

UDC 669.14.018.8 : 669.15'24'26-194 : 669.15'24'26'28-194
669.15'24'26'28'74-194 : 620.193.27

論 文

ステンレス鋼の隙間腐食試験法*

小若 正倫**・長野 博夫***・鈴木英次郎****

Crevice Corrosion Test Method for Stainless Steel

Masamichi KOWAKA, Hiroo NAGANO, and Eijiro SUZUKI

Synopsis:

Study was carried out for the purpose of finding laboratory crevice corrosion test method necessary for the development of sea water resistant stainless steels. The test results obtained are as follows:

(1) Pitting potentials or immersion test in ferric chloride solution could not evaluate the corrosion resistance of stainless steels to sea water, in which crevice corrosion is prevalent on stainless steels.

(2) A new laboratory crevice corrosion test method was developed which consisted of immersing crevice test specimen in an aerated solution with 3%NaCl, 1/20 M Na₂SO₄, and activated carbon. Activated carbon was mixed into the solution with the weight ratio of 2 parts of activated carbon to 5 parts of the solution. The test results obtained by this method were correlated well with the immersion test results in sea water.

(3) The role of activated carbon on the crevice corrosion of stainless steels was to enhance the cathodic reduction of oxygen by increasing active cathodic site on the outer surface of crevice test specimen. Accordingly, the corrosion potential of stainless steel in the test solution having approximately the same pH value as that of sea water changes to the potential nobler than Vrev. (the initiation potential for crevice corrosion), and then crevice corrosion occurs in shorter period compared with field test in sea water.

1. 緒 言

ステンレス鋼は耐食性の優れることから、各種工業装置用材料として使用され、工業の発展に多大の貢献をもたらしてきた。しかし、使用実績の多い SUS 304, 316 などのステンレス鋼は、塩素イオンが含まれる環境において、孔食、隙間腐食、応力腐食割れなどの感受性が高く、これに関する事故例は枚挙にいとまがない。このような事情から、耐局部腐食性の改善が、ステンレス鋼の耐食性改良の研究の歴史であるといつても過言ではない。

上述したように、ステンレス鋼は塩素イオンに対して耐食的ではないことから、ステンレス鋼の海水環境への使用は不適当とされてきた。ただし、使用して成功する場合は、ステンレス鋼に陰極防食をするか、海水熱交換器などにおいては、管内面を常時クリーニングした場合に限られていた。

最近になつて、耐孔食性を向上させたステンレス鋼が

いくつか開発され、海水環境への使用も試みられている。しかしながら、これらのステンレス鋼の耐海水性は従来の鋼よりはるかに優れているものの、いまだ耐食性の点で十分だという域までには達していない。

その原因の一つとして考えられることは、海水によるステンレス鋼の腐食トラブルにおいては、金属表面に堆積したスラッジ、ごみなどと金属面との間、あるいはパッキングと金属面との間に形成される隙間において選択的に発生する隙間腐食が主であるのに対し、耐海水性ステンレス鋼の開発においては、耐孔食性に重きが置かれすぎてきたためではなからうかと思われる。

そのため、本研究では信頼性の高い耐海水性ステンレス鋼の開発のための第一歩として、海水による隙間腐食を短期日に再現できる実験室的隙間腐食試験方法を開発することを目的とした。

2. 孔食試験法による耐海水性の評価

従来、ステンレス鋼の耐海水性の評価試験としては、

* 昭和 54 年 2 月 5 日受付 (Received Feb. 5, 1979)

** 住友金属工業(株)中央技術研究所 理博(Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*** 住友金属工業(株)中央技術研究所 工博(Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1~3 Nishinagashondori Amagasaki 660)

**** 武田薬品工業(株)生産技術研究所 (Engineering Research Division, Takeda Chemical Industries, Ltd.)

Table 1. Popular test methods of pitting and crevice corrosion.

Kind of local corrosion	Test method		
	Kind of test	Specimen	Solution
Pitting	Immersion test	Single	1) 3.5%NaCl 2) 5%K ₃ Fe(CN) ₆ +3.5%NaCl 3) 10%FeCl ₃
	Electrochemical measurement	Single	Pitting potential (V_c') and protection potential (V_p') to chloride solutions
Crevice corrosion	Immersion test	With crevice	1) 3.5%NaCl 2) 10%FeCl ₃ 3) Flowing solution ¹⁾
		Single	1) $V_c' - V_p'^{2)}$ to chloride solutions
	Electrochemical measurement	With crevice	2) Crevice corrosion potential ($V_{c.rev.}$)

Table 2. Chemical composition of steels used (wt.%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Others
14Cr-19Ni-3Mo-0.1Ti	0.020	0.58	1.54	0.006	0.007		19.03	13.76	3.04	Ti 0.10
20Cr-18Ni-0.3Ti	0.047	0.53	1.60	0.003	0.021	<0.01	18.10	19.88		Ti 0.26
SUS 304	0.08	0.47	1.40	0.026	0.006		9.30	18.40	0.06	
SUS 304L	0.026	0.60	1.68	0.024	0.008	0.04	12.01	18.41	0.08	
SUS 316	0.06	0.53	1.57	0.023	0.008	0.25	13.63	16.80	2.13	
SUS 316L	0.019	0.55	1.38	0.030	0.008	0.26	14.35	16.56	2.08	
Carpenter 20Cb	0.066	0.51	1.59	0.004	0.019	2.96	30.16	20.14	2.00	Cb 0.29
SUS 329 J 1	0.027	0.42	0.99	0.006	0.011		5.71	25.80	1.83	N 0.14
25Cr-6Ni-3Mo	0.016	0.43	0.83	0.006	0.007	0.40	6.12	24.80	3.08	N 0.18
30Cr-2Mo	0.013	0.023	0.007	0.003	0.005			30.15	1.95	

