

第2章 局部腐食

2.1 不動態化金属の環境中自然電位

与えられた環境において不動態化している（局部腐食をまったく起こしていない）金属の自然腐食電位を E_{sp} とよぶことにする。この値が、後述の臨界電位と比較して貴ならば局部腐食が起こる可能性があり、卑ならば局部腐食は起こらない。大気中の酸素を溶かし込んだ水中でのステンレス鋼・チタンの E_{sp} を図2.1に示す。pH=7で0.32 V vs. SHE (0.08 V vs. SCE) であり、pHが1上がるごとに約60mV卑化

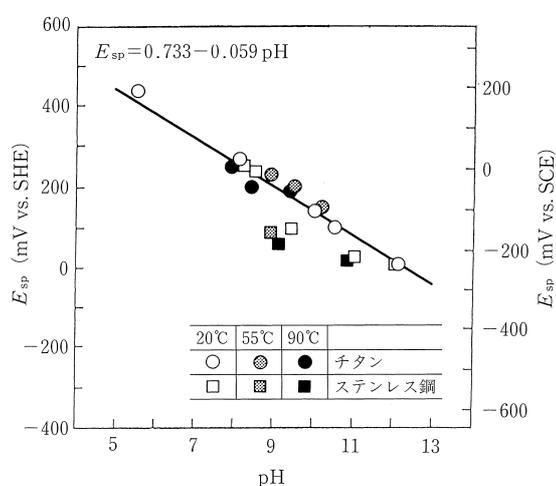


図2.1 ステンレス鋼などの E_{sp} の pH 依存性¹⁾

する。これは25°Cなら8mass ppm = 2.5×10^{-4} mol/ の溶存酸素を含んだ水中での値であり、その他の溶存酸素濃度でのデータは図2.2から読める。ただし、酸素濃度が低い高温水中でもステンレス鋼が十

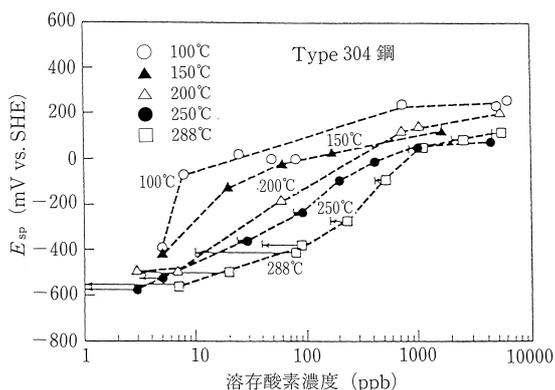


図2.2 高純度水中の304鋼の E_{sp} の溶存酸素濃度依存性²⁾

分不動態にあるといえるかは疑問である。

自然の海水・淡水中の E_{sp} 値が、図2.1の値より0.3~0.4V貴になることがあり、これは微生物（バクテリアと珪藻）の働きによる^{3, 4)}。

水道水などに注入されている塩素 (Cl_2) または次亜塩素酸塩 (NaClO など) は、水中で ClO^- イオンを解離する。これらは残留塩素と呼ばれ、塩化物イオン (Cl^-) とは異なり、酸化剤として働きステンレス鋼などの E_{sp} を貴にする。一例として、30°Cと50°Cにおいて、未注入時 -0.05 V vs. SCE であった E_{sp} が、1ppmで0.1V、10ppmで0.35~0.40Vになる。海水中でも残留塩素0.5ppmまたは0.8ppmで E_{sp} は

0.5V vs.SCE 超に上昇する^{5, 6)}.

60℃の水道水 ($[\text{HCO}_3^-] / [\text{SO}_4^{2-}] \leq 1$, pH7 (ただしpHへの依存性はほとんどなし)) 中の純Cuの E_{sp} は, 溶存酸素のみでは 80mV vs.SCE にとどまる. しかし残留塩素 2mg/l 以上で孔食電位150mVを超えた⁷⁾.

海水中のCu合金に対し, 1ppmほどの塩素の断続的な注入は無害といわれるが, エロージョン・コロージョンの起こる条件ではそれを著しく加速する⁸⁾.

ステンレス鋼の土壤中 E_{sp} ⁹⁾は, 地下水位より下に埋設のとき $-0.6 \sim -0.3\text{V vs.SCE}$ と卑であり, 地下水位より上に埋設のとき $0 \sim 0.3\text{V}$ (含水率が50%以上と高い関東ローム, 黒ぼく土), または $0.4 \sim 0.5\text{V}$ (含水率が40%以下と低い砂質土, 粘土)である. 上述の $0.4 \sim 0.5\text{V vs.SCE}$ という著しく貴な値は薄い水膜を通して溶存酸素が還元されやすいためと思われるが, 微生物の寄与もあるのかもしれない.

サワー油井など H_2S を含む環境でのステンレス鋼の E_{sp} は近似的に $\text{H}_2\text{S}/\text{S}^\circ$ の平衡電位に等しくなり, -0.26V (100℃以下) $\sim -0.38\text{V vs.SCE}$ (250℃) であり, $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{S}$ 水溶液のように H_2S 以外のpH影響因子を含まない液中では H_2S 分圧(濃度)やpHには依存しない¹⁰⁾. 溶存酸素の共存しないこの環境では E_{sp} は著しく卑であって, これは局部腐食を回避しやすい条件である.

文 献

- 1) 腐食防食協会編: “材料環境学入門”, 丸善, p.33 (1993).
- 2) S.Smialowska, G.Cragolino: *Corrosion*, **36**, 653 (1980).
- 3) 石原靖子, 元田慎一, 鈴木揚之助, 辻川茂男: 材料と環境, **44**, 355 (1995).
- 4) 石原靖子, 辻川茂男: 材料と環境, **47**, 260 (1998).
- 5) 宇城工: 材料と環境, **41**, 329 (1992).
- 6) R.E.Malpas, P.Gallagher, E.B.Shone: “Stainless Steel’87”, York, UK, p.253 (1987).
- 7) 馬場晴雄, 小玉俊明, 藤井哲雄, 久松敬弘: 防食技術, **30**, 161 (1981).
- 8) 佐藤史郎: 住友軽金属技報, **3**, 277 (1962).
- 9) 小林未子夫, 木谷滋, 根本力男, 堀岡勝彦, 金子智, 井上裕夫: 防食技術, **38**, 327 (1989).
- 10) 前掲1), p.212.

2.2 孔 食

孔食は不動態化した金属の自由表面上の一部で凹み状の金属溶解箇所が拡大していく腐食形態で, 通常塩化物イオン (Cl^-) を含む水環境での事例が多い.

孔食の発展を電位との関係で図2.3にまとめた. 皮膜破壊電位¹⁾ $E_{Z.PIT}$ より貴で孔食電位 $V_{C.PIT}$ より卑な

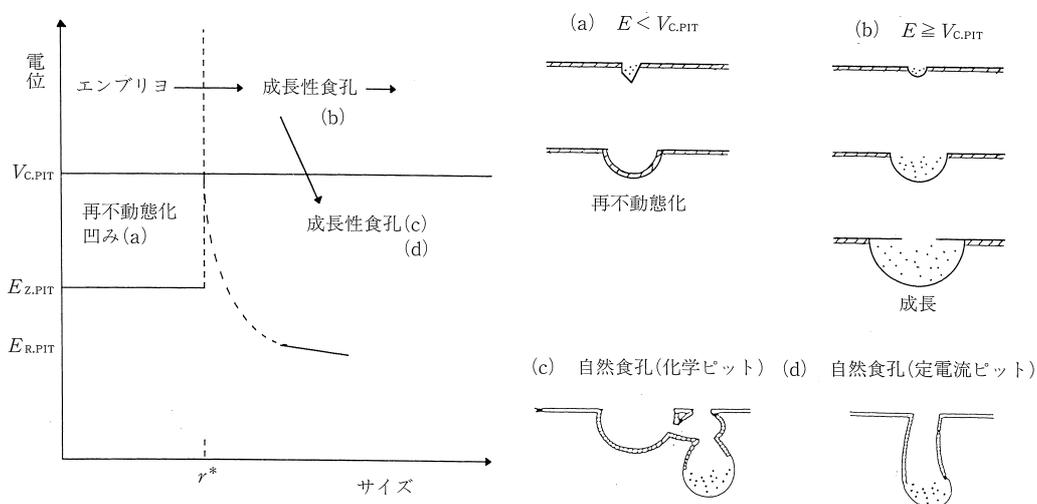


図2.3 食孔の発生・成長の模式的表現

電位域では、不動態皮膜が破壊された箇所では金属溶解がいったんは開始することがあるが、凹み深さが臨界サイズ r^* (数十 μm) を超えないうちに再不動態化してしまう²⁻⁴⁾。臨界サイズに達する以前の凹み (エンブリヨ) 内壁は結晶方位依存性溶解の特徴を示す角ばった外形をもち、またふたをもたない開口型である (図2.3 (a))。

