

L-02 すきま腐食、デポジット腐食、堆積物下腐食、付着物下腐食

1. 概要

金属材料表面の異物付着または構造上のすきま部分に生じる酸素濃淡電池作用による局部腐食である。ガスケットと部材間のすきまなど、バルク溶液との物質移動が妨げられた狭いすきまで生じる腐食で、腐食の機構は孔食に類似している。すきまでは、通気差電池(酸素濃淡電池)が形成され、すきま内部で溶解が開始する。さらにすきま内の塩化物イオンの上昇とpHの低下により、すきま内部をアノード、すき間外部をカソードとするマクロ電池が形成されて、すきま内部で腐食が継続する。異物等の付着物の下や堆積物の下では、すきまと同じような条件が形成される。この場合、デポジット腐食、付着物下腐食、堆積物下腐食とも呼ぶ。

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

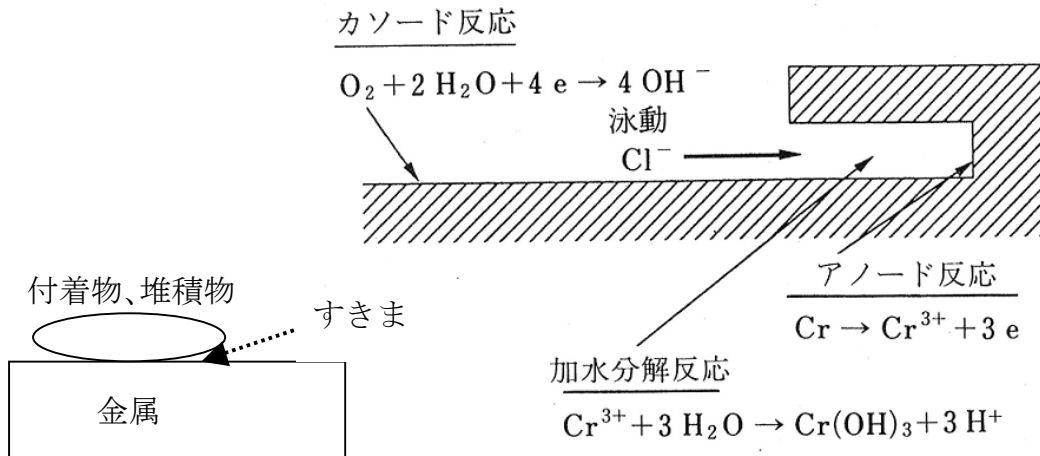
3. 損傷機構、事例、対策

3.1 ステンレス鋼のすきま腐食

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の皮膜であり、この皮膜が金属を腐食から守っている。しかし、溶液中にハロゲン化物イオンと酸化剤（溶存酸素等）が存在し、構造上フランジやボルト・ナットのような隙間部あるいは異物が付着し隙間が形成されると、隙間部は、他の金属表面（自由表面）と比べて腐食しやすい。自由表面に孔食が生じない健全な状態でも、隙間個所では腐食することがある。このような腐食をすきま腐食と呼んでいる。隙間部は、自由表面に比べて、塩化物イオン等の陰イオンの濃度が高くなりやすいため、腐食が生じやすい。

図1¹⁾は、すきま腐食生起過程の概念的説明図であり、3段階に分けて説明する。まず、カソード反応を担う溶存酸素は、すきま内では、カソード反応に消費され枯渇する。その結果、カソード部（自由表面部、非すきま部）とアノード部（すきま内）が場所的に分離する。一方、すきま内ではアノード反応に基づき、金属イオン（陽イオン）が濃縮するので、それに基づいて、電気化学的中性の法則に基づき、陰イオン（塩化物イオン等）がすきま内に移動し濃縮する。また、金属イオン（Crイオン）の加水分解で、すきま内のpHは低下す

