

ステンレス鋼の隙間腐食の定量的解析*

小川 洋之** · 伊藤 功*** · 中田 潮雄***

細井 祐三**** · 岡田 秀弥****

A Quantitative Analysis on the Initiation of Crevice Corrosion of Stainless Steels

Hiroyuki OGAWA, Isao ITOH, Michio NAKADA,
Yuzo HOSOI, and Hideya OKADA

Synopsis :

A quantitative analysis has been made on the initiation of crevice corrosion on the following assumption: (1) The pH in crevice is uniquely determined by the total charge passed as passive current, and (2) the crevice pH decreases to depassivation pH at which active dissolution, crevice corrosion, initiates. The obtained results are summarized in the followings: (1) The chloride-ion concentration and pH in the artificial pit are closely related to the total charge passed as passive current, and (2) depassivation pH is mainly dependent on dissolved oxygen concentration and alloying elements expressed as (Cr% + 3Mo% + 0.5Ni%).

The quantitative method for the estimation of the incubation time for crevice corrosion is proposed on the basis of passive current density and depassivation pH. A reasonable correlation is found between the incubation time based on the proposed method and that measured for SUS304 and SUS316 stainless steels in sea-water.

1. 緒 言

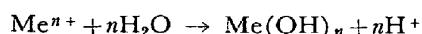
ステンレス鋼は塩素イオンの存在する環境におかれると、孔食、隙間腐食、応力腐食割れを発生する。

孔食、応力腐食割れについては、機構の検討が数多く行なわれているが、隙間腐食に関しては、あまり多くの報告はみられない^{1)~6)9)~11)15)}。特に、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¹²⁾。

隙間腐食は単純化すると、自由表面が不動態を維持しうる環境で、一方、隙間内では活性溶解が発生し、継続して腐食が進行し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¹¹⁾。

人工ピット内で pH が低下する過程は、鈴木が詳細な検討を行なっており⁷⁾⁸⁾、溶出する金属イオンが



の加水分解反応によつて、水素イオンを生成すると考え

られている。

初期状態が不動態の隙間内で pH が低下する場合も、不動態保持電流として溶出する金属イオンが、同じ機構により水素イオンを生ずることによると考えられる¹⁶⁾。

このような pH 低下の機構を仮定すると、ステンレス鋼の隙間腐食の発生機構の解明は、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を検討することによつて可能になるであろう。

本報は、隙間腐食の発生機構におよぼす隙間内 pH 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の誘導時間の予測方法を検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材と試験片

供試材の化学成分を Table 1 に示した。規格商用鋼以外の供試材は、真空溶解後、熱間圧延し、熱延板を加工して試験片とした。試験片は加工後 1000°C × 30 min W.Q. の焼鈍を行なった (ただし、25Cr-3Mo-5Ni

* 昭和 51 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 9 月 16 日受付 (Received Sep. 16, 1976)

** 新日本製鉄(株)生産技術研究所 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., 1-1-1 Edamitu Yawatahigashi-ku Kitakyusyu 805)

*** 新日本製鉄(株)基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

**** 新日本製鉄(株)基礎研究所 工博 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

Table 1. The chemical composition of the specimen.

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N
SUS316L	0.031	0.68	0.93	0.020	0.004	11.50	16.53	2.20	—
SUS316	0.049	0.62	1.06	0.025	0.005	11.96	16.93	2.19	—
SUS304	0.067	0.72	0.96	0.022	0.004	8.77	18.07	0.058	—
SUS430	0.064	0.68	0.45	0.019	0.004	—	16.54	—	—
19Cr-2Mo	0.003	0.08	0.10	0.021	0.010	—	18.75	2.08	0.006/Nb0.26
B 32	0.004	0.02	0.02	0.001	0.004	—	24.99	—	0.007
B 33	0.002	0.02	0.02	0.001	0.006	—	24.78	0.94	0.008
B 34	0.003	0.02	0.02	0.003	0.008	—	25.00	2.06	0.006
B 35	0.002	0.02	0.02	0.002	0.009	—	24.64	3.17	0.005
B 36	0.002	0.02	0.02	0.003	0.008	—	25.06	4.20	0.005
B 37	0.004	0.06	0.01	0.010	0.010	3.87	25.22	3.10	0.005
B 38	0.023	0.49	0.49	0.008	0.010	5.77	25.17	3.01	0.005/Nb0.61

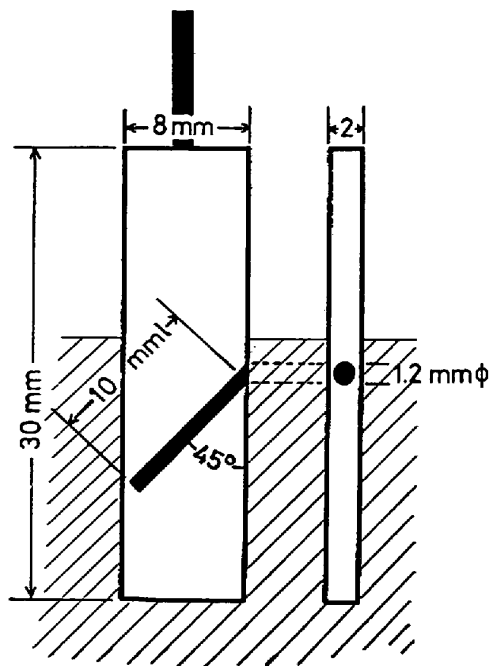


Fig. 1. Schematic illustration of specimen.

