18Cr-8Ni ステンレス鋼の孔食と応力腐食ワレに およぼすアニオンの影響*

藤 井 政 夫** 熊 田 誠**

Masao Fujii and Makoto Kumada : Effects of Anions on Pitting Corrosion and Stress Corrosion Cracking in 18Cr-8Ni Stainless Steel. An experimental study has been carried out so as to investigate the effects of anions such as CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} , NO_3^- and H_2PO_2^- on pitting corrosion and stress corrosion cracking in 18Cr-8Ni stainless steel. The results obtained were summarized as follows :

- (1) Efficiency of inhibition by anions against the dissolution of etch pits (active dissolution) decreases in the order : CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} , $\text{H}_2\text{PO}_2^- \gg \text{NO}_3^-$. The one by NO_3^- is not appreciable at all.
- (2) Efficiency of inhibition by anions against the initiation of macro pits decreases in the order : $\text{NO}_3^- \geq \text{CrO}_4^{2-} > \text{WO}_4^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_2^-$.
- (3) Efficiency of inhibition by anions against growth of macro pits decreases in the order : $\text{NO}_3^- > \text{WO}_4^{2-} > \text{CrO}_4^{2-} \gg \text{H}_2\text{PO}_2^-$.
- (4) Efficiency of inhibition by anions against stress corrosion cracking decreases in order : $\text{NO}_3^- > \text{H}_2\text{PO}_2^- > \text{CrO}_4^{2-}$, WO_4^{2-} .
- (5) Morphology of pits and cracks in 18Cr-8Ni stainless steel in boiling 35% MgCl_2 solution containing various anions is unique to them. Cross-shaped pits, which are supposed to grow into cracks, initiate in the presence of NO_3^- . Only a few pits initiate in the presence of a large amount of H_2PO_2^- , whereas fine cracks and a great number of pits initiate in the presence of a small amount of the anion. In the presence of CrO_4^{2-} or WO_4^{2-} , pits are found on cracks.
- (6) As the oxidizing ability decreases in the order : $\text{CrO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{H}_2\text{PO}_2^-$, it seems that there is no relation between the oxidizing ability and the efficiency of inhibition against pits and cracks which are caused by Cl^- ion.

(Received December 24, 1970)

** 三井造船株式会社玉野研究所 (Tamano Laboratory, Mitsui Ship Building & Engineering Co., Ltd., Tamano)

* 1969年10月第16回腐食防食討論会(金沢)に発表
(1) 例えば, W.W.Kirk, F.H.Beck and M.G.Fontana: *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*, Ed. by T.N.Rhodin, Interscience Publishers, New York, (1959), 227; 伊藤, 石原, 清水: 金属学会誌, 30(1966), 888.

I. 結 言

Na 塩を含む 50°C, 0.5 N- H_2SO_4 溶液中での 18Cr-8Ni 鋼の分極特性からアニオンとして CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} , NO_3^- , H_2PO_2^- を選び, これらのアニオンが孔食と応力腐食ワレにおよぼす影響を調べた。孔食と応力腐食ワレとの関係については従来多くの研究者達によって論じられてきた。高温食塩水中でのワレが孔食を起点とする⁽¹⁾ことはほぼ間違

いない。また沸騰塩化マグネシウム溶液中でのワレもとりステップにおける微小ピットを起点とする⁽²⁾と考えられる。したがって、孔食抑制に効果があるアニオンはワレ抑制にも効果があることが推察される。このような観点に立って、孔食と応力腐食ワレにおよぼすアニオンの効果について検討した結果を報告する。

II. 実験方法

1. 孔食実験

試料は 0.3 mm 厚 SUS 27 をエメリー紙 05 まで研摩後、真空中で 1050°C×30 min 焼鈍し急冷して、さらに H₃PO₄-H₂SO₄ 溶液および H₃PO₄-H₂SO₄-CrO₃ 溶液中で二段電解研摩したものである。この実験では、方位性ピット(含酸素 1 N-H₂SO₄+100 mg/L NH₄SCN 溶液中 -0.2 V vs SCE 保持)とマクロ・ピット(含酸素 1 N-H₂SO₄+NaCl 溶液中 +0.4 V vs SCE 保持)の発生、成長に対するアニオン(CrO₄²⁻, WO₄²⁻, NO₃⁻, H₂PO₂⁻)の抑制効果を調べた。

