

論 文

UDC 669.14.018.8 : 620.193.013

ステンレス鋼のすきま腐食におけるすきま内溶液の解析*

小川 洋之**・中田 潮雄***・伊藤 功***

細井 祐三****・岡田 秀弥****

A Compositional Analysis of the Solution within the Crevice
on the Stainless SteelsHiroyuki OGAWA, Michio NAKATA, Isao ITOH
Yūzoh Hosoi, and Hideya OKADA

Synopsis:

A compositional analysis of the solution within the crevice during the nucleation and growth of crevice corrosion in the chloride environments on the stainless steels was performed on the electrochemical simulation.

The experimental results are following:

- (1) Charge passed during electrolysis was in the linear relationship with the concentration of metallic ions in the crevice. No selective dissolution for the alloying elements was observed during electrolysis.
- (2) Chloride ion concentration in the crevice solution has a linear relationship with the metallic ion concentration dissolved into the crevice. Ratio of chloride ion concentration to metallic ion concentration depends on the chloride ion concentration in the environment out of the crevice.
- (3) pH of the crevice solution was dependent on the ratio of chloride ion concentration to metallic ion concentration of the crevice solution and charge passed into the crevice during electrolysis.

1. 緒 言

ステンレス鋼のすきま腐食の発生・成長の電気化学的モデルは、すきま内溶液の pH 低下によつて、すきま内が不動態から活性態に移行し、一方、すきま外は不動態に保持されることによる、活性-不動態セルの形成と考えることができる¹⁾²⁾。

ステンレス鋼の不動態から活性態への移行は、環境条件と、その鋼の合金成分に依存してきまる臨界 pH 値 (Depassivation pH, pH_D) によつて、相対的な表示が可能である³⁾⁴⁾。

実際に、成長しているすきま腐食のすきま内溶液の pH は、そのすきまを構成する鋼の pH_D より低い値が測定されている^{5)~7)}。この値は、熱力学的に計算される値よりかなり低く、その低下機構はクロロ錯体の形成と関連していると考えられている^{8)~11)}。

このように、すきま腐食の発生機構は、すきま内溶液

の液性の変化、特に pH の低下機構と密接な関係がある。

しかし、すきま内溶液の定量的な解析結果は少なく⁸⁾¹²⁾¹³⁾、特に、溶出金属イオン量と濃縮塩素イオン量の関係を定量的に解析した報告はみられない。

本報では、すきま内に濃縮する金属イオン、塩素イオンおよび溶液の pH との関係を求め、さらに、すきま腐食成長過程でのすきま内溶液の pH とすきま部の示す自然電位について検討した結果について述べる。

2. 実験方法

2.1 供試材および試験片形状

供試材の化学成分を Table 1 に示した。試験片はこれらの鋼の冷延板を用いた。

試験片の形状は次の二種類を用いた。一つはすきま内の液性の変化を調べるための既報⁴⁾にのべた形状の人工ピットを有する試験片で、人工ピットがすきまを近似し

* 昭和 52 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 9 月 17 日受付 (Received Sept. 17, 1979)

** 新日本製鉄(株)生産技術研究所 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., 1-1-1 Edamitsu Yawatahigashi-ku Kitakyushu 805)

*** 新日本製鉄(株)光製鉄所 (Hikari Works, Nippon Steel Corp.)

**** 新日本製鉄(株)基礎研究所 工博 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

Table 1. Chemical compositions of the specimens used.

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Ti	Nb
SUS 430	0.064	0.68	0.45	0.019	0.004	—	16.54	—	—	—
19Cr-2Mo	0.008	0.10	0.15	0.021	0.006	—	18.70	1.98	0.34	0.29
SUS 304L	0.028	0.46	1.47	0.020	0.005	11.50	18.51	—	—	—
SUS 316L	0.031	0.68	0.93	0.020	0.004	11.50	16.53	2.20	—	—
SUS 317	0.060	0.70	1.49	0.022	0.006	14.10	18.78	3.62	—	—

ている。他の一つは、自然電位の測定のための、形状は同じで、人工ピットを有していない試験片である。

2.2 試験溶液および測定方法

試験溶液は特級 NaCl と蒸留水を用いて製造した。また、pH の調整は、特級硫酸または塩酸を用いて行った。

すきまは、さきにのべたように、試験片に加工した人工ピットで近似した。すきま内溶液の液性の変化は、試験片を、ポテンショスタットを用いて定電位電解した後、ピット内の溶液を分析することによって測定した。

実験は Ar 脱気および大気解放下で行ったが、すきま内溶液の分析を目的とする場合は、すきま内で水素イオンが消費されないように、Ar 脱気下で 300~500 mV vs. SCE で定電位電解を行った。

すきま内の金属イオン、塩素イオンは、それぞれ、原子吸光分析、チオシアン酸第 2 水銀吸光度法によって測定した。ここで、測定値として示されている金属イオン量 $[Me]N$ は、各金属イオン (Fe, Cr, Ni, Mo) の存在量を N で表示して、その和で示されている。

また、pH は、既報⁴⁾と同様に、pH 試験紙を用いて測定した。

測定に用いた機器は既報⁴⁾と同じである。

3. 実験結果

3.1 すきま内溶液の成分分析

すきま内溶液の液性の変化を検討するために、人工ピット試験片を定電位電解し、ピット内の溶液の変化を調べた。

最初に、ピット内に溶出し、濃縮している金属イオン量と鋼中の合金成分量の関係を求めるために、ピット内の溶液の金属イオン量の経時変化を調べた。

Fig. 1 および Fig. 2 は、それぞれ、環境溶液が 5 mol/l NaCl 溶液、0.5 mol/l NaCl 溶液の場合、各合金成分ごとの経時変化を示している。溶出した金属イオン量のグラム当量比は鋼中での原子 % 比と一致しており、溶解-濃縮過程において、鋼中成分元素の選択的な溶

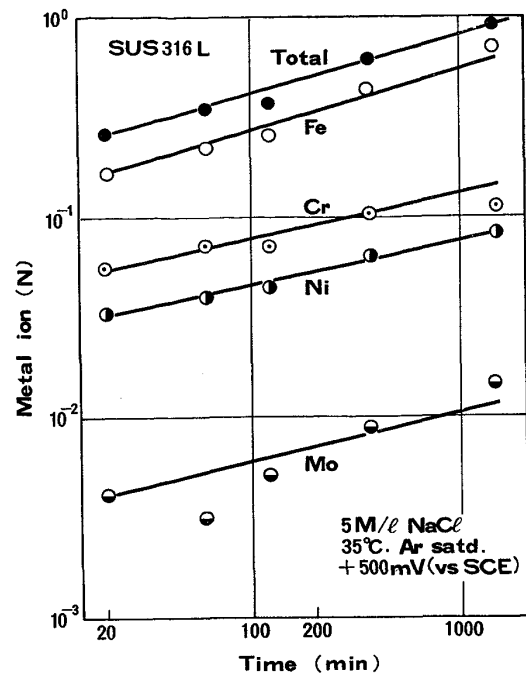


Fig. 1. Time dependence of metallic ion concentration within the artificial pit during electrolysis in 5 mol/l NaCl solution.

