



Title	不銹鋼の耐孔食性の電気化学的判定
Author(s)	能登谷, 武紀; Notoya, Takenori; 佐藤, 教男 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 44, 1-11
Issue Date	1967-09-05
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40838">https://hdl.handle.net/2115/40838</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	44_1-12.pdf



# 不銹鋼の耐孔食性の電気化学的判定

能登谷武紀\*・佐藤教男\*\*

石川達雄\*・岡本剛\*\*

(昭和42年4月25日受理)

## An Electrochemical Test of Pitting Corrosion in Stainless Steel

Takenori NOTOYA, Norio SATO

Tatsuo ISHIKAWA, Go OKAMOTO

(Received April 25, 1967)

### Abstract

A method for anti-pitting corrosion test of stainless steel was developed by means of a potentiostat, which was carried out by observing the changes in anodic current after adding  $\text{Cl}^-$  ions during electrolysis at a constant potential in the passive region. Four types of current-time curves were obtained; type A showing no change, type B occasional current peaks, type C zigzag increase in current with time, and type D monotonous increase in current after a break with incubation time. These types of current time curves appear to be related to the form and number of corrosion-pits, rendering it possible to evaluate the anti-pitting corrosion of austenitic and ferritic stainless steel. The results are in agreement with that of the Streicher test.

### 1. はじめに

孔食 (pitting corrosion) は、粒界腐食、応力腐食割れなどと同様に大きな破壊性を有するために、各種実用金属材料の孔食防止は重要である。一方、従来から孔食に関する多くの研究が報告されているにも拘わらず<sup>1)~22)</sup>、現在のところ、完全に満足すべき理論はないように思われる。これは、孔食の発生が局部的であると同時に、確率的な性質を有するという理由による。従って、孔食現象に基礎的解釈を与えるためには、先ず研究方法論的に適当な測定手段を見出すことが先決問題であろう。

不銹鋼の孔食試験法としては、Smith<sup>23)</sup>の提案した攪拌中の塩化第二鉄溶液 (20~35°C) に浸漬した不銹鋼の重量減少を測定する方法があるけれども、通常の浸漬試験に見られるような孔食の局部性を反映しないという欠点がある程度克服したにすぎないものといえる。一方、電

\* 冶金工学科第5講座

\*\* 理学第2講座

解試験法としては、Brennert<sup>24)</sup>による通電試験を、後に Mahla および Nielsen<sup>25)</sup>によって発展された貫通電位試験法がある。これは、塩素イオンを含む溶液中において、鋼試片を陽極にし、不活性陰極（白金）との間の電圧を次第に増加し、その際に流れる電流と試片の電極電位との関係を検討するものである。その時得られた電流～電位曲線において、電流が急激に上昇する電位を、貫通電位と名付け、これを不銹鋼表面の不働態皮膜の局部的破壊現象と関連づけようとしたものである。更に、Streicher<sup>26)</sup>は、上記の貫通電位試験法に修正を加え、所謂 Streicher 試験法を発展させた。この試験法は、標準サイズ (25 cm<sup>2</sup>) の不銹鋼陽極と不活性陰極の間に、一定速度で電圧を加え、2V に到達した後、所定の時間保持し、この際不銹鋼表面上に発生した孔食の数を算出するという方法である。Streicher 試験の孔食の取扱い方とその問題点は、他の種々の孔食試験法をも含めて、Jelinek<sup>27)</sup>によって論じられている。

本研究は、上述の試験法とは異なる新しい不銹鋼の耐孔食性判定基準を得る目的で、電気化学的見地から合理的且つ適用範囲の広い孔食試験法の確立を試みたものである。

## 2. 実験方法

定電位電解法によるアノード分極曲線の測定および電流～時間曲線の測定には、定電位装置を使用した。本実験で用いた4種の不銹鋼試料の化学成分を第1表に示す。これらの不銹鋼のうち SUS 27 CP および SUS 24 CP は、それぞれ厚さ 3 mm, 12 mm の冷間圧延鋼板である。

第1表 不銹鋼の化学成分

JIS 規格名称	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
SUS 27 CP	0.07	0.72	1.25	0.019	0.011	18.76	8.95
SUS 27 HP	0.06	0.62	1.15	0.022	0.005	18.74	9.07
SUS 24 CP	0.06	0.46	0.44	0.024	0.008	17.06	0.160
SUS 24 HP	0.08	0.44	0.28	0.023	0.004	16.99	0.136

