交流法腐食モニターの局部腐食への適用*

水 流 徹**, 前 田 龍**, 春 山 志 郎**

**東京工業大学工学部

Application of A-C Corrosion Monitor to Localized Corrosion*

Tooru Tsuru**, Ryu Maeda** and Shiro Haruyama**

**Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology

The localized corrosion of type 304 stainless steel was investigated using the a-c automatic corrosion monitor devised recently in our laboratory, with special interest to detect the initiation of localized corrosion. The a-c corrosion monitor permits to record the time-course of the net corrosion rate of specimen. The corrosion rate of the stainless steel in NaCl solution was relatively low at initial period but, after certain incubation time, it increased rapidly by more than forty times indicating a pit propagation. It was also noticed that higher the corrosion rate during the incubation time, shorter the incubation time. A similar incubation time was also observed on crevice corrosion of the specimen with an artificial crevice. The rate of crevice corrosion of type 316 stainless steel was less than that of type 304 and 304-L, while the rates also depended on the ratio of anode/cathode area.

Since the net corrosion rates measured by the a-c corrosion monitor were well consistent with those estimated from the weight loss of the specimen, it is found that the corrosion monitor can be used to monitor not only general corrosion but also localized corrosion.

1. 緒 言

孔食、隙間腐食などの局部腐食は、全面腐食速度の小さいステンレス鋼では特に重要な問題であり、その機構について多くの研究がなされてきた¹⁾。しかしながら、それらの研究のほとんどが、目視観察による局部腐食発生時間の推定あるいはアノード分極による加速試験であり、腐食減量あるいはアノード分極電流から腐食速度を求めている。また、自然腐食またはそれに近い条件での局部腐食発生前後の腐食速度の経時変化はあまり測定された例がなく、多数の試片を用いた腐食減量の時間変化から、個々の試料による局部腐食発生の難易、腐食速度の相違など大まかな傾向を知る程度であった。

著者らは、先に開発した交流法腐食モニター²⁾により、種々の腐食環境と金属の組合せで均一腐食が起っている場合の腐食速度の経時変化を測定し、報告した。さらにこのモニターは腐食系の全腐食速度を測定している

ことから、局部腐食が起っている場合についても、系全体の腐食速度として測定可能であると考えられる。

本報では、常温、食塩水中における SUS 304 ステンレス鋼を主としてオーステナイト系ステンレス鋼の孔食および隙間腐食について、腐食モニターによる測定結果を述べ、このモニターの局部腐食への適用性について検討する。

2. 局部腐食系の交流インピーダンス

局部腐食の起っている試料の分極曲線を図 1 に模式的に示す。以下では、電流はすべて電流密度とし、試料面のうち腐食（溶解反応）が起っている部分を A、残りの腐食がほとんど起っていない部分を B と呼ぶことにする。また、局部腐食では、極めて不均一な電流線分布が存在するはずであるが、その場合についての一般的な解析は不可能なので、以下の議論では局部腐食を二つの均一系の混成として取扱うことにする。

局部腐食が発生する以前には試料全体が不動態化しており、アノード電流 i_p は不動態保持電流と呼ばれ、腐食電流と等しく極めて小さな値である。またその時の腐食電位は E'_{cor} となる。

次に局部腐食が発生し、進行している場合について考

* 腐食防食協会 '79 春期学術講演大会（東京）で発表「交流インピーダンスによる腐食モニター（第 3 報）」（Corrosion Monitor Based on Impedance Method (Part 3)）

** 〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1 (2-12-1, Ookayama, Meguroku, Tokyo 152, Japan)

Fig. 1. Schematic polarization curve of localized corrosion.

