

# 鋼の腐食メカニズムと特徴

\*長野 博夫

株式会社 材料・環境研究所

〒658-0082 神戸市東灘区魚崎北町4丁目15-14-405

(\* 工学博士、技術士、腐食防食専門士)

## 1. 緒言

鉄、銅、錫、ニッケル、銀、金などの金属は、紀元前から装飾品や武器として使われてきた。現代においては、金属材料はプラント、産業機械、建物、輸送機器、道路、スポーツ用品などほとんどありとあらゆる物に使用され、われわれ人間の活動にはなくてはならない物になっている。

金属が環境にさらされるとき、環境との化学或いは物理的な反応により損傷する。その現象を腐食と呼ぶ。上述の金属において、鉄は比較的安価で、強度、加工性、実用性にも優れるが、腐食されやすい傾向がある。一方、アルミニウム、銅、錫、ニッケル、銀、金などは、熱力学的に安定な酸化皮膜が金属表面に形成されて、腐食が抑制されやすい。

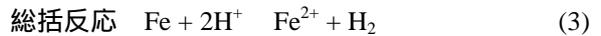
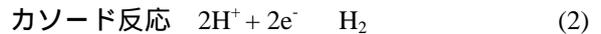
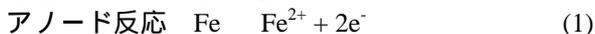
現在、わが国が腐食・防食に投資する費用はGDPの数パーセントであり、巨大な額である。プラントや建造物の長寿命化並びに、リスクマネジメント、PL(製造物責任)、ISO9001やISO14001は腐食と何らかの関わりがある。したがって、機器、プラント、建造物における金属材料の腐食損傷を機構的にの解明及び適正な材料選択を含めての防食設計の確立が今後ますます重要になる。

また、短期間の材料の腐食挙動は実験室的な試験で評価可能であるが、数100年～数1000年間に及ぶ超長期間の腐食量推定のためには、金属文化財の年代推定が重要な情報となる。

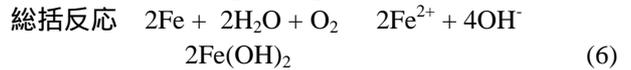
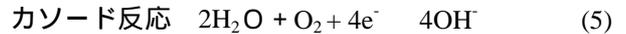
## 2. 金属の腐食

金属の腐食を鉄を例にして説明する。鉄の腐食反応は鉄の表面上に局部電池を形成して進行する。その局部電池はアノード反応が鉄の溶解反応、カソード反応が水素、或いは酸素の還元反応である。

酸性溶液中の腐食反応：



中性溶液中の腐食反応：



$Fe(OH)_2$ は大気中で酸化されて $Fe(OH)_3$ となる。



この $FeOOH$ は所謂さびで、鉄の表面に生成する安定な酸化物である。環境との相互作用により、4種の化合物、すなわち  $-$ 、 $-$ 、 $-$ 、 $-FeOOH$ の形態をとる。

