不動態ステンレス鋼の耐食性に及ぼすエッチング

前処理電位と不動態化処理電位の影響*

柴田 俊夫** 岡本 剛***

Effect of the Potential of Etching Treatment and Passivation
Treatment on the Stability of Passive Stainless Steels

Toshio Shibata† & Go Okamoto††

† Metals Research Institute, Faculty of Engineering,
Hokkaido University (Nishi 8-chome, Kita 13-jo,
Sapporo-shi, Japan)†† Faculty of Science, Science University of Tokyo
(1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan)

Stability of the passive 18-8 steel in acid solution is found to depend on the potential during the etching treatment as well as the passivation treatment. The potential of the steel during the passivation treatment is controlled by changing the concentration of nitric acid solution or by using a potentiostat. Also a constant potential of the steel during the etching treatment is attained in a dilute nitric acid solution or in a concentrated sulphuric acid solution with or without applying the external polarization. Stability which is decided by measuring the self-activation time in oxygen-free sulphuric acid solution increases with increasing the potential of the passivation treatment, and a critical potential, at which the stability changes abruptly, is admitted irrespective of the method of the passivation treatment, i.e., chemical passivation or potentiostatically controlled passivation. Structural changes of the passive film are concluded to take place at this critical potential of 0.4 volt (vs. SCE). Etching potential, also, changes the self-activation time of the passive steel treated at a constant passivation condition. The maximum stability is obtained at $-0.32V$ of the etching potential. This fact is explained by assuming the selective enrichment of chromium on the surface before passivation.

1 ま え が き

ステンレス鋼の耐食性が、表面の履歴、すなわち不動態化する以前の前処理条件¹⁾や不動態化処理条件²⁾によってさまざまに変化することはよく経験されるところである。われわれはすでに不動態皮膜の構造が皮膜形成電位、すなわち不動態化処理電位によって変化し、これとともに耐酸化性や酸中における耐食性が大きく変化することを報告^{3,4)}した。

ところでステンレス鋼のような合金では、エッチングまたは活性化前処理によって、表面への特定成分の濃縮や、あるいは特定の腐食生成物の沈積が生ずると考えられる。これらがその後形成される不動態皮膜の性状を支配するであろうことは容易に想像されるが、この点についての研究は少ない。

本研究においては、硝酸による化学的不動態化、あるいはポテンシオスタットを用いた定電位不動態化によって得られる不動態化オーステナイトステンレス鋼の耐食性に対する、不動態化処理や前処理エッチングの影響を、とくに電位に着目して調べ、分極曲線との比較から特定成分の濃縮の可能性を検討した。

* 昭和47年2月 北海道腐食研究会(札幌)において発表

** 北海道大学工学部附属金属化学研究施設(札幌市北13条西8丁目)

*** 東京理科大学理学部(東京都新宿区神楽坂1の3)

2 実 験

試料は SUS 27 のオーステナイトステンレス鋼であり、その組成を Table 1 に示した。2mm 厚さの板材から、Fig. 1 に示した形状の試片を切り出し、0/6 番のエメリー仕上げの後、真空中で 1,100℃×10 分の溶体化処理を行ない、これを急冷した。ふたたび 0/6 番のエメリー紙で表面を研磨した後、試片の柄部に直径 1.8mm のステンレス鋼線を点溶接し、これを導線をかねた支持棒とした。

表面活性化のためのエッチング前処理、およびその後の不動態化処理、ならびに不動態化した鋼の耐食性を判定するための酸素を含まない濃硫酸中における自己活性化時間の測定などの条件について、まとめて Table 2 に示した。電位や温度などの影響を知るために、エッチング処理と不動態化処理の条件をいろいろと変えたが、それらの組合せを Table 2 に A から E までに示してある。

たとえば A の実験では 0/6 番研磨仕上げした鋼試片を、50℃ の 10% HNO₃ 中に浸漬し 10 分間保つ。その時の鋼の試片浸漬中の電位は Fig. 2 に示したように、-0.1 V から -0.045 V (vs. SCE) に変化する。この 10 分後の最終電位を Table 2 に、エッチング電位、*E_{etch}* として (-0.045 V) のように示した。その後鋼試片を取り出し、蒸留水で洗浄後、50℃ の 10% から 60% までの種々の濃度の硝酸溶液中に浸漬する。鋼試片の電位は、Fig. 2 に示したように時間とともに貴になるが 60 分後にはほぼ一定の値を示すようになる。このときの 60 分後の浸漬電位を、不動態化処理電位、*E_{p.t.}* として (0.14~0.89V)

Table 1. Composition of the steel.

