

「半分、赤い。」～鉄鋼材料の腐食防食に関する基礎知識～

第1回 金属腐食の原理について

一般社団法人 日本下水道施設業協会

技術部長 堅田 智洋



1. はじめに

さびや金属腐食は、われわれの経済活動や産業分野のみならず、日常生活にとっても身近な、いわば「好ましくない事象」だといえる。これらの発生は経済的な損失だけでなく、場合によっては生命の危険にすらつながるおそれがある。腐食による経済的な損失額は大きい。国民総生産額(GDP)の3～4%にも達するという調査もある。一方で、その額の1/3は既存の腐食知識の活用で節約可能ともいわれている。

それは、下水道処理人口普及率は8割に達し、今や大多数の市民にとって「あって当たり前」の社会インフラになりつつある下水道においても例外ではない。まして、本格的な人口減少など社会情勢にも大きな変化が到来している中、これまでに整備・蓄積されてきた下水道ストックの老朽化は確実に進行している。そういう状況において、施設・設備の老朽化と密接な関係があるさびや金属腐食に関して正確な知識をもつことは、今後、持続的な下水道機能を確保していくため、この事業にかかわっていく技術者にとって有用なことに違いない。

さびや金属腐食の正確な理解は容易なことではない。それは、腐食現象が、金属工学、溶接工学はもとより水質化学、破壊力学、材料強度といった幅広い工学分野にかかわることに加え、腐食によって生成する酸化膜や表面皮膜の性質が多様なため、腐食現象が複雑にみえることにもよると考えられる。

そこで、本稿では、さびや金属腐食における基礎中の基礎ともいえる知識をまとめたので、数回にわたってお届けする。本稿が、読まれる方にとって、腐食に対する抵抗感を少しでも取り払い、さらなる知識の習得に向けた一歩となれば幸いです。

2. 金属腐食の電気化学的機構

2. 1 腐食とは

腐食とは、金属がその金属を取り囲んでいる環境と化学的に反応して溶けたり、さびに変わったりして、その一部が失われる現象である。腐食は化学反応であるから、反応の速度は温度が高いと大きい。炭素鋼を高温に加熱すると、その表面は周りの空気中の酸素と反応して、高温酸化と呼ばれる一種の腐食を起こす。一方、炭素鋼を常温の乾いた空气中に放置しておいても、酸化の進行は無視できるほど小さく、これを腐食とはいわない。腐食という化学反応が実質的に生じるには、温度が低すぎるのである。ところが、常温で鋼材を雨ざらしにしておいたり、水に浸けておくと、すぐに発錆して腐食が進行する。温度が低いにもかかわらず腐食が進むのは、液体の水が存在するからである。

このように、水が存在するときの腐食を「湿食」と呼ぶ。これに対し温度が高く、水が存在しなくても進行する腐食を「乾食」と呼ぶ。乾食や湿食は、程度の違いはあるが種々の金属に起こる。つまり、あらゆる金属が腐食という現象の対象とな

るが、本稿では、世界中で使われている金属材料のうち重量で95%を占めるといわれる「鉄鋼」を取り上げ、下水処理全般にかかわる腐食現象として「湿食」を中心に概説することとする。

2. 2 ダニエル電池の仕組み

金属の湿食をミクロにみれば、金属/溶液界面における電子の受け渡しに始まる。結晶格子を形づくっている鉄原子が鉄イオンとなって水溶液に移行すると、そこでさびを生成する。金属と溶液が接している界面は電極であり、腐食反応を含めた広い意味での電極とは、電荷（イオンや電子）の授受を生じる金属/溶液の界面のことである。常温でも湿食が進行するのは、鋼材の表面に腐食電池と呼ばれる電池が生成し、電子の受け渡しが行われるからである。

つまり、金属の腐食は電池作用で説明できる。そこで、まず、電池作用を理解するため、ダニエル電池を取り上げる。図-1はダニエル電池の仕組みを示したものである。

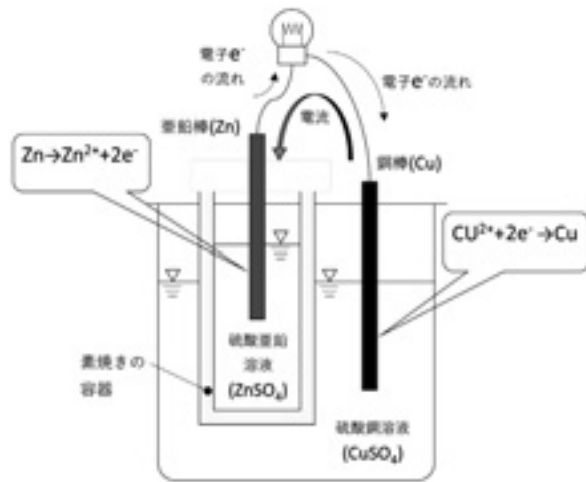


図-1 ダニエル電池の仕組み

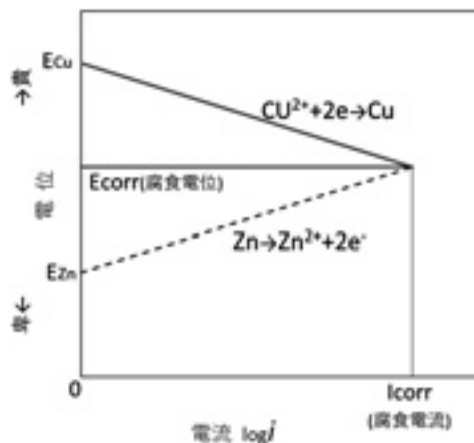
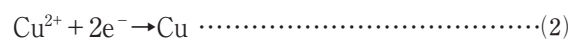
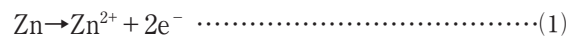


図-2 ダニエル電池の電流と電位の関係

素焼きの容器に硫酸亜鉛 (ZnSO₄) の溶液を入れ、亜鉛棒を挿入する。それを硫酸銅 (CuSO₄) 溶液の入ったビーカーにつけ、銅棒を一方の電極とする。素焼きの容器を介して亜鉛と銅の両極は液的に連絡されている。この電池反応を電位と電流の関係で表すと、図-2のようになる。

電位は難しい概念であるため、ここでは、電位とは「金属の陽イオンへのなりやすさ」の指標であるイオン化傾向の序列であり、電位の高い（「貴」という）方から低い（「卑」という）方に向かうほどイオン化傾向が大きく、金属が溶解しやすくなることを覚えておくこととする。表-1に主な金属の標準電位序列を示す。もっとも、金属の耐食性は電位列だけで決まるわけではない。

図-2に戻って、E_{Zn}は亜鉛の平衡電位であり、E_{Cu}は銅の平衡電位である。平衡電位においては、亜鉛極で亜鉛イオンの溶出と析出が、また銅極では銅イオンの溶出と析出の速度がつり合った状態にある。両極間に抵抗を介して短絡すると電流が流れ、電位はそれぞれの平衡電位からずれ(分極)、銅極の電位は卑方向に、亜鉛極の電位は貴方向に変化する。そして、亜鉛極では亜鉛が亜鉛イオンとなって溶解する反応、すなわち亜鉛が腐食する反応を生ずる。一方、銅極では銅イオンが銅に還元される。



この電池の電位は腐食電位であり、通常E_{corr}で表す。そのときに流れる電流はI_{corr}であり、亜鉛の腐食速度および銅のめっき速度に相当する。亜鉛が酸化され、銅イオンが還元されるのは、この2つの金属において、亜鉛の方がイオン化傾向が

表-1 主な金属の標準電位序列 (25°C)

電極反応	標準電位E°(V)	電極反応	標準電位E°(V)
(2HClO+2H ⁺ +2e ⁻ =Cl ₂ +H ₂ O)	(1.63)	Fe ²⁺ +2e ⁻ =Fe	-0.440
Au ³⁺ +3e ⁻ =Au	1.52	Cr ³⁺ +3e ⁻ =Cr	-0.744
Pt ²⁺ +2e ⁻ =Pt	1.188	Zn ²⁺ +2e ⁻ =Zn	-0.7627
(O ₂ +4H ⁺ +4e ⁻ =2H ₂ O)	(1.229)	Mn ²⁺ +2e ⁻ =Mn	-1.18
Ag ⁺ +e ⁻ =Ag	0.7991	Zr ⁴⁺ +4e ⁻ =Zr	-1.55
Cu ²⁺ +2e ⁻ =Cu	0.337	Ti ²⁺ +2e ⁻ =Ti	-1.63
(2H ⁺ +2e ⁻ =H ₂)	(0.000)	U ³⁺ +3e ⁻ =U	-1.642
Pb ²⁺ +2e ⁻ =Pb	-0.1263	Al ³⁺ +3e ⁻ =Al	-1.68
Sn ²⁺ +2e ⁻ =Sn	-0.138	Mg ²⁺ +2e ⁻ =Mg	-2.36
Ni ²⁺ +2e ⁻ =Ni	-0.236	Na ⁺ +e ⁻ =Na	-2.714
In ³⁺ +3e ⁻ =In	-0.3382	Li ⁺ +e ⁻ =Li	-3.005
Cd ²⁺ +2e ⁻ =Cd	-0.4029		

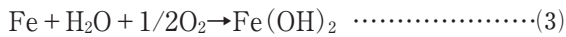
大きいからである。

金属が陽イオンとなる、すなわち酸化される(電子を失う)方の電極をアノード、一方、陽イオンが還元される(電子を受け取る)方の電極をカソードと呼び、酸化反応をアノード反応、還元反応をカソード反応と呼んだりする。ダニエル電池では、亜鉛極がアノード、銅極がカソードとなって生じる酸化還元反応が作用している。

