
非定常系における孔食の発生・成長・ 再不動態化に関する研究

研究課題番号 09650775

平成9年度～平成10年度科学研究費補助金（基盤研究（C）（2））
研究成果報告書

平成11年 3月

研究代表者 八代 仁
(岩手大学工学部応用分子化学科)

目次

研究組織.....	1
研究経費.....	1
研究発表.....	1
(1) 学会誌等.....	1
(2) 口頭発表.....	2
研究成果.....	3
1. はじめに.....	3
2. 研究成果の概要.....	5
3. 低濃度塩化鉄(III)水溶液中におけるステンレス鋼上の孔食成長挙動.....	6
3. 1 緒言.....	6
3. 2 実験.....	6
3. 2. 1 試験片.....	6
3. 2. 2 実験方法.....	7
3. 2. 2. 1 浸漬試験.....	7
3. 2. 2. 2 短絡試験.....	7
3. 2. 2. 3 電位応答法による再不動態化試験.....	7
3. 3 結果と考察.....	8
3. 3. 1 孔食深さの経時変化に及ぼす鉄(III)イオン濃度の影響.....	8
3. 3. 2 自然電位の変動と孔食の発生・成長の関係.....	11
3. 3. 3 Fe^{3+} の還元反応と孔食成長挙動の関係 -ステンレス鋼補助カソードの場合.....	13
3. 3. 4 Fe^{3+} の還元反応と孔食成長挙動の関係 -白金補助カソードの場合.....	17
3. 4 結論.....	21
参考文献.....	22
4. 電位応答法によるステンレス鋼上の孔食の再不動態化挙動の評価.....	23
4. 1 緒言.....	23
4. 2 実験.....	23
4. 2. 1 試験片.....	23
4. 2. 2 実験方法.....	24
4. 2. 2. 1 往復分極曲線.....	24

4. 2. 2. 2	電位応答法.....	24
4. 3	結果と考察.....	24
4. 3. 1	往復分極曲線.....	24
4. 3. 2	電位応答法.....	26
4. 3. 2. 1	孔食の予備成長.....	26
4. 3. 2. 2	孔食の再不動態化に及ぼす電位と時間の影響.....	27
4. 3. 2. 3	孔食の再不動態化に及ぼす予備成長時間の影響.....	28
4. 3. 2. 4	孔食の再不動態化に及ぼすかき混ぜおよび超音波照射の影響.....	33
4. 4	結言.....	37
	参考文献.....	37
5.	人工カソードによる孔食発生・成長・再不動態化の検討.....	38
5. 1	緒言.....	38
5. 2	実験方法.....	39
5. 2. 1	試験片.....	39
5. 2. 2	浸漬試験.....	39
5. 2. 3	短絡試験.....	39
5. 2. 4	人工カソードによる孔食試験.....	39
5. 3	結果と考察.....	41
5. 4	結論.....	47
	参考文献.....	47
6.	おわりに.....	48

研究組織

研究代表者 : 八代 仁 (岩手大学工学部応用分子化学科)

研究経費

平成9年度	2,300千円
平成10年度	500千円
計	2,800千円

研究発表

(1) 学会誌等

1) H. Yashiro, K. Tanno:

Growth Rate and Depth distribution of Pit on Type 304 stainless Steel in Chloride Media, *Proceedings of Int. Symp. on Plant Aging and Life Prediction of Corrodible Structures*, pp. 145 - 152, NACE (1997).

2) H. Yashiro, A. Oyama, K. Tanno:

Effect of Temperature and Potential on the Inhibitive Action of Oxoid Salts on the Pitting of Type 304 Stainless Steel in High Temperature Chloride Solutions
Corrosion, 53(4), 290-297 (1997).

3) H. Yashiro, B. Pound, N. Kumagai, K. Tanno:

The Effect of Permeated Hydrogen on the Pitting of Type 304 Stainless Steel
Corros. Sci., 40(4/5), 781-791 (1998).

4) 八代 仁、高橋大典、熊谷直昭、馬淵勝美：
高温塩化物水溶液中におけるステンレス鋼の孔食に及ぼす窒素およびモリブデン
化学種の影響
材料と環境、47(9), 591-598 (1998).

(2) 口頭発表

1) 八代 仁、千葉俊朗、熊谷直昭
塩化鉄(III)水溶液中におけるステンレス鋼上の孔食の成長と再不動態化挙動
材料と環境'97 講演集 pp. 49-52 (1997)

2) 八代 仁、千葉俊朗、熊谷直昭
ステンレス鋼上での孔食成長と鉄 (III)イオンの還元挙動
第 44 回材料と環境討論会講演集 pp.393-396 (1997)

3) 八代 仁、千葉俊朗、熊谷直昭
塩化鉄 (III)水溶液中におけるステンレス鋼の孔食挙動
化学系 7 学協会連合東北地方大会講演予稿集 pp.45 (1997)

4) 八代 仁・千葉俊朗・熊谷直昭
電位変動下における孔食の成長・再不動態化挙動
材料と環境'98 講演集 pp. 245-248 (1998)

5) 八代 仁・下斗米さちこ・熊谷直昭
孔食発生・成長・再不動態化にともなう腐食電位変動の解析
化学系 7 学協会連合東北地方大会講演予稿集 pp.145 (1998)

研究成果

1. はじめに

局部腐食の一般的な評価法として、ポテンショスタットを利用する分極曲線の測定が広く行われており、これまで孔食電位や再不動態化電位が広く測定されてきた。これらから得られる情報は、孔食発生あるいは成長継続に対する臨界条件であり、材料の選択や使用環境の設定に有用な知見を提供する。しかし、実際の装置材料の多くは、変化する環境（酸化剤濃度、塩化物イオン濃度、液膜厚さなど）の中で、局部腐食が発生したり停止したりしながら使用されている。このような場合は、変化する環境に対して、孔食がどのように発生・成長あるいは再不動態化するかが、材料の寿命予測にとって重要である。このような観点から、本研究では定電位系ではなく、環境が定常状態にない自由腐食系（これを以後非定常系と呼ぶ）での孔食発生・成長・再不動態化挙動を解析することを計画した。

電位を制御していない自由腐食系で発生する孔食の多くは、孔食発生に伴うカソード反応の分極によって電位が卑化してほどなく成長を停止し、電位が貴に戻ると再び孔食が発生するという、繰り返しを反映した電位の振動を示す。このような非定常系での電位振動は、1) カソード反応の分極特性と、孔食の2) 発生、3) 成長、4) 再不動態化特性によって支配されるため、これらを詳細に解析する必要がある。

1) カソード反応は、不動態化金属上で、すなわち不動態皮膜を介した電子移動反応として生じるため、貴金属上で報告されている分極特性とは異なることが予想されるが、このことに関してはほとんど明らかにされていない。本研究では、通常的外部カソード電流測定の外に、以下に述べる独自の方法を用いて、不動態化金属上での各種酸化剤のカソード分極特性を間接的に評価した。すなわち、任意のカソード分極特性を予めプログラムし、アノード電流に応じて電位が変化するようにポテンショスタットを制御することで、任意のカソード分極特性をもつ仮想的な酸化剤溶液中で、ステンレス鋼上に孔食を成長させ、電位の変化を調べた。これを、自由腐食下で生じる電位変動と比較することで、プログラムに入力されたカソード特性の妥当性を示すとともに、腐食に伴う内部電流を評価することを目指した。また、これらの結果は、アノードとカソードとを人工的に分離した、短絡試験の結果とも比較された。

2) 孔食発生の電位依存性は、これまで多数の研究例があり、未だ未知の部分も多いものの、現象的には既存の確率モデルが利用できる。したがって、本研究では発生挙動に関しては新たな検討を加えない。

3) 孔食の成長過程は、発生過程に比べると研究例は少ない。しかし、孔食発生環境での材料寿命予測を行うためには、孔食の成長挙動を明らかにする必要がある。孔食が安定に成長する場合の深さ方向への成長速度を、カソード分極特性との関連で検討した。

4) 孔食の再不動態化挙動は、最も系統的な研究例が少ない。孔食の再不動態化挙動は、孔食の成長度合いによって変化するので、著者らが考案した、電位応答法を利用する。これにより、どの深さの孔食が、どの電位で、どれだけの時間で再不動態化するかを明確にした。

なお、ポテンシostatを、コンピューターで制御して仮想的な”分極する”酸化剤として使用する試みは、実際に調製が容易でない酸化剤でも、そのカソード分極特性をコンピューターに入力することにより、そのカソード特性下での孔食試験を行うことが可能となるという意味で、新たな孔食試験法としての発展が期待ができる。

2. 研究成果の概要

塩化鉄(III)水溶液中に浸漬した、SUS304 ステンレス鋼上に発生する孔食の深さの経時変化と、電位変動の関係を明らかにした。塩化鉄(III)濃度が比較的高い場合は、孔食深さは時間の平方根に比例して深くなるが、塩化鉄(III)濃度が低くなると、孔食発生・成長・再不動態化に伴う電位変動が観察され、変動回数は、孔食個数とほぼ一致した。

自由腐食下で任意の深さに成長させた孔食に対し、所定時間、所定電位に保持してから電位を解放すると、その後の電位応答挙動から孔食が再不動態化したか否かを決定できた。孔食の再不動態化条件を、孔食深さ、保持電位、保持時間の関数として測定し、自由腐食下での再不動態化挙動と比較した。

アノードとカソードを人為的に分離して短絡することで、孔食発生・成長・再不動態化に伴う電位と電流を同時に測定し、これが、ステンレス鋼上の鉄(III)イオンのカソード分極曲線と重なることを見いだした。また、孔食体積は短絡電流の電気量とほぼ一致した。

ステンレス鋼上における鉄(III)イオンのカソード還元挙動を測定してコンピュータに入力し、この特性に従ってポテンシostatを制御することで、「仮想カソード」をほぼ実現できた。このコンピュータ制御されたポテンシostatを用いてステンレス鋼を分極すると、孔食・発生・成長・再不動態化に伴う電位変動がほぼ再現できた。またこの時の電位-電流の関係は、短絡試験における結果とほぼ一致した。

3、低濃度塩化鉄(III)水溶液中におけるステンレス鋼上の孔食成長挙動

3.1 緒言

孔食は、鋼の大部分が不動態化したまま生じる局在化したアノード溶解反応の代表で、深さ方向に非常に大きな速度で進展する。例えば、 0.5 mol dm^{-3} の塩化鉄(III)水溶液中に浸漬したステンレス鋼に生じる孔食では、最大孔食深さは浸漬時間の平方根に比例して増加し、1800 sec で深さ約 $100 \mu\text{m}$ 以上に達するⁱ。しかし、孔食が安定して成長を継続するためには、アノード反応速度に見合うだけのカソード反応が必要であり、そのバランスが崩れると孔食の成長は不安定となり、やがて再不動態化してしまう。現実の孔食では、孔食成長に伴うカソード反応の分極によって自然電位が卑化するため、孔食がほどなく成長を停止し、電位が貴に戻ると再び発生するという、繰り返しを反映した電位の振動を示すことが多いⁱⁱ。したがって、定電位分極、あるいはそれに準ずるカソード剤大過剰の条件での孔食成長挙動を検討しただけでは、現実の孔食環境におかれた材料の寿命評価の基礎データとしては不十分であるといえる。

このような観点から、限定されたカソード能のもとにおけるステンレス鋼上での孔食成長挙動を検討することを計画した。現実の孔食におけるカソード反応として最も興味を持たれるのは、酸素の還元反応であるⁱⁱⁱ。しかし、常温の酸素を含む塩化物溶液中では、ステンレス鋼上で孔食を発生させること自体が容易ではない。本研究では、吉井と久松による詳細な研究例^{iv}がある、塩化鉄(III)を酸化剤にもちい、その濃度を低くすることでカソード能を小さくした場合の、ステンレス鋼上の孔食成長挙動について検討した。なお、本報では孔食の合体が生じない、比較的初期の孔食成長および再不動態化挙動にのみ注目した。

3.2 実験

3.2.1 試験片

10 x 10 x 2 mm の SUS304 ステンレス鋼を、エメリー紙#6/0 番まで研磨し、アセトン及びメタノール中で超音波洗浄した。さらに沸騰 2M HNO_3 溶液中に 10 分間浸漬後水洗した。この試験片を PTFE 製ホルダー内に設置し、 $\phi 6 \text{ mm}$ (面積 0.283 cm^2) の試験部を除いて塩化ビニールテープ (厚さ 0.1 mm) で被覆した。試験片の化学組成の分析値は以下の通りである。18.18 Cr, 9.05 Ni, 0.043 C, 1.02 Mn, 0.65 Si,

0.032 P, 0.002 S, 0.16 Mo, 0.15 Cu (wt %).

3. 2. 2 実験方法

3. 2. 2. 1 浸漬試験

298 K の x M FeCl_3 + (0.002 x) M FeSO_4 + 0.5 M H_2SO_4 + (1.5 - x) M NaCl 溶液 (空気飽和) 約 100cm^3 に、試験片、飽和カロメル参照電極 (SCE) および Pt 対極を浸漬した。硝酸中で不動態化処理された試験片は、この時点ですぐには孔食を生じないので、試験片の電位を SCE 基準で 0 mV に 2 秒間分極して、電位を解放した。ほとんどの場合、この操作によって試験片上に孔食が誘発された。所定時間試験片の電位を測定しながら孔食を成長させたのち、試験片を取り出し、水洗後試験片に発生した孔食すべての個数と深さを、金属顕微鏡で測定した。

3. 2. 2. 2 短絡試験

Fig. 3-1 に示す装置を用いて、試験片を 298 K の 1.5 M NaCl + 0.5 M H_2SO_4 溶液 (空気飽和) に、補助カソード (面積 0.283cm^2) を 298 K の x M FeCl_3 + (0.002 x) M FeSO_4 + 0.5 M H_2SO_4 + (1.5 - $3x$) M NaCl 溶液 (空気飽和) に浸し、塩橋を介して所定時間短絡した。短絡電流を無抵抗電流計を用いて、試験片の電位をエレクトロメータを用いて飽和カロメル電極 (SCE) に対して測定した。補助カソードには、白金および窒素含有 SUS316 ステンレス鋼を使用した。補助カソードに使用した含窒素 SUS316 ステンレス鋼の化学組成は以下の通りである。17.13Cr, 11.97Ni, 0.009C, 0.52 Mn, 0.51 Si, 0.007P, 0.001S, 2.010Mo, 0.007Cu, 0.220N (Mass%)。このステンレス鋼は、塩化鉄(III)水溶液中で孔食が容易には発生しないことと、鉄(III)イオンの還元に対するカソード分極特性が、ほぼ同じであることを期待して選択した。

3. 2. 2. 3 電位応答法による再不動態化試験

0.5 M FeCl_3 + 0.001 M FeSO_4 + 0.5 M H_2SO_4 溶液 (空気飽和) 中、開回路下で所定時間孔食を成長させた後、試験片を所定電位に所定時間分極し、再び開回路に戻してその後の電位応答を測定した。電位応答から、成長中の孔食が、電位制御の間に再不動態化したか、成長を継続したかを調べた。すべての実験において、試験片に発生した孔食数と深さを金属顕微鏡で測定した。

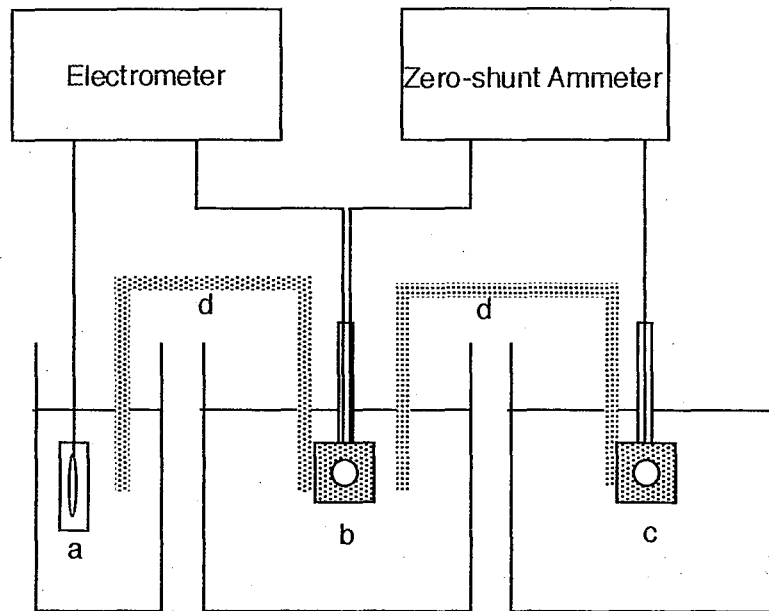


Fig. 3-1 Experimental apparatus

a: SCE reference electrode, b: type 304 stainless steel in 1.5 M NaCl + 0.5 M H₂SO₄, c: type 316 stainless steel (or Pt) in x M FeCl₃ + 2x10⁻³ x M FeSO₄ + 0.5M H₂SO₄ + (1.5 - 3x) M NaCl, d: salt bridge

3. 3 結果と考察

3. 3. 1 孔食深さの経時変化に及ぼす鉄(III)イオン濃度の影響

Fig. 3-2 に、種々の鉄(III)イオン濃度の溶液中に試験片を所定時間浸漬した後、観察された最大孔食深さを浸漬時間の関数として示す。また、このときの試験片の自然電位 (E_{corr}) の経時変化の例を Fig. 3-3 に示す。Fig. 3-3 では、孔食発生に伴う電位卑化が始まった時間を $t=0$ とし、その後、再不動態化によって電位が貴化するまでの様子を示している。先に報告したように、鉄(III)イオン濃度 0.5 M では、電位はなだらかに卑化し、孔食は継続的に成長した。このときの最大孔食深さは、以前報告した¹ように、成長時間の平方根に比例して増加した。鉄(III)イオン濃度 1×10^{-2} M の場合、Fig. 3-3 の例では E_{corr} が約 440 秒後に貴に回復し、孔食成長は約 40 μm の深さで停止した。孔食再不動態化直前の自然電位は、約 200mV であった。鉄(III)イオン濃度が 5×10^{-3} M の場合は、孔食発生に伴って急激に電位が卑化し、約 130 秒後に自然電位が 200mV 程度となって成長が停止した。この場合最大で約 20 μm の深さの孔