る。このようにして、すきま内の腐食性は高くなり、腐食が継続される。



- (1) すきま内での O_2 の枯渇
- (2) アノード/カソードの場所的分離
- (3) すきま内 $[\text{Cl}^-]$ 濃度の上昇と pH 低下

図 1. すきま腐食生起過程の概念的説明図¹⁾

図 2²⁾ は、SUS304 鋼のすきま腐食臨界電位に及ぼす塩化物イオン濃度と温度の関係、および自然電位 (E_{sp}) との関連を示す。自然電位よりすきま腐食臨界電位が低い (卑) 条件ですきま腐食は発生する。温度が高いほど腐食臨界電位は卑となり、希薄な塩化物イオン環境ですきま腐食を発生するようになる。常温では数百 ppm の塩化物イオン環境でもすきま腐食は発生しないが、温度が上昇し数十℃を超えると、数十 ppm ですきま腐食を発生することになる。

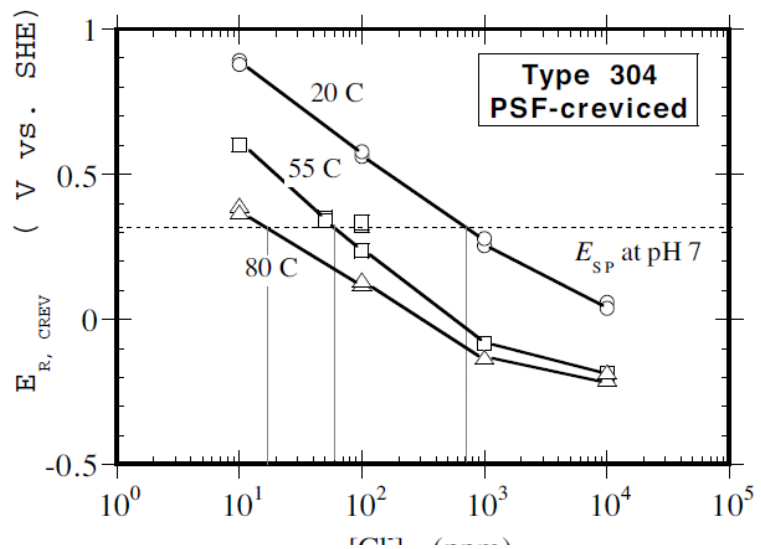


図 2. SUS304 鋼のすきま腐食臨界電位に及ぼす塩化物イオンと温度の影響²⁾

図3は、フランジ継ぎ手のすきま部のすきま腐食の事例であり、黄色線で枠取りした個所が腐食している個所である。すきま腐食を防止するためには、すきま構造を避けて、溶接継ぎ手にするのが望ましい。フランジ継ぎ手にする場合は、すきま腐食に対してよりすぐれた、高 Cr、高 Mo ステンレス鋼を使用するか、あらかじめ、すきま構造となる部分に、高 Cr、高 Mo 材を溶接で肉盛りする方法が行われている。

