pH, 電位, アニオンと Fe-Fe₃C 組織の溶解挙動の関係

—— 電子顕微鏡による研究*1 ——

C. J. Cron, J. H. Payer and R. W. Staehle*2

概 要

主な研究手段として電子顕微鏡を使用して, Fe-Fe₃C 組織の溶解挙動を現象面から研究した。この組織の腐食には, 炭化物の侵食, 地鉄の侵食, 全面侵食, 地鉄-炭化物の間の界面侵食の四つの形態が観察された。溶解の形態は pH, 電位および存在するアニオンに依存することがわかった。これらの結果は次の項目で理論的に説明される。1) 水溶液環境における炭化物の安定性の熱力学的な計算, 2) pH, 電位およびアニオンの溶解速度に及ぼす効果, 3) 酸化または還元生成物から生成した錯化合物の影響。今回の研究によって数多くの重要な結果が観察された。すなわち 1) 鉄炭化物は鉄が熱力学的に安定な $-1,000 \text{ mV}_H$ の範囲にある電位で溶解する。

2) pH 4 でのパーライトの溶解挙動はアニオンを変えるだけで, フェライト, 炭化物とその界面のいずれかで起こる優先侵食の形態を変えてしまう場合がある。3) 炭素と鉄炭化物の安定性は一般に熱力学的には類似しているにもかかわらず, その速度過程は両者間で著しく異なっている。4) 溶解挙動の一般モデルからはフェライト, 炭化物およびその界面の 3 者の間での何か特殊な相互作用があるとは考えにくい。

実用上重要な合金の多くは不均質である。材料の不均質性がその溶解挙動に大きく影響することは Hoar と Holliday¹⁾ および Uhlig²⁾ によって報告されている。炭化物は構造用材料に通常認められているために特に興味のある対象になっている。

Tomashov³⁾ はねずみ鋳鉄が硫酸や塩酸の中で急速に腐食するのは炭化物粒子がアノードのフェライト地に分散した有効カソードとして働くためであると結論している。Hoar と Havenhand⁴⁾ は塊状セメントタイトの存在がカソード反応を助けることによってクエン酸中におけ

る鉄の腐食速度を増大させると主張している。針状の析出物で準安定と推察されている炭化物が存在すると 0.1 N HCl 中で鉄-ケイ素-炭素合金の腐食速度が増大することが認められている⁵⁾。

油井の塩水に暴露された鋼管 (炭素量が低い) はパーライト組織よりも球状組織のときに, より急速に腐食する。この現象はその特徴ある外観のために “ringworm” 腐食と称されている。Mauel⁶⁾ は細粒の中炭素マンガ鋼の熱処理の異なる二つの試料 (直径 0.625", 厚み 0.25") を 180°F (82°C) の重クロム酸-硫酸溶液に暴露した。1 時間後, 1,600°F (871°C) で焼準した試料は 0.020" 侵食されたが, 1,500°F (816°C) で 5 時間球状化焼鈍した試料は完全に溶解した。

Cleary と Greene⁷⁾ は 0.1N H₂SO₄ における鋼の腐食速度は合金の中の鉄炭化物の分散状況に依存することを見いだしている。とくにその溶解速度は層状パーライトの平均面積率が減少するにつれて増大する傾向を示していた。

Henthorne と Parkins⁸⁾ は沸騰硝酸溶液において炭化物粒子の周りの地鉄が優先的に侵食されることを見いだしている。Evans⁹⁾ はカセイソーダ溶液中でパーライトの炭化物相が優先的に侵食されるのを見いだしたと報告している。

本研究は 1045 の普通炭素鋼の炭化物と地鉄の侵食に関するものである。侵食の形態と相対的な侵食量はおもな研究手段として透過電子顕微鏡を使用して, 電位, pH, 環境と関連づけて調査した。層状パーライトの中で互いに相隣り合っているフェライトと炭化物の相対的な反応性は直接評価することができた。

鉄炭化物が水溶液中で地鉄に比較してカソードになっていると通常言われているが, これは誤っている¹⁰⁾。多くの環境ではむしろ炭化物相がフェライトよりも急速に侵食される。鉄炭化物が水溶液環境内で不活性であるという一般的な概念は, よく知られているグラファイトの耐食性によって支持されているものである。グラファイトアノードは多くの腐食性の強い環境で使用されている。たとえば 1) 塩水中におけるカソード防食用のアノード, 2) 硫酸中でのアノード防食用アノード, 3) 溶

*1 訳者: 島田春夫 (新日本製鉄株式会社基礎研究所)

*2 Dept. of Metallurgical Engineering, Ohio State University, Columbus, Ohio.

(原文) Dissolution Behavior of Fe-Fe₃C Structures as a Function of pH, Potential, and Anion.—An Electron Microscopic Study. *Corrosion*, Vol. 27, No. 1, 1~25 (1971).

融塩電解時のアノード，などである。しかし熱力学的な計算によると炭素があらゆる pH，電位にわたって水溶液中で不安定であることがわかる¹¹⁾。グラファイトが不活性な理由はおそらく C-C 結合を破壊するのに大きな活性化エネルギーが必要なためであろう。したがってこのグラファイトの溶解速度は全く緩慢になっている。本研究においては，鉄炭化物が数多くの環境において，きわめて反応性に富んでいるのが見いだされた。さらに後の考察で触れるように，鉄炭化物中の炭素はグラファイト中の炭素ほど強固に結合していない。それゆえセメントタイトの反応速度はグラファイトに比しきわめて大きくなりうる。

本研究では透過電子顕微鏡用の Fe-0.45% C 合金の薄片を用意し，一定電位で種々の水溶液環境に暴露した。侵食形態と，侵食の相対量を，電位，pH，存在するアニオンと関連づけて観察した。また，これら一連の実験の初めの段階で複合炭化物の挙動を調べるためにタイプ 4340 の高張力鋼の薄片数片を種々の環境に暴露した。

これらの実験研究に加えて，22°Cでの水中における鉄炭化物とクロム炭化物の熱力学的な安定性を計算した。クロム炭化物はステンレス鋼中の炭化物として実用上きわめて重要なために，その計算を実施したものである。本研究は (a) 薄片の溶解に関する実験と，(b) 種々の反応生成物の安定性についての熱力学的な計算を含めたものである。

環境・材料の条件は実験結果を後から電気化学的な熱力学および速度論についての知識と比較するために三つに大別した。

1) 試料の電気化学的な電位を定電位的に制御した。フェライトと層状炭化物の間隔は互いに近接しているために電気化学的電位は全表面にわたって実質上一定にすることができた。このような条件が重要なのは，これによって金属の実際の溶解挙動と Pourbaix の方法による水溶液中での金属の安定性の電位依存性との比較が可能になるためである。検討した電位範囲は通常 $-1,000\text{mV}$ から $+1,000\text{mV}$ であるので，鉄が安定に存在する範囲 (-600mV 以下) と鉄イオンが溶解するより高い電位範囲 (-600mV 以上) の両方を含めてある。

2) 溶液の pH は四つの異なった範囲にわたるように変化させた。pH 0 では鉄はきわめて溶解しやすく不動態化はきわめて起こりにくい傾向にある。pH 4 では鉄の活性溶解の起こる範囲は著しく限定されてくるが -600mV から $+200\text{mV}$ の通常の電位範囲では，なおいくらか活性溶解が起こりうる。pH 10 では鉄は不溶性 (お

図1 鉄-水素の電位-pH 図 (⊗はテスト位置を示す)

