

特別  
寄稿

最終講義

# 金属の腐食防食および耐食金属材料

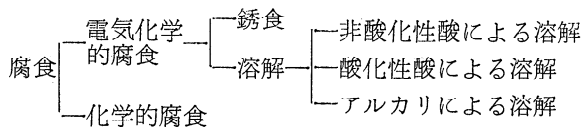
大阪大学名誉教授 多賀谷 正義

## I 金属の腐食防食の問題点

金属の腐食とは金属が電気化学的あるいは化学的に破壊されてその化合物（水酸化物，塩化物，炭酸塩など）に変ることをいう。

### 腐食問題の取扱いと解決方針

これについては腐食の分類が先づ重要である。この見地から筆者は既に20余年前から腐食を次のように分類している。



電気化学的腐食とは電解質溶液に接触して起る腐食であって、常に金属がイオンとなって液中に溶けることによって腐食が起り進行する。一般に腐食といわれているものは殆んどこれに属している。従って腐食傾向の大小は金属の電位列によって示される（表1）。しかし実際に

表 1

Cs. Rb. K. Na. Li. Ba. Sr. Ca. Mg. Al. Ti. Mn. Zn. Mo. Cr. W. Cd. Fe. Co. Ni. Sn. Pb. (H). Sb. Bi. As. Cu. Hg. Ag. Pd. Pt. Au. Ir. Rh. Os
---

起る腐食は必ずしもこれに従わない場合が多い。この内「自然腐食」とは大気，天然水，土壌，各種塩類水溶液などはほぼ中性の媒質中での腐食である。常に酸素（空気）が共存しているため，その作用によって受働態となり易い金属（Ti, Cr, Zr, Ta, Nb など）およびその合金は優れた耐食性を示し全く腐食しないことが多い。また腐食がある程度起る場合には腐食生成物は常に錆となって金属の表面に沈着するため，その物理的性質が耐食性を大きく左右する。緻密な錆を生ずる金属（Al, Zn, Cd, Pd, Sn 等）は腐食が少い。一方鉄の錆は多孔質となり易いため腐食が甚しい。このように錆食の場合は腐食速度の大小は金属の電位列の順序とは非常に異なることは注目すべきである。

**溶解**は金属が酸，アルカリの液に溶解する場合でイオン化した金属はそのまま液中に留り錆を生じない。然し

酸化性の酸では少し濃度が高いと金属の酸化が先行するため上記の空気によって受働態となり易い金属及びその合金は電位列に無関係に優れた耐食性を示す。一方非酸化性の酸に対しては特に希薄でない限り電位列によく従う。アルカリに対しては多くの金属の酸化物はアルカリに不溶解なため，その表面に緻密な水酸化物の皮膜を生じ良い耐食性を示す。然し酸化物が両性の少数の金属（Al, Zn, Pb, Sn など）は激しく溶解することとなる。

**化学的腐食**は電解質溶液の存在なく媒質との直接反応によって起る腐食である。この場合は金属，合金の各々の特性が耐食性に大いに関係することとなる。然し水溶液でも高濃度あるいは高温になると直接反応が主となることが多く，高温高圧下の水，水溶液による腐食も一部これに属すると考える。要するに腐食の終局点は金属がその化合物に変ることであるが，ここに到る過程は環境によって以上のように異なるのであるから，これに従って耐食性材料の選択，防食対策を考えることが必要である。なお腐食はこの分類の何れかに明確に属するものの外にその環境条件によっては中間的な性質のものもあることを考慮すべきである。

### 鉄鋼の腐食とその対策

近年鉄鋼の生産量は著増しその内の大きな量は建設に向けられている。そこでその自然腐食（錆食）が最近特に問題となってきた。元来鉄鋼は構造材としての強度が重点となって賞用されているのであるが，僅かな腐食によってその強度は驚く程劣化するので問題は一層深刻となる。鉄の自然腐食は水と酸素（空気）の共存の下で電

