

論 文

UDC 669.14.018.8 : 620.193.01 : 541.13

すきま腐食機構と試験法への応用*

松 島 巖**・酒 井 潤 一**

Mechanism of Crevice Corrosion and Its Application to Testing

Iwao MATSUSHIMA and Jun-ichi SAKAI

Synopsis:

The mechanism of crevice corrosion in stainless steels has been studied using an electrochemical technique. Experiments were conducted based on the idea that the rate of crevice corrosion could be determined by combining the crevice potential and the polarization curve in low pH, high Cl⁻ solutions simulating the solution within crevice. The crevice potential determined by inserting a luggin capillary into a crevice made by coupling two stainless steel plates is in the range of -250 to -350 mV vs SCE. The rate of dissolution indicated by the polarization curve in 5M NaCl, pH 2, and the measured crevice potential is in good agreement with the corrosion rate obtained by the immersion test of the crevice specimen in neutral 3.5% NaCl solution. It is demonstrated by direct measurements of the crevice specimen and by supplementary experiments using a simulated crevice corrosion system that the electrochemical cell controlling crevice corrosion can be described quantitatively in terms of potentials inside and outside of the crevice, solution resistance in the crevice and the polarization behavior in the crevice solution. The application of the results to crevice corrosion testing is also discussed.

1. 結 言

ステンレス鋼の耐食性に関して最も重要な問題は、応力腐食割れ、粒界腐食、孔食、すきま腐食などの局部腐食であるが、これらのうちでも、すきま腐食は腐食機構の詳細がよくわかっていない現状にある。

定性的には、ステンレス鋼のすきま腐食はすきま内外の間の物質移動が制限される結果、すきま内部において、1)酸化剤の濃度の低下、2)溶出金属イオンの加水分解による pH の低下、3)外部からの泳動による Cl⁻ イオン濃度の上昇が起こりすきま内表面の不動態が崩壊するために、不動態であるすきま外部の表面との間に電池を形成して進行する腐食であることがわかっている¹⁾²⁾。問題はこのような腐食の機構における定量的な把握が非常に不十分であることにある。

たとえば、すきま内部表面の分極挙動、定常的な電位、その結果生じる腐食電流の大きさなどに関するデータはきわめて限られている。いつぼう、このような挙動の母体となるすきま内溶液の pH や Cl⁻ 濃度についても、おおまかな範囲が与えられているだけで、実際のすきま腐食の観察にもとづいた詳細なデータはほとんど皆無で

ある。

このような現状を反映して、すきま腐食の試験法の確立もきわめて不満足な状態にある。最も直接的な方法は、試験材を2枚重ね合せたり、試験材に非金属物質を接触させるなどして人工的にすきまを作り、これを試験液として選んだ塩化物を含む水溶液中に一定期間浸漬するものであるが、時間がかかること、再現性が必ずしもよくないことはともかくとしても、誘導期間と進行期間をならして腐食度を求めることになるので、数字の意味があいまいとなり、材料間の耐食性の比較を一義的に行なうことができないのが致命的な欠点である。

したがって、電気化学的な測定によつて誘導期間の長さやすきま腐食発生後の腐食速度を求めるほうが有効であり、少なくともこのような測定を浸漬試験に併用してチェックすることが望ましいが、すきま腐食における電気化学的な状況が確実にはわかっていないので、試験手法として普遍的に取り入れられるに至っていない。

本報はこのような事情を考慮して、すきま腐食の電気化学的な挙動を検討し、併せてすきま腐食試験法への応用を考察した結果を報告するものである。この研究を始めるにあたって、次のような考え方を基本とした。

* 昭和 51 年 4 月 本会講演大会討論会にて発表 昭和 51 年 9 月 8 日受付 (Received Sep. 8, 1976)

** 日本鋼管(株)技術研究所 (Technical Research Center, Nippon Kokan K. K., 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

すきま内の酸素濃度の低下によつてすきま内表面は外部の自由表面に対してアノードとなるが、外部表面の面積が広いため、すきま内表面の分極電位は外部表面のそれとあまり変わらない。通気差電池の活動によつてすきま内溶液の pH は次第に低下し、 Cl^- 濃度はしだいに増大する。この結果、すきま内表面の分極曲線は高電流密度側へと変化し、すきま内表面が保持されている電位における溶解速度が大きくなつてすきま腐食が開始する。

定常状態において、すきま内表面は外部表面との間に IR 降下に相当する電位差を保ち、その電位における溶解電流密度に対応する腐食が進行する。したがつて、すきま内溶液を模した電解液中でアノード分極曲線を求め、すきま内表面が保持する電位における電流密度を読み取れば、すきま腐食の進行速度が得られる。