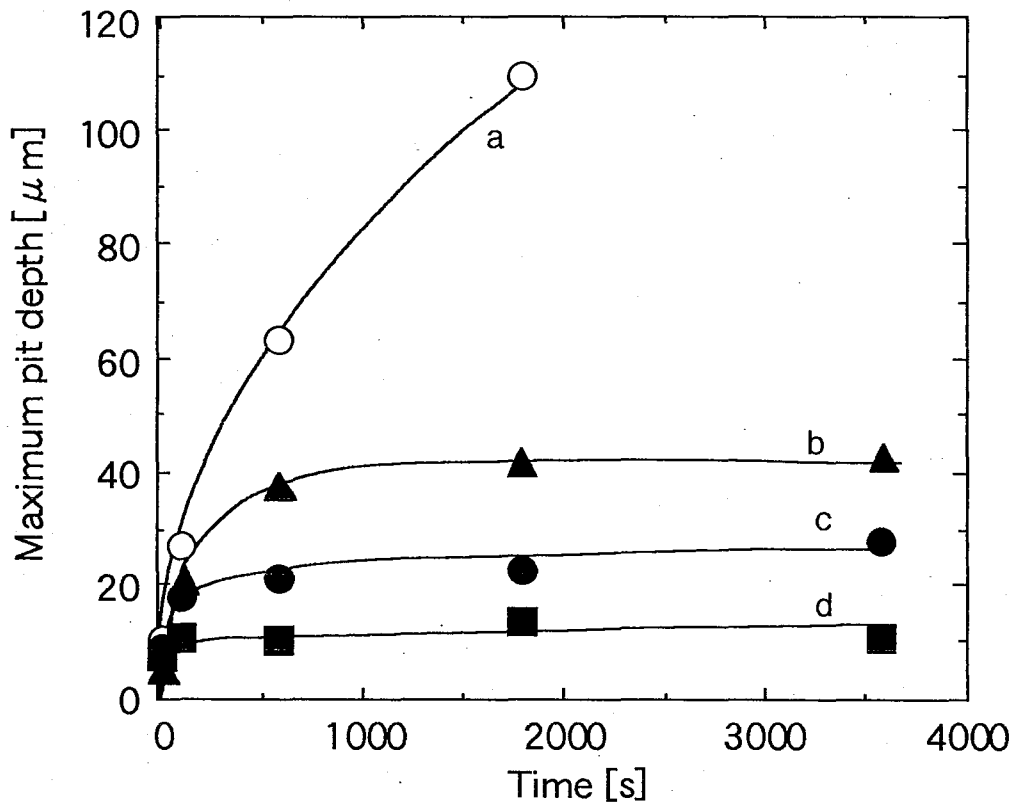


Fig.3-2 Variation of maximum pit depth with time on stainless steel in x M $\text{FeCl}_3 + 2 \times 10^{-3}x$ M $\text{FeSO}_4 + 0.5\text{M H}_2\text{SO}_4 + (1.5 - 3x)$ M NaCl solutions.
 $x: 5 \times 10^{-1}$ (a), 1×10^{-2} (b), 5×10^{-3} (c), 1×10^{-3} (d)
 T: 298 K

食が観察された。鉄(III)イオン濃度 1×10^{-3} M の場合は、電位の卑化速度がさらに大きく、約 40 秒で孔食が成長を停止し、最大の孔食深さは $10 \mu\text{m}$ 程度であった。これらの場合、Fig. 3-2 に示すように浸漬時間を 1 時間までのばしても、孔食の発生個数が増加するのみで、最大深さはほとんど変化しなかった。また、これらの孔食成長挙動は、静止溶液中でもかき混ぜながら行ってもほとんど変化しなかった。なお、Fig. 3-3 は何度も繰り返される電位振動の一例を示したもので、すべての電位振動の周期が等しいわけではなく、後述するように分布が存在した。しかし、電位が卑に停滞する 1 回あたりの時間（すなわち孔食成長時間）の最大値は、鉄(III)イオン濃度によってそれぞれ上限があり、Fig. 3-2 に示したように、浸漬時間を延長しても孔食深さ

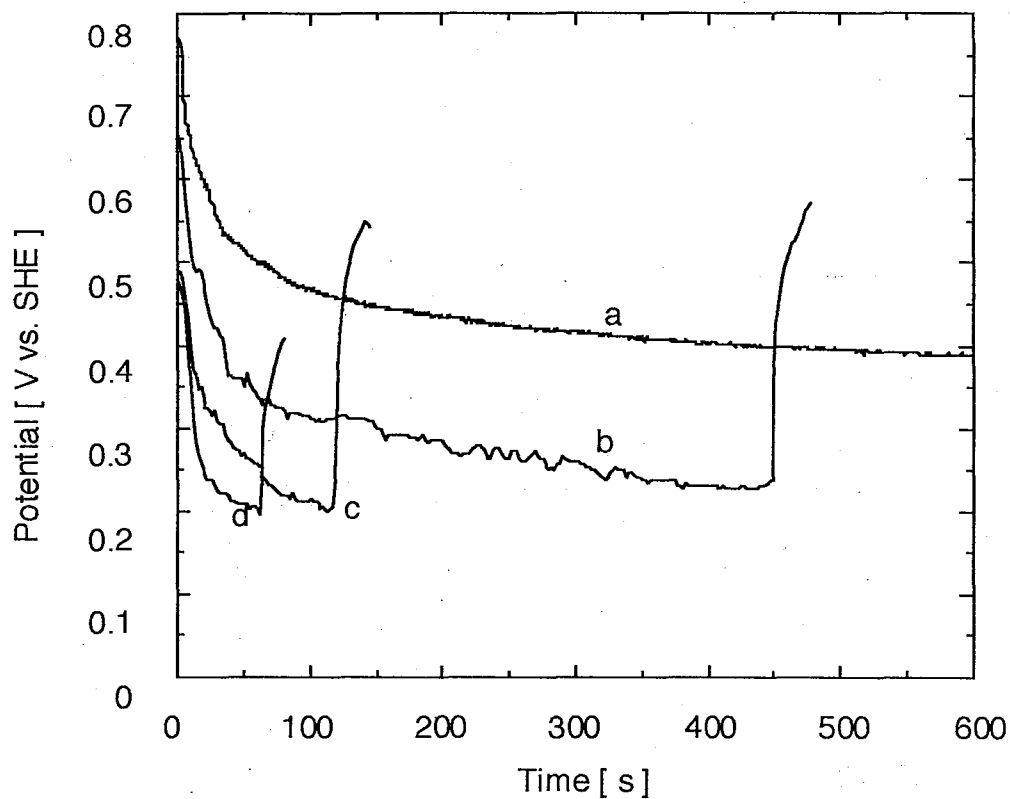


Fig. 3-3 Typical variation of corrosion potential of stainless steel in x M FeCl_3 + $2 \times 10^{-3}x$ M FeSO_4 + $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ + $(1.5 - 3x)$ M NaCl solutions.

x : 5×10^{-1} (a), 1×10^{-2} (b), 5×10^{-3} (c), 1×10^{-3} (d)

T: 298 K

Table 3-1 The values of τ and E_{\min} for each potential drop in Fig. 3-4 and observed pit depth (h).

The order of h was expected to correspond to that of τ .

Mark of potential drop	e	h	a	b	c	d	e	f	c'
τ (s)	63	60	50	48	45	42	30	21	15
E_{\min} (mV)	196	208	211	214	206	207	226	231	246
h (μm)	10.3	9.0	9.0	8.2	8.0	7.7	6.9	6.1	5.6

は、それぞれの鉄(III)イオン濃度によって決まる最大成長時間に対応する深さまでにしか至らない。より長時間の浸漬試験では、孔食密度の増加によって孔食の合体も生じうるが、ここでは合体については考察しない。

3. 3. 2 自然電位の変動と孔食の発生・成長の関係

Fig. 3-4 に、鉄(III)イオン濃度 1×10^{-3} M の溶液中に試験片を浸漬したときの自然電位の経時変化の例を示す。通常電位の卑化は 1 個の孔食成長に対応しており、電位の貴化は、孔食が成長を停止して再不動態化したことを示している。Fig. 3-4 の例では、600 秒間に大きな電位振動が 8 回観察され、試験後には 9 個の孔食が存在していた。おそらく 3 番目の電位変動では、ほぼ同時に 2 個の孔食が発生し、より再不動態化しやすかった孔食がほどなく再不動態化して (Fig. 3-4 中の c') 残りの

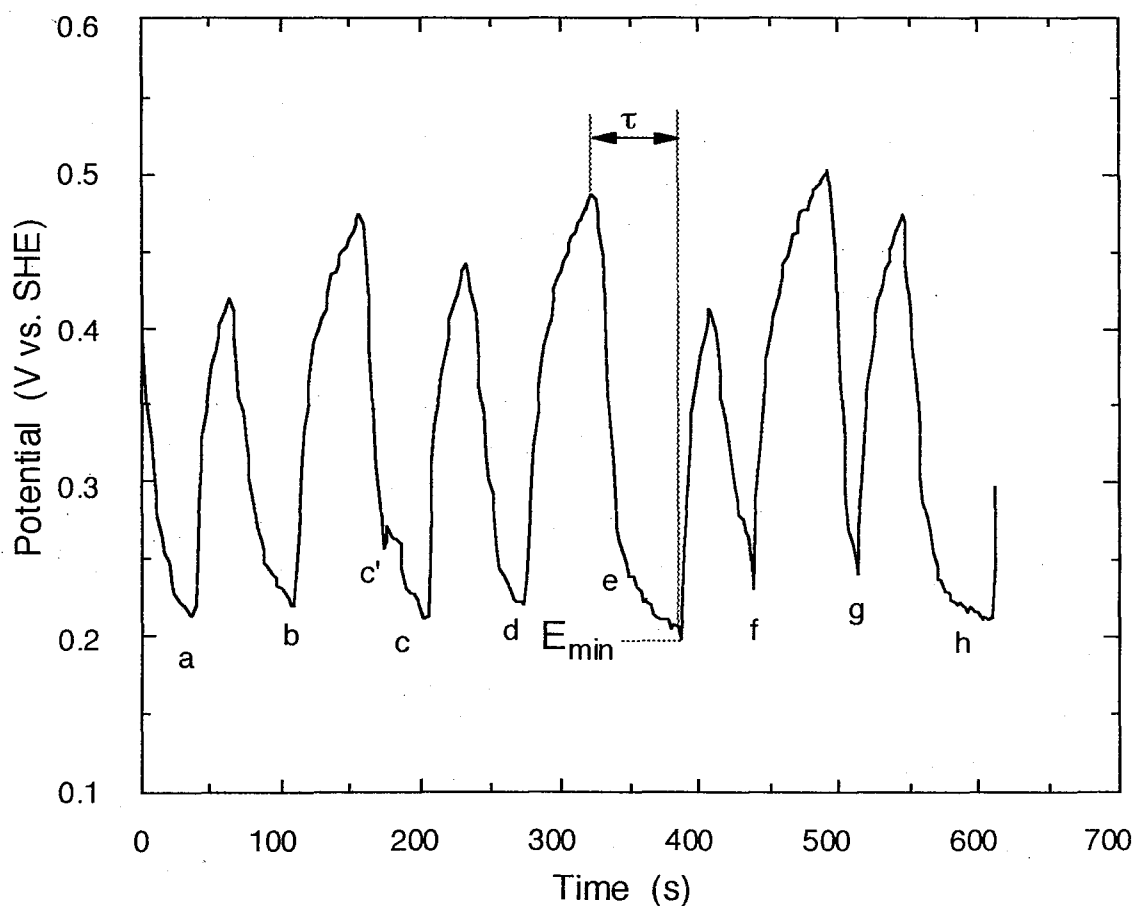


Fig.3-4 Typical variation of corrosion potential with time in 1×10^{-3} M FeCl_3 + 2×10^{-3} M FeSO_4 + 0.5M H_2SO_4 + 1.497 M NaCl solution at 298 K.

1個がさらに成長を続けたと考えられる。Fig. 3-4において、それぞれの電位振動に対する、電位卑化から貴化までの時間 τ および再不動態化直前の電位 E_{\min} を τ の大きい順に整理してTable 3-1に示す。また、試験後に測定した孔食深さ h を、大きい順に機械的に並べてTable 3-1中に併記した。 τ が大きいほど h は大きくなると考えられるので、ピーク番号と h はほぼ対応していると推定される。 E_{\min} は τ が大きいほど、すなわち h が大きいほど卑になった。これは、一般に孔食が深く成長するほど再不動態化しにくくなることと一致する。Fig. 3-4の例では平均して1分間に1個程度の頻度で孔食が発生し、1個あたりの成長時間は10~60秒の範囲に分布した。 τ に分布が存在する理由は明らかでないが、電位振動のパターンには、下に鋭いピークをもつ場合(ピーク f, g)と、卑な電位域に多少の電位停滞を伴う2通りが観察され、前者は、比較的小さな τ に、後者は比較的大きな τ に対応していた。これらは、酸素を含む塩化物溶液中で井上ら^vによって観察された2種類の電位応答に一致している。おそらく、前者の電位振動には皮膜の充放電が関与する^{vi}のに対し、後者では、 Fe^{3+} の還元反応が孔食成長の対反応になっていると考えられる。孔食発生に伴う自然電位の振動解析では、これらの区別が議論の対象となることが多い^{vii}が、前者では、継続的な孔食成長は期待できないので、ここでは、後者のタイプの電位振動のみに注目する。

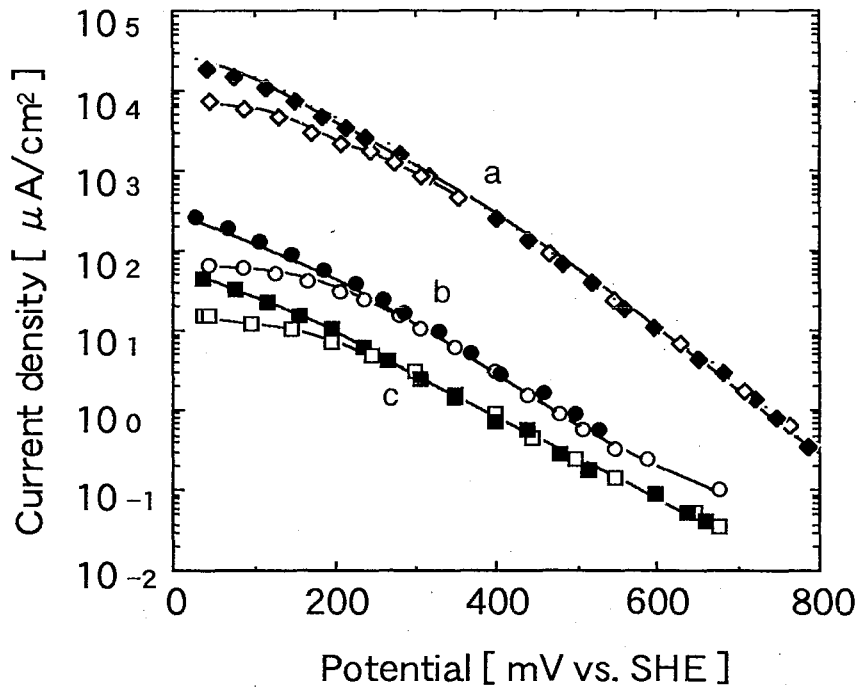


Fig. 3-5 Cathodic polarization curves on type 316 stainless steel in x M $\text{FeCl}_3 + 2 \times 10^{-3}x$ M $\text{FeSO}_4 + 0.5\text{M H}_2\text{SO}_4 + (1.5 - 3x)$ M NaCl solutions.

x : 5×10^{-1} (a), 5×10^{-3} (b), 1×10^{-3} (c)

Solid symbols : with agitation, Open symbols : without agitation

3. 3. 3 Fe^{3+} の還元反応と孔食成長挙動の関係 -ステンレス鋼補助カソードの場合

298 K の x M $\text{FeCl}_3 + 2 \times 10^{-3}x$ M $\text{FeSO}_4 + 0.5$ M $\text{H}_2\text{SO}_4 + (1.5 - x)$ M NaCl 溶液中において、SUS316 ステンレス鋼上における Fe^{3+} の還元に対するカソード分極曲線の測定結果を Fig. 3-5 に示す。同様の分極曲線を SUS304 ステンレス鋼試験片を用いて測定すると、分極中に孔食が発生するが多かった。Fig. 3-6 は、SUS304 ステンレス鋼に対し、たまたま約 100mV まで孔食が発生せずにカソード分極できたときのカソード分極曲線を SUS316 ステンレス鋼の場合と比較して示している。分極中に孔食が発生する場合でも、SUS304 ステンレス鋼と 316 ステンレス鋼はほぼ等しいターフェル勾配を与えたことから、その分極特性は類似していると推定される。Fig. 3-3 および 4 に示した電位変動の範囲は、Fig. 3-5 より、 Fe^{3+} の還元に対するターフェル（電荷移動支配）領域にあることがわかる。この領域での分極曲線は、溶液をかき混ぜても変化しなかった。これは、Fig. 3-2 において孔食の成長挙動が溶液のかき混ぜによってほとんど変化しなかったことと対応する。

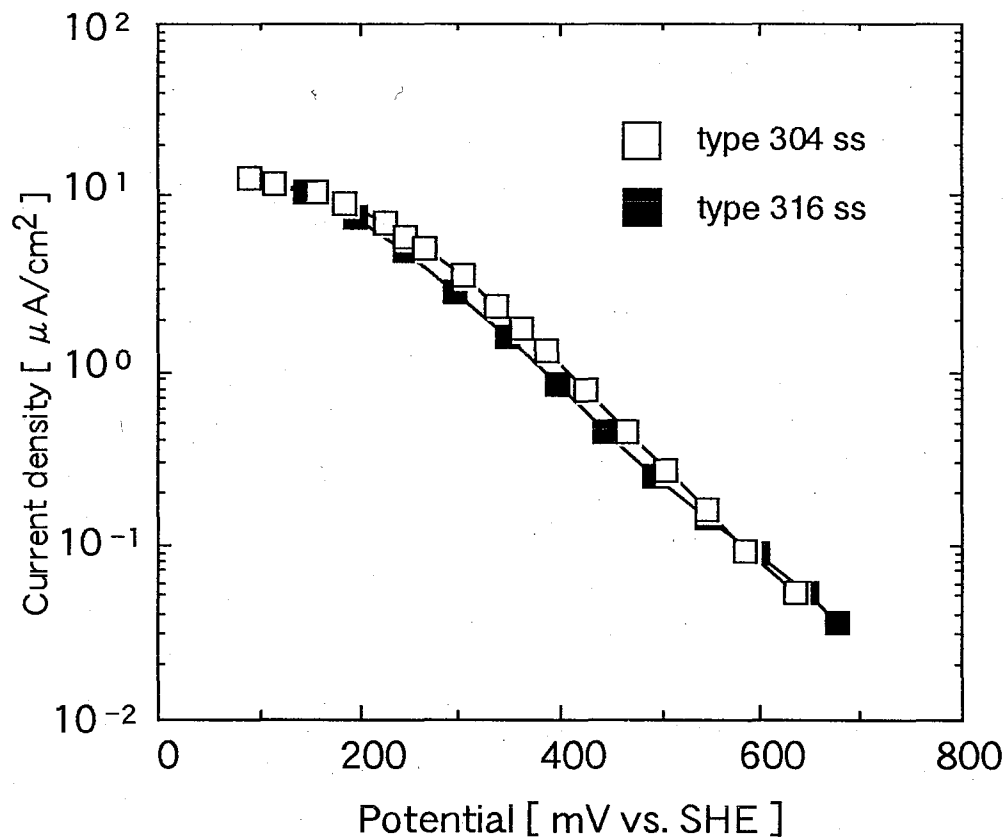


Fig. 3-6 The comparison of cathodic polarization characteristic between type 304 stainless steel (□) and type 316 stainless steel (■) in $1 \times 10^{-3} \text{ M FeCl}_3 + 2 \times 10^{-3} \text{ M FeSO}_4 + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1.497 \text{ M NaCl}$ solution
T : 298 K

