

ステンレス鋼の局部腐食

八代 仁*, 丹野 和夫*

Localized Corrosion of Stainless Steel

Hitoshi YASHIRO* and Kazuo TANNO*

Key Words : Stainless Steel, Localized Corrosion, Pitting, Crevice Corrosion

ステンレス鋼の局部腐食, 特に孔食と隙間腐食の特徴と, 発生および成長機構, 電気化学的評価法, 防止法および寿命予測の考え方について解説する。特に局部腐食における再動態化電位の概念が, 強調される。

1. 緒言

ステンレス鋼のアキレス腱は, 局部腐食であるとさえいわれる。読者の関心は概ね, 1) 局部腐食とは何か, 2) どのような条件で起こるか, 3) どのように評価すればよいか, 4) どうすれば防止できるか, 5) 防止できない場合は, どのように寿命評価したらよいか, に整理されるであろう。一口に局部腐食といっても多様な腐食形態があり, それぞれについて多くの解説がなされている¹⁾。小稿でこれらを網羅することは不可能であるので, 局部腐食の中で最も基本的な腐食形態である孔食を中心に, 上記の問いにしたがって基本的な解説を試みたい。

2. 局部腐食とは何か

一般の腐食現象は, 金属の溶出反応(アノード反応)と, それに見合う酸化剤(酸素や水素イオンなど)の還元反応(カソード反応)がそれぞれ比較的ランダムなサイトで生じながら進行する(全面腐食)が, 何らかの理由によってアノードサイトが局在化し, 腐食がそこに集中する場合(局部腐食)がある。アノードサイトの局在化は, ボルトの締め付け部やガスケット部のような構造上の隙間で酸素が欠乏し, 隙間内外で酸素濃淡電池が形成される(隙間腐食)といった比較的マクロに生じる場合や, ステンレス鋼上のMnSに代表される介在物や不動態皮膜¹⁾の欠陥などが起点となって孔状にアノードサイトが成長する(孔食)といった比較的ミクロな場合がある(図1)。また, 機械的な応力が不動態皮膜を破壊して, 局部腐食の起点となる場合(応力腐食割れ)

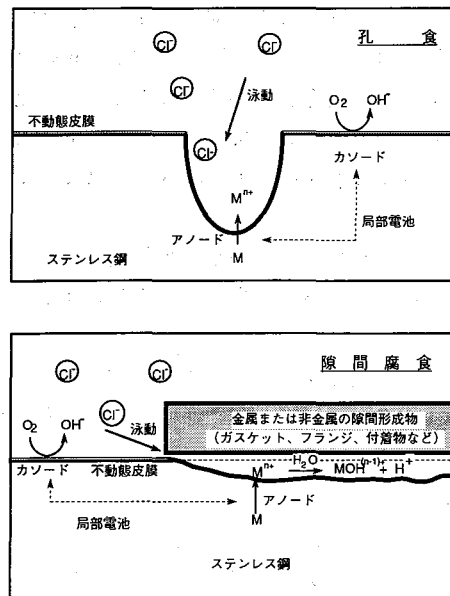


図1 ステンレス鋼の孔食および隙間腐食の模式図

アノードサイト内には, 沖合いから塩化物イオンが泳動するとともに, 溶出金属イオンの加水分解により水素イオンが生成し活性な溶解が継続する。

もある。

このような発生機構の結果, 図2に示すように, 全面腐食における侵食深さはほぼ均一であるのに対し, 局部腐食(ここでは特に孔食)では侵食深さに分布が存在する。全面腐食では, “ $\mu\text{m/year}$ ”の単位で表わされる

*1 金属表面を覆う酸化物層(数nm \sim)で, ち密な皮膜が密着していると, 地金の溶出が著しく抑制される。ステンレス鋼では, 地金組成以上にクロム(III)酸化物(水酸化物)の割合が高くなっていることが知られている。

*岩手大学 工学部 (〒020 岩手県盛岡市上田4-3-5)
Fac. of Eng., Iwate Univ. (3-5, Ueda 4-chome, Morioka-shi, Iwate 020)