2. 実験方法

実験に用いたステンレス鋼は、市販の SUS 304, 316, 430 および 26Cr-1 Mo- 極低 C, N 鋼である。これらはすべて受入れのままの熱処理状態で用い、採取した試験片はとくに断らないかぎり表面を 600 番の湿式仕上げとした。

浸漬法によるすきま腐食試験には、 $30 \times 40 \times 3 \text{ mm}$ と $30 \times 20 \times 3 \text{ mm}$ の試験材を重ね合せ（両片の 30 mm の辺を同方向とし、重なつた状態で小さい方の片の両側に $30 \times 10 \text{ mm}$ の大きい方の片の端がのぞいている状態で組合せた）、中心にあけた直径 7 mm の孔を通してテフロン製ボルトでとめたものを用いた。試験液は 3.5% NaCl + 1/20MNa₂SO₄ + 活性炭 (4/5 容, 100 メッシュ) に塩酸を加えて pH を 5 に調節した。試験は 30°C で試験液中に空気を吹き込みながら所定の時間行なつた。試験終了時、試験片を液から引き上げた直後にボルトをはずし、すきま内溶液の pH を pH 試験紙（東洋沓紙製ユニバーサル）により測定した。重量減少は 2 枚 1 組の合計で求めた。

すきま内電位の測定には、テフロン製ボルト、ナットで固定した 2 枚の $50 \times 50 \times 4 \text{ mm}$ の試験片を用い、Fig. 1 に示すように照合電極と導線を取り付け、浸漬試験と同じ環境下で実施した。

すきま腐食の電気化学的条件をシミュレートした実験は、Fig. 2 のような構成によつて行なつた。すなわち、すきま内外の溶液環境をそれぞれ窒素脱気した pH 2, 5M NaCl 溶液および酸素飽和 3.5% NaCl 溶液で代表し、これらを別々の電極室に入れ、両者の間を寒天ブリッジでつないだ。それぞれの室に電極として SUS 304 試験片を入れ、両者を可変抵抗を介して導線で接続した。ま

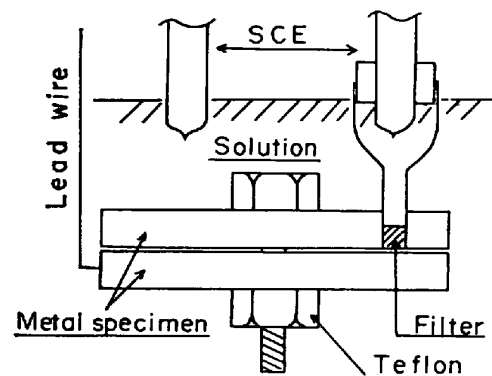


Fig. 1. Schematic illustration of the crevice specimen for potential measurements.

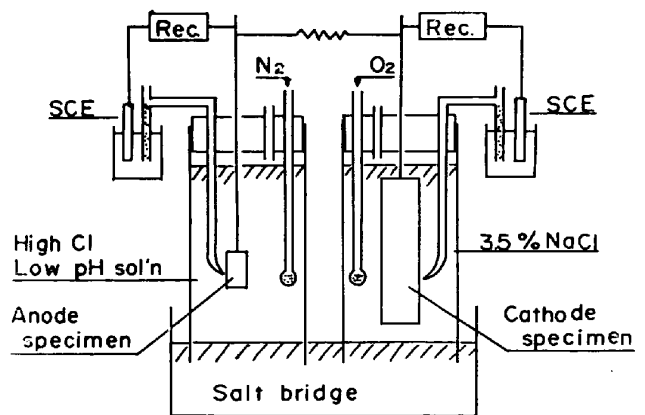


Fig. 2. Schematic illustration of the electrochemical system simulating crevice corrosion.

た、各室に挿入したルギン毛管により電位を測定した。

分極曲線の測定には、すきま内溶液環境を代表するものとして、主として脱気した pH 2 の 5M NaCl 溶液を用いた。電極は $5 \times 5 \times 3 \text{ mm}$ の試験面(全面)に $3 \times 3 \times 20 \text{ mm}$ の導線接続用の柄のついた旗形のもので、柄の部分に導線をスポット溶接し、柄および導線をガラス管に入れて開口部をエポキシ樹脂で固めた。表面は 600 番の研磨紙で湿式仕上げののち、分極直前に 60°C の 25% H₂SO₄ 中で 2~3 sec エッチした。分極は柳本製 V8 型ポテンシオスタットを用い、自然電位より 20 mV 卑な電位から 20mV/min で掃引した。温度は 30°C である。