SUS 24 HP および SUS 27 HP は、それぞれ厚さ 30 mm, 3.8 mm の熱間圧延鋼板である。また、SUS 27 CP, SUS 27 HP はオーステナイト系不銹鋼であり、SUS 24 CP, SUS 24 HP はフェライト系不銹鋼である。試料は、先ず上記鋼板から表面積 2~3 cm<sup>2</sup> になるように切り出し、エメリー紙 0/4 まで研磨後、ベンゼンにて脱脂洗滌を行なって、デシケーター中に貯えた。電解槽を Fig. 1 に示す。

電解槽は内容量 300 ml の硬質ガラス製である。試料室は、二重のガラスフィルターによって対極室と隔離されている。

孔食試験を行なう際に、試験片を通常行なわれている部分浸漬、又は樹脂による被覆を行なうと、溶液とのメニスカスの部分、あるいは樹脂と試験面の境界のみが腐食する傾向が強い。本実験では、これらの欠点を除くために、鋼試片を白金ピンセットで挟む方式をとった。

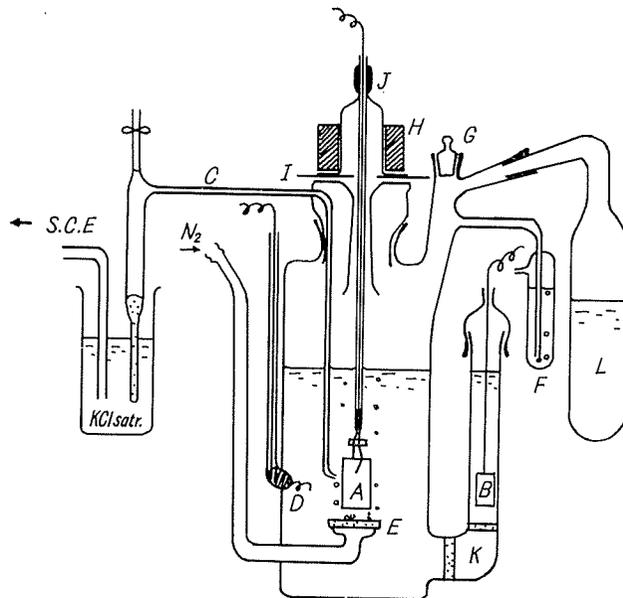


Fig. 1.

- |   |               |   |          |   |    |
|---|---------------|---|----------|---|----|
| A | 試料電極          | B | 白金板対極    | C | 塩橋 |
| E | 純 $N_2$ ガス送入口 | F | 水封ガス出口   |   |    |
| D | 白金線補助極        | G | 溶液採取口    |   |    |
| H | ガラス蓋および重り     | I | スリガラス板   |   |    |
| J | 電極支持用ゴム管      | K | ガラスフィルター |   |    |
| L | 食塩水溶液容器       |   |          |   |    |

試料電極は、先ず 40% 硫酸 (50°C) 中で 3 分間エッチング処理を行ない、次いで再蒸留水で水洗した後、直ちに電解槽内に固定した。電解液は、過塩素酸ナトリウム 1 mol/l と過塩素酸 0.1 mol/l から成る酸性溶液 (pH 0.75) を用いた。塩素イオンの添加には、0.5 mol/l の食塩水溶液を用いた。これらの溶液は、いずれも市販特級試薬および再蒸留水から調製した。電解液中の溶存酸素を除くため、減圧脱気を行なった後、精製純窒素ガスを飽和させた。また、塩素イオンを添加する際には、純窒素ガスを bubbling することによって、溶液の攪拌を行なった。本実験中、塩橋からの塩素イオンの拡散は、みとめられなかった。測定温度は、恒温槽を用いて  $50 \pm 1^\circ\text{C}$  に保った。また電極電位は全て飽和甘汞電極照合で測定した。なお、Streicher 試験を行ない、本試験法による結果と比較した。Streicher 試験とは、0.1 mol/l 食塩水中において、標準サイズの不銹鋼陽極と白金板陰極との間に、漸次電圧を加え、2 V に達したところで 5 分間保持し、発生した孔食数を算定する方法であるが、この結果は、その後の研究によって、電流密度  $3 \text{ mA/cm}^2$  の定電流電解を行なった場合に得られる結果と良く一致することが明らかにされている。従って、本実験では、定電流電解による Streicher 試験を行った。先ず、試料電極を  $70^\circ\text{C}$ 、 $\text{HF-HNO}_3\text{-HCl}$  (1:6:1 容量比) から成る混酸液中で約 20 分間、エッチング処理をした後、 $\text{HNO}_3$  (180 ml) と  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (15 g) を 3 l の水に溶解させた不動態化処理液に  $70^\circ\text{C}$

