



Title	硫酸水溶液中における不働態不銹鋼の活性化特性
Author(s)	石川, 達雄; Ishikawa, Tatsuo; 岡本, 剛 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 35, 319-329
Issue Date	1964-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40728
Type	departmental bulletin paper
File Information	35_319-330.pdf



硫酸水溶液中における不働態 不銹鋼の活性化特性

石川 達雄
岡本 剛

Activation Characteristics of Stainless Steel in Sulfuric Acid Solutions

Tatsuo ISHIKAWA
Go OKAMOTO

Abstract

As is well known, stainless steel can be passivated either (electro-chemically) by the anodic polarization or (chemically) by the reduction of oxidizing agent dissolved in the solution. In point of the stability of passive state, however, it has been a question whether the passive film on the steels passivated chemically and electrochemically have same nature or not.

In the present investigation, comparison in the passivity-maintaining ability between the stainless steels passivated by both methods is made by measuring the potential decay curves when the passive steels are selfpassivated in the concentrated acidic solution free from oxidizing agents.

The following are summary of the results obtained in this experiments.

- 1) The electrochemical passivation of type 304 stainless steel specimen was made in 5% H_2SO_4 solution by changing the applied potential automatically by means of a potentiostat so as to follow the time-variation of potential of another specimen being passivated chemically in the same solution with an oxidizing agent. The electric circuit used for the electrochemical passivation mentioned above is developed by the authors.
- 2) Transient anodic polarization curve corresponding to the course of chemical-passivation was obtained by combining the measured anodic current-time curve and the applied potential-time curve. In this polarization curve, two peaks of anodic current were observed. The first peak appearing around -200 mV (vs. S.C.E.) is in the vicinity of the passivation potential observed in the steady-state anodic polarization curve, whereas the second peak does not appear in the steady-state polarization curve. The potential of this peak, which is around 0 mV, is fairly close to the arrest potential observed in the self-activation curve.
- 3) The oxidizing agents used for chemical passivation were classified into two groups according to the shape of potential decay curves when the chemically passivated specimen is self-activated in 30% H_2SO_4 solution saturated with purified nitrogen gas. The oxidizing agents in group A are ceric, mercuric, ferric and cupric ions, which give the slow decay curve showing the clearly defined arrest. On the other hand, the oxidizing agents such

as oxygen, hydrogen peroxide, persulfate and chromate ions, belong to group B which give the rapid decay curve with no arrest potential.

From these behavior of self-activation of specimens, it is concluded that the oxidants in group A give the specimen the passivity-maintaining ability larger than those in group B and similar degree to the anodic current. The classification of A and B can also be ascertained on the previous results of the characteristics of cathodic reduction of various oxidants on the surface of passive stainless steels.

目 次

1. 緒 言	2
2. 実 験 材 料	3
2-1. 不銹鋼試料および電極調製方法	3
2-2. 硫酸溶液および酸化剤	3
2-3. 電解槽および脱酸素の手法	3
3. 実験操作ならびに実験結果	4
3-1. 各種酸化剤による化学的不働態化鋼の活性化曲線	4
3-2. 不働態保持時間に対する不働態域設定電位の効果	6
3-3. 活性化曲線による化学的不働態化鋼と電気化学的不働態化鋼との比較	7
4. 総 括	10
文 献	11

1. 緒 言

鉄、クロム、ニッケルなど不働態化金属は、アノード電流の印加によっても、溶存酸化剤の還元反応によっても不働態を取り得ることがよく知られている^{1)~5)}。前者を電気化学的不働態化、後者を化学的不働態化とよんでいる。

この二つの現象は、金属表面における電子の授受という立場からは統一的に眺めることができるけれども、夫々の場合に生成した不働態被膜の構造や物性に何らかの差異があるか否かについては、従来殆んど研究がなされていない⁶⁾。

著者らは、金属材料の耐蝕性の研究において、金属側因子と同等に環境側因子の役割を明らかにすることが重要であることを強調し、それを幾多の研究例で示して来た^{3),7)~11)}。例えば、不銹鋼の耐蝕性を電気化学的立場から検討し、特に不働態鋼表面における酸化剤の還元反応特性がその化学種によって大きく異なり、それに基づき酸化剤を凡そ2群に分類できることを明らかにした¹⁰⁾。また、化学的不働態状態にある鋼のカソード電流の印加或いは塩素イオンの添加による活性化の難易は、前述の場合と同様に共存する酸化剤の化学種によって著しく左右されることを示した¹¹⁾。

