電気化学的腐食の過程(その3)*

G. V. Akimov

6. 微小電池の理論^{8,10,12,14,19,20)}

沢山の実験結果は de la Rive の微小電池が腐食反応の基礎であるとする考え方を数量的に証明している。事実金属中の不純物が与えられた条件の下で有効に陰極部を形成できるときは腐食を著しく促進するが多い。このことは水素復極過程の場合に主として適用される。酸素復極過程の場合にはもっと複雑で後述するように微小電池の役目は相当に難しい。

水素復極過程に関する若干の実験資料について考察を加えて見よう。第137図は有名な Vondrachek と Isaak Krichko の硫酸中の亜鉛腐食に及ぼす合金成分の影響

第137図 亜鉛の腐食に対する添加金属の影響

ことがわかる。Sn, As, Cd の影響は相当に少ない。Al, Pb, Hg は亜鉛の腐食度を純亜鉛のそれよりも少なくする。Cd の結果は矛盾しているが、たぶん亜鉛中の不純物の量が他の研究者の使用した亜鉛と違っていることによるものであろう。

亜鉛に金が混じる場合には腐食は非常に増大する。たとえば純亜鉛の 2N 硫酸中における腐食度は $0.04\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{min}$ (水素の発生量によって計測した) であるが、金の含有量が 0.01% のとき腐食度は同じ液中で $5\sim 6\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{min}$ になる。金を含有した亜鉛に Cd を添加

に関する試験結果を示したものである。これらの2人は純度の余り良くない亜鉛を用いたのでその不純物はいくぶん結果を複雑にしている。

第137図から Cu, Fe, Sb は硫酸中で亜鉛の溶解を非常に促進する

すれば第138図に示すように腐食度は急激に低下する。

第138図 金含有亜鉛の腐食度に対するCdの影響

て腐食度も小さくなる。Cd の添加量が僅少でも金添加の有害な影響を実質上除去してしまう。少量の Hg を添加しても同様の結果が得られる。

Al に Fe, Cu, Si を添加した影響を 20% 塩酸中で試験した結果を第139図に示す。Fe と Cu は腐食を非常に高めるが Si の影響は相当に小さい。

最近 Straumanis はずっと正確な実験を行なった(第

第139図 Al に対する添加金属の影響

第14表 Al 腐食に対する Fe, Cu の影響
2N 塩酸

材 料	腐 食 度 $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{hr}$
Al 99.998%	0
// +0.1% Fe	2
// +0.5% Fe	200
// +0.1% Cu	1.5~15
// +1% Cu	10.5~150

るがその効果があらわれるのに若干時間がかかる。

1N 塩酸中における鉄の腐食に及ぼす不純物の影響を第15表に示す。不純物全含有量 0.12% の市販の鉄は

* 訳者：福谷英二 中川防蝕工業(株)

(原著) Theory & Research Methods of Metallic Corrosion, 第4章: Process of Electrochemical Corrosion, Corrosion, Vol. 14, No. 10, 463t~483t (1958) Oct.

第 15 表 鉄不純物の影響
1N 塩酸

材 料	腐 食 度 cm ³ /cm ² /hr
灰鉄 3.8% C, 1.3% Si	8.7
鉄線 0.11% C, 0.01% Si	1.1
軟鉄 (水素中で加熱) 0.02% C, 0.01% Si	0.11
電解鉄 (水素中で加熱) 0.01% C, 0.01% Si	0.09

全不純物が 0.02~0.03% の軟鉄または電解鉄よりも 10 倍も大きい腐食度を示す。第 16 表 は鉄の他の研究結果を示したものである。この表でも純度の高いものと低いものとは腐食度に大きな差を示している。

第 16 表 攪拌塩酸 (25°C) 中の鉄の腐食度

材 料	溶 液	腐 食 度 cm ³ /cm ² /hr
市 販 鉄	4N 塩酸	6
"Kahlbaum" 鉄	4N 塩酸	0.3
" "	8N 塩酸	12
カーボニール鉄	11.4N 塩酸	0.18

他の金属について多くの実験でも水素復極に支配される金属の腐食過程では不純物は金属の安定性を著しく低下するが多い。このためには不純物は金属中に有効な陰極部を形成しなければならない (金属自身よりも電位の高い過電圧の低い部分を作ること)。

微小電池理論の量的証明はきわめて望ましいことである。もしある代表的な金属の腐食度が金属と溶液に対する電気化学的常数から計算できるならば、計算値を実験で確かめることが良い証明になると考えられる。そのような試みが今世紀の初めに Palmaer と Erickson-Auren によって始められた。Palmaer の出発点は de la Rive の微小電池の原理であって、この原理は 19 世紀の後半に役立った腐食電池の電気化学に関する基本的事実を用いるものであった。液中で腐食している金属の面積 1cm² について n 個の微小電池があるものと仮定しよう。各微小電池に対し、電流を i 、電位差を V 、抵抗を R であらわせば、

