高温中性水溶液中における SUS 304 ステンレス鋼の 不働態化挙動*

丹野 和夫**, 加藤 浩二***, 大中 紀之****, 岡島 義昭****, 湊 昭****

**岩手大学工学部

***岩手大学大学院, 現在 日立プラント建設株式会社

****株式会社日立製作所日立研究所

Passivation Behavior of SUS 304 Stainless Steel in Neutral Solutions at Elevated Temperature*

Kazuo Tanno**, Kōji Katō***, Noriyuki Ohnaka****, Yoshiaki Okajima****
and Akira Minato****

**Faculty of Engineering, Iwate University

***Graduate School, Iwate University,

Present Address : Hitachi Plant Engineering and Construction Co., Ltd.

****Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd.

Cyclic voltammograms of SUS 304 stainless steel in various neutral solutions such as Na_2SO_4 at high temperature were measured, as a successive study to previous report in which effects of temperature and pH on polarization behavior of stainless steel were studied. In this measurement Ag/AgCl reference electrode and platinum counter electrode were used in a static autoclave lined with inconel. Passive films formed in various conditions were analysed by electron diffraction and Auger spectroscopy. Results obtained were compared with anodic behavior of iron, chromium and nickel and with thermodynamical stabilities of their compounds. The main results are summarized as follows.

(1) Stainless steel shows such electrochemical behavior as active dissolution, passivation and transpassivation in a deaerated neutral solution at 250°C after fully reductive treatment of the specimen. In air-saturated solution, the peak of active dissolution is not observed. In the passive range there are intermediate oxidation and reduction peaks, and it is assumed that dissolved ionic species are oxidized to form oxide of spinel type and higher oxidized state successively at these peaks.

(2) Electrochemical behavior of specimens in 0.1M sulfate, -phosphate and -carbonate solutions are almost the same and rather thick films form in these solutions. On the other hand, specimens are easy to passivate in borate and -nitrate solution, and their passive films are thin.

1. 緒 言

オーステナイト・ステンレス鋼は発電プラントや化学

* 電気化学協会 1979 秋季大会 (東京) で一部発表

** 〒020 盛岡市上田 4-3-5 (4-3-5, Ueda, Morioka-shi, 020 Japan)

*** 現在 〒271 千葉県松戸市上本郷 (Present Address: Kamihongo, Matsudo-shi, Chiba 271 Japan)

**** 〒319-12 茨城県日立市久慈町 4026 (4026, Kuji-machi, Hitachi-shi, Ibaraki, 319-12 Japan)

プラントなどの高温機器に多く使用されているので、高温水中の電気化学的挙動や不働態化特性についても検討されてきた¹⁾が、数年前までの研究例はそれほど多くなく、緒についたばかりといってもよい状況であった。それは、高温水中における測定自体がむずかしく、参照電極の使用、高純度水中の IR ドロップなどに問題があるからである。

しかし、軽水炉型原子炉においてステンレス鋼配管の粒界型応力腐食割れやインコネル製蒸気発生器の腐食が生じ、これらがプラントの稼働率に影響するため、精力

的な対策研究が進められ^{2),3)}, この面でも急速な進展がみられるようになった^{4)~6)}。筆者らもステンレス鋼の対応力腐食割れ研究の一環として、高温水中の電気化学的挙動について検討し、さきに温度、pH などを変えたときのアノード分極挙動について報告した⁷⁾。

これまでの測定において、不動態域にしばしば、二の中間的な電流ピークがみられることがあり⁸⁾, そこでの反応が問題になっていた。また、測定は高純度水中での IR ドロップを避けるために Na_2SO_4 その他の溶液中で行なわれることが多いので、陰イオン種の影響を調べておくことが必要と思われる。そこで本研究では各種溶液中で分極曲線を測定するとともに表面皮膜組成などを調べることに、これらの点を明らかにしようとした。

2. 実験方法

2.1 試験片

実験には厚さ 1 mm の市販の冷間圧延材を用いた。表 1 にその化学組成を示す。これを $50 \times 8 \text{ mm}$ の大きさに切断後、高純度アルゴン・ガス気流中で $1,100^\circ\text{C}$ に 0.5 h 加熱・水冷の溶体化処理、さらに同じくアルゴン・ガス気流中で 650°C に 24 h 加熱・炉冷の鋭敏化処理を施した。これをエメリー紙で 06 番まで研磨し、アセトン脱脂後メタノールで洗浄し実験に供した。

