講 義

☆速度論シリーズ (2)

腐食の速度論

増 子 昇*

Kinetics of Corrosion

Noboru MASUKO*

1. 腐食反応における物質収支の速度

代表的な腐食反応として、水と酸素が関与する化学反応によって鉄が酸化消耗し、水和酸化物（さび）になる化学反応を考えてみる。反応式をモル基準で書くと次のようになる。

重量基準の書き表わし方に従うと(1)式は次のようになる。

この式は 112 g の鉄をさびに変えるには 48 g の酸素が必要であるという量の関係を示している。重量基準の式では化学量論係数（分子式の前にある係数）の左辺および右辺におけるそれぞれの和は相等しくなる。

一般の化学反応と腐食反応の相異点の一つは、反応が表面でおこることであり、反応速度は単位表面積当りの反応速度で表わされる。例えばある環境では炭素鋼の腐食速度は $780[\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{y}] (= 0.09[\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}])$ であるといった表わし方をする。

炭素鋼の密度を $7.8[\text{g}/\text{cm}^3]$ とすると、この速度は $0.1[\text{mm}/\text{y}]$ に相当する。さびの主成分をゲータイト (αFeOOH , 密度 $4.3[\text{g}/\text{cm}^3]$) とし、さびの気孔率を 0.2 とすると、みかけ上さびの密度は $3.44[\text{g}/\text{cm}^3]$ となる。780 g の鉄は(2)式から 1240 g のさびに相当するから、反応した鉄が皆その場でさびになれば、生成系からみた反応速度は $0.36[\text{mm}/\text{y}]$ ということになる。

反応式(1)もしくは(2)が通常の化学反応のように分子間反応を意味しているのならば、反応系（左辺）の物質変化量で表わしても生成系（右辺）の物質変化量で表わしても反応速度の表示としては等価である。しかし腐食反応では、(i)鉄の酸化と酸素の還元はそれぞれ異った場所

でおこる場合が多い。(ii)溶解した鉄がすべてその場でさびになるわけではない。(iii)反応式(1)は単に物質収支としてだけ意味があり、化学量論関係も詳細に論ずれば複数個の反応式でないと表せない。(iv)問題になるのは常に金属側の消耗である、などの理由で金属の酸化溶解の速度をもって腐食反応速度とするのが通例である。

ただし全体としては(1)式で表されるような物質収支が成立する領域は必ず存在し、その領域全体でおこる反応を考える限り通常の化学反応と同様に次の三つのレベルに分けて反応を考えることが有用である。

- (a) 第一のレベル：反応に関与する「もの」があること。
- (b) 第二のレベル：反応のおこる駆動力（熱力学的条件）があること。
- (c) 第三のレベル：実際に観測される速度で反応が進行すること。

「酸素がなければ腐食はおこらない」というのは第一のレベルの話であり、「酸素があるから腐食は進行しない」というのは第三のレベルの話である速度論は当然第三のレベルの話しを対象としているが、その前に第一、第二のレベルでの条件を確認しておく必要がある。

2. 均一腐食の速度

自然環境における腐食試験などでは重量変化から求めた平均腐食量と孔食倍率（最深部の侵食深さと平均侵食深さとの比）とを使って結果が記述される。腐食反応の進行のメカニズムとは独立に反応全体としての現象論的な速度式が得られる。このような経験式を使うことで、現在では平均的な腐食速度に関しては広範な環境と材料の組合せに対して予測可能となっている。

暴露年数 t における平均侵食深さ $\bar{y}$ は、湿食の場合でも次のような速度式で整理できる。

$$\bar{y} = A \cdot t^n \quad \dots\dots\dots(3)$$

A , n は定数であるが材料の成分や環境因子によって大きく変化する。 $n = 1$ は保護性のあるさび層が生じない

*東京大学生産技術研究所 (〒106 港区六本木7-22-1)
Institute of Industrial Science, Univ. of Tokyo
7-22-1, Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106

という特殊な状況に対応するが、多くの場合大気暴露条件下での普通鋼に対しては、 $n=0.5$ と放物線則に近い値を示し、耐候性鋼では $n=0.3\sim0.2$ と極めて良い保護性を示す。

