局部腐食の可能性の予測

鈴木 紹 夫*

局部腐食の定量的予測はコロージョン・セミナーにおいても多くの参加者の関心を呼んでいて、毎回何らかの形でテーマに取上げられている。今回は孔食、すきま腐食などの可能性の予測をとりあげ、これに必要な情報およびそれらの使い方を考えてみたい。

孔食の発生と成長

自由表面からの孔食の発生は、鋼種と環境条件で一義的に求まる孔食発生電位 (V_c)¹⁾ と鋼の自然腐食電位で決まると考えてよい。 V_c は問題とする系を再現する実験室試験において定電位法で求めることができる。一方、自然腐食電位は不動態にある鋼表面での酸化還元系の挙動で決まる。

このような考え方は孔食、すきま腐食の成長についても云える。すなわちこれらの成長限界電位²⁾ を実験室的に求めれば、同様の比較で成長の可能性についても予測できる。

〈問題 1〉

海水中における不動態ステンレス鋼の自然腐食電位が溶存酸素濃度によってどのように変化するかを計算し、孔食の発生および成長を防止できる酸素濃度レベルを推定せよ。ただし不動態ステンレス鋼上における O_2 還元反応の $i_{O_2}^0 = 10^{-10}$ A/cm², $\beta_c = 0.12$ V/decade, 溶存 O_2 の $D = 1.0 \times 10^{-5}$ cm²/sec, 拡散層の厚さ $\delta = 0.05$ cm, 鋼の不動態保持電流 $i_p = 10^{-6}$ A/cm² とする。なお 1 気圧の大気に接する海水中の溶存 O_2 濃度は 8 ppm ($P_{O_2} = 1/5$ atm), 海水の pH=8 とする。

〈解答 1〉

O_2 還元反応 $O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$ の可逆平衡電位

$$E = 1.23 + 0.015 \log P_{O_2} - 0.059 \text{ pH (SHE)}$$

$$= 0.52 + 0.015 \log P_{O_2} \text{ (SCE)}$$

これにより平衡電位の O_2 分圧による変化を計算できる。一方、 O_2 還元の拡散限界電流密度

$$i_L = \frac{nFD[O_2]}{\delta} \text{ (A/cm}^2\text{)}$$

溶存 O_2 濃度 8 ppm (1/5 atm) のとき

$$[O_2] = 8 \text{ (mg/l)} = (1/32) \times 10^{-3} \times 8 \text{ (g-mol/l)}$$

$$= 0.25 \times 10^{-6} \text{ (g-mol/cm}^3\text{)}$$

$$n = 4 \text{ g-eq/g-mol}$$

$$F = 96500 \text{ A} \cdot \text{sec/g-eq}$$

$$\therefore i_L = \frac{4 \times 96500 \times 1.0 \times 10^{-5} \times 0.25 \times 10^{-6}}{0.05}$$

$$= 20 \times 10^{-8} \text{ (A/cm}^2\text{)}$$

溶存 O_2 濃度を変えて計算し、限界電流の O_2 濃度による変化を得る。これらの結果より表 1 が得られ、これをもとに本系の分極曲線を描くと図 1 のようになる。すなわちこの系の自然腐食電位は溶存 O_2 濃度 0.5 ppm 程度までは 0V (SCE) 付近にあり、0.25 ppm 以下になってはじめて水素電位に低下することがわかる。

表 1 平衡電位および限界電流の溶存 O_2 濃度による変化

O_2 分圧 (atm)	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{100}$
溶存 O_2 濃度 (ppm)	8	4	2	1	0.5	0.25
平衡電位 (V, SCE)	0.510	0.505	0.500	0.495	0.490	0.485
限界電流 (A/cm ²)	20×10^{-8}	10×10^{-8}	5×10^{-8}	2.5×10^{-8}	1.3×10^{-8}	0.63×10^{-8}

図 1 O_2 還元の分極曲線

一方、海水に近い条件での孔食電位は 304 で 0.1 V (SCE) 付近³⁾, 成長限界電位は 316 で -0.2 V (SCE) 付近²⁾ にあり、これらのいずれもが不可能になる安全な電位は溶存 O_2 濃度 0.25 ppm 以下で得られることがわかる。

