

討22 耐孔食フェライトステンレス鋼における合金元素の効果の確率過程論による解析

阪大工 ○柴田俊夫, 北大工 竹山太郎

1. 緒言

フェライトステンレス鋼は省ニッケル耐食鋼としての親交, ならびに極低C, N鋼精錬技術の発展とが相まって脚光をあびており, その耐食性に関する研究も多い。耐食性としては耐孔食性が重要であり、これを改善するにはCr, Moが顕著な寄与をすることが古くから知られている。

添加合金元素によるステンレス鋼の耐孔食性の向上は, その不働態皮膜の厚さ, あるいは組成, 構造の変化によってもたらされるとする説と, 孔食発生時の溶解過程あるいは皮膜の再形成過程の変化を重視する説とがある。前者は最近の表面皮膜キャラクタリゼーション技術の進歩によって直接検証できるようになってきたが, 耐孔食性向上の原因を不働態皮膜の性質の変化のみに帰することはできないことが明らかになりつつある。したがって後者の溶解あるいは皮膜再形成過程について改めて詳細な解析が必要となってきたと考えられる。

本論文においては, 孔食現象が確率的性質を有することに着目し, 孔食の発生と再不働態化による死滅を出生死滅確率過程として解析し, フェライトステンレス鋼における耐孔食寄与元素であるCr, Mo, Ti, Nb, が孔食発生と死滅のいずれの過程に寄与するかを明らかにすることを試みた。

2. 孔食の出生死滅確率過程論

孔食が時間的にも空間的にもランダムに発生することは古くから知られている。たとえば孔食の二次元分布がポアソン分布に従うことはEvansらによってすでに1930年代に明らかに工れている。われわれは孔食電位の分布が正規分布に従うことや, 一定電位における孔食発生誘導時間がみずんだ非対称な分布となることを観測し, これらを確率過程論によって説明できることを示した²⁾³⁾⁴⁾。これまでの解析においては孔食の発生にのみ着目してきた。しかしながら硫酸イオンの存在しない場合においてさえも, Metzger⁵⁾やWood⁶⁾の観測しているように, 皮膜形成時に皮膜破壊と再形成が生起していることが認められることから, 孔食においても発生と死滅が同時に生起していることを考える必要がある。事実いくつか孔食が発生しても, そのうちの少数のみが生き残り, 2つりた大きさを有する孔食に成長する例はしばしば認められる。

したがって孔食の確率過程は, 上述の孔食発生と死滅の両過程を考慮することによって, 図1のシヤノン図に示したように, 非孔食状態と孔食状態間を死滅の推移確率 λ と出生の推移確率 μ とで推移する出生死滅確率過程(Birth and Death Stochastic Process)として記述される。この過程は試片の生存確率を $P(t)$ として,

$$P'(t) = -\lambda P(t) + \mu(1-P(t)) \quad (1)$$

によって表わされる。 λ は死滅の推移確率であり, 物理的には孔食発生速度に対応し, μ は出生の推移確率であり, 物理的には孔食の再不働態化速度に対応する。孔食に着目すると前者が出生, 後者が死滅過程となる。

1)式を $t=t_0$ において $P(t_0)=1$ の条件のもとで積分すると,

$$P(t) = \mu/(\lambda + \mu) + (\lambda/(\lambda + \mu)) \exp(-(\lambda + \mu)(t - t_0)) \quad (2)$$

となる。

これまでの解析においては孔食の再不働態化も考慮していなかった³⁾⁴⁾ による死滅を不考慮シヤノン図。

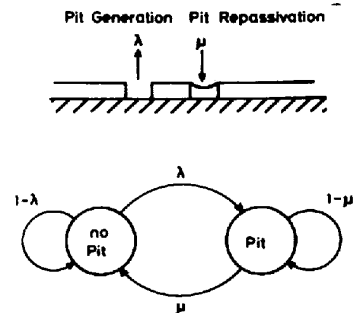


図1 孔食の発生と再不働態化

が、この場合は(2)式に $\mu=0$ を代入し、次の(3)式となる。

$$P(t) = \exp(-\lambda(t-t_0)) \quad (3)$$

この式は当然のことながら既報³⁾⁴⁾において示した単純死滅確率過程の式と一致する。

出生死滅確率過程の特徴は、(2)式に示されようように、残存確率の時間的変化が、2項からなる点にある。第1項は時間依存性を示す項、定数項であり、第2項が時間依存項である。そのため残存確率 $P(t)$ の測定値を縦軸を対数軸として横軸を時間軸としてプロットすると、出生死滅確率過程に従う場合は、曲線が得られ、単純死滅確率過程に従う場合は(3)式の単純死滅確率過程に従うと結論することが出来る。