そらく防食作用を示す)の生成物に直接酸化される。pH 14 では，鉄に対しては可溶性の物質 (HFeO_2^-) が存在する狭い電位範囲 (-800mV から -400mV) が示されているが，これより高い電位では不溶性の Fe_2O_3 が安定になる。鉄が安定な範囲，イオン (Fe^{2+} , Fe^{3+} , HFeO_2^-) が安定に存在する範囲，および酸化物 (Fe_3O_4 , Fe_2O_3) が安定な範囲のそれぞれ異なった範囲での挙動を評価できるように各 pH での電位を選定した。

3) pH 4 の場合と pH 14 の場合に種々のアニオンを溶液に添加した。これらのイオンはよく知られているその現象面の効果，すなわち不動態を破壊する Cl^- ，アノードインヒビターとなる NO_3^- ，不動態被膜の安定化を促進する SO_4^{2-} ，アルカリ水溶液中での応力腐食割れの防止にあずかる Cl^- ， SO_4^{2-} 等の効果を調べるために添加したものである。

検討した電位と pH の条件は図1にグラフで示す。

実験方法

鉄-炭素合金は溶解原料として Glidden 粒^{*3} を使用して真空誘導炉で溶解した。この合金は炭素脱酸し真空鋳造したものである。鋼塊は $1'' \times 1''$ の棒鋼に熱間鍛造した。材料の化学組成は表1に示す通りである。タイプ 4340 の高張力鋼の化学組成と熱処理は表2に示した。この棒鋼から試験片を切り取り機械的に板厚 0.08mm まで削り，それから径 3mm の円板を打ち抜いた。この円板試片は Schoone と Fischione¹²⁾ によって開発された自動電解研摩装置の中で電解研摩した。電解研摩液の組成は 750ml の酢酸， 150g の CrO_3 と 30ml の H_2O である。

次いでこの試片を Wenking モデルの TS-10 のポテンシオスタットによって設定された一定電位で環境に暴

*3 The Glidden Company, Metals Division, Johnstown, Pa.

表 1 1041 鋼の化学組成

元 素	含有量(重量%)*	元 素	含有量(重量%)*
C	0.45	P	0.003
Si	0.01	S	0.005
Mn	0.01		

* 海軍技術研究所によって溶製，加工された材料

表 2 タイプ 4340 の高張力鋼の化学組成と熱処理

元 素	含有量(重量%)	元 素	含有量(重量%)
C	0.41	Cr	0.83
Mn	0.73	Mo	0.23
Si	0.31	S	0.017
Ni	1.75	P	0.012

熱処理：1,500°F で15分間オーステナイト化し油冷後，800°F で1時間焼戻し

露した。実験はすべて 25°C で実施した。使用したセルと試片の配置は図 2 に示してある。日立-100kV の電子顕微鏡モデル HU II-B を使用してこの薄片を調べた。

溶液はすべて 3 回蒸留水と特級試薬を使用して調製した。pH は Corning モデル 12 の研究用 pH メーター*4で測定した。実験に先立って溶液の脱気は行なわなかった。飽和カロメル電極を用いて測定した電位はカロメルを読み +242 mV を加えて水素電位に換算して表示した。

実 験 結 果

入手ままの 1045 の炭素鋼の電子顕微鏡写真を図 3 に示す。この材料の組織は写真の中で黒く見える層状炭化物を伴ったパーライト構造になっている。

通常四つに大別できる侵食形態が認められた。これらの侵食形態の基本的な模様は図 4 に示されているが，その説明は次のごとくである： 1) “炭化物の侵食”〔図 4 (a)と図 4 (b)〕は炭化物の溶解が顕著に起こり，フェライトの溶解はほとんど起こらないか全く起こらない； 2) “地鉄の侵食”〔図 4 (c)と図 4 (d)〕はフェライトの溶解が顕著に起こり，炭化物の溶解はほとんど起こらないか全く起こらない； 3) “全面侵食”〔図 4 (e)と図 4 (f)〕は地鉄と炭化物が均一に溶解する； 4) “界面侵食”〔図 4 (g)と図 4 (h)〕は個々の相のいずれかよりも地鉄と炭化物との間の界面の溶解が急速に進行する。これらの侵食形態のいずれが起こるかは電位，pH，存在するアニオンに依存している。図 5 は各実験条件で観察した相対的な溶解量を示している。各欄にはフェライト，界面，炭化物の相対的な溶解量を示している；各構成成分を表わす棒グラフの短いものほど溶解量が多くな

*4 Corning Scientific Instruments, Medfield, Mass.

図 2 一定電位で薄片を暴露するためのセルと試験片の配置

図 3 定電位で暴露する前の 1045 鋼の電子顕微鏡写真

っている。侵食の激しさを示す用語，たとえばかなり激しいという言葉は適当に選んだが，全体を通じて矛盾のないように注意を払った。

種々の環境と選定した電位に暴露された 1045 の薄片の電子顕微鏡写真を図 6～16 (省略) に示す。図 17 は種々の溶液に暴露されたタイプ 4340 [800°F (427°C) で焼戻したものの] の薄片の電子顕微鏡写真を示す。種々の実験条件下における薄片の溶解挙動についての特徴ある特記すべき観察結果を以下に記す。

1045 の薄片の溶解特性

(a) pH 0 KCl-HCl 緩衝液 (図 6 省略)

−1,000 mV に 1 時間保定した後では溶解が認められなかった。−200 mV で試片を 5 分間暴露した。すると炭化物より地鉄がより急速に腐食されて全面腐食が急速に進展した。同一の溶解挙動は −130 mV でも起こった。

これより貴な電位では侵食速度がきわめて早く薄片は 1 分以内に分解してしまった。

(a) 炭化物が侵食

(b) 炭化物が侵食

(c) 地鉄が侵食

(d) 地鉄が侵食

(e) 全面侵食

(f) 全面侵食

(g) 界面が侵食

(h) 界面が侵食

図4 種々の侵食形態を示す電子顕微鏡写真

(b) pH 4

試験片を 0.1N NaOH-0.1M $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 緩衝液と種々のアニオン（すなわち SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , Ac^- ）を含む環境に暴露した。侵食形態は存在するアニ

図5 観察された溶解の程度の相対的比較を要約したグラフ

オンによって著しく変化した。

1) H_2SO_4 (図7省略) $-1,000\text{mV}$ では60分間暴露した後で侵食が認められなかった。 -500mV では60分間経過した後、地鉄だけが侵食されたが、フェライトと鉄炭化物との間の界面での溶解が最も顕著であった。

-215mV では侵食の状況は -500mV の場合より顕著になっている。10分間暴露した後では地鉄がかなり激しく侵食された。界面での侵食は -215mV では認められない。炭化物の侵食の程度は軽微である。

$+100\text{mV}$ では溶解がきわめて急速に起こり、試験片は1分以内に分解してしまう。 $+800\text{mV}$ に25分間保持した後では試験片はかなり激しい全面侵食を受けた。

2) HCl 水溶液(図8省略) $-1,000\text{mV}$ に60分間暴露した後では炭化物は溶解していたが、地鉄は侵食されなかった。この HCl 環境は $-1,000\text{mV}$ の電位で侵食が認められた唯一の環境である。図18から、この電位では鉄元素が完全に安定であることに注目されたい。