さらに比較のために、鉄、クロムおよびニッケルの各金属試験片についても実験した（それぞれの純度 99.8, 99.1 および 99.8%）。これらの試験片は市販品をそのまま、鉄およびクロムについては大きさ $10 \times 10 \times 3 \text{ mm}$ に、ニッケルについては $50 \times 10 \times 2 \text{ mm}$ に切断し、表面をエメリー紙 06 番まで研磨し、アセトン脱脂後メタノール洗浄して供試した。

2.2 参照電極および対極

実験にはさきの報告⁷⁾と同じ Ag/AgCl 参照電極を用いた。これは Morris⁹⁾ による電極とはほぼ同じ構造でテフロン円筒内に Ag/AgCl 電極部と 0.01 M KCl 電解液が封入されており、アスベストをつめたテフロン細管で外部試験液と液絡する。 Ag/AgCl 部分は、予備実験の結果もっとも安定性がよかった溶融法により作製した。高温における Ag/AgCl 電極の電位としては Greely ら¹⁰⁾によって求められている数値を用い、対水素標準電極の値に換算して表示した。

また、対極としては $1.4\phi \times 285 \text{ mm}$ の Pt 線を使用し

Table 1. Chemical composition of SUS 304 stainless steel specimen (wt%)

Cr	Ni	C	Mn	Si	Mo	Fe
18.77	9.18	0.08	1.34	0.52	0.19	Bal.

た。

2.3 試験液

本研究の前半の実験には 0.01 M Na_2SO_4 溶液を使用した。これは、水道水を蒸溜およびイオン交換により精製した導電率 $2 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 以下の純水と特級試薬（関東化学製）より調製した。溶液の pH は 5.5~6.0 で、空気飽和および脱気条件で実験した。脱気の場合は、アルカリ性ピロガロール溶液に通じて脱酸素した N_2 ガスを 3 h 試験液に通じることにより脱気し、空気飽和条件の場合は室温で空気飽和した液をそのまま密閉して用いた。このさいの昇温後の溶存酸素濃度の計算値は 50, 100 および 150°C においてそれぞれ 7.0, 6.8 および 7.1 ppm である。

また、陰イオンの影響を調べるために、各種 0.1 M 溶液でも実験した。ここで硫酸塩は Na_2SO_4 、硝酸塩は NaNO_3 、磷酸塩は Na_2HPO_4 および NaH_2PO_4 、硼酸塩は H_3BO_3 および $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、炭酸塩は NaHCO_3 の各特級試薬を用い、pH 6.5~7.0（炭酸塩は pH 8.5）の溶液を調整した。

2.4 電気化学的測定

実験には内容 630 ml, インコネル 600 を内張りした静置型オートクレープを用いた。試験片の一端にテフロンで被覆したステンレス鋼線を点溶接し、これと対極および参照電極をニッケル・リード線およびテフロン・パッキングを使用してオートクレープの底蓋にとりつけ、試験液を入れて加熱する。所定温度において試験片の自然電位を測定したのち、分極曲線を求めた。測定にはポテンショスタット（北斗電工製 HA 104）およびリニアスキャンナ（同 HA 103）を用い、自然電位より所定の電位まで貴および卑方向に 3 回以上繰り返し操作させる動電位法により求めた。なお、このさい後に述べるように操作方法をいろいろに変えてその影響を調べた。

2.5 表面皮膜の検討

所定の環境条件に保持した試験片の表面を走査型電子顕微鏡により観察するとともに、電子線回折法およびオージェ電子分光法により組成を検討した。後者の測定にはマイクロプローブオージェ電子分光装置（試作品）¹¹⁾を用いて、次の条件で測定した。ここで、感度係数としては Davis らによる値¹²⁾（Fe を 1.0 としたとき Cr 1.5, Ni 1.5, O 2.5, C 1.0, S 4.0, Cl 5.0, P 2.5, B 0.75）を採用してデータを規格化した。

