オーステナイトステンレス鋼の孔食および間隙腐食に およぼすハロゲンイオン種の影響*

塩 原 國 雄

神奈川県工業試験所**

The Effect of Halide Ions on the Pitting and Crevice Corrosion of Austenitic Stainless Steels

Kunio Shiobara

Industrial Research Institute of Kanagawa Prefecture**

Anodic polarization behaviours of SUS 304 and SUS 316 stainless steel open surface and those of crevice-containing specimen were studied in 0.5 M NaCl, NaBr, and NaI solution at 25°C. The results obtained were summarized as follows. The crevice corrosion potentials or the pitting potentials of the crevice-containing specimens of SUS 304 and SUS 316 were in the following order: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. The pitting potential of SUS 304 open surface in the chloride solution was nearly equal to that in the bromide solution, but the pitting potential of SUS 316 open surface in the chloride solution was more noble than that in the bromide solution. In the chloride solution, the pitting potential V_p' of SUS 316 was more noble than that of SUS 304, whereas in the bromide solution, the pitting potential of SUS 316 was nearly equal to that of SUS 304. This indicates that the addition of Mo increases the resistance to pitting in the chloride solution but has no effect on the pitting resistance in the bromide solution. The crevice corrosion potential or the pitting potential of SUS 316 crevice-containing specimen was more noble than that of SUS 304 in the all halide solutions tested. This indicates that the addition of Mo increases the resistance to crevice corrosion or pitting corrosion in the crevice-containing specimen in the all halide solutions.

1. 緒 言

間隙腐食を理論的に検討したものとしては、 H_2SO_4 水溶液中のステンレス鋼については Bombara¹⁾の研究があり、 H_2SO_4 または Na_2SO_4 水溶液中の Fe については Vermilyea²⁾の研究があるが、いずれの場合もいわゆる活性溶解の電位領域を対象にしたものである。中性水溶液中における SUS 304 ステンレス鋼については活性溶解の電位領域は存在しないから、この場合の間隙腐食の初期の過程はいわゆる活性溶解とは異なることは明らかである。Defranoux³⁾は中性水溶液中におけるステンレス鋼の間隙腐食について考察し、 $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度の不動態電流によってステンレス鋼に間隙腐食の生じ得ることを計算によって示したが、これは不動態維持電流程度の微小な電流でも長時間後には間隙腐食を生じ得る可能性を示したもので、実際に生じる間隙腐食の機構

を実験的に裏づけたものではない。間隙試片の分極電流を測定して間隙腐食について検討したものもいくつかあるが、Lizlovs⁴⁾は間隙腐食の臨界電位は存在しないと述べ、また Wilde⁵⁾は間隙腐食の発生の過程は孔食とは異なると述べている。したがって、現時点においては間隙腐食の発生電位の存在は必ずしも明確ではないが、実験的には間隙部を有する試験片を陽極分極すると自由面試片よりはるかに低い電位で電流増加を示し間隙内部にのみ腐食を生ずるという事実⁴⁻⁶⁾を考えると、間隙試片の陽極分極曲線を基礎にして間隙腐食を考えた方が直観的で理解しやすい。

著者は前報⁶⁾において SUS 304 ステンレス鋼の孔食および間隙腐食におよぼすハロゲンイオン種の影響を検討して、陽極分極曲線上において間隙腐食の発生する電位は $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ の順でハロゲン化合物の生成自由エネルギーの順序と同じであるが、孔食電位はこの順序にならないことを報告した。このような現象は孔食と間隙腐食との関係を示していると考えられるので、SUS 304 鋼より耐孔食性のすぐれている合金についても局部腐食

* 1975 年 4 月日本金属学会春期大会 (東京) にて発表。

** 〒236 横浜市金沢区昭和町 3173 (3173, Showa-machi, Kanazawa-ku, Yokohama 236, Japan)

の発生電位とハロゲンイオン種との関係を検討することは興味深いことである。また、前報⁶⁾において述べた局部腐食の発生電位は動電位法による陽極分極曲線の測定によって電流立上りの電位として求めたものであるから I^- イオン水溶液中においては当然 I^- イオンの放電析出による電流も測定しているの、成長性の局部腐食の発生電位を明確にする必要もある。

