



|                  |   |
|------------------|---|
| Title            | 不働態化ステンレス鋼の酸化   |
| 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, 155-163   |
| Issue Date       | 1968-06-20  |
| Doc URL          | <a href="https://hdl.handle.net/2115/40884">https://hdl.handle.net/2115/40884</a> |
| Type             | departmental bulletin paper   |
| File Information | 48_155-164.pdf  |



# 不働態化ステンレス鋼の酸化

柴田俊夫\*

岡本剛\*\*

(昭和43年1月16日受理)

## Oxidation of Passivated Stainless Steel

Toshio SHIBATA\*

Go OKAMOTO\*\*

(Received January 16, 1968)

### Abstract

The kinetics of oxidation of passivated stainless steel was measured in dry oxygen of 10 mm Hg between 100°C and 400°C.

The surface of stainless steel was chemically passivated at 25°C in 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing an oxidant such as Cu<sup>+2</sup>, Ce<sup>+4</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>-2</sup> and CrO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, or was electrochemically passivated with anodic polarization at constant potentials of 0.2, 0.7 and 1.00 V (refer to s.c.e.) by means of a potentiostat.

From the weight gain-time curves obtained and their temperature dependence the oxidants used as a passivator can be divided into two groups, one being Cu<sup>+2</sup> and Ce<sup>+4</sup> and the other being S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>-2</sup> and CrO<sub>4</sub><sup>-2</sup>.

The kinetics of oxidation of electrochemically passivated stainless steel is expressed by a logarithmic rate law and is interpreted by using a heterogeneous surface model which assumes that the active sites on the surface, change in nature with the potential of passivation.

### 1. はじめに

ステンレス鋼の水溶液中あるいは大気中における耐食性はその不働態被膜の存在によることは論をまたない。

ステンレス鋼上に不働態被膜を生成させ、その活性化特性や対塩素イオン特性を調べる<sup>1)</sup>と不働態被膜を生成させる条件、たとえば使用する酸化剤の種類によって異なった挙動が認められる。このような生成条件による不働態被膜の性質の相異は主として電気化学的方法によっ

\* 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

て、水溶液系において調べられてきた。

一方金属および合金の酸化速度は、高温度領域においては検討されているが、室温から300°C程度までの比較的低温領域ではあまり調べられていない。とくにステンレス鋼についての研究はほとんど知られていない。これは主として低温域においては酸化増量が少ないので測定手段が限られていること、および表面状態依存性すなわち酸化以前の前処理によって著しくその酸化挙動が異なるため実験事実の解釈が難しいことなどによると考えられる。しかしながら低温酸化挙動が初期表面状態に依存する事実は逆に酸化過程を検討することによって初期被膜の性質を調べることが可能であることを意味している。

そこで試作した高感度真空微量天秤を用い微小酸化増量を測定することによって、低温域における18-8ステンレス鋼の酸化速度則を明確にし、またこの速度則に対して鋼上に生成した不働態被膜がいかなる影響を与えるかを検討し不働態被膜の特性を明らかにすることを試みた。

## 2. 実 験

低温域における酸化速度の測定には、真空微量天秤を試作<sup>2)</sup>して使用した。天秤の概略図をFig. 1に示した。天秤指針の変化は1 div=0.01 mmまで直読可能なダイヤルゲージをと

