

## 海水・塩水・さび

### —塩分があると金属はどうしてさびやすいのか？—

井上 博之

大阪府立大学大学院工学研究科 講師

#### 1. はじめに

小学生に「海水と真水ではどちらが金属をさびさせ易いか？」と聞いたとしよう。おそらく、直感で、「海水！」と正しい答を返してくれるに違いない。しかし、ここで「なぜ？」と問い返された時、それに対して正確に答えることは容易ではない。本シンポジウムでは、比較的身近な事象である海水中や海浜環境での鉄の溶解やさびの生成、ステンレス鋼の穴あき(孔食)を題材に、「なぜ？」に対する答案をごいっしょに考えてゆきたい。

#### 2. 鉄の腐食における水と酸素の役割

親しい先生が研究室で観賞用金魚のらんちゅうを飼っておられる。らんちゅうを、手を掛けずに元気に飼うコツは、ヒーターによる温度調節や上等な餌ではなく、養魚ポンプで水の中に絶えず空気を吹き込んでやることだそう。確かに、魚もエラから取り込み酸素が不足すれば、我々と同じく窒息してしまう。人口(魚口?)密度が高い金魚鉢(先生の場合は真空デシケーターの本体だが)の中では、酸素の消費が盛んな分、十分に空気を送ってやる必要があるのだろう。ところで、この金魚飼育の最重要機材たる養魚ポンプだが、私の実験室にも複数備えつけられている。ただし、こちらのポンプは、残念ながら、らんちゅうといった雅な世界ではなく、金属の腐食という極めて泥臭い工学分野の実験に使われている。

金属が水溶液との化学反応によって表面から浸食される現象を腐食と呼ぶ。“さび”は腐食によって溶け出した金属イオンと水溶液の化学成分との反応生成物である。普通の(ステンレス鋼ではない)鉄板を海水に漬けて

おくと腐食が進行し、一定時間後には、表面にさびが確認できるようになる。この時、鉄板を漬けている海水に養魚ポンプで空気を吹き込むと、腐食が大きく加速され、より短時間でさびの生成が確認されるようになる。逆に、酸素を除いた空気(窒素ガス)を吹き込むと、相当の長時間浸漬しないと、目視できるようなさびは付かない。

金属が水溶液中へイオンとして溶出するには、その価数に相当する数の電子( $e^-$ )を水溶液中の他の物質に渡す必要がある。例えば鉄(Fe)が二価の陽イオン( $Fe^{2+}$ )として溶出するためには、その過程で生じた電子を同じ水溶液中に存在する他の化学成分に受け取ってもらう必要がある。この電子を受け取る化学成分を酸化剤と呼ぶ。水溶液の種類が自然海水やひどい酸性ではない雨水の場合、水溶液に溶解している酸素(溶存酸素)が、この反応の酸化剤となる。鉄の溶出による電子の放出と溶存酸素を酸化剤とした電子の消費反応を化学式で示すと下記のとおりとなる。



式(1)の反応から式(2)の反応への電子の受け渡しは、金属と水溶液の界面でおこなわれる。

上記の式(1)と(2)のように、電子の授受によって結ばれた一組の反応(酸化還元反応と呼ばれる)が進行する場合、一方の速度が他方より十分に遅ければ、全体の速度は遅い側の速度に支配される。水溶液中での鉄の腐食では、一般に式(1)の溶解の速度が、式(2)の反応速度に支配される。たとえるならば、鉄は常にイオン化しようと待ち構えており、電子の受け取り手である

酸素分子が金属／溶液界面に達するとすぐに溶出する。このため、(i)鉄の腐食速度は、水溶液中の酸素分子の存在密度(すなわち溶存酸素の濃度)に比例して増加する。また、式(1)と(2)の酸化還元反応は、鉄を浸漬している溶液に伝導性がなければ進行しない。もし非伝導性溶液に浸漬された鉄の表面で式(1)と(2)の反応が進行したとすると、反応個所の溶液はそれぞれの反応の生成物である $Fe^{2+}$ や $OH^-$ により正あるいは負の電荷が過剰となってしまう。つまり、溶液に伝導性がなければ電気的中性が保てないため腐食反応は進行しない。同様の理由から、(ii)金属表面の水分を完全に取り除くと腐食は停止する。では、伝導性はあるもののその電導率が低い溶液ではどうなるだろうか？ この場合、溶液中のイオン伝導が困難になるため、金属表面で式(2)の反応が進み得る領域が、対となる式(1)が生じている個所の、ごく近傍に限定されてしまう。鉄の腐食の場合、式(2)の反応が全体の速度を支配することから、式(2)の面積が相対的に小さくなる(iii)電導率が低い溶液中では、高い場合と比較し腐食速度が低下する。

