



# 入門講座

鋼の防錆・防食技術-1

## 鋼の水溶液中での腐食 Corrosion of Steels in Aqueous Solution

大塚俊明  
Toshiaki Otsuka

北海道大学 大学院工学研究院  
材料科学部門環境材料科学研究室  
教授

### 1 はじめに

鋼の腐食反応は電気化学反応の一形態であるので、電気化学理論に基づいている。それ故、腐食を止める手法、つまり防食の技術も電気化学理論から説明されている。ここでは、水溶液内の鋼の腐食を電気化学セルモデルから説明する。電気化学セルモデルは2つ以上の酸化還元反応の速度の釣合いで説明できる。一方、平衡電気化学の概念も腐食モデル構築に役に立つ。セルモデルが平衡論と速度論の両方から成り立ち、定量性を重視するものであるが、理解が少し難しくなる。平衡電気化学は、平衡化学熱力学の拡張で、熱力学を理解している読者には定性的であるが理解しやすいであろう。ここでは、腐食の基礎として、水溶液中での酸化還元反応としての鋼の腐食を取り扱う。

### 2 腐食の電池 (Electrochemical cell) モデル

金属の腐食は、電池モデルで説明される。この場合、日本語への訳語の問題で誤解が生じている可能性がある。日本語の電池に対応する言葉には、英語でBattery (電気を取り出せるデバイス) と Electrochemical cell (電子の授受が起きる2つの界面とその間を繋ぐ電解質溶液からなるシステム) があるが、腐食で使う電池は、Electrochemical cellに対応する。日本語として電池モデルというよりは電気化学セルモデルと言った方が適当と考えられる。鉄の腐食反応を例としたFig.1に示すように、電解質溶液に接している金属表面には電子を受け取る箇所 (アノード部) と電子を放出する箇所 (カソード部) が存在する。重要なことは金属ならびに電解質溶液の両者とも必ず電気的中性条件が成立していることである。つまり、アノード部で受け取る電子の数はカソード部から放出される電子の数は常に一致している。電荷の不釣り合

いは、両者の界面 (電気二重層) でのみ起こる可能性があるが、一般の腐食では電気二重層に貯まる電子の数は無視できる。電子移動速度と逆の流れを電流と定義しているため、金属のアノード部から出てくる電流 (アノード部分電流、プラス電流と定義する) はカソード部で金属に入り込む電流 (入り込む電流をカソード部分電流、マイナス電流と定義する) になる。お互いの電流の絶対値は等しい。電子の移動あるいは電流の方向から、アノード部では酸化反応が、カソード部では還元反応が進行する。

マクロ的にはアノード部とカソード部の生成要因により腐食反応は以下のように分けられる。

- (1) 異種金属接触腐食 (ガルバニック腐食)
- (2) 酸素濃淡電池による腐食

異種金属接触腐食では、酸化還元電位の異なる2つの金属の接触により起こる。酸化還元電位の低い金属がアノード部となり、逆に電位の高い金属がカソード部になる。金属腐食はアノード部で起こるので、電位の低い金属が激しく腐食する。酸素濃淡電池による腐食では、水溶液内の溶存酸素の濃度の高低がアノードとカソードを決める。酸素濃度の低い方がカソードとなり、高い方がアノードとなる。鉄鋼板に水滴

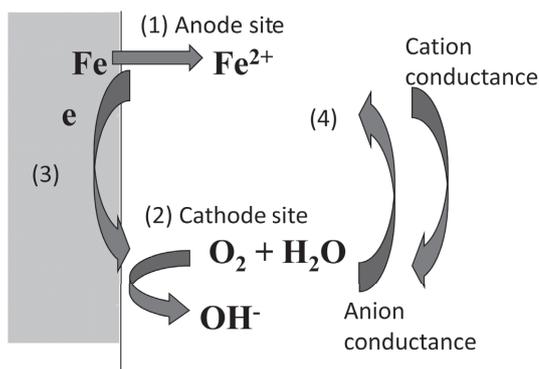


Fig.1 Illustration of electrochemical cell model for the corrosion

を垂らした場合、水滴の外部では酸素の拡散距離が短いため酸素濃度が中心部より高くなり、カソード部として働く。酸素濃度が比較的低い中心部がアノード部になる (Fig.2)。

