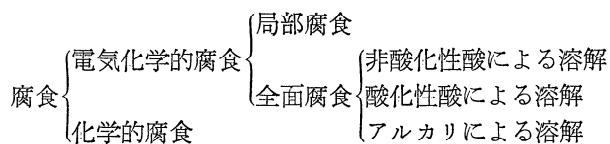


金 属 の 腐 食

大阪大学工学部 宮 瀬 淳

1. ま え が き

金属の腐食とは金属が電気化学的あるいは化学的にその結晶格子が破壊されて金属の化合物に変ることである。金属が外界の作用によって化合物（酸化物、水酸化物、塩化物など）に変化する過程の相違および表面状態によって腐食を分類すると次のようになる。



電気化学的腐食とは金属が電解質と接触しておこるもので、金属は必ずイオンとなって液中に溶けることによって腐食が進行する。一般に腐食と呼んでいるものはほとんどすべてこれである。したがってここでは腐食の電気化学の基本的考え方について概説し、あわせてとくに環境因子によって規定される腐食現象との相関関係について簡単に述べる。

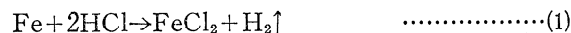
化学的腐食は高温における金属の酸化、窒化、硫化のように電解質の存在なしにおこる腐食である。局部腐食とは一般に中性環境における腐食形態を示すものであり、溶解のような全面腐食（腐食速度大）をおこさず、表面に凹凸を生じる形態であり腐食速度は小さい。しかしこの現象は一つの金属材料をその環境因子（たとえば pH）を変えることにより局部腐食から全面腐食へ移行せしめた場合であり、同一金属材料で環境因子を一定として内部因子（たとえば組織や内部応力の不均一、表面被膜の欠陥など）を変えることにより、局部腐食から全面腐食へ近づけた場合は通常腐食速度は小さくなることが多い。明らかな全面腐食は金属材料の溶解あるいは表面処理（酸洗や化学研磨など）などの目的に使用されるものであり、局部腐食は構造用や化学機器用などの腐食を好まない場合、いいかえると腐食速度がより小さいことが望まれる場合に現れるものである。

耐食合金の改良進歩はいいかえると化学組成を変化させることにより（たとえば Tamman の $n/8$ 則）、局部腐食からほとんど腐食しない状態、すなわち受動態（不動態）にすることを目的とした。しかしこれはすべ

ての環境に通用するものではなく、環境因子の変化によって簡単に再びもとの局部腐食の形態に戻るものである（たとえばステンレス鋼の孔食）。したがってこの意味から、使用者はもちろん金属材料製造者も、さらに環境因子の腐食現象におよぼす影響について認識する必要がある。

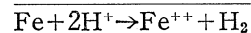
2. 腐食の電気化学

鉄を濃塩酸に浸漬すると直ちに鉄は表面からガスを発生して溶解し溶液は淡黄色を呈してくる。これを化学反応式で表わせば



(1)式あるいは(2)式のように書くことができる。

電気化学では



(3)、(4)式に分離して電子交換反応がおこると考える。もちろん(3)、(4)式から(2)式を導き出すことができる。この電子交換反応がおこるためには金属の表面上に(3)式の反応部（アノード）と(4)式の反応部（カソード）が存在して電池を形成すればよい。この電池を腐食電池（微視的局部電池）と呼ぶ。このカソードとアノードの電位差がこの腐食電池の起電力であり、一般にこの起電力の大きいほど腐食速度も大きくなる傾向を示す。

(1) 腐食電池生成の原因

- ① 金属の組織組成不均一
- ② 金属の内部応力の不均一
- ③ 酸化被膜の欠陥、錆ならびに腐食生成物の粗密

これらの原因が考えられるが、多くの場合単独に生成されることは少なく複数で構成される。またこれらは環境因子が弱腐食性で全面腐食とはならず局部腐食になれば、カソード・アノードの分布や密度に大きな影響を与え腐食速度を左右することになる。

