中性食塩水中におけるステンレス鋼の動電位法による 孔食電位 (V_c') 測定法

腐食防食協会第9専門委員会
ステンレス鋼の局部腐食試験法分科会

Method of Pitting Potential Determination by Potentiodynamic
Polarization for Stainless Steels in Neutral Chloride Solutions

Committee on Testing Methods for Localized
Corrosion of Stainless Steels

本測定法は当分科会の活動の一環として行った首題に関する検討結果を成文化したものである。

試験温度は原則として 30°C とする。ただしこの温度で孔食を生じない場合は 50°C とする。

1. 適用範囲

本測定法は動電位法による各種ステンレス鋼の孔食電位 (V_c') 測定に適用する。本法では、測定者間のデータの相互比較のため、液条件などを限定した。

2. 測定法の概要

ポテンシオスタットを用い、3.5% 食塩水中において試料電極をアノードとして自然電位から貴方向に動電位法により分極してアノード分極曲線を測定し、それから孔食電位を求める。

3. 装 置

ポテンシオスタットおよび試験容器についてはとくに規定しないが、分極測定のために通常用いられている装置を使用できる。

4. 試料電極

塗装型、樹脂埋込み型、またはガasket型の電極を用い、試験片の絶縁物と接する部分には前処理によって不動態皮膜を施しておき、測定の直前に電極試験面の不動態皮膜を除く。試料電極準備法の一例を9項に説明する。

5. 試験溶液

試験溶液は JIS K 8150 [塩化ナトリウム(試薬)] に規定する特級品および蒸留水もしくは脱イオン水によって 3.5% NaCl に調整したものを脱気状態で用いる。試

6. 分極測定

試験片の電極面を試験溶液中に浸し 10 分間放置後、ポテンシオスタットにより自然電極電位から電位送り速度 20 mV/min の動電位法^{注1)}でアノード分極曲線を測定する。

7. 孔食電位 (V_c') の判定

アノード分極曲線において孔食発生により電流が急に立上がりはじめる電位を孔食電位 (記号 V_c') とする。ただし孔食発生による電流の立上り点が明確でない場合があるので、アノード分極曲線において電流値 $10 \mu A/cm^2$ または $100 \mu A/cm^2$ に対応する電位のうちもっとも貴な値を孔食電位 (記号 $V_{c'10}$ または $V_{c'100}$) として表わしてもよい (図1参照)。

V_c' 測定は少なくとも2回繰返すものとする。

8. 記 録

測定を行ったのちに示す事項を記録する。

- (1) 材質
- (2) 試験片の熱処理
- (3) 試験面の仕上げ
- (4) 試験溶液の温度・濃度・pH
- (5) 脱気に用いたガスの種類
- (6) 電位送り速度 (mV/min)

注 1) 装置等の都合により 20 mV/min の条件がとれない場合はこれに近い送り速度で測定してもよい。

図1 アノード分極測定例

- (7) 孔食電位 V_c' , $V_{c'10}$, または $V_{c'100}$ の各測定値と平均値 (V vs. S.C.E.)
- (8) その他本測定法と異なる点

9. 塗装型試料電極の準備法一例

塗装型試料電極を用いる場合の試験片作製法の一例を下記に示す。

(1) 板状試料から約 20 mm×30 mm の大きさの試験片を切り出し、試験に供する面全体を JIS R 6252 (研摩紙) または JIS R 6253 (耐水研摩紙) に規定する研摩紙で 800 番まで研摩を行う。研摩後適当な溶剤で洗浄して脱脂する。

(2) 試験片を 50°C の 20～30% 硝酸水溶液中に 1 時間以上浸漬する (不動態化処理)。なお不動態化処理後長時間保存する場合には室温の同濃度の硝酸水溶液中で保存した方がよい。

(3) 試験片を液からとり出し、水道水で充分洗浄し、さらに蒸留水または脱イオン水で洗浄後水分を拭きとり自然乾燥する。

(4) 試験片の一端にステンレス鋼線をハンダ付けまたはスポット溶接する。

(5) ハンダ付けまたはスポット溶接による熱影響のない部分の電極面約 11 mm×11 mm を残し、エポキシ・ビニール・シリコン樹脂等の絶縁物で被覆する。

(6) 測定直前に電極面の絶縁物と接するわずかの領域を残して約 10 mm×10 mm を JIS R 6252 (研摩紙) または JIS R 6253 (耐水研摩紙) に規定する 600 番研

図2 塗装型電極の一例

図3 電極の支持法一例

摩紙で研摩し試験面上の不動態皮膜を除く。なおこうして作製した電極の表面積は 1 cm² とみなす。

(7) 塗装型試料電極の一例および電極支持法の一例をそれぞれ図2および図3に示す。

中性食塩水中におけるステンレス鋼の動電位法による孔食電位 (V_c') 測定法解説

まえがき

塩化物環境中におけるステンレス鋼の孔食およびすきま腐食に対する影響因子は数多く、それに対応して多種類の試験方法が試みられているが、代表的塩化物環境である海水中における耐局部腐食性を適確に評価できる方法は未だ確立されていない。そこで当分科会では、(i) 自由表面を対象とする孔食試験の1つである動電位アノード分極測定法の検討と (ii) すきま形成試料による共同実験を行った。本測定法はこのうち (i) について検討審議した結果をまとめ統一的測定法としたものである。

