オーステナイト系ステンレス鋼の孔食における 食孔成長について*

吉井 紹泰** 久松 敬弘**

Tuguyasu Yoshii and Yoshihiro Hisamatsu : Pit Growth in Pitting Corrosion of Austenitic Stainless Steels. Growth of a single pit developed on austenitic SUS 27 (type 304) and SUS 28 (type 304 L) stainless steels has been studied potentiostatically and microscopically in 1 N-H₂SO₄ containing 0.5 N-NaCl at 25°C. The single pit was developed in the specimen surface of 0.95 cm² by using, for example, a SUS 27 specimen pretreated in 1 N-H₂SO₄ at 1200 mV (SCE) and treated for repassivating film-breakthrough sites at 250 mV in the solution containing chloride.

The critical potential for pitting is 400 mV for SUS 27 and 250 mV for SUS 28, respectively. This is the boundary potential between the repassivation and pit-growth regions.

A distribution histogram of diameters of film-breakthrough sites occurring in the repassivation region is given. A peak lies at 30~40 μ.

Concerning pit growth, the potential dependence of growth rate was determined. The current density per mouth area of the single pit is 0.3 A/cm² for both steels at the critical potential. The pit grown near the critical potential has a thick lid (Deckel) over its mouth.

The critical potential for pitting seems to be a minimum potential which allows the flow of current enough to concentrate chloride in the pit to a critical value. The lid would be convenient to maintain the high chloride concentration.

(Received November 7, 1970)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾では孔食を食孔発生面から眺め、食孔発生に及ぼす表面皮膜の影響を報告した。本報では発生後の挙動について報告する。

食孔の成長に関する従来の研究には、Engell ら^{(2)~(5)}による鉄の研究がある。孔食電流が食孔数と食孔成長速度との関数として表わされることを示し、また食孔径増加の顕微鏡による直接観察や孔食電流を全食孔口面積で割ることにより食孔の電流密度を求めている。これによると食孔の成長速度は Cl⁻ イオン濃度に依存するが、電位には依存せず、また食孔内の溶解挙動が活性態における溶解挙動と類似することが示されている。18-8 ステンレス鋼では Schwenk⁽⁶⁾が、16 Cr-Fe 合金では Smialowska と Czachor⁽⁷⁾が食孔内表面積を求めることによって、Al では Kaesche⁽⁸⁾が孔食電流の解析より、食孔内の真電流密度を求めている。鈴木ら^{(9)~(11)}は人工ピットを用いて食孔内の分極曲線を取っている。食孔内では電流の流れにともなう濃度の変化が起こる。Kaesche⁽⁸⁾は Al について移動モデルを適用し

て食孔内の各種イオン濃度を推定し、孔食電流と bulk Cl⁻ イオン濃度との関係を求めた。

これらの研究の基礎となっている孔食電流の解析は、表面に多数の食孔が発生するため、平均的取扱いきかできていない。我々は前報で食孔の発生挙動を調べ、発生する食孔の数を control できることを知った。これを応用して、試片面に単一の食孔が発生するように工夫して、食孔成長挙動を調べたのでその結果を報告する。

II. 実験方法

1. 試片の作製

オーステナイト系ステンレス鋼 SUS 27 と SUS 28 を用いた。組成および試片調製法は前報の通りである。

2. 定電位法による再不動態域の観察(実験1)

試片を前報と同じアクリル製電解槽に装着する。テフロンガスケットによって試片面は 0.95 cm² 露出している。200 mL の 1N H₂SO₄ 中 25±0.5°C (以下全て 25°C 恒温) で、空気乾燥中にできた酸化皮膜を除去するために、まず -600 mV vs. SCE (以下全て SCE 基準) で 5 min 間カソー

** 東京大学工学部冶金学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo)

* 1970 年 10 月第 17 回腐食防食討論会に発表

(1) 久松, 吉井: 金属学会誌, **34** (1970), 1207.

(2) H.-J. Engell und N.D. Stolica: Z. phys. Chem. N. F., **20** (1959), 113.

(3) H.-J. Engell und N. D. Stolica: Arch. Eisenhütt., **30** (1959), 239.

(4) G. Herbsleb und H.-J. Engell: Z. phys. Chem., **215** (1960), 167.

