ステンレス鋼の孔食発生に及ぼす不働態化

処理電位の効果*

斉藤 浩** 橘 孝二** 岡本 剛**

Effect of Potential of Passivation Treatment on the Pit Formation of Stainless Steel

Hiroshi Saito**, Koji Tachibana** and Go Okamoto**

A study has been made of the effect of the passivation treatment upon the stability of passive stainless steel against pit formation. The specimens used were SUS 27 stainless steel which were passivated at definite potential between $+0.2 \sim +0.7$ V (vs. SCE) in 5 wt % H_2SO_4 solution.

The stability against pit formation was evaluated by measuring the time elapsed until the steady rise of the passive current (say induction time τ) after addition of definite quantity of chloride ion into the solution.

The experimental results were as follows;

- (1) Induction time τ for pit formation was found to become larger, the more basic the passivation potential, particularly at $E_{crit} = +0.4$ V and above this critical potential τ showed very small and nearly constant value.
- (2) The irregular change of the passive current before the steady increase in current was very characteristic for the passive steel kept in lower passive region than $+0.4$ V, while few fluctuation was observed above $+0.4$ V.
- (3) τ became remarkably smaller, when the passivated specimens were heated under vacuum at $300^\circ C$, and the irregular change of the current was found to decrease.

From these experimental facts, the function of the film for the pitting resistance of the stainless steel was discussed, referring to the bound water and the chemical composition of the passive film.

1 緒 言

ステンレス鋼不働態被膜の組成および性質等に関して多くの研究がなされてきた¹⁻⁴⁾。Rodin ら^{3,4)}は、SUS 27 ステンレス鋼不働態被膜の保護性は、コロイド状の含水金属酸化物によるものであると述べており、しかも、被膜中に約 30% の水が含まれていることを指摘している。しかし、被膜中に含まれている水が被膜の構造にどのようにくみこまれていて、金属表面の安定性にどのように寄与しているかを明らかにしていない。

最近になって、柴田、岡本ら⁵⁻⁷⁾は、SUS 27 ステンレス鋼の不働態被膜に関する一連の研究から不働態化ステンレス鋼の一般腐食に対する安定性は、被膜に含まれる結合水に、より強く支配されることを見いだした。古市ら⁸⁾は、含水酸化鉄の構造と化学反応性との関係を研究し、反応性に対する結合水の重要性を指摘している。

本研究では、種々の定電位の下で電気化学的に不働態化した試片の塩素イオンによる孔食発生の手動から被膜の構造と孔食に対する安定性との関係を検討した。すなわち、塩素イオン添加後、不働態電流 (i_k) が定常的に上昇を始めるまでに要する時間 (τ) を測定した。また、 i_k の微小変動回数 (f_N) を測定し、これらに対する不働態化処理電位、塩素イオン濃度、ならびに真空加熱処理に

* 昭和46年8月23日第18回腐食防食討論会(札幌)において発表

** 東京理科大学理学部(東京都新宿区神楽坂)
Faculty of Science, Science University of Tokyo
(Kagurazaka, Shinjuku-ku Tokyo, 162 Japan)

T: Test electrode, C: Counter electrode,
F: Glass filter, MS: Magnetic stirrer

Fig. 1 Electrolytic cell.

よる効果を調べた。

2 実験方法

2.1 試験電極および電解装置

試験電極は、SUS 27 ステンレス鋼の円柱状試片 ($\phi=10\text{mm}$, $l=150\text{mm}$, $S=5.5\text{cm}^2$) を使用した。その化学組成は、Cr: 18.75, Ni: 8.46, Mn: 1.50, Si: 0.55, Mo: 0.25, C: 0.035 wt% である。

電解槽の概略を Fig. 1 に示した。T は試験電極、C は白金対極である。電解液は、5 wt% 硫酸溶液とし、H には、不動態化処理後添加する KCl を含む 5 wt% 硫酸溶液が入っている。実験は、すべて純窒素雰囲気下で一定温度に保って行なった。

不動態化処理は特級硫酸より調整した 5 wt% 硫酸溶液で行なった。塩素イオン濃度は Volhard 法により決定した。

試験電極の表面を No. 1000 耐水研磨紙まで順次研磨後、熱処理 (10^{-3} Torr, $1,050^\circ\text{C}$, 30 min) し、水中急冷した後、これを再び No. 1000 研磨紙で研磨した。更に、ベンゼンで脱脂し、Stern, Makrides⁹⁾ の方法により電極支持棒に固定した後、再度ベンゼンで脱脂、洗浄した。次に試験電極を 50°C , 30 wt% 硫酸溶液中で 5 分間エッチし、これを 5 wt% 硫酸溶液で洗浄後、迅速に電解槽へ挿入し、実験を開始した。

2.2 実験操作

$E_p=E_r$, $T_r: 25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, $t_t: 60\text{min}$,
[Cl⁻]; □: 0.30N, ○: 0.45N, △: 0.60N, ●: 1.0N

Fig. 2 Relation between the potential of passivation treatment and induction period for pit formation.

