不働態化ステンレス鋼の塩素イオン存在下における アノード電流挙動

—不働態化処理温度の効果を中心として—

斉藤 浩, 橘 孝二, 岡本 剛

東京理科大学理学部*

Anodic Current Characteristics of 18-8 Stainless Steels in Chloride Media and Effect of Passivation Treatment Temperature on Anodic Pitting

Hiroshi Saito, Koji Tachibana and Go Okamoto

Faculty of Science, Science University of Tokyo*

Measurements of the induction period of pitting τ_{Pind} and detailed observation of fluctuation of anodic current during τ_{Pind} in chloride media at constant temperature were performed for 18-8 stainless steel specimens passivated potentiostatically under various temperatures (5°–50°C). Also, correlation between the value of τ_{Pind} and the chemical composition of the passive film, analyzed by Auger Electron Spectroscopy, was investigated. The results are as follows; (1) The value τ_{Pind} of 18-8 stainless steels passivated at temperature above and below ca. 25°C was markedly enlarged compared with that of 25°C-passivated one. It was observed that fluctuation of anodic current appeared more frequently for 5°C-passivated steel than for 50°C-passivated one which showed very little fluctuation. τ_{Pind} was related to the passivation temperature T_i through the following equation $\log \tau_{\text{Pind}} = m T_i + K$, where m takes the negative and positive value in the lower and higher temperature region respectively, and K is constant. (2) No correlation was found between τ_{Pind} and the chemical composition of the passive film. (3) The fact that 5°C-passivated steel containing a relatively large amount of bound water showed a prolonged induction period along with a large number of fluctuation f_N could be interpreted reasonably from the repairing function of bound water. However, the fact that 50°C-passivated steel gave a long induction period despite of the small content of bound water and showed no fluctuation could not be interpreted from the bound water concept. These facts suggest that the role of bound water in the passive film must be discussed from a wider viewpoint than the previously proposed concept.

1. 緒 言

著者ら¹⁾はこれまで、定電位不働態化ステンレス鋼の孔食発生誘導時間の測定から孔食に対する不働態皮膜の役割を検討してきた。誘導時間 τ_{Pind} は不働態化処理電位約 +0.4 V (SCE) の前後で顕著に異なり、アノード電流の微少変動回数にも差異のみられることを示した。不働態皮膜内の結合水量は臨界処理電位約 +0.4 V を境にして低電位側で多く、高電位側で少ない^{2,3,4)}。結合水量の多い低電位処理皮膜ではアノード電流の微少変動が高い頻度で生じ、それに伴って τ_{Pind} は増大すると解釈した。これらの事実および既往の研究から孔食発生誘導時間 τ_{Pind} は主に皮膜内の結合水量に支配されるであろうことを指摘した。

ところで前報²⁾に示したように、不働態化処理温度を一定にしたとき皮膜内結合水量は処理電位に顕著に依存することのほかに、処理温度にも強く依存するという興味ある事実を見出した。したがって、 τ_{Pind} は処理電位のほかに処理温度にも依存することが予測される。今まで孔食発生の温度依存性に関する系統的な研究は少なく、Leckie, Uhlig⁵⁾ による孔食電位の温度依存性や Jacob, Hoar⁶⁾ による孔食発生誘導時間の温度依存性の研究がみられる程度である。

本研究では、種々の温度で定電位不働態化した 18-8 ステンレス鋼試片について、一定温度下における誘導時間の測定およびアノード電流の微少変動を詳細に観察し、これらの事実と結合水量とを対比して既往の結合水に対する考え方に対し再検討を行なった。なお、オージェ電子分光法により各処理試片の皮膜構成元素の分析

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

をも試み、 τ_{Pind} との関係について考察した。

2. 実 験

2.1 電極試片の作製と電極固定

用いた 18-8 ステンレス鋼の化学組成を Table 1 に示す。電極試片の形状は前報¹⁾で述べたと同様に円柱状 ($S = 2.8 \text{ cm}^2$) であり、研磨—熱処理—脱脂—洗浄の所定の処理をした試片を Stern-Makrides⁷⁾ の方法に従って電極支持棒に固定した。電極の固定台として用いたテフロンガasketは各測定ごとに新しいものに交換して隙間腐食が生じないように極力注意を払った。

2.2 電解槽および電解液

ステンレス鋼試片の定電位不働態化処理と、この処理試片の孔食発生誘導時間の測定とは別個の電解槽を用いて行なった。すなわち、Fig. 1 (a) の電解槽にて各温度における定電位処理を行ない、その処理試片を一定温度 (25°C) に保った Fig. 1 (b) の電解槽に移して τ_{Pind} の測定およびアノード電流の微小変動を観測した。いずれも窒素雰囲気下の実験である。