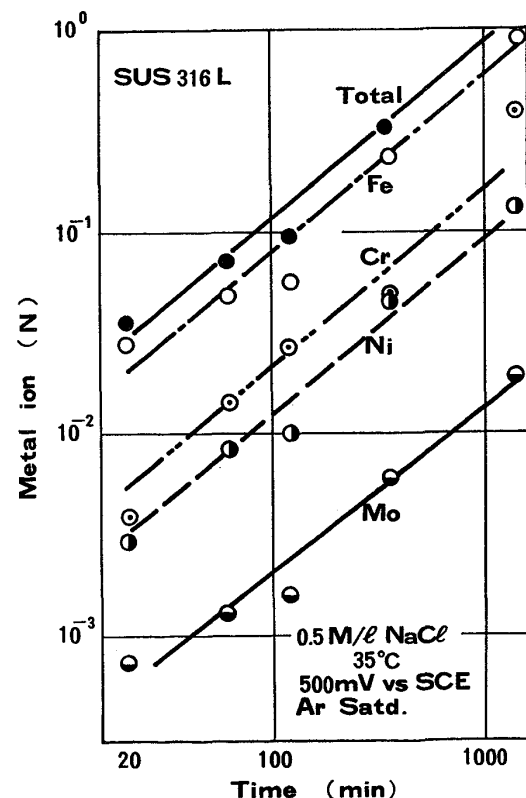


Fig. 2. Time dependence of metallic ion concentration within the artificial pit during electrolysis in 0.5 mol/l NaCl solution.

解、濃縮がないことを示している。この結果は、これまでの報告^{8) 13) 19)}と一致している。

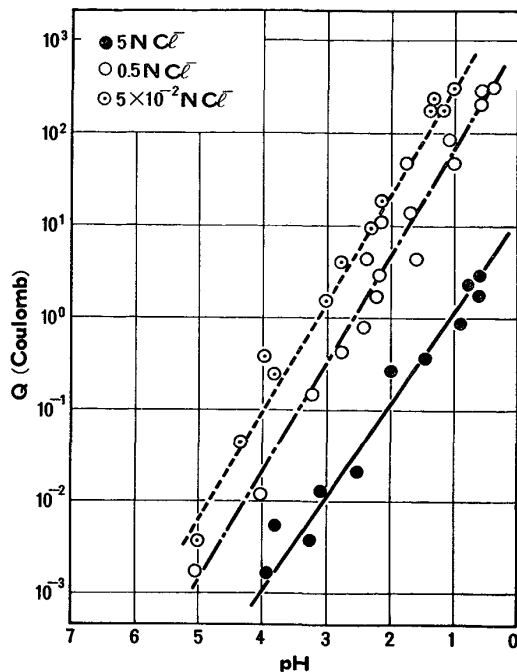


Fig. 3. Relationship between charge passed during electrolysis and pH of the solution within the artificial pit.

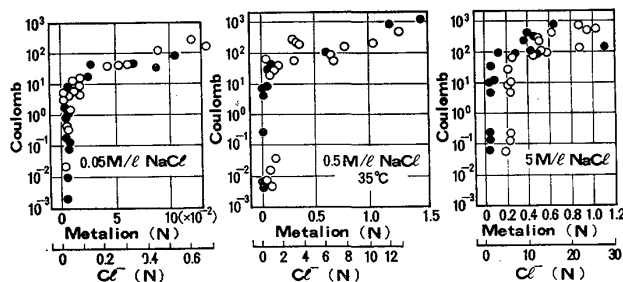


Fig. 4. Relationship between charge passed during electrolysis and the concentration of metallic ions and chloride ions of the solution within the artificial pit.

また、溶出量の時間変化は、環境の塩素イオン濃度 $[\text{Cl}^-]_{\text{out}}N$ に依存し、塩素イオン濃度が高いほうが溶解初期の金属イオン量が多い。金属イオン量 $[\text{Me}]N$ は溶解時間 t との間に(1)式に示す関係がある。

$$\log [\text{Me}] = k \log t + C \quad (1)$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{out}} = 5N \text{ のとき, } k=0.3, C=-1$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{out}} = 0.5N \text{ のとき, } k=0.9, C=-2.8$$

次に、人工ピット内の pH, 金属イオン量および塩素イオン量と電解中に流れた電荷量の関係を Fig. 3, 4 および 5 に示した。

Fig. 3 は流れた電荷量 Q と pH の関係を示しており、ピット中の溶液の pH は環境中の塩素イオン量が多いほど、一定の電荷量に対して、より低い値を示し、

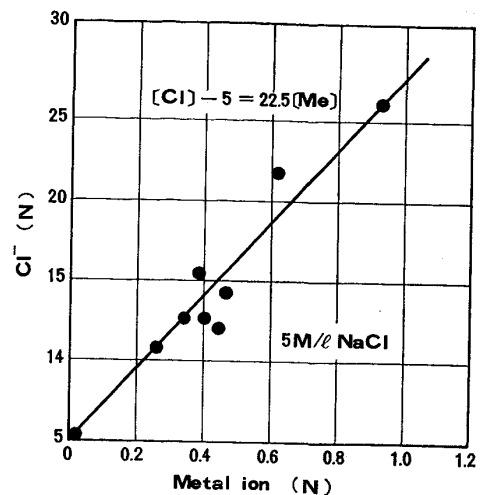


Fig. 5. Relationship between metallic ion concentration and chloride ion concentration of the artificial pit solution electrolyzed in the 5 mol/l NaCl solution.