これらの実験事実は、鋼が化学的不働態化状態にあっても、その生成に介った酸化剤の種類によって不働態被膜の構造や物性に差異のあることを予想させるものである。

本研究は、化学的不働態化不銹鋼が酸化剤の存在しない溶液中に移された際に示す活性態への移行過程を、電気化学的不働態化鋼と対比してみることにより、既往に見出した実験事実を別の角度から再検討しようとしたものである。

2. 実験材料

2-1. 不銹鋼試料および電極調製方法

実験に用いた鋼試料は、市販の AISI 304 型不銹鋼板であって以下の成分組成を有する。すなわち、C: 0.07%, Si: 0.55%, Mn: 1.20%, P: 0.034%, S: 0.008%, Cr: 19.19%, Ni: 8.09%, Mo: 痕跡。

試料電極の調製にあたっては、まず厚さ 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、その全面を No. 0 研磨紙により粗研磨する。次いで、ベンゾール・メタノール混液により脱脂洗滌後、真空条件下 (10^{-2} mm Hg) で標準熱処理 (1100°C×15 min. 水中冷却) を行ない、更に No. 04 研磨紙を用いて仕上げ研磨する。その後、試片柄部の先端に導線の半田づけを行ない、更にエトキシリン系樹脂 (常温硬化) によってガラス管に固定させ、柄部全体をこの樹脂で被覆する。

実験に際し、試料電極を特級ベンゾールおよびメタノールにより脱脂洗滌し、まず 30% H_2SO_4 溶液中、60°C で 5 分間のエッチング処理を行ない、次いで 60°C の 5% H_2SO_4 溶液中に浸漬し、出来るだけ迅速に試験溶液中に挿入する。

2-2. 硫酸溶液ならびに酸化剤

不銹鋼電極を不働態化させるための 5% H_2SO_4 溶液およびこれを活性化させるための 30% H_2SO_4 溶液は、特級濃硫酸と再蒸溜水とから調製する。それらの濃度は、調製毎にアルカリ滴定によって確かめ、夫々 $5.0 \pm 0.03\%$ および $30 \pm 0.1\%$ である。試片を化学的に不働態化させるため、5% H_2SO_4 溶液に添加する各種の酸化剤は、すべて市販特級試薬であって、カチオン型酸化剤は硫酸塩を、アニオン型酸化剤はカリウム塩を用いる。その濃度を規制する際、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などは、あらかじめ規定度を沃度滴定によって定める。

2-3. 電解槽および脱酸素の手法

不働態化処理用電解槽および活性化試験用電解槽は、いずれも内容積 100 ml の広口ガラス製容器であって、ふたとなるゴム栓には不銹鋼電極挿入口、電位測定用液橋、 N_2 ガス送入口および水封ガス出口を具備している。

定電位電解の際には、電位設定用白金補助極、ならびにガラス・フィルターを介して試料電極室と隔離されている電流印加用白金対極を付け加える。Fig. 1 に示した電解槽には都合上、 N_2 ガス送入口、水封ガス出口、対極隔離用ガラス・フィルターなどを省略してある。

各々の実験は、酸化剤の存否にかかわらず、すべて精製 N_2 ガスを飽和させた条件下で行

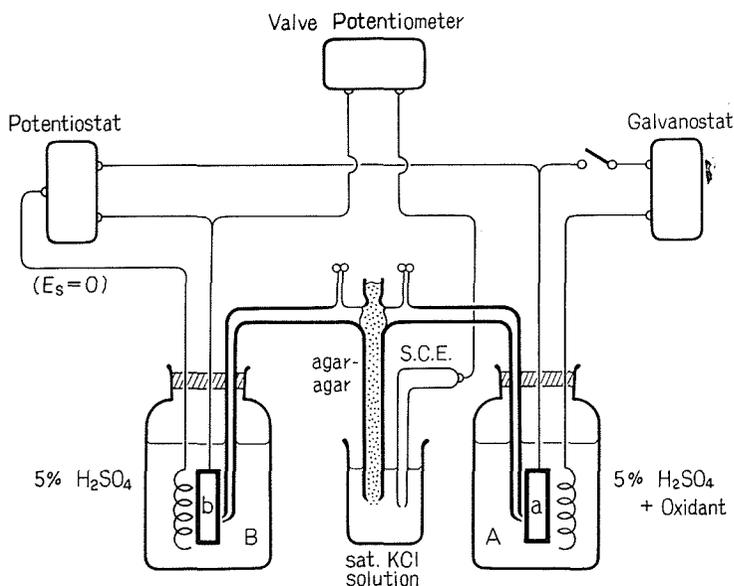


Fig. 1. Schematic diagram of the electric circuit.

