



Title	ステンレス鋼の耐食性に対する不働態化処理電位の影響
Author(s)	柴田, 俊夫; Shibata, Toshio; 岡本, 剛 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 48, 165-172
Issue Date	1968-06-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40874
Type	departmental bulletin paper
File Information	48_165-172.pdf



ステンレス鋼の耐食性に対する 不働態化処理電位の影響

柴田俊夫*

岡本剛**

(昭和43年1月16日受理)

Effect of Potential of Passivation Treatment on the Stability of Passive Stainless Steel

Toshio SIBATA*

Go OKAMOTO**

(Received January 16, 1968)

Abstract

Oxidation of passivated stainless steel in dry oxygen of 10 mm Hg in a temperature range of 405–474°C was studied and compared with the self activation of passivated stainless steel in 30% sulphuric acid saturated with nitrogen at 70°C.

The specimens passivated at a potential exceeding 0.4 V (refer to s.c.e.) in 1 N H₂SO₄ at 25°C exhibited a remarkable resistance to oxidation at each temperature examined.

It was observed that specimens passivated at 0.0 V for 60 min. also showed a resistance to oxidation, but in the case of a prolonged passivation of 1000 min. at the same potential the surface changed to an active state resulting in an increase of the weight gain due to oxidation. The most active surface was obtained in the case of passivation at 0.4 V.

A critical potential around 0.4 V is found on the curve of selfactivation time against potentials.

The reactivity of the surface to dry oxidation and the stability against corrosion in acid solutions were compared with the behaviour of bound water in the passive film and the structure of the passive film was discussed.

1. はじめに

前報¹⁾において表面上に各種の不働態被膜を生成させた18-8ステンレス鋼の酸化増量—時間曲線を検討し、不働態化処理における酸化剤の種類の影響、および電気化学的不働態化処

* 工学部附属金属化学研究施設

** 理学第二講座

* Metals Research Institute.

** Engineering Science II.

理における被膜形成電位の影響を明らかにした。

本報告においては上記の電気化学的不働態化処理における被膜形成電位の影響を、高温度域 (400~500°C) における酸化増量について検討し、あわせて硫酸中の自己活性化挙動に対する被膜形成条件の影響を調べ、われわれがさきに報告した^{2),6)} 不働態被膜中に含まれる結合水とこれからの耐食性との関係を知ることを目的とした。

2. 実 験

ステンレス鋼試片は前報¹⁾と同様のものを用い、大きさは25×15 mmとした。表面積は7.5 cm²である。試片の前処理として前報の化等エッチング法を用いず、活性態の一定電位におけるアノード溶解法を用いた。化学エッチング法においては、時として表面酸化膜の完全な除去ができない場合があったが、この方法によって極めて再現性の良い表面が得られた。すなわち真空焼鈍後の試片を窒素飽和した1 NH₂SO₄ 溶液中に入れ、-0.24 V (s.c.e 照合) に設定する。アノード電流は時間とともに増加し最大値を示した後減少する。この最大値に達する前の一定時間 (本実験においては20 分間) アノード溶解させ、続いて不働態域の一定電位に分極する。不働態化処理電位は-0.1~0.9 V、不働態化時間は主として60 分について検討し、1000 分についても実験した。不働態化処理における温度は25±0.1°C である。

不働態化した試片はデシケータ中に一週間放置した後、Mettler の高度感天秤を用いて10⁻⁶ g まで秤量した。精度は±5×10⁻⁶ g である。石英製の反応管内に5 枚の試片を入れ、10⁻⁵ mmHg 以下に減圧しさらに5 mmHg のアルゴンガスで2 回置換する。この状態で所定温度の電気炉内に反応管を挿入する。15 分後10 mmHg の酸素を導入する。1000 分間酸化した後、試片重量を再び高感度天秤を用いて秤量し酸化増量を求めた。酸化温度は405~474°C であった。

不働態化ステンレス鋼の自己活性挙動を調べるために、酸化実験と同じように不働態化した試片を窒素飽和した70°C、30% H₂SO₄ 溶液中に浸漬し、その電位を追跡し試片の電位が活性態の電位 (-0.38 V) となって水素を発生するに至るまでの時間を測定した。

