

日本鋼管(株)技術研究所 ○松島 巖 酒井潤一 正村克身

1. 緒言

ステンレス鋼のすきま腐食は、すきま内部の溶液が低 pH、高塩化物濃度となり、これに接するすきま内表面の分極が低下する結果、すきま外部の電位と IR 降下によって決まるすきま内部の電位における溶解電流が大きくなるために生じるものである¹⁾。塩化物濃度が高い酸性溶液においては H⁺ イオンの活量係数が大きく、pH が低い場合でも H⁺ の分析濃度は比較的低いとされる²⁾。

報告者らは前報⁽¹⁾ですきま腐食の発生の有無あるいはすきま腐食が発生したときの腐食速度を電気化学的に予測する方法を報告したが、このような方法をより確実なものとするためには、低 pH、高塩化物溶液の性質をさらに検討することが必要と考え、下記に述べるような実験ならびに考察を行った。

2. 実験方法

塩濃度と pH の関係を検討するためには、主として試薬特級の CrCl₃・6H₂O をイオン交換水に溶かしたものをを用いた。また、腐食速度に対する塩濃度の影響を調べるには、SUS304 鋼(40×20×3 mm)を、種々の濃度の脱気した 30℃の NaCl+HCl 溶液に浸漬した。さらにこれらの溶液中において、動電位法によって分極特性を調べた。

3. 結果と考察

種々の濃度の CrCl₃ 溶液の pH の測定結果を図 1 の曲線 (a) に示す。CrCl₃ を水に入れると低い pH を示すのは、CrCl₃ が加水分解するためであるとされる。すなわち、CrCl₃+H₂O → Cr(OH)²⁺+H⁺、pK₁=3.9……(1)、Cr(OH)²⁺+H₂O → Cr(OH)₂⁺+H⁺、pK₂=6.2……(2) すきま腐食で問題となる pH は pK₁、pK₂ のいずれよりもずっと低いので Cr³⁺ の加水分解はあまり進まず主として Cr³⁺ として存在する。式(1)、(2)から H⁺ 濃度を求め、活量係数を 1 としたときの pH を図 1 の曲線 (b) に示す。他方、高橋らのデータにもとづき⁽²⁾ log γ_{H⁺} = [Cr³⁺] - 0.10 を曲線 (b) に考慮すると曲線 (c) のようになる。実際の pH は曲線 (c) に示されるより低く、pK₁ が 3.9 より小さい錯イオンの存在が示唆される。

表 1 はイオン交換水、3.5% (約 0.6 M) および 5 M の NaCl に HCl を加えて pH を変えた溶液中での SUS304 の腐食試験結果である。3.5% と 5 M 溶液について比較すると、どの場合も 5 M 溶液における腐食速度は大きい。この理由は分極曲線から説明できるが、いずれにしても注目すべきは腐食速度が比較的小さいことである。すなわち SUS304 のすきま内の pH は一般に 2 程度であるがすきま腐食の速度は数 10 μA/cm² 程度であって表 1 に示されるよりも大きく¹⁾、閉塞電池作用の影響が大きい。

表 1 SUS304 の腐食速度 (μA/cm²)

NaCl 濃度 →	0	3.5%	5 M
83.5ml HCl/l	3.2	1.9	4.7
pH = 0	1.2	1.8	4.5
pH = 1	5.7	4.4	1.4
pH = 2	0.3	1.8	9.6

文献 1) 酒井, 松島: 鉄と鋼 62, A77 (1976).

(2) 高橋: 防食技術 23, 625 (1974).

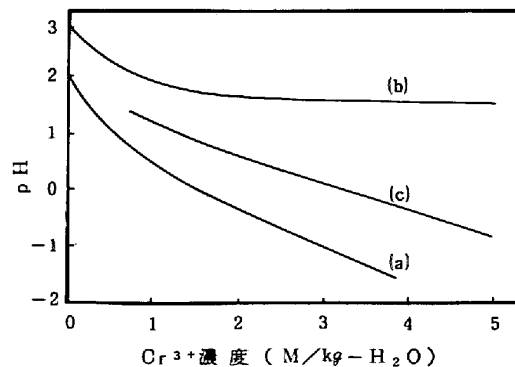


図 1. Cr³⁺ 濃度と pH の関係