Cr	Ni	C	Mn	P	S	Si
19.19	8.09	0.07	1.20	0.034	0.008	0.55

Table 2. Various conditions examined for the etching treatment and the passivation treatment.

	Etching				Passivation				Self-activation
	Reagent	Temp. (°C)	Time (min)	Potential (V. vs. SCE)	Reagent	Temp. (°C)	Time (min)	Potential (V. vs. SCE)	
A	10% HNO ₃	50	10	(-0.045)*	10~60% HNO ₃	50	60	(0.14~0.89)	30% H ₂ SO ₄ sat. with N ₂ at 50°C
B	30% H ₂ SO ₄	50	10	(-0.34)	1~60% HNO ₃	{50 20 30}	60	(0.23~0.77)	
	30% H ₂ SO ₄	50	10	(-0.34)	1~60% HNO ₃		60	(0.23~0.77)	
	30% H ₂ SO ₄	50	10	(-0.34)	1~60% HNO ₃		60	(0.23~0.77)	
C	30% H ₂ SO ₄	50	10	{-0.25 -0.34 -0.37}	1~60% HNO ₃	50	60	(0.13~0.75)	30% H ₂ SO ₄ sat. with N ₂ at 70°C
D	30% H ₂ SO ₄	50	10		1N H ₂ SO ₄	50	60	(0.2~0.7)	
E	1.30% H ₂ SO ₄ +2.1N H ₂ SO ₄	70 30	1 10		-0.65~ -0.25	1N H ₂ SO ₄	30	30	

* Numerical value in the bracket indicates the natural potential attained at the end of the treatment.

のように Table 2 中に示してある。Table 2 中で ( ) をつけて示した電位値は、いずれも処理における最終的に到達した自然浸漬電位を意味している。ポテンシオス

Fig. 1 Shape and dimensions of the specimen.

Fig. 2 Change of the potential during the treatment of etching and passivation.

Fig. 3 Change of the potential during the treatment of etching and passivation.

タットによる定電位エッチング処理,あるいは定電位不動態化処理の場合には,電位の値は( )をつけずに示してある。

不動態化処理を行なった試片を溶液から取り出し,蒸留水で洗浄後,50℃の窒素飽和30%硫酸中に移し,その電位変化を追跡した。そのときの活性化電位まで降下し,水素発生に至る時間を測定し,これを自己活性化時間, τ_a , として不動態化ステンレス鋼の耐食性を判定した。なお,この場合のみ溶存酸素を除去する目的で,精製窒素ガスを30%硫酸溶液に飽和させ,実験中も溶液上に連続して窒素ガスを流した。これ以外のエッチング処理,および不動態化処理においては,いずれも空気開放下の溶液を用いた。なお自己活性化の実験はAからDまでは50℃で行なったが,Eのみは実験時間を短縮する目的で70℃で行なった。電位はいずれも飽和カロメル電極に照合して測定し,そのままの値で示してある。

3 実験結果

3.1 硝酸不動態化処理における浸漬電位

Fig. 2に, Table 2に示したAの条件でのエッチング処理,および不動態化処理中における鋼電位の時間的変化を示した。この場合エッチングは10%硝酸で行なったが,浸漬中の電位は,図にみられるように-0.1Vから-0.034Vに変化する。この電位は,分極曲線上では不動態域にある。Fig. 3はBの条件,すなわち30%硫酸エッチングと硝酸不動態化を組合せた場合の変化である。エッチング電位は-0.34Vであり,完全な活性状態電位域にある。

不動態化処理中の電位は, Fig. 2においても Fig. 3においても時間とともに貴方向に変化し,また硝酸濃度が高いほど貴の値をとる。Fig. 4に硝酸濃度に対する,60

Fig. 4 The potential of the passivation treatment attained in the nitric acid solution of various concentration.

