(色材, 54 [4] 239-246, 1981)

金属腐食の基礎と概念

日 根 文 男*

1. 水溶液腐食の電気化学¹⁾

たとえば希塩酸の中に鉄片を浸すと水素を発生しながら鉄が溶ける。

ここでは、金属(電子電導体)と電解質溶液(イオン電導体)の界面で2電子の交換を伴いつつ、鉄の酸化と、水素イオンの還元(2つの反応が同時に起こっている。

このように電荷移動を伴う酸化還元反応を電気化学反応または電極反応という。反応(2)は鉄の溶解、すなわち腐食で、反応に伴って酸化数が増加している。このような電極反応を陽極反応、逆に反応(3)のように酸化数の減少する電極反応を陰極反応という。鉄の溶解反応(1)は明らかに2つの電極反応(2)および(3)から成立っているが、系全体として電荷の過不足があてはまらない。

電気化学反応の物質移動量 w は電気量 $I\theta$ に比例する(Faradayの法則)。

$$w = \frac{M}{nF} I\theta \quad (4)$$

ここに I は電流、 θ は時間、 M は分子量、 n は電荷移動数、 F はFaraday定数。従って電極(金属試料)の単位面積当たりの電流の大きさ i (電流密度)は電極反応の速度 v と同意義である。

$$i = \frac{I}{A} = nF \left(\frac{w}{M} \right) \left(\frac{1}{\theta} \right) \left(\frac{1}{A} \right) = nFv \quad (5)$$

ここに A は電極面積、従って i を計測すれば金属の腐食速度がわかる。

(2)、(3)などの電極反応も化学反応の一種であるから、自由エネルギーの変化を伴う。いまGibbsの自由エネルギー変化を ΔG とすれば、

$$\Delta G = -nFE \quad (6)$$

となることが熱力学によって教えられている。ここで F はFaraday定数であるが、式(4)に用いたものとは数値および単位が異なる。

$$F = 96,500 \text{ A} \cdot \text{sec/g-eq.} \quad (\text{式(4)})$$

$$= 23,060 \text{ cal/g-eq} \cdot \text{V} \quad (\text{式(6)})$$

式(6)は ΔG を電気的なエネルギー変化に換算したものと見える。この場合、 E は電位の単位を持つ値で、たとえば反応(2)では Fe と Fe^{2+} とが平衡系を構成する場合の電極(金属)と電解質溶液との電位差を表わす。この E を平衡電位または可逆電位という。電極反応の種類は多く、それらはそれぞれ特有の ΔG 、従って E を持っている。

異なる E を持つ2つの電極反応を電氣的に接触させると、電池が構成され、平衡電位の差

$$\Delta E = E_C - E_A \quad (7)$$

が系全体の反応の駆動力となる。 ΔE を起電力という。ここに添字 C および A は陰極反応および陽極反応を示す。たとえば反応(1)~(3)では Fe/Fe^{2+} の平衡電位は H_2/H^+ のそれより卑であるから、反応の向きは矢印のようになる。

ΔE が大きければ系全体の反応はより速やかに進むであろう。たとえば酸素電極反応

または、

の平衡電位は水素電極反応の平衡電位よりもはるかに貴であるから、酸素を溶存する溶液中での鉄腐食反応の可能性は大きい。

熱力学的には腐食系を構成する2つの電極反応の平衡電位、あるいはその差 ΔE によって腐食進行の可能性を知ることが出来るけれども、電極反応にも反応抵抗があ

昭和 55.12.3 受理

Fundamentals and Concepts of Corrosion of Metals and Alloys

Fumio HINE

* 名古屋工業大学

名古屋市中昭和区御器所町(〒466)

図-1 腐食系の分極曲線模式図

るから、系全体の反応抵抗と駆動力との兼ね合いによって反応速度（腐食速度）がきまる。

いま平衡電位 E_C を持つ電極反応のみに注目する（図-1 参照）。電極反応は一般に酸化方向にも還元方向にも進み得るが、その速度に応じて反応抵抗は大きくなる。すなわち反応の進捗によって電極電位は平衡電位から貴または卑方向に偏倚する。このような現象を分極という。分極電位 E' と電流密度との関係（分極曲線）を図-1 では模擬的に直線で描いたが、反応の種類により複雑な関数となる。たとえば水素電極反応（2）の場合には

