ステンレス鋼不動態皮膜中の結合水量の測定

斎藤 浩*, 橘 孝二*, 岡本 剛*, 吉森孝良**

*東京理科大学理学部 **東京理科大学工学部

Measurements of the Amount of Bound Water in the Passive Films
on Stainless Steels formed under Potentiostatic ConditionHiroshi Saito,* Koji Tachibana,* Go Okamoto*
and Takayoshi Yoshimori**

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Science University of Tokyo

**Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
Science University of Tokyo

The amount of bound water in the passive film formed on AISI type 304 and 316 stainless steels under potentiostatic conditions was determined by a coulometric titration method, in which an analysis train specially designed for precise determination of very small content of water was used. From the measurements it was found that the passive films on AISI type 304 stainless steel passivated at +0.20 and +0.60 V (SCE) had the bound water of 0.102 and 0.076 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ respectively. This passivation-potential dependence of the amount of bound water was in agreement with that already obtained by using a tritium tracer technique. In the case of the film passivated at elevated temperatures, the amount of bound water decreased with the rise of the passivation temperature. Furthermore, it was found that the dehydration process at 120° and 350°C was markedly different between the specimens passivated at +0.20 and +0.60 V; the dehydration of the film on the +0.60 V passivated specimen proceeded with intermittent release of the water, while such an intermittent dehydration behavior was not observed for the +0.20 V passivated one. In the case of AISI type 316 stainless steel the amount of bound water in the passive film was in the range from 0.04 to 0.06 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ independent of the passivation potentials (+0.20, +0.40, and +0.60 V). The dehydration of the passive films on 316 stainless steel was easily completed in a short time and the process was scarcely affected by the passivation potentials.

1. 結 言

Nielsen, Rodin^{1,2)} は不動態化ステンレス鋼から剝離した皮膜を化学的に分析し、皮膜には特定元素の濃縮がおこると同時に約 30% の水が含まれることを見出した。これら特定元素からなるヘテロポリ酸のコロイド性が皮膜の耐食性に寄与しているとの立場から、彼らは皮膜中の水の重要性を初めて指摘した。

最近、Mayne³⁾ らは Rodin らと同様の剝離法を用いて彼らの実験の再検討を行なった。それによれば、ステンレス鋼不動態皮膜中の水の含量は Rodin の報告値より 12% ほど少ない。このように剝離法を用いたいずれの研究でもステンレス鋼不動態皮膜中には水の含まれていることが指摘されているが、皮膜中の微量水分量があるがままの状態では正確に求めるには皮膜を剝離するこ

となく、非破壊的方法によることが望ましい。

近年、柴田、岡本^{4,5)} はトリチウムをトレーサーとして用い 18-8 ステンレス鋼不動態皮膜中の水、すなわち結合水の定量を初めて行なった。その結果、皮膜中の結合水量と皮膜の耐食性との間に密接な関連性のあることを見出し、結合水がステンレス鋼不動態皮膜の安定性を支配する重要な因子であることを認めた^{6,7)}。このことは、塩素イオン存在下での不動態化ステンレス鋼の孔食発生に関する最近の研究⁸⁾ でも明らかにされている。すなわち、塩素イオンの皮膜破壊作用に対して結合水はその保護機能を示している。しかし、このような重要な働きをする結合水量の直接的測定はトレーサー法以外に報告されていない。

本研究は、最近、吉森^{9,10)} が開発した電量滴定法を原理とした微量水分測定装置を用い、硫酸中、定電位下で不動態化して得たステンレス鋼不動態皮膜中の結合水

*,** 〒162 東京都新宿区神楽坂 1-3 (1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162, Japan)

Fig. 1. Train for conversion of released water to ammonia. 1: CuO heated at 600°C, 2: NaOH, 3: Mg(ClO₄)₂, 4: P₂O₅, 5: Ti sponge heated at 700°C, 6: magnet, 7: sample holder (quartz), 8: sample inlet, 9: sample heater, 10: NaNH₂ in oil bath (80°C), I-III: stop cock; 1-5: Ar gas purifier system.