電解液は、不働態化処理には 5 wt% H_2SO_4 、孔食発生には塩素イオン濃度の異なるいく種類かの KCl 添加の 5 wt% H_2SO_4 溶液を用いた。溶液はすべて特級試薬と蒸留水より調製した。

2.3 実験操作

まず、電極試片を硫酸で化学研磨後、 25°C に保った電

解槽に挿入して定電位装置によりカソード処理 (-0.4V , 10 min) を行なった。その後、定電位装置から回路をはずして、電解槽を所定温度 ($5 \sim 50^\circ\text{C}$) の恒温槽に移し、電解液が恒温になるまで (約 10 分) ひきつづき N_2 ガスで溶液の攪拌を行なった。次に N_2 ガスを溶液上に流し、電極試片とテフロンガasketとの境界に付着している N_2 ガスの気泡を取り除いた後、60 分間定電位不働態化した。この不働態化試片を KCl 添加 5 wt% H_2SO_4 の入った電解槽 (Fig. 1 (b)) に移す。試片の電位を $+0.3 \text{ V}$ の一定電位に設定した後、アノード電流を記録計にて追跡し、孔食発生誘導時間 τ_{Pind} とアノード電流の変動回数 f_N とを求めた。電極電位はすべて飽和カロメル基準である。

2.4 不働態皮膜のオージェ分析

オージェ分析には、 τ_{Pind} を求める時に用いた円柱形試片とは異なった平板試片を用いなければならなかった。このためオージェ測定用の 18-8 ステンレス鋼の材質は τ_{Pind} 測定のものとは多少異なる。その化学組成を Table 1 に示した。電極試片の作製、熱処理、エッチおよびカソード処理等の条件は τ_{Pind} 測定の場合と同様である。この試片を各種温度で 60 分間定電位不働態化処理を行ない、蒸留水による洗浄、冷風乾燥後デシケーター中に保存し、オージェ分析に供した。

オージェ分析は、 10^{-8} Torr 真空下、電子線の加速電圧 2 kV の条件下で行なった。スペクトルは同一試片につ

Table 1. Chemical composition of 18-8 stainless steels for measuring the induction period of pitting (A) and for Auger Electron Spectroscopic analyses (B).

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo
A	0.065	0.55	1.50	8.46	18.74	0.25
B	0.088	0.83	1.59	8.59	18.82	0.30

Fig. 1. (a) Electrolytic cell for passivation treatment. (b) Electrolytic cell for measuring the induction period of pitting. A: test specimen, B: counter electrode (Pt), C: luggin capillary, D: glass filter for N_2 gas bubbling, E: glass filter, F: auxiliary electrode (Pt).

き異った3点でとり、各ピーク強度の平均値より皮膜元素の組成比を求めた。測定は常温で行ない、元素組成比の決定には Fe: 651 eV, Cr: 529 eV, Ni: 848 eV, Mo: 221 eV の各ピークが用いられた。

3. 実験結果

3.1 孔食発生誘導時間と不働態化温度との関係

Fig. 2 は異なる温度で定電位不働態化した各試片の孔食発生誘導時間 τ_{Pind} の値を不働態化処理電位に対してプロットしたものである。図からわかるように不働態化処理電位全域にわたって、5°C および 50°C 処理試片の τ_{Pind} は 25°C 処理試片のそれに比べて大きな値を示す

Fig. 2. Influence of passivation temperature on the induction period for the specimen passivated at various potentials. Passivation time: 60 min in 5 wt% H_2SO_4 , pitting solution: 0.45 N KCl + 5 wt% H_2SO_4 .

Fig. 3. Influence of passivation temperature on the induction period for the specimens passivated at constant potentials. A: +0.30 V, B: +0.60 V vs. SCE

のが特徴的である。25°C 処理試片の τ_{Pind} の処理電位依存性についてはすでに報告した。50°C 処理試片の τ_{Pind} についてみれば、処理電位 +0.4 V までは電位の増加とともに τ_{Pind} は大きくなり、それ以上では値が低下して電位に関係なくほぼ一定値となっている。

いま不働態化処理電位を一定にして、 τ_{Pind} と処理温度との関係を見ると Fig. 3 のようになり $\log \tau_{\text{Pind}}$ と T_f との間に直線関係が成立するが、25°C 付近を境として低温域と高温域とで互いに逆勾配となる。この直線関係は処理電位を変えた場合でも保たれるが、処理電位を貴にすると勾配は低温域ではゆるやかに、高温域では逆に急になる (Fig. 3 の点線)。高温域および低温域の勾配をそれぞれ m および m' とすると、Fig. 3 よりそれぞれ次の関係式が得られる。

$$\log \tau_{\text{Pind}} = m \times T_f + K \quad (1)$$

$$\log \tau_{\text{Pind}} = m' \times T_f + K' \quad (2)$$

ここに K, K' は定数であり、勾配 m, m' はそれぞれ正および負の値をとる。

3.2 アノード電流の微小変動

不働態化処理試片を KCl 添加硫酸溶液に移し、+0.3V の一定電位に保持した後に観察されるアノード電流挙動は処理温度により異なる。5, 25 および 50°C の各温度で不働態化した試片のアノード電流の経時変化例を Fig. 4 に示す。低温処理試片ほど初期電流値は大きく、また電流は緩やかに低下する。孔食発生誘導時間 τ_{Pind} (アノード電流が定常的に上昇するまでの時間) 内の電流の微小変動回数 f_N は低温処理試片ほど多くなる。

