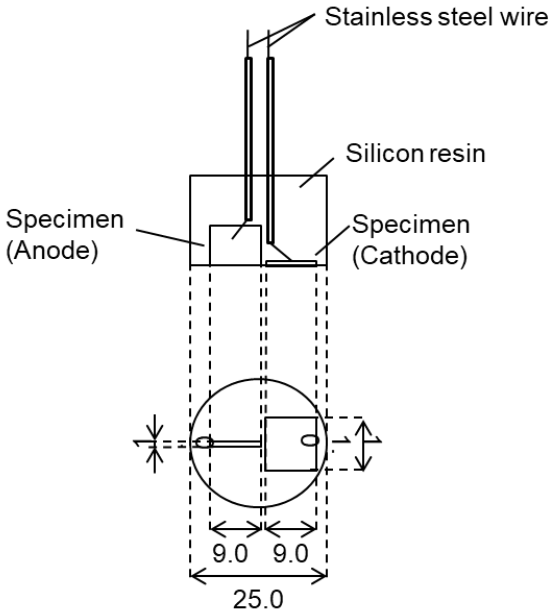

Fig. 3-2 Schematic drawing of anode-cathode separated specimen.

3.2.2 試験溶液

試験溶液には市販の特級試薬と脱イオン水から調整した 0.5 kmol/m^3 H_2SO_4 水溶液, 1.0 kmol/m^3 HNO_3 水溶液, 0.15 kmol/m^3 H_3BO_3+0.0375 kmol/m^3 $Na_2B_4O_7$ 水溶液, 1.0 kmol/m^3 Na_2SO_4 水溶液を用いた. 以下, それぞれを硫酸水溶液, 硝酸水溶液, ホウ酸緩衝液(pH 8.4), 硫酸ナトリウム水溶液と呼称する.

3.2.3　電気化学セル

Fig. 3-3 に定電位分極による不働態皮膜作成（不働態化処理）および電気化学インピーダンス測定に用いた電気化学セルの模式図を示す. セルは恒温槽と接続し，溶液温度を一定に保った．セルの蓋には対極，参照電極，およびバブリング用チューブが設置され, サンプルホルダを固定する事が可能である．対極には Pt 板，参照電極には Ag/AgCl(3.3 kmol/m^3 KCl)参照電極を使用した. なお, 本章で電極電位は特に記載のない場合， Ag/AgCl(3.3 kmol/m^3 KCl)参照電極を基準とした値とする.

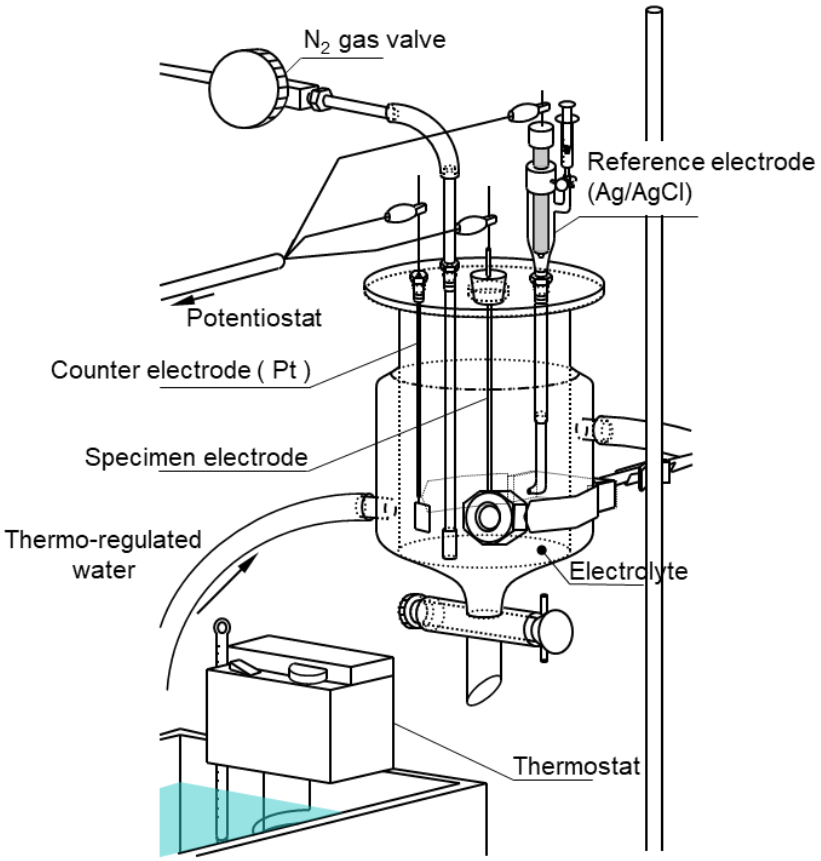

Fig. 3-3 Schematic drawing of apparatus for electrochemical measurements.

3.2.4　不働態化処理

3.2.1 の試料について，3.2.3 の電気化学セルを用い，溶液中で定電位保持することで不働態化処理を施した．電気化学インピーダンス測定およびオージェ電子分光分析用試料は，Fig. 3-4 に示す電気化学用フラットサンプルホルダにセットした．スクラッチ試料（Fig. 3-1）は導線を取り付け，アノード・カソード分割試料（Fig. 3-2）は，二本の導線を束ねて，電気化学セル内に固定した．処理溶液は硫酸水溶液，硝酸水溶液，ホウ酸緩衝液を用い，処理前に N_2 ガスを 1 h 以上バブリングして溶存酸素を取り除き，恒温槽で溶液温度を 25℃に保持した．溶液中で試料を-700 mV，600s の定電位保持を行って研磨後に形成した皮膜を除去した（カソード処理）．続いてステンレス鋼の不働態域（400 mV[26]）で 600 s の定電位保持を行って不働態皮膜を形成した．皮膜形成後，直ちに試料を取り出し，脱イオン水で洗浄した後，試料乾燥機を用いて温風乾燥した．電位制御には SYRINX 社製の PC カード型ポテンショ/ガルバノスタット(SDPS-501C，SDP-511C)を用いた．以降，本研究では硫酸水溶液，硝酸水溶液，ホウ酸緩衝液（pH8.4）中で不働態化処理した試料をそれぞれ硫酸処理材，硝酸処理材，ホウ酸処理材と称する．

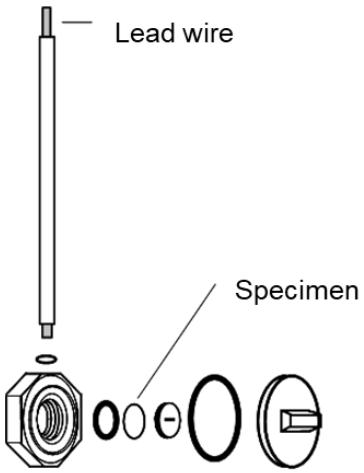

Fig. 3-4 Schematic drawing of a sample holder for electrochemical impedance spectroscopy.

3.2.5　スクラッチ試験

(1) スクラッチ試験装置の概要

スクラッチ試験装置は自作のスクラッチ試験装置を用いた．Fig. 3-5 に装置の模式図を示す．装置は電解槽，バランスアーム，X 軸ステージ，コントローラドライバから構成されている．電解槽の底部に 25 mmφの試料を 20 mmφの O リングを介してセットできる．電解槽の蓋には対極，参照電極，バブリング用チューブを固定した．対極には Pt 板，参照電極には Ag/AgCl(3.3 kmol/m^3 KCl)電極を使用した．なお，セル蓋の中心はセル稼働時のアーム部との接触を防ぐために 35×20 mm のスリットを設けた．バランスアームには一方にダイヤモンド針を取り付けた支持バー，他方にカウンターウェイトを取り付けた．Fig. 3-6 にダイヤモンド針の形状を示す．ダイヤモンド針支持バーの上部には分銅受皿が取り付けてあり，試料への荷重を調整できる．本研究では，荷重は全て 200 g とした．X 軸ステージは，ステップモーターを内蔵した中央精機社製 1 軸ステージ ALS-60212-GOM を使用した．また，コントローラドライバには中央精機社製の操作ボックス付 1 軸コントローラドライバ QT-ADL1 を用いた．

X 軸ステージの可動範囲は最大 10 mm，動作速度は最大 8 mm/s である．X 軸ステージは RS232C 通信ケーブルに接続され，コントローラドライバにより可動距離，動作速度を制御できる．電解槽は X 軸ステージ上に固定されており，コントローラドライバの制御によって X 軸ステージを可動させ，試料に一方向のスクラッチを行った．また，スクラッチ試験前の浸漬試験，スクラッチ試験における電位，電流測定および定電位スクラッチ試験における電流測定には電気化学測定システム HZ-5000（北斗電工製）を使用した．

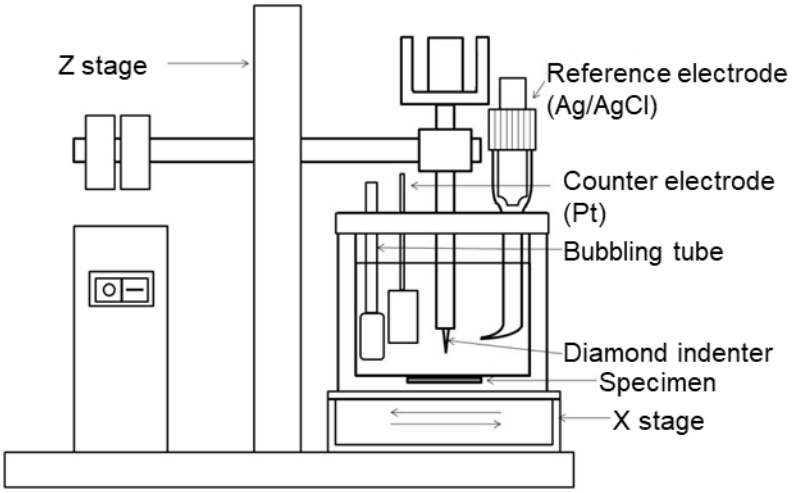

Fig. 3-5 Schematic drawing of apparatus for the scratch test.

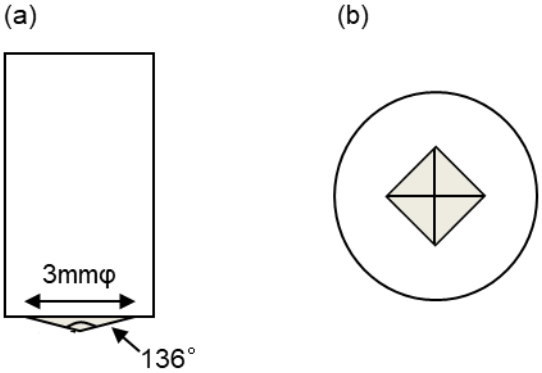

Fig. 3-6 Schematic illustration of diamond indenter for the scratch test; (a)side view and (b) bottom view.

(2) 浸漬試験

スクラッチ試験を行う前に，試料の自然電位を安定させるために浸漬試験を行った．25 mmφの円板試料またはアノード・カソード分割試料をスクラッチ試験装置（Fig. 3-5）の電解槽底部に 20 mmφの O リングを介して設置した．次に，1 kmol/m^3 の Na_2SO_4 水溶液を電解槽に注ぎ，エアーポンプにより空気をバブリングした．溶液温度は室温(25℃)，バブリングの流量は 0.3

L/min とした．バブリング開始後，速やかに自然電位の測定を開始した．試料の自然電位が安定する 24h 後まで浸漬試験を行い，引き続き，後述するスクラッチ試験ならびに定電位スクラッチ試験に供した．

(3) スクラッチ試験

本研究では，再不働態化プロセスにおけるカソード反応に着目するためにスクラッチ時の自然電位変化を測定した．また，アノード反応については過去の研究と同様に定電位保持した状態でのスクラッチ試験を行い，その時に流れる電流を測定することにより考慮した．しかし，定電位保持した状態では皮膜損傷部も周囲の健全部と同様の電位に保持されてしまうため，測定される電流は実際の値と異なると考えられる．そこで，定電位保持しない状態でのアノード・カソード間に流れる電流を測定するために，アノード・カソード部を分離した試料に対するスクラッチ試験も行った．以上の試験手順を以下に示す．試験条件について Table 3-1 にまとめた．スクラッチ後の皮膜損傷部外観は光学顕微鏡で観察し，詳細な形状は Lasertec 社製走査型レーザー顕微鏡 1LM15 を用いて測定した．

Table 3-1 Parameters used for the scratch test.

Parameter	Scratch	Potentiostatic Scratch	Anode-cathode separated
Scratch length (mm)	5 or 10	1	5
Scratch speed (mm/s)	8 or 1	8	8
Load (g)	200	200	200

(4) スクラッチ前後における電位挙動の測定

ダイヤモンド針の先端をバランスアームの Z 軸ステージを調節して試料表面と接するまで下げた．その後，自然電位測定を開始し，分銅受皿に 200 g の分銅を静かに乗せて試料に対して荷重を掛けた．自然電位測定開始から 120s 後，自然電位が安定していることを確認した後，試料表面の所定の距離（5 mm および 10 mm）を所定の速度（最大速度 8 mm/s および 1 mm/s）にてスクラッチし，不働態皮膜を破壊した．スクラッチ前後の電位の経時変化を測定した．スクラッチ後もダイヤモンド針は試料に荷重を掛けた状態で保持した．スクラッチ直後は自然電位の変動が大きいため，スクラッチ直前から 60s 後までは電位のサンプリング間隔を 0.001 s とし，その後はサンプリング間隔を 1 s とした．スクラッチ後の電位がスクラッチ直前の電位付近まで戻るまで電位測定を行った．

(5) スクラッチ前後における電流挙動の測定

電位測定終了後，引き続き同一試料で定電位保持した状態でのスクラッチ試験を行い，スクラッチ時の電流変化を測定した．電位測定終了後，試料の電位が安定したことを確認した後，自然電位と等しい電位に試料を定電位保持し，電流測定を開始した．測定開始後，速やかに試料表面をスクラッチし，不働態皮膜を破壊した．スクラッチ前後における電流の経時変化を測定した．スクラッチ後もダイヤモンド針は試料に荷重を掛けた状態で保持した．電流のサンプリング間隔は 0.02 s とした．

(6) アノード・カソード部分割スクラッチ試験

定電位保持しない状態でのアノード・カソード間に流れる電流ならびに自然電位の経時変化を検討するために，アノード・カソード部を分離した試料

(Fig. 3-2)を用いたスクラッチ試験を行った.

Fig. 3-7 と Fig. 3-8 に，電位ならびに電流測定時の回路の構成を模式的に示す．浸漬試験終了後，速やかにアノード・カソード分割試料の樹脂部分にダイヤモンド針を接触させ，荷重を掛けた．その後，試料アノード部の長手方向に対して垂直方向にスクラッチし，スクラッチ直前からの電位の経時変化を測定した．測定終了後，自然電位が安定したことを確認し，引き続いてスクラッチ直前からのアノード部とカソード部の間に流れる電流の経時変化を測定した．自然電位測定時と同様の手順で試料の樹脂部分にダイヤモンド針を接触させ，荷重を掛けた．電流測定を開始した後，速やかに試料のアノード部をスクラッチし，スクラッチ前後の電流挙動を測定した.

3.2.6　電気化学インピーダンス測定手順

各試験溶液中で不働態化処理を行った試料に形成された不働態皮膜の電気容量を計算するため，電気化学インピーダンス測定を行った．3.2.1 に示した手順で作製した電気化学インピーダンス用試料を不働態化処理し，電気化学用フラットサンプルホルダ（Fig. 3-4）に設置した．その後，試料を電気化学セルに固定し，スクラッチ試験と同じ条件で測定するために，1M Na_2SO_4 水溶液に 24 h 浸漬した．その後，1M Na_2SO_4 水溶液中において，試料を一定の電位に保持した上で FRA から振幅 0.01 V の正弦波を周波数 100 kHz から 1 Hz まで印加し，各周波数におけるインピーダンスを測定した．測定電位は 100mV から-500 mV の範囲で，100 mV から順に 50 mV ずつ卑な方向に操作した．測定結果を基に各条件で形成した不働態皮膜の電気容量を算出した[27].

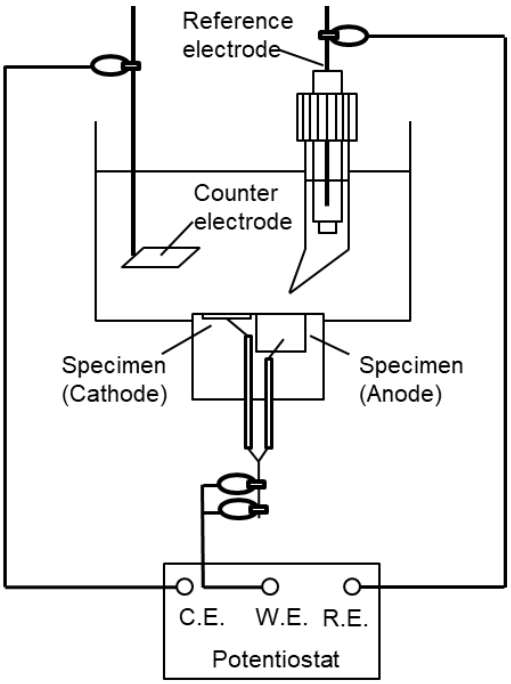

Fig. 3-7 Schematic drawing of apparatus to measure corrosion potential change during the scratch test.

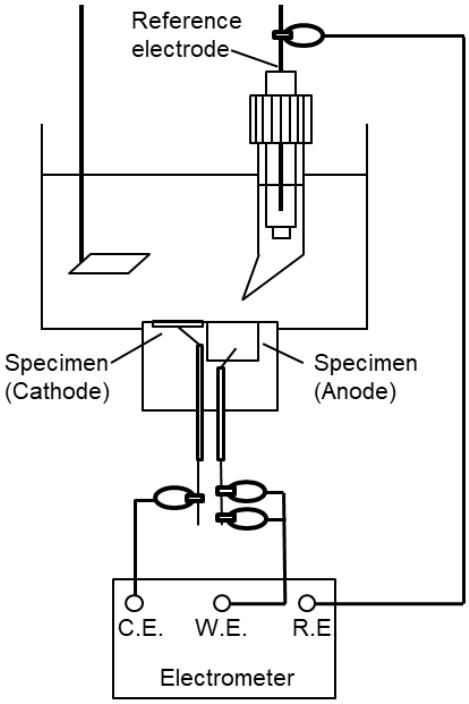

Fig. 3-8 Schematic drawing of apparatus to measure current transient during the scratch test.

3.2.7　オージェ電子分光分析

各試験溶液中で試料に不働態皮膜を形成した後，1M Na_2SO_4 水溶液に 24 h 浸漬した試料の皮膜構造を日本電子製の AES 分析装置(JAMP9500F)を用いて測定した．分析領域は 0.5×0.5mm，一次電子ビーム加速電圧 10 kV，電流 10 nA である．また，表面をスパッタリングしながら測定することで深さ方向の組成の情報を得た．スパッタリング速度は SiO_2 標準試料換算で 27nm/min である．ピーク強度の算出は微分プロファイルにおいて各元素ピークが形成する低エネルギー側の下向きピークの差（ピーク対ピーク）を計算することによって得た．この際，該当する上下ピークが存在しない場合はピーク強度を 0 とした．相対濃度は装置メーカーから与えられた各元素の相対感度因子(RSF)を用いて計算した．Table 3-2 に解析に使用した相対感度因子を示す．

Table 3-2 Sensitivty coefficient of AES

	B	N	O	Cr	Fe
RSF Value	0.21468	0.12191	0.36547	0.43653	0.31293

3.3　実験結果

3.3.1　スクラッチ試験における損傷部の形態

(1) 皮膜損傷部形状

試料にスクラッチを行った後での皮膜損傷部の形状を光学顕微鏡およびレーザー顕微鏡で観察した．Fig. 3-9(a) に光学顕微鏡，Fig. 3-9(b), (c) にレーザー顕微鏡での観察結果をそれぞれ示す. 皮膜損傷部における母材の露出面積は形状測定結果より最大深さを求め, レーザー顕微鏡像から平均的な損傷幅を測定し, 断面が二等辺三角形となると仮定して算出した．　皮膜損傷部の幅が 0.39 μm であることから, 皮膜損傷部における母材の露出面積は, スクラッチ長さ 5 mm のときに 0.18 mm^2 と見積もられた. これは過去に当研究室で小川により得られた値[28]と同様であり，不働態皮膜化処理の条件を変えた場合も差異は認められなかった.

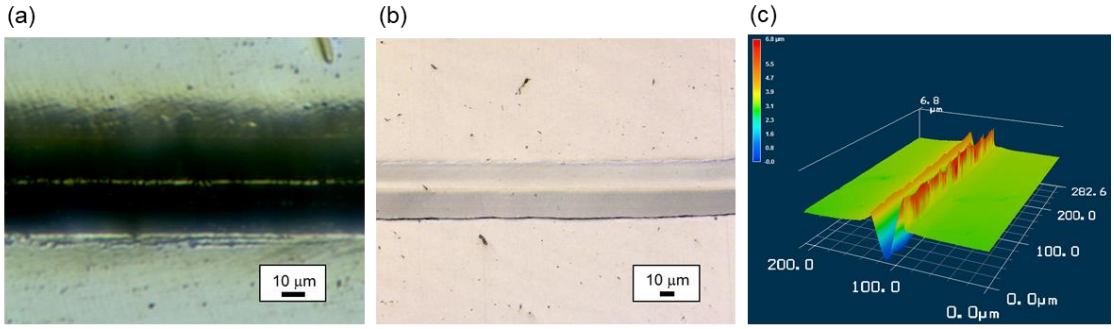

Fig. 3-9 (a) Optical image of a typical scratch formed on a specimen, (b) laser microscope image and (c) 3D-view of the scratch.

(2) 皮膜損傷部面積とスクラッチ時間の関係

本研究で使用したスクラッチ試験装置を用いた場合のスクラッチ開始時間と損傷部面積の関係を確認した．Fig. 3-10(a), (b) に最大スクラッチ速度が 8 mm/s でスクラッチ距離が 5 mm または 10 mm の場合における，スクラッチ速度とスクラッチ開始からの時間の関係を示す. 最大スクラッチ速度が

8 mm/s の場合，スクラッチ速度（＝ステッピングモーターによって駆動するステージの移動速度）が最高速に達するまでに 0.2 s を要した．最高速から停止状態までの減速も同様に 0.2 s を要した．したがって，スクラッチ終了までの時間はスクラッチ距離が 5 mm のとき 0.825 s，スクラッチ距離 10 mm では 1.45 s であった．Fig. 3-10 (c) は最大スクラッチ速度 1 mm/s，スクラッチ長さが 5 mm の場合である．スクラッチ速度が最高速に達するまで，または最高速から停止状態になるまでに 0.025 s 必要であることが分かる．このことから，スクラッチ終了までに必要な時間は，スクラッチ距離 5 mm の場合 5.025 s と見積もられた．Fig. 3-11 に算出したスクラッチ時の皮膜損傷部面積とスクラッチ開始からの時間の関係をまとめた．

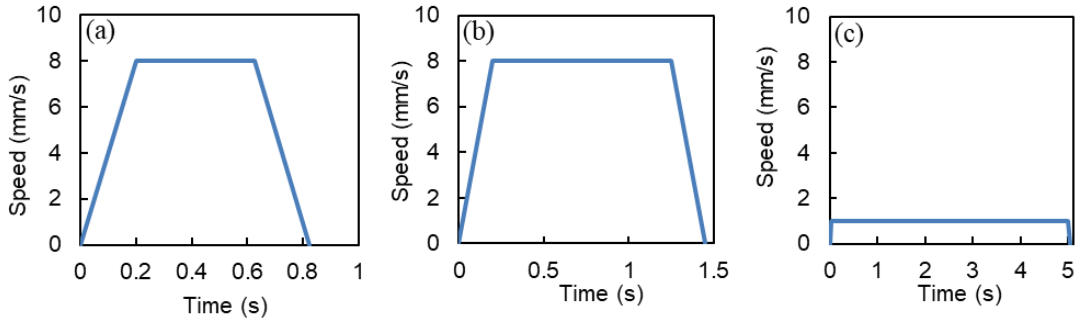

Fig. 3-10 Scratch speed change with time controlled by the movements of the indenter.
(a) Scratch length = 5 mm, max scratch speed = 8 mm/s
(b) Scratch length = 10 mm, max scratch speed = 8 mm/s
(c) Scratch length = 5 mm, max scratch speed = 1 mm/s

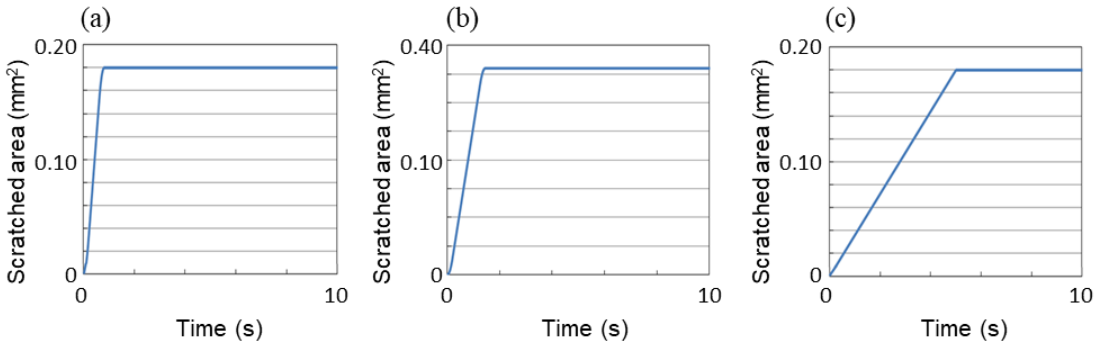

Fig. 3-11 Scratched area change with time.
(a) Scratch length = 5 mm, max scratch speed = 8 mm/s
(b) Scratch length = 10 mm, max scratch speed = 8 mm/s
(c) Scratch length = 5 mm, max scratch speed = 1 mm/s

3.3.2　AES 分析による皮膜構造解析と浸漬電位

ホウ酸処理材について 1M Na_2SO_4 水溶液中に 24h 浸漬した前後でのオージェ電子分光分析(AES)を実施した．Fig. 3-12 に深さ方向の元素プロファイルを示す．24h 浸漬後は，浸漬前と比較して不働態皮膜中の Cr カチオン分率が上昇していた．これは過去の報告[28]と一致しており，24h 浸漬中に Fe の選択溶解が進行したためと考えられる．Fig. 3-13(a)～(d)に，各不働態化条件で不働態化した試料における，24h 浸漬後の深さ方向元素プロファイルを示す．皮膜中の平均 Cr カチオン分率は，硝酸処理材，硫酸処理材，ホウ酸処理材の順に高いことが分かった．

不働態皮膜表面での酸素のカソード反応におよぼす不働態皮膜の化学組成の影響を調査するため，最も Cr カチオン分率に差異が認められたホウ酸処理材と硝酸処理材とでカソード分極曲線を比較した．Fig. 3-14 にホウ酸処理材と硝酸処理材のカソード分極曲線を示す．ホウ酸処理材と硝酸処理材のカソード電流に差異は認められなかった．Fig. 3-15 に各試料の 24h 浸漬後における自然電位と不働態皮膜構造の影響を示す．いずれの試料においても，浸漬初期に電位が卑化し，その後徐々に貴化した．24h 浸漬後，自然電位はほぼ一定となるが，各試料で安定した電位が異なり，硝酸処理材は-7.4 mV，硫酸処理材は-84.6 mV，ホウ酸処理材は-96.7 mV，研磨ままは-114.6 mV であった．

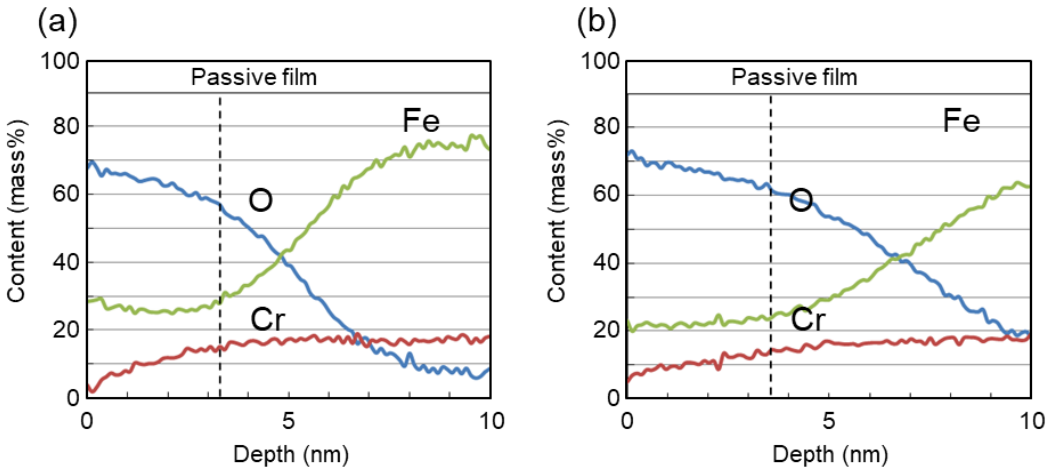

Fig. 3-12 AES depth profiles for each element of Fe-22Cr alloy passivated in H_3BO_4 buffer solution. (a)Before immersing in 1M Na_2SO_4 solution. (b)After immersing in 1M Na_2SO_4 solution.