以上の実験を通じて、試験液の調製には特級試薬とイオン交換水を用い、電位の測定には飽和甘こう電極を使用した。

3. 結果

3.1 浸漬試験

浸漬試験によつて求めた腐食減量を、時間の関数としてプロットした結果を Fig. 3 に示した。各浸漬時間に対応するデータは別々の試験片について求めたものである。

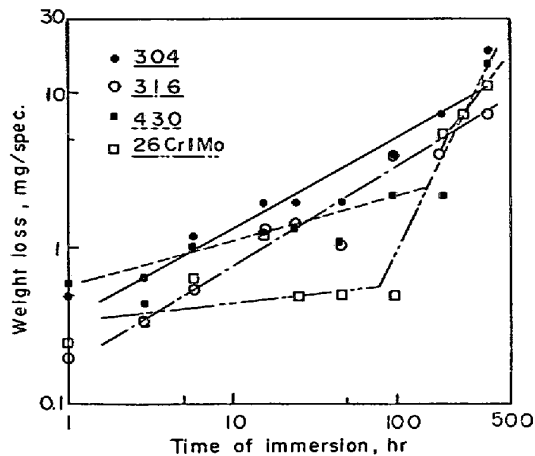


Fig. 3. Crevice corrosion vs time of immersion in 3.5% NaCl + 1/20 M Na₂SO₄ + active charcoal, 30°C. Two plates measuring 30×40×3 mm and 30×20×3 mm are in contact.

Table 1. Crevice corrosion rate during the two neighboring test period, A/cm².

Time (h)	304	316	430	26Cr-1Mo
1	50×10 ⁻⁵	20×10 ⁻⁵	60×10 ⁻⁵	25×10 ⁻⁵
3	—	7.5	2.5	5.0
6	27	6.7	15.0	1.0
16	7.5	8.5	1.5	6.5
24	7.5	2.0	1.3	—
48	1.3	—	—	0
96	0.4	6.3	2.4	0
192	3.5	—	—	5.4
384	5.5	1.7	7.5	3.6

からかなりのばらつきがあるが、大体の傾向を実線、破線などで示してある。SUS 304, 316, 430 などではごく短時間ですきま腐食が始まり時間とともに腐食量が増大するのに対し、26Cr-1Mo ではかなりの誘導期間があると判断される。しかし、26Cr-1Mo でも一度すきま腐食が開始すると、腐食速度は他の鋼と同様に大きい。すきま腐食が認められた試験片のすきま内溶液の pH は、試験時間の長さとは無関係に、いずれも 2~3 であつた。

Table 1 に、隣り合った各 2 時点の腐食増量を時間間隔で除して求めた腐食速度を、電流密度に換算した結果を示す。ここで腐食面積としておよその実測値である

1 cm² を用いた。データのばらつきのため個々の絶対値にあまり注目すべきではないが、10⁻⁶A/cm² のオーダーに入ることがわかる。すなわち、10 分の数 mm/y の侵食度である。

3.2 電位の変化

すきま内外の電位を経時的に測定した。測定例を図 4 に示す。すきま内表面の電位は浸漬初期には自由表面のそれとほぼ同じであるがしだいに卑となり、やがて -250~-350 mV でほぼ一定となる。いつぼう、自由表面の電位もすきま内電位の変化につれて卑の方向に変化するが、その程度は比較的小さく、-150~-250 mV 前後に落ちつく。すきま内外の電位差は 50~150 mV である。

Fig. 4 の結果はあくまでも例であつて、測定を繰り返すと場合によつて電位変化の時間的な現われ方は異なる。また Fig. 4 で 26Cr-1Mo のすきま内電位は 2 カ所で測定した結果を示してあるが、時間的な変化は同一ではない。これらはすきまの形状のばらつきによるものであると考えられるが、ある時間経過後の電位には大きな差はない。