主に孔食試験が用いられており、その代表的試験法を Table 1 に示す。隙間を有しない試験片を用いて、塩化第二鉄溶液に浸漬させ、重量減少を測るとか、食塩水溶液における孔食電位 (V_c') や孔食停止電位 (V_p') を測定することがよく行われている (Fig. 1)。本章においては、これらの孔食試験法による耐孔食性と実地海水浸漬試験による耐海水性の相関性について検討した。

2.1 供試材

孔食試験に用いた供試材の化学成分を Table 2 に示す。SUS 304, 316, 329 J1, Carpenter 20Cb などの市販ステンレス鋼および実験室的に溶製した 20Cr-18Ni-0.3Ti 鋼, 30Cr-2Mo 鋼などを供試材として用いた。これらの鋼は冷間圧延した後、溶体化熱処理を行い、それから所定の試験片を採取した。

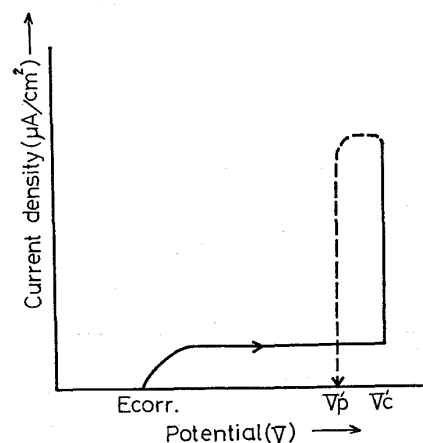


Fig. 1. Anodic polarization curve for stainless steel in sodium chloride solution.

Table 3. Pitting and protection potentials for stainless steels in the aerated solution of 3%NaCl+1/20M Na₂SO₄ at 35°C and pH 5.

Steel	Pitting potential V_c' (mV)	Protection potential V_p' (mV)	$V_c' - V_p'$ (mV)
20Cr-18Ni-0.3Ti	155	-295	450
SUS 304	270	-190	460
SUS 316	335	-135	470
Carpenter 20Cb	375	-50	425
SUS 329 J 1	1 145	-265	1 410
30Cr-2Mo	1 115	-385	1 500

2.2 実験方法

(1) 孔食電位および孔食停止電位の測定：20φ×3t(mm)の板状試験片をエメリ研磨紙 No. 320 まで研磨し、水洗、脱脂、乾燥後、1cm²の露出部を残し、他はエポキシ樹脂でマスキングした。

この試験片を用いて、3% NaCl+1/20M Na₂SO₄ 溶液(pH 5, 35°C, 空気吹込み)中で、電位掃引速度 20 mV/min によりアノード分極曲線を測定した。特性値として、孔食電位 (V_c')、孔食停止電位 (V_p') および $V_c' - V_p'$ を測定した。孔食電位はアノードの溶解電流密度が 100 μA/cm² に達したときの電位、孔食停止電位は、孔食発生後、アノード電流密度が 10 mA/cm² に達したとき、電位掃引の方向を貴電位方向から卑電位方向に切換え、再不働態化する電位とした。

(2) 塩化第二鉄溶液浸漬試験：30φ×3t(mm)の試験片をエメリ研磨紙 No. 320 まで研磨し、水洗、脱脂、乾燥後、FeCl₃·6H₂O 50 g/l+1/20N HCl(35°C) 中で48h、浸漬試験を行った。

(3) 海水浸漬試験：実際の海水環境における耐食性を評価するために海水中の実地試験を行った。試験片は Fig. 2 に示すもので、バフ仕上げして、水洗、脱脂、乾燥した後、真鍮のボルト、ナット、絶縁用のベークライトのワッシャとブッシュを用いて、鉄製の枠にセットした。試験場所は兵庫県明石市の沖合で、1ヶ月および2ヶ月の暴露試験を行った。

2.3 実験結果

Fig. 3 に各種ステンレス鋼の 3% NaCl+1/20 M Na₂SO₄ 溶液中のアノード分極曲線を示す。孔食電位は(貴)SUS 329 J1>30Cr-2Mo 鋼>Carpenter 20Cb>316>304>20Cr-18Ni-0.3Ti 鋼(卑)の順序になる。孔食電位、孔食停止電位、 $V_c' - V_p'$ についてのまとめを Table 3 に示す。SUS 329 J1, 30Cr-2Mo 鋼の孔食電

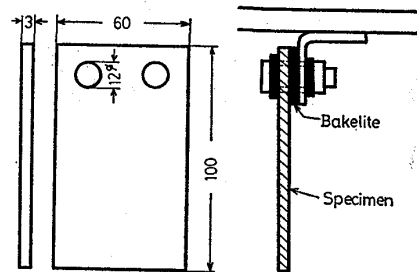


Fig. 2. Specimen dimensions for long-term field test in sea water. (mm)

