

2-7 腐食概論*



木村 雄二**

Basic Corrosion Engineering*

by KIMURA Yuji**

キーワード 腐食, 電気化学, 不動態, 腐食形態, 局部腐食

1. はじめに

腐食は材料と環境との相互作用であり、その結果として材料の性質を変化させ実用的な機能を損傷させることが多い。具体的には、耐食性皮膜の形成、外観美化のようなよい結果もあるが、大多数は熱効率低下、強度低下、内容物の漏れなどの好ましくない結果に終わることが多い。これらの腐食による強度低下は、単に早期破損を招くいとどまらず、内容物の危険性によっては多くの人命を高いリスクの晒すという結果をもたらしてきた。したがって、社会生活におけるリスクの低減、安全の実現の観点からも腐食は疲労と共に解決されなければならない最重要課題である。

近年、設備の高経年化にともなう劣化・腐食を原因とする高圧ガス事故が数多く発生している。我が国のコンビナート施設の多くは、既に築後30年以上を経過し、またその半数近くが稼働後40年を超えていることを考慮すれば、このような設備の老朽化や経年劣化に起因する災害にどのように対応していくかが、高圧ガス保安においても今後の重要な課題となりつつある。したがって、メンテナンスの強化や定常点検のさらなる充実などの対策を、これまで以上にきめ細かく検討していくことが求められている。この数年間に発生した高圧ガス関係事故件数を、原因別に累計したデータからも読み取れるように、これら増加傾向にある災害の多くは、設備上（ハード）の問題に起因とするものであり、その大部分が劣化・腐食等が要因となっている。

一方、腐食による損失は我が国ではGDPの数%になることが知られているが、生産・製造面からのコストと

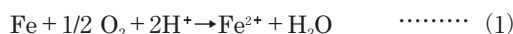
しては表面塗装、金属の表面処理、耐食材料、防錆油、インヒビター、電気防食、腐食研究などの種々のものが挙げられ、その対策費を含めると極めて大きな額となっている。

したがって、本稿では、液体の水が関与する腐食が生ずるための基本的な電気化学的機構ならびにこれに対する対策を講ずるに際して重要となる腐食の形態を中心として概説する。

2. 腐食の電気化学

2.1 腐食の電気化学的機構

金属の腐食は、環境中に酸化剤（酸素、水素イオンなど）が存在するとき起こる。酸素による酸性水溶液中の鉄の腐食反応は、次の反応式で表される。



反応の駆動力は通常、化学親和力 $A = (\text{反応系の化学ポテンシヤル}) - (\text{生成系の化学ポテンシヤル})$ で与えられ、 $A > 0$ の場合に反応が進行する。

腐食の電気化学的機構は、上の反応を次の二つの電気化学反応、(2) 式の鉄の酸化反応（電子放出反応）すなわちアノード反応と (3) 式の酸素の還元反応（電子受容反応）すなわちカソード反応の結合と考える。



図2は、電気化学的機構による腐食反応モデルを示す。各種金属溶解の平衡電位（標準電極電位）と酸素および水素イオンの還元反応平衡電位とを比較すると、図1に示すように、鉄や亜鉛などの卑金属は水素発生型および酸素還元型腐食の両電位域に入るが、銀や銅は酸素が存在しないと腐食しない電位域にあることがわかる。

金属表面で金属溶解反応が起こる場所（アノード）、酸化剤還元反応が起こる場所（カソード）の両反応サイトが微視的にみて、表面に均一に分布され、時間的に常

*原稿受付 平成22年2月1日
** 工学院大学 工学部 環境エネルギー化学科 Kogakuin University,
Dept. of Environmental Energy Chemistry

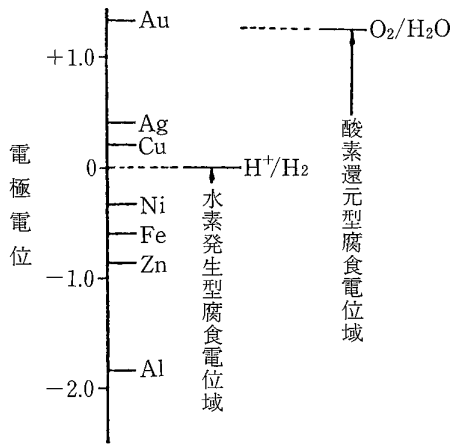


図1 酸性水溶液 (pH=0) 中の金属の腐食電位域と金属溶解反応 (M→Mⁿ⁺+ne⁻) の平衡電位: Mⁿ⁺濃度 (1×10⁻⁶ kmol·m⁻³)

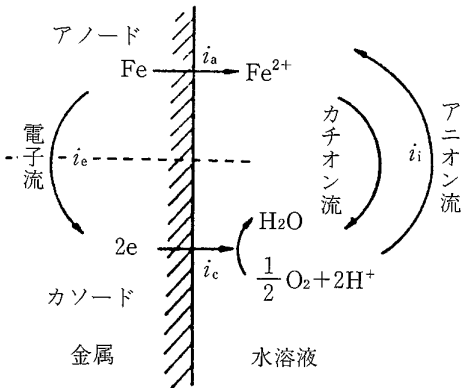


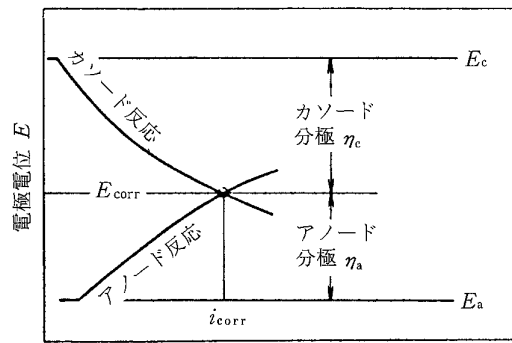
図2 腐食の電気化学モデルと電流回路の形成

時変動している場合には、腐食は比較的均一に進行する。これに対してアノード反応サイトが巨視的にみて、表面の特定位置に固定されると、局部腐食となり、この場合には通常、金属側あるいは環境側に巨視的な局部組成変化がみられる。図2は腐食の電気化学モデル(腐食電池モデル)での反応電流の流れを示す。アノードおよびカソード反応の進行に伴い、金属内では両サイト間に電子電流が生じ、溶液中では、電気的中性条件を満たす必要上、両サイト間にイオン電流が生ずる。したがって、金属表面でのアノード反応電流を i_a 、カソード反応電流を i_c 、金属内電子電流を i_e 、溶液中イオン電流を i_i は、腐食進行中相等しく、その電流が腐食反応電流 i_{corr} を示す。