-500mV に60分間暴露した後では、程度はそれほど

激しくないが、炭化物が再び侵食される。地鉄の侵食は軽微である。 -215mV では試片全体がかなり激しく侵食されるようになる。

$+100\text{mV}$ では炭化物が著しく侵食される一方、地鉄は何んら影響を受けない。炭化物の存在していたところに平滑な孔が残存していることに注目されたい。 $+800\text{mV}$ では侵食は再び全面侵食になる。

$+800\text{mV}$ 以外のあらゆる電位における試片の挙動は HCl 環境と H_2SO_4 環境で全く異なっている。たとえば -500mV で HCl 環境では炭化物が侵食され地鉄は安定であるが、同一電位で H_2SO_4 環境ではこれと全く反対の挙動が認められる。

3) HNO_3 溶液(図9省略) -500mV で30分間暴露した後では地鉄と炭化物の両方が侵食される。両者の界面領域が最も急速に侵食される。

$+100\text{mV}$ では同一の薄片内に二つの全く相反するタイプの挙動が観察される。すなわち、ある部分では地鉄が著しく侵食され、炭化物は安定であるのに、別の部分

では炭化物が溶解し、地鉄が安定である。このようなタイプの侵食はこの場合だけに観察されたものである。他の実験ではすべて、同一薄片についてはどの部分でも侵食挙動が一致し、かつ再現性があった。

+800mV で40分間暴露した後では地鉄は侵食されないが炭化物の溶解が若干認められた。この現象は全面侵食が観察された HCl, H_2SO_4 中における挙動とは著しく異なっている。

4) H_3PO_4 溶液(図10省略) -1,000mV では侵食は認められなかった。-500mV と -215mV の電位ではかなり激しい全面侵食が観察された。この溶解速度は -500mV より -215mV の場合のほうが大きい。+100mV ではきわめて顕著な侵食が起こり、試片は数秒で分解した。

+800mV で60分間暴露した後ではフェライトの溶解がごくわずかに起こっただけである。これはまたこの電位における HCl, H_2SO_4 中での挙動と著しく異なっている。

5) 酢酸溶液(図11省略) -1,000mV では侵食は起こらない。-500mV では地鉄が侵食され、炭化物は安定である。-215mV では -500mV の場合と比較して地鉄の侵食がより顕著になり、地鉄-炭化物界面での侵食が最も激しくなる。

+100mV ではこれと反対の挙動が観察される。すなわち炭化物が顕著に侵食する一方、地鉄と界面は侵食されない。+800mV では侵食は全面的になるが、再び地鉄と炭化物との界面での侵食が最も顕著になる。

6) 0.1N NaOH-0.1M $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 緩衝溶液(図12省略) -1,250mV で120分間暴露した後では侵食は全く観察されなかった。-290mV で10分間暴露した後では地鉄が著しく侵食されたが炭化物は影響を受けなかった。-200mV ではこれと類似ではあるが地鉄の侵食がさらに急速に進行する侵食挙動が観察された。大きな黒い領域は炭化物を支えている地鉄のほとんどすべてが溶解して取り除かれたために地鉄との結合がルーズになった炭化物の集塊であると思われる。+800mV では地鉄が再び最も顕著に侵食される。

要約すると、pH 4 では存在するアニオンによってその挙動が著しく変化することがわかった。HCl 環境は -1,000mV で侵食が観察された唯一の環境であるという点で類のないものであった。通常、侵食の激しさは -1,000mV から +800mV に移る途中の +100mV 付近で最大になるように思われる。これは鉄がこれより高い電位では不動態化する傾向が大きく、きわめて卑な電位では不活性化するというものと一致している。

(c) pH 10 0.1N NaOH-0.1M H_3BO_3 緩衝液(図13省略)

-1,000mV で60分間暴露した後では侵食は全く観察されなかった。-680mV, -580mV と +400mV で地鉄の侵食は顕著であったが炭化物は影響を受けていなかった。

(d) pH 14

溶解挙動に及ぼすアニオン添加の効果を調べるために三つの環境を使用した。

1) 1N NaOH(図14省略) -1,200mV では侵食が認められなかった。-860mV ではかなり激しい地鉄の侵食が生じたが炭化物は安定であった。-400mV では地鉄と炭化物の溶解がかなり激しく起こったが界面での侵食が最も顕著であった。+400mV では炭化物の侵食が顕著で地鉄の侵食はきわめて軽微であった。

2) 1N NaOH+1M Na_2SO_4 (図15省略) -1,200mV では侵食は起こらなかった。-860mV では地鉄は影響を受けなかったが炭化物は著しく侵食された。-400mV では炭化物の侵食がより減少していたが、侵食挙動そのものは同一であった。+400mV では炭化物の侵食が再び顕著になったが地鉄は影響を受けなかった。

3) 1N NaOH+1M NaCl(図16省略) この場合の侵食挙動は 1N NaOH+1M Na_2SO_4 中における場合と同一である。唯一の相違は侵食が -400mV と -800mV でごくわずかに侵食されることおよび炭化物の侵食が +400mV の場合ほど顕著でないということである。

pH 4 における場合と同じように、この場合にもアニオンによって溶解挙動が全く変化することに注目された。この場合、NaCl ないし Na_2SO_4 の添加は -860mV と -400mV での構成相の相対的な溶解速度を逆転させるが +400mV では何んら影響を与えない。

4340 薄片の溶解特性

タイプ 4340 の鋼薄片の組織は 1045 の鋼の組織より複雑である。炭化物は顕微鏡ではなお黒く見えるが比較的簡単な組織のように容易に記述することはできない。図 17 は回路を開いて、すなわち電位を設定せずに種々の環境に暴露したタイプ 4340 の薄片の侵食挙動を示す。ここで重要な観察結果は高張力鋼に存在する複合炭化物が 1045 の薄片における炭化物の挙動に類似した挙動を示していることである。1045 の薄片で観察された 4 種類の溶解形態はすべてタイプ 4340 の薄片でも観察された。炭化物の侵食は pH 4 の硝酸(図 17b) と pH 14 の水酸化ナトリウム(図 17c) 中で起こる。地鉄の侵食は pH 2 の塩酸(図 17d) 中で生ずる。地鉄と炭化物との界面での侵食は沸騰 MgCl_2 (図 17e) 中で起こる。全面侵食は pH 0 の硫酸(図 17f) と pH 2 の硝酸(図 17g) のいずれにおいても観察された。

炭化物-水系の熱力学的な安定性

鉄炭化物の溶解挙動を理論的に説明する際には、どの

熱処理
オーステナイト化；1500°Fで15
分間油冷
800°Fで1時間焼戻し

(a) 焼戻した状態

b. HNO₃ pH4
-278mV 10min

c. NaOH pH14
-268mV 2min

d. HCl pH2
-264mV 60min

e. MgCl₂ pH4-5
-148mV 4min

f. H₂SO₄ pH0
-271mV 15min

g. HNO₃ pH2
-200mV 3min

図17 種々の環境に暴露されたタイプ4340 (800°Fで焼鈍) 薄片の電子顕微鏡写真。
電位は回路を開いた状態で測定したもの

ような反応が起こりうるかという知識が大きな助けになる。このためには Pourbaix¹¹⁾ によって提案されたアプローチに基づいた有効なグラフ解析法を利用している。

計算の結果は次の四つに大別してここに提示してある：すなわち 1) 鉄の安定性、2) 炭素の安定性、3) 鉄炭化物 (Fe₃C) の安定性、4) クロム炭化物 (Cr₇C₃) の安定性、である。クロム炭化物は実用上の興味が大きい

