温水中のステンレス鋼隙間内液の濃縮挙動と腐食性*

小野山征生**, 辻 正 宣**, 志 谷 健 才**

**新日本製鉄株式会社光製鉄所

Concentration and Corrosiveness of Anolyte within
Crevice of Stainless Steels in Hot Water Environment*

Masao Onoyama**, Masanobu Tsuji**, Kensai Shitani**

**Hikari Works, Nippon Steel Corporation

Concentrating behavior of metal ion, hydrogen ion and chloride ion in the anolyte on electrolyzing the stainless steel in the cell separated with a glass filter was studied quantitatively. Some corrosion tests in the prepared anolytes were also conducted on four stainless steels.

Two stages in concentrating process with slow and then fast rate were observed for chloride ion while only one stage was observed for metal ion or hydrogen ion. Incubation time of crevice corrosion calculated by measured current density of the differential aeration cell and critical quantity of electricity until active dissolution of the stainless steel occurred is obtained with a few correction. The alloying elements and oxide scale of welds change the incubation time of crevice corrosion of the stainless steel.

1. 緒 言

オーステナイト系ステンレス鋼を温水器などの温水環境に使用すると、隙間構造部に応力腐食割れ (SCC) を起し、犠牲陽極を付設するなどの対策を施さねばならない。最近になって高純度を特徴とする新しいタイプのフェライト系ステンレス鋼が適用され、防食施工なしでも相応の耐食性を発揮することが明らかになりつつあり、すでに数万台の 19Cr-2Mo 鋼製温水器が3年以上にわたってトラブルなく実地使用されている。

しかし SCC 感受性のないこれらフェライト系ステンレス鋼でも隙間腐食は受ける。オーステナイト系に比べ Ni を含まないだけに、隙間部が活性溶解を始めると、その進行速度がむしろ速いという考えもあり、隙間腐食への注意が重要なことは従来と変わらない。

ステンレス鋼の隙間腐食についてはその機構がすでによく知られており、i) 通気差電池の形成、ii) 隙間内液の H^+ , Cl^- イオンの濃縮、iii) 隙間内壁の急速溶解ないしはオーステナイト系ステンレス鋼では SCC の発生、のように段階を追って進行する。それぞれの段階の腐食因子を解析した研究および電気化学特性値から腐食寿命を試算した研究が報告されている¹⁻⁶⁾。しかしながら、各段階の変化しつつある腐食性物質の挙動を定量的に追跡し、腐食速度や寿命にどのように影響するかを把握した

報告は少ない。しかも海水のような高濃度塩化物、高腐食性環境における隙間腐食研究は多いが、使用開始時の腐食性が弱い温水を対象とした報告はほとんど見当たらない。

本報は、温水中のステンレス鋼の隙間腐食を各段階ごとに実験して、可能なかぎり定量的に腐食寿命を推定し、これにより 19Cr-2Mo 鋼⁷⁾の温水環境への適用性をオーステナイト鋼と比較しようとしたものである。得られた腐食寿命は、まだいくつかの不確定要素を含むため、相対比較にしか用いえないが、従来に比べてその定量性および実地対応性は向上したと考えている。

2. 実験方法

2.1 供 試 材

SUS 430, 304, 316 および 19Cr-2Mo 鋼の市販冷延鋼板を供試材に用いた。それらの化学成分を表1に示す。

Table 1 Chemical compositions of the specimens.
(wt. %)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti	Nb
SUS 430	0.060	0.53	0.41	0.023	0.005	16.35	0.10	*	*	*
SUS 304	0.060	0.61	0.93	0.029	0.005	18.32	8.76	0.05	*	*
19Cr-2Mo	0.006	0.09	0.11	0.027	0.009	19.30	0.14	2.08	0.13	0.32
SUS 316	0.050	0.71	1.00	0.019	0.008	16.80	13.15	2.34	*	*

* Not analyzed

いずれも板厚 1.5~2.0 mm のスキンパス製品であり、実験室熱処理は行っていない。一部の実験にはこれ以外の 7 鋼種も供試した。これらを乾式エメリー #500 研磨紙

* 日本鉄鋼協会第 93 回講演大会および腐食防食協会 '78 春期学術講演大会において発表 (東京)

** 743 山口県光市島田 3434 (3434, Shimata, Hikari 743, Japan)

Fig. 1 Schematic drawing of (a) the electrolysis cell to study the concentration phenomena and (b) the differential aeration cell to measure the couple potential and current density.