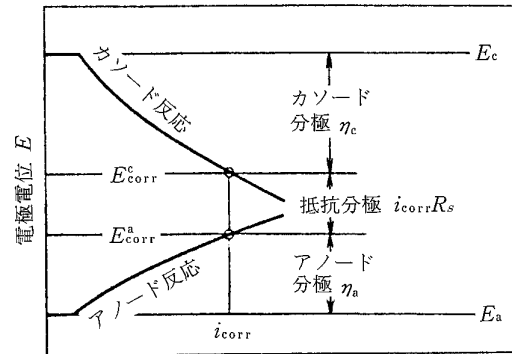
図2の腐食電池の駆動力は、電位差 ($E_c - E_a$) で表される。この電位差は上述の反応電流、電子電流、およびイオン電流の駆動力に割り振られる。

$$(E_c - E_a) = \eta_a + \eta_c + i_e R_M + i_i R_S \quad \dots\dots (4)$$

ここで、 η_a および η_c は各々アノードおよびカソード反応へ配分された電位差で、反応分極あるいは反応過電圧とよばれている。 $i_e R_M$ および $i_i R_S$ は各々、金属内電子流および溶液中イオン流による電圧降下で、抵抗分極とよばれる。通常、金属自体の電気抵抗 R_M はきわめて小さい



(a) 均一腐食



(b) 局部腐食

E_a : アノード反応平衡電位, E_c : カソード反応平衡電位,
 E_{corr} : 腐食電位, i_{corr} : 腐食電流密度

図3 腐食反応の電位-電流密度曲線模式図

ので、 $i_e R_M$ は無視できる。なおイオン電流による電圧降下 $i_i R_S$ は、アノードおよびカソード反応サイトが微視的に接近している均一腐食の場合には無視できるが、両サイトが離れている局部腐食の場合には必ずしも無視できない。抵抗分極の大きさは、 iR で示されるように電流 i に比例し、オーム則(直線則)が成立する。これに対して、反応分極は必ずしもオーム則が成立せず、多くの場合次の非線形速度式(Tafel式)に従う。

$$\eta = a + b \log i \quad \dots\dots (5)$$

ここで、 a および b は反応によって決まる定数である。図3(a)に示す均一腐食の場合には、抵抗分極が無視できるので、アノード反応分極曲線とカソード反応分極曲線との交点で、両反応速度がバランスし、この交点が腐食電位 E_{corr} と腐食電流密度 i_{corr} に対応する。局部腐食の場合には、抵抗分極 $i_i R_S$ に相当するだけ反応分極が減少するため、腐食電流密度 i_{corr} は両反応分極曲線の交点より低電流側へ移り、アノード反応サイトの電位 E_{corr}^a とカソード反応サイトの電位 E_{corr}^c は抵抗分極 $i_{corr} R_S$ に相当するだけ離れることになる。

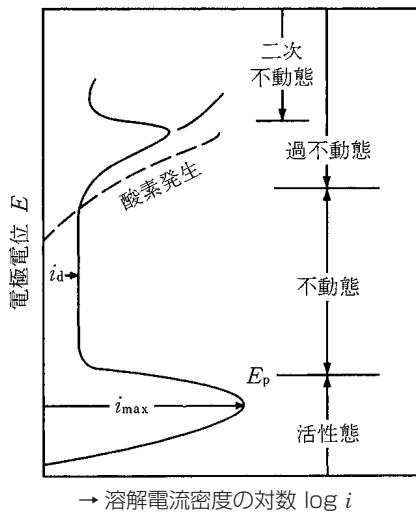
2.2 金属の不動態

活性態金属のアノード溶解速度は、電極電位とともに増加するが、ある限界電位を超えると急激に減少することがある(図4)。この現象は金属の不動態化とよばれ、不動態化は金属表面に保護性皮膜(不動態皮膜)が生成することによる。一般に、不動態化金属は溶解速度が小

さいので、耐食状態にあるとみなされ、実際の耐食材料の多くは不動態の安定性がキーとなる。

金属の不動態化特性は、そのアノード分極曲線にみられる次の特性値で記述される。①活性態から不動態への移行境界電位（不動態化電位）： E_p （この値は不動態から活性態への移行境界電位である。活性化電位あるいは脱不動態化電位と必ずしも一致しない。）②不動態化臨界電流： i_{max} 。③不動態保持電流： i_a 等である。不動態電位域を超えると、再び溶解電流が増大する過不動態域に入り、金属によってはこれにつづく二次不動態域をもつものもある。金属はまた、自然浸漬状態でも酸化剤によって自然に不動態化（自己不動態化）することがある。ステンレス鋼などの耐食金属材料はほとんど、通常環境下で自然に不動態化するが、自己不動態化の安定性は、図5の模式的分極曲線で表すことができる。

金属表面の不動態皮膜は通常、きわめて薄い酸化皮



E_p : 不動態化電位。
 i_{max} : 不動態化臨界電流密度 = 活性態最大溶解電流密度。
 i_a : 不動態保持電流密度 = 不動態定常溶解電流密度

図4 不動態化を伴う金属のアノード溶解反応の電位-電流密度曲線

膜である。NiやCrの場合には、皮膜厚はさらに薄く、0.3~1nm程度、すなわち酸素の単原子層あるいは数原子層のオーダーである²⁾。比較的高電位側まで酸素発生のみられないTi、ZrおよびAlの表面不動態皮膜は高電位側でかなりの厚さまで成長する。通常、金属は不動態電位域にとどまる限り、安定な不動態を保持する。これに対して、環境溶液中にCl⁻、Br⁻などの皮膜破壊性のアニオンが存在する場合には、不動態電位域にあっても不動態皮膜が局部的に破壊され、この部分で下地金属の孔食溶解が起こる。ただし、皮膜の局部破壊が起こっても、この部分が再不動態化されると、一時的な溶解電流ノイズが生ずるのみで、定常的な孔食溶解には至らない。

