UDC 669.14.018.821:620.193.27

ステンレス鋼の孔食電位測定法と孔食電位に 影響を及ぼす二、三の環境因子の検討*

加藤 剛 志**, 河野 富 夫***, 清水 孝 純***

Studies on the Methods for Measuring Pitting Potential and a Few Environmental Factors Affecting Pitting Potential of Stainless Steels

Kôshi Katô, Tomio Kôno and Takayoshi Shimizu

Synopsis

Pretreatment methods were studied on measuring the pitting potentials free from crevice corrosion, and it has been recognized that the pitting potentials of some stainless steels can be measured with reproducibility and ease by anodic oxidation method in H_2SO_4 solution.

On the effect of a few environmental factors on the pitting potentials, the following results have been obtained :

(1) The pitting potential is also shifted to more noble values by presence of SO_4^{2-} in the case of ferritic stainless steels similar to austenitic stainless steels.

(2) Values of pitting potentials (E_X^-) are linear with logarithm of Cl^- concentration (C_X^-), following the equation :

$$E_X^- = b \log C_X^- + a$$

(3) The effect of various halogen ions on the pitting potentials is different in various stainless steels.

SUS304, 430 ; (noble) $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ (less noble)

SUS316, 26Cr-1Mo ; (noble) $\text{Cl}^- > \text{Br}^-$ (less noble)

(4) The correlation between immersion pitting tests and anodic pitting tests is recognized, and the pitting potential obtained by using the anodic oxidation method becomes a guide to predict the resistance to pitting corrosion.

昭和49年2月5日受付

*鉄鋼協会第86回講演大会で一部発表

**大同製鋼株式会社研究開発本部中央研究所, 工博

***大同製鋼株式会社研究開発本部中央研究所

1. 結 言

ステンレス鋼の腐食事例のなかで、応力腐食割れとともに、孔食が大きな割合を占めている¹⁾。孔食は、一般にハロゲンイオンが存在する環境下で使用中に生ずる局部腐食の代表的なものである。局部腐食であるがゆえに、事故につながり易い。したがって、このような孔食の起り易さを予知することは、きわめて重要なことである。一般的な試験方法としては、化学浸漬試験と電気化学的測定がある。両方法ともに種々の方法が行なわれており^{2), 3)}、それぞれの特徴がある。すなわち、化学浸漬試験は、孔食の成長過程に関係しているものであり、電気化学的測定は、孔食の発生に関係しているものである。しかし、化学浸漬試験の場合には、ハロゲンイオンのほかに、孔食の定常的成長を助ける酸化剤が必要であり、酸化剤の種類により溶液の酸化還元電位が変化するから酸化剤の選択には、注意が必要である。それに比べ、電気化学的測定は、実際の使用環境溶液中で行なうことが可能であり、孔食発生挙動や環境因子による影響について、種々の情報が簡単に得られることから非常に便利な方法である。したがって試料の臨界孔食電位を求めて、耐孔食性の目安とすることは、材料の開発や選択の手段として今後大いに役立つと考えられる。

前報⁴⁾に述べたように、電位測定法には種々の方法があるが、われわれの研究では、最も簡便で、実用への応用の可能な動電位法による分極測定を取りあげた。

このような電位測定で最も問題となるのは、すきま腐食との混同であり、これは絶対避けなければならない。このための方法は、種々行なわれているが^{5)~7)}、われわれは前報⁴⁾で、「カソード還元法」なる前処理方法を提案した。しかし、還元の際に発生する水素の影響により使用が制限される鋼種があったので、さらに検討を加えた結果あらゆる鋼種に対し、すきま腐食の発生しない、安定な孔食電位を与える前処理法を見出したので、その前処理方法と、それを利用して若干の孔食に対する情報が得られたのでここに報告する。

2. 供試材および実験方法

2.1 供 試 材

供試材の溶解は、各鋼種とも15kg真空誘導炉を利用し、Arふん囲気中で行なった。得られたインゴットを皮削りした後、20φmm×ℓに鍛造して、オーステナイト系の場合には、1,100°C×1hr→水冷、フェライト系の場合には、850°C×30min→空冷の熱処理を行ない、それから試験片を切り出し実験に供した。供

Table 1. Chemical compositions of steels tested.