Fig. 3-1 の装置をもちいて、 Fe^{3+} を含まない溶液中に浸漬した SUS304 ステンレス鋼試験片を、 Fe^{3+} を含む溶液中に浸漬した SUS316 ステンレス鋼と短絡させて、SUS304 ステンレス鋼試験片の電位と短絡電流とを同時に測定した結果を、Fig. 3-7 に示す。電位変動のパターンは、Fig. 3-7 と 3-3 とでほぼ類似しており、本来同一試験片上に存在するアノードとカソードを分離し、カソードを SUS316 ステンレス鋼に分担させても、孔食の成長挙動はほとんど変化しないといえる。試験後の最大孔食深さも、自然浸漬と短絡試験とで大きな差は認められなかった。

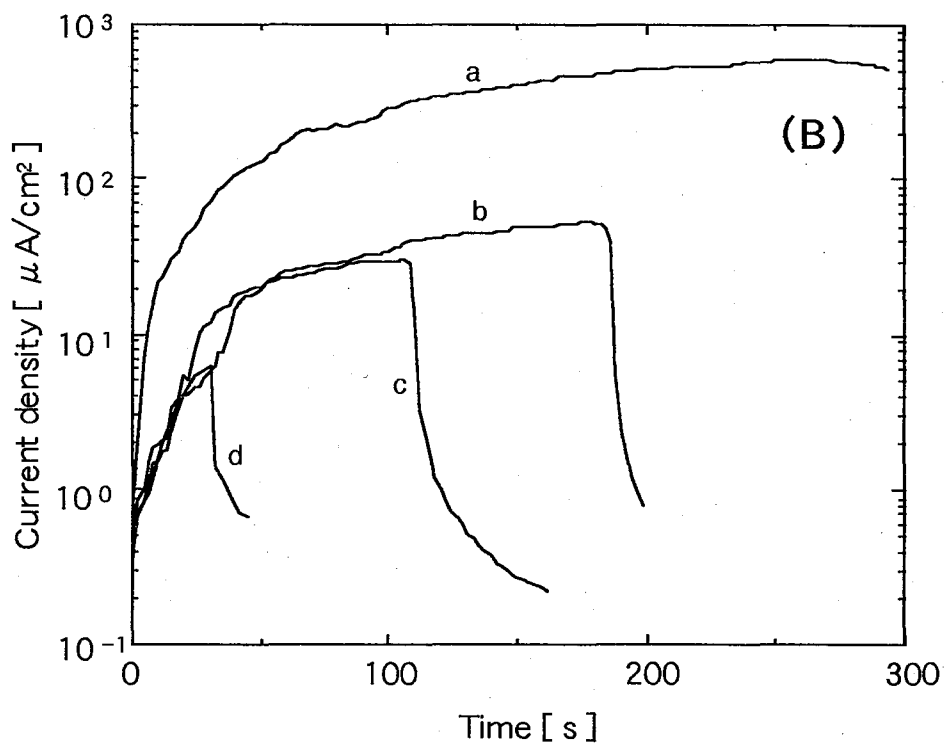
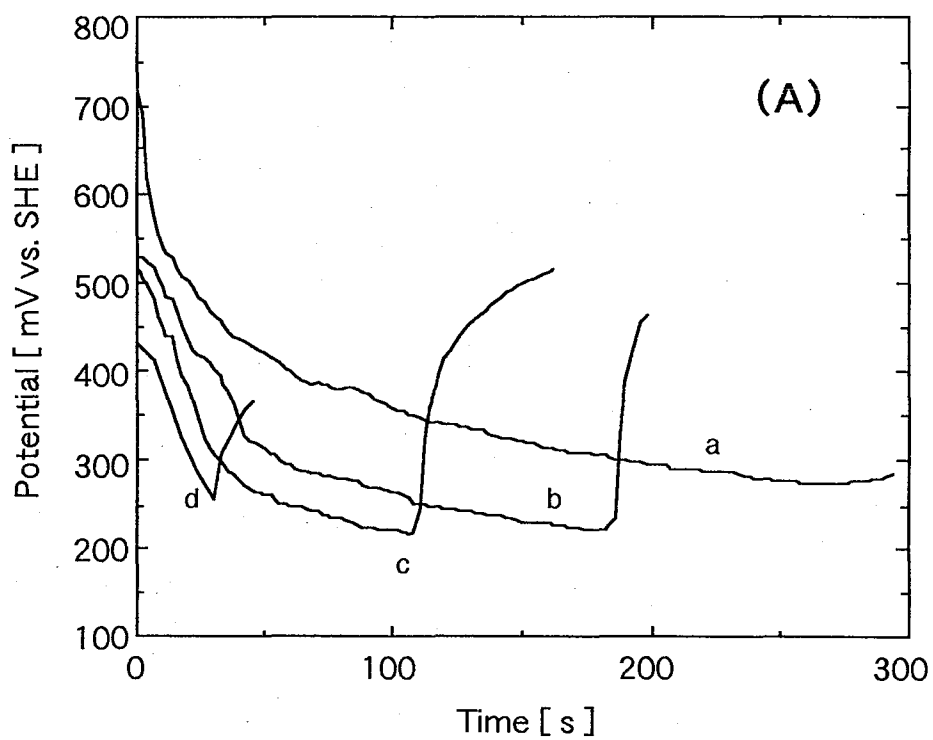


Fig. 3-7 Variation of potential (A) and anodic current (B) for type 304 stainless steel in 1.5M NaCl + 0.5M H₂SO₄ solution galvanically coupled with type 316 stainless steel in x M FeCl₃ + 2×10^{-3} M FeSO₄ + 0.5M H₂SO₄ + (1.5 - $3x$) M NaCl solution.
 x : 5×10^{-1} (a), 1×10^{-2} (b), 5×10^{-3} (c), 1×10^{-3} (d)
 T: 298 K

Fig. 3-7において、鉄(III)イオン濃度が 5×10^{-3} M の場合と 1×10^{-3} M の場合を比較すると、後者は前者より電位が急激に卑化しているが、短絡電流は両者とも途中までほぼ等しいことがわかる。Fig. 3-7 でえられた電位-時間および電流-時間の関係を、6秒ごとの電位-電流の関係に書き直すと、Fig. 3-8 が得られた。Fig. 3-8 中には、Fig. 3-5 に示したカソード分極曲線を比較のために示した。孔食の成長速度は鉄(III)イオン濃度と無関係であり、ある時間後に所定電流を供給するためには、鉄(III)イオン濃度が低い溶液中では、カソード方向により大きく分極される必要がある。このため、Fig. 3-3 に示したように、鉄(III)イオン濃度が低い溶液中ではより急激な電位降下が生じると説明できる。

Table 3-2 は、種々の濃度の塩化鉄(III)溶液中で行った短絡試験において、短絡電流の全積分値として計算された電気量と、試験後に測定した全ピット体積の電気量換算値とを比較して示している。この表より、短絡電流として測定された電流が実際の孔食成長に対応していることが裏付けられた。

Table 3- 2 The relation between the total Coulomb based on Galvanic current and the total pit volume

Concentration of Fe^{3+} (mol dm^{-3})	Total coulomb (c)	Max. pit depth (μm)	Max. pit radius (μm)	Total pit volume* (c)
5×10^{-1}	3.01×10^{-2}	49.8	100	2.9×10^{-2}
1×10^{-2}	1.56×10^{-3}	25.6	32	1.5×10^{-3}
5×10^{-3}	5.74×10^{-4}	20.5	23	6.4×10^{-4}
1×10^{-3}	5.39×10^{-5}	9.7	11	6.9×10^{-5}

*The volume (V) was converted into Coulomb according to :

$$Q = VF/m$$

where F is Farady constant and m is mean electrochemical equivalent.

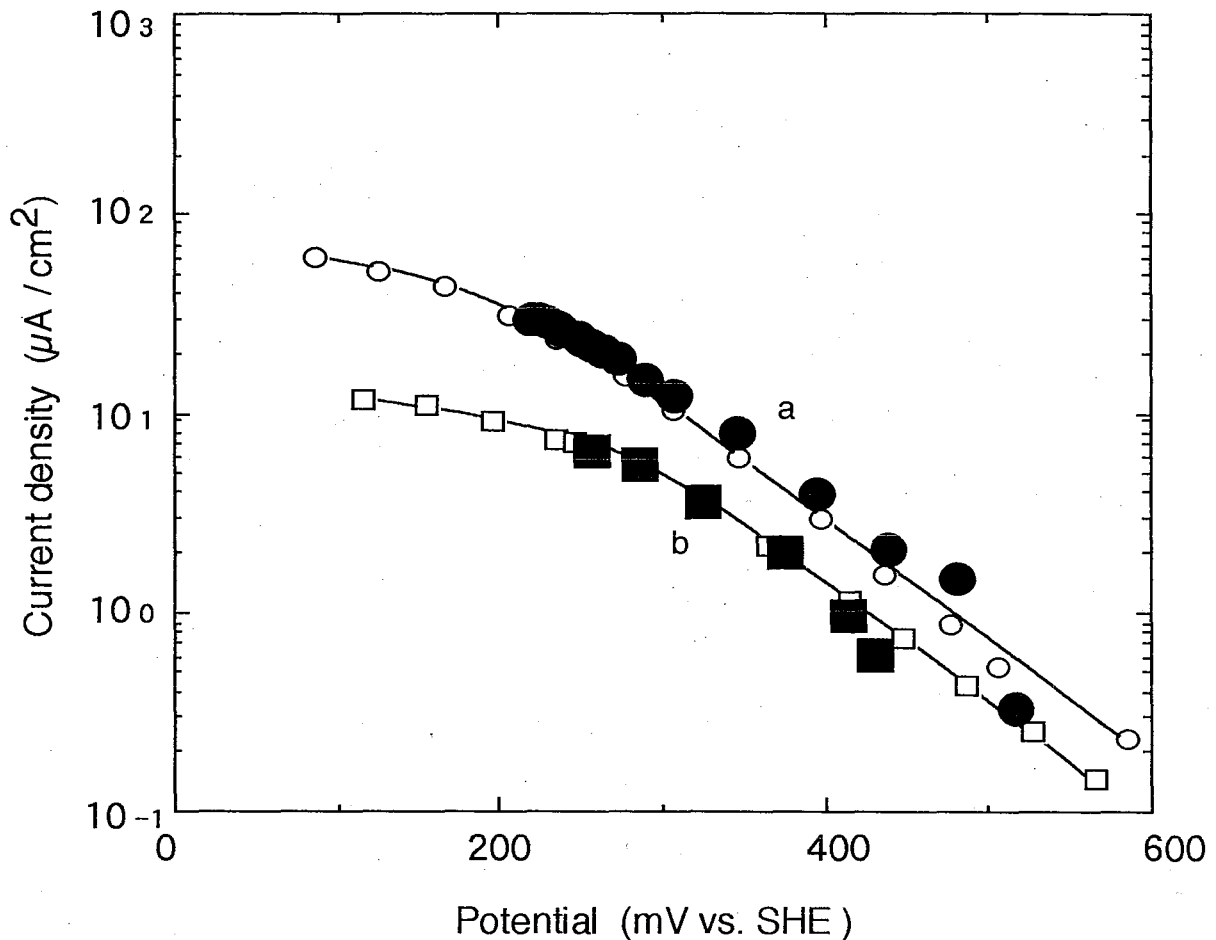


Fig.3-8 The relation between galvanic current and potential in the coupling tests between type 304 stainless steel in 1.5 M NaCl + 0.5 M Na₂SO₄ and type 316 stainless steel in in x M FeCl₃ + 2x10⁻³ M FeSO₄ + 0.5M H₂SO₄ + (1.5 - 3x) M NaCl solution. Plots were made every 6 second after initiation of pitting until repassivation was reached. Cathodic polarization curves in Fig. 3-5 are also drawn for comparison.

x : 5 x 10⁻³(a), 1 x 10⁻³ (b)

T : 298 K

3. 3. 4 Fe³⁺の還元反応と孔食成長挙動の関係 -白金補助カソードの場合

Fig. 3-9 に、白金電極を使用した場合の、5x10⁻³ M FeCl₃ 溶液中におけるカソード分極曲線を、走査速度の関数として示した。ステンレス鋼電極の場合は、Fe³⁺の還元は、電荷移動律速であったが、白金上ではわずかな分極で物質移動支配となっ

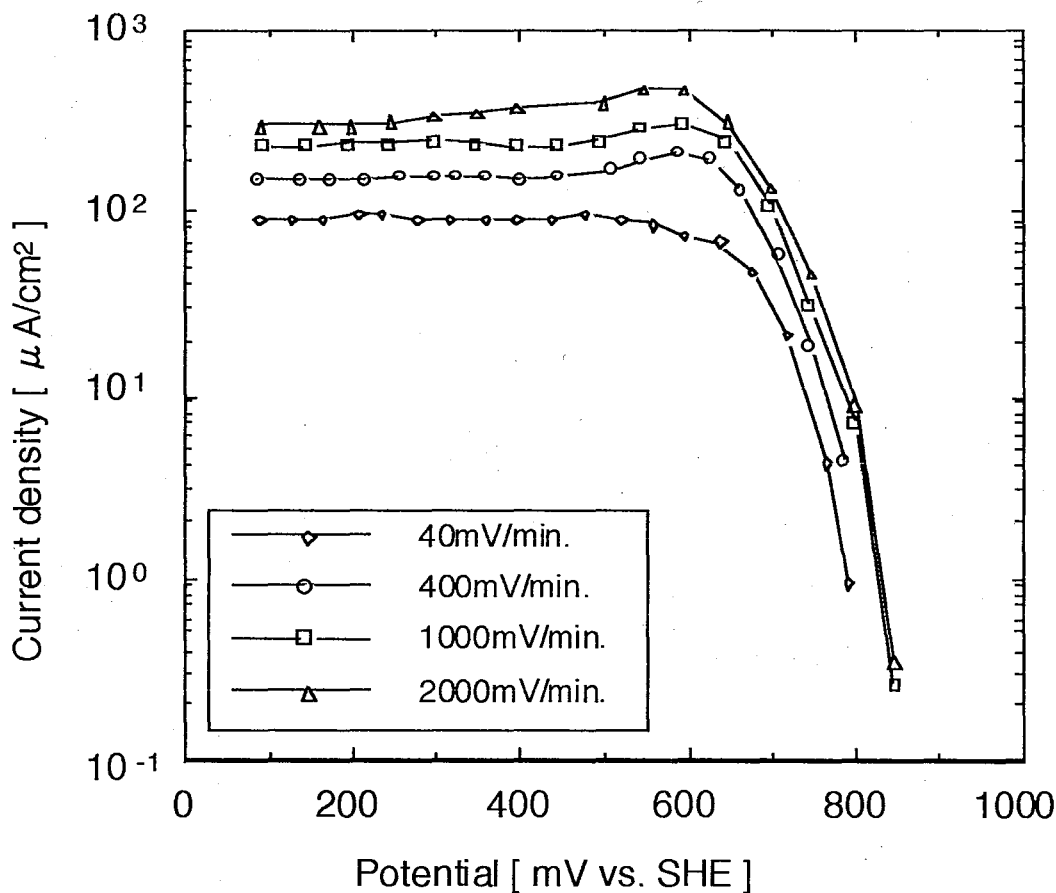


Fig. 3-9 Cathodic polarization curves for Pt in in $5 \times 10^{-3} \text{ M FeCl}_3 + 1 \times 10^{-5} \text{ M FeSO}_4 + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1.497 \text{ M NaCl}$ solution at different scan rate.
T : 298 K

た。もちろん、白金上でのカソード分極挙動はかき混ぜの影響を強く受けるが、ここではすべて静止溶液中で実験を行った。

Fig. 3-10 は、Fig. 3-1 で示した装置を用い、カソード室に $5 \times 10^{-3} \text{ M FeCl}_3$ 溶液を用いた場合の電位および短絡電流の経時変化を示している。同図中には、316 ステンレス鋼を補助カソードに使用した結果も比較のために示した。白金を補助カソードに使用した場合、急激な電位降下に伴う大きな短絡電流が流れた後、約 $100 \mu \text{ Acm}^{-2}$ で電流がほぼ一定となった。ステンレス鋼では約 100 秒後に再不動態化して電流が低下し、電位が貴化したのに対し、白金電極では 300 秒後も再不動態化しなかった。また、電流はほぼ一定であるのに対し、電位には周期的な変動が観察された。Fig. 3-10 で得られた電位-時間および電流-時間の関係を、6 秒毎の電位-電流の関係に直すと Fig. 3-11 が得られた。同図中には Fig. 3-9 に示したカソード分極

