

UDC 620.193 : 669.15'26-194.3 : 669.15'24'26-194.3 : 669.15'24'26'28-194.3 :
669.141.24 : 621.385.833.2

技術報告

塩化物水溶液中における孔食の発生条件とその形態に
関する研究*

深迫 紀夫**・村瀬 宏一***・喜多 清***

A Study of Condition of Pits Formation and Their Features
in Chloride Solution

Norio FUKASAKO, Hirokazu MURASE, and Kiyoshi KITA

Synopsis:

Anodic polarization and immersion tests in 3% NaCl solution and other chloride solutions at 35°C have been carried out using mild steels, alloy steels and aluminum alloy in order to investigate the relation between number of pits per unit area and pit diameter, shape of pit and the difference between the pit occurring by anodic polarization and that occurring by immersion.

The results obtained are summarized as follows:

- (1) In the case of the immersion test, growth of pit is closely related to pH of the solution. Pits grow more easily in low pH solution than in high pH solution.
- (2) In the case of anodic polarization test, number of pits per unit area and their morphology depend greatly on the potential applied. The morphology of pits occurring in SUS316 by the anodic polarization test less than 0.3 V_{SCE} is nearly same as that of naturally occurred one.
- (3) It was observed that pits occurred at triple points of grain boundary and at nonmetallic inclusions.
- (4) Grain boundaries, micro-pits and crystallographic morphology were observed at the bottom of pit in SUS316 after immersion in $FeCl_3$ solution.

1. 緒 言

孔食は材料貫通や応力腐食割れなどの大事故に直接・間接的に関与するやつかいな腐食形態の一つである。したがってその発生条件^{1)~4)}や機構^{5)~8)}については従来より数多くの研究がなされてきた。とくに、孔食の発生機構に関しては電気化学的な研究が多く行なわれている。しかし、孔食の形態や、人工孔食と自然孔食の関係、あるいは孔食の発達過程の観察などの研究^{9)~11)}は、鋭意、進められているが比較的少ないようである。本報告は主として、孔食の形態、孔食の分布、人工孔食と自然孔食との相違およびそれらから推察される孔食の発達の挙動について若干の検討を加えたものである。

2. 実験方法

2.1 供試材

Table 1は各供試材の化学組成で、これらの供試材は主として市販品の素材から機械加工で切り出した。浸漬

用試験片は、板材および棒材からは $20 \times 30 \times 2$ mmの板状のものを、外径25mm ϕ 、肉厚2mmの二相ステンレス鋼の管材からは長さが19mmの半円筒状のものを採取した。試験片表面はエメリペーパー(#180)仕上げとした。また、分極用試験片は、板材および棒材からは $15 \times 15 \times 2$ mmの板状のものを、管材からは長さが19mm、幅が17mmのものを採取した。分極実験では、 10×10 mm²以外の表面をアラルダイトまたはフロンマスクで被覆した試験片を用いた。

2.2 実験装置

浸漬実験では、Fig. 1(a)のように、試験液温度を $\pm 1^\circ C$ で制御できる $1000 \times 1000 \times 410$ mmのプラスチック製恒温水槽中で試験片をビーカーに1個づつりさげ浸漬して行なつた。

また、分極実験には日亜製HP-E500H型ポテンシオスタットを使用した。また、分極用セルをFig. 1(b)に示す。液温は浸漬実験と同様に付属の恒温水槽を用いて $\pm 1^\circ C$ に制御した。

* 昭和51年10月本会講演大会にて発表 昭和52年1月5日受付 (Received Jan. 5, 1977)

** 川崎重工業(株)技術研究所 (Technical Institute, Kawasaki Heavy Industries, Ltd., 1-1 Kawasaki-cho Akashi 673)

*** 川崎重工業(株)技術研究所 工博 (Technical Institute, Kawasaki Heavy Industries, Ltd.)

Table 1. Chemical compositions of materials used.

