

金属腐食の概要と局部腐食 I

～腐食基礎～

篠原 正*

1.1. はじめに

装置や構造物には数多くの金属材料が使われている。しかも、こうした金属材料とそれがさらされている環境の組み合わせは多種多様であることから、考慮すべき腐食形態やその機構も多岐にわたる。本稿では、電気化学を初めとして腐食科学の基礎について解説するとともに、各種金属材料の耐食性発現機構についても解説する。

1.2. 腐食反応

(1) 水の役割

図1.1(a)は、横軸に原子レベルの距離を、縦軸に電気化学エネルギーをとった、金属表面近傍の模式図である。電気化学エネルギーは化学エネルギー(化学種の種類と濃度で決まる)と電気エネルギー(化学種の価数と電位で決まる)の和で表される。ここで電位は、物理学と同様に、無限遠を0Vとし、単位電荷を無限遠から対象となる相内に移動させる際のエネルギーとして定義される。すなわち、電荷 q を無限遠から移動させた際のエネルギーを Q とすると、電位(ϕ)は $\phi = Q/q$ であり、これは絶対電位と呼ばれる。電極の電位(電極電位)については2.(3)節で詳しく述べる。

表面の金属原子は、いわゆる金属結合で他の原子や電子と結びついているため、それを真空中あるいは空气中で外部へ取り出すには非常に大きなエネルギーが必要である。例えば、真空蒸着装置は熱によって、また、スパッタリングではArイオン等が叩きつけられる際のエネルギーによって金属原子を金属の外部へ取り出している。一方、金属が水と接している場合を考えると、水分子は図1.1(b)に示すような構造

のために酸素原子は若干負に荷電し、水素原子は若干正に荷電することで、電氣的に分極している。従って水中に金属イオン(M^{z+})が存在すると、水分子は負に荷電した酸素原子を金属イオンに向けて配位する(通常、金属イオンを中心に、水6分子が正八面体の頂点に配位するとされる： $M^{z+}(\text{H}_2\text{O})_6$ 、図1.1(c))。このとき、金属イオンからの電界はイオンから外向きであるのに対して、水分子からの電界は外からイオンの向きになるため、双方が打ち消し合い、結果としてエネルギー的に非常に安定化する。このような水を配位したイオンを水和イオン(アコイオン)という。このように、“さび”の生成に水が必要なのは、安定な水和イオンを形成させることによって、金属原子を金属外部へ取り出すためである。

なお、通常水和イオンを表記する際には、 H_2O を省略し

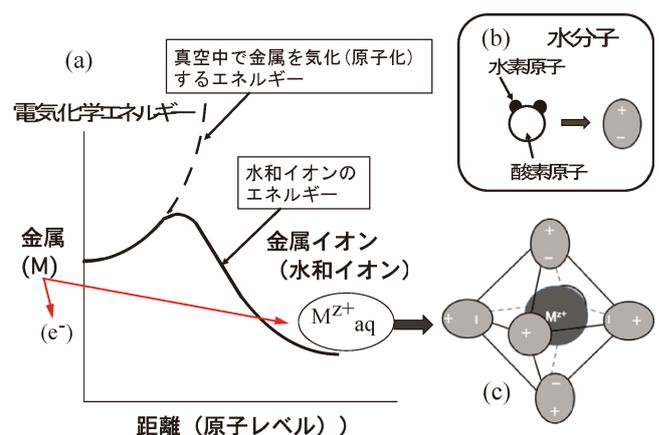


図1.1 (a) 金属表面近傍(縦軸：電気化学エネルギーレベル、横軸：原子レベルでの距離)、(b) 水分子および(c) 水和イオンの模式図。(オンラインカラー)

* 元、物質・材料研究機構

Corrosion and Protection of Metals I ~ Introduction to Corrosion Study ~; Tadashi Shinohara (Formerly, National Institute for Materials Science, Tsukuba)

Keywords: corrosion, electrochemistry, E-pH diagram (potential-pH diagram), Tafel equation, polarization curve

2022年3月28日受理[doi:10.2320/materia.62.48]

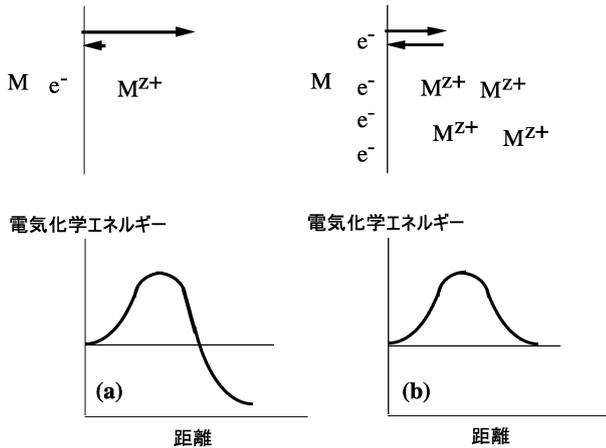


図1.2 金属を水中に浸漬した際の金属イオン濃度(上図)とエネルギー状態(下図)(a) 浸漬当初, および(b) 平衡状態.

