

## 第11章 溶射の応用

## 第11章 溶射の応用

### 11.1 湿食の機構と防食溶射皮膜

#### 11.1.1 湿食の電気化学

##### (1) 湿食の平衡論

水分が存在する環境中における金属の腐食いわゆる湿食は電気化学的反応によって起こる。金属は腐食反応によって酸化され、安定な状態になろうとする。この傾向は金属と環境の組み合わせによって異なり、熱力学的に計算できる。Pourbaixは腐食反応に $H^+$ イオンが関与していることに注目し、電極電位とpHの関数としてその傾向を区分することをを行った<sup>1)</sup>。図11.1-1に $H_2O$ 系および図11.1-2に一般化した金属Me系の電位-pH図を示す。図11.1-1において曲線①と②で囲まれる領域では水が安定であり、曲線①より卑な領域では水素ガス、②より貴な領域では酸素が安定である。図11.1-2は $Me$  (不変態) -  $Me^{n+}$  (活性態) -  $Me(OH)_n$  (不働態) -  $HMeO_n^-$  (活性態) の化学種に関する反応を図示した。図11.1-1の曲線①と②を重ね合わせると、A～Fの領域に分けることができる。

実際の腐食系で測定した腐食電位を電位-pH図に点描すると、つぎのことがらわかる。腐食電位が $Me$  (不変態域) の範囲にあれば、材料が安定であり、腐食は生じない。 $Me^{n+}$  (活性態域、AとB) 領域であれば、材料は腐食によって金属イオンとして溶出し、さびが生じないもっとも激しい腐食となる。 $Me(OH)_n$  (不働態域、CとD) 領域であれば、さびが発生して腐食が抑制される。 $HMeO_n^-$  (活性態域、EとF) 領域であれば、腐食する。腐食電位の測定により、金属がどのような化学種で安定であるかを知ることができ、その安定な方向に反応は進行する。

また、電位-pH図から腐食系のアノード反応とカソード反応を知ることができる。図11.1-2のそれぞれの直線より貴側 (上側) ではその反応に関してアノード反応が生じる。直

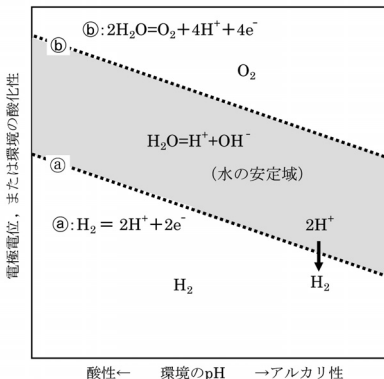


図11.1-1 水の電位-pH図

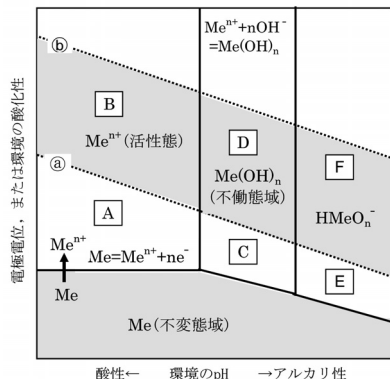


図11.1-2 Meの電位-pH図

線より卑側（下側）ではカソード反応が生じる。たとえば、腐食電位がAとBとなった時、アノード反応は金属の溶出反応（ $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{n+} + n\text{e}^-$ ）である。カソード反応はBでは⑥（ $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ）であるが、Aでは⑥とともに④（ $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ）が加わる。A～Eの領域における金属（Me）の腐食反応<sup>2)</sup>を表11.1-1に示す。

この曲線群はすべて熱力学によるNernst式を用いて計算されたものである。

$$R_e = O_x + n\text{e}^- \tag{1}$$

$$E(V) = E_0 + \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{(O_x)}{(R_e)} \tag{2}$$

$$= E_0 + \frac{0.0591}{n} \log \frac{C_{Ox}}{C_{Re}} \quad (25^\circ\text{C} \text{において}) \tag{3}$$

ここで、 $E_0$ は反応系の種類と温度によって決まる値である。また、 $(O_x)$  および  $(R_e)$  は酸化体 $O_x$  および還元体 $R_e$ の濃度（正確には活量）、Rは気体定数、Tは絶対温度、Fはファラデー定数、nは反応次数である。

表11.1-1 金属（Me）の腐食反応

アノード反応 カソード反応	$\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{n+} + n\text{e}^-$	$\text{Me} + n\text{OH}^- \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_n + n\text{e}^-$	$\text{Me} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HMeO}_n^- + (2n-1)\text{H}^+ + n\text{e}^-$
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	$\text{Me} + n\text{H}^+ \rightarrow \text{Me}^{n+} + n/2\text{H}_2$ A領域	H <sup>+</sup> イオンが少ない C領域	H <sup>+</sup> イオンが少ない E領域
$1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\text{Me} + n/4\text{O}_2 + n\text{H}^+ \rightarrow \text{Me}^{n+} + n/2\text{H}_2\text{O}$ A, B領域	$\text{Me} + n/4\text{O}_2 + n/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_n$ C, D領域	
$1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$			$\text{Me} + n/4\text{O}_2 + n/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HMeO}_n^- + (n-1)\text{H}^+$ E, F領域

