オーステナイト系ステンレス鋼の定電位食孔の形状について

吉井 紹泰* 久松 敬弘* 松村 義一**

Tuguyasu Yoshii, Yoshihiro Hisamatsu and Yoshikazu Matsumura : On the Shape of Pits Developed Potentiostatically in the Surface of Austenitic Stainless Steel.

A morphological study of the pitting corrosion of type 304 stainless steel has been carried out in 1N-H₂SO₄ containing 0.5 N-NaCl at 25°C. Only one pit was developed potentiostatically at 400 mV (vs. SCE., near the critical potential), 450 and 600 mV in the surface area of 0.95 cm². Pits obtained at various growth stages were all shallow pits, whose mouth radius and depth were determined microscopically.

A linear relationship exists between mouth radius and depth. The former is always larger than the latter and this tendency is increased with increasing potential.

The mouth radius and the depth increase linearly with time. These growth rates also increase with increasing potential. The growth rate of the mouth periphery depends strongly on the potential and is larger than that of the pit bottom.

The amount of electricity determined from integration of the pitting current of the single pit agrees well with the calculated one on the assumption that the pit shape is a spherical segment. Microscopic observation of the cross sections of pits also supports this conclusion. Pits developed potentiostatically are different in shape from those found in the case of accidental damage.

(Received March 22, 1971)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾⁽²⁾まではオーステナイト系ステンレス鋼の孔食挙動をみるため、Cl⁻ イオンを含む 1 N H₂SO₄ 中で定電位法を使って、食孔を発生、成長に分けて調べてきた。成長については食孔口面積当りの電流密度と電位の関係を主にして述べたが、食孔の形状というのも非常に重要な要素である。ここでは前報同様 Cl⁻ イオンを含む 1 N H₂SO₄ 中で定電位的に生じた食孔の形状について報告する。孔食に関する研究がもつばら孔食電流の変化や電位の変動を扱っており、形状に関する考察は非常に遅れている。純鉄については Herbsleb と Engell⁽³⁾ が Cl⁻ イオンを含む 1 N H₂SO₄ 中では半球状の食孔ができるとしており、食孔口半径および深さが時間に比例して成長することを示している。半球形の場合には孔食電流の時間変化が食孔の口広がり速度と関係付けられる。軟鋼では時間がたつに従って深さ/半径比が下ってくる。ステンレス鋼については Frochhammer と Engell⁽⁴⁾ が 3% NaCl 中で定電位法によって作った食孔 320 個のうちわずかに 27% が半球形であったとしている。Rosenfeld と Danilow⁽⁵⁾ は酸化剤を含む塩化物溶液中で食孔の深さを測り、これが合金元素に依存することを示している。

本報では、試片に 1 個の食孔を定電位法により成長させて、食孔の口半径と深さの関係を求め、観測孔食電流との関連で食孔の形状を考察し、定電位法で成長させた食孔は実際に問題となるものとはちがって、浅い食孔であることを明らかにした結果についてのべる。

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 を用いた。組成および試片の作製法は第 1 報⁽¹⁾の通りである。予備的表面調整は電研→電研皮膜還元→空气中保存である

2. 食孔の生成・成長

電解槽(第 1 報 Fig. 1), 溶液の調整, 実験の手順は第 2 報⁽²⁾にのべられている。試片露出面 0.95 cm² に 1 個の食孔を発生・成長させるための手法は、第 2 報 II-3 にのべた通りで、そのための前処理皮膜生成は 1 N H₂SO₄ 中 25°C (以下すべて温度は 25°C) で、過不動態の +1200 mV (SCE 基準, 以下同じ) に 15 min, または不動態の 300 mV に 1 hr 保持である。皮膜生成処理後、溶液を 1 N H₂SO₄ + 0.5 N NaCl に えて、単一食孔を得るための操作ののち、この液での孔食電位近傍の +400 mV, またはさらに高い 450 および 600 mV に定電位保持して、食孔を発生・成長させた。定電位保持時間をかえて食孔の大きさをかえ、実験終了後洗浄された「開口」食孔の口径および深さを光学顕微鏡によって測定し、口径と深さの関係が成長過程に応じてどう変化するかを調べた。また、観測される孔食電流の時間変化は単一食孔にもとづくものであるから、その図積分から求められる電気量は、食孔の腐食量に対応する。したがっ

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

(2) 吉井, 久松: 金属学会誌, **35**(1971), 151.