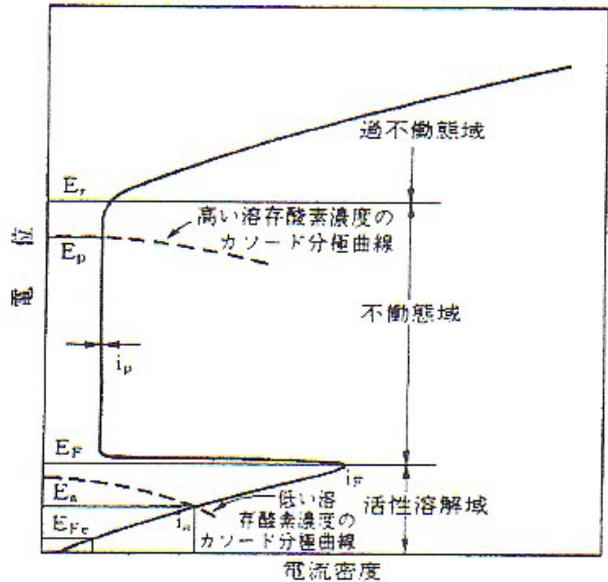


図1 中性溶液における鉄のアノード分極曲線

$E_{Fe}$ ：鉄の標準電極電位

$E_a$ ：活性溶解域での腐食電位  $i_a$ ：腐食電流密度

$E_F$ ：不動態化電位  $i_F$ ：不動態化電流密度

$E_p$ ：不動態域での自然電位

$i_p$ ：不動態保持電流密度  $E_r$ ：過不動態電位

図 1 に示すように、鉄は電位によって活性態、不動態、過不動態の状態の何れかを取る。鉄の表面に FeOOH が生成し、緻密なさび層を形成する場合は、鉄は不動態化し、極めて低い腐食速度を呈する。鉄がこのような不動態化する条件は限られていて、例えば、大気中では鉄表面上の水の厚さが薄い場合で、その腐食速度は 0.01mm/y(年)前後である。しかし、鉄は一般的に静止水中、あるいは流動水中では不動態化せず、腐食速度はそれぞれ 0.1mm/y 前後及び数 mm/y となる。

一方、不動態化しやすいステンレス鋼、アルミニウム、銅、チタニウムなどでは、金属表面の水膜厚さにかかわらず、水中では不動態化するため腐食速度は小さい。

鉄の腐食は環境の影響を受ける。図 2、3 および図 4 に鉄の腐食に及ぼす水溶液の pH，塩化物濃度および温度の影響を示す。

なお、金属の腐食の腐食形態は下記の 8 種類に分類される。

- 1) 全面腐食
- 2) 孔食
- 3) すき間腐食
- 4) 粒界腐食
- 5) 応力腐食割れ
- 6) 電位差腐食 (ガルバニック腐食)
- 7) 流動腐食
- 8) 酸化及び高温腐食

