

## ものづくり基礎講座 腐食（第56回技術セミナー）

東北大学金属材料研究所 正橋直哉

### 1. はじめに

金属を長期間使用していると、図1の様に表面が変色することがあります。多くは、表面に金属とは異なる物質が付着したことに起因しますが、その物質は金属と酸素や水分等からなり、「錆び」と称されます。錆びが出来ると、見栄えを悪くなるだけでなく、金属の機能に悪影響を及ぼすことがあり、見過ごせません。1970年代に行われた腐食による世界各国の経済損失の調査によると、損失額は概ねGDPの2~3%に達したそうです。我が国の腐食対策費用は1974年には約2兆6千億円でしたが、1997年は約3兆9千億円に達しました。また、1995年に米国のBattelle研究所の発表によると、金属腐食による米国の経済損失は、毎年GNPの約4%に相当する約3,000億ドルに達し、防食対策の必要性を報告しました。とりわけ生態系の破壊が懸念される、腐食による有害金属の環境汚染は喫緊の課題で、腐食・防食への関心は高まりました。



図1 金属の錆（上段左から、鉄、銅、アルミニウム、下段左から鉛、マグネシウム、銀）

腐食の定義を要約すると、環境によって化学的に金属が変質し浸食される現象となります。中でも、機械的に金属が摩耗損傷する場合を「エロージョン」、それに化学的な浸食が重なる場合を「エロージョン・コロージョン」と称します。腐食は、大別すると水のある環境でおこる「湿食」と、水のないあるいは非常に少ない環境でおこる「乾食」があります。さらに、腐食箇所や原因に応じて、様々な名称があ

ります。すなわち、金属表面の損耗が均一に進行する場合を「均一腐食」、金属表面の局部に集中して起こる腐食を「局部腐食」、結晶粒界に生ずる腐食を「粒界腐食」、金属の欠陥部分から進行し、孔状に起る腐食を「孔食」、金属と金属、あるいは金属と非金属のすき間部が優先的に侵食される現象を「隙間腐食」、そして腐食性の環境におかれた金属材料に引張応力が作用して生ずる割れ現象を「応力腐食割れ」と称します。耐食材料として広く実用に供されるステンレスは、Cr 又は Cr と Ni を合金化させた合金鋼で、JIS の規格では Cr 含有量が約 11%以上の鋼を称します。表面に不動態という被膜を形成することで腐食が抑制されるため、不動態化は防食の一手法であり、防食は腐食に強い被膜を表層に形成することが基本となります。

以上のように、腐食は化学的あるいは物理的原因により損傷する現象ですが、腐食は私たちの体の中でも起こります。歯科材料としての金や銀の歯をはじめ、脳動脈瘤クリップ、ステント、歯列矯正ワイヤー、人工骨等、金属製のインプラント器具は数多く実用に供されています。血液・組織液・細胞内液等の体液の pH は中性の 7.4 と言われていますが、体液中には微量の塩素イオンやフッ化物イオンが存在し、金属イオンの溶出を促進します。こうした金属イオンのうち遷移金属は最外殻の 3d 軌道が不對のため、スーパーオキシドラジカル ( $O_2^-$ )、過酸化水素 ( $O_2^{2-}$ )、ヒドロキシラジカル ( $\cdot OH$ )、一重項酸素等 ( $^1O_2$ ) 等の活性酸素を活性化し、様々な疾患を誘発することが知られています。また人工関節などの摺動部は、金属摩擦により擦過腐食 (Fretting) が起こりやすくなります。図 2 は、数年間体内にインプラント後に、置換手術の際に取りだされた人工股関節です。Ti 合金製のステム (左の写真) と CoCr 合金製の骨頭 (右の写真) が変色して腐食している様子が判ります。人工股関節はステム、骨頭、ライナー、カップから構成されますが、ステムは金属製が多く、骨頭は金属あるいはセラミックス、ライナーはポリエチレン、カップは金属製が主流です。すなわち人工股関節は複数の素材から構成された複合材料で、図 2 の様なステムと骨頭が異なる金属の場合は、異種金属の接触により、両者で電池を形成します。このような時、電位が卑な金属は溶けだして (アノード反応)、腐食が進行します。

本稿では、金属材料の寿命を短くする腐食のメカニズムと腐食を抑制する不動態、そして代表的な局部腐食について解説します。



図 2 置換手術で患者から取り出したステム (左) と骨頭 (右)

## 2. 腐食とはどのような現象か

鉄を例に腐食を説明します。図3は鉄釘を使い、錆発生の変因を調べる実験です<sup>1)</sup>。①は釘を純水で満たした試験管に入れて蓋をせずに放置し、数日後に釘表面は多量の錆が観察されます。②は試験管に油を添加した沸騰水に入れて密封します。沸騰は溶存酸素を追い払い、油は大気を遮断する効果があり、数日たっても錆はほとんど発生しません。③は釘を乾燥剤入り試験管に入れて密封します。乾燥剤は水分を吸収する効果があり、数日後、わずかの錆が発生します。④は釘を試験管に入れ、蓋をしないで空気に触れさせます。数日後、わずかの錆の発生が観察できました。この実験から鉄の錆は酸素(空气中)と水の両方が存在する場合に多く発生することが判ります。