孔食電位 $V_{C.PIT}$ 以上の定電位では、溶解を開始した凹みは臨界サイズ r^* を超えて成長を継続することができる (図2.3 (b))。このような成長性凹み (= 食孔) の形状は、 $V_{C.PIT}$ 付近ではほぼ半球形であり、より貴な電位ほど浅型になっていく。その内壁は比較的滑らかで、外部水溶液との境界は口半径が r^* 以内はふたはなく開口しており、 r^* 以上の外周部にはふたがみえる。このふたは溶け残りの金属薄膜で貴な電位ほど薄く、多くの小孔をもち、流水などによりこわされやすい。成長性食孔の内壁はふたの開口部を中心とした半球壁に相当しており、その表面が比較的滑らかであるのは、内壁から溶出した金属イオンが開口部を通して沖合へ出ていく拡散過程が内壁溶解速度を律速しているためであろう。

実環境での孔食においては、カソード能力が有限であるため、孔食を開始した部材の腐食電位 E_{corr} は一般に卑になっていく²⁾。この電位がより貴な値にあるうちにサイズが r^* を超えていけば、 $V_{C.PIT}$ より卑になっても図のように成長を継続できる。しかしそのときの形状はもはや半球形ではありえず、図2.3 (c) または (d) に示すような形状になる。すなわち、食孔内壁は外表面 (食孔から水溶液側への出口) に近い部分はすでに再不動態化し、深部の狭い内壁表面でのみ金属溶解が継続する形態をとる⁵⁾。(c) は初期の形態で、このようなせん孔性の侵食が続けば結局は (d) のような井戸型 (定電流ピット⁶⁾) になり、板厚を貫通するよう進む。

孔食を起こしつつある部材の電位が食孔再不動態化電位 $E_{R.PIT}$ 以下まで卑になれば、食孔は再不動態化し成長をまったく停止する。局部アノード内の液を沖合液と同じに薄めることにより元の不動態に戻るのである。食孔再不動態化電位 $E_{R.PIT}$ は食孔の形状・サイズに依存する。半径が r^* に等しい半球形食孔の $E_{R.PIT}$ は $V_{C.PIT}$ に一致する^{5, 7)}。これ以降の $E_{R.PIT}$ の食孔サイズ依存性は当初大きいのが、大サイズ域では小さくなりすきまのそれに近づく。

孔食電位を求めるのは本来定電位法によるべきであるが、数多くの定電位試験を重ねるのは手数がかかるため、図2.4に示す動電位法⁸⁾ も用いられる。孔食溶解を内容とするアノード電流の立ち上がる電

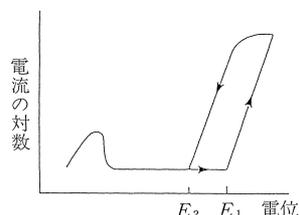


図2.4

動電位法による往復分極曲線、およびこれから求められる電位 E_1 , E_2 の使用試片ごとの名称

	自由表面試片	すきま付与試片
E_1	$V'_{C.PIT} (\cong V_{C.PIT})$	$V'_{C.CREV} (> V_{C.CREV})$
E_2	$E'_{R.PIT} (\leq V_{C.PIT})$	$E'_{R.CREV} (\cong V_{C.CREV})$

位 E_1 を動電位法孔食電位 $V_{C.PIT}$ とする。 $V'_{C.PIT}$ は $V_{C.PIT}$ のよい近似値として使える。その後電位掃引方向を逆にして下げてきて、電流が元のレベルに戻るときの電位 E_2 は動電位法による食孔再不動態化電位 $E'_{R.PIT}$ である。ステンレス鋼^{5, 9)} および $\text{Fe}^{10)}$ の $E'_{R.PIT}$ が電位掃引折り返し時の電位、電流および掃引速度によって違った値になるのは食孔サイズを変えてしまうからである。したがって $E_{R.PIT}$ は特性値としては使われない。 $V_{C.PIT}$ と $E_{R.PIT}$ との関係について、その他の報告は両者がほとんど等しい (Fe および $\text{Ni}^{11)}$, $\text{Zr}^{12)}$, あるいは $E_{R.PIT}$ の方が約0.1V低い ($\text{Ti}^{13)}$) としている。 Al の $E_{R.PIT}$ は従来 $V_{C.PIT}$ に等しいとする報告が多かったが、最近の詳しい検討^{14, 15)} では最大で約0.1V卑になるようである。また、温水中銅管での $E_{R.PIT}$ は $V_{C.PIT}$ より20mV卑にとどまった¹⁶⁾。

各種の金属と攻撃性イオンとの組合せにおける孔食電位の報告値を表2.1¹⁷⁻²⁹⁾ にまとめた。孔食電位は Cl^- など攻撃性イオンの濃度 (活量) $[\text{I}^-]$ の増加とともに卑になる。この関係は次式のように表せる。

$$V_{C.PIT} = -b \log [\text{I}^-] + c$$

$-b$, c の報告値を表2.2にあげた。

孔食電位は攻撃性イオンに共存するアニオン種とその濃度、pHによっても変わりうる。表2.3に示す

表2.1 各種アニオンを含む液中での各種金属の孔食電位 (V vs.SHE)
(特に述べない場合は25℃または常温での値)

イオン種 濃度(N)	Cl ⁻		Br ⁻		I ⁻		ClO ₄ ⁻		NO ₃ ⁻		SO ₄ ²⁻		その他	備考	文献	
	1	0.1	1	0.1	1	0.1	1	0.1	1	0.1	1	0.1				
Al		-0.40		-0.29				0.0								17)
Al	-0.48		-0.35		-0.20											18)
Al	-0.42				-0.26		-0.17		1.80		>3.0					19)
Cd	-0.53	-0.48									-0.45				pH 11	20)
Cd		±0.32		-0.28				0.12				-0.05			pH 11	21)
Cr		>1.0														22)
Cu													60℃ 水道水 0.39			23)
Fe	-0.29	-0.16														24)
Mg	-1.42		-1.27													25)
Mn		-0.86		-0.76			-0.82		-0.40		-0.58		0.1 N CH ₃ CO ₂ ⁻ -0.54			21)
Ni	0.10	0.32	0.50	0.63	0.48	0.58										24)
Ni									>1.0		>1.0~0 (200℃)					26)
304 鋼	0.48	0.70														27)
Ta	>15		3.49		0.44										pH 10	28)
Ti	>9.8		1.64												pH 10	28)
Ti	~1.0 (200℃)	>1.0														22)
Zn		-0.67		-0.70			-0.64				0.62				pH 9.2	21)
Zr	0.49		0.64		0.84										pH 10	28)
Zr	0.38															29)

表2.2 孔食電位 $V_{C,PIT}$ (V vs.SHE) の攻撃性アニオン濃度 [I⁻]
(N-ただしAlのみ活量) 依存性: $V_{C,PIT} = -b \log [I^-] + c$