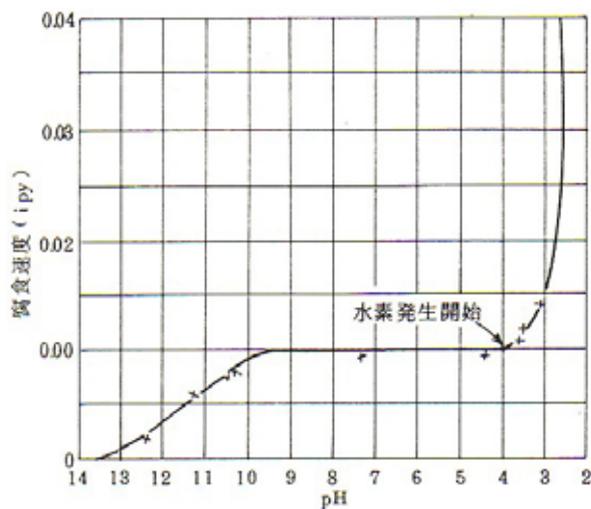


図 2 脱気した室温の水中での鉄の腐食に及ぼす pH の影響

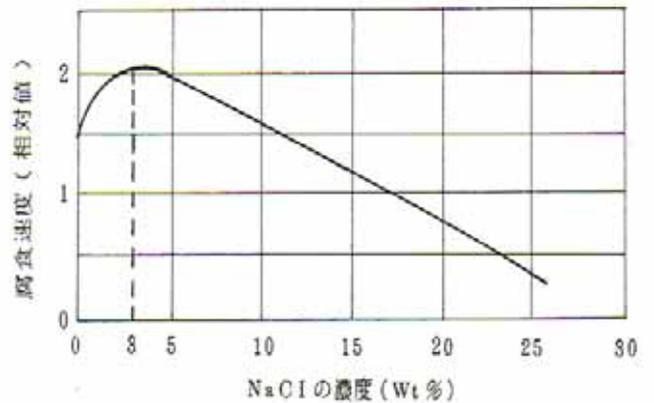


図 3 室温の食塩水による鉄の腐食に及ぼす食塩濃度の影響

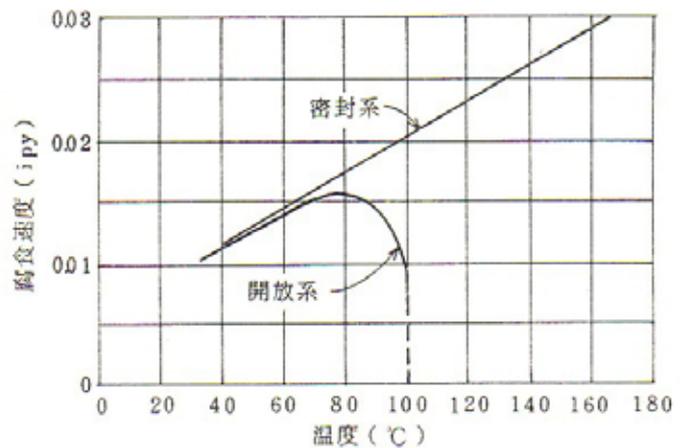


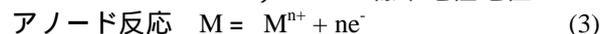
図 4 溶存酸素を含む水中での鉄の腐食に及ぼす温度の影響

### 3. 腐食の電気化学的説明

腐食は金属表面にアノード及びカソードから成る局部電が生成して進むことから、簡単な電気化学の知識を持つことが望ましい。熱力学的な平衡から計算される標準電極電位、ならびに測定値である腐食電位および電位-電流曲線について説明する。

#### 3.1 平衡状態

1) 標準電極電位



$$E_{MM}^{o, n+} = G^o/nF \dots \dots \dots (4)$$

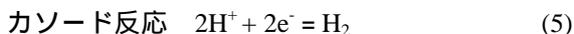
但し、

$E_{MM}^{o, n+}$  : 金属Mの標準電極電位(V vs.SHE)

$G^o$  : (3)式のアノード反応のギブス自由エネルギー変化(J/mol)

F : ファラデー定数 : 96,500 クーロン / グラム当量

2) 標準水素電極電位



$E^\circ_{H_2/H^+} = G^\circ/2F$ ..... (6)

標準水素電極 $E^\circ_{H_2/H^+}$ は、 $H_2$  1 気圧、 $H^+$ イオンの活量 1 のとき、任意の温度において熱力学的に 0 V と規定する。したがって、 $G^\circ/2F$ も 0 となる。表 1 に金属の標準電極電位を示す。これらの値は、標準水素電極(SHE)を基準とした値である。

表 1 金属の標準電極電位 (25 )

Reaction	V(vs. SHE)
1 $Li = Li^+ + e^-$	-3.045
2 $Na = Na^+ + e^-$	-2.714
3 $Al = Al^{3+} + 3e^-$	-1.66
4 $Mn = Mn^{2+} + 2e^-$	-1.18
5 $\frac{1}{2}H_2 + OH^- = H_2O + e^-$	-0.828
6 $Zn = Zn^{2+} + 2e^-$	-0.763
7 $Cr = Cr^{3+} + 3e^-$	-0.74
8 $Cr = Cr^{2+} + 2e^-$	-0.91
9 $Fe = Fe^{2+} + 2e^-$	-0.440
10 $Cr^2 = Cr^{3+} + e^-$	-0.41
11 $H_2 = 2H^+ + 2e^-$	0
12 $2Hg + 2Cl^- = Hg_2Cl_2 + 2e^-$	0.2676
13 $Fe(CN)_6^{4-} = Fe(CN)_6^{3-} + e^-$	0.36
14 $2Hg = Hg_2^{2+} + 2e^-$	0.789
15 $Ag = Ag^+ + e^-$	0.7991
16 $Hg_2^{2+} = 2Hg^{2+} + 2e^-$	0.920
17 $2Br^- = Br_2(l) + 2e^-$	1.0652
18 $Ag^+ = Ag^{2+} + e^-$	1.98
19 $2F^- = F_2(g) + 2e^-$	2.87

\* The hydrogen electrode potential at pH14

金属が酸化される反応は、一般的に(6)式で表される。



$E = E_o + RT/nF \times \ln a_o/a_R$   
 $= 0.059/n \times \log a_o/a_R$ .....(8)

(8)式をネルンストの式と呼ぶ。

但し、

- R = 還元体、例えば、金属 M
- O = 酸化体、例えば、金属イオン  $Mn^+$  或いは金属酸化物 MO
- $a_R$  : 還元体の活量 (モル濃度に近似できる)

$a_o$  : 酸化体の活量 (モル濃度に近似できる)