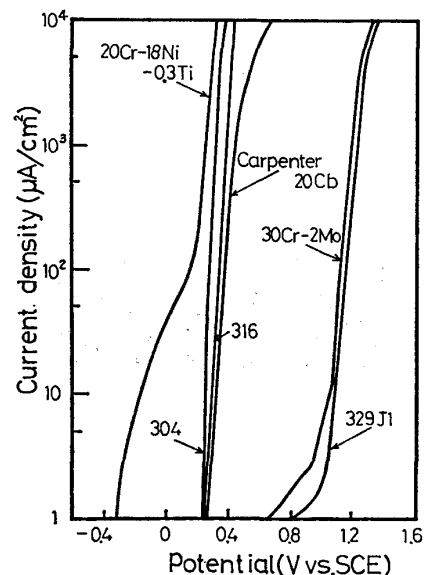


Fig. 3. Anodic polarization curves for stainless steels in the aerated solution of 3% NaCl + 1/20M Na₂SO₄ at 35°C.

位は各々 1 145, 1 115 mV(vs. SCE) ときわめて高く、これらの腐食電位は max 200 mV 前後のことから、自然浸漬状態で、表面がクリーンである限り、孔食の生じ難いことを意味している。また、 $V_c' - V_p'$ の小さい程、

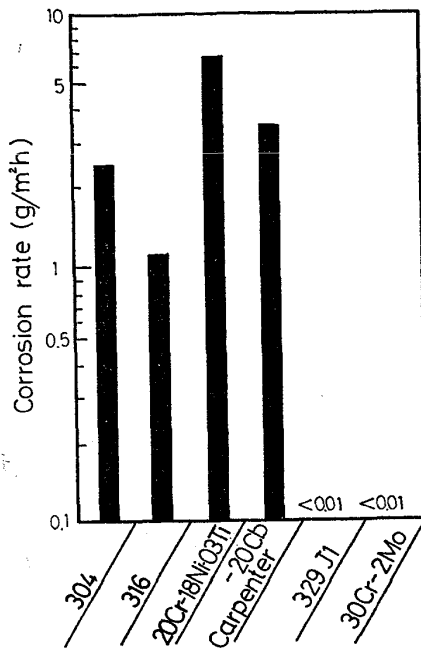


Fig. 4. Immersion test results of stainless steels in ferric chloride solution. ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 50 g/l + 1/20N HCl, 35°C)

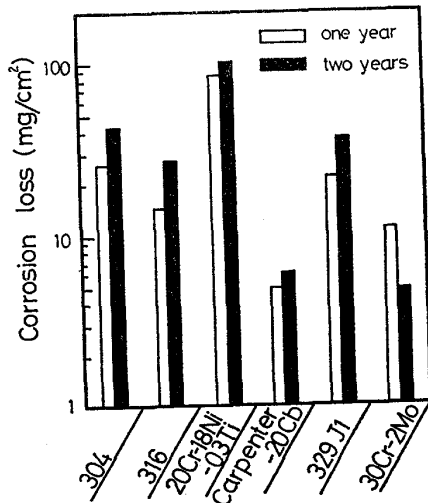


Fig. 5. Immersion test results of stainless steels in sea water.

耐隙間腐食性が良好なことが B. E. WILDE²⁾ により提唱されているが、今回のデータでは耐孔食性の優れた SUS 329J1 および 30Cr-2Mo 鋼の値が著しく大きい。

Fig. 4 は塩化第二鉄溶液中の浸漬試験の結果である。孔食電位の高い 329 J1 および 30Cr-2Mo 鋼には孔食はみられない。他の 4 鋼種においては、いずれも著しい孔食が発生している。以上の結果、SUS 329 J1 および 30Cr-2Mo 鋼は耐孔食性が著しく優れることから、実際の海水に対しても耐海水性が良好であろうと予想された。

Steel	Test duration (year)	
	1	2
304		
316		
20Cr-18Ni-0.3Ti		
Carpenter20-Cb		
329 J1		
30Cr-2Mo		

100mm

Photo. 1. Post-test appearance of specimens in sea water.

しかし、明石市の沖合で海水暴露試験を行つたところ、予想に反して 329 J1 および 30Cr-2Mo 鋼にもかなりの局部腐食が発生している (Fig. 5)。海水暴露における腐食量と暴露位置の関係については、腐食量は常時海水浸漬部が一番大きく、次に干潮帯、飛沫帯の順となつており、通常、炭素鋼などで見られる腐食傾向と逆になつている。

腐食量は、大部分隙間腐食に基因している。Photo. 1 に示すように、隙間腐食はペークライトと金属との間で最も激しく、次に貝類の付着部に発生している。腐食量は Carpenter 20 Cb が最小であるが、他の鋼種同様、かなりの隙間腐食を呈している。耐孔食鋼の SUS 329 J1 および 30Cr-2Mo 鋼の隙間腐食は予想外に大きく、このことから、孔食電位や塩化第二鉄溶液による浸漬試験の結果と隙間腐食が主原因となる海水腐食との間には相関性がほとんど無いことが理解される。また、 $V_p - V_p'$ と海水暴露試験結果の間にも相関性が見出せない。

以上のことから、海水に強いステンレス鋼を開発する

Table 4. Kinds of activated carbon used.