のでこの計算例に含めてある。表3は計算に用いた生成自由エネルギーのデータをまとめたものである^{11,18)}。反応の自由エネルギーは記された反応の方向とは無関係に、あらゆる場合に還元反応に対して計算したものである。したがってネルンストの方程式、 $\Delta G = nFE$ を各平衡反応に適用した。

1) 鉄の安定性

表3 考慮の対象とした物質の生成のフリーエネルギー

物質	ΔG° (cal/mol)	物質	ΔG° (cal/mol)
H ₂ O	-56,690	CO ₃ ²⁻	-126,220
Fe ²⁺	-20,300	CO ₂	-94,260
Fe ³⁺	-2,530	Cr ₇ C ₃	-43,840
FeO (水和)	-58,880	Cr ²⁺	-42,100
Fe ₃ C	+4,760	Cr ₂ O ₃ (水和)	-250,200
CH ₃ OH	-41,700	CrO ₂ ⁻	-128,090
CH ₄	-12,140	CrO ₃ ⁻	-144,220
H ₃ CO ₃	-149,000	CrO (水和)	-83,810
HCO ₃ ⁻	-140,310		

Fe-H₂O に対する平衡状態図を図18に示す。この図は Pourbaix の著書⁽¹⁾ から採ったものである。平衡状態図で考慮した物質種は Fe, Fe²⁺, Fe³⁺, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃ と HFeO₂⁻ である。直線 1, 2, 3 の下の領域は 25℃ の水中で鉄が熱力学的に安定な領域である。酸化生成物が可溶な領域, すなわち Fe²⁺ と HFeO₂⁻ の領域では鉄は不安定で腐食が生ずるであろう。腐食生成物が固体である領域, すなわち Fe(OH)₂ と Fe(OH)₃ の領域では鉄の不動態化が起こりうる。点線の (a) と (b) は水素ガスと酸素ガスに関してそれぞれ水の安定な領域を規定している。

2) 炭素の安定性

C-H₂O に対する平衡状態を図19に示す。考慮の対象となる物質種は C, CH₃OH, CH₄, H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃²⁻ と CO₂ である。直線 3, 4, 5 の上側では炭素はそれぞれ H₂CO₃, HCO₃⁻ と CO₃²⁻ に酸化される。直線 7 と 8 は H₂CO₃, HCO₃⁻ と CO₃²⁻ が優先する範囲を規定している。直線 2 と 4 の下側では炭素はそれぞれ CH₄ と CH₃OH に還元される。炭素が水溶液中で熱力学的に安定な領域をもっていないことを記すのは興味深いことである。しかし C-C 結合の強さがその反応速度をきわめて緩慢なものにしている。

3) 炭化物の安定性

図20 (a~d) は種々の平衡状態の電位-pH 図を示す。考慮の対象としている物質種は Fe, C, Fe₃C, Fe²⁺, Fe(OH)₂, CH₃OH, CH₄, H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃²⁻ と CO₂ である。これらの平衡式は表4に示してある。図20bの直線2と4は Fe₃C をそれぞれメタノールとメタンに還元するに必要な電位を示す。鉄炭化物のメタンに関する安定性のほうが, メタノールに関する安定性より小さい。鉄炭化物の炭酸, 重炭酸イオン, 炭酸イオンへの酸化は図20cで考慮している。点線は実線7, 9, 18と19に関して準安定になっているものである。図20dは Fe₃C を CO₂ に酸化する直線を示している。

4) クロム炭化物 (Cr₇C₃) の安定性

図18 25℃での鉄-水系についての電位-pH図⁽⁸⁾ 図19 25℃での炭素-水系についての電位-pH図⁽⁸⁾

クロム炭化物の安定性は多くの重要な合金にクロム炭化物が存在しているために関心をひく問題である。ステンレス鋼の鋭敏化はまさにクロム炭化物の電気化学的な挙動が重要となる例である。図21a~dは考えられる平衡を図示したものである。平衡式は表4に提示してある。考慮の対象となる物質種は Cr₇C₃, Cr²⁺, Cr₂O₃, CrO₂⁻, CrO₃³⁻, CrO (水和物), C, CH₃OH, CH₄, H₂CO₃, HCO₃⁻ と CO₃²⁻ である。

図21aはクロム-水系に対する電位-pH図である。鉄と同様, クロムは酸性溶液中で自由に腐食し, pHの増加につれて不動態化の傾向が増大する。クロムの不動態化領域は鉄の不動態化領域よりも大きい。

図20aと図21bとの比較から, クロム炭化物の金属イオンと炭素または炭化物と炭素への酸化が鉄炭化物の酸

図20 25°Cでの鉄炭化物-水系についての電位-pH図

化よりもより容易に起こることが予想できる。同様に図20cと図21dとの比較から、炭酸塩に関しては鉄炭化物よりもクロム炭化物の安定性のほうが小さいことが予想できる。メタンへの還元に関してはいずれの炭化物もほとんど同一の安定性を有している(図20bと図21c)。電位-pH図から鉄炭化物とクロム炭化物が類似の挙動を示すが鉄炭化物の酸化傾向が若干小さくなる傾向を示すことが予想できる。しかしもう一つの重要な点は溶解中に起こる錯化合物の生成とその安定性である。

考 察

薄片の試験から数多くの重要な結果が得られた。

1) 鉄炭化物は鉄が熱力学的に安定な電位よりはるかに卑な電位で反応する。これは $-1,000\text{mV}$ の pH 4 における HCl の場合に相当する図 7a, 図 7b で最も明瞭

に示されている。

2) アニオンを変えるだけで、フェライト、炭化物およびその界面で起こる優先侵食の形態を変えてしまう。

3) 炭素と鉄炭化物の安定性の間には一般に熱力学的な類似性があるにもかかわらずその速度過程は著しく異なっている。

4) 溶解挙動の一般模型からはフェライト、炭化物およびその界面の三者の間での何か特殊な相互作用があるとは考えられない。

フェライト、炭化物およびその界面でのそれぞれの挙動を別々に論ずることにする。これらの挙動のいくつかは推測できるが、その分類、すなわち全面侵食か地鉄の侵食かということは判断の問題である。しかしながら、ここに示されなかった多くの写真を含めて考察を行なう

