SUS 304 ステンレス鋼の HCl/エタノール 及び NaCl/エタノール水溶液中における孔食特性

樋 渡 洋 一 郎*

The Pitting Corrosion Behavior of SUS 304 Stainless Steel in HCl/Ethanol and NaCl/Ethanol Aqueous Solution

Yoichiro HIWATASHI*

The wide use of organic solvents, in recent years, has given new importance to the study of pitting corrosion of stainless steel in organic solutions, but reports on pitting corrosion behavior in ethanolic solutions are few and far between. This paper thus reports on a technique using a potentiostat to investigate the pitting corrosion behavior of SUS 304 stainless steel in HCl/ethanol and NaCl/ethanol aqueous solutions. The experimental results obtained are summarized as follows:

1. The pitting potential shifted to the high side with increases in scanning rate.
2. The pitting potential shifted to the low side with increases in the mole concentration of hydrochloric acid and NaCl.
3. The pitting potential shifted to the high side with increases in the percentage concentration of ethanol.
4. Ethyl ion in ethanol served as a kind of organic inhibitor of pitting corrosion within the limits of the present study.

Key Words: Pitting Corrosion, Anode Polarization, Scanning Rate

1. 緒 言

孔食は、種々の機械・装置、構造物などに発生し、貫通すれば、破壊にまでも至る局部腐食形態の一つである。これを解明するために、近年、各種のステンレス鋼などに対し、主に無機溶媒中での研究^{1)~3)}など、数多くなされている。

しかし、最近有機溶媒中における各種金属の腐食特性を調べる研究が重要になってきている。有機溶媒中の腐食挙動を研究することは、様々な工業的応用あるいは新エネルギーの開発などに関係する上で、今後大いに発展が期待され興味を持たれることである。

有機溶媒中の腐食特性を調べた例としては、関根等⁴⁾の研究においては、硫酸を含むエタノール水溶液中におけるステンレス鋼などの腐食特性を調べたものがある。さらに、関根等^{5)~7)}は、有機酸（ギ酸、酢酸）中におけるステンレス鋼の腐食挙動について種々精力的に研究している。これによると、100%ギ酸と100%酢酸中において、SUS 316 ステンレス鋼の粒界付近に孔食ができた例がある。滝沢等⁸⁾は有機酸味料中におけるステンレス鋼の腐食挙動について研究している。また、戸嶋・水流等^{9), 10)}は、メタノール溶液中の鉄の腐食挙動について調べて種々の知見を得ている。これらの報告はすべて、全面腐食中心に述べたものである。有機溶媒中の孔食特性を調べた例としては、たとえば榊原、荒牧等¹¹⁾による

無水メタノール中の鉄腐食に対するギ酸及び種々のアニオン種の影響の例がある。この研究によると、無機塩添加メタノール溶液中では、水溶液中ではあまり影響しない鉄表面上の僅かな酸化皮膜が腐食に関係し、その安定性は溶存する陰イオン種に影響され、 $\text{ClO}_4^- \ll \text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$ の順で孔食性が増すと述べている。しかし、エタノール水溶液中におけるように、水が比較的多量に存在する条件下での、無機イオン（たとえば、HCl, NaCl, NaBr など）添加の孔食特性に及ぼす影響について調べた例は少ない。そこで、本研究においては、SUS 304 型ステンレス鋼を試料として用い、10, 20, 30, 40% エタノール水溶液に塩酸及び別個に NaCl を加えた際の、孔食電位に及ぼす塩酸濃度及び NaCl 濃度及びエタノール濃度の影響を、電位送り速度の変化とともに調べた。エタノールが存在する状態において、 Cl^- イオンは、表面の不動態皮膜にどのように作用して孔食特性を変化させるかを調べることである。

電位送り速度は、孔食特性¹²⁾及び広い意味で、動電位分極特性^{12), 13)}に重要な影響を持つ。このことは、塩原¹⁴⁾も指摘しており、著者も、以前より、孔食電位に及ぼす電位送り速度の影響についてもデータを取り続けている。そこで、有機溶媒中における孔食電位に及ぼす電位送り速度の影響について調べた。