(3) G. Herbsleb und H.-J. Engell: Werk.u.Korr., **17**(1966), 365.

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

(5) I. L. Rosenfeld und I. S. Danilow: Z. Phys. Chem., **226**(1964), 257.

* 東京大学工学部 (Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo)

** 東京大学大学院 (Graduate School, University of Tokyo, Tokyo)

て、単一食孔の成長にともなう孔食電流の時間記録から、食孔の容積が見積られる。

III. 実験結果

1. 食孔の口半径と深さの関係

得られた定電位保持成長食孔の口半径と深さの関係を、Fig.1 に保持電位をパラメータとして示す。食孔の口径を求めるに当っては、完全な円形でない場合は、長径と短径の平均を取り、その半分を半径とする円形とみなした。深さの値は食孔の一番深いところを取っている。食孔の一番深いところは、口半径の大きな食孔では必ずしも食孔の中央に位置しておらず、中央よりわずかに離れたところが多かった。Fig.1 には過不動態皮膜処理した試片にできたものも、不動態皮膜処理試片にできたものも区別せず示した。口半径と深さの間には、観測された口半径 30μ 以上の食孔についてほぼ直線関係が成立し、これは最小二乗法によって次のように示される。式(1), (2), (3) はそれぞれ 400, 450, 600 mV 保持に対するものであり、 a は口半径(μ)、 h は深さ(μ)である。

$$400 \text{ mV} : h = 0.533a + 7.6 \quad (1)$$

$$450 \text{ mV} : h = 0.297a + 11.7 \quad (2)$$

$$600 \text{ mV} : h = 0.149a + 8.0 \quad (3)$$

図より同じ口半径の食孔でも保持電位が高いほど浅くなることがわかる。Fig.2 は(1), (2), (3)式より深さ/口半径の比を求め、口半径に対し保持電位をパラメータにしてプロットしなおしたものである。深さ/口半径の比は一種の局部腐食の程度を示すものであるが、実験で得られた全食孔について、この比が1よりも小さく、浅い食孔であることがわかる。電位が高いほど比が小さくなり全面腐食(比は0)に近くなってゆく。

Photo.1 の(1), (2), (3)はそれぞれ 400, 450, 600 mV 保持のものであり、写真の(C)は(A)食孔の(B)位置での切断面を示す。写真は、食孔の口径がほぼ同じものを選んであるが、深さが口半径に比べ浅く、また保持電位が高くなるほどこの傾

Fig.1 Relationship between pit mouth radius (a) and pit depth (h)

Fig.2 Relationship between pit mouth radius (a) and ratio of depth (h) to radius (a)

Photo.1 Micrographs of three pits developed at 400, 450 and 600 mV (SCE), respectively. Each photo. (C) shows the cross section at the cutting line in (B)

向が強まるという前述した測定結果を明示している。食孔の断面形状は円の一部とみなせる。

2. 食孔の形状について

結果 1. に述べたように、食孔の立体形状は純鉄について報告されているような半球形でないことがわかった。口半径と深さが与えられた場合、最も簡単に考えられる食孔の形状として、体積の大きい方から円筒、球冠、円錐がある。Photo.1 の (1), (2), (3) の食孔では、写真の (C) より球冠状であると考えられるが、これが妥当かどうかみるため単一食孔の孔食電流の図積分より求める電気量と、式 (1), (2), (3) にもとづく寸法の立体を溶解するのに必要な電気量との比較を行なった。ステンレス鋼の孔食溶解では鉄は 2 価⁽⁶⁾、クロムが 3 価、ニッケルが 2 価で溶解していると考えられるから、イオン価を各成分の比に分配し、体積当りの溶解電気量を算出した。1 mm³ 当り約 29500 ミリクーロンに相当する。形状を円筒、球冠、円錐とした場合の電気量 C_1, C_2, C_3 (単位ミリクーロン) は次のようになる (a, h はミクロン)。

$$C_1 = 92580 \times a^2 \times h \times 10^{-9} \quad (4)$$

$$C_2 = 15430 \times h (3a^2 + h^2) \times 10^{-9} \quad (5)$$

$$C_3 = 30860 \times a^2 \times h \times 10^{-9} \quad (6)$$

式 (1), (2), (3) と (4), (5), (6) を用い口半径と電気量の関係を描いたのが Fig. 3, 4, 5 に示す曲線であり、各図はそれぞれ 400, 450, 600 mV 保持に対応している。図中○□△印で示したものは、口半径 a を測定された単一食孔の孔食電