ステンレス鋼の孔食特性を評価するためにしばしば電気化学的測定によって特性電位が求められている。その測定方法には大別して定電位法と定電流法があるが、現在では定電位法が適用されることが多い。この場合、特性電位としては、(i) 一定の電位送り速度で貴方向に分極したときに成長性食孔が発生する電位 (孔食電位

V_e), 定電位に長時間保持することによって求められる孔食電位 (V_e), 定電位下できずをつけた試験片における孔食電位 (V_e), および食孔が成長した電位域から卑方向に分極し, 成長した食孔がすべて再不動態化する電位 (保護電位 V_p) などが求められている。 V_e' 測定がステンレス鋼の耐孔食性評価法として有用か否かについてはとくに検討しなかったが, 自由面の孔食試験として V_e' 測定が広く利用されているので, 測定者間のデータの相互比較のために統一的測定法を作成することにしたものである。本方法では, 従来 V_e' 測定でとくに問題であった被覆材と接する試験面に生じやすいすきま腐食の防止と良好な再現性を得ることを主眼とした。

なお, この測定法作成に当っては当分科会における共同実験結果, アンケート結果¹⁾ および文献調査結果²⁾などを参考にした。

以下, 測定法の項目順に解説する。

1. 適用範囲

本測定法は動電位法による測定を対象に作成したものであるが定電位ステップ法も1種の動電位法とみなし, 本法を適用できる。測定者間のデータの相互比較のために液条件などを限定したが, 試料にすきま腐食が発生しない条件ならば適用可能である。

2. 測定法の概要

3. 装置

4. 試料電極

従来の測定法では試料の絶縁材と接する部分に, 測定中にすきま腐食が生じ V_e' より卑な電位から電流が立ち上がることがあったが, これは前処理により, 絶縁材と接する面に強固な不動態膜を形成させることにより防止できることが多いので^{3,4)}, 本法ではこの点を特に検討し, すきま腐食発生防止を図った。塗装型, 樹脂埋込み型, ガスケット型いずれの試料電極においても不動態化処理面が試験面まではみ出すことが必要である。試料電極の作製法はなるべく9項の準備法一例に順ずることが望ましい。

5. 試験溶液

試験溶液はアンケートの結果をもとに海水の Cl^- イオン濃度を参考にして 3.5% NaCl とした。濃度が低いと V_e' は一般に貴となる。脱気に用いるガスの種類によって V_e' が影響されるという報告もあるが⁵⁾, ここではとくに規定しない。共同実験では Ar または N_2 を用いたが, 両者の V_e' に対する影響にとくに差は認められなかった。温度は高い方が一般に V_e' は卑となるが, ここでは夏期の室温を考慮して 30°C とした。30°C で孔食が生じない場合はデータの相互比較のために 50°C で測定することが望ましい。これよりも高い温度においては確認はしていないが, 絶縁材の変質およびすきま腐食など

がなければ測定可能である。

6. 分極測定

分極開始前にカソード還元すると不動態化処理の効果が消失する恐れがあるので自然電位から貴方向へ分極することにした。電位送り速度はアンケートの結果を参考にして 20 mV/min と決めた。電位送り速度と V_e' の関係については測定者間で異った見解が示されているが, 本法と同じ方法で作製した SUS 304 試料を用いて 0.1 M NaCl 中で電位送り速度 2~100 mV/min の間で行なった実験によると, この範囲では送り速度の影響はないといわれている⁴⁾。当分科会の共同実験では 17~21 mV/min で測定されたが, とくに差は認められなかった。なお, ステップ法で測定する場合は 20 mV ごとに1分定電位に保持することが望ましい。

7. 孔食電位 (V_e') の判定

V_e' よりも卑な電位領域において電流振動が認められることがあるので, 電流が連続して上昇するもっとも貴な電位を孔食電位 (V_e'), すなわち貴方向へのアノード分極において食孔の成長が保証される電位, とする。

ただし, V_e' がはっきり認めにくいことがあるので, $V_{e'10}$ および $V_{e'100}$ を定めた。

測定回数は2回以上, すなわち試料2個以上としたが, ばらつきを考慮すると7回以上が望ましい⁶⁾。なお共同実験の測定値 ($n=11\sim18$) は正規分布を示した。

