HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	不銹鋼上の不働態被膜中の結合水について
Author(s)	柴田, 俊夫; 岡本, 剛
Citation	北海道大學工學部研究報告, 35, 307-318
Issue Date	1964-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40751
Type	departmental bulletin paper
File Information	35_307-318.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

不銹鋼上の不働態被膜中の結合水について

柴田俊夫
岡本剛

The Existence of Bound Water in the Passive Films on Stainless Steels

Toshio SHIBATA
Go OKAMOTO

Abstract

The presence and the nature of bound water in the passive film formed on stainless steel was demonstrated by means of a micro-thermogravimetric technique. The passive films were formed either by applying the anodic polarization or by using of various oxidizing agents in deaerated 1N H_2SO_4. No stripping of the film from the metal surface was applied in order to avoid the possible changes of its structure.

It is found from the result that the passive film contains a large amount of bound water extending 30 to 50%. It is also revealed from the measurement of the time required to activate spontaneously the passive stainless steel that the bound water conteributes greatly to the stability of passive state in aqueous solution.

はじめに

金属の腐食反応における不働態現象は，一般の化学反応における触媒の働きにも比すべき重要なそして魅力的な問題である。

そのため Farady 以来多くの研究者によって研究されてきたが，特に 1950 年頃ドイツの Bonhoeffer[1] 一派によって新しい電気化学的手法が導入され，不働態現象の解明に新しい展開がもたらされた。この結果 1957 年ドイツにおいて金属不働態国際シンポジウム[2] が開催され，特に不働態の定義とも関連して活性態と不働態との境界電位と判断されているいわゆる Flade 電位の解釈が討議の主要な課題となった。現在この電位は被膜内の低級酸化物と高級酸化物との間の酸化還元電位として解釈することができ，また活性態から不働態への移行の機構は活性溶解反応の溶解生成物が高級酸化物に転移する過程であるとすることが妥当と考えられている[3]。この後 1962 年カナダにおける第 2 回の金属不働態国際シンポジウム[4] においては，不働態被膜の構造ならびにその性質に関する論文発表と討議が多くなされた。また石川，岡本[6] は酸化剤で不銹鋼を化学的に不働態化した際その酸化剤の種類によって不働態被膜の耐食性が異なることを見出した。これは従来考慮されなかった不働態被膜構造の生成条件による相異を示

すものとして注目される。この不働態被膜が酸化物あるいは水酸化物より成ることは多くの研究[6]の示すところであるが，本研究においては被膜中の結合水に注目して，上に述べた不働態被膜の構造と電気化学的挙動との相関性を求めるために実験を行ったものである。

不働態被膜の構造あるいは組成についての検証は，種々の方法によって試みられてきた。その一つは Evans[7] らによって行なわれた下地金属の強制陽極溶解による被膜剝離法がある。この場合水分ならびに酸素の存在のもとにおいて剝離を行なうため最初からあった不働態被膜以外に下地金属からの新らたな酸化生成物をも含む可能性がある。これを避けるために Mahla, Nielsen[8] は完全に酸素と水分を除いた臭素—アルコール系内において不銹鋼上の不働態被膜を剝離した。しかしこの場合には逆に被膜の脱水が起るおそれがあり，いずれにしても金属表面上にあった状態の不働態被膜を再現していないので，これらの研究結果から被膜構造を論ずることは妥当でない。

Tronstad[9] はこの難点を避けて偏光法によって不働態金属表面を調べ被膜の実在とその厚さの測定に最初に成功した。この方法を用いる際には，まず真の裸の表面についての知見を必要とするが，他の方法と異なり表面状態を乱さずに測定を行なうことができ，しかも環境が気相，液相のいずれの場合にも適用可能である[10]。この他表面電子線回折あるいは剝離被膜の透過電子線回折も行なわれているが，現在のところ不銹鋼上の不働態被膜[8]については明瞭な回折環が得られておらず組成の同定は困難な事情にある。なおまたインピータンス測定，クロノポテンチオメトリー等の電気化学的測定法も試みられている。前者では測定結果の物理的解釈は必ずしも明らかでないけれども被膜の相対的変化の間接的証明を与えることはできる[11),12]。後者は単純金属については，被膜の還元電気量と溶液内の還元生成物の分析値とを調べることによって被膜量およびその組成の変化が定量的に測定[13] されているが，不銹鋼のような合金[11]については定性的な結果が得られているにすぎない。しかもこの方法によっては，電荷の変化しない結合水は測定することができない。この結合水を求めるには被膜を剝離しこれを分析する方法[14] が最も直接的であるが，上に述べたような種々の難点があり，特に結合水の測定については信頼できる値を得ることが困難である。そこで本研究においては不働態被膜中の結合水を被膜の剝離を行なわずに求める方法を考案した。すなわち不働態化した不銹鋼試片をアルゴン雰囲気中で加熱をしてその重量減少から被膜中結合水量を求めた。この場合同時に熱天秤解析も行ない各種被膜の異同を熱天秤曲線から判定することを試みた[15]。