て金属イオン(M^{z+})のままとしている.

(2) 酸素の役割

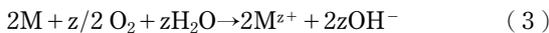
金属原子が電子を金属内に残して金属イオンとして溶解してゆくと(図1.2(a)),



という反応が進み, 水溶液内の M^{z+} 濃度が上昇し(これは, 水和イオンの電気化学エネルギーが大きくなったことに対応する), やがては両者(表面の金属原子と水和イオン)の電気化学エネルギーが等しくなる(図1.2(b)). この状態では, 式(1)の右向きと左向きの反応速度が等しくなって, 見かけ上溶解反応は進行しなくなる. この溶解反応を進めていく(式(1)の反応を右向きに進める)ためには, 金属に残った電子を消費し, 図1.2(a)の状態に戻す必要がある. この電子を消費する反応として代表的なものが溶存酸素(水に溶けている酸素)の還元



である. 式(1)(2)を併せて

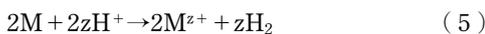


が全体の反応となる. このように, “さび”の生成における酸素の必要性は, 式(1)の金属の溶解反応を滞りなく進行させるために, 電子を消費させることにある.

なお, 酸性水溶液中で電子を消費する反応は水素イオン(H⁺)還元(H₂発生)



で, 式(1)(4)を併せた



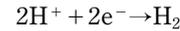
が全体の反応となる.

(3) 電気化学反応

式(1)は, 金属が電子を放つ(金属から電子を奪う)反応であり, これを酸化反応(アノード反応)という. 一方, 式(2)(4)は酸素(O₂)あるいは水素イオン(H⁺)が電子を使う(消費する: O₂あるいはH⁺に電子を与える)反応であり,

これを還元反応(カソード反応)という. アノード反応とカソード反応は, 式(3)(5)のように必ず同時に起こる.

式(1)~(5)のように化学反応と電子の移動が同時に生じる反応を電気化学反応という. この電気化学反応の程度は電気化学エネルギーに依存し, このうち電気エネルギーを与える電位は, 物理学と同様に, 無限遠を基準(0 V)とする. しかし, 通常の電位測定に用いる電圧計は, 二電極間の電位差(起電力)を測定するものであるので, 無限遠を基準とすることでは実測できない. そこで, 電気化学では



で全ての活量を1とした電極(標準水素電極: Standard Hydrogen Electrode, SHE)の電位を基準としている. すなわち, 電極Aの電位(電極電位: E_A)は, 電極AとSHEとの間に電圧計を繋ぐことで測定でき, E_A = φ_A - φ_{SHE}となる. ここで, φ_Aおよびφ_{SHE}は電極AおよびSHEの絶対電位である.

しかしながら, 標準水素電極を実験室や現場で使うことは難しいので, 実際には電位が安定している電極を使って測定する. こうした電位が安定している電極を基準電極あるいは照合電極といい, SHE以外に飽和甘汞電極(飽和カロメル電極, Saturated Calomel Electrode: SCE)や銀/塩化銀電極(Silver/Silver Chloride Electrode, SSE)などがある. 以下では, 電位はこれらSHEを含む照合電極を基準として測った値として示し, 単位は[V vs. SHE] (SHE基準)あるいは[V vs. SCE] (SCE基準)などと記す. また, それぞれの照合電極のSHEに対する電位がわかっているので(図1.3), 容易にSHE基準に換算できる.

金属の電気化学エネルギーは電位が高いほど高くなり, アノード反応—金属の溶解, あるいはより価数の高いイオンへの移行—が生じやすい. 逆に, 電位が低いほど金属表面の電気化学エネルギーが低くなって, カソード反応—金属の析出, あるいはより価数の低いイオンへの移行—が生じやすくなる. したがって, 電位は環境の酸化力(あるいは還元力)の指標とも言える.

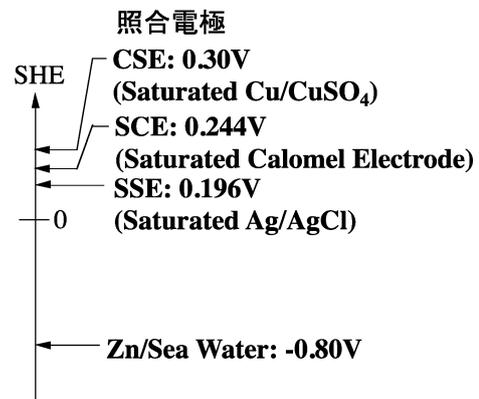


図1.3 市販されている照合電極の種類と電位(SHE基準).