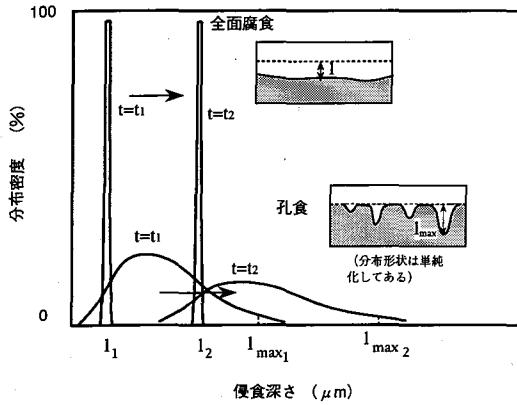


図2 全面腐食と孔食における侵食深さの分布およびその経時変化

ような腐食速度に基づいて材料寿命を予測できるが、局部腐食では、平均的な侵食深さは、材料の寿命評価にとって意味がないことが大きな特徴といえる。

3. どのような条件で起こるか

局部腐食の発生・成長²⁾に関する重要な性質として、以下のことが挙げられる。

- 1) 発生・成長に対する臨界電位が存在する²⁾
- 2) 腐食発生までの誘導時間が存在する³⁾
- 3) 成長中の局部腐食サイト内では、腐食性イオン（通常ハロゲン化物イオン）および水素イオンが濃縮されている⁴⁾
- 4) 一旦成長に至った局部腐食は、1)の臨界電位以下でも成長を継続しうる。

ステンレス鋼の局部腐食は、通常ハロゲン化物イオン（特に塩化物イオン）の存在下で生じる。孔食の場合、1)の臨界孔食電位 (E_{pit}) は、塩化物イオン濃度に対し次のように依存することが知られている²⁾。

$$E_{pit} = A - B \log a_{Cl^-} \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 A および B は定数、 a_{Cl^-} は塩化物イオンの活量である。与えられた材料の A および B の値を知ること、任意の塩化物イオン濃度の溶液中において、孔食がどの電位で発生するかを予想することができる。このようにステンレス鋼の局部腐食には、環境に応じて発生・成長の臨界電位があり、それ以下の電位に保持されていれば新たな局部腐食は発生しない。

しかし、一旦成長に至った局部腐食の成長継続条件は、発生・成長条件よりも一般に緩やかになる（図3）。したがってある材料の自然電位が、局部腐食に対する臨界

*2 一般に発生とは不動態皮膜が破壊されることを指し、成長は地金が溶出して腐食が進行する過程を指す。皮膜破壊は生じるが成長には至らない場合や、新たな皮膜破壊は生じないが、既存の成長は継続される場合などもある。

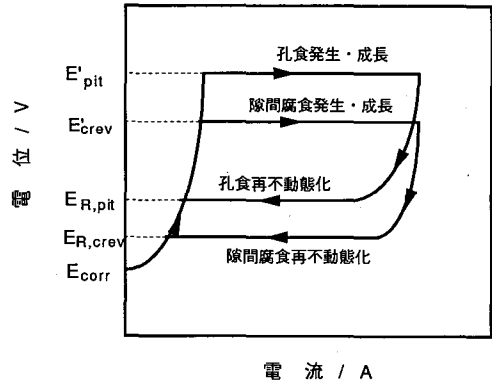


図3 ステンレス鋼の孔食および隙間腐食に対する往復アノード分極曲線の概略図

- E_{pit} : 孔食電位
- E_{rev} : 隙間腐食電位
- $E_{R,pit}$: 孔食の再不動態化電位
- $E_{R,rev}$: 隙間腐食の再不動態化電位

発生・成長電位以下に保持されていても安心はできない。局部腐食に対するより実用的な値は、一度発生・成長した局部腐食が完全に成長を停止する電位（再不動態化電位）である⁵⁾。

いま、ある環境におかれたステンレス鋼の自然電位 E_{corr} と孔食の発生・成長挙動を考えてみる（図4）。 E_{corr} が臨界孔食電位 E_{pit} を越えない間は、成長にまで至る孔食は発生しない。 E_{corr} が E_{pit} を越えると、誘導時間を経て孔食が発生する。孔食が発生すると、急速なアノード反応のため、自然電位は単にシフトする。孔食成長が不十分であるうちに電位が大きく単にシフトすると（すなわち相対的なカソード復極能が不十分である場合）、孔食は成長を停止（再不動態化）してしまう(A)。一方、電位の低下が孔食を再不動態化させるほど急激でなければ、孔食は成長を継続する(B)。一般に孔食は深く成長するほど再不動態化しにくくなる⁶⁾。隙間腐食の場合は、その隙間腐食が成長性（侵食深さが $40 \mu m$ 程度が目安になると考えられている）であれば、再不動態化電位がほぼ一定に求められ、それは発生・成長の臨界電位と一致することが示されている⁷⁾。

4. どのように評価するか

局部腐食の試験は種々行われているが、以下のような試験が挙げられる⁸⁾。

1) 浸漬試験

適当な腐食溶液（例えば塩化鉄(III)水溶液）中に試験片を浸漬し、所定時間後に取り出して腐食状況（腐食減量、発生個数、侵食深さ分布など）を測定するものである。この場合、自然電位を同時に測定するとさらに有効な情報が得られる。自然電位の変化は、局部腐食の

