5 孔食・すきま腐食*

長 野 博 夫**

Pitting and Crevice Corrosion

by

Hiroo NAGANO

(Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Ind., Ltd., Amagasaki)

5・1 はじめに

ステンレス鋼，ニッケル，チタンなどのような金属材料は，金属表面上に酸化物を主とする不動態皮膜を形成することによって，中性溶液，酸，アルカリに対して優れた耐食性を発揮する．しかし，溶液中に Cl^- イオンのようなハロゲンイオンが含まれると，不動態皮膜が局部的に破壊され，孔食，すきま腐食を生じ，これらの金属材料から構成される構造物や熱交換器にしばしば大きな損傷を与えることがある．

ステンレス鋼の水溶液環境における腐食事故を腐食形態で分類すると，応力腐食割れ40%，孔食・すきま腐食26%，全面腐食17%，粒界腐食10%と報告されている．応力腐食割れの起点として孔食・すきま腐食が関与する場合も考えられることから，ステンレス鋼の腐食・防食においては，局部腐食機構の研究ならびに耐食材料の開発の研究は重要なものとなっている．

5・2 孔 食

5・2・1 孔食の機構

図5・1はOpen pit と Closed pit の両方の模型を示す．

通常の孔食には図5・1(b)に示されるように，不動態皮膜に Cl^- などのようなハロゲンイオンが吸着し，塩化物-金属の錯塩を形成するために，不動態皮膜が局部的に溶解して微小欠陥を生ずるものが多い．

孔食の過程は発生と成長の2段階から成り立つ．すなわち，

- (1) 誘発期間：陰イオン（ハロゲンイオンなど）と酸化剤との競争吸着
- (2) 孔食電位より貴な電位における孔食の発生
- (3) 食孔内の pH 低下による活性溶解

金属のアノード溶解により生じた Fe^{2+} ， Cr^{3+} の(1)式

図5・1 ピットの模型：(a), Open pit (b), Closed pit (F.P. Robinson)²⁾

で示される加水分解，ならびに Cl^- イオンの濃縮により，食孔内の pH は低下する．

表5・1に各種金属の局部腐食個所における pH の低下程度を示す．

5・2・2 孔食電位

図5・2はステンレス鋼の5% NaCl 溶液中における電位-電流曲線である． V_0 は孔食電位といわれ，電位を貴方向に分極していった場合，不動態皮膜が破壊され，孔食が発生しはじめる電位である． E_{pp} は保護電位とよばれ，孔食発生後，電位を点線のように卑方向に分極していく場合，再不動態化する電位である．この E_{pp} は成長した孔食の大きさに左右される．また， V_0 が定常的な測定値であるのに対し，一定速度の電位掃引法で測定した場合の孔食電位を V_0' として区別している．

5・2・3 孔食に及ぼす環境側因子の影響

孔食は Cl^- ， Br^- ， I^- イオンなどのような aggressive anion によって不動態膜が破壊されることにより発生するものであるので，当然のことながら溶液中のハロゲンイオン濃度，温度，pH の影響をうける．既述したように，ステンレス鋼はそれぞれの環境に対して特有の孔食電位を有し，鋼の腐食がこの孔食電位 V_0 よ