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha) F \eta}{RT}\right) \right] \quad (10)$$

ここに i_0 は交換電流密度で反応速度係数に相当する値、 α は透過係数で一般にはほぼ 0.5、また $\eta = E' - E$ で過電圧である。たとえば $-\eta$ が十分大きい場合、式（10）の右辺第 1 項は第 2 項に比べて無視出来るほど小さくなるから

$$-\eta = \frac{RT}{(1-\alpha)F} [\ln(-i) - \ln(i_0)] \quad (11)$$

が得られる。 η および i に負符号の付いているのは陰極反応を意味する。

以上の説明は平衡電位 E_A を持つもう一つの電極反応にも成立つ。ところが腐食系においては既述のように、これら 2 つの電極反応が同一の電位で等価的に進まねばならない。これを図で表わせば、電位は E_M 、また電流密度は $i_A = |i_c|$ となる。すなわち貴な平衡電位を持つ電極反応は陰分極し、逆に卑な平衡電位を持つ電極反応は陽分極する。 E_M を混成電位というが、腐食の分野では腐食電位、また溶液中に金属を浸セキした時に示す値である事から自然電極電位ともいう。また電流密度 i_A

図-2 脱酸素した 1N 塩酸溶液中での鉄の分極曲線

図-3 空気を飽和した 1N 塩酸溶液中での鉄の分極曲線

は腐食速度に相当するので腐食電流密度と呼ぶ。

$i_A(i_{\text{corr}})$ と書く場合もある）を電気化学的に測定すれば腐食速度を計算できるはずであるが、試料を外部回路によって分極した場合の分極曲線は破線のように、 E_M において外部電流密度は 0 となり、直接 i_A は求まらない。しかしながら、陽極反応も陰極反応も式（10）または（11）に従うような系について電位と外部回路で観測される電流との関係を点描すれば、図-2 に例示するような分極曲線が得られ、直線部を E_M まで延長すれば i_{corr} が図式的に求められる。

上記の例はいずれも電気化学反応過程または化学反応過程が遅く、電極反応の速度を律している場合であるが、化学種が電極表面に到達するための物質移動過程が電極反応を律速する場合がある。溶存酸素の陰極還元反応はその典型例であり、このような場合には図-3 に示すように、分極しても電流がほとんど増加しない（Q の付近）。従って i_{corr} は溶存酸素の拡散速度によって決定される。このような電流値を拡散限界電流密度という。固液相対速度を大きくすれば物質移動は促進されるから i_{corr} も大きくなる。

金属を陽分極すれば溶解する事を上に述べた。しかしながら、たとえば NaOH 溶液中で鉄を陽分極すると、

図-4 2 M NaOH (40°C) 中の鉄の陽分極曲線

初めは活性溶解して電流が増大するけれども、ある程度の貴な電位にまで分極すれば電流は激減する。かつては不明であったこの現象も種々の測定技術の進歩によって明白となった。たとえば分極曲線は図-4 に示すように、電流が電位にほとんど依存せずきわめて小さい値となる領域のある事を示し、またこのような領域では不動態被膜と呼ばれるきわめて緻密かつ薄い酸化層が、金属表面上に生成する事が光学的方法によって明らかとなっている。実用金属材料の多くは、水素電極反応や酸素電極反応より卑な平衡電位を示すので、もし図-1~3 によって説明したような事柄のみでは、ほとんど活性溶解を起こす事になるが、不動態化によって腐食は事実上起こらなくなる。この意味で不動態化現象は実用上きわめて重要である。

鉄にクロムを 13% 以上添加した合金は、たとえば硫酸溶液中ですぐれた耐食性を示す。このようにステンレス鋼は不動態化によって耐食性を向上させるべく開発された材料である。けれども、このきわめて薄い酸化被膜を損傷するような物理的あるいは化学的因子があれば下地金属は腐食する。たとえば、わずかの Cl^- の混入によってステンレス鋼の不動態被膜は破損し、これが様々な局部腐食となって現われる。

式 (6) に示す ΔG は反応に関与する化学種 i の活量 a_i の函数である。たとえば反応 (2) の平衡電位 E_F は

$$E_F = E_{Fe}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Fe^{2+}} \quad (12)$$

