腐食に影響を与える諸因子 (その 1)*

G. V. Akimov

結 言

腐食過程は多くの因子によって左右され、これらは多くの場合互に独立に作用するものではなくて、これらの間には複雑な相互作用がある。

腐食速度や分布を決める因子は、大きく二群に分類することができる。すなわち 1) 外部因子、および 2) 内部因子とである。

外部因子とは、腐食の条件を規定するものである (すなわち、環境の性質に依存するもので、その化学組成とか、腐食を遅滞させたり促進したりする物質の存在等)。さらに、外部因子としては、電解液と金属との相対的運動、温度や圧力を考える。この外また、光の作用のようにさほど重要でない因子もある。

腐食の内部因子は、金属自体に関連したものである。最も重要なのは、金属の化学的性質と組織とである。

内部因子のうち、次いで重要なのは、金属の内部歪と変形、および表面状態である。最後に、これに関連して特殊な型の腐食、つまり腐食疲労という現象を考えるべきである。この現象は、腐食と機械的因子 (交番応力) とが同時に、金属に作用することに基因する。

外 部 因 子

pH の腐食速度に対する影響

最も重要な外部因子は、もちろん金属が腐食を受けつゝある電解液の化学的性質である。きわめて一般的であると同時にきわめて重要な電解液の特性は、その pH 値である。従って腐食速度と分布とに対する電解液の性質の影響を調べるのは、まず腐食速度の pH 依存性を調べることで始まる。まず最初、液自体は酸化性ではないが、不可避の要素として空気中の酸素が溶解している場合について考える。

第 159 図 腐食と pH の関係を示す図 (Akimov)

腐食速度の pH 依存性を示す図型の、二、三の代表例を画くことができる (第 159 図)。

はじめの最も単純な図形は金、白金のごとき貴金属の場合の例である (第 159 図 I)。これらの金属では、腐食速度の pH 依存性は、横軸にきわめて近い直線で示される。換言すれば、腐食速度はきわめて小さく、事実上ほとんど液の pH によらないということを、この図は示している。pH がきわめて高い場合は、わずかな直線の上昇が観測される。つまり換言すれば、測定にかゝる程度の腐食増加が認められる。しかしながら、実際上これはほとんど問題とならない。

pH-腐食速度図の第二型は、亜鉛、アルミニウムおよび鉛といった技術的に重要な金属に対するものである (第 159 図 II)。図の示す通り、これらの金属では酸、アルカリの両領域において、中性部分に比して、腐食はきわめて鋭い増加を示す。もちろん、各金属はそれぞれ特有の腐食速度と特性曲線とを持てはいるが、一般的な形状はすべて同じである。上述の金属の酸化物が、酸およびアルカリの両環境において可溶性であることを考慮すれば、このような形の曲線の得られることはうなづける。酸化亜鉛 (ZnO) は、酸性溶液中では塩を形成して溶解、アルカリ性溶液中では錯化合物、すなわち亜鉛酸ソーダという亜鉛酸塩を生成して溶解する。かくして、酸およびアルカリの両溶液中で金属は保護被膜を失い、これによって腐食速度が、図の左右両端で増加することが説明されることになる。曲線の上昇は、酸性領域においては、アルカリ性領域におけるよりも急激である。また一方、アルミニウムは、アルカリ中で容易にアルミン酸化合物 Na_3AlO_3 を形成するために、アルミニウムの酸化物は、アルカリ性領域におけるより、酸性領域で、より安定である。従って、アルミニウムに対する曲線は、アルカリ領域では急激に上昇し、酸性領域ではゆるやかに上昇する。

第 160 図および第 161 図は、Zn と Pb に対する同じ型の曲線を示したものである。最後に pH-腐食図の第三型を考えよう。これもまた、Fe, Ni, Cd, Mg といった、非常に多くの実用上重要な金属に対するものである (第 153 図 III)。これらの金属は、アルカリ性領域において、可溶性の錯化合物を形成しないので、その保護被膜は溶解しないばかりでなく、溶解度が減少するため、むしろより安定となる。

* 訳者: 前田正雄 電気通信研究所
(原文) Factors Influencing Corrosion, Corrosion,
Vol. 15, No. 9, 455 t~468 t (1959) Sept.