Material	Element (wt%)											
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Fe	Mg	Al
Rimmed SS41	0.20	—	0.51	0.021	0.027	—	—	—	—	Bal.	—	—
SB46	0.24	0.27	0.79	0.016	0.018	—	—	—	—	Bal.	—	—
5083Al	—	0.15	0.64	—	—	—	0.10	—	0.02	0.23	4.6	Bal.
SUS304	0.07	0.62	1.61	0.027	0.008	9.16	18.26	—	—	Bal.	—	—
SUS316	0.06	0.89	1.83	0.020	0.006	13.02	16.80	2.76	—	Bal.	—	—
K-Monel	—	—	—	—	—	66.01	—	—	29.0	—	—	3.0
13% Cr	0.12	0.30	0.77	0.025	0.009	—	12.06	—	—	Bal.	—	—
Duplex stainless steel	0.02	0.34	0.46	0.024	0.018	4.3	24.88	1.47	—	Bal.	—	—

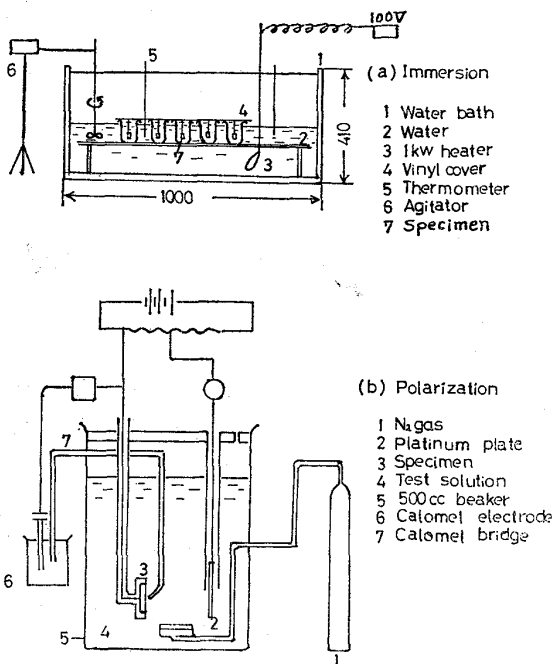


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

2.3 実験方法

2.3.1 3%NaCl 水溶液での陽分極測定

実験に際しては酸化を防ぐため、試験片表面を鏡面仕上げしアセトンで洗滌した後ただちに実験に供した。試験液は、市販の NaCl (特級) を蒸留水で溶解し 3% NaCl 水溶液として用いた。実験条件は、液温; $35 \pm 1^\circ\text{C}$, 掃引電位速度; $0.125(\text{V}/\text{min})$, 脱気用ガス; N_2 , で攪拌は行なわなかつた。なお、照合電極としてはカロメル基準電極を用いた。

2.3.2 孔食成長の走査型電子顕微鏡による連続観察

試験片にビッカースコーンを打刻して観察位置を決め $1\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ の領域を対象に連続観察をおこなつた。試験片は浸漬後, 15 min, 45 min, 120 min, 240 min ごとに液からとり出して孔食を観察した。おもな試験条件は次のとおりである。溶液; $1.2\text{ mol}/\text{l FeCl}_3$ の静止水

溶液, 温度: $35 \pm 1^\circ\text{C}$, 観察倍率; 110 倍~3 600 倍。

人工孔食の連続観察の位置の決定は自然孔食の場合と同じで, 分極後, 3 min, 6 min, 40 min 後に観察をした。印加電位は 0.3 V としたが, 所定の電位への上昇は手動ですばやく行なつた。その他の溶液, 温度条件および観察倍率は自然孔食の場合と同じである。

2.3.3 人工孔食の数と分布の観察

$0.1, 0.48, 1.0$ および 1.9 V の各電位で SUS316 を所定時間分極した後, 発生した孔食の口径ごとの孔食数を顕微鏡を用いて計測した。なお, 各電位での電流量 (電位 \times 電流 \times 時間) はほぼ一定になるようにした。実験は 3%NaCl 水溶液を用いて $35 \pm 1^\circ\text{C}$ でおこなつた。

2.3.4 各種塩化物水溶液での孔食

Cl^- イオンをいづれも 1.2 mol 含む $\text{FeCl}_3, \text{CrCl}_3, \text{CuCl}_2, \text{MgCl}_2$ および NaCl 水溶液を用いて $35 \pm 1^\circ\text{C}$ で実験した。試験片には, リムド SS41, SB46, 5083Al, Kモネル, 13%Cr 鋼, SUS304, SUS316 および二相ステンレス鋼を用いた。孔食の発生, 成長の観察は 1 日 1 回試験片を液からとり出して目視でおこなつた。孔食あるいは全面腐食が強く生じた $\text{FeCl}_3, \text{CuCl}_2$ および CrCl_3 水溶液での実験は 100h 以内, あまり生じなかつた MgCl_2 と NaCl 水溶液中での実験は 500 h まで行つた。