で研磨し、アセトンで脱脂して実験に供した。一部の試験では、電極径 1.6 mm のスポット TIG なめ付け溶接を行い、シールドガスを Ar 100% および Ar+CO₂ 10% にかえて耐食性に及ぼす溶接スケールの影響を調べた。溶接後は酸洗や研磨を行わずに実験に供した。

2.2 濃縮実験

陽・陰極室を分離した電解槽を用いて供試材を定電流電解し、陽極液を分析して電解の進行にともなう各種イオンの濃縮挙動を実験した。用いた電解槽の構造を図 1(a) に示す。容量 100 ml の陽極室には Ar ガスを、容量 3 l の陰極室には O₂ ガスを常時吹込んだ。陽極は 30×30 mm のステンレス鋼板とし、陰極には 0.5×5×20 mm の白金黒板を用いた。両極室は直径 26 mm、厚さ 3.2 mm、孔径 5~10 μm の #4 グラスフィルターで分離した。電解槽は恒温槽に浸漬し、電解液温度が 30°C または 80°C (±1°C) になるように保った。電解液には、蒸留水に試薬特級 NaCl を添加し、Cl⁻ 濃度を 0.0028~2.8 mol/l (100~10,000 ppm) に調製した溶液を用いた。

0.01~100 mA の定電流で 10⁻²~10⁴ C の任意の電気量まで電解したあと、陽極液をとり出し、16 時間以上を経て H⁺ 濃度をガラス電極 pH メーターで Cl⁻ 濃度をチオシアン酸第二水銀吸光度法で、金属イオン濃度を原子吸光度法でそれぞれ定量分析した。

2.3 腐食試験

濃縮実験で得られた電解電気量と pH、Cl⁻ 濃度の関係式をもとに、蒸留水に HCl、NaCl (いずれも試薬特級) を添加して調製した 7 種類の合成液を腐食試験に用いた。いずれも Ar 脱気し 80°C で実験した。

(1) 陽分極曲線; 測定面 1 cm² を残してシリコンゴムでコーティングした試験片を、ポテンシオスタットを用いて -700 mV (SCE) に 5 分間保持したあと、正方向に 30 mV/min の速度で掃引して陽分極曲線を得た。電

流は対数変換器を経て自動記録し、これより活性ピーク電流密度や不動態域の最小電流密度を不動態保持電流密度として読み取った。

(2) 腐食電位; 30×30 mm の研磨した試験片を 80°C の 30% H₂SO₄ 溶液中で活性化しただちに各合成液に浸漬し、24 時間後の腐食電位を測定した。試験片表面の腐食状況を参考にしつつ、不動態から活性態に遷移する合成液組成を求めた。

(3) 腐食速度; 30×30 mm の研磨試験片を合成液に 7~72 時間浸漬し、腐食減量から平均腐食速度を求めた。

(4) カップル電位・電流密度; 図 1(b) に示す構造のセルを用い、陽極室を 5 ml、Ar ガス吹込みの合成濃縮液とし、陰極室を 2 l、Cl⁻ 濃度 0.028 mol/l、O₂ ガス吹込みの温水とした通気差電池 (カップル) を構成した。両極室は濃縮実験に用いたのと同じ #4 グラスフィルターを介して接続した。陽、陰極板は面積がそれぞれ 1, 100 cm² の同鋼種のステンレス鋼とし、極間距離は 10 mm とした。スポット状溶接材の場合は、6~8 mm 径の円状スケール発生部を中央に 10×10 mm をのこして絶縁塗布した。いずれの場合とも、陰極は研磨した非溶接材である。閉回路後 30 分以上を経て安定状態になった時の電位を高インピーダンス電位計 (日亜計器 SP-PM-1) で、電流をゼロ抵抗電流計 (日亜計器 A-HT-5) で測定した。温度調節などその他の条件は濃縮実験の場合と同じにした。