3. 実 験 結 果

Fig. 1 において、60 分間不働態化した試片を1000 分間酸化した場合の重量増加量を、その不働態化処理電位に対して示した。不働態化時間1000 分、酸化温度438°, 酸化時間1000 分についての結果を Fig. 2 に示した。

Fig. 1 に明らかのように、重量増加量は各温度においてはほぼ一定の電位依存性を示している。特徴的であるのは0~0.1 V において酸化増量の少ない谷が、0.4 V において最も酸化され易い山が表われ、さらに電位が貴になると再び酸化され難くなることである。0.4 V における酸化増量は0.1 V、および0.9 V の値にくらべて2~4 倍の値を示している。

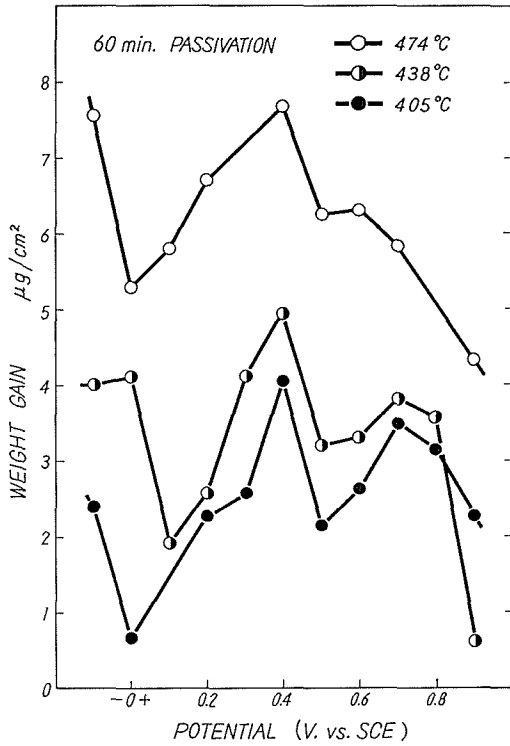


Fig. 1. Weight gain of passivated stainless steels in oxygen vs. passivation potentials.

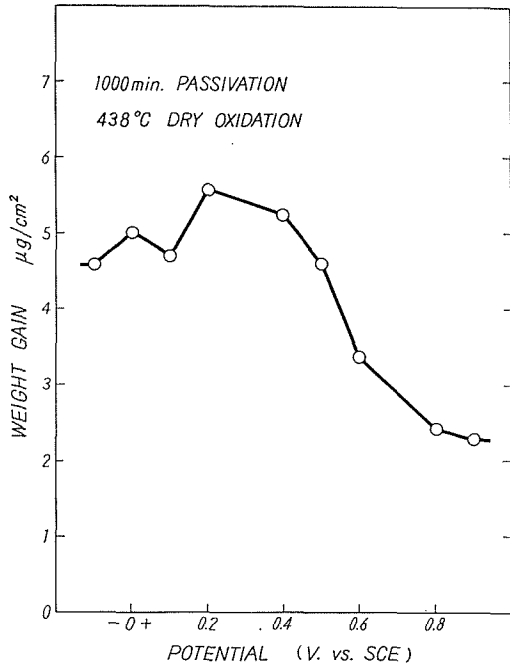


Fig. 2. Weight gain of passivated stainless steels in oxygen vs. passivation potentials.

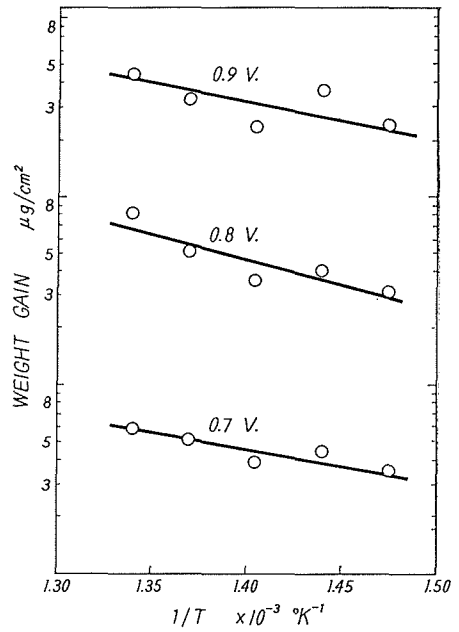


Fig. 3. Relation between inverse of temperature and weight gain of passivated stainless steels in oxygen after 1000 min.

