

L-01 孔食

1. 概要

金属表面の保護皮膜の局部的破壊によって生じる孔状の腐食である。ステンレス、アルミにウムの孔食の原因となる物質は、水溶液中の塩化物イオン等のハロゲン物質であるが、銅管の孔食は炭酸成分等の水質因子による。孔食の孔の底部では溶解反応が、孔食を取り囲む周囲の皮膜表面では溶存酸素の還元反応が生じるので、孔の内部では Cl^- イオン等の陰イオンの濃縮と、金属イオンの加水分解で生じる H^+ イオンが生成（ pH の低下）する。そのため、孔食の進行が継続する。腐食性生物（錆こぶ）の下に孔食が生じている場合が多いので注意が必要。孔食は、孔の貫通による漏洩、応力腐食割れと腐食疲労亀裂発生の起点となる場合がある。

2. 損傷を受ける材料

ステンレス鋼、アルミニウム、アルミニウム合金、チタン、銅

3. 損傷機構、事例、対策

3.1 ステンレス鋼の孔食

ステンレス鋼が耐食性に優れる理由は、金属表面に形成される不動態化皮膜による。不動態化皮膜は、極めて薄く、目視で確認することは出来ないが、クロムを主成分とするクロムと鉄の水酸化物皮膜であり、この皮膜が金属を腐食から守っている。しかし、溶液中に塩化物イオンやフッ化物イオンのようなハロゲン化物イオンが存在する場合は、不動態化皮膜が局所的に破壊される。この場合、破壊された個所を起点として、孔の成長が進行するような腐食が生じる。初期は、小さな斑点、あるいは小さな孔でも、時間が経過するにしたがって、孔は、歯の虫歯のように、奥に向かって深く広がる。このような腐食を孔食と呼んでいる。孔食は、ハロゲン化物イオンとともに酸化剤（溶存酸素等）がある条件で生じる。また孔食は pH の影響も受け、 pH が低いほど生じやすい。温度の影響は特に大きく、温度が高いほど孔食は生じやすい。

図1は、均一腐食（全面腐食）に比べて、孔食で代表される局部腐食の速度が速くなる理由を模式的に示した¹⁾。すなわち、均一腐食では、金属表面のどの場所でも、アノード反応とカソード反応が均一に

生じるが、孔食の場合は、カソード反応は金属の全表面で生じるが、アノード反応は局在化される。局在化の結果、局部のアノード反応は著しく加速される。模式図では、局部のアノード反応が6倍加速されている。

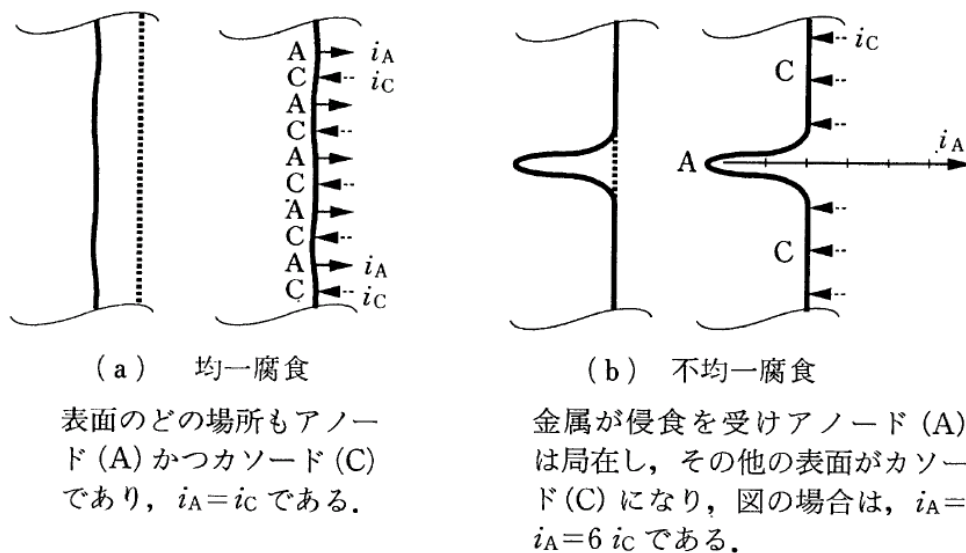


図1. 均一腐食(a)と不均一腐食(b、孔食、局部腐食)におけるアノード(A)とカソード(C)の場所的分布と反応速度分布

図2は、SUS304鋼の孔食ならびにさびの発生や応力腐食割れ(SCC)の発生する Cl^- イオン、温度の影響を示した図である。いずれの腐食も温度が高くなるほど、低い Cl^- イオン濃度で腐食が発生する。孔食は、比較的低温で発生する。

