

腐食反応の特徴

辻川 茂男

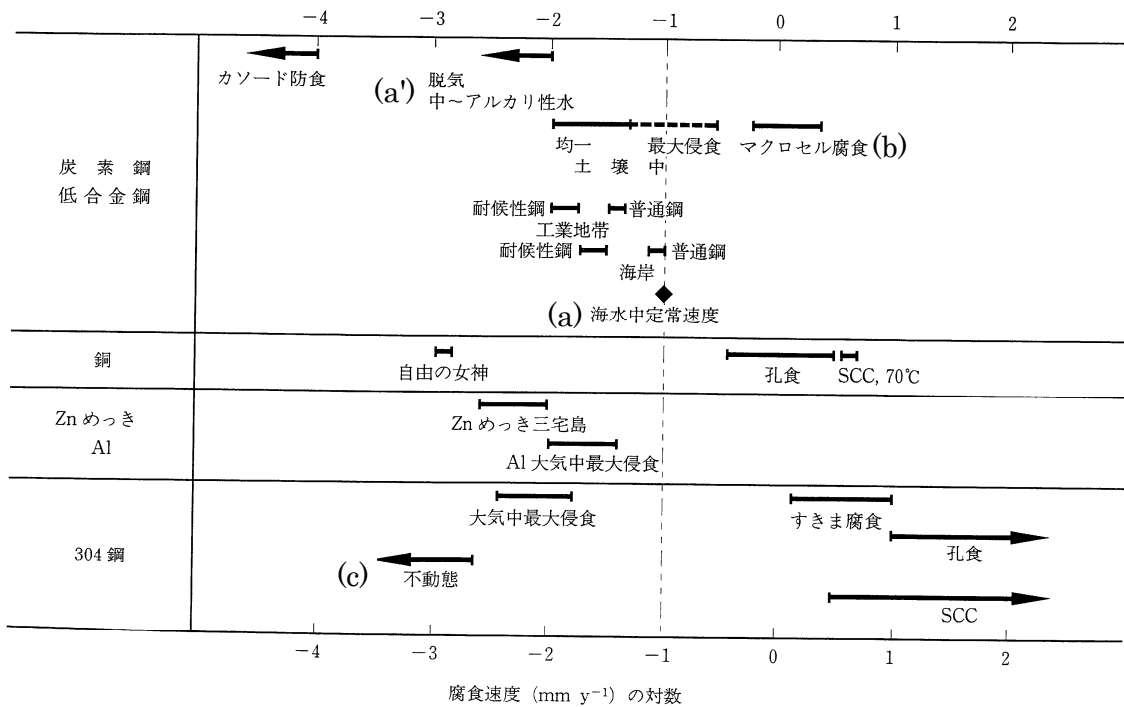
L1. 代表的腐食速度

代表的腐食速度を表 1¹⁾ に示す。

- 炭素鋼・低合金鋼（以下普通鋼という）が海水中で数年後以降に示す定常腐食速度 0.1mm/y (a) は腐食分野での標準的腐食速度である。この場合の海水は、自然海水であり大気中から溶け込んだ酸素を約 5 ml/L 含んでいる。この酸素を除いた（脱気した）水中では 1/10 以下の 0.01 mm/y 以下 (a') になる。
- 土壤中に埋設された普通鋼では、0.01 mm/y ~ 0.1 mm/y 超の腐食速度が認められており、さらにマクロセル腐食 (b) になると 1 mm/y 級 と危険である。また 304 ステンレス鋼のすきま腐食・孔食・SCC（応力腐食割れ）も同様に危険な大きな腐食速度を示す。
- 304 鋼が上記の危険な腐食をおこさず 不動態 (c) という耐食状態にあるときの腐食速度は 1 μm/y 以下 と低く、また土壤中・海水中で防食措置を施された普通鋼もさらに低い腐食速度に保たれうる。

以上のように極めて広範囲の腐食速度が実在するのは、腐食現象に内在する電気化学的機構* に基づくところが大きい。

表 1 代表的腐食速度



1) (社)腐食防食協会編：材料環境学入門，丸善，p.273（1993）。

* アノード反応が出した電子を過不足なくカソード反応が受取るという電子の授受反応によって腐食反応が構成され、この電子は導電体である金属中を遠近をとわず瞬時に移動できるという機構。

L2. 腐食形態

Fontana による eight forms of corrosion に基づいた腐食形態の分類を表 2 に示す。同表の右端には当該腐食形態をとり上げたセンターニュースの No. (ページ) を示す。

- 1) L1-表 1 の海水中における普通鋼の定常腐食速度 0.1mm/y の腐食形態は No.1 の均一腐食*1 に属する。
- 2) 同表 1 で大きな速度を示す普通鋼のマクロセル腐食*2 は、土壌中を通ってきた鋼管が建物中へ引き込まれる際に建物を構成するコンクリート中鉄筋—異種(状態)鋼—と接触することにより加速腐食をうける、異種金属接触腐食 (No. 2) の一例である。
- 3) 同様に表 1 において 304 ステンレス鋼で大きな腐食速度を示したすきま腐食、孔食および応力腐食割れ (SCC) はそれぞれ表 2 の No. 2, No. 3 および No. 8 にあげられている。

2) のように、過去に頻発したが原因究明・対策の徹底がなされ 現在では再発しないとみなされているものでも、同様の事例が形を変えておこることはこれまでも少なからず経験されてきた。このような繰り返しを絶つためにも、腐食形態の観点からの腐食機構の理解が有用である。