Kind of activated carbon	Particle size	Activation	Apparent specific gravity (g/l)	pH	Impurities (%)	
					Cl	Fe
A	50%, under 325mesh	Activated by steam	330	9.0	<0.15	<0.1
B	80%, under 200mesh	Activated by ZnCl ₂	270	6.5	0.020	0.015
C	〃	Activated by steam	302	7.0	0.015	0.010

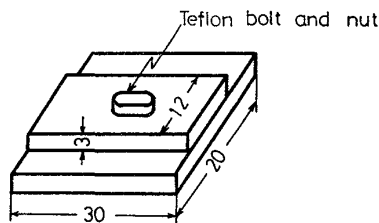


Fig. 6. Specimen dimension for crevice corrosion test. (mm)

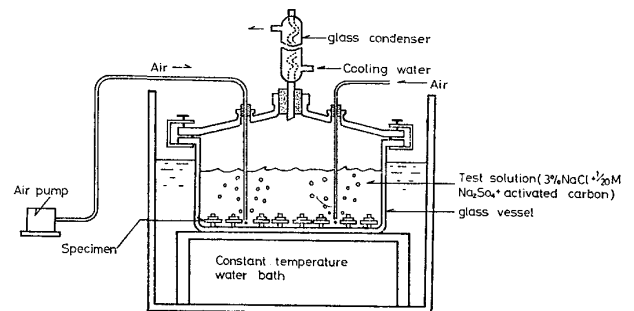


Fig. 7. Crevice corrosion test apparatus.

ためには、実地海水浸漬試験と相関性の高い実験室的隙間腐食試験方法を開発する必要があり、以下その検討を行った。

3. 実験室的隙間腐食試験法の開発

Fig. 6 に示す隙間腐食試験片を用いて、3% NaCl + 1/20M Na₂SO₄ 溶液中におけるステンレス鋼の隙間腐食に及ぼす活性炭とその種類、溶液の pH の影響を検討した。なお、活性炭導入の理由は、活性炭の触媒酸化作用に注目したため、この性質を利用した試験法としては著者らによる硫黄露点腐食試験法³⁾、G. AGAVIO ら⁴⁾による大気暴露試験法とがある。

3.1 実験方法

Table 2 に示す供試材を用いて、下記の方法により隙間腐食に及ぼす活性炭の影響を検討した。

(1) 吹込みガスおよび活性炭導入の影響：使用した溶液は 3% NaCl + 1/20M Na₂SO₄ 溶液 (pH 5, 60°C) で、本実験に用いた活性炭は Table 4 の A 炭である。活性炭の混合割合は重量比で水溶液 5 に対して活性炭 2 とした。この重量比で混合すれば、隙間腐食試験片の隙間の外側を活性炭で十分覆い、空気あるいは酸素ガスを吹込むことにより十分酸素が補給される状態にある。試験装置を Fig. 7 に示す。

(2) 活性炭を含有する水溶液の pH の影響：3% NaCl + 1/20M Na₂SO₄ + 活性炭水溶液の pH を 1, 3, 5 と変化させたときの隙間腐食量の変化について検討した。

(3) 隙間腐食に及ぼす活性炭の種類の影響：実験に

用いた各種の活性炭は Table 4 に示す 3 種である。試験溶液は、2000 ppmCl⁻ + 活性炭溶液で、pH 5 に調整し、60°C、空気吹込、30 日間の腐食試験。活性炭と水溶液との混合比は、重量比で水溶液 5 に対して、活性炭 1 の割合で混合した。

3.2 実験結果

Table 5 は 3% NaCl + 1/20M Na₂SO₄ 溶液 (pH 5 60°C) 中における SUS 316 および 14Cr-19Ni-3Mo-0.1Ti 鋼の隙間腐食試験結果である。3% NaCl + 1/20M Na₂SO₄ 溶液に活性炭を混合し、空気あるいは酸素を吹込むと活性炭を添加しない場合にくらべて、隙間腐食が著しく加速される。

Fig. 8 は 3% NaCl + 1/20M Na₂SO₄ + 活性炭溶液 (pH 5, 35°C, 酸素吹込) 中、10 日間の隙間腐食試験結果である。この条件下では、酸素の供給が十分であつたためか、短期間で各鋼とも著しい隙間腐食を呈した。20Cr-18Ni-0.3Ti 鋼および 304 の腐食が激しいが、329J1 もかなり激しい隙間腐食を発生している。

Fig. 5 に示される海水浸漬試験の結果と Fig. 8 に示される活性炭を利用した隙間腐食試験の結果との相関をまとめると Fig. 9 のようになる。隙間腐食量に関して、両者の間には従来の孔食試験の結果には見られなかつた良好な相関関係が見られる。

Fig. 10 は 3% NaCl + 1/20M Na₂SO₄ + 活性炭溶液 (35°C, 空気吹込) 中におけるステンレス鋼の隙間腐食に及ぼす溶液の pH の影響である。いずれのステンレス

Table 5. Effect of test environments on crevice corrosion of stainless steels (60°C, 20days).

