

論 文

工業用純チタンの電位、温度及び塩化物濃度
におけるすきま腐食臨界条件の再不動態化法
による決定吉 岐 史 章*・辻 川 茂 男*²Repassivation Method to Determine Critical Conditions in terms
of Electrode Potential, Temperature and NaCl Concentration
to Predict Crevice Corrosion Resistance of C. P. Titanium in
NaCl Solutions

Fumiaki IKI and Shigeo TSUJIKAWA

Synopsis :

A concept of repassivation potential, E_R , for crevice corrosion had been developed for stainless steels. Applicability of the E_R concept to C. P. Ti was confirmed through the corrosion test in 25% NaCl solution at 100°C. E_R for growing crevice with penetration depth deeper than a critical depth, h^* ($\approx 12 \mu\text{m}$), was found to be a well reproducible electrochemical parameter which coincides with the critical potential, V_{CREV} , below which the growing crevice does not initiate.

The repassivation method was also applied to determine critical conditions in terms of NaCl concentration and temperature for crevice corrosion of specimens kept at -0.2V , SCE which was more noble than E_R and was included in the spontaneous potential range of passivated Ti in deaerated NaCl solutions measured previously. Crevice corrosion which had been initiated in 25% NaCl solution at 100°C continued to grow in successively diluted NaCl solutions not lower than 0.75% in NaCl concentration and to grow at successively lowered temperatures not lower than 50, 70, and 90°C in 25, 3, and 1% NaCl solutions, respectively. Critical conditions in terms of temperature and NaCl concentration determined as above were confirmed to agree with the reported results obtained by immersion tests for crevice corrosion resistance of C. P. Ti.

1. 結 言

チタンは、特に酸化性の環境ですぐれた耐孔食性を示す耐食材料である。しかし、すきま構造をもつて使われる場合の耐食性は必ずしも完全ではない。すきま腐食における可使用条件を明確にすることは今後チタンを耐食材料として使用していくのに不可欠である。さて、近年チタンの実地での使用が増え、実験室試験が行われるにつれて、報告される温度、NaCl 濃度等の限界可使用条件が低くなってきた。これは、チタンが新しい材料であること、ある意味では当然の姿である。実地や実験室での腐食データが蓄積していくならば、これらの条件値はある一定値に収束していくであろう。しかしながら、材料使用者は明確な可使用条件の提示を現時点で求めており、自らの経験をもつて可使用条件の収束に寄与したいなどとは望まない。新材料の実験室評価においては、

使用経験の豊富な材料のそれとは異なる新しい工夫が要求される。

実験室試験として一般的なのは、当初から一定の条件を保つまま試験時間内ですきま腐食が発生するかどうかをみるもの一以下で発生試験と呼ぶ一である。これに対して、我々が提起したいのは、当初過酷な条件を与えてすきま腐食を強制的に発生させたのち、その条件を緩和してゆきすきま腐食が成長を停止するときの条件を求める方法一以下で再不動態化法と呼ぶ一である。電位に関するすきま腐食成長停止条件はすきま再不動態化電位(以下 E_R) である。すでにステンレス鋼の E_R は測定方法あるいはすきま腐食の成長度合に依存せず求められるすきま構造の特性値であり、かつ発生試験から求められる臨界電位一すきま腐食発生の下限界電位 V_{CREV} とも一致することを明らかにした¹⁾。本報では、チタンの金属/金属一すきまに対しても E_R 概念の成立を確認

昭和 60 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 6 月 28 日受付 (Received June 28, 1985)

* 東京大学工学部 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

*² 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku Tokyo 113)

すると共に、温度と沖合液中 NaCl 濃度との条件についても再不動態化法を適用し、求められる下限条件、それぞれ再不動態化温度 T_R 、再不動態化 NaCl 濃度 $C_{NaCl,R}$ が、報告されている発生試験のそれに一致することを述べる。

再不動態化法により求める成長停止条件が発生条件と一致すべきである場合にも、発生試験によつてそれを正確に求めるのが困難であることが多い。これは発生確率が低く、また一定条件保持下にも再不動態化しやすいという、材料の耐食性が高い場合にむしろ起こりやすい状況である。すなわち耐食性にすぐれかつ新しい材料であるチタンにおいてこそ再不動態化法によつて使用限界を早く明らかにする必要があることを強調したい。

2. 実験方法

2.1 試片・試験液

供試材は工業用純チタン JIS 2 種に相当する直径 25 mm の丸棒である。その化学組成を Table 1 に示す。これを Fig. 1 に示すようなねじつき環状板(a)に加工し、チタン製ボルトを用いて2個を対向させ締めつけることによりすきま試片(b)を組み立てた。測定対象のすきまは内径 10, 外径 20 mm の環状面(以下、すきま面という)で相接する金属/金属—すきまである。

用いた電解槽は Fig. 2 に示すガラス製セルで、内容

Table 1. Chemical composition in wt% of C. P. titanium specimen used.

	Fe	O	N	H	C
Grade-2	0.07	0.18	0.008	0.002	0.006

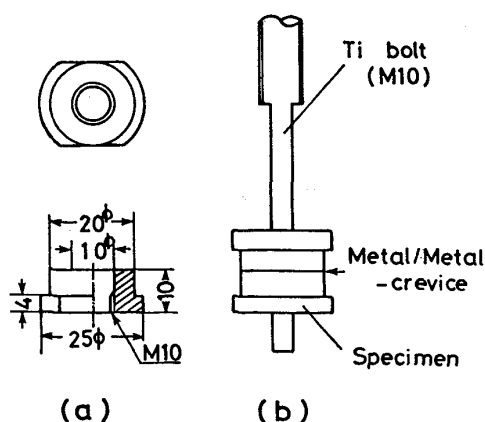


Fig. 1. Test specimen. The crevice assembly (b) is formed by a bolt and two nuts (a), of which top faces are disks in shape with inner and outer diameters of 10 and 20 mm respectively, and provide metal/metal-crevice in contact with each other.