3. 実験結果および考察

3.1 陽極液の濃縮

(1) 金属イオンの溶出; SUS 304 を Cl⁻ 濃度 0.028 mol/l、80°C の温水中で約 1 mA/cm² の電流密度で電解したときの Fe, Cr, Ni, Mo 各イオン濃度およびその和

Table 2 Concentration of metal ion in the anolyte (Initial Cl^- concentration 0.028 mol/l, 80°C).

Steel	Substance	Fe	Cr	Ni	Mo
SUS 430	Mother metal	82.3	16.6	*	*
	Anolyte	84.0	17.0	*	*
SUS304	Mother metal	71.1	18.3	8.7	*
	Anolyte	72.7	18.9	8.7	*
19Cr-2Mo	Mother metal	66.9	16.7	13.0	2.4
	Anolyte	67.0	17.2	13.5	2.5
SUS 316	Mother metal	78.0	19.2	*	2.1
	Anolyte	77.8	20.2	*	2.0

* Not analyzed

Table 3 Relationship between quantity of electricity and pH value in the anolyte on electrolyzing SUS 304 anode at 80°C.

Initial Cl^- concentration	Regression equation	
0.0028~0.0056 mol/l (100~200 ppm)	$\log Q = 9.5 - 1.5^{**} \text{pH}$	$r^2 = 0.98^{**}$ $n = 8$
0.028 mol/l (1000 ppm)	$\log Q = 9.0 - 1.6^{**} \text{pH}$	$r^2 = 0.99^{**}$ $n = 15$
0.28 mol/l (10000 ppm)	$\log Q = 8.9 - 1.4^{**} \text{pH}$	$r^2 = 0.99^{**}$ $n = 15$

Q: quantity of electricity (C/ml)

r: coefficient of regression

n: number of data

Fig. 2 Decrease of pH value in the anolyte on electrolyzing SUS304 anode at 80°C.

は、電解電量に比例して増大した。電解液の Cl^- 濃度を 0.28 mol/l に、また温度を 30°C に変えても、溶出濃度は影響を受けなかった。4 鋼種を電解したときの金属イオン濃度比を表 2 に示すが、素材金属組成と一致しており特定元素が選択的に溶出する現象は認められなかった。

(2) pH の低下; SUS 304 を電解した場合の電解電量と生成した陽極液の pH の関係を図 2 に示し、その回帰式を表 3 に示す。電解がすすむにつれて pH の直線的な低下がみられ、これは従来から指摘されているように

Fig. 3 Increase of chloride ion in the anolyte on electrolyzing SUS304 anode at 80°C.

Fig. 4 Relationship between chloride and hydrogen ion concentration in the anolyte where SUS 304 anode was electrolyzed at 80°C.

金属イオンの加水分解によるものとみなされる。この直線関係は電解電流密度を 0.001~10 mA/cm² に変化させても影響されなかった。このことは以下に述べる Cl^- 濃縮においても同様であり、図 2~6 では電流密度によるプロットの区別はしていない。

表 2 に示すように、本実験結果では電解電量と pH の関係は電解液の初期 Cl^- 濃度により変化する。 $\text{HCl} + \text{MCl}_n$ 溶液の H^+ 活量係数は Cl^- 濃度が高くなるほど大きくなるという指摘⁸⁾も考えると、図 2 における 3 直線の分離は有意性があるとみられる。このことは、一定の腐食溶解後の隙間内の pH 値は Cl^- 濃度 10~20 ppm の温水中よりも Cl^- 濃度 1.8×10^4 ppm の海水中における方が低くなり、海水の腐食性は見掛け以上に高くなることを示唆している。

(3) 塩素イオンの濃縮; SUS 304 を電解したときの電解電量と陽極液 Cl^- 濃度の関係を図 3 に示す。電解電量が小さい段階では Cl^- の濃縮はゆるやかであるが、ある電解量に達したのちは急速な濃縮が起る。後半の二次濃縮過程の開始点は初期 Cl^- 濃度の高いほど遅くなる。

図 4 は陽極液の Cl^- 濃度を pH との関係で整理した

Fig. 5 Relationship between chloride and hydrogen ion concentration in the anolyte of second stage where various stainless steels were electrolyzed at 30 or 80°C.

