ステンレス鋼の耐さび性とアノード分極挙動との関係について

大 串 徹 太 郎*

* 日本金属株式会社技術研究所

On a Relation between the Atmospheric Corrosion Resistance of Stainless Steel and its Anodic Polarization Behavior

Tetsutaro Ogushi*

*Technical Research & Development Laboratories, Nippon Kinzoku Co., Ltd.

In order to investigate the speedy evaluating method of atmospheric corrosion resistance of stainless steels, eight types of stainless steels were exposed to industrial atmosphere for 36 months, then given the rating number of rust by JIS D 0201 method, and the anodic polarization curves were measured in NaCl solution (Cl^- : 10, 1, 10^{-1} , 10^{-2} g·dm $^{-3}$). From the correlation analysis between the most positive potential (V_{10}) corresponding to 10 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ on these anodic polarization curves and the rating number of rust, very high coefficient value of correlation (0.934**) was obtained in very dilute NaCl solution (Cl^- : 10^{-2} g·dm $^{-3}$). In such a solution, surface protective film breaks down after the process of concentration of Cl^- and H^+ ions on the surface, and this process is considered to be similar to what occurs before the appearance of rust in atmospheric corrosion test, therefore the degree of rust is considered to be evaluated speedily by V_{10} on anodic polarization curves in very dilute NaCl solution (Cl^- : 10^{-2} g·dm $^{-3}$).

1. 緒 言

ステンレス鋼を外装材として使用するとき、通常腐食による機械的強度の低下はほとんど問題とならないが¹⁾、自動車外装部品や建材などにおけるように外観を重要視する必要がある時には、同鋼の耐さび性には改善の余地が残されている。そのための検討の際、耐さび性の比較評価は、本来、大気暴露試験によって行うべきであるが、それには長期間を要するので、このような検討を迅速に進め、ひいては工程管理等をも行うためには、大気暴露試験と相関性の良好な耐さび性の迅速評価法の開発が必要となる。

このような評価法として、改良型塩水噴霧試験²⁾、改良型 GM 方式 Dip and Dry 試験³⁾、DIN 規格亜硫酸ガス試験⁴⁾、液薄膜電位法⁵⁾ などがあるが、本報告では工程管理にも適用できることを前提として、これらの評価法より更に短時間で、しかも必要サンプル面積が少な

くてよく、数値化されたデータの得られる評価法を開発すべく、次のような検討を行った。つまり、8 種類の供試材を使って 36 ヶ月間の大気暴露試験を行い、そのさび形態を SEM によって観察すると同時に、さびの程度を JIS D 0201 法によってレーティングした⁶⁾。一方、塩素イオン濃度を 10^{-2} , 10^{-1} , 1, 10 g·dm $^{-3}$ と変化させて陽分極曲線を測定し、10 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ に対応する電位のうち最も貴なものを上記レーティングナンバーとの相関性について回帰分析を行い、迅速評価に適した試験条件に関して検討した⁷⁾。

2. 実験方法

2.1 供試材及び大気暴露試験

供試材は、SUS 316·BA (光輝焼鈍後、軽く圧延したもの、0.35 mm 2)、同 2D (硝酸酸洗仕上げ、0.71 mm 2)、SUS 304·2B (硝酸酸洗後、軽度の圧延を行ったもの、0.60 mm 2)、同 HL (ヘヤーライン、湿式研磨仕上げ、0.41 mm 2)、SUS 434·BA (0.49 mm 2)、SUS 430·BA (0.40 mm 2)、同 2B (0.50 mm 2)、同 HL (0.47

* 〒174 東京都板橋区舟渡 4 丁目 10-1 (10-1, Funato-4-chome, Itabashi-ku, Tokyo, 174 Japan)

Table 1 Chemical composition of specimens (wt%). (Tr: trace)

Specimen		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
SUS316	BA	0.05	0.79	1.05	0.040	0.002	10.8	17.50	2.12	0.28
	2D	0.05	0.75	1.00	0.034	0.006	10.7	17.28	2.11	0.29
SUS304	2B	0.05	0.49	1.30	0.032	0.003	8.33	18.24	0.05	0.06
	HL	0.06	0.63	1.02	0.033	0.004	8.56	18.33	0.06	0.05
SUS434	BA	0.07	0.37	0.54	0.024	0.006	0.22	16.45	0.92	0.05
	BA	0.06	0.38	0.65	0.029	0.009	0.10	16.18	Tr	0.03
SUS430	2B	0.06	0.38	0.57	0.028	0.005	0.14	16.27	Tr	0.03
	HL	0.06	0.30	0.54	0.025	0.009	0.25	16.45	Tr	0.03

mm²) 以上 8 種類とした。これら供試材の化学組成を Table 1 に示す。

以上の供試材を 10×15 cm に押し切り切断し、当技術研究所屋上に南向き 30° の角度で 36 ヶ月間大気暴露試験を行い、スポンジを使って軽く水洗した後、供試材表面より約 30 cm の所から目視にて JIS D 0201 法によるレーティングを行った。なお、暴露場所は工場地帯であるが、大気汚染は特に激しくはない。

2.2 陽分極曲線測定法

供試材を 1.5×5.0 cm に押し切り切断し、特に脱脂等は行わず受け入れ状態のまま、暴露試験での上面（評

Fig. 1 Schematic of the sample holder made of acrylic acid resin. Viton is fluorine-contained rubber.

