

知能デバイス材料学専攻 准教授

Izumi Muto 千葉亜耶

Aya Chiba

東北大学 大学院工学研究科 知能デバイス材料学専攻 日本学術振興会特別研究員 (DC2)

はじめに

孔食 (pitting) とは、局部腐食の一つであり、金属や合金表 面の一部に孔状の侵食(ピット)が生じる現象のことである。 ピットは鋼中に深く成長することがあり、配管やタンクなど に生じた場合には、重大な漏洩事故につながる危険性があ る。また、引張応力が加わっている部分に孔食が発生すると、 応力集中源となり、ピット底部を起点として応力腐食割れが 生じることもあり、大変危険な腐食損傷である。

ところで、形態上から孔食に分類されても、その発生機構 は様々である。しかし、塩化物イオン(Cl-)により鋼の不働 態皮膜が局部的に破壊される場合が、孔食の代表例である。 そこで、はじめに、ステンレス鋼を例に塩化物イオンによる 孔食について説明を行う。次いで、炭素鋼の孔食について解 説を加える。ところで、孔食に代表される局部腐食に関して は、材料表面の不均一性が腐食挙動に大きく影響を及ぼして いる。なかでも、非金属介在物の存在は重要である。そこで、 本稿では、ステンレス鋼を例に、非金属介在物と孔食との関 連性についても、著者らの研究成果を中心に解説を加えるこ ととする。

ステンレス鋼の孔食発生条件と 成長機構

ステンレス鋼に代表される不働態金属の孔食は、ハロゲン 化物イオン (Cl⁻、Br⁻、I⁻など) により、不働態皮膜が局部 的に破壊されることにより発生する。なかでも、塩化物イオ ンは自然環境に豊富に存在し、しかも侵食性が高いという特 徴がある。不働態皮膜の安定性と塩化物イオンによる侵食 性は、共に電位に依存している。このため、材料の自然浸漬 電位 Ecorr と 孔食が発生する下限界電位である 孔食電位 Epit に

より、孔食が発生する条件が定まる。具体的には、図1に示 すように、自然浸漬電位が孔食発生電位よりも高くなる条件 で、孔食は発生する。逆に、自然浸漬電位が孔食電位よりも 低い場合には、孔食は発生しない1)。一般に、孔食電位は、塩 化物イオン濃度の対数に比例して低下する²⁾。このため、鉄 鋼材料を腐食環境中で使用する場合、塩化物イオン濃度を低 減することが、最も有効な防食対策となる。一方、自然浸漬 電位は、腐食環境中に存在する酸化剤の種類と濃度に大きく 影響される。海水や淡水中における主な酸化剤は溶存酸素で ある。このため、腐食環境を大気から遮断することが可能な 化学プラントなどにおいては、溶存酸素の除去も有効な防食 対策となっている3)。

Yu Sugawara

Nobuyoshi Hara

信義

原

助教

教授

東北大学 大学院工学研究科

知能デバイス材料学専攻

ところで、鋼材の電位が孔食電位を超えた場合に、どのよ うなメカニズムで塩化物イオンが不働態皮膜を局部的に侵 食するのかは不明である。いくつかの説が提案されてはいる が、未だ議論の分かれる分野である。また、その内容も専門 的なため、詳しくは、文献を参照していただきたい4)。

不働態皮膜が局部的に破壊され、下地の鋼が溶液に露出



487

し、ピットが形成された後のようすを図2に示す。この図は、 中性NaCl水溶液中におけるステンレス鋼の孔食成長機構の 模式図である⁵⁾。沖合の溶液は中性であるが、ピット内は酸 性化している点が最大の特徴である。これは、次式のように、 溶出した金属イオン (Mⁿ⁺)が、ピット内において、加水分解 反応により水素イオンを生成するためである。

> $M^{n+} + nH_2O \rightarrow M (OH)_n + nH^+ \dots (2)$

ピット内pHの実測値としては、多くの報告⁶⁾があるが、一 例を表1として示す⁷⁾。この表から分かるように、金属の種類 により到達するpHが異なる。これは、金属イオンの種類に より、(2) 式の加水分解反応の平衡定数が異なるためである。 ステンレス鋼の場合には、Cr³⁺イオンの関与する反応がピッ ト内のpHを支配していると考えられている。

ところで、孔食の発生に伴い、アノード反応(金属溶解)と カソード反応(溶存酸素還元)の進行する場所が、ピットの 内部と外部に分離する。図2において、ピット内では金属溶 解反応のみが生じている。このため、ピット内には、正電荷