表 2 腐食形態

No.	腐食形態		環境	影響因子	具体例など	センターニュース No. (ページ)	
1	均一腐食 uniform corrosion	全表面の等速溶解	液		中性環境での普通鋼	40(10), 15(2)	
2	異種金属接触腐食 galvanic corrosion	卑側金属の溶解促進		異種(状態)金属の併用	普通鋼 アルミニウム合金	12(2), 36(4)	
3	すきま腐食 crevice corrosion	金属表面の一部箇所での侵食(局部腐食: localized corrosion)		主として塩化物イオン(Cl ⁻)	passivity 金属に多発	36(8), 15(3)	
4	孔食 pitting					15(3), 23(2)	
5	粒界腐食 intergranular corrosion	結晶粒界での侵食		体	金属組織に依存	鋭敏化ステンレス鋼	5(3), 12(4)
6	脱成分腐食 selective corrosion	合金からの卑金属元素の溶出				黄銅の脱亜鉛	
7	エロージョン・コロージョン erosion corrosion	保護皮膜の剥離		の	高流速 硬い懸濁物	passivity 金属の感受性大	10(4), 11(5), 32(1~7),
8	応力腐食割れ stress corrosion cracking (SCC)	低応力条件下の割れ			水		
番外	腐食疲労 corrosion fatigue						
	水素脆化 hydrogen embrittlement (HE)			水素による損傷		高強度鋼の割れ破壊	17(4)
その他	水素侵食 hydrogen attack	結晶粒界でのメタン泡の生成・脱炭	高温の体・塩		Cr-Mo 鋼で対策		
	高温腐食 high temperature corrosion					20(4), 31(9)	

*1 general attack (全面侵食) —とは区別したい。たとえば「全面孔食」は不動態金属の自由表面上で生成する食孔の密度が高い場合の侵食状況を指し、表 2 中の腐食形態では孔食に属する。

*2 センターニュースでは No.1 (2), No.4 (3), No.8 (4), No.12 (2), に掲載。

L3. 均一腐食 — Znの場合

均一腐食の一例を Zn でみてる. この場合の水質因子としては pH のみを考える. 図 1²⁾ の a) b) c) はいずれもこの pH を横軸に, 電極電位 E を縦軸に, とった E -pH 図であり, a) H_2O 系, b) Zn- H_2O 系の E -pH 図, c) は a) と b) との重ね合わせ図である.

Evans が明らかにしたように腐食反応はアノード反応とカソード反応との組み合わせ反応である*. この場合の具体的反応式を表 3³⁾ に示した. 表中のカソード反応 (C-1) は図 1 a) の㉑線の下方で, 同 (C-2) あるいは (C-2') は㉒線の下方で起る. またアノード反応は, 図 b) に示すように, K L M N 線の上方で起り, 反応 (A-1) は $pH < 6$, (A-2) は $6 < pH < 13$, (A-3) は $13 < pH$, で起る. 両者の組み合わせ反応は 図 1 c) に示すように, たとえば (C-1) と (A-1) との組み合わせである腐食反応 (1) は K L Q 線と㉑線とで囲まれた E -pH 域内で行われる. K L M N 線の下方には金属 Zn が安定であるからアノード反応しなかつて腐食反応は起らない.

アノード反応, したがって腐食反応によって生成する化学種が Zn^{2+} , $HZnO_2^-$ のように可溶性イオンである場合には腐食反応は抑制されることなく継続し, これに対して $Zn(OH)_2$ のように表面皮膜を形成しうるものである場合には後続の腐食反応が抑制される, と期待される.