3. 実験結果

3.1 3%NaCl 水溶液での陽分極

Fig. 2 は軟鋼, 合金鋼およびアルミニウム合金の陽分極曲線をもとめた結果で, 試料に約 $50\text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流が流れた後の, いわゆる分極後の試験片表面は全面腐食を呈しているものが多いが, 13%Cr 鋼, SUS304 鋼, SUS316 鋼および二相ステンレス鋼では孔食が発生していた。

3.2 人工孔食

3.2.1 人工孔食の発生および成長

SUS316 鋼を用い, $1.2\text{ mol}/\text{l FeCl}_3$ 水溶液で 0.3 V の

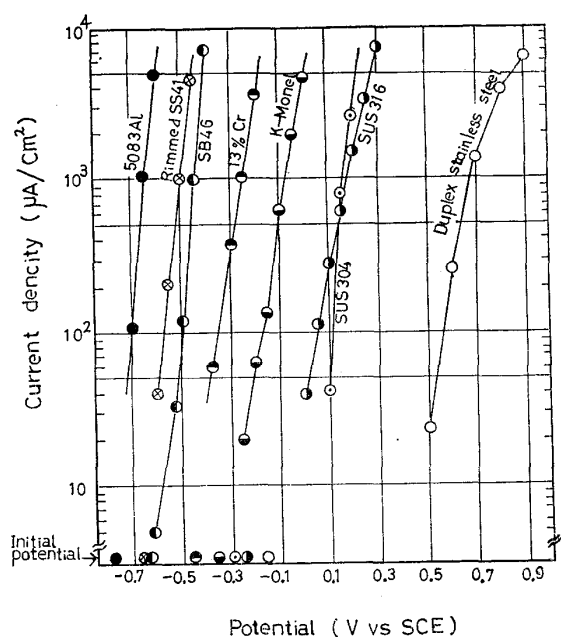


Fig. 2. Anodic polarization curves of various alloys and steels in 3% NaCl solution at the temperature of 35°C.

3 min 定電位負荷により小さな人工孔食の数多く発生することをみとめた。孔食の形状は直径が 20μ 以下の丸型のものが多い。引き続き 3 min の定電位負荷を行ってもこれらの孔食の成長は全く認められなかった。しかし、Photo. 1 (a) に示すようにほぼ丸型をした孔食-A (約 $15\mu\phi$)、孔食-B (約 $40\mu\phi$) および孔食-C (約 $70\mu\phi$) が新たに発生した。孔食-B のピット底の中心には、Photo. 1 (b) のように約 $4\mu\phi$ の丸型の非金属介在物と思われるものが認められた。この非金属介在物には EPMA 分析の結果 Photo. 2 に示すように Mn, O が多い。一方、孔食-C は Photo. 1 (c) のように孔食底部が平滑で、かつ粒界と推定される線状の V 形みぞが認められた。さらに引き続き 40 min の定電位負荷を行うと、孔食-A と孔食-B は Photo. 3 (a) に示すようにほとんど成長しなかったが、孔食-C は更に約 $340\mu\phi$ までに成長していた。この孔食-C の底部には Photo. 3 (b) から明らかになごとく、前に指摘した線状の V 形みぞの他に約 $1\mu\phi$ のマイクロピットが認められる。また、底部は前回観察時

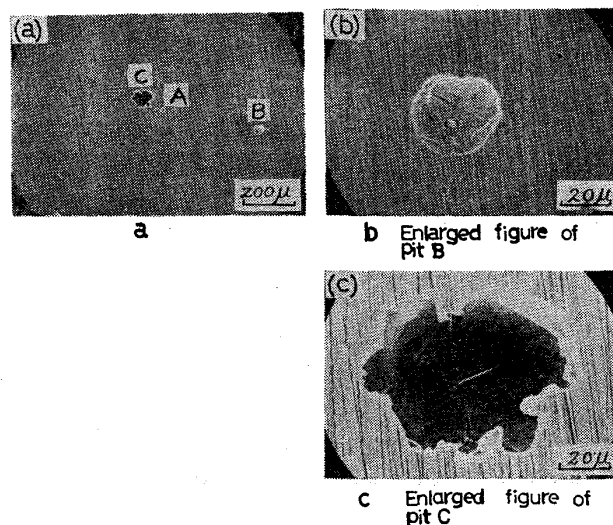


Photo. 1. SEM observation of artificial pits occurred in SUS316 after anodic polarization for 6 min at 0.3V vs SCE in 1.2 mol/l FeCl_3 solution at 35°C.