なう。この際、脱酸素に必要な時間の短縮を計り、溶存酸素を極力完全に除去するために、減圧下で電解溶液を約5分間沸騰させ、次いで電解槽内部雰囲気常圧N₂ガスによる置換を再度行なう方法を採用した¹²⁾

上述の操作により脱酸素処理を行なった電解溶液中での酸素還元反応の電流は、+0.4 V (飽和甘汞極照合) において $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下であるから、たとえ微量に溶存酸素が残っていたとしても、実験結果には殆んど影響しないものとみなしうる。

3. 実験操作ならびに実験結果

3-1. 各種酸化剤による化学的不働態化鋼の活性化曲線

酸でエッチング処理を行なった 304 型不銹鋼試片を、唯一種の酸化剤 (濃度: 5 mN) を含む 60°C の N₂ 飽和 5% H₂SO₄ 溶液中に 60 分間浸漬する。鋼は浸漬後おそくとも 1~2 分間で不働態化し、60 分後に到達する電極電位は、含まれる酸化剤の種類によって夫々固有の値をとる¹⁰⁾

その後、試片を取り出し空気開放 5% H₂SO₄ 溶液 (60°C) で洗滌して、直ちに 60°C の酸化剤を含まない N₂ 飽和 30% H₂SO₄ 溶液中に移行させる。移行後、鋼が活性化して水素発生するまでには、ある時間の電位停滞がみとめられる。この際の鋼の電位の時間的経過 (活性化曲線) を Fig. 2 および Fig. 3 に示した。

不働態化処理時間を一定にしても、鋼が不働態電位域から活性態域への移行に要する時間および活性化曲線の形状は、用いた酸化剤の種類によって大幅に異なることが見出された。

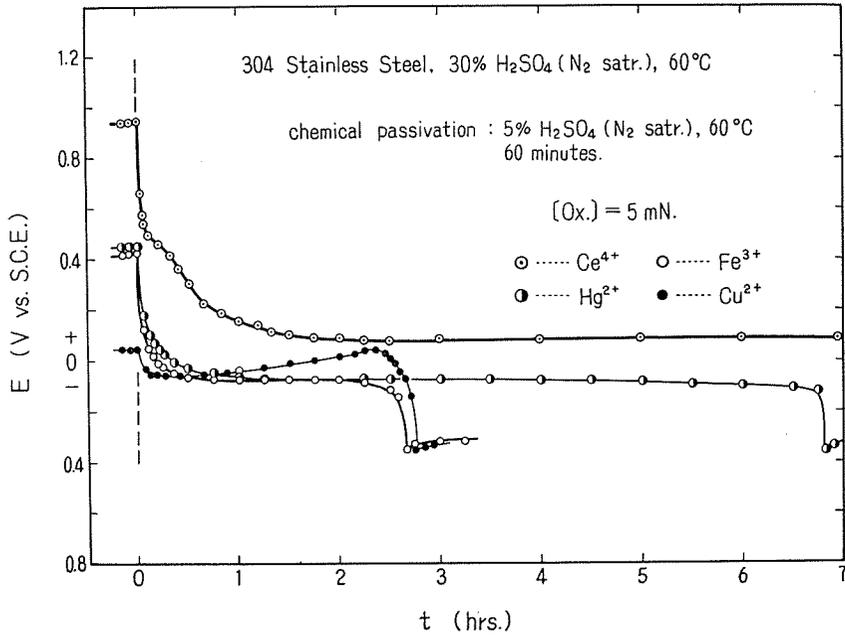


Fig. 2. Decay curves of stainless steels chemically passivated by Group A oxidizing agents.