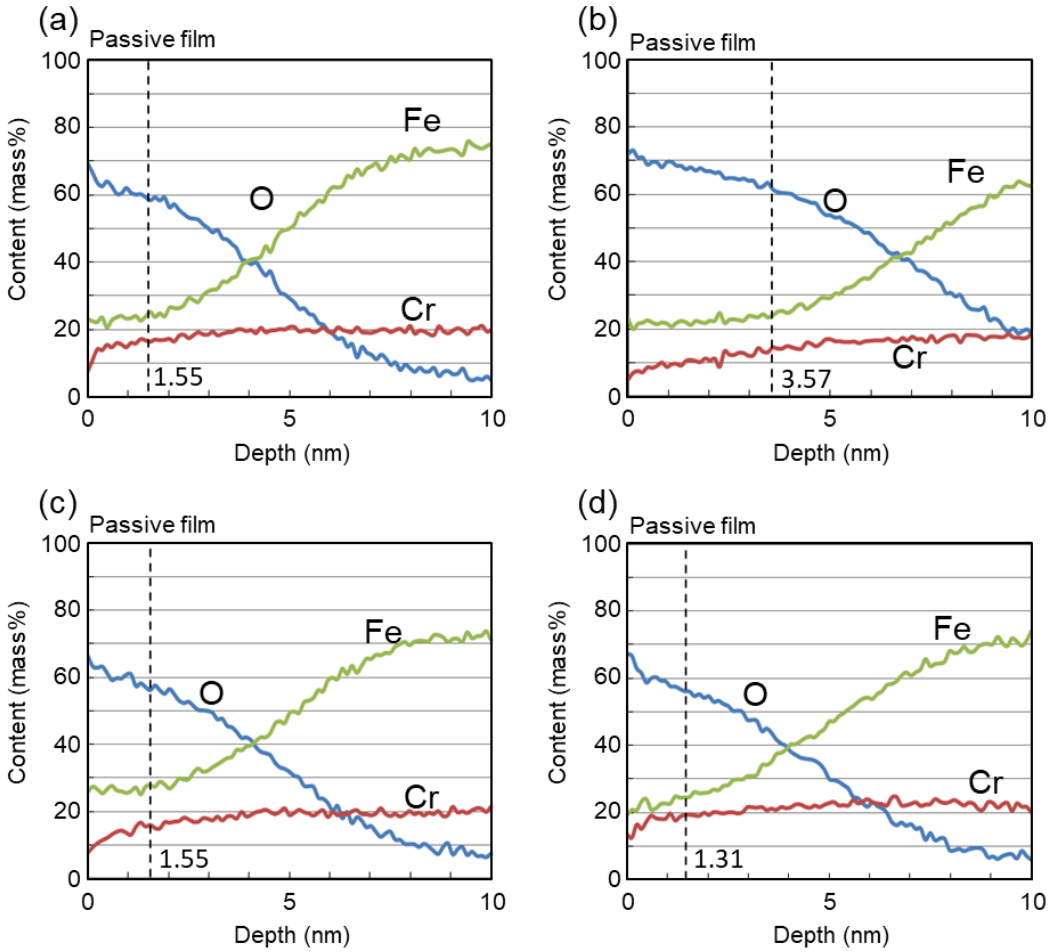

Fig. 3-13 AES depth profiles for each element of Fe-22Cr alloy after the immersion in 1M Na_2SO_4. The immersion was carried out for (a) the as-polished specimen, and the passivated specimens in (b) borate buffer, (c) sulfuric acid and (d) nitric acid solutions.

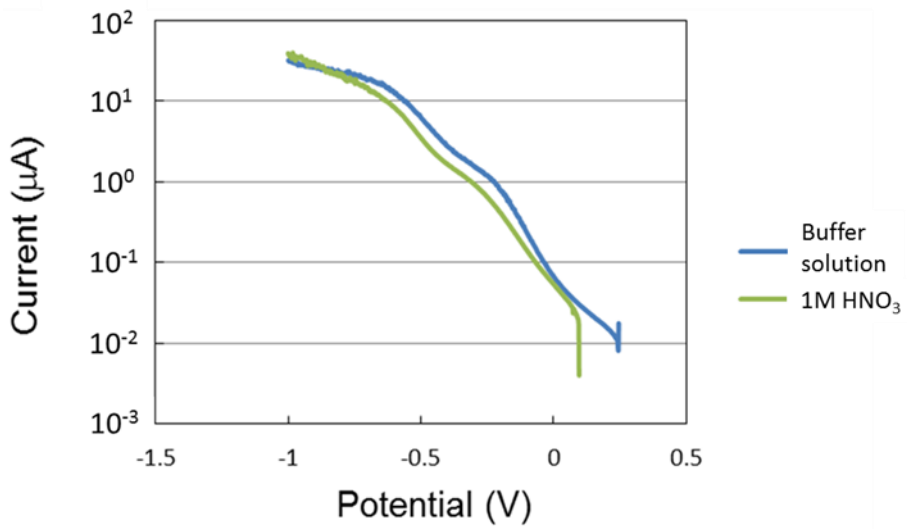

Fig. 3-14 Cathodic polarization of Fe-22Cr alloy in the aerated 1M Na_2SO_4 solution. The alloy surface was passivated in the aerated borate buffer and 1M nitric acid solutions prior to the polarization experiments.

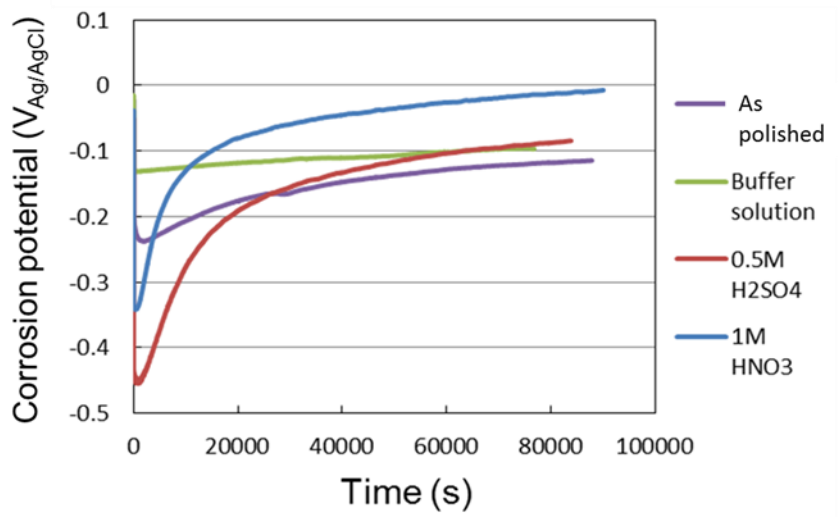

Fig. 3-15 Change of corrosion potential with time for Fe-22Cr alloy in aerated 1M Na_2SO_4 solution. The aerating commenced just after the immersion of the alloy in the solution. The alloy surface was passivated in different solutions prior to the measurement.

3.3.3　EIS 特性におよぼす不働態皮膜構造の影響

不働態皮膜は半導体的特性を有するため，異なる層の接触界面による電位差により皮膜中に空間電荷層を形成する．そのため，不働態皮膜は電気容量を持ち，コンデンサの様に働く．概念図を Fig. 3-16 に示す．種々の不働態化処理を施した試料について電気化学インピーダンス測定を行い，不働態皮膜構造と皮膜容量の関係を検討した．

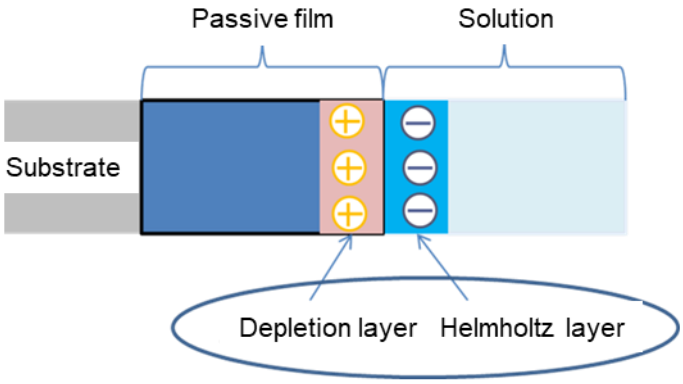

Fig. 3-16 Schematic drawing of depletion layer formed in passive film.

Fig. 3-17(a)～(d)に，研磨ままおよび各不働態化条件で不働態化した試料に対する電気化学インピーダンス測定によって得られた Nyquist 線図を示す．X 軸切片は液抵抗起因の抵抗成分である．すべての条件において，インピーダンスの実部が大きくなるに従って虚部が急激に大きくなった．これは容量成分起因の容量性半円の一部分が観測されているものと考えられる．Nyquist 線図の形状は各条件でほぼ同様であったが，硝酸処理材については虚部の増加が他の条件と比較して緩やかであった．このことから，硝酸処理材は他の条件と比較して，容量性半円の直径(=電荷移動抵抗)が小さいことが示唆される．

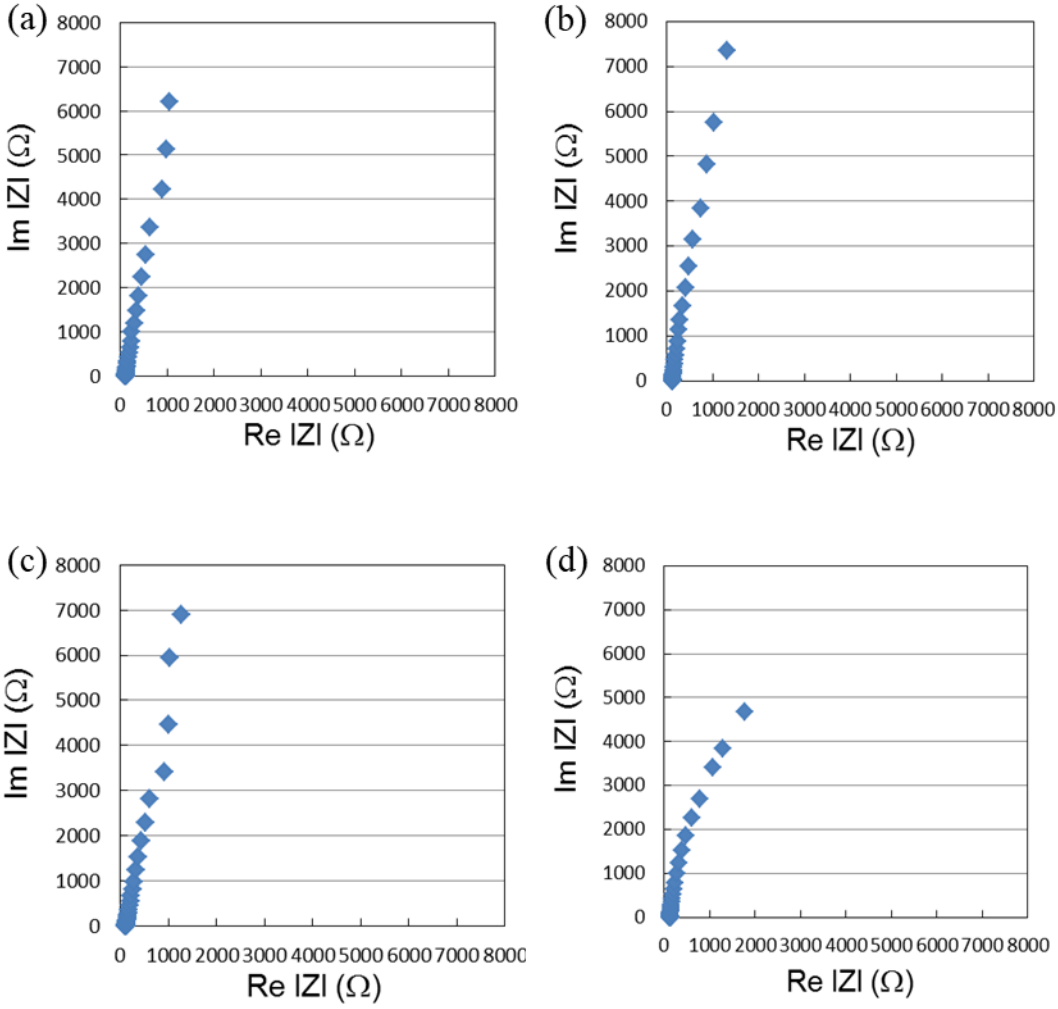

Fig. 3-17 Nyquist diagram obtained for the passive films formed on Fe-22Cr alloy in the electrochemical impedance measurement. The measurement was carried out for (a) the as-polished specimen, and the passivated specimens in (b) borate buffer, (c) sulfuric acid and (d) nitric acid solutions.

Fig. 3-18～3-21 に，研磨ままおよび各不働態化条件で不働態化した試料に対する電気化学インピーダンス測定によって得られた Bode 線図を示す．それぞれ(a)は位相－周波数線図，(b)はインピーダンス－周波数線図である．本研究での測定周波数域においては，インピーダンス－周波数線図はすべての条件において同様の挙動を示していた．100 Hz 近傍より高周波数側ではインピーダンスの周波数依存性が認められず，液抵抗起因の抵抗成分が支配的であり，低周波数側ではインピーダンスの周波数依存性が認められ，容量成分が支配的であることが分かる．位相－周波数線図についても各条件でほぼ同じ挙動を示し，1 Hz で最小位相を示したが，Fig. 3-21 に示した硝酸処理材については 1 Hz より大きい周波数で最小位相を示し，より低周波数の領域で位相が増加するという挙動を示した．これは，硝酸処理材の皮膜容量が大きい事，および皮膜抵抗が小さいことが原因と推測される．

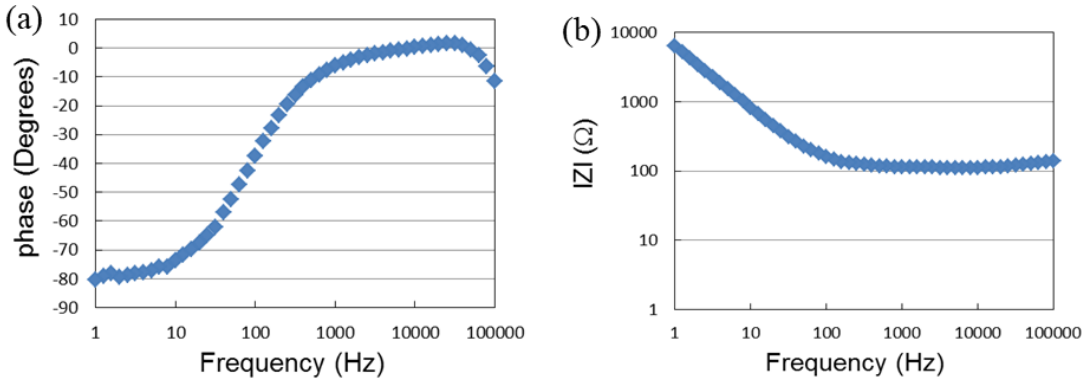

Fig. 3-18 Bode diagram obtained for the passive film formed on as-polished Fe-22Cr alloy ;
(a) phase-Frequency plot, (b) impedance-frequency plot.

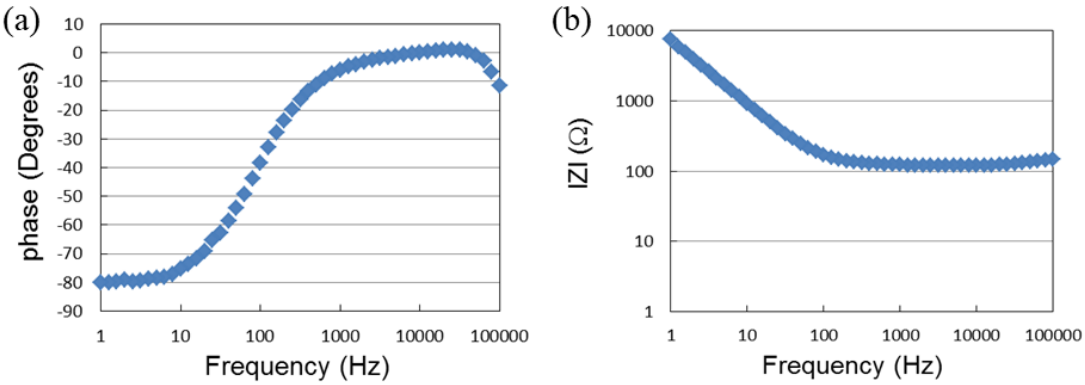

Fig. 3-19 Bode diagrams obtained for the passive film formed on Fe-22Cr alloy in borate buffer solution;
(a) phase-frequency plot, (b) impedance-frequency plot.

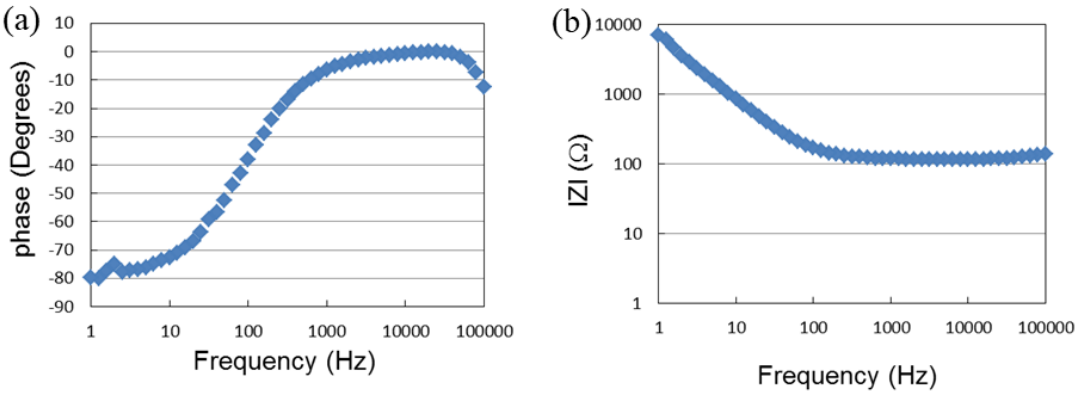

Fig. 3-20 Bode diagrams obtained for the passive film formed on Fe-22Cr alloy in the 0.5M sulfuric acid solution;
(a) phase-frequency plot, (b) impedance-frequency plot.

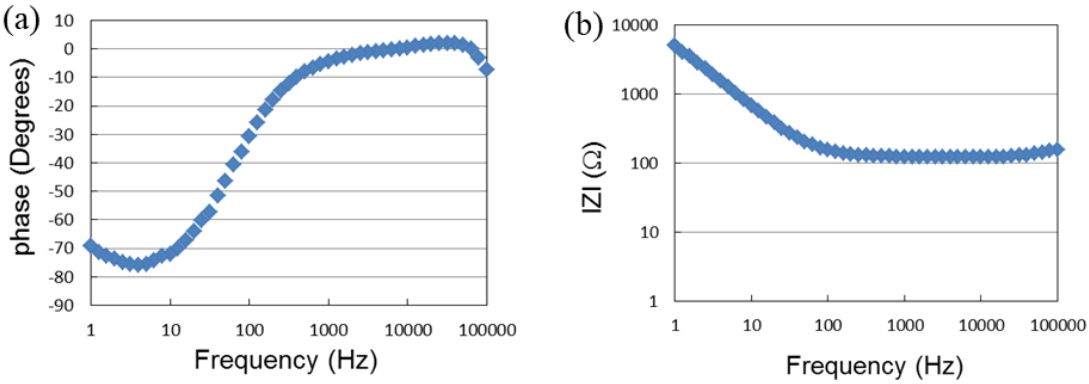

Fig. 3-21 Bode diagrams obtained for the passive film formed on Fe-22Cr alloy in the 1M nitric acid solution;
(a) phase-frequency plot, (b) impedance-frequency plot.

3.3.4　不働態処理方法と皮膜の電子構造の関係

(1) 不働態皮膜の皮膜容量と半導体特性

電気化学インピーダンス測定結果を基に，各不働態化処理材について不働態皮膜の電気容量（以下，皮膜容量と呼称）を算出した．Fig. 3-22(a)～(d)に各不働態化条件で不働態化した試料の電気容量と測定電位の関係を示す．比較として研磨ままの試料についての測定結果も示した．すべての条件において-100 mV 近傍より高電位側では皮膜容量はほぼ一定となり，低電位側では電位の減少と共に皮膜容量は増加することが分かった．スクラッチ試験で扱う電位は-150～50 mV である．この電位域においては硝酸処理材の皮膜容量が 20～35 μF/cm^2 で最も大きく，他の条件はいずれも 20 μF/cm^2 程度でスクラッチ中の電位変化による皮膜容量の変化は小さいことが分かる．

Fig. 3-23(a)～(d)に，研磨ままおよび各不働態化条件で不働態化した試料の皮膜容量から得られた Mott-Schottky プロットを示す．いずれの条件においても，-350 mV よりも卑な電位では電位によらず C^{-2} がほぼ一定なフラットバンド状態であった．-350mV より貴な電位では電位が貴なほど C^{-2} が大きかった．この挙動は不働態皮膜の n 型半導体的特性を示している．また，電位上昇に伴う C^{-2} の増加幅(図中の傾き)は不働態化条件によって異なり，硫酸処理材，ホウ酸処理材が特に C^{-2} の増加幅が大きいことが分かった．

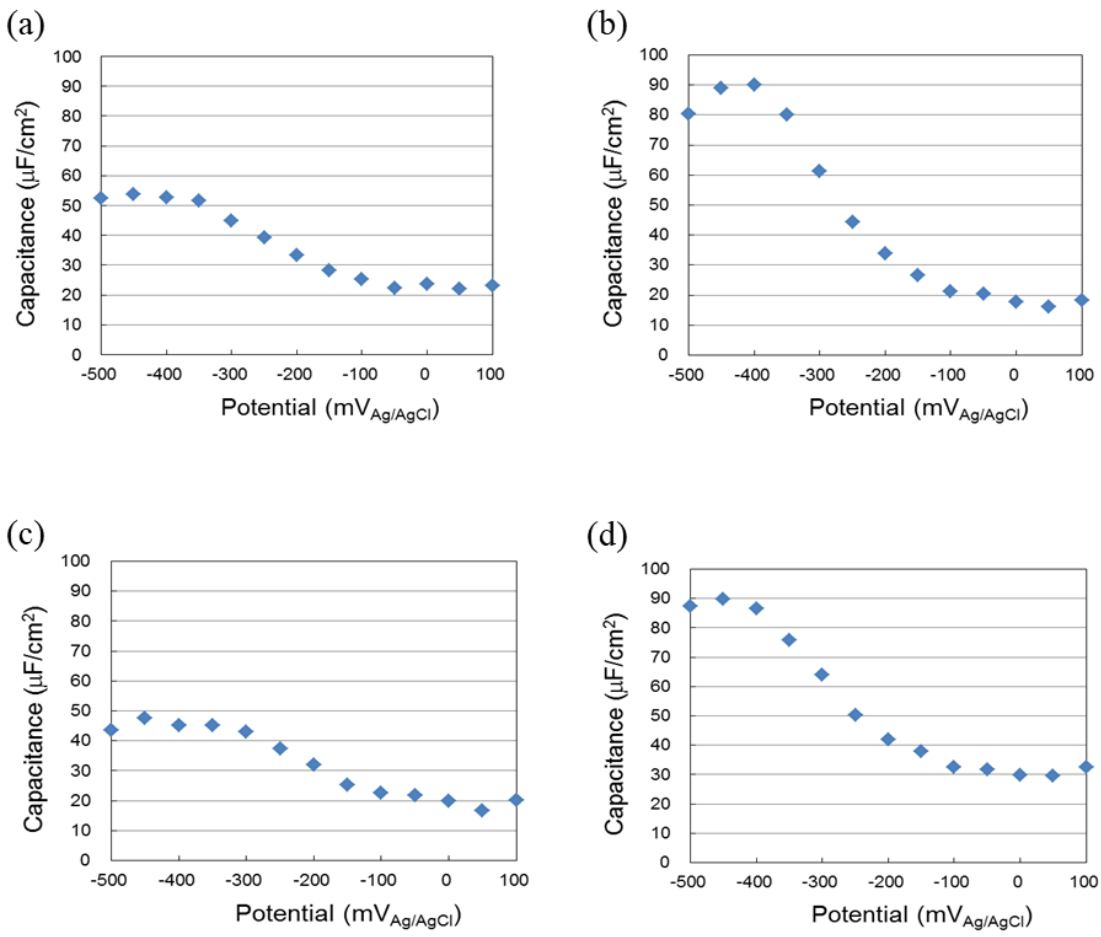

Fig. 3-22 Changes of capacitance with applied potential for the passive films on Fe-22Cr alloy in the electrochemical impedance measurement. The measurement was carried out for (a) the as-polished specimen, and The passivated specimens in (b) borate buffer, (c) sulfuric acid and (d) nitric acid solutions.

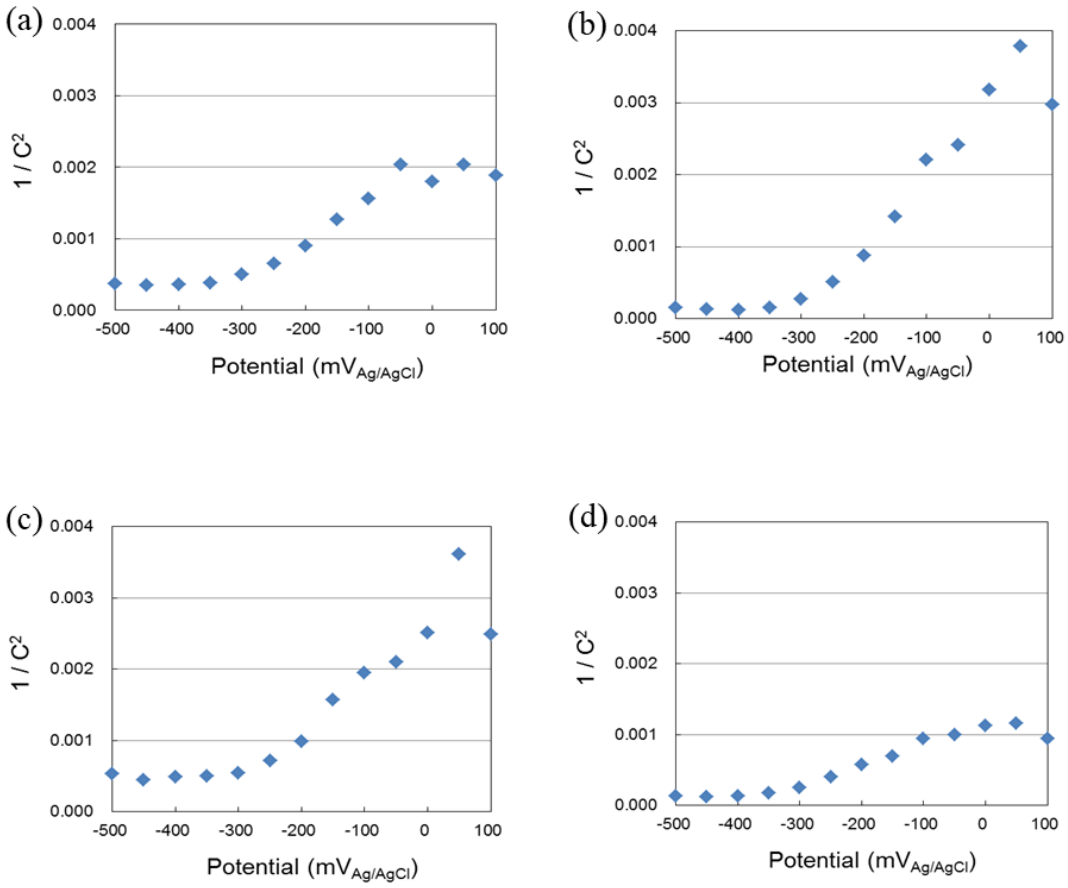

Fig. 3-23 Mott-schottky plots obtained for the passive films on Fe-22Cr alloy from the electrochemical impedance measurement. The measurement was carried out for (a) the as-polished specimen, and the passivated specimens in (b) borate buffer, (c) sulfuric acid and (d) nitric acid solutions.

(2) 各電位での不働態皮膜の電子構造

得られた Mott-Schottky プロットの傾きから不働態皮膜のドナー密度 N_D を算出した．n 型半導体的特性を示す場合，N_D は以下の式で表される．

$$N_D = \frac{2}{e\varepsilon\varepsilon_0 m}$$

(e: 電気素量，ε：酸化被膜の比誘電率，ε_0: 真空の誘電率, m: 傾き)

Fig. 3-24 に，不働態皮膜のドナー密度と AES 分析により得られた不働態皮膜の平均 Cr カチオン分率の関係をまとめた. 不働態皮膜の Cr カチオン分率が大きいほど，不働態皮膜のドナー密度（キャリア密度）が高い傾向を示した．すなわち，キャリア密度が高いほど皮膜抵抗が低く，皮膜容量が大きいことがわかる．これは Nyquist 線図，Bode 線図での硝酸処理材の傾向と一致した[29][30]．また，Mott-Schottky プロットの x 切片からフラットバンド電位を読み取ることができる. いずれの試料においても，フラットバンド電位は-300 mV 程度であった.

Fig. 3-25(a)～(d)に，研磨ままおよび各不働態化条件で不働態化した試料の測定結果から算出した空間電荷層厚さ W と測定電位 E の関係を示す．空間電荷層厚さは以下の式を用いて算出した.

$$\mathrm{W} = \left(\frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{eN_D}(E - E_{FB})\right)^{\frac{1}{2}}$$

(E_{FB}:フラットバンド電位)

空間電荷層厚さは測定電位が高いほど厚くなる. 各試料の自然電位付近での空間電荷層厚さは，ホウ酸処理材（0.65 nm），硫酸処理材（0.61 nm），研磨まま（0.55 nm），硝酸処理材（0.43 nm）の順に厚かった.

