

特別講演Ⅱ

鋼のコンクリート腐食の化学概説

横浜国立大学工学部 朝倉祝治

1. はじめに

鋼をはじめとする多くの金属材料は古くから人類が構造用材料として利用してきた。それは、金属材料が総合的にみて、大変有用な機能を有していたためである。しかし、一方では腐食という複雑怪奇な現象に悩まされて続けてきたことも確かである。しかも、腐食による損失は甚大で、直接損失だけで国民総生産の2~3%、間接損失を考えると4%強(最近の調査ではこれよりも大きいと言われている。)であるという。^{1) 2) 3)} 1992年の段階で、米国の年間腐食損失は 3×10^{11} ドルと試算されている。この内の約半分が土木構造物の腐食、特に鋼のコンクリート腐食に起因するという。米国の向こう10年間の腐食による構造物の劣化防止のために要する費用は 3×10^{12} ドルといわれ、このためには、現在の税金を40%引き上げなければならないという。⁴⁾

ところで、我々は近代においてはコンクリートという優れた構造用材料を生み出した。コンクリートと鋼を併用することにより、ほぼ理想に近い構造物をつくりだすことができた。都合のよいことに、多くの場合、コンクリート中に埋め込まれた鋼には腐食が発生しなかった。これは、鋼に対してコンクリートが強力な腐食抑制剤(不動態化剤)として働くからである。しかし、最近になって、条件によってはコンクリート中の鋼も腐食し、発錆による体積膨張(2.5倍)によってコンクリートを割ってしまうことがしばしば経験されるようになった。

腐食は金属がそれを取り巻く環境中の物質と化学反応をおこし、変質し、劣化してしまう現象である。実際の生活環境で金属材料を使用する場合、その生成物は酸化物か水酸化物であり、反応は単純そうに見える。しかし、その機構は極めて特殊かつ複雑である。さらに、コンクリートの腐食化学的性質が十分に把握されていないので、機構の解明や理論づけは容易ではない。

演者は腐食化学を専門としているが、コンクリートについての知識は貧弱であり、鋼のコンクリート腐食の具体的な問題に踏み込むことはできない。しかし、コンクリート工学の専門家に、鋼のコンクリート腐食に関連した腐食化学の基礎を整理して提供し、参考にして戴くことにはいくばくかの意味があると考え、浅学を顧みず、発表させて戴くこととした。この折りに、演者の誤りをご指摘戴き、御教示戴くことを切に願する。

2. 金属材料の腐食可能性^{5) 6) 7)}

色々な金属材料が実用環境中で本質的に腐食を受ける可能性があるかないかを調べておこう。その判定を行うには金属と環境中の物質の反応を想定し、その反応が起こるか否かを熱力学的に検討すればよい。一般に、定温定圧の条件下で $A + B \rightarrow C \cdots (1)$ の化学反応がおこる可能性はこの反応に伴う自由エネルギー変化 ΔG によって判定できる。 $\Delta G < 0$ であれば、反応がおこる可能性を秘めており、 $\Delta G > 0$ であれば決して反応は起こらない。

(イ) 大気などからの酸素の供給が考えられる場合

金属をMとし、その原子価を2とすれば $M + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow MO \cdots (2)$ のような反応が考えられる。原子価が異なる場合はそれに応じて反応式を書き換えればよい。このような反応に伴う ΔG を計算すると、常温25℃においては金と白金についてのみ $\Delta G > 0$ であり、他のすべての金属については $\Delta G < 0$ である

即ち、酸素の供給が考えられる場所においては、金と白金は決して腐食しないが、それ以外の金属はすべて腐食を受ける可能性を秘めていることになる。

(ロ) 酸素の供給が考えられない中性の水を含む環境中

$M + 2H_2O \rightarrow M(OH)_2 + H_2 \cdots (3)$ のような反応が考えられる。前と同様に ΔG による判定を行うと、銅、金、鉛、オスmium、白金、銀、については $\Delta G > 0$ であり、これらの金属については腐食の危険性は全くないことがわかる。他の金属については腐食の可能性が有ることになる。