えると、この場合でも試料面積の大部分を占めるB部分是不動態化しており、その部分のアノード電流は i_p であらわされる。一方、溶解がおこっているA部分では、かなり大きなアノード溶解電流 i_{1oc} が流れる。 i_{1oc} の電流～電位曲線は松島ら³⁾が行ったようにA部分の環境を模式化すれば実測可能であるが、この分極曲線における電位はA部分の近傍の溶液を基準に測定したものである。局部腐食では、A部分と溶液 bulk またはB部分との間の物質移動が制限された状態で、しかもA部分で流れる電流が大きいことから、A部分とB部分の溶液内部で大きな電圧降下 (ohmic drop) がおこる。

A～B 間の溶液抵抗はその幾何学的形状のみでは決らない複雑な因子であるが、ここではそれらすべてを含む因子として単純に R_{1oc} で代表させる。電圧降下 $i_{1oc} \cdot R_{1oc}$ を考慮に入れて、溶液 bulk (またはB部分) の電位を基準としてA部分の電流～電位曲線は図1の i'_{1oc} であらわされる。試料全体の平均のアノード電流 i_2 はAとBの面積比を考慮して i_p と i'_{1oc} の和をとればよい。このようにして求め i_2 と i_1 が等しくなる電位が、溶液 bulk を基準とした時の腐食電位 E_{cor} で、試料の電位 (B部分の電位) は局部腐食の発生により、 E'_{cor} からカソード方向へ移ることになる。このような電位変化は吉井、久松の化学孔食の実験⁴⁾で報告されているが、このときA部分の溶液を基準としたこの部分の電位は E'_{1oc} となっているはずである。

ここで E_{cor} における腐食反応抵抗 R_o を求める。簡単のために (i) 不動態皮膜保持電流 i_p は無視でき、(ii) i_1, i_{1oc} ともに電荷移動が支配し、(iii) それぞれの逆反応は無視できるものとする。

カソード、アノード電流は

$$i_1 = -i_1^0 \exp \{ (1 - \alpha_1) n_1 F \eta_1 / RT \} \quad (1)$$

$$i_{1oc} = i_{1oc}^0 \exp \{ \alpha_2 n_2 F (\eta_2 - i_{1oc} \cdot R_{1oc}) / RT \} \quad (2)$$

であらわされる。ここで、 η_1, η_2 はそれぞれの反応の平

衡電位 E_1^0, E_{1oc}^0 から腐食電位 E'_{cor} までの過電圧であり*)、アノード反応では $i_{1oc} \cdot R_{1oc}$ だけ実質的過電圧が低下する。

前報と同様にして腐食反応抵抗 R_o を求めると (A-10) 式より

$$R_o = \frac{1}{i_{cor}} \left\{ \frac{1 + \alpha_2 n_2 \phi i_{1oc} \cdot R_{1oc}}{m \phi + (1 - \alpha_1) \alpha_2 n_1 n_2 \phi^2 i_{1oc} \cdot R_{1oc}} \right\} \quad (3)$$

A-B 間の電圧降下が小さい、即ち $i_{1oc} \cdot R_{1oc} \ll 1 / \alpha_2 n_2 \phi$ のとき

$$R_o = 1 / m \phi i_{cor} = K / i_{cor} \quad (4)$$

となり、通常の腐食系と同様に計算できる⁵⁾。また、(3)、(4) 式より、腐食系内の局部電池間に電圧降下 $i_{1oc} \cdot R_{1oc}$ がある場合は、通常の腐食系よりも大きな腐食反応抵抗となることがわかる。

一方、この電圧降下は、松島ら³⁾、足立ら⁶⁾の隙間腐食の例では 0.1～0.4 V、久松ら⁷⁾、Rosenfeld ら⁸⁾の孔食の例では 0.15～0.12 V と報告されている。 $\alpha_1 = \alpha_2 = 0.5$ 、 $n_1 = 4$ 、 $n_2 = 2$ で電圧降下が 0.1 V～0.5 V であると仮定して、測定された R_o より (4) 式により i_{cor} を求めると、(3) 式によった場合の 0.73～0.69 倍とやや小さな値が得られる。

以上の結果は、孔食や隙間腐食のように、アノード過電圧に大きな抵抗分極が含まれている場合であっても、それとカップルするカソード反応の過電圧が試料表面の電位により制御できる場合には、ある程度の誤差を許容すれば交流インピーダンス法、分極抵抗法による腐食速度の測定・解析が可能であることを示している。

