



Title	不銹鋼の耐食性に関する電気化学的研究
Author(s)	石川, 達雄; Ishikawa, Tatsuo
Citation	北海道大學工學部研究報告, 31, 167-200
Issue Date	1962-10-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40705
Type	departmental bulletin paper
File Information	31_167-200.pdf



不銹鋼の耐食性に関する電気化学的研究

石川 達 雄

An Electrochemical Study on Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steel

Tatsuo ISHIKAWA

Abstract

In the present paper the cathodic behavior of oxidizing agents on an austenitic stainless steel in sulphuric acid solution was investigated by superposing of the anodic polarization curves obtained in the presence and the absence of oxidants. Various oxidizing agents, such as oxygen, hydrogen peroxide, ceric, mercuric, ferric, cupric, chromate, vanadate, molybdate, permanganate, persulphate and other ions were used.

They were classified into two groups according to their cathodic behavior on the passive stainless steel. Some of them such as ceric, mercuric and permanganate ions (group A oxidants), were readily reduced on passive surface. Oxygen, hydrogen peroxide, persulphate and periodate ions (group B oxidants), however, could hardly be reduced on passive stainless steel, in spite of the fact that considerable reduction currents were observed on a platinum electrode. From these experiments the oxidants could be evaluated with respect to their ability of adsorbing electrons at the surface of stainless steel. These results are concerned with the steady state behavior of stainless steel.

On the other hand, in the practical working condition, electrochemical behavior of the steel in unsteady state plays an important role in the corrosion resistance. The stability of passive stainless steel was examined, in the presence of group A or B oxidants, by applying pulses of cathodic current and by adding Cl^- ion to the solution.

It was shown that the passivity maintaining ability of stainless steel in the presence of group A is larger than that obtained for group B. From these results, the mechanism of cathodic reduction of group A and B oxidants, on the passive stainless steel was discussed.

目 次

1. 緒 言	2
2. 不銹鋼の状態と分極特性とに関する基礎概念	4
2-1. 各分担反応に注目した局部電池論	4
2-2. 不銹鋼溶解反応の分極曲線	5
2-3. 酸化剤還元反応の分極曲線	6
2-4. 鋼の取り得る状態と Rocha 曲線との対応	7
3. 各種酸化剤の不銹鋼表面に於ける還元反応特性	7

3-1. 研究の意義	7
3-2. 実験方法	8
3-2-1. 鋼試料および試料電極の調製	8
3-2-2. 溶液ならびに酸化剤	8
3-2-3. 電解槽および減圧脱酸素の手法	8
3-2-4. 定電位電解装置およびその作動原理	10
3-2-5. 溶液の採取および分析方法	11
3-3. 実験結果	11
3-3-1. 不銹鋼表面に於ける各種酸化剤の還元反応分極特性	11
3-3-2. 鋼溶解反応速度に対する酸化剤共存の効果	12
3-3-3. 酸化剤還元反応電流に対する溶液流動の効果	14
3-4. 考察	17
3-4-1. 動的平衡状態に於ける不銹鋼表面	17
3-4-2. 不働態鋼表面での還元反応特性による酸化剤の分類	18
3-4-3. グループB酸化剤の還元反応機構の推定と特異還元挙動の解釈	18
4. 不働態不銹鋼の不働態破壊因子に対する動特性	20
4-1. 問題提起	20
4-2. 不働態不銹鋼の安定性に関する基礎的概念	20
4-2-1. 安定性の意義	20
4-2-2. 安定性を規定する2つの量	21
4-3. 実験方法	22
4-3-1. 鋼試料, 溶液および電解槽	22
4-3-2. 定電流装置, 定電流分極回路および電極電位の記録	22
4-4. 実験結果	23
4-4-1. 不働態不銹鋼の自然電極電位とその安定性	23
4-4-2. 定電流カソードパルスに対する鋼の過渡応答	23
4-4-3. 不働態不銹鋼のCl ⁻ イオン添加に対する動特性	25
4-5. 実験結果に対する考察	31
4-5-1. 対カソードパルス動特性に於ける共存酸化剤の効果	31
4-5-2. 対塩素イオン動特性に於ける酸化剤の役割	31
5. 総括	32
文献	33

1. 緒言

不銹鋼は優れた耐食材料として、広く化学工業をはじめ一般工業界に於いて使用される傾向にある。通常、金属材料を特定の装置材料として選定するに先立ち、重量減を始め各種の耐食試験を行なうけれども、不銹鋼の場合には試験条件を一定にしても、問題とする試験条件によっては極めて再現性の悪い結果を与える場合がある。又、実用装置に於いても、当初予想した不銹鋼の寿命期間をはるかに下廻る期間で、すでに使用に耐えなくなる場合がある。一般に、これらの問題はすべて不良製品或いは不銹鋼材質のバラツキに基づいているとして、その原因を金属側因子に帰する傾向にあった。しかしながら、実際の腐食環境に於ける不銹鋼の耐

食挙動は、金属側因子のみならず環境側因子によって著しく左右されるものであって、前者のみを考慮する限りに於いては、冒頭に述べた一見不可解な事柄ですら解明の緒口を見つけ出すことは困難である。

本論文は、以上のような観点から不銹鋼の耐食性に関し、特に溶液側に基因する腐食環境因子に重点を置いて電気化学的に検討し、更に従来 of 定常状態を対象とする研究に於いては殆んど意識されていないけれども、実際的には重要な不銹鋼の不働態安定性に対する新しい知見を提供したものである。

衆知のように、不銹鋼が実用の耐食材料としてその特性を発揮するのは、酸化剤の共存によつて容易に不働態化することに基づいている。酸化剤として一般に最も手近なものは溶存酸素であり、空気である。一方、金属の不働態化現象の解明のためには、電気化学的研究方法、特にアノード分極特性の測定が有効な知見を与えることは多くの研究者によって示されて来たところである。近年、Rocha¹⁾は空気開放条件下の硫酸溶液に於けるクロム鋼の耐食性判定をアノード分極曲線の型によって行なう所謂 Rocha の耐食域判定の原理²⁾を提案した。しかし、この原理の意義づけは別として、問題は従来からアノード分極の測定技術上に存在する障害の克服であった³⁾。即ち、不銹鋼の分極曲線に於いて通常の分極回路では、耐食域判定に最も重要となる活性態不働態境界電位域に顕著なヒステリシス現象が表われる⁴⁾。この種のヒステリシスを消滅させ、一義的な分極曲線を求め得るか否かは、不働態化現象に対する電気化学的研究手段の有効性を大きく左右するものであって、実際にはこのための定電位分極回路の開発が一つの隘路となっていた。

1957年、当研究室に於ける国内初の電子管式定電位装置の試作成功と共に、著者ら⁵⁾は、Rocha の原理に基づくアノード分極曲線の測定によって、硫酸水溶液系に於ける市販 304 型および 316 型不銹鋼の耐食限界域を明らかにし、電気化学的方法が従来一般に行なわれて来た他の方法^{1),6)}に比較してすぐれている点を明確にした。その後、岡本、永山⁷⁾は Bonhoeffer 学派の鉄の不働態に関する基本的見解⁸⁾に基づいて分極特性測定による耐食域判定の意義を考案し、不働態化金属のアノード分極特性は金属の溶解反応の分極曲線と溶存酸化剤の還元反応分極曲線との合成によって定まること、自己不働態化の成否は活性態不働態境界電位域に於ける両分担反応電流の相対的大きさによって左右されることを推論した。著者⁹⁾は、この推論の妥当性を稀硫酸溶液中のオーステナイト不銹鋼数種類につき実験的に確認し、更に鋼溶解反応速度に対する溶存酸素の効果、温度依存性を検討して、鋼の自己不働態化能力の内容を明らかにした。

以上の研究によって、不銹鋼の耐食性は金属自身のアノード反応特性のみによって定まるものでなく、使用環境特に共存酸化剤の鋼表面に於けるカソード反応特性により著しく影響されることが予想されるに至った。よつて酸化剤を酸素のみならず広く多数の酸化剤に拡張することとした。

従つて本研究に於いては、酸性溶液中の不銹鋼の活性態から不働態および過不働態電位域

にわたり、多数の酸化剤の還元特性を鋼の溶解反応の特性と併せて検討した。更に不働態不銹鋼の不働態攪乱因子に対する動特性を追跡して、腐食系内に存在する酸化剤の還元挙動が定常状態に於ける耐食性を決定するばかりでなく、すでに不働態にある不銹鋼の外界からの刺戟に対する安定性にも多大の影響をおよぼすことを実験的に示した。

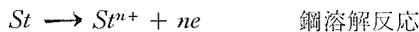
2. 不銹鋼の状態と分極特性とに関する基礎概念

2-1. 各分担反応に注目した局部電池論

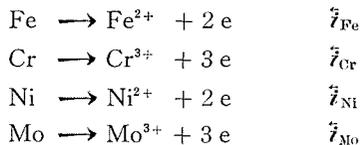
金属の腐食反応を電気化学的にみれば、金属がイオンとして溶液中に溶けだすアノード反応と溶液内に存在する酸化剤が還元するカソード反応との組合せに相当し、この両反応速度は電気化学反応の特性として金属の取り得る電位(自然電極電位)の関数である。

今、酸化剤含有稀硫酸溶液中に於ける不銹鋼を問題として、更に電位範囲を活性態ならばに不働態転移領域に限るならば、そこで起り得る両分担反応には以下のものが考えられる。

i) 局部アノード反応



ここで、 St は不銹鋼を表わすものとする。例えば、問題の電位域に於ける 316 型不銹鋼の溶解反応は鋼の成分組成に応じて次のようになる。



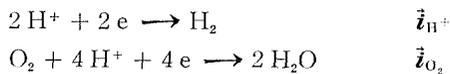
鋼溶解反応の全電流 \bar{i}_{st} は溶出割合と電位域とに応じた各合金成分の分担アノード反応電流の総和に相当する。

$$\bar{i}_{st} = \bar{i}_{Fe} + \bar{i}_{Cr} + \bar{i}_{Ni} + \dots$$

ii) 局部カソード反応



ここで、 Ox および Red はそれぞれ酸化剤及びその還元生成物を表わすものとする。例えば、空気溶存酸性溶液中では鋼の電位に応じ、その表面に於いて次の反応が起り得る。



溶液内還元反応の全電流 \bar{i}_r も同様にその溶存量と電位とに応じて次式で表わされる。

$$\bar{i}_r = \bar{i}_{H^+} + \bar{i}_{O_2}$$

通常、標準水素電極電位より貴なる電位域では、 $i_{H^+} = 0$ となり、従って、 $i_r = i_{O_2}$ となる。なお、 i_a および i_c は夫々酸化反応 (電子放出反応) および還元反応 (電子受容反応) の電流を表わし電流が鋼に対してアノード方向およびカソード方向であることを意味する。

不銹鋼が或る溶液中で自然浸漬の状態にある場合には、上述の両反応速度 i_{st} と i_r とが丁度等しくなる電位におちつかなければならない。鋼の自然電極電位は以上の条件を満足している。

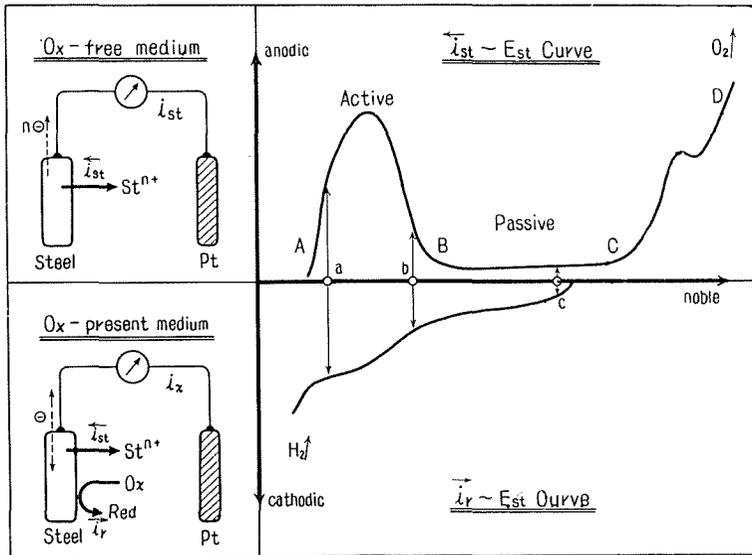


Fig. 1. Current-potential curves for anodic dissolution of stainless steel and cathodic reduction of oxidizing agent on the steel surface.