水溶液中での鉄鋼の腐食で、均一に見える腐食でも、実際には微小なアノード部とカソード部が存在すると考えられている (局部セルモデル)。そのアノード部やカソード部は、ミクロな組成の揺らぎ、ミクロな介在物、粒界などの下地由来の電位の分布、あるいは環境物質の微小な空間的な揺らぎなどで生成していると考えられている。このようなミクロレベルでの種々のゆらぎは、場所は固定させずに、時間とともにアノード部とカソード部の場所が変化していると仮定されている。

Fig.1に示したように、電気化学セルを1周する電気回路が必要であるので、セルモデルが成立するためには、4つの要素が必要である。

- (1) アノード反応 (酸化反応)
  - (2) カソード反応 (還元反応)
  - (3) 固体電極中での電子伝導
  - (4) 溶液中での陽イオンあるいは陰イオンのイオン伝導
- このなかの1つでも欠けると電気化学セルは成立しない。逆に電気化学セルが成立しないようにデザインすることで防食設計が成り立っている。

### 3 混成電位と腐食電位

2つ以上の酸化還元反応の電流の合計が“0”になる点で電位が決まる電極系の電位は混成電位と呼ばれる。腐食系は、典型的な混成電位系であり、金属の酸化反応と環境物質の還元反応の速度で電位が決まる。

仮にアノード部分電流ならびにカソード部分電流だけを測定した場合の、鉄鋼電極の各々の電流の電位による変化の典

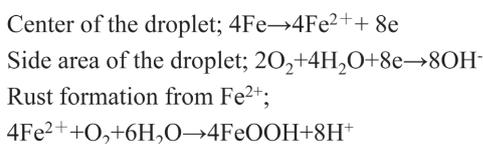
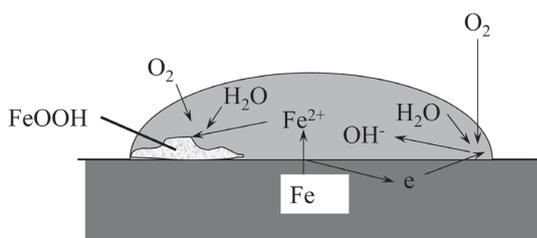
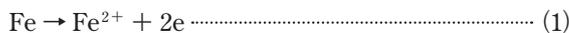
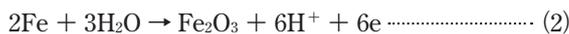


Fig.2 Illustration of macro-cell model on the steel sheet covered by water droplet. In the exact situation, the  $\text{Fe}^{2+}$  dissolved is further oxidized by  $\text{O}_2$  to  $\text{FeOOH}$

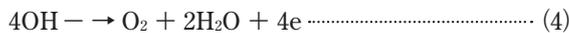
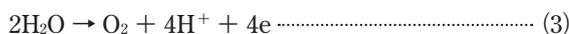
型例を Fig.3に示す。アノード部分電流は、電位が低い方から、活性態、遷移域、不働態域、酸素発生域に分けられる。活性態では、以下の溶解反応が起き、



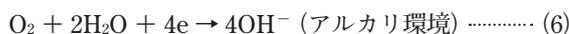
不働態域では、酸化物生成反応が起きる。



高電位域の酸素発生反応では、水のアノード分解で酸素ガスが発生してくる。



カソード部分電流としては、溶存酸素の還元電流、



あるいは、水のカソード分解による水素ガス発生電流が考えられる。

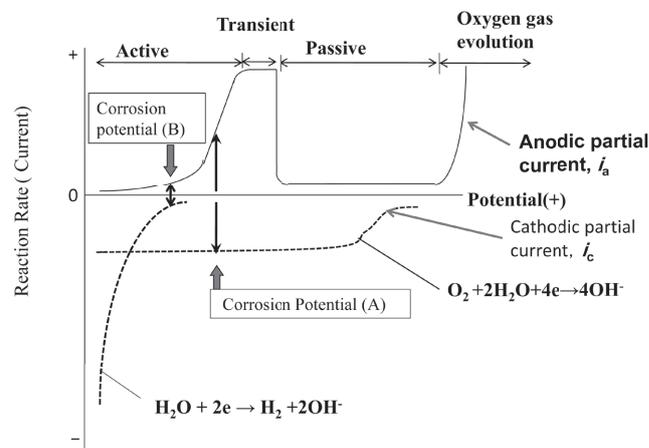


Fig.3 Schematic illustration of potential-current relation of a typical steel electrode