$i = V/R$ (66)

各微小電池の合計電流は面積 1cm² について

$\Sigma i = (V/R) \cdot n$ (67)

現在では 1 個の微小電池の抵抗を測ることはできない。ゆえに Palmaer は新しい量「抵抗容量」 C を考えた。 k は溶液の電気伝導度である。

$R = C/k$ (68)

一方 R は

$R = (1/k) \cdot (l/g)$ (69)

ただし l = 電極間の平均電流通路長さ

g = 電極間溶液の平均断面積

ゆえに

$C = l/g$ (70)

(68) の R を (66), (67) 式に代入すれば

$i = V \cdot (k/C)$ (71)

$\Sigma i = nV(k/C)$ (72)

次に Palmaer は微小電池の電位差を陽極電位と陰極電位の差としてあらわした。陰極電位として Palmaer はある状態における水素の平衡電位 E_H と陰極における過電圧 η の和をとった。陽極電位としては Nernst 式による金属の標準電極電位 E_M をとった。

$V = (E_H + \eta) - E_M$ (73)

すると微小電池の電流は

$i = [(E_H + \eta) - E_M] \cdot (k/C)$ (74)

$\Sigma i = [(E_H + \eta) - E_M] \cdot (k/C)n$ (75)

Faraday の法則によって金属の腐食度は

$K \text{ g/cm}^2/\text{hr} = f \Sigma i = f[(E_H + \eta) - E_M] \cdot (k/C)n$ (76)

ただし f は Faraday 常数、金属の原子量、金属イオンの原子価を含んだ常数

Palmaer は (76) 式の中で C が唯一の未知数であると考えた。この値は計算で求めることも実験で決定することもできない。しかし (76) 式中の他の値がわかっている場合には k を測ることによって C を間接的に求めることができる。更にある金属の C の値が状態が変わっても一定の場合には、 C の値を上述の方法で一度求めれば他の場合 (すなわち異なった溶液、異なった温度) の腐食度の計算に使っても良いと考えた。

Palmaer と Erickson-Auren は陰極不純物として鉛を含有している亜鉛が 1N 塩酸中で溶ける場合について C の値を決定した。それから各種濃度の塩酸中と硫酸中での亜鉛の腐食度を計算と実験で求めた。計算値と実験値はかなり良く一致していた。

Palmaer の式は 1925~1930 年に、特にラトビアの科学者 Centnerszwer と Straumanis によって徹底的に批判された。これらの研究者は Palmaer の式が正しくないことを示し、計算と実験との一致は偶然であるとした。まず最初に鉛を亜鉛に添加しても亜鉛の中に有効な陰極部を作らないことを確かめた。ゆえに腐食は鉛不純物によるものでなく何か他の不純物によるものであった。なお Palmaer は鉛に対する水素過電圧を用いているが、これだけでも計算の信頼性に疑を持たせるに十分である。その外 Palmaer の式が正しくない理由を次のように示している。

(1) 陰極における水素過電圧は微小電池の電流密度によって変る。しかるに Palmaer 式では過電圧は一定であるとしている。

(2) 微小電池の陽極電位がある金属の標準電位に等しいと考えることはできない。金属面における金属イオン濃度は状況によって著しく変ることもある。なお実験によれば陽極分極によって陽極電位は貴になる。

(3) 微小電池の内部抵抗は一定であるとは考えられな

い。溶液の組成、微小電池の面積および位置は腐食の進行中に変る。これらの諸要素は微小電池の抵抗に影響を与える。

(4) ある条件の下で求めた C を他の条件の下での腐食度の計算に用いることは許し難い。

これらが **Palmaer** 式が正しくないことの主要な理由である。この式の中で正しいのは **Ohm** の法則と **Faraday** の法則を腐食過程に適用したことである。しかし **Palmaer** の研究の意義は決して過小評価してはならない。金属の腐食に電気化学的法則を適用したのはその時代においては偉大な進歩であったからである。

Straumanis は **Palmaer** の式を次のように改正することを提案した。

$$Kgr/cm^2/hr = f \cdot \eta [(E_K - E_A)/R] \dots\dots(77)$$

この式で η , E_K , E_A , R は変数である。**Straumanis** の式はもちろん数量的に計算できるものでなく、ただ **Ohm** の法則と **Faraday** の法則を腐食過程に数式化して適用しただけである。

第3章の第5, 7, 8節で微小電池についての最新理論の基礎を述べておいた (**Akimov** 著 “**Electrode Potentials**” の第2部*にある)。微小電池の概念は現在著しく拡大されたことを想起しなければならない。古典的な微小電池すなわち母金属A不純物Bの電池の外、皮膜と孔の微小電池、同じ金属で異なった物理的条件の下にある微小電池等にもしばしば遭遇する (第2章第6節)。