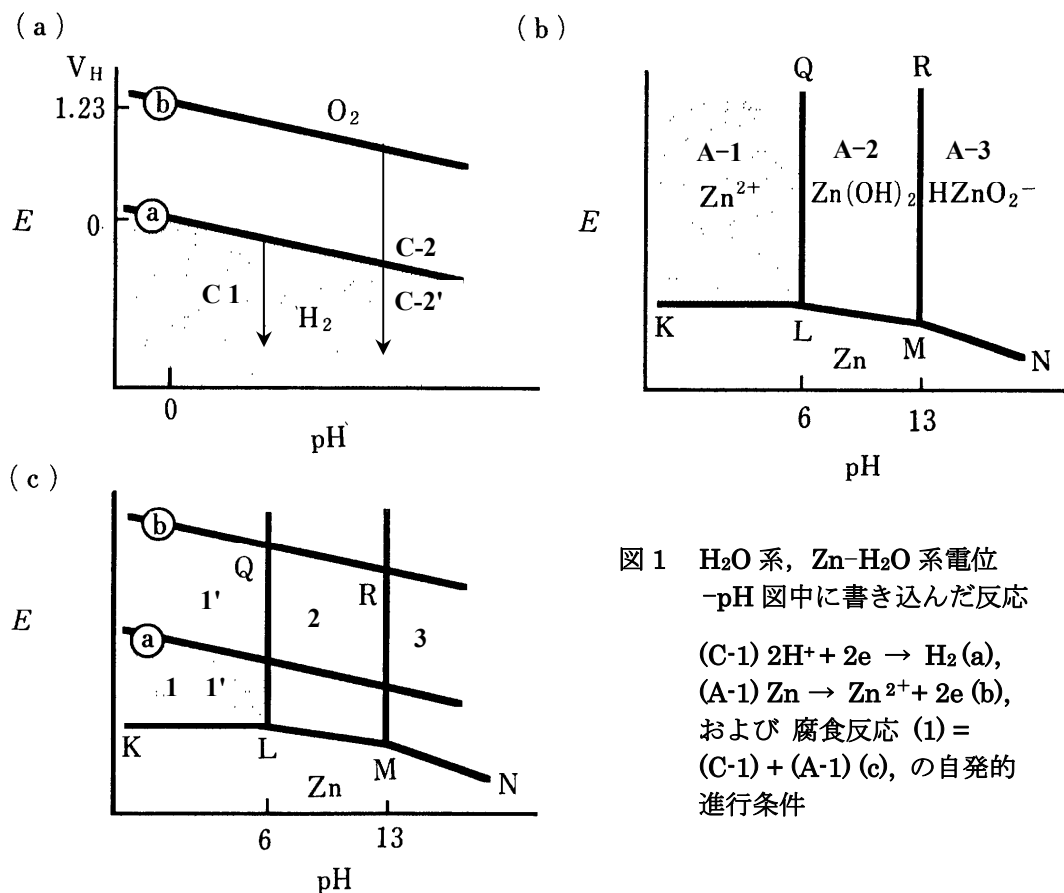


図 1 H_2O 系, Zn- H_2O 系電位-pH 図中に書き込んだ反応
(C-1) $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ (a),
(A-1) $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$ (b),
および 腐食反応 (1) =
(C-1) + (A-1) (c), の自発的
進行条件

表3 Znの腐食反応を構成するアノード/カソード反応の pH による変化

単一電極反応		酸性 ←	中性	→ アルカリ性
アノード カソード 反応		$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$ (A-1)	$Zn + 20H^- \rightarrow Zn(OH)_2 + 2e$ (A-2)	$Zn + 2H_2O \rightarrow HZnO_2^- + 3H^+ + 2e$ (A-3)
酸性 ↑ 中性 ↓ アルカリ性	$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ (C-1)	$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$ (1)	(2)	
	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$ (C-2)	$Zn + 1/2O_2 + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2O$ (1')	$Zn + 1/2O_2 + H_2O \rightarrow Zn(OH)_2$ (2')	
	$1/2O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$ (C-2')			$Zn + 1/2O_2 + H_2O \rightarrow HZnO_2^- + H^+$ (3')
腐食反応 (複合電極反応)				

* センターニュース No. 43 (8~9, 12~16).

2) Ref. 1 の p. 14., 3) Ref. 1 の p. 16.

L4. 実測腐食領域図

先にのべた、「腐食生成物が、可溶性イオンである条件域では腐食は継続的に進み、後続反応を抑制する表面皮膜を形成しうる固体である条件域では耐食的になる」という推測を実際に確かめた結果を図 2 4) に示す。上段右端に示す Zn では予想通りである。

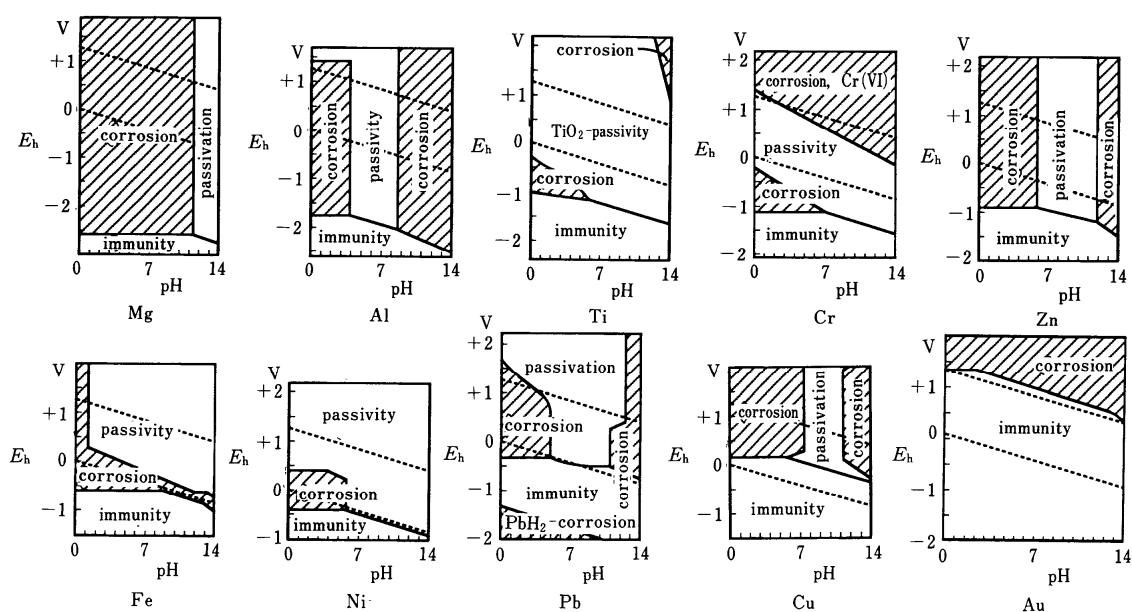
いずれの図にも記入されている二本の右下がり平行破線は L3 の図 1 a に示した ㊤ 線と ㊤ 線であり、両者の中間—H₂O の安定域—が通常の水環境のもつ基本的電極電位域である。すなわち、㊤ / ㊤-間が腐食域にあるか耐食域にあるかでそれぞれの金属の腐食/耐食を推測する—これがこの図の使い方である。ただし L3 にものべたように、この図においても水質としては pH しか考慮されていないので、たとえば Cl⁻ が主因の局部腐食等の判定には使えない。

pH において、耐食域が中性付近にあり、その酸性側とアルカリ性側との双方に腐食域をもつという特徴は、Zn・Al・Pb・Cu に認められ Mg では酸性側の腐食域がかなりの高 pH 域まで広がっている。

酸性側の下方にある水平線で示される M/M^{Z+} (10^{-6}mol/L) の平衡電位, Zn では約 -1V , が㊸線の下にある金属, Mg から Pb まで, では $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$ (C-1) をカソード反応とする腐食が起るが, Cu・Au では起らない. 同じ平衡電位が㊹線より下方にある Mg から Cu まででは酸素還元反応 (C-2, C-2') をカソード反応とする腐食が起るが, Au ではそれも起らない*.