本研究の目的は SUS 304 鋼より耐孔食性のすぐれている SUS 316 鋼について、前報⁶⁾と同様にハロゲンイオン種の影響を調べて、SUS 304 鋼についての結果と比較検討することによって孔食および間隙腐食についての理解を深めること、および I^- イオン水溶液中における局部腐食の発生電位について検討することである。

2. 実験方法

試験片：試片には市販の SUS 304 および SUS 316 ステンレス鋼板を用いた。Table 1 にその化学成分 (%) を示す。試験片の処理には前報^{6,7)}と同様な方法をとって金属/絶縁被覆の接触部における間隙腐食の発生を防いだ。すなわち、 20×30 mm の試験片を切り出し、 $\#3 \sim 2/0$ のエメリー紙で研磨したのち、 50°C の 20% HNO_3 水溶液中において1時間以上不動態化処理を施し、 1cm^2 よりわずかに大きい面積を残してピセイン等の絶縁物で被覆し、実験の直前にエメリー紙 2/0 で試験面 1cm^2 を研磨して不動態皮膜を除いて自由面試験片とし、同様に処理した試験片に $1 \times 10 \times 10$ mm のアクリル樹脂板を重ねゴム輪でとめて間隙試験片とした。

溶液：主として 0.5 M の NaCl, NaBr, および NaI 水溶液を用い、実験前約 30 分間スターラーで攪拌しながら精製窒素を吹き込み溶存酸素を除いた。

温度： 25°C

分極測定：前報⁶⁾と同様に電位送り速度 20 mV/min の動電位法を用いて陽極分極曲線を測定した。電流の変化は 120 dB の対数変換器と X-t レコーダまたは XY レコーダを組合せて測定した。自由面試験片の陽極分極曲線において電流値 $10\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に対応する電位の最も貴な値を孔食電位 V_{e}' とし、間隙試験片については電流値 $2\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に対応する電位を本実験条件下における間隙腐食電位 V'_{re} とした。 I^- イオン水溶液中においては、まず、順方向への陽極分極曲線を測定した後、電位送りを逆にして逆方向への分極曲線を求め、ヒステシスが現われた場合に折返し点の電位を局部腐食の発生電位と

した。

0.5 M NaCl 水溶液中において SUS 316 鋼について純定電位試験を行うと $+0.75\text{ V}$ (E_{h}) 以下の電位においては発生したマイクロピットはしだいに再不動態化し、24 時間後においては電流は著しく減少して振動も停止するが、 $+0.80\text{ V}$ に維持すると電流が増加して孔食を生ずるから純定電位法による臨界孔食電位 V_{e} は $0.80\text{ V} > V_{\text{e}} > 0.75\text{ V}$ である。本実験の 20 mV/min 動電位法による電流立上り電位 V_{e}' を上記のように $10\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に対応する電位の最も貴な値として求めると $+0.81\text{ V}$ の値が得られ、この値は V_{e} よりわずかに高い。

3. 結果および考察

Fig. 1 に 0.5 M の NaCl, NaBr, および NaI 水溶液中における SUS 304 ステンレス鋼の自由面試片および間隙試片の陽極分極曲線を示す。Fig. 1 (a) および Fig. 1 (b) に NaCl および NaBr 水溶液についての順方向への分極曲線を示し、Fig. 1 (c) および Fig. 1 (d) に NaI 水溶液についての順方向および逆方向への分極曲線を示した。前報⁶⁾と同様に、NaCl および NaBr 水溶液中においては、自由面試片の陽極分極曲線には、不動態域、再不動態化性食孔発生域、および孔食成長領域の3つの電位領域が認められ、間隙試片には不動態域と間隙腐食成長領域の2つの電位領域が認められる。間隙腐食の成長が可能になる電位は孔食の成長が可能になる電位より低い。0.5 M NaI 水溶液中においては、自由面および間隙試片の順方向の陽極分極曲線において、電位約 0.5 V (E_{h}) 以上において I^- イオンの放電析出 ($\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}^- - 2\text{e}$, $E_0 = 0.536\text{ V}$) による電流増加が認められる。電位送りを逆にして逆方向の分極曲線を求めると、自由面試片の電流は順方向の分極曲線に沿って減少するが、間隙試片の電流は 1.0~0.5 V の電位領域において約 $1\text{ mA}/\text{cm}^2$ の値を示し、電位約 0.5 V 以下において急に減少するため分極曲線に著しいヒステシスが認められる。これは間隙試片が陽極分極によって成長性食孔を生じたことを示すもので、塩化物水溶液中において食孔の成長領域から電位送りを逆にした場合に認められる現象と同じである。前報⁶⁾において述べたごとく、顕微鏡観察によれば陽極分極実験後の自由面試片には多くの浅い小さい腐食孔が認められるが、Fig. 1 (c) に示すごとく分極曲線においてヒステシスを生じないことは、貴な電位において生じた腐食孔が成長性の食孔となり得ないことを示