2-2. 不銹鋼溶解反応の分極曲線

ここでは、前述の局部カソード反応に参与しうる電子受容体を完全に除去した酸性溶液中に不銹鋼を浸漬し、鋼の電位を定電位装置により次第に貴方向に分極する場合を考える。

活性態にある鋼をアノード分極することによって、鋼溶解反応電流 i_{st} は次第に増大して行くが、この際、電子をうけとる酸化剤は系内に存在していないから、鋼の溶解に伴って放出された電子はすべて外部回路を流れるアノード電流として測定しうる。従って、このアノード電流を鋼の電位に対してプロットしたものは、鋼溶解反応の電流電位曲線 ($i_{st} \sim E_{st}$ Curve) に該当する。上述の様子を図式的に Fig. 1 の上半部に示した。

$i_{st} \sim E_{st}$ 曲線の形状は、一般に鋼の組成、溶液の種類、水素イオン濃度、温度などに依存するばかりでなく、測定方法或いは測定時間等によっても変化するものであるが、鋼の不働態化現象に関連して、一応4種の電位領域に分類することができる。即ち、AB間は活性態領域 ($-0.35 \sim -0.15$ V) であって、電流値は、 $10^{-1} \sim 10^{-3}$ A/cm² の範囲で増減する。BC間は所謂不働態領域 ($-0.10 \sim +0.90$ V)。電流値は $10^{-5} \sim 10^{-7}$ A/cm² 程度。更にC以上の貴なる電位に於いては、再び溶解電流が増大する過不働態域 ($+0.95$ V 以上) に入り、更に第2次不働態を経過

して酸素発生域 (+1.4 V 以上) に移行する。

以上は不銹鋼をはじめとして、不働態化する金属、合金一般に共通した溶解反応のアノード分極特性であって、不働態化しない金属に於いては、溶解電流が一方的に増大して酸素発生域に到達する。なお、上記の数値は、5% H₂SO₄ 溶液中の 304 型不銹鋼、60°C に於ける略定常的な値であり、電位はいずれも飽和甘汞極照合値である。

2-3. 酸化剤還元反応の分極曲線

次に、溶液中に電子をうけとる酸化剤が共存し、不銹鋼表面に於いて還元反応が進行している場合を考える。この際、鋼溶解反応によって放出される電子の一部又は全部は、酸化剤の溶存量に応じた還元反応速度で鋼表面に於いて費やされ、結局、外部回路で観測される電流 i_x は鋼電極系に於ける電子の過不足に応じて、アノード電流 ($i_{st} > i_r$) になったり、カソード電流 ($i_{st} < i_r$) になったりする。

鋼表面に於いては、鋼溶解反応と酸化剤還元反応とが同時に生起しているから、還元反応速度のみを電流の形で実測することは不可能である。酸化剤の還元反応の電流値を求める方法は次の2つが考えられる。すなわち、i) 還元反応による酸化剤の消費量を時間的に分析によって測定し、還元生成物を考慮したその消費速度から還元反応電流を算出する。ii) 酸化剤の共存が、一定電位に於ける鋼溶解速度に影響しないことが実験的に確認されている際には、 i_{st} と i_x との差額から還元反応電流を算出する。

上記いずれかの方法によって得られた還元反応電流 i_r を鋼の電位 E_{st} に対してプロットすれば、還元反応の分極曲線が得られる。Fig. 1 下半部には、鋼表面での様相と $i_r \sim E_{st}$ 曲線とを模式的に示した。ここで注意すべきことは、 i_r の値が鋼の電位のみならず、その表面状態に

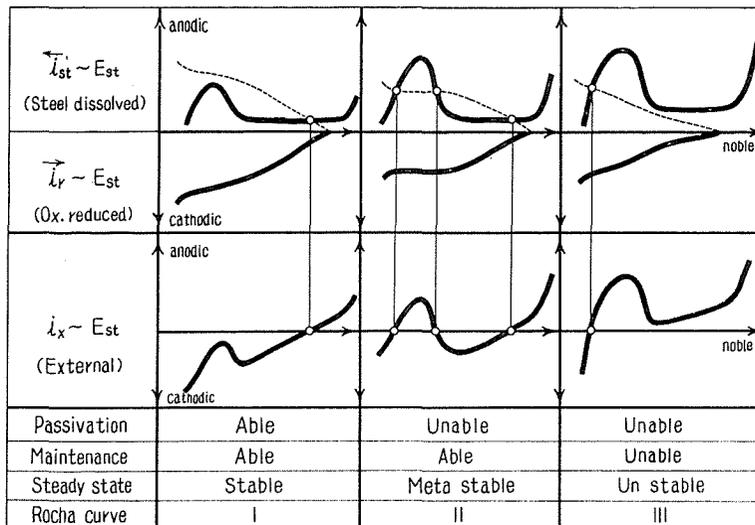


Fig. 2. Schematic representation of the polarization curves of anodic dissolution, cathodic reduction and external current.

大きく依存する事実である。従って、溶解反応が無視しうる貴金属例えば Pt, Au 表面で観測できる酸化剤還元反応電流値は、不銹鋼表面に於けるそれとは全く異なることもありうる。

2-4. 鋼の取り得る状態と Rocha 曲線との対応

一般の使用環境のもとで、不銹鋼が自然に取り得る電位に於いては、少なくとも外部回路電流 $i_e=0$ なる条件が成立している。従って鋼の自然電極電位は溶解反応電流 \bar{i}_{st} と還元反応電流 \bar{i}_r とが丁度等しくなる電位であって、両分担反応電流の大きさ如何によって鋼の取り得る状態が定まる。例えば、Fig. 1 のような場合、活性態 ($E_{st}=a$)、不動態 ($E_{st}=c$) およびその境界域 ($E_{st}=b$) の3つの状態を取り得る可能性がある。それぞれの状態に於ける鋼の腐食速度は自然電極電位に於ける \bar{i}_{st} の値で与えられる。 $E_{st}=c$ なる場合の鋼溶解速度は、他の場合に比して極めて小さく、これが電気化学的に観た不動態不銹鋼の実態に他ならない。

次に、以上の記述に基づき、不銹鋼の自己不動態化ならびに不動態保持の可否を考慮に入れて、Rocha 曲線との対応を試みる。今、鋼の種類および環境因子を種々変化させたあらゆる場合を考えてみると、原理的には $\bar{i}_{st} \sim E_{st}$ 曲線ならびに $\bar{i}_r \sim E_{st}$ 曲線との相対的位置により Fig. 2 に示すように、鋼の状態を3種類に分類することができる。ここで、特に「原理的」と限定したのは、以下に述べるのが主として定常状態の挙動を対象にしたものであり、経時変化を伴う非定常状態の場合を含めて言及するには別の因子がむしろ主要になるという事情を考慮したからである。

問題とする電位領域で、酸化剤還元反応電流 \bar{i}_r が鋼溶解反応電流 \bar{i}_{st} よりも常に大きい場合、外部回路では常にカソード電流が観測される。従ってこのような場合には、自己不動態化能力を有する安定不動態(I)に対応する。上記の場合とは逆に、鋼溶解反応電流 \bar{i}_{st} が常に \bar{i}_r を凌駕している場合には、外部回路にアノード電流が流れ、自然電極電位は活性態に止まり不安定不動態(III)に相当する。準安定不動態に対応するものには、Fig. 1 の如く、 $\bar{i}_{st}=\bar{i}_r$ となる電位が3つ存在していて、外部電流 i_e は電位領域によって逆転する。この場合、活性態不銹鋼は自然に不動態化することは有り得ないが、何らかの補助手段によって一旦不動態化した際には、その状態を保持しうる能力を有する。

3. 各種酸化剤の不銹鋼表面に於ける還元反応特性^{9),10)}

3-1. 研究の意義

前述の如く、ある使用環境に於ける不銹鋼表面に於いては、鋼溶解反応と共存酸化剤の還元反応とが相等しい速度で進行している。従って、鋼の耐食性に関する基礎的知見には鋼溶解反応に関するものと同時に、共存酸化剤の還元反応についても当然必要になってくる。従来の多数の研究は金属側合金組成に関しての鋼溶解反応のみを対象として、同時に生起している還元反応に対し深い関心を払わなかった。その事情は、還元反応に関しては酸化還元電位の貴卑のみを問題として、その還元特性が金属表面状態でどの程度にちがうかということに余り関心

がなかったものと言える。ここに不銹鋼の耐食性を明かにするためには必然的に酸化剤の還元挙動を鋼表面状態との対比のもとに究明することの意義が存在する。このような観点で進めて来た著者らの実験結果から、共存する酸化剤の還元特性は、特に不働態鋼表面に於いてその種類により著しく異なることが次第に判明するに到り、更に多数の酸化剤に関する知見を得る必要が生じた。

本実験に於いては、硫酸溶液中で不銹鋼に対し不働態化剤 (Passivator) となりうる典型的な酸化剤 13 種を取り上げ、その鋼表面に於ける還元反応特性を組織的に調べた。

3-2. 実験方法

3-2-1. 鋼試料および試料電極の調製

実験に用いた鋼試料は市販の 304 型不銹鋼であって、その成分組成は次のようである。

C: 0.07%,	Si: 0.55%,	Mn: 1.20%,	P: 0.034%,
S: 0.008%,	Cr: 19.19%,	Ni: 8.09%,	Mo: trace.

厚さ 2 mm の板材から 15 mm×9 mm の矩形に柄部のついた旗型に切り出し、標準熱処理 (1100°C×15 min 水中急冷) 後、No. 04 エメリー紙により全面を研磨し、柄部の先端に導線を半田付けする。更に、エトキシリン系樹脂 (常温硬化) によって鋼試料をガラス管に固定させ、柄部のみをこの樹脂で被覆する。

使用に際して、特級ベンゾールによって脱脂洗滌後、50% H₂SO₄ 溶液中 50°C×5 min のエッチング処理を行ない、50°C の蒸留水中で洗滌後、直ちに実験溶液中に浸漬する。

3-2-2 溶液ならびに酸化剤

基本溶液としての 5 wt% H₂SO₄ 溶液は特級試薬と再蒸留水とから調製し、調製毎にアルカリ滴定によって分析を行ない、5.0±0.03% なることを確めた。各種酸化剤は、すべて市販特級試薬であって、カチオン酸化剤は硫酸塩を、アニオン酸化剤はカリウム塩を用いた。なお、酸素の場合には、水電解により得た酸素を溶存空気を除去した溶液中に飽和させたものである。天秤により直接秤量し得ない硫酸セリウム、硫酸第二鉄および過酸化水素等は、ヨード滴定によって規定度を定めた。

3-2-3. 電解槽および減圧脱酸素の手法¹⁾

実験に使用した電解槽を Fig. 3 に示す。内容積約 400 ml の硬質ガラス製容器であって、電解槽の特徴ある機能を次に列記する。

i) 鋼電極の槽内挿入に際し予じめ N₂ で置換した電解槽中への酸素の混入をさけるためにふた (キャップ) の部分を工夫してある。即ち、エッチング処理をすませた鋼電極を先ずキャップ内部に装填し、次に N₂ ガスを送入しながら平ズリ・ガラス板をすべらせて穴をキャップのそれと一致させ、続いて電極を支持しているゴム管をつまみ、キャップ内部の空気をゴム管つまみの間隙から外部へ放出させる。ガス置換終了後、鋼試料を溶液内へ浸漬させる。以上の操作によって、N₂ 雰囲気中にエッチング直後の試料挿入が可能である。

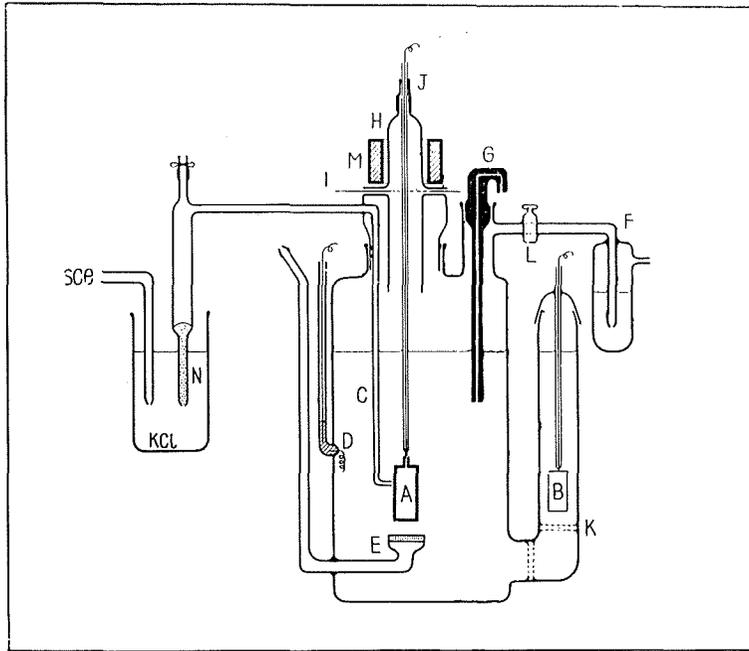


Fig. 3. Electrolytic cell.

- | | |
|--------------------------|---|
| A: test specimen | B: subsidiary Pt electrode for current supply |
| C: tip of liquid bridge | D: auxiliary Pt electrode for potential setting |
| E: nitrogen gas inlet | F: gas outlet |
| H: cap of the cell | G: capillary tube for sampling the solution |
| I: glass plate | J: rubber tube for supporting the specimen |
| K: sintered glass filter | L: stop cock |
| M: weight | N: agar saturated with KCl |

ii) 定電位分極用白金極は、試料電極挿入部分と2重のガラス・フィルターで隔離されている。従って、対極からの発生酸素、酸化生成物の影響は無視しうる。

iii) 定電位電解の際、鋼の電位を溶液浸漬と同時に所定電位値に設定できるように、補助白金極を具備している。先ず電位設定用補助極を所定の電位に設定し、試料電極をこれに短絡した状態で溶液内に浸漬し、後で補助極を切り離す。

iv) 鋼の電位は、液橋、飽和 KCl 寒天塩橋を介して飽和甘汞極照合で測定する。液橋の構造は、Cl⁻イオンの槽内混入を防止するよう特に留意されている。

すべての実験は、唯1種の酸化剤共存の状態で行なう必要から、溶存空気を除去した条件下で行なった。この際、脱酸素操作に於ける時間の短縮と残存酸素量を極力少なくするために減圧脱酸素の方法を採用した。即ち、槽内の電解溶液(50~60°C)を減圧下で少なくとも5分以上沸騰させ、次いで加熱 Cu 網を通した精製 N₂ ガスを常圧になるまで導入して飽和させる。この操作を数回くりかえすことにより、溶存酸素は殆んど残存していないことを、Pt 電極上(+0.40 V. vs. SCE.)の酸素還元電流を検討することにより確認した。なお、溶液の攪拌は電磁

攪拌方式によった。

3-2.4. 定電位電解装置およびその作動原理

一般に不働態化現象を伴う金属電極の分極曲線は、その挙動が複雑であるため定電位分極法によってはじめて再現性のある実験値が得られる。本実験に於いて使用した chopper 型定電位電解装置 (電流容量 ± 150 mA, 電位精度 ± 1 mV 以内) は、その目的のために当研究室に於いて開発したもので、当時本邦に於ける試作第 1 号装置である。

定電位電解装置^{12),13)}とは、ある基準電極 r に照合した試料電極の電位 E_s を任意の一定電位に保持するため、対極 b との間に流れる電解電流を自動制御する装置であって、その作動原理を Fig. 4 に示すブロック・ダイアグラムによって説明する。

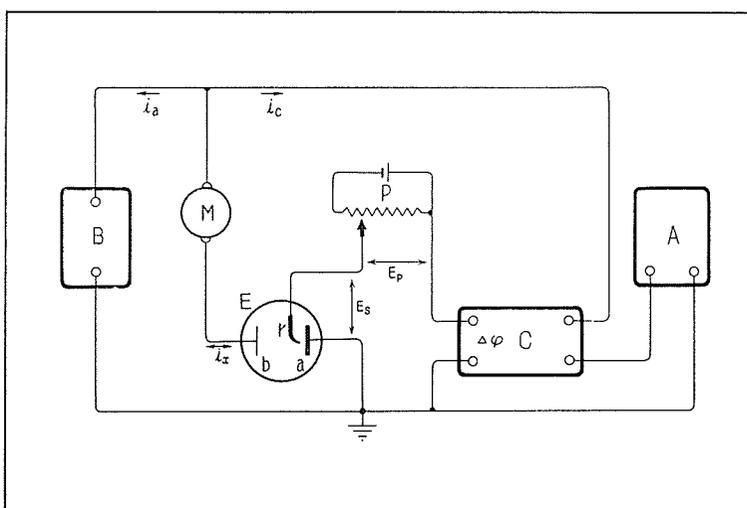


Fig. 4. Block diagram of the electronic potentiostat.