上記のネルンストの式を用いて、金属及びその酸化物が熱学的に安定に存在しえる条件を知ることが出来る。鉄の例を図 5 に示す。

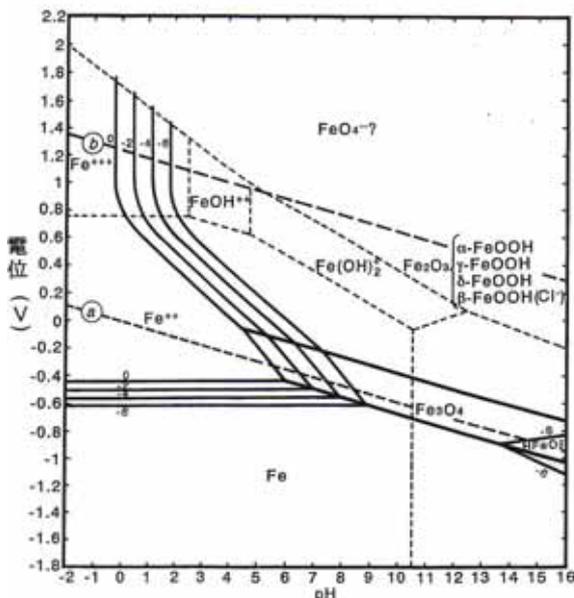


図 5 鉄の pH - 電位図(25 )

3.2 動的反応速度

金属の溶液中の電位 電流曲線を測定することにより、

腐食電位( $E_{corr}$ , V)

腐食電流密度 ( $i_{corr}$ , A/cm<sup>2</sup>)

電極反応に対する金属側或いは環境側律速因子などを知ることが出来る。

図 6 に実測できる亜鉛のアノード及びカソード分極曲線を点線で示す。腐食電位からの貴電位方向への分極あるいは卑電位への分極曲線において、腐食電位以上あるいは以下の電位領域の電位 電流曲線には直線部分が存在する。この部分の電位 電流の関係は、ターフェルの関係式 (9) および(10)で表される。

$E_{corr}$ より貴電位へのアノード分極 :

$h_a = E - E_{corr} = a_a + b_a \log i$  (9)

$E_{corr}$ より卑電位へのカソード分極 :

$h_c = E_{corr} - E = a_c - b_c \log i$  (10)

で表される。

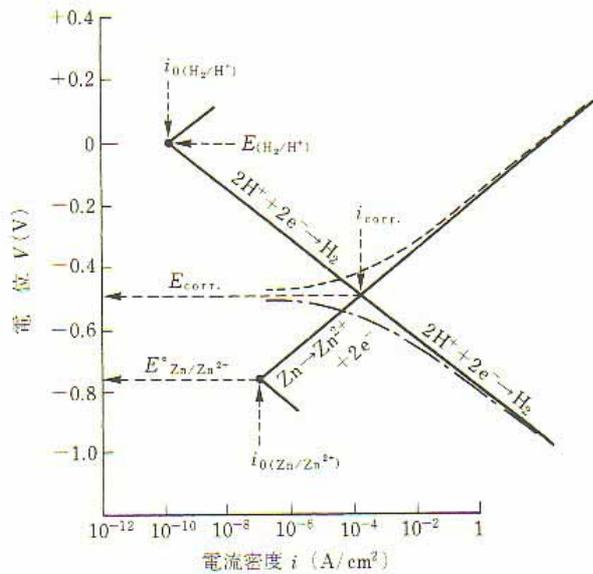


図6 亜鉛の酸中における電位 電流曲線

#### 4. 大気腐食と保護性さび

##### 4.1 大気腐食

金属文化財や鋼構造物が大気中、あるいは屋内で徐々に腐食していく現象を大気腐食という。その大気腐食速度は、金属の種類や大気中の環境条件である汚染成分の SO<sub>x</sub> や NO<sub>x</sub>、飛来塩分量などに左右されるが、

$$y = At^B \dots \dots \dots (11)$$

で記述される。

但し、

- y : 腐食速度
- A 及び B : 定数
- t : 時間

金属表面上に付着する水膜厚さと金属との腐食量との関係を図7<sup>[2]</sup>に示す。水膜厚さ1μで金属に最大の腐食量をもたらすのは、初期腐食速度が金属表面への拡散酸素量に依存しているためである。腐食生成物のさびが生成し始めると腐食速度は減少する。その腐食速度は、さびの化学成分や構造に左右される。

大気腐食においては、金属表面上の水膜厚さが厚いと、水溶液腐食と同じように、腐食速度は酸素拡散律速となり、酸素の拡散電流密度に比例する。この場合には、鋼の上には大気腐食を抑制できる保護性さびが生成しにくい。

$$i_{O_2} = 4 i_{O_2} F D (C_0 / l) \quad (12)$$

但し、

- $i_{O_2}$  : 酸素拡散電流密度 (A/m<sup>2</sup>)
- F : ファラデー定数 (96500 クーロン/mol)
- D : 酸素の拡散定数 (m<sup>2</sup>/s)
- C<sub>0</sub> : 溶存酸素濃度 (mol/m<sup>3</sup>)
- l : 酸素の拡散層の厚さ (m)