Table 1. Chemical composition of stainless steels used (wt%).

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
SUS 304	0.06	0.49	1.2	0.029	0.008	9.14	18.74	0.31	0.17
SUS 316	0.049	0.93	1.72	0.028	0.011	11.23	17.22	2.47

Fig. 1. Anodic polarization curves of SUS 304 open surface and those of the crevice specimen in 0.5 M NaCl (a), NaBr (b), and NaI ((c), (d)) solution (N_2) at 25°C.

している。物質移動の困難な間隙内においては腐食孔が発生すると腐食生成物の加水分解によって溶液の酸性化が進むので、貴な電位において生じた浅い小さい腐食孔が成長を続けるために、Fig. 1 (d) のごとくヒステリシスを生ずる。これによって、NaI 水溶液中において間隙試片に成長性腐食の生ずる電位は、本実験条件下においては 0.5 V より高く 1.25 V より低いことが知られる。

Fig. 2 は 0.5 M NaI 水溶液中の間隙試片について電位折返し点を 0.75 V, 0.85 V, および 1.0 V (E_h) として、順方向および逆方向分極曲線を求めた結果を示す。これによれば、0.85 V 以上の電位において電位送りを逆にするとヒステリシスを生ずる。したがって、電位送り速度 20 mV/min の動電位法においては、0.5 M NaI 水溶液中における SUS 304 鋼は電位約 0.85 V 以上において間隙腐食を生ずるとみなすことができる。腐食による電流は電位折返し点が高いほど大きい。

Fig. 3 は SUS 316 ステンレス鋼について同様な実験を行なった結果を示す。NaCl および NaBr 水溶液中においては SUS 304 鋼と同様な現象*が認められるが、NaI 水溶液中においては電位 1.15 V から逆方向に分極しても間隙試片の分極曲線に Fig. 1 (d) のようなヒステリシスを生じない。これによって、SUS 316 鋼は本実験条件下においては NaI 水溶液中において間隙腐食を生ぜ

Fig. 2. Anodic polarization curves of SUS 304 crevice specimens in 0.5 M NaI solution (N_2) at 25°C.

ず、SUS 304 鋼よりも間隙腐食を生じ難いことが知られる。SUS 316 鋼の自由面試片も間隙試片と同様な分極挙動を示したが図示を省略した。

Fig. 1~Fig. 3 の結果から、NaCl および NaBr 水溶液中における自由面試片については $10 \mu A/cm^2$ に対応する電位の最も貴な値を孔食電位 V_{oc} 、間隙試片については $2 \mu A/cm^2$ に対応する電位を間隙腐食電位 V'_{ore} とし、NaI 水溶液については順方向および逆方向の陽極分極曲線にヒステリシスを生じた場合に折返し点の電位を

* 不動態化処理のままの SUS 316 鋼の 0.5 M NaCl 水溶液中における孔食電位は約 1.25 V (E_h) で、孔食電位以下の電位領域における電流はエメリー研磨面より著しく小さく、また振動を生じない。したがって Fig. 3 における電流の振動は前報⁶⁾の SUS 304 鋼の場合と同様にマイクロピットの発生と再不動態化によるもので Bond⁸⁾が Cr-Ni-Mo 鋼について認めた現象と同じものである。

Fig. 3. Anodic polarization curves of SUS 316 open surface and those of the crevice specimen in 0.5 M NaCl, NaBr, and NaI solution (N₂) at 25°C.