積算侵食度から求めた t までの平均侵食率を $\bar{R}(=\bar{y}/t)$ とおき、 t における微分侵食率を $R(=d\bar{y}/dt)$ とおくと(3)式から $R=n\bar{R}$ となる。 n は小数であるから $R<\bar{R}$ である。

普通鋼に対する A の値と環境因子、気象因子との相関関係については種々の提案があるが、陸防研の検討では次のような回帰式がよく合うとされている¹⁾。

$$A[\text{mm/y}]=0.019+0.0041(\text{気温})-0.00034(\text{湿度})-0.00015(\text{降水量})+0.0135(\text{海塩粒子})+0.0228(\text{亜硫酸ガス})\cdots\cdots(4)$$

表1に実測値と、(4)による計算値を示した。

鋼の土壌腐食に関しても(3)の形の式が成立することが報告されている³⁾。平均侵食度 $\bar{y}$ に対しては、 $n=0.5\sim0.6$ であった。最大侵食度 $y_{\max}$ についても(3)と同じ形式の経験式が得られており、この場合には $n=0.37\sim0.58$ であった。

3. 腐食速度を支配する因子

前節にのべた均一腐食の速度に関しては、現在数多くのデータが得られており、寿命予測もある程度可能である。これに対して現実材料を使用する上で問題となるのは不均一腐食と局部腐食である。このような場合を考えるには第1節の(i)～(c)に述べたように全反応式(1)だけでは不十分であり、最低次の三つの単位反応(反応速度論の概念である素反応とは全く異質のものである。)に分割する必要がある。

このように電子(e)やイオン(Fe^{2+} , OH^-)の入った反応式の取扱いには電気化学という学問体系を使うのが最も思考経済上有利である。電気化学を使うことで初めて腐食反応の特徴とする次のような条件下での反応の解析が可能になる。

(i) 金属の表面でおこる酸素の還元反応と金属の溶解反応とを独立の反応として取扱えること。

(ii) 幾何学的に異なった場所で酸素の還元と金属の溶解とがそれぞれ異なった速度で反応する場合を取扱えること。

(iii) しかしある巨視的な領域全体では消費された酸素の総量と金属の損失量とが化学量論的に等しくなること。すなわち、(i), (ii)で一旦独立として取扱った反応を相互に関係づける条件がこのことから導かれる。

ここでは電気化学そのものの説明ではなくて、電気化学の使い方の説明が狙いであるが、以下電気化学の復習をかねてはじめに用語を定義しておく。

○電極電位

被測定電極と照合電極との間を電解質溶液でつないだときに両者の間で測られる電圧をもって電極電位と呼ぶ。(厳密には溶液間の電位差、オーム降下などの補正を必要とする。)

○アノード

金属から溶液に向けて電流が流れる電極。アノード界面では酸化反応がおこる。アノード反応で金属が化学的に消耗することが腐食の原因である。

○カソード

溶液から金属に向けて電流が流れる電極で、界面では還元反応がおこる。前述のマクロ領域にわたるカソード電流の総和は同じ領域全域にわたるアノード電流の総和と等しくなければならない。

○分極

分極という言葉は専門分野によってさまざまな意味で

表1 環境要素と普通鋼腐食速度との相関*

	腐食速度 実測値 mm/y	腐食速度 計算値 mm/y	平均気温 ℃	平均湿度 %	平均降水量 mm	平均海塩 粒子 ppm	平均亜硫酸 ガス mdd
川崎	0.145	0.144	16.3	70	78.2	0.9	3.65
東京	0.105	0.124	16.1	66	94.3	0.3	3.14
潮岬	0.053	0.061	16.5	69	39.0	2.0	0.11
室蘭	0.085	0.092	9.2	63	208.7	2.39	1.77
相模原	0.053	0.053	15.5	70	108.9	0.25	0.22
御前崎	0.042	0.056	16.7	74	132.7	0.4	0.24
高山	0.021	0.021	10.9	79	179.8	0.1	0.30
旭川	0.026	0.019	7.2	78	92.8	0.18	0.28
計算式(4)式の係数			+0.0041	-0.00034	-0.00015	+0.0135	+0.0228

