高温水中におけるステンレス鋼の電気化学的挙動に 及ぼす pH 及び溶存酸素濃度の影響*

大 中 紀 之**, 湊 昭***

,* 株式会社日立製作所日立研究所

Effects of pH and Dissolved Oxygen on Electrochemical Behavior of Stainless Steel in High Temperature Water*

Noriyuki Ohnaka** and Akira Minato***

,* Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd.

Corrosion kinetics of SUS 304 stainless steel and redox reaction kinetics on platinum were investigated in high temperature water using corrosion potential measurements and polarization resistance measurements by galvanostatic transient technique. Active-passive-transpassive behavior of SUS 304 stainless steel was revealed as functions of pH and dissolved oxygen concentrations. Above pH 4, SUS 304 stainless steel is passivated at dissolved oxygen concentrations between 200 and 1000 ppb. At pH 3, depassivation occurs at dissolved oxygen concentrations below 1000 ppb. Cathodic processes change from the reduction of dissolved oxygen to the direct reduction of proton and/or water with decreasing oxygen concentration and pH. Large corrosion rates of SUS 304 stainless steel under deaerated conditions may be attributed to aggressive corrosivity of high temperature water itself. The relationship between the corrosion kinetics of SUS 304 stainless steel and the redox reaction kinetics on platinum is discussed.

1. 緒 言

高温水中における SUS 304 ステンレス鋼の腐食挙動については、これまで腐食電位の溶存酸素濃度依存性¹⁾やアノード分極曲線の測定^{2), 3)}など種々の電気化学測定によりその不働態化挙動が明らかにされつつある。また、腐食速度を分極抵抗法などによりモニターする試みは Wilde⁴⁾の報告をはじめ古くから行われており、特殊な場合⁵⁾を除けばその有効性が確認されている。しかし、環境の基本因子である pH 及び溶存酸素濃度に対する依存性を系統的に評価した研究は少なく、酸化還元状態の変化に対してどのような腐食挙動をするかは明確になっていない。高温水系の酸化還元性については Macdonald

ら⁶⁾の研究により白金上の酸化還元電位は混成電位となっており、理論的予測には速度論的解釈が必要であることが示されている。

本研究では環境因子として pH 及び溶存酸素濃度をパラメータとし、高温水中における SUS 304 ステンレス鋼の腐食挙動を腐食電位及び分極抵抗の測定により評価した。また、高温水自身の酸化還元性の指標として白金の電位及び分極抵抗の測定も試みた。分極抵抗の測定には直線分極法として定電流ステップ法を適用し、電極容量も同時に求めた。

2. 実験方法

2.1 高温水電気化学測定法

Fig. 1 に SUS 304 電極の構成を示す。これは同一形状の板状電極 (25 mm×50 mm×3 mm) 3 枚をテフロンワッシャを介し 2 mm 間隔で組合わせ、それぞれ照合電極、試料電極及び対極として用いた。SUS 304 電極は C 0.06%, Ni 8.89%, Cr 18.75%, Si 0.54%, Mn 1.59%, P 0.03% 及び S 0.005% の化学組成を有する冷

* 第 30 回 腐食防食討論会で一部発表 (於 仙台市戦災復興記念会館)

** 〒317 茨城県日立市幸町 3 丁目 1 番 1 号 (1-1, Saiwai-cho 3-chome, Hitachi-shi, Ibaraki-ken, 317 Japan)

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

- W : Working electrode
 R : Reference electrode
 C : Counter electrode
 1 : PTFE washer
 2 : PTFE covered lead wire
 3 : Bolt / Nut

Fig. 1 Electrode assembly for galvanostatic measurements.

間圧延材を機械加工のまま試験に供した。白金電極も Fig. 1 とほぼ同様の電極形状で3枚を1組とした。白金電極は受入れのまま試験に供した。これらの電極は絶縁性の耐圧シールを介してオートクレーブ内に取り付けた。更に、電極電位を測定するために Ag/AgCl 内部照合電極 (東伸工業 (株) 製, 内部液 0.1 N KCl) を用いた。この電極は圧力平衡型であり, 昇降温に伴う内部液の体積変化を可動ピストンで吸収し安定に作動するように設計されている。塩化銀電極本体は 1 mmφ の Ag 線に溶融法で AgCl を十分に付着させたものを用いた。電極性能は使用前後に室温での理論値からのずれでチェックしたが, すべての実験において ±20 mV 以内 (十側にずれるケースが多い) であったので, 実測値をそのまま標準水素電極電位基準 (SHE) に換算した⁷⁾。

Fig. 2 に高温水電気化学測定装置の模式図を示す。オートクレーブ及びループの高温接液部はチタン製とし, 試験液質の変化を最小限におさえた。循環方式はワンス

- Dm : Demineralizer PH : Preheater G : Galvanostat
 S : Sampling system Ex : Heat exchanger R : Recorder
 T1 : Mixing tank C : Cooler A : Autoclave
 T2 : Solution tank CW : City water E : Electrode system
 GB : Gas source Dr : Drain HP : High pressure pump

Fig. 2 Schematic diagram of refreshed autoclave system.