ものであるが、図3と同様の折点が現われる。一次過程では H^+ の濃縮が急速であるが、二次過程では H^+ 、 Cl^- 両イオンが次式で示される直線関係を保ちつつ濃縮し、しかも初期 Cl^- 濃度の影響はなくなる。

$$\left. \begin{aligned} pH &= 1.42 - 1.1 \log [Cl^-] \text{ mol/l} \\ pH &= 6.29 - 1.1 \log [Cl^-] \text{ ppm} \end{aligned} \right\} (1)$$

陽極液の Cl^- 濃度と pH の関係に及ぼす電解鋼種および電解温度の影響を図5に示す。この直線関係は SUS 304 以外の3鋼種を電解した場合でも不変であり、また 30, 80°C の電解温度の影響を受けていない。図4, 5に示すこの二次濃縮過程が、おそらくは塩化物環境におかれた隙間内部の真の濃縮挙動を示していると考えられる。したがって図4に示したように、中性で Cl^- 濃度 10~20 ppm の水道水やたとえば酸性に汚染された工業用水など、鎖線の pH- Cl^- 濃度関係からはずれた組成の温水中で隙間腐食が開始すると、まず実線に至るまで H^+ か Cl^- のいずれか不足するイオンが点線に沿って優先濃縮し、次いで鎖線に沿った両イオンの濃縮がすすむと推察される。なお本研究においては、濃縮濃度に上限があるか、その濃度はどの程度かについて言及できるまでの実験は行っていない。しかし後述するように、ほとんどのステンレス鋼は図4の H^+ 、 Cl^- 濃度範囲で活性溶解を始めるので、これ以上の濃縮実験は必要でない。

本実験では高電位の定電流電解法を採用したので、電解電位勾配にもとづく Cl^- の移動も起るかもしれないと考えたが、前述のように Cl^- は H^+ 濃度に見合うように2過程に分かれて濃縮しており、また少数の実験ながら、低電位で電解しても到達 Cl^- 濃度は高電位電解の場合と差がなかった。 Cl^- はやはり陽極室の電気中性度を保つに必要十分なだけ泳動したとみなされる。実験条件に関する他方の懸念は、陰極室から陽極室へ Cl^- が泳動したように、極陽室から金属イオンや H^+ が泳動流出する可能性である。もしこの現象が継続して起ると、

Fig. 6 The specific resistance of the anolyte.

陽極液の到達 pH が高くなり Cl^- の濃縮濃度が低くなり、現実の隙間内液をシミュレートできなくなる。電解実験中の観察によれば、ガラスフィルターの外側（陰極室側）に水酸化鉄とみられる膜状沈殿が生成していた。したがって上述の金属イオン、 H^+ の流出が起ったことは疑えない。しかしこの沈殿膜はいったん生成するとそれ以上は成長しないようにみられ、しかも金属合わせ板などの隙間腐食試験における隙間入口の赤さび生成とよく類似しており、現実の隙間腐食条件に近づいたとみなして電解実験を継続した。

(4) 電気抵抗の変化；各種イオンの濃縮がすすむと、陽極液の比抵抗が低下するはずである。SUS 304 および 19Cr-2Mo 鋼を電解した陽極液で測定したところ、図6に示す結果が得られた。比抵抗は電解鋼種に関係なく、また図4におけるような折点を示さずに、 Cl^- の濃縮とともに低下する。他方、別に調製した NaCl 水溶液も同じ直線上にプロットされる。当該濃度の塩化物溶液の比抵抗は Cl^- 濃度のみで推定できる。現実の隙間腐食の進行速度を左右するカップル電流密度には、むしろ陰極液の比抵抗の寄与が大きいので、図6に示す比抵抗の変化が隙間内液に起ったとしても腐食速度への直接の影響は小さい。しかし極間電位差を推定する際には考慮しなければならない現象である。