Table 2 は電位測定結果をまとめたものである。Table にはすきまを持たない試験片について測定した電位を併

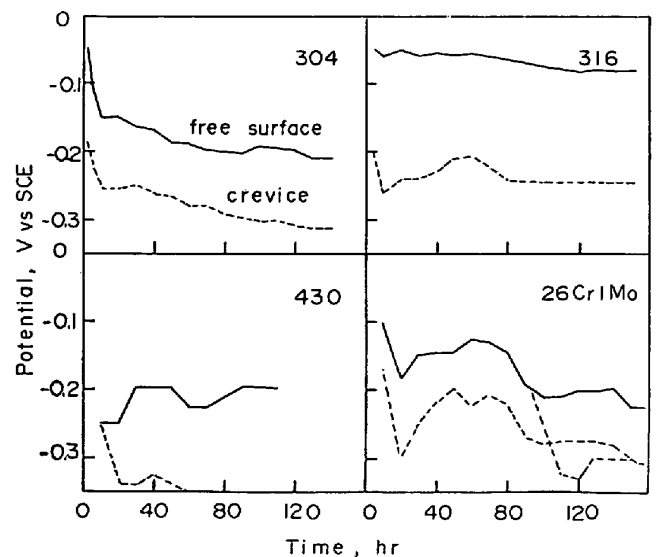


Fig. 4. Variation with time of the potentials inside and outside of the crevice, measured as shown in Fig. 1.

Table 2. Potentials inside and outside of the crevice, mV vs SCE.

Alloy	W/O crevice	With crevice		
		Free surface	Crevice	Difference
304	-100~ 60	-190~-225	-240~-330	50 ~ 140
316	-100~ 30 (160)	- 50~-160	-200~-250	40 ~ 170
430	-100~ 10 (160)	-200~-250	~-360	100 ~ 160
26Cr1Mo	30~ 160	-150~-225	-200~-330	100 ~ 130

Table 3. Anode and cathode potentials of simulated crevice system of type 304, mV vs SCE.

	Resistance, k Ω			Open circuit potential
	0.5	3	10	
Anode	-220	-230	-260	-450
Cathode	-185	-170	-130	-90
ΔE	35	60	130	
$I = \Delta E/R$ (μA)	70	60	13	

$$(S_A/S_C = 1/1000)$$

記してあるが、その値は $-100 \sim +160$ mV の範囲にあり、すきまを持つ試験片の自由表面の電位よりも貴である。

3.3 すきま腐食の電気化学的シュミレーション

前節の結果は、すきま内外の表面が電気的にカップルして腐食電池を構成するとき、すきま内電位が $-250 \sim -350$ mV と、かなりカソード側に引かれていることを示している。すきま内表面の開路電位は酸素がほとんど無い状態を反映してかなり卑な値のはずであり、アノードの分極抵抗はカソードのそれに比べ小さいことを考慮すると、奇異な印象を与える。

このことに対する唯一の説明は、カソードであるすきま外部の面積がすきま内表面のそれに比べ非常に広いため、分極抵抗が小さいということである。すきまをもつ鋼片を海水などに浸すとき、すきま腐食が生じると自由表面には孔食が生成しないという事実³⁾は、広い自由表面がカソードとして働いていることを示している。

このような状況を確認するため、すきま腐食を電気化学的にシュミレートした系 (Fig. 2) を用い、SUS 304 について実験を行なった。

アノード、カソードとも $5 \times 5 \times 3$ mm の電極を用いたところ、両電極ともほぼ -450 mV となり、カソードの電位が大きくアノード側へ引かれることがわかった。次にカソードとして $100 \times 50 \times 3$ mm の電極(全面)を用い、アノード対カソードの面積比を約 1:100 にしたところ、Table 3 に示すような結果を得た。

両極間の抵抗の大きさにかかわらず、開路電位からの電位のずれはアノードの方がずっと大きい。また抵抗が $10k\Omega$ のとき、アノードは -260 mV、カソードは -130 mV、電位差 130 mV となり、すきまを持つ試験片についての測定結果 (Table 2) とほぼ同等の電位関係が得られた。すきまを持つ試験片のすきま内外の抵抗は、溶液の抵抗率を $10\Omega\text{-cm}$ 、すきま断面を 10 mm 幅 \times $10\mu\text{m}$ 、長さ 10 mm と見積もれるので $10k\Omega$ となり、シュミレーションモデルの場合と同等である。

モデルについての実験において、両極間に流れる電流はアノードの単位面積当り 1.3×10^{-5} A/cm² であり、(Table 3) 浸漬試験から得られた値 (Table 1) と一致している。

3.4 高 Cl⁻、低 pH 溶液中でのアノード分極挙動

すきま内部における溶液環境を模したのものとして、種々の NaCl 濃度および pH の溶液を試薬で調製して脱気し、この中でアノード分極曲線を求めた。SUS 304 に

