

## 討20 腐食機構にもとずいたすきま腐食試験法

日本鋼管(株)技術研究所 ○酒井 潤一, 松島 巖

### 1. 緒言

すきま腐食はすきま内外部での物質移動が制限されるため、酸素濃淡電池の形成、内部溶解金属イオンの加水分解によるpHの低下、塩化物イオン濃度の上昇などの結果、すきま内の不動態皮膜が破壊し、すきま外部の表面との間の電池作用が継続して進行する腐食である。本報では、この過程を裏証するとともに、耐すきま腐食性の簡便な判定法を検討した。

従来行なわれてきた耐すきま腐食性の判定は、1)動電位分極法によるいわゆるすきま腐食発生電位  $E_{crev}$  の測定<sup>1)</sup>、2)すきまを有する試験片による浸漬試験<sup>2)</sup> などであるが、1)の方法は実験条件に大きく依存するうえ、のちに考察するように原理的に解釈が困難である。2)の方法は長期間の試験を必要とし、優れた鋼種間の優劣をつける場合などには実用上制限をうける。また、腐食の進行過程は発生と成長の2段階に大別されるが、すきま腐食の発生の段階はすきま部の形状に影響されるうえ、求められるデータは2段階の総合結果であるため、発生が遅く進行が速い鋼種と発生が早く進行が遅い鋼種との比較が不可能であり、試験期間の選定によっては誤った結果を与える可能性がある。この事態を改善するため、久松ら<sup>3)</sup>は1N塩酸を満したすきまを有する試料を定電位に保持した時のすきま内部での電流の増減の傾向から電流の増加が認められなくなる電位を再不動態化電位  $E_R$  として、 $E_R$  を比較することと提案している。

筆者らはすきま腐食はすきまさえあれば(発生までの潜伏期間はすきま形状により異なるが)低pH、高Cl<sup>-</sup>の条件は特殊な場合を除いて実現されるべきものであり、この条件下での進行速度の大小から鋼種間の耐すきま腐食性を求めるのが良いと考え、すきま腐食の機構を考慮して電気化学的な試験法を検討した。

### 2. すきま腐食の考え方と研究の方針

すきま腐食が進行している場合、すきま内部においては高Cl<sup>-</sup>、低pHの溶液環境に見合って、バルク溶液の不動態域に相当する電位におけるアノード電流は大きくなる。他方、すきま内部における電位はすきま外部の電位との間にすきま腐食電流に相当するIR降下分だけの電位差をもっている。したがって、高Cl<sup>-</sup>、低pH溶液中での分極曲線とすきま内で実現する電位とを知れば、すきま腐食の進行速度を求めることができる。

この考え方にもとずいて、本研究においてはすきま内溶液の設定のもとにいくつかの鋼種について分極曲線を求めるとともに、すきま内電位の測定を行ない、その結果求められる速度を浸漬試験法によって求めた腐食度と比較した。

### 3. 実験

供試材料としてSUS304, 316, 430および26Cr-1Mo-極低C,N鋼を選んだ。これらはいずれも市販品を使用し、特に熱処理は施さず、受入れままで表面を湿式研磨#600で仕上げ、供試材料とした。試験項目は次のとおりである。

- 1) 空気飽和、30°Cの3%NaCl + 1/20M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 活性炭、pH=5の溶液<sup>2)</sup>中で同種の金属/金属によって構成されるすきま材の腐食量の経時変化測定と、すきま部溶液のpH測定。
- 2) 同溶液中でのすきま部および外部表面の電位の経時変化と電位差の測定。
- 3) すきま内部溶液(濃厚塩素イオン濃度、低pH溶液)を試薬で調合し、そこでの陽分極特性、定電

位下でのアノード電流の経時変化測定。

4) 試薬で調合したすきま内、外部溶液中に浸漬したステンレス鋼を一定の抵抗で短絡した場合の  $E_{corr}$  のシフトの抵抗依存性。

### 4. 実験結果

1) 浸漬試験：同鋼種の  $30 \times 40 \times 3$  mm 枚と  $30 \times 20 \times 3$  mm 枚をテフロン製ホルト、ナットで重ねることによりすきまを形成させた試験片を一組として、種々の時間  $3\% \text{NaCl}$  系溶液に浸漬し、腐食減量とすきま部溶液の pH 変化も調べた。各鋼の腐食減量の時間依存性を図1に示す。腐食減量は一組毎に合計した数値で示した。腐食量の経時変化の傾向は鋼種間で異なる。すなわち、304, 316 の腐食速度はほぼ一定であるのに対し、26Cr-1Mo のそれは初期には小さいが、長時間経過後には大きくなる。このことは 26Cr-1Mo はすきま腐食を生じにくいが、一度生じると、その進行速度は大きいことを暗示している。304, 316, 430 のすきま腐食は数〜十数時間の浸漬でその発生が肉眼で観察されるが、26Cr-1Mo は100時間程度で観察されるようになり、その腐食量は大きい。肉眼によるすきま腐食の発生が認められるのと、すきま部溶液の pH 低下はほぼ併行しており、また、その値は2〜3程度であり経時変化は少ない。