耐食域を表す passivity/passivation - については L5 で後述する.

図2の Fe と Cr との図を合成して作ったステンレス鋼の同図はセンターニュース No.15 (2) にあり, 同 No.15 (2~4) において酸性~中性~アルカリ性域での腐食挙動を概観できる.



immunity (不感態): 裸の金属が熱力学的に安定
 passivity (不動態): 薄い(10^{-9}m) 酸化皮膜の保護性により耐食的
 passivation ((受)動態): 厚い(10^{-6}m) 酸化皮膜の保護性により耐食的
 corrosion (腐食): 腐食速度が大きい

図2 実測腐食領域図一覧 E_h は電極電位 E vs. SHE のこと.

4) Ref. 1 の p. 19.

* IC回路内で金 Au が腐食することがある. 一つは Cl^- イオンの共存下に錯イオン AuCl_4^- を形成して Au^{3+} 濃度が著しく低下し Au/Au^{3+} -平衡電位 が㊹線より低下する場合, もう一つは回路内に在る V (ボルト) 単位の電圧がかかって電気分解反応がおこる場合, である. (社)腐食防食協会編: 金属の腐食・防食 Q&A-コロージョン 110 番, 丸善, p. 71 (1988).

L5. 耐食性金属

腐食量の経時変化を模式的に図 3⁵⁾ に示した. 全く腐食しない (iv) という挙動をとるのは, カソード防食されている鉄 (Fe) など人為的なものを除くと, 貴金属の金 (Au) などにかぎられる. われわれが日常使用する工業材料は, (i) ~ (iii) のように多かれ少なかれ腐食する金属である. (i) では腐食量は時間に比例して増大し, 曲線 (直線) の勾配である腐食速度は一定値のままで低くならない. このような挙動をとるのは, 金属が可溶性イオンとして溶出するばかりで皮膜を形成しないか, 皮膜を形成しても下地保護性をもたない場合である. これに対して, (ii) および (iii) では金属は初期比較的大きな速度で腐食するが, 形成する皮膜によってしだいに (ii), あるいはごく短時間に (iii), 以降の腐食速度が低下している. これらは, 初期腐食するがそれによって下地保護性に優れた表面皮膜を形成して, 定常的腐食速度は小さく保てる金属である.

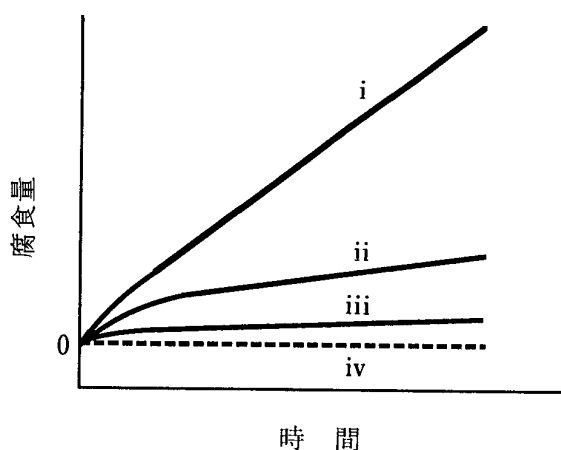


図 3 腐食量の経時変化の模式図

表 4⁶⁾ の左欄は代表的金属の熱力学的活性度, 右欄は実環境中耐食性のおおよその順序である. 前者には代表的イオン化反応の標準電極電位 E° (V vs SHE, 25°C) をとった. この数字の大きなものほど貴 (不活性) 金属, 小さなものほど卑 (活性) 金属である. 金 (Au) は最も貴な金属であり, 実際にも高い耐食性を示す. 銅 (Cu), 鉄 (Fe), 亜鉛 (Zn) などの金属では左欄の序列が下がるに対応して右欄の実際の耐食性も下がっている. 注目すべきは, Cr, Al, Ti, Zr などの耐食金属グループで, 表中の左欄では下方に, 右欄では上方にある. すなわち, これら金属の熱力学的本性はきわめて活性であるが, その活性さが水との活発な反応に生かされて下地保護性の高い酸化物皮膜を形成し, 結果として優れた耐食性を発揮する.

金属の耐食性は実環境との相互作用によって決まる特性であって, 環境によって変化する. 例えば, Ti と同様に活性な (表中左欄で下方に位置する) 金属であっても, Mg は右欄でも最下位にとどまり, 通常の水環境耐食性はよくない. トラックの荷台で自然発火した Mg は注水されても火勢を増すばかりで, 油と同じくふるまう. ただし, この Mg もフッ化物イオン (F^-) を含む水環境では優れた耐食性を示す数少ない金属の一つである.