		-b	c	温度	測定範囲	文献
Al	$V'_{C,PIT}$	-0.124	-0.504	25℃	0.1 ~ 4 N Cl ⁻	17)
Cd	$V_{C,PIT}$	-0.053	-0.528	25℃	0.01~1 N Cl ⁻	20)
Fe	$V_{C,PIT}$	-0.125	-0.29	25℃	0.01~1 N Cl ⁻	24)
Ni	$V_{C,PIT}$	-0.22	0.10	25℃	10 ⁻³ ~ 1 N Cl ⁻	24)
304 鋼	$V_{C,PIT}$	-0.22	0.48	25℃	0.1 ~ 5 N Cl ⁻	27)
Ti	$V_{C,PIT}$	-0.10	1.16	200℃	0.04~2 N Cl ⁻	30)
Ti	$V_{C,PIT}$	-0.43	0.86	常温	0.05~5 N Br ⁻	30)

表2.3 孔食を起こすイオンに共存して抑制効果を示すイオン (25℃または常温)

金属	攻撃性イオン	抑制作用をもつイオン (左方にあるものほど効果大)	文献
Al	Cl ⁻	NO ₃ ⁻ >CrO ₄ ²⁻ >acetate>benzoate>SO ₄ ²⁻	17)
304 鋼	Cl ⁻	NO ₃ ⁻ >ClO ₃ ⁻ >ClO ₄ ⁻ ~SO ₄ ²⁻ (pH2)>CrO ₄ ²⁻ >SO ₄ ²⁻	31)
304 鋼	Cl ⁻	OH ⁻ >NO ₃ ⁻ >SO ₄ ²⁻ >ClO ₄ ⁻	32)
304 鋼	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	33)
Ti	Br ⁻	SO ₄ ²⁻ >NO ₃ ⁻ >CrO ₄ ²⁻ >PO ₃ ³⁻ >CO ₃ ²⁻	30)
Zn	Cl ⁻ , ClO ₄ ⁻	B ₄ O ₇ ²⁻	21)

ような共存アニオン種の濃度が十分(通常, 等モル程度)であれば, Cl⁻などの濃度が高くて孔食の危険が少ない. 例えばNO₃⁻はCl⁻の攻撃性を抑制するが, Br⁻孔食には効果がない³⁴⁾. 個々の組合せごとに判断すべきである. 304鋼のCl⁻孔食に対するNO₃⁻の抑制効果は260℃でも持続する³⁵⁾.

ステンレス鋼孔食電位は, 1.6~12.7³⁶⁾, 3~8³⁷⁾, 4~10³⁸⁾ また8まで³⁹⁾のpHには依存しないが, それ以上ではpHとともに貴になる. ステンレス鋼/CaCl₂水溶液³⁹⁾の組合せでは, Cl⁻濃度よりむしろpH(2~8)への依存性が大きい.

孔食電位は一般に温度に依存する。多くのステンレス鋼の孔食電位は低温側で貴で、鋼種に依存する特定温度で大きく卑化し、以降はまたあまり変わらなくなる。Brigham⁴⁰⁾はこの挙動を臨界孔食温度(CPT: critical pitting temperature)を境界とする階段的变化とみなし、 $E_{sp}=0.6V$ vs.SHEほどの高酸化性であり、かつ濃度約0.5M以上のCl⁻を含む環境では、使用温度がCPTより高いか/低いかによって孔食発生の有無を判断しうることを示した。Mo量で整理した各鋼種のCPTをまとめ⁴¹⁾、またすきま腐食に関する臨界温度(CCT: critical crevice corrosion temperature)も求めている。小林ら⁴²⁾は0.02%N鋼について、0.5MCl⁻液中での $V_{C,PIT}$ が0.9V vs.SCE以上である上限温度として

$$CPT(^\circ C) = 130.0 \sqrt{\log \frac{Cr\%}{11} / \log \frac{21}{Mo\%}} - 32.22$$

を得た。20~80℃⁴³⁾の10²~10⁵ ppm Cl⁻液中での各種ステンレス鋼、25~300℃³⁵⁾の0.1M NaCl中での304と316鋼、280℃⁴⁴⁾の0.1M NaCl中での各種ステンレス鋼および25~275℃のアルカリ性塩化物液中でのNi⁴⁵⁾について、孔食電位の報告がある。SO₄²⁻は、常温ではNiのCl⁻孔食を抑制するが、150~200℃では単独(脱気0.1N NaSO₄)でNiに孔食を起こす²⁶⁾(表2.1)。0.1M NaCl中の99.99%Alの孔食電位は0~30℃で温度に依存しない¹⁷⁾が、30℃以降はその他の商用Al合金を含めて急激に卑化し、100℃までの卑化分は約100mVになる⁴⁶⁾。

文 献

- 1) P.Forchhammer, H.-J.Engell: *Werks.Korr.*, **20**,1 (1969).
- 2) 久松敬弘: 防蝕技術, **21**, 503 (1972).
- 3) 久松敬弘: 鉄と鋼, **63**, 574 (1977).
- 4) 久松敬弘: 日本金属学会会報, **20**, 3 (1981).
- 5) 吉井紹泰, 久松敬弘: 日本金属学会誌, **36**, 750 (1972).
- 6) 松村義一, 久松敬弘, 吉井紹泰: 日本金属学会誌, **35**, 820 (1971).
- 7) Y.Hisamatsu: "Passivity and its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys", NACE, p.99 (1976).
- 8) 試験法分科会: 防食技術, **26**, 539 (1977).
- 9) B.E.Wilde, E.Williams: *Electrochim.Acta*, **16**, 1971 (1971).
- 10) L.I.Freiman, LapLe Min, Ja. M.Kolotyrkin: *Z.Phys.Chemie.*, Leipzig, **252**, 76 (1973).
- 11) K.J.Vetter, H-H. Strehblow: *Ber Bunsenges. Physik. Chem.*, **74**, 449 (1970).
- 12) D.R.Knittel, M.A.Maguire, A.Bronson, J-S Chen: *Corrosion*, **38**, 265 (1982).
- 13) J.APetit, B.Kondro, F.Dabosi: *Corrosion*, **36**, 145 (1980).
- 14) K.Nisancioglu, H.Holtan: *Corr. Sci.*, **18**, 1011 (1978).
- 15) K.Nisancioglu, H.Holtan: *Werks. Korr.*, **30**, 105 (1979).
- 16) 小向茂, 笠原晃明: 材料と環境, **43**, 200 (1994).
- 17) H.Bohni, H.H.Uhlig: *J.Electrochem.Soc.*, **116**, 906 (1969).
- 18) H.Kaesche: *Z.Physik.Chem.N.F.*, **34**, 87 (1962).
- 19) J.R.Galvele, S.M.De De Micheli: *Corr.Sci.*, **10**, 795 (1970).
- 20) M.G.Alvarez, J.R.Galvele: *J.Electrochem.Soc.*, **127**, 1235 (1980).
- 21) J.Augustynski: *Corr.Sci.*, **13**, 955 (1973).
- 22) H.Uhlig: 防蝕技術, **19**, 171 (1970).
- 23) 馬場晴雄, 小玉俊明, 藤井哲雄, 久松敬弘, 石川百合子: 防食技術, **30**, 113 (1981).
- 24) H.-H.Strehblow, B.Titze: *Corr.Sci.*, **17**, 461 (1977).
- 25) Ja.M.Kolotyrkin: *Corrosion*, **19**, 261t (1963).
- 26) 藤井哲雄: 防食技術, **24**, 403 (1975).
- 27) 塩原国雄, 森岡進: 日本金属学会誌, **36**,385 (1972).
- 28) M.F.Abraboh, P.J.Boden: "Localized Corrosion", NACE-3, p.653 (1974).
- 29) D.R.Knittel, M.A.Maguire, A.Bronson, J.-S.Chen: *Corrosion*, **38**, 265 (1982).
- 30) T.Koizumi, S.Furuya: "Titanium Science and Technology", Plenum Press, p.2383 (1973).
- 31) I.L.Rosenfeld, I.S.Danilov: *Corr.Sci.*, **7**, 129 (1967).
- 32) H.P.Leckie, H.H.Uhlig: *J.Electrochem.Soc.*, **113**, 1262 (1966).

