

論文

UDC 669.14.018.8 : 620.195 : 620.193.43 : 541.13 :
669.15'24'26'74-194.3 : 669.15'24'26'28'74-193.4

ステンレス鋼の隙間腐食に伴う隙間内の pH の変化について*

足立 俊郎**・吉井 紹泰**

前北 杲彦**

The Change of pH in Crevice Due to Crevice Corrosion of Stainless Steels

Toshiro ADACHI, Tuguyasu YOSHII,
and Takahiko MAEKITA

Synopsis :

The change of pH in corroding crevices has been investigated. Crevice specimens were immersed in NaCl solutions, and the pH and the Cl⁻ ion concentration in crevices were determined. The potential inside the crevice was also measured with a capillary inserted into the crevice.

The results show that the pH in crevice becomes lower with development of crevice corrosion. The stationary pH of the SUS304 crevice is 2.5 to 4. The enrichment ratio of the Cl⁻ ion in the SUS304 crevice is increased, as the concentration of the Cl⁻ ion in the test solution or the crevice volume is decreased. Judging from the pH in crevice and the potential inside crevice, it seems that active state is attained in the SUS304 crevice. The steels which contain Mo more than 2% have a tendency to show lower pH in crevices in comparison with low Mo steels.

1. 緒 言

隙間腐食は、応力腐食割れ、孔食とならんで、ステンレス鋼を塩化物環境下で用いる際に現われる局部腐食形態である。実際、鋼を使用する際には、構造上隙間の形成を避けることが困難な場合が多く、隙間腐食がしばしば問題となつている。しかし、隙間腐食を定量的に評価することが困難なため、応力腐食割れや孔食に比べて研究例が少ないのが現状である。隙間腐食を起こしているステンレス鋼の隙間内では、金属の溶出に伴つて Cl⁻ イオンが濃縮し、また、溶出イオンの加水分解によつて pH の低下をきたすことは確認されている^{1)~6)}が、隙間内の液性の変化に対する挙動にはまだ不明な点が多い。本研究では、とくに隙間内の pH に注目して実験を行ない、隙間腐食の進行に伴う隙間内の pH の低下、ならびに、鋼種の影響について検討した。また、隙間内の Cl⁻ イオンの濃縮、ならびに、隙間内の電位の変化についても、SUS304 を中心に測定した。

2. 供試材と実験方法

2.1 供試材

Table 1 に、本研究で用いた試料の化学成分を示す。

試料は、主として JIS、または社内規格鋼を用いた。なお、020 は実験炉で溶製した鋼である。

2.2 試片の形状および実験方法

2.2.1 隙間腐食に伴う隙間内の液性、および腐食量の変化の測定

Fig. 1 に、隙間試片の形状を示す。1~2 mm 厚の製品材から 60mmφ の円盤を 2 枚切り出し、一方の円盤をエリクセン試験機にて絞り、腐食液だめとし、他方の円盤をテフロン製ボルトナットにて重ね合わせて、隙間試片とした。腐食液だめの容量は、0.3ml、0.8ml と 2.0ml の 3 種類とし、0.3ml のもので pH のみを、0.8ml と 2.0ml のもので、pH と Cl⁻ イオン濃度を測定した。ただし、Cl⁻ イオン濃度の測定は、SUS304 のみについて

Table 1. Chemical composition of steels. (wt %)

Steel	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	
SUS304	0.06	0.61	1.09	8.76	18.87	—	—
NSSHT80	0.061	0.45	6.50	4.68	16.54	0.47	0.12 Nb
SUS316	0.07	0.51	1.64	11.47	16.92	2.37	—
SUS316J1L	0.029	0.72	1.71	13.58	17.49	2.05	1.68 Cu
SUS317L	0.012	0.48	1.69	13.55	18.43	3.33	—
SUS310S	0.07	0.79	1.58	19.50	24.85	—	—
020	0.032	0.51	1.48	30.43	19.53	2.38	2.82 Cu
NSS329M1	0.014	0.49	0.54	5.00	24.96	1.47	—

* 昭和51年9月8日受付 (Received Sep. 8, 1976)

** 日新製鋼(株)周南製鋼所 (Syūnan Works, Nisshin Steel Co., Ltd., 4976 Tonda Shinnanyou 746)

Table 2. Experimental conditions for crevice test.

Value determined	Crevice volume (ml)	Cl ⁻ ion concentration (ppm)	Oxidizing agent	Specific volume (l/pc)	Temperature (°C)	Time (d)
Cl ⁻ and pH in crevice	0.8, 2.0	50~30 300	Dissolved oxygen	0.5	80	20
pH in crevice	0.3	30 300 (5%NaCl)				2% H ₂ O ₂ *
			Dissolved oxygen	0.4	80	10, 20
Potential inside crevice			2% H ₂ O ₂ **			40

Solution was renewed * every other day or ** every day.

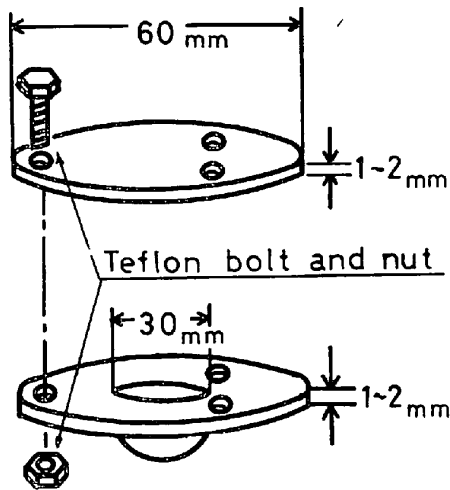


Fig. 1. Specimen for immersion test.

