ステンレス鋼の分極中に見られる不働態電流の極大の解釈*

W. D. France** & N. D. Greene***

定電位アノード分極曲線の不働態電位域に電流密度の極大現象が 18Cr-1⁻⁴⁾ と 18Cr-8Ni⁵⁻⁷⁾ ステンレス鋼でしばしば見られる。18Cr-8Ni 鋼の場合、この挙動は鋭敏化熱処理による粒界での溶解の加速に帰せられてきた⁸⁻¹²⁾。しかし他の研究では鋭敏化および焼鈍ステンレス鋼のアノード分極挙動が異なるにもかかわらず、不働態電流の極大は鋭敏化試片にのみ見られるとは限らないことが示されている¹³⁻¹⁵⁾。

この研究の目的は不働態電流の極大の意味とそれが起こる機構を明らかにすることである。

実 験

実験に供した試料の組成と熱処理条件を表 1 に示す。試料は 2/0 エメリー紙で研摩し洗剤で超音波洗浄、蒸留水ですすぎ分極の前に 1N 硫酸中に 1 時間または 100 時間浸漬した。定電位アノード分極測定に用いた電極の埋め込み方法および電気化学測定装置は先に詳細に述べた^{16,17)}。実験はすべて試薬級硫酸と再蒸留水より調製した 1N 硫酸中、水素飽和で行なった。溶液の温度は 25 ± 1°C に保った。すべての分極操作は 50mV または 100 mV の電位ステップで行なったが、50 mV ステップは活性電位域で用いた。電流は各電位に 5 分間放置後記録した。電極電位はルギンハーバー細管を備えた飽和甘汞電極に照合して測定した。

硫酸中に浸漬前後の 430 型ステンレス鋼表面のニッケル、鉄、クロム、炭素の濃度をビーム走査法を用いた電子線プローブマイクロアナライザーで直接測定した。この解析に用いた機器および方法は他に記述されている¹⁸⁾。

結 果

分極前 1 時間浸漬した鋭敏化および焼鈍処理の CF-8 ステンレス鋼のアノード分極曲線を図 1 に示す。鋭敏化試片の不働態電流密度が大きいのはすでに報告されている¹³⁻¹⁵⁾ のと同様である。ここで不働態電流の極大はいずれの曲線にも見られないことに注意すべきである。し

図 1 NH_2SO_4 , 25°C における焼鈍および鋭敏化 CF-8 型ステンレス鋼の定電位アノード分極曲線
分極前の予備浸漬 1 時間

図 2 NH_2SO_4 , 25°C における焼鈍および鋭敏化 CF-8 型ステンレス鋼の定電位アノード分極曲線
分極前の予備浸漬 100 時間

かし、図 2 に示すように試片を分極前に 100 時間電解液中に浸漬すると両方とも不働態電流の極大が観測される。³ 04 L 型および 347 型ステンレス鋼を長時間浸漬した場合のアノード分極曲線も測定したが、これらの結果を図 3 に示す。

図 1～3 から不働態電流の極大は分極前の浸漬時間と関係があり、粒界腐食感受性とは無関係であることがわかる。このような極大は鋭敏化、焼鈍のいずれにも見られ (図 2), 事実上粒界腐食を生じない¹⁹⁾ 304 L および

* 訳者：鈴木紹夫 (味の素株式会社中央研究所)

** Research Laboratories, General Motors Corp., Warren, Mich.

*** Corrosion Research Laboratory, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, N. Y.

(原文) Interpretation of Passive Current Maxima During Polarization of Stainless Steels, *Corrosion*, Vol. 24, No. 12, 403~406 (1968) Dec.

