

さびと電気化学

-金属の腐食のメカニズム-

名古屋工業大学 川崎晋司

はじめに

3年前から中部電食防止委員会の委員を務めさせていただいています。この委員会は電車の漏れ電流により地中埋設管の腐食が起こらないように協議・研究する委員会であり、中部地区内の電鉄会社と水道管やガス管などの埋設管関連事業者（ガス会社、水道局など）、防食企業および大学関係者で構成されています。委員会では定期的な検査報告に加え、新しい鉄道路線が開業されるときに漏れ電流等の観測などを行って必要な防食措置について議論することに加え、関係事業者への講習活動などを行っています。中部電食防止委員会ではこの講習のためのテキスト[1]を作成しており、本年は定期改訂の年で私もこの改訂に関わることになりました。実際に改訂作業を行ってみるといろいろと気づかなかった学ぶべき点がありました。こうした点を講義で教えている大学生向けにリアレンジしてまとめようと思立ちました。化学系の大学生にとっても実際に役立っている化学を学ぶことはきっと意義深いことだろうと期待を込めて思います。

(2012 記)

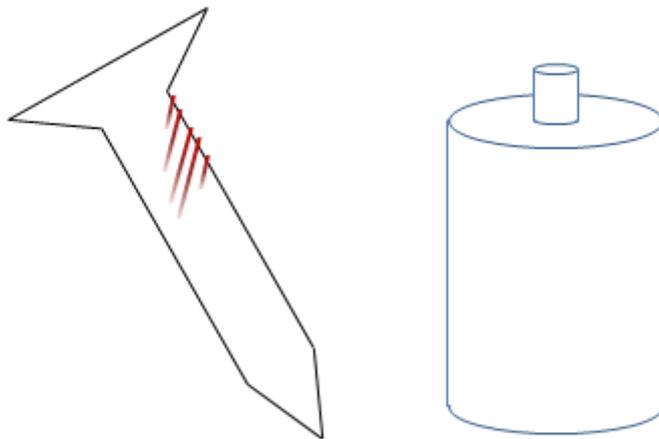
目次

1. さびるとはということか	1
2. さびのメカニズム	2
3. 鉄のさび	3
4. 鉄の酸化物	6
5. 塩水でさびる？	12
6. 電位 -電子の位置エネルギー-	14
7. 電極電位を上げる、下げる	16
8. ネルンストの式	18
9. 酸化還元電位とイオン化傾向	19
10. 電池のしくみ	21
11. 腐食と電食と防食	23
12. 電車の下のガス管	24
13. 電極電位と分極	25
14. エバンスダイアグラム	27
15. 過電圧と電流の関係	30
16. さびるのを防ぐには	31
17. アノード防食とカソード防食	33
18. プールベダイアグラム	34
19. 犠牲電極法	35
20. 外部電源法	37
21. 選択排流法	38

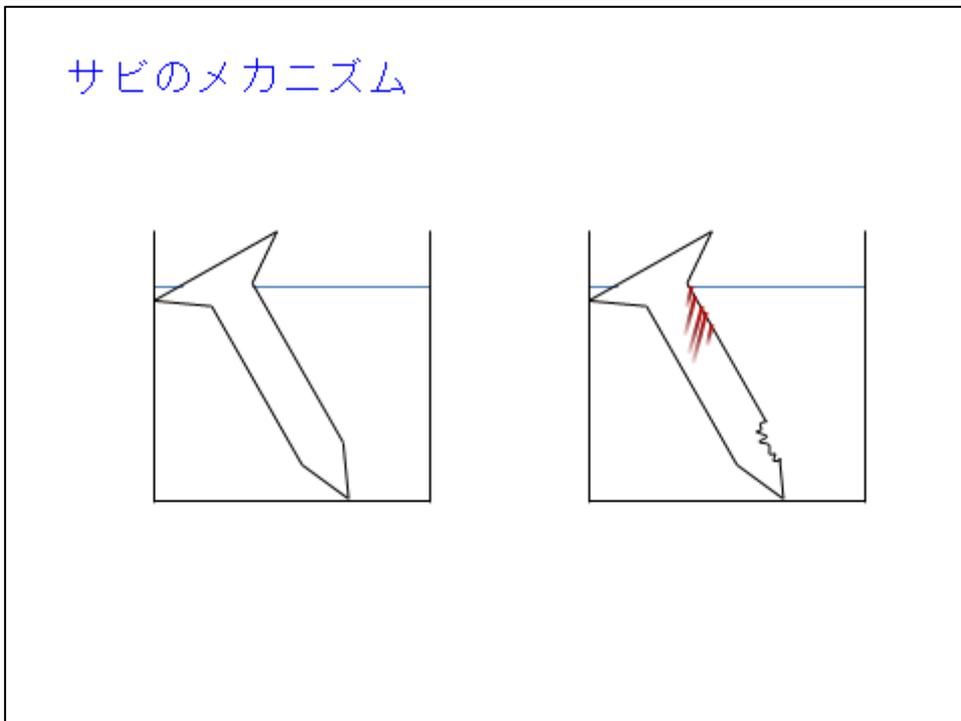
1. さびるとはどういうことか

鉄がさびるということはだれもが経験・理解しており、多くの人はそれが鉄の酸化によるものだということも知っている。多くの場合、鉄がさびるのは人々にとって困った事柄でありサビを生じないようにどうするかということにいろいろと知恵を絞ってきた。海水浴に出かけたあとは自動車を入念に水洗いしないといけないといった生活の知恵レベルのことから地下埋設管の防食といった工業レベルのことまで実に多くの知識の集約がある。もちろん人々の生活に直結する重要なことからであるので早くから科学的な取り組みが行われ系統的な学問として金属の腐食・防食は発達してきた[2,3]。ここではこの学問をわかりやすく伝えることを試みる。意外に思われるかもしれないが鉄がさびることと電池のしくみには多くの類似点がある。電池のしくみを理解するために必要な化学を電気化学というが金属の腐食・防食においてもこの電気化学が役に立つのです[4,5]。

サビ（金属の腐食）と電池

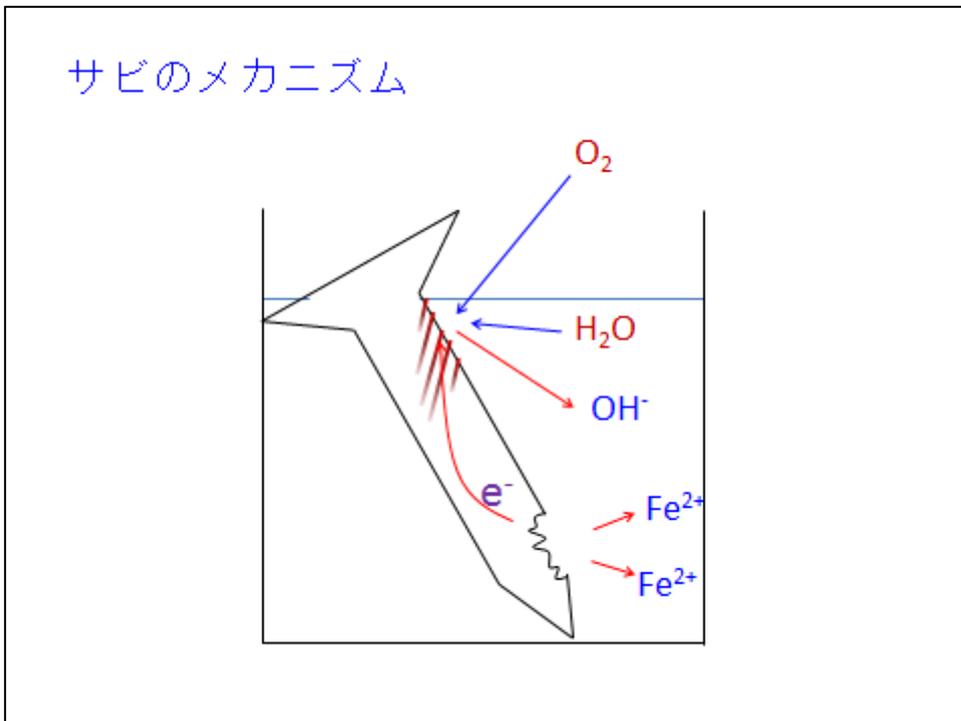


2. さびのメカニズム



さびのメカニズムを知るために小学生の夏休みの宿題が役に立ちます。鉄くぎをビーカーに入れてどこからどのようにさびが進行するかを観察するという実験です。このときビーカーをたくさん用意して塩分濃度を変えた水で実験することも行われているようです。実験結果はどうか、というと図のように水面近くのところでさびがよく発生するようです。また、真水よりも塩水のほうがさびる速度が大きいのですが塩分濃度が高ければより速いということではなく、ある塩分濃度を超えるとさびの進行速度は小さくなるということも観測されるようです。

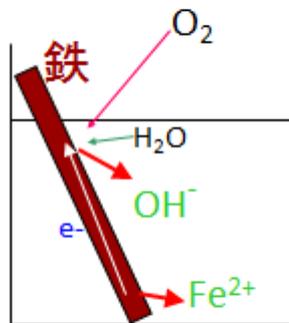
3. 鉄のさび



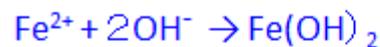
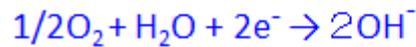
前項でみたようにビーカーに入れた鉄くぎのさびは水面付近によく観察されます。これは図に示すように空気中の酸素が鉄さびの形成に必要なからです。水中には酸素が一定濃度溶け込んでおり、この溶存酸素がさびの反応に関わるわけですが、さびの進行で溶存酸素が消費されると空気中から酸素を取り込むことが必要になります。当然水面付近がもっとも酸素が供給されやすくなりますからさびの進行がこの部分で激しくなります。さて上の図に書いているようにこの酸素は水分子とともに還元され水酸化物イオン(OH^-)になります。この還元に必要な電子は鉄がイオンとなって水中に溶け込むことにより生成しています。つまり、鉄のさびの始まりはこの鉄のイオン化にあるということになります。

このあと金属の腐食や防食について見ていくこととなりますが、金属の腐食はどの場合もイオン化により始まりますし、さびさせないための防食はいかに金属のイオン化を食い止めるかということにつきます。

自然腐食（鉄のさび）



局部電池

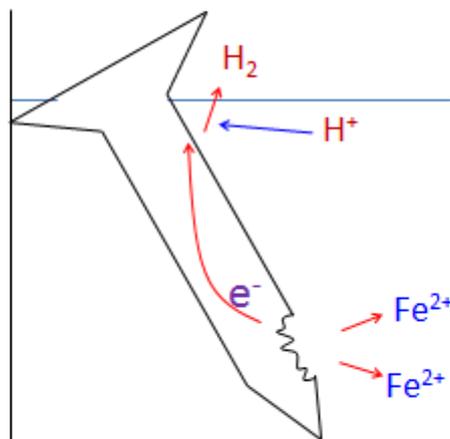


先に述べたことの繰り返しになりますが、鉄のイオン化で生じた電子を使って酸素を還元し水酸化物イオンを生成します。この過程で電子は図のように鉄の中を移動します。電子の流れ、すなわち鉄の内部に電流が流れていることとなります。このような状態を局部電池（部分電池）などと言います。

鉄のさびは上のような過程で生成した鉄のイオンと水酸化物イオンが反応して進行します。まずは上に示すように鉄の水酸化物が形成されますが、これはさらに酸化されオキシ水酸化鉄を生成します。このオキシ水酸化鉄が最初に生成する赤さびと考えられています。このオキシ水酸化鉄 FeOOH は組成の上でヘマタイト (Fe_2O_3) の水和物 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と同じです。湿潤雰囲気中で生成したオキシ水酸化鉄は乾燥雰囲気中で脱水してヘマタイトに変化していくと考えられます。ヘマタイトもまた赤さびとして知られています。

さて、ここまでの話は塩水などの中性の水を念頭においています。酸性の水では少し異なった鉄の腐食を考える必要があります。

鉄の腐食 —酸性溶液中—



酸性溶液中においてもスタートが鉄のイオン化であることには変わりありません。変わるのはこのイオン化で生成した電子の受け手です。先ほどまでは酸素の還元にご利用されていましたが、酸性溶液中ではプロトン(H^+)が多数存在しこちらが電子の受け手となります。なぜ、酸素の還元でなくプロトンの水素化になるのかというとプロトンの還元の方がエネルギー的により容易だからです。どちらの反応がより容易か、ということについては各々の反応の酸化還元平衡電位を比べればよいのですが、これについてはもう少し先で議論します。