て実施した。各試片とも隙間部と腐食液だめ内を乾式で #600 まで研磨し、外表面は受取時のままとした。研磨後、全面を MgO で脱脂、水洗し、一昼夜大気中に保持して試験に供した。

Table 2 に、腐食条件を示す。溶存酸素を酸化剤とする系(大気開放)と、腐食を強めるため、酸化剤として H₂O₂ を加えた系を用いた。後者の条件においては、H₂O₂ が、分解および試片の腐食に伴って消費されるため、試験液を 2 d に 1 回の割合で交換した。経時変化を調べる試験では、試験液 0.5 l を容器にとり、試片 1 個を浸漬したが、その他の場合には、試験液 10 l に試片を最大 16 個同時に浸漬し、恒温に保持した。

隙間試片の組み立ては、試験液と同濃度の Cl⁻ イオンを含む液で行ない(H₂O₂ は添加しない)、あらかじめ、腐食液だめ中に液がはいるようにした。試験後は、試片の外表面についた試験液をよくふき取り、隙間を開いて液性の測定、写真の撮影、および重量変化を測定した。pH の測定は、所要量 0.1 ml の微量液用 pH 電極(東亜

電波製, HG9005, HC905)にて行ない、Cl⁻ イオン濃度は、JIS K-0101. 硝酸第二水銀法に準じて求めた。腐食減量は、試験前の試片と試験後の腐食生成物を除去した試片の重量変化で求めた。

2.2.2 隙間内の電位の測定

Fig. 2(a)(b)に、隙間内の電位の測定方法を示す。試片の形状および組み立て方は、2.2.1 項と同様に行なつた。ただ、隙間内の電位が測定できるように円盤試片の中心に穴をあけ、キャピラリーを通した。Fig. 2(a)は、溶存酸素を酸化剤とする系での測定に用いたもので、毛细管キャピラリーを腐食液だめの中に挿入した。図 2(b)は、酸化剤として H₂O₂ を用いた系での測定に用いたもので、H₂O₂ の分解により生じる O₂ ガスによつて、キャピラリー内の液絡が切れることを防ぐために、5% NaCl 寒天ゲルを満した内径 0.8mmφ のテフロンチューブを、キャピラリーとして用いた。試験液は 0.4 l とし、H₂O₂ を用いる場合には、毎日 0.2 l ずつ交換した。隙間内外の電位測定には、日亜計器製の電位計(NP-PM-1)を用いた。なお、隙間内の電位と腐食状態を比較するため、熱硬化性樹脂に埋め込んだ 1 cm² の単板試片を、pH を 1~5.4 に変えた 5%NaCl 溶液中に浸漬し、自然電位を測定した。この試験では、試料を、湿式で #600 にまで研磨後ただちに浸漬し、24 h 後の電位を求めた。

3. 実験結果

3.1 隙間内における pH 変化と Cl⁻ イオンの濃縮

Fig. 3 に、溶存酸素を酸化剤とする系での、SUS304 の隙間内の pH、Cl⁻ イオンの濃縮比、および腐食減量を、試験液の Cl⁻ イオン濃度に対して示す。腐食状態は、Cl⁻ イオン濃度が 50~200 ppm では発錆程度の軽い腐食であるが、Cl⁻ イオン濃度が 1 000 ppm 以上になると腐食減

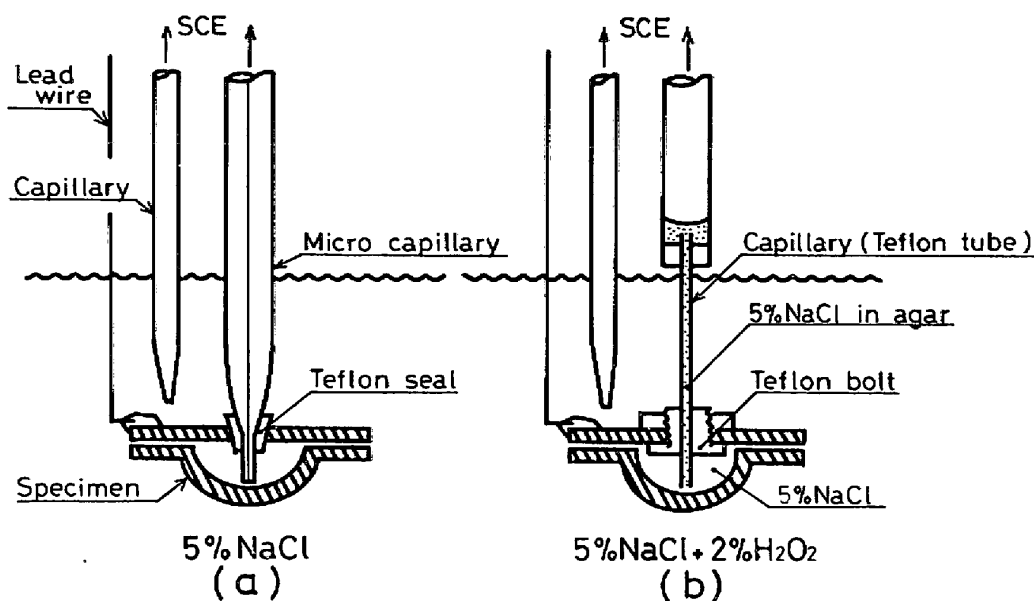
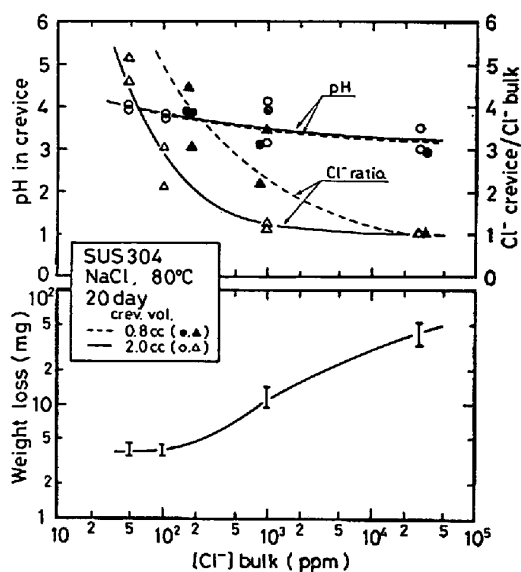