3.2 濃縮液中の耐食性

濃縮しつつある各段階の陽極液を多量に入手することが困難なため、その腐食性を調べる実験には合成液を用いた。実際の隙間腐食と異なるのは溶出金属イオンが共存しないことであるが、これらは腐食反応に影響しないか抑制し、合成液の方がより苛酷な腐食液になるとみなして実験した。なお、以下の記述では合成液組成を pH 値で代表させているが、pH とともに (1) 式に従って Cl^- 濃度も変化している。

(1) 陽分極特性；濃縮ともなう陽分極曲線の変化

Fig. 7 Anodic polarization curve of SUS 316 in the prepared anolyte at 80°C and a sweep speed of 30 mV/min.

No.	①	②	③	④	⑤
pH	3.15	2.10	1.65	1.05	0.72
[Cl⁻] mol/l	0.028	0.28	0.56	2.80	satd.

Fig. 8 Passive current density of the stainless steel in the prepared anolyte at 80°C
を、SUS 316 を例にして図 7 に示す。不動態化現象は pH 1.05 までみとめられるが、pH 0.72 では不動態化しない。電流密度の差異はあるものの、SUS 304 と 19Cr-2Mo 鋼は SUS 316 と同じ推移を示し、SUS 430 は pH 1.65 でも不動態化しなかった。図 8, 9 は陽分極曲線から求めた不動態保持電流密度 I_p と 1 mA/cm^2 を横切る孔食発生電位 V'_{c1000} を鋼種間で比較して示したものである。

Fig. 9 Pitting potential of the stainless steel, crossing the current density of 1 mA/cm^2 , in the prepared anolyte at 80°C.

Fig. 10 Electrode potential of the stainless steel in the prepared anolyte at 80°C. The parenthesis indicates the depassivation pH value of the steel.

各鋼種の I_p はある pH 値 (pH_{I_p}) までは低いレベルであるが、これを過ぎて濃縮すると急激に増大する。この pH_{I_p} は SUS 430 で高く、SUS 304 と 19Cr-2Mo 鋼がこれに次ぎ、SUS 316 が低い。 pH_{I_p} に至るまでの I_p の大きさはバラツキが大きめであり、一般的に納得しうるような序列は得られなかった。 V'_{c1000} は pH の低下とともに直線的に下がり、折点はみとめられない。鋼種間序列は pH_{I_p} の場合と同様であった。

(2) 腐食電位；活性化処理したのち合成液に 24 時間浸漬したときの腐食電位を図 10 に示す。電解初期の合成液中では 4 鋼種とも不動態電位に移行するが、濃縮が

Fig. 11 Illustration of the depassivation solution within the crevice of various stainless steels.

すすむと活性域の電位にとどまってもはや不動態化しなくなる。このときの活性域電位はオーステナイト系2鋼種がフェライト系2鋼種より高く、各2鋼種のなかでは含Mo鋼の方が高い。

図10において括弧内に示す数字は、24時間後の浸漬電位が不動態から活性態に移移する合成液組成をpHで表示したもので、各鋼種が不動態化する限界のpH、いわゆる depassivation pH (pH_d) である。ただし従来報告されている pH_d に比べ、pH とともに Cl^- 濃度も変化した合成濃縮液で測定した点が異なる。なお、19Cr-2Mo鋼の pH_d が電位曲線から読みとれるよりは高めに表示されているが、これは同鋼がpH1.60の合成液中で活性溶解の表面肌を示したためである。図11は同じ方法で測定した他の7鋼種も含めた pH_d 序列図である。同様の図はJ. L. Crolet らも報告しており⁹⁾、鋼種序列はほぼ同じである。

pH_d に及ぼす主要合金元素の影響を回帰式で示すと次式のとおりであり、Cr, Ni, Moとも pH_d を低下させる作用があるが、なかでもMoの効果が大きい。各係数の有意性は高く、これらの元素の耐隙間腐食性への寄与がかなりの精度で推定可能である。