Table 2. Critical potential (volt, E_h) of SUS 304 and SUS 316 for localized corrosion in halide solutions at 25°C, and the free energy of formation (ΔF°) of halides of Fe, Ni, Cr, and Mo.

		0.5 M NaCl	0.5 M NaBr	0.5 M NaI
304	V_o'	0.62	0.61	—
	V'_{cre}	0.31	0.40	0.85*
316	V_o'	0.81	0.63	—
	V'_{cre}	0.44	0.57	—
$\Delta F^\circ(11)$		FeCl ₃ —80.4		
(kcal, 25°C)		FeCl ₂ —72.2	FeBr ₂ —56.8	FeI ₂ —30.9
		NiCl ₂ —65.1	NiBr ₂ —50.8	NiI ₂ —21.3
		CrCl ₃ —118.0	CrBr ₃ ?	CrI ₃ ?
		CrCl ₂ —85.1	CrBr ₂ ?	CrI ₂ —55.3
		MoCl ₂ —34.6	MoBr ₂ —26.3	MoI ₂ —13.4
		MoCl ₃ —48.8	MoBr ₃ —34.4	MoI ₃ —15.4
		MoCl ₄ —58.5	MoBr ₄ —36.9	MoI ₄ —18.5
		MoCl ₅ —64.6	MoBr ₅ —40.7	MoI ₅ —18.7

* This potential was determined as the most active reversing potential at which the hysteresis behaviour was observed in the polarization curve.

腐食の発生電位として求めると Table 2 を得る。比較のために SUS 304 鋼について濃度 0.1 M の NaCl, NaBr および NaI 水溶液中において同様な実験を行なった結果を Table 3* に示した。これによれば, V_o' は Cl⁻ イオン水溶液においては SUS 316 > SUS 304 であるが, Br⁻ イオン水溶液中においては SUS 316 ≒ SUS 304 である。

これは Cr-Ni 系オーステナイトステンレス鋼への Mo の合金化は Cl⁻ イオンによる孔食に対する抵抗を増すが, Br⁻ イオンによる孔食に対する抵抗を改善しないことを示すもので, すでに知られている事実⁹⁾と一致する。間隙腐食電位 V'_{cre} は試験したすべての水溶液において SUS 316 > SUS 304 で Mo の合金化は Cr-Ni 系オーステナイトステンレス鋼の間隙腐食抵抗を改善する。ステンレス鋼の Cr および Mo 含量を増すと塩化物水溶

* 文献 6) の Table 1 を Table 3 のように訂正する。

Table 3. Critical potential (volt, E_h) of SUS 304 for localized corrosion in halide solutions at 25°C.

	0.1 M NaCl	0.1 M NaBr	0.1 M NaI
V'_c	0.70	0.69	—
V'_{cre}	0.30	0.40	0.90*

* This potential was determined as the most active reversing potential at which the hysteresis behaviour was observed in the polarization curve.