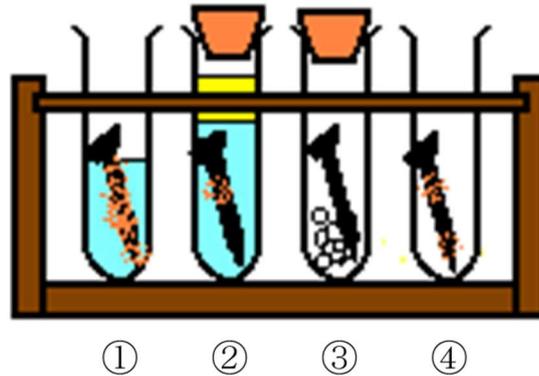


図3 鉄釘の腐食実験<sup>1)</sup>: ①純水に入れて蓋をしない、②油を添加した沸騰水に入れて密封、③乾燥剤入りの試験管に入れて密封、④蓋をしないで空気に触れさせる。

次に、水の中で鉄がどのように腐食するかを考えます。図4は水(中性溶液)に鉄の板を入れた時の腐食の様子を描いた模式図です。金属はマイナスの電子を放出してプラスイオンになる性質があり、放出の仕方は金属によって異なります。鉄の場合、マイナスの電荷の電子2個を放出して2価の鉄イオン( $\text{Fe}^{2+}$ )になりますが、鉄の価数は0価から2価に増加します。電子の放出反応をアノード反応と称します。放出電子は、水あるいは水に溶け込む空気(空气中の酸素)と反応し、水酸イオン( $\text{OH}^-$ )になります。この時、酸素に注目すると、酸素は電荷をもたない0価ですが、 $\text{OH}^-$ イオンでは酸素は-2価です。つまり0から-2に減少したことになります。このように電子を受け取って価数が減少する反応をカソード反応と言います。アノード反応で生成した $\text{Fe}^{2+}$ とカソード反応で生成した $\text{OH}^-$ イオンは(1)式の反応で $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を生成します。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ はさらに溶存酸素(空気飽和で約8ppm)と反応して $\text{Fe}(\text{OH})_3$ となり(2)式)、(3)式の反応でオキシ水酸化鉄 $\text{FeOOH}$ を生成し、錆の主成分となります。

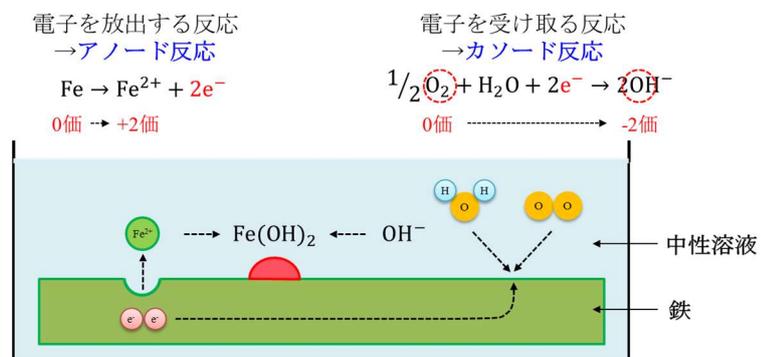


図4 水(中性溶液)の中での鉄の腐食の模式図

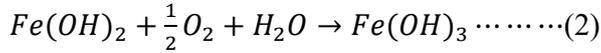
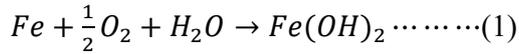


図4は溶液が中性の水でしたが、酸性溶液の場合を考えてみます(図5)。鉄は酸性溶液でもアノード反応で $Fe^{2+}$ になります。塩酸の様な酸素を含有しない非酸化性の酸の場合、放出電子は水素イオンに渡されて水素分子となり、水素が発生します。しかし硝酸の様な酸素を含む酸化性の酸の場合、酸素と $OH^-$ が反応してカソード反応で水を生成します。つまり酸性溶液の場合、錆を形成せずに鉄が溶け、酸の種類によって水素発生の場合と発生しない場合に分けられます。

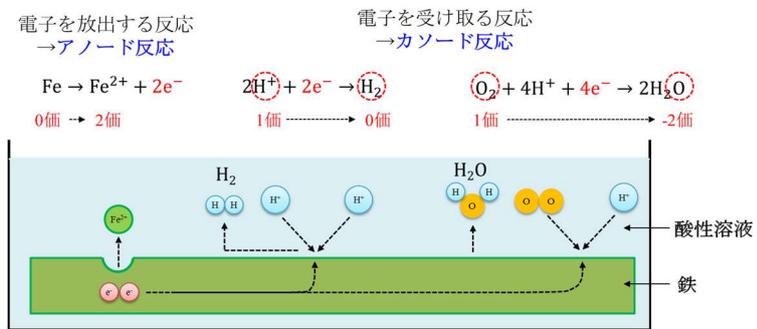


図5 酸性溶液中での鉄の腐食の模式図

図4と図5は鉄が例でしたが、これらの反応は他の金属でもおこり、図6の様にまとめることができます。水のような中性溶液の場合(左図)、金属Mは $OH^-$ と錆 $M(OH)_n$ を形成します。一方、酸性溶液の場合(右図)、Mはイオンとなって溶けだしますが、電子を受け取るカソード反応は酸の種類によって、水素発生の場合と、水を生成する場合に分けられます。ここで注意しなければならないのがMという金属と水素のどちらがイオンに成り易いかです。

