



淡水や大気における 金属腐食の電気化学的考察

SCE・Net 鶴田邦弘 (技術士、化学部門)

R-98
発行日
2024. 9. 23

1. 緒言

金属の腐食を解説した多くの専門書は、腐食に詳しい専門家を対象にし、酸性水溶液や高濃度塩水溶液などの特別な水質環境で起こる腐食挙動を主に解説している。

私達の周りに存在する給湯機器などの多くの給排水設備は、ほぼ中性の淡水や大気で使用される。その金属腐食挙動は、酸性や高濃度塩の水溶液で起こる金属腐食挙動と異なるので、一般技術者にとって解明し難い内容である。そのため、一般技術者を対象にして、淡水や大気における金属腐食挙動を分かり易く解説する腐食解説書が求められている。

本報はまず、淡水や大気における金属腐食挙動を、一般技術者が理解し易くするために電気化学的に解説した。その後、最近話題になり理論解析が行われている大気結露水局部腐食の「銅の蟻の巣状腐食」のメカニズムと防止案を、水質の pH の観点で考察した。

2. 淡水における金属の腐食

2. 1 淡水

淡水は、水道水、河川水、井戸水、雨水で、pH が 5~9 のほぼ中性の水が多い。ナトリウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、カリウムイオン、塩化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、炭酸水素イオン、溶存二酸化炭素、シリカ、溶存酸素などのイオンや溶解成分が溶解し、各々の濃度は多くが数~数 10mg/L(雨水は 0. 数 mg/L)である。

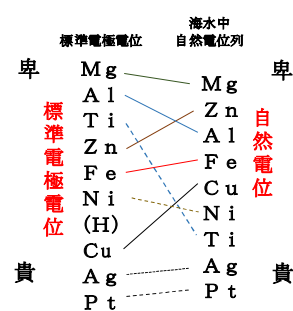
2. 2 淡水における金属の全面腐食

全面腐食は、金属の表面全体がほぼ均一に腐食する腐食形態である。

金属の腐食序列は、図 1 の標準電極電位や自然電位などの金属の電位の序列に概略は従い、卑の金属ほど腐食が激しく、貴の金属ほど耐食性が優れる(出典は巻末資料の番号 1)。近接した金属の腐食序列は一致しない場合があり例えば、亜鉛、アルミニウム、鉄は、水質環境によって腐食序列が変化する。

標準電極電位は、金属とそのイオンとで酸化還元電気化学反応が行われる際の電位を、水素電極(電位は 0 ボルト)を基準にして表す標準状態の理論電位(pH は 0)である。標準電極電位が負に大きい卑の金属ほど、酸化され易いので電子を放出して金属イオンになり易く、腐食し易い。標準電極電位が正に大きい貴の金属ほど、安定であり酸化され難いので金属イオンになり難く、腐食し難い。イオン化傾向は、金属が金属イオンになり易い序列で、標準電極電位を並べた序列である。

金属は、空気や水により酸化物や水酸化物の保護皮膜が形成される。自然電位は、金属がこの状態で腐食する際の電位で、室温流動の海水(pH が約 8.1 で 3.5%程度の塩を含



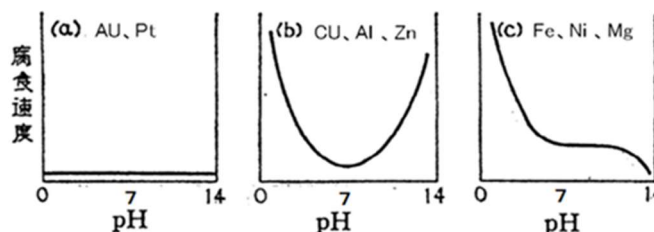
【出典】金属元素のイオン化傾向と金属の腐食し易さとの比較で、

図 1 金属電位の序列

む)の電位が一般に使用される。Fe より貴側は、Fe、Pb、Sn、Cu、SUS430、Ni、Ag、SUS304、SUS316、Ti、Pt の順に貴とする序列もある。腐食電位とほぼ同位概念で淡水の場合、水溶解の溶存酸素と金属との電気化学反応で腐食が起こっている箇所の電位である。