Fig. 5 に異なる処理温度および電位で不働態化した試片のアノード電流の変動回数 f_N を示す。 f_N と処理温度との関係をみると、処理電位 +0.3 V で明かなように処理温度の高くなるほど f_N は減少する。この関係は +0.2 V 処理の場合を除いて全電位域で成立する。すなわち、5°C 処理試片の f_N は全電位域にわたり 50°C 処理試片のそれより明らかに大きい。25°C 処理試片の場合は f_N に電位依存がみられ、低電位域と高電位域で明らかに異なる。

3.3 皮膜構成元素のオージェ分析

各種条件下で不働態化した試片のオージェ分析の結果を Fig. 6 (a), (b) に示す。Cr および Fe の存在比率は処理温度および処理電位により変化するが、Ni および Mo の比率はほとんど変わらず Cr や Fe に比べて小さな値を示す。Fig. 6 (a) から Cr/Fe を求めると Fig. 6 (b) のようになる。処理電位 +0.2 V では Cr/Fe の値は 50°C 処理試片で大きい、25°C と 5°C 処理試片のあいだには差はみられない。しかし、+0.6 V 処理試片では処理温度の上昇に伴って Cr/Fe の値は急激に増大する。

Fig. 4. Comparison in anodic current behavior between the specimens passivated at +0.30 V at different temperatures (5°, 25°, 50°C). Pitting solution: 0.45 N KCl+5 wt% H_2SO_4 (25°C). Arrow represents the point in which the steady rise of anodic current initiate.

Tf	fn	Passivation potential				
		+0.20 V	+0.30 V	+0.40 V	+0.50 V	+0.60 V
5°C	6	○	○	○	○	○
	4	○	○	○	○	○
	2	○	○	○	○	○
25°C	6	△	△	△	△	△
	4	△	△	△	△	△
	2	△	△	△	△	△
50°C	6	□	□	□	□	□
	4	□	□	□	□	□
	2	□	□	□	□	□
		Number of run				

Fig. 5. Number of current fluctuation observed in the anodic current-time curve during the induction period for the specimen passivated at various potentials and temperatures.

4. 考 察

前報²⁾において、25°Cでの定電位不働態皮膜内の結合水量は臨界処理電位 +0.4 V を境として低電位側で多く (+0.2 V のとき $0.102 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)、高電位側で少ない (+0.6 V のとき $0.076 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) ことを報告した。この結合水量の多い低電位処理試片においては孔食発生誘導時間 τ_{Pind} 中のアノード電流の微少変動回数 f_N は多くなり、それに伴い τ_{Pind} が大となった。高電位処理試片で

は逆に f_N が少なくなり τ_{Pind} が小さくなった。すなわち、 f_N が増せば τ_{Pind} が大きくなることをみた。ここで f_N が多いということは塩素イオンによる皮膜破壊が容易であると同時に補修されやすいことを意味する¹⁾。

ところで、不働態化処理電位の代わりに処理温度を変えた場合、温度を下げるにともない結合水量は Fig. 7²⁾ の様に増大する。つまり上述の考えに従えば低温処理試片では f_N が多く τ_{Pind} は大となり、また高温処理試片

Fig. 6. Relative ratios of chemical elements obtained by Auger Electron Spectroscopy for the specimens passivated under various conditions.

Fig. 7. Dependence of the amount of bound water in the passive film on passivation temperature.
Passivation potential: +0.20 V(vs. SCE).

Fig. 8. Relation between slope in equation $\log \tau_{Pind} = m \times T_f + K$, shown in Fig. 3 and passivation potential.