2. 実験方法

本実験で用いた試料は、市販の SUS 304 ステンレス鋼 (C : 0.066, Si : 0.64, Mn : 0.95, P : 0.031, S : 0.007, Ni : 8.12, Cr : 18.25, Mo : 0.172, Cu : 0.25

* 東北学院大学 工学部 (〒985 宮城県多賀城市中央1-13-1)
Fac. of Eng., Tohoku Gakuin Univ. (13-1, Chuo 1-chome,
Tagajo-shi, Miyagi 985)

wt.%) である。分極用試験片は、1 mm 厚の平板 25 mm×25 mm にせん断したものを用いた。これを 600 番のシリコンカーバイド紙で研磨し、これを作動電極とするために、片側の表面の真ん中の活性な面を 10 mm 四方残して、絶縁テープで被覆した。

装置として北斗電工製のポテンショスタットを用い、溶液としては、20℃ で 10, 20, 30, 40% エタノール水溶液をベースに塩酸モル濃度及び NaCl モル濃度を、0.001~1 モルに変化させ孔食電位を測定した。なお、グラフのプロット点はすべて、3 回の測定値の平均値をとったものである。

電位送り速度は、400 mV/min を主体として、200, 60, 20 mV/min の 4 種を使用した。この際、溶液中の溶存酸素を除去するため、ピログロール・アルカリ溶液の中を通した窒素ガスにより脱気を行った。

さらに、NaCl を含むエタノール水溶液中においては浸せき試験も行った。浸せき試験は、エタノール濃度 10~40% において、ポリ容器に NaCl モル濃度を 0.1 モル、1 モルに調整した水溶液を各々 800 cc 入れ、それに試験片をテグスでつるしたものを入れ、空気開放下で 2, 4, 8, 16, 32, 72, 144 時間の各時間後の孔食の成長を同一個所で光学顕微鏡 (400 倍) を用いて観察し、写真撮影も行った。なお試験片は、分極試験片と同様に活性な面 10 mm 四方残して、絶縁テープで被覆したものをを用いた。

3. 実験結果と考察

図 1 は、エタノールに HCl を添加した際の、電位送り速度の影響を 30% エタノール水溶液についてまとめたものである。この図より、塩酸濃度 1 モル、0.01 モルにおいて、送り速度が、速くなるにつれて、孔食電位は、貴電位方向に移行する傾向にあることが分かる。このことは、電位送り速度が速くなるにつれて、孔食ができにくくなることを示す。10%, 20% の時も、ほぼ同じ傾向を示した。図 2 は、エタノールに NaCl を添加した際の、電位送り速度の影響を 0.01 モル NaCl, 30% エタノール水溶液についてまとめたものである。図より 1.0, 0.01 モルの時は、電位送り速度が速くなるにつれて、孔食電位は、貴電位方向に移行する傾向にある。図 1 の HCl 添加の時とはほぼ同様の傾向を示した。このように電位送り速度が速くなるにつれて、孔食電位は、貴電位方向に移行する傾向にあることは、有機溶媒中の孔食特性ではないが、例えば、塩原¹⁴⁾、柴田¹⁵⁾、EL-Rehim 等¹²⁾ によって確認されている。ここで、電位送り速度が早いということは、その測定電流は皮膜形成を最小とするように流れ、遅いということは、皮膜形成が起こる条件で流れることを意味する¹⁶⁾。つまり、電位送り速度が早い場合は、Cl⁻ イオンが不動態皮膜表面に吸着して O と置換

Fig. 1 Relationships between pitting potential and scanning rate in 30% ethanol at various HCl concentration.

Fig. 2 Relationships between pitting potential and scanning rate in 30% ethanol at various NaCl concentration.