金属は、図 2 の様に種類により、腐食速度が水質の pH によって大きく変化する(出典は巻末資料の番号 2)。

図 2(a)は、金(Au)、白金(Pt)の例で、電位が非常に貴であるので、腐食速度は pH に関係なくほとんどゼロに近い状態にある。



[出典]伊藤伍郎、改訂 腐食科学と防食技術、10版、株式会社コロナ社、昭和56年、p94

図 2 水質の pH が金属の腐食速度に与える影響

図 2(b)は、銅(Cu)、アルミニウム(Al)、亜鉛(Zn)の例であり、中性では腐食速度が小さく、酸性やアルカリ性になるほど腐食速度が大きくなる。金属がこの様な腐食速度になる理由は、金属の表面に形成される安定な保護皮膜(CuO や Cu₂O、Al₂O₃、ZnO などの金属酸化物など)が、pH に対してこの様な溶解度挙動を示すためである。

図 2(c)は、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、マグネシウム(Mg)の例である。酸性ほど金属の溶解度が大きいので、腐食速度が大きくなり金属イオンが多く溶出する。中性になると低溶解度の金属水酸化物等の皮膜が表面に生成するので腐食速度が小さくなり、アルカリ性になると金属水酸化物等の皮膜の溶解度がさらに減少するので腐食速度がさらに小さくなる。

全面腐食速度に影響を及ぼす水質要因は、pH 以外に、溶存酸素濃度、水温、溶解塩類の濃度、水の流速などがある。

2. 3. 淡水における金属全面腐食の電気化学的挙動

金属は淡水に浸すと腐食する。この腐食は、金属(M)の酸化による金属イオン(M²⁺)の溶出反応{アノード反応[M → M²⁺ + 2e⁻]}と、溶存酸素(O₂)の還元による水酸化物イオン(OH⁻)の生成反応{カソード反応[H₂O + (1/2)O₂ + 2e⁻ → 2OH⁻]}とに、起因して起こる。鉄の様に標準電極電位が水素より負側に大きい卑の金属は、水素イオンの還元による水素ガス発生のカソード反応[2H⁺ + 2e⁻ → H₂]も同時に起こる腐食となるが、銅の様に標準電極電位が水素より正側に大きい貴の金属は、水素ガス発生が全く起こらない腐食である。

腐食の電位電流特性は、腐食の開始前から安定して継続するまでの変化特性を、腐食電流の対数値を電位に対してプロットしたグラフで表現した分極特性である。腐食が始まると腐食に起因する電池が形成されるので、金属のアノード反応(酸化反応)の電位は、貴側に上昇して電流が増加する。一方、溶存酸素のカソード反応(還元反応)の電位は、卑側に下降して電流が増加する。淡水に溶解している溶存酸素濃度は常温で約 8~10mg/L と非常に低濃度で、溶存酸素が淡水を拡散して金属表面へ供給される拡散速度が、腐食反応の中で最も遅い。このため、この溶存酸素の拡散速度が腐食速度を支配しこの影響を受けて、或る電位を超えるとカソード反応の電流は増加しなくなってほぼ一定となる。

図3は、金属(M)が淡水で腐食する際の電位電流特性である。カソード平衡電位 E_c は腐食開始前のカソード電位、アノード平衡電位 E_a は腐食開始前のアノード電位で、腐食電流がゼロの電気化学的平衡状態にある平衡電極電位である。腐食電位 E_{corr} は腐食が起きている電位、腐食電流 I_{corr} は腐食で流れる電流で、アノード反応とカソード反応の電位と電流が交わる点である。過電圧 η_c や η_a は、平衡電極電位 E_c や E_a と、腐食箇所の電位(腐食電位 E_{corr} の近似値)との差である。また、カソード過電圧 η_c は、溶存酸素の拡散抵抗などのカソード抵抗と腐食電流 I_{corr} の積であり、アノード過電圧 η_a は、金属イオン溶出の界面抵抗などのアノード抵抗と腐食電流 I_{corr} の積である。