もっとも広く応用できる腐食過程の式は次の (34)** 式である。

$$I' = V^0 / (P + R) = (E_K^0 - E_A^0) / (P_K + P_A + R)$$

しかしこの式もやはり定性的な性質のものである。この式では電流と電位との関係を直線的であると仮定しており、これに **Faraday** 常数を含む係数 f と陽極面積 F_A を導入すれば腐食度の式ができる。

$$dk/dt = (f/F_A) \cdot (E_K^0 - E_A^0) / (P_K + P_A + R) \dots\dots(78)$$

対数的関係に対しては一層複雑な式が提案される。しかしこれが実際の計算に用い得るかどうかは大いに疑わしい。なぜならばいろいろ複雑な状況 (たとえば実際の過電圧とある状態の下で計測した過電圧との偏差、陽極面積と陰極面積の割合の変化、電極付近の溶液の組成の変化、腐食生成物の影響等) を数量的に考えることはできないからである。

酸素復極の腐食過程の多くの場合に、腐食度はほとんど陰極部の全面積に無関係である。これは微小電池の理論にもモデル試験で得た規則性にも一致していない (第5節)。

たとえば酸素の溶存している中性溶液中で純亜鉛は不純物の多い亜鉛と同じ程度に腐食することが研究によって判明している。腐食過程が酸化復極である硝酸の場合にも同じことがいえる。しかし亜鉛が水素復極過程で腐食する酸の中では純亜鉛と不純亜鉛の腐食度は数百倍も差がある。同じことが鉄に対してもいえる。酸素復極状態では純鉄は市販の軟鋼と同程度に早く腐食する。鋳鉄も同じである。言うまでもなく不純亜鉛も不純の鉄も沢山の陰極的夾雑物を含んでいる。酸素復極過程の場合にモデル試験では陰極面積が増加すれば腐食度も増加するにかかわらず実際には陰極面積の増加が腐食度にほとんど影響を与えないのはなにゆえであろうか。この相違から、電気化学的理論は水素復極の過程だけに適用可能で、酸素復極の過程は純化学的性質のものであると言う意見を生じた。しかしこの意見に対しては賛意を表し難い。

モデル試験で観測された規則性が微小電池の腐食に適用されない理由は幾つかある。腐食過程で陰極復極、陽極復極がほぼ同じ程度に重要であるときは、陰極面積 F_K の変化 (微小電池の面積は $F_A + F_K = \text{一定}$ であるから陽極面積 F_A も変化する) は腐食電流の最大値を変化させないかも知れない。このことは第140図の **Evans** 図で

第140図 I_{max} に対する F_A , F_K の影響

示される。陰極面積を増す前に求めた分極曲線をIによってあらわし、増した後のものをIIであらわしてある。

相違の生じた他の理由は水素復極と酸素復極の過程では陰極部が全然違っている点である。たとえば水素復極過程の腐

食では鉄中のセメントイト Fe_3C は陰極部となるが、酸素復極の過程ではそうではない。後者の場合には陰極部は Fe_3C ではなく中性溶液中で維持されている酸化皮膜であろう。ゆえにある過程ではある種の不純物が陰極として働き、他の過程では他の種類の不純物あるいは保護皮膜が二重性陰極として働くかもしれない。この相違に対する第3の非常に重要な理由はごく最近発見されたものである。陰極部の数が少ない場合でも酸素の拡散が欠乏する可能性がこれである。この場合には更に陰極部が増加しても単位時間に陰極部に達する酸素の量は増加しない。このことは第141図で明らかに説明できる。

ある金属表面に陰極部 K_1 , K_2 があると仮定する。この両陰極部への酸素拡散通路はコーンで示される。第

訳者注: *防蝕技術, 第5巻, 234頁参照

** (34) 式は防蝕技術, 第5巻, 242頁 (1956) 参照

第 141 図 陰極不純物と酸素
拡散通路

141 図で明らかなように K_1 , K_2 の 2 陰極部だけでも拡散コーンを重ねてお互いに干渉し合っている。この表面に今一つの陰極部 K_3 があるとすればこれに対応する拡散コーンができる。しかし拡散通路は既に前 2 者によって使い尽されている。ゆえに陰極部が増加しても陰極面に到達する酸素の量は少しも増加しないのである。このことは酸素復極過程の腐食で、モデルで得られた規則性と実際の腐食の場合との間になぜ差異があるかを説明している。従って酸素復極過程に対し電気化学理論の適用を躊躇する理由は何もないのである。ただ微小電池と酸素拡散の関係を良く考慮におきさえすれば良い。