(4) 電位-pH 図

金属イオンは水と反応して水酸化物や酸化物を生成する。水酸化物や酸化物の安定性(それらが溶解するか否か)は酸性度(pH)によるので、pHはもう一つの代表的な環境の指標といえる。金属材料の耐食性を判断する手段として、電位(E)とpHという二つの指標を両軸に取った状態図(電位-pH図)が用いられる。イオン種の安定域ではその金属は腐食し、金属そのものあるいは個体(酸化物あるいは水酸化物)の安定域であればその金属は耐食性を持っている、と判断する。図1.4は種々の金属の電位-pH図⁽¹⁾である。図中右下がりの2本の線の間が水の安定域で、一般的には、我々が住んでいる世界はこの中のどこかにあると言える。なお、ここでの耐食性は、金属全体が一樣に溶解する形態に対するものであり、このような腐食形態を均一腐食という。また、金属全体としては耐食性を維持しているが、特定の場所でのみ腐食が生じる場合がある。このような腐食形態を局部腐食といい、第3回および第4回の講義で詳しく述べる。

金は水の安定域で金属そのものが安定であり、優れた耐食性を持っている。その他の多くの金属は特定のpH範囲で酸化物あるいは水酸化物が安定で耐食性を持つ。例えば、Alは薄くて(nmオーダー)緻密な酸化物皮膜(Al_2O_3)が生成されて、中性付近のpH範囲で耐食性を示す。Ti, Ni, Crなども薄い皮膜で金属表面が覆われて耐食性を発揮する(passivity⁽¹⁾)。とくにTiはほとんどのpH範囲で TiO_2 の皮膜が形成され、優れた耐食性を示す。

一方、Mg, Zn, Pb, Cuは、腐食生成物が沈着してできる比較的厚い(μm オーダー)膜によって耐食性を発揮する(passivation⁽¹⁾)。例えば、Znは $Zn(OH)_2$ や塩基性の塩化物や炭酸塩を形成することで、中性付近のpH範囲で耐食性を示す。

こうした各種金属の耐食性を膜の厚さ(passivity/passivation)に着目してまとめ、表1.1に示す。passivity金属は、水と反応して直ちに皮膜を生成するので、耐食性達成までの時間が非常に短い。ステンレス鋼もpassivity金属で、表面は $CrOOH$ (オキシ水酸化物)に覆われる。達成時間が短い分、

表1.1 皮膜の厚さに着目した、金属の耐食性の特徴(文献(1)を編集)。

		Passivity	Passivation
1	皮膜厚さ	約1nm	約1 μm
2	金属	Al (pH 4~8.5) Ti (pH 1~12) ステンレス鋼 304鋼: pH>2 316鋼: pH>1.5 Ni (pH>6) Fe (pH>10)	Zn (pH 6~13) Cu (pH 6.5~12) Pb (pH 6~11) Mg (pH>11.5) ステンレス鋼(高温水中)
3	到達時間	短い(μs : Al)	長い(数週間~数年)
4	局部腐食	感受性あり	感受性なし
5	流れの影響	感受性なし	感受性あり

水質や流れの影響を受けにくい。しかし、 Cl^- イオンなどの攻撃性因子が存在すると、それによって皮膜が破壊され、そこでのみ腐食が発生・進行して、局部腐食を起こすことがある。

一方、passivation金属は、金属がいったん溶け、溶出した金属イオンが水酸化物などの腐食生成物を形成し、これが沈着して数週間~数年という長い時間をかけて安定化する。耐候性鋼もpassivation金属で、さび(腐食生成物)の安定化に数年かかると言われている。そのため、当初の腐食速度は炭素鋼と変わらないが、さびの安定化が達成されれば腐食速度はかなり小さくなる。また、常温ではpassivity金属であるステンレス鋼も高温水中ではpassivation金属で、さびの安定化に約1,000hを要するとされる⁽¹⁾。

passivation金属は、金属がいったん溶けた後に、長時間かけて腐食生成物が沈着するので、局部腐食感受性は小さい。しかし、溶出した金属イオンが腐食生成物を形成する際に、 Cl^- や SO_4^{2-} などのアニオンとの塩を形成し、これを取り込むので、水質に敏感である。また流れがあるとイオンや腐食生成物が流失してしまい耐食性が発揮できなくなるので、流れの影響も大きい。

