

金属腐食の概要と局部腐食 III

～腐食の局所化～

篠原 正*

3.1 はじめに

金属材料とそれがさらされている環境の組み合わせは多種多様であることから、考慮すべき腐食形態やその機構も多岐にわたる。これまでの講義⁽¹⁾⁽²⁾では、主に腐食が均一に進む場合の腐食挙動や耐食性について述べてきた。この場合には、腐食速度を見積もることができれば寿命予測も行なえ、“腐食しろ”で対処できる。しかし、腐食損傷が問題となる事例の多くは、腐食が局所化し不均一に進む場合である。この場合には、その最大侵食深さが問題となり、寿命は発生までの時間(誘導時間)と貫通に至るまでの進展時間との和となる。本稿では、腐食が不均一に進む腐食形態について、実例を挙げつつ解説する。

3.2 均一腐食と不均一腐食

海水中や酸性水溶液中の鉄の腐食などでは、図3.1(a)に示すように、通常アノードとカソードは非常に微小で互いに混在しており、その位置も経時的に変化する。したがって腐食はほぼ均一に進行し、このような腐食形態を均一腐食(マイクロセル腐食)という。これに対して、なんらかの理由でアノードとカソードが場所的に分離し、アノード部でのみ腐食が進行する腐食形態(図3.1(b))を不均一腐食(マクロセル腐食)という。不均一腐食のうち、金属表面のほとんどが不動態化していて、特定の箇所(アノード)のみが腐食する形態(孔食、粒界腐食、すきま腐食、など)を局部腐食という。

いま、アノードおよびカソードの面積を S_A および S_C とすると、カソード反応とアノード反応の全体量同士は等しい

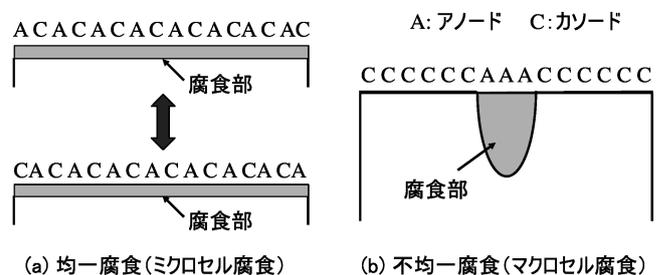


図3.1 均一腐食(マイクロセル腐食)と不均一腐食(マクロセル腐食)。

ので、

$$i_A S_A = i_C S_C$$

が成り立ち、これを变形すると

$$i_A = i_C (S_C / S_A) \quad (4)$$

となる。均一腐食では $S_A = S_C$ であるので、 $i_A = i_C$ である。不均一腐食では、腐食速度 (i_A) は (S_C / S_A) に依存し、特に (S_C / S_A) が非常に大きい場合-カソード部に対してアノード部(腐食が起こっている部分)の面積が小さい場合には腐食がアノード部に集中するために、腐食速度 (i_A) は非常に大きくなる。

均一腐食が、金属表面全体が均一の速度で腐食していくのに対して、全面腐食は、金属表面全体が腐食していれば、腐食面が不均一であっても構わない。すなわち、不均一腐食に分類される全面腐食もある。また、孔食が多数発生し、これが横方向に広がってつながっても全面腐食となる(3.3.4節参照)。

* 元、物質・材料研究機構

Corrosion and Protection of Metals III ~Localization of Corrosion~; Tadashi Shinohara (Formerly, National Institute for Materials Science, Tsukuba)

Keywords: carbon steel, stainless steel, micro-cell corrosion, macro-cell corrosion, galvanic corrosion, differential aeration corrosion, pitting, intergranular corrosion

2022年5月16日受理[doi:10.2320/materia.62.187]

3.3 実際の不均一腐食

3.3.1 異なる金属あるいはイオンの組み合わせによる腐食 (a) 異種金属接触腐食

異種金属接触腐食は，“異なる種類の金属材料が電氣的に接触し腐食環境中で相互に影響し合っして生じる腐食現象”⁽³⁾である。いま，金属 M_1 および M_2 の自然腐食状態における電極電位を E_1 および E_2 とし，金属 M_1 の電位の方が高い ($E_1 > E_2$) とする。両者を接続した場合の電位 (E : 混成電位) は E_1 と E_2 の間 ($E_1 > E > E_2$) になるので，金属 M_1 では電位が低下 ($E_1 > E$) することでその腐食が抑制され，金属 M_2 では電位が上昇 ($E > E_2$) することでその腐食が促進される。後者の電位の低い金属 (M_2) における腐食促進が異種金属接触腐食であり，前者の電位の高い金属 (M_1) における腐食抑制がカソード防食である。