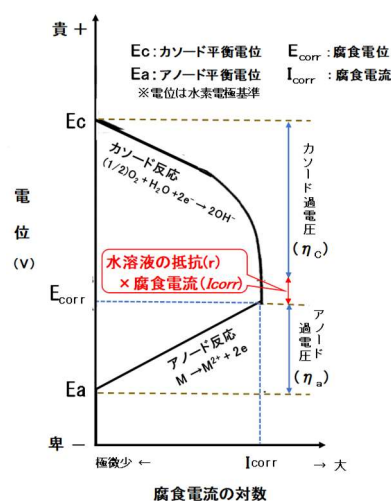


図3 腐食の電位電流特性

淡水の抵抗が r であると、この電圧対応分は腐食電流 I_{corr} と淡水抵抗 r の積である。これらの積 ($I_{corr} \times r$) は、過電圧 η_c や η_a と比較して非常に小さいので、関係式 [$E_c - E_a = \eta_c + \eta_a + I_{corr} \times r \approx \eta_c + \eta_a$] が成立する。このため、カソード過電圧 η_c は、カソード平衡電位 E_c と腐食電位 E_{corr} との差に概ね等しく、アノード過電圧 η_a は、腐食電位 E_{corr} とアノード平衡電位 E_a との差に概ね等しいとなる。標準電極電位(アノード平衡電位 E_a に対応)が卑側の金属ほど、腐食電位 E_{corr} が卑側になるので腐食し易い。淡水の溶解イオンが高濃度(導電率が大きい)ほど、腐食電流 I_{corr} が大きくなるので腐食し易くなる。

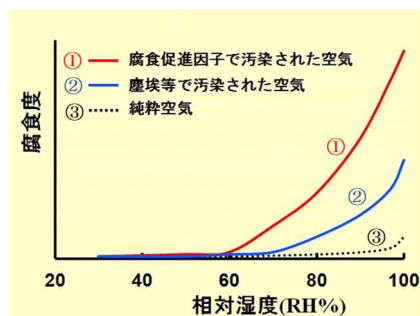
2. 4 金属の局部腐食

金属の局部腐食は、金属の表面局部に腐食が集中して起こる腐食形態で、異種金属接触腐食、孔食、隙間腐食、応力腐食割れ、粒界腐食、水線腐食、などがある。特に、異種金属接触腐食、塩化物イオンによるステンレスやアルミニウムの孔食や隙間腐食は、留意が必要である。金属表面で濃度が不均一な状態等の特定条件が揃うと、金属表面で電位差が生じてアノードとカソードの腐食電池が形成され、アノードが局部的に腐食される。

3. 大気における金属腐食

大気はほぼ中性の水分を含む。図4は大気の相対湿度と金属の腐食量の関係である(出典は巻末資料の番号3)。相対湿度が60%を超えると腐食量が急激に増加し、相対湿度が高いほど、腐食促進因子で汚染された空気ほど、腐食量が大きくなる。相対湿度が60%以下、特に30%以下では腐食量が非常に少なくなる。

相対湿度が100%以下で腐食する理由は、金属表面に付着しているゴミや塩・錆が吸湿する、温度の変動で金属表面が相対湿度100%以上になる、ためである。



[出典]鋼の腐食:大気汚染物質の影響 | 技術情報館「SEKIGIN」(セキジン) |

図4 相対湿度と腐食量の関係

金属が大気中で腐食する原因は、金属の表面に付着する水(結露、霧、降雨)と空気中の酸素(溶存酸素)で、カソードとアノードの腐食電池の形成で腐食が起こる。空気中の粉塵は、微細な飛来物(砂、埃、煤、金属粒子など)で、水滴や塩化物イオンなどの腐食促進物質が付着している場合が多いので腐食を誘発する。特に潮風に含まれる塩化物イオンは、海に近いほど濃度が高くなるので、ステンレスやアルミニウムの孔食を促進し易い。