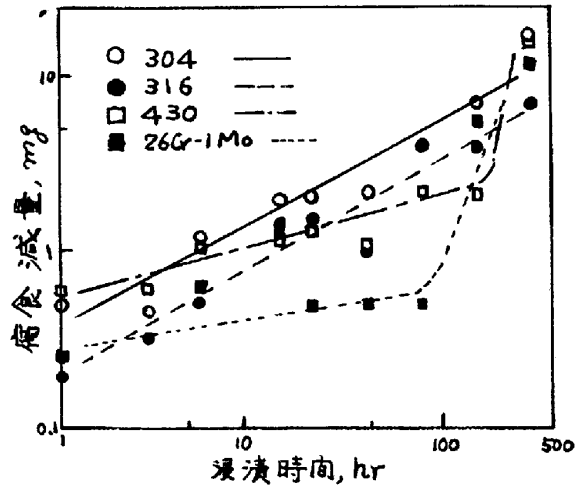


図1. すきま枚の腐食量の経時変化 ( $30^\circ\text{C}$ ,  $3\% \text{NaCl} + \frac{1}{20} \text{M Na}_2\text{SO}_4 + \text{A.C.}$ )

2) すきま内部および外部表面の電位：前述の溶液中に  $50 \times 50 \times 4$  mm の試験片を2枚重ね合せ、テフロン製ホルト、ナットで固定し、すきまを構成した。電位の測定は図2に示すようにすきま部Aと外部表面Bの照合電極で同時に測定した。SUS304 の場合の電位変化の傾向の一例を図3に示す。すきま内部の電位は浸漬開始後のごく初期は外部表面と同程度の電位を示すが、次第に卑な電位を示すようになり、やがて  $-0.25 \sim -0.35 \text{V}$  付近にまで達する。このすきま内部の電位の変化が認められるまでの期間(すきま腐食発生までの期間)は実験により異なる。一方、外部表面電位は浸漬初期には  $0 \text{V (SCE)}$  前後の値であるが、次第に卑方向に移動し、 $-0.15 \sim -0.25 \text{V}$  前後に落ち着くようになる。すきま内、外部の電位差は  $0.05 \sim 0.15 \text{V}$  程度となる。すきまを有さない SUS304 のこの環境での浸漬電位

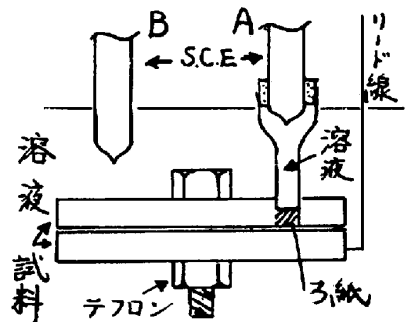


図2. 電位測定用電極の配置

表1. 各条件下での電位, mV vs SCE

鋼種	隙間なし	隙間あり		
		外表面	隙間内	電位差
304	-50~-110	-190~-225	-240~-320	50~140
316	-40~-120	-160	-250	40
430	-50~-150	-200~-250	~-360	110~160
26Cr-1Mo	120~70	220~-225	-270~-330	120~130

は約  $-0.1 \text{V}$  であるので、すきま枚から得られた外部自由表面の電位はすきまの電位により卑方向にシフトしている。すきま内、外部の電位には若干のばらつきが認められるが、各鋼の値は表1のようになる。