表4 金属の熱力学的貴／と耐食性との対応

		熱力学的 貴/卑		実環境中 耐 食 性
		イオン化反応	E° (V vs. SHE)	
貴 ↑ ↓ 卑	金	Au/Au ³⁺	1.5	
	パラジウム	Pd/Pd ²⁺	0.99	
	銀	Ag/Ag ⁺	0.80	
	銅	Cu/Cu ²⁺	0.34	
	鉛	Pb/Pb ²⁺	-0.13	
	ニッケル	Ni/Ni ²⁺	-0.25	
	コバルト	Co/Co ²⁺	-0.28	
	鉄	Fe/Fe ²⁺	-0.44	
	亜鉛	Zn/Zn ²⁺	-0.76	
	クロム	Cr/Cr ³⁺	-0.74	
	マンガン	Mn/Mn ²⁺	-1.19	
	ジルコニウム	Zr/Zr ²⁺	-1.54	
	アルミニウム	Al/Al ³⁺	-1.66	
	チタン	Ti/Ti ²⁺	-1.63	
卑	マグネシウム	Mg/Mg ²⁺	-2.37	低

表5 耐食金属の皮膜厚さによる分類

		passivity 金属	passivation 金属
1	皮膜厚さ	~10 ⁻⁹ m (薄膜)	~10 ⁻⁶ m (厚膜)
2	金属 (皮膜安定 pH 範囲)	Al (4~8.5) Ti (1~12) ステンレス鋼 (304 鋼: 2~) Ni (6~) Fe (9.5~)	Zn (6~13) Cu (6.5~12), Pb (6~11) Mg (11.5~) 耐候性鋼 高温水中ステンレス鋼
3	腐食速度	極低	低 (水質に敏感)
4	局部腐食傾向	大	小
5	応力腐食割れ機構	活性経路腐食 (APC)	変色皮膜破壊 (TR)
6	エロージョン・ コロージョン感受性	小	大

“passivity” と “passivation” との区別は、良好な耐食状態を担っているそれぞれの皮膜厚さ、nm オーダと μ m オーダ、に注目した分類である。早い話が、サブ μ m (1 μ m 以下) の寸法精度が要求される機械部品に passivation 金属は使えないであろう。表 5⁷⁾ に示した金属の分類は常温での特性によるもので、ここで passivity 金属としたステンレス鋼も 300°C の高温水中では μ m 厚さの皮膜をもつ passivation 金属になる。金属表面にいわ

ば瞬時にして生成・安定化する **passivity** 皮膜に対し、**passivation** 皮膜は、沈殿皮膜ともよばれるように、金属からいったんイオン化し溶出した金属イオンが水酸化物などのコロイドになり、徐々に表面に沈着して形成され、何箇月、何年という期間を経て皮膜として安定化されるものである。この期間の目安として、腐食量の経時変化曲線 [図 3 (ii)] に見るような定常的段階に達するまでの時間は、耐候性鋼で数年、300°C弱の高温水中の炭素鋼、ステンレス鋼でも約 1000 h である。銅合金上での緑青の形成には、都市および海岸地帯で 6~7 年、田園地帯で 16 年超かかる。

1980 年代給湯配管用 Cu 管に生じた孔食は、わが国では利根川水系に多発するという水質依存性のほか、当時新設されたばかりの給湯設備には数年で発生するが、大正時代以来のそれには発生しないという特徴を示した。これは、「水がよかった昔に形成された皮膜がいつまでも残ってよく機能する」例であって、厚い **passivation** 皮膜の特徴と思われる。

passivity 金属は、もっぱら水酸化物イオン OH^- と反応してステンレス鋼では CrOOH 、チタンでは TiO_2 のようにシンプルな化学組成をとる。**passivation** 金属の溶出イオンは OH^- のほか、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} などの各種アニオンとの塩を形成し皮膜に取り込む。その結果、Zn では、 ZnO 、 Zn(OH)_2 、 ZnCO_3 、 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2$ などの多くの塩が皮膜を形成しうる。これらのうち、例えば炭酸塩のように、 Zn(OH)_2 のみの場合の pH 安定域 8.5~10.7 を 6.5~10.7 に拡大して実測図 (図 2) における 6~12 に近づけるなど、耐食性向上に寄与するものも多い。とはいえ、このように皮膜組成が水質条件に依存すること自体は、耐食性向上の不安定要因である。**passivation** 金属の耐食性は、金属が置かれる位置 (向き)、乾湿の状況などの物理的条件にも大きく影響される。耐候性鋼が、下向き、軒天など降雨が直接あたらない部位ではその性能が発揮できないことはよく経験されている。これは、溶けやすいものを排出し、より溶けにくい成分で置換してゆくという皮膜の緻密化プロセスが働かないためであろう。Zn の耐食性が海岸の飛沫帯でよくないのは、コロイドなど皮膜形成物質の表面への沈着が流水により妨げられるためであろう。

応力腐食割れ (表 5 の 5) は負荷応力に対する応答の一つである。**passivity** 金属の nm オーダの薄い皮膜は、下地金属の伸びによく追従して弾性的に変形し薄くなるだけで、ぜい性的に割れることはない。これに対し、 μm オーダ厚さの **passivation** 皮膜は下地金属が約 0.1%伸びるとぜい性的に割れる。すなわち、**passivation** 金属の応力腐食割れは、金属が直接にではなく、**tarnish** とよばれる変色 (厚い) 皮膜に変わっては割れ、これを断続的に繰り返すという **tarnish rupture** 機構によって進行する。これに対して、皮膜の割れない **passivity** 金属では金属自体が割れていく機構 (例えば APC) が求められる。

エロージョン・コロージョン感受性 (表 5 の 6) は、水流から受けるせん断変形に対する皮膜の主として機械的応答である。厚い **passivation** 皮膜がやはり割れやすく、皮膜破壊部分での侵食によってエロージョン・コロージョンが進行する。**passivation** 金属である銅合金はエロージョン・コロージョン感受性があるので、熱交換器管などでは限界流速以下に管理して使用される。さらに、より高い信頼性の維持のためには、漂砂、 Mn^{2+} 、 S^{2-} の存在など海水の物理的・化学的性状に応じたきめこまかな対応が要求される。銅合金の種類によって限界流速が異なるのは、Ni や Fe などの合金成分が、形成される表面皮膜に取り込まれて、その特性を修飾しうるためである。これらも、**passivation** 金属における特徴である。

5) Ref. 1 の p. 17. 6) Ref. 1 の p. 18. 7) Ref. 1 の p. 20.