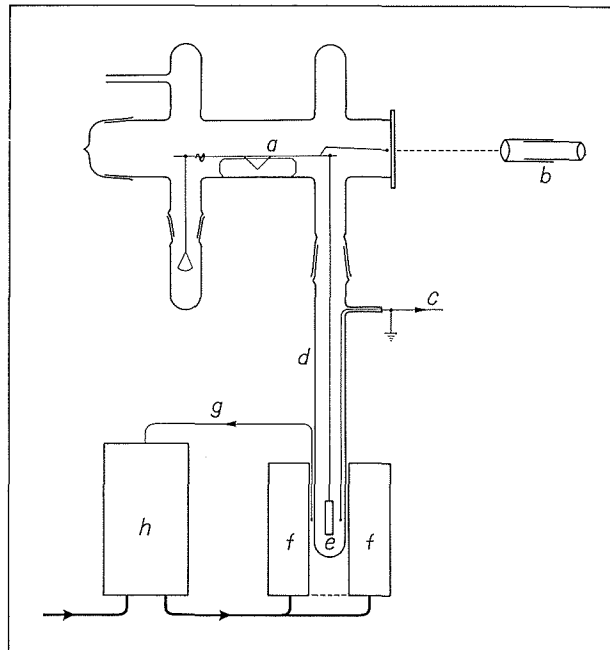


Fig. 1. Schematic sketch of vacuum microbalance.

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.

りつけたカセットメータで読みとった。天秤の感度は  $4.21 \times 10^{-8}$  g/div である。酸素は KOH 溶液を電解してつくり、これを  $P_2O_5$ 、液体窒素トラップを通して水分をとり除いた。

実験に用いたステンレス鋼は市販の SUS 27 型である。試料の分析値を以下に示した。C: 0.07, Mn: 1.00, Si: 0.65, Ni: 10.16, Cr: 18.80。面積/重量比を大きくするためにセンチミヤールによって圧延し、0.02 mm の厚さの箔状試料をつくり、 $15 \times 50$  mm に切りだした。重量約 70 mg, 面積  $15 \text{ cm}^2$  である。この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下げることができる。試片は成形後  $10^{-2}$  mm Hg の真空下において  $1100^\circ\text{C} \times 10 \text{ min}$ 、焼鈍を行なった。この試片を 0.60%  $\text{HNO}_3$ , 0.058% HF, 0.35% HCl の組成の溶液中で  $60^\circ\text{C} \times 3 \text{ min}$ 、エッチングを行ない表面酸化被膜をとり除き、水洗後直ちに不働態化処理を行なった。

不働態化処理は 2 つの方法を用いて行なった。1 つは酸素を除去した 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中における酸化剤による化学的不働態化、他の 1 つは窒素飽和 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中におけるアノード分極による電気化学的不働態化である。

化学的不働態化処理においては、エッチング、水洗した試片を酸化剤 10 mN を含む、真空脱気し溶存酸素を除去した 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中に浸漬し 1,000 分間不働態化した。使用した酸化剤は  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ce}^{+4}$  イオンであり、前二者はカリウム塩、後二者は硫酸塩を用いた。

電気化学的不働態化は電子管式定位装置を用いて試片の電位を不働態電位域に設定して行なった。不働態化電位は +0.20, +0.70, +1.00 V (s.c.e 照合) であり、不働態化時間は 1,000 分とした。

以上のようにして表面に不働態被膜を形成させたステンレス鋼試片を、真空微量天秤につり下げ天秤容器内を 5~10 分間で約  $10^{-6}$  mm Hg にまで真空度を上げた後、1.8 mm Hg のアルゴンを導入する\*。あらかじめ一定温度に保持してあった電気炉を上部に移動させた後、反応管内部温度を平衡にするため 15 分間 そのままの状態に保持した。次いで酸素を 10 mm Hg 導入し酸化増量を時間的に追跡する。酸化増量の基準は当然酸素導入時をとらなければならないが、天秤の圧力依存性のために正確な初期増量を求めることができなかつたので、酸素導入後 1 分を酸化増量の基準として測定した。

### 3. 実験結果および考察

Fig. 2~8 に不働態化処理方法の異なる試片についての酸化増量を酸化時間の対数に対し示した。図からみられるように温度の低い領域においては

$$q = k \log t + c \quad (1)$$

なる対数則に従うとみなせるが、高温領域では (1) 式からはずれる。

\*  $10^{-2}$  mm Hg 程度の真空下で反応管温度を上げると、クヌーゼン効果による浮力が働き、天秤の指針はスケールアウトしてしまう。アルゴンを導入しておくことあまり大きな指針変化はない。