*昭和36.5～37.4の1年間の暴露データに基づく¹⁾

表2 腐食速度表示法の相互換算

溶解反応	i_{corr} $\mu A/cm^2$	$\dot{W}$ $mg/dm^2 \cdot day$	$\dot{W}$ $g/m^2 \cdot hr$	$\dot{Y}$ mm/y
$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$	10	28.5	0.118	0.116
$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$	10	25.0	0.104	0.116
$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$	10	29.3	0.122	0.150
$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$	10	8.05	0.333	0.109

使われる。腐食学では電極電位を変化させる操作を分極という。電極電位を上げることはアノード反応の増加、カソード反応の減少をもたらすのでアノード分極、電極電位を下げることはカソード反応の増加、アノード反応の減少をもたらすのでカソード分極という。

○分極曲線

電極電位と電流密度との関係を示す曲線を分極曲線という。場所によって異なり、経時変化をするが、電気化学的反応性の指標となる。

○腐食電流密度 (i_{corr})

腐食電流密度は腐食速度を単位面積当りのアノード電流で表わしたものである。他に重量損失の速度 ($\dot{W}$)、平均侵食度 ($\dot{Y}$) などの表示法があり相互に関連がある。表2に相互換算の例を示した。

次に腐食反応をモデル的に理解して頂くために図1のような電池を考える。

アノード、カソードを短絡する前の開路状態で電極電位を自然電極電位と呼ぶ。 E_A^*, E_C^* で表わす。アノード及びカソードの面積を S_A, S_C とする。短絡した状態で全電流 I が流れ、アノードは E_A まで、カソードは E_C まで分極する。図1でAとCとは短絡しているから、照合電極間の電圧すなわち溶液内のオーム降下は、両者の電極電位の差に等しくなる。

$$E_C - E_A = V_R \quad (> 0) \quad \dots\dots(8)$$

すなわち短絡状態でも電極電位には溶液内のオーム降下に相当するだけの差が生ずる。マクロな腐食系で生ずる電極電位の場所による差の原因はオーム降下である。

電極電位は電流密度の関数であるから次のように表される。分極抵抗 h は実測値 E, E^*, S, I から求まる量である。

$$E_A = E_A^* + h_A \cdot I / S_A \quad \dots\dots(9)$$

$$E_C = E_C^* - h_C \cdot I / S_C \quad \dots\dots(10)$$

抵抗率 ρ_s の均一な溶液内のオーム降下は電流密度 i に対して $i \rho_s \cdot L$ で与えられる。アノードの電流密度を基準にしてアノードとカソードとの間の代表長さを実測値 V_R をもとにして次のように定義しておく。

$$L = V_R \cdot S_A / I \cdot \rho_s \quad \dots\dots(11)$$

(8)~(11)をまとめると次式を得る。

図1 腐食電池モデル

A アノード, C カソード, R_1, R_2 照合電極
溶液の抵抗率 ρ_s [Ωcm]

$$E_C^* - E_A^* = -\frac{I}{S_A} \cdot \rho_s \left\{ \left(\frac{h_A}{\rho_s} \right) + \frac{S_A}{S_C} \left(\frac{h_C}{\rho_s} \right) + L \right\} \quad \dots\dots(12)$$

このモデルでの腐食電流密度は I/S_A であるが、このアノード電流密度を支配する因子は(12)から見て次のようになる。

第一には開路時の自然電極電位の差 $E_C^* - E_A^*$ である。いわゆる「電位に差があるから腐食する」といったあまり正確でない表現の中で使われる「電位の差」はこの $E_C^* - E_A^*$ であり、腐食している状態(モデルでは短絡されている状態)での電極電位の差 $E_C - E_A$ ではない。 $E_C - E_A$ には差がない方が I/S_A は大となる。

第二には溶液の抵抗率 ρ_s である。 $E_C^* - E_A^*$ の差は同一でも ρ_s 大である方が I/S_A は小となる。

第三には $(h_A/\rho_s), (h_C/\rho_s)$ で、分極パラメーターと呼ばれる量である。 h_A, h_C は [Ωcm^2] の単位を持つ量であり、単位反応としての金属の溶解反応の分極曲線などから求められる。抵抗率 ρ_s は [Ωcm] の単位をもつので (h/ρ) は [cm] という長さの次元をもつ量となる。現実の長さではなく、電気化学反応特性を代表する長さである。