表 4 250°C で鉄炭化物-水系とクロム炭化物-水系についての E -pH 図作製にあたって考えられた平衡式

鉄炭化物-水系

- $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 3\text{Fe}^{++} + \text{C(s)} + 6\text{e}^-$
 $E = -0.475 + 0.0295 \log [\text{Fe}^{++}]$
- $\text{Fe}_3\text{C} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{Fe(s)} + \text{CH}_3\text{OH}$
 $E = -0.222 - 0.0591 \text{ pH} - 0.0295 \log [\text{CH}_3\text{OH}]$
- $\text{Fe}_3\text{C} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Fe}^{++} + \text{CH}_3\text{OH} + 4\text{e}^-$
 $E = -0.549 + 0.0295 \text{ pH} + 0.0148 \log [\text{Fe}^{++}]^3 [\text{CH}_3\text{OH}]$
- $\text{Fe}_3\text{C} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 3\text{Fe(s)} + \text{CH}_4\text{(g)}$
 $E = 0.183 - 0.0591 \text{ pH} - 0.0148 \log [\text{PCH}_4]$
- $\text{Fe}_3\text{C} + 4\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Fe}^{++} + \text{CH}_4 + 2\text{e}^-$
 $E = -1.687 + 0.1182 \text{ pH} + 0.0886 \log [\text{Fe}^{++}] + 0.0295 \log [\text{PCH}_4]$
- $\text{Fe}_3\text{C} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Fe(s)} + \text{H}_2\text{CO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
 $E = 0.177 - 0.0591 \text{ pH} + 0.0148 \log [\text{H}_2\text{CO}_3]$
- $\text{Fe}_3\text{C} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Fe}^{++} + \text{H}_2\text{CO}_3 + 5\text{H}^+ + 10\text{e}^-$
 $E = -0.194 - 0.0236 \text{ pH} + 0.0059 \log [\text{H}_2\text{CO}_3] + 0.0177 \log [\text{Fe}^{++}]$
- $\text{Fe}_3\text{C} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Fe(s)} + \text{HCO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
 $E = 0.271 - 0.0739 \text{ pH} + 0.0148 \log [\text{HCO}_3^-]$
- $\text{Fe}_3\text{C} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Fe}^{++} + \text{HCO}_3^- + 5\text{H}^+ + 10\text{e}^-$
 $E = -0.156 - 0.0295 \text{ pH} + 0.0177 \log [\text{Fe}^{++}] + 0.0059 \log [\text{HCO}_3^-]$
- $\text{Fe}_3\text{C} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Fe(s)} + \text{CO}_3^{--} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
 $E = 0.424 - 0.0886 \text{ pH} + 0.0148 \log [\text{CO}_3^{--}]$
- $\text{Fe}_3\text{C} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Fe}^{++} + \text{CO}_3^{--} + 6\text{H}^+ + 10\text{e}^-$
 $E = -0.095 - 0.0354 \text{ pH} + 0.0177 \log [\text{Fe}^{++}] + 0.0059 \log [\text{CO}_3^{--}]$
- $\text{Fe}_3\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Fe(s)} + \text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
 $E = +0.156 - 0.059 \text{ pH} + 0.0148 \log [\text{PCO}_2]$
- $\text{Fe}_3\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Fe}^{++} + \text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 10\text{e}^-$
 $E = +0.202 - 0.024 \text{ pH} + 0.018 \log [\text{Fe}^{++}] + 0.006 \log [\text{PCO}_2]$
- $\text{Fe}_3\text{C} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{FeO(s)} + \text{C(s)} + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$
 $E = -0.082 - 0.059 \text{ pH}$
- $\text{Fe}_3\text{C} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{FeO} + \text{CH}_3\text{OH} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
 $E = +0.040 - 0.059 \text{ pH} + 0.0148 \log [\text{CH}_3\text{OH}]$
- $\text{Fe}_3\text{C} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{FeO} + \text{CH}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
 $E = -0.509 - 0.059 \text{ pH} + 0.0296 \log [\text{PCH}_4]$
- $\text{Fe}_3\text{C} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{FeO} + \text{H}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^-$
 $E = +0.042 - 0.059 \text{ pH} + 0.006 \log [\text{H}_2\text{CO}_3]$
- $\text{Fe}_3\text{C} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{FeO} + \text{HCO}_3^- + 11\text{H}^+ + 10\text{e}^-$
 $E = +0.080 - 0.065 \text{ pH} + 0.006 \log [\text{HCO}_3^-]$
- $\text{Fe}_3\text{C} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{FeO} + \text{CO}_3^{--} + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^-$
 $E = +0.141 - 0.071 \text{ pH} + 0.006 \log [\text{CO}_3^{--}]$
- $\text{Fe}_3\text{C} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{FeO} + \text{CO}_2 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^-$
 $E = +0.034 - 0.059 \text{ pH} + 0.006 \log [\text{PCO}_2]$

クロム炭化物-水系

- $\text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow 7\text{Cr}^{++} + 3\text{C(s)} + 14\text{e}^-$
 $E = -0.775 + 0.0295 \log [\text{Cr}^{++}]$
- $\text{Cr}_7\text{C}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 7\text{Cr(s)} + 3\text{CH}_3\text{OH}$
 $E = -0.641 - 0.0591 \text{ pH} - 0.0295 \log [\text{CH}_3\text{OH}]$
- $\text{Cr}_7\text{C}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ \rightarrow 7\text{Cr}^{++} + 3\text{CH}_3\text{OH} + 8\text{e}^-$
 $E = -1.09 + 0.044 \text{ pH} + 0.049 \log [\text{Cr}^{++}] + 0.021 \log [\text{CH}_3\text{OH}]$
- $\text{Cr}_7\text{C}_3 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow 7\text{Cr(s)} + 3\text{CH}_4$
 $E = 0.025 - 0.0591 \text{ pH} - 0.0148 \log [\text{PCH}_4]$
- $\text{Cr}_7\text{C}_3 + 12\text{H}^+ \rightarrow 7\text{Cr}^{++} + 3\text{CH}_4 + 2\text{e}^-$
 $E = -6.23 + 0.354 \text{ pH} + 0.203 \log [\text{Cr}^{++}] + 0.089 \log [\text{PCH}_4]$
- $\text{Cr}_7\text{C}_3 + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7\text{Cr(s)} + 3\text{H}_2\text{CO}_3 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^-$
 $E = 0.387 - 0.0591 \text{ pH} + 0.0148 \log [\text{H}_2\text{CO}_3]$
- $\text{Cr}_7\text{C}_3 + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7\text{Cr}^{++} + 3\text{H}_2\text{CO}_3 + 12\text{H}^+ + 26\text{e}^-$
 $E = -0.313 - 0.027 \text{ pH} + 0.016 \log [\text{Cr}^{++}] + 0.007 \log [\text{H}_2\text{CO}_3]$
- $\text{Cr}_7\text{C}_3 + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7\text{Cr(s)} + 3\text{HCO}_3^- + 15\text{H}^+ + 12\text{e}^-$
 $E = 0.481 - 0.074 \text{ pH} + 0.0148 \log [\text{HCO}_3^-]$
- $\text{Cr}_7\text{C}_3 + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7\text{Cr}^{++} + 3\text{HCO}_3^- + 15\text{H}^+ + 26\text{e}^-$
 $E = -0.269 - 0.0341 \text{ pH} + 0.0159 \log [\text{Cr}^{++}] + 0.0068 \log [\text{HCO}_3^-]$
- $\text{Cr}_7\text{C}_3 + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7\text{Cr(s)} + 3\text{CO}_3^{--} + 18\text{H}^+ + 12\text{e}^-$
 $E = 0.634 - 0.0887 \text{ pH} + 0.0148 \log [\text{CO}_3^{--}]$
- $\text{Cr}_7\text{C}_3 + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7\text{Cr}^{++} + 3\text{CO}_3^{--} + 18\text{H}^+ + 26\text{e}^-$
 $E = -0.199 - 0.0409 \text{ pH} + 0.0159 \log [\text{Cr}^{++}] + 0.0068 \log [\text{CO}_3^{--}]$
- $2\text{Cr}_7\text{C}_3 + 21\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{C(s)} + 42\text{H}^+ + 42\text{e}^-$
 $E = -0.489 - 0.0591 \text{ pH}$
- $2\text{Cr}_7\text{C}_3 + 39\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{CO}_3 + 66\text{H}^+ + 66\text{e}^-$
 $E = 0.228 - 0.0591 \text{ pH} + 0.0054 \log [\text{H}_2\text{CO}_3]$
- $2\text{Cr}_7\text{C}_3 + 39\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{HCO}_3^- + 72\text{H}^+ + 66\text{e}^-$
 $E = -0.194 - 0.0645 \text{ pH} + 0.0054 \log [\text{HCO}_3^-]$
- $2\text{Cr}_7\text{C}_3 + 39\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{CO}_3^{--} + 78\text{H}^+ + 66\text{e}^-$
 $E = -0.138 - 0.0698 \text{ pH} + 0.0054 \log [\text{CO}_3^{--}]$
- $\text{Cr}_7\text{C}_3 + 23\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7\text{CrO}_2 + 3\text{CO}_3^{--} + 46\text{H}^+ + 33\text{e}^-$
 $E = 0.095 - 0.0824 \text{ pH} + 0.0054 \log [\text{CO}_3^{--}] + 0.0125 \log [\text{CrO}_2]$
- $\text{Cr}_7\text{C}_3 + 14\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7\text{CrO}_2 + 3\text{C(s)} + 28\text{H}^+ + 21\text{e}^-$
 $E = -0.122 - 0.0788 \text{ pH} + 0.0197 \log [\text{CrO}_2]$
- $\text{Cr}_7\text{C}_3 + 30\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7\text{CrO}_3 + 3\text{CO}_3^{--} + 60\text{H}^+ + 33\text{e}^-$
 $E = 0.468 - 0.1075 \text{ pH} + 0.0125 \log [\text{CrO}_3] + 0.0054 \log [\text{CO}_3^{--}]$
- $\text{Cr}_7\text{C}_3 + 21\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7\text{CrO}_3 + 3\text{C(s)} + 42\text{H}^+ + 21\text{e}^-$
 $E = 0.464 - 0.1182 \text{ pH} + 0.0197 \log [\text{CrO}_3]$
- $\text{Cr}_7\text{C}_3 + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7\text{CrO} + 3\text{C(s)} + 14\text{H}^+ + 14\text{e}^-$
 $E = -0.452 - 0.0591 \text{ pH}$
- $\text{Cr}_7\text{C}_3 + 16\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7\text{CrO} + 3\text{H}_2\text{CO}_3 + 26\text{H}^+ + 26\text{e}^-$
 $E = -0.138 - 0.0591 \text{ pH} + 0.0068 \log [\text{H}_2\text{CO}_3]$
- $\text{Cr}_7\text{C}_3 + 16\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7\text{CrO} + 3\text{HCO}_3^- + 29\text{H}^+ + 26\text{e}^-$
 $E = -0.0946 - 0.0659 \text{ pH} + 0.0068 \log [\text{HCO}_3^-]$
- $\text{Cr}_7\text{C}_3 + 16\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7\text{CrO} + 3\text{CO}_3^{--} + 32\text{H}^+ + 26\text{e}^-$
 $E = -0.024 - 0.0727 \text{ pH} + 0.0068 \log [\text{CO}_3^{--}]$