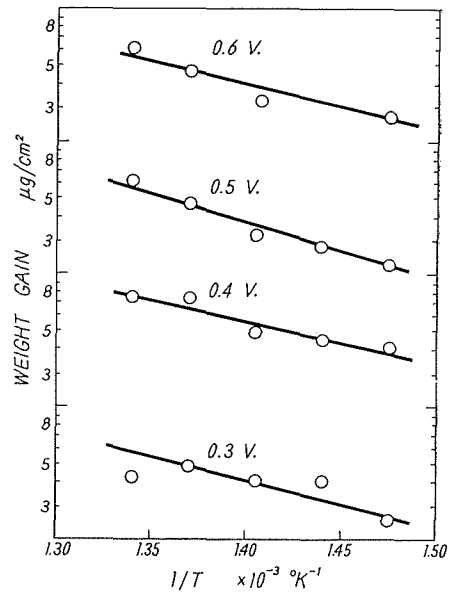


Fig. 4. Relation between inverse of temperature and weight gain of passivated stainless steels in oxygen after 1000 min.

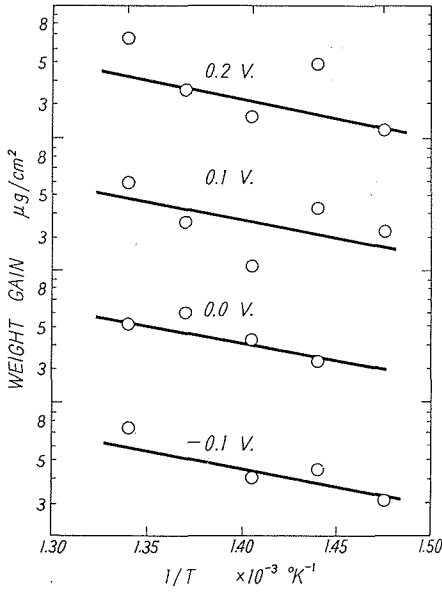


Fig. 5. Relation between inverse of temperature and weight gain of passivated stainless steels in oxygen after 1000 min.

Fig. 6. Potential decay curves of passive stainless steels in 30% H₂SO₄ saturated with nitrogen gas at 70°C. Steel specimens were passivated at various potentials in 1 N H₂SO₄ saturated with nitrogen gas at 25°C for 60 minutes.

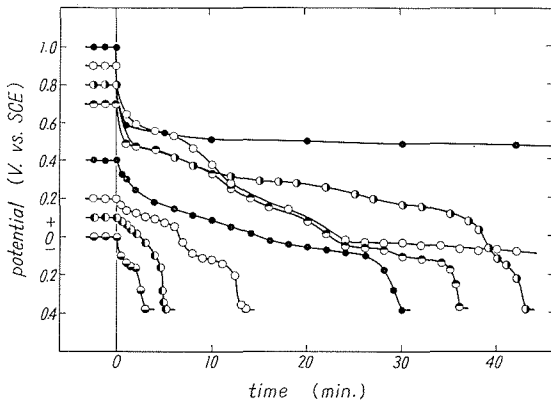
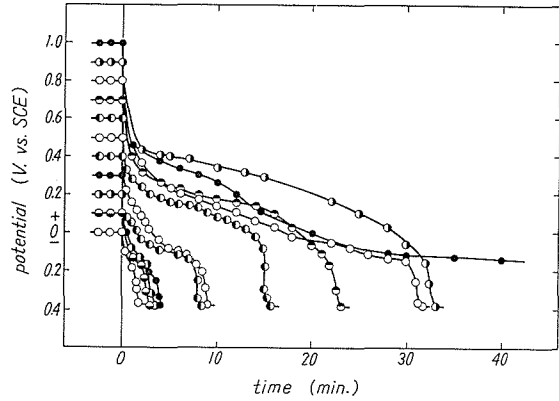


Fig. 7. Potential decay curves of passive stainless steels in 30% H₂SO₄ saturated with nitrogen gas at 70°C. Steel specimens were passivated at various potentials for 1000 minutes in 1 N H₂SO₄ saturated with nitrogen gas at 20°C.

