

第8回腐食・防食セミナー

腐食の基礎とガルバニック コロージョン

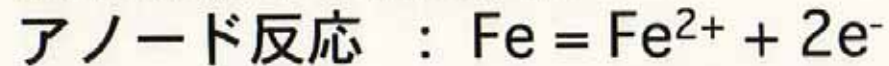
平成27年10月23日

工学博士、技術士、腐食防食専門士
(株) 材料・環境研究所 長野 博夫
URL:<http://www.zkk.co.jp>

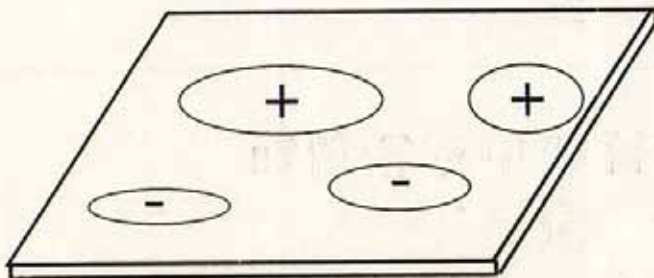
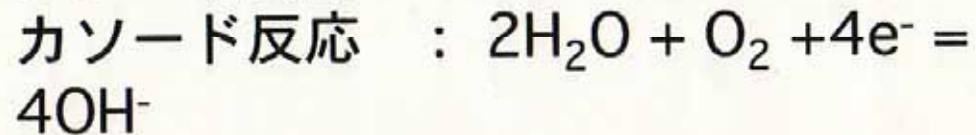
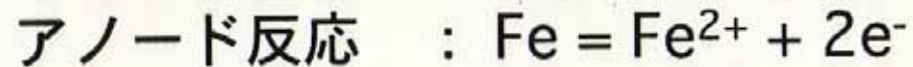
腐食の基礎

腐食局部電池のアノード及びカソード

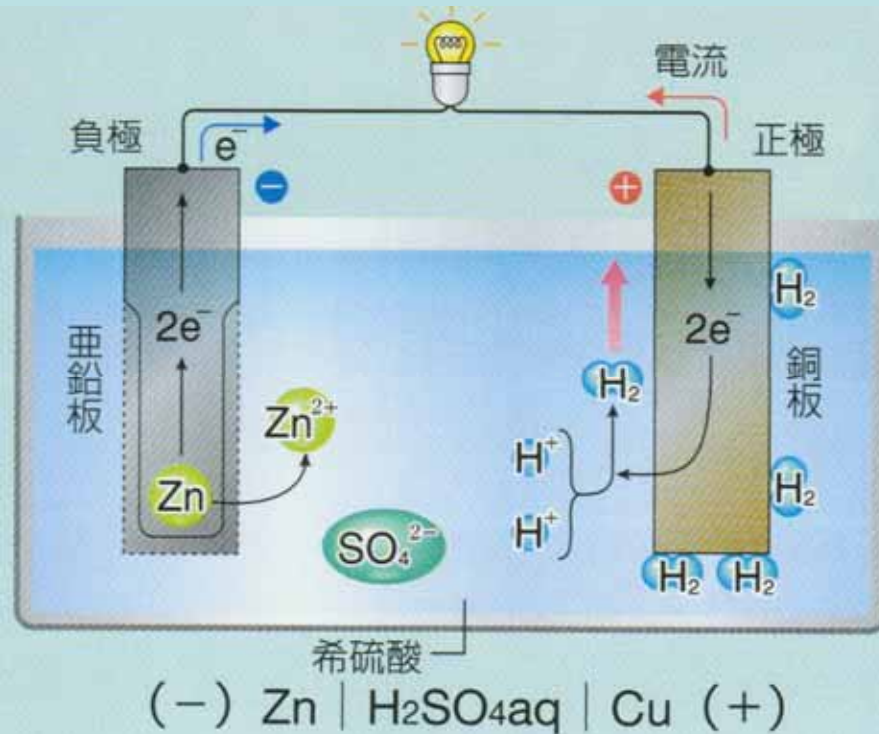
酸性溶液中の腐食反応



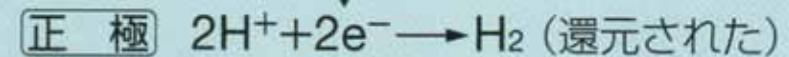
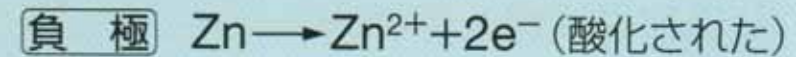
中性およびアルカリ溶液中の腐食反応