上記の検討から、鋼(鉄)をはじめとする構造用金属材料は多くの場合腐食する宿命を負っていることになる。なお、この判定はあくまでも可能性を示唆するもので、反応速度については何らの見解も与えないことに注意したい。また、不動態(後述)による腐食制御は腐食速度の抑制であるから熱力学的には判断できない。表1にこのようにして得られた各種の金属の環境に対する熱力学的安定性を示した。

3. 腐食速度と腐食形態の多様性と特異性⁵⁾

上述したように、鋼をはじめとする多くの金属は実環境中で腐食する可能性を秘めているが、それが起こる速度と形態は極めて多様である。化学反応式が同じであっても、反応条件によって腐食機構が異なり、極端な多様性を示すのである。腐食速度および形態の複雑性あるいは特異性をもたらす代表的要因をあげると次のようになる。

- ①腐食反応に影響を与える因子が多く、しかも腐食速度はそれらの因子に鋭敏に応答する。
- ②反応条件が同じであっても、場所によって腐食速度が異なる。そのため、局部腐食など複雑な腐食形態が発生する。
- ③反応条件が同じであっても、時間的に腐食速度が変動する。このため、腐食量の予測をすることは非常に難しい。
- ④腐食速度は腐食過程の歴史に強く影響される。金属材料を取り巻く環境条件が同一であっても、表面の腐食状態によって腐食速度と形態は全く異なる。
- ⑤注目している場所の情報だけで腐食挙動を論ずることはできない。離れた場所の作用が大きな影響を与えることがある。

このような複雑性は腐食現象の系統的理解を困難にし、腐食対策のためのマニュアル(本質を理解していなくても利用できる手引書)の作成を難しくしている。しかし、腐食機構の基本を理解すれば、上記のような複雑性の多くの部分を理解でき、腐食現象の予測や適切な対策を可能にする。腐食対策の近道は、基本の理解にあることを主張しておきたい。

4. 金属の腐食機構の分類^{3) 5)}

我々は、日常的な経験から、湿り気のある場所では乾いた場所に比べて腐食が起こりやすいことを知っている。湿り気のある場所で起こる腐食を湿食、乾いた場所で起こる腐食を乾食と呼んでいる。(図1)乾食と湿食はその機構が全く異なる。その理由はつぎのようである。

化学エネルギー的に見ると、金属が環境中の物質と起こす反応は、その物質がイオン伝導体であるか否かによって全く異なる。イオン伝導体とは電解質溶液のように可動なイオンが存在し、そのために電気伝導体として働く物質を意味する。イオン伝導体と電子伝導体である金属が接触するとそこで起こる反応は必ず電気化学反応である。電気化学反応は電池や電気分解に見られる反応で、電流と化学反応が相伴っておくる反応である。水を含む多くの物質はイオンを含み、殆どの場合イオン伝導体と考えてよい。また、コンクリートや砂、土壌のように、一見水を含んでいないように見える物質も多くの場合イオンを含む水溶液が存在しイオン伝導体として働く。従って、このような媒体中でおこる腐食反応は電気化学反応である。即ち、湿食は電気化学的機構でおこる。電流が流れていないように見える湿食反応が電気化学的機構で起こっていることについては、後述する。一方、乾燥した空気、油のように、可動なイオンを含まない物質、即ち非イオン伝導体と金属が接触しておこる反応は電気化学反応によらない。乾食はこのような条件下でおこる反応である。乾食と湿食の比較を表2に示した。

5. 乾食の機構^{5) 8)}

鋼のように、酸素と共存すると熱力学的に不安定な金属が、乾燥した大気と接触した場合を考えてみよ。図2のように金属の表面には酸化物の層が生成するであろう。もし、この層が金属に対して強い密着性をし、しかも緻密であったなら、金属は酸素を含む大気から遮断され、腐食反応の速度は極めてゆるやかにるであろう。これが、乾食の条件下では腐食が進まない理由である。従って、乾食条件下の腐食の起こりくさはひとえに表面に生成した酸化皮膜の性質によっている。幸い、現在用いられている構造用金属材料表面皮膜は上記のような好ましい性質を持っている。ちなみに、このような表面皮膜は大変薄い。銅、鉄、アルミニウム、銀、などについては、常温で2~5 nmであることが知られている。ただし、金属の種類、環境条件などによってはこのような保護性の表面皮膜が破壊されることもある。