液中の耐間隙腐食性が向上することは Lizlovs¹⁰⁾ も報告している。

また、間隙腐食電位 V'_{cre} は SUS 304 鋼についても SUS 316 鋼についても $Cl^- < Br^- < I^-$ の順で Cl^- イオン水溶液中において最も低く、 I^- イオン水溶液中において最も高いことが知られる。この順序はハロゲンイオンの濃度を変えても同じで、Table 2 の下欄に示したハロゲン化物の生成自由エネルギー¹¹⁾の順序と同じである。一方、自由面試片に孔食を生ずる電位は SUS 304 鋼においては $Cl^- \div Br^-$ で、この傾向は濃度 0.1 M でも 0.5 M でも同じであるが、SUS 316 鋼においては $Cl^- > Br^-$ で間隙試片とは逆の傾向を示し、これは高温濃厚ハロゲン塩水溶液中においてチタンについて認めた傾向¹²⁾と同じである。これらの事実から考えると、孔食と間隙腐食との間には一定の関係があることが知られる。すなわち、間隙試片に腐食を生ずる電位は SUS 304, SUS 316, およびチタンのいずれについても $Cl^- < Br^- < I^-$ の順であるのに対して、孔食の生ずる電位は SUS 304 については $Cl^- \div Br^-$, SUS 316 およびチタンについては $Cl^- > Br^-$ の順である。これは、自由面に孔食を生ずる電位は表面皮膜の性質と密接な関係のあることを示すもので、不動態化しやすく安定な表面皮膜を形成する金属ほど、 Cl^- イオン水溶液中における孔食電位が貴になることを示している。前報⁶⁾において述べたごとく、間隙内における金属表面の酸化皮膜は陽極分極によって修理され難いため間隙腐食の初期においては可溶性のハロゲン化物 MX_n あるいはオキシハロゲン化物 MO_mX_n を形成する。それゆえ、間隙腐食の発生電位は SUS 304 鋼についても SUS 316 鋼についても ΔF° の順と同じになる。自由面においては H_2O および OH^- イオンの補給が容易であるから、 E_x° の高いハロゲンを含む水溶液中ほど表面酸化皮膜が修理されやすいために腐食の発生電位が貴になり、 ΔF° の順序と一致しない。SUS 316 鋼は SUS 304 鋼よりも不動態化しやすく、また形成された表面皮膜が SUS 304 鋼のそれより安定であるため Cl^- イオン水溶液中における孔食電位が貴になり、孔食電位の順序

は $Cl^- > Br^-$ となる。

4. 総 括

25°C の 0.5 M NaCl, NaBr, および NaI 水溶液中において SUS 304 鋼および SUS 316 鋼の自由面試片および間隙試片の陽極分極曲線を測定し、孔食および間隙腐食の発生電位を求めた。得られた結果の要約は以下のとおりである。

(1) 間隙腐食の発生電位は SUS 304 鋼についても SUS 316 鋼についても $Cl^- < Br^- < I^-$ の順で Cl^- イオン水溶液中において最も低いが、孔食電位 V'_c は SUS 304 鋼については $Cl^- \div Br^-$, SUS 316 鋼については $Cl^- > Br^-$ となり、間隙腐食の発生電位の順序とは異なる。

(2) 孔食電位 V'_c は Cl^- イオン水溶液中においては SUS 316 > SUS 304, Br^- イオン水溶液中においては SUS 316 $\div$ SUS 304 で、Mo の合金化は Cl^- イオン水溶液中における孔食抵抗を高めるが、 Br^- イオン水溶液中においては孔食抵抗を改善しない。間隙腐食電位 V'_{cre} は試験したすべてのハロゲン塩水溶液中において SUS 304 < SUS 316 で、Mo の合金化はどのハロゲンイオン水溶液中においても間隙腐食抵抗を改善する。

終わりに御指導および御討論いただいた千代田化工建設 K.K. 森岡 進博士に深く感謝いたします。

(Received May 6, 1975)

文 献

- 1) G. Bombara: *Corr. Sci.*, **9**, 519 (1969).
- 2) D. A. Vermilyea & C. S. Tedmon: *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 437 (1970).
- 3) J. L. Crolet & J. M. Defranoux: *Corr. Sci.*, **13**, 575-85 (1973).
- 4) E. A. Lizlovs: *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1335 (1970).
- 5) B. E. Wilde: *Corrosion*, **28**, 283 (1972).
- 6) 塩原國雄, 森岡 進: 金属学会誌, **36**, 471 (1972).
- 7) 塩原國雄: 防食技術, **23**, 293-302 (1974).
- 8) A. P. Bond & E. A. Lizlovs: *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 1130 (1968).
- 9) J. Horvath & H. H. Uhlig: *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 791~5 (1968).
- 10) E. A. Lizlovs: *ASTM, Spec. Tech. Publ.*, **516**, 201~9 (1972).
- 11) W. Latimer: "Oxidation Potentials," Prentice Hall.
- 12) 塩原國雄, 森岡 進: 金属学会誌, **35**, 980 (1971).