2. 3 鉄の腐食における電池作用

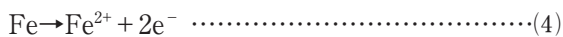
鉄の腐食も同様の電池作用で説明できる。鉄の全面腐食は上記のような局部電池が無数に存在していると考えられる。

鉄が水中でさびる反応、すなわち湿食の総反応式は次のように書くことができる。



鉄 水 酸素 水酸化第一鉄

鉄は水と酸素と反応して水酸化第一鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ のさびを生成する。この式は鉄がイオン化される部分反応と、水中の酸素が還元されて水酸化物イオンを生成する部分反応とに分けることができる。



つまり、式(3)は、式(4)の酸化反応と式(5)の還元反応に分けられ、両者が同時に起こる酸化・還元反応であることを表している。図-3はこれらの過程を模式的に示したものである。

金属結晶格子を形作る鉄原子が、イオンとなって水中を移行することを表現した式(4)の反応は腐食の基本過程である。鉄電極において1個の鉄原子が水中に鉄イオンとして移行すると、金属に電子2個が遊離する。この反応は単独には起こりえ

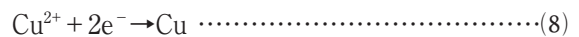
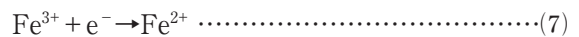
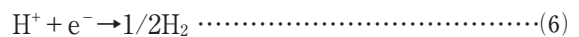
ない。式(4)で遊離した電子を受け取る反応が必要になる。水中に溶解している酸素が鉄表面で水分子とともに反応して電子を受取り、自身は水酸化物イオンになる式(5)の反応である。つまり、式(4)と式(5)の反応は同時に対になって過不足なく進行する。これが鉄の腐食の電池作用であり、電気化学反応と呼ばれる理由である。

電気化学反応式(1)によって生成した水酸化第一鉄は、水中の酸素で酸化されて水酸化第二鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ となる。これが赤さびの素である。

式(4)はアノード反応、式(5)はカソード反応である。大気腐食であれ、土壌中の腐食であれ、水分が介在して起こる自然環境中での金属の腐食の基本物質は、水と溶存酸素であり、どちらか一方が欠けても腐食は生じない。

図-3において腐食の進行とともに式(5)により界面の溶存酸素が消費されると、これを補うために溶液沖合から溶存酸素が拡散してくるのを待たねばならない。式(4)のアノード反応自体は速やかに進行するので、全体としての腐食反応は溶存酸素の拡散速度によって制限されていることになる。金属表面に対する周辺の水の流速や温度が高くなると溶存酸素の拡散速度を高めるので腐食速度も大となる。

溶存酸素以外にカソード反応にあずかる物質、すなわち腐食の原因物質になりうるものには、水素イオン、塩化第二鉄イオン、銅イオン、遊離塩素などがあり、それぞれ次の式(6)~式(9)の反応式で表される。いずれの式も反応の前後で、酸化数の減少を伴うカソード反応であることがわかる。



酸性の溶液では式(6)によって水素ガスを発生する。たとえば、淡水中では溶存酸素が存在しない場合、水素イオンの還元反応が起こるが、中性域では水素イオンがわずしか存在しないので、事実上ほとんど腐食しない。式(7)は塩化第二鉄溶液が電子回路基板のエッチング溶液として用いられ、式(8)は銅イオンが金属銅となって析出することにより鉄が腐食することを意味している。配管の上

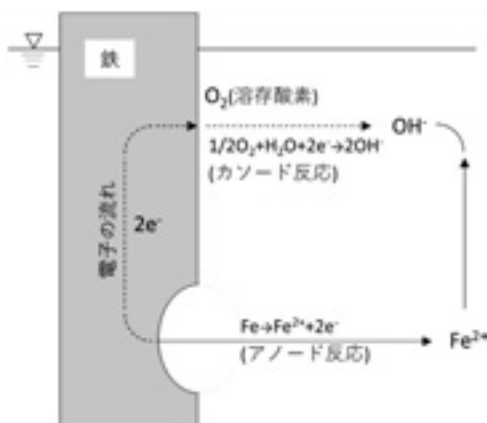


図-3 水中の鉄の腐食反応機構図

流に銅管が接続されている場合、溶出した銅イオンによって下流の鉄管が腐食を受けるのがその例である。遊離塩素は水道水中に含まれる強い酸化剤であり、式(9)により塩化物イオンに還元される際に鉄を溶解させる。

このように、カソード反応にあずかる物質、すなわち腐食の原因物質になりうるものはいくつかあるが、われわれが経験する多くの環境での湿食の反応物質は式(5)における溶存酸素と式(6)における H^+ の二つと考えてよい。

水中に溶存酸素がなければ、式(5)の反応は起こりえないので、電池の対反応である式(4)の鉄の溶解反応も起こらず、実質的には腐食は生じない。とはいえ、水中には水の解離によってわずかではあるが水素イオンが含まれるため、式(6)による水素発生反応が起こりうる。特に、酸性の溶液では水素イオンが多く含まれていることから、酸素を含まなくても鉄は腐食することになる。このような型の腐食を水素発生型腐食と呼んでいる。中性域では水素イオン濃度が低いので、水素発生型腐食の寄与は無視できるほど小さい。ただし、高温になると水の解離度が増大するとともに反応の速度も増大するため無視できなくなる。

2. 4 ミクロ腐食電池とマクロ腐食電池

前述のダニエル電池のように、亜鉛と銅の2種類の異種金属が接触して起こる電池作用が、1種類の金属である鉄においても発生するのは、炭素鋼が均質であるといってもその表面は完全に均質ではなく、金属から離れて飛び出しやすい金属原子が存在するからである。金属原子が飛び出して失われることは、腐食するということである。そのような原子が電池のマイナス極（アノード点）、安定な原子がプラス極（カソード点）となる。

アノード点とカソード点と同じ金属表面上に分布し、時間の経過とともに位置を変えると考えれば、結果として腐食が全面に進行する現象を説明することができる。金属表面に原子サイズのアノード点とカソード点が無数に存在し、その間に電流が流れアノード点で金属が溶出することによって金属の腐食が進行する。このような電池を局部電池あるいはミクロ腐食電池と呼んでいる。

一方、アノード位置が固定されれば、局部腐食

ということになる。材料の特性や環境条件などにより、アノード点とカソード点が原子レベルではなくわれわれの目にもはっきりと区別できる程度の大きさを持ち、その位置が入れ替わることなく固定されている腐食電池を規模の大きい電池作用という意味でマクロ腐食電池といい、以降で述べる通気差電池や異種金属接触腐食電池などがこれに属する。

2. 5 通気差電池

鉄上で溶存酸素濃度に差が生じると、溶存酸素濃度が高い方がカソード、低い部分がアノードとなって電位差を生じ酸素濃度の低い部分が腐食する。この現象は、酸素濃淡電池または通気差電池腐食と呼ばれる。図-4のようなガラスセルを用意する。それぞれのセルに食塩水などの電解液を入れ、二つのセルの間を多孔質膜で仕切っている。イオンはこの膜を通過することができる（電流を流せる）。両方のセルに同一の炭素鋼試験片(Fe)を設置し、片方のセルには空気または酸素ガスを、もう一方には窒素ガスを吹き込む。両者の間に電流計を差し挟むことによって酸素濃淡電池が形成され、酸素吹き込み側から窒素吹き込み側に向かって腐食電流が流れる。

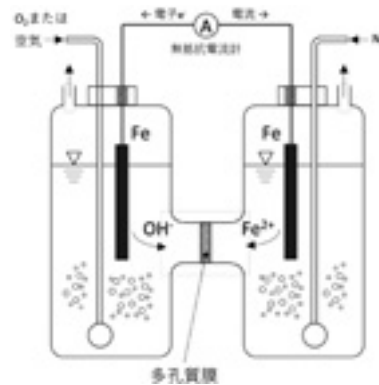


図-4 鉄の酸素濃淡電池

この実験の意味することは、炭素鋼の部分によって溶存酸素濃度が異なると、溶存酸素濃度が低い部分の腐食が促進されるということであり、後述するさまざまな形態の腐食に関与している重要な概念である。

(次号につづく)

【参考文献】

- ・初歩から学ぶ防錆の科学 2001年3月 藤井 哲雄
- ・腐食防食の実務知識 2002年2月 松島 巖

「半分、赤い。」～鉄鋼材料の腐食 防食に関する基礎知識～

第2回 金属腐食の現象について(その1)

一般社団法人 日本下水道施設業協会

技術部長 堅田 智洋



3. ステンレス鋼における不動態皮膜

3. 1 不動態皮膜とは

ここで、ステンレス鋼において優れた耐食性を担う不動態皮膜について述べる。不動態化現象は、ステンレス鋼以外の金属でも起こるが、前述の通り、その性質や挙動がさびや腐食という現象を複雑にみせているひとつの特徴的な要因であるので、その現象が典型的に表れるステンレス鋼において俯瞰することとする。

ステンレス鋼は耐食性の優れた金属である。環境条件によって腐食しないわけではないが、多くの環境中で良好な耐食性を示す。これはステンレス鋼の表面に不動態皮膜と呼ばれる特殊な酸化物皮膜が存在して、金属がイオンとなって離れていくのを防ぐからである。不動態皮膜は厚さ1 nm(ナノメートル)程度と極めて薄く、透明である。このため、皮膜の存在は人の目に感知されない。皮膜の組成はクロム(Ⅲ)を主体とした含水酸化物からなると考えられている。このような安定な不動態皮膜を形成するには、少なくともクロムを12%程度以上含むことが必要であり、実用的には18Cr-8Niステンレス鋼(SUS304)が最も代表的な組成である。