4. 鉄の酸化物

鉄の酸化物、水酸化物

FeO : ウスタイト

Fe_3O_4 : マグネタイト(磁鉄鉱)、スピネル構造 黒さび

Fe_2O_3 : ヘマタイト(赤鉄鉱)、多型あり

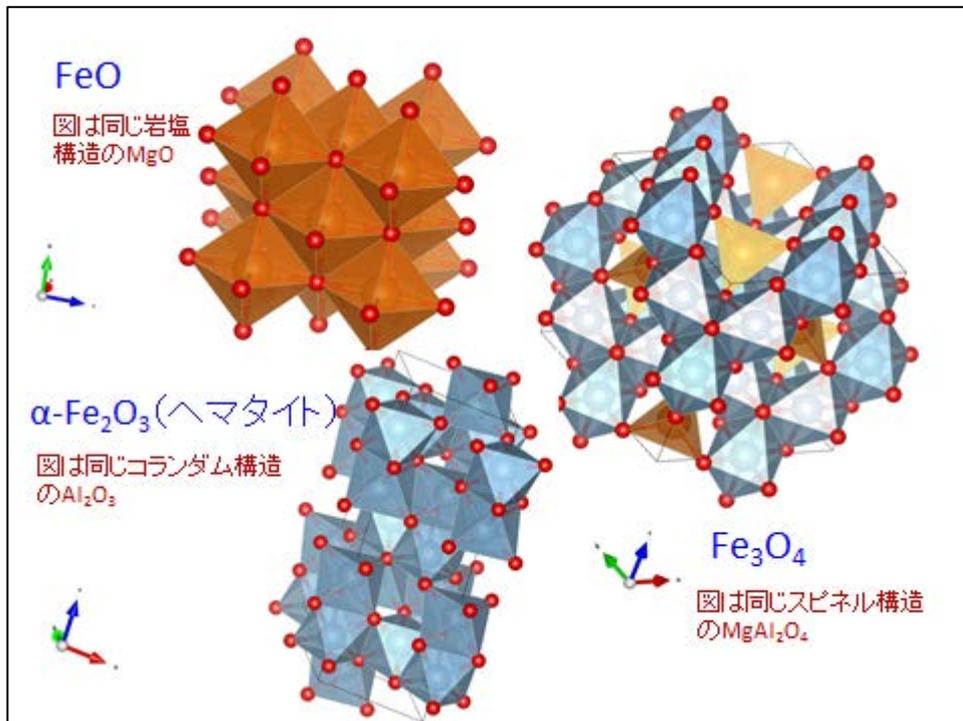
FeOOH : ゲータイト、多型あり

$\text{Fe}(\text{OH})_2$:

$\text{Fe}(\text{OH})_3$: これは考えない

} 赤さび

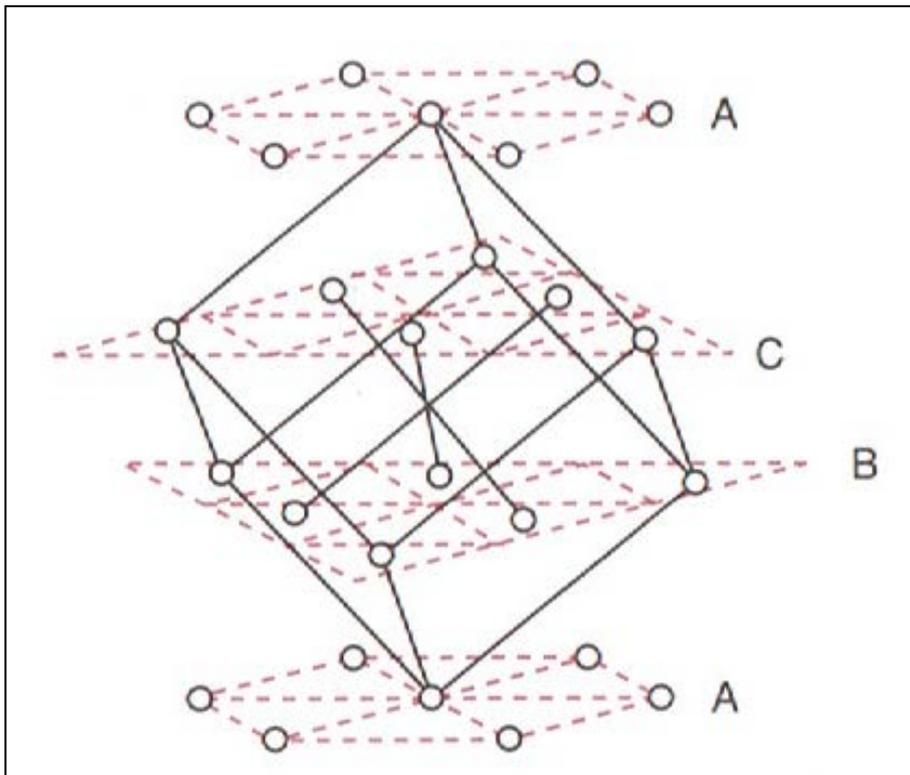
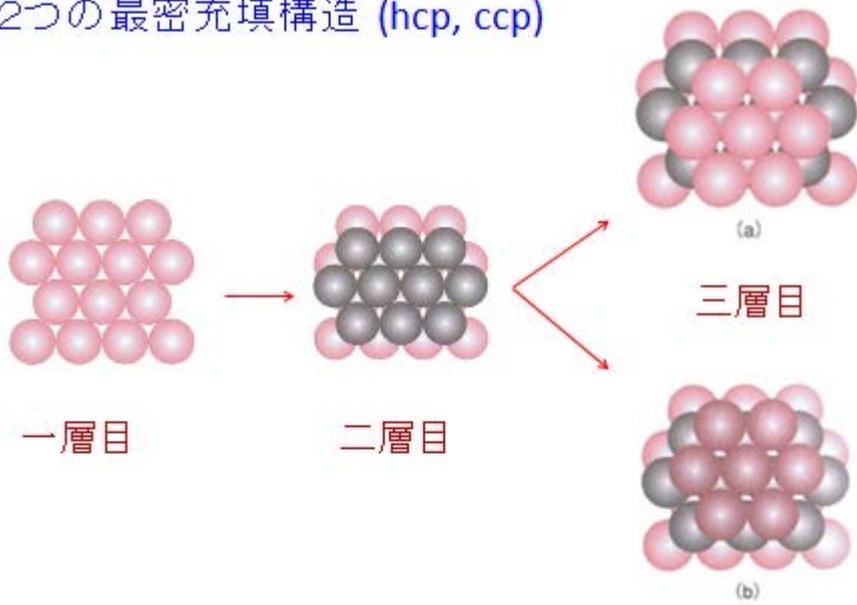
鉄の酸化物、水酸化物については古くから研究され、いろいろと面白いことが分かっています。ここではあまり深入りせず上に記したようにいくつかの多形が存在することや荷数の異なるいくつかのものが存在することを確認するにとどめます。ヘマタイトが赤さび、マグネタイト(いわゆる砂鉄です)が黒さびとされることが多いのですが、後にさびの生成メカニズムで確認するようにまず最初に現れるさびはオキシ水酸化鉄と考えられます。オキシ水酸化鉄の化学式を2倍すると(形式的に2量体のようなものを考えると)組成上はヘマタイトの1水和物と同じになることに注意しましょう。



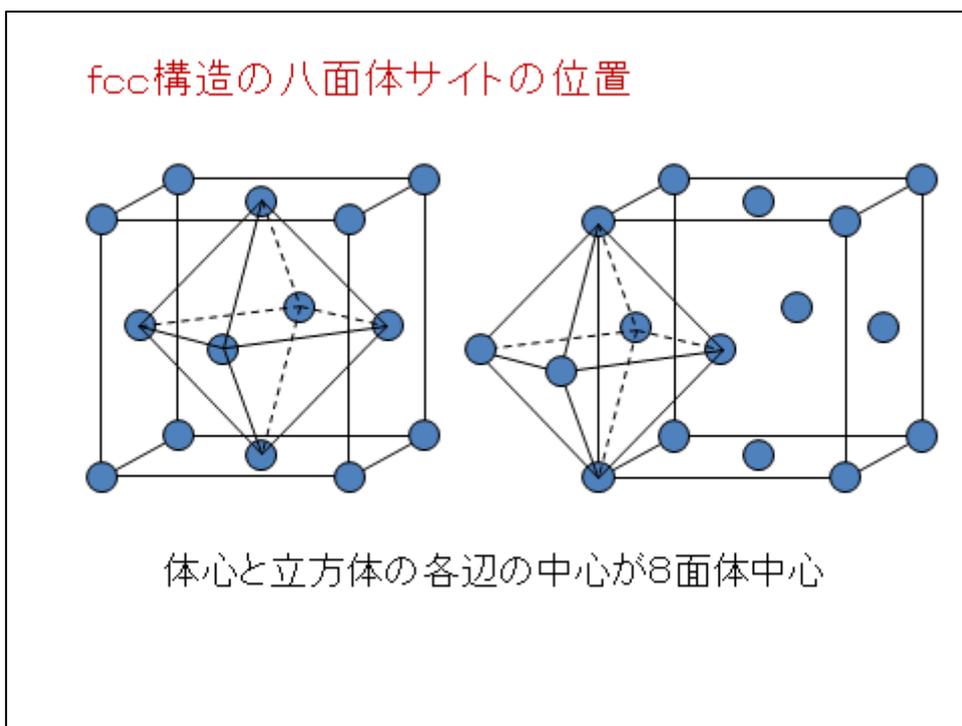
鉄の酸化物の構造について少しだけ詳しく見ていくことにしましょう。鉄の酸化物においては（に限らず多くの結晶について言えることですが）まず陰イオン（酸化物イオン）のパッキングから考えます。これは陰イオンのほうが一般に大きいのでまずこちらのパッキングを考えて、その後パッキングの隙間に陽イオンを配置するというのを考えます。また、もう一つイオン半径について理解しておくことは同じ元素の陽イオンであれば価数の大きなものほど小さくなるということです。すなわち、 Fe^{2+} のほうが Fe^{3+} よりも大きなイオンということになります。

さて、よく知られているように球の最密充填構造には2種類あります。ひとつは六方最密充填(hcp)で、もうひとつは立方最密充填(ccp)です。図のように1層目は球をぎゅーと詰め込みます。二層目も一層目と同じような配置になりますが一層目の球の隙間に入れることとなります。ここまでは同じです。3層目が運命の分かれ道で、2通りあります。もちろん二層目の隙間に球を配置することになりますが一つのやり方はちょうど一層目と重なるようなやり方(図の(a))で、もう一つは一層目とも二層目ともすこしずれたような配置となります。前者は一層目(A)、二層目(B)と積んで三層目で(A)に戻るのでABスタッキングと言います。後者はそれに対応してABCスタッキングと呼ばれます。前者がhcp、後者がccpになります。少しわかりにくいのですが、後者のccpは実は面心立方構造と同じになります。面心立方構造で[111]軸の方向から眺めて、この軸に垂直な面について配置をみると、先ほどのABCスタッキングになっていることがわかります。