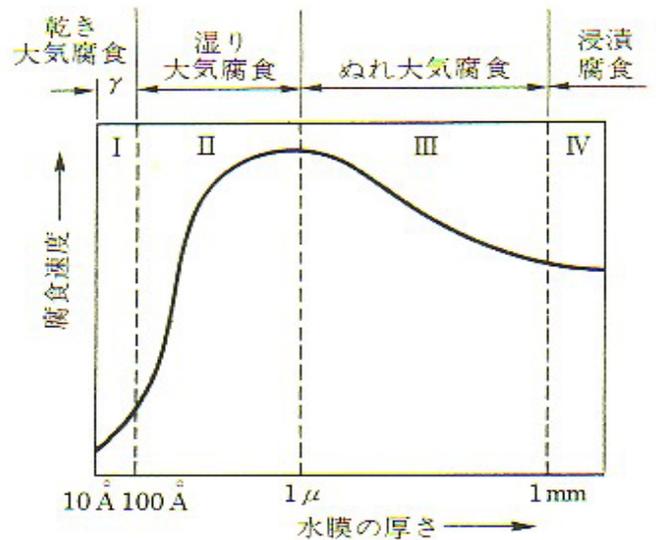


図7 金属表面の水膜厚さと腐食速度の関係<sup>[2]</sup>

図8及び図9に低合金鋼の水膜厚ささと腐食速度、水膜厚さと腐食電位との関係を示す。水膜厚さが薄くなると、酸素の拡散電流密度は大きくなるが、腐食性生物が金属表面に析出するため、鋼が不働態化して、腐食速度は急減する。一方、水膜厚さが厚いと、水溶液腐食と同じように腐食速度は酸素拡散律速となり。この場合には、鋼の上には大気腐食を抑制できる保護性さびが生成しにくい。

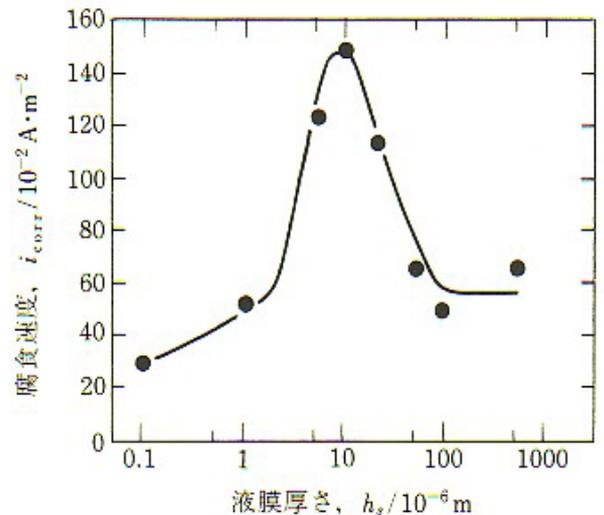


図8 低合金鋼における腐食速度と液膜厚さの関係

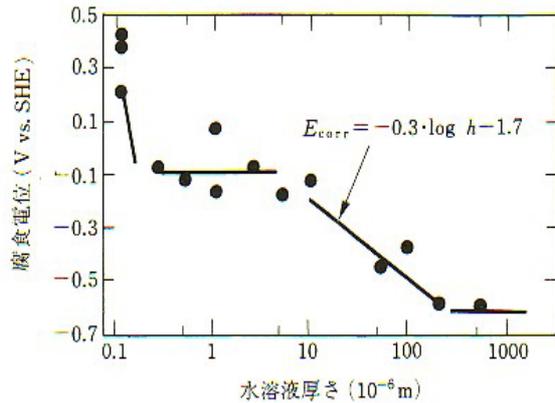


図9 耐候性鋼における腐食電位に及ぼす 1M  $N_2SO_4$ 液膜厚さhの影響 (空气中)

#### 4.2 保護性さび

大気腐食に対しては、鋼に微量 (0.2% ~ 0.5%) の銅、クロム、ニッケル、燐を含有させると、耐食性は著しく向上する。暴露試験結果における耐候性鋼と炭素鋼との耐食性の比較を図10に示す。耐候性鋼の腐食速度は普通鋼の数分の一から10分の一となる。