Steel	Soln. A* Ar bubbled		Soln. A O ₂ bubbled		Soln. B** Aerated		Soln. B O ₂ bubbled	
	Weight loss (mg)	Crevice attack***	Weight loss (mg)	Crevice attack	Weight loss (mg)	Crevice attack	Weight loss (mg)	Crevice attack
316	1.3	○	1.0	○	1.6	○	4.2	×
14Cr-19Ni-3Mo-0.1Ti	no test	no test	8.3	×	23.5	×	157.3	×

* Soln. A : 3%NaCl+1/20M Na₂SO₄, pH 5
 ** Soln. B : 3%NaCl+1/20M Na₂SO₄+activated carbon, pH 5
 *** Crevice attack : ○<×<×<×<×××, ○ : no crevice attack

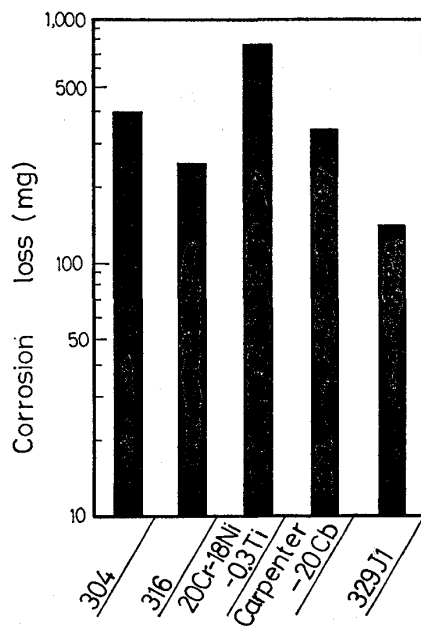


Fig. 8. Results of laboratory crevice corrosion test of stainless steels. (3% NaCl+1/20 M Na₂SO₄+activated carbon, 35°C, 10 days, oxygen bubbled)

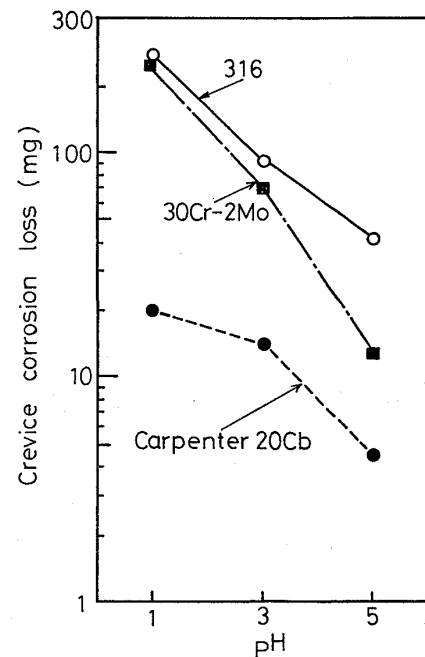


Fig. 10. Effect of pH on crevice corrosion of stainless steels in the solution of 3% NaCl+1/20M Na₂SO₄+activated carbon at 35°C.

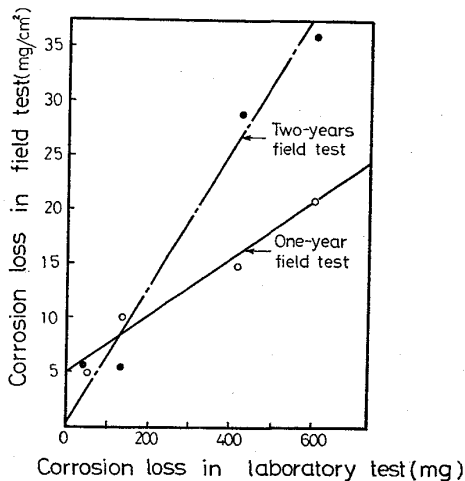


Fig. 9. Correlation between laboratory and field corrosion test results of stainless steels.

鋼とも、溶液の pH が下がる程、隙間腐食が増大する傾向にある。しかし、H. P. LECKIE⁴⁾らは、0.1N NaCl 溶液における SUS 304 の孔食電位は、pH 1~8 の間で、溶液の pH の影響をほとんど受けないことを報告している。すなわち、清浄な金属表面に生成する不働態皮膜の Cl⁻ イオンに対する抵抗性を示す孔食電位に対する pH の影響は隙間内における Cl⁻ イオンによる不働態皮膜の破壊と、これに引続いて起こる活性溶解が関与する隙間腐食量に対する、pH の影響とは著しく異なることを示す。以上の結果は、いずれも活性炭 A を用いて得られた。

隙間腐食の加速作用について、活性炭の種類の影響を以下に検討した。活性炭を重量比で水溶液 5 に対し 1 の割合で含有する Cl⁻ イオン 2000 ppm の溶液 (pH 5,

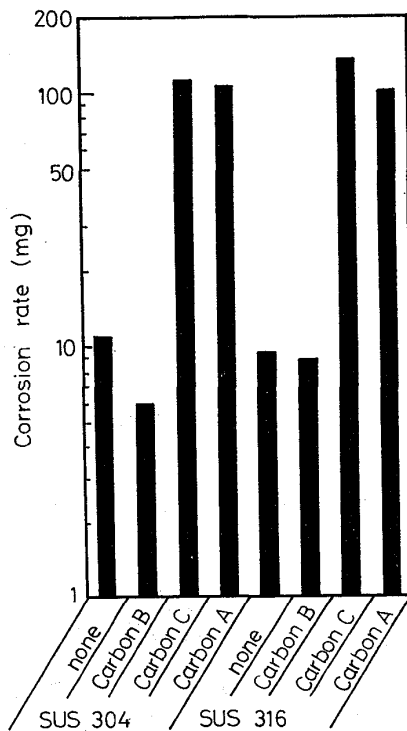


Fig. 11. Effect of kinds of activated carbon on the corrosion of stainless steels in the solution containing Cl⁻ of 2000 ppm with or without activated carbon. (pH 5, 60°C, aerated, 30 days)