最近の研究^{12,19,20)}で、非常に純粋な金属およびアマルガム等の腐食を均一な電気化学的溶解を根拠として論じている。金属と溶液の界面は完全に均質であって、同一の電極電位をもっている全表面において陽極のおよび陰極的過程が統計的意味で無作為に起っているものと仮定する。この見地からは、誰も陰極面積、陽極面積あるいは陰極、陽極間の電位差等について論ずることはできない。この問題の取扱い方がある場合には計算上若干便利である。しかし微小電池の理論はこのような極端な場合にも依然使い得るものと信じられている。液体アマルガムの表面もきわめて純粋な金属の表面も実際には完全に均一ではない。すなわち原子や原子団のエネルギーレベルが隣接しているそれらのエネルギーレベルと異なっていることがある。表面のこれら異なった部分の状態の相違によって、たとえ小さくとも多少の電位差ができることを期待するのはきわめて合理的である。陽極部分と陰極部分の距離はきわめて小さいので微小電池の抵抗もやはり著しく低い。ゆえに小さい電位差も相当の電流従ってかなりの腐食を生じ得る。金属および溶液間に直接の化学作用が働く場合がしばしばあることは否定できない。しかし化学作用の働くのはこの作用が電気化学的反応より熱力学的あるいは動力学的に優越する場合にのみ限定される。

7. Difference Effect⁹⁾

水素復極の腐食過程には difference effect と呼ばれる重要な現象がある。第 142 図の実験について考えて見よう。

2 電極が溶液中に浸漬され、スイッチ B, mA 電流計, 抵抗 R を通じて電氣的に接続される。0.5N 塩酸

第 142 図 Difference
effect 計測装置

中で Pt を陰極、不純亜鉛を陽極とした。各電極には水素発生量を計測するため目盛りをした試験管をかぶせた。試験の初めには両電極は接続されず、亜鉛はその不純物による微小電池によって腐食してゆく。水素は亜鉛中の不純物の陰極部から発生して試験管にたまる。この場合の水素発生速度を K_1 とする。これは亜鉛が自己の微小電池によってとける場合に単位時間の水素発生量で測った腐食度である。

ついで Pt-Zn の回路を閉じると、亜鉛は陽極、Pt は陰極となる。この場合水素の発生は両方の電極に見られた。単位時間に両方の電極から発生する水素の合計量は前の場合より著しく多い。亜鉛から依然水素が出ることは外部陰極と接続してもまだ亜鉛の微小電池が働いていることを示している。しかし水素発生速度はよほど少なくなり、これを K_2 であらわす。 K_2 は外部陰極を接続した場合に微小電池による亜鉛の腐食度を水素発生速度によって測ったものである。大きな白金電極につないだときの亜鉛の腐食度を K_3 であらわす。外部陰極と接続したときの亜鉛の全腐食量は $K_3 + K_2$ で与えられる。あきらかに K_3 は K_1 よりかなり大きい。しかし一般に K_1 は K_2 より大きく、 K_1 と K_2 との差を difference effect と呼ぶ。

$$\Delta K = K_1 - K_2 \dots \dots \dots (79)$$

Difference effect は微小電池とマクロ電池との相互作用に影響される。正の difference effect はマクロ電池の作用が微小電池の働きを押えることを示している。マクロ電池の電流が高いほど difference effect は大きくなる。この電流 I は K_3 に比例するから

$$\Delta K = f_1 I = f_2 K_3 \dots \dots \dots (80)$$

ただし f_1 , f_2 は常数である。

マクロ電池の作用が旺盛であるほど腐食される金属の微小電池の作用は小さくなる。しかしときには逆の場合もある。たとえば食塩水中のジュラルミンは外部陰極と接続した場合にはその微小電池は一層活発に活動する。この場合 K_2 は K_1 より大きいので difference effect は負になる。塩酸や硫酸中の亜鉛では亜鉛の保護被膜は腐食度に余り影響を与えず、保護皮膜は腐食の初期に破壊されてしまう。保護皮膜が腐食の全過程中密着している場合には著しく腐食度に影響を与えれば負の difference effect となる。

(Alはジュラルミン板)

第143図 負の difference effect を示す装置

ミンの板ならなお良いが、これを中性食塩水中に浸漬する。板は徐々に腐食するが、正確な測定によって腐食作用は酸素復極、水素復極の両過程を伴っていることがわかる。水素はきわめて徐々に発生するので目視することは難しい。しかしジュラルミン試料が大きな陰極たとえば銅製の coils に接続されると、水素の発生は銅の coils からだけでなくジュラルミンからも見られる。この実験は外部陰極と接続したときは微小局部電池が非常に迅速に働いていることを示しており、それでジュラルミン試料から水素気泡の発生が見られるのである。

アルカリ溶液中ではジュラルミンの保護皮膜が溶けてしまうので被膜は重要でなくなる。この場合ジュラルミンは負の difference effect を示さないで正の difference effect となる。正および負の difference effect の説明については種々検討された。正の difference effect は外部陰極が接続されたときの電位変化によるものと思われる。正の difference effect は顕著な内部抵抗をもった微小電池に対して多電極系の法則から推定することができる。