* 原稿受理 昭和52年11月19日

** 正 会 員 住友金属工業(株)中央技術研究所 尼崎市西長洲本通

表 5・I 局部腐食箇所における pH の低下 (久松)³⁾

Materials	Bulk soln	Bulk pH	Local site	Local pH	Remark
Mild steel	3% NaCl	6.5~6.8	Macro-anode	6.0~6.5	Cloary
4340 steel	0.1N NaCl	2~10	Fatigue crack front	3.5~3.9	Smith
Steels	35% NaCl	6.0	SCC crack tip	≈3.7	Sandoz
0.45% C steel	3.5% NaCl	6.5	SCC crack tip	3.8	Brown
Ti-8Al-1Mo-1V	3.5% NaCl	6.5	SCC crack tip	1.7	
7075 Al	3.5% NaCl	6.5	SCC crack tip	3.5	
Al	0.5N NaCl		Crevice	3.2~3.4	Rosenfeld
304 S.S.	154°C MgCl ₂	4.5	Active SCC crack tip	≤1.0	Marek
304 S.S.	125°C MgCl ₂	6.5~6.7	Crack	1.4~1.6	Baker
304 S.S.	Sea water (393 days)	8.2	Crevice	1.2~2.0	Peterson
Stainless steel	Sea water	8.3	Crevice	2.3	Korovin
304L S.S.	0.5N-NaCl 70°C	5.4	Artificial pit	0.60~0.80	Suzuki
316L S.S.	0.5N-NaCl 70°C	5.4	Artificial pit	0.06~0.17	
18Cr-6Ni-5Mo	0.5N-NaCl 70°C	5.4	Artificial pit	-0.13~0.08	
Al	Fili-form corrosion		Active heads	≤1.0	Hoch
Steel				1.0	
Mg				2~3

図 5・2 ステンレス鋼の NaCl 溶液 (常温) における動電位分極曲線 (R. Baboian)⁴⁾

り高くなると孔食発生をもたらす。環境中に含まれる酸化剤、例えば、 Fe^{3+} , Cu^{2+} , O_2 , H_2O あるいは流速などは腐食電位を貴電位方向に変化させることによって、孔食を誘発する傾向が大きい。

図 5・3 は 304 ステンレス鋼の孔食電位 V_e' に及ぼす Cl^- イオン濃度の影響を示す。 Cl^- イオン濃度 100 ppm 以下では、 V_e' は 0.55 V 以上でかなり高いが、 Cl^- イオン濃度が 40 000 ppm になると V_e' は 0.2 V となり、自然浸せきの状態で孔食を起しやすくなる。

図 5・4 は 18Cr-9Ni-Mo 系の 5% NaCl 溶液中の孔食電位に及ぼす温度の影響である。温度の高くなる程、孔食電位の低下する傾向がみられる。また、溶液の酸化還元電位より孔食電位が卑になる温度領域では、孔食発生の確率が高いことを示す。

図 5・5 は孔食電位に及ぼす pH の影響である。pH8

図 5・3 種々の Cl^- イオン濃度における SUS 304 の動電位分極曲線 (NaCl, 72°F, 0.7 V/h) (M. J. Johnson)⁵⁾ 図 5・4 5% NaCl 溶液における各種ステンレス鋼の孔食電位に及ぼす温度の影響 (掃引速度 50 mV/min) (O. Steensland)⁶⁾

図 5.5 孔食電位に対する pH の影響 (H. P. Leckie and H. H. Uhlig)⁷⁾

以上では孔食電位は著しく貴になる。また pH8 以下から酸性側までは pH の影響は非常に小さい。

5.2.4 孔食に及ぼす材料側因子の影響

孔食は主に粒界に発生するとか、また非金属介在物の近傍、とくに硫化物の析出部に発生しやすい。硫化物の近傍に孔食が発生すると、食孔内の pH が下るため、下記の反応により食孔の成長が促進される。

一方、孔食感受性は金属の表面状態および添加元素などの影響を受ける。例えば、25Cr-Mo 系合金の孔食電位に及ぼす表面状態の影響で、機械研磨した方が電解研磨した場合より孔食電位がかなり貴である。¹⁰⁾

ステンレス鋼の耐孔食性を高める合金元素としては Cr, Ni, Mo, Ti, Si¹¹⁾ があげられる。とくに Cr および Mo の効果が顕著である (図 5.6 および 5.7)。Cr はステンレス鋼の不動態皮膜の主成分である水和オキシ水酸化クロム (定性的には CrOOH) を形成す