-0.6Nb のみ 1200°C × 1 h W.Q.).

規格商用鋼は、3 mm 厚の冷延製品を加工して試験片とした。

用いた試験片は隙間腐食試験用および陽分極曲線、Depassivation pH 測定用の二種類で、それぞれ 30 × 8 × 2 mm の寸法である。このうち、隙間腐食試験片には、Fig. 1 に示すように、隙間を近似した 1.2 mmφ の小孔をドリルで削孔した。

試験片は #600 エメリー紙で湿式研磨し、また、小孔はドリル削孔のまま、アセトン中で超音波洗滌して脱脂した。陽分極曲線の測定の場合には、10 mm² を残してシリコン樹脂でコーティングした。さらに、測定前に、60°C、50% 硫酸中で水素気泡が発生するまで酸洗し、水洗後、ただちに測定用の電解セルに装着して測定

を行なった。

2.2 試験液および測定機器

特級 NaCl と蒸留水を用いて、3% および 4.9% NaCl 溶液を調製し、測定溶液とした。これら二種の溶液の pH は 5.5 であった。pH は特級塩酸を用いて調整した。また、Depassivation pH の測定では、硫酸で pH を調整した 3% Na₂SO₄ 溶液も用いた。

定電位電解、陽分極曲線、自然電位の測定は、Wenking Model 69 ポテンシオスタットを用いて行なった。

2.3 pH の測定

電解用溶液の場合は、pH メーター（東亜電波 HM 5A）を用いて測定した。また、隙間に近似した小孔中の pH の測定には pH 試験紙を用いた。pH 試験紙は、塩酸で pH 調整した 3% NaCl 溶液を試験液として、Blind Test を行なったが、pH メーターとの間の検出 pH の差はみられなかった。

2.4 実験結果

2.4.1 定電位電解と隙間内 pH

ステンレス鋼が実用環境におかれている場合、その環境で外部自由表面が不動態にあれば、隙間内も初期にはその不動態電位におかれることになる。そこで、不動態域の電位で定電位電解を行ない、隙間内の挙動をしらべた。

Fig. 1 の試験片を用いて、Ar 飽和した 35°C、3% NaCl 溶液中で、300mV (SCE)（以下すべて飽和甘こう電極に照合した電位を用いる）で、60 min 定電位電解した際に測定された電流-時間曲線を Fig. 2 に示した。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。電流が立上る場合は pH 値が低く、電流が減衰している場合は pH 値が高い。

流れた電荷量は溶出した金属イオン量に対応するので、溶出した金属イオンの量が大きであるほど、pH の低下が大きである。

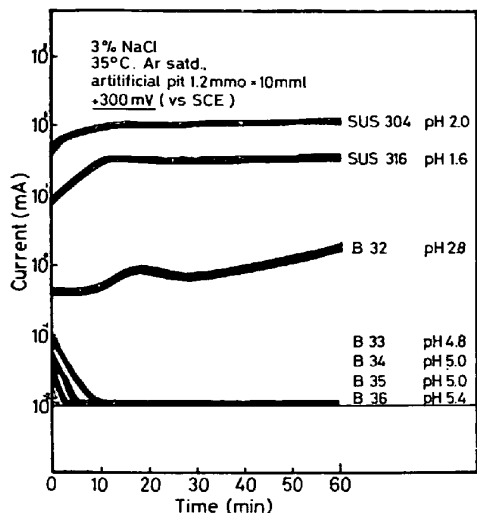


Fig. 2. The behaviour of anodic current during potentiostatic electrolysis at 300 mV vs SCE for 60 min. Indicated pH are those in the artificial pit after potentiostatic electrolysis.

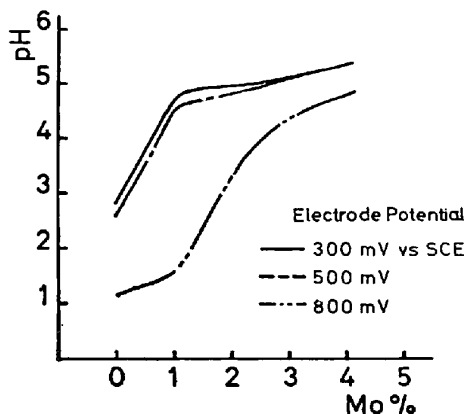


Fig. 2. The pH vs molybdenum content under various conditions for electrolysis in the artificial pit. (3%NaCl, 35°C, Ar satd.)