大気が乾食条件を提供するのは相対湿度が60%以下であることが知られている。これ以上の湿度になると、表面に薄い水膜ができ、腐食は湿食の一種である湿り気腐食になる。

湿度を制御し、乾食条件を保持することにより腐食を防ぐのは賢い方法である。

6. 湿食環境におかれた金属の表面状態

湿食環境を提供する代表的媒体としては、①海水、河川水、などの水環境、②砂、土、など、③コンクリート、④木材などの吸湿性多孔質体、⑤湿潤大気(相対湿度60%以上)、などが挙げられる。湿食環境におかれた金属は図3に示したように次の3種類の表面状態をとる。

(イ) 不活性態：金属は環境の影響を受けず、腐食は全く起こらない。この表面状態を取り得る金属は金、白金のみである。

(ロ) 活性態：環境中の物質と腐食反応をおこす。

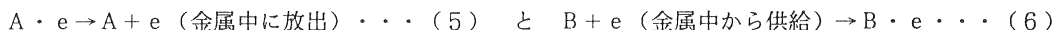
(ハ) 不動態：金属の表面は緻密で密着性のよい保護性酸化皮膜などで覆われ、腐食反応は殆ど起こらない。金と白金以外の金属材料は不動態か活性態のいずれかの状態しかとりえない。ステンレス鋼、チタン、ケルなどが高い耐食性を示すのは不動態が強固なためである。一般に、金属はpHが上昇すると不動態化する。鋼(鉄)はpHが1.2以上のアルカリ性の環境中では不動態化し、腐食は停止する。コンクリートは孔質体であり、無数の毛細管が存在する。セメントを構成する C_3S および C_2S は水和反応により水酸化カルシウムを生成する。毛細管内の水は水酸化カルシウムの飽和溶液となる。この溶液は約pH12.6であり、鋼を不動態化させる。従って、コンクリートはイオン伝導体であり、湿食環境を提供するが、同時に動態化剤として働き、鋼の腐食を停止させる。ところで、不動態は、①pHが低下したとき、②不動態破イオンが存在したとき、に破壊される。不動態破壊イオンの代表的なものは塩化物イオン Cl^- である。水の強力な腐食作用は塩化物イオンによる不動態の破壊に起因する。各種の金属に対する代表的な不動態破壊イオンを表3にあげた。海砂を用いたコンクリートが鋼に対して腐食性を示すのも同様な理由による。

なお、アルミニウムや亜鉛のような両性金属はpHが低下した場合も、増加した場合も、不動態は破壊される。たとえば、アルミニウムはコンクリート中で腐食する。

不活性態、活性態、不動態、の判別は、腐食電位とpHを測定することによって行うことができる。¹²⁾

7. 湿食環境下における腐食機構^{2) 5)}

湿食条件下活性態にある金属は前述したように電気化学的機構で腐食反応が進行する。一般の化学反応、電気化学反応の差異は電子の授受の仕組みにある。一般の化学反応(酸化還元反応)は電子をeで書くと $A \cdot e + B \rightarrow A + B \cdot e \cdots (4)$ のように表される。ここで $A \cdot e$ および $B \cdot e$ はAおよびBの元体を表す。即ち、電子eは直接 $A \cdot e$ からBに飛び移る。これに対して、イオン伝導体(水溶液)と電伝導体(金属)が接触したときにおこる電気化学反応では、これが2段階に別れ、別の場所でおこる。即ち