ステンレス鋼に生成している不動態皮膜は、環境中の溶存酸素を消費しつつ、常に生成と溶解を繰り返して動的にバランスを保っているものと考えられている。酸化剤である溶存酸素の供給が絶たれると不安定になる。そして不動態が破壊されると急速な腐食を引き起こす可能性を秘めている。孔食やすきま腐食をはじめとする局部腐食は、この不動態皮膜を形成する不動態化現象と密接な関

係がある。

本来、金属を腐食させる作用をもつ酸化剤が、金属を腐食から守る不動態皮膜の形成に寄与するというのは、なんとも不思議で興味深い現象であり、腐食に関する重要な研究課題となっている。

3. 2 不動態皮膜の形成条件

ステンレス鋼は、鉄にクロムとニッケルを加えた合金である。これらが主要な添加元素であり、その配合が機械的特性や耐食性を決める基本となる。また、特性を向上させるために、これら以外の元素を少量加えるなどによって多くの鋼種が製造されている。

水や大気など多くの環境中でステンレス鋼が自然に不動態皮膜を形成するためには、約12%以上のクロムを含むことが基本的に必要である。それ以下のクロム含有量のステンレス鋼というのはありえないのである。クロムが不動態化しやすい金属であるのに対し、鉄は多くの環境で不動態化できない金属である。したがって、鉄-クロム合金がクロムと同様の性質を持つためには、一定含有量以上のクロムを含むことが必要となる。われわれの身の回りで一番よく使われるステンレス鋼であるSUS304鋼は、18%のクロムと8%のニッケルを含んでいる。

3. 3 ステンレス鋼の鋭敏化

ステンレス鋼に耐食性を与えるクロムは、合金の中にクロムとして溶けていなければならない。化合物になっていては有効ではない。溶けた状態にあることを「固溶化している」「溶体化している」等という。

ステンレス鋼には、多少とも炭素が含まれてい

る。SUS304鋼では、0.05～0.07%の範囲にあることが多い。オーステナイト系のステンレス鋼が500～900℃くらいの温度領域である時間以上加熱されると、クロムは炭素と反応して、クロム炭化物（おおまかにいって Cr_{23}C_6 の組成を持つ）となる。このため有効なクロムが減少する。この反応は、主として結晶粒界で生じる。普通の金属は、結晶の粒（結晶粒）の集まりであり、結晶粒の中には金属を構成する原子が規則正しく並んでいる。隣り合った結晶粒の境界を結晶粒界といい、原子の配列に乱れがあるので活性である。

ある程度以上反応が進むと、結晶粒界に沿った部分の有効なクロム含有量が、不働態化に必要な最低値（約12%）以下になってしまう。このような状態になることを鋭敏化するという。鋭敏化するまでの時間はステンレス鋼の種類や加熱温度等によるが、SUS304鋼の場合、700～800℃で最も速く、数分程度である。鋭敏化したステンレス鋼は結晶粒界に沿って不働態化できないから、腐食環境にさらされると結晶粒界が選択的に腐食する。そのような腐食を粒界腐食と呼ぶ。

3. 4 不働態皮膜の損傷によるさまざまな腐食

(1) 全面腐食

酸の影響などで環境のpHが限度以上に低いとき不働態皮膜が溶けてしまう結果、表面全体が均一的に失われる腐食をいう。

(2) 孔食

海水など塩化物イオンが多い環境に接していると、不働態皮膜が局所的に破壊され、その部分が孔状に侵食される。分散した点状の分布となることが多い。これを孔食という。

(3) すきま腐食

ステンレス鋼板が重なり合っていたり、表面に付着物があったりすると、重なったステンレス鋼板の間やステンレス鋼と付着物の間にすきまが存在する。すきまといっても間隔が1mmもあるようなすきまではない。10 μm 程度のどちらかというどぴたりくっつき合ったすきまなのだが、液体の環境物質は浸入する。しかし、一度入ると入れ替わることはできない。

このようなすきまを持ったステンレス鋼が海水など塩化物イオンが多い環境中にあると、すきま内部の不働態皮膜が破壊され、すきま内に局所的な侵食が起こる。これをすきま腐食という。

(4) 応力腐食割れ

引張応力が加わっている金属がある種の環境に触れていると、加わっている応力が材料の強度以下であっても割れを生じ、破断に至ることがある。これを応力腐食割れと呼ぶ。割れを引き起こす環境は金属の種類によって異なり、種類は限定されている。応力腐食割れは種々の金属に生じるが、SUS304のようなオーステナイト系ステンレス鋼では、塩化物イオンによる事例が非常に多い。引張応力下で生じる局部的ひずみによって不働態皮膜の破壊が継続的に起こり、ステンレス鋼内部の限定された面で腐食が進行し、金属が引き離される（割れる）。

(5) 鋭敏化した材料の孔食や割れ

ステンレス鋼が鋭敏化していると塩化物イオンの環境と限らず、多くの腐食環境で粒界腐食を起こすが、孔食やすきま腐食が起こるような環境では、これらの発生が促進されることが多い。粒界の耐食性が低いためである。

一方、鋭敏化していて粒界腐食が起こるとき、材料に引張応力が加わっていると粒界腐食は非常に促進される。また、粒界腐食が進行したところに引張応力が作用すると割れを生じ、破断に至る。これは応力と腐食の同時作用によって溶解が起こることを特徴とする応力腐食割れとは機構が異なるので、応力腐食割れには含めない。

4. いろいろな腐食の形態

4. 1 全面腐食

金属の表面全体が均一に失われる腐食を均一腐食あるいは全面腐食という。均一といっても程度問題である。金属が酸に溶けるときは、多少のあらしを伴うもののほぼ均一であることが多く、代表的な均一腐食となることが多い。

自然環境における炭素鋼の腐食のうちで比較的均一に起こりやすいのは、屋外の大気中での腐食である。一般にかなりのあらしを伴うが、一部だけが急速に腐食して孔があくということは普通にはない。全体的に減って薄くなり、どこかで最初に孔があくが、その部分の腐食が特異的に速かったというわけではなく、現象のばらつきの範囲で説明できるから均一腐食とみなすことができる。一般に、局所的な腐食の進行が実用上の問題にならないようなほぼ均一な腐食は、均一腐食として

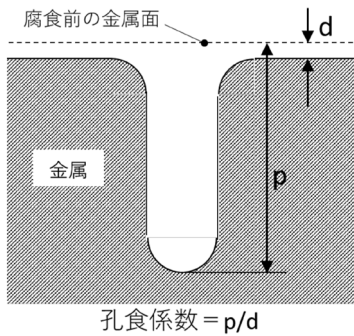


図-5 孔食係数

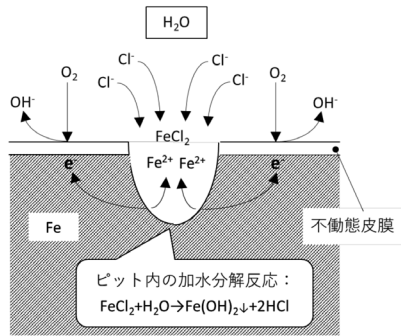


図-6 孔食の進行の機構

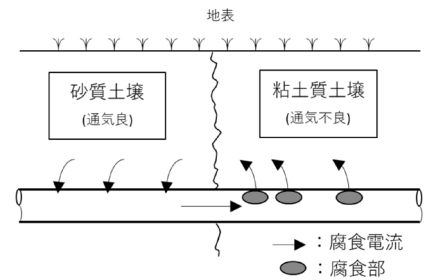


図-7 土壤埋設配管の通気差腐食

差し支えない。

4. 2 孔食

(1) 局部腐食としての孔食

炭素鋼の水中での腐食も、本来、均一であってよいのだが、マクロ腐食電池が作用することにより均一腐食とならない場合が多い。土壌中の炭素鋼にはマクロ腐食電池が極めて生じやすく、一部分での腐食の進行が平均の数倍ないしそれ以上も大きいということが多い。局部的に進行する腐食を局部腐食という。

局部腐食の代表的な形態が孔食である。平均的には肉厚はあまり減っていないか、まだかなり残っているにもかかわらず、1箇所または複数の箇所孔状の侵食が深く進み、あるいは肉厚を貫通して孔があく。孔食の結果生じた孔を食孔という。

孔食部分の局所的な侵食が周辺部よりどれだけ深いかを示す指標がある。孔食係数と呼ばれるもので、図-5のように、最も深い食孔の深さ p の平均的な侵食深さ d に対する比 p/d で表す。

(2) ステンレス鋼の孔食

ステンレス鋼は塩化物イオンを含む環境中で孔食を生じる傾向を持っている。鋼種にもよるが、SUS304鋼などの普通のステンレス鋼では感受性が大きい。ステンレス鋼には基本的には不動態皮膜が存在し、塩化物イオンによってそれが損傷を受けた局部に孔食が生じることから、孔食係数は非常に大きい。ステンレス鋼の孔食は必ず生じるとは限らず、また、いつ侵食が始まるかも予測できないが、いったん開始するとその進行は極めて速い。

図-6に孔食の進行の機構を模式図で示す。

侵食部を(-)極、周辺部の非侵食部を(+)極とするマクロ腐食電池が作用している。金属中の不純物、不動態皮膜の欠陥などが起点となってできたミクロの凹みで金属の溶出が継続し、溶出した金

属イオンの正電荷 (Fe^{2+}) を打ち消そうとして水中に存在している代表的な負電荷の Cl^- イオンが凹みの中に泳動してくる。孔の中は $FeCl_2$ の濃縮を生じ、それがさらに加水分解により凹みの中は酸性化する。その結果、皮膜の溶解度は増大し、ピット上の不動態皮膜の修復はますます困難になる。そうすると凹みの中はアノード、まわりの不動態皮膜がカソードとなって、腐食電池は固定化され、活性-不動態電池作用によりピット内のアノードはますます溶解が進行することになる。