2. 応力腐食ワレ実験

試料は巾 10 mm×長さ 75 mm×厚み 2 mm の SUS 27 を 1050°C×30 min 焼鈍し急冷して、エメリー紙 04 まで研摩後 H₃PO₄-H₂SO₄ 溶液中で電解研摩したものである。応力は 3 点支持ビーム治具によって、30 kg/mm² を付加した。沸騰 35% MgCl₂ 溶液(特級 MgCl₂·6 H₂O 使用、常温で pH=4~5)中でワレ感受性に対する前記アニオンの効果を調べた。

III. 実験結果および考察

1. 孔食実験

(1) Na 塩を含む 50°C, 0.5 N-H₂SO₄ 溶液中での 18Cr-8 Ni 鋼の分極特性

結果を Fig. 1 に示す。0.5 N-H₂SO₄ 溶液に 0.4 mol-NaCl を含むと、活性溶解が促進され、かつ -0.12 V で孔食が発生する。この 0.5 N-H₂SO₄+0.4 mol-NaCl 溶液にアニオンが共存すると、CrO₄²⁻, WO₄²⁻, H₂PO₂⁻ は活性溶解を完全に抑制するが、NO₃⁻ はその効果がない。したがって、CrO₄²⁻, WO₄²⁻, H₂PO₂⁻ は SCN⁻ による方位性ピット溶解を抑制することが予想される。一方、Cl⁻ によるマクロ・ピット溶解を CrO₄²⁻, NO₃⁻ は抑制するが、WO₄²⁻ はその効果が弱く、また H₂PO₂⁻ はその効果がないと考えられる。

(2) アニオンの方位性ピット溶解抑制効果

Fig. 2 にアニオンのピット成長抑制効果を示す。1 N-H₂SO₄ 溶液中 -0.2 V, 30 min 保持後 NH₄SCN を含む 1 N-H₂SO₄ 溶液を加え、1 N-H₂SO₄+100 mg/L NH₄SCN 溶液中

(2) 例えば, H. W. Pickering and P. R. Swann : 2nd International Congress on Metallic Corrosion, NACE, Houston, (1966), 128; D. Tromans and J. Nutting : Corrosion, 21 (1965), 143; T. J. Smith and R. W. Staehle : Corrosion, 23 (1967), 117.

Fig. 1 Polarization curves of 18Cr-8 Ni steel in 0.5 N-H₂SO₄+0.4 mol/L-NaCl+NaX solution at 50°C

で方位性ピットを発生させ、さらに τ (電流-時間曲線において電流が立上る時間) 後 10 min に、全量に対して 1 mol になるように各種アニオンを添加した。1. (1) 項で予想したように、CrO₄²⁻, WO₄²⁻, H₂PO₂⁻ は方位性ピット溶解を抑制するが、NO₃⁻ は全然その効果がない。CrO₄²⁻ の効果は NH₄SCN の量を 100 mg/L から 1 g/L に変え、SCN⁻ 量を 10 倍にしても如実にあらわれる。一方、NO₃⁻ の効果はその量を 5 倍にしても認められない (Fig. 3)。

Fig. 2 Effect of various anions on inhibition of dissolution of etch-pits in 18Cr-8 Ni steel. All sodium compounds were added at the time shown with arrow mark ↓

(3) アニオンのマクロ・ピット溶解抑制効果

Fig. 4 にアニオンのピット成長抑制効果を示す。1 N-H₂SO₄ 溶液中 +0.4 V, 30 min 保持後 NaCl を含む 1 N-H₂SO₄ 溶液を加え、1 N-H₂SO₄+1 mol-NaCl 溶液中でマクロ・ピットを発生させ、さらに τ 後 6~10 min 全量に対して 1 mol になるように各種アニオンを添加した。NO₃⁻ はピット溶解を完全に抑制する。しかし CrO₄²⁻ と WO₄²⁻ の

Fig. 3 Effect of NaNO_3 and Na_2CrO_4 on inhibition of dissolution of etch-pits in 18Cr-8Ni steel. Both sodium compounds were added at the time shown with arrow mark ↓

効果は Fig. 1 から得られた知見とは全く逆で、 CrO_4^{2-} はピット溶解抑制効果は弱い、 WO_4^{2-} は NO_3^- 同様抑制効果が強い。 H_2PO_2^- の添加によって一時溶解が抑制されるが、再び電流が著しく増大するので、 H_2PO_2^- にはマクロ・ピット溶解抑制効果がないと考えられる。

Fig. 4 Effect of various anions on inhibition of dissolution of macro pits in 18Cr-8Ni steel. All sodium compounds were added at the time shown with arrow mark ↓