異種金属接触腐食における腐食速度は，両金属間の電極電位差 ($E_1 - E_2$) が大きいほど大きくなる⁽³⁾。表3.1は種々の金属の電位列を示したものであり，異種金属接触腐食を抑制するには，それらのうち電位差の小さい金属同士の組み合わせを採用することが有効である。また，腐食速度は，金属間の液抵抗が小さいほど大きいので，両金属が近接している(距離が小さい)ほど，水溶液の電気伝導率が大きいほど(溶液の濃度が高いほど)，大きくなる⁽³⁾。図3.2はそれを示した例

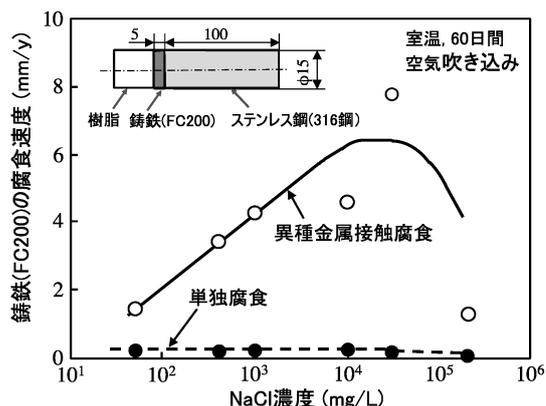
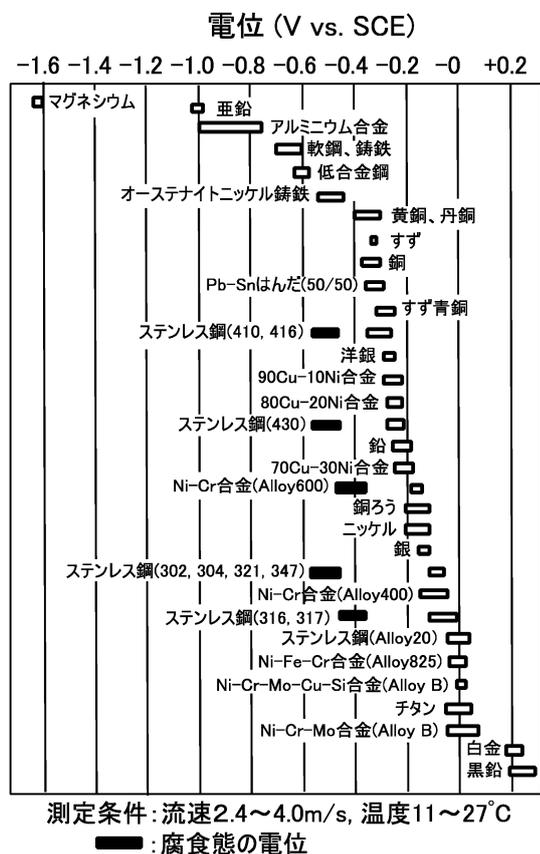


図3.2 異種金属接触腐食速度におよぼす NaCl 濃度の影響(文献(4), (5)を編集)。

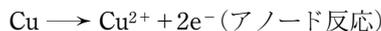
で，静止水溶液中における铸铁(FC200)/ステンレス鋼(316鋼)一对の，铸铁の腐食におよぼす NaCl 濃度の影響を示したものの⁽⁴⁾⁽⁵⁾である。NaCl 濃度の増加とともに電気伝導率が上昇し，それに伴い铸铁の異種金属接触腐食が増加している。一方，铸铁単独の腐食の場合はマイクロセル腐食であるため溶液抵抗の影響は小さく，NaCl 濃度(電気伝導率)が増しても腐食速度はほとんど変わらない。図3.2において NaCl 濃度が 2×10^5 ppm で異種金属接触腐食，単独腐食共に腐食速度が減少するのは高塩濃度のために酸素の溶解量が減少するためである。