量を直接測定することを試みたものである。同時に定電位不動態化以前の研磨しただけの試片についての水分測定も試みた。

2. 微量水分測定装置と測定原理

装置およびその操作の詳細は、すでに吉森ら^{9,10)}により報告されているので、ここでは概略を記述するにとどめる。Fig. 1 は、試片を加熱することにより放出された水をアンモニアに変換させるための装置であり、図中(1)～(5)の各容器は Ar キャリヤーガスの精製を行なう部分である。

まず、石英ポート(7)に不動態化ステンレス鋼試片をのせた後、マグネットの操作により一定温度に加熱されている電気炉(9)に挿入する。Ar キャリヤーガス中に放出された水は U 字管(10)の NaNH₂ と反応して NH₃ に変化する。すなわち、

生じた NH₃ は Ar キャリヤーガスにより NaBr 緩衝溶液へ導き吸収させる。この吸収 NH₃ 量を電量滴定法により定量し、試片中に存在した水分量を決定する。

NH₃ の電量滴定は、G. M. Arcand¹¹⁾ の方法によった。すなわち、pH 8.6 の NaBr 緩衝溶液を電解酸化すると、次の反応が進行する。

以上の反応を総括すると

となり、NH₃ 1 モルを酸化するのに 3 ファラデーの電気量を必要とする。試片から放出された水と変換後の NH₃ とは等モルの関係にあるので、水 1 モル定量するのに要する電気量は 3 ファラデーとなる。したがって、試片の含水量は NH₃ の酸化に要した電気量 Q_{ox} を知れば、次式により求めることができる。

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = (M_{\text{H}_2\text{O}}/3F) \times Q_{\text{ox}} \quad (6)$$

ここに $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ は含水量 (g), F はファラデー定数, $M_{\text{H}_2\text{O}}$

Fig. 2. Cell for coulometric titration. 1: electrode for Br₂ evolution (Pt), 2: auxiliary electrode (Pt), 3: electrode pair for indicator (Pt), 4: μ A meter, 5: magnetic stirrer, 6: Bunsen valve.

は水の分子量, Q_{ox} は NH₃ の酸化に要した電気量を示す。Fig. 2 はこの電量滴定に用いた電解槽である。電極(1)と(2)により Br⁻ の酸化を行ない、酸化により生じた過剰の BrO⁻ の濃度は指示電極対(3)の間に流れる微小電流からわかる。電解液は Na₂B₄O₇·10H₂O と NaBr からなり pH 8.6 に調整した緩衝溶液である。この微量水分測定装置の測定感度は約 0.1 μ g である。

3. 実験

3.1 電極試片の形状と不動態化処理

電極試片は AISI type 304 および 316 ステンレス鋼であり、表面積を大きくするために円筒型としその外面、内面をともに不動態化できるようにした。この電極の表面積は 4.83 cm² (外径 8 mm, 内径 6 mm, 長さ 10 mm) である。これら両鋼種の組成を Table 1 に示す。

まず、試片の外面、内面を耐水研磨紙で No. 1500 まですら順次研磨し、304 鋼は 1050°C、316 鋼は 1100°C で

Fig. 3. Support of an electrode for potentiostatic passivation. A: electrode specimen, B: stainless steel wire (316), C: glass tube.

Table 1. Chemical composition of specimens (wt%).

AISI type	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo
304	0.065	0.55	1.50	8.46	18.74	0.25
316	0.06	0.70	1.56	12.01	17.50	2.43

30 分間真空下で熱処理を行なった。水中急冷後、それぞれの試片を再び No. 1500 研磨紙で研磨を行ない、ベンゼン脱脂および蒸留水による洗浄後、シリカゲルを入れたデシケーター中に保存した。

これらの試片を定電位装置を用いて不動態化する場合、試片を Fig. 3 のようにステンレス鋼線(直径 0.2mm)でつるし、304 鋼は 30 wt% H_2SO_4 (50°C)、316 鋼は 30 vol% H_2SO_4 (55°C) 溶液でそれぞれ 5 分間エッチした。電解液と同一濃度の 5 wt% H_2SO_4 (50°C) で洗浄後、 N_2 飽和 5 wt% H_2SO_4 を含む電解槽にすばやく挿入した。入れると同時に -0.4V (SCE) に設定して 10 分間カソード処理後、不動態領域の所定の一定電位で 60 分間不動態化処理した。不動態化試片は、水洗、冷風乾燥後、デシケーターに保存して水分測定に供した。