- E: electrolytic cell a: test specimen
 b: subsidiary Pt electrode for current supply
 r: reference electrode P: potentiometer
 C: controller M: ampere meter
 A: d. c. source for cathodic direction
 B: d. c. source for anodic direction

本装置の制御部 C の入力端子には、測定セル E (試料電極 a , 照合電極 r) とポテンシオ・メーター P とが直列に接続されている。作動状態にある制御部 C は、その機能として入力電圧 $\Delta\phi$ が常に零となるように直流電源 A の出力電流 i_c を制御する。従って、まず測定セルの電位差 E_s を丁度打ち消すように、ポテンシオ・メーター P の出力電位差 E_p を調節して、($E_s = E_p$) なる状態で制御部 C を作動させるならば、 $E_s - E_p = \Delta\phi = 0$ の条件で試料の電位 E_s はポテンシオ・メーターで与える E_p なる定電位に保持され、設定電位からのずれ: $\Delta\phi = E_s - E_p$ を常に打ち消す方向に電解電流 i_c が制御される。更に、 i_c の方向を変化しうるように、同時に制御部の作動特性をよくする目的から、補助直流電源 B を用いて適当な一定額の逆向き電流 i_a を

重畳させると、特性のよい作動条件のもとで $i_x (i_c \sim i_a)$ なる正逆両方向の電解電流を供給することが可能となる。

3-2-5. 溶液の採取および分析方法

鋼溶解速度の測定のために、電解槽から溶液を採取する際、電解槽中への空気の混入をさけなければいけない。まず、精製 N_2 ガスをガス送入口から約1分間激しく吹き込んで溶液を攪拌し、次いで水封ガス出口へのコックを閉じて N_2 送入圧により溶液採取用毛細管から溶液試料を流出させ一定量を採取する。

溶液試料の分析は、チオシヤン法による比色分析によって Fe^{2+} イオンのみを定量し、鋼の均一溶解性を仮定して、Fe 収支から不銹鋼の溶解量を算出した。

3-3. 実験結果

3-3-1. 不銹鋼表面に於ける各種酸化剤の還元反応分極特性

304 型不銹鋼表面に於ける各種酸化剤の還元反応電流 i_r の電位依存性を N_2 飽和 5% H_2SO_4 溶液中、60°C 静止条件下で検討した。Fig. 5, Fig. 6 および Fig. 7 は酸化剤濃度 3 mN の場合に得られた結果を示したものである。Fig. 8 に酸化剤濃度 1 mN の場合に得られた結果を示す。図中、破線で示した曲線は鋼溶解反応電流 i_{st} の分極特性である。

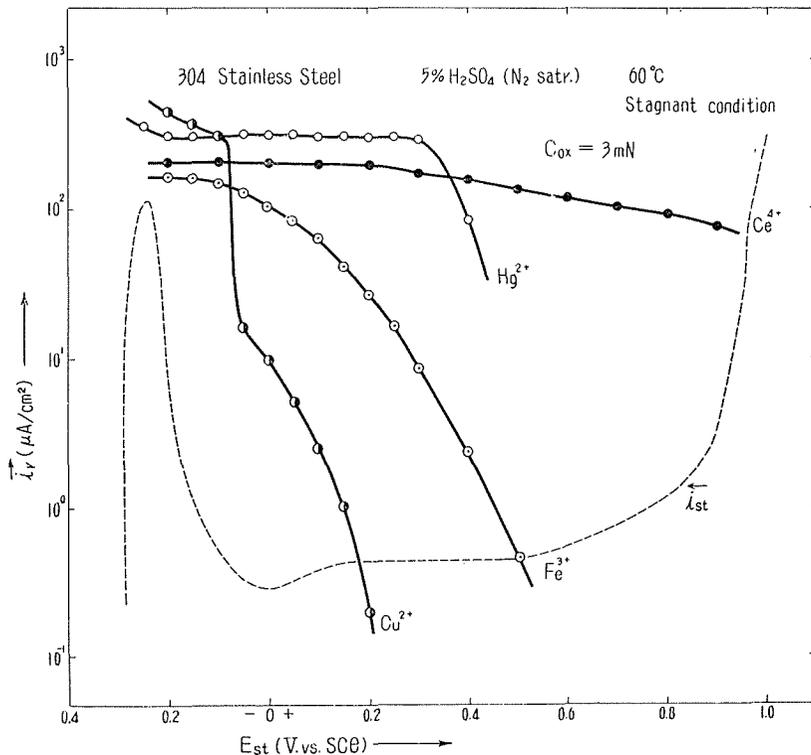


Fig. 5. Potential-dependence of the reduction current of an oxidizing agent on the surface of stainless steel.

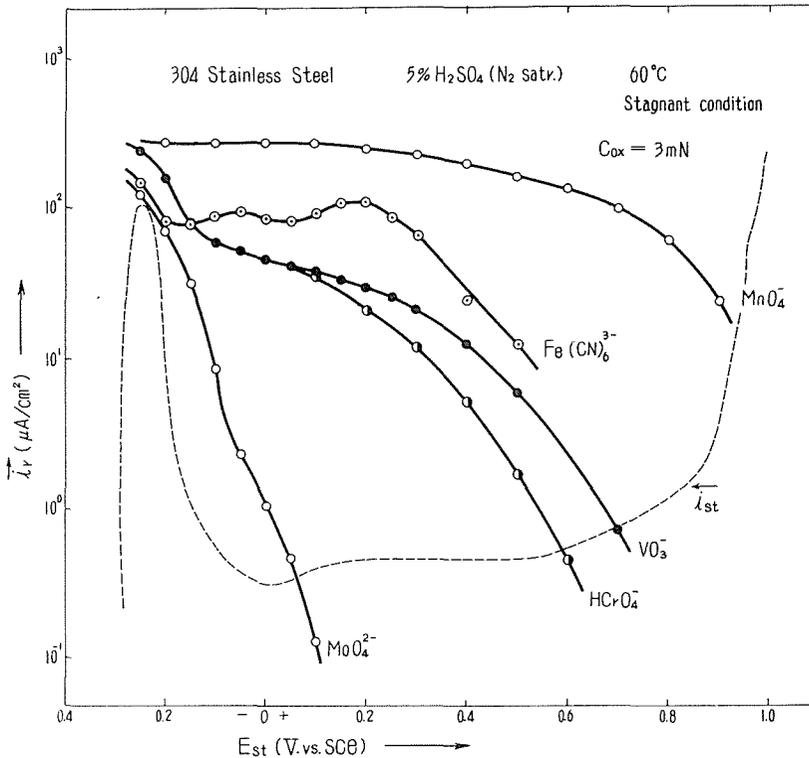


Fig. 6. Potential-dependence of the reduction current of an oxidizing agent on the surface of stainless steel.

図中の各点は、電位設定から約30分ないし60分後の略定常的な電流値から得られたものであって、酸化剤の還元電流 \bar{i}_r は酸化剤を含まない場合の鋼溶解反応電流 \bar{i}_{st} と酸化剤が存在している際の外部回路電流 \bar{i}_a との差額から算出したものである。

酸化剤はいずれも同一濃度で存在しているにもかかわらず、鋼表面に於ける還元特性は著しく異なっている。特に鋼の不働電位域に於ける還元反応の速度には大幅な差異が認められ不働電位鋼表面に於ける還元反応進行の難易によって酸化剤を大凡2群に分類しうる。Fig. 5に示した金属イオン酸化剤は不銹鋼表面で比較的容易に還元され、その濃度に於ける鋼表面への拡散限界電流を与える。一方、Fig. 7に示した O_2 、 H_2O_2 、その他の酸化剤は、不働電位不銹鋼表面での還元反応が極めて起り難く、活性電位域に於いて急激に増大する。Fig. 6に示した酸化剤は、この両者の中間的な還元特性を示すものと考えられる。

3-3-2. 鋼溶解速度 \bar{i}_{st} に対する酸化剤共存の効果

Fig. 5~Fig. 8に於いて、各種酸化剤の還元反応電流 \bar{i}_r を $\bar{i}_r = \bar{i}_{st} - \bar{i}_a$ によって算出する際には、鋼溶解速度が酸化剤の存否により変化しないことが前提となる(2-3参照)。

本実験では、代表的な酸化剤につき活性電位域および不働電位域の一定電位に於いて、鋼溶解反応に及ぼす酸化剤共存の影響を分析的に検討した。鋼溶解量~時間曲線の直線部分から

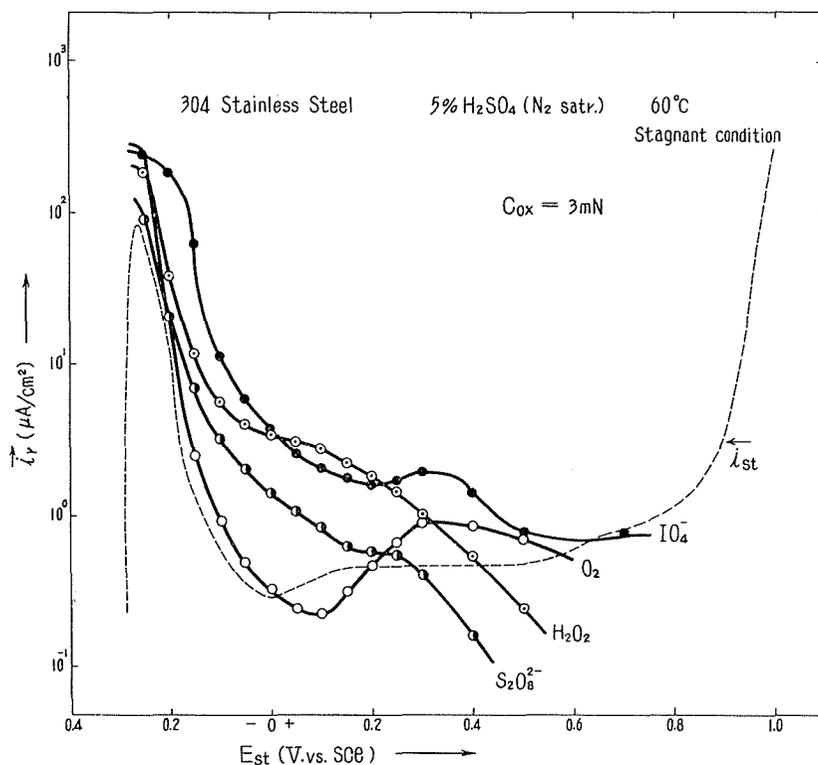


Fig. 7. Potential-dependence of the reduction current of an oxidizing agent on the surface of stainless steel.

求めた平均溶解速度を Table 1 に総括した。活性態転移域に於いて、 MnO_4^- 、 Ce^{4+} 、 HCrO_4^- イオンは数時間後から鋼溶解速度の値を若干低下させる傾斜が認められる。 O_2 、 H_2O_2 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ イオン等は殆んど \bar{i}_{st} に影響を及ぼさない。不働態電位域 (+0.20 V) に於いては、分析精度の関係からかなりのバラツキが認められるが、一応、 \bar{i}_{st} の変化による計算値 \bar{i}_r への寄与は極めて少ないものと考えられる。

Table 1. Effect of presence of an oxidizing agent in the electrolyte to the steel dissolution rate at a constant potential.

304 Stainless Steel, 5% H_2SO_4 (N_2 satr.), 60°C, Stagnant.
 $C_{ox} = 3 \text{ mN}$

Oxidant	$E_{st} = -0.25 \text{ V (SCE)}$	$E_{st} = +0.20 \text{ V (SCE)}$
None	0.94 $\text{g/m}^2 \cdot \text{hr}$	1.27 $\text{mg/m}^2 \cdot \text{hr}$
O_2	0.97	2.20
H_2O_2	0.80	2.54
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	0.73	1.28
MnO_4^-	0.58	1.10
Ce^{4+}	0.47	1.75
HCrO_4^-	0.44	

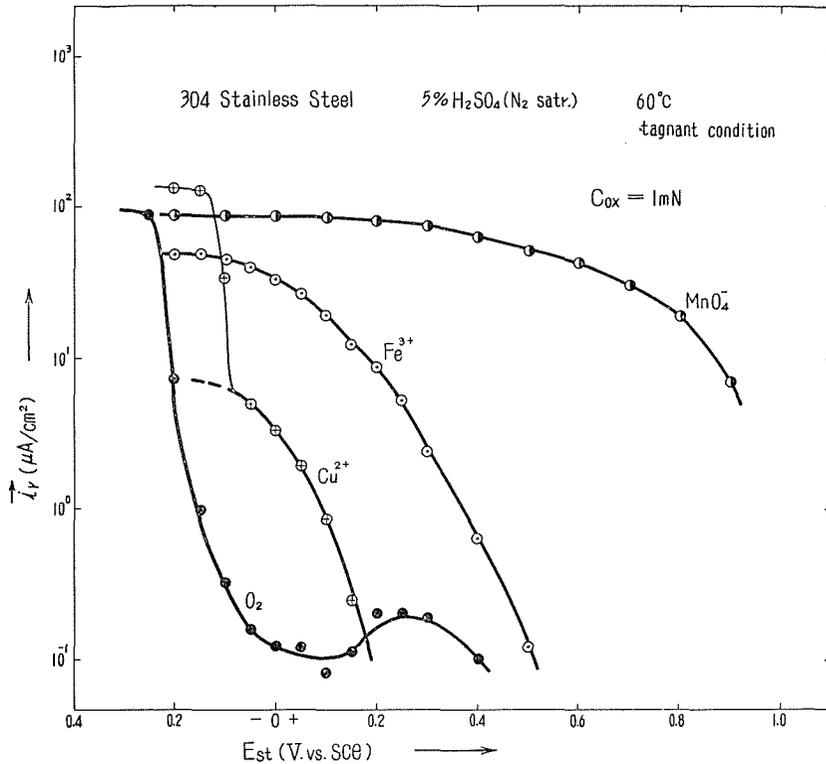


Fig. 8. Potential-dependence of the reduction current of an oxidizing agent on the surface of stainless steel.

