講 義

◆ 腐食学シリーズ (8) 最終回

局 部 腐 食 の 基 礎 的 考 え 方

杉本 克久*

Fundamental Aspects of Localized Corrosion

Katsuhisa SUGIMOTO

1. は じ め に

局部腐食という言葉は、腐食形態の分類において全面腐食に対比する概念として用いられている。したがって局部腐食の定義は極めて任意なものであり、この言葉を広義に使うときには、次のような種類の腐食が対象にされる。

機械的作用が存在しない状態で発生する局部腐食：孔食、すき間腐食、粒界腐食、局部的脱成分腐食。

機械的作用が存在する状態で発生する局部腐食：応力腐食割れ、水素ぜい性、腐食疲労、エロージョン・コロージョン、キャビテーション・コロージョン、擦過腐食。

しかし、この言葉を狭義に使うときには、上記のうち機械的作用が存在しない状態で発生する局部腐食のグループを指すことが多く、特に孔食が強く意識されているのが普通である。機械的作用の存在下で発生する局部腐食については、既に本シリーズにおいても菅原¹⁾によって解説されているので、本講義では孔食を中心にして狭義の局部腐食について述べることにする。

2. 局部腐食の概念的理解

2-1 局部腐食の原因

局部腐食の中の代表的形態は孔食であるが、ある局所的な腐食を孔食の範疇に入れるか入れないか考えるとき、判定の規準に用いられるのは腐食部分の口径と侵食深さの比である。Champion²⁾は孔食と呼ぶ場合の境界を口径/深さ比6を目安にしているが、Greeneと

Fontana³⁾はこの比を2から10としてもかまわないとしている。したがって、何らかの原因によって金属材料の表面の一部が他の部分に比べて大きい速度で溶解し、口径/深さ比の大きい侵食部が形成されれば、その部分は孔食と呼ばれ得ることになる。そのため、形態上孔食と分類されても、その腐食の発生機構は様々であり、発生原因を簡単に推定し得ないことが多い。また逆に、腐食形態の違いからすき間腐食や粒界腐食に分類されるものであっても、腐食の発生機構としては孔食と全く同じものである場合もある。したがって、狭義にせよ広義にせよ、局部腐食に属する腐食の原因を考えると大切なことは、腐食部分とそうでない部分との間に大きな溶解速度の差を生じさせた局所的な原因が存在したということである。このような局所的な原因は、材料側の不均一性に求められることもあるし、また、環境側の不均一性に求められることもある。局部腐食の原因となる材料側、環境側の不均一性の例を図1に概念的に示した。図からわかるように、このような不均一性は、電子顕微鏡的な大きさのものから肉眼的な大きさのものまで、様々である。

2-2 不働態皮膜の生成と破壊

局部腐食の原因を考えると、もう一つの重要な事柄は金属表面での不働態皮膜の生成と破壊である。表面全体が均一な不働態皮膜で覆われている限りは、金属は不働態皮膜の溶解速度に相当する極めて小さな腐食速度で、表面全体が均一に溶解してゆくだけである。しかし、表面の一部分だけ不働態皮膜が形成されなかったり、あるいは形成された後破壊されたりすると、その部分だけが極めて大きな速度で溶出することになる。多くの場合、このような部分が巨視的な局部腐食へと発展するこ

* 東北大学工学部 (〒980 仙台市荒巻字青葉)
Faculty of Engineering, Tohoku University,
(Aza-Aoba, Aramaki, Sendai-shi 980)

起こらない。この電流の小振動現象は、電極面における小さなピット(直径 $20\mu\text{m}$ 以下)の発生と再不働態化の繰り返しに関係していることが明らかにされている^{12),13)}。すなわち、この領域ではピットは発生するけれども成長することはできないことを意味している。電流の小振動の始まる最も低い電位をもってして再不働態化性ピット発生電位 E_{rp} としている。 E_{rp} はハロゲンイオンによる皮膜破壊開始電位と考えられている⁹⁾。

3-1-3 保護電位

孔食電位 E_{pit} 以上の電位まで分極し電流が十分大きくなったとき、電位送り方向を逆転して低電位側に電位を戻すと、電流は大きなヒステリシスを描いて減少し、やがて不働態維持電流密度にほぼ等しい値に戻る(図2(c))。このときの電位 E_{prot} は保護電位と呼ばれ、 E_{pit} 以上の電位で発生した孔食もこの電位以下では成長を停止する。ピットの成長開始電位である E_{pit} と停止電位である E_{prot} の間には、一般に大きな電位差がある。これはピットの成長中にピット内部の液性が変化し、ピット内の溶液が成長開始時に比べて低 pH、高 Cl^- イオン濃度となっているため、成長開始時の電位よりもはるかに低い電位にしなければピット内面を再不働態化することができないからである。したがって、 E_{prot} の値はピット内部における H^+ イオンおよび Cl^- イオンの濃縮の程度に依存するので、これらのイオンの拡散の難易によって値が変化する可能性があり、ピットの寸法や形状¹⁴⁾、電位降下速度¹⁵⁾などによって変化することが知られている。

保護電位の実用上の意義としては、実装置における孔食防止のためのカソード防食電位を決める場合、孔食電位よりも保護電位を目安にした方が安全であるとされている¹⁶⁾。また、すき間腐食においては、保護電位は測定方法やすき間腐食の成長の程度に依存せずと求められ、すき間構造の特性値とすることができるといわれている^{17),18)}。 E_{pit} と E_{prot} の差が大きくなるほど、すき間腐食感受性が大きくなることも報告されている^{19),20)}。このように、 E_{prot} の利用価値は、すき間腐食の場合に高いように思われる。なお、後述するが、すき間腐食は孔食とほとんど同じ機構で発生すると考えられている^{11),21),22)}。