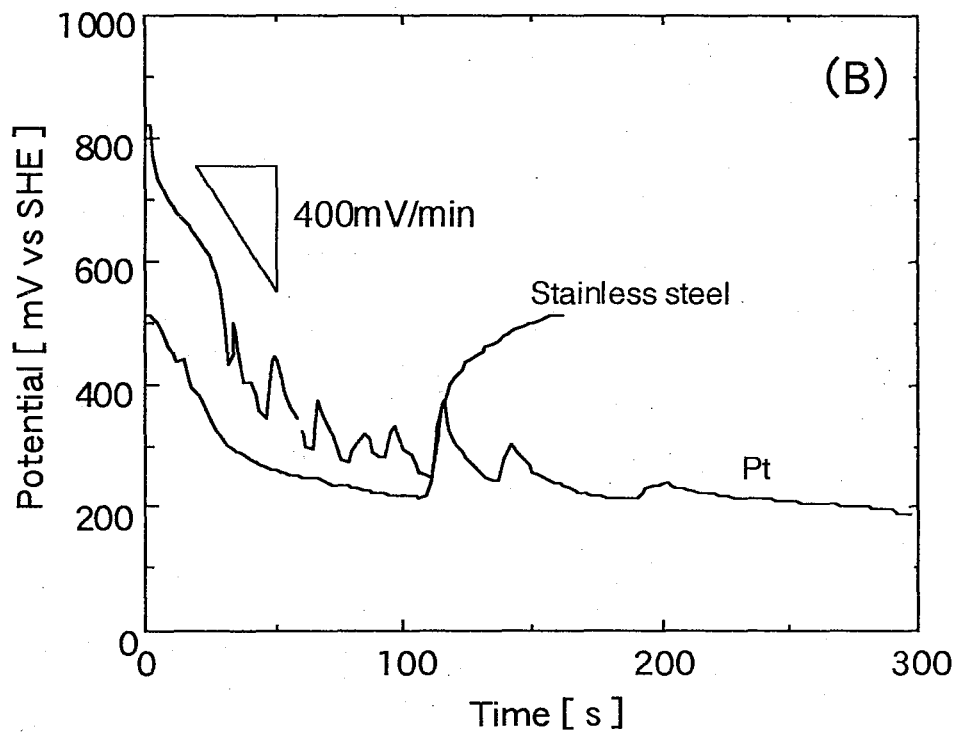
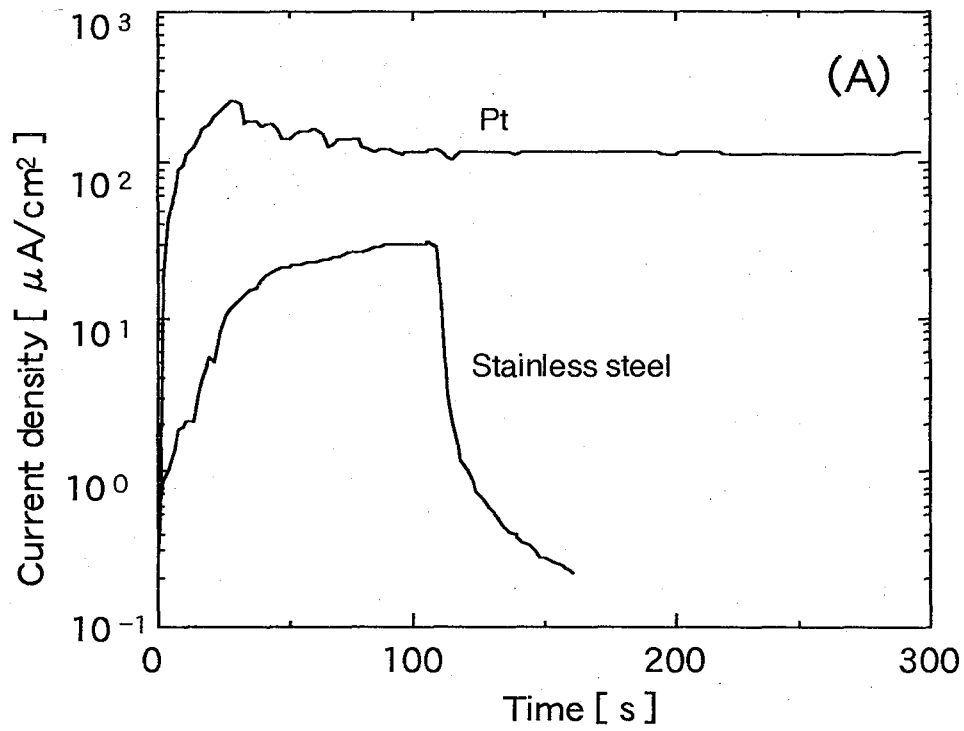


Fig. 3-10 Variation of potential (A) and anodic current (B) for Type 304 stainless steel in 1.5M NaCl + 0.5M H_2SO_4 solution galvanically coupled with Pt or type 316 stainless steel in 1×10^{-3} M FeCl_3 + 1×10^{-5} M FeSO_4 + 0.5M H_2SO_4 + 1.497 M NaCl solution at 298 K.

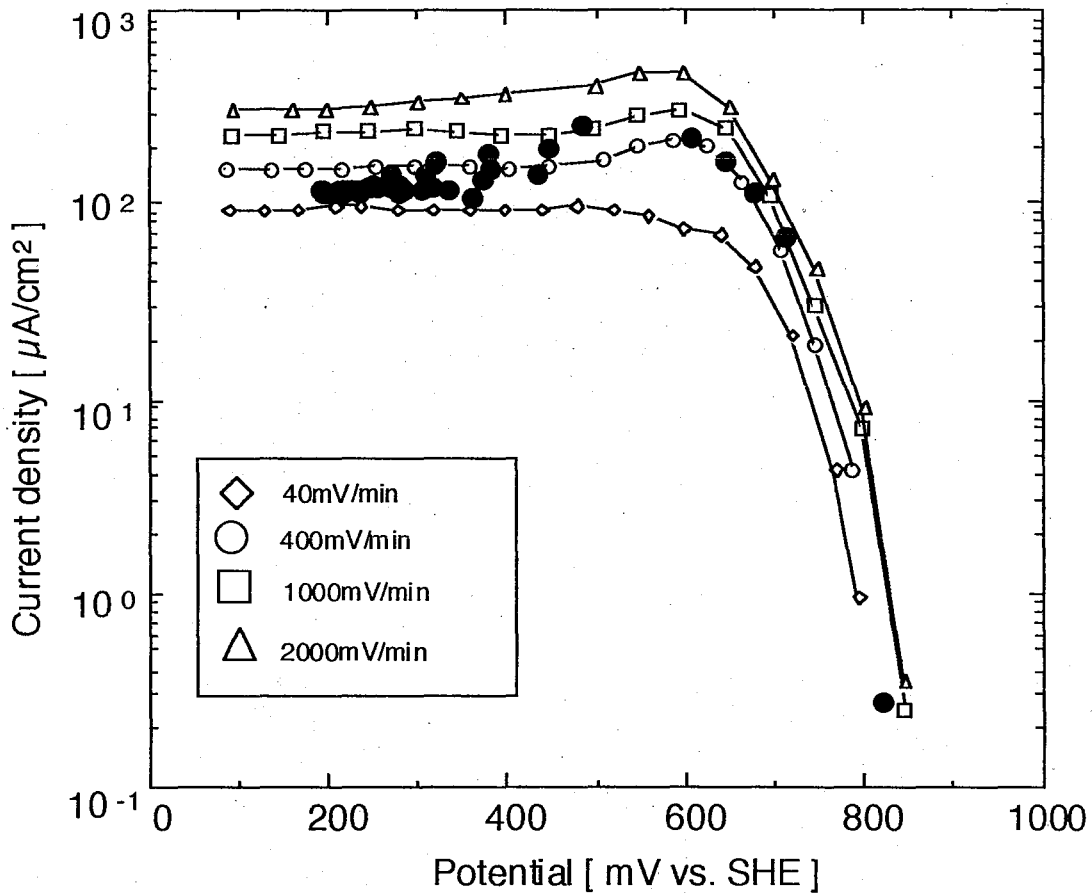
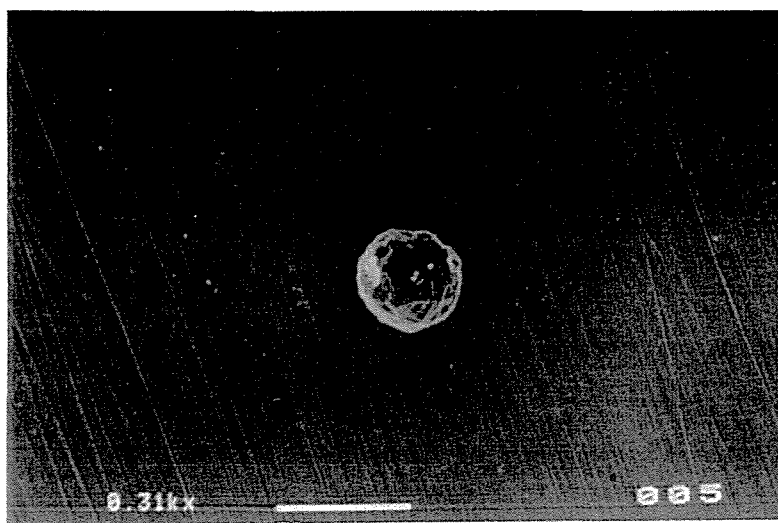


Fig.3-11 The relation between galvanic current and potential in the coupling tests between type 304 stainless steel in 1.5 M NaCl + 0.5 M Na₂SO₄ and Pt in in 0.5 M FeCl₃ + 1x10⁻⁵ M FeSO₄ + 0.5M H₂SO₄ + 1.497 M NaCl solution at 298 K. Plots were made every 6 second after initiation of pitting until repassivation was reached. Cathodic polarization curves in Fig. 3-5 are also drawn for comparison.

曲線もあわせて示した。電位-電流の関係は、Fig. 3-9 において分極速度が 400mV min⁻¹ の場合に最も近かった。これは、Fig. 3-10 において、白金を使用した場合の初期電位降下速度が、ほぼ 400mV min⁻¹ であることと符合した。

5x10⁻³ M FeCl₃ 溶液を用いた短絡試験を 300 秒間行った後に試験片表面に観察された孔食の SEM 写真を Fig. 3-12 に示す。ステンレス鋼をカソードとした場合は、通常の半球状の孔食が観察されたのに対し、白金をカソードとすると複数の段差を有する深い孔食が生じていた。白金をカソードとすると、ほぼ定電流状態で溶解が進行するので、はじめは間口の大きなピットが発生するのに対し、成長につれて間口の一部が再不動態化して狭く深いピットへと変化していくものと考えられる。



(a)

100 μ m



(b)

Fig. 3-12 SEM pictures of pits grown in 0.5 M H_2SO_4 + 1.5 M NaCl solution on SUS 304 stainless steel coupled with SUS316 stainless steel (a) and Pt (b) in 5×10^{-3} M FeCl_3 + 1×10^{-5} M FeSO_4 + 0.5M H_2SO_4 + 1.485 M NaCl solution for 300 sec at 298 K.

3. 4 結論

- 1) ステンレス鋼上での鉄(III)イオンの還元は、広い電位域にわたって電荷移動支配で起こり、SUS304 ステンレス鋼と SUS316 ステンレス鋼との間に分極特性の

差はなかった。一方、白金上での鉄(III)イオンの還元は、わずかな分極で拡散支配となった。

- 2) 種々の濃度の塩化鉄(III)溶液中に浸漬した SUS316 ステンレス鋼をカソード電極とし、NaCl 溶液中の SUS304 ステンレス鋼と短絡したところ、電位-電流の関係はカソード分極曲線に沿って経時変化した。またある時間経過した後、孔食は再不動態化し、電位は貴に回復した。
- 3) 白金をカソードとすると、ステンレス鋼の場合より大きな電流が流れ、速やかに拡散限界電流に達した。電流-電位の関係は、走査速度 400mV/min の分極曲線にほぼ一致した。この場合、孔食は複数の段差をもつ深い孔食へと成長した。

参考文献

-
- ⁱ 八代 仁, 野呂瓦, 丹野和夫: 材料と環境, 43, 422 (1994)
 - ⁱⁱ 久松敬久: 防食技術, 21, 503 (1972).
 - ⁱⁱⁱ 斉藤宏, 橘孝二, 第 45 回材料と環境討論会講演集, p. 151 (1998).
 - ^{iv} 吉井紹泰, 久松敬久: 日本金属学会誌, 36, 750 (1972).
 - ^v 井上博之, 山川宏二, 菊池輝親, 米田裕, 材料と環境, 45, 717 (1996).
 - ^{vi} H. S. Isaacs, *Corros. Sci.*, 34, 525 (1993).
 - ^{vii} M. Hashimoto, S. Miyajima, T. Murata, *Corros. Sci.*, 33, 885 (1992).

4. 電位応答法によるステンレス鋼上の孔食の再不動態化挙動の評価

4-1. 緒言

ステンレス鋼の隙間腐食に対する再不動態化電位が、防食上重要な意味をもつことは広く認識されている¹⁾。これは、適切に測定された再不動態化電位が、隙間腐食発生の臨界電位に対応することに基づいている²⁻⁵⁾。一方、孔食の再不動態化電位はその成長度合いに応じて変化することから、実用的な意義については疑問視されることもある⁶⁻⁷⁾。しかし孔食の再不動態化電位も、その測定条件（再不動態化時の孔食深さ、電位走査速度など）が明示されていれば重要な知見のひとつであることに変わりはない⁸⁻¹⁰⁾。

著者らは先に、塩化鉄(III)水溶液中開回路下でステンレス鋼に生じる孔食を例にとり、孔食深さ分布の経時変化について調べた¹¹⁾。その結果、最大孔食深さは、時間の平方根に比例して増加するのに対し、全体の深さ分布は複雑に変化することが示された。これは遅れて発生した浅い孔食が、自然電位の卑化にともなって再不動態化するためと考えられた。このように、孔食の成長にともなって自然電位が卑化する場合、孔食深さ分布が時間とともにどのように変化するかを理解するためには、孔食の再不動態化挙動を、孔食成長度合い（深さ）、電位および時間の関数として動的に把握する必要がある。

再不動態化電位は通常往復分極曲線によって測定されるが、この方法では、再不動態化の直前まで成長を継続していた、最も再不動態化しにくかった（最も深い）孔食に対する再不動態化電位が結果的に測定されるのであって、任意の深さの孔食に対する再不動態化電位を求めたり、任意の電位に対して孔食が再不動態化する臨界深さを求めたりすることは困難である。本研究では、任意の深さの孔食に対する再不動態化条件を、電位と時間の関数として測定する方法として電位応答法を提案し、塩化鉄(III)水溶液中でその適用について検討した結果を報告する。

4. 2 実験

4. 2. 1 試験片

10x10x2mm の SUS304 ステンレス鋼を、エメリー紙#6/0 番まで研磨し、アセトン及びメタノール中で超音波洗浄した。さらに沸騰 2M HNO₃ 溶液中に 10 分間浸漬後水洗した。この試験片を PTFE 製ホルダー内に設置し、φ6mm の試験部を

除いて塩化ビニールテープ（厚さ 0.1mm）で被覆した。試験片の化学組成の分析値は以下の通りである。18.18 Cr, 9.05 Ni, 0.043 C, 1.02 Mn, 0.65 Si, 0.032 P, 0.002 S, 0.16 Mo, 0.15 Cu (wt %)。

4. 2. 2 実験方法

4. 2. 2. 1 往復分極曲線

298K の 1.5M NaCl+0.5M H₂SO₄ 溶液 200cm³ 中に試験片, Ag/AgCl 参照電極および Pt 対極を設置し, Ar を 2 時間通じた。次に自然電位から, 2 分ごとに 10mV ずつアノード方向にステップさせ, 電流が急増した電位を孔食電位とした。孔食電位で適当な時間孔食を成長させた後, 今度はカソード方向に同じ速度で, 外部電流が負になるまで分極した。

4. 2. 2. 2 電位応答法

298K の 0.5MFeCl₃+0.001MFeSO₄+0.5MH₂SO₄ 溶液 (空気飽和) 約 100cm³ に, 試験片と Pt 対極を浸漬し, 開回路下で所定時間孔食を成長させた (予備成長)。所定電位に所定時間分極し再び開回路に戻してその後の電位応答を測定した。なおこの試験片では, 硝酸処理により孔食発生までの誘導時間が長く不規則である。孔食発生を誘発する目的で, 試験片を溶液に浸漬後, 0mV に約 2 秒間分極した。この操作により, ほとんどの場合で直ちに孔食が発生し, その個数は通常 1~数個であった。すべての実験において, 試験片に発生した孔食数と深さを金属顕微鏡で測定した。

4. 3. 結果と考察

4. 3. 1 往復分極曲線

Fig.4-1 に 1.5M NaCl+0.5M H₂SO₄ 溶液中で測定した定電位ステップ往復分極曲線を示す。通常, 隙間腐食の再不動態化電位は, 最終的に 1 時間に 10mV ステップというゆっくりとした分極によって測定される¹²⁻¹³⁾。これは, 約 40μm といわれる臨界侵食深さを越えた隙間腐食は, それ以上の成長によって再不動態化挙動がほとんど変化しないため, 十分な時間をかけることでほぼ定常的な再不動態化電位が得られることに基づいている²⁻⁵⁾。しかし孔食では, ゆっくりとした分極の間に深さが変化し続けるため, 再不動態化時に期待した孔食深さにコントロールすることはきわめてむずかしい。ここでは便宜的にすべて 2 分間に 10mV ステップの速さで分極

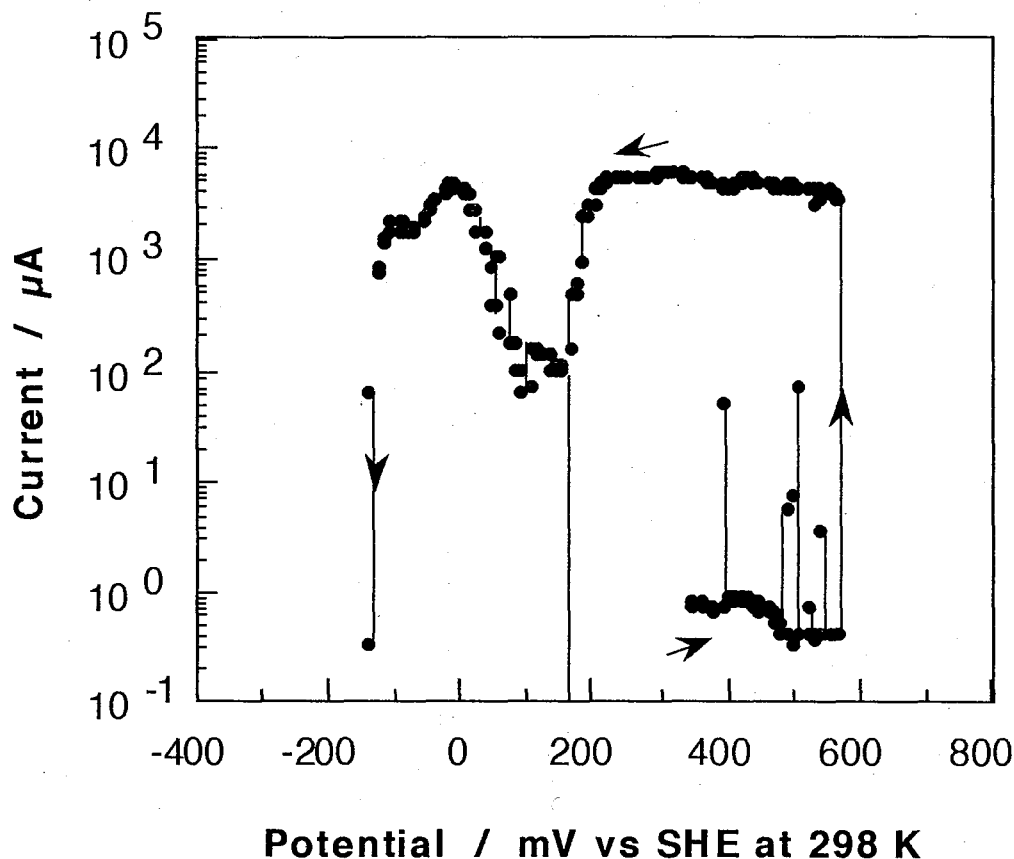


Fig. 4-1 Stepwise cyclic polarization curve for type 304 stainless steel in deaerated 1.5M NaCl + 0.5M H₂SO₄ solution at 298 K.