(3) 炭素鋼の孔食

ステンレス鋼の場合と異なり、炭素鋼に孔食を生じさせる機構はいくつかあるが、代表的には溶存酸素濃度が部分的に異なることで発生する通気差電池腐食によって起こる。通気差電池腐食の腐食形態としては、溶存酸素濃度が低い部分の形態にもよるが食孔をつくる場合が多い。通気差電池腐食による炭素鋼の孔食の事例は多く、炭素鋼に局部腐食を生じる最大の原因となっている。

例えば、図-7は、土壤に埋設した炭素鋼配管に通気差電池が作用して、食孔を生じる場合である。

配管が砂質の土壤と粘土質の土壤にまたがって敷設されているとする。砂質の土壤には空気がよく入り込むが、粘土質の土壤には入りにくい。このため通気差電池が働いて、粘土質部分の配管が腐食する。このとき、粘土質部分で配管がやせ細るよりも、食孔となりやすい。これは、腐食電流が配管から土壤へ流れ出るとき、配管と土壤との接触具合や土壤の不均質さのために、電流が特に流出しやすい部分に集中するためである。

(次号につづく)

【参考文献】

- ・初歩から学ぶ防錆の科学 2001年3月 藤井哲雄
- ・腐食防食の実務知識 2002年2月 松島 巖

「半分、赤い。」～鉄鋼材料の腐食 防食に関する基礎知識～

第3回 金属腐食の現象について(その2)

一般社団法人 日本下水道施設業協会

技術部長 堅田 智 洋



4.3 すきま腐食

先述したように、ステンレス鋼が重なっていたり付着物があるとすきま腐食が起こるが、すきま腐食は孔食よりはるかに生じやすい。海水中でステンレス鋼を使用すると、どうしても貝殻などが付着し、この結果、すきま腐食が起こる。形態的には食孔状の侵食だが、防食機構としてはすきま腐食であることが多い。

図-8に海水中のステンレス鋼におけるすきま腐食の進行の模式図を示す。

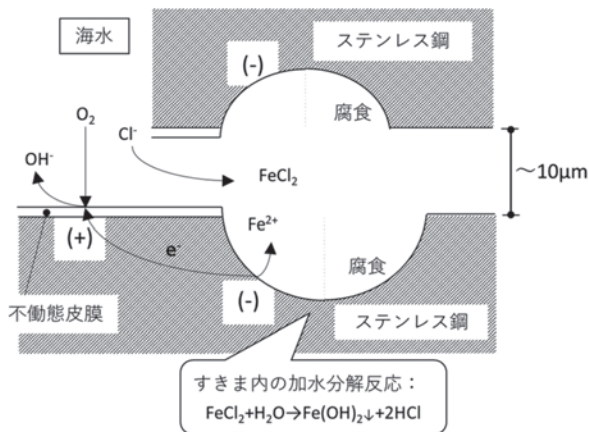


図-8 ステンレス鋼のすきま腐食のメカニズム

ステンレス鋼が2枚重ねられている場合である。最初、すきま内のステンレス鋼表面には不動態皮膜が存在する。前述の通り、この皮膜は特殊な酸化物であり、環境中の溶存酸素を消費しながら維持されている。すきま内には、最初、溶存酸素を含んだ水や溶液が入り込むので、すきま内の表面に溶存酸素が供給されるが、すきま内溶液の絶対量が微少であるため、短期間のうちに消費されてしまう。こうして、溶存酸素濃度が低い部分（す

きま内）と高い部分（すきま外）が共存する状態となり、低い部分を（-）極、高い部分を（+）極とする通気差電池が形成される。腐食電流が環境中を、すきま内からすきま外へと流れるが、この電流はステンレス鋼の場合わずかであって、すきま内表面が腐食損傷を受けることはない。しかし、この通気差電池がすきま腐食の前段階となる。微少な電流の流れとともにCl⁻イオンがすきま内に流入し、また、わずかながら金属イオンも溶出することから、加水分解によってH⁺を生成する。これらのCl⁻とH⁺の絶対量はわずかであるが、すきま内の溶液の量は非常に少ないから濃度は十分に上がり、高Cl⁻、低pHという孔食における食孔内と同じ環境をつくり出すのである。この結果、すきま内表面の不動態皮膜は破壊され、不動態皮膜が健全なすきま外表面に対して（-）極となる結果、マクロ腐食電池によってすきま腐食が進行することになる。

4.4 異種金属接触腐食

貴な金属（例えば、ステンレス鋼）と卑な金属（炭素鋼）が接触することにより、卑な金属側の腐食が促進される腐食形態を異種金属接触腐食あるいはガルバニック腐食という。

図-9は、ステンレス鋼と炭素鋼が水中に存在する際、接触していない場合と接触している場合の腐食原理の模式図である。

ステンレス鋼と炭素鋼が水中で接触することにより、ステンレス鋼がカソードとして働き、それに見合ったアノード電流が炭素鋼に流入するため、炭素鋼の腐食が炭素鋼単独の場合よりも促進される。

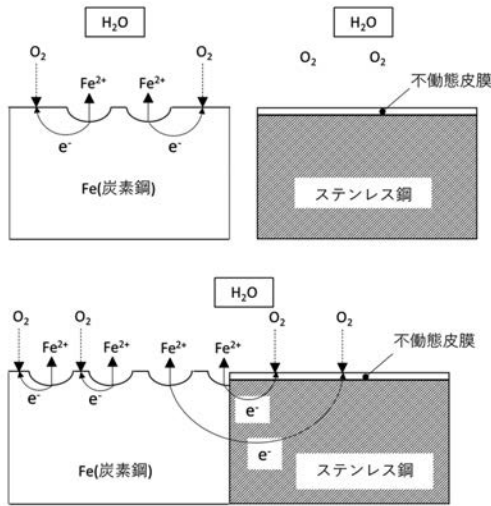


図-9 ステンレス鋼と炭素鋼による異種金属接触腐食

二つの金属を接触させて海水に浸したとき、どちらが(+)極、どちらが(-)極になるかによって、金属を順に並べたものが表-2である。

この表から任意に選んだ二つの金属を組み合わせると、上側の金属が(+)極、下側の金属が(-)極となる。(+)極になる金属を貴な金属、(-)極になる金属を卑な金属という。

炭素鋼についていえば、前述のステンレス鋼や、あるいはチタン、銅などと接触するとき(-)極となり、腐食が促進される。炭素鋼が(+)極とあるのは、わずかに、マグネシウム、カドミウム、亜鉛およびアルミニウムと接触する場合のみである。この場合、電流は海水から炭素鋼へと流入する。流入する電流が十分であれば炭素鋼のマイクロ腐食電池による電流が流出せず腐食が停止するので、炭素鋼は防食作用を受けることになる。これを電気防食という。ちなみに、表-2の腐食電位列における金属の順は海水中で求められたものであり、腐食環境が異なると多少なりとも変化する。また、残念ながら、海水以外の環境における腐食電位列は確立されていない。

一般に、異種金属接触腐食においては、卑な金属に対する貴な金属の面積比率が大きいほど、卑な金属の腐食促進の度合いは大きい。海中でステンレス鋼板の接合に炭素鋼のボルトを使うとボルトは急速に腐食するということが起こる。異種金属接触腐食を避けるには異種金属を接触させないことが最善であるが、実務上やむをえない場合も多い。この場合、面積比などを考慮して、極力影

表-2 海水中での腐食電位例

(貴)	SUS316 (不働態)
↑	SUS304 (不働態)
	チタン
	モネル (70%Ni-30%Cu)
	Alloy 600 (76%Ni-16%Cr-7%Fe)
	ニッケル (不働態)
	銅
	アルミニウム青銅
	ニッケル (活性態)
	鉛
	SUS316 (活性態)
	SUS304 (活性態)
	鋳鉄
	炭素鋼
	アルミニウム・合金
↓	亜鉛
(卑)	マグネシウム・合金

響を小さくする。塗装で防食する場合、貴、卑の両方の金属に塗装するのはいいが、腐食しやすい卑な金属だけ塗装することは禁物である。塗装には欠陥部を生じやすい。欠陥部ができるとその部分に対する貴な金属の面積比は非常に大きいので、腐食が急激に進むからである。

海水中の電気伝導率は非常に高く、流れる電流に対する抵抗が低いので電流は遠くまで届く。したがって、貴な金属と卑な金属の接触点から数m以上離れた部分間でも十分な電流が流れ、異種金属接触による腐食作用を及ぼす。一方、淡水の電気伝導率は海水の1/100程度であるため、貴な異種金属からの腐食電流は遠くまで届かない。卑な金属から流出した電流が淡水中を長い距離を経て貴な金属へ戻れないからである。淡水の電気伝導率は水質によっていろいろであるが、実質的な影響範囲は10cm程度である。

また、空気は電解質ではないから電流を流すことはできない。このため乾いた大気中では、異種金属接触腐食は起こらない。しかし、金属が降雨や結露によって濡れ、あるいは湿度が50~70%以上になると湿分が表面に付着する。大気中で金属が腐食するのはこのためである。降雨、結露、付着した湿分などの電気伝導率は低く、水膜も薄く、断面が小さいから電気抵抗は極めて大きい。このため、異種金属接触の影響範囲は狭い。表面に塩分が付着していると電気伝導率は増大し、湿気の付着も多くなるが、異種金属接触の影響が及ぶのは接触点から1cm以内である。とはいえ、ステン

レス鋼の屋根に炭素鋼のくぎを使うと、くぎは短期間にやられたり、炭素鋼の屋根にステンレス鋼のくぎを使うと、くぎの周りの炭素鋼が腐食して、くぎが利かなくなる等の問題は発生する。

