湿食の電気化学

石川 達雄*

*北海道大学工学部

Electrochemistry of Wet Corrosion

Tatsuo Ishikawa*

*Faculty of Engineering, Hokkaido University

In this article, as a part of guide series for introduction to metallic corrosion, various cases of natural corrosion were explained by superposing of the polarization curves for anodic reaction of corroding metals and for cathodic reaction of reducible agents dissolved in corrosive medium. Similar electrochemical explanation were also carried out on the heterogeneous corrosion such as galvanic and differential aeration corrosion.

1. はじめに

まず、最も単純な第一の場合として、ある金属試片Mをその金属イオン M^{+} 含有の微酸性水溶液中に浸漬する。十分な時間経過後でも、その金属表面で起こりうる反応すなわち溶解、析出いずれの反応も実質的に進行せず、いわゆるこの系は平衡状態にあるといえる。次いで、同様の操作であるが、第二の場合として、同じ金属試片Mを M^{+} の全く含まぬ微酸性水溶液中に浸漬する。この際、溶液中の溶存酸素を特に取り除かないと、ほとんどすべての金属は金属イオンとして多少とも溶液中に溶け出す。言い換えると、腐食するのである。ここで、溶液中の溶存酸素を完全に除去した第三の場合には、浸漬する金属の種類によって、その試片表面から水素気泡を発生しながら腐食するものと、そうでないものとに分けられる。

さらに、上記の微酸性溶液を中性溶液に置き換えた第四および第五、第六の場合を試してみよう。第四の場合は何も起こらない平衡状態とみなしうる。しかし、金属イオンを含まぬ第五、第六の場合には細部において多々異なるけれども、長時間経過後、大部分の金属試片につきその腐食損失は無視出来なくなるのである。

以上、極く一例といえる各場合を通じて、水溶液中に含有する金属イオンは、あるいは溶存する酸素は、それに浸漬されている金属試片の反応性に対して如何なる役割、効果を有しているものであろうか？ それらの広い濃度域にわたって、多くの金属種について正しく理解することは、それほど容易なことではなさそうである。

本講座の目的は、多少とも水分が関与する金属の腐食現象、つまり湿食 (Wet Corrosion) の諸現象に関し、冒頭に記した各場合の個別的説明が出来るばかりでなく、当面するばう大な腐食事例を共通の視点から出来るだけ統一的に整理し理解しうるように、それらの根底主幹たるべき電気化学を、出来ればやさしく解説することにある。

この目的を十分に果すことは正に至難の技であるけれども、腐食現象の速度論的解釈に重点を置いて、まず、単一電極系から入り、均一腐食系、不均一腐食系へと、その解説を進めていく。

2. 単一電極系の動的平衡状態

単一電極反応系 (Single Electrode System) とは、前記第一あるいは第四の場合に相当する。すなわち、金属イオン M^{+} を含む脱気した溶液中に浸漬された金属Mの表面では、外部からのアノード電流密度 i_a の印加により金属Mの溶解反応 ($M \rightarrow M^{+} + e$) が、カソード電流密度 i_c の印加により、金属Mの析出反応 ($M^{+} + e \rightarrow M$) が、ファラデー則にしたがって定量的に進行しうる。ここで定量的にとした意味は、上記いずれかの反応が電流効率100%で進行し、それ以外の反応は全く起こらないということである。

ところで、これらの反応は、いずれも反応式中に電子 (Electron) を含むので、電気化学反応 (Electrochemical Reaction) である。したがって、その反応速度はファラデー則を介して電流 (Current) の形で観測出来、また、電子の活量尺度ともみなしうる電極電位 (Electrode Potential) の如何により、通常変化するのが大きな特徴と

* 〒060 札幌市北区北13条西8丁目 (Kita 13, Nishi 8, Kita-ku, Sapporo 060, Japan)

いえる。この変化の様子は、つまり電極電位と電流との関係は、一般に分極曲線 (Polarization Curve) と呼ばれるものであって、たとえば、図1の点線で模式的に示すように、金属 M の溶解反応速度に対応するアノード電流密度 i_a は電位が貴になるほど増大し、逆に、析出反応速度に対応するカソード電流密度 i_c は電位が卑になるほど増大する。なお、この場合の電流は、外部電源から金属 M に印加した電流なので、その電位依存性は外部分極曲線 (External Polarization Curve) と名づけられよう。

ここで、($\vec{i}_x = \overleftarrow{i}_x = 0$) なる状態を考える。このように外部から如何なる電流も印加していない金属 M の自然浸漬状態は、いわゆる平衡状態であって、その際の電極電位を、この系の平衡電位 (Equilibrium Potential) E_{eq}^M という。平衡電位 E_{eq}^M における金属表面では、当然、実質的な溶解析出いずれの反応も起こっていないけれども、これを動的平衡状態にあるとして、以下のように考えるのである。すなわち、我々がその表面における本当の変化を外部電流密度 i_x の形で観測しえないのは、たまたま、正逆両部分反応の速度が相等しいからであって、もし測定できたとすれば、それ i_x はこの両部分反応電流密度 (Partial Current Density) $\overleftarrow{i}_a^M$, $\overrightarrow{i}_c^M$ の差に他ならないと。平衡電位 E_{eq}^M において相等しくなる部分反応電流を、その系の交換電流密度 (Exchange Current Density) i_0 という。