した。Fig.4-1において、約180mVで一旦電流が減少したのち再び増加して、最終的に約-170mVでほぼ0になった。180mVで電流が減少したことは、成長中の孔食の大部分がその成長を停止しつつあったことを示唆しているように思われる。しかし10mV/2分のステップ時間内にはすべての深さの孔食が再不動態できず、さらに卑に分極すると活性態に入って電流が増加したものと考えられる。後述する結果から、比較的良好に成長した孔食では、2分間で再不動態化しない場合があること、また例えば140μmの孔食に対する再不動態化電位は約200mV程度であることから、-170mVは明らかに孔食の再不動態化を反映した電位ではない。再不動態化電位を行き過ぎないためには、電位送り速度をさらにゆっくりにするべきだが、場合によっては腐食量が極めて大きくなりすぎるので、その調整は容易ではない。この

ように往復分極曲線の測定では、任意の深さの孔食に対する再不動態化電位を測定することがむずかしいうえ、孔食の再不動態化電位を明確に判断しにくい場合がある。

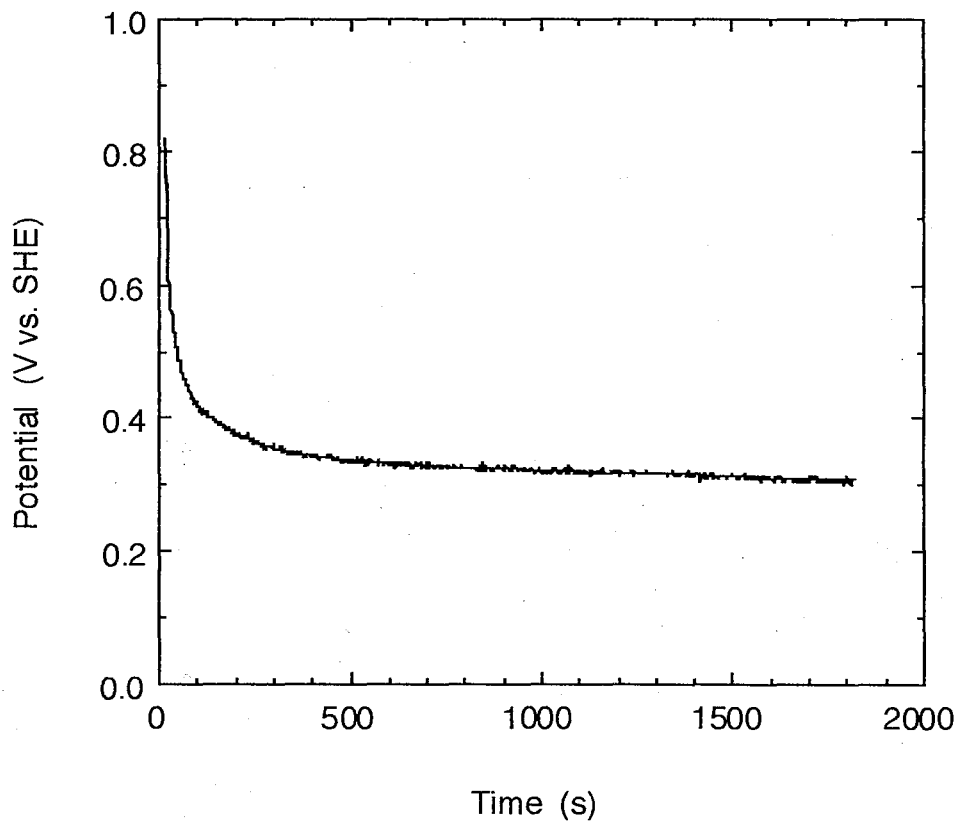


Fig.4-2 Typical variation of corrosion potential of type 304 stainless steel with growth of pits in in 0.5 M FeCl_3 + 0.001 M FeSO_4 + 0.5 M H_2SO_4 solution at 298 K.

4. 3. 2 電位応答法

4. 3. 2. 1 孔食の予備成長

任意の成長度合い（ここでは深さに注目する）の孔食の再不動態化挙動を評価するにあたり、予め任意の深さの孔食を成長させておく必要がある。Fig. 4-2 は、298K の $0.5\text{MFeCl}_3+0.001\text{MFeSO}_4+0.5\text{MH}_2\text{SO}_4$ 溶液に SUS304 ステンレス鋼を浸漬したときの典型的な電位変化を示している。電位はなだらかに卑化するが、急激な電位変動はなく、この条件下では完全な再不動態化は起こらないことがわかる。複数

の繰り返し実験から、この溶液中における最大孔食深さの時間変化を測定した結果、Fig. 4-3 に示すように、孔食深さは時間の平方根に比例して大きくなった。すなわち、本実験条件下では、電位の降下が始まる時間として測定できる孔食発生時間から、適当な時間浸漬を続けることで、ほぼ所望の深さの孔食を得ることができる。なお、孔食数は、1個から数個の範囲でばらついたが、最大深さの孔食については、その経時変化に高い再現性が認められた。

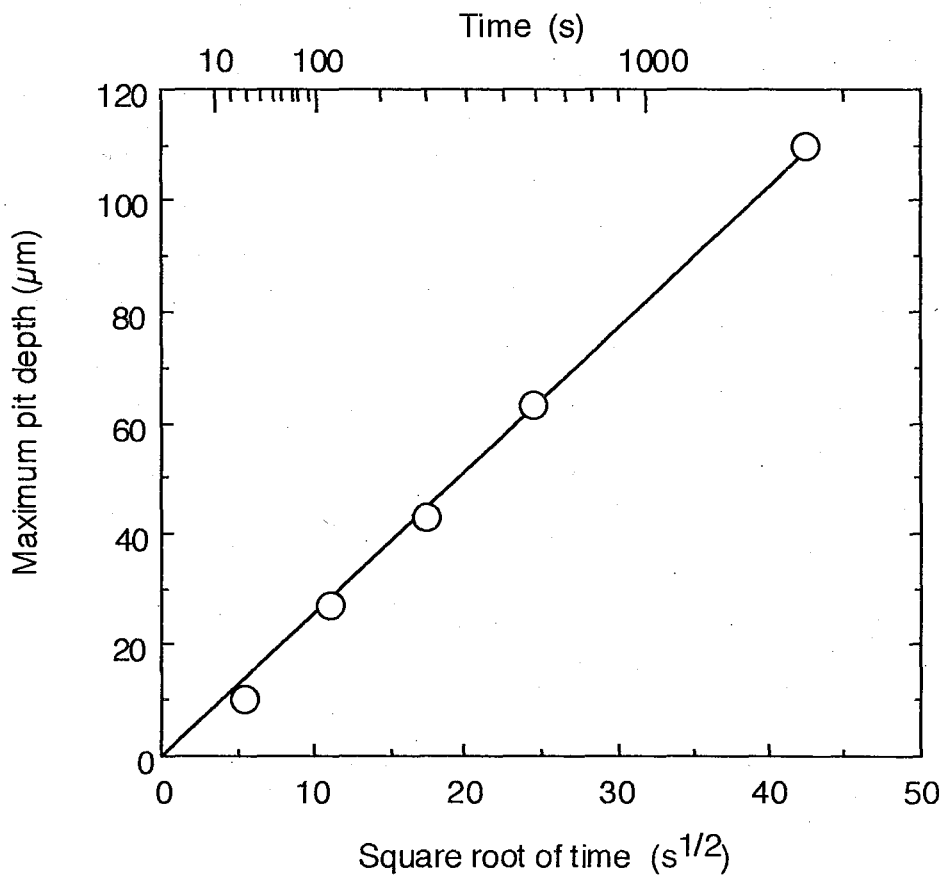


Fig.4-3 Time dependency of the change in maximum pit depth on stainless steel in 0.5 M FeCl₃ + 0.001 M FeSO₄ + 0.5 M H₂SO₄ solution at 298 K.

4. 3. 2. 2 孔食の再不動態化に及ぼす電位と時間の影響

Fig.4-4 は、本試験溶液中開回路下で 300 秒間孔食を成長させ、その後 1500 秒 246mV および 296mV に保持し、再び電位を解放したときの電位応答の例を示している。これらの実験にはそれぞれ別の試験片を使用しているため、発生する孔食数は実験ごとに 1 から数個の範囲でばらついている。複数の孔食が生じている場合で

も、電位応答は最も再不動態化しにくい孔食すなわち最も深い孔食の再不動態化挙動によって支配されるものと考えた。この場合は、300 秒の予備成長時間中に約 35 μm の孔食が生じた。電位規制後の典型的な電位応答は Fig.4-4 に示すように 2 通りあり、解放後電位が貴に回復する場合(Fig.4-4-b) と、回復せず、電位規制以前の腐食電位のほぼ延長上にある場合 (Fig.4-4-a) があつた。Fig.4-4-b の場合、試験後の最大孔食深さは 39 μm であり、ほとんど成長していなかった。一方 Fig.4-4-a の場合、孔食は成長を継続し、最大 130 μm に達していた。これらの結果は、いずれも Fig. 4-2 の結果と矛盾しない。予備成長時間、保持電位および保持時間を種々に変えても、電位規制中に孔食が成長を停止した場合は Fig.4-4-b、成長を継続した場合は Fig. 4-4-a のような電位応答が観察された。

Fig. 4-5 は、予備成長時間 300 秒の孔食 (最大深さ 35 μm) に対し、196mV に種々の時間保持した後の電位応答を示している。Fig.4-4 の結果からは、196mV に十分長い時間保持すれば約 50 μm 以下の孔食がすべて再不動態化することがわかるが、どれだけの時間で再不動態化したかを知ることはできない。Fig.4-5 に示すように、電位応答法を用いれば、196mV において 10 秒で再不動態化することがわかる。

4. 3. 2. 3 孔食の再不動態化に及ぼす予備成長時間の影響

Fig.4-6 は、予備成長時間 3000 秒の孔食 (孔食深さ約 220 μm) に対し、196mV に 120 及び 600 秒保持したときの電位応答の例を示している。この条件では、120 秒では再不動態化できず、600 秒でようやく再不動態化することがわかる。10mV/2 分のステップ速度で測定した Fig.4-1 の往復分極曲線において、200mV 付近で電流が十分低下しきらなかったのは、再不動態化に要する時間がステップ速度より長かったためといえる。なお、分極終了後の試験片には、200 μm を越す深さの孔食が観察されたことから、再不動態化条件は、Fig. 4-5 の例と同程度に厳しかったものと推定される。

これまで述べた方法で、孔食の再不動態化条件を、予備成長時間、保持電位および保持時間の関数と調べた結果をまとめると、Fig. 4-7 のようになった。縦軸は再不動態化に必要な時間を表しており、予備成長時間 (孔食深さ) と電位に依存する。すなわち、同じ電位であれば孔食が深いほど再不動態化に時間がかかり、同じ深さであれば電位が卑なほど再不動態化に必要な時間は短くなる。しかし、電位に対しては無限に再不動態化に要する時間が短くなるわけではなく、孔食深さに応じ、再不動態化に必要な最小時間が存在する。これは孔食が深くなるほど大きくなる。ま

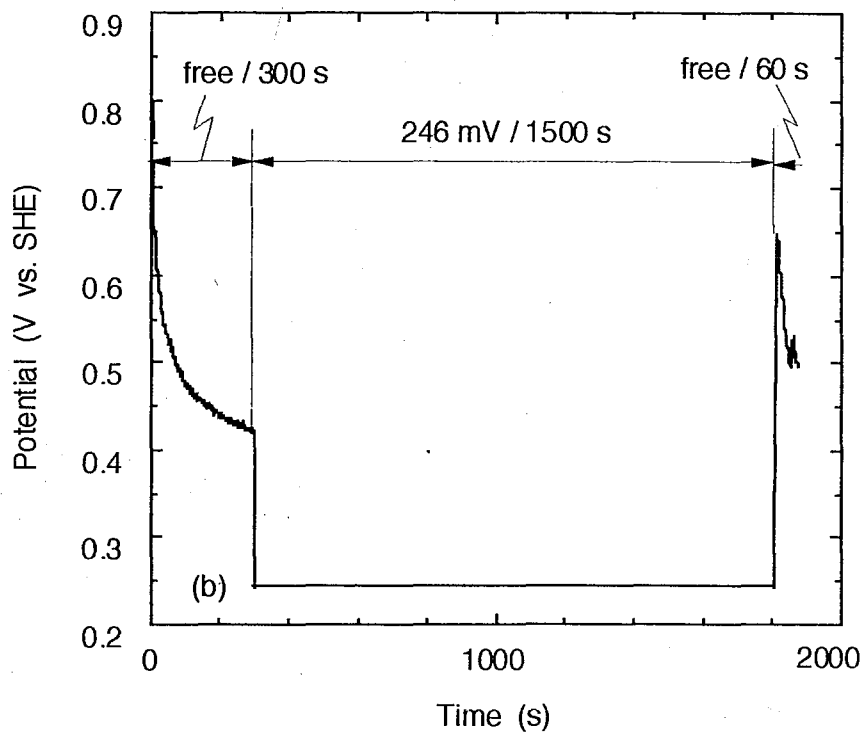
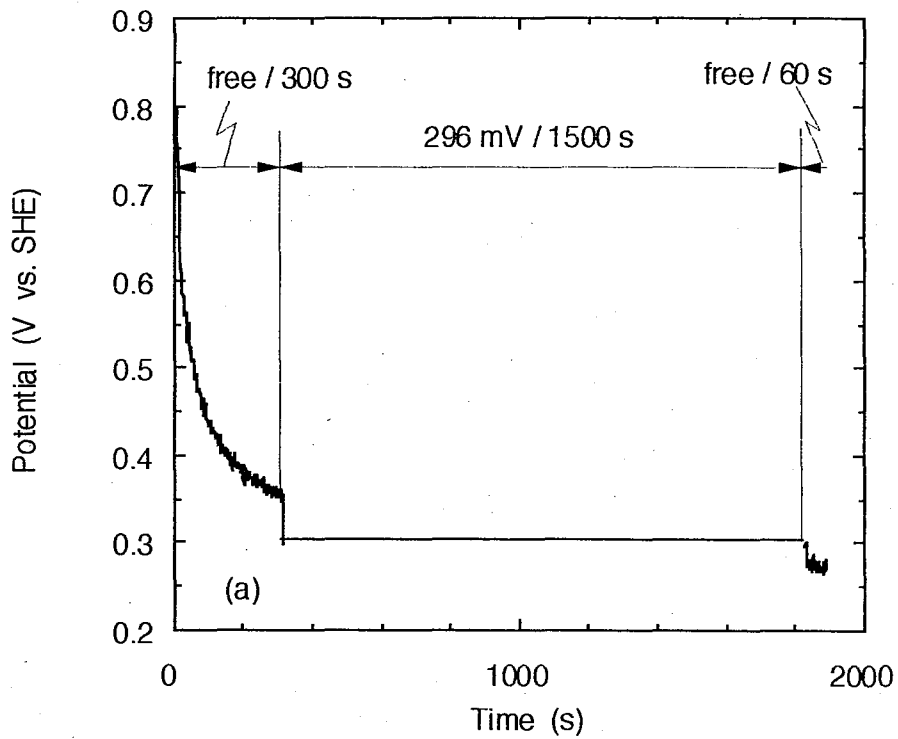


Fig. 4-4 The potential response after 1500 sec of potential control at (a) 296 mV and (b) 246 mV for stainless steel with pits grown for 300 sec under open circuit condition in 0.5 M FeCl₃ + 0.001 M FeSO₄ + 0.5 M H₂SO₄ solution at 298 K.

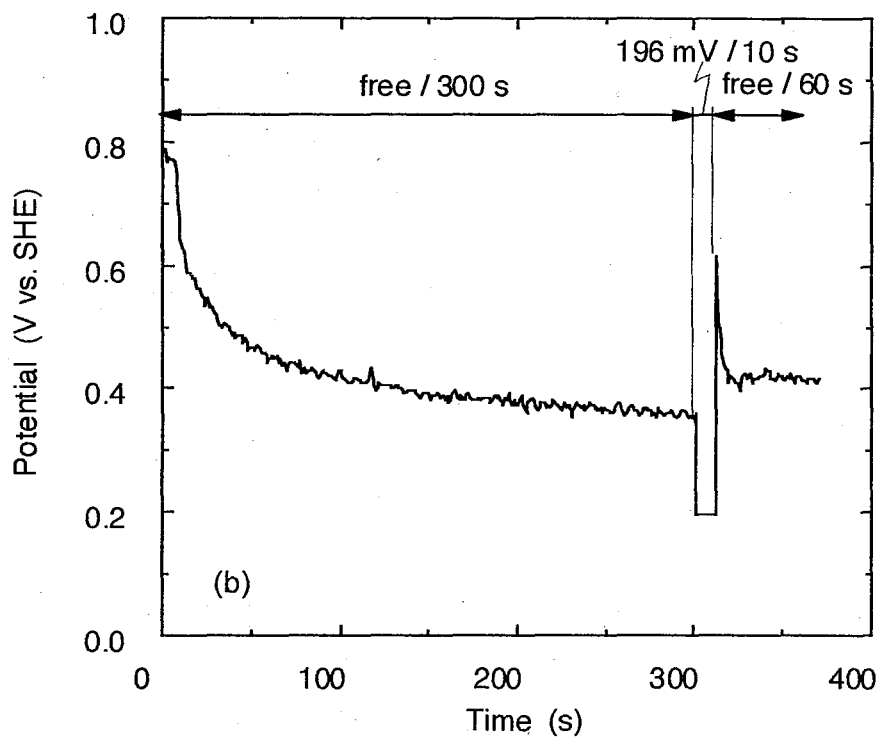
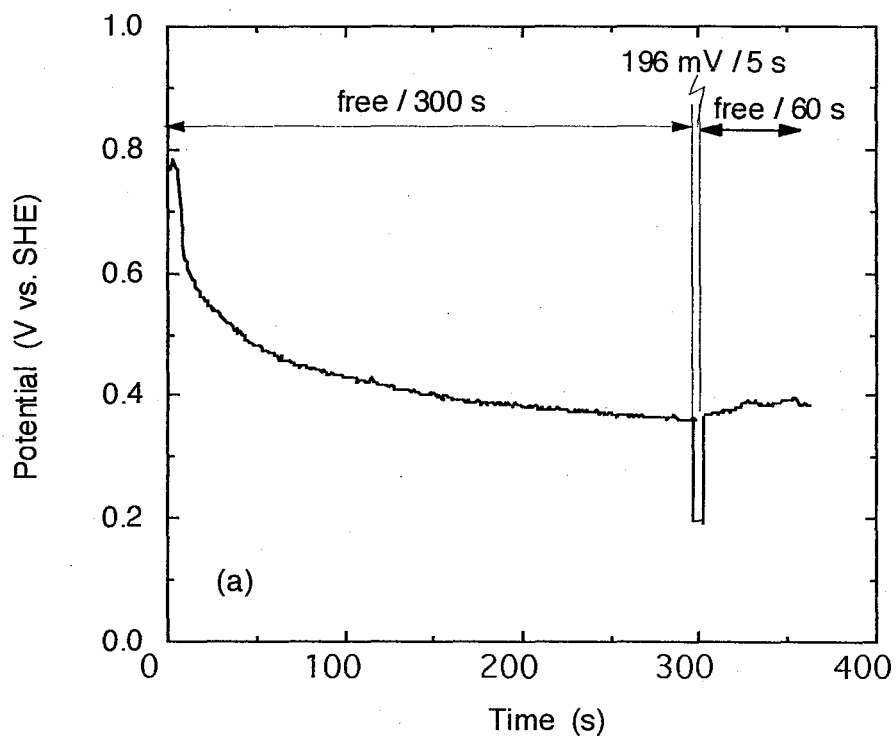


Fig.4-5 The potential response after potential control at 196 mV for (a) 5 sec and (b) 10 sec for stainless steel with pits grown for 300 sec under open circuit condition in 0.5 M FeCl_3 + 0.001 M FeSO_4 + 0.5 M H_2SO_4 solution at 298 K.

