III 特別講演

腐食試験結果に及ぼす試験片の大きさの影響^{*1,2}

F. L. LaQue^{*3}

腐食反応は通常異なる面積のアノード部、カソード部の存在を必要とする電気化学的なものであるため、実際の腐食試験結果は使用試験片の大きさに無関係であると予想できない。

腐食速度はアノード電流密度により決まるが、アノード電流密度はアノード部の面積に左右され、またアノード部とカソード部の面積比によっても影響を受ける。

腐食試験結果は、アノード面積とカソード面積が等しい例外的な場合にのみ試験片の大きさとは無関係であると予想される。大抵の場合、特に腐食反応がカソード分極支配型である場合は、試験片の大きさが大きくなると比較的大きなカソード部が小さなアノード部の腐食を加速しアノード部の腐食度は大きくなろう。このような例としては、貴な金属の面積が卑な金属のそれより大きい場合のガルバニック腐食はもちろんのこと、腐食が孔食の形で起こる場合やすきま内またはデポジット下で腐食が起こる場合などがある。

耐食性が不動態皮膜に依存する合金の孔食の場合には、不動態皮膜がなんらかの因子により偶発的に破壊され、局部的に腐食が発生する。このように局部的に腐食された個所が不動態が保持されているカソード部の影響を受けて腐食反応が進行し食孔に成長する。試験片が大きくなると不動態皮膜が破壊される確率が大きくなり、皮膜破壊箇所は不動態化している大面積のカソード部の影響を受けることになる。したがって、大面積の金属を実際の使用条件下に露出した結果を予想する場合、小型試験片の使用は不動態皮膜破壊の確率と孔食速度の点で楽観的な印象を与えることになる。また試験結果の再現性についても同様に楽観的な印象を与えると予想される。

また、線材小片のごとき非常に小さな試験片を使用し行なう電気化学的加速腐食試験の実用的な意義に関しても問題がある。腐食反応はアノードとカソードの相対的な面積の影響を受けるので、線材小片の正常な腐食反

応は実際の使用条件とは全く異なる電流密度で起こっている可能性がある。

試験片の寸法が非常に重要となる他の例としては、試験片が小さいために試験片が実際の使用条件下で腐食電池の原因となる環境因子の作用領域に及ばない場合がある。この実例については後述する。

ガルバニック腐食試験

試験片面積の影響を示す最も端的な例は、アノードとカソード面積の設定が容易なガルバニック腐食の場合にみられる。

Wesley の古典的な論文¹⁾ には、通気した 3% 塩化ナトリウム溶液中の鉄と銅の組合せによるガルバニック腐食における支配因子に関する研究が報告されている。この研究においては、一連のガルバニックカップルの鉄試験片の面積を小さくしておき、銅試験片の面積をカソードとアノードの面積比が約 20:1 まで種々変えて試験を行なった。

まず第一に、同一外部電流範囲における鉄のアノード分極挙動と面積の異なる一連の銅試片のカソード分極挙動を決定した。図 1 にその結果を示す。この図は銅のカソード面積が増すにつれて鉄の電位までのカソード分極に必要な電流が増したことを示している。

同種のガルバニックカップルによる試験結果を図 2 に示す。図よりわかるように鉄試片の腐食度は銅試片の面積に正比例する。この場合も銅試片と鉄試片の面積比は 20:1 まで変えられている。

カソードとアノードの面積比の違いによる影響を示す

図 1 カソード面積が異なる場合のガルバニック電流-電位の関係

*1 昭和47年5月22日、第5回国際金属腐食会議（東京）で講演

*2 訳者：小林 大（日本インターナショナルニッケル株式会社）

*3 The International Nickel Co., Inc. 前副社長、現在国際標準化機構会長
(原文) Effects of Specimen Size on Results of Corrosion Tests.

