



入門講座

鉄鋼材料編-4

鉄はなぜさびるのか —鉄の腐食化学入門—

松島 巖

NKK総合材料技術研究所 主席

Iwao Matsushima

Corrosion Characteristics

1 腐食とは何か

金属がそれを取り囲む環境と化学的に反応して失われる現象が腐食である。化学反応は高温で生じやすいことは周知の通りである。鋼を空气中で数100℃以上に加熱すると、鋼の表面が空气中的酸素と反応（腐食）して酸化鉄になり、その分だけ鋼が失われる。コークス（炭素）を空气中で燃やすと、炭酸ガスや一酸化炭素になるのと同じである。

我々の身の廻りでは、常温かそれより少し高い温度でも腐食が起こっている。温度が高くないのに腐食という反応が十分進行するのは、電気化学反応と呼ばれる化学反応が起こるからである。その状況は、乾電池に生じる反応がよいモデルである。

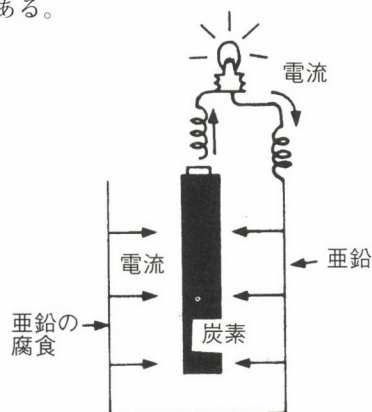


図1 乾電池（電気化学的腐食のモデル）

図1に示した乾電池には中央に炭素棒があり外側に亜鉛のケースがあって、その間に黒色の化学物質が詰まっている。電池に豆電球をつなぐと、直流の電流が⊕極である炭素棒から導線と豆電球を経て⊖極である亜鉛ケースに達し、さらに黒色物質を通して炭素棒に戻る。

こうして豆電球は点燈するが、同時に、流れた電流量に比例して亜鉛が溶ける。これは腐食である。黒色物質を腐食環境に見立てると、直流が金属から環境へと流出するのに伴って腐食が生じていることが分かる。これが電気化学反応による腐食であって、常温でも十分進行する。

*1：淡水や土壌でも基本的には同じである。

2 炭素鋼の腐食

2.1 ひとつのモデルケース

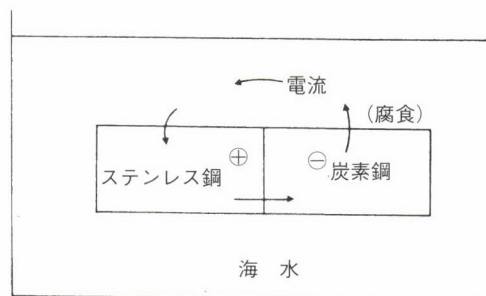


図2 (a) 炭素鋼にステンレス鋼を溶接したことによって生じる炭素鋼の腐食の原理図。矢印は電流の流れの方向を示す。電流は炭素鋼の全表面から海水中に流出する。

乾電池から現実的な腐食へと話を移すために、図2 (a) のようにステンレス鋼と炭素鋼を溶接して、海水中に浸した場合^{*1}を考える。ステンレス鋼が⊕極、炭素鋼が⊖極になって、直流の電流が、ステンレス鋼→炭素鋼→海水→ステンレス鋼というように流れる。乾電池とちがって導線や豆電球はないが、両金属は溶接でつながっているのだから必要ない。黒色物質のかわりが海水である。直流は炭素鋼から環境へ流出しており、炭素鋼が腐食する。

ところで、⊕極と⊖極があるだけでは電流は流れない。電流が流れるようすをもう少し詳しく考えるために、図2 (b) を示した。ステンレス鋼と炭素鋼を溶接するかわりに導線でつないであるが、腐食を考えるうえでは、図2 (b) は図2 (a) とまったく同じである。⊕極（ステンレス鋼）から⊖極（炭素鋼）へと金属内を直流が流れているということは、その反対の方向へ電子 e^- が流れているということである。電子は金属ではない海水中を、そのままの形では流れることはできない。海水中ではイオンが動くことによって電流が流れる。したがって電流が流れるには、ステン

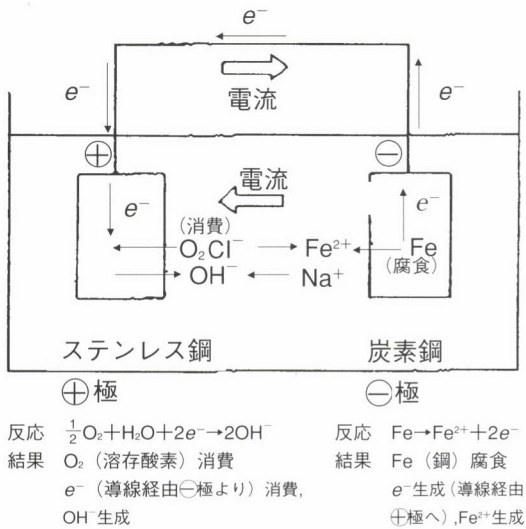


図2 (b) 図2 (a) における反応の詳細

レス鋼上では電子が消費されて $\ominus$ イオンができ、炭素鋼上では電子と $\oplus$ イオンが生成することが必要である。

まず、 $\oplus$ 極での反応を考えよう。ここで電子を消費するのは海水に溶けている酸素（溶存酸素。ふつう、空気から供給される。魚がエラで呼吸しているのは溶存酸素である）である。溶存酸素と電子が反応して OH^- イオンを作る^{*2} [$\frac{1}{2} \text{O}_2$ (溶存酸素) + H_2O (水) + 2e^- (電子) $\rightarrow 2\text{OH}^-$ (水酸化イオン)]。