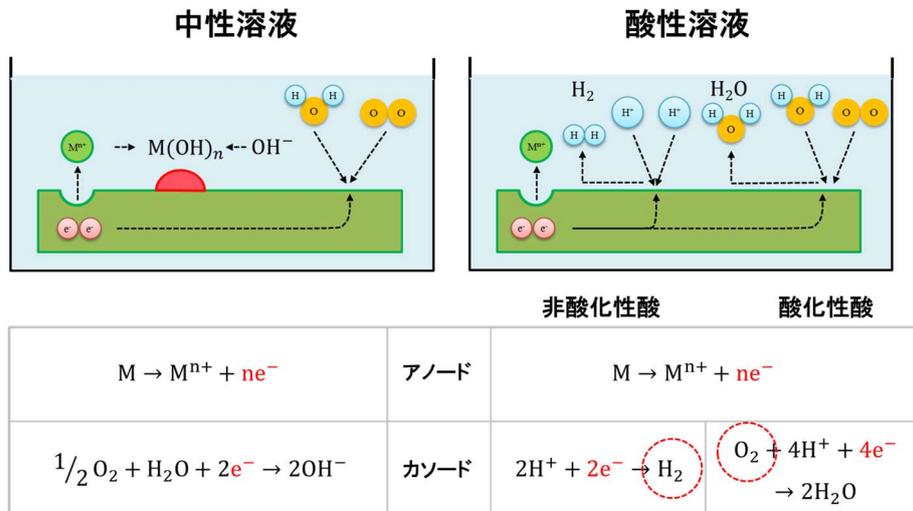


図6 溶液中での金属の腐食の模式図

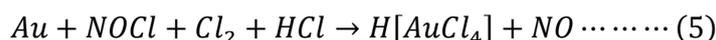
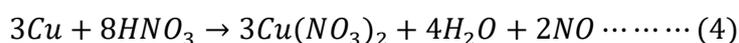
イオンのなり易さは、

イオン化傾向で表記します(図7)。水素よりイオン化傾向が大きい金属は、酸の水素イオンが電子を奪う酸化剤として働きます。金属 M は酸化されて陽イオンとなり、水素イオンは金属に還元されて水素を発生します。一方、水素よりイオン化傾向が小さい Cu や Ag は、水溶液中の水素イオンと反応しません。しかし水素イオンより酸化力が強い硝酸や熱濃硫酸(濃硫酸は水を吸収しやすく水分を蒸発しないと、強酸化剤の SO<sub>3</sub> になりません)等の酸と反応します。この時、濃硝酸は二酸化窒素 NO<sub>2</sub>、希硝酸は一酸化窒素 NO、熱濃硫酸は二酸化硫黄 SO<sub>2</sub> を発生します。例えば、Cu は希硝酸と反応し、(4)式の様に NO を発生します。さらにイオン化傾向の小さい Au や

	金属	E°/V(SHE)	
イオン化傾向小 (耐食性良)	Au	1.5	
	Pd	0.99	
陽イオンになりにくい	Ag	0.80	
	Cu	0.34	
↑ ↓	H	0	
	Pb	-0.13	
	Ni	-0.25	
	Co	-0.28	
	Fe	-0.44	
	Zn	-0.74	
	Cr	-0.76	
	Mn	-1.19	
	Zr	-1.54	
	Al	-1.66	
	Ti	-1.63	
	陽イオンになりやすい	Mg	-2.37
	イオン化傾向大 (耐食性劣)		

図7 イオン化傾向(標準酸化還元電位)

Pt は、酸化力の強い硝酸や熱濃硫酸でも酸化されませんが、濃塩酸と濃硝酸を 3 : 1 で混合した王水には溶けます。王水は、強い酸化力の塩化ニトロシル NOCl と塩素 Cl<sub>2</sub> を発生し、Au は NOCl や Cl<sub>2</sub> と反応して、(5)式の様に錯体を生成します。

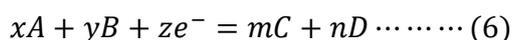


まとめると、金属が腐食するという事は、陽イオンとして溶け出すことにほかならず、その時の溶液環境が、中性なのか酸性なのか、酸性の場合は金属と水素とのイオン化傾向がどちらが高いか、さらには Au や Pt 等の金属は強力な酸化材に接しない限り腐食しないということになります。

図7の標準電極電位とは、電極と電解質溶液の間に生じる起電力(電位差)ですが、直接は測定できません。電解質溶液に電極 A と電極 B を対峙して結線したとき、測定できるのは、電極 A と電解質溶液の電位差 E<sub>A</sub> と電極 B と電解質溶液の電位差 E<sub>B</sub> の差 E<sub>A</sub>-E<sub>B</sub> で、E<sub>A</sub> と E<sub>B</sub> を求めることは出来ません。そのため基準となる電位が必要で、水素電極 (Pt-Pt|H<sub>2</sub>(gas), H<sup>+</sup>(aq.)) カロメル電極 (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Hg|Cl<sup>-</sup>(aq.))、銀-塩化銀電極 ((AgCl-Ag|Cl<sup>-</sup>(aq.)) 等が使用されます。標準水素電極 (standard hydrogen electrode; SHE) を用いて測定した場合の電位は、V vs. SHE と記載し、大雑把にはマイナスはイオンである方がエネルギーが低く(電子を放出しやすい)、プラスはイオンの方がエネルギーが高くなります(電子を放出しにくい)。