(5) G. Herbsleb und H.-J. Engell: Z. Elektrochem., **65** (1961), 881.

(6) W. Schwenk: Corrosion, **20** (1964), 129 t.

(7) Z. Szklarska-Smialowska and M. Janik-Czachor: British Corr. J., **4** (1969), 138.

(8) H. Kaesche: Z. Phys. Chem. N. F., **34** (1962), 87.

(9) 鈴木, 北村: 防食技術, **17** (1968), 535.

(10) 鈴木, 北村: 防食技術, **18** (1969), 100.

(11) 鈴木, 北村: 電化, **38** (1970), 562.

還元後、1200 mV の過不働態に液を N_2 で攪拌しながら 15 min 保持し、過不働態皮膜を生成させた。終了後 1N H_2SO_4 で洗い、脱気 1N H_2SO_4 150 mL を入れ所定の電位に設定する。1N H_2SO_4 + 1N NaCl 150 mL を N_2 で液を強く攪拌しながら 2 min で加え、1N H_2SO_4 + 0.5N NaCl にする。さらに 2 min 攪拌を続けた後、攪拌を停止して電流変化をみる。

3. 成長域において、孔食電流が $200 \mu A$ に達するまでの時間と、食孔口面積当りの電流密度の測定 (実験 2)

実験 1 の手順と同じであるが、皮膜作成は SUS 28 では 1200 mV の過不働態で、SUS 27 では 1200 mV の過不働態と 300 および 900 mV の不働態で行なった。

試片面に単一の食孔を発生・成長させるテクニックとしては、前報で述べたごとく、食孔の発生を少なくするように、不働態皮膜を有する試片を使えばよい。しかし SUS 28 の場合誘導時間が長くて実験が困難なので、過不働態皮膜を有するものを使ったが、SUS 27 に比べ食孔の発生が少ないので、後述の操作で単一食孔を成長させ得る。比較のため SUS 27 で過不働態皮膜のものを使う時は、あらかじめ破壊を受けやすい所を再不働態化した後所定の電位において、操作法は次の通りである。SUS 27 の不働態皮膜を有するものおよび SUS 28 では、100 mV で溶液混合後所定の電位に保持し、最初の 5 min 以内に発生した食孔は、孔食電流が $10 \mu A$ に達する前に電位を 100 mV に下げて強制的に再不働態化させ、再び電位を所定の所に戻して新たに別の食孔を発生させた。SUS 27 の過不働態皮膜のものは、100 mV で溶液混合後 250 mV の再不働態域に 20~30 min 保持し、再不働態域での皮膜破壊部が完全に再不働態化したのをみて所定の電位に上昇させた。このようにしたのち計測される孔食電流は、ほとんどの場合 1 個の食孔に対応していた。

孔食電流が $200 \mu A$ になるまで保った後、取り出して食孔径を測り、食孔口面積当りの電流密度を求め、同時に電流増加がみられた時点から $200 \mu A$ になるまでの時間を測定した。食孔口はほぼ円形であるので長径と短径を測り平均し、円として面積を算出した。

1. objective lense ; 2. Pt counter electrode
3. capillary ; 4. water jacket ; 5. specimen
6. teflon gasket ; 7. microscope stage
Fig.1 Cell for observation of pit growth

4. 食孔形態の直接観察 (実験 3)

試料は SUS 27 である。顕微鏡下の観察に適するように作ったアクリル製電解槽 Fig.1 を用いた。試片面はテフロンガasketによって約 0.4 cm^2 露出するようになっている。対物レンズは高温顕微鏡用の長焦点レンズを用い、レンズ以外を防食被覆し溶液に浸漬した。1N H_2SO_4 中で過不働態皮膜処理ののち、液を 1N H_2SO_4 + 0.5N NaCl にかえ、所定の電位に保って食孔形態を写真撮影した。

III. 実験結果

1. 定電位法による再不働態域の観察 (実験 1 の結果)

Fig.2 に実験 1 の結果すなわち SUS 27 の電流の時間変化を示す。この場合、皮膜破壊箇所は数カ所ある。200~350 mV は前報のステップ法でもみた通り、この合金に対しては再不働態域で、破壊部は複雑な電流変化挙動を示したのち再不働態化する(すなわち破壊電流は消滅する)。SUS 28 ではこの電位域で食孔成長を示し、再不働態域は 200 mV 以下になる。SUS 27 の皮膜破壊部は前報 (Photo. 1(a)) に示した通り開口型である。Photo.1 に成長と再不働態化の境界領域にできた食孔の形態を示す。SUS 28 の