第四には L が問題となる。アノードとカソード間の特性長さと (h/ρ) できまる電気化学的特性長さの比較によって腐食速度 I/S_A を支配する因子がきまる。

第五は、 S_A/S_C である。小さいアノード面積に大きいカソード面積では結果として、 (h_C/ρ_s) を小さくしたことになる。その分だけ I/S_A は増大する。

図1のような単純化されたモデルに従っても第一から第五までのべたようにさまざまな因子が腐食速度に関係する。腐食反応の速度論としてはこれらの因子のうちどれがもっとも支配的かを知ることが第一のステップである。金属のアノード溶解の機構を調べて、 h_A に関する情報を得ることは勿論大切な基礎研究分野の一つとなるが、その前に全体像をつかむことが大切である。

4. 分極曲線とその使い方

前節でのべたように現実の問題となる不均一腐食の速度は、 $E_{C^*}-E_A^*$, ρ_s , h_A , h_C , S_A/S_C , L , という6つの因子の総合評価でまざることを述べた。さらに現実にはこれらの因子の経時変化を考えなければならない。これらを系統立ててのべるには紙数が足りないの以下分極曲線とその使い方に焦点を絞って解説する。

分極曲線の測定は大略次の3つの目的で行われる。第一は腐食原因の推測のためのものの考え方よりどころ、第二は裸で使用するステンレス鋼などを対象とした適材選定、新材料評価の手段、第三は何らかの防食手段を併用することで実用されている材料に対する防食効果の判定手段である。

腐食のように多因子、多変数が関与する系では直接実験的には証明できなくても、種々の傍証から原因を探り出すことが必要となる。科学的な推測を行なうセンスを養い、推測のより所のデータを得るために分極曲線の測定を含めた知識が必要となる。これが第一の場合に相当する。

補助的な防食手段を用いなくて裸で使われる、いわゆる耐食材料（化学装置におけるステンレス鋼、大気中での亜鉛合金、海水中の銅合金など）に対しては与えられた条件下で粒界腐食、すきま腐食、孔食、脱成分腐食などの感受性を調べることが第二の場合である。

第三の場合としては被覆の欠陥の検出、インヒビターの効果の判定、電気防食の基準の設定などに利用される。

第一の場合の例として岡本、佐藤の研究³⁾を紹介する。空気開放硫酸塩溶液中でのニッケルの腐食速度と自然電極電位（腐食電位）の例を図2に示す。腐食電位はpHによらずに一定であるのに腐食速度はpH5で急激

図2 空気開放硫酸塩静止溶液中におけるニッケルの腐食速度と腐食電位（岡本ら³⁾） E_p ：不動電位

な低下がおこり pH 6 以上ではほぼゼロとなる。この急激な低下は不動電位化が起こったためであり、確かに不動電位化電極電位 E_p は pH=5 の近傍で自然電極電位と交差する。しかし、この腐食挙動の差は分極曲線を実測することで一層明瞭になる。

図3はこの実測図であり、pH によってアノード分極曲線 i_a 、カソード分極曲線 i_c が共に大きく変化するが、偶々交点である腐食電位は変化がなかったという事情が理解できる。ただし図3の i_c は直接電流計を読む形で実測することはできない。

分極曲線が腐食の分野で重宝されたことの理由の一つに腐食速度の迅速決定を可能にしたことがある。とくに酸の中での鉄の腐食速度の決定には良い結果が得られた。酸洗インヒビターの選択や作用機構の推定に有用である。

図4は永山の考案した迅速分極法による分極曲線の一例で、交点から求めた腐食速度は実測値とよく一致している。またキノリンの作用がアノード反応の抑制によるものであることが明らかにされている。 i_a は鉄の溶解の反応速度、 i_c は鉄表面での水素の発生反応速度を示している。ただ i_a と i_c との相対位置に注意が必要である。腐食電位をこえてより高い電極電位まで分極すると外部回路で測られる i の中での i_c の寄与が小さくなり、 $i=i_a$ と近似できることを利用している。またカソード側の分極でも同様に腐食電位をこえてより電極電位を低くすると $|i| \approx |i_c|$ となることを利用している。この場合には、 i_a , i_c , 共に電流計で測れるので迅速な腐食速度決定が可能になる。