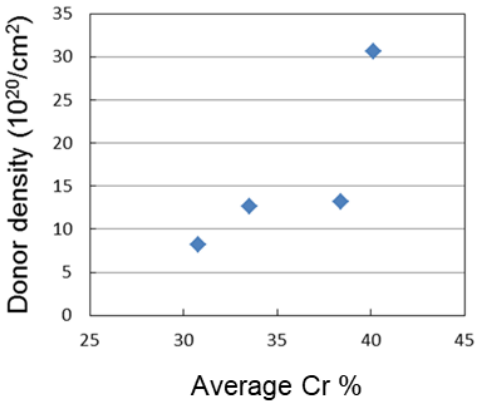

Fig. 3-24 Relationship between donor density of passive films and the average Cr content in the films

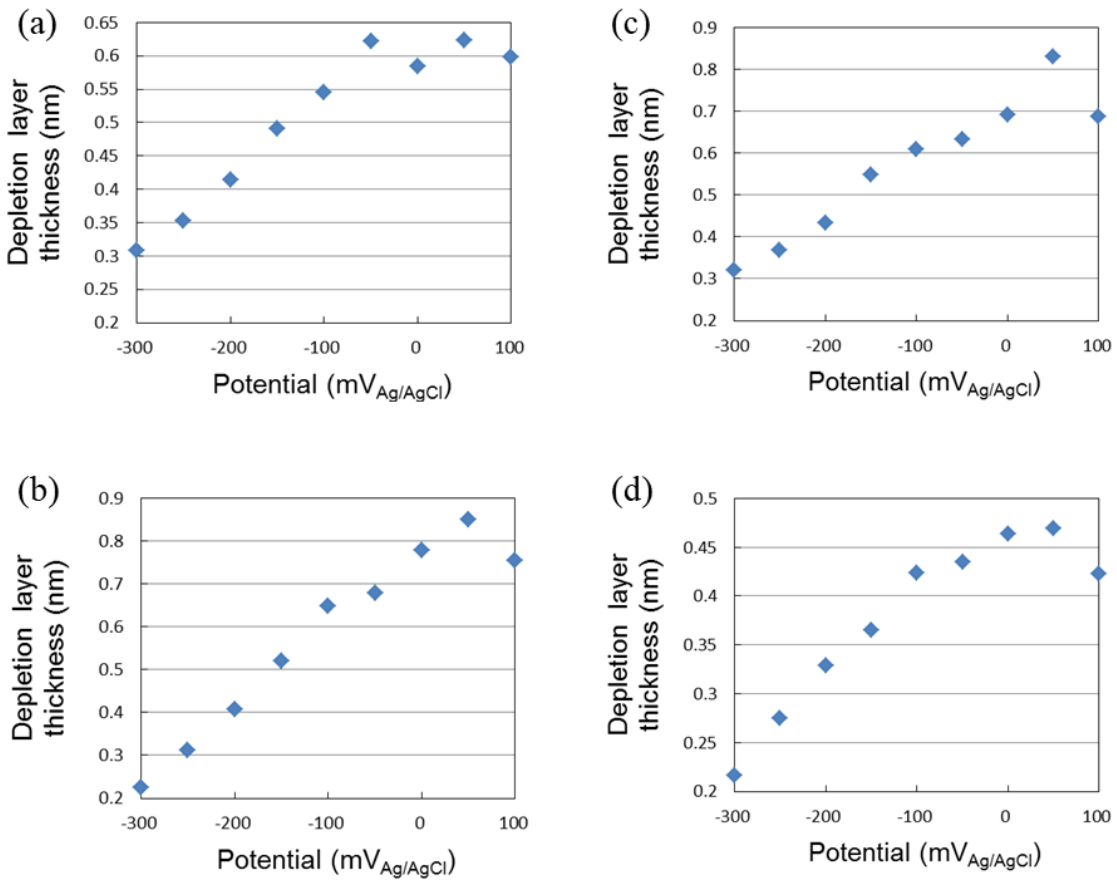

Fig. 3-25 The potential dependence of thickness of space charge layer in passive films. The thickness was evaluated for (a) the as-polished specimen, and the passivated specimens in (b) borate buffer, (c) sulfuric acid and (d) nitric acid solutions.

3.3.5　スクラッチ時の電位・電流変化に及ぼすスクラッチ条件の影響

(1) スクラッチ時自然電位変化に及ぼす影響

Fig.3-26(a), (b), (c)に代表的なスクラッチ時における電位の経時変化を示す．スクラッチ直後に電位が急速に降下した．その後，比較的緩やかに降下して最降下点を示した後，徐々に上昇していく三段階の過程が認められた．以後，電位が急速に降下する段階を Stage 1，電位が緩やかに降下する段階を Stage 2，徐々に電位が上昇する段階を Stage 3 と呼称する．また，スクラッチ直前の電位と電位最降下点の差を⊿E，電位最降下点のスクラッチ開始からの経過時間を t_0 とする．Fig. 3-27 に電位変化の模式図を示す．

Fig. 3-28～3-30 に，スクラッチ速度，スクラッチ長さを変化させた場合の，各不働態化処理材を用いたスクラッチ試験時の電位の経時変化を示す．スクラッチ速度が遅くなる，または，スクラッチ距離が長くなると Stage 1 が終了するまでに要する時間が長くなり t_0 は増加したが，Stage 2，3 には大きな変化が認められなかった．Stage 1 はスクラッチによる新生面露出の影響が大きいことが示唆される．不働態化条件が異なるとスクラッチ前後の電位に差異が認められるが，いずれの条件においても電位の挙動は前述した Stage 1～3 の三過程で構成されていた．

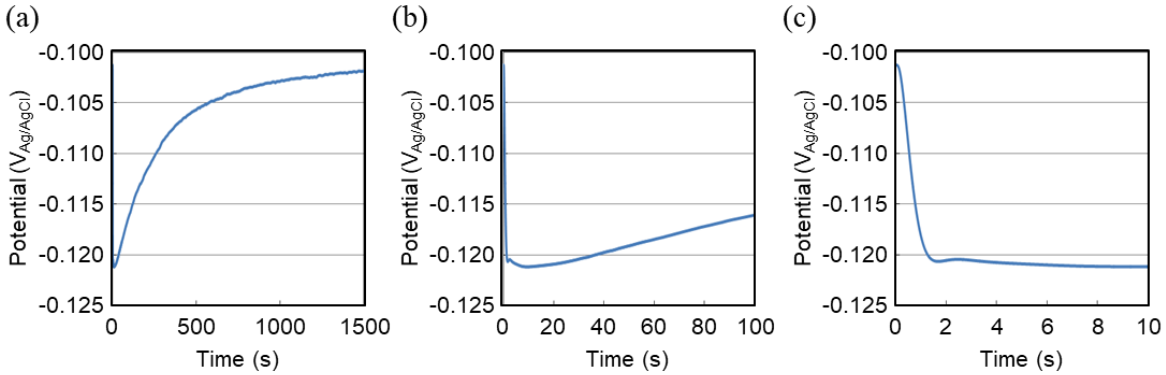

Fig. 3-26 Typical change of corrosion potential with time for Fe-22Cr alloy in aerated 1 M Na_2SO_4 obtained in the scratch test. (a) t = 0 ~ 1500, (b) t = 0 ~100, (c) t = 0 ~ 10.

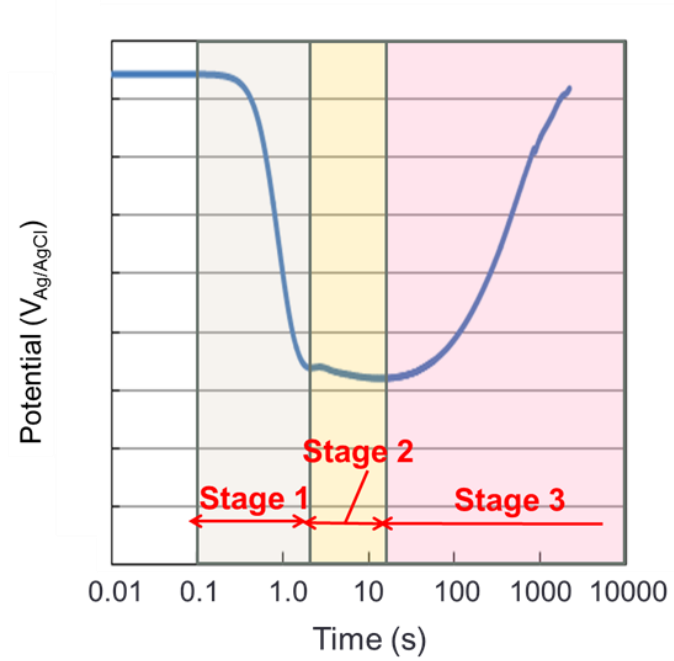

Fig. 3-27 Schematic drawing of corrosion potential change with time obtained in the scratch test and the definition of the three stages observed in the potential change.

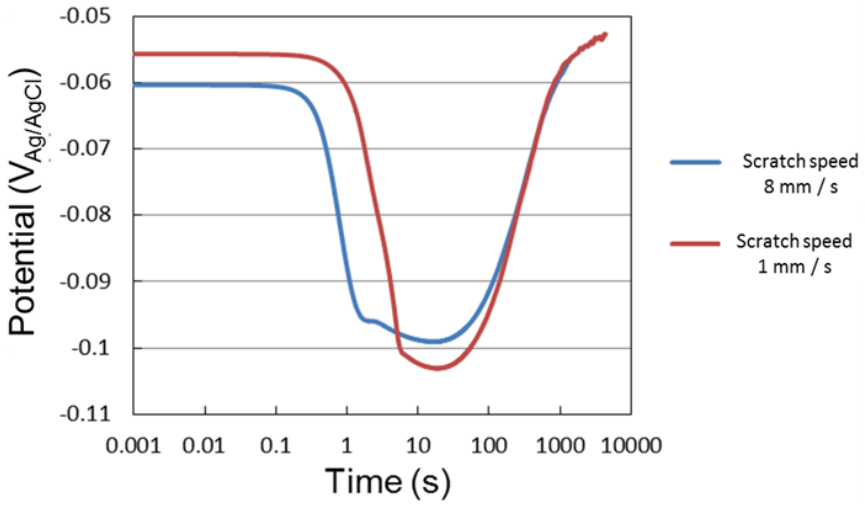

Fig. 3-28 The effect of scratch speed on the corrosion potential change with time for Fe-22Cr alloy in aerated 1M Na_2SO_4.

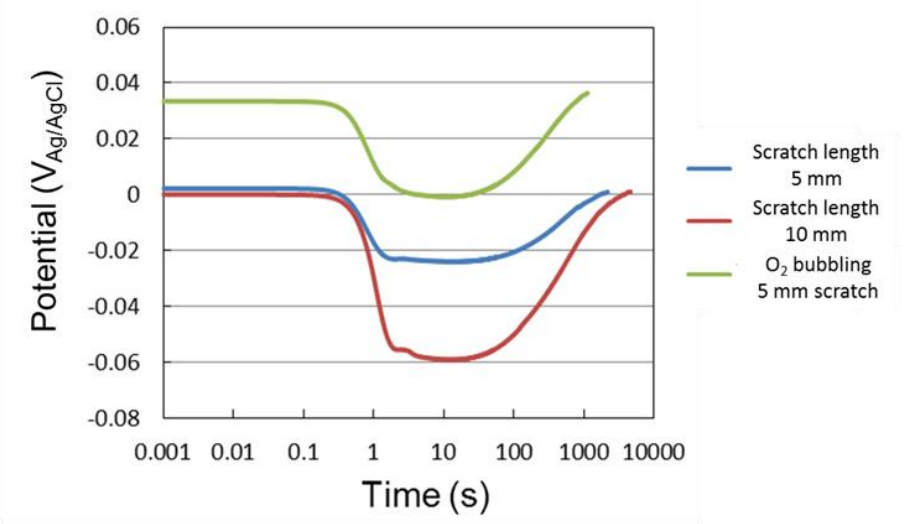

Fig. 3-29 Change of corrosion potential with time for Fe-22Cr alloy in aerated 1 M Na_2SO_4 when scratch length or bubbling condition is changed.

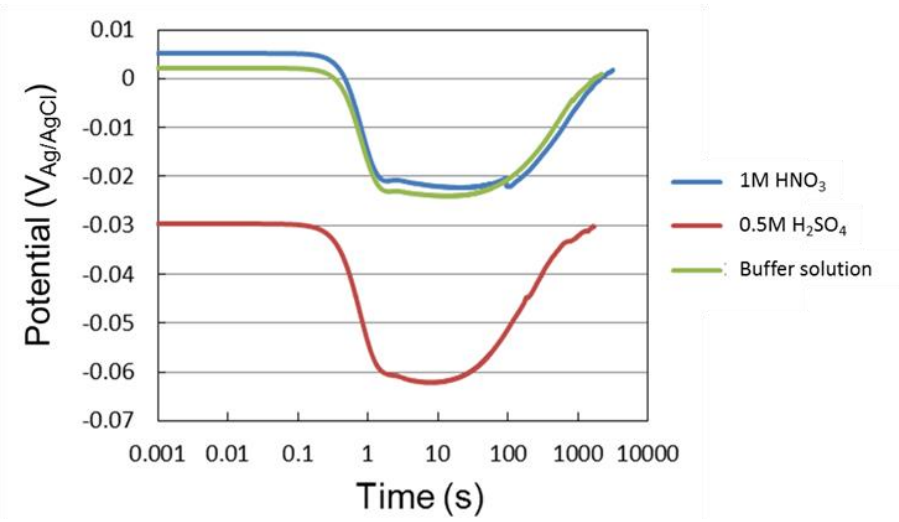

Fig. 3-30 Change of corrosion potential with time for passivated Fe-22Cr in different solutions. The measurement was carried out in aerated 1M Na_2SO_4.

(2) 定電位スクラッチ試験の電流変化に及ぼす影響

Fig. 3-31(a), (b), (c) に，定電位スクラッチ試験における電流の経時変化の例を示す．スクラッチ直後に電流が急激に増加し，その後急速に減少して 0 に近づくことが分かる．電流ピークの値は，カソード分極曲線で認められた酸素還元反応のカソード電流(0.07 μA)と比較して大きかった．電流ピークが生じる時間は，新生面の露出が最大となる時間，すなわちスクラッチ終了時間に一致すると推察される [11]．本研究でスクラッチ終了までに要する時間は 0.825 s であるが，電流ピークは 0.6 s 付近に表れている．これはダイヤモンド針の減速が開始する時間とほぼ一致していた．

以上の結果から，定電位スクラッチ時の電流変化はスクラッチ時の電位変化と比較して応答が速く，t_0 に到達するまでに電流値が数 nA まで減少していた．また，電流が急速に減少する段階（電流挙動における Stage 1）において，電流がピークより減少した後，数秒間が停滞する領域が認められた．この挙動は Inoue らにより報告された，孔食発生時に測定される電位変化挙動を試料に逆印加した際に認められた電流挙動と類似している[24].

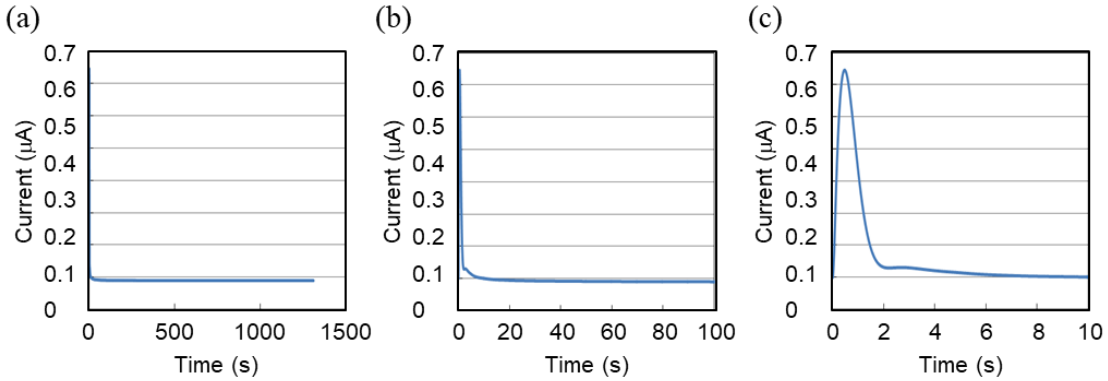

Fig. 3-31 Typical transient of current for Fe-22Cr alloy in aerated 1 M Na_2SO_4 obtained in the potentiostatic scratch test.
(a) t = 0 ~ 10, (b) t = 0 ~ 100, (c) t = 0 ~ 1500.

3.3.6　アノード・カソード分割試料におけるスクラッチ前後での電位・電流挙動

Fig. 3-32 にアノード･カソード分割試料から得られたスクラッチ時における自然電位の経時変化を示す．アノード・カソード分割試料においても円板試料のスクラッチ試験（3.3 節）と同様に，スクラッチ後の自然電位は急激な降下，緩やかな降下，回復の三段階の挙動を示した．また，不働態皮膜構造が異なる場合も，自然電位は差異が認められるが，自然電位変化挙動はほぼ同様であった．Fig. 3-33 に，スクラッチ前後において試料のカソード部からアノード部に供給された電流の経時変化を示す．電流ピークの値にわずかな差異が認められるが，電流挙動はほぼ一致した．また，この電流ピークの値はカソード分極曲線から想定される酸素還元によるカソード電流（0.07 μA）と比較して大きかった．アノード・カソード分割試料における電位・電流変化についても，3.3.5(2)で示した定電位スクラッチ試験と同様に電流減衰時に一時的に電流の停滞が生じる領域が認められた．

以上の結果をもとに，次章で再不働態化時のカソード反応機構および再不働態化プロセスについて考察する．

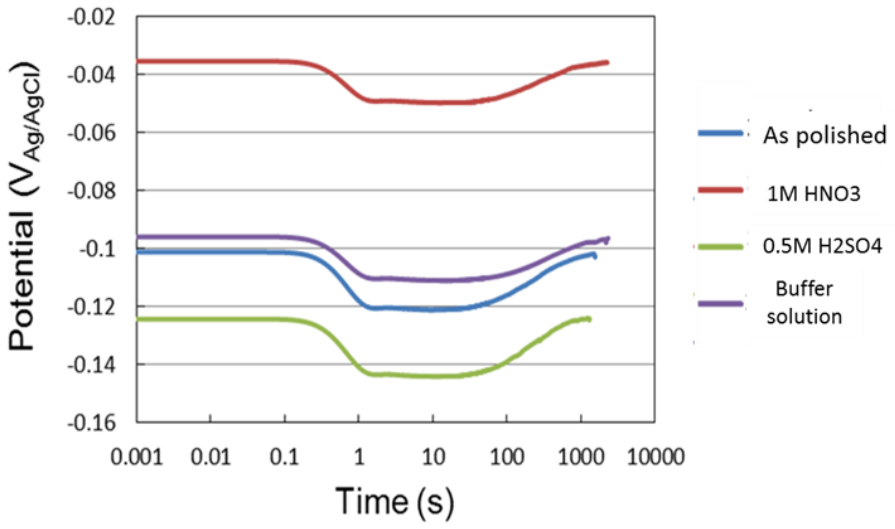

Fig. 3-32 Change of corrosion potential with time for anode-cathode separated specimens in aerated 1M Na_2SO_4. The specimens were passivated in different solutions prior for the measurement. The change of corrosion potential obtained for the as-polished specimen was also included as comparison.

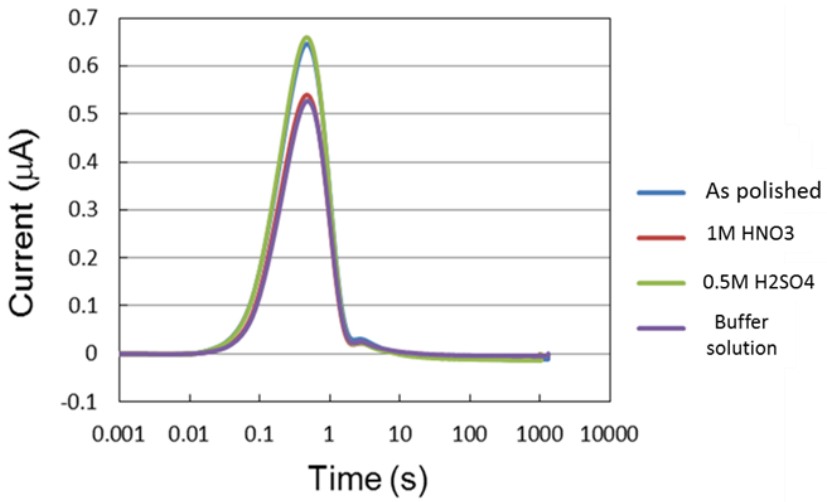

Fig. 3-33 Current transient obtained between the anode and the cathode sites of the anode-cathode separated specimens when the passivated anode site was scratched in 1M Na_2SO_4. The specimens were passivated in different solutions prior to the measurement. The change of corrosion potential obtained for the as-polished specimen was also included as comparison.

3.4 考察

アノード･カソード分割試料に対するスクラッチ試験により得られたスクラッチ時にカソード部からアノード部に供給された電流は, カソード分極曲線から予想される酸素還元電流と比較して非常に大きい事が分かった. したがって, スクラッチ時のカソード電流発生機構として酸素還元反応以外の要因を考慮する必要がある. また, スクラッチ試験によって得られたスクラッチ時の自然電位・電流挙動は, Inoue らが報告した孔食発生時の自然電位変化および電位の逆印加によって算出された孔食発生時アノード電流と類似していた. Inoue らはこの報告において, 電位振動前半部（Stage 1）の局部アノード溶解に対応するカソード反応は皮膜容量からの放電であり, 電位停滞期（Stage 2）のアノード反応に対応するカソード反応は電気化学反応による電流であると報告している.

そこで, 皮膜容量からの放電によるノンファラディックな電流を考慮して再不働態化挙動を考察する.

3.4.1 カソード電流における皮膜容量からの放電の寄与

再不働態化時のカソード電流は, 周囲の健全な皮膜上で生じる酸素還元反応によるファラディック電流と, 電位変化に伴い発生する皮膜容量からの放電によるノンファラディック電流からなる[24]. 空間電荷層の容量を C_{film} とすると, 蓄えられる電気量と電気容量, 電位には以下の関係式が成立する.

$$Q = C_{film}V$$

(Q: 電気量, C_{film}: 電気容量, V: 電位)

この式の両辺を時間微分すると

$$I = C_{film}(\frac{dV}{dt})$$

(I:電流, t:時間)

となる. この式は不働態皮膜の電位が変化した際皮膜容量から放電される電流を表している.

電気容量 C_{film} は電気化学インピーダンス測定から算出した値を用い，電位変化 dV/dt にはスクラッチ時における自然電位変化の傾きを用いることで，スクラッチ時に発生するノンファラディック電流を算出した.

Fig. 3-34 に, ホウ酸処理材におけるスクラッチ時のノンファラディック電流の経時変化と, スクラッチ時にカソード部からアノード部に供給された電流を併せて示す. ノンファラディック電流はカソード部からアノード部に供給された電流と比較して小さいものの，同様の挙動を示すことが分かった. これは再不働態化初期過程における電流の大部分を皮膜からの放電によるノンファラディック電流が占めていることを示唆している. 電流に差異が認められた理由として, スクラッチにより露出した新生面面積のわずかな差異や，新生面におけるカソード反応の影響などが挙げられる. Fig. 3-35 に，各不働態化処理材におけるスクラッチ試験結果から算出したノンファラディック電流の経時変化を示す. ノンファラディック電流は不働態化処理条件によらず，ほぼ一定であった.

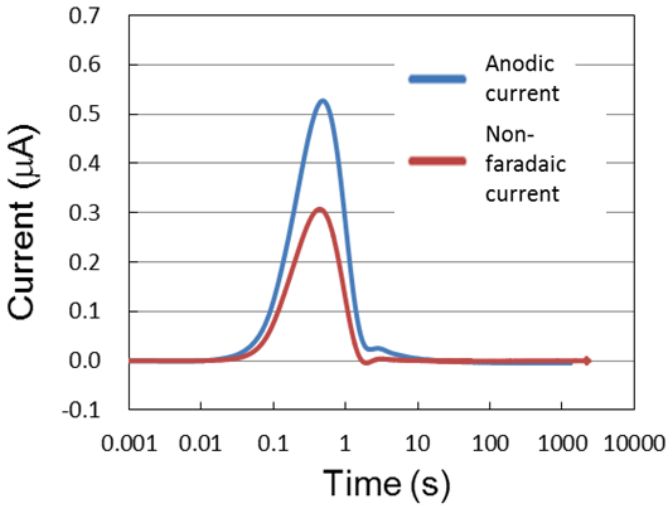

Fig. 3-34 Comparison of the current transient obtained between the anode and the cathode sites of the anode-cathode separated specimen and the non-faradaic current transient estimated during the corrosion potential change obtained after scratch.

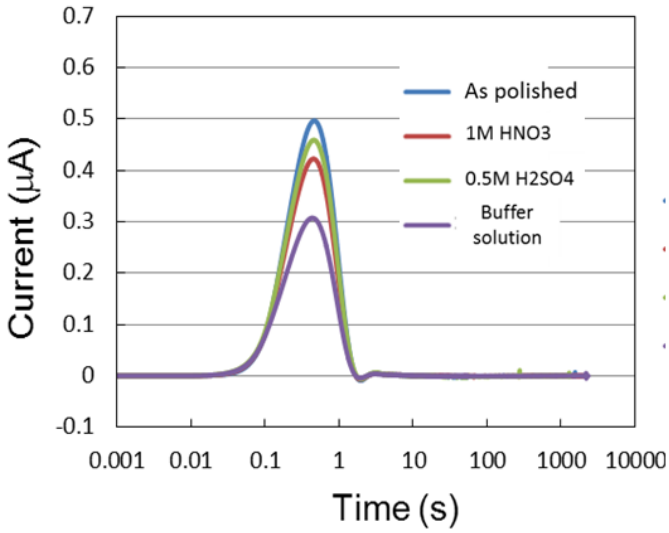

Fig. 3-35 Transients of non-faradaic current estimated during the corrosion potential change obtained for the anode-cathode separated specimens passivated in different solution.

Fig. 3-36 は, Fig. 3-33 に示した電流挙動を各試料における電流ピークが現れる時間を t=0.01 として両対数グラフにプロットし，電流の減衰挙動に着目したものである．不働態皮膜の成長が High field theory に従う場合，電流密度 i と時間 t の関係は以下の式で表される．

$$\log i - \log \bar{\imath} = \log \bar{t} - \log t$$

($\bar{\imath}$, $\bar{t}$: 実験的に求めた定数)

High field theory が適用可能な場合，時間と電流の両対数プロットは理想的には傾き－1 の直線となる．酸素還元電流の減衰挙動における各条件での差異はほぼ認められず，いずれも両対数プロットにおいて直線となった．したがって，1M Na_2SO_4 水溶液中においては不働態皮膜の構造を変化させた場合も，再不働態化時のアノード反応に必要とされる電流および電気量はほぼ一定であると推察された．また，不働態皮膜の成長が High field theory にしたがうことが示唆される．

この場合，膜厚 x と皮膜形成により消費された電気量 q の間には

$$\mathrm{q} = \frac{zFMx}{\rho}$$

ρ : 皮膜密度
M: 分子量
z: 金属が酸化する際に必要な電子数
F : ファラデー定数

の関係が成り立つ．すなわち，再不働態化時に必要とされる電気量が一定

ならば膜厚も一定であり，新生面に形成された皮膜の膜厚におよぼす健全部の皮膜構造の影響は小さいと考えられる．

Fig. 3-37 に，定電位スクラッチ時の保持電位を変化させた場合の電流ピーク時を t = 0.01 としたプロットを示す．この結果から，保持電位が高いほど電流ピークは大きくなり High field theory に従う領域の勾配も大きくなる傾向にあることが分かる（Table 3-3）．

アノード反応による皮膜の形成速度は，電極電位の最小値（標準酸化還元電位）E_g と新生面の保持された電位の電位を用いて，以下の式で算出される．

$$\frac{\partial \log \mathrm{i}}{\partial q^{-1}} = \frac{BzF\rho}{2.3M}(E - E_g)$$

(B: 高電場機構係数)

ステンレス鋼(SUS304L)の E_g は-726 $mV_{Ag/AgCl}$ であると報告されている[11]．E_g との電位差と比較して，不働態化条件の違いによる自然電位の差は小さいため，アノード反応に必要とされる電流の差は小さく，結果としてノンファラディック電流はほぼ一定となった（Fig. 3-35）と考えられる．

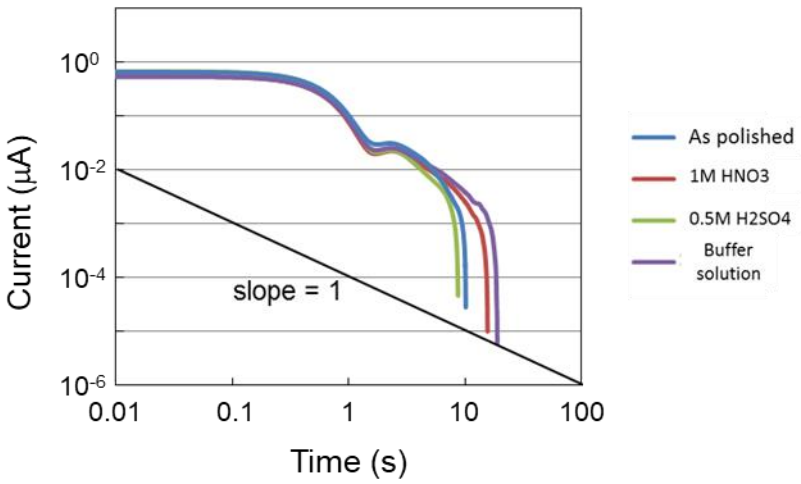

Fig. 3-36 Log – log plots of current transient shown in Fig. 3-33.

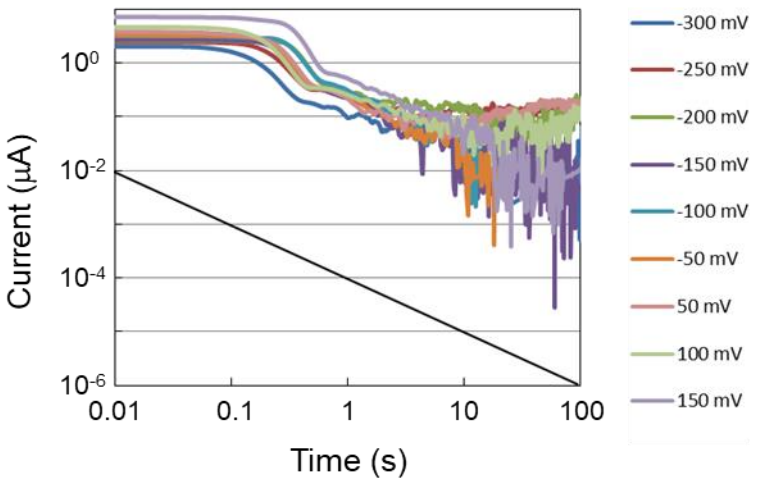

Fig. 3-37 Log-log plots of current transients obtained in the scratch tests where different potentials were applied to the specimens.

Table 3-3 Relationship between applied potential and slope of the log-log plots shown in Fig. 3-37.