3-1-4 抑制電位

塩化物水溶液中に不十分量のインヒビターが入っているときには、孔食電位において一旦発生した成長性ピットが高電位において不活性化することがある(図2(d))。孔食電流が減少し、不働態維持電流の大きさのレベルにまで達したときの電位 E_{inh} が抑制電位である。抑制電位の存在は、 NO_3^- イオンを含む塩化物溶液中のステンレス鋼²³⁾、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 ClO_4^- イオンを含む水溶液中の Fe^{2+} 、 SO_4^{2-} イオンを含む溶液中の Fe^{2+} などについて認められている。抑制電位は、以前は孔食抑制型

(a) 孔食電位, E_{pit} (b) 再不働態化性ピット発生電位, E_{rp} (c) 保護電位, E_{prot} (d) 抑制電位, E_{inh}

図2 孔食現象に関するアノード分極曲線の変化と特徴的電位

アニオンの優先吸着開始電位と解することが多かったが、最近では H^+ イオンが濃縮したピット内溶液中における不働態化電位であろうと推察されている¹¹⁾。

3-2 臨界不働態化電流密度

孔食の成長に伴い、ピット内部では溶液の pH が低下する。溶液の pH が後述の Depassivation pH 以下に低下したときには、ピット内では不働態皮膜の再生ができず、ピット内壁の金属の活性溶解が起こる。それゆえ、ピット内の溶解速度は、低 pH 溶液中における金属の活性溶解速度に比例すると考えられる。したがって、低 pH 溶液中における臨界不働態化電流密度 i_{crit} が小さい金属や合金ほどピットの成長速度が小さくなることが予想される²⁵⁾。

3-3 カソード分極曲線

ピット内での金属の溶解を低 pH 溶液中での活性溶解と考えるとき、このような溶解速度はカソード反応の分極特性によっても支配される。したがって、低 pH 溶液中でのアノード分極特性にそれほど差がないときには、水素過電圧が大きいもののほどピットの成長速度は小さくなると考えられる。また、ピット内部のアノード溶解速度は、ピット外部の表面積の自由表面でのカソード反応速度に大きく支配されるので、自由表面での酸化剤の還元反応の分極が大きいもののほどピットの成長速度は小さくなる²⁾。

3-4 Depassivation pH

Depassivation pH (脱不働態化 pH, $\text{pH}_{\text{depass}}$) とは, 不働態皮膜が H^+ イオンによって還元破壊されてしまい, 金属が不働態を保持できない限界の pH を意味する。したがって, $\text{pH}_{\text{depass}}$ の小さい金属ほどピット内での大きな pH 低下に耐えられるので, ピットの発生および成長に対する抵抗が大きくなると考えられる^{10), 11)}。図 3 に, 不働態化処理を施した SUS 316 鋼の自然電極電位と溶液の pH の関係を示した²⁶⁾。溶液の pH が 1.1 以下になると, 同鋼は不働態を失い活性化することが判る。この場合, pH=1.1 が $\text{pH}_{\text{depass}}$ である。Cr および Mo の合金量を増すと, ステンレス鋼の $\text{pH}_{\text{depass}}$ は低下する^{26), 27)}。

3-5 孔食誘導期間

ハロゲン・イオンを含まない溶液にハロゲン・イオンを導入したとき, 成長性の孔食はある誘導時間経過後発生する。また, 最初からハロゲン・イオンを含む溶液中においても, 孔食電位以上の電位に設定してからある時間経過しないと成長性の孔食は発生しない。このような誘導時間 t_{ind} は, 試料の前処理, 純度, 溶液の pH, 温度, Cl^- イオン濃度, 設定電位などに依存することが知られている^{8), 28), 29)}。

孔食誘導期間中に起こる過程としては, (i) 不働態皮膜の変質, (ii) 皮膜の局部的破壊, (iii) 局部的破壊部における金属溶出と加水分解による H^+ イオン濃縮, (iv) 成長性ピットの発生, などが考えられる。(i) については, AES, ESCA, エリプソメトリー, 変調分光法, 電

極インピーダンス法などによる測定によって, 誘導期間の初期に皮膜中への Cl^- イオンの浸透が起ること, そのため何らかの欠陥が皮膜中に形成されること, そして, その結果, 皮膜の電導度の増加や膜厚の増加が生ずること, などが報告されている³⁰⁾。(ii) については, 誘導期間中のアノード電流のノイズを解析した結果によると, 不働態皮膜の破壊と補修が繰り返され, 一種の共鳴状態に似た動的バランスが保たれていることが推察されている³¹⁾。(iii) については, 皮膜の機械的欠陥部 (マイクロ亀裂など) の下には誘導期間中に小ピットと言えるキャビティが形成されていることが SEM 観察で示されている³²⁾。すなわち, 皮膜破壊部のうちその幾何学的形状が H^+ イオン濃縮を引き起こすのに適した所が成長性ピットの核形成場所となると考えられる。小キャビティ内の pH が $\text{pH}_{\text{depass}}$ まで低下すると, その小キャビティは (iv) の成長性ピットへと発展するであろう。

欠陥の少ない自由表面に発生する孔食の場合には, 皮膜破壊による欠陥部形成までの時間が誘導期間の大きな部分を占める可能性がある。しかし, すき間という既存の大きな表面不均一構造が関与するすき間腐食においては, すき間内壁の金属の不働態維持電流に相当する溶解によってすき間内の pH が $\text{pH}_{\text{depass}}$ にまで低下するのに要する時間がすき間腐食発生の誘導時間と考えられており, 誘導期間の理論的計算が試みられている^{26), 33)}。

3-6 ピット内溶解電流密度

成長性ピット発生時の溶解電流密度は, ピットの発生機構を推定する上で重要である。測定条件によってかなりのばらつきはあるが, 塩化物水溶液中における成長性ピット発生時の電流密度の報告値はおおよそ次の範囲にある¹¹⁾。オーステナイト・ステンレス鋼; $0.5 \sim 8 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, Fe; $0.9 \sim 2.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, Ni; $0.9 \sim 3.3 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。このようなオーダーの電流密度からすると, ピット発生時にはピット内で金属塩化物の過飽和析出は起こっていないと思われる。金属-水溶液界面の 10^{-6} cm 長さの拡散距離の中で塩化物の過飽和が達成されるためには, $100 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ くらいの電流密度が必要であると推定されている¹¹⁾。

