ステンレス鋼の海水腐食を通じての電気化学の理解

竹 田 誠 一*

* 日本金属工業株式会社

To Learn Electrochemistry through Sea Water Corrosion of Stainless Steel

Seiichi Takeda*

* Nippon Metal Industry CO., LTD.

In order to understand corrosion behavior, it is important to learn and understand electrochemically. Electrode potential, electrical potential and its variation which is caused by anodic and cathodic reaction balance were explained. Acidity progress in corrosion pits as a accelerator of anodic reactions, and size effect, velocity of sea water, metal salts, microbes as accelerators of cathodic reactions on the stainless steel in sea water are explained electrochemically.

Key words : sea water corrosion, electrochemistry, anodic reaction, cathodic reaction, electrode potential, electrical potential, acidity progress, stainless steel

1. 緒 言

ステンレス鋼の海水腐食は一般の人から見ると思いがけない奇妙な現象が起こることがある。例えば、①寸法が大きなものほど腐食しやすく、寸法が小さいと全く、あるいはほとんど腐食しないとか、②同じ装置なのににある設備は腐食し、別の場所の設備は腐食しないとか、③熱交換器のように温度が不均一な場合は高温部に腐食が集中するが、一方、海水配管では冬場に腐食して水漏れし、夏場に水漏れが停止するなど低温ほど腐食しやすいことがある、などである。このような奇妙な海水腐食の理解には、不動態皮膜に関する知識および電位、アノード反応、カソード反応などの電気化学の知識が必要であり、孔食・隙間腐食の知識、さらには微生物腐食についても知っておくことが必要である。

なお、酸・アルカリなどによる腐食は高温ほど速いが、海水腐食では高温になるほど腐食が減少するという奇妙な現象の理由は、①高温ではカソード反応を担う溶存酸素が少なくなること、②微生物が関与する場合、高温では微生物が死ぬこと、③高温ほど拡散が速くなり、隙間内または食孔内の液性が酸性化しにくいことなどである。ある海水環境でステンレス鋼が使用できるか否かを予測することは難しいが、正確な海水腐食の知識により、ある程度の予想ができるようになる。逆に、海水腐食が起こった時にその理由を理解することができる。

電位についての本当の理解は難しい。しかし、電位の正確な理解なしには腐食を理解できないと考えているので、まず電位についてわかりやすい説明を試みた。

2. 電気化学的基礎

2.1 アノードおよびカソード反応（電極反応）

金属の腐食では、アノード反応とカソード反応の両反

応が同時に起こっている。一般には電極、アノード、カソードなる言葉は金属部分のみを指すが、電気化学ではこの意味のほか、広い意味でこれらの反応が起こっている箇所、すなわち金属と接する電解質溶液を含めた系も意味している。腐食を理解するためには、これらの電極反応における電子の動く方向を念頭に置くことが大切である。

(1) アノード反応……金属内に電子を残す反応

幾つかの例を①～③に示す。

① 金属 (M) が陽イオンとなって溶液中に溶け出す反応

② 多価金属塩の酸化反応

③ 酸素の発生反応

金属内に電子が取り残されるため、金属は電気的に負（マイナス、卑）になる。これを電気化学ではアノード反応により電極電位が低く（卑に）なったと言う。

(2) カソード反応……金属から電子を取り出す反応

幾つかの例を①～③に示す。

① H^{+} イオンの還元による水素の発生

② 酸素の還元反応……(3) 式の逆反応

③ 多価金属塩の還元反応……(2) 式の逆反応

* 〒163-0470 東京都新宿区西新宿 2-1-1 新宿三井ビル 47F (Shinjuku Mitsui BLDG, 47F 2-1-1, Nishi-Shinjuku Shinjuku Tokyo 163-0470 Japan)

金属から
受け取る

(4)～(7)式のような反応に伴い、電子は金属から溶液に移り、電子の抜けた金属は電氣的に正（プラス、貴）になる。これを電気化学ではカソード反応により電極電位が高く（貴に）なったと言う。

2.2 電 位

異なる物質を摩擦すると静電気が発生する。これは一方の物質から他方の物質に電子（電荷）が移動するからである。電荷を持つ物質は周囲の空間または物質内に電氣的な力（電界あるいは電場と言う）を形成し、その電界内にある他の電荷を持つ物質は斥力または引力を受ける。これらの電氣的な力は空間または物質内に電氣的な高低を生じているために発生する。海面からの高さを標高と言うように、ある基準点からの電氣的な高さを電位（electric potential）と言う。正の電荷は高い電位の箇所から低い電位の箇所に移動しようとし、負の電荷（電子など）は低い電位の箇所から高い電位の箇所に移動しようとする。例えば、溶液中では正イオンは「液の電位」が高い箇所から低い箇所へ移動していく。