(2) 局部腐食と全面腐食

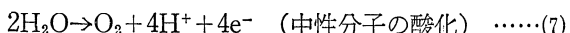
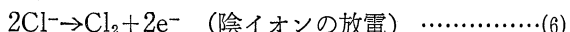
酸化被膜（もっともカソードになりうる）などのカソードが環境因子あるいはアノードの成長によって簡単に

破壊消滅するほど弱体であれば、カソード・アノードは時間の経過とともに位置を変動して⁽¹⁾全面腐食が可能となる。被膜を破壊する環境因子としてはハロゲンイオンがもつとも強大である。⁽²⁾

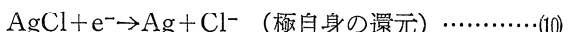
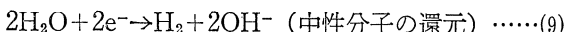
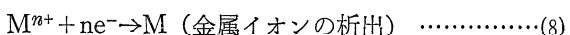
酸化被膜が強固であればアノードが固定（徐々に成長する）して局部腐食となる。しかしカソードあるいはアノードが完全に固定すればいわゆる孔食となる。

(3) 電気化学反応

アノードにおける電気化学反応は化学反応における酸化であり、



(5), (6), (7)式はその代表例である。カソードにおける電気化学反応は化学反応における還元であり、



(8), (9), (10)式はその代表例である。これらの他(8)式と同種であるが、 $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (陽イオンの放電)は腐食反応を考える場合重要である。これらの電気化学反応のうち腐食がおこるためには、不可逆反応であり、かつアノード反応は必ず $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ であることが必要である。

(4) 腐食電池と分極

図1における E_c はカソード電位であり、 E_a はアノード電位である。 $E_c - E_a$ は前述の腐食電池の起電力である。いまこの電池の間に非常に大きな抵抗が

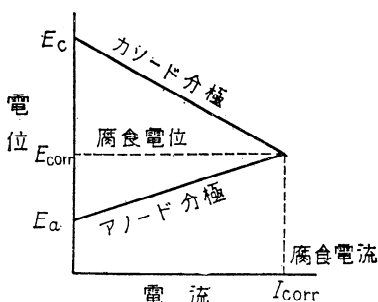


図1 腐食電池の分極

存在すれば電流はほとんど流れず、カソードおよびアノードではそれぞれの平衡状態が保たれる。たとえばカソードが水素電極であれば、 $2H^+ + 2e^- = H_2$ であり、アノードが金属電極であれば、 $M = M^{n+} + ne^-$ である。抵抗を徐々に減らしていくとカソード電位は E_c より低い値に減少していき、アノード電位は E_a より高い値に増加していき電流は大きくなっていく。この電位—電流変化をそれぞれのカソード分極およびアノード分極といい、カソード反応は $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ となり、アノード反応は $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ となる。両分極の交点 E_{corr} が腐食電位であり、そのときの電流 I_{corr} が腐食電流（腐食速

度）である。腐食電位 E_{corr} は金属に近接する基準電極（照合電極）との間の電位差として直接電位差計により測定できる。しかし腐食電流 I_{corr} は直接測定はできない。

重要な基準電極は標準水素電極 (S.H.E.) と飽和甘汞電極 (S.C.E.) の2つがある。標準水素電極反応は標準状態における $H_2 = 2H^+ + 2e^-$ の平衡反応であり、この電位を0 (零) としている。飽和甘汞電極電位は25°Cにおいてこれより約245 mV 高い電位を示す。このことは電解質中の金属の対 S.C.E. 電位が対 S.H.E. 電位より常に245 mV 低い値で示されることを意味する。この他0.1N 甘汞電極、1.0N 甘汞電極、塩化銀電極、硫酸銅電極などがある。

(5) 可逆電極電位⁽³⁾

図1における E_c および E_a は腐食電池の開路電位とも呼ばれ、カソードおよびアノードの反応は平衡状態あるいは少なくともほとんど平衡状態にあり、かかる電極は可逆電極である。一般にこの可逆電極反応は



