



# HOKKAIDO UNIVERSITY

|                  |   |
|------------------|---|
| Title            | しゅう酸水溶液におけるSUS304ステンレス鋼の腐食  |
| Author(s)        | 諸住, 高; Morozumi, Takashi; 森谷, 誠 他   |
| Citation         | 北海道大學工学部研究報告, 139, 49-54  |
| Issue Date       | 1988-02-20  |
| Doc URL          | <a href="https://hdl.handle.net/2115/42073">https://hdl.handle.net/2115/42073</a> |
| Type             | departmental bulletin paper   |
| File Information | 139_49-54.pdf   |



## しゅう酸水溶液における SUS 304 ステンレス鋼の腐食

諸 住 高 森 谷 誠  
小 倉 和 美 竹 元 良 明

(昭和62年9月30日受理)

### Corrosion of SUS304 stainless steel in oxalic acid solution

Takashi MOROZUMI, Makoto MORIYA, Kazumi OGURA  
and Yoshiaki TAKEMOTO  
(Received September 30, 1987)

#### Abstract

The corrosion rate of oxidized and unoxidized SUS304 stainless steel was measured in 0.1M oxalic acid at 80°C under the potentiostatically polarized conditions.

The dissolved amounts of Fe, Cr and Ni were determined by atomic absorption analysis after 166 min of polarization as a function of the potential. The corrosion potential and the sweep potentiostatic polarization curve were also measured in the same solution.

The unoxidized specimen was severely attacked at the cathodic potential between  $-200$  and  $-700$  mV vs Ag-AgCl. Similar cathodic corrosion was also found, but with a decreased dissolution rate, for oxidized specimens. Since the corrosion potential of the alloy situated nearly at the boundary of active passive transition, both specimens frequently suffered localized attack due to insufficient passivation during spontaneous immersion.

The dissolution rate of the surface oxide was slightly effected by the electrode potential within the active and the passive regions. Therefore, weakly anodic polarization is desirable for the dual purposes of the effective dissolution of surface oxide and the protection of substrate alloy surface.

#### 1. 緒 言

原子炉冷却回路の化学除染は、放射性金属酸化物の溶解除去に目的があるが、この時に用いる除染剤は下地の金属材料にたいして非侵食性であることが要求される。したがって、除染剤による腐食に関する基礎データは、金属酸化物の溶解性にたいするそれとともに、処理工程の設計と除染剤の選定にあって不可欠なものとなる。元来、原子炉冷却回路には安全性と信頼性の建前から耐食性のすぐれた材料が使用されているが、これは主に高温高圧下の運転条件を対象としたもので、化学除染のような臨時的なものにたいしては、その都度、処理条件の合理化を図り対処する以外にない。

さて、ステンレス鋼のような耐食合金のすぐれた耐食性は、不働態皮膜の安定性にに基づいてい

る。そのため、金属酸化物（クラッド）溶解と不働態皮膜の破壊は多分に共通の性格をもつ化学現象であり、前者の効果的な溶解除去と下地の腐食防止は本質的に相矛盾した要求である。そこで、下地の完全防食は期待しえないにしろ、腐食を最小限にとどめうる処理の開発が必要とされている。その基礎として、化学除染剤による各種金属材料の耐食性データの整備が要求される。

この研究においては、代表的な化学除染剤であるしゅう酸水溶液中における SUS304 ステンレス鋼の腐食挙動を、各種の電気化学測定法などにより検討しており、とくに定電位分極下の腐食速度の測定により、顕著なカソード腐食現象が存在することが明らかにされた。その主要な成果について報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

SUS304 ステンレス鋼の受領材を実験試料として用いた。厚さ 1.5 mm の板材を 10×10 mm の試験面に 2×10 mm の枝をつけた形に切り取り、#1000 までのエメリー紙で研磨、ついで 0.2 μmφ のアルミナ粉によるバフ研磨して鏡面に仕上げた。枝の先端に導線をスポット溶接し、この部分を 6 mmφ のガラス管に封入、試験面を残した試料の周縁、裏面と封入部をシリコン系樹脂（スリーボンド 1215）で被覆した。空気中で樹脂を数日間乾燥固化させた後、実験に供した。実験の直前に試料表面を水洗とアセトン洗浄した。

試料面の酸化処理には、導線のスポット溶接前の状態で超音波洗浄してから、セラミック製ポートにのせ、電気炉中で所定時間加熱処理する方法を採用した。酸化処理ののち、枝の部分の酸化物を削り取って導線をスポット溶接し、以後は未酸化試料と同様の処理を行った。ただし、洗浄処理は省略した。試料の酸化温度は 550℃、酸化時間は 4 h とした。

