

討24 ステンレス鋼すきま腐食の臨界電位・発生時間の確率論的評価

東京大学工学部 辻川茂男, 張 恒(中国冶金部), 久松敬弘

1. はじめに

塩化物環境中のステンレス鋼すきま腐食の評価に用いる臨界電位として、すきま再動電位: E_R , V_{CREV} (以下 E_R), すきま腐食発生の下限電位: V_{CREV} , 及びすきま内皮膜破壊電位: $E_{Z, CREV}$ をあげうる。¹⁾ E_R , V_{CREV} の名称はその測定方法のちがれによるもので、実際に両者が一致する事実が広く見出されている。¹⁻⁴⁾ すきま腐食における $E_{Z, CREV}$ の存在は孔食における皮膜破壊電位 E_Z のそれとほぼ同じ意味のものと思われ、材料を貫通するすきま腐食という観点から問題にすべきは E_R または V_{CREV} である。一つの理想的な場合として $E_R = V_{CREV}$ であるときはこの値と実環境中構造物電位 E_{ext} との比較によりすきま腐食の生起有無を判断できる。

ところですきま腐食発生に関する電位-時間図において、

a) V_{CREV} 以上の全電位域で発生時間で $i(E \geq V_{CREV})$ が工学的に短いときは上述の評価の両で十分であり、また E_R , V_{CREV} の試験室的決定も容易である。しかし

b) て $i(E_{ext})$ が使用期間に比し長い時は $E_{ext} > E_R$, V_{CREV} である一臨界電位による評価ではすきま腐食が懸念される一場合であつても i が長いために使用可能になる。

臨界電位の測定について

c) V_{CREV} 附近での i が長い場合は E_R は求められても V_{CREV} の決定が困難で、したがって E_R との一致を確かめにくい。

d) さらに過不動態までの電位にわたって i が十分長い場合は V_{CREV} が求められないだけでなく、Cyclic polarization による通常の E_R 測定手順中のすきまの予成長を実現できないので E_R も求めえない。

b)~d) は発生時間による評価が要求される場合である。b) の実例は比較的低温の T_1 にあるといわれる⁵⁾。ステンレス鋼では固く付着したふじつばすきまにこれに相当するものがある。c) の一例は 25°C , 3% NaCl 中 444 鋼の内径 10, 外径 20 mm の環状すきまであるが、外径を 12 mm に縮めたすきまでは E_R と V_{CREV} の一致を確認することができる。以下は a) に相当する主として 80°C , 3~200% NaCl 中の 444 鋼すきまを確率論的に評価したものである。

2. 実験方法

試料は高純度フェライト系ステンレス鋼 Type 444 で、 $C+N=132\text{ ppm}$, 18.85 Cr , 1.79 Mo , 0.13 Nb である。

すきまはとくにべない場合内径 10, 外径 20 mm の環状板二枚のあわせ面からなる金属/金属-すきまである。

3. 実験結果と考察

3.1 E_R 測定値のはらつき

25°C の 3% NaCl 中での 444 鋼すきまの E_R をマイコンを用いる自動化測定法⁶⁾ により求めた。30 回の測定値の正規確率プロットを図 1 に示す。標本標準偏差 $S=15\text{ mV}$ である。 35°C の 3.5% NaCl 中で求められた再研磨処理 316 鋼の動電位法孔食電位の $S=60\text{ mV}$ ⁷⁾ に比し小さい。図 2 は動電位法すきま腐食発生電位 $V_{CREV, 50}$ (E_{corr} から $10\text{ mV}/10\text{ min}$ で階段的電位掃引して、すきま腐食電流が $50\text{ }\mu\text{A}$ をこえた電位) のプロットで、正規分布に従わずはらつきもより大きい。

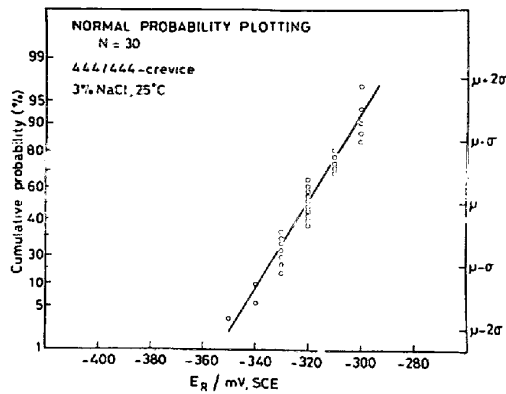


図1. E_R の正規確率プロット
(サンプル標準偏差 15 mV)