電位差はボルト（V）で表される。電界内の2点間に1 Vの電位差があると1クーロン（C）の負の電荷（電子であれば 6.2×10^{18} 個）を高い電位の点から低い電位の点に動かすためには1ジュール（J）のエネルギーが必要である（正の電荷の場合は1ジュール（J）のエネルギーを得られる）。なお、1アンペア（A）の電流を1秒間流すと1 Cとなる。

電位の基準はなんであろうか。電力利用の場合には地球の電位を基準0として実用上ほとんど問題はない。しかし、電気化学では数～数十 mVの電位差を問題とするので、時間と場所により異なる地球の電位を基準とすることはできない。地球の平均的電位は雷の発生、太陽からの荷電粒子の到達などのため日々ほんのわずかな変動するとされる。電磁気学、電気工学などでは無限遠の点を基準とし電位0とするが、電気化学で無限遠点との比較は不可能である。「液の電位」などと言う時、絶対値は不明なのである。

2.3 電 極 電 位

電気化学には電極電位（electrode potential）という概念がある。電気化学者は頭では電位と電極電位を区別しているが、両者を電位と表現することが多いため、一般人の理解を困難にしている。以下では混同を避けるため、電極電位と電位とを区別して使用する。しかしながら、大半の書籍・文献では電極電位も単に「電位」と記載されていることを記憶されたい。ただし、本解説でも参照電極名が併記してある場合は、電極電位ではなく、単に電位と表記する。なお、電極電位は状況により「自然電位（spontaneous potential）」と呼ばれたり、「腐食電位（corrosion potential）」と呼ばれることがある。

電極電位とは標準となる電極（参照電極、reference electrode、照合電極とも言う）の金属部分の電位を基準

とする目的の金属（導電体）の電位である。腐食を起こすためのアノード反応とカソード反応の駆動力は、金属と環境との電位差で決定されるので、環境との電位差が常に一定な電極の電位を基準にするのである。

電位と電極電位的具体例として図1にステンレス鋼を海水中に浸漬した時の参照電極および周りの海水の電位の分布状態を示す。電極電位を測定するためにステンレス鋼と参照電極との間に電位計（電位差計とも言う）を接続しているが、これは $10^{12} \Omega$ 程度の高入力インピーダンスを有し、自然電位に影響を与えない。

参照電極には色々のものがあるが、取り扱いの容易さから銀塩化銀電極が使用されることが多い。これは銀の表面にAgClを形成させ電解質としてKCl水溶液に浸したものである。このように金属をイオン導電性のある物質（電解質、通常は液体）に浸したものを電気化学では電極あるいは半電池（half cell）と称する。異なる2つの半電池が電解液を介してつながると電池（cell）となる。図1のステンレス鋼と参照電極の組み合わせは電池（cell）であり、電位差計は電池の起電力（電圧）を測定しているのである。

まず、海水はイオン伝導性を有しひとつの均一な導体であるから、電流がなければ電位はどの箇所も同じである。異なる物質が接している界面には一般に電位差を生じるが、ここでは海水とステンレス鋼の界面の電位差をAとする。

他方、銀塩化銀参照電極の電位分布を考えると、銀（Ag）|塩化銀（AgCl）|KCl水溶液の境界で起こるアノード反応とカソード反応（ $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ ）によって決まる電位差（B）を生じる。参照電極の内部液であるKCl水溶液の K^+ と Cl^- イオンはイオン移動度がほぼ同じであるため、内部液と環境液との液間電位差は小さく、実質的に無視できる。従ってAgとKCl内部液の電位差はAgと海水との電位差（B）にほぼ等しい。また、電位差（B）は温度によりわずかに変化するがほぼ一定と考えてよい。

上述のようにアノード・カソード反応の駆動力は金属（ステンレス鋼）と電解質（海水）との電位差（A）であるが、代用として参照電極とステンレス鋼との電位差（C）を求めることになる。このCの値が上述の電極電位である。Bの値は電気化学的に求めることができず、そ

図1 海水中のステンレス鋼の電極電位測定法と電位分布

の必要もない。それゆえ図2以下では、簡略のため参照電極内の電位差(B)を示さず、海水の電位は参照電極の電位であるとして省略した形で示すこととする。

電極電位の数値は参照する電極により異なるため、V vs. Ag/AgCl, V vs. SHE のようにV または mV の後に参照電極名を併記して示す。参照電極には色々なものがあり、目的により使い分けられ、以前は飽和甘こう電極が一般的であったが、現在は上述のように飽和銀塩化銀電極が広く使用されている。異なる電極を使用した場合の電極電位の比較には補正が必要であるが、これら2つの電極の電位差は約22 mV と小さいので、文献データを比較する場合に実質的に同じとみて良い場合がほとんどである。