で約 30 分間浸漬した。更に、試片を再蒸留水で洗滌し、直ちに試験に供した。

### 3. 実験結果および考察

本実験で用いた 4 種の不銹鋼のアノード分極曲線を Fig. 2 に示す。

これらの曲線の測定には、定電位装置による動電位法 ( $dE/dt=1\text{ mV/sec}$ ) を用いた。Fig. 2 から、4 種の不銹鋼のアノード分極曲線を比較すると、何れの場合にも、2 つの顕著なアノード電流極大値がみとめられた。即ち、SUS 27 CP は、 $-0.25, +0.02\text{ V}$  に夫々  $0.55, 0.11\text{ mA/cm}^2$ 、SUS 27 HP は、 $-0.25, +0.06\text{ V}$  に夫々  $0.80, 0.14\text{ mA/cm}^2$ 、SUS 24 CP は、 $-0.39, +0.08\text{ V}$  に夫々  $7.50, 0.62\text{ mA/cm}^2$ 、SUS 24 HP は、 $-0.40, +0.08\text{ V}$  に夫々  $4.65, 0.62\text{ mA/cm}^2$  のアノード電流ピークを示した。これらのピークは、オーステナイト系不銹鋼のよりもフェライト系

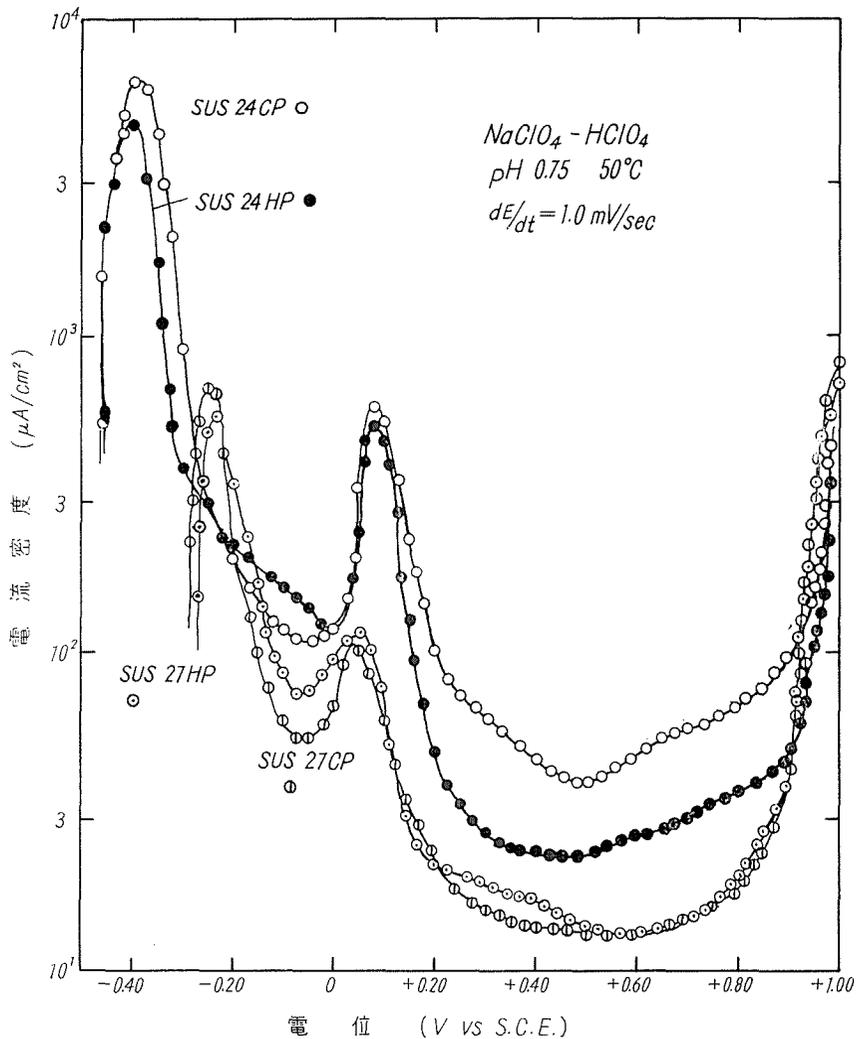


Fig. 2. アノード分極曲線

不銹鋼の方が大きく、不働態域における電流の最小値についても、同じことが云える。オーステナイト鋼については、熱延した鋼と冷延した鋼とのピーク電流の値の相違は、あまり顕著でないけれども、フェライト系不銹鋼については、熱延した鋼の方が冷延した鋼よりもピーク電流の値は小さい。このアノード分極曲線は非定常状態のものではあるけれども、全電位域にわたり、鋼溶解反応特性を比較検討するためには有効である。