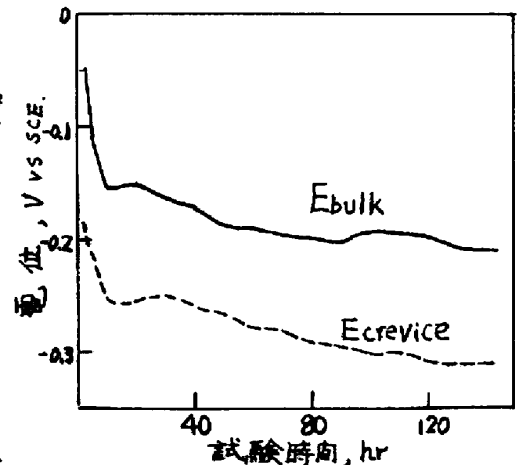


図3 304鋼のすきま内外の電位変化

3) 濃厚塩素イオン濃度, 低 pH 溶液中でのアノード分極特性 : すきま内部における環境として, 脱気, pH=2,  $[Cl^-]=5N$  を標準とした<sup>(4)(5)(6)</sup>。図4にこの溶液中で動電位法によって求めた SUS 304 のアノード分極曲線を示す。図5は同じ溶液中で一定電位に5時間保持した時の電流の経時変化を示している。ここで得られた5時間目の値を図4に●印で示した。両図から明らかなように比較的卑な電位においては電流は時間とともに減少し, ある電位領域では増加傾向にある。電流値が時間とともに増加する場合は孔食が生じており, そのような電位の下限はこの環境における孔食電位であると考えられる。電流値の減少傾向にある  $-0.3V$  における定常状態での電流密度は約  $10 \mu A/cm^2$  であり, これは約  $0.1 mm/y$  の腐食速度に対応する。したがってこのような電位領域でも, すきま腐食は生じると考えられる。図1の浸漬試験において得られるすきま腐食部の面積を  $1cm^2$  とすると, 腐食速度は  $10^{-4} \sim 10^{-5} A/cm^2$  のオーダーに入り, この  $10 \mu A/cm^2$  で十分すきま腐食は進行することが判る。なお, すきま内部の pH を 1~3 に変えて分極曲線も求めたところ, pH 低下によってアノード電流は増加するものの, 鋼種間の相対的溶解傾向はあまり変らなかった。

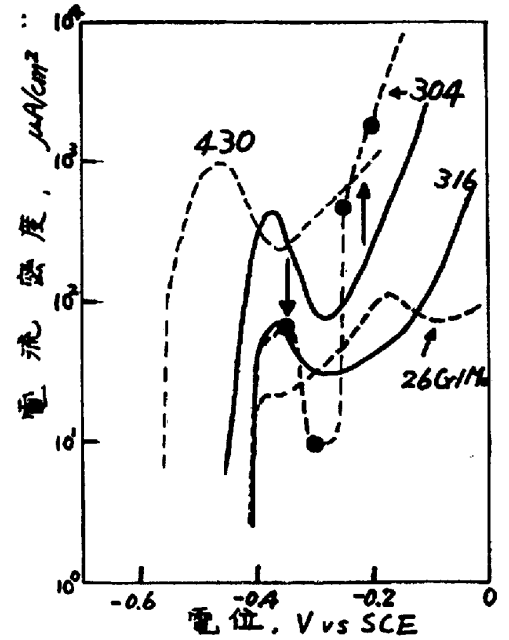


図4. 高  $Cl^-$ , 低 pH 下での分極曲線 (5N  $Cl^-$ , pH=2, 30°C, 脱気)

4) すきま内, 外部溶液中に浸漬した試料を短絡した場合の電位シフト : すきま内部での電位は図3や表1に示すように  $-0.3V$  程度とかなりカソード側により, 一般に言われているように, いわゆる active-passive cell ではなく, すきま内部の高  $Cl^-$ , 低 pH 環境による (すきま外部の不働態に対応する電位領域での) 大きな溶解電流にもとづく不働態領域内での電池である。このことはステンレス鋼の分極抵抗がカソード反応に対して小さく, アノード反応に対して大きいことと一見矛盾し, ひいては表1の測定結果の信頼性が問題となる。しかし, アノードの電位がカソードの電位に大きく引かれることは, 各々の面積比も考えれば解決されたと考え, 相対的面积の異なるアノードとカソードを別々の電極として図6のように設置し, 両極を一定抵抗で短絡した際の電位のシフトを検討した。結果は表2のとおりであって, 十分カソードが大きい場合 ( $S_A/S_C = 1/100$ )

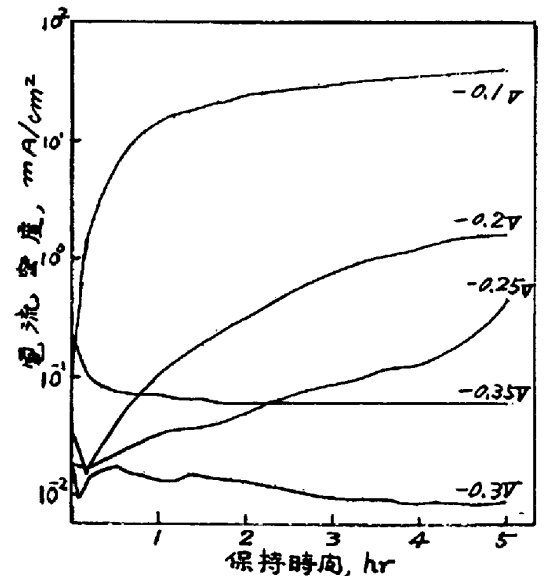


図5. 5N  $Cl^-$ , pH2 溶液中で 304E 定電位に保持した時の電流変化

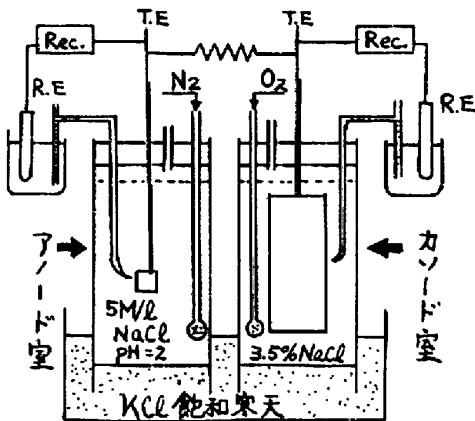


図6. 電位シフト測定模式図

結果は表2のとおりであって, 十分カソードが大きい場合 ( $S_A/S_C = 1/100$ )