$\ln P(t) \sim t$ が曲線に従う場合、すなわち出生死滅確率過程に従う場合には、図2に示した図式解法によって、 λ, μ, t_0 を求めることが出来る。すなわち半対数紙上縦対数軸上に $P(t)$ を横時間軸上に t をとると、図2の上図のように下に凸の曲線が得られる。長時間後には横軸に平行な直線が得られ、この値は(2)式の第1項に相当する。 $(\because \lim_{t \rightarrow \infty} P(t) = \mu/(\lambda+\mu) \cdots t)$ 。このようにして得られた第1項の $P(t)$ より差(引き、図2下図のように、再び半対数紙上にプロットする。

$$\ln(P(t) - \mu/(\lambda+\mu)) = \ln(\lambda/(\lambda+\mu)) - (\lambda+\mu)(t-t_0) \quad (5)$$

であるので、直線が得られ、その切片より $\lambda/(\lambda+\mu)$ を、その傾きより $(\lambda+\mu)$ を得ることが出来る。また直線と $\ln(\lambda/(\lambda+\mu))$ との交点より t_0 の値が得られる。得られた $\mu/(\lambda+\mu), \lambda/(\lambda+\mu), \lambda+\mu$ の値から、 λ, μ を一義的に決定することが出来る。すなわち一定電位における $P(t)$ の分布を上述の方法によって解析することにより、 λ, μ を電位の関数として求めることが出来る。

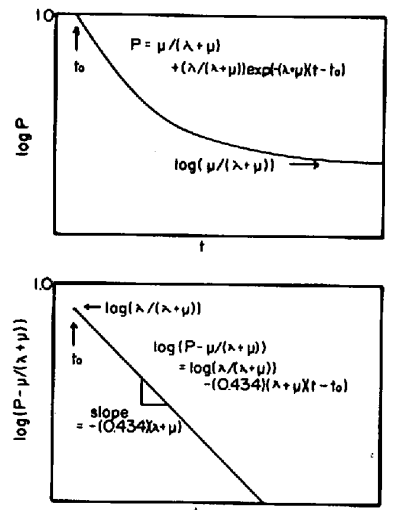


図2 P(t)の測定値から、 λ, μ, t_0 を決定する図式解法

3. 実験

孔食電位および一定電位における孔食発生誘導時間の測定には、すでに報告した多変式孔食試験装置²⁾³⁾を用いた。実験手法も既報³⁾⁴⁾と同様である。

用いた試料の組成を表1に示した。17Cr系と18Cr系の2鋼種を用い、それぞれTi, Mo, Nb含有量の異なった鋼について検討した。試片はいずれも2mm厚の板材から10x10mm角の小試片として約200個切り出し、表面を4/0エメリー紙にて研磨して、一面を試験表面とした。試験溶液は3.5% NaCl溶液であり、窒素飽和条件で実験した。実験温度は主として30℃を用い、必要に応じて30℃以下の温度を数点選り温度依存性について検討した。

4. 実験結果と考察

図3および図4に、孔食電位の測定値の累積確率を正規確率紙にプロットした結果を示した。図3は17Cr系、図4は18Cr系についての結果である。

孔食電位の測定値の

表1 Chemical composition (wt%)

SUS Designation	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ti	Nb
SUS430, 17Cr	.049	.512	.55	.032	.005	16.39	.004	.001	
430R, 17Cr-.2Ti	.006	.150	1.32	.037	.005	16.69	.003	.184	
SUS434, 17Cr-1Mo	.053	.402	.54	.034	.007	16.46	1.038		
18Cr	.008	.01	.021	.003	.004	18.5			
18Cr-2Mo	.011	.01	.010	.002	.004	18.8	1.95		
18Cr-2Nb	.011	.01	.014	.004	.004	18.5			1.93

