

# 腐食促進試験の歴史と発展(1)

## — 腐食はなぜ起こるか、そしていかにして起こるか —

### 1. はじめに

自然環境における工業材料の劣化現象（ウェザリング）の一種に金属材料の腐食(Corrosion)がある。金属材料の有用性は、その強度、加工性、耐熱性、電気伝導性、経済性と非常に多様である。しかし、実用上の問題点として耐久性と耐食性があげられる。腐食は、金属材料がその周囲の環境との間で生じる物理的・化学的相互作用（主として電気化学的反応）により金属の特性を変化させ、金属が構成する部品並びに製品等に損傷をもたらすことであり、金属材料の耐久性を支配することがある。

本基礎講座では、金属材料並びに表面処理を施した金属材料の腐食特性を評価するために開発された塩水噴霧試験、サイクル試験、ガス腐食試験の歴史と発展について紹介する。その第1回の今回は、腐食の定義から始め、腐食がなぜ起こるかを説明し、さらにウェザリング現象である大気腐食がいかにして起こるかの腐食メカニズムについて述べる。第2回では、大気腐食に影響する個々の要因に関して解説する。

### 2. 腐食とは<sup>1)</sup>

腐食とは、金属材料が環境中の物質と化学反応（主として電気化学的反応）を起こして、環境中に金属イオンを溶出し、表面にその金属の酸化物、水酸化物などを生成、析出させ、変質する現象である。図1に、その過程を例示する<sup>2)</sup>。また場合によっては、表面に腐食孔を形成することもある。

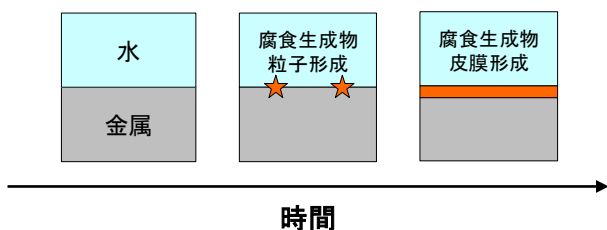


図1 腐食の進行過程

世の中に絶対腐食しない金属材料は存在しない。熱力学の法則では、自由エネルギーが減少する反応は必ず起こるとしている。金属材料が酸素を原因として腐食（酸化）するときの金属の自由エネルギー変化( $\Delta G$ )は、鉄で $-740\text{kJ/mol}$ と負になり、腐食反応が起こる。これは図2の自由エネルギー図に示すように、鉄は酸素と共存すると熱力学的に不安定なので、エネルギーの低い、より安定な酸化物に移ろうとすることを意味する<sup>3)</sup>。金と白金を除いて、一般の金属材料は鉄と同様である。一方金と白金では、その自由エネルギー変化の値は正であり、酸素による腐食反応は起こらない。図3は炭素鋼のライフサイクルを例示する図で、鉄酸化物を含んだ鉄鉱石からの炭素鋼製品製造の過程、そしてその利用、そして環境中での腐食により酸化物、水酸化物に戻るサイクルを示している<sup>4)</sup>。ライフサイクル中の腐食の過程は図2に示したように外部からのエネルギーを必要とせず自発的に進行するが、鉱石から炭素鋼を生産するには外部からの多大なエネルギーを必要とする。

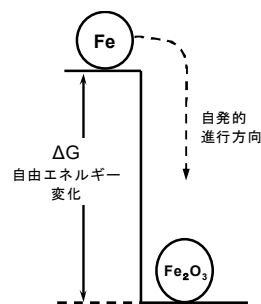


図2 鉄の自由エネルギー変化

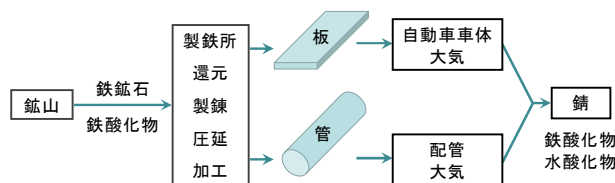


図3 鉄のライフサイクル

ここで、熱力学は腐食速度を議論する学問でなく平衡状態について議論する学問であり、腐食する時期は分からないがいつかは腐食反応が起こることを示すものである。実際、腐食速度を制御して、金と白金以外の金属材料を使用した多くの機器・構造物が製作、使用されている。腐食速度を制御するには、腐食反応の起こり方を仔細に考える必要がある。

一般に大気中では水分がなければ、暴露した炭素鋼の腐食速度は無視できるほど小さい。しかし雨、霧など水分が存在する大気中に炭素鋼を暴露すれば、図4に示すように腐食し錆が発生する。なお水中に炭素鋼を入れれば、同様に腐食し、発錆する。すなわち腐食を起こすには、水の存在が不可欠である。