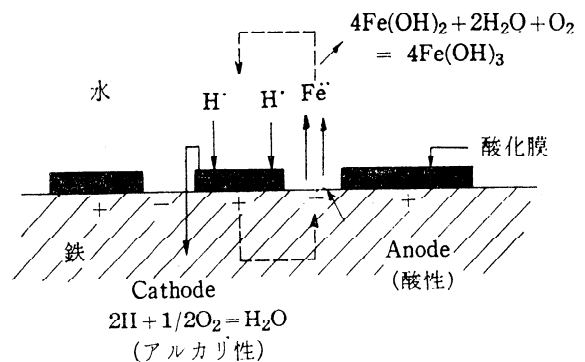


図1 鉄の錆食の機構

気化学的に進行することは前述の通りであるが、鉄に限らず一般にこの場合次のような原因によって金属の表面に局部電池が生成され、液を通して陽極部（低電位部）から陰極部（高電位部）に電流が流れる結果、陽極部から金属がイオンとなって溶出して行くことによって腐食が進む（図1）。

「局部電池生成の原因」としては次の事項が考えられる。

- (1) 異種金属の電氣的接触
- (2) 酸素濃淡電池
- (3) 金属の組織・組成の不均一ならびに格子欠陥
- (4) 金属の内部応力の不均一
- (5) 酸化皮膜の欠損、銹ならびに腐食生成物の粗密差 (Passive-Active Cell)
- (6) 他物体との接触ならびに細隙の存在
- (7) イオンの濃度差
- (8) 流速差
- (9) 温度差

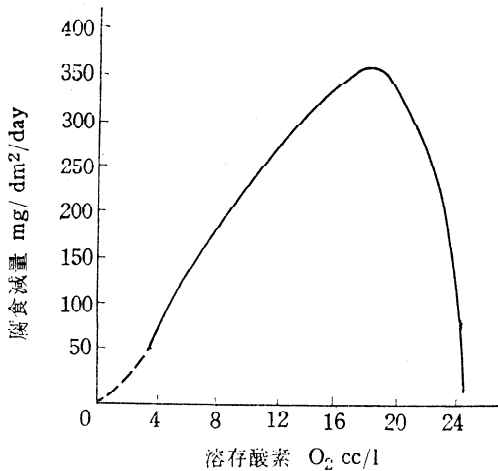


図2 常温水 (pH7) 中における軟鋼の腐食速度と溶存酸素

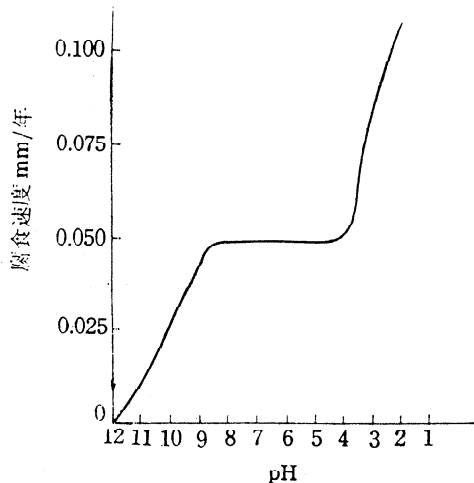


図3 常温水中における軟鋼の腐食速度と pH

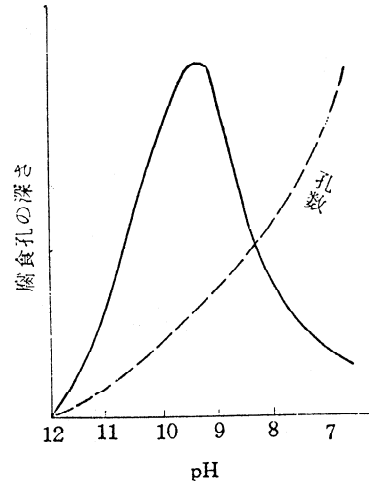


図4 鉄の水中腐食の様相と pH (常温)