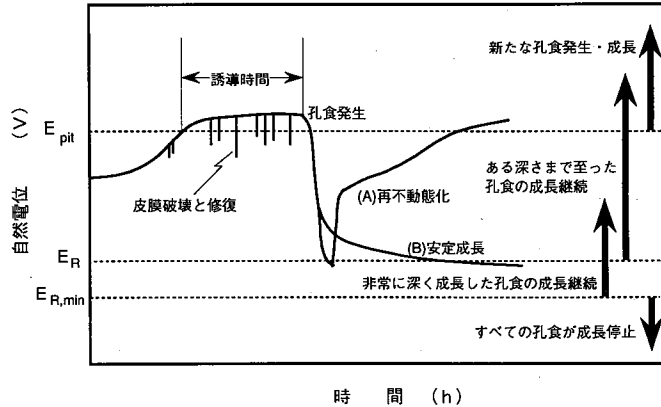


図4 孔食の発生・成長挙動に対する自然電位と臨界孔食電位および再不動態化電位の関係

E_{pit} : 臨界孔食電位

E_R : 任意の深さの孔食に対する再不動態化電位 (変数)

$E_{R,min}$: 再不動態化電位の最も卑な値

発生あるいは再不動態化挙動を反映しており、詳細な解析を行うと、不動態皮膜の破壊と修復に関する速度論的情報も得られると考えられている⁹⁾。もちろんアノード反応と対をなすカソード反応の分極特性も反映される。浸漬試験は、比較的簡便に与えられた材料の耐食性を評価できる特徴があるが、腐食溶液の選択の仕方によっては、必ずしも現実に即しない加速試験になる恐れもある。

局部腐食サイトを模擬した、酸素を含まない酸性溶液中にステンレス鋼を浸漬すると、あるpH以下でステンレス鋼上の不動態皮膜が全面的に破壊されて、活性溶解が生じる。このpHは脱不動態化pHと呼ばれ、ステンレス鋼の耐局部腐食性と関係が深いので、重要なパラメータのひとつである¹⁰⁾。なお、高温塩化物水溶液のような特殊な環境下では、全面腐食型の脱不動態化が生じるまに、水素発生をカソード反応として孔食が発生する場合もある¹¹⁾。

2) 分極試験

一般にアノード分極曲線が測定される。全面腐食の場合は、ターフェル線の外挿や、微小分極法あるいは交流インピーダンス法などによって、腐食速度を評価する¹²⁾が、局部腐食評価としての分極試験では、通常速度パラメータよりも、発生・成長の臨界条件を求めることに主眼がおかれる(しかし、真の臨界条件を求めることはたやすいことではない)。

図3は、ステンレス鋼の孔食あるいは隙間腐食の発生・成長・再不動態化過程を示した、分極曲線の模式図である。試験片の電位を(ポテンショスタットを用いて)自然電位からアノード方向に分極していくと、ある電位で電流が急増する。これが、孔食(あるいは隙間腐食)の発生電位である。この電位で腐食を十分成長(成長性に

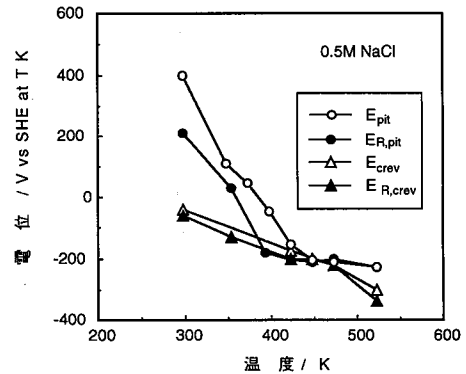


図5 脱気した0.5M NaCl溶液中におけるSUS304ステンレス鋼の臨界孔食電位(E_{pit})、孔食の再不動態化電位($E_{R,pit}$)、臨界隙間腐食電位(E_{crev})および隙間腐食の再不動態化電位($E_{R,crev}$)に及ぼす温度の影響

いたるまで)させたのちにカソード方向に復分極すると、電流はただちに減少せず、ヒステリシスを描いた後に減少する。この電位が再不動態化電位である。詳しい分極法や、再不動態化電位の厳密な定義については、文献を参照されたい^{7), 13), 14)}。一方、臨界孔食(隙間腐食)電位は、種々の電位に試験片を長時間分極し、発生・成長の下限界電位を調べることで決定される。