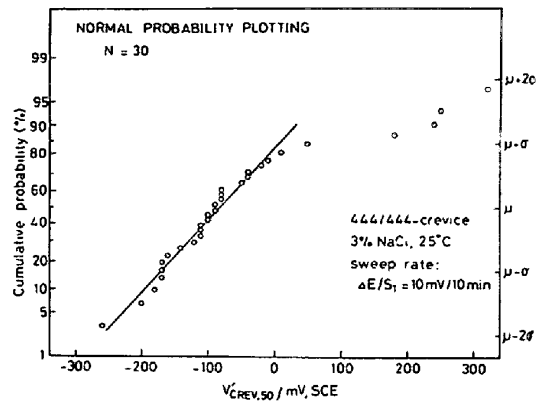


図2. 動電すきま腐食電位 $V'_{CREV,50}$ の正規確率プロット

80°Cの3, 0.3, 及び0.03% NaCl中の444鋼すきまの E_R 測定値(各測定回数7~9)はいずれも正規分布に従うと仮定され、標本標準偏差 S はそれぞれ20, 40, 及び70 mVであった。溶液中NaCl濃度が低くなるほどばらつきは大きくなっている。

3.2 すきま腐食発生時間

V_{CREV} は定電位試験を重ねて求められる。この際に考慮すべきことは、すきま腐食の発生時間、あるいはこれを防ぐための試験時間および生じたすきま腐食の成長性判定の二つである。

80°Cの3% NaCl中での444鋼すきまを E_{corr} に5分保持後所定の電位に保持したときのすきま腐食発生の経時変化を次の手順で調べた。

a) $t=30\sim900$ 分の時間、図中のプロットに付した数の試片を各電位に保持した後、すきま腐食侵食の観察された試片の割合 $F(t)$ を調べた(図3)。これらの時間内では-0.22, -0.16, 及び-0.10Vのどの電位においても $F(t)$ は t に依存せず一定であると仮定される。この値 $F(\infty)$ は、それぞれ計222, 167, および322を測定して0.18, 0.54及び1.0であった。

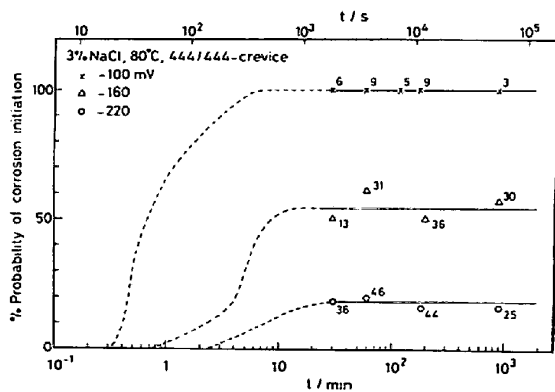


図3. すきま腐食発生率の時間依存性($t=30\sim900$ 分)

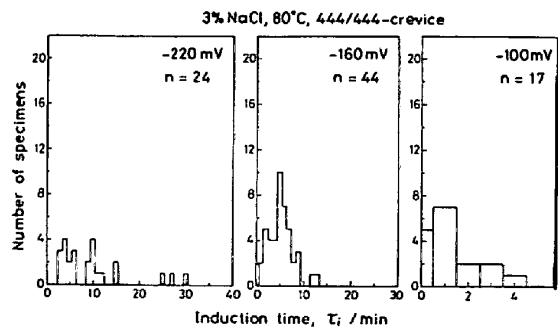


図4. すきま腐食開始時間のヒストグラム

b) 上述の試験ですきま腐食の生起を示す電流が立ち上がるまでの時間(T_i)はすべて30分以内に限られていた。

各電位毎にすきま腐食を開始した試片(n_i)における T_i のヒストグラム(図4)を示した。

c) 図4中の t_i — i ずれの電位でも30min以下である—をもつ試片数 $n(t_i \leq 30)$ に対応して、これを二える t_i — a)の結果より900min以上である—をもつ試片数 $n(t_i = \infty)$ を

