金属の腐食と防食の理論

UDC
620.193.01
620.197.06

Corrosion and prevention of metals

笛 木 和 雄*
FUEKI Kazuo

1. 湿食と乾食

金属の腐食は湿食 (wet corrosion) と乾食 (dry corrosion) とに大別される。湿食とは、水の存在下で起こる腐食をいい、通常室温で起こる腐食はこの湿食である。これに対し、金属が酸素、ハロゲン、硫黄蒸気、水蒸気などの酸化性ガスと反応して表面に腐食生成物が生成する形式の腐食が乾食で、高温で顕著に進行する。湿食と乾食とは一見非常に異なった現象のようにみえるが、反応の本質においてはきわめて類似している。本稿では乾食については触れず、湿食についてその考え方や取扱い方を中心に解説することにする。

2. 腐食の電気化学機構

亜鉛が酸性水溶液中で水素を発生して溶解する現象

図-1 酸性水溶液中の亜鉛の溶解機構(水素発生型)

また鉄が中性溶液中で赤さびを生ずる現象は次のように説明される。図-2 に示したように、鉄が

のように Fe^{2+} となり、一方溶存酸素がこの電子と結合して

のように OH^- となる。 Fe^{2+} と OH^- との濃度積が $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の溶解度積以上となると、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の沈殿を生

図-2 溶存酸素による鉄の腐食機構(酸素消費型)

じ、さらに溶存酸素による酸化や脱水反応によって

のように変化する。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 Fe_2O_3 は俗に赤さびと総称されている。

以上二つの腐食の例からわかるように、腐食金属上においては(2.1)、(2.3)のような金属の電子放出反応(アノード反応)と、(2.2)、(2.4)のような電子受取反応(カソード反応)との二種類の電極反応が起こっている。腐食系はまたアノード(アノード反応の起こる場所)とカソード(カソード反応の起こる場所)とが短絡された電池とみなすことができる。このような電池は局部電池(local cell)と呼ばれる。局部アノードが表面上の特定個所に固定されている時には孔食が起こり、また全面的に局部アノードができ局限されない場合には全面腐食になる。

3. 腐食の平衡論

腐食反応も、他の化学反応と同じように、平衡論と速度論との両方の立場から考察を行なうことによってよく理解できる。Pourbaix ら¹⁾は pH-電位図と呼ぶ一種の熱力学的状態図を作製し、これを用いて腐食を考察する方法を考案した。この方法は広い視野から腐食反応を見渡すことができるすぐれた方法なので、ここでも pH-電位図による方法を中心として平衡論的な考察法を述べることにする。

昭 41. 1. 7 受理

* 東京大学工学部
東京都文京区本郷 73-1

3.1 酸化力の強さと平衡電位

2. で述べた最初の例で、なぜ亜鉛が電子を失い、水酸イオンが電子を獲得する方向に変化が起こったのであろうか。それは

なる酸化還元系の電子親和力すなわち酸化力が

なる系の酸化力より大きいからである。もし酸化力の大小の順がこの逆であったら、腐食反応は起こり得ない。それゆえ、金属の腐食反応が起こり得るか否かは、(3.1) のような金属と金属イオンの酸化還元系の酸化力と、(3.2) のような酸化剤とその還元体を含む酸化還元系の酸化力とを比較することによって判定できる。

酸化還元系の酸化力は、電気化学的には単極の平衡電位で表わされる。単極とは、酸化体 Ox とそれに共役な還元体 Red とを含む液に適当な電極を挿入して、金属内の電子 e との間に

の電子授受反応を行なわせたものである。この反応が平衡に達した時の、液に対する電極の電位が平衡電位で、それを E とすると

$$E = E^\circ + \frac{RT}{ZFr} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (3.4)$$

で与えられる。ここで a_{Ox} , a_{Red} はそれぞれ酸化体、還元体の活量、 R は気体定数、 T は絶対温度、 Fr は Faraday の定数である。 E° は $a_{\text{Ox}}/a_{\text{Red}}$ が 1 である時の単極の電位で、標準単極電位と呼ばれ、単極に特有の値を持つ。図-3 にいくつかの単極の標準単極電位を示す。単極の平衡電位がプラス（貴という）なものほど、酸化力が強い。

3.2 水素極、酸素極の平衡電位

腐食における最も普通の酸化剤は H^+ と O_2 である。これらの酸化力についてまず調べてみる。(3.1) の単極の平衡電位は

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2Fr} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}} \quad (3.5)$$