3. 腐食現象の形態的分類

3.1 腐食形態

M. G. Fontana³⁾による腐食の形態によるNo.1~8と“番外”の計(8+1)個の分類を表1に示すが、これらの分類は主として外観に基づいており、肉眼でも判定できる。すきま腐食と孔食とは同様の局部侵食であるが、すきまとよぶ幾何学的閉塞箇所と自由表面上というそれぞれの侵食部の違いによる。銅合金からの脱亜鉛は、脱成分腐食の典形例である。粒界腐食の確認には光学顕微鏡が必要だが、ジグザグ状の外観によって肉眼でもそれとわかることが多い。ただし同様の割れである応力腐食割れと番外の水素脆化(割れ)とにおいて後者の原因が水素だということは、肉眼では判定できない。表1中の腐食形態のうちの大部分(No.1~8および水素脆化)は液体としての水環境で起こる腐食であり、湿食ともよばれる。腐食形態の把握は、正しい診断・原因究明を通じて適切な対策を立てるために極めて重要である。

3.2 均一腐食

均一腐食は、金属表面の全面にわたってほぼ同一の速度で侵食する腐食である。縦軸に電極電位、横軸にpHを目盛った実測腐食領域図(電位-pH図:図6)において、corrosion(腐食)と表示されている領域で進む。この領域は、pHでは、金属の耐食性を担う保護皮膜(酸化

分極図の形			
不動態安定性	不安定	準安定	安定
自己不動態化	自己不動態化しない		自己不動態化する
不動態保持能力	保持能力ない	保持能力ある	

i_a : 金属アノード溶解反応電流密度、 i_c : 酸化剤カソード還元反応電流密度

図5 金属不動態の安定性を示す模式的な腐食反応の電位-電流密度曲線¹⁾

表1 腐食形態

No.	腐食形態	環境	影響因子	具体例など
1	均一腐食 uniform corrosion	全表面の等速溶解	液	中性環境での普通鋼
2	異種金属接触腐食 galvanic corrosion	卑側金属の溶解促進		異種(状態)金属の併用 普通鋼 アルミニウム合金
3	すきま腐食 crevice corrosion	金属表面の一部箇所での侵食 (局部腐食: localized corrosion)		主として塩化物イオン (Cl ⁻) passivity 金属に多発
4	孔食 pitting		体	
5	粒界腐食 intergranular corrosion	結晶粒界での侵食		鋭敏化ステンレス鋼
6	脱成分腐食 selective corrosion	合金からの卑金属元素の溶出		黄銅の脱亜鉛
7	エロージョン・コロージョン erosion corrosion	保護皮膜の剥離	の高流速 硬い懸濁物	passivation 金属の感受性大
8	応力腐食割れ stress corrosion cracking (SCC)		水	
	腐食疲労 corrosion fatigue	低応力条件下の割れ		
	水素脆化 hydrogen embrittlement (HE)			水素による損傷 高強度鋼の遅れ破壊
外	水素侵食 hydrogen attack	結晶粒界でのメタン泡の生成・脱炭	高温の気体・塩	Cr-Mo 鋼で対策
その他	高温腐食 high temperature corrosion			

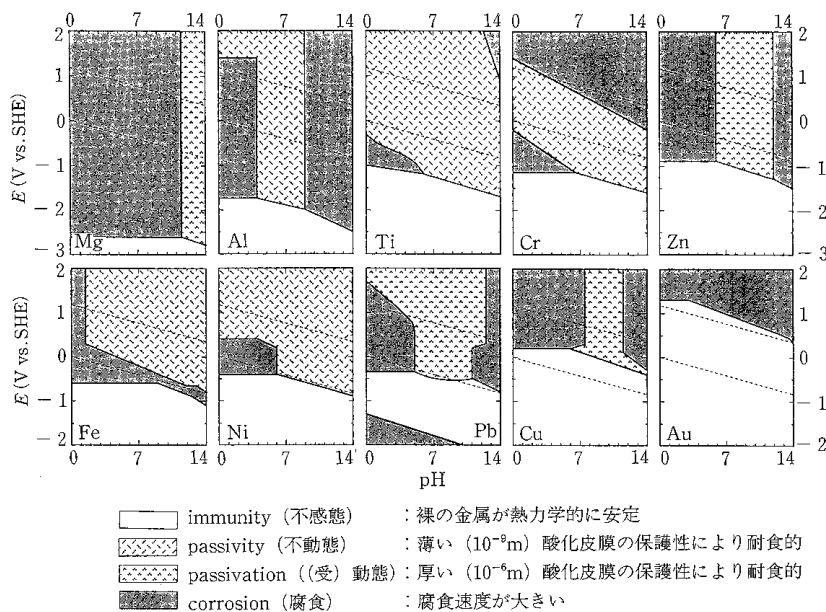


図6 実測腐食領域図(電位-pH図)⁴⁾

物、水酸化物)が安定でない酸性側およびアルカリ性側にある。その典型例はAl, Zn, Pb, Cuにみられる。また電位条件ではimmunityの直上の活性態域に多く、また比較的高い(貴な)電位域である過不動態域でも均一腐食する金属(Cr, Fe)もある。immunity領域は金属のままの状態が熱力学的に安定であるために腐食しない領域である。passivityとpassivationとは腐食速度が十

分に低く耐食的である領域であるが、耐食性を担う保護皮膜の厚さが前者で1nmオーダー、後者で1μmオーダーと異なる(表2)。

均一腐食の典型例は海水中での普通鋼に見られ、この場合の腐食(溶解)速度は、電流密度*i_A*で表すと、は鋼表面に到達する溶存酸素O_{2,aq}の還元反応(カソード反応)である拡散限界電流密度*i_c*=*i_l*に等しい。均一腐食では表

表2 耐食金属の皮膜の厚さによる分類⁵⁾

		passivity 金属	passivation 金属
1	皮膜厚さ	~10 ⁻⁹ m (薄膜)	~10 ⁻⁶ m (厚膜)
2	金属 (皮膜安定pH 範囲)	Al (4~8.5) Ti (1~12) ステンレス鋼 (304 鋼: 2~) Ni (6~) Fe (9.5~)	Zn (6~13) Cu (6.5~12), Pb (6~11) Mg(11.5~) 耐候性鋼 高温水中ステンレス鋼 低(水質に敏感)
3	腐食速度	極低	低(水質に敏感)
4	局部腐食傾向	大	小
5	応力腐食割れ機構	活性経路腐食 (APC)	変色皮膜破壊 (TR)
6	エロージョン・ コロージョン感受性	小	大

