金属材料の腐食・防食

株式会社 材料・環境研究所 代表取締役 長野博夫

1. 地球環境問題と金属資源

図 1.1 に示すように 最近のエネルギーの製造には専ら石油,石炭などの化石燃料が使用されて いる。化石燃料の燃焼によって地球上に炭酸ガスが蓄積され 地球温暖化の問題を招来している。



出典:OECD/IEA「WORLD ENERGY OUTLOOK 1996 EDITION」 注:構成比を示す()内の数値の合計は四捨五入の関係で100にならない場合がある。

図 1.1 世界のエネルギー消費の推移と見通し¹⁾

産業革命以来の急激な地球のエネルギー資源の消費,人工の急増などにより,地球の汚染並び に資源の枯渇化が由々しい問題になってきている。一刻も早く,図1.2に示される問題を解決す る方向で,人類が協調していかねばならない。

図 1.3 は、地球規模での資源の採取状況である。金属の埋蔵量に限りがある。最近では、鉄、 ステンレス鋼、非鉄金属材料がグローバルに高騰している。資源の有限性のみならず、金属鉱石 から金属を精錬して金属を得るためには莫大なエネルギーを消費することとも関連する。

現在から将来にかけて,金属材料を最大限有効に活用することが,経済的にますます重要になってきており,かつ,地球温暖化の防止のためにも大切なことである。



図 1.2 人類社会の存続を危うくする地球環境問題 1)



※BRIICS (プラジル、ロシア、インド、インドネシア、中国、南アフリカ) 資料: OECD資料より環境省作成

図 1.3 主な地域・資源別の地球環境での資源採取の状況²⁾

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,鉄の表面に無数の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:

アノード反応	Fe F	Fe ²⁺ + 2e ⁻	(1)
カソード反応	2H ⁺ + 26	2e ⁻ H ₂	(2)
総括反応 Fe ·	+ 2H⁺ I	$Fe^{2+} + H_2$	(3)

中性溶液中の腐食反応: アノード反応 アノード反応 Fe Fe²⁺ + 2e⁻ (4) カソード反応 2H₂0 + 0₂ + 4e⁻ 40H⁻ (5) 総括反応 2Fe + 2H₂0 + 0₂ 2Fe²⁺ + 40H⁻ 2Fe(0H)₂ (6) Fe(0H)₂は大気中で酸化されて Fe(0H)₃となる。 Fe(0H)₃ Fe00H + H₂0 (7)

この Fe00H 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 -、 -、 -、 -Fe00H の形態をとる。



E_{Fe}: 鉄の標準電極電位 Ea:活性溶解域での腐食電位 ia: 腐食電流密度 E_F: 不働態化電位 i_F: 不働態化電流密度 Ep: 不働態域での自然電位 ip: 不働態保持電流密度 Er: 過不働態電位

図2.1 中性溶液における鉄のアノード分極曲線

図 2.1 に示すように、鉄は電位によって活性態、不働態,過不働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、鉄は不働態化し、極めて低い腐食速度を呈する。鉄がこのように不働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

水膜が薄い場合で、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働態化せず、腐食速度はそれぞれ 0.1mm/y 前後及び数 mm/y となる。

一方、不働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、水中では不働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2.2、2.3 及び2.4 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。











図 2.4 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. 腐食形態

図 3.1 に示す局部電池において,高電位のところがカソード,低電位のところがアノードに なる。溶解が生ずるのは,アノードであり,腐食状況に応じて全面腐食型及び局部腐食型に分類 される。



図3.1 腐食の局部電池 但し,+は高電位, -は低電位の場所を示す。

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 3.2 孔食



図 3.3 すき間腐食





図 3.5 SUS 3 0 4 ステンレス鋼に生じた応力腐食割れ



表 3.1 各種合金の自然電位

表 3.1 に示す貴な電位の金属或いは合金を卑な電位の金属或いは合金と接触させる と,卑な電位の金属或いは合金の腐食が,単独で存在する場合よりも加速される。こ れはガルバニック腐食のためである。

4.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。 4.1 平衡状態

4.1.1 標準電極電位

$$E^{\circ}_{M/M}^{n+} = G^{\circ}/nF$$
(1)

但し、

E°_{м/м}ⁿ⁺:金属 M の標準電極電位 (V vs.SHE) G°: (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:ファラディー定数:96,500 クーロン / グラム当量

4.1.2 標準水素電極電位

カソード反応
$$2H^{+} + 2e^{-} = H_{2}$$
 (2)

$$E^{\circ}_{H_2/H_+} = G^{\circ}/2F$$
 (3)

標準水素電極 E^o_{H 2 / H+}は, H₂1 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0Vと規定する。したがって、 G^o/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。

金属が酸化される反応は、一般的に(4)式で表される。

$$R = 0 + ne-$$
 (4)

$$E = E_0 + RT/nF x \ln a_0/a_R = 0.059/n x \log a_0/a_R$$
(5)