イオンビーム		電子ビーム	
放射電流	25 mA	熱放射型電子銃	
加速電圧	5 kV	放射電流	2 mA
ビーム電流	9 μA	加速電圧	3 kV
		ビーム電流	14 μA

3. 実験結果

3.1 サイクリックボルタメトリーによる分極曲線

図1に250°Cの脱気0.01M Na₂SO₄溶液中におけるサイクリックボルタモグラムを示す。自然電位(約-0.65 V vs. SHE)から走査速度600 s/Vで貴方向に走査すると、アノード電流が流れ増加するが、-0.3 V付近と0.0 V付近に二つの電流ピークがみられる。これらのピークは不働態域内のピークで、以後の250°Cの各種条件下の実験において、第1回走査時ばかりでなく、第2回以降の走査でもしばしばみられた。とくに-0.3 V付近のピークが多くみられた。さらに貴方向に走査すると、CrO₄²⁻の溶出によって考えられる過不働態ピーク(0.37 V付近)がみられ、酸素発生へとつらなる。0.8 Vで走査方向を反転すると0.25 V付近でアノード電流からカソード電流になったあと0.20 V付近に小さなピーク、さらに-0.25 V付近に大きな還元ピークがみられる。この0.20 V付近のピークは常に現われるわけではなく時々みられただけである。ついでH₂発生へと続くが、-1.0 Vで走査方向を逆転させて貴方向に走査すると、-0.75 V付近でカソード電流からアノード電流に変わったあと-0.6 V付近に活性溶解にもとづくピークがみられ、以後不働態へと続く。走査を数回繰り返

Fig. 1. Cyclic voltammogram of SUS 304 stainless steel in deaerated 0.01M Na₂SO₄ solution at 250°C.

Fig. 2. Cyclic voltammogram of SUS 304 stainless steel in air-saturated 0.01M Na₂SO₄ solution at 150°C.

たときの第2回走査以降の再現性はたいへんよい。図示したように自然電位は活性溶解のところに位置する。

150°Cの空気飽和した0.01M Na₂SO₄中において前と同様にして得られたサイクリックボルタモグラムを図2に示す。この場合にも第2回走査以降の再現性はよいが、脱気溶液の場合と異なり、第2回走査以降のアノード分極曲線に活性溶解にもとづく電流増加はみられず、またカソード分極曲線にも還元ピークが分離されてみられることはなく、還元が余り進まないことが分かる。自然電位は図示のように不働態域にある。

つぎに、カソード還元の方法がアノード分極曲線にどのように影響するかを調べた結果を図3に示す。①はさきの図1の第1回操作のアノード分極曲線、②は250°Cに昇温後、試験片に30 μA/cm²のカソード電流を2時間流した後のアノード分極曲線、③は250°Cに昇温後、電位を-1.0 Vまで走査し、ここに10分間保持した後のアノード分極曲線である。さらに、④はオートクレーブを250°Cまで昇温する間、ポテンシヨスタットを用いて試験片を自然電位より常に約0.1 V卑に保持したときのアノード分極曲線である。③と④には①の第2回操作と同様な活性溶解のピークがみられ、還元がかなり進むことが分かる。したがって、以下の実験では①の第2回操作あるいは③のアノード分極曲線により比較することにした。

Fig. 3. Anodic polarization curves of the first cycles in various scan modes in deaerated 0.01M Na₂SO₄ solution.

- ①: Scan started first for anodic direction
- ②: The specimen was treated with 30 μA/cm² cathodic current for 2h, previously
- ③: Scan started first for cathodic direction
- ④: The specimen was held 100 mV negative than corrosion potential during warming up period

Fig. 4. Anodic polarization curves of SUS 304 stainless steel in deaerated 0.01M Na_2SO_4 solution at various scan rates.

Fig. 5. Anodic polarization curves of SUS 304 stainless steel in various deaerated 0.1M solutions.