図1.4や表1で示したように、多くの金属は特定のpH範囲で酸化物あるいは水酸化物が安定で耐食性を持つが、鉄だけはすべてのpH範囲にわたって腐食域を持つ。筆者の恩師でもある東大名誉教授 久松敬弘先生は、「最も多く利用されている鉄のこのような性質は、神が人類に与えた試練である」とおっしゃっていた。このような鉄を上手に使いこなすことは、まさに腐食・防食分野の研究者・技術者の腕の見せ所といえる。

(5) 速度論から見た腐食反応

(a) Butler-Volmer の式

2.(4)節は平衡論から見た腐食反応であり、電位とpHの条件から腐食が起こる可能性があるか否かを判断できる。一方、電気化学反応は、式(1)のような金属原子(M)とイオン(M^{z+})との反応を考えた時、右向き(金属イオン(M^{z+})として水溶液中へ移行する反応)であり、左向きの反応は電子(e^-)が水溶液中の M^{z+} へ移行する反応であるから、反応速度は単位面積当たりの電荷の移動速度、すなわち電流密度として与えられる。ここで、アノード反応(金属の溶解: 式(1)右向き)およびカソード反応(金属の析出: 式(1)左向き)の速度をそれぞれ i_A および i_C とすると、所定の電位(E)における正味の電流密度($i=i_A-i_C$)は

$$i=i_A-i_C=i_A^\circ \exp[(1-\alpha)zFE/RT] - i_C^\circ \exp[-\alpha zFE/RT] \quad (6)$$

と与えられる。ここで、 F はファラデー定数、 R は気体定数、 T は温度である。また、 i_A° 、 i_C° および α は定数である。式(6)はButler-Volmerの式と呼ばれる。ここで、 $E=E_{eq}$ (平衡電位)において $i=0$ ($i_A=i_C=i^\circ$)であるとすれば、式(6)は

$$i=i_A-i_C=i^\circ \{ \exp[(1-\alpha)zF(E-E_{eq})/RT] \}$$

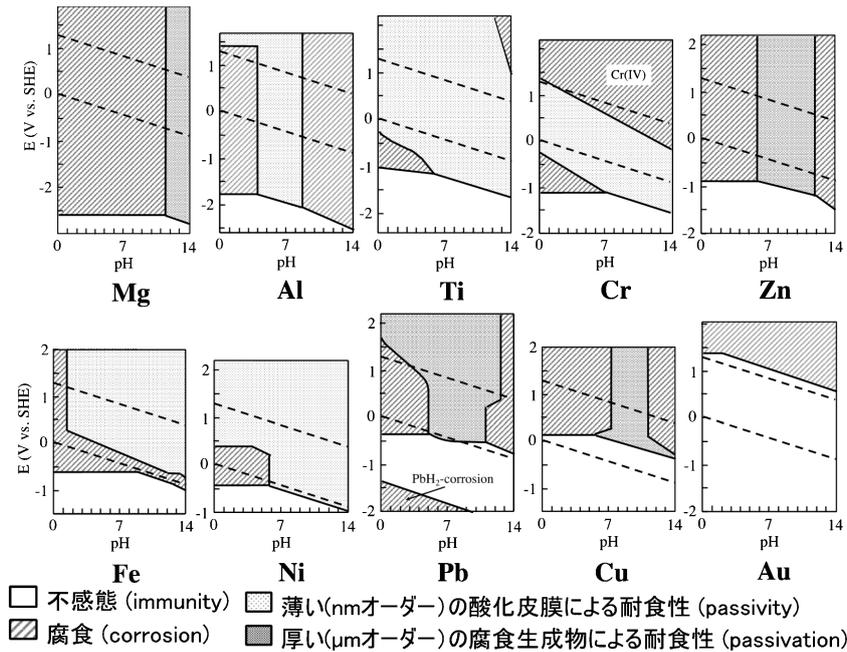


図1.4 各種金属の実測腐食領域図(文献(1)を編集).

$$-\exp[-\alpha zF(E-E_{eq})/RT] \quad (7)$$

のように変形される.

式(7)は, $E=E_{eq}$ 近傍, $|(1-\alpha)zF(E-E_{eq})/RT| \ll 1$ および $|\alpha zF(E-E_{eq})/RT| \ll 1$ の時(室温では $|E-E_{eq}| < 25$ mV とされる), 一次式で近似でき,

$$\begin{aligned} i &= i^\circ \{ [1 + (1-\alpha)zF(E-E_{eq})/RT] \\ &\quad - [1 - \alpha zF(E-E_{eq})/RT] \} \\ &= i^\circ zF(E-E_{eq})/RT \end{aligned} \quad (8)$$

となる. すなわち, 正味の電流密度(i)は過電圧($E-E_{eq}$)に比例する.