一方、局部腐食のおこっているA部分近傍において十分なカソード反応がおこり、A部分のみの局所的な局部電池で腐食反応が進行する場合には、その部分の電位を試料表面のB部分の電位と反応ではほとんど制御できないために、試料表面の電位を変えて測定する通常の方法では腐食速度を推定することはできない。応力腐食割れにおける割れ内部の active-passive cell はその例である。

3. 実験方法

3.1 孔食実験

試料 厚さ 0.5 mm の市販ステンレス鋼板 (SUS 304) を短柵状に切出し、エメリー紙 600 番まで研磨後リード線を半田付けし、超音波洗浄と脱脂を行った後 2～3 cm² の電極面を残してシリコン・ゴム系接着剤により被覆した。一部の試料については接着剤の乾燥後再びエメリー紙 600 番で研磨、アセトン脱脂、超音波洗浄

*) η_1 は図1に示すように、カソード方向の過電圧を正にとっているため ($\eta_1 = E_1^0 - E_{cor}$)、(1) 式の指数項の符号が通常と逆になっている。

を行った。その後、30% HNO_3 中で 50°C 、3 min の不働態化処理をし⁹⁾、水洗、乾燥後デシケートに保存した。

溶 液 種々の濃度の NaCl 溶液に酸化剤としてフェリシアン化カリウム ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) を添加した。溶液はすべて特級試薬と2回蒸留水を用いた。

実験手順 200 ml の円筒容器に 120~150 ml の溶液を入れ、ほぼ同一電極面積の2枚の試料を一組として溶液に浸漬した。容器は恒温槽により $25 \pm 1^\circ\text{C}$ に保ち、2~200 時間の浸漬、モニターによる測定を行った。モニターによる測定値との比較のために、浸漬前後の重量測定により腐食減量を求めた。

3.2 隙間腐食実験

試 料 厚さ 2 mm の市販ステンレス鋼板 (SUS 304, 304L, 316) で、図2に示す形状に仕上げた後、試料表面が平坦となるまでエメリー紙 600 番まで研磨した。リード線を半田付け後、その部分をシリコンゴム系充填接着剤で絶縁被覆し、アセトンで脱脂、超音波洗浄した。

Fig. 2. Specimen for an artificial crevice corrosion test.

溶 液 5% NaCl 溶液に酸化剤として種々の濃度の H_2O_2 水溶液を添加した。

実験手順 隙間のモデルとして図2に示すように紙を使用した。中心部を $1 \times 1 \text{ cm}^2$ くり抜いた沓紙 (東洋濾紙, No. 2) をはさみ、アクリル樹脂製ボルト、ナットにより溶液中で固定した。沓紙による隙間の間隔は平均 0.035 mm であった。また、隙間を形成する部分 (アノード部) と残りの部分 (カソード部) の面積比の異なる試料についても実験した。溶液量 0.5~1 l に試料1組の割合で、1~5 組の試料を同一の容器に入れ測定した。反応の進行に伴い H_2O_2 が消費されるため毎日または1日おきに溶液のほぼ全量を交換した。測定時間は 22~

192 時間で、実験後の試料は表面についた水滴を軽く拭いた後、隙間内の溶液の pH を pH 試験紙 (東洋濾紙: 万能 pH 試験紙) により測定し、モニターの結果との比較のために腐食減量をすべての試料について求めた。

また、本報でのモニターによる腐食速度は、後に述べるように、(4) 式における比例定数 K の値にすべてのデータを包括するものとして $K=0.0209 \text{ V}$ を用い、腐食電流密度または年間侵食度 (mmpy) で表わした。なお、孔食実験では試料全表面積に対して、隙間腐食実験ではアノード部分の面積に対して示してある。

4. 結果と考察

4.1 孔食の誘導期間

図3は 0.05 N および 0.1 N- NaCl に酸化剤として、0.1 N- $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ を添加した溶液中での SUS 304 鋼の腐食速度の経時変化を示したものである。腐食速度は極めて小さく、その変動もほとんどないことから、試料はほぼ完全に不働態化していることがわかる。

孔食が発生した場合はどうかであろうか。図4は、

Fig. 3. Change in corrosion rate of SUS 304 stainless steel in $\text{NaCl} + 0.1 \text{ N-K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. No pit observed. $\circ$, $\triangle$; 0.1 N- NaCl , $\bullet$, $\blacktriangle$; 0.05 N- NaCl .