- 33) M.Pourbaix, L.Klimzack-Mathieiu, Ch.Mertens, J.Meunier, Cl.Vanleugen-Haghe, L.De Munck, J.Laureys, L.Neelemans, M.Warzee : *Corr.Sci.*, **3**, 239 (1963).
- 34) W.Schwenk : *Corrosion*, **20**, 129t (1964).
- 35) 藤井哲雄 : 防食技術, **24**, 183 (1975).
- 36) Ja.M.Kolotyrkin, G.V.Golovina, G.M.Florianovitch : *Dokl.Akad.Nauk SSSR*, **148**, 1106 (1963).
- 37) M.N.Fokin, M.M.Kurtepov, V.I.Bochkareva : “Sbornik po Korozii”, Moscow (1965).
- 38) Z.Szklarska-Smialowska : *Corrosion*, **27**, 223 (1971).
- 39) V.Hospodaruk, I.V.Petrocelli : *J.Electrochem.Soc.*, **113**, 878 (1966).
- 40) R.J.Brigham, E.W.Tozer : *Corrosion*, **30**, 161 (1974).
- 41) R.J.Brigham : *Mater. Perform.*, **13** (11), 29 (1974).
- 42) 小林未子夫, 秋山俊一郎, 木谷滋, 松田隆明, 宇野秀樹 : 第29回腐食防食討論会予稿集, p.162 (1982).
- 43) 前北杲彦, 吉井紹泰, 西川光昭 : 第23回腐食防食討論会予稿集, p.88 (1976).
- 44) 藤井哲雄 : 防食技術, **25**, 453 (1976).
- 45) J.Postlethwaite : *Electrochim.Acta*, **12**, 333 (1967).
- 46) 古谷修一, 吉田敏裕, 宮本三也 : 第34回腐食防食討論会講演集, p.201 (1987).

2.3 すきま腐食

自由表面上で起こる孔食に対して, すきま腐食は沖合環境との物質移動を制約された狭いすきまの内部またはごく近傍における局部腐食である. すきま腐食の発生・成長についても孔食(図2.3参照)と同様の整理ができる(図2.5, 図2.6). ただしこの場合のサイズとしてすきま内部における侵食深さを

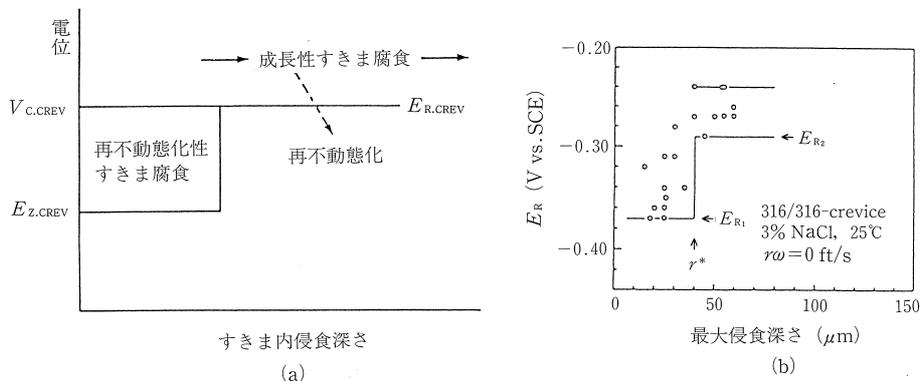


図2.5 (a) すきま腐食の発生・成長の模式的表現(その1), (b) 測定例¹⁾

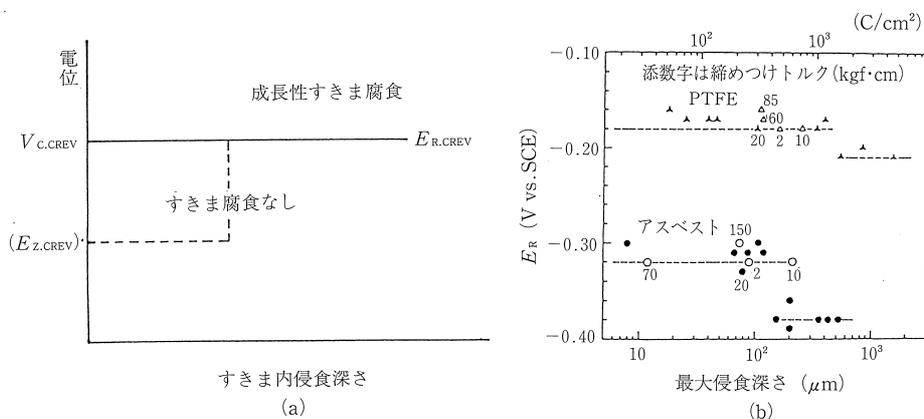


図2.6 (a) すきま腐食の発生・成長の模式的表現(その2), (b) 測定例²⁾

とる。 $V_{C.PIT}$ には成長性すきま腐食発生の下限界電位^{3, 4)} $V_{C.CREV}$ が、 $E_{Z.PIT}$ には $E_{Z.CREV}$ が対応する。 図2.5に示すのは再不動態化性（非成長性）すきま腐食域をもつ型で、金属/金属-すきま¹⁾などで見出されている。 金属/PTFEまたはアスベスト-すきま²⁾では、図2.6のように非成長性域のみ見られないきわめて簡潔な挙動を示す。

図2.4のような動電位法による往復分極をすきま付与試片を用いて行くと、 E_1 と E_2 に対してそれぞれ $V'_{C.CREV}$ と $E'_{R.CREV}$ を得る⁵⁻⁷⁾。 このうち、 $V'_{C.CREV}$ は $V_{C.CREV}$ より数百mV高めになるのでその近似値としては使えない⁸⁾。 これは $V'_{C.PIT} \doteq V_{C.PIT}$ として得た孔食の場合と異なる。 しかし、電位掃引速度を十分遅くして得る $E'_{R.CREV}$ の値 $E_{R.CREV}$ は測定方法によらず再現性よく求められ、かつ $V_{C.CREV}$ とほぼ一致することが多くの系で確かめられている。 こうして腐食すきま再不動態化電位 $E_{R.CREV}$ は成長停止と発生との双方を包括するすきま構造の特性値として、種々のすきまの評価に使われるようになった。

すきまとは何かに答える試みの一つとして、高温純水中の304鋼の金属/金属-すきまについて、すきま間隙と奥行きとが図2.7に示す範囲内であればすきま腐食につながることを実験的に確かめられた⁹⁾。

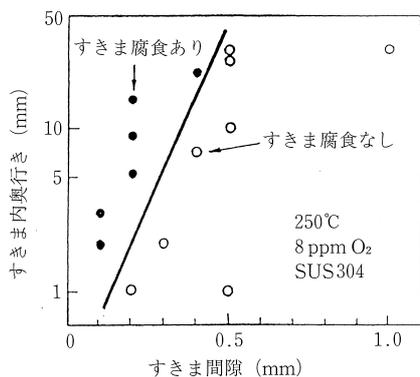


図2.7 すきまの幾何学的形状とすきま腐食有無との関係⁹⁾

また $20 \times 20 \text{mm}^2$ のステンレス鋼とPVC板とを対向させたすきまの E_R の測定¹⁰⁾では、両者間の間隙を臨界間隙 ($10 \sim 40 \mu\text{m}$) 以上離すと E_R は孔食のそれになる（すきまのそれ、 $E_{R.CREV}$ でなくなる）結果を得た（図2.8）。Cl⁻を含まない硫酸中のステンレス鋼でも臨界間隙は1.5mil ($38 \mu\text{m}$)である¹¹⁾。