### 3. 腐食の電気化学

前節の最後に、イオン化傾向の説明に電位を用いました。本節では、電位の概念を電気化学で説明し、金属と電解液との反応によって生成する安定な化学種を表示する電位-pH 図（プルベダイヤグラム）を用いて腐食を説明します。電解液中でのイオンの移動は電場の影響を受けますが、ある一定の電位を与えるとイオンの移動は見かけ上停止します。そのような電位を「平衡電位」と称します。ここで、(6)式のような反応を考えると、平衡電位  $E$  は Nernst の式(7)で表記できます。



$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{a_A^x \cdot a_B^y}{a_C^m \cdot a_D^n}\right) \dots\dots\dots (7)$$

(7)式の  $E^0$  は標準電極電位と称し、反応に関与する化学種の活量  $a$  が 1 の時の電位で、図 7 の表の一番右端の列の値です。また  $a_E$  は化学種  $E$  の活量、 $R$  は気体定数 (8.31 J/mol·K)、 $T$  は絶対温度、 $F$  はファラデー定数 (96500 クーロン/mol)、 $z$  はイオンの価数です。活量とは、気体や溶液の性質を理論的に扱う際に、濃度の代わりに用いる量のことですが、温度、圧力、組成によって変わり、理想溶液では活量はモル濃度と等しくなります。亜鉛を負極に、銅を正極にし、対応する金属イオン (Zn イオンと Cu イオン) を含む硫酸塩 (ZnSO<sub>4</sub> 溶液と CuSO<sub>4</sub> 溶液) に浸漬させる場合を考えます (図 8)。ZnSO<sub>4</sub> 溶液と CuSO<sub>4</sub> 溶液は多孔質膜で仕切られ、金属イオンは膜を通して反対側に移動できるとします (このような構造をダニエル電池と称します)。負極 Zn と電解質溶液の電位差  $E_{Zn}$  と、正極 Cu と電解質溶液の電位差  $E_{Cu}$  は、(7)式からそれぞれ(8)および(9)式で表記できます。

$$E_{Zn} = -0.74 + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn}}\right) \dots\dots\dots (8)$$

$$E_{Cu} = 0.34 + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu}}\right) \dots\dots\dots (9)$$

この時の起電力は、(10)式で表せます。

$$E_{Cu} - E_{Zn} = 1.08 + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}\right) \dots\dots\dots (10)$$

(10)式の右辺は正のため、エネルギーが減少する方向のため、反応が進み、負極の Zn は溶けだして、正極上に Cu が析出します。つまりカソード反応 (正極) の平衡電位がアノード反応 (負極) の平衡電位より高い場合、異種物質間で局部電池を形成し腐食が起こります。

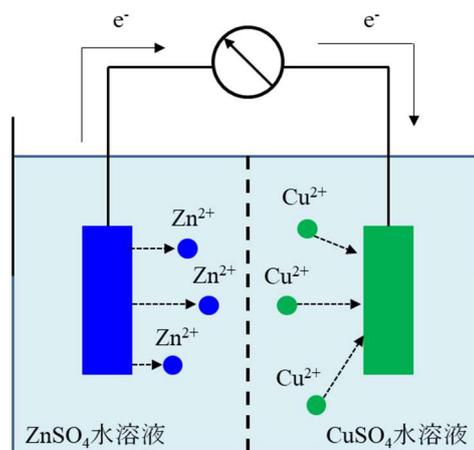


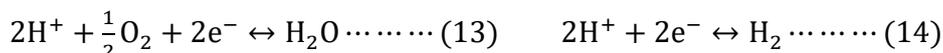
図 8 ダニエル電池の模式図

次に、前節図4の中性溶液中のカソード反応（溶存酸素の還元による水酸イオン生成）や、図5の非酸化性酸に浸漬した金属のカソード反応（水素イオン還元による水素発生）について考えます。Nernstの式から、それぞれのカソード反応は(11)、(12)式のようにあらわされます。

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{P_{O_2}^{1/2} \cdot a_{H_2O}}{a_{OH^-}^2} \right) = 1.23 + 0.148 \log P_{O_2} - 0.0591 pH \dots\dots\dots (11)$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{a_{H^+}^2}{P_{H_2}} \right) = 0 - 0.0296 \log P_{H_2} - 0.0591 pH \dots\dots\dots (12)$$

と表せます。ここで、 $pH = -\log a_{H^+}$ の関係を用いています。(11)(12)式は、平衡電位がpHの関数であることを示唆し、金属と水との間で生成する化学種の電位とpHの依存性を示す、電位-pH図を描くことが出来ます。図のオレンジ色の領域は難溶性化合物が安定な「不動態域」、緑色の領域は可溶性イオンが安定な「腐食域」、そして黄色の領域は金属状態が安定な「不変態域」と称します。赤線は(13)式、青線は(14)式の反応の場合の電位のpH依存性で、鉄の電位が赤線より高いと酸素が発生し、青線より低いと水素が発生します。