一方, 式(7)は電位が十分に高い場合はアノード反応が, また十分に低い場合はカソード反応がそれぞれ主体となるので, 以下のように近似され;

電位が十分に高い時(アノード反応):

$$i_A = i^\circ \exp[(1-\alpha)zF(E-E_{eq})/RT]$$

電位が十分に低い時(カソード反応):

$$i_C = -i^\circ \exp[-\alpha zF(E-E_{eq})/RT]$$

さらに以下のように変形される:

(アノード反応):

$$\begin{aligned} E &= [RT/(1-\alpha)zF] \cdot (\ln i_A - \ln i^\circ) + E_{eq} \\ &= b_A \log i_A + a_A \end{aligned} \quad (9 \cdot 1)$$

(カソード反応):

$$\begin{aligned} E &= [-RT/\alpha zF] \cdot (\ln |i_C| - \ln i^\circ) + E_{eq} \\ &= b_C \log |i_C| + a_C \end{aligned} \quad (9 \cdot 2)$$

式(9・1)および(9・2)は Tafel の式と呼ばれ, a_A , a_C , b_A および b_C は定数で, Tafel 係数と呼ばれる. このように, 十分に高い(あるいは低い)電位域で, アノード反応(あるいはカソード反応)が主体となる場合には, E と電流密度(i_A あるいは i_C)の絶対値の対数とは線形の関係を示す.

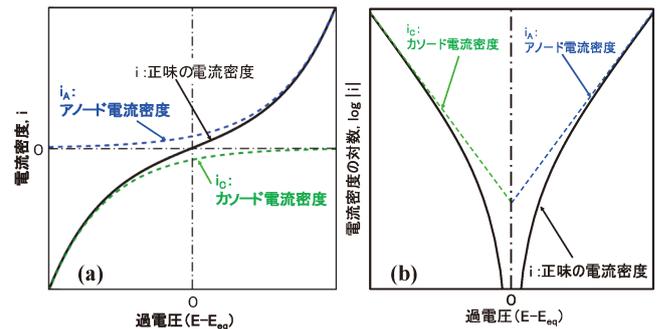


図1.5 分極曲線の模式図. (オンラインカラー)

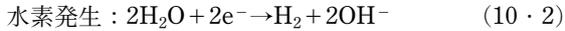
電気化学反応における反応速度である電流密度(i)と E との関係を示した図を分極曲線という. E が駆動力(独立変数)で, i はそれに対する反応速度(従属変数)であることから, 縦軸に i を, 横軸に E を取る. 式(6) (Butler-Volmer の式)の分極曲線の模式図を図1.5(a)に示す. $E=E_{eq}$ 近傍で, $i-E$ には直線関係が見られる(式(8)). また, Tafel の式を考慮して, 縦軸を i の絶対値の対数($\log |i|$)としたものを図1.5(b)に示す. 十分に高い(あるいは低い)電位域で Tafel の関係が見られる.

電気化学反応において実測できるのは正味の電流密度であるので, 通常はこれと電位との関係を分極曲線(図1.5中実線)と呼ぶ. これに対して, 正味の電流密度をアノード反応とカソード反応に分けそれぞれの電流密度(i_A , i_C)と電位との関係を示したものを「内部分極曲線」と呼び, 正味の電流密度に対するものを「外部分極曲線」と呼ぶ.

(b) 拡散律速

海水(pH 8.1)中に浸漬した Pt 電極の分極曲線の測定例⁽²⁾

を図1.6に示す。Ptは安定な金属で、金属自身が電気化学反応に関与することはない。そのため、分極曲線に示されるものは、水溶液中の化学種の電気化学反応で、ここでは水の電気分解；



もしくは、溶存酸素還元反応(式(2))である。図中 $E > 1.2$ Vで酸素発生(10・1)が起こり、 $E < -0.6$ Vでは水素発生(10・2)が起こっている。溶存酸素還元反応は $E < 0.4$ Vで起こるが、 $E < 0$ Vでは反応速度(電流密度： i)が E に依存しなくなる。溶存酸素は水溶液中から金属表面へ拡散するので、 E が非常に低く i がある程度大きくなってくると、 O_2 の拡散が追いつかず、 i は特定の値より大きくなることはない。このような状態を拡散律速といい、その限界値である拡散限界電流密度(i_L)は次式により与えられる：

$$i_L = nFDC/\delta \quad (11)$$

ここで、 F はファラデー定数、 n は反応物の価数、 D は反応物の拡散係数、 C は反応物の濃度、および δ は拡散層の厚さ(0.5 mm とされる)である。空气中酸素と平衡する溶存酸素濃度 $C_{\text{O}_2} = 8$ ppm、溶存酸素の拡散係数 $D_{\text{O}_2} = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ として式(11)を計算すると $i_{L, \text{O}_2} = 20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ となる。