Fig. 2. Assembly for electrochemical test.

Fig. 3. Change of pH in crevice, enrichment ratio of Cl^- ion and weight loss with Cl^- ion concentration of test solution.

量が増大し、隙間部に腐食のあとが見られた。隙間内の pH 変化は、腐食の状態と関連しており、腐食の弱い 50 ~ 200 ppm Cl^- の試験では、試験前の試験液の pH が約 5.4 であるのに対して、試験後の隙間内の pH は約 4 で低下は小さかった。腐食程度の強い 1000 ppm Cl^- 以上の条件では、隙間内の pH は 3 程度にまで低下した。腐食液だめ容量を小さくした場合にも、pH の変化は、腐食液だめ容量の大きい場合とほとんどかわりなかつた。一方隙間内の Cl^- イオンの濃縮比については、試験液の Cl^- イオン濃度、および腐食液だめ容量に依存している。腐

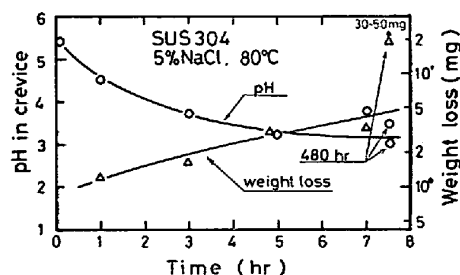


Fig. 4. Change of pH in crevice and weight loss with exposure time.

食液だめ容量が 2.0 ml の場合、試験液の Cl^- イオン濃度の低い方が濃縮比は大きく、50 ppm Cl^- の試験液では、隙間内の Cl^- イオン濃度は約 5 倍にまで達していた。試験液の Cl^- イオン濃度が 3000 ppm と高くなると、隙間内の Cl^- イオンの濃縮比は、ほとんど 1 に近くなつた。腐食液だめ容量で Cl^- イオンの濃縮比を比べると、腐食液だめ容量の小さい方が、 Cl^- イオンの濃縮比は大きい。すなわち、試験液の Cl^- イオン濃度が高い場合には、腐食液だめ容量によらずほとんど 1 であるが、100 ~ 1000 ppm Cl^- では、腐食液だめ容量 0.8 ml の方が、2.0 ml のものと比べて、 Cl^- イオンの濃縮比は 2 倍程度大きかつた。

3.2 隙間腐食の進行に伴う隙間内の pH の変化

Fig. 4 は、溶存酸素を酸化剤とする系で、SUS304 について行なつた、隙間腐食が初期の場合における、隙間内の pH、および腐食減量の経時変化を示す。まず、隙間内の pH について見ると、試験を開始して 5 h までは、pH は時間とともに低下し、5 h 後で、3 付近に到達し

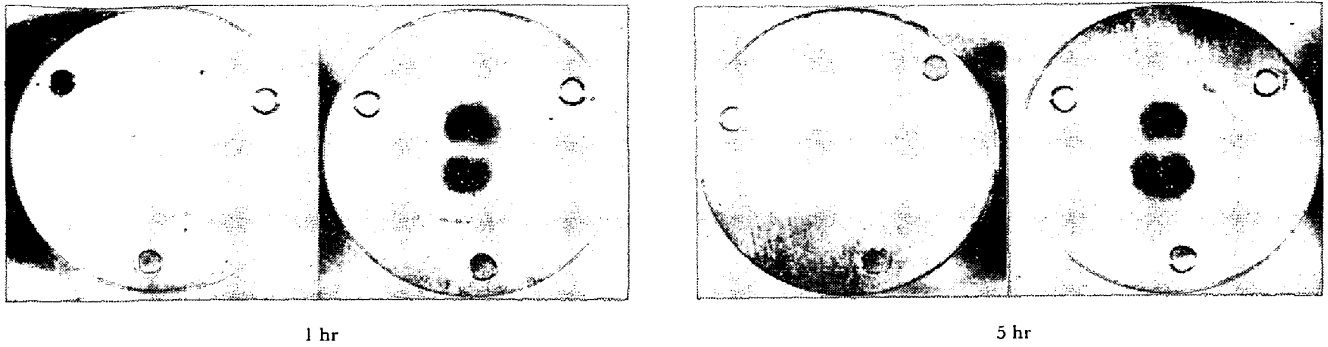


Photo. 1. Crevice corrosion of SUS304 developed in 5%NaCl at 80°C.