Fig. 3 には電解後の小孔中の pH と Mo 含有量の関係を示した。電解電位が貴であると pH の低下が大きくなり、Mo が含有されると電解電流を小さくするので、pH の低下の抑制に、それぞれ効果のあることがわかった。

Fig. 4 に同じ溶液で、60°C, 500 mV の条件で電解した場合の、pH と Mo 含有量の関係を示してある。Fig. 3 の 500mV の場合と比較して Mo の少ない場合に pH の低下が大である。金属の溶出速度が温度に依存することから予想されるが、pH の低下には温度の影響も大であることを示している。

定電位電解によつて、流れた電荷量と電解後の小孔中の pH の関係は、Fig. 5 に示したが $\ln Q$ と pH の間

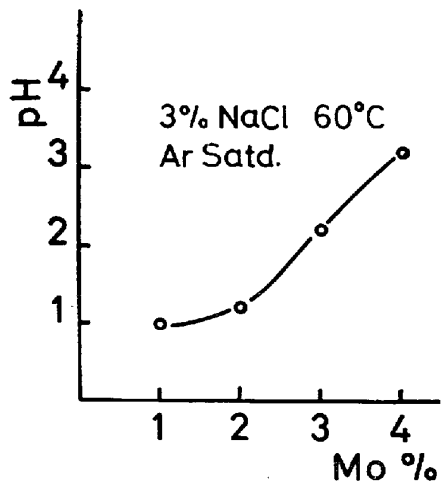


Fig. 4. The pH in the artificial pit vs molybdenum content. (3%NaCl, 60°C, Ar satd., 500mV vs SCE)

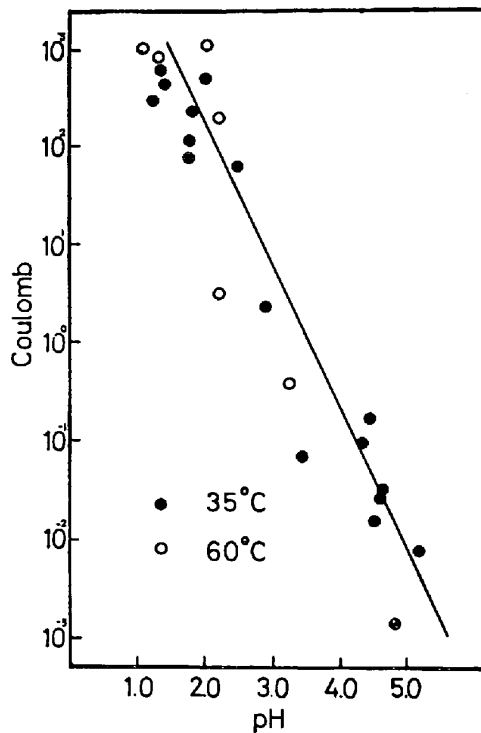


Fig. 5. The relationship between pH in the artificial pit and charge passed during electrolysis at 35°C and 60°C.

に直線関係があり、次式が成立している。

$$\ln Q = 9.3 - 2.8pH \dots\dots\dots (1)$$

小孔中の pH は、溶解したイオン量の多いほど低い値を示すことがわかった。

次に、小孔中における塩素イオン量と pH の関係について検討した。Fig. 6 は、種々の時間、定電位で電解後、その間に流れた電荷量と、塩素イオン、pH の関係

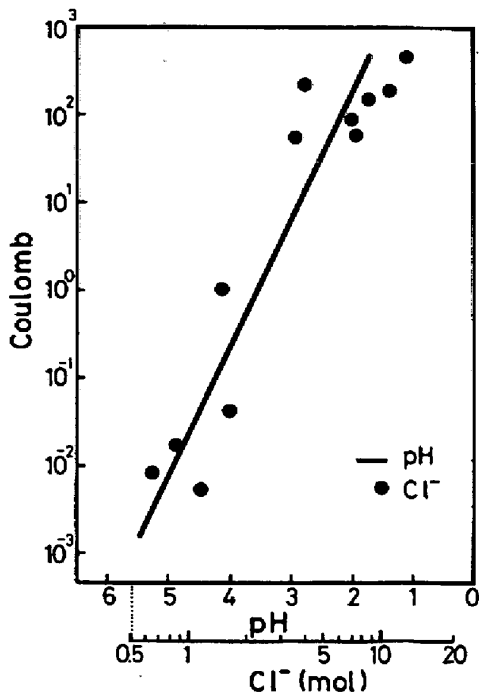


Fig. 6. The relationship between pH and chloride concentration in the artificial pit, and charge passed during electrolysis.

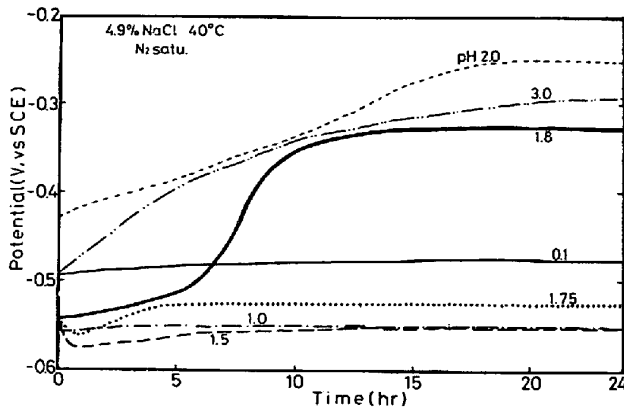


Fig. 7. The change of corrosion potential of 19Cr-2Mo alloy in 4.9% NaCl solution of various pH.