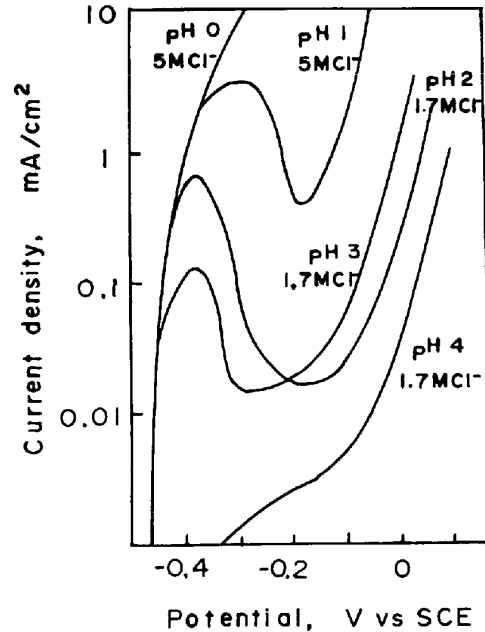


Fig. 5. Effect of pH and Cl⁻ concentration on anodic polarization curve of type 304 stainless steel.

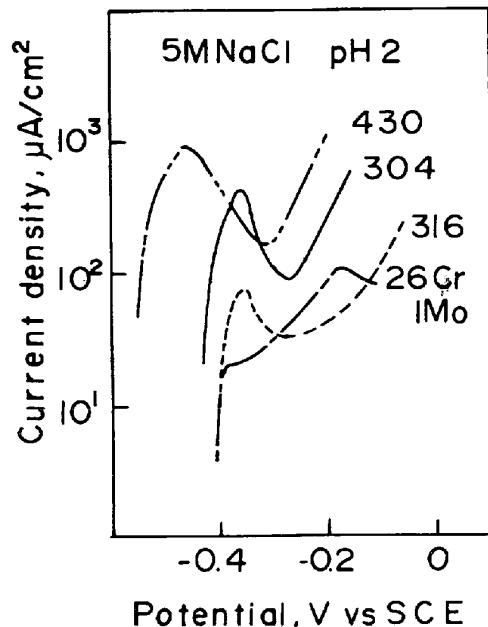


Fig. 6. Potentiokinetic anodic polarization curves of stainless steels in 5M NaCl, pH 2, 30°C; sweep rate 20 mV/min.

ついて、いくつかの溶液中で求めた分極曲線を、Fig. 5 に示す。

同一の電位に対応するアノード電流密度は、pH の低下および Cl^- 濃度の上昇によつて増大する。また、このような溶液中においても、一般に不動態化のピーク電流を示し、pH 0, 5M Cl^- といった、きわめて過酷な条件下ではじめて、ピーク電流を示さなくなる。

脱気、pH 2, 5M NaCl 溶液中で、種々の鋼種について動電位法で求めたアノード分極曲線を Fig. 6 に示す。

以上の分極曲線は動電位法で求めたものであるが、定電位に保持した場合には、電流密度は経時的に変化する。この様子を Fig. 7~9 の左部に示す。各電位において電流密度は、5 h 後にはほぼ定常値となつている。定常値を用いて作成した分極曲線を Fig. 7~9 の右部に示した。なお、26 Cr-1Mo については pH 2 では電流密度が小さいので、pH 0 の場合を示した。

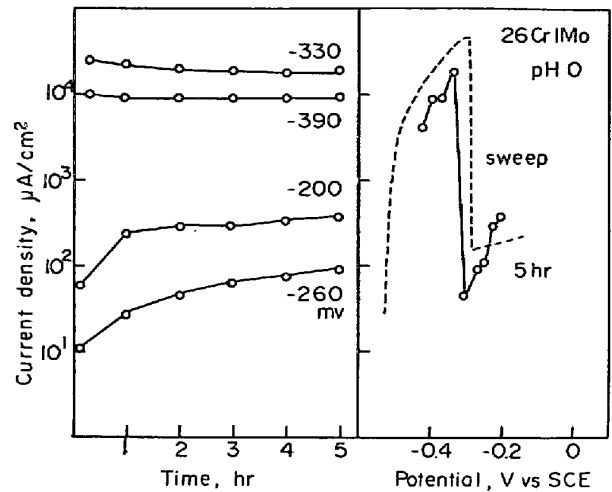


Fig. 9. Change of anodic current density with time and polarization curve obtained by plotting the steady current density. (■) 26Cr-1Mo.