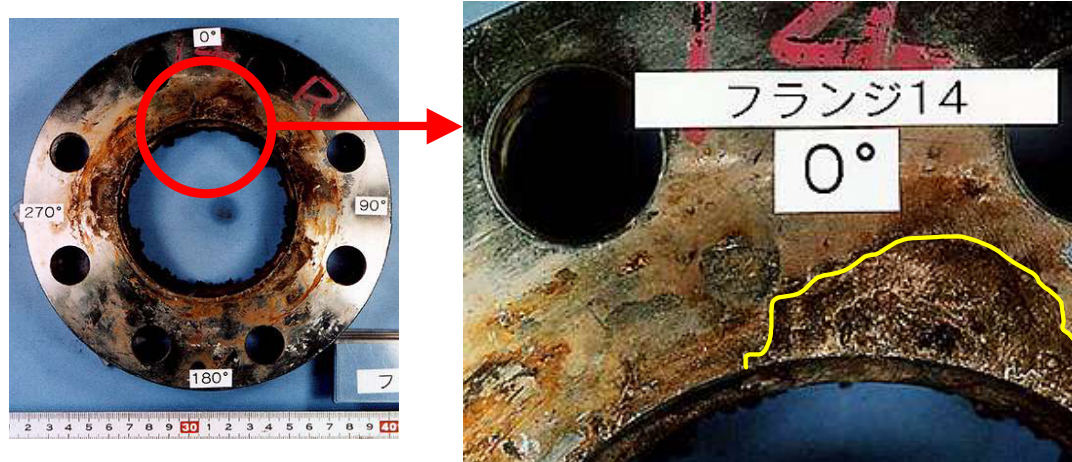


図3．フランジ継ぎ手のすきま部のすきま腐食の事例

3.2 アルミニウム、アルミニウム合金のすきま腐食

アルミニウム、アルミニウム合金のすきま腐食も図1に示したメカニズムと多くは同じである、異なる点は、すきま内の pH の低下因子として、ステンレスの場合は溶出したクロムイオンの加水分解であったが、アルミニウムの場合は、下記の式に示すように溶出したアルミニウムイオン加水分解による。

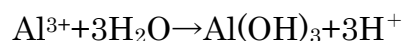


図4は、1000、3000、5000系 Al 合金に関する 25℃における孔食電位とすきま腐食発臨界電位に及ぼす塩化物イオン濃度の影響を示す³⁾。すきま腐食電位は孔食電位に比べて約 200mV 卑（低い）である。図中では、20ppmCl⁻濃度環境中の 3003 合金について、孔食電位、および一定深さまで成長した孔食の成長に関する臨界電位を緑色の△で示しされてある。

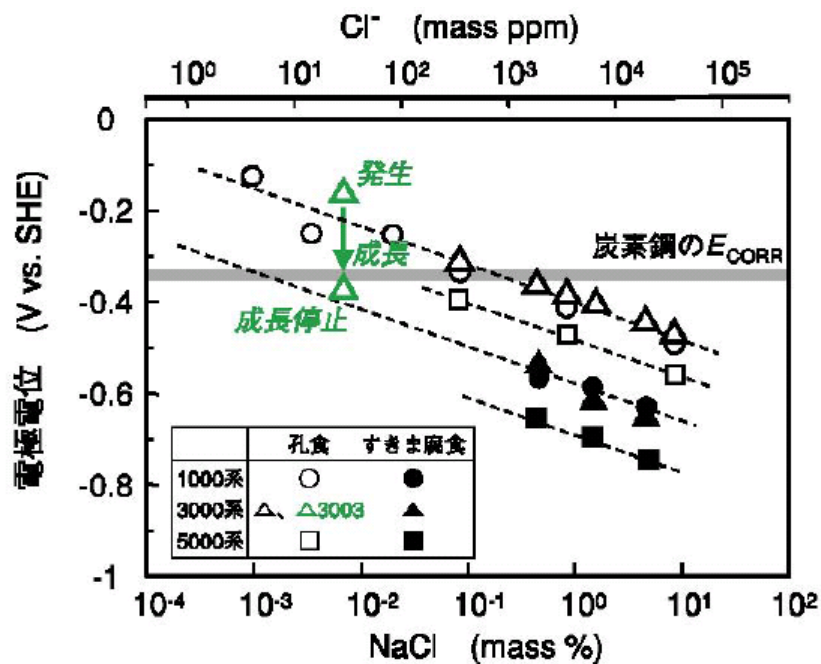


図4. 孔食電位、すきま腐食電位に及ぼす NaCl 濃度の影響³⁾

3.3 チタン、チタン合金のすきま腐食

チタンは高温高濃度塩化物溶液中でも優れた耐局部腐食性を示す。図5に、飽和塩化ナトリウム水溶液中における、工業用純チタンと他の材料のすきま腐食発生域を示す。チタンは、他の材料と比較し、すきま腐食なし領域が最も広い。チタンは、他の材料と比較し、すきま腐食なし領域が最も広い。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。しかし、チタンといえども高温でかつ pH が低い塩化物溶液中ではすきま腐食を生じる。