表2 短絡した場合の電位, mV

	抵抗 $K\Omega$	0.5	3	10	南路電位
アノード		-220	-230	-260	-450
カソード		-185	-170	-130	-90

( $S_A/S_C = 1/100$ )

アノードの電位は測定されたすきま内の電位程度となりうる。

### 5. 考察

#### 1) 研究結果の試験法への適用

研究の結果、2で述べたすきま腐食進行の電気化学的状況が定量的に明らかとなった。図7にこれらの関係を模式的に示した。すきま腐食電流はすきま内外間のIR降下が両者間の電位差となり、しかもアノード分極曲線上にのるような値として決る。同一形状、したがって抵抗Rが一定であるすきまをもつ場合、アノード分極曲線が低電流側にある鋼Aの方がすきま腐食電流、内外の電位差も小さい。鋼種間の耐すきま腐食性の判定は、カソードの電位がほぼ同一であり、高Cl<sup>-</sup>、低pH溶液中での分極曲線が互いに交差しないう限り、分極曲線のみから判断できる。また、すきま内電位が約-0.3Vであるという結果を用いれば、交差の有無にかかわらず、定量的にすきま腐食の進行速度も予測しうる。ただし、正確には定常的な分極曲線を用いなければならない。このような方法によって鋼種間の耐すきま腐食性を比較する試みは、たとえばその優劣が良く知られている304と316の場合妥当であることを示した。多くの鋼種の比較の妥当性は、それぞれの鋼の真の耐すきま腐食性が図1に示した浸漬試験結果からははっきりせず、また、浸漬試験の正しさが判らないうのでには判定できない。しかし、この方法がすきま腐食の機構に従っている以上、原理的には正しく、わずかな改良によって試験法として確立できよう。

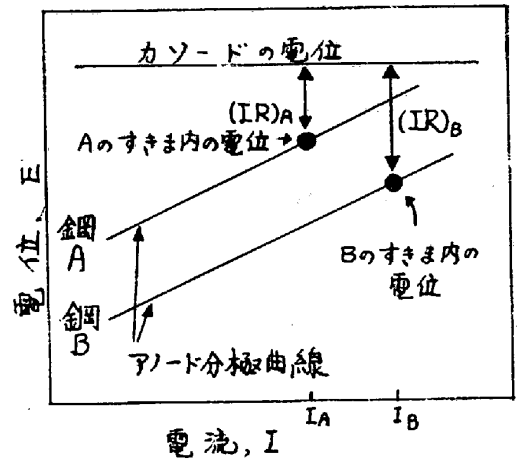


図7 すきま腐食における電流と電位の関係(模式図)

#### 2) すきま腐食電位の意味

本法の結果はいわゆるすきま腐食電位の意味について疑問を投げかけるものである。すきま電極をアノード分極するとき測定される電位はすきま外のものであり、アノード電流は対極に対する溶液抵抗が小さいすきま外部から流れやすい。すきま内からの電流はすきま形状が許す限定された値のもので、その電位はIR降下分だけすきま外より卑である。しかし、いくらかの溶解はおこるため金属イオンの加水分解によってpHは低下し、Cl<sup>-</sup>も上昇するので、陽分極中ある電位で電流が増し、すきま腐食電位として観測される。しかし、電流の上昇は時間的経過に依存するもので、数率的に信頼できないばかりでなく、溶解電流は電位上昇と共に連続的に次第に変化するから、臨界電位も考えることは原理的にもおかしい。すきま腐食はgo or no-go criterionではなく、large or smallで判定されなければならないと考える。

### 引用文献

- 1) 塩原, 森岡: 日本金属学会誌, 36 (4), 385 (1972)
- 2) 小若, 長野: 第19回腐食防食討論会論文集, 209, (1972, 伊勢)
- 3) 久松, 曾根, 止川: 腐食防食協会ステンレス鋼局部腐食試験法分科会資料 No.5-6 (1975)
- 4) ステンレス鋼便覧; 217 (1973) 日刊工業社
- 5) Y.M.Korovin, I.R.Vlanoski: Corr., 22, 16 (1966)
- 6) M.M.Peterson, et al.,: Mat. Prot., 9 (1), 23 (1970)