L6. 均一腐食からの離脱：A/C- 分離型腐食

1) 均一腐食をうける金属の断面図を模式的に図 4 (a) ⁸⁾ に示す。左図で破線は元の金属表面，その右方は水環境であり，左方の実線はある時間腐食後に後退した金属表面である。後退分の深さは表面のどの位置でも同じである（としている）のでアノード電流密度 i_A は表面上で一定であり，従ってカソード電流密度も一定である。図 4 (a) の右図ではアノード/カソードの場所を A/C，そこでの電流密度（反応速度）の大きさを矢印の長さで，方向を i_A は金属から水環境へ / i_C は逆に，で表している。

2) これに対して図 4 (b) ⁹⁾ では侵食をうけるアノード (A) は一箇所に限られ，その周辺はカソード反応のみが起る（としている）。図示の系が孤立して，他金属と接触せず また外部回路とも接続されていなければ，この系内で要請される電気的中性条件は， S_A ， S_C を A，C の表面積として，以下のように表せる。

$$i_A S_A = i_C S_C, \text{ すなわち } i_A = (S_C / S_A) \cdot i_C \quad (1)$$

これは理想的にアノードとカソードとが場所的に分離した腐食形態である。一般的にいえばアノードにカソード反応，カソードにアノード反応，が共存することも少なくなく，このとき，電気的中性条件は

$$\{i_A - i_{C(A)}\} S_A = \{i_C - i_{A(C)}\} S_C \quad (2)$$

と表され，給水管の“さびこぶ”腐食では $i_{C(A)} / i_A$ ， $i_{A(C)} / i_C$ の比率が無視できない。

3) アノード/カソード- が場所的に分離した場合の，腐食反応の電流回路構成を 図 5 ⁹⁾ に示す。左半分の金属側*ではアノードからカソードへ電子が流れ，右半分の水環境側では金属イオン M^{2+} ，水素イオン H^+ などのカチオンがアノードからカソードへ， SO_4^{2-} ， Cl^- ， OH^- などのアニオンがカソードからアノードへ，流れて，電流を構成する。

8) Ref. 1 の p. 28. 9) Ref. 1 の p. 23.

* アノード/カソード-間 は電子が通れるように電気的に接続されていればよい。金属 A と金属 C とが直接的に接触してもよいし，水溶液中でなく外部で接続されていてもよい。さらには別の「金属/水溶液/金属-系」を介していてもよい，これは絶縁したつもりのフランジ間を内部流体を経て「ジャンプ」電流が通れるのと同様の接続である。

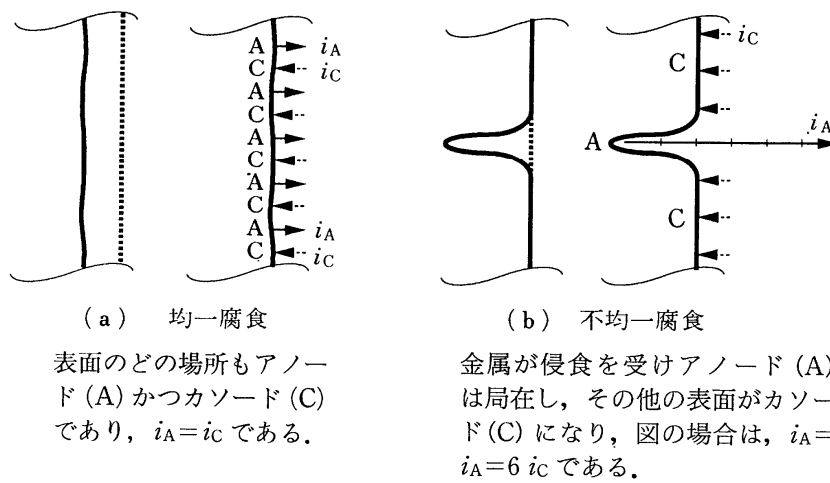


図4 均一腐食 (a) と不均一腐食 (b) とにおける、アノード(A)/カソード(C)の場所的分布と単位面積あたり反応速度（電流密度 i_A / i_C ）

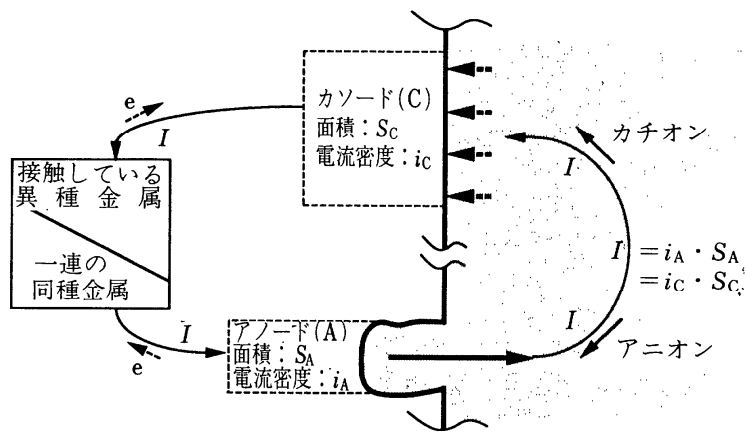


図5 腐食反応の電流回路構成

4) A/C-の場所的分離により二つの自由度が生まれる。

第一は面積が A と C とで異なってよいことである。均一腐食では $S_A = S_C$ であるから、(1)式は $i_A = i_C$ となる。自然海中の普通鋼では先にのべた $i_C = 0.1 \text{ mm/y}$ は鋼表面に到達する酸素量により決まるので、水環境側のたとえば流速の影響は大きいですが、普通鋼側の合金成分・熱処理などは i_C 従って i_A を変えない¹⁰⁾。