(2) 式で示す関係がある。

$$\text{pH} = -0.9 \log Q + 3.1 \quad [\text{Cl}^-]_{\text{out}} = 5 \times 10^{-2}N$$

$$\text{pH} = -0.9 \log Q + 2.6 \quad [\text{Cl}^-]_{\text{out}} = 5 \times 10^{-1}N$$

$$\text{pH} = -\log Q + 1 \quad [\text{Cl}^-]_{\text{out}} = 5N$$

..... (2)

Fig. 4 は流れた電荷量とピット内の濃縮金属イオン量および濃縮塩素イオン量の関係を示している。

金属イオン、塩素イオンともに一定の電荷量に達するまで濃縮はみられない。また、濃縮の始まる電荷量は一致しており、金属イオンと塩素イオンの濃縮が同時に起こることが示されている¹²⁾。

Fig. 5 は金属イオンと塩素イオンの濃縮が起こっている状態での金属イオン量と塩素イオン量の関係を示しているが、両者の関係は一次の関係にある。

金属イオン量と塩素イオン量の関係は、環境の塩素イオン量に依存しているが、いずれの場合でも以下に示すように一次の関係にある。

$$[\text{Me}]N = 1/5 \cdot [\text{Cl}^-]N, \quad [\text{Cl}^-]_{\text{out}} = 5 \times 10^{-2}N$$

$$[\text{Me}]N = 1/10 \cdot [\text{Cl}^-]N, \quad [\text{Cl}^-]_{\text{out}} = 5 \times 10^{-1}N$$

$$[\text{Me}]N = 1/22.5 ([\text{Cl}^-] - 5)N, \quad [\text{Cl}^-]_{\text{out}} = 5N$$

..... (3)

環境中の塩素イオン量が多いほど、濃縮金属イオン単位量に対する濃縮塩素イオン量は多くなる。

電荷量と濃縮金属イオン量の関係をすべての塩素イオン環境についてまとめると、Fig. 6 に示すように、環境に依存せずに、一つの曲線で示すことができ、その濃縮部分については、(4)式で示される関係が成立している。

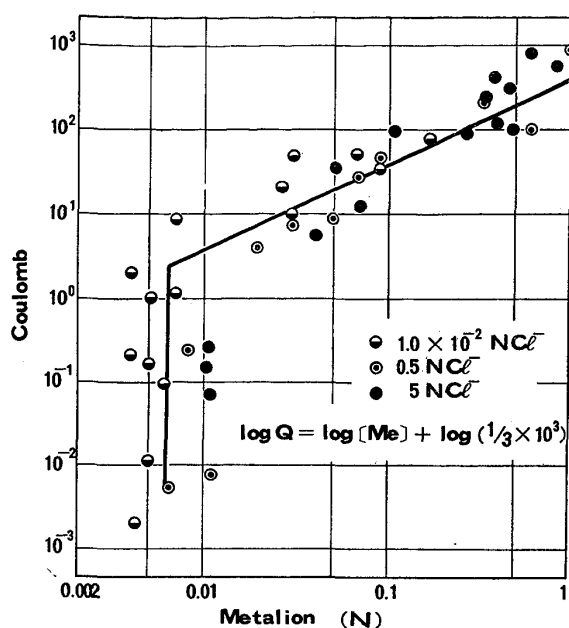


Fig. 6. Relationship between charge passed during electrolysis and the concentration of metallic ions of the solution within the artificial pit.

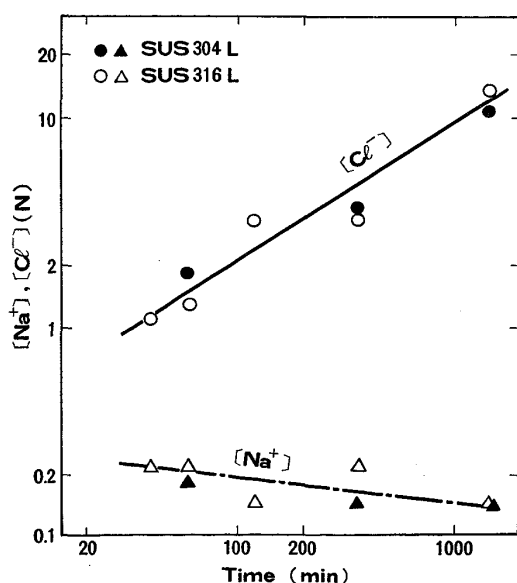


Fig. 7. Time dependence of the concentration of chloride ions and sodium ions of the solution within the artificial pit during electrolysis in 0.5 mol/l NaCl solution.

$$\log Q = \log [Me] + \log (1/3 \times 10^3) \quad \dots\dots\dots (4)$$

3.2 すきま内における Na^+ イオンと Cl^- イオンの関係

本報では、塩素イオンは NaCl で添加されている。金属イオンと塩素イオンの濃縮過程において、すきま内における Na^+ イオンと Cl^- イオンの存在量の変化を調べた。

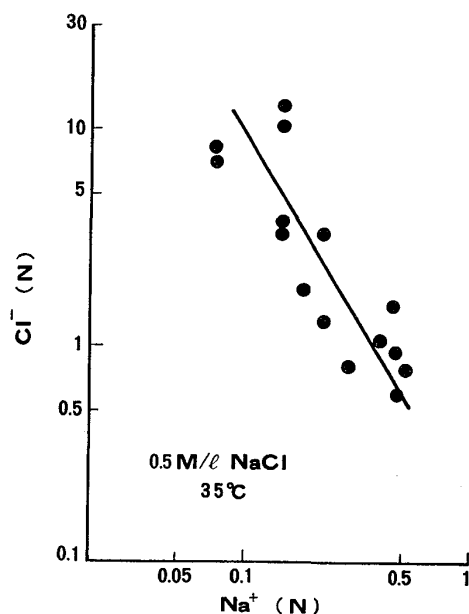


Fig. 8. Relationship between chloride ion concentration and sodium ion concentration of the solution within the artificial pit during electrolysis.