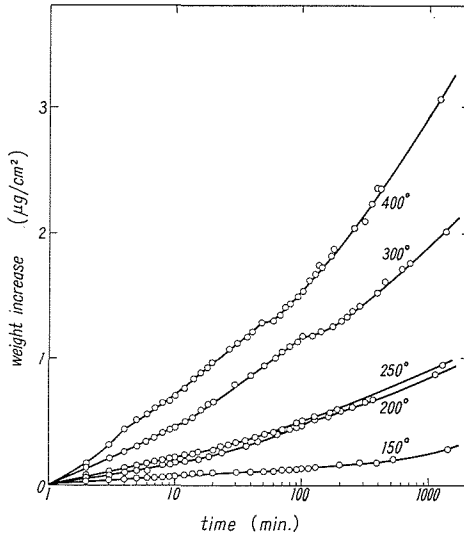


Fig. 2. Weight change of passivated stainless steels in oxygen of 10 mm Hg. Specimens are passivated in 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sol. containing 10 mN of  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ion.

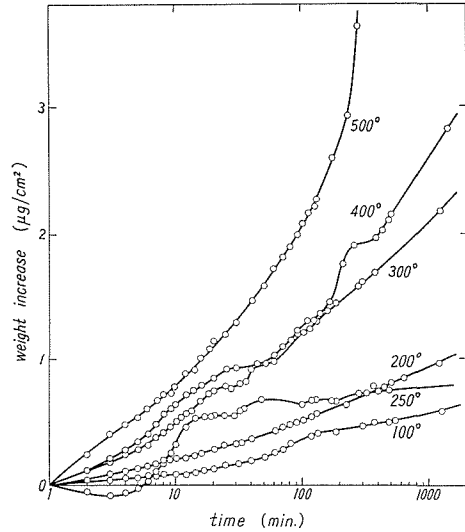


Fig. 3. Weight change of passivated stainless steels in oxygen of 10 mm Hg. Specimens are passivated in 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution containing 10 mN of  $\text{CrO}_4^{2-}$  ion.

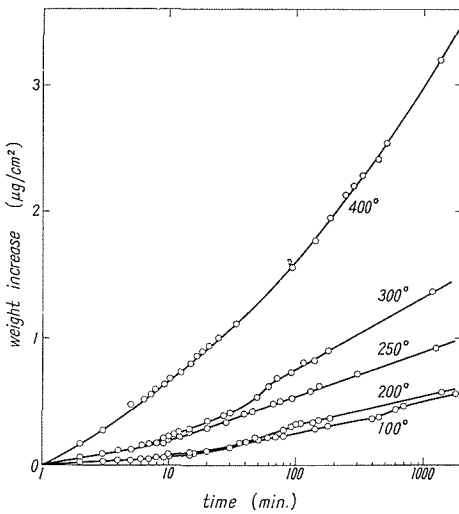


Fig. 4. Weight change of passivated stainless steels in oxygen of 10 mm Hg. Specimens are passivated in 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sol. containing 10 mN of  $\text{Cu}^{2+}$  ion.

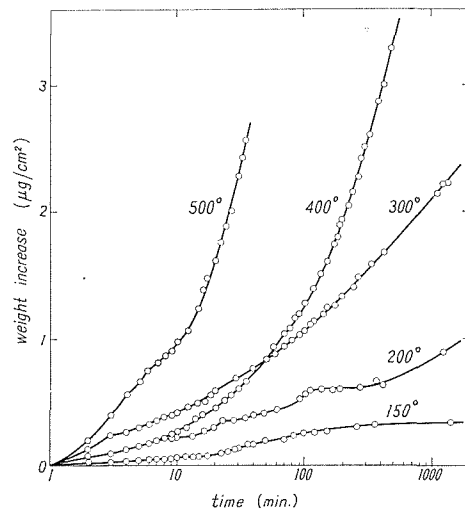


Fig. 5. Weight change of passivated stainless steels in oxygen of 10 mm Hg. Specimens are passivated in 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution containing 10 mN of  $\text{Ce}^{4+}$  ion.