図 5.6 0.1N NaCl 中における Cr-Fe 合金の臨界孔食電位 (V_c) (J. Horvath and H. H. Uhlig)¹²⁾

図 5.7 15Cr-13Ni ステンレス鋼の孔食電位に及ぼす Mo の影響, 0.1N NaCl, 25 °C および 0 °C (J. Horvath and H. H. Uhlig)¹²⁾

る。Mo は

により、生成した MoO_4^{2-} が Cl^- イオンの不動態皮膜への吸着を抑制することにより、耐孔食性をあげると説明されている。図 5.8 はこの考え方を裏付けるもので、溶液中の MoO_4^{2-} イオンが孔食発生の限界温度を高めることを示す。

図 5.8 0.1M NaCl 溶液における 20Cr-25Ni 銅の孔食発生の限界温度に及ぼす MoO_4^{2-} 濃度の影響 (K. Sugimoto and Y. Sawada)¹⁴⁾

5.3 すきま腐食

5.3.1 すきま腐食の機構

すきま腐食は、ガスケット、パッキングの当り面、ボルト・ナット締付部、金属すり合せ部およびスケールとか汚泥などの各種デポジットの下に起る。

すきま腐食には二つのタイプが考えられる (図 5.9)。一つは金属イオン濃淡電池に基づくもの (a) で、Evans によれば銅の場合がこれにあてはまる。他の一つは、鉄鋼、アルミニウム、チタン、亜鉛などに該当する通気差電池に基づくすきま腐食 (b) である。

(a) 金属イオン濃淡電池 (b) 通気差電池

図 5.9 すきま腐食の機構 (W. D. France, Jr.)¹⁵⁾

通気差電池に基づくすきま腐食の過程をもう少し詳しく説明すると下記ようになる。

(1) すきま内の酸素消費により、すきま内とすきま外金属表面との間における酸素濃淡電池の生成。

(2) すきま内の不動態下でのアノード溶解に基づく溶出イオン (Cr^{3+} , Fe^{2+} など) の生成。これらのイオンの加水分解および Cl^- イオンの濃縮による pH の

低下。

- (3) ③ 限界電位 (すきま腐食電位 $V_{\text{crev.}}$) より貴な電位による不働態皮膜の破壊。

④ すきま内の pH が低下し、不働態/活性態転移の pH (Depassivation pH) 以下で不働態皮膜の還元による破壊が起る。

- (4) さらに pH 低下による活性溶解に伴うすきま腐食の成長。

上述の一連のすきま腐食の機構において、小川ら¹⁶⁾は(2)に関連させてすきま内の pH と濃縮 Cl^- の関係として

$$(\text{pH})_{\text{crev.}} = 4.7 - 3.2 \log [\text{Cl}^-]_{\text{crev.}} \quad (5)$$

を見いだしている。

(3)に関連しては、 Cl^- イオンを含む水溶液中では、③の Cl^- イオンによる皮膜の破壊が引金になるが、 Cl^- のない水溶液中においては、④の低 pH のための酸化皮膜の還元が引金になると考えられる。

5.3.2 すきま腐食電位

図 5・10 は 304 ステンレス鋼の塩化物溶液中における孔食 (V_c) およびすきま腐食発生電位 ($V_{\text{crev.}}$) を示す。 $V_{\text{crev.}}$ の方が卑な電位になるのは、上述したように、すきま内における pH の低下、 Cl^- イオンの濃縮、 O_2 の欠乏に基づくものである。事実、実環境における局部腐食の事例においては、すきま腐食タイプの腐食の方が孔食タイプの腐食より発生する頻度ははるかに多い。