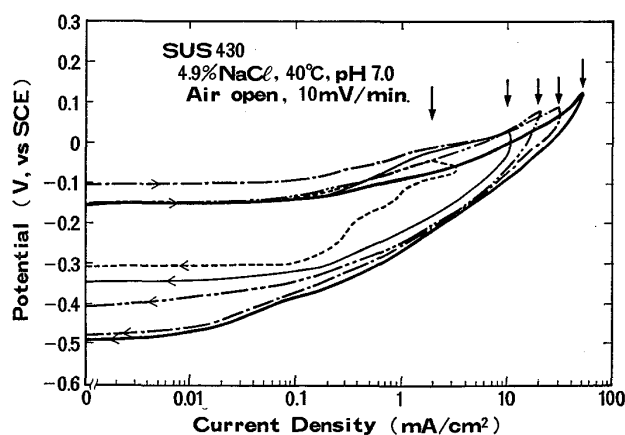


Fig. 9. Cyclic polarization curves of the pit anode specimen.

Fig. 7 は、0.5 mol/l NaCl 溶液中で電解したすきま内における Na^+ イオンと Cl^- イオンの経時変化を示している。時間の経過とともに、 Na^+ イオンは減少し、 Cl^- イオンは増加していて、それぞれ、時間に対して

$$\log [\text{Cl}^-] = 0.7t - 1.1$$

$$\log [\text{Na}^+] = -0.15t - 0.4 \quad \dots\dots\dots (5)$$

また、Fig. 8 は、同様に、0.5 mol/l NaCl 溶液中で電解した場合の、すきま内の Na^+ イオンと Cl^- イオンの関係を示している。 Cl^- イオンの濃縮とともに、 Na^+ イオンが減少しているが、OLDFIELD と SUTTON¹³⁾ も同様の結果を示している。

3.3 往復陽分極後のすきま内溶液の pH と自然電位

すきま内での、溶液の液性変化にともなう不働態から

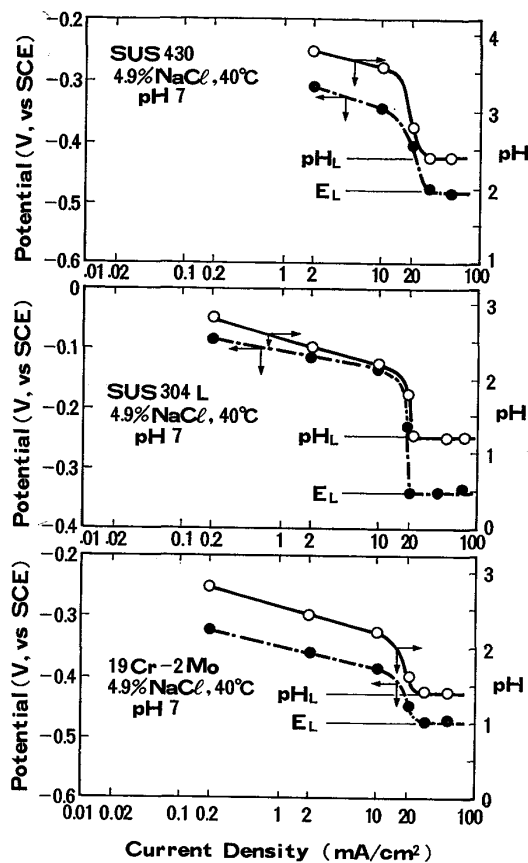


Fig. 10. Dependence of pH of the pit anode solution and the corrosion potential after cyclic polarization on the maximum current density at cyclic polarization.

活性態への移行を検討するため、人工ピット試験片を往復陽分極し、ピット内溶液の pH と分極後の自然電位を測定した。

Fig. 9 は、人工ピットを有する SUS 430 試験片を、4.9%NaCl 溶液中で一定電流値に達するまで、貴方向に陽分極し、その後、分極方向を逆向きに、アノード電流が観測されなくなるまで分極した結果である。到達電流値が大であるほど、往復分極後の電流値が零になる電位はより卑になる。Fig. 9 の往復陽分極後の電位は、分極後の開路電位で示してある。

往復陽分極後、ピット内溶液の pH を測定した。Fig. 10 は、SUS 430, SUS 304L および 19Cr-2Mo 鋼の陽分極時の最大到達電流値に対する、ピット内溶液の pH と分極後の自然電位の関係を示している。pH, 自然電位ともに、一定値以上の到達電流値に対しては、それぞれ、一定の値、 pH_L , E_L を示す。

Fig. 11 は塩酸で pH を調整した 4.9%NaCl 溶液中における SUS 430, SUS 304L および 19Cr-2Mo 鋼の自然電位と溶液 pH の関係（電位-pH ダイアグラム）

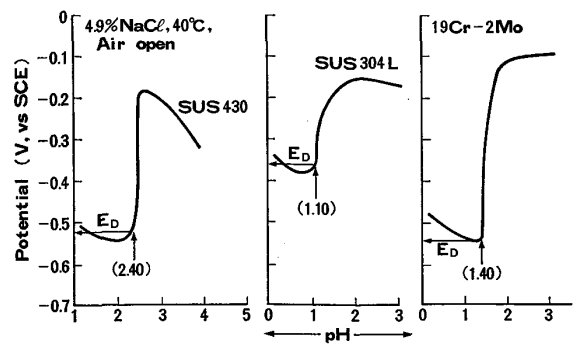


Fig. 11. pH-potential diagram for SUS 430, SUS 304L and 19Cr-2Mo steels in 4.9%NaCl solution.

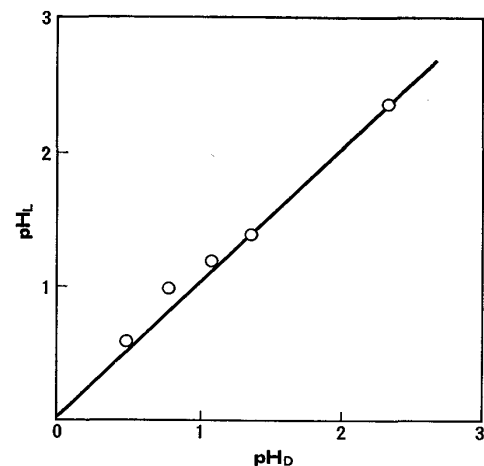


Fig. 12. Relationship between the depassivation pH and ultimate pH of pit anode solution shown in Fig. 10 for various stainless steels.