表 1 鋼の化学組成(重量%)

鋼 種	Cr	Ni	C	Mn	S	Si	P	Mo	Cu	Cb-Ta	Fe	熱 処 理
CF-8	18.08	12.20	0.08	0.74	—	1.22	—	—	—	—	Bal.	(1), (2)
304L	18.61	8.54	0.03	0.45	0.027	0.50	0.022	0.04	0.21	—	Bal.	(1)
347	18.46	11.02	0.057	1.71	0.012	0.68	0.025	0.22	0.37	0.64	Bal.	(1)
430 (1)	17.01	0.50	0.06	0.33	0.015	0.22	0.018	0.08	0.10	—	Bal.	(3)
430 (2)	16.52	0.27	0.052	0.40	0.009	0.49	0.013	0.03	0.07	—	Bal.	(3)
Fe-Cr	16.82	0.10	0.02	0.03	—	<0.03	—	0.10	N. D.	—	Bal.	(3)
ニッケル	—	99.60	0.02	0.15	0.006	0.02	—	—	0.05	—	0.13	(4)

(1) 1,065~1,095°C, 1 hr 焼鈍, 水冷

(2) 同上の処理後 675°C, 25 hr 鋭敏化, 空冷

(3) 785~815°C, 1 hr 焼鈍, 空冷

(4) 熱間圧延

図 3 NH_4SO_4 , 25°Cにおける焼鈍した 304L および 347 型ステンレス鋼の定電位アノード分極曲線
分極前予備浸漬 100 時間

347 型ステンレス鋼にも見られる (図 3)。

不働態電流の極大は次に示すような実験から溶液組成の変化よりもむしろ電極表面の変化に基づくことがわかる。すなわち, 100 時間予備浸漬後新しい液に移した CF-8 試片は不働態電流の極大を示した。しかし, 他の CF-8 試片を 100 時間浸漬しておいた液中で分極した電極にはこの効果が認められなかった。

腐食しているステンレス鋼表面に起こっている最も可能性の大きい変化はニッケルの濃縮である。ニッケルの標準平衡電位 ($-0.500V$, vs. SCE)²⁰⁾ は図 1~4 のたて軸に示されるように脱気硫酸中におけるステンレス鋼の腐食電位に近い。このためニッケルは不活性金属のような挙動をとる傾向があり, ステンレス鋼の腐食の進行とともに表面に濃縮されてくる。したがってこのようなステンレス鋼が分極されるとニッケルの一次不働態化に対応する電位でこの濃縮された表面の影響が明らかに出てくることが予期される。さらに, この濃縮は予備浸漬が長時間になるほど, また腐食速度が大きいほど著しくなるであろう。

図 4 はこのような仮説を裏づけている。430 型ステンレス鋼はニッケルを不純物として少量含有しているにす

図 4 NH_4SO_4 , 25°Cにおける 430 型ステンレス鋼 (No. 1), Fe-16Cr 鋼およびニッケルの定電位アノード分極曲線
分極前予備浸漬 0 時間

ぎないのに腐食速度が非常に大きい (約 1500 mpy) ために, 1 時間の浸漬で十分のニッケル濃縮が起こり, 不働態電流の極大が現われる。しかし, このような極大は特にニッケルを少なくした Fe-Cr 合金には現われない*。ニッケルの一次不働態化電位は約 0.10 V で, これは不働態電流の極大電位, 約 0.05 V に非常に近い (図 2 および図 3 と比較)。

ニッケルの表面濃縮を直接確認するために走査電子線プローブマイクロアナリシスを行なった。種々の時間浸漬した後の 430 型ステンレス鋼 (No. 2) 表面のニッケルについて得られた結果を図 5 の X 線写真に示す。明るい部分がニッケルの分布および濃度を示す。ここで測定された X 線カウント数をニッケルの標準品と比較してニッケル濃縮の定量化を行なった。ニッケル濃度は初期値 0.23% (図 5 a) から 2 時間浸漬で 0.40% (図 5 b), 5 時間で 0.99% (図 5 c) と増大していた。鉄, クロム,