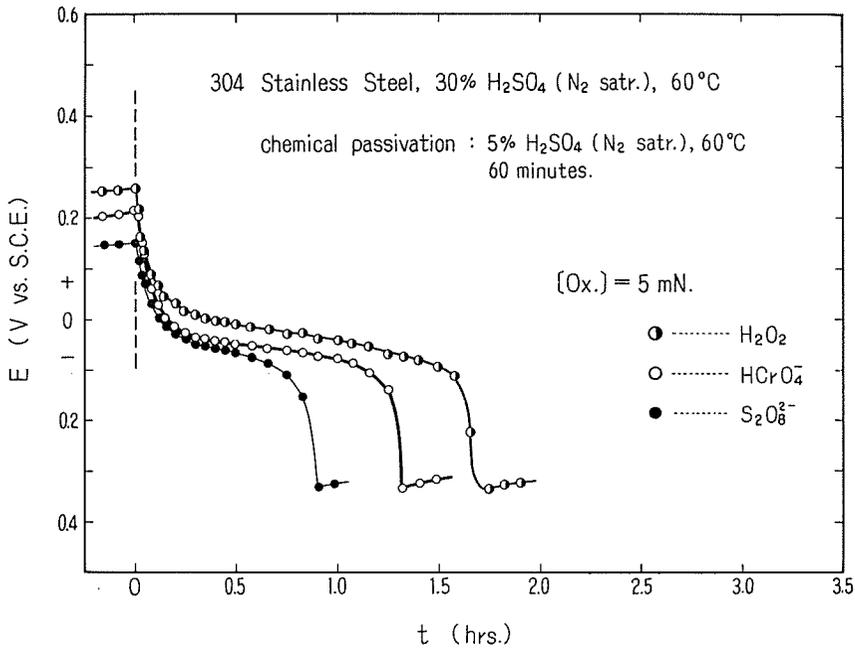


Fig. 3. Decay curves of stainless steels chemically passivated by Group B oxidizing agents.

Fig. 2 に示したように、或る一群の群化剤 (グループ A) の場合には、明確な電位停滞 ($E_{st} = -0.05$ V 飽和甘汞極照合) を示し、他の一群の酸化剤 (グループ B) の場合には明瞭な電位停滞を示さない。また、水素発生が認められるまでの時間は、後者の場合比較的短いことが判明した。これらの実験結果に基づき、各種の酸化剤を 2 群に大別し得る。すなわち、鋼に比較的大きい不動態保持能力をもたらしもの: Ce^{4+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} (グループ A 酸化剤) および不動態保持能力の比較的小さいもの: H_2O_2 , $S_2O_8^{2-}$, $HCrO_4^-$ (グループ B 酸化剤)。

3-2. 不動態保持時間に対する不動態域設定電位の効果

ここでは、アノード電流により電気化学的に不動態化した鋼の活性化曲線を問題とする。まず、3-1. におけると同様の不銹鋼試片を、酸化剤を全く含まない $60^\circ C$ の N_2 飽和 5% H_2SO_4 溶液中に浸漬し、直ちに定電位装置を用いて鋼の電位を不動態域の種々なる一定値に設定する。

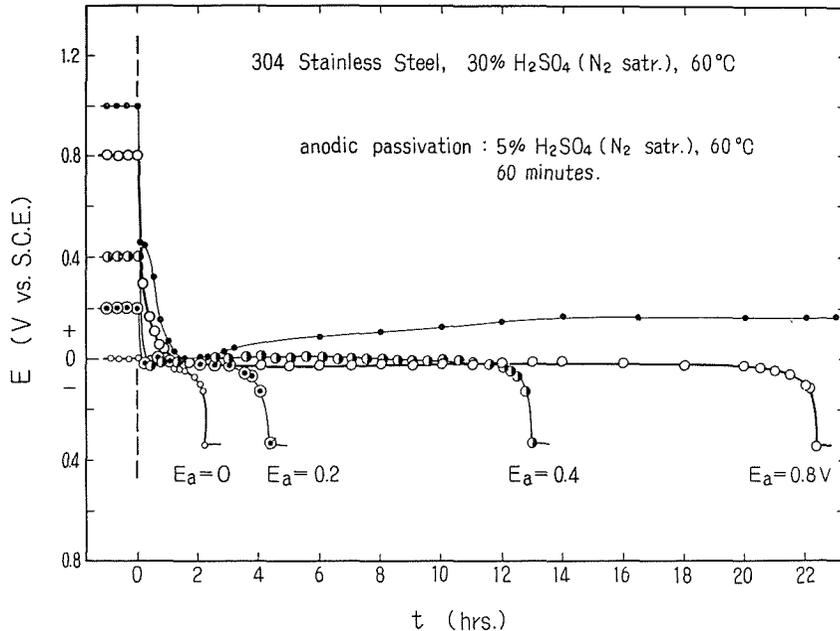


Fig. 4. Decay curves of stainless steels anodically passivated by means of a potentiostat.