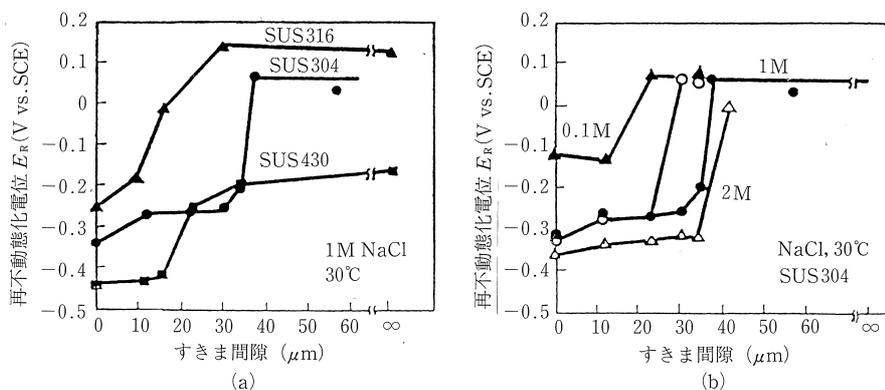


図2.8 ステンレス鋼/PVC版 ($20 \times 20 \text{mm}^2$)-すきまの再不動態化電位 $E_{R.CREV}$ とすきま間隙との関係¹⁰⁾ ($40 \mu\text{m}$ 以上離れるとすきまでなくなる)
(a) ステンレス鋼種による違い, (b) 沖合液中NaCl濃度の影響

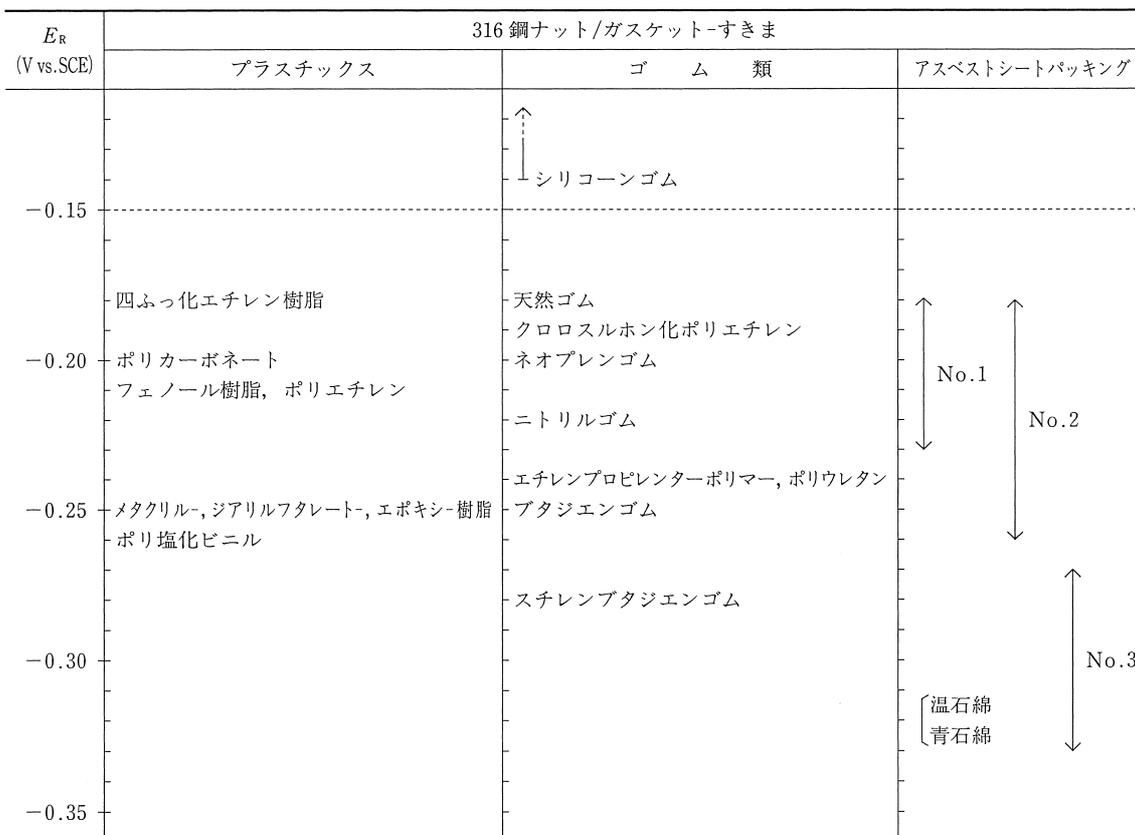
腐食すきまを表2.4にまとめた。

表2.5は各種ガスケットと316鋼とを密着させてできるすきまの $E_{R.CREV}$ を測定した結果²⁾で、ガスケット材質の違いが $E_{R.CREV}$ に反映されることを示している。これをプラスチックの物性値の一つであるSP値（溶解度パラメータ）からみた報告³⁵⁾もある。通常のアスベストシートパッキングはオーステナイトステンレス鋼にすきま腐食を起こしやすいガスケットである。これは表2.5の温・青石綿とも -0.32V vs. SCE という卑な $E_{R.CREV}$ をもつことに対応している。しかし市販耐すきま腐食用アスベスト (No.1,2) は貴な $E_{R.CREV}$ 値をもっている。別に、アスベスト代替セラミックス ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$) 繊維パッキングは、

表2.4 腐食すきま

分類	例	文献	分類	例	文献
金属/金属	単純重ね合わせ はめあい ねじ部 ストランド (撚線) 溶接形成すきま	伝熱管/支持板 ¹²⁾ 13) スポット溶接部 ¹⁴⁻¹⁷⁾ 残留溶接フラックス ¹⁸⁾	金属/ 非金属	(非金属すきま構成材) デポジット (付着物) 酸化スケール 非金属介在物 ガスケット, Oリング 土壌 無機・有機被覆 生体 海洋生物 (ふじつぼ)	カーボン ^{21,22)} 23) 24,25) 2,26-30) 31) 32) 33,34)
	異種不動態金属間 選択溶解粒界 き裂	Ti/316 ¹⁹⁾ 応力腐食割れ ²⁰⁾			

表2.5 各種ガスケット/316鋼-すきまの再不動態化電位 (3%NaCl水溶液, 25℃)²⁾



* No.1~3は市販の耐すきま腐食用アスベストシートパッキング

同じ条件での測定で $E_{Z.CREV} = -0.15V$, 侵食深さ $40 \sim 100 \mu m$ 以上で $E_{R.CREV} = -0.08 \sim -0.10V$ vs. SCE とかなり貴な値を示した。

常温の0.3~3%NaCl水溶液中での市販Al合金の $E_{R.CREV}$ は $V_{C.PIT}$ と同様の Cl^- 濃度依存性を示し, かつ $V_{C.PIT}$ より約200mV卑である³⁶⁾。

$E_{R.CREV}$ に対するpHの影響が $2.7 \sim 9.4$ ¹⁰⁾の範囲で小さいのは, 孔食電位の場合と同様である。

特に常温付近での $V_{C.PIT}$ のそれとは異なり, $E_{R.CREV}$ の温度依存性は小さい。0.5M NaCl 水溶液中の304鋼の金属/金属-すきまについて, その $E_{R.CREV}$ は25℃から250℃まででおよそ $-9mV/10^\circ C$ の卑化を示す。また150~200℃での $E_{R.CREV}$ は, 大きく卑化してきた $V_{C.PIT}$ とほぼ等しくなる³⁷⁾。