面のどの位置でもアノード・カソード両反応が進むので、静止海水中では $i_{O_2} = 0.2 \text{ mm/y}$ であるが、表面皮膜の地下保護性に劣る普通鋼にあってもさび層が形成されてゆくともう少し低い 0.1 mm/y 程度になる。これは海水中の定常的腐食速度として数年以降数十年にわたって広く測定される値であり、また、化学装置用 A 級 (最もよい) 材料規格に含まれるほどの低い腐食速度であるので、安価ゆえ厚肉で使える普通鋼には許容される場合も多い。

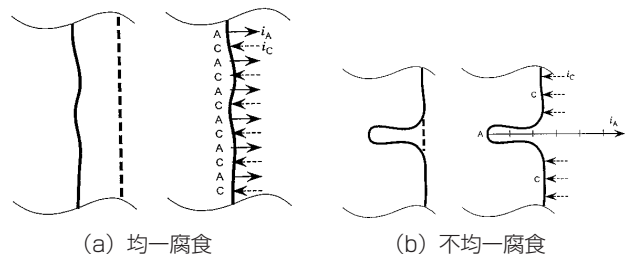
3.3 局部腐食

腐食の局在化の危険性

均一腐食はアノードとカソードとが場所的に分離しない腐食形態 (図7(a)) であるので、前述の O_2 のような酸化剤の還元速度 (i_c) から腐食速度 (i_A) が安定的に見積もれる。すなわち、寿命予測が比較的容易な腐食形態であり、腐食速度を抑制するように管理し、かつ十分な腐食しろを見込むことによってこれに対処できる。

これに対して、不均一腐食 (図7(b)) はアノードとカソードとが場所的に分離した腐食形態で、表1に示した均一腐食以外のほとんどの腐食形態がこれに該当する。不均一腐食においては、アノードとカソードとの場所的分離に伴いそれぞれの面積も異なり、一般にアノード面積 S_A は小さく、カソード面積 S_C は比較的大きい。この場合、電気的中性条件: $i_A S_A = i_C S_C$ から、アノードでの侵食速度 $i_A = (S_C/S_A) i_C$ は、 i_C の S_C/S_A 倍となる。腐食反応の構成を荷電の流れ (電流) に注目して図8に示すが、アノード (A) とカソード (C) とは、(1) 電子伝導体で接続され、かつ (2) 一連の電解質に浸漬されている、ものとする。腐食回路の電流 I は、電解質中ではカソード方向へのカチオン (cation: cathode へ向かう ion) とアノード方向へのアニオン (anion: anode へ向かう ion) によって、電子伝導体中ではアノードからカソードへ移動する電子 e^- によって運ばれる。

普通鋼の均一腐食ではアノードとカソードとは場所的にはほとんど分離することなく進む、一方、ステンレス鋼の局部腐食では両者は明確に分離しており、このようなアノード/カソード分離型の腐食形態は腐食反応の電気化学的構成なしには発現しない形態であり、かつ表1に



表面のどの場所もアノード (A) かつ金属が腐食を受けるアノード (A) は局在し、カソード (C) であり、 $i_A = i_C$ である。その他の表面が、カソード (C) になり、図の場合は $i_A = 6i_C$ である。

図7 均一腐食 (a) と不均一腐食 (b) とにおける、アノード (A) /カソード (C) の場所的分布と単位面積当たり反応速度 (電流密度 i_A/i_C)⁵⁾

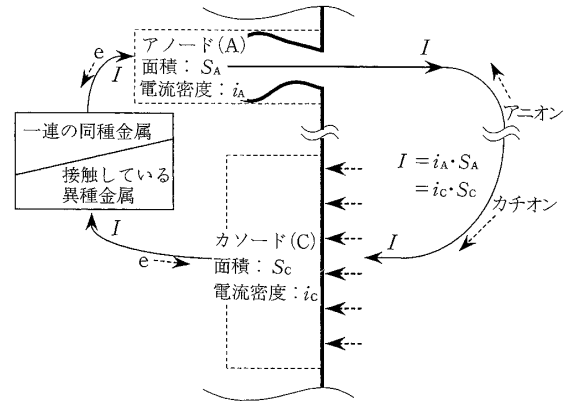


図8 腐食反応の電流回路構成⁵⁾
(左: 金属電極, 右: 電解質液)

挙げたようにその種類も多く大半の腐食問題を引き起こしている。局部腐食の成立には、 pH_d (脱不動態化 pH) 以下の低い pH をもつアノード液の維持が必要である。一般にアノードでは溶出金属イオンの加水分解反応により液は酸性化するので、カソードではアルカリ性化する傾向をもつ。しかしアノードとカソードとが場所的に分離していなければ pH はいずれの方向にも動かない。すなわちアノードの酸性化にはまずカソードからの分離が前提であり、アノードの pH をさらに下げるためにはより大きな i_A が必要である。したがって、より小さいアノード面積 S_A が要求される。

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 E_{sp} 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という意味で E_{sp} は重要である。溶存酸素 $8 \text{ mass ppm} = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ を含む水中でのステンレス鋼・チタンの E_{sp} を図9に示す。

自然の海水・淡水中での E_{sp} 値が、図9の値より $0.3 \sim 0.4 \text{ V}$ 貴になることがあり、これは微生物 (バクテリアと

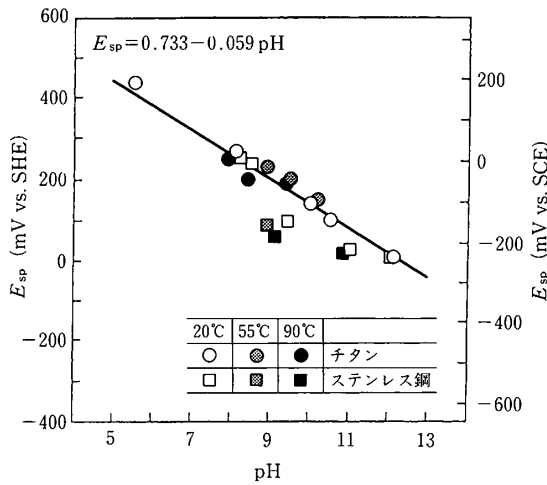


図9 ステンレス鋼などの E_{sp} の pH 依存性⁵⁾

珪藻)の働きによる^{3,4)}。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。

孔食

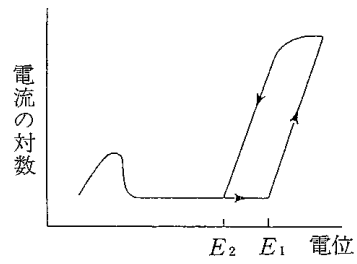
孔食は不動態化した金属の自由表面上の一部で凹み状の金属溶解箇所が拡大していく腐食形態で、通常塩化物イオン (Cl⁻) を含む水環境での事例が多い。