3-7 ピット内塩化物濃縮

十分成長したピットの内部の溶液には, ハロゲン・イオンが濃縮していることはよく知られている。図 4 は, 18 Cr-12Ni-2Mo-0.4Ti 鋼を $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaCl} + 0.05 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中で +860 mV_{NHE} に種々の時間保持し, ピットを色々の大きさに成長させてからピット内溶液の Cl^- イオン濃度を分析した Szklarska-Smialowska ら³⁴⁾ の結果を示す。ピット内の Cl^- イオン濃度はピット口径に依存しており, ピット口径が小さいうちは口径が大きくなるにつれて Cl^- イオン濃度は増大する。そして, ある口径のところで最大濃度を示した後は, 口径の増加と共に減少する。ピットの成長初期についてみると, 口径

予備不働態化処理; 4.9 mass% NaCl, 50 mV (SCE 基準), 2 h

図 3 4.9 mass % NaCl+HCl 溶液中における SUS 316 鋼の Depassivation pH²⁶⁾

が小さければ小さいほどピット内の Cl^- イオン濃度は低くなるので、発生時点でのピット内 Cl^- イオン濃度はバルク水溶液中の濃度とほとんど等しいであろうことが推定される。ピット内 Cl^- イオン濃度がある口径のところで最大値を示すのは、ピットの蓋を形成している酸化皮膜の密着性がある口径以上になると失われるからである。 Cl^- イオンの最大濃縮濃度としては、 $6 \sim 12 \text{ kg} \cdot \text{eq} \cdot \text{m}^{-3}$ [Cl^-] という高い値が達成されている。ピット内の Cl^- イオンは Fe^{2+} 、 Cr^{3+} イオンなどと共に高濃度の $\text{FeCl}_2 + \text{CrCl}_3$ 溶液を形成し、これらの塩の加水分解によってピット内の pH は著しく低い値にまで低下していると考えられる。例えば、 $8 \text{ kg} \cdot \text{eq} \cdot \text{m}^{-3}$ [Cl^-] に相当する $\text{FeCl}_2 + \text{CrCl}_3$ 溶液では、 $\text{pH} \approx 0$ になることが推定されている³⁴⁾。したがって、ピット成長過程におけるピット内 pH は、ピット口径の増加に伴う Cl^- イオン濃度の変化に応じて変化することになる。

3-8 腐食生成物沈殿皮膜の選択的イオン透過性

成長性ピットの口は、溶出金属イオンの加水分解生成物である沈殿皮膜で覆われていることが多い。また、腐食生成物が健全な金属表面に付着すると、付着物の下ですき間腐食が発生することはよく経験する。このような腐食生成物沈殿皮膜で覆われた後の局部腐食の進行は、沈殿物皮膜の選択的イオン透過性によって影響を受けると考えられている^{35), 36)}。すなわち、沈殿皮膜がアニオン選択透過性であるときには、ピット内の金属イオンや H^+ イオンの外部への透過は抑制され、一方、バルク溶液中の Cl^- イオンは選択的に通過しピット内に流入する。したがって、このような場合には、ピット内の低 pH 高濃度塩化物溶液の形成が促進される。これに対して、沈殿皮膜がカチオン選択透過性のときには、ピット内の金属イオン、 H^+ イオンは皮膜を通過して外部に輸送されるし、バルク溶液中の Cl^- イオンはピット内に入ってくるできない。 Fe 、 Ni などの腐食生成物である $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ などは、アニオン選択透過性を示すことが知られている^{35), 37)}。このようなアニオン選択透過性沈殿皮膜の表面に MoO_4^{2-} 、 WO_4^{2-} 、 CrO_4^{2-} イオンなどが吸着すると、吸着層はカチオン選択透過性を示すようになり、皮膜全体はイオン選択二重膜になる^{35), 38), 39)}。図 5 に示すように、このようなイオン選択二重膜にはイオン電流整流作用があり、アノード・バイアスの場合には電流は流れなくなる³⁸⁾。すなわち、表面にこのような皮膜が形成されると、金属は不働態化を起こし局部腐食は抑制される。

3-9 合金元素

合金の耐孔食性は、添加元素の種類と量によって大きく変化する。ステンレス鋼においては、基本成分である Cr の含有量を増すことが耐孔食性の向上には最も有効である。常温付近の低濃度塩化物溶液に対しては、約 30

mass% 程度の Cr 添加でもってほぼ孔食には免疫になる⁴⁾。 Cr 含有量の増加による耐孔食性の向上は、合金表面に密な $\text{CrO}_x(\text{OH})_y$ 皮膜が形成されることによると考えられる。ステンレス鋼の Cr 含有量が一定レベルに

試料; 18Cr-12Ni-2Mo-0.4Ti 鋼
溶液; $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NaCl} + 0.05 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$
電位; +860 mV (NHE 基準)

図 4 ピット口径 d とピット内 Cl^- イオン濃度 [Cl^-] の関係³⁴⁾

図 5 イオン選択二重膜によるイオン電流整流作用 (模式図)³⁸⁾

抑えられているときには、少量の添加でもって耐孔食性を有効に高める合金元素の添加が行われる。40°C、10 mass% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液を試験液とした場合、17Cr-16Ni鋼の耐孔食性向上には、Mo、N、Cu、Si、Zr、Ti、V、Wなどの添加が有効である²⁵⁾。なかでも、MoおよびNの効果は極めて大きい。Moとの複合添加においては、これらの元素の効果が変化する。例えば、同じ試験液中での17Cr-16Ni-4Mo鋼の耐孔食性向上には、NとWの添加のみが有効で、他の元素は有害になる²⁵⁾。