で表される (Nernst の式)。ここに E_{Fe}^0 は標準可逆電位、溶液の pH が上ると鉄表面の種々の水和酸化物が生成するであろう。たとえば

ここで Fe, H_2O , および Fe_3O_4 の活量は変らないものとすれば、反応 (13) に関する Nernst 式は

図-5 25°C の鉄/水系の Pourbaix 線図

$$E_{Fe/Fe_3O_4} = E_{Fe/Fe_3O_4} - \frac{2.3 RT}{F} (\text{pH}) \quad (14)$$

式 (12) および (14) でわかるように、反応によって平衡電位が溶液の pH に依存する場合とそうでない場合があるが、pH は溶液の特性を示す一つの要因である事に注目した Pourbaix らは種々の金属/溶液系について E vs. pH 線図を描いた²⁾。図-5 は鉄/水系の Pourbaix 線図である。点線 a および b はそれぞれ水素電極反応および酸素電極反応の平衡電位を示す。

この図で、たとえば直線 1, 3, 9 より卑電位域では反応 (2) で示される陽極反応は進まないから鉄は腐食しない。一方、貴電位域では腐食反応の進む可能性はあるけれども、pH の高い領域では酸化被膜が生成して防食し、事実上腐食が抑制されるものと考えられる。このような事から E vs. pH 曲線に囲まれる領域を不活性域、腐食域、および不動態域と区分した。Pourbaix 線図は直観的で有用ではあるが、平衡論に基づいているので、腐食反応の可能性を示唆するが、実際に起こるか否かを示すものではない。

2. 局部腐食の概要¹⁾

前節の説明は主として全面腐食について述べたものである。もし全面腐食のみが起こるのであれば、設計当初からあらかじめ適当な腐食代を見込んでおけば寿命期間中、装置機器を安全に稼動できるが、局部腐食のためにしばしば重大な障害を経験する。局部腐食は多種多様で、なお不明な事も多いが、たとえば Fontana は腐食現象を全面腐食と 7 種の局部腐食とに分類した (表-1)³⁾。これらの幾つかについて概略説明したい。

2.1 粒界腐食

たとえば、オーステナイト系ステンレス鋼を 500~800°C に加熱すれば合金中に含まれる C がクロムカーバ

表-1 金属腐食の八つの様式

均一腐食	uniform corrosion	(全面腐食	general corrosion)
局部腐食	localized corrosion		
(巨視的損傷)			
電池作用腐食	galvanic corrosion		
隙間腐食	crevice corrosion		
(糸状腐食 filiform corrosion を含む)			
孔食	pitting		
選択腐食	selective leaching		
脱亜鉛	dezincification		
黒鉛化腐食	graphitization など		
摩耗腐食	erosion corrosion		
衝撃侵食	impingement attack		
キャビテーション損傷	cavitation damage		
(擦過腐食 fretting corrosion を含む)			
(微視的損傷)			
粒界腐食	intergranular corrosion		
溶接部損傷	weld decay		
(ナイフラインアタック knife-line attack (KLA) を含む)			
応力腐食割れ	stress corrosion cracking (SCC)		
腐食疲労	corrosion fatigue		
水素傷害	hydrogen damage		
水素ふくれ	hydrogen blistering		
(水素脆化 hydrogen embrittlement を含む)			

イド Cr_{23}C_6 を結晶粒界に析出する結果、その周辺の Cr 含量が著しく減少し、正常な合金に比べて耐食性を減ずる。そのため腐食環境に置かれた場合には結晶粒界に沿って内部に腐食が進行する。

溶接部材はこのような熱影響を受けるから材料は鋭敏化し、溶着部両側近傍で著しい粒界腐食（溶接割れ）を起こす。

粒界腐食を防止するにはクロムカーバイドの析出を抑制すればよい。たとえば溶接などの熱影響部については $1,050^\circ\text{C}$ 以上での溶体化熱処理、急冷によって防止できる。材料の面からの改善方法は2つある。1つは合金に含まれるC量を低減する事で、たとえば 304L などの低炭素鋼がこれに相当する。いま一つの方法は、Cr より速やかに安定なカーバイドを生成する元素を添加することによってCrの欠乏を抑制する方法で、321 (Ti 添加) や 347 (Ta+Nb) がこれに当たる。