価面) が接液面となるようにして、Fig. 1 に示すアクリルホルダー* 内にバイトンスペース (弗素ゴム板) とともに入れ、裏面からアクリルビスで押えて、接液面積 1.0 cm² の電極とした (JIS G 0579 Fig. 3a)。

試験溶液は、イオン交換後蒸留した比電導度 2 μS·cm⁻¹ 以下の純水と特級 NaCl (関東化学(株) 製、99.9% 以上) とを用いて調製し、希釈法により塩素イオン濃度を 10, 1, 10⁻¹, 10⁻² g·dm⁻³ とした。

測定は、8 種類の供試材については各 2 回、またアルミナ粉末 (0.05 μm) で湿式羽布研磨した白金板 (99.9% 以上) については 1 回行った。その手順は、大気開放下、塩化銀電極 (東亜電波工業(株) 製、HS-205 C) を照合電極として、50±1°C に設定した試験溶液中に電極を浸漬し、浸漬電位が安定した後、その電位から電位送り速度 30 min·V⁻¹ で陽分極を開始し、電流密度値が 20~30 μA·cm⁻² となった電位で測定を終了した。

3. 実験結果及び考察

3.1 大気暴露試験材のさびの状態

Fig. 2 には 8 種類の供試材の大気暴露試験後のさびの状態を示すが、316·BA (R.N.=9.8) には目視ではほとんどさびは認められない。304·HL (R.N.=8.0) にはかなり大きなさびが 5~6 ケ所発生しており、以下レーティングナンバーの減少とともにその数は急激に増加し、430·HL (R.N.=4.0) に至ってはほぼ全面一様にさびの発生が認められる。

大気暴露試験後の供試材表面を SEM で観察すると、大きく分けて三つの侵食パターンのあることが分かる。つまり Fig. 3(1) に見られるように、① かなり広範囲 (0.2~0.6 mm) にわたって、極く表層部のみが侵食されるパターン、及び② 半球状のいわゆるピット、また Fig. 3(2) に見られるような③ 樹枝状の侵食パターンの

Fig. 2 The result of atmospheric corrosion test for 36 months in industrial district. Rating number of rust was determined by JIS D 0201 method.

* JIS G 0579 にあるように、本ホルダーは本来硫酸中での陽分極曲線の測定に用いるものであるが、塩素イオンを含む中性溶液中でこれを用いて陽分極曲線を測定すると、スペースーとのシール境界部でさび腐食の起こることが多く、従ってこの曲線はさび腐食と関連したものとなり、後述のように耐さび性を評価するための良好な尺度となった。

Fig. 3 Scanning electron micrographs of corrosion forms of SUS 430·BA and SUS 316·BA.

三つである。このうち特に目につくさびの発生するのは①の表層部侵食の周辺である。なお、目視ではほとんどさびの発生の認められない 316·BA 表面には、Fig. 3 (3) に示すように②、③の侵食パターンは見いだされるが、①の表層部侵食は認められない。したがってステンレス鋼の耐さび性には、①の表層部侵食が大きく関与すると考えられる。この表層部侵食の生成機構の詳細は不明であるが、大気暴露試験では供試材表面に各種のはこりが付着するのが常であること、及びその浅く広い侵食形態が低 pH 溶液中で起こる活性態型腐食に類似していることから、付着物あるいはさび層下に発生した活性態

型のすき間腐食⁸⁾に関与するものであると予想される。なお耐食性の劣る鋼種には活性態型のすき間腐食が発生しやすいとされることから⁸⁾、低グレード鋼になる程数多く発生する①の表層部侵食が活性態型発生すき間腐食によるものではないかと考えられる。

3.2 耐さび性と陽分極特性との相関性

以上のような大気暴露試験におけるステンレス鋼のさびの程度を実験室的に迅速に評価するために、塩素イオン濃度を变化させて陽分極曲線を測定し、 $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ に対応する電位のうち最も貴なもの (V_{10}) とさびレーティングナンバーとの相関性について検討した。