表 5・II は Cl^- 、 Br^- および I^- イオンを含む溶液

図 5・10 SUS 304 ステンレス鋼の塩化物溶液中における動電位分極曲線 (M. J. Johnson)⁵⁾

表 5・II ハロゲン溶液 (25℃) 中における SUS 304 および SUS 316 の局部腐食発生臨界電位 (V vs. NHE) (塩原)¹⁷⁾

	0.5M NaCl	0.5M NaBr	0.5M NaI
304 V_c'	0.62	0.61	—
$V'_{\text{crev.}}$	0.31	0.40	0.85
316 V_c'	0.81	0.63	—
$V'_{\text{crev.}}$	0.44	0.57	—

中の 304 および 316 の動電位法による孔食 (V_c') およびすきま腐食電位 ($V'_{\text{crev.}}$) を示す。 $V'_{\text{crev.}}$ は V_c' よりかなり低く、イオンの影響としては、 $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ の順ですきま腐食の発生電位が大きくなっており、 Cl^- イオンの溶液において最も卑である。

5.3.3 すきま腐食に及ぼす環境側因子の影響

すきま腐食の程度はすきま形状の影響を大きくうける。図 5・11 は 13Cr 鋼のすきま腐食量とすきま幅との関係を示す。局部的なすきま腐食深さは、0.10～0.12 mm のすきま幅のときに最大となる。また、すきま腐食量はすきまに対し、すきま外の面積の大きいほど大となる。¹⁹⁾

図 5・11 0.5N NaCl 中における 13Cr 鋼のすきま腐食に及ぼすすきま幅の影響 (L. L. Rosenfeld)¹⁸⁾

すきま腐食に影響を及ぼす環境側因子としては、溶存酸素、流速、ハロゲンイオン濃度、温度、pH などが挙げられる。すきま腐食はすきま内外の酸素濃度差に基づく酸素濃度電池によって発生するものである。溶液の酸素濃度や流速の大きいほど、すきま腐食量は大きくなる。また、ハロゲンイオン、温度、pH などの影響は、その傾向として孔食の場合とほぼ同様であるが、同一の条件下では、すきま腐食の方が孔食よりもはるかに起りやすい。

表 5・III はフェライト系ステンレス鋼のすきま腐食における温度の影響を示す。鋼種との関係において、Mo 含有量の多い程、すきま腐食発生の限界温度は高

表 5・III 1N NaCl 溶液中のフェライト系ステンレス鋼の定電位下のすきま腐食試験結果 (E. A. Lizlovs)²⁰⁾

鋼 種	所定の温度におけるすきま腐食の存在				
	21~22℃	30℃	40℃	50℃	60℃
20Cr-2Mo	yes	...	...	...	...
22.5Cr-2Mo	yes	...	...	...	...
25Cr	yes	...	...	...	...
26Cr-1Mo	no	yes	yes	...	...
25Cr-2Mo	no	yes	yes	...	...
28Cr-2Mo	no	no	no	yes	...
25Cr-3.5Mo	no	no	no	yes	...
25Cr-5Mo	no	no	no	no	yes

図5・12 ステンレス鋼のすきま腐食に及ぼす pH の影響 (小若, 長野)²²⁾

くなっている。なお、この実験では、試験片とガラス球との接触によりすきまを形成させている。

図5・12は2枚の板状試験片を重ね合わせたすきま腐食試験片を用いて行った試験の結果で、2000 ppm Cl⁻ + 活性炭の溶液中において、ステンレス鋼のすきま腐食は pH の下るほど大きくなる傾向にある。なお、活性炭はすきま腐食を加速するために用いたものである。

5・3・4 すきま腐食に及ぼす材料側因子の影響

ステンレス鋼の耐すきま腐食性は、孔食の場合と同様に、Cr, Ni, Mo の添加により向上する。図5・13は各種二相ステンレス鋼の耐すきま腐食性を 316 と比較

図5・13 各種二相ステンレス鋼のすきま腐食の immunity potential と温度との関係 (小若, 長野, 原田)²²⁾
(3% NaCl + 1/20 MN₂SO₄, pH=8 空気飽和とテフロンと金属面ですきまを形成)