異種金属接触腐食の場合 後述の第二の自由度 (液性変化) の必要はなく金属種の組合せが与えられれば面積比のみによって直ちに損傷程度が決まる。例えば、塗装した普通鋼とステンレス鋼との組合せでは、より卑な金属である前者がアノード(A)に、より貴な後者はカソード(C)になるが、A での反応*1 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$ は塗膜欠陥部で露出している鋼表面という著しく小さいアノード面積でしか進まないため (1)式による $i_A = (S_C/S_A) \cdot i_C$ は均一腐食の $1 \times i_C$ より著しく大きくなる。これを小面積アノード/大面積カソード - の組合せといい、これを避けるためステンレス鋼にも塗装を施すのがよい。河川水中なら炭素鋼からの距離 27cm までのステンレス鋼表面に塗装すればよいとの目安は、「海水中での約 200m まで」よりは实际的であろう (L6-A1)。

第二は液性変化である。一般にアノードに接する水環境では pH は低く (酸性に) なり、カソードでは高く (アルカリ性に) なる傾向をもつ (センターニュース No. 041, p. 18)。アノードとカソードとがこまかく均一に共存して両者の反応速度も同大である均一腐食では上記の pH 変化は起らない。しかし A/C- が場所的に分離した場合はこれが顕現する。

中性水環境中において、不動態化したステンレス鋼の表面では、不動態保持電流 (密度 i_p) というアノード反応と溶存酸素の還元 (密度 i_c) というカソード反応とが等速でおこっていて、これは自由表面 (すきま外の)上 とすきま内壁上とも同じである。ところで、消費される酸素が補給されにくい (せまい) すきま内では酸素が減少してゆき枯渇に至るので、これ以降アノード反応 i_p のみによる pH 低下がはじまり、pHa (304 鋼では約 2) 以下になってすきま腐食が発生する。これらすきま・食孔内という局部アノードに生れる酸性条件が図 2 における腐食条件域、酸性側とアルカリ性側、の一つと同じであることは驚くべきことではない。これら局部腐食の水環境側主因の一つである塩化物イオン Cl^- *2 はステンレス鋼中から溶出した Cr との錯イオンや HCl 塩酸の形成を通じて上記の pH 低下を実現する。

10) Ref. 1 の p. 254.

*1 カソードでの反応は、ステンレス鋼上での溶存酸素の還元反応である。

*2 Cl^- は、すきま内に溶出する金属イオン M^{2+} が要請する電気的中性条件、単味の NaCl 水溶液中では $z[\text{M}^{2+}] + (-1) \cdot [\text{Cl}^-] = 0$, を満たすためすきま外 (沖合) からすきま内に入る。他のアニオン SO_4^{2-} などが共存すれば同様に入る。これらの移動 (泳動) は必ず起り一酸素や M^{2+} の移動 (拡散) が困難である (それによってすきま内外の濃度差が大きくなれる) ことには左右されず—これらアニオンのすきま内濃度はカチオンである $\text{M}^{2+} \cdot \text{H}^+$ と同等の高濃度に達する。

L6-A1

図5における電流 I は A/C-間の距離, 回路抵抗の影響をうける. またカソード面積 S_C も必ずしも与えられたカソード金属の表面積そのものにならない.

同面積の炭素鋼とステンレス鋼とが抵抗率 ρ_S の水溶液中で距離 d を隔てて対向し, 外部で短絡されている, という対向モデルで考えた (センターニュース No. 036. p.7). この場合の計算結果を図6に示すとともに, 別に表6を作成した. $d=0$ のとき アノードからカソードへ流れる電流 $i=i_{A1}-i_{C1}=i_{C2}$ は, i_{A1} : 炭素鋼の腐食速度, $i_{C1}=E-5 \text{ A/cm}^2$ (炭素鋼上のカソード反応), i_{C2} : ステンレス鋼上のカソード反応, から構成される.

- 1) $d=0$ のとき $i=i^*=2.09 \text{ E-5 A/cm}^2$ で, 炭素鋼単独時での腐食速度 i_{C1} の約2倍である. また $d \leq L_w(i^*)$ は $E-5 \text{ A/cm}^2$ 以上の i を与える.
- 2) $i=0.9 \times i^*$ は $\rho_S d = 1.84 \text{ E3 } \Omega \text{ cm}^2$ すなわち, $\rho_S = 20 \text{ } \Omega \text{ cm}$ の海水では $d = 92 \text{ cm}$, $\rho_S = 1.43 \text{ E4 } \Omega \text{ cm}$ の河川水では $d = 0.13 \text{ cm}$, のときえられる.
- 3) $i = E-6 \text{ A/cm}^2$, すなわち $i_{A1} = i + i_{C1} = E-6 + E-5 \text{ A/cm}^2$ (炭素鋼の加速分 i は単独時 i_{C1} の10%), に低下するときの $\rho_S d$ は約 $3.84 \text{ E5 } \Omega \text{ cm}^2$, 海水で $d = 192 \text{ m}$, 河川水で 27 cm , である.