60°C)において、活性炭としてAおよびC炭を用いた溶液では SUS 304L および 316L の隙間腐食は著しく大きい、活性炭Bの場合には、活性炭による隙間腐食の加速はほとんど見られない (Fig. 11)。

活性炭の種類によつて隙間腐食量が相違する理由は明確ではないが、一般的に水蒸気炭 (Table 4 のAおよびC炭) と塩化亜鉛炭 (B炭) とは製造条件が違うため、活性炭表面の各種の物性に差異を生じ、特に化学的な特性はかなり異なる。

すなわち、結晶構造から見た炭素の骨格や炭素表面的性質と介在する亜鉛などの無機物の影響などにより、塩化亜鉛炭の場合には溶液中の溶存酸素と反応して、酸素濃度を減少させる傾向が強い。これらの物性面の差異により、水蒸気法による活性炭を用いないと、カソードの隙間外における還元反応 ($O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$) が抑制され、隙間腐食の加速効果が低減するものと考えられる。

なお、本法により試験をする溶液中に活性炭に吸着される物質を含むか、あるいは固形物などの存在により空気の分散状態が不十分となるような場合には本法による加速効果が低下することがあり得る。したがつて、

3%Na-Cl 水溶液を標準物質として比較しながら検討することが望ましい。

4. 活性炭によつて加速されるステンレス鋼の隙間腐食機構

塩化第二鉄溶液浸漬試験と海水浸漬試験との相関性はほとんどなく、今回開発した活性炭を利用した隙間腐食試験法が実地海水暴露試験と相関性が高いことは既に記述した通りである。本章においては、この理由を明らかにするために、塩化第二鉄溶液および活性炭含有の溶液中でのステンレス鋼の腐食電位を測定した。

4.1 供試材

用いた材料は Table 2 に示す SUS 316, 329 J 1 および 25Cr-6Ni-3Mo 鋼で、試験片の表面状態はいずれもエメリ研磨紙 No. 320 で研磨したものである。

4.2 実験方法

(1) 塩化第二鉄溶液中の腐食電位の測定 : 50 g/l FeCl₃·6H₂O + 1/20N HCl 溶液 (50°C) 中におけるステンレス鋼の腐食電位の経時変化を測定した。また、上記溶液中における各鋼種の腐食電位の違いを明らかにするために、上記塩化第二鉄溶液の Cl⁻ イオン濃度と pH とを同一にした 0.5M NaCl (pH 1, 50°C) 中でアノード分極曲線も測定した。

(2) 活性炭含有塩化物溶液中の腐食電位の測定 : 3% NaCl, 3% NaCl + 1/20M Na₂SO₄ 溶液に活性炭を混合させた場合、ステンレス鋼の腐食電位の変化を、活性炭の種類、溶液の pH の関連で検討した。

4.3 実験結果

Fig. 12 に塩化第二鉄溶液中のステンレス鋼の腐食電位を示す。各鋼種の腐食電位は、316 が 50 mV, 329 J 1 で 200 mV, 25Cr-6Ni-3Mo 鋼で 600 mV 前後になつており、鋼種によつて腐食電位が著しく異なる。

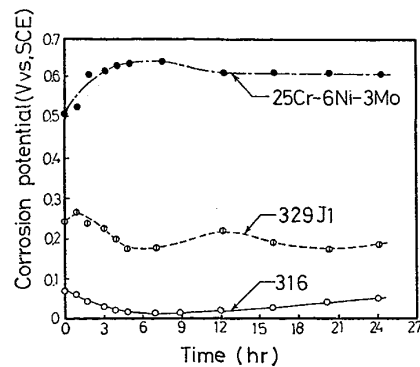


Fig. 12. Corrosion potential-time curves for stainless steels in the solution of 50 g/l FeCl₃·6H₂O + 1/20N HCl.

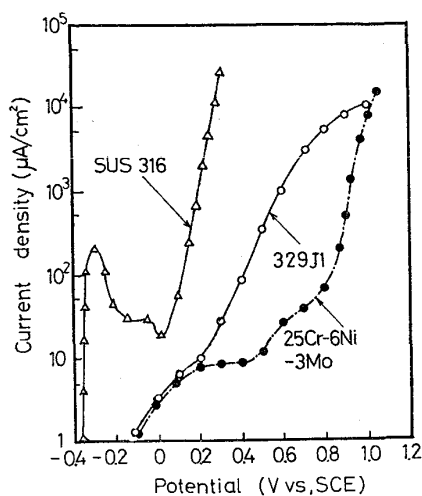


Fig. 13. Anodic polarization curves for stainless steels in the solution of 0.5M NaCl. (pH 1, 50°C)

このように鋼種によつて、塩化第二鉄溶液中の腐食電位が異なるのは、腐食電位が $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ の還元反応のみによつてのみ決まるのではなく、アノード溶解反応の影響をうけるためと考えられる。Fig. 13 は塩化第二鉄溶液と同一の Cl^- イオン濃度および pH にして、 Fe^{3+} イオンを除いた溶液中での各鋼種のアノード分極曲線を示すものである。このように、アノード分極曲線における不働態膜破壊にもとづく電流の立上り電位は、(貴) 25Cr-6Ni-3Mo 鋼 > 329J1 > 316(卑) の順序となり、これが塩化第二鉄溶液中での各鋼種の腐食電位の相異に反映されている。

