二相ステンレス鋼のすき間腐食発生, 成長時における すき間内 pH の経時変化*

伊藤暢晃**, 山本涼太郎***, 酒井潤一†, ††

** 早稲田大学 基幹理工学研究科

*** 株式会社荏原製作所

† 早稲田大学 理工学術院

†† 早稲田大学 各務記念材料技術研究所

Change of pH of Inside the Crevice with Time During Crevice Corrosion Initiation and Growth Step of a Duplex Stainless Steel*

Nobuaki Ito**, Ryotaro Yamamoto*** and Jun'ichi Sakai†

** School of Fundamental Science and Engineering, Waseda University

*** Ebara Corporation

† Faculty of Science and Engineering, Waseda University

†† Kagami Memorial Research Institute for Materials Science and Technology, Waseda University

The objective in this study was to clarify the change of pH with time inside crevice in potentiostatic crevice corrosion test. Sensing plate to discoloration by the change of pH was made. The crevice corrosion of a duplex stainless steel in potentiostatic crevice corrosion test using a sensing plate was in situ observation. The change of pH with time inside crevice was measured by discoloration of the coating agent of the sensing plate. Crevice corrosion of duplex stainless steel occurred at the point where pH is lowered locally. And, it was found that pH of crevice corrosion tip was below the depassivation pH of both phases.

Key words : duplex stainless steel, crevice corrosion, in-situ observation, pH, initiation, growth, depassivation

1. 緒 言

二相ステンレス鋼(以下 DSS と記す)は素地のフェライト(α)相にオーステナイト(γ)相が島状に析出した金属組織を有するステンレス鋼である。DSS は汎用オーステナイト系ステンレス鋼に比べ高強度でありかつ、塩化物環境や酸性環境で高耐食性を示す。そのため、化学プラントや海水環境への適用が進んでいる。しかしながら、DSS は実海水中においてすき間腐食を発生することがある¹⁾。名田ら²⁾は DSS の定電位すき間腐食試験により、すき間腐食発生、成長時における溶解相の経時変化を明らかにした。すき間腐食が成長しているすき間内環境は脱不働態化 pH 以下の環境であることは確認されている。すき間内 pH はすき間腐食において重要なパラメータであると考えられるが、すき間内環境は腐食の発生、成長とともに変化し、かつすき間という形状の制約があるため、すき間内環境の経時変化を測定することは難しい。また、 α 相と γ 相の成分の差により生ずる各相の脱不働態化 pH の差が DSS のすき間腐食の発生、成長挙動に影響を与えると考えられるが、DSS のすき間腐食の発生、成長とともにすき間内 pH の経時変化は測定されてい

ない。このように DSS のすき間腐食発生、成長メカニズムの理解は不十分である。

本研究は、DSS の定電位すき間腐食試験におけるすき間腐食発生、成長時のすき間内 pH の経時変化を明らかにすることを目的とした。

2. 実 験 方 法

2.1 試料

試料には熱間圧延後、溶体化処理(1300℃×2時間→炉冷2.5時間→1030℃×2時間→W.Q.)を施した SUS329J4L を用いた。試料の化学組成とエネルギー分散型 X 線分光分析法(EDS, 日本電子(株) JED-2300F)により測定した各相の分析値を Table 1 に示す。

2.2 単相試料を用いた脱不働態化 pH 測定

単相試料は、4.3 M NaCl 水溶液(HCl を用いて pH 0.0 に調整)中で 48 時間定電位保持することで一方の相を選択溶解させた後、その溶解部分を樹脂被覆することにより作製した³⁾。 γ 相のみを表面に露出させた試料(γ 相試料と称す)は母材を -370 mV(vs. SCE, 以下同様)に保持

Table 1 Chemical composition of the specimen (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Al
SUS329J4L	0.013	0.55	0.81	0.01	0.001	6.95	25.29	3.11	0.14	0.034
α phase	-	0.4	0.1	-	-	5.6	27.2	3.9	-	-
γ phase	-	0.5	0.3	-	-	8.5	24.1	2.5	-	-

- : not analyzed

* 第 61 回材料と環境討論会(米子, 2014 年)で発表

**、† 〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1(3-4-1, Ohkubo, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-8555 Japan)

*** 〒251-8502 藤沢市本藤沢 4-2-1(4-2-1, Honfujisawa, Fujisawa-shi, 251-8502 Japan)

†† 〒169-0051 東京都新宿区西早稲田 2-8-26(2-8-26, Nishiwaseda, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-0051 Japan)