図4 腐食反応のイメージ

さて水中での炭素鋼の腐食反応はいかにして起こるか。腐食反応は電池内で起こる電気化学的反応と類似している。1791年ガルバーニ(L. Galvani)は、二つの異なる金属棒（鉄と黄銅）をつなぎ合わせ、それぞれの端をカエルの脊髄と神経中枢に触れさせるとカエルの筋肉がけいれんすることから電気エネルギーを発見した。これに刺激を受けたボルタ(A. Volta)は、1800年、図5に示すように銅(Cu)と亜鉛(Zn)をそれぞれ電極にして抵抗の低い導線で接続させ、希硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)の中に入れた。そして電流が流れることを電流計により確認した。これがボルタ電池である。

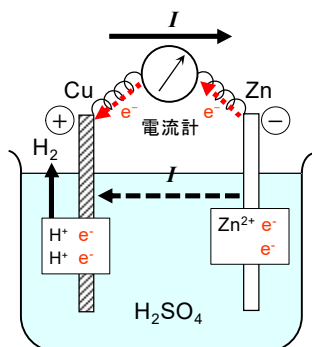


図5 ボルタの電池

銅(Cu)が⊕極(カソードと呼ぶ)で、亜鉛(Zn)が⊖極(アノードと呼ぶ)である。そして希硫酸が電解液、すなわちイオンの移動により電流を流すことができる電解質(この場合、硫酸で硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)と水素イオン(H<sup>+</sup>)を多量に含むイオン伝導体)を溶かした水溶液である。一方、電極と導線は電子(e)の移動により電流を流すことができる電子伝導体である。図6はイオン伝導体と電子伝導体の構成による電流発生条件の形成を示す。このように異種の金属を電気的に接続させ、電解液の中に入れると連続的な電気の流れが得られることになる。このボルタの業績により、電位、電圧の単位としてボルト(V)が使われていることは衆知の通りである。

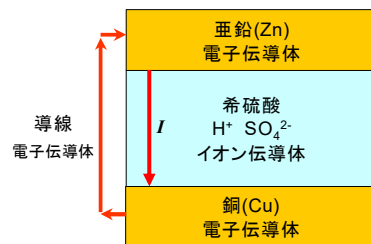


図6 電池回路の構成

現在使用されている乾電池では中心に炭素棒に黄銅の端子をかぶせたカソード、そのまわりに二酸化マンガンを炭素粉とともに塩化アンモニウムと塩化亜鉛の混合水溶液で練り固めた電解液(イオンの移動により電流を流すことができる電解質を溶かした水溶液)を詰め、外側にアノードとなる円筒状の亜鉛板から構成してある。乾電池にリード線を用いて豆電球をつなぐと、電流がカソードから豆電球に流れ点灯する。電流はさらにアノードに達し、電解液を介してカソードに戻る。この電流が流れ出る際に、アノードである亜鉛が溶け、2価のカチオンである亜鉛イオン(Zn<sup>2+</sup>)と電子が2個生成する。これが酸化反応である。一方炭素棒表面では、炭素棒は溶け出さず、電解液中の水素イオンが電子と反応し、水素が発生する還元反応が起こる。この酸化と還元の一対の反応が電気化学的反応であり、これが腐食反応である。乾電池のカソードとアノードの電位差が電池の起電力Eである。起電力Eの電池に抵抗R

のリード線をつないで電流を流すと、流れる電流  $I$  はオームの法則により、(1)式で与えられる。

$$I = E / (R + r) \quad (1)$$

ここで  $r$  は電池自身の抵抗、すなわち内部抵抗である。さてボルタの電池における亜鉛の腐食量は、両極間を流れる電流が大きくなるにつれて増大する。1833年、ファラデー(M. Faraday)は流れる電流と金属の腐食量の間に関係があることを発見した<sup>6)</sup>。これが電流と化学反応が一对一で対応することを示す(2)式のファラデーの電気分解の法則である。

$$\text{金属の腐食量(g)} = k \times \text{電流(A)} \times \text{時間(s)} \quad (2)$$

ここで定数  $k$  は電気化学当量(グラム/アンペア/秒)である。1アンペアの電流が1秒間に運ぶ電気量、すなわち1クーロンの電荷が電極と電解液の界面を移動するとき溶解する電極の金属原子のグラム数である。溶解時の金属イオンの電荷の価数と電気化学当量の積がその金属の原子量に相当する。ボルタの電池において、アノードでは亜鉛が溶け出し、一方カソードでは電極は溶け出さず水素が発生する。電流の方向は、アノードでは、電極から電解液中へ、カソードでは、電解液中から電極に流れる。すなわち、電気化学反応とは、電流と化学反応が対になって起こる現象である。図7と図8に電流と電子の流れ、そして対応する化学反応を例示した。