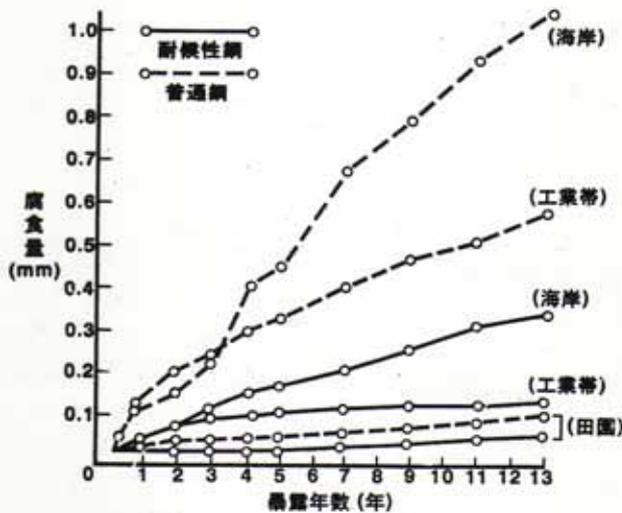


図10 大気腐食量と暴露年数との関係

図11<sup>[3]</sup>には耐候性鋼の耐食性発現機構に関連して、長期さび安定化課程、すなわち、保護性さびの生成を示す。暴露初期には  $\gamma-FeOOH$  を主成分とする初期さび層が形成する。数10年を経て最終安定さびとして、 $\alpha-(Fe_{1-x}, Cr_x)OOH$  の緻密なさび層が出来る。これが耐候性鋼の耐食性を担う。

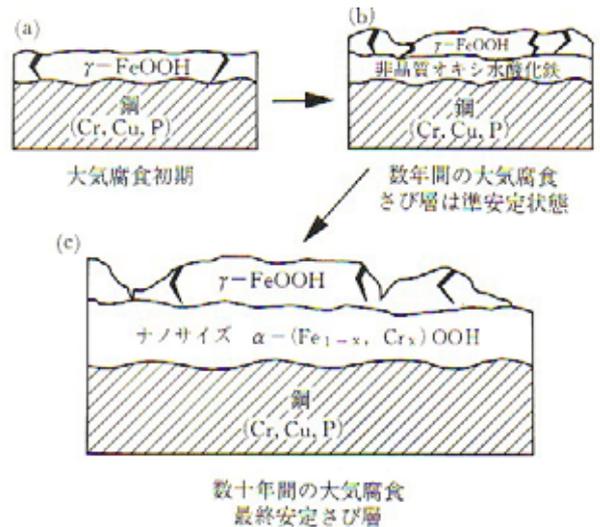


図11 耐候性鋼の長期さび安定化課程<sup>[3]</sup>

#### 4.3 耐候性鋼構造物の設計・適用上の注意点

道路や鉄道などが国の社会資本は20世紀後半の高度成長期に大量に建設された。これから老朽化する鋼構造物は急激に増加し、これらの維持管理あるいは更新に莫大な負担を強いられる。そこで、近年、ライフサイクルコスト (LCC) を考慮した鋼構造物の設計が検討されている。

LCC は一般に次式で表される。

$$LCC = I_c + M_c + R_c \quad (13)$$

但し、

$I_c$  : 初期コスト

$M_c$  : 維持管理コスト

$R_c$  : 更新コスト

1年当たりのLCCを最小にするためには、長期間使用でき ( $R_c$  が低下する)、 $M_c$  を最小にすることが効果的である。橋梁の分野では100年で0.05 mm以下の片面板厚減少量に押さえることで長期間供用、かつメンテナンスを最小にする、ミニマムメンテナンスが提唱されている。

## 5. 文化財唐獅子像の考古学的解析と保存技術

鉄文化財の耐食性を示す有名な事例の一つにインドデリーのクップミナル寺院の鉄の柱がある。この柱は紀元前3~4世紀の物とされるが、鉄柱の表面は黒光りして、ほとんど腐食されていないことで有名である。

その理由として、デリーは乾燥している期間が長いことが最大の原因であるとする説があるが、鋼質によるとする考え方もある。ロンドン大学冶金学教

授であったジョン・パーシ先生の調査結果によると、この鑄鉄の化学成分は、C 0.08%、Si 0.46%、P 0.114%、S 0.006%となっている。鋼の耐候性にPが有効な元素であることから、耐候性の向上には環境条件のみならず、金属条件も関与していると考えられる。