以上の結果より、塩化第二鉄溶液の浸漬試験では、溶液の pH が約 1 ときわめて低いため、各鋼種の腐食電位はアノード分極曲線の影響をうけ、各々異なつた値となり、電気化学的には同一の腐食環境で試験していることにはならないことが判明した。

鋼の腐食電位に及ぼす活性炭の影響について次に記述する。3% NaCl 溶液あるいは 3% NaCl + 1/20M Na_2SO_4 溶液に活性炭を含む溶液(溶液:活性炭の重量比=5:2)中において、SUS 316 の腐食電位は 25°C で 150 mV 前後であり、活性炭を含有しない溶液中の -100 mV 前後にくらべ、約 350 mV 程高くなつている (Fig. 14)。腐食電位に関しては、3% NaCl と 3% NaCl + 1/20M Na_2SO_4 との間にはほとんど差が見出せない。ただし、実際の海水中では SO_4^{2-} イオンがかなり含有されており、また、隙間腐食がいつたん発生し、成長しつつある過程においては、 SO_4^{2-} イオンによるアノード溶解の促進が報告されていることから、隙間腐食の試験溶液としては、3% NaCl + 1/20M Na_2SO_4 に活

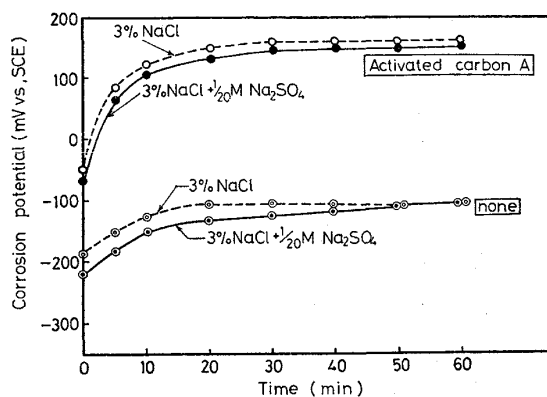


Fig. 14. Corrosion potential-time curves for SUS 316 in the chloride solutions with or without activated carbon at 25°C. (Mixing ratio in weight : solution : activated carbon = 5 : 2)

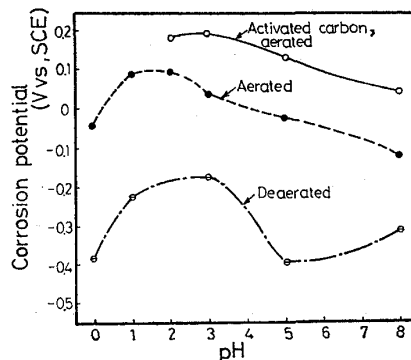


Fig. 15. Effect of pH of the solution of 3% NaCl + 1/20M Na_2SO_4 with or without activated carbon on the corrosion potential of 25Cr-6Ni-3Mo.

性炭を含有させた溶液のほうが望ましい。

3% NaCl + 1/20M Na_2SO_4 溶液の pH と 25Cr-6Ni-3Mo 鋼の腐食電位との関係を Fig. 15 に示す。各 pH の溶液において、活性炭を含有する溶液中においては、25Cr-6Ni-3Mo 鋼の腐食電位が約 200 mV 程、活性炭を含有しない溶液にくらべ高くなつている。

活性炭の種類によつても、活性炭含有液中の鋼の腐食電位は異なる。3% NaCl + 活性炭溶液(水溶液:活性炭の重量比=5:1, 25°C)中での SUS 316 の腐食電位は、(貴)活性炭 A > 活性炭 B > 活性炭無し(卑)の順序となる (Fig. 16)。また、 Cl^- イオンを 2000 ppm 含む溶液中でも、(貴)活性炭 A, 活性炭 C > 活性炭 B > 活性炭無し(卑)の順序となる (Fig. 17)。

上述の結果より、活性炭による隙間腐食促進の機構は Fig. 18 のように考えられる。図中のアノード分極曲線の実線は隙間腐食の発生直前の隙間部のアノード分極曲線であり、点線は隙間腐食が発生した後、溶液の pH 降

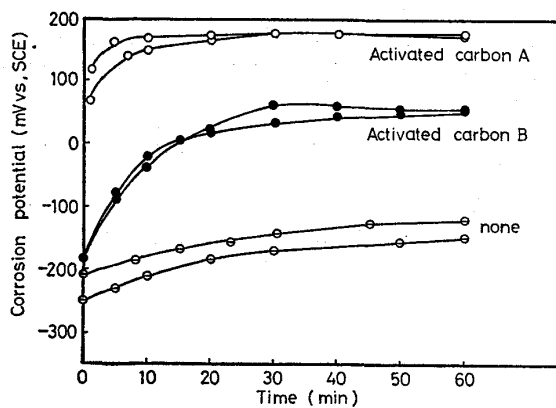


Fig. 16. Corrosion potential-time curves for SUS 316 in the solution of 3% NaCl with or without activated carbon at 25°C. (Mixing ratio in weight : solution : activated carbon = 5 : 1)