Fig. 5 Change of the potential of the passivation treatment with change of temperature of nitric acid solution.

分後の不動態化処理電位, $E_{p.t.}$, を示した。図中の2本の曲線は,30%硫酸エッチングの場合と,10%硝酸エッチングの場合とを示しているが,前者の曲線は後者に比べて,低濃度域においてずっと貴の電位をとる。Fig. 3と同様なBの条件で,不動態化処理の温度のみを変化させた場合の結果を Fig. 5に示した。図から明らかなように,不動態化処理温度が高い場合には,同濃度の硝酸を用いても,鋼の最終電位は高くなることがわかる。とくに温度の影響は0.5Vよりも卑の電位領域で著しい。

Fig. 6 Potential decay of passive steels during the self-activation process.

HNO₃: ●: 60%, ○: 50%, ⊙: 40%, ⊕: 35%, ⊗: 30%,
⦿: 20%, ○: 10%, ⊖: 5%, ⊙: 1%

Fig. 7 Relation between the self-activation time and the potential of the passivation treatment in the nitric acid solution.

3.2 自己活性化時間

Bの条件で処理した不動態化試片の30%硫酸、50°C、中での自己活性化過程における電位の変化をFig. 6に示した。鋼試片の電位は不動態域の電位から急速に卑方向へ変化し、0V近傍に停滞した後、再び急速に変化して-0.38Vの活性状態電位に達する。この電位において激しい水素発生が認められる。

Fig. 8 Relation between the self-activation time and the potential of the passivation treatment in the nitric acid solution at 50°C, 30°C and 20°C.

図からも明らかなように、高濃度の硝酸を用いて不動態化した試片ほど活性化するまでの時間が長い。すでに述べたように、高濃度の硝酸を用いるほど不動態化処理電位は貴の値をとるが、この値と自己活性化時間との関係を示したのがFig. 7である。

すなわち高濃度の硝酸を用いると、鋼の不動態化処理電位を貴にすることができるが、それとともに自己活性化時間が長くなることがわかる。またFig. 7から明らかなように、同じ不動態化処理電位でも、エッチング方法によって自己活性化時間は大きく変化する。すなわち10%硝酸エッチングの場合に比較して30%硫酸エッチングの場合のほうが、自己活性化時間は一般に長くなっている。また両者の場合とも、ほぼ0.5Vを境としてそれよりも貴の電位域で自己活性化時間が長くなる。

Fig. 8はおなじ30%硫酸エッチングの場合について、硝酸不動態化処理の温度を変化させたときの自己活性化時間の不動態化処理温度依存性を示したものである。Fig. 7と同じく、いずれの処理温度においても0.5V近傍より貴の電位域で、自己活性化時間は大きくなっている。そして処理温度の影響は低電位域で大きい。

3.3 自己活性化時間に及ぼすエッチング電位の影響

Fig. 7で示したように、30%硫酸エッチングでは10%硝酸エッチングよりも自己活性化時間は長い、このときのエッチング電位を調べてみると、図中に示したよう

Fig. 9 Relation between the self-activation time and the potential of the passivation treatment in the nitric acid solution. The etching treatment is applied at a constant potential by using a potentiostat.

Fig. 10 Relation between the self-activation time and the potential of the passivation treatment. The potential during either the etching treatment or the passivation treatment is controlled by a potentiostat.