デリーの鉄柱の外に平城京のくぎ、さらに古くは中国古代の青銅器や銅の彫刻、鉄製の鼎や彫刻などの文化財は先人の生活様式を知る上で大変重要である。また、同時に数百年、数千年を越えて存続し続ける文化財の生命を理解することにより、現代から将来にかけて使用される金属及び合金のはるか数千年先の状況を推測することも可能である。このように、文化財の実績に基づき材料の将来性を推測することを Natural Analogue と呼び、考古学が環境材料学に貢献している点である。

文化財のさびの解析結果とその修理、保存の一例を泉屋博古館に所蔵されている中国製の住友家鉄獅子像について紹介する。この仕事は、住友泉屋博古館、奈良県立橿原考古学研究所、住友金属工業(株)総合技術研究所、住友金属テクノロジー(株)の共同で行った<sup>[4]</sup>。この像の保存処理前の概観を図12に示す。この鉄獅子は今から約400年前に明代の中国で作られたらしい。

図12<sup>[4]</sup>は雌雄像のうちの雄獅子像であり、幅81cm、奥行き111cm、高さ155cmである。化学分析の結果、C 3.58%、Si 0.12%、P 0.21%、S 0.11%、Cu 0.004%で、金属組織はパーライトとセメントタイトからなる白鑄鉄組織である。



図12 鉄獅子像 雄（保存処理前）<sup>[4]</sup>

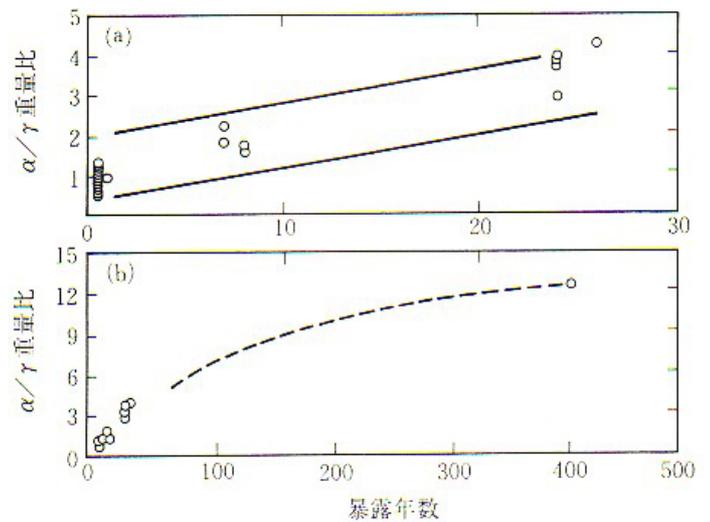


図13 低合金鋼 (a) 及び鉄獅子像 (b) に生成したさび中の  $-FeOOH$  と  $-FeOOH$  の重量比と暴露年数の関係<sup>[5]</sup>

さびは茶褐色であり、主に  $-FeOOH$  と  $-FeOOH$  で構成されている。図13<sup>[5]</sup>は暴露年数と  $-FeOOH$  /  $-FeOOH$  の重量比の関係をプロットしている。さびの安定度はこの重量比の増加と対応する。400年を経過した鉄獅子像の  $-FeOOH$  /  $-FeOOH$  重量比は12まで増加している。

鉄獅子像を展示館に長期にわたり保存するために塗装による保存法を検討した。鉄獅子像の概観のさびの付着状況を出来るだけありのままに保ち、かつ展示中における腐食の進行を出来るだけ防止することに意を注いだ。塗装は、無色のクリアー塗料で艶消しとした。アクリルシリコン系塗料を選定して、下層にクリアー塗料  $100g/m^2$ 、上層に艶消し材10%配合塗料  $50g/m^2$  の二層塗装とした。

金属文化財の保存技術として、その表面のさびの状態を変化させることなく、保存出来る塗膜技術が開発あれば理想的である。図14<sup>[6]</sup>はさびが付着していない金属へのモノレーヤー自己組織化膜結合状態を示す。この技術を文化財の保存に役たてようとする試みがある<sup>[6]</sup>。