これらの曲線を酸化曲線のみかけの型から区別すると曲折の多い型 ( $\text{CrO}_4^{2-}$  によるもの,  $\text{Ce}^{4+}$  によるもの, および 1.00 V 設定試片) と, 比較的滑らかな型 ( $\text{Cu}^{2+}$  によるもの,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  によるもの, 0.20 V, 0.70 V 設定試片) とに分けられる。

酸化曲線において重量減少が認められる事実は不動態被膜からの脱離物質の存在を示して

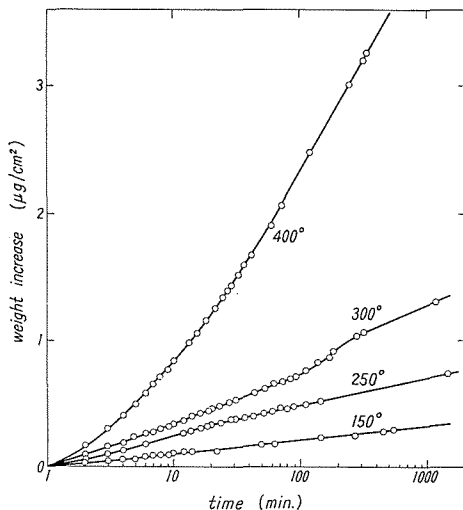


Fig. 6. Weight change of passivated steels in oxygen of 10 mm Hg. Specimens are passivated at 0.2 V. in  $\text{INH}_2\text{SO}_4$  solution.

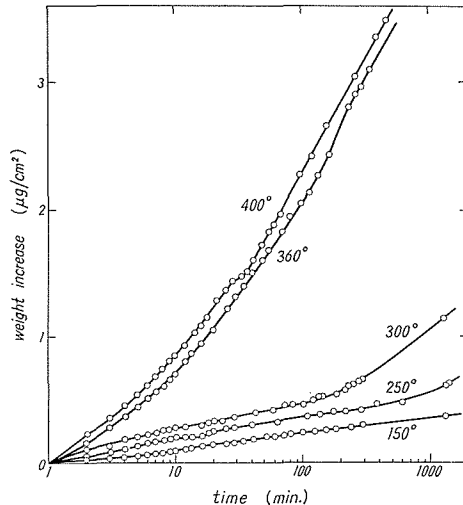


Fig. 7. Weight change of passivated stainless steels in oxygen of 10 mm Hg. Specimens are passivated at 0.7 V. in 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution.

いる。すなわち、各試片は不働態化する以前に真空焼鈍を行なっているので試片内部からの脱離減量は起こらないと考えられる。事実これらの試片を不働態化せずにアルゴン中において加熱をしても減量を示さない。また不働態被膜の微量熱天秤解析を行なった結果<sup>3)</sup>、被膜はそれぞれ固有の温度において結合水を放出することが明らかとなった。

したがって  $\text{CrO}_4^{-2}$  による試片においてみられるような酸化反応中に認められる重量減は、ステンレス鋼上の不働態被膜の分解あるいは脱水による減量と考えられる。上述の酸化増量曲線において曲折の多い型は微量熱天秤解析において結合水の多い被膜であるので、平滑な曲線からのずれは酸化過程における結合水の脱離と、その脱離後の活性な表面における酸化とに基因するものと考えられる。

