

外97-22

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

Study on Early Stages of Pitting Corrosion

of Ferritic Stainless Steels

フェライト系ステンレス鋼の孔食初期過程に関する研究

申請者

洪 涛

Tao

HONG

1997年10月

第1章「緒論」

フェライト系ステンレス鋼の孔食についての研究の必要性を述べ、本研究に至るまでの従来の研究と残されている課題を明らかにし、本研究の目的と構成を述べた。

・本研究の必要性

ステンレス鋼の最大の長所は耐食性に優れていることであり、その全ての用途において十分な耐食性を発揮することが期待されている。確かにステンレス鋼は中性環境においては十分な耐食性を示すが、腐食しにくいという性質が逆に災いして時として腐食が一点に集中することがあり、この現象が持続されるとステンレス鋼の最大の欠点である孔食発生が起こる。孔食が発生し、さらに成長を続けると、錆の発生などによる商品価値の低下や衛生上の問題が起こり、さらに板厚を貫通するまでに孔食が成長すると、多くの生命、財産の損失、地球環境の悪化などを伴う重大事故の発生とつながっていく。

ステンレス鋼はオーステナイト系、フェライト系、マルテンサイト系に大別される。従来のフェライト系ステンレス鋼はオーステナイト系ステンレス鋼の補完的役割を果たすにすぎなかったが、近年は製鋼法の大幅な発達によりフェライト系ステンレス鋼の耐食性、加工性が格段に改善され、応力腐食割れを起こしにくいという特長と相まって、フェライト系ステンレス鋼の重要性は多くなる高まりを見せている。

オーステナイト系ステンレス鋼の孔食については多くの報文があるが、他の鋼種についての研究は少ない。フェライト系ステンレス鋼の耐孔食性については系統的な研究が必要である。

・従来の研究と残されている課題

従来の実験結果から明確に定義される臨界電位（孔食電位）より貴な電位においてのみ孔食が発生すると言う重要な事実が見いだされている。さらにオーステナイト系ステンレスの孔食電位に及ぼす鋼種及び環境因子（合金成分、表面処理、アニオン濃度及び加工など）の影響については、多くの研究もされている。しかしながら、不動態ステンレス鋼表面に孔食を生じる際の進行過程やフェライト系ステンレスの耐孔食性等に関しては解明されていない部分がある。以下に示すような課題が残されている。

（１）孔食が発生する前に電気化学的過程は孔食初期挙動と言われている。最近の研究により、その孔食初期挙動はステンレス鋼の孔食に対して非常に重要であることは明らかとなり、孔食電位以下での皮膜の電気化学的反応に関する研究が必要となってきた。従来の測定方法は電流及び電位変動法であるが、検出の電流或いは電位の変動は非常に小さいので、残念ながら、通常の手段で電流或いは電位変動とノイズとの区別がかなり難しい。また、孔食の進行 stage は三つであると言われているが、適切な測定方法がないため、三つの stage の分離が困難である。

（２）フェライト系ステンレス鋼の孔食についての系列的な研究は少なく、特に表

面処理、環境因子、機械加工等の孔食に及ぼす影響はほとんど検討されていない。

・本研究の目的及び構成

このような課題に対して、ステンレス鋼の孔食初期挙動を解析する適切な方法を見出し、その方法を用いて、フェライト系ステンレス鋼の孔食（特に孔食初期挙動）に及ぼす表面粗さと Cr 濃度、溶液中の塩化物イオン濃度、溶液中の SO_4^{2-} 濃度及び圧延加工の影響を明らかにする。

本研究は以下の各章で構成される。

第2章「インピダンス法によるステンレス鋼の孔食初期挙動の解析法」

第3章「SUS430J1L 鋼の孔食に及ぼす表面状態の影響」

第4章「SUS430J1L 鋼の孔食に及ぼす溶液中塩化物イオン濃度の影響」

第5章「SUS430 鋼の孔食に及ぼす塩化物溶液中の SO_4^{2-} 濃度の影響」

第6章「冷間圧延加工による SUS430 鋼の孔食挙動」

第7章「結言」

第2章「インピダンス法によるステンレス鋼の孔食初期挙動の解析法」

塩化物溶液中のステンレス鋼表面で不動態域の電気化学的な反応を定電位インピダンス法により測定した。その反応はステンレス鋼表面の孔食初期挙動に依存することを電気化学理論に基づいて解明した。その結果より、孔食初期挙動を検出することに成功し、新しい測定方法を提案した。さらに、metastable pits growth の臨界電位（ E_m ）を求める方法がこの研究で提案された。