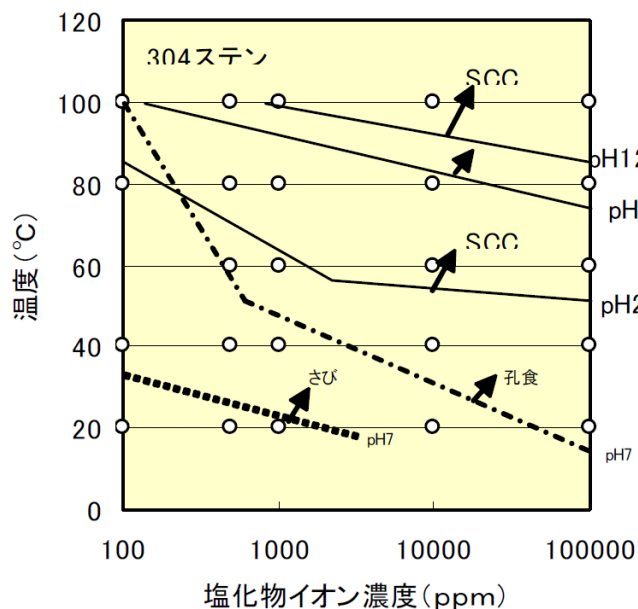


図2. 食塩水溶液中の腐食に対する Cl^- イオン、温度およびpHの影響²⁾

プラント損傷事例集³⁾にはステンレス鋼の孔食事例が 15 件報告されている。その中で、環境因子あるいは材料因子に起因して生じた事例がそれぞれ報告されている。環境因子としては、 Cu^{2+} や Mn イオン、活性炭など酸化性を高める物質が混入したために生じた事例が報告されている。材料因子に起因して生じた事例としては、強加工や不適当な熱処理等に起因して、耐食性が劣化したために生じた事例が報告されている。孔食は、他の腐食と同様に、材料因子と環境因子の両要因で生じる。対策として、材料因子としては強加工や不適当な熱処理を避ける。また、溶接部で酸化スケールが生成している個所は、孔食を発生しやすいので、酸化スケールはバフ研磨で取り除くのが好ましい。環境因子として、塩化物イオンの濃度が高い場合は、クロム、モリブデン、窒素濃度が高いより耐食性の優れたステンレス鋼を使用する必要がある。

3.2 アルミニウム、チタンの孔食

アルミニウムは、ステンレス鋼と同様に不動態化皮膜で腐食を抑制している。 Cl^- イオンなどのハロゲンイオンにより不動態化皮膜が化学的に破壊されると、局部的にその個所の腐食が進行する。 Cl^- イオンの濃度が高いほど孔食は発生しやすい。溶液中に Cu^{2+} などの酸化性のイオンが含まれていると、孔食は著しく発生しやすい。対策として、陽極酸化処理で皮膜の耐食性を上げる方法が広く行われている。

チタンの不動態化皮膜は極めて安定しているので、高温高濃度塩化物溶液中でも優れた耐孔食性を示す。他の材料と比較し、孔食を発生しない領域が最も広いため、高温高濃度塩化物溶液を扱う機器で広く使用されている。

3.3 銅管合金の孔食

給水・給湯用配管や空調用伝熱管として使用されている銅管に孔食が生じることがある。孔食は水質因子の違いにより幾つかの特徴ある腐食形態を示す。間口が広い孔食を **Type I** と呼んでいる。間口が狭く深い孔食を **Type II**、I や II と異なり、腐食性生物の盛り上がりが見られない孔食をマウンドレス型と呼んでいる。**Type I** の孔食は、遊離炭酸濃度が多い地下水あるいは水中微粒子の多い蓄熱水で見られる。**Type II** の孔食は、 $[\text{HCO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ (マトソン比) が 1 以下の場合に生じやすい。マウンドレス型孔食は、 SiO_2 濃度が高い場合に見られる。

4. 参考文献

- 1) 材料環境学入門：腐食防食協会編、丸善株式会社発行（平成5年）
- 2) 遅沢浩一郎：ステンレス鋼の特性と使用上の要点、腐食センターニュース No.48（2009年1月）
- 3) プラント損傷事例集：監修（社）化学工学会 SCE・Net 装置材料研究会、発売元(株)ベストマテリア