一方、 $\ominus$ 極では銅が溶けて鉄イオンとなり、あとに電子が残ればよい^{*3} [Fe (鉄) $\rightarrow 2\text{Fe}^{2+}$ (鉄イオン) + 2e^- (電子)]。

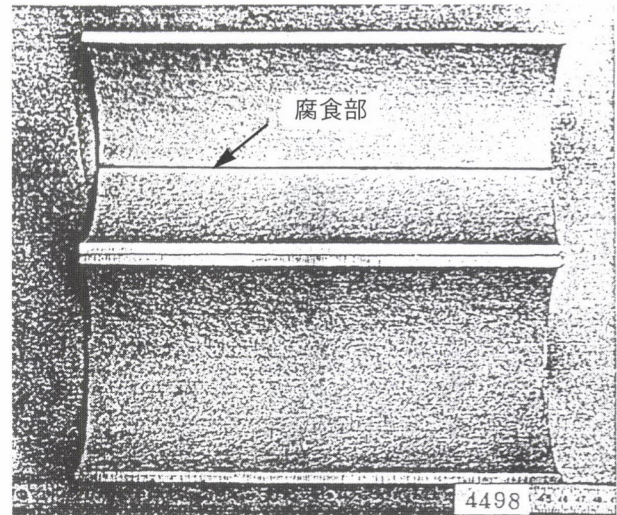
こうして $\oplus$ 極付近では 2OH^- が、 $\ominus$ 極付近では Fe^{2+} ができるが、溶液中ではあらゆる場所でイオンの $\oplus$ 電荷と $\ominus$ 電荷の合計が同一でなければならない。このため、 OH^- が生成するごとに何らかの $\oplus$ イオン〔海水中では主にナトリウムイオン (Na^+)〕が $\oplus$ 極へ動き、 Fe^{2+} が生成するごとに何らかの $\ominus$ イオン〔海水中では主に塩化物イオン (Cl^-)〕が $\ominus$ 極へ動く。これは海水中を $\ominus$ 極から $\oplus$ 極に向かって直流が流れたことを意味する^{*4}。

以上の結果直流は流れ続け、溶存酸素の消費と銅の腐食

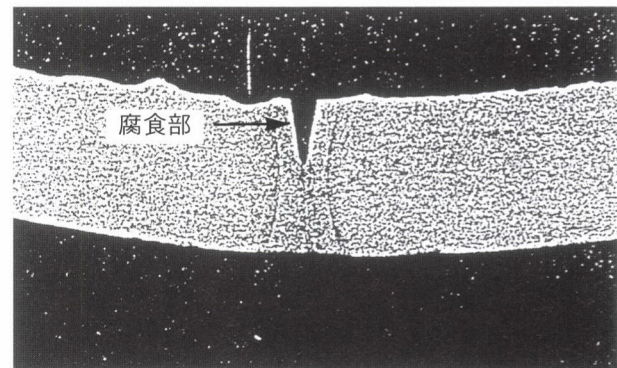
が生じる。すなわち、海水中で溶存酸素の作用によって銅が腐食したのである。溶存酸素は中性環境（銅の場合ほぼ pH5~9）で生じる腐食のほとんどに必要なである。海水から溶存酸素を除去すれば、銅の腐食は起こらない。pH<4といった酸性環境での電子の消費については、2.5節で述べる。

2.2 いろいろな腐食電池

2.2.1 異種金属の接触による電池



(a) 管内面



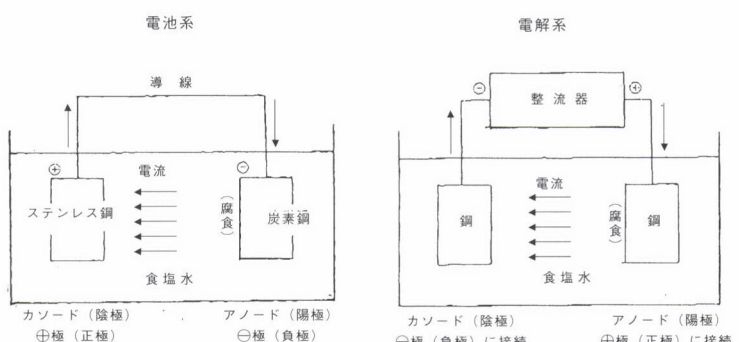
(b) 電縫部を含む断面

図3 電縫鋼管の電縫部に選択的に生じた腐食 (100A) (外径114.3mmの鋼管)