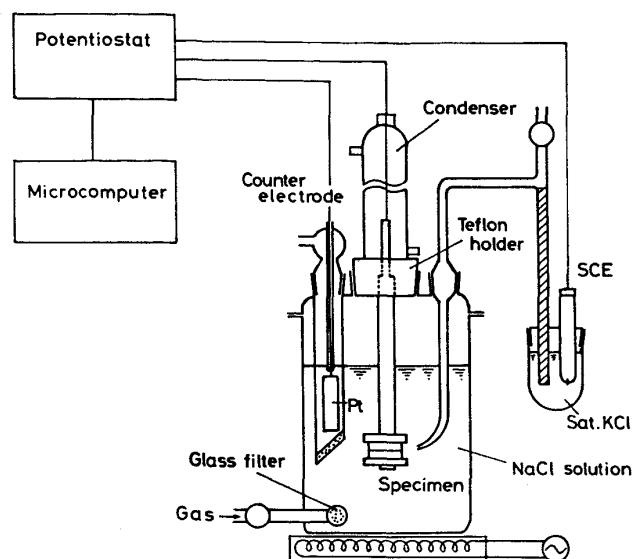


Fig. 2. Corrosion cell for electrochemical studies.

積は 1.8 l であり、蒸発による液の逸出を防ぐための凝縮器、及びガス吹き込み口を備えている。セルを電気抵抗式加熱器上に置き、付属の温度制御器によつて液温を室温から沸点までの任意の温度に設定できる。

試験液は蒸留後脱イオンした水と特級 NaCl とから調整した NaCl 水溶液で、高純度 N_2 ガスを吹き込んで脱気した。とくに述べない場合の試験液は $100^\circ C$ の 25% NaCl 水溶液である。

2.2 再不動態化電位 E_R の測定

試片のすきま面を、a) とくに述べない場合 #400 SiC 紙まで湿式研磨し、濃 HCl (約 12 mol/l) をすきま面に塗布する→指締めによつてすきま試片を組み立てる→すきま外表面に付着している HCl を脱イオン水で洗い落とす、または、b) #1200 SiC 紙まで湿式研磨し、当該試験液となる NaCl 水溶液をすきま面に塗布する→指締めによつて試片を組み立てる、のいずれかを実行した。この後試片をセル内の試験液中に浸漬しポテンシオスタットにより電位をかけた。これ以降の電位操作を Fig. 3 に示す。初期設定電位 E_0 は $-0.2 V$, SCE とした。この電位は脱気液中の E_{corr} として報告²⁾³⁾ されている範囲に含まれる。Fig. 3 の電位操作は自動化測定法⁴⁾ に準じたものであるが、 E_0 から貴方向への電位掃引は行わなかつた。これは 3.4 に述べるようなチタンのすきま腐食における対電位特性に基づく。 E_R の各条件依存性を調べる実験の手法については、それぞれの結果の項で述べる。

2.3 再不動態化 NaCl 濃度 $C_{NaCl,R}$ の測定

試片を 2.2 b) の方法で組み立て、 $100^\circ C$ の 20 または 25% NaCl 液中で $-0.2 V$ に 20 h 保持してすきま

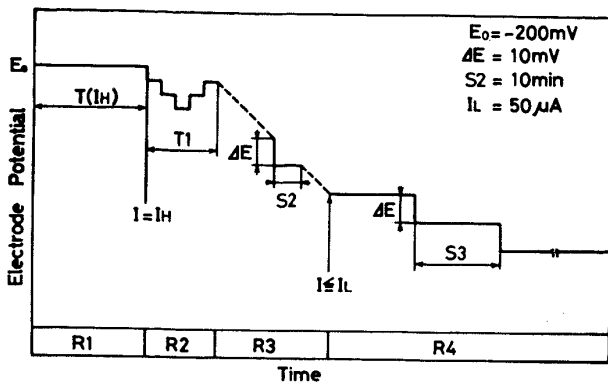


Fig. 3. Procedure to control electrode potential for E_R measurement. R1 is the initiation stage of crevice corrosion where the external potential of the specimen is kept at $E_0 = -0.2$ V, SCE until current, I , attains $I_H = 500 \mu\text{A}$. R2 is the growth stage, where the current is kept at $I_H \pm 10 \mu\text{A}$ for T_1 min. Then the potentials are moved to less noble direction in steps of -10 mV every 10 min in the stage R3. When the current decreases less than $I_L = 50 \mu\text{A}$ the potential scanning rate is decreased down to -10 mV/S3 min in the stage R4 until repassivation occurs.