3-3-3. 酸化剤還元反応電流 i_r に対する溶液流動の効果

Fig. 5 に示す金属イオン酸化剤の辺元反応は、不働態電位域に於いて酸化剤の鋼表面への拡散過程が律速しているように思われる。又、Fig. 7 に示した数種の酸化剤は、表面反応律速で還元反応が進行しているものと考えられる。これらの推定をより確実なものにするため、溶液攪拌に伴う還元反応電流 i_r の変化を検討した。

Fig. 9 に示した結果は、 N_2 飽和 5% H_2SO_4 溶液中の不働態不銹鋼表面での $S_2O_8^{2-}$ イオンの還元反応電流 i_r の経時変化であって、同時に鋼溶解反応電流 i_{st} の液流動に対する挙動も示した。图中、時間 $t=0$ なる状態は、エッチング直後の鋼電極が溶液中に浸漬され、同時に所定電位に設定された瞬間を指す。Fig. 7 の結果から鋼面での還元は表面反応律速であると推定した $S_2O_8^{2-}$ イオンの場合、 i_r の値は溶液の攪拌によって、むしろ静止条件下でのそれよりも減少する。この減少の割合は、時間の経過と共に次第に少なくなり、定常状態では i_r に対する溶液流動の効果は認められなくなる。

同様に、Fig. 10 および Fig. 11 には典型的な金属イオン酸化剤について、濃度 10 mN に於ける i_r の攪拌依存性を示した。Fig. 12 および Fig. 13 は IO_3^- イオンおよび H_2O_2 のいろいろな濃度に於ける還元反応電流のそれを示したものである。ここで、 i_r の値は前述の如く、同一

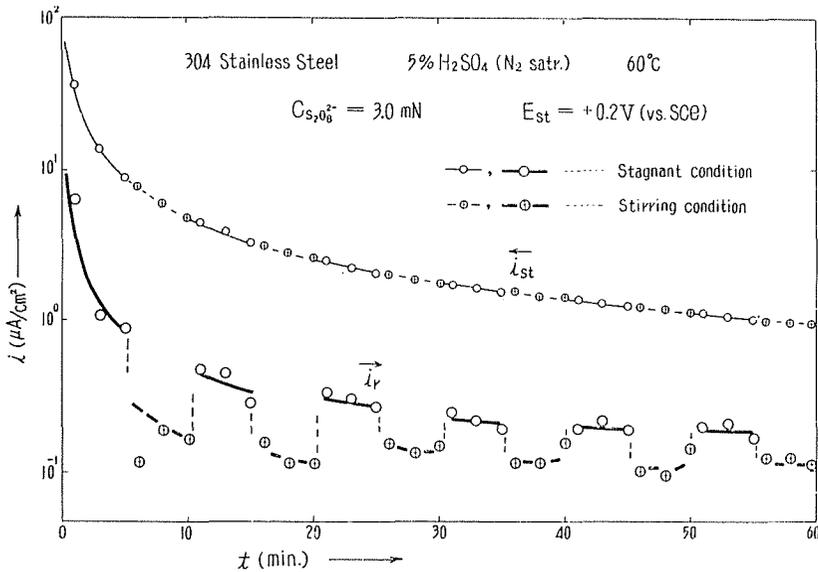


Fig. 9. Effect of stirring of the electrolyte to the reduction current of oxidant and to the dissolution current of stainless steel at a constant potential in passive region.

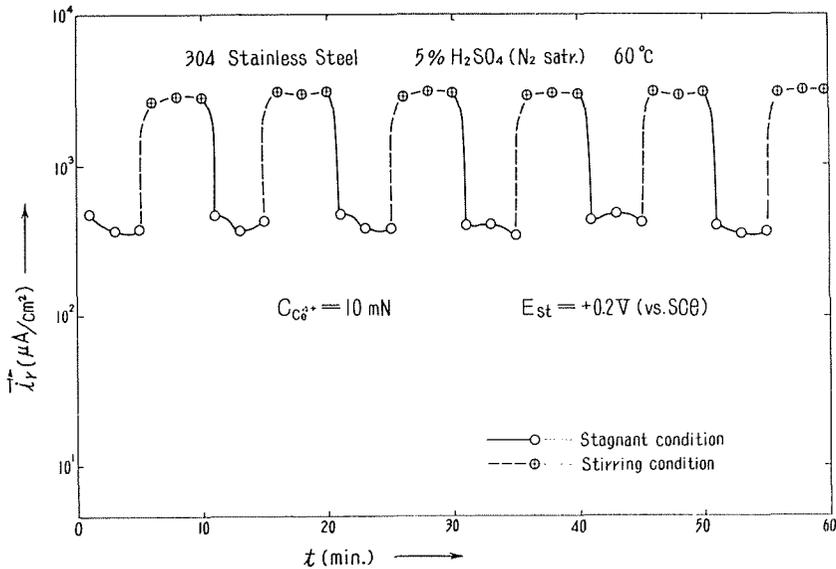


Fig. 10. Effect of stirring of the electrolyte to the reduction current of oxidant at a constant potential in passive region.

時間に対応する \bar{i}_{st} と \bar{i}_r との差額から算出した。不働態鋼表面で容易に還元反応が進行する酸化剤は、いずれも \bar{i}_r の攪拌依存性が顕著であって、鋼表面への拡散過程が主として反応を律していることを示している。一方、不働態鋼表面に於いて還元反応が進行し難い酸化剤の場合には攪拌依存性が認められない。しかし、 IO_3^- イオンの場合、Fig. 9 に於ける $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ イオンの場

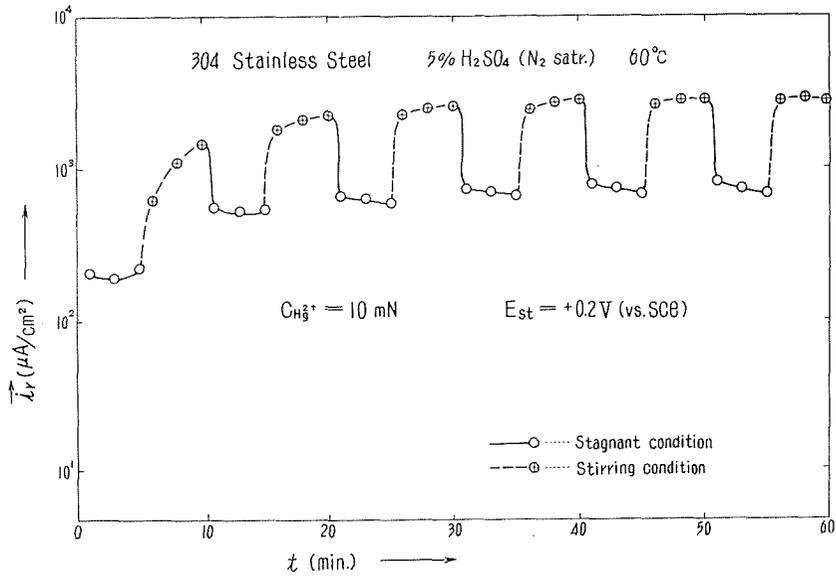


Fig. 11. Effect of stirring of the electrolyte to the reduction current of oxidant at a constant potential in passiverregion.

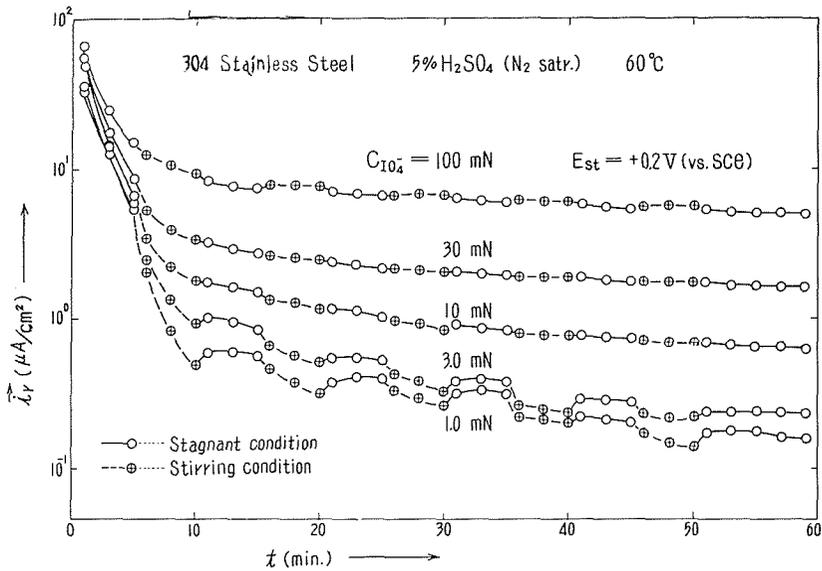


Fig. 12. Effect of stirring of the electrolyte to the reduction current of oxidant at a constant potential in passive region.

合と同様に、低濃度 (10 mN 以下) 域に於いて溶液攪拌により還元反応は抑制されるという特異な挙動が観測された。又、IO₄⁻イオン、H₂O₂ いずれの場合も時間の経過と共に i_r は減少し、IO₄⁻イオン濃度に関して 0.5~1 次反応、H₂O₂ 濃度に関しては略 1 次反応の関係が存在する。

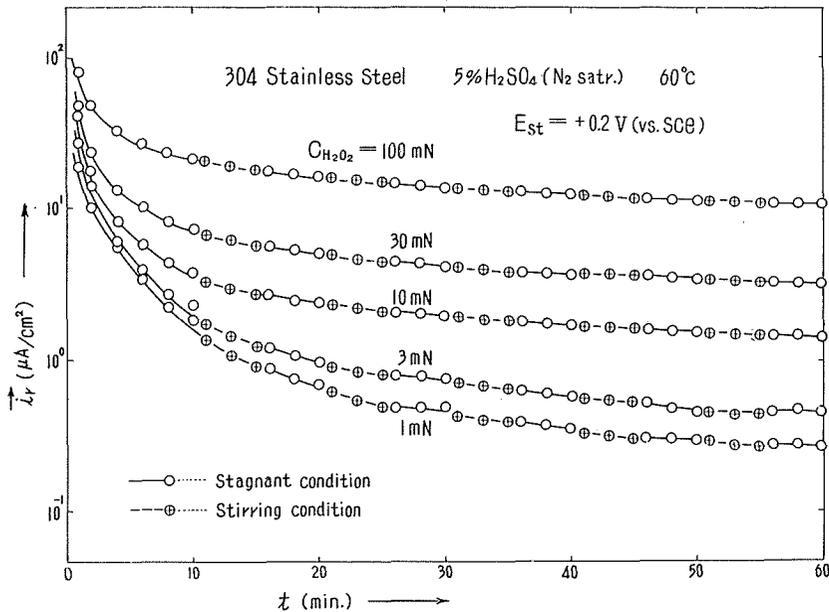


Fig. 13. Effect of the stirring of the electrolyte to the reduction current of oxidant at a constant potential in passive region.

3-4. 考 察

3-4-1. 動的平衡状態に於ける不銹鋼表面

不銹鋼表面に於ける各種酸化剤の還元挙動が鋼の表面状態に強く依存しているであろうことは、それを暗示する多くの実験事実と共に、2-3, 3-1 に於いて前述した。更に多くの酸化剤について検討した本実験の結果を考察するに先立ち、先ず還元反応の生起する場としての鋼表面状態を考える。

今、ある腐食系内の不銹鋼が、定電位装置によって不働態電位域の一定電位に保持されている場合を考える。定常状態に於いては、金属自身(地金中の介在物、内部歪、転位等)或いは溶液側(可溶性塩形成イオン、ハロゲンイオン、還元性物質等の不純物)に起因する被膜内弱点部分の形成と、酸化剤の還元による化学的、又は電子の供給による電気化学的弱点部分の補修とが、不働態被膜の極く小部分に於いて同じ速度で且つ絶まない場所換えをくりかえしながら進行している。この際、弱点部分の形成速度と補修速度との差額は、鋼溶解速度に対応する。特に溶液内に電子受、授体(酸化剤或いは還元剤)が存在しなければ、不働態を保持するに必要な電流 i_{st} として観測可能である。もし不働態被膜が半導体に類似の物性を示す酸化物¹⁴⁾ から成り立っているものとするれば、弱点部分を電子過剰の部分と考え得る。又、動的平衡状態にある鋼表面での弱点部分占有の割合は、不働態電位域に於いて卑電位になる程増大し、活性状態転移域に到って或る臨界値に達する。不働態領域で鋼の電位が貴になる程、被膜弱点部分が減少することは不働態被膜の溶液側に於ける正孔濃度が増大することに対応する¹⁵⁾。

3-4-2. 不働態鋼表面での還元反応特性による酸化剤の分類

上述の動的平衡状態を考慮して、主に不働態鋼表面に於ける各種酸化剤の還元反応過程について考察する。Fig. 5~Fig. 8 に示した各種酸化剤の還元反応電流 \bar{i}_r の分極特性に基づき、種々の酸化剤を大凡次の2群に分類する。