ダニエル電池

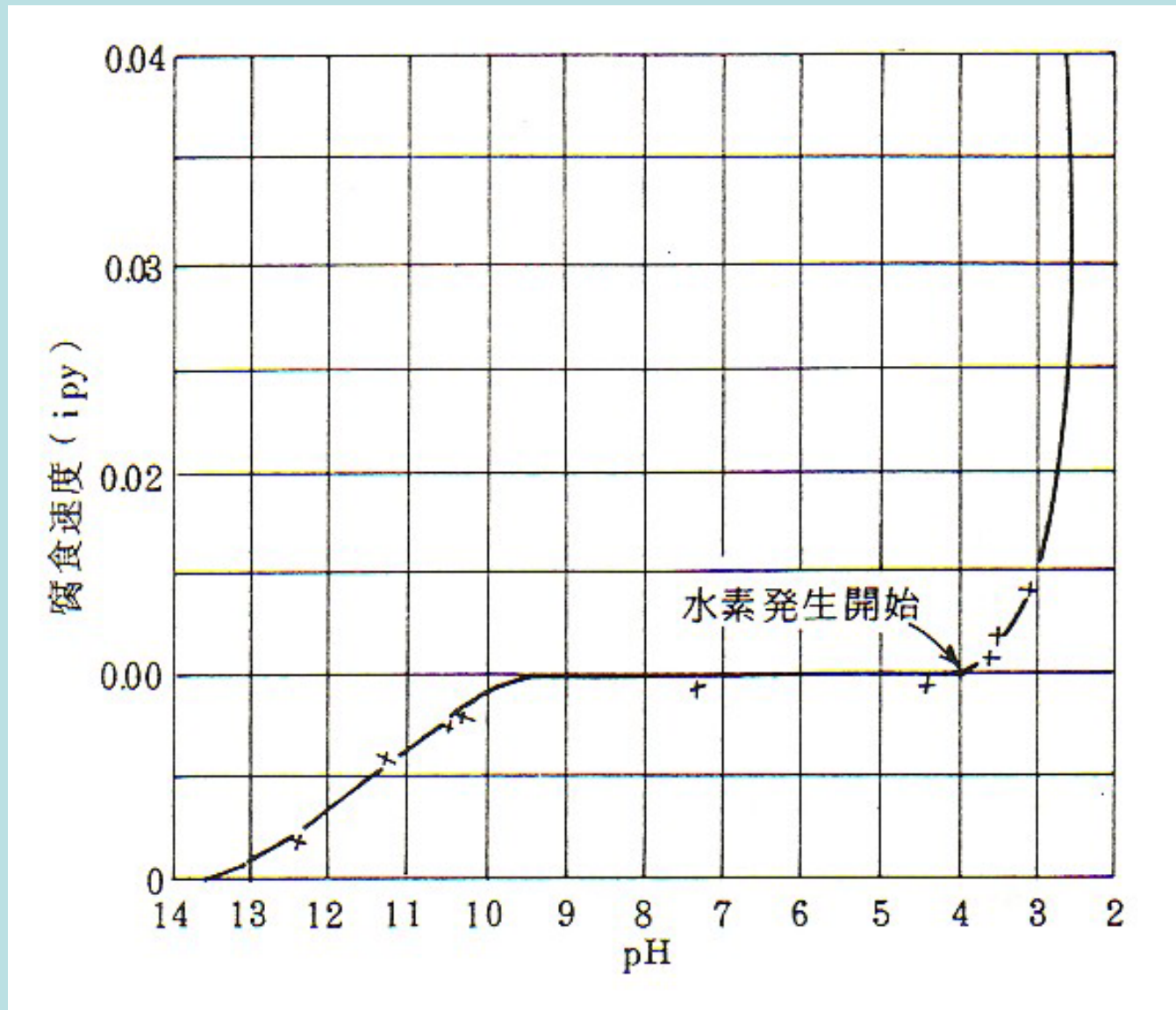


イオン化傾向の大きな亜鉛板（負極）ではZn（負極活物質）が Zn^{2+} となって溶け出し、生じた電子は導線中を銅板へ移動する。銅板（正極）では、水中の水素イオン H^+ （正極活物質）が電子を受けとり水素 H_2 が発生する。