2.4 電流の発生による電位と電極電位の変化

導体中に電流が発生すると場所により電位が異なってくるが、その量は iR (電流値と導体の抵抗の積) となる。金属内では抵抗が少ないゆえに腐食電流程度では電位にほとんど差を生じないが、電解質は電気抵抗が高いため、電位の変化が無視できない。例えば、図2(a)のように2枚のステンレスの細いワイヤ(LとM)をある距離をおいて海水に浸漬して電極電位を測ると、電位差計 V_1 と V_2 とはほぼ同じ値 E_0 を示し、参照電極間の電位差 V_3 の値は0となる。この状態のまま、外部から強制的に海水に電流を流しても(図2(b))、図の両側にさらに大きな電極がある、 V_1 または V_2 の指示値 E_0 (電極電位) は変化しない。(ただし、それぞれのステンレスワイヤ電極が他の金属と接触しておらず、ワイヤが細いため周囲の海水は同電位であるとする。) 一方、海水内には電位の勾配を生じ V_3 の値は0ではなくなり、 iR で与えられる電圧降下分 (ΔE) の電位差が生じる。このように海水内の電位差を知るためには参照電極間の電位差を測定すればよい。

次に図2(b)において2つのステンレスワイヤを導線で結んだ場合の電位分布ならびにステンレスワイヤの電極電位を図3に示す。電位の高いPから電位の低いQを結ぶ導線中に電流が発生するが、導線の抵抗が低いため、PとQの電位はほぼ等しくなる。海水の電位分布は図2とほぼ同じであるが、導線中にも電流が分岐したため、海水中の iR ドロップ (ΔE) は少なくなる。このようになると、ワイヤ電極LとMが海水との間につくる電位差(電極電位)は図2の E_0 から図3の E_1 と E_2 のように変化する。すなわちPの電極電位 (E_1) は低く(卑に)なり、Qの電極電位 (E_2) は高く(貴に)なる。このように電流が発生している電解質内に置かれた金属は場所により電極電位が異なる(電位はほぼ同じであるが)。例えば、カソード防食のため亜鉛などの犠牲陽極と被防食材とを電気的に結ぶと、両者の電位はほぼ同じとなり、

図2 2本のステンレス鋼ワイヤを海水に浸漬した状態でのワイヤの電位と海水の電位
(a) 電極LとMの電極電位が共に E_0 と等しければ両電極の電位は等しい
(b) 海水中に外部から電流を与えると海水内に電位の勾配ができる。電極NとOの電極電位は等しく、値 E_0 が電位計 V_1 と V_2 に表示されるが、電位は海水内の電位の差 ΔE (電位計 V_3 に表示) だけ異なる

図3 電流の流れる海水中に2本のステンレス鋼ワイヤを浸漬し短絡させた時の電位分布とステンレス鋼の電極電位

亜鉛近傍では被防食材の電極電位が亜鉛と同様に低下する(卑になる)が、亜鉛から離れるにしたがって電極電位が高く(貴に)なり、防食効果が少なくなっていく。これについては後に(2.9)詳述する。

2.5 電極電位とアノードおよびカソード反応との関係

既に述べたように、(1)~(3)式などで表されるアノード反応は金属内に電子を増やす(電極電位を低くする)反応であり、一般に金属の電極電位が低いと起こりやすく、金属の電極電位が高い(電子が不足している)と促進される(図4左上)。一方、カソード反応は逆に金属の電極電位が低い(電子が過剰にある)と促進される(図4左下)。

電極電位とアノード反応量とカソード反応量との関係をまとめると図4右のようになる。図では反応量を電流値とし、アノード反応を正の電流値、カソード反応を負の電流値で表示している。なお、これらの関係を直線で表示したのは概念を表したものであり、実際のアノード反応またはカソード反応は幾つかの反応を加え合わせたものであり、また、表面状態の変化、時間経過に伴う腐食生成物の堆積などにより変化するため、さまざまな曲線となる。電極電位とその電位での電流値との関係を表す曲線を分極曲線と呼び、通常ポテンシオスタットにより測定する。しかし、ポテンシオスタットによる測定結果は両反応を合成したものに過ぎないことに注意が必要

図4 電極電位とアノードおよびカソード反応との関係（概念図）および分極曲線

である。図4右は測定された分極曲線と真の分極曲線との関係をも示している。電流値が0の電極電位は自然電位と言われ、この電位でアノード反応の合計量とカソード反応の合計量が等しい。アノード反応のみの分極曲線（真のアノード分極曲線）を求めるためにはカソード反応が起こらないように工夫するか、溶け出した金属イオンを測定するなど別の方法が必要である。このように真のアノード分極曲線を求めることが困難なため、一般には分極曲線測定により求めた電流値を基に議論することが多い。電流値は、単位面積当たりまたは試料1個当りの値とすることが多いが、必要に応じて、鋭敏化部の面積当たり、あるいは1個の孔当りの電流値とする場合もある。