合金元素としてのMoの耐孔食性改善効果を期待するとき、注意しなければならないことは、Moは一定量以上のCrと共存しないと改善効果を見せないことであ

溶液, $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{HCl}$, 25°C

図6 20Cr-25Ni鋼のアノード分極曲線のMo含有量による変化⁴⁰⁾

溶液; $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{HCl}$, 25°C

図7 25Ni-5Mo鋼のアノード分極曲線のCr含有量による変化⁴⁰⁾

る⁴⁰⁾。図6は、Mo含有量0~5 mass%の20Cr-25Ni鋼の25°C、 $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{HCl}$ 中におけるアノード分極曲線を示す⁴⁰⁾。20mass%Crを含むこの鋼においては、孔食電位はMo含有量の増加と伴に貴になる。そして、5 mass%Moを含むと、この鋼は孔食を起こさなくなることがわかる。図7は、Cr含有量を5~20mass%の範囲で変化させた25Ni-5Mo鋼の同じ溶液中におけるアノード分極曲線である⁴⁰⁾。鋼中に5 mass%Moが含まれていても、Cr含有量が低下すれば孔食を起こすようになり、14 mass%Cr以下では不働態域さえ示さなくなる。Fe-Cr-Mo合金の耐孔食性に関して、Cr含有量とMo含有量との間に相関関係があることは、高純度フェライトステンレス鋼⁴¹⁾や非晶質合金⁴²⁾についても認められている。

3-10 純度

固溶体の17Cr-16Ni鋼においては、鋼中にS、Al、Nb、Ti、Mn、Pなどの元素が存在すると、塩化物孔食に対する抵抗性が劣化することが報告されている²⁵⁾。また、オーステナイト、フェライトいずれのステンレス鋼においても、鋼中のCやNの量が多いと、鋭敏化加熱を受けたとき、粒界孔食に対する感受性が著しく高くなることはよく知られている。したがって、地金純度の向上が耐孔食性改善に有益な効果をもたらすであろうことは、容易に想像される。図8は、陰イオン交換法と浮遊帯溶融法を用いて精製した高純度Feおよび高純度Crを原料としてアルゴンプラズマ溶解法で作製した高純度Fe-Cr合金、電解Feと電解Crを原料として真空高周波誘導溶解したFe-Cr合金、および市販のフェライトステンレス鋼について、5 mass% $\text{FeCl}_3 + 0.05 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{HCl}$ 溶液(50°C)中での孔食溶解速度と合金のCr含有量の関係を示している⁴³⁾。図から明らかなように、合金の純度が高くなるほど同Cr含有量での孔食溶解速度は低下する。さらに注目されることは、合金のCr含有量の増加による孔食溶解速度の低下よりも純度の向上による低下の方が大きいことである。このことは、Cr量の大幅な節約が可能であることを示唆している。

純度の向上によって耐孔食性が改善される理由については、ピットの発生と成長の両面について考えられる。すなわち、MnSなどのピットの核形成場所となる非金属介在物の量が減少することによって発生が抑制される。また、貴な不純物の除去によって水素過電圧が増加するので、そのため H^+ イオンが濃縮したピット内溶液中での溶解速度が低下し、成長が抑制される。

3-11 非金属介在物、金属間化合物析出物

ステンレス鋼においては、表面に露出した非金属介在物が往々にしてピットの核形成場所になることが知られている^{44), 45)}。非金属介在物の中では、マンガンスulf化物が特に有害とされており、酸化物介在物はそれほど有害

ではない。マンガン硫化物が有害であるのは、

なる反応によって容易に溶解し、溶出した跡に H^+ イオンの濃縮したマイクロキャビティを形成するからである。単独のマンガン硫化物よりも、マンガン硫化物と他の金属の酸化物（またはケイ化物）との複合介在物の方が一層有害であると言われている^{45), 46)}。なぜなら、複合介在物では、マンガン硫化物が酸化物粒子の周囲を取り巻いており、マンガン硫化物の溶解によって容易にピットの発生に適したマイクロキャビティが形成されるからである。マンガン硫化物の析出形態も重要で、細長い析出物の縦断面が露出しているときよりも横断面が露出しているときの方が危険である。しかし、このような介在物の形状の影響は、溶液の pH が低くなるほど、また腐食電位が高くなるほど、小さくなる⁴⁶⁾。

低純度の Al の孔食においては、不純物元素と Al との金属間化合物の析出物が大きな影響を及ぼす⁴⁷⁾。例えば、1100 合金（工業用純 Al）中には α (Fe, Si) 化合物が微細な析出物として存在するが、純水中におけるピットはこれらの化合物の周囲に発生することが観察されている^{48), 49)}。3003 合金（Al-1.2% Mn 合金）でも金属間化合物 $\text{Al}_6\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}$ の周辺部にマイクロピットが発生するが、腐食の程度は化合物の Mn/Fe 比によって変り、この比が大いほど被害は軽微となる⁵⁰⁾。他の金属間化合物と Al との電気化学的性質の関係も化合物の種類と組成、溶液の種類と pH によって変り、それに応じてピットの核発生場所となる確率も変化する⁴⁷⁾。

3-12 孔食発生型アニオン

孔食発生型アニオンの種類は、金属・合金の種類によって多少異なるが、一般的に言って、難溶性の酸化皮膜を形成する耐食性の高い金属・合金に対しては強酸のアニオン（例えば、 Cl^- , Br^- , I^- など）が、孔食発生型アニオンとなる。また、比較的不安定な酸化皮膜を形成するやや耐食性の乏しい金属・合金に対しては、比較的弱い酸のアニオン（例えば、 SO_4^{2-} , ClO_4^- , SCN^- など）も孔食発生型アニオンとなる。

孔食発生型アニオンの濃度と孔食電位との間には、一般に次の式で表わされる関係が認められている^{8), 11)}。

$$E_{\text{pit}}^{\text{x-}} = A - B \log C_{\text{x-}} \cdots \cdots (2)$$

ここで、 $E_{\text{pit}}^{\text{x-}}$ はハロゲンイオン X^- による孔食電位であり、 $C_{\text{x-}}$ は X^- の濃度、また、A および B は定数である。 Cl^- イオンによる孔食の場合の B の値として、Fe では 0.058~0.20, 18 Cr-8 Ni 鋼では 0.044~0.23, Al では 0.073~0.13, というように広い範囲にわたる色々な値が報告されている¹¹⁾。このことは、B の値が Cl^- イオンだけでなく支持塩、特に緩衝液の種類によっても影響を受けることを示している。

