# 技術者を中心とした腐食・電気防食技術の歴史変遷

防食・補修工法研究会　　柏木達夫

## １．はじめに

過去に発明されたものの中でも至高のものとされる鉄鋼には腐食という最大の弱点があり、人類はこの弱点克服のため長年にわたり様々な努力を続けてきた。

この腐食を防ぐ防食技術には多くのものが挙げられるが、その中でも電気防食技術の効果は定量的で判定し易いこともあり地道に漸次発展を遂げてきた。とは言うものの現在の技術に胡坐をかき、安穏と手を拱いた状態を続けていれば、盛者必衰ではないが滅亡への道を辿る運命となることは論を俟たない。

これを回避するには電気防食技術の将来に鑑み、その発展に向けた確固たる新たな技術の開発に注力する必要がある。そのためには温故知新ではないが、まず現在までの腐食・電気防食技術の変遷をしっかりと理解し、発展を振り返りつつ問題や課題などを把握する努力が必要である。俗に言われるように歴史というものは人類が歩んできた長い道程への反省と成功に至るエキスやヒントが多数詰め込まれたものだからである。

この様な観点に立ち、電気防食技術の成り立ちから確立までの変遷を大雑把に燭光期、曙光期、来光期及び陽光期の 4 期に区分し、各期の発展形成に際し中心的な役割を担った代表的な科学者や技術者にスポットをあてながら、彼等の技術理論や様々な実験の結果から得られた発明・発見を通して電気防食技術の成立と発展を辿ってみたい。

## ２．電気防食の礎を築いた技術者たち

### ２．１　燭光期（Candle Age ～1800）

電気防食そのものではないが、結果的には電気防食の原理が利用されている亜鉛めっきを施すという防食対策が、鉄鋼に対して 1742 年にフランスで行われたとされており、これが電気防食技術の展開にとり嚆矢といえる。但し、この技術の実用化もフランスや英国で特許取得という形で注目を浴びるには、この後ほぼ 100 年を俟たねばならなかったのが現実である。

### ２．２　曙光期（Dawn Age 1800 年代）

燭光期をへて腐食・防食に関する種々の研究が行われ、腐食は厄介なものとの認識が高まるにつれ、その対策としての防食技術への関心が高まった。そして現在の論理化された電気防食技術レベルまでは達していないものの、電気防食という技術が脚光を浴び

防食･補修工法研究会　〒104-0033 東京都中央区新川 1-17-21　TEL　080-9588-6854
URL:https://bouhoken.com/　メールアドレス　oaktreechance@yahoo.co.jp

図１ アレッサンドロ・ボルタ

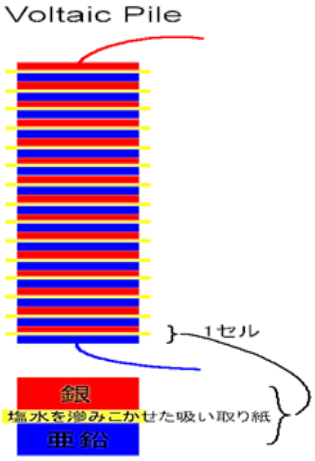

図２　ボルタの電池（電堆）

るための準備期間でもあった。当時発明され一世を風靡していたボルタの電池を用い、7 個の元素を発見し名声を博していた英国のハンフリー・デービー（Humphry　Davy 1778～1829）が塩水中における銅の腐食を研究しており、1824 年に銅と鉄または亜鉛を接触させることにより銅が保護される事を見出し報告している。この報告により、彼は英国海軍から軍艦の腐食に対する対策依頼を受け、この技術を適用し、その効果を確かめるため軍艦サマラン号(Samarang)の銅外板面積の 1/100 の面積を有する鉄のブロックを設置し、航海実地試験を行った。

図３ハンフリー・デービー

その結果、腐食はかなり減少したが、銅が溶解しないため海生生物が付着しやすくなるという問題が生じ結局は採用に至らなかった。即ち、当時は腐食より海生生物の付着によるスピードダウンの方が軍艦の航海には重大な問題であった事が分かる。とは云え、電気防食が腐食に効果があることを広く世に示した功績は大きい。

ところで、この軍艦サマラン号だが幕末の 1846 年我が国の長崎に置かれていた外国との唯一の窓口である出島に立ち寄り薪と水の補給をし、宮古島や石垣島周辺の測量を行っている。正に当時の大英帝国の植民地主義の先兵を務める役割を担っていたことが分かる。