表3.1 海水中での金属・合金の自然電位列(文献(3)を編集)。



(b) イオン化傾向の差による腐食

Al はイオン化傾向が大きい金属として知られており，イオン化傾向の小さい金属のイオン(例えば Cu^{2+} や Fe^{2+} など)の存在に敏感である。図3.3は，Al の熱伝導性が良いことを利用した，石英ガラス製反応管冷却器の模式図である。冷却器の中は中空になっていて，ここに冷却水を通す。冷却水は Cu 製容器に溜められており，Cu と Al との異種金属接触腐食を防ぐために，両者をビニールチューブで繋いだ。しかし，Cu と Al とを絶縁したにもかかわらず Al 製冷却器に腐食が生じた。Cu 製容器は大気開放であったために溶存酸素によって銅が腐食し；



これによって生成した Cu^{2+} がビニールチューブ内を流れて Al 製冷却器まで達し，



という反応によって，Al 製冷却器に腐食が生じたと考えられる。上式の反応は速いので，腐食は冷却水流入口に集中するため (S_A が小さいので， S_C/S_A が大きくなるため)，腐食速度が極めて大きくなり，短期間で貫通した。

3.3.2 通気差腐食(酸素濃淡電池腐食)

鉄を浸漬した当初は，水線付近および水溶液中の溶存酸素還元反応全体で，鉄全体がほぼ均一に溶解する(図3.4(a))。

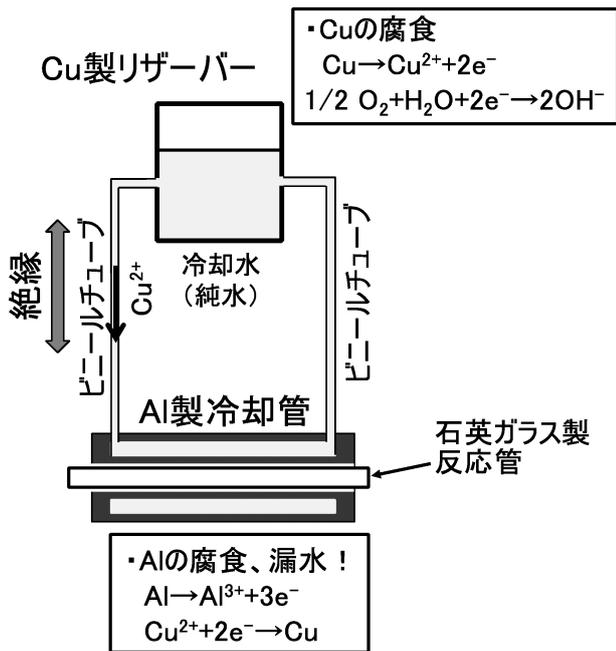


図3.3 Al製冷却管に生じた腐食事例の概略図.

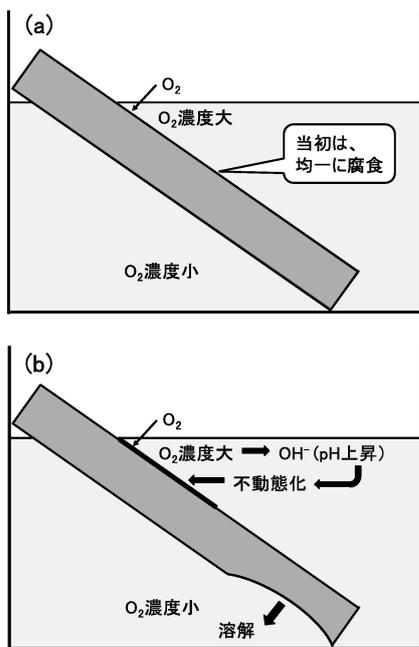


図3.4 通気差腐食(酸素濃淡電池腐食)の模式図.
 (a) 浸漬初期, (b) 十分に時間が経った後.

こうしてある程度時間が経つと、水線近くではより大きなカソード反応(溶存酸素還元)が進み、 OH^- 濃度が上がりpHが上昇する。そしてついには $\text{pH} > 9.5 \sim 10$ となってこの部分の鉄は自己不動態化する。こうなると、この部分では鉄はほとんど腐食せず、実質的にカソード反応のみが起こり、腐食は水溶液中の部分に集中する(図3.4(b))。このように、溶存酸素の濃度差(通気差)に伴う電位差によって進行する腐食形態を通気差腐食(酸素濃淡電池腐食)と呼ぶ。通気差腐食において「溶存酸素濃度の低い方で腐食が進む」(あるいは