腐食を発生させ、同じ電位に保つてその成長を継続したまま約 20 h 経過ごとにセル内試験液を 1/2 ずつ脱イオン水に交換して濃度を約 1/2 にするという操作を繰り返した。こうしてすきま腐食が成長停止する最高の液中 NaCl 濃度を $C_{\text{NaCl},R}$ とした。

2.4 再不動態化温度 T_R の測定

試片を 2.2 b) の方法により組み立て、 100°C の 25% NaCl 液中で $E_0 = -0.2$ V に 20 h 保持し、成長性すきま腐食を発生させた。次いで、別セルに用意した 100°C の所定 NaCl 濃度水溶液に試片を移し、 -0.2 V に保持のまま約 20 h ごとに自然放冷により 10°C ずつ温度を下げていく。試片のすきまが再不動態化する最も高い温度を再不動態化温度 T_R とした。なお、25% NaCl 液における T_R を求める際には、別セルに移す操作は行わなかった。

2.5 侵食深さの測定

試験後、液から取り出した試片のすきま腐食部には腐食生成物がたまっていて、これらを薬品で溶解除去するのは困難⁵⁾であるので、そのままでは侵食深さの測定はできない。そこで、すきま面上の非侵食部に 3 カ所ビッカース硬度計により圧こん凹みをつけてその深さを光学顕微鏡により測定しておく。次にすきま面を研磨していき侵食部を除去しきつた時点で再び凹み深さを測定し、前後差を最大侵食深さとした。ビッカース硬度計の荷重は一部を除き 50 kg とし、このときの圧こん凹みの深さ

は約 $100 \mu\text{m}$ であつた。この測定の誤差は侵食深さ $10 \mu\text{m}$ で $\pm(1\sim 2) \mu\text{m}$ 、同 $50 \mu\text{m}$ で $\pm 4 \mu\text{m}$ である。

3. 実験結果と考察

3.1 E_R 値と測定方法/すきま腐食成長度合との関係

100°C の 25% NaCl 液中で Fig. 3 に示した E_R 測定用電位操作方法自体が E_R 値へ及ぼす影響を調べた。試片の組み立ては 2.2 a) の方法によつた。試片電流を $I_H = 500 \pm 10 \mu\text{A}$ に保つ時間 T_1 の影響を調べた結果を Fig. 4 に、 $T_1 = 120$ min は一定で終段での電位降下速度 10 mV/S3 を決める S3 の影響を調べた結果を Fig. 5 に示す。得られる E_R は最長 360 min までの T_1 または S3 に依存しないとみなせる。図中の 2 本の水平線の意味は 3.3 に後述する。

E_R 測定後の試片ですきま腐食の成長度合の尺度としての最大侵食深さを測定し、これと E_R との関係を○印で Fig. 6 に示した。 E_R 値が -0.6 V 付近に求められている+印のデータのうち 3 コは、すきま腐食成長度合を特に低く抑えるため E_0 を -0.3 V \sim -0.5 V と卑に

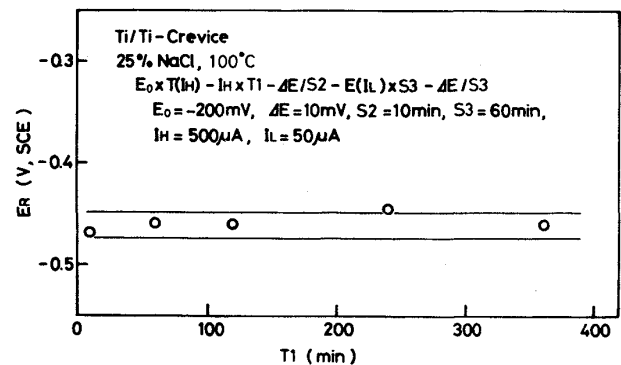


Fig. 4. Effect on E_R of holding time, T_1 , in the growth stage R2 under constant current of $I_H = 500 \mu\text{A}$.

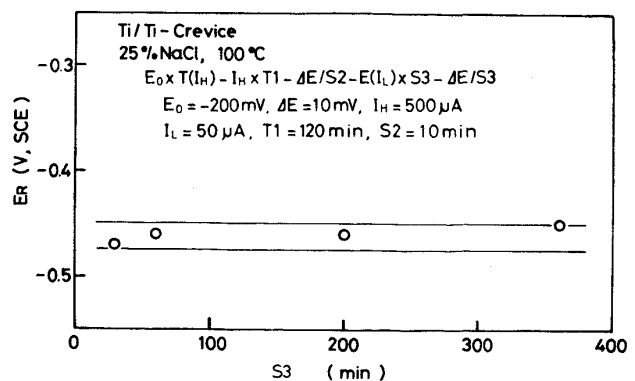


Fig. 5. Effect on E_R of potential scanning rate of -10 mV/S3 min in the repassivation stage R4 under fixed conditions of $I_H = 500 \mu\text{A}$ and $T_1 = 120$ min.

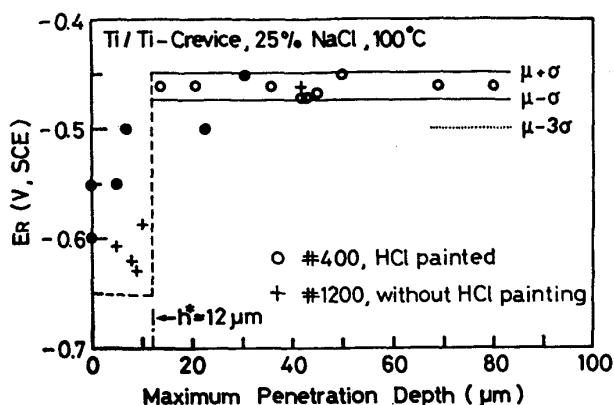


Fig. 6. Relation between E_R and maximum penetration depth as an extent of preceding growth of crevice corrosion (○, +). E_R data shown by the closed circles (●) are the potentials where specimens were kept and repassivated in constant potential tests. There exists a critical penetration depth, h^* , of about $12 \mu\text{m}$. The values of E_R for growing crevices with penetration depths deeper than h^* do not depend on maximum penetration depth.