が増加し電位が低くなる（卑になる）。逆に不動態膜の強化などによりアノード反応が減った場合には(c)のように電極電位が正の方向に移動する（貴になる）。

このことを理解すると自然電位の経時変化のグラフを見てどのようなことが起こったのか予想がつくようになる。例えば、孔食試験として広く使用されている JIS G 0578 ステンレス鋼の塩化第二鉄腐食試験方法で使用される 6%塩化第二鉄溶液の濃度を高め、10%塩化第二鉄溶液とした腐食液中での耐孔食鋼 SUS 329J1 と SUS 316L との電極電位変化は図6に示すような結果となった。ただし、隙間腐食を避けるため、半浸漬で電位を測定した。この条件では SUS 329J1 にはほとんど孔食を生じず、腐食減量はわずかであるのに対し、SUS 316L は孔食を発生

図5 アノード反応の増減による電極電位の変化

(a) 初期のアノード・カソード反応量、(b) 孔食によるアノード反応量の増加反応が増え、電位が低くなる、(c) 不動態化によるアノード反応量の激減反応が減り自然電位が高まる

図6 30°C, 10%FeCl₃ + 1/20N HCl 中でのステンレス鋼の電極電位の経時変化

し、腐食減量もかなり認められた（図内の表参照）。

2.7 不動態皮膜と電極電位

ここで、ステンレス鋼表面の不動態皮膜について考えてみよう。不動態皮膜厚さは環境により異なる。大気中では生じた不動態皮膜はそのままステンレス鋼の表面に保持されるので膜厚は成長を続けるが、水溶液中では不動態皮膜の緩慢な溶出と補修が繰り返され、膜厚はこれらのバランスで決まってくる。図 7¹⁾ に電極電位と不動態皮膜厚さの測定例を示すが、温度、濃度などの条件が同じであれば、電極電位が高いほど皮膜が厚くなる。高い電極電位で下地を溶出させないためには厚い皮膜が必要なのである。電極電位を急激に高くするとアノード電流が急増し、その後低下するが、高い電極電位に対応する厚さまで不動態皮膜を成長させるための電流が急増した電流として現れるからである。

このように電極電位が高くなる時はもちろん、電位変動のない時も不動態を維持するために表面からごくわずかずステンレス鋼成分が溶け出して皮膜を保守する必要があるが、そのために必要なアノード電流値を不動態保持電流と言う。不動態保持電流は電極電位が高くなった時に増え、不動態皮膜が強固になると共に、また時間と共に減少して行く。

以上の知識を基に、図 6 における各反応と電極電位との関係を図 8 により考えてみる。反応量を対数目盛にとると、①カソード反応量は鋼種による差異は小さく、電極電位の低下と共に増加する。一方、不動態をアタックする Cl^- イオン濃度の高いこの水溶液中ではアノード反応が起こりやすいが、その量は鋼種により異なり、②耐食性に優れた SUS 329J1 ではカソード反応の起こる領域でほぼ不動態を維持するが、③316L は SUS 329J1 より低い電極電位で不動態が維持できなくなる。また、いずれの鋼種も④一旦孔食を起こすとその部位は低い電極電位でもアノード反応が起こるようになる。これは後述するが、食孔（ピット）内で液の pH が低下してアノード反応が促進されるためである。図 8 の曲線④は十分成長した食孔内の強酸性になった液中の反応を示すが、孔食の初期には④よりも曲線②または③に近く、孔食の成長と共に④に近づいて行く。ステンレス鋼の表面には非金属介在物など各種の欠陥が存在し、そのような部分では⑤のように比較的低い電極電位でアノード反応が起きて微小ピットが生じる。なお、⑤の曲線のノイズのような小さなピークは過渡的に現れるもので、過渡的ではない他の曲線とは意味が異なる。微小ピット部では、欠陥が溶出して健全部が残るので耐食性が高くなり、孔食は停止する。しかし、ピット内の液性の酸性化が速く、再不動態化せずにピットが成長し続けることもある。耐食性の高い鋼種は再不動態化しやすく、耐食性に劣る鋼種はピットが成長しやすい。

SUS 329J1 では試験液に浸漬すると同時に不動態保持電流が少なくなり（アノード反応が少なくなり）電極電位が上昇した。電極電位が上昇すると表面欠陥部に微小

図 7 18-8 ステンレス鋼の不動態皮膜厚さの（電極）電位による変化¹⁾（pH が 6.45 の 1 モル Na_2SO_4 水溶液）

図 8 塩化第二鉄溶液中での考えられるアノードおよびカソード反応と電極電位との関係

ピットが生じるチャンスが増えることによりアノード反応が増え、アノード反応が増えると電極電位がわずかに低下する。耐食性の劣る微小部分が溶け去り、微小ピット部が再不動態化するとアノード反応が減り、電極電位が上昇する。このようにしてアノード部の溶解と再不動態化により電極電位の上下を繰り返し、耐食性に劣る部分がなくなってしまうと図 8 ①と②の交点の高い自然電位を推移するようになる。これが図 6 の SUS 329J1 の自然電位の経時変化である。

一方、316 L では耐食性に劣る部分に微小ピットが生じた後は再不動態することなくピットが成長を続ける。この状態では早期に図 8 ④の線で示するようなアノード反応が起き、①との交点の低い自然電位で推移するようになる。これが図 6 の SUS 316 L の自然電位の経時変化である。