(5) 式をネルンストの式と呼ぶ。

但し、

- R = 還元体、例えば、金属 M
- 0 = 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)
- a₀:酸化体の活量(モル濃度に近似できる)

表 4.1 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	$A1 = A1^{3+} + 3e^{-}$	-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	$Cr = Cr^{s+} + 3e^{-}$	-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	$H_2 = 2 H^+ + 2 e^-$	0
12	$2 \text{ Hg} + 2 \text{ Cl}^- = \text{Hg}_2\text{Ch}_2 + 2 \text{ e}^-$	0.2676
13	Fe(CN) = $Fe(CN)$ + e	0.36
14	$2 \text{ Hg} = \text{Hg}_2^{2^+} + 2 e^-$	0.789
15	$Ag = Ag^+ + e^-$	0.7991
16	$Hg_{2}^{2+} = 2 Hg^{2+} + 2 e^{-}$	0.920
17	$2 Br^{-} = Br_{z}(l) + 2 e^{-}$	1.0652
18	$Ag^+ = Ag^{2+} + e^-$	1.98
19	$2F^{-} = F_2(g) + 2e^{-}$	2.87

* The hydrogen electrode potential at pH14

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 4.2 に示す。



4.2 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/cm²)

電極反応に対する金属側或いは環境側律速因子の影響

などを知ることが出来る。

図 4.3 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(6)および(7)で表される。

Ecorr.より貴電位へのアノード分極:

$$h_a = E \quad Ecorr. = a_a + b_a \log i$$
 (6)

Ecorr.より卑電位へのカソード分極:

$$h_{c} = \text{Ecorr.} - \text{E} = a_{c} - b_{c} \log i \tag{7}$$

で表される。



図 4.3 亜鉛の酸中における電位 電流曲線

5.1 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 SOx や NOx、飛来塩分量などに左右されるが、

$$y = At^{B}$$

(1)

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 5.1 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。

 $I_{02} = 4FD(Co/I)$

(2)

但し、

i₀₂:酸素拡散電流密度(A/m²)

F:ファラデー定数 (96500 クーロン/mol)

D:酸素の拡散定数(m²/s)

Co:溶存酸素濃度(mol/m³)

1:酸素の拡散層の厚さ(m)



図 5.1 金属表面の水膜厚さと腐食速度の関係 3)

図 5.2 及び図 5.3 に低合金鋼の水膜厚さと腐食速度、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、腐食生成物が 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。



図 5.2 低合金鋼における腐食速度と液膜厚さ(µ)の関係⁴⁾



図 5.3 耐候性鋼における腐食電位に及ぼす 1M Na₂SO₄液膜厚さhの影響(空気中)⁴⁾

5.2 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 5.4 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 5.4 大気腐食量と暴露年数との関係

図 5.5 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 -Fe00H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、 -(Fe_{1-x},Cr_x)00Hの緻密なさび層が生成 する。これが耐候性鋼の耐食性を担う。



図 5.5 耐候性鋼の長期さび安定化課程 5)

6.腐食対策費とライフサイクルコスト

6.1わが国の年間にかかる腐食対策費

1997年の時点で,腐食コストはわが国の GNP の約 1%を占める。腐食対策費として,図 6.1 に示すように,大きい順から,表面塗装,金属の表面処理,耐食材料及び防錆油となる。



図 6.1 わが国の腐食コストの比較 5)

図 6.2 に示す表面処理鋼板に関するコストでは,亜鉛メッキ鋼板の費用が最大で, 次にブリキ及びティンフリースチールが続く。また,図 6.3 に示すように,オーステ ナイト系ステンレス鋼にかかる費用はフェライト系ステンレス鋼の 3 倍である。



図 6.2 鉄鋼材料の表面処理費(1997 年)⁵⁾



図 6.3 ステンレス鋼の国内受注量(1997 年)⁵⁾

6.2 鋼構造物の設計・適用上の注意点

道路や鉄道などわが国の社会資本は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 = Ic + Mc + Rc

(1)

但し、

Ic:初期コスト

Mc:維持管理コスト

Rc:更新コスト

ー年当たりの LCC を最小にするためには。長期間使用でき(Rc が低下する)、Mc を最小にすことが効果的である。橋梁の分野では 100 年で 0.05mm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。

7. 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 7.1 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 7.1 海浜環境に 1 7 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)⁶⁾

8. 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) 環境庁編:平成 12 年版環境白書.

2) 環境庁編:平成 20 年版環境白書.

3) N.D.Tomashov, Corrosion, Vol.20, pp.7(1964).

4) H. Nagano, T.Doi and M.Yamashita:Materials Science Forum Vols. 289-292, 127-134(1998)

5) 三沢俊平,山下正人,長野博夫:まてりあ,Vol.35, No.7, 783-789(1996).

6) 社団法人 腐食防食協会:わが国における腐食コスト(調査報告書)(平成 12 年 3月).

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).