水分測定は定電位不動態化試片のほか、機械研磨試片および不動態化以前にカソード還元をした試片についても行なった。この場合、前者は研磨、洗浄後デシケーターに保存したもの、後者はカソード還元後、水洗、冷風乾燥してデシケーターに保存したものをそれぞれ測定に供した。

定電位不動態化する時の処理電位は、304 鋼では $+0.2\text{V}$ (vs. SCE) と $+0.6\text{V}$ 、316 鋼では $+0.2\text{V}$ 、 $+0.4\text{V}$ 、 $+0.6\text{V}$ である。また、処理温度は $5\sim 50^\circ\text{C}$ である。

3.2 微量水分測定の操作

ステンレス鋼試片に含まれる微量水分量を正確に測定するためには、まず Fig. 1 に示した装置自体から放出される水あるいは Ar キャリヤーガス中に含まれる水の量をブランク値として求めておく必要がある。石英ボー

トのはいった石英管内に Ar キャリヤーガスを一定流速で流し、各電気炉が一定温度に達したところでコックを切り換え、これを電解槽に通じる。その後、電極 (1) と (2) の間に一定電流 (1.5 mA/cm^2) を流し、溶液中の Br^- を電解酸化する。あらかじめ $+0.2\text{V}$ の電圧を加えてある指示電極間に流れる電流が $0.4\text{ }\mu\text{A}$ に達するまで過剰の臭素を発生させ、この間の時間を電解時間とする。5 分間経過後、再び電解を開始して同様の方法で電解時間を求める。この操作を繰返して、電解時間がほぼ一定となったときにこの電解時間をもって、5 分間当りのブランク値とした。

次に、上述のようにブランク値を求めた後、Fig. 1 の (8) から被測定ステンレス鋼試片をすばやく石英ポートに載せ外部から磁石で 120°C の炉中に移す。この温度で放出される水分は上述のように NH_3 に転換させ 5 分間ごとの電解酸化の時間から定量した。5 分間ごとの電解時間がブランク値とほぼ一致した所で 120°C における水分放出が完了したものとみなした。さらに、加熱温度を 350°C に上げ、同様な操作によりこの温度に相当する水分量を求めた。試片を 350°C で加熱した場合、試片の不動態化処理条件によっては、水分放出が間欠的に進行することがある。このような場合には、さらに 1100°C に加熱して水分量を測定した。なお、研磨のみの試片と 316 鋼試片の場合、水分の絶対量が少ないため、同時に 2~3 個の試片を用いて測定した。

4. 結果と考察

4.1 結合水と吸着水との分離

皮膜表面の吸着水量と皮膜中の結合水量は、試片を 120°C 、次に 350°C に加熱し、それぞれの温度で放出される水分量より決定した。304 ステンレス鋼不動態皮膜の微量熱天秤解析¹²⁾によれば、水の脱離に伴う重量減少は約 180°C で最大となることが見出されている。さらに、非晶質の含水酸化鉄¹³⁾や含水酸化クロム¹⁴⁾の示差熱分析によれば、明らかに結晶性に変化する温度よりかなり低い温度、約 180°C で水の脱離することが知られている。これらの事実からみてステンレス鋼不動態皮膜、すなわち非晶質の不動態皮膜に含まれる結合水は $120\sim 350^\circ\text{C}$ の加熱温度範囲で放出が完了すると考えられる。

Table 2 はデシケーター中に保存した 304 鋼機械研磨試片の 120°C 加熱と、それに続く 350°C 加熱に伴う水分量と保存時間との関係を示す。保存時間が長くなるほど 120°C 加熱に伴う水分量(吸着水)は減少しているが、 350°C 加熱に伴う水分量(結合水)は保存時間に関係なく一定値を示している。つまりシリカゲルデシケーター中に試片を保存すると、吸着水のかかなりの量がとり除かれるが、結合水は保存時間と無関係であり、吸着水とは

Table 2. Influence of time kept in a silica-gel desiccator on the amount of adsorbed water and bound water in the passive film on mechanically polished 304 stainless steel.

Time kept in desiccator (hrs)	Amount of adsorbed water ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Amount of bound water ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
5	0.196	0.029
10	0.139	0.022
48	0.054	0.022

Table 3. Comparison of the amount of bound water between the passive films formed on 304 stainless steel under various conditions.