一例として、図5に、0.5M NaCl溶液中におけるSUS304ステンレス鋼の孔食および隙間腐食に対する臨界発生・成長電位と再不動態化電位の温度依存性を示す^{10), 15)}。孔食では、臨界孔食電位と再不動態化電位は必ずしも一致しないが、隙間腐食ではほぼ一致する。高温では、いずれの場合も両者はほぼ一致するので、再不動態化電位の測定が有用であることがわかる。

局部腐食試験法としてこれらのほかに、定電流法¹⁶⁾や

インピーダンス法¹⁷⁾、温度をパラメータとする昇温（降温）試験¹⁸⁾、金属新生面を機械的に露出させて溶出あるいは再不動態化過程を解析する、引っかき電極法¹⁹⁾や歪み電極試験²⁰⁾などが用いられている。

5. どのようにして防ぐか

ステンレス鋼の局部腐食を防ぐための最も重要な考え方は、すでに述べた再不動態化電位の適用である。ある材料に対し、当該環境における再不動態化電位を測定し、その再不動態化電位以下で材料が使用されれば、局部腐食は発生も成長もしない（図4）。この条件が満たされない場合は、環境か材料に対して何らかの措置が必要である。

環境をある程度コントロールすることが可能であれば、自然電位や伝導度を高くする要因（溶存酸素、不純物など）の除去が有効である。これができない場合は、インヒビターとよばれる腐食抑制剤を添加する。インヒビターの作用は種々考えられるが、最も基本的な作用は吸着による、腐食性イオン（例えば塩化物イオン）の吸着率の低下である²¹⁾。多くのアニオンが、塩化物イオンとの競争吸着の結果、塩化物イオンの腐食性を低減させる。しかし、水酸化物イオンのように発生電位を貴化させても、再不動態化電位にはあまり影響しない場合もある⁶⁾ので、注意が必要である。ハロゲン化物イオンに対してインヒビターをある濃度以上加えると、局部腐食の発生を完全に抑制させることができる場合がある。この場合、塩化物イオン濃度とインヒビター濃度のそれぞれ対数に対して、直線関係が成立することが経験的に知られている^{21), 21)}。

いくつかの酸素酸イオンは、吸着以外に、カソード復極剤として不動態皮膜の生成（修復）を促進したり、それ自体が不動態皮膜に取り込まれて、より高い耐食性をもつ不動態皮膜を形成すると考えられる。硝酸イオン²²⁾やクロム酸イオン²³⁾あるいはモリブデン酸イオン²⁴⁾などがこれらの例である。

ステンレス鋼の孔食感受性は、不動態皮膜の生成条件によっても大きく変化する。予め硝酸処理をしたステンレス鋼は、皮膜中のクロム分率が著しく増加して、高い孔食電位を示す²⁵⁾。しかし、実環境中では、このような皮膜が再生されるとは限らないので、再不動態化特性は皮膜処理によっては変化しないと考えるべきである。

材料因子の影響も多岐にわたり検討されている。ステンレス鋼の熱処理、表面仕上げ、合金元素、微量不純物などは、いずれも局部腐食感受性と密接に関係している⁸⁾。一般にこれらの材料因子は、他の材料因子と環境因子との組み合わせ次第で影響が異なる場合も多い。

6. どのように寿命評価するか

はじめに述べたように、局部腐食は不均一腐食であるので、その進行度を定量的に評価することは容易ではない。それ故、局部腐食は生じさせないように考えるのが普通であり、寿命を予測しながら使用することは難しいと考えられてきた。しかし、必要以上に高価な材料を使用するよりは、適切な寿命予測のもとに安価な材料を使用するほうが適当な場合もあるであろう²⁶⁾。寿命予測に対する基本的な考え方は、統計論に基づくものと確定論的方法とがある。腐食環境中である期間経過したステンレス鋼上に種々の深さの孔食が存在しているとする。この分布は、次のある期間にどのように変化していくであろうか。

現在、局部腐食における寿命評価で広く用いられるようになった極値統計手法²⁷⁾は、厳密にこの問いに答えるものではない。極値統計が扱うのは、もともになる基本分布ではなく、最大値（あるいは最小値）の分布からつくられる二次的な分布関数である。その特徴は、基本分布の全体の形状が定量的に扱えなくても（実際、孔食深さ分布は既知の分布関数では表されない場合が多い）、基本分布の裾野が、指数関数あるいは x^k として近似できれば、最大（小）値からつくられる分布は、数学的に取り扱うことができる点である。極値分布のパラメータを、時間の関数として知れば、ある期間後の最大孔食深さを推定することができる²⁸⁾。材料の寿命は、最大侵食深さで決まるので、一般には最大値が推定できれば十分である。