E(mV)	-300	-250	-200	-100	-50	50	100	150
Slope	0.4	0.43	0.5	0.7	1.2	0.8	0.5	0.6

3.4.2　不働態皮膜上での酸素還元反応による電流のカソード電流への寄与

前述したように，スクラッチ時に発生するカソード電流は酸素還元反応と不働態皮膜からの放電によって発生している．また，電気的中性を保つために，再不働態化時のアノード電流とカソード電流，すなわち，酸素還元反応による電流と皮膜放電による電流の和とアノード電流は釣り合わなければならない．したがって，酸素還元反応による電流 I_{red}，スクラッチ時にカソード部からアノード部に供給された電流 I_{total}，皮膜放電による電流 I_{dis} の間には以下のような関係がある．

$$I_{red} = I_{total} - I_{dis}$$

Fig. 3-38 に酸素還元反応による電流の算出方法の概念図を示す．カソード部からアノード部に供給された電流は青い実線で示し，皮膜放電による電流は赤い破線で示した．緑色で示した領域がそれらの差にあたり，酸素還元反応による電流を示している．

(1) 酸素還元反応による電流の経時変化

Fig. 3-39 に各不働態化処理材におけるスクラッチ時の酸素還元反応による電流の経時変化を示す．なお，再不働態化初期過程においては皮膜放電による電流や露出した新生面の寄与が大きく，定量的な評価が困難であるため，ピーク時を t=0.01 としてプロットした．電流ピーク時において差異が生じるが，各不働態化処理材の t_0 (Table 3-4 に示す)時点での電流値は，いずれも 4～10 nA で差異は小さかった．

スクラッチ時の電位の最降下点となる t_0 は，皮膜容量からの放電が 0 になったとき，すなわちアノード電流と酸素還元反応の電流が釣り合った時点で

ある．スクラッチ直後のアノード電流におよぼす不働態化処理条件の影響は小さいため，酸素還元反応が促進されるほど，t_0は短時間側に移動すると推察される．すなわち，スクラッチ後の電位がスクラッチ前の電位（自然電位）よりも低いほどカソード反応は促進され，⊿E が増加し，t_0が短時間側に移行する．Fig. 3-40 に各試料の⊿E と t_0の関係を示す．⊿E の増加と共に t_0は短時間側に移行しており，上述の推察を支持する結果が得られた．再不働態化時のアノード反応による電流におよぼす不働態化処理条件の影響は小さく，皮膜放電によるカソード電流への寄与の大小が，再不働態化終了までの時間に大きな影響をおよぼすことが示唆された．

(2) 酸素還元反応による電流とスクラッチ中の電位の関係

Fig. 3-41 に各不働態化処理材におけるスクラッチ時の酸素還元反応による電流と電位の関係を示す．Table 3-5 に t_0における各不働態化処理材の電位を示す．

不働態皮膜上での酸素還元反応の見かけの交換電流密度は，以下の Tafel の式で表される．

$$\eta = A\ln\left|\frac{j}{j_0}\right| = 2.303A\log_{10}\left|\frac{j}{j_0}\right|$$

（η ：過電圧，A：Tafel 勾配，j: 電流密度，j_0: 交換電流密度）

したがって，η ＝⊿E として，$\Delta E - \log_{10} j$プロットの直線部分を外掃し，η ＝0（⊿E=0）における切片から，不働態皮膜上で生じた酸素還元反応の見かけの交換電流密度を推算できると考えた．Fig. 3-42 に，Fig. 3-41 の縦軸

を酸素還元反応からの電流密度 I_{red} として，横軸をスクラッチ時の電位降下幅⊿E として描き直したグラフを示す．見かけの交換電流密度の値は，それぞれ研磨まま（17.0×10^{-5} μA/cm²），ホウ酸処理材（8.9×10^{-5} μA/cm²），硫酸処理材（26.0×10^{-5} μA/cm²），硝酸処理材（2.8×10^{-5} μA/cm²）と見積もられた．

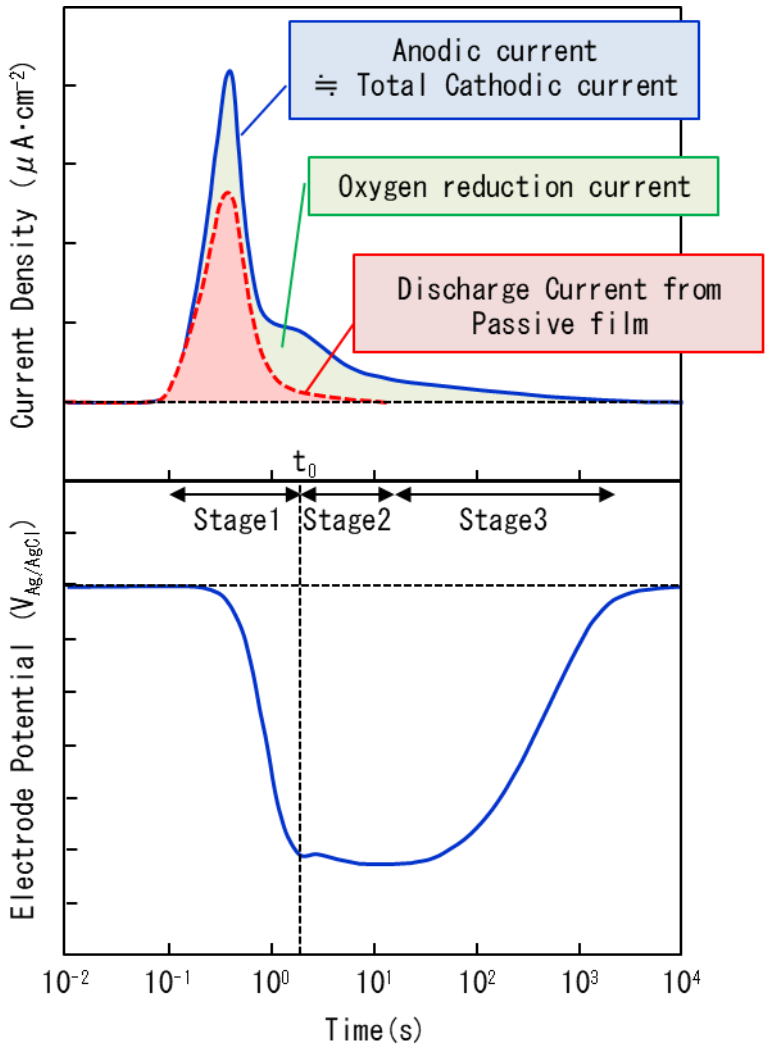

Fig. 3-38 Schematic drawing of calculation for oxygen reduction current.

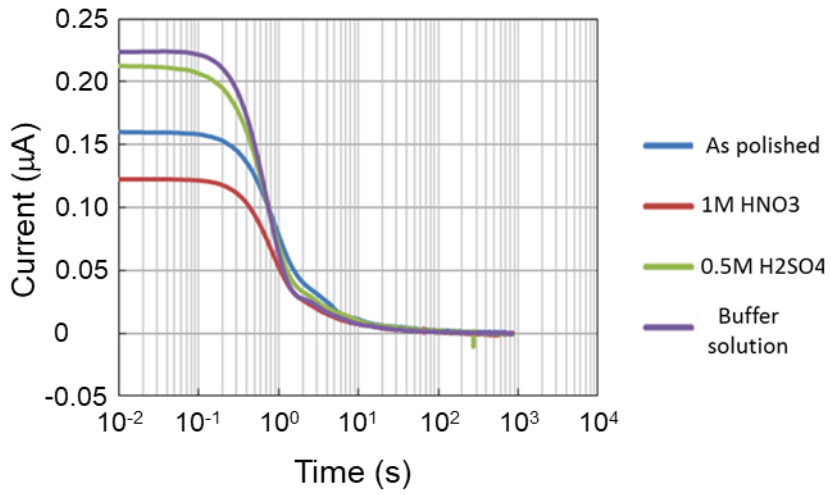

Fig. 3-39 Change in oxygen reduction current with time, obtained on the anode-cathode separated specimen. The measurement was carried out for the as-polished and the passivated specimens in different solutions.

Table 3-4 t_0 for each specimen.

Passivation condition	t_0 (s)
As polished	8.9
Boric acid B.S.	14.3
Sulfuric acid	10.8
Nitric acid	11.6

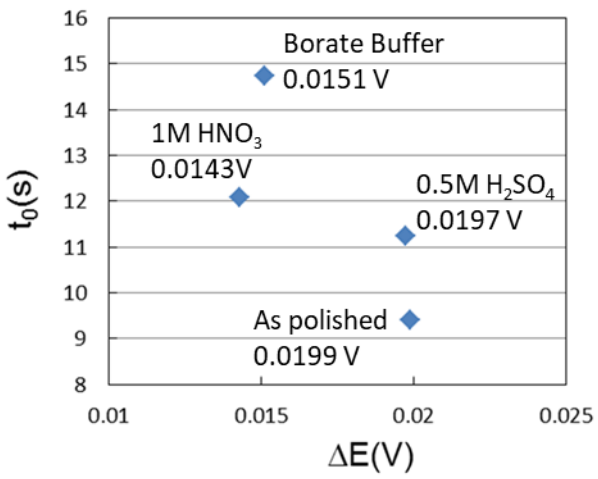

Fig. 3-40 Relationship between t_0 and DE of each specimen obtained in the scratch test.

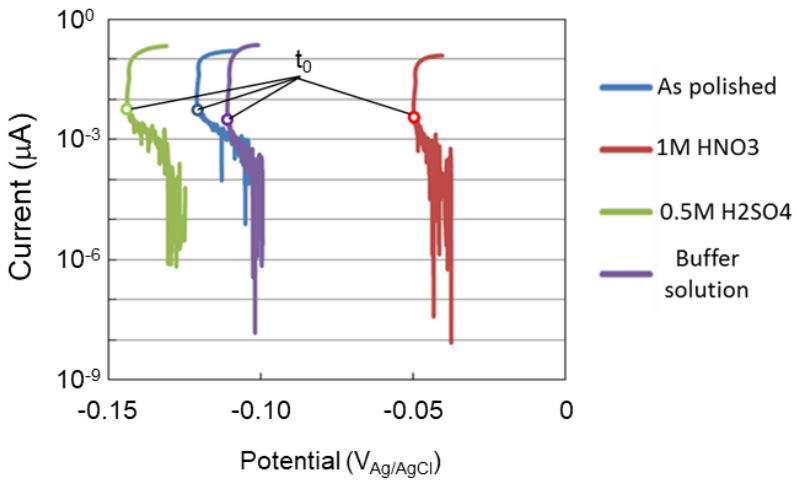

Fig. 3-41 Potential dependence of oxygen reduction current evaluated on the as-polished and the anode-cathode separated specimens passivated in different solutions.

Table 3-5 Potential at t_0 for each specimen.

Passivation condition	Potential at t_0 (V)
As polished	-0.121
Boric buffer solution	-0.111
Sulfuric acid	-0.144
Nitric acid	-0.050

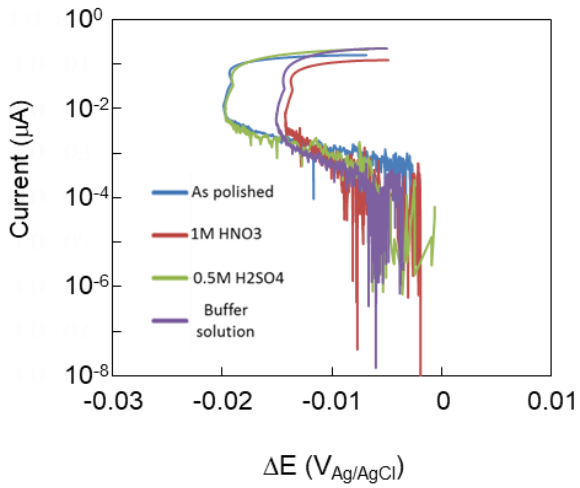

Fig. 3-42 Potential drop dependence of oxygen reduction current evaluated on the as-polished and the anode-cathode separated specimens passivated in different solutions.

3.4.3　カソード反応を考慮した再不働態化挙動

(1) 皮膜損傷部に供給された電気量の経時変化

アノード･カソード分割試料のスクラッチ試験結果より健全部から皮膜損傷部に供給された積算電気量を算出した. Fig. 3-43 に皮膜損傷部に供給された積算電気量の経時変化を示す. スクラッチ直後から数秒で積算電気量が急速に増大し，その後は緩やかに増大した．1M Na_2SO_4 は中性水溶液であり，スクラッチ前後の電位がいずれも不働態域であることから, 母材の溶解はほぼ発生せず，皮膜の形成のみが起こると考えられる．そこで，積算電気量から皮膜損傷部に形成した皮膜の推定膜厚を算出した．Fig. 3-44 に，推定膜厚の経時変化を示す．t_0 までに再形成された皮膜の推定膜厚は 2.5 ~ 4.0 nm となった．この値は一般的な不働態皮膜の膜厚と同程度であることから，電位が最降下する以前に損傷部の不働態皮膜は再形成されると考えられる.

(2) カソード反応を考慮した再不働態化プロセス

Fig. 3-45 に, これまでの検討結果を基にカソード反応を考慮した再不働態化プロセスの概念図を示す．スクラッチによる皮膜破壊直後，母材が露出することによりアノード反応が促進される．しかし，酸素還元反応による電流のみでは十分なカソード電流を賄うことができないため, 不働態皮膜の放電によって不足分が補填される．その結果として自然電位は降下する(Stage 1~2)．その後，新生面における不働態皮膜の再形成によりアノード電流が徐々に抑制され, 酸素還元反応による電流と釣り合うまで減少すると皮膜からの放電は停止し，自然電位の降下も停止する(t_0)．さらに再不働態化が進行し，アノード電流がさらに減少すると，酸素還元反応により皮膜が再充電され，自然電位は回復していく(Stage 3)．t_0 到達の段階でアノード電流は 10 nA 以下に減少していること, 2.5 nm 以上の皮膜が形成されていることから,

再不働態化プロセスはほぼ終了していると推察される．そのため，再不働態化特性には再不働態化初期段階における寄与の大きい，皮膜容量からの放電による電流が大きく影響すると考えられる．

皮膜容量は不働態皮膜中のドナー密度で決定されるため，不働態皮膜の構造を制御し，ドナー密度を変化させることで再不働態化の初期過程を制御できる可能性が期待される．具体的な方法として添加元素を調整することが考えられる．Cr 濃度が低下するとキャリア密度が低下することが過去の研究で判明している[28]が，Cr 濃度の増加は耐孔食性に大きく関わる[32]ことが分かっているため現実的ではない．そのため，皮膜中の O や N の濃度を変化させることが考えられる．Zhu らは皮膜に N が含まれるとドナー密度が低下すると報告しているため[31]，Cr 濃度を変化させることで耐食性を向上しつつ，N 濃度を変化させることでドナー密度を制御することが考えられる．

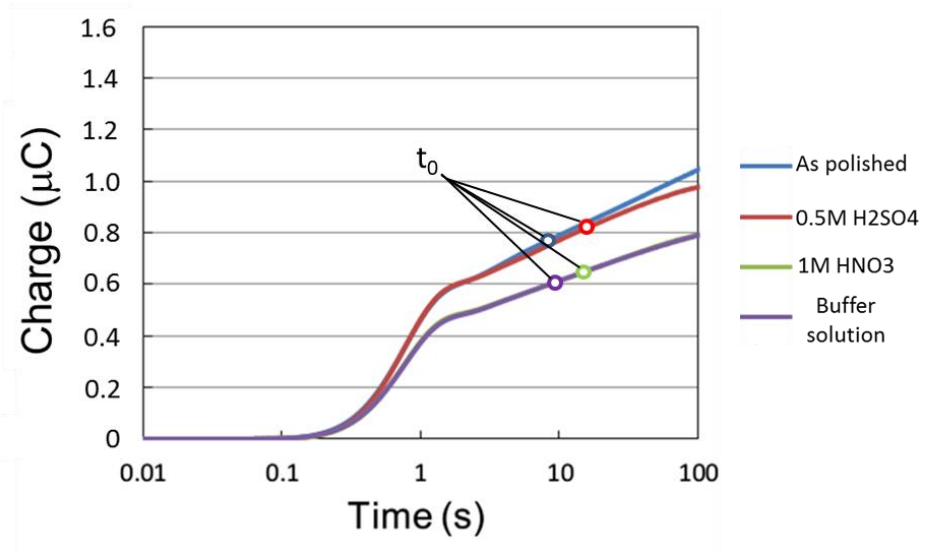

Fig. 3-43 Accumulative charge calculated from the current transients obtained on the anode-cathode separated specimens. The current transients were shown in Fig. 3-35.

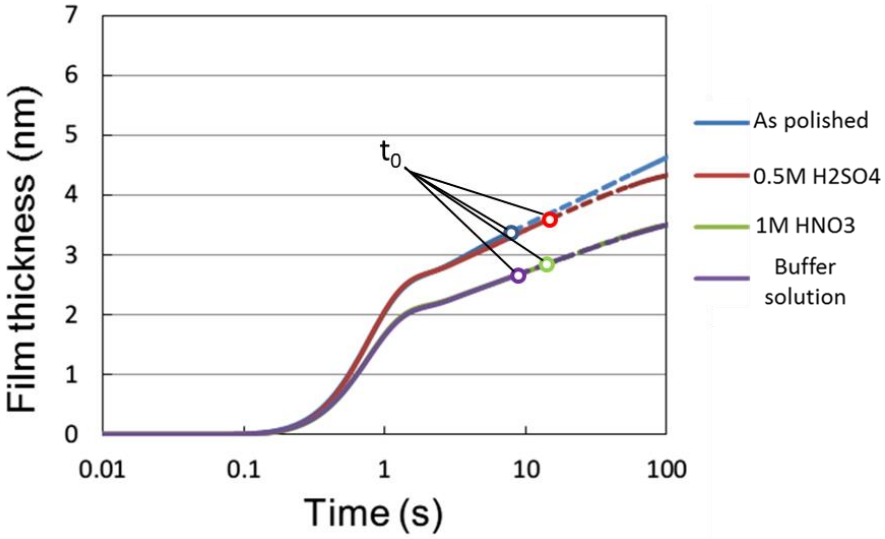

Fig. 3-44 Change in calculated film thickness re-formed on bare surface which was created in the scratch test. The thickness was calculated from the charge presented in Fig. 3-43.

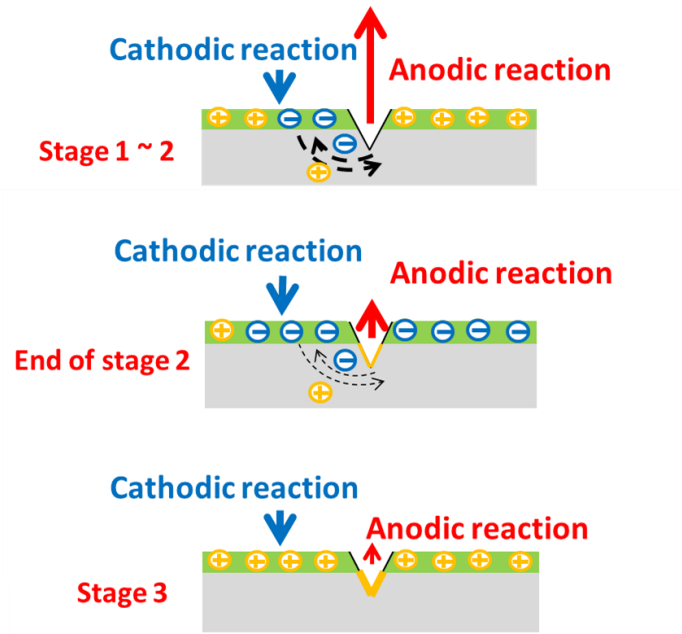

Fig. 3-45 Schematic drawing of repassivation process discussed in this study.

3.4.4　腐食性環境下における再不働態化挙動

非腐食性環境(1M Na_2SO_4 水溶液)と同様の試験を 10% NaCl 水溶液中で行い，腐食性環境においても本研究で提案する再不働態化プロセスが適用可能であるか考察した．なお，各試験には全て研磨ままの試料を用いた．

(1) 腐食環境下浸漬中の自然電位変化

Fig. 3-46 に腐食環境下における 24h 浸漬中の自然電位の経時変化を示す．非腐食性環境下における浸漬試験と同様に，浸漬試験初期においては電位が降下し，その後徐々に上昇していくことが分かった．ここで，電位上昇中にわずかな電位の振動が確認された．これは皮膜に微小な孔食が発生し，即座に再不働態化したことによるものであると考えられる．

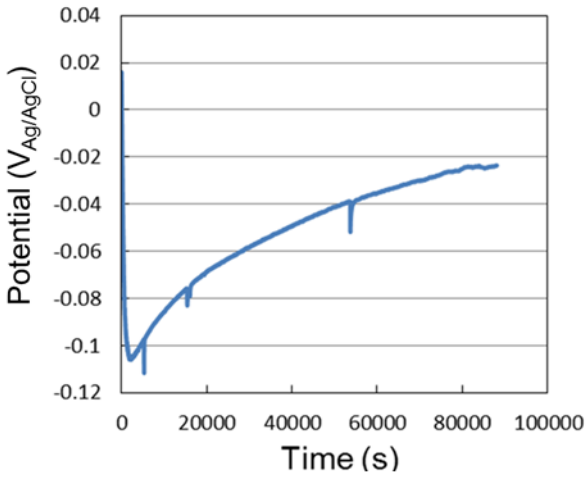

Fig. 3-46 Change of corrosion potential with time for Fe-22Cr alloy in aerated 10 wt% NaCl solution.

(2) 電気化学インピーダンス特性におよぼす腐食性環境の影響

Fig. 3-47 に腐食性環境で 24h 浸漬した試料の Nyquist 線図を示す．非腐食性環境でのデータと比較して，インピーダンスの実部の増加に伴う虚部の増加が大きく，容量性半円における直径(=皮膜抵抗)が大きい事が分かる．

Fig. 3-48(a), (b) に同試料の Bode 線図を示す．非腐食性環境でのデータと比較して，位相－周波数線図においては，位相の低下がより高周波数側になり，インピーダンス－周波数線図においては，インピーダンスが周波数依存性を示す領域が高周波数側に拡大していた．これらの Nyquist 線図と Bode 線図における変化は，これまでの考察から不働態皮膜のドナー密度が低下したためと考えられる．

Fig. 3-49 に同試料の測定電位と皮膜容量の関係を示す．非腐食性環境と比較して，0 mV 以上の領域において皮膜容量がわずかに減少していた．また，Fig. 3-50 に示した Mott-Schottky プロットからドナー密度を算出し，非腐食性環境での実験結果と比較すると，ドナー密度の低下が確認された．この結果からも，腐食性環境での浸漬によりドナー密度が減少することが示唆される．また，腐食性環境におけるドナー密度の減少は，Point defect model (PDM) より，不働態皮膜に Cl^- が侵入したことによるものと考えられる[7]．PDM とは，皮膜中のアニオン・カチオン空孔や金属原子の移動および界面における反応に着目することで，皮膜の成長，破壊挙動を決定論的に記述したモデルである．塩化物イオンなどの特定アニオンが存在する場合，負の電荷を持つアニオンが正の電荷を持つアニオン空孔に優先的に吸着することで不働態皮膜中に侵入する．すると，金属皮膜界面においてカチオン空孔が形成され，拡散，もしくは界面に蓄積されていく．蓄積量が一定の量を超えると皮膜が破壊される．不働態皮膜の破壊過程におけるカチオン空孔の増大，アニオン空孔の減少に伴いドナー密度が減少したと推察される．

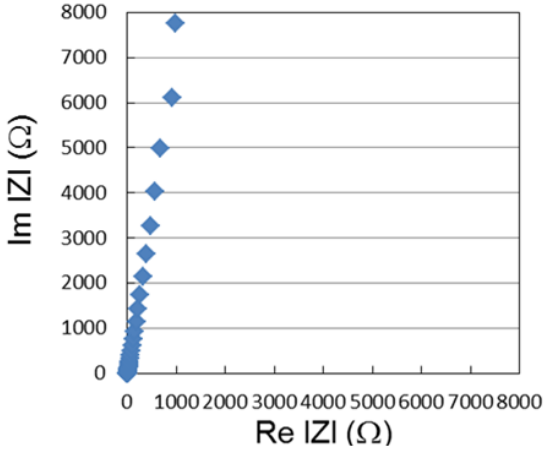

Fig. 3-47 Nyquist diagram obtained for the passive film formed on Fe-22Cr alloy immersed in 10 wt% NaCl solution for 24 h.

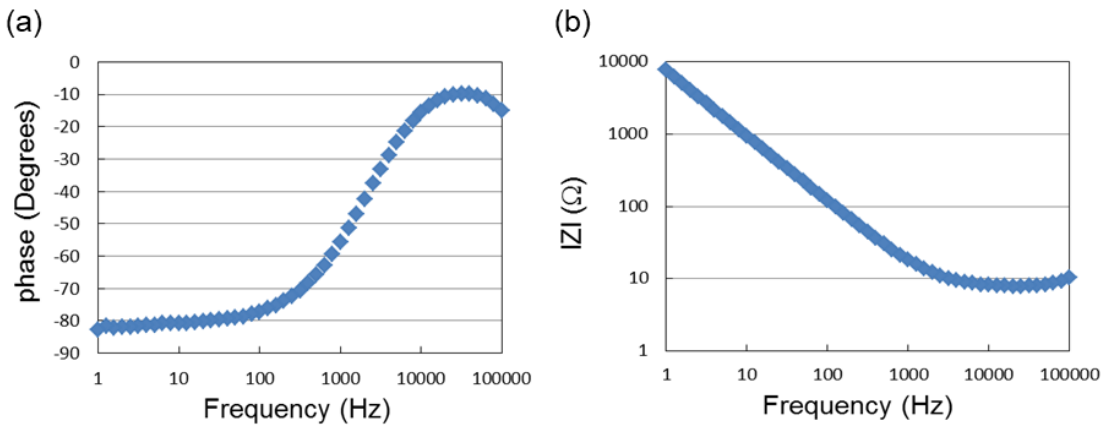

Fig. 3-48 Bode diagram obtained for the passive film formed on Fe-22Cr alloy in 10 wt.% NaCl solution for 24 h;
(a) phase-frequency plot. (b) impedance-frequency plot.

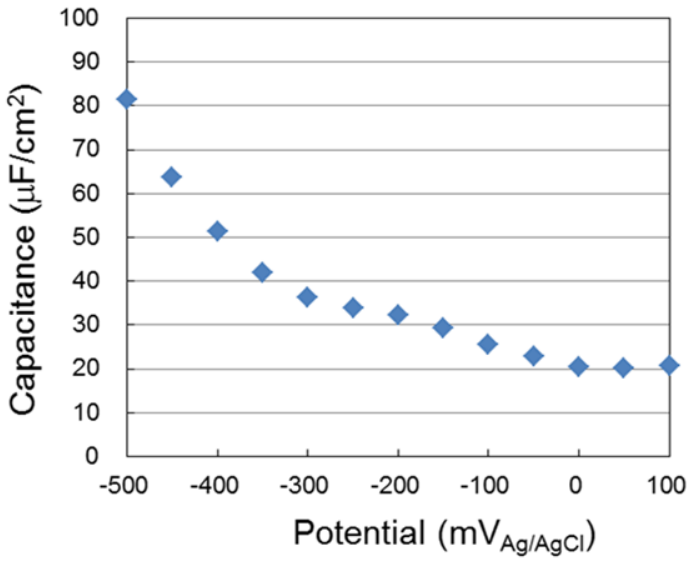

Fig. 3-49 Change of capacitance with applied potential for Fe-22Cr alloy immersed in 10 wt.% NaCl solution for 24 h.

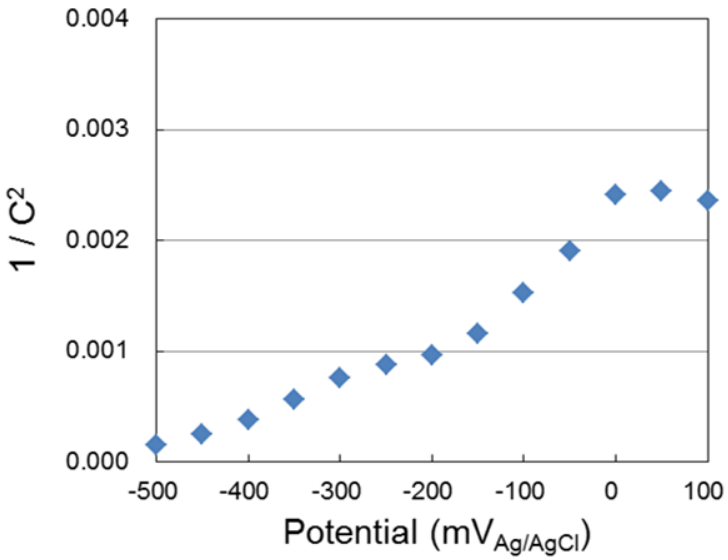

Fig. 3-50 Mott-Schottky plot for the passive film formed on Fe-22Cr alloy in 10 wt.% NaCl solution for 24 h.

(3) 腐食性環境下における再不働態化挙動

Fig. 3-51 に腐食性環境下および非腐食性環境下におけるスクラッチ試験時の電位変化を併せて示す. 腐食性環境は非腐食性環境と比較して電位降下幅が大きく, 電位回復が終了するまでの時間も長い傾向が認められた. これは Cl^-が再不働態化を阻害することで, 必要とされるカソード電流が増加したためと推察される.

また, Fig. 3-52 に腐食性環境下および非腐食性環境下における定電位スクラッチ試験時の電流変化を併せて示す. 腐食性環境では非腐食性環境と比較して電流ピークが大きく, 電流が 0 付近まで減衰する時間も長かった. これは, Cl^-が再不働態化を阻害することによりアノード電流が増加したことによるものと考えられる. Fig. 3-53 に腐食環境下における定電位スクラッチ時電流変化と皮膜放電による電流を併せて示す. 腐食性環境下においてもスクラッチ試験の初期過程におけるアノード電流の大部分は不働態皮膜容量からの放電によって補われていた.

以上の結果から, 腐食性環境下においても非腐食性環境と同様の再不働態化プロセスにしたがって再不働態化が進行するものと考えられる.