ルー方式とし, pH 及び溶存酸素濃度を調整タンクで調整した試験液を高压定量ポンプでオートクレーブ内に供給しドレンオフした。試験液の pH は 3~10 (室温値) の範囲で変化させ, pH 3 及び 4 は H_2SO_4 で, 10 は NaOH で調整し, 特に支持電解質は添加しなかった。純水条件は電導度 $0.2 \mu S/cm$, pH は 6.3~6.7 であったので, 以下では pH 7 として表示した。溶存酸素濃度は完全脱気条件 (以下では $<10 \text{ ppb}$ と表示) から 10 ppm までとし, 窒素及び酸素ガスを交互にバブリングさせて自動制御した。電極系は各 pH ごとに更新し, 溶存酸素濃度は低濃度側から高濃度側に变化させてその依存性を調べた。試験温度は $250^\circ C$ とした。

電気化学計測はパルス発生器 (北斗電工 (株) 製, HB-104) ガルバノスタット (同, HA-104), エレクトロメータ (同, HE-101A) 及びペンレコーダ (理研電子 (株) 製, AT 6B) の組合わせにより行った。

2.2 定電流ステップ法による分極測定法

SUS 304 ステンレス鋼及び白金の分極抵抗 R 及び電極容量 C の測定には Fig. 1 の試料極に定電流パルスを印加して照合電極に対する電位変化を測定する定電流ステップ法を適用した。電気化学系の等価回路は Fig. 3 に示す分極抵抗 R と電極容量 C の並列回路に溶液抵抗 R_s 。

- R : Polarization resistance
 C : Electrode capacity
 R_s : Solution resistance

Fig. 3 Equivalent circuit of electrochemical system.

が直列に結合されたものを仮定し, 以下の手順で回路定数を求めた。Fig. 3 の等価回路に定電流 I をステップ状に印加した場合の電極電位 E の時間応答は (1) 式で与えられる。本研究で取扱った環境と材料の組合わせでは (1) 式の第 1 項の時間変化はゆるやかであり, 第 2 項は通常のペンレコーダにより直読し分離することができた。 C 及び R は実測される電位-時間曲線にベストフィットするよう (1) 式に最小二乗法を適用して決定した。すなわち, 初期値 C_0 及び R_0 のまわりで (1) 式をテイラー展開し (2)~(4) 式を得る。

$$E = I \cdot R \{1 - \exp(-t/CR)\} + IR_s \quad (1)$$

$$E - IR_s = E_0 + (\partial E / \partial C)_{C_0} \Delta R + (\partial E / \partial R)_{R_0} \Delta C \\ = E_0 + Y_1 \Delta R + Y_2 \Delta C \quad (2)$$

$$Y_1 = I \{1 - \exp(-t/C_0 R_0) + (t/C_0 R_0) \exp(-t/C_0 R_0)\} \quad (3)$$

$$Y_2 = I \{-(t/C_0^2) \exp(-t/C_0 R_0)\} \quad (4)$$

電位-時間曲線を n 分割し, 各 t_i , E_i ($i=1 \sim n$) に対す

る $Y_{1,i}$ 及び $Y_{2,i}$ を定めると、未知数 AR 及び AC に関する n 個の一次方程式が得られるので、通常の最小二乗法により AR 及び AC の最適値が求められる。

3. 実験結果

3.1 腐食電位の pH 及び溶存酸素濃度依存性

Fig. 4 に 250°C, pH 3~10 における SUS 304 ステンレス鋼及び白金の腐食電位 (E_{corr}) の溶存酸素濃度依存性を示す。SUS 304 ステンレス鋼については、pH 7 の純水中において完全脱気条件で $-0.7 \text{ V}_{\text{SHE}}$ であるが、溶存酸素濃度の増加と共に急激に貴側にシフトし 1 ppm

Fig. 4 Dependence of corrosion potentials on dissolved oxygen concentration at different pH conditions for SUS 304 stainless steel and platinum.