8. 通気差電池¹⁸⁾

酸素復極過程の特別な型の電池がある。これはしばしば實際上重要な腐食電池となるが、これを通気差電池と呼ぶ。鉄の板が1部砂の中に押し込まれている場合について考えて見よう。腐食は大気中から鉄表面に拡散されてきた酸素を消費する酸素復極によって進行する(第144図参照)。明らかに鉄板の上方部分は下方部分より酸素を受け易い。上方への酸素拡散通路は短かいし、下方の砂は酸素通過の障害物になるからである。このような

第144図 鉄板の通気差電池

環境では酸素を多く受ける金属面は陰極となり、少なく受ける部分は陽極となる。これは金属面上で酸素の影響によって電極電位が変るためである。中性溶液中で酸素濃度による

rence effect を示す。負の difference effect は第143図に示す実験装置によって簡単に証明することができる。アルミニウムの板あるいはジュラル

鉄電位の変化の関係を第145図に示す。電極周辺の酸素濃度が高いほど鉄電位は一層貴となる。これは疑もなく酸素があるときは鉄面の保護皮膜の安定性が増加すること

第145図 酸素濃度と鉄電位

る。腐食するのは当然陽極部分(酸素の供給の少ない部分)である。酸素供給の多い部分は陰極となるので腐食しない。これが通気差電池(金属の異なった部分への異なった酸素供給率によって生ずる電池)である。

通気差電池の好例は鉄板上の水滴の場合で第146図に示す。水滴が清浄な鉄板上におかれたとき、ある時間経

第146図 水滴下の発錆状況

過後水滴の下に点々と錆が見られる。腐食は水滴のどこかの部分で一たぶん保護皮膜の弱い部分で起るであろう。しばらくすると腐食は水滴の周辺でとり、水滴の中心部では強くなる。この水滴下の腐食分布は通気差電池の形成によって容易に説明できる。酸素は水滴の周辺部には容易に達するが中心部に達するには長い通路を通らなければならない。それで周辺部は陰極部、中心部は陽極部となって電池が形成され、水滴下の中心の陽極部分は腐食し、周辺の陰極部分は腐食しないのである。

次の実験は一層数量的性質をもっている。多孔質の円筒が容器の中に入れてある。この両方に3%のNaCl溶液を入れる。2個の同種の鉄試験片を、1個は容器中に1個は円筒中に浸漬する。この両試験片を電流計を通して接続する(第147図参照)。

両試験片は同一であるからこの間には電位差がなく、それで電流計には電流は流れない。しかし外の容器に管によって空気または酸素を吹き込むときは2試験片間に直ちに電流が流れ始める。電流の方向は酸素が吹き込まれている方が陰極であって円筒の中の試験片が陽極であ

第147図 通気差電池実験装置

是水線からある距離だけ離れた水中で起り、水線に近い部分には起らない。このことは通気差電池によって理解できる。水線付近の鉄板は酸素を受け易く下方の部分が受け難くて通気差電池ができるからである。一般に通気差電池は静止している水中で起りやすい。

第148図 土質差による通気差電池

は腐食が少ない。

通気差電池による腐食は鉄以外の金属にも起る。

9. 湿気被膜中における腐食過程

1mm³の空気中の水蒸気の量を g であらわしたものを絶対湿度と言う。ある任意の温度で空気は飽和状態を超さない程度に水蒸気を含むことができる。温度が高いほど空気中に含まれる水蒸気の量が多くなる。第149図は空気温度と水蒸気の飽和量の関係を示したものである。

第149図 空気中の飽和蒸気圧力

体上に凝結する。水蒸気が飽和していない(相対湿度が100%以下)空気が冷却されて飽和温度に達すると水滴の凝結が霧の状態が始まる。相対湿度が100%以下の

ことを示す。この種の電池は実地によく遭遇するものであり、特に中性溶液中で鉄が腐食する場合には多く生ずる。たとえばこれらの現象はその一部が水中に浸漬されているガスタンクの下部の腐食にあらわれる。腐食

空気中に存在する水蒸気の量とその温度における水蒸気の飽和量との比を相対湿度と呼び一般に%で示す。水蒸気が飽和量以上に空気中に含まれるときは小水滴(霧)を生じ徐々に容器の壁や水蒸気に接触している物

大気中において平滑な金属面は第150a図に示すように吸着した単分子層の水の被膜で被覆される。

第150図 水蒸気の凝結

水滴の形で水蒸気の凝結が始まる(第150b図)。金属は湿気を帯びてくる。金属の性質、表面の状態、大気の水蒸気含有量に応じて小水滴のサイズは大きくも小さくもなる。凝結が続けば小水滴は結合し薄い連続した水の被膜を形成する。初めこれは金属面のところどころに起るが、終りには金属の全表面を覆うに至る(第150c図)。金属はぬれてくる。金属面が粗いとき、金属面に堅い塵粒があるとき、あるいは保護皮膜や腐食生成物に小孔があるときは、露点に達する前に孔や亀裂や隙間に凝結を生じ、少なくとも数分子の厚さの層を作る(第150d図および第150e図)。