する時間がないが、電位送り速度が遅い場合は、Cl⁻ イオンは、皮膜表面に吸着して O と置換する時間もあり、孔食はできやすくなり孔食電位が低くなると思われる。この電位送り速度の影響を調べることは、今後自然浸せき状態での孔食発生までの潜伏期間 (時間) との関連について、また、孔食の成長についても何らかの知見が得られるものと思われる。

図 3 は、30% エタノール水溶液中における電位送り速度 400 mV/min における、孔食電位に及ぼす塩酸濃度の影響を示す、アノード分極曲線の変化を示したものである。孔食電位は、比較のためにオフセット法により電流密度 21 A/m² の時の電位とした。この値にした理由は、孔食電位を比較する際、HCl 濃度 1 モルの時のア

Fig. 3 Potentiodynamic anodic polarization curves of SUS 304 stainless steel in 30 % ethanol at various HCl concentration. (scanning rate : 400mV/min)

Fig. 5 Relationships between pitting potential and HCl concentration in 10% ethanol. (scanning rate : 400mV/min)

Fig. 4 Relationships between pitting potential and HCl concentration in 30% ethanol. (scanning rate : 400mV/min)

Fig. 6 Potentiodynamic anodic polarization curves of SUS 304 stainless steel in 40 % ethanol at various NaCl concentration. (scanning rate : 400mV/min)

ノード分極曲線において、不動態化した後の電流密度の最小値が約20A/m²以上あるためこれ以下の値では他の濃度のものと比較できないためである。この図より、アノード分極曲線の変化は、0.5モルと、図には示さなかったが1.0モルの分極曲線とははっきりした活性態ピークが現れ、ステンレス鋼は溶解しその後不動態化し、その皮膜がCl⁻イオンの影響などで破れ孔食が形成される。0.1モルでは、活性態ピークは極端に低くなり、不動態領域も広くなり安定化しているが、その後孔食を生じている。0.01モルの場合は、ほとんど活性態を示さなくなり、不動態皮膜が破れた後は、電流密度は増加するだけである。また塩酸濃度の増加とともに、孔食電位は卑電位方向に移る傾向にあることが分かる。

図4は、図3に示した電位送り速度400mV/minにおける30%エタノール水溶液中での、HCl濃度による、孔食電位の変化をまとめたものであり、0.01モル付近までは、孔食電位は、急激に卑電位方向に移っていることが分かる。それ以上の濃度ではなだらかに減少している。他の10、20、40%エタノール濃度でも同様の傾向を示した。

図5は、電位送り速度400mV/minにおける10%エタノール水溶液中の結果であるが、やはり、図4の、30%の時と同様の傾向を示している。20%、40%の時も、ほぼ、同様の傾向を示した。

図6は、エタノールにNaClを添加した際の代表例として、40%エタノール水溶液中における電位送り速度

Fig. 7 Relationships between pitting potential and NaCl concentration in 40% ethanol. (scanning rate : 400mV/min)

Fig. 9 Relationships between pitting potential and ethanol concentration at various NaCl concentration. (scanning rate : 400mV/min)

Fig. 8 Relationships between pitting potential and ethanol concentration at various HCl concentration. (scanning rate : 60mV/min)

400mV/minでのアノード分極曲線を示したものである。この場合の孔食電位は、オフセット法により電流密度 2.5A/m^2 の時の電位とした。アノード分極曲線は、図3のHCl添加の時の0.001モルの曲線よりもかなり低い不動態化保持電流密度を保った後、急上昇する特徴を持つ。図よりNaCl濃度の増加とともに孔食電位は卑電位方向に移ることが分かる。

図7は、図6に示した電位送り速度400mV/minにおける40%エタノール水溶液中での、NaCl濃度による、孔食電位の変化をまとめたものであり、NaClの場合も0.01モル付近までは、孔食電位は、急激に卑電位方向に移っていることが分かる。他の10, 20, 30%エタノール濃度でも同様の傾向を示した。

図8は、HCl添加の場合の、エタノールの濃度の影響を、まとめたものであり、電位送り速度60mV/min、塩酸濃度1, 0.1, 0.01モルの時のものである。図より、濃度の増加とともに、わずかに貴電位方向に移ることが分かる。