電解槽に挿入した試験電極は、まず -0.4V (vs. SCE) の電位で 10 分間カソード分極を行ない、その後、電位を迅速に移動させ、 $+0.20 \sim +0.70\text{V}$ (vs. SCE) の不動態域の所定の電位に設定し、60 分間不動態化処理を行なった。その後、これに一定量の KCl 溶液を添加し、5 分間溶液を激しく攪拌した。 i_k の時間的変化を観測して、これが定常的に上昇し始めるまでに要する時間を測定し、これを孔食発生誘導時間 (τ) とした。定電位設定および電流値測定には、それぞれポテンシオスタット (日亜計器製 HP—E 型) と記録計 (日立製 QPD₅₄) を用いた。不動態化処理は、すべて一定温度 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ で行なった。電極電位は、すべて飽和カロメル電極に照合した (以下、これからの電位の記述では、vs. SCE と書くことを省略する)。

KCl 溶液を添加するときの電位は、(a) 所定の不動態化処理電位をそのままに保持するか、(b) これを特定電位 ($+0.30\text{V}$ または $+0.60\text{V}$) に移して電流がほぼ定常値に達した後 (10 分間) にするかのいずれかの方法を採用した。

2.3 真空加熱処理

不動態化処理した電極を蒸留水で洗浄し、デシケータ一中で乾燥後、真空加熱処理 (10^{-6} Torr, 300°C) を 100

Fig. 3 Relation between the potential of passivation treatment and induction period for pit formation.

Fig. 4 Relation between the potential of passivation treatment and induction period for pit formation.

分間行なった。処理後、試料を KCl を含んだ 5wt% 硫酸溶液に浸漬し、上記と同様な方法で +0.30V における孔食発生時の τ と f_N を求めた。

3 実験結果

Fig. 2 は (a) の条件下での孔食発生誘導時間 τ と不動態化処理電位 E_f との関係を示したものである。0.3~1.0N KCl 溶液のいずれの塩素イオン濃度においても τ は、+0.40~+0.50V を境にして貴の電位では、ほぼ一定であるが、卑の電位では卑になるほど τ が長くなる。また、全般的に塩素イオン濃度が薄いほど τ は長くなる。

Fig. 3 は、(b) の条件のとき、すなわち、いずれの

Fig. 5 Relation between the potential of passivation treatment and induction period for pit formation.

Fig. 6 Behaviour of passivity maintaining current after addition of KCl solution at constant potential.

不動態化処理電位であっても、孔食を発生させる電位は、一定電位 +0.30V のときの τ と E_f との関係を示している。Fig. 2 と比較すると +0.30V を除いて、いずれの電位でも前の τ の値より大きな値を示すが、+0.40V 付近を境とする特徴的な傾向は前の場合と類似している。

Fig. 4 は、Fig. 3 の条件と同様であるが、孔食を発生させる電位を一定電位 +0.60V で行なったときの τ と E_f との関係を示している。この図では、+0.40V に極小値を示す曲線となっており、Fig. 2, Fig. 3 とは、全く異なっている。

Fig. 5 は、不動態化処理後、真空加熱を施し、そのときの τ と E_f との関係を示している。真空加熱処理を行なうと τ が全体的に著しく減少している。

Fig. 6 は、塩素イオン添加後の i_k の経時変化を示したものである。 i_k が定常的に増加するまでの微小変動回

Fig. 7 Relation between the potential of passivation treatment and fluctuation number during the induction period.