を示している。電荷量が多いほど塩素イオンが濃縮し、塩素イオン量の多いほど、pHが低くなっている。また、小孔中のpHとCl⁻の間には次式が成立することがわかった。

$$pH = 4.7 - 3.2 \log [Cl^-] \dots\dots\dots (2)$$

2.4.2 Depassivation pH の測定

pH を塩酸で調整した 4.9% NaCl 溶液中に、ステンレス鋼を浸漬して測定した自然電位の時間変化の一例 (19Cr-2Mo 鋼) を Fig. 7 に示した。Fig. 7 の場合、試験片は測定前に酸洗し、測定セルに装着した。したがって、初期状態の電位は活性域にある。

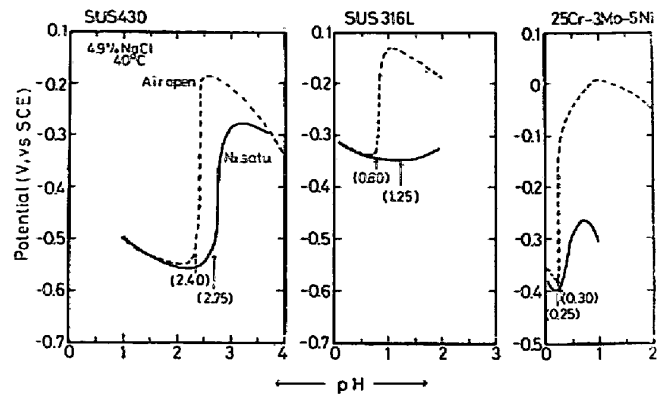


Fig. 8. The pH dependence of corrosion potential for various stainless steels in 4.9% NaCl solution.

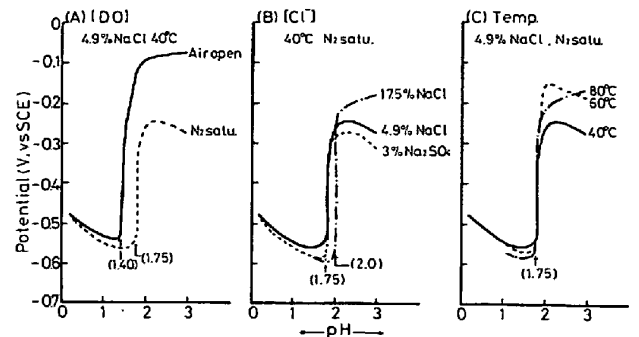


Fig. 9. The pH dependence of corrosion potential 19Cr-2Mo steel under various environmental conditions.

Figures in parenthesis indicates depassivation pH.

24 h 後の自然電位を溶液の pH に対して示すと、Fig. 8 の電位-pH 曲線が得られる。Fig. 8 は、各種の供試材の、空気開放と窒素飽和における電位-pH 曲線である。

括弧内の数字は Depassivation pH で、矢印の位置が対応する自然電位を示している。

次に、19Cr-2Mo 鋼を用いて、Depassivation pH に対する環境因子の影響を調べた。測定結果は Fig. 9 であるが、酸素濃度の影響が最も大である。塩素イオン濃度は、高濃度の場合、わずかに影響するが、塩素イオンを含有しない (3% Na₂SO₄ + H₂SO₄) 溶液と (4.9% NaCl + HCl) 溶液とでは差がみられなかった。

また、Depassivation pH と合金元素の間には、Fig. 10 に示す関係がみられ、Mo の効果が大であるが、これは、DEFRANOUX らの結果¹²⁾とよく一致している。

以上のべた Depassivation pH は、さきののべたように、初期状態が活性域にあつた。

次に、初期状態が不動態にある場合の Depassivation pH について検討した。Fig. 11 は SUS316 の Ar 飽和環

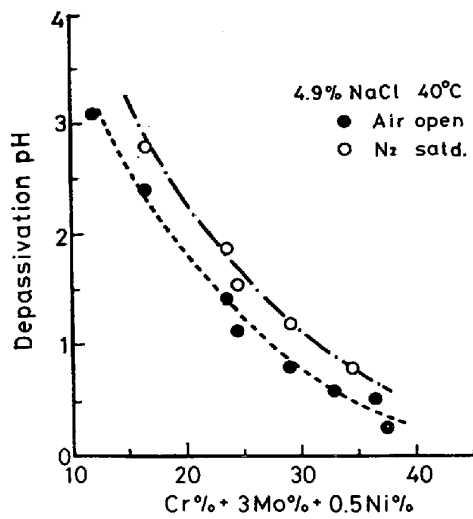
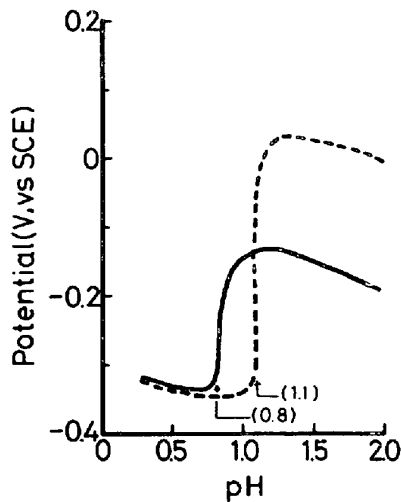


Fig. 10. The influence of alloying elements on depassivation pH.



— Not passivated
 Passivated in 4.9%NaCl solution at 50mV vs SCE for 2h.
 Fig. 11. The effect of pretreatments on depassivation pH of SUS316.