グループ A: 不働態鋼表面に於いて還元反応が容易に進行するもの。

グループ B: 不働態鋼表面に於ける還元反応速度が拡散限界電流値に比較して著しく小さいもの。

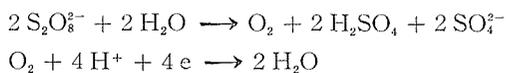
グループ A に属する酸化剤の還元反応電流の分極曲線は、Fig. 5 に於いて明白のように不働態電位域で一種の限界電流を与える。これが拡散限界電流とすれば、 \bar{i}_r の攪拌依存性は著しく大きいことが予想される。Fig. 10 および Fig. 11 の結果を考慮に入れて、 Ce^{4+} 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 MnO_4^- 、 Fe^{3+} 等の酸化剤をグループ A とする。

不働態鋼表面に於けるグループ A 酸化剤の還元反応が鋼表面への拡散過程によって律速されていることは、鋼表面の大部分すなわち不働態被膜面が還元反応に対して有効な場として参与することを示す。被膜弱点部分に於いても不働態被膜面とはほぼ同じ程度に反応が起り得ることは、両者の占有割合が逆関係になる活性態転移域に於いても拡散限界電流値に変化のないことから妥当と考えられる。

これに対して、グループ B 酸化剤は、その還元反応の電位依存性 (Fig. 7 および Fig. 8) ならびに攪拌依存性 (Fig. 9, Fig. 12 および Fig. 13) から考えて、不働態電位域では表面反応が律速過程とみなせる。しかも活性態転移域に於いて還元反応速度が急増する事実を、この電位域に於ける鋼表面弱点部分の増大と関連づけることにより、グループ B 酸化剤の還元反応には所謂弱点部分が主に寄与するものと思われる。従って、不働態被膜面はグループ B 酸化剤の還元反応に対して殆んどその活性の場となり得ない。グループ B 酸化剤には、 O_2 、 H_2O_2 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 IO_3^- 等が属する。

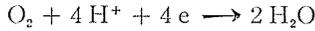
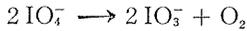
3-4-3. グループ B 酸化剤の還元反応機構の推定と特異還元挙動の解釈

酸化剤 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ イオンの不働態鋼表面に於ける還元反応は、酸化剤濃度に関して 1/2 次反応であるという実験事実¹⁶⁾ から次式によって進行するものと考えられる。

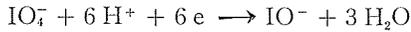


又、酸化剤 IO_3^- イオンの鋼表面に於ける還元反応が IO_3^- イオン濃度に関して 1/2~1 次反応であり、低濃度域 (1.0~10 mN) と高濃度域とでは攪拌依存性が異なり前者に於いては $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ イオンのそれと同様に攪拌によって \bar{i}_r が低下することから考えて、不働態鋼表面では次式に従って還元反応が進行するものと推定する。

低濃度域では主として

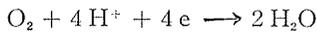


高濃度 (10 mN 以上) になると

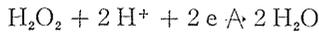
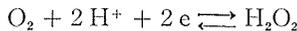


上記の酸化剤は、いずれも鋼表面に於いて接触的に分解又は加水分解して中間生成物 O_2 を生成すると思われる。

一方、鋼表面に於ける O_2 の還元反応を検討した際、最終の還元生成物は H_2O_2 ではないこと⁸⁾が確認されており、一応次式に従って O_2 の還元反応が進行すると考える。



しかしながら、 H_2O_2 の鋼表面に於ける還元挙動が O_2 のそれと極めて類似していること、又、 O_2 の電解還元の際、微量の H_2O_2 の生成が分析的に確認されていること¹⁷⁾から、上式は2段階に分けられ、後半の過程即ち H_2O_2 の還元反応が律速しているとみなしうる。



従って、グループ B 酸化剤 O_2 、 H_2O_2 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 IO_4^- イオン等の鋼表面に於ける還元反応は、すべて H_2O_2 の還元反応として共通性を有していると推定する。

ここで、グループ B 酸化剤の還元反応が不働態電位域に於いて極めて進行し難いという実験事実の解釈を、上述の各種還元反応に対する考察と鋼表面の動的平衡状態を考慮しながら、 H_2O_2 の還元反応過程について試みる。

i) 不働態被膜面での還元反応は、吸着性還元生成物層によって抑制される。

例えば、 H_2O_2 の還元生成物である H_2O 分子が不働態被膜に強く吸着し、後続の反応物質、 H_2O_2 の鋼表面への近接を妨げるためと考える。この推定は、不働態被膜の形成に従ってグループ B 酸化剤の還元反応速度が低下する事実 (Fig. 9, 12, 13) ならびに、攪拌による \bar{i}_r の減少を吸着過程の促進、脱着過程の遅滞に基づくとする見解によって略妥当なものと思う。

ii) グループ B 酸化剤の還元反応は、被膜弱点部分に於いてのみ進行可能である。

被膜弱点部分に対する還元生成物の吸着は、不働態被膜に対するそれに比して著しく少ないものと考えられる。しかし、弱点部分からの鋼溶解を最初に妨止するものは、この種の物質の吸着であろう。この点に関して不働態化現象を説明する吸着説の理論^{23), 24)}は妥当と考えられる。又、不働態被膜上に予じめ吸着している H_2O 分子が被膜の溶出すなわち弱点形成の際に、 $\text{SiOH}^{(n-1)+}$ の形で持ち去られる¹⁸⁾とすれば、定常状態に於いても、動的平衡状態にある弱点部分の占有割合に応じた還元反応が持続しうる。活性態転移電位域に於ける \bar{i}_r の急増の原因の大部分は以上の推論に基づくものと解釈しうる。

iii) 吸着性還元生成物層は水素析出反応によっても消失する。

前述の推定によって、Fig. 7 に於ける還元挙動をすべて説明することは不可能である。なぜならば、不働態被膜が一部存在している場合にも、還元反応電流が拡散限界電流を与えるからである。不働態被膜上の吸着性還元生成物 H_2O 層が H_2 析出反応によって一部消失されると推定することは、(1) 不銹鋼合金成分中、Cr 成分が特異現象の主役をなすこと¹⁹⁾、(2) Fe, Ni, Mo, Pt 等に比較して、Cr 上での H_2 析出過電圧が著しく大であること²⁰⁾ の 2 点から考えて妥当と思われる。なお、Fig. 7 に於ける i_c の急増する電位 -0.1 V (飽和甘汞極照合) での H_2 析出反応の進行は、鋼表面に於ける溶存水素分圧から考慮して熱力学的に可能性はある。

4. 不働態不銹鋼の不働態破壊因子に対する動特性²¹⁾

4-1. 問題提起

不銹鋼の耐食性に関する電気化学的研究は、従来から多くの研究者によってなされて来たところであるが、その大部分の関心は金属側因子特に鋼組成の変化に基づく鋼溶解反応の変化に対してむけられていた。これに対し、著者は鋼の自然腐食状態が鋼溶解反応と酸化剤還元反応との相対的大きさで決まるものであるから、むしろ酸化剤の還元特性を鋼表面状態の関数として把握する必要があるとの見解のもとに、前節 3. に於いて 10 数種の酸化剤を対象に、それぞれの鋼表面に於ける還元反応特性を検討し、定常状態の耐食挙動に関する多くの知見を得て来た。

しかし、実際の使用環境のもとで鋼が相遇する腐食条件は、通常或る範囲内で種々変動する可能性があるから、定常状態を問題にした従来の研究から得られる知見は、環境条件が複雑に変動するような場合の鋼の耐食性について一つの指針を与えるにすぎない。

不銹鋼の耐食性に関し最も実情に即した知見を得るためには、所謂作動状態にある不銹鋼の耐食挙動を問題にしなければならず、結果としてすでに不働態化している鋼が或る環境因子の変化に対して如何ように応答するかという鋼の動特性に関する知見を必要とする。

一般の使用条件下で不働態化鋼の安定性に影響する因子としては、温度、濃度の変動、機械的応力或いは内部歪の存在、異種金属との接触など多数考えられるが、本実験では不働態破壊因子として、特にカソード電流の印加および塩素イオンの添加とを取り上げ、酸化剤の還元と鋼の溶解とのバランス状態が、これら因子の人為的な附加に応じて、如何ように応答するかを明らかにすることにより、不働態不銹鋼の安定性を検討する。

4-2. 不働態不銹鋼の安定性に関する基礎的概念

4-2.1. 安定性の意義

衆知の如く、不銹鋼は共存酸化剤の酸化作用によって化学的に、或いは外部アノード電流によって電気化学的に容易に不働態化する。今、より一般的な前者の場合についてのみ考える。不銹鋼が或る使用環境のもとで不働態化するためには、ある限界濃度以上の酸化剤の共存が必

要である。一度不働態化してしまえば、鋼の溶解反応と酸化剤還元反応との速度が丁度バランスした状態で或る定常状態に到達する。こういう状態にある不銹鋼の安定性はそのままの状態では不明である。

状態の安定性とは、i) 如何なる大きさまでの外的攪乱因子に抗して、その状態を保持しうるか。ii) 臨界大きさ以上の一定の外乱に対して如何ほどの状態変化を伴うのか。iii) 外乱が停止した際、如何なる速度で元の状態に戻るのか。iv) 或いは如何ほど元の状態からのずれが残存するのか。等を指示するのであるから、それらを観測しようとするれば、実際には自然のバランス状態を何らかの方法でくずしてみなければならない。

或る種の酸化剤が系に共存した場合、相当大きな外的攪乱に対して耐え得たものが、他の酸化剤共存の場合にはより小さな外乱によって活性化してしまったという例は、不銹鋼実用面ではしばしば経験するところである。又、一定大きさの環境条件の変動が週期的に起り得る場合には、安定域への復元速度が重要な意義をもってくる。或る使用環境に於ける不銹鋼の価値づけは、少なくとも不働態化している限りに於いて状態の安定性の大小により行なわれるべきであろう。同様に、鋼種或いは不働態化剤、表面処理法などの評価も安定性への寄与の割合によってなされるべきである。

4-2-2. 安定性を規定する2つの量

今、酸化剤によって不働態化している不銹鋼に対して、外部から鋼を活性化させるような外乱(例えばカソード電流)が突然加えられたとする。外乱の大きさが臨界値を越えなければ、鋼は不働態状態を保持しながら、ある大きさの状態変化(分極)で応答する。一定の外乱に対するこの応答量は、例えば一定のカソード電流に対する分極の大きさとして、自動制御理論に於ける感度に対応するものである。一定外乱に対して感度の異なる腐食系は活性化する危険が存在する。

次に、外乱に対して同じ感度で応答する2種の腐食系に、週期的な環境条件の変化が生じたとする。この場合には、或る量の状態変化を起すまでの時間、或いは外乱が停止した際の状態復元の速度が問題になる。外乱が加えられた際、変化速度の小さい系、停止した際、復元速度の異なる系は安定性の大きい腐食系と云える。一定外乱に対する応答速度の大小を表わすものは自動制御系に於ける時定数に相当する。電気系との類推によれば、腐食系に於いて応答速度を決定するものは、外乱をどれだけ吸収してしまうかという系の容量に相当する部分と、外乱を受け入れるに際し系が有する抵抗相当部分との積とみなすことが出来る。例えば、前述の腐食系に一定量のカソード電流を加へた際、その電流の大部分を共存酸化剤の電気化学的還元反応によって分担してしまう系は状態変化量も少なく、変化の速度も極めて小さい。このような系は相当大きな週期的な外乱に対しても、かなり安定に不働態を保持しうるであろう。

4-3. 実験方法

4-3-1. 鋼試料溶液および電解槽

実験に用いた不銹鋼試料ならびに鋼電極の作成, 処理方法はすべて 3-2-1. で述べたものに準じた。溶液ならびに酸化剤についても, 前述のものと同様である。なお, Cl^- イオン添加のために特級 KCl を 5% H_2SO_4 基本溶液中に溶解させて Cl^- イオン添加用の貯蔵液 ($\text{Cl}^- : 2.5 \text{ M}$) とした。電解槽は Fig. 3 に示したものをを用いた。但し, 実験中の所定時間に溶液内に Cl^- イオンを添加しうよう, 溶液採取用毛細管 G の代りに転倒型容器を具備している。溶存酸素の除去, 溶液の攪拌も前述の方法に準ずる。

4-3-2. 定電位装置, 定電流分極回路および電極電位の記録

定電位電解の際には, 3-2-4. で述べた chopper 型定電位電解装置を用いた。一定のカソード電流を試料電極に印加し, 電流切断後の電位変化を追跡するためには, 迅速分極測定装置²²⁾を用いた。装置の回路図を Fig. 14 に示す。高圧直流電源 B と高抵抗 R とを直列に結線して電解槽の鋼試料と対極間に定電流を流し, その際の鋼電位を真空管電位計 H で増幅して, 電磁オシログラムにその経時変化を記録させる。電流の調節は C のダイヤル・スイッチの移動により行ない, 電流の入切はスイッチ D で行なう。なお, ポテンシオ・メーター P はオシログラムの零点移動に用いる。

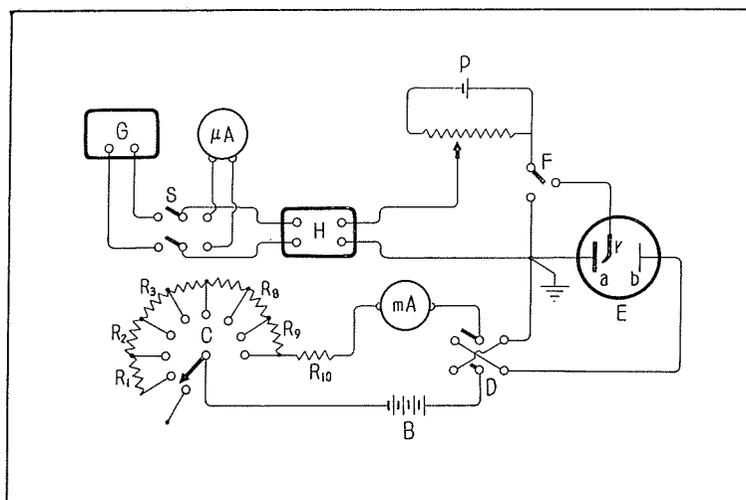


Fig. 14. Circuit for the measurement of potential-time curve under galvanostatic pulse.