### 3. 死海の水は鉄をさびさせやすい？

海水中と真水(純水)中での鉄の腐食速度は、両者のpHが同等であれば、小学生が答えてくれたとおり、海水中の方が大きい(より短時間で表面にさびがあらわれる)と言える。では、なぜ海水の方が腐食しやすいのだろうか？ また、死海の湖水など、海水よりもさらに塩分濃度の高い水溶液中では、より容易に腐食が進行すると考えてよいのだろうか？ 実は、塩化ナトリウム( $NaCl$ )水溶液中での鉄の腐食速度は、その質量濃度が海水の塩分濃度に相当する3%において極大となる。つまり、海水の塩分濃度は、偶然にも、鉄が最も腐食しやすい濃度水準になっている。大気に曝された $NaCl$ 水溶液中での鉄の腐食速度と濃度の関係<sup>1)</sup>からすると、塩分濃度が20~25%<sup>2)</sup>である死海の湖水に浸漬された鋼板の腐食速度は、3%である海水の約1/3から1/6程度と推測される。

海水などの中性の塩化物水溶液中での鉄の腐食速度が、飽和に至る中間の濃度で最も高くなる理由は、前節の(i)と(iii)の原則から説明できる。ある溶液中への気体の溶解度は、溶液中の塩分濃度の増加に応じて

減少する。逆に、溶液の電導率は塩分濃度に応じて増加する。溶液の塩濃度が増加すると、前者の作用により、空気の溶解度が低下し溶存酸素濃度が低くなる。つまり鉄の腐食は抑制される。しかし、後者の電導率の増加は腐食を促進させる。この相反する2つの作用が足し合わされるため、 $NaCl$ 水溶液中での腐食速度は、飽和に至る中間的な濃度である塩分濃度3%においてピークとなる。

溶液を沸点近くまで加温すると、窒素などの不活性ガスを連続通気した場合と同じく、溶液の溶存酸素濃度が低下し腐食速度が減少する。液温による鉄の腐食速度の変化を測定すると、 $80^{\circ}C$ までは温度の上昇とともに腐食速度は増加するが、同温度から沸点までは、溶存酸素の減少により温度とともに腐食速度は低下する<sup>3)</sup>。また、深地下の地下水は地層を浸透する間に鉱物との反応によって溶存酸素が消費されるため無酸素の状態となっている。このため、高レベル放射性廃棄物の地層処分の金属製容器(オーバーパック)の材料には炭素鋼を使用することが検討されており、適当な肉厚を持たすことで1000年以上の耐食寿命が達成できることが示されている。

上述のとおり、溶液濃度による鉄の腐食速度の変化は、溶存酸素濃度と電導率によって決まる。したがって、ピークとなる濃度は塩の種類によって異なるものの、濃度に対する依存性は、電解質一般の性質であり塩化物に特有の性質ではない。この点は、後述する鉄さび層の母材の保護性やステンレス鋼の局部腐食感受性とは全く異なる。これらの腐食現象では、塩化物イオンの存在やその濃度が保護性や感受性に大きく影響する。

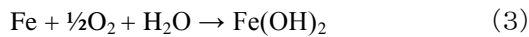
### 4. 海岸の近くで鉄板がさびやすいのはなぜ？

最近あまり見かけないが、以前は、海沿いの道をドライブすると、トタン屋根がひどく腐食された民家や真っ赤にさびついた看板がよくあった。これらの激しい腐食は、海水を起源とする飛来海塩粒子による影響が大きいと考えられる。以下では屋外の自然環境での鉄の腐食(大気腐食)への塩分の影響について見てゆきたい。

腐食によって生成するさびは、浸食によって溶け出した金属イオンと水溶液の化学成分との反応生成物である。つまり、さびとして母材金属の表面に析出するのは、

溶出した金属イオンの一部に過ぎない。したがって、さびの多寡と金属の浸食度合いとは必ずしも関係しておらず、少量のさびしか析出していなくても、母材が大きく浸食されている場合もある。では、析出したさびは下地である母材金属の腐食にどのような影響を与えるのだろうか？