いずれの鋼種の場合も、Table 2 に示したすきま内電位の範囲に対応する電流密度は $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ のオーダーにあり、浸漬試験で求められた腐食速度 (Table 2) と一致している。

4. 考 察

4.1 すきま腐食の機構

本報の実験結果は、緒言で前提としたすきま腐食の機構を立証するとともに、定量的に明確化するものである。すなわち、すきま内外の電位測定結果と、低 pH, 高 Cl^- 溶液中での分極曲線を組合せて求められる腐食速度は、電位測定に用いたものと同様のすきまを持つ試験片を、直接腐食液に浸漬して得た腐食速度と一致する。しかも、このような電位と腐食速度の関係は、すきま腐食の機構についての前提をシュミレートしたモデル系において再現されている。

ここで問題となるのは、低 pH, 高 Cl^- 溶液中での分極曲線に計測された電位をあてはめると、すきま内表面が必ずしも活性態ではなく、むしろ不動態域に入ることである。これは一般に支持されている active-passive cell の概念とは異なる結果である。少なくとも本研究で用いた浸漬試験条件では、すきま内はいわゆる active になつていないと考えざるを得ないようである。すなわち、Fig. 10 に示すように、すきま腐食はカソードの分極電位から引いた IR 曲線 (すきまの形状と溶液の種類から決まるすきま内外の抵抗 R にこれに対応する電流値を乗じ、求められた IR 値をカソード電位から差引いた点をつないで得られる曲線) とアノード分極曲線の交点によつて示される電位と電流に対応して進行する

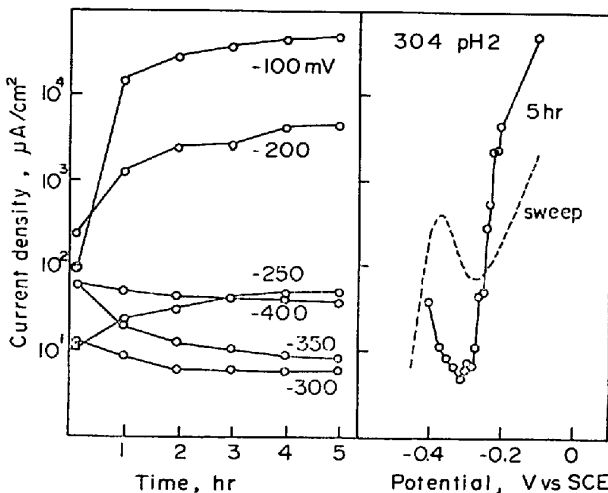


Fig. 7. Change of anodic current density with time and polarization curve obtained by plotting the steady current density. (I) type 304.

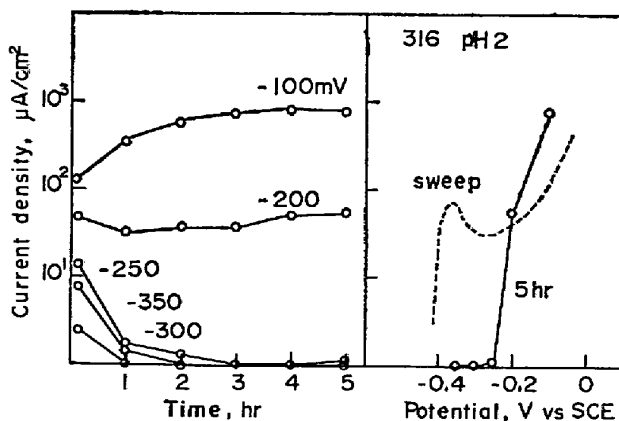


Fig. 8. Change of anodic current density with time and polarization curve obtained by plotting the steady current density. (I) type 316.

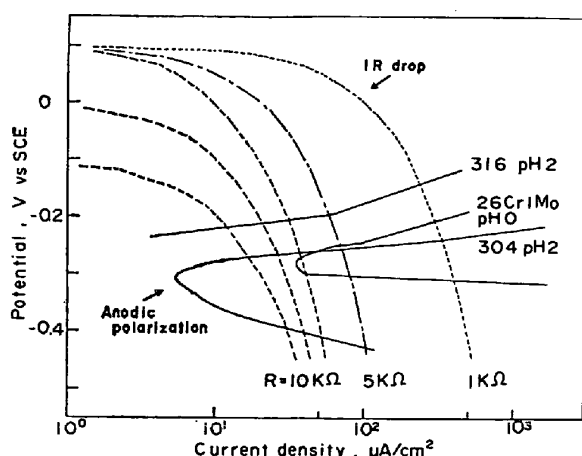


Fig. 10. Use of anodic polarization curve and IR curve in obtaining the dissolution rate in crevice.