して E_R を測定したものである。また●印で示したのは定電位保持下にすきま腐食を開始したが再不動態化したものの保持電位と最大侵食深さのデータであつて、3.4の Fig. 10 で後述する。

臨界深さ $h^* = 12 \mu\text{m}$ より大きい最大侵食深さ範囲では、 E_R^* 値は最大侵食深さ、すなわちすきま腐食の成長度合に依存しない。ここでは○印のデータと+印のデータを区別しなかつたが、その理由は 3.2 に述べる。

3.2 すきま面表面粗さ及びすきま腐食発生方法の影響

すきま面表面粗さの影響を検討するため、研磨に使用する仕上げ SiC 紙をこれまで用いてきた #400 のほか #100~#1200 の範囲で変えた。まず E_R 測定操作中の $E_0 = -0.2 \text{ V}$ に保持する間の試片電流の経時変化にすきま面表面粗さによる違いがみられた。Fig. 7 に示すように、#1200 まで研磨した試片では電流が増大し $I_H = 500 \mu\text{A}$ に達するまで約 1 h と短いが、#400 では 8 h、#100 では電流がほとんど増加傾向を示さなくなる。すなわち、 -0.2 V におけるすきま腐食発生の難易に対して表面粗さは大きな影響を持つ。さらに、#1200 SiC で研磨すれば、すきま面への HCl 塗布を施さない 2.2 b) の方法で試片を組み立てても、容易にすきま腐食を起こせることがわかつた。このときの定電位保持下の試片電流の経時変化を Fig. 7 に点線で示した。電流の立ち上がりは HCl を用いた場合と同様に短時間内に起つている。

E_R の測定値そのものと表面粗さとの関係は Fig. 8 のようになる。#180 と #100 とで若干高めであるが、そ

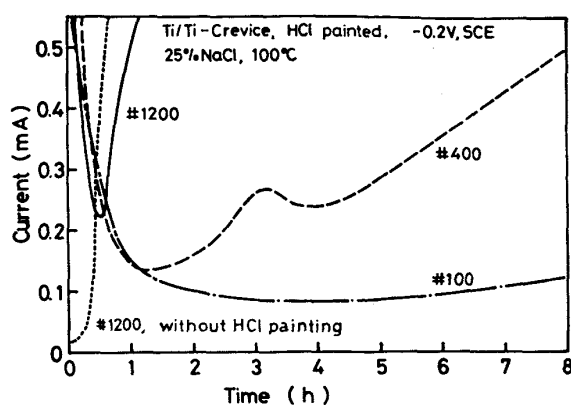


Fig. 7. Variation with time of crevice corrosion current for specimens kept at -0.2 V in the initiation stage R1. The currents were high in the initial stage due to HCl painted for activation, tapering off to low values and then increased. Time required to reproduce a current of $I_H = 500 \mu\text{A}$ decreased with increasing numbers of SiC grit used for surface finish of specimen crevice. It became possible in specimens finished with #1200 SiC without HCl painting for activation to initiate the crevice corrosion within 1 h as shown by the data curve (----).

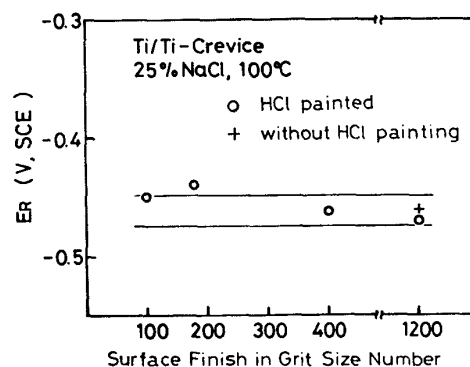


Fig. 8. Effect of surface finish of nuts on E_R . Additionally shown is that HCl painting on the top surfaces of the two nuts makes no significant difference in E_R values, as shown by data points obtained for specimens finished with #1200 SiC with (○) and without (+) HCl painting.

の影響は概して小さいとみなせる。 E_R 測定後の試片の腐食状況を観察すると、#1200 研磨試片ではすきま面である環状部の全周にわたつて一様に腐食しているのに対し、研磨が粗くなるほど円周方向で局所化していた。

#1200 研磨試片の E_R は、すきま腐食を発生させるのに HCl を塗布したもの (○印) は -0.47 V 、塗布しないもの (+印) は -0.46 V となつた。すきま腐食発生方法上の HCl 塗布の有無の E_R への影響はないとみなせる。

3.3 E_R データの正規確率紙へのプロット

Fig. 9 に、Fig. 3 に示す電位操作法によつて求めた

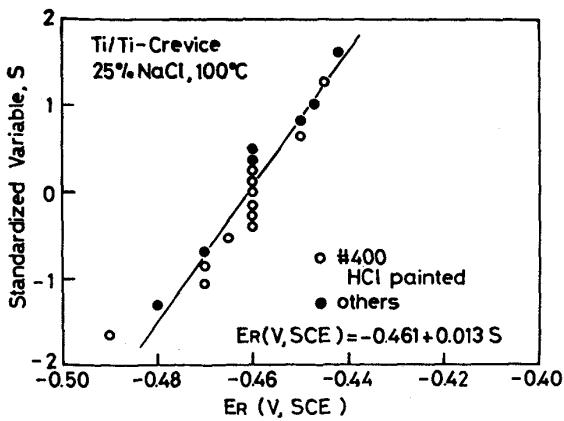


Fig. 9. Normal probability plotting of E_R obtained in 25% NaCl solution at 100°C. The mean value, μ , is -0.461 V, SCE and the standard deviation, σ , is 13 mV.