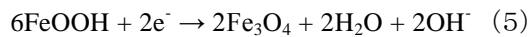
前節の式(1)と(2)の反応は同時に進行するため、全体では(両式を足し合わせた全反応は)、次の式(3)となる。



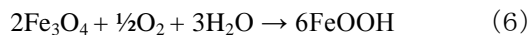
中性あるいは酸性の溶液中では $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の溶解度は高く沈殿しない。しかし、溶液中に十分に酸素が溶存している場合には、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ はさらに酸化され、不溶性の $\text{FeOOH}$ となり沈殿する。



$\text{FeOOH}$ は酸素の貯蔵庫(酸化剤)として働き、表面が乾いてもさび層内に水分が残存している状態では、次の反応によって電子を消費し、第1節の式(1)の鉄の溶解反応を進める。



ここで、さび層内に溶存酸素を含む水が侵入すると、式(1)で溶解した鉄イオンは、式(3)と(4)の反応を経て再び $\text{FeOOH}$ となる。さらに以下の式(6)の反応によって、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ も $\text{FeOOH}$ に戻る。



さび層内に水分が存在する限り、溶存酸素の補給がなくなっても、式(5)の反応によって、鉄の腐食は持続される。このようなさびを酸化剤とした鉄腐食のモデルを、提唱者の名前にちなみ、エバンスモデルあるいはエバンスサイクルと呼ぶ。

第1節で述べたとおり、腐食が進展するには、金属界面に水分が存在する(湿潤状態になっている)ことが必要条件となる。大気環境での腐食は結露や降雨により金属表面に水分が付着することによって生じる。しかし、結露や降雨は間断的な現象であるため、生じた湿潤状態をいかに長期間維持できるかによって、年単位での

平均の腐食速度が大きく変化する。海塩粒子中には、吸湿性の高い塩化マグネシウム水和物が、起源である海水の組成に応じて含まれている。このため、海塩粒子が付着した金属面は、低湿度下でも、ぬれ状態となる。さらに、気温が露点より高くなっても、一定時間、ぬれ状態が維持される。これが海浜地域で鉄の腐食速度が高くなる大きな理由の一つとなっている。

海塩粒子が存在する場合、付着水は塩化物水溶液となる。この付着水中の塩化物イオンによってさび層の保護性が低下することが、海浜地域での腐食が激しくなるもう一つの理由となっている。上記で説明したエバンスモデルに従って腐食が進行するには、式(5)の反応が容易に進むよう、 $\text{FeOOH}$ が反応性に富む必要がある。 $\text{FeOOH}$ の結晶形態は生成する環境条件によって変化する。また、第1節の原則(ii)を満たすには、さび層内に水や大気が浸透するよう、その構造は欠陥を多く含む多孔質でなければならない。塩化物水溶液中で生成したさびは、熱力学的に不安定<sup>4)</sup>な $\beta$ 型を多く含むのに対し、付着水が清浄な雨水である環境下で生成したさびは、アモルファスを経て熱力学的により安定な $\alpha$ 型となる。また $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ の皮膜は欠陥の少ない保護性の高い皮膜を形成するのに対し、 $\beta$ - $\text{FeOOH}$ の皮膜はひび割れを含む多孔性膜で保護性に乏しいとされている。

保護性の低いさび層や生物付着の下では激しい局所溶解が生じることがある。飛沫帯での鉄の海水腐食では腐食による減肉の平均が0.8~1.0 mmを上回るとさび層下で腐食の局在化が生じ非常に大きな孔食状の局部腐食が生じることが報告されている<sup>5)</sup>。

## 5. ステンレス鋼のさび生成への塩分の役割

鉄を海水環境で使う場合は腐食の生成は避けられない。しかし、腐食速度が高い信頼性で推定できていれば、余寿命内は安全に使用することができる。ただし、さびが全く許容されない、あるいは充分な肉厚をとれない部材の場合、ステンレス鋼などの耐食性材料が使われる。ステンレス鋼は、鉄とクロムの合金、あるいはこれをベースにニッケルやモリブデンなどの元素を添加した鉄基の金属材料である。食器や厨房器具にはCrを18%、Niを8%含むSUS304鋼が多く使われている。スプーンの柄の裏側に「18-8」との刻印を見かけられたことはない