Fig. 4 には、代表例として塩素イオン濃度 $10 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 中での 430·BA、316·BA 及び白金の陽分極曲線を示す。430·BA では $+0.15 \text{ V}$ 付近で電流密度が急激に増加し、316·BA では $+0.78 \text{ V}$ 付近までなだらかに増加した後に急激に増加し、いわゆる孔食が発生するものと考えられる。不溶性電極である白金の陽分極曲線には $+1.10 \text{ V}$ 付近に変曲点が見られるが、これは水電解に関する分解電位と考えられる。つまり、Nernst の式⁹⁾から水の電解の平衡電位 ($E_{\text{O}_2\cdot\text{eq}}$) は約 $0.85 \text{ V vs. N.H.E.}$ となり、また酸素過電圧を約 $440 \text{ mV}^{10)}$ とすると、水の電解に関する分解電圧の理論値は $0.85 + 0.44 = 1.29 \text{ V vs. N.H.E.}$ となり、これは約 $1.07 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ に相当するからである。

Fig. 4 Anodic polarization curves of SUS 430·BA, SUS 316·BA and Pt in NaCl solution ($\text{Cl}^-: 10 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$).

Fig. 5 には 8 種類の供試材についての V_{10} とさびレーティングナンバーとの相関図を示す。全データ ($n=16$) に関する相関係数は 0.817^{**} とかなり大きい値となるが、316·BA を除く 7 種類の供試材に関する相関係数 ($n=14$) は 0.510 となり、相関が認められない。つまり塩素イオン濃度が $10 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ とかなり高い溶液中では、レーティングナンバー 8.0 以下の鋼種については、耐さび性の差が検出できないことになる。そこで塩

Fig. 5 Relation between the most positive potential (V_{10}) corresponding to $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ on anodic polarization curve in NaCl solution ($\text{Cl}^-: 10 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$) and rating number.

Fig. 6 Relation between the Cl^- concentration and the coefficient of correlation between V_{10} and rating number.

素イオン濃度を $1, 10^{-1}, 10^{-2} \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ と低くしていったときの相関係数を求めたところ Fig. 6 のようになり、 $10^{-2} \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ において 0.934^{**} に達し、また 316·BA を除いた 7 種類の供試材においても 0.845^{**} に達し、極めて高度な相関のあることが分かった。

Fig. 7 には、塩素イオン濃度 $10^{-2} \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ の溶液中での陽分極曲線の代表例を示す。このように塩素イオン濃度の希薄な溶液中では、430·BA でも約 $+0.52 \text{ V}$ にならないと電流密度は急激には増加せず、またその増加も塩素イオン濃度が $10 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ のときほど直線的ではない。Wilde¹⁰⁾ によると、塩素イオンを含む溶液中でステンレス鋼を浸漬電位から陽分極していくと、鋼表面では次のような現象が起こるとされる。

(1) 格子位置から金属がイオンとして溶出し、不働

Fig. 7 Anodic polarization curves of SUS 430·BA, SUS 316·BA and Pt in NaCl solution ($\text{Cl}^-: 10^{-2} \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$).

態皮膜が生成したり、電気二重層中に溶出金属イオンの層が生成したりする。

(2) このようにして陽電荷が金属表面に蓄積されるため、これを中和するために、沖合溶液中から電気二重層中に塩素イオンなどの陰イオンが拡散あるいは電気泳動によって浸入し、塩素イオンの濃縮が起こる。

(3) 腐食生成物と濃縮した塩素イオンとの間で加水分解反応が起こり、金属表面近傍の溶液の pH は低下する。

以上のような過程が進行して、塩素イオンの濃縮あるいは pH の低下が起こり、430·BA 表面皮膜に存在する欠陥あるいはホールで皮膜のマクロ破壊が生じ、電流密度が上昇する。このような皮膜破壊は閉塞表面状態となりやすいパイTONスペーサーとのシール境界部では特に起きやすく、電流密度値の増加は主としてこの部分でのすき間腐食の発生によってもたらされる。一方、耐さび性の良好な 316·BA では、塩素イオン濃度が $10^{-2} \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ と希薄な溶液中での陽分極時の塩素イオンの濃縮あるいは pH の低下程度では、皮膜のマクロ破壊は起こらず、従って急激な溶出反応は起こらないまま陽分極が進行し、約 $+0.7 \text{ V}$ 付近から過不働態域に入り、 Cr_2O_3 の酸化溶解が起こる¹¹⁾。更に陽分極が進行すると、 $+1.2 \text{ V}$ 付近から水の電解が始まり、このために発生した水素イオンにより電極表面の pH が更に低下し、特にパイTONスペーサーとのシール境界部などのすき間部分では、水素イオンの沖合への拡散が抑制されるため、pH の低下とそれに伴う塩素イオンの濃縮が著しく進行し、すき間腐食が生じると考えられる。ちなみに $+3.0 \sim +3.5 \text{ V}$ まで陽分極すると 316·BA においても主としてシール境界部に目視でピットを確認できるようになる。