境での測定結果 (破線) であるが、測定前に 4.9%NaCl 中で、50mV で 2h 不働態化した。

その後、塩酸で pH 調整した 4.9%NaCl 溶液に浸漬して自然電位の変化を測定した。不働態化を行なわなかった場合 (実線) と比較して、pH の値が 0.3 高く、また、不働態化しなかった場合には発生しなかった孔食が発生し、Depassivation より孔食が先行することがわかった。

2.4.3 不働態保持電流の pH 依存性

不働態保持電流は、pH の低下ともなつて増加する。3%NaCl 溶液中の 200mV における、SUS316, 25Cr-3Mo-4Ni, 25Cr-3Mo-5Ni(-0.6Nb) の不働態保持電流と

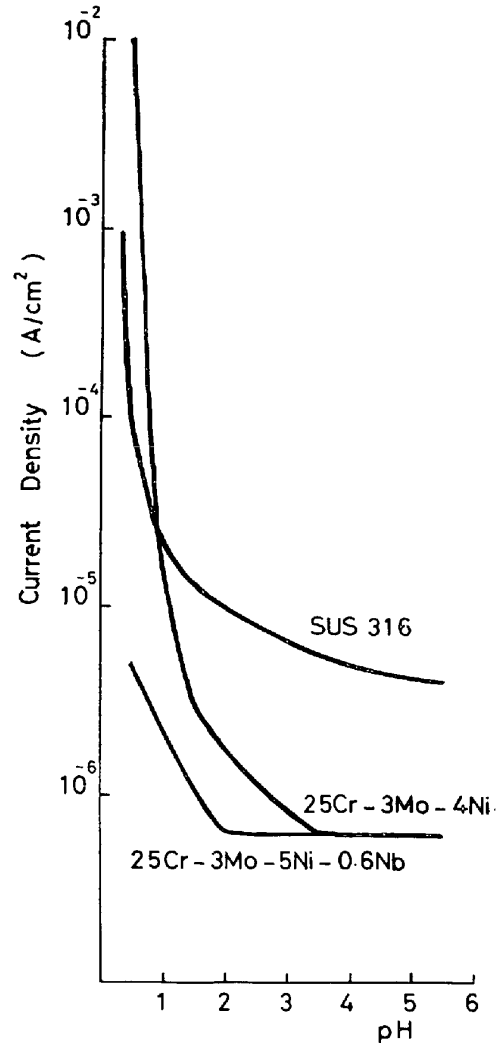


Fig. 12. The pH dependence of passive current density (3%NaCl, 35°C, Ar satd., scan rate 10mV/min)

pH の関係を Fig. 12 に示した。電解電位として 200mV を用いた理由は、後に (第 3.3 節) 示すように、ステンレス鋼の海水中の自然電位にもとづいている。電流値は対数目盛で示してあるが Depassivation pH に近づくにしたがつて、pH の低下とともに急激に増加する。

3. 考 察

3.1 定電位電解

海水環境でステンレス鋼が使用される場合を想定すると、海水に浸漬された初期状態では、隙間内も不働態であると考えられる。隙間部は外部溶液との交換がほとんど無視できるので、不働態保持電流として溶出した金属イオンは、隙間内に蓄積し、その加水分解によつて生成する水素イオンによつて、pH の低下がおこる。人工ピット内の活性溶解による金属イオンの蓄積と pH の低下の関係は鈴木⁶⁾によつて検討が行なわれており、pH が

金属イオンの加水分解平衡 pH の理論値より 1 桁以上低くなる理由として、金属イオンがヒドロキシクロロ錯体を形成しているためとしている。本報の場合も、Fig. 6 および②式に示すように、塩素イオンの濃縮と pH の低下が並行している結果が得られている。しかし、この結果は、鈴木⁹⁾の得た電荷量と塩素イオンの濃縮量は無関係という結果⁹⁾とは異なっている。

また、定電位電解の結果 (Fig. 2~Fig. 4) によると、流れた電荷量 (すなわち、溶出した金属イオン量) が大であるほど、pH の低下は著しく、Mo 含有量が高いほど pH の低下が小さい。これは Mo が不動態皮膜欠陥部の活性溶解を抑制²²⁾して、溶解電流を低くするためである。

Mo は Cr とともに、pH の低下に最も効果の大である金属イオンであるが、一方、 MoO_4^{--} を形成し、皮膜欠陥部に吸着して、金属の溶出を抑制する²²⁾。

また、Fig. 4 の結果を Fig. 3 と比較すると、温度が高いほど、小孔内の pH は低下している。さらに、Fig. 5 の場合、同じ鋼の 35°C と 60°C の測定結果を比較すると、電気量と小孔中の pH の関係は同じ直線上にのっているが、温度が高いほど小孔中の溶出電流が大になるので、単位時間当りの溶出電荷量が大になり、pH がより低い値になる。

ステンレス鋼が海水熱交換器などに使用される際、使用温度が高くなるほど隙間腐食が発生しやすく、おのこの鋼には、それぞれ、ほぼ一定の使用限界温度が存在するが、これは、さきののべた実験結果によると、隙間内の不動態保持電流が、温度の上昇とともに増加し、その結果 pH の低下が早められることによると考えられる。

次に、隙間内に蓄積される水素イオンの濃度は、外部に拡散する水素イオン量 (または金属イオン量) だけ減少する。拡散する水素イオン量は、隙間形状に依存し、溶出する金属イオン量は電位に依存するので、一定の形状の隙間の場合、一定の電位より卑の電位では、pH の低下が起こらず、隙間腐食の発生に至らない場合が可能であろう。これは、隙間腐食の発生限界電位 (Critical initiation potential for crevice corrosion) と考えられる。Fig. 2 の場合でも、B33 以下の Mo 含有材は pH の低下がほとんどなく、これらの供試材は、Fig. 1 の形状の場合、300 mV は発生限界電位に達していない。しかし、B32 (25Cr) の場合は、発生限界電位をこえていることがわかる。