* 24 時間の予備浸漬後, この合金に小さな極大が現われた。このことは浸漬時間を長くすることの, この現象への影響を示している。

図 5 水素飽和 NH_4SO_4 , 25°C において浸漬した 430 型ステンレス鋼 (No. 2) の電子線プローブマイクロ解析からの X 線写真 ($\times 350$)
浸漬時間 (A) 0 時間, (B) 2 時間, (C) 5 時間

炭素に関するデータは表 2 に示す。鉄の濃度は明らかに減少し、クロム濃度は変化なく、したがって鉄に対しては相対的に濃度がわずかに増大していることが示された。炭素は予想通り浸漬時間の増大に伴い増大している。

結 論

この研究の結果、鋭敏化はステンレス鋼のアノード分極に対してわずかししか影響しないことが示された。しかし、多少の変化は見られたが、これは同一の鋼種からとった 2 枚の試片の間に普通に見られる再現性の限度内にある^{3,7)}。たとえば焼鈍および 25 時間鋭敏化したステン

表 2 NH_4SO_4 , 25°C における浸漬時間による表面組成の変化

元 素	表面元素濃度 (重量%)		
	0 hr	2 hr	5 hr
Ni	0.23	0.40	0.99
Cr	16	16	16
Fe	85	82	74
C	<0.2	2	3

(1) 走査電子線マイクロプローブによる定量分析

レス鋼の 0.40 V における不働態電流密度には 0.1 から $1.5 \mu A/cm^2$ の範囲で差がある。工業的な熱処理操作における失敗に見られるような、より短時間の鋭敏化時間ではこのような差は明らかに少ないはずである。さらにこの実験により、不働態電流の極大は実験技術、とりわけ分極前の浸漬時間に依存することがわかった。したがってステンレス鋼のアノード分極曲線から鋭敏化と焼鈍の処理を区別しようとする試みは信頼できないと考えられる。もしも粒界腐食の電位依存性を知りたいのなら長時間の定電位腐食試験が最も確実な方法であるといえる²¹⁾。

われわれは不働態電流の極大は粒界腐食に関係せず、むしろ試片の予備浸漬によって生ずる実験操作がもたらすものと結論する。

総 括

1) 電子線プローブマイクロアナリシスとアノード分極データから不働態電流の極大は電極表面のニッケル濃縮の結果であることが示された。

2) 表面のニッケル濃縮は予備浸漬時間が長いほど、銅溶解速度が大なるほど、さらにニッケル含有量が多いほど多くなる。

3) 鋭敏化熱処理は簡単には検出されず、定電位アノード分極測定からは粒界腐食性の予測はできない。

文 献

- 1) N. D. Greene : *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 457 (1960)
- 2) R. F. Steigerwald & N. D. Greene : *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 1026 (1962)
- 3) The Reproducibility of Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements—An ASTM G-1/XI Interlaboratory Testing Program, June 29, 1967, prepared by Task Group 2, to be published.
- 4) K. Shiobara, Y. Sawada & S. Morioka : *Trans. Japan Institute Metals*, **6**, 58 (1965)
- 5) C. Edeleanu : *J. Iron Steel Inst.*, **185**, 482 (1957)
- 6) N. D. Greene : *Corrosion*, **15**, 369 t (1959)
- 7) N. D. Greene & R. B. Leonard : *Electrochim. Acta*, **9**, 45 (1964)
- 8) L. Clerbois, F. Clerbois & J. Massart : *Electrochim. Acta*, **1**, 70 (1959)
- 9) J. Voeltzel & J. Plateau : *Comptes Rendus*, **254**, 1791 (1962)
- 10) G. Henry, J. Voeltzel, J. Plateau & C. Crussard :