さらに NO_3^- の効果を詳しく調べるため、1 N- H_2SO_4 + 1 mol- NaCl + NaNO_3 溶液中 +0.4 V で $i-t$ (電流-時間) 曲線を求めた。1 N- H_2SO_4 + NaNO_3 溶液中 +0.4 V で 30 min 保持後 NaCl を加えた。その結果を Fig. 5 に示す。 $i \approx 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ を不働態維持電流と考え、1 mol- NaCl に対して $\text{NO}_3^- \approx 0.5 \text{ mol}$ がピット溶解抑制の限界量となる。Leckie and Uhlig⁽³⁾ の式 $\log(\text{Cl}^-) = 1.88 \log(\text{NO}_3^-) + 1.88$ † によって求めた NO_3^- 量は 0.32 mol である。

Fig. 5 Effect of NaNO_3 on $i-t$ curves of 18Cr-8Ni steel in 1N- H_2SO_4 + 1mol/L- NaCl solution

つぎに NO_3^- の効果を確かめるため、50°C、N/20- HCl + 10% FeCl_3 溶液中における孔食防止に必要な NO_3^- 量を求めた。この NO_3^- 量は 5 mol で、Photo. 1 に示されるように、皮膜のワレ目で生ずる優先腐食⁽⁴⁾はほぼ完全に防止される。

2. 応力腐食ワレ実験

(1) ワレ感受性とアニオンとの関係

結果を Fig. 6 に示す。各種アニオンを Na 塩の形で加えたので、Na 塩の量とワレ発生時間との関係で整理した。各直線の下側では $\sigma = 30 \text{ kg}/\text{mm}^2$ でワレが発生し、上側ではワレは発生しない。ワレ防止に必要なアニオンの量は、 $\text{NO}_3^- < \text{H}_2\text{PO}_2^- < \text{CrO}_4^{2-}$, WO_4^{2-} となり、 CrO_4^{2-} では NO_3^- の 5 倍以上、 WO_4^{2-} では 7 倍以上要する。 H_2PO_2^- は還元性イオンであるにもかかわらず、 NO_3^- と CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} との中間の挙動を示した。ピットおよびワレ形態におよぼすアニオンの影響の代表例を Photo. 2~6 に示す。 NO_3^- を含む場合には、大谷、藤島⁽⁵⁾によって Al-Cu 合金に認められた十字形ピットを生じ (Photo. 3(a))、ワレもこの十字形のピットと関係がある (Photo. 3(b)) と考えられる。 H_2PO_2^- を含む場合、Fig. 6 の直線より上側では H_2PO_2^- が多量のときはワレ発生がなく、ピットは極く僅かしか認められなかった (Photo. 4(a))。直線より下側では微細なワレと無数のピットが共存する (Photo. 4(b))。 CrO_4^{2-} と WO_4^{2-} を含む場合には、ワレ目上にピットが認められた (Photo. 5 および 6) が、このワレ目がピットを起点としたのか、ワレ目での隙間腐食によってピットが発生したのか明確でない。 CrO_4^{2-} 存在下では、大きなピットのほかに治具との接触部に隙間腐食を生じた。

(3) H. P. Leckie and H. H. Uhlig: J. Electrochem. Soc., **113** (1966), 1262.

(4) 藤井、熊田: 金属学会誌, **34** (1970), 1005.

(5) 大谷、藤島: 金属学会誌, **33** (1969), 599.

† () は活量。

Photo.1 Microstructure of preferential attacks which occurred on cracks of oxide film formed by plastic deformation at the bend surface—flat surface boundary. Electropolishing→1.5 hr oxidizing at 580°C in air→105° bend→Exposure for 1 min in (a) N/20-HCl+10% FeCl₃ and (b) N/20-HCl+10% FeCl₃+5 mol/L NaNO₃ solution at 50°C

Fig.6 Relation between stress corrosion cracking sensibility of 18 Cr-8 Ni steel and anions in boiling 35% MgCl₂ solution

Photo.2 Stress corrosion cracking of 18 Cr-8 Ni stainless steel under a stress of 30 kg/mm² and tested for 18 hr in boiling 35% MgCl₂ solution

(2) 分極特性

各種アニオンを含む沸騰 35% MgCl₂ 溶液中での腐食挙動を明確にする目的で、18 Cr-8 Ni 鋼の腐食電位と溶液の Redox 電位を測定した。結果を Table 1 に示す。18 Cr-8 Ni 鋼は無応力の状態である。腐食電位はアニオンが含まれても沸騰 35% MgCl₂ 溶液のみの場合とほとんど変わらず、-0.4~-0.25 V の応力腐食ワレが起こり易い電位域にある。アニオンは 18 Cr-8 Ni 鋼の腐食電位を変えない。