以上の動的平衡状態は、図1における矢印付き太線でその交換電流密度 i_0 を、2本の実線で両部分反応電流 $\overleftarrow{i}_a^M$ および $\overrightarrow{i}_c^M$ の電位依存性を示すことによって、一応理解出来よう。図1で実測出来るのは、点線で示した外部電流 i_x の電位依存性だけである。なお、実験的に上

述の単一電極系を再現するには、より多くの配慮が必要である。

3. 腐食反応の熱力学的可能性

前節で触れた単一電極反応系の平衡電位は、金属の溶解析出反応ばかりでなく、すべての電気化学反応について、その条件での反応に伴う自由エネルギー変化から容易に算出できる。その意味で平衡電位とは、反応進行の熱力学的可能性を決定する境界電位といえる。すなわち、どのような電気化学反応においても、電子放出を伴うアノード反応、たとえば、金属 M の溶解反応 ($M \rightarrow M^+ + e$) は、その平衡電位 E_{eq}^M より貴な電位域でのみ進行し、電子受容を伴うカソード反応、たとえば、酸化体 O の還元反応 ($O + e \rightarrow R$) は、その平衡電位 E_{eq}^O より卑な電位域でのみ進行しう。

今、ある酸化体 O を含む水溶液中に金属 M が浸漬されている場合を考えると、前述したように、金属 M の腐食溶解反応は少なくとも、 E_{eq}^M より貴なる E_{eq}^O の条件が成立してはじめて進行することになる。逆に、上記の条件が成り立たなければ、金属 M の腐食反応を論ずることは無意味になる。たとえば、脱気された酸性溶液中において可能な酸化体は、水素イオン H^+ である。これに鉄が浸漬された場合には、上記の条件をみたし、水素ガスを発生 ($2H^+ + 2e \rightarrow H_2$) しながら腐食するけれども、銅が浸漬された場合には、銅の腐食は熱力学的に起こり得ないのである。また、通気された中性溶液中における可能な酸化体は、溶存酸素 O_2 である。この系に銅が浸漬された場合には、溶存酸素の還元反応 ($O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$) を伴って、銅は腐食する。

4. 腐食しうる金属の自然浸漬状態

本節においては、前述の熱力学的に腐食の可能性を有する金属が、その腐食環境に置かれた状態に対して電気化学的観点から考察してみよう。

ある酸化体 O を含む水溶液中に浸漬された金属 M の表面では、腐食の熱力学的条件にしたがって、($M \rightarrow M^+ + e$) なる金属 M のアノード溶解反応と、($O + e \rightarrow R$) なる酸化体 O のカソード還元反応とが同時に進行する。上記いずれの反応も電気化学反応であるから、それぞれの反応速度は電極電位に依存して変化しう。すなわち、金属 M の溶解反応は、その平衡電位 E_{eq}^M より貴な電位域で進行し、その反応速度はアノード電流密度 i_a^M として、電位が貴になるにつれ次第に大きくなっていく。一方、金属 M の表面における酸化体 O の還元反応は、その平衡電位 E_{eq}^O より卑な電位域で進行し、その反応速度はカソード電流密度 i_c^O として、電位が卑になるにつれ次第に大きくなる。

図1 単一電極系の動的平衡状態

図 2 腐食反応系の自然腐食状態

さて、金属 M の自然浸漬状態において、酸化体 O の還元反応とともに金属 M の溶解反応が現実に行進しているにもかかわらず、これらに対応したアノード電流密度 i_a^M およびカソード電流密度 i_c^0 、いずれの電流も実測できないのは、この両者の大きさが、図 2 の矢印付き太線で示すように、相等しくなっているからである。このような条件を満足している自然浸漬状態の電極電位を、金属 M の自然腐食電位 (Natural Corrosion Potential) E_{corr}^M と呼ぶ。また、この電位における前記アノード電流密度 i_a^M は、金属 M の自然腐食速度であって、これを特に、金属 M の腐食電流密度 (Corrosion Current Density) i_{corr}^M という。

以上のような金属 M の自然腐食状態の記述は、図 1 と図 2 との対比によって明らかなように、単一電極系の動的平衡状態のそれと形式的に極めて類似している。しかし、図 1 で示した部分は、図 2 における上下 2 箇所の点線で囲んだ部分に対応しているのであって、自然腐食状態とは、金属の溶解反応を含む 2 種類以上の電気化学反応が、同一電極上で進行している状態、すなわち、混成複合電極系 (Mixed Polyelectrode System) の非平衡状態なのである。

なお、単一電極系の平衡電位 E_{eq}^M 近傍で問題にした電子収支 (Electron Balance) は、腐食系においても厳密に成り立つ必要がある。すなわち、自然腐食状態にある金属 M に対し、外部電源などによりその電位を変えようとすれば、その電位で進行しているアノード反応電流密度 i_a^M とカソード反応電流密度 i_c^0 との差額に相当した外部電流密度 i_x が当面の腐食系に入出入りすることになる。図 2 には、上述の電子収支を考慮した i_x の電位