^{*2}: このように電子を消費する反応をカソード反応または陰極反応（還元反応である）と呼び、カソード反応を生じる電極をカソードまたは陰極と呼ぶ。

^{*3}: このように電子を放出する反応をアノード反応または陽極反応（酸化反応である）と呼び、アノード反応を生じる電極をアノードまたは陽極と呼ぶ。

^{*4}: 電気化学反応を生じる系には、電池系と電解系とがある。前者では自然に起電力が生じて直流の電流が流れるのに対し、後者では回路に直流電源を挿入することによって電流を流す（付図参照）。どちらの場合も、電流が電極から電解質へ流出する側の電極をアノード（陽極）、電流が電解質から電極へ流出する側の電極をカソード（陰極）という。金属が溶解（腐食）するのは電流が流出するアノードである。自然に生じる腐食は電池系であり（付図と図2 (b) を対比されたい）、電池系ではアノードは $\ominus$ 極すなわち負極である。本稿で扱う腐食はすべて電池系である。電解系でアノードとなるのは外部電源の $\oplus$ 極すなわち正極に接続された電極である（特殊な腐食に電解系のものもある）。電池系で陽極（アノード）が負極（ $\ominus$ 極）というのはおかしいように感じられるかもしれないが、「陽極」はアノード（酸化が生じる電極と定義）の訳語であって、正負の意味はない。電気化学の基礎のある読者、あるいは今後より専門的な文献に進まれる読者は、電極の正負よりも「電流流出＝アノード＝腐食」という考え方のほうが電池系、電解系を問わず適用でき統一できるのでお勧めしたい。



2.1節で述べた腐食電池は、この種の電池のひとつである。ステンレス鋼のかわりに、ニッケル、チタン、銅、すず、鉛あるいはそれらの合金が炭素鋼につながっているときも、結果は基本的に同じである。このような腐食を異種金属接触腐食と呼ぶ。

2.2.2 鋼の不均一による電池

他の金属がつながっていなくても、炭素鋼自体が不均一であれば、部分によって $\oplus$ 極と $\ominus$ 極になる。

代表的には、溶接部が $\ominus$ 極、母材部が $\oplus$ 極となり、溶接部に腐食が集中する場合^{*5}があげられる。図3は、水配管に用いた電縫鋼管の電縫溶接部が選択的に腐食した例である。電縫鋼管は長い帯状の薄銅板を丸めて筒状にし、合せ目を電気抵抗溶接して作るが、普通の電縫鋼管では溶接部分は溶接時の加熱の影響を受けて母材とは異なった電気化学特性を持つようになり、水中などで母材に対し $\ominus$ 極となって腐食する^{*6}。電流の流れるようすを図4に模式的に示した。

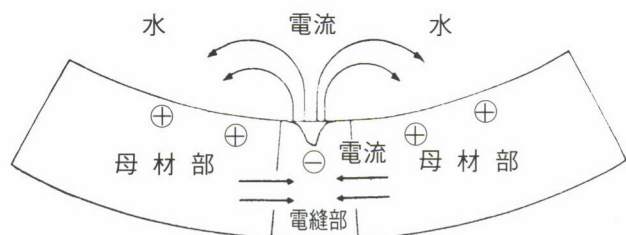


図4 電縫鋼管の電縫部に生じる選択的腐食の原理図

別のケースは、ミルスケールが全面に付着した炭素鋼板を、海水中などで用いるとき生じる部分的なえぐれである。ミルスケールは銅板を高温で圧延するとき、表面が空気中の酸素によって酸化されて生じた酸化鉄であるが、これには多数の割れ目などがあって、その部分では鋼の素地が露出している。海水中ではミルスケールが健全な部分が $\oplus$ 極、素地が露出している部分が $\ominus$ 極となり、 $\ominus$ 極部分から腐食電流が海水中へと流出して腐食を生じる。その状況を図5に示した。

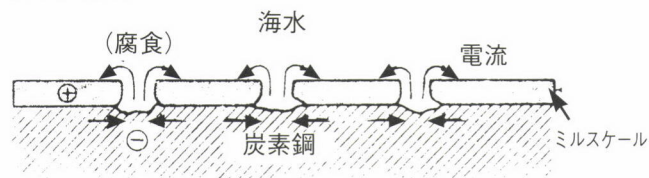


図5 ミルスケールが付着した炭素鋼の素地露出部における選択的腐食の原理図

2.2.3 通気差による電池

以上に述べた腐食電池では、すべて金属側に $\oplus$ 極、 $\ominus$ 極ができる原因があった。しかし、実質的に均一な鋼表面でも、部分によってこれに接する環境にある種のちがいがあることが原因となって、 $\oplus$ 極と $\ominus$ 極ができることがある。ある種のちがいは、ほとんどの場合、溶存酸素の濃度、ひいては供給速度のちがいである。

いま、ある線を境にして一方は湿った砂、他方は粘土でできている地面があったとする。それぞれの土の中に炭素鋼管を一本ずつ埋めると、砂は空気をよく通すためその中の鋼管は溶存酸素によって腐食するが、粘土はあまり空気を通さないで、その中の鋼管はほとんど腐食しない。