Fig. 9~11 において、酸化増量が類似な温度依存性を示すものをグループにまとめて表わした。縦軸には、1,000 分後の酸化増量の対数を取り、横軸には絶対温度の逆数をとってある。Fig. 9 から明らかなように  $\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$ 、 $\text{CrO}_4^{-2}$  による試片については温度依存性が小さいこと、および滑らかな曲線にならない点で似た酸化挙動を示している。Fig. 10 の  $\text{Cu}^{+2}$ 、 $\text{Ce}^{+4}$  による試

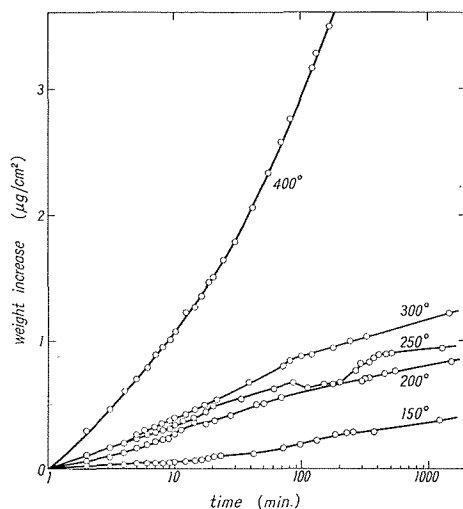


Fig. 8. Weight change of passivated stainless steels in oxygen of 10 mm Hg. Specimens are passivated at 1.0 V. in 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution.

片の場合には、Fig. 9 に比して温度依存性がやや大であって比較的滑らかな曲線を示している。そして Fig. 11 の電気化学的不働態処理試片の場合と似た挙動を示している。これらの Fig. に示したグループ分類は岡本、石川<sup>1)</sup>によって示された酸化剤の分類とも一致している。それによると  $S_2O_8^{2-}$  や  $CrO_4^{2-}$  は吸着型の酸化剤と考えられている。一方  $Cu^{+2}$  や  $Ce^{+4}$  は非吸着型であって電気化学的不働態被膜と類似の被膜を形成する。

酸化実験の結果は、このような不働態被膜の性質、すなわち Fig. 9 の  $S_2O_8^{2-}$ 、 $CrO_4^{2-}$  の場合にはこれらが不働態被膜の活性点を占有し、被ふくして酸化増量を抑制していることを示しているものと考えられる。

$Cu^{+2}$ 、 $Ce^{+4}$  における酸化増量の相異は主として被膜形成電位の寄与に基づくものと考えられる。すなわち  $Ce^{+4}$  を含む溶液にステンレス鋼試片を浸漬するとその自然電極は約 0.95 V となり過不働態電位域の値を示すが、 $Cu^{+2}$  の場合にはその自然電極電位の値は不働態電位域のかなり卑の電位 0.15 V をとる。Fig. 10 から明らかなように  $Ce^{+4}$  による試片の酸化増量は大きい。すなわち過不働態電位において生成された被膜は耐酸化性に劣るのであるが、これは電気化学的不働態化処理試片についての結果からも確かめられる。Fig. 11 は電気化学的に不働態化処理を行なった試片についての結果である。この図から明らかなように、ほとんどの温度において酸化増

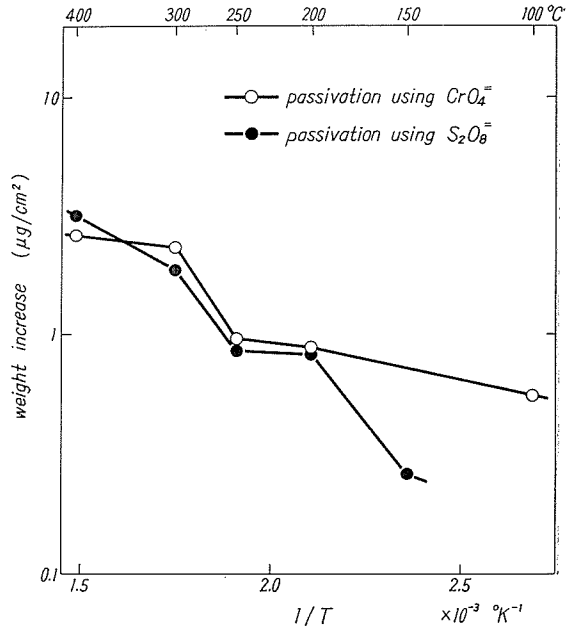


Fig. 9. Relation between inverse of temperature and weight increase of passivated stainless steels in oxygen after 1,000 min.