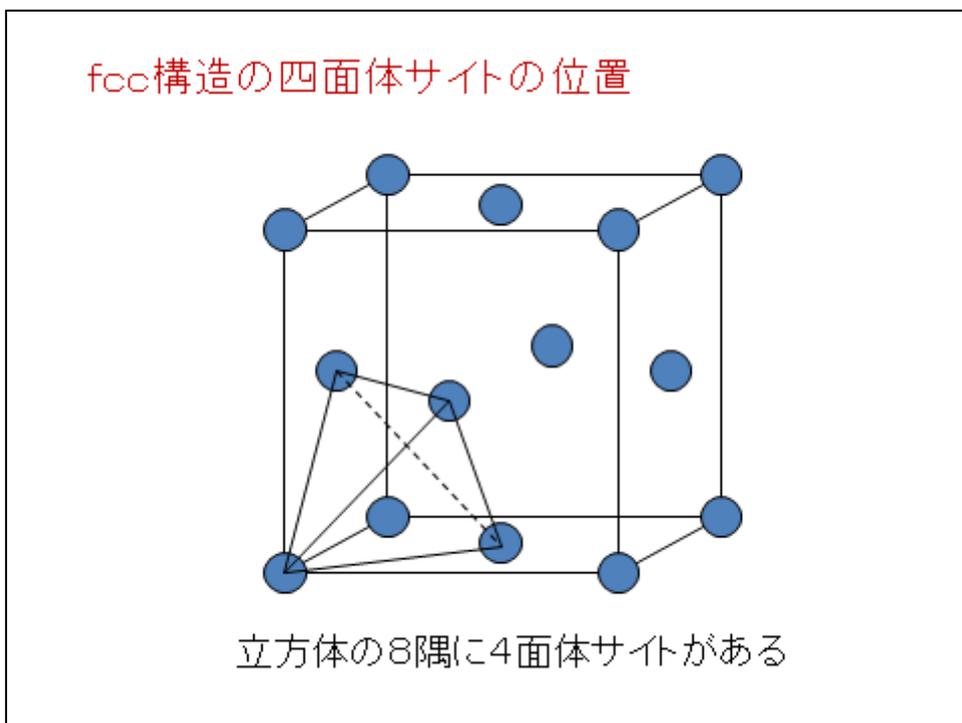
2つの最密充填構造 (hcp, ccp)



ウスタイトとマグネタイトの構造は ccp を起点に、ヘマタイトは hcp を起点に考えることができます。すなわち、ウスタイトとマグネタイトの場合は酸化物イオン (O^{2-}) が ABC スタッキングしていると考えます。このパッキングをすると陽イオンが入れそうな隙間のうちもっとも大きいものは八面体サイトと呼ばれる位置になります。fcc 構造の八面体サイトは図のように体心の位置と各辺の中心になります。この八面体サイトの数 ($1 + 1/4 \times 12 = 4$ 個) は fcc の格子点の数 ($1/8 \times 12 + 1/2 \times 6 = 4$) と同じ 4 個です。すなわちすべての八面体サイトを陽イオンが埋めると陽イオン：陰イオンは 1 : 1 になります。ウスタイトはこの構造になっています。fcc のすべての八面体サイトを陽イオンが埋めた構造は実は NaCl 型構造です。ウスタイトは基本的にこの NaCl 型です。しかし、ウスタイトにおいて鉄は二価でイオンの大きさとしてはかなり大きくなります。したがって、すべての 8 面体サイトに二価の鉄を収めると構造的に大きく歪んでしまうため、天然の鉱物中にはまれにしか産出されません。また、ウスタイトの量論組成のものは生成しにくく鉄の欠陥を含むものが一般的です。

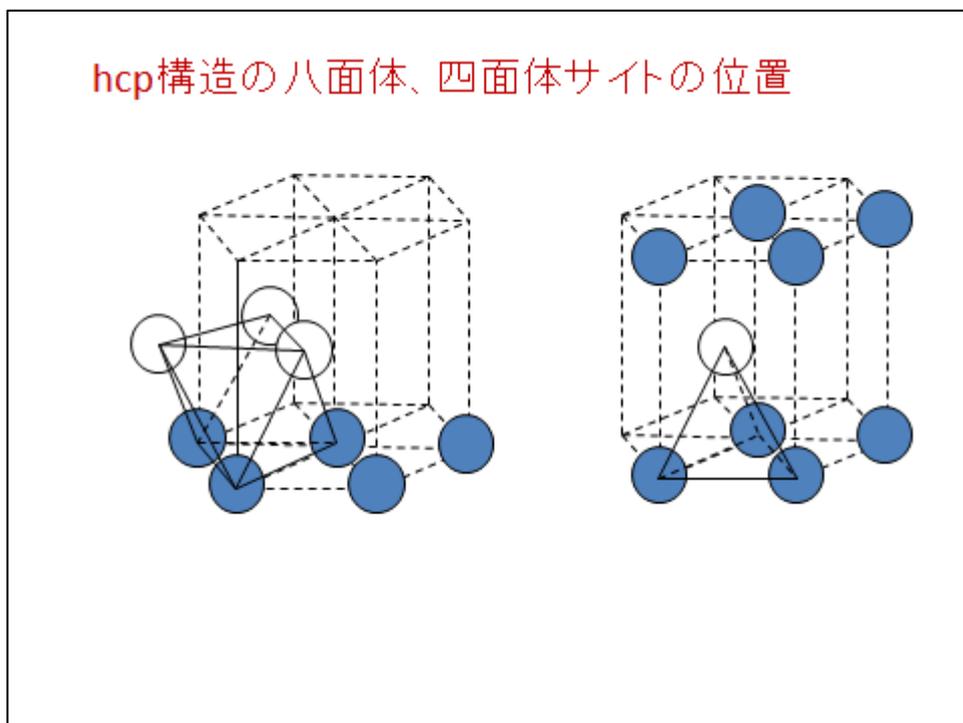


マグネタイトは Fe_3O_4 と書きますが、より正確には $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ と書き最初の鉄は2価、その次の鉄は3価と考えます。マグネタイトは酸素の8面体サイトの半分を金属イオンが埋めます。8面体サイトに入るのは2価の鉄イオンすべてと3価の鉄イオンの半分です。3価の鉄イオンの残り半分は8面体サイトではなく、4面体サイトに入ります。



この構造は逆スピネル構造と言います。正スピネル構造は3ページ前の図にあるスピネル (MgAl_2O_4) で代表されるように2価のイオンが4面体サイト、3価のイオンはすべて8面体サイトに入ります。マグネタイトで逆になるのは2価の鉄イオンが大きすぎて4面体サイトを好まないためであると理解できます。

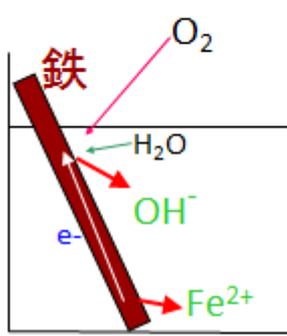
もう一つのヘマタイト(Fe_2O_3)については六方最密充填構造(hcp)を出発に考えます。さきに述べたようにスタッキングの仕方としてはABスタッキングになっています。重要なことは8面体のつながりかたです。hcpにおいては8面体サイトは図のようなところを見つけることができます。



この8面体は三角形の面を共有しながらc軸方向に伸びていきます。fccのときに8面体が菱共有であることと対照的です。hcpにおける面共有のつながりのほうが一見強固につながっていて融通が効かないように思えるが実はそうではなく多少のゆがみはうまくほかの部分で解消できるようになっている。具体的にはヘマタイトもその構造であるコランダム型である。この構造はc軸方向に延びた8面体サイトのうち3個につき2個を陽イオン(3価のイオン)が占めるような構造になっている。この場合8面体が陽イオンで多少歪んでも空席の8面体サイトの部分で構造を緩和して安定化できる。このコランダム構造は酸化物鉱物のなかでもかなり安定した構造として知られている。一方、fccの場合には8面体が菱共有で連なっており、わずかな8面体のひずみも結晶全体で受け止めなければならず、結果として大きな陽イオンが入ると8面体空隙全体が膨れてしまう。

5. 塩水でさびる？

塩水でさびる？



左図のように鉄の腐食に NaCl が直接関与することはない

考慮すべき事柄は以下の通り

1. 溶存酸素量は塩分濃度に比例して小さくなる。
2. 塩化物イオンは還元力があり酸化鉄中の鉄を還元する。酸化鉄は不働態としてそれ以上の腐食を防止する働きがあるがこの不働態を塩化物イオンが破壊する。
3. 塩は潮解性があり、空気中の水分を吸収する。これにより鉄の腐食を促進する。

はじめの項で述べたように海水浴帰りの自動車は入念に水洗いしなさいとよく忠告されるし、2章で示した小学生の夏休みの実験では真水よりも塩の存在下でさびが促進されることを観測している。こうしたことは何となく受け入れやすい事柄であるが、いざこのことを説明しようとするとき意外に容易ではないことに気がつく。3章で示したようなメカニズムでさびが進行するとするならばとくに NaCl が触媒的にさびを進行させるようなところは見いだせない。では、NaCl はどのような働きをするのだろうか。一つは海水浴の自動車と、小学生の夏休みの実験を切り分けることが必要です。どちらも NaCl が関与するので同じ要因を想定してしまうがこれを切り離す。

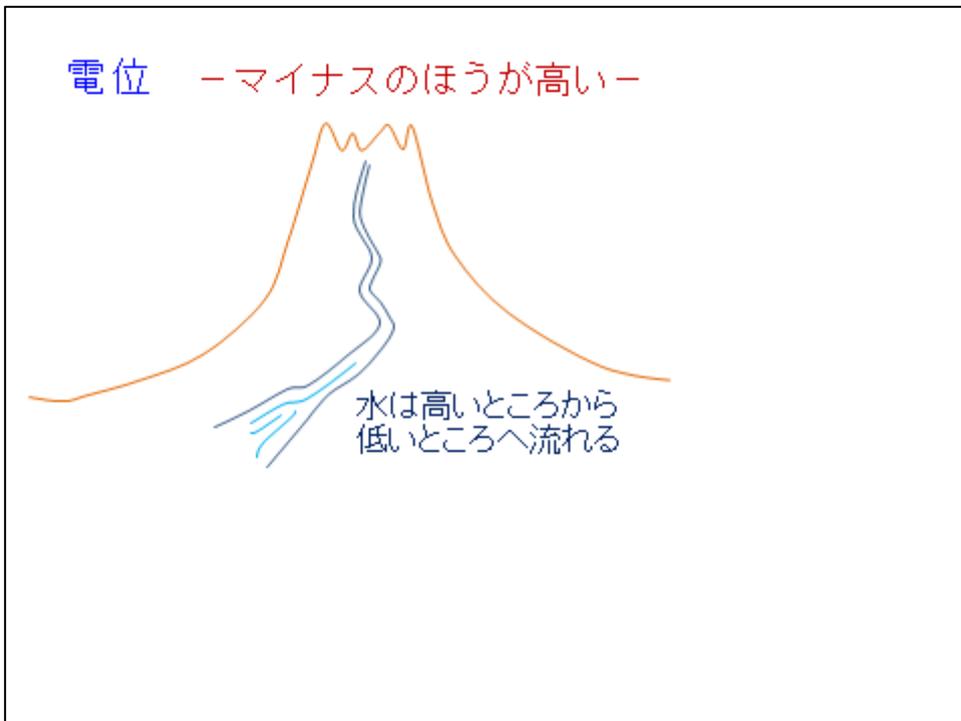
3章で示したように中性の水でさびが進行するためには水と酸素が必要である。自動車に塩が付着すると塩は潮解性があるために空気中の水分を吸収する。これによりさびの進行に必要な水を供給することになる。

小学生の夏休みの実験を理解するには、まずはステンレスのことを理解しよう。ステンレスはご存知のようにさびない金属として知られている。ステンレスにはいろいろな種類があるが、クロムを十数%含んだものが一般的である。この程度のクロムを含んだ鉄は表面に酸化クロムの非常に薄い層ができる。この層はきわめて緻密であり、鉄のイオン化を妨げる。このような層のことを不働態層という。実は酸化鉄もこのような不働態層として機能することが知られており、とくにマグネタイトは古くから防錆剤として利用されてきた。したがって非常に面白いことにさびが進行して鉄の表面に酸化鉄が生

成し、これが緻密な場合にはさびの進行を抑制することがある。しかし、このように不働態層をせっかく形成しても塩化物イオンが存在するとこの不働態層と反応してしまいバリアを破ってしまう。これにより、塩水のほうがさびの進行が速いということが説明できる。

では、小学生の実験において塩分濃度が高いほどさびの進行速度が大きいわけではない、ということはどのように説明できるだろうか。これには、もう一度サビに必要な酸素に戻って考える必要がある。酸素は水分子のネットワークに取り込まれる形で溶存する。一方、イオン結晶である NaCl はそれぞれのイオンがやはり水分子に取り囲まれる、すなわち溶媒和することで溶けている。塩分濃度が高くなると、溶媒和に多くの水分子が使用され、酸素を溶存させる能力が小さくなる。すなわち、溶存酸素量が NaCl 濃度の上昇とともに小さくなってしまう。この結果、ある一定濃度以上では NaCl によるさびの進行促進よりも、溶存酸素濃度の低下のほうが効いてきてさびの進行が遅くなってしまうわけです。