次にこれらの鋼管をつないで一本にしたとする（図6）。電気化学的な理由で、溶存酸素の多い砂の中の部分の鋼管が $\oplus$ 極、溶存酸素の少ない粘土中の部分が $\ominus$ 極となる^{*7}。このため、腐食がはげしいのは粘土中の部分となる。砂中の部分が溶存酸素を消費し、それに見合う鋼の溶解が粘土中の部分で生じるのである。

同じ原理による腐食は、水配管の内面にも生じる。水配管にはしばしば、「さびこぶ」と呼ばれるこぶ状のさびが多数生じる（図7（a））。管を開きさびこぶを除去すると、

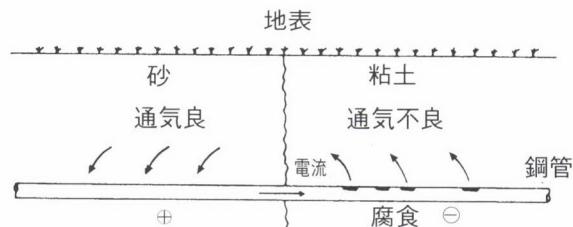


図6 土壌の通気性のちがいが原因となって生じる通気差電池と埋設鋼管の腐食（原理図）

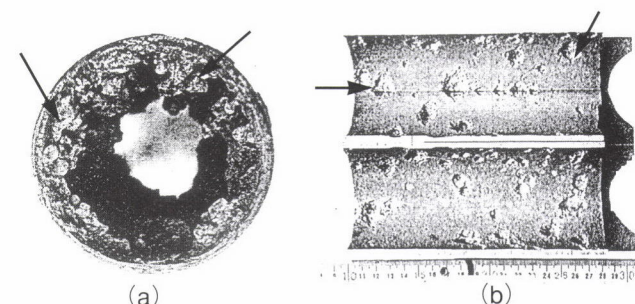


図7 炭素鋼水配管に生じたさびこぶ下の腐食（65A）（外径76.3mmの鋼管）
(a) さびこぶ生成状況（矢印の部分ほか多数）
(b) さびこぶの下に生じた局部腐食（矢印の部分ほか多数）

^{*5}：溶接部が必ず $\ominus$ 極となるわけではないが、そういう場合がよくある。

^{*6}：このことを「母材に対し、電位が卑になる」と表現する。すなわち、母材と溶接部を切り離したときのそれぞれの電位（開路電位）は、母材に対し溶接部のほうが低い（卑である）ということの意味する。母材と溶接部はつながっているため、腐食環境中でこれらの電位はほぼ同じとなる結果、卑な部分の電位が貴なほうに持ち上げられて腐食が激しくなる。

^{*7}：2個の鋼電極のそれぞれ、または一体となっている鋼材表面の部分によって、これに接する電解質（あるいは水、土壌などの湿性環境）の溶存酸素濃度にかんがりの差があるときには、溶存酸素濃度が高い電解質（または環境）に接する鋼の表面に電導性のある種の酸化物を生じ、電位の高い（貴な）酸素電極として働く。これに対し溶存酸素が低い電解質（または環境）に接する部分の鋼は電位の低い（卑な）鋼（鉄）電極として働く。両者が電池作用をするとき、前者がカソード（ $\oplus$ 極）、後者がアノード（ $\ominus$ 極）となって後者が腐食する。

図7 (b) に示すようにさびこぶの下にあたる部分に腐食によるえぐれ（孔食）が生じている（図7 (b)）。図8に模式図を示したが、水中の溶存酸素がさびこぶ以外のところにはよく供給されるが、さびこぶの下の部分には供給されにくい結果である*8。

通気差による電池（通気差電池）によって生じる腐食を、通気差腐食と呼ぶ。環境の不均一による腐食電池は他の種類のものも無いわけではないが、通気差によるケースが多い。

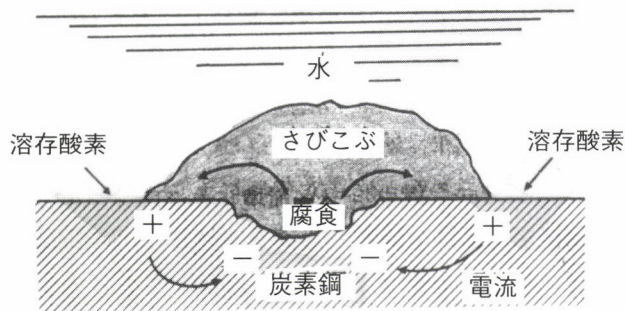


図8 さびこぶ下で生じる局部腐食の原理図

2.3 ミクロセルとマクロセル

いままでに述べた腐食電池では、 $\oplus$ 極と $\ominus$ 極は目に見える大きさを持ち、位置も原則的に固定されたものであった。このような腐食電池をマクロセル（巨視的電池の意味）と呼ぶ。ところで、図2のようなマクロセルにおいて、ステンレス鋼を切り離して炭素鋼だけが海水中に存在する場合どうなるであろうか。この炭素鋼は均一であり通気差もなく、単独にマクロセルを構成しないものとする。