(11)式で表わされる。

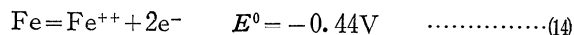
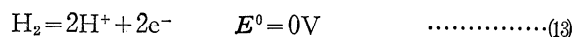
可逆電極ではカソード反応もアノード反応（上式の $\rightarrow$ および $\leftarrow$ ）も同時におこっており、この相反する2つの反応速度は等しく平衡状態であり、その電位はネルンストの式で与えられる。

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad \dots\dots\dots(12)$$

$[Ox]$ および $[Red]$ は酸化または還元された物質の濃度あるいは活量である。 E^0 は標準電極電位である。

(6) 標準電極電位

いまかりに金属Mを例にとれば、 E^0 はM電極が M^{n+} イオンの1モル溶液中に浸漬された標準状態の電位である。この標準電極電位を順に並べたものを起電力列、電化列、イオン化傾向列などと呼称する。これらの電位はたとえば



H^+ イオン濃度1モル標準状態の(13)式の水素電極に、 Fe^{++} イオン濃度1モル標準状態の(14)式の鉄電極を短絡したときの電位差が $-0.44V$ であることを示す。—の符号は(14)式の反応が左側から右側 ($\rightarrow$) へ進行することを示す。

この起電力列における—符号をもつ金属を卑金属、+符号を貴金属と呼ぶこともある。しかしこれは非酸化性酸（たとえば HCl）に対して溶解し易いか難いかの日安を示すのであって、物質の酸化および還元能力の比較に役立つものである。つまり還元剤はそれより貴な電位

にあるいかなる酸化剤とも反応しうるし、また酸化剤はより卑な電位にあるいかなる還元剤とも反応しうる。たとえば Zn は H^+ を還元して自らは酸化するが、 Mg^{++} を還元しえない。また H^+ は Fe を酸化（腐食）しうるが Cu を酸化することはできない。

(7) 腐食支配と分極⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾

図1における開路電位が腐食電位に到達する過程、すなわち平衡状態から不平衡状態へ移っていく過程が分極であるが、この分極は

①電解質溶液がイオン伝導体であり、また電極面あるいは電極近傍に抵抗体が存在すれば $I \cdot R$ の形で影響する抵抗分極と、②被還元種（酸化状態）あるいは還元状態物質が電極面へまたは電極面から移動するのが拡散の法則に従う濃度分極、すなわち図2に示す $E = K \log I_L - I/I_L$ と、③図3に示すように分極電位が電流の対数に比例する $E = a + b \log I$ （ターフェル直線）活性化分極の3つに分類され、実際に分極はこの3つの組合せからなる。

前述のように腐食はアノードにおいて金属原子が電解質中の金属イオンに変化する酸化反応によって進行し、一方これに対応する還元反応がカソードでおこる電子交換反応であるから、カソードおよびアノード反応のうちいずれか遅い方が全体の反応速度を律速する。いいかえると分極の大きい電極の反応速度が律速する。このような腐食を分極の形式からカソード支配、アノード支配、混合支配と呼び、図4にそれを示す。