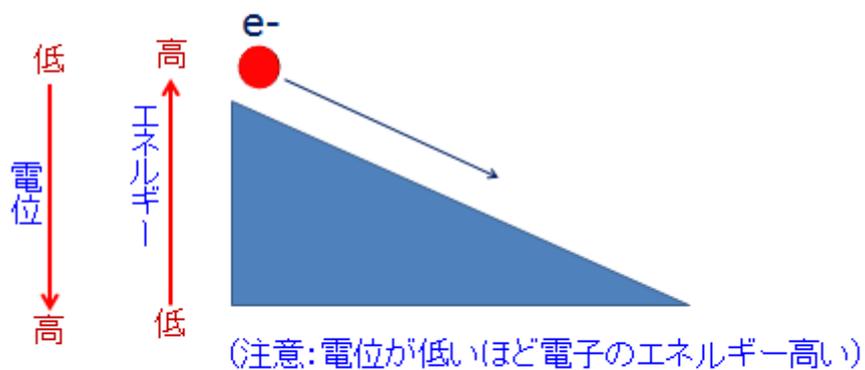
6. 電位 –電子の位置エネルギー–



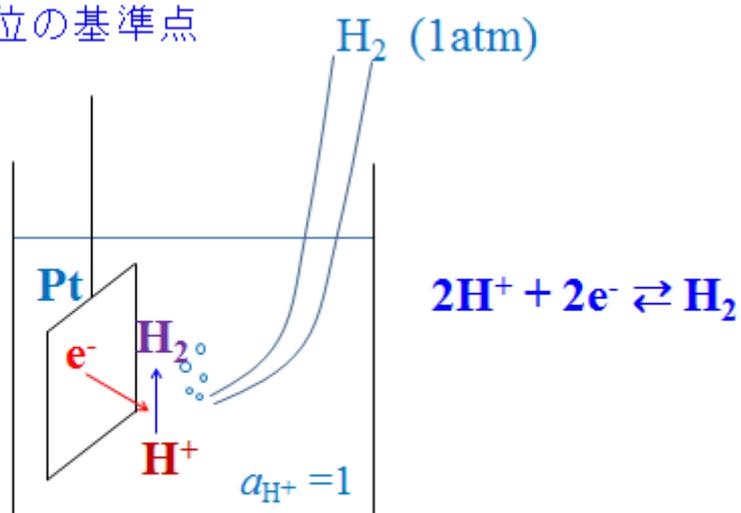
電位とは電荷が電場中でもつ静電エネルギーと教わるがこれをイメージせよといわれてもなかなかできない。非常に思い切って位置エネルギーにおける高さのようなものと解釈するとそんなに不都合なこともないので本解説においてはそのように取り扱うこととします。ただ一点気をつけないといけないのは、電気化学でもっともよく扱う電荷粒子はもちろん電子ですが、電子のエネルギーは電位が低いほど高くなることである。これは電子がマイナスの電荷を有しているためであるが、慣れるまで気をつけておくとよい。

電位

電子の位置エネルギーのようなもの



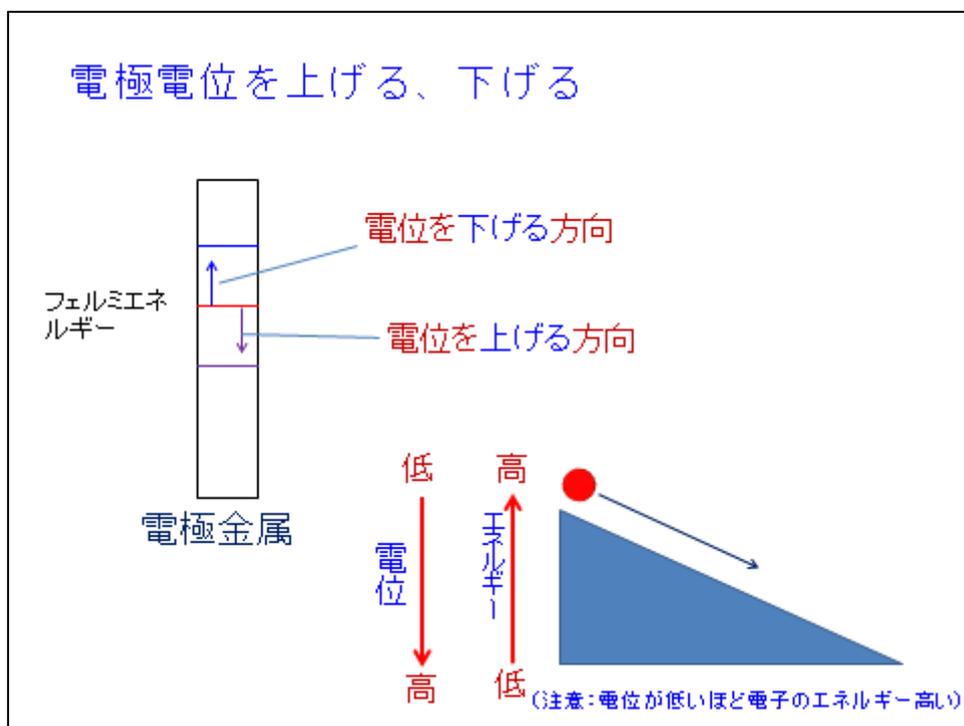
電位の基準点



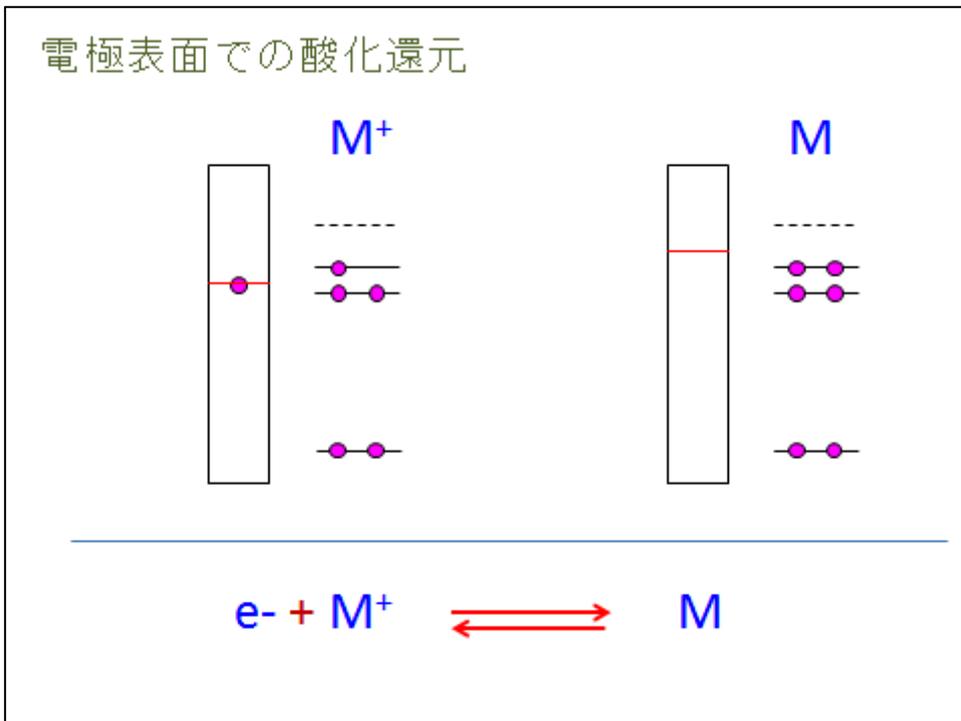
SHE: Standard Hydrogen Electrode

電位は電子の位置エネルギーの高さのようなものとしたが、山の高さを測るのに海拔ゼロメートルという基準が必要なのと同様に電位にも基準が必要である。この基準には標準水素電極電位 (SHE) が用いられ、SHE を電位ゼロと定義する。

7. 電極電位を上げる、下げる



金属電極に外部電源を接続して、電極電位を上げたり下げたりすることができる。このときいったい何が起きているのだろうか？前章でとり扱ったように電位は電子の位置エネルギーのようなものであるので、電極の電位を変えるということはすなわち電極の電子のエネルギーを変えていることに相当する。ただし、前章で指摘したように電位を上げるということは、すなわち電極電子のエネルギーを下げていることになることに注意しなければならない。



つぎにそのように電位を外部電源で制御される金属電極とそれに接している物質との間の電子のやり取りについて考える。電子はすきあらばエネルギーの低いところへ移動しようと企んでいることに気をつけながら図を眺めてみよう。左側の図においては電極の電子のエネルギーのほうが物質の HOMO より低くなっている。このような場合には物質から電極に乗り移った方がエネルギーが低くなる。物質からみると電子が奪われて酸化したことになる。一方、右の図では逆に金属電極の電子のエネルギーのほうが高くなっており、電極から物質に電子が移動して、物質が還元されている。つまり、金属電極の電位を上げ下げすることにより電極上の物質の酸化還元を制御することができる。このことは電極電位をある値に設定すると物質の酸化還元が平衡になる電位が存在することを意味している。この電位のことを酸化還元平衡電位という。容易に想像できることであるが、物質により HOMO や LUMO の位置が異なるわけであるから物質ごと（あるいは反応ごとにといったほうが正確）に固有の酸化還元平衡電位が存在することになる。

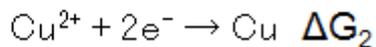
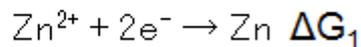
8. ネルンストの式

ネルンストの式



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_R}$$

$$\Delta G = -nFE$$



ネルンストの式は電気化学でもっとも重要な関係式の一つです。さびの話から離れてしまうようですが、さびを電気化学的視点から考えるには避けて通れません。先ほど見たように、簡単に書くと電極金属の電子のエネルギーと電極表面にいる物質の電子軌道のエネルギーの関係でどちらからどちらへ電子の移動が起こるかが決まることとなります。しかし、より正確には物質の最初の状態のエネルギーと最後の状態では軌道エネルギーの状態が変わります。従って、エネルギーのバランスとしては物質の最初と最後の状態間のエネルギー差（つまり、酸化体と還元体のエネルギー差）と電極電子のエネルギーとを考えなければならない。両者が等しいところで平衡となる。具体的には酸化体と還元体の電気化学ポテンシャルと電極電子のそれ（すなわち nFE ）とのバランスを考える。これを書き下してまとめるとネルンストの式が導かれる。式中で a は活量を表し、溶液中に溶けている物質であれば活量はおおよそ濃度に関係した量となる。ネルンストの式で E^0 は酸化還元平衡電位に対応するが電極電位 E を E^0 にセットすると a_O と a_R の比は1となる。すなわち、酸化体と還元体の濃度が等しくなり平衡ということになる。

9. 酸化還元電位とイオン化傾向

酸化還元電位

金属	電極反応	E^{\ominus} (V)
金	$\text{Au}^+ + e^- \rightarrow \text{Au}$	1.69
酸素/水	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	1.23
銅	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	0.34
水素	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	0.00
鉄	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.44
亜鉛	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.76
アルミニウム	$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$	-1.66
ナトリウム	$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$	-2.71
リチウム	$\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$	-3.05

SHE: 電位の基準

さて、ここまで議論してきた酸化還元平衡電位をいくつかの金属についてまとめたのが上の表である。電位については何度か述べたように、電位が低いほど電子のエネルギーは高いことに注意するとリチウムの電子がきわめて元気であることがわかる。リチウムイオン電池は金属リチウムを電極に用いていないので少し別の説明が必要だが、コイン型の電池であるリチウム一次電池（記号で CR**** などと書かれた電池）が非常に高い起電力が取れるのは、この平衡電位が低いことすなわちエネルギーが高いことがひとつの要因である。今まで酸化還元平衡電位は電気化学的に決定するかのように説明してきましたが実は、ネルンストの式のところで示していた $\Delta G = -nFE$ を用いて熱力学的エネルギーから求めているものが大半だということに注意ください。