周知のように、この場合も炭素鋼は腐食する。それは鋼表面に原子の寸法程度の小さな $\oplus$ 極と $\ominus$ 極を作るためである。炭素鋼が実用的には均質であっても、表面の原子の配列には乱れがあり、不純物原子も存在する。この結果、エネルギー的に不安定な鉄原子が多数存在し、それらが $\ominus$ 極、安定な部分が $\oplus$ 極となって不安定な原子が溶け出すのである。溶解に伴って不安定な原子の位置は変わり、結局、全面がほぼ均一に溶けて行く。このような腐食電池をミクロセル（微視的電池の意味）と呼ぶ。 $\oplus$ 極と $\ominus$ 極は目に見える寸法ではなく、位置も移動する。

重要なことは、ミクロセルによって腐食している炭素鋼が何らかの理由でマクロセルの $\ominus$ 極になると、それによって流れる電流分だけ腐食が促進されるということである。

中性（pH5～9）の淡水や海水中での炭素鋼の腐食につい

て、マクロセルの影響を定量的に考えよう。このような腐食には溶存酸素が必要であるが、その水中濃度は常温で8～10ppm程度と低い。溶存酸素は水中を拡散によって移動し鋼表面に供給されるが、濃度が低いために単位時間当たりの供給量は限られる。他方、鋼が溶解しうる速度にはあまり制限はなく、溶存酸素が供給された分だけ腐食する。溶存酸素の供給が腐食の速さを律速しているのである。したがって、何らかの理由で溶存酸素の濃度が増したり、流速が生じて溶存酸素の供給量が増すと、腐食速度も増大する*9。

ところで、炭素鋼が溶存酸素の供給に見合って腐食しているとき、腐食が生じる位置はどこであってもよい。トータルバランスが合えばよいのである。ミクロセルの場合は腐食は全体が平等に受け持つ。マクロセルの場合は $\oplus$ 極、 $\ominus$ 極の全体に供給された溶存酸素量に見合う腐食を $\ominus$ 極が受け持つのである*10。

炭素鋼は腐食しやすいといっても、腐食が均一に生じれば常温の静止水（淡水、海水）中で1年間に0.1mm程度である。しかしマクロセルの形成によって全体に起こるべき腐食が $\ominus$ 極にしわ寄せされれば、 $\ominus$ 極部分の腐食は何倍にも増大する。図2でステンレス鋼と炭素鋼の面積が等しければ、炭素鋼の腐食速度は単独のときのほぼ2倍になる。ステンレス鋼の面積が炭素鋼の2倍であれば、腐食速度はほぼ3倍となる。このように $\oplus$ 極/ $\ominus$ 極の面積比が大きいほど、 $\ominus$ 極の腐食速度は大きくなる*11。

水中の炭素鋼に異常に深い侵食が生じれば、どこかに広い $\oplus$ 極部分が存在すると考えるべきで、これを発見し除去することが、腐食対策の基本となる。

2.4 大気中での腐食

以上に述べたマクロセルの作用は、水中や土中のように、電流を通しう腐食環境が十分な拡がりを持って鋼を取り囲んでいる場合に発揮される。例えば図2のように、 $\oplus$ 極と $\ominus$ 極の間の環境中を電流が流れなければならないからである。

大気は電流を流せない。腐食は雨、露、その他の付着水、凝縮水が鋼表面に存在するとき起こるが、これらの水膜はごく薄いために電気抵抗が大きく、マクロセルに伴う腐食電流の流れる距離は短かく、電流値も小さい。

このため例えば大気中で炭素鋼にステンレス鋼がつながっていても、その影響は取り付け部の近傍に限られ、その作用も一般にはげしくない。

*8：図8を見て、図5ではなぜ通気差電池にならないのかと考える人がいるかもしれない。図5ではミルスケールは金属の一部のように働き、水が入らないのに対し、図8のさびこぶには水が滲透するので環境の一部を構成するのである。

*9：鋼の溶解速度にも上限があり、溶存酸素の供給が限度以上になると鋼の溶解は追いつかなくなり、不動態皮膜（3.1節参照）を生成して腐食速度は低下する。

*10：原則論である。

*11：説明は省略するが、これには限度がある。

2.5 酸による腐食

塩酸や稀硫酸、あるいはこれらが加わって $\text{pH} < 4$ となった水中では、溶存酸素にかわって水素イオン (H^+) が $\oplus$ 極において電子を受けとる主体となる $[\text{2H}^+ (\text{水素イオン}) + 2\text{e}^- (\text{電子}) \rightarrow \text{H}_2 (\text{水素ガス})]$ 。溶存酸素が存在すればそれも反応に加わるが、濃度的にはるかに多い水素イオンが主に反応して、中性におけるよりも急速な腐食を引き起こす。

この場合、上式では $\ominus$ イオンが生成しないように見えるが、 H^+ という $\oplus$ イオンが消費されているのであるからその分 $\ominus$ イオンが溶液中に残されるわけで^{*12}、 $\ominus$ イオンを生成しているのと同じである。