である。ここで、(5)の反応をアノード反応、(6)をカソード反応と名付ける。金属の溶液に対する電位が上昇するとアノード反応が加速され、低下するとカソード反応が促進される。酸素を含む中性水溶液中における鋼(鉄)の腐食反応についてみると、アノード反応は $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e \cdots (7)$ 、カソード反応は $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH \cdots (8)$ となる。アノード反応で生成した電子は金属中を流れて、カソードの部分に到達する。腐食反応ではアノード反応(7)とカソード反応(8)が同一の金属上の異なった部分で等しい速度でおこる。従って、外部に流出したり、外部から流入する電子はない。即ち、電気化学反応でありながら、外部と電流の交換をすることなしに、反応が進行する。アノードの部分で鉄は溶出し、この部分が腐食する。しかし、アノード反応が進むためにはカソード反応も進行していなければならない。カソード反応は金属上で起こるが、金属は反応に関与していないから、この部分の劣化は起こらない。この様子を図4に示す。アノードの部分は何らかの理由によって固定化されると、腐食形態は局部腐食となる。これに対して、アノードの部分が時間とともに移動する場合には全面腐食となる。(図5)ここで、湿食の機構に関連した事項を挙げておこう。

- (イ) イオン伝導体の電気抵抗が増大すれば、アノード・カソード間の電流は流れにくくなるので腐食速度は低下する。
- (ロ) 同一の金属上に不動態と活性態の部分が存在する場合には不動態の部分がカソードに活性態の部分がアノードになりやすい。
- (ハ) 環境中に酸素濃度の差があるときは、酸素濃度の高い部分(通気性のよい部分)に接する金属の部分がカソードに、低い部分(通気性のわるい部分)に接する金属の部分がアノードになる。

8. 一般的防食方法

上記したことから、一般的な防食方法を見いだすことができる。

- (イ) 共存する物質に対して熱力学的に安定な金属材料を用いる。
- (ロ) 酸素など共存することにより金属を熱力学的に不安定にする物質の侵入を阻止する。塗装、ライニング、酸素などの侵入防止層をつくる。
- (ハ) 湿食条件を排除し、腐食性の少ない乾食条件を保持する。
- (ニ) 湿食条件を排除できないときは、不動態の保持する。そのために、不動態を破壊する条件を排除する。あるいは不動態剤(例えば亜硝酸塩)を加える。
- (ホ) 不動態が保持できないときは、湿食反応の本質である電気化学反応を抑制する方法を考える。例えば①環境中のイオン濃度を減らし、電気抵抗を増大させる、②カソード反応あるいはアノード反応を抑制する薬剤を添加する。
- (ヘ) アノードが固定化して局部腐食が発生することがあるような場合は、その要因を排除する。たとえば、アノードとカソードの部分が特定できる場合には両者を電氣的に切断する方法を講ずる。
- (ト) 電氣的な作用を加えることにより、金属を不活性態あるいは不動態におく。このような方法を総合して電気防食法という。鋼を人工的に不活性態に保つためには、マグネシウム、亜鉛、アルミニウムなどの金属を電氣的に接続する、あるいは、外部から鋼の電位を下げるような電流を流し込む、などの方法をとる。この方法をカソード防食法という。一方、条件によっては外部から金属の電位を上昇させるような電流を流し込むと金属を不動態化させることができる。この方法をアノード防食法という。

9. コンクリートの腐食化学^{8) (10) (11)}

コンクリートの水和反応に伴い毛細管中の水溶液の量は減少するが、一般のコンクリート構造体の場合、湿食反応には十分な量の水溶液が残存するという。鋼を中心とした金属の腐食反応に及ぼす化学的性質は主にコンクリート内の毛細管に含まれる水溶液の組成によって決まってくる。即ち、④水酸化物イオンの濃度

④塩化物イオンの濃度、⑤二酸化炭素濃度、炭酸水素イオン濃度、炭酸イオン濃度、⑥酸素濃度、などである。④は鋼の不動態の保持するために重要であり、⑥は不動態破壊と重要な関係にあり、⑤の化学種の間には化学平衡があり、毛細管水のpHおよび緩衝能力に影響をあたえ、⑥は腐食反応の促進および錆びの生成と種類に重要な関係がある。その他硫酸塩イオン、アルミニウムイオン、なども作用をおよぼすことがある。