と表わされる。 $E^\circ = 0$ を代入し、 25°C の E をボルト単位で表わすと

$$\begin{aligned} E &= 0.0591 \log \frac{a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} \\ &= -0.0591 \text{ pH} + 0.0295 \log P_{\text{H}_2} \end{aligned} \quad (3.6)$$

となる。図-4 ①はこの関係を図示したもので、図中 4, 0, -4 の添字は $\log P_{\text{H}_2}(\text{atm})$ が 4, 0, -4 に対応している。この図から電位が卑になるほど平衡水素圧が高くなることがわかる。このことは電位が卑になるほど H_2

図-3 標準単極電位 (25°C)

図-4 水素極と酸素極の平衡電位

が熱力学的に安定になることを意味している
酸素極の平衡は

で表わされ、平衡電位は

$$E = E^\circ + \frac{RT}{4Fr} \ln P_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^4 \quad (3.8)$$

となる。所要の値を代入すると

$$E = 1.229 - 0.0591 \text{ pH} + 0.0148 \log P_{\text{O}_2} \quad (3.9)$$

となる。図-4 ⑥はこの関係を示す。電位が貴になるほど O_2 が熱力学的に安定になることがわかる。

3.3 金属- H_2O 系の pH-電位図

次に金属- H_2O 系の種々の平衡関係を pH-電位図で表わす方法を、Zn を例として簡単に述べる。

Zn- H_2O 系の化学種としては、Zn, Zn^{2+} , ZnO^{2-} , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ などがあり、これらの間に種々の平衡関係がある。たとえば、Zn と Zn^{2+} との間には

なる酸化還元平衡があり、その平衡条件は Zn/Zn^{2+} 単極の平衡電位で表わされ

$$E = -0.762 + 0.0295 \log a_{\text{Zn}^{2+}} \quad (3.11)$$

となる。これを pH, 電位を両軸とする図の上に表わすと図-5 ①のようになる。図中 0, -2, -4, -6 の各線は

図-5 Zn- H_2O 系の pH-電位図

$\log a_{\text{Zn}^{2+}}$ が 0, -2, -4, -6 に対応する。これからわかるように、 Zn^{2+} の濃度の増加とともに平衡電位は貴な方向に変化する。同様に Zn と $\text{Zn}(\text{OH})_2$ との間および、Zn と ZnO_2^{2-} との間には次のような平衡が成立する。

$$E = -0.438 - 0.0591 \text{ pH} \quad (3.12)$$

$$E = 0.441 - 0.1182 \text{ pH} + \log a_{\text{ZnO}_2^{2-}} \quad (3.13)$$

これらの平衡を図-5 に図示すると、それぞれ②および③のようになる。以上の平衡のほか、 Zn^{2+} と $\text{Zn}(\text{OH})_2$ との間および $\text{Zn}(\text{OH})_2$ と ZnO_2^{2-} との間に沈殿溶解平衡が成立する。すなわち Zn^{2+} と $\text{Zn}(\text{OH})_2$ との間に

の平衡が成り立ち、その条件は溶解度積で示される。その両辺の対数をとって整理すると。

$$\log a_{\text{Zn}^{2+}} = 10.92 - 2 \text{ pH} \quad (3.15)$$

となる。これを図示すると、④のようになる。同様に $\text{Zn}(\text{OH})_2$ と ZnO_2^{2-} との間の平衡は次のようになる。

$$\log a_{\text{ZnO}_2^{2-}} = -29.78 + 2 \text{ pH} \quad (3.16)$$

さて①より貴で④より酸性の領域では Zn^{2+} の平衡濃度が高い。換言すれば、この領域では Zn^{2+} が熱力学的に最も安定である。同様に Zn, ZnO_2^{2-} , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ などの最も安定な領域も定められる。

なお図-5 の③、⑥はそれぞれガス圧力が 1 気圧の時の水素極、酸素極の平衡電位である。

図-5 のような状態図は、金属- H_2O 系の pH-電位図と呼ばれ、無機化学、分析化学、電気化学などの問題を熱力学的に考察する場合にきわめて有用である。これまで約 40 種の金属について、このような状態図が作製されている。