鋼の自然浸漬状態では、相の電荷中性条件の制約でアノード部分電流とカソード部分電流が等しくなる。この条件で決まる電位を腐食電位と定義しており、また腐食電位でのアノード部分電流が腐食電流に対応する。Fig.3のモデル図では、腐食電位 (Corrosion potential (A)) は活性態でのアノード溶解電流と拡散支配下にある酸素還元電流で決まる。また、水溶液から酸素を取り除くと、腐食電位は、アノード活性溶解とカソード水素発生との電流の和が“0”となる電位 (Corrosion potential (B)) に移動する。酸素を取り除くことで、腐食電流はかなり小さくすることができる。

## 4 電気化学平衡と腐食

電気化学反応である酸化還元系の平衡電位から、腐食系の予測はある程度可能である。電気化学反応に参与する化学種は、電荷を帯びているので、その化学種の安定性は、通常の化学ポテンシャルに電気ポテンシャルが関係する、電気化学ポテンシャルから記述される。電荷量  $nF$  ( $C \text{ mol}^{-1}$ ) を持つ化学種  $i$  の電気化学ポテンシャル  $\mu_i^-$  は以下になる。

$$\mu_i^- = \mu_i^0 + RT \ln a_i + nF \phi_A \dots\dots\dots (9)$$

ここで、 $\mu_i^0$  は標準状態の化学ポテンシャル、 $a_i$  は活量、 $\phi_A$  はその化学種  $i$  が存在する相Aの電位である。電気化学反応の平衡は、反応の反応系の電気化学ポテンシャルの総計と生成系のそれが等しいと置くことから導ける。例えば、反応 (1) を考えれば、平衡条件は以下の式となる。

$$\mu_{\text{Fe}^{2+}}^- (\text{soln}) + 2\mu_e^- (\text{metal}) = \mu_{\text{Fe}}^- (\text{metal}) \dots\dots (10)$$

$$\begin{aligned} & [\mu_{\text{Fe}^{2+}}^0 + RT \ln a_{\text{Fe}^{2+}} + 2F \phi_{\text{soln}}] + [2\mu_e^0 - 2F \phi_{\text{metal}}] \\ & = \mu_{\text{Fe}}^0 \\ & \phi_{\text{metal}} - \phi_{\text{soln}} - (\mu_e^0/F) = (1/2F) (\mu_{\text{Fe}^{2+}}^0 + RT \ln a_{\text{Fe}^{2+}} - \mu_{\text{Fe}}^0) \dots\dots\dots (11) \end{aligned}$$

現在の知識では界面電位差を正確に定義できないので、代わりに  $\phi_{\text{metal}}$  と水素電極反応の白金電極の電位  $\phi_{\text{Pt}} (\text{SHE})$  との差で電位は測定されている。

$$\phi_{\text{metal}} - \phi_{\text{Pt}} (\text{SHE}) = - (1/2F) (\mu_{\text{Fe}}^0 - \mu_{\text{Fe}^{2+}}^0) - (RT/2F) \ln (a_{\text{Fe}^{2+}})^{-1} \dots\dots\dots (12)$$

(12) 式はNernstの式に対応する。反応 (1)~(8) に関し、同様な計算を行い、各化学種の標準化学ポテンシャルの熱力学データを代入すると、各反応の電極電位が計算される。な

お、反応 (3) と (4)、(5) と (6)、(7) と (8) は、速度論的には異なるものであるが、平衡電位は等しいものとなる。

上で計算される平衡電位を、水溶液pHの関数として図で記述すると、Pourbaix Diagramとして知られる電位-pH線図が描ける<sup>1)</sup>。Fig.4に純鉄について計算された線図を示す。ここで、溶解種としての鉄イオンの活量を濃度基準で  $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  (M) にしている。  $10^{-6} \text{ M}$  濃度までの溶解は腐食として無視できるレベルであるとの仮定である。正確には酸化/還元各系の平衡電位は腐食電位には対応しない。例えば、純鉄を酸素が溶存していない中性pHの水溶液に浸した場合、混成電位を決める酸化/還元系は  $(\text{Fe}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Fe})$  と  $(2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2)$  の2つが予想される。混成電位である腐食電位は2つの酸化/還元系の平衡電位の間にくることが予想されるが、定量的な値は求められない。電位-pH線図は定性的に使われる。