(wt %)										
Materials	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	
SUS 304	0.07	0.60	1.50	0.035	0.023	0.12	8.40	18.20	0.17	N 0.051
SUS 316	0.08	0.64	1.56	0.031	0.011	0.25	12.05	17.05	2.26	N 0.026
SUS 304L	0.015	0.53	1.64	0.017	0.006	<0.02	11.10	18.88	—	
SUS 316L	0.025	0.59	0.92	0.023	0.016	0.14	12.67	16.75	2.14	
SUS 430	0.10	0.56	0.48	0.026	0.015	0.06	0.21	16.10	—	
Austenitic steels	A	0.06	0.83	1.79	0.016	0.010	0.06	10.96	16.82	2.95 N 0.11
	B	0.07	0.91	1.77	0.019	0.006	0.07	13.49	16.69	2.87 Ta 0.04
	C	0.06	0.88	1.86	0.018	0.014	0.29	11.45	16.64	2.95 N 0.12
Ferritic steels	D	0.005	0.19	0.05	0.014	0.008	0.02	0.17	25.90	—
	E	0.008	0.21	0.36	0.014	0.010	0.02	0.14	25.96	1.13
	F	0.007	0.28	0.25	0.018	0.127	0.02	0.18	26.11	0.98

試材の化学成分をTable 1に示す。

2. 2 実験方法

2. 2. 1 電位測定用の試料前処理

1) カソード還元法⁴⁾

鍛造方向に平行な面から15×15mmの試片を切り出し、リード線を付け樹脂に埋め込み、バフ研磨まで行なう。30% HNO₃中で60°C×1 hr 全面不働態化処理を行ない試験面1 cm²を除き、絶縁塗料+シリコン系接着剤で被覆する。ついで希硫酸中、-0.8 V_{SCE}×40 minカソード還元をして、試験面を活性面とする。

2) アノード酸化法(新しい方法)

1)と同様に15×15mmの試片を切り出し、リード線を付け、樹脂に埋め込み、バフ研磨まで行なう。ついで、Fig. 1に示すように8×8mm面に絶縁塗料を塗り、5% H₂SO₄中でアノード酸化する。さらにFig. 2に示すように塗料をアルコールで注意深くふき取り、10×10mmを除き、その他の部分を絶縁塗料+シリコン系接着剤で被覆する。

Fig. 1. Preparation of specimens employed in the anodic oxidation treatment.

Fig. 2. Preparation of specimens employed in the anodic polarization measurement.

2. 2. 2 分極測定

分極測定は、柳本製V8-2010型のポテンシオスタットを使用しつぎの条件下で行なった。

- ・動電位法—電位送り速度、30 mV/min
- ・液温：35±0.5°C
- ・通気は自然放置の状態、液のかくはんは行なわない。電位はすべて飽和カロメル電極基準である。

測定装置の概略をFig. 3に示す。

Fig. 3. Apparatus for measuring the anodic polarization.

2. 2. 3 浸漬試験

15φ×20ℓmmに試片を切り出し、全面上仕上げ研磨を行ない、腐食液中に垂直に試片を立てて、以下に示す条件で試験後、腐食減量(mg/cm²)を求める。

(条件) 腐食液：FeCl₃·6 H₂O 50g/ℓ

温度：35±0.5°C，試験期間：48hr

3. 試験結果と考察

3. 1 カソード還元法によるフェライト系ステンレス鋼の分極測定

前報⁴⁾で報告したように、カソード還元法により試料調製したオーステナイト系ステンレス鋼の孔食電位は、再現性良く、明確に求めることができる。つぎに、前報でも触れたように、若干の問題が残っているフェライト系ステンレス2鋼種について、カソード還元法により前処理をした試料のアノード分極曲線を、Fig. 4に示す。

図から明らかなように、通常に分極挙動を示さないで全面腐食を受けているような挙動を示す。なぜこの

Fig. 4. Anodic polarization curves of ferritic stainless steels in 3% NaCl solution.