次に、定電位装置で +0.40 V に設定した時に観測されるアノード電流密度の対数と時間の対数とをプロットすると、何れの不銹鋼についても、 $d \log i/d \log t \approx 1$  になった。また、アノード電流の減少速度を不働態皮膜の生成速度と仮定すると、SUS 24 HP, SUS 24 CP, SUS 27 CP, SUS 27 HP の順に不働態化は遅いことになる。しかし、100 分後では、何れの鋼についてもほぼ  $0.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  程度のアノード電流が観測された。

定電位孔食試験は、過塩素酸系基本溶液中において、試片の不働態化処理を行なった後に、塩素イオンを添加して不働態皮膜の破壊過程を電流-時間曲線によって追跡するものである。本実験では、試料を +0.20, +0.40, +0.60, +0.80 V の種々の電位に設定した後、100 分間不働態化処理を行なった。次に、基本溶液に所定の濃度の食塩水溶液を加えた。その際に観測された約 60 のアノード電流-時間曲線は次の 4 つの型 (Type A~D) に分類することが出来る。これらの典型的な 4 つのアノード電流-時間曲線を Fig. 3 に示す。

Type A では、孔食は殆んど観測されず、塩素イオンを添加した後のアノード電流の時間的变化はみとめられない。この type は、塩素イオン濃度の低い溶液、従って溶液中の塩素イオン濃度が、孔食発生臨界濃度以下の場合、比較的濃度の低い場合および設定電位の高い場合などにみとめられた。即ち、50°C において、設定電位が +0.40 V, SUS 27 CP では、塩素イオン濃度  $[\text{Cl}^-] = 0.20 \text{ mol}/\ell$  以下の場合、SUS 24 HP では、 $0.10 \text{ mol}/\ell$  以下の場合に相当する。又、SUS 24 HP のみに注目すると、50°C,  $[\text{Cl}^-] = 0.30 \text{ mol}/\ell$  の条件では、+0.60 V および +0.80 V の場合にみとめられた。しかし、設定電位 +0.60 V の場合にのみ、次に述べる Type B に属するものも現われた。また、温度因子については、25°C, 設定電位 +0.40 V の SUS 24 CP では、 $[\text{Cl}^-] = 0.03 \text{ mol}/\ell$  の場合に、50°C にすると Type B 変りうることが判った。

Type B は、塩素イオン添加後、数分~数 10 分経過すると、急激なアノード電流の上昇がみられ、その直後に再び元の定常電流値まで下降する場合である。これらのピークの出現には、周期性のある場合と、そうでない場合が存在した。前者は、1 個から数個の孔食ピットの発生を伴って腐食が進行することによるものであろう。Type B は、温度を上げることによって、Type C 又は Type D に移り変るので、Type A から Type C 又は Type D への過渡段階にあるものと見做すことが出来る。50°C, +0.60 V,  $[\text{Cl}^-] = 0.30 \text{ mol}/\ell$  の条件の SUS 24 CP および SUS 24 HP は、全部この Type に属した。しかし、光学顕微鏡による観察から Type A と Type B の差異を見出すことは困難であった。また、25°C で Type B のものは、温度を上昇することによって、Type C に移行する。