図3 空気開放の硫酸塩静止溶液中での分極曲線（岡本ら³⁾） i_a ：アノード溶解分極曲線、 i_c ：酸素還元カソード分極曲線

5. 通気差腐食の速度論

腐食現象では多数の因子が動的に関与する。この特徴がもっともよく現われるのが通気差腐食と呼ばれる現象である。pH に対する緩衝性のない水（すなわち自然水など）の中での鉄系材料の腐食のおこり方をみると、酸素の供給が十分な所で腐食がおこらず、酸素の少ない領域で腐食が激しいという一見奇異な現象がおこる。これを通気差腐食もしくは酸素濃淡電池腐食と呼んでいる。近代的な金属の腐食理論はこの通気差腐食に対する U. R. Evans の研究によって確立されたとも云える由緒ある現象である。

表 3 は Schaschl ら⁵⁾ の実験例である。孤立状態では当然ながら酸素のある方が腐食速度大である。しかし短絡させると酸素室におかれた鋼はカソードとなり腐食は止まる。無酸素室におかれた鋼試片はアノードとなり激しく腐食する。しかもこれはほぼ短絡電流値に見合った速度である。彼らは NaCl 濃度、O₂ 濃度を種々変化させているが、短絡電流値を支配するのは主として両室の酸素濃度の差であった。

Skarchelletti⁶⁾ は同様 O₂ 飽和と N₂ 飽和とから成る通気差電池を組んで短絡したのち、高酸素濃度側と低酸素濃度側との鋼の重量変化を求めた。表 4 にその結果を示すが、緩衝液では酸素濃度の高い方が腐食速度大であるという結果を得た。非緩衝の Na₂SO₄ 溶液では Schaschl らの結果と同様、高酸素濃度室の重量減が減少した。

同一の金属が同一の溶液でただ酸素濃度だけが異なる場合に、低酸素濃度側に激しい腐食がおこるという通気差電池の形成に必要な条件は、(1) 溶液が非緩衝性であること、(2) 酸素の濃度差がある程度以上大であること、(3) 金属が不動態化しやすいものであること、の 3 つの条件

図 4 0.5M H₂SO₄ 溶液中の鉄のラピッド法による分極曲線 (永山⁴⁾)

が揃うことが必要である。

外部電流が流れるとカソードの表面には酸素の還元でできたアルカリ(たとえば、うすい食塩水中では NaOH) がたまり pH が上がる。金属は空気中では薄い酸化皮膜で覆われているので水中に浸せきしても裸になるには時間がかかる。皮膜が破壊される前にカソードの役割をもたされた場所では表面に生成する NaOH のために初期酸化膜の破壊がおこれる。

表 3 通気差腐食の実験例 (Schaschl ら⁵⁾)

	アノード室	カソード室
バ ル ク pH	7.0	7.0
NaCl 濃 度	3 %	3 %
溶 存 酸 素 濃 度	0	6.5ppm
孤 立 腐 食 速 度	0.027mm/y	0.65mm/y
短 絡 後 腐 食 速 度	1.16mm/y	0
短 絡 電 流 密 度	0.1mA/cm ²	0.1mA/cm ²
電池作用腐食速度	1.13mm/y	—

表 4 通気差腐食の実験例 (Skarchelletti⁶⁾)

溶 液	高酸素室腐食速度 [g/m ² hr]	低酸素室腐食速度 [g/m ² hr]
0.2N Na ₂ SO ₄	0.0138	0.0766
pH 4 緩 衝 液	0.2140	0.1062
pH 8 緩 衝 液	0.0872	0.0225

図 5—a 孤立状態での腐食速度

図 5—b 短絡状態での腐食速度

通気差腐食がおこるためにはカソード表面の NaOH は動的に保持されなければならないので、もしカソード電流を引受けるに十分なアノード領域が確保できなければやはり酸素濃度の高い場所の方が多く腐食する。