一般に腐食環境内における物理的および化学的因子は還元反応速度にいちじるしい影響をおよぼすから、金属の腐食はカソード支配である場合が多い。したがって腐

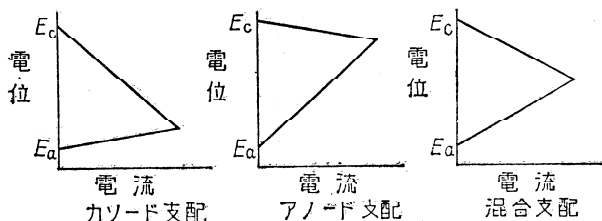


図4 腐食速度を支配する分極の3形式

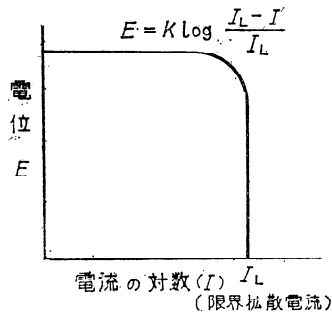


図2 濃度分極

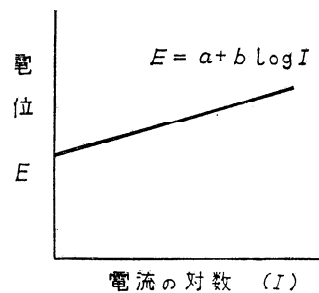


図3 活性化分極

食速度の変化を知るにはカソード過程が非常に重要である。したがって以下カソード支配の腐食について述べる。

(8) 腐食速度と被還元種濃度の関係⁽⁵⁾

図5はカソード反応が活性化分極を示す場合の腐食速度と被還元種濃度の関係を示す。カソード反応を $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ とすれば被還元種はこ

の場合 H^+ イオンである。 H^+ イオン濃度の増加（pHの低下）はカソード分極の開路電位 E_o を高くするので腐食電位 E を正変して腐食速度を増加する。

いいかえると酸濃度の増加は腐食速度（あるいは溶解速度）を当然大きくする。

図6は濃度分極の場合の腐食速度と被還元種濃度の関係を示す。カソード反応を $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ （酸性）とすれば O_2 は金属表面に吸着して抵抗体となる水素原子を除去して分極を小さくする復極剤となる。

この電解質中に溶解している O_2 はカソード面へ拡散により供給され、溶解量が増大すれば開路電位 E_o を

高くし反応速度を大きくして、活性化分極の場合と同様腐食電位を正変し腐食速度を増加する。また溶解酸素と同様重クロム酸などの酸化剤は復極剤となりうる。

(9) 腐食速度とカソード面積の関係⁽⁵⁾

図7は活性化分極の場合のカソード面積と腐食速度の関係を示す。この関係は濃度分極の場合も成立する。被還元種の濃度は何ら変化しないのであるからカソードの開路電位 E_o は一定である。またカソード支配の腐食であるから、カソード面積の増加は電子受入れ能力を増しカソード反応速度を大きくする。一方アノードにおける電子放出速度はアノード面積の減少にもかかわらずカソード面積の増加に比例して増大するので、アノード単位面積当りの金属のイオン化はアノード面積が小さくなる

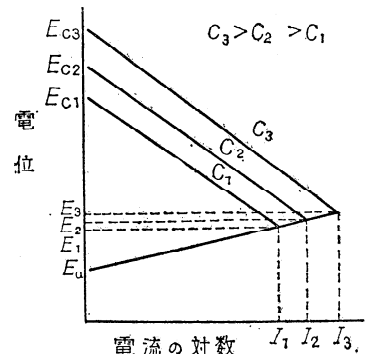


図5 腐食電位と腐食速度におよぼす被還元種濃度変化の影響

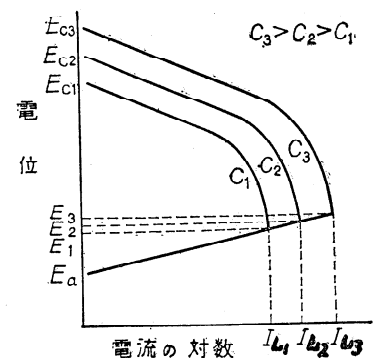


図6 腐食電位と腐食速度（限界拡散電流）におよぼす被還元種濃度の影響

ほど急激に増大して、いわゆる深さ方向に腐食が進み短期間に孔が穿たれる孔食現象を呈することになる。

たとえば同一条件の大気暴露環境下に同一材質の構造用炭素鋼2試片を置いた場合、一つはミルスケール

付着のままであり、他方は酸洗によりスケール除去してある。若干暴露期間後に両者を肉眼観察するとスケール付着の試片はごくまばらに赤錆を生じており、スケール除去の試片は全面に赤錆を生じている。これらの赤錆を除去すると前者は深く穿孔しており後者は凹凸が浅く重量減少も小さい。構造用鋼では強度を問題とするのであるから後者の全面赤錆の方が当然優れている。肉視から単純に赤錆占有面積の大小をもって腐食の大小を判断するのは腐食速度を認識しないものである。