第162図は、水酸化第一鉄の溶解度と液のpHとの関係を示した。pHの増加に伴って $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の溶解度は減少するので、鉄の腐食速度もまた高いpH領域では減少する。酸性領域では、図の第二型の場合と同様に、腐食速度は増加する(第163図)。

第160図 亜鉛の腐食の溶液のpHへの依存性 (Roetheli, Cox および Littreal)

ある種の金属、特に鉄の場合にはpH-腐食図をきわめて高いpH値(>14)にまで拡張することができる。この領域では、高温(80°~120°C程度)における鉄の腐食速度が増加する。従って、鉄の場合非常に高いpH領域では、図の第二型の場合に似てくる。ただし、曲線の水平部分がより長くなっている点だけが異なる。きわめて高温高濃度のアルカリ中では、鉄はいわゆる鉄酸塩という錯化合物を形成するという事実のために、鉄の腐食が増加するのである。高濃度アルカリ中で、鉄が激しい粒間腐食を生ずることはよく知られている。この現象も

第161図 鉛の腐食の溶液のpHへの依存性 (Anderegg および Echatz)

第162図 NaOH 溶液における水酸化第一鉄の溶解度 (Whitman, Russeli および Davis)

第163図 鉄の腐食の液のpHに対する関係 (Wilson)

また明らかに鉄酸塩の生成に基因している。すなわち粒界における電位が低下して水素を発生して鉄が腐食し得る程度の値に達するのである。さらに溶液自体は酸化性を持たないが、溶存酸素を含有する場合について考えておく必要がある。しかしたとえば HNO_3 、 CH_3COOH 、高濃度の H_2SO_4 溶液のごとく、溶液自体が酸化性を有する場合も多く知られている。腐食速度のpH依存性は酸化剤の存在のためにより一層複雑となる。

たとえば、硫酸中における鉄の腐食速度は、最初は酸の濃度の増加に伴って増大するが、一定の濃度以上では腐食度は0となる。これは、 H_2SO_4 濃度の増加とともに、水素イオン濃度が増加するばかりでなく、硫酸溶液の酸化性も同時に増加するからである。一定の(高い)濃度に達して、溶液の酸化性がかなりの程度に達すると、鉄は不動態化する(第6章)。

硫酸よりもいくぶん強い酸化性を持つ溶液でも事情は同じであるが、曲線はもっと低濃度で下方に曲る。

媒質が酸化性の場合だけでなく、活性な試薬の場合でも、高濃度で金属上に保護的被膜が形成されるときには、同じ型の曲線が得られる。よい一例は、鉛に対する硫酸の作用である。この場合は広い濃度範囲にわたって硫酸鉛の保護被膜が形成されるために、腐食速度は小さい。

溶液中における抑制剤の作用^{2,4)}

さて次に、他の外的因子、すなわち溶液中の酸素について考えよう。この因子はきわめて重要で、腐食過程において重要な役割を演ずる。溶液中における酸素の影響としては、腐食速度に関して互に相反する二つの観点から考えなければならない。第一に、酸素がよい復極剤であることはよく知られている。ゆえに、酸素の存在は陰極反応の速度を増加させ、またこれが律速過程である場合には、もちろん腐食速度も増す。同時に、酸素は、多くの金属上の保護的酸化被膜の安定性を増す。

鉄のごとき実用上重要な金属を含めて、多くの金属の電極電位は、溶液中の酸素濃度の増加に伴って増すことを、われわれは既に知っている。また、酸化剤は、しばしば安定な保護的被膜の形成に必要であることも知っている。金属が空気に暴露されて形成された保護被膜が、腐食の始まり易い弱点を持っているとすれば、溶液中の酸化剤の濃度が高ければ高いほど、酸化物の形成によって、この弱点が塞がれ易くなるであろう。

従って、腐食過程において酸素の演ずる役割としては二重のものを考える必要がある。一つは、酸素は復極剤として腐食を促進するし、また他方、保護被膜を修繕することによって腐食速度を低下させる。