Cr-Mo鋼 (Cr 11~20%, Mo 0~2%):

$$\left. \begin{aligned} pH_d &= 4.98 - 0.13^{**} Cr - 0.43^{**} Mo (\%), \\ r^2 &= 0.99^{**}, n=7 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Cr-Ni-Mo鋼 (Cr 17~25%, Ni 5~13%, Mo 0~4%):

$$\left. \begin{aligned} pH_d &= 4.56 - 0.11^{**} Cr - 0.05^{*} Ni - 0.24^{**} Mo (\%), \\ r^2 &= 0.97^{**}, n=11 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Fig. 12 Corrosion rate of the stainless steel in the prepared analyte at 80°C.

Fig. 13 Characteristic potential of SUS 304 in the prepared analyte at 80°C.

(3) 腐食速度; 濃縮合成液中の4鋼種の平均腐食速度を図12に示す。各鋼種ともある濃縮段階 (pH_{CR}) までは腐食減量を示さないが、これをすぎると急激な全面腐食を起す。さらに濃縮がすすんだときの腐食速度の増大のしかたも著しい。 pH_{CR} の鋼種間比較では SUS 430 のそれがもっとも高く、次いで SUS 304 が続き、19Cr-2Mo鋼と SUS 316 は同じ pH_{CR} を示した。

(4) カップル電位・電流密度; 陽極液の比抵抗は濃縮にともなって図6に示したように減少するものの、バルク液の比抵抗がきわめて大きいので、そのままでは濃縮にともなうカップル電流密度の増大をキャッチすることができない。このため本実験では、バルク液に Cl^- 濃度 0.028 mol/l の酸素曝気食塩水を用い、高精度ゼロ抵抗電流計を用いることにした。カップルの陽極液にする濃縮合成液は、24時間以上 Ar 脱気し空気に触れないようにして実験に供した。

Fig. 14 Couple current density of the stainless steel in the differential aeration cell.

カップル電位は、ある濃縮段階まではほとんど変化がなく $0 \sim +0.2$ V (SCE) の不働態域電位を示すが、これをすぎると急速に低下して $-0.3 \sim -0.6$ V の活性域電位になり、折点が現われる。図 13 に SUS 304 のカップル電位を他の特性電位と比較して図示しているが、カップル電位 ϕ_c は孔食発生電位（立上り電位） V_o' を濃縮後期に横切ることが示されている。隙間内壁の腐食形態は孔食、全面腐食のいずれであるかが議論されたことがあり、その議論に関する解説もなされているが¹⁰⁾、図 13 によれば急速な溶解が始まる直前に孔食が発生するように見受けられる。しかし、ここに示す ϕ_c 、 V_o' はいずれも見掛けの特性電位であって、真の隙間内壁電位は ϕ_c より less noble、真の孔食発生電位は V_o' より more nobleであることを考えると、隙間内壁に孔食が発生する可能性はむしろ低いと考えている。したがって、ステンレス鋼の温水中の耐隙間腐食性を簡単なビーカーテストで比較したい場合は、耐孔食性を求めるより塩酸中の耐酸性（不働態限界濃度）を求める方が適しているとみられる。

図 14 に示すカップル電流密度は、カップル電位と対応して変化し電位折点と同じ濃縮段階 (pH_0) 以後に急増する。折点を求めるのには、カップル電流図の方がより明瞭な折線となるので有効である。折点の濃縮段階は腐食速度や depassivation pH の場合と同じ鋼種序列を示す。電流密度の大きさは鋼種間で指数的な差を示し、合金元素としては Cr と Mo の影響が大きいようであり、19 Cr-2 Mo 鋼の方が SUS 316 より低めのカップル電流密度を示した。

ステンレス鋼の耐食性は溶接により劣化するケースが

多く、温水機器の隙間も多くは溶接構造部である。本実験では、耐食性に及ぼす溶接の影響はカップル電流密度でのみ調べたが、スポット状 TIG 溶接材の電流密度は母材のそれに比べて差が小さかった。しかし電流密度が急増し始める折点溶液は各鋼種とも高 pH 側にずれており、活性溶解するのが母材より早い。シールドガス組成の影響はほとんど認められなかった。Ar100% の場合でもテンパーカラー状よりやや厚い酸化物スケールが生成しており、耐食性への影響としては CO_2 ガス混合の場合と同程度になったものとみられる。