イオン化傾向

$K > Ca > Na > Mg > Al > Zn > Fe > Ni > Sn > Pb > H$

$> Cu > Hg > Ag > Pt > Au$

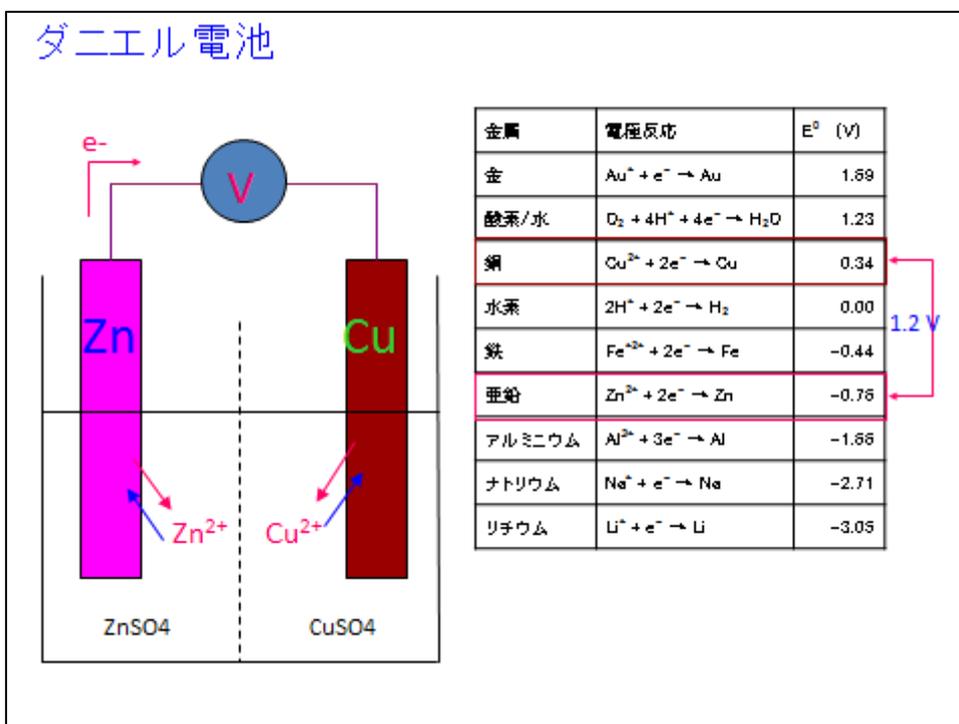
イオン化傾向って何の順番？



酸化還元平衡電位

受験勉強で一生懸命覚えたイオン化傾向の順番は実はこの酸化還元平衡電位の順になっています。ただし、この順番は強酸中ではある程度あてになるものの（平衡電位はイオン活量が1のところ決められています）、溶媒によっては順序が入れ替わったりすることがあるので注意が必要です。

10. 電池のしくみ

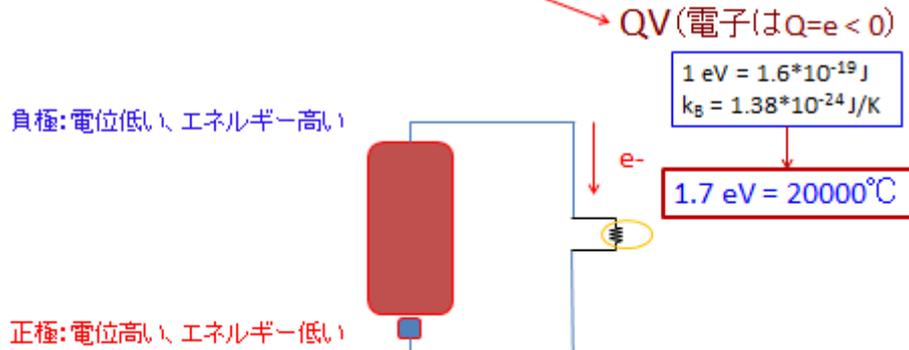


酸化還元電位の異なる2つの金属を溶液に浸して外部で接続すると電池ができます。図に示したのは亜鉛と銅でできるダニエル電池を模式的に示したものです。この場合は平衡電位を比べると亜鉛のほうが低いです。すなわち亜鉛の電子のほうが元気なので、外部回路を回って少し仕事をして（電球を光らせたり、モーターを回したり）銅の電極に入ります。銅の電極ではこの電子を溶液中の銅イオンに渡します。すなわち銅イオンの還元が起こります。亜鉛の側は逆に電子を放出する反応すなわち酸化反応が起こって亜鉛イオンが溶液中に溶け込むこととなります。電位の低い亜鉛が負極、銅が正極ということになります。エネルギーの高い亜鉛側から銅へ電子が流れることとなります。

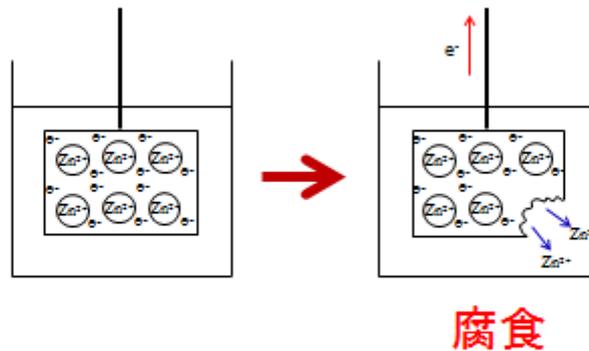
少し横道にそれてしまいましたが電気のエネルギーというのは意外にあなどれない、ということを確認しておきます。電子が1V（ボルト）の電位差を移動して獲得するエネルギーは1eV（電子ボルト）と言います。これを温度換算すると1万度を超える高温となります。中学の実験で水の電気分解を行います。水を熱エネルギーだけで水素と酸素に分解するのはかなり困難であるのに電気エネルギーだといとも簡単に分解できるのもこうした理由です。

電池

電位の低い(エネルギーが高い)もの: 負極
電位の高い(エネルギーが低い)もの: 正極
を組み合わせたもの

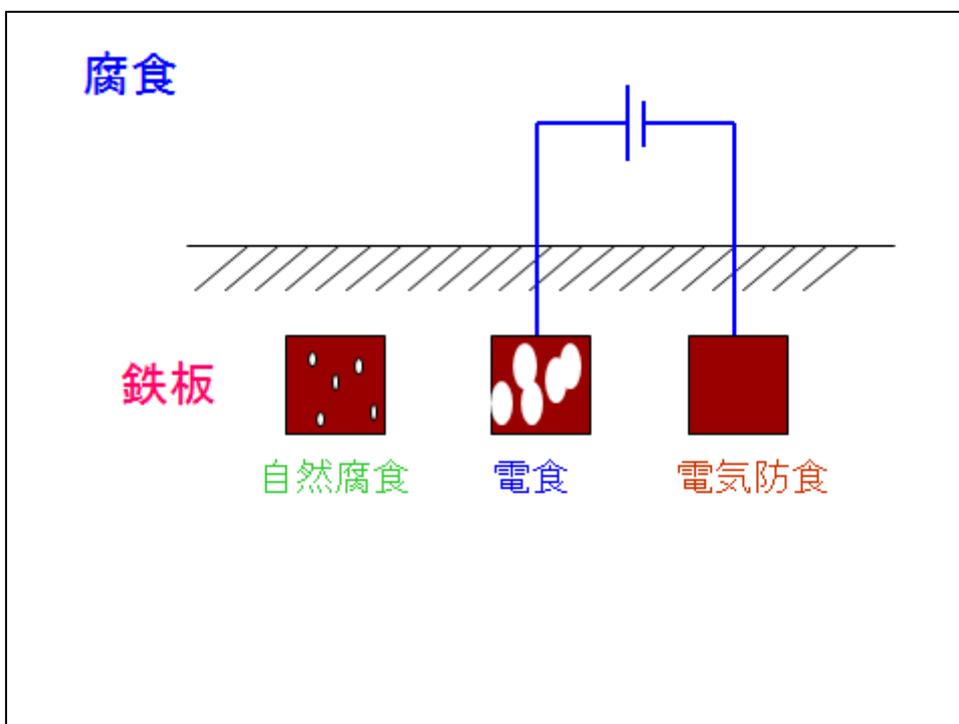


ダニエル電池の負極反応 - 金属の腐食 -



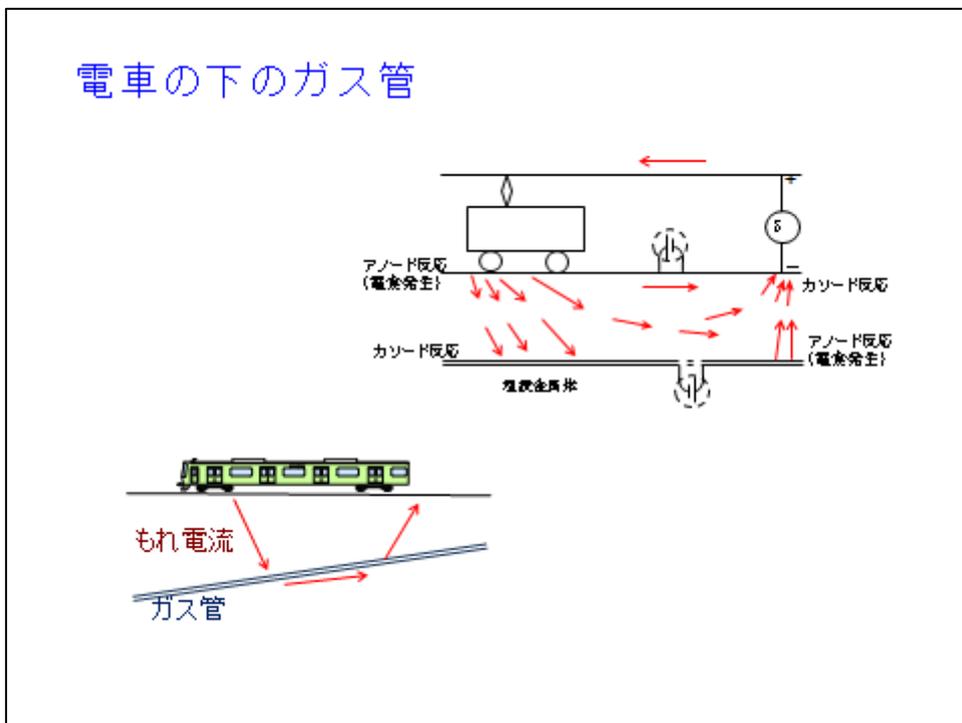
亜鉛側で起こっている反応をみると上の図のようになります。すなわち外部回路に電子を回して、イオンとなって溶け込んでいます。これは金属の腐食反応にほかなりません。最初に述べた金属の腐食と電池の関係というのは端的にいうとこのことに対応します。