本報では、検討は行なわなかつたが、隙間形状と隙間腐食発生限界電位との関係を見出すことは可能であろう。

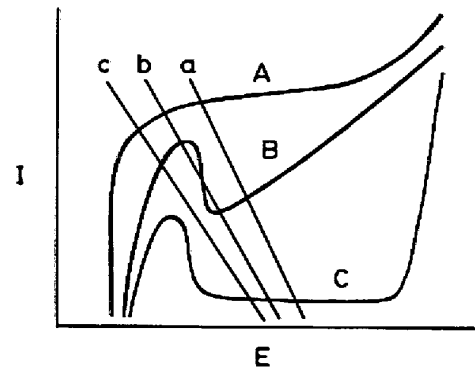


Fig. 13. The schematic illustration of the passive and depassive states in terms of inner polarization curves.

3.2 Depassivation pH

Depassivation pH の決定される機構は、酸素飽和の場合は、LECKIE¹³⁾によつて解析が行なわれている。

活性域のアノード電流の最大値 (I_{crit}) は環境の pH の低下とともに増大するが、LECKIE は、その大きさが酸素の拡散限界電流に達したときの pH 値が、Depassivation pH であることを明らかにした。

Ar 飽和の場合、カソード電流は水素還元反応である。この場合の Depassivation pH の決定機構は、pH に依存して変化するカソード電流と I_{crit} の動的つり合いによつて決定されると考えられる。この関係を、Fig. 13 に示した内部分極曲線の模式図によつて説明する。

pH の低下とともに、 I_{crit} も増加するが、同時にカソード電流も増加し、c から b に移行する。この際、アノード電流の増加が大きく、アノード電流が B であるときは、鋼は不動態化されず、浸漬状態では活性であり、このときの pH が Depassivation pH になる。したがつて、外部アノード分極曲線上には、環境の pH がその鋼の Depassivation pH に達したとき、カソードループ (不動態域と Flade 電位の間のカソード側につき出た電流) が観察される。25Cr-3Mo-4Ni の場合、pH が 0.45 のとき、カソードループがみられ²⁰⁾、後に示す Table 2 の Depassivation pH 0.5 とよく一致している。

Fig. 7 に示した、ステンレス鋼の自然電位と環境の pH との関係は、オーステナイト系-SUS316-とフェライト系-SUS430, 25Cr-3Mo-5Ni(-0.6Nb)-で異なっている。この差異は、pH の変化に対するカソード反応とアノード反応の変化の仕方が、オーステナイト系とフェライト系で異なることによる¹⁹⁾と考えられる。Fig. 13 でその様子を説明すると、オーステナイト系が、C-c か B-c の組合せへの変化であるのに対して、フェライト系では、相対的に、C-c から B-c の組合せに変化する

と考えられる。

また、オーステナイト系では、酸素が存在する場合に、全カソード電流に対して、酸素還元電流のしめる割合が大きく、水素還元電流のしめる部分が小さい。Ar 飽和の環境では、相対的にカソード電流が小さくなり、低い I_{crit} の値でカソード電流をおこしてしまう。その結果、Fig. 8 にみられるように、SUS316 では、Ar 飽和の場合、大気開放の場合に比較して、Depassivation pH が高い値になると考えられる。

フェライト系の場合、25Cr-3Mo と 25Cr-3Mo-5Ni を比較した場合、後者の Depassivation pH が低い値になっている。

これは後者が Ni を含有することによつて、水素還元電流が増加するため¹²⁾¹⁹⁾、より高い I_{crit} の値で (すなわち、より低い pH で)、カソード電流に到達することによつている¹⁹⁾。

先にのべたように、本報においては Depassivation pH を 2 つの方法で求めている。第一の方法は、Fig. 7, 8 の場合で、初期状態は活性状態であるため、不動態化する最小の pH を求めていることになる。第二の方法は、Fig. 9 の場合で、初期状態は不動態であり、不動態が Depassivate する最大の pH 値を求めていることになる。形式的には、真の Depassivation pH は後者をさすべきであろう。しかし、実用環境で、隙間内が Depassivation pH に近接していく過程では、皮膜の構造が環境の pH に平衡して変化していくと考えられるので¹⁸⁾、極限の活性態に非常に近い不動態の状態では、両者に差異は存在しないと考えられる。

実験室的な評価に用いる場合、初期状態としての不動態を一義的に定義することが困難であることと、孔食によつて不動態が局部的に破壊されてしまうことのために、第一の方法で求めた Depassivation pH を用いることが妥当であろう。

さらに、第一の方法で求めた Depassivation pH に、塩素イオンがあまり影響をおよぼさなかつたことは興味ある現象であるが、詳細な検討は行なっていない。

Depassivation pH に対する合金元素の影響は、Fig. 10 に示したように、Cr%+3Mo%+0.5Ni% の値が大であるほど、pH 値が小さくなる。さきにのべた、カソード、アノード電流と不動態化の関係から考えれば、①カソード電流を大にして不動態化を促進し、不動態皮膜を形成する元素、と②活性溶解を抑制する元素が Depassivation pH を低くするのに有効と考えられるが、①は、Ni, Cr, ②は、Mo が相当すると考えられる。