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。孔食電位は本来定電位法による V_{C,PIT} であるが、数多くの定電位試験による決定は手数がかかるため、図10に示す動電位法⁶⁾が用いられる。アノード電流の立ち上がる電位 E₁ を動電位法孔食電位 V'_{C,PIT} とすると、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 E₂ は動電位法による食孔再不動態化電位 E'_{R,PIT} である。

ステンレス鋼孔食電位は、ある範囲では pH には依存しないが、それ以上では pH とともに貴になる。孔食電位は一般に温度に依存し、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。

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と同様の整理ができる。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とる。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、E₁ と E₂ に対してそれぞれ V'_{C,CREV} と E'_{R,CREV} を得る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。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。E_{R,CREV} に対する pH の影響が 2.7~



	自由表面試片	すきま付与試片
E ₁	V' _{C,PIT} (≅ V _{C,PIT})	V' _{C,CREV} (> V _{C,CREV})
E ₂	E' _{R,PIT} (≅ V _{C,PIT})	E' _{R,CREV} (≅ V _{C,CREV})

図 10 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 E₁、E₂ の使用試片ごとの名称

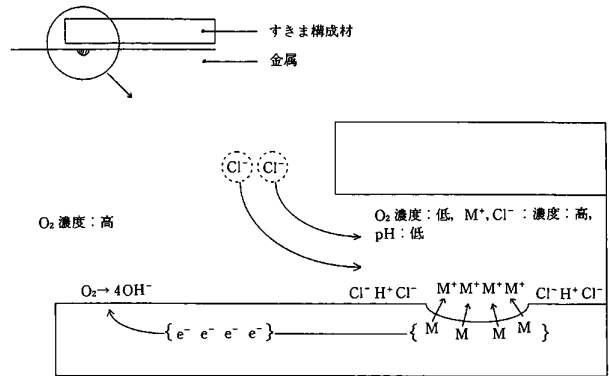


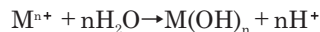
図 11 すきま内外での腐食反応⁸⁾

9.4の範囲で小さいのは、孔食電位の場合と同様である。

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という意味で酸化型不動態破壊といわれ、両者の臨界電位の違いは、主として両者の幾何学的条件の差に求められ、腐食機構自体に本質的な差があるとはいえない。

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11⁸⁾に示すが、すきま腐食の開始は、すきま内部における、溶存酸素の消費、液 pH の pH_d (脱不動態化 pH) までの低下⁹⁾によって起こる。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 Mⁿ⁺ の一部は、



なる加水分解反応を起こし、Mⁿ⁺ に加えて H⁺ の蓄積すなわち 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 が低く高濃度の塩化物を含むという苛酷な液性条件をつくる。

3.4 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気的

に接触し腐食環境中で相互に影響し合っ生じる腐食現象”である。例えば、鉄と亜鉛をリード線で接続して海水中に浸漬すると、高電位側の鉄片はカソードとなり、低電位側の亜鉛片がアノードとなり、各材料の腐食速度は単独で浸漬した場合に比べ、電気化学的相互作用が生じた結果カソード部品は腐食速度が減少し、アノード部品は増大する。

一般にこの速度は、異種材料部品が電氣的に接続され、両部品間の電極電位差が大きいほど、分極抵抗が小さいほど、部品間が近接しているほど、腐食液の電気伝導度が大きいほど、大きいことが知られている。

異種金属接触腐食の損傷防止策としては、1) 材料間を被覆・絶縁し材料間の回路抵抗を増大させる手法、2) それぞれ独立した自然腐食状態にあるときの電極電位とすると、腐食電位差 ($E_1^* - E_2^*$) を小さくする手法、(参考：図12) 3) 材料間の代表的距離 L を増大させる手法、4) アノード部品とサソード部品の面積比 A_2/A_1 を増大させることで損傷の集中を防ぐ、5) 材料表面を塗装することで、分極抵抗 h_1 および h_2 を増大させる、などが挙げられる。これらのうち、いずれが効果的かは、材料条件、環境条件、機器構成など与えられた条件によりさまざまに変化する。

また近年は異種金属接触腐食速度を有限要素法あるいは境界要素法を用いて個々の部品ごとに計算で求めようとする試みがなされている。以上のように、異種金属接触腐食損傷は、機器構成や材料選択を誤ると著しい損傷に発展することがあり、十分な注意が必要である。しかし、上述した防食手法に沿って機器設計すれば、比較的解決しやすい問題と思われる。特に、機器構造や各部品

の電気化学特性が把握できれば、計算機によって定量的腐食挙動を算出することが可能であり、最適化設計を行うことが比較的容易である。

3.5 エロージョン・コロージョン

エロージョンとは、繰り返し作用する機械的力によって材料表面が変形・劣化し、少しずつ脱離してその場所に減肉を生じる現象であるので、セラミックスやプラスチックなどを含む全ての材料に生じる。1回の機械的力が作用する範囲は狭く、また深さ方向については表面近くに限られ、構造物全体を破壊するようなものではないが、繰り返し数がきわめて多く、時間の経過と共に変形が蓄積されて顕著な減肉に至る。このような機械的力を発生させる現象として、キャビテーション、液滴衝突および固体粒子衝突などがある。金属材料表面にこれらのエロージョンと電気化学的腐食が同時に発生すると互いに他を加速して、それらが単独に発生したときに引き起こす被害の単純な加算以上の被害となる。機械的力がごく弱く、材料本体を変形させることができなくても、腐食している金属材料表面の腐食生成物を除去することができれば、電気化学的腐食を加速することができる。

3.6 応力腐食割れ

応力腐食割れは、き裂の進行という形をとる局部腐食であって、上述の孔食/すきま腐食と同様に、き裂という局所以外の材料部分は長時間経過後も初期の状態を維持している。応力腐食割れの進展機構は、APC (活性経路腐食) 機構、TR (変色皮膜破壊) 機構、及び HE (水素脆化) 機構の三つに分類され、それぞれの特徴は表3にまとめた。