1 1. 腐食と電食と防食



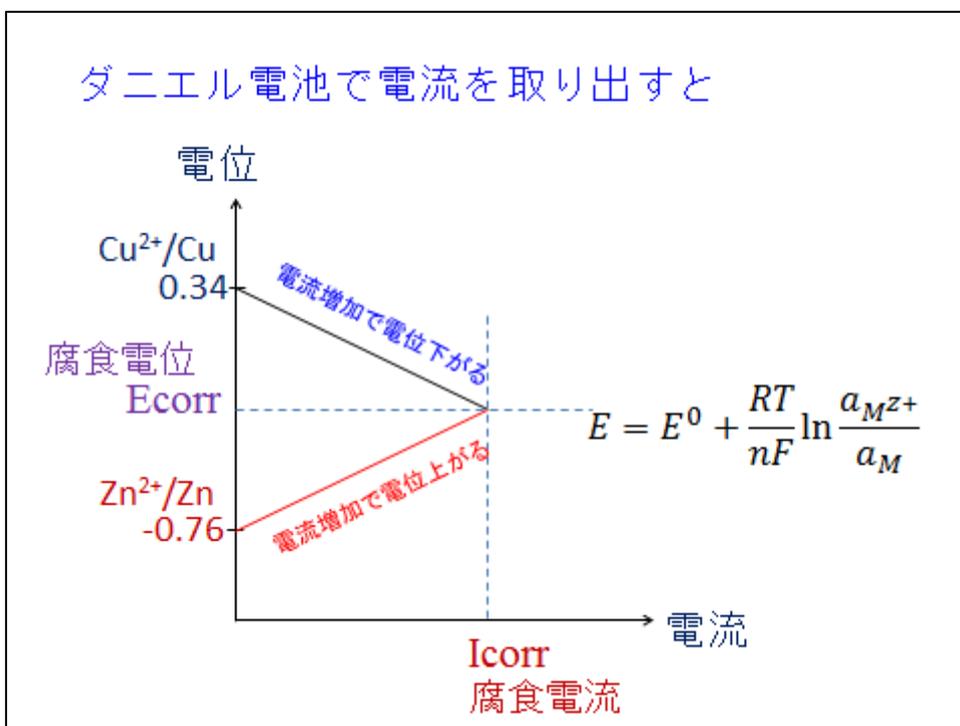
さきほどダニエル電池の負極すなわち亜鉛側で起こっている反応が腐食反応であると書きました。外部に電子を渡して、イオンとなって溶け込むことが腐食の本質です。上の図のように鉄の板を3枚用意し地中に埋め込みます。そのうち2枚には外部電源を接続します。何も接続されていない鉄は、地中の水分と酸素により、最初の小学生の宿題の鉄くぎと同じメカニズムで腐食します。これを自然腐食と言います。一方、外部電源に接続された2枚の鉄板はまったく異なるふるまいをします。負極側に接続された鉄板はまったく腐食されず、正極側に接続された鉄板ははげしく腐食します。なぜこういうことになるのか、をこれから解説していくわけですが簡単には次のように考えればよいと思います。電池のところを見たように金属の腐食は外部に電子を渡して、イオンとなって溶け込むことと理解されます。最初の「外部に電子を渡して」というところを考えましょう。負極に接続された鉄板には外部電源から電子が送り込まれてきます。これに抗って「外部に電子を渡す」ことは難しくなります。これにより負極に接続された鉄板の腐食は抑制されます。これを電気防食と言います。一方、正極側に接続された鉄板はどんどん「外部に電子を渡す」ことを要求されます。このためにはどんどん「イオンとなって地中に溶け込むこと」が要求され、はげしく腐食することになります。この現象は電食と呼ばれます。

1 2. 電車の下のガス管



さきほどの説明のようにわざわざ鉄板に外部電源を接続して電食させるということは実際には考えにくい事象ですが、思わぬところで電食は起こります。このような電食が望まれることはあまりありませんから、世間一般では事故ということになります。電食事故は少なくない数が報告されていて、とくに上の図で示したような鉄道の下に埋設された金属管（ガス管、水道管など）が電食を受けるという事例が多くあります。上の図ではなぜわざわざ通りにくそうなルートで電流が流れるのか不思議に思われる方も多いと思いますが、実際の鉄道は上下左右にカーブしていて地中を通った方が近道という箇所があります。そのようなところで十分な対策がされていないと図のように迷走電流が埋設管に流れ込むこととなります。これはまさに一つ前の鉄板に外部電源をつないだのと同じことになり、電流が線路に戻るところ、すなわち金属がイオン化して土中に流れるところで電食が発生します。

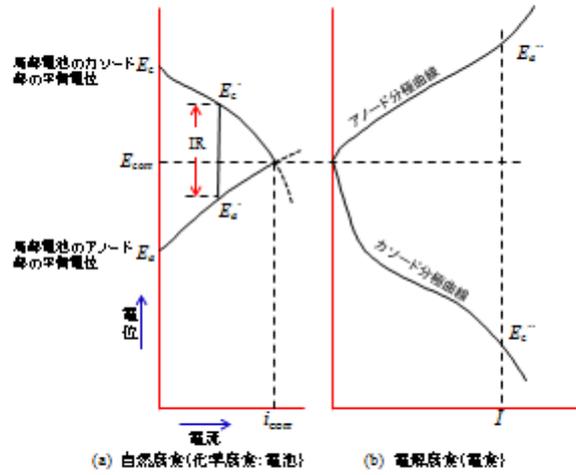
1 3. 電極電位と分極



ダニエル電池の起電力は亜鉛金属の酸化還元平衡電位と銅のそれとの差になり約 1.1 V と予測できます。しかし、この両極間の電位差は取り出す電流量が大きくなるにつれ小さくなっていきます。これを分極という言葉ですませてしまうと簡単ですが、少し違う説明の仕方を試みましょう。電流を取り出すということは亜鉛の側ではどんどんイオン化を進めるという方向になります。ネルンストの式でいうと酸化体の活量を大きくする方向になります。そうすると電極電位は高くなる方向になります。一方、銅の側では逆に還元体を増やす方向になり、電極電位は下がってきます。このようなことから上の図で示した方向に電極電位が動いていき、両極間の電位差が小さくなっていきます。

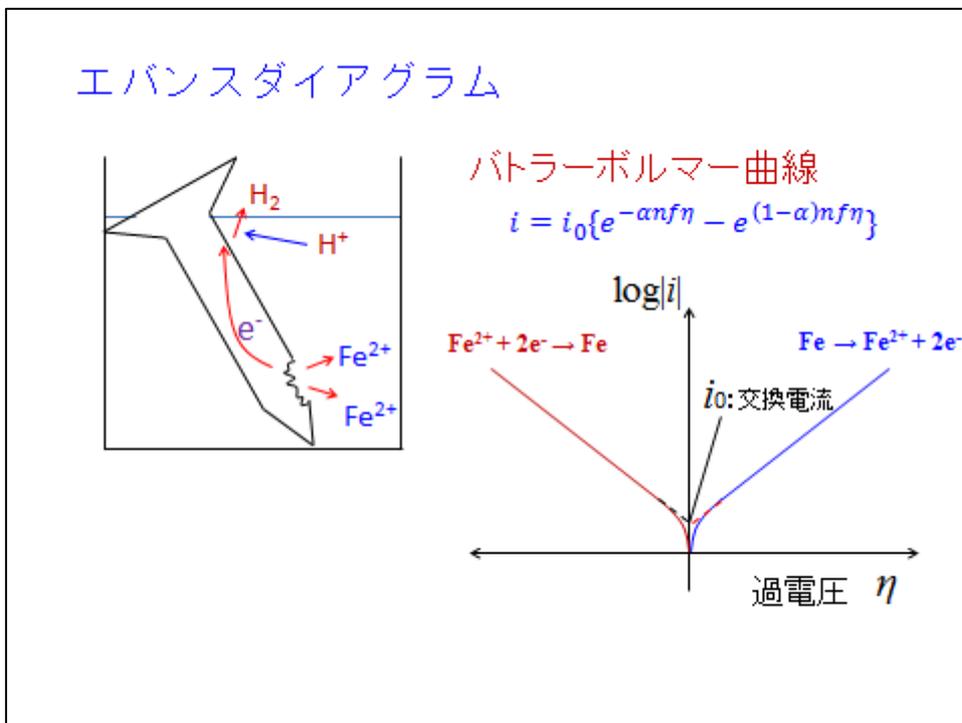
さて、電流と分極の関係をどんどん電流の大きいほうへ伸ばしていくと、両極の電位が一致する点にぶつかります。この点の電位が腐食電位、電流が腐食電流と呼ばれます。両極を外部で短絡したときの電位、電流ということになります。

外部から強制的に電位をかけると



両極を外部で接続したうえで、さらに腐食方向に電位をかけるとどうなるかを示したのが上の図の右側の図になります。これは外部電流による強制的な腐食とみることができ、電食に対応します。

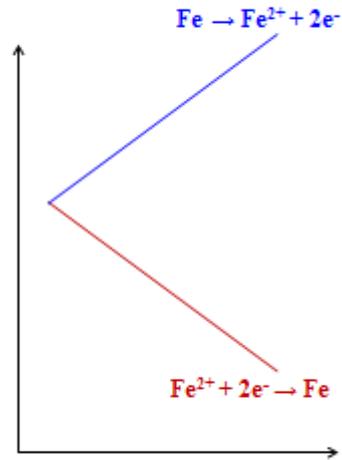
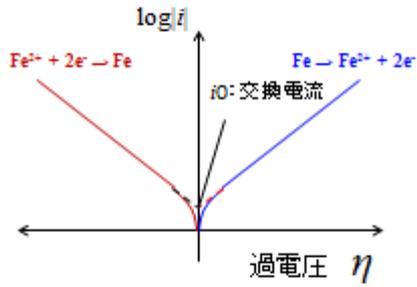
14. エバンスダイアグラム



ひとつ前で分極と電流の関係をネルンストの関係で説明しようとしていますが、実はこれは少し無理があります。ネルンストの関係式は本来平衡系で扱うもので非平衡の状態を論ずるには少し無理があります。速度論のような動的なものを扱うにはここで紹介するバトラーボルマーの関係式が役に立ちます。これは、出発系と生成系の反応座標系でのエネルギー図が電位によってどう変化するかを出発に(いっぱい仮定は入るのですが)導かれる関係式です。上の図の中に書いたような関係式が導かれ、過電圧を横軸に図を描くと図のようにある程度過電圧の大きいところは電流の対数と過電圧が直線関係となります。この部分をターフェル領域といいます。ターフェル部分の直線を外装すると平衡電位(過電圧がゼロ)のところでもカソード電流とアノード電流が一致します。これを交換電流と呼びます。カソード電流とアノード電流が同じですから外部からは電流は流れていないようにみえます。このターフェル部分の直線を取り出して、横軸と縦軸を入れ替えます(正確には縦軸には過電圧ではなく、電位をとることになります)。

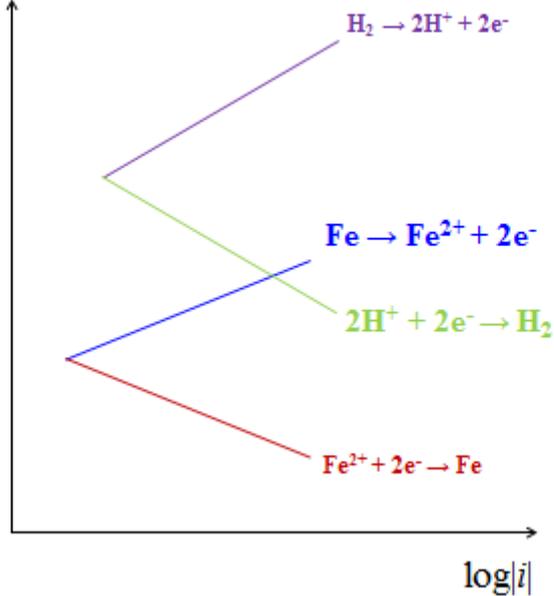
エバンスダイアグラム

バトラーボルマー曲線の直線部(ターフェル部分)を取り出して軸変換



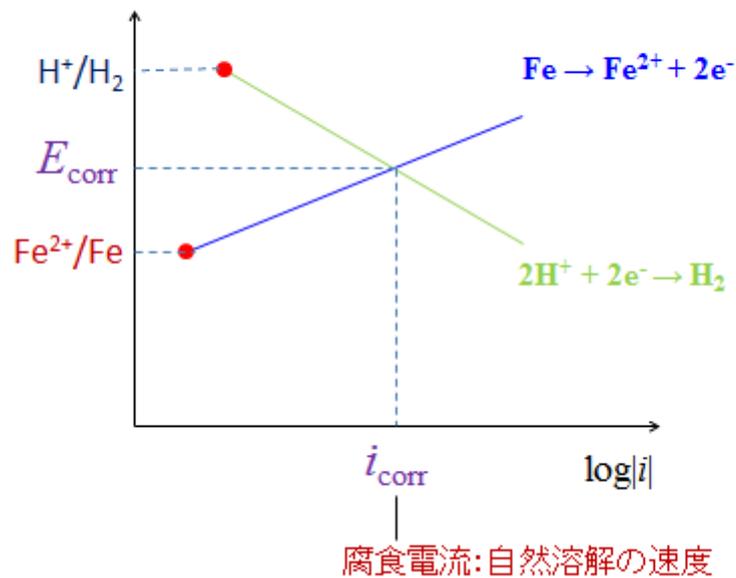
エバンスダイアグラム

電位



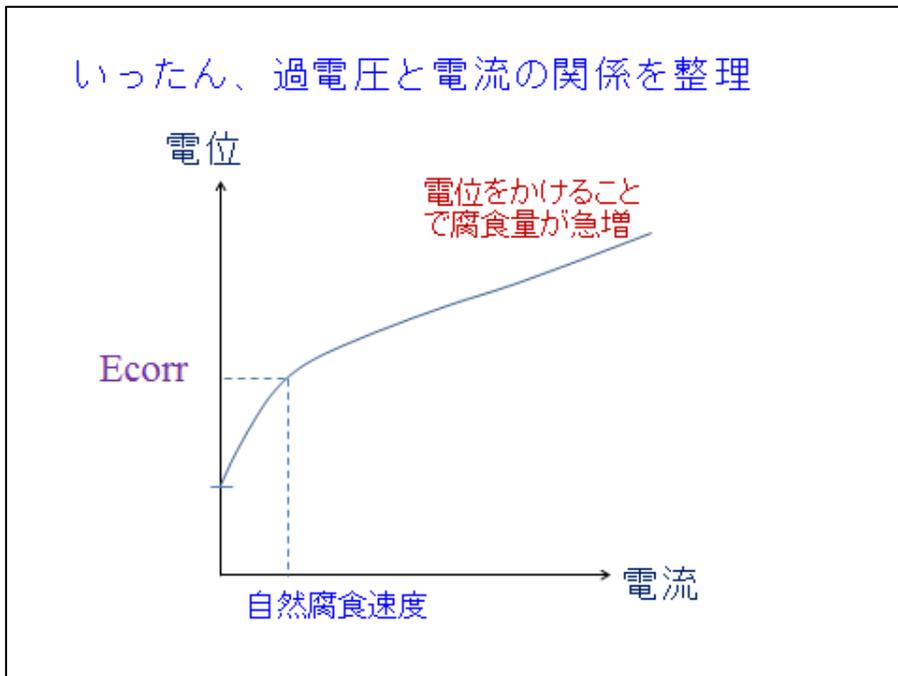
さて、今は鉄の酸化還元だけを見てきましたが、酸の中での腐食を考えて水素の酸化還元についても同じように絵をかいてみましょう。すると図のように2つのVの字が横になったような絵が描けます。