Fig. 2 にみられるように不働態化時間 1000 分の試片においては酸化増量曲線上には 0 V の谷がなくなって、0.4 V から電位の貴方向への増加とともに単調に減少している。

Fig. 1 においては 3 つの温度についての結果を示したが、他の温度について得られた結果も含めて酸化増量の温度依存性を示したのが Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5 である。すなわち 60 分間不働態化処理を行なったステンレス鋼試片の 1000 分後の酸化増量の対数を絶対温度の逆数に対して示した。Fig. 5 に示した不働態化処理電位が卑の場合には直線からのばらつきが大きい。Fig. 3, Fig. 4, の不働態化処理電位が貴の場合には直線関係が成立つ。前報¹⁾ に示したように本実験温度領域では、酸化速度則は対数則からずれて 2 乗則に近づく。この速度則を $dq/dt = kt^m$ に近似すると、一定時間後の酸化増量は速度定数 k に比例するので、この量の対数と絶対温度の逆数をプロットした場合の直線の勾配は活性化エネルギーを与える。Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5 から計算した結果みかけの活性化エネルギーは、不働態化処理電位に依存しない約 10 kcal/mole の値が得られた。

Fig. 6, Fig. 7 に不働態化試片の自己活性化過程における電位変化を示した。試片の電位が -0.38 V となり水素を発生するまでの時間を活性化時間 (τ_a) とし、不働態化時間 (τ_p) と不働態化処理電位に対して示したのが Fig. 8 である。いずれの電位においても不働態化時間 (τ_p) が 60 分の試片は τ_p が 1000 分の試片にくらべてその活性化時間が短い。また 0.4~0.5 V よりも貴の電位では活性化時間が長くなる。

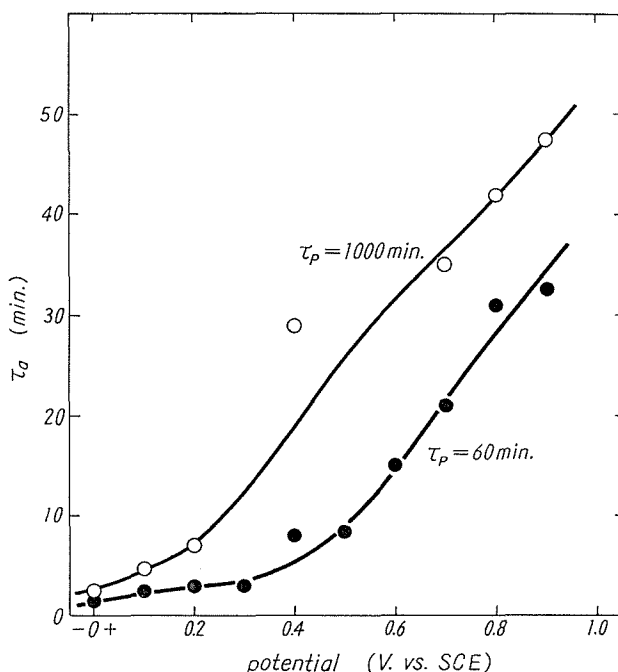


Fig. 8. Time of activation (τ_a) determined from potential decay curves against anodic potential and time of passivation (τ_p).

5. 考 察

本実験において検討した電位領域におけるステンレス鋼の定常分極曲線、および一定電位に60分間分極した際に不働態被膜として蓄積した電気量*を Fig.9 に示した。この図から明らかなように、酸化増量—電位曲線上において変化点を示した、0 V, 0.4 V の電位は定常分極曲線上では何ら特異な挙動を示していない。しかしながら石川³⁾によれば、温度 50°C, 0.1 N H₂SO₄ 溶液中における本鋼種の非常分極曲線には、定常分極曲線において認められなかった電流値のピークが 0 V において認められる。この 0 V のピークはアニオンの種類を変えても現われ、主としてニッケルの含量に依存することが知られている。ステンレス鋼の分極曲線を成分単一金属の分極曲線の重ね合わせ⁴⁾として考えると、ステンレス鋼の活性態領域においては