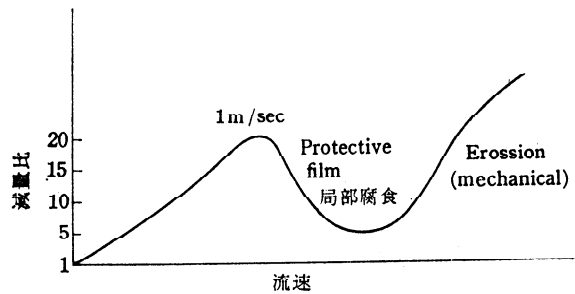


図5 軟鋼の腐食速度と水の流速 (1"φ 鋼管)

次に考えねばならぬ事は「局部電池（腐食電池）の活動を左右する因子」である。前に掲げた諸原因によって局部電池が生れても環境、条件によってこれが活動し得ないような場合は事実上腐食は起らない。鉄の銹食の場合電池活動を左右する因子として次のものを考慮すべきである。

- (1) 酸素（その他の酸化剤）の供給の大小(図2)
- (2) 陰極面積の大小（孔食の原因）
- (3) 局部電池の電位差ならびに液の電導度
- (4) 両極における分極作用の大小
- (5) 液の pH (図3・4)
- (6) 流速(図5)
- (7) 液温(図6)
- (8) バクテリア（土壌、水中）
- (9) 鋼材内外応力の種類と大きさ
- (10) エロージョンおよびキャビテーション・エロージョン
- (11) 迷走電流

鉄鋼の銹食の場合は腐食電池生成の主因は(5)の表面皮膜の欠損ならびに銹の粗密差と考えてよい。一方この電池の活動の原動力となるものは上記因子の(1)の酸素供給の大小であって酸素の存在なくしては鉄の腐食は進行し

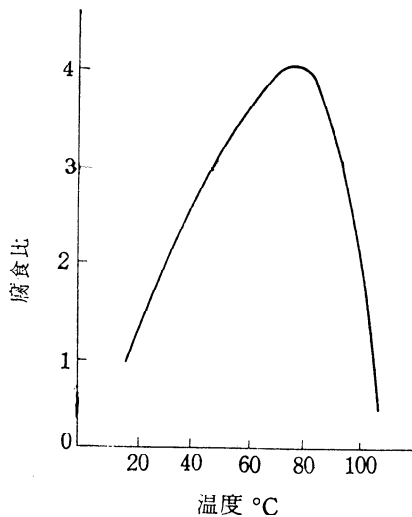


図6 軟鋼の水中（大気開放）腐食速度と水温

れない。水と共存する空気からくる水中溶存酸素が陽極部から溶出した第1鉄のイオンを酸化して、水酸化第2鉄すなわち錆として沈澱させて新しい鉄の溶解を可能ならしめる一方、陰極部に析出する水素を酸化除去して腐食電流を持続させるという2つの腐食促進作用の役目を果たす。単的にいうならば鉄の自然腐食は全く酸化に外ならない。水はその媒介をするに過ぎない。従って限られた系統内における水中腐食の場合は溶存酸素の除去が最も根本的な防食対策である。しかし大気、天然水、土壌中ではこれは先づ不可能であって他の手段に依らねばならない。

### 鉄鋼の防食法

#### (1) 大気中の防錆

##### (a) 臨界湿度以下に保つ

鉄の腐食は水と酸素（空気）の両者が存在しなければ起らないのであるから、鉄面に水が凝着しない限り腐食起らない。また清浄な低湿度の空気中では、一時凝着が起っても、次に乾燥するから、肉眼で見える程には発錆しない。普通の空気中で臨界湿度以下では錆の進行は殆んどない。この湿度は鉄の場合約60%である。

##### (b) 保護皮膜

これによって鉄と凝着水の接触を遮断するかまたは腐食電池の活動を妨げる。これには不可視皮膜と可視皮膜がある。前者は肉眼的にその存在が認められない1~数分子程度の薄い皮膜である。これに属するものは鉄の場合、

- (i) 研磨した鉄を清浄な乾燥空気中に数日以上保持
- (ii) 0.5% 重クロム酸塩水溶液に数日以上浸漬水洗乾燥
- (iii) 3%硫酸を含む無水クロム酸の飽和溶液中電解