図2 鉄アノードのガルバニック腐食に及ぼす銅カソード面積の影響 (通気3%塩化ナトリウム溶液中)

鉄アノード面積: 47cm^2 , 銅カソード面積: $2.4\sim 94\text{cm}^2$

図3 海水中に浸漬した銅板上の鋼製リベットの加速ガルバニック腐食

実例は、海水中に浸漬した銅板上の鋼製リベットの挙動(図3)と鋼板上の銅製リベットの挙動(図4)を比較した試験にみられる。

鋼板上の銅リベットの場合には、小面積の銅の分極に必要な電流は小さく、電流は大面積の鋼に分散されるので異種金属接触の影響は重要でない。しかし、銅板上の鋼リベットの場合は、比較的に大きな面積の銅の分極に必要な電流は大きく、アノード電流密度は非常に大きくなり鋼製リベットの腐食度が増す結果となる。

ガルバニック回路の開路電位と電気抵抗は両者のリベット構造物の場合には同じであることに留意すべきである。両者の挙動の差異はガルバニックカップルを構成する金属の面積の影響によるものである。

すきま腐食試験

図5および6に示す試験片を用いて行なった海水中のステンレス鋼のすきま腐食試験の場合にも、同様に面積の影響が観察されている²⁾。ステンレス鋼の試験片の上に同種鋼材の試験片を置き、上部試験片の大きさを順次大きくしすきま内外の面積比を種々変えて試験を行なっ

図4 海水中に浸漬した鋼板上の銅製リベットのガルバニック作用 (この場合は許容される)

図5 すきま腐食試験片の形状

図6 浸漬後のすきま腐食試験片

た。試験の結果を図7(重量減)および図8(侵食深さ)に示す。異種金属のガルバニックカップルの場合と同様にすきま内の活性アノード部の腐食度は不動態が保持されているすきま外部のカソード部の面積に正比例している。したがって、すきま内外の面積が試験片の寸法および形状によって決まるすきま腐食試験の結果は試験片の寸法に無関係な定量的なデータを与えてくれるとは予想できない。

小型試験片またはすきま外部の面積が比較的小さい試験片は、すきま部の面積が小さい試験片の場合よりもすきまの腐食に対して、より良好な耐食性を示すものと予想される。

孔食とすきま腐食の腐食機構の類似性から、試験片が

図7 試験片の平均重量減とすき間外部の面積との関係

図8 すき間内の最高食孔深さ(平均)とすき間外部の面積との関係

大きくなれば一つの活性な食孔は比較的大きな面積の不働態部に囲まれる機会が多くなるため、食孔はより深くなることが示唆される。

ジェット水衝撃腐食試験

復水器管入口部や海水配管にみられる衝撃腐食に対する銅合金の抵抗性を評価するために May および彼の共同研究者はジェット水衝撃試験法を考案した⁸⁾。図9に示すように、この試験装置は主として適量の空気泡と海水を混合するマニホールドから構成されている。空気泡を含む海水は多数の浸漬噴出ノズルからノズル前面に設置した試験片に向け噴出される。

図9 ジェット水衝撃試験装置

図10 ジェット水衝撃試験後のアドミラルティブラス試験片の外観

ジェット水の衝撃をうける部分の局部腐食の様相を図10に示す。

銅合金の回路電位を固着腐食生成物皮膜のあるものではないものについて測定すると、皮膜のある合金は皮膜のない合金よりもはるかに貴な電位を示す。このことは、ジェット水の衝撃で皮膜生成が阻止される個所で起こる局部腐食は一種の電池作用の結果であるとする考えを裏づけている(皮膜は衝撃部以外の個所に生成する)。

このような衝撃腐食の機構を考えると、ジェット水の衝撃作用により生ずるアノード部分の面積は一定であるから、衝撃部以外の皮膜で覆われた部分の面積が大きくなると衝撃部の腐食は加速されると予想される。この例は普通のジェット水衝撃腐食試験片により大きな同種合金の試験片を補助的に取り付けて行なう試験にみられる。この補助試片は衝撃部の外部にあるから、衝撃部に