Fig. 4. Change in corrosion rate of SUS 304 in 0.25 N- $\text{NaCl} + 0.1 \text{ N-K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Incubation time for pitting was clearly seen ($\bullet$).

Fig. 5. Incubation time for pitting corrosion of SUS 304 in 0.25 N-NaCl+0.1 N- $K_3Fe(CN)_6$.

0.25 N-NaCl 中において、○印は孔食が発生し、他は発生しなかった場合である。測定される腐食速度が孔食により 40 倍以上増加しているのがわかる。また、図 5 は同じ NaCl 濃度の溶液中で孔食誘導期間が異なっている例を示した。材質、前処理および溶液が全く同一の条件であるにもかかわらず、図 4 と 5 にみるように、180 時間以内では孔食が発生しない試料もあり、浸漬後 10~20 分以内に孔食が発生する試料もある。これは、実験条件をより厳密に同一にする必要性とともに、柴田ら¹⁰⁾も指摘しているデータの統計的処理、確率論的考え方が必要であることを示している。

図 4 と 5 において興味深いことは、孔食誘導期間が短い試料ほど、その期間の腐食速度が大きいことである。これは、不働態皮膜の破壊された個所がすべて食孔として成長するのではなく、皮膜の破壊されやすい個所（活性点）は常に破壊と補修（再不働態化）を繰り返しており、そのうちの 1 個または数個が食孔として成長する。それ故、活性点の多い試料は皮膜の破壊する割合が多く、誘導期間中の腐食速度も大きく、また、食孔として成長可能な皮膜破壊の起る確率が高くなるため誘導期間が短くなると考えられる。

4.2 孔食の進行中における腐食速度の経時変化

孔食が発生した後の腐食速度の経時変化の例を図 6 に示す。図の試料で、孔食は浸漬後すぐに発生し、時間とともに腐食速度は大きく変動している。このような変動は、孔食の進行過程が 1 個または数個の食孔の単調な成長だけでなく、食孔の成長と再不働態化そして他の食孔の発生と成長または再不働態化した食孔の活性化などが組合わされた過程であることがわかる。このような食孔の再不働態化・活性化または新たな食孔の発生・成長の経過は、吉井と久松⁴⁾により観察されているが、このモニターにより腐食速度の変化として測定できることがわかる。

本実験では食孔の個数やその形態の制御はできなかったが、今後種々の酸化剤および Cl^- イオン濃度を変える

Fig. 6. Pitting corrosion rate of SUS 304 in 0.1 N-NaCl+0.1 N- $K_3Fe(CN)_6$. After the initiation of pits.

ことにより、孔食の発生、成長過程を追跡できるものと思われる。

4.3 隙間腐食における腐食速度の経時変化

隙間の形状の効果を知るために、2 枚の試料間をテフロン製ワッシャにより浮かせ、0.03 mm の隙間を持つ試料対についてまず実験した。溶液は 5% NaCl に酸化剤として 0.01% H_2O_2 を添加したものと溶存酸素濃度を増すために溶液に空気を吹き込み続けたものである。この実験では、160 時間の実験中にモニターによる腐食速度の測定値はゆるやかに減少を続けた。また、実験終了時の観察では、隙間部分に腐食の形跡はみられず、隙間内の溶液の pH も 5~6 と実験前とほとんど変わっていなかった。それ故、上記の隙間モデルでは、隙間内の環境が隙間部分の金属（不働態）を活性化するまでに変化していない、即ち、隙間内外の物質移動の制限が緩やかすぎることを示している¹¹⁾。以下の実験では、前述の汚紙により隙間の形成と物質移動の制限を行い、カソード反応を確実に保証するために、酸化剤として H_2O_2 を添加した。