図2 成長したピットの内部と腐食反応の模式図

表1 人工ピット内部のpH、試験液:0.5M NaCl、70℃

試験片	ピット内 pH
Fe	4.7
Cr	0.09
Ni	2.93
SUS304L (Fe-18Cr-8Ni-LC)	0.6-0.8
SUS316L (Fe-17Cr-12Ni-2.5Mo-LC)	0.06-0.17
Fe-18Cr-16Ni-5Mo	0.13-0.08

を有する金属イオンが蓄積することになるが、電気的中性 を維持するため、負電荷を有する塩化物イオンも、電気泳動 によりピット内に入り込み濃縮することになる。すなわち、 ピット内ではpHが低下すると共に、塩化物イオン濃度が上 昇する。この液性の変化は、ピット内に塩酸が生成すること を意味している。ピットという閉塞された幾何学的条件のた め、ピット内溶液が、沖合の水溶液により希釈される可能性 は低い。さらに、ピットの間口付近には、金属水酸化物から なる沈殿物が蓋のように形成される。このため、孔食が一旦 発生してしまうと、ピット内が自然に不働態状態に戻る再不 働態化の可能性は極めて低くなる。ピットは、それ自体の成 長により、pHの低下、塩化物イオン濃度の上昇、閉塞環境と いう腐食にとって好都合な条件を作り出す。これを自己触媒 的成長という。

ところで、ピットの成長速度(金属の溶解速度)は、ピッ ト外部でのカソード反応とのバランスで決まるが、溶解速度 が極めて高い場合には、ピット内部液が金属イオン飽和(あ るいは過飽和)になる可能性がある。このような場合には、 FeCl2・4H2Oなどの塩皮膜がピット内に生成する。塩皮膜が 生成すると、金属溶解は、塩皮膜内の物質移動律速となる。 このため、電解研磨されたような、なめらかな内面を有する 半球状のピットになる。これに対し、塩皮膜が存在しない場 合には、溶解速度は金属が金属イオンになる過程が律速段階 となる。このため、特定の結晶面が現れたり、あるいは不規 則な形状になったりすることが知られている^{8,9}。



電気化学的な計測により、材料の耐孔食性に関する特性 値を簡便に把握することができる。図3に、孔食が起こる場 合のステンレス鋼の動電位アノード分極曲線を示す。この図 は、SUS304 (Fe-18Cr-8Ni) ステンレス鋼を0.1M NaCl中で アノード分極したものである。この図において、Ecorrは自然 浸漬電位、Entは孔食電位である。そして、Erは再不働態化性 ピット発生電位と呼ばれるものである。再不働態化性ピット 発生電位とは、自然浸漬電位から電位を掃引すると、電流に 小振動が現れることがあるが、この振動開始の電位である。 再不働態化性ピット発生電位は、試験片表面に自然に不働態 化する小さなピット(直径約20µm以下)が生じる下限界電 位であり、電流振動は小さなピットの発生(電流増加)と再 不働態化 (電流低下) に対応している。この再不働態化性ピッ ト発生電位は、塩化物イオンによる不働態皮膜の破壊が起こ り始める電位と捉えることもできる。さらに電位を高めてい くと、電流が急激に上昇したまま降下しなくなる。この電位

を孔食電位という。孔食電位は、不働態皮膜の破壊電位では なく、ピットが安定的に成長を開始する電位である。すなわ ち、成長性ピットの発生に対応する電位である。

上述したように、鉄鋼材料は自然浸漬電位が孔食電位より も低くなる条件で使用する必要がある。このため、孔食電位 を計測することは重要である。孔食電位を再現性良く測定す るためには、電位掃引速度を充分遅くすることが推奨されて いる(例えば、20mV・min⁻¹)。また、孔食電位は正規分布に 従うことが知られている¹⁰⁾。したがって、鋼種比較や材料選 定などにあたっては、多数回の計測を行い、データを統計的 に処理し最頻値や最小値などを使用することが不可欠であ る。尚、孔食電位の実際の計測に際しては、JIS G 0577「ステ ンレス鋼の孔食電位測定方法」が参考になる。測定手順が詳 しく述べられている。また、孔食電位は、温度上昇に伴い低 下する。したがって、孔食発生には、臨界温度が存在する。試 験片を一定電位に保持し、孔食が生じる温度を計測する方法 が、JIS G 0590に「ステンレス鋼の臨界孔食温度測定方法」 として規格化されている。

