

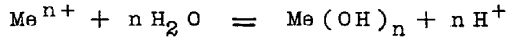
討19

ステンレス鋼の隙間腐食の機構と発生予測に関する一考察

新日本製鐵(株)基礎研究所 ○小川洋之、伊藤 功、中田潮雄  
工博 細井祐三、工博 岡田秀弥

1 はじめに

ステンレス鋼は塩素イオンの存在する環境において使用されると、孔食、隙間腐食、応力腐食割れを発生することはよく知られている。これらの腐食のうち、孔食、応力腐食割れについては腐食機構の検討が数多く行なわれているが、最近、隙間腐食の機構解析についても検討が行なわれている。(1)~(8) しかし、特に、隙間腐食に対して合金元素との関連において検討が行なわれた報告は少ないようである。隙間腐食は単純化すると、自由表面が不動態を維持する環境において、その隙間内において活性溶解がおこっている状態と考えられる。隙間腐食が進行している状態では、隙間内のアノードと外部自由面のカソードによつて、マクロセルが形成されていると考えられる。(8) 隙間内でpHが低下する過程は、不動態保持電流として溶出する金属イオンが



(3)~(5)(9)

として、水酸化物に変化する過程で放出される水素イオンによつてpHの低下がおこるものと考えられる。

従つて、ステンレス鋼の耐隙間腐食性を検討するためには、pHの低下に対する鋼の不動態保持能力、不動態保持電流の変化におよぼす合金元素の効果を調べる必要がある。

本報告においては、隙間腐食の発生機構におよぼす合金元素の効果を検討し、また、ステンレス鋼に隙間腐食が発生するまでに要する時間の予測方法について考察を行なつた。

2 実験

2.1 測定に用いた溶液および試料

海水環境を近似するために、3% NaCl 溶液または3% NaCl 溶液を基本成分とし、HCl によつてpHの調節を行なつたAr脱気した電解液を用いて各種の測定を行なつた。図-1は、隙間に近似するために、用いた試料で、(12) 試料側部に隙間に近似して小孔があけてある。また、陽分極曲線やDepassivation pHなどの測定には形状が同じで、小孔を有していない試料を用いた。実験に用いた試料の化学成分は、表-1に示した。

2.2 測定結果

図-2は、図-1の試料を用いて3% NaCl 溶液(Ar飽和)中で定電位(+300mV vs SCE)で60分間定電位電解を行なつた場合の、電流-時間曲線である。(12) 測定終了後、小孔中の溶液を抽出し、そのpHを測定した結果が図中に示してある。図-2において、電流が立上がる場合はpH値が小さくなり、隙間腐食が発生し、また、電流値が減少しているものはpH値が低下せず、隙間腐食が発生していないと考えられる。図-3は、図-2の電流-時間曲線で、電流、時間でかこまれた面積(電荷量Q)を電解後の小孔中のpHに対して示した結果である。ln Q と pH 値がほぼ直線関係にある。図-4、図-5、図-6および図-7はHClでpH調節した3% NaCl 溶液(Ar飽和)中で測定した陽分極曲線である。測定時の前処理として、NO 600 エメリー研磨を行なつた後、アセトン洗滌し、60°C、50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中で酸洗した。その後、水洗して電解セルに装着し、-800 mV vs SCE に3分間保持してから電解を開始した。図-8は、Ar飽和した

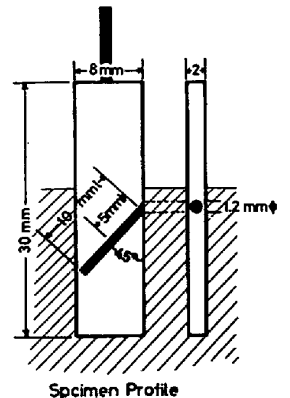


図-1 試料の形状

3% NaCl 溶液中に試料を浸漬して、24 時間後の自然電位を測定し、測定された電位を用いた溶液の pH に対して示してある。電位が急に落ち込む点に対応する pH が、その合金が不働態を維持できなくなる pH (Depassivation pH) である。図-8 の測定の場合は、酸洗して水洗後、直ちに電解セルに装着して自然電位の測定を行なった。図-9 には、その際の自然電位の時間変化の一例を示したが、浸漬初期に電位が一定値に減衰して、その後には電位の変化はみられなかつた。