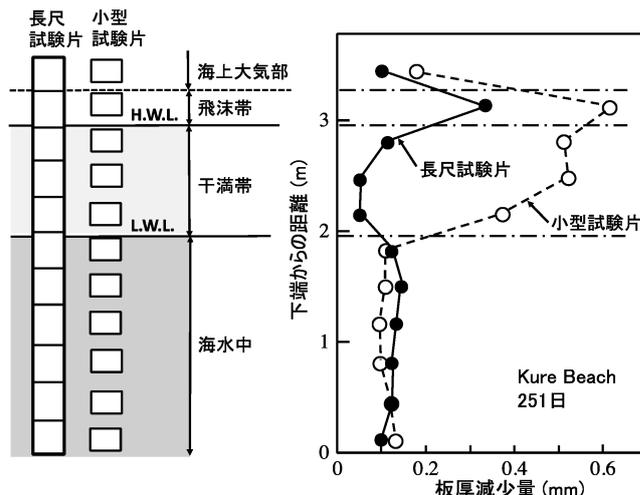


図3.5 海洋環境における鋼材の腐食。(板厚減少量:重量減から計算,文献(6)を編集).

「溶存酸素濃度の高い方では腐食が進まない」)のは、溶存酸素濃度の高いところでは溶存酸素還元反応によってpHが上昇するという環境変化によって、その部分の鉄が不動態化するためである。

図3.5は、縦方向に連続した長尺試験片と互いに絶縁された小型試験片(図3.2の単独腐食に相当)を海洋環境(海水中～干満帯～飛沫帯～海面上大気)に設置し、各位置での腐食量を調べた結果⁽⁶⁾⁽⁷⁾である。飛沫帯では鋼表面を覆った薄い海水の膜を通して大気中の酸素が豊富に供給されるため、海水中と比べて腐食速度が大きくなる。干満帯では、周期的に飛沫帯となることと、浸漬状態でも海表面近くで溶存酸素が豊富であることから、小型試験片(単独腐食)では腐食が大きい。これに対して、長尺試験片では、海表面直下(および飛沫帯)がカソード、それよりも下方の埋没部分がアノードとなる通気差電池が形成されるため、干満帯の腐食は抑制され干潮面下付近の腐食は促進される(通気差腐食)。飛沫帯も酸素の供給が大きいが、表面を覆う水膜が薄いために溶液抵抗が大きくマクロセルによる腐食抑制効果が小さい。このため、常時飛沫帯となる満潮面(H.W.L.)より上部は長尺試験片でも腐食が大きくなっている。

通常の構造体では図3.5中の長尺試験片のように金属が連続している(電気的導通がある)ので、その腐食状況を調べる際に単に小型試験片を設置するだけだと、腐食機構の解釈(図3.5中の通気差腐食と単独腐食)を誤ってしまう可能性があるがあるので注意を要する。

3.3.3 いわゆるマクロセル腐食

マクロセル腐食については、従来から「同じ材質(例えば鉄)の構造材に対して、環境の違いにより、巨視的な電池(アノード/カソードの分離)が形成されることによって起こる腐食形態」とされてきた。現在では、3.2節で述べたように、サイズに関係なく、「アノード/カソードの分離によって起こる腐食形態」をマクロセル腐食と呼んでいる。本稿では、従

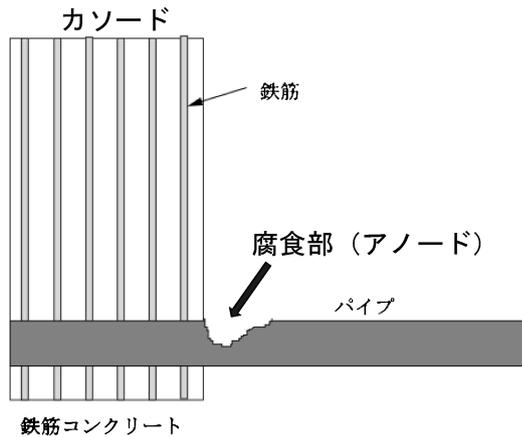


図3.6 鋼管がコンクリート構造物を貫通して土壤中に布設されている箇所の模式図。

来からの「巨視的な電池形成による腐食形態」として解説する。

図3.6は、鋼管がコンクリート構造物を貫通して土壤中に布設されている箇所の模式図である。コンクリートの中の鋼管は強アルカリ性のために不動態化している。そのため、コンクリート中がカソード、中性である土壌中の部分がアノードとなることで、アノード/カソードの分離が起き、アノードで腐食が進む。一般的に鋼管はコンクリート中の鉄筋に固定されているので、電気的に接続されている。その鉄筋も強アルカリ性のために不動態化しているため、コンクリート内の鉄筋と鋼管とからなる大きなカソードが形成されることで(S_C/S_A)が非常に大きくなり、土壌中腐食部での腐食速度(i_A)が極めて大きくなる。