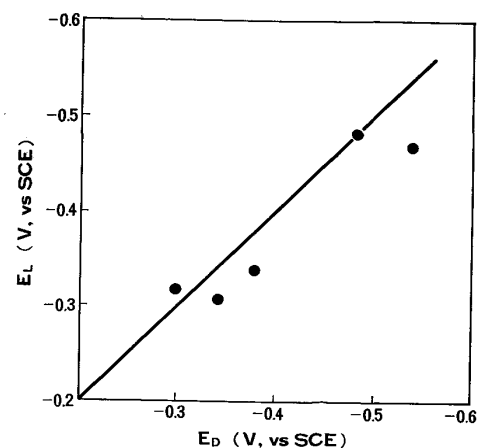


Fig. 13. Relationship between the corrosion potential corresponding to the depassivation pH and the ultimate corrosion potential shown in Fig. 10 for various stainless steels.

を示している。かつこ内の数字は Depassivation pH (pH_D) を示し、また、電位軸に垂直の矢印は pH に対

応する自然電位 E_D を示している。

Fig. 12 および Fig. 13 は、それぞれ、各種のステンレス鋼の pH_L と pH_D , E_L と E_D の関係を示しているが、両者とも、ほぼ 1:1 の対応関係にあることがわかる。

4. 考 察

4.1 すきま内溶液の成分

人工ピットをすきまに近似した試験片を定電位電解して得られたすきま内溶液の成分は、Fig. 1 および Fig. 2 にみられるように、合金の成分比に従って、金属イオンが濃縮していることがわかった。この結果はすでに報告されている分析結果とよく一致している⁸⁾¹³⁾。

また、溶解電流は、 $[Me] = c \int_0^t i dt$, c : 定数, から求められて、孔食の成長時のみかけの溶解電流 i_s と時間 t との関係²⁾¹⁴⁾,

$$i_s = ct^n \quad c, n: \text{定数}$$

と同じ関係式となるが、 $[Cl^-]_{out} = 0.5N$ の場合は $i_s = \text{一定}$, $[Cl^-]_{out} = 5N$ の場合は、 $i_s \propto t^{-0.7}$ で溶解電流が時間とともに減少してゆくことを示している。

このように、溶解の時間依存性が孔食の成長時の時間依存性とよく一致することは、SUS 316 の場合、成長初期のすきま内の溶解が、孔食型であることを示唆していると考えられる。

OLDFIELD と SUTTON¹³⁾ も SUS 316 鋼の場合、すきま腐食が、すきま内の孔食型溶解から始まって、全面腐食型溶解に移行すると報告している。しかし、Mo 含有量の多い耐すきま腐食性の高い鋼の場合は、Fig. 2 のような時間依存性を示さず⁴⁾、すきま腐食の発生・成長の過程に孔食型溶解過程が存在しないと考えられる。

ところが、流れた電荷量とすきま内に濃縮した金属イオン量は後にのべるように環境によらず比例関係が成立するはずであるが、溶解量が少ない部分では、Fig. 4 にみられるように、流れた電荷量にみあつた金属イオンの濃縮がない。これは、微量の場合の検出限界や、一部の金属イオンが外部に拡散することなどに起因すると考えられる。

しかし、電荷量の増加とともに、濃縮のみられる部分では、環境の Cl^- イオンによらず、(4)式に示すように、電荷 Q と溶出金属イオン量の間には比例関係が成立している。

この関係式のうち、金属イオン量 $[Me]N$ は、さきに 2.2 でのべたように、各金属イオンの N の和になつている。従つて、各金属イオンの電荷量によつて、(4)式の定数項が変わるので、成分金属イオンの価数が大幅に異

なる試料を用いると、Fig. 4 は広いバンドになるのであるが、本報の場合、2 価 (Fe^{2+} , Ni^{2+} と仮定) と 3 価 (Cr^{3+} , Mo^{3+} と仮定) の比がすべての供試材で、ほぼ一定とみなせるので、単一の式、(4)が成立していると考えてよいであろう。

次に、塩素イオンは、(3)式に示すように、外部環境の塩素イオン濃度に依存して、金属イオンに一定の比率で濃縮していることがわかった。また濃縮の時間依存性も Fig. 7 にみられるように、(5)式が成立し、金属イオンの場合の(1)式とよく対応している。

また、Fig. 7 および Fig. 8 に示すように、すきま内で、塩素イオン量が増加するのに対応して、 Na^+ イオンは減少している¹³⁾。

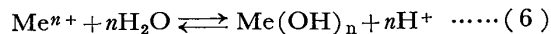
これらの実験結果から、塩素イオンは金属イオンの溶出に対応して電気的中性を保つために、電気泳動によつてすきま内に浸入すると考えられる¹³⁾²⁰⁾。

しかし、電気泳動のみで塩素イオンの濃縮がおこつているとすると、塩素イオンは溶出金属イオン量にのみ依存し、従つて、金属イオンと塩素イオンの間の関係は、環境の塩素イオンによらず、ほぼ一定とならなければならないが、(3)式からは、金属イオン量が同じであるとき、環境の塩素イオン濃度が高いほど、より多くの塩素イオンが濃縮している。このことから、塩素イオンの濃縮は濃度勾配に基づく拡散にもよつていと考えられる。

すきま腐食、孔食におけるこれらイオン種の移動過程について、久松²⁾、PICKERING と FRANKENTHAL¹⁵⁾ および GALVELE¹⁶⁾ によつて、解析が行われており、FICK の第一法則に電気的中性条件を加えて、移動過程を表す式がえられている。

4.2 すきま内溶液の pH と塩素イオンの関係

すきま内の pH の低下は、溶出した金属イオンが加水分解して生成する水素イオンにもとづいており、次式で示すことができる。



その結果、pH と $\log Q$ の間には環境条件によらず直線関係が成立するはずである。

しかし、(6)式にもとづいて加水分解で生成する H^+ によつてすきま内溶液の pH が決定されているとすると、すでに鈴木らによつて指摘されている⁸⁾ ように、実測されている低い pH には到達しえず、(6)式のような単純な機構は成立しえない。

本報の場合に、実験値を用いて、すきま内溶液の pH を計算すると以下のとおりである。

計算には、水素イオン濃度の増加に最も影響の大きい

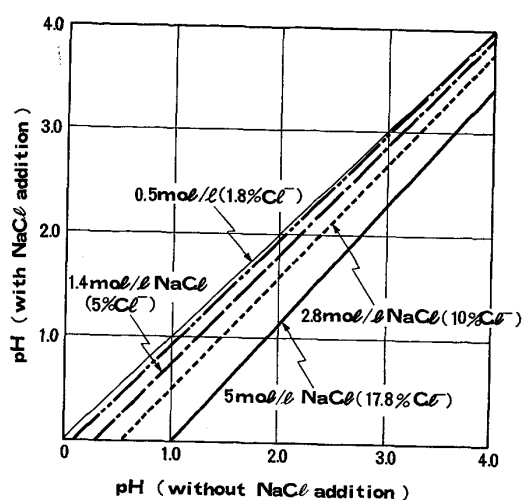
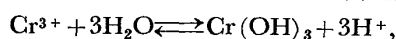


Fig. 14. Effect of chloride ion concentration on pH of H_2SO_4 solutions.

