

新日本製鐵株式会社基礎研究所 岡田 秀 弥

## 1 緒 言

ステンレス鋼の局部腐食の典型例である孔食隙間腐食，応力腐食の試験法の今日の最大の問題点は材料の寿命予測が出来ないという事であるが，この事は従来の試験法は材料のスクリーニングを行なう際には使用しえても寿命予測という使用者側よりみた問いに対しては答え得ないと言ひ事である。この現状をふまえて以下で各項目についてその問題点を記す。

## 2 孔食隙間腐食試験法

今日まで孔食隙間腐食試験法は数多く提案されているが，これらの試験法によつて材料が選択され，真に孔食隙間腐食に耐え得るとして材料が提出されたのは比較的近年であり，窒素添加のオーステナイトステンレス鋼とモリブデン含有の高クロムフェライトステンレス鋼がその典型である。したがつてそれまでは既存の材料の比較という意味でしか試験法が使用されたに過ぎないという事が出来よう。このようにして選択された材料が実際使用において必ずしも満足な結果を得ていないので，今日の問題点である寿命予測が出来る試験法があるのかという使用者側よりみた問題点が指摘されている<sup>(1)(2)</sup>。

孔食は不働態状態で局部的に発生する腐食であるので，電気化学的手法による試験法が行なわれており，ポテンシオスタットが開発される以前より break through potential と呼ばれる孔食の生じはじめる電位によつて孔食の難易が論じられていた。この電位を正確に測定したのは Uhlig であるが，それによると 10 時間またはそれ以上の時間において孔食の発生しない最も貴な電位を孔食発生電位  $E_c$  と定義し，それによつて材料の比較が行ない得る事を提案した。しかしこの電位も実用的な意味でこの電位より卑に保持された場合には孔食に対して安全であるかという意味では使用され得ず，材料相互間の耐孔食性を比較するのに使用されるにすぎない。

(3)(4)(5)

一方岡田，Pourbaix 等は図-1 に示したごとく一旦孔食を発生せしめてから電位を卑方向に戻し，孔食が停止する電位 ( $E_2$ ) が実用的には重要であると指摘し， $E_2$  を Termination Potential，または Protection Potential ( $E_p$ ) と呼んだ。この  $E_p$  の値は  $E_c$  と同様電位掃引速度に依存し<sup>(1)</sup> (図-2 参照)，特に孔食内の pH が低下したままの測定を行なうと極端な場合には活性域まで電位が戻る事がある<sup>(7)</sup>。我々は絶えず孔食内の液を外部に出しながら測定し  $E_p$  を求めたが， $E_p$  と不働態化電位の間に保持すれば，その材料は孔食に対しては安全であると言ひ得る。

$E_p$  と  $E_c$  の間の電位は何かという問題が残る。動電位法で  $E_c$  を測定した場合  $E_c$  より卑な電位において電流振動現象がはじまり，一般にこのはじまる電位を皮膜破壊電位  $E_2$  と呼んでいるが，この  $E_2$  と  $E_p$  は近い電位にあり<sup>(1)(8)</sup>，久松によればこの電位範囲は Pit Precursor の生成する範囲で，孔食生長という意味からすると安全な範囲になるが，時間を無限大とした時に真に安全であるか疑問が残る。<sup>(9)</sup> Uhlig は 10 数時間変化しないという条件で  $E_c$  を求めているが，非常に長時間にした場合  $E_c$  と  $E_p$  は同じ値になるのではないかと推測される<sup>(10)</sup>。

$E_p$  の値が逆電位掃引速度に依存する事を前にのべたが，この事は一度生成した孔食内の pH がどの程度に変化しているかによつて  $E_p$  の値が異なつてくる事を意味している。活性溶解-不働態皮膜生成によつて沈澱が生成しなくても界面近傍の pH は低下すると考えられるが，この時の低下した pH と材料の Depassivation