図 7 は、SUS 304 鋼を試料とし 0.1% H_2O_2 を添加したときの腐食速度の経時変化を示したものである。初期の腐食速度はやや小さいが、約 25 時間で増加しはじめ 3~4 倍の腐食速度となる。この時間は隙間腐食の誘導期間と考えることができるだろう。即ち、実験開始時に不働態化していた隙間を形成する面が、隙間内の溶液組成の変化¹²⁾により活性化し、継続的なアノード溶解を起すまでの時間であり、隙間内外への物質移動速度、試料の活性化に必要な電位 (depasivation potential), pH, Cl^- 濃度、および隙間内のアノード反応を支える外部のカソード反応の大きさなどに依存する。それらの複雑な因子のために、この誘導期間がすべての実験でみられたわけではなく、浸漬後 1~2 時間以内に隙間腐食が発生し、明瞭な誘導期間が認められないものもあった。特に

Fig. 7. Crevice corrosion rate of SUS 304 in 5% NaCl+0.1% H_2O_2 showing incubation time.

Fig. 8. Crevice corrosion rates of SUS 304 (○), 304-L (●) and 316 (Δ) in 5% NaCl+0.3% H_2O_2 . Arrows indicate renewal of solution.

酸化剤濃度が高い場合やカソード面積をアノード部より大きくした場合にはそのような例が多く、汙紙による隙間内の物質移動抵抗の再現性にもやや問題があると思われる。なお、図7は他の同条件における測定値よりも腐食速度が全体に大きくなっているが、誘導期間が明瞭に出ている例として示した。

図8は、カソードとアノードの面積比が3:1で、酸化剤として0.3% H_2O_2 を添加した場合のSUS 304, 304-L, および316鋼の腐食速度の経時変化を示したもので、図中の矢印は溶液の更新を示している。304-L, 316鋼ともに浸漬数時間で腐食速度が増加しているが、304鋼では最初の測定点（この実験例では浸漬後45分）での腐食速度がすでに大きくなっている。その後腐食速度は減少するが、溶液を更新し酸化剤濃度が増加すると腐食速度は一時的に増加する。これは、一度隙間腐食が起るとその速度と反応の持続には、カソード反応が極めて重要であることを示している。

Table 1. Crevice corrosion rates of stainless steel in 5% NaCl+0.3% H_2O_2 solution.

	(μA/cm ²)		
$S_a:S_c$	SUS 304	SUS 304L	SUS 316
1:2	20.0	25.8	14.9
1:3	28.4	32.3	18.8
1:4	39.2	46.9	35.2

表1は前記のステンレス鋼で、カソードとアノードの面積比を変え、141時間浸漬したときの平均の腐食速度を示した。カソード面積比が増加するにつれて腐食速度は増加するが、鋼種による差は少なく、304と304-L鋼ではほとんど同程度、316鋼はその半分の腐食速度であることがわかる。

4.4 隙間内部の変化

図9は実験終了後の隙間内部を示したもので、右側の試片には汙紙が付着したままである。腐食は中心部からほぼ均一に起っているのがわかる。pH試験紙による測定では、隙間内はpH 2~3で、試料、隙間内の場所あるいは実験条件による差は見出せなかった。また、汙紙の中心部付近は淡い青緑色をしており、この部分の鉄イオン濃度が高いことを示し、周辺部には茶褐色の鉄水酸化物の沈殿が大量に付着している。

以上の観察結果は、よく知られている隙間腐食のモデル^{11,12)}、隙間内部の鉄イオンの増加とそれに伴う Cl^- イオンの濃縮および金属塩の加水分解による隙間内pHの低下、と定性的によく一致する。

Fig. 9. Inside of artificial crevice after the test for 192 h.