Cr^{3+} イオン (Cr は3価で溶出すると仮定する) を対象とし, POURBAIX の加水分解の平衡定数¹⁷⁾を用いる.



$$pH = 1.43 - 1/3 \log [Cr^{3+}] \dots \dots \dots (7)$$

試験片を SUS 316, $[Cl^-]_{out} = 0.5N$, 流れた電荷量 $Q = 10^2 \text{Coulomb}$ の場合, Fig. 4 から, 金属イオン量は, ほぼ $5 \times 10^{-1}N$. 合金成分比に従って溶出しているとすると, $[Cr^{3+}] = 7.5 \times 10^{-2}N$ となる. この値を(7)式に代入して, $pH = 1.9$ である.

しかし, 実測値は, Fig. 3 から, $pH = 1$ となっており, 計算値にくらべて実測値が低い値になっている.

ところで, このとき金属イオンに対応して濃縮した塩素イオンの濃度は, (3)式から, ほぼ $5N$ である.

一方, Fig. 14 は純水を硫酸で pH 調整した溶液に, NaCl を添加した場合の, NaCl 添加前と後の pH の関係を示している. Fig. 14 の関係を用いてさきの pH の計算値に対する塩素イオンの影響を加えた値を求めると, $pH = 1.9$ を NaCl 添加前の値として, $5N$ の塩素イオンを添加した後は $pH = 1.0$ となり, この値は実測値とよく一致する.

pH は,

$$pH = -\log a_{H^+} \quad a_{H^+} = \gamma_{H^+} \cdot C_{H^+} \dots \dots \dots (8)$$

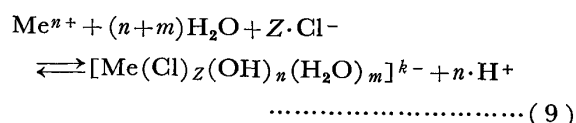
と定義されている. C_{H^+} は(6)式に従って, 溶出した金属イオンが加水分解により生成する水素イオン量と考えられる.

電荷, すなわち, 溶出した金属イオン量と pH の関係は, Fig. 3 にみられるように直線関係が成立している. さらに, 同じ電荷量をとった場合, Fig. 4 および Fig. 6 にみられるように, 隙間外の環境に関係なく, 同じ量の金属イオンが濃縮している.

一方, Fig. 3 において, 同じ電荷量をとった場合, pH は外部環境の塩素イオン量に対応して, 塩素イオン量の多いほど, 低い pH を示している. しかし, (6)式に従えば, 同じ電荷量に対して生成する H^+ イオンは同じであるから, pH の差は, (8)式において, γ_{H^+} 項にのみ依存していると考えられる. すなわち, 異なつた塩素イオン濃度の環境に対応する電荷と pH の関係は, Fig. 3 において, 異なつた直線の上のにつているが, それぞれの直線はほぼ平行である. これは, (8)式でみれば, γ_{H^+} 項にかかる定数項, C_{H^+} が環境の塩素イオン濃度に対応して異なつていていることを示している.

低い pH の本質は(8)式の γ_{H^+} の変化にもとづいていと考えられる. しかし, その場合に, (6)式で生成される加水分解生成物としての水酸化物は, 同時に安定して存在しえないであろう. このため, 安定な加水分解生成物としてヒドロキシクロライドの存在が仮定されている^{8)~11)}.

ここで, 以上にのべた実験結果にもとづいて, 次式で示す, ヒドロキシクロライドを加水分解生成物として仮定する.



ところで, γ_{H^+} の変化の本質はイオンに配位する水分子の数とみなせるから⁹⁾¹⁸⁾, (9)式の錯イオンに配位される水分子の数が γ_{H^+} を決定すると思えられる.

また, すきま内における塩素イオン量は, 外部環境より一桁以上濃縮しているのだから, 拡散過程を考えれば, すきま内に浸入した塩素イオンはすべて(9)式の錯化合物中にとり込まれて固定されているとすることが妥当であろう.

実際に, 李, 竹原および吉沢¹⁰⁾によれば, すきま内では, 腐食の進行とともに, 遊離の塩素イオンの増加はみられなかつたと報告されている. このような事実から, (3)式のすきま内における塩素イオンと金属イオンの比が(9)式の z に相当すると思えられる.

また, すきま内での, 塩素イオンと金属イオンの比が金属イオン量が増加しても環境中の塩素イオンが一定であれば, 一定であることから, (9)式の Z は環境中の塩素イオン量によつてきまると考えられる. このような関係は久松²⁾, PICKERING と FRANKENTHAL¹⁵⁾, および GALVELE¹⁶⁾ によつて導かれている.

いま, すきま内に浸入した塩素イオンはすべて固定されていると考えられるので, すきま内の塩素イオン量と金属イオン量の比はすきま内に浸入する塩素イオンの

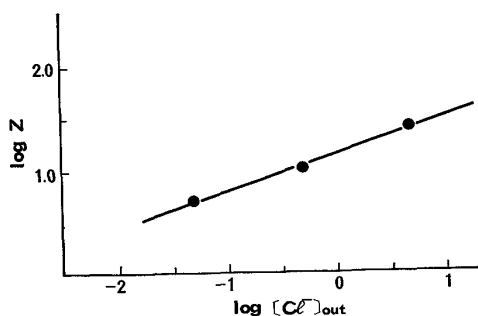


Fig. 15. Relationship between chloride ion concentration of the environment and ratio of chloride ion concentration to metallic ion concentration of the solution within the artificial pit.