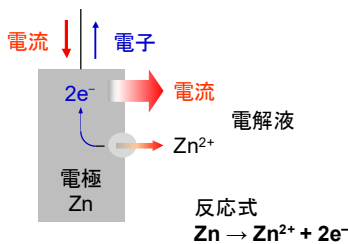


図7 アノード反応 (Zn 電極)

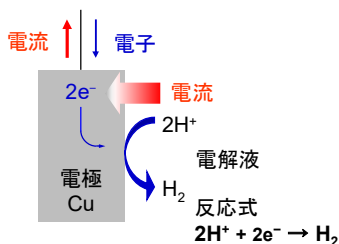


図8 カソード反応 (Cu 電極)

水中での炭素鋼の腐食反応では、水が電解液(水素イオン、水酸化物イオン(OH))と水中に溶解している他のイオンがイオン伝導体となる)の役割を果たす。また電極のカソードとアノードは別に他の金属材料と接触させなくても、単独の炭素鋼表面にできる。これを腐食電池と呼ぶ<sup>6)</sup>。金属材料は均質であると言っても、その表面は100%均質ではなく、結晶格子の乱れや不純物原子の存在によってミクロな不均一が存在し、ある部分には環境中へ溶け出しやすい原子が、またある部分には溶け出しにくい原子がある。溶け出しやすい原子が腐食電池のアノード、一方溶け出しにくい原子がカソードとなる(図9)。この場合、腐食の進行に伴い、ミクロな表面状況が変わり、カソード、アノードの位置も変化する。

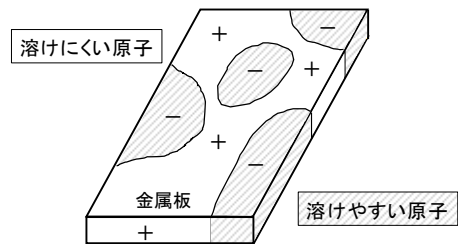


図9 金属表面に構成された腐食電池

ここまで腐食の進行には、水の存在が必須であると説明したが、水だけでは十分ではない。腐食電池を構成しただけでは図7のアノード反応のみが起こるだけで腐食は継続的に進行しない。この腐食電池に電流を流すには図8のカソード反応が同時に起こることが必要である。カソード反応を起こすために水側から供給する必要がある物質が水素イオンと酸素(O<sub>2</sub>)である<sup>7)</sup>。水素イオンは水中に存在し、その濃度はその水のpHにより規定される。また大気中には酸素が存在し、大気と平衡している水中には一定濃度の酸素が溶解する。この状態の酸素を溶存酸素と呼ぶ。溶存酸素濃度は水のpHに依存せず、温度に依存する。室温ではその濃度は通常  $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$  である。図7と図8のアノード反応とカソード反応に示した電流は炭素鋼内では電子の動きによって流れる。また水中では、電流はイオンの

動きによって流れる。すなわち、腐食によりアノード（図9における溶けやすい原子）で生じた2価の正電荷を有する鉄イオン( $\text{Fe}^{2+}$ )が電流を水中に流す。流れ出した電流はカソード（図9における溶けにくい原子）に流れ込み、腐食により同時に生成した電子はカソードで水素イオン（図8）または図10に示す溶存酸素のカソード反応により消費される。

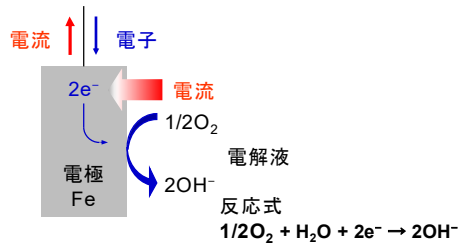


図10 カソード反応（炭素鋼電極）

pHが低い希硫酸のような水溶液では、水素イオンが大量に存在する。例えば、pH2では $10^{-2}$  mol/lになる。この水素イオン濃度は水中の溶存酸素濃度に比べて約40倍近く大きく、カソード反応は図8に示した水素イオンの電子との反応による電子の消費が主体となり、水素ガス( $\text{H}_2$ )を発生する。これが酸による腐食である。この場合、水のpHを中和して上昇させるか、酸に強い金属材料または表面処理を考慮する必要がある。