4.5 溶接部の腐食

(1) 溶接部の腐食の基礎

溶接部はそれ自体の耐食性が低くなったり、耐食性には特に問題はなくても母材よりも卑な金属になったりして、選択的な腐食を受ける場合がある。溶接部の腐食は局所に集中して起こるため大きな損傷になりやすく、減肉による腐食損傷もさることながら、応力集中を招くので強度的な問題を生じる。溶接部には溶接残留応力が残りやすい。残留応力は厚さを失うという形で腐食を促進することはないが、応力腐食割れを生じやすくする。

(2) ステンレス鋼の溶接部

ステンレス鋼の鋭敏化については前述したが、SUS304鋼を溶接するとその近傍が熱影響を受け、700～800℃に加熱される部分（一般に、溶接金属との境界線から母材側に数mmの位置）が鋭敏化する。この部分が腐食環境に接すると、粒界腐食が起こる。鋭敏化した部分はそれ自体耐食性が低いのに加えて、健全な母材部に対し卑な金属となり、面積も狭いことから一種の異種金属接触腐食の作用を受け、特に電気伝導率の高い環境の場合、腐食損傷は極めて大きくなる。

したがって、SUS304鋼のようなステンレス鋼を溶接して腐食環境で使うことは誤りである。また、溶接の際、溶けた溶接材料がこれに溶け込んだ母材の一部とともに冷却凝固したものを溶接金属というが、その凝固組織は母材部の圧延組織と比べ不均一な組織になりやすい。耐食性に有効なクロムなどがミクロに偏析する結果、クロム濃度が低下した部分で孔食などを起こしやすい。いったん孔食を生じると食孔部分は卑な金属部分となり、不動態皮膜が健全で面積が広い母材部（貴な部分）によるマクロ腐食電池作用を受けるので、侵食が激しい。この対策として、溶接材料にクロムなどの含有量の高い溶接材料を使うことがある。

(3) 炭素鋼の溶接部

ステンレス鋼と違って炭素鋼は鋭敏化しないの

で、溶接部自体の耐食性には問題はない。しかし、溶接金属が母材に対し卑な金属となったり、溶接熱影響部が溶接金属や母材に対して卑な金属となって、それらの部分が選択的に激しく腐食することがある。

例えば、電縫溶接鋼管では、鋼板を丸めて電気抵抗溶接した合わせ目が、熱履歴や金属組織が母材と異なるため、卑な金属となりやすい。その結果、水配管に用いた電縫鋼管には、電縫部が選択的に腐食する事例が多発した。これを電縫鋼管のみぞ状腐食という。今では、125A以上の管径では、硫黄の含有量を下げ銅などを少量加えて、電縫部を卑な金属としないようにした耐みぞ状腐食電縫鋼管が開発され、また、100A以下では鋼板全体を加熱することにより溶接部が母材に対し卑な金属とならない鍛接鋼管を用いることにより、この種の腐食はみられなくなっている。

一般の溶接構造物では、溶接金属が母材に対し、あるいは溶接熱影響部が溶接金属や母材に対し卑な金属になれば選択的な腐食が生じる。この腐食は海水中、土壌、淡水中で起こりうる。これらの構造物は一般に塗装などで防食されているから溶接部の腐食事例は比較的少ない。

少量のクロムや銅を含む鋼は、炭素鋼より貴な金属となる傾向がある。溶接金属の化学組成は、母材からの溶け込みはあるものの溶接材料の化学組成によって制御できるので、溶接金属を成分的に母材より少し貴な金属にすることによって選択的な腐食を回避できる。また、母材の面積は溶接金属よりはるかに大きいから、母材が影響を受ける心配はない。

問題は溶接熱影響部である。溶接熱影響部の化学組成は母材と同じであるが、溶接熱影響によって母材より卑な金属となりやすい。溶接熱影響を受けても卑とならない鋼材が必要であるが、そのような鋼材についての研究は少ない。

(次号につづく)

【参考文献】

- ・初歩から学ぶ防錆の科学 2001年3月 藤井 哲雄
- ・腐食防食の実務知識 2002年2月 松島 巖
- ・下水道コンクリート構造物の腐食抑制技術及び防食技術マニュアル 2017年12月
日本下水道事業団編著

「半分、赤い。」～鉄鋼材料の腐食 防食に関する基礎知識～

第4回 金属腐食の現象について(その3)

一般社団法人 日本下水道施設業協会

技術部長 堅田 智 洋



4.6 アルカリ性環境と腐食～鉄筋コンクリートの腐食性

炭素鋼はアルカリ性環境で良好な耐食性を示す。建築・建設で多用されるコンクリートは、pH約12.5のアルカリ性環境である。このようなアルカリ性環境中では、炭素鋼である鉄筋は不動態化するので腐食しない。このため健全なコンクリート中の鉄筋は、数十年以上の耐久性を持っている。

鉄筋コンクリート構造物の強度は、圧縮荷重には強いが引張荷重には弱いコンクリートを引張荷重には強い鉄筋で補強するという形で成り立っている。さらに、鉄筋は圧縮荷重の一部も分担している。したがって、鉄筋が腐食によって機能を果たさなくなると、鉄筋コンクリート構造物は寿命に至る。鉄筋が腐食すると、生じるさびは鉄筋の2倍以上の体積を持つので、その内圧によってコンクリートにひび割れが生じ破壊が進む一方、浸入する水や空気によって鉄筋の腐食が促進され、さらにひび割れが発生するという悪循環を招く。

鉄筋が腐食するのは、次のようにコンクリートが健全でなくなったときである。

(1) コンクリートの中性化が進んだとき：コンクリートがアルカリ性である理由は、コンクリートを練り混ぜる（調合する）ための主原料であるセメントが固まるときに大量の水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を生成し、これがコンクリート中の水分に飽和しているからである。空気中の二酸化炭素(CO_2)は水酸化カルシウムと反応して、アルカリ性の弱い炭酸カルシウム(CaCO_3)に変化させる。水酸化カルシウムがほとんど消費されると、コンクリートのpHは防食に必要な

限度(pH11～11.5)より低下する。これを中性化という。中性化はコンクリートの表面から始まって、次第に内部へと進む。そして中性化が一番外側にある鉄筋の位置に達すると、鉄筋が腐食する条件が整うことになる。

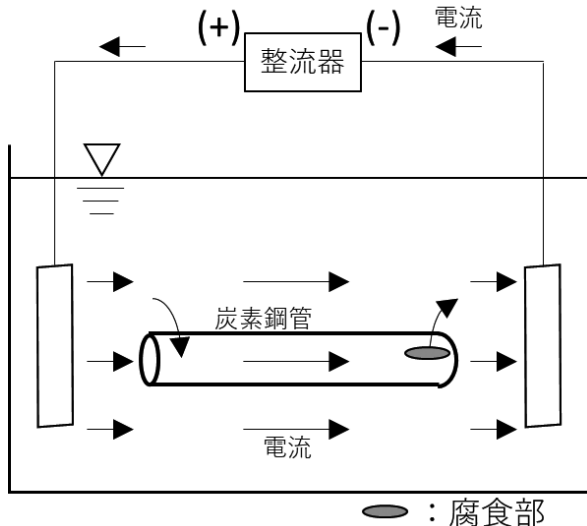
(2) コンクリートのひび割れが鉄筋の位置に達したとき：コンクリートには、種々の原因によるひび割れが生じる。ひび割れが鉄筋位置に達すると、その部分では容易に中性化が進み、浸入する水や酸素によって鉄筋が局部的に腐食する。ひび割れ発生の原因には、施工時の乾燥収縮、使用時の凍結融解、アルカリ骨材反応などがある。

(3) コンクリート内に限度以上の塩分があるとき：コンクリート中の鉄筋部分に限度以上の塩化物イオンが存在すると、コンクリートが十分アルカリ性であっても鉄筋は腐食する。不動態であるステンレス鋼が塩化物イオンの存在下で腐食する場合と同じく、原因は不動態皮膜の破壊である。塩分がコンクリートに入る理由は、主として二つである。まず、細骨材として海砂をよく洗わずに使用された場合である。これは、以前、細骨材として使われていた川砂が高度成長時代の旺盛な需要によって枯渇に向かい、代わりに使われるようになった海砂の洗浄を十分行わないケースが多かったことによる。その後、鉄筋が腐食しないために許容できる塩分濃度について検討され、JIS規格で規定され、順守されるようになった。もう一つの原因は、海塩粒子がコンクリート表面に付着し、内部の鉄筋位置へと移動することである。例えば、海に近い

鉄筋コンクリート構造物には潮風が吹き付けるので、表面に塩化物が付着する。塩化物イオンが内部へと浸透して、鉄筋位置での濃度が限界を超えると鉄筋の腐食が始まる。

4.7 迷走電流腐食

図-10に迷走電流腐食が起こる状況を示す。



水槽中に設置した二つの電極に整流器か乾電池をつなぎ、電流を流す。左の電極の腐食は考えないとして、水槽中を直流が左から右へと流れるが、この中に炭素鋼管は入っていたとする。鋼管には配線はされていないが、電流の一部は鋼管に流入する。水中を流れるより電気抵抗が低いためである。鋼管に入った電流は必ず流出する。図-10のような状況ならば、鋼管の右端に近いところから流出して水中を通り、右の電極へ入る。この結果、鋼管の右端が腐食する。このように、どこかの設備から直流が漏れ出して、土壌や水中を流れていることはよくあることで、意図された回路以外を流れる電流を迷走電流という。

代表的なのは、直流電鉄からの迷走電流である。図-11は、直流電鉄の線路付近に土中埋設配管が敷設されている状況を示したものである。

電流は変電所から架線を通して電車に達し、モータを回したのちレールを通して変電所へ戻る。ところが、レールと大地との絶縁は必ずしもよくないので、電流の一部は大地に入り大地を經由し

