

# マテリアル・開発系教育研究棟

The Materials Education and Research Building, Department of Metallurgy, Materials Science and I

## 鉄は本来優れた耐食性を持っているそのポテンシャルを引き出したい

東北大学大学院工学研究科 教授 **武藤 泉氏**

鉄がさびてしまうのは避けられないことなのでしょうか。

さびない鉄は本当に実現不可能なのでしょうか。

腐食のメカニズムの解明を通じて、高耐食・高機能な材料技術の研究開発に挑んでいる東北大学の武藤泉教授にお話を伺いました。



さびに強い耐食性鋼でつくられた研究棟案内板をバックに

### 人はさびを使いこなしてきた

「さび」という言葉を聞くと、誰もがネガティブなイメージを抱きます。鉄のさびは悪者なのでしょうか。

**武藤** 「身から出たさび」などと言われるように、さびはネガティブな代名詞として使われています。実際ボルトに赤さびが生じると、鉄そのものを腐食させボロボロにしていき、しっかりと固定するという鉄に期待していた機能が発揮できなくなります。同じ金属でもアルミニウムや亜鉛のさびは白くて目立ちません。鉄は身近なところでさまざまな材料として多く使われている上に、さびの色が赤いため、どうしても目立ちます。さびは鉄の弱点というイメージが定着したのはそのためだと思います。

しかし鉄のさびが持っている物性は、決して悪いものばかりではありません。例えば、さびは昔から芸術品に使われてきました。刀のつばや鎧の装飾に使われる象嵌はその一例です。鉄地金の表面全体に溝を彫り、金や銀を埋め込みます。そして全体を腐食させ手入れをすると、鉄地金の表面がさびで覆われ、鉄の腐食を防ぐ効果を発揮するため、象嵌は長持ちします。また金や銀はさびませんから、さびの中に金や銀が模様のように浮かび上がり、優雅で繊細な日本の伝統美を生み出します。

現代では耐食性鋼という鉄鋼材料があります。さびが表面に均一にできて塗装しなくても長持ちします。ただし海風にさらされたり、水中にずっと浸かっていたりすると機能が発揮できません。使い方については鉄鋼メーカーのアドバイスが重要になります。さびを使いこなすことは難しいのですが、使いこなせば腐食を防ぎ、非常に良い成果をあげることができます。そういう処理が施された鋼材がたくさん使われれば、さびのイメージは良くなるはずです。

### 鉄と水が共存できないからさびは発生する

なぜ鉄はさびるのでしょうか。さび発生のメカニズムを教えてください。

**武藤** 鉄が腐食する最大の原因は水です(図1)。空気中の湿気や結露、雨水だったりの入ったビーカーの中に金属の鉄を入れ、水と接触させた状態で共存できるのかどうか、難しく言うところ化学反応が進むのかどうかを考察します。

ここでは図2のように横軸に酸性やアルカリ性を表すpHを、縦軸に酸化性/還元性の尺度を取り、数値で表します。酸化性/還元性とはイオン化傾向に対応するもので電位とも呼ばれており、電子のやり取りが行われる化学反応の起こりやすさを示すものです。イオン化傾向を考える

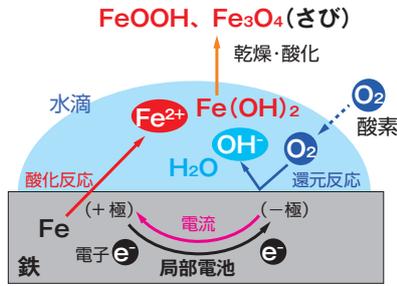


図1 さびの発生原理

鉄が水滴に触れると、酸化反応を起こして陽イオン(Fe<sup>2+</sup>)となって溶け出し、放出した電子(e<sup>-</sup>)が電流となって流れます(局部電池)。一方、水滴には空気中の酸素が吸収され、酸素の還元反応が起こります。そのため必要な電子を鉄から取り込み、陰イオン(OH<sup>-</sup>)となることで、全体の電荷バランスが保たれます。そしてOH<sup>-</sup>がFe<sup>2+</sup>と結合してFe(OH)<sub>2</sub>(酸化鉄)となり、その後の乾燥などでH<sub>2</sub>O(水分)がなくなり、さび(主にFeOOH)が生じます。