依存性を点線で示してある。

5. 自然腐食速度を支配する諸反応過程

前述のように、腐食反応系においては、金属自身のアノード溶解反応とともに、その金属表面において、溶液中酸化体のカソード還元反応が必ず同時に進行しなければならない。したがって、これらアノード、カソード一連の反応過程のうち、どの過程が停止しても結果的に金属の腐食反応は停止してしまうのである。

ここで、ある反応過程の進行の難易を反応抵抗の大小で表現するならば、腐食反応系には、金属溶解反応に対しても、酸化体還元反応に対しても、いくつかの反応抵抗が考えられる。それらの中で最も大きな反応抵抗が全体の反応速度を、すなわち、金属の自然腐食速度を決めることになる。なお、電気化学反応の特徴として、これら反応抵抗は、一定の反応電流密度に対応する電極電位のずれ、すなわち分極 (Polarization) の大きさを評価できる。

本節では、ある腐食反応系を構成しうる各種のアノード溶解反応およびカソード還元反応を別々に取り上げて、それぞれの反応諸過程について、一般的共通の反応抵抗という観点から整理してみよう。

ところで、前節において触れたように、自然腐食状態を構成する両反応電流密度 i_a^M および i_c^0 は、元来実測できない性質のものであった。しかし、以下に述べる条件のもとでは、自然腐食状態との対応に若干の問題を残すけれども、それぞれ別個におおよその分極曲線を測定することができるのである。

5.1 金属のアノード溶解反応過程

ある金属の自然腐食電位は、図 2 から予想できるように、対となる酸化体の種類、濃度をはじめとし、いわゆる腐食環境条件の如何により、金属の平衡電位からより貴な酸化体のそれまでの広い電位域内で変化しうる。したがって、この電位域において、金属のアノード溶解電流密度がどのようになるかは、すなわち、金属溶解反応の分極特性は、種々の腐食環境における自然腐食速度を予測するための重要な知見といえる。そして、この溶解反応の分極曲線は、腐食環境に含まれる可能な酸化体を人為的に除去した溶液中で、その金属をアノード分極することにより測定できる。

酸性溶液中でこのようにして得られた各種金属のアノード溶解反応の分極曲線を、図 3 に模式的に示した。便宜上、それぞれの曲線は、各種金属の平衡電位をすべて一致させるよう、その差額分だけ電位軸を移動させてある。金属種に固有な平衡電位 E_{eq}^M より貴な電位域において、電極電位を貴にするということは、金属表面のそれに対し金属内部の電子の活量を減少させることに対応

する。それにつれて、表面の金属原子は電子を放出して、これを補なおうとする。結果的に金属溶解反応の進行は次第に容易となり、その表面溶液層では金属塩の濃厚層を形成するまでになる。

ここで、これらの諸過程のうち、平衡電位 E_{eq}^M から余り離れていない電位域では、表面原子からの電子放出過程、すなわち電荷移行過程 (Charge Transfer Process) に最大の反応抵抗が存在する。すなわち、活性化分極 (Anodic Activation Polarization) η_a^A といわれるものである。このように、平衡電位近傍の金属の溶解しやすさは、前出の交換電流密度と一定のアノード電流印加で生ずる活性化分極との大きさと比較しうけれども、図3で示すように、一般には、亜鉛、カドミウム、銅、銀など軟質の金属が、鉄、ニッケル、クロム、チタン、ジルコニウムなど硬質の金属に比べ、溶解反応の活性化分極が小さい、すなわち溶解しやすい傾向を示す。

さらに、それらの電極電位を貴にもたすならば、通常、溶解生成物である金属塩の表面溶液層における飽和溶解度に達し、やがて、これら濃厚溶液層あるいはすでに生成した沈澱被膜層を通しての、金属イオンの拡散溶出の速度が全体の溶解速度を決めるようになる。この場合の反応抵抗は、濃度分極 (Concentration Polarization) η_a^C と呼ばれる。

なお、図3に示すように、ある種の金属のアノード分極特性には、さらに貴な電位域において、溶解反応速度が逆に急激に減少するという不働態化現象 (Passivation Phenomena) が認められる。不働態化のはじまる電位を、不働態化電位 (Passivation Potential) E_p という。

図3 各種金属のアノード分極挙動

この際、溶解反応速度は、不働態化臨界電流密度 i_{crit} から、不働態保持電流密度 i_p まで急速に低下するのである。通常、不働態化電位 E_p より卑な電位での金属の状態を活性態 (Active State) と呼んで、耐食性の観点から、不働態 (Passive State) と区別している。

不働態状態の金属表面は、活性態での溶解で生じた濃厚溶液からの沈澱被膜とともに、その大部分は難溶性の酸化物あるいは水酸化物被膜で覆われているものとみなしうる。したがって、全体のアノード溶解反応の速度は、定常的な不働態被膜の化学的溶解速度あるいは局所的な被膜補修速度、すなわち不働態保持電流密度 i_p まで低下してしまう。この際の反応抵抗は大部分、不働態被膜層内に存在するものとして、一般に被膜抵抗分極 (Resistance Polarization) η_a^R といわれている。