2.8 海水中におけるステンレス鋼と亜鉛の電位

海水に高耐食ステンレス鋼と亜鉛をそれぞれ浸漬すると、ステンレス鋼表面では (5) 式で示される酸素の還元というカソード反応により自然電位は $-0.1 \sim +0.36 \text{ V vs. SCE}$ と高い電位を²⁾、亜鉛表面では次の (1)' 式で示される金属イオンの溶出反応により約 -1.0 V vs. SCE と低い電極電位を示す（図 9(a)）。

図9 海水中に高耐食ステンレス鋼および亜鉛を浸漬した場合の自然電位（開路電位）および両者を電氣的に接触させた時の電位（閉路電位）
A：ステンレス鋼の自然電位（ $-0.1 \sim +0.36 \text{ V vs. SCE}^*$ ），B：亜鉛の自然電位（約 -1.0 V vs. SCE ），C：亜鉛防食した時のステンレス鋼の電位（ $-0.1 \sim -0.9 \text{ V vs. SCE}$ ），D：防食中の亜鉛電位（ $-0.9 \sim -0.5 \text{ V vs. SCE}$ ）（注*）（）内は予想される電位の範囲を示す）

この亜鉛とステンレス鋼を導線により電氣的に接続すると（図9(b)），電子が亜鉛からステンレス鋼に移動する（ステンレス鋼から亜鉛に電気が流れる）。金属の電気抵抗は低いので両金属の電極電位はほとんど同じとなる。これによりステンレス鋼と亜鉛の電極電位は両者の中間の値になり，ステンレス鋼のアノード反応が起こりにくくなり，ステンレス鋼は防食される。一方，導線に流れる電流と同量の電流が海水中を流れ，海水内には電位の差を生じ，この電位差により Zn^{2+} が海水中を移動する。

2.9 亜鉛防食中のステンレス鋼の電極電位分布

海水中のステンレス鋼を亜鉛防食した場合，ステンレス鋼の電極電位はどのようになるのであろうか。代表的な例として，直径約20 mm（径は幾つでもよいが具体的なイメージのための径）のパイプ内を海水が流れている時にパイプの一端を亜鉛防食するとパイプ内の電極電位はどのようになるかを図10と共に考えることとする。

亜鉛が十分に存在すると，亜鉛近傍のステンレス鋼の電極電位は海水中の亜鉛の電極電位約 -1.0 V vs. SCE と

図10 ステンレス鋼パイプの一端を亜鉛防食した時のパイプ内の海水中の電流分布ならびに海水の電位と電極電位の分布

ほぼ同じになる。パイプ内のステンレス鋼表面では(5)式のカソード反応（酸素の還元反応）が起こり，亜鉛とステンレス鋼表面との間に電流が発生する。細いパイプの場合は海水の電気抵抗が高く，パイプの入り口に近いほど電流密度が大きく，海水の電位の低下が大きいが，パイプの内部に入るほど電流密度が小さくなり，海水の電位の低下もわずかとなっていく。電流密度のイメージを図10の最上部に示した。

海水の電位の低下はステンレス鋼の電極電位の上昇である。この様子も図10に示す。以上のように海水を囲む容器の形状にもよるが，亜鉛に近い部分は亜鉛の電極電位に近い値を示し，亜鉛から離れるにつれ，ステンレス鋼の自然電位に近い値に近づき，防食効果がなくなっていく。

3. 海水中で局部腐食が促進される原因

3.1 孔食のピット内の液性変化とアノード反応の促進

塩素イオンを含む液中でステンレス鋼が孔食を起こすと，そのまま成長を続けることが多い。これはなぜだろうか。大きな理由はピット内の液の腐食性が強くなってしまからである。

ピット内，あるいは隙間箇所ではその部分の溶液は閉じ込められた状態になる。少量の液中に溶け出した金属イオンは次の反応式のように加水分解を起こし，水素イオンを発生してpHが低下する。

鈴木らは5%NaCl水溶液中で図11に示すような人口ピットの陽分極（アノード分極）を行い，ピット内の液のpHが図12のように0まで低下することを実測した^{3), 4)}。また，筆者の知る海水実験場で使用されたステンレス鋼（SUS 329J1）製海水配管の溶接部から漏れ出した緑色の液体（ Cr^{3+} あるいは Ni^{2+} イオンは緑色である）のpHは0～1であった。食孔内の液のpH低下に対応し，食孔の外では(5)式のカソード反応

図11 人口ピット断面図

SUS33 (現 SUS316L) ビット
5%NaCl, 70℃, 空気飽和, 静置
 $i_{\text{pit}} = 11.3 \text{ mA/cm}^2$