分布は、いずれも正規確率紙上に直線となり、したがって正規分布に従うと結論される。なお詳細にみてみると卑電位側にすそが認められるところからして、厳密には正規分布に従っていない。ワイブル分布への適合の可能性があると他に述べた⁹⁾。

$P = 50\%$ の中央値を分布の代表値として、各鋼の孔食電位の順序を比較すると、図3、図4から明らかのように、

$$17Cr < 17Cr-Ti < 17Cr-Mo < 18Cr < 18Cr-Mo < 18Cr-2Nb$$

となる。

図5に一定電位における孔食発生誘導時間の測定値のヒストグラムの一例を示した。図にみられるように孔食発生誘導時間の分布は非対称な、正にひずんだ分布となる。これらの結果は2節で述べた孔食の出生死滅確率過程論によって解析される。

図6は各電位において得られた孔食発生誘導時間分布を生存確率として表わし時間の関数としてプロットした一例である。いずれの電位においても、直線ではなく下に凸の曲線となっており、これがわかる。

この事実を2節で述べたように、孔食発生が単純出生過程ではなく、出生死滅確率過程に従って生起していることを意味している。そこで図2に示した図式解法に従って、各電位における λ , μ , τ_0 を求めた。

図5中の実線は図式解法によって求めた λ , μ , τ_0 を(2)式に代入して計算した値に基づいて描いたものであって、実測値の各点は当然のことながら実線の上に乗っている。同様な解析を他の鋼についても行う、各鋼についての λ , μ を電位の関数として求め、それらの結果を図6、および図7にまとめて示した。図6は17Cr系についての結果であり、図7は18Cr系についての結果である。

図6および図7の結果から、いずれの鋼種においても孔食発生速度 λ の電位依存性は大きく、再不働能化速度 μ は電位依存性を示さなことが明らかとなった。同じ図中には各鋼について得られた臨界孔食電位 E_{crit} も記入してある。この E_{crit} は図10に示したように電位移動速度を考へて得られ、電位移動速度に依存しない値である。

図から明らかのように各鋼の臨界孔食電位は、ほぼ $\lambda = \mu$ の電位に対応している。すなわち孔食電位は、孔食発生速度と孔食再不働能化速度とが等しい電位であって、腐食電位が混成電位であると同様に孔食電位も動的な混成電位であると結論することが出来る。