Fig.2 Current-time curves of SUS 27 (type 304) steel measured by the potentiostatic method in 1N- H_2SO_4 containing 0.5N-NaCl at $25^\circ C$. The curves show that film-breakthrough and repassivation occurred at these potentials less noble than the critical potential

Photo.1 Pit developed at the boundary potential between the repassivation and pit-growth regions. SUS 27 steel in 1N- H_2SO_4 containing 0.5 N-NaCl

200 mV における皮膜破壊部の形態は Photo.1 に近いものであった。Fig.3 に SUS 27 の 250 mV で再不動態化した破壊部の長径の分布を示す。30~40 μ の所にピークがある。

Fig.3 Distribution histogram of major diameters of film-breakthrough sites in the repassivation region

2. 食孔成長域における挙動(実験2の結果)

Fig.4 に SUS 27 の 400 mV と 500 mV での単一食孔からの孔食電流の時間変化を示した。Fig.5 に単一食孔の孔食電流が 200 μ A に達するまでの時間を、Fig.6 に食孔口面積当りの電流密度を、それぞれ保持電位に対してプロットしたものを示す。SUS 27 について行なった皮膜処理における不動態・過不動態皮膜処理の差は有意に現われなかった。Fig.5, 6 とも平均値と Range を示している。Fig.5 にみるように孔食電位近傍ではバラツキが大きく、400 mV 以上では 200 μ A に達する時間が急速に短くなってゆき、これに対応して Fig.6 でみるように、電流密度は電位依存性を有して高い電位ほど電流密度が高くなってゆく。SUS 27 の再不動態域に対応している 200~350 mV では、SUS 28 の食孔成長には電位依存性がない。450 mV 以上では SUS 27 と SUS 28 の挙動が同一である。

実験後取り出して顕微鏡観察すると、前報 Photo.2 で示したような‘ふた’の存在がみられた。‘ふた’は皮膜をその

Fig.4 Variation in pitting current with time for the single pit developed at the potentials more noble than the critical potential after repassivation treatment at 250 mV. SUS 27 steel in 1 N- H_2SO_4 containing 0.5 N-NaCl at 25°C

Fig.5 Potential dependence of the time at which the pitting current of the single pit reaches 200 μ A

Fig.6 Potential dependence of current density per mouth area of the single pit

下の金属が溶け残って支えているかたちで、‘ふた’の全面に細孔が多数分布していた。低電位域(食孔成長域内で)でできたものは中央に小孔が開いている場合が多く、‘ふた’は丈夫で水洗しても食孔内に落ち込んで残ることがあった。高い電位域では薄くて弱く、水洗によって取れる。

3. 食孔形態の直接観察(実験3の結果)

Photo.2 に実験3の結果の一例を示す。写真は 450 mV の場合で、最後の 9 番目を除いて 15 sec おきに撮影してい

る。食孔は上に‘ふた’をかぶっており、‘ふた’にもとの表面の粒界が残っているのがみえる。成長は必ず‘ふた’の下で進行する。高い電位での成長では、試片表面における食孔の形はほぼ円形で、径は時間に比例して増大する。低い電位では途中形くずれを起こすのがみられた。

Photo.2 Pit grown on SUS 27 (type 304) steel at 450 mV in 1 N-H₂SO₄ containing 0.5 N-NaCl. Interval of each micrograph is 15 sec except No.9