4. 銅の蟻の巣状腐食

銅の蟻の巣状腐食は、酢酸や蟻酸などのカルボン酸を含む酸性の水蒸気が銅や銅合金の表面に空気中で結露して、蟻の巣状の形の微細な腐食孔が内部に進行する局部腐食である。湿った空気中で短期間に腐食が起こり、進行が極めて速いので急速に貫通に至る。

蟻の巣状腐食の再現方法は、例えば図5の試験装置を使用し、密閉ガラス容器の内部に酢酸や蟻酸の酸性水溶液を充填し、水溶液の上部気層(空気)に銅板を配置し酸性結露水が銅板に付着する様にして、室温で長期試験する方法である。「40日試験すると、酢酸や蟻酸の水溶液のpHが約3~5だと蟻の巣状腐食が観察されるが、pHが約5以上だと蟻の巣状腐食が観察され難い」の報文(出典は巻末資料の番号4)がある。

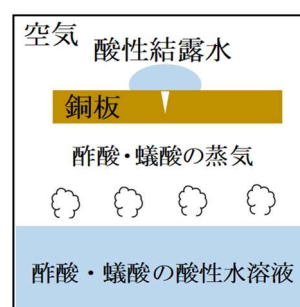


図5 腐食再現試験装置

蟻の巣状腐食が水質pHの影響を受ける理由を考察する。

酢酸や蟻酸などのカルボン酸[RCOOH]の酸性水溶液は、一部が電離してカルボン酸イオン[RCOO⁻]と水素イオン[H⁺]に変化するので、水素イオン濃度[H⁺]=カルボン酸濃度[RCOOH]×電離度/(1-電離度)となる。表1は、カルボン酸濃度[RCOOH]、電離度、電離定数{K_{RCOOH}=[RCOO⁻][H⁺]/[RCOOH]}の電離特性である(出典は巻末資料の番号5)。図6は、表1の電離特性を解析して得られる水素イオン濃度[H⁺]からpHを算出し、pHと酢酸や蟻酸の濃度さらに電離度の関係を整理した結果である。図6よりpHが高いほど、酢酸や蟻酸のカルボン酸[RCOOH]濃度が低くなり、電離度が高くなることが判る。

表1 カルボン酸の電離特性

酢酸		
濃度[モル/L]電離前	電離度[-]	電離定数[モル/L]
1	0.004	1.6×10 ⁻⁵
0.03	0.0245	1.8×10 ⁻⁵
0.001	0.12	1.6×10 ⁻⁵
蟻酸		
濃度[モル/L]電離前	電離度[-]	電離定数[モル/L]
1	0.015	2.3×10 ⁻⁴
0.1	0.045	2.1×10 ⁻⁴
0.01	0.13	1.9×10 ⁻⁴

【出典】化学研究会(1972年) 分析化学演習、(株)廣川書店

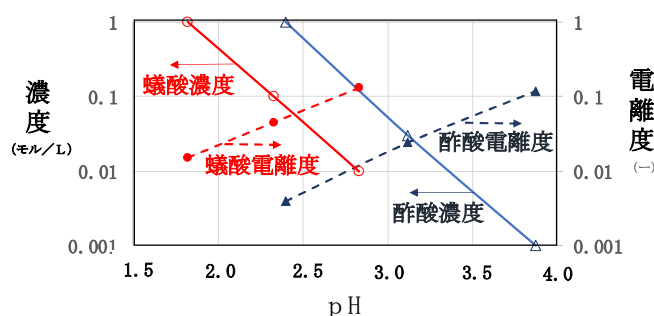


図6 pHと電離度、酢酸や蟻酸の濃度

pHが約3以下の酢酸や蟻酸の水溶液は、濃度が高く電離度が低いので銅に全面腐食が発生し易く蟻の巣状腐食が観察され難いが、pHが約3~5のこの水溶液は、濃度が低く電離度が高いので蟻の巣状腐食が起こり易い、と考えられる。酢酸や蟻酸は酸性水溶液にお