3 考察

海水環境でステンレス鋼が使用される場合、初期においては、隙間内も不働態にある。隙間部に対しては、ほとんど酸素の拡散は無視することができるのでさきくのべたように、不働態保持電流として溶出した金属イオンによつて生成した H<sup>+</sup> イオンによつて pH の低下とともに不働態膜の活性点での金属の溶出電流密度は大きくなるので、不働態保持電流が大きくなり、さらに pH の低下が促進されると考えられる。一方、隙間内部のカソード反応について考えると、酸素の存在は無視できるので、水素の還元反応のみを考えればよいであろう。従つて、カソード反応も pH に依存して大きく変化する。図-10 はこのような環境の内部分極曲線におけるアノード電流とカソード電流を模式的に示してある。(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 系の場合は原田らの解析がある。<sup>(10)</sup>) 図-4, 5, 6, 7 に示した陽分極曲線と対応して考えると、図-4 の pH 0.45 に対応するのは a と A のくみ合せであり、図-6 の pH 1.5 の場合は c と C, pH 1.0 は b と C, でいづれも自然状態では不働態であり、pH 0.45 は b と B のくみ合せであると考えられるので自然状態では活性状態になる。この結果は図-8 の結果とよく対応しており、25 Cr-3 Mo-4 Ni の Depassivation pH は、ほぼ 0.3 になつている。

次に、図-8 の測定結果を図-4, 5, 6 および図-10 を参照して考えると、25 Cr と 25 Cr-3 Mo を比較した場合、pH の低下に対応してアノード電流が増加する割合が、Mo の添加によつて抑制され、一方、カソード電流はあまり大きく変化しないために、pH の変化に対する自然電位の変化が小さくなり、かつ、貴に移行する。25 Cr-3 Mo と 25 Cr-3 Mo-4 Ni を比較した場合、Ni の添加によつて、カソード電流が増加し、自然電位のふれる巾が小さくなり、かつ、Depassivation pH が低くなつている。以上の結果から、pH の低下に対して、Mo の添加はアノード反応の増加を抑制し、Ni の添加はカソード反応を大きくすることがわかる。また、図-8 の Depassivation pH の測定時の電位変化は図-9 に示したように、非常に短時間に一定電位におちついてしまう。しかし、図-8 にみられるように、その電位は pH に依存して変化し、かつ、漸近的に Depassivation pH の電位に変化している。このような電位変化の挙動を考えると、試料表面は、その環境で存在しうる不働態になつていると考えられる。この場合の不働態は、図-10 に示したように、アノード電流とカソード電流の動的平衡によつて定められていて、この点で、酸素の存在する場合と異なつている。<sup>(10)</sup> また、図-8 において、25 Cr-3 Mo の場合のように、貴な電位が測定されるのは、微量存在する酸素がカソード反応に関与し

表-1 供試材の化学成分

	Cr	Mo	Ni	C	Si	Mn	P	S	N	O	Cu
SUS 316	16.93	2.19	11.98	0.049	0.62	1.06	0.025	0.005	0.095	0.095	0.30
SUS 304	18.07	0.058	8.77	0.067	0.72	0.96	0.022	0.004	0.023	0.0051	0.075
B 32	24.99	—	—	0.004	0.02	0.02	0.001	0.004	0.007	0.008	—
B 33	24.78	0.94	—	0.002	0.02	0.02	0.001	0.006	0.008	0.008	—
B 34	25.00	2.06	—	0.003	0.02	0.02	0.003	0.006	0.006	0.004	—
B 35	24.64	3.17	—	0.002	0.02	0.02	0.002	0.009	0.005	0.004	—
B 36	25.05	4.20	—	0.002	0.02	0.02	0.003	0.008	0.005	0.004	—
B 37	25.22	3.10	3.87	0.004	0.06	0.01	0.010	0.010	0.005	0.009	—

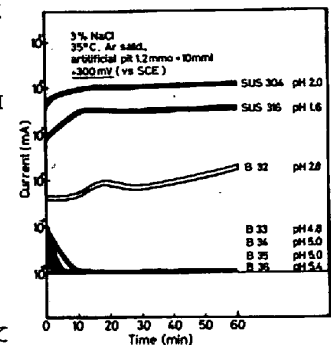


図-2 定電位電解による電流-時間曲線 (人工隙間試料)

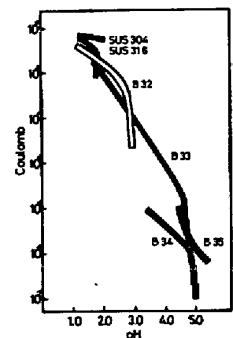
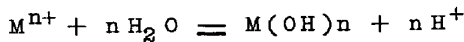
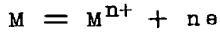