このような問題を取り扱う場合に、“腐食確率”という概念を導入する。与えられた条件の下で、(鉄)板上に、腐食の発生を示す4個の点があると考えよう (“腐

食中心”)。さらに、他の異なった条件下では、鉄の同じ試片上に 20 個の腐食中心が見出されたとする。このことを、腐食確率が第一の場合は、第二の場合における 1/5 であるという言葉で表現する。しかしながら、このことは決して、第二の試片における腐食速度も第一試片の 5 倍であるということを意味しない。最近数年間に行なわれた研究によると、一般的に言って、腐食確率が小さければ小さいほど、その腐食中心における腐食速度は大きい（すなわち、腐食反応速度は、腐食が一旦始まると中心が少ないほど大きいであろう）ということを示している。従って、上例の鉄試片において、第二試片の腐食確率は、第一試片のそれに比して非常に大きいにもかかわらず、各腐食中心における分解速度は、第一試片の方が第二試片におけるよりも大きいだろうことが予想される。しかしながら、このような言い方は、ごく大体の意味で正しに過ぎないのである。酸素の二重の影響を考えると、上述のごとく酸素によって腐食確率が低下し腐食の始まる活性中心の数（すなわち腐食核の数）が減少するが、同時に、一旦腐食が始まるとその点、すなわち各腐食中心における腐食速度は増加することになる。腐食を加速する物質は、しばしば腐食促進剤と呼ばれる。腐食速度を低下させるものは腐食抑制剤と呼ばれる。酸素はある場合には促進剤であるし、またある場合には抑制剤であると言える。これは強力な復極剤、つまり陰極反応速度を加速することによって、腐食速度を増加させるという意味では促進剤であり、また同時に保護被膜の安定性を向上させる場合には抑制剤となり得る。

従って、溶液中の酸素が低濃度あるいは中程度の濃度である場合には、腐食確率はいくぶん減少するけれども、普通は腐食速度が増す。腐食確率を減少させることは、決して有利なことではない。すなわち、実用的見地から言うと好ましいことではない。なぜかという腐食中心は少ないにもかかわらず、その場所の腐食は、腐食面積が大きい場合より速かに進行するからである。酸素濃度が十分高く、腐食確率が 0（すなわち、与えられた条件下で金属が完全に不動態化する）である場合にのみ、腐食中心が消失する。酸素濃度がより低い場合には完全に不動態化する前に腐食速度が増すだけでなく激しい腐食が数個の点に集中するので非常に悪い事態を招く。

腐食促進剤としての酸素の作用は、液の pH が低いほど著しい。このことは、多くの金属上の保護被膜が酸性溶液中で、より一層不安定となることに基因する。アルカリ溶液中では、鉄やニッケルのごとき金属に対して、酸素の抑制作用はきわめて顕著で、ごく少量の酸素でも、しばしば、完全に腐食が止まる。

鉄に比して、銅はいくぶん化学的安定性が高い。また銅の保護被膜は酸素の作用の下では形成され難く、鉄の

被膜ほど高度の保護性を持たない。従って銅のような金属に対しては、酸素は主として促進剤として働き、抑制剤とはなり得ない。実際に、実験データによると、溶液中の酸素濃度やその他の酸化剤によって、しばしば銅の腐食速度がきまってしまうことが明らかにされている。相当強い酸性溶液中でも、酸化剤がないときには銅の腐食はきわめて除々に進行するに過ぎない。しかしながら、溶液中に空気よりの溶存酸素や、硝酸のような酸化剤が存在すると、銅はかなり早く腐食し酸化剤の濃度が高いほど腐食速度は大きい。このような例を下に示す。

硫 濃 度 %	酸 度	腐 食 速 度 mg/dm ² /day	
		酸 素	水 素
6		920	22
20		840	36
96.5		250	35

上の表から硫酸溶液上の雰囲気が酸素の場合には水素の場合に比して腐食速度が数百倍大きいことが明らかである。従って促進剤および抑制剤としての酸素の二重性を評価する場合金属の性質をも同時に考慮しなければならない。鉄に対する酸素の抑制作用は銅に対するより大きい。この点に関してはアルミニウムの場合も同様である。抑制剤として働くと同時に促進剤ともなり得る物質は酸素だけではない。溶液中で同じように働く化合物は沢山ある。鉄の腐食の場合に、重炭酸ソーダ (NaHCO_3) および酸性磷酸ソーダ (Na_2HPO_4) を添加した場合の影響については詳細な研究が行なわれている。これらの物質の比較的少量によって腐食確率は低下するが腐食の始まった点（腐食中心）の腐食を促進する。これらの物質の濃度を一定量以上に引き上げることによって速度と腐食確率の両者を 0 にすることができる。

NaHCO_3 を種々の濃度で添加した 0.1 N NaCl 溶液中の鉄試片上の、腐食の分布状況を第 164 図に示した。

第 164 図 種々の量の NaHCO_3 を含む 0.1 N NaCl 溶液中における鉄試片の腐食分布 (Evans)