しかし温度は, すきま腐食の開始/発生確率に対してはきわめて大きい影響を与える。一般に通常の試験時間内での発生率が10%以上であれば, $E_{R.CREV}$ にほぼ一致する $V_{C.CREV}$ を実測できる。しかし発生率が1%以下と低いと, 20個程度の試片を用いても $E_{R.CREV}$ より100mVほど貴なみかけの $V_{C.CREV}$ しか求められない。この場合, 臨界電位は $E_{R.CREV}$ によってしか求めえない³⁸⁾。

文 献

- 1) 辻川茂男, 張恒, 久松敬弘: 防食技術, **32**, 149 (1983).
- 2) 辻川茂男, 柏瀬正晴, 玉置克臣, 久松敬弘: 防食技術, **30**, 62 (1981).
- 3) 小林未子夫, 藤山昭三, 新谷与一郎, 和田征也, 砂山幸夫, 宇野秀樹: '77春期学術講演大会講演予稿集, 腐食防食協会, p.10 (1977).
- 4) 辻川茂男, 広瀬幸雄, 岡山伸, 久松敬弘: 防食技術, **32**, 707 (1983).
- 5) 塩原国雄, 森岡進: 日本金属学会誌, **33**, 581 (1969).
- 6) 塩原国雄, 森岡進: 日本金属学会誌, **35**, 812 (1971).
- 7) 塩原国雄, 森岡進: 日本金属学会誌, **36**, 385 (1972).
- 8) 辻川茂男, 張恒, 久松敬弘: 防食技術, **32**, 97 (1983).
- 9) 大中紀之, 庄司三郎, 菊池英二, 湊昭: 第48回腐食防食シンポジウム資料, 腐食防食協会, p.29 (1983).
- 10) 塩原国雄, 川口明広: 第48回腐食防食シンポジウム資料, 腐食防食協会, p.44 (1983).
- 11) W.D.France, Jr., N.D.Greene, Jr.: *Corrosion*, **24**, 247 (1968).
- 12) 上田敏彦, 上林常夫, 浜田紘司: 三菱重工技報, **19** (6), 53 (1982).
- 13) 岡田秀弥, 島田春夫: 防食技術, **30**, 35 (1981).
- 14) 増尾誠, 小野寛, 大橋延夫: 防食技術, **26**, 573 (1977).
- 15) 増尾誠, 小野寛, 大橋延夫: 防食技術, **28**, 577 (1979).
- 16) 増尾誠, 小野寛, 大橋延夫: 防食技術, **29**, 3 (1980).
- 17) 水沼武久, 阿部征三郎: 第48回腐食防食シンポジウム資料, 腐食防食協会, p.95 (1983).
- 18) J.E.Truman, K.R.Pirt: *Corr.Sci.*, **17**, 71 (1977).
- 19) 第9回コロージョン・セミナー企画委員会: 防食技術, **32**, 339 (1983).
- 20) 広瀬幸雄, 岡山伸, 矢島善次郎, 辻川茂男: 第48回腐食防食シンポジウム資料, 腐食防食協会, p.92 (1983).
- 21) 熊田誠: 防食技術, **30**, 344 (1981).
- 22) 山下嗣人: 第48回腐食防食シンポジウム資料, 腐食防食協会, p.90 (1983).
- 23) 藤井政夫, 熊田誠: 日本金属学会誌, **34**, 1005 (1970).
- 24) A.J.Sedriks: *Intern.Met.Rev.*, **28**, 295 (1983).
- 25) 門智, 山崎恒友, 稲垣博巳: 鉄と鋼, **63**, 1719 (1977).
- 26) E.V.Kunkel: *Corrosion*, **10**, 260 (1954).
- 27) L.M.Ramussen: *Corrosion*, **11**, 155 (1955).
- 28) 鈴木紹夫, 斎藤洪, 吉岡和夫, 北村義治: 防蝕技術, **19**, 133 (1970).
- 29) I.L.Rosenfeld: "Localized Corrosion", NACE-3, p.373 (1974).
- 30) 福本博光, 中村道夫, 竹添明信: 日新製鋼技報, **47**, 80 (1982).
- 31) 今井八郎: 表面技術, **40**, 168 (1989).
- 32) G.Bombara, M.Cavallini: *Corr.Sci.*, **17**, 77 (1977).
- 33) 辻川茂男, 柴田俊明, 篠原正: 防食技術, **33**, 454 (1984).
- 34) 尾崎敏範, 石川雄一, 保坂信義: '84春期学術講演大会講演予稿集, 腐食防食協会, p.211 (1984).
- 35) 辻川茂男, 久松敬弘: 防食技術, **30**, 243 (1981).
- 36) 腐食防食協会編: "材料環境学入門", 丸善, p.100 (1993).
- 37) H.Yashiro, K.Tanno, H.Hanayama, A.Miura: *Corrosion*, **46**, 727 (1990).
- 38) 辻川茂男, 張恒, 久松敬弘: 春期講演予稿集, 腐食防食協会, p.36 (1982).

2.4 局部腐食機構

孔食, すきま腐食は特定の臨界電位より高い(貴な)電位以上の酸化性環境においてはじめて起こる。この意味で酸化型不動態破壊といわれる。孔食とすきま腐食とのたとえば臨界電位における違いは, 主

として両者の幾何学的条件の差に求められる。腐食機構自体に本質的な差があるとはみなされない。すきま内外で起こっていると思われる腐食反応の概念的説明図を**図2.9**¹⁾に示した。

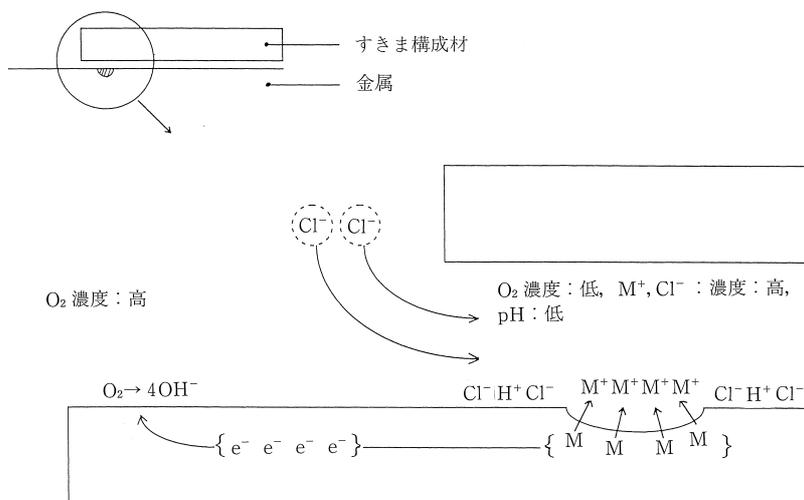
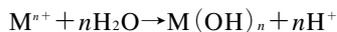


図2.9
すきま内外での腐食
反応の概念的説明図¹⁾

すきま腐食の開始は、すきま内部における、①溶存酸素の消費、②液pHの pH_d （脱不動態化pH）までの低下^{2, 3)}によって起こる。不動態保持電流に見合う溶存酸素の還元が進むのはすきま内外とも同じであるが、幾何学的閉塞度の高いすきま内部では沖合液からの酸素が補給されにくいので酸素濃度は低下していく。①に要する時間はかなり短く、数十分にすぎないという計算結果²⁾もある。こうして溶存酸素を還元するカソード反応は外表面でしか起こらなくなり、アノード（すきま内）とカソード（外表面）との場所的分離が完成する。すきま内部で溶出した金属イオン M^{n+} の一部は、



なる加水分解反応を起こし、 M^{n+} に加えて H^+ の蓄積——pHの低下が進む。これらカチオンに対して電気的中性条件を満たすため、沖合液から Cl^- などのアニオンが流入（泳動）し、pHが低く高濃度の金属塩化物を含むという液性条件をつくる。沖合液がアニオンとして Cl^- しか含まない場合、局部アノード内へ流入するアニオンは Cl^- のみである。その他のアニオンが共存する場合はこれらも流入し、攻撃性アニオンである Cl^- 濃度をその分薄めることになる。すなわち表2.3にあげた抑制作用をもつイオンである。