Fig. 3 Plot of the amount of electricity determined from integration of pitting current versus mouth radius of the single pit formed at 400 mV (SCE). Lines C_1, C_2 and C_3 show the relation on the assumption that pits are cylinder spherical segment and cone respectively in shape

Fig. 4 Plot of amount of electricity determined from integration of pitting current versus mouth radius of the single pit formed at 450 mV. Lines C_1, C_2 and C_3 are the same as those in Fig. 3

Fig. 5 Plot of the amount of electricity determined from integration of pitting current versus mouth radius of the single pit formed at 600 mV. Lines C_1, C_2 and C_3 are the same as those in Fig. 3

流の図積分より求めた電気量である。観測値を説明する一番近いモデルは球冠であることがわかる。600 mV では測定電気量が球冠モデルの計算値に一致するが、450, 400 mV では Fig. 1 のデータのバラツキを考慮に入れても球冠としての計算値よりも電気量の大きい方へずれる。これは電位が低いと食孔体積が a, h できまる球冠より大きい方へずれることを意味するが、低電位特に 400 mV では、前報⁽²⁾に述べたように‘ふた’が丈夫で口半径が小さく測定されたことによる可能性がある。

形状が球冠であると仮定すると、次の結果 3 の口広がり速度 da/dt を用いて、(7) 式より孔食電流 (i) の時間変化が求まる。

$$i = dC_2/dt = dC_2/da \times da/dt \quad (7)$$

Fig. 6, 7 に 450, 600 mV 保持に対する単一食孔の孔食電流の時間変化実測値と計算値(実線)を示す。良い近似で電流変化を説明し得ることがわかる。

3. 食孔口半径および深さ方向の成長速度の測定

Fig. 8 は単一食孔の食孔口半径および深さを、発生後の時間に対してプロットしたものである。600 mV に対しては口半径として実体顕微鏡で観測した値をも示してある。

(6) H. Stoffels und W. Schwenk: Werks. Korr., 12 (1961), 493.

Fig. 6 Variation of pitting current of the single pit with time at 450 mV. Solid line: Calculated from Eq. (7) in text

Fig. 7 Variation of pitting current of the single pit with time at 600 mV. Solid line: Calculated from Eq. (7) in text

電位が低いとバラツキが大きくなって来るが、測定時間の範囲で各電位とも口半径、深さが時間に対し直線的に増加してゆくことがわかる。

保持電位が高いほど口半径および深さ方向の増大速度が大きい。各電位とも口広がり速度の方が、深さ方向成長速度より大きく、保持電位が高いとこの差がより大きくなる。このことは、400 mV 以上の定電位保持では口半径に比べ浅い食孔ができ、かつ電位が高くなるほど浅くなるという前述の結果を説明するものである。

成長速度 da/dt , dh/dt (μ/sec) は、(8), (9) 式によって電流密度 i_a , i_h (mA/cm^2) と関係付けられる。

$$i_a = 2950 \times da/dt \quad (\text{mA}/\text{cm}^2) \quad (8)$$

$$i_h = 2950 \times dh/dt \quad (\text{mA}/\text{cm}^2) \quad (9)$$

Fig. 8 にみるように、600, 450 mV では dh/dt の精度がやや低いから、 da/dt の値を用い、(1), (2), (3) 式から dh/dt を算出することもできる。各値をまとめて Table 1 に示す。口周辺部成長速度の電位依存性が大きいことが顕著である。

本報の条件とちがうが、口の部分が正しい円形で成長する、0.5 N- H_2SO_4 + 1 N- NaCl 中での本 SUS 27 試片の da/dt の温度依存性から求めた。見掛け活性化エネルギーは、 $10^\circ \sim 25^\circ\text{C}$ で 18.0 kcal/mol, $25^\circ \sim 50^\circ\text{C}$ で 7.3 kcal/mol であった。