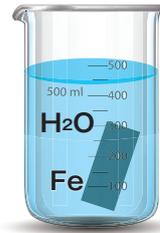
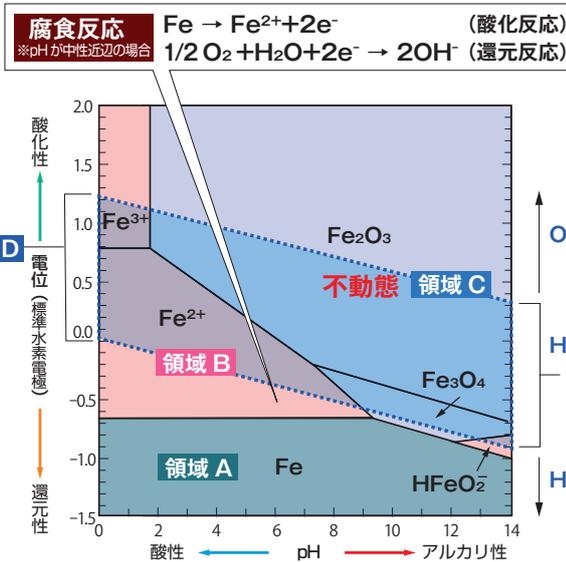


図2 鉄の電位-pH図

鉄が鉄のままではいられる鉄の安定な領域Aと、水が水のままではいられる水の安定な領域DやO<sub>2</sub>安定域が全く重なっていないことがわかります。ピーカーの中で鉄は水や酸素と共存できないため、図1のように化学反応を起こします。その結果、鉄の表面が腐食して、さびが発生します。

なお水の安定な領域Dと鉄の酸化物の安定な領域Cは重なっている部分があります。このような鉄の酸化物は水と共存できることを意味しています。つまり水と共存できる鉄の酸化物で、鉄の表面を覆うことができれば、鉄のさびを防ぐことができるのです。このように“さびでさびを制する”原理を用いてつくられた代表的な鉄に、ステンレス鋼や耐候性鋼があります。

ときには水素が水素イオン(H<sup>+</sup>)になるところが基準となり、マイナスはイオンになりやすいこと、プラスはイオンになりにくいことを示しています。数字の単位はボルト(V)です。鉄はイオンになりやすく、鉄が鉄のままではいられるイオン化傾向の限界線が引けます(図2領域A)。

もう1つ予備知識として必要なのは、水は電気分解できる物質であることです。電気分解すると水(H<sub>2</sub>O)は酸素(O<sub>2</sub>)と水素(H<sub>2</sub>)になります。したがって、酸化と還元の尺度である電位に対しては、ある範囲でのみ安定な物質です。また、水には酸性のものもあれば、アルカリ性のものもあります。だからpHという概念があります。これはH<sub>2</sub>Oから生じた水素イオン(H<sup>+</sup>)と水酸化物イオン(OH<sup>-</sup>)が、ごく少量ですが水の中に存在しているということです。コップの中に水が入っているとき、私たちはH<sub>2</sub>Oしかないと思っていますが、化学反応を扱うときにはH<sup>+</sup>とOH<sup>-</sup>も安定に存在していると考えます。

ここで鉄と水が共存できますかと問われたとき、共存できないことがわかります。例えばpH4の少し酸っぱいレモンジュースのような水を考えてみましょう。水は図2の青い点線で囲まれた領域DのみH<sub>2</sub>Oとして存在できるのですが、水の安定な領域Dと鉄の安定な領域Aはまったく重なっていません。これが自然環境で鉄が化学反応を起こす根本原因なのです。つまり鉄とpH4の水を接触させると、