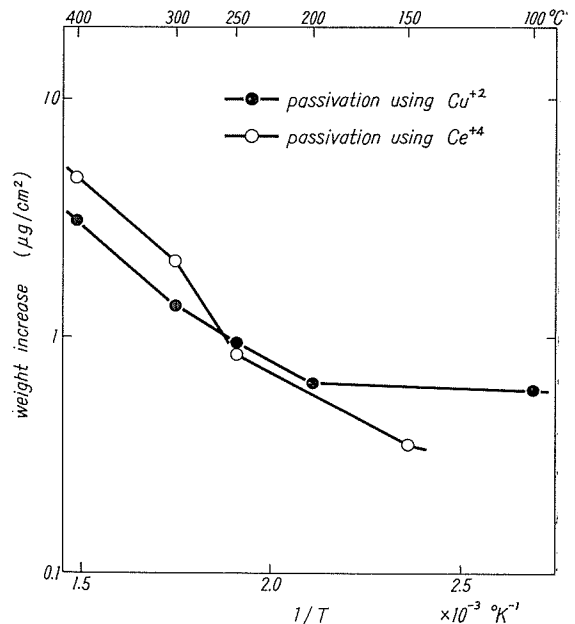


Fig. 10. Relation between inverse of temperature and weight increase of passivated stainless steels in oxygen after 1,000 min.

量は

$$1.00 \text{ V} > 0.20 \text{ V} > 0.70 \text{ V}$$

の順に従って低下している\*。

0.20 V, 0.70 は不働態域の電位であって、電位が貴となる程酸化し難い表面となることを示している。しかしながらさらに電位が貴となって過不働態電位 (1.00 V) になると逆に酸化され易くなる。先に述べた  $\text{Ce}^{+4}$  による試片の場合に酸化増量が大きい事実は、この過不働態電位に設定された効果によって説明される。

酸化増量—時間の関係は先に述べたようにほとんどの場合 (1) 式によって表わされる。

ここで滑らかな曲線の得られる電気化学的不働態化処理試片についての実験結果に基づいて (1) 式に示される対数則の物理的意味を考察する。1.00 V 不働態化処理の場合は若干酸化曲線の曲折が多いけれども、それぞれの処理電位の場合について 300°C 以下の温度域において (1) 式の  $k$  を求めることができる。

この  $k$  の値は Fig. 12 に示したように、絶対温度に関して

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad (2)$$

が成立する。ここで  $E = 3.34$  kcal/mole,  $k_0$  は処理電位によって異なる定数である。

対数則を説明するためにいくつかの理論が提出されているが、高温酸化における Wagner の理論のように一般に受け入れられている理論はない。しばしば引用されるものとして Hauffe & Ilshner<sup>4)</sup> による金属/酸化物界面におけるトンネル効果に基づく電子移行過程が酸化反応における律速段階であるとする理論がある。この理論によると、酸化被膜成長速度は  $dq/dt \sim \exp(-q/q_r)$  または  $q \sim q_r \ln t$  となる。ここで  $q_r = h/4\pi\sqrt{2m_e\phi}$  によって記述されるので (1) 式と比較すれば明らかなように  $k = 2.3 q_r = 2.3 h/4\pi\sqrt{2m_e\phi}$  となると考えられる。ここで  $h$  はプランクの定数,  $m_e$  は電子の質量,  $\phi$  は金属の仕事関数であって、これらの定数は温度依存性を示さないことは明らかである。すなわち (2) 式で示される  $k$  の温度依存性は上述の Hauffe & Ilshner の理論によっては説明することはできない。