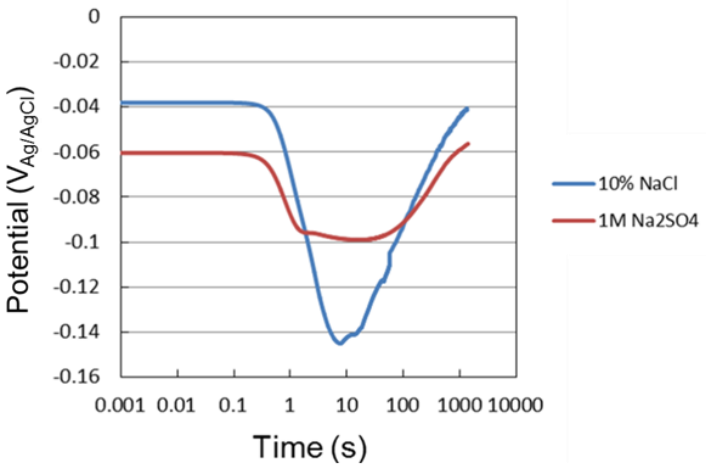

Fig. 3-51 Change in corrosion potential with time after the scratch of Fe-22Cr alloy immersed in 10 wt.% NaCl and 1M Na_2SO_4 solutions.

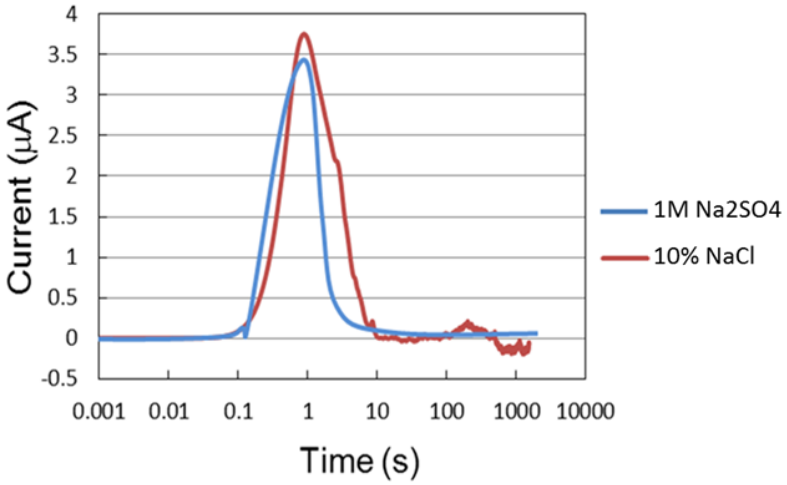

Fig. 3-52 Current transient obtained after the scratch of Fe-22Cr alloy immersed in 10 wt% NaCl and 1 M Na_2SO_4 solutions.

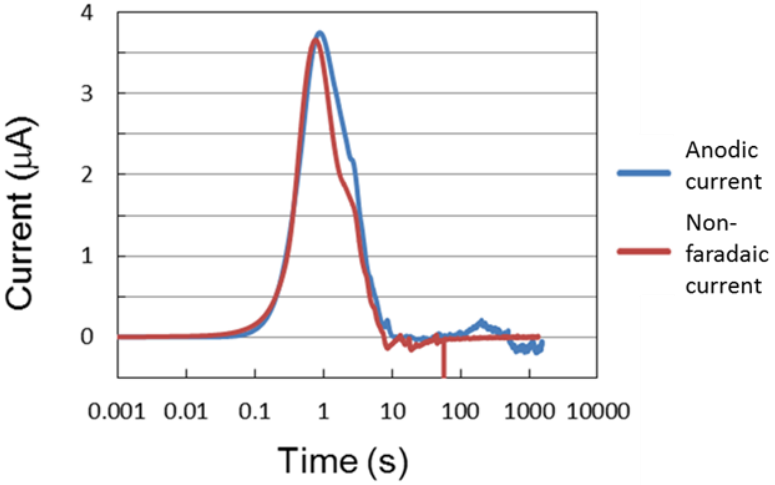

Fig. 3-53 Comparison of the current transient obtained in the scratch test and the non-faradaic current transient estimated during the corrosion potential change obtained after scratch in 10 wt.% NaCl.

3.5 結言

- ステンレス鋼の再不働態化過程における電位挙動は，急速な降下(Stage1)，緩やかな降下(Stage2)，回復(Stage3)の三段階で構成されていた．

- 急速な電位降下過程（Stage 1）におけるアノード電流は不働態皮膜容量からの放電で補われており，その結果として電位が降下すると考えられる．緩やかな電位降下過程（Stage 2）では酸素還元反応による電流の寄与が大きいと考えられる．

- 電位降下から不働態皮膜上の酸素還元反応による電流を算出した．酸素還元反応による電流におよぼす不働態皮膜構造の影響は小さいことが明らかとなった．

- 電位が最降下する時間 t_0 までに新生面には十分な膜厚の皮膜が再形成されていることから，再不働態化挙動には，不働態皮膜容量が大きく影響することが示唆された．

参考文献

1) 日本表面化学会 編: 表面技術選書オージェ電子分光法, 丸善株式会社 (2001).

2) 日本分析化学会 編: 分析化学便覧, 丸善株式会社(2001).

3) 大西 孝治,堀池 靖浩 編: 固体表面分析 I, 講談社(1995).

4) 金野英隆: 材料と環境, **42**(1993), 27.

5) 浅見勝彦: 表面化学, **19**(1998), 307.

6) 藤本慎司: 表面技術, **47**(1996), 12.

7) 春名匠, Digby D. Macdonald: 材料と環境, **47**(1998), 78.

8) R. C. Newman and M. A. A. Ajjawi: *Corros. sci.* **26**(1986), 1057.

9) Hugh S. Isaacs and Yuichi Ishikawa: *J. Electrochem. Soc.,* **132**(1985), 1288.

10) R.S. Lillard, G. Vasquez, Jr., and D.F. Bahr: *Corrosion*, **66**(2010), 075004.1.

11) G. T. Burstein and P. I. Marshall: *Corros. sci.,* **23**(1983), 125.

12) P. I. Marshall and G. T. Burstein: *Corros. sci.,* **23**(1983), 1219.

13) G. T. Burstein and P. I. Marshall: *Corros. sci.,* **24**(1984), 463.

14) T. A. Adler and R. P. Walters: *Corrosion*, **49**(1993), 399.

15) P. D. Bastek, R. C. Newman and R. G. Kelly: *J. Electrochem. Soc.,* **140**(1993), 1884.

16) 柴田俊夫, 竹山太郎: 日本金属学会誌, **38**(1974), 124.

17) S. Fujimoto and T. Shibata: *Corros. Sci.,* **31**(1990), 643.

18) J. B. Lee: *Mater. Chem. Phys.,* **99**(2006), 224.

19) Takatoshi Yamamoto, Koji Fushimi, Masahiro Seo, Shiro Tsuri, Tetsuo Adachi, Hiroki Habazaki: *Corros. Sci.,* **51**(2009), 1545.

20) 島田隆登志: 材料と環境, **60**(2011), 28.

21)梶川俊二, 磯部保明, 興戸正純: 日本金属学会誌, **73**(2009), 362.

22)梶川俊二, 磯部保明, 興戸正純: 日本金属学会誌, **74**(2010), 493.

23)深谷 祐一, 明石 正恒, 佐々木 英次, 辻川 茂男: 材料と環境, **56**(2007), 406.

24)井上博之, 山川宏二, 菊池輝親, 米田裕: 材料と環境, **45**(1996), 717.

25)小川貴士: 大阪大学工学部応用理工学科卒業論文 (2011).

26)杉本克久: 鉄と鋼, **70**(1984), 637.

27)末定実桜: 大阪大学工学部応用理工学科卒業論文 (2012).

28)田井善一: 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産学科専攻 修士論文 (2011).

29)河野明訓, 藤本慎司, 田井善一, 岩水義治, 斎藤実: 日本金属学会秋季大会概要 (2012).

30)末定実桜, 河野明訓, 藤本慎司, 斎藤実: 日本金属学会秋季大会概要 (2012).

31)X. M. Zhu, Y. Guo, Z. Q. Xing and M. K. Lei: *J. Electrochem. Soc.*, **159**(2012), 319.

32)寺地巧, 宮本友樹, 山田卓陽, 有岡孝司: *INSS journal*, **16**(2009), 146.

第 4 章　イオン液体中での不働態皮膜におよぼす微量水分の影響

4.1　緒言

イオン液体は完全にカチオンとアニオンのみで構成される流動性を示す塩の総称であり，特に室温イオン液体（RTIL）は 100℃以下に融点（T_m）を有し，カチオンもしくはアニオンの片方もしくは両方が有機物である塩と定義される[1,2]．イオン液体は導電性，粘度や電位窓（溶液の分解反応が発生しない電位域）などの特性を自由に設計できることから，二次電池用電解液，反応場，潤滑剤，イオニックコンプレッサやアクチュエータなど，様々な分野で応用が検討されている[3-10].

イオン液体に接触する構造材には，イオン液体に対する耐食性のみならず，優れた機械的特性や加工性が必要となる．これらを満たすと期待される材料の一つとして，ステンレス鋼が挙げられる．ステンレス鋼は鉄鋼材料としての優れた機械的特性・加工性とともに高い耐食性を有するが，そのステンレス鋼の耐食性は表面に形成される Cr，Fe などの酸化物および水酸化物から構成される不働態皮膜によって担保されている．極めて水や酸素の少ない非水溶媒環境であるイオン液体中では，ステンレス鋼の耐食性および電気化学特性が水溶液中とは異なると考えられる．

イオン液体中におけるステンレス鋼の耐食性について既に幾つかの報告がある．Tseng らはクロロアルミネート系イオン液体である EMI-C＋$AlCl_3$ 中において SUS304 の動電位分極を行い，不働態化が認められたと報告した[11]．Lin らも同じく EMI-C＋$AlCl_3$ 中における SUS316 の耐食性を動電位分極および表面分析により調査し，自然電位より約 0.6V 貴な電位において孔

食が発生したが，さらに高電位に分極すると不働態化したと報告した[12]. 一方，Yuan らは，大気雰囲気下で比較的安定なイミダゾリウム系イオン液体中において SUS316L の動電位分極を行い，広い不働態域が認められるとともに, ステンレス鋼の表面に良好な保護性を有する皮膜が形成されていることを明らかにした[13].

以上のように, イオン液体中でのステンレス鋼の耐食性や電気化学特性に関する研究は端緒についたばかりであり, 現状では統一された見解は得られていない. 不働態化は金属と水分子との反応により，酸化物等を形成する過程であるが，ほとんど水を含まないイオン液体中で，不働態化がどのように進行するかはあまり検討されていない.

そこで, 本研究では広範囲に含水率を制御したイオン液体を用いてステンレス鋼と，その構成金属の電気化学試験を行い，イオン液体中におけるステンレス鋼の電気化学特性やイオン溶出機構, さらに不働態化に必要な水分量について基礎的に検討した.

4.2　実験方法

4.2.1　試料と電解質溶液

供試材として，代表的なオーステナイト系ステンレス鋼である SUS304（Fe-18%Cr-8%Ni）を用いた．また，比較材として Pt ならびに SUS304 の主要な構成元素である Fe, Cr, Ni の各純金属も実験に供した．供試材を切削加工で 10mm×15mm の短冊状に切断し，全面を SiC 耐水研磨紙にて#800 まで湿式研磨した．研磨後にアセトン，メタノールおよび脱イオン水を用いて超音波洗浄を行い，温風乾燥して試料とした．

電解質溶液として，一般的な室温イオン液体である EMI-TFSI（Merck 製，純度 99.9%，含水率 30 ppm 程度）を用いた．イオン液体（精製時の含水率は，一般に 100 ppm 未満）は疎水性であっても吸湿し，電気化学挙動に影響をおよぼす[4]．本研究では，イオン液体を酸素濃度 1 ppm 以下，露点-90 ℃以下に制御したグローブボックス内で取り扱った．含水率を調整する際は，130 ℃で 24 h 以上加熱撹拌して EMI-TFSI の含水率を 5 ppm 程度まで低減した後，所定の含水率まで大気中で室温撹拌し，吸湿させた．含水率の測定には電量法または容量法のカールフィッシャー水分計を用いた．

4.2.2　電気化学測定

含水率を調整した EMI-TFSI 中での電気化学特性に関する知見を得るため，サイクリックボルタンメトリー（CV）ならびに定電位分極試験を行った．測定セルには 3 電極式電気化学セルを用い，ポテンショスタット（北斗電工製，HZ-5000）で電位を制御した．対極ならびに擬似参照電極は Pt とした．電気化学測定後，フェロセンの CV 測定を行い，その酸化還元電位（Fc/Fc^+ ＝0.405V_{SCE}）[14]を用いて擬似参照電極の電位を校正した．本章では電位を

SCE 基準で表記する.

4.2.3　ICP 分析

電解質溶液として用いた EMI-TFSI 中へのイオン溶出量を検討するため，電気化学測定後の溶液中の Fe, Cr, Ni 量を分析した.

溶液 0.3g を石英製ビーカーに量り取り，硫酸または硝酸を加えて加熱分解し，脱イオン水にて定溶して検液とした. 測定には ICP-MS（アジレント・テクノロジー製 Agilent7500cs 型）を用いた.

4.3　実験結果

4.3.1　EMI-TFSI 中での各種純金属（Pt, Fe, Cr, Ni）の電気化学特性

SUS304 の電気化学特性を検討するにあたり，まず主要構成元素である Fe, Cr, Ni および比較材として Pt について室温の EMI-TFSI 中での CV 挙動を検討した．

Fig. 4-1 (a) に含水率を 30 ppm に調整した EMI-TFSI 中での Pt の CV を示す．1 サイクルでは 1 V より貴な電位域にてアノード電流ピークが，-1 V より卑な電位域でカソード電流ピークが，それぞれ認められた．サイクル数が多いほどアノード電流ピークは小さくなったが，カソード電流ピークに変化は認められなかった．これらの電流は EMI-TFSI 中および試料表面に残存した微量水分や汚染物の電気化学反応に起因する電流ならびに材料／イオン液体界面に形成された電気二重層の充放電に伴う電流である．

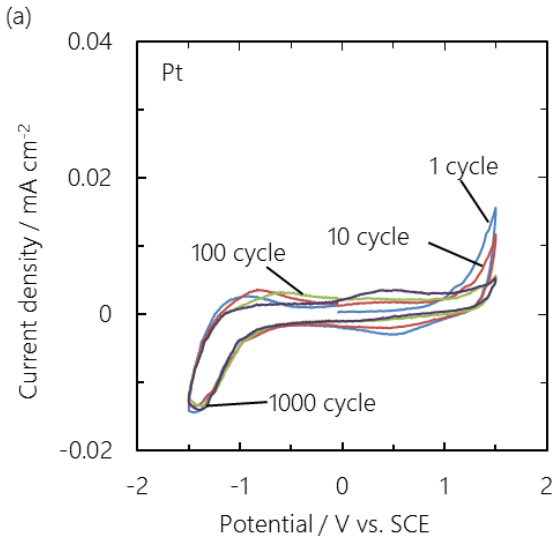

Fig. 4-1 Cyclic voltammograms of (a) patinum, (b) iron, (c) chromium, (d) nickel in EMI-TFSI with the water content of 30 ppm.

Fig. 4-1 (b)，(c)，(d) は含水率を 30 ppm に調整した EMI-TFSI 中における Fe，Cr，Ni の CV である．Fe の CV にて 1～100 サイクルではアノード電流とカソード電流はともに 0.1 mA･cm^{-2} 未満であった．150 サイクルからは，1 V より貴な電位域でアノード電流が，0 V より卑な電位域でカソード電流が認められた．アノード電流，カソード電流はいずれもサイクルの経過に伴い大きくなり，1000 サイクルでそれぞれ約 3 mA･cm^{-2}，約-1.5 mA･cm^{-2} であった．CV 測定後，試料の測定面全体が金属光沢を失い白く変色しており，光学顕微鏡観察の結果，表面の荒れ，すなわちわずかな腐食による不均一な板厚減が認められた．また，溶液が黒く着色しており，ICP 分析の結果，10,079 μg･cm^{-2}（板厚減に換算すると 144.4 nm）の Fe^{2+}イオン溶出が認められた．

Cr の CV では，1 サイクルに 0.6 V より貴な電位域でアノード電流の増加が認められるが，10～1000 サイクルでは掃引時，逆掃引時ともに Pt の CV とほぼ同等のわずかな電流のみが認められた．CV 測定後の試料および溶液にも外観上の変化は認められなかった．

Ni の CV では，10 サイクルまでアノード，カソードともに 0.02 mA･cm^{-2} 未満のわずかな電流が認められ，サイクルの増加に伴い電流は増大した．しかし，100 サイクル以降ではアノード掃引時に-0.5 V より貴な電位でアノード電流が，逆掃引時には-0.5 V より卑な電位でカソード電流が認められた．また，0.8 V より貴な電位でアノード電流はさらに増大した．サイクルが多くなるとアノード電流，カソード電流ともに大きくなり，1000 サイクルでの最大値はアノード電流が約 1.6 mA･cm^{-2}，カソード電流が約-0.8 mA･cm^{-2} であった．また，CV 測定後の試料には表面荒れが認められるとともに，溶液が黒く着色した．ICP 分析より，2,757 μg･cm^{-2}（板厚減で 34 nm）の Ni^{2+} イオンの溶出があった．

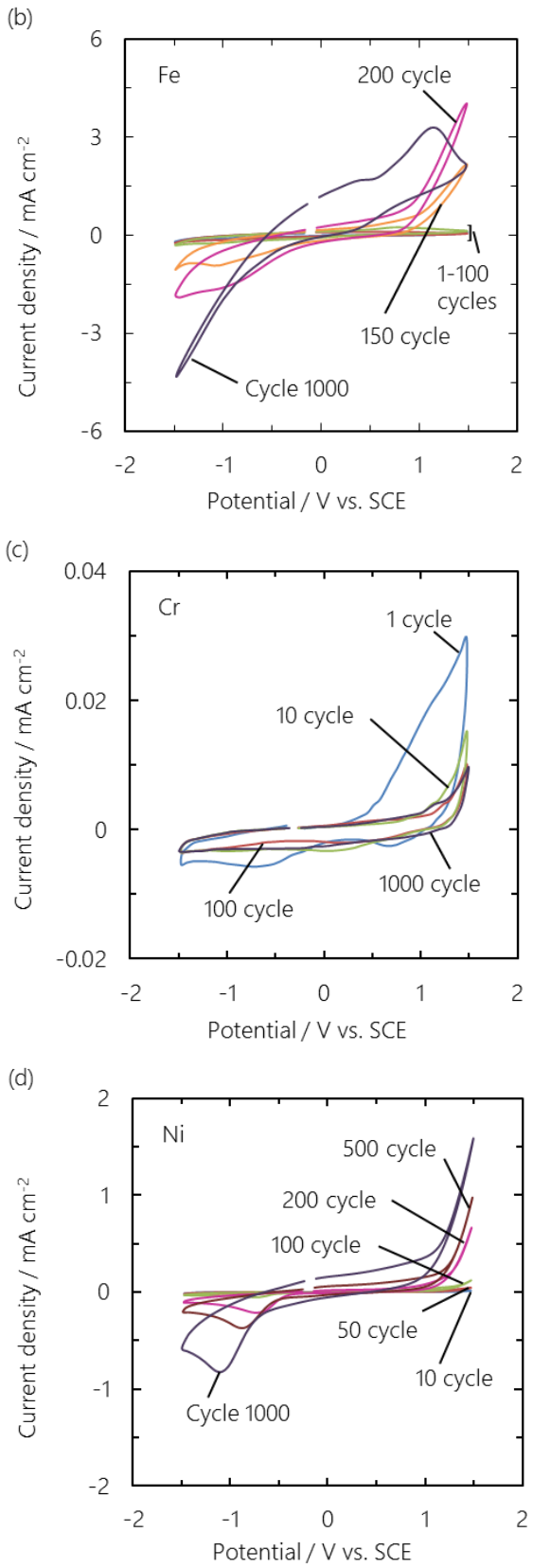

Fig. 4-1 (continued)

4.3.2　EMI-TFSI 中における SUS304 の CV 挙動におよぼす含水率の影響

Fig. 4-2 に含水率 30 ppm に調整した室温の EMI-TFSI 中で測定した SUS304 の CV を示す．1 サイクルの 0.5 V より貴な電位においてアノード掃引時に電流の増大が認められ，1.0 V より貴な電位域では顕著に電流が増大した．一方，逆掃引では 0 V 以下の電位域でカソード電流が発生し，-1 V より卑な電位域で顕著な電流の増大が認められた．10 サイクル以降では，アノード掃引時に 1 V 以上での電流が小さくなるとともに，0.8 V 近傍に 0.008 mA・cm^{-2} 程度の新たな電流ピークが生じた．その後，1000 サイクルまで電位掃引を継続すると 1 V 付近の電位域における電流が小さくなり，0.8 V 近傍の電流ピークが明確に現れた．なお，CV 測定後の試料ならびに溶液に外観上の変化は認められず，SUS304 の主要成分である Fe, Cr, Ni の溶液中濃度は，ICP 分析の検出下限値以下であった．

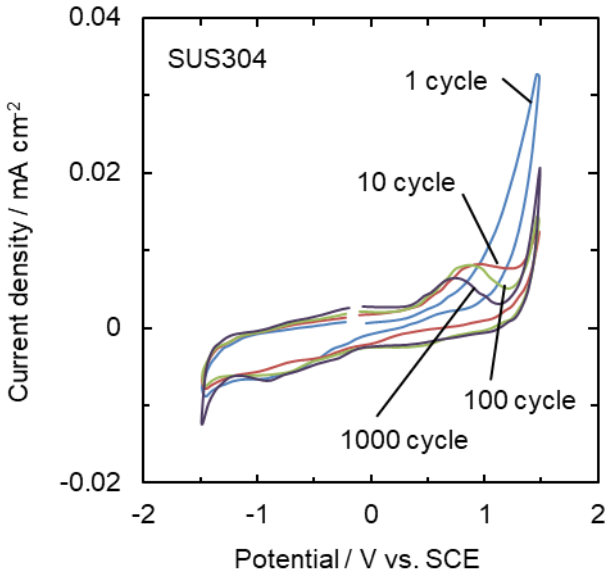

Fig. 4-2 Cyclic voltammograms of SUS304 stainless steel in EMI-TFSI with the water content of 30 ppm.

Fig. 4-3 に含水率を 5.5 ppm，30 ppm，5000 ppm に調整した EMI-TFSI 中で測定した CV の 10 サイクル目の電流挙動を示す．含水率 5.5 ppm の場合の CV は，30 ppm とほぼ同様であった．含水率 5000 ppm では 5.5 ppm，30 ppm の場合と比較して測定電位域全体で大きな電流となった．含水率 30 ppm のとき（Fig. 4-2）と同様に，アノード掃引時の電流は 0.8 V 近傍でピークを示し，1 V 以上でさらに急激に増大した．逆掃引時のカソード電流では-1 V より卑な電位域で急激な電流の増大が認められるが，さらに逆掃引時に 0.3 V 近傍で新たなカソード電流ピークが認められた．いずれの含水率の場合も，CV 測定後の試料および溶液に外観の変化はなかった．

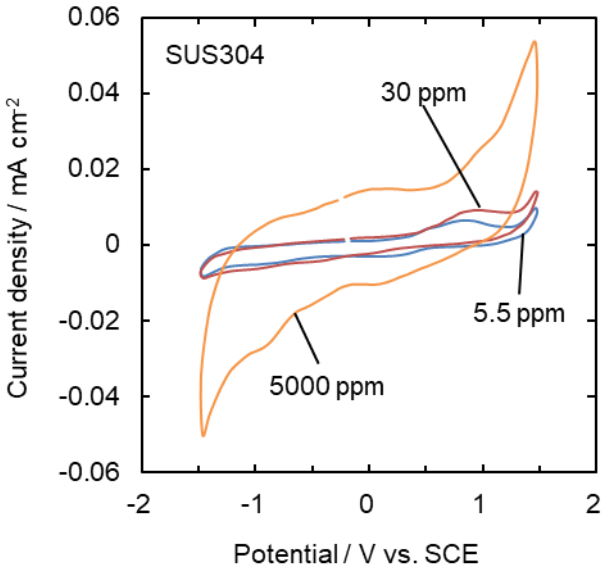

Fig. 4-3 The 10th scans obtained on cyclic voltammogram of SUS304 stainless steel in EMI-TFSI with the different water contents of 5.5 ppm, 30 ppm, and 5000 ppm.

4.3.3　極低含水率に調整した EMI-TFSI 中での SUS 304 の CV 特性

EMI-TFSI は疎水性を示し，イオン液体のうちでは比較的吸湿しにくい種類である．しかし，室温では露点を-70 ℃程度に保持したグローブボックス内でも雰囲気から吸湿するため，含水率を 3 ppm 未満に調整することは困難であった．そこで，グローブボックス内で EMI-TFSI を 120 ℃に保持し，72 h 撹拌し続けることで含水率をほぼ 0（CV に使用した溶液の全量 20ml で水分量を測定した場合での測定下限値 0.5 ppm 未満）に調整した．含水率測定後ただちに CV 測定を行うことで，極低含水率の EMI-TFSI 中での SUS 304 の CV 特性を検討した．Fig. 4-4 に含水率をほぼ 0 とした 120 ℃の EMI-TFSI 中での SUS 304 の CV を示す．含水率ほぼ 0 では，含水率 5.5 ppm（Fig. 4-3）と比較してアノード電流，カソード電流ともに大きかった．また，0.5 V より貴な電位域でのアノード電流はサイクルが多いほど大きくなった．逆掃引時に-1V より卑な電位域でのカソード電流もアノード電流と同様にサイクルが多いほど大きくなった．CV 測定後の EMI-TFSI は黒く着色しており，試料に板厚減が認められた．

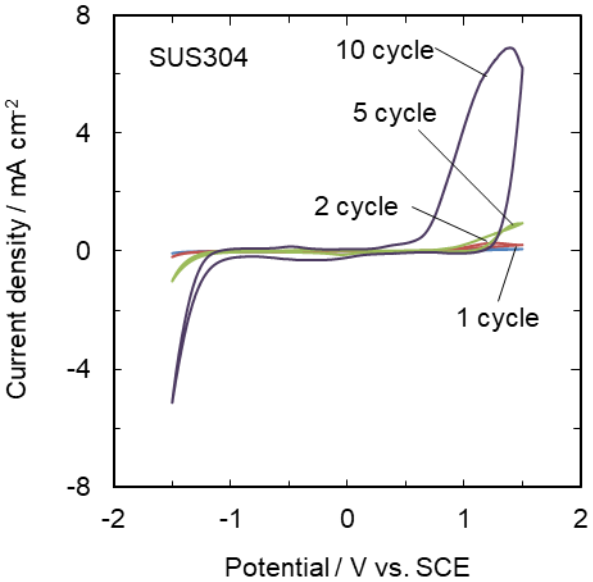

Fig. 4-4 Cyclic voltammogram of SUS304 stainless steel performed in the water-free EMI-TFSI at 120 °C.

4.3.4　EMI-TFSI 中における SUS304 の CV におよぼす保持温度の影響

金属材料の電気化学特性は，温度に大きく影響されるので，EMI-TFSI 中での SUS304 の電気化学特性におよぼす温度の影響を検討した．

Fig. 4-5 に 40 ℃，80 ℃，120 ℃に保持した EMI-TFSI 中における SUS304 の CV を示す．なお，EMI-TFSI を高温で保持すると蒸発により含水率が変化し，CV 測定後の含水率は，40 ℃，80 ℃，120 ℃のとき，それぞれ 7.9 ppm，4.2 ppm，3.4 ppm であった．

溶液温度が 40 ℃では，1 サイクルの 0.5 V より貴な電位域でアノード電流が認められ，1 V より貴な電位域にアノード電流ピーク，-1 V より卑な電位域にカソード電流ピークが認められた．サイクルが多いほど電流は小さくなるが，1～10 サイクルでアノード電流が認められる電位域や電流ピークの位置は変化しなかった．また，10 サイクルの CV 形状は，同程度の含水率で溶液温度が室温の場合（Fig. 4-3 の含水率 5.5ppm）とほぼ同様で，全体的に電流値が大きかった．80 ℃の場合は 1 V より貴な電位域でのアノード電流と-1 V より卑な電位域でのカソード電流のみが認められ，40 ℃の CV と比較して電流値が小さかった．また，溶液温度 40 ℃の場合に見られた 0.5 V 近傍のアノード電流は現れなかった．120 ℃の場合，CV 形状や電流値は 80 ℃の場合とほぼ同様であるが，サイクルを経ても電流は減少せず，1～10 サイクルまで電流値はほぼ一定であった．なお，いずれの温度でも CV 測定後の試料および溶液に外観上の変化は認められなかった．

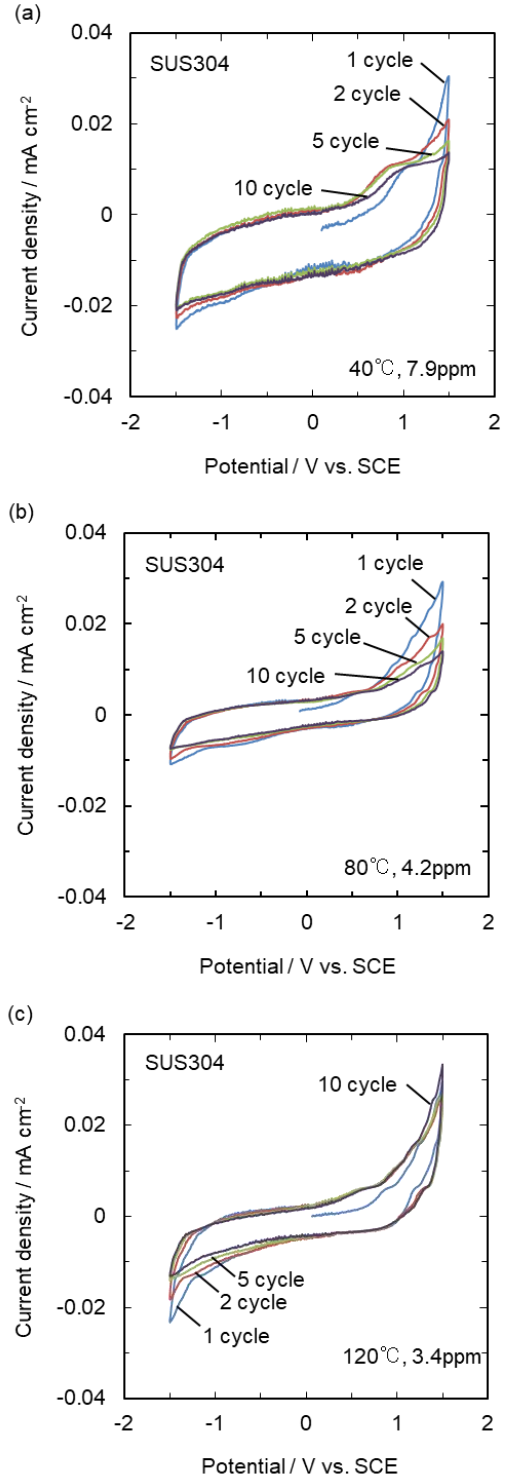

Fig. 4-5 Cyclic voltammograms of SUS304 stainless steel in EMI-TFSI; solution temperature and water content are (a) 40 °C, 7.9 ppm, (b) 80 °C, 4.2 ppm and (c) 120 °C, 3.4 ppm, respectively.