NaHCO_3 を添加すると、腐食部の全面積は急激に減少することが観取される。しかしながら、測定結果によると、各腐食部位の強さ（腐食の）は激しく増大することがわかる。相当量の重炭酸塩を添加して始めて、完全に防食される。金属試片が溶液中に完全に浸漬されているか、あるいは一部のみが浸漬されているかということ

は、きわめて重要なことである。実際には、このような水線部が存在する場合(海水あるいは河川における舟艇、ガスタンク、冷却器等)は非常に多い。NaCl 溶液中に半分だけ浸漬した普通の鉄試片では、第 164 図に示したような腐食分布を示す。水線部位はほとんど腐食していない。これは、通気差電池を形成する酸素が、この部分に十分供給されているからである。通気差電池では、試片の水線部位と中間部はカソードとなるが、下方と側面とはアノードとなって腐食するのである。

しかし、完全防食するに十分なだけの抑制剤が存在すると、上と反対の現象が見られる。すなわち、腐食は水線部位にあらわれる。これは、かような条件下では通気差によって生ずべきカソード、アノードの分離が、顕著にあらわれないことに基因するのである。

アルカリ金属のクロム酸塩 (すなわち $K_2Cr_2O_7$ および $Na_2Cr_2O_7$) は、腐食速度を低下させるに有効である。クロム酸塩は、一般的に不動態化剤と呼ぶことができる。なぜならば、これらの化合物は腐食抑制剤だからである。中性溶液中に、ごく少量でもクロム酸塩を導入すると、腐食を完全に止めるに十分である。しかしながら、酸素に関して確立した法則は、この種の抑制剤に対してもあてはまる (すなわち、クロム酸塩の量が不十分であると、腐食が少数の点に集中されて、きわめて急速に侵食されるゆえに、全然加えない場合よりもむしろ危険な形態の腐食を生ずる)。普通、鉄、亜鉛および銅の腐食を完全に抑制するには、クロム酸が 0.1 あるいは 0.01% 程度で十分であると認められている。しかしながら、この量は、腐食を促進する他物質 (特に塩化物) の溶液中における存在によって著しく左右される。

水素イオン濃度の増加に伴って、クロム酸塩の抑制作用は減少する。そして、溶液が十分酸性であると、クロム酸塩は酸化剤となって、強い復極作用を呈するゆえに腐食がかえって増加する。従って、中性、アルカリ性あるいはきわめて弱い酸性溶液においてのみ、クロム酸塩を抑制剤として利用することができる。

クロム酸塩が、鉄、亜鉛および銅の腐食に対して顕著な影響を持っていることから、過マンガン酸塩、バナジウム酸および過酸化水素のごとき強酸化剤は、強い不動態化作用を持つと考えられさうである。しかしながら、この種の物質による抑制作用はきわめて小さく、腐食を完全防止するためには、非常な大量を添加しなければならないのである。上述したすべての抑制剤 (すなわち、酸素、重炭酸ソーダおよびクロム酸塩) は陽極的抑制剤と呼ばれる。これらによってアノード面積が減少するからである。しかしながら、カソード面積を減少させることによって、腐食速度を減少させるような陰極的抑制剤がある。カソード面積の減少は不溶性化合物の生成を伴

ない、これによってカソードの活動力が弱められる。

陰極的抑制剤の中には、 $Ca(HCO_3)_2$ 、 $ZnSO_4$ 、ある種のニッケル化合物および多くのマグネシウム化合物がある。これらの物質が溶液中に存在すると、不溶性の化合物が形成され、これはカソード部位を覆い、カソードを溶液から絶縁する (すなわち、カソード面積が減少する)。陰極的抑制剤は、安全な抑制剤の部類に属する。これらの溶液中における存在量の多少にかかわらず、常に腐食速度は減少する。実用的見地から言えば、この場合の腐食速度の減少は十分とは言えないかも知れないが、たとえどんな少量でも、このような抑制剤を添加した場合は、陽極的抑制剤の添加量が不十分である場合に見られるように、ある部分の腐食を加速増大させるようなことはないのである。抑制剤の第三の部類は、ある種の有機化合物のコロイドである。この種の抑制剤は主として酸性溶液中で有効である。この種のものとしては、ゼラチン、寒天、Sulfonate glue、キノリン誘導体、多くのアルカロイドその他がある。これらの抑制剤の特徴は、通常約 0.01 および 0.1% 程度の少量でも、溶液に添加した場合に、強い保護作用を示すということである。コロイド抑制剤の理論は、まだ十分に確立されていないけれども、大部分の研究者は、次のような説明を承認しているようである。酸性溶液中では、抑制剤のコロイド粒子は正電荷を帯びる。従って局部電池の (電) 場の中では、カソード部に向かって運動する。局部カソードに吸着すると、コロイド粒子は水素過電圧を増大させ、水素の放電が進行し得なくなる。従って金属の溶解はやむこととなる。