4 炭素鋼の孔食

孔食とは、局部的に侵食されている部分以外は、腐食していない不働態状態にある損傷形態である。炭素鋼は、ステンレス鋼などに比較し、不働態皮膜が極端に弱いため、海水のような環境では全面腐食が生じ、孔食とはならない。しかし、炭素鋼であっても、その不働態が安定とされる弱アルカリ性や塩化物イオン濃度が極端に低い環境では、侵食性のイオンの混入(多くの場合は微量の塩化物イオン)により、孔食が



図3 孔食が起こる場合の中性 NaCl 水溶液中におけるステンレス鋼 のアノード分極曲線 (SUS304 ステンレス鋼、0.1M NaCl、25℃)

生じることがある。前者の例としては、ボイラー水やコンク リート、後者の例として淡水があげられる。

ボイラー水はpHが11程度に制御されているため、鋼材表 面に安定な腐食生成物が形成され、いわば不働態状態にあ る。しかし、溶存酸素の除去が不充分な場合には、自然浸漬 電位が上昇し、腐食生成物の保護性の弱い部分で下地が露出 し、孔食が生じることが知られている。孔食はスラッジの堆 積部に生じやすく、堆積部の周囲がカソード(溶存酸素の還 元反応)、堆積物の下部がアノード(鋼材の溶解反応)となり、 孔食が成長するとされている¹¹⁾。コンクリート中でも炭素鋼 は不働態化している。このため、外部環境からの塩化物イオ ンの浸透などにより、不働態皮膜が局部的に破壊されると孔 食を生じる場合がある¹²⁾。

淡水中における炭素鋼の腐食形態は、水質との関係で複雑 であるが、全面腐食と孔食に大別される13-15)。重炭酸イオン (HCO₃⁻) や溶性シリカ (Si (OH)₄) などの微量成分の濃度条 件などが整うと、炭素鋼の不働態が安定となり、腐食形態が 全面腐食から孔食へ移行すると考えられている。板垣らは、 淡水中における炭素鋼の腐食形態、動電位アノード分極曲線 の形状および水質との間に対応関係が存在することを見出 し、電気化学的な水質診断法を提案している¹⁶⁾。図4に、こ の手法の電気化学的な概念図を示す。曲線 (a) は不働態化後 に充分に高い電位で酸素発生による電流増加が見られるケー ス(腐食無し)、(b)は孔食、(c)は全面腐食が生じる場合の アノード分極曲線である。淡水中では、孔食電位が不明瞭で あったり、孔食発生や不働態皮膜の安定化に時間がかかった りする場合がある。このため、最初に動電位アノード分極曲 線を計測し、炭素鋼表面に全面腐食や不働態皮膜形成、また は孔食などを生じさせる。その後、定電流保持を行い、その 際の電位を計測するという手法である。最初の動電位アノー ド分極時の不働態域での電流値と、その後の定電位保持の際 の電位の二つをパラメータとすることで淡水環境の腐食性を



図4 淡水環境中での炭素鋼のアノード分極挙動の分類と水質診断法 の概念図

定量化できることが示されている。微量合金元素の影響など も含め、淡水と炭素鋼の組み合わせ以外にも応用できる手法 ではないかと思われる。

また、淡水中において、炭素鋼を長期間使用した場合には、 全面が赤さびで覆われているものの、ところどころに"さび こぶ"が生じることがある。こぶ状のさびの下にあたる鋼表 面には、溶存酸素が供給されにくい。このため、"さびこぶ" の下では鋼材の溶解(アノード反応)が、周辺部では溶存酸 素の還元反応(カソード反応)が起こりやすくなる。このた め、"さびこぶ"の下が優先的に腐食することがあり、これを 孔食と呼称する場合もある¹⁷⁾。

分在物の電気化学的特性と 孔食発生との関係

非金属介在物が、鋼の孔食の起点になることは1930年代 には知られていた¹⁸⁾。しかし、そのメカニズムを電気化学的 に解析できるようになったのは、90年代の後半からである。 電解液を満たしたガラス細管(マイクロ電気化学プローブ) を材料表面に密着させる手法が開発され、現在では、従来は 不可能であった介在物の電気化学的特性が明らかにされつつ ある^{19,20)}。

MnS介在物を起点とする孔食に関しては、MnSはステン レス鋼の不働態域で電気化学的に溶解し、MnSと鋼の境界 部に溝状の侵食や直径1µm程の再不働態化性ピットが生 じ、その後、成長性ピットが発生し孔食となることが示され ている。図5に、SUS303 (Fe-18Cr-9Ni-0.3S) ステンレス鋼 のMnSを含む微量領域 (φ360µm)の0.1M NaCl中におけ