成長性すきま腐食 (後述の 3.4 で定義する) の E_R 測定値を正規確率紙へプロットしたものを示す。横軸に E_R 、縦軸には規準化変数 $S = (E_R - \mu) / \sigma$ を目盛つた。○印のデータは、すきま面粗さを #400 とし、HCl を塗布してすきま腐食を発生させた試片の E_R 値、●印のデータは、すきま面粗さ、HCl 塗布の有無等を異にする試片の E_R 値である。両者は同様の分布を示した。計 19 の E_R 測定値は $-0.490 \sim -0.440$ V, SCE の領域に含まれ、中央値 $\mu = -0.461$ V, SCE、標準偏差 $\sigma = 0.013$ V の正規分布によく適合することがわかった。Fig. 4, 5, 6, 8 等に記入した $E_R = -0.474$ と $E_R = -0.448$ V はそれぞれ $\mu - \sigma$ と $\mu + \sigma$ である。また実際的な下限値 $\mu - 3\sigma$ は -0.500 V と算出される。

これまでのチタンすきまについての報告として、a) 沸騰 5 M $MgCl_2$ 水溶液中の Ti/PTFE—すきまの動電位法すきま腐食発生電位 $V'_{CREV} = -0.4$ V, SCE⁶⁾、b) 100°C の 6% NaCl 水溶液中の Ti/PTFE または Ti/DM (ジメタクリレート)—すきまの定電位法すきま腐食発生下限電位 $V_{CREV} = -0.4$ V²⁾ 及び c) 沸騰 25% NaCl 水溶液中の Ti/PTFE—すきまの再不動態化電位 $E_R = -0.55$ V⁷⁾ がある。これらはいずれも金属/非金属—すきまでの値であるため、金属/金属—すきまとの異同をみることにした。#1200 まで研磨した環状板間にガスケットをはさんだ試片の E_R を 100°C の 25% NaCl 液中で測定した。 $E_0 = -0.2$ V に保持した試片で電流が $I_H = 500 \mu A$ に達するまでの時間はポリカーボネート: 12, PTFE: 19, ポリエチレン: 20, 及びエポキシ: 24 h であり、 E_R はそれぞれ、 -0.475 , -0.460 , -0.455 及び -0.450 V であつた。最大侵食深さは 40 ~ 120 μm で金属/金属—すきまの $h^* \approx 12 \mu m$ をこえて

いる。なお、ナイロン—6 とアスベストシートパッキング (日本バルカー #1500, 青石綿) では HCl 塗布処理を施した場合を含めてすきま腐食を起こすことができなかった。これらの E_R 値は金属/金属—すきまの E_R の中央値 \pm 標準偏差の範囲に入るので、チタンの金属/非金属—すきまが金属/金属—すきまと異なる E_R 値をとるとはいえない。本報で得たいずれのすきまの E_R 値も上述の a) ~ c) の報告値とほぼ一致しているとみなせる。

3.4 E_R とすきま腐食発生下限界電位との関係

すきま面を #1200 SiC まで研磨した試片を 2.2 b) の方法で組み立て、 $-0.6 \sim +0.2$ V, SCE の定電位に保持し、成長性のすきま腐食が発生するかどうかを調べた。試片電流の立ち上がりからすきま腐食の開始を、同電流の不動態保持レベルへの低下から再不動態化を、知る。Fig. 10 (a) には再不動態化までの時間を、同(b) には試片内最大侵食深さを、保持電位との関係で示した。 -0.45 V より卑な電位での最大侵食深さデータは前出の Fig. 6 中にも●印で記入している。

-0.5 V より卑な電位ではすきま腐食が全く起こらないか、開始しても短時間内に再不動態化してしまい、侵食深さも臨界深さ $h^* \approx 12 \mu m$ をこえない。これより貴

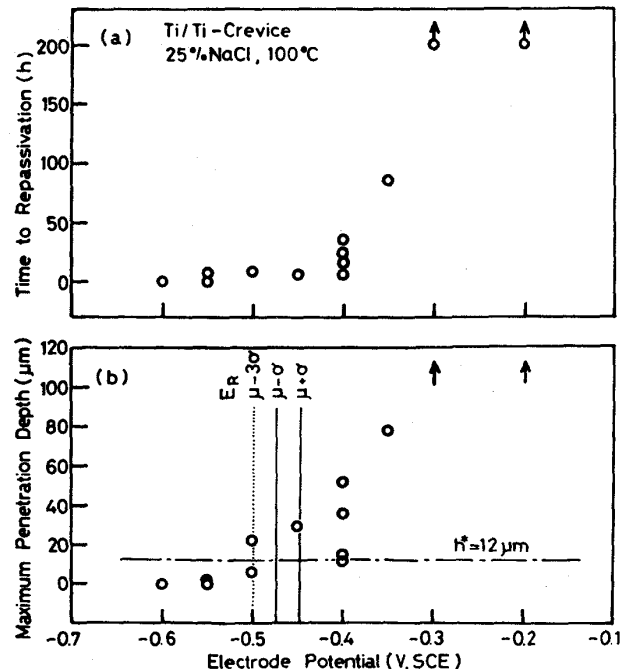


Fig. 10. Variations of time to repassivation (a) and maximum penetration depth in the repassivated crevices (b) with electrode potential in 25% NaCl solution at 100°C. Growing crevices with penetration depths deeper than $h^* \approx 12 \mu m$ can initiate at and above $V_{CREV} = -0.50$ V, SCE, which coincides with a practical lower limit of E_R , $\mu - 3\sigma = -0.50$ V obtained from Fig. 9.