試験期間：28日，ジェット水流速：10ft/sec，
温度：11.2℃，衝撃部面積：0.035 in²

図11 ジェット水衝撃部におけるアルミニウム黄銅の腐食と衝撃部外部の面積比との関係

図12 垂直スピンドル・エロージョン試験装置

対しカソードとして作用する皮膜で覆われた貴な部分の面積を増すことになる。図11に試験結果を示す。これらの試験結果から明らかなように，ジェット水試験片の面積を一定にしておけば，衝撃部の衝撃腐食の深さを基準として各種の合金を耐衝撃腐食性の良好な順から配列することが可能であろう。しかし，試験片の浸漬部の面積が異なる場合はこのような比較は適当でない。また，腐食の深さが試験片の面積の影響を非常に大きくうけるジェット水衝撃腐食試験の結果は定量的には意味がない。

耐エロージョン性試験

銅合金製船用プロペラはその先端からハブより若干離れた箇所全域にわたり典型的なエロージョンをうける。耐エロージョン性は，半径と回転数により定まるプロペラ表面の臨界速度に対するプロペラ合金の保護性腐食皮膜の保持能力により決められる。

各種プロペラ用合金の耐エロージョン性の評価のためにこれらの条件をシミュレートした試験法が種々考案されている。一つの方法として円板状の試験片を用いる試験法がある。円板はモーター駆動の垂直スピンドルに取

図13 各種銅合金円板のエロージョン形態

図14 侵食深さに及ぼす速度の影響
(Kure Beach, N.C. 海水中, 6日間)

り付けられ，水中に浸漬され適当な速度で回転される。この装置を図12に示す。

図13に示すように，この装置はプロペラに観察される形態のエロージョンを再現することができる。また，回転半径と合金が保護性の腐食皮膜を保持できる臨界速度により各種合金の耐エロージョン性の順位を示すことができる。

円板試験片の厚さの減少を中心部からの半径距離が異なる個所で測定し，この値を回転数から計算によって求められる周速と対比することができる。代表的な試験結果を図14に示す。この種の試験により，合金がエロージョンに対し密着性のよい腐食生成物の保護性皮膜を生成できる臨界速度を各合金に対して設定できよう。試験片円板の径と回転速度の種々の組合せにより同じ速度が得

図15 同一回転数における直径の異なる銅合金円板のエロージョン形態

図17 回転スピンドル・エロージョン試験 (15℃, 3日間)

図18 海水中侵食深さに及ぼす速度の影響

の直径および回転速度がそれぞれの供試合金に対して同

られる。一つの方法として、回転速度を図13および14の試験の場合と同じにしておき同種合金の円板の径を変えた場合、図15および16に示すように意外な結果が得られる。

図15より最小円板の場合でも円周部がエロージョンをうけているが、保護性の腐食生成物皮膜は円板円周近傍まで保持されているのが観察される。たぶん、ここで最も重要なことは小型円板にエロージョンが起こる半径領域は大型円板ではなんらエロージョンをうけない領域内になることである。

図16に示すように、臨界速度は試験片の径と同様に多様である。したがって、銅合金の臨界速度を使用試験片円板の直径と無関係に設定することはできない。試験片

図16 異なる直径の銅円板の腐食深さ (海水中60日間回転)
スピンドルシャフト回転数: 1,285rpm, 平均海水温度: 27℃

図19 分極試験における銅および鉄の電位に及ぼす流速の影響

(試験期間：7日，平均温度：16.1℃)

浸漬前の試験片と保持棒

図20 海水干満帯における単独試験片と連結試験片の比較に使用した試験片

じである場合にかぎり合金の海水中的耐エロージョン性の適正順位が決められる。

同様な試験を鉄製円板を使用して行なえるが，鉄製円板の場合は銅合金円板の場合とはちょうど逆で，エロージョンは速度が最小の円板中心部に向って著しく起こるが，円周部はエロージョンをうけない。これは，高速回転表面へは溶存酸素がよく供給されるため，いわゆる通気差電池の生成が原因である。円周部は不働態のカソードとなり中心部が活性なアノードとなる。径の異なる鉄製円板を同一回転数で試験した場合のエロージョンの様相を図17に示す。この場合も図18に示すとおり試験結果は円板試片の径に依存している。

図19は海水中的銅と銅の開路電位に及ぼす速度の影響を示したものであるが，速度を増すとそれぞれ逆の影響

図21 海水中の鋼の腐食

(151日間浸漬，Kure Beach, N.C.)