腐食系にある金属電極の電位を測定すること、ならびに環境のpHを測定することは容易に行うことができる。腐食電位ならびにpHの測定値から、その系の腐食状態を上記の電位-pH線図から予測することは可能である。Fig.3の電位-アノード部分電流関係から、腐食が極めて小さい領域として、2つ予測できる。1つは、活性態より卑な電位領域であり、Fig.4の線図では不動態 (Immunity region) と呼ばれる領域に対応する。また、活性態から遷移域を越えて不動態域 (Passive region) まで電位を貴化させることで腐食速度を小さくすることが可能である。Fig.4の線図では、腐食域にある大気開放下の中性水溶液 (A点) における鉄鋼材を防食するための移動方向を書き加えている。電位を上下させる以外に、環境の溶液pHを上げることで不動態域に状態を移すことも可能である。

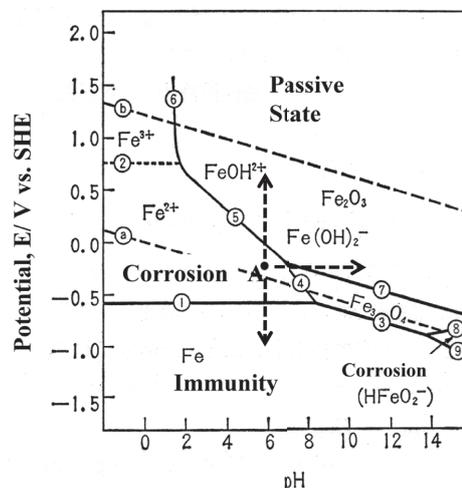


Fig.4 Potential-pH diagram (the Pourbaix diagram) for the corrosion of iron and direction to the corrosion protection

## 5 カソード防食とアノード防食

腐食速度が極めて小さい領域まで金属を状態を移行すると、腐食を抑えることができる。電位の低いImmunity regionでの防食手法は、陰極（カソード）防食と呼ばれる。逆に電位を上げてPassive regionまで持っていく防食手法は陽極（アノード）防食と呼ばれる。カソード防食には、外部から電流を加えて対象金属の電位を下げる方法（外部電源方式）とZn、Al、Mgなどの卑な酸化還元平衡電位を持つ金属を接触させて電位を下げる方法（流電陽極方式）がある。

アノード防食は、電位を上げる以外に、環境の溶液のpHの上げることからも可能である。電位を上げる方法として外部電源方式でも可能であるが、その制御はかなり難しい。加える電流が小さすぎると、腐食系は活性態に移行し、激しい腐食を受ける。また、過剰な電流を加えると電位が上がり過ぎ、溶媒である水の酸素発生型の分解を起こしたり、あるいは過不働態溶解と呼ばれる腐食溶解反応を受ける。アノード防食の概念は、環境内の酸化還元電位を制御して行う方が多い。腐食抑制剤として、例えば、重クロム酸イオンのような強い酸化剤を環境に加えると、環境の高い酸化還元電位により鉄鋼は不働態化を起こす。金属の不働態化が容易に起こる条件としては、活性態—不働態の遷移域の電流ならびに遷移域の電位に依存する。遷移域の電流が小さいほど、また遷移域の電位が卑なほど不働態化への移行が容易になる。鉄鋼材にCrを添加すると、遷移域が卑側に移行するとともに、遷移域の最大電流も減少する（Fig.5）。それ故、ステンレス鋼は溶液内の溶存酸素の酸化作用で不働態化を起こす。