この抵抗分極に抗して、さらに電位を貴にもたすすると、極めて電導性の小さな酸化物被膜を形成するチタン、タンタル、アルミニウムなどを例外として、他の金属の場合、再び溶解反応が活発になり、活性化分極に置き換わる。クロム、モリブデンなどは、この過不働態 (Transpassive State) 域において、クロム酸、モリブデン酸などの高原子価可溶性アニオンとして溶け出し、鉄、ニッケルなどは、酸素ガス発生を伴いながら若干溶解しはじめる。

以上、通常の腐食反応系で可能な広い電位域にわたって、各種金属の定常的なアノード分極特性を、共通の反応過程に注目しながら述べてきた。これらの場合はいうまでもなく、均一な金属表面状態を仮定してもそのアノード分極曲線は、その金属種に個有のものでなく、それを測定した環境条件によって、たとえば、溶液の種類、濃度、特に pH 溶液流動の有無、温度の如何などによって、あるいは、その測定手法によっても著しく異なりうることに留意すべきである。

5.2 酸化体のカソード還元反応過程

すでに述べたように、金属の自然腐食電位は、金属の平衡電位と酸化体のそれとの間の電位域に存在するのであるけれども、その電位の金属表面における酸化体のカソード還元反応速度は、カソード電流としてそのままでは実測できない性質のものであった。しかしながら、酸化体の還元反応速度の電位依存性が、その反応が進行する金属種および表面状態に余り依存しないものとするれば、その腐食環境における不溶性電極、たとえば白金電極のカソード分極曲線を測定することにより、腐食反応系で問題になる酸化体のカソード還元反応過程を、ある程度まで推定できるのである。

図4は、このようにして得られる種々な酸化体のカソード還元反応過程の共通的な電位依存性を模式的に示したものである。

ところで、水溶液腐食系で重要な酸化体は、溶存酸素ならびに水素イオンであるけれども、その他にクロム酸イオン、硝酸イオンなどオキシ酸アニオンを含め、いずれも還元反応進行とともに、水素イオンの消費あるいは水酸イオンの生成を伴う。したがって、これらの酸化体が還元する際には、経時的に水溶液腐食系の pH を、特に腐食金属面の pH をより大きな値に変化させ、同時にその平衡電位もより卑な値に移行させる性質がある。一方、場合によっては酸化体になりうる高原子価金属イオン、たとえば、第二鉄イオン、第二銅イオンなどについては、その還元反応進行に伴う腐食環境の pH 変化を考えなくてもよいであろう。

上述のような個々の酸化体の還元反応機構の差異は別として、いずれの場合にも、還元反応進行のためには、まず、酸化体が沖合溶液から金属表面に拡散していくことが必要である。次いで、金属表面で電子を受け取り、はじめて還元されたことになる。継続して反応が進行するためには、さらに、還元生成物の沖合溶液へのいっ散が必要となる。

図 4 によって、これら諸過程のうち、いずれの過程が全体の還元反応速度を律速するのかについて整理してみよう。ある酸化体の平衡電位 E_{eq}^0 から電極電位を卑にすることは、金属表面における電子の活量を増加させたことに対応する。したがって、電位が卑になるとともに、金属表面に到達した酸化体は、より容易に電子を受け取ることになり、結果的に還元反応速度は増大する。酸化体の平衡電位 E_{eq}^0 から余り離れない電位域では、まず、金属表面での酸化体の電子受け取り過程、す

なわち、電荷移行過程に最大の反応抵抗があって、これを活性化分極 η_a という。活性化分極 η_a に抗して電位を次第に卑にしていくと、還元反応の速度はそれにつれて大きくなり、やがて、沖合溶液から金属表面への酸化体の供給に遅れを生ずるようになる。このような電位域になると、全体の速度は、沖合溶液から金属表面への酸化体の拡散速度によって規制され、金属表面濃度が常にゼロになるような極限の状態においては、電極電位を如何に変化させても還元反応速度は一定の値以上にはなり得ないのである。この極限状態における還元反応速度を拡散限界電流密度 (Diffusion Limiting Current Density) i_L と呼ぶ。このように金属表面の溶液内拡散過程によって律速される際の反応抵抗は、濃度分極 η_c であって、別の酸化体の平衡電位まで無限に大きくなりうる。

なお、上記の拡散限界電流密度 i_L の値は、溶液内拡散層を通して金属表面に達する酸化体の量に依存するので、沖合溶液中の酸化体濃度にほぼ比例し、また、拡散層の厚さを減少させるような流動攪拌を与えることによって著しく大きくなり、場合によっては、還元反応過程最大の反応抵抗が上記濃度分極 η_c から活性化分極 η_a に移行することもありうる。

以上、当面の腐食反応系には、1 種類の酸化体だけが溶存する場合を取り扱ってきたが、数種類の溶存酸化体が共存していても、個々のカソード分極特性の総和について同様に取り扱う。なお、上記のカソード還元反応過程は、その反応が進行する腐食金属の種類およびその表面状態の如何に依存しないと仮定して求めた、むしろ理想的な白金電極表面でのそれである。この仮定が成り立たない場合を考えるならば、当面の腐食反応系を、すなわち、金属と酸化体との組合せを変えずに、別の手法、たとえば酸化体、還元体濃度の経時変化の化学分析あるいは、自然腐食状態を乱さない配慮のもとでの電子収支から、その還元反応速度の電位依存性を明らかにすることが望ましい。