(イ) 水酸化物イオン

一般に毛細管中の水溶液は C_3S および C_2S の水和反応により生成した水酸化カルシウムの飽和溶液を主成分とすると言われているが、カルシウムイオンの他にナトリウムイオンやカルシウムイオンがかなりの量存在し、その対イオンとして水酸化物イオン(OH^-)が存在するので、実際のpHは13.9にもなるといわれている。塩化物イオンのような不動態破壊イオンが含まれない場合、は鋼の不動態を保持するための最低のpHは11.5と言われているので、普通は鋼の腐食は十分に抑制されている。

(ロ) 塩化物イオン濃度と不動態の破壊

水酸化物イオンは不動態化を促進するので、塩化物イオンとは逆の作用をする。水酸化物イオンと塩化物イオンの間には不動態を保持するための競合関係があり、各々のモル濃度を $[OH^-]$ 、 $[Cl^-]$ として、 $[Cl^-] / [OH^-] > 0.6 \dots (9)$ のとき不動態は破壊されるといわれている。

具体的な塩化物イオンの影響を調べた実験例を紹介しよう。セメントペーストの中に食塩を混入し、鋼を埋め込み、5日間の養生のち、2ヶ月間純水中に保存した時の腐食速度を調べた。食塩を添加しない時には、 0.0071 mpy であったが、0.06%の食塩(コンクリートに対する Cl^- の重量%)を添加したときには、腐食速度は1.2倍、0.3%で1.6倍、0.6%で2.4倍、1.2%で8.3倍であった。実際に海洋飛沫帯にさらしたコンクリートについては、10mmの部分に1年後約0.4%(Cl^- 重量%・上述)、3年後約0.7%、30mmの部分に1年後約0.2%、3年後約0.3%であった。なお、コンクリートの表面が乾燥すると毛細管現象によって、表面から20~30mmの近傍に塩の濃縮がおこることがあるという。なお、塩化物イオンの侵入により、pHが低下するとの説があるが、イオン平衡からは正しいとは考えられない。

(ハ) 二酸化炭素および関連する炭酸塩

二酸化炭素 CO_2 、炭酸水素イオン HCO_3^- 、炭酸イオン CO_3^{2-} 、水 H_2O 、水酸化物イオン OH^- 、炭酸カルシウム $CaCO_3$ 、水酸化カルシウム $Ca(OH)_2$ の間にいくつかの平衡反応が存在する。もし、十分に大気中の二酸化炭素がコンクリートに侵入したとすれば、そのpHは8.3に低下する。そのために、鋼の不動態は破壊され、活性態となり腐食が生ずる。なお、固体の水酸化カルシウムが存在し、溶液と平衡を保っているかぎり、高いpHが保持される。

(ニ) 酸素の影響

酸素が存在する場合の湿食反応に伴うカソード反応は(8)式であり、競争反応 $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^- \dots (10)$ に比べてはるかに起こりやすい。従って、酸素の供給を断つことは腐食速度を抑制する方法として優れている。相対湿度60%の大気中におかれたクラックのない厚さ20mmのコンクリートの酸素透過速度は $1 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{y}$ 程度であるという。この値はほぼ自然環境におかれた鋼の腐食速度と同じであり、緻密でかつ比較的厚いコンクリートの層を想定しない限り、酸素の透過抑制による腐食反応の抑制は期待できない。また、酸素濃度は錆びの種類と性質にも大きな影響をあたえる。酸素濃度が極めて低い場合は水酸化鉄II(水酸化第一鉄) $Fe(OH)_2$ を、少し増加すると四三酸化鉄 Fe_3O_4 を、高い濃度ではオキシ水酸化鉄 $FeOOH$ あるいは酸化鉄III Fe_2O_3 を生成する。これらの錆びの物性は大いに異なるので、錆びによるコンクリート構造体の破壊などを議論するときには注意が必要である。

(ホ) コンクリートのイオン伝導性(電気導電性)