な電位では、再不動態化までの時間が貴電位側ほど長くなり、侵食深さは $h^* \approx 12 \mu\text{m}$ をこえる。すなわち $h^* \approx 12 \mu\text{m}$ をすきま腐食発生に関する臨界深さ、 h^* をこえるすきま腐食を成長性すきま腐食と定義すると、成長性すきま腐食発生の下限界電位 $V_{CREV} \approx -0.5 \text{ V, SCE}$ であり、これは先に求めた E_R の実際的な下限界値に一致しているとみなせる。

なお、Fig. 10 の横軸に示した電位よりさらに貴側の 0.0 V と $+0.2 \text{ V}$ ではすきま部は軽く変色するのみですきま侵食は起こらなかった。このように貴電位域で再不動態化する現象は、 0°C 付近の NaCl 液中の含 Mo 304 鋼⁸⁾、 NO_3^- を含む室温⁹⁾ または 25°C ¹⁰⁾ の NaCl 液中の 18Cr-8Ni 鋼の孔食で見られるものと類似である。

3.5 E_R と pH との関係

HCl または NaOH を加えて 25% NaCl 水溶液の pH を室温で 5~11 の範囲に調整し、 100°C で E_R を測定した。室温での E_R 測定前/後の pH が 5.2/5.0, 9.6/9.6, 11.0/11.4 の三者とも $E_R \approx -0.46 \text{ V}$ となり、この範囲の液 pH に依存しないことがわかった。なお、HCl, NaOH のいずれをも加えない溶液の pH は室温で 5~6 程度であった。

3.6 液中 NaCl 濃度の影響

3.8 で後述するように、すきま腐食の成長継続は濃度 25~0.75% の NaCl 液中で可能である。この濃度範囲の NaCl 液中で測定した E_R と NaCl 濃度との関係を Fig. 11 に示す。3%, 0.75% NaCl 液中ではすきま腐食を発生させることができなかつたため、25% NaCl 液中で 16~20 h すきま腐食を成長させた試片を別セルの設定濃度 NaCl 液中に移し、20 h 保持した後に E_R 測定操作に進んだ。図中の回帰線は 25% NaCl 液における E_R (中央値 -0.461 V) にデータ数 19 の重みをつけ、最小二乗法により求めたもので次式で表される。

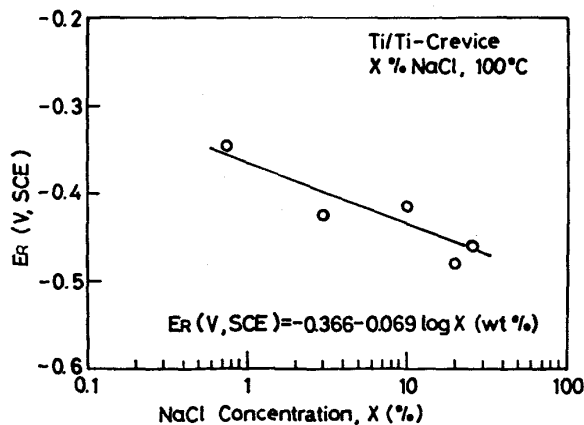


Fig. 11. Relation between E_R and NaCl concentration in NaCl solutions at 100°C .

E_R は液の NaCl 濃度に対して約 -70 mV/decade の依存性を示す。

$$E_R (\text{V, SCE}) = -0.366 - 0.069 \log [\text{NaCl}] (\text{wt}\%)$$

3.7 液温度の影響

試片を 2.2 a) の方法で組み立て、 80°C の 25% NaCl 液中で -0.2 V, SCE に 3 h 保持したが、すきま腐食は発生しなかつた。そこで低温での E_R を測定するため次の方法をとった。 100°C で 20 h すきま腐食を成長させた後、自然放冷により液温を下げ、ゆき設定温度に達したらここで 6 h 保持し、以降は Fig. 3 の方法による。この過程で得た設定温度 100, 80 及び 70°C での電位と試片電流との関係を Fig. 12 に示す。同じ電位での電流値は高温ほど大きい。また 80°C と 70°C での E_R は 100°C でのそれとほぼ同じで (Fig. 13), E_R は温度に依存しないとみなせる。

3.8 $C_{\text{NaCl}, R}$ の測定

まず、 100°C の X% NaCl 液中で、 $E_0 = -0.2 \text{ V}$ に保持したすきま試片にすきま腐食が発生するかしないかを調べた。すきま面を #400 SiC 紙で仕上げ、2.2 a) の方法で組み立てた試片では $X=20$ まですきま腐食が

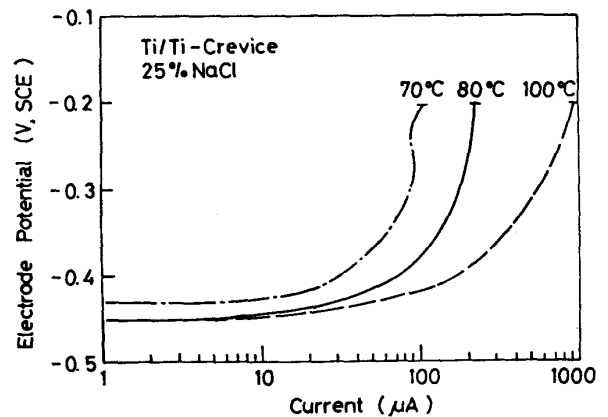


Fig. 12. Relations between crevice corrosion current and external potential in 25% NaCl solution at different temperatures, which were obtained in E_R measurement procedures.