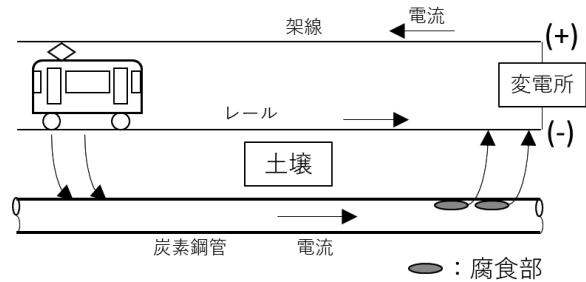


図-11 電鉄からの迷走電流による埋設配管の腐食

て変電所へ戻る。これが迷走電流である。付近に埋設配管があると迷走電流の一部は埋設配管に入り、変電所近くで流出して埋設配管に腐食を引き起こす。これが迷走電流腐食と呼ばれているものである。現実には、電車は位置を変え、また多数の電車があり、埋設配管もレールと平行ではないから管内を流れる電流の経路は複雑であるが、迷走電流は常に電気抵抗が最小になるルートで流れ、埋設配管のどこかを腐食させる。

4.8 応力腐食割れ

ある腐食環境中にある金属に引張応力が加わっていると、その応力が金属の引張強さ以下であっても、金属の表面から内部につながるごく薄い部分が面状に腐食で失われて、金属が二つに割れる。これを応力腐食割れという。問題となる引張応力には、外から加わっている応力、溶接や冷間加工による残留応力などがある。

応力腐食割れにおいて、腐食が金属表面に広がらず、極めて限られた経路に沿って内部へと進行するのは、引張応力と特定の腐食環境との共同作業の結果である。引張応力が加わると、それが引張強さ以下であっても、金属表面の形状が完全に平滑ではない等の理由で局部的にマイクロな変形が起こり、新しい面が露出される。そこには皮膜などはないから、腐食しやすい傾向を持つ。応力腐食割れを生じさせる物質は、その部分だけを腐食させる。いったん割れが発生すれば、そこに応力が集中するから割れの先端には変形が生じやすく、腐食が継続する。

応力腐食割れの事例が最も多いのは、ステンレス鋼である。前述の応力腐食割れを生じさせる物質は、SUS304鋼のような普通のオーステナイト

系ステンレス鋼においては主に塩化物イオンである。応力腐食割れには、金属の結晶粒内を進む粒内割れと結晶粒界を進む粒界割れがあるが、塩化物イオンによるSUS304鋼などの割れは、通常、粒内割れである。

塩化物イオンとともにオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れにおける腐食環境要因となるのは、温度である。ステンレス鋼の応力腐食割れの事例から、SUS304鋼では、温度が80℃以上でCl濃度が10ppm強になると割れが多数発生したとの報告がある。10ppmという濃度は、良質な上水や工業用水に普通に含まれている濃度で、SUS304鋼は、本来このような低濃度のClによっては応力腐食割れを生じない。これよりかなり高い濃度でも大丈夫なはずだが、実際に応力腐食割れが発生しているのは、Clが局部的に濃縮した結果であることがわかっている。

比較的多い事例としては、保温材で被覆したステンレス鋼の保温面がある。蒸気などの高温の流体を流すステンレス鋼配管にグラスウールなどの保温材が巻き付けてある場合、雨がかけるとグラスウールに含まれる可溶性の塩化物が雨水内に溶け込む。雨水は熱い配管面に達し、水分は蒸発するが、塩化物は配管表面に残留する。こうしたことが繰り返されるうちに、塩化物は割れを引き起こすに十分な濃度に蓄積される。

塩化物による応力腐食割れに強いステンレス鋼はあるが、まず、対策の第一歩は、塩化物の濃縮を避けること、塩化物を低減することである。

4.9 腐食疲労

金属に引張強さ以下の応力を繰り返し加え続けると、亀裂を生じ、破壊することを疲労という。繰り返し加える応力の大きさと破断に至る回数(サイクル数)の関係を模式的に示したものが疲労寿命曲線あるいはS-N線図と呼ばれる図-12である。

加える応力が小さいほど破断に至るサイクル数が増大し、ある応力レベルになると、いくらサイクル数を増大しても破断しなくなる。この限界応力を疲労限と呼ぶ。実用鉄鋼材料について疲労限を求めておくことは強度設計上非常に重要であり、

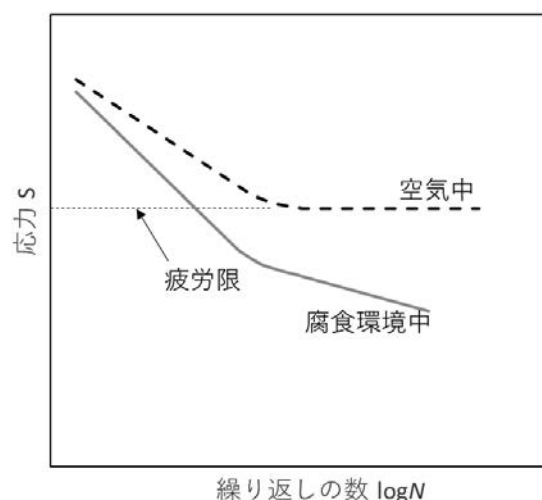


図-12 炭素鋼の疲労と腐食疲労の模式図

例えば、疲労が問題になる構造物では、繰り返し加わる応力が疲労限以下になるよう設計する。

腐食性環境で疲労寿命曲線がどうなるかということ、まず、繰り返し加わる応力の大きさが同じであっても、破断に至るサイクル数が小さくなる(早く破断する)。次に、明確な疲労限がなくなり、応力が小さくても、サイクル数を増すと破断するということになる。これを腐食疲労という。

ここで、疲労亀裂は金属内の微小な構造変化によって成長するが、亀裂成長に抵抗する構造に至ったときも腐食がそれを取り除いてしまうため、亀裂成長が促進されるというのが腐食疲労のイメージである。応力腐食割れと違って、腐食疲労が生じる腐食環境は限定されない。一般に、腐食性が大きな環境ほど腐食疲労寿命は短い。また、腐食疲労抵抗性は、疲労の場合と違って金属の引張強さを増しても向上しないが、耐食性を増せば改善される。波浪の繰り返し応力を受ける海洋構造物の設計において、腐食疲労に対処することは不可欠である。

4.10 土壌中のマクロセル腐食

土の中の腐食も大気中や水中の腐食と同様、水と溶存酸素の作用で進行する。どちらの濃度も低いから、全体的な腐食は大きくはない。しかし、配管などの場合、横に長く延びているためにマクロ腐食電池を形成しやすく、ある部分での腐食が極めて大きいという事例が多い。そのひとつが、

埋設区間によって土質が異なることで発生する通気差電池腐食である。もうひとつは、建物周辺の地中に埋設された給水管やガス導管が建物の鉄筋に接触していることによるものである。アルカリ性であるコンクリート中の鉄筋は不動態化して、ステンレス鋼と同じような性質となっている。したがって、ほぼ中性の土壤中にある炭素鋼管より貴な電位を示し、接触している鋼管との間にマクロ腐食電池を形成する。この結果、鋼管から土壤中へ腐食電流が流出して炭素鋼管の腐食が促進される。鋼管と土壤の接触は均一ではないから腐食電流の流出場所が限定され、流出電流密度が高くなり、大きな侵食度になることが多い。

対策の基本は、鉄筋と配管とを絶縁することである。それによりマクロ腐食電池の作用をなくせば、塗覆装がなくても生じる腐食は比較的軽微であり、塗覆装を施せばなお完全である。配管を鉄筋から絶縁する工法は、今ではガイドラインも整備され、標準的な防食工法として普及している。

4. 11 海水による腐食

塩分が3.5%程度含まれる海水中での炭素鋼の腐食速度は、意外にも淡水中と同程度である。その理由は炭素鋼片が海水および淡水に完全に浸っている場合は、腐食速度は水中溶存酸素の拡散速度によって規定されるからである。そこで、この2枚の炭素鋼片を、今度は半日ほどそれぞれ海水と淡水に浸したのち引き上げて、空気中に1カ月間放置してみる。すると、海水に浸してあった方がずっと腐食が大きい。これは、海水中から引き上げた炭素鋼片においては、引き上げた後も表面に塩分が残り、その塩分は水分を吸う性質からいつまでも水分を保持するため、空気中でも引き続き腐食が進行するからである。こちらの現象の方が我々が通常持つイメージにも近いところでもある。さきほど、炭素鋼の海水中の腐食速度が淡水中と同程度といったのも、質量で求めた全体の腐食の程度に限ってのことである。孔食などの局部腐食はマクロ腐食電池の作用によることが多く、その結果生じる腐食は腐食電流が大きいほど激しい。そして、この腐食電流は環境の電気抵抗が小さいほど流れやすいことから、海水（抵抗率：約30Ω

・cm）の方が淡水（同代表値：1000～5000Ω・cm）よりはるかに電流を流しやすく、激しい局部腐食を起こしやすい。

やはり、海水が金属にとって厳しい腐食性環境であることは間違いのないのだが、その海洋や港湾に存在する鋼構造物の腐食環境は大きく5つに分けることができる。その様子を図-13に示す。

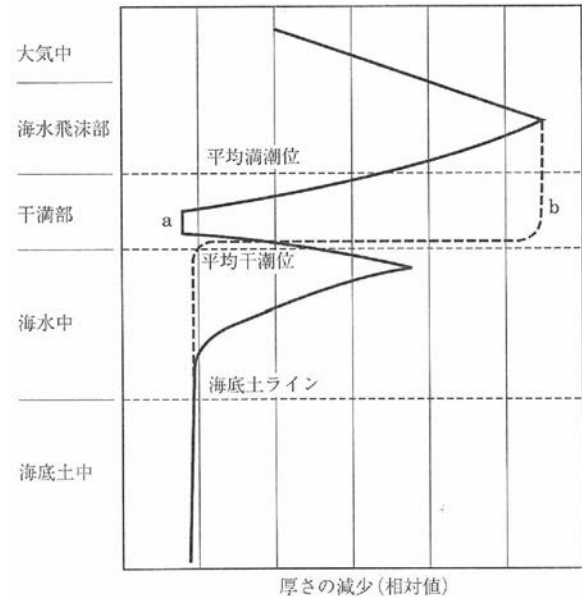


図-13 海洋構造物の腐食環境と腐食の大きさの模式図 (松島 巖「腐食防食の実務知識」より)