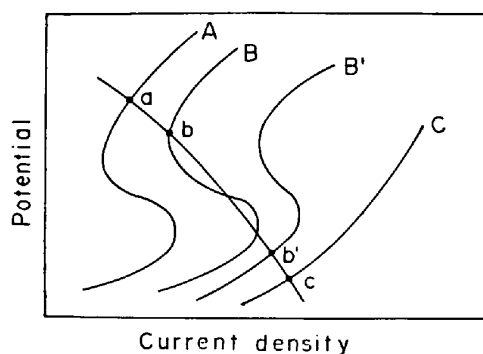


Fig. 11. Passive to active transition of the potential in crevice by the change of polarization curve.

が、その結果から見ると、交点は一般に不動態化の電流ピークより貴側にある。

しかしこのことは、すべてのすきま腐食がこのようにして進行することを示すものではない。Fig. 5 から判断して、溶液条件が厳しくなるにしたがつて分極曲線は Fig. 11 の A, B, B', C のように変化するが、IR 曲線との交点はそれに従つて、a, b, b', c と変わる。本実験では B で定常となつているため活性化していないが、定常状態での分極曲線が B' か C となる場合は、活性化していることになる。

事実、Fig. 5 に示したように pH 0, 5M Cl⁻ 溶液中での分極曲線は Fig. 11 の C タイプとなつている。

すきま内電位を測定した例を文献で調べると、-335 mV (304)⁴⁾、-170 mV (17Cr)²⁾、-310 mV (13Cr)²⁾ などとなつており、必ずしも活性態とはいえない値が多いようである。このような電位は、たとえ活性態にあつても、開路電位よりはかなり貴でなければならない。開路電位に近づき過ぎるとすきま内部で H⁺ の還元反応を生じて H⁺ を消費するため、pH が上つてすきま腐食の進

行を保証しえなくなるからである。鈴木ら⁵⁾が SUS316 について、すきま腐食が進行するには -360 mV よりも卑であつてはならないとしているのは、このことに関連していると思われる。

この意味において、低 pH, 高 Cl⁻ 環境に材料を浸漬したとき、すなわち、すきま腐食におけるアノードの開路電位における腐食の大きさ、ひいては耐酸性とすきま腐食特性とは直接関係がないと考えるべきである。たとえば 30Cr-3Mo 鋼は耐食性の見地からは優れているが、耐すきま腐食性は SUS 304 と選ぶところはない³⁾。

本研究の浸漬試験で求められたすきま腐食の進行速度は数 10 μA/cm²、すなわち 10分 の数 mm/y であつてあまり大きなものではない。WILDE³⁾ が実海水中で 16 カ月間行つたすきま腐食試験データにもとづいて計算すると、腐食面積について 12 μA/cm² (0.13 mm/y) となり同程度である。

しかし、このことはすきま腐食速度が常にこの程度の大きさであるということではない。本研究におけるすきま腐食の速度は、すべて 10 kΩ のすきま内外の抵抗を基礎にしている。Fig. 10 からわかるように、この抵抗がもつと小さければ、腐食速度は大きくなりうる。事実、報告者らは実海水に浸漬した SUS 304 に取り付けられたテフロンワッシャーの下で、数 mm/y のすきま腐食を経験している。しかし、抵抗が小さいということはすきま内外間の物質移動を容易にするので、あまり抵抗が小さいとすきま腐食はもとより生じなくなる。この限度がどのくらいであるかは、今後の課題である。

4.2 腐食試験への応用

緒言で述べたように、通常のすきま腐食試験法は誘導期間と進行期間を区別できないために、得られた腐食量がどれだけの期間に対応するのかわからないという問題を含んでいる。このような方法を用いるかぎり、誘導期間は長いがその後の腐食が大きい場合と、誘導期間は短い腐食の進行は遅い場合の区別をつけ得ない。

本報の結果は、これらを区別するための有力な手がかりを与えるものである。第一に、本報で述べた方法を用いれば、腐食が開始してからの腐食速度を、直接求めることができる。すなわち、すきま内電位とアノード分極曲線を用いればよい。

第一の問題は、アノード分極曲線を求める溶液環境をいかに決めるかということである。腐食速度の絶対値を正確に求めるためには、浸漬試験を別に行なつて実際に生じるすきま内溶液を解析しなければならない。しかし、多数の鋼種について耐すきま腐食性の相対的な優劣を求める場合、それぞれの鋼種についてこれを行なうこ

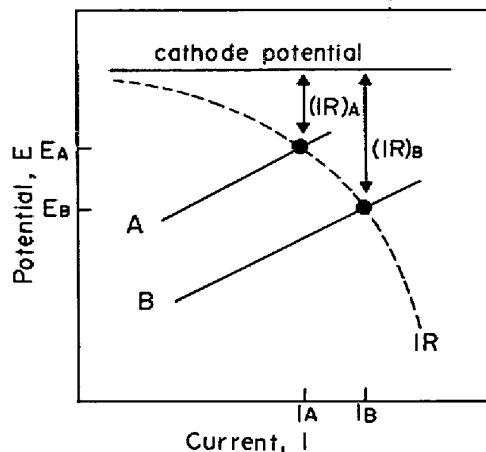


Fig. 12. Comparison of crevice corrosion resistance of steels A and B.