よりかなり凹凸が激しくなっており、階段状の腐食の跡などが認められる。

3.2.2 人工孔食の大きさとその分布

Fig. 3 に SUS316 鋼についての印加電位をパラメータとした孔食口径と孔食密度の関係を示す。印加電位によつてかなり挙動が異なるのが特徴である。0.1V の場合は、孔食の口径が $10\mu\phi$ のものは約 5×10^2 個/cm² 認められるが、 $40\mu\phi$ のものは約 20 個/cm² であり、孔食が 4 倍ほど大きくなると孔食密度は約 1/25 となり、孔食口径が大きくなると孔食密度は急激に減少する。次に 0.48V の場合には、 $10\mu\phi$ の孔食が約 9×10^2 個/cm²、 $50\mu\phi$ の孔食が約 5 個/cm² 存在し、孔食口径が 5 倍になると孔食密度は 1/180 になる。このように孔食口径と密度の関係は孔食口径が約 $50\mu\phi$ 以下では 0.1V の場合とほぼ同じ傾向にあるが、孔食口径が $50\mu\phi$ を越えると急に孔食が認められなくなり、次に $220\mu\phi$ の孔食が 10^2 個/cm² 現われる。このような不連続性は 0.1V の場合でも同時に認められる。すなわち、 $90\mu\phi$ 以上の孔食は $500\mu\phi$ で 1 個認められるのみであった。次に 1.0V の場合、 $10\mu\phi$ の孔食が約 7×10^2 個/cm² 存在し、孔食口

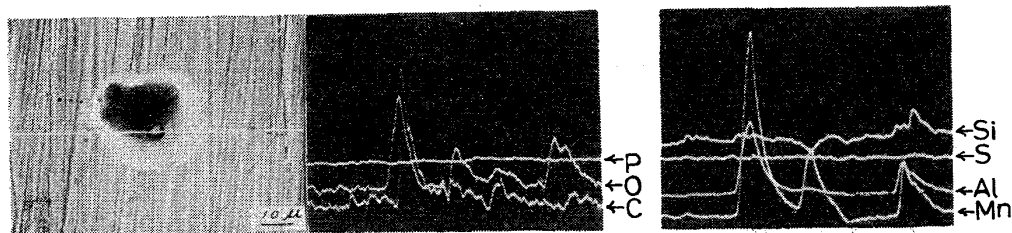


Photo. 2. Result of line analysis of the nonmetallic inclusion in the pit.

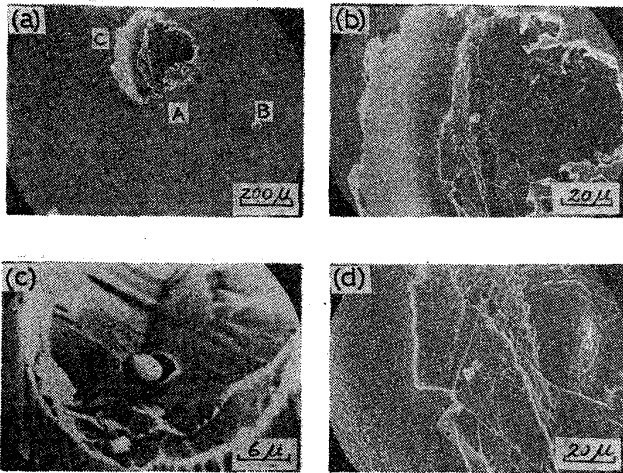


Photo. 3. SEM observation of artificial pits occurred in SUS316 after anodic polarization for 40 min at 0.3V vs SCE. (a) microstructure of pitA, pitB, pitC, (b) (d), enlarged figure of pitC, (c), enlarged figure of pitB.