だろうか? これは 18Cr-8Ni の SUS304 鋼製であることを意味する。

ステンレス鋼は、水との反応によって生じた、Cr 酸化物を主成分とする、ナノメートルオーダーの酸化皮膜(不働態皮膜)によって高い耐食性を実現している。Cr の不働態皮膜は高い保護性を有する反面、厚さが薄いため、その一部が物理的あるいは化学的に破壊されると、この部分の母材が溶解される。溶液の酸化性が低い場合には、溶解箇所では、再度、水との反応によりCrの不働態皮膜が形成され溶解は停止される。しかし、pHが低いあるいは溶存酸素濃度が高い高酸化性の環境中では、溶解速度が高いため、皮膜形成による溶解停止が生じず孔食となる。塩化物イオンは、不働態皮膜を化学的に破壊する作用が極めて強いいため、濃度の高い塩化物水溶液中では孔食や応力腐食割れなどの局部腐食が容易に発生する。

塩化物イオンは生成した局部腐食の停止を困難にする。例えば孔食が進展している場合、その底部では第1節の式(1)の溶解反応が、金属表面では同じく式(2)の反応がそれぞれ進行する。底部で式(1)の反応が進展するためには、電気的中性を維持するため、溶出した鉄イオンの電気量に等しいマイナスイオンを引き込む必要がある。塩化物水溶液中に高濃度でCl<sup>-</sup>が存在することからCl<sup>-</sup>が引き込まれる。この結果、底部の溶液は表面よりもさらに高濃度の塩化物水溶液となってしまう。さらに鉄と塩化物イオンの錯イオンの加水分解反応により塩酸が生成する。つまり、孔食の腐食反応によって、より孔食が進展しやすい、塩化物濃度が高くpHが低い環境が実現されることになる。この自己触媒作用のため、孔食ならびに同じ機構で局在化するすき間腐食や応力腐食割れは、いったん生成すると停止させることが困難となる。このため、局部腐食の発生を未然に検出する新規なモニタリング技術の開発<sup>6)</sup>に期待が寄せられている。

## 6. おわりに

本稿では、比較的身近な事象を題材に、海水ならびに海塩粒子が鉄やステンレス鋼の腐食に与える影響について概観した。我々は資源やインフラとして海水・海洋から日々多大な恩恵を受けている。海水・海洋をより

活用してゆくための基盤技術として海水環境の腐食・防食は重要であり、腐食機構に関する知見の充実やより優れた耐海水材料の開発が望まれる。

## 文 献

- 1) R.W. Revie, H.H. Uhlig: Corrosion and Corrosion Control, 4th ed., p.132, Figure 7.11, (2008) John Wiley & Sons
- 2) ブリタニカ国際大百科事典 vol.3, 242 (1993) ティービーエス・ブリタニカ
- 3) 文献 1, p.121, Figure 7.24) 小玉俊明, 材料と環境, **49**, 3-9 (2000)
- 5) 伊藤叡, 佐藤栄次, 村田朋美, '81 腐食防食討論会 予稿集, p.113 (1974)
- 6) 井上博之, 中村彰夫, 日本海水学会, **65**, 64-69 (2011)

## 講演者略歴

1962 年生まれ。1988 年大阪府立大学大学院博士前期課程修了。同年 4 月より大阪府立大学工学部助手。1997 年大阪府立大学より博士(工学)の学位取得。1997 年～1998 年米国ペンシルバニア州立大学博士研究員。1999 年大阪府立大学大学院工学研究科講師となり現在に至っている。

## 著 書(いずれも分担執筆)

- 1) 熱交換器の管理と余寿命予測、日本材料学会 (1997)
- 2) 実験で学ぶ腐食防食の理論と応用、晃洋書房 (1999)
- 3) 表面処理工学 —基礎と応用—、日刊工業新聞 (2000)
- 4) 金属の腐食・防食Q&A—電気化学基礎編—、丸善 (2002)
- 5) 設備管理技術事典、産業技術サービスセンター (2003)
- 6) 原子力発電プラントの水化学最適化の実績と将来展望、日本原子力学会 (2003)
- 7) 無機材料の表面処理・改質技術と将来展望、シーエムシー出版 (2007)