また μ が電位依存性を示さなところからみて、孔食の再不働能化過程は、溶解生成物あるいは H_2

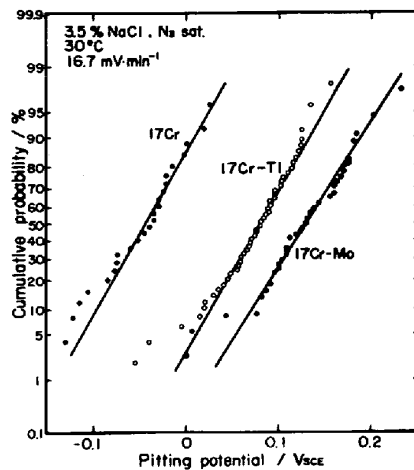


図3 孔食電位の分布

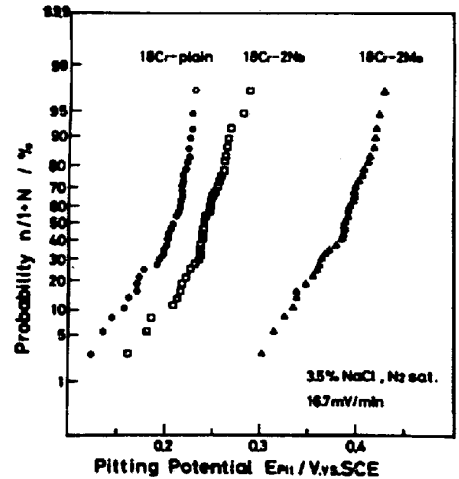


図4 孔食電位の分布

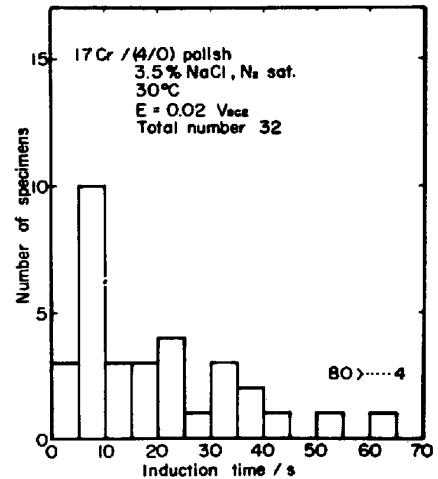


図5 孔食発生誘導時間のヒストグラム

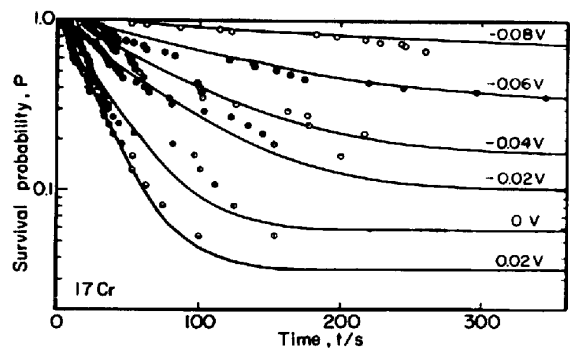


図6 生存確率の時間的変化

Cr-イオンなどの溶液内拡散によつて律速されていると考えられる。

図8, 図9の入, μ の温度依存性からも明らかのように, λ の温度依存性は大きい, μ の温度依存性は小さく約2 kcal/mole⁷である。上の事実も μ が溶液内拡散によつて律速されていることを支持している。

合金元素のうち, Cr, Ti, Nbはいずれも μ を変えずに, λ のみを減少させ, これによつて孔食電位の上昇をもたらしている。とくに17Crの μ に対するMoの寄与は大きい。18Crの μ に対するMoの影響はあまり大きくないところからみて, μ に対するMoの効果には電位依存性がある可能性がある。