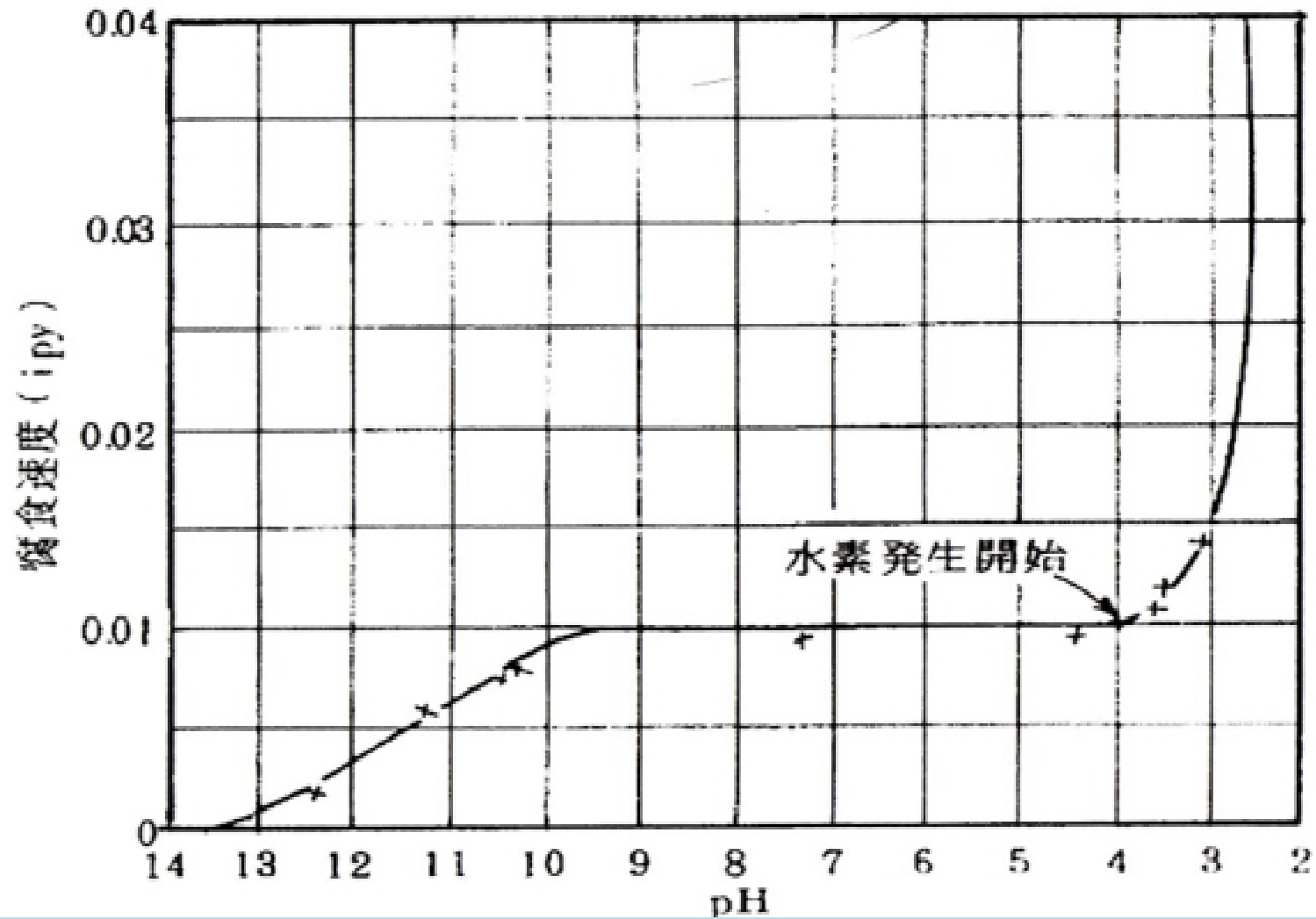


起電力 約1.1V

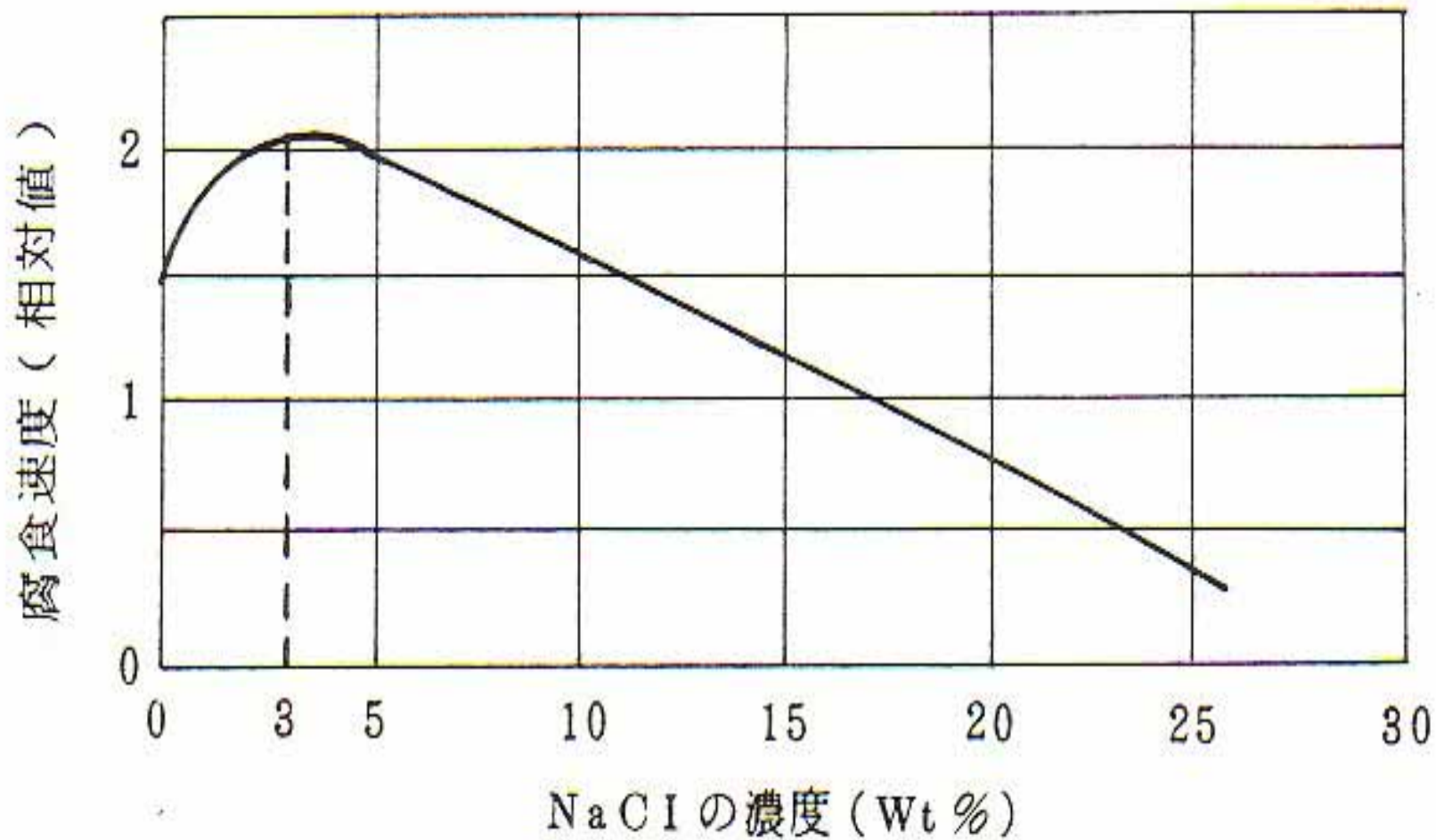
脱気した室温の水中での鉄の腐食に及ぼす pH の影響



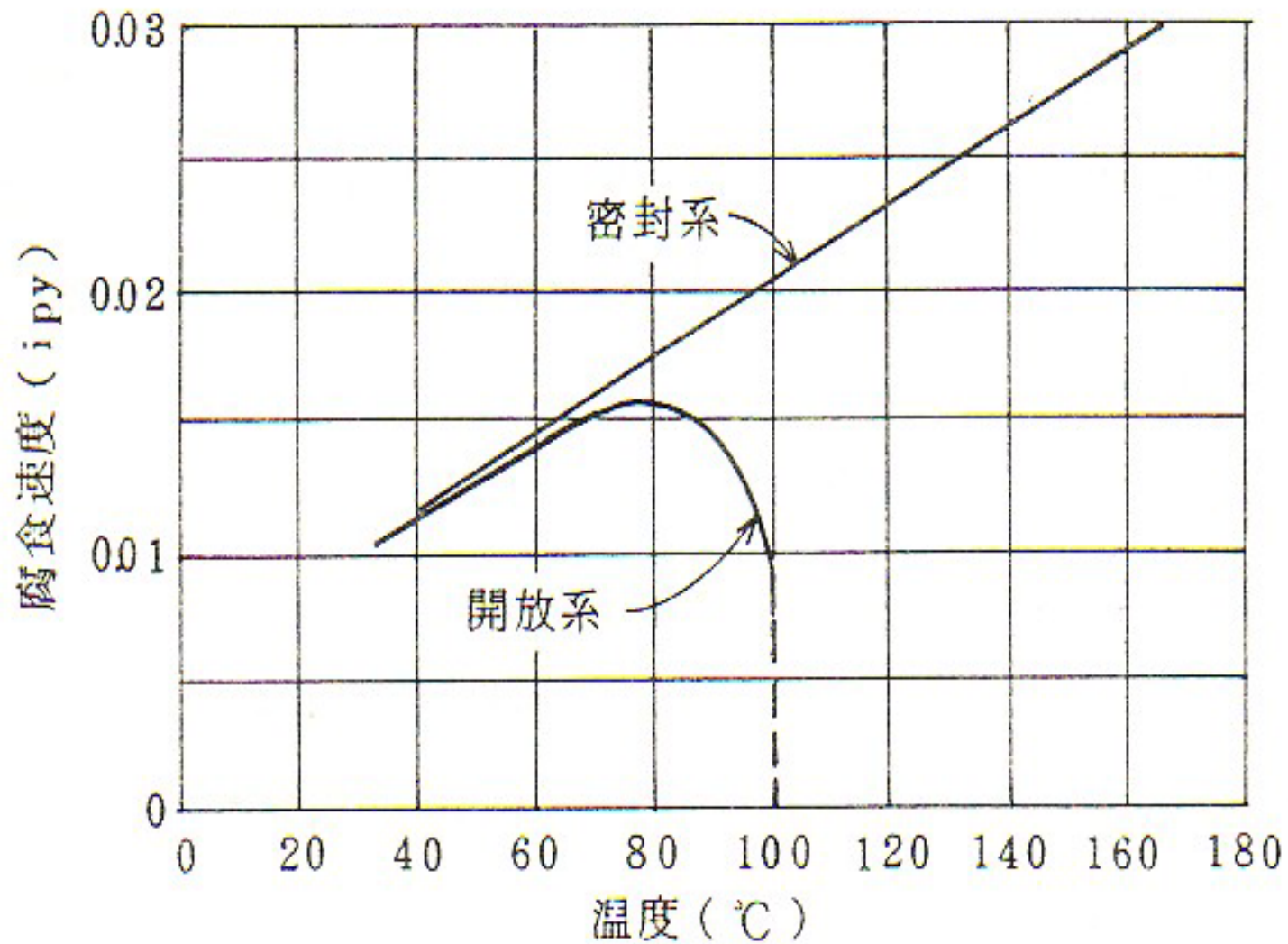
室温の水中の鉄の腐食に及ぼすpHの影響



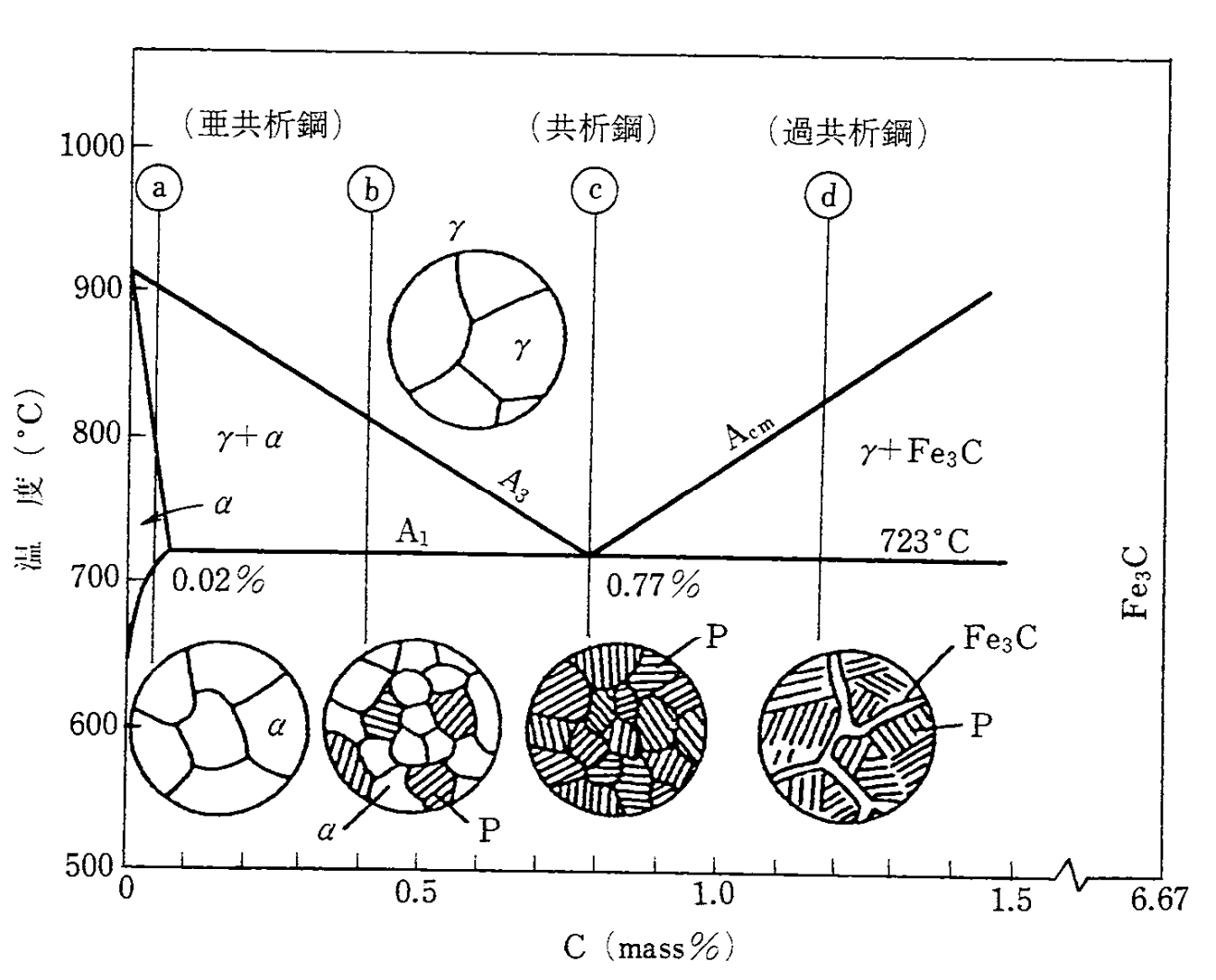
室温の食塩水による鉄の腐食に及ぼす食塩温度の影響



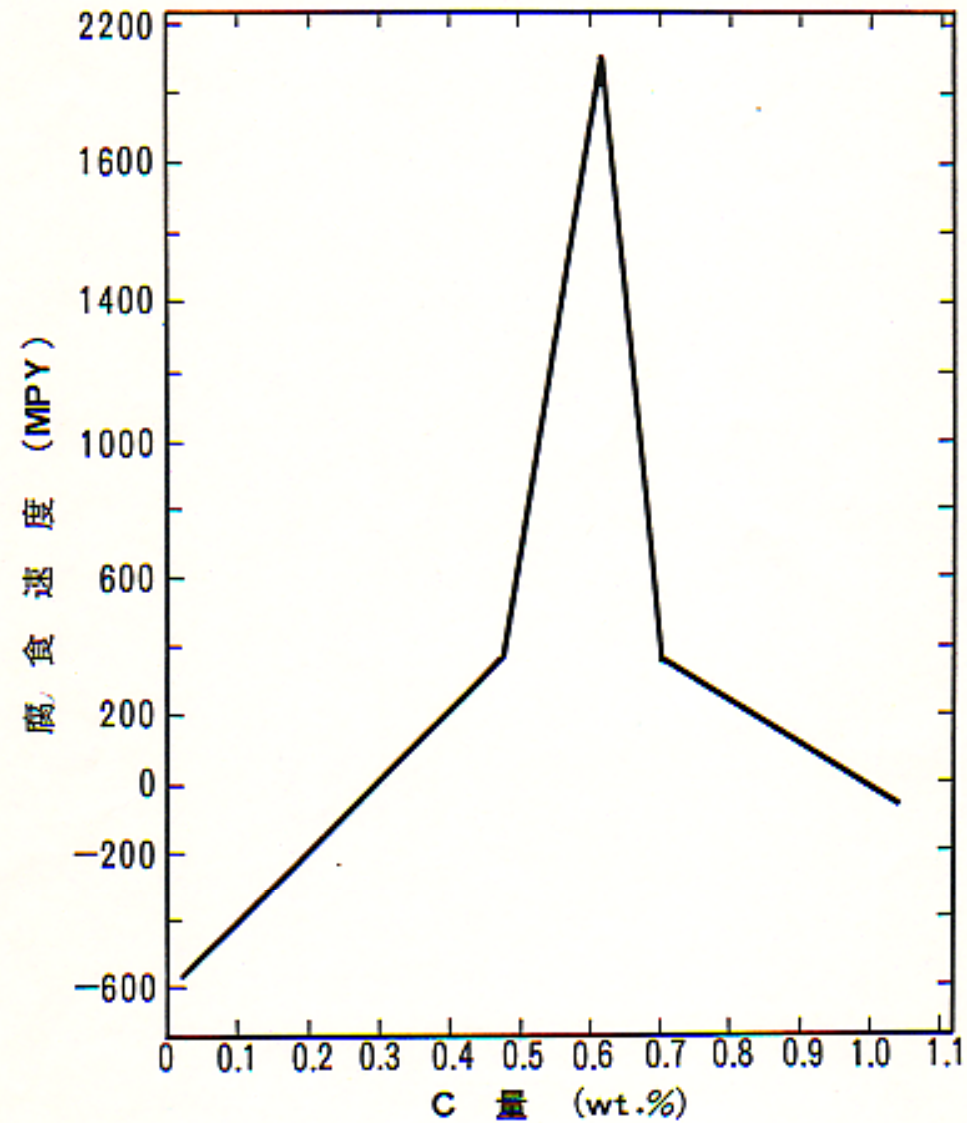
溶存酸素を含む水中での鉄の腐食に及ぼす温度の影響



Fe-C状態図と徐冷時の組織



鉄の酸腐食に及ぼす炭素の影響



電極電位

1. 可逆電位（平衡状態、熱力学的数値）



$$E_0 = \Delta G/nF \quad (2)$$

ネルンストの式

$$E = E_0 + RT/nF \times \ln [O]/[R] \quad (3)$$

2. 腐食電位 E_{corr} と腐食電流 I_{corr}

$$\begin{aligned} I_{\text{corr}} &= I_{\text{appl}}/2.3 \Delta E \times (\beta_a \beta_c)/(\beta_a + \beta_c) \\ &= B/R_p \end{aligned} \quad (4)$$

3. 局部腐食値

- ・ 孔食電位 V_c
- ・ すき間腐食電位 V_{crev}
- ・ SCC 発生電位 V_{SCC}

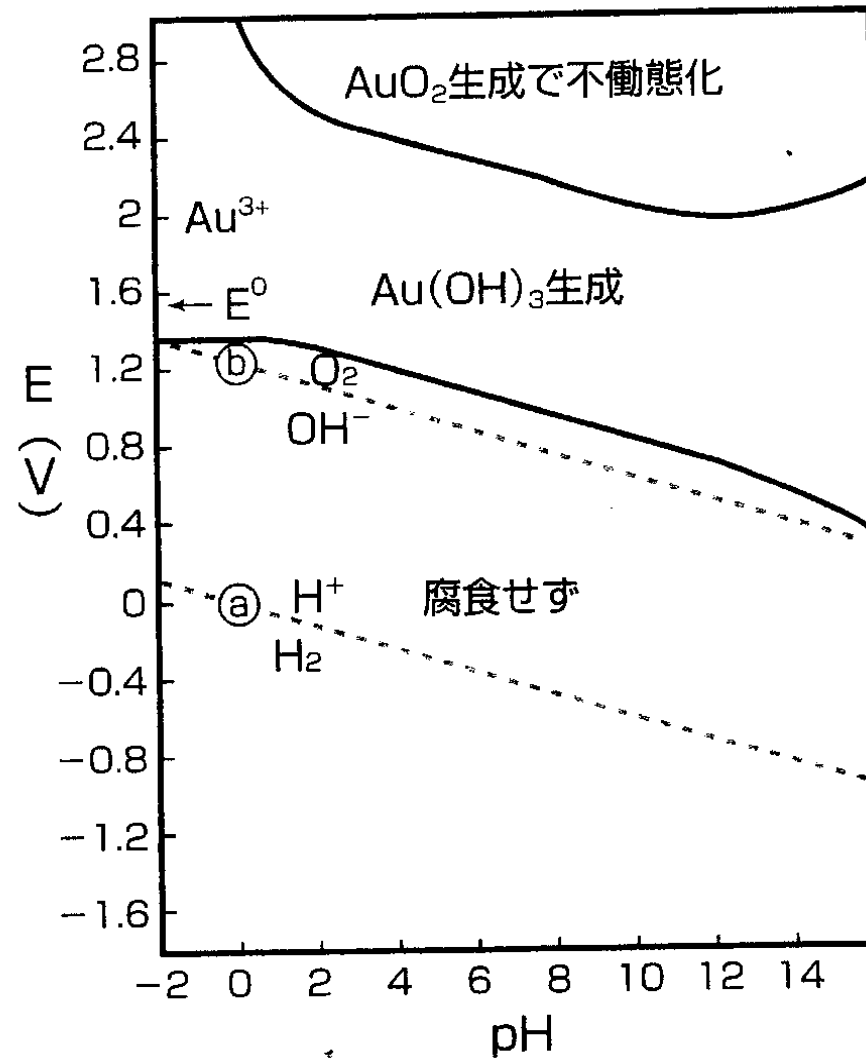
各種金属の標準電極電位

| 記号 | (名称) | 化学反応式 | 電位 (V, 25℃) |
|----------------|-------|--|----------------|
| Au | 金 | $\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$ | 1.69 |
| O ₂ | 酸素 | $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ | 1.23 |
| Pt | 白金 | $\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$ | 1.19 |