2.2 応力腐食割れ (SCC)

化学工場における腐食事例の 1/4 が SCC であり、最も問題のある腐食形態である。SCC は材料に引張り応力がかかる事によって結晶組織に歪を生じ、新生面が選択的に腐食される現象である。健全な材料表面には不働

態被膜が存在して、酸素還元反応が円滑に進んで上記の局部活性溶解（陽極反応）の相手反応となる。割れ内部で溶出した金属イオンは水和酸化物となり、その結果、その部分の pH が低下し、また溶液本体中に Cl^- が存在すればそれを呼び込んで増々不働態被膜の再生を妨げる。

応力腐食割れを防ぐ方法として次のような点が考えられる。

- (1) 応力低減
- (2) 材料選択
- (3) 環境処理
- (4) 電気防食

2.3 孔食・隙間腐食

塩化物の溶存する溶液中でステンレス鋼はしばしば孔食を起こす。これは Cl^- が不働態被膜の弱い部分を攻撃し、かつ被膜の修復を妨げる結果、局部的に深い損傷を受けるものである。 Cl^- のような不働態被膜の破壊因子と、溶存酸素の被膜修復因子との競争の結果として孔食発生の成否が決るから、環境条件に敷居値があり、また発生するにしても潜伏期間がある。

金属材料上に腐食生成物や沈殿物が堆積すると、溶存

図-6 糸状腐食の機構

酸素の補給が遅れるから不動態被膜が次第に損傷され、いわゆる堆積物腐食を起こす。これと類似するものとして、金属材料が金属または非金属材料と接し、その間にわずかな間隙のある場合、上述と同様の理由で腐食を起こす。孔食や隙間腐食の防止は材料選定と構造上の改善による。

隙間腐食の類例として塗装された金属材料で起こる糸状腐食 (filiform corrosion) がある。繊維状の腐食が塗膜下で直線的に進行し、繊維状腐食は互いに交叉する事なく、突き当たれば方向を変えて進行する。この機構は大略 図-6 に示すように考えられている。糸状腐食の尖端では $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$ なる陽極反応が進むに従って溶存酸素が消費され、また pH が低下する。他方、後部では酸素の供給が十分であるから両者の間で酸素濃淡電池が形成され、腐食が進行する。溶解した Fe^{2+} は溶存酸素によって Fe^{3+} に酸化され、溶解度の低い第2鉄水和酸化物を沈殿する。このため糸は褐色となるが、それが進展する尖端部だけは Fe^{2+} の淡緑色を呈している。

2.4 ガルバニ電池腐食

異種金属が溶液中で接触する場合、卑金属は単独の場合よりも著しく速やかに腐食される現象をガルバニ電池腐食という。金属材料を溶液中に浸セキすれば、前節で説明したように混成電位を示す。この値は金属材料の種類のみならず、溶液組成や温度などの環境条件に依存するが、通常、いわゆる貴金属は比較的貴の電位を、逆に卑金属は卑の電位を示す。これらが互いに接触すれば、電池を構成し(ガルバニ電池)、卑金属は単独に浸セキされた場合の混成電位よりも更に陽分極され、腐食が促進される。表-2 は海水中での実用金属材料のガルバニ電位例で、上欄にあるものほど、貴電位を示す³⁾。またかつて括ったものの電位はほぼ等しいから、それらの組合せによるガルバニ電池腐食は軽微であると考えられる。しかしながら、たとえば 304 と 316 ステンレス鋼を溶接して使用し、304 に著しい腐食を生じた事例は沢山あ