3.3 腐食寿命の計算

以上の実験結果より、隙間腐食の寿命としては隙間内壁が活性溶解を開始するまでの時間を計算すればよい。正しくはカップルを形成するまでの時間も加算すべきであるが、すでに計算結果が報告されているように¹¹⁾、これはわずかな時間であるので除外してもよい。

(1) 活性溶解を開始する濃縮液組成：すでに述べた 4 種類の腐食試験結果から、各鋼種の研磨した母材が活性溶解を開始する濃縮合成液組成をまとめると表 4 が得られる。pH 値で溶液組成を代表させている。

鋼種間序列は 4 試験法で一致しているが、pH 値は必ずしも一致していない。調製した合成液が 7 種類と少なく、それぞれの H^+ 、 Cl^- 濃度差が大きかったのがバラツキの一因とみられる。このなかから寿命計算に用いる pH 値を選ぶとすれば、 pH_0 などより折点が明瞭で実際の意義にかなうカップル電流密度の折点 pH (pH_0) か、もしくは平均 pH 値が良いとみられる。以下の計算には

Table 4 pH value of the critical anolyte for the stainless steel to start active dissolution.

Steel	Critical pH value				
	Passive current density (pH_{ip})	Corrosion potential (pH_d)	Corrosion rate (pH_{cr})	Couple current density (pH_0)	Mean ($\bar{pH}$)
SUS430	2.8	3.0	3.0	3.2	3.0 ₀
SUS304	2.0	1.9	2.1	2.3	2.0 ₈
19Cr-2Mo	2.0	1.7	1.8	1.9	1.8 ₅
SUS316	1.7	1.5	1.8	1.6	1.6 ₅

Table 5 Incubation time of crevice corrosion of the stainless steel.

Steel		Critical pH value (pH_0)	Critical electricity (Q_c , C/cm ²)	Couple current density (i_g , $\mu A/cm^2$)	Incubation time (τ , sec)	Ratio of τ (τ/τ_{430})
SUS430	Mother metal	3.2	76×10^3	34	2.2×10^8	1.0
	Spot welded [*]	3.7	1.2×10^3	50	2.4×10^7	0.1
SUS304	Mother metal	2.3	2.1×10^3	2.2	9.3×10^9	4.2×10^1
	Spot welded	3.1	1.1×10^4	2.5	4.4×10^8	2.0
19Cr-2Mo	Mother metal	1.9	9.1×10^3	2	4.3×10^{11}	2.0×10^3
	Spot welded	2.4	1.4×10^5	6	2.3×10^{10}	1.1×10^2
SUS316	Mother metal	1.6	2.8×10^3	6	4.7×10^{11}	2.1×10^3
	Spot welded	2.4	1.4×10^5	7	1.8×10^{10}	8.1×10^1

* Spot TIG welding with shielding gas of Ar+CO₂10% and without filler metal.

前者を採用することにした。

(2) 活性溶解を開始するまでの時間; カップル電流 I_0 が流れて、 pH_0 で代表される濃縮液組成の電解電流量 Q_0 になるまでの隙間腐食寿命とみなす。

バルク液が Cl^- 濃度 0.028 mol/l ($=1000 \text{ ppm}$) の場合には表 3 より、

$$\log Q(C/\text{ml}) = 9.0 - 1.6 \text{ pH}$$

であるので、 pH_0 を代入して、

$$Q(C/\text{ml}) = I(A) \cdot \tau (\text{sec})$$

により腐食寿命が計算される。4 鋼種の研磨した母材と $\text{Ar} + \text{CO}_2$ 10% シールドガスの TIG スポット溶接材について、実測値および計算結果を表 5 に示す。