ようになるのか明確ではないが、表面を活性にする際に発生する水素の影響によるものと推定される。カソード還元法は、すきま腐食を受けない孔食電位測定の前処理として非常に簡便で有用な方法であるが、上述のように測定不可能な鋼種がある限り、実用向きではない。それは、試料調製法の違いにより孔食電位そのものも変化するため、単一の方法で全鋼種について測定可能でなければ、実際の材料開発、選択のための耐孔食性の目安とはならないからである。

3.2 アノード酸化法のための前処理条件の検討

アノード酸化法の特徴は、5% H_2SO_4 溶液中で、被験面以外を酸化保護し、すきま腐食の影響を除くことである。そこで、どのくらいの電位でどのくらい処理すればよいか問題となる。

Fig. 5. Anodic polarization curves of various stainless steels in 5% H_2SO_4 solution.

Fig. 5 に、フェライト系ステンレス鋼およびオーステナイト系ステンレス鋼の代表的な鋼種の5% H_2SO_4 中のアノード分極曲線を示した。この図から明らかなように、共通の不働態化部分は、ほぼ0.2Vから0.8Vの範囲である。この範囲内での処理電位が3% NaCl 中での孔食電位に及ぼす影響をみたのが、Fig. 6 である。0.2V ぐらいでは、不働態化被膜が充分でないためか、すきま腐食を起こしている試料もあり、一般的に卑な孔食電位を示す。しかし、それ以上の処理電位では、ほぼ一定の孔食電位を示す。そこで本研究では、中間値0.6Vを処理電位と決めた。つぎに処理時間の影響を調べたのが、Fig. 7 である。アノード酸化処理をしない状態では、絶縁被覆部の塗料と

Fig. 6. Effect of the potentials of the anodic oxidation treatment on the pitting potential in 3% NaCl solution.

Fig. 7. Effect of the time of the anodic oxidation treatment on the pitting potential in 3% NaCl solution.

金属試料との間にすきま腐食が生じ、卑な孔食電位を示す。つまり正しい孔食電位を示さない。アノード酸化処理を5minでも行なえば、すきま腐食の影響は除かれ、ほぼ一定の孔食電位を示すようになる。しかし、処理時間が短い場合には、処理後直ちに試料を溶液から出さないと再び活性状態になり、処理前の状

態にもどってしまう。そのため安定な被膜を得るには、1 hr程度が適当である。

以上のような条件で、アノード酸化処理をした代表的試料の3% NaCl溶液中でのアノード分極曲線をFig. 8に示す。孔食の発生・成長に伴う、急激な電流の立ち上がり部分も明確であり、すきま腐食も認められない。

Fig. 8. Typical examples of the anodic polarization curves obtained by the anodic oxidation treatment.

3.3 フェライト系ステンレス鋼の孔食電位に及ぼすNa₂SO₄の添加効果

18Cr-8Ni ステンレス鋼の孔食電位に及ぼすNa₂SO₄の添加効果については、Uhligら⁹⁾の研究があるが、フェライト系ステンレス鋼についての報告はみられない。本研究では、前処理にアノード酸化法を用い、フェライト系の代表的な2鋼種について、0.1M NaCl中で孔食電位に及ぼすNa₂SO₄の効果を調査した。その結果を、Fig. 9, 10に示す。

SUS430の場合には、0.5MのNa₂SO₄の添加により、孔食は抑制され、26Cr-1Mo鋼の場合には、0.1MのNa₂SO₄の添加により孔食は発生しなくなる。このことから、孔食抑制に必要な添加塩の限界濃度と、材料の耐孔食性との間に相関性があることが推定

Fig. 9. Anodic polarization curves of SUS430 in 0.1M NaCl solution with different additions of Na₂S₄.

Fig. 10. Anodic polarization curves of 26Cr-1Mo in 0.1M NaCl solution with different additions of Na₂SO₄.