図-3 電荷量と pH の関係

ているためと考えられる。

隙間内の pH の低下は、先に述べたように、不動態保持電流として溶出した金属イオンによつて生成した  $H^+$  イオンによつて行っている。図-3 に示したように、定電位電解時に流れた電荷量と電解終了後の小孔内の pH とはほぼ直線関係が成立している。いま、流れた電荷量がすべて金属の溶出によるとする。溶出した金属イオンは以下に示す反応によつて水素イオンを生成する。



従つて、流れた電荷  $Q$  と pH の間には

$$\ln Q = K \cdot pH \quad K: \text{定数}$$

の関係が成立し、図-3 の測定結果に対応している。

はじめに述べたように、隙間腐食の発生を、隙間内での活性溶解が始まる時点と定義すると、隙間内の pH が Depassivation pH に達したときに、隙間腐食が発生すると考えてよいであろう。<sup>(14)</sup> Depassivation pH に到達するまでに要する金属量(電荷量)  $Q$  は図-3 を用いて知ることができるので、不動態保持電流が判れば、 $Q$  に達するまでの時間を計算することができ、従つて、一定の合金が一定の環境で隙間腐食を発生するまでに要する時間を求めることができる。図-3 によつて

$$\log Q = -K \cdot pH + C \quad (1)$$

任意の pH 値を  $a$  で表わして、

$$dQ = -K \cdot e^{-Ka+C} \cdot da \quad (2)$$

不動態保持電流を  $i_p$  とすると、 $i_p$  は pH の函数なので、

$$i_p = f(a) \quad (3)$$

ここで、

$$dQ = i_p dt \quad (4)$$

であるから、②、④式から、

$$dt = \frac{-K e^{-Ka+C}}{f(a)} da$$

従つて、

$$t = -K \cdot \int_{a_0}^2 \frac{e^{-Ka+C}}{f(a)} da \quad (5)$$

ここで、25Cr-3Mo-4Ni が海水中で使用される場合を想定して、⑤式を用いて隙間腐食を発生するまでの時間を求めてみる。使用環境での合金の示す電位として、200 mV vs SCE を用いることにする。<sup>(13)</sup> また、初期の隙間内の pH は、5.5 とする。③式の  $f(a)$  は図-6 および図-7 を参照して、

25Cr-3Mo-4Ni の場合

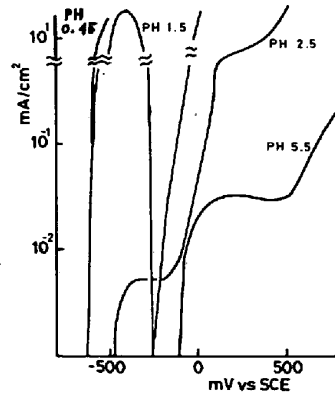


図-4 25Cr の陽分極曲線

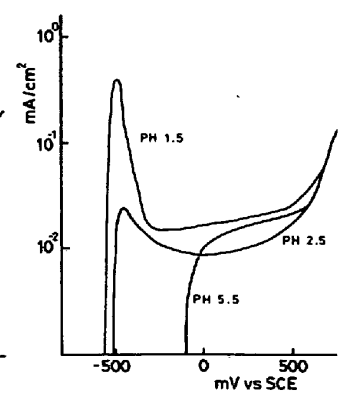


図-5 25Cr-3Mo の陽分極曲線

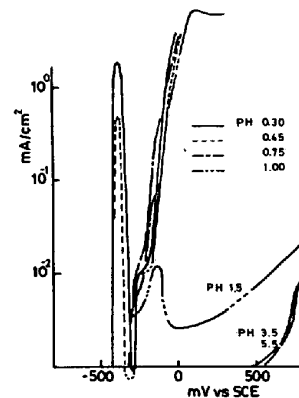


図-6 25Cr-3Mo-4Ni の陽分極曲線

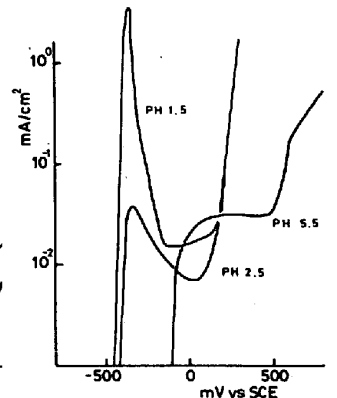


図-7 SUS 304 の陽分極曲線

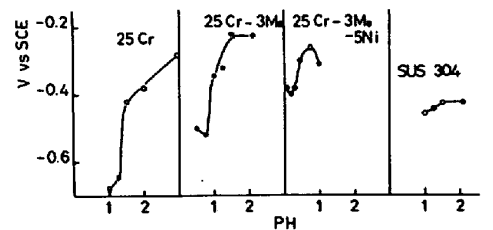


図-8 各種ステンレス鋼の Depassivation pH (Ar 飽和, 3% NaCl + HCl, 35°C)