あるビルで、消火訓練で消火栓からの放水をおこなったところ、水が出ないという事例があった(図3.7(a))。地下の貯水槽を確認したところ、逆流防止弁を含む揚水管が腐食して脱落していた。消防法では、マクロセル腐食が生じないように、ポンプは鉄筋に固定してはいけないことになっている。実際、フランジ2および3を外して、ドアの枠(鉄筋に固定され、電気的に導通している)とポンプとの導通を調べると、両者は絶縁されていた。しかし、フランジ3から先の配管が振動防止のために鉄筋に固定されていたため、地下水槽内鉄筋→ドアの枠→壁内鉄筋→配管→フランジ3→ポンプ→フランジ2→揚水管という、まさにビルサイズのマクロセルが形成され、揚水管(アノード)/貯水槽内鉄筋(カソード)として揚水管が腐食したと考えられる。マクロセル腐食は、上記の電気的導通を遮断すれば防げるので、フランジ2、3や配管と壁内鉄筋の固定部に絶縁性のものを挟むか、あるいは揚水管に防食塗装を施せばよい。

3.3.4 孔食

図3.8は、塩化物イオン(Cl^-)を含む中性～弱アルカリ性水溶液および強アルカリ水溶液中における鉄のアノード分極曲線の模式図である。不動態域の電位が高いところで急激に

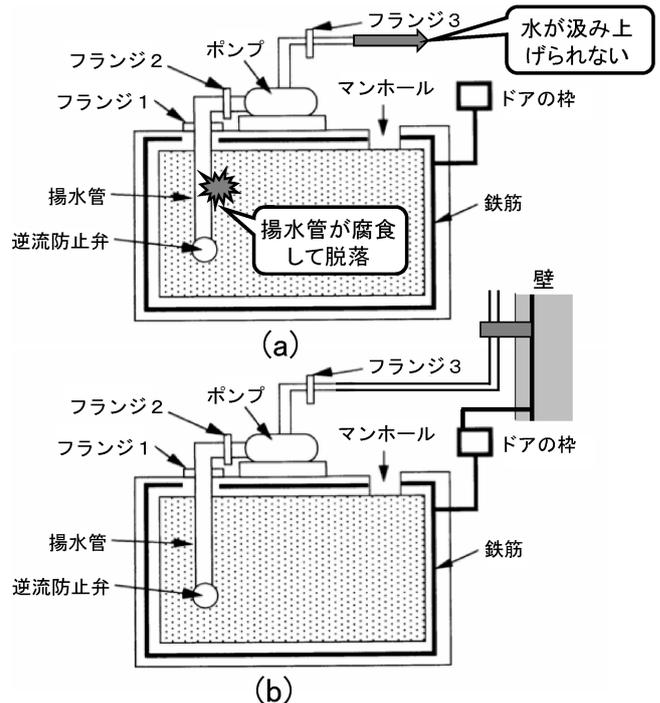


図3.7 腐食事例があった貯水槽周辺の概略図。(a) 事故の概略, (b) 実際の配管。

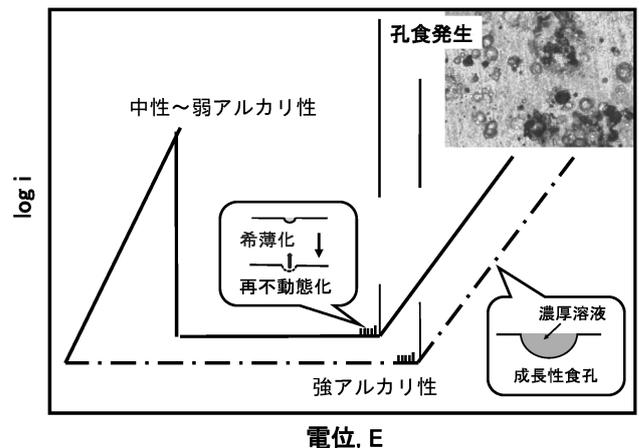


図3.8 塩化物イオン(Cl^-)を含む中性～弱アルカリ性水溶液および強アルカリ性水溶液中における鉄のアノード分極曲線の模式図。

アノード電流が大きくなる。 Cl^- は不動態皮膜に対して攻撃性を有するイオンとして知られている。電位がさほど高くない場合には、 Cl^- によって攻撃され損傷した不動態皮膜もただちに修復される(再不動態化)。しかし、電位が十分に高い場合には、損傷した不動態皮膜が修復される前に鉄の溶解が進んでしまう。この腐食部以外は不動態を保っているため、腐食は腐食発生部に集中し、孔状の形態をとる(成長性食孔、図3.8中写真)。このような孔状の腐食形態を孔食といい、腐食している孔そのものを食孔という。食孔内部では鉄イオン(Fe^{2+})の加水分解反応



