

## 第1章

---

# 鑄はどのようにして できるか

# 1 鉄は水と酸素で錆びる

私たちは生活の中で金属製の日用品をたくさん使用していますが、錆びるので困ります。特に錆びやすいのは包丁や鍋などの台所用品です。

金属は全て、水と酸素により腐食されて錆を生じますが、台所は水を使う湿気の多い場所なので、包丁や鍋を濡れたまま放置しておくとも水と空気中の酸素により腐食されて錆びるのです。

この鉄が錆びる様子を化学の眼で見ると次のようになります。

金属鉄は鉄原子と自由電子から構成されています。鉄が水に触れると、鉄の表面がイオン化されて第一鉄イオンを溶出します。この時、同時に水中に溶存している酸素により自由電子が放出されて、水酸基イオンが生じます。この水酸基イオンと第一鉄イオンによる反応により、水酸化第一鉄の白い錆が生成します。そし

て、この水酸化第一鉄が、水中に溶存している酸素で酸化されて含水酸化第二鉄を生成し、黄褐色の錆が生じます。

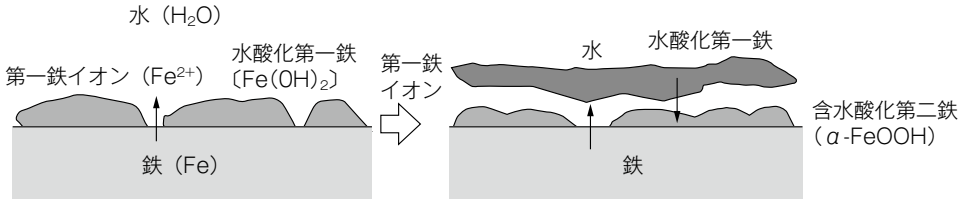
このように、鉄は水と酸素により腐食されて錆びるのです。

「腐食」とは、文字通り金属が朽ち果てて酸化物の錆になることを意味します。

金属の腐食には「湿食」と「乾食」があります。金属が水と酸素により腐食することを「湿食」、金属が空気などガス中で高温に曝されることにより腐食したり化学薬品で腐食させたりすることを「乾食」といいます。

金属の種類により腐食の難易度は異なりますが、すべての金属は腐食して錆を生じます。左頁の下の図に金属の錆びやすさの目安を示しました。この図は金属

錆の生成過程



金属の錆びやすさ

金属の酸化物生成自由エネルギー (kJ / mol)

(小) ←					→ (大)
(+) 68	0	(-) 6	(-) 48	(-) 130	(-) 370
金		銀	白金	銅	鉄
Au		Ag	Pt	Cu	Fe
Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Ag <sub>2</sub> O	PtO	CuO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

酸素との結合エネルギー（酸化物生成自由エネルギー）で比較したものです。図が示すように金だけは他の金属とは異なり酸素との結合エネルギーが極めて小さいので、例えば酸化が起きたとしても、外部からエネルギーを加えなくても自ずと分解して酸素を分離するので酸化せず、いつまでも金の輝きを保つことができます。

金属の種類によって錆びやすさが異なり、中でも鉄は非常に錆びやすい金属です。

ただし、水中における鉄腐食は水の水素イオン濃度や温度により変化します。

水素イオン濃度が中性の範囲では一定で進行しますが、酸性の範囲では水素イオンの拡散速度が非常に速いので進行速度が増大します。水素イオン濃度が塩基性の範囲では鉄の表面に不動態膜が生成して鉄腐食の発生が低下します。また、水温が常温から80℃までは温度上昇と共に酸素の拡散速度が増大するので鉄腐食が進行します。80℃を超えると溶存酸素濃度が低下するので鉄腐食速度が低下し、沸点では溶存酸素がゼロになるので鉄腐食の進行が停止します。

## 2 金属の腐食のいろいろ

金属は使用する環境により腐食して錆を生じます。

腐食とは、金属が化学反応または電気化学的な反応によって浸食される現象で、水分が関与する「湿食」と、水分を伴わない「乾食」に大別されますが、湿食は水中や大気中など比較的低い温度下で金属表面に起こる一般的な金属の腐食形態です。

鉄板を水に浸漬すると、電気化学反応により腐食が進行します。この反応は、鉄板表面における酸化反応（アノード反応）と、同時に生起する還元反応（カソード反応）を伴って進行します。鉄板は第一鉄イオンとなって水中に溶出し、この第一鉄イオンは水中の水酸基イオンと反応して水酸化第一鉄を生成し、さらに溶存酸素による酸化反応により含水酸化鉄を生成して赤錆になります。この赤錆の生成過程で酸素が不足する環境では黒色酸化鉄の黒錆が生じます。