2.6 腐食割れ

鋼が腐食によって溶解するとき、均一に進行したり（均一腐食）局部的にえぐれたり（局部腐食、代表例：孔食）する以外に、鋼が割れるという腐食形態を生じることがある。主なものは、応力腐食割れと腐食疲労である。

2.6.1 応力腐食割れ

引張応力が加わっている炭素鋼は、ある種の腐食環境中で割れを生じる。引張応力といっても破壊強度以下の大きさである。したがって腐食環境のためにあたかも破壊強度が低下したような結果となるのである。引張応力は、外部応力でも溶接や冷間加工に伴う残留応力でもよい。このような現象を応力腐食割れといい、鋼以外の金属や合金にも起こる。応力が大きいほど割れやすい。

応力腐食割れは鋼以外の金属や合金にも生じるが、幸いなことに割れを引き起こす環境は金属や合金ごとに限られた種類のものであって、炭素鋼では熱い硝酸塩溶液や苛性アルカリ（苛性ソーダなど）溶液が代表的である。実務的には、硝酸塩系の肥料の煮つめ釜や、高温で比較的濃厚な苛性ソーダを扱う化学装置などに生じる。

割れは紙のように薄い限定された面が、腐食によって溶け去った結果として生じる^{*13}。このような特異な形態の溶解をもたらすものは引張応力である。応力腐食割れを生じる環境の腐食性はあまり大きなものではなく、全面の腐食はごく軽微である。ところが微小部分に引張応力が集中して鋼に塑性変形が生じると、その部分が活性となって溶解が起こる。割れが生成するとその先端は常に応力集中の場であり、その部分を $\ominus$ 極、割れの壁や割れの外の表面が $\oplus$ 極となって割れが成長して行く。

2.6.2 腐食疲労

ゼムクリップを伸ばして、何度も曲げると切れる。これは疲労と呼ばれる現象で、空気中で金属に繰返し応力が加わる場合が通常の対象である。腐食環境（種類に限定はない）中で金属に繰返し応力が加わると、亀裂を生じこれが成長して破断に至る繰返し応力の回数は、同一応力の場合、空気中より少なくなり早く破断する。また、疲労が生じないような低い応力の繰返しによっても、いつかは破断する。これを腐食疲労と呼んでいる。

疲労は応力によって結晶面に微少なすべりが生じ、これが繰返され集積する結果生じたミクロな割れが、亀裂へと発展して行くのであるが、腐食作用が共存すると亀裂の進展を妨げるような結晶内のミクロな状態を溶解によって解消するため、亀裂の進行がより容易になるのであると考えられる。

3 ステンレス鋼の腐食

3.1 ステンレス鋼の耐食性

ステンレス鋼は多くの環境中で、表面に不動態皮膜を自然に形成する。この皮膜は一種の酸化物でナノメートル程度と極めて薄い、金属が溶けてイオンになるのを抑制することによって耐食性を与える。中性溶液中で溶存酸素が供給されても、炭素鋼とちがって溶けようとしないのである。チタン、アルミニウム、クロム、ニッケルなども、不動態皮膜の生成により耐食性を示す^{*14}。

ステンレス鋼の不動態皮膜は、塩酸や稀硫酸中では溶けてしまい、耐食性は失われる。中性環境のほか、硝酸、濃硫酸、特に過酷でないアルカリ水溶液中などでは安定である。

ステンレス鋼が腐食するのは、不動態皮膜が不完全になるときである。塩酸や稀硫酸中では皮膜は全面的に溶けるが、本来耐食性を示すべき中性環境中でも局部的に皮膜が損われ、その部分を $\ominus$ 極、皮膜が健全な部分を $\oplus$ 極（溶存酸素の還元反応を行う）とする腐食電池を形成し、局部腐食を生じるという場合がある。

ところで、ステンレス鋼がしかるべき耐食性を示すための最低条件は、少なくとも12～13%のクロムを含有することである。ステンレス鋼には、その化学成分、ひいては金属組織のちがによって、オーステナイト系、フェライト系、マルテンサイト系、オーステナイト・フェライト二相系などいくつかの系統のものがあるが、いずれも12～13%以上のクロムを含んでいる。これらのうち最も多用されるのはオーステナイト系のものであるが、ここではそのなかでも代表的なSUS304を中心に述べる。

*12：もともと $\oplus$ イオンと $\ominus$ イオンの電荷の合計は同一（2.1節参照）。

*13：湿性硫化水素環境にある引張応力下の高張力鋼は、鋼表面の腐食によって生成した水素が鋼中に侵入することによって水素脆化を生じ割れに至る。このような割れを応力腐食割れに含めることがあるが、割れの生成は機械的なものであって、溶解によるものではない。

*14：銅や亜鉛は不動態皮膜を生成せず、表面にマイクロメートル程度の厚さの皮膜を生成して、溶存酸素をさえぎることにより耐食性を示す。

3.2 粒界腐食

SUS 304には0.05～0.07%程度の炭素が含まれているが、ある温度範囲で加熱されるとクロムと反応して、炭化クロム(Cr_{23}C_6)を主体とする析出物を生じる。析出が起こるのは主として反応性の高い結晶粒界である。加熱時間が十分であれば、結晶粒界に連続的に析出物が生じる。

