

氏名	しお ばら くに お 塩 原 國 雄
授与学位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 53 年 4 月 12 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最終学歴	昭和 35 年 3 月 東北大学工学部金属工学科卒業
学位論文題目	ステンレス鋼の孔食および間隙腐食に関する電気化学的研究
論文審査委員	東北大学教授 江島 辰彦    東北大学教授 井垣 謙三 東北大学教授 末高 治

## 論 文 内 容 要 旨

低炭素の18% Cr, 8% Niを標準組成とするオーステナイト組織のステンレス鋼は耐食性, 加工性, 溶接性などの諸性質がすぐれているので化学装置材料として広く使われているが, 実装置に用いた場合に生じる問題の一つは, 条件によって比較的短期間に孔食および間隙腐食と呼ばれる局部腐食が生じ, 操業を中止せざるを得ない場合がしばしば起こることである。それ故, ステンレス鋼の孔食および間隙腐食に対する抵抗の評価, 孔食および間隙腐食の発生予測, および孔食および間隙腐食抵抗のすぐれたステンレス鋼の開発は重要な課題となっているが, なかでも孔食および間隙腐食抵抗の評価は防食管理, 適正材料選定, 新鋼種開発の立場から重要視されている。

孔食の実験に用いられる試験法を大別すると, 塩化第二鉄などの水溶液を用いる化学孔食試験と孔食の発生電位を測定する電気化学的測定になるが, 化学孔食試験は用いる溶液が実環境とあまりにも違い過ぎるという欠点がある。一方, Brenner<sup>(1)</sup>によって最初に用いられた電気化学的測定法は, 電解液中における不動態金属の陽極分極曲線を求め, 孔食が生じる電位を測定するもので, 任意の電解液について孔食の発生電位を測定できるという利点を有しているため, その後多くの研究者が利用しているが, 再現性の良い結果が得られないという欠点があった。

本研究では孔食発生の難易を電気化学的方法で比較できる可能性についての検討を行い, また実装置におけるステンレス鋼の局部腐食には自由表面における孔食とともに表面に間隙部を有す

ることによって生じる間隙腐食が多いことに着目し、孔食および間隙腐食に対する電気化学的測定法の改良を試みた。そしてこれらの測定手段によって孔食および間隙腐食と呼ばれる局部腐食に対する抵抗のすぐれたステンレス鋼の開発、適正材料の選定、防食管理などの立場から、オーステナイトステンレス鋼の孔食抵抗および間隙腐食に対する抵抗について比較検討することとした。

本論文の内容の概要は次のとおりである。

第1章においては本研究の目的と意義について述べている。

第2章ではステンレス鋼の孔食電位の測定法についての検討結果を述べている。従来から行われている孔食の電気化学的測定法について検討を行い、試験片の特定試験面だけに腐食が生じるようにし、試験片の絶縁被覆との接触部における選択的腐食を防止することが肝要であることを指摘している。選択的腐食の防止には、試験片の絶縁被覆との接触部にあらかじめ不動態化処理を施すことが最も有効であることを認めている。本研究で得た25℃の中性0.1 M NaCl水溶液中での18Cr-8Niステンレス鋼自由試験片の孔食電位 $V'_c$ は従来法によって求められている値より約0.4 Vも高く、最大誤差はほぼ±20 mVで再現性に富んでいることがわかった。本論文で採用した方法は硫酸酸性塩化ナトリウム水溶液中の孔食実験にも適用できるもので、また、この試験片作成法を利用して、中性塩化物水溶液中で間隙腐食などの選択的腐食を併発することなく化学孔食試験を行うことが可能である。このように試験片の特定試験面のみに腐食が生じるようにして電気化学的測定を行い孔食および間隙腐食を比較検討すると有意義な情報が得られることを明確にしたのは本論文が最初である。

第3章では中性食塩水溶液中において18Cr-8Niステンレス鋼の自由面試験片および間隙試験片の陽極分極実験を行い、確認した孔食および間隙腐食の特徴について述べている。第2章に述べた方法によって作成した試験片を用いて実験を行い、自由表面にマイクロピットの発生が可能になる再不動態化性孔食電位 $V_r$ 、自由表面に孔食が成長し始める孔食電位 $V'_c$ 、および間隙試験片に腐食を生ずる電位 $V'_{cre}$ を区別して測定できることを明らかにしており、また、溶存酸素および溶液攪拌の影響について検討し、孔食電位 $V'_c$ および間隙試験片の孔食電位 $V'_{cre}$ を次のように考えている。塩化物水溶液中においてステンレス鋼自由面試験片を陽極分極すると電極面にマイクロピットを生ずるようになるが、電位が高いほどマイクロピットの大きさが増し、マイクロピット内の溶液更新が困難になり再不動態化し得なくなる電位が孔食電位である。間隙試験片の孔食電位 $V'_{cre}$ が自由面試験片の孔食電位 $V'_c$ より低いのは、間隙部では溶液更新が困難な状態で $H_2O$ が補給されず、 $H^+$ および $Cl^-$ イオンが蓄積されるため、一度マイクロピットが発生するとそのまま成長するからである。