### 2.2 電気化学諸測定について

各種の電気化学測定と腐食測定には通常の型の測定装置を用いた。電解セルには内容積 200 ml の小型のものをを用い、これに所定量の試験溶液をみだし、脱酸素が必要な場合には N<sub>2</sub> ガスを吹き込んだ。照合電極には銀-塩化銀電極、対極には白金電極を、定電位分極特性および腐食電位の測定には日亜計器製 HP-E500 型ポテンシオスタットを使用した。分極特性は電位走査法により、電解電流が 10<sup>-4</sup> μA/cm<sup>2</sup> の範囲内となる電位領域をめどとして測定した。電位走査の早さは 5 mV/min とした。

一定電位下の溶解速度の測定は次の実験操作によった。ポテンシオスタットに接続して一定電位を保持し電流の時間変化を追跡しながら、所定時間ごとに所定量の溶液試料をとりだして原子吸光分光法により分析した。この測定の時には電解セルは上述よりも、やや大きめのものを使用し、セル中の溶液量を 200 ml、1 回の採取試料液量を 20 ml とした。試料採取のたびに新しい溶液 20 ml を補給することとした。試料採取の時間は、5, 10, 20, 40, 80 および 166 min とし、原子吸光法により Fe, Ni と Cr を決定した。溶液の部分交換にたいする補正を行って、各試料採取時間に対応する各元素の溶出量は次式によって計算した。

$$M_n = 200(C_n - C_0) + 20 \sum_{j=1}^n (C_j - C_0)$$

ただし、n は試料採取の回数、C<sub>n</sub> は n 番目の試料中の分析元素の濃度 (ppm)、C<sub>0</sub> は試験開始前に溶液中に存在するブランク値である。

### 3. 実験結果

#### 3.1 腐食電位

Fig. 1は0.1 M しゅう酸水溶液における未酸化 SUS304 試料の腐食電位測定結果の一例を示している。80℃においては、浸漬後数 s で-100 ないし-200 mV、もしくは、それ以下のほぼ定常の値になる。80℃以下の温度では、初期の数 10 s 程度から 100 s 程度の短時間に、+400 mV 程度の高電位を示すが、やがて急速に低下して上述の定常値に落ち着く。同じ条件で、鉄の腐食電位は-500 mV 程度であるから、それよりも 300 mV ほど貴である。

#### 3.2 電位走査法による定電位分極特性

未酸化および酸化試料について測定した定電位分極特性を Fig. 2 に示す。測定温度は 80℃、電位走査速度は 25 mV/min とした。-200 mV より卑の電位における電流の上がり部分はカソード電流のものであり、それより貴の電位域のものはアノード電流である。カソード電流のほうは電位の下降とともに単調に増大しているのに対し、アノード域の測定結果は不動態の特徴を示している。電位が腐食電位から貴方向に上昇するにつれて、始め小さな活性態のピークが見られるが、-200 mV を少し越えたところで $0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の不動態保持電流となる。この状態は 300 mV 付近まで続き、その後過不動態となり、800 mV を越えたところで酸素発生が始まる。

酸化試料の場合は、未酸化試料に比べ、カソード側は分極の大きなところで電流がやや小さくなる程度の差しかないが、アノード側は不動態から過不動態にかけての挙動に若干の差がみら

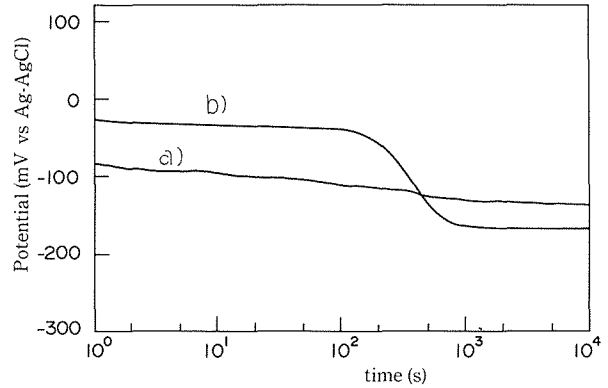


Fig. 1 Corrosion potentials of oxidized and unoxidized SUS304 stainless steel specimens in 0.1M oxalic acid solution at 80℃: curve a) unoxidized specimen, curve b) oxidized specimen.