される。Kolotyrkin⁹⁾らの述べている吸着説に従えば、孔食電位とは、ハロゲンイオンが金属表面の不動態被膜中の酸素を可逆置換するのに必要な最低電位であり、この電位を境として酸素の吸着速度よりハロゲンイオンの吸着速度が大きくなる。このような理由により、孔食感受性の大小はハロゲンイオンの吸着速度の大小に依存すると考えられる。結局、孔食電位の低い鋼種は、孔食電位の高い鋼種に比較して、はるかにハロゲンイオンの吸着速度が大きく、これを打消すようなSO₄²⁻イオンの吸着速度も大きくなる必要がある。そして、吸着物質の濃度に比例することから、孔食電位の低い方の鋼種の孔食を抑制するには、より高濃度のSO₄²⁻が必要となる。このことは、他の孔食抑制効果のあるイオン種についても言えるはずであるが、本研究では、そこまで検討できなかった。

3.4 ハロゲンイオンの濃度と種類による影響

ハロゲンイオン濃度と孔食電位の関係は、Fig. 11, 12に示すように、濃度の対数と直線の関係があり、以下に示す式で表わされる。

$$\text{SUS430: } E_{\text{Cl}^-} = -0.084 \log C_{\text{Cl}^-} + 0.020$$

$$E_{\text{Br}^-} = -0.098 \log C_{\text{Br}^-} + 0.130$$

$$E_{\text{I}^-} = -0.265 \log C_{\text{I}^-} + 0.265$$

$$26\text{Cr-1Mo: } E_{\text{Cl}^-} = -0.198 \log C_{\text{Cl}^-} + 0.485$$

$$E_{\text{Br}^-} = -0.120 \log C_{\text{Br}^-} + 0.366$$

$$\text{SUS304: } E_{\text{Cl}^-} = -0.115 \log C_{\text{Cl}^-} + 0.247$$

$$E_{\text{Br}^-} = -0.126 \log C_{\text{Br}^-} + 0.294$$

$$\text{SUS316: } E_{\text{Cl}^-} = -0.068 \log C_{\text{Cl}^-} + 0.490$$

$$E_{\text{Br}^-} = -0.127 \log C_{\text{Br}^-} + 0.359$$

$$E_{\text{X}^-} = \text{臨界孔食電位 Volt, } C_{\text{X}^-} = \text{イオン濃度 M/l}$$

以上の実験を一般的に書くとつぎのようになる。

$$E_{\text{X}^-} = a + b \log C_{\text{X}^-}$$

この式において、a 値、b 値とも鋼種やハロゲンイオンの種類により変化する。おそらく反応様式が違っているのであろう。この式を溶解生成物の平衡電位から説明しようとする試みもあるが、実験値との大きなずれに

Fig. 11. Effect of various halogen ion and concentration on the pitting potential of ferritic stainless steels.

Fig. 12. Effect of various halogen ion and concentration on the pitting potential of austenitic stainless steels.

より否定されており⁹⁾,むしろ吸着により説明されることが考えられる。

つぎにハロゲンイオンの種類に注目すると, SUS 430, 304では, (貴) $I^- > Br^- > Cl^-$ (卑)の順に孔食電位が卑になり, 26Cr-1Mo, SUS316では, (貴) $Cl^- > Br^-$ (卑)の順である。ここで, SUS304, 316, 26Cr-1Moの3鋼種は, I^- 溶液中で, 孔食を生じなかった。分極測定では, 約+0.6V ぐらいから電流の

立ち上がりが見られるが, これは, 電極試料面上への I^- イオンの放電析出のためである。この結果から判断すると鋼種によりハロゲンイオンの活性が違うようであり, Fig. 11, 12 にみるように Mo の有無により区別されるようである。そこで Mo 自身の各ハロゲンイオンに対する挙動をみるために純 Mo について試料を作製し, 同じ液中でアノード分極測定を行なったが, 測定開始後, すぐに電流が徐々に増加し, 孔食電位の測定はできなかった。このように今のところ, なぜ Mo が存在すると, (貴) $Cl^- > Br^-$ (卑)の順に孔食電位が卑になるのかは, 不明である。

(貴) $I^- > Br^- > Cl^-$ (卑)の順に孔食電位が卑になるのは, Fe^{3+} イオンのつくるハロゲン錯体の安定度の順序と逆の関係にあり, ハロゲン錯体の安定度が増す程, 孔食電位は卑となるようである。結局反応しやすいイオンの溶液中で, 孔食電位が卑となり, 可溶性のハロゲン錯体を形成して腐食すると推定される。 Mo の存在は, このようなハロゲン錯体の形成において, 何らかの影響を与えようと考えられる。