| Pd | パラジウム | $\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^-$ | 0.987 |
| Ag | 銀 | $\text{Ag}^+ + \text{e}^-$ | 0.799 |
| Hg | 水銀 | $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^-$ | 0.788 |
| Cu | 銅 | $\text{Cu}^+ + \text{e}^-$ | 0.521 |
| Cu | // | $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ | 0.337 |
| H | 水素 | $2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ | 0 |
| Pb | 鉛 | $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$ | -0.126 |
| Sn | すず | $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$ | -0.136 |
| Mo | モリブデン | $\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^-$ | -0.200 |
| Ni | ニッケル | $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$ | -0.230 |
| Co | コバルト | $\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$ | -0.277 |
| Tl | タリウム | $\text{Tl}^+ + \text{e}^-$ | -0.336 |
| In | インジウム | $\text{In}^{3+} + 3\text{e}^-$ | -0.342 |
| Cd | カドミウム | $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$ | -0.403 |

| 記号 | (名称) | 化学反応式 | 電位 (V, 25℃) |
|----|--------|--------------------------------|----------------|
| Fe | 鉄 | $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ | -0.440 |
| Ga | ガリウム | $\text{Ga}^{3+} + 3\text{e}^-$ | -0.529 |
| Cr | クロム | $\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$ | -0.744 |
| Cr | // | $\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^-$ | -0.913 |
| Zn | 亜鉛 | $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ | -0.763 |
| Mn | マンガン | $\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^-$ | -1.18 |
| Zr | ジルコニウム | $\text{Zr}^{4+} + 4\text{e}^-$ | -1.53 |
| Ti | チタン | $\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^-$ | -1.63 |
| Al | アルミニウム | $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$ | -1.66 |
| Hf | ハフニウム | $\text{Hf}^{4+} + 4\text{e}^-$ | -1.70 |
| U | ウラン | $\text{U}^{3+} + 3\text{e}^-$ | -1.80 |
| Be | ベリリウム | $\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^-$ | -1.85 |
| Mg | マグネシウム | $\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$ | -2.37 |
| Na | ナトリウム | $\text{Na}^+ + \text{e}^-$ | -2.71 |
| Ca | カルシウム | $\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^-$ | -2.87 |
| K | カリウム | $\text{K}^+ + \text{e}^-$ | -2.93 |
| Li | リチウム | $\text{Li}^+ + \text{e}^-$ | -3.05 |