以上では $-0.1 \text{ V}_{\text{SHE}}$ 近傍で安定する。pH 10 では pH 7 に比べ全体に電位が卑側にシフトしているが溶存酸素濃度依存性は類似している。酸性側での溶存酸素濃度依存性はなかり様子が異なっており、pH 4 では溶存酸素濃度が 200 ppb まで、pH 3 では 2 ppm まで腐食電位が一定で pH 7~10 の場合に比べ同一溶存酸素濃度で比較すると卑になっている。しかし、高溶存酸素濃度域では pH 低下と共に腐食電位は貴側に逆転し Nernst 的な序列になっている。このような不規則な pH 及び溶存酸素濃度依存性はステンレス鋼の活性-不動態挙動に起因すると考えられるが、白金の腐食電位も類似の pH 及び溶存酸素濃度依存性を示しており、高温水自身の酸化還元反応の特性に支配されている可能性も考慮する必要がある。白金に対しては pH 3~10 の範囲で溶存酸素濃度が 3 ppm 以上において腐食電位の溶存酸素濃度依存性は約 0.03 V/decade の傾きである。これは (5) 式の溶存酸素の酸化還元反応に対する平衡電位 E_{O_2} の理論式 (6) の傾きとほぼ一致しており、白金表面での主反応は (5) 式の酸化還元反応であると考えられる。SUS 304 ステンレス鋼についても pH 7~10 では高溶存酸素濃度域で同じ傾きを有することから、腐食反応に対応するカソード反応は (5) 式の溶存酸素の還元であると推定される。

$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = E_0 + (2.303 RT/F) \log(x_{\text{O}_2}/1000 M_{\text{O}_2} \cdot B_{\text{T},\text{O}_2}) - (2.303 RT/F) \text{pH} \quad (6)$$

ここで、 x_{O_2} , M_{O_2} 及び B_{T,O_2} はそれぞれ酸素の濃度 (ppm), 分子量及び Henry 定数である。

溶存酸素濃度が 1 ppm 以下になると SUS 304 ステンレス鋼及び白金のいずれについても腐食電位が急激に卑側にシフトする。これは、Indig¹⁾ が指摘しているように、プロトンあるいは水分子が直接酸化還元反応に関与するためと考えられ、特に低 pH の低溶存酸素濃度域で腐食電位の溶存酸素濃度依存性がなくなるのはプロトンあるいは水の酸化還元反応が支配的になることを示唆している。なお、(7) 式で示されるプロトンの酸化還元反応に対する平衡電位は (8) 式で与えられる。

$$E_{\text{H}_2/\text{H}^+} = -(2.303 RT/2F) \log(x_{\text{H}_2}/1000 M_{\text{H}_2} \cdot B_{\text{T},\text{H}_2}) - (2.303 RT/F) \text{pH} \quad (8)$$

ここでの記号の意味は (6) 式と同様である。

Fig. 5 は Fig. 4 の腐食電位のデータを溶存酸素濃度一定の条件で pH 依存性としてまとめたものである。pH は室温の値より 250°C の値に換算して示した。ただし、NaOH 及び H_2SO_4 は完全解離すると仮定した。図中の破線は $x_{\text{O}_2}=10 \text{ ppm}$ に相当する $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}$ 及び

Fig. 5 Dependence of corrosion potentials on pH at different dissolved oxygen concentrations for SUS 304 stainless steel and platinum.

$x_{\text{H}_2}=1$ 及び 10 ppm に相当する $E_{\text{H}_2/\text{H}^+}$ の pH 依存性をそれぞれ (6) 及び (8) 式より求めたものである。SUS 304 ステンレス鋼及び白金のいずれについても溶存酸素濃度 200~1,000 ppb の中間濃度域では腐食電位の pH 依存性は低 pH 側で卑にシフトする不規則な変化であり Nernst 的な挙動を示さない。高溶存酸素濃度及び完全脱気条件 (pH 3 の SUS 304 ステンレス鋼を除く) では pH 低下と共に腐食電位は貴にシフトしており Nernst 的な挙動を示している。しかし、高溶存酸素濃