図12 活性化過程中的ビット内部の電極電位および pH の変化⁴⁾

図13 Fe-H₂O 系の電位-pH 図

により pH は上昇する。

pH が低下した場合に、なぜステンレス鋼成分が溶け出すというアノード反応が起こりやすくなるかの詳しい理由は省略するが、図13のFe-H₂O系の電位-pH図により、大まかに理解できる。この図によると電極電位が低い場合にはFeが安定であるが、電極電位が高くなると酸性側でFe²⁺イオンになり、アルカリ性側で酸化物になることがわかる。pHが高ければ不動態皮膜を維持できるが、pHが低くなると不動態皮膜が、Fe²⁺イオンに分解してしまい、皮膜が維持できなくなるわけである。

鈴木らの報告では自然電位からのアノード分極曲線を自由表面(図14³⁾)およびpHが低下した食孔内のステンレス鋼表面(図15³⁾)の両者で測定しており、自由表面の分極曲線には不動態領域が観察されるのに対し、食孔内の分極曲線はpHの低下により不動態化できない状態になっている。また、自由表面の分極曲線を空気飽和環境とN₂飽和環境の2種の環境で測定しているが、これは(4)式による酸素の還元反応(カソード反応)を起こさせた場合と起こさない場合の2種類を測定しようとしているものである。カソード反応が起こりにくいN₂飽和環境では自然電位が卑となっていることがわかる。一方、空気飽和の場合には-0.1 V vs. SCE 近辺に自然電

SUS316L, 5%NaCl, 70℃, 溶液攪拌, 100mV/24min

図14 自由表面のアノード分極曲線³⁾

5%NaCl, 空気飽和, 70℃, 溶液静置
水平上向き, 100mV/12min

図15 ビット内部のアノード分極特性³⁾

図16 自由表面とビット内のアノード分極曲線の比較(図15の横軸を図14に合わせて合成)

位があり、カソード反応により自然電位が高まっていることがわかる。

この両者の分極曲線の横軸の単位を合わせ、曲線を重ね合わせると図16のようになり、食孔内では卑な電極電位でもアノード反応が多量に起こっていることが良くわかる。

図 17 (a) 自然海水中、および (b) NaCl 水溶液中におけるステンレス鋼の腐食電位の経時変化²⁾

3.2 カソード反応の促進に伴う海水腐食の促進

前節ではアノード反応の促進について取り上げてきたが、カソード反応の促進によっても電極電位が貴になり、腐食が促進される。したがって、カソード反応の促進についても良く知っておくことが大切である。現在では実験室では起こらないようなカソード反応の促進が実海水で起こることが知られており、図 17²⁾ はその一例である。ステンレス鋼の電極電位は実験室で測定すると貴な高い電極電位になったとしても図 17(b) に示されるように 0 V vs. SCE 程度である。しかし、生の海水では 0.35 V vs. SCE まで高まったことが報告されている。これは生の海水では実験室ではほとんど起こらないことが起こってカソード反応を促進しているのである。以下にカソード反応を促進する原因について知られていることを述べる。

3.3 微生物による促進

カソード反応の促進については近年微生物による事例が広く知られるようになってきており、これも微生物腐食とされるようになってきている。カソード反応が促進される原因は菌の種類に応じ、幾つかあるらしいが、最も多いケースは、菌が過酸化水素を発生するものとされる。過酸化水素はステンレス鋼表面で次のようなカソード反応を起こして、電極電位を著しく貴にしてしまう。

過酸化水素は極めて強力な酸化剤であり、このため、海水中では実験室的には腐食するとは考えられない高耐食ステンレス鋼でも孔食・隙間腐食をしばしば起こす。この原因が微生物であることが知られる 10 数年以上前は電極電位の上昇は不思議な現象であった。

3.4 金属塩による促進

JIS G 0572 ステンレス鋼の硫酸・硫酸第二鉄腐食試験方法では第二鉄が第一鉄になるカソード反応により電極電位を高めて粒界腐食を起こさせている。

また、JIS G 0575 ステンレス鋼の硫酸・硫酸銅腐食試験方法では第二銅が第一銅になるカソード反応により電極電位を高めて粒界腐食を起こさせている。

海水中にこのような塩が含まれると電極電位を高めることになる。例えば、500 および 1,000 ppm Cl^- 食塩水に 5 ppm Cu^{2+} (CuCl_2) を添加すると 80°C で SUS 444 の腐食が促進された。

第二鉄または第二銅はカソード反応により電極電位を高める。一方、第一鉄はアノード反応を起こし、ステンレス鋼の電極電位を低下させる。しかし、過去の実験では、 FeSO_4 の添加により一旦は電極電位が低下するが、ステンレス鋼の表面に第二鉄として付着し、しばらくすると逆に電極電位が高くなる現象が観察された。理由は確認していないが、(4) 式の酸素の還元反応の触媒として働いた可能性が考えられる。理由がどうであれ、鉄、銅など多価の金属イオンの添加はカソード反応を促進するものと考えられ、添加を避けるべきであろう。