先ほどの航海実地試験話には落ちがあり、1830 年代に彼の従兄弟にあたるエドモント・デービー（Edmund　Davy）が亜鉛ブロックを取り付けることにより防食に成功している。人の世の何か不思議な縁を感じさせる話題である。

尚、ハンフリー・デービーは 1778 年に英国の南西に位置するコーンウォール半島（バイキングやノルマン人が征服する前に住んでいたケルト人の子孫が住む地域）の先端で

あるペンザンスという片田舎の寒村の木彫り職人の家に長男として生まれ徒弟奉公先の薬局に備え付けられていた本で化学を独学し、笑気ガスの研究により有名になり、早い時期に都であるロンドンに出て、持ち前の才能を発揮し、技術世界の寵児となっている。これらの勲功により 1812 年にはナイトに叙せられ、4 年後には准男爵に、そして 1820 年から 6 年間王立協会の会長を務め、正に功成り遂げた人生を謳歌している。

しかし、『人生は好事魔多し』と謳われているように絶頂に達すると同時に精神的な障害が発生し、嫉妬と疑惑に苛まれる人生を送り、若くして亡くなっている。この『電気防食の開祖』といわれるデービーの仕事の中でも最大の功績は、マイケル・ファラデー（Michael Faraday 1791～1867）を見出したことに尽きると巷間では噂されており、同じ様な境遇から勉励刻苦で這い上がってきたファラデーにより電気防食技術は多いに発展を遂げることになる。

あの名著『ロウソクの科学』で有名なファラデーは英国のロンドン近郊で鍛冶屋の三男として 1791 年に生を得ている。一家は 10 人もの子供をかかえ、極貧に近い暮らしであったようだ。このためファラデーは小学校しか卒業できず、13 歳のとき製本工場で見習い工として働きはじめている。

**図４　マイケル・ファラデー**

しかし、何事にも積極的であった彼は、製本屋にある様々な本に興味を示し、科学を独学しつつ、デービーの講座に出席するという幸運に恵まれ、その講義録をお手のものの製本版にして贈呈したことから彼の知己を得た。この縁で 1813 年に王立研究所の実験助手となり、1833 年に腐食防食にとっての大金字塔となる電気分解に関するファラデーの法則を確立した。即ち、1F(ファラデー)＝96485C(クーロン)で 1 グラム当量の金属が溶解するという有名な関係である。この法則により、電気量（電流×時間）が与えられれば溶解する金属量を簡単に算定することができるようになり、金属の腐食速度を知ることができるようになった。この理論的裏づけにより電気防食の展開にも弾みがつくこととなった。

ファラデーは狭い範囲に閉じこもることなく、技術の多方面に亘って広く興味を示し、我々が現在恩恵を蒙っているものの中でもとりたてて大きな発明と称して良いと思われる電気の発明（電磁誘導の法則の利用）を成し遂げている。電気は近代に於ける正にプロメテウス（Prometheus）の火であったと講演者は評価しているのだが・・・。

この様なビッグな話題とは別に、腐食・防食にとり最も重要な錆びない鉄であるステンレス鋼の嚆矢となる Ni-Fe 合金の発明をしていることなどは案外知られていない。これなども大きな発明である。又、師であるデービーとは全く反対の生き方を守り通し、爵位や王立協会会長などの要職は全て辞退し、自分の信念で行動する一市井の科学者で

一生を過ごした不動の姿勢は我々に科学者の本分とは何かを語りかけているのではないだろうか・・・・。

この二人の偉大な科学者のお陰で発展を遂げつつあった電気防食技術であるが、確たる地歩を築くにはもう一段のステップアップとして論理的な説明が必要とされていた。当時熱力学を数学的に化学量として解釈し、反応の進行の有無を決定しようとする物理化学が勃興しており、この学問の論理的な進展により電気防食技術は飛躍的な進歩を遂げることとなった。

その代表として最初に登場するのが、物理化学を齧った者には常識である相律の式、$F=N+2-R$（$F$は系の自由度、$N$は化学成分の数、$R$は相の数）とギブスの自由エネルギー式で著名なジョシア・ウィラード・ギブス（Josiah. W. Gibbs 1839～1903）である。彼は当時科学技術の遅れた国と認識されていた（今では正に信じられないことではあるが、事実は小説より奇なりである）米国、その片田舎であるコネチカット州ニューヘイブンで1839年に生まれている。父親がエール大学の宗教文学教授であったこともあり、エール大学で工学を専攻し、1863年に米国初の工学博士号を取得している。卒業後は得意の数学と語学を活かし、母校で全く分野の異なる数学とラテン語を教えている。そして当時大いに注目されていた熱力学を数学的に研究し、徐々に物理化学者の道を歩むようになった。