6. 均一腐食系の電気化学的解釈

ある腐食反応系における諸条件、たとえば腐食金属の種類、形状、表面状態など、水溶液および溶存酸化体の種類、濃度など、さらに温度、流動などの条件が明確になるならば、それらの条件のもとで得られる金属のアノード分極曲線と、酸化体のカソード分極曲線とのいわゆる重ね合わせによって、その腐食系における金属の自然腐食状態を、すなわち電位 E_{corr}^M 、腐食電流密度 i_{corr}^M とときには、それらを制御するための基本方針まで推定することがある程度可能といえる。

しかし、この重畳の原理 (Superposing Principle) は、本節で述べる均一腐食系の理解に多大の寄与をなしたけ

図 4 溶存酸化体のカソード分極挙動

れども、次節で述べる不均一腐食系への適用に際しては、多くの留意すべき点、明確にすべき点が残っている。

ところで、前節までの記述においては、腐食系を構成する反応種、その反応過程に主たる焦点があつて、それが進行する場所については全然規定しなかった。以下では、この点を重要視しよう。腐食系における局部アノード (Local Anode) として、金属の溶解反応が実際に進行する特定の場所を指し、局部カソード (Local Cathode) として酸化体の還元反応が進行する特定場所を定義するならば、すべての自然腐食反応系は、次の二つに大別することができる。すなわち、局部アノードおよび局部カソードが場所的に時間的に固定されず、相互に均等に位置換えが可能な場合と、それらが場所的にも時間的にも変わらず、定常的に固定されている場合とに分けられる。実際の腐食事例は、前記後者の場合に相当するものが断然多いものと思われるけれども、前者を以下では均一腐食系 (Homogeneous Corrosion System) と呼び、後者の不均一腐食系 (Heterogeneous Corrosion System) と区別して取り扱うことにする。なお、局部腐食 (Localized Corrosion) は不均一腐食系に含まれる。

さて、均一腐食系においては、金属の溶解反応がその表面で進行する還元反応によって影響されず、相互に独立である必要から、実際の腐食事例としてはむしろ特殊な場合といえよう。しかし、不均一腐食の理解のためにその基礎となるばかりか、比較的理想的に単純に取り扱う関係上、先に触れなければならない。

6.1 腐食速度に対する pH の効果

よく知られているように、通常の水溶液中における鉄鋼の腐食反応は、(pH 約 4 以下) なる酸性溶液中において水素ガスの発生を伴い、その腐食速度は溶液の pH および温度に著しく依存するのに対し、(4 < pH < 9) なる中性溶液系では溶存酸素の還元を伴い、その速度は pH にほとんど依存せず、むしろ流動攪拌によって著しく増大する。一般に、前者の場合を反応支配の水素発生型腐食系と称し、後者のそれを拡散支配の酸素還元型腐食系とする所以である。

上記の種々な pH 溶液中における鉄の自然腐食状態は、図 5 で模式的に示すように、溶液の pH には余り変らないとしたアノード溶解反応の分極曲線と、酸化体である水素イオンおよび溶存酸素のカソード還元反応のそれとの対比によって定性的には十分に理解できる。また、これらの腐食系における有効な防食方法は、反応支配系に対して、溶液の水素イオン濃度を下げるとともに、温度を低下すること、一方、拡散支配系に対して、溶存酸素を除去するとともに流動を少なくすること、などであることも推論できるのである。

図 5 酸性および中性溶液中の鉄の腐食速度に対する pH の効果

なお、上記の腐食反応が進行している金属表面に注目してみる。たとえば、水素ガス気泡は特定個所から優先的に発生するかにみえるけれども、長時間の平均的には全面から均一に発生する。また、ある時間経過後ではほぼ均一な全面腐食 (Uniform Attack) の金属面になっており、これらの系は均一系とみなしうる。逆に、これらの系で金属が均一に腐食されるためには、金属表面のすべてが常時均等に均質な溶液と接している必要がある。

6.2 不動態化および不動態保持の条件

硫酸溶液中に浸漬されたステンレス鋼は容易に不動態化してほとんど腐食しないのに、普通の鋼ではそうならず、なぜ水素を発生しながら著しく腐食するのか？ また、濃硝酸溶液中では普通鋼も不動態化するのに、空气中にしばらくおくと、なぜ活性態に戻ってしまうのか？ このように、不動態化する金属 (図 3 参照) が、ある腐食環境において自然に不動態化するかどうか、不動態になっても安定であるかどうか、については、前出の図 3 における不動態化臨界電流密度 i_{crit}^- および不動態保持電流密度 i_p^- と、前出の図 4 における拡散限界電流密度 i_L との相対的大小関係によって、かなりの程度まで予知することができるのである。

図 6 は、前記の i_{crit}^- および i_p^- を一定にして、 i_L のみを変化させ、それらの大小関係において可能な三つの場合について、模式的に示したものである。すなわち、ある金属が自然浸漬のまま不動態化するためには、($i_{crit}^- < i_L$) なる条件が成り立つ必要があり、不動態状態を安定に保持するためには、($i_p^- < i_L$) なる条件が必要である。前者の条件が満足されない場合には、その金属は