図11は孔食電位に対する各元素の効果, 多変量回帰分析によつて整理した結果である。

クロム当量は, $Cr_{eq} = Cr + 4.98Ti + 1.39Mo + 0.55Nb$ と表わされた。

Tiの寄与が大きいのが特徴であつて, 何んらかの皮膜の改質が示唆される。

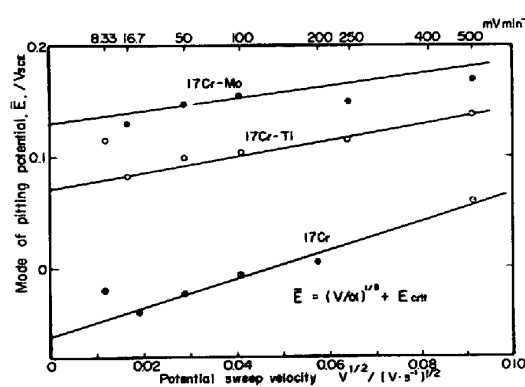


図10 孔食電位の電位掃速依存性

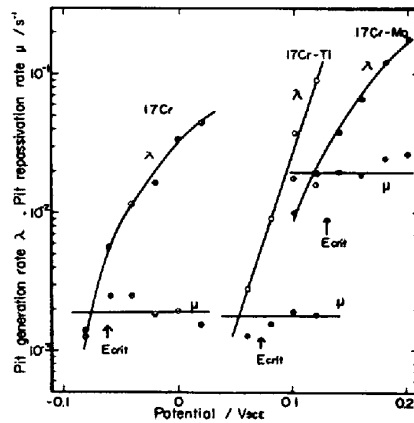


図6 λ, μ の電位依存性

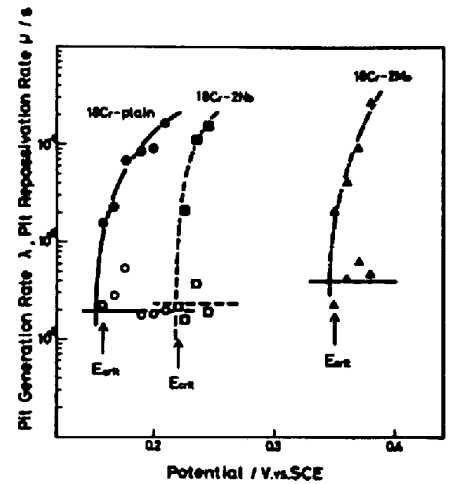


図7 λ, μ の電位依存性

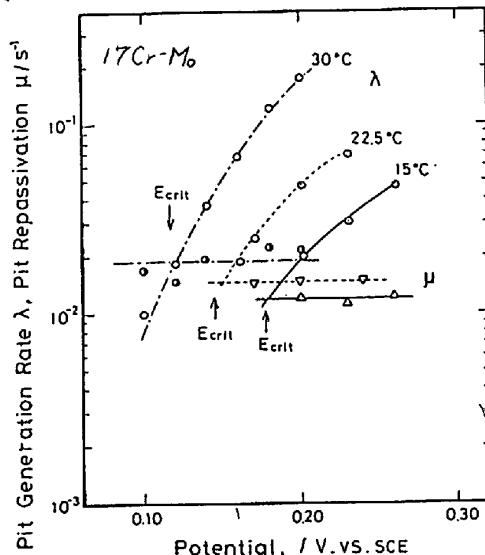


図8 λ, μ の温度依存性

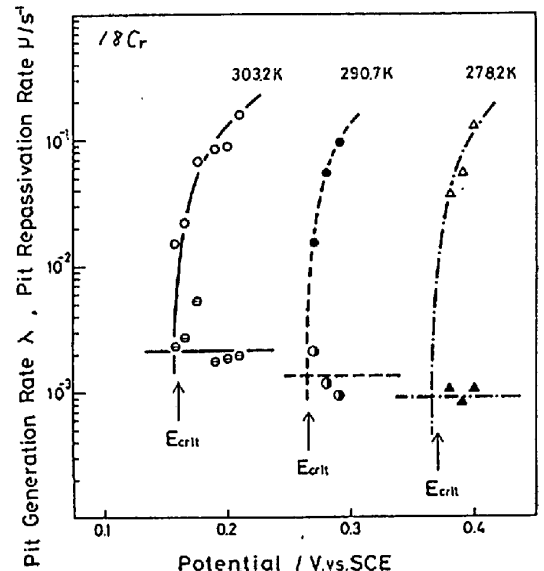


図9 λ, μ の温度依存性

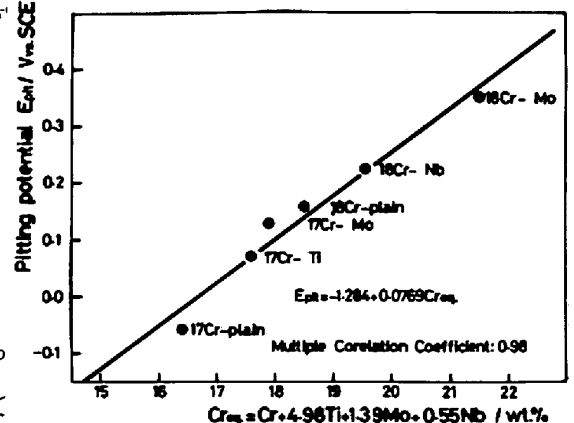


図11 孔食電位のクロム当量依存性

謝辞 試料の一部を提供下さった新日本製鉄室蘭製鉄所, ならびに実験に協力された田中良和, 大森英樹, 倉田和美君に感謝いたします。

- 1) U.R. Evans and R.B. Mears: Trans. Faraday Soc., 20, 527(1934), 2) T. Shibata and T. Takeyama: Nature, 260, 215(1976)
- 3) T. Shibata and T. Takeyama: Corrosion, 23, 243(1977), 4) 柴田俊夫, 村山太郎: 日本金属学会誌, 32, 743(1978)
- 5) J. Zlotari and M. Metzger: J. Electrochem. Soc., 119, 1479(1972), 6) G.C. Wood, et al, "Localized Corrosion", p.526(1979), NACE
- 7) T. Shibata and T. Takeyama: Proc. 8th Int. Congr. Metallic Corrosion, p.146(1981) ECHEMA, 8) 柴田俊夫, 村山太郎: 防食技術, 32, 71(1978)
- 9) 柴田俊夫: 第41回腐食防食シンポジウム「極限解析による寿命予測」資料 p.9(1982), 腐食防食協会