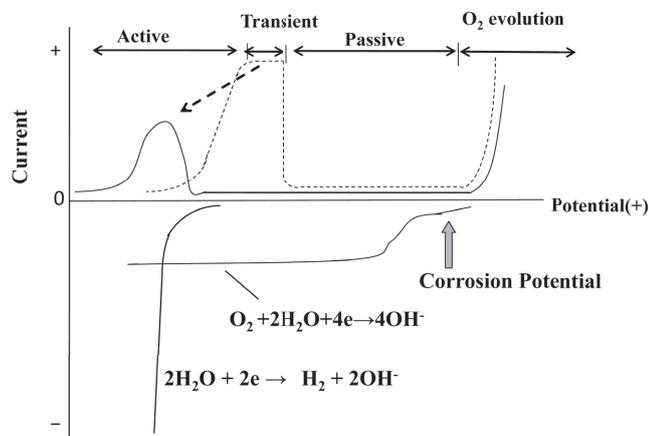
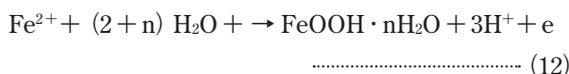
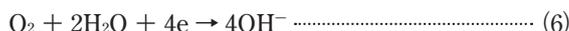


Fig.5 Change of the potential-current relation by the addition of Cr to steel. The transient peak current is decreased and the peak potential is shifted to the negative direction by the addition of Cr into steels

## 6 水溶液中での鋼の腐食速度

大気開放環境にある水溶液環境での純鉄の腐食速度の測定例を溶液pHの関数としてFig.6に示す。大気環境下では、pH3以上の弱酸から中性の水溶液中では鉄表面は茶色のさびで被われている。このさび層は反応(1)で溶出したFe<sup>2+</sup>イオンは、溶存酸素に酸化されFeOOHとして沈殿生成した結果である。ここで、中性pH領域ではFe<sup>2+</sup>は比較的高い溶解度があるのに対し、Fe<sup>3+</sup>の溶解度が非常に低いためにFeOOHの沈殿が起こる。



pH3以上の中性領域では、アノード溶解反応と対になるカソード反応は反応(6)の酸素還元であり、その速度は溶液内の溶存酸素の拡散速度で律速されているので、鉄の腐食速度がその拡散速度で決まると仮定されている。それ故、pH3～10の幅広いpH領域で腐食速度はほぼ一定となる。pH3以下では、アノード溶解反応と対になるカソード反応が水素発生反応が変わる(反応(7))。反応(7)では、その速度は溶液内のプロトン濃度により加速されるため、腐食速度がpHの減少とともに増加する。pH10以上のアルカリ側では鉄のアノード活性溶解電流が小さくなるために酸化剤である溶存酸素の作用で容易に不働態化が起き、腐食速度は大幅に減少する。

## 7 腐食における鉄さび層の役目

Fig.6の腐食速度がほぼ一定である弱酸から弱アルカリ pH

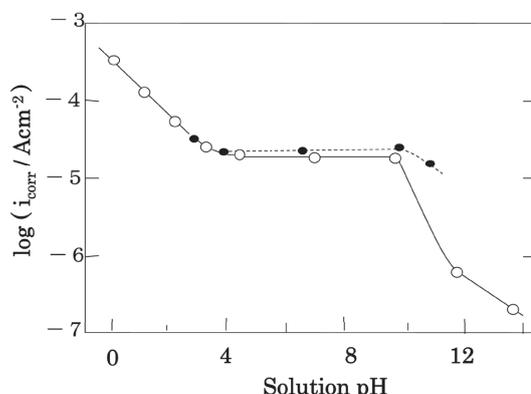
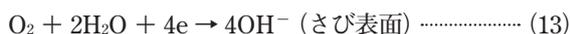
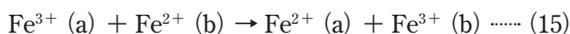


Fig.6 Corrosion rate as a function of solution pH in aqueous solution containing 0.5 M SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ion under air-opened condition. (○) The rate estimated from the polarization resistance<sup>2)</sup> and (●) from the amount of oxygen consumption<sup>3)</sup>