従来光学的方法で推定している不銹鋼上の不働態被膜の厚さは約 20～50 Å[9),16] であって，重量はおよそ $1\sim2\times10^{-6}$ g/cm^2，その 30% が結合水であると仮定すると本実験で測定しなければならない重量は $0.3\sim0.6\times10^{-6}$ g/cm^2[17] である。さらに熱天秤解析を行うためには，10^{-9} g/cm^2 の変化を検知しなければならない。 ここで表面積 10 cm^2 の試料を用いるとしても 10^{-8} g の変化を検知できる天秤を必要とする。従来の天秤の最高感度は 10^{-6} g 程度であってこの目的に使用することはできないが，金属の酸化速度を測定するために考察されたいわゆる Gulbransen

型真空微量天秤[18),19)]の感度は通常 10^{-7} g/0.01 mm である。この天秤の製作条件を検討し高感度化を試みた結果[20)] 10^{-8} g/0.01 mm の感度を得ることができたので，この天秤を用いて不働態被膜の微量熱天秤解析および被膜内結合水量を測定した。

また真空中で加熱を行なった不働態化不銹鋼試片の自己活性化過程を追跡し結合水の役割を検討した。

実　　験

a) 試　　料

実験に用いた不銹鋼は市販の AISI 304 型である。微量熱天秤解析においては，面積/重量比を大きくするために圧延によって 0.02 mm の箔状試料をつくり，15×50 mm に切りだしこれを試片とした。重量約 70 mg，面積 15 cm^2 である。この短冊型箔状試片は上端に小孔があけてあり，天秤のフックにつりさげることができる。成形した試片をベンゼンで脱脂し，10^{-2} mm Hg の真空下で 1100°C 5 分間焼戻を行ない，直ちに焼戻用反応管内の室温部分にまで試片を移しできるだけ急速に真空下で室温にまで冷却した。この試片は研磨を行なわずにそのまま実験に用いた。

不働態化不銹鋼の自己活性化の実験においては，2×15×8 mm の板状試片を用いた。焼戻は 10^{-2} mm Hg の真空下で 1100° 15 分間行ない急冷した。この試片はエメリー紙で 0/4 番まで研磨して実験に用いた。

b) 不働態被膜の形成

上にのべた箔状試片を 0.60% HNO_3，0.058% HF，0.035% HCl の組成の溶液中で，60°，3 分間エッチングを行ない表面酸化被膜をとり去り，水洗後ただちに不働態化処理を行なう。エッチングによる重量減は約 1.5 mg/cm^2 で 2 μ の表面層除去に相当する。

不働態被膜の形成には二つの方法を用いた。すなわち一つは窒素飽和した 1N H_2SO_4 中における陽分極による電気化学的不働態化，他の一つは同じく 1N H_2SO_4 中における酸化剤による化学的不働態化である。陽分極不働態化に用いた電解セルは内容積約 250 mℓ で，試片をとりつける白金クリップのついた電極と，試片の電位設定のための白金補助極ならびにガラスフィルターによって隔てられた電流供給のための白金対極，そして塩橋を経て飽和甘コウ電極に接続する Luggin キャピラリからなる。その他窒素の導入口と水封のついた排出口とが附属している。十分に窒素飽和した電解セルを 20°±0.1° に保った恒温槽に入れ，あらかじめ一つの白金補助極を電子管式定電位装置によって一定の電位に保つ。上にのべたエッチング次いで水洗を終えた箔状試片を試料極の白金クリップに保持した後，この試料極を定電位に保たれた白金補助極に接続し，電槽セル中に入れる。その後試料極と補助極との接続を断つ。このようにして試片を不働態域の一定電位に陽分極する。実験を行なった不働態域は 0.20～1.00 volt (vs. S.C.E) であった。分極時間は 60 分と 1000 分とについて検討した。