2.(2)で述べたように、酸性水溶液中で電子を消費する反応は水素イオン(H^+)還元(式(4))であり、 H^+ もまた水溶液中から金属表面へ拡散する。水素イオン還元反応が拡散律速となっている場合、 H^+ の拡散係数 $D_{\text{H}^+} = 9.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ として $i_{L, \text{H}^+} = i_{L, \text{O}_2}$ となる pH を求めると $\text{pH} \sim 4$ となる。すなわち、 $\text{pH} < 4$ である酸性環境下では H^+ の還元が、また $\text{pH} > 4$ の弱酸性～中性～アルカリ性環境では溶存酸素還元が主たるカソード反応となる。

(c) 分極曲線による腐食条件の説明

図1.7は鉄の腐食条件を説明するための、分極曲線の模式図である。図中は想定されるアノード反応、カソード反応に対して、それぞれの電流密度と電位との関係を示しているの、いずれも内部分極曲線である。

鉄に関して、鉄の溶解反応(アノード反応、図1.7中(1))は

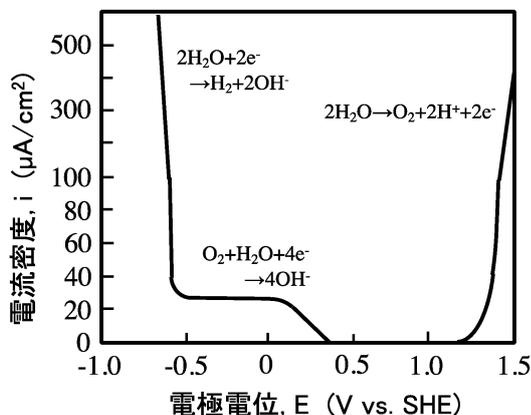


図1.6 海水(pH 8.1)中に浸漬したPt電極の分極曲線(文献(2)を編集)。

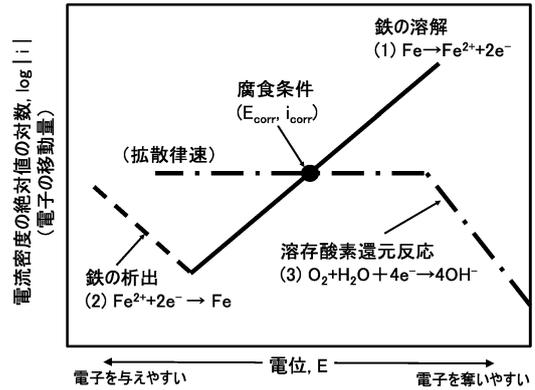


図1.7 鉄の腐食条件(E_{corr} , i_{corr})の分極曲線による説明。

電位が高いほど大きくなるので、右上がりになり、鉄の析出反応(カソード反応、図1.7中(2))は電位が低いほど大きくなるので、右下がりになる。一方、溶存酸素還元反応はカソード反応であるから右下がりになり、十分に低い電位域では拡散律速が見られる(図1.7中(3))。腐食が進行している場合、電極表面上でのアノード反応とカソード反応の大きさは等しいので、その条件(E_{corr} , i_{corr})は鉄のアノード分極曲線と溶存酸素還元反応のカソード分極曲線(拡散律速)との交点で与えられる。ここで、 E_{corr} および i_{corr} を腐食電位および腐食電流密度という。鉄の場合、腐食条件は溶存酸素還元反応の拡散律速域にあるので、 $i_{\text{corr}} = i_{L, \text{O}_2} = 20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ である(2.(5)(b)節参照)。

1.3. ファラデーの法則

いま金属に電流密度($i[\text{A}/\text{cm}^2]$)を時間($t[\text{s}]$)だけ流すと、単位面積あたりの全電気量は $it[\text{C}/\text{cm}^2]$ であり、これにファラデーの法則を適用すると単位面積あたりの反応量は $it/nF[\text{mol}/\text{cm}^2]$ となる。したがって金属の原子量を M とすれば、単位面積あたりの溶解速度($(dw/dt)[\text{g}/\text{cm}^2/\text{s}]$)は

$$(dw/dt) = itM/nFt = (M/nF) \cdot i \quad (12)$$

となる。また、金属の密度を $\rho[\text{g}/\text{cm}^3]$ とすれば、侵食度($(dL/dt)[\text{cm}/\text{s}]$)は

$$(dL/dt) = (1/\rho) \cdot (dw/dt) = (M/\rho nF) \cdot i \quad (13)$$

で与えられる。種々の金属における、 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ に相当する腐食速度を表1.2にまとめた。なお、腐食速度は1年あたりの量に換算してある。侵食度(dL/dt)についてみると、Pbを除くほとんどの金属で、 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ は $0.01 \text{ mm}/\text{y}$ ($10 \mu\text{m}/\text{y}$)に相当する。