3.2 走査速度の影響

250°C の脱気 0.01 M Na_2SO_4 溶液において、60, 600 および 3,000 s/V の各走査速度で測定した結果を図 4 に示す。走査速度が遅いほど分極曲線が低電流密度側にずれ、不動態が明瞭であるのに対し、60 s/V では不動態がやや不明瞭である。Morris⁹⁾ も高温水溶液中のインコネル 600 の分極曲線測定において ASTM 法 (ASTM G 5-72, 1974) の 60 s/V では不動態が明瞭に表われないので、600 s/V 程度を推奨している。したがって、本実験においても 600 s/V を採用した。

3.3 陰イオン種の影響

陰イオンの異なる 250°C の各種脱気溶液中におけるアノード分極曲線を図 5 に示す。図の縦軸に付した矢印がそれぞれの溶液中における自然電位である。図示のように硫酸塩、炭酸塩および磷酸塩溶液中の自然電位は近く、分極曲線は類似している。磷酸塩および炭酸塩でも不動態域に中間ピークがみられた。これに対して、硼酸塩および硝酸塩溶液中では自然電位がかなり高く、不動態

Fig. 6. Anodic polarization curves of iron, chromium and nickel in deaerated 0.01M Na_2SO_4 solution at 250°C.

態領域にあり、また硼酸塩溶液では活性溶解の電位が高く、不動態領域が狭い。これに対して、硝酸塩の場合は自然電位が高いにも拘らず分極曲線は硫酸塩のそれと余り違わなかった。実験後の硝酸塩溶液の pH は 6.1 から 10.3 に高くなっており、硝酸イオン濃度は半分程度に減少し、亜硝酸イオンはわずかに検出されたただけなので、還元操作により硝酸塩が還元分解したことが考えられる。なお、炭酸塩でも実験後の pH は 10.5 に上昇していた。

3.4 純金属の分極挙動

図 6 に比較のために、ステンレス鋼の成分である鉄、クロムおよびニッケルの分極曲線を示す。これらの各曲線ははじめにカソード還元してから測定したものである。図にはステンレス鋼の曲線も示した。

鉄試験片の第 1 回操作では大きな活性溶解のピークとついで不動態化がみられ、これらのことは藤井ら¹⁰⁾が軟鋼について得た結果と一致するが、第 2 回操作以降には不動態化はみられず電流が増加する一方である。図には示さないが、軟鋼についても同様の傾向がみられた。一方、クロムおよびニッケルでは不動態化がみられ、またクロムでは -0.3 V 付近に中間ピークがある。ニッケルについては藤井の報告¹⁰⁾とほぼ一致する。ただし、第 2 回および第 3 回走査では 0.23 V 程度に一つのピークがみられた。

なお、以上の本実験において Ag/AgCl 参照電極は 250°C に合計 400 時間以上保持されたが、25°C での対飽和甘こう電極電位は 98 ± 1 mV で安定していた。

3.5 表面皮膜の性状

3.5.1 0.01 M Na_2SO_4 溶液における生成皮膜

さきに述べたように、不動態域においてしばしば中間ピークが観察されたので、250°C の 0.01 M Na_2SO_4 溶液において、ポテンショスタットを用いて試験片をピークの前後である ㉒ -0.4 V, ㉓ -0.2 V および ㉔ 0.1 V

Fig. 7. Scanning electron micrographs of oxide films.

Fig. 8. Analytical results of oxide films by Auger spectroscopy.

に 10 時間ずつ保持し、皮膜を分析した。各々の表面皮膜の走査型電子顕微鏡写真を図 7 に示す。④ではわずかなが、⑤および⑥の表面には数多くの析出物がみられる。電子線回折のパターンは④と⑤はほぼ同じでスピネル型酸化物を示したが、⑥のそれはこれらとは明らかに異なっていた。

図 8 にオージェ電子分光法による皮膜の厚さ方向に対する構成金属元素の相対強度比を示す。強度比がスパッタ時間に対してはほぼ一定になったところが膜厚を示すの

で、図より④、⑤に比し⑥の膜厚が厚いことおよび④では表面のクロム濃度が高いが⑤および⑥では少なく、とくに⑥ではかなり少なく、逆に鉄の多いことが分かる。また、④～⑥の表面にそれぞれ析出物がみられるので、析出粒子とそれ以外の部分に分けてオージェ電子スペクトルをとったところ、母材部は前述のようにいずれも鉄、クロムおよびニッケルからなり、④の粒子も同様であるのに対し、⑤の粒子は鉄およびニッケルのみより成り、さらに電位の高い⑥の粒子は鉄のみより成ることが分かった。