SUS304 についてのハロゲンの種類による孔食感受性の順序は, 塩原¹⁰⁾の報告とは逆の結果であり, すきま腐食の順序と同じであるが, もちろん, 本研究でも試料の金属面と塗料との間にすきま腐食は生じていない。このような結果になったのは, われわれの前処理法と塩原氏の 前処理法の違いのためと思われるが, さらに検討したい。

3. 5 孔食電位と浸漬試験との関係について

以上, アノード酸化法により処理した試料の孔食電位に及ぼす, 二, 三の環境因子の影響について述べてきたが, 実際に孔食電位を孔食感受性の目安とするには, 化学浸漬試験との関係が問題となる。そこで, 種々のステンレス鋼の化学浸漬試験と孔食電位測定を行ない, 二つの方法間の相関性について検討した。結果は, Table 2 のとおりである。

浸漬試験の場合, 孔食は大部分が試料の両端面に発生する。このため, 電位測定の結果との対応も, 横断面で測定した方がよいようである。浸漬試験と孔食電位の相関性について測定した結果を Fig. 13 に示す。図から明らかなように 26Cr 系ステンレス鋼の場合と, 18Cr 系ステンレス鋼の場合とでは, 相違が認められる。この傾向の差には, 孔食の発生数の差が表われているものと考えられる。すなわち, 18Cr 系の場合には, 孔食電位変化に対する発生数変化が小さく, 26Cr 系の場合には, 孔食電位のわずかな変化で, 発生数が大きく変化するものと思われる。これについては, さらに詳細に検討したい。

このような対応性を考慮に入れておけば, 孔食電位

Table 2. Results of corrosion tests.

Materials		Chemical pitting test FeCl ₃ ·6H ₂ O 50g/ℓ 35°C mg/cm ²	Potentiodynamic pitting potential test 3% NaCl 35°C	
			parallel to rolled surface V _{SCE}	cross to rolled surface V _{SCE}
SUS 304		33.4	0.240	0.185
SUS 316		17.3	0.337	0.323
SUS 304L		20.9	0.271	0.274
SUS 316L		15.2	0.333	0.341
SUS 430		44.0	0.039	0.033
Austenitic steels	A	5.2	0.557	0.506
	B	4.9	0.516	0.488
	C	9.8	0.515	0.478
Ferritic steels	D	7.2	0.599	0.464
	E	0.7	0.585	0.496
	F	21.6	0.510	0.450

Fig.13. Relation between the weight loss in FeCl₃·6H₂O 50g/ℓ solution and the pitting potentials in 3% NaCl solution.

測定で充分耐食性の目安となり、実際面への応用も可能である。

4. 総 括

ステンレス鋼の孔食電位測定において、すきま腐食の影響を除くための前処理方法を検討し、さらに、そ

の方法を使って、二、三の環境因子の影響と、化学浸漬試験との対応などについて実験を行なった。それらの結果を要約すると以下になる。

1. アノード酸化法により、すきま腐食の影響を受けない、安定した孔食電位の測定が、種々のステンレス鋼についてできる。
2. フェライト系ステンレス鋼の場合にも、SO₄²⁻イオン添加により孔食抑制効果があり、孔食抑制のための添加量は、鋼種本来の耐孔食性と相関性が認められる。
3. 孔食電位 (E^x) とハロゲンイオン濃度 (C_x^-) との間には次式で示される関係がある：

$$E^x = b \log C_x^- + a$$

4. SUS304, 430, の場合には、(貴) I⁻ > Br⁻ > Cl⁻ (卑) の順に、孔食電位が卑となり、SUS316, 26Cr-1Mo の場合は、(貴) Cl⁻ > Br⁻ (卑) の順となる。
5. 化学浸漬試験の結果と孔食電位との間には、かなりよい相関性が認められ、含有Cr量により、相関傾向に差がある。
6. 以上のような結果から孔食機構を推定するとつぎのようになる。

孔食発生段階においては、ハロゲンイオンと酸素などの競合吸着反応がおり、ハロゲンイオンの吸着速度が、酸素の吸着速度をある電位で上まわり、

孔食が発生する。このことは、ハロゲンイオンの種類や濃度、その他のイオン種の存在によって孔食電位が変化することにより支持される。 M_0 の存在は、ハロゲンイオンの吸着速度に影響を及ぼし、耐孔食性を向上させる。どのような機構によるものかは、不明であるが、 Cl^- イオンに対する抑制効果の方が Br^- イオンに対するより大であるようだ。このようにして発生した孔食は、内部のpH変化¹¹⁾により、活性型に移行し溶解を続ける。