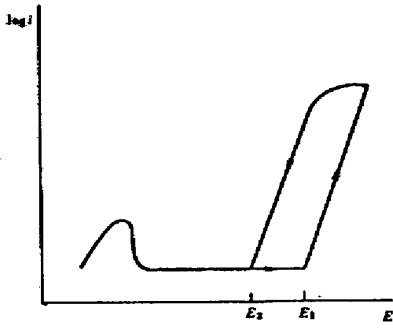


図-1 動電位法による  $E_c$  と  $E_p$

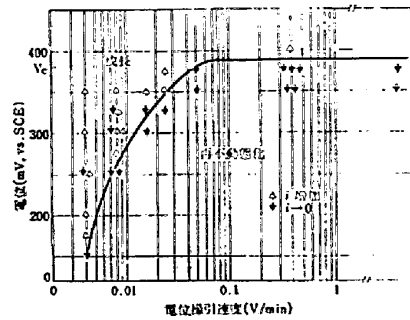


図-2 孔食が生長してくると  $E_p$  の値が異なってくる事を示した図

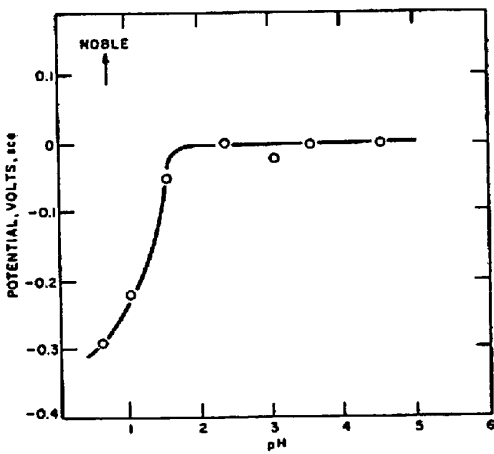


図-3 0.1 M NaCl + HCl 溶液中で 24 時間後の 304 鋼の浸漬電位と pH の関係

pH によって決まる  $E_p$  の値が最も貴な  $E_p$  であると思う。因みに 304 鋼の Depassivation pH を示すと図-3 のようになる。このように考えてくると、 $E_p$  が貴にあるステンレス鋼程耐孔食性にすぐれており、使用する環境における浸漬電位が不働態化電位と  $E_p$  の間にあればその材料は孔食に対して安全であると言い得るが、環境条件というのが必ずしも安定していない場合を考えると、 $E_p$  および  $E_c$  が求まらない材料を用いる事が望しいと思う。<sup>(12)(13)</sup>

隙間腐食は孔食と類似する点はあるが、決定的に異なる点は隙間内において材料が不働態化していてもその不働態化電流によって溶出した金属の水酸化物生成による pH の低下を考

慮しなければならぬ事である。したがって材料の安全性という点より考えると、隙間内の十分低下した pH と材料の Depassivation の関係によって材料の安全が保たれる事になる。

我々が提案した隙間内 pH の測定法によって含 Mo 高クロム鋼の各種電位における隙間内の pH を測定したが(図-4 参照) +800 mV という高電位においても隙間内 pH が変化しないのは 25 Cr 鋼に 2 Mo 以上を溶かした鋼であるが、これも測定時間内の話であって長時間の場合にその保証はない。しかし隙間内の pH の変化は溶解速度と隙間外への拡散によって決定さ

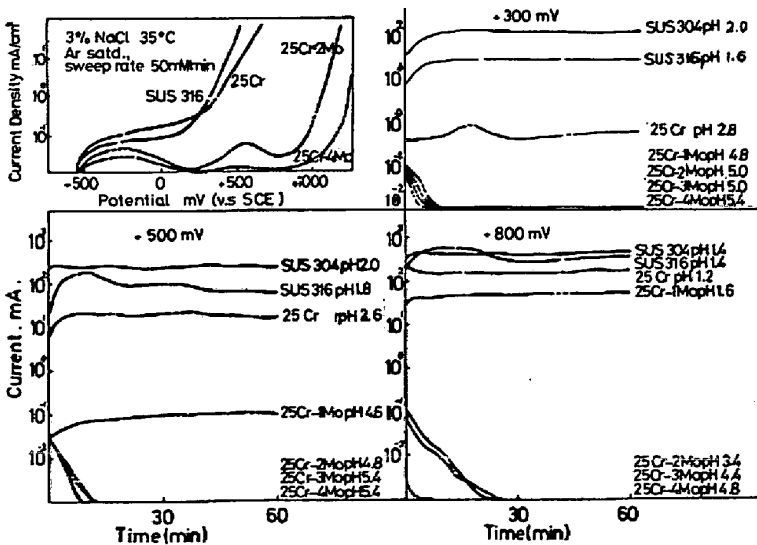


図-4 3% NaCl 中での陽分極曲線と定電位電解による電流-時間曲線及び pH 変化

れるので、隙間の形状によつて pH の変化は影響される事になる。したがつて完全に安全である事を考慮すると、低下した pH においても隙間内が不動態化されている材料が安定という事になる。

孔食隙間腐食試験と材料の関係をまとめると、(1) 耐孔食という意味では溶解-不動態化によつて低下した pH においても不動態化しうる材料が有力である。(2) 耐隙間腐食という意味では水酸化物の沈澱によつて低下する pH においても不動態化しうる材料が安定である。

### 3 応力腐食試験法

応力腐食試験法も孔食隙間腐食試験法と同じく、耐応力腐食鋼が従来の  $MgCl_2$  試験によつて選択され数百時間も割れないという保証のもとに開発されたにもかかわらず、かならずしも実際の応力腐食に耐え得ないという事によつて従来の試験法が欠点とされている。

沸騰 4.2%  $MgCl_2$  環境という非常に苛酷な条件で選択されたにもかかわらず、よりゆるいと言われる実際条件で割れた事から、希薄溶液での検討が行なわれはじめ、薄い  $MgCl_2$  溶液では Si 含有耐応力腐食鋼が割れる事実が認められた。その後各種濃度における広範囲な検討が行なわれた。(18)