Table 1. Effect of an oxidizing agent on the time elapsed before the active state is reached.

304 Stainless Steel.
passivation : 5% $H_2SO_4 + 5$ mN. Ox., $60^\circ C$,
60 minutes.
activation : 30% H_2SO_4 (N_2 satr.), $60^\circ C$.

Oxidant	Chemically pas-sivated steel	Anodically pas-sivated steel
Fe^{3+}	160 minutes	185 minutes
Cu^{2+}	165	130
$S_2O_8^{2-}$	50	95
$HCrO_4^-$	75	165
H_2O_2	95	147

所定の電解時間を経過した後、試片を60°CのN₂飽和30% H₂SO₄溶液中に移して鋼の自然電極電位を時間的に追跡する。鋼が不働態電位域に停滞している時間は、設定電位が不働態電位域で貴になるに従って、また、不働態に保持する時間が長くなるほど著しく長くなる。Fig. 4は、不働態化処理時間を60分とした場合に得られたものであって、Fig. 2およびFig. 3と異なり、電位停滞の前に行き過ぎ(dip)が認められる。なお、過不働態電位域(+0.9 V以上)に設定された試片は、不働態電位域に保持したものと異なって、電位停滞の途中で若干の電位上昇を示し、23時間経過しても水素発生は認められなかった¹³⁾。

3-3. 活性化曲線による化学的不働態化鋼と電気化学的不働態化鋼との比較

前述の如く、鋼試片を電気化学的に不働態化する際、不働態域での設定電位値とその電位に保持する時間とが、その後の活性化挙動に著しく影響することが明らかになった。一方、3-1.において不働態不銹鋼の活性化特性に対する使用酸化剤の効果を検討する際に、先ず不働態化するまでにたどる電位の時間的経過および到達する不働態域の自然電極電位の値が、酸化剤の種類によって夫々異なっていることを知った。従って、Fig. 2およびFig. 3に示した活性化曲線の結果には、各種酸化剤自身の不働態被膜形成に対する特性ばかりでなく、自然電極電位および不働態化までの電位の時間的経過の差異にもとづく効果までを含んでいる。

そこで、著者は後者の2つの効果を除いた不働態状態をとらせるために、化学的不働態化鋼の電位変化の過程と全く同じ過程をたどって電気化学的不働態状態をもたらし得るような装置を考案した。

Fig. 1は、上述の目的に合致した分極操作が行なえるよう工夫した定電位電解装置の新しい結線方法を示したものである。図中、鋼電極aは一定濃度の酸化剤を含有する電解液Aの中に、鋼電極bは酸化剤を全く除去した電解液Bの中に浸漬されている。今、自然に不働態化する鋼(化学的)aを照合電極とし、鋼(電気化学的)bを試料電極として定電位電解装置に結線する。この際、定電位装置における設定電位を零($E_s=0$)にしておくと、電極bの電位を電極aの変化しつつある電位と常に等しく保持することが出来る。

測定開始前、試片aの急速な自己不働態化を抑制するために、定電流分極回路によってaに微少のカソード電流を印加しておく。定電位電解装置が作動状態になったならば、aに印加するカソード電流を調節して、試片bに流れる電流が丁度零になるようにする。その後、出来るだけ迅速に定電流分極回路のスイッチを開放して、試片bに流れるアノード電流(定電位装置で観測)と電極電位(甘汞電極を介して真空管電位計で観測)とを時間的に追跡する。

不働態化処理中の電極電位およびアノード電流の時間的変化の一例として、H₂O₂およびFe³⁺イオン5mNを夫々含むN₂飽和5% H₂SO₄溶液中に浸漬した鋼試片を照合極とした場合に得られた結果を、Fig. 5およびFig. 6に示した。これら、電位～時間曲線および電流～時間曲線において、同一時間に対する電位と電流とを一組の値としてプロットすると、自己不働態化過程の電位変化に対応した過渡分極曲線が得られる。Fig. 7は、Fig. 5およびFig. 6におけ