図 6 不働態化および不働態保持のための電気化学的条件

活性態で腐食し続けることになる。また、いったん、不働態にあっても、($i_p < i_L < i_{crit}$) なる場合には、何らかの原因で活性態に移行してしまうと、不働態に戻り得ないのである。

なお、上述のような条件の如何によって、活性態あるいは不働態、いずれかというように、金属の腐食状態は大幅に変化すると結論できるのは、当面の腐食系が均一腐食系である場合に限られる。同一金属表面上に不働態状態と活性状態とが共存する不均一腐食系の場合には別の取り扱いが必要である (7.2 項参照)。

6.3 不均一腐食系への拡張のために

これまでの議論においては、当面の金属表面上で局部アノードならびに局部カソードを場所的に区別する必要がなかったで、金属材料と腐食環境とが規定されると、それらの組合せに対して固有の分極特性を考えて来た。これは暗黙のうちに、電流密度を考えているのである。すなわち、ある分極曲線において、電位軸に関してはそれが示強性であるため混乱はないのであるが、電流軸に関してはそれが腐食速度に対応する示量性のために、単位面積の金属試片についての、換言すれば、電流密度と電極電位との関係がその系に対して固有なのであって、系全体での腐食量の時間微分すなわち全電流は当然、試片面積の大小に直接比例するものとしなければならない。

図 7 は、この点をより理解しやすくするために示すものである。すなわち、横軸が全電流 (Total Current) I で表示する場合には、それぞれの電位において金属溶解反応量の時間微分に対応するアノード全電流 I_a^M 、およ

図 7 同一腐食系における各種試片サイズの影響 (図中 S, U, L は小面積, 単位面積, 大面積の試片を表す。)

び金属表面での酸化体の還元量の時間微分に対応するカソード全電流 I_c^0 は、直接、それらが進行する金属 M の表面積に比例する。図 7 においては、同一の自然腐食電位 E^M_{corr} であっても、その系全体の腐食電流 I^M_{corr} は試片面積の大小によって増減している。ただし、腐食速度に対応する腐食電流密度 i^M_{corr} は試片の面積に関わらず一定なのである。また、図中、点線で示したように、自然腐食電位を変化させるためには、大面積試片の場合、それだけ大きな外部電流 I_x が必要になってくる。逆に、小面積の場合、一定の I_x に対する E^M_{corr} の変化は著しく大きくなり得る。この関係は次節の不均一腐食系で極めて重要となる。

7. 不均一腐食系の電気化学的解釈

当面する腐食系を、より小さな均一腐食系の総和系とみなすことにする。たとえば、実用上重要なガルバニー腐食 (Galvanic Corrosion), 通気差腐食 (Differential Aeration Corrosion) あるいは孔食 (Pitting Corrosion) の場合である。

いずれの場合でも、前述の均一腐食系の場合と同じように、総和系全体として、局部アノード全電流と局部カソード全電流との間に厳密な電子収支が成立して、全体の自然電極電位が定まるのである。しかし、それぞれの均一腐食系が限定された金属表面で継続して特定反応を分担しあうため、それらの系での表面状態あるいは腐食溶液条件が徐々に変化する場合もあり得る。このような場合には、不均一腐食系の履歴が重要因子になって、単純ないくつかの均一腐食系の総和とはみなし得なくな

る。以下では、比較的単純総和系の例として、まず、ガルバニー腐食について述べ、次いで、より複雑な例として、通気差腐食について考えてみることにする。

7.1 ガルバニー腐食の場合

ガルバニー腐食とは通常、注目する金属の腐食速度が、その金属より貴な金属(単独での自然腐食電位が貴)と接触することによって、大幅に促進される場合をいう。その説明のために一般には、ダニエル電池モデルを用いることが多い。しかし、それが逆にガルバニー腐食の理解を正しいものにしていない場合もあり得る。ここでは、あえて不適当な例と対比しながら、より妥当な解説に力点を置くことにする。

図8は、電池モデルを用いてガルバニー腐食を表わそうとした模式的分極曲線図である。図8において、注目する金属(Base) B がより貴な金属(Noble) N と接触することにより、その平衡電位 E_{eq}^B はより貴な方向へと移行し、B 電極系の外部アノード電流 $\vec{I}_x^B$ と N 電極系の外部カソード電流 $\vec{I}_x^N$ とが相等しい条件の電位 E_{corr}^{B-N} に落ち着く。この際の金属Bの溶解反応電流は、外部電流 $\vec{I}_x^B$ ではなくて、 $I_{corr}^{B-N} (= \vec{I}_x^B + \vec{I}_a^B \text{ 於 } E_{corr}^{B-N})$ である。ここで、それぞれの電極表面で進行している反応過程に注目してみよう。それらの自然浸漬状態では、金属Nの析出反応($N^+ + e \rightarrow N$)を伴う金属Bの溶解反応($B \rightarrow B^+ + e$)が、すなわち金属Nのガルバニー置換(Galvanic Displacement)が起こっているに他ならないのである。もし、金属 N^+ イオンが存在しなかったらどのようなか。通常の説明は、この点を省略する。