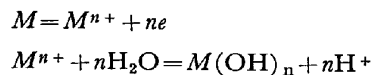
3.3 隙間腐食の誘導時間の計算方法

はじめにも述べたように、本報において採用した隙間腐食の発生機構のモデルは、隙間内に不動態保持電流として溶出した金属イオンによつて、pH が低下し、不動態が保持されうる限界値¹⁾¹³⁾ (Depassivation pH) に至つて、活性溶解が発生するが、この状態を隙間腐食の発生と考える、というものである。

実験結果によれば、隙間内の pH は流れた電流量、すなわち溶出金属量、とよい対応関係がある。また、おのおの鋼には、各環境に対応して個々の Depassivation pH が存在する。

したがつて、さきのモデルにしたがえば、鋼の耐隙間腐食性 (この場合、隙間腐食が発生するか、しないかで、耐隙間腐食性を考えることにする) は、不動態保持電流の大きさと Depassivation pH によつて決定されると考えてよいであろう。この考え方にもとづいて、鋼に隙間腐食が発生するまでに要する時間 (Incubation time) の計算方法を以下にのべる。

溶出した金属イオンは、加水分解によつて水素イオンを生成する。



したがつて、流れた電荷量 Q と pH の間には、

$$\ln Q = K \cdot \text{pH} + C \quad K, C: \text{定数} \dots \dots \dots (3)$$

の関係式が得られるが、これは実験によつて得られた式 (1) である。(3) 式において、任意の pH を a で表わす。(3) 式から、

$$dQ = k \cdot e^{ka+c} \cdot da \dots \dots \dots (4)$$

不動態保持電流を i_p とすると、 i_p は、温度、電位が一定とすると、Fig. 12 にみられるように、環境の pH の関数になつている。したがつて、

$$i_p = f(a) \dots \dots \dots (5)$$

また、時間 dt の間に流れる電荷 dQ は、

$$dQ = i_p \cdot dt \dots \dots \dots (6)$$

(4), (5), (6) 式から、

$$dt = (k \cdot e^{ka+c}) \cdot \frac{da}{f(a)} \dots \dots \dots (7)$$

最初の pH を a_0 、Depassivation pH を a_D で表わすと、隙間腐食が発生するまでに要する時間 t は、(7) 式を積分して

$$t = k \int_{a_0}^{a_D} \frac{e^{ka+c}}{f(a)} \cdot da \dots \dots \dots (8)$$

と求められる。

この方法を用いて、実用環境に適合する誘導時間を求めるためには、(1) 隙間の形状、(2) 溶液の温度、pH

Table 2. Depassivation pH of various stainless steels in 3%NaCl solution at 35°C.

Steel	Depassivation pH
SUS316	1.25
SUS304	1.5
25Cr-3Mo-4Ni	0.5
25Cr-3Mo-5Ni-0.6Nb	0.3

の近似を適切に行なう必要がある。特に、隙間形状は隙間内 pH に影響を与える。隙間内 pH と電荷量の関係は、隙間形状に依存し、Fig. 5 の関係は、Fig. 1 に示した小孔で隙間を近似した場合に、得られる結果である。

ここで、常温附近の海水環境を想定して、3%NaCl 溶液中で得られた実験結果をもとにして、SUS 304, SUS316, 25Cr-3Mo-5Ni(-0.6Nb) に隙間腐食が発生するまでの時間を求めてみよう。

実験式(1)によつて、

$$Q = \exp(-2.8a + 9.3) \dots\dots\dots (9)$$

隙間内では、酸素は存在しないと考えられるので、Depassivation pH は Ar 飽和環境で得られた値を用いる。

Table 2 に、Ar 飽和した 3%NaCl 溶液中の Depassivation pH が示してある。また、常温海水にステンレス鋼 (SUS304) が浸漬された場合の腐食電位は、明石ら¹⁷⁾の結果ではほぼ 200mV であるから、この電位を最初の浸漬電位とする。このため、Fig. 12 には 200mV における不動態保持電流の pH 依存関係を示してある。Fig. 12 から、電流値を次のように近似する (ただし、 $i_p = 0.4 i_d$, 0.4 は小孔の面積、 i_d は図 12 の電流密度)

$$\text{SUS316, } i_d = \exp(-0.23a - 11.2) \text{ (A/cm}^2\text{) pH} 2.5 \sim 5.5$$

$$i_d = \exp(-0.62a - 10.2) \text{ (A/cm}^2\text{) pH} 1.25 \sim 2.5$$

$$25\text{Cr-3Mo-5Ni}(-0.6\text{Nb})$$

$$i_d = 0.6 \times 10^{-6} \text{ (A/cm}^2\text{) pH} 2.0 \sim 5.5$$

$$i_d = \exp(-1.89a - 10.6) \text{ (A/cm}^2\text{) pH} 0.3 \sim 2.0$$

また、SUS304 は、pH5.5 のとき測定される不動態保持電流密度、 $3 \times 10^{-5} \text{ (A/cm}^2\text{)}$ のまま、Depassivation pH に到達すると仮定する。(8)式に、(9)式および i_p を代入して、計算した結果は、