Fig. 4-6 に SUS304 を 1V で定電位保持したときの電流の経時変化を示す．溶液温度と含水率は，それぞれ室温（25 ℃，含水率 5.5 ppm），40 ℃（7.9 ppm），80 ℃（4.2 ppm），120 ℃（3.4 ppm）である．なお，定電位保持は 1800 s まで実施したが，200 s 以降の電流変化は小さかったため，図中には 200 s までを示した．いずれの温度においても，初期の過渡電流が流れた後，ほぼ一定の電流値となり，定常状態となっていることが分かる．また，保持時間 200 s での電流値は室温および 40 ℃はほぼ同等であるが，80 ℃，120 ℃では保持温度が高いほど電流が大きくなった．

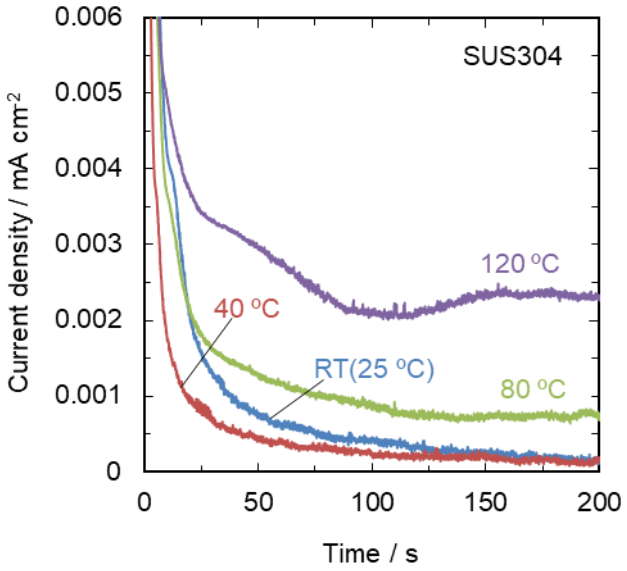

Fig. 4-6 Chronoamperogram of SUS 304 at 1 V in EMI-TFSI.
Water content in electrolyte is maintained as follows:
RT: 30 ppm. 40 °C: 7.9 ppm. 80 °C: 4.2. 120 °C: 3.4 ppm.

4.3.5　EMI-TFSI 中でのスクラッチ前後における SUS 304 の CV 挙動におよぼす含水率の影響

本研究にて使用したステンレス鋼試料には，大気中で形成された初期皮膜が存在している．初期皮膜を除去した状態でのイオン液体中での電気化学特性を評価するとともに，再不働態化特性におよぼす水の作用を検討するため，スクラッチにより機械的に疵を付与した状態で CV 測定を行った．

含水率 5.5 ppm（室温）ならびに含水率ほぼ 0（120 ℃）の EMI-TFSI 中で疵を付与した前後における SUS 304 の電流挙動をそれぞれ Fig. 4-7(a), Fig. 4-7(b) に示す．含水率 5.5 ppm では 0 V より貴な電位域でのアノード電流が疵付与直後に疵付与直前の 3 倍程度まで増大した．サイクルの増加とともにアノード電流は小さくなり，疵付与後 10 サイクル時では疵付与直前とほぼ同等となった．一方，含水率ほぼ 0 の場合，疵付与直後に疵付与前と比較してアノード電流の急激な増大が 0.8V より貴な電位域において認められた．サイクルの経過とともにアノード電流は徐々に大きくなり，疵付与後 10 サイクル時では疵付与直前の約 2 倍となった．含水率 5.5 ppm の場合と異なり，疵付与後のサイクル経過に伴うアノード電流の減少は認められなかった．

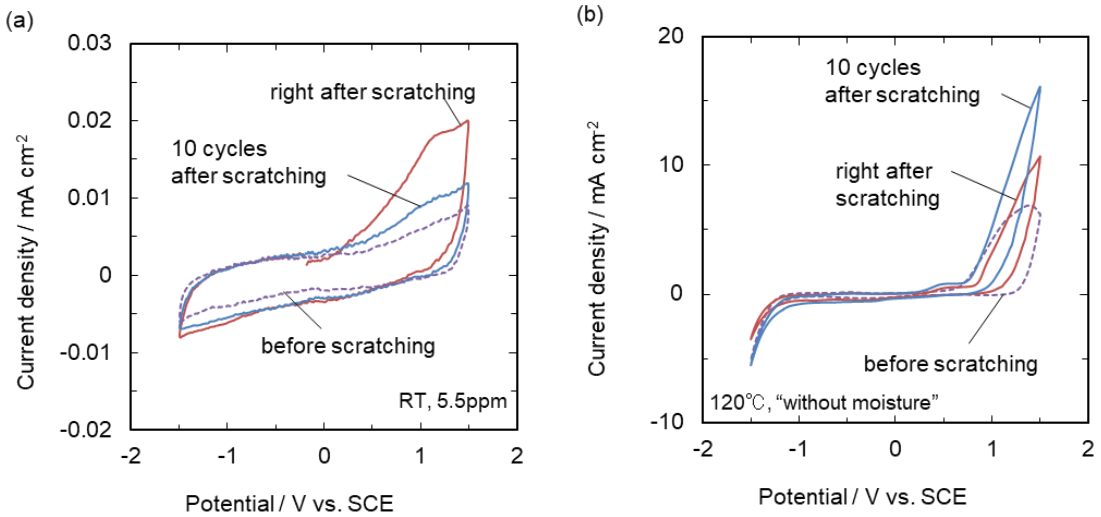

Fig. 4-7 Current behavior before and after the scratching of SUS304 stainless steel performed in EMI-TFSI; (a) electrolyte temperature and water content are room temperature, 30 ppm, (b) electrolyte is maintained at 120 ºC, leading to the water-free condition.

4.4 考察

4.4.1 EMI-TFSI 中における Fe, Cr, Ni の酸化還元反応の発生電位域と不働態化に対する水の作用

4.3.1，4.3.2 項で述べた SUS304 とその主要構成元素である Fe，Cr，Ni の CV 挙動から，EMI-TFSI 中での SUS304 の電気化学特性を検討する．

Fe の CV（Fig. 4-1 (b)）にて，1 から 100 サイクルまでは 150 サイクル以降より小さい 0.1 mA･cm^{-2} 未満のアノード・カソード電流が認められた．これらの電流は，Pt の CV 挙動から推定される微量水分の酸化還元反応ならびに電気二重層容量の充放電に伴う電流（最大で 0.01 mA･cm^{-2} 程度）と比較して大きく，アノード電流が生じる電位域が Fe の酸化反応の電位域（-0.65 V 以上）に近いことから，Fe の溶解およびその酸化皮膜の形成とそれらの還元に伴う電流と考えられる．150 サイクル以降では，それに加えて 1 V より貴な電位域で急激な電流の増大が認められた．これは過不働態溶解により不働態皮膜が破壊され，活性溶解したためと考えられる．サイクルの増加に伴い CV の電流が増大する理由として，EMI-TFSI 中の試料近傍の水が徐々に枯渇し，アノード掃引時の緻密な酸化皮膜形成が困難になり，過不働態溶解が容易になること，表面荒れにより有効表面積が増大したことが考えられる．また，溶出した Fe^{2+} イオンは $TFSI^{-}$ アニオンに溶媒和されて溶液中にイオンの状態で存在するが，これがさらに Fe^{3+} イオンに酸化される際の電流が反映された可能性も考えられる．Cr の CV（Fig. 4-1 (c)）では，1 サイクルでは 0.6 V より貴な電位域にてアノード電流の増大が認められた．これは Cr に形成された不働態皮膜を構成する Cr_2O_3 および $Cr(OH)_3$ の過不働態溶解に起因する電流である．一方，10～1000 サイクルではアノード掃引時，逆掃引時ともに Pt の CV とほぼ同程度のわずかな電流のみが認められた．Cr

の過不働態溶解は水が関与する反応であり，反応速度は非常に遅い．試料作製時に測定面に吸着していた水分子と測定面近傍の水が 1 サイクルで過不働態溶解に消費され，それ以降は酸化皮膜の形成，過不働態溶解，還元溶解が生じたとしても，電流におよぼす寄与は小さく，Pt とほぼ同等の CV 挙動になったと推察される．Ni の CV（Fig. 4-1 (d)）では，電流はサイクルの増加に伴い増大することを除き，1～1000 サイクルまでほぼ同様であった．-0.5 V より貴な電位でのアノード電流は Ni の活性溶解に，0.8 V 以上での電流の増大は過不働態溶解に，カソード電流はそれらの逆反応に起因する電流と推察される．サイクルが多いほど電流が増大する理由として，表面荒れに伴う有効表面積の増加，不働態皮膜の保護性の低下，あるいは溶出した Ni^{2+}イオンの電気化学反応への寄与が考えられる．

以上の結果より，含水率 30 ppm の EMI-TFSI 中における水の電気分解，Fe および Ni の活性溶解，Cr の不働態皮膜形成および過不働態溶解，そしてそれらの逆反応は，いずれも水溶液中とほぼ同等の電位域[15]で発生することがわかった．したがって，SUS304 の CV（Fig. 4-2，Fig. 4-3）で認められる電流は，不働態皮膜の形成および過不働態溶解とその逆反応，そして微量水分の電気分解に起因する電流であると考えられる．また，溶液の温度によらず CV 挙動がほぼ同様（Fig. 4-5）であることから，これらの反応が生じる電位域におよぼす溶液温度の影響は小さいことがわかった．さらに，含水率 30 ppm の EMI-TFSI 中における SUS304 の CV 挙動は Cr に類似しており，水の分解以外の電流値が小さかった．このことから，SUS304 は含水率 5000 ppm 以下の EMI-TFSI 中にて，微量水分と反応して水溶液中と同様に Cr_2O_3 および $Cr(OH)_3$ 主体の不働態皮膜を形成し，活性溶解が抑制されること，さらに過不働態溶解速度は表面近傍の水分子が少なくなると Cr と同様に遅いことが明らかとなった．

4.4.2　極低含水率の EMI-TFSI 中におけるステンレス鋼の再不働態化特性

EMI-TFSI 中にてスクラッチを行った前後で CV を測定した際に，含水率 5.5 ppm，室温（Fig. 4-7 (a)）では，スクラッチ直後の CV でのアノード電流は最大で 0.02 mA･cm^{-2} 程度であり，サイクルの経過にともないスクラッチ前と同程度まで減少した. これはスクラッチによって不働態皮膜が損傷した直後のアノード掃引では活性溶解によるイオン溶出が発生したが, 逆掃引時にイオン溶出は停止し, 次のサイクルにて再びアノード掃引した際に再不働態化したと考えられる．一方，120 ℃，含水率ほぼ 0（Fig. 4-7 (b)）では，スクラッチ直後のアノード掃引時から 10 mA･cm^{-2} 程度の大きなアノード電流が生じ, サイクルの経過にともない電流がさらに増大した. SUS304 の CV でのアノード電流の差は室温（Fig. 4-2）と 120℃（Fig. 4-5 (c)）とで最大 2 倍程度であることから, 含水率ほぼ 0 のスクラッチ試験にて生じた大きなアノード電流は，EMI-TFSI 中では系内の水が枯渇しているため，ステンレス鋼の再不働態化が生じず，活性溶解が継続した結果と考えられる.

ステンレス鋼が不働態皮膜を形成するためには系内に水素, 酸素と酸化剤が必要で, 一般的な水溶液環境であれば水および溶存酸素がその役割を担う. 本研究で検討したイオン液体中では酸素分圧が低いため系内の溶存酸素は少なく，かつ非水系の溶液であることから，ステンレス鋼はアノード掃引時に安定な不働態皮膜を形成しない可能性がある. 有機溶媒の場合，ジメチルエーテルに 0.5 kmol･m^{-3} $LiAsF_6$ を加えた電解液中でステンレス鋼が不働態化するには 50～100 ppm の水が必要であることが Shifler らにより報告されている[17]. しかし，この系ではステンレス鋼表面に支持電解質由来の強いルイス酸である AsF_6^- が形成されることが知られており[18]，中性溶液中とはステンレス鋼の不働態化に必要な含水率が異なると考えられる. Anna らはメタノールに 0.1 kmol･m^{-3} $LiClO_4$ を加えた電解液中での SUS 304L の不働

態化挙動について調査し，含水率 500 ppm 未満では不働態化が認められなかったと報告している[19]．$LiClO_4$ もルイス酸であるため[20]，この電解液も Shifler らの場合と同様に酸性溶液であることから，不働態化に比較的多くの水分子が必要であったと考えられる．一方，本研究で用いた EMI-TFSI は加水分解を生じにくく，ルイス中性であるので，試料近傍にルイス酸が存在せず，既報の電解液中と比較して少ない含水率である 5.5 ppm においてもステンレス鋼が不働態化したと考えられる．すなわち，非水系の電解液中で酸を形成しうる電解質が存在しない場合，SUS 304 は含水率が 5.5 ppm で不働態皮膜を形成することができ，疵付き等により機械的に損傷した場合でも再不働態化が可能である．一方で，含水率がほぼ 0 である場合は再不働態化しなかった．すなわち，水分子が存在しないイオン液体中でステンレス鋼は不働態化しないことが明らかとなった．さらに，これらの結果から，EMI-TFSI 中で SUS 304 の不働態化に必要な含水率の閾値は 5.5 ppm 未満である．

4.4.3 EMI-TFSI 中における SUS304 およびその主要構成元素（Fe, Cr, Ni）の溶解挙動

4.4.1 項で述べたように，Fe と Ni では CV のサイクル経過に伴いアノード電流が増大し，1000 サイクル後では試料の表面荒れと溶液へのイオン溶出が認められた．SUS304 にもわずかなアノード電流が認められており，微量の溶解が生じている可能性がある．板厚減や腐食ピットに至らない場合でも，溶出した微量の金属イオンが装置や環境に悪影響を与えることがあり，正確なイオン溶出量を把握することは実用上重要である．そこで，電流値とイオン溶出量の関係を考察するため，Fe，Ni の CV（Fig. 4-1 (b)，Fig. 4-1 (d)）における電気量からイオン溶出量を推定し，ICP 分析による実測値と比較した．

Fig. 4-8 (a)，Fig. 4-8 (b) に Fe，Ni の CV より得られた各サイクルにおけるアノード電流，カソード電流の電気量をそれぞれプロットした．双方ともに CV 100 サイクルまで電気量は小さいが，その後はアノード，カソード電気量ともに増大した．これは既に述べたように，サイクル経過に伴って試料近傍の水が枯渇し，酸化域で安定な酸化皮膜が形成できなくなって，活性溶解が助長されたこと，さらに表面荒れにより有効表面積が増大したことが原因と考えられる．

アノード電流に起因する電気量は活性溶解に，カソード反応は溶出した金属イオンの還元反応にのみ消費されると仮定し，CV の電気量からイオン溶出量を推定した．すなわち，各サイクルの掃引時に溶出した金属イオンのうち，逆掃引時に逆反応により還元せず溶液内に残存する量をイオン溶出量とすると，そのサイクルにおけるアノードの電気量 Q_A とカソードの電気量 Q_C の差分値 ΔQ よりイオン溶出量を求めることができる．

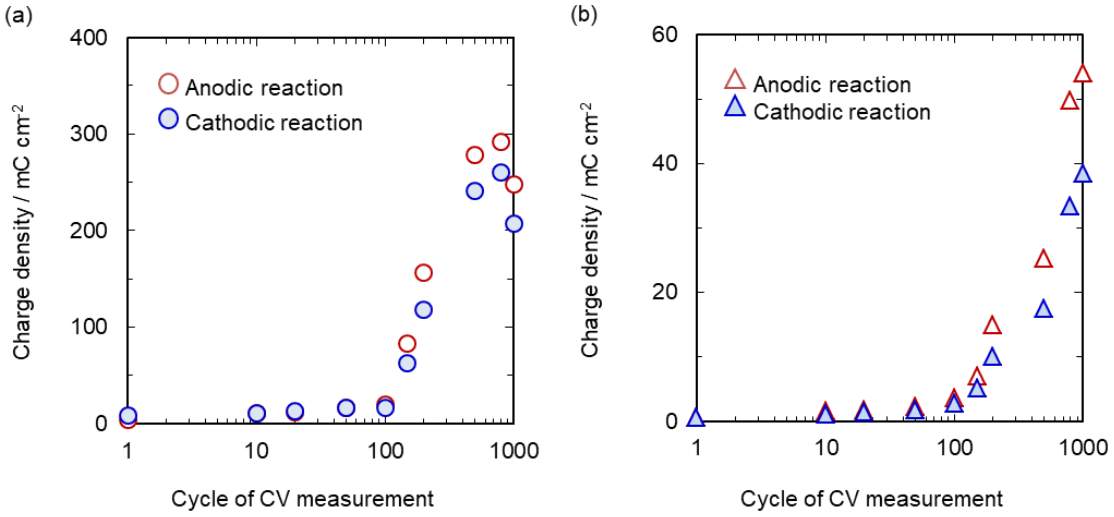

Fig. 4-8 Electric charges generated during the CV measurements; (a) iron and (b) nickel in the CV measurement shown in Fig. 4-1(b) and Fig. 4-1(d), respectively.

Fig. 4-9 に Fe と Ni について各サイクルにおける Δ Q をプロットした図を示す．Fe，Ni ともに Δ Q は 100 サイクル前後から大きくなっている．

CV より得られた Δ Q から溶液に溶出したイオン量 w を算出するにあたり，以下の式を用いた．

$$w\,[\mathrm{\mu g\,cm^{-2}}] = \frac{\Delta Q \cdot M}{zF} \times 10^3 \qquad (4\text{-}1)$$

ここで，M は溶出元素の原子量，z は電子数，F はファラデー定数である．

上式から求めた CV1000 サイクル後における単位面積あたりの推定イオン溶出量と ICP 分析から得られた実測値を Table 4-1 にまとめて示す．同様の手法で算出した SUS304 の推定イオン溶出量もあわせて示した．Fe，Ni の推定イオン溶出量は，それぞれ 9,065 μg･cm^{-2}，2,601 μg･cm^{-2} で，ICP による実測値（10,079 μg･cm^{-2}，2,757 μg･cm^{-2}）とよく一致した．したがって，CV の電気量から評価した溶出量は妥当であり，CV に見られる不可逆な反応による電気量の大部分は溶液へのイオン溶出によるものであることがわかった．また，CV1000 サイクル後での SUS304 の推定イオン溶出量は 5.7 μg･cm^{-2}（板厚減で約 7 nm･cm^{-2}）であり，Fe（9065 μg･cm^{-2}），Ni（2601 μg･cm^{-2}）と比較して少ないことがわかる．

以上に述べた EMI-TFSI 中における金属イオン溶出の反応速度と律速過程について，種々の溶液温度での SUS304 の定電位分極試験結果（Fig. 4-6）を基に検討する．なお，溶液温度の上昇に伴い含水率が減少するが 3.4～7.9 ppm と差異は小さいため，反応速度におよぼす含水率の影響は小さいと仮定した．（無視できる）

Fig. 4-10 に 1 V の定電位保持 1800 s 後のアノード電流から作成したアレ

ニウスプロットを示す．保持温度が室温（25 ℃），40 ℃，80 ℃，120 ℃のプロットはほぼ一本の直線でフィットすることができた．そこで活性溶解反応の見かけの活性化エネルギーを図中の傾きから算出したところ，34.7 kJ･mol^{-1} であった．一般に，水溶液環境で粘性流動や拡散が律速過程となる場合の活性化エネルギーは 4～25 kJ･mol^{-1} であり，化学反応が律速過程の場合は 29 kJ･mol^{-1} 以上になることが知られている[16]．したがって，EMI-TFSI 中における SUS304 の活性溶解反応は電荷移動律速と推察される．また，25～120 ℃で単一の近似直線で近似できる，すなわち傾き（活性化エネルギー）が一定であることから，この温度域で SUS304 の溶解機構は変化しないと考えられる．

ここまでに得られた検討結果をまとめると，含水率が 5.5～5000 ppm の EMI-TFSI 中にて，SUS304 は微量水分と反応して不働態化する．-1.5 V～1.5 V の電位域で電位掃引を繰り返した場合はイオン溶出が発生するが，溶出量は 1000 サイクルで 5.7 μg･cm^{-2}（板厚減にして約 7 nm･cm^{-2}）程度と推定される．したがって，SUS304 は EMI-TFSI 中で十分な耐食性を有すると考えられる．一方，水分量がほぼ 0 のとき，SUS304 は不働態化せず，活性溶解が継続する．また，不働態化に必要な水分量の閾値は 5.5 ppm 未満であった．

すでに述べたように，不働態皮膜の形成，過不働態溶解，還元溶解が発生する電位域は，水溶液中とほぼ同様であり，主要構成元素である Fe，Cr，Ni と水との反応として考えることができる．また，溶液へのイオン溶出量は CV の電気量から推測することができ，溶解反応の律速過程は室温から 120 ℃の範囲で変化しないことも明らかとなった．

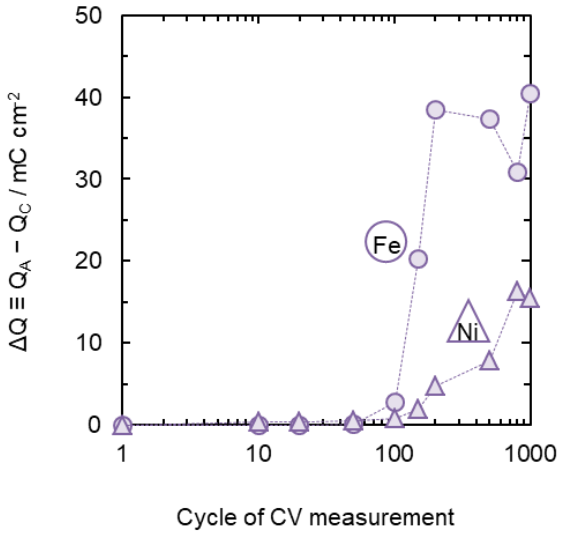

Fig. 4-9 ΔQ variation obtained for iron and nickel with CV cycle.

Table 4-1 Amount and concentration of eluted species obtained from calculation and their concentration analyzed quantitatively by ICP-MS.

Element	Calculation Amount of eluted ions (μg cm^{-2})	ICP-MS Amount of eluted ions (μg cm^{-2})
Fe	9065	10,079
Ni	2601	2,757
SUS 304	5.7	ND

ND: not detected

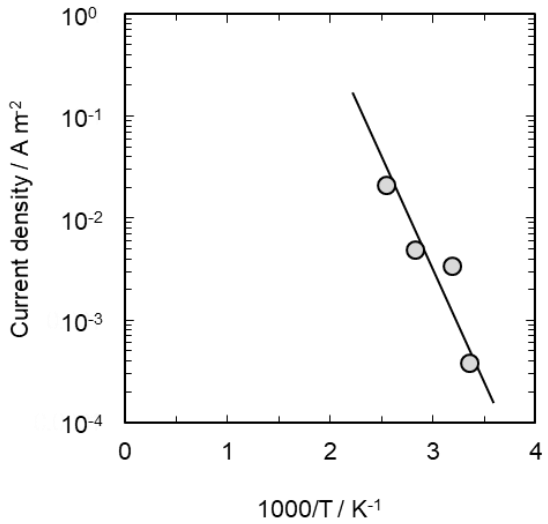

Fig. 4-10 Arrhenius plot for current density at 200 s in the chronoamperogram shown in Fig. 4-6.

4.4.4　電解液中の溶出イオンが電池反応へ及ぼす影響

イオン液体の有望な適用可能先として，本研究では二次電池の電解液をあげた．ステンレス鋼はイオン液体中でわずかながら溶出が生じることが CV 測定より示唆され，SUS 304 の場合，イオン液体の含水率が 5.5 ppm であれば 5.7 μg cm^{-2} の溶出が生じうる（**Table 4-1**）．ステンレス鋼の電池部材への適用を考えると，たとえ微量な溶出でも電池性能が低下する懸念がある．そこで，溶出した金属イオンが電池反応におよぼす影響を検討した．電解液は EMI-TFSI に 1 kmol m^{-3} Li-TFSI を加えた溶媒を用いた．

Fig. 4-11 に 1 kmol m^{-3} の Li-TFSI を加えた EMI-TFSI 中における Pt の CV を示す．－3 V において Li の析出と考えられる電流ピークが認められた．掃引時の－2.6 V より貴な電位域において 0.01 mA cm^{-2} 未満のわずかなアノード電流が観測されたが，これは Li の溶解反応に起因すると推察される．反応式を以下に示す．

$$\mathrm{Li} \rightarrow \mathrm{Li}^{2+} + 2\mathrm{e}^{-} \tag{4-2}$$

10 サイクルにおいて，掃引時の－0.3V 近傍よりアノード電流が認められ，－0.15 V 付近において約 0.07 mA cm^{-2} のアノード電流ピークが観測された．本電位域は Li の酸化電位であり，Li 系酸化物である Li_2O と Li_2O_2 の標準電極電位は，標準ギブス自由エネルギーを用いてそれぞれ－0.33 V，－0.28～－0.14 V と求められる[20-24]．Li_2O，Li_2O_2 の形成反応式を以下に示す．

$$4\mathrm{Li} + \mathrm{O}_2 \rightarrow 2\mathrm{Li}_2\mathrm{O} \tag{4-3}$$

$$2\mathrm{Li} + \mathrm{O}_2 \rightarrow \mathrm{Li}_2\mathrm{O}_2 \tag{4-4}$$

電解液中に Li^+ のみが存在する場合は Li の酸化還元反応が明瞭に現れ，それは逆掃引時における－2.5 V より卑な電位域で認められるカソード電流，

－2.6 V より貴な電位域におけるわずかなアノード電流，そして－0.15 V 付近に認められるアノード電流ピークの三つのピークからなる．これらの電流が Li 系電池における電池反応であると考えられる．

本研究ではステンレス鋼起因の溶出イオンは Fe^{2+}のみと仮定し，電解液中に $Fe(TFSI)_2$ を加えることで Fe^{2+}の溶出を模擬した．TFSI 塩の電離度は 0.65～0.90 であるから[25,26]，$Fe(TFSI)_2$ の多くは EMI-TFSI 中で次式のように電離していると考えられる．

$$Fe(TFSI)_2 \rightarrow Fe^{2+} + 2TFSI^- \qquad (4\text{-}5)$$

したがって，$Fe(TFSI)_2$ を電解液に加えることで，EMI-TFSI への Fe^{2+}の溶出を模擬できると考えた．本研究では，最も溶出量が多かったほぼ水分が枯渇した CV 1000 サイクル後の溶出量（約 69 mg cm^{-2}）と，ステンレス鋼の再不働態化が生じた下限である含水率 5.5ppm での CV 1000 サイクル後の溶出量（5.7 μg cm^{-2}）を想定し，EMI-TFSI＋1 kmol m^{-3} LiTFSI 溶液中の $Fe(TFSI)_2$ 濃度をそれぞれ 10 mol%，9.5×10^{-4} mol%とした．

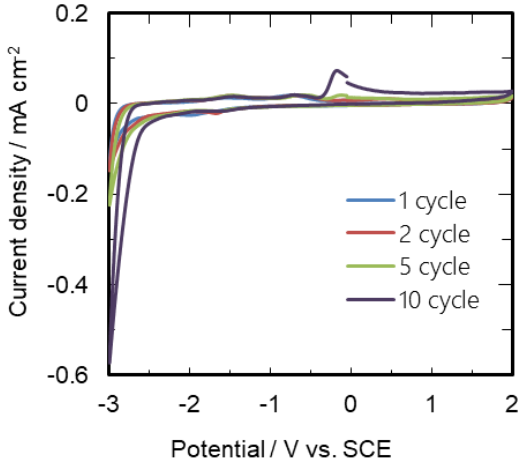

Fig. 4-11 Cyclic voltammogram of platinum performed in EMI-TFSI containing 1 kmol m^{-3} Li-TFSI.

Fig. 4-12 に $Fe(TFSI)_2$ 濃度が 10 mol%の場合における Pt の CV を示す．測定した全電位域において **Fig. 4-11** と比較して大きい電流が認められた．掃引時に－1.5 V より貴な電位でアノード電流が認められ，電流密度は 1000 サイクルで最大（1.5 mA cm^{-2} 程度）であった．逆掃引時において，1～100 サイクルでは－1.5 V, 1000 サイクルでは－0.4 V より卑な電位域でカソード電流が認められた．**Fig. 4-13** に $Fe(TFSI)_2$ 濃度が 9.5×10^{-4} mol%のとした．溶出量が 6.0 μg cm^{-2} であるとした場合における Pt の CV を示す．1 サイクルでは，掃引時はほぼ電流が認められず，逆掃引時は－1.5 V より卑な電位域でカソード電流が認められた．10～1000 サイクルでは逆掃引時のカソード電流に加えて，掃引時にアノード電流が認められた．逆掃引時のカソード電流はサイクルが多いほど小さくなった．これらの電流が生じる電位域は Li の酸化還元反応が生じる電位域（Fig. 4-11 ならびに式（4-2）～（4-4））と異なる．また，双方で 1000 サイクルにてアノード電流が認められた 1 V より貴な電位域とカソード電流が認められた－0.5V より卑な電位は Fe の過不働態電位域ならびに Fe^{2+}の酸化還元電位に近いことから，これらの電流は Fe の電気化学反応に基づくものであり，本系で Li の酸化還元反応が Fe^{2+}により阻害されたことが示唆される．すなわち，電解液中に Fe^{2+}が少なくとも 9.5×10^{-4} mol%存在するならば， Li の酸化還元反応が阻害され，電池性能に悪影響をおよぼす可能性が示唆され，集電体に代表される電位印加を受ける部位へのステンレス鋼の適用は困難と考えられた．

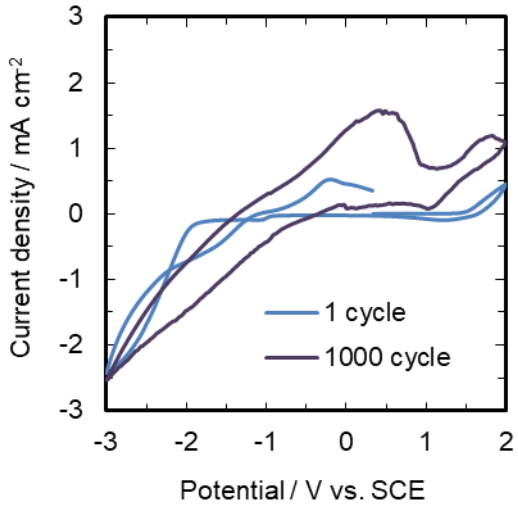

Fig. 4-12 Cyclic voltammogram of platinum performed in EMI-TFSI containing 1 kmol m^{-3} LiTFSI and 10 mol% $Fe(TFSI)_2$.