IV. 考 察

定電位保持の場合、食孔の成長は孔食電流の増加によって示される。我々は成長という基準を、単一食孔の孔食電流が 200 μ A に達し得るということにおいた。

前報で述べたように、25°C 1N H₂SO₄+0.5N NaCl 中ではわれわれが使用したステンレス鋼の挙動は電位によって、電位の低い方から不働態域、再不働態域、食孔成長域と続いて変わる。再不働態域と成長域との境が孔食電位であるが、われわれの場合これはあまり明確なものではなかった。孔食電位は SUS 27 で 400 mV、SUS 28 で 250 mV 付近である。孔食電位以下の再不働態域では、破壊部は Fig.2 に示すような電流変化によって、ある程度広がった後再不働態化してしまう。孔食電位以上の電位で食孔が成長する場合、Fig.4 の 400 mV の曲線が示すように、孔食電位近傍では孔食電流の時間的変化は単調でない。食孔成長の直接観察の際も途中成長の停滞、形くずれがみられた (Photo.2)。これが Fig.5 で低い電位でバラツキが大きくなるのに対応している。電位が高くなると Fig.4 の 500 mV の場合にみるように孔食電流も単調に増加するようになり、形態も食孔径が時間に比例して増大するようになって成長が安定してくる。Fig.6 で SUS 27、SUS 28 とともに成長をみる 400 mV 以上の電位で、電流密度が電位依存性を有している。電位依存性については Schwenk⁽⁶⁾が 18-8 ステンレス鋼について、1M NaCl 中で食孔数と孔食電流が 300

mA に達するまでの時間との関係にもとづいて、16 Cr-Fe 合金については Smialowska ら⁽⁷⁾が 0.7 N Na₂SO₄+0.7 N NaCl 中で食孔内電流密度の測定より示している。これらの実験では食孔数が多く、平均的な取扱である。単一食孔を成長させることによって電位依存性がより明確に

つかめた。見かけの Tafel 係数は 400~500 mV で約 0.39 V/decade であり、大きな分極作用が予想されるが、電位が高くなるとこの値はさらに大きくなる。450 mV 以上の電位では SUS 27、SUS 28 と同じ電流密度を取っている。これは SUS 27、SUS 28 とともに安定成長が保証される電位域では食孔の成長に差が生じないことを示している。

SUS 27 と SUS 28 の差は 400 mV 以下で非常に顕著になってくる。SUS 27 では再不働態域が 350 mV まで、SUS 28 では 200 mV まででこの間に 150 mV のひらきが生ずる。また、

この間の電位では SUS 28 の食孔口面積当りの電流密度は電位依存性がない。この電位域で SUS 27 の皮膜破壊部が前報の Photo.1 (a) に示したような開口型であるのに対して、SUS 28 の場合には‘ふた’をかぶった成長性食孔である。実際の腐食条件では、食孔は孔食電位近傍で起こることが多く、この種の‘ふた’付の形態が問題になるであろう。実験的には Rosenfel'd⁽¹²⁾⁽¹³⁾らは酸化剤を含む塩化物中で、間隙の原因をつくる‘ふた’の存在を重視している。Engell⁽¹⁴⁾によっても中性塩化物溶液中のステンレス鋼で‘ふた’の存在が確認されている。問題の‘ふた’がどうして SUS 28 の方が生じやすいのかは不明である。本実験では両合金の差が高い電位では現われず、孔食電位近傍のところに出現している。

1N H₂SO₄+0.5N NaCl 中の活性域の分極挙動を較べた限りでは両合金に差がなかった。

SUS 27 の 400 mV での食孔口面積当りの電流密度を食孔径に対してプロットしたものが Fig.7 である。口径が小さいものほど口面積当りの電流密度が大きい。再不働態化直前のピーク電流を破壊部口面積で割って、再不働態皮膜破壊部の電流密度を、破壊箇所が少ない試片について求

(12) I. L. Rosenfel'd und I. S. Danilow : Z. Phys. Chem., **226** (1964), 257.

(13) I. L. Rosenfel'd und I. S. Danilow : Corr. Sci., **7** (1967), 129.

(14) P. Forchhammer und H.-J. Engell : Werk. u. Korr., **20** (1969), 1.

めてみると, SUS 27 の 250 mV では 0.38 A/cm^2 , 150 mV では 0.41 A/cm^2 であり, SUS 28 の 200 mV では 0.32 A/cm^2 であった. 再不働態域における皮膜破壊部は小さいので多少高く求められているが, 孔食電位での値にほぼ等しい.

Fig.7 Change in the current density per mouth area of the single pit with pit diameter. SUS 27 steel at 400 mV in 1N- H_2SO_4 containing 0.5 N-NaCl

Fig.3 に示された再不働態域皮膜破壊部の長径の値は, 孔食を核生成・成長過程とみるときの臨界径に相当するものだが, この場合かなり大きな値であることを示していると解釈される.

