

第

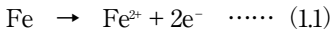
1

章

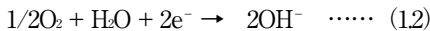
金属はどうして 腐食する？

金属腐食のプロセス

金属腐食は材料の劣化 (degradation) である。鉄が水中で腐食するとは、どんな現象だろうか。鉄 (Fe) は体心立方 (bcc) の結晶格子を形作っており、鉄原子が三次元的に整然と並んでいる。鉄の腐食は、水と接する最外層の鉄原子が鉄イオン (Fe^{2+}) となって水中に移行するところから始まる (図 1.1)。この関係は次の式で表され、鉄原子側には 2 個の電子が遊離される。



しかし、この反応は単独では起こらない。遊離した電子を受け取る反応が必要で、水中に溶存している酸素 (O_2) [溶存酸素 (DO) と呼ぶ] が次式のように 2 個の OH^- イオンを生成する。



(1)、(2) 式が同時に過不足なく反応するとき、鉄イオンとなって水中に移行し、 2OH^- と結合し水酸化鉄 (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を形成する。これが最初にできるさびであり、この状態ではさびはまだ赤くはない (図 1.2)。

この二つの反応は腐食反応を表す電気化学式である。水中で溶存酸素により酸化され水酸化鉄 (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ となり、さらに水分が取れて FeOOH オキシ水酸化鉄となる。いわゆる赤さびで水和酸化鉄 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) とも表される。

(1) 式では、反応の前後で鉄の原子価が $0 \rightarrow +2$ に増加するので酸化反応であり、アノード反応 (陽極反応) と呼ぶ。(2) 式反応の前後で酸素の原子価が $0 \rightarrow -2$ 減少するので還元反応であり、カソード反応 (陰極反応) と呼ぶ。このように金属の腐食は酸化反応と還元反応が同時に起こる (図 1.3)。

海水中の鉄の腐食も淡水中の腐食と同様に、(1) および (2) 式で表される。海水中に多量に含まれる塩化物イオン (Cl^- :18,900mg/L) は腐食の酸化還元反応には関与せず、保護皮膜を破壊する作用がある。

淡水中でも海水中でも腐食反応式は (1)、(2) の簡単な式で表されるが、現実の腐食損傷は様々な形態で現れる。その理由は腐食生成物 (さび) の安定性に依存

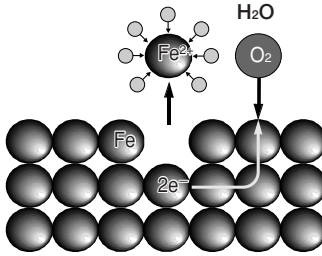


図 1.1 Fe原子の溶解モデル

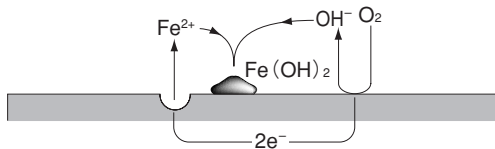


図 1.2 腐食の電気化学モデル

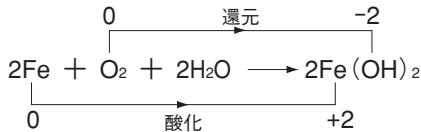
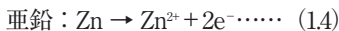
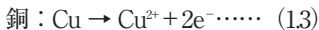


図 1.3 腐食反応における酸化と還元

している。例えば、水の pH が高くなれば、さびは安定化し腐食速度は減じる。pH が低下すれば、さびの溶解度が高くなり、不安定になって腐食は増大する。

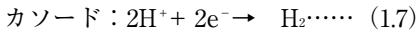
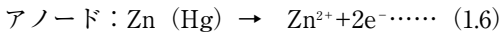
銅、亜鉛、アルミニウムなどの金属の腐食も鉄の場合と同様に考えることができ、(1.1) 式に対して、



となり、それぞれの反応に対するカソード反応は式 (1.2) の溶存酸素の還元反応が共通した反応式で表せる。

金属の腐食と局部電池

金属の腐食反応が電池作用によって起こることは、1790年代にイタリアの生理学者Galvaniによって異種金属を接触させることから見出された。しかし、単一金属上にアノードとカソードが生起し、その電池作用で腐食が進行することを初めて証明したのはWagnerとTraud（1938）である。理想的な均一腐食が起こる金属表面として亜鉛と水銀とのアマルガムを用い、塩酸の水溶液中における腐食を調べた（図1.4）。液体金属であるアマルガム表面Zn（Hg）では2個の水素イオン 2H^+ と1個の亜鉛原子 Zn^{2+} は錯体を形成し、それから亜鉛イオンと水素分子を生成して腐食が進行する。