電位的にお互い折衷案のところを手打ちしましょうと考え、電位は-0.5(V)付近になります。ここでは、鉄は電子を放出して鉄イオン(Fe<sup>2+</sup>)になり、水中にごくくわずかに存在する水素イオンは電子を受け取り水素(2H<sup>+</sup>+2e<sup>-</sup>→H<sub>2</sub>)になります。これが自然の摂理です。2つの物質が共存しようと努力するのですが、化学反応が起こり、腐食します。同様に、雨水などの水滴に溶け込んでいる酸素も、鉄との共存は不可能です。その結果、図1のような原理でさびが発生します。

この場合、イオン化傾向の異なる物質をくっつけているような状態なので、一方が酸化し、もう一方が還元して電子を取り取りしています。我々の目には、イオンも電子も見えませんが、こうしたワンセットに進んだ考え方をしないと、さびの制御ができません。でも理解できれば鉄を非常にうまく使いこなすことができます。

**「コロンブスの卵的な発想でさびない鉄を探究」**

鉄のさびは防げないというところですが、鉄をさびにくくすることはできないのでしょうか。

**武藤** 2つの考え方で研究が行われています。1つは鉄が鉄の2価のイオンになる金属の溶解反応です。溶解速度が人間の時間軸で無視できるくらいゆっくりならば、さびにくいと言えます。

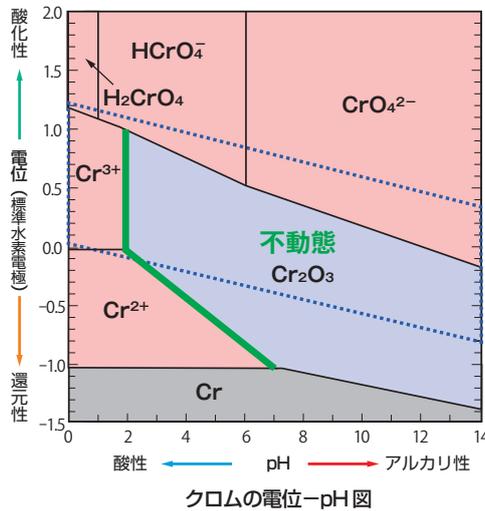
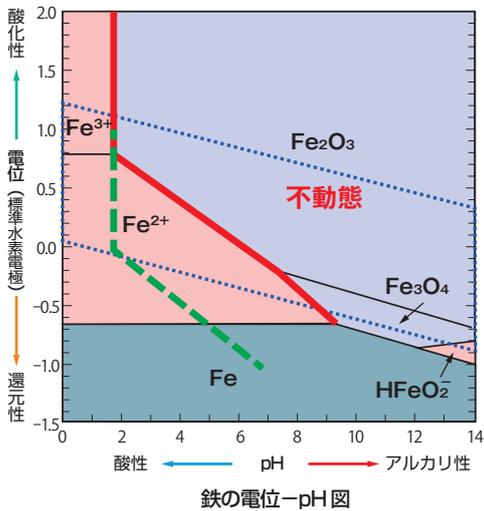


図3 さびにくい鉄・ステンレス鋼の原理  
(クロム(Cr)の作用と不動態皮膜)

鉄の酸化物は図3左の赤線、クロムの酸化物は図3右の緑線が限界線(脱不動態化pH)であることを示しています。この2本の限界線を比べると、ほんのわずかですが、クロムの酸化物のほうが低いpHまで酸に溶け出さず、さびないことがわかります(図3左の緑点線)。