図5 MnS介在物を含む微小領域のアノード分極曲線 (電極径: 360µm、0.1M NaCl、25℃)²¹⁾

るアノード分極曲線を示す²¹⁾。アノード分極曲線には、成長 性の孔食発生による電流増加と、再不働態化性ピットによる 電流振動が見られる。さらに、特徴的なことは、再不働態化 性ピットの発生に先立ち、0.35V付近から緩やかに電流が増 加していることである。これがMnSの溶解による電流であ る²¹⁾。MnSが存在しない領域では孔食が生じにくいことか ら、MnSの溶解生成物が、塩化物イオンによる不働態皮膜の 侵食作用を助長するのではないかと考えられている²²⁻²⁶⁾。

図5のアノード分極後の腐食形態を図6に示す²¹⁾。左右に 細長く伸びているものがMnS介在物である。この形態は、介 在物が熱間圧延により圧延方向に伸ばされたためである。こ の介在物の場合、成長性ピットは介在物の左端に発生した。 形は円形で、内部が平滑であることから成長時の溶解電流密 度が高かったものと推定される。MnSと鋼の境界部には、太 い矢印で示すところに角張った直径1µm程のマイクロピッ ト(再不働態化性ピット)が存在している。また、MnSの右 半分には鋼との境界部に、溝状の侵食(マイクロクレビス) が形成されている。

図7は、溝状の侵食とピットとの関係を観察したものである²⁷⁾。試験片はSUS304ステンレス鋼で、MnSを含む微小領域(約150µm×約300µm)を0.1M NaCl中で動電位アノード分極し、孔食が発生した直後に分極を中断したものである。断面は、収束イオンビームにより加工した。MnSと鋼との境界部には幅1µm以下の溝が形成されており、その部分に再不働態化性ピットと成長性ピットが生じている。再不働態化性ピットは角張った形状をしており、エッチピット(方位性ピット)と呼ばれるものと同じものではないかと考えられる。成長性ピットは、この場合も、内面は比較的なめらかであった。断面観察の結果、成長性ピットの溶解はMnSの下をえぐるように生じる場合もあることが示されている。

図8に示すように、介在物を起点として孔食が発生するためには、介在物全体が溶解し大きな孔を形成する必要はない²¹⁾。介在物が耐食性にとって有害であることの本質は、鋼との境界部にピットが生じやすいことである。そして、この



図6 成長性ピット発生後に動電位アノード分極(図5)を終了した 際のMnS介在物とその周囲の状態(0.1M NaCl、25℃)²¹⁾

ピットは、鋼との境界部に溝状の侵食が生じるために発生す ると考えられている。

ところで、溝状の侵食やピットが発生するMnS介在物 と鋼の境界部の組成や構造に関しては、ナノメートルオー ダーでの解析が行われている。例えば、Ryanら²⁸⁾は境界部 の鋼側に厚さ600nm程のクロム欠乏層が存在することを、 Williamsら²⁹⁾は境界部に耐食性の低いFeS層(厚さ100nm 程)が存在していると主張している。クロム欠乏層の存在に 関しては、否定的なデータが多いが、考え方としては興味深 い^{30,31)}。また、Zhengら³²⁾は、市販ステンレス鋼のMnS介在 物の内部に、MnCr₂O₄の微細結晶(直径約100nm)が点在し ており、MnS/MnCr₂O₄界面近傍のMnS側が溶解しやすい ことを示している。このように、介在物と孔食発生との因果 関係に関しては、その界面構造と境界領域の電気化学特性 の解明が、今後のブレークスルーにつながるものと期待され る。



図7 0.1M NaCl中 (25℃) での動電位アノード分極で発生した SUS304ステンレス鋼中のMnS介在物を起点とするピットの 走査型電子顕微鏡写真:(a、b)再不働態化性ピット、(c、d)成 長性ピット、(a、c)表面、(b、d) 収束イオンビームによる断面 加工後(破線が断面/表面の境界)²⁷⁾

6 おわりに

本稿で紹介したように、孔食の成長機構に関しては、その 全容が解明されている。その成果を受け、現在では、孔食成 長の数値シミュレーションに関する研究が主流となりつつあ る³³⁾。しかし、孔食の発生に関する数理モデルは、未だ発展 途上にある。その最大の理由は、塩化物イオンと不働態皮膜 の相互作用が原子・分子レベルで解明されていないことにあ る。腐食反応は、金属原子が水溶液中でイオンになる現象で あり、原子の振る舞いに着目した研究が不可欠である。その ためには、高性能な電子顕微鏡を駆使する必要がある。近年、 日本人の手により、ステンレス鋼の自然酸化不働態皮膜の断 面の格子像が観察された³⁴⁾。このような先駆的な解析研究と 第一原理計算などの多用なアプローチの融合により、近い将 来、孔食の発生に関する原子モデルが構築されることが期待 される。腐食防食とは異なる分野の方々にとって、本稿が、 孔食に関する理解を深める一助となれば幸いである。