径が大きくなるにつれて孔食密度はおおむね小さくなるが、この場合はさほど不連続性が認められない。0.1Vの電位であらわれた大きな孔食の底部を走査型電子顕微鏡で観察すると前項で説明した FeCl₃ 水溶液中で生じた孔食-C (Photo. 3 (b))と類似していた。0.48Vと1.0Vの印加電位では、丸型の孔食を中心として同心円状に多

数の小さな孔食が形成され、やや特異な腐食形態となつ

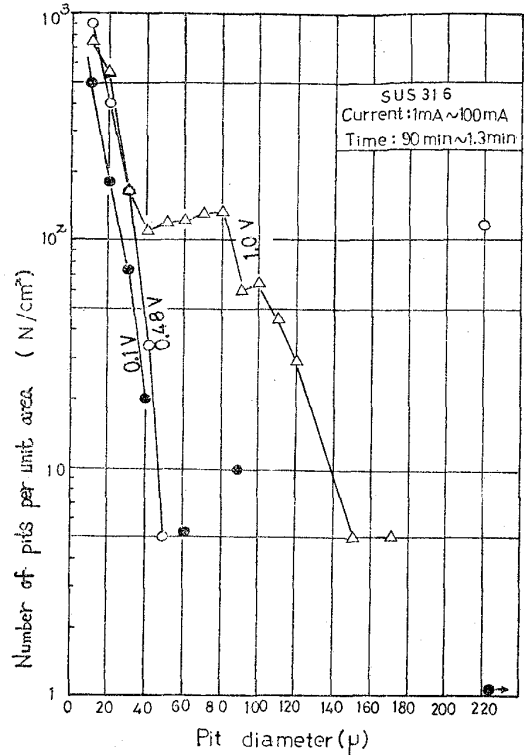


Fig. 3. Relations between pit density and pit diameter at various voltages in 3% NaCl solution.

Table 2. Formation of pits in various chloride solutions at the temperature of 35°C. (tested materials are shown in Table 1)

Chloride solution	Concentration of Cl ⁻	pH	Time			
			24 h	96 h	240 h	500 h
FeCl ₃	1.2 mol/l	1.2	SUS304 and SUS316 : Pits were observed, Duplex stainless steel : No pits were observed, Other materials: General corrosion	Same as left	—	—
CrCl ₃	1.2 mol/l	1.7	SUS304 : Pits were observed, Duplex stainless steel: No pits were observed, Other materials : General corrosion	Same as left	Same as left	Same as left
CuCl ₂	1.2 mol/l	2.9	SUS304 and SUS316 : Pits were observed, Duplex stainless steel : No pits were observed, Other materials: General corrosion	Same as left	—	—
MgCl ₂	1.2 mol/l	7.6	No pits were observed	Same as left	5083Al : Pits were observed	5083Al : Pits were observed, Other materials : No pits were observed
NaCl	1.2 mol/l	8.0	No pits were observed	Same as left	Same as left	Same as left

ていた。1.9V の場合は、みぞ状に長く腐食された特異な形状の腐食形態が観察された。

3.3 自然孔食

3.3.1 各種塩化物水溶液中での孔食

塩化物水溶液中で自然浸漬を行った結果を Table 2 にまとめて掲げた。水溶液の pH が 1.2~2.9 の範囲にはいる FeCl_3 と CuCl_2 水溶液中では SUS304 鋼と SUS 316 鋼に 50h 以内に目視で明瞭にわかる程度の大きな孔食が発生した。その他の材料はかなり激しい全面腐食を受けていた。同じ pH 範囲にある CrCl_3 水溶液では、SUS304 鋼のみ約 1mm ϕ の底の浅い孔食が多数発生していたが、Mo を含有している SUS316 鋼には孔食は発生していなかった。pH が 7 前後である MgCl_2 や NaCl 水溶液中では Al 合金 (5083) を除くすべての材料において目視で判定できる孔食は認められず、かつ全面腐食も軽微であつた。