ことにした。

従 来 の 研 究

ここに報告した侵食の傾向を解釈するための根拠になる実験研究はこれまでほとんど見当たらない。鋭敏化したステンレス鋼の挙動に関するおびただしい文献は炭化物の溶解の局所的な形態に関して何んら手がかりを与えていない。鋭敏化したステンレス鋼の挙動の一般的な型式は溶解が主としてクロム欠乏層で起こることが提示されている。

フェライトとセメンタイトの化学反応性の相違が鉄-炭素合金の薄膜の作製を若干困難にしている。Melton¹⁴⁾は電解研摩によって薄片を均等に薄くする手段を開発した。彼らの研究による電子顕微鏡写真はここに示した写真と全く類似している。

鋼中に存在する構成相を分離する技術を開発するため

にこれまでに多くの研究が実施されてきた。この方法の目的は、あとから調査できるように、その化学組成や構造を変えることなくしに構成相を地鉄から分離することである。この技術の発展は1949年にKlingerとKoch¹⁵⁾によって、また最近ではKochとSunderman¹⁶⁾によって概観されている。この著者らは電位の少しの変化が構成相の溶解特性にいかに関与するかを示している。溶解の制御は地鉄が溶解し所定の構成相が侵食されないような電位と環境を調製することによって達成できる。Gurry¹⁷⁾は0.45% C, 0.80% Mn 鋼から炭化物を抽出分離する際、 CdI_2 からなる電解液を使用すると、同じ pH のクエン酸塩溶液を使用した場合と比較して炭化物の分解が1/3程度になることを見だしている。このようにして、鋼中における構成相の溶解挙動が電位、pH、環境に依存していることが確かめられてきている。

図21 25°Cでのクロム炭化物-水系についての電位-pH図

セメントタイトの溶解挙動は Staicopolous¹⁸⁾ によって研究された。彼は 3% NaCl と pH 0.7 の H₂SO₄ 溶液中でセメントタイトに関するアノードの分極の研究を行なった。その結果、彼は質量分析によって、発生した水素と混合した多数の炭化水素（主としてメタン）と一酸化炭素を同定した。Green と Parkins¹⁹⁾ は 20°C と 102°C の 1N Ca(NO₃)₂ 中でのセメントタイトの分極曲線を測定した。彼らは電流密度が低い場合、鉄と比較するとセメントタイトはほとんどカソード分極しないことを見いだした。これは Staicopolous の研究の結果と一致している。

彼らはまた、アノード分極の際に密着性の悪い黒い被膜が沈着してくるのを観察している。この被膜はおそらく炭素であろう。

Stickler と Vinckier²⁰⁾ は Strauss 液 (H₂SO₄-CuSO₄) と Huey (沸騰硝酸) 試験液に暴露したタイプ 302 の鋭敏化ステンレス鋼の腐食面のレプリカを調べた。Strauss 液の場合には侵食されずに残っている炭化物粒子に隣接したところで侵食が起こっている一方、Huey 試験では炭化物粒子と地鉄の両方が侵食されていた。

フェライトの溶解

フェライトの溶解は一般に図18に示されているような電位-pH 関係図から予想通りになっている。酸性の範囲ではほぼ $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-6}$ に相当する電位または -620 mV vs. SHE より卑の電位では鉄の溶解は顕著ではないであろう。この電位は図18の直線1に相当する。この電位以下ではいずれの場合もフェライトは溶解しなかった。pH 0 の図6では $-1,000 \text{ mV}$ に保持された試片には侵食されたように見える部分がある；しかしこの溶解は薄片を最初薄くする間に生じたものである。pH 0 の水溶液に暴露する前に起こったものである。pH 0 では可溶性の Fe^{2+} の安定性に対応した広範囲の電位にわたって急速に溶解が起こる。電位が直線1の上側で増加するにつれて侵食はより急速に進行する。

pH の上昇に伴い不動態化の起こる電位範囲が増大する。pH 6 では図18の直線1と5の間の電位範囲に限って鉄は活性溶解する。pH 10 では電位が直線2より上方で増加するにつれて、直接不溶性の生成物の形成が起こるために、鉄の活性領域は実質上存在しない。pH 14 での鉄の活性領域は可溶性の重次亜鉄塩 (HFeO_2^-) イオンが安定な直線3と8の間の部分に限定される。一般的には、フェライトの腐食は薄片が活性領域に暴露されかつ $-1,000 \text{ mV}$ から $+800 \text{ mV}$ の間での約 $+100 \text{ mV}$ で溶解速度が最大になるときに加速されることがわかった。しかしこの腐食のパターンを定性的な方法以外の方法で評価することは現状では困難である。