このような極値統計的な取り扱いには、比較的簡便で実用的である。しかし、孔食の発生や成長過程のすべてを確率現象とみなすのではなく、それぞれの素過程を速度論的に記述することで寿命予測する試みもなされている。最近 Macdonald らは、自然電位、孔食発生過程および成長過程についてそれぞれ独自のモデルをたて、孔食深さ分布の経時変化をシミュレートした²⁹⁾。このような試みの長所は、寿命予測が、孔食の全機構解明と結びついている点であり、最終的には現場の腐食データに頼ることなく、環境因子などの影響を予測できる点にあるが、その展開はまだ緒についたところである。

7. おわりに

ステンレス鋼の局部腐食について、特に孔食を中心に解説した。応力腐食割れや粒界腐食についてはほとんど触ることができなかったが、ほかに優れた文献¹⁾があるのでご参照いただきたい。比較的局部腐食になじみの薄い方に、小稿が多少でも参考になれば幸甚である。

(1995-7-24 受理)

文 献

- 1) 例えば, H. H. Uhlig; *Corrosion and Corrosion Control*, 2nd ed. (John Wiley & Sons, New York, 1971)
Z. Szklaska-Smialowska; *Pitting Corrosion of Metals* (NACE, 1986)
小若正倫; 金属材料の腐食損傷と防食技術 (アグネ, 1983)
久松敬久; 鉄と鋼, 63, 574 (1977)
鈴木紹夫; 防食技術, 25, 761 (1976)
鈴木紹夫; 防食技術, 28, 38 (1979)
- 2) H. P. Leckie, H. H. Uhlig; *J. Electrochem. Soc.*, 113, 1261 (1966)
- 3) T. P. Hoar, W. R. Jacob; *Nature*, 216, 1299 (1967)
- 4) T. Suzuki, M. Yamabe and Y. Kitagawa; *Corrosion*, 29, 18 (1973)
- 5) M. Pourbaix; *Corrosion*, 26, 431 (1970)
- 6) H. Yashiro, K. Tanno; *Corros. Sci.*, 31, 485 (1991)
- 7) 辻川茂男; 防食技術, 29, 37 (1980)
- 8) 例えば, 長谷川正義編; ステンレス鋼便覧, pp. 919 (日刊工業新聞社, 1973)
- 9) 馬飼野信一, 安田 誠, 山田尚雄; 防食技術, 34, 161 (1985)
- 10) 辻川茂男; 防食技術, 31, 488 (1982)
- 11) 八代 仁, 丹野和夫; 材料と環境, 43, 371 (1994)
- 12) 逢坂哲彌, 小山 昇編; 電気化学法応用測定マニュアル, p. 185 (講談社サイエンティフィック, 1990)
- 13) 今井八郎; 金属表面技術, 39, 764 (1988)
- 14) 丹野和夫, 八代 仁; 防食技術, 37, 81 (1988)
- 15) H. Yashiro, K. Tanno, H. Hanayama, A. Miura; *Corrosion*, 46, 727 (1990)
- 16) M. I-Suleiman, R. C. Newman; *Corros. Sci.*, 36, 1657 (1994)
- 17) C. Gabrielli, M. Keddam; *Corrosion*, 48, 794 (1992)
- 18) B. J. Brigham, E. W. Tozer; *Corrosion*, 29, 33 (1973)
- 19) 升田博之, 西島 敏; 防食技術, 33, 80 (1984)
- 20) T. D. Hoar, J. M. West; *Nature*, 181, 835 (1958)
- 21) 八代 仁, 上 仁, 小坂高志, 丹野和夫; 材料と環境, 43, 152 (1993)
- 22) R. C. Newman, M. A. A. Ajjawi; *Corros. Sci.*, 26, 1057 (1986)
- 23) 鈴木紹夫, 北村義治; 電気化学, 38, 526 (1970)
- 24) K. Sugimoto, Y. Sawada; *Corrosion*, 32, 247 (1976)
- 25) K. Asami, K. Hashimoto; *Corros. Sci.*, 19, 1007 (1979)
- 26) D. D. Macdonald, C. Liu, M. U-Macdonald, G. H. Stickford, B. Hindin, A. K. Agrawal, K. Krist; *Corrosion*, 50, 76 (1994)
- 27) 腐食防食協会編; 装置材料の寿命予測入門 (丸善, 1984)
- 28) J. E. Strutt, J. R. Nicholls, B. Barbier; *Corros. Sci.*, 25, 305 (1985)