この図から鉄は中性や酸性では、酸素や水素の還元反応を伴い、 $Fe^{2+}$ や $Fe^{3+}$ として溶解（酸化反応）する、すなわち腐食することがわかります。また、アルカリ性では、 $Fe_2O_3$ や $Fe_3O_4$ 等の酸化物が安定に形成されるため、不動態化する可能性があります。pHが14より高い強アルカリ性では、 $HFeO_2^-$ として溶解する可能性があります。ここで、可能性と記載したのは、電位-pH図はあくまでも熱力学データを用いた安定状態における化学種を図示した図で、そのような化学種がいつでも生成されるわけではないため、あくまでも目安と考えるのが良いでしょう。この電位-pH図はその考案者であるM. Pourbaixにちなんで、プルベイダイヤグラムと称します。

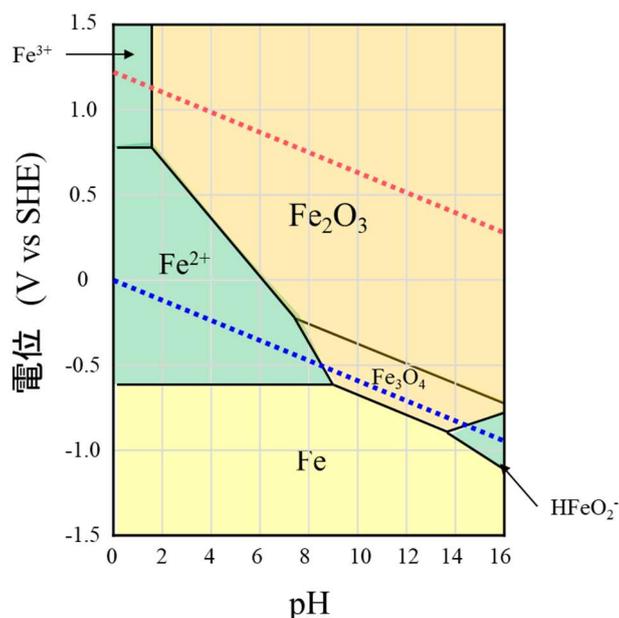


図9 Fe-H<sub>2</sub>O系の電位-pH

#### 4. 不動態

錆びにくい鋼として知られるステンレスの定義は、JIS では「耐食性を向上させる目的で Cr 又は Cr と Ni を合金化させた合金鋼、一般には Cr 含有量が約 11%以上の鋼」ですが、国際標準では「Cr を 10.5 %以上、C を 1.2 %以下含む合金鋼」と定義されています。いずれも Cr を 10%程度添加した合金です。図 10 はアメリカ西海岸ノースカロライナ州クルビーチ、インディアナ州サウスベント、そしてニュージャージー州ニューアーク近郊での Fe-Cr 合金を 8 年間大気暴露したときの腐食深さの Cr 濃度の影響です<sup>2)</sup>。どの地点で測定しても、Cr 量増加とともに浸食深さが低減し、12%~16%Cr 以上で激減しています。また、水色の海岸沿いのクルビーチでの浸食深さが大きく、田園地帯のサウスベントや工業地帯のニューアークが低いことが判ります。

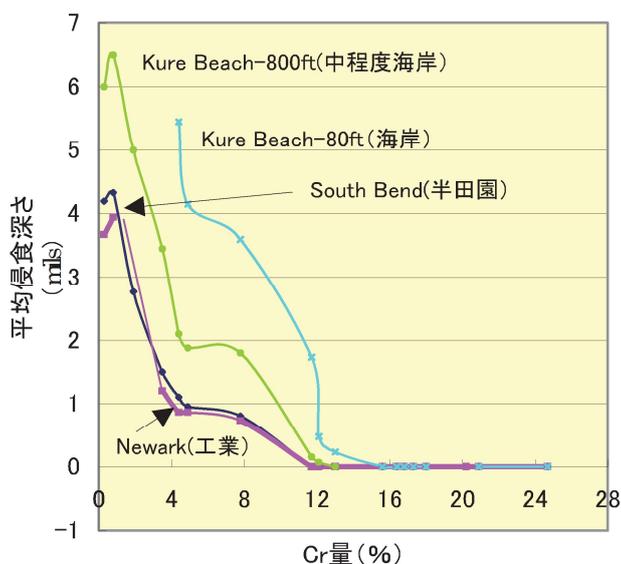


図 10 Fe-Cr 合金の 8 年間大気暴露結果<sup>2)</sup>

ステンレスの耐食性は、表面を腐食されにくい物質で被覆されていることに起因し、この状態を不動態 (passive state) と称します。不動態は金属を水溶液中でアノード分極したとき、特定の電位以上で突然に溶解速度が著しく低下することで確認できます。腐食電位 ( $E_{\text{corr}}$ ) 以上に電位を上げると電流は徐々に増加しますが、ある値 ( $E_F$ ) 以上では低下します。最大電流  $I_c$  (臨界不動態化電流) を示す時の電位  $E_F$  を不動態化電位と称し、電流の高い領域を「活性領域」と称します。更に電位を増加させると不動態化して電流が低下する状態が続き「不動態域」と称し、その時の電流  $I_d$  を不動態維持電流と称します。更に電位を上げると酸素発生電位に近づき溶解が始まり、この領域を「過不動態領域」と称します。 $E_F$  が低い、あるいは  $I_c$  が低いと、金属は弱い酸化力でも不動態を形成します。また  $I_d$  が低いと、不動態膜を通しての溶解速度が小さくなります。