表-2 海水中での実用金属のガルバニ電位例

(貴)	白	金
	金	
	黒	鉛
	チ	タ
	ン	
	銀	
	[Chlorimet 3 (62 Ni, 18 Cr, 18 Mo)	
	[Hastelloy C (62 Ni, 17 Cr, 15 Mo)	
	[SUS 316, 316 L (18 Cr, 8 Ni, 2 Mo) [不動態]	
	[SUS 304, 304 L (18 Cr, 8 Ni) [不動態]	
	[フェライト系ステンレス鋼(11~30Cr)[不動態]	
	[Inconel [不動態]	
	銀鍍(ろう)	
	Monel (70 Ni, 30 Cu)	
	Cupronickel (60~90 Cu, 41~10 Ni)	
	青銅 (Cu, Sn)	
	銅	
	黄銅 (Cu, Zn)	
	[Chlorimet 2 (66 Ni, 32 Mo, 1 Fe)	
	[Hastelloy B (60 Ni, 30 Mo, 6 Fe, 1 Mn)	
	[Inconel [活性]	
	[ニッケル [活性]	
	す	
	ず	
	鉛	
	鉛すず半田合金	
	[SUS 316 系 [活性]	
	[SUS 304 系 [活性]	
	Ni-Resist (高 Ni 鋳鉄)	
	13 Cr-フェライトステンレス鋼 [活性]	
	[鋳	
	鉄	
	鉄	
	2024アルミニウム合金(4.5Cu, 1.5Mg, 0.6Mn)	
	カドミウム	
	純アルミニウム (1100)	
	亜	
	鉛	
(卑)	マグネシウム, マグネシウム合金	

り、原則として異材の混用は極力避けるべきである。

ガルバニ電池腐食では陽陰両極部の面積比が重要な因子である。陰極部に対して陽極部が小さい場合には、腐食電流が集中するから著しい局部腐食を起こす。またガルバニ電池腐食はマクロな電気化学系であるから、場の形状、寸法、分極の大きさ、溶液系の電導度など電流分布や電位分布に関係する因子が重要である。

ガルバニ電池腐食を防止するには材料選定、構造設計の他、電気防食が有効である。また質のよい絶縁塗装も有効である。

2.5 高温腐食

水の関与する湿食に対し、高温での乾食は酸素や SO_2 などによる金属材料の酸化現象である。

比較的低温の酸化雰囲気の中におかれた金属材料の表面には薄い密着性の酸化被膜が形成され、金属光沢を失って曇りを生ずる（錆 tarnish）。しかし高温では酸化被膜が速やかに成長し、厚くて脆い酸化物層が形成される（酸化 oxidation）。

高温腐食には、酸化、バナジウム侵害、硫化物腐食、窒化、浸炭、ハライド侵害、水素侵害、溶融塩腐食、液体金属腐食など様々な現象が含まれる。

高温腐食の研究においては多くの人達によって被膜厚さ t と時間 θ の関係が測定され

$$t = k\theta \quad (\text{直線則}) \quad (15)$$

$$t = k'\sqrt{\theta} \quad (\text{抛物線則}) \quad (16)$$

などが提案されている。金属表面に形成された酸化被膜が不完全で、多くの割れや細孔が存在して酸化剤が連続的に金属表面に到達すると、被膜厚さは時間と共にほとんど直線的に増大するであろう。これに反して緻密な被膜の場合には酸化剤または金属原子の酸化被膜内の拡散が律速的となり、被膜成長速度は膜厚に逆比例する。

$$\frac{dt}{d\theta} = \frac{k''}{t} \quad (17)$$

この式を積分すれば式 (16) が得られる。

金属酸化物被膜中の金属原子と酸素原子とはしばしば非量論的關係にあって、そのため半導体的電導性を有する。半導体理論が進歩した今日、このような観点からの研究と、その理論に基づいた材料開発、防食管理が多く

試みられるようになった。

現場的に高温腐食が重要となってきた今日、その対策が色々考えられている。たとえば Cr や Mo を含む低合金鋼の開発などがその例であるが、無機質あるいは有機質の耐熱性塗装の研究開発も盛んであり、期待されている。

3. 防食設計・防食管理

プロセス工業で稼動するプラントはエンジニアリング会社で設計、製作、建設され、ユーザーが運転管理する。従ってたとえ設計製作が適正であってもユーザー側が不適切な運転を続ければ腐食事故を起こす。すなわち装置メーカーとユーザーとの協力関係が防食の基本となる。図-7 はプロセスプラントの計画から寿命までの推移と資料管理の位置付けを示すもので、この資料管理の中にはもちろん腐食防食に関する情報を含むものと解釈する。この流れの中で腐食防食に関わりのある段階が幾つかある。