して α 相を選択溶解させることによって、 α 相のみを表面に露出させた試料(α 相試料と称す)は -260 mVに保持して γ 相を選択溶解させることによって作製した。試料の試験面($10^L \times 10^W$ mm)を試験開始30分前にSiC #1500で研磨後、水洗、乾燥し、脱不動態化pH測定に供試した。試験溶液は 0.6 M NaCl水溶液(HClを用いてpH $0.4 \sim 1.0$ に調整)とし、試験開始前の1時間、 N_2 ガスを用いて液相脱気を行った。試験中は気相脱気を続けた。試料を浸漬させ、 -700 mVで10分間カソード処理を行い、その後2時間腐食電位を測定した。電位が大きく貴化した場合は不動態化したと判断し、電位が貴化しなかった場合は活性溶解したと判断した。

2.3 センシングプレートの作製

センシングプレート作製は、Kajiら⁴⁾のイメージングプレートの作製方法を参考にした。外径 $\phi 20$ mmのポリメチルメタクリレート(PMMA)製ディスクの表面に2段階で試薬を塗布しセンシングプレートとした。メタクリル酸メチル 29.4 ml、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 11.7 ml、および α 、 α' -アゾビスイソプロチロニトリル 27.1 mgを2-ブタノン 100 ml中で、 N_2 雰囲気下、 75°C で3時間重合したものを1層目に塗布した。1層目が乾燥したのち、2層目にはエタノール 0.85 ml、希硫酸(pH=1.2) 1.55 ml、エチルバイオレット 12 mg、テトラエトキシシラン 2.6 ml、ジエトキシジメチルシラン 0.2 mlを混合し40分間攪拌したものを塗布した。2層目を塗布した10分後に純水で洗浄した。なお2層目の試薬調整、塗布および洗浄は暗室で行った。2層目に加えたエチルバイオレットはpH低下に伴い紫から黄緑へと色調が変化するため、2層目の色調の変化からすき間内のpHを測定した。

2.4 センシングプレートを用いたすき間腐食 in-situ 観察

透明PMMA製電解セルに $40^L \times 25^W \times 5^t$ mmに切り出した試料を押し付け、すき間を付与した状態で定電位保持することですき間腐食を発生させ、光学顕微鏡を用いて試料表面の溶解挙動を観察した。電解セルの模式図をFig. 1に示す。電解セル側壁と試料の間には、すき間付与材であるセンシングプレートと外径 $\phi 12$ mmのPMMA製ワッシャーが設置されている。すき間付与直前に試験面($40^L \times 25^W$ mmの圧延面)をSiC#1500で湿式研磨した。片方の圧延面にはすき間腐食が発生しないよ

うPMMA製板を接着した。Fig. 1の右手方向からTi製のボルトを電解セル側壁、PMMA製ワッシャー、センシングプレート、試料に通し、Fig. 1の左手方向からTi製のワッシャーおよびナットで締め付けることで人工すき間を付与した。その際、締め付トルクは 1.96 Nmとした。試験溶液には 0.6 M NaCl水溶液を 300 ml用い、電解セルをプレートヒーターの上に置き、溶液温度は $50 \pm 5^\circ\text{C}$ とした。電解セルに試験溶液を満たした後、すき間を付与した試料に対し、 $+50$ mVに定電位保持した。なお試料のすき間腐食発生臨界電位($V_{C, CREV}$)は -70 mVである。データロガーを用いて電流値の経時変化を測定した。in-situ観察のため、デジタルマイクロ스코プ(VHX-600: (株)キーエンス製)により、15秒ごとに1枚、200倍で腐食部を撮影した。光源には水銀ランプを用い、試験は暗室内で行った。試験時間は40分とした。すき間内のpHを測定するため、pH $0.0 \sim 2.0$ に調製した溶液中におけるセンシングプレートの色調の変化をRGB値により解析し、RGB値に対するpHの検量線を作成した。作成した検量線を用いて、in-situ観察画像のRGB値解析からすき間内のpHを推定した。試験後、腐食部をレーザー顕微鏡(VK9510: (株)キーエンス製)により深さ分析を行った。

3. 実験結果

3.1 各相の脱不動態化pH測定結果

各単相試料の2時間後の腐食電位とpHの関係をFig. 2に示す。 α 相試料の腐食電位は、pH $0.6 \sim 1.0$ において、試験開始直後に約 -360 mVを示したが、時間の経過とともに徐々に貴化して、2時間後には約 -250 mVとなった。それに対し、pH $0.4 \sim 0.5$ においては、2時間後でも約 -360 mVであった。このことより 0.6 M NaCl溶液中の α 相の脱不動態化pHを 0.5 とした。一方、 γ 相試料の腐食電位は、pH $0.8 \sim 1.0$ において、試験開始直後に約 -350 mVを示し、時間の経過とともに徐々に貴化し、2時間後には約 -270 mVとなった。pH $0.4 \sim 0.7$ では、2時間後でも約 -350 mVであった。このことより、 0.6 M NaCl溶液中の γ 相の脱不動態化pHを 0.7 とした。

3.2 すき間腐食発生、成長挙動の in-situ 観察結果

試験終了後の試料全体の外観写真をFig. 3に示す。す

Fig. 1 Schematic illustration of crevice corrosion test apparatus.