化学的不働態化の場合においては，エッチングし水洗した試片を酸化剤 10 mN を含む脱気した 1N H_2SO_4 中に入れ密栓をして，1000 分間不働態化した。使用した酸化剤は $S_2O_8^{=}$，$HCrO_4^{-}$，Cu^{++}，Ce^{+4} イオンであり，前二者は K 塩，後二者は硫酸塩の形で用いた。溶液は，再蒸溜水と特級試薬を用いて調製した。

c) 微量熱天秤解析

不働態化試片の微量熱天秤解析には Gulbransen 型高感度微量真空天秤を使用した。天秤の概略図を Fig. 1 に示した。天秤の主要部は 0.18 mm の直径の石英ビームと 0.011 mm のタングステン支持線からなり，ライダー，支持枠および試料支持細線は石英製である。天秤指針の変化は 1/100 mm まで直読可能なダイヤルゲージをとりつけたカセトメータで読みとった。天秤の感度は 4.21×10^{-8} g/0.01 mm である。

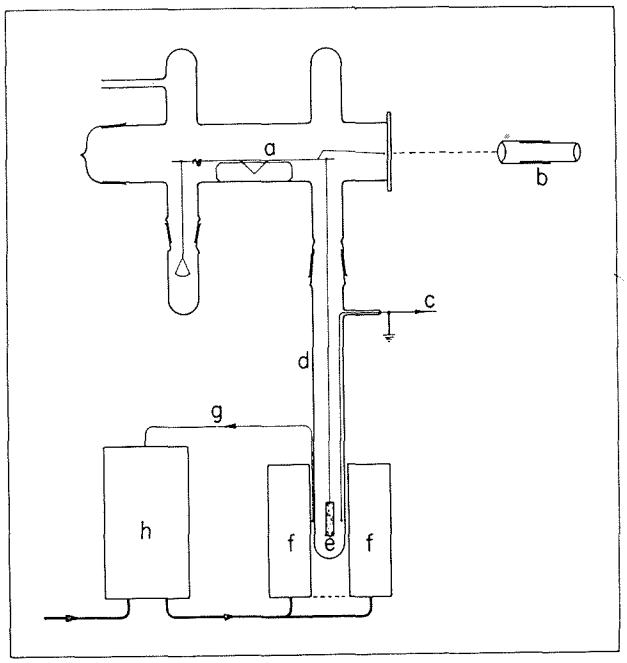

Fig. 1. Schematic sketch of vacuum microbalance.
a) microbalance, b) cathetometer, c) thermocouple for measuring temperature of specimen, d) quartz tube: inner wall is coated with evaporated gold film, e) specimen, f) electric furnace, g) thermocouple to control temperature of furnace, h) program controller.

温度のプログラム制禦は大倉電気製の電子管式制禦器によって行なった。温度制禦用アルメルクロメル熱電対は電気炉壁にとりつけた。試片の温度は反応管内に封入したアルメル・クロメル熱電対を用いて別に測定した。

一定時間の不働態化処理後，試片をとりだし蒸溜水次いでアルコールで洗浄し表面に水分のなくなった試片を上記の真空微量天秤に移し，10^{-6} mm Hg の真空下で 30 分間排気した。そ

の後約 20 mm Hg のアルゴンを導入し，電気炉の温度を 7°C/min の一定速度で室温から約 350° まで上昇させた。重量変化速度は 1 分間に移動する天秤の指針の変化量から求めた。観測値には試片におこる重量変化の他に，温度変化に伴っておこる浮力変化の影響が加わっているので，後者を別に求めて観測値からさしひき試片におこる真の重量変化を求めた。試片におこる全重量減少量は，浮力変化の影響のまったくない加熱前後の指針位置の変化量から求めた。重量変化のおこらぬ場合には加熱前後の指針の位置は ±5 div すなわち $\pm 1.4\times10^{-8}$ g/cm^2 で一致した。

d) 自己活性化実験

一定の不働態化処理を行なった不銹鋼試片をまず種々の温度において 10^{-6} mm Hg の真空下で加熱処理を行ない，次いで窒素飽和した 60° の 30% H_2SO_4 中に浸漬し，そのときにおこる試片の電位変化を測定して，試片が水素を発生して活性態に移るまでの時間を求めた。この実験では加熱から浸漬までの間に試片が空気と接触しないように Fig. 2 に示したセルを用い