ステンレス鋼の耐食性に寄与するクロムは、合金中に均一に溶けた状態(固溶体)になっていなければならないから、析出物を生じただけ有効なクロムが減少したことになる。析出物は結晶粒界に生じるからその付近でクロム濃度は局部的に低下し、やがては12～13%以下となる。こうなると結晶粒界は耐食性を示さない。このような状態になることを、鋭敏化と呼ぶ。鋭敏化したSUS 304を腐食環境で使用すると、結晶粒界が選択的に腐食する。これが粒界腐食である(図9 (a))。

SUS 304が鋭敏化する加熱条件を図10に示した*¹⁵。750～800℃で最も鋭敏化しやすく、約900℃以上では鋭敏化しない。

実務において鋭敏化が生じる原因は、主として3つである。SUS 304などを溶接すると、溶融線から何mmか離れたところが丁度鋭敏化しやすい温度に加熱され鋭敏化する。また、溶接や冷間加工後に歪取りのために熱処理することが多いが、加熱条件次第で鋭敏化する。完成品を鋭敏化温度で使用すると鋭敏化するの当然である。

鋭敏化は1000℃以上の高温で加熱ののち急冷すれば解消できるが、変形などが生じるのであまり実用的ではない。0.03%以上の炭素を含むオーステナイト系ステンレス鋼はすべて鋭敏化しうる。炭素量が0.030%以下のもの(例:SUS 304L)やチタンやニオブを加えて炭化物を作らせ炭素を固定したもの(SUS 321、347)は鋭敏化しにくい。

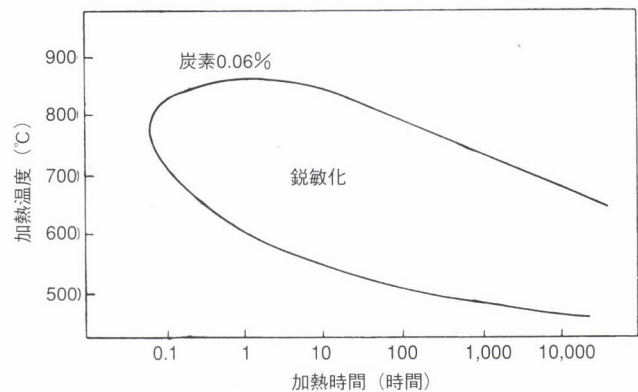


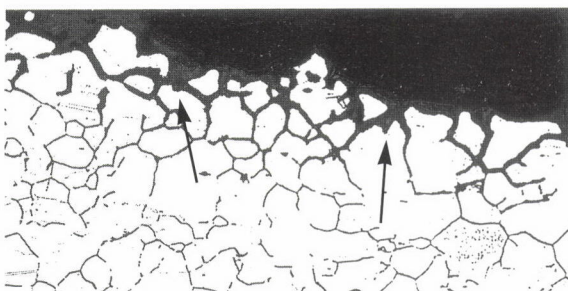
図10 SUS 304が鋭敏化する加熱条件(概念図)

3.3 孔食とすきま腐食

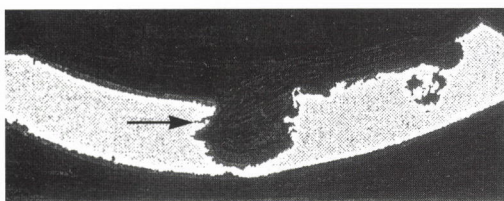
塩化物イオン(通称塩素イオン、 Cl^-)が環境中に存在すると、不動態皮膜は局部的に破壊されうる。例えば50℃の6%塩化第二鉄溶液*¹⁶にSUS 304を浸しておくと、数時間でかなり深い孔状の侵食が点々と生じる。これを孔食と呼ぶ。塩化物イオンによって不動態皮膜が破壊された個所が⊖極、健全な表面が⊕極となって侵食が進む。詳細は省略するが、腐食の進行と共に孔の中の溶液のpHは低下し塩化物イオン濃度も上昇するので、侵食孔内の表面は⊖極であり続ける。

SUS 304の孔食は、塩化物を扱う化学装置や塩化物イオンを含む水が滞留する配管内面などに見られる(図9 (b))。しかし、海水など塩化物イオンを含む中性水中では、むしろ次に述べるすきま腐食のほうが生じやすい。

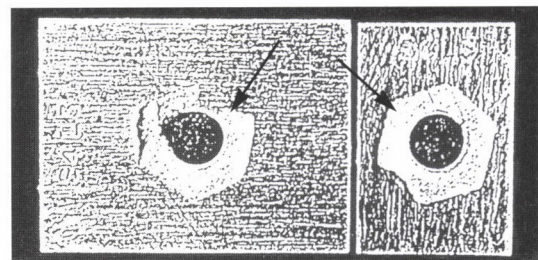
SUS 304の表面に貝などが付着したり、構造的にSUS 304や他の材料とぴったり重ね合せられた状態にあると、SUS 304と付着物、接触物との間に入った液体のpHが次第に低下し、