金属／溶液界面で金属の溶解と水素発生が同時に起こり、アノードサイトとカソードサイトが時間とともに位置を交換しながら進行するものと考えた。このように金属表面上に確かに電池作用が働くことから、これを**局部電池**（local cellあるいはmicro cell）と呼んでいる。実際には均一腐食が起こる事例は多くはないが、酸性溶液中の炭素鋼の腐食、海水中や大気中の炭素鋼の腐食も全面腐食あるいは均一腐食とみなせる。このような事例では、どこがアノードでどこがカソードかをただちに指し示すことはできないが、統計的に見て、ある時点ではカソード、別の時点ではアノードになると考えれば、全面腐食の現象を合理的に説明できる。WagnerとTraudの局部電池の概念は金属表面上に電池作用が起ること、腐食は電気化学反応（電池作用）であることを説明するものになっている。

一方、ステンレス鋼で起こる塩化物イオン Cl^- による孔食の場合には、図1.5に示すようにピットの中は絶えずアノード、ピットの周囲は絶えずカソードとして働く。また、土中に埋設されたパイプラインにおいては、通気性の良いところがカソード、通気性の悪い部分はアノードとなって後者が腐食する。こ

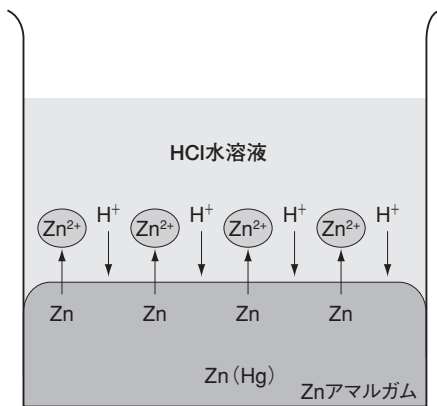
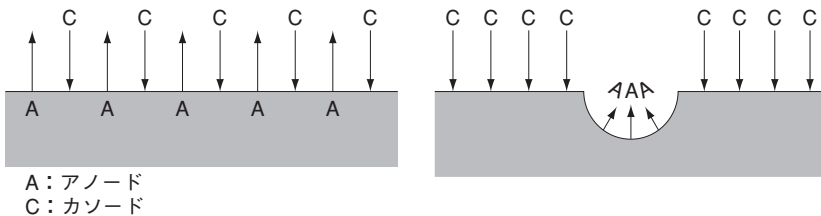


図1.4 Wagner & Traudの局部電池モデル



(a) 局部電池(マイクロセル)モデル

(b) マクロセル腐食

図1.5 局部電池腐食におけるアノードとカソード

のようにアノードとカソードが隔たっていて、アノードとカソードが入れ違うことはないような腐食電池の事例は多く、規模の大きい電池作用という意味で、**マクロセル** (macro cell) と呼ばれる。マクロセルの正確な定義はないが、アノードとカソードがはっきりと乖離した規模の大きな電池作用と見なされる。

腐食は金属/水界面で起こる

腐食反応は金属が接する水相との界面で起こる。

鉄やいずれの金属もその表面は酸化膜に覆われている。空气中で生成した酸化膜は水に浸漬することによって溶け、金属素地が現れ、接している水との界面で電子の授受により腐食反応が始まる。それを模式図で示すと図1.6 (a)のごとく表される。このような界面を電気二重層 (electric double layer) と呼び、界面をはさんで+電荷と-電荷が対向した一種のコンデンサーとみなせる(実際には漏洩電流があるので単純なコンデンサーではない)。したがって、界面には何らかの電位差 ϕ を生じる。コンデンサーの容量を C とすると $q = C\phi$ の電荷量が蓄えられる。しかし、この電位 ϕ は溶液側の電位を 0 V と仮定したときの電位差を表し、テスターで直接測定することはできない絶対電位ともいべきものである。

電気では、テスターで2つの端子を2つの極に当てて電圧を読み取る。テスターあるいはマルチメータなど電位差計で測れるのは2つの極間の相対的な電位の差である。図1.6 (b) に示すように、 ϕ_1 と ϕ_2 の差であって絶対電位 ϕ は求めることはできない。しかし、何らかの方法で ϕ_1 が既知であれば、電位差計で両端子間の電圧を読み取ることにより未知の ϕ_2 の電位を知ることができる。

電気化学では標準水素電極 (Standard Hydrogen Electrode : SHE) をいずれの温度においても 0 V と規約している。すなわち、水素イオンの活量 $a_{\text{H}^+} = 1$ 、水素ガス分圧 $p_{\text{H}_2} = 1$ (標準状態) のとき、次の反応の標準電位が 0 V であると約束する。



しかし、現実に標準水素電極を実現することは不便で、取り扱いが厄介であるため、標準水素電極に対して一定の値を示す電極を用意する。これを照合電極 (参照電極) と呼ぶ。飽和カロメル電極、銀塩化銀電極、飽和硫酸銅電極などが腐食測定で用いられる。これらの照合電極の標準水素電極に対する電位を