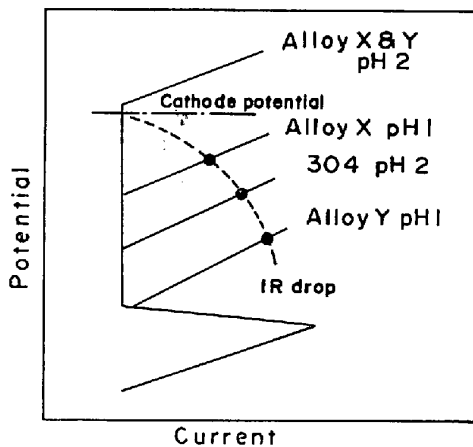


Fig. 13. Comparison of crevice corrosion resistance of steels X and Y.

とは実用的ではなく、また、必ずしも必要ではない。本報の結果から判断して、pH 2, 5 M NaCl 中でのアノード分極曲線を比較することにより、一応の判定ができる。

鋼種によつては、pH 2 では問題となる電位領域(-250 ~ -400 mV)での電流密度が、不動態保持電流程度と小さい場合がある。このときには、さらに pH を下げて分極曲線を求める必要がある。

第二の問題は、すきま内表面の電位の決定である。腐食速度の絶対値を正確に求めるときにはやはり実測しなければならないが、相対値を求めるときには自由表面の電位をたとえば -100mV と適当に定め、たとえば 10 kΩ としたすきま内外の抵抗に対する IR 曲線を描いてアノード分極曲線との交点を求めればよい。この様子を図 12 に示す。この図では鋼 A の方がすきま腐食の進行が遅いことを示している。

Fig. 13 は pH の異なる溶液中で求めた分極曲線につ

いての取り扱い方を示している。鋼 X, Y では pH が 2 の場合の分極曲線は電流密度が小さく、SUS 304 に比べてすきま腐食を生じにくい。pH を 1 に下げるとすきま腐食を生じるが、このとき鋼 X の方が Y に比べ腐食速度は小さい。

実用的には各鋼種について pH 0~3 の間で何水準かの pH に対して分極曲線を求め、曲線の形から推定されるすきま腐食を生じうる pH と、同じ pH における IR 曲線との交点に対応する電流密度の大きさから、総合的に耐食性を評価することになる。

しかるべき腐食速度を与える pH が低い鋼は、誘導期間が長いことになる。すきま形状によつて定常状態で保持しうる pH には限度があるので、すきま腐食を生じるのに必要な pH がこれより低い鋼は、すきま腐食を生じないことになる。

5. 結 論

すきま腐食の電気化学的機構を定量的に研究し、次の結論を得た。

1) すきま腐食は、低 pH, 高 Cl^- 濃度の環境にあるすきま内表面と、中性の環境に接するすきま外表面との間に形成される電池によつて進行する。

2) すきま腐食の進行速度はアノード、カソード間の溶液抵抗が小さいほど大きくなる。ただし、すきま腐食の生じる条件が成立するためには、この抵抗には下限がある。

3) すきま内外の抵抗が 10 kΩ 程度するとき、SUS 304 のアノードは -250~-350mV, カソードは -150~-250mV 程度の電位となる。

4) すきま腐食の進行速度は低 pH, 高 Cl^- 濃度の溶液中で得られるアノード分極曲線と、IR 曲線の交点から知ることができる。この方法はすきま腐食試験法に応用できる。

5) 上記の結論にもとづいてすきま腐食をシュミレートした電気化学的モデルによつて、電位や電流密度について再現できる。

6) 分極曲線から求められる腐食速度は、実際にすきまを持つ試験片の浸漬試験から得られる値と一致する。

文 献

- 1) I. L. ROSENFELD and I. K. MARSHAKOV: Corrosion, 20 (1964), p. 115
- 2) G. KARLBERG and G. WRANGLÉN: Corros. Sci., 11 (1971), p. 499
- 3) B. E. WILDE: Corrosion, 28 (1972), p. 283
- 4) J. F. BATES: Corrosion, 29 (1973), p. 28
- 5) T. SUZUKI and Y. KITAMURA: Corrosion, 28 (1972), p. 1