- Mem. Sci. Rev. Metallurg.*, **59**, 241 (1962)
- 11) G. Camona : *Energia Nucleare*, **9**, 278 (1962)
 - 12) V. P. Batrakov : New Conceptions of Structural and Local Corrosion of Metals and Alloys, The Corrosion Committee of All-Union Council of the Scientific-Technical Societies, Moscow, U. S. S. R., 1963, p. 10
 - 13) Ph. Berge & P. A. Jacquet : 3^e Colloque Annuel de Metallurgie Corrosion, Saclay (June 1959) p. 175
 - 14) M. Pourbaix, L. Klimzack-Mathieiu, Ch. Mertens, J. Meunier, Cl. Vanleugenhaghe, L. deMunck, J. Laureys, L. Neelemans & M. Warzee : *Corr. Sci.*, **3**, 239 (1963)
 - 15) K. Osozawa, K. Bohnenkamp & H. J. Engell : *Corr. Sci.*, **6**, 421 (1966)
 - 16) M. Stern & A. C. Makrides : *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 782 (1960)
 - 17) N. D. Greene : Experimental Electrode Kinetics, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, N. Y. (1965)
 - 18) T. P. Schreiber : *General Motors Engineering J.*, **11**, 2 (1964)
 - 19) M. G. Fontana & N. D. Greene : Corrosion Engineering, McGraw-Hill, New York, 1967, pp. 63~66
 - 20) Ibid, p. 303
 - 21) W. D. France, Jr. & N. D. Greene : *Corr. Sci.*, **8**, 9 (1968)

新刊紹介

A. H. Walters & J. J. Elphick 編 :

Biodeterioration of Materials

Microbiological and Applied Aspects

Elsevier Publishing Co., Ltd. 1968

本書は1968年9月7日~14日、英国のSouthampton大学で開かれた第1回国際生物損傷シンポジウム(1st International Biodeterioration Symposium)で発表された論文を集めたもので、67編が集録されている。序言によるとこの分野での国際協力はOECDのBiological Deterioration of Materials Research Groupの手で進められ、ここに第1回の国際シンポジウムを開くに至ったものである。

生物損傷の対象は広く、本誌の読者の興味の対象たる金属の腐食に関連するもののみならず、炭化水素、セルロース、プラスチック、ペイント、木材、紙、パルプ、皮革、油脂、食品などの変質などにわたっている。他方この分野での研究形態は損傷の機構、生態学、試験法、防止法、殺菌剤などの研究に分けられる。

本書の構成は次の通りである。

- 1) 生物損傷の基礎 (4論文)
- 2) 生物損傷の機構 (4論文)
- 3) 生物損傷の生態学 (6論文)
- 4) 生物損傷抵抗性の試験 (5論文)
- 5) 生物損傷の防止 (4論文)
- 6) 物質の損傷と防止 (10論文)

- 7) 炭化水素の微生物学と金属腐食 (5論文)
- 8) 木材壊変の生態学 (6論文)
- 9) 殺菌剤 (6論文)
- 10) 木材壊変生物体の酵素と生理学 (7論文)
- 11) 海洋生物体汚染 (5論文)
- 12) 貯蔵製品の微生物学 (5論文)

これらのうちで金属の腐食に関するものの内容を次に紹介しよう。

まず第6章に納められた“*Infections of industrial waters*”(B. E. Purkiss, BDH Ltd., U. K.)は、製紙、ガス、冷水塔、研削油、繊維、発電などで遭遇した、工業用水が生物体で汚染していることによる種々のトラブルを紹介しており、金属の腐食についてもかなり触れている。また“*Investigations into the effects of micro-organisms on PVC pressure-sensitive adhesive tape and its constituent*”(E. S. Pankhurst, M. J. Davies, The Gas Council, U. K.)はガスなどの配管に用いるPVCのテープが種々の微生物によってどう変質するかを報告している。“*Biodeterioration of paint and paint films*”(R. T. Ross, J. B. Sladen, L. A. Wienert, Buckman Lab., U. S. A. & Belgium)はペイントおよび塗膜の生物損傷について、“*Fungicides in latex paints*”(R. Enninga, W. J. Bordes, Billiton M & T Chemische Industrie N. V., The Netherlands)はその防止剤について述べている。(以下 37 頁へ続く)