上述したように湿食の機構である電気化学反応コンクリートのイオン伝導性によって影響をうける。コン

クリートの電気伝導性は、水に浸した場合には含水率13~15%で電気導電率は $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度、通常の大気中で乾燥した場合には含水率3~5%で $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、高温で乾燥させた場合には含水率は1%以下になり、 $10^{-9} \sim 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ となる。なお、この値は大気中の湿度で大幅に変わる。 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ は通常の土壌とほぼ同じ電気導電率であり、湿食反応を抑制する程小さな値ではない。通常の使用条件下では、コンクリートは湿食反応を進行させるのに十分な電気伝導性を有すると考えられる。

(二) 環境条件の局部的差異による固定化した局部電池の生成と局部腐食の発生

主な固定化した局部電池として、活性態-不動態電池と通気差電池がある。①活性態-不動態電池：何らかの理由で、同一の金属上に活性態と不動態の部分が生ずると、前述したように活性態の部分がアノードに不動態の部分がカソードになり、活性態-不動態電池が生成される。局部的にpHが低下(二酸化炭素の侵入など)したり、塩化物イオンの濃度が高い部分があると、その部分は活性態となるので、アノードとなり、継続的に侵され、局部腐食が発生する。コンクリートのクラックの部分には大気中の二酸化炭素が侵入するので、この部分がアノードとなる。②通気差電池：前述したように、同一の金属体に接する環境で、大気の侵入がある部分とない部分があると、後者の部分がアノードとなり侵される。いずれの局部電池においても、一度アノードの部分とカソードの部分が生成すると、自己加速的に両者の部分の固定化が進行することに注意したい。

10. コンクリート腐食の防止法

上記の8. で述べた方法を適用すればよい。

(イ) 金属を不安定にする酸素や不動態を破壊する塩化物イオンの侵入を阻止する方法を講ずる。そのためには、コンクリートを緻密に保つ必要がありW/C比を小さくしたり、コンクリート表面をプラスチックなどで被覆するなどの方法が考えられる。

(ロ) 鋼材の表面に被覆をする。

(ハ) カソード防食を適用する。この方法は極めて有望であることが言われている。^{4) 10) 11)}

(ニ) 塩化物イオンや酸素などを除去する物質を混入する。 C_3A は塩化物イオンを吸着すると言われている。¹⁰⁾

文 献

- (1) 腐食損失調査委員会、防食技術、26、401(1977)
- (2) 腐食防食協会編、防食技術便覧、p. 735、日刊工業新聞社(1985)
- (3) 朝倉祝治、金属、55(6)、14(1985)
- (4) Victor Chaker, ed. "Corrosion Forms and Control for Infrastructure" p.1, ASTM, Publication code 04-011370-27
- (5) 朝倉祝治、「腐食事例と対策技術」、p. 355、総合技術センター、(1994)
- (6) J.A. Dean ed. "Handbook of Chemistry" McGraw-Hill, 11th ed. (1973)
- (7) M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Pergamon Press, (1966)
- (8) 腐食防食協会編、防食技術便覧、p. 291、日刊工業新聞社(1985)
- (9) 朝倉祝治、「破壊」、p. 81、海文堂(1983)
- (10) C.e. Locke, Paper no.2 in "Solving Rebar Corrosion Problems in Concrete", NACE, (1982)
- (11) P. Schiessl ed. "Corrosion of Steel in Concrete", Chapman and Hall(1988)
- (12) 朝倉祝治、「監視制御システム実用便覧」、p. 948、フジテクノシステム、(1989)

表1. 各種の金属の環境に対する安定性

金属	環境(下記)			金属	環境(下記)		
	A	B	C		A	B	C
Al	×	×	×	Ni	×	×	△
Cd	×	×	△	Nb	×	×	×
Cr	×	×	×	Os	×	○	○
Co	×	×	△	Pt	○	○	○
Cu	×	○	○	Ag	×	○	○
	×	-	-	Ta	×	-	-
Ge	×	×	△	Sn	×	×	△
Au	○	○	○	Ti	×	×	×
Fe	×	×	×	W	×	-	-
	×	-	-	V	×	×	×
Pb	×	×	○	Zn	×	×	×
Mg	×	×	×	Zr	×	×	×
Mn	×	×	×	Si	×	-	-
Mo	×	×	△				