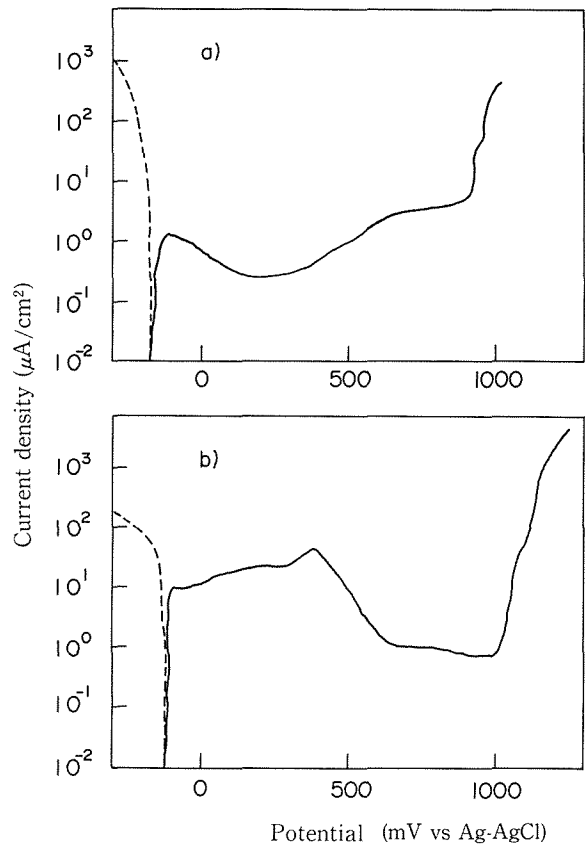


Fig. 2 Sweep potentiostatic polarization curves of SUS304 stainless steel in 0.1M oxalic acid at 80℃ (solid and broken lines denote anodic and cathodic polarizations, respectively): a) unoxidized, b) oxidized specimen.

れた。-200 mV から 500 mV までは  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  程度の比較的大きな電流が流れるが、600 mV を越えたところで、未酸化試料の不動態電流に近い値まで減少する。この状態は 1,000 mV まで続き、以後、酸素発生域に入った。一定電位における電流の時間変化をみると、-300 mV から 200 mV では最初カソード電流が流れ、20 s ないし 500 s で極性が変化して 20 ないし  $70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  まで増大し、以後ゆっくり減少した。

### 3.3 定電位下の溶解速度曲線

Fe, Ni と Cr の三成分溶出量の時間変化は分極電位により相違しているが、一般傾向として、未酸化試料では溶出量の多い時には時間にほぼ比例して増大し、少ない時は時間が長びくにつれて頭打ちの傾向を示している。Fig. 3 は未酸化試料について 166 min までの積算溶解量の電位依存性を示したものである。これによると、-200 から -800 mV にかけてのカソード域において顕著な溶解が起こり、-400 から -600 mV の間において極大に達した。カソード腐食現象の存在を明確に示した。

分極後の試片表面の SEM 観察で、この電位領域においてかなり激しく全面腐食痕が認められた (Fig. 4a)。-800 mV より卑電位あるいは不動態電位域ではほとんど腐食が起っておらず、全く対照的である。酸素発生電位付近で僅かに粒界腐食がみられたが、上述のカソード腐食に比べると侵食の程度は少ない。

Fe, Ni, Cr の三成分の溶解比率は、どの電位においても、母材組成とほぼ等しく、選択溶解の徴候はほとんど認められなかった。

Fig. 5 は酸化試料についての 166 min 溶解量の測定結果を示している。この場合も母材組成と同元素比率の溶解が認められるが、その電位依存の詳細は未酸化試料の場合と若干異なっている。たとえば、-300 mV から -450 mV のカソード域において腐食量の極大がみられるが、このカソード腐食の範囲は狭く、-500 mV より卑の電位で急速に溶解量が減少している。また、-200 mV から 300 mV までの不動態域で、各金属イオンの溶出が認められるが、この電位域では下地面の侵食がほとんど認められないので、これは酸化物の溶解によるものであることがわかる。溶解量の時間変化は、どの電位でも、最初の 15 min まではやや少なめであり、このあと時間にはほぼ比例して増大するという一般傾向がみられた。

定電位溶解後の試料面の SEM 観察結果では、-800 から -500 mV まではまったく下地面の腐食は認められないが、-450 mV からの貴の電位側にかけて腐食が見られた (Fig. 4c と d)。酸化物が一部残存する場合もあり、酸化物が溶け去ったあとの金属面に全面腐食と粒界腐食の痕が認められた。自然電極電位に近い -250 mV 付近での下地面の腐食は点食の形をとっている。ちなみに、酸化試料の -300 mV における溶解量  $70 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  をすべて酸化物に由来すると仮定すれば、マグネタイトとして計算した酸化物層の厚さは  $0.2 \mu\text{m}$  に相当する。SEM 観察で酸化物の残存はほとんどなく、あってもごく僅かであるが、同時に下地面での腐食痕も多少認められるので、上述の厚さ値は酸化物層厚さの上限とみるのが妥当であろう。