$$n(t_i \leq 30) / \{n(t_i \leq 30) + n(t_i = \infty)\} = F(\infty)$$

より求め、総数 $N = n(t_i \leq 30) + n(t_i = \infty)$ の試片に関する、すきま腐食が発生しない確率 $R(t) = 1 - F(t)$ を計算したものが図5である。第1段階では $R(t) = \exp(-\lambda t)$ (λ :故障率, $const$)なる指数分布に従う。 λ の E との関係を図6に示した。図中の直線は次式であらわせる。

$$E \text{ (mV, SCE)} = 58.1 + 68.5 \log \lambda \text{ (S}^{-1}\text{)}$$

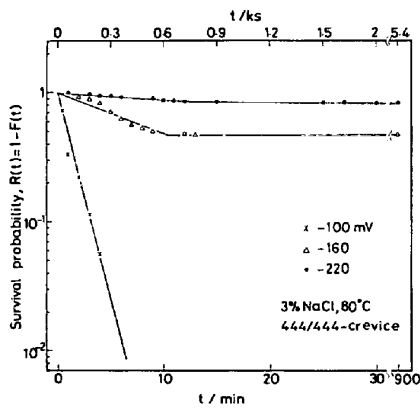


図5 すきま腐食残存率の時間変化

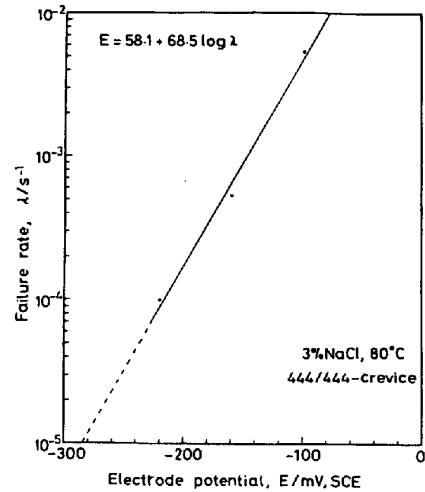


図6 第1段階の故障率の電位依存性

$E = -0.22$ と -0.16 V では30分以内に $R(\infty) = 1 - F(\infty)$, 故障率 $\lambda_2 = 0$ の第2段階に入る。臨界電位近傍におけるこのような第2段階の存在によって試験時間900min(15h)は十分な時間であるといえる。

3.3 すきま腐食の成長性判定

80°C, 3% NaCl, -0.22 V に15h保持した25ヶ試片におけるすきま内最大侵食深さの分布は図7中の○印のようである。臨界侵食深さ h_c 約40 μ mをこえるものが15%以上存在し、また併せ示した試験時間毎の分布の比較からこの電位では時間と共に成長を継続する試片が存在することがわかる。

なお、80°C, 0.03% NaCl 中の $V_{CREV} = 0.06$ V より負な0.08 V 及び0.18 V における同様の例をそれぞれ図8 a 及び b に示した。これをも統計的にみて成長性であると判断される。

80°C, 3% NaCl, -0.23 V では25ヶの試片を15h保持して、ただ一つの試片にのみ最大42 μ mの侵食が観察されたが、電流記録からこのすきま腐食は再不動態化していた。

以上の結果から試験時間15hでまた3% NaCl, 80°Cの溶液中444鋼すきまにおけるすきま腐食発生下限電位 $V_{CREV} = -0.23$ V (SCE) である。

3.4 $V_{CREV} = E_R$ の意義

80°C, 3% NaCl 中の444鋼すきまの E_R 値の最大侵食深さとの関係をX印で図9中に記入した。○印は定電位保

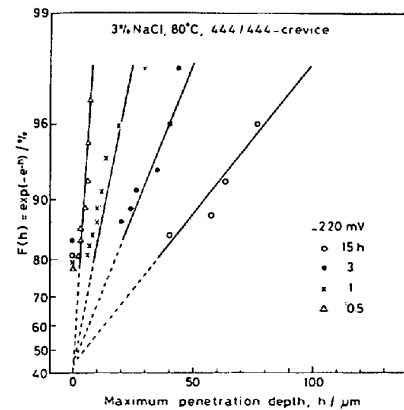


図7. 試片毎最大侵食深さの極値プロット (試験時間15hのもの: ○印)