3.5.2 各種溶液における生成皮膜

250°C の純水および各種 0.1 M 溶液中で試験片を自然電位に 100 時間ずつ放置したときの皮膜外観を図 9 に、オージェ電子分光法により組成を調べた結果を図 10 に示す。皮膜厚さをスパッタリング時間で比較すると、硼酸塩 24、硝酸塩 34、純水 40、磷酸塩 80、硫酸塩 90 および炭酸塩 170 (分) で、純水、硼酸塩および硝酸塩溶液中の試験片が干渉色を呈して皮膜が薄く、これに対して磷酸塩および炭酸塩溶液中の皮膜が厚みをもっている外観とよく一致している。皮膜内の組成変化については、共通してクロムは最外層では少なく途中濃度に山があってそれから地金の組成になっている。鉄は最外層では少なく、皮膜内部ほど濃度が高くなり地金の組成になる。一方ニッケルはこれとは逆に最外層で多く内部

Fig. 9. Scanning electron micrographs of oxide films in various 0.1 M solutions.

①: Non-corroded specimen, ②: pure water, ③: Borate, ④: Nitrate, ⑤: Sulfate, ⑥: Phosphate, ⑦: Carbonate

Fig. 10. Analytical results of oxide films by Auger spectroscopy.

ほど少なくなり地金組成になっている。炭酸塩の場合のクロム濃度が高いが目立つ。また、同図 (b) に示すように陰イオン成分がわずかながら皮膜中に存在している。ここでCの値が他に比して高いのは地金に含まれているためと考えられる。

4. 考 察

最近、高温水中の各種金属の電位-pH 図が Macdonald¹⁵⁾, Taylor¹⁶⁾ などにより求められ、腐食挙動の検討に用いられている。図 11 は Macdonald が求めた図から 250°C の中性溶液である pH 5.5 の値を採り、これに 250°C の脱気 0.01 M Na₂SO₄ 溶液中の分極曲線にみられたピークの位置を書き加えたものである。なお、電位-pH 図で pH 5.5 より若干酸性側では金属イオンの安定域があるので、各成分の安定域にそれを点線で示した。ここで Taylor による各反応の平衡値はやや卑であり (0.1 V 程度まで) 差がある。分極曲線のピークについては貴方向に操作したときの酸化ピークを左下りのハッチングで示し、卑方向に操作したときの還元ピークを右下りのハッチングで示した。

ある反応の平衡電位に対して、実際に観察されるピーク電位はアノード操作のときはこれよりも高く、カソード操作のときはこれよりも低い、また自然電位はそのさいの局部アノード反応と局部カソード反応のそれぞれの平衡電位の中間にあることは知られているとおりである。本研究の脱気条件下の実験では、脱酸素を十分行ったのち昇温したが、高温に保持しているさい多くの場合にわずかの漏れがみられたので、脱酸素は一層完全に行われたものと考えられる。したがって、局部カソード反

Fig. 11. Comparison of polarization behavior of SUS 304 stainless steel with thermodynamic stabilities of the elements at 250°C.

応は水素発生反応と考えられる。測定された自然電位は H^+/H_2 平衡電位および活性溶解の電位とほぼ重なっている。アノード方向操作でカソード電流からアノード電流になるところの電位を E_{ff} とすると、試験片が水素発生が認められるまで十分カソード方向に操作したあとでは、表面皮膜が還元されて E_{ff} は局部アノード反応の平衡電位に近い値になると考えられる¹⁵⁾。図示のように E_{ff} は E_{corr} に比し 0.2 V ほど低い。これらのことから、脱気条件下の自然腐食においては表面皮膜が生成

し、アノード反応を抑制していると考えられる。

つぎに、ステンレス鋼の不働態域にみられるピークについては藤井ら⁸⁾が検討し、スピネル型酸化物からコランダム型への変化であると述べており、軟鋼について同様にみられるピークについては Fe_3O_4 から Fe_2O_3 への変化としている。本実験でも図7の④、⑤はスピネル型と思われる電子線回折のパターンで⑥は明らかにこれらとは異なっていたので、藤井らの結果は図11の酸化ピーク②に相当するものと考えられる。とすると、図11の酸化ピーク①では溶解イオンの酸化によるスピネル型酸化物の生成が考えられる。クロムの分極曲線では図6のように活性溶解につづいて中間ピークがみられ、これは Cr^{2+} の $\text{Cr}^{3+}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ への酸化と思われる。この位置は酸化ピーク①に相当する。また活性溶解で生成した Fe^{2+} は Schikorr 反応によりマグネタイトを形成するとされているが、この近傍での電気化学的酸化によるスピネルの形成も考えられる。