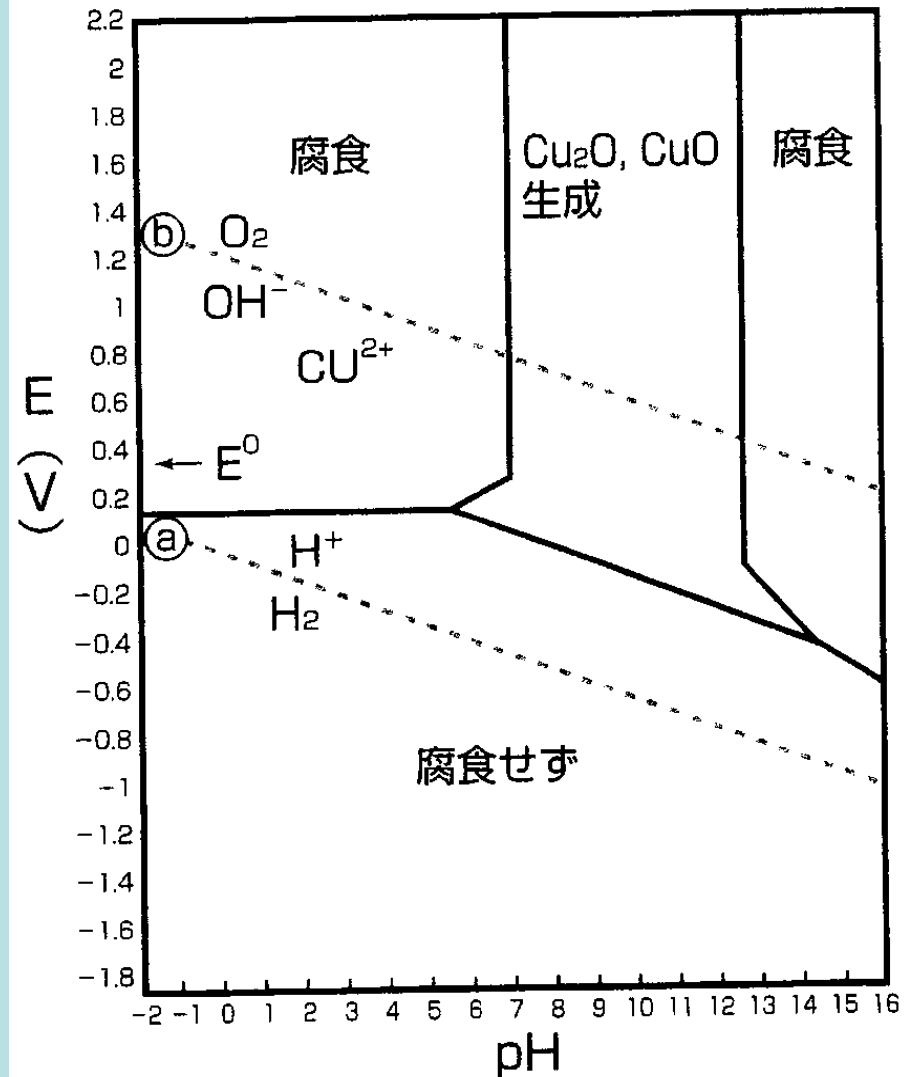
金が腐食しない理由

(金の電位-pH図、25°C)



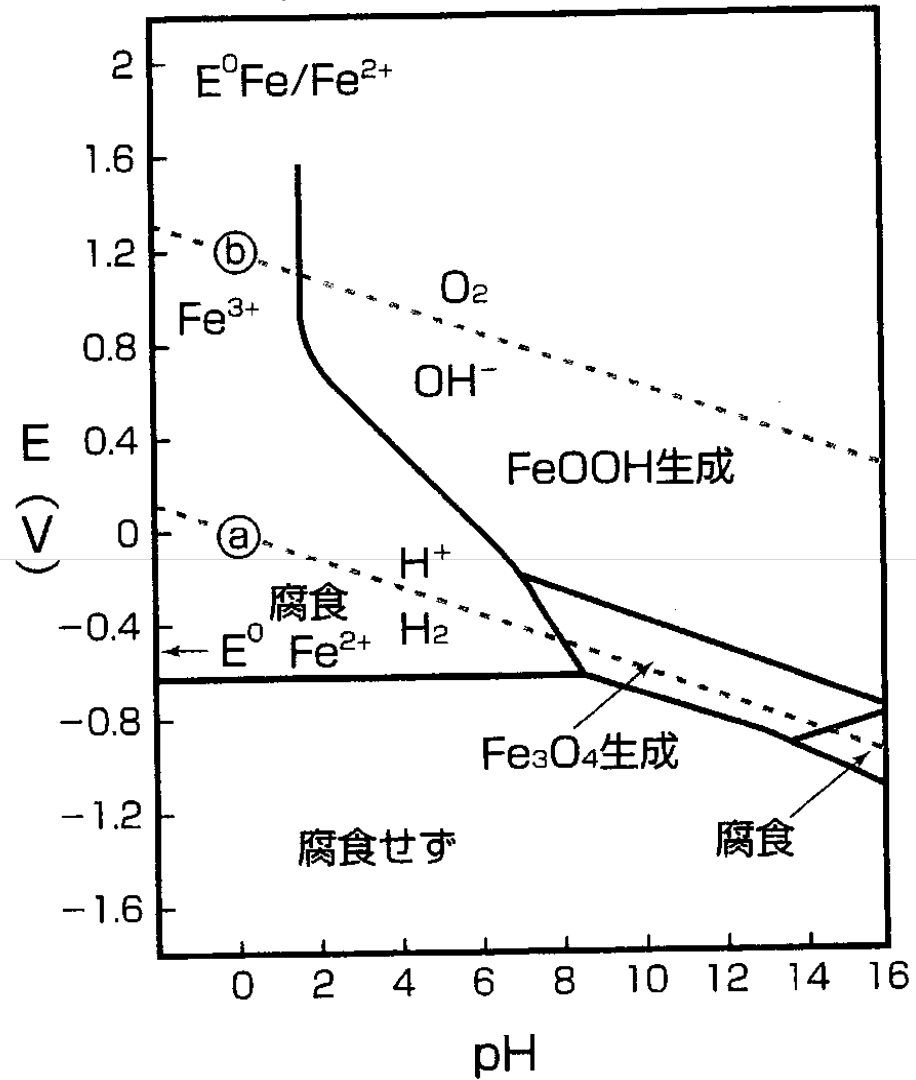
銅が酸に強い理由

(銅の電位-pH図、25°C)