ここでのべたことを分極曲線を使って説明すると図 5 のようになる。図 5—a では孤立状態での腐食速度を示しており、高酸素濃度室の自然電極電位 E_1^* は低酸素室のそれより高く ($E_1^* > E_2^*$)、同時に腐食速度も高酸素室の方が高い ($i_1^* > i_2^*$)。この両者を短絡させると図 5—b に示すようにほぼ同一の電位 $E_1' \approx E_2'$ まで分極すると同時に、低酸素室の試片の i_a が大となる ($i_2' > i_1'$)。通気差腐食がおこるためには動的状況でアノード分極曲線が $(i_a)_1$, $(i_a)_2$ のように分離することが必要である。高 pH 溶液では鉄はとけ始める電極電位は下るが不働態化のピーク電流は低くなり容易に不働態化する。図 3 に示したようにニッケルもこのような挙動をとる。

6. おわりに

腐食は多因子が複雑に絡む現象であるから、その速度論といってもどのレベルでの情報が要求されるかによって取り扱いが異なる。まず全体としての物質収支を定めて、次に均一反応としての「ならされた速度」の現象論

的取扱いを述べた。次に腐食現象にとってもっとも特徴的な異なる場所でおこる単位反応が動的に釣合う状態を理解するにはどうしても電気化学の知識を必要とすることを述べ、分極曲線に関する知識が腐食の理解にいかにか大切かつ有用であるかを述べた。

分極曲線という概念の使い方、考え方に力点をおき、分極曲線の理論 (電極反応速度論) に立入る余裕がなかったが、腐食のような多因子系ではまず全体をバランスよく見渡してパースペクティブをつかむという態度が重要であることを強調したい。

文 献

- 1) 陸上鉄骨構造物防食研究会; 防食技術, **22**, 106 (1973)
- 2) I. A. Denison, M. Romanoff; Corrosion, **9**, 141 (1953)
- 3) 岡本剛, 佐藤教男; 日本金属学会誌, **23**, 725 (1959)
- 4) 永山政一; 第12回腐食防食セミナーテキスト, P. 6 電気化学協会 (1974. 4)
- 5) E. Schaschl, G. A. Marsh; Corrosion, **16**, 461 t (1960) [荒牧訳; 防食技術, **10**, 166 (1961)]
- 6) V. V. Skarchelletti; Corr. Sci., **5**, 303 (1965)

本協会刊行物案内

- 第54回学術講演大会要旨集 (昭和51年)
1冊 1,500円 (発送手数料 300円)
- 第55回学術講演大会要旨集 (昭和52年)
1冊 1,500円 (発送手数料 300円)
- 第56回学術講演大会要旨集 (昭和52年)
1冊 2,000円 (送料込み)
- メッキ技術資料集(3)「合金メッキおよび複合メッキ」
1冊 6,500円 (発送手数料 200円)
- メッキ技術資料集(4)「工業用めっき」
1冊 7,500円 (発送手数料 500円)
- メッキ技術資料集(5)「無公害めっきおよび排処理」
1冊 7,000円 (発送手数料 500円)
- 第10回金属表面技術入門講座テキスト No.1~No.7
(昭和52年10月)
各1冊 1,000円 (発送手数料 1冊に付 200円)
- 第4回サマーセミナーテキスト「アルマイト基礎論文

の再検討及び現場技術へのアプローチ」

1冊 2,000円 (送料含む)

- 表面処理のための色合せ (カラーマッチング) シンポジウム・テキスト (昭和53年4月)

1冊 2,000円 (送料込み)

- アルマイト電解着色への電気めっき技術の応用 シンポジウム・テキスト (昭和53年9月)

1冊 1,000円 (発送手数料 200円)

- メタリック塗膜の測色法 シンポジウム・テキスト (昭和53年10月)

1冊 1,000円 (発送手数料 200円)

<申込方法> 氏名, 送付先及び図書名を明記のうえ, 現金書留にて本協会へ, お申し込み下さい。

<申込先> (社)金属表面技術協会

〒101 東京都千代田区神田岩本町2番地 共同ビル