APC 機構の応力腐食割れは、図13に模式的に示すように、孔食・すきま腐食等の局部腐食を経由して生起するのが通常¹⁰⁾であり、ステンレス鋼/中性塩化物水溶液環境系にその代表例を見ることができる。引張応力の作用下で、後述するような速度論的必要条件 (図16) が達成さ

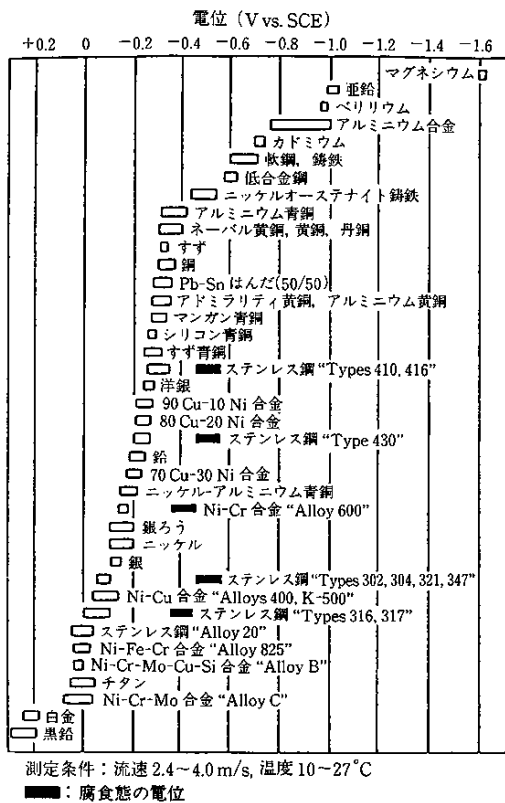


図 12 常温静止海水中における各種金属の腐食電位⁹⁾

表3 応力腐食割れ機構¹⁰⁾

機構	TR (変色皮膜破壊)	APC (活性経路腐食)	HE (水素脆化)
材料	厚い (~ μm) 不動態皮膜を持つ金属: Cu 合金, 高温の炭素鋼/低合金鋼, ステンレス鋼, Ni 合金	薄い (~nm) 不動態皮膜を持つ金属: 炭素鋼/低合金鋼, ステンレス鋼, Al 合金, Ti 合金	高強度合金に多い
下限界応力	その温度での材料の降伏応力にほぼ等しい	降伏応力よりも著しく低い	材料強度の増大により低下する。切り欠き感受性が高い
温度依存性	皮膜の厚くなる高温での例が多い	き裂進展速度の温度依存性が高い	常温付近で最も感受性が高い
カソード防食	有効	有効	き裂進展を加速

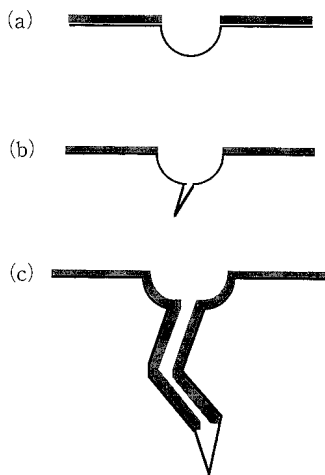


図 13 活性経路腐食 (APC) 機構による応力腐食き裂の進展

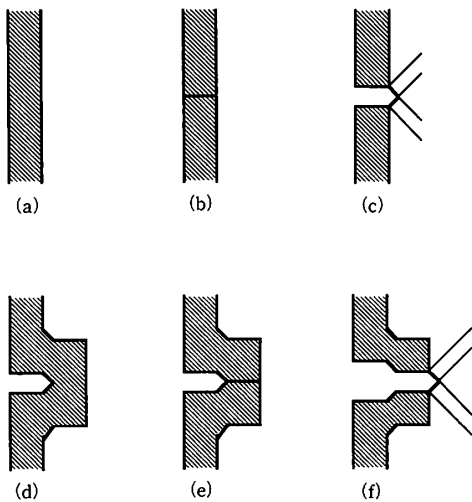


図 14 変色皮膜破壊 (TR) 機構による応力腐食き裂の進展

れた場合に、局部腐食活性先端から応力腐食き裂が生起し、応力腐食割れとして進展する。定常進展しつつある応力腐食き裂においては、図に示すように、外表面側からき裂先端に向かってき裂側壁の再不動態化が進行し、常にき裂先端部のみが活性態溶解する条件が達成されている。

一方、TR 機構の応力腐食割れにおいては、図14に模式的に示すように、き裂先端における皮膜成長とその機械的破壊の繰り返しによりき裂が進展する。また、HE 機構による応力腐食割れは水素脆化によりき裂が進展する機構であって、後に詳細に述べる。HE 機構による応力腐食割れの場合を除いて、カソード防食の適用は一般に有効である。以下では、応力腐食割れ損傷事例がもっとも多い APC 機構によるステンレス鋼の応力腐食割れを中心に概説する。

ステンレス鋼の塩化物応力腐食割れ

表 4¹¹⁾に示すとおり、中性塩化物環境系の歴史的な実験室加速試験液としての沸騰濃厚 MgCl₂ 試験液¹²⁾環境におけるステンレス鋼の応力腐食き裂発生状況は直接貫入型である。一方、1970年代より広く普及した加速試験液と

表 4 塩化物水溶液環境におけるステンレス鋼の応力腐食き裂発生状況¹¹⁾

実験室加速試験	対応する実環境	き裂発生状況
沸騰、濃厚 MgCl ₂ 水溶液 (酸性)	なし	直接貫入型
濃厚 NaCl 水溶液 + 酸化剤 (中性)	高濃度塩化物環境 (基本的に誤った材料選定)	食孔経由型
希薄 NaCl 水溶液 + 人工すきま	低濃度塩化物環境 (通常の応力腐食割れ事例)	腐食すきま経由型

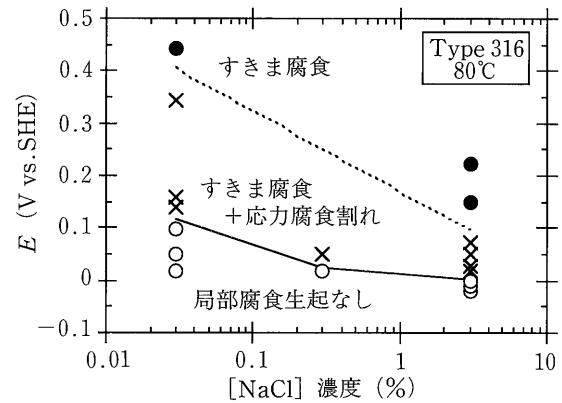


図 15 80°Cの NaCl 水溶液環境における Type316 ステンレス鋼すきま試験片の定電位保持試験結果¹³⁾

(●印：腐食すきまが発生し、そのまま進展を続ける、×印：進展しつつある腐食すきまから応力腐食き裂が発生、進展、○印：不動態を保持、実線：無負荷試験片に対する腐食すきま再不動態化電位)