3.4 pH-電位図による腐食の考察

Zn- H_2O 系の pH-電位図をもとにして Zn の腐食を考察してみよう。④および⑥の線がいずれも①、②③よりも電位の貴な方にあるから、(3.1)、(3.7) のカソード反応と、(3.10)、(3.11)、(3.12) のアノード反応の組合せからなる腐食反応の起こる可能性のあることがわかる。実際にどの組合せが優勢に起こるかは速度論の問題で、この状態図だけでははっきりした結論はできない。

Pourbaix らは、平衡イオン濃度が 10^{-6}M 以上の領域では、金属が腐食されると水に可溶性生成物となり、腐食は継続的に進行すると考え、かかる領域を Corrosion

図-6 Zn の腐食領域

図-7 Fe-H₂O 系の pH-電位図 (固体生成物が水酸化物であるとした場合)

図-8 Fe-H₂O 系の pH-電位図 (固体生成物が酸化物であるとした場合)

領域と名付けた。金属は酸化されるが平衡イオン濃度が 10^{-6}M 以下の領域では、生成物は水に不溶な $\text{Zn}(\text{OH})_2$ となり、これが金属の表面をおおってそれ以上の腐食の進行を妨げるとの考えから Passivation 領域と名付けた。金属の安定な領域は、Immunity 領域と呼ばれる。

図-7 は、固体生成物が水酸化物であると考えた場合の Fe-H₂O 系の pH-電位図である。また図-8 は、固体生成物が酸化物であるとした場合の Fe-H₂O 系の pH-電位図である。いずれも平衡式を省くが、興味のある方は文献 1) を参照されたい。亜鉛の場合と同じように、イオンの平衡濃度 10^{-6}M 以上の領域を一応腐食の領域とみなすと、腐食の条件がよくわかる。

4. 腐食の速度論

4.1 単純電極の分極曲線

腐食の速度について論ずる前に、準備として、ただ一種類の電子授受反応の起こっている単純電極の電極反応について二、三の基礎的事項を述べておこう。

平衡にある単極では、共役なる酸化体 Ox と還元体 Red との間に

なる酸化還元反応が起こっているが、酸化方向と還元方向の速度が等しくなっている。この単極に対して対極を設けて通電し、単極の電位を平衡電位を平衡電位よりも貴にすると、酸化方向の速度が増し還元方向の速度が減

図-9 分極の方向と外部電流の方向

って、図-9 b に示したように、電極より溶液に向う外部電流 (アノード電流) が流れる。また、単極の電位をその平衡電位よりも卑にすると、酸化方向の速度が減り還元方向の速度が増して、図-9 c に示したように、溶液より電極に向う外部電流 (カソード電流) が流れる。アノード電流、カソード電流の大きさは平衡電位からのずれ (過電圧または分極と呼ぶ) η によって変化する。電流 i と分極 η との関係を示す曲線を分極曲線という。

分極は一般に反応過程に存在する抵抗に基づいて起こるもので、抵抗の種類によって通常、活性化分極、濃度分極、抵抗分極の三つに分けられる。活性化分極は純電極反応過程に存在する抵抗によるものであり、濃度分極は反応物質の電極面への補給または生成物の電極面からの逸散のおくれに基づくものである。また抵抗分極は、抵抗性の部分が電極面近傍に形成されて生ずるものである。分極曲線の形は分極の種類によって異なるので、測

図-10 分極曲線

定により得られた分極曲線を解析することにより、支配的な分極の種類を知ることができる。次に代表的ないくつかの場合について、分極曲線の形を示そう。

(1) 活性化分極 単極が平衡にある場合に電極面に形成されたポテンシャル障壁が図-11 a) の A のようであったとしよう。これに外部から分極 η を与えると、B のようなポテンシャルの形になる。平衡時の電流密度 (交換電流密度という) を i_0 、分極時における還元電流密度を i_c 、酸化電流密度を i_a とすると、

$$i_a = i_0 \exp\left\{\frac{\alpha ZFr\eta}{RT}\right\} \quad (4.2)$$

$$i_c = i_0 \exp\left\{-\frac{(1-\alpha)ZFr\eta}{RT}\right\} \quad (4.3)$$

となる。ここで α は分極によるポテンシャル変化 $ZFr\eta$ のうち、アノード反応に影響を与える分の割合を示す。観測される外部電流は i_a と i_c の差で、

$$i = i_a - i_c = i_0 \left[\exp\left\{\frac{\alpha ZFr\eta}{RT}\right\} - \exp\left\{-\frac{(1-\alpha)ZFr\eta}{RT}\right\} \right] \quad (4.4)$$