参考文献

- 1) 材料環境学入門, 腐食防食協会, 丸善, (1993), 29.
- N.J.Laycock and R.C.Newman : Corros. Sci., 39 (1997), 1771.
- 3)中原正大:腐食・防食ハンドブック, CD-ROM版, 第2 版,腐食防食協会編,丸善,(2005), VII1.9.2.
- 4) H.-H.Strehblow : in Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Second Edition, Revised and Expanded, ed. by P. Marcus, Marcel Dekker, New York, (2002) , 244.
- 5) 杉本克久: 材料電子化学, 日本金属学会, (2003), 152.
- 6) T.Suzuki, M.Yamabe, and Y.Kitamura : Corrosion, 29 (1973), 18.
- 7) A.Turnbull : Corros. Sci., 23 (1983), 833.
- 8) 佐藤教男: 電極化学(下), 日鉄技術情報センター, (1994), 372.



図8 MnS介在物を起点するステンレス鋼の孔食発生機構の模式図

- 9) Z.Saklarska-Smialowska : Pitting and Crevice Corrosion, NACE, Houston, (2005), 126.
- 10) 柴田俊夫: 材料と環境, 47 (1998), 742.
- 11) 井芹一:最新腐食事例解析と腐食診断法,石原只雄 監修, テクノシステム,(2008),469.
- 12) 小林一輔:防食技術便覧, 腐食防食協会編, 丸善, (1986), 288.
- 13) 小玉俊明, 藤井哲雄: 防食技術, 26 (1977), 641.
- 14) K.Videm and A.M.Koren : Corrosion, 49 (1993), 746.
- 15) 板垣昌幸,山田祥延,渡辺邦洋,額賀孝訓,梅村文夫:材 料と環境,53 (2004),434.
- 16) 板垣昌幸, 髙橋歩, 四反田功, 渡邉邦洋, 平崎敏史, 梅村 文夫: 材料と環境, 58 (2009), 308.
- 17) 松島巌:防食技術便覧,腐食防食協会編,丸善,(1986),180.
- L.Tronstad and I.Sejsted : J. Iron Steel Inst., 127 (1933) , 425.
- T.Suter, T.Peter and H.Böhni, Mater. Sci. Forum, 192-194 (1995) , 25.
- 武藤泉, 菅原優, 原信義: Electrochemistry (電気化学および工業物理化学), 79 (2011), 954.
- 21) I.Muto, Y.Izumiyama and N.Hara : J. Electrochem. Soc., 154 (2007), C439.
- 22) S.E.Lott and R.C.Alkire : J. Electrochem. Soc., 136 (1989), 973.
- 23) C.S.Brossia and R.G.Kelly : Corros. Sci., 40 (1998) , 1851.

- 24) I.Muto, D.Ito and N.Hara : J. Electrochem. Soc., 156 (2009), C55.
- 25) I.Muto, S.Kurokawa and N.Hara : J. Electrochem. Soc., 156 (2009) , C395.
- 26)千葉亜耶,菅原優,武藤泉,原信義:第58回材料と環境 講演集,腐食防食協会,(2011),151.
- 27) A.Chiba, I.Muto, Y.Sugawara and N.Hara : J. Electrochem. Soc., submitted.
- 28) M.P.Ryan, D.E.Williams, R.J.Chater, B.M.Hutton and D.S.McPhail : Nature, 415 (2002), 770.
- 29) D.E.Williams, M.R.Kilburn, J.Cliff and G.I.N.Waterhouse: Corros. Sci., 52 (2010), 3702.
- 30) Q.Meng, G.S.Frankel, H.O.Colijn and S.H.Goss : Nature, 424 (2003), 389.
- M.P.Ryan, D.E.Williams, R.J.Chater, B.M.Hutton and D.S.McPhail : Nature, 424 (2003), 390.
- 32) S.J.Zheng, Y.J.Wang, B.Zhang, Y.L.Zhu, C.Liu, P.Hu and X.L.Ma : Acta Mater., 58 (2010) , 5070.
- 33) N.J.Laycock and S.P.White : J. Electrochem. Soc., 147 (2001), B264.
- 34) E.Hamada, K.Yamada, M.Nagoshi, N.Makiishi, K.Sato,
 T.Ishii, K.Fukuda, S.Ishikawa and T.Ujiro : Corros. Sci.,
 52 (2010), 3851.

(2012年4月2日受付)