大気中のガス(N₂, O₂, CO₂)とSO₂, 酸化窒素*, 塩化水素等の空気中のガス状混合物は水滴にとけるので、水滴や湿気による水被膜は純水ではなく各種ガスの水溶液である。SO₂, 酸化窒素*, 塩化水素は水に溶け易いので空気中におけるこれらのガス量が多くないときでも湿気被膜中の濃度は相当に濃くなることもある。海洋性大気中には海水塩の微粒子があるので塩化物や若干の硫酸塩が金属面につき水滴中に溶け込む。農村地帯の大気は余り汚染されていないが都市や工業中心地の大気は相当多量の腐食性ガスを含んでいる。特に顕著なのは硫黄を含む石炭の煙からくるSO₂である。ロンドンでは大気は毎日1000~2000tの硫酸を受けると計算されている。SO₂は空中でSO₃に酸化され水にとけてH₂SO₄になる。ある場合にはこの反応は金属自体の触媒作用によって加速される(たとえばNi)。

化学工場付近の大気はSO₂の外に塩化水素、アンモニアその他のガスを含んでいることもある。工業中心地の大気は多量の塵を含有している。たとえば米国のピッツバーグ、英国のリバプール、ドイツのデュイスブルグでは大気中の塵の量は1km²について1ヵ月間に50tになると評価されている。ピッツバーグの塵の組成は次の通りである。

有機物	35%	Fe ₂ O ₃	19.5%
-----	-----	--------------------------------	-------

* 訳者注：原文には nitric oxide (酸化窒素) とあるが、これは水にはほとんどとけない。酸化窒素が空気中で酸化して過酸化窒素N₂O₄となれば、これは水にとけて酸性を呈する。

不溶性鉱物 38.8% 溶解性塩類 9.2%
(主として硫酸塩)

金属は溶液中に浸漬されているときと同様に水滴または水の被膜下で腐食を生ずる。水滴や水の被膜は電解液として働く。第151図 a, b に水滴下および水の被膜中の腐食過程を示した。

第151図 水の被膜・水滴による電池

腐食の条件について考えて見よう。薄い水の被膜あるいは水滴は金属面への酸素の拡散には小さな抵抗でしかない。ゆえに水の被膜下の腐食の場合には金属の陰極部に非常に強い酸素復極が起る。非常に強い酸化剤(つまり空気中の酸素)が接近し易いということは、活性の金属(鉄, 亜鉛, アルミニウム)が比較的酸性の水の(たとえば SO_2 が湿気被膜にとけているとき)作用を受けるときでさえも、大気腐食はほとんど酸素復極過程によるという事実と対応している。

小さな水滴または薄い水の被膜の場合のように電解液の量が少なきときは電気抵抗が高い。ゆえに陽極, 陰極間の電位差が大きくても小さな水滴や薄い膜では電流は小さい。水滴や膜厚が大きいときは電気抵抗が小さく電流は大となる。 SO_2 , 酸化窒素*, 塩化水素, あるいは NaCl および $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ のような塩類等が水被膜中に溶けているときは、電導度を増し著しく腐食電流を増す。ゆえに水被膜中に溶けた物質は、電解液の pH が小さくなるためだけでなく、あるいは保護被膜を破壊するイオンが存在するためだけでなく、皮膜の電導度を増すことによって腐食度を増加する。水被膜の電導度が高く、膜厚が厚いほど金属自体の不均一性または他金属の接触等によって影響を受ける距離が大きくなる。一般に水被膜中における不均質性あるいは異種金属接触の影響すなわち腐食はごく近距離の間だけに顕著である(電導度の良い水被膜に対し 0.1mm~数 mm)。

10. 大気腐食

大気腐食は最も普通の金属腐食の形式である。橋, 建築物の骨組, 各種機械, 交通機関, 軍用施設, 通信用電線等はしばしば大気腐食を受ける。なお金属製品倉庫, 機械組立工場では大気腐食は頭痛の種である。もしなんらかの予防処置を講じなければ機械組立前に高価な部分品が大気腐食によって損壊されるかも知れないからである。大気腐食は前述のように水被膜下におこる電気化学的腐食の特殊の場合である。大気腐食には種々の種類があり, 均一腐食, 腐食斑点(腐食の初期に特に多い), 孔食, 粒間腐食等が主なものである。

大気腐食の初期には金属のくもりと呼ばれる現象がしばしば起る。この段階は良く磨いた金属部分に見られる。くもりは腐食を始めた無数の微小部分または腐食生成物の薄い連続被膜によってあらわれる。くもりは大気腐食のしるしとして重要なだけでなく, くもり自体が重要なこともある。金属反射鏡, 建築用金属製品, 家具, 自動車機装部品等はその使用期間中光っていることが必要でくもりを生ずれば取り換えを必要とする場合もある。