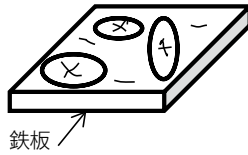
一方、同時に発生したカソード反応の水素イオンは水素ガスとして放出されるか、または溶存酸素と反応して水になります。

鉄板の腐食は、アノード反応とカソード反応が同時に起きる腐食反応により進行します。この反応は近接した場所で起きるよりも別々の場所で起きることが多いので電池を形成します。微小な局部電池が多数形成された場合には均一な全面腐食になり、鉄板の表面は赤錆の酸化鉄で覆われます。腐食の多くは、この腐食電池が形成されることにより進行します。

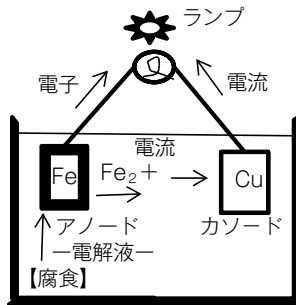
不均一な組成の金属表面や異種金属の接触面には異種電極電池が形成されて腐食が進行します。

電極電位が異なる金属を水などの電解溶液中で接触させると両金属間に電流が生じて電位の卑な金属が腐食します。例えば、ステンレス鋼と炭素鋼を水中で接

鉄板表面の局所電池



電位差による電池



触させると、単独の場合よりも速い速度で炭素鋼が腐食します。この現象は「ガルバニック腐食」と呼ばれる異種金属接触腐食です。

銅板は比較的貴な電位の金属ですが、これに対して

炭素鋼板は卑な電位の金属に属します。この二つの金属を電解質水溶液中で接触させると、電位差が大きくなるガルバニック電流が生じ炭素鋼板がアノードとなって優先腐食して、単独の場合よりも腐食速度が増大して炭素鋼板表面に赤錆の含水酸化鉄を生成します。一方、電位が貴な銅板はカソードとなって単独の場合よりも腐食速度を低減してカソード防食されます。

ガルバニック腐食はアノード金属を腐食することによりカソード金属を防食して保護しているのです。ガルバニック現象は亜鉛板をアノード金属とした鋼材の防錆方法として利用されています。

異種金属の接触によって起きるガルバニック電流の現象は人々の生活の中にもあります。

歯の治療で加工した金歯と銀歯が口の中にあると唾液を通してガルバニック電流が流れます。そして電位が金歯よりも卑な銀歯が腐食されて黒色化します。歯科治療ではこの他にも電位の異なる種々の金属治療材料が使用されているので、治療した歯と歯の間にガルバニック電流が流れます。最近の医学では、このガルバニック電流の健康への影響が研究されています。

### 3 配水管の錆

鉄製品が水に濡れると、電気化学反応により腐食して錆を生じます。水道の鉄製配水管は常に水に漬っているので錆びやすい物の代表といえます。配水管の保全管理は、目に見えない配水管内部の錆の進行状況を管理することなので、事態が顕在化するまでわからない場合が多いようです。

ある日のこと、水道のコックを開けると蛇口から黄褐色に濁った水（これを「赤水」といいます）が出るので土中埋設水道管の取り換え工事をしました。掘り出された水道管の内部を見ると、凸凹した黄褐色の粘土状の物質が管壁に付着していました。この粘土状の付着物が流水に混じって黄褐色に濁った水となり蛇口から流れ出ていたのです。

この黄褐色の粘土状付着物をすくい取ってよく見ると、色は一樣ではなく、配水管の表面付近は白緑色で

あり、厚みが増して流水面に近くなるに従って白緑色から濃い緑色、そして黄褐色へと変化していました。この様相は、鉄製の配水管が水道水で湿食されて白緑色の錆となり、水中に溶存する酸素によって酸化されて黄褐色の錆となる錆の生成過程を示すものでした。

この錆の生成過程を電気化学反応のステップで捉えてみましょう。

最初に生成する錆は、配水管の鉄成分が水とアノード反応して溶出した第一鉄イオンと、酸素と水とのカソード反応で生成した水酸基イオンとが反応して水酸化第一鉄の白緑色に見える錆が生成します。水酸化第一鉄は六角板状を呈した白色コロイド粒子です。水酸化第一鉄は非常に酸化しやすいので、空気中に取り出すことはできません。錆の観察で白緑色になっていたのは、すでに酸化反応が一部進んでいたからです。