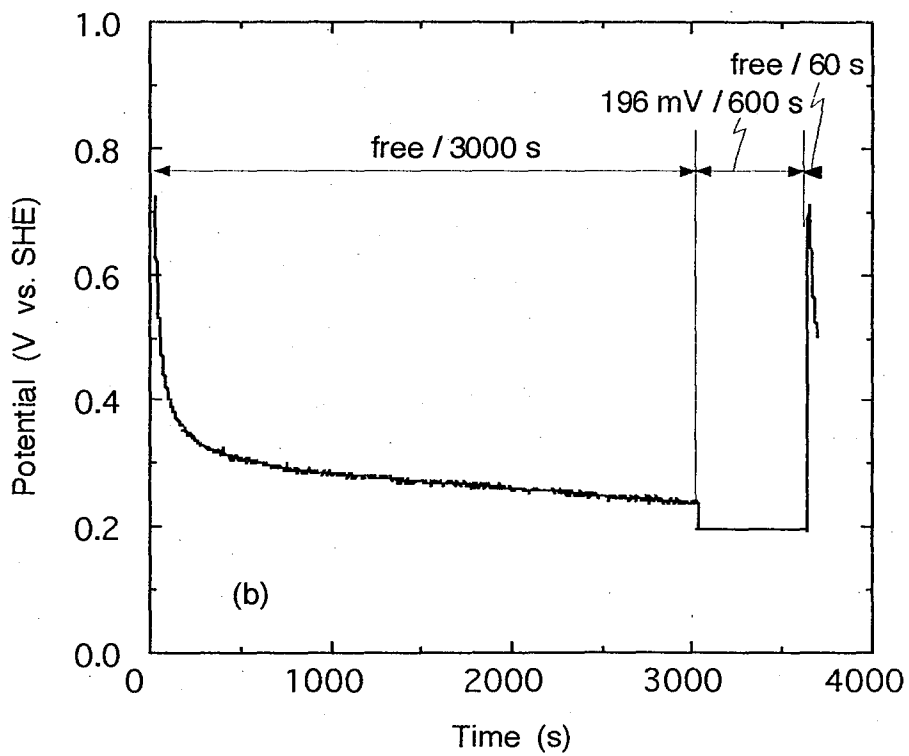
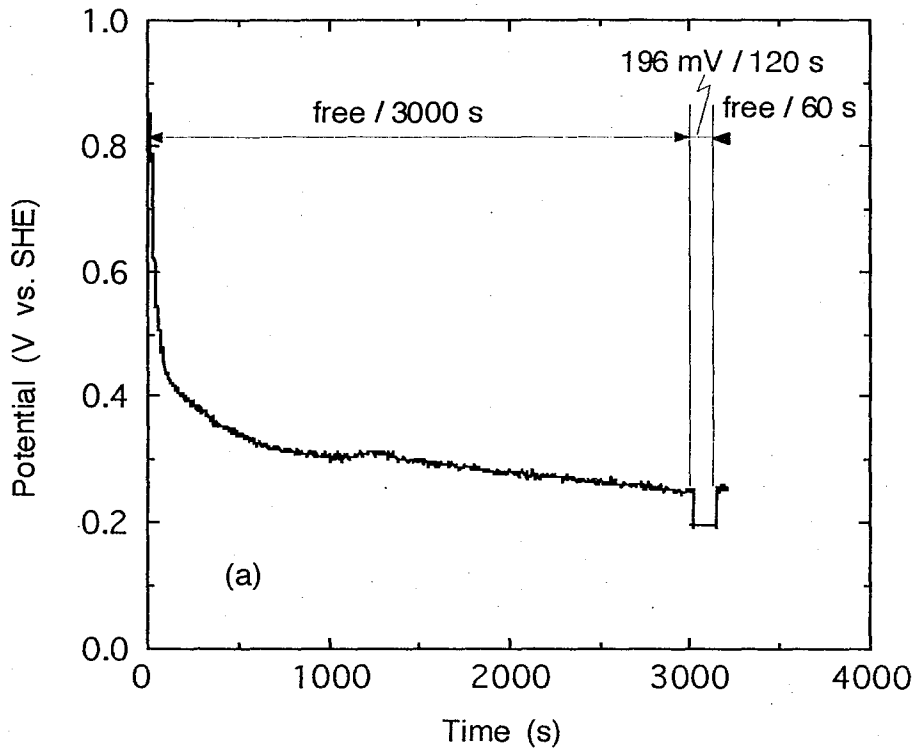


Fig.4-6 The potential response after potential control at 196 mV for (a) 120 sec and (b) 600 sec for stainless steel with pits grown for 3000 sec under open circuit condition in 0.5 M FeCl_3 + 0.001 M FeSO_4 + 0.5 M H_2SO_4 solution at 298 K.

た、電位が貴になるほど再不動態化時間は長くなり、ある電位以上では無限大になる（すなわち再不動態化しない）。この電位は、準定常的に測定される再不動態化電位であるといえる。

このように本法を用いれば、孔食の再不動態化挙動を、成長深さ、制御電位および制御時間の関数として測定することが可能であり、きわめて有用な手法であるといえる。

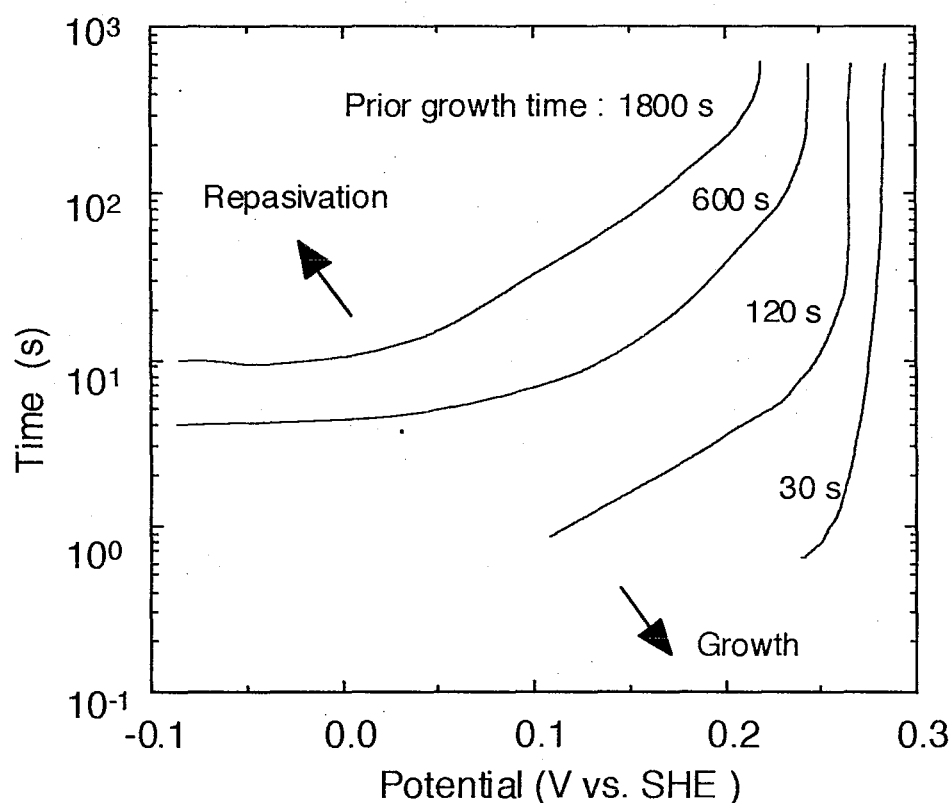


Fig. 4-7 Repassivation conditions for pits grown to various extents in 0.5 M FeCl₃ + 0.001 M FeSO₄ + 0.5M H₂SO₄ solution at 298 K. Each line shows the time required for repassivation as functions of potential and prior growth time.

4. 3. 2. 4 孔食の再不動態化に及ぼすかき混ぜおよび超音波照射の影響

Fig. 4-8 から 4-10 に、それぞれかき混ぜなし、マグネチックスターラーによるかき混ぜあり、および超音波照射ありの各条件下で、600 秒予備成長させた孔食に対し、196mV に 30 秒または 60 秒保持してから電位を解放したときの電位応答を示している。いずれの場合も 30 秒では再不動態化しなかったが 60 秒では再不動態化した。また 600 秒間の孔食成長期間における孔食深さにもほとんど差がみられなかった。これらのことから、孔食の成長および再不動態化は、かき混ぜ等によってほとんど影響されないことがわかった。

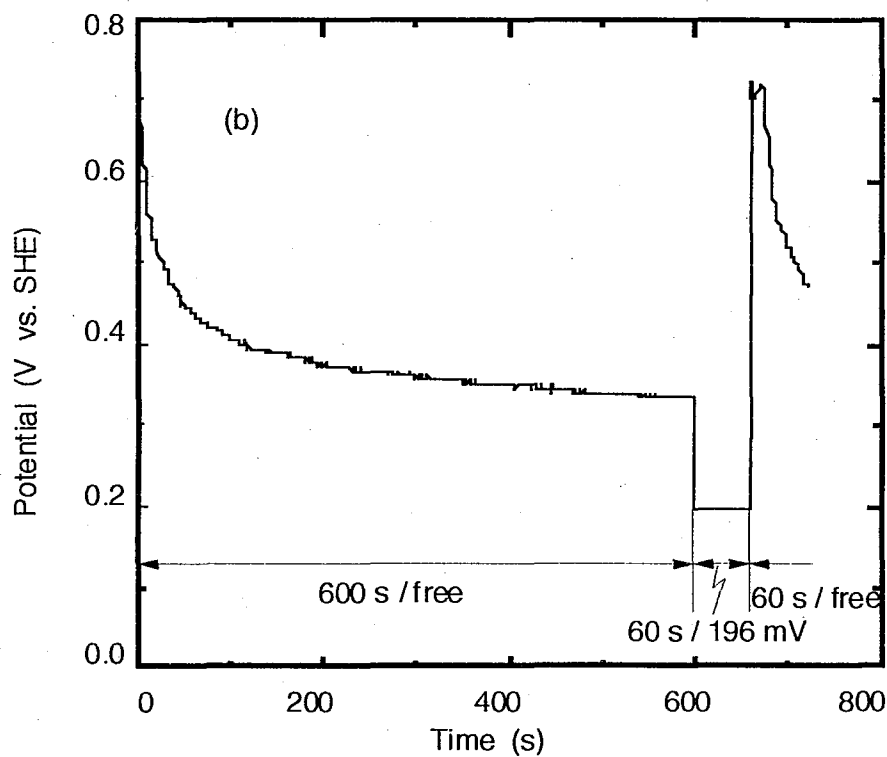
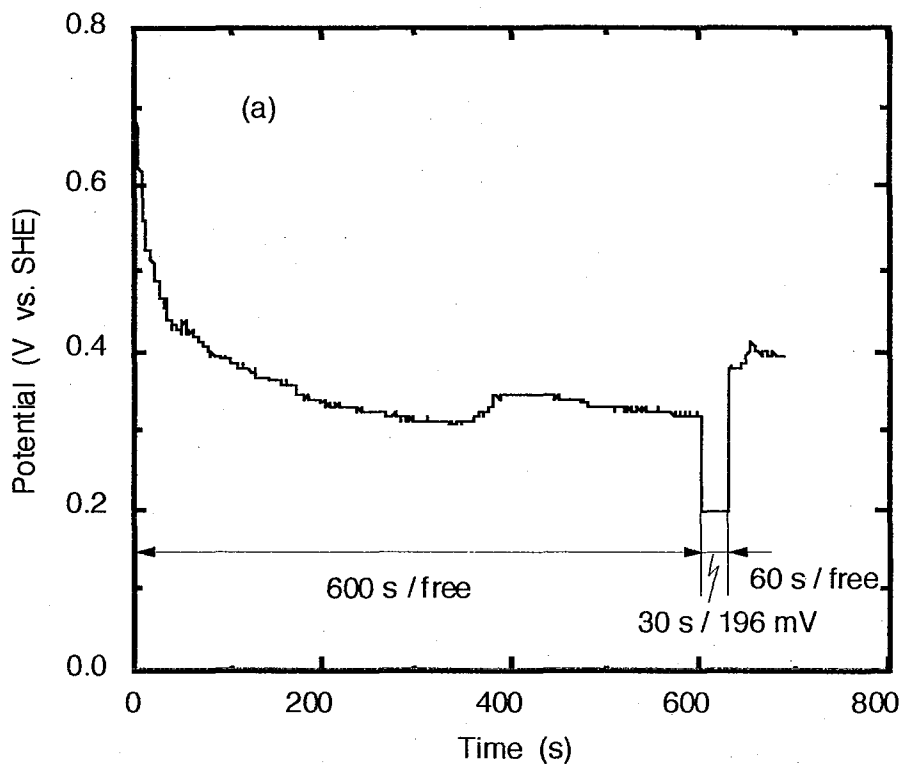


Fig.4-8 The potential response after potential control at 196 mV for (a) 30 sec and (b) 60 sec for stainless steel with pits grown for 3000 sec under open circuit condition in 0.5 M FeCl_3 + 0.001 M FeSO_4 + 0.5 M H_2SO_4 solution at 298 K.

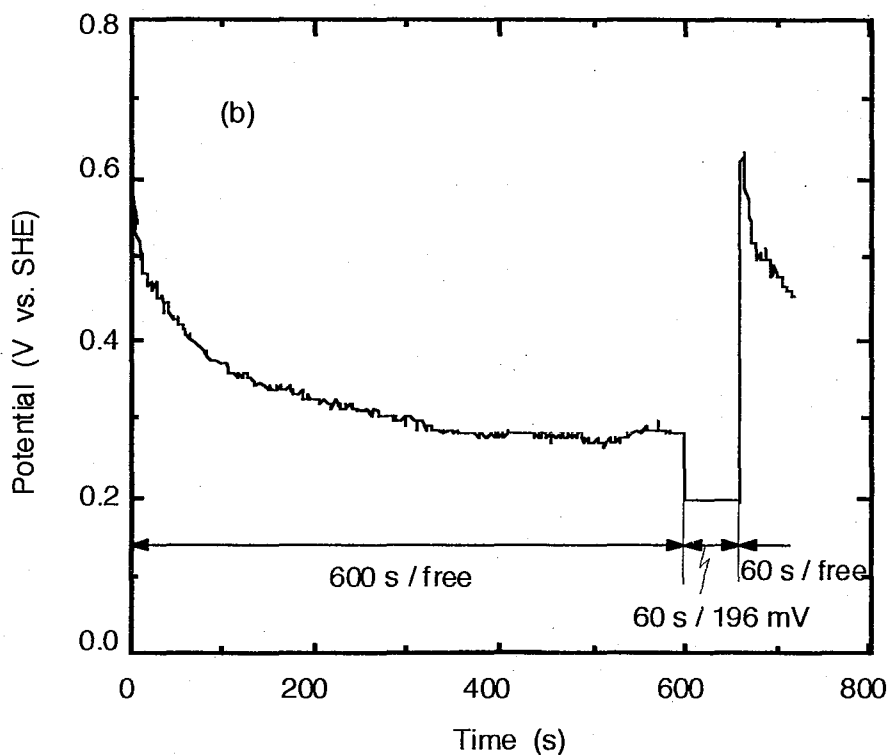
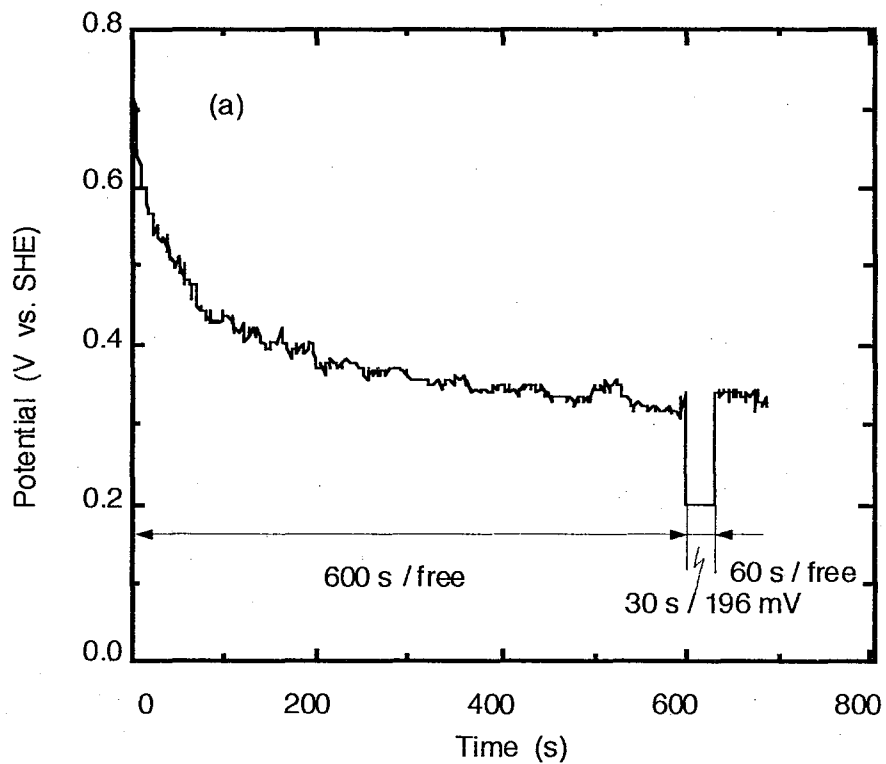


Fig. 4-9 The potential response after potential control at 196 mV for (a) 30 sec and (b) 60 sec for stainless steel with pits grown for 600 sec under open circuit condition in 0.5 M FeCl_3 + 0.001 M FeSO_4 + 0.5 M H_2SO_4 solution with agitation at 298 K.