そこで、より現実的な腐食環境を取り扱うことにする。たとえば、海水中で別々に浸漬されている注目金属

B と貴金属 N とを接触させた場合を考えてみよう。図9から明らかのように、最初、金属Bおよび金属Nが単独に浸漬されている場合には、それぞれは、各々の自然腐食電位 E_{corr}^B および E_{corr}^N を示しながら、 I_{corr}^B および I_{corr}^N なる腐食電流で腐食している。これらの場合金属表面でのカソード還元反応を支えているものは、海水中の溶存酸素である。

これらの自然腐食系(それぞれ均一腐食系とみなす)に対し、外部電源を用いて、金属B系にはアノード電流を、金属N系にはカソード電流を印加してみる。各々の自然腐食電位から出発して、図中、点線で示すような外部電流 I_x ~ 電位曲線が得られる。単独で浸漬されている金属Bおよび金属Nを相互に接触した場合には、ちょうど上述の実験操作を再現させたことに相当し、両金属接触後の総和系において唯一の自然腐食電位 E_{corr}^{B-N} が決まるのである。この電位においては、図中、矢印付き太線で示すように、金属B系の外部アノード電流 $\vec{I}_x^B$ と金属N系の外部カソード電流 $\vec{I}_x^N$ とが相等しいという不均一腐食系全体での電子収支条件が成立している。ここで、注目金属Bの腐食電流は前出の $\vec{I}_x^B$ ではなく、 E_{corr}^{B-N} なる電位の溶解反応電流 I_{corr}^{B-N} であって、単独で浸漬されていた際の I_{corr}^B に比べ、その差額分だけガルバニー腐食を受けたことになる。

ここで再度、図9に注目してみる。その第一は、その横軸が全電流表示であって、 I_{corr}^{B-N} なる腐食電流を、より正確には $(I_{corr}^{B-N} - I_{corr}^B)$ なるガルバニー腐食電流を如何なる大きさの金属表面で分担するかという点である。もし、より貴な金属Nのそれに比べ、比較的小面積の金属Bでそれを引き受けるならば、その腐食電流密

図8 電池モデルによるガルバニー腐食作用の説明(不適当な例として)

図9 不均一腐食系としてのガルバニー腐食作用のより適当な説明

度すなわち真の腐食速度は極めて大になりうる。逆に、大面積の金属 B と小面積の金属 N との組合せの場合には、実質的なガルバニー腐食作用は無視しうるのである。第二には、ガルバニー腐食とは、貴な金属と接触するばかりでは起こらない場合もあり得るという点である。もし、溶存酸素など腐食のカソード反応を受け持つ一般の酸化剤がほとんど存在していない場合には、貴な金属 N の外部カソード電流 I_{X}^{N} 、すなわち、注目金属 B のガルバニー腐食促進分 I_{X}^{B} は極めて小さくなりうる。要するに、金属 N 表面での局部カソード反応が起こり得ない場合には、金属 B の溶解反応は全く促進されないのである。以上、少なくとも二点に関し、ガルバニー腐食系を十分に検討したうえで、異種金属接触の効果を判断すべきであろう。

以上、一般のガルバニー腐食作用すなわち、異種金属接触腐食を、二つの均一腐食系の単なる総和として取り扱ってきた。通常この仮定はほぼ現実の腐食環境で成り立つ例が多いといえる。すなわち、注目金属 B の電位に対する溶解反応電流密度依存性は、貴な金属 N の接触により余り変化しないものとみなしうるのである。

これに対して、以下で取り上げる通気差腐食の場合には、腐食進行とともに腐食環境および表面状態の大幅な変化を伴う場合が多いので、単独系の経時変化を考慮するなど、より複雑な配慮が必要であろう。

7.2 通気差腐食の場合

通気差腐食とは、腐食環境側の溶存酸素濃度の不均一さに基因して、酸素欠乏部で起こる腐食促進現象といえよう。したがって、より広い意味でいわゆるイオン濃度差電池作用を含め、むしろその原因をイオン濃度差電池