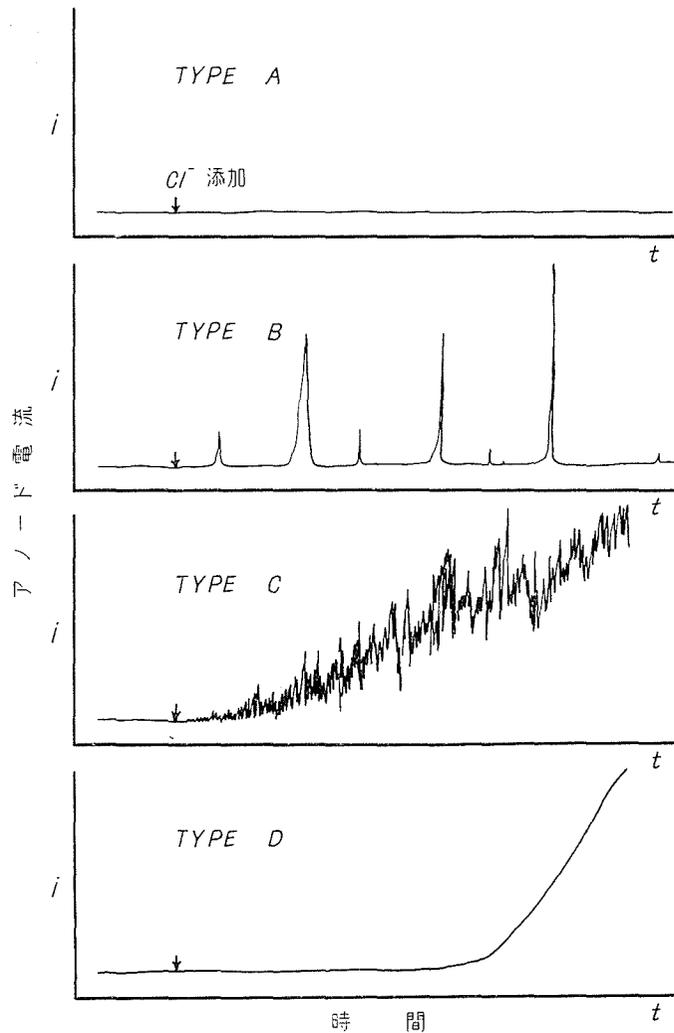


Fig. 3. 電流～時間曲線の4つの型

Type C は、塩素イオン添加直後にアノード電流が増大し始める。そして、電流～時間曲線の形は鋸歯状になることが特徴である。この Type は、フェライト系不銹鋼 SUS 24 CP および SUS 24 HP のみにみとめられ、鋼表面における多数の微小ピットの発生と成長および成長の停止が繰り返しているものと予想される。この Type の鋼表面の光学顕微鏡写真を Photo 1 に示す。発生した孔食の大きさや数を考慮に入れないとすると、本質的な孔食生成過程は、次の Type D と同じものと考えることが出来る。

Type D は、塩素イオンを添加してから孔食発生までの所謂誘導期間経過後、アノード電流は単調に増大する場合であって、表面には、数個の比較的大きな孔食が生じていることが多い。Engell および Stolica<sup>11)</sup> によれば、この孔食発生の誘導期間は、鋼の活性表面における溶解電流が、不働態皮膜面における溶解電流に丁度等しくなる時間であると見なすことが出来る

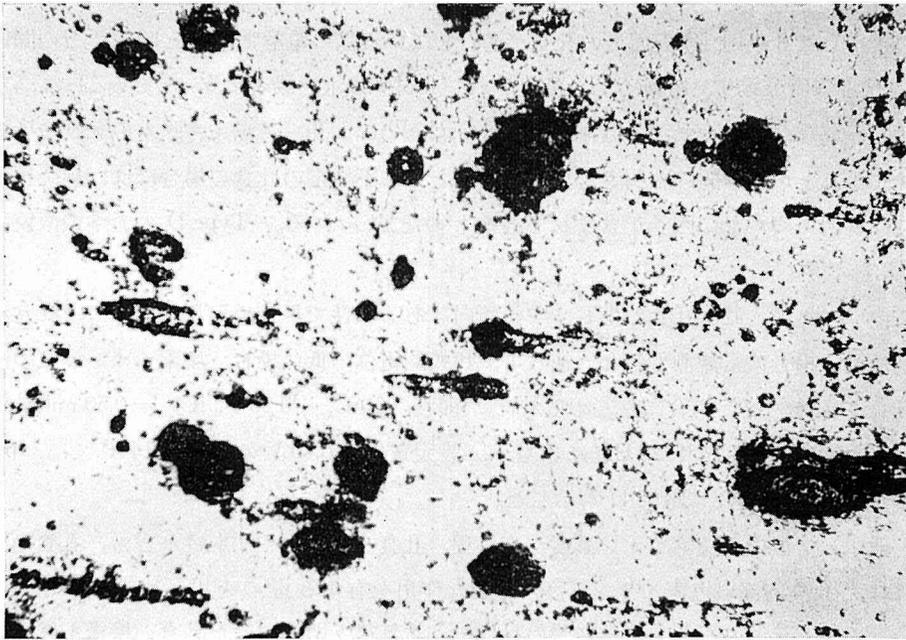


Photo. 1.