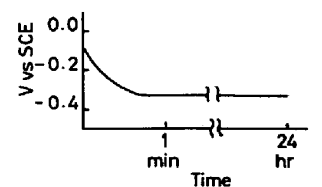


図-9 自然電位の時間変化 (25Cr-3Mo-4Ni, PH1.0)

$$\begin{aligned} \text{pH } 5.5 \sim 3.5 & \quad i_p = 0.6 \times 10^{-6} \text{ (A/cm}^2\text{)} \\ 3.5 \sim 1.5 & \quad i_p = \exp(-11.6 - 0.81a) \text{ (A/cm}^2\text{)} \\ 1.5 \sim 0.5 & \quad i_p = \exp(11 - 16a) \text{ (A/cm}^2\text{)} \end{aligned}$$

と近似できる。また、図-3から、

$$Q = \exp(9.3 - 2.8a)$$

これらの関係式を⑤式に代入して計算すると、25Cr-3Mo-4Niが隙間腐食を発生するまでに、ほぼ11年要することがわかる。次に、SUS304の場合について、pH5.5のとき測定される不働態保持電流  $3 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  で電流密度が変化しないまま Depassivation pH に到達すると仮定すると、図-8および図-3を参照して、 $t = 127$ 日、すなわち約4ヶ月で隙間腐食を発生する。

計算過程でわかるように、(1)隙間の形状、(2)溶液の温度、pHが環境を近似するための実験条件になつており、本報告は、図-1の形状の隙間で、3% NaCl, 35°C, pH 5.5とした場合の結果である。また、使用環境を近似して用いた電位によつては、カソード電流を考慮する必要もある。

以上にのべた結果から、ステンレス鋼の隙間腐食の発生に対して、Depassivation pHが大きく影響することがわかつた。従つて、鋼の耐隙間腐食性を改善するためには、(1)pHの低下とともに、活性溶解が増加するのを抑制する、(2)pHの低下とともに、カソード電流(水素還元反応)が大きくなり自己不働態化をおこしやすくする、以上二つの効果を有する合金元素の添加が必要で、(1)に対してはMo、(2)に対してはNiが効果的であると考えられる。

引用文献

(1) J. M. Defranoux and R. Tricot, Mem. Scie. Rev. Met., 69 (1972), 317.  
 (2) J. L. Crolet et al, Mem. Scie. Rev. Met., 71 (1974), 797.  
 (3) B. E. Wilde and E. Williams, 16 (1971), 1971.  
 (4) E. McCafferty, J. Electrochem. Soc., 121 (1974), 1007.  
 F. D. Bogar, Report of NRL Progress, May (1973), 35.  
 (5) G. Karlberg and G. Wranglen, Corrosion Science, 11 (1971), 499.  
 (6) T. Suzuki and T. Kitamura, Corrosion, 28 (1972), 1.  
 (7) T. Suzuki et al, Corrosion, 29 (1973), 18.  
 (8) O. B. Ellis and F. L. Laque, Corrosion, 7 (1951), 362.  
 (9) A. Pourbaix, Corrosion, 27 (1971), 449.  
 (10) 原田, 杉本, 鎌田, 日金誌, 29(1965), 367.  
 (11) H. P. Leckie, Corrosion, 24 (1968), 70.  
 (12) 岡田, 細井, 小川, 伊藤, 腐食防食協会講演要旨集(1975年春期), P.152  
 (13) M. Akashi et al, 防食技術, 24(1975), 31.  
 (14) 久松敬弘, 金属化学, 11(1974), 59.

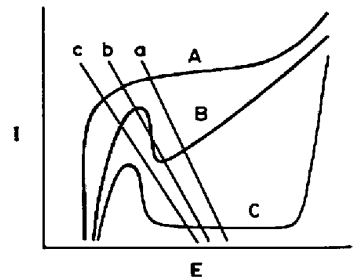


図-10 隙間内におけるアノード-カソード電流の模式図