となる。図-11 b) にこの関係を示す。 $|ZFr\eta/RT| \gg 1$ の

図-11 活性化分極

図-12 濃度分極

範囲では、(4.4) の二つの項のうちいずれか一方が省略できるので

$$\eta = a + b \log i \quad (4.5)$$

の形の関係式が得られる。これを Tafel の式という。b はアノード分極の場合 $2.303 RT/\alpha ZFr$ すなわち $0.0591/\alpha Z$ (v), カソード分極の場合 $0.0591/(1-\alpha)Z$ (v) である。

(2) 濃度分極

反応物質 (または生成物質) の溶液内部の濃度を c 、電極-溶液界面における濃度を c_e とすると、濃度分極 η は

$$\eta = \left| \frac{RT}{ZFr} \ln \frac{c_e}{c} \right| \quad (4.6)$$

となる。

i) 補給濃度分極 反応物質の電極面への補給がおくれる場合に生ずる分極である。この場合の反応物質の濃度分布は図-12 a) のようになる。拡散層の厚さを δ 、拡散係数を D とすると、電流 i は

$$i = ZFrD \frac{c - c_e}{\delta} \quad (4.7)$$

となる。 $c_e = 0$ の時の i を i_L とすると

$$i_L = ZFrD \frac{c}{\delta} \quad (4.8)$$

(4.7) と (4.8) より

$$\frac{c_e}{c} = 1 - \frac{i}{i_L} \quad (4.9)$$

(4.6) と (4.9) より

$$\eta = \frac{RT}{ZFr} \ln \frac{i_L}{i_L - i} \quad (4.10)$$

となる。金属イオンが金属として析出する場合について (4.10) の関係をグラフに表わすと図-12 b) のようになる。補給濃度分極の分極曲線の特徴は、 η の十分大きい範囲で電流 i が一定値 i_L になることである。 i_L は限界電流と呼ばれる。 i_L は (4.8) からわかるように、反応物質の濃度 c に比例する。また i_L は拡散層の厚さ δ に逆比例するから、かくはんを行なって δ を小さくすると i_L が増加する。

ii) 逸散濃度分極 生成物質の電極近傍の濃度分布は図-12 c) のようになる。この場合の電流 i は

$$i = ZFrD \frac{c_e - c}{\delta} \quad (4.11)$$

となる。 $c_e = 2c$ の時の電流値を i_L と

すると

$$i_L = ZFrD \frac{c}{\delta} \quad (4.12)$$

(4.11) と (4.12) より

$$\frac{c_e}{c} = \frac{i + i_L}{i_L} \quad (4.13)$$

(4.6) と (4.13) とより

$$\eta = \frac{RT}{ZFr} \ln \frac{i + i_L}{i_L} \quad (4.14)$$

$i \gg i_L$ の領域では (4.14) の関係は Tafel 直線となり, そのこう配は 25°C で $0.0591/Z$ (V) となる。逸散濃度分極の場合にもかくはんによって分極は減少する。

iii) 抵抗分極 抵抗分極の原因としては電極側の因子と溶液側の因子とがある。電極上に抵抗性の高い酸化皮膜ができる場合は前者に属する。皮膜が絶縁体の場合には電流は皮膜の不完全箇所のみを通して流れるから, 皮膜は電極の有効表面積を減少させたと同じ効果を持つ。皮膜が半導体性のものである場合は, 皮膜が n 型であるか p 型であるかにより, また分極の方向により, 特徴ある分極特性を示す。

溶液側の因子としては液抵抗によるオーム的な電圧降下があるが, 一般には小さい。

4.2 腐食金属電極

腐食金属電極は, 金属が電子を失う反応と, 酸化剤が電子を獲得する反応とが同時に生起している複合電極である。金属腐食の場合には, 金属の失う電子数と酸化剤の獲得する電子数とは常に等しいから, 腐食金属の局部

図-13 腐食電位と腐食電流

アノード分極曲線と局部アノード分極曲線を図-13 のように表わし, その交点 P を求めれば腐食電位 E_{corr} と腐食電流 i_{corr} とが求まる。腐食電位は自然電極電位, 混成電位とも呼ばれ, 非平衡な電位である。

5. 腐食研究の実例

腐食の反応機構を解明する最上の手段は, 腐食反応の局部アノード分極曲線と局部カソード分極曲線を求め, これらを解析することである。これまでに分極曲線または近似曲線を求めるいくつかの方法が考案されている。これらを次に説明する。