以上のように塩素イオン濃度の希薄な溶液中での陽分極時には、鋼表面で塩素イオンの濃縮あるいは pH の低

下が進行した後に皮膜の破壊が起こる。このような皮膜破壊は、閉塞表面状態となりやすいバイトンスペースーとのシール境界部でとくに起こりやすく、侵食形態は多くの場合すき間腐食となる。一方、さびの発生は、局部腐食侵食深さとしては極めて浅い段階で起こるため、大気暴露開始から局部腐食進展開始までの時間（潜伏期間： t_l ）¹²⁾ がさびの発生に関する材料寿命（ t_f ）のほとんどを占める。この潜伏期間では、鋼表面、とくに各種のほこりの付着により閉塞表面となった所での塩素イオンの濃縮あるいはpHの低下により皮膜が次第に破壊していくプロセスが進行すると考えられ、このプロセスに塩素イオン濃度の希薄な溶液中での陽分極時にバイトンスペースーとのシール境界部で起こるプロセスが類似していることから、さびの発生を V_{10} によって迅速に評価できると考察される。

Fig. 8 には、8種類の供試材に関して、塩素イオン濃度 $10^{-2} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 溶液中での V_{10} とさびレーティングナンバーとの相関図を示すが、極めて良好な相関の得られていることが分かる。

Fig. 8 Relation between V_{10} in NaCl solution ($\text{Cl}^-: 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$) and rating number.

4. ま と め

8種類のステンレス鋼を使って、36ヶ月間の大気暴露試験を行い、さびの形態をSEMによって観察すると同時に、その程度をJIS D 0201法によってレーティングした。一方、塩素イオン濃度を10, 1, 10^{-1} , $10^{-2} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ と変化させて陽分極曲線を測定し、 $10 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ に対応する電位のうち最も貴なもの（ V_{10} ）と上記のレーティングナンバーとの相関性について検討し、次のよう

な結論を得た。

(1) さびの形態には①浅く広い表層部侵食、②半径状のいわゆるピット、③樹枝状侵食の三つの侵食パターンがあり、とくに目につくさびの発生するのは①の表層部侵食の周辺である。この侵食には、形態等から推し量って、活性態型発生のすき間腐食が関与していると考えられる。

(2) 耐さび性は316・BAが最も良く（R.N.=9.8）、以下 $304 \cdot \text{HL} > 316 \cdot 2\text{D} > 304 \cdot 2\text{B} = 434 \cdot \text{BA} = 430 \cdot 2\text{B} > 430 \cdot \text{BA} > 430 \cdot \text{HL}$ となったが、塩素イオン濃度が $10 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ の溶液中での V_{10} では、304・HL以下の耐さび性の差が評価できなかった。

(3) そこで塩素イオン濃度を1, 10^{-1} , $10^{-2} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ と変化させて、さびレーティングナンバーと V_{10} との相関係数を求めたところ、 $10^{-2} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ において0.934**に達し、また316・BAを除いた7種類の供試材についても0.845**に達し、極めて高度な相関のあることが分かった。

(4) 塩素イオン濃度が $10^{-2} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ の溶液中での陽分極時に起こる現象について考察し、そのプロセスが、さびの発生に関する材料寿命（ t_f ）のほとんどの部分を占める潜伏期間（ t_l ）中に進行するプロセスに類似すると考え、このためにさびの発生程度を V_{10} により迅速に評価できると考察した。

(Received September 14, 1984)

文 献

- 1) 遅沢浩一郎：防食技術，29，403（1980）。
- 2) 中田潮雄，伊藤 功，小野山征生，稲垣博己：鉄と鋼，67，No. 13，'81-S 1231（1981）。
- 3) 遅沢浩一郎，根本力男，藤原最仁：腐食防食協会'82 春期学術講演大会講演予稿集，p. 189（1982）。
- 4) DIN-50018。
- 5) 伊藤 叡，籾本政男，村田朋美：鉄と鋼，68，No. 12，'82-S 1484（1982）。
- 6) 遅沢浩一郎，藤原最仁：腐食防食協会'76 春期学術講演大会講演予稿集，p. 94（1976）。
- 7) 日本国特許公開 昭 58-103657。
- 8) 鈴木紹夫：防食技術，28，38（1979）。
- 9) 外島 忍：“基礎電気化学”，p. 109，p. 333，朝倉書店（1973）。
- 10) B. E. Wilde: Passivity and Its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys, ed. by R. W. Staehle and H. Okada (NACE, 1976), p. 129。
- 11) 日本金属学会編：“金属便覧”，p. 1239，丸善（1982）。
- 12) 腐食防食協会編：“装置材料の寿命予測入門”，p. 17，丸善（1984）。