エバンスダイアグラム

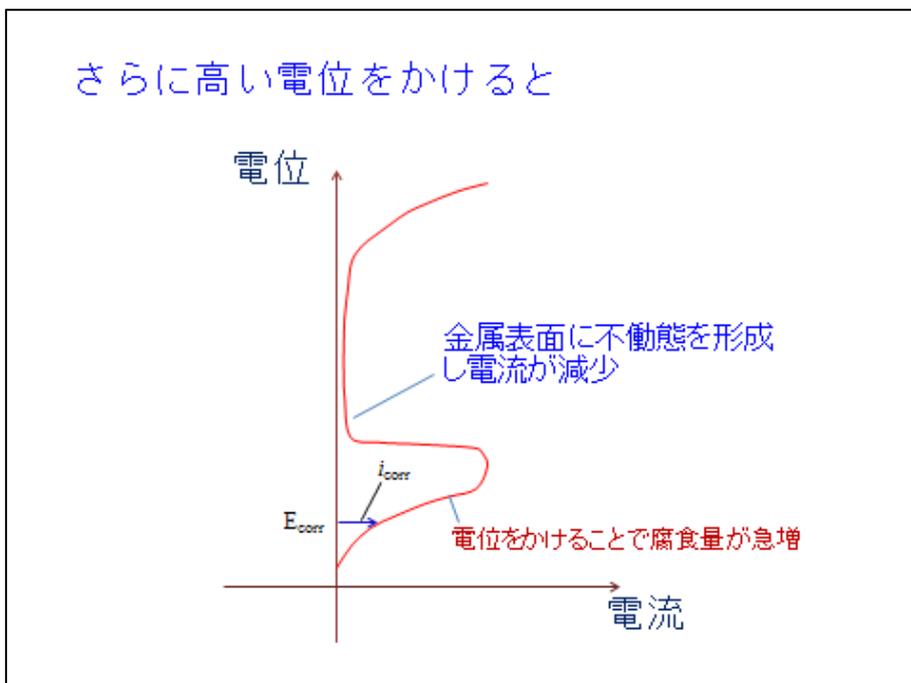


一つ前の2つのVの字から鉄がイオン化する部分とプロトンが水素になる部分だけを取りだすと上の図が描けます。この図をエバンスダイアグラムと言います。2つの線が交差したところがちょうど両極の反応が釣りあうところで、この点の電位を腐食電位、この点の電流を腐食電流と言います。腐食電流は自然腐食の進行速度に対応します。

15. 過電圧と電流の関係



今までにすでにみてきたことですが、腐食金属の電位を上げると腐食が急速に進みます（電食）。しかし、さらに電位を上げるとあるところで電流が急激に小さくなることがあります。これはどうしてでしょう？



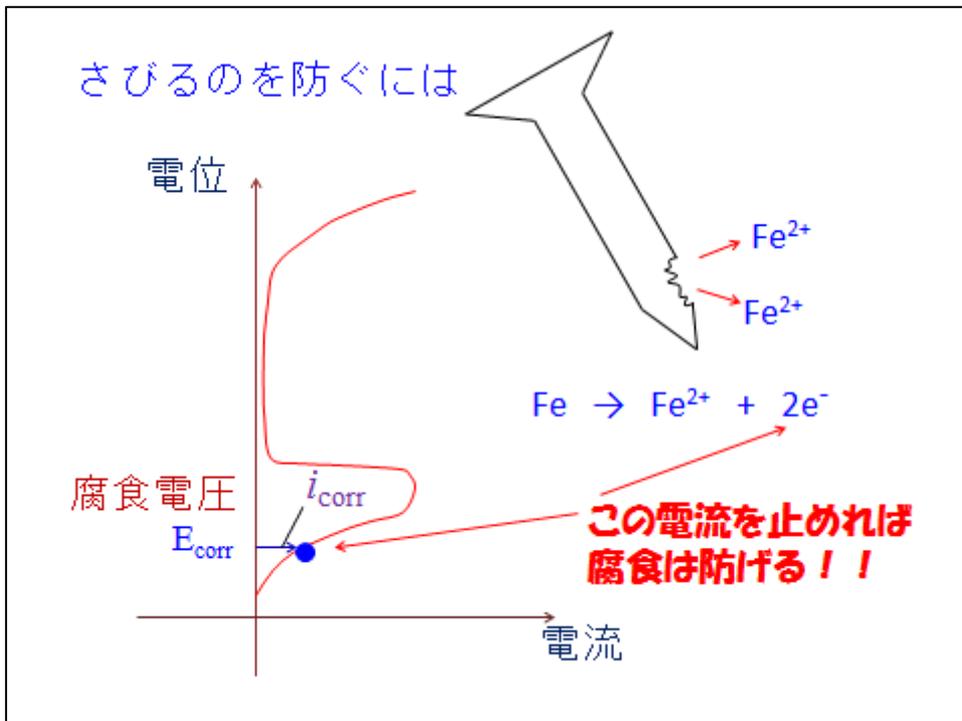
16. さびるのを防ぐには

さびるのを防ぐには、鉄にさびのもとを触れさせないことです。さびのものは水と酸素です。具体的には非常に原始的ですが鉄を被覆するといった手段が有効です。

非電気化学的防食

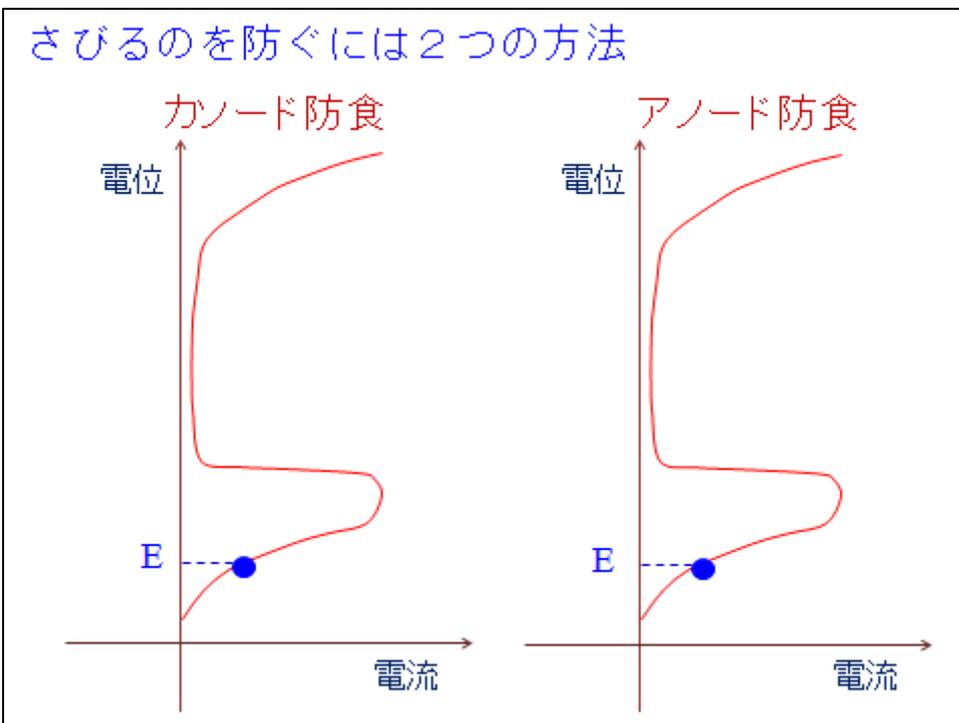
(1) 防錆剤(インヒビター)

(2) 被覆防食



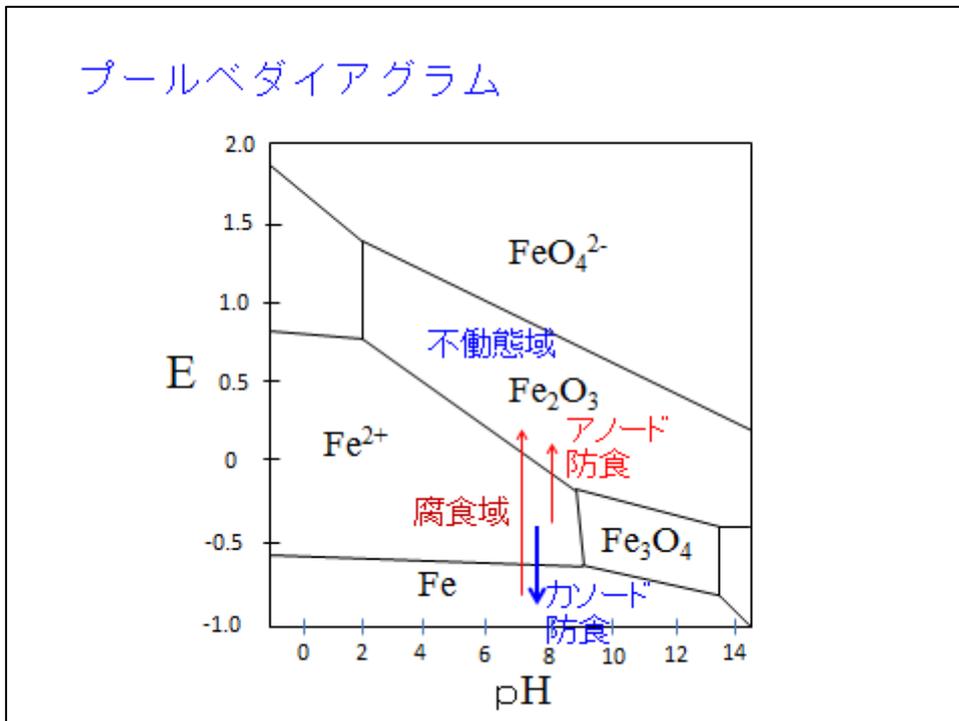
もう一つ有力な方法は電気化学の力を借りる方法です。腐食は鉄がイオンとなって外部に出ることで起こります。このとき、鉄の内部あるいは外部回路に電子がわたされ、電子の流れが起こります。すなわち電流が流れます。逆に考えるとこの電子の流れを食い止めることができれば、鉄のイオン化を防ぐことができます。上の図は電流と電位の関係を描いたものです。手をこまねいていると電位は自然に青丸の点、すなわち腐食電位にセットされてしまい腐食電流の速度で腐食が進行します。腐食を食い止めるには、青丸を引き下げて電流が流れなくするか、電位を上げていって電流がほぼ流れなくなるところまで青丸を上げてやるか2つの方法があります。