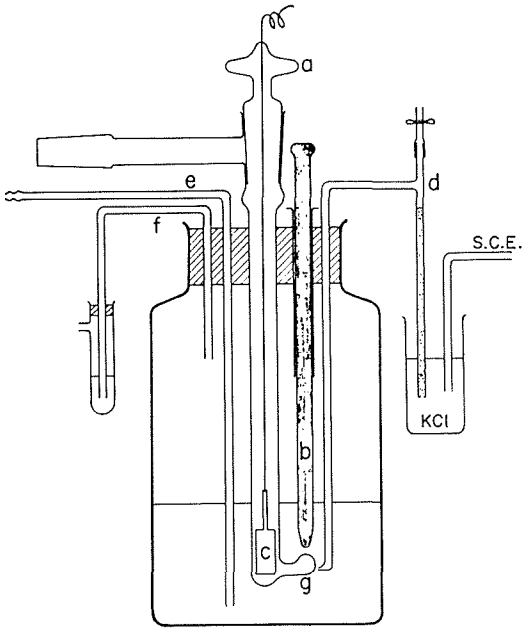

Fig. 2. Schematic figure of electrolytic cell for measuring self-activation characteristics.
a) stop cock, b) glass hammer, c) specimen, d) salfbridge, e) nitrogen gas inlet, f) gas outlet.

た。すなわち不働態化した試片を真空セルにピセインで固定し 10^{-6} mm Hg に排気し，加熱処理後コック a を閉じ，真空系からとりはずし電解槽に装着する。槽内部を窒素で飽和させた後ガラスハンマー b で真空セルの突出部 g を破壊し，溶液中に浸漬してただちに試片の電位を測定する。

実験結果と考察

微量熱天秤解析の典型的な例を Fig. 3 に示した。曲線 1 は反応管内部の温度と時間との関係である。Fig. 3 に見られるように最初の約 5 分間は反応管の内部とプログラム温度制禦された電気炉壁との間の熱伝導のおくれのために少し直線からはずれるが，その後は直線関係を示している。曲線 2 は天秤指針の変化速度と時間との関係である。曲線 3 は曲線 2 を測定し終えた後約 6 時間放冷し炉温が室温に戻ってから曲線 2 の場合とまったく同じ条件で再び温度を

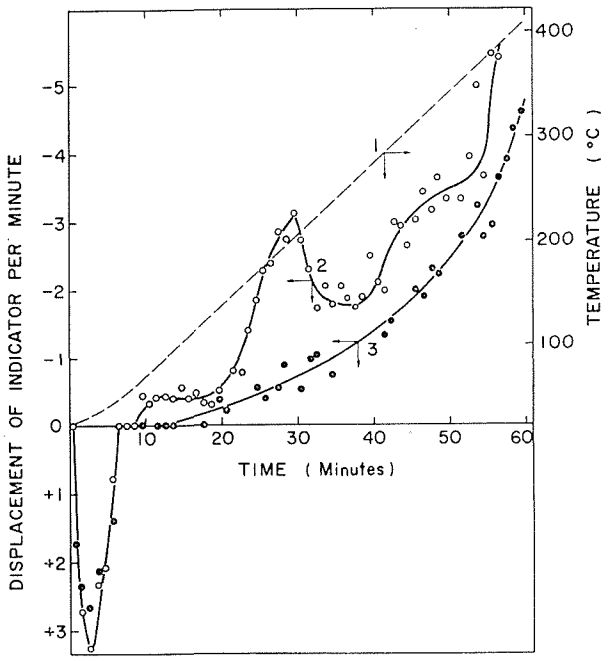

Fig. 3. The measured thermogravimetric curves for the specimen passivated anodically at 0.40 volt (vs. S.C.E.).
CURVE 1 ——————: Temperature
CURVE 2 ——○——: First cycle operation
CURVE 3 ——●——: Second cycle operation