Fig. 2 Relationship between pH and corrosion potentials of each specimen after 2 hours in 0.6 M NaCl solution with pH = $0.4 \sim 1.0$ at $50 \pm 2^\circ\text{C}$

Fig. 3 The SUS329J4L specimen after the test at 50 mV in 0.6 M NaCl at $50 \pm 5^\circ\text{C}$

き間腐食は PMMA 製ワッシャーで強く押し付けられた部分から開放されてすき間が形成される PMMA 製ワッシャー外縁部周辺で発生し、すき間開口部に向かって成長した。

Fig. 3 中の腐食部の in-situ 観察の時間変化とセンシングプレートの pH 依存性を Fig. 4 に示す。定電位保持した際の電流値と Fig. 4 中の①、②点における pH の経時変化を Fig. 5 に示す。電流値は、試験開始後徐々に低下した後数分後に上昇し始め、その後も上昇し続けた。試験開始直後は視野全体が濃い青色を示した。これは pH が 2.0 以上であることを示す。その後、視野の中央(①点)が徐々に明るい青色へと変色した。この時、②点の pH は 2.0 以上であり、①点付近の pH が局所的に 1.5 程度まで低下していることがわかる。試験開始 5.5 分後に、明るい青色の領域中央に黒く点状に変色した腐食部が確認された。試験開始 7.5 分後には、水色の領域(pH 0.5 程度)が拡大していき、それを追いかけるように腐食が広がった。試験後、Fig. 3 に示したすき間腐食の起点部周辺をレーザー顕微鏡により観察した結果および深さプロフィールを Fig. 6 に示す。5.5 分後に観察された黒い点

Fig. 4 Optical micrographs of the sensing plate under the potentiostatic condition at 50 mV in 0.6 M NaCl at $50 \pm 5^\circ\text{C}$

Fig. 5 Change of current and pH of each points with time under the potentiostatic condition at 50 mV in 0.6 M NaCl at $50 \pm 5^\circ\text{C}$ (Measurement range is pH 0~2)

Fig. 6 Laser microscopy image of crevice corrosion initiation and its depth profile (shown by a dotted line)

状の腐食部に対応する場所には、深さ数十 μm の食孔が発生していた。食孔の中央に覆いかぶさる様に存在しているのは EDS 分析の結果、 α 相であることを確認した。食孔周囲は数 μm 程度浅く腐食していた。食孔以外の凹凸は α 相と γ 相の腐食量の差を示しており、食孔周辺では γ 相のほうが α 相よりも腐食していた。しかし、Fig. 3 で示した腐食部の中で食孔より離れた箇所においては、 α 相のほうが γ 相よりも腐食している箇所も存在した。

4. 考 察

各相の脱不動態化 pH はそれぞれ α 相が 0.5、 γ 相が 0.7 と α 相のほうが低い値を示した。小川⁵⁾は脱不動態化 pH に対する合金元素の影響は $\text{Cr}\% + 3\text{Mo}\% + 0.5\text{Ni}\%$ の値が大であるほど pH 値は小さくなることを報告している。EDS 分析で求めた各相の Cr, Ni, Mo 量を代入すると γ 相のほうが α 相よりも低い値を示し、脱不動態化 pH は γ 相のほうが α 相よりも大であると算出される。これは今回の試験結果と一致している。 α 相は主に Cr, Mo が、 γ 相は Ni が濃縮しているために、各相の脱不動態化 pH に差が生じたものと考えられる。

今回使用した DSS の α 相の脱不動態化 pH は 0.5 であり、 γ 相の脱不動態化 pH は 0.7 である。すき間腐食は局所的に pH が 1.5 まで低下した箇所において発生した。すき間腐食の発生が観察された箇所の pH が両相の脱不