- | | |
|---|---------------------------------|
| E: electrolytic cell | a: test specimen |
| b: subsidiary Pt electrode for current supply | |
| r: reference electrode | P: potentiometer |
| H: d.c. amplifier | G: electromagnetic oscillograph |
| B: high voltage d.c. source | R: high resistance |
| C: dial switch | D, F, S: reverse switch |

4-4. 実験結果

4-4-1. 不働態不銹鋼の自然電極電位とその安定性

304 型不銹鋼を酸化剤濃度 3 mN, 60°C, 静止条件下の N₂ 飽和 5% H₂SO₄ 溶液中に浸漬すると、いずれの場合も自然に不働態化する。その際、共存する酸化剤の種類によって不働態化速度、自然電極電位およびその安定度が異なる。

一般に、不働態化速度は浸漬直前の鋼表面状態に敏感であって、極めて再現性に乏しいけれども、酸エッチング直後の鋼については、先に分類したグループ B 酸化剤共存の方がグループ A 酸化剤共存のそれよりもやや早めに不働態化する傾向がある。一方、表面に空気中で生じた不働態被膜が一部存在していると思われる場合には、むしろグループ A 酸化剤が早く不働態化をもたらす場合が多い。

Table 2 に不働態に於けるほぼ定常的な自然電極電位と定性的な安定性を総括した。ここで、安定性とは自然電極電位の時間的な変動の度合であって、自然浸漬状態に於ける微少の擾乱因子(温度差, 振動, 流動等)に対する系の安定性の目安となる。

Table 2. Corrosion potentials of passive stainless steel and their stability in sulphuric acid-solution containing an oxidant.
304 Stainless Steel, 5% H₂SO₄ (N₂ satr.), 60°C, Stagnant
C_{ox}=3 mN

Oxidized state (Initial)	Reduced state (Final)	Corrosion potential (Vvs. SCE)	Stability* of Corrosion potential
Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	+0.96	###
Hg ²⁺	Hg ¹⁺	+0.49	###
Fe ³⁺	Fe ²⁺	+0.41	###
Cu ²⁺	Cu ¹⁺	+0.16	++
MnO ₄ ⁻	Mn ²⁺	+0.87	++
Fe(CN) ₆ ³⁻	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	+0.65	###
VO ₃ ⁻	V ⁴⁺	+0.63	++
HCrO ₄ ⁻	Cr ³⁺	+0.30	+
MoO ₄ ²⁻	Mo ³⁺	+0.04	++
IO ₄ ⁻	IO ⁻	+0.24	+
S ₂ O ₈ ²⁻	SO ₄ ²⁻	+0.34	+
H ₂ O ₂	H ₂ O	+0.23	+
O ₂	H ₂ O	+0.03	+

* The degree of stability of the corrosion potential will be represented qualitatively by the plus sign; ### designates the stable, + the unstable.

4-4-2. 定電流カソード・パルスに対する鋼の過渡応答

酸化剤濃度 3 mN を含む N₂ 飽和 5% H₂SO₄ 溶液中に浸漬された不銹鋼は不働態化後、約 2 時間程度で略定常状態に到達する。このような状態の不働態不銹鋼に、一定額のカソード電流パルスを印加し、その際の鋼電位の時間的変化を真空管電位計の出力側に接続した電磁オシログラムによって記録した。

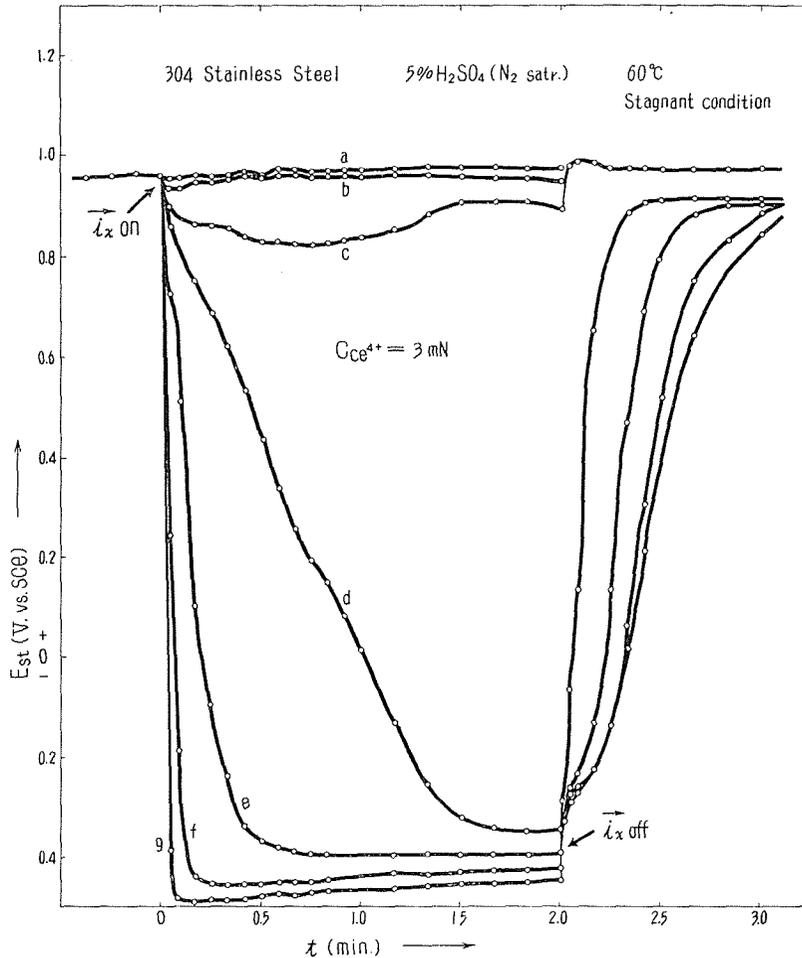


Fig. 15. Potential-time curves under galvanostatic pulses and restoring curves after interrupting the pulses.

cathodic current density ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$): a=22.7, b=45.5, c=116, d=160, e=229, f=443, g=890.

Fig. 15 より Fig. 21 までに示した結果は、種々のカソード電流を 2 分間印加した際の鋼の分極挙動と電流切断後 1 分間の電位変化を示したものである。例えば、Fig. 15 d, e, f, g 曲線、Fig. 18 g, h 曲線のように、通電 2 分後の電位が -0.25 V (飽和甘汞極照合) より卑なる電位に到達するに要する電流値および電流切断後に於けるそれらの不動態化挙動は、共存する酸化剤の種類によって著しく異なる。

通電 2 分後には、鋼の電位は殆んど定常値に到達する。Fig. 22 はこの際の鋼電位 E_{st} とカソード電流密度 \bar{i}_x との関係を示したものである。図中、破線によって、この系に於ける不銹鋼の活性化電位 (-0.25 V) を示してある。グループ A 酸化剤に関して、 E_{st} は \bar{i}_x に対し下弦の傾向を示し、活性態移行に際し 1 つの限界電流値を与えている。これに対し、グループ B 酸化剤

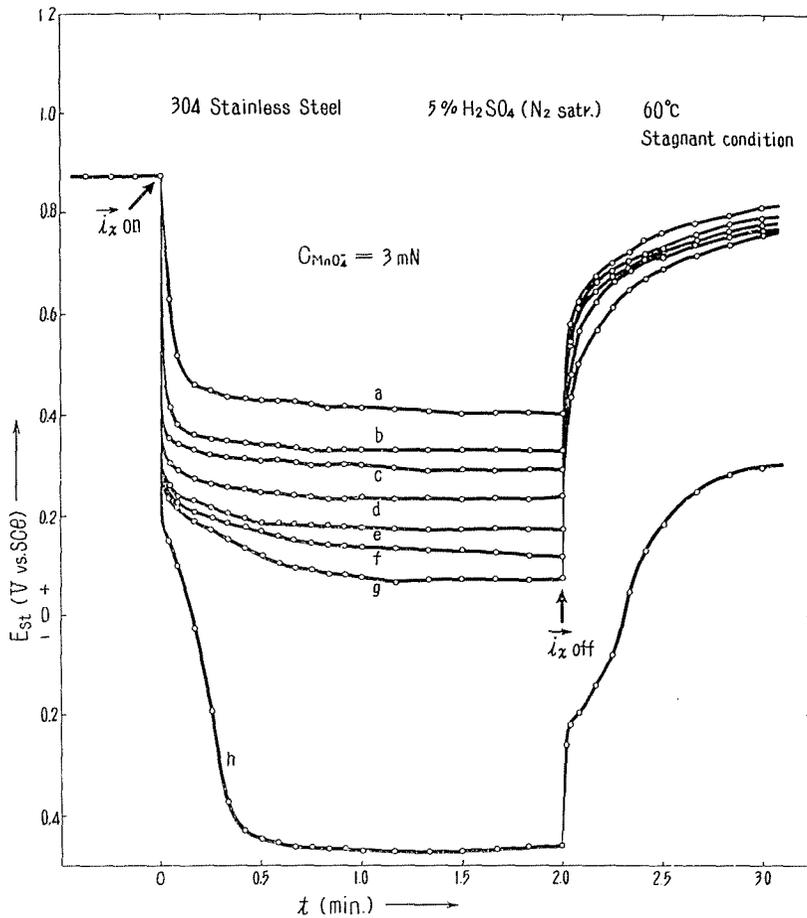


Fig. 16. Potential-time curves under galvanostatic pulses and restoring curves after interrupting the pulses.

cathodic current density ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$): a=21.5, b=43.0,
c=64.5, d=107.5, e= f=183, g=215, h=430.

の共存する場合、 E_{st} は \bar{i}_x に対してむしろ上弦の関係を示し、限界電流の様相は認められない。

Fig. 23 は電流切断後の復元特性への共存酸化剤の効果を示そうとしたものであって、便宜上、電流切断後5秒から20秒までの自己不働態化の平均速度 $\Delta E/\Delta t$ を、その際印加したカソード電流密度 \bar{i}_x に対してプロットしてある。図から明らかなように、曲線は2群に分かれ、この分類は3-4-2. に於ける分類とよい対応を示している。

4-4-3. 不働態不銹鋼の Cl^- イオン添加に対する動特性

酸化剤濃度 10 mN を含む N_2 飽和 5% H_2SO_4 溶液中で 304 型不銹鋼を定電位装置により不働態電位域の一定電位に保持し、1 時間後の略定常状態にある腐食系に対して濃度 0.2 M なるように Cl^- イオンを添加し、孔食の発生による鋼溶解電流の時間的变化を追跡した。

Fig. 24 および Fig. 25 に実験結果の一例を示した。ここで、 $\Delta \bar{i}_x$ は Cl^- イオン添加直前の外

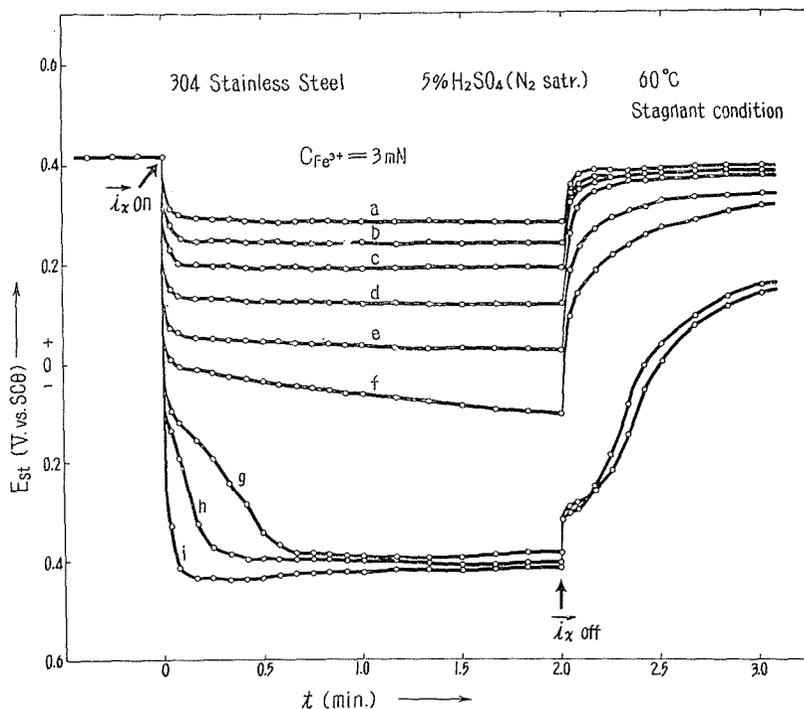


Fig. 17. Potential-time curves under galvanostatic pulses and restoring curves after interrupting the pulses.

cathodic current density ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$): a=1.07, b=2.29, c=4.56, d=10.15, e=22.9, f=45.8, g=116, h=225, i=450.

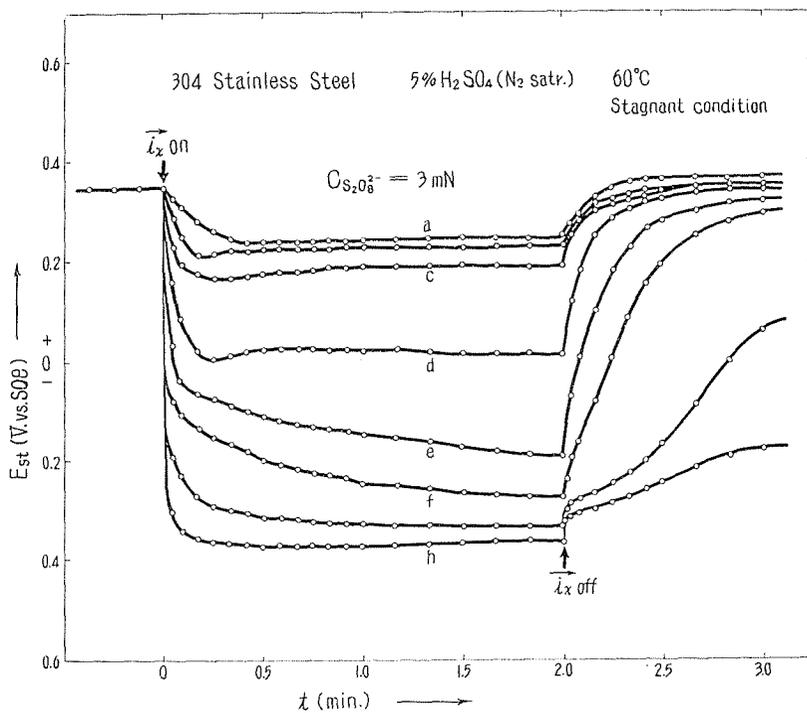


Fig. 18. Potential-time curves under galvanostatic pulses and restoring curves after interrupting the pulses.

cathodic current density ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$): a=0.438, b=1.10, c=2.19, d=4.38, e=10.95, f=21.9, g=43.8, h=111.