この結果によれば、SUS 430 母材は 7 年、SUS 304 母材は 3×10^8 年の寿命となるが、常識的に考えてこれらの値は大きすぎる。その原因の一つは、陽極面積 1 cm^2 に対する陽極液容量を 1 ml として計算したことである。現実の隙間間隔は $10 \mu\text{m}$ か $100 \mu\text{m}$ オーダーと考えられ、したがって 1 cm^2 当りの陽極液容量は $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ ml}$ となり、表 5 に示す寿命値を $10^{-3} \sim 10^{-2}$ 倍しなければならない。このほか、カップル電流密度に及ぼすバルク液の比抵抗の影響や極間距離など幾何学的条件も考慮しなければならない。このため、表 5 では SUS 430 母材を基準にした相対比較を示したが、 pH のみ変化させての pH_a や不働態保持電流密度で比較した従来の報告に比べれば、より現実的な寿命指標がえられたと考えている。

4. 結 論

ステンレス鋼の温水中隙間腐食をモデル実験した。隙間内液に相当する陽極液を分析して各種イオンの濃縮挙動を把握し、これにもとづいて各時点の陽極液の腐食性を調べることで、隙間腐食寿命の比較を行った。

(1) 定電流電解により金属イオンが溶出した陽極液は、これに比例して pH が低下する。この比例関係には電解液の初期 Cl^- 濃度と鋼種が影響を与える。

(2) 陽極液の pH 低下にともないバルク液から Cl^- イオンが泳動し、この Cl^- イオン濃縮はゆるやかな速度の一次過程と比較的急速な二次過程に分かれる。二次過程では次式に従った両イオンの濃縮が進行する；

$$\text{pH} = 1.42 - 1.1 \log [\text{Cl}^-] \text{ mol/l}$$

この式はバルク液の Cl^- 濃度および電解鋼種に無関係に成立しており、隙間内液の濃縮挙動を普遍的に表わしたものと考えられる。

(3) 濃縮液中のステンレス鋼は、各種鋼および表面状態に固有なある濃縮段階に至ると急速な不働態破壊が起る。このときの溶液組成は、陽分極特性、不働態/活性電位遷移、平均腐食速度、カップル電流密度の各試験法でほぼ一致する。このなかではカップル電流密度の測定が実際の意味および活性溶解開始点が明瞭に現われるという理由から有用である。

(4) 活性溶解を開始するまでに流れた電流量を実測のカップル電流密度で除して隙間腐食寿命を求めた。陽極室容量を補正することにより常識的に納得しうる値になるが、環境条件や隙間形状に関する不確定要素に左右されやすく、相対比較にしか用いえない。合金元素の Cr, Ni, Mo はこの寿命を伸ばす効果があり、なかでも Mo の効果が大きい。19 Cr-2 Mo 鋼は SUS 304 以上の耐隙間腐食性を具備している。いずれの鋼種でも酸化物スケールをとまなう溶接部は母材より寿命が短い。

(Received April 4, 1979)

文 献

- 1) 久松敬弘: 鉄と鋼, **63**, 574 (1977).
- 2) M. H. Peterson, T. J. Lennox, R. E. Groover: *Mater. Prot. Perform.*, **9**(1) 23 (1970).
- 3) T. Suzuki, M. Yamabe, Y. Kitamura: *Corrosion*, **29**, 18 (1973).
- 4) J. W. Oldfield, W. H. Sutton: *Brit. Corr. J.*, **13**, 13 (1978).
- 5) J. L. Crolet, J. M. Defranoux: *Corr. Sci.*, **13**, 575 (1973).
- 6) 小川洋之, 伊藤 功, 中田潮雄, 細井祐三, 岡田秀弥: 鉄と鋼, **63**, 605 (1977).
- 7) 小野山征生, 辻 正宜, 竹村 右: 鉄と鋼, **63**, 641 (1977).
- 8) 高橋正雄: 防食技術, **23**, 625 (1974).
- 9) J. L. Crolet, L. Seraphin, R. Tricot: *Rev. Met.*, **72**, 937 (1975).
- 10) 鈴木紹夫: 防食技術, **28**, 38 (1979).
- 11) J. F. Bates: *Corrosion*, **29**, 28 (1973).