- 設計・建設・試運転の段階
- 定常運転の段階
- 点検・補修の段階
- 寿命

この中、第1の段階が表題の防食設計、定常運転以降が防食管理を相当する。

防食設計は具体的には適正材料の選定、防食構造設計、防食対策設定、および製作管理から成るが、プラントメーカーが完成した装置を運転する訳ではないから、プロセスの内容や設計仕様の詳細についてメーカーとユーザー

図-7 プロセスプラントの計画から寿命までの推移と資料管理の位置付け

ーとの意志疎通がきわめて重要である。環境条件の把握と確認などがその例で、

化学的因子

液相成 主成分

副成分

不純物

pH, または酸・アルカリ濃度

液の酸化還元性

酸化剤, 還元剤の組成と濃度

溶存酸素濃度など

沈殿成分の有無

物理的因子

温度

流速

熱応力 伝熱

局部加熱

機械的応力 残留応力

外部応力

振動, 繰返し応力など

および, これらの変動などが問題となる。

3.1 適材選定

適材選定に際して考慮すべき点は、

耐全面腐食性

耐局部腐食性

加工性

市場性

コストと腐食率の比較

その材料を使う装置機器の重要性

などである。耐全面腐食性については種々の級分けが考えられているが、要は設計者やユーザーの考え方による。たとえば

- (A) 完全耐食性 <2 mpy (0.05 mm/y)
- (B) 使用可 <20 mpy (0.5 mm/y)
- (C) 要注意 20~50 mpy (0.5~1.3 mm/y)
- (D) 使用不可 >50 mpy (1.3 mm/y)

などが一つの目度となるが、高級材料ばかりを用いていわゆる過剰設計にならないように注意しなければならない。一方、きびしい環境条件下で耐食材料の選定が困難な場合、構造設計上、補修や交換の容易な方法を考え、定期的に低級材料を使い捨てていく事も一考に価する。要は cost optimization をはかる事である。

局部腐食は多種多様であり、材料、環境、条件の組合せによって異なる。幸い従来、局部腐食に関する文献資料が数多く発表されているので、それらを収集整理する事が重要かつ有益である。

試験片の耐食性はよかったが溶接部が著しい局部腐食を起こしたなどという例は枚挙に暇がない。一般に高級材料ほど冷間加工や溶接技術がむづかしいので、現場作業員の教育訓練と作業工程管理が重要である。

材料選定には幾つかの手順がある。たとえば、

文献資料などによるふるい分け選定

実験室試験

実地試験

従来の実績

などであるが、下ほど信頼性の高い事はいうまでもない。新プロセス、新材料を用いる場合には危険度が高いので注意深い監視が必要である。

3.2 構造設計

プロセスが決れば装置やフローシートの概略が決るので、それに基づいて防食を考慮した設計と採用する防食法の選定を行なう。構造設計に際しての留意点は

応力集中の排除

隙間部の排除

液停滞部の有無

沈殿, 堆積物の有無

伝熱部の有無

液流れの状況, 特に cavitation impingement の排

除製作, 加工の便

メンテナンスの便

などである。これらは種々の局部腐食発生の危険を予防する事を意図しているが、特に最後の2項が構造設計の要点といえる。上述したように、素材は耐食的であっても加工部位が腐食に弱い事をしばしば経験する。これを軽減するには製作, 加工の容易な構造とする事が大切である。メンテナンスの不要な装置機器はあり得ない。補修保全の容易な構造は運転管理上きわめて望ましい。

3.3 防食法

プラントにおいて採用される防食法は、

防食塗装

電気防食

インヒビターの使用

などである。

塗装は最も広く採用されている防食法で、塗膜により構造物表面が腐食環境に直接触れる機会を避ける事を意図している。最近、重防食塗装が開発され、長年月の使用と、かなりきびしい環境に耐えるものが出来ているが、下地処理の良否が塗装寿命を著しく支配する。

電気化学的防食効果を考えた塗装が2種類ある。一つはジंकクリッチペイントで、亜鉛末が鉄鋼材料を陰極防食する事をねらっている。いま一つは鉛系顔料を含む塗装であり、これは鉛の水素過電圧および酸素過電圧の高い事を応用したものである。ただし、現在用いられているすべての鉛系顔料がこのような目的に沿った電気化学