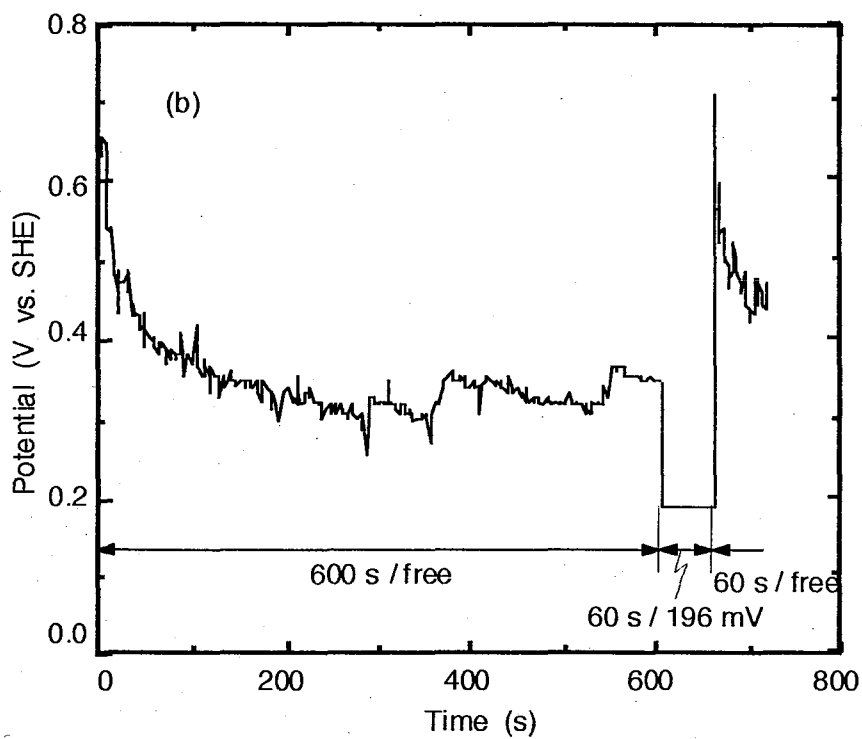
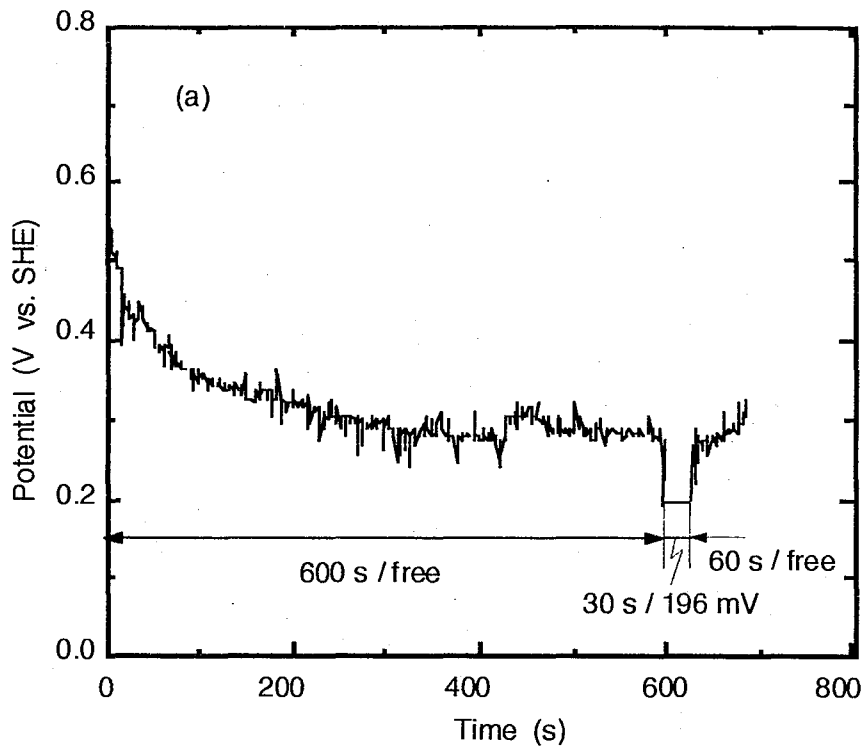


Fig. 4-10 The potential response after potential control at 196 mV for (a) 30 sec and (b) 60 sec for stainless steel with pits grown for 600 sec under open circuit condition in 0.5 M FeCl_3 + 0.001 M FeSO_4 + 0.5 M H_2SO_4 solution with ultrasonic radiation at 298 K.

4. 4 結言

孔食の再不動態化挙動は通常往復分極曲線によって検討されるが、硫酸酸性塩化鉄(III)水溶液中における SUS304 ステンレス鋼の孔食の再不動態化挙動を調べる目的で、孔食深さ分布解析および電位応答測定法を提案し、得られる知見を比較した。

1) 往復分極曲線の測定では、再不動態化時の孔食深さを規制するのが難しいうえ、本研究のような溶液条件では、電位送り速度の関係で再不動態化を的確にとらえられない場合がある。

2) 自由腐食下で孔食を成長させた後、一定時間電位を規制して電位を再び解放すると、電位規制の間に孔食が成長を継続したか再不動態化したかを反映する2種類の電位応答が得られる。これより、孔食の再不動態化挙動を、成長度合い、電位および時間の関数として調べることが可能である。

3) 電位応答法で調べた孔食の成長および再不動態化挙動は、溶液かき混ぜおよび超音波洗浄の影響をほとんど受けなかった。

文献

- 1) 今井八郎：金属表面技術，39，2(1988)。
- 2) 辻川茂男，久松敬久：防食技術，29，37 (1980)。
- 3) 辻川茂男，広瀬幸雄，岡山伸，久松敬久：防食技術，32，707 (1983)。
- 4) 辻川茂男，張恒，久松敬久：防食技術，32，149 (1983)。
- 5) 辻川茂男，柏瀬正晴，玉置克臣，久松敬久：防食技術，30，62 (1981)。
- 6) B. E. Wilde : "Localized Corrosion" ed. by R. W. Staehle, B F. Brown, J. Kruger, A. Agrawal, NACE (1974) pp.342.
- 7) 久松敬久：防食技術，21，503 (1972)。
- 8) 吉井紹泰，久松敬久：日本金属学会誌，36，750 (1972)。
- 9) H. Yashiro, K. Tanno : *Corros. Sci.*, 31, 485 (1990)。
- 10) 八代 仁，腰山信一，丹野和夫：材料と環境，40，8 (1991)。
- 11) 八代 仁，野呂瓦，丹野和夫：材料と環境，43，422 (1994)。
- 12) 辻川茂男，張恒，久松敬久：32，97 (1983)。
- 13) 篠原正，辻川茂男，久松敬久，高野太刀雄，岡村弘之：防食技術，31，650 (1982)。

5. 人工カソードによる孔食発生・成長・再不動態化の検討

5. 1 緒言

金属材料の孔食は、1) ポテンシオスタットを使用した分極曲線の測定、および2) 適当な酸化剤を含む溶液中での浸漬試験、のどちらかによって評価されることが多い。1) の場合、電位と電流を測定することができるのに対し、2) の試験では電流は外部回路で測定することはできず、電位を測定することができるのみである。これらふたつのほかにも定電流分極法なども使われることがあるが、特殊な手法である。ポテンシオスタットを利用する分極試験は、電流が測定できるので、孔食の成長挙動を評価するのに有用であるが、定電位分極という状態は、現実の自然腐食の条件に必ずしも一致するとはいえない。すなわち、多くの腐食系では、金属の腐食電位は孔食の成長とともに変動し、カソード分極特性次第では孔食の再不動態化電位以下にまで電位が卑化して孔食が再不動態化することもある。ポテンシオスタットは理想非分極性電極として機能するので、孔食発生段階までを論ずるには適しているが、成長段階の評価法としては不十分である。したがって、孔食の発生・成長・再不動態化に伴って電位が変動するような自然腐食下での材料の寿命を評価するためには、電位変動系での孔食の成長・再不動態化を評価する必要があるが、2) のような浸漬試験では、電位変動は観察できても電流が測定できないため、速度論的評価のためには、孔食深さや溶解量を時間の関数として測定する必要がある。また、浸漬試験では、必ず酸化剤を含む溶液を調製する必要があり、酸化剤の種類によっては、手軽に実施できないこともある。最終的には、現場での腐食試験が必要だとしても、酸化剤という試薬を使わずにほぼ同様の孔食評価が実験室できれば、非常に有用な手法になると期待される。

このような背景から、本研究では、ポテンシオスタットを人工カソードとして利用することを発案した。すなわち、任意のカソード分極特性を予めコンピュータに入力し、この特性にしたがって試験片の電位を規制すれば、流れる電流に応答して電位が変動する系を作ることができる。カソード分極特性は、コンピュータ上で任意に決められるので、調製が困難な酸化剤の特性でもように模擬できる。本報では、第一例として鉄(III)イオンを酸化剤とする系を取り上げ、このカソード分極特性をコンピュータで模擬することで人工カソードを構成した。さらに人工カソードによる孔食試験と、浸漬試験における孔食試験での電位変動および孔食深さの経時

変化を比較検討した。

5. 2 実験方法

5. 2. 1 試験片

厚さ 2mm の市販の SUS304 ステンレス鋼を 10×10mm に切断し、エメリー紙 #6/0 番まで乾式研磨し、アセトン、メタノールおよび蒸留水の順に 5 分間ずつ超音波洗浄をした。次に沸騰した 2M HNO₃ 中で 10 分間不動態化処理を行った後、試験面 0.283cm² を残して塩化ビニールテープ(厚さ 100 μm) で被覆して PTFE 製のホルダーに固定した。ここで、不動態化処理は試験面と塩化ビニールテープの際に隙間腐食が発生するのを防ぐための処理である。試験片の化学組成の分析値は以下の通りである。18.18 Cr, 9.05 Ni, 0.043 C, 1.02 Mn, 0.65 Si, 0.032 P, 0.002 S, 0.16 Mo, 0.15 Cu (wt %)

5. 2. 2 浸漬試験

試験溶液を 60cm³ 満たした内容積 100cm³ のパイレックス製ビーカー型セルを 298K の恒温槽に入れ、飽和カロメル参照電極(SCE)、白金対極および試験片をセットした。試験片は硝酸処理してあるのでこの状態では直ちに孔食は生じない。そこで、孔食発生を促進するため 0mV(vs.SCE) に約 2 秒間分極した。この操作により、ほとんどの場合孔食が 1~数個程度発生した。

5. 2. 3 短絡試験

以前に報告した装置を用いて、試験片を 298 K の 1.5 M NaCl + 0.5 M H₂SO₄ 溶液(空気飽和)に、対極(試験片と同面積の SUS316 鋼)を 298 K の x M FeCl₃ + (0.002 x) M FeSO₄ + 0.5 M H₂SO₄ + (0.5 -x) M NaCl 溶液 (空気飽和) に浸し、塩橋を介して所定時間短絡した。短絡電流を無抵抗電流計を用いて、試験片の電位をエレクトロメータを用いて SCE に対して測定した

5. 2. 4 人工カソードによる孔食試験

298 K の 0.5 M H₂SO₄ + 1.5 M NaCl 溶液 (空気飽和) 約 100cm³ に、試験片、飽和カロメル参照電極 (SCE) および Pt 対極を浸漬し、試験片の電位をコンピュータ制御されたポテンショスタットを用いて制御した。制御プログラムの概要を Fig. 5-1 にフローチャートで示す。プログラムには、予め測定したステンレス鋼上での

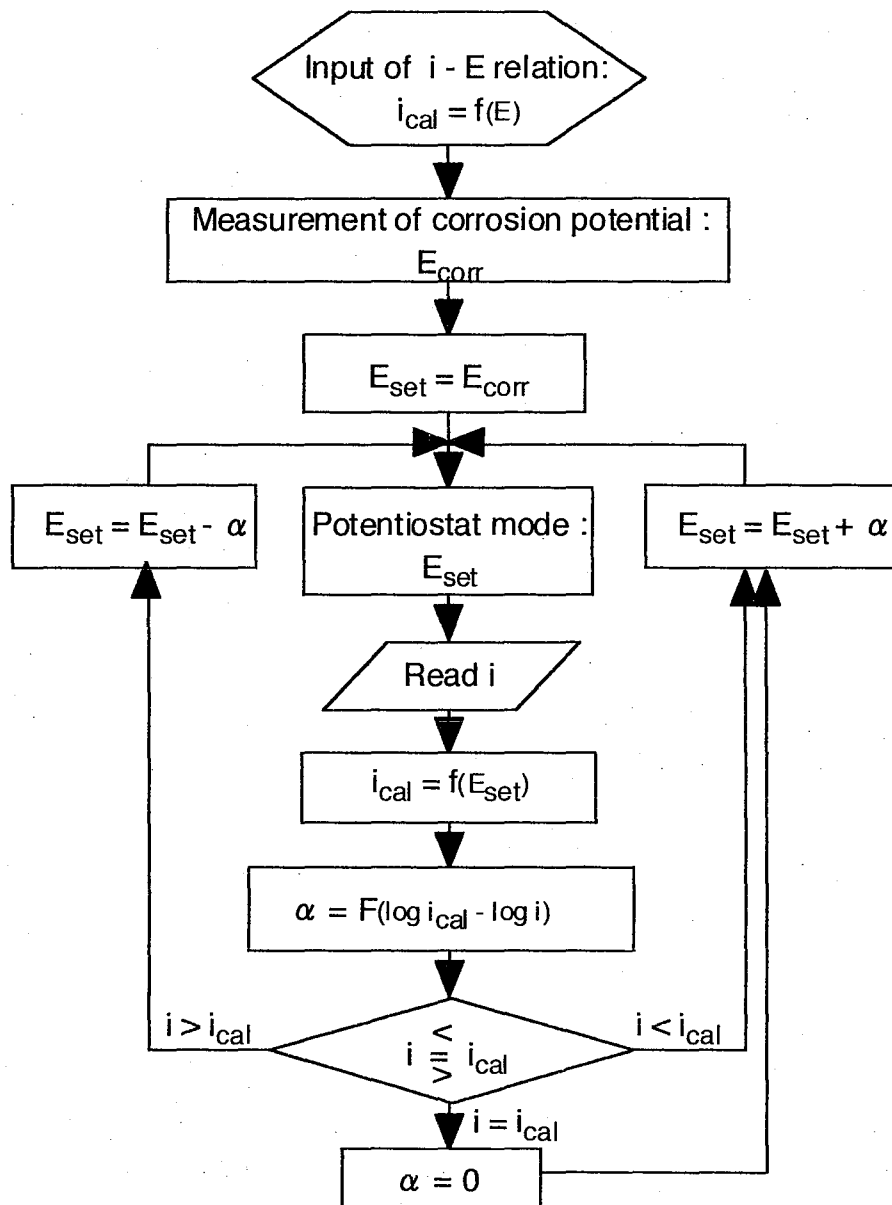


Fig. 5-1 The flow chart of the program for control of potentiostat.

Fe³⁺のカソード分極特性 ($i = f(E)$) が入力されており、定電位制御状態で測定される電流と電位の関係が、入力されているカソード分極曲線の $i - E$ 関係と一致するようにコンピュータが常に電位を変動させるようになっている。ポテンシostatは東方技研製ポテンシostat 2000 を使い、パーソナルコンピュータと GPIB インターフェイスを通して制御した。サンプリングレートは 160ms^{-1} である。

5. 3 結果と考察

Fig. 5-2 は、種々の濃度の Fe^{3+} を含む溶液中に浸漬した試験片の腐食電位の経時変化の例を示している。なお、時間は試験片上に孔食が発生し、電位が急激に低下し始めた時間を $t=0$ にとっており、孔食が最不動態化して再び電位が貴に回復するまでの様子を抜き出して比較している。先に報告したように、0.5 M の Fe^{3+} は 300 秒間（実際はさらに長時間まで）孔食は安定に成長し続けるが、0.005 M では 120 秒程度で、0.001 M では 60 秒程度で再不動態化した。試験後の孔食の最大深さは、0.5、0.005 および 0.001 M でそれぞれ約 50、23 および $10\ \mu\text{m}$ であった。0.005 および 0.001 M の溶液中では、試験時間をのばしても孔食数は増加するが最大孔食深さはほとんど変化しなかった。孔食が発生してから再不動態化するまでの時間には分布があったが、隙間腐食や孔食の合体がないかぎり、Fig. 5-2 に示した例より著しく長くなることはなかった。

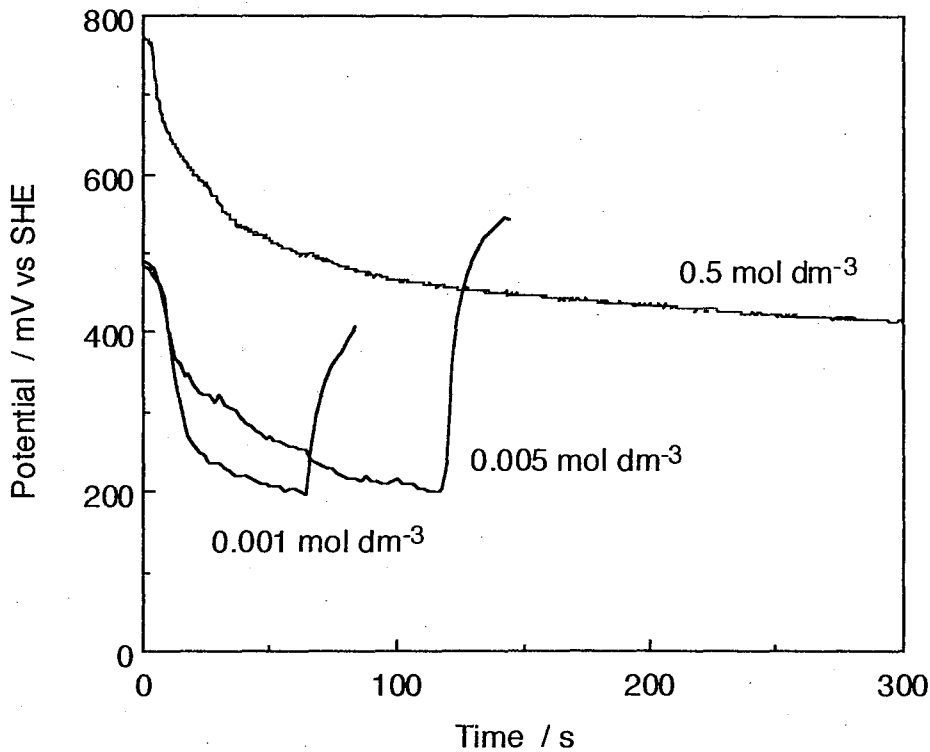


Fig. 5-2 Typical variation of corrosion potential of type 304 stainless steel exposed into $x\ \text{M}\ \text{FeCl}_3 + 0.002x\ \text{M}\ \text{FeSO}_4 + 0.5\ \text{M}\ \text{H}_2\text{SO}_4 + (1.5 - 3x)\ \text{NaCl}$ solutions at 298 K.