本研究結果について種々、ご討議ならびにご教示下さいました九州大学工学部大谷南海男教授に深く感謝の意を表します。

(文 献)

1) 西野, 佐々木: 第13回腐食防食討論会予稿集,

(1966), 211

- 2) Z. Szklarska-Smilalowska and M. Janik-Czachor : *Corr. Sci.*, **11** (1971), 901
- 3) 吉井, 久松: 日本金属学会誌, **36** (1972), 750
- 4) 加藤, 河野, 清水: 電気製鋼, **44** (1973)3, 201
- 5) 塩原, 森岡: 日本金属学会誌, **36** (1972), 385
- 6) C. Dočkal und J. Weber : *Werkst. u. Korrr.*, **22** (1971), 686
- 7) N. D. Greene, W. D. France, Jr. and B. E. Wilde, : *Corrosion*, **21** (1965), 275
- 8) H. P. Lekie and H. H. Uhlig : *J. Electrochem. Soc.*, **113** (1966), 1262
- 9) J. M. Kolotyrkin : *Corrosion*, **19** (1963), 261
- 10) 塩原, 森岡: 日本金属学会誌, **36** (1972), 471
- 11) 鈴木, 北村: 防蝕技術, **17** (1968), 535

BOFプロセスによる低コストのステンレス鋼溶解法

[*Indust. Heat.*, **40** (1973) 11, 4~12]

Allegheny Lndlum Industries, Inc., Natrona Plant の熱風キューボラ (径 114 in, 56N. T. / hr) と 80t BOF 2 基は、主として珪素鋼塊製造のため建設されたものだが、同時にステンレスおよび低合金鋼製造用補助設備も併置された。

BOF によるステンレス鋼の製造は 1968年6月に開始され、1972年5月までに約 72,700N. T., このうち 51,000N. T. は最近の12カ月間に製造された。ステンレス鋼の溶解はつぎの4行程で行なわれる。(1) 装入材料の経済的選択と計算、(2) 酸化期、(3) 還元期、(4) 仕上げ (成分調整、タップ、鋳込み)。

材料装入: チャージ計算には電算機を使用する。BOF に冷剤のステンレス スクラップ、HC Fe-Cr, 酸化モリブデンを装入し続いてキューボラのホットメタル (2,550°F) をチャージする。この場合酸素吹精後温度が 3,450°F になるように、装入材料を選定する必要がある。ホットメタルの量はこれまでの経験から 66.5% が適当である。

酸化: 水冷ランスにより 6,500CFM の割合で酸素上吹きを行なう。30,000Ft³ 吹精後生石灰 4,000lb, ドロマイト 2,000lb, 螢石 1,200lb を装入する。酸素吹精により Si の全部, Mn, Cr, Fe の一部が酸化

スラグへ移行する。酸化期末の鋼浴温度は 3,450~3,480°F になることが好ましい。温度測定には 40Rh / 60Ir Rh サーモカップルが使用される。3,450°F 以下の場合は再吹精し、3,450°F を越える場合、C はスベック内にあり直ちに冷材 (ステンレス スクラップ) を投入、3,150~3,250°F とする。

還元: 冷材投入後はベッセルをロッキングしてスクラップの溶解と温度の均一化を図る。これに還元剤として Fe-Cr-Si と螢石混合剤を装入し再びロッキングした後溶湯、スラグ全量をダミーまたはブライドレードルへタップする。この時の温度は 3,250°F である。

仕上げ: 還元終了後スラグを除去する。この時の温度は 3,150°F である。通常の場合ここで LC Fe-Cr を追加することはほとんどない。化学成分および温度調整後ティーマーミングレードルへリレードルする。ティーマーミングレードル中に生石灰 2,000lb, 螢石 800lb, をあらかじめ装入しておき脱Sを行なう。リレードル時の温度は 3,000~3,050°F である。レードル中をArで静かにかくはんしながら一定時間保持後造塊に移る。

このホットキューボラ/BOF 法によれば良質のステンレス鋼がアーク炉操業法より低コストで製造することができる。