ステンレス鋼は鉄にクロムを添加しているため、不動態皮膜と呼ばれるクロムの酸化物を表面に形成します(図4)。

脱不動態化pH: それ以上pHが小さく(酸性が強くなる)、安定した耐食性を示せなくなる限界のpHを表しています。

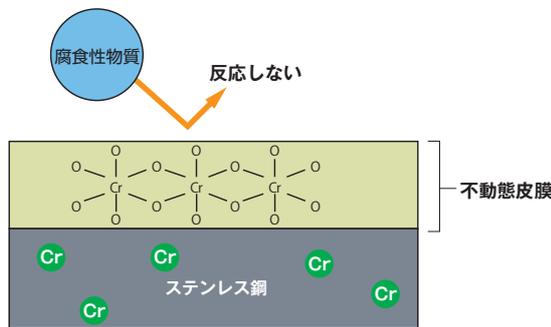


図4 ステンレス鋼の不動態皮膜

クロムと大気中の酸素との反応によってつくられるクロムの酸化物で、1~3ナノメートル(10億分の1~10億分の3メートル)という非常に薄い皮膜が、水や酸素などの腐食要因をブロックして、さびを防いでいます。

もう1つの考え方は表面を不動態化する事です。例えば図2領域Cのように、鉄の酸化物は水と共存できる場合があります。鉄の酸化物は100万年経っても鉄の酸化物のまま水の中にいられるということを意味しています。鉄の酸化物が、鉄の表面をきれいにバリアのようにコーティングしてくれ、鉄の酸化物の厚さが人間の感覚で見えないくらい薄かったら感知できません。よって、鉄は水と共存できていると受け取れます。これがクロムなどを添加したステンレス鋼の原理です。ステンレス鋼は不動態皮膜と呼ばれる酸化物をはさんで擬似的に水と共存できるため、さびにくいという特性を持っています(図3・4)。

鉄の酸化物は海水や酸などにも強いのでしょうか。

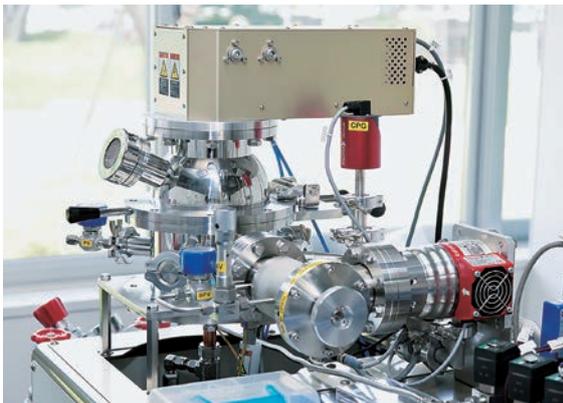
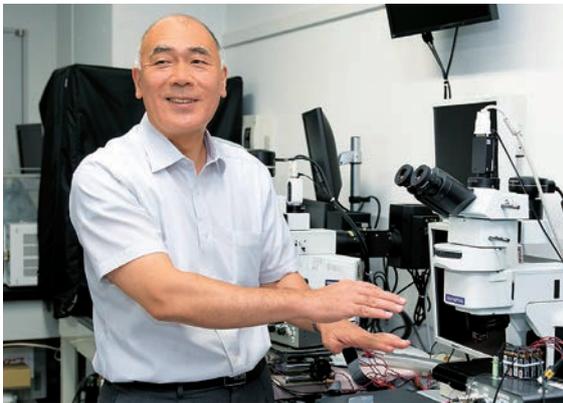
武藤 海水による腐食反応は複雑なので、酸で考えてみます。酸が鉄を腐食すると一言で言ってしまうと、厳密には間違えとなります。例えば、鉄の電位を低く保った場合には、酸の中でもほとんど腐食しません。しかし、電位を高くしてしまうと腐食します。このような場合には、鉄の表面に酸化物の皮膜を形成すると、腐食を防ぐことが可能です。しかし酸化物の防食皮膜は、強い酸に入れば必ずどこかで限界に達し溶解します。酸化物は水素イオンによって侵食されるのです。

逆に、酸化物だけに頼らない防食技術が開発できれば、夢の耐食材料を実現できるかもしれません。水中にはH<sup>+</sup>とOH<sup>-</sup>があるので、それらが酸化物と反応してしましますが、これが窒化物や炭化物という軽元素を利用した皮膜や表面層であったら、越えられない壁が越えられるかもしれません。私たちの研究はそこに全精力を注いでいます。