に30%硫酸エッチングの場合は $E_{\text{etch.}} = -0.34\text{V}$ であり、10%硝酸エッチングの場合には $E_{\text{etch.}} = -0.045\text{V}$ である。すでに述べたように -0.34V は完全な活性態電位域にあり、活発な水素発生を伴ってエッチングされる。しかしこれに対して、 -0.045V は不動態電位域にあり、この場合には、0/6 研摩面はその光沢を保ったまま、少し溶解するのが認められるのみである。このように不動態化ステンレス鋼の自己活性化時間が、不動態化処理以前のエッチング電位に依存することが明らかとなったので、活性態域の三つの電位を選んで、自己活性化時間に対するエッチング電位の影響を調べた。結果を Fig. 9 および Fig. 10 に示した。Fig. 9 は硝酸不動態化の場合であり、Fig. 10 は1N硫酸中でポテンシオスタットを用いて定電位的に不動態化した鋼についての結果である。Table 2 の C, D に示したようにエッチングはいずれも30%硫酸中でポテンシオスタットを用いて定電位に保つことによって行なった。

Fig. 9, Fig. 10 とも $E_{\text{p.t.}} = +0.5\text{V}$ より卑の不動態処理電位において、 $E_{\text{etch.}} = -0.34\text{V}$ の場合に最も大きい自己活性化時間を示している。なお Fig. 9 においては、 $E_{\text{p.t.}} = 0.3\text{V}$ より卑の電位域に、 τ_a の異常な増加が認められるが、この原因は明らかでない。

Fig. 11 は、とくに不動態化処理電位を一定とした場

Fig. 11 Charge of the self-activation time against the etching potential applied by a potentiostat. After etching, all of the specimens are passivated at a constant condition of $+0.3\text{V}$ for 30 min.

合の自己活性化時間に対するエッチング電位の影響を示

Fig. 12 Polarization curves for 18-8 stainless steel and its constituent metals, i.e., Fe, Ni and Cr. The schematic sketch indicated in the upper part of the figure is a model of the film formed in the corresponding potential region.

したものである。この場合実験時間を短くするために、不動態処理時間を短くし、また自己活性化過程の温度を高くした、Table 2 の E の条件で実験を行なっている。図より明らかなように、 $E_{\text{etch.}} = -0.32\text{V}$ 近傍に最大の τ_a が認められ、それよりも貴の電位でも卑の電位でも τ_a は短くなる。また貴の電位では τ_a に大きなバラツキが認められる。

4 考 察

4・1 自己活性化時間と不動態化処理電位の関係

Fig. 7~10 などから明らかなように、硝酸による不動態化処理によっても、あるいはポテンシオスタットによる定電位不動態化処理によっても、鋼の自己活性化時間はエッチング電位が同一ならばそのときの不動態化処理電位によって決定されている。すなわち鋼表面に生成する不動態皮膜の耐食性が、その生成時の電位によって決定されていることを示すものである。また 0.5V 近傍を境界として、それよりも貴の電位域で不動態化処理をすると、不動態化鋼の自己活性化時間は著しく増大する。著者らは皮膜の生長速度則を検討した際⁵⁾に、速度則の定数が 0.4V を境として変化することを見いだしたが、上に述べた耐食性の変化はこの速度則の定数の変化する

電位 0.4V より始まっているものと考えられる。またすでに報告⁵⁾したように、0.4V より卑の電位域では不動態皮膜中の結合水が、貴の電位域に比べて多く、この結合水が自己活性化過程での反応活性点となっていると考えられる。すなわち比較的多い結合水に対応して自己活性化時間が短くなっているのであろう。

Fig. 12 に Cr^{7+} , Ni^{2+} , Fe および 18-8 ステンレス鋼の分極曲線を示した。Cr は -0.2V より不動態となり、0.9V より電流増加を示し過不動態溶解をする。ステンレス鋼の分極曲線もほぼ一致した挙動を示していることがわかる。すなわちステンレス鋼の分極曲線は Cr の分極曲線を基本として、それに Fe と Ni の分極曲線を重ねることによって得られると考えてよさそう。