領域 (pH3 ~ 10) では空気開放下にある水溶液中の鉄鋼材は通常、腐食生成物である鉄さびで被われている。腐食速度がpHに依存しないことから、溶液中の溶存酸素の拡散が律速していると考えられている。しかし、鉄さび層がμm単位以上まで成長していても腐食速度が一定であるので、鉄さび層がほとんど拡散障壁としては機能していないこととなる。例えば、鉄からFe<sup>2+</sup>イオンが溶解してさび層内に入り、さび層の外側にあるO<sub>2</sub>により酸化されるプロセスを仮定すると、Fe<sup>2+</sup>イオンの外方拡散とO<sub>2</sub>の内方拡散の組合わせで新たなFeOOHが生成する (Fig.7 (A))。さび層が多くの水を含んでいるとしても、さび層厚さの増加が拡散速度の低下に繋がらないことには疑問が残る。さび層は電子伝導とイオン移動を容易に起こし、拡散障壁として機能しないプロセスが存在することが予想される。Fig.7 (B) は著者が提案する電子伝導とイオン移動の機構である。O<sub>2</sub>の還元はさび層表面で起こり、金属表面では鉄の酸化が起こる。



2つの反応を繋ぐ電子伝導は、Fe<sup>3+</sup>と皮膜内にわずかに含まれるFe<sup>2+</sup>との電子のホッピングで起こる。



サイト (a) と (b) と間で電荷移動はサイト (a) から (b) の電子の移行を導く。

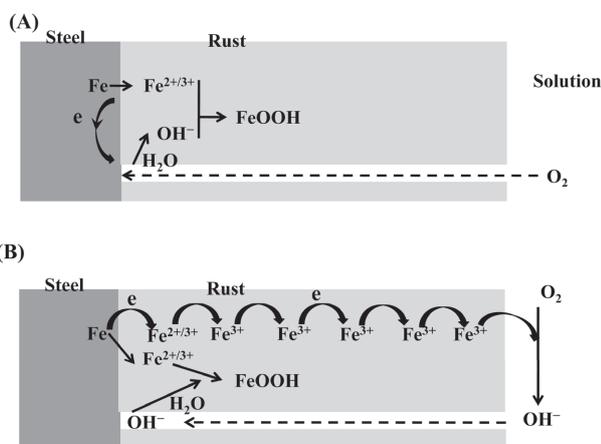
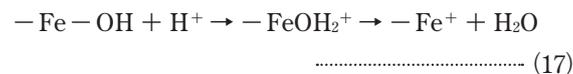


Fig.7 Models for growth of the iron rust layer. (A) The corrosion rate is determined by the diffusion oxygen gas in a channel between the rust grains. (B) The rate is determined by the perm-selective anion flow of OH<sup>-</sup> in a channel between the rust grains with fixed positive charge



ここで、(a) ならびに (b) は固定されたサイトを示す。さらに下地鋼から酸化生成したFe<sup>2+</sup>は、表面でのO<sub>2</sub>の還元でFe<sup>3+</sup>に酸化される。さび層内のこのFe<sup>3+</sup>は、Fig.7 (B) に描くさび粒子間を通して導入されるOH<sup>-</sup>で電荷補償され、新たなFeOOHが生成する。OH<sup>-</sup>の移動は、下記に述べるFeOOH粒子の正固定電荷を帯びた粒子間の隙間を通して行われる。もし、FeOOH粒子の固定電荷が負の場合には、下記に示すイオン選択性に従い、さび層内の水分子の解離で生成するH<sup>+</sup>がさび層内から溶液側に選択イオン透過し、OH<sup>-</sup>イオンが膜内に残り、FeOOHを作る。

さび層内のイオン移動はFeOOH粒子の粒子間の隙間を通して行われるが、粒子間隙間が非常に小さくなると、両側の粒子表面の電位二重層が重なりあい、隙間チャンネルにイオンの選択透過性が出現する。粒子表面の電荷は、酸化物のゼロ電荷点 (point of zero charge, pzc) と環境の水溶液のpHとで決まり、pH < pzcならば、正電荷が粒子表面に現れる。



表面に固定された正電荷は、陽イオンの隙間内の移動を抑制し、さび層は陰イオン選択透過性を示す (Fig.8)。また、pH > pzcならば、負電荷が粒子表面に現れ、さび層は陽イオン選択透過性を示す。



さらに粒子表面に強く吸着するイオンを導入すると、表面電荷を変化させることが可能であり、その結果として酸化物粒子集合体のイオン選択透過性が変化する。NaClを含む水溶液環境中で、酸化物粒子集合体膜が陽イオン選択透過性を示す場合には、Na<sup>+</sup>イオンが優先的に浸透する。攻撃性イオ