8. 記録

定電位ステップ法における電位送り速度は次のように記す。

20 mV ごとに1分保持の場合: 20 mV/1 min

40 mV ごとに2分保持の場合: 40 mV/2 min

9. 塗装型試料電極の準備法の一例

この準備法は当分科会の共同実験において確認した方法で, すきま腐食を生じにくい方法であるため, なるべくこの準備法に従って測定することが望ましい。棒状試料においても本法を参考にして実施することを勧める。表1には, 当分科会の13機関で行なった共同実験結果をまとめて示した。

表1 SUS 304 の孔食電位 (V vs. SCE)

	30°C		50°C	
	$V_{e'10}(n=18)$	$V_{e'100}(n=17)$	$V_{e'10}(n=13)$	$V_{e'100}(n=11)$
$\bar{x}$	+0.253	+0.267	+0.133	+0.147
max.	+0.292	+0.310	+0.175	+0.187
min.	+0.200	+0.220	+0.080	+0.100
σ	0.028	0.027	0.038	0.020

試料SUS304の化学成分 (wt %)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
0.059	0.47	0.99	0.027	0.007	8.97	18.43	0.09	0.04

図4 孔食電位 (V'_{c10}) に及ぼす試験面研摩仕上げの影響

図5 孔食電位 (V'_{c100}) に及ぼす試験面研摩仕上げの影響

○不動態化処理前に行なう試験片の研摩仕上げは最終仕上げよりもこまかい方がデータのばらつきが小さいと考え、800番とした。

○不動態化処理は研摩直後に行なった方がよい。研摩後長時間放置したものは再研摩後不動態処理した方が処理効果大きい。また、1回に多くの試験片を不動態化処理した後日利用する場合など、長時間保存する場合は処理効果を維持するために硝酸に入れておいた方がよい。デシケータには入れない方がよい。

○試験面の不動態膜を除去するために研摩を行なうことに対しては異論もあるが、再現性がよいのでここでは研摩を採用した。他の除去法も適用可能と思われるのでさらに検討する必要がある。図4および図5は共同実験の結果で、 V'_e と試験面の研摩仕上げの関係を示したものであるが、180番仕上げでは400番以上の仕上げの場合よりも V'_e が明らかに卑となっている。400~800番では差は明確でないが、本準備法では600番で行うことにした。

○ V'_e に対する試験面積の影響については検討していないが、その影響を除くために試験面は約 1 cm^2 にした。ここでは、不動態膜を除去した面積を 1 cm^2 とみなし、これを基準に V'_{c10} または V'_{c100} を求めることにしたが、孔食発生により電流は急上昇するので、正確に試験面積を求める必要はない。

参考文献

- 1) 日本学術振興会旧97委員会ステンレス鋼分科会資料 No. 2-6 (1973年2月).
- 2) 日本学術振興会旧97委員会ステンレス鋼分科会資料 No. 2-5 (1973年2月).
- 3) C. Dockel & J. Weber: *Werks. Korros.*, **22**, 686 (1971).
- 4) 塩原国雄, 森岡 進: 金属学会誌, **36**, 385 (1972).
- 5) B. E. Wilde & E. Williams: *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1539 (1969).
- 6) 柴田俊夫, 竹山太郎: 防食技術, **26**, 25 (1977).

分科会委員名簿

主査	久松 敬弘	東京大学工学部
幹事	小川 洋之	新日本製鉄(株)基礎研究所
幹事	遅沢浩一郎	日本冶金工業(株)川崎製造所研究室
幹事	鈴木 紹夫	味の素(株)中央研究所
	青山 芳正	日新製鋼(株)技術開発部
	明石 正恒	石川島播磨重工業(株)技術研究所
	安達 豊	防衛庁技術研究本部第1研究所
	石原 只雄	金属材料技術研究所
	伊藤 伍郎	金属材料技術研究所
	伊藤 良三	日本ステンレス(株)技術部
	大久保勝夫	住友化学工業(株)新居浜製造所研究部
	大谷南海男	九州大学工学部
	岡田 秀弥	新日本製鉄(株)基礎研究所
	岡本 剛	東京理科大学理学部
	熊田 誠	三井造船(株)玉野研究所
	小林末子夫	日本ステンレス(株)直江津製造所
	小若 正倫	住友金属工業(株)中央技術研究所
	斉藤 弘	昭和電工(株)金属研究所
	酒井 潤一	日本鋼管(株)技術研究所

栄 幸雄 三菱重工業(株)高砂研究所
崎山 和孝 東洋曹達(株)中央研究所
塩原 国雄 神奈川県工業試験所
柴田 俊夫 北海道大学工学部金属化学研究施設
下郡 一利 (株)神戸製鋼所中央研究所
椙山 正孝 東海大学工学部
丹野 和夫 (株)日立製作所日立研究所

梅野 秀夫 東京工業試験所
中村 耕治 東レ(株)テクニカルセンタ
橋本 功二 東北大学金属材料研究所
原田 憲二 日本金属工業(株)研究室
増尾 誠 川崎製鉄(株)技術研究所
森岡 進 千代田化工建設(株)
吉井 紹泰 日新製鋼(株)周南製鋼所