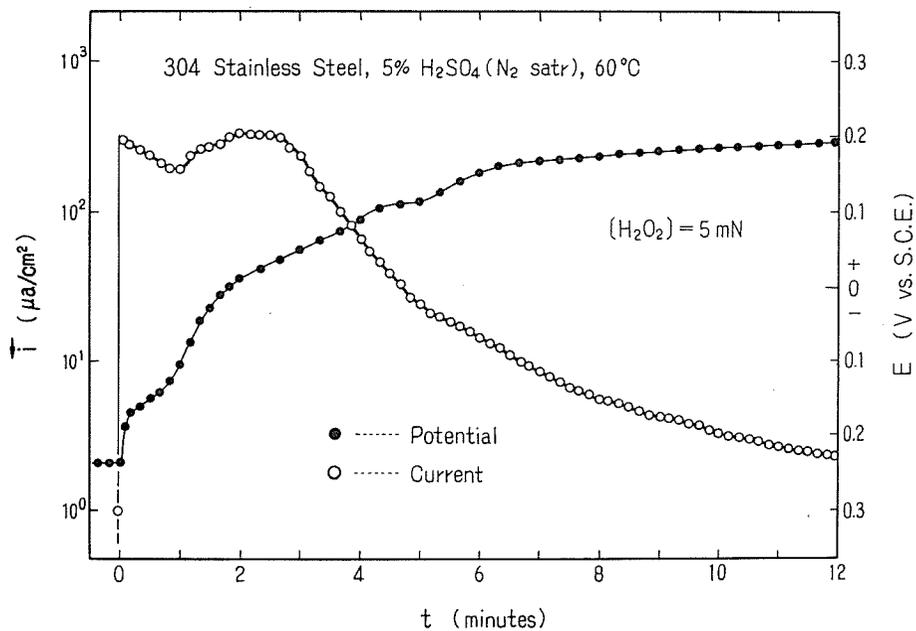


Fig. 5. Change of current and potential with time observed in the anodic passivation experiment.

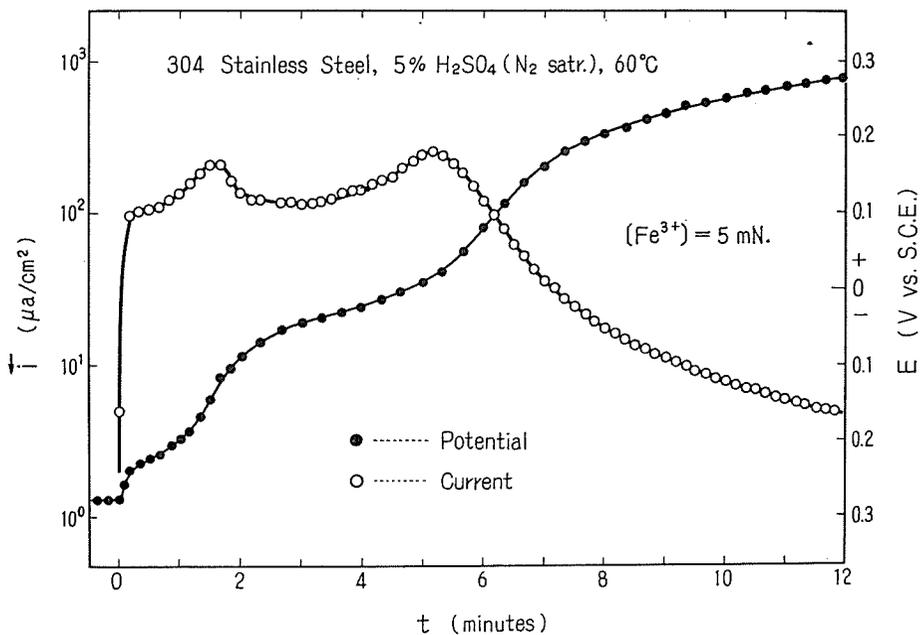


Fig. 6. Change of current and potential with time observed in the anodic passivation experiment.