Surface treatment	Amount of bound water ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Shibata's data ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Anodic passivation (+0.2 V)	0.102	0.075
Anodic passivation (+0.6 V)	0.076	0.050
Mechanical polishing (up to 1500 silicon carbide paper)	0.024	
Cathodic reduction (-0.4 V)	0.211	

その性質を異にするものであることがわかる。

4.2 304 鋼不動態皮膜中の結合水量

25°C で 60 分間定電位不動態化処理した 304 鋼試片の結合水量を測定した結果を Table 3 に示した。+0.20 V と +0.60 V (SCE) 処理試片で、結合水量は明らかに異なる。また、Table 3 には機械研磨のみの試片とカソード還元処理のみの試片について求めた値と、柴田、岡本⁵⁾がトリチウムトレーサー法により得た皮膜中の結合水量の値も併示した。

不動態皮膜中の結合水量は不動態化処理電位に顕著に依存する。この結果は柴田らの得た結果とよく対応するが、その絶対量は柴田らの値よりもいずれの場合も約 4 割ほど多くなっている。この両者の測定値の差は、実験方法の精度、感度、および試片組成の影響また、前処理などによる表面状態の違いなどが起因していると思われるが、一般的に定量が困難な数 μg 以下の水分量を問題にしている点を考慮すればよく一致しているといえる。

一方、カソード還元処理試片の結合水量はかなり多い。試片からの水の放出挙動については後述するが、このカソード還元処理試片は 120 および 350°C のいずれの加熱温度でも水の放出完了までには長く時間がかかり断続的に進行するのが特徴である。

4.3 不動態化処理温度と結合水量

Fig. 4 に、不動態化処理温度を変え +0.20 V の電位で不動態化した 304 鋼試片皮膜中に含まれる結合水量を

Fig. 4. Relation between the amount of bound water in the passive film and passivation temperature of 304 stainless steel at +0.20 V (SCE) for 60 min.

示した。ただし、これらの値は 1100°C 加熱下で得たものである。それは 5°C 処理皮膜の脱水は 350°C 加熱下では長時間を要することから 1100°C に加熱したものである。したがって、他の処理温度試片もその比較のため、すべて 1100°C 加熱下で得た。皮膜中の結合水量は処理温度を低くするほど多くなることがわかる。すなわち、皮膜中の結合水量は処理電位によるばかりではなく、処理温度にも依存する。

一方、結合水量の処理温度依存のほか、結合水の放出挙動にも処理温度依存がみられる。すなわち、5°C 不動態化処理皮膜はカソード還元処理皮膜と同様に 120°C、350°C のいずれの温度における加熱でも水分の放出には長時間を要し、断続的に進行する。カソード還元皮膜の脱水挙動とよく類似している点からみて、5°C 処理不動態皮膜は、化学研磨段階の腐食生成物がカソード還元段階でもまだ完全に還元されずに残されている状態にあると考えられる。すなわち、5°C 処理皮膜は残存腐食生成物と水を多く含むものであろう。これを 350°C に加熱した場合、間欠的に少量の水を放出しながら長時間続くということは、上述の残存腐食生成物と水とが反応して、より安定な酸化物へ近づく過程と単に水が脱離する過程とが含まれるためであろう。

25°C で不動態化した試片の 1100°C の加熱により離脱してくる水の量は 350°C 加熱でのそれより 3~4 倍程度大きな値となる。この様に加熱温度を高くすると放出される水分量が異常に多くなることは、ヤスリ研磨したアルミ表面に吸着している水についても報告されている¹⁰⁾が、その原因については不明である。しかし、本実験において 1100°C 加熱により放出される水分の絶対量は多くなっても試片の前処理条件等がすべて一定である

から、低温処理試片ほど多くの結合水を含むという相対的な関係には変化はないものと判断した。

次に、+0.2V と +0.6V 不働態化処理試片の加熱に伴う結合水の放出挙動を比較すると 120°C 加熱ではいずれも短時間で水分の放出が完了する。しかし、350°C 加熱では +0.6V 試片の方が水の放出に長時間を要し、しかも断続的である。結合水量は +0.6V 試片の方が少ないことを考えれば、+0.6V 処理皮膜の結合水の脱離速度は +0.2V のそれよりも遅いことになる。この事実は柴田ら^{4,5)}による結合水のジオキサン溶媒への脱離速度の測定結果ともよく対応する。

4.4 316 ステンレス鋼不働態皮膜中の結合水量

304 鋼と同様に 316 鋼の機械研磨試片および 25°C で

Fig. 5. Comparison of the amount of bound water between the passive films on mechanically polished specimen and +0.20 V passivated specimen. A: mechanically polished specimen, B: +0.20 V passivated specimen; ○: AISI type 304 s.s., ▲: 316 s.s.