Fig. 8 Variation of mouth radius (a) and depth (h) with time

Table 1 Growth rates at pit mouth periphery and pit bottom

mV	Periphery		Bottom			
	da/dt (μ/sec)	i_a (mA/cm^2)	dh/dt (μ/sec)	i_h (mA/cm^2)	Calculated*	
					dh/dt (μ/sec)	i_h (mA/cm^2)
400	0.0723	213	0.0417	122	0.0385	113
450	0.245	720	0.0633	186	0.0728	214
600	1.13	3340	0.178	525	0.168	495

* By using the observed value of da/dt

IV. 考 察

前述の結果 1, 2 より定電位条件下で成長する食孔の形状は、ほぼ球冠状であり、保持電位が低いほど、深い球冠になる(半球形に近づく)ことがわかった。異なった電位で成長した食孔を比較する場合は、腐食量(=電気量)一定という条件でくらべるのが妥当であろうが、Fig. 3~5 が示すように、この場合も電位が高いほど、口半径が大きく、したがって浅いことがわかる。

このような形状をとる理由は、結果 3 に示した通り、口広がり速度が深さ方向の成長速度にくらべて大きいことにある。Table 1 にみるように、両者に大きな相違があり、食孔内の溶解はすべて一様ではないことがわかる。この溶解が食孔内で総和されて単一食孔孔食電流を形成している。

Photo. 2 に明瞭に示されるように、この球冠型の溶解成長は、結晶方位に依存しない点で電解研磨型⁽⁷⁾であるが、食孔内面が光沢研磨状態にはないのが一般である。

食孔成長の必要条件は塩化物溶液の濃縮である⁽²⁾と考えているが、この濃厚溶液層の厚さは、口の部分と底とで当然異なる。事実、丈夫な‘ふた’の存在する低電位の食孔に

おいても、ふたの小孔を通しての液の動きが観察される。口周辺部の成長速度(da/dt)の大きいことは、この濃厚溶液層の厚さの低減に帰せられるであろう。口周辺部成長速度は電位依存性が大きく(Table 1)、特に 600 mV 食孔のそれが大きいのは、この電位での食孔の‘ふた’は事実上不動態皮膜(これに小孔が多数ある)のみと思われるほどに薄く、溶液の動きに対する抵抗が少ないことに大きく依存するであろう。食孔底部では厚い濃厚溶液層が存在し、恐らく固体塩析出層もあって、 dh/dt はより小さく、この成長速度に対する規制電位の影響も小さいとしてよからう。

孔食による装置材料の破壊で問題となる、実際の孔食食孔は、口周辺部が再不動態化していて、内部に深く成長する型のものであり、本報で扱ったような定電位条件下で成長させた食孔とはことなる。

定電位条件下でも孔食電位近傍で厚い‘ふた’のできること、内部に深く成長する食孔の問題はいずれも口の部分の再不動態化と関係があるが、これらについては、次報以降にのべる。

V. ま と め

オーステナイト系ステンレス鋼 SUS 27 を 1 N H_2SO_4 + 0.5 N NaCl, 25°C 中で、400, 450, 600 mV (SCE) に定電位保持して、試片に単一食孔を発生・成長させ、種々の成長段階でその形状をしらべた。

(1) 食孔の口半径と深さの間には、観察された成長過程内で、直線関係が成立する。食孔の口半径が同じ場合、保持電位が高いほど、浅い食孔になる。

(2) 単一食孔の孔食電流の図積分より求めた電気量からすると、形状はほぼ球冠としてよいことがわかった。これは食孔断面の観察からも支持される。

(3) 形状を形冠と仮定して、孔食電流の時間変化を計算したものは実測とよい一致を示した。

(4) 口広がりおよび深さ方向成長は時間に直線的である。共に電位が高いほど速くなるが、ことに口広がり速度の電位依存性が大きい。

定電位法で成長させた食孔は浅く、孔食事故で問題になる型の内部に深く成長するものとはちがう。

Photo.2 Scanning electron micrograph of a pit formed at 600 mV

(7) T.P.Hoar, D.C.Mears and G.P.Rothwell : Corr. Sci., 5(1965), 279; T.P.Hoar : Corr.Sci., 7(1967), 341.