量, C_j によつてきまる. GALUELE¹⁶⁾ によれば,

$$C_j = C_0 \cdot \exp(-F/RT \cdot \phi),$$

$$\phi = \phi_0 - RT/F \cdot \log C_0 \dots\dots\dots (10)$$

C_0 : 環境の塩素イオン濃度, ϕ : 食孔内の電位. F :
ファラデー定数

とかけるので, [10]式から

$$\log C_j \propto \log C_0$$

これから, すきま内の塩素イオンと金属イオンの比
が, (9)式の Z であるとする仮定を加えて,

$$\log Z \propto \log C_0$$

実際に, 濃縮した塩素イオン量と金属イオン量の比を
 Z として, 外部環境の塩素イオン濃度 $[Cl^-]_{out}$ との間
には, Fig. 15 に示す関係が成立している,

$$\log Z = 1.15 + 0.35 \log [Cl^-]_{out} \dots\dots\dots (11)$$

さきにのべたように, γ_{H^+} はイオンに配位した水分子
の数によつて規定されることが考えられること, また, すき
ま内の pH は, 金属イオン量が等しいとき, 塩素イオン
量と金属イオン量の比が大であるほど, 低い値を示すこ
とから, (9)式の水分子の配位数 m は塩素イオンの配位
数 Z によつてきまると考えられる.

以上にのべたように, (9)式が成立しているとする
と, γ_{H^+} におよぼす配位水分子の効果を次のように近似
的に示すことができる.

水分子が(9)式の錯イオンに配位することによつて,
その量だけ溶媒濃度が減少する. その結果, H^+ イオン
濃度は $1/(1-m/N)$ だけ濃度が上昇する. ただし, m は
錯イオンに配位した水分子のモル数, N は錯イオンに配
位される前の全水分子のモル数である. 先にのべたよう
に,

$$m \propto (9) \text{ 式 } Z$$

であるから, 配位水が活量係数 γ_{H^+} を通してすきま内
溶液の pH におよぼす影響は,

$$\log[1/(1-m/N)] = \log[1/(1-\alpha \cdot Z/N)]$$

α : 定数

と表される. この結果を(8)式に入れて,

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log \gamma_{H^+} - \log C_{H^+} \\ &= -\log[1/(1-\alpha \cdot Z/N)] - \log C_{H^+} \\ &\approx -\alpha \cdot Z/N - \log C_{H^+} \dots\dots\dots (12) \end{aligned}$$

$\log C_{H^+}$ は(6)式によつて生成した H^+ イオンの濃度
を示しているのだから, 観測された電荷 Q , すなわち, 溶
出した金属イオン量との間に,

$$\log C_{H^+} = A - B \log Q \quad A, B: \text{定数} \dots\dots\dots (13)$$

の関係がある. (13)式を(12)式に入れて, 観測される
pH は,

$$\text{pH} = -A - K \cdot Z + B \log Q \quad K = \alpha/N \dots\dots\dots (14)$$

また, さきにのべたように, (9)式の Z はすきま内
の塩素イオンと金属イオンの比であるから, (2), (3)
および(14)式から, $A = -3.6$, $K = 0.1$, $B = -1$. これら
の値を(14)式に代入して,

$$\text{pH} = 3.6 - 0.1Z - \log Q \dots\dots\dots (15)$$

(15)式が外部環境の塩素イオン濃度の影響もくみ込ま
れた観測される pH と電荷量 Q の関係を示す式である.
 Z は(11)式に従つて, 外部環境の塩素イオン濃度から求
めることができる. (11)式から Z を求め, (15)式を
Fig. 3 と比較すると, よく一致していることがわかる.

以上にのべた結果は, (9)式に示した錯イオンを仮定
することによつて, 観測される pH が, 電荷 Q , 環境の
塩素イオン濃度と Fig. 3 にみられる関係を有すること
が可能になることを示している.

4.3 往復陽分極した人工ピット試験片の自然電位

往復分極後に, 電流が零になる電位は, POURBAIX²¹⁾
によつて, これより卑の電位では孔食の成長が停止する
電位(保護電位)であるとされた.

また, WILDE²²⁾ は, すきまを有する試験片を用いて,
往復分極の際の電流の立ち上る電位と電流が零になる電
位の差が, ステンレス鋼のすきま腐食量とよく対応する
ことを示した.

ところで, Fig. 10 は, 往復分極時の到達電流値に対
して, 往復分極後に電流が零になる電位に限界値 E_L が
存在することを示している. また, これに対応して, 往復
分極後のピット内溶液の pH も限界値 pH_L が存在する
ことがわかった. これらの限界値, pH_L および E_L は,
Fig. 12 および図 13 にみられるように, それぞれ, そ
の鋼の Depassivation pH と, 電位-pH ダイアグラム
上での Depassivation pH に対応する自然電位に一致し
ている.

ピット内には, 金属イオンの溶出とともに, 塩素イオ

Table 2. Estimated pH of the solution in the artificial pit after cyclic polarization.

i_{max} (mA/cm ²)	Q (Coulomb)	Estimated pH
2	0.6	2.6
10	3.6	1.8
20	9.6	1.4
30	11.5	1.2
50	24	0.9

ンが濃縮するが、Depassivation pH とそれに対応する自然電位は塩素イオン濃度にはほとんど影響されないの⁴⁾、Fig. 11 の pH-電位ダイアグラムを用いることができる。

また、陽分極中にピット内に溶出した金属イオン量とピット内溶液の pH の間には(2)式の関係が成立し、同時にピット内溶液 pH と自然電位の間に、Fig. 11 の関係があるから、往復分極後の自然電位は、ピット内に溶出した金属イオン量によつてきまる。

換言すれば、往復分極後、鋼の自然電位が不動態域にあるか、活性態域にあるかは、Fig. 11 の電位-pH ダイアグラム上での Depassivation pH の位置によつてきまる。このため、WILDE²²⁾ のように、往復分極法によつて合金の耐すきま腐食性を判定することは、その合金の Depassivation pH によつて判定していることと、ほぼ同義である。

次に、Fig. 9 の陽分極曲線から、ピット内の酸素量は無視できるとして、流れた電荷量を求めた結果が、Table 2 に示してある。ただし、すきまの面積は 0.4 cm² としている。