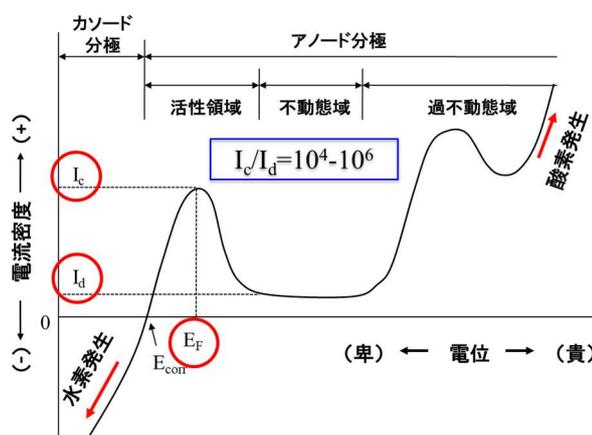


図 11 不動態形成の分極曲線模式図

図 12 は Fe-Cr 合金の組成と被膜中の Cr 濃度の関係ですが、Cr が約 12% 以上では被膜中の Cr 濃度が合金中より著しく増加しています<sup>3)</sup>。このことは、何らかの処理により被膜中の Cr 量を増加させることによって腐食を抑制できることを意味し、Cr を選択的に被膜中に取り込むための臨界 Cr 濃度が存在することが判ります。一方、不動態被膜の構造を分析すると、Cr が約 5% 以下では結晶性の高いスピネル構造 ( $XY_2O_4$ ) ですが Cr 増加と共に結晶性は低下し、徐々に非晶質化します。

図 13 は、Okamoto によって提案された SUS304 表面の不動態被膜の構造で、被膜は Cr 酸化物と水酸化物から構成されていることが判ります<sup>4)</sup>。不動態被膜の詳細な構造は未解明な部分が多いのですが、金属酸化物と水酸化物の複合被膜を形成していると考えられています。被膜が(a)のように一部損傷したとします。損傷後すぐに、鋼中の Cr と大気中の酸素、水が反応し ((b)図)、瞬時に再生すると報告されています ((c)図)。すなわち、不動態被膜は何度でも再生することができ、錆を発生させることはありません。