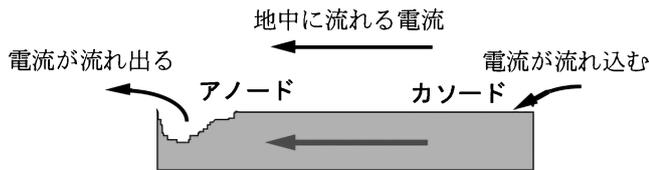


図3.9 迷走電流腐食の模式図。

によって H^+ が生成されるためにpHが低下する。このため鉄は不動態化できず、腐食(食孔の成長)が継続する。鉄筋コンクリートにおいて Cl^- が問題視されるのは、強アルカリ環境で鉄筋が不動態化していたとしても、不動態皮膜の破壊に伴う孔食の発生、さらには食孔がつながり全面腐食へと進むからである。

実機で孔食そのものが問題となる(孔状のまま腐食が進行する)のは、不動態化金属として知られるステンレス鋼やアルミニウム合金などの場合である。ステンレス鋼での孔食については、3.4.2節で解説する。

3.3.5 迷走電流腐食

媒体中(例えば土壌中)に電流が流れていて、その電流の向きに鉄棒(あるいは鉄管)を設置したとする(図3.9)。このように媒体中に流れている電流を迷走電流という。電気抵抗は媒体に比べて鉄棒(鉄管)の方がはるかに小さいので、迷走電流の一部は鉄棒(鉄管)を流れる。ここで、土壌/鉄棒(鉄管)界面での電流の向きに着目すると、迷走電流の上流側では土壌→鉄棒(鉄管)の向きに流れ、迷走電流の下流側では鉄棒(鉄管)→土壌の向きに流れる。腐食反応で考えると、金属の腐食(溶解)は、金属イオン(カチオン)が金属から媒体へ移動する、すなわち金属→媒体の向きの電流である。これは、図中で迷走電流の下流側における電流の向きであるので、そこ(迷走電流下流側)がアノードとなって腐食が進行する。逆に、迷走電流上流側で電流が土壌から鉄棒(鉄管)へ流れ込む箇所はカソードになる。このような腐食が生じるためには、アノードとカソードとを分離させるために、鉄棒(あるいは鉄管)にある程度の長さ(数mあるいはそれ以上)が必要である。

3.4 ステンレス鋼の局部腐食

3.4.1 ステンレス鋼

鉄にステンレス鋼の主成分の一つであるCrを添加すると表面に Cr_2O_3 が生成され、Cr添加量が増すほど活性態でのピーク電流密度が小さくなり、中性あるいは酸性環境においても不動態化するようになる(図3.10)。Crはフェライト安定化元素であり、Mo, Si, Nbなどもフェライト相を安定化する。一方、もう一つの主成分であるNiはオーステナイト安定化元素であり、C, Mnもオーステナイト相を安定化する。そこで、フェライト安定化元素としての度合いを示すCr当量($\%Cr + \%Mo + 1.5 \times \%Si + 0.5 \times \%Nb$)と、オース