3-13 孔食抑制型アニオン

ステンレス鋼に対しては、 OH^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- , MoO_4^{2-} , CrO_4^{2-} などが^{51), 52)}、また Al に対しては NO_3^- , CrO_4^{2-} , acetate⁻, benzoate⁻, SO_4^{2-} などが⁵⁴⁾ 孔食抑制型アニオンとなる。これらのアニオンが孔食抑制効果を示す理由については、以前は Cl^- イオンとの競争吸着を考慮することが多かったが、最近ではピット内での H^+ イオン濃縮を妨げる作用やイオン選択二重膜形成作用に基づいて説明されている。 OH^- イオンが H^+ イオン濃縮を妨げることは明白であり、 NO_3^- イオンについても次式によって H^+ イオンを消費する。

また、ホウ酸塩やフタル酸塩などの緩衝液が支持塩として用いられているときも孔食電位が貴になるが、これも pH 変化を妨げる作用によると考えられる¹¹⁾。 MoO_4^{2-} , CrO_4^{2-} などのイオンは、アニオン選択透過性の腐食生成物皮膜に吸着されると、二重極固定電荷誘起不働態化を生ずる可能性がある³⁸⁾。

4. 孔食の理論

4-1 概要

水溶液に接する金属・合金の自由表面における孔食の発生機構に関しては、現在まで数多くの理論が提出されている。それらの概要と発展の経緯については、Greene と Fontana³⁾, Kolotyrkin⁴⁾, 森岡・沢田・杉本⁵⁾,

試験条件； 5 mass% FeCl_3 + 0.05 kmol $\cdot$ m⁻³ HCl, 50°C, 48 h

図 8 各種 Fe-Cr 合金の孔食溶解速度と Cr 含有量の関係⁴³⁾

Szklarska-Smialowska⁷⁾, Galvele¹¹⁾らの総説に詳しく述べられている。詳細はこれらの総説に譲り、これまでの理論を大別すれば次のようになる：(i)吸着説、(ii)塩化物-酸化物平衡説、(iii)酸化物皮膜破壊説、(iv)局部的プロトン濃縮説、(v)局部的塩化物濃縮説。しかしながら、これらのうち(i)については、不働態が酸素の吸着ではなく酸化物に起因することが明らかになった。今、その根拠は極めて弱いものになっている。(ii)についても、ピット発生の際初期に塩化物皮膜が存在している可能性は薄く、また平衡状態がほとんど成立しない腐食現象に平衡論を適用することは無理が多い。(iii)は、ピット発生の必要条件ではあるが、十分条件ではない。例えば、表面皮膜を有するAlをNaCl水溶液中で定電位分極しながら引張試験をした場合、孔食電位以下の電位では塑性変形によって皮膜が破壊されても直ぐ再不働態化が起こり、孔食は発生しないことが知られている⁸⁴⁾。また、3-1-2で述べたように、NaCl水溶液中のステンレス鋼などには、孔食電位よりも卑な電位に再不働態化性の小ピットの発生する電位 E_{rp} が存在している。これらのことは、 Cl^- イオンを含む水溶液中で単に表面皮膜が破壊しただけでは孔食は発生しないことを意味している。すなわち、皮膜破壊はピット発生に好適な幾何学的形状を表面に導入するだけであり、ピット発生の直接的原因是破壊個所のうちの適当な形状のところで起こる腐食性成分の濃縮であると考えられている。腐食性成分としては、(iv)のように H^+ イオン(プロトン)を重視するものと、(v)のように Cl^- イオンを重視するものがある。これらの成分の濃縮過程を解釈するためには輸送論を適用しなければならず、そのため、現在では輸送論に基づく孔食理論が有力な地位を占めているように見える。そこで、ここでは、これらの理論について解説することにする。

4-2 局部的プロトン濃縮理論

皮膜破壊によって生じた表面欠陥がピットの核となりうるかどうかは、その表面欠陥内で起こる輸送現象の結果、欠陥内の裸金属面の再不働態化を妨げうる液性が欠陥内に実現されるかどうか依存する。このような液性の実現において、孔食発生型アニオンである Cl^- イオンの濃縮が重要なのか、それとも不働態皮膜を還元破壊する H^+ イオンの濃縮が重要なのかという問題が生ずる。まず、 Cl^- イオンの濃縮については、3-6および3-7で述べたように、ピット発生初期の口径および電流密度がまだ小さい時点では重要でないように思われる。これに対して、小欠陥内での H^+ イオン濃縮がピット発生に極めて重要な役割を演じていることがGalvele⁵⁵⁾による小孔内拡散現象の理論的検討によって示されている。

皮膜破壊によって金属素地が露出されている小欠陥部では、金属の活性溶解が生ずる。

この反応に続いて、次式の加水分解反応が生ずる。

この反応の平衡は、極めて速やかに達せられる。バルク溶液のpHが7よりも高いときには、 OH^- イオンも反応に関与するので、(5)式を次のようにより一般的な表現に直すことにする。

ここで、 $(S_1) \sim (S_5)$ は(6)式の反応に関与する各化学種を表わす。Galvele⁵⁵⁾は、側面が不働態化し底面のみが活性溶解している一方向成長ピットモデル⁵⁶⁾を使って、このピットの深さの変化に伴うこれらの化学種の濃度の変化を計算し、次の関係を得た。

$$n \cdot F \cdot C_d(D_1 \cdot C_5 \cdot K_1^{-1} + D_4) = x \cdot i + k \quad \dots\dots\dots(7)$$

$$D_5 \cdot C_5 - D_3 \cdot C_3^{-1} \cdot K_w - D_4 \cdot C_4 = k' \quad \dots\dots\dots(8)$$