のモデルから説明する試みがなされて来た。この場合にも、細部での明確さに欠け、多少の混同が懸念されるので、不適当な説明と対比させながら、解説してみる。

前述の例で取り扱ったように、均一腐食系の総和として通気差腐食を理解しようとするれば、まず、海水中など中性溶液中に浸漬された軟鋼の場合から出発するのが最良と思われる。今、軟鋼試片 A は、通気された (Aerated) 海水中に浸漬され、軟鋼試片 D は、脱気された (De-aerated) 海水中に浸漬されているものとする。これら試片各々の自然腐食状態は、図 10 に示すように、試片 D のそれらに比べ、試片 A の自然腐食電位 $E_{\text{corr}}^{\text{A}}$ はより貴な値を採り、腐食電流 $I_{\text{corr}}^{\text{A}}$ はより大きな値になっている。ここで、通気脱気の環境条件をそのまま保持して、試片 A と試片 D とを電氣的に接触させたとする。前述のガルバニー腐食の場合 (図 9) と同様に、試片 A の外部カソード電流 I_{X}^{A} と試片 D の外部アノード電流 I_{X}^{D} とが相等しくなる条件のもとで、両者接触後の自然腐食電位 $E_{\text{corr}}^{\text{D-A}}$ が定まる。それに伴い、試片 D の腐食電流は $I_{\text{corr}}^{\text{D}}$ から $I_{\text{corr}}^{\text{D-A}}$ にまで大きくなり、試片 A のそれは逆に $I_{\text{corr}}^{\text{A}}$ から $I_{\text{corr}}^{\text{A-D}}$ にまで減少する。ここで、図 10 から明らかなように、最終的な両者の腐食電流、 $I_{\text{corr}}^{\text{D-A}}$ と $I_{\text{corr}}^{\text{A-D}}$ とは相等しくなるので、接触後のそれは通常の均一腐食系と区別し得ないことになる。いうまでもなく、現実の通気差腐食系は上述のような均一腐食ではあり得ない。ガルバニー腐食に関しては一応矛盾なく説明出来た上述同様の推論の中で、通気差腐食に適用し得ない点はどこにあるのか？ なにを見落していたのか？ これらを見出すことが通気差腐食現象の理解に最も重要なのである。

図 10 に示す前記の取り扱いのうちで配慮の足りなかった第一の点は、溶存酸素の還元反応進行の際生成する水酸イオンの役割であろう。酸素還元に伴い、一定の水酸イオン生成量に対する金属表面近傍の pH 変化量は、溶液の容積、流動拡散などイオン移動過程ばかりでなく、溶液の種類、緩衝能などイオン平衡の如何で影響される。したがって、定量的な扱いは極めて困難ではあるけれども、通気差腐食が元来限定された領域でのみ進行するという特性上、問題の金属表面全体にわたり同一の pH 条件を前提にすることは少なくとも無理であろう。その第二点としては、鉄溶解反応特性が溶存酸素還元反応の大小によって、すなわち pH の値に関せず変わらないと仮定した点にあらう。いわゆる Pourbaix 線図などによる平衡論的考察からも予測しうるように、通気不良部 (O_2 -Poor) P において、腐食生成物の加水分解が優先し、若干酸性溶液に変化するが、通気良好部 (O_2 -Rich) R において、酸素還元反応が優先的に進行し、逆に塩基性溶液に変化するかのいずれかによって、それぞ

図 10 単純総和系として取り扱った通気差腐食作用の説明 (不適当な例として)

図 11 局部的 pH 変化を考慮した通気差腐食作用の電気化学的説明

れの部分における金属溶解のアノード反応特性は大幅に変わり得るものといえる。すなわち、通気不良部に比べ、pH の大になる通気良好部はより容易に不動態化するものとみなしうる。

図 11 は、上述の 2 点を少なくとも考慮して画いた通気差腐食の模式的分極特性である。通気差腐食進行中の総和系において、仮想的に通気良好部 R と通気不良部 P とを分離し得たものとすれば、前者単独系の自然腐食電位 E_{corr}^R は不動態に移行し、後者単独系のそれ E_{corr}^P は活性態に止まるであろう。この意味で、ある場合の通気差腐食は、結果的に一種の活性態不動態腐食電池 (Active-Passive Corrosion Cell) とみなしうる。図中、太線矢印で示すように、通気良好部の外部カソード電流 $\vec{I}_x^R$

と通気不良部の外部アノード電流 $\vec{I}_x^P$ とが相等しくなる電位 E_{corr}^{P-R} で通気差腐食は進行し、通気良好部での腐食電流 I_{corr}^{R-P} に比して、極めて大きな腐食電流 I_{corr}^{P-R} が比較的面積小なる通気不良部で分担することになる。したがって、通気不良部の腐食電流密度 i_{corr}^{P-R} すなわち、実際の腐食速度は著しく大きな値になりうる。なお、図中鉄溶解反応および酸素還元反応の平衡電位は、その部分の定常的 pH 値を配慮して若干ちがえてある。さらに、これらの分極特性は通気差腐食進行中の定常状態に対応したものであって、比較的小面積で P 部が隔離限定され、R 部表面に予じめ不動態皮膜が存在し、P 部腐食溶液の pH 緩衝能が小さい場合ほど、より迅速により苛酷な定常状態に到るといえる。逆に、前記の諸条件をいづれか欠けさせうるならば、通気差腐食をある程度避け得ることが予想出来る。

8. おわりに

以上、紙面と時間の関係上、不十分ではあるけれども、湿食の電気化学という大きな表題のもとに、入門講座にたたくべく、できるだけやさしく、くどくても正確にをモットーに解説を進めてきた。当初、電気化学になじめない方々のために、電気化学を用いない説明が可能ならばと、種々努力を試みていたが、結局断念せざるを得なかった。それだけ、腐食現象の理解に電気化学的知識の重要さを感じる。また、その廻り道の中で、著者自身が多々不明確な理解をしていたことに気付いたことは、本講をまとめる際、大きく貢献したと思う。特に後半 6, 7 節に記した内容は、中級の方々にも参考にさせていただけるものと考え次第である。なお、参考文献は枚挙にいとまがないので、一切省略した。