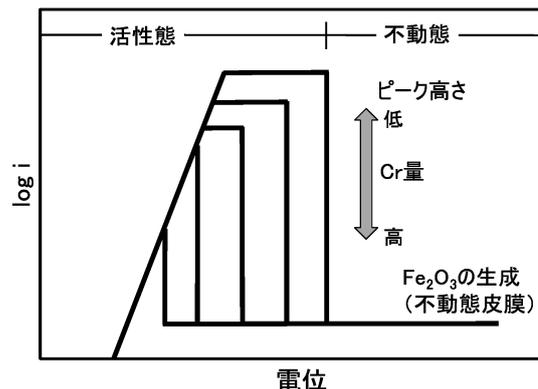


図3.10 ステンレス鋼の活性態ピーク電流密度におよぼすCrの影響の模式図。

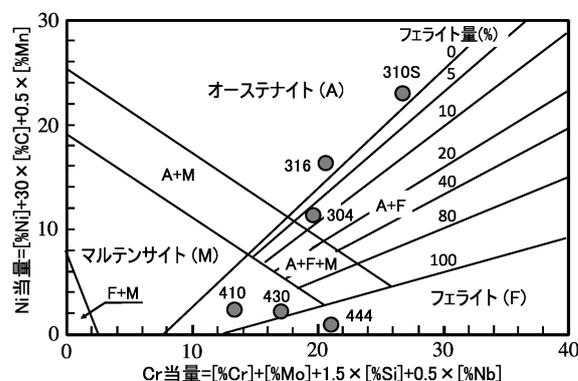


図3.11 シェフラーの組織図(文献(8)を編集)。

テナイト安定化元素としての度合いを示すNi当量($\%Ni + 30 \times \%C + 0.5 \times \%Mn$)を、それぞれ横軸(Cr当量)と縦軸(Ni当量)にとって室温での溶接金属組織と対応させたのがシェフラーの組織図⁽⁸⁾(図3.11)である。図3.11に示すように、ステンレス鋼は金属組織から、マルテンサイト系ステンレス鋼、フェライト系ステンレス鋼、オーステナイト系ステンレス鋼および二相(フェライトとオーステナイト)系ステンレス鋼に分類される。図3.11中には代表的なステンレス鋼についてもプロットした。

マルテンサイト系ステンレス鋼は、常温でマルテンサイトを主要な組織として持ち、410鋼(13%Cr)などが代表的なものである。耐食性と合わせて高い強度と耐摩耗性を持つため、刃物、タービンのブレード、軸受などで使われる。フェライト系ステンレス鋼は、Niを含まないため比較的安価で、応力腐食割れを起こしにくい、などの特徴を持っており、430鋼(17%Cr)や444鋼(19%Cr-2%Mo)などが代表的なものである。これに対し、オーステナイト系ステンレス鋼は、耐食性だけでなく加工性に優れ、極低温まで靱性を保持しているため、きわめて広い範囲の用途があり、304鋼(18%Cr-8%Ni)、316鋼(12%Cr-12%Ni-2%Mo)や310S鋼(25%Cr-20%Ni)などが代表的なものである。二相系ステンレス鋼はオーステナイト相とフェライト相からなるステンレス鋼であり、329J4L鋼(25%Cr-6%Ni-3%Mo-N)などが代表的なも

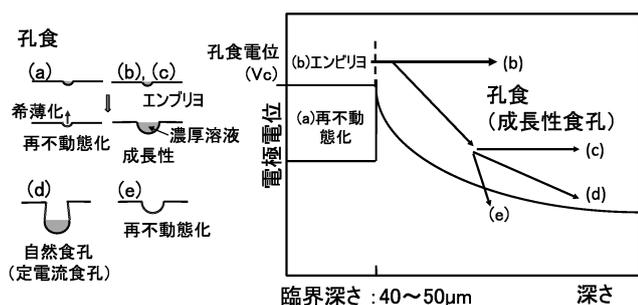


図3.12 孔食発生の様式図.

のである。両相の良いところを持ち合わせて、優れた強度と耐食性を有していることから、化学プラントや海水機器等の幅広い用途で使用されている。

3.4.2 孔食

ステンレス鋼の不動態皮膜に対しても Cl^- は攻撃性を有するイオンとして働く。電位がさほど高くない場合には、 Cl^- によって攻撃され損傷した不動態皮膜もただちに修復される(再不動態化性食孔：図3.12(a))。しかし、電位が十分に高い場合には、損傷した不動態皮膜が修復される前にステンレス鋼の溶解が進み、食孔内部では低い pH (pH_d) の濃厚溶液が生成し、食孔内部は不動態化できず、腐食(食孔の成長)が継続する(成長性食孔：図3.12(b))。こうした成長性食孔が発生する下限電位を孔食電位 (V_c) という。成長性食孔がある程度深くなると(臨界深さ：40~50 μm)、濃厚溶液が薄まりにくくなり、多少電位が下がっても成長を維持できる(図3.12(c))。さらに電位を下げると、もはや濃厚溶液を維持できなくなり、食孔は再不動態化する(図3.12(e))。