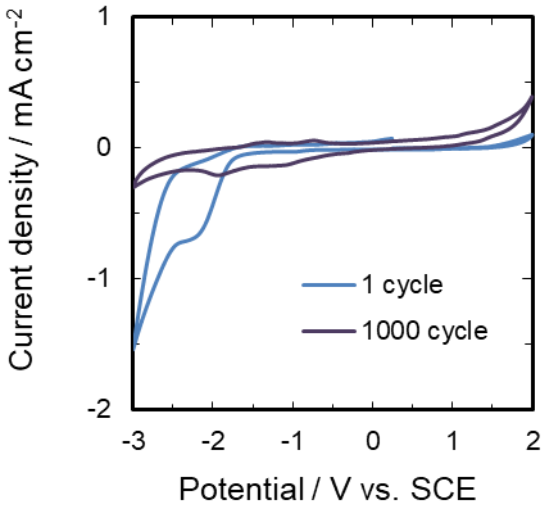

Fig. 4-13 Cyclic voltammogram of platinum performed in EMI-TFSI containing 1 kmol m^{-3} LiTFSI and 9.5×10^{-4} mol% $Fe(TFSI)_2$. This is added to simulate the electrolyte that contains 5.7 μg cm^{-2} of iron.

4.5 結言

代表的なイオン液体の一つである EMI-TFSI 中に浸漬した SUS304 の基礎的な電気化学特性を検討した結果，以下のことが分かった．

- 含水率が 5.5～5000 ppm の EMI-TFSI 中において SUS304 の CV を-1.5 V～1.5 V の電位範囲で 1000 サイクルまで測定した結果，いずれの含水率においても電流値は 10 μA･cm^{-2} 未満で小さく，試料および溶液に外観上の変化は認められなかった．

- 含水率 30 ppm の EMI-TFSI 中で SUS304 の主要な構成元素（Fe, Cr, Ni）が示す電気化学反応とその電位域は水溶液中とほぼ同等であった．SUS304 は EMI-TFSI 中で微量水分と反応して安定な不働態皮膜を形成すると考えられる．

- CV でのアノードとカソードの差分電気量から含水率 30 ppm の EMI-TFSI 中における溶液へのイオン溶出量を評価した．SUS304 のイオン溶出量は CV1000 サイクル後で 5.7 μg･cm^{-2}（板厚減にして約 7 nm･cm^{-2}）程度であり，Fe（9065 μg･cm^{-2}），Ni（2601 μg･cm^{-2}）と比較して著しく少なかった．

- EMI-TFSI 中で生じるイオン溶出反応は，溶液温度が高いほど速かった．また，イオン溶出反応の見かけの活性化エネルギーは 34.7kJ･mol^{-1} で化学反応律速であり，この温度範囲で反応過程が変化しないことが明らかになった．

・ SUS304 は含水率 5.5 ppm の EMI-TFSI 中で皮膜が損傷した場合に速やかに再不働態化し，アノード電流は抑制された．一方，含水率がほぼ 0 の EMI-TFSI 中で不働態皮膜が損傷した場合は再不働態化が認められず，大きなアノード電流が生じた．EMI-TFSI 中で SUS304 の不働態化に必要な含水率は 5.5 ppm 未満と考えられる．

参考文献

1) Advanced Batteries and Materials, The society of polymer science, Editors, Kyoritsu Publishing Co., Ltd., Tokyo (2012).

2) ION-EKITAI NO KAGAKU, K. Nishikawa, Y. Ouchi, T. Itoh, H. Ohno, M. Watanabe, Editors, Maruzen Publishing CO., Ltd., Tokyo (2012).

3) J. H. Davis, Jr.: Chem. Lett., "Task-specific ionic liquids," 33, 1072, (2004).

4) Electrochemical Aspects of Ionic Liquid, H. Ohno, Editors, A John Wiley & Sons, Inc., New York (2011).

5) R. F. De souza, J. C. Padilha, R. S. Gonçalves, J. Dupont, "Room temperature dialkylimidazolium ionic liquid-based fuel cells," Electrochem. Comm., **5** (2003), 728.

6) S. Ito, T. N. Murakami, S. M. Zakeeruddin, T. Yazawa, M. Mizuno, S. Kayama, M. Grätzel, "EFFECT OF TiO_2 PARTICLE SIZE ON THE PERFORMANCE OF DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS USING IONIC LIQUID ELECTROLYTES," NANO, **9** (2014), 1440010.

7) N. Terasawa, I. Takeuchi, K. Mukai, K. Asaka, "The effects of Li salts on the performance of a polymer actuator based on single-walled carbon nanotube-ionic liquid gel," Polymer, 51, 3372 (2010).

8) T. Zhang, H. Zhou, "Li-O_2 to Li-air batteries: carbon nanotubes/ionic liquid gels with a tricontinuous passage of electrons, ions and oxygen," Angew. Chem. Int. Ed., 51, 11062 (2012).

9) A. E. Jiménez, M. -D, Bermúdez, "Ionic Liquids as Lubricants of Titanium-Steel Contact," Tribol. Lett., **33** (2009), 111.

10) Y. Fukaya, A. Tsukamoto, K. Kuroda, H. Ohno, Chem. Commun., "High performance "ionic liquid" chromatography," **47** (2011), 1994.

11) C. Tseng, J. Chang, J. Chen, W. T. Tsai, M Deng, I Sun, "Corrosion behaviors of materials

in aluminum chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid," Electrochem. Commun., **12** (2010), 1091.

12) P. Lin, I. Sun, J. Chang, C. Su, J. Lin, "Corrosion characteristics of nickel, copper, and stainless steel in a Lewis neutral chloroaluminate ionic liquid," Corros. Sci., **53** (2011), 4318.

13) X. L. Yuan, X. D. Zhang, X. L. Li, H. Q. Fan, Z. C. Zhao, "Corrosion of 316L stainless steel in ionic liquid working fluids used for absorption heat pumps or refrigerators," Corros. Eng., Sci. Tech., **48** (2013), 388.

14) C. Lagrost, D. Carrié, M. Vaultier , P. Hapiot, "Reactivities of Some Electrogenerated Organic Cation Radicals in Room-Temperature Ionic Liquids: Toward an Alternative to Volatile Organic Solvents?," J. Phys. Chem. A, **107** (2003), 745.

15) Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, M. Pourbaix, Editors, Pergamon press, Oxford (1988).

16) SHISSHIKI SEIREN-TO-HAISUI SHORI, A. Yazawa, T. Yoshimura, T. Ozaki, Editor, Kyoritsu Publishing Co., Ltd., Tokyo (1975).

17) D. A. Shifler, P. J. Moran, J. Kruger, "The passive behavior of 304 stainless steel in dimethoxyethane solutions," Electrochim. Acta, **39** (1994), 2407.

18) K. M. Abraham, J. L. Goldman, D. L. Natwig, "Characterization of Ether Electrolytes for Rechargeable Lithium Cells," Ether Electrolytes, **129** (1982), 2404.

19) P. L. de Anna, "The effects of water and chloride ions on the electrochemical behavior of iron and 304L stainless steel in alcohols," Corros. Sci., **25** (1985), 43.

20) E. Leonova, M. Makarov, Z. Klemenkova, I. Odinets, "Lewis Acids as Mild and Effective Catalysts for the Synthesis of 3,5-Bis[(hetero)arylidene]piperidin-4-ones," Helv. Chim. Acta, **93** (2010), 1990.

21) M. W. Chase, Jr. and NIST: Journal of Physical and Chemical Reference Data

Monograph No. 9, (American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Institute of Standards, New York, 1998)

22) H. Iwasawa et al.: KAGAKU-BINRAN No. 5, (Maruzen Publishing Co., Ltd., Tokyo, 2004).

23) K. M. Abraham and Z. Jiang: J. Electrochem. Soc., **143** (1996) 1-5.

24) J. R. Harding et al.: Phys. Chem. Chem. Phys., **14** (2012) 10540-10546.

25) H. Kataoka and Y. Saito: J. Phys. Chem. B, **106** (2002) 13064-13068.

26) Y. Saito, M. Okano, T. Sakai and T. Kamada: J. Phys. Chem. C, **118** (2014) 6064-6068.

5. イオン液体中での不働態皮膜の変質過程

5.1　緒 言

近年, 新エネルギー分野に適する新規材料の需要がますます高まっており, 特にリチウムイオン電池等の二次電池関連の材料開発が活発に行われている. 市販されている二次電池の多くでは, 電解液として環状カーボネートなどの有機溶媒が用いられているが, さらなる性能向上が求められている[1]. 新規な電解液の候補として, 室温イオン液体（RTIL）が挙げられる. RTIL は常温で液体を示す有機塩であり[2], 不燃性・不揮発性かつ高いイオン導電性を有する. RTIL を電解液に適用することで電池の高機能化や安全性の改善が期待される[3-5].

一方, 外装材や集電体などの電池材料として, 現在は Al, Cu が用いられている. これらの選択は電解液である有機溶媒との親和性を最優先した結果であり, 電解液として RTIL を用いる場合, 他の材料が適している可能性がある.

これら新規な電池用電解液環境で優れた特性を示し, 電池の更なる小型化・低コスト化をもたらす材料として, ステンレス鋼がある. ステンレス鋼は鉄鋼材料としての高強度, 高剛性, 高加工性に加え, 優れた耐食性を有する[6]. ステンレス鋼の耐食性を担保する不働態皮膜[7,8]は, 合金成分である Fe, Cr が環境中の水や酸素と反応することにより形成される. したがって, 非水系イオン液体中でステンレス鋼が水溶液中や大気中と同様の優れた耐食性を発現可能かは明らかとなっていない. 特に電池の集電体として用いる場合, 広範囲の電位が繰返し印加されるので, 安定な不働態皮膜を維持できない可能性がある.

イオン液体中でのステンレス鋼の耐食性に関する知見は現状では少なく[9-11]，特に電位印加による不働態皮膜の構造変化については，Yuan らがイミダゾリウム系イオン液体中で測定した SUS 316L の動電位分極曲線に不働態域が認められ，保護性を有する皮膜が形成された[12]と報告している程度である．

そこで本研究ではステンレス鋼に長期間の繰返し電位掃引を行い，各サイクルにおける電流挙動や不働態皮膜構造を明らかにすることで，イオン液体中におけるステンレス鋼の耐食性について検討した．

5.2. 実験方法

5.2.1 試料

オーステナイト系ステンレス鋼である SUS304（Fe-18%Cr-8%Ni）とフェライト系ステンレス鋼 SUS430LX（Fe-18%Cr-lowC,N）を供試材として用いた．板厚 1 mm の鋼板から切削加工で 10×15 mm^2 の試験片を切り出し、SiC 耐水研磨紙にて#800 まで湿式研磨した。研磨後にアセトン、メタノール、脱イオン水の順で超音波洗浄を行い、温風乾燥後に試験に供した。

5.2.2 電解質溶液

本研究では、イオン液体として EMI-TFSI (1-ethyl -3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide, Merck 製、純度 99.9%、受入れ時の含水率 30 ppm 未満）を用いた。本イオン液体は疎水性を示し，融点や粘度が低く取り扱いが容易なだけでなく,電位窓が約 4.4 V と広く,さらにイオン導電性に優れる．イオン液体は調製時の含水率は低くても容易に吸湿し,電気化学挙動に大きな影響をおよぼす．そこで本研究では，EMI-TFSI を酸素濃度 1 ppm 以下，露点-70 ℃以下に制御したグローブボックス内で取り扱った．含水率を調整する際には，まず EMI-TFSI を 120 ℃で 24 h 以上加熱撹拌して含水率を 5 ppm 以下まで低減した．その後，シリンジで脱イオン水を滴下し，グローブボックス内で 24 h 以上撹拌した後，実験に供した．含水率の測定には電量式カールフィッシャー水分計を用いた．

5.2.3 電気化学測定

含水率を調整した EMI-TFSI 中でのステンレス鋼の電気化学反応に関する知見を得るため,グローブボックス内でサイクリックボルタンメトリー（CV,

電位走査速度 0.02 Vs^{-1}）ならびに定電位分極試験を行った．3 電極式電気化学セルを用い，ポテンショスタット（北斗電工製，HZ-5000）を用いて電位を制御した．対極ならびに擬似参照電極は Pt とした．また，EMI-TFSI 中でフェロセンの CV 測定を行い，その酸化還元電位（E^0＝0.405 V_{SCE}）[13]を用いて擬似参照電極の電位を校正した．なお，電位はすべて SCE 基準で表記する．

5.2.4　表面分析

試料の表面に形成された不働態皮膜の組成や厚さを評価するため，電気化学試験の前後にオージェ電子分光分析（AES）を実施した．測定には JEOL 製の AES 分析装置（JAMP9500F）を用いた．Ar イオンエッチングのスパッタ速度は 30.8 nm/min.（SiO_2 標準試料換算）であり，酸素の強度がピークの半分になる位置を皮膜／基板界面と定義して膜厚を算出した．また，試料の中央近傍から FIB 加工（日立製 nanoDUE'T NB5000, 加速電圧：5 kV，イオン源：Ga）にて断面試料を切り出した．FIB 加工の際には試料表面の汚染や損傷を防止するため，加工前に試料表面に厚さ約 120 nm のカーボン膜を蒸着した後，FIB 装置内でタングステン蒸着膜を形成して補強した．その後，FIB マイクロサンプリング法[14]により幅 30 μm×厚さ 10 μm×深さ 5 μm の領域を摘出して Cu 製のメッシュに固定した．摘出した試料片の中央部をさらに加工して最終的に厚さ 60 nm の薄膜とした．作製した TEM(Transmission Electron Microscopy)断面試料を TEM 観察（JEOL 製 JEM-2010F），TEM-EDX 分析（エネルギー分散型 X 線分析, Energy Dispersion X-ray Analysis, Noran 製 Vantage）ならびに TEM-EELS 分析（電子エネルギー損失分光法, Electron Energy-Loss Spectroscopy, Gatan 製 Enfina 1000）に供した．TEM 観察の加速電圧は 200 kV とした．

5.3　実験結果

5.3.1　含水率を調整した EMI-TFSI 中での SUS304，SUS430LX の CV 挙動

含水率を 5.5 ppm, 30 ppm および 5000 ppm に調整した EMI-TFSI 中での SUS 304 の CV を Fig. 5-1 に示す．Fig. 5-2 は比較として測定したホウ酸緩衝液（pH8.4）中での SUS304 の CV である．

含水率 5.5 ppm での SUS304 の CV では 1 サイクルのアノード掃引時に 0.5 V より貴な電位でアノード電流の増大が認められ，さらに 1.0 V より貴な電位域ではより顕著に電流が増大した．逆掃引時には，0 V より卑な電位域でカソード電流が生じ，-1.5 V 付近に-0.01 mA･cm^{-2} 程度のカソード電流ピークが認められた．10 サイクル以降では，アノード掃引時の 1.0 V より貴な電位域での電流ピークが小さくなるとともに，0.8 V 近傍に 8×10^{-3} mA･cm^{-2} 程度の新たなアノード電流ピークが現れた．その後の 1000 サイクルまでは，電流ピークの位置や大きさはほぼ同等であった．含水率 30 ppm では，CV の電流挙動は含水率 5.5 ppm と同様の傾向を示したが，電流は全体的に小さかった．さらにサイクルの経過にしたがってその傾向が顕著になった．一方，水分量を 5000 ppm とすると，電流密度は全体的に大きくなるとともに，0.5～1.0 V 付近に見られるアノードピークは現れなくなった．CV でアノード電流が増大する電位域，カソード電流が増大する電位域はホウ酸緩衝液中の CV（Fig. 5-2）と類似している．ただし，電流密度は水分量 5000 ppm の方が若干小さい．また，ホウ酸緩衝溶液中では，含水率 5.5 ppm, 30 ppm の EMI-TFSI 中で見られた 0.5～1.0 V 付近のアノードピークは現れない．なお，含水率 5.5 ppm, 30 ppm, ならびに 5000 ppm のいずれの場合も CV 測定後の試料およびに電解質溶液に外観上の変化は認められなかった．

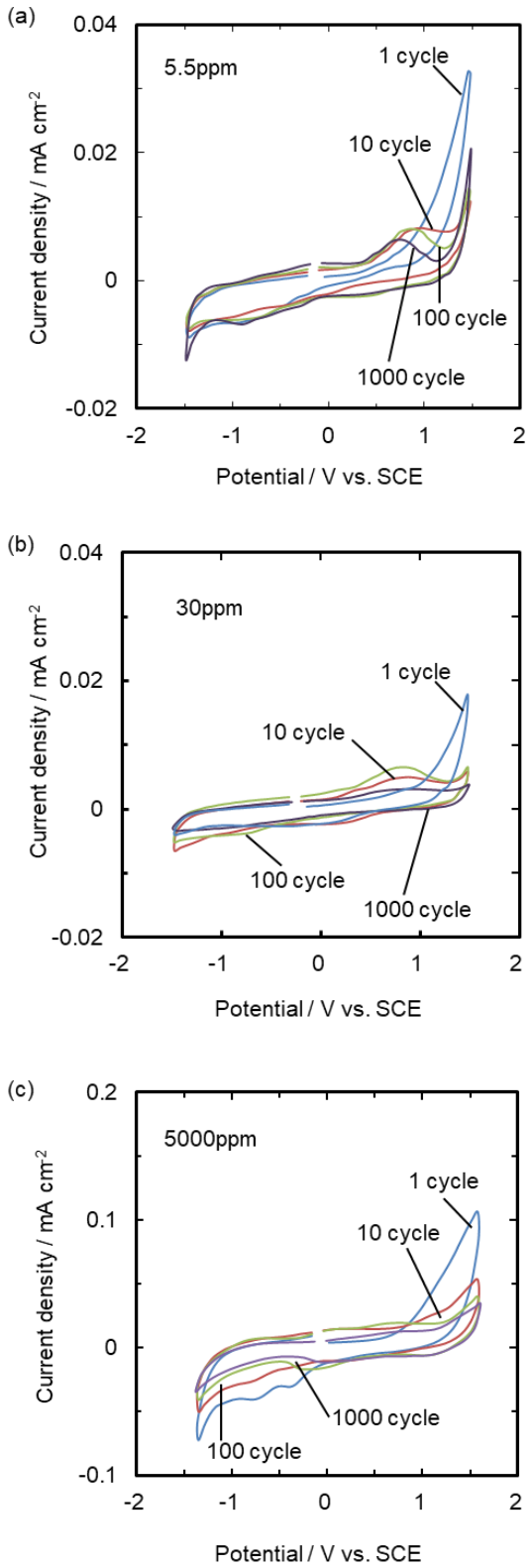

Fig. 5-1 Cyclic voltammograms of SUS304 stainless steel in EMI-TFSI with the different water contents of (a) 5.5 ppm, (b) 30 ppm and (c) 5000 ppm.

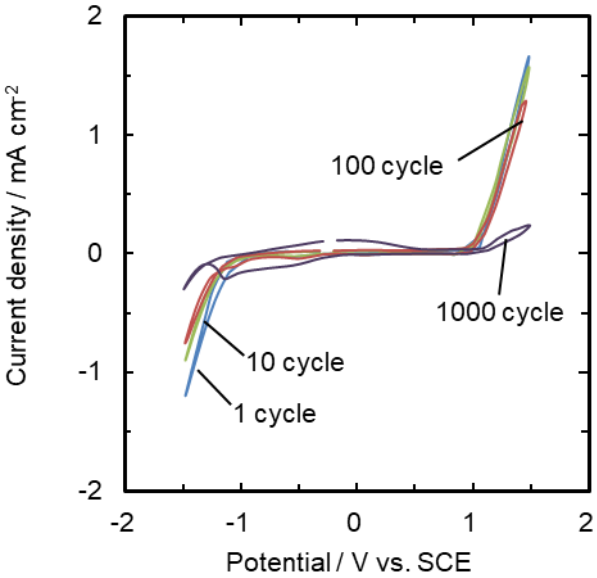

Fig. 5-2 Cyclic voltammograms of SUS304 stainless steel in a pH8.4 borate buffer solution.

Fig. 5-3 に含水率を 5.5 ppm および 30 ppm に調整した EMI-TFSI 中での SUS 430LX の CV を示す．含水率 5.5 ppm では 0.5 V より貴な電位にてアノード電流の増大が認められた．この傾向は 1 サイクルが最も顕著であり，10, 100, 1000 サイクルでは 1 サイクルと比較して電流密度の増大は少なくなった．逆掃引時には 0.8 V より卑な電位域で最大-0.01 mA・cm^{-2} 程度のカソード電流が認められた．含水率 30 ppm の場合，電流挙動は 5.5 ppm の場合とほぼ同等であったが，10 サイクル以降では，5.5 ppm と比較して測定電位域全体にわたって電流が小さくなった．これらの傾向は SUS 304 と類似している．

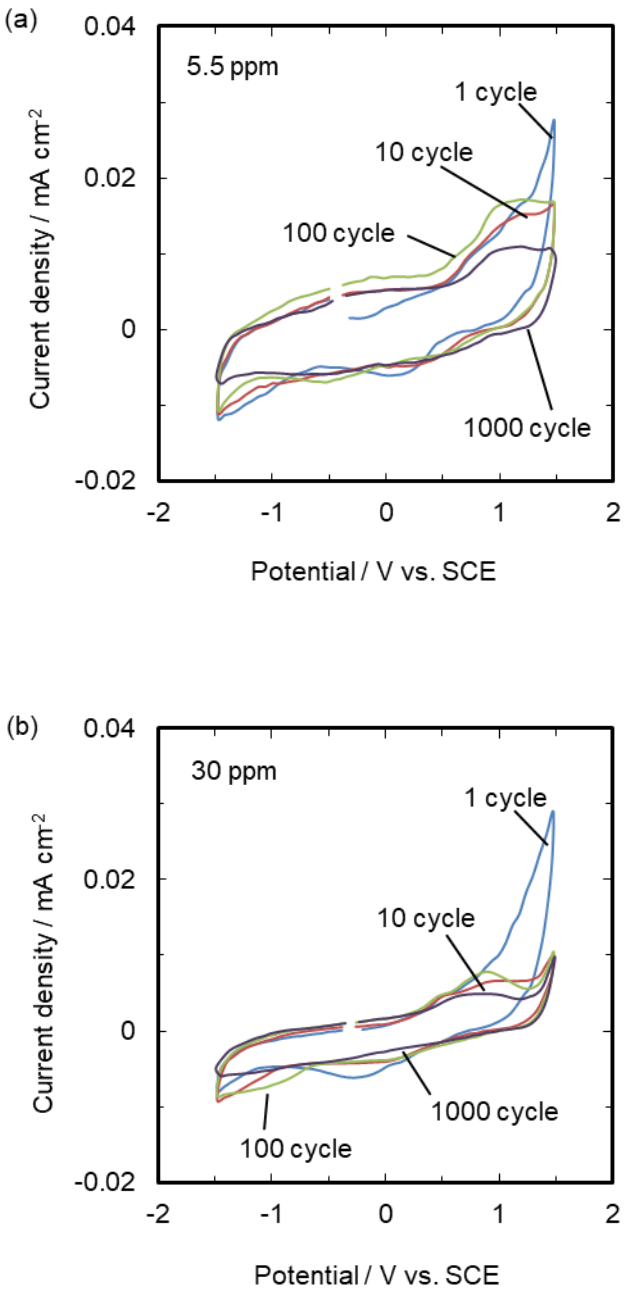

Fig. 5-3 Cyclic voltammograms of SUS430LX stainless steel obtained in EMI-TFSI with the different water contents of (a) 5.5 ppm and (b) 30 ppm.

5.3.2　EMI-TFSI 中での繰り返し電位掃引後に SUS 304，SUS 430LX に形成した不働態皮膜の構造

CV 測定後に形成した不働態皮膜の膜厚と組成を検討するため，AES 表面分析を行った．含水率 30 ppm の EMI-TFSI 中で CV を 10，100，1000 サイクル実施後の SUS 304 表面の AES 深さプロファイルを Fig. 5-4 に示す．比較として測定前（研磨まま）の値も示した．CV 測定前の試料では表面近傍に Fe，Cr，O が検出され，Fe, Cr の酸化物および水酸化物から構成される不働態皮膜が形成したことがわかる．また，わずかに Ni も検出された．CV 測定後の試料（10，100，1000 サイクル後）は，いずれも CV 測定前（研磨まま）と比較して表面から 2 nm 付近までは Cr 濃度が高く，Ni 濃度が低かった．

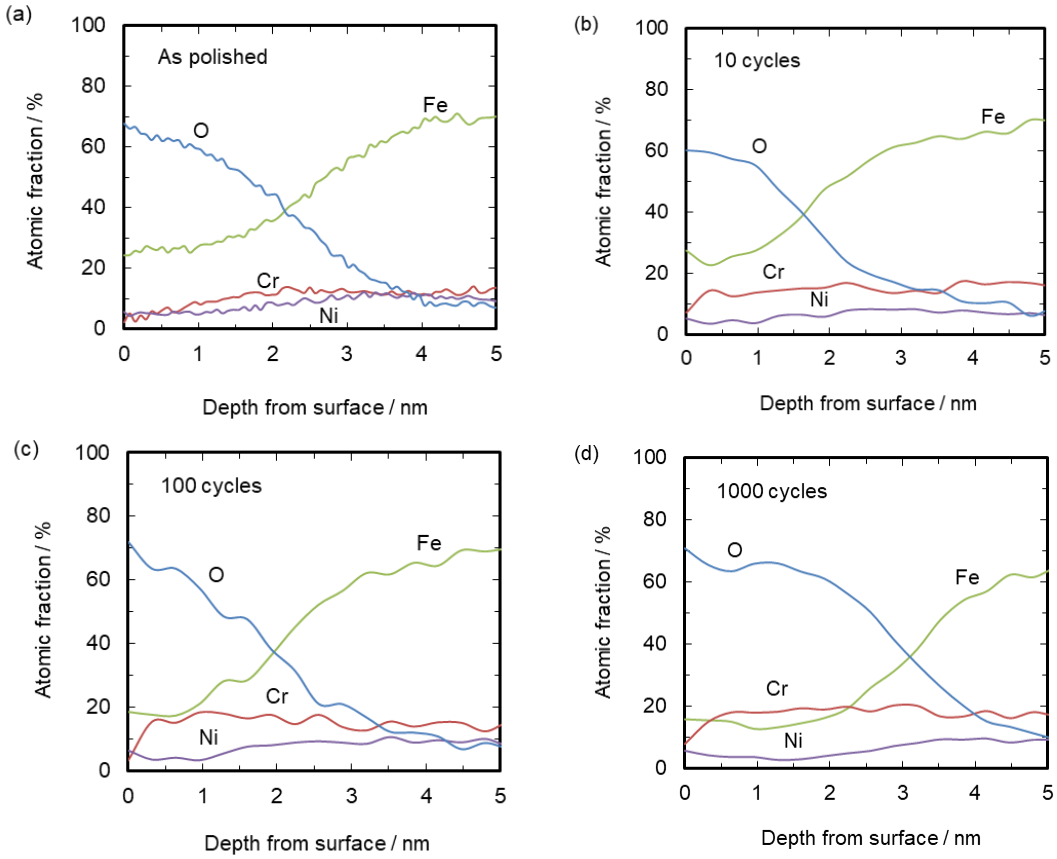

Fig. 5-4 AES depth profiles of SUS304 stainless steel surface after (a) polishing and after (b-d) the different cycles of CV in EMI-TFSI with the water content of 30 ppm; (b) 10 cycles, (c) 100 cycles, (d) 1000 cycles.