これに対して表面は不均一であると考え、活性点の存在を仮定し反応の進行とともにこの活性点が消滅する過程が律速段階であるとする考え方が化学吸着の分野<sup>6)</sup> で知られている。し

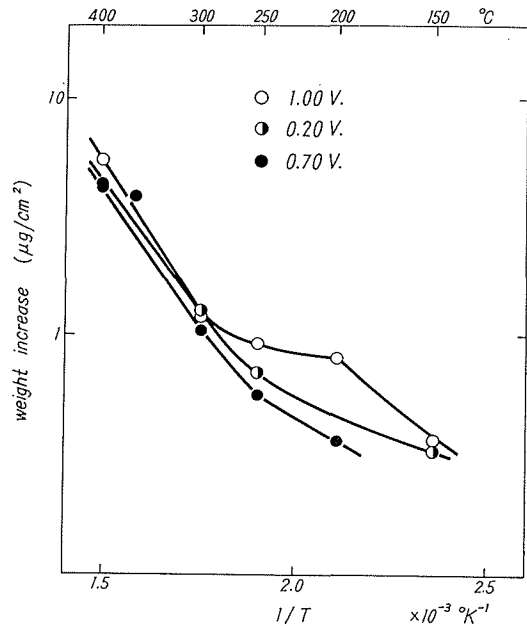


Fig. 11. Relation between inverse of temperature and weight increase of passivated stainless steels in oxygen after 1,000 min.

\* 次報<sup>7)</sup> においてさらに詳しく報告する。

かしながら本実験における酸化被膜の厚さは 300 Å 程度であるので、二次元的な活性点を仮定する説は考え難い。二次元的な活性点ではなく三次元的な活性点を考えるべきであろう。うすい酸化被膜の成長する場合には下地金属との不整合によって酸化被膜内に不完全構造、あるいは歪みを受けた構造が生ずると考えられる<sup>9)</sup>。このような不完全構造部分が酸化反応に対する活性点となると考えられる。そしてこの三次元的な活性点の存在を考慮することによって対数酸化則を導くことができる。

すなわち酸化被膜の成長速度は、存在する活性点の数に比例する。

$$dq/dt = k_1 N \quad (3)$$

この活性点の数は存在する活性点の数

と、酸化被膜の成長速度に比例して減少すると考えられるので

$$-dN = k_2 N dq \quad (4)$$

となり、 $q=0$  で  $N=N_0$  として積分することによって活性点の数が得られる。

$$N = N_0 \exp(-k_2 q) \quad (5)$$

したがって被膜成長速度 (3) は

$$dq/dt = k_1 N = k_1 N_0 \exp(-k_2 q) \quad (6)$$

である。あるいは  $t=0$  においては  $q=0$  であるので、積分形は

$$q = \frac{1}{k_2} \ln(k_1 N_0 t + 1) \quad (7)$$

である。(7) 式は (1) 式に対応し  $k$  は  $1/k_2$  に対応している。すなわち

$$k_2 = \frac{2.3}{k_0} \exp(E/RT) \quad (8)$$

と表わすことができる。

(8) 式によると一定の前処理電位するとき ( $k_0$  = 一定) には、酸化温度が高いほど  $k_2$  の値は小さい。すなわち活性点の減少速度 (4) は温度が高いほど小さい。(4) 式における活性点の数  $N$