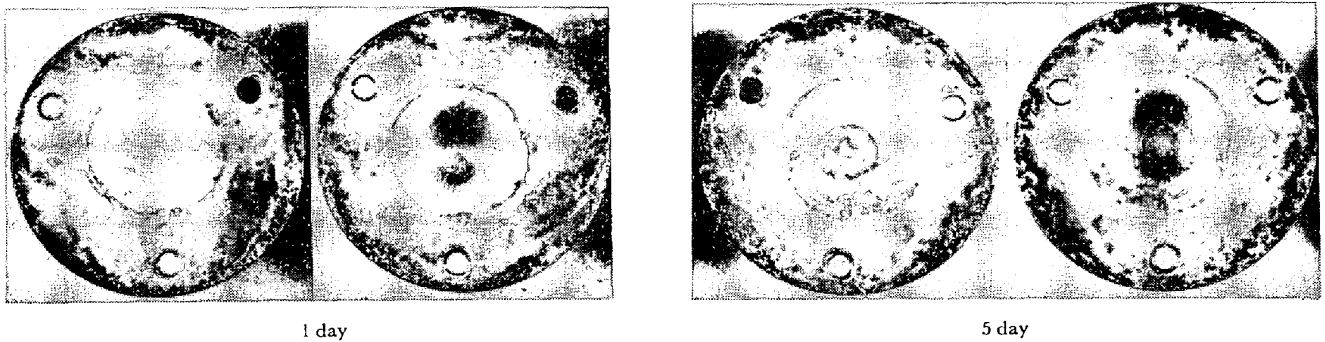


Photo. 2. Crevice corrosion of SUS304 developed in 5%NaCl containing H₂O₂ at 40°C.

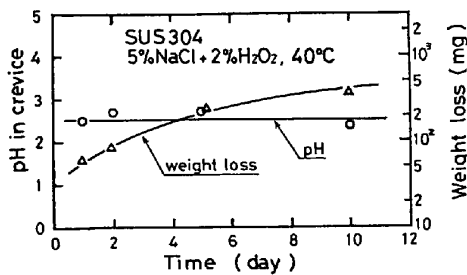


Fig. 5. Change of pH in crevice and weight loss with exposure time.

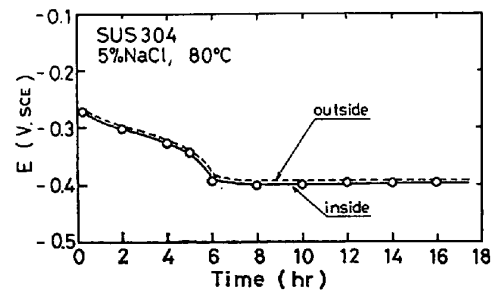


Fig. 6. Change of potential inside and outside crevice with time.

たのちはほぼ一定で、480 h の試験においても、pH の変化はほとんど見られなかった。腐食減量は、試験時間の経過とともに増加しており、腐食減量が 3 mg (5 h 後) と比較的少ないうちに、隙間内の pH は 3 付近に到達していた。隙間内の pH と腐食状態の対応を見るため、Photo. 1 に、試験後の試片の腐食状態を示す。試験開始 1 h 後の試片の隙間部には、すでにごく小さい隙間腐食のあとが見られた。その後、試験時間の経過とともに、腐食のあとが広がっていた。

Fig. 5 は、H₂O₂ を酸化剤とする系で、SUS304 について行なった、隙間腐食がはげしい場合における、隙間内の pH と腐食減量の経時変化を示す。試験開始 1 d 後

の隙間内の pH は約 2.5 にまで低下し、Fig. 4 で示した、溶存酸素系の 20 d (480 h) 後の結果より低く、また、腐食減量も多かつた。その後、10 d の試験期間で、腐食減量は 10 倍に増加していたが、隙間内の pH はほとんど低下しなかった。Photo. 2 は、試験後の試片の腐食状態を示したもので、腐食は試験時間とともに隙間部全体に広がっていた。また、腐食液のためには沈澱が見られたが、腐食は発生していなかった (この傾向は他の浸漬試験においても同様であつた)。なお、隙間部と腐食液だめ内の腐食液の pH を、pH 試験紙にてチェックしたところ、pH の差は見られなかった。

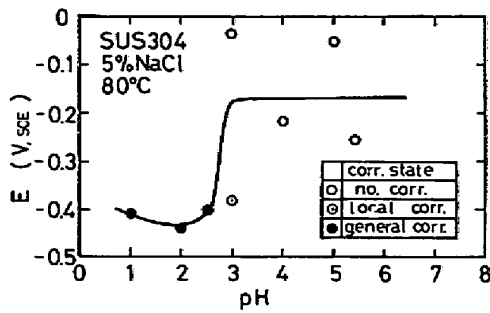


Fig. 7. Relationship between spontaneous potential and pH.

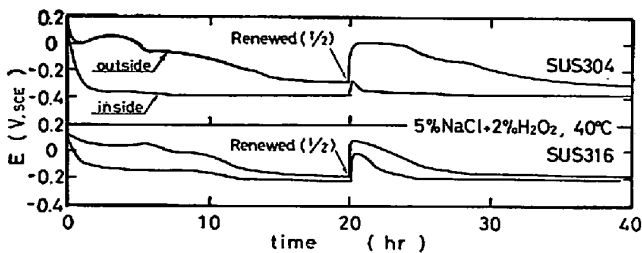


Fig. 8. Change of potential inside and outside crevice with time.