したものである。すきま腐食の発生しない限界の電位 (Immunity potential) の大きさは、25Cr-6.5Ni-3Mo-W (DP3) > 25Cr-7Ni-3Mo (DP2) > 20Cr-6Ni-2Mo-Ti (DP4), 316L, 18Cr-5Ni-1.5Si-2.5Mo (DP1) > 22Cr-6Ni-Ti (DP5) となる。海水環境に対しては、前二者の二相ステンレス鋼の DP3, DP2 のみが使用可能と考えられる。²²⁾

なお、ステンレス鋼ではすきま腐食が避けられないようなきびしい環境下では、Inconel 625, Hastelloy C, Ti, Ta, Nb などの特殊な材料の使用が考えられる。²³⁾

5・4 おわりに

孔食・すきま腐食の機構および各種要因についてまとめてみた。防食法は、当然これらの知見に基づいて、装置の適性設計、環境側因子の制御、適性材料の選択、電気防食などが採用されている。今後さらにこの分野での発展を期待するものである。

参考文献

- 1) 久松敬弘, 鉄と鋼, **63**, 574 (1977).
- 2) Robinson, E. P., Corr. Technol., p. 237 (1960).
- 3) 久松敬弘, 金属化学, **11**, 59 (1974).
- 4) Baboian, R., Localized corrosion-cause of metal failure, ASTM STP, **516**, 145 (1972) American Society for Testing and Materials
- 5) Johnson, M. J., *ibid.*, p. 262 (1972).
- 6) Steensland, O., Corrosion Prevention and Control, p. 25 (1968).
- 7) Leckie, H. P., and H. H. Uhlig, J. Electrochem. Soc., **113**, 1262 (1966).
- 8) Tomashov, N. D., G. P. Techernova, and N. Markova, Corrosion, **20**, 166 t (1964).
- 9) Smialowski, M., Z. Szklarska-Smialowska, A. Szummer, and M. Rycheik, Corr. Sci., **9**, 123 (1969).
- 10) Bond, A. P., Localized corrosion-cause of metal failure, ASTM STP, **516**, 250 (1972) American Society for Testing and Materials
- 11) ヤククリステル・カレン, 配管と装置, **12**, 27 (1972).
- 12) Horvath, J., and H. H. Uhlig, J. Electrochem. Soc., **115**, 792 (1968).
- 13) 橋本功二, 日本金属学会報, **15**, 203 (1976).
- 14) Sugimoto, K., and Y. Sawada, Corrosion, **32**, 347 (1976).
- 15) France, W. D., Jr., Localized corrosion-cause of metal failure, ASTM STP, **516**, 164 (1972) American Society for Testing and Materials
- 16) 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).
- 17) 塩原国雄, 防食技術, **24**, 453 (1977).
- 18) Rosenfeld, I. L., The U. R. Evans International Con-

- ference on Localized Corrosion (1971).
 19) Ellis, O. B., and F. L. LaQue, Corrosion, **7**, 362 (1951).
 20) Lizlovs, E. A., Localized corrosion-cause of metal failure, ASTM STP, **516**, 201 (1972) American Society for Testing and Materials
 21) 小若正倫, 長野博夫, 化学工学協会第42年会にて発表 (1977).
 22) 小若正倫, 長野博夫, 原田 誠, 鉄と鋼, **63**, 77-S 393 (1977).
 23) Streicher, M. A., Corrosion, **30**, 77 (1974).