上昇させた際に得られた指針の変化速度と時間との関係である。この曲線 3 を測定した後再び温度を上昇させると曲線 3 とほとんど一致した曲線が得られた。従ってこの曲線 3 は試片においてほとんど重量変化のおこらぬ浮力の変化のみにもとづく，みかけの重量変化速度をあらわしていると考えられる。すなわち曲線 2 は（試片重量変化＋浮力変化）を測定し，曲線 3 は（浮力変化）を測定していると考えられるから，試片におこる重量変化速度は曲線 2 から曲線 3 をさしひくことによって得られる。種々の不働態化処理を受けた不銹鋼試片について，それぞれ温度上昇—放冷—温度上昇のサイクルを同一条件下で行い，上にのべた差引によって各温度における真の試片の重量減少速度を求めた。陽極不働態化の試片について得られた結果を Fig. 4

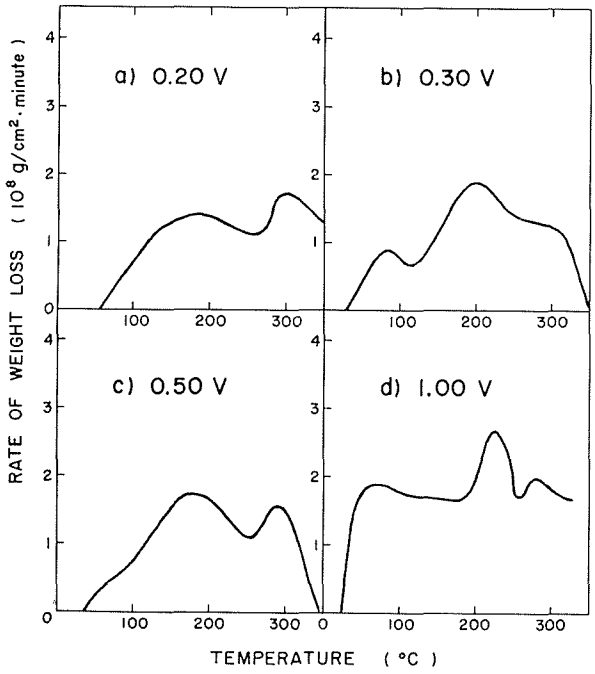

Fig. 4. The corrected thermogravimetric curves for specimens passivated anodically at various potentials for 60 minutes.
a) 0.20 volt, b) 0.30 volt, c) 0.50 volt d) 1.00 volt (vs. S.C.E.)

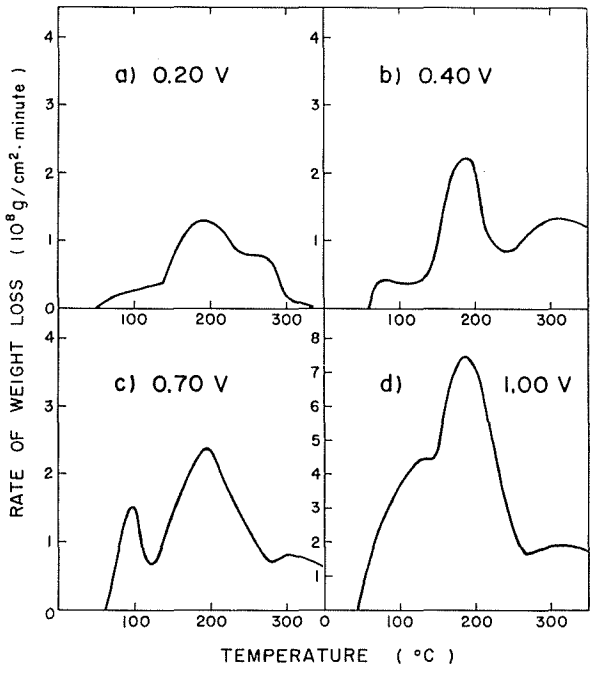

Fig. 5. The corrected thermogravimetric curves for specimens passivated anodically at various potentials for 1,000 minutes.
a) 0.20 volt, b) 0.40 volt, c) 0.70 volt, d) 1.00 volt (vs.S.C.E.)