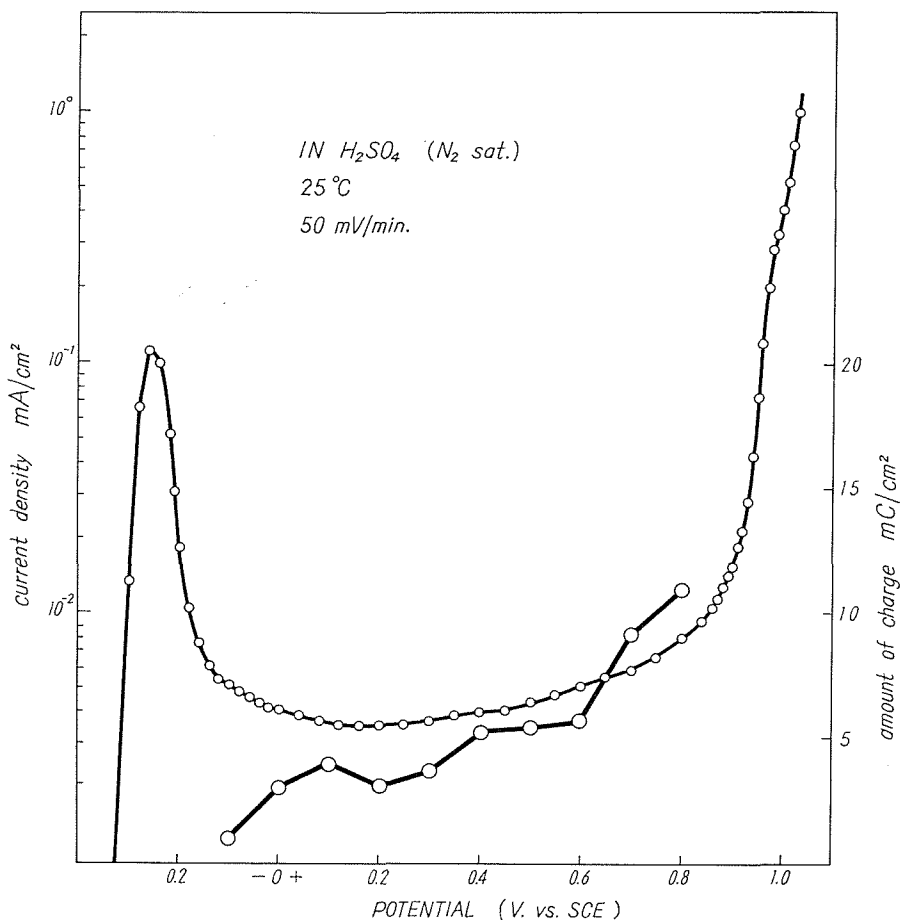


Fig. 9. Polarization curve and amount of charge accumulated when specimen was polarized for 60 min.

* 溶解電流を無視して求めた。

クロムおよび鉄が、ニッケルよりも大きい溶解速度を示すので、ステンレス鋼表面にはニッケルが濃縮されると考えられる。また0Vはニッケル単一電極の分極曲線上において溶解電流のピークが生ずる電位であるので、ステンレス鋼電極においてもこの電位でニッケルの溶解が起こる。すなわち非常分極曲線上の0Vにおける電流値のピークはニッケルの溶解に基づくものと推定される。

したがって0Vに60分間不働態化したときには、表面にニッケルが濃縮されているが、1000分後にはそのニッケルが溶解し去った状態となるであろう。ニッケルの濃縮に対応して、60分間不働態化処理試片における酸化し難い表面が得られ、ニッケルの溶解に対応して1000分間不働態化処理試片における酸化し易い表面に戻るものと考えられる。

しかしながら0.4Vの電位については、定常、非常いずれの曲線においても特異な挙動はほとんど認められない。(ただし本実験と同様の硫酸溶液中において、0.4Vを境界とし不働態被膜成長速度が変化することが最近見出された)⁹⁾。Fig.9にみられるように蓄積電気量も電位に関して単調に増大するのみであって0.4Vの電位は特別な意味を有しない。