しての、酸化剤を含む中性の濃厚 NaCl 試験液環境におけるそれは食孔経由型である。また、近年よく実施されている希薄 NaCl 試験液環境の人工すきま導入型試験では腐食すきま経由型のき裂発生となる。実環境における応力腐食割れに正しく対処するためには、局部腐食を経由したき裂発生に対する正当な理解が不可欠である。すなわち、孔食・すきま腐食と同様に、応力腐食割れにもその臨界電位が明確に存在する。中性塩化物水溶液環境におけるステンレス鋼の応力腐食割れ臨界電位 $V_{c,SCC}$ 等が求められ、すきま試験片における応力腐食き裂発生臨界電位は当該腐食すきまの再不動態化電位と一致することが明らかにされている。すなわち、自由表面試験片あるいはすきま試験片における応力腐食き裂発生臨界電位は図15に示すように食孔再不動態化電位あるいは腐食すきま再不動態化電位とそれぞれ一致している¹³⁾。食孔あるいは腐食すきまの進展速度は顕著な電極電位依存性を示す¹⁴⁾が、応力腐食き裂進展速度は電極電位にほとんど依存しない¹⁵⁾から、応力腐食き裂進展速度が食孔あるいは腐食すきまの進展速度を上回る条件範囲では局部腐食を起点とした応力腐食割れが見られ、下回る条件範囲では局部

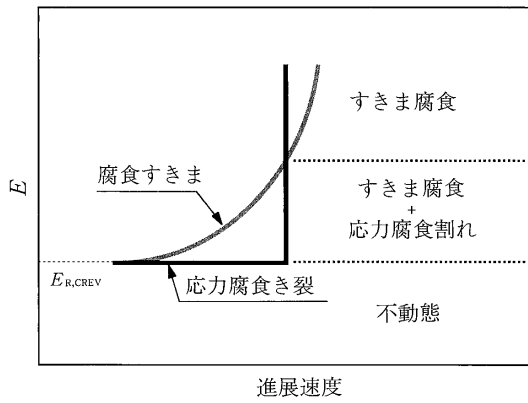


図 16 局部腐食/ 応力腐食割れ電位領域と進展速度との対応 (模式図)

腐食のみとなる (図16)。塩化物水溶液環境におけるオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ感受性の抑制に合金元素としての Ni が決定的な効果を持つこと¹⁰⁾が、広く知られているが、鋼中 Ni 濃度約 45% が通常鋼の限界値と考えられている¹⁰⁾。また、上述のように、通常の実環境における応力腐食き裂発生は局部腐食を経由してのみ生起するから、Cr, Mo 等の局部腐食を抑制する合金元素の添加は、結局応力腐食き裂発生をも抑制する。

APC 機構による Type304 ステンレス鋼の塩化物応力腐食き裂発生下限界応力は数十 MPa 程度であって、材料の耐力 (~ 210MPa) に比してきわめて低い。一方、応力腐食割れ事例の大半は溶接残留応力を応力源とするものであるが、特別の場合を除いて、溶接構造物においては溶接部近傍に材料の耐力を超える溶接残留応力が作用している。したがって、塩化物水溶液環境の Type304 ステンレス鋼製溶接構造物は応力腐食き裂発生のための力学的条件をつねに満足していると考えなければならない。このように、一般に定常進展中の応力腐食き裂進展速度は十分に大きいから、腐食疲労き裂のように、供用中の非破壊検査によりなるべく小さいうちにき裂を発見し、き裂進展評価により装置・機器の残存寿命を予測する、という手法には馴染まない。すなわち、応力腐食割れの場合はあくまでもき裂発生 (き裂進展開始) で評価しなければならない。

応力腐食割れは、腐食疲労とは異なり、材料・環境・応力の 3 条件の重畳下で成立するので、いずれかの対策を行えば予防し得るが、与えられた環境で応力腐食割れ感受性を持たない材料の選定が最も基本的な対策となる。オーステナイト系の Type304/Type316 ステンレス鋼から高純度フェライト系の Type444 ステンレス鋼 (極低炭素 19Cr-2Mo 鋼) への材質変更はこの好例である。負荷応力の除去あるいは低減は予防対策として有効であるが、オーステナイト系ステンレス鋼の溶接残留応力の除去には 1000℃ 以上の温度での固溶化熱処理が必要であって、これが熱処理後の変形等の問題を引き起こすことから、実際の構造物への適用が困難な場合が多い。これらのことから、環境面に着目した予防策の実施が最も有効であって、かつ実用的であろう。この場合には、カソード防

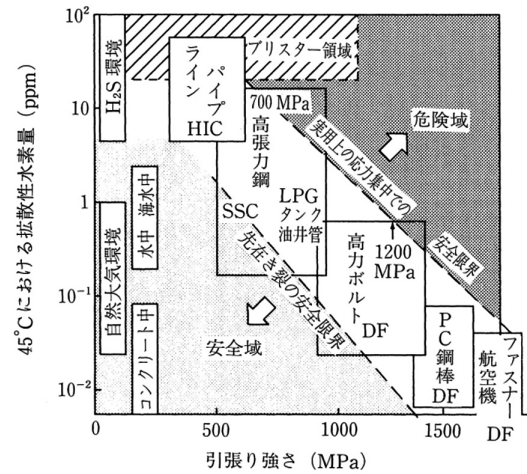


図 17 鋼の強度と環境因子から整理した水素脆化¹⁵⁾

食等の臨界電位に着目した対策が望ましい。

ステンレス鋼の鋭敏化と粒界応力腐食割れ

Type304 鋼に代表されるオーステナイト系ステンレス鋼が常温における固溶限界以上の濃度の Cr の熱履歴に伴う炭化物としての析出による粒界腐食問題を引き起す鋭敏化への対応は重要である。鋭敏化の抑制には鋼中 C 濃度の低減が効果的であり、Ti あるいは Nb の合金化により C を固定 (安定化) することも同様に効果的である。自然の淡水環境に代表される中性低濃度塩化物水溶液環境のような穏和な環境における鋭敏化ステンレス鋼のそれは粒界型 (粒界応力腐食割れ: IGSCC) となることはよく知られており、このき裂発生条件および寿命は材料の鋭敏化度に強く依存するから、穏和な実環境で使用されるステンレス鋼の応力腐食割れに対しては、材料の鋭敏化はきわめて重要な材料因子である。また、鋭敏化と関連して、沸騰水型原子炉 (BWR) 高温高純度水配管系における粒界応力腐食割れの発生についても報告がなされ、これに対する対応が行われた。