3.5 海水の流動による促進

一般には、海水の流動は孔食内あるいは隙間内の液の置換を促進するため、ステンレス鋼の海水腐食を遅らせると考えられている。しかし、海水の流動は拡散を促進し、(4) 式のカソード反応を促進する。一旦孔食が起こり、アノード反応量が急増すると、孔食の腐食速度はカソード反応が律速となり、ほぼカソード反応に比例して孔食が進行するようになる。

3.6 大面積カソードによる促進

1 個の腐食核が生じるとアノード反応が増え、電極電位が低下する。この時、カソードとなる部分の面積により電極電位の低下量が異なってくる。カソード反応量は面積に比例し、腐食核程度でも小面積カソードでは電極電位の低下は大きく、大面積カソードでは電極電位の低下は小さい。電極電位の低下が大きければ、アノード反応量が少なくなり、腐食核内の液性が酸性になりやすく、再不動態化が容易である。逆に、大面積のカソードは電極電位を高く維持する働きをし、腐食核内のアノード反応を促進し、液の酸性化を進め、再不動態化しにくくする。すなわち、面積の大きな装置ほど孔食・隙間腐食を起こしやすい。

面積と流動の違いにより高耐食ステンレス鋼が海水腐食して、漏れたり漏れなかったりすることを海水実験場で経験した。板厚 4 mm の SUS 329J1 を使用して、幅 1 m × 長さ 4 m × 高さ 2 m、表面積が 24 m² の海水受水槽と幅 1.22 m × 長さ 0.8 m × 高さ 0.6 m、接液表面積が 3 m² 強の海水受水槽が設置された。大型受水槽には 200 mm φ の配管から大量の海水が勢よく流れ込むため、流動が激しかったことも水槽の電極電位に影響し、1 週間～1 カ月で溶接部に孔食を起こして海水が漏れ出した。一方、小さな水槽は、わずかに発錆が認められたが、貫

通漏れは発生しなかった。後に腐食にはカソード反応を促進する微生物が関与していたことがステンレス鋼の色の微妙な変化からほぼ明らかになった⁵⁾ が大小両水槽の海水は同じであり、海水実験場での色々の試験から、微生物の関与の有無にかかわらず、流動条件と面積の両者が孔食に対し影響することが明らかとなった。

4. 海水中におけるステンレス鋼の腐食機構

以上の知識を持ったところで、通常の海水中でのステンレス鋼の腐食機構をまとめてみる。腐食形態は孔食または隙間腐食である。局部腐食は以下のように腐食核の発生と成長とに分けられる。

4.1 腐食核の発生

(1) 隙間部で

ステンレス鋼同士による隙間あるいは他物質との隙間、いずれの隙間であっても隙間内へは酸素の拡散が十分起こらない。このような箇所では不動態を維持するために酸素が徐々に消費され、酸素がある限度以下になると、不動態を維持できなくなる。

(2) ステンレス鋼の地の弱い箇所

ステンレス鋼は均一な物質ではなく、非金属介在物が存在するほか、炭化物、その他の析出物あるいはその近傍のクロム欠乏層、粒界などが存在し、そのような部分では他の部分よりも不動態皮膜は弱い。自然電位が高くなり、弱い部分の不動態を維持できなくなるとその部分の不動態皮膜が破壊される。不動態皮膜の局所的な破壊により数 μm 以下の微小な腐食孔(腐食核)が形成される。

4.2 腐食の進行

微小な腐食核が生成しても腐食が成長を続けるとは限らない。腐食核の形成はアノード反応を増加させ、電極電位を下げるので、再び不動態領域に入ることが多い。また、腐食核としてステンレス鋼の欠陥部が溶出した後に健全部が残って耐食性が高くなり腐食が停止することもある。しかし、腐食核の生成部で液の pH が低下するため、ステンレス鋼の溶出が促進され、これが更なる pH の低下になり、自己触媒的にどんどん孔食が進行することがあり、孔食に至る。

一方、孔食部以外の箇所では液の pH は上昇する(酸素の還元により OH^- イオンを生じる)ので、孔食部以外は不動態の維持が容易となり、この部分がカソードとして働き、孔食の成長を促進する。

4.3 隙間腐食と隙間間隔

隙間は海水中で腐食を起こす原因となり、隙間が原因で起こった腐食を隙間腐食と呼ぶ。しばしば誤解して聞かれるのは「何 mm 以下の隙間なら腐食が起こらないのか」という質問である。このことを質問する人たちは間隔の広い隙間の方が隙間腐食を起こしやすいと思っているようである。事実は逆で、隙間の間隔に関してだけ言えば、海水の染み込まない隙間は隙間腐食を起こさないが、海水が染み込みさえすれば間隔の狭い隙間の方が隙間腐食を起こしやすい。狭い隙間には酸素が供給されにくく、早期に不動態保持のための酸素が不足するように

なるためである。

しかし、耐食性に劣る SUS 430 などのステンレス鋼では隙間が広くても隙間腐食に至り、隙間が広いほど腐食液の供給が多くなり、腐食速度が大きくなるので材料と環境に応じた最大腐食速度となる隙間間隔が存在することになる。