17. アノード防食とカソード防食



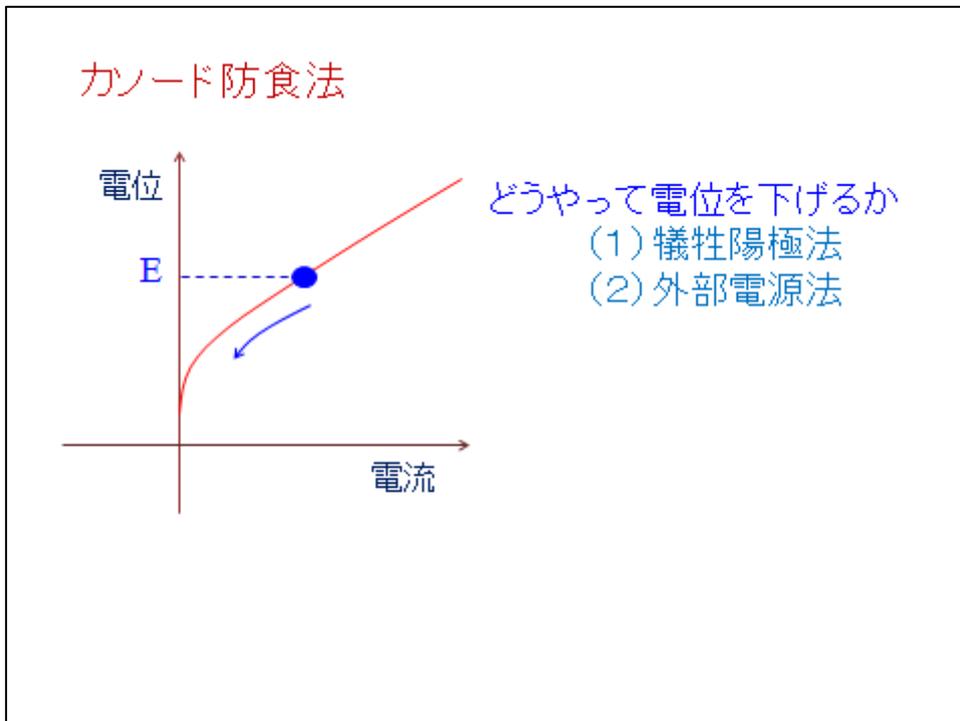
先ほど書いたように電流が流れないようにするやり方には2通りあって、一つは電位を下げるやり方で、もう一つは電位をあげて電流の山を越えさせる方法です。前者をカソード防食といい、後者をアノード防食と言います。しかし、実際にはアノード防食が行われることはまれです。

18. プールベダイアグラム



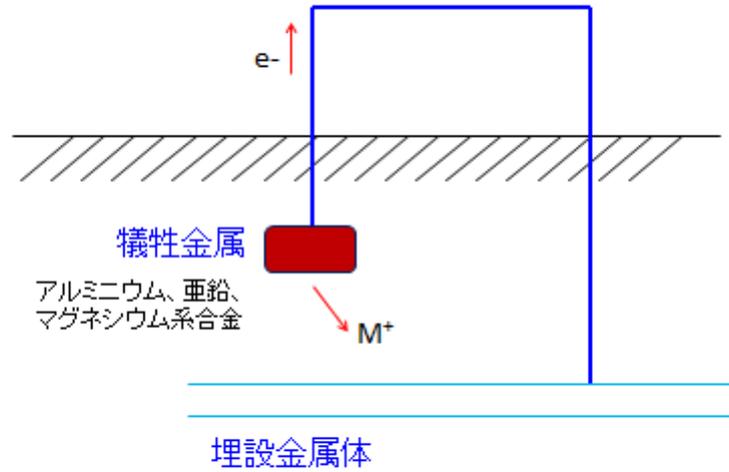
カソード防食とアノード防食を別の視点で見てみましょう。上の図は鉄の存在状態を電位と pH の関数として見たものです。いま、中性の水の中にある鉄のことを考えます。もし、鉄の電位が -1.0 V くらいであれば金属鉄が安定ですから鉄は腐食されません。しかし、電位が -0.5 V を超えると鉄のイオン Fe^{2+} のほうが安定になってしまい、どんどん鉄が腐食していきます。さらに電位が高くなると鉄の酸化物の安定領域になります。すると、鉄の腐食はますます進みそうに思えます。しかし、場合によるとこの鉄の酸化物が緻密に鉄の表面に成長すると、ちょうど鉄を絶縁物で被覆したような状態になり、腐食が停止する可能性があります。このようなことがおこればアノード防食という概念が成立するのですが、プールベダイアグラムはあくまで熱力学的に安定な形態だけを言っていて、それが緻密かどうかはわかりません。

19. 犠牲電極法



これまでみてきたように電気化学的防食としてはカソード防食、すなわち鉄の電位を上げてやる方法が有力なようです。では、どうやれば鉄の電位を下げるのでしょうか？これには実は有力な方法が2つあります。

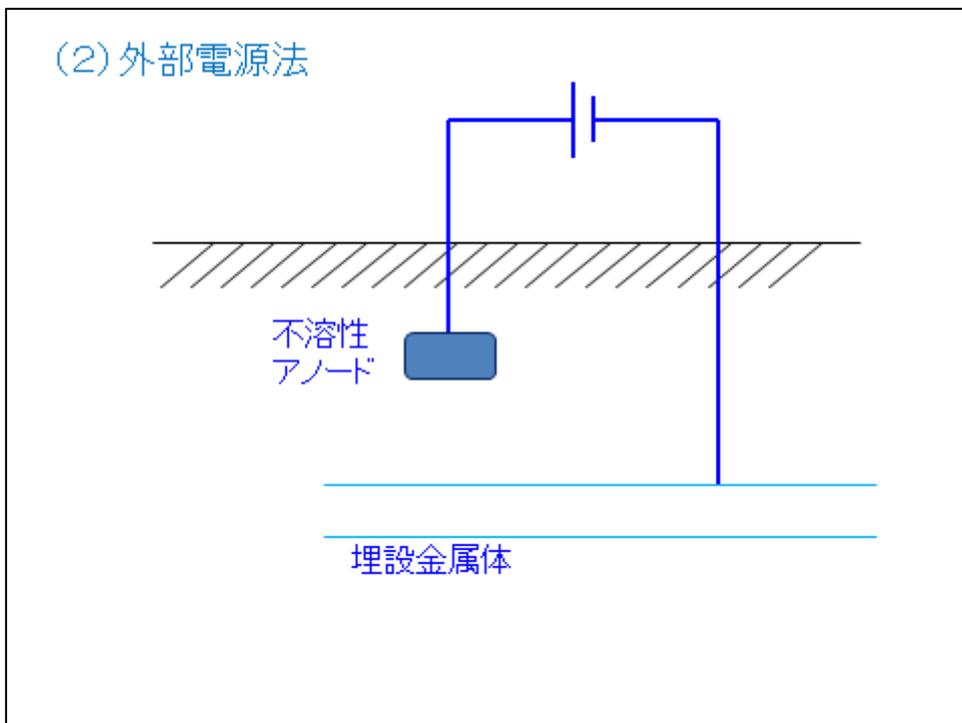
(1) 犠牲陽極法(流電陽極法)



一つは犠牲電極法と呼ばれる手法です。これは鉄よりも酸化還元平衡電位が低い金属（すなわち鉄よりも元気で、鉄よりもイオン化したがらる金属）を鉄と接続します。すると鉄のイオン化よりも犠牲金属のイオン化が優先され、そこで生じた電子が鉄に注入され、鉄の電位が下げられます。

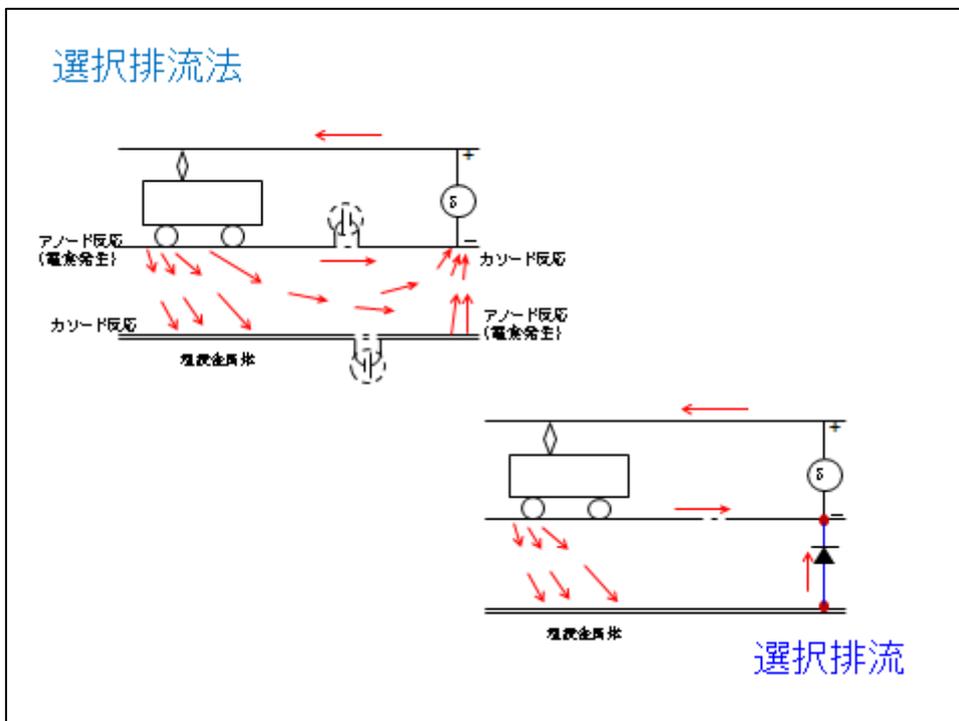
このような手法はつぎに述べる外部電源法が適用しにくいような場所、すなわち電源がとれないような孤島や、船舶に対して行われます。実用を考えていくつかの種類の犠牲金属（合金）が商業的に利用されています。

20. 外部電源法



もう一つは、もっと安直なやり方で鉄の電位を下げます。これは外部電源を鉄に接続してさげる方法です。強制的に電位を下げるやり方ですが、どこまでさげればよいか、ということについてはコストと腐食速度の許容度を考慮して実際には決められるようです。上の図では地中の埋設管を取り上げていますが、このような手法がとられるのはこういったものだけでなく、海岸沿いのプラントや建造物の鉄骨などにも利用されています。建造物の鉄骨の場合は施工後に腐食が判明したような場合にはコンクリートを一部壊して鉄骨を探し当て、電線を接続して電位をさげるというようなことが行われます。幸い建造物の中の鉄骨は内部で鉄骨どうしは接続されていることがほとんどですから、1箇所電線を接続してやればOKとなります。

2 1. 選択排流法



さて、電食の例として鉄道からの迷走電流によるものを取り上げました。このような場合は図のように金属埋設体を鉄道電流の帰線に接続して電流を逃がすことで電食を防ぐことも行われます。こういう方法を排流法と言います。しかし、単純に埋設管と線路を接続する直接排流法は期待した向きと逆向きの電流が流れる恐れが排除できず、日本では法律で禁じられています。逆向きの電流を流さないようにするためには図のようにダイオードを入れて、電流を一方通行にすればよく、このような排流法を選択排流法と言います。さらに、同じ意味合いで外部電源により一方向の流れに規制する強制排流法もあります。

埋設管保護のためにかつてはこうした排流法もかなり利用されたようですが、現在では圧倒的に前章で紹介した外部電源法が採用されているようです。これにはいくつか理由がありますが、一つは回生電車の普及です。すなわち、かつては変電所近くに接続してやれば良かったわけですが、回生電車（ブレーキをかけて止まる電車ではエネルギーは必要としないので他の電車に余分なエネルギーを回す仕掛けをもった電車）が存在するとその部分が一種の変電所のような役割を果たすことになり、埋設管からの電流の戻り先が特定されないため、排流法が利用しにくい環境になっています。

参考文献

- [1] 電食防止対策の手引き（理論・法律編）、中部電食防止委員会
- [2] 電食防止・電気防食ハンドブック、電気学会・電食防止研究委員会編（オーム社）
- [3] 金属材料の腐食対策、藤井哲雄（日刊工業新聞社）
- [4] 電子移動の化学、渡辺正、中林誠一郎（朝倉書店）
- [5] ベーシック電気化学、大塚利行、加納健司、桑畑進（化学同人）