Fig.6 にみるように食孔として成長するに必要な電流密度はこの場合 0.3 A/cm^2 と, 18-8 ステンレス鋼のアノード溶解電流としてはかなりの値になっているが, 他の研究者によって求められた値も, 孔食電位近傍では Table 1 に示すように大きな値である. いずれも半球形食孔内の真電流密度という形で表示されているので, 2 倍して食孔口面積当りの電流密度になおしてある. これらの電流密度は食孔内 Cl^- イオン濃度をある濃度 (おそらく金属塩化物の飽和濃度) に保つように働いている. 食孔内の Cl^- イオン濃縮に関するものとしては, Kaesche⁽⁶⁾ は Al について移動モデルを作って, 食孔内 Cl^- イオン濃度を外部溶液濃度, 電流密度および拡散層の厚み, 拡散係数の関数として出し, 濃度を見積っている. 鈴木⁽¹⁰⁾ は人工ピットを使って中性外部溶液の 0.9 N Cl^- に対して食孔内は 2.7 N まで濃縮することを報告している. 我々も SUS 27 で 1N H_2SO_4 に加える NaCl 濃度を増してゆけば, 分極曲線の活性態のピーク電流密度が大きくなる (1N H_2SO_4 + 4N NaCl で 60 mA/cm^2) ことをみており, Cl^- イオン濃縮は食孔成長の必須条件である. Fig.7 にみるように小さな食孔でも電流密度が高いことより, 濃縮は非常に速い速度で起こるし, 低電位域での丈夫な 'ふた' は食孔内の Cl^- イオン濃度に都合のよい条件を作っているものと考えられる. 必要最小電流密度に対応する電位が孔食電位と考えるのが妥当であろうが, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cl}^-$ 溶液中のステンレス鋼のように, 'ふた' が

物質移動に影響を及ぼすような場合には, 孔食電位がごくせまい電位範囲に定まりにくいのであろう.

Table 1 Current density per mouth area of the pit grown at potentials near the critical potential for pitting

Metal	Solution	Current density (A/cm^2)	Ref.
Fe	1 N H_2SO_4 + $4 \times 10^{-3} \text{ M}[\text{Cl}^-]$ 25°C	$0.34 \times 2 = 0.68$	(5)
16 Cr-Fe alloy	0.7 N Na_2SO_4 + 0.7 N NaCl 25°C	$0.5 \times 2 = 1.0$	(7)
18 Cr-10 Ni stainless steel	1 N H_2SO_4 + 1 M NaCl 25°C	$0.5 \times 2 = 1.0$	(6)
Austenitic stainless steel	0.04 M $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ + 0.56 M NH_4Cl	$0.12 \times 2 = 0.24$	(13)
18-8 (304/304L)	1 N H_2SO_4 + 0.5 N NaCl 25°C	0.3	Present result

V. 総 括

SUS 27 と SUS 28 を用い, 25°C の 1N $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ N NaCl}$ 中で単一の食孔を成長させ, 孔食電流が発生後 200 μA に達するまでの時間, 食孔口面積当りの電流密度を求め, 食孔の成長挙動を比較検討した. この溶液中では電位の低い方から不働態域, 再不働態域, 食孔の成長域と続いて変わる. 成長が充分保証される高い電位域では, 成長は電位依存性を有し電位が高くなるほど成長が速くなるが, 両合金で成長に差が認められなかった. 両合金の差は低い電位域に現われ, 250~350 mV (SCE) の間は SUS 27 の方が径が 30~40 μ で皮膜破壊部が再不働態化するのに, SUS 28 では食孔成長が起こる. この差は形態上, 孔の上に 'ふた' があるかないかの差であった. 食孔成長の直接観察からも, 成長する食孔には必ず 'ふた' があり, 成長は 'ふた' の下で進行する. 'ふた' は電位が高くなると薄く弱くなる. 孔食電位および再不働態域の口面積当りの電流密度もほぼ同じ約 0.3 A/cm^2 である. この大きな電流密度は, 食孔内の Cl^- イオン濃度をある基準に保持するために必要な最低の電流であると考えられる. 'ふた' はこの濃縮に都合のよい条件を作っているとみなされる.

終りに, ステンレス鋼試料につきお世話たまわった日新製鋼周南工場 土居浩一郎長に感謝する.