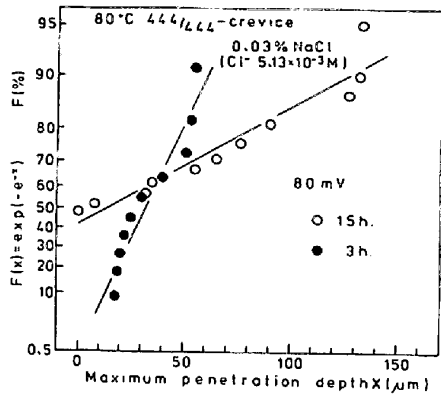


図8 a. 80°C, 0.03% NaCl 中の各試験時間における最大侵食深さの極値プロット(80mV)

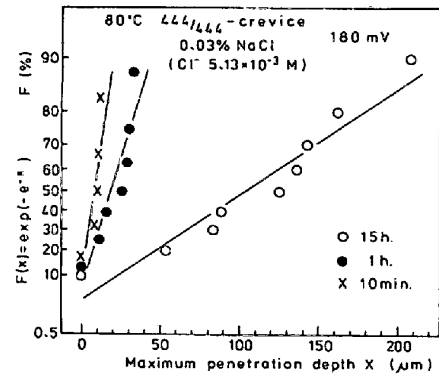


図8 b. 同8a, (180mV)

持中に再不動態化した試片上の最大侵食深さと保持電位との関係で同じ意味のものである。成長性すぎまの再不動態化電位は $-0.20 \sim -0.22$ Vのそれで、その下限値 -0.22 は $V_{CREV} = -0.23$ Vとほぼ一致していると仮定する。

このように E_R のうづげを得た V_{CREV} は、それが元々15分という有限の試験時間内で決められただけでなく、 E_R の意味によって、試験時間の制約をうけない成長性すぎま腐食発下限界電位となる。すなわち、15hよりもっと長い試験時間によって判定しても同じ V_{CREV} 値をうるはずである。

4. まとめ

すぎま腐食を臨界電位、発生時間によって評価する上での問題点をのべた。次いで80°Cの低濃度NaCl水溶液中における444鋼金属/金属-すぎまの挙動をしらべ、確率論的に評価した。発生時間に対応して必要な試験時間がきまること、発生下限界電位 V_{CREV} が再不動態化電位 E_R と一致するという裏づけをうることで試験時間の制約を取除くこと、を強調した。

文献

- 1) 辻川, 張, 久松: 腐食防食協会講演予稿集 (1982) p.29
- 2) 辻川, 久松: 防食技術, 29 (1980), p.37
- 3) 辻川, 柏瀬, 玉置, 久松: 防食技術 (1981), p.62.
- 4) 中川, 川本: Ref.1, p.39
- 5) 耐食性分科会: チタニウム・ジルコニウム, 29 (1981), p.175.
- 6) 藤原, 張, 辻川, 久松, 高野, 岡村: Ref.1, p.110.
- 7) 柴田, 竹山: 防食技術, 26 (1977) p.25.

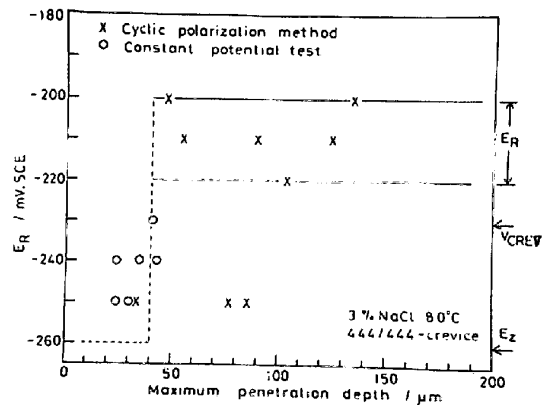


図9. E_R とその測定後試片に見出された最大侵食深さとの関係(X印)。○印は定電位保持試験で再不動態化した試片の最大侵食深さと保持電位との関係。