研磨、洗滌、乾燥、(i) から (iii) の順で耐錆力は大となる。10%苛性ソーダ溶液中陰極処理したものは (i) と (ii) の中間の防錆効果を示す。

(iv) 磷酸ソーダ溶液浸漬、磷酸洗滌。

(v) V.P.I. その他気化性防錆剤と共存せしめる。後者は磷酸塩皮膜、テンパーカラー、防錆油、可剥塗膜、めっき、塗装およびこれ等を組み合わせたものである。

#### (2) 水中、土壌中における防食

局部電池の生成とその活動によって腐食が起るのであるから、先づこの生成の原因中、最もしばしば起る(5)の原因の排除が大切である。すなわち鉄面を何等かの物質で密に被うことである（腐食生成物、反応生成物、他物質の吸着）。次は腐食電池の活動に最も大きな力をあたえる溶存酸素を除去することである。

##### (a) 水中の溶存酸素除去

煮沸、減圧、還元剤添加等の方法による。

##### (b) 水に抑制剤（インヒビター）の添加。

無機、有機インヒビターがある。これらの内腐食電池の陽極部に作用または吸着して被膜を作るもの（アノードック、インヒビター）、陰極部に働いて腐食電流を阻止するもの（カソードック、インヒビター）、全面的に吸着して被膜を作るもの等がある。

##### (c) 可視皮膜

塗料その他のコーティング、ライニング、めっき等である。大気中に比べてよほど緻密な、しかも耐水性の皮膜が必要である。一般に塗料では防水困難で寿命は短かい、コールタール、エナメルが有効といわれている。コーティングとしてアスファルト約3mm以上に厚くつけること。また、ライニングとしてセメント、ゴム、合成樹脂なども用いられるが、その使用箇所に制限がある。めっきはそれ自身耐水性であるが、一般に小孔を有するから鉄よりも卑な亜鉛、カドミウム、アルミニウムなどを用い、ニッケル、錫など鉄よりも貴金属は不適當である。

##### (d) 電気防食（陰極防食）

腐食電池の両極の電位を等しくすることにより腐食をなくする方法である。このためには図7のごとく、外部直流電源と不溶解陽極（炭素、磁性酸化鉄、鉛）を用いて鉄を陰極として水中から鉄に向かって電流を流入せしめ、鉄の電位が一定の負値（保護電位）に達するに必要な流入電流密度（保護電流）をあたえればよい。これによって図8に示すごとく、鉄全体の電位が水中無電流の場合の陽極部の電位に等しくなり、腐食電流は零となり、腐食は停止することとなる。外部電源の代わりにMg、Znなどの鉄よりも低電位金属を水中に置いて外部導線

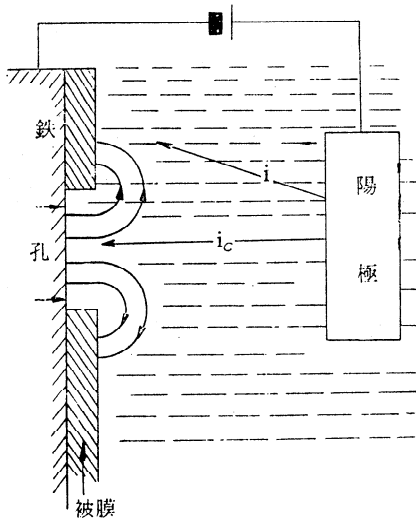


図7 電気防食

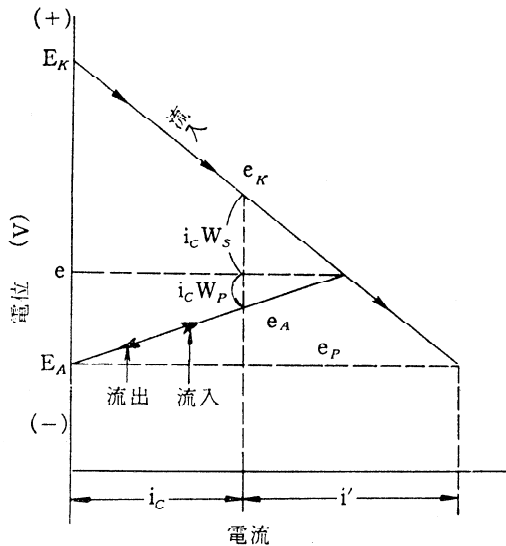


図8 腐食ならびに電気防食における電位と電流  
 $i_c$  = 腐食電流  $e$  = 鋼材の自然電位 (腐食電位)