第4章では中性の0.1 M NaCl水溶液中において18Cr-8Niステンレス鋼の孔食および間隙腐食におよぼす温度の影響を検討している。その結果以下のことがわかった。

- (1) 一般に自由面試験片の孔食電位 $V'_c$ は間隙試験片の孔食電位 $V'_{cre}$ より貴であるが、 $V'_c$ と $V'_{cre}$ との差は低温ほど大きく、温度の上昇とともに減少し、96℃ではほぼ等しい値を示すようになる。25℃～96℃の温度範囲における自由面試験片の孔食電位 $V'_c$ および間隙試験片の孔食電位 $V'_{cre}$

(Eh Volt) は次式によって与えられる。

$$V_c [0.1 \text{ M NaCl}] = + 0.70 - 0.0068 (t - 25)$$

$$V_{cre} [0.1 \text{ M NaCl}] = + 0.28 - 0.0011 (t - 25)$$

- (2) 低温の  $0^\circ\text{C} \sim 10^\circ\text{C}$  の温度範囲では自由面試片の場合高電位側で一度成長し始めたマイクロピットが完全に再不動態化する電位領域が存在する。この事実の発見は本論文が最初である。
- (3) 定電位分極下において昇降温の実験を行い、電流変化を測定することによって、孔食および間隙腐食の発生・成長過程はきわめてよく類似していること、および孔食も間隙腐食も、発生過程と成長過程とはその機構が著しく異なるものであることがわかった。

第5章では耐孔食性の異なる 18Cr-8Ni 鋼および 18Cr-12Ni-2.5Mo 鋼について各種ハロゲン塩水溶液中での孔食および間隙腐食の実験を行い、孔食および間隙腐食の発生電位の比較検討を行っている。その結果から以下の事実を認めている。

- (1) 間隙試片の孔食電位  $V_{cre}$  は 18Cr-8Ni 鋼についても 18Cr-12Ni-2.5Mo 鋼についても  $V_{cre}, \text{Cl}^- < V_{cre}, \text{Br}^- < V_{cre}, \text{I}^-$  の順で  $\text{Cl}^-$  イオン水溶液中のそれが最も低い。自由面試片の孔食電位  $V_c$  は 18Cr-8Ni 鋼については  $V_c, \text{Cl}^- = V_c, \text{Br}^-$ , 18Cr-12Ni-2.5Mo 鋼については  $V_c, \text{Cl}^- > V_c, \text{Br}^-$  となり、間隙試片の孔食電位  $V_{cre}$  の順序と異なる。
- (2) 自由面試片の孔食電位  $V_c$  は  $\text{Cl}^-$  イオン水溶液中では  $V_c, 18-12-2.5 \text{ Mo} > V_c, 18-8$ ,  $\text{Br}^-$  イオン水溶液中では  $V_c, 18-12-2.5 \text{ Mo} \cong V_c, 18-8$  で、Mo を合金化すると  $\text{Cl}^-$  イオン水溶液中における孔食抵抗が高くなるが、 $\text{Br}^-$  イオン水溶液中では孔食抵抗は改善されない。間隙試片の孔食電位  $V_{cre}$  は試験したすべてのハロゲン塩水溶液中において  $V_{cre, 18-8} < V_{cre, 18-12-2.5 \text{ Mo}}$  で、Mo を合金化するとどのハロゲンイオン水溶液中においても間隙腐食抵抗が増加する。このような事実は本論文で述べた実験方法を採用することによりはじめて明らかにされたもので、従来の研究では知られていなかったことである。

このような事実から、間隙部では泳動電流によってハロゲンイオン濃度が増加しやすいため、間隙内のステンレス鋼には酸化皮膜が生成され難く、一度腐食孔が生じるとそのまま成長して間隙腐食となるが、自由面ではハロゲンイオン濃度が増加し難いため、安定な不動態皮膜を生成する金属の場合、標準電極電位  $E_x^0$  の高いハロゲンを含む水溶液中ほど表面酸化皮膜が生成されやすく、したがって貴な孔食電位が得られることになると考えた。