あるイオンはフェライトの溶解を抑制することが知られている。硝酸イオンは沸騰 $\text{MgCl}_2^{21)}$ 中での18-8ステンレス鋼の応力腐食割れを抑制する効果をもっていることが示されている。図8はpH 4の硝酸に暴露された薄片を示す。この場合のフェライトの溶解はpH 4の硫酸に暴露された試片に比較して少なくなっている(図7)。Pryor と Cohen²²⁾ は 0.1 M のリン酸塩溶液における鉄の不動態化を研究し、不動態化がpH 7.25以上の溶液中で自然に起こると報告している。本研究ではリン酸イオンがpH 4の溶液において $+800 \text{ mV}$ での鉄の不動態化を助ける作用のあることがわかった。アルカリ水溶液に硫酸イオン²³⁾と塩素イオン²⁴⁾を添加するといずれもアルカリ応力腐食割れを抑制させる。pH 14のNaOHに硫酸塩と塩化物を添加させた事例に相当する図15と図16はこれらを添加しない場合の鉄の溶解状況を示す図14と比較すると、事実上鉄の溶解が停止していることを示している。

鉄炭化物の溶解

鉄炭化物が相対的に反応性があるかないかという問題は炭素を含む物質種あるいは炭素を含んでいる可溶性の錯塩に特有な被膜生成反応に関連がある可能性がある。この分野に関する経験はほとんどなく想像上での考察し

かできない。炭化物の反応における重要な型式は以下の通りである。

1) pH 4 の HCl 溶液中における $-1,000 \text{ mV}$ での炭化物の溶解。

2) pH 4 と pH 14 においてアニオンを変えた場合の溶解挙動の変化。

3) 電位の関数としての侵食形態の変化 (たとえば、pH 4 の硫酸中では低電位では地鉄と炭化物との界面が溶解する一方、高電位では炭化物が溶解する)。

4) 炭素と比較して鉄炭化物の反応性が高い。

pH 4 の HCl 中における $-1,000 \text{ mV}$ での鉄炭化物の溶解は炭化物が鉄とメタンあるいは鉄とメタノールに還元されるという考え方で理論的に説明されよう。この反応が起こる可能性は既述の Staicopolous の研究によって直接支持されているし、間接的にはボイラや過熱器の使用時におけるパイプ内面での脱炭現象、これは鉄炭化物が水素と反応してメタンを生成するために起こると主張されているが、によって支持されよう。図8aを注意深く調べると試片表面に黒い粒状の点が若干現われている。これらはおそらく炭化物が還元されるときに生成する鉄の粒子であろう。鉄は $-1,000 \text{ mV}$ では非酸化性の形で存在する場合だけ安定である。HCl 環境でのみ生ずる侵食は Cl^- がこの反応において仲介者あるいは触媒として作用することを示唆している。炭化物の溶解が四塩化炭素の形成によって強められるという可能性は合理的でないことがわかった。 CCl_4 の生成の自由エネルギーは小さい。したがって $\text{C} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CCl}_4 + 4\text{e}^-$ の反応の可逆電位は $E^\circ = +1.18$ と高くなっている。また塩化物の存在する pH 0 や pH 14 では侵食は認められなかった。卑な電位における塩化物の促進効果はまだ解明されないままになっている。

炭化物が熱力学的に不安定な領域において炭化物の溶解が起こらない現象の説明に対しては少なくとも次の四つの過程が考えられよう： 1) 炭化物はグラファイトと同じように溶解しないのかもしれない。2) 炭化物中の鉄が優先的に溶解して鉄表面の上に炭素を残存させるため溶解の進行を減退させるのかもしれない。3) 不溶性の生成物が溶解中に生成し、その後の侵食を抑制するのかもしれない。4) 溶解中に可溶性の生成物が生成し、それが表面に吸着し、それによって溶解の進行を抑制するのかもしれない。

最初の二つの過程は単純であり、単なる推測からは何ら成果が得られるとは期待できないので広く討議する必要はない。明らかに炭化物は多くの環境において安定ではない。したがって炭素の安定性を基にして、炭化物の挙動を予想しても必ずしも実験結果と一致しない。表面に炭素が形成される直接の証拠は本研究では観察されな

かった。しかし今回の実験技術の感度が炭化物の上に炭素が富化していることを識別するほど十分かどうかは確かではない。

第3の過程の例として炭酸鉄の生成を考察する。Lati-mer¹⁹⁾によって与えられている炭酸鉄の溶解度積は 2.11×10^{-11} である。2価の鉄イオン濃度の増大は低 pH のほうが好都合であるが、炭酸イオン濃度の増大は高 pH のほうが好都合である。炭酸イオン濃度は2価の鉄イオンより pH 依存性が高い。したがって比較的高い pH では FeCO_3 が沈殿し易くなる。Clerbois と Massart²⁶⁾ は炭酸イオンを含む pH 10 の溶液中における鉄の不動態化現象を考察している。彼らは FeCO_3 が沈殿し、これが Fe_2O_3 の不動態被膜の生成の中間体になると結論した。おそらくこのことが本研究における pH 10 で炭化物の溶解が起こらないことを説明しているといえよう。pH 10 での炭化物の安定性は図 20c の直線 18 の上方でも予想されている。

酸化あるいは還元された生成物が表面に吸着すると溶解挙動に影響を与える場合が多い。Heusler と Cart-edge²⁸⁾ は $0.5N \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中での鉄の腐食速度は溶液が一酸化炭素で飽和されると一桁減少することを見いだした。不活性ガスを液にバブルすることによってその効果はまた元に戻すことができた。したがって、その効果は吸着によるものである。Trabanelli ら²⁹⁾ は同じように、 $1N \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中における鉄の腐食速度が一酸化炭素を80分間液中にバブルさせた後、一桁減退することを見いだしている。したがって他の物質種の吸着が溶解速度に影響すると考えるのが合理的である。

鉄炭化物の溶解性の増大は鉄が保護される状況とある程度対応している。たとえば鉄が溶解すると考えられる pH 14 の -860mV においては塩素イオンや硫酸イオンが存在すると、鉄の腐食を抑制し炭化物が急速に溶解する。

炭素の反応性と鉄炭化物の反応性の比較から、一般に両者が熱力学的に類似しているにもかかわらず (図 19 と図 20)、速度過程が著しく異なっていることが示唆される。鉄原子 1 個当りのセメンタイトの容積は鉄元素の容積と比較して数%しか大きくならない。この増加した数%の中に炭素原子の価電子を含む結合の増加分が存在することになる。またセメンタイトの格子は歪んでいる。このようにしてセメンタイトはそのエネルギーが高いためにその反応性が大きくなっていると言える。炭素は炭化物中の鉄を不動態化することができないのでセメンタイトが反応性に富んでいるということも言える。このようにして炭化物は急速に侵食され、鉄が溶液中に溶けて、炭素が無定形の粉体として残存することになる。腐食しつつある鋼の表面に粉状の炭素の存在が観察されてお