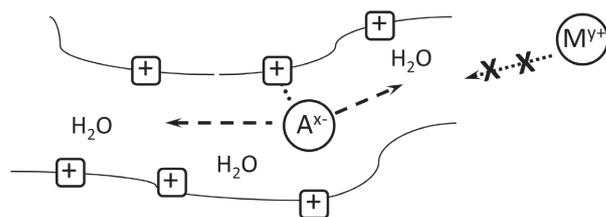


Fig.8 A model of anionic ionic perm-selectivity of the rust layer. The fixed positive charge on the rust particles induces a selective transfer of negatively charged particles (anions)

ンのCl<sup>-</sup>イオンの侵入が妨げられる。Na<sup>+</sup>イオンの侵入で膜内の水溶液のpHは増加するので、さび層内側での下地鋼の腐食速度は減少すると予測される。実際のさびである腐食生成物は各種の環境内分子やイオン、また下地金属の添加元素からの分子などが含まれるので、単純な金属酸化物・水酸化物の性質ではイオン選択透過性は決まらない。しかし、腐食生成物の作用の理解や各種の表面被覆膜の設計などに利用できる。

## 8 低合金鋼ならびにステンレス鋼の腐食

水溶液中で鋼を耐食的に使う状況として、以下の3つが考えられる。

- (1) カソード防食して使う。
- (2) 活性態の状態、生成してくるさび層の耐食性を上げて使う。
- (3) 不働態化状態で使う。

詳細はこれ以降の入門講座「鋼の防錆・防食技術」の各論で示されるが、ここでは注意すべき要点を述べておく。

カソード防食する場合には、過剰な電流付与は鋼内に水素に侵入を引き起こす可能性があり、水素脆化による鋼の強度減少を引き起こす可能性があるため、防食電位の管理が必要となる。

さび層の耐食性を上げるためには、鋼に微小な添加元素を加えて生成するさび層の性状を変化させる、あるいはさび層の性状を変化させうる陰イオンを環境に加える場合がある。リン酸イオンやモリブデン酸イオンなどの多価酸素酸イオンを環境に添加した場合には、さび粒子に吸着して上述のイオン選択透過性を陽イオン選択透過性にする<sup>4)</sup>。例えば、海塩由来のNaClはさび性状を悪くするし、時には下地鋼の局部腐食を誘発するが、陽イオン選択透過性にさびを改質すると、塩化物イオンのさび内への侵入を制限し、ナトリウムイ

オンが主にさび内に入り込む。さび内部の水溶液はアルカリ性を示すようになり、さび相の保護機能を安定に継続できる可能性がある。

不働態化状態で鉄鋼を使う例としてはステンレス鋼を上げることができる。ステンレス鋼は、Cr添加11-12%以上で、酸化剤である溶存酸素により、水溶液中で自発的に不働態化する。塩化物イオンなどの攻撃性陰イオンがない環境では長時間、耐食的に安定に使うことができる。しかし、塩化物イオンが存在する環境では、孔食、隙き間腐食、応力腐食割れ(SCC)などの局部腐食を受けるので、注意が必要である。

## 9 まとめ

腐食理論は平衡電気化学を出発として、平衡からのずれを記述する電気化学速度論から構成されている。通常の電気化学とは異なる点は、常に2つ以上の酸化還元系が関与していることである。ここでは、速度論の定量的取り扱いを行わず、基礎としてかなり定性的に説明した。金属腐食を一般論として完全に電気化学速度論から記述することはかなり難しい。通常は個々の腐食事例に従い定量性が議論される。読者が個々の腐食事例に遭遇した時に、本解説が定量的な考察の導入になることを願っている。

### 参考文献

- 1) M.Pourbaix : Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, (1966) , 307.
- 2) 大塚俊明, 佐藤教男 : 防食技術, 31, (1982) 336.
- 3) G.W.Whitemen, R.P.Russell and V.J.Altieri : Ind. Eng. Chem., 16 (1924) 665.
- 4) 坂下雅雄, 余村吉則, 佐藤教男 : 電気化学, 45 (1977) 165.

(2012年1月14日受付)