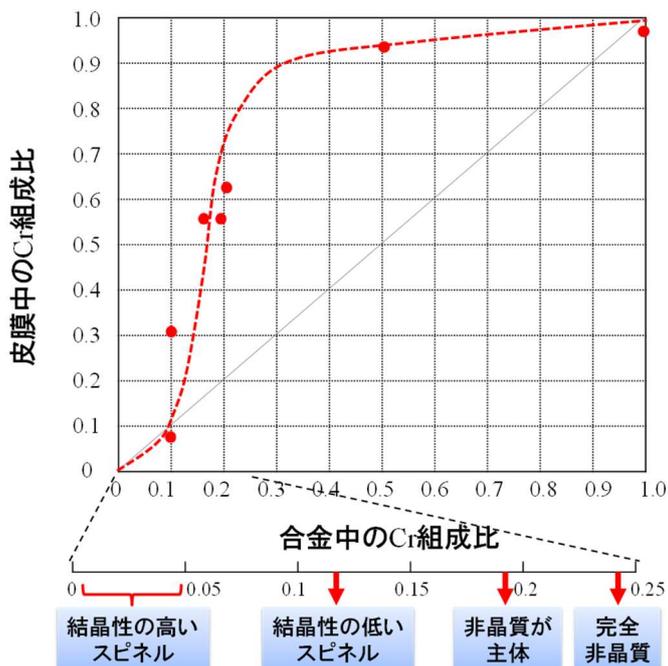


図 12 酸化被膜の Cr 組成分析結果<sup>3)</sup>

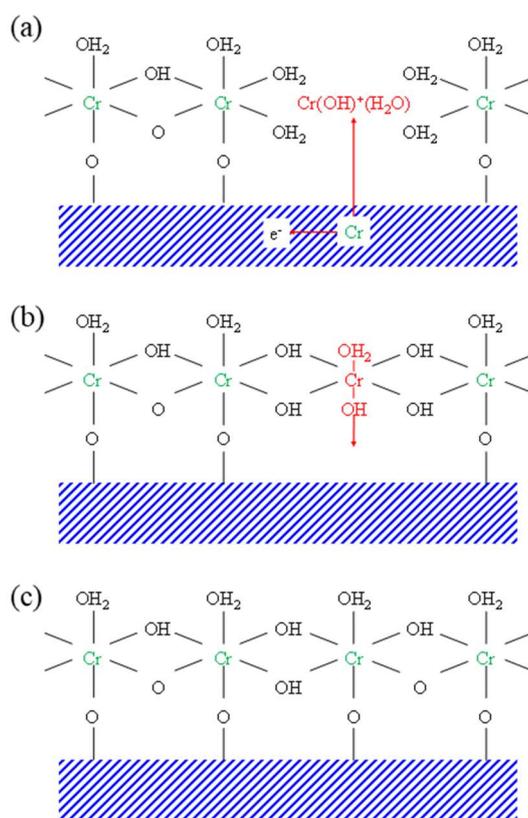


図 13 不動態皮膜の自己修復<sup>4)</sup>

## 5. 様々な局部腐食

腐食が局部的におこり、表面から深さ方向に進行する現象を「孔食」と称し、物質同士の接触界面にできた隙間に水溶液がしみこみ、腐食を引き起こすことを「すきま腐食」と称します。この腐食は  $\text{Cl}^-$  に代表されるハロゲンイオンと酸素が原因です。図 14 は孔食発生の様式図です。ステンレスは不動態被膜があるため貴の電位ですが、 $\text{Cl}^-$  によって被膜の一部が破壊されるとその部分は卑の電位となり、両者で局部電池を形成して孔食が進みます。 $\text{Cl}^-$  は孔食部に集まるため塩素濃度が高くなり、金属は溶解します。溶出した金属イオンは水中で加水分解し、 $\text{H}^+$  生成により pH が低下します。この腐食は局所的に孔中で起き、孔食は雪崩的に進展します。一方、すきま腐食のすきまは  $10\ \mu\text{m}$  程度の空間厚みです。そこに水溶液が侵入すると、その部分の酸素濃度は周囲より低くなり、酸素濃度の高低に起因した酸素濃淡電池を形成します。すなわち酸素濃度の高い部分がカソードになり  $\text{H}^+$  が電子を受取り、酸素濃度の低い部分はアノードとなり金属が溶解して電子を排出します。アノード反応で生成した金属イオンは腐食生成物になります。孔食やすきま腐食の抑制には、局部腐食感受性を低減が必要で、①Cr、Mo、Ni、Cuなどを添加 (SUS316J1、SUS317)。②硝酸処理により不動態被膜中の Cr 濃度を増加させる。③N 添加によりアンモニウム塩あるいは硝酸塩を形成し孔食を抑制する。等の方策がとられます。

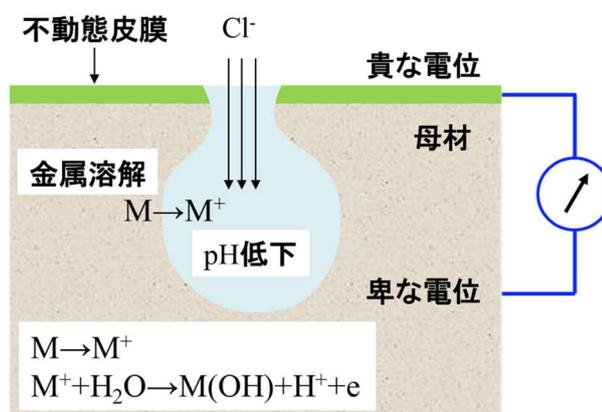


図 14 孔食・すきま腐食の様式図

溶接や塑性加工では、材料に引張応力が残留することがあり、 $\text{Cl}^-$  等のハロゲンイオンを含む水溶液に晒されると割れが発生します。この割れを「応力腐食割れ」と称し、結晶粒を貫く粒内割れと、結晶粒界に沿って割れる粒界割れがあります。粒内割れは  $\text{Cl}^-$  を含む温水や、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$  等の塩化物水溶液中で、粒界割れは  $\text{Cl}^-$  と酸素を含む、高温水や高温アルカリ水溶液中で起こります。図 15 は発生機構を模式的に記したものです。引張応力により不動態被膜表面にすべ

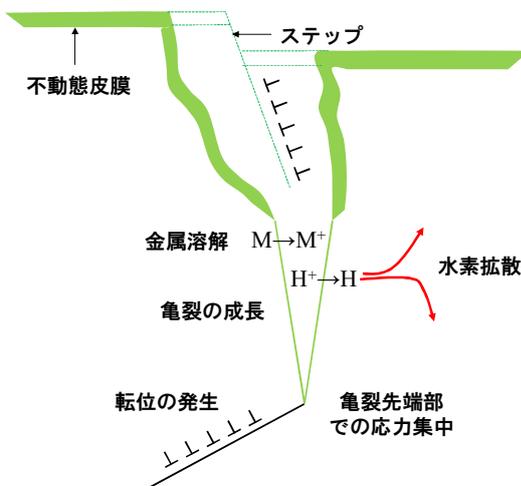


図 15 応力腐食割れの様式図

りによるステップが発生し、被膜が破壊します。破壊した部分を起点に亀裂が成長し、亀裂によってできた新生面は活性点となり、金属元素は溶解（アノード反応）し、プロトンイオン（ $H^+$ ）は還元され（カソード反応）て $H$ となり、金属母材内に拡散して原子間結合を低下させます。応力集中による塑性変形と、金属溶解・水素拡散が重畳し、割れが進展します。応力腐食割れの抑制には以下の方策がとられています。①850～950℃加熱後に徐冷し残留応力を低減する。②ショットピーニングによる表面に残留する引張応力を低減する。③Ni増量、Mn、P、N添加、C減量による粒界腐食感受性を低減させる。等です。

CはCrと結合し $Cr_{23}C_6$ として優先的に粒界析出し、図16のように、その周囲はCr濃度が低下します<sup>5)</sup>。この低Cr領域と $Cr_{23}C_6$ との間で局部電池を形成して粒界に添って腐食が進行し、これを「粒界腐食」と称します。 $Cr_{23}C_6$ はステンレ