次の対向モデルでは, ステンレス鋼の面積は同じままそこのカソード電流密度を i_{C2} から $M \times i_{C2}$ ($M = 10, 100$) と変えることにより S_C/S_A -面積比の影響を検討した. その結果表7によれば,

- 4) $d \leq L_w(i^*)$ は $E-4 \text{ A/cm}^2$ 以上 ($M = 10$), 0.8 E-3 A/cm^2 以上 ($M = 100$) の i を与える.
- 5) $i = 0.9 i^*$ を与える d はおよそ $L_w(i^*) \times 0.1$, $i = E-6 \text{ A/cm}^2$ を与える d は $L_w(E-6 \text{ A/cm}^2) \times (1.4 \sim 1.8)$, で与えられ, これらは $M = 1, 10, 100$ を通じて成り立つ.
- 6) $M = 100$ の場合の i と d の関係から i の $E-3 \text{ A/cm}^2$ から 4 E-4 A/cm^2 への低下が海水では $d = 8 \text{ cm}$ から $d = 50 \text{ cm}$ まで 1.5 E-5 A/cm^2 の減少勾配でおこり, 河川水では $d = 0.2 \text{ mm}$ から $d = 1.0 \text{ mm}$ までの 7.5 E-3 A/cm^2 の減少勾配でおこる. 炭素鋼とステンレス鋼との両者が隣接して接触したとき, 河川水中では境界部の直近のより狭い箇所では炭素鋼が侵食されると想われる.

1), 4) により $d \leq L_w(i^*)$ は $M = 1, 10, 100$ のいずれの場合にもそれぞれ $E-5, E-4, E-3 \text{ A/cm}^2$ 程度以上, すなわち炭素鋼自己腐食速度 $E-5 \text{ A/cm}^2$ の M 倍の i を与えるという意味で代表的カソード面積としうる (センターニュース No. 037 (10~11)). また上記3) の「河川水中で 27 cm 」は L6-4) での防食のための塗装範囲の目安とした.

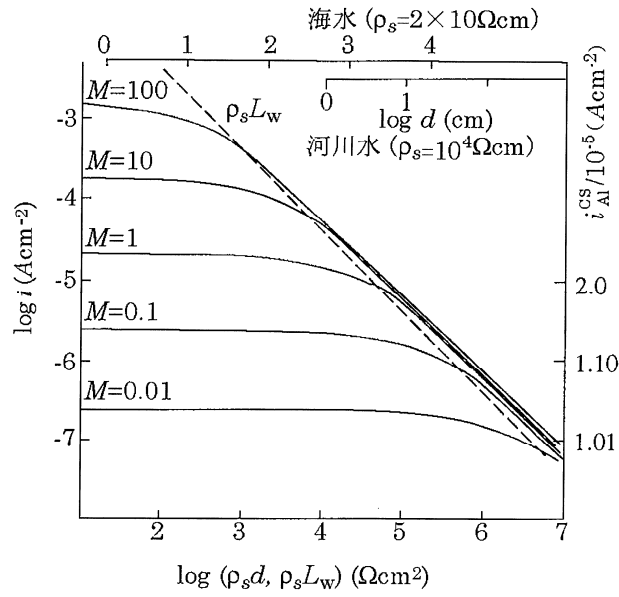


図6 計算結果 (センターニュース No. 040, p. 6.)

表6 i と $\rho_s, L_w(d)$ との関係 ($M=1$ の場合)

i	$\rho_s L_w$ ($\rho_s d$)	海水	河川水
		20 Ωcm	1.43 E4 Ωcm
		$L_w(d)$	
A cm ⁻²	Ωcm ²	cm	cm
$i^* = 2.09 \text{ E-}5$	1.84 E4	9.2 E2	1.3
$0.9 i^* = 1.88 \text{ E-}5$	1.84 E3 ($\rho_s d$)	9.2 E1	0.13 (d)
$i = \text{E-}6$	3.84 E5	192 E2	27

- センターニュース No. 036 (4~7) による.
- $L_w = L_w^C + L_w^A = (B_C + B_A) / (\rho_s i)$, Wagner 長さ.

表7 i と $\rho_s, L_w(d)$ との関係 ($M=1, 10, 100$ の場合)

M		1	10	100
i^*	A/cm ²	2.09 E-5	1.76 E-4	1.44 E-3
$\rho_s L_w(i^*)$	Ωcm ²	1.84 E4	2.18 E3	2.67 E2
$0.9 i^*$	A/cm ²	1.88 E-5	1.58 E-4	1.30 E-3
$\rho_s d(0.9 i^*)$	Ωcm ²	1.9 E3	2.3 E2	3.0 E1
d / L_w at $0.9 i^*$	—	~0.1	~0.1	~0.1 **
$\rho_s L_w(\text{E-}6 \text{ A/cm}^2)$	Ωcm ²	3.84 E5	3.84 E5	3.84 E5
d / L_w at $\text{E-}6 \text{ A/cm}^2$	—	1.43	1.62	1.80

- センターニュース No. 036 (4~7), No. 040 (6~8), による.
- ** センターニュース No. 036, Appendix (p. 7) の (6)式から $d/L_w = (1 - i/i^*)/k$, これに $i = 0.9 i^*, k = 1$ を入れて $d/L_w = 1$ をうる.