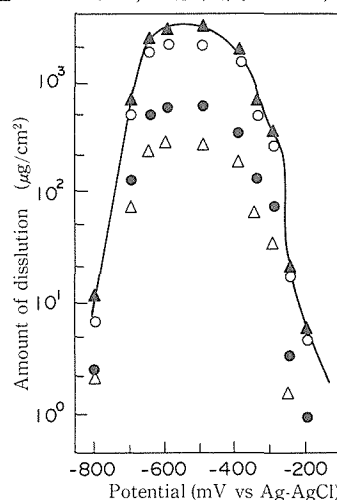


Fig. 3 Dissolved amounts of major alloy elements after 166 min of potentiostatic polarizations of unoxidized specimen:  $\blacktriangle$  all elements,  $\circ$  Fe,  $\triangle$  Ni,  $\bullet$  Cr.

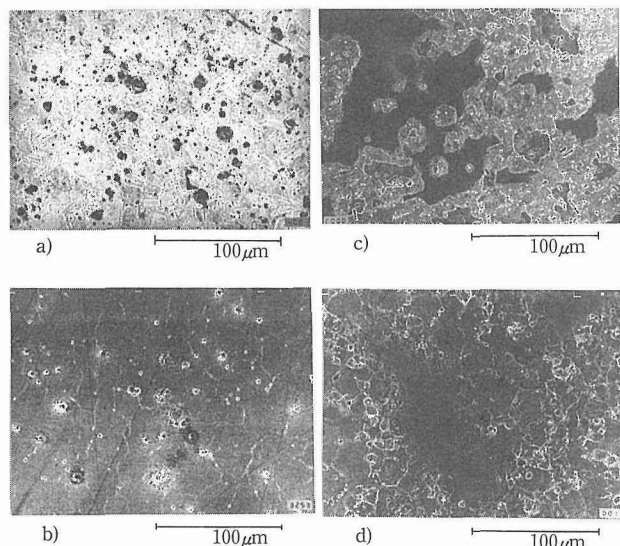


Fig. 4 SEM photographs of specimen surface after 166 min polarization at various potentials: a) unoxidized specimen at  $-400\text{mV}$ , b) unoxidized at corrosion potential, c) oxidized at  $-450\text{mV}$ , d) oxidized at  $-300\text{mV}$  vs Ag-AgCl.

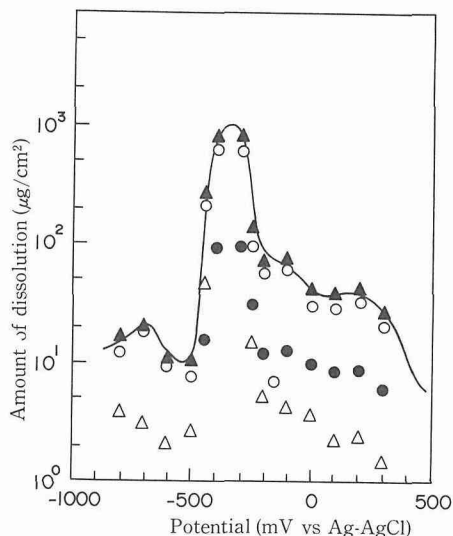


Fig. 5 Dissolved amounts of major alloy elements after 166 min of potentiostatic polarization of oxidized specimen: ▲all elements, ○Fe, △Ni, ●Cr.

#### 4. 考 察

無機酸水溶液における鉄酸化物電極の溶解については、電位依存性に注目した Engell<sup>1)</sup>あるいは Vermilyea<sup>2)</sup>らのよく知られた研究がある。金属酸化物はイオン結晶であり、これを構成するアニオンとカチオンの結晶から溶液への移行速度がそれぞれ界面電位に依存するため、酸化物全体としての溶解も電位に依存するというものである。これらのモデルを継承した研究はわが国でもいくつかみられる<sup>3)~5)</sup>最近、Allenら<sup>6)</sup>はこのモデルにたいし批判的な見解を示した。確かに、酸化物溶解速度の電位依存性が認められるが、それは電位によって酸化物の表面組成が変化し、その半導体的性質に影響するためであるとしている。