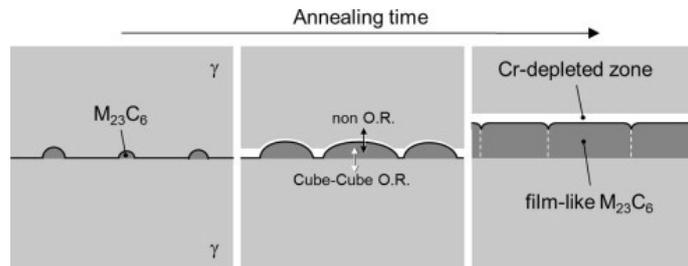


図16 粒界腐食の模式図<sup>5)</sup>

スを500～850℃で熱処理すると形成されますので、溶接時の溶融部近傍において粒界腐食が問題となります。その対策として、以下の3つの方策がとられています。①約1100℃に再加熱し、 $Cr_{23}C_6$ をオーステナイト中に溶解後に急冷し、Cを結晶粒中に拡散させることで炭化物を消失させる。②Ti、Nb、Zr等の安定で粒界に析出にくい炭化物形成元素を添加する。③製錬時の高温脱炭処理により、ステンレス中のC量を極力抑制する。等です。

鋼中では水素は応力がかかった環境で、非金属介在物と母相界面、あるいは結晶粒界に偏析して脆性破壊を誘発します。これを水素脆性と称し、高強度鋼ほど起こり易い現象です。水素は拡散性が速いだけでなく、水素化物などの痕跡を残さないことが多いため、そのメカニズムについては諸説があります。第一は水素が原子間結合力を低下させる「格子脆化説」、第二は亀裂表面での水素吸着による表面エネルギー低下により亀裂が進展する「表面エネルギー低下説」、第三は水素分子析出による空隙生成が亀裂生成を進展させる「内圧説」、第四は吸着水素が転位生成を促進し、すべりを誘起して亀裂を進展させる「局所変形助長説」です（図17）。水素脆性は、安定した静的荷重下で前触れ無く起こる典型的な遅れ破壊で、実用的にも危険は破壊です。

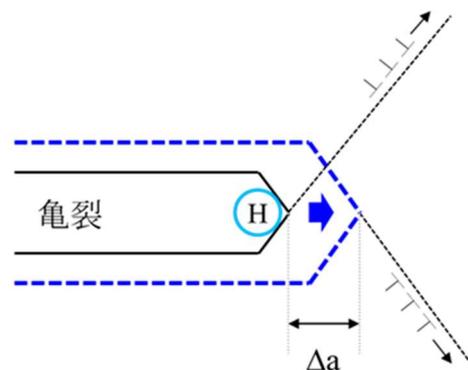


図17 局所変形助長説の模式図

## 6. おわりに

錆は陽イオンとして溶け出した金属が、酸素や水分と反応して生成する物質です。私どもの生活環境から酸素や水分を除去することはできませんから、錆の発生は金属がイオン化するかどうかのポイントとなります。金属がイオン化するには、2項で記載したように、接触する共存元素との間でのイオン化のし易さの程度で決まります。とりわけ、水分の役割が重要で、解離した水素イオンと金属イオンとのイオン化傾向の高低がポイントとなります。水素よりイオン化傾向の大きい元素は、水分と共存した環境下で電離が起これば、その金属は腐食します。一方、水素よりイオン化傾向の小さい、Au、Pd、Cu、Ag等の金属は生活環境では腐食せず、貴金属と称される所以となります。一方、5項で紹介したように、塩素や水素などの特定の元素の濃化や、応力集中等の局所的な環境が整うと、局部腐食が発生します。これは図2で紹介した体内のインプラント金属でもあてはまります。塩素イオンは生体に必須な元素ですが、塩素は海水中に豊富に存在するため、金属の腐食を引き起こす注意元素といえます。

金属の腐食を防ぐために、数々の防食が施されています。防食は大別すると、被覆防食、電気防食、耐食材料の使用、環境制御の4種類があります。被覆防食は、塗装や有機ライニングなどにより鋼材を有機あるいは無機の被膜で覆い、腐食環境から遮断する方法です。電気防食は、腐食環境中に設置された電極から防食したい金属に直流電流を通電することで、金属を腐食しない電位にまで変化させる方法です。耐候性鋼や耐海水性鋼などの耐食材料は、鋼に銅、クロム、ニッケル等の元素を添加し、鋼材の耐食性を向上させます。そして環境制御は、水や酸素を除湿剤や脱酸素剤で除去したり、乾燥空気や脱水処理した不活性ガスを外気圧より高圧で送り込むことで大気の侵入を抑制したりすることで、腐食を促進する環境因子を弱めたり、除去する方法です。本稿では紙数の都合で防食の詳細は割愛しましたが、実用的には、材料寿命を確保するために極めて重要な技術です。

構造用材料の多くを占める金属の耐久性を確保し、安全で安心な社会の確立には、腐食を理解することが必要です。本稿が腐食の基礎を理解するうえで少しでも役立てば幸いです。

## 参考文献

- 1) <http://www.docbrown.info/page03/Reactivitya.htm>
- 2) R.J. Schmitt, C.X. Mullen, ASTM STP, 454 (1969) 124.
- 3) C.L. McBee, J. Kruger, Electrochim. Acta, 17 (1972) 1337-1341.
- 4) G. Okamoto, Corr. Sci., 13 (1973) 471-489.
- 5) K. Kaneko, T. Fukunaga, K. Yamada, N. Nakada, M. Kikuchi, Z. Saghi, J.S. Barnard, P.A. Midgley, Scr. Mater., 65 (2011) 509-512.