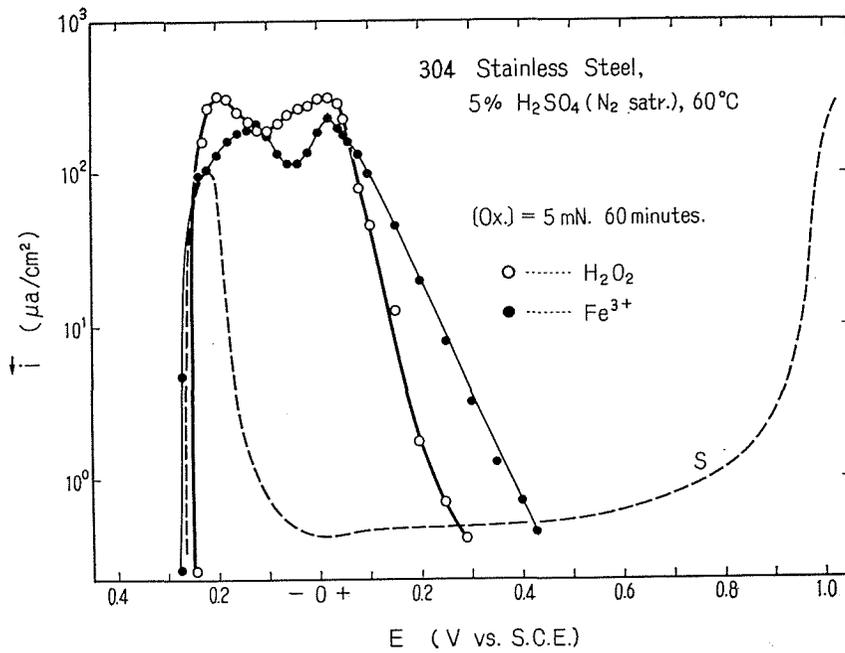


Fig. 7. Change of current with potential observed in the anodic passivation experiment.
S: steady state anodic polarization curve.

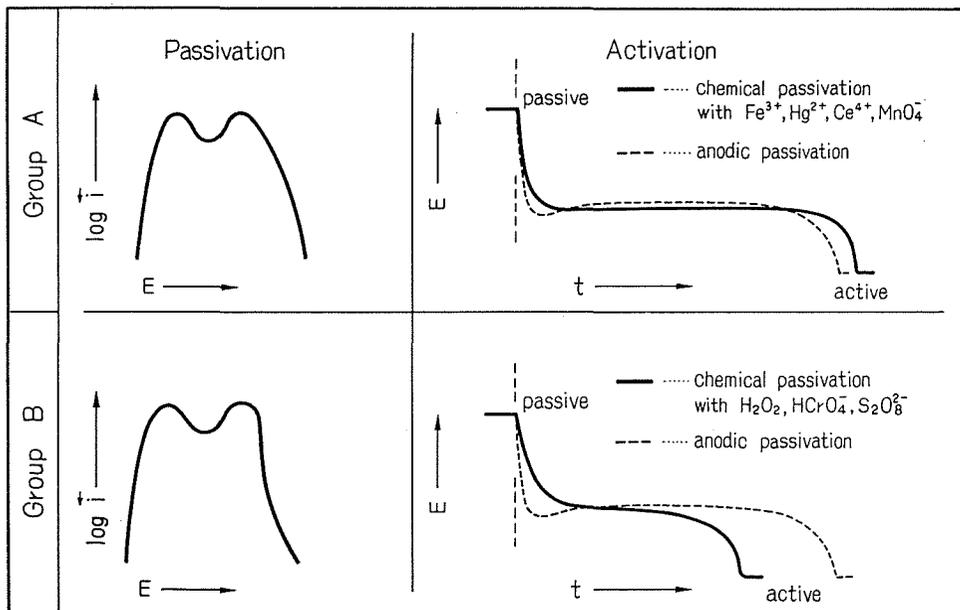


Fig. 8. Comparison of the characteristic behavior on passivation and activation of the specimen for two groups of oxidants.

るデータから得られたものである。活性態から定常不働態への移行過程において、電流値に2つのピークが認められる。第1のピークの最大電流値は、前述のグループB酸化剤共存系の方が大きい。第2のピーク以後の曲線の経過は、グループA酸化剤共存系の場合上に凸、グループB酸化剤共存系では下に凸の関係が認められる。なお、図中の点線は¹¹⁾、酸化剤を全く含まない溶液中での定常分極曲線を表わしたものであって、過渡分極曲線の第1ピークの電位域に1つの電流ピークが存在するだけである。

次に、上述の方法によって夫々不働態化処理を行なった鋼試片 a, b を所定時間の後、同時に60°CのN₂飽和30% H₂SO₄溶液中に移行させ、各々の鋼について活性化曲線を求めた。夫々の活性化曲線は、Fig. 2~Fig. 4に示した活性化曲線の形状と類似していた。なお、本実験結果から、グループA酸化剤により化学的に不働態化した鋼は、アノード電流により電気化学的に不働態化した鋼と非常に類似の活性化挙動を示すことが判明した。以上の結果を総括してFig. 8には自己不働態化に対応した過渡分極曲線と活性化曲線との相対的關係を示した。