(×1300)

SUS 24 HP 表面上に発生した孔食 (C type)

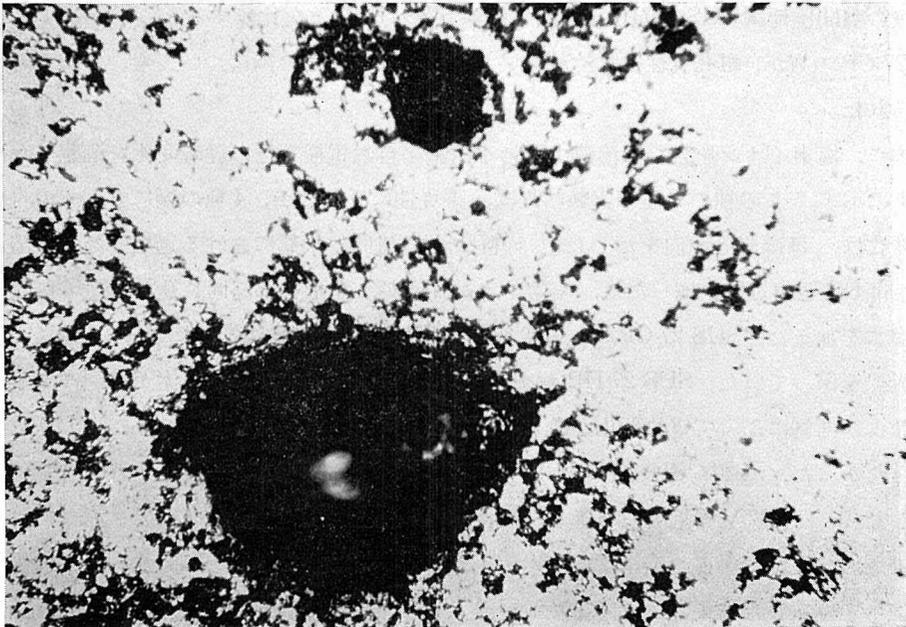


Photo. 2.

(×1300)

SUS 27 CP 表面上に発生した孔食 (D type)

ので、電位に依存しないことが述べられている。この事実は、本実験でも確かめられた。しかし、彼等の提出した3乗則（鉄表面上の孔食が進行している際の電解電流  $J$  と時間  $t$  との間には、 $J=at^b$  なる関係があり、塩素イオン濃度が  $10^{-3}$  mol/l 以上の場合に  $b=3$  である）は、本実験では確かめられなかった。また、3乗則は、Kaesche<sup>17)</sup> により、アルミニウムの孔食の場合にもあてはまることが実験的に証明されているけれども、不銹鋼の孔食の場合には、純金属の孔食機構では説明のつかない因子が含まれているものと思われる。Type D の光学顕微鏡写真を Photo 2 に示す。

この Type は、最も孔食の生じやすい傾向にある条件でみとめられるもので、孔食から全面腐食へ至る場合にも観測された。従って、比較的電位の低い場合、塩素イオン濃度の高い場合、そして温度の高い場合にみとめられた。即ち、50°C、+0.20 V、 $[Cl^-]=0.50$  mol/l の場合の SUS 27 CP および SUS 27 HP に相当し、設定電位 +0.40 V の SUS 27 HP では、 $[Cl^-]=0.50$  mol/l 以上の場合に Type D を示した。

一般に、溶液中の塩素イオン濃度が高い程、孔食が発生しやすいけれども、孔食の成長に対しては、孔食内部の塩素イオン濃度が重要な作用を有するものと思われる<sup>10)</sup>。Schwenk<sup>15)</sup> は、塩素イオン濃度の影響を拡散理論の見地から悉無律と関連づけた孔食の機構を詳細に論じている。この種の考え方は、本実験の結果からみて、基本的には妥当なものと思われる。

以上の定電位電解試験の結果から、本実験で用いた4種の不銹鋼の耐孔食性を判定すると、オーステナイト系不銹鋼は、フェライト系不銹鋼よりも良好である。又、オーステナイト系の鋼の熱間圧延鋼 SUS 27 HP と冷間圧延鋼 SUS 27 CP とを比較すると、SUS 27 HP よりも SUS 27 CP の方が、耐孔食性はすぐれている。フェライト系の鋼についても、これと同じ結論が得られた。

次に、塩素イオンを含む水溶液中での不銹鋼の自然電極電位の経時変化を測定した結果を Fig. 4 に示す。この種の一連の実験結果は、再現性に乏しいが、4種の鋼についての自然電極電位変化は、ほぼ同じ傾向を示した。試料は、空気開放状態における過塩素酸系水溶液中で340時間不働態化処理を施した後、塩素イオン濃度が、海水とほぼ同じ 0.20 mol/l になるように食塩水を加えた。SUS 27 CP は、塩素イオン添加後も自然電極電位の変動は少なく、表面は金属光沢を保っていた。SUS 27 HP および SUS 24 CP は、いずれも塩素イオンによる皮膜の破壊および補修によって電位変化が激しいけれども、約50時間の測定では、-0.20 V 以下には下らなかった。一方、SUS 24 HP は、塩素イオン添加後、ほぼ -0.25 V 近傍で電位の停滞を示した後、-0.57 V 付近まで下降し、表面は、腐食生成物に覆われていた。