Fig. 6. Relation between the amount of bound water in the passive film and passivation potential for 316 stainless steel.

の定電位不働態化試片の結合水量を測定した。Fig. 5 は機械研磨試片と +0.2V 不働態化処理試片との比較であり、Fig. 6 には結合水量と不働態化処理電位との関係を示した。明らかに、定電位処理試片の結合水量は研磨のみの試片より多いが 304 鋼の場合と異なり処理電位依存性はない。また、試片の不働態化条件が同一ならば、結合水量は 304 鋼処理試片の方が 316 鋼処理試片より多く含まれることが明瞭である。316 鋼試片の加熱に伴う結合水の放出は、不働態化処理電位にかかわらず比較的短時間に完了する。

5. 結 論

304 および 316 鋼の不働態皮膜中の結合水量を電量測定を原理とする微量水分測定装置にて測定し、次の結論を得た。

(1) AISI type 304 鋼の場合、前処理および不働態化処理条件により皮膜に含まれる結合水量および水の放出挙動が異なる。不働態化処理電位のちがいは皮膜中の結合水量は、+0.2V 処理試片で 0.102 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、+0.6V 処理試片で 0.076 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。また、+0.6V 処理試片の結合水の脱離速度は +0.2V のものよりかなり小さい。

(2) 304 鋼不働態皮膜中の結合水量は不働態化処理温度によっても影響を受け、処理温度 (5~50°C) が低いほど多くなる。

(3) 304 鋼と 316 鋼の皮膜中の結合水量を比較すると、研磨および定電位不働態化処理の条件のいかんにかかわらず前者のほうが多くなる。

(4) 316 鋼の定電位処理皮膜中の結合水は処理電位に依存せずほぼ一定 (0.05 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) である。また、結合水の放出挙動は 304 鋼と異なり、処理電位依存性は認められない。

結合水量の測定に当たって東京理科大学工学部学生坂口訓幸氏にご協力いただいた。試料ステンレス鋼は日冶工(株) 遅沢浩一郎博士にご提供いただいた。また、有益なご教示をいただいた東京理科大学教授鈴木彰博士に深く謝意を表する。

(Received May 27, 1975)

文 献

- 1) T. N. Rodin: *Corrosion*, **12**, 465 t (1956).
- 2) N. A. Nielsen & T. N. Rodin: *Z. Elektrochem.*, **62**, 707 (1958).
- 3) J. E. O. Mayne & P. Ridgway: *Br. Corr. J.*, **6**, 244 (1971).
- 4) G. Okamoto & T. Shibata: *Nature*, **206**, 1350 (1965).

- 5) G. Okamoto & T. Shibata: Third Int. Congr. Metal Corr., **1**, 396 (Moscow).
- 6) G. Okamoto & T. Shibata: *Corr. Sci.*, **10**, 371 (1970).
- 7) G. Okamoto: *Corr. Sci.*, **13**, 471 (1973).
- 8) 斎藤 浩, 橘 孝二, 岡本 剛: 防食技術, **22**, 18 (1973).
- 9) 吉森孝良, 石割修一, 渡辺良雄, 原田 孝, 山田正二: 日本金属学会誌, **35**, 808 (1971).
- 10) T. Yoshimori, S. Ishiwari, Y. Watanabe, T. Harada & S. Yamada: *Trans. Jap. Inst. Metal*, **14**, 396 (1973).
- 11) G. M. Arcand & E. H. Swift: *Anal. Chem.*, **28**, 4401 (1956).
- 12) 柴田俊夫: 北海道大学博士論文集 (1968).
- 13) 古市隆三郎, 佐藤教男, 岡本 剛: 工化誌, **68**, 1175 (1965).
- 14) 宮崎俊三: 東京理科大学理学部修士論文 (1973).