ところで鉄のフラード電位は Franck⁹⁾ によれば $\text{pH} = 0.35$ で 0.32V (vs. SCE) であり、Ni のそれは佐藤⁹⁾によれば 0.22V (vs. SCE) である。したがって Fig. 12 にみられるように Fe は約 0.3V 以下では大きな溶解電流を示し、Ni は約 0.2V 以下で同様に大きな溶解電流を示す。その結果ステンレス鋼の -0.2V から 0.9V にわたる広い不動態電位域のうちで、Fe と Ni のフラード電位以下の電位領域では、Fe と Ni は溶解し Cr のみが不動態を示すと考えられる。

このようにステンレス鋼と、その 3 種の構成元素の分極曲線との比較から、ステンレス鋼の耐食性の変化する 0.4V なる電位は、主として Cr によって生ずる不動態電位域から、Cr, Ni, Fe の三者が共存して不動態を生ずる電位域へ変化する臨界電位と考えるのが妥当であろう。エリプソメトリーの結果⁴⁾によれば、0.4V より卑の電位域では皮膜厚さは比較的うすいが、0.4V より貴の電位域では厚く、しかも皮膜厚さ増加の電位依存性も大である。Cr の不動態皮膜はきわめてうすいことが知られている¹⁰⁾が、この事実も 0.4V 以下の電位域の皮膜が主として Cr 不動態皮膜からなることを示唆しているものと考えられる。

Fig. 12 の図中上部には、従来の結果および上の考察から推定される不動態皮膜を示した。~0.4V まではうすいが、結合水を含む Cr 酸化物皮膜、0.4V ~ 0.9V では比較的厚い (Fe, Ni, Cr) 酸化物皮膜、0.9V 以上では Cr, Ni の過不動態溶解が進行するので Fe 主体の皮膜と推定している。なお、Ni の不動態皮膜がきわめてうすい^{11,12)}ことや、Fe-Cr-Ni 合金上の不動態皮膜の厚さや、その電位依存性あるいは屈折率が純 Fe のそれとほとんど同じ¹³⁾ことから考えて、0.4V 以上における 18-8 ステンレス鋼の不動態皮膜の主体は Fe 酸化物と考えてよいようである。

4・2 自己活性化時間に対するエッチング電位の影響

硝酸による不動態化処理の場合においても (Fig. 7,

Fig. 9), 定電位不動態化処理の場合においても (Fig. 10), τ_a に及ぼすエッチング電位の影響は大きい。ステンレス鋼中の各成分はエッチング処理中の電位に応じて、それぞれ異なった溶解速度をとるが、このような溶解速度の相異は必然的に特定成分の選択的な濃縮をもたらすものと考えられる。エッチング処理中に濃縮した特定成分がその後の不動態化処理によって生成した皮膜の主成分となって τ_a を変化させると考えてよからう。

いま一定のエッチング電位について考えてみると、溶解電流の大きな成分は、小さな成分に比して溶解しやすく、後者が表面に濃縮すると予想される。また成分間の溶解速度の差が大きいほど、また処理時間が長いほど選択的濃縮の可能性が大きくなると考えられる。

平衡電位値とは異なり、速度パラメータについては純金属についても明確に与えることはできないので、現在のところ濃縮を定量的に論ずることはできない。しかしながら定常分極曲線を比較することによって、おおよその溶解と濃縮の傾向を知ることができる。

Fig. 13 に活性電位域における Fe, Cr, Ni および 18-8 ステンレス鋼の定常分極曲線と、Fig. 11 で得られた τ_a の値とを比較して示した。図から明らかなように、 τ_a の極大を示すエッチング電位は -0.32 V 近くであって、この電位においては Cr および Ni のアノード電流が減少し、それとは逆に Fe のアノード電流が増大している。つまりこの -0.32 V 近くの電位においてはステンレス鋼表面の Fe は選択的に溶解し、Cr と Ni が残留する可能性が大きいと推定される。したがってエッチング後引き続き不動態化処理をした場合、エッチング中に濃縮された Cr と Ni が生成した不動態皮膜の主要成分となっているものと考えられる。ただし $+0.3\text{ V}$ で不動態化処理を行なっているので、Ni は不動態化処理中に溶解してしまう可能性があり、結局 Cr が皮膜主要成分となっているであろう。このような Cr の濃縮の結果、生成した不動態皮膜の耐食性が増大したものと考えられる。