金属面のスケールを除去する酸洗作業において、コロイド抑制剤は広く用いられている。この際問題となることは、金属を溶解させずにスケールだけを溶解することである。これは酸洗液に抑制剤を加えることによって達成される。有機抑制剤のコロイド粒子は、アルカリ溶液中では負電荷を帯びるゆえに、これらがアルカリ溶液中で抑制剤になり得るとは考えられない。全くまれな例ではあるが、実際問題として有機抑制剤が、中性およびアルカリ性溶液中で有効に働く場合のあることが見出されている。しかし、中性溶液のみならず純水中でも、かなりの効果を持つ抑制剤を選定することのできる場合がある。たとえば純水に 0.2% の寒天を添加すると、鉄の腐食速度を初期値の 2.7%、鉛のそれを 1.4% 減少せしめ、さらに亜鉛の腐食を完全に防止する。

溶液中の促進剤の作用

前節においては、腐食を遅滞せしめる物質について考えた。非常に重要な抑制剤—酸素—はまた促進剤として作用し、そして酸素の作用は、溶液中におけるその濃度と外的条件によって規定されることを既に述べた。媒質

の役割りを評価する場合に、いつでも促進剤としてしか働かないような物質の存在についても考えなければならない。この種の物質としてはまず第一に、いわゆる酸素運伝体と呼ばれるものがある。鉄が腐食しつつある溶液中に、第二鉄塩が存在すると考える。これは第一鉄塩に変わり得て、従って腐食を加速し得るので、よい復極剤である。溶液は空気と接しているので、さらに余分の酸素が液中に入り得るであろう。復極反応の結果として形成される第一鉄塩は、(溶解酸素の作用の下に)再び第二鉄塩となる。後者は再びカソードで還元されて第一鉄塩となり、それからまた酸化されるという過程を繰返す。かくして第二鉄塩の存在は、これが酸素の伝達体となるために腐食過程にかなり加速することになる。第二銅塩も、銅の腐食に際して上述と同じ作用をする。いわゆる錯化合物を形成する物質も、非常に強力な促進剤となる。金属イオンと作用して錯化合物を形成するようなイオンが溶液中に存在する場合がある。これは金属イオン濃度を低下せしめる作用を有し、従って金属の電極電位を低下せしめる。錯化合物を形成する促進剤としてはシアニ化物があり、これは酸素が存在すると銀や金のごとき金属に対してすら、その腐食を非常に加速する。

アンモニウム化合物とアンモニア水は、銅に対してはきわめて有害である。溶液中にこれらの化合物が存在すると、complex copper ammoniate が形成され、これは金属表面における銅イオンの濃度を非常に低下させ、従って腐食を促進する。このような錯化合物は、酸素の存在の下においてのみ形成されるということは強調されるべきことである。アンモニアとアンモニウム塩それ自体は酸素が存在しなければ銅の腐食過程をそれほど加速することはできない。不溶性の物質として金属イオンを沈殿させるようなイオンもまた液中に存在する場合がある。このような場合は、不溶性物質が金属表面に形成されない限り抑制作用は起らない。従ってこれらのイオンの存在は金属面における金属イオンの濃度を低下せしめる。金属表面上に沈殿するかたい不溶性化合物の中には、ほとんど保護性を持たず、往々にしてこの沈殿を惹起するイオンの存在の下に腐食がきわめて加速されるといったようなものである。硫化物はこの種の物質の代表的なものである。銅および鉄の硫化物はほとんど保護性を持たず、また一般的に言って硫化物が形成されると銅および鉄の腐食は促進される。この現象は金属表面における金属イオン濃度の低下と関連している。

中性塩濃度の影響

正確な測定によると、多くの場合、腐食速度の中性塩濃度への依存性は、一つの極大を持つ曲線によって示される(第165図)。極大の位置は、塩や金属の種類によってそれぞれ異なる。