この電荷と、濃縮した塩素イオン量の金属イオン量に対する比を(11)式から求め、この値を(15)式に入れて pH を求めると Table 2 に示す値になる。この結果を Fig. 10 の SUS 430 の電流-pH の関係と比較すると、計算値のほうが低い値になつている。

この理由は次のように考えられる。ピット内に溶出した金属イオン量(流れた電荷量)とすきま内溶液の pH は(2)式の関係がある。この関係は、人工ピットを有する試験片を 300~500 mV vs SCE で電解して、その際に観測された電荷量(溶出した金属量)とピット内溶液 pH の間の関係として求められており、pH は溶出した金属イオンが加水分解して生成した H⁺ イオン(と塩素イオンによる活量係数の変化)をすべて含む値である。

一方、Fig. 9 のように、往復陽分極した場合、ピット内溶液の pH が下がり、電流が零になる電位が、水素還元平衡電位をこえて卑になると、カソード反応としての水素還元反応がピット内でおこり²³⁾、H⁺ イオンが

消費されるので、ピット内の H⁺ イオン量はその量だけ溶出金属イオンにみあう量から少なくなつていく。このため、Table 2 にみられるように、特に低い pH において、実測値が計算値より高い値になると考えられる。往復分極後のすきま内溶液の pH に限界値がみられるのも、同じ機構にもとづくと考えられる。

以上にのべたように、往復分極法により、すきまを有する試験片を、到達電流値をかえて陽分極すると、分極後の隙間内溶液には限界値がみられ、その値は、その鋼の Depassivation pH になつている。また、分極後の試験片の自然電位も限界値があつて、その値は、電位-pH ダイアグラム上の Depassivation pH に対応する電位になつている。

この限界の電位は、活性域の電位域にあつて、孔食またはすきま腐食の成長を再不動態化することによつて、抑制できる電位域にはない。

5. 結 言

塩素イオンを含有する環境において、ステンレス鋼にすきま腐食が発生・成長する際の、すきま内溶液の変化を電気化学的近似法を用いて解析した。

実験は、NaCl 溶液中で、すきまを近似した人工ピットを有する試験片を用いて、定電位または動電位電解を行い、その際の人工ピット内溶液の成分因子(金属イオン、塩素イオンおよび pH)と流れた電荷量について解析した。

その結果、以下の結論を得た。

(1) 流れた電荷量 Q は、すきま内に溶出した金属イオン量 $[Me]$ と比例関係にあり、

$$\log Q = \log [Me] + \log (1/3 \times 10^3)$$

である。

また、すきま内の溶解では、鋼成分について選択溶解はみられなかつた。

(2) すきま内に溶出した金属イオン量に対して、塩素イオン量は一定の比率で濃縮する。塩素イオン量と金属イオン量の比 Z は外部環境中の塩素イオン濃度 $[Cl^-]_{out}$ によつてきまる。両者の関係は、

$$\log Z = 1.15 + 0.35 \log [Cl^-]_{out}$$

で示される。

(3) すきま内溶液の pH は、溶出した金属イオンの加水分解によつて生ずる水素イオン濃度と配位水によつて影響される活量係数によつてきまると考えられる。配位数の数は、すきま内溶液中の塩素イオン量と金属イオン量の比 Z できめられ、この Z と流れた電荷量 Q を用いて、観測されるすきま内溶液の pH は、

$$\text{pH} = 3.6 - 0.1Z - \log Q$$

で表される。

(4) 往復分極後のすきま内溶液の pH と自然電位は、分極中に流れた電荷量に依存して変化するが、両者に限界値が存在する。それぞれの限界値は、電位-pH ダイアグラム上での Depassivation pH とそれに対応する自然電位に一致する。

従つて、往復分極後の限界の自然電位は活性域にある。

文 献

- 1) W. D. FRANCE, Jr.: "Localized Corrosion—Cause of Metal Failure", ASTM STP 516, (1972), p. 164, [ASTM]
- 2) 久松敬弘: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 574; 防食技術, 21 (1971), p. 503
- 3) J. L. CROLET, L. SERAPHIN, and R. TRICOT: Rev. Metall., Dec. (1975), p. 937
- 4) 小川洋之, 伊藤 功, 中田潮雄, 細井祐三, 岡田秀弥: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 605
- 5) M. H. PETERSON, T. J. LENNOX, Jr., and R. E. GROOVER: Mat. Protect. Perform., 9 (1970), p. 23
- 6) I. B. ULANOVSKII and Yu. M. KOROVIN: Zashchita Metallov, 10 (1974), p. 433
- 7) 小川洋之, 中田潮雄: 第 24 回腐食防食討論会予稿集, (1977), p. 151
- 8) T. SUZUKI, M. YAMABE, and Y. KITAMURA: Corrosion, 29 (1973), p. 18
- 9) 高橋正雄: 防食技術, 23 (1974), p. 625
- 10) 李 源弘, 竹原善一郎, 吉沢四郎: 第 24 回腐食防食討論会予稿集, (1977), p. 139
- 11) 初鹿敏明, 鈴木一郎, 久松敬弘: 腐食防食協会講演予稿集, (1978), p. 108
- 12) 足立俊郎, 吉井紹泰, 前北果彦: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 614
- 13) J. W. OLDFIELD and W. H. SUTTON: Brit. Corros. J., 13 (1978), p. 104
- 14) 大谷南海男: 金属の塑性と腐食反応, (1972), p. 72 [産業図書]
- 15) H. W. PICKERING and R. P. FRANKENTHAL: J. Electrochem. Soc., 119 (1972), p. 1297
- 16) J. R. GALVELE: J. Electrochem. Soc., 123 (1976), p. 464
- 17) M. POURBAIX: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. (1966), p. 260 [Pergamon Press]
- 18) 藤代亮一, 和田悟朗, 玉虫伶太: 溶液の性質Ⅱ, 電解質溶液, (1976), [東京化学同人]
- 19) E. D. VERINK, Jr., K. K. STARR, and J. M. BOWERS: Corrosion, 32 (1976), p. 60
- 20) J. MANKOWSKII and S. S.-SMIALOWSKA: Corros. Sci., 15 (1975), p. 493
- 21) M. POURBAIX: Corrosion, 26 (1970), p. 431
- 22) B. E. WILDE: Corrosion, 28 (1972), p. 283
- 23) 林 巨幸, 小川洋之: 腐食防食協会講演予稿集, (1978), p. 106