(1) 自然腐食の状態で測定を行なう方法

自然腐食の状態で測定し得る量は E_{corr} と i_{corr} とである。 E_{corr} は, 腐食金属極と適当な照合電極との間の電位差を, 電位差計で測定することにより求められる。また腐食速度は, 金属試片の重量減少量, 溶出金属量, 発生水素量, 酸素消費量などを化学分析によって測定することにより得られる。さらに局部アノード反応と局部カソード反応の平衡電位を求めると, 図-13 の A, C, P の三点が決定できる。分極曲線が直線であると仮定すると, ごくあい近似的分極曲線が得られる。

局部アノードの分極がきわめて小さい場合には, 図-14 a) にみられるように, i_{corr} はカソード分極の大き

a) カソード支配 b) アノード支配 c) 混合支配

図-14

さによってきまる。このような場合をカソード支配という。逆にカソード分極が小さくて, i_{corr} がアノード分極の大きさによって支配される場合をアノード支配という。また c) にみられるように, 両分極の程度が同じ場合は混合支配という。

E_{corr} と i_{corr} の測定から, 精度のよい局部アノード分極曲線を求める方法が Makrides ら²⁾によって与えられた。彼らは, 種々なる水素イオン濃度を持つ塩酸中での鉄の腐食速度と腐食電位を測定し, i_{corr} と水素イオンの活量の間に比例関係のあること, および液の pH と E_{corr} の間に直線関係のあることを見出し, この二つの関係から, 図-15 に示したような腐食電位—腐食電流の関係を得た。pH によって局部アノード反応が影響を受けないとすれば, 局部カソード分極曲線と局部アノード分極曲線の交点は常に同一の局部アノード分極曲線の上にあるはずであるから, 図-15 の Tafel 線は局部アノード分極曲線に相当する。

図-15 脱気した硫酸中における鉄の自然電極電位と腐食速度の関係²⁾

Makrides らはさらに FeCl_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ などの酸化剤の種々なる濃度について測定を行ない、酸化剤の種類にかかわらず同一の腐食電位-腐食電流の関係の得られることを明らかにし、上の説明の正しいことを立証している。

(2) 外部分極法

i) 化学分析による方法 図-16 a に示したような回路によって、腐食試片の電位を自然電極電位 E_{corr} より貴または卑に分極し、電位 E に対する金属腐食速度 i_a と酸化剤消費速度 i_c を化学分析によって求めると、図-16 b のように分極曲線が求められる。 i_a と i_c の両方を求める代りに、 i_a と i_c のうちいずれか一方と外部電流 i を求めてもよい。 i と i_a, i_c の間には

$$i = i_a - i_c \quad (5.1)$$

の関係があるので、他の電流値が決定されるからである。表-1 は軟鋼片の稀硫酸による腐食に対してこの方法を適用した結果で、(5.1) の結果がよく成り立っていることがわかる。図-17 は表-1 の結果を図に表わしたも

a) 外部分極と与える回路

b) 外部分極を与えた時の外部電流と局所アノード電流、局所カソード電流と外部電流の関係

図-16 外 部 分 極 法

表-1 軟鋼の腐食の外部分極法による測定結果³⁾

外部電流密度 i (mA/cm ²)	電極電位 E (V)	鉄溶解電流 i_a (mA/cm ²)	水素イオン 放電電流 i_c (mA/cm ²)
-0.637	-0.680	0	0.637
-0.425	-0.650	0.002	0.425
-0.220	-0.620	0.125	0.335
0	-0.595	0.311	0.311
+0.425	-0.557	0.728	0.303
+0.850	-0.538	1.156	0.306
+1.70	-0.517	1.975	0.275
+2.12	-0.506	2.130	0.010
+2.55	-0.493	2.600	0.060