書 評

“Topics in Applied Physics, Vol. 17: Electroluminescence”

J. I. Pankove 著

(1977年 Springer-Verlag 発刊 235×158 mm 212頁 ¥ 10,560)

ルミネセンス(蛍光)は物質が吸収したエネルギーを光として放射する現象をいい、エレクトロルミネセンス(EL)は結晶に外部から電気エネルギーを与えると結晶が強く発光する現象をさす。現象自体はすでに半世紀も前に見いだされたものであったが、これがエレクトロニクスの分野で実用化されたのはほぼ10年前である。発光ダイオードはこの現象をうまく利用した固体素子で、小型、堅牢で、しかも長寿命の特徴をもち、小型表示灯、数字、文字表示素子として豆電球に完全にとって代りつつあり、トランジスタ、ダイオードに次ぐ生産量を誇っている。それでもなお、効率やコスト面での改善、青色発光などの多色化が期待され、また新しい用途として固体集積回路(IC, LSI など)と組合わせた大型の表示装置への応用が目論まれている。

本書は、(1)新しくこの分野の研究や開発をする人達への入門書的作用を果たすために、最近の技術的發展を概観しながら、その奥にある物理現象を解説すること、および(2)この分野の専門家には最新の文献を紹介することを意図して書かれたものである。全編6章212ページから成り、米国のPankoveが編者となって、英、米、ソ連、日本の研究者9人が分担執筆している。

第1章では、編者がエレクトロルミネセンスの基礎について述べ、結晶の中での発光機構の解説と、結晶への電気エネルギーの供給の仕方についての解説を行っている。エレクトロルミネセンスは大別して電流注入型と電界印加型に分類され、以下の2～6章で論じられる材料別の各論を容易に理解するための導入部を構成している。

第2章は、周期律表のⅣ族の半導体SiCのELに関するものである。1920年代にすでにこの材料に電流を流すことにより発光現象が観測されている最も古い物質である。熱的、化学的、機械的に強いこの材料は発光材料としても優れた性質をもっているが、結晶の製作温度が高いため、素子の製作は他に比べて困難である。青色発光用の材料として注目され、結晶の製法、ELの特性などが論じられている。

第3章はⅢ-V化合物半導体についてまとめられたもので、発光ダイオード材料として最も興味深いものである。種々の組合わせの化合物が存在するが、ここでは可視光用の材料、GaP, GaAsP, GaNなどに絞っている。やや物理サイドから書かれているが、発光機構を説明することが素子の性能向上に直接結びつくものであることがよくわかる。市販されているGaP, GaAsP発光ダイオードの材料については、発光機構のみならず、発光を妨げる因子の究明もかなり詳しく行われていることが論じられている。結晶内の転位などが発光特性と素子の寿命に関連していることがわかり、材料科学が固体エレクトロニクス素子開発に役立っていることが明瞭に示されている。

第4章ではⅡ-VI化合物半導体について論じている。この材料は発光特性として良好なものをもちながら、エレクトロルミネセンスを得る素子の製作が困難で未だに実用化されていない。素子製作に関する最近の種々の新しい試みが論じられている。第5章は、Ⅲ-V, Ⅱ-VI化合物に等価なⅡ-Ⅳ-V₂, I-Ⅲ-VI₂化合物の基礎的性質と試作発光素子の特性であるが、まだ実験室段階のデータが多く、今後の発展が待たれる。

第6章は、電界印加型の薄膜ELとよばれる素子についての章である。この素子は1960年代前半には「新しい面光源」として脚光を浴びたが、輝度、効率、寿命などが充分に伸びなかった。しかしながら最近の材料科学の進歩に関連して輝度、寿命などに大幅の改善が見られるようになり、新しい平面型表示装置として注目されている。この章では最近の進歩と新たに見いだされた現象ならびにその応用について述べられている。

全編を通じ、材料の物性、製法などを含め、最近の研究成果が要領よくまとめられている。材料科学の進歩、特に半導体結晶の製作、純化技術ならびにエレクトロニクスを用いた計測技術の進展がエレクトロルミネセンス材料の研究、開発に寄与するところも大きいことを感じさせる。各章で執筆者が違いうために、問題の取扱い方の観点が多少違うが、それぞれの専門家が執筆しているので底が深いものがある。単なる解説書とは異なり、研究者が座右において参考にできるだけ文献収集量も多い。

(京都大学工学部 松波弘之)