つぎに板状 Pt を用いて溶液の還元特性を調べた。その結果を Fig.7 に示す。酸化力は CrO₄²⁻>NO₃⁻>H₂PO₂⁻である。

3. アニオンの効果

以上の結果からアニオンの効果をまとめると Table 2 のようになる。

森岡⁽⁶⁾は、18 Cr-8 Ni ステンレス鋼は硫酸酸性水溶液中で活性溶解するが、亜硫酸酸性水溶液中ではその酸化力によって自発不動態化することを示した。しかし本実験結果によれば、方位性ピット(換言すれば活性溶解)の抑制効果は必ずしも酸化力に依存するものではない。

一方、マクロ・ピット発生、成長およびワレの抑制効果も酸化力と関係がない。このようなピットおよびワレの抑制には NO₃⁻ が最も効果があるが、他のアニオンの効果は全くランダムである。アニオンの効果がアニオンの如何なる性質によるのか本実験の範囲では明らかでないが、Leckie and Uhlig⁽³⁾は吸着効果と考えている。Uhlig and Gilman⁽⁷⁾や森岡⁽⁶⁾によれば、NO₃⁻ によるマクロ・ピットの抑制効果はアノード面への吸着である。このように考えると、応力腐食の場合 -0.4~-0.25 V の活性領域⁽⁸⁾で、

(6) 森岡, 沢田, 塩原: 防蝕技術, 14(1965), 535.

(7) H.H.Uhlig and J.R.Gilman: Corrosion, 20(1964), 289.

Photo.3 Microstructure of pits and cracks of 18 Cr-8 Ni stainless steel in boiling 35% MgCl_2 solution containing NO_3^- ion

- (a) $\sigma = 30 \text{ kg/mm}^2$, 35% $\text{MgCl}_2 + 33.6\% \text{ NaNO}_3$, 20 hr
 (b) $\sigma = 30 \text{ kg/mm}^2$, 35% $\text{MgCl}_2 + 4\% \text{ NaNO}_3$, 48 hr

Photo.4 Microstructure of pits and cracks of 18 Cr-8 Ni stainless steel in boiling 35% MgCl_2 solution containing H_2PO_2^- ion

- (a) $\sigma = 30 \text{ kg/mm}^2$, 35% $\text{MgCl}_2 + 20\% \text{ NaH}_2\text{PO}_2$, 20 hr
 (b) $\sigma = 30 \text{ kg/mm}^2$, 35% $\text{MgCl}_2 + 5.3\% \text{ NaH}_2\text{PO}_2$, 20 hr

Photo.5 Microstructure of pits and cracks of 18 Cr-8 Ni stainless steel under a stress of 30 kg/mm^2 and tested for 20 hr in boiling 35% MgCl_2 solution containing 15% Na_2CrO_4

Photo.6 Microstructure of pits and cracks of 18Cr-8Ni stainless steel under a stress of 30 kg/mm² and tested for 20 hr in boiling 35% MgCl₂ solution containing 20% Na₂WO₄

Table 1 Redox potential of boiling 35% MgCl₂ solution containing various anions and corrosion potential of 18Cr-8Ni steel

Solution	Redox potential (V)	Corrosion potential of 18Cr-8Ni steel at 3 hr after exposure (V)
Boiling 35% MgCl₂	-0.12	-0.40
Boiling 35% MgCl₂ + 1 mol/L NaNO₃	+0.37	-0.34
Boiling 35% MgCl₂ + 0.25 mol/L NaNO₃	+0.40	-0.37
Boiling 35% MgCl₂ + 1 mol/L NaH₂PO₂	-0.39	-0.35
Boiling 35% MgCl₂ + 3 mol/L NaH₂PO₂	-0.43	-0.45
Boiling 35% MgCl₂ + 1 mol/L Na₂CrO₄	+0.64	-0.26

Fig.7 Cathodic polarization curves of Pt in boiling 35% MgCl₂ solution containing various anions

(8) 石川：第3回コロージョン・セミナテキスト，学振第97委員会編，(1969)，45.