数は、 $E_f = +0.30V$ の方が多い。

Fig. 7は、 i_k の微小変動する回数 f_n (単位時間当り)と E_f との関係を示した試料について f_n と E_f の関係を示している。この図から E_f が卑になるほど f_n が多く、真空加熱処理をすると全体的に少なくなる。

4 考察と結論

本研究において、各種設定電位で不動態化処理を行ないその電位を固定したまま塩素イオンを添加して孔食発生までの誘導時間を求めた場合に、これが塩素イオンの吸着に対する電位効果を示すことにならないかという心配がある。これを確かめるために、Fig. 3, Fig. 4の実験では、各設定電位で不動態化処理後、+0.30Vまたは+0.60Vにずらしてから、これに塩素イオンを添加して孔食発生誘導時間を測定して、設定電位にすえおいたまま塩素イオンを添加したときの結果と比較した。

この結果、+0.30Vにずらせた場合は、電位すえおきの場合と類似の $\tau \sim E_f$ の曲線が得られた。しかるに、+0.60Vの場合は、どの電位についても電位をずらさない場合の+0.60Vに対応する τ の値に近い値が得られた。

既に、柴田、岡本⁷⁾のエリプソメトリーの実験から、+0.40~+0.50Vより貴の電位域では、被膜が急速に厚くなっている、どの電位から+0.30Vにずらしても被膜の厚さにはほとんど変化がないものと判断できる。ところが、+0.60Vにずらしたときは、前にどこの電位にあっても被膜の厚さは皆厚くなり、当然、+0.60Vのときに対応する τ が出てくるはずである。このように考えると、上記の実験事実は、塩素イオンによる孔食発生

という効果によって被膜の性質そのものを調べたものと解釈することができる。

次に、電流が定常的に上昇するまでの微小電流の変動現象は、不動態化処理により生成した被膜が局部的に破れたり、また、これを補修したりする二つの反応がバランスしているものとみることができる。

しかも、

(1) +0.40Vを境として、これ以下では、微小電流の変動の頻度が非常に多く、これ以上では、非常に少ない。

(2) +0.40Vを境として、以下では、 τ が大で電位依存性があり、以上では、電位依存性がない。

(3) 真空加熱処理の効果が見られる。

これらの事実は、柴田、岡本⁷⁾による不動態化ステンレス鋼の窒素飽和硫酸中での活性化時間に対する不動態化処理電位の効果と全く対蹠的である。

これらの事実を理解するためには、+0.40~+0.50Vを境として以下では結合水の多いこと、Fe, Cr, Niの硫酸中の $I-E$ 分極曲線より考えて、+0.40~+0.50Vを境にして以下では、Cr rich、以上では、Fe, Cr, Niの三著が被膜の成分になっているものと推定できる¹⁰⁾。結合水は柴田、岡本の窒素飽和硫酸中の活性溶解の場合には、活性点の役割をしたけれども、孔食の場合にはむしろ塩素イオンによる被膜破壊の補修作用をしているとして、結合水には二重の役割を与えることが妥当であると考える。

通常 τ が長いということは、皮膜が Cl^- の破壊にたえる能力が大きいとしているが、その内容は τ が長いものほど、 f_n が大きいく、熱処理をして結合水をへらすと f_n が減少するという実験事実から判断して、 τ が長いということは被膜が Cl^- で破壊されても、これを補修する能力が大きいと解釈すべきである。

これらの問題を更に定量的に検討することは今後の問題である。

謝 辞

本研究を行なうに当たり、有益な助言ならびに討論をいただいた北海道大学工学部、石川達雄、柴田俊夫両助教授、試料のお世話と有益な助言をいただいた味の素中央研究所の北村義治、鈴木紹夫両氏に謝意を表します。

(昭和47年7月27日受理)

文 献

- 1) W. H. J. Vernon, F. Wormwell & T. J. Nurse: *J. Iron Steel Inst.*, **150**, No. 2, 81 (1944).
- 2) W. H. J. Vernon, F. Wormwell & T. J. Nurse: *J. Chem. Soc.*, 621 (1931).
- 3) T. N. Rodin: *Corrosion*, **12**, 123t (1956).
- 4) N. A. Nielsen & T. N. Rodin: *Z. Elektrochem.*, **62**, 707 (1958).

- 5) G. Okamoto & T. Shibata: *Nature*, **206**, 1350 (1965).
- 6) G. Okamoto & T. Shibata: *3rd. Int. Congr. Metallic Corrosion* (1966).
- 7) G. Okamoto & T. Shibata: *Corr. Sci.*, **10**, 371 (1970).
- 8) G. Okamoto, R. Furuichi & N. Sato: *Electrochim. Acta.* **12**, 1287 (1967).
- 9) M. Stern & A. C. Makrides: *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 782 (1960).
- 10) 柴田俊夫, 岡本 剛: 防蝕技術, **21**, 263(1971).