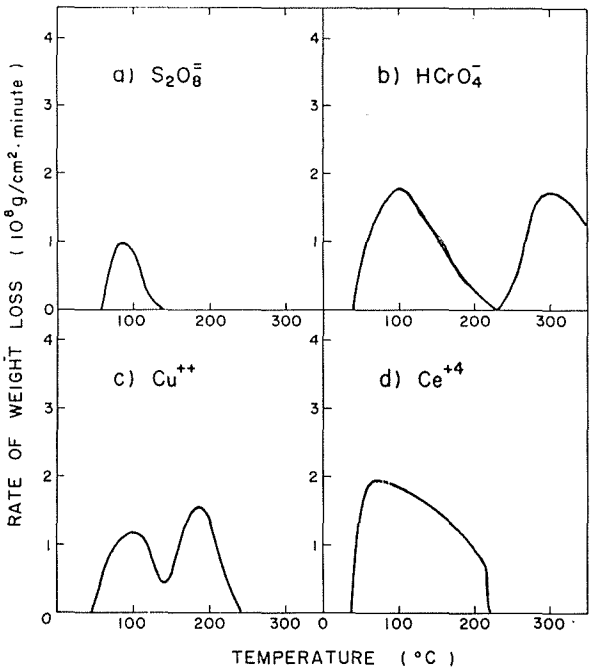

Fig. 6. The corrected thermogravimetric curves for chemically passivated specimens.
a) $S_2O_8^{=}$, b) $HCrO_4^{-}$ c) Cu^{++}, d) Ce^{+4}.
Concentration of passivator: 10 mN.
Time of immersion: 1,000 minutes.

と Fig. 5 に示し，化学的不働態化の試片については Fig. 6 に示した。

このような重量減少は不働態化した試片についてのみ認められ，不働態化する以前の真空焼戻後の試片においては重量減少は認められなかった。さらに別途にこの不働態化試片から加熱によって追い出される物質を確認するため，小容積の充分排気したセル内で不働態化試片 (0.40 volt に 60 分間設定) を 300° で 1 時間加熱し，気相の質量分析を行なった結果 H_2O 89%, N_2 5.5%, CO_2 5.5% であった。この事実は上にのべた熱天秤曲線における重量減少がほとんど不働態被膜中の結合水の脱離になとづくことを示している。

Fig. 4～6 から明らかなように，これら熱天秤曲線は不働態化の条件に依存する特徴ある形を示している。すなわち Fig. 4, Fig. 5 の陽分極不働態化試片の熱天秤曲線では，不働態化電位に関わりなく約 180° において重量減少のピークが認められる。このピークの形に対する不働態化条件の影響をみてみると，まず第 1 に不働態化時間の影響については，長い時間不働態化した場合 (Fig. 5, 1000 分) には短い時間の場合 (Fig. 4, 60 分) に比較して，より明瞭なピークが得られていることがわかる。また電位の影響は短かい時間ではほとんど認められないけれども，長い時間不働態化した場合には電位が貴になるほど，ピークが明瞭になる傾向がある。

過不働態域 (1.00 volt) に設定された試片 (d) においては，不働態域に設定された他の試片

(a), (b), (c), と異ったピークが観測され特に Fig. 5 (d) においては大きなピークが認められる。

酸化剤による化学的不働態化試片においては，陽分極不働態化試片の場合に認められた 180° のピークは Cu^{+2} によって不働態化された試片についてのみ認められた。その他の試片では用いた酸化剤によって特徴ある曲線が得られた。

Fig. 7 には，不働態化試片の総重量減少量から求めた結合水量を電位の函数として示した。60 分で生成した不働態被膜中の結合水の含量は，電位に依存しないほぼ一定の 0.5×10^{-6} g/cm² の値を示している。一方 1000 分間で生成した不働態被膜は，60 分間で生成した被膜よりも結合水量が少なく，しかも電位が貴となるに従って多くなっている。この Fig. 7 にはまた同時に化学的不働態化による不働態被膜中の結合水量と不働態化処理中の自然電極電位との関係を示した。熱天秤曲線で示された結果と同様に，用いた酸化剤によって被膜内の結合水の量は大きく変化している。陽分極不働態化による不働態化被膜においても，化学的不働態化による被膜においても，生成電位が過不働態域にあるといずれの場合も二倍以上の結合水が認められる。