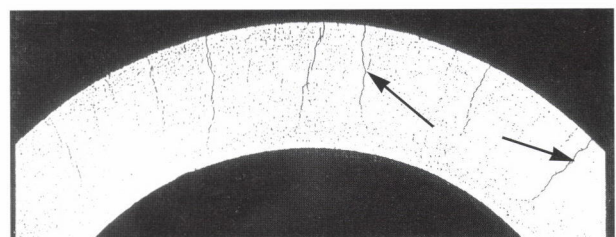
(a) 粒界腐食



(b) 孔食



(c) すきま腐食



(d) 応力腐食割れ

図9 ステンレス鋼に生じる種々の腐食(矢印が代表的腐食部)

*¹⁵: データの1例であって、絶対的なものではない。

*¹⁶: 促進試験溶液。Fe³⁺が溶存酸素と同様の作用を強力に行う。

塩化物イオンの濃度は上昇してすきま内表面の不動態皮膜を破壊するため^{*17}、すきま内表面を⊖極、すきまの外の表面を⊕極とする腐食電池が構成されて、すきま内の表面が腐食する。図9 (c) にボルト下でのすきま腐食の事例を示した。

SUS 304は孔食やすきま腐食を生じやすいが、鋼中のクロム量の増加と共に不動態皮膜が強化されて、耐食性は向上する。モリブデンや窒素が加えられると、耐食性はさらに良くなる。

3.4 応力腐食割れ

オーステナイト系ステンレス鋼は、塩化物イオンの存在下で応力腐食割れを生じる。SUS 304の割れ感受性は大きく、中性水中に塩化物イオンが含まれていると、50～60℃以上で割れを生じた事例が多い (図9 (d))。塩化物イオンの濃度が高いほど割れやすいが、わずか10ppm程度 (水道水程度) でも割れうる。これは塩化物イオンが鋼表面に局部濃縮する場合であって、その原因としては孔食、すきま腐食の発生、伝熱面などでの水の蒸発による濃縮^{*18}などがある。

塩化物イオンが局部的に不動態皮膜を破壊し、引張応力の作用で限定された部分が面状に溶解して割れを形成するのは、炭素鋼の応力腐食割れ (2.6.1項) と同じである。

SUS 304の応力腐食割れ感受性は大きい、ニッケル含有量の多い鋼種はその量と共に抵抗性が増大する。

3.5 さび

建材など大気中で用いるステンレス鋼で問題になるのは、さびの発生である。その原因はやはり不動態皮膜の損傷である。ある種の清掃用薬剤や大気中のSO_xなどによる低pH物質の付着、海岸地帯での塩分の付着などが有害である。泥、すすなどが付着したままになっていると表面への酸素の供給が不足して不動態皮膜が不安定となるうえ、

これらの付着物には塩化物などの有害物質が含まれていることも多く、さび発生の原因となる。

ステンレス鋼の加工中や使用中に鉄粉が付着すると、それがさびて外観を悪くするだけでなく、さびが上記のような付着物と同じ作用をしてステンレス鋼自体がさびはじめる。SUS 304は使用条件によってはかなりさびる。

ステンレス鋼は表面をよく洗ってきれいにしておくときびにくい。海岸で雨に洗われず、堆積物が溜まるような条件では清掃は特に必要である。

一般にクロムが多くモリブデンなどを配合した鋼種は不動態皮膜が安定なため、発錆にも強い。

4 おわりに

腐食やさびは身近な存在ではあるが、その仕組みや因果関係を本質的に理解することは、専門分野の人以外にはかなり難しい。しかし、多くの人にとって腐食は他人事ではなく、もう少し全体が見えればとの希望が強い。

本稿は誌面の制限もあってこの目的を十分達してはいないが、ひとつの突破口になればと願うものである。興味を持たれた方々のために、末尾に入門書を挙げておく。

参考文献

- 増子 昇：「さびのおはなし」, おはなし・技術シリーズ, 1990, 日本規格協会
- 松島 巖：「錆と防食のはなし (第2版)」, Science and Technology シリーズ, 1993, 日刊工業新聞社
- 井上勝也：「さびの科学」, 三省堂選書61, 1971, 三省堂
- 腐食防食協会編：「金属の腐食・防食Q&A, 1988, 丸善
- 科学技術庁 調査所編：身近にある「さび」とその対策, 1986, 大蔵省印刷局

(1995年11月28日受付)

*17: SUS 304が溶存酸素をある程度消費するため、酸素の補給のないすきま内溶液の溶存酸素濃度が低下して、すきま内外で通気差電池ができる。それによるSUS 304の損傷は生じないが、この電池によってわずかながら塩化物イオンが運び込まれ、わずかに生じるクロムイオンによって、量の少ないすきま内溶液の液性が変化する。

*18: 外面から水で冷却する縦形熱交換器管の水面付近での蒸発による濃縮、塩化物を含む保温材を巻いた屋外蒸気配管に塩化物を溶かした雨水がしみ込んで、蒸発を繰り返すことによる濃縮など。