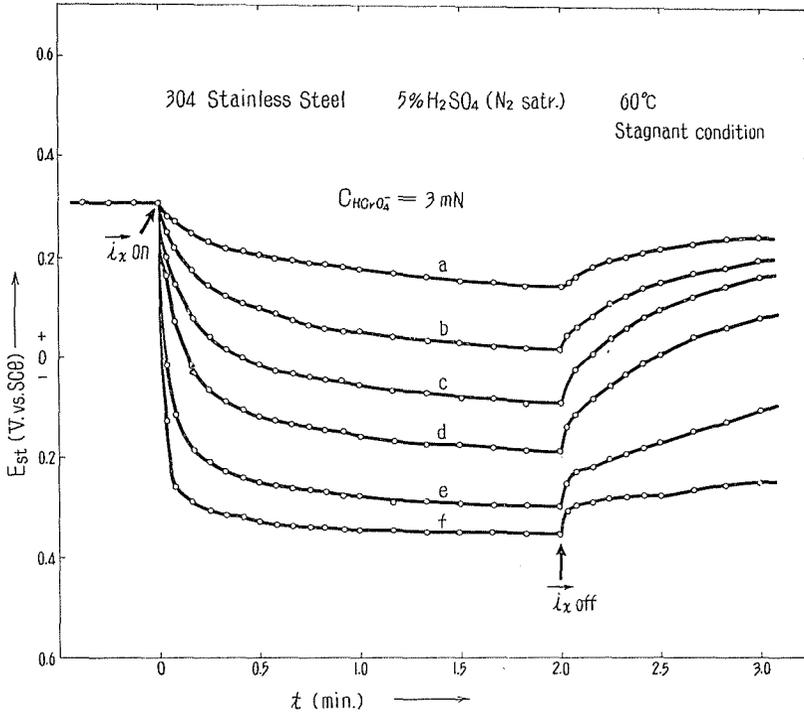


Fig. 19. Potential-time curves under galvanostatic pulses and restoring curves after interrupting the pulses.
cathodic current density ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$): a=0.448, b=1.12, c=2.24, d=4.48, e=11.2, f=22.4.

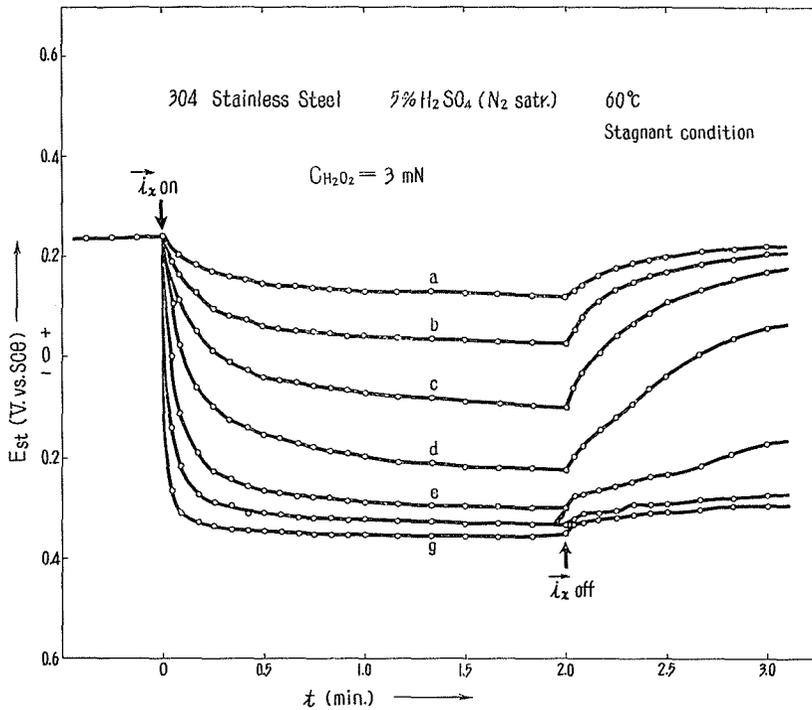


Fig. 20. Potential-time curves under galvanostatic pulses and restoring curves after interrupting the pulses.
cathodic current density ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$): a=0.441, b=1.10, c=2.20, d=4.41, e=11.0, f=22.0, g=44.1.

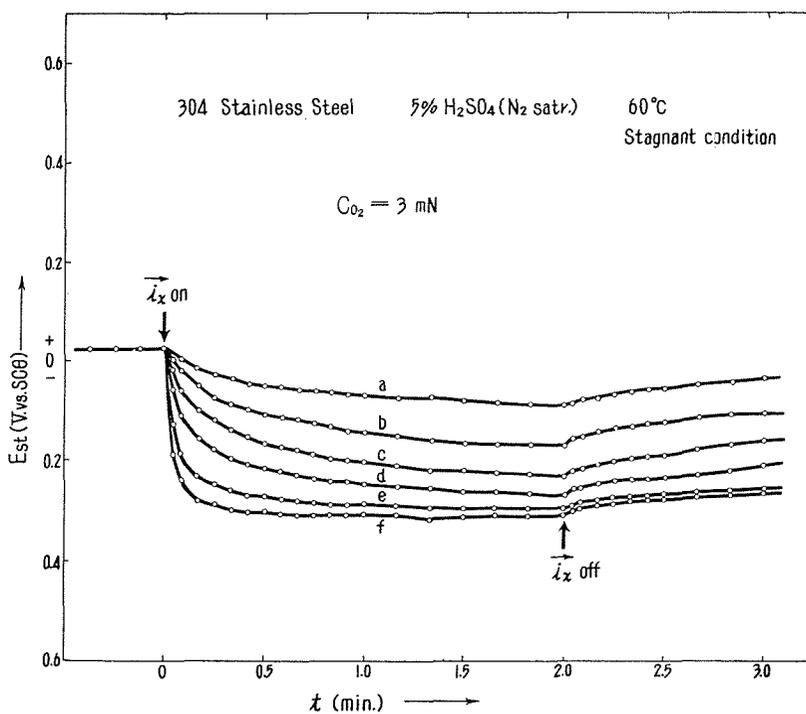


Fig. 21. Potential-time curves under galvanostatic pulses and restoring curves after interrupting the pulses.

cathodic current density ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$): a=0.418, b=1.02, c=2.04, d=4.08, e=10.1, f=20.3.

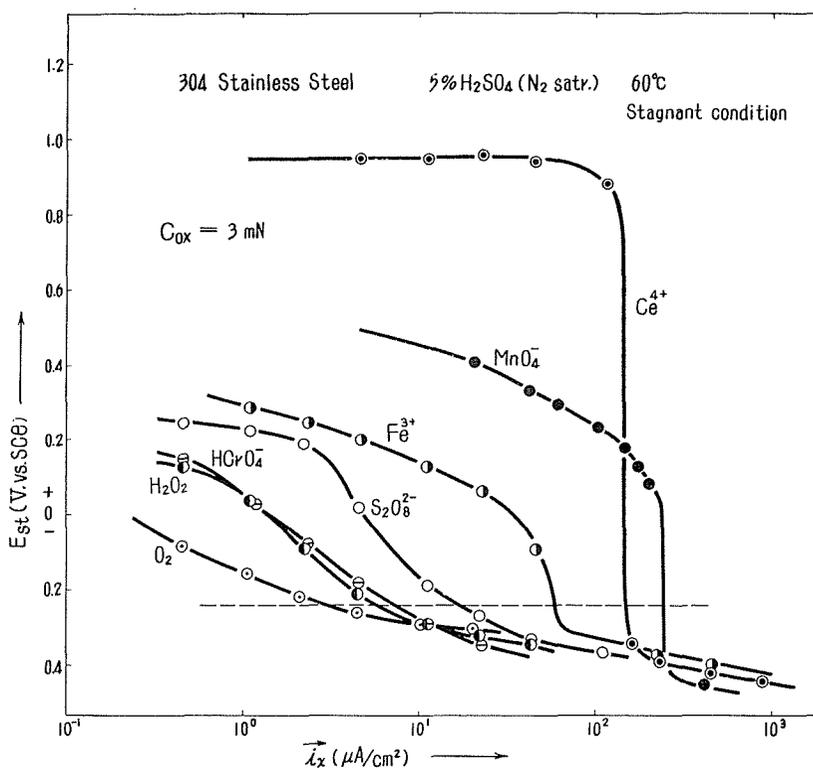


Fig. 22. Relation between the cathodic current density and the potential polarized for 2 minutes, which was obtained from the potential-time curves in Fig. 15~Fig. 21.

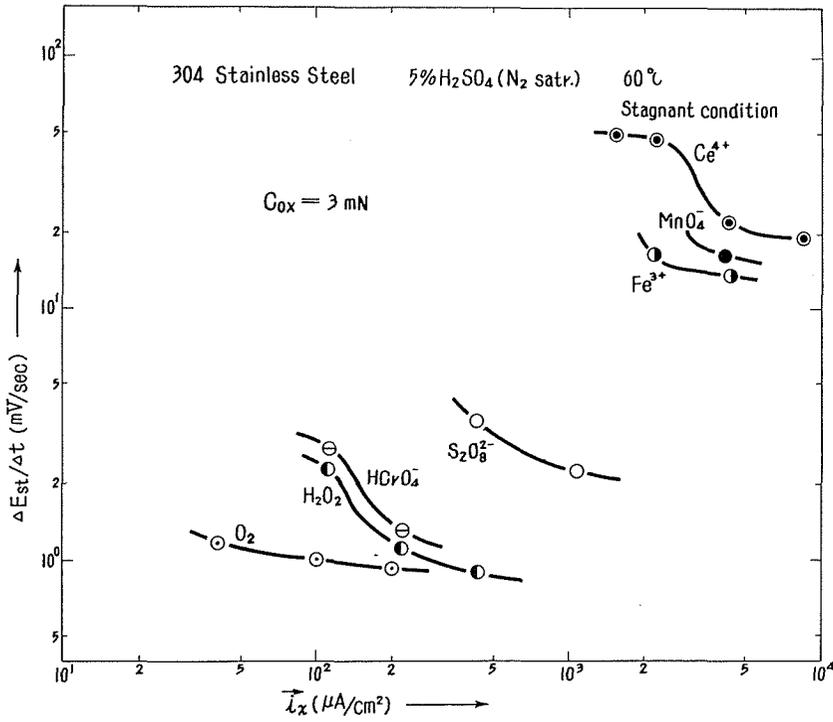


Fig. 23. Average velocity of self-passivation of the stainless steel activated by cathodic pulses, which was obtained the restoring curves of potential in Fig. 15~Fig. 21.

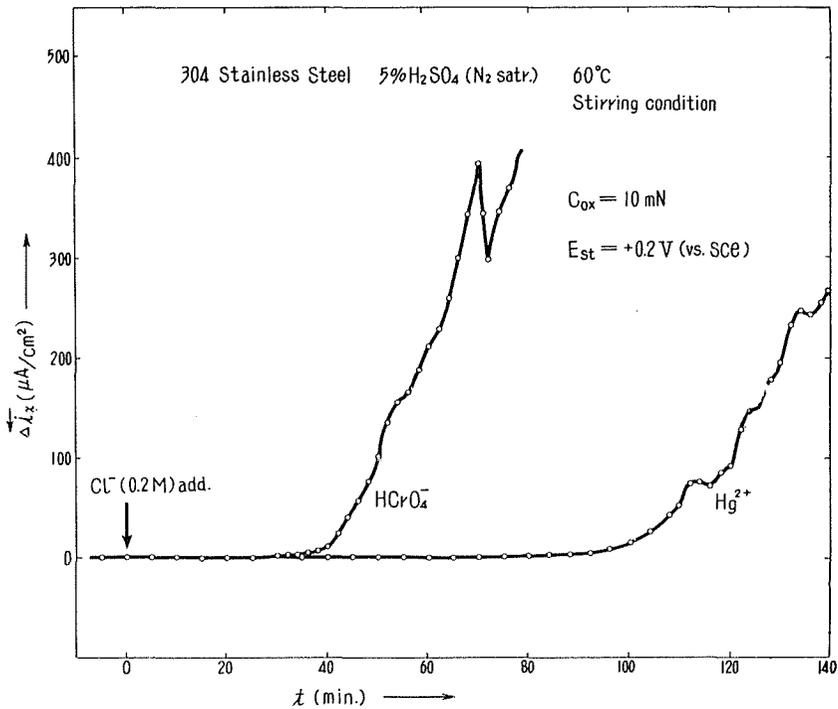


Fig. 24. Variation of anodic dissolution current of passive stainless steel with time at a constant potential after adding Cl⁻ ion to the electrolyte.

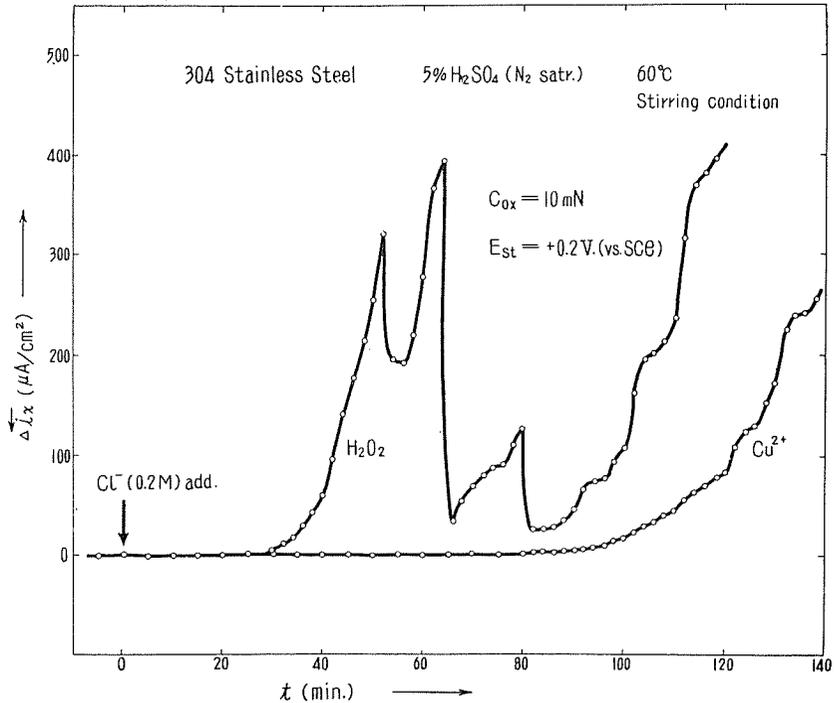


Fig. 25. Variation of anodic dissolution current of passive stainless steel with time at a constant potential after adding Cl^- ion to the electrolyte.