すきま、き裂など局部アノード内の液pHの実測値を表2.6⁴⁾にまとめた。このように低いpH値は上式のような通常の水酸化物平衡からは説明できず、重金属塩化物濃厚溶液における特異な錯化反応によるものと考えられている²⁰⁾。酸化型局部腐食で Cl^- など特定の攻撃性イオンの存在が前提とされる理由がここにおかれる。

ステンレス鋼の $pH_d^{3, 21, 22)}$ は3~1にあり、Cr, Mo量の高い高級鋼ほど低い。**図2.10**に示した鋼種では、 $pH_d = 5.0 - 0.13 [Cr]_{eq}$

ここに、 $[Cr]_{eq} = Cr\% + 3Mo\%$ （Cr-Mo鋼）、あるいは $[Cr]_{eq} = Cr\% + 2Mo\% + 0.5Ni\%$ （Cr-Mo-Ni鋼）とまとめられる²³⁾。Tiの脱気希塩酸中の pH_d は70~80℃から300℃までで約1²⁴⁾、その他では、Al合金：約4、Ni：約6²⁵⁾および炭素鋼：9~10である。これら材料ごとの pH_d 値に照らすと、局部アノード内液のpH（表2.6）はそれぞれの材料の pH_d 以下になっているとみなせる。

局部アノードの液性をpHのみならず Cl^- などを含めて検討する試みは近年になされた。これは、化学分析に必要な容量をもつ液だめ（アノード室）に強制的に金属を溶出させるマクロセル電解^{23, 26)}を行うもので、定常状態でのアノード室（の下層²⁶⁾）液を分析して得られた Cl^- 濃度とpHとは**図2.11**中の1~3で表されるほぼ一定の関係をもつ。人工ピット（実はすきま）の分析値A²⁷⁾、BとC²⁸⁾もこれに含まれることから、上述のアノード室液は実際の局部アノード液性をよくシミュレートするといえる。

食孔、人工すきまでの解析結果に基づき、局部アノード内液性と臨界電位との関係は模式的に**図2.12**のように表せる。(a)は、局部アノード内壁における金属溶解電流密度 i_w と外部電位（不動態化外表面での電極電位） E との関係

$$E = \alpha \log i_w + \beta$$

で、1（臨界サイズ r^* のピット）、2（ r^* より大きく成長した食孔）および3（すきま）という幾何学

表2.6 局部腐食箇所におけるpHの低下⁴⁾

材 料	沖 合 溶 液	沖合溶液 の pH	局 部 箇 所	局部 pH	文献
軟 鋼	3% NaCl	6.5~6.8	マクロアノード	6.0~6.5	5)
SS 41 鋼	飽和 Ca(OH) ₂ +2% NaCl	12.5	すきま	7	6)
電解鉄	0.1 N NaCl	5.2/2.6	人工すきま	4	7)
4340 鋼	0.1 N NaCl	2~10	疲労割れ先端	3.5~3.9	8)
鋼	3.5% NaCl	6.0	SCC 割れ先端	≒3.7	9)
0.45% C 鋼	3.5% NaCl	6.5	SCC 割れ先端	3.8	10)
Ti-8Al-1Mo-1V	3.5% NaCl	6.5	SCC 割れ先端	1.7	
7075Al	3.5% NaCl	6.5	SCC 割れ先端	3.5	
Al	0.5 N NaCl		すきま	3.2~3.4	11)
304 鋼	154°C MgCl ₂	4.5	活性 SCC 割れ先端	≦1.0	12)
304 鋼	125°C MgCl ₂	6.5~6.7	割れ	1.4~1.6	13)
304 鋼	海水 (393 日後)	8.2	すきま	1.2~2.0	14)
ステンレス鋼	海水	8.3	すきま	2.3	15)
304L 鋼	0.5 N NaCl, 70°C	5.4	人工すきま	0.60~0.80	16)
316L 鋼	0.5 N NaCl, 70°C	5.4	人工すきま	0.06~0.17	
18Cr-16Ni-5Mo	0.5 N NaCl, 70°C	5.4	人工すきま	-0.13~0.08	
Al 鋼 Mg	大気中		糸状腐食成長部先端	≦1.0 1.0 2~3	17)
Ti	5 M MgCl ₂ , 115°C	3.7	マクロセルアノード液	0.72	18)
Ti	4~6% NaCl, 60°C	6~9	すきま	≒1	19)

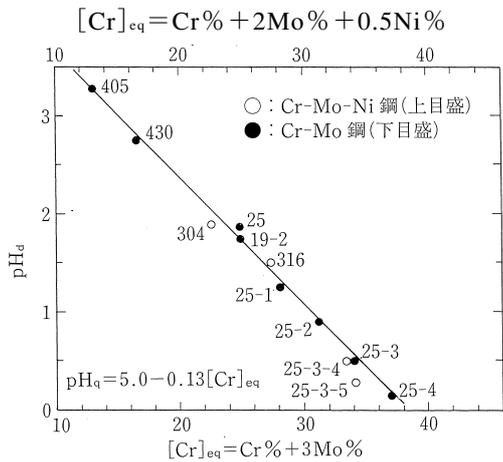
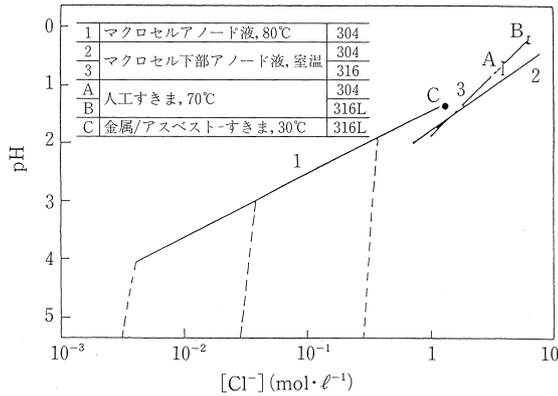


図2.10

ステンレス鋼の脱不動態化pH (pH_d)
に対する合金元素の影響 (脱気塩化物
水溶液中)



(付表) pH-[Cl⁻]関係式: $\text{pH} = a - b \log[\text{Cl}^-]$ (mol/ℓ)

ステンレス鋼種	a	b	沖合NaCl濃度	温度	注(文献)
304	1.42	1.11	2.8×10^{-3} ~0.28 N	80℃	図中1 23)
304	1.78	1.50	0.5~6 N	常温	図中2
316	1.85	2.08			図中3
25Cr	2.05	1.23			
25Cr-(1~3)Mo	1.95	1.84			

図2.11

マクロセル電解アノード室液におけるpH-[Cl⁻]関係

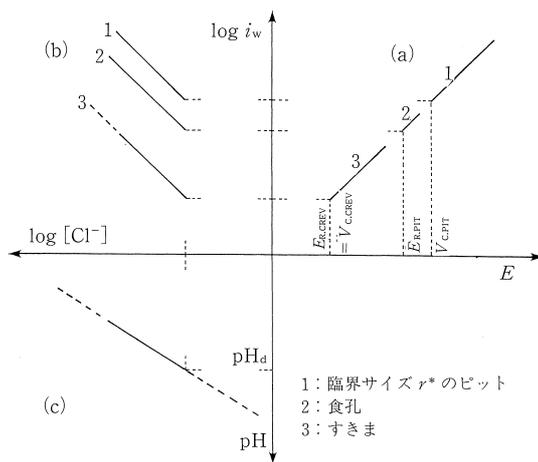


図2.12

局部腐食成長維持条件に関する, 電極電位 (E), 内壁溶解電流密度 (i_w), 内部液中塩化物イオン濃度 ([Cl⁻]) およびpHの相互関係

的条件にかかわらず同一であるとみなしている. 図2.12 (b) は, i_wとこれによって局部アノード内に濃縮されるCl⁻濃度 ([Cl⁻]) との関係で, 1→2→3と幾何学的閉塞度が高まるほど同じ i_w によって実現される [Cl⁻] が大きいことを示す. いま単味のNaCl水溶液中の不動態化金属Mを考え, 局部アノード内の各イオン濃度を [Mⁿ⁺], [Cl⁻], [Na⁺], 沖合液中での値を [Mⁿ⁺]⁰, [Cl⁻]⁰, [Na⁺]⁰で表すと, 濃縮の度合を表す全イオン濃度の内外差は

$$\Delta \Sigma [i] = [M^{n+}] + [Cl^-] + [Na^+] - ([M^{n+}]^0 + [Cl^-]^0 + [Na^+]^0) = \frac{-n+1}{n} [Cl^-] - 2[Cl^-]^0$$

