腐 食 百 科

保 護 電 位

鈴 木 紹 夫*

保護電位 (Protection Potential) は孔食など局部腐食の電気化学的な分極測定において、正方向に分極するときに観測される孔食電位 (Pitting Potential) に対して、その発生後逆方向に分極したときに溶解電流が実質的に 0 になる電位として Pourbaix ら¹⁾によって定義された。

彼らは塩化物水溶液中で各種不動態金属の動電位アノード分極測定を行った際、電位を最初貴方向へ移動させて孔食電位以上で孔食溶解により電流が急増した後逆方向へ戻したとき、電流-電位曲線が最初の曲線と一致せず、ヒステリシス現象が見られること、この逆向き分極過程で孔食電位よりも卑なところに保護電位が存在し、この電位以下になってはじめて孔食溶解が停止することを主張した。

この保護電位の考え方は 1963 年の Pourbaix の論文発表以降、ほとんど注目されず、その後 5~6 年間はほぼ完全に忘れられていた。またこの間 Pourbaix 自身も積極的にアピールした形跡がない。

一方、筆者らは現場における化学装置の孔食防止の緊急課題に直面し、カソード防食を適用するに当ってその防食電位をどの辺に設定すべきか、答を出すことを要求された。幸か不幸か、当時筆者らのレファレンスに Pourbaix の論文はなく、やむなく人工ピットを作って活性なピットが不活性化する電位 (成長限界電位, Critical Potential for Pit Growth) を求め、これを基準にカソード防食を実施した。これらの一連の経過および結果を 1969 年第 4 回国際金属腐食会議 (アムステルダム) において報告した²⁾が、これが契機になったのかどうか、Pourbaix および彼の共同研究者らによる保護電位に関する一連の大キャンペーン^{3)~6)}が展開され始めた。

Pourbaix らの保護電位の測定は動電位分極測定による非定常のかなりラフな実験によってなされ、しかもその結果の電位値にかなり熱力学的な意味を期待しているため、現実のデータのバラつきを考えてか、保護電位に関するあまり明確な物理化学的説明はなされていない。一方、実用上の要請から保護電位に関する実験的研究は多くの人々により組織的になされ^{7), 8)}、これが孔食などの成長の程度、すなわち幾何学条件および局部アノード液性の変化の程度によって変化すること、しかし、実用上、とくにすきま腐食の実地における腐食減量との相関

性が高く、有用な指標となり得ること⁹⁾などが明らかにされてきた。

保護電位¹⁾、成長限界電位⁹⁾、停止電位⁷⁾などを総称する意味で局部腐食の再不動態化電位⁷⁾という言葉を用い、その物理化学的意味を考えてみる。

まず基本的な前提として孔食、すきま腐食など局部腐食を問題とする以上、腐食がおこるアノード部以外のカソード部は完全な不動態を保持していることを確認する必要がある。すなわち、アノード部といえどもカソード部と同じ液性の腐食媒に戻ってくれば元の不動態にそれだけで戻れるということである。

局部アノード部の液性がカソード部 (沖合) のそれと異なるのは、腐食生成物が沖合に散らばらず局部アノード部に蓄積することによる。すなわち局部アノード部における腐食生成物の増加速度と減少速度のバランスがその活性を維持できるか否かを決定する。前者はアノード溶解そのものと、それに伴う加水分解反応およびアニオンのアノードへの泳動速度など、後者は加水分解の結果生成する水素イオンのカソード還元反応や、蓄積した濃厚塩の拡散速度などから成るであろう。これらの因子の中で明らかな電極反応は金属のアノード溶解と、水素イオンのカソード還元のみで、他は電極反応に伴う物質移動現象に属する。すなわち再不動態化電位はほぼ局部アノード液の pH に相当する水素電極反応と金属の活性態溶解反応が共存しうる電位域に存在する。形態的にはすきま腐食に比べ孔食のそれが貴になるが、これは物質移動が容易な孔食の方が、それに見合うより大速度の溶出イオンの補給を必要とし、さらに生成する H⁺ の還元を抑制を必要とするためである。

電極反応とそれに伴うイオン種の移動は電気化学がカバーすべき最も基本的な問題である。保護電位を電極反応のみより考察し移動論を無視することは正確さを欠き、それ以上に腐食現象の面白さをみすみす見落すことになりかねない。

文 献

- 1) M. Pourbaix, et. al.: *Corr. Sci.*, **3**, 239 (1963).
- 2) Y. Kitamura & T. Suzuki: *Proc. 4th International Congress on Metallic Corrosion*, Sept. 7~14, (1969), Amsterdam, p. 716.
- 3) M. Pourbaix: *Corrosion*, **26**, 431 (1970).
- 4) E. D. Verink, Jr. & M. Pourbaix: *Corrosion*, **27**, 495 (1971).
- 5) M. Pourbaix: *Corr. Sci.*, **12**, 161 (1972).
- 6) B. E. Wilde: *Proc. Evans International Conference on Localized Corrosion*, Dec. 6~10 (1971), Williamsburg, p. 342.
- 7) Y. Hisamatsu et al.: *ibid.*, p. 427.
- 8) T. Suzuki & Y. Kitamura: *Corrosion*, **28**, 1 (1972).
- 9) 岡田, 細井, 土屋: 日本金属学会第 63 回大会講演概要, p. 284 (1968).

* 〒210 川崎市川崎区鈴木町 1-1 味の素株式会社中央研究所