すきま腐食の発生

不動態にある鋼表面にすきまが形成されると不動態溶解により溶出した金属イオンがすきま内に蓄積し、その

* 〒210 川崎市川崎区鈴木町 1-1 味の素株式会社中央研究所

加水分解により pH を低下させると同時に、沖合より Cl^- が泳動してきて低 pH 高濃度塩化物が形成される。この液性変化がある限界を越えると不動態を保てなくなり、すきま腐食が発生する。今、このときの溶解の開始を Depassivation と考えて話を進める。すなわちすきま腐食の発生は、すきま内の溶液の pH が低下し、不動態皮膜が溶解する pH に達したときにおこると考える⁴⁾。

〈問題 2〉

海水に浸漬されている SUS 304 の表面に非金属の付着物により幅 10μ のすきまが形成されたとき、このすきま内の溶存 O_2 が無くなるまでに要する時間を求めよ。ただしすきま内は十分に狭いので外部から新たな O_2 の補給はないとする。その他の条件は問題 1 と同様とする。

〈解答 2〉

単位面積 (1 cm^2) のすきまを考える。すきまの体積 = $10 \times 10^{-4} \times 1 = 10^{-3} (\text{cm}^3)$ 。ここに含まれる O_2 の量は濃度 8 ppm なので $8 \times 10^{-6} \times 10^{-3} = 8 \times 10^{-9} (\text{g})$ 。 O_2 還元反応 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ なので、 O_2 の 1 g-eq = $32/4 = 8 (\text{g})$ したがってすきま内の O_2 を還元するに要する電気量は

$$\frac{8 \times 10^{-9} \times 96500}{8} = 9.65 \times 10^{-5} (\text{A} \cdot \text{sec})$$

単位面積 1 cm^2 当りの O_2 還元の電流は鋼の不動態保持電流に等しいので $10^{-6} (\text{A})$ になる。したがってすきま内の O_2 を還元しつくす時間は

$$\frac{9.65 \times 10^{-5}}{10^{-6}} (\text{sec}) = 1.61 (\text{min})$$

すなわちすきま内の O_2 が消費され O_2 濃淡電池が形成されるのは非常に速い。

〈問題 3〉

このすきま内で鋼の不動態皮膜が溶解して活性化するまでの時間を Depassivation pH の関数として求め pH 2~1 の範囲で図示せよ。ただし溶出した金属イオンは全量すきま内に蓄積する、加水分解は次式にしたがい⁵⁾、ここで生成する沈殿は濃厚 Cl^- が共存するため不動態皮膜になり得ないものとする。

なお SUS 304 の組成を 18Cr-8Ni-74Fe とする。

〈解答 3〉

熱力学データより pH 低下に寄与するのは Cr^{3+} のみとみなせる。単位面積当りの不動態保持電流 $10^{-6} (\text{A})$ のうち $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$ により分担される電流は

$$10^{-6} \times \frac{18 \times 3}{18 \times 3 + 8 \times 2 + 74 \times 2} = 2.48 \times 10^{-7} (\text{A})$$

一方、Depassivation pH に達するまでの時間 $t (\text{hr})$ とすると、これまでの溶出 Cr^{3+} 量は

$$\frac{2.48 \times 10^{-7}}{96500} \times 3600 t (\text{g-eq})$$

すきまの体積 10^{-3} cm^3 なので $[\text{Cr}^{3+}]$ 濃度は

$$[\text{Cr}^{3+}] = \frac{2.48 \times 10^{-7} \times 3600 t}{96500} \times \frac{10^3}{10^{-3}} (\text{g-eq/l})$$

$$\therefore \text{pH} = 1.53 - (1/3) \log [\text{Cr}^{3+}] = 2.21 - (1/3) \log t$$

$$\therefore \log t = 6.62 - 3 \text{ pH} (\text{hr})$$

この結果より図 2 が得られる。

図 2 Depassivation pH とすきま腐食開始時間の関係

すなわち、すきま内の pH が 2 になるとすきま腐食が開始するとき、すなわち Depassivation pH=2 ではそれまでに要する時間は 4.17 hr となるが、pH=1 まで耐食性を保てればこれが 4170 hr (174 day) まで延びる。

このように鋼の Depassivation pH は耐すきま腐食性に対して重要な因子となることが理解できる。

文 献

- 1) H. P. Leckie & H. H. Uhlig: *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1262 (1966).
- 2) T. Suzuki & Y. Kitamura: *Corrosion*, **28**, 1 (1972).
- 3) E. H. Phelps, R. T. Jones, & H. P. Leckie: *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 213C (1969).
- 4) J. L. Crolet & J. M. Defranoux: *Corr. Sci.*, **13**, 575 (1973).
- 5) M. Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, Oxford, (1966).