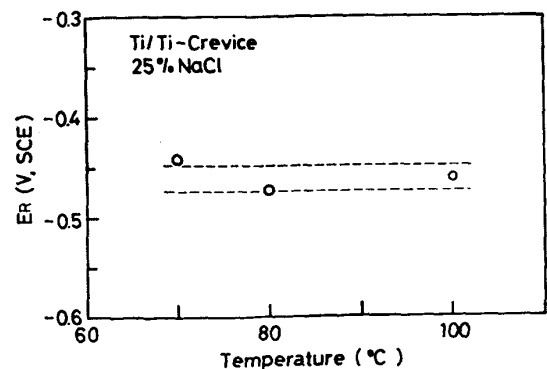


Fig. 13. Effect of temperature on E_R .

発生したが、 $X=10$ では否であった。#1200 SiC 紙で仕上げ研磨し、2.2 b) の方法で組み立てた試片では $X=10$ でもすきま腐食が発生し、 $X=3$ では否であった。この結果は、 100°C の非脱気の (不動態化チタンは約 -0.1 V , SCE を示す¹¹⁾) NaCl 液中のチタンの金属/金属-すきま腐食において $10\%\text{Cl}^-$ ($16.5\%\text{ NaCl}$) では発生し、 $1\%\text{Cl}^-$ ($1.7\%\text{ NaCl}$) では発生しなかつたという下郡らの報告¹¹⁾ とほぼ一致する。しかし、これら二者の発生試験結果は同じ金属/金属-すきま (管板/管の拡管接合部) における山内らの結果¹²⁾ とは大きく異なる。

次に、液中 NaCl 濃度に関するすきま腐食成長停止条件 $C_{\text{NaCl},R}$ を 2.3 の方法で求めた。この過程での試片電流の変化を NaCl 濃度の計算値と共に Fig. 14 中の○印 (1st run) で示した。当初 $20\%\text{ NaCl}$ 液中で発生させたすきま腐食は $1.5\%\text{ NaCl}$ 液中でも成長継続することがわかった。同図中●印 (2nd run) は、 $25\%\text{ NaCl}$ 液中で -0.2 V に 7 h 保持してすきま腐食を発生・成長させた試片を別セルの $1.5\%\text{ NaCl}$ 液中に移し、以降は、2.4 に述べた手法で $1.5 \rightarrow 0.75 \rightarrow 0.4\%$ と NaCl 濃度を下げていったときの試片電流の変化である。 -0.2 V , SCE に保持された試片のすきま腐食は $0.75\%\text{ NaCl}$ 液中まで成長継続したが、 0.4% 液中では成長継続できず 40 h 後に再不動態化した。

3.9 T_R の測定

すきまの再不動態化温度 T_R を、 25% 、 3% 、 1% NaCl 液について 2.4 に述べた方法により求めた。 $25\%\text{ NaCl}$ 液における試片電流の経時変化を Fig. 15 に示す。すきま腐食は 50°C まで成長継続し、 40°C では再不動態化した。 3% 、 $1\%\text{ NaCl}$ 液ではそれぞれ 70°C 、 90°C まで成長継続し、 60°C 、 80°C で再不動態化した。

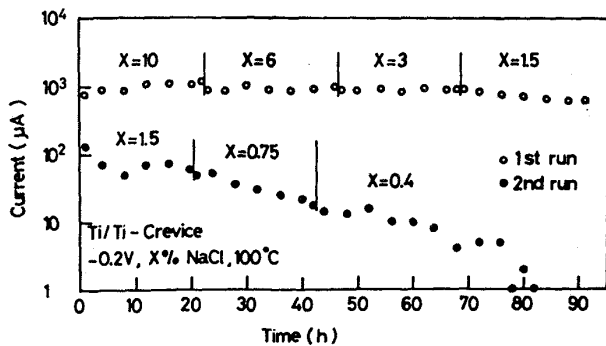


Fig. 14. Changes of crevice corrosion current against immersion time from specimens kept at -0.2 V in successively diluted NaCl solutions at 100°C . Crevice corrosion continued to grow in solutions of NaCl concentration not lower than 0.75% , and resulted in re-passivation in $0.4\%\text{ NaCl}$ solution.

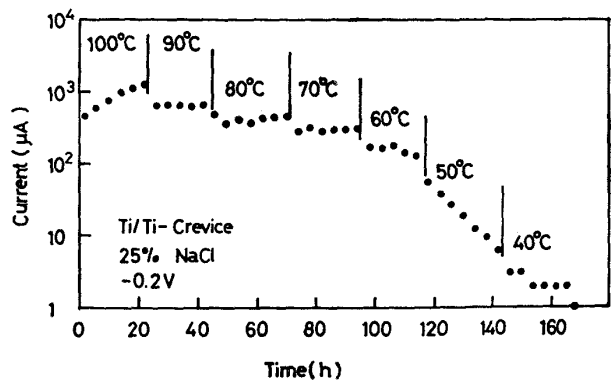


Fig. 15. Changes of crevice corrosion current from specimen kept at -0.2 V in $25\%\text{ NaCl}$ solution at successively lowered temperatures. Crevice corrosion continued to grow at temperature as low as 50°C and resulted in re-passivation at 40°C .