では f_N が少なく τ_{Pind} が小さくなると推測されるのである。しかし、本研究において Fig. 3 に示したように約 25°C を境として低温域だけでなく高温域でも τ_{Pind} は増大するという事実と直面した。Fig. 5 との比較からわかるように低温域では明らかに f_N が多くなっており、著者らのこれまでの推測と合致する。ところが、高温域では f_N は少ないにもかかわらず明らかに τ_{Pind} は大きくなる。

この矛盾を合理的に解釈するために τ_{Pind} についてさらに詳しく検討した。

処理電位の異なる試片について $\log \tau_{Pind} \sim T_f$ を比較すると (Fig. 3), 処理電位を貴にすると低温域、特に 5°C 処理試片の τ_{Pind} 値の減少は顕著である。しかし、高温域、特に 50°C 処理試片の τ_{Pind} は処理電位が貴になっ

てもほとんど変化しない。すなわち、低温域の不働態皮膜は処理電位により容易に変化するが、高温域のそれは変化し難いと考えられる。低温および高温域の $\log \tau_{Pind}$ 対 T_f の傾き m' , m , を (1), (2) 式によって求め、これらと処理電位との関係を Fig. 8 に示しておく。

次に、5°C, 25°C および 50°C 処理試片の τ_{Pind} と塩素イオン濃度との関係を見ると、Fig. 9 のようになり、50°C および 25°C 処理試片では全塩素イオン濃度範囲にわたり直線関係が成立する。しかし、5°C 処理試片では塩素イオン濃度が 0.52 N 以上になると τ_{Pind} が著しく短くなり、全濃度範囲で直線関係が成立しない。つまり 5°C と 50°C 処理皮膜は塩素イオンの皮膜破壊に対

Fig. 9. Dependence of the induction period on chloride ion concentration for the specimens passivated at various temperatures.

する抵抗性が異なると推察される。

一方、ステンレス鋼は Cr 量が増せば耐孔食性の向上することが知られているのでオージェ分析による皮膜構成元素の結果 (Fig. 6) からみれば +0.2 V 処理試片では 50°C 処理試片の τ_{Pind} が一番大きく、25°C と 5°C ではその差はないと推定される。また、+0.6 V 処理の場合、処理温度の上昇につれて τ_{Pind} は長くなると推定される。しかし、Fig. 2 に示した τ_{Pind} の処理温度依存性をみた限り、構成元素と τ_{Pind} との間に対応関係はみられない。この事からも τ_{Pind} は結合水と関連づけて検討しなければならないことを示唆している。

低電位処理試片および低温処理試片では結合水量が多く、これが f_N および τ_{Pind} の増大をひきおこすという事実は、従来¹⁾主張してきた結合水が皮膜破壊に対して保護的作用をすることとして合理的に説明されるが、高温処理試片ではこのように解釈することは不可能である。

高温処理試片の場合、結合水量が少ないにもかかわらず大きな τ_{Pind} を与えるということは、Fig. 3 の 50°C 処理試片の τ_{Pind} に処理電位依存のみられない点も考慮するなら、低温処理試片とは異質の結合水を有していると考えられよう。

この点については次報で詳述する。

5. 結 論

18-8 ステンレス鋼試片を各種温度で定電位的に不働態化処理を行ない、その時の孔食発生誘導時間 τ_{Pind} と

誘導時間内のアノード電流の変動回数 f_N とを求めて次の結果を得た。

(1) τ_{Pind} は 5°C 処理試片でも 50°C 処理試片でも 25°C 処理試片より長くなる。その場合、 f_N は低温処理試片で多く、高温処理試片で少なくなる。

τ_{Ping} と処理温度との間には $\log \tau_{\text{Ping}} = |m| \cdot T_f + K$ なる関係式が成立し、 m の符号は低温域と高温域では異なる。

(2) 結合水量の比較的多い 5°C 処理試片が f_N を伴いつつ τ_{Pind} を長くすることは従来の結合水の皮膜保護作用から合理的に解釈出来る。しかし、結合水量の少ない 50°C 処理試片が f_N を伴わず τ_{Pind} を長くすることは、これまでの考えでは解釈できず、異質の結合水の存在を示唆している。

(3) 処理温度による τ_{Pind} の変化は処理温度による皮膜構成元素の変化とは必ずしも対応していない。

本研究の試料ステンレス鋼は、日金工(株)金子 智、井上章吾両氏に提供いただいた。オージェ測定は、新日鉄(株)基礎研、岡田秀弥博士、小川洋之氏および小俣裕保氏にお世話頂いた。また、東京理大教授鈴木彰博士には有益な御教示をいただいた。以上の諸氏に厚く感謝いたします。

(Received June 13, 1975)

文 献

- 1) 齊藤 浩, 橋 孝二, 岡本 剛: 防蝕技術, **22**, 18 (1973).
- 2) 齊藤 浩, 橋 孝二, 岡本 剛, 吉森孝良: 防食技術, 投稿中.
- 3) Go Okamoto & Toshio Shibata: Proc. 3rd Int. Congr. Met. Corr., p. 396 (1966).
- 4) 柴田俊夫: 北海道大学博士論文集 (1968).
- 5) H. P. Leckie & H. H. Uhlig: *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1262 (1966).
- 6) T. P. Hoar & W. R. Jacob: *Nature*, **216**, 1299 (1967).
- 7) M. Stern & A. C. Makrides: *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 782 (1960).