いて気体水和物として溶解し、酸性結露水はこの酸性水溶液が蒸発して結露した水でこれら気体水和物を含む水、と考えられる。そこで、酢酸や蟻酸などのカルボン酸やその塩のカルボン酸イオンへの電離挙動を、電離定数などを活用し幅広い pH 範囲で考察した。

酸性領域ではカルボン酸(RCOOH)は、電離定数 $\{K_{RCOOH} = [RCOO^-] \times [H^+] / [RCOOH]\}$ に従って、カルボン酸イオン $[RCOO^-]$ と水素イオン $[H^+]$ に電離する。図7の酸性領域特性は、電離定数を基にして $[H^+]$ 濃度から算出の pH と、蟻酸や蟻酸イオンの推定濃度の関係である。pH が高いほど、蟻酸や蟻酸イオンの濃度が減少する。

中性～弱塩基性領域では例えばカルボン酸ナトリウムとして存在し、カルボン酸イオン $[RCOO^-]$ とナトリウムイオン $[Na^+]$ に解離する。カルボン酸イオン $[RCOO^-]$ の極一部は、水 $[H_2O]$ の水素イオン $[H^+]$ と反応して微量濃度のカルボン酸 $[RCOOH]$ と水酸化物イオン $[OH^-]$ に変化し、水酸化物イオン $[OH^-]$ が pH を支配して水溶液は弱アルカリ性となる。この反応は加水分解係数に従って起こる。加水分解係数 $\{K_H = [RCOOH] \times [OH^-] / [RCOO^-]\}$ は、水のイオン積 $\{K_w = [H^+] \times [OH^-] = 1 \times 10^{-14}\}$ を、カルボン酸電離定数 (K_{RCOOH}) で除した値 (K_w / K_{RCOOH}) で、酢酸は 5×10^{-10} 、蟻酸は 5×10^{-11} となる。なお、 $[RCOOH]$ は、 $[OH^-]$ と同濃度として計算処理するが、極低濃度であり $[RCOO^-]$ に変化し易いのでほぼゼロ濃度とした。

図7の中性～弱塩基性特性は、加水分解係数を基にして $[OH^-]$ 濃度から算出した pH と、蟻酸イオンの推定濃度の関係で pH が高いほど、蟻酸イオンの濃度が高くなっている。

図8は、イオンの割合 $= \{[RCOO^-] / ([RCOO^-] + [RCOOH])\} \times 100(\%)$ とし、電離定数や加水分解係数から算出した酢酸イオンや蟻酸イオンの推定割合である。pH が高いほど、酢酸イオンや蟻酸イオンの割合は高くなり、pH が約7以上で100%になると推定される。

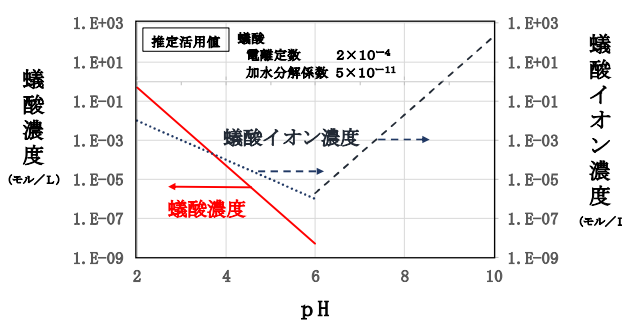


図7 pHと蟻酸や蟻酸イオンの推定濃度

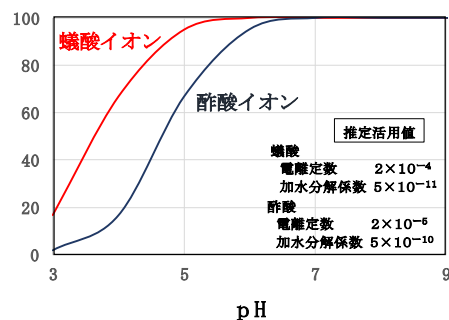


図8 pHとイオン推定割合

中性～弱塩基性の酢酸塩などのカルボン酸塩水溶液は、カルボン酸イオンに殆ど100%電離し、カルボン酸がほぼゼロ濃度となるので、蟻の巣状腐食が起こらないと推定される。