2.(5)(c)節で述べたように鉄の腐食に関しては $i_{\text{corr}} = i_{L, \text{O}_2} = 20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であるので、これは $0.2 \text{ mm}/\text{y}$ ($200 \mu\text{m}/\text{y}$)となる。実際には腐食生成物(さび)が腐食反応の抵抗として働くため、 $0.1 \text{ mm}/\text{y}$ ($100 \mu\text{m}/\text{y}$)といわれている。この値は、水溶液中で鉄が均一に腐食する場合の代表的な値として覚えておいてほしい。この値を大きく超える侵食度が検出された場

表1.2 種々の金属における電流密度と腐食速度との関係。
(1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に相当する腐食速度)

	M 原子量	ρ 比重	n 価数	(M/nF) [g/cm ² /y]	(dw/dt) [g/cm ² /y]	(M/ ρ nF) [mm/y]	(dL/dt) [mm/y]
Fe	55.85	7.86	2	2.9E-04	9.1E-03	3.7E-05	1.2E-02
Cu	63.54	8.92	2	3.3E-04	1.0E-02	3.7E-05	1.2E-02
Zn	65.38	7.13	2	3.4E-04	1.1E-02	4.8E-05	1.5E-02
Al	26.98	2.70	3	9.3E-05	2.9E-03	3.5E-05	1.1E-02
Ti	47.90	4.54	3	1.7E-04	5.2E-03	3.6E-05	1.1E-02
Pb	207.19	11.34	2	1.1E-03	3.4E-02	9.5E-05	3.0E-02
Ni	58.71	8.8	2	3.0E-04	9.6E-03	3.5E-05	1.1E-02
Cr	52.00	6.93	3	1.8E-04	5.7E-03	2.6E-05	8.2E-03
Type 304	55.23	8.03	2.20	2.6E-04	8.2E-03	3.3E-05	1.0E-02

合には、溶存酸素以外の酸化剤の存在や腐食の局所化など、腐食機構の再検討を行う必要がある。

1.4. 電気化学測定

(1) 電位測定

2.(3)節で述べたように、電極電位の測定では、電圧計で照合電極と対象となる電極(試料電極)との電位差(起電力)を測定する。ここで、両電極に電流が流れると、両電極ともに分極するので、測定値は実際の電位差より小さくなる。また、液抵抗を R_s 、電圧計の抵抗を R_Z とした場合、電圧計での測定値(E_M)は R_Z にかかる電圧であるから、以下のようになる：

$$\text{測定値}(E_M) = [R_Z / (R_Z + R_s)] \cdot [E^* - \Delta E(i)]$$

ここで、 E^* が正しい電極電位(照合電極と試料電極との電位差)、 $\Delta E(i)$ は電流(i)に伴う分極、である。 R_Z にかかる電圧の割合 $[R_Z / (R_Z + R_s)]$ を大きくするために、 R_Z はできるだけ大きくした方がよい。また、 $\Delta E(i)$ は i が小さいほど小さくなり、 i は $(R_Z + R_s)$ が大きいほど小さくなるので、 R_Z が大きいほど精度の良い測定ができることになる。かつての電圧計は電流計に大きい抵抗(R_Z)を入れこの抵抗を流れる電流(I)からオームの法則によって電圧(= IR_Z)を求めていたが、実質的に R_Z を非常に大きくすることはできなかった($10^6 \sim 10^7 \Omega$ 程度)。

半導体技術の発展によって、入力抵抗(R_Z に相当)の大きな電子回路の設計・製作が可能となった。特に、オペレーション・アンプ(オペアンプ：演算増幅器)の登場によって、 $R_Z > 10^{10} \Omega$ の電圧計が容易に入手できるようになり($10^{14} \sim 10^{15} \Omega$ のものも市販されている)、電圧計によって直接電極電位や電池の起電力が測定できるようになった。

(2) 分極曲線の測定

かつて、分極曲線は縦軸に電位(E)、横軸に電流密度(i) (あるいはその絶対値の対数、 $\log |i|$)をとっていた。これは、電位の高低を縦軸の上下で、また電流の大小を横軸の左右で表現しやすかったこともあるが、Tafelの式($E = a + b \cdot \log |i|$)の影響が大きいと思われる。すなわち、分極曲線を