0.144 N H_2SO_4 , 25°C, 静止

図-17 軟鋼の稀硫酸への溶解の分極曲線³⁾

ので、自然腐食の状態では局部アノード反応は活性化支配、局部カソード反応は拡散支配であることがわかる。

ii) i_n または i_c の一方を人為的に零とする方法、金は酸素の溶解した KCN 溶液に溶解するが、酸素と KCN

のうちいずれか一方を欠けば溶解は起こらない。Kudryk ら⁴⁾はこのことを利用して、次のようにして局部分極曲線を求めた。まず空気を除いた $\text{KCN} + \text{KAu}(\text{CN})_2 + \text{KOH} + 0.5\% \text{ KCN}$ の溶液中で金極の外部アノード分極曲線を求め、ついで $0.50 \text{ KCl} + \text{KOH}$ の溶液に空気を飽和して外部カソード分極曲線を求め、図-18 のような結果を得た。両分極曲線の交点から得られた値は、自然腐食における i_{corr} , E_{corr} の値とよく一致するから、これらの外部分極曲線は金の腐食の時の局部分極曲線であると考えられる。カソード分

図-18 空気飽和シアナイド溶液における金の腐食⁴⁾

極曲線の限界電流は、酸素分圧の増加や試料の回転速度の増大とともに増大することが補足実験によってわかっている。カソード反応は酸素の金表面への拡散が律速であることで結論できる。またアノード分極曲線の限界電流は KCN の濃度に比例するから、 CN^- の金表面への拡散が律速になっていると考えられる。

iii) 迅速分極法 通常の外部分極法では、一定分極を与えた後電流が定常値に達するまで待つので、測定に時間がかかる。それゆえ測定中に電極の表面状態が変化してしまうおそれがある。岡本ら⁵⁾は、きわめて短時間に測定を完了する方法を考案し、迅速分極法と名付けた。

図-19 に迅速分極法の測定回路を示す。C の抵抗切換

A: 測定槽 (a: 腐食試験片, b: 照合電極, c: 対極)
B: 電源, C: ダイアルスイッチ, D: 方向切換スイッチ, E: ポテンシオメーター, F: 直流増幅器, G: 電磁オシログラフ

図-19 迅速分極法の測定回路⁵⁾

図-20 迅速分極法によって得た分極曲線⁶⁾

スイッチを切り換えることにより ac 間に段階的に一定電流が流れ、その時の ab 間の電位差が G に記録される仕組みになっている。切換スイッチの切換は電気二重層の充電が十分完了し得る時間の範囲内で行なわれる。図-20 は迅速分極法によって得られた結果で、アノード分極もカソード分極も Tafel 直線にのっていることがわかる。両 Tafel 直線延長の交点は、 i_{corr} ; E_{corr} の値とよく一致する。

6. 不 働 態

鉄の試片を稀硫酸に浸してアノード分極すると分極の小さい範囲では、 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$ の溶解反応が順調に起こり、電位の上昇につれて電流も増大する。しかしある電位を越えると、電流は激減してほとんど溶解が停止したようになる。溶解速度の大なる状態を活性態、溶解速度が著しく低下した状態を不働態という。不働化現象を示す金属としては、鉄以外にニッケル、クロム、チタン、パラジウム、金などの純金属や、鉄-クロム、ステンレスなどの合金などがある。

不働態化現象は、アノード分極を行なわなくても、クロム酸塩や硝酸のような酸化剤の存在下においても起こる。アノード分極によって起こる不働態を電気化学的不働態、酸化剤の存在によって起こる不働態を化学的不働態という。

不働態化する金属の正しい分極曲線は従来の分極測定法では求められなかったが、電子管式定電位装置を用いて求めることができるようになった。図-21 は $1\text{N-H}_2\text{SO}_4$ 中の鉄の分極曲線で、活性態から不働態に移ると電流値が $10^4 \sim 10^5$ 分の 1 に激減するのがわかる。不働態の原因は、約 100Å 程度の厚さのきわめて薄い抵抗性の酸化皮膜が金属上に生成するため、不働態領域の電

図-21 鉄の不動態化曲線

図-22 Flade 電位の pH 依存

流 i_K はこの皮膜の溶解電流に相当すると考えられている。

活性態と不動態の境の電位 E_F は Flade 電位と呼ばれており、図-22 に示したように一般に

$$E_F = E^\circ - 0.058 \text{ pH} \quad (6.1)$$

なる pH 依存を持っている。この pH 依存に対する説明の一つは、金属 Me と不動態酸化物 MeO_n との間に

の平衡が成立し、その平衡電位が E_F であるとするものである。(6.2) の反応の平衡電位の計算値と E_F の実測値を比較すると、ある場合にはよい一致がみられるが他の場合には大きな差があり、必ずしも満足すべき説明で