3.3 隙間内電位の経時変化と腐食状態

Fig. 6 に、溶存酸素を酸化剤とする系で測定した、SUS 304 の、隙間内の電位の経時変化を示す。浸漬後、ただちに、隙間内外の電位は、ゆるやかに低下しはじめ、5 h 目あたりで、 $-0.34 V_{SCE}$ から急激に低下して、 $-0.4 V_{SCE}$ に達したのち、その後はほとんど変化しない。また、この系では、隙間内外間の電位差は小さく、10mV 以内で隙間内の電位の方が卑である。隙間内の電位の経時変化と、Fig. 4 に示した隙間内の pH の経時変化と比べると、いずれも試験開始後 5 h で一定値に達し、その後は試験時間に関係なく変化しない。

電位と腐食状態の関係を調べるため、液の pH を変えて、SUS304 単板試片の自然電位の測定を行なった。Fig. 7 にその結果を示す。pH が 4~5.4 の範囲では、電位にバラツキが見られるものの、いずれの試片も腐食を起していない。pH が 3 では、一部の試片に局部腐食が見られ、pH が 2.5 以下では、全面腐食が見られた。また、pH が 1~3 で、腐食が発生した試片の自然電位は、いずれも $-0.4 V_{SCE}$ 付近を示し、Fig. 6 の試験開始 5 h 以降の隙間内の電位と一致した。

Fig. 8 に、 H_2O_2 を酸化剤とする系で測定した、SUS304、および SUS316 の隙間内の電位の経時変化を示す。SUS 304 について、隙間内の電位を、溶存酸素系での結果と比べると、両者とも同一の $-0.4 V_{SCE}$ を示した。ただし、隙間内の電位が一定値に達するまでの時間は、 H_2O_2

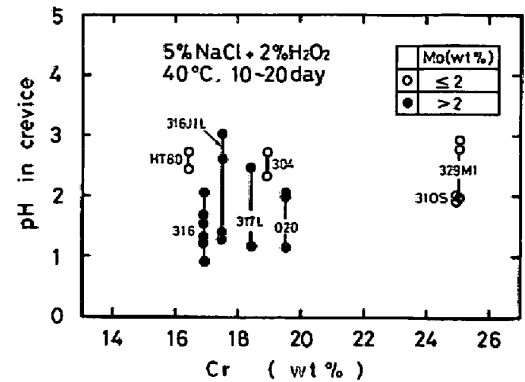


Fig. 9. Effect of Cr and Mo content on pH in crevice.

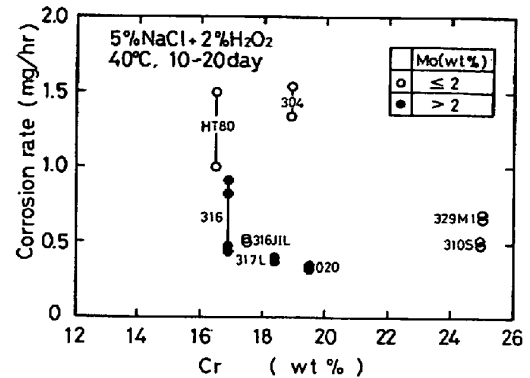


Fig. 10. Corrosion rate obtained from immersion test.

系の方が短かった。SUS304 と SUS316 の隙間内の電位を比べると、SUS316 は $-0.2 V_{SCE}$ で貴な電位を示し、一定な電位に達するまでの時間は長かった。SUS304 と SUS316 の隙間内の電位の差は、Mo の影響によるものと考えられる。また、 H_2O_2 を酸化剤とする系では、隙間外部の試片表面の電位が高く、隙間内外間に電位差が見られた。電位差は、SUS 304 で最大 0.4V にも達した。腐食の進行、および分解によって H_2O_2 が消費されるにつれて、試片表面の電位はしだいに卑となり、隙間内の電位に近づく。そこで、試験液の半分を交換し、 H_2O_2 を補給すると、試片表面の電位は再び上昇し、上述の履歴をくり返した。

3.4 隙間内 pH と成分元素の影響

Fig. 9, 10 に、 H_2O_2 を酸化剤とする系における、各種ステンレス鋼の隙間内の pH および腐食度と、Cr および Mo との関係を示す。ただし、Mo 含有量については、 $Mo \leq 2\%$ 、および $Mo > 2\%$ の 2 種類で示した。同一鋼種は同時に試験しているにもかかわらず、pH に多少のバラツキが生じた。おのおのの鋼が示す隙間内の pH は、約 1~3 の範囲にある。隙間内の pH が 1 付近に達した鋼は、いずれも Mo 含有量が 2% 以上のものである。とくに、SUS317L および 020 については、腐食

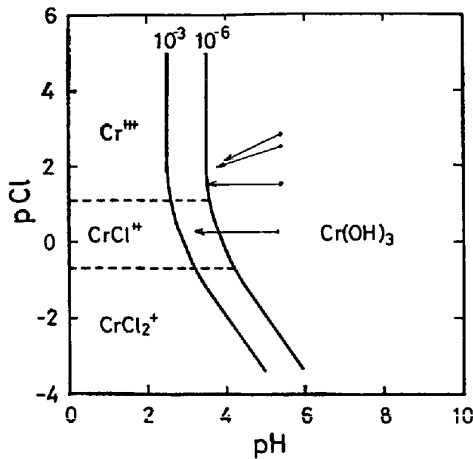


Fig. 11. pCl-pH diagram for Cr at 25°C. Arrows show change of pH and Cl⁻ ion concentration in crevice illustrated in Fig. 3.

