

(540) ステンレス鋼の depassivation pH に与える皮膜形成条件の影響

日本鋼管(株) 中央研究所 ○西村俊弥 正村克身  
工博 松島 巖

1. 緒言

ステンレス鋼の耐酸性は不動態皮膜の性質に大きく依存している。酸性溶液中のpHがある値以下になると皮膜の崩壊が起こるpH, すなわち depassivation pH (pH<sub>D</sub>) はステンレス鋼を評価するための一つの指標と考えられる。本研究においては皮膜形成条件と pH<sub>D</sub> との関係を明確にし, さらに一定条件下での pH<sub>D</sub> の合金成分依存, アニオンの種類による差等について検討した。

2. 実験方法

1) 供試材 オーステナイト系および2相ステンレス鋼を溶体化処理したものを用いた。分析値を Table 1 に示す。

2) 皮膜形成条件 電極表面を研磨, 定電流還元後①定電位酸化, ②大気中放置, ③ HNO<sub>3</sub> 溶液中酸化を行ない不動態皮膜を形成した。

3) pH<sub>D</sub> の測定 溶液に一定速度で酸を滴下し (0.002~0.02N(H<sup>+</sup>)/h), pH を連続的に変化させて腐食電位 E<sub>c</sub> を測定すると不動態皮膜が崩壊を起し E<sub>c</sub> は不動態電位域より活性電位域に急激に変化する。この pH を pH<sub>D</sub> として求めた。溶液として硫酸, 塩酸, ぎ酸を用い, 精製 N<sub>2</sub> ガスにより 24 時間脱気し常にスターによる攪拌を行った。

3. 実験結果と考察

1) Fig. 1 は不動態皮膜を種々の条件の定電位酸化によって形成させた場合の E<sub>c</sub>-pH 図である。高電位で形成させた皮膜ほど pH<sub>D</sub> は小さくなっており, 酸化電位によって著しく pH<sub>D</sub> が変わっていることが分かる。また Fig. 2 は大気に放置した時間の影響を調べたもので, 2 日以上放置すると pH<sub>D</sub> にあまり変化がなく皮膜形成を完成させているのが分かる。また HNO<sub>3</sub> 溶液中で酸化させた場合も HNO<sub>3</sub> 濃度や温度によって著しく pH<sub>D</sub> が変化した。

2) HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCOOH 溶液中においてアニオンによる差を調べたが pH<sub>D</sub> に差がなく皮膜崩壊過程にアニオンがあまり関与していないことが示唆される。

3) 一定酸化条件下における Ni 成分の影響を調べると Ni 濃度が増加しても pH<sub>D</sub> は下がらなかった。

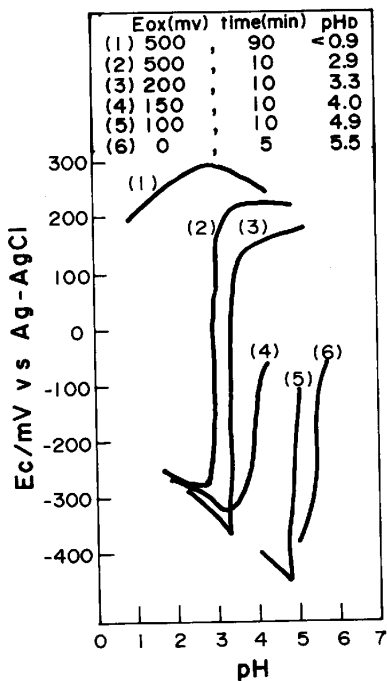


Fig. 1 E<sub>c</sub>-pH diagram (22Cr) in various potentiostatic oxidation conditions. (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-0.5N·Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

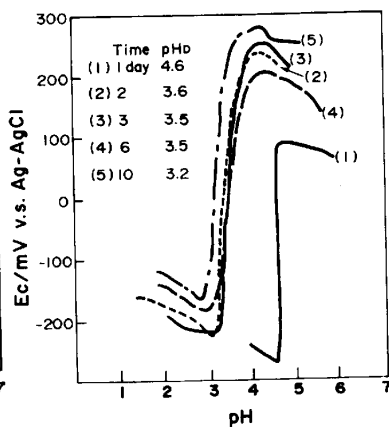


Fig. 2 E<sub>c</sub>-pH diagram (42Ni) in various oxidation times in air. (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-0.5N·Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Table 1 analyses of specimens

alloy	Cr%	Mo	Ni	N
22Cr(duplex)	22	2.9	5.9	0.14
42Ni( r )	22	3.0	4.1	0.01