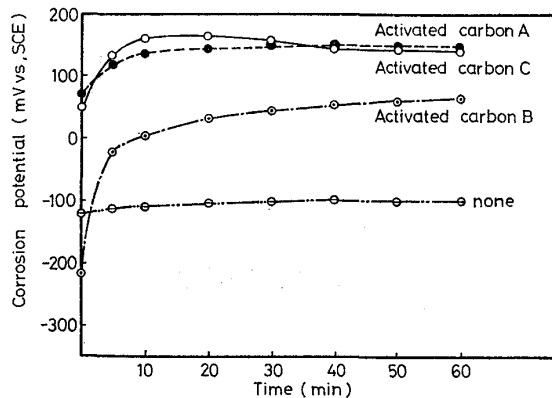


Fig. 17. Corrosion potential-time curves for SUS 316L in the solution containing Cl⁻ of 2000 ppm with or without activated carbon at 25°C. (Mixing ratio in weight : solution : activated carbon = 5 : 1)

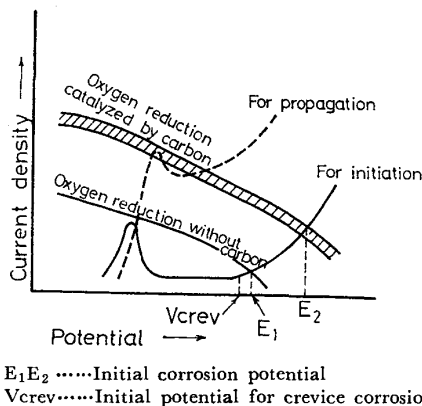


Fig. 18. Mechanism of crevice corrosion of stainless steel accelerated by activated carbon.

下および Cl⁻ イオンの濃縮が起こっている隙間部のアノード分極曲線である。一方、腐食電池のカソードである隙間外においては、

酸素の還元反応 ($O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$) が進行する。Fig. 18 中の斜線で示すように、酸素の還元反応は、活性炭の導入により著しく促進される。この結果が腐食電位の貴電位への変化となつてあらわれる。

海水中におけるステンレス鋼の腐食電位は、海水流速の増大や金属表面上の不動態皮膜の成長により経時的には貴な電位方向に変化するが、活性炭による腐食電位の変化のほうがはるかに急激で大きい。活性炭表面によるカソード還元反応の促進により、腐食電位は短期間に E₂ の電位に到達する。この電位は自然状態で達する腐食電位 E₁ よりも高く、隙間腐食の発生電位 V_{crev} より貴なため、隙間腐食が発生する。いつたん、隙間腐食が発生すると、隙間内のアノード分極挙動の変化により、隙間内の溶解反応は活性領域内で進行することになるが、この場合も腐食反応はカソード反応律速であるので、活性炭含有の場合のほうがはるかに腐食量が大きい。

以上の事柄をまとめると、隙間の外側をとりまく活性炭の表面においては、酸素の還元反応が促進される。この結果、鋼の腐食電位は大幅に貴電位方向に変化し、隙間腐食の感受性を高める。従つて、活性炭を含有した溶液中において隙間腐食の発生のない材料は実際の海水においてもほぼ安心して使用できると思われる。

5. 結 言

(1) オーステナイト系、二相系および高 Cr フェライト系ステンレス鋼における孔食電位あるいは塩化第二鉄溶液中の浸漬試験の結果と長期間の海水浸漬の試験結果とは良好な相関性が見出せなかつた。この理由は、後者の海水浸漬試験においては、孔食よりはむしろ隙間腐食のほうが優先して起こっているためと考えられる。

(2) 活性炭を利用した 3% NaCl + 1/20M Na₂SO₄ + 活性炭溶液中における隙間腐食試験 (溶液と活性炭との混合比 : 溶液 活性炭 = 5 : 2 の重量比、板状試験片を 2 枚重ねた隙間腐食試験片使用) はステンレス鋼の海水に対する耐隙間腐食性を短期日に評価でき、しかも 1 ~ 2 年にわたる海水浸漬試験の結果と良好な相関性を示す。

(3) 隙間腐食試験における活性炭の役割は、隙間外の表面を活性炭で覆うことにより有効なカソード表面積を増大させ、かつ酸素の還元反応を促進させる。その結果、腐食電位は大幅に貴電位方向に変化し、隙間腐食の発生および成長の両過程を促進する。

また、活性炭を含有する溶液の pH の低い程、ステンレス鋼の隙間腐食が大きい。活性炭としては、ZnCl₂ 賦

活よりも水蒸気賦活を受けた活性炭のほうが隙間腐食試験には望ましい (例えば活性炭AまたはC (Table 4)).

(4) この試験法を用いて, 耐海水性の評価および耐海水性ステンレス鋼の開発が可能と思われる.

文 献

1) 鈴木紹夫: 学振 97 委員会ステンレス鋼分科会資

料 No. 48-2-1

- 2) B. W. WILDE : Corrosion, 28 (1972), p. 283
- 3) 小若正倫, 諸石大司, 長野博夫: 日本金属学会誌, 34 (1970), p. 112
- 4) G. AGABIO and A. TAMBA : Brit, Corros, J. 5 (1970), p. 112
- 5) H. P. LEKIE and H. H. UHLIG : J. Electrochem. Soc., 113 (1966), p. 1262.