(10) 腐食速度と流速の関係⁽⁵⁾

図8に示すようにカソード近傍における流速の増大は

限界拡散電流 I_L

(最大拡散速度)

を増加するので、腐食電位を正変し腐食速度を大きくする。これは流速の増大が電極面における被還元種の濃度勾配を大にするためである。電

解質溶液の攪拌、電極の振動、電極

面におけるガス発生は同様の理由により腐食速度を増加する。

3. 腐食に影響を与える環境因子⁽⁸⁾

(1) pH

一般的であるがきわめて重要な特性は pH である。したがって腐食速度の pH 依存性を知る必要がある。図9は溶液自体は酸化性ではないが空気中の酸素が溶解している場合の腐食速度と pH の関係の3種を示す。図中(C)は塩基性金属の pII 依存性を示しており、アルカ

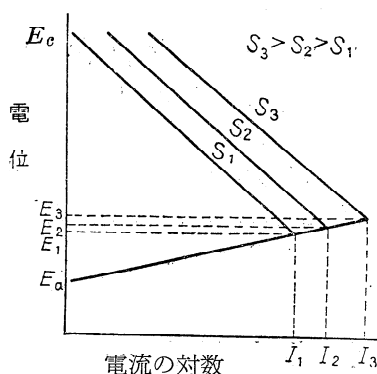


図7 腐食電位と腐食速度におよぼすカソード面積の影響

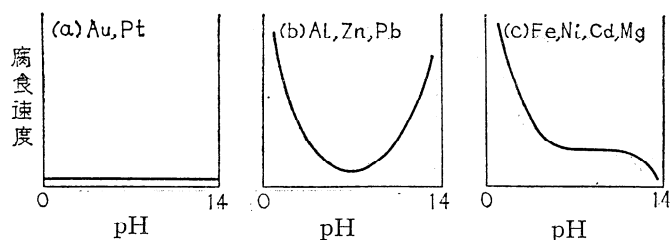


図9 腐食と pH との関係

リ性領域において可溶性の錯化合物を形成せず、保護被膜が安定であるので腐食速度は減少する。この領域および図中(a)ではアノード支配の腐食形式を示し腐食電位は高い値を示す。図中(b)の領域および(c)の酸性領域ではカソード支配の腐食形式を示し、腐食電位は低い値を示し腐食速度の増加とともに局部腐食から全面腐食に移行し腐食電位は上昇する。

(2) 抑制剤および促進剤

溶解酸素はきわめて重要な役割を演じ、腐食速度に関して相反する二つの作用、つまり促進剤(復極剤として還元反応速度を増加する)としての作用および抑制剤(保護的酸化被膜の安定性を増加する)としての作用も行う。図10⁽⁹⁾は軟鋼の腐食におよぼす溶解酸素濃度の

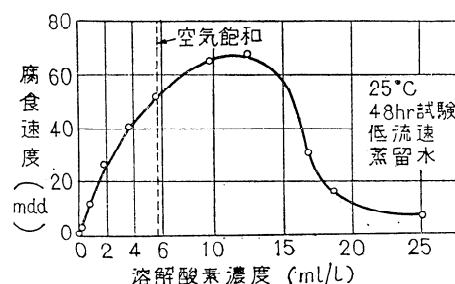


図10 軟鋼の腐食におよぼす酸素濃度の影響

影響を示すもので、最大値の左側は促進剤としての作用(カソード支配、腐食電位低)、右側は抑制剤としての作用(アノード支配、腐食電位高)を表わしている。酸素と同様な働きをする物質としては鉄の場合、アルカリ金属の重炭酸塩、酸性磷酸塩、クロム酸塩などがある。これらは量が不十分であれば孔食をおこし、急速に侵食して全然加えない場合より危険である。保護被膜を容易に破壊するものとしてはハロゲン化物、とくに塩化物がよく知られている。硫化物は表面に保護性のない硫化金属を沈析せしめ、液中の金属イオン濃度を低下させるので腐食を加速する。