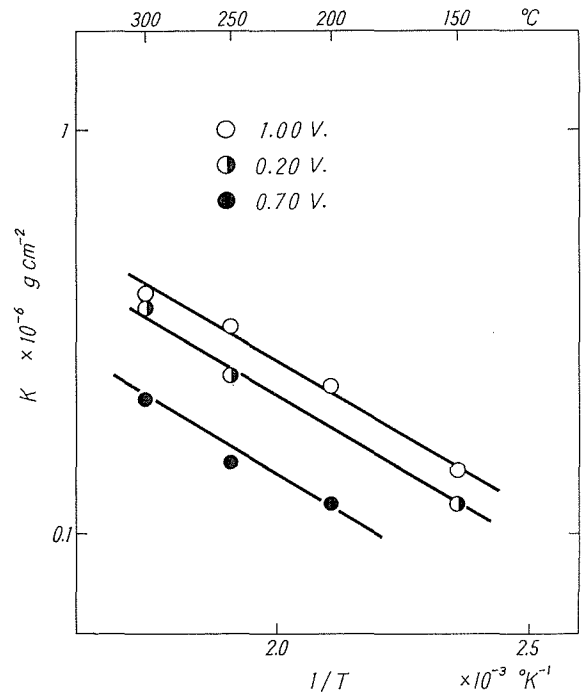


Fig. 12. Slope  $k$  of eq.  $q = k \log t + c$ . against inverse of temperature.

は存在する活性点の総量を示して、被膜の成長とともに導入される活性点も含んでいる。温度が高く被膜成長速度が大きいときには、同時に活性点の数の導入も多いと考えられるので、その結果活性点の数は減少し難く、被膜の成長も続いて起こると推定される。しかしながらさらに温度が高くなると、 $k_2$  の値は非常に小さくなり、(5) 式からもかわるように、被膜の成長が起っても  $N$  は変化しなくなる。この温度になると反応の律速段階は活性点の数の変化する過程ではなくなり、通常の拡散律速反応に変わるであろう。

また (8) 式における  $k_0$  は Fig. 12 から明らかなように前処理電位によって異なっている。すなわち前処理電位によって生成した不働態被膜の性質が、それ以後に生成する酸化被膜の活性点の減少速度を変化させることがわかる。逆に言えば初期の被膜の性質を制御することによって、 $k_2$  を変え酸化速度の小さな表面を得ることができる。たとえば既に述べたように 0.7 V において不働態化処理をおこなうことによって酸化し難い表面が得られる。

#### 4. ま と め

(1)  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ce}^{+4}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$ ,  $\text{CrO}_4^{-2}$  の 4 種の酸化剤による化学的不働態化処理、および定電位分極法による電気化学的不働態化処理によって、18-8 ステンレス鋼上に不働態被膜を生成させ、この試片を 100~400°C にわたって 10 mm Hg の酸素中において酸化した。酸化増量の温度依存性に基づいて酸化剤は ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ce}^{+4}$ ) と ( $\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$ ,  $\text{CrO}_4^{-2}$ ) の 2 つのグループに分けられた。

(2) 酸化は対数酸化則にしたがって進行する。この対数則を三次元的な活性点の存在を考えて説明した。すなわち酸化反応速度は酸化の進行とともに指数関数的に減少する活性点の数に比例する。また活性点の数の減少速度は前処理によって生成された不働態被膜の性質によって変化するので、不働態被膜生成条件、とくに被膜形成電位を選択することによって酸化し難い表面を得ることができる。

#### 文 献

- 1) 石川達雄：北大工学部研究報告 31 (1962), p. 167.
- 2) 柴田俊夫・岡本 剛：電化 32 (1964), p. 293.
- 3) Okamoto G., Shibata T., Ishikawa T., Nagayama M.: Proc. 2nd International Congress on Metallic Corrosion, NACE (1966), p. 558.
- 4) Hauffe K., Ilshner B.: Z. Elektrochem 58 (1954) p. 467.
- 5) Trapnell B. M. W.: "Chemisorption" (1955), p. 103, Butterworths, London.
- 6) Van der Merwe J. H.: Disc. Faraday Soc., No. 5 (1949), p. 201.
- 7) 柴田俊夫・岡本 剛：北大工学部研究報告 48 (1968), p. 155.