気相酸化において酸化以前に表面上に存在した不働態被膜の厚さのみが、その後の酸化増量を決定するものならば、Fig.9に示した蓄積電気量についての結果から考えて、電位が貴になるとともに酸化増量も単調に減少するものと期待される。すなわち0.4Vにおいて最も酸化され易い表面になるとは考えられない。したがって0.4Vの酸化増量のピークは被膜の厚さではなく被膜の質的な相異に起因していると考えられる。酸化反応速度の速度定数を $k = A \exp(-E/RT)$ と表わすと、Fig.3, Fig.4, Fig.5に示したように E の値は不働態被膜形成電位に依存せず $E \approx 10 \text{ kcal/mole}$ である。したがって酸化増量の電位依存性は A の値によって決定されている。 A の値は活性点の数に比例しているので、上述の酸化反応における表面不働態被膜の質的な相異は、被膜形成電位によって被膜の活性点の数が増加することを意味している。

またFig.8に示したように酸化増量が急速に減少する0.4Vよりも貴の電位において不働態化したステンレス鋼は、その活性化時間が長い。

不働態化した金属電極の自己活性化の過程は、アノード活性点における下地金属のアノード溶解反応と、被膜酸化物のカソード還元溶解反応とからなる。その際アノード活性点の数が少ないほど還元溶解が進行し難いので活性化時間は長くなる。0.4V以上で活性化時間が長いことは上述のアノード反応に対する活性点が少ないことに対応し、このような活性点は気相酸化反応に対しても活性点となっていると考えら

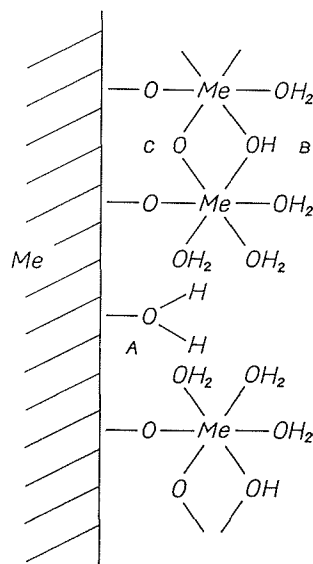


Fig. 10. Schematic presentation of passive surface.

れる。

われわれは先にトリチウムをトレーサーとして用いて、放射化学的に不働態被膜中の結合水を測定したが⁶⁾、その結果によると 0.4 V よりも貴の電位において形成された被膜においてはその結合水量が減少していることが認められた。またジオキサン中への被膜中の結合水の脱離速度を合わせて測定した結果、0.4 V を臨界電位としてそれよりも貴の電位において形成された不働態被膜中の結合水は脱離し難いことを見出した。それらの結果に基づいて、Fig. 10 に示したようなモデルで不働態被膜の構造を表わすことを試みた⁷⁾。不働態被膜の構造は全体にわたって (-M-O-M-) 構造をとっていることはなく、この構造の未発達な個所が存在する。この個所は (-M-OH-M-) あるいは (-M-H₂O-M-) として表わされるが、不働態被膜形成電位、あるいは不働態化時間に依存する脱水縮合、重合の過程を経てその数を減少してゆく。上述の (-M-O-M-) 構造の未発達で、結合水の存在する個所が、酸化反応あるいは活性過程に対する活性点として働いていると考えられる。したがって結合水の少ない被膜が得られる条件を設定することによって安定な被膜を有する表面が得られるであろう。

18-8 ステンレス鋼において、乾食および非酸化性酸に対して安定な、結合水の少ない不働態被膜は 0.4 V よりも貴の電位とくに 0.9 V 付近の電位において生成させた場合に得られる。

文 献

- 1) 柴田俊夫, 岡本 剛: 北大工学部研究報告, 48 (1968), p. 155.
- 2) Okamoto G., Shibata T.: *Nature* (1965), p. 1350.
- 3) 石川達雄, 岡本 剛, 工藤清勝: 第 11 回腐食防食討論会予稿集, (1964), p. 167, 於仙台.
- 4) Müller W.: *Corrosion* 15 (1962), p. 73 t.
- 5) Pryor M. J., Evans U. R.: *J. Chem. Soc.*, (1949), p. 3330.
- 6) Okamoto G., Shibata T.: *Proc. 3rd Int. Congress on Metallic Corrosion at Moscow*, in press (1967).
- 7) Okamoto G.: *Invited Lecture on 17 th Meeting of CITCE at Tokyo* (1966).
- 8) 未発表.