度が低いにもかかわらず、隙間内の pH は低くなっており、隙間内の pH の低下に対する Mo の影響の強いことがわかる。また、25% の Cr を含有する SUS310 S は、18%Cr 系の SUS304 や NSSHT80 に比べて、腐食度が低いにもかかわらず、隙間内の pH が低くなっており、Cr の作用を示唆している。

4. 考 察

4.1 隙間内の状態

何らかの作用によつて、隙間内の不動態皮膜が破壊され隙間腐食が開始すると、イオンの流れによつて、隙間内では Cl⁻ イオンが濃縮し、溶出した金属イオンの加水分解によつて、H⁺ イオンが増加する。このため、隙間腐食は、ますます安定して成長しうようになる。ステンレス鋼における隙間内の pH の低下は、平衡状態⁽⁷⁸⁾、ならびに前述した 3.4 項での傾向からも、Cr³⁺ や Mo³⁺ イオンの加水分解によるものと考えられる。Fig. 11 には、Cr³⁺ イオンの平衡状態図を、Fig. 3 の結果(矢印)とあわせて示した。隙間腐食を起こしている隙間内部では、試験液に対し、Cl⁻ イオン、あるいは H⁺ イオンが濃縮の方向に進んでいる。Cl⁻ イオン濃度は、全溶出金属イオン量と関係しており、一部の金属イオンの加水分解で生じる H⁺ イオンよりは、濃縮量が多いと考えられる。Fig. 3 においても、Cl⁻ イオン濃度の低い 50ppm でみると、0.006mol/l 程度の Cl⁻ イオンの濃縮量となり、到達する [H⁺] = 10⁻⁴mol/l に比べて 50 倍以上の濃縮量になつており、このことを証明している。

4.2 隙間内の Cl⁻ イオン濃度

隙間内の Cl⁻ イオンの濃縮比は、試験液の Cl⁻ イオン濃度、ならびに腐食液だめの容量に依存している(図

3)。腐食液だめ容量が小さいほど、濃縮比は大きくなる。本試験で用いた腐食液だめの容量は、0.8~2.0 ml であるが、実際の隙間内の容量はもつと小さく、そこでの Cl⁻ イオンの濃縮比はより大きい値が想定される。試験液との関連については、Fig. 3 に示した結果で計算すると、30 300ppm Cl⁻ (0.85mol/l Cl⁻) の場合、腐食減量は約 40 mg で、すべて腐食液だめにたまったとして、約 0.8 mol/l の Cl⁻ イオンの濃縮になるだけである。一方、50 ppm Cl⁻ (0.0014mol/l Cl⁻) の場合には、腐食減量は約 4 mg で、約 0.08mol/l の Cl⁻ イオンの濃縮になり、その濃縮比は非常に大きくなる。本試験において、試験液の Cl⁻ イオン濃度が高い場合には濃縮が見られないが、低くなると濃縮するというこの結果は、試験液の Cl⁻ イオン濃度の差によるものと考えられる。試験液の Cl⁻ イオン濃度が高いと、濃縮比が 1 になるのに対し、鈴木ら⁽¹⁾ の測定した隙間内 Cl⁻ イオンの濃縮比は、0.5mol/l の Cl⁻ イオン濃度の試験液に対して、5~8 倍にも達している。この試験条件は、15 mA/cm² で電解したものである。本試験においては、腐食減量(図 3) から、均一に溶解したとして腐食電流を算出すると、隙間表面では 2 μA/cm² (全電流で 0.08mA) と小さく、また、腐食液だめ容量も、鈴木らの 0.05 ml に比べ 2.0 ml と大きいため、これらの差が隙間内の Cl⁻ イオンの濃縮比の差となつてあらわれたものと考えられる。

4.3 隙間内の pH の変化について

前述したように、隙間内の pH の低下は、腐食液中の Cr³⁺ および Mo³⁺ イオンの、加水分解によるものと考えられる。そこで、溶出した全 Cr、Mo が、隙間内のみで加水分解したと仮定して、隙間内の pH 変化を求めると以下の式のようなになる。式中の記号 *d*, *p*, *s*, *i* は、それぞれ、溶出、沈澱、溶解、および初期状態を示し、各量はすべて隙間内の濃度 (mol/l) に換算した。すなわち、[H⁺] 濃度は溶出した金属イオンの沈澱によつて生じるから、

$$[H^+] = 3[Cr(OH)_3]_p + 4[MoO_2]_p + [H^+]_i \dots\dots\dots (1)$$

沈澱した量は、溶出した量と次式の関係にある。

$$[Cr(OH)_3]_p = [Cr]_d - [Cr^{3+}]_s - [CrCl_2^+]_s - [CrCl_2^+]_s \dots\dots\dots (2)$$

$$[MoO_2]_p = [Mo]_d - [Mo^{3+}]_s \dots\dots\dots (3)$$

溶解しているイオンの濃度は、次の平衡式で与えられる。(ただし、平衡定数は 25°C の値を用い、活量係数の影響は無視した。)

$$[Cr^{3+}]_s = 10^{4.60} [H^+]^3 = k_1 [H^+]^3 \dots\dots\dots (4)$$

$$[CrCl_2^+]_s = 10^{5.7} [Cl^-] [H^+]^3 = k_2 [H^+]^3 \dots\dots (5)$$

Table 3. pH in crevice obtained by other investigators.