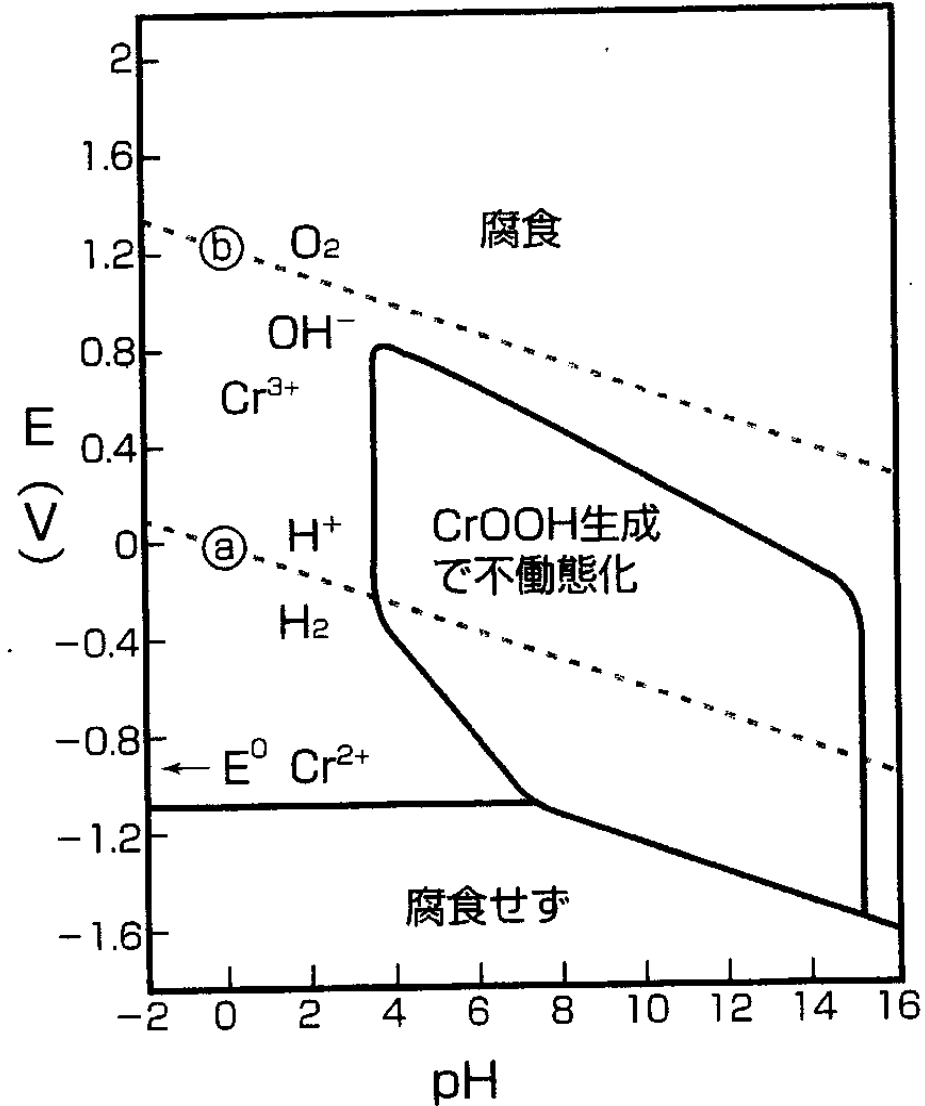
鉄が腐食する理由

(鉄の電位-pH図、25°C)



クロムの耐食性が優れる理由

(クロムの電位-pH図、25°C)



電気化学実験装置

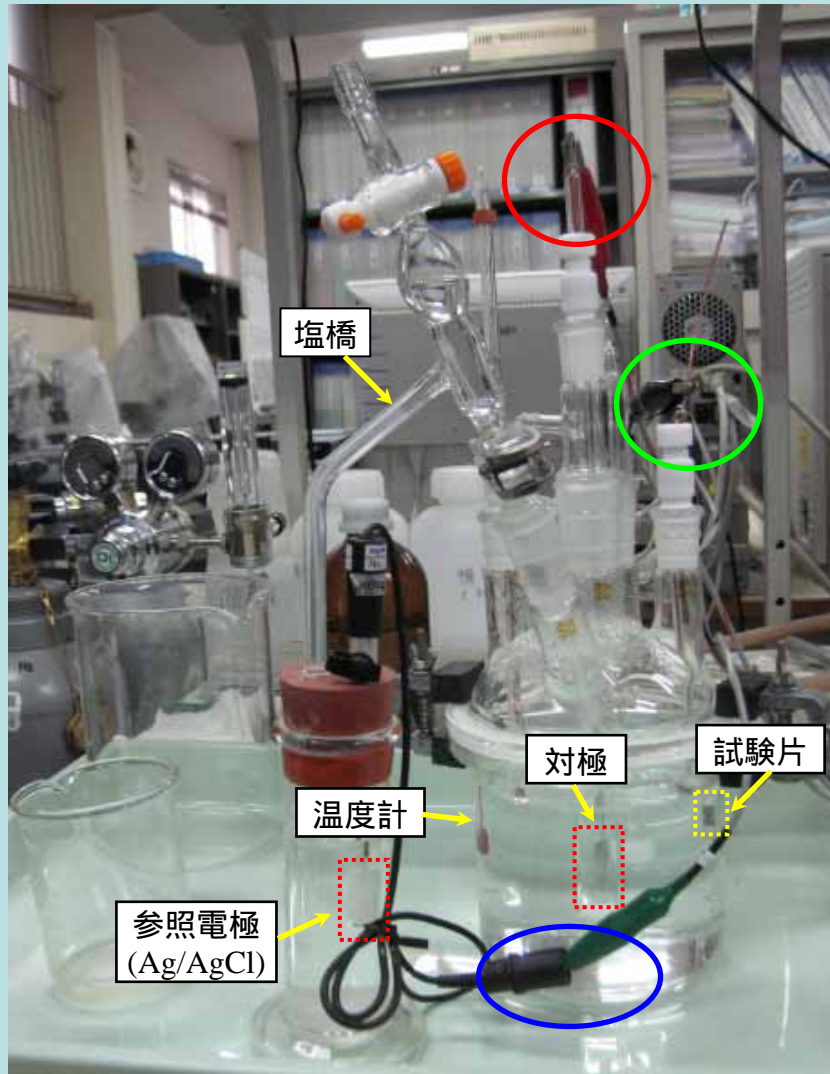
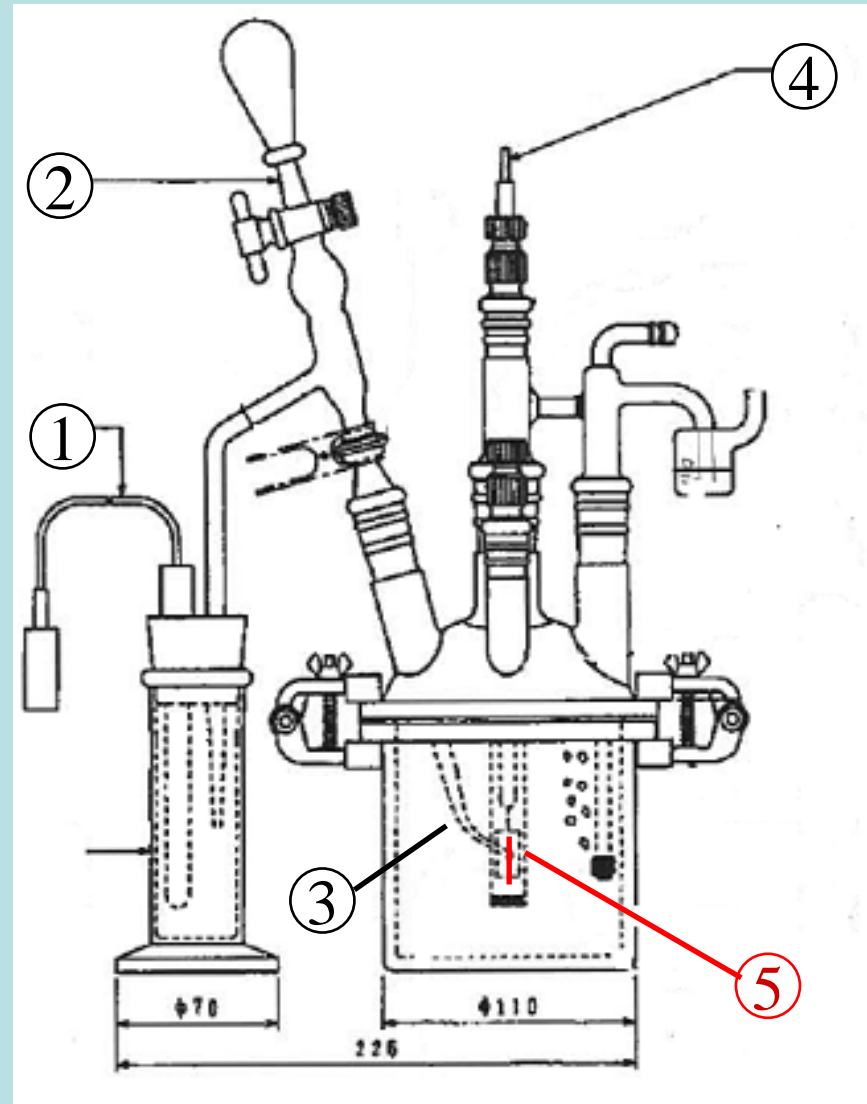