鉄を例にとって電位－pH図と曲線群の反応式<sup>3)</sup>を図11.1-3に示す。この図から判ることは、pH = 1の溶液中における鉄の電極電位が－0.41V vs. NHEで一定であった場合を考えると、この値を図11.1-3の⑥の式に代入すると、 $(\text{Fe}^{2+}) = 1\text{mol}/\text{dm}^3$ と高い濃度になる。この電位より226mV卑な電位である－0.676Vを考えると、 $(\text{Fe}^{2+}) = 10^{-8}\text{mol}/\ell$ となる。前者では溶液中の鉄イオン濃度がこの値になるまで腐食が進行し、後者では鉄イオン濃度が $10^{-8}\text{mol}/\text{dm}^3$ と希薄な濃度で腐食が停止することを意味する。実際には腐食が生じず鉄はそのまま安定である。ある腐食系において電極電位と溶液のpHを測定することにより、腐食が生じる危険な状態にあるかどうか、すなわち、それが不変態にあるか、不動態域にあるあるいは活性態域かを区別することができる。

防食溶射に使われるアルミニウム<sup>4)</sup>、亜鉛<sup>5)</sup>、マグネシウム<sup>6)</sup>の電位－pH図を図11.1-4に示す。アルミニウムおよび亜鉛は酸性と塩基性側で腐食域がある。マグネシウムは酸性側で

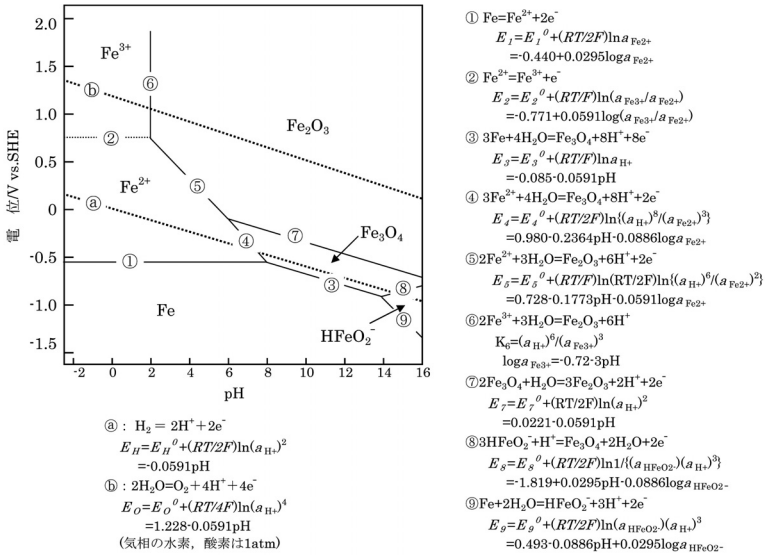


図 11-1-3 Feの電位-pH図

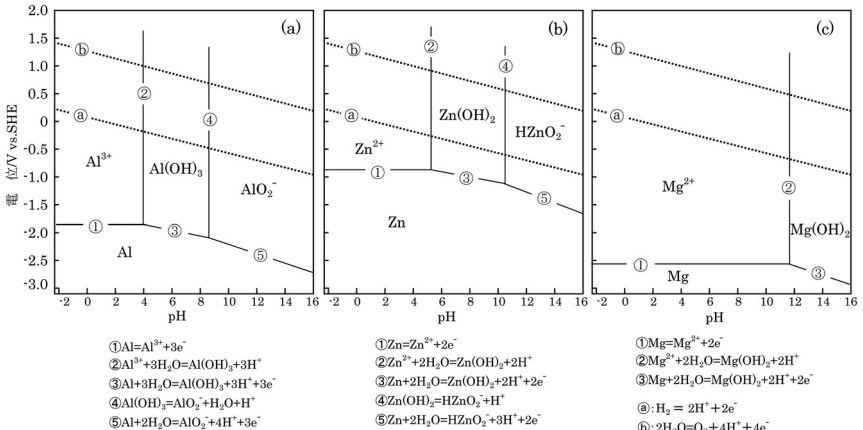


図 11-1-4 アルミニウム (a), 亜鉛 (b), マグネシウム (c) 金属の電位-pH図

は腐食し、塩基性側では水酸化物皮膜を形成し不働態化する。

以上のように、金属の耐食性を考える場合、電位-pH図は腐食傾向を判断するのに便利である。しかしながら、これらの電位-pH図には次の問題点がある。熱力学に基づいているので、問題としている腐食系がたとえ腐食領域にあるとしてもどの程度の速度で進行して