図-23 化学的不動態の説明

はない。金属側に低級酸化物、溶液側に高級酸化物ができるとし、これらの酸化物間の平衡に関連させて説明しようとする試みもある。

金属をアノード分極によって不動態化させるためには活性態領域の最大電流値 $i_{\max}$ より大なる電流を流して $i_{\max}$ の山を

越えなければならない。この山を越えて不動態領域に入れば、不動態保持に必要な電流 i_K を流すのみでよい。

化学的不動態は電気化学的不動態と一見異なる現象のようにみえるが、基本的には電気化学的不動態と同じように解釈できる。金属のアノード分極曲線が図-23 A のようであったとしよう。共存する酸化剤のカソード分極曲線が c-I のような場合には、金属の電位は $i_c = i_a$ の条件を満たす P なる状態に容易に達することができ、金属は常に不動態に保持される。これに対して酸化剤のカソード分極曲線が c-II のような場合には、活性態にある金属は S なる状態に保持されたままで $i_{\max}$ の山を越えることができない。何らかの手段によって不動態領域の Q なる状態に置かれればその状態が保持できるが、もし一度活性態に戻れば自らの力で再び不動態に戻ることはできない。c-I のような場合が安定な不動態であり、c-II のような場合が不安定な不動態である。

不動態の現象は理論的にもきわめて興味のある問題であるが実用上もまた重要である。すなわち、不動態の電位領域が広く、 $i_{\max}$ の小さい金属材料は、種々の腐食環境において容易に不動態化してほとんど腐食しないはずであるからである。

7. 防食法

防食の見地からすれば、いうまでもなく、使用環境において十分な耐食性を有する金属材料を選ぶことが最も合理的である。しかし経済的その他の利用により、耐食性にやや欠ける金属材料を使用せねばならない場合がある。このような場合には有効な防食手段を講じなければならない。現在用いられている防食法の原理を以下に簡単に述べる。

7-1 環境の処理

湿食には酸化剤、水、場合によっては錯化剤も必要で、これらの成分を一つでも欠く時には湿食は起こらない。たとえば大気中での腐食は、水蒸気が金属表面に凝結して水滴となって起こるのであるから、湿度を常に低く保って水滴の凝結を防止してやれば腐食を防ぐことができる。また液中に存在する微量の物質や微生物が著しく腐食を促進することがある。そのような場合にはこれらを除去する処理を行なうことが望ましい。

7-2 被覆法

金属表面を適当な保護膜でおおって腐食環境と金属との接触を断つ方法である。

(1) 金属被覆法 耐食性のある金属層で被覆する方法で、代表的な例としてはトタン、ブリキなどがある。トタンは鉄を亜鉛で被覆したものであり、ブリキは鉄をスズで被覆したものである。被覆の方法としては電鍍法、はり合せ法、浸セキ法、浸透法、溶射法などがある。

(2) 無機材料被覆法 表面を酸化物その他の無機材料で被覆する方法で、たとえば鉄鋼表面を 200~300°C に加熱して Fe_3O_4 の皮膜をつくる青化法、アルミニウムを陽極酸化した後水蒸気処理して $\text{AlO}(\text{OH})$ の被覆をつくるアルマイト化成、鉄をリン酸塩浴で処理するリン酸被覆、グラスライニングなどの方法がある。

(3) 有機材料被覆法 ゴム、合成樹脂などが被覆に用いられる。

7-3 塗装

金属表面の塗装による防食の機構については、塗膜によって酵素や水が金属面に到達するのが妨げられるためと広く考えられていたが、これらの物質の塗膜透過速度は大きくてこれらの透過が腐食の律速段階になることは考えられない。むしろ塗膜の低い電解質透過性が防食性能に直結しているように思われる。防食を目的とした塗料では、塩基性顔料、可溶性顔料、金属粉顔料などを含んでおり、これらがビヒクルと反応して金属石けんを生じて塗膜の透過性を減少させる。また亜鉛粉末を高濃度を含む塗料では、次に述べる電気防食作用がある。

7-4 電気防食法

(1) カソード防食法 被防食体に対して対極を設けて通電を行ない被防食体の電位をその平衡電位より卑にすると、図-16 b) からわかるように、被防食体の腐食は完全に停止する。このような原理に基づく防食法をカソード防食法という。カソード防食法には外部電源方式と内部電源方式の二つがある。外部電源方式というのは、アノードになる対極にグラファイト、鉛合金、Fe-Si 合金、白金鍍チタンのような材料を用い、別に電源を用