以上の結果から4種の不銹鋼の塩素イオンに対する皮膜の強さを判定すると、定電位電解法によって得られた結果と一致する。

更に、従来電解孔食試験法として提出されている Streicher 試験と定電位電解法とを比較するために、各々の鋼について、それぞれ10回づつ Streicher 試験を行なった。その結果を

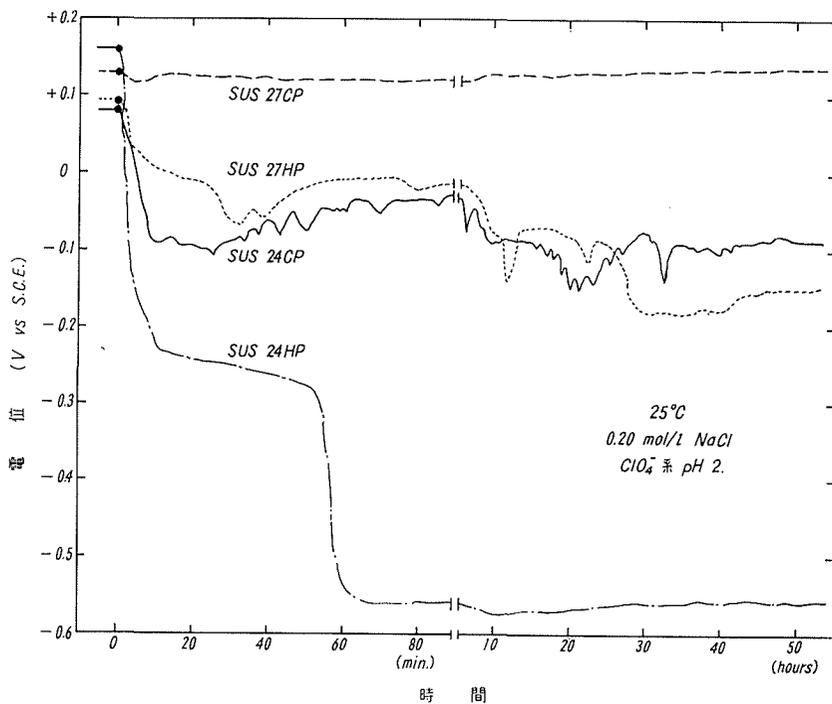


Fig. 4. 自然電極電位の経時変化

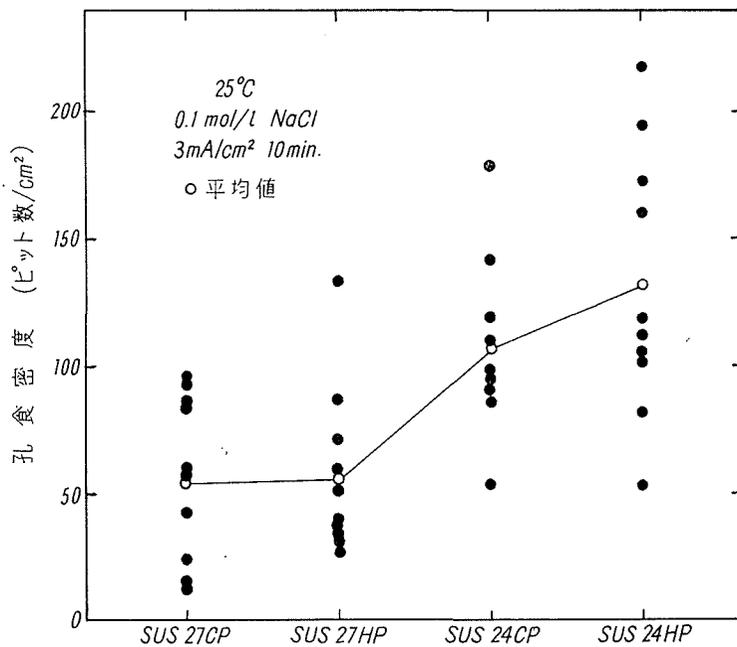


Fig. 5. Streicher 試験結果

Fig. 5 に示す。この結果から明らかなように、オーステナイト系不銹鋼は、フェライト系不銹鋼より耐孔食性がすぐれている。即ち、孔食密度の平均値を各々の鋼について比較すると、SUS 27 CP と SUS 27 HP は共に  $54.5 \text{ pits/cm}^2$ 、SUS 24 CP、SUS 24 HP はそれぞれ 105、130 pits/cm<sup>2</sup> であった。この結果も又、定電位電解法の結果と一致する。しかし Streicher 試験には、生成した孔食の大きさを選択する場合に任意性が存在することと、各々の孔食の成長過程が不明であるという問題がある。

