

(389)

667.613: 620.193: 620.199: 667.621.63: 678.686

すきま腐食におけるアノード挙動

日本鋼管(株)技術研究所

○正村克身 酒井潤一 松島 巖

1. 緒言

ステンレス鋼のすきま腐食の機構，特に発生時点のアノード挙動については不明の点が多い。報告者らは，前報までに，実験事実にもとづいて，すきま腐食は不動態域での溶解電流の増大によって，発生・成長することを報告した。しかし，いわゆる活性電位域において腐食が進行するとする説もあり，それぞれ実験的サポートはあるが，決定的ではない。そこで，本報は，すきま内の溶液の第一次近似として，種々の高Cl⁻，低pHの溶液を用い，この中で種々の手法により，ステンレス鋼のアノード分極曲線を求め，すきま腐食のアノード挙動を知ろうとするものである。

2. 実験方法

試料としては市販のSUS304を電極型に加工したものをを用いた。溶液はイオン交換水に特級のNaClを溶解し，pHはHClで調整したものをを用いた。分極は主に走査速度20mV/minの動電位法を用い，他に定電流法を用いた。

3. 実験結果

1~5MNaCl, pH0~3の溶液中で動電位法により求めた分極曲線から，不動態化臨界電位(活性の最大溶解速度を与える電位)E_pおよび，不動態域での電流の立ち上り電位E_cを求めた。図1にE_p, E_cに対するpHおよびCl⁻濃度の効果を示す。E_pはCl⁻濃度によって変化せず，pHが下るにしたがって上昇する。E_cはCl⁻濃度，pHいずれによっても大きく変化し，たとえばpH2ではCl⁻濃度が上るとE_cは下る。他方pHが低くなるとこのEの低下は目立たなくなる。またpH0では分極曲線の上で不動態化現象が見られない。すきま内の電位は初期には-100~200mVの領域にある。これを図1と比較すると，すきま腐食の初期には，不動態電位域で腐食が始ることを示している。

以上の考察は活性化された試験片の陽分極曲線に基づいているが，すきま腐食はもともと不動態表面に生じることを考え，前処理のアノード挙動に与える効果を調べた。まず，試験片を50%硫酸で活性化しこれを脱気した5MNaCl, pH2の溶液中で60μA/cm²の電流密度で定電流酸化したところ，定常電位として-390mVを示した。電流を100μA/cm²に増加したところ，電位は0mVまで上昇し，不動態化した。この後，電流を切り腐食電位が-450mVとなったところで再び60μA/cm²で酸化すると電位は0mVまで上昇した。即ち一度不動態化した表面は活性のやまが低くなり不動態化しやすくなる。

このことは，たとえすきま腐食が活性域で起るとしても，すきま内電位はE_pより低く，なおかつ分極曲線から予想される腐食速度よりもかなり遅い進行速度で進行しなければならないことを示している。

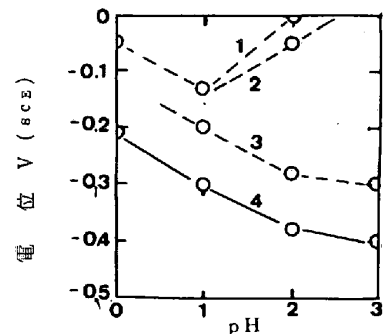


図1 Ep Ec に対する pH, Cl⁻濃度の効果

1. Ec 2MNaCl 2. Ec 2MNaCl
3. Ec 5MNaCl 4. Ep 1~5MNaCl

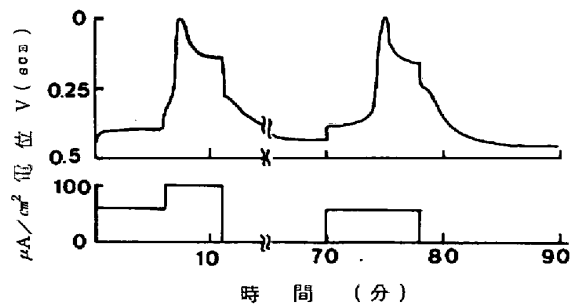


図2 時間電位曲線におよぼす前処理の影響