前節で水被膜中の溶存物質が大気腐食度を左右することを指摘した。実験によると代表的金属の種々の大気中における腐食度は実際に相違している。異なった地域での大気腐食は相当差がある。第152図には種々の大気中における鉄と亜鉛の試験結果を示した。すなわち大多数

第152図 腐食と大気の関係

の大気中では亜鉛は通常鉄より著しく安定であることがわかる。ただ煤煙によってはなはだしく汚染された大気中でのみ亜鉛の安定性は鉄と同じかまたは鉄より悪くなる。同様に大気成分と湿度は大気腐食の最も重要な要素である。 SO_2 の存在は最も好ましくない。第153図に清浄な空気中および 0.01% SO_2 を含んだ空気中における湿度と鉄の腐食の関係を示した。湿度は実験中徐々に増加した。

横軸には時間と相対湿度が目盛ってある。清浄な空気

第153図 大気腐食と相対湿度の関係

中では図で見るとく高湿度でも腐食は少ない。しかしわずか 0.01% SO_2 があるだけで腐食度は著しく増大する。言いかえればある湿度以上になったとき腐食度は急激に増加し、この湿度を臨界湿度と呼ぶ。この湿度以下では SO_2 の存在は腐食にほとんど影響を与えない。少量の SO_2 は金属表面の自然の保護皮膜の防食機能を減ずるので腐食が増すのである。このことは第 154 図に示した実験によって証明された。

第 154 図 鉄の腐食に対する臨界湿度と SO_2 の影響

鉄の試験片が 0.01% SO_2 を含んだ大気中におかれ、湿度を増して行なった。臨界湿度に達した後鉄を清浄な空気の中に移した。この試験片は SO_2 を含んだ大気中に終始おかれた試験片と同じ腐食度を示した。このことは試験片の皮膜は、腐食度が高くなる前に SO_2 の存在によって破壊されてしまったことを示している。臨界湿度に達するまでは腐食度が低いので皮膜の防食性の劣化しているのがあらわれなかったのである。 SO_2 の含有量を 0.1% まで増加すれば腐食度を更に増加する。湿度の増加と空気中の SO_2 の存在は他の金属や合金の腐食を同様に増加させる。第 155 図は SO_2 , 0.01% の大気中における各種金属の腐食度と時間の関係を示したもので

第 155 図 SO_2 を含む大気中の各種金属腐食量

ある。 H_2S , Cl_2 , 酸化窒素等* の他の腐食性ガスもまた大気中における実用金属の腐食を促進する。 NH_3 が大気中に含まれているときは銅の腐食は著しく大きくなる。 CO_2 は大気中における鉄の腐食を増さないだけでなくかえってこれを減少することが実験によって示されている。

ガス状不純物のほか空気中に浮遊するある種の硬質粒子は重要である。湿気が多い大気中に金属の試験片を綿織物に包んで置いて、この種の塵埃から保護すれば保護

しないものに比して腐食度は小さくなる。しかしすべての粒子は同じ程度に危険ではない。塵埃の成分は次の群に大別することができよう。

(1) 粒子自身によって腐食を生ずるもの。

これらの中には塩たとえば $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaCl 等の粒子が含まれる。

(2) 粒子自身は腐食性でないが空中の有害ガス (SO_2 はその特に著しいものである) を吸収し易いもの。

炭素粒等

(3) 腐食性でもなく有害ガスも吸収しないもの。

砂の粒子 (SiO_2 が多い) が一番多い。

第 156 図は空気中に 0.01% の SO_2 を含んでいるときと含んでいないときの炭素, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, SiO_2 等の粒子の鉄の腐食に対する影響を示したものである。

第 156 図 鉄の腐食に対する空気中の塵埃の影響

炭素粒子は SO_2 を含んでいるときだけ腐食を促進する。 SiO_2 は不活性でそれ自身は腐食を促進しない。

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ はそれ自身活性であるが SO_2 ほど激しくないこと等がこの図からわかる。これらの資料は空気が汚染されている場合には相対湿度 100% 以下で腐食度が急激に増大することを示している。ゆえに比較的厚い水被膜が金属面上に形成されているものと思われる。これは腐食生成物の吸湿性に関係がある。薄い硫酸塩の層は空気中の湿気を相当良く吸収し比較的厚い水被膜が形成される。炭素粒子やある種の塩は吸湿性で、これらが金属面に付着すれば間もなく水被膜ができる。亜硫酸蒸気の Ni に及ぼす作用は吸湿性腐食生成物の影響の顕著な例である。もし Ni がデンケータ中で亜硫酸溶液上におかれた場合は、この試片は間もなく湿って激しい腐食が始まる。 SO_2 は Ni 表面上で SO_3 になり H_2SO_4 を作る。 H_2SO_4 は水分を強く吸収するので硫酸ニッケル