以上の実験結果から、従来、電子の授受という観点から同様に取り扱われて来た各種不働態化鋼において、特にグループB酸化剤共存系での化学的不働態化鋼は、その不働態被膜の構造或いは不働保持能力に関し、他の不働態化鋼と異なっていると推定しうる。従って、鋼の溶解反応過程ならびに不働態被膜生成過程に対するグループB酸化剤共存の効果を明らかにすることは、今後の研究に課された重要な問題点である。

4. 総 括

本研究においては、酸化剤の還元による化学的不働態化被膜の不働態保持能力を、アノード電流の印加による電気化学的不働態化被膜のそれと比較検討するために、著者の考案した独自の方法により不働態化させた鋼の活性化挙動を調べた。得られた主なる実験結果を以下に要約する。

i) 定電位電解装置を活用することにより、酸化剤を含む溶液中に浸漬した活性態不銹鋼の自己不働態化過程の電位変化に追従させて、自動的に他の不銹鋼を電気化学的に不働態化させうる分極特性測定回路を考案した。

ii) この分極回路を用いて測定した電極電位~時間曲線およびアノード電流~時間曲線から、自己不働態化過程に対応した過渡分極特性が得られる。酸化剤濃度5 mNの場合に得られた不銹鋼の過渡分極曲線には、電流値に2つのピークが認められた。そのうちの一つ、 $E_{st} = +0$ mV (vs. S.C.E.) 近傍のピークは、定常的な定電位分極曲線では認められないものである。しかし、このピークにおける電位値は、不働態不銹鋼が酸化剤を含ませる溶液中に浸漬されて、自然に活性化する際に認められる停滞電位 (Flade potential) と一致することが判明した。

iii) 上述の分極回路によって電気化学的に不働態化した鋼および化学的に不働態化した鋼の夫々につき、同一条件下での活性化曲線を求め、両者の不働態被膜の不働態保持能力の比較

を行なった。その結果、用いた酸化剤の種類によって、両者の活性化挙動が類似しているものと類似していないものが見出された。活性化挙動による酸化剤の分類は、先に報告した不働態鋼表面における還元反応進行の難易に基づく酸化剤の分類¹⁰⁾に略一致している。すなわち、グループ A 酸化剤 (Ce^{4+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} イオン) 共存系での化学的不働態化鋼の活性化曲線には、明確な電位停滞が認められ、酸化剤を含ませた溶液中で電気化学的に不働態化した鋼のそれと極めて類似している。これに対し、グループ B 酸化剤 (O_2 , H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, HCrO_4^- イオン) 共存系で化学的に不働態化した鋼の活性化曲線には、殆んど電位停滞がみとめられず、不働態保持時間は、これと対応する電気化学的不働態化鋼よりも短いことが見出された。

最後に、本実験に用いた独特な電解槽をはじめ各種の複雑なガス精製装置の製作に多大の御協力を載いた本学部硝子工室西野茂晴技官に感謝の意を表します。

文 献

- 1) E. Houdremont: "Handbuch der Sonderstahlkunde" Bund I. s. 758 (1956).
- 2) W. Gödecke: Werks. u. Korr., 8, 580 (1957).
- 3) 岡本剛, 永山政一: 防蝕技術, 7, 194 (1958).
- 4) C. Edeleanu: J. Iron Steel Inst., 188, 122 (1958).
- 5) M. Stern: J. Electrochem. Sec., 105, 638 (1958).
- 6) 岡本 剛: 科学, 32, 50 (1962).
- 7) 岡本剛, 永山政一, 三谷幸男, 石川達雄: 防蝕技術, 7, 34 (1958).
- 8) 岡本剛, 永山政一, 三谷幸男, 石川達雄: 電気化学, 27, 325 (1959).
- 9) 岡本剛, 佐藤教男: 日本金属学会誌, 24, 130 (1960).
- 10) T. Ishikawa and G. Okamoto: "Metallic Corrosion" p. 104, Butterworths (London) (1961).
- 11) 石川達雄: 北大工学部研究報告, No. 31, 167 (1962).
- 12) 岡本剛, 石川達雄: 電気化学, 29, 419 (1961).
- 13) C. Carius: Archiv. Eisenhüttenw., 27, 401 (1956).