3.3.2 走査型電子顕微鏡による観察

前述の FeCl_3 水溶液中で 48 時間浸漬後に SUS304 鋼および SUS316 鋼に発生した孔食を走査型電子顕微鏡

で観察した結果は Photo. 4 のようで、SUS304 鋼と SUS 316 鋼の孔食付近の様子は全く異なっている。SUS304 鋼の孔食付近の表面では多くの亀裂が認められるが、孔食の内部は見え、亀裂付近を軽く上から押えると容易につぶれる。Photo. 4 (d) はこのようにしてつぶした後の孔食内の状況で、未溶解部分と推定される羽毛状のものが観察される。一方、SUS316 鋼では Photo. 4 (a) または (b) に示すように開いた孔食になつている。孔食底部には線状の V 型みぞ状に腐食された粒界跡と思われるところやマイクロピット、階段状に腐食されたところなどが認められる。

4. 考 察

4.1 孔食の発生、成長条件

35°C, 3%NaCl 水溶液で SUS316 に 0.1V~1.9V の電位を加えた場合、1.3 min~90 min で容易に孔食が発生する。Fig. 3 のように、1.9V 印加の場合を除いて孔食口径の大きさ (d, μ) と孔食の分布密度 (n, cm^{-2}) との関係は、0.1V の場合は約 40 $\mu\phi$ 、0.48V の場合は約

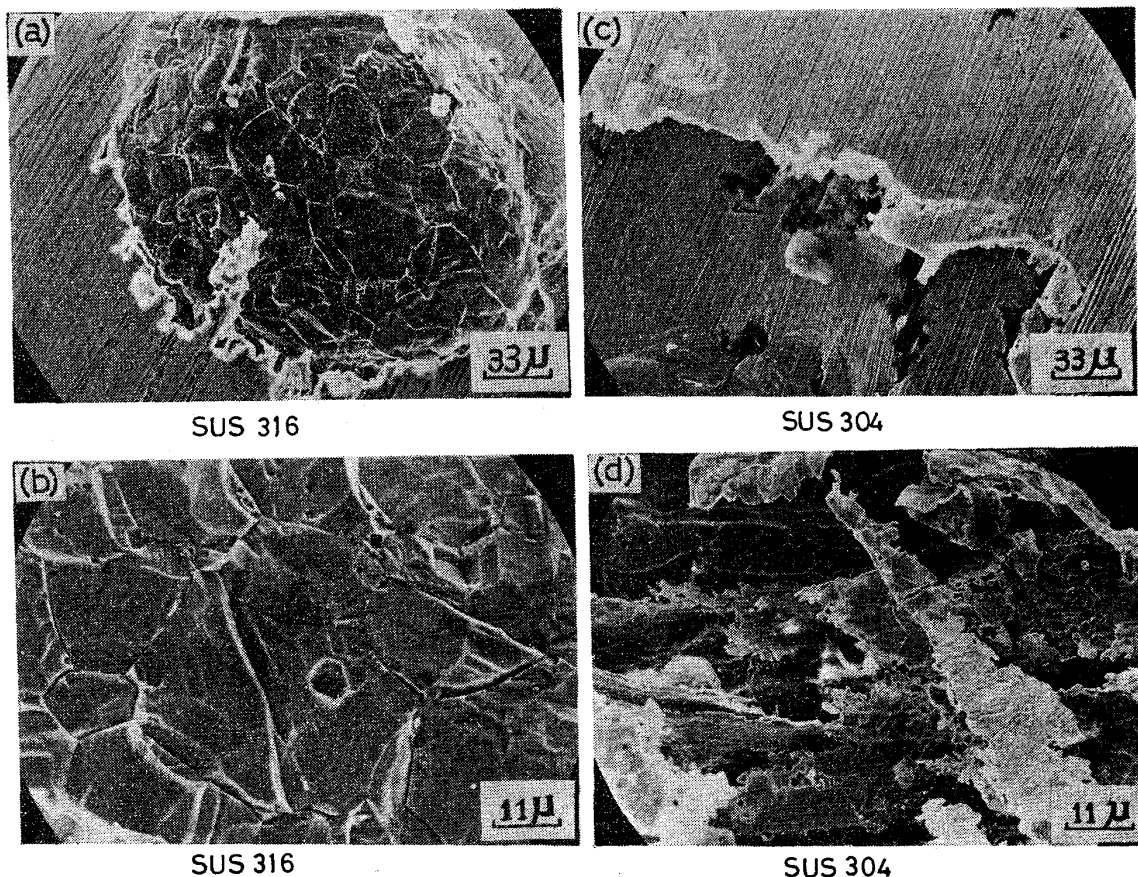


Photo. 4. SEM observation of pits occurred in SUS 316 and SUS 304 after 48h immersion test in 1.2 mol/l FeCl_3 solution. (a) (b) pit of SUS 316, (c) crack occurred on the cover to a pit of SUS 304 and (d) pit of SUS 304 after removal of the cover.