3.10 NaCl 濃度及び温度条件に関するすきま腐食マップの作成

NaCl 濃度に関する 3.8 の発生試験及び温度に関する 3.7 の発生試験の結果を Fig. 16 に■ (発生した)/□ (発生しなかつた) 印で記入した。また 3.8 で述べた NaCl 濃度条件に関するすきま腐食の成長継続範囲、および 3.9 で述べた、 25% 、 3% 、 $1\%\text{ NaCl}$ 液中での温度条件に関する成長継続範囲をそれぞれ◆→で記入した。発生試験によつてはすきま腐食が起きなくても、成長継続は行われる温度、NaCl 濃度範囲があることがわかる。この理由として、低温、低濃度になるほど腐食の発生確率の低下及び発生までの誘導時間の増大が起こることが考えられる。Fig. 16 中には下郡ら¹¹⁾ (試験時間 120 h , Fig. 16 中●/○印) 及び山内ら¹²⁾ (試験時間 4

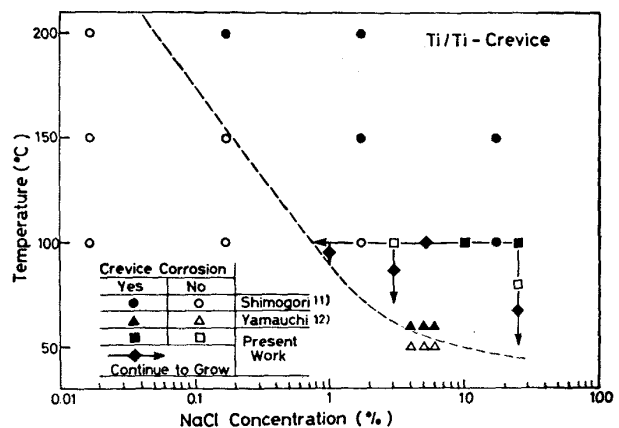


Fig. 16. Crevice corrosion map in terms of temperature and NaCl concentration for metal/metal-crevice of C.P. Ti in NaCl solutions. Limiting conditions in temperature and NaCl concentration indicated by the arrows obtained from re-passivation method constitute reasonable boundary denoted by the dashed line with respect to the former results.

~6 weeks, Fig. 16 中▲/△印)の発生試験の結果も記入してある。下郡らの示した発生の有/無の境界は山内らに比して高温・高濃度側になつているが、この理由として試験時間が山内らに比して短いことが考えられる。上述の考察及び本実験で求めた成長継続条件より、すきま腐食の NaCl 濃度、温度に関する限界条件は、高温側で下郡らの結果を境界とし、50~100°Cの低温側で山内ら及び本実験の結果を境界とする Fig. 16 中の破線のようなものになる。

4. 結 言

工業用純チタンの内径 10, 外径 20 mm の環状板 2 枚を密着させてつくる金属/金属-すきまについて、脱気 NaCl 水溶液中でのすきま腐食を再不動態化法によつて評価し、以下の結果を得た。

1) 100°C の 25% NaCl 水溶液中において、

a) 臨界侵食深さ $h^* \approx 12 \mu\text{m}$ より深い侵食をうけるすきま腐食を成長性すきま腐食と定義できる。

b) 成長性すきま腐食が発生する 下限界電位 V_{CREV} は約 -0.5 V, SCE である。

c) 成長性すきま腐食の再不動態化電位 E_R は、測定方法、すきま腐食成長度合に依存せず求められるすきま特性値であつて、さらにすきま面表面粗さ、5~11 の沖合液 pH に依存しなかつた。

d) E_R 測定値は中央値 $\mu = -0.461 \text{ V, SCE}$, 標準偏差 $\sigma = 0.013 \text{ V}$ の正規分布に適合し、実際上の下限界値 $\mu - 3\sigma = -0.500 \text{ V, SCE}$ は b) の V_{CREV} に一致するとみなせる。すなわち、 E_R は再不動態化(成長停止)と発生との双方を包括する臨界電位である。

e) 脱気液中での不動態化チタンの自然電位に含まれる -0.2 V, SCE では成長性すきま腐食が発生した。こ

れは、 -0.2 V が $V_{CREV} \approx E_R$ より貴であることと矛盾しない。

2) このような意味をもつ -0.2 V に保持した試片について NaCl 濃度及び温度条件における再不動態化条件を調べた結果、

f) 100°C において、すきま腐食は下限界濃度約 0.75% の NaCl 水溶液まで成長継続し、 E_R は液の NaCl 濃度に対して約 -70 mV/decade の依存性を示した。

g) 25% NaCl 水溶液において、すきま腐食は下限界温度約 50°C まで成長継続し、 E_R は液温度 100~70°C においてほぼ一定であつた。

h) 再不動態化法によつて得た NaCl 濃度と温度とに関する可使用範囲は他研究者による発生試験結果と一致した。

文 献

- 1) 辻川茂男, 張 恒, 久松敬弘: 防食技術, 32 (1983), p. 149
- 2) 佐藤広士, 上窪文生, 下郡一利, 福塚敏夫: 防食技術, 32 (1983), p. 69
- 3) 小玉俊明: 防食技術, 32 (1983), p. 470
- 4) 篠原 正, 辻川茂男, 久松敬弘, 高野太刀雄, 岡村弘之: 防食技術, 31 (1982), p. 650
- 5) 上窪文生: 私信
- 6) 塩原国雄, 森岡 進: 日本金属学会誌, 35 (1971), p. 980
- 7) 腐食防食協会 56-1 腐食すきま評価法分科会: 防食技術, 32 (1983), p. 602
- 8) 塩原国雄: 防食技術, 32 (1983), p. 634
- 9) W. SCHWENK: Corrosion, 20 (1964), p. 129t
- 10) H. P. LECKIE and H. H. UHLIG: J. Electrochem. Soc., 113 (1966), p. 1262
- 11) 下郡一利, 佐藤広士, 泊里治夫: 日本金属学会誌, 42 (1978), p. 597
- 12) 山内重徳, 永田公二, 佐藤史郎: 防食技術, 29 (1980), p. 558