働態化 pH よりも高いこと、また局所的に pH が低下していることより、すき間全体の pH が低下し、脱不働態化することですき間腐食が発生したとは考えにくい。試験後、すき間腐食起点部に食孔が観察されたことから、食孔形成によりすき間腐食が発生したと考えられる。SUS304 の孔食については、Mn 硫化物が孔食の起点となることが報告されている⁶⁾。試験前の試料を観察したところ、Al 酸化物に Mn 硫化物が隣接するような介在物が観察された。DSS のすき間腐食においても介在物が起点となり食孔が発生した可能性が考えられるが、詳細は不明であり更なる検討が必要である。食孔が存在した相を考察するため、各相の PRE (=Cr% + 3.3 × Mo% + 16 × N%) を求めた。γ 相に N が全て濃縮していると仮定し各相の PRE を比較すると γ 相の方が α 相よりも低い値を示した。Fig. 6 の中央部に α 相が存在することより、食孔は PRE の低い γ 相で発生し、食孔が形成されていく過程で α 相が溶けずに残ったものと考えられる。また、すき間腐食部の周囲の pH が約 0.5 であったことより、すき間腐食起点部において食孔が形成され、そこで溶出した金属イオンが加水分解することで pH が約 0.5 まで低下し α, γ 相どちらの相も脱不働態化することで、すき間腐食が成長したと考えられる。名田ら²⁾は DSS にすき間を付与した状態で定電位保持することですき間腐食を成長させた場合、すき間腐食の最先端では γ 相の優先溶解が起こり、腐食部の拡大に伴い、α 相の溶解に移行し、その後は α 相の優先溶解となることを報告している。今回の試験結果では、すき間奥の食孔周辺では γ 相のほうが α 相よりも深く腐食していた。これは食孔周辺においてすき間腐食が成長していく際に、γ 相優先溶解から α 相優先溶解へと変化していくが、脱不働態化 pH が高い γ 相のほうが α 相よりも先に溶解し始め、溶解時間が長かったために、γ 相のほうが深く溶解したと考えられる。より長時間定電位保持をした場合、すき間奥の起点

部周辺においても α 相の溶解量が γ 相の溶解量より多くなり、α 相の優先溶解に変化すると予想されるが、各相の脱不働態化に要する時間や脱不働態化後の各相の溶解速度の検討が必要である。

5. 結 言

二相ステンレス鋼について、50℃ の 0.6 M NaCl 水溶液中、+50 mV の条件で、定電位すき間腐食試験の in-situ 観察を行った結果、以下のことが明らかになった。

- ①すき間腐食は、pH 1.5 程度まで酸性化したところで発生した。
- ②腐食発生後、腐食部周囲は pH が 0.5 程度まで低下し、α, γ 両相が溶解し浅く腐食部が広がっていった。
- ③すき間腐食は、食孔形成により発生し、食孔から溶出した金属イオンの加水分解により腐食部周囲の pH が低下した結果、α, γ 両相が脱不働態化することで成長したと考えられる。

参 考 文 献

- 1) H. Yakuwa, K. Sugiyama and M. Miyasaka, Anees U. Malik, Ismaeel N. Andijani, Mohammad Al-Hajri, K. Mitsuhashi and K. Matsui, Proc. of the Middle East Mechanical Engineering Conference, No.07-134 (2007).
- 2) Y. Nada, S. Aoki and J. Sakai, Proc. 59th Jpn. Conf. Materials and Environments, p.85 JSCE (2012).
- 3) W. Tsai and J. Chen, *Corrosion Science*, **49**, 3659 (2007).
- 4) T. Kaji, T. Sekiai, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara, *Journal of The Electrochemical Society*, **159**, 8 (2012).
- 5) H. Ogawa, I. Itoh, M. Nakada, Y. Hosoi and H. Okada, *Tetsu-to-Hagane*, **63**, 605 (1977).
- 6) I. Muto, S. Kurokawa and N. Hara, *Journal of The Electrochemical Society*, **156**, C395 (2009).

(Manuscript received December 26, 2014;
in final form February 17, 2015)

要 旨

本研究では、二相ステンレス鋼のすき間腐食発生、成長時のすき間内 pH の経時変化を明らかにすることを目的とした。pH の変化によって変色するセンシングプレートを作製した。そのセンシングプレートを用いて、定電位保持すき間腐食試験 in-situ 観察を行った。センシングプレートの塗布剤の変色の具合からすき間内 pH の経時変化を測定した。二相ステンレスのすき間腐食は pH が局所的に低下した箇所が発生した。また、すき間腐食先端部の pH は両相の脱不働態化 pH を下回っていることが明らかになった。

キーワード 二相ステンレス鋼, すき間腐食, in-situ 観察, pH, 発生, 成長, 脱不働態