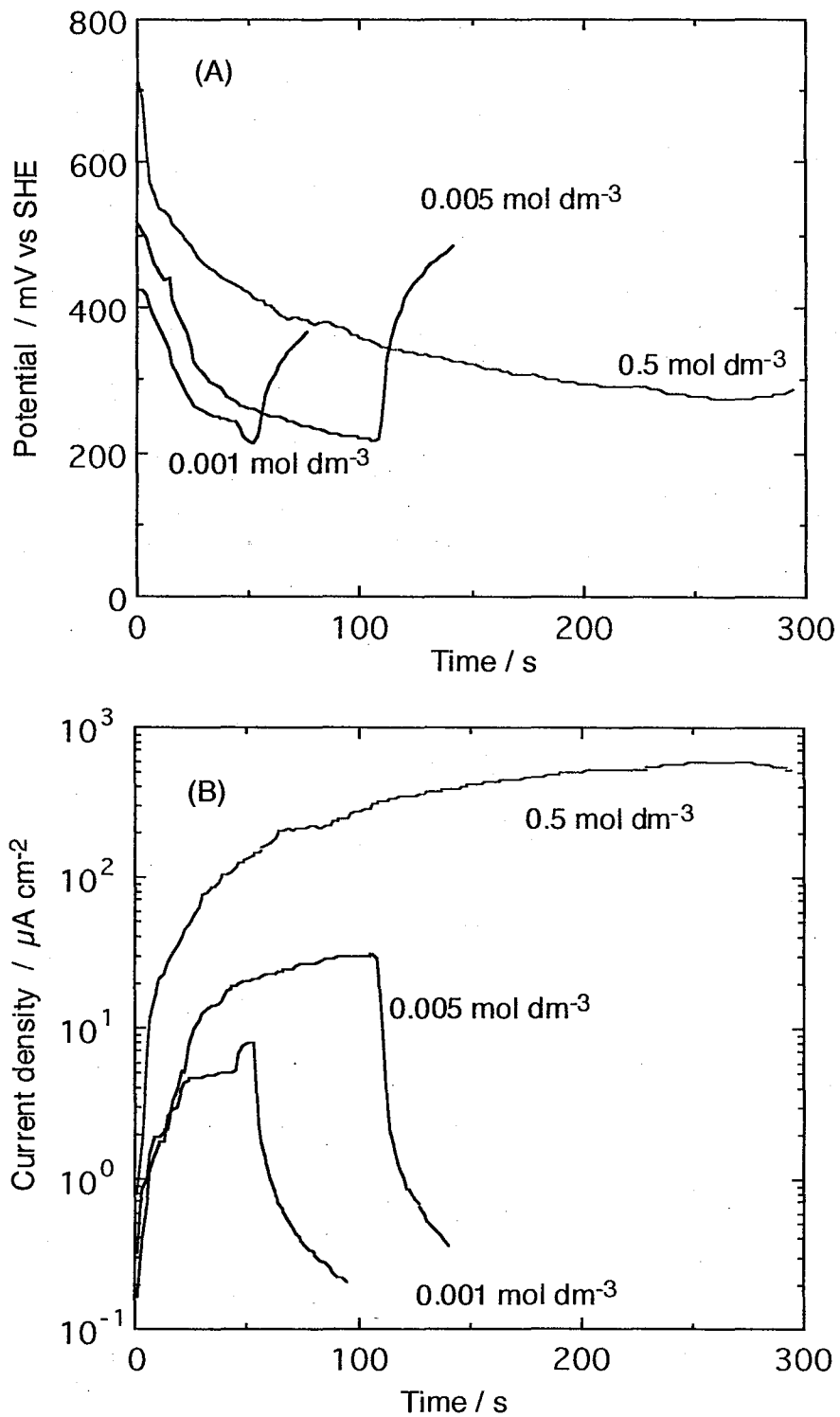


Fig. 5-3 Variation of potential (A) and anodic current (B) for type 304 stainless steel in 1.5M NaCl + 0.5M H_2SO_4 solution galvanically coupled with type 316 stainless steel in x M FeCl_3 + 2×10^{-3} M FeSO_4 + 0.5M H_2SO_4 + (1.5 - 3x) M NaCl solution at 298 K.

Fig. 5-3 は、SUS316 ステンレス鋼を Fe^{3+} を含む溶液に、SUS304 ステンレス鋼試験片は Fe^{3+} を含まない溶液に浸し、両者を短絡したときの電位と短絡電流の経時変化を示している。短絡試験における電位の経時変化は、浸漬試験におけるそれとよく類似した。0.5 M における電位降下が Fig. 5-3 においてやや急であるが、これは発生した孔食数の差に起因する。Fig. 5-2 では電流が測定できないのに対し、Fig. 5-3 では電流が測定できることが大きな特徴である。300 秒試験後、顕微鏡で測定した孔食による溶解体積の総和に相当する電気量は、実際の短絡電流の電気量とほぼ一致した。

Fig. 5-4 は種々の濃度の Fe^{3+} を含む溶液中で SUS304 ステンレス鋼上で測定したカソード分極曲線である。Fig. 5-2 および 5-3 において腐食電位が変動した範囲は、Fig. 5-4 においてほぼターフェル領域内にあることがわかる。なお、Fig. 5-3 で測定した電流密度と電位の関係を、Fig. 5-4 の分極曲線に重ね合わせると、両者はよく一致した。

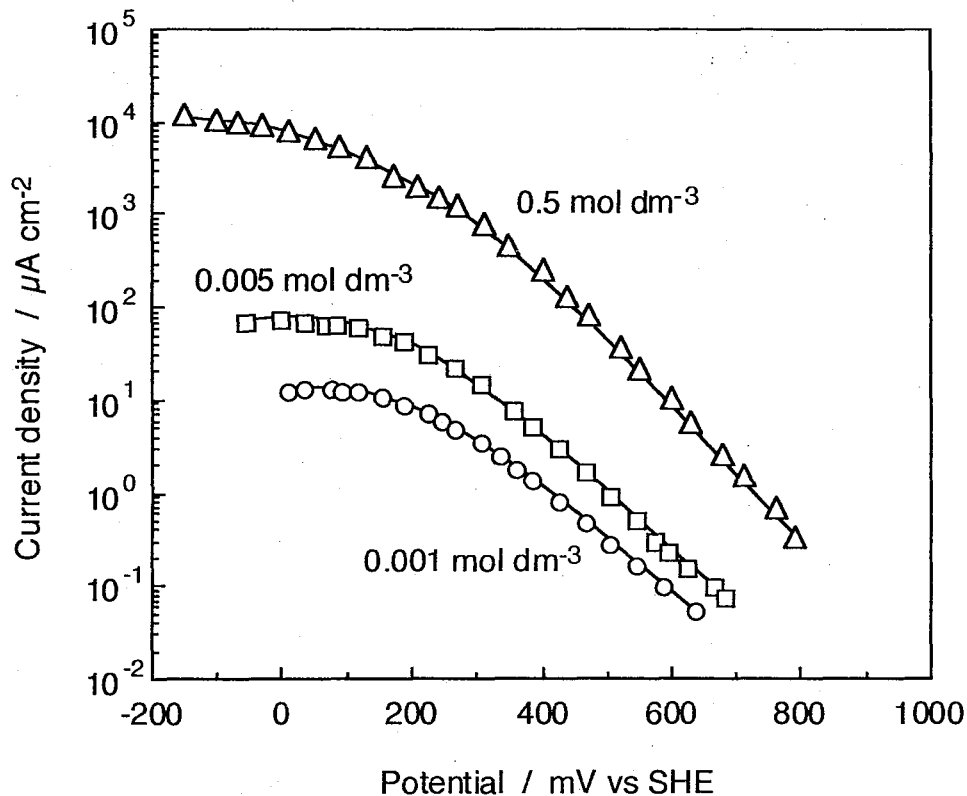


Fig. 5-4 Cathodic polarization curves on passivated stainless steel in x M FeCl_3 + $0.002x$ M FeSO_4 + $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ + $(1.5 - 3x)$ NaCl solutions at 298 K. Scan rate : 40 mV min^{-1} .

Fig. 5-5 は Fe^{3+} を含まない溶液中で、Fig. 5-1 に示したフローチャートに従ってコンピュータ制御したポテンシostatを仮想的な Fe^{3+} として作用させておこなった孔食試験で観察された電位と電流の経時変化を示している。この場合、ポテンシostatによる制御電位は、孔食の成長に伴う電流の増加とともに Fig. 5-4 の関係を満たすように卑にシフトいく。電位がさらに卑になって再不動態化の条件を満たすと孔食は成長を停止し、電流は急減する。これに合わせて電位は再び貴にシフトされる。この実験において、孔食発生から再不動態化までの成長時間は、浸漬試験や短絡試験で観察された場合とほぼ同じであった。また、短絡試験の場合と同様に、顕微鏡観察に基づく溶解体積の総和に相当する電気量と、測定電流の電気量とはいずれもほぼ一致した。

Fig. 5-6 には、 Fe^{3+} 濃度が 0.005M における 2 種類の孔食試験で生じた孔食の SEM 写真を示す。いずれの条件で生じた孔食も、ほぼ同程度の大きさまで成長して再不動態化したことがわかる。Table 5-1 は、Fig. 5-5 で測定された電流の積分値として求めた全電気量と実験後に測定した孔食体積の電気量換算値を示す。両者はほぼ一致していることから、測定電流が孔食成長電流に対応していることが示された。

以上の実験結果から、Fig. 5-2 に示した浸漬試験における内部アノード電流が、短絡試験およびコンピュータ制御カソード実験の両者においてほぼ再現されていると結論できる。

Table 5-1 The maximum pit depth after 300 s polarization simulating various concentrations of Fe^{3+} and total charge calculated based on current and total volume of pits.

Designed concn. of Fe^{3+} (mol dm ⁻³)	Maximum pit depth (μm)		Total charge	
			based on current (C)	based on pit volume (C)
0.5	48	(50 [†])	3.6×10^{-2}	3.9×10^{-2}
0.005	19	(23 [†])	9.5×10^{-4}	8.2×10^{-4}
0.001	12	(10 [†])	1.1×10^{-4}	1.0×10^{-4}

[†] The maximum pit depth after 300 s exposure into FeCl_3 solutions.

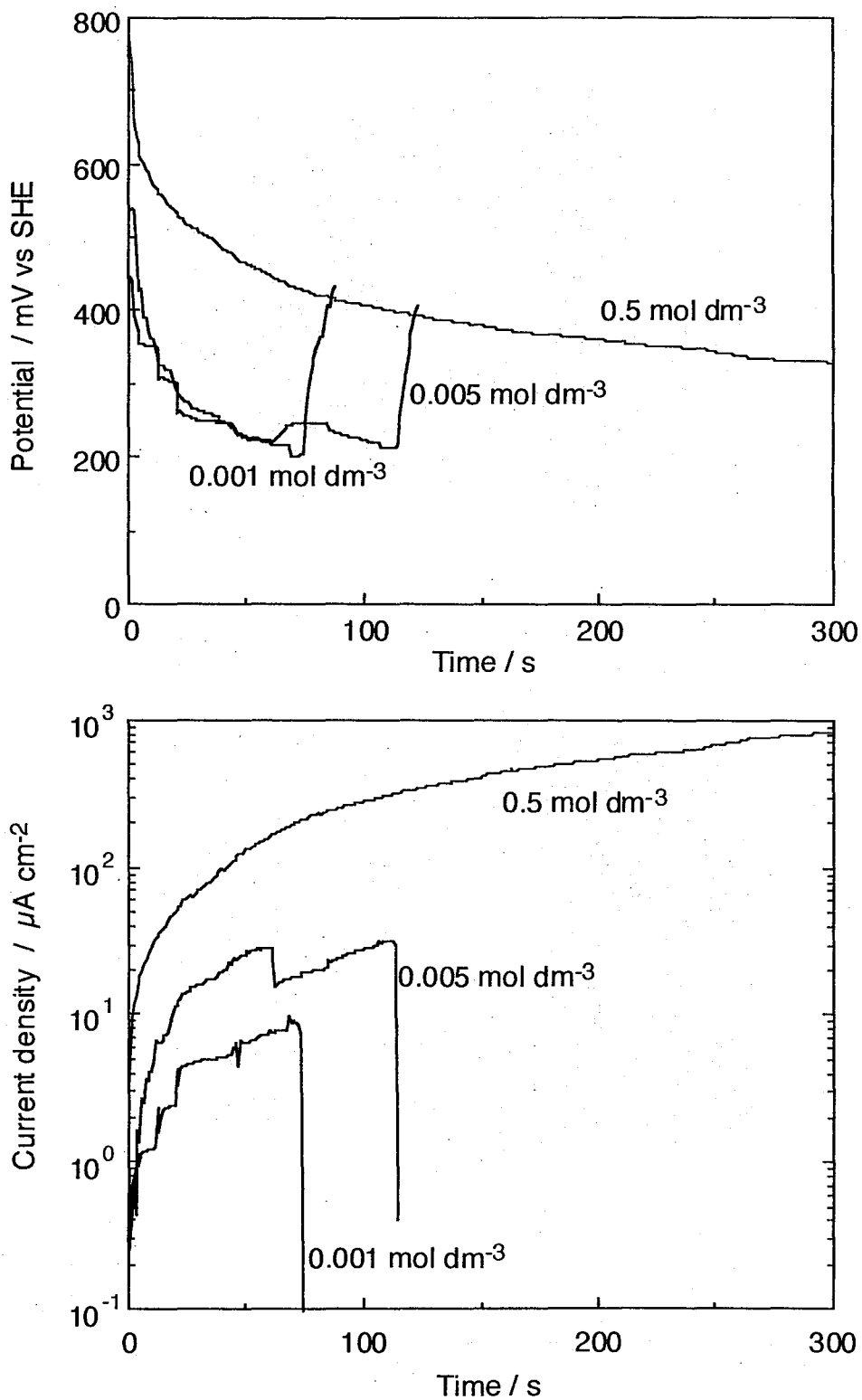
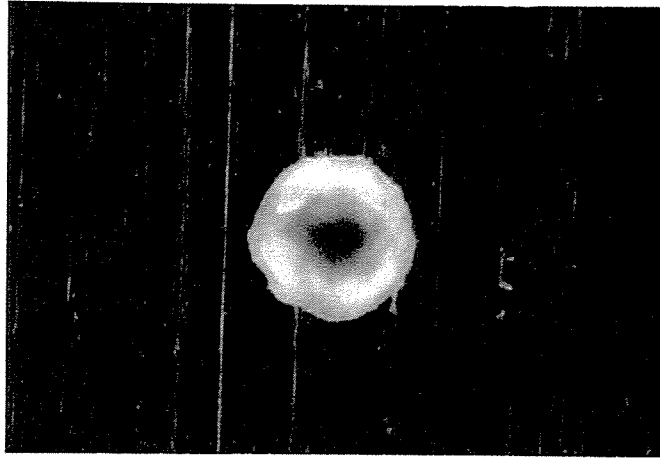
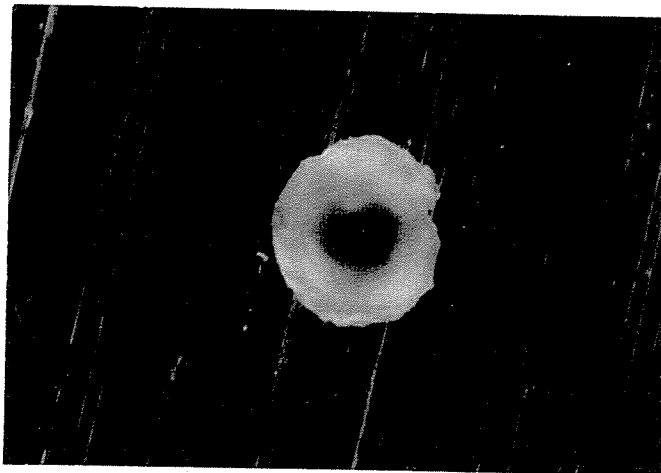


Fig. 5-5 Variation of potential and current density for stainless steel polarized by potentiostat that is controlled to simulate various concentrations of Fe^{3+} ion according to the program shown in Fig. 5-1 at 298 K.



(a)

50 μm



(b)

Fig. 5-6 Photos of pits grown under open circuit condition in 5×10^{-3} M FeCl_3 + 1×10^{-5} M FeSO_4 + 0.5M H_2SO_4 + 1.485 M NaCl solution (a) and under controlled potential condition in 0.5 M H_2SO_4 + 1.5 M NaCl solution (b) at 298 K.

5. 4 結論

- 1) 比較的濃度の高い塩化鉄(III)溶液中では、 0.283cm^2 という小さな電極面積でも孔食は安定して成長を継続するが、 0.005M および 0.001M の溶液中では、孔食発生・成長・再不動態化に伴う電位変動が観察される。
- 2) アノードとカソードとを人為的に分離して短絡することで、孔食発生・成長・再不動態化に伴う電位と電流を同時に測定した。この関係は、ステンレス鋼上の鉄(III)イオンのカソード分極曲線とほぼ重なった。
- 3) ステンレス鋼上における鉄(III)イオンのカソード分極曲線をコンピューターに入力し、この特性に従ってポテンショスタットを制御することで、仮想カソードを実現できた。このコンピューター制御されたポテンショスタットを用いてステンレス鋼を分極すると、孔食発生・成長・再不動態化に伴う電位変動がほぼ再現できた。また、この時の電位-電流の関係は、短絡試験における結果とほぼ一致した。

参考文献

- 1) 久松敬弘、吉井紹泰、日本金属学会誌、34、1207(1970).
- 2) 吉井紹泰、久松敬弘、日本金属学会誌、36、750(1972).
- 3) 八代 仁、千葉俊朗、熊谷直昭、材料と環境'97 講演集、pp.49 (1997).
- 4) 八代 仁、千葉俊朗、熊谷直昭、第 44 回材料と環境討論会講演集、pp.393 (1997).

5. おわりに

これまで孔食に関する研究の多くは、発生過程を扱ったものであり、臨界孔食発生条件の検討などや、孔食発生の確率論的な取り扱いが注目されてきた。これらに比べると孔食成長過程の研究は少なく、再不動態化過程に関する研究例はさらに限られていた。この理由は、孔食のような局部腐食は、発生すると異常な速さで進展することが多く、発生を許容しながら材料を使うという発想がなかったためであろう。しかし、孔食のような局部腐食を全く発生させないためには、高級な材料が要求される場合が多く、そのような材料を選択することが必ずしも最もコストパフォーマンスの高い方法とはいえない場合もある。このため、孔食のような局部腐食発生環境下でも、材料の寿命評価が重要な課題となっている。孔食発生環境下では材料の寿命予測が難しく、統計的な方法に頼らざるを得ないのが現状である。しかし、統計的な方法では、そのパラメーターを得るのに膨大な腐食データが必要な上、環境の変化に対して理論的な予測がつけられないのが現状である。このような理由から、孔食の成長を物理的に記述することが求められるようになった。しかし、このような試みはまだ緒についたばかりであり、さらに系統的な研究が望まれるところである。特に、孔食の成長を論じる場合に、再不動態化過程を考慮しなければ完全なモデルを構築することはできない。

本研究は以上のような観点から、孔食の成長と再不動態化過程を詳細に調べたものである。酸化剤の例としては、鉄(III)イオンを取り上げたのみにとどまったが、孔食の成長および再不動態化過程を検討する上での新しい手法を提案したことは、今後この分野の研究進展に役立つものと信じる。