り、以上の説明の正しいことを支持している。詳細に理解するには速度過程を直接決定する必要がある。

界面侵食

炭化物とフェライト界面の加速された侵食はこれまでの侵食とは分離すべき特殊な現象であるように思われる。この侵食は特殊な場合にしか起こらない。すなわち pH 4 の H_2SO_4 溶液中では -500mV で界面侵食が起こるが -215mV ないし $+800\text{mV}$ ではこの界面侵食は生じない (図 6 省略)。また界面侵食が観察されるときには他の部分での優先的な侵食を示す食孔が薄片中に観察される (図 7c と図 7d)。食孔は界面侵食を示す試料にしか認められない。Foroulis と Uhlig³¹⁾ は純鉄、鉄-炭素合金、鉄-窒素合金の冷間加工の影響を調べた。彼らは転位やサブストラクチャーの存在が純鉄の腐食速度を増大させないと結論した。しかしこれらの欠陥への炭素の偏析 (たとえば Cottrell 雰囲気) は表面により有効なカソードサイトを増すことによって腐食速度に影響を与える。ここでの観察結果は彼らの結論を支持している。フェライトと炭化物の間の境界でコヒーレンシーのない境界はいずれの環境においても侵食されない。このように境界や転位は元来反応性がない。むしろこの界面領域や転位における微量元素 (Si, Mn, P, S) の再分布が、特殊な場合においてこの部分の反応性の増大にあずかることになる。Aust, Armijo と Westbrook³²⁾ は鋭敏化していないオーステナイトの 304 ステンレス鋼の粒界腐食を粒界における元素の偏析によるとしている。これまでの研究⁷⁾ によると Mn と Si の効果は通常存在量の場合や偏析がかなりの量あっても軽微であるように思われる。このいずれの元素も鉄に有害な効果を与える。P 量を 0.05% から 0.15% に増すと $0.1N \text{ HCl}$ (pH 1) 中において腐食速度が 3 倍になる。0.02~0.08% の範囲にある S は P の効果の 1/4 程度しか持たない。P や S の有害な効果は $0.1N \text{ H}_2\text{SO}_4$ 、5% HCl または 5% H_2SO_4 、4% NaCl (pH 1 と pH 2) と $0.1M$ のクエン酸 (pH 2) においても観察された。S は水素還元に対する分極を減少させることによって溶解速度を増加させ、P はカソード分極とアノード分極の両方を減少させるがその程度は後者の方が少ない。鉄の孔食が起こる傾向は S の偏析が原因である。したがって本実験における薄片の界面侵食は P, S の偏析に帰せられる。析出時に炭化物から排出されたこれらの元素はバルクの地鉄よりも界面の方が濃度が高い。酸素拡散支配の過程 (通気した溶液中においてしばしば認められるもの) では元素の偏析や他の不均質要因のような構造上の効果は混合支配下の過程ほど大きくない。したがってこの種の侵食は特殊な場合にのみ起こる。炭化物が完全に溶解した場合には、界面侵食が起こっている可能性があるが、観察できなかったので

はないかという疑いが残る。

結 論

フェライトと鉄炭化物の挙動は電位, pH によって著しく変化することがわかった。この挙動は電位, pH, 存在するアニオンの関数として変化することが示されている。ここで観察した挙動を熱力学的な考察, これまでに知られている鉄の挙動に及ぼす環境の影響, および生成した錯化合物の影響という観点から説明を試みた。

ある環境で観察された界面の優先侵食はこの部分に微量元素が偏析することに起因すると思われる。P と S は溶解を促進することが知られている。

pH 4 の HCl 溶液中で $-1,000$ mV において図 20 の予測と一致しているけれども炭化物が溶解することは予期しないものであった。

4340 の高張力鋼に見いだされた複合炭化物はセメントタイトと同一の侵食形態を示している。

溶解過程の酸化および還元生成物についての知識はこれらの挙動を合理的に説明するのに大いに役立つであろう。これは現在, 研究中である。

謝 辞

著者らは空軍材料研究所の Dr. C. T. Lynch と Dr. H. Kirkpatrick の激励と支援に感謝する。この研究はその研究所によって管理されている規約 F 33615-95-C 1258 からの財政的援助を受けたものである。著者らは 1045 の鋼を提供してくれた海軍研究所の Dr. B. F. Brown に感謝する。また Newcastle Upon Tyne 大学の R. N. Parkins および Martin Company の J. A. S. Greene と有益な討論の行なわれたことを感謝する。J. Payer の研究は National Steel Corporation の奨学金によって支援されたものである。

引 用 文 献

1. T. P. Hoar and R. D. Holiday, *J. Appl. Chem.*, **3**, 502 (1953).
2. H. H. Uhlig, *Relation of Properties to Microstructure*, ASM, 1953.
3. N. D. Tomashov, *Theory of Corrosion and Protection of Metals*,

MacMillan Co., New York, 1966.

4. T. P. Hoar and D. Havenhand, *J. Iron Steel Inst.*, **133**, 239 (1936).
5. Z. A. Foroulis, *Corr. Sci.*, **5**, 39 (1965).
6. R. W. Manuel, *Corrosion*, **3**, No. 10 (1947).
7. H. J. Cleary and N. D. Greene, *Corr. Sci.*, **7**, 821 (1967).
8. M. Henthorne and R. N. Parkins, *Br. Corr. Jnl.*, **2**, 186 (1967).
9. U. R. Evans, *The Corrosion and Oxidation of Metals*, Edward Arnold Ltd., 1960, (384).
10. L. N. Van Vlack, *Elements of Materials Science*, Addison-Wesley Publ. Co., 2nd ed., 1964, pp. 344.
11. Marcel Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria*, Pergamon Press, New York, 1966.
12. R. D. Schoone and E. A. Fischione, *Review Sci. Instr.*, **37**, No. 10 (1966).
13. W. M. Latimer, *Oxidation Potentials*, Prentice-Hall, Second Edition, N. J., 1952.
14. C. W. Melton, C. M. Schwartz, and D. L. Kieffer, *Advances in Techniques in Electron Metallography*, ASTM Special Technical Publication No. 339, 1963.
15. P. Klinger and W. Koch, *Beitrage Zur Metallkundlichen Analyse*, Dusseldorf, Verlag Stahleisen, 1949.
16. W. Koch and H. Sundermann, *J. Iron Steel Inst.*, **190**, 373 (1958).
17. R. W. Gurry, J. Christakos, C. D. Stricker, *Trans. ASM*, **50**, preprint No. 4 (1957).
18. D. N. Staicopolous, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, No. 11 (1963).
19. J. A. S. Green and R. N. Parkins, *Corrosion*, **24**, No. 3 (1968).
20. R. Stickler and A. Vincier, *Corr. Sci.*, **3**, 1 (1963).
21. H. H. Uhlig and E. W. Cook, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **116**, No. 2 (1969).
22. M. J. Pryor and M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, **98**, No. 7 (1951).
23. R. N. Parkins, *Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*, National Association of Corrosion Engineers, 1969, p. 361.
24. V. P. Sidorov and A. V. Ryabchenikov, *Metallovedenie i Obrabotka Metallov*, **25**, (1958) June.
25. H. A. Dom' an, Private Communication.
26. F. Clerbois and J. Massart, *Corr. Sci.*, **2**, 1 (1962).
27. F. Clerbois, *Corr. Sci.*, **2**, 119 (1962).
28. K. E. Heusler and G. H. Cartledge, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, No. 8 (1961).
29. G. Trabanelli, F. Zucchi, and G. D. Zucchini, *Corrosion-Treatment-Protection Finition*, **16**, No. 7 (1968).
30. *Theory of Alloy Phases*, ASM, 1956, p. 236.
31. Z. A. Foroulis and H. H. Uhlig, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, No. 5 (1964).
32. K. T. Aust, J. S. Armijo, and J. H. Westbrook, *Trans. ASM*, **59**, 544 (1966).
33. F. A. Foroulis and H. H. Uhlig, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, No. 12 (1965).
34. H. Endo, *Sci. Reports*, Tohoku Imp. Univ., Series I, **17**, 1245 (1928).
35. M. Stern, *J. Electrochem. Soc.*, **102**, No. 12 (1955).
36. M. Prazak and K. Barton, *Corr. Sci.*, **5**, 377 (1965).