いて通電を行なう方式のものである。これに対して内部電源方式では、対極に亜鉛、マグネシウム、アルミニウム合金など卑な金属を用い、被防食体とアノード材とを連結して電池作用によって通電を行なわす方式である。内部電源方式のアノード材は時間とともに次第に消耗しながら防食作用を営むので、犠牲アノードと呼ばれる。

カソード防食を完全に達成するためには、被防食体の各部の電位が平衡電位以下になる必要がある。そのためにアノードの形状や配置について詳細な検討が必要である。

(2) アノード防食法 ステンレス鋼、チタンのように不働態化しやすい金属では、これをアノード分極してその電位を不働態領域に保持してやると、金属の腐食は事実上ほとんど停止し防食の目的を達成できる。この原理に基づく防食法をアノード防食法といい、最近実用段階に入った。

7-5 腐食インヒビター (corrosion inhibitor)

腐食環境に少量添加すると金属の腐食速度が著しく低下するような物質を腐食抑制剤または腐食インヒビターという。

インヒビターには、金属表面に皮膜を形成して分極を高めるものと、表面に吸着して分極を高めるものがある。皮膜形成を行なうものの一種に、クロム酸、亜硝酸のように、それ自身強い酸化力を有し鉄に対して用いられると表面に不働態皮膜を形成するものがある。この種のインヒビターは passivator とも呼ばれているが、使用量が少なすぎると不働態の形成が不安定となり、かえって腐食を増す危険がある(図-23 の c-II の場合に相当)。皮膜形成型のインヒビターの他の種類に、カゼイソーダ、リン酸塩、炭酸塩、ケイ酸塩のように、それ自身酸化力を有しないが不溶性皮膜を形成したり pH を調節したりする働きをするものがある。この種のインヒビターでは使用量が少なくても、クロム酸のような危険はない。

吸着インヒビターとしては N, O, S の原子を含む極性基を有する有機化合物、すなわち、有機アミン類、キノリン類、チオ尿素などがある。これらは N, O, S の部分が金属表面に吸着して、局部アノードまたは局部カソードの分極を高める働きをする。(図-24)。

腐食環境が大気である場合には気相インヒビター (vapor phase inhibitor, V. P. I.) が用いられる。V. P. I. はたとえば dicyclohexyl ammonium nitrile のように、有機カチオンが亜硝酸、炭酸などのアニオンと結合した形を有し、0.1~1.0 mm Hg 程度の蒸気圧を持っている。したがって蒸気になって金属面に到達して金属面

図-24 硫酸中の鉄の腐食に対するインヒビターの効果⁷⁾

の凝結水膜に溶けこみ、有機イオンと NO_3^{2-} 、 CO_3^{2-} を与えて防食の役割を果たすことができるのである。

8. 結 び

金属腐食に関してこれまであまりなじみのなかった方法を対象に、湿食とその防食法について基礎的な解説を試みた。説明不足の箇所やわかりにくい箇所も多々あると思うが、この小文から、腐食問題の考え方や取り扱い方についての概要をつかんでいただければ筆者の非常な喜びとするところである。なおより専門的な解説に興味のある方は文献 8)~11) を参照されたい。

文 献

- 1) M. J. N. Pourbaix, "Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions" Edward Arnold Co., London (1949); "Atlas d'équilibres électrochimiques" Gauthier-Villars, Paris (1963).

- 2) A. C. Makrides, N. M. Komodromos, N. Hackerman, J. Electrochem. Soc., 102, 363 (1955).
 - 3) 岡本, 久保田, 永山, 電化 22, 8 (1954).
 - 4) Kudryk, Kellog, J. Metals, 541 (1954).
 - 5) 岡本, 佐藤, 永山, 電化, 25, 166 (1957).
 - 6) K. J. Vetter, "Elektrochemische Kinetik", p.605 Springer-Verlag (1961).
 - 7) G. Okamoto, M. Nagayama, J. Kato, T. Baba, Corr. Sci., 2, 21 (1962).
 - 8) 岡本, 永山, 電化, 25, 238 (1957).
 - 9) 前田, "電極の化学", 技報堂 (昭 36).
 - 10) 岡本, 科学, 31, 653(1961), 32 44, 99 (1962).
 - 11) 電気化学協会編, "電気化学便覧", p. 893, 丸善 (昭 39).
- (昭 40.10.6. "防食塗装に関する講演会" 日本化学会にて講演)