4.5 腐食モニターによる局部腐食の評価

腐食速度のモニタリング、特に局部腐食を対象とした場合には、局部腐食が発生したかどうか、発生場所の同定、前駆現象があるかなどの問題が重要であり、さらに実験室レベルでは測定された腐食速度は正しいか、全面腐食との分離は可能かなどが問題となるだろう。

このモニターでは、孔食についてはかなり明瞭にその発生を検知できた。隙間腐食についてはその誘導期間が短い場合にはやや不明瞭であるが、現実には隙間を形成

Fig. 10. Relationship of the localized corrosion rates measured by the monitor and weight loss.

させていない他の試料との対比などから、その発生を検知できるものと思われる。発生場所については現在まで適切な方法は開発されていないが、局部腐食発生の可能性のある場所を選んでプローブ電極をいくつか設置すればよいだろう。また、鈴木ら¹⁴⁾が電位測定から局部腐食の可能性を予測しているように、電位測定のデータと併用すれば局部腐食の前駆現象の把握または予測が可能になると考えられる。

モニターによる測定値と腐食減量を局部腐食（孔食と隙間腐食）について比較したのが図 10 である。腐食速度は、孔食では試料表面積あたりの、隙間腐食ではアノード部分の平均電流密度とした。前報²⁾の均一腐食に比べてややばらつきが大きくなっているが、極めてよい相関を示しており、局部腐食についてもこのモニターにより腐食速度を測定できることがわかる。

図 10 に示した回帰直線は、前報の均一腐食と今回の局部腐食のデータを同一グラフ上にプロットして求めたもので、腐食形態の差異によらず同じ回帰直線を適用できることがわかる¹⁵⁾。この直線より (1) 式の比例定数は $K=0.0209 \text{ V}$ となり、測定値の分散は $\sigma=0.212$ となり、90% 近くの測定点を 2 倍から 1/2 倍の範囲内の誤差でこの比例定数と (1) 式から計算できることがわかる。

以上のことから、このモニターは実環境・装置での均一腐食および局部腐食のモニタリングと同時に、実験室での材料・インヒビターの選別あるいは環境試験に極めて有望であると考えられる。

5. 結 言

孔食、隙間腐食などの局部腐食について、インピーダンスの解析と交流法腐食モニターによる測定から次のこ

とがわかった。

(1) 局部アノードとカソードとの間にオーム降下がある場合の腐食反応抵抗 R_c を計算し、局部腐食系においても均一腐食と同様に R_c から腐食速度 i_{cor} が求まる。

(2) 腐食モニターにより、SUS 304 鋼の孔食発生前後の腐食速度の経時変化を測定し、孔食発生により腐食速度が急増すること、孔食進行時の腐食速度が変動することがわかった。孔食誘導期間の短い試料ほどその期間中の腐食速度は大きく、同一の試料、環境であっても誘導期間の長さにはばらつきがある。

(3) 汙紙により模擬隙間を形成した実験から、腐食モニターにより隙間腐食の誘導期間が観察された。隙間腐食の速度は、カソード対アノード面積比が大きい程大きく 304, 304-L 鋼に比べ 316 鋼は約半分の腐食速度である。実験後の隙間内部の観察から、この部分での pH の低下と Fe^{2+} イオンの増加が確認された。

(4) 腐食モニターは局部腐食発生の検出に有効で、モニターの測定値と腐食減量は極めてよい相関を示したことから、このモニターで均一腐食、局部腐食ともに測定することができる。

付 録

本文より $i_p=0$ とし、 $F/RT=\phi$ とかくと、(1) (2) 式は

$$i_1 = -i_1^0 \exp \{(1-\alpha_1)n_1\phi\eta_1\} \quad (\text{A-1})$$

$$i_{10c} = i_{10c}^0 \exp \{\alpha_2 n_2 \phi (\eta_2 - i_{10c} \cdot R_{10c})\} \quad (\text{A-2})$$