的特性を具える訳ではない。

電気防食は土中埋設物、海洋構造物、船舶、化学プラント等に広く使用されている。亜鉛、マグネシウム、アルミニウム等、卑金属合金を構造物に電氣的に接続させる事によって構造物を陰分極させ、防食する方法である(犠牲陽極法)。この方法では陽極を定期的に補充交換しなければならないから、不溶性陽極を設けて外部電源から電力を供給し、上記の不便を避けようとする方法がある(外部電源法)。たとえば海中パイプラインに外部電源法を採用する場合、そのままではパイプラインに沿って多数の陽極を設置し、また全電流は厖大な値となって経済的ではない。このような場合、パイプラインに塗装またはライニングを施し、陰極防食を併用する。塗装した構造物を陰極防食する場合、過剰防食電流によって塗装の損傷を来さないように留意しなければならない。

筆者は 46% NaOH (50°C 以上) の貯槽に外部電源法による陰極防食を実施した経験がある。このように化学装置に陰極防食を採用する場合、防食電流によって発生する水素ガスや酸素ガスを安全に排気する対策を考える事が重要である。鉄は純苛性ソーダ溶液中では貴電位領域で不働態化するから、陽極防食法を採用した方が得策と考えられる。陽極防食の特徴は不溶性陽極の選択に苦慮する必要のない事と、防食に必要な電流が陰極防食に比べて著しく小さいことである。しかし安定な不働態化条件が存在する場合に限られる。上記の苛性ソーダ貯槽の場合でも、隔膜法苛性ソーダのようにかなりの量の Cl^- が混在し、不働態被膜を破損する懸念のある場合には採用できない。

インヒビターを使用すれば環境条件を著しく変化させる事なく防食でき、かつ設備費が安いなどの理由から広く採用されている。インヒビターにはこれらの特色がある反面、連続使用の場合にはコスト高となる、使用条件に幾つかの制限がある、場合によっては環境汚染防止策を考えねばならないなどの問題点もある。また種類が多く、かつ内容がメーカーのノウハウに属しているので適正な選定がむづかしいので、メーカーと十分相談する必要がある。

3.4 防食管理

素材メーカーが如何にすぐれた材料を開発し、プラントメーカーが最大限の注意を払って設計製作しても、ユーザーが不適切な運転を行えばプラントは損傷し、場合によっては重大な事故にまで発展する。

ユーザー側における防食管理の項目は、

定常運転時の対策

運転条件の管理

損傷の予知予測 (モニタリング)

運転開始、休止時の対策

マニュアルによる始動と休止時の処置

点検、補修 損傷の記録作製

一般的課題

補修部材の在庫管理

参考資料、事例の収集管理

事故発生時の応急対策立案

装置機器の適正寿命算定

従業員の教育訓練

などである。

4. 総 括

金属腐食に関する解説はすでに多くの人達によって書かれており、今更改めて稿を起こす事もなかったのであるが防錆防食講座の形式を整えるためとの事で、あえて駄弁を弄した。

水溶液腐食は電気化学現象であり、従って腐食系での電気化学的取扱いは今や常識となっている。ただ電気化学という学問自体がきわめてよく整理され、完成した形となっているだけに部外の人達にはなじみにくい面があったり、誤解されて使われていたりする面がないでもない。第1節では金属腐食を考える上で、この辺までは正しく知ってもらえたらと思い、まとめてみた。

本文中にも述べたように、金属腐食の、特に局部腐食の形態や様式は数多いので総てを挙げる事は出来ない。第2節ではこれらの中、特に主要な幾つかを選んでごく簡単に現象と対策について触れた。

腐食ほど実際の優先する工学、技術はない。本来問題なく使用しうるとして製作し、運転している機器装置が腐食損傷を起こし、時には人命にかかわる事故にまで発展するから防食のための工学技術が必要となり、その学問的裏付をするために腐食科学が生れた。従って腐食防食の分野における科学はあくまで黒子の役割を担っている。この科学的知見を実際にどのように活かすかが重要である。第3節では、このような立場から防食のための設計と管理についての私見を列挙してみた。

文 献

- 1) 日根文男：腐食工学の概要，化学同人（1977）
- 2) M. Pourbaix : *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, Oxford, 1966.
- 3) M. G. Fontana : "The Eight Forms of Corrosion," *Process Industries Corrosion-NACE*, Houston, Texas, 1975.