Table 2 Efficiency of inhibition by various anions

Inhibition	Efficiency of inhibition
Inhibition of dissolution of etch-pits (Fig.2) = Inhibition of active dissolution	$\text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{PO}_2^- \gg \text{NO}_3^-$
Inhibition of initiation of macro pits (Fig.1)	$\text{NO}_3^- \geq \text{CrO}_4^{2-} > \text{WO}_4^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_2^-$
Inhibition of growth of macro pits (Fig.4)	$\text{NO}_3^- > \text{WO}_4^{2-} > \text{CrO}_4^{2-} \gg \text{H}_2\text{PO}_2^-$
Inhibition of stress corrosion cracking (Fig.6)	$\text{NO}_3^- > \text{H}_2\text{PO}_2^- > \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$
Oxidizing ability (Fig.7)	$\text{CrO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{H}_2\text{PO}_2^-$

じりステップ先端のアクティブ・フロントで起こる溶解の抑制に， NO_3^- が効果がある理由は吸着によって説明されるように思われるが，実際はそう簡単ではない。Schwenk⁽⁹⁾によれば硝酸塩インヒビターの効果は高電位領域に限定される。事実，Fig.2, Fig.4によれば， NO_3^- は低電位で生ずるピットの抑制に効果がないが，高電位で生ずるピットの抑制に効果がある。したがって，活性溶解の抑制に効果がない NO_3^- が何故，じりステップ先端のアクティブ・フロントで起こる溶解の抑制に効果があるのか，また，マクロ・ピット内の電位が -0.25 V の活性域⁽¹⁰⁾にあるにもかかわらず，活性溶解の抑制に効果があるアニオン(CrO_4^{2-} , H_2PO_2^-)が何故，マクロ・ピットの成長抑制に効果がないのか疑問である。このような現象を理解するには，従来のデータだけでは不十分で，分極中の18Cr-8Ni鋼の界面インピーダンス⁽¹¹⁾を測定して，界面現象にアニオンがどのように影響するかを知る必要があると思われる。また大谷ら⁽¹²⁾が映画による18Cr-8Niステンレス鋼の方位性ピットの観察からピット成長の律速過程を決定した手法を用いて，アニオンを含む場合のピットの成長過程における見掛けの活性化エネルギーを求め，ピット成長の律速過程におよぼすアニオンの効果を知るのも一方法と思われる。

IV. 総 括

Na塩を含む 50°C ， $0.5\text{ N-H}_2\text{SO}_4$ 溶液中での18Cr-8Ni鋼の分極特性からアニオンとして CrO_4^{2-} ， WO_4^{2-} ， NO_3^- ， H_2PO_2^- を選び，これらのアニオンが孔食と応力腐食ワレにおよぼす影響について調べた。得られた結果はつぎのようになとめられる。

(1) 方位性ピット溶解(活性溶解)の抑制効果は CrO_4^{2-} ， WO_4^{2-} ， $\text{H}_2\text{PO}_2^- \gg \text{NO}_3^-$ で， NO_3^- はその効果が全然ない。

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

(10) 鈴木，北村：防蝕技術，**18**(1969)，100.

(11) 例えば，杉本，沢田：第16回腐食防食討論会講演要旨集，(1969)，79.

(12) 大谷，相原，高本：金属学会誌，**33**(1969)，432.

(2) マクロ・ピット発生の抑制効果は $\text{NO}_3^- \geq \text{CrO}_4^{2-} > \text{WO}_4^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_2^-$ である。

(3) マクロ・ピット成長の抑制効果は $\text{NO}_3^- > \text{WO}_4^{2-} > \text{CrO}_4^{2-} \gg \text{H}_2\text{PO}_2^-$ で、 CrO_4^{2-} は効果が弱く、 H_2PO_2^- は効果がない。

(4) 応力腐食ワレの抑制効果は $\text{NO}_3^- > \text{H}_2\text{PO}_2^- > \text{CrO}_4^{2-}$ 、 WO_4^{2-} で、 H_2PO_2^- は還元性イオンであるにもかかわらず、 NO_3^- と CrO_4^{2-} 、 WO_4^{2-} との中間の挙動を示した。

(5) 各種アニオンを含む沸騰 35% MgCl_2 溶液中における 18 Cr-8 Ni 鋼のピットおよびワレの形態は、アニオンに特有なものである。 NO_3^- を含む場合にはワレに成長すると考えられる十字形ピットを生じる。 H_2PO_2^- を含む場

合には、その量が多いときは極く僅かのピットだけが発生し、一方少ないときは微細なワレと無数のピットが発生する。 CrO_4^{2-} と WO_4^{2-} を含む場合には、ワレ目上にピットが認められる。

(6) アニオンの酸化力は $\text{CrO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{H}_2\text{PO}_2^-$ であるから、 Cl^- 存在下で生ずるピットおよびワレの抑制力と酸化力とは関係がないと考えられる。

終りに、本実験を遂行するに当り御指導いただいた名古屋工業大学金属工学科大谷南海男教授、ならびに実験結果について御討論いただいた東京大学工学部冶金学科久松敬弘教授と研究室の方々に深く感謝いたします。