度での値が $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}$ よりかなり卑であり、また pH 依存性の傾きも理論値より小さくなっており、(5) 式の反応は完全な平衡にはなっておらず、白金上でも何らかの酸化反応（例えば白金自身の酸化）との混成電位になっていると推定される⁶⁾。一方、完全脱気条件の白金の電位の pH 依存性は $x_{\text{H}_2}=1\sim 10$ ppm に相当する $E_{\text{H}_2/\text{H}^+}$ の pH 依存性に良く一致しており、白金表面では (7) 式の反応が平衡になっていることを示唆している。更に、白金表面は $1\sim 10$ ppm に相当する水素が吸着しているものと推定される。完全脱気条件での SUS 304 ステンレス鋼の腐食電位は活性域での腐食と (7) 式のカソード反応の混成電位になっており、特に pH 3 で著しく卑側にシフトするのは、いわゆる depassivation による活性溶解が生じたためと推定される。

3.2 分極抵抗の pH 及び溶存酸素濃度依存性

腐食電位の測定のみからステンレス鋼の不働態化挙動を判定するのは難しいので、本節では腐食速度に対応する分極抵抗の測定を行った。また、高温水自身の酸化還元反応の速度論的データを得るため白金電極についても分極抵抗を求めた。

Fig. 6 は 250°C , pH 7, 溶存酸素濃度 200 ppb の条件で得られた SUS 304 電極の定電流ステップ I (アノード電流密度 3.3×10^{-8} A/cm²) に対する電位-時間曲線の一例である。電流印加直後に電位は溶液抵抗 R_s に対応して $I\cdot R_s$ 分だけ立ち上がり、300 秒経過後定常値に達

Fig. 6 An example of the best fit curve by Equation (1) to an observed potential-time curve during current pulse I .

する。これを (1) 式によりベストフィットさせると $R=3.9\times 10^5 \Omega\cdot\text{cm}^2$, $C=1.0\times 10^{-4}$ F/cm², $R_s=1.5\times 10^3 \Omega$ で電位-時間曲線を ± 2 mV の精度で近似できた。カソード側の電流ステップでも全く等価な電位-時間応答が得られた。これらのことから、腐食系を Fig. 3 の等価回路で近似できることが確認できた。

Fig. 7 はこのようにして得られた分極抵抗の逆数 $1/R$ を各 pH における溶存酸素濃度依存性としてまとめたものである。20 mV 以内の微小な電位変化に対して $1/R$ は SUS 304 ステンレス鋼の腐食電流 i_{corr} と Stern の式 (9) で関係づけられている。参考までに図中には

Fig. 7 Dependence of the reciprocal of polarization resistance on dissolved oxygen concentration at different pH conditions for SUS 304 stainless steel and platinum.

比例定数を $K=0.025$ V⁴⁾ と仮定して求めた i_{corr} も示した。

$$i_{\text{corr}}=K/R \quad (9)$$

Fig. 7 に示すように SUS 304 ステンレス鋼の腐食速度は pH 7 及び 10 において溶存酸素濃度と共に減少し、それぞれ 100~1,000 ppb 及び 200~500 ppb で極小となり再び増加している。これは活性域から不働態化し再び過不働態に遷移する挙動に対応すると考えられる。pH 4 以下では低溶存酸素濃度で著しく腐食速度が大きく、高濃度側でのみ不働態化している。pH 3 では腐食速度は 1,000 ppb までは一定で溶存酸素濃度依存性がない。これは Fig. 4 に示した腐食電位のデータと対応しており、低 pH で溶存酸素濃度が低い条件ではプロトン放電支配の水素発生型の腐食になっていることを示唆している。一方、白金電極に対する $1/R$ はいずれの pH においても溶存酸素濃度と共に増加し、酸化還元反応速度が大きくなっていると考えられる。 $1/R$ が急増する溶存酸素濃度は pH の低下と共に高濃度側にずれており、pH 3 では 500 ppb まで濃度依存性がないことから、先に述べたように低溶存酸素濃度域では溶存酸素とプロトンの酸化還元反応が競合しており、pH 低下と共に後者が支配的になると推定される。また、酸素電極反応はアルカリ側で可逆性が大きくなるとされているが⁶⁾、高溶存酸素濃度域の $1/R$ は pH の増加と共に大きくなっており、その傾向が認められる。

Fig. 8 は Fig. 7 の $1/R$ のデータを溶存酸素濃度一定の条件で pH 依存性としてまとめたものである。 250°C の pH は Fig. 5 と同様、計算値である。SUS 304 ステンレス鋼の $1/R$ は溶存酸素濃度一定の条件では pH 3 から中性までは減少し、アルカリ側では再び増加する傾向を示している。腐食速度が中性で極小となる傾向は、アルカリ側でクロムの溶解が促進されるためと推定されるが、完全脱気条件でも同傾向であることや、白金に対しても類似傾向が認められることから環境側要因に基

Fig. 8 Dependence of the reciprocal of polarization resistance on pH for SUS 304 stainless steel and platinum.