耐食性に関する過去の文献を紐解くと、軽元素でさびにくくなったという1行の報告は散見されます。しかし、炭素などの軽元素が鋼の耐食性の向上に寄与するメカニズムについて明確に書いた人がいるかというと、なかなかいません。自然の摂理をサイエンスとして結実させるには、誰かが主体的に気づくことが大切なのです。「昔からそういうことはよく知られているよね、何で今ごろそんな研究しているの?」と言われることがあります。しかし独創的な研究とは、そんなものなのだと思います。種明かしされた瞬間、「そんな昔からわかっていたよ」と思われるくらいリーズナブルでなければ実用化はあり得ません。コロンブスの卵的な発想が求められます。

**鉄なしに文明は維持できない  
だからこそ技術革新が必要**

耐食性を向上させる軽元素などの



### 武藤教授の研究室

マイクロ電気化学プローブ顕微鏡の実験・計測装置などを自作して、ステンレス鋼の腐食反応をビデオ画像に撮影することに世界で初めて成功。局部腐食である孔食のミクロなメカニズムの解明を通して新しい材料技術の研究開発に取り組んでいます。

メカニズムが明らかになると、どのような世界を切り拓くことができるのでしょうか。

**武藤** 私たちの研究室では軽元素と共に希土類元素<sup>※</sup>のメカニズムも探っています。希土類元素を硫化物の中に少し入れてあげると、希土類が自分で腐食を止めてくれることを見出しています。鉄にとって硫化物などの介在物は、強度など機械的性質に悪影響を与えるため、介在物を極力抑えようとはしますが、ゼロにすることはまず無理です。なぜなら、ものすごく生産コストが上がってしまうからです。しかし介在物があっても腐食を抑制してくれば問題はないはずですよ。

私たちは反応阻害物質を内包したような腐食抑制機能を持った鋼材開発を目指しています。そのためには、まず局部腐食である孔食の起点を観察する必要があります。腐食反応なので鉄がイオンになり、電子が放出されます。だから小さな試験片で電流を計測すれば、腐食が起こっている箇所を1カ所見つけることができます。しかし海水に含まれる塩化物イオン(Cl-)による孔食の起点となる反応は、いまだどのようなメカニズムで不動態皮膜が局部的に侵食されるのかわかっていません。今後は原子・分子レベルでミクロな特性の解明に取り組みたいと考えています。

実は、介在物のない領域を試験すると、

海水でも腐食は起きませんでした。これはステンレス鋼だからではありません。ありふれた普通鋼でも腐食しません。

このように鉄は耐食性に優れた素性を持っているのです。鉄が本来持っているポテンシャルは、まだ全然引き出せていません。工業製品として見たとき、何が耐食性を下げている本質的な原因なのかは大学が調べるべきだと考えています。ただし大学が調べた成果だけで鉄をつくと、おそらく金(Au)よりもコストが高くなってしまいます。実用性については鉄鋼メーカーの研究開発に期待しています。

日本の腐食対策費はGDPの2〜3%を占めると言われています。コストをゼロにすることは不可能です。しかし高度経済成長期につくられたインフラは徐々に劣化しています。それを長寿命で省メンテナンス化ができる鉄でリプレイスしていくことでコストをミニマム化することは可能です。

私たちの暮らしを石器時代に戻すことはできません。文明は鉄によってつくられてきました。鉄なしに文明は維持できません。一方、地球の7割は海で覆われています。熱力学的に鉄と水は共存できないため、科学技術の進歩によって、鉄の良い使い方を見出していくしかありません。これからも絶え間ない技術革新に寄与する研究を続けていきたいと思っています。

※ 希土類元素：レアアースとも呼ばれる。原子番号21スカンジウム、39イットリウムと57から71までのランタノイドと称される15元素の計17元素のことを指す。ハイブリッド自動車やパソコンのモーター材料などに使われ、ハイテク産業に欠かせない。