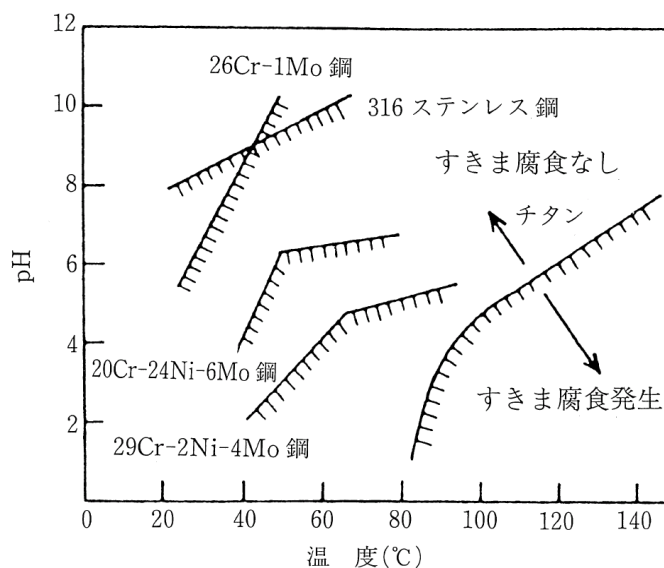


図5. 飽和塩化ナトリウム水溶液環境におけるチタンおよび各種ステンレス鋼のすきま腐食発生限界⁴⁾

工業用純チタンに比べ、耐局部腐食性がより優れたチタン合金が開発されている。図6は、チタンおよびチタン合金の飽和塩化ナトリウム水溶液中における

すきま腐食域である。図から分かるように、工業用純チタン (Gr.2) に比べて、チタン合金 Gr.12 (Ti-0.3Mo-0.8Ni)、Gr.7 (Ti-0.15Pd) は、高温低 pH 域でも耐すきま腐食性を示すことから、高温高濃度低 pH 域にさらされる機器で使用されている。

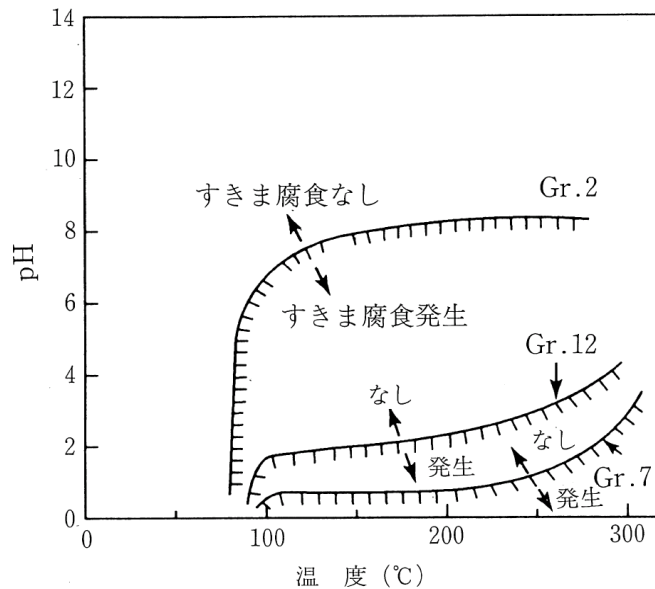


図6．飽和塩化ナトリウム水溶液環境におけるチタンおよびチタン合金のすきま腐食発生限界

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) 福田敬則、明石正恒：腐食防食'96講演集、腐食防食協会、p.83(1996)
- 3) 児島洋一：アルミニウムの腐食の丘なし（1）：腐食センターニュース No.050(2009年7月)
- 4) 佐藤広士ら：配管技術、24、66(1982)
- 5) 佐藤広士：日本海水学会誌、44、200(1990)