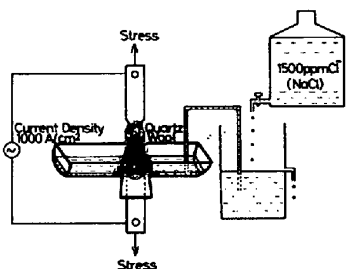


図-5 引張り型 wick 試験法

塩化物割れには良くないとされていた Mo 含有ステンレス鋼も低温ではむしろ効果があるなどという実際条件と合致する事実が認められるようになってきた。

さらに最近このような歴史的な事実をふまえて実際条件と合致すると言ひ意味で図-5 に示す Wick テストと言ひ新しい方法が提案されている。(15)

この試験法が真に実際条件と良く合うか否かは今後の一つの課題であるが、図-6 に見るように材料面からみるとかなり見込のある方法のよ

うに思われる。

一般に応力腐食は電気化学的な意味では図-7 に示す 3 つの範囲で生ずると言われている。従つて材料がその使用環境における分極特性の 3 つの範囲において安全か否かを確認すれば良い事になる。別な表現をすると、ゾーン 2 と 3 については皮膜生成-溶解もあるバランスのとれた範囲においてのみ応力腐食が生じ、ゾーン 1 においては活性域における長濃電位近傍の検討が必要である。ゾーン 2 と 3 の検討が特に必要であり、使用される環境のすべての因子について十分検討する必要があると思ひ。

最近話題になつてゐる高温高压水における応力腐食割れも図-8 に示すように純水中に溶存する酸素量のみによつて割れが支配されており、塩素イオンの入つた試験溶液は実際条件に合わ

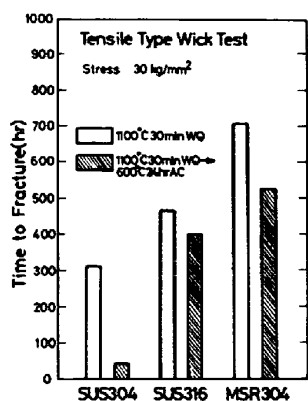


図-6 SUS 304, 316 および高純度 MSR 304 の 313 長型ウィック試験結果

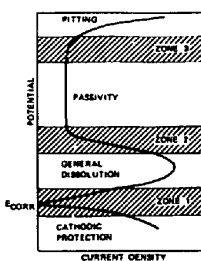


図-7 陽分極曲線上での応力腐食割れの範囲

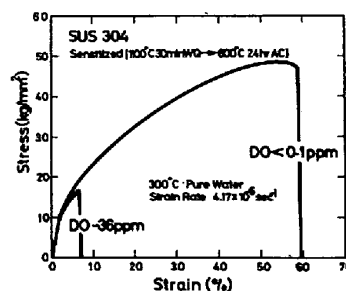


図-8 鋭敏化処理 SUS 304 の高温純水中の応力-歪曲線に及ぼす溶存酸素の影響

ないとされている。以上をまとめると応力腐食は使用される環境における皮膜生成-溶解のバランスのとれた範囲で生じるのですべての環境因子に関する正確な把握を行ない単に苛酷な試験に耐えるか否かと言う事によつて材料の判定を行なうべきでなく、環境に応じて使用材料の判断を行なうべきであると思う。

1. 久松敬弘, 防蝕技術, 21(1972), 503
2. Z. Szklarska-Smialowska, Corrosion, 27(1971), 223
3. B. E. Wilde, Corrosion, 28(1972), 283
4. M. Pourbaix, Corrosion, 26(1970), 431
5. 森岡, 沢田, 杉本, 日本金属学会, 7(1968), 731
6. H. P. Leckie, Corrosion, 24(1968), 70
7. J. L. Crolet et al, Mem. Scie. Rev. Met., 71(1974), 797
8. 久松敬弘, 金属化学, 11(1974), 59
9. J. Horvath and H. H. Uhlig, J. Electrochem. Soc., 115(1968), 791  
H. H. Uhlig, 防食技術, 19(1970), 171
10. 岡田, 細井, 小川, 第69回日本金属学会講演概要, P.216
11. H. P. Leckie, J. Electrochem. Soc., 117(1970), 1152
12. M. Pourbaix, Corrosion, 26(1970), 431
13. 岡田, 細井, 土屋, 第63回日本金属学会講演概要, P.284
14. 岡田, 細井, 小川, 伊藤, 腐食防食協会1975年春期大会講演要旨集, P.152
15. A. W. Dana and W. B. DeLong, corrosion 12 307t, 1956
16. 阿部, 山本, 細井, 岡田, 未発表
17. 阿部, 小島, 細井, 未発表
18. 小若, 工藤, 日金誌, 37(1973), 1320