ここで、 x ；ピットの深さ、 i ；(4)式の反応の電流密度、 C_j ；化学種 j の濃度、 D_j ；化学種 j の拡散係数、 n ；(4)式の金属イオンの原子価、 F ；ファラデー定数、 K_1 ；(5)式の反応の平衡定数、 K_w ；水のイオン積、 k , k' ；定数。ピット発生のための臨界的pHとして不働態皮膜酸化物が $10^{-6} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の金属イオンと平衡しているpHをとって、ピット深さ $x(\text{cm})$ と溶解電流密度 $i(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$ の積 xi の関数として H^+ イオン濃度 C_{H^+} 、 Me^{n+} イオン濃度 $C_{Me^{n+}}$ 、および $Me(OH)^{(n-1)+}$ イオン濃度 $C_{Me(OH)^{(n-1)+}}$ の変化を式(7)および(8)を用いて計算した。図9に、Feの溶解について計算した結果を示した。図中の C_{H^+} vs. xi 曲線上の臨界的pHに相当する位置に+印を付けた。これより、臨界的プロトン濃縮は $10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-1}$ に等しい x_i 値の所にあることがわかる。同様の計算はZn, Ni, Co, Al, Crなどについてもなされたが、いずれの金属についても臨界的プロトン濃縮は $10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-1}$ に等しい所で達せられた。したがって、溶解電流密度が $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ のオーダーであるときには、ピットの深さが 10^{-6} cm 位あれば、ピットの底は臨界的pHに保たれ得ることになる。

孔食発生型アニオンが溶液中に存在する場合には、ピット内の電場 $d\phi/dx$ の影響を考慮に入れなくてはならないので、拡散方程式を厳密に解くことは大変難しくなる。しかし、 Me^{n+} イオンの加水分解反応を無視して、ピット内に存在するイオン種を Me^{n+} , Na^+ , Cl^- の3種類だけに限り、適当な境界条件を設ければ次のような関係を得ることができる。

$$x \cdot i = C_0 \cdot D_{Me^{n+}} \cdot F[(n+1) \cdot e^{-\Psi} + (n-1) \cdot e^{-\Psi} - 2n] \dots\dots\dots(9)$$

ただし、

$$C_{Na^+} = C_0 \cdot e^{+\Psi} \quad \dots\dots\dots(10)$$

$$C_{Cl^-} = C_0 \cdot e^{-\Psi} \quad \dots\dots\dots(11)$$

$$n C_{Me^{n+}} + C_{Na^+} - C_{Cl^-} = 0 \quad \dots\dots\dots(12)$$

$$\psi = F \cdot \phi / R \cdot T \dots\dots\dots (13)$$

ここで、 $D_{Me^{n+}}$ ； Me^{n+} イオンの拡散係数、 C_{Na^+} 、 C_{Cl^-} 、 $C_{Me^{n+}}$ ； Na^+ 、 Cl^- 、 Me^{n+} の濃度、 ϕ ；ピット内の電位差、 R ；ガス定数、 T ；温度。(9)式を $n=3$ 、 $D_{Me^{n+}}=10^{-5}cm^2 \cdot s^{-1}$ 、 $C_0=1.0kmol \cdot m^{-3}$ として解いた結果を図10に示す。この図で注目されるのは Cl^- イオン濃度 C_{Cl^-} の変化であり、 C_{Cl^-} に何らかの変化が生じ始めるのは xi 値が $10^{-4} \sim 10^{-3} A \cdot cm^{-1}$ 以上になってからである。前述したように、臨界的プロトン濃度に相当する xi 値は、 $n=2$ および3の金属イオンに対しては、およそ $10^{-6} A \cdot cm^{-1}$ である。したがって、今、 $10^{-6}cm$ の大きさのピットを考えたとき、臨界的プロトン濃度は $1A \cdot cm^{-2}$ の電流密度で達成されることになるが、しかし、測定しうる程度の Cl^- イオン濃度の変化を引き起こすためには、 $100 \sim 1000 A \cdot cm^{-2}$ の電流密度を必要とすることになる。このことは、成長性ピットの発生段階においては、ピット内に Cl^- イオン濃縮が起こることは考えにくいことを意味している。すなわち、成長性ピットの発生には H^+ イオンの濃縮が重要であり、 Cl^- イオンの濃縮は重要でないと考えられる。

図11は、このようなGalvele⁵⁵⁾の臨界プロトン濃縮理論に基づいて、孔食の発生と再不働態化の臨界電位を説

明したものである。すなわち、不働態皮膜が破壊され深さ x_1 のクラックが生じ、ここで電流密度 i_1 で金属の活性溶解が起こったとする。もしも、これらの積 $x_1 i_1$ が臨界プロトン濃縮値 $(xi)_{crit}$ よりも大であれば、クラックの底からピットが成長し始める。積 $xi=(xi)_{crit}$ となる

図10 ピット内の Me^{3+} 、 Na^+ 、および Cl^- の濃度並びにピット内電位差 ϕ のピット深さ x と溶解電流密度 i の積 xi による変化(一方向成長ピットモデルによる解析結果)⁵⁵⁾

図9 ピット内の H^+ 、 Fe^{2+} 、および $Fe(OH)^+$ の濃度のピット深さ x と溶解電流密度 i の積 xi による変化(一方向成長ピットモデルによる解析結果)⁵⁵⁾。+印は臨界pHを示す

図11 Galvele⁵⁵⁾の臨界プロトン濃縮理論に基づく孔食の発生と再不働態化の臨界電位の概念的説明

電位が孔食電位 E_{pit} である。したがって、 E_{pit} はクラックサイズに依存する。金属の電位を上昇させるとピットは成長し、 x も i も大きくなり、ある電位ではピット深さ x_2 、電流密度 i_2 となる。この電位から電位送り方向を逆転させ、電位を降下させると、ピットの深さは $\approx x_2$ であるが電流密度は小さくなり、ある電位で i_3 となったとする。そして、積 $x_2 i_3 \leq (x_i)_{crit}$ になれば、ピットは成長を停止する。このときの電位が保護電位 E_{prot} であると解される。なお、すき間腐食は x が著しく大きい場合に相当すると考えられる。したがって、 i が小さくても積 x_i は簡単に $(x_i)_{crit}$ を超えることができる。そのため、すき間腐食電位は孔食電位よりも通常低くなる。