Steel	pH in crevice	Experimental condition		Reference
Type 304L Type 316L 18Cr-16Ni-5Mo	0.60~0.80 0.06~0.17 -0.13~0.08	0.5N NaCl, 70°C 15 mA/cm²		1)
SUS304 SUS316 25Cr 25Cr 1 Mo	1.4 1.4 1.2 1.6	0.8V	3%NaCl 35°C	2)
SUS304 SUS316 25Cr	2.0 1.8 2.6	0.5V	Ar sat.	
Type 304	1.2~2.0	Seawater, pH=8.2, 393 d		3)
Stainless Steel	2.3	Seawater pH=8.3		4)
13Cr	4	3%NaCl		5)
17Cr	3			
Type 316	4.75	3.5%NaCl		6)

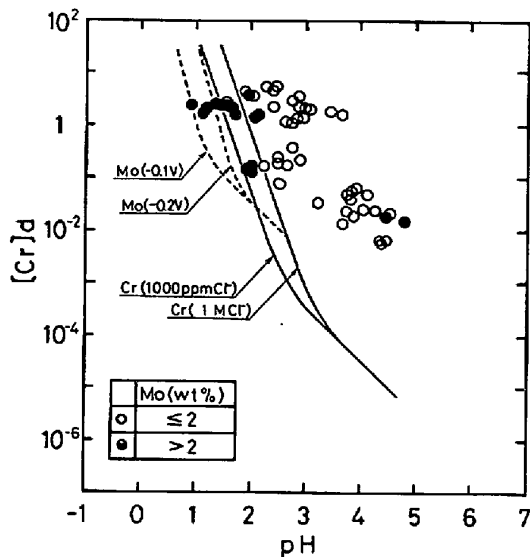


Fig. 12. Relationship between total dissolved Cr and pH in crevice.

$$[CrCl_2^+]_s = 10^{5.0} [Cl^-]^2 [H^+]^3 = k_3 [H^+]^3 \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$[Mo^{3+}]_s = 10^{0.311 - E_0/0.0591} [H^+]^4 = k_4 [H^+]^4 \quad \dots\dots\dots (7)$$

定数 k_2, k_3 は, Cl^- イオンの濃度に依存し, k_4 は, 電位 (SHE) に依存している. また, Mo を含有する鋼の成分をかりに 18 対 2.5 にし, 成分の比で溶出するものとして,

$$[Cr]_d = 13[Mo]_d \quad \dots\dots\dots (8)$$

したがって, Cr, Mo が単独に加水分解する場合には,
 $[Cr]_d = (k_1 + k_2 + k_3) [H^+]^3 + 1/3 ([H^+] - [H^+]_i) \quad \dots\dots\dots (9)$

$$[Mo]_d = 1/13 [Cr]_d = k_4 [H^+] + 1/4 ([H^+] - [H^+]_i) \quad \dots\dots\dots (10)$$

pH が低く, 溶出した Cr, Mo がすべて沈澱する場合には, 以下の式になる.

$$[H^+] = 3[Cr]_d + 4[Mo]_d + [H^+]_i = (3 + 4/13) [Cr]_d + [H^+]_i \quad \dots\dots\dots (11)$$

(9)~(11)式を使い, Cr については, $[Cl^-] = 1 \text{ mol/l}$ と 0.03 mol/l ($= 1000 \text{ ppm } Cl^-$) の場合を, また Mo については, $-0.1V_{SCE}$ と $-0.2V_{SCE}$ の場合を計算すると, Fig. 12 に示す線のようになる. すなわち, pH が 3 付近までは比較的少ない溶出量で容易に pH は低下して行くが, これ以下の pH に達するには多量の溶出量を必要とする. また, pH の低いところでは Mo の影響が小さくなり, 同一の Cr 溶出量では電位にもよるが, Mo 含有鋼の方がより低い pH になりうる. また, Fig. 12 には, 本試験で得た隙間内の pH 測定値を, 腐食減量から概算した溶出 Cr 量に対してプロットした. pH = 3 を境に, 低 pH 側では溶出量が多くなっており, また, Mo 含有量の多い鋼の方が, いずれも低 pH 側によつて, 計算から求めた傾向に一致している. なお, 測定値が計算値に比べて右上方にずれているのは, 計算の際に, 腐食液はすべて隙間内の pH の低下に寄与したとしたためである. 実際は腐食液が試験液の中へ出て行き, 隙間内の pH 低下に寄与する量は少ないと考えられる. また, 濃厚溶液で

は特別な活量係数を考慮したとり扱いが必要となる⁹⁾。本試験で求めた隙間内の pH を他の例と比較するため、Table 3 に、他の研究者の測定した、各種ステンレス鋼の隙間内の pH を示す。表中に示した試験結果には、浸漬試験によるものと、電解したものの二種類がある。SUS304 系では、本試験の値に比べて、いずれも低い値が示されているが、SUS316 系の場合は、鈴木らの例を除いて、本試験結果の範囲内にある。隙間腐食では、隙間の形状 (geometry¹⁰⁾) と腐食電流がイオンの動きを決定しており、腐食に都合のよい形状で、かつ腐食電流の大きいもののほど、隙間内の pH は低くなつて現われるものと考えられる。実環境での隙間腐食には種々あると考えられるが、隙間内ではどの程度の pH に到達しうるものか、今後調査して行く必要があると考えられる。