$i_p$  (保護電流) =  $i_c + i'$   
 $e_p$  = 鋼材の保護電位  
 $W_s$  = 被膜の抵抗  $W_p$  = 孔の抵抗

と可変抵抗で結びつけて同様の働きをさせてもよい。何れの方法による場合も水中における鉄の防食(保護)電位は硫酸銅電極に対し、 $-0.85V$  (飽和カロメル電極では $-0.77V$ )で、これに到達せしめるに要する電流密度(保護電流)は水の化学成分、温度、流速、鉄の露出面積の大小等によって異なり、 $0.5 \sim 20 mA / \square'$ である。

鉄鋼の自然腐食速度

鉄鋼を地上、地下、水中の構造物としてまた、パイプラインに使用する場合、その設計上最近特に問題となっている点である。これに関し筆者は過去において各国で行われた長期曝試験の結果を総合して表2のような数字

表2 鉄鋼の自然腐食速度

環 境	平均侵食深さ (mm/年)	孔食倍数 (最深孔 / 平均侵食)
大 気 (軟鋼)	0.15~0.25	2~10
海 水 (軟鋼)	0.12	2~30(50)
海 水 (铸铁)	0.10	2~15
淡 水 (軟鋼)	0.05	2~ 5
土 壤 (軟鋼)	0.02	5~25

を得た、筆者の経験からも大体妥当な数字と考えている。

鉄鋼は自然腐食に際して全面腐食を起すことは稀で殆んどの場合、局部腐食の形態を取り孔食となって現われる。そこで腐食が全面的に均一に起ったものとして腐食減量をその密度で割り、これを平均侵食深さ (mm/年) で表わしている。一方これと局部的な腐食孔の内最も深いものとの割合を孔食倍数として表わした。この数字が1の場合が最も望ましい理想的な環境に置かれた場合である。孔食倍数は前記の局部電池生成の諸原因ならびにその活動を左右する諸因子が多角的な関係を持つ外鉄鋼の種類もまた関係を有する。表1の大気中における腐食速度は重工業密集地帯の大気の場合で大きな数字を示しているが、その他の場合はこの1/2 (海岸地帯) ~ 1/3 (内陸山間地帯) である。これはわが国で1960年発足した陸上鉄骨構造物防食研究会での日本の代表的各地における曝露試験の成績とよく一致している。海水中軟鋼の孔食倍数の ( ) 内の数字はミルスケール付着のままの場合で、いかに局部集中腐食が甚しいかを示している。その他は全部表面を仕上げた場合である。この見地から鋼材の実用に際し、有害な局部腐食を防ぎ耐用年数を増すためにはミルスケールを除いた後塗料その他の保護皮膜を施すことが肝要である。次に铸铁は軟鋼に比し、平均腐食速度は僅かに少い程度であるが、孔食倍数が著しく小さいことは注目すべきである。それは黒鉛を含み多数の顕著な局部電池が構成されるため、腐食が全面的に均一に進行することと地鉄中に多量の珪素を含むため生じた錆が、鋼の場合よりも緻密であることに依るものと考えられる。この事実に関連して少し古いデータではあるが、昭和30年度のわが国のガス管および水道管の腐食事故の件数を見ると、ガス管については東京ガス、大阪ガス両社の直径75~1150mm管についての調査によると埋設後腐食発見までの年数は12~60年の広範囲に亘り表3のようであった。

表 3

腐食事故件数	鋼 管	72件	総延長 の 内	
			埋設後腐食発見までの年数	約
81件	铸铁管	9件	95%	約30年
	鋼 管	72件	5%	約15~30年

水道管については東京、大阪、京都その他35都市（大部分鑄鉄管）の水道の集計によると、腐食事故件数 263 件で内鋼管の腐食事故が80%で鑄鉄管は20%であった。しかし鋼管も適当なコーティングと電気防食を併用すればその腐食は十分防止し得ることは明かであって、現在は広く実施されている。