上述の実験結果に基づき、耐孔食性判定の標準試験法としては、塩素イオン濃度を規定し（オーステナイト系不銹鋼では、 $0.50 \text{ mol/l}$ 、フェライト系不銹鋼では、 $0.30 \text{ mol/l}$  が適当）、一定時間（1~2 時間程度）定電位電解を行ないその際に得られる電流~時間曲線を上記 4 つの型に分類することによって、耐孔食性を判定することが望ましい。

#### 4. 総 括

本研究において、次の事実が結論出来る。

i) 不銹鋼の新しい孔食試験法として、試料を塩素イオンを含まぬ酸性溶液中で、定電位的に不働態化処理をした後、所定の塩素イオンを添加し、その際に得られる電流~時間曲線に基づき、不銹鋼の耐孔食性を 4 つの型に分類し判定することが可能である。

ii) 本試験法は、従来孔食試験として提出されている Streicher 試験より検出感度の点ですぐれている。

iii) 本試験法によって、オーステナイト系不銹鋼 SUS 27 CP ならびに SUS 27 HP、フェライト系不銹鋼 SUS 24 CP ならびに SUS 24 HP の耐孔食性を検討した結果、オーステナイト系不銹鋼は、フェライト系不銹鋼より耐孔食性がすぐれていること、また冷間圧延した鋼は、熱間圧延した鋼より耐孔食性がすぐれていることが明らかになった。

iv) iii) の結果は、自然浸漬による自然電極電位の経時変化および Streicher 試験の結果とも一致した。

#### 参 考 文 献

- 1) R. B. Mears, R. H. Brown: Ind. Eng. Chem., 29 (1937), p. 1087.
- 2) H. H. Uhlig: Trans. Am. Inst. Mining Met., 140 (1940), p. 411.
- 3) H. H. Uhlig, M. C. Morill: Ind. Eng. Chem., 33 (1941), p. 875.
- 4) T. P. Hoar: Trans. Faraday. Soc., 45 (1949), p. 683.
- 5) H.H. Uhlig: Corrosion., 7 (1951), p. 419 t.
- 6) R. Piontelli: *ibid.*, 9 (1953), p. 115.
- 7) R. May: J. Inst. Metals (London), 32 (1953), p. 65.
- 8) F. N. Speller: Corrosion., 11 (1955), p. 303 t.
- 9) H. A. Liebhafsky: *ibid.*, 12 (1956), p. 92 t.
- 10) D. N. Greene, M. G. Fontana: *ibie.*, 15 (1959), p. 32 t, p. 39 t.
- 11) H. J. Engell, N. D. Stolica: Arch, Eisenhüttev., 30 (1959), p. 239.

- 12) I. Rosefeld, W. Maximtshuk: *Z. Phys. Chem.*, 215 (1960), p. 25.
- 13) H. Rocha: *Werkstoff u Korrosion.*, 11 (1960), p. 352.
- 14) Ya. Kolotyркиn: *J. Electrochem. Soc.*, 108 (1961), p. 209.
- 15) W. Schwenk, A. Rahmel: *Electrochim Acta.*, 5 (1961), p. 180.
- 16) E. Brauns, W. Schwenk: *Arch. Eisenhüttenw.*, 32 (1961), p. 387.
- 17) H. Kaeschie: *Z. Phys. Chem NF*, 34 (1962) p. 87, 26 (1960), p. 138.
- 18) J. Defranoux: *Corrosion Science.*, 3 (1963), p. 75.
- 19) Ya. Kolotyркиn: *Corrosion.*, 19 (1963), p. 261 t.
- 20) W. Schwenk: *Corrosion Science.*, 3 (1964), p. 107.
- 21) N. Tomashov, G. Chernova, O. Marcova: *Corrosion.*, 20 (1964), p. 166 t.
- 22) G. Herbsleb: *Werkstoff u. Korrosion.*, 16 (1965), p. 929.
- 23) H. A. Smith: *Metal Progress.*, 33 (1936), p. 596.
- 24) S. Brennert: *J. Iron. Steel. Inst.*, (London), 135 (1937), p. 101.
- 25) F. M. Mahla, N. A. Nielsen: *Trans. Electrochem. Soc.*, 89 (1946), p. 167.
- 26) M. A. Streicher: *J. Electrochem. Soc.*, 103 (1956), p. 375.
- 27) R. V. Jelink: *Chem. Eng.*, 26 (1959), p. 105.