このように活性溶解から酸化ピーク①、②および過不働態と段階的な酸化が行なわれるとすると、還元のさいの還元ピーク①は CrO_4^{2-} の還元、還元ピーク②は酸化ピーク②に相当する還元と考えるのが妥当と思われる。

つぎに、陰イオン種の影響については、3.3の結果から硝酸塩は高温水中で酸化剤として働くものと考えられる。しかし、その分極曲線が硫酸塩のそれと余り違わなかった理由は不明である。一方、硼酸塩は腐食性が少ないために同液中では不働態化し易く、緻密な皮膜が生成したと思われる。また、磷酸塩および炭酸塩溶液中では硫酸塩溶液中と同じようにいくつかの中間酸化ピークがみられ、カソード分極の際も二つ以上の還元ピークがみられたが、これは皮膜は厚いが保護性が悪いいため、前述のような段階的な酸化および還元が起り易いことを示していると思われる。

5. 結 言

主として 250°C の Na_2SO_4 その他の各種中性塩溶液中で SUS 304 ステンレス鋼のアノード分極曲線を動電位法で求めるとともに皮膜の組成などを検討した。

1) 250°C の脱気中性溶液中でステンレス鋼は活性溶解、不働態、過不働態の分極挙動を示すが、不働態域に1~2の中間ピークがみられる。ここでは Cr^{2+} 、 Fe^{2+} のような溶解イオンの酸化によるスピネル型酸化物の形成

とさらにこれの酸化の段階的な酸化が起ると考えられる。

2) 磷酸塩および炭酸塩溶液中の分極挙動は硫酸塩溶液中のそれと類似して、やや厚みのある皮膜が生成する。これに対し、硼酸塩および硝酸塩溶液中では不働態化し易く、うすく緻密な皮膜が生成する。

終りに、本研究に協力いただいた日立研究所 庄司三郎氏、岩手大学 熊谷直昭講師ならびに須藤久輝、中城孝司の両君(当時学生)に感謝いたします。

(Received September 16, 1980)

文 献

- 1) Proc. of Int. Conf. on High Temp. High Pressure Electrochemistry in Aqueous Solns., Ed. by R. W. Staehle & D. de G. Jones, Published by NACE (1976).
- 2) Proc. of the 1st US-Japan Joint Symposium on Corrosion Problems in Light Water Reactors, Ed. by R. W. Staehle et al. NACE (1978) in press.
- 3) 明石正恒: 防食技術, **29**, 142 (1980).
- 4) M. E. Indig & A. R. McIlree: *Corrosion*, **35**, 288 (1979).
- 5) M. E. Indig, J. E. Weber & A. D. Miller: *Corrosion*, **34**, 3 (1978).
- 6) B. Rosborg & A. Rosengren: *Corrosion Sci.*, **20**, 301 (1980).
- 7) N. Ohnaka, S. Shōji, A. Minato & K. Tanno: in 2).
- 8) T. Fujii, T. Kobayashi & G. Ito: p. 416 in 1).
- 9) P. E. Morris: Proc. NACE Annual Conf. (1976.3).
- 10) R. S. Greely, W. T. Smith, Jr., R. W. Strongton & M. H. Lietzke: *J. Phys. Chem.*, **64**, 652 (1960).
- 11) 岡島義昭, 福井 寛, 戸所秀男, 銚谷義雄: 分析化学 **29**, 351 (1980).
- 12) L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach & R. E. Weber: "Handbook of Auger Electron Spectroscopy" Physical Electronics Industries Inc. (1976).
- 13) 藤井哲雄: 金属材料技術研究所報告, **17**, 17 (1974).
- 14) 藤井哲雄: 防食技術, **24**, 403 (1975).
- 15) D. D. Macdonald, B. C. Syrett & S. S. Wing: *Corrosion*, **35**, 1 (1979).
- 16) D. F. Taylor: *Corrosion*, **35**, 550 (1979).