アノード面積比を $f_A = S_A / (S_A + S_C)$ とすれば平均のアノード電流密度 i_2 は

外部電流 i_{ex} は

$$i_2 = i_{10c} \cdot f_A \quad (\text{A-3})$$

$$i_{\text{ex}} = i_1 + i_2 \quad (\text{A-4})$$

腐食電位 E_{cor} では $i_{\text{ex}}=0$ であり、腐食電流 i_{cor} は

$$i_{\text{cor}} = |i_1| = i_2 \quad (\text{A-5})$$

また過電圧は図 1 に示すようにとれば、 $\eta_1 + \eta_2 = E_1^0 - E_2^0 = \text{const.}$ で、その変動は

$$\delta\eta = -\delta\eta_1 = \delta\eta_2 \quad (\text{A-6})$$

(A-4), (A-1) と (A-2) の微分より

$$\delta i_{\text{ex}} = \delta i_1 + \delta i_2 \quad (\text{A-7})$$

$$\begin{aligned} \delta i_1 &= -i_1^0 \exp \{(1-\alpha_1)n_1\phi\eta_1\} (1-\alpha_1)n_1\phi\delta\eta_1 \\ &= i_1(1-\alpha_1)n_1\phi\delta\eta_1 \end{aligned} \quad (\text{A-8})$$

$$\begin{aligned} \delta i_2 &= f_A i_{10c}^0 \exp \{\alpha_2 n_2 \phi (\eta_2 - i_{10c} \cdot R_{10c})\} \\ &\quad \times \alpha_2 n_2 \phi (\delta\eta_2 - R_{10c} \cdot \delta i_{10c}) \\ &= i_2 \alpha_2 n_2 \phi (\delta\eta_2 - R_{10c} \cdot \delta i_{10c}) \end{aligned} \quad (\text{A-9})$$

(A-3) より $\delta i_{10c} = \delta i_2 / f_A$ だから (A-9) は

$$\begin{aligned} \delta i_2 &= i_2 \alpha_2 n_2 \phi \delta\eta_2 - i_2 \alpha_2 n_2 \phi R_{10c} \delta i_2 / f_A \\ \delta i_2 &= i_2 \alpha_2 n_2 \phi \delta\eta_2 / (1 + i_2 \alpha_2 n_2 \phi R_{10c} / f_A) \end{aligned} \quad (\text{A-9'})$$

(A-5), (A-7), (A-8) と (A-9') より

$$\frac{\partial i_{ex}}{\partial \eta} = i_{cor} \times \left\{ \frac{(1-\alpha_1)n_1\phi + \alpha_2 n_2\phi + (1-\alpha_1)\alpha_2 n_1 n_2 \phi^2 i_{1oe} R_{1oe}}{1 + \alpha_2 n_2 \phi i_{1oe} R_{1oe}} \right\}$$

(A-10)

(Received July, 25, 1979)

文 献

- 1) 久松敬弘：鉄と鋼，**63**, 574 (1977).
- 2) 水流 徹，春山志郎：防食技術，**27**, 573 (1978).
- 3) 松島 巖，酒井潤一：鉄と鋼，**63**, 598 (1977).
- 4) 吉井紹泰，久松敬弘：日本金属学会誌，**36**, 750 (1972).
- 5) 春山志郎，水流 徹，阿南正治：防食技術，**27**, 449 (1978).
- 6) 足立俊郎，吉井紹泰，前北杲彦：鉄と鋼，**63**, 614 (1977).
- 7) 松村義一，久松敬弘，吉井紹泰：日本金属学会誌，**35**, 820 (1971).
- 8) I. L. Rosenfeld & I. S. Danilov: *Corros. Sci.*, **7**, 129 (1967).
- 9) 塩原国雄：防食技術，**23**, 293 (1974).
- 10) 柴田俊夫，竹山太郎：防食技術，**26**, 25 (1977), **27**, 71 (1978).
- 11) 鈴木紹夫：防食技術，**25**, 761 (1976), **28**, 38 (1979).
- 12) 曾根雄二，久松敬弘：'79 腐食防食協会大会 (東京, 1979, 5), A309.
- 13) 小川洋之，伊藤 功，中田潮雄，細井祐三，岡田秀弥：鉄と鋼，**63**, 605 (1977).
- 14) 鈴木紹夫：防食技術，**28**, 170 (1979).
- 15) 後藤元晴，水流 徹，春山志郎：'79 腐食防食協会大会 (東京, 1979, 5), B105.