づく現象とも考えられる。図中の破線は定電流ステップ法で得られた溶液抵抗 R_s より求めた 250°C での溶液の電導度であるが、中性で極小となっており腐食速度が電導度の関数となっていることから、pH 依存性より影響が大きい可能性もある。

3.3 分極抵抗の電位依存性

Fig. 9 は SUS 304 ステンレス鋼及び白金の $1/R$ の溶存酸素濃度依存性を腐食電位依存性に再整理したものであり、図中の数値は溶存酸素濃度である。SUS 304 ステンレス鋼の腐食電位は溶存酸素濃度の増加と共に貴にシフトし、これに伴い不動態化するが、更に電位が貴に

Fig. 9 Relationships between the reciprocal of polarization resistances and the corrosion potentials for SUS 304 stainless steel and platinum.

なると腐食速度が急増するいわゆる過不動態溶解が生じている。このような活性-不動態-過不動態挙動は、高温水中で得られているアノード分極曲線³⁾と電位的にも良く一致している。pH の影響については、pH 4 以上では不動態領域及び過不動態領域はいずれも pH の低下と共に貴側にシフトし、かつ不動態維持電流も増加しているが、pH 3 では低溶存酸素濃度域で腐食電位の pH 依存性が卑側に逆転し、かつ i_{corr} が著しく大きくなっており、いわゆる depassivation による活性溶解が生じたと推定

される。

白金の $1/R$ の電位依存性は pH 3 及び 10 のいずれにおいても直線的な増加傾向を示しており、その勾配もほぼ等しい。白金上の酸化還元反応が (5) 及び (7) 式であるとする、電位の上昇に伴って反応速度が増加する可能性があるのは水の酸化及び吸着水素の酸化である。溶存酸素濃度増加による見かけの反応速度の増加とも考えられ、白金の $1/R$ の電位依存性の意味は不明である。

3.4 電極容量の評価

Fig. 10 は SUS 304 ステンレス鋼及び白金の電極容量 C の pH 及び溶存酸素濃度依存性を示したものである。SUS 304 ステンレス鋼については Fig. 7 にみるように $1/R$ に対する依存性と極めて類似しており、不動態化による皮膜生成挙動を反映しているものと推定され

Fig. 10 Electrode capacities of SUS 304 stainless steel and platinum as functions of pH and dissolved oxygen concentration.

Fig. 11 Dependence of the reciprocal of the electrode capacities of SUS 304 stainless steel on corrosion potentials in passive region at different pH conditions.

る。定性的には、不動態領域までは不動態皮膜の成長に、また過不動態領域ではクロムの溶解に伴う皮膜性状の変化³⁾に対応すると考えられる。皮膜性状が一定であれば容量の逆数 $1/C$ は皮膜厚さに比例する⁹⁾。Fig. 11

は不動態領域の SUS 304 ステンレス鋼の $1/C$ を腐食電位に対してプロットしたもので、pH 4 以上では良い直線関係になっている。このような関係は Ord⁹⁾が、常温、 $2\text{N H}_2\text{SO}_4$ 溶液中における純鉄について認めており、電位の上昇と共に不動態皮膜が厚くなることを示唆している。

一方、白金の電極容量は Fig. 10 に示したように、各 pH において特定の溶存酸素濃度域で極小値が見出された。酸化還元反応が進行している白金電極の容量は漏洩抵抗 R を有する電気二重層に対応すると考えられる。理想分極性電極の電気二重層容量は電気毛管極大点で極小になる現象と対応させると、白金の電極容量の極小は各 pH での電気毛管極大点に相当するものと推定される。白金表面への水素の吸着も電極容量に大きな影響を与える可能性があり、容量成分については今後交流法による周波数依存性などにより更に検討が必要である。

4. 考 察

金属の腐食挙動は、金属自身のアノード溶解反応と溶液側のカソード還元反応で決定される。不動態領域では、一般にアノード溶解速度は極めて小さくアノード律速となっているが、活性領域や過不動態領域では逆にカソード律速になることが多い。以下では、高温水中における SUS 304 ステンレス鋼の腐食反応に対し、pH 及び溶存酸素濃度の変化により律速過程がどのように変わるか検討した。