SUS304 300 d, SUS316 2 y, 25Cr-3Mo-5Ni 69 y と求められる。

温海水 (40~60°C) 中で隙間腐食試験を行なった結果²¹⁾では、SUS304 は、ほぼ 6 ヶ月、SUS316 は、ほぼ 1 年で隙間腐食が発生する。25Cr-3Mo-5Ni は隙間腐食が発生しなかつた。海水温度が本報の溶液温度より高温であることを考えれば、ほぼよい一致が得られていると思われる。

4. 結 言

(1) 隙間腐食の発生機構を、次の仮定のもとに定量的に解析した。

隙間内では、不動態保持電流として金属イオンが溶出する。金属イオンは加水分解して、水素イオンを生成しそれによつて pH が低下する。pH が不動態を保持できない値 (Depassivation pH) にまで低下すると活性溶解が発生し、この時点が隙間腐食が発生した状態と考えられる。

(2) 得られた実験結果を以下にのべる

i) 図 1 に示した隙間形状の場合には、隙間内 pH は流れた電荷量 Q との間に、

$$\ln Q = 9.3 - 2.8 \text{ pH}$$

の関係がある。また、電荷量は、濃縮した塩素イオンとの間にも同様の関係式が成立する。

ii) 各々の鋼は、環境に対応して、それぞれ個有の Depassivation pH を有している。

Depassivation pH は、おもに、溶液中の酸素量と合金量に依存する。3~4.9%NaCl 溶液中では Depassivation pH と $(\text{Cr}\% + 3\text{Mo}\% + 0.5\text{Ni}\%)$ との間により相関がある。

(3) (2) にのべた実験結果にもとづいて、隙間腐食の発生までに要する誘導時間 (Incubation time) を算出する方法を示した。

不動態保持電流を i_p 、流れた電荷を Q 、溶液の pH を a_0 、Depassivation pH を a_D とする。誘導時間 t は、

$$t = \int_{a_0}^{a_D} \frac{dQ}{i_p}$$

Q , i_p は pH の関数として実験的に求められ、これを $Q = g(a)$, $i_p = f(a)$ (ただし、 a は任意の pH を表わす) と表わすと、

$$t = \int_{a_0}^{a_D} \frac{\left(\frac{dg(a)}{da}\right)}{f(a)} da$$

3%NaCl 溶液中の実験結果を用いて、上式により、SUS304, SUS316 の隙間腐食誘導時間を計算した結果は、ほぼ妥当な値が得られた。

おわりに、本研究の発表をこころよく許可された新日本製鉄(株)基礎研究所長長島晋一博士に深謝致します。

文 献

- 1) J. M. DEFRANOUX and R. TRICOT: Mem. Sci. Rev. Met., 69(1972), p. 317
- 2) J. L. CROLET, J. M. DEFRANOUX, L. SERAPHIN, and R. TRICOT: Mem. Sci. Rev. Met., 71(1974), p. 797

- 3) *B. E. WILDE and E. WILLIAMS*: *Electrochimica Acta*, 16(1971), p. 1971
- 4) *E. MC CAFFERTY*: *J. Electrochem. Soc.*, 121 (1974), p. 1007
- 5) *F. D. BOGAR*: Report of NRL Progress, Mar (1973), p. 35
- 6) *G. KARLBERG and G. WRANGLÉN*: *Corros. Sci.* 11(1971), p. 499
- 7) *J. SUZUKI and T. KITAMURA*: *Corrosion*, 28 (1972), p. 1
- 8) 鈴木紹夫: 学位論文, (1973), 東京大学
- 9) *I. L. ROSENFELD*: *Localized Corrosion*, ed. by *R. W. STAEHLE, B. F. BROWN, J. KRUGER, and A. AGRAWAL*, (1974), p. 373 [NACE]
- 10) *O. B. ELLIS and F. L. LAQUE*: *Corrosion*, 7 (1951), p. 362
- 11) *J. M. KOLOTYRKIN*: *Corrosion*, 19 (1963), p. 261
- 12) 原田憲二, 杉本正勝, 鎌田善博: 日金誌, 29 (1965), p. 367
- 13) *H. P. LECKIE*: *Corrosion*, 24(1968), p. 70
- 14) 岡田秀弥, 細井祐三, 小川洋之, 伊藤功: 腐食防食協会講演要旨集(1975年春期), p. 152
- 15) 酒井潤一, 松島巖: 鉄と鋼, 62(1976), A77
- 16) 久松: 金属化学, 11(1974), p. 59
- 17) *M. AKASHI, Y. IMAMURA, T. KAWAMOTO, and Y. SHINOZAKI*: 防食技術, 24(1975), p. 31
- 18) 佐藤教男: 防食技術, 25(1976), p. 35
- 19) 伊藤功, 小川洋之, 細井祐三, 岡田秀弥: 鉄と鋼, 62(1976), S302
- 20) 小川洋之, 伊藤功, 中田潮雄, 細井祐三, 岡田秀弥: 鉄と鋼, 62(1976), A73
- 21) 新日本製鉄基礎研究所: 腐食防食協会孔食試験法分科会資料 No. 5-4 および小川洋之: 未発表データ
- 22) *H. OKADA, H. OGAWA, I. ITOH, and H. OMATA*: Proc. "Passivity and its breakdown on iron and iron base alloys" USA-Japan Seminar, (1976), ed. by *R. W. STAEHLE and H. OKADA*, [NACE] および未発表データ