このような局所的プロトン濃縮理論に基づき、実測される孔食電位の内容について、Galvele⁶⁵⁾ は次のように推定している。

$$E_{pit} = E_e^* + \eta^* + \eta_{inh} + \phi \cdots \cdots (14)$$

ここで、 E_e^* は酸濃縮した溶液中における金属の自然電極電位、 η^* は $x_i > (x_i)_{crit}$ に保つために i を流すのに必要な E_e^* からの分極電圧、 η_{inh} は OH^- イオンなどのような孔食抑制型アニオンが存在するときに酸濃縮を起こすために余分に加えなければならない分極電圧、 ϕ はピット内に電流が流れることによって生ずる電位差。合金元素の効果は、 E_e^* と η^* を変化させることにあると考えられる。酸濃縮溶液中での活性溶解電流密度が小さい合金ほど η^* は大きくなり、 E_{pit} は貴になる可能性がある²⁵⁾。

4-2 局所的塩化物濃縮理論

十分に発達したピットの中の溶液には塩化物が濃縮していることは良く知られており^{34), 57)}、また、ピットの底に塩化物皮膜が形成されている場合もあることが報告されている^{58), 59)}。そのため、孔食の発生によって塩化物濃縮が基本的要因であるとする考え方も多い^{60), 61)}。このような考え方に従えば、孔食電位は次のように説明される。皮膜破壊によってマイクロキャビティができると、その内壁は大きな速度で活性溶解し、それに伴って塩化物の濃縮が起こる。濃縮した塩化物は直ちに加水分解し、そのためマイクロキャビティ内部の溶液の pH が低下する。マイクロキャビティの内壁が再不動態化不可能になる pH 値に達したときの溶解電流を与える電位が孔食電位である。したがって、局所的プロトン濃縮説との基本的違いは、pH 低下の原因を塩化物濃縮に求めていることにある。

ピットの成長に伴うピット内部の金属塩濃度の変化については、口の部分に蓋がなく拡散および対流が自由に起こりうる半球状のピットを考える数学的モデルを使ってピット内外の物質移動についての拡散方程式を解くことにより、定量的に検討されている^{61), 62)}。Vetter と Strehblow⁶²⁾ は、腐食している金属の金属イオンのピッ

ト内外の濃度差とピット口径の関係について、(13) 式の関係を導いている。

$$\Delta C = a[z_m \cdot F \cdot D(1 + |z_m \cdot z_a^{-1}|)]^{-1} i_{ch} \cdot r \cdots \cdots (15)$$

ここで、 ΔC ；ピット内外の金属イオン濃度差、 a ；形状因子、 i_{ch} ；局部電流密度、 r ；ピット半径（静止層 δ の厚さより小と仮定）、 F ；ファラデー定数、 D ；電解液中における金属イオンの拡散係数、 z_m と z_a ；金属イオンとアニオンの原子価。この式からわかるように i_{ch} が一定である場合、 r が小さいうちは金属塩の濃縮は起こりにくい。 $i_{ch} = 9A \cdot cm^{-2}$ として、塩化物溶液中の Fe について (15) 式の各パラメーターに適当な値を入れると、 $r = 1\mu m$ のとき $\Delta C = 0.9 kmol \cdot m^{-3}$ となる⁶²⁾。FeCl₂ の飽和濃度を約 $4.8 kmol \cdot m^{-3}$ とすると、半径 $5\mu m$ 以下のピットでは固態塩化物の析出は起こらないであろうことも推察される。したがって、塩化物の濃縮はピットの成長段階において生ずるのであり、ピットの発生段階においてはそれほど重要でないと考える方がよさそうである。

ピットの成長と共にピット内の塩化物の濃縮の程度が大きくなると、それはまた自己触媒的にピット内での腐食速度を加速する。極度に発達したピット内では、金属イオンの加水分解反応の平衡値からは説明できない大きな pH 低下が観察されている⁶³⁾。ピット内の溶液がついに金属塩化物で飽和されれば、ピットの底に塩化物層が形成されるであろう。塩化物層形成以後のピットの溶解速度は、塩化物の溶解度によって決定されることになる。例えば、NaCl の溶解速度は $12A \cdot cm^{-2}$ の電流密度に相当し、NaI のそれは $21A \cdot cm^{-2}$ に等しいと言われている¹¹⁾。

5. おわりに

以上のことを総合すると、金属の自由表面における孔食の発生と成長の過程は、次のようにモデル化することができるように思われる。

(1) 不動態皮膜の破壊とマイクロキャビティの生成：これは不動態皮膜の化学的破壊、機械的破壊によって起こる。

(2) マイクロキャビティにおけるプロトン濃縮：これはマイクロキャビティ内壁の金属の活性溶解とそれに続く金属イオンの加水分解反応によって起こる。マイクロキャビティ内の溶液の pH が Depassivation pH 以下になれば、マイクロキャビティは成長性ピットに変わる。

(3) 成長性ピット内での塩化物濃縮：成長に伴ってピットサイズが大きくなると、ピット内に塩化物が濃縮してくる。塩化物の濃縮は pH の大きな低下を引き起こし、ピットの成長速度を加速する。

文 献

- 1) 菅原英夫；本誌，31，445 (1980)
- 2) F.A. Champion；J. Inst. Metals, 69, 47 (1943)