を含んだ淡緑色のしづくがニッケル板から落ちはじめ。濃塩酸の上の亜鉛もすぐしめってくる。塩化亜鉛は大へん吸湿性だからである。

大気腐食の結果として防食性をもった連続被膜ができるときは第1章で述べた膜厚と時間の関係が適用できる。膜の耐食性が弱い場合には腐食生成物の量は時間に比例する。飽和大気中の亜鉛の腐食では非常に薄い下部の酸化物層だけが耐食性をもっているが大部分の腐食物層は大へん多孔質で余り耐食性をもっていない。

大気腐食度は大気暴露の状態によって相当異なることがある。第157図は同じ状態(都市の大気中)での銅試片

第157図 銅の大気腐食に対する季節の影響

の腐食量と時間の関係を示したものである。試料1は夏季に試験を始めた。腐食量曲線はほう物線状で腐食膜が耐食性であることを示して

いる。試料2は冬季に腐食を始めた。この試料の腐食は1の場合よりはるかに早く進み直線状である。この試験片の差異は冬季には大気中に SO_2 が多くて生成した被膜の耐食性が弱いことによるものである。夏季にできた腐食物の膜は冬季に多い SO_2 にも侵されない程度に強いのである。AlやAl合金は良い耐食性被膜を持っていて大気がひどく汚染されていないときは腐食しない。しかし大気中に塩分の粒子(海洋性大気)があるときは激しい腐食を生じしばしば粒間腐食を生ずる。極北地区用航空機の外張板に適當の防食対策を

第158図 各種金属の大気中腐食量

しないと、時には激しい粒間腐食を起す。このような場合ジュラルミン板は外見上は完全に見えても素手でパラパラになってしまう。MgやMg合金は湿度の高い空气中で迅速に腐食を始める。大気中の金属腐食を論ずる場合には雨の影響を考えなければならない。雨は表面を全部ぬらすだけでなく、保護皮膜を溶かし洗い流してその厚みと耐食性を減ずる。温度の急変もまた不等膨脹、収縮の結果皮膜を破壊し、最後に皮膜は大きな薄片となって落下する。前述したように大気中の SO_2 、塩化水素や他の活性ガスや煤煙は都市地帯、工業中心地帯における激しい大気腐食の主因である。大気腐食によって消耗する金属の莫大な量のことを考えて政府は大気の汚染を防止する手段を講ずべきである。まず発電所、中央暖房所、化学工場等に適用しなければならぬ。これらの施設は燃焼ガス中から有害ガスや煙塵、特に SO_2 を除去する機能をもっていなければならない。第158図は各種大気中における主要金属の耐食性を示したものである。

文 献

- 1) Dole: Experimental & Theoretical Electrochemistry. McGraw-Hill & Co., 1935
- 2) Glasstone: Introduction to Electrochemistry of Solution; D. Van Nostrand & Co., 1942
- 3) J.A. Butler: Electrocapilarity, The Chemistry & Physics of Electrodes and other Charged Surfaces. Matthew & Co., 1940
- 4) N.K. Adam: Physics & Chemistry of Surface. Oxford Univ. Press, 2nd Edition, 1938
- 5) Esin: Uspechi Chim. II, 4, 493 (1933)
- 6) Akimov & Clark: On the Mechanism of Corrosion Processes in Metals with Hydrogen Evolution, 1939
- 7) Evans: Metallic Corrosion, Passivity & Protection, Edward Arnold & Co., 1948
- 8) Straumanis: Electrochemical Theory of Corrosion of Metals.
- 9) Till: Corrosion of Metals as an Electrochemical Problem.
- 10) Centnerszwer & Straumanis: The Experimental Proof of the Theory of Microcurrents.
- 11) Wagner: Chemische Reaktionen der Metalle, 1940
- 12) Frumkin: Electrode Potentials, 1940
- 13) Kolotykin & Frumkin: Dissolution of Nickel in Acids. Doklady Acad. Nauk, 33 446 (1941)
- 14) Akimov: Theory of Microelements in the Study of Metal Corrosion, 1940
- 15) Akimov: Vrucevitch & Clark: On the Nature of Corrosion Processes with Oxygen Depolarization. J. Phys. Chem., 6, 1151 (1953)
- 16) Akimov: Corrosion of Metals in Neutral Electrolytes with Oxygen Depolarization, ONTI, 1938
- 17) N.D. Tomashov: Electrochemistry of Corrosion Processes with Oxygen Depolarization, 1943
- 18) Evans: Metallic Corrosion, Passivity & Protection, Edward Arnold & Co., 1948
- 19) Traud, Wagner: Z. Elektrochem., 44, 39, 1, 1932
- 20) Shultin: J. Phys. Chem., 15, 3, 1941