4.4 孔食・隙間腐食に及ぼす表面状態の影響

海水中での孔食・隙間腐食は一旦起こると腐食部で液の pH が低下するため、自己触媒的にどんどん進行する。全面腐食であれば、ステンレス鋼表面の耐食性が悪くても、表面が腐食除去されれば、その後の腐食の進行は遅くなるが、海水腐食の場合には表面の腐食により腐食部の液性に変化して耐食性の良い内部まで腐食してしまう。それゆえ、ステンレス鋼を海水中で使用する場合には、表面の耐食性の劣化部は除去して使用することが望ましい。

例えば、溶接による酸化スケールを残すと、酸化スケール直下に存在するクロム欠乏層を残すことになり、耐食性を劣化させるので、酸洗または研磨により、劣化層を除去すべきである。

グラインダー仕上げ面は表面が数百℃に加熱され、表面の耐食性が劣化しているのでサンドペーパーにて仕上げるかグラインダー後の酸洗が望ましい。表面の耐食性向上のためには表面の発熱を伴う機械的仕上げ面より表面に不動態皮膜が形成される酸洗面の方が望ましい。

4.5 孔食・隙間腐食に及ぼす塗装の影響

腐食は常にアノード・カソード両反応が同時に起こり、塗装はカソード反応を抑制するので、塗装により原理的には海水腐食を防止できるが、効果が小さいこともある。一方、海水で使用するステンレス鋼に塗装すると塗膜の剥離面に隙間を生じ隙間腐食を発生しやすくなるので塗装は避けるべきとの話もある。確かに塗膜とステンレス鋼との隙間だけを観察した場合にはそのようなこともあるが、全体の腐食量としてはカソード面積が支配になる場合が多い。塗装をして剥がれ部の隙間がさびるようなケースは塗装しなければもっとさびるのである。釣具などの小さなステンレス鋼の部品では塗装により発錆はほとんど起こらなくなる。

塗膜にはピンホールなどが存在するため、カソード反応を完全に抑えることはできないが、海水と接する面全体に良質な塗装が施されれば実質的にはほとんどカソード反応が起こらない。このような場合にはピンホール部に腐食核が生成したとしても、電極電位は高くなり、再不動態化する。良質な塗装を全体に施すことは海水腐食の防止に役立つ。これに対し、クロムめっきなどはめっき部でのカソード反応により、めっきのピンホール部に発生する腐食核の成長を促進させるので、防食効果はほとんどない。

亜鉛アノードによる防食と塗装を組み合わせれば、塗装部でカソード反応がほとんど起こらないため、防食距離が長くなり、広い範囲で防食が効果的となる。しかし、亜鉛により電極電位が低下しているため、塗膜下でもカソード反応がわずかに起こり、塗膜下がアルカリ性になると通常よりも塗膜が剥離しやすくなり、塗膜の寿命を

低下させてしまう。亜鉛防食した海水中で使用するためにはアルカリに侵されず、剥がれない塗装が必要である。

5. お わ り に

文献を明示していないデータは、30年以上前の筆者が若いころに得た結果であり、外部発表していないため、引用文献として示すことができなかった。おわびすると共に了解されたい。また筆者は企業人であるため、腐食に携わった期間は短い、以上に述べたような電気化学を短期間に習得できる仕事できたことは幸いであった。このような主として筆者の幸運による知識を、わか

りにくいとされる電気化学の基礎知識として、各位に伝えることができれば幸いである。

参 考 文 献

- 1) S. Matsuda, K. Sugimoto and Y. Sawada, *J. Jpn. Inst. Met.*, **39**, 848 (1975).
- 2) M. Akashi, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **32**, 239 (1983).
- 3) T. Suzuki and Y. Kitamura, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **17**, 535 (1968).
- 4) T. Suzuki and Y. Kitamura, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **18**, 100 (1969).
- 5) Seiichi Takeda, *Zairyo-to-Kankyo*, **54**, 9 (2005).

(2006年11月30日受理)

要 旨

腐食機構の理解は電気化学の理解が前提である。物体の電位と電極電位の違いを示した後、海水中のステンレス鋼の腐食挙動を例にとり、アノード反応、カソード反応とそれによる電極電位の変化について述べることにより、海水腐食を電気化学にどのように理解すべきかを述べた。海水腐食に関して、アノード反応の促進原因としてのピット内液の酸性化、カソード反応の促進原因としての寸法効果、流速、金属塩、微生物など各腐食因子の電気化学的意味を説明した。

キーワード ステンレス鋼の海水腐食、アノード反応、カソード反応、電極反応、電極電位、銀塩化銀電極、自然電位の経時変化、不動態皮膜厚さ、再不動態化、亜鉛の電位、電極電位分布、亜鉛防食、アノード反応の促進、カソード反応の促進、海水腐食の促進、金属塩による促進、流動による促進、大面積カソード、隙間間隔、表面状態の影響、孔食・隙間腐食、塗装の影響