第6章および第7章では局部腐食防止の観点から、インヒビターとしての共存陰イオンの影響、および合金元素 Mo, Si, N の影響を検討した結果を述べている。実験結果より以下のことがわかった。

- (1) 塩化物水溶液中では  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , および  $\text{NO}_3^-$  イオンなどの無機系インヒビターによってステンレス鋼の孔食を防止できる可能性は存在するものの間隙腐食を共存陰イオンによって防止することは非常に困難であると思われる。
- (2) Mo は孔食電位  $V_c$  および間隙試片の孔食電位  $V_{cre}$  を高めて孔食および間隙腐食抵抗を増す。
- (3) Si および N は孔食電位  $V_c$  を高めるが、間隙試片の孔食電位  $V_{cre}$  には影響をおよぼさない。
- (4) Ni は孔食電位  $V_c$  をわずかに高めるが、間隙試片の孔食電位  $V_{cre}$  には影響を与えない。

- (5) 一般に間隙試片の孔食電位  $V_{cre}$  は自由面の孔食電位  $V_c$  より 0.3 ~ 0.4 V 低いことが多いが、18 Cr - 14 Ni - 3.5 Si - 0.2 N 鋼の例から明らかなように間隙試片の孔食電位  $V_{cre}$  が孔食電位  $V_c$  より 0.9 V も低い場合もあり、孔食電位  $V_c$  から間隙試片の孔食電位  $V_{cre}$  を予測することはできない。
- (6) 合金元素添加により孔食抵抗を増すことはできるが間隙腐食に対する抵抗の改善は著しく困難であること、およびステンレス鋼の実装置への使用にあたっては、孔食抵抗のほかに間隙腐食に対する抵抗の検討が必要であることがわかった。
- 第 8 章は総括であり、本研究全体の結論を述べている。

## 文 献

- (1) S. Brenner : J. Iron Steel Inst. Vol 135 (1937), 101.

## 審査結果の要旨

低炭素の18% Cr, 8% Ni を標準組成とするオーステナイト組織のステンレス鋼は耐食性, 加工性などが優れているので化学装置材料として広く使用されているが, 使用条件によって比較的短期間に孔食型の局部腐食が生じる欠点がある。防食管理や適正材料の選定の立場からステンレス鋼の局部腐食抵抗の正しい評価方法の確立が望まれていた。本論文は, 従来分離測定することができなかった自由表面における孔食と間隙部に生じる間隙腐食を区別して測定する電気化学的方法を新しく考案し, 孔食および間隙腐食の発生電位や特徴およびそれらに影響を与えるインヒビターとしての共存陰イオンや合金元素などの諸因子の寄与を詳細に検討した結果をまとめたもので全編8章よりなる。

第1章は序論で, 従来の研究の概況と本研究の目的および意義を述べている。

第2章では, 試験片と絶縁被覆の接触部に発生する選択的腐食を防止して孔食電位を測定する必要のあることを指摘し, そのためには予め接触部に強固な不働態皮膜を形成させておくのが最も有効な方法であることを確認している。

第3章および第4章では, 中性食塩水溶液中におけるステンレス鋼の自由面試片, 間隙試片の陽極分極実験で認められる孔食および間隙腐食の特徴やこれらに及ぼす諸因子の影響を詳細に検討している。自由表面にマイクロピットの発生が可能になる再不働態性孔食電位, 自由表面に孔食が成長し始める孔食電位および間隙腐食の発生する電位をそれぞれ区別して求める測定法を新しく考案し, それによって溶存酸素, 溶液攪拌や温度の影響を調べている。

第5章では, 耐孔食性の異なる数種のステンレス鋼を用いて各種ハロゲン塩水溶液中での孔食および間隙腐食の発生電位を測定し, それらを比較して腐食挙動の差違を論じている。間隙腐食の発生電位が含 $\text{Cl}^-$ イオン水溶液中で最も低く,  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ の順に増大することや $\text{Mo}$ を合金化すると孔食抵抗を増すことなどを認めている。

第6章および第7章では, 局部腐食防止の観点からインヒビターとしての各種共存陰イオンの影響および合金元素の影響について検討した結果を述べている。

第8章は結論である。

以上要するに本論文は, 孔食および間隙腐食の発生電位を区別して測定する方法を新しく考察し, ステンレス鋼の局部腐食に関する多くの有用な知見を得たもので金属工学の発展に寄与する所が少なくない。

よって, 本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。