第165図 溶液中の塩濃度と腐食速度との関係を示す代表的曲線

を低下させ、従って腐食速度を増大せしめることがわかってい。しかしながら、電解液中の塩の濃度の増加に伴って酸素の溶解度が低下し(第166図)、復極反応速度が低下し従って、

腐食速度が減少するに違いない。かくして、塩の濃度が一定値に達すると、溶液中の酸素濃度の欠乏が顕著になるものと予想される。このようにして、極大を有する曲線を説明することができる。

第166図 25°Cにおける溶液中の塩濃度の関数としての、酸素の溶解度。純水中の溶解度を100とする(Speller)

曲線の降下部分は、酸素の欠乏の影響が、液の電導度の増加および被膜の保護性の低下の影響よりも顕著にあらわれるような濃度に達したことを示すものである。

溶液の運動速度の影響

さて、次のような因子、すなわち溶液の運動速度の影響を考えることにしよう。ここでの事情は、溶液の運動速度の増加がしばしば他の因子にも影響をもたらすために、きわめて複雑である。すなわち、種々の因子の相互作用が、溶液の運動だけの影響を抽出することを困難にしているのである。

第167図 腐食速度の溶液の流動速度に対する関係

中性溶液中の鉄の腐食速度と運動速度との関係は、第167図に示してある。腐食速度は最初増加し、次いで低下し始める。そして最後に、非

常に高速度領域では再び急激に増加する。曲線の最初部分に対する説明は比較的簡単である。空気中よりの酸素を含む中性溶液中では、腐食は酸素の復極作用の下で進行する。従って溶液の運動速度の増加は、酸素の補給

を増加せしめ、従って復極作用を増す。液の運動速度をもっと増した場合には曲線の降下が見られるが、これを説明するのはもっと難しい。しかし、いくつかの説明を与えるのは可能である。最も確からしい説明は、恐らく酸素が十分供給されて鉄が不働態化するというところであろう。換言すれば、酸素の供給がきわめて十分であって、その抑制作用が、加速作用を凌駕するのである。しかしながら、溶液の運動速度の増加と共に、腐食速度の降下が起らないで連続的に増加するような場合にも、このような状態があらわれる。たとえば、溶液が定常的に流れているような場合の、管の腐食の場合に見られる。

酸性領域においては、中性の場合に比して、溶液の運動速度の影響はそれほど顕著ではない。鉄の腐食に関しては、多くの場合流速の増加は、腐食速度に大した影響を及ぼさないことがわかっている。第167図は、流速が一定値を越えると、腐食が急速に増加することを示している。このことは、流速が大きくなると、特別な型の腐食、すなわちいわゆる衝撃腐食が発生するという事実に基因する。金属面を急速に流れる溶液が、腐食作用によって生成した。あるいは腐食開始前に存在していた保護被膜を剝離する作用を持つために、大きな腐食が惹起されるのである。非常に高速度においては、金属は事実上なら、保護被膜を持たない状態で腐食するのである。

衝撃腐食の例は、大量の水が高速で流れている黄銅コンデンサーチューブの腐食である。流速が急激に変化する場所で衝撃が生じ、黄銅のコンデンサーチューブの保護被膜の表面が破壊され、こゝで局所的な衝撃腐食が始まる。もっと高速になると、興味ある現象が生ずる。この場合には、流速の増加だけでなく、いわゆるキャビテーション（衝突を起す非常な高速流体の内部に、泡沫あるいは空洞が形成されること）が大きな影響を持つ。キャビテーションに関連した破壊現象は、最近の軍艦用蒸気閥（スクリュー）の推進器、水力タービンの翼のような部分に見られる。キャビテーションによる推進器の破壊は非常に急速に始まり、ある場合には始動後数時間にして始まり、局所的な金属の欠削よりなると見られる。最近の研究では、キャビテーション腐食は純粋な機械的因子が主たる原因であり、電気化学的因子の影響は小さいことが示されている。

温度の影響

化学反応速度論の考察から、腐食速度を他の化学反応と同様、温度の上昇に伴って増加するに相違ないと予想される。実際に多数の腐食反応について、腐食速度の急激な上昇が見られ、この関係は通常指数関数曲線をもってあらわされる（第168図）。酸あるいは水道水中の亜鉛の腐食速度の温度依存性は、このような型である（第169図）。

第168図 腐食速度と温度との関係を示す関数

第169図 水道水中の亜鉛腐食の温度に対する関係 (Baylis)