3.7 水素脆化割れ

水素脆化 (hydrogen embrittlement) は、金属材料の強度や靱性が水環境からの水素によって劣化して、場合によっては割れに至る現象を総称して使われている。この現象に感受性を有する金属材料として、鉄鋼材料、Ti, Zr 等々があり、感受性の程度と発現形態は、低強度のものから超高強度のものまで様々に異なっている。BCC 結晶格子を有するフェライトあるいはマルテンサイト系の鉄鋼材料の水素脆化が最も身近に事例が多い。

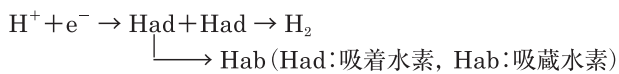
鉄鋼材料の水素脆化

鋼中水素濃度 (C_0 : hydrogen content in steel) が割れ臨界水素濃度 (C_{th} : threshold hydrogen content for cracking) を超えたときにはじめて、水素脆化の一形態である HIC が発生すると言われている。また、負荷応力と鋼中水素濃度でも整理され、負荷応力が高いほど低い鋼中水素濃度で水素脆化を発生し、鋼中水素濃度が高いほど低い負荷応力で水素脆化を発生することになる。

図17は、鉄鋼材料の水素脆化の実例を、材料強度と環境で整理したものである。湿潤 H₂S 環境中でラインパイプに発生する水素誘起割れ (HIC: hydrogen induced

cracking) や、油井管, LPG, 液体アンモニアタンク等に発生する硫化物応力割れ (SSC: sulfide stress cracking), 自然環境で高力ボルト発生する遅れ破壊 (DF: delayed fracture) が, 代表的な鉄鋼材料の水素脆化である。割れの形態としては, HIC ならびに SSC は応力軸に垂直に進展するため強度低下に大きく引きおこすのに対して, HIBC (Hydrogen Induced Blister Cracking) は板厚中央部に長手方向に形成され, Blistering は材料表面部の膨れの形態をとるため, 強度に対する影響はそれほど大きく検出されない。

使用中の材料に脆化を引き起こす水素は, ほとんどが環境から侵入したものである。アノード反応である鉄の溶解 ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) に伴い, カソード反応である水素イオンの還元 ($\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}$) が起こり, このとき生じた水素原子が, まず鋼表面に吸着した後, 鋼中に侵入して水素脆化を引き起こす。その素反応を以下に示す。



水溶液からの水素侵入に影響する主たる因子は, pH と H_2S 濃度である。pH ≤ 4 の酸性環境で水素侵入が増加し, H_2S には, $2\text{Had} \rightarrow \text{H}_2$ の素反応を阻害して, $\text{Had} \rightarrow \text{Hab}$ の反応を促進する強い作用がある。 H_2S は, 原油や天然ガスに含まれる他に, S 分を含む石炭や石油を水添反応によって改質する際に生じる。

4. おわりに

本稿では, 液体の水が関与する腐食が生ずるための基本的な電気化学的機構ならびにこれに対する対策を講ずるに際して重要となる腐食の形態を中心として概説した。腐食が局在化することによる損傷の加速化への対応が最も重要な課題であり, SCC などの割れの発生に対しては臨界電位の把握を基礎とした, 材料・環境面に着目した予防策と対策の実施が有効と考える。

また, 紙面の都合で腐食疲労については言及しなかつ

たが, SCC とは異なり材料・環境・応力の視点から免疫的な条件が必ずしも明確に定められないなどの課題があるので, この点については他の成書¹⁶⁾をご参照いただければ幸いである。

参考文献

- 1) 岡本剛, 永山政一, 三谷幸男, 石川達雄: 電気化学, 27, 325 (1959).
 - 2) N. Sato, G. Okamoto: "Electrochemical Passivation of Metals", J. O'. M. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager, R. E. White eds., Comprehensive Treatise of Electrochemistry Vol.4, Electro chemical Materials Science, Plenum Press, New York, pp.198-245 (1981).
 - 3) M. G. Fontana, N. D. Greene: "Corrosion Engineering", McGraw-Hill, p.28 (1967).
 - 4) 久松敬弘: 日本金属学会会報, 20, 3 (1981).
 - 5) 腐食防食協会編: "材料環境学入門", 丸善-(1993).
 - 6) 試験法分科会: 防食技術, 26, 539 (1977).
 - 7) 塩原国雄, 森岡進: 日本金属学会誌, 33, 581 (1969).
 - 8) J. L. Crolet, J. M. Defranoux: Corr. Sci., 13, 575 (1973).
 - 9) Francis. L. LaQue: Marine Corrosion Causes and Prevention, John Wiley and Sons, p.179 (1975).
 - 10) 腐食防食協会編: "金属の腐食・防食 Q&A- コロージョン 110 番", 丸善 (1988).
 - 11) 辻川茂男: 材料と環境, 47, 2 (1998).
 - 12) M. A. Scheil: in "Symposium on Stress - Corrosion Cracking of Metals", ASTM, p.395 (1945).
 - 13) 辻川茂男, 玉置克臣, 久松敬弘: 鉄と鋼, 66, 2067 (1980).
 - 14) H. R. Copson: in "Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture", Interscience, New York, p.247 (1959).
 - 15) 小若正倫, 工藤起夫: 鉄と鋼, 63, 328 (1977).
 - 16) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎著, 金属の腐食疲労と強度設計, 養賢堂, (1982).
- <その他の参考書>
- 17) 腐食・防食ハンドブック, 腐食防食協会編, 丸善, (2000).
 - 18) 伊藤伍郎著, 腐食科学と防食技術, 改訂版, コロナ社. (1979).
 - 19) 木島茂著, 防食工学, 日刊工業, (1982).
 - 20) Uhlig's Corrosion Handbook Second Edition, Electrochemical Society Series, Edited by R. Winston Revie, Wiley-Interscience, (2000).