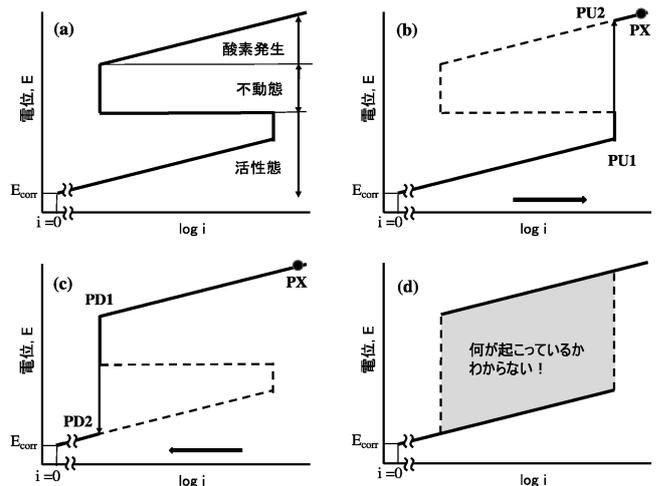


図1.8 電流制御により測定した、酸性水溶液中における鉄の分極曲線の模式図。

$E - \log |i|$ の関係として表記し、それを直線近似すればそれがそのまま Tafel の式となる。

1960年頃に電位設定装置(ポテンショスタット)が市販されるようになって、電位制御による分極曲線測定ができるようになった⁽³⁾。それ以前は、電位が設定値になるように流す電流を調整するか、あるいは電流を制御しつつ電位測定を行なうしかなかった。電流制御による測定も、分極曲線の横軸に電流密度(i) (あるいはその絶対値の対数、 $\log |i|$)をとっていた理由の一つとして考えられる。

図1.8(a)は、酸性水溶液中における鉄のアノード分極曲線の模式図で、縦軸に電位(E)を、横軸に $\log |i|$ をとっている。腐食電位(E_{corr})より、電位が高くなるにつれて腐食速度(i)が大きくなる、Tafelの式に従う領域があり、続いて i が一定の拡散律速領域が現れる。拡散律速領域を超えてさらに電位を高くすると i が急激に小さくなる。ここでは、酸化力が極めて大きいために、



という反応が進み、鉄表面に薄くて(nm オーダー)緻密な Fe_2O_3 皮膜が形成され、腐食反応が抑制される。このように、大きな酸化力によって形成された薄くて緻密な酸化皮膜によって、腐食速度が非常に小さくなった状態を不動態といい、鉄の溶解が進む領域を活性態という。不動態域からさらに電位を上げると酸素発生が生じる(図1.6参照)。なお、鉄の不動態化については、次回講義で詳しく述べる。

図1.8(a)の分極曲線を電流制御によって測定する。まず、図1.8(b)のように、印加電流を $0 (i=0)$ 、自然電位： E_{corr} から徐々に大きくしていくと、活性態のピーク電流(PU1)まではアノード分極曲線に沿って電位が高くなるが、ピーク電流より大きな電流を加えたところで急激に電位が高くなり、酸素発生域の電位まで上昇していく(PU2→PX)。続いて、図1.8(c)のように、PXより電流を徐々に小さくしていくと、酸素発生のアノード分極曲線に沿って電位が低くなるが、不動態に達する(PD1)と急激に電位が低くなって活性態

域(PD2)に移行し、自然電位(E_{corr} , $i=0$)に達する. このように、電流制御の分極では、活性態から不動態への遷移域ならびに不動態域を検出できない(図1.8(d)). ポテンショスタットを使った電位制御による分極曲線測定により、初めて不動態の挙動を把握することができた.

1.5. ま と め

腐食の基礎について解説するとともに、各種金属材料の耐食性発現機構について解説した. 金属材料の耐食性は、酸化物や水酸化物、炭酸塩や硫酸塩などに覆われることによって達成される. 金属材料の耐食性と環境因子との関係を把握することは、材料の有効利用(防食対策)のみならず耐食性材料の開発にも有効であると考えられる.

文 献

- (1) 腐食防食協会編：材料環境学入門，丸善，(1993)，17-22.
- (2) 腐食防食協会編：材料環境学入門，丸善，(1993)，263.
- (3) 大塚俊明：金属，**92**(2022)，70-80.



篠原 正

★★

1985年 東京大学大学院工学系研究科博士課程修了
1985年 東京大学工学部金属材料学科 助手，講師
1992年 同学部金属工学科助教授
2002年 物質・材料研究機構材料研究所 ディレクター，材料信頼性センター グループリーダー等を経て2015年 同機構定年退職，
2015年 同機構 特別研究員
2020年 同機構 退職，現在に至る。
専門分野：ステンレス鋼の局部腐食，金属材料の大気腐食

◎40年以上にわたり，金属材料の腐食・防食の研究に従事．腐食問題の解決にあたりとともに，腐食研究の重要性を積極的に発信．

★★