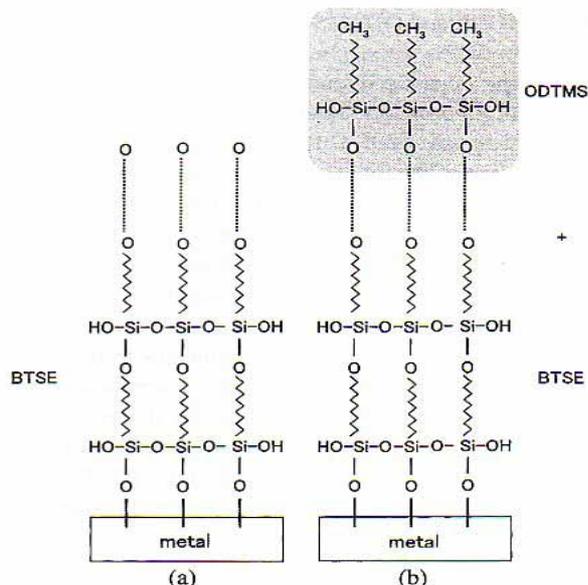


図 1 4 自己組織化膜の一例<sup>[6]</sup>  
 BTSE: 1,2bis triethoxysilyl ethane  
 ODTMS: octadecyl trimethoxy silane

## 6 . 腐食診断技術

腐食の現状はどうか、腐食が進んでいるのか、或いは止まっているのかを知ることは大変重要なことである。現在使用中のプラント、機器類、構造物の腐食の現状を把握することは、それらのメンテナンス、寿命予測、或いは安全上からも大切である。

この目的を達成するために各種の腐食診断法がある。腐食診断法として、

- 1 . 腐食減量の測定
- 2 . 厚さ減少量の測定：超音波  
或いは電磁式厚さ測定
- 3 . 電気化学測定：電位、電流、インピーダンス測定
- 4 . 超音波、磁粉、浸透探傷、X透過法等

などがある。

電位測定は、鋼の腐食状態を判定するのに有用な情報を与えてくれる。耐候性鋼に生成したさびが保護的かどうかを判定する電位測定の一例を図 1 5 に示す。非接触型の電位測定法のケルビンプローブの測定結果である。乾燥過程の表面電位変化結果より、耐候性鋼のさびが炭素鋼のものより保護性が高いと判定される。

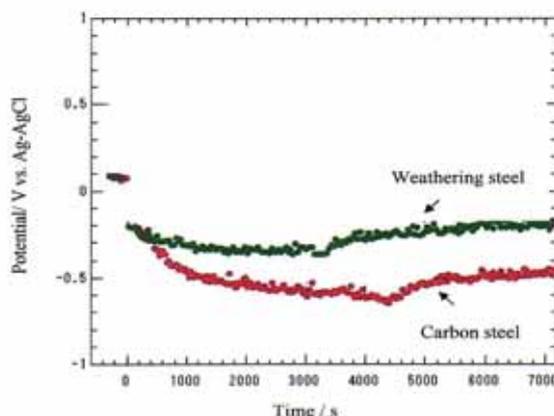


図 7 海浜環境に 17 年間暴露した耐候性鋼 (Weathering steel) 及び炭素鋼 (Carbon steel) の腐食電位の表面 (表面反応測定装置 RM101 使用)<sup>(7)</sup>

## 7 . 結言

環境問題における資源枯渇の防止ならびに製品やプラントおよび機器の安全性や経済性の向上のために、腐食に対する知見は大切なものである。鋼を中心に、腐食の基礎と応用についてまとめた。関係各位に腐食に対して興味を持っていただき、お役に立てば幸いである。

## 文献

- [1] 長野博夫, 技術誌住友金属, Vol.47, no.4, 4-10(1995).
- [2] N.D.Tomashov, Corrosion, Vol.20, pp.7(1964).
- [3] 三沢俊平, 山下正人, 長野博夫, までりあ, Vol.35, no.7, 783-789(1996).
- [4] 鉄獅子処理研究班 (住友元夫, 樋口隆康, 今津節生, 長野博夫他), 泉屋博古館紀要, 9 巻, 3-38(1993).
- [5] M.Yamashita, H.Miyuki, Y.Matsuda, H.Nagano and T.Misawa, Corr. Sci., Vol.36, no.2, pp.283-299(1994).
- [6] H.Ohkubo, J.Itoh, H.Nagano, T.Koura, M.Kawase and T.Takahagi, Zairyou-to-Kankyo, Vol.52, 316-318(2003).
- [7] 長野博夫, M.G.Mahmoud, 第 145 回腐食防食シンポジウム資料, 79-86(2004).
- [8] 長野博夫, 山下正人, 内田仁: 環境材料学, 共立出版(株) (2004.5).