#### 鋼材の長期腐食は予測し得るか？

近年都市高層建築物に基礎杭に鋼管または形鋼を使用する場合が著増した。この場合その耐用年数が問題となっている。わが国の都市の土質は軟弱な場所が大部分であるので問題視されている。殊に都市においては電車軌条が輻湊しているためその漏洩電流による電食の危険が考えられる。そこで先づ建設用地における電食の有無について実測が必要である。もしその危険がある場合は排流施設を行い、鋼材自身を常に適当な負電位に保つようすれば同時に防食も可能である。しかし筆者らは大阪市内において大阪駅前および中之島地区において電食の可能性について実測した結果、両者共にその可能性は殆んどないことが明かとなった。そこで自然腐食だけを考慮すればよいわけで、その土質と地下水質の試料について実験室的に鋼材の腐食速度を電気化学的な方法によって求めた結果、大阪駅前の場合平均侵食 0.01mm/年で孔食倍数も表 2 の値の低い側に位するものとの判断がついた。従って鉄筋コンクリート基礎杭の外殻に用いた厚 6 mm の溶接鋼管の耐用年数は約70年との推定に到達した。また中之島地区（堂島大橋南詰）では塩分がかなり多量に存在しているが、鋼管杭の打込まれる地下10m以下では空気存在は極めて少ないことが明かとなり、平均侵食は 0.02mm/年との実験値を得た。孔食倍数は地下 5-10m の砂層中で 15~20、それ以下の地層であるシルトないしシルト質粘土中の孔食倍数は 5~10と判定した。この場所で用いる鋼管杭は肉厚10数mmのもので、特別の防食対策を行わなくても耐用年数は少くとも数十年と推定し得る。ただ塩分がかなり多量に含まれていることと地表に近い砂層中の孔食倍数が大きい理由から、建設地の北側（堂島川沿い）と南側に亜鉛の埋設陽極を設けて電気防食を行えばさらに申分がない。現在わが国の建設界に一般に取入れられているノルウエーの Rosenquist 法すなわち N. G. I. 法による現場測定から鋼材の腐食速度を算定する方法については、筆者は理論的に多くの疑点を持っている。事実前記中之島地区でこの方法を実施した結果は筆者らの得た値の数倍の腐食を示し、わが国における過去の経験とも一致しない。

#### 防食についての問題点

主として中性媒質中の鉄鋼の防食について述べる。こ

の場合問題となるのは局部腐食ならびに孔食と応力腐食亀裂である。これに対し現在金属材料の選択によって耐食性の向上が多く行われているが、これは高価なため特別な場合に限るべきであって、むしろ比較的安価な金属材料を使って防食対策を施すことが望しい。そこで前述のこれらの電気化学的腐食の腐食電池生成の各原因およびその活動を左右する各因子について検討を行い、先づ構造物の設計上に関連する問題点について十分注意を払い、なおかつ生ずる腐食電池について腐食電流阻止の対策を講ずればよい。次に水中における鉄鋼の防食法としては塗装と電気防食の併用が一般的で実用性も大きい。この場合過度の電気防食は塗膜の剝離を起すから注意を要する。しかし塗料の耐水性は一般に弱いので水中では極めて短命である。一方大気中の鉄鋼構造物には電気防食は出来ないから一般に塗料に頼っている。しかしその命数は短かくわが国の現状では僅かに 1~2 年で発錆する。例えば昭和36年末に完成した音戸大橋では38年 3 月一部発錆が見られた。若戸大橋は新しいが恐らく39年半頃には発錆が始まるのではないかと予想される。結局塗膜は非常に速く透水化するのであるから、地金に対し耐食性を与えた上に塗装すべきものである。この方法として筆者は亜鉛メッキあるいは亜鉛溶射を行った上に塗料を施すことを望むもので、これが最も経済的かつ実用可能な対策と信ずる。目下計画中の本土と四国を結ぶ大橋についてもこの方法が望しい。