第3章「SUS430J1L 鋼の孔食に及ぼす表面状態の影響」

SUS430J1L 鋼表面に変えた程度の研磨及び研磨後（#1000 まで）変えた濃度の硝酸による不動態化を施し、不動態化した酸化皮膜内の Cr 濃度を AES で測定した。研磨の程度による表面粗さ及び不動態化した酸化皮膜内の Cr 濃度の変化と、動電位分極及び第2章で提案したインピダンス測定方法より求めた E_p （孔食電位）及び E_m （metastable pits growth の臨界電位）との関連を検討した。、表面の粗さが小さくなる、また表面の Cr 濃度が高くなると、metastable pits の数が少なくなり、 E_p 及び E_m の値は大きくなった。表面 Cr 濃度と粗さが孔食初期に影響があることを明確にし、フェライト系ステンレス鋼の耐孔食性の低下と向上を表面の粗さ或いは表面 Cr の増減と定量的に対応することを明らかにした。

第4章「SUS430J1L 鋼の孔食に及ぼす溶液中塩化物イオン濃度の影響」

濃度を変え NaCl 溶液中の SUS430J1L 鋼の孔食挙動を動電位分極及び第2章で開発したインピダンス測定方法により解析し、それぞれの溶液中孔食発生の初期ステージ（pits nucleation, metastable pits growth）の溶液中塩化物イオン濃度依

存性を調べた。溶液中の Cl^- の濃度が高くなると、nucleated pits から metastable pits に変わる可能性が高くなり、表面に metastable pits の数が多くなった。即ち Cl^- はフェライト系ステンレス鋼の孔食の初期過程に促進作用があることが分かった。さらに $\log(E_p)$ 及び $\log(E_m)$ と $\log(\text{Cl}^-)$ との関係は直線になることを発見し、フェライト系ステンレス鋼である SUS430J1L 鋼の孔食に及ぼす溶液中塩化物イオン濃度の影響を明らかにした。

第5章「SUS430 鋼の孔食に及ぼす塩化物溶液中の SO_4^{2-} 濃度の影響」

0.5M NaCl 溶液中に各濃度を変えた Na_2SO_4 を入れ、それぞれの溶液中 SUS430 鋼の孔食挙動を電気化学測定方法により検討し、孔食の初期過程に及ぼす SO_4^{2-} の影響を詳しく述べた。塩化物溶液中の SO_4^{2-} の濃度が高くなると、nucleated pits から metastable pits に変わるのは難しくなり、表面に metastable pits の数が少なくなった。即ち SO_4^{2-} はフェライト系ステンレス鋼の孔食発生初期過程に抑制作用があることを明らかにした。さらに $\log(E_p)$ 及び $\log(E_m)$ と $\log(\text{SO}_4^{2-})$ との関係は直線になることを発見し、塩化物溶液中 SO_4^{2-} の濃度とステンレス鋼の耐孔食性との関連を定量的に検討した。

第6章「冷間圧延加工による SUS430 鋼の孔食挙動」

SUS430 鋼を用い、冷間圧延加工加工率を変化させた板材を供試材とし、動電位法により孔食電位 (E_p) 及び第2章で提案したインピダンス法により metastable pits growth の臨界電位 (E_m) を求めた。さらに大気暴露試験を行い、加工率による発錆程度（レイティングナンバー R.N.）及び発錆起点を調べた。加工率が高くなると、SUS430 鋼の表面に metastable pits の数が増えるため、孔食の初期過程に促進作用があると考えられる。さらに大気暴露試験による表面の発錆起点と孔食との関連、 E_p 、 E_m 及び R.N. と加工率との関係を検討し、フェライト系ステンレス鋼である SUS430 鋼は冷間圧延の加工率が高いほど耐孔食性が劣化することを明らかにした。

第7章「結言」

各章をまとめ、本研究を総括した

本研究では、インピダンス法によりステンレス鋼の孔食初期挙動の解析方法を初めて提案し、孔食電位以下での皮膜孔食初期過程についての検討に成功した。また、その手段及び他の電気化学測定方法を用いて、フェライト系ステンレス鋼の孔食初期及び成長過程に及ぼす表面処理（機械研磨及び不動態処理）、溶液中の Cl^- 及び SO_4^{2-} の濃度、冷間圧延加工率の影響を系統的に検討した。