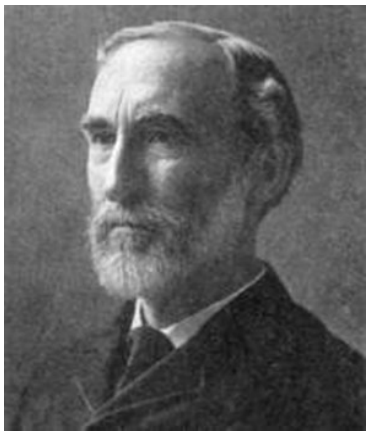

**図５ ジョシア・ウィラード・ギブス**

その最大の成果は、$\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ という美しい式で定義されるギブスの自由エネルギーに結実している。これはギブスの自由エネルギー$\Delta G$が負であれば反応が進行し、正の場合は進行せず、0の時平衡になるというものであり、反応には反応熱（エンタルピー$\Delta H$）だけでなくエントロピー（$\Delta S$）も関与することを定量的に示した。

この概念を更に発展させ、ある相の自由エネルギーの組成依存性を表現するパラメータとして化学ポテンシャルを提案した。この概念により腐食・防食技術はより一層の発展を遂げることになった。彼がヨーロッパに生まれ、あと数年長生きしておればノーベル賞を確実に受賞していたと言われているほど画期的な研究を行っていたが、その偉大さに誰も気づいていなかったのが現実であった。見方を変えれば、ある意味では科学にとって真の学問に勤しむ事ができた時代とも言えるのではなかろうか。

そして、ギブス理論に基づき金属の電極電位を計算することに成功したのがヴァルター・ヘルマン・ネルンスト（Walther. H. Nernst 1864～1941）で、電極電位の概念により電気防食技術は理論的にも更に一段の飛翔を遂げ、確たるものへの足固めを可能にしたのである。

彼はドイツ（当時のドイツは種々の王国、公国などが入り混じったカオス状態にあり、

その中の一国であったプロシア王国の西プロイセン）の小村ブリーゼン（現在のポーランド、ヴォンブジェジノ）に 1864 年生を受け、チューリッヒとベルリン大学で学んだ後、ライプツィヒ大学の助手となり、酸化還元反応式に基づく電極電位を算定するネルンストの式を導出した。以下に示す式で計算すると、鉄鋼の防食電位は-0.91V（飽和硫酸銅照合電極基準）となった。この計算値は経験から採用されている値-0.85V（飽和硫酸銅照合電極基準）とほぼ一致している。その計算過程を以下に略記する。

**図６ ヴァルター・ヘルマン・ネルンスト**

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

ここで、$E$ は鉄鋼の電極電位、$E^0$ は鉄鋼の標準電極電位（－0.44V 標準水素電極基準）、$R$ は気体定数（8.314J /K・mol）、$T$ は絶対温度(298K)、$F$ はファラデー定数（96500 クーロン/mol）、$z$ は溶液イオンの原子価(2)、$a$ は酸化側および還元側の活量

$Fe(OH)_2 \rightarrow Fe^{2+} + 2OH^-$ より $OH^- = 2\,Fe^{2+}$ と仮定し、$(Fe^{2+})$ = 溶解度積/ $(OH^-)^2$ ＝ $1.8\times10^{-15}/(OH^-)^2$ から得る（$Fe^{2+}$）を $E = -0.44 + (0.059/2)\log(Fe^{2+})$ に代入し、-0.59V を得る。これは標準水素電極基準値であり、飽和硫酸銅照合電極基準に直すと-0.91V となる。

これらの理論構築に於ける貢献から 1920 年に彼はノーベル化学賞の誉れに浴し、ベルリンの物理化学研究所長を長く務めた。これは彼の責任でも何でもないが、どうもこの頃から、功成り遂げた科学者が国家の威信と期待を背負い栄誉職に就き、国家に奉仕することが当然となっていったような気がするのは講演者の思い過ごしであろうか。

### ２．３　来光期（Sunrise Age 1900～1935）

1910～12 年にかけ英国/米国が埋設管の防食として外部電源方式を適用するための共同研究を行い、基礎データを収集することにより埋設管の所要防食電流の算定に関し大きな成果をあげた。

この様な潮流の中で、1928 年に米国のロバート・クーン（R.J. Kuhn 1900～1976）が埋設ガス管に初めて電気防食を適用した。そして 5 年後の 1933 年には電気防食技術にとり後々のバイブルとなる電気防食基準である『埋設管の腐食を防ぐには、その電位を-0.85V（飽和硫酸銅電極基準）以下にする必要がある』を提唱した。