次に陽分極不働態化の際の不働態被膜生成に要する電気量を，一定電位に分極した際の電流値を積分することによって推算した。被膜の溶液中への溶解は非常に小さいので無視して，

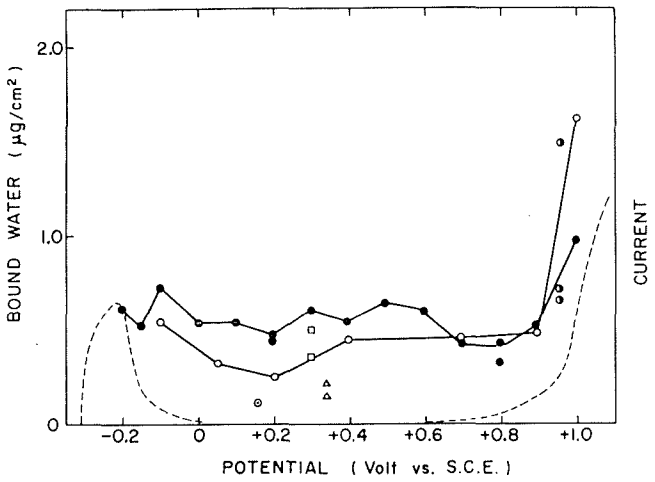

Fig. 7. The effect of anodic potential and time of passivation treatment on the amount of bound water.

—●— Anodic passivation for 60 minutes.
—○— " 1000 minutes.
Chemical passivation for 1000 minutes with 10 mN.
◉ Cu^{++} solution
□ " $HCrO_4^-$ solution
△ " $S_2O_8^=$ solution
◐ " Ce_4^+ solution
---------- The anodic polarization curve.

通過電気量はすべて3価の酸化物 Me_2O_3 として蓄積するものと考えると，1クーロンの電気量は Ni, Fe, Cr でほとんど大差なく 2.7×10^{-4} g の酸化物に相当する。この電気量から得た酸化物量と，真空微量天秤で測定して得た結合水との和を全被膜重量と考えて被膜中に占める結合水の割合を計算した結果を Table 1 に示した。Table 1 から明らかなように被膜中に結合水の占める割合は分極条件によって，0.27 から 0.48 と変化する。分極時間の短い時すなわち被膜の生成の初期には約 50% の結合水を含んだ構造であるが，分極時間が長くなると被膜は厚くなり，しかも比較的結合水量の少ない（約 30%）構造となってゆく。

Table 1. The proportion of bound water in passive films formed at various applied potentials.

Potential of specimen (volt vs. S.C.E)	Accumulated amount of electrity (10^3 coulomb/cm^2)	Calculated amount of oxide (W_1) (10^6 g/cm^2)	Amount of bound water (W_2) (10^6 g/cm^2)	Total weight of film (W_1+W_2) (10^6 g/cm^2)	Proportion of bound water (W_2/W_1+W_2)
Time of polarization: 60 minutes					
0.20	2.09	0.56	0.48	1.04	0.46
0.40	2.21	0.60	0.55	1.15	0.48
0.70	3.32	0.90	0.44	1.34	0.33
Time of polarization: 1000 minutes					
0.20	2.43	0.66	0.26	0.92	0.28
0.40	2.97	0.80	0.46	1.26	0.37
0.70	4.82	1.30	0.48	1.78	0.27

Table 1 の被膜総重量から被膜の密度を 4 と仮定して被膜厚さを計算すると 20～40 Å となる。この値は Andreeva[16] が偏光法によって得た値 (30～50 Å) と非常によく一致している。

自己活性化

種々の条件で不働態化した不銹鋼試片について，60° の窒素飽和した 30% H_2SO_4 中における不働態域から活性態域に至るまでの時間を不働態化条件とともに Table 2 に示した。この自己活性化実験は溶液中および気相中に含まれる不純物とくに酸素による影響が大きく実験値の再現性が良くない。しかしながら不働態化試片はいずれも真空中加熱によって活性化し易くなっていることが Table 2 の結果から明らかである。Fontana[21] らは不働態化不銹鋼が室温における長時間排気によって活性化し易くなることを観察し，これを酸素の脱離による不働態の破壊と考えたが，我々の熱天秤実験の結果からも明らかなように酸素が脱離するのではなく被膜中の結合水が脱離すると考えるべきである。窒素飽和の H_2SO_4 のような非酸化性雰囲気下の酸性溶液中における自己活性化過程においては，考えられる反応は鋼溶解と被膜の還元溶解の二つであって両者の反応速度の差が電位変化速度を決定しているものと判断される[22]。真空中

Table 2. The effect of heat treatment on the time of self-activation.