一方、図9は、NaCl添加の場合の、エタノールの濃度の影響を、まとめたものであり、電位送り速度400mV/min、塩酸濃度1, 0.5, 0.1, 0.01モルの時のものである。

図より、NaCl濃度0.01モルにおいては、エタノール濃度の増加とともに、わずかに貴電位方向に移っているが、0.001モルでは、さらに大幅に貴電位方向に移っている。

このことは、アルコール濃度の、増加とともに、孔食はできにくくなる傾向にあることが分かる。

特に、0.01モル以上の濃度では、HClの場合も、NaClの場合も、 Cl^- イオンが不動態皮膜表面に吸着しようとして接近した際に、エタノール中のエチルイオンと OH^- イオンはそれを阻害しようとするが、 Cl^- イオン濃度が比較的高く、 Cl^- イオンは多量に存在するので衝突したとしても、あまり大きい影響を受けないで Cl^- イオンは表面に吸着できるので、孔食電位は上昇しないものと思われる。

次に、有機溶媒中における孔食特性については、Hronsky等¹⁷⁾は、二相ステンレス鋼のメタノール/水/塩酸溶液中において、研究している。これによると、塩酸濃度は、0.5Nに固定して、水-メタノールの混合比を種々変えているが、メタノール濃度が増すにつれて、孔食電位は卑電位方向に移行している。このことは、本

論文のエタノール中とは、逆の傾向を示し、メタノールによる孔食の抑制作用はないものと思われる。これはメチル基はエチル基とは異なり、立体障害作用は小さいものと思われる。つまり、メチル基は、CにHが3個ついたのであり、エチル基には5個つき、その側鎖の分だけ立体空間を占める割合は多くなり、 Cl^- イオンは衝突する際に CH_3CH_2^+ の CH_3 側に衝突し、傘にボールが当たるようなもので、はねかえされるが、メチル基の場合は、 Cl^- イオンが皮膜表面付近に存在する CH_3^+ に引き寄せられるために表面に吸着しやすくなるものと思われる。また、メチル基は、エチル基よりも電子供与性(電子を相手に与える傾向)が小さくなり、メチル基の僅かにプラス性を帯びているCが、中和されず、 Cl^- イオンを引きつける傾向が高いためであると思われる。しかし、 OH^- イオンと水も存在するので単純には言えない。また、Mansfield¹⁰⁾のメタノール/塩酸溶液中におけるTiの不動態と孔食に及ぼす作用の研究において、無水メタノールに塩酸を加えただけでは、不動態化は起こらず、ある程度以上の水が添加されて、初めて不動態化し孔食の発生する可能性が出てくると報告している。さらに、Mansfield¹⁰⁾は、メタノール/硫酸溶液中における水の作用について、Tiは、ステンレス鋼よりも孔食ができる傾向が強いとしており、メタノール/塩酸溶液中においても同様の傾向が見いだせると述べている。

しかし、本研究においては、水が多量にあるので、皮膜は、全実験条件において、不動態化している。

次に、孔食の形態や成長状態を知るために、浸せき試験を行い、時間の経過、モル濃度の変化に伴う、試験片の同一場所における孔食の発生、成長過程を光学顕微鏡で観察した。図10は、NaCl濃度1モル、0.1モル、エタノール濃度10%、40%の水溶液中における144時間後の光学顕微鏡写真を示したものである。この写真には、2時間から72時間までの写真は載せていないが、時間経過とともに、極端な変化はなかった。ここで、金属表面の不動態皮膜を貫通して、食孔をつくった Cl^- イオンは、時間経過とともに食孔内部で、その濃度を増し、金属をアノード溶解する。個数的に言うと、孔食は時間経過とともに増え、144時間後には、エタノール濃度が10%の場合は、孔食は無数に見られたが、40%の場合では、孔食は数えるほどしか見られなかった。他の20%の場合は10%に似た傾向を示し、30%の場合は40%に似た傾向を示した。つまり、エタノールは、その量が多くなればなるほど、孔食に対してより抑制作用が働き、孔食はよりできにくくなり、早い時間にできた特定の孔食だけが局部的に成長し、その回りにできる、ごく小さな孔食は、溶液中の溶存酸素によって再不動態化されてしまうためである。このようにエタノールの作用は、一種の孔食抑制剤すなわち有機インヒビターとして働くことが

Fig. 10 Photomicrographs of the surface of SUS 304 stainless steel after immersion test for 144 hours.