がみられる。このことは鉄製円板上のエロージョンの分布形態を説明し，また銅および銅合金製円板上のエロージョン形態の一つの説明となる。銅合金の場合には，固着皮膜の影響が関与している。この皮膜は下地金属に対し陰極的であり，図19に示す銅の場合の影響の原因となり銅イオン濃淡電池の作用を強めることになる。

環境因子

すでに述べたように，実際の腐食環境において試験片を取りまく部分の環境条件が非常に異なる場合，適切な試験結果を得るには腐食試験片の大きさがかなり重要である。一つのよい実例は，海水中干満帯下部から干満帯を経て満潮位上部の飛沫帯にみられる環境条件の差異である。

海中各部にそれぞれ単独に試験片を露出して環境条件の差異による影響を測定するのが普通であったが，この方法により得られる試験結果は，単一長尺試験片を使用し試片が海中試験対象部全域にわたるようにした場合に得られる結果とは非常に異なることがわかった。

この事実は，図20に示すように同種鋼板より作製した長尺試験片を用いた試験により示されている。飛沫帯と干満帯の試験結果には図21に示すように大きな差異がみられる。これら2種類の試験片に最も大きな差異が観察された所は干満帯と満潮位の間の領域である。干満帯のある潮位水準では単独試験片は連続試験片の10倍の腐食をうけた。図22に浸漬後の鋼試験片の外観を示すが，単独試験片はより大きな腐食をうけている。

連続試験片の試験結果は，図23（使用中および試験中の鋼杭の腐食分布の測定を基準）に示すように防食され

連続試験片
低炭素鋼（最上部から4番目の試験片）

図22 干満帯に浸漬後の単独試験片と連続試験片の外観
（腐食に及ぼす浸漬深さの影響, Kure Beach N.C.
5ヵ月浸漬）

ていない鋼杭に通常みられる腐食形態と一致している。

鋼の連続試験片の腐食が干満帯で最小であることは干満帯および干潮位下部における鋼の開路電位の測定結果より説明される。海中生物が付着成長しほとんど嫌気性条件下にある干潮位下部に比し、干満帯の部分は高度に通気された海水に接触しているため大きな電位差を生ずることになる。干満帯の部分は、干潮位下部にくらべ非常に貴な電位を示す。

1 in 角の鋼板をそれぞれ干満帯と干潮位下部に浸漬し試験した場合、4ヵ月間浸漬後 161mV の開路電位差が観察された。この場合、57mA の電流が常時浸漬されている鋼板から干満帯の鋼板に流れていた。この電流は鋼板干満帯部を陰極防食するに十分である。図23に示した腐食形態および図21に示した単独個別試験片と連続試験片の場合の試験結果の差異はこの電流によるものであろう。

む す び

はじめに「腐食試験結果は使用試験片の大きさに無関係であるとは予想できない」と述べたが、上述のいくつかの例はこのことを立証している。

図23 海水中の鋼杭の腐食形態

腐食試験は、全面腐食または局部腐食の速度の正確な予想に利用できる定量的な結果を与えてくれるとは期待できないと断言できるので、この陳述はより妥当である。

異なる材料の耐食性または試験環境の腐食性を比較する場合、試験片寸法が同じであれば、材料の相対的な耐食性または試験環境の相対的な腐食性に関し信頼性のある推定を行なうことは可能であろう。

腐食試験の国際規格作成の試みがなされる場合は、いかなる腐食試験に対しても使用試験片の寸法を規格化する必要があろう。

参 考 文 献

- 1) W. A. Wesley: *Proc. ASTM*, 40, 690 (1940).
- 2) O. B. Ellis & F. L. La Que: *Corrosion*, 7, 362 (1951).
- 3) G. D. Bengough & R. May: *J. Inst. Met.*, 32, 81 (1924).
R. May & R. W. de Vere Stackpoole: *J. Inst. Met.*, 77, 331 (1950).