多くの構造物は海底に達しており、海底土の環境にある。そこから海面に達する部分は海中部と呼ばれ、常に海水中にある。その上が潮の干満につれて海面が上下する部分で、干満部という。干満部の上に海水飛沫が吹きかかる海水飛沫部がある。最上部は海洋大気にさらされる大気中である。

海水飛沫部は、常に水膜の薄い海水が付着して水分量は腐食の進行に十分であり、かつ、薄い水膜を通して大気中の酸素が十分供給されるので、腐食性は最大である。干満部の腐食性も同様に大きい。塗装などを施さない裸の鋼杭の場合、酸素が供給されやすい干満部を(+)極、その直下の海面に近い海中部を(-)極とするマクロ腐食電池が形成されるため、干満部の腐食は小さく、海面近くの海中部の腐食は大きい。それより下の海中部は海流などによる流速を持った海水の腐食環境にあるが、その腐食性は海水飛沫部や干満部に比べて小さい。海底土中の腐食は潮流による流

速の影響を受けないので海中部より緩やかである。大気部は厳しい海洋大気にさらされるため、一般の大気環境に比べ腐食は激しい。

4. 12微生物腐食

微生物腐食（MIC：Microbially Influenced Corrosion）とは、金属材料が微生物の存在下で、直接的あるいは間接的な影響を受け、激しい腐食を受ける現象である。古くから土壌環境における嫌気性菌である硫酸塩還元菌（SRB）による炭素鋼の腐食がよく知られており、土中埋設管の腐食部には腐食生成物として硫化鉄が検出される。

また、下水管に用いられる鋳鉄管にも激しい微生物腐食が生じる。図-14に下水管における微生物腐食のメカニズムを示す。

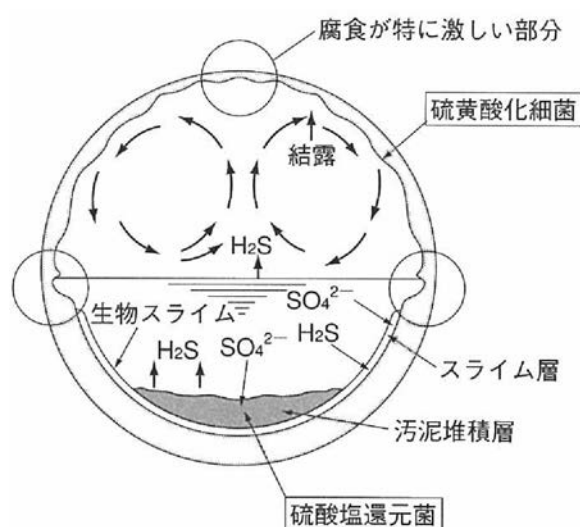


図-14 排水用鋳鉄管における微生物腐食のメカニズム（腐食防食協会編「腐食防食ハンドブック」より）

下水中の硫酸イオンは、上水、し尿、洗剤などに起因し、このうち、上水中の硫酸イオン濃度は、原水の特性和浄水場での硫酸バンド等の薬品添加に影響を受ける。一般的な家庭からの排水中の硫酸イオン濃度は30～80mg/L程度と言われるが、海水の浸入や特定の排水の受け入れがある場合には、下水中の硫酸イオン濃度が300mg/Lを超える高い値を示すことがある。さて、下水汚泥が堆積した管の底部は嫌気性となるため、硫酸塩還元菌が増殖して硫酸イオンを硫化水素に還元する。



硫化水素は気相部に移行して管壁の結露水に溶解、硫酸化細菌の活動によって硫酸が生成される。



こうして、気相部は激しい腐食が起こることになる。

ところで、最近では、ステンレス鋼の海水および淡水中における好気性菌による局部腐食も注目されている。SUS316鋼は、単なる3.5wt%NaClの常温環境では十分な耐食性を有するが、同じ塩分濃度であっても自然海中では容易に孔食、すきま腐食などを発生することが知られている。これは自然海中に存在する微生物の作用によるものであり、MICの一種であると考えられている。また、淡水など塩化物イオン濃度や温度などから十分に温和と考えられる環境であれば、一般的なステンレス鋼（例えばSUS304鋼など）で十分に耐食性は得られる。ところが、微生物が関与した場合には、単なる淡水環境といえども予期せぬ腐食をこうむる場合がある。淡水環境で用いられるステンレス鋼配管の多くの微生物腐食事例が、水圧試験後の残留水や滞留水の部分であることが指摘されている。このようなステンレス鋼の微生物腐食は、その溶接部において発生頻度が高いことも報告されている。一般的に、ステンレス鋼はその溶接部において耐食性が劣化することは本稿でも述べてきた通りよく知られているが、そのメカニズムとして材料側での劣化因子が考えられている。しかし、溶接部における微生物腐食発生挙動との関係においては、未だ十分に明らかにされていない。

（次号につづく）

【参考文献】

- ・初歩から学ぶ防錆の科学 2001年3月 藤井 哲雄
- ・腐食防食の実務知識 2002年2月 松島 巖
- ・金属材料表面への微生物の付着と微生物腐食（MIC） 2009年5月 高温学会誌 第35巻 第3号 天谷 尚

「半分、赤い。」～鉄鋼材料の腐食 防食に関する基礎知識～

第5回（最終回） 防食技術について

一般社団法人 日本下水道施設業協会

技術部長 **堅田 智 洋**



5. 防食技術の基礎知識

5.1 塗装

有機物による被覆の主なものには、塗料による塗装と、数百 μm ～数 mm といった厚い有機物（ポリエチレン、ポリウレタン、FRP等）で被覆するライニングがある。ここでは塗装について概説する。

塗料の主要成分である塗膜形成主要素には、多くの種類の油や合成樹脂が用いられる。油を用いた塗料を油性塗料、合成樹脂を用いた塗料を合成樹脂塗料と呼ぶ。合成樹脂塗料には、フタル酸樹脂系、フェノール樹脂系、塩化ゴム系、ビニル樹脂系、エポキシ樹脂系、ポリウレタン樹脂系、ふっ素樹脂系など多くの種類があり、それぞれに長所、短所がある。

塗料は一種類のものを単独で用いるのではなく、それぞれの特性の組み合わせ効果を狙って、いくつかを塗り重ねて使用する。そのような組み合わせを塗装系と呼ぶ。基本的には、下塗り、中塗り、上塗りの塗膜によって構成され、それぞれに役割がある。橋梁や船舶など、特定の用途に塗装して使用する鋼材は製鉄工場で原板ブラストによる素地調整を行い、直ちにさび止めの塗装をしてから製作工場へ出荷される。このような塗装をショッププライマーと呼ぶ。製作工場では鋼材を切断・加工してから塗装する際、ショッププライマーの上から下塗塗料を塗り重ねる場合と、再び素地調整（製品ブラスト）を行ってから下塗りを行う場合がある。後者では、製鉄工場で行ったショッププライマーは除去されることになる。ショッププライマーに下塗塗料を塗り重ねる場合は、塗り重

ねの適性上、塗り重ねる下塗塗料が油性塗料の場合にはショッププライマーにはエッチングプライマーを、合成樹脂塗料の場合にはジンクリッチプライマーを用いるのが普通である。

下塗塗料に要求される特性は、素地とよく接着することと防錆機能を持つことである。中塗塗料は下塗りと上塗りの接着が良好でない組み合わせの場合に用いるもので、両者の中間的な組成を持つ相性のよい塗料を選定する。併せて水や空気の浸透に強いことが求められる。上塗塗料には環境遮断力や環境に対する化学的安定性がまず必要だが、美観を与え、耐候性が要求される場合が多い。

ステンレス鋼は不動態皮膜によって腐食を防ぐ金属であるから、本来は塗装することはないが、例外もある。例えば、炭素鋼とステンレス鋼が接触している場合、炭素鋼にだけ塗装をしても、その塗装に欠陥部があれば、無塗装のステンレス鋼がカソードとして働き、それに見合ったアノード電流が炭素鋼の塗装欠陥部に集中し、異種金属接触腐食が促進するおそれがある。このような場合、ステンレス鋼にも塗装を施すことによってカソード面積を低減し、異種金属接触腐食を回避することができる。

5.2 めっき

めっきは、金属や樹脂などの素材の表面に金属の薄い皮膜を施す表面処理技術である。めっきの多くは防食を目的としたものであるが、その場合、めっき層の有効性は二つの特性から判断される。すなわち、①めっき層自体の耐食性、②素地金属に対する電気化学的作用である。めっきの対象と

して圧倒的に多い炭素鋼の場合について説明する。めっきが完全に炭素鋼表面を覆っていれば、めっき層自体の耐食性だけを考えればよい。しかし、めっき層にピンホールや傷があったり、めっき鋼板を切断したり、めっき層が腐食によって局部的に失われたりすると、素地の炭素鋼が露出する。このような部分では、めっき層と素地との電気化学的關係によって、素地の腐食が抑制されたり促進されたりする。

ニッケル、銀、銅、鉛、クロムなどのめっきは、炭素鋼素地に対して貴な（電池として(+)極になる)金属である。したがって、これらの金属のめっきを施した炭素鋼の腐食は、めっきの不連続なところで促進される。これに対し、亜鉛やカドミウムなどのめっきは炭素鋼よりも卑（電池として(-)極になる)で、めっき層の不連続部において炭素鋼の腐食を抑制する。めっき層が電気防食作用をするからである。