である. ここで, [Na⁺] = [Mⁿ⁺]⁰ = 0, [Na⁺]⁰ = [Cl⁻]⁰, $n[M^{n+}] + (-1)[Cl^-] = 0$ (電気的中性条件) を用いた. 変形して次式を得る.

$$[Cl^-] = \frac{n}{n+1} \{ \Delta \Sigma [i] + 2 [Cl^-]^0 \}$$

局部アノード内外の物質移動論的考察により, 結局

$$[Cl^-] = \frac{n}{n+1} \left(\frac{i_w}{nFD} \times G + 2 [Cl^-]^0 \right)$$

となる。ここに G は

半径 r の半球形ピットで

$$G(p) = r$$

直径 $2a$ 、深さ h の円柱孔すきま底で

$$G(c-1) = h^2/a + h$$

間隙 $2a$ 、深さ h の二次元スリット底で

$$G(c-2) = h^2/2a + h$$

である。 $r = r^* = 20 \mu\text{m}$ 半球形ピットでは $G(p) = 20 \mu\text{m}$ 、直径 $2a = 1\text{mm}$ および深さ $h = 10\text{mm}$ の円柱孔すきまでは $G(c-1) = 21\text{cm}$ 、また間隙 $2a = 20 \mu\text{m}$ および深さ $h = 2\text{mm}$ で $G(c-2) = 20\text{cm}$ となる。同一の濃縮度を実現するための i_w の値はピット/すきまで

$$\frac{i_w(p)}{i_w(c)} = \frac{G(c)}{G(p)} = 10^4$$

と大きく、したがってすきま腐食の臨界電位は孔食のそれに比し著しく卑になる（第 I 編 2.4 参照）。

図 2.12 (c) は局部アノード内液の $\text{pH}-[\text{Cl}^-]$ 関係（図 2.11）で、これを図 2.11 中 2 の関係、

$$\text{pH} = 1.78 - 1.50 \log [\text{Cl}^-] (\text{mol/l})$$

で表すと、304 鋼の $\text{pH}_d = 2$ に対して $[\text{Cl}^-]_d = 0.71 \text{mol/l}$ が対応する。実際の 304 鋼の円柱孔すきまでのデータと照合することにより、 $E_{R,\text{CREV}}$ 直上の電位では沖合 Cl^- 濃度によらず $[\text{Cl}^-] = [\text{Cl}^-]_d$ になっていることがわかった^{29, 30)}。すなわち、局部アノードの成長継続のためには $\text{pH} \leq \text{pH}_d$ 、 $[\text{Cl}^-] \geq [\text{Cl}^-]_d$ なる液性条件が必要であり、これに必要な i_w の最小値を保証する電位がそれぞれの臨界電位である。またすきまでは、食孔に比し幾何学的閉塞度が高い分、より小さい i_w (より卑な電位) で同じ液性を保てる。

$E_{R,\text{PIT}}$ あるいは $E_{R,\text{CREV}}$ より卑な電位では、局部アノード内の液性が pH_d 以下を維持できず沖合の中性液と同じにまで薄まって、外表面と同じ不動態に戻ってしまう。これを再不動態化とよんでいる。Pourbaix らは、 E_R の物理的意味を電位-pH 図の immunity 相当の電位に求めて “Protection Potential (保護電位)” とよんだ³¹⁾ が、沖合 Cl^- 濃度、幾何学的閉塞度などに大きく依存する E_R の特性は、熱力学的な immunity 電位とは相容れないものである。

文 献

- 1) M.G.Fontana, N.D.Greene: “Corrosion Engineering”, McGraw-Hill, N.Y., p.28 (1967).
- 2) J.L.Crolet, J.M.Defranoux: *Corr.Sci.*, **13**, 575 (1973).
- 3) 小林洋之, 伊藤功, 中田潮雄, 細井祐三, 岡田秀弥: 鉄と鋼, **63**, 605 (1977).
- 4) 久松敬弘: 金属化学, **11**, 59 (1974).
- 5) H.J.Cleary: *J.Metals*, **23**(3), 39 (1970).
- 6) 喜田大三, 守屋正裕: 金属, **49**(4), 26 (1979).
- 7) 村田朋美: *Petrotech*, **3**, 440 (1980).
- 8) J.A.Smith, M.H.Peterson, B.F.Brown: *Corrosion*, **26**, 539 (1970).
- 9) G.Sandoz, C.T.Fujii, B.F.Brown: *Corr.Sci.*, **10**, 845 (1970).
- 10) B.F.Brown, C.T.Fujii, F.P.Daklberg: *J.Electrochem.Soc.*, **116**, 218 (1969).
- 11) I.L.Rosenfeld, I.K.Marshakov: *Corrosion*, **20**, 115t (1964).
- 12) M.Marek, R.F.Hochman: *Corrosion*, **26**, 5 (1970).
- 13) H.R.Baker, M.C.Bloom, R.N.Bolster, C.R.Singleterry: *Corrosion*, **26**, 420 (1970).
- 14) M.H.Peterson, T.J.Lennox, R.F.Groover: *Mat.Prot.*, **19**(1), 23 (1970).
- 15) Yu.M.Korovin, I.R.Ulanovski: *Corrosion*, **22**, 16 (1966).
- 16) T.Suzuki, M.Yamabe, Y.Kitamura: *Corrosion*, **29**, 18 (1973).
- 17) G.M.Hoch: “Localized Corrosion”, NACE-3, p.134 (1974).
- 18) 塩原国雄, 森岡進: 日本金属学会誌, **35**, 812 (1971).
- 19) 山内重徳, 永田公二, 佐藤史郎: 防食技術, **29**, 558 (1980).
- 20) 高橋正雄: 防食技術, **23**, 625 (1974).
- 21) 久松敬弘: 防蝕技術, **21**, 503 (1972).

- 22) J.C.Crolet, L.Seraphin, R.Tricot: *Rev. Met.*, **72**, 937 (1975).
- 23) 小野山征生, 辻正宣, 志谷健才: 防食技術, **28**, 532 (1980).
- 24) 津森芳勝, 成田憲二, 児山佑二, 上窪文生: 鉄と鋼, **72**, 693 (1986).
- 25) 佐藤教男: 日本金属学会会報, **20**, 935 (1981).
- 26) Y.Hisamatsu, S.Tsujikawa, Y.Sone: Proc. 2nd Japan-USSR Corrosion Seminar, JSCE, p.162 (1980).
- 27) 山辺稔, 鈴木紹夫, 北村義治: 防食技術, **23**, 85 (1974).
- 28) T.Suzuki, M.Yamabe, Y.Kitamura: *Corrosion*, **29**, 18 (1973).
- 29) 辻川茂男: 防食技術, **31**, 488 (1982).
- 30) S.Tsujikawa, Y.Sone, Y.Hisamatsu: "Corrosion Chemistry within Pits, Crevices and Cracks", HMSO, p.171 (1987).
- 31) 鈴木紹夫: 防食技術, **29**, 534 (1980).