第170図 18% HCl 溶液中における鉄腐食の温度との関係 (Conroy)

第171図 気圧 760 mmHg における水中の酸素の溶解度。温度の関数として示す

しかしながら、腐食の分野では、腐食速度と温度との関係が指数関数曲線で示されるような単純な場合だけではない。多くの場合、温度変化によって他の腐食因子も変化する。たとえば、酸素の復極作用によって腐食が進行する場合には、温度上昇は二つの異なった作用を有することを考慮しなければならない。一つには、温度上昇が通則通り腐食を加速し、また対流電流や拡散を促進するというのである。他方、温度上昇によって空気中よりの酸素の溶解度が減少し（第171図）、従って、溶液中の酸素濃度が温度上昇とともに低下する。それゆえ、温度上昇は最初は腐食を加速するが、温度が更に上昇すると溶液中の酸素濃度がきわめて低くなるため、腐食速度は減少するであろう。実際データはこの予想を確かめている。第172図は温度の関数としての鉄の腐食速度を示している。温度上昇に伴って溶液から酸素

が逃げ去ることのできる場合には(開放系), 極大を有する曲線が得られる。極大を越えてからの曲線の傾斜は, 溶液中の酸素が欠乏するという事実によって説明される。酸素が溶液より逃散し得ない場合は(密閉系), 腐食速度は温度上昇とともに連続的に増加する。同じ説明が, 第173図および第174図の曲線に対して適用される。これらはそれぞれ, 硫酸中のモネル, 10% NaCl 溶液中における銅の腐食速度に対する温度の影響を示したものである。

第172図 密閉系および開放系における, 純水中の鉄の腐食速度と温度の関係 (Speller)

第173図 空気飽和6%硫酸中におけるモネルの腐食速度と温度との関係 (McKay および Worthington)

最後に, 腐食に対する温度の影響を評価する場合, 保護被膜の特性をも考慮に入れなければならない。これが温度に依存する場合には, 腐食速度の変化は, しばしばこの被膜特性の温度依存性に帰することができる。

蒸留水中の亜鉛の腐食に関する実験は, きわめて示唆に富む (第175図)。温度が 50°C から上昇を始めるに伴って, 腐食速度は最初上昇し, 極大に達し, 次いで

第174図 10% NaCl 中における銅の腐食速度と温度との関係 (Reich および Colb)。試験時間 2 hr

急激に 0 となる。50°~90°C の温度範囲では, 金属上に形成される被膜は, ほとんど保護性を持たないが, この範囲以下および以上では高度の保護性を持つ。

迷走電流による腐食⁴⁾

迷走電流は, 管路および鉛被ケーブルのごとき地下埋設の金属体に対して激し

第175図 水道水中の亜鉛の腐食の温度依存性 (Cox)

に, あるいは地下ケーブルのごとき他の導体を通して, 他の点から軌道に戻る。電流が管路に移入する点はカソードで, 管路より流出する点がアノードとなる。電流が

第176図 路面電車の軌道から分流して, 地中管路を通して流れる電流およびカソードとアノード部分の形成を示す (Akimov)

地中に戻り, そして他の導体に移入する範囲にある管路およびケーブル区間 (すなわちアノード区間) は強い腐食を受ける。電流が地中に流入する部分では, 軌道も腐食する。腐食は陽極型である。すなわち外部電源による金属の溶解 (アノード) の際に生ずる腐食と同じである (第177図)。

この場合の腐食は, 陰陽両極部が空間的に離れているために, きわめて広い範囲にわたるものであり, 従って, しばしば見られるように反応の進行を遅滞させるような保護被膜

第177図 試片 M のアノード腐食

が, 陰陽両極部における腐食生成物の相互作用によって生ずるということがない。迷走電流の存在は, 単純な実験室的試験によって示すことができる。第178図は, 陰陽両極部の検出のためにフェロキシルを指示薬として添加し, 更にその部分の着色が逸散するのを防ぐためにゼラチンを添加した NaCl 溶液中に浸漬した, 1本の銅線

AB を示している。純鉄板を銅線に平行に浸漬してある。銅線の抵抗がきわめて小さいと、電流はこの線だけを通して流れ、電流が溶液中を分流して鉄板に流入するというこ

第178図 迷走電流の検出のための実験室試験 (Akimov)