一方pH7の中性の水中では、水素イオン濃度は $10^{-7}$  mol/lで溶存酸素濃度に比べて圧倒的に低い。したがって水素イオンのカソード反応への寄与は酸素に比べて非常に小さい。この場合、カソード反応は図10に示した溶存酸素と電子との反応による電子の消費が主体となり、水酸化物イオンが生成する。これにより水中で電気的中和が成立して、電流が継続して流れ、腐食が進行することになる。これが水中の溶存酸素による腐食である。水のpHが中性（pH7近辺）である自然環境中での腐食を起こす基本的物質は、水と溶存酸素である。この場合、水と溶存酸素、いずれかが存在しなければ金属は腐食しない。例えば、砂漠では水分が非常に少ないため腐食は小さい。また、水中でも塩分濃度が非常に高い死海では、溶存酸素が余り溶けていないので、砂漠と同様に腐食は小さい。

さて大気腐食は、水中での腐食と同じように大気中に存在する水と酸素の存在下で金属材料表面において電気化学的に発生・進行する。ただし酸性雨の影響が強い場合は水素イオンの影響が強く現れることもある。水中での腐食反応とは異なり、大気中では存在する水の量は少なく、その金属表面への供給が制限されている。大気中での水の供給源は、降雨、霧、結露、そして空気中の湿分が材料表面に吸着する水分である。金属表面に形成する水膜の厚みは、nmオーダーの吸着水から $10\ \mu\text{m}$ くらいの結露水、そして降雨でも $0.1\ \text{mm}$ 程度の厚みにしかならない。そしてこの表面に形成された水膜を電解質として腐食の電気化学反応が起こり、大気腐食が発生・進行する。こうした水膜の形成状況は時間の経過、気象の変化とともに変化する。

雨がやみ、周囲が乾燥すれば水膜は徐々に薄くなり、アノード反応を阻害し、遂には表面が乾燥し腐食の進行も停止する。大気腐食はこのような事象を繰り返して進行していくことが特徴である。したがって表面が濡れている時間の長さが大気腐食にとって重要となる。なお水膜中では酸素の供給は十分あることは言うまでもない。

#### 【参考文献】

- 1) 朝倉祝治, “腐食熱力学”, 石原只雄編, 「最新 腐食解析事例と腐食診断法」, テクノシステム(2008), pp. 5-9. その他腐食の参考書としては、腐食防食協会編, 「金属の腐食・防食 Q&A コロージョン 110 番」, 丸善 (1987). と腐食防食協会編, 「材料環境学入門」, 丸善 (1994). が挙げられる.
- 2) スガウエザリング技術振興財団 腐食研究委員会編, 「グローバル大気腐食データベースの構築 (3. 屋内)」, スガウエザリング技術振興財団 (2018), 2p.
- 3) M. G. Fontana, N. D. Greene, Corrosion Engineering, McGraw-Hill Book Company (1978), 298p.
- 4) 同上, 2p.
- 5) 喜多秀明, 魚崎浩平, 「電気化学の基礎」, 技報堂 (1983), pp. 1-3.
- 6) H. H. ユーリック, R. W. レヴィー著, 松田精吾, 松島巖訳, 「腐食反応とその制御」 (第3版), 産業図書(1989), pp. 6-8.
- 7) 松島巖, 「腐食防食の実務知識」, オーム社(2002), pp.6-9.



## ★プロフィール紹介

### 石川雄一氏 <著者>

(公社)腐食防食学会腐食センター センター長 工博

(公財)スガウエザリング技術振興財団 監事

(公財)スガウエザリング技術振興財団 腐食研究委員会委員

ISO/TC156 (金属及び合金の腐食) /WG4 (大気腐食) 委員

同上

/WG7 (腐食促進試験) 国内副主査



### 須賀茂雄氏 <監修>

スガ試験機(株) 代表取締役社長

(公財)スガウエザリング技術振興財団 理事長

(公財)スガウエザリング技術振興財団 腐食研究委員会委員長

ISO/TC107 (金属及び無機皮膜) /SC7 (腐食試験) 国際幹事

ISO/TC156 (金属及び合金の腐食) /WG7 (腐食促進試験) 国内主査

IEC/TC104 (環境条件、分類及び試験方法) 日本代表

ASTM G01 (金属腐食) 日本代表

他国際標準化活動に参画多数



## 本講座の開設にあたり

今号より新たに「腐食基礎講座」を開設いたします。本講座は、金属腐食の基礎から腐食促進試験の歴史と発展について解説していくものです。執筆は、長年金属腐食のスペシャリストとしてご活躍されている石川雄一氏にお願いし、須賀茂雄が監修を務めます。

本講座をより有意義なものにしていくために、連載中、ご意見や掲載内容についてご要望を編集部までお寄せ頂ければ幸いです。

(編集部 記)