「蟻の巣状腐食は、カソード反応は溶存酸素の還元反応で、アノード反応はギ酸銅や酢酸銅などの有機酸銅塩の生成反応である。蟻酸でのこの腐食は、前期は溶存酸素とリン

脱酸銅中の固溶リンとの腐食反応で、後期(定常状態)は Cu^{2+} の Cu_2O へのカソード反応と銅と蟻酸のアノード反応」の報文(出典は巻末資料の番号 6)がある。このような電気化学反応が起こって銅のアノード部分が局部的に腐食し、蟻の巣状腐食が起こると推定される。

酢酸や蟻酸などのカルボン酸の発生原因物質として、食用酢、各種有機溶媒(アルコール類、エステル類、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド、潤滑油、加工油、食用油、アルコールを含むロウ付け用酸化防止剤など)の加水分解物が疑われている。

5. 結論

(1) 淡水は、水道水、河川水、井戸水などで、pH が約 5~9 のほぼ中性の水で導電率が 30~500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の水が多い。溶存酸素が平均 8mg/L、 Na^+ や Ca^{2+} など陽イオンや Cl^- や SO_4^{2-} など陰イオンが数~数 10mg/L で各々溶解している。雨水は各イオンが 0. 数 mg/L が多い。

(2) 淡水の腐食は、溶存酸素の還元(カソード)と金属の酸化(アノード)の反応で起こる。自然電位が卑な金属ほど、全面腐食が起こり易い傾向があるが、近接序列の金属(例えば亜鉛、アルミニウム、鉄)は、水質環境によって腐食序列が変化する場合がある。

(3) 腐食速度は、水質の pH、溶存酸素濃度、水温、溶解塩類濃度、水の流速で変化する。

(4) 金属の表面局部に腐食が集中して起こる局部腐食があり、特に異種金属接触腐食、塩化物イオンによるステンレスやアルミニウムの孔食と隙間腐食は、留意が必要である。

(5) 大気における腐食は、相対湿度が 60%以上で急激に増加するが、相対湿度 30%以下では腐食量が非常に少なくなる。潮風に含まれる塩化物イオンは、孔食を誘発し易い。

(6) 蟻の巣状腐食は、pH が約 3~5 の酢酸や蟻酸などの水溶液が銅に結露して起こる。pH が中性~弱塩基性の水溶液にすると、蟻の巣状腐食は起こらないと推定される。

6. 引用資料・参考資料

1) 技術情報館 SEKIGIN. 腐食概論：腐食の基礎、腐食し易さとは、海水中の自然電位列，“金属元素のイオン化傾向と金属の腐食し易さとの比較で、...”

http://sekigin.jp/03corro/02corro/00cor_basic/cor_basic_04_04.html

2) 伊藤伍郎. 改訂 腐食科学と防食技術. 10 版, 株式会社コロナ社, 昭和 56 年出版,

3) 技術情報館 SEKIGIN. 腐食概論：鋼の腐食 大気腐食の基礎 鋼腐食に与える大気汚染物質の影響. “鋼腐食に与える大気汚染物質の影響”

http://sekigin.jp/03corro/02corro/01cor_steel/cor_steel_04/steel04_43.html

4) 磯部剛・上田健一郎(古河電工(株)メタル総合研究所). 揮発性潤滑油の蟻の巣状腐食性に関する評価方法について. 古河電工時報, 平成 11 年 7 月, 第 104 号, p. 99-102. “揮発性潤滑油の蟻の巣状腐食性に関する評価方法について”

https://www.furukawa.co.jp/jiho/fj104/fj104_20.pdf

5) 化学研究会. 分析化学演習. 株式会社廣川書店. 昭和 47 年 3 月(改訂 23 版)発行

6) 世利修美・一宮洋風・境昌宏(室蘭工業大学大学院). 銅管に発生する蟻の巣状腐食とその解析. 材料と環境. 2016 年, Vol. 65, No. 1, p. 31-38. “銅管に発生する蟻の巣状腐食とその解析” https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcorr/65/1/65_31/_pdf