60 $\mu\phi$ までは,

$$\log n = -0.05d(\mu) + 3.4 \dots \dots (1)$$

の式で示されるようで、 $d(\mu)$ が大きくなると n は急激に小さくなると推定される。しかし、前述のように 0.1 V の場合、約 500 $\mu\phi$ の大きな孔食が 1 個/cm² あり、0.48V の場合、約 220 $\mu\phi$ の孔食が 10² 個/cm² あり、両者ともに前述の(1)式の関係からはずれている。なお、1.0V 印加の場合には、(1)式が 40 $\mu\phi$ までは成り立ち、40, 50, 60, 70 および 80 $\mu\phi$ の孔食はそれぞれ約 10² 個/cm² あつて 40 $\mu\phi$ 以上では(1)式は成り立たない。しかし、40 $\mu\phi$ から 170 $\mu\phi$ の間で必ずしも不連続とはなっていない。以上の点から約 0.5V 以下の電位負荷の場合には、孔食密度は(1)式に従つて発生する小さな孔食群と(1)式に従わない孔食群に少なくとも分類出来るようである。

自然孔食の場合にもみられたごとく小さな孔食の発生は容易であつても再不働態化する確率が高いと推察されるので、再不働態化をまぬがれた孔食のみが選択的に発達し続け、その結果として、上述のような大きさの分布の不連続が生じたものと考えられる。すなわち、低電位の場合には、不働態皮膜が破壊されて若干孔食が発達しても、再び再不働態化膜が形成されて孔食の成長が停止するという不安定な領域にあると推察される。その際、確率的にある大きさ以上(例えば 0.1V の場合には 40 $\mu\phi$)を越えたものは優先的に発達するものと思われる。なお人工的に孔を作成して研究された例によると、孔食の内部は pH が外部より低いといわれている¹²⁾。したがつて、ある大きさを越えた孔食は、再不働態化膜が部分的にできて pH が低いいため、不働態化膜は再び破壊されてより大きな孔食になるものと思われる。したがつて、孔食の発生に関しては Cl⁻ などハロゲンイオンによる不働態皮膜の破壊¹³⁾¹⁴⁾にもとづくものと思われるが、発生した孔食の成長に関しては溶液の pH がかなり大きく作用しているものと考えられる。すなわち、自然孔食の場合にみられるように、Cl⁻ イオンがかなり存在しているにも、pH が 7 前後の溶液では孔食がほとんど成長しないのに比べ、pH が 1.2~2.8 の溶液では孔食が大きく成長している点からも、溶液の pH は孔食の成長に大きく影響しているものと推察される。また、孔食の幾何学的形状(例えば大きさ、深さ)は、孔食外部溶液と内部溶液の拡散状態をかえ孔食内部の溶液の組成を変化させるので、孔食の成長に大きな影響を及ぼすものと思われる。上述のように、孔食の成長は、人工孔食の場合、印加電位と不働態膜のバランスに左右され、前者が大きい場合には、pH とか孔食の幾何学的形態とかにほとんど影響

されずに成長するものと推察されるが、印加電位が小さい場合には、それらの影響を大きく受ける。したがつて、自然孔食の場合、印加電位に相当する局部電位はきわめて小さいので孔食の成長には孔食の形態とか液の pH などがさらに大きく影響するものと思われる。

4.2 孔食底部の形態

孔食がどのような形態の推移をたどつて発生、成長していくかを SUS316 鋼の FeCl₃ 水溶液で人工および自然に発生した孔食について調べた。最初の 3 min では大きな孔食は発生せず、次の 3 min 間で比較的大きな孔食-A、孔食-B、孔食-C が Photo. 1 (a) のように発生した。このうち孔食-C の孔食底は最初(c)に示すように比較的平滑であつたが時間とともに Photo. 3 (b) のように凹凸のある孔食底部に変化している。一方、自然孔食は 15 min 間の浸漬で小さな孔食が発生したが 240 min 間の浸漬では再不働態化して全く発達しなかつた。また、孔食の発生初期において両者の孔食形態に底異のあることがみとめられた。すなわち、自然孔食ではかなり凹凸が著しく、丸型でないことがわかつた。