環境 A ○: 1気圧の酸素存在下で安定, ×: 同不安定
 B ○: 酸素を含まない pH=0 の酸性溶液中で安定, ×: 同不安定
 C ○: 酸素を含まない pH=7 の中性溶液中で安定, ×: 同不安定
 ただし, 金属イオン濃度が1Mのとき安定で10⁻³Mのときに不安定⁶⁾
 なお, この表は熱力学的な可能性のみを示すもので, 不動態による耐食性等は考慮されていない。また, 温度は25℃, 圧力1気圧下の計算である。

表2. 湿食と乾食の比較

項目	乾食	湿食
起こる環境	乾いた大気中	水溶液中, 土壌, 砂中, 湿った大気中, コンクリート中
はげしさ	ゆるやかである	不動態化していないときは一般に激しい
現象の複雑さ	単純であり均一におかされる	複雑であり, 多くの要素の影響を受ける。局部的におかされることが多い
反応機構	化学反応	電気化学反応

表3. 不動態破壊イオン

金属	皮膜破壊アニオン
鉄	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , ClO ₄ ⁻ , SO ₄ ²⁻ ,
ニッケル	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ ,
ステンレス鋼	Cl ⁻ , Br ⁻ , SCN ⁻ ,
アルミニウム	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ , SCN ⁻ ,
チタン	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ ,
ジルコニウム	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , ClO ₄ ⁻ ,

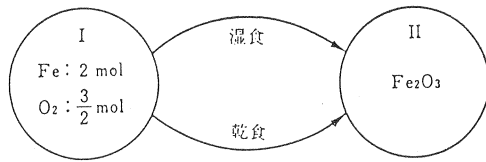


図1. 乾食と湿食

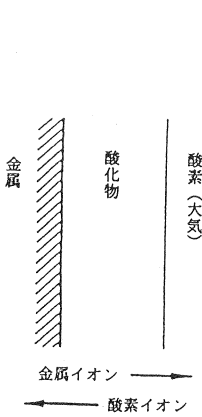


図2. 乾食の表面構造

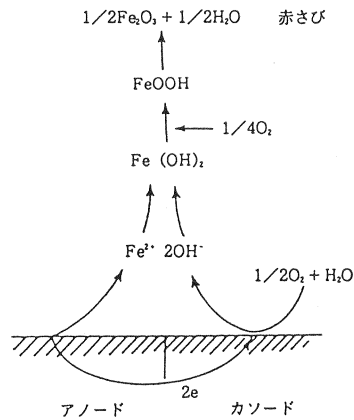


図4. 鋼(鉄)の湿食機構

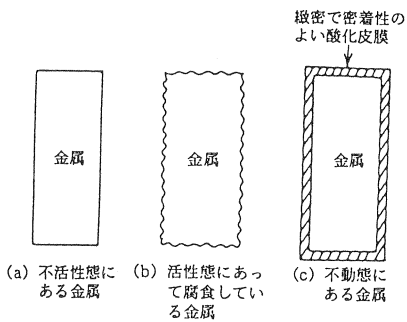


図3. 湿食状態におかれた金属の表面状態

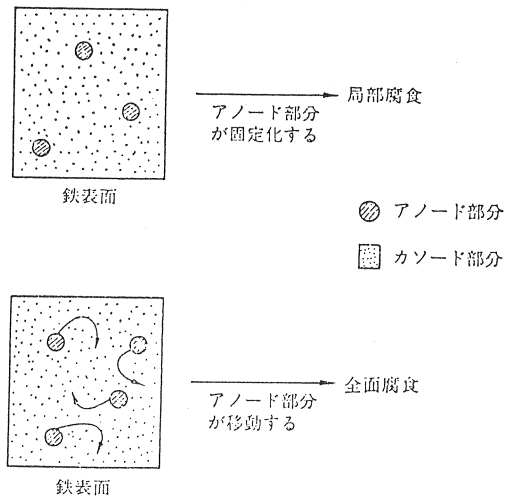


図5. 全面腐食と局部腐食のしくみ