Passivation treatment	Temperature of treatment*	Time of self-activation
0.80 volt at 60°C for 180 minutes	room temperature	11 hours
〃	110°C	10 minutes
〃	180°C	67 minutes
0.40 volt at 60°C for 40 minutes	room temperature	< 1 minute
3mN. K_2CrO_4 at 60°C 40 minutes	room temperature	37 minutes
〃	110°C	
〃	180°C	< 1 minute
〃	250°C	
10 mN. K_2CrO_4 at room temperature for 1000 minutes	180°C	< 1 minute
3 mN. $K_2S_2O_8$ at 60°C for 40 minutes	room temperature	< 1 minute

* Affer the specimen was exposed to a vacuum of 10^{-6} mm Hg for 15 minutes, the heat treament was conducted for 15 minutes in the same atmosphere.

加熱によって結合水を失った被膜は鋼溶解の活性点を増加させ，その結果被膜の還元溶解[23]が促進されて不働態化試片は速く活性化してしまうものと考えられる。室温において真空下においたのみでも活性化し易くなることが著者らの実験においても認められた。この事実は熱天秤曲線で明瞭に示された結合水以外にもっと弱く結合した水が，不働態被膜の特性に寄与していることを示すものである。さらに不働態被膜構造と機能との関係を明らかにするために，現在この弱く結合した結合水を，トリチウムを用いて追跡する実験を試みている。

文　献

1) K. F. Bonhoeffer: Z. Metallkunde, **44**, 77 (1953).
2) 第1回金属不働態国際シンポジウム, Heiligenberg, Darmstadt, Deutschland (1957), 発表論文集: Z. Elektrochem., **62**, 619-827 (1958).
3) N. Sato and G. Okamoto: J. Electrochem. Soc., **110**, 605 (1963).
4) 第2回金属不働態国際シンポジウム, Tront, Canada (1962), 発表論文集: J. Electrochem. Soc., **110**, 596-703 (1963).
5) T. Ishikawa and G. Okamoto: "Metallic Corrosion" p. 104, Butterworth, London (1962).
6) U. R. Evans: Z. Electrochem., **62**, 619 (1958).
7) U. R. Evans: Nature, **126**, 130 (1930).
8) E. M. Mahla and N. A. Nielsen: Trans. Electrochem. Soc., **93**, 1 (1948).
9) L. Tronstad: Trans. Faraday Soc., **29**, 502 (1933).
10) J. Kruger: J. Electrochem. Soc., **110**, 654 (1963).
11) G. Aronowitz and N. Hackerman: J. Electrochem. Soc., 110, 633 (1963).
12) W. J. Engell and B. Illschner: Z. Elektrochem., **59**, 716 (1955).
13) M. Nagayama and M. Cohen: J. Electrochem. Soc., **109**, 781 (1962).
14) T. N. Rhodin: Corrosion **12**, 123 t, 465 t (1956).
15) G. Okamoto, T. Shibata, T. Ishikawa and M. Nagayama: Extended Abstracts, 2nd Int. Cong. Metallic Corrosion, New York, p. 50 (1963).
16) V. V. Andreeva: ibid p. 66.

17) T. N. Rhodin: Annals N. Y. Acad. Sci., **58**, Avt. 6, 855 (1954).
18) E. A. Gulbransen: "Advances in Catalysis" vol. V, p. 125, New York., Academic Press, (1953).
19) "Vacuum Microbalance Techniques" vol. 1 (1961), vol. 2 (1962), New York, Plenum Press.
20) 柴田俊夫, 岡本 剛: 電化, **32**, 293 (1964),
21) M. G. Fontana: Corrosion, **3**, 567 (1947).
22) M. Kolotyrkin and V. M. Knyazheva: Zh. Fiz. Khim., **36**, 1232 (1962).
23) M. J. Pryor and U. R. Evans: J. Chem. Soc. p. 3330 (1949).