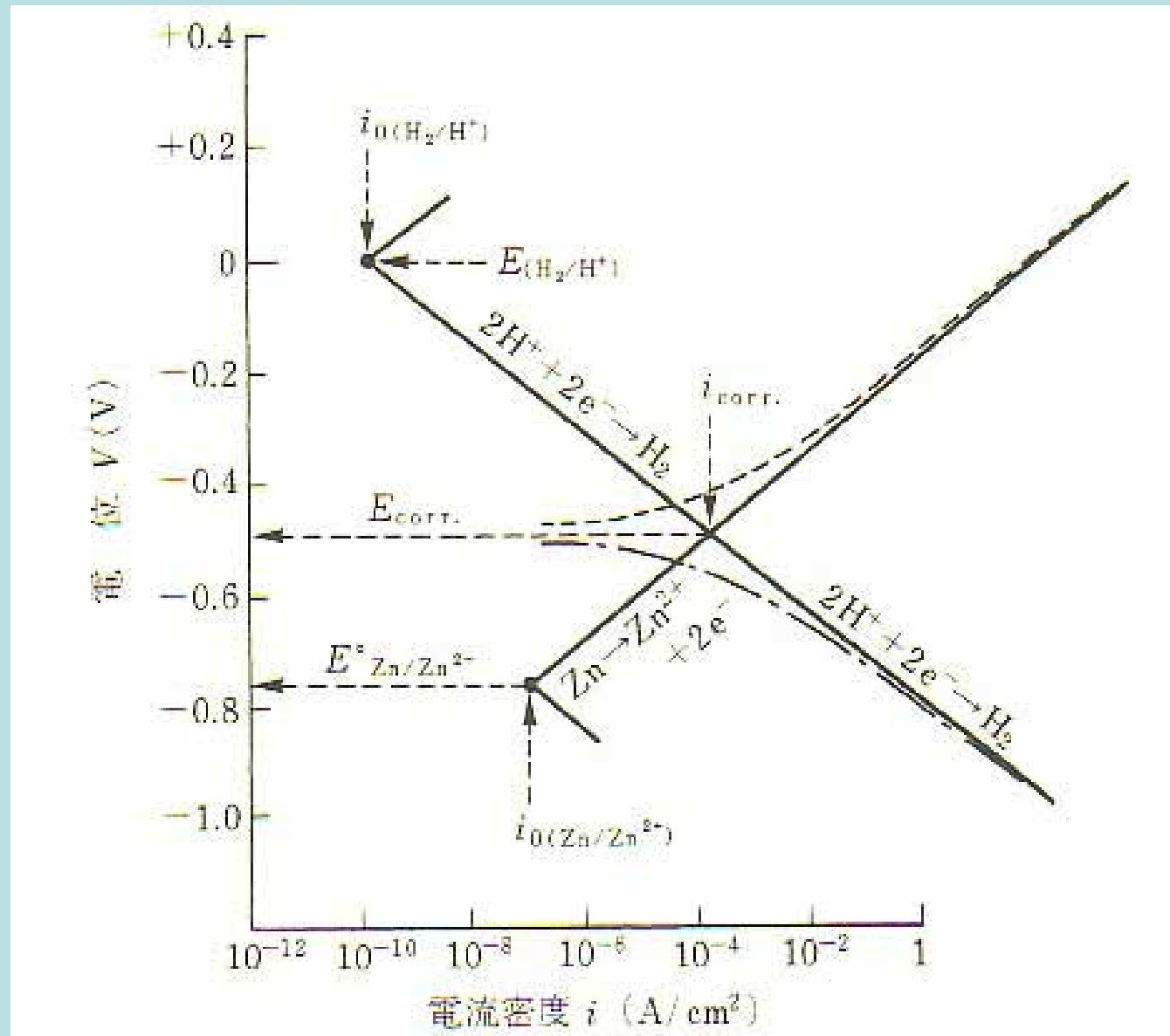
写真1. 電気化学実験装置



- 青色 : 参照極
- 黄色 : 作用極 (電流検出、電圧検出)
- 赤色 : 対極

| 装置番号 | | | | | |
|------|------|----|------|----|-----|
| 装置名 | 参照電極 | 塩橋 | ルギン管 | 対極 | 試験片 |

亜鉛の酸中における電位・電流曲線