孔食の発生する場所については諸説があつていまだに定説はないようである。しかし、Photo. 1 (c) のように孔食-C は粒界の三重点を中心にして発生しているようであり、また、Photo. 1 (b) のように孔食-B では非金属介在物 (MnO₂) が孔食の中心にみとめられる。このような粒界の三重点や介在物のところは、従来からも孔食が発生し易いところとされているが¹⁾、本実験の結果もこれと一致している。

自然孔食と人工孔食とでは印加電位の高い場合、その形態が異なるが、0.3V の印加電位で生じた人工孔食と自然孔食は Photo. 3 (b) と Photo. 4 (b) との比較ではほぼ全体的に類似しており、また、3%NaCl 水溶液中の人工孔食も印加電位の最も低い 0.1V の場合には、FeCl₃ 水溶液中での自然孔食 [Photo. 4 (b)] とよく類似していた。したがつて、孔食底部の類似性から、低電位 (SUS316 鋼では 0.3V 以下) での人工孔食の挙動はある程度自然孔食のそれに適用できるものと考えられる。もちろん鋼種によつて、自然孔食に近いと言える孔食をつくるための限界電位は異なるものと思われるが、孔食底部の状況観察によつてこの限界電位を求めることができるとと思われる。

5. 総 括

以上、実験した結果をまとめると次のようである。

1) 自然孔食の場合、数十分の浸漬で種々の形態をした孔食が多発するがその多くは再不働態化するようであ

り、わずかな孔食のみが選択的に大きく発達する。

2) 孔食の発達するための必要条件は孔食の形態に依存するようである。すなわち、従来、知られているように孔食がある程度大きくなると孔食内部の pH の低下が保持される結果、不働態皮膜が不安定になり、その破壊が続行し孔食が成長するものと思われる。

3) したがって孔食と pH との関係は密接であり pH が 1.2~2.9 の液では孔食が成長したが、pH が 7 前後の液では孔食は極めて発達し難かった。

4) 孔食の発生点は介在物や粒界の三重点の所で発生しやすいようである。

5) 自然孔食の底部には、一般に粒界、マイクロピット、階段状の腐食などがみられる。また、SUS316 に関しては 0.3V 程度の低電位の場合、人工孔食は自然孔食とよく近似したものになる。また、液が異なっても孔食の底部の状況はよく近似していた。しかし、人工孔食の場合、負荷電位が高いと孔食形態は全く異なつたものになる。

6) 人工孔食は孔食底部の観察によつて自然孔食に近いものか否か判定出来る。したがつてその形態は、自然孔食に近い印加電位によつて実験する際の判定規準になるものと推察される。

終りに本研究をまとめるにあたり有益な御助言を載せました大阪大学、福迫達一教授に深謝致します。

文 献

- 1) M. A. STREICHER : J. Electrochem. Soc., 103 (1956), p. 375
- 2) N. D. GREENE and M. G. FONTANA : Corrosion, 15 (1959), p. 255
- 3) H. H. UHLIG and J. R. GILMAN : Corrosion, 20 (1964), p. 289
- 4) R. F. STEIGERWALD : Corrosion, 22 (1966), p. 107
- 5) T. P. HOAR : Discussions Faraday Soc., (1947), No.1 p. 299
- 6) A. HICKLING : Tr. Faraday Soc., 41 (1945), p. 333
- 7) 森岡 進, 崎山和孝: 電気化学 25 (1957), p. 191
- 8) 前田正雄: 電気化学, 26 (1958), p. 122
- 9) 吉井紹泰, 久松敬弘, 松村義一: 日本金属学会誌 35 (1971) 2, p. 151
- 10) 吉井紹泰, 久松敬弘, 松村義一: 日本金属学会誌 35 (1971) 6, p. 633
- 11) 久松敬弘: 防食技術, 21 (1972) 11, p. 508
- 12) 岡田秀弥, 細井祐三, 小川洋之, 伊藤 功: 腐食防食協会 '75 春期大会講演要旨集, p. 152
- 13) 佐藤教男: 日本金属学会報, 7 (1968) 10, p. 628
- 14) 前田正雄: 日本金属学会報, 15 (1966) 1, p. 7