とはない。しかしながら、摺動抵抗を用いて回路の抵抗を増して行くと、電流の一部は、抵抗最小の途、つまり溶液、鉄板を通して、再び溶液、銅線に戻ることになる。このことは、鉄板のカソード部が赤色に、アノード部が青に着色することによって明瞭に観察される。導体 AB においても、そのカソード部分すなわち電流が流入する点においては青に着色する。腐食電流の大きさをきめる電動力は、迷走電流の存在の下においてはきわめて大きく、従ってカソード部では、気体水素の発生すら見られる。1 A の電流は1年間に、鉄の約 10 kg、銅の 11 kg あるいは鉛の 37 kg を腐食する。

第179図および第180図は、鋳鉄管および亜鉛管の腐食例を示した。迷走電流による鉛被の腐食は、しばしば粒間腐食の形態を示すゆえに、特に危険である。つまりこのような場合は腐食量が比較的小さくても、ケーブルに対して決定的な障害となるのである。

第179図 迷走電流による障害を受けた鋳鉄管 (Mass)

第180図 迷走電流による障害を受けた亜鉛管 (Mass)

電流が金属体だけを通して流れ地中に分流して再び流出することがなければ迷走電流による腐食はない。金属体 (たとえば軌道) より地中あるいは他の導体に流出する電流が大きいほど迷走電流による腐食量は大きい。

導体と地中管路間の電動力は、多くの因子 (導体の電位、導体と管路との相対位置および土壌の比抵抗等) に依存する。測定結果によれば、電動力の値はしばしば 0.65 と 4.5 V の間の値をとる。電流密度もまた非常に大きく変化する。電流密度が $0.1 \sim 0.3 \text{ mA/dm}^2$ の場合

には局部腐食が辛うじて認められる程度である。0.3~0.7 mA/dm^2 では、腐食中心における腐食速度が増大し、0.5~2.0 mA/dm^2 程度の電流密度では、管路のきわめて激しい侵食が認められる。往々にして迷走電流の大きさは、例外的に大きな値になる。たとえばニューヨーク地区において、ラッシュ時に、6 in 水道管に 70 A の電流の流れたとある。土壌の型はまた、きわめて重要な因子である。土壌の電気伝導度が高ければ高いほど、他の条件を同じとすれば、土壌中や他の導体に分流する電流は大きい。迷走電流の害は、砂質土壌中よりも粘土中における方が大きい。迷走電流に対する保護対策としては、次の方法がある。すなわち

1) 導体 (軌道) の電導性を増す。つまり、路面電車の軌道の接続を完全にし、軌道からの負帰電線の数を増す。また軌道の下に、砂利のような電導性の悪い絶縁層をおくことは特に重要である。

2) 管路や他の金属体を、絶縁物 (アスファルト、瀝青) で被覆すること。しかし品質の悪い絶縁被覆は、アノード部分において、腐食を少数部位に集中させ、一層激しくするゆえに、事態を悪化させる。

3) 電流の排流を行なうこと。ある場合には、すべての地下金属体を相互に接続し、一括して負導体に接続することによってよい結果が得られる。この場合は、電流が金属体中のみを流れて、地中には流入しないと考えてよい。しかしながら、この方法の適用が適切でない場合、つまり、地下導体を相互接続するとき、接続洩れがあつて排流系統に含まれないものとがあると、この導体の腐食が加速されることがある。陰極防食の適用もまた有効である。迷走電流は、コンクリート中の補強用鉄棒に、非常に激しい腐食を生ずる。特に、凍結を防止する目的で、コンクリートに塩化物が加えられている場合に激しい腐食が起る。このため、コンクリートは電導性となり、塩素イオンは、アルカリ性コンクリートの作用で鉄面に生成する保護被膜を破壊する作用を持つ。さらに、腐食反応によって生成する鉄の塩化物はアルカリ性コンクリートと作用して水酸化第一鉄を生成し、その体積が増加する。このためコンクリートに割れを発生し、従って腐食反応と同時に全構造物の破壊を促進することになる。

迷走電流は電鉄以外のものからも発生する。工場において、直流配線の絶縁が悪い場合にも、内部的な迷走電流を生じ、これは、条件が悪いと管路や、浴槽、機械その他の装置に腐食を生ずる。ドック中の船舶の溶接作業中、電流端子の一方が船体に接続されてあると、迷走電流を生じて船の腐食の原因となる。船中の不完全な配線 (絶縁が悪いとか、一線式の場合) は、迷走電流を生じて船体の鉄板および吃水線下のリベットに腐食を生ずる。

(次号に続く)