- 3) N.D. Greene, M.G. Fontana; *Corrosion*, **15**, 25 t (1959)
- 4) Ja. M. Kolotyrkin; *ibid.*, **19**, 261 t (1963)
- 5) 森岡 進, 沢田可信, 杉本克久; 日本金属学会会報, **7**, 731 (1968)
- 6) 桐野秀夫; 防食技術, **18**, 241 (1969)
- 7) Z. Szklarska-Smialowska; *Corrosion*, **27**, 223 (1971)
- 8) 杉本克久; 防食技術, **20**, 443 (1971)
- 9) 久松敬弘; *ibid.*, **21**, 503 (1972)
- 10) 久松敬弘; 鉄と鋼, **63**, 574 (1977)
- 11) J.R. Galvele; *Passivity of Metals*, p. 285 (1978, The Electrochemical Society, Inc.)
- 12) 塩原國雄, 森岡 進; 日本金属学会誌, **36**, 385 (1972)
- 13) Y. Hisamatsu, T. Yoshii, Y. Matsumura; *Localized Corrosion*, p. 135 (1974, NACE)
- 14) T. Suzuki, Y. Kitamura; *Corrosion*, **28**, 1 (1972)
- 15) 吉井紹泰, 久松敬弘; 日本金属学会誌, **36**, 750 (1972)
- 16) Y. Kitamura, T. Suzuki; *Proc. 4th International Congress on Metallic Corrosion*, p. 716 (1969)
- 17) 辻川茂男, 久松敬弘; 防食技術, **29**, 37 (1980)
- 18) 辻川茂男, 柏瀬正晴, 玉置克臣, 久松敬弘; *ibid.*, **30**, 62 (1981)
- 19) B.E. Wilde, E. Williams; *Electrochim. Acta*, **16**, 1971 (1971)
- 20) B.E. Wilde; *Corrosion*, **28**, 283 (1972)
- 21) 鈴木紹夫; 防食技術, **25**, 761 (1976)
- 22) 鈴木紹夫; *ibid.*, **28**, 38 (1979)
- 23) W. Schwenk; *Corrosion*, **20**, 129 t (1964)
- 24) K.J. Vetter, H.H. Strehblow; *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **75**, 449 (1970)
- 25) K. Osozawa, N. Okato, Y. Fukase, K. Yokota; *Boshoku Gijutsu*, **24**, 1 (1975)
- 26) 小川洋之, 伊藤一功, 中田潮雄, 細井祐三, 岡田秀弥; 鉄と鋼, **63**, 605 (1977)
- 27) 久松敬弘; 日本金属学会々報, **20**, 3 (1981)
- 28) G. Okamoto; *Corros. Sci.*, **13**, 471 (1973)
- 29) G. Okamoto, T. Shibata; *Passivity of Metals*, p. 646 (1978, The Electrochemical Society, Inc.)
- 30) 杉本克久; 金属物理セミナー, **4**, 90 (1979)
- 31) 西山貞雄, 橋 孝二, 岡本 剛, 杉田 徹; 防食技術, **23**, 445 (1974)
- 32) J.A. Richardson, G.C. Wood; *Corros. Sci.*, **10**, 313 (1970)
- 33) J.L. Crolet, J.M. Defranoux; *ibid.*, **13**, 575 (1973)
- 34) J. Mankowski, Z. Szklarska-Smialowska; *ibid.*, **15**, 493 (1975)
- 35) 坂下雅雄, 余村吉則, 佐藤教男; 電気化学, **45**, 165 (1977)
- 36) 佐藤教男; *ibid.*, **46**, 584 (1978)
- 37) M. Sakashita, N. Sato; *Boshoku Gijutsu*, **24**, 67 (1975)
- 38) K. Sakashita, N. Sato; *Denki Kagaku*, **45**, 744 (1977)
- 39) M. Sakashita, N. Sato; *Corros. Sci.*, **17**, 473 (1977)
- 40) K. Sugimoto, Y. Sawada; *ibid.*, **17**, 425 (1977)
- 41) M.A. Streicher; *Corrosion*, **30**, 77 (1974)
- 42) K. Asami, M. Naka, K. Hashimoto, T. Masumoto; *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2130 (1980)
- 43) 原 信義, 一色 実, 杉本克久, 井垣謙三; 未発表
- 44) M. Smialowski, Z. Szklarska-Smialowska, M. Rychcik, A. Szummer; *Corros. Sci.*, **9**, 123 (1969)
- 45) Z. Szklarska-Smialowska; *Corrosion*, **28**, 388 (1972)
- 46) V. Scotto, G. Ventura, E. Traverso; *Corros. Sci.*, **19**, 237 (1979)
- 47) 杉本克久, 沢田可信; 日本金属学会誌, **37**, 148 (1973)
- 48) 呉 台根; 軽金属, **18**, 127 (1968)
- 49) 堀部欽也; *ibid.*, **19**, 105 (1969)
- 50) 福塚徹夫, 下郡一利, 藤原和雄; 防食技術, **28**, 323 (1979)
- 51) H.P. Leckie, H.H. Uhlig; *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1262 (1966)
- 52) K. Sugimoto, Y. Sawada; *Corrosion*, **32**, 347 (1976)
- 53) H. Böhm, H.H. Uhlig; *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 906 (1969)
- 54) I.A. Maier, J.R. Galvele; *ibid.*, **125**, 1594 (1978)
- 55) J.R. Galvele; *ibid.*, **123**, 464 (1976)
- 56) H.W. Pickering, R.P. Frankenthal; *ibid.*, **119**, 1297 (1972)
- 57) 鈴木紹夫, 北村義治; 防食技術, **18**, 100 (1969)
- 58) T.R. Beck; *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1310 (1973)
- 59) K.J. Vetter, H.-H. Strehblow; *Localized Corrosion*, p. 240 (1974, N.A.C.E.)
- 60) J. Tousek; *Corros. Sci.*, **12**, 1 (1972)
- 61) Y. Hisamatsu; *Passivity and its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys*, p. 99 (1976, N.A.C.E.)
- 62) K.J. Vetter, H.-H. Strehblow; *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **74**, 1024 (1970)
- 63) T. Suzuki, M. Yamabe, Y. Kitamura; *Corrosion*, **29**, 18 (1973)