分かった。このように浸せき試験により、エタノールの影響による孔食の変化は見られたが、NaClモル濃度の影響による孔食の変化はあまり見られなかった。

ここで、本研究における、エタノールの作用は、一種の孔食抑制剤すなわち有機インヒビターとして働き、 OH^- イオンは、金属に対して吸着基として働く。また C_2H_5^+ イオンは、腐食性物質と金属面との接触を遮断する炭化水素基として、立体障害的な作用を及ぼし、塩酸及びNaClの Cl^- イオンを疎外してしまうためであると考えられる。これらのことについては、まだまだ解明の余地が残されており、今後の研究課題である。

4. 結 言

SUS 304 ステンレス鋼を、HCl/エタノール水溶液中及びNaCl/エタノール水溶液中とにおいて、電気化学的測定を行い、次のような結論を得た。

- (1) 電位送り速度が、速くなるにつれて、孔食電位は、貴電位方向に移行する傾向が確認された。
- (2) 孔食電位は、HCl及びNaClモル濃度の増加とともに卑電位方向に移行する。
- (3) エタノールの濃度が高いほど、孔食電位は、貴電位方向に移行する。
- (4) エチルイオンは、本研究の範囲内においては、孔食に対する一種の有機インヒビターとして作用する。

(1992-12-17 受理)

文 献

- 1) K. Sugimoto, Y. Sawada; *Corrosion*, 32, 347 (1976)
- 2) A. G. Hartline III; *Metallurgical Transactions*, 5, 2271 (1974)

- 3) G. Ruijini, S. C. Srivastava, M. B. Ives ; *Corrosion*, **45**, 874 (1989)
 - 4) I. Sekine, M. Yuasa, K. Kohara ; *Corrosion Sci.*, **31**, 579 (1990)
 - 5) 関根 功, 増子 樹 ; 防食技術, **36**, 759 (1987)
 - 6) 関根 功, 伊藤卓也, 藤田 剛 ; 防食技術, **34**, 500 (1985)
 - 7) 関根 功, 桃井一光 ; 防食技術, **38**, 71 (1989)
 - 8) 滝沢貴久男 ; 防食技術, **36**, 96 (1987)
 - 9) 戸嶋茂郎, 水流 徹, 春山志郎, 中川善隆, 広瀬裕輔 ; 日本金属学会誌, **54**, 1018 (1990)
 - 10) 戸嶋茂郎, 水流 徹, 中川善隆, 広瀬裕輔 ; 日本金属学会誌, **55**, 419 (1991)
 - 11) 榊原 誠, 斎藤紀庸, 西原 寛, 荒牧国次 ; 腐食防食'92講演集 (B-306) (1992)
 - 12) S. S. Abd El-Rehim, Fouad Taha, M. B. Saleh, S. A. Mohamed ; *Corrosion Sci.*, **33**, 1789 (1992)
 - 13) H. J. Krautschick, H. J. Grabke, W. Diekmann ; *Corrosion Sci.*, **28**, 251 (1988)
 - 14) 塩原國雄 ; 日本金属学会報, **15**, 83 (1976)
 - 15) 柴田俊夫 ; 防食技術, **31**, 643 (1982)
 - 16) 松田好晴 ; 防食技術, **30**, 480 (1981)
 - 17) P. Hronsky, D. J. Duquette ; *Corrosion*, **38**, 63 (1982)
 - 18) F. Mansfeld ; *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1412 (1971)
 - 19) F. Mansfeld ; *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 188 (1973)
- ~~~~~