また図から明らかなように、Cr の溶解電流の極大値が認められる電位までエッチング電位を卑にすると、 τ_a が減少するが、これは -0.32 V の場合とは逆に Cr が選択的に溶解し去ることによるものとして説明できる。上に述べた考察において各成分は合金化しても分極曲線の形状には変化がないと仮定しているが、この仮定は最も荒い近似であって実際は変化があると考えるべきであろう。

5 結 論

酸性溶液中における不動態化ステンレス鋼の耐食性が、エッチング処理電位および不動態化処理電位によって決定されることを見いだした。

10% 硝酸あるいは 30% 硫酸溶液を用いた化学エッチ

Fig. 13 Comparison between the polarization curves for 18-8 stainless steel and pure metals in the active potential region and the self-activation time of the passive steels, which are obtained at a constant passivation potential of 0.3 V after the etching treatment at various potentials indicated in the figure.

ング、あるいは硫酸溶液中でポテンシオスタットを用いて定電位エッチングによって表面を活性化処理した。不動態化処理の場合も化学的および定電位的な方法を用いた。すなわち化学的不動態化処理においては種々の濃度の硝酸中に鋼を浸漬して、鋼電位を活性電位域から不動態電位域へ変えた。また硫酸中においてはポテンシオスタットによって定電位的に鋼電位を不動態電位域に設定した。

酸素を取り除いた窒素飽和 30% 硫酸溶液中において、不動態化鋼の自己活性化に伴い、鋼電位は不動態域の電位から活性電位域の電位にまで卑方向に変化する。このときの自己活性化に要する時間—自己活性化時間—を測定して、不動態化鋼の耐食性を判定した。処理方法すなわち化学的不動態化処理あるいは定電位不動態化処理にかかわらず、自己活性化時間は不動態化処理電位を貴方向にすると増大し、またその値が急激に変化する電位が認められる。18-8 ステンレス鋼および Fe, Cr, Ni の分極曲線の比較から、この電位に近い 0.4 V なる臨界電位において、不動態皮膜が結合水の多い Cr 酸化物型から (Fe・Cr・Ni) 酸化物型に変化するものと推定された。その変化に伴い耐食性が急変すると結論された。

同じようにエッチング電位も不動態化鋼の自己活性化

時間を変化させる。最大の耐食性は -0.32V なる活性態電位においてエッチングしたときに得られた。純金属の分極曲線はこの電位においてクロムが選択的に濃縮することを示している。(昭和47年1月27日受理)

文 献

- 1) N. Azzerri, L. Giuliani & G. Bombara: *Corrosion*, **26**, 381 (1970).
- 2) ステンレス鋼便覧, p. 770, 日刊工業新聞社 (1960).
- 3) 柴田俊夫, 岡本 剛: 北大工学部研究報告, **48**, 165 (1965).
- 4) G. Okamoto & T. Shibata: *Corr. Sci.*, **10**, 371 (1970).
- 5) 柴田俊夫, 岡本 剛, 斉藤功夫: 電気化学協会第35回大会講演要旨集, C108 (1968).
- 6) G. Okamoto & T. Shibata: *Proc. 3rd Int.*

Congr. Metallic Corrosion, Vol. 1, p. 396, Moscow (1969).

- 7) Y. M. Kolotyrkin: *Z. Elektrochem.*, **62**, 664 (1958).
- 8) N. Sato & G. Okamoto: *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 605 (1963).
- 9) U. F. Franck: *Z. Naturforsch.* **4a**, 383 (1949).
- 10) V. V. Andreeva: *Corrosion*, **20**, 35 t (1964).
- 11) 工藤清勝, 佐藤教男: 第17回腐食防食討論会講演要旨集, p. 361 (1970).
- 12) J. Siejka, J. Yahalom & C. Cherki: 3rd Int. Conference on Passivity of Metals, Cambridge, England (1970).
- 13) K. N. Goswami & R. W. Staehle: 3rd Int. Conference on Passivity of Metals, Cambridge, England (1970).