部回路電流を基準にとったアノード電流の変化量である。孔食が発生するまでの誘導期間は、系に存在する酸化剤の種類によって著しく異なる。Table 3 には他の酸化剤の場合を含めて誘導期間を総括して示してある。ここで、 Ce^{4+} 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 MnO_4^- 等のイオンは Cl^- イオンと溶液内反応の可能性があるし、各々の誘導期間は再現性に欠ける点があるけれども、誘導期間の大小によって酸化剤を略2群に分けることができる。Fig. 24, Fig. 25 に於いて $\Delta \bar{i}_x$ が時間的に増減しているのは、孔食反応の進行が酸化剤の存在によって一部停止した際に認められる。酸化剤

Table 3. Induction period for initiation of pitting corrosion of passive stainless steel at a constant potential after adding Cl^- ion to the electrolyte containing an oxidizing agent.

304 Stainless Steel, 5% H_2SO_4 (N_2 satrd.), 60°C, Stagnant. $C_{\text{ox}} = 10 \text{ mN}$
 $C_{\text{Cl}^-} = 0.2 \text{ M}$

Group A oxidant	Induction period	Group B oxidant	Induction period
None	150 min <		
Ce^{4+}	98	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	30 min
Hg^{2+}	100	IO_4^-	20
Cu^{2+}	96	HCrO_4^-	40
MnO_4^-	38	O_2	32
Fe^{3+}	32	H_2O_2	32

が全く存在しない系の孔食発生誘導期間は、酸化剤共存の系よりも一般に長いようである。又孔食の発生個所は鋼試料の切断面に若干多く認められるが全体として極めて不規則であった。

4-5. 実験結果に対する考察

4-5-1. 対カソードパルス動特性に於ける共存酸化剤の効果

不働態不銹鋼にカソード電流が流れて活性化する例は、異種卑金属との接触或いは迷走電流によるカソード電食の際に見うけられる。Fig. 15 から Fig. 23 までの実験結果を共存酸化剤の還元反応特性と鋼の表面状態とを考慮して考察する。

酸化剤共存系の鋼の自然浸漬状態では、鋼の表面に於ける酸化剤の化学的還元速度 $\bar{i}_{r,e}$ は不働態鋼面の弱点部分の形成、補修の差すなわち、鋼溶解速度 \bar{i}_{st} と丁度バランス状態にある ($\bar{i}_{r,e} = \bar{i}_{st}$)。今、この系にカソード電流 \bar{i}_x が印加された際、酸化剤の電気化学的還元反応と被膜弱点部分の形成反応とが生起しうる ($\bar{i}_x = \bar{i}_{r,e} + \bar{i}_w$)。

共存する酸化剤がグループ A に属している場合、 $\bar{i}_{r,e}$ は鋼表面の全体で分担しうる。従って、 \bar{i}_x の大きさがその濃度に於ける拡散電流 i_l より小さい範囲では、 \bar{i}_x 中の \bar{i}_w による分担割合は著しく小さい。不働態に於ける電位変化量は \bar{i}_w に関係するから、結局 $\bar{i}_{r,e} < i_l$ なる条件では \bar{i}_x に対する系の感度は小さいものとする。又、 \bar{i}_x の大部分が $\bar{i}_{r,e}$ で分担されることは、この系の時定数即ち容量部分の大なることを示す。以上の推定は Fig. 15~Fig. 17 の実験結果をよく物語っている。Fig. 22 に於いて活性態移行の際に一種の限界電流が認められるのは、 $\bar{i}_x \geq i_l$ なる条件で $\bar{i}_x - \bar{i}_{r,e} = \bar{i}_w$ により \bar{i}_w の分担部分が急激に増加するからであろう。

これに対して、共存酸化剤がグループ B に属している場合、 $\bar{i}_{r,e}$ は僅かに鋼表面の弱点部分でのみ起り得る (3-4-2. 参照)。従って、 $\bar{i}_{r,e}$ の大きさは \bar{i}_x による \bar{i}_w の増加に略比例した条件で決まるであろう ($\bar{i}_{r,e} = K \cdot \bar{i}_w$)。結局、 \bar{i}_x 中の \bar{i}_w の分担割合は \bar{i}_x の大きさに関係なく略 $1/(1+K)$ で与えられ、従って、 \bar{i}_x に対する系の感度は比較的大きく時定数は小さいことが予想される。Fig. 18~Fig. 21 の結果は以上の推論が妥当なる事を示している。Fig. 22 に於いて、グループ B 酸化剤がグループ A のそのように活性化に際して限界電流を示さず、上弦の曲線を与えることは系の容量部分 $\bar{i}_{r,e}$ が \bar{i}_w の増大に比例して増加することによるものと理解できる。

次にカソード電流切断後の還元挙動を考察する。不働態への還元速度は、共存酸化剤の化学的還元速度 $\bar{i}_{r,e}$ による弱点部分の補修速度に依存する。グループ A 酸化剤共存系に於いては $\bar{i}_{r,e}$ の生起する場として鋼の全表面が参与する。従って、動特性に於ける時定数抵抗部分は極めて小さく、急速に還元する。これに反し、グループ B 酸化剤共存系に於いては、 $\bar{i}_{r,e}$ は被膜内弱点部分に於いてのみ進行しうる。更に、弱点部分の補修割合に比例して $\bar{i}_{r,e}$ は小さくなっていくから、この系の時定数抵抗部分、容量部分いずれも大であって、不働態への還元にはかなりの時間を要する (Fig. 23 参照)。

4-5-2. 対塩素イオン動特性に於ける酸化剤の役割

孔食の進行は、Cl⁻イオンによる局部的弱点部分の形成速度 \bar{i}_p が酸化剤による補修速度 \bar{i}_r

を凌駕する場合に起る。従って、Fig. 24 および Fig. 25 に認められる孔食発生までの誘導期間は、 $(\bar{i}_r = \bar{i}_{st})$ なる状態から $(\bar{i}_r \leq \bar{i}_p + \bar{i}_{st})$ なる条件に移行するのに要する時間と一応理解できる。今、Cl⁻イオンによる \bar{i}_p が夫々の系について一定であるとして誘導期間の大小を考えてみる。

グループ A 酸化剤共存系に於いては、 \bar{i}_r ; $(\bar{i}_{r,c} + \bar{i}_{r,e})$ は鋼の表面全体で進行しうる。従って、 \bar{i}_r は比較的大きな値であって時間的に殆んど変化しない。これに比較してグループ B 酸化剤共存系の場合、被膜弱点部分でのみ進行する。結果的には局部溶解 \bar{i}_p に対応して \bar{i}_r も若干増加の傾向にあるが、極く小さな値しか取り得ない。Fig. 5 および Fig. 7 の結果に於いて共存酸化剤のグループの差異により \bar{i}_r は $10^2 \sim 10^3$ 倍も異なるが、誘導期間にこれ程の差を認めないのは、 \bar{i}_p の局所的という性格により、(1) 鋼表面全体で可能な \bar{i}_r が補修のため有効に参与し得ないこと、(2) グループ B 酸化剤の \bar{i}_r が弱点部分の大きさに比例して増大する性格を有すること等に基づくものと考えられる。孔食の進行途上に於ける消滅はグループ B 酸化剤共存系でむしろ多く認められた。又、酸化剤の還元特性による分類と Table 3 に示す耐塩素イオン性による分類とに一致しない点が存在することは、酸化剤と塩素イオンとの溶液内反応に主として基因すると思われる。

Table 4. Classification of oxidizing agent with respect to cathodic reduction behaviour and speculative figure of passive surface of stainless steel.

Oxidizing agents	Group A	Group B
	Fe ³⁺ , Cu ²⁺ , Hg ²⁺ , Ce ⁴⁺ MnO ₄ ⁻ , VO ₃ ⁻	O ₂ , H ₂ O ₂ , HCrO ₄ ⁻ S ₂ O ₈ ²⁻ , IO ₄ ⁻ , UO ₂ ²⁺
Reduction on passive steel	easy	difficult
Stability for cathodic pulse	stable	unstable
Resistance to Cl ⁻ ion	good	no good
Surface of passive stainless steel (speculative)		

⊕Positive hole (higher oxide)
 OX.....Oxidizing agent
 Red.....Reduction product

5. 総 括

不銹鋼の耐食性に関しては、従来から数多くの研究がなされて来たが、研究者の関心は主として金属側因子にのみ集中した観があった。これに対し、著者は従来の研究に欠けている環境側因子を検討することの必要性を論じ、更に電気化学的立場から不銹鋼の自己不働態化現象

を規制する2つの因子、即ち、鋼溶解反応および酸化剤還元反応と鋼の耐食挙動との関係について、基本的考え方を明確にした。次いで、上述の不働態化現象に関する電気化学的な基礎概念に基づいて、多数の酸化剤につき不銹鋼表面での還元反応特性を組織的に検討し、その還元反応の挙動から不働態化剤としての性能に関して酸化剤を2群に大別しうることを見出した。不働態に於ける鋼表面の動的平衡状態を考慮して還元反応機構を考察し、耐食性を決定する環境側因子の重要性を指摘した。従来からの研究を含めて、以上の研究はいずれも鋼の定常状態に於ける耐食挙動を問題にしたものである。

従って、この限りに於いては、実際の使用条件下のような環境因子が種々変動する場合の鋼の耐食挙動に言及することは不可能である。著者は、鋼の動特性に注目した新しい観点から所謂作動状態にある不銹鋼の耐食性を評価しうる実験を行なった。即ち、先ず自動制御理論からの類推によって不働態不銹鋼の安定性に関する基本的見解を述べ、一般の使用環境下で不働態の安定性に影響する因子の中から、特にカソード電流パルス、塩素イオンを選び、これら不働態攪乱因子に対する不働態不銹鋼の動特性を追跡して、先に見出した酸化剤の種類による還元反応進行の難易が、不働態化鋼の安定性を決定する大きな因子になっていることを明らかにした。Table 4 は本研究によって得られた結果を総括したものである。表中の図は、不働態化後、定常状態に達するまでの一定時間に於ける鋼の表面状態を想定したものである。

或る腐食環境に於いて不働態の安定性を増大させ、又、その影響因子を解明することは、不銹鋼の実用面で、或いは新鋼種の開発を意図する場合に重要な意義を有するものであって本研究に於ける結論から、この目的のためには、通常酸化剤に加えてグループA酸化剤を系内に若干共存させることが望まれる。

以上の提案は、鋼表面に存在する不働態被膜の機能的差異に基づいて行なったものである。しかし、電気化学的方法で求めた表面被膜の機能的特性と被膜の微視的構造との相関性については、今後さらに究明されなければならない重要な課題である。

最後に、懇切なる御指導と絶えざる励ましを頂戴した本学部教授岡本剛先生に対し心から感謝の意を表します。又、終始御討論、御助言をいただいた永山政一、小林晴夫両教授ならびに諸住高、佐藤教男両助教授に対し謝意を表します。

文 献

- 1) H. J. Rocha, G. Lennartz: Arch. Eisenhüttenw., **26**, 117 (1955).
- 2) E. Houdremont: Handbuch der Sonderstahlkunde I, s. 758 (1956).
- 3) K. F. Bonhoeffer: Z. Metallkunde, **44**, 77 (1953).
- 4) W. J. Müller: Z. Elektrochem., **33**, 401 (1927).
- 5) 岡本剛・永山政一・三谷幸男・石川達雄: 防蝕技術, **7**, 96 (1958).
- 6) E. H. Phelps, D. C. Vreeland: Corrosion, **13**, 619 t (1957).
- 7) 岡本剛・永山政一: 防蝕技術, **7**, 194 (1948).
- 8) 岡本剛・永山政一・三谷幸男・石川達雄: 電気化学, **27**, 235 (1959).

- 9) 第7回腐食防食討論会予稿集 p. 177 (東京) 1960年10月.
- 10) 第1回国際金属腐食会議予稿集 p. 444 (ロンドン) 1961年4月.
- 11) 岡本剛・石川遼雄: 電気化学, **29**, 419 (1961).
- 12) 岡本剛・永山政一・三谷幸男: 化学技術, **3**, 68 (1959).
- 13) 前田正雄: 防食技術, **9**, 174, 220 (1960).
- 14) H. Gerischer: Z. Physik. Chem., I.F. **27**, 48 (1961).
- 15) M. Nagayama: J. Electrochem. Soc. to be published.
- 16) 第47回日本金属学会講演概要 p. 25 (札幌) 1960年10月.
- 17) 岡本剛・諸住高・加畑長: 未発表データ.
- 18) N. Sato, G. Okamoto: Trans. Japan Inst of Metals **2**, 113 (1961).
- 19) 第50回日本金属学会講演概要 p. 26 (東京) 1962年4月.
- 20) A. Hickling, F. W. Salt: Trans. Faraday Soc., **36**, 1226 (1940).
- 21) 第14年会日本化学会講演要旨集 p. 303 (東京) 1961年4月.
- 22) 岡本剛・永山政一・佐藤教男: 電気化学, **25**, 166 (1957).
- 23) Y. M. Kolotyrkin: Z. Elektrochem., **62**, 664 (1958).
- 24) H. H. Uhlig, S. S. Lord: J. Electrochem. Soc., **100**, 216 (1953).