Fig. 7 より、同一 pH においては高溶存酸素濃度域 (1 ~ 10 ppm) では SUS 304 ステンレス鋼の腐食に対する $1/R$ より白金電極上での溶存酸素の酸化還元反応 (5) 式に対する $1/R$ の方が大きく、腐食反応の律速段階は金属の溶解過程そのものと推定される。低溶存酸素濃度域 (約 100 ppb 以下) ではこれとは逆になっており、カソード還元反応過程が律速になっていると推定される。これを裏付けるためにカソード分極曲線を測定し、溶存酸素の還元に対する限界電流 i_{l, O_2} を求め腐食電流と比較した。250°C における i_{l, O_2} は、SUS 304 ステンレス鋼及び白金いずれの電極に対しても、溶存酸素濃度 10 ppm で $1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ のオーダーである。Fig. 7 より SUS 304 ステンレス鋼の腐食電流の大きさは $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ のオーダーであり、 i_{l, O_2} が溶存酸素濃度に比例するとすれば 100 ppb のオーダーまで低下すると溶存酸素のカソード還元反応が腐食を律速し始めると考えられ、分極抵抗からの推定と一致している。

Fig. 4 に示した電位測定結果からも、高溶存酸素濃度域では Nernst 的な濃度依存性がみられ律速は金属の溶解反応であり、低溶存酸素濃度域でのカソード反応は溶存酸素以外の反応種、すなわちプロトンあるいは水分子

の直接還元反応であると推定した。上述したように、溶存酸素濃度が 100 ppb 以下ではその限界電流が腐食電流の大きさと対等あるいはそれ以下になるので、低溶存酸素濃度域での大きな腐食速度に対応する新たなカソード反応種が必要になる。これは (7) 式のような水素発生反応であり、この反応は Macdonald⁹⁾がみたように白金や SUS 304 ステンレス鋼上ではかなり可逆的に進行するものと考えられるので、活性領域の大きなアノード溶解電流に対しても律速過程にはならないと推定される。

脱気条件下では水素発生型の腐食が進行するが、水素発生に伴い必然的に金属表面での水素原子の吸着、更には吸収が生ずると予想される。高温水中での局部損傷機構との関連では、すきま内や割れ先端挙動は完全脱気条件下での挙動に対応するので、水素吸収の寄与も評価対象にする必要があるだろう。

5. 結 論

250°C の高温水中における SUS 304 ステンレス鋼の腐食反応及び白金上の酸化還元反応に関する電気化学的パラメータを腐食電位測定及び定電流ステップ法により評価し、以下の結論を得た。

- 1) SUS 304 ステンレス鋼の活性-不動態-過不動態挙動を pH 及び溶存酸素濃度の関数として明らかにした。pH 4 以上では溶存酸素濃度 200 ~ 1,000 ppb の範囲で不動態化する。pH 3 では溶存酸素濃度 1,000 ppb 以下では皮膜溶解、すなわち depassivation がおきる。
- 2) 溶存酸素濃度一定の条件では、SUS 304 ステンレス鋼の腐食速度の pH 依存性は中性で極小となり、アルカリ側で再び増大する。
- 3) 腐食電位及び白金上での酸化還元反応速度の溶存酸素濃度依存性との比較から、SUS 304 ステンレス鋼の腐食反応に対するカソード反応種は、高溶存酸素濃度域では溶存酸素の還元であり、低濃度域ではプロトンあるいは水分子の直接還元であり水素発生型の腐食が進行すると推定される。 (Received September 23, 1984)

文 献

- 1) M. E. Indig & A. R. McIlree: *Corrosion*, **35**, 288 (1979).
- 2) 丹野和夫, 加藤浩二, 大中紀之, 岡島義昭, 湊 昭: 防食技術, **30**, 154 (1980).
- 3) 1-4 分科会「高温高圧水中の電気化学測定」小委員会: 防食技術, **32**, 395 (1983).
- 4) B. E. Wilde: *Corrosion*, **23**, 379 (1967).
- 5) M. E. Indig & D. Groot: *Corrosion*, **25**, 455 (1969).
- 6) D. D. Macdonald, A. C. Scott & P. Wentrccek: *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 250 (1981).
- 7) R. S. Greely, W. T. Smith, R. W. Stoughton &

M. H. Lietzke: *J. Phys. Chem.*, **64**, 652 (1960).

- 8) 平野秀朗, 黛 正己, 黒沢辰雄: 防食技術, **31**, 517 (1982).

9) J. L. Ord & J. H. Bartlett: *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 160 (1965).