鉄酸化物の酸溶解については、FeOとFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>電極にたいする実測例があり、両者の電位依存の様子はかなり異なっており、その特性も単純ではない。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の場合は、溶解速度は200 mV vs SCE付近に極大が現れ、この電位を境として、貴側と卑側では電位依存の傾斜が変わることが知られている。この変化はVermilyeaモデルでは両イオンの移行過程にたいする透過係数の相対比が変わるためと説明されている。これらの理論の検証に用いられている実験データを見ると、傾向としては著者らの結果と似ているが、通常の電気化学反応に比べると溶解速度の電位による変化はむしろ小さいものである。したがって、酸化物溶解過程の能率を問題にする限りでは、選ぶうる電位の幅は広いと言える。

Fig. 5に示した酸化試料の溶解速度たい電位の関係は、水流ら<sup>3)</sup>によるFeO電極にたいする測定結果と一見類似している。しかし、 $-300\text{mV}$ 付近の際立って高いピークは下地金属のカソード溶解ともみられ、必ずしも酸化物の溶解そのものとは見なしえないので、同一の特性と断定できない。

最近、沢ら<sup>7)</sup>は炭素鋼の表面に付着したマグネタイトを、EDTA 水溶液中分極条件で溶解する研究を行っている。それによると、鉄酸化物の溶解速度は $-1.25\text{ V vs SCE}$ 付近で最大となり、また、 $-0.5\text{ V vs SCE}$ より貴のアノード域において下地の炭素鋼表面の腐食が起こることを示している。この実験事実にもとづいて、彼らは、下地金属を保護しながら酸化物を能率的に溶解させるには、金属の腐食電位、 $-0.75\text{ V vs SCE}$ 、よりも卑で、最大溶解速度が得られる電位よりも貴側に設定することが望ましいと結論した。しかし、この結論はステンレス鋼の場合にはこの電位域で激しいカソード腐食が起こるので適用できない。前述のように、腐食電位よりやや貴の不働態域が酸化物の溶解と下地金属の保護の両面から適当である。

最後に、ステンレス鋼にたいするしゅう酸の腐食性に簡略に付言する。しゅう酸などの有機酸は自然腐食条件においてある場合には侵食的であり、また、少し条件が変わると非腐食性となる。一般に、酸性あるいは高温になるほど腐食的であるが、少し低温になったり pH が中性側に寄って侵食性が弱まると腐食が止まる。その原因は腐食電位よりやや卑の電位のカソード電流域に、活性態化による活発な腐食状態が潜在しており、腐食電位付近に活性態から不働態への転移領域が位置している。不働態が完全でないで腐食が起こる。 $80^{\circ}\text{C}$ 、 $0.1\text{ M}$  しゅう酸水溶液に自然浸漬した状態は正にその状態に該当しており、自然浸漬試片上に粒界にみる弱い腐食痕と多数のちらばった点食痕のような局部腐食の存在は、そのような不完全な不働態化を示唆している (Fig. 4b)。

酸化試料の場合、酸化物層の除去された表面部分に未酸化試料と同様な腐食痕がみられた。また、残留する酸化物表面を注意ぶかく観察すると、酸化物溶解の開始点が散在し、そのあるものが下地金属面の粒界に沿って並んでいる様子が見られた。このことは、下地面の原子配列の乱れに強く影響されて酸化物中に現れた欠陥が、酸化物溶解の開始に与えることを示唆している。表面酸化物の溶解は局所によって遅速があり、早く溶解しつくした部分では下地面の腐食が始まっている。要するに、試料面全体としてみれば、酸化物の溶解している一方で、同時に下地面の侵食も行われているわけで、早期に酸化物が消失した面の防食はつねに配慮しなければならない。

この研究は文部省科学研究費（一般研究 B）によって行われたものである。

## 引用文献

- 1) Engell, H. J.: Z. Physik. Chem., N. F. 7 (1956), p. 158
- 2) Vermilyea, D. A.: J. Electrochem. Soc., 113 (1966), p. 1067
- 3) 水流 徹, 財津知久, 春山志郎: 電気化学, 45 (1977), p. 405~410
- 4) Seo, M. & Sato, N.: Boushoku Gigutsu, 24 (1975), p. 309~402
- 5) 永山政一, 川村静夫: 防食技術, 13 (1964), p. 515~524
- 6) Allen, P. D., Hampson, N. A. & Bignold, G. J.: Surface Technology, 12 (1981), p. 199~204
- 7) 沢 俊雄, 古谷保正, 澄田修正: 防食技術, 33 (1984), p. 509~515