4.4 隙間内の電位と pH について

隙間腐食に伴う隙間内外の電位差は、溶存酸素を酸化剤とする系では、ほとんど検出されなかつたが (Fig. 6), H_2O_2 を酸化剤とする系では、SUS304 で 0.4V 程度の差がでている (Fig. 8)。隙間内外の電位差は、隙間を流れる電流とその間の液抵抗によつて決定される。したがつて、 H_2O_2 を酸化剤とする系に比べて、溶存酸素を酸化剤とする系の電位差が小さい理由については、測定温度が高く液抵抗が小さいこと (約 1/1.7)、ならびに腐食電流が小さいこと (H_2O_2 系では、全電流で 0.32~0.52mA, O_2 系では 0.08mA) により、隙間内の IR 降下が小さいためと考えられる。松島ら¹¹⁾の研究において、溶存酸素を酸化剤とする系に活性炭を加えた場合、SUS304 で 50~140mV, SUS316 で 40mV 程度の電位差を測定している。

隙間内部の状態について考えると、腐食が進行している SUS304 の隙間内部では、電位が $-0.4V_{SCE}$ まで低下し (Fig. 6, 8)、また、到達する pH も約 2.5~3 (Fig. 4, 5) と低い。これを自然電位の挙動と比較すると、臨界 pH は約 2.5、活性状態の電位は $-0.4V_{SCE}$ 付近であり (Fig. 7)、両者の比較から、隙間内部では活性の状態にあると推定される。他の研究者が測定した、SUS304 系の臨界^{12)~14)}pH は 1.4~2.2 で、本試験で測定した値より低くなつており、また、隙間内の電位については¹¹⁾、 $-0.2\sim-0.35V_{SCE}$ で、本試験の値より多少高い値が報告されている。これらは、試験条件の差にもとづくものと考えられる。SUS316 について見ると、隙間内の電位は、 $-0.2V_{SCE}$ と高く、松島ら¹¹⁾の測定値と一致している。隙間内の pH は 1~2 で (Fig. 9) 報告例にみる臨界 pH¹⁴⁾=1.7 の付近にある。臨界 pH (critical pH または depassivation pH) は、隙間腐食の発生、成長

の目安として注目されており、報告例では、1~2 の範囲内の値が多いように思われる。また、臨界 pH は、ステンレス鋼の隙間内の腐食状態を知る手がかりともなり、今後、さらに詳細に検討する必要があると考えられる。

6. 結 言

隙間内に腐食液だめを有する試片を用いて、浸漬試験を行ない、隙間腐食に伴う隙間内の pH 挙動を調べた。また、隙間内の Cl^- イオン濃度、および電位の変化についても測定を行なつた。結果をまとめると以下のとおりである。

- 1) 隙間内の pH は、隙間腐食の発生とともに低下し、SUS304 の場合、隙間内の pH は 2.5~4 に低下する。
- 2) SUS304 の隙間内の Cl^- イオンの濃縮比は、試験液の Cl^- イオン濃度が低いほど、あるいは、腐食液だめの容量が小さいほど大きい。
- 3) SUS304 について、隙間内の pH と電位の値から、腐食の進行している隙間内は活性状態にあると考えられる。
- 4) Mo を 2% 以上含む鋼は、Mo の少ない鋼に比べて隙間内の pH はより低下し、1~2 の値を示した。

文 献

- 1) T. SUZUKI, M. YAMABA and Y. KITAMURA: Corrosion, 29(1973), p. 18
- 2) 岡田秀弥, 細井祐三, 小川洋之, 伊藤功: 腐食防食協会 1975 年春期講演要旨集, p. 152
- 3) M. H. PETERSON, T. J. LENNOX and R. E. GROOVER: Mat. Protect. Perform., 9(1970), p. 23
- 4) Yu. M. KORROVIN and I. B. ULANOVSKII: Corrosion, 22(1966), p. 16
- 5) G. KARLBERG and G. WRANGLÉN: Corros. Sci., 11(1971), p. 499
- 6) M. MAREK and F. HOCHMAN: Corrosion, 30(1974), p. 208
- 7) M. POURBAIX: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, (1966), [Pergamon Press]
- 8) G. シャルロー: 定性分析化学 II, (1969), p. 309 [共立出版]
- 9) 高橋正雄: 防食技術, 21(1972), p. 199
- 10) 久松敬弘, 小川洋之, 遅沢浩一郎, 鈴木紹夫: 鉄と鋼, 62(1976) 第 91 回講演大会討論会講演概要 p. 69
- 11) 酒井潤一, 松島巖: 鉄と鋼, 62(1976) 第 91 回講演大会討論会講演概要 p. 77
- 12) 小川洋之, 伊藤功, 中田潮雄, 細井祐三, 岡田秀弥: 鉄と鋼, 62(1976) 第 91 回講演大会討論会講演概要 p. 73
- 13) H. P. LECKIE: Corrosion, 24(1968), p. 70
- 14) J. L. CROLET and J. M. DEFRANOUX: Metaux., 599(1975), p. 262