実環境では、ほとんどの部分が不動態化していて、そこがカソードになるので、カソード面積一定、すなわち電流一定(定電流)の条件となる。孔食が大きくなるとアノード面積が増えるので、定電流条件下ではアノード電流密度が小さくなり、電位が下がる。そうすると、溶解速度が小さくなって食孔開口部付近では濃厚溶液が薄まりやすくなり、その部分が不動態化し、腐食は食孔底に集中する。こうして、食孔の壁が不動態化し、底のみが溶解することで、食孔は深さ方向へ成長する(図3.12(d))。

ステンレス鋼の自由表面に個体が接触すると(この構造を『すきま』という)、すきま内部は溶液が濃縮しやすいので、より温和な環境(低 Cl^- 濃度、低電位)においても腐食(すきま腐食)が発生・成長するため、実機では大きな問題となっている。すきま腐食については次回詳しく解説する。

3.4.3 粒界腐食

ステンレス鋼が溶接などによって加熱されると、Cr と C とが反応して粒界に Cr 炭化物(例えば Cr_{23}C_6)が析出する。このため、粒界近傍では Cr 濃度が減少している Cr 欠乏層が現れる⁽⁹⁾(図3.13(a), (b))。この Cr 欠乏層の耐食性が低いため、粒界に沿った Cr 欠乏層の腐食が進展していく(図

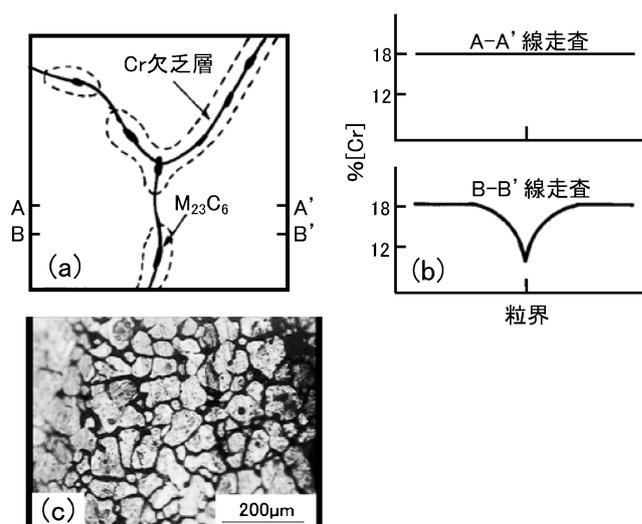


図3.13 粒界腐食の様式図(文献(9)を編集)。

(a) Cr 欠乏層の様子、(b) 粒界付近の元素分析(Cr)、
(c) レーザー顕微鏡観察。

3.13(c))。こうした Cr 欠乏層の生成を鋭敏化といい、これに伴う粒界に沿った腐食を粒界腐食という。ステンレス鋼の粒界腐食を防ぐためには、加熱後にさらに高温での熱処理を行い、Cr の拡散を十分行わせ、Cr 欠乏層を消失させる必要がある。

3.4.4 高純度フェライト系ステンレス鋼

かつては、製鋼過程で C 量を十分に低減することができず、このため Cr 量を多くすることができなかつたため、フェライト系ステンレス鋼はオーステナイト系ステンレス鋼に比べて耐食性が劣るとされて来た。1970年頃よりステンレス鋼の精錬技術が飛躍的に向上し、容易に C+N の著しく低い鋼材(高純度鋼という)が量産されるようになり、耐食性の優れた高純度フェライト系ステンレス鋼の開発が盛んになってきた⁽¹⁰⁾。フェライト系ステンレス鋼の耐食性は主に Cr 量と Mo 量で決まるが、Ni 添加は機械的性質とくに靱性の改善に有効であるとされる。しかし、2%以上の Ni 添加は耐 SCC 性を低下させるので、Cr, Mo, Ni のバランスのよい組成の検討がなされている。

3.5 ま と め

種々の形態の不均一腐食について、その特徴と対処法について解説した。実環境で腐食が問題となるのは、アノードとカソードが分離して、アノードに腐食が集中する場合である。鉄は、酸化性の強アルカリ性環境で不動態化する、という特徴を持ち、通気差腐食では溶存酸素還元反応に伴う pH 上昇 ($\text{pH} > 9.5 \sim 10$)、またいわゆるマクロセル腐食ではコンクリートの高 pH によってその部分の鉄が不動態化する。そのため、不動態化した箇所がカソードとなり、それ以外の箇所(中性~弱アルカリ性)がアノードになることで、アノー