(3) 中性塩濃度

多くの場合腐食速度の中性塩濃度への依存性は図11に示すような一つの極大値をもった曲線で示される。極大値は塩の種類によって異なってくる。塩濃度が増すと液の電気伝導度が増加し、また Cl^- 、 SO_4^{--} の加速性陰

イオン濃度が増加して腐食速度が増大するが、一方酸素の溶解度が減少して腐食速度が低下するので極大値が現われる。

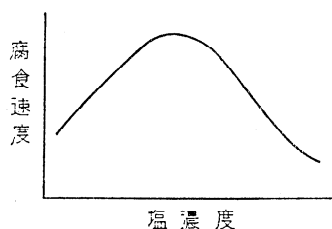


図11 腐食速度と中性塩濃度との関係

(4) 流速

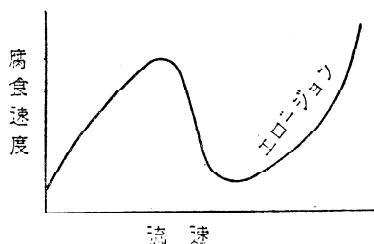
一般に中性溶液中の

腐食速度と流速の関係は図12に示すような形となる。最初の腐食速度の上

昇(カソード支配, 腐食電位正変)は酸素の拡散速度の増大による復極反応速度の増加である。つぎの下降

はおそらく酸素の供給が十分であるために抑制剤として働き受動態化するためであろう。ふたたび曲線が上昇するのは衝撃によって保護被膜が剥離するためにおこるであろうエロージョンである。

図12 腐食速度と流速との関係



(5) 温度

図13に示すように腐食速度は他の化学反応と同様、温度の上昇とともに増加し指数関数曲線で表わされる。しかし空気開放であると、他方温度上昇により酸素の溶解度が減少するため、腐食速度が減少し極大値が現われる。

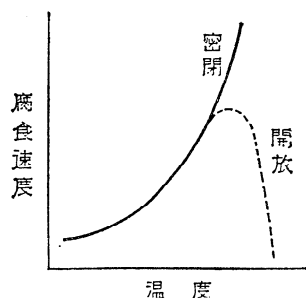


図13 腐食速度と温度との関係

(6) 電食

外部から直流電流が流出入すると、電流流入側はカソード分極を与えられたことになり腐食速度は減少し(電位低下, 陰極防食), 流出側はアノード分極を与えられたことになり腐食速度は増加する(電位上昇)。しかし受動態化促進剤の存在する環境(鉛における SO_4^{--} , HCO_3^- など)にある金属は、低電流流出密度でも受動態となり腐食速度は激減する(陽極防食)。

4. あとがき

以上で金属腐食に関する電気化学の基本的考え方と、環境因子によって規定される腐食現象との相関関係について簡単に定性的に述べたわけであるが、電気化学はすべての腐食現象を説明するのに万能ではない。しかし説明できる分野も広いのであるから十分認識する価値があるものと考え。熱力学から説きおこし系統的に、かつ、より定量的に書いてある専門書としては、北海道大学工学部前田正雄教授著“電極の化学”があるので参考にされるとよいと考える。

文 献

- (1) 前田正雄：電気化学, **26** (1958) 429
- (2) U. R. Evans : J. Chem. Soc., [London], (1930) 1773
- (3) A. J. deBethune : Corrosion, **9** (1953) 336
- (4) 前田正雄：電極の化学, (1962) 技報堂
- (5) M. Stern : Corrosion, **13** (1957), 775
- (6) A. J. deBethune : J. Amer. Chem. Soc., **71** (1949) 1556
- (7) J. O'M Bockris : J. Electrochem. Soc., **98** (1951) 153
- (8) G. V. Akimov : Corrosion, **15** (1959) 455
- (9) H. Uhlig, D. Triadis, M. Stern : J. Electrochem. Soc., **102** (1955) 59