Fig. 5-5 に，SUS 430LX について研磨ままならびに CV10，100，1000 サイクル後の AES 深さプロファイルを示す．CV 測定後の試料は，CV 測定前（研磨まま）と比較して表面近傍の Cr 濃度が高かった．これは SUS 304 と同様の傾向であった．

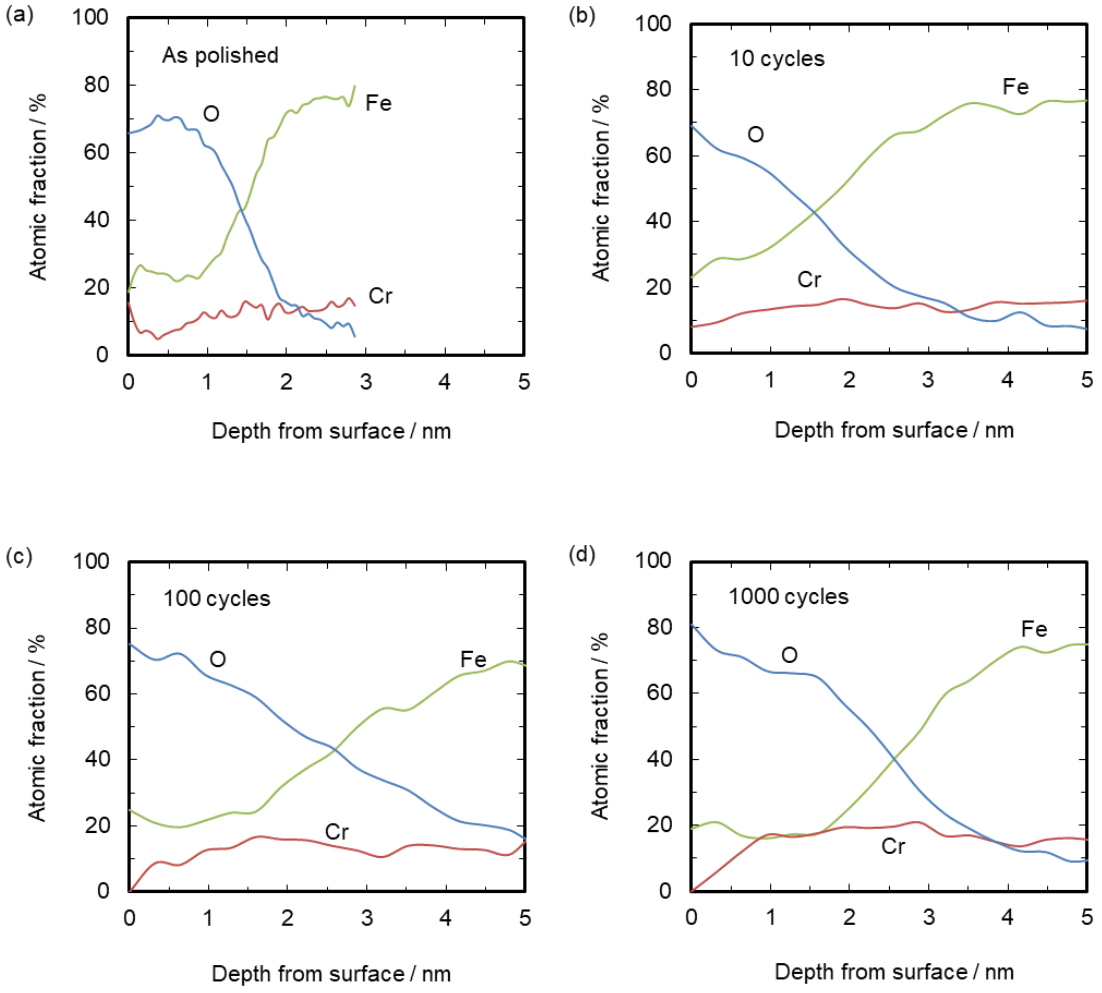

Fig. 5-5 AES depth profiles of SUS430LX stainless steel surface after (a) polishing and after (b-d) the different cycles of CV in EMI-TFSI with the water content of 30 ppm; (b) 10 cycles, (c) 100cycles, (d) 1000 cycles.

深さプロファイルにてOの強度がピークの1/2となる位置を不働態皮膜／基板界面と定義し，SUS304およびSUS430LXの含水率30 ppmのEMI-TFSI中でのCVによって生成する不働態皮膜の，膜厚および皮膜中平均Crカチオン分率とサイクル数との関係をFig. 5-6 (a)にまとめて示す．比較として，ホウ酸緩衝液（pH8.4）中でのCVによってSUS304に形成した不働態皮膜の膜厚および平均Crカチオン分率とサイクル数の関係をFig. 5-6(b)に示す．SUS 304，SUS 430LXのいずれも，CVサイクル数の増加にともない，CV開始前と比べて膜厚は1.5倍，平均Crカチオン分率は2倍程度にまで増大した．一方，ホウ酸緩衝溶液中ではサイクル数の増加に伴う膜厚とCr分率の増加はEMI-TFSI中と比べて小さい．

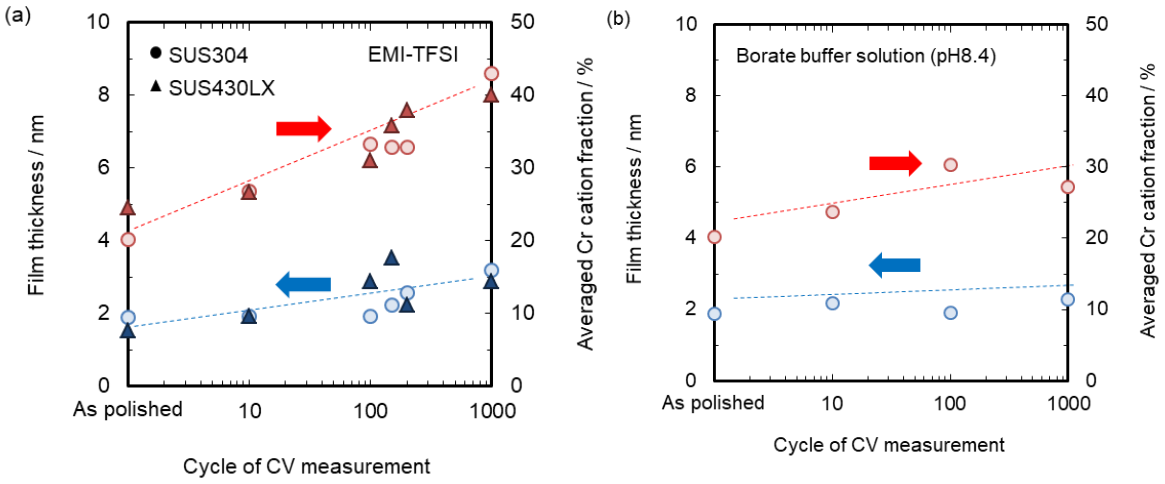

Fig. 5-6 The thickness of passive films formed on SUS304 and SUS430LX stainless steels after different cycles of CV and average Cr fraction in the passive films. The CV were performed in (a) EMI-TFSI with the water content of 30 ppm and (b) a pH8.4 borate buffer solution.

含水率 30 ppm，室温の EMI-TFSI 中にて SUS 304 に CV を 10 サイクル実施後，試料断面の TEM 観察を行い，不働態皮膜の微細構造を検討した．

Fig. 5-7 に CV10 サイクル後での SUS 304 の断面 TEM 明視野像を示す．不働態皮膜は周期構造の無いアモルファスの単層であり，膜厚は約 2 nm であった．Fig. 5-7 中に示した 1～5 の分析点における TEM-EDX 半定量分析結果を Table 5-1 に示す．不働態皮膜中の分析点 1～3 では基板中の 4，5 と比較して Ni カチオン分率が低かった．

さらに Fig. 5-7 中の分析点 1～5 について実施した TEM-EELS の結果を Fig. 5-8 に示す．O *K* スペクトルが認められる分析点を不働態皮膜と考えると，Fe $L_{2,3}$ および Cr $L_{2,3}$ はそれぞれ Fe_3O_4，Cr_2O_3 の標準試料について測定したスペクトルと形状，ピーク位置が一致した．また，全ての分析点で F *K* スペクトルは検出されなかった．すなわち，$TFSI^-$ アニオンに由来するフッ素の不働態皮膜への混入は認められなかった．

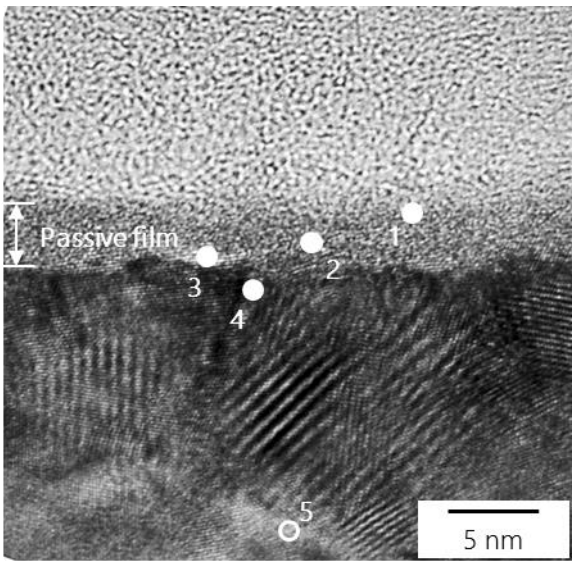

Fig. 5-7 Cross-sectional TEM image of SUS304 stainless steel surface after 10 cycles of CV in EMI-TFSI with the water content of 30 ppm. The numbers in the image indicate the spots where EDX analysis and EELS measurements were performed.

Table 5-1 Atomic fraction of elements obtained from TEM-EDX semi-quantitative analysis at each spot indicated in Fig. 5-7. The passive film in Fig. 5-7 were formed after 10th cycle of CV in EMI-TFSI with the water content of 30 ppm.

(at.%)

Spot	Fe	Cr	Ni	O
1	26.5	13.0	0.7	56.4
2	23.8	17.7	2.1	53.9
3	27.2	16.3	4.3	49.4
4	69.7	20.8	7.2	-
5	70.6	21.0	6.5	-

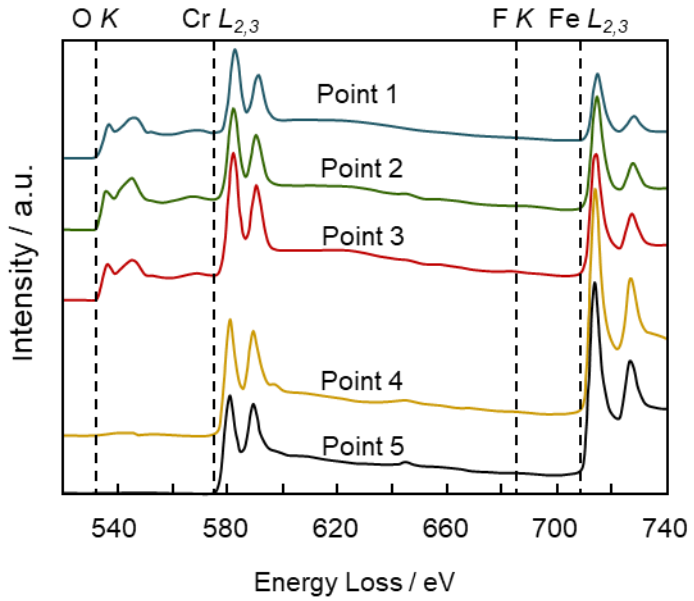

Fig. 5-8 EELS spectra obtained at the spot indicated in Fig. 5-7.

5.4 考 察

5.4.1 EMI-TFSI 中での繰返し分極中に形成された不働態皮膜の変質過程

5.3.1，5.3.2 にて示したように，サイクルの経過にともなって電流の形状が変化し，それに対応する不働態皮膜の膜厚と平均 Cr カチオン分率の増大が認められた．すなわち，Fig. 5-6(a), (b)に示したように，EMI-TFSI 中とホウ酸緩衝液中のいずれも，サイクルの経過にともない皮膜中の平均 Cr カチオン分率が増大するが，EMI-TFSI 中ではより Cr 濃化が進行する．また，EMI-TFSI 中でのサイクル増加にともなう膜厚の増加はホウ酸緩衝液中と比べて大きく，1000 サイクル後の皮膜厚さは初期の約 1.8 倍となっていることがわかる．

CV のアノード掃引時に不働態域では皮膜成長とともに Fe の選択溶出が，過不働態域では皮膜の溶解が生じ，さらにカソード掃引時には溶出したイオンと皮膜の還元が生じる．EMI-TFSI 中では水分子が少ないため，水と Cr_2O_3 の反応である Cr の過不働態溶解が生じにくく，過不働態電位域に達しても Cr が皮膜中に残存し，カソード掃引時では過不働態電位域でわずかに生じた Cr^{6+}が Cr^{3+} に還元される。さらに，不働態域では Fe^{2+}と比べて水への溶解度が小さい Cr^{3+}が優先的に加水分解して水酸化物を形成し，皮膜を形成する．一方， Fe^{2+}の加水分解による水酸化物の形成と沈殿は試料近傍の水分子が少ないので生じにくく，さらに Fe^{2+}は $TFSI^-$と溶媒和[15]して液中に残りやすい．以上の結果，皮膜中 Cr 濃化が促進される．試料表面付近での反応のみならず，対極上での水の酸化還元反応でも系内の水は消費されるため，サイクル経過とともに試料近傍の水はさらに減少し，皮膜中への Cr 濃縮がさらに進行すると考えられる．また，先に述べたように EMI-TFSI 中では Cr^{3+}から Cr^{6+}への過不働態溶解による膜厚減少が生じにくく，さらにホウ酸緩衝

液中と比較してイオンの拡散係数が低いことから，試料近傍での溶出イオン濃度が高くなって，主に Cr^{3+}の酸化物および水酸化物の堆積が生じやすいため，膜厚が増大したと考えられる．

なお，本研究での CV の測定電位域は EMI-TFSI の電位窓内であること，EMI-TFSI 中で形成された不働態皮膜中に F が検出されない（Fig. 5-8）ことから，EMI-TFSI とステンレス鋼との直接反応や皮膜中への TFSI⁻アニオンの混入は生じないと考えられる．

5.4.2　EMI-TFSI 中での不働態皮膜の変質過程におよぼす含水率の影響

5.4.1 にて，EMI-TFSI 中ではホウ酸緩衝液中と比較して不働態皮膜中に Cr が濃縮しやすいこと，および皮膜が成長しやすいことを述べた．本項では EMI-TFSI 中での不働態皮膜の変質過程におよぼす含水率の影響について考察する．

含水率 5.5 ppm，30 ppm，5000 ppm の EMI-TFSI 中ならびにホウ酸緩衝液中で CV を 1000 サイクル実施後の SUS304 の不働態皮膜分析結果を Fig. 5-9 にまとめた．含水率が低いほど皮膜中の平均 Cr カチオン分率が高く，膜厚が薄いことがわかる．前項で述べたように，系内の水が少ないほど CV 後の皮膜に Cr が濃縮しやすいため，含水率 5.5 ppm での平均 Cr カチオン分率が最も高くなったと考えられる．一方，含水率が高いほど膜厚が大きい，すなわち酸化物および水酸化物の形成量が多い理由として，溶出した金属イオン量が多いことが挙げられる．そこで，CV での溶出イオン量を推定するため，CV の各サイクルでのアノード電気量（Q_A）とカソード電気量（Q_C）との差分値 ΔQ を算出した．ΔQ が大きいほど，アノード掃引時に溶出してカソード掃引時に還元されなかったイオンの量，すなわち皮膜形成と溶出イオン量が多いことになる．Fig. 5-10 にサイクル数の増加に伴う ΔQ の累積値の変化

を示す. 初期のサイクルではサイクルあたりの ΔQ が大きいので累積値の増加は顕著であるが, 約 100 サイクル以降ではサイクル毎の ΔQ が小さいので, 累積値の増大は緩やかになっている. すなわち, サイクル増加とともにアノード電気量とカソード電気量の差, すなわちイオン溶出が生じにくくなり, 皮膜成長が遅くなることを意味している. 特に, 5.5 ppm では 100 サイクル以降は ΔQ の累積値はほとんど変化していない. 以上より, EMI-TFSI 中では含水率が低いほど CV でのイオン溶出量が少なく, 形成できる酸化物および水酸化物の量が少ないため, 同一サイクルで比較した場合、含水率が低いほど膜厚が薄くなると考えられる. これらの結果は Fig. 5-6 に示したように CV の比較的初期で皮膜成長量が大きく, 後期では少ないことに対応している. また, ΔQ が全て皮膜成長に消費されたと仮定して, 1000 サイクル終了後での ΔQ の累積値より膜厚増分を算出したところ, 含水率 5.5 ppm, 30 ppm, 5000 ppm でそれぞれ約 7.3 nm, 約 28.8 nm, 約 57.8 nm となり, Fig. 5-9 に示した AES 分析から得られた皮膜厚さより大きい. このことは皮膜の形成に消費された金属イオンの量は, 溶出したイオン量の一部であり, このとき Cr が優先して酸化物および水酸化物を形成し, 皮膜中に Cr が濃縮することを示唆している.

以上の結果から, EMI-TFSI 中で過不働態域を含む電位域で繰返し電位掃引を行うと, 水溶液中と比較して平均 Cr カチオン分率が高く, 膜厚が厚い不働態皮膜を形成することがわかった. さらに, このとき含水率が低く, 電位掃引の回数が多いほど Cr カチオン分率が大きく, 膜厚は薄い傾向にある.

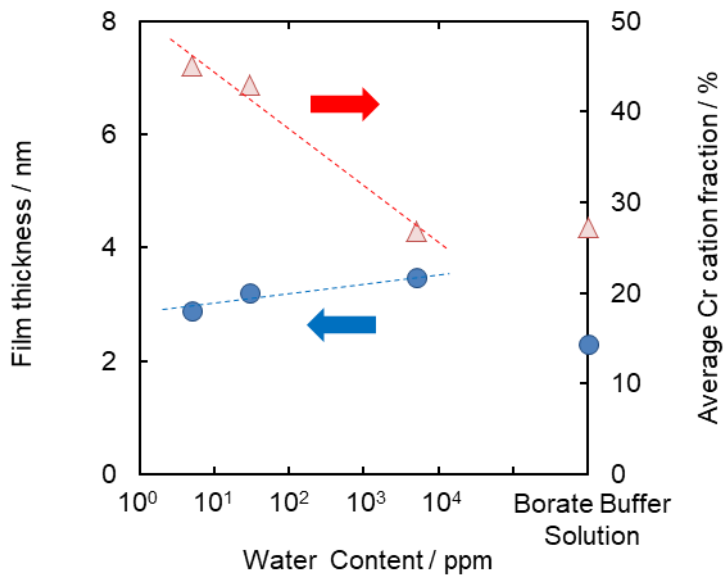

Fig. 5-9 The thickness of passive films formed on SUS304 stainless steel after 1000 cycles of CV and average Cr fraction in the passive films. The CV were performed in EMI-TFSI with the different water contents and in a pH8.4 borate buffer solution.

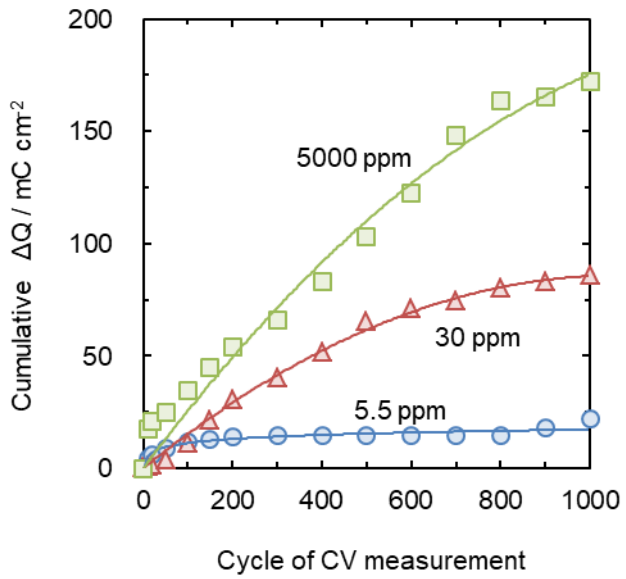

Fig. 5-10 Change in the cumulative charge density, ΔQ, with the cycle of CV performed for SUS304 stainless steel in EMI-TFSI with the different water contents. ΔQ is defined as the difference between the cumulative charge during the anodic scan and the cathodic scan. ΔQ was regarded as zero when ΔQ was calculated as negative.

5.5 結 言

代表的なイオン液体である EMI-TFSI 中にて 2 種のステンレス鋼の CV 測定と AES および TEM による表面観察を行い，低含水率のイオン液体環境での不働態皮膜の変質過程を検討した結果，以下の知見が得られた．

- SUS304 および SUS430LX の含水率 5.5 ppm, 30 ppm,および 500 ppm の EMI-TFSI 中における CV 測定 1000 サイクルまでに生じるアノード電流は，ホウ酸緩衝液中と比較して小さく，また CV 後の試料に顕著な腐食は認められなかった．

- 各試料の CV 測定後での不働態皮膜は，水溶液中と同様に Fe, Cr の酸化物が主体であり，フッ化物の生成は認められなかった．

- EMI-TFSI 中で電位掃引（CV）を繰り返すことで，SUS304 と SUS430LX のいずれも不働態皮膜中に Cr が濃縮するとともに膜厚が増大した．これは水溶液中と比較してイオン液体中では水分子が少ないため Cr の過不働態溶解が抑制されたこと，また拡散係数が小さいために試料近傍の溶出イオン濃度が高く，堆積皮膜が形成されやすくなることが原因と考えられる．

- EMI-TFSI 中での CV サイクル増加にともなう，不働態皮膜中 Cr 濃縮および膜厚増加は含水率が低いほど顕著となる．

参考文献

1) The Institute of Electrical Engineers of Japan, Technology of Battery System, Ohmsha, p.105 (2012).

2) H. Ohno, Ionic Liquid II, p.4, CMC publishing (2006).

3) H. Ohno, Electrochemical Aspect of Ionic Liquids, p.203, A John Wiley & Sons, Inc. (2011).

4) The Society of Polymer Science, Japan, Ionic Liquid, p.100, Kyoritsu Shuppan (2012).

5) K. Nishikawa, Y. Ohuchi, T. Ito, H. Ohno and M. Watanabe, Science of Ionic Liquid, p.278, Maruzen (2012).

6) Y. Hosoi, Science and Latest Technology of Stainless Steel, p.94, Japan Stainless Steel Association (2011).

7) S. Fujimoto, T. Shibata, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 47, 1019-1024 (1996).

8) S. Fujimoto, T. Shibata, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 19, 812-818 (1998).

9) C. Tseng, J. Chang, J. Chen, W. T. Tsai, M Deng and I. Sun, *Electrochem. Commun.*, 12, 1091 (2010).

10) P. Lin, I. Sun, J. Chang, C. Su and J. Lin, *Corros. Sci.*, 53, 4318 (2011).

11) A. Kawano, S. Masuda, M. Saito, H. Tsuchiya and S. Fujimoto, *J. Electrochem. Soc.,* 163 (8), C506-C513 (2016).

12) X. L. Yuan, X. D. Zhang, X. L. Li, H. Q. Fan and Z. C. Zhao, *Corros. Eng., Sci. Tech.*, 48, 388 (2013).

13) C. Lagrost, D. Carrié, M. Vaultier , P. Hapiot, *J. Phys. Chem. A*, 107, 745 (2003).

14) M. Sugiyama, *Denshikenbikyo*, 37, 167 (2002).

15) M. Matsumiya, Y. Kamo, K. Hata, K. Tsunashima, *J. Molecular Structure*, 1048, 59-63 (2013).

第 6 章　結論

本研究では，非水電解液であるイオン液体中におけるステンレス鋼に形成した不働態皮膜の電気化学挙動に関して，微量水分の影響に着眼して検討することで，代表的なイオン液体である EMI-TFSI 中におけるステンレス鋼の耐食性を把握することを目的とした．

以下，本研究で得られた重要な結論をまとめる．

第 1 章は序論であり，研究の背景，過去の知見と現状の問題点を明らかにして，イオン液体中でのステンレス鋼の電気化学挙動を明らかにすることでイオン液体とステンレス鋼を組み合わせた新型の二次電池が開発できる可能性について触れ，本研究の必要性と目的を述べた．

第 2 章では，XPS，TEM ならびに EELS を用いて詳細に観察し，不働態皮膜の組成と構成元素の化学状態について解析した．

中性のホウ酸緩衝液（pH8.4）中で形成された不働態皮膜は，酸性（pH 約 1）の 0.5M 硫酸水溶液中で形成された不働態皮膜と比較して，膜厚が厚く，不働態皮膜中の Cr カチオン分率が低い傾向にあった．

1) 硫酸中で形成された不働態皮膜は，表層で 3 価の Fe 酸化物の存在割合が多かった．また，いずれの試料も水酸化物ならびに結合水は不働態皮膜の最表層に偏在していることが示唆された．
2) ホウ酸緩衝液中で形成された不働態皮膜では表層と内層のいずれも Cr，Fe はそれぞれ Cr_2O_3，Fe_3O_4 に近い化学状態であり，硫酸中で形成された不働態皮膜では Cr は表層，内層ともに Cr_2O_3，Fe は表層でγ-Fe_2O_3，内層で Fe_3O_4 に近い化学状態であると考えられた．

3) 不働態皮膜が形成された際の溶液環境は，表面性状，不働態皮膜の膜厚，組成分布のみならず，皮膜中の Cr，Fe の化学状態にも影響することが明らかとなった．

第 3 章では，イオン液体中での再不働態化挙動についての検討に先立ち，水溶液中での再不働態化挙動と，再不働態化特性におよぼす健全部の不働態皮膜構造の影響について検討した．

1) ステンレス鋼の再不働態化過程における電位挙動は，急速な降下(Stage1)，緩やかな降下(Stage2)，回復(Stage3)の三段階で構成されていた．
2) 急速な電位降下過程（Stage 1）におけるアノード電流は不働態皮膜容量からの放電で補われており，その結果として電位が降下すると考えられる．緩やかな電位降下過程（Stage 2）では酸素還元反応による電流の寄与が大きいと考えられる．
3) 酸素還元反応による電流におよぼす不働態皮膜構造の影響は小さいことが明らかとなった．
4) 再不働態化挙動には，不働態皮膜容量が大きく影響することが示唆された．

第 4 章では，代表的な疎水性イオン液体である EMI-TFSI 中でのステンレス鋼のアノード・カソード分極挙動について，イオン液体中の微量水分の影響に着目して検討した．

1) 5.5～5000ppm のいずれの含水率においても電流値は 10 μA･cm^{-2} 未満で小さく、試料および溶液に外観上の変化は認められなかった．
2) 含水率 30 ppm の EMI-TFSI 中で SUS304 の主要な構成元素（Fe、Cr、Ni）が示す電気化学反応とその電位域は水溶液中とほぼ同等であった。

SUS304 は EMI-TFSI 中で微量水分と反応して安定な不働態皮膜を形成すると考えられる.

3) SUS304 のイオン溶出量は CV1000 サイクル後で 5.7 μg･cm^{-2}（板厚減にして約 7 nm･cm^{-2}）程度であり、Fe（9065 μg･cm^{-2}）、Ni（2601 μg･cm^{-2}）と比較して著しく少なかった。

4) EMI-TFSI 中で生じるイオン溶出反応は、溶液温度が高いほど速かった。また、イオン溶出反応の見かけの活性化エネルギーは 34.7kJ･mol^{-1} で化学反応律速であり、この温度範囲で反応過程が変化しないことが明らかになった。

5) SUS304 は含水率 5.5 ppm の EMI-TFSI 中で皮膜が損傷した場合に速やかに再不働態化し、アノード電流は抑制された。一方、含水率がほぼ 0 の EMI-TFSI 中で不働態皮膜が損傷した場合は再不働態化が認められず、大きなアノード電流が生じた。EMI-TFSI 中で SUS304 の不働態化に必要な含水率は 5.5 ppm 未満と考えられる。

第 5 章では，イオン液体環境での長期間の使用を念頭におき，繰返し動電位分極を行った際の不働態皮膜の変質過程について検討を行った.

1) SUS304 および SUS430LX の EMI-TFSI 中における CV 測定で生じるアノード電流は，ホウ酸緩衝液中と比較して小さく，また CV 後の試料に顕著な腐食は認められなかった.

2) 各試料の CV 測定後での不働態皮膜は，水溶液中と同様に Fe, Cr の酸化物が主体であり，フッ化物の生成は認められなかった.

3) EMI-TFSI 中で電位掃引（CV）を繰り返すことで，SUS304 と SUS430LX のいずれも不働態皮膜中に Cr が濃縮するとともに膜厚が増大した. これは水溶液中と比較してイオン液体中では水分子が少ないため Cr の過不

働態溶解が抑制されたこと，また拡散係数が小さいために試料近傍の溶出イオン濃度が高く，堆積皮膜が形成されやすくなることが原因と考えられる．

4) EMI-TFSI 中での CV サイクル増加にともなう，不働態皮膜中 Cr 濃縮および膜厚増加は含水率が低いほど顕著となる．

第 6 章は結言であり，本研究で得られた重要な知見をまとめた．

謝辞

本研究の遂行および本論文の作成にあたり，大阪大学―日新製鋼共同研究講座での共同研究ならびに博士課程 1 年から現在に至るまで直接ご指導，ご鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科　工学博士　藤本愼司教授に心より感謝し，お礼申し上げます．

本論文の作成にあたり，副査として本論文を査読いただき，多くの有意義なご助言を賜りました，大阪大学大学院工学研究科　博士（工学）安田弘行教授，大阪大学大学院工学研究科　博士（工学）宇都宮裕教授に深く感謝し，お礼申し上げます．

本研究の遂行にあたり，数々のご指導，ご助言を賜り，論文の内容について詳細で有益なコメントをいただきました，大阪大学大学院工学研究科　博士（工学）土谷博昭准教授に深く感謝し，お礼申し上げます．

本研究の遂行にあたり，主に実験における技術面などのご指導を賜りました，大阪大学大学院工学研究科　博士（工学）宮部さやか助教，大阪大学大学院工学研究科　中田淳二技術専門職員に深く感謝し，お礼申し上げます．

本研究に関して，様々なご指導，ご助言を賜りました元日新製鋼株式会社斎藤実氏，足立俊郎氏に深く感謝し，お礼申し上げます．

本研究に関して，多くのご助言を賜るとともに実験に協力いただきました日新製鋼株式会社　原田和加大氏，溝口太一朗氏，田井善一氏に深く感謝し，お礼申し上げます．

第 3 章～第 5 章における実験に協力いただきました，住友化学株式会社和田征洋氏，トヨタ株式会社　益田尚吾氏に深く感謝し，お礼申し上げます．

様々な形でご協力いただきました会社と研究室の諸先輩，後輩の皆様をはじめとしてお世話になった全ての方に厚くお礼申し上げます

本論文に関連した研究発表

投稿論文（査読有り）

1) M. Wada, A. Kawano, M. Saito, S. Fujimoto: **Characterization of Repassivation Process on Fe-Cr Alloys Using Scratching Technique Passivity and Passivity Breakdown**, *ECS Transaction*, 50 [31] (2013), 99

2) 河野明訓, 益田尚吾, 斎藤実, 土谷博昭, 藤本慎司: ステンレス鋼の EMI-TFSI イオン液体中での繰り返し分極に伴う不働態皮膜の変化挙動, 材料と環境, 65 (2016), 520-526.

3) A. Kawano, S. Masuda, M. Saito, H. Tsuchiya, S. Fujimoto: **Electrochemical Behavior of Type 304 Stainless Steel in EMI-TFSI Ionic Liquid Containing Small Amount of Water**, *Journal of the Electrochemical Society*, 163 (2016). C506-C513.