鋼材の防食のためのめっきとして圧倒的に使われるのは、亜鉛めっきである。亜鉛めっき鋼板は建築材料、自動車の車体、家電製品に用いられる。鉄塔、鉄骨、橋梁などの構造物にも亜鉛めっき鋼材が用いられる。亜鉛めっき鋼は、亜鉛が優れた耐食性を持つだけでなく、素地の鋼に対し電気防食作用を与える。このため亜鉛めっき鋼板では、切断してそのまま大気中で用いても、鋼が露出しているいわゆる「端面」は防食効果を受けるとされる。この効果が距離的にどのくらい届くのかというと、前述の通り、大気中での異種金属接触腐食の影響範囲がせいぜい1cm程度であることから、露出した鋼が十分防食される範囲はこれより狭いと考えられる。

水中では、亜鉛から水中へ流出した電流が鋼の露出部に入って防食するが、鋼板が厚いとめっきからの距離が遠い部分（端面の中央付近）では電流が不足してさびる。また、断面積が広いので電流が分散する結果、めっきに近い部分でも電流密度は低下する。このため、炭素鋼の厚さが薄い端面の方がさびにくい。

また、亜鉛の表面には、次第に耐食性の保護皮膜が成長するため、流出電流が低下し、端面はさびるようになるが、端面は流れてきた亜鉛の腐食

生成物に覆われるので、腐食の進行は比較的遅く、耐久性にあまり影響しない。

5.3 電気防食法

電気防食とは被防食体に直流電流を流して腐食を防止する方法で、直流電流を環境側から金属に流入させるカソード防食法と直流電流を流出させるアノード防食法があるが、アノード防食法はほとんど実用されていないので、通常はカソード防食法を指す。

湿食は、腐食電流が金属から環境中へと流出することによって起こる。これに対抗して、環境中から金属へ人為的に直流電流を流入させると、正味の流出電流は減り、これに対応して腐食速度も低下する。流入させる電流を十分大きくし、差し引きとして電流が流入するようになれば腐食は停止する。これが電気防食の原理である。

異種金属接触腐食では、貴な金属がこれと接触している卑な金属の腐食を促進させる。逆に、貴な金属は流入する電流によって電気防食作用を受けているといえる。したがって、防食しようとする金属を、十分な面積をもつより卑な金属と接触させれば、その金属は流入する電流が十分となって防食できる。卑な金属の方は、腐食が促進するから消耗品である。腐食する方の金属を犠牲陽極あるいは流電陽極といい、これを用いる方法を犠牲陽極法あるいは流電陽極法という。

電気防食法を適用する対象金属は圧倒的に炭素鋼が多く、犠牲陽極として用いられるのは、マグネシウム、亜鉛、アルミニウムなどをベースとする合金である。電気防食法の模式図を図-15に示す。

防食対象の金属に電流を流入させるのに直流電源を使うこともできる。図-15に示すように、適当な陽極を環境中に設置し、電源の(-)極を防食対象の金属に、(+)極を陽極に接続すると電流は防食対象の金属に流入する。この方法を外部電源法と呼ぶ。陽極は電流流出によって消耗するが、消耗のしにくさとコストを考慮して高けい素鑄鉄（土壌、海水用）、磁性酸化鉄（土壌用）、鉛・銀合金（海水用）、黒鉛（土壌用）、白金をクラッドしたチタン（海水用）等が用いられる。

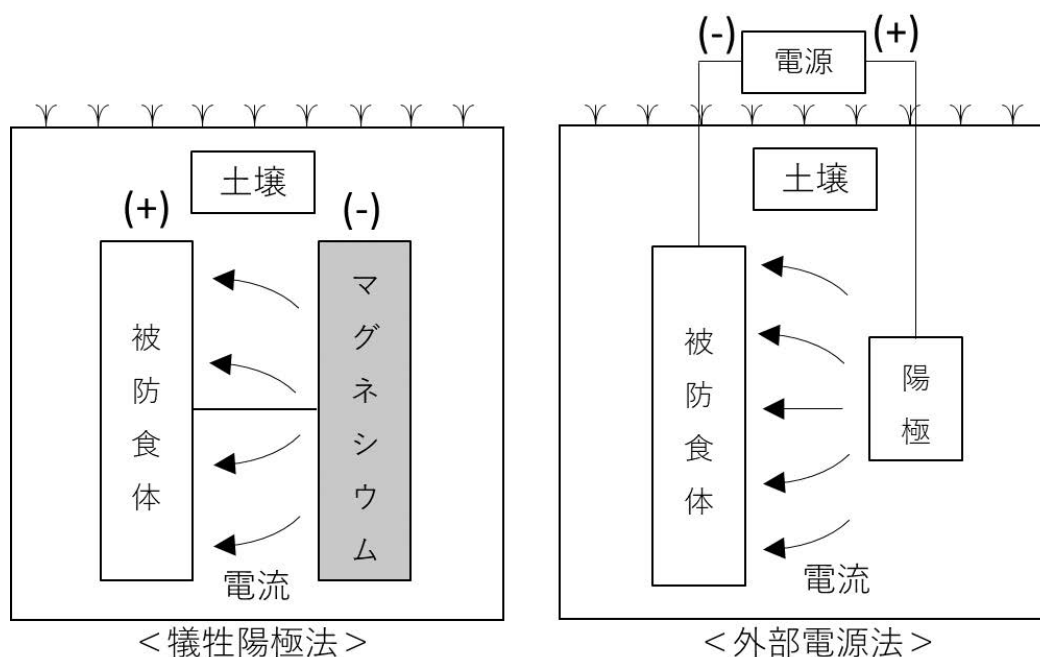


図-15 電気防食法の模式図

実用上は、いずれの方法においても、防食対象構造物表面のどの部分にも必要な電流が流入し、全表面で防食が達成されなければならない。したがって、長い構造物や大きな構造物では、複数の陽極を設置することが必要となる。

電気防食では環境中から電流を流入させるために、土壌や海水のように自由に電流が流れる環境中であることを必要とする。大気中では適用できず、あまり太くない配管内部などでは適用が制限される。電気防食の代表的な適用対象は、土壌埋設パイプライン、海底パイプライン、護岸、海洋構造物である。

5.4 環境の腐食性の制御

(1) 環境の腐食性の低減方法

環境の腐食性を低減させるには二つの方法がある。一つは環境から腐食の原因となる物質を除去する方法であり、もう一つは防食剤あるいはインヒビターと呼ばれる薬剤を環境に加えて腐食性を軽減する方法である。

(2) 環境からの腐食性物質の除去

ほぼ中性の環境で腐食の原因となるのは、水と酸素である。これらのどちらかを除去できれば腐食を防止できる。また、腐食促進物質の除去も効果がある。これらの方法を以下に列挙する。

- ・ 湿分の低減、特に結露の防止：乾燥剤の使用など
- ・ 温度を上げることによる相対湿度の低下
- ・ 金属表面からの塩分、ダスト、ごみなどの除去、付着防止
- ・ 応力腐食割れの原因となる物質の低減：オーステナイト系ステンレス鋼管の保温材中の塩化物濃度低減

(3) 防食剤を用いた環境の腐食性の軽減

環境に添加して腐食性を低減させうる薬剤には、少量添加で有効であること、低価格であること、健康や環境に悪影響を与えないこと等が求められるが、現在、実用されている防食剤のほとんどは炭素鋼を対象とするものであり、その作用機構は以下の3種類に分類される。

- ・ 酸化型防食剤：酸化作用によって炭素鋼を不動態化させることにより腐食を低減させる。クロム酸塩、モリブデン酸塩、亜硝酸塩など。
- ・ 沈殿皮膜型防食剤：それ自体で、あるいは腐食で溶出した金属イオンと反応して、金属表面に腐食を抑制する皮膜を沈殿、沈着させる。重なりん酸塩など。
- ・ 吸着型防食剤：金属表面に吸着してその分子の膜を1層つくり、腐食性物質を反発して寄せ付けない機能を持つ。多くは有機物であり、酸な

どによる腐食に有効である。有機アミンなど。

これらの防食剤の利用が多い分野の一つとして、化学工場、石油精製工場などの開放系循環冷却水系が挙げられる。このような系では循環経路で大気と触れるため溶存酸素を十分溶かし込んでおり、同時に大気中の汚染物質などを吸収しているので腐食性は大きい。

5.5 より強い材料の利用

使用環境での腐食に強い金属材料で機械的性質、施工性、経済性などが満足できるものがあれば、その利用が腐食を防ぐ手段となる。このような材料の使用は上記の観点で他の防食法よりも有利である場合に採用される。

例えば、現在使用されている材料に腐食の問題があり、同系統の材料で改善が見込めるかどうかという場合には、炭素鋼に少量の合金元素を加えた低合金耐食鋼や、ステンレス鋼においてある種の腐食に対して優れた耐食性を有するものが検討されることになる。

それらは、低合金耐食鋼では、耐候性鋼、耐海水鋼、耐みぞ状腐食電縫鋼管などであり、ステンレス鋼では耐鋭敏性向上のために炭素含有量を低下させたLグレードのステンレス鋼、耐孔食性向上のためにクロム含有量を増やした鋼種、耐塩化物応力腐食割れ性向上のためにニッケル含有量を増やした鋼種などである。

6. おわりに

以上、5回にわたって、金属腐食の基礎的な知識をまとめた。詳細は他の資料、文献を参照されたい。

【参考文献】

- ・初歩から学ぶ防錆の科学 2001年3月 藤井 哲雄
- ・腐食防食の実務知識 2002年2月 松島 巖
- ・塗料と塗装技術 2001年11月 長谷川 謙三
- ・よくわかる最新めっきの基本と仕組み 2008年7月 土井 正