**図７　ロバート・クーン**

クーンは 1900 年に米国南部、フランス文化の影響が

色濃く残るニューオーリンズに生まれ、ニューオーリンズのチューレン大学で学んだ後、1923 年から 13 年間ほどニューオーリンズ公益事業公社に勤務し、1936 年からはニューオーリンズで電気化学および腐食に関するコンサルタント業を開業した。この電気防食基準を打ち立てたことにより、彼は電気防食の先駆者として『電気防食の父』と呼ばれている。

その後もフィールドをデータの宝庫として大切に扱い、フィールド調査により得たデータを積み上げ、理論を補完する地道な努力を重ねた。そして 1970 年にはドイツ（東西ドイツ統合前の西ドイツ）、ワルツブルグで開催されたドイツ電気防食協会主催のガス水道会議に招待され、電気防食の父として表彰され金メダルを受賞している。この金メダルはその後 Kuhn Honor Medal と呼ばれ、毎年若手の防食功労者に贈られるようになった。

この様な流れをみると、世界的に彼の偉業が称えられているとは思うが、肝心の母国である米国ではそれほど高い評価を与えられているわけではない。逆にこれだけの世界的な功労者に対し取り扱いが冷たいのではと感じられる。これだけの業績者にも拘らずそれほど評価されていないのは、何よりも現場データを重視したフィールドエンジニア一般に対する米国など世間一般の見方なのであろうか？フィールドに於ける結果を研究所の成果より一歩劣ったものと見做す考え方には、筆者など電気防食技術の後輩技術者として一抹の寂しさを禁じえない。フィールドを笑う者はフィールドに泣くのではと危惧するのだが・・・・。

### ２．４　陽光期（Sunshine Age 1935～）

ロバート・クーンのようなフィールドエンジニアの努力の甲斐も有り、電気防食技術の有用性が漸次認められつつあったこの時期に、英国のユーリック・ロバート・エバンス（Ulick. R. Evans　1889～1980）が**図９**に示すエバンスダイアグラムを発表し電気防食技術を理論面から更に援助することとなった。即ち、腐食の状態と電位の関係を分かり易い図で表現し、電気防食技術理論を誰にでも理解できるものとしたのである。電気防食技術が世間に広く流布する源となったという意味でも、彼の功績は非常に大きなものであった。

**図８ユーリック・ロバート・エバンス**

1889 年に世界の 4 大テニスで有名な英国のウインブルドンに生まれた彼は、ケンブリッジ大学で化学を専攻した後、当時の花形である電気化学の研究を開始した。

そして科学者としては珍しく 1914～1919 年のあの第一次世界大戦に従軍した経歴の持ち主である。その後の研鑽により 1950 年には英国学士院の評議員に推薦されてい

る。彼のこの様な業績は、金属の腐食・防食に関する『現代科学の父』という称号を与えられることにより広く報われている。

このエバンスダイアグラムは腐食が生じた後の腐食速度を研究するに際し、強力な武器となり腐食速度論が長足の進歩を遂げることとなった。

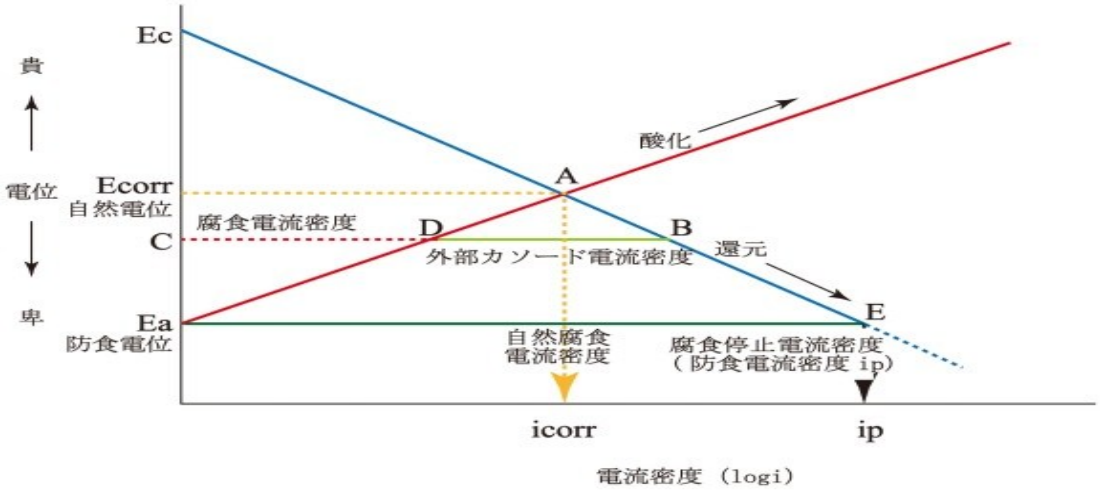


**図９　エバンスダイアグラム**

しかし、腐食の研究にとり重要なもう一つの理論である、金属がどのような状況に置かれた場合に腐食が生じるのかといった腐食確率論に関する分野については停滞したままであった。この様な状況を経て、この分野についても遂に巨人が現れた。その人の名はマルセル・プールベー（Marcel Pourbaix　1904～1998)、ベルギーの誇る化学者であり、腐食科学の改革者でもある。1927 年にブリュッセル大学の応用科学（化学で

**図 10 マルセル・プールベー**

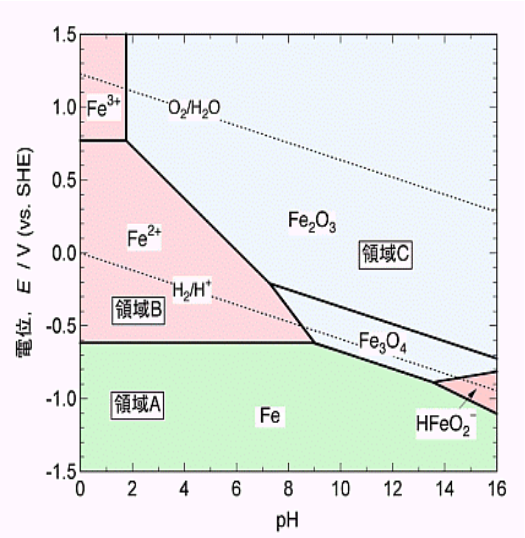


**図 11 電位− pH 図**

はない）を卒業し、1938 年内に腐食・防食研究に無くてはならないプールベーダイアグラム、一般的には**図 11** に示す電位−pH 図と言われるものを創出した。そして 1950 年には全ての元素の電位−pH 図の作成準備に入り、10 年以上の努力を重ね 1963 年に Atlas of Electrochemical Equilibria を完成した。これにより、これまでは経験値であった電気防食電位の理論的基盤が確立されるとともに、どの様な環境に置かれると腐食が生じ、如何様な環境なら防食状態となるという区分けが明確なものとなった。正にアトラスである。

マルセル・プールベーは 1904 年にあの広大なるロシアの地ミシェガに生まれているが、これは彼の父がエンジニアであり、その当時あるプロジェクトに従事しロシアに滞在していたためである。この様に腐食・防食学の発展のための大金字塔を打ち立てた彼は、その後も種々の貢献を重ね 1998 年に 94 歳という高齢にてブリュッセルで亡くなった。マルセル・プールベーが大科学者であると同時に著名なピアニストでもあったことは存外知られていないが、日本の科学者・技術者と異なり欧米諸国の科学者・技術者には芸術の分野でも玄人と称される人々が多く輩出されているのは何が違うのであろうか？キリスト教文化の差だよとは一概に言えない気がするのだが・・・・。

## ３．おわりに

腐食・電気防食技術の成り立ちを考えるにあたり、その発展史に貢献のあった先達技術者に焦点を絞り、彼らのブレークスルーに至った経緯を人間的な面から繙いてみた。講演内容を整理するにあたり実施した調査を通して彼らの不断の努力、探求心および困難に直面しても諦めず粘り強く継続する姿勢が最終的に大きな成果に結実し、大輪の花を咲かせるに至った経緯に深い感動を覚えずにはいられなかった。

後輩技術者である我々も、あのニュートンの『私が更に遠くを見ることが出来たとしたら、それは単に私が巨人の肩に乗っていたからです。』という名言を忘れずに、今後の技術発展に些かでも寄与できる様に努力を続けて行きたいものである。

## 参　考　文　献


1）H. H. Uhlig &R. Winston Revie　岡本剛　監修　松田精吾　松島巌　共訳
腐食反応とその制御（第 3 版）　（1999）　産業図書

2)竹内敬人，山田圭一　新化学ライブラリー/化学の生い立ち　（1982）　大日本図書

3）Marcel Pourbaix
Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions　NACE（1974）

4）ファラデー　竹内敬人　訳　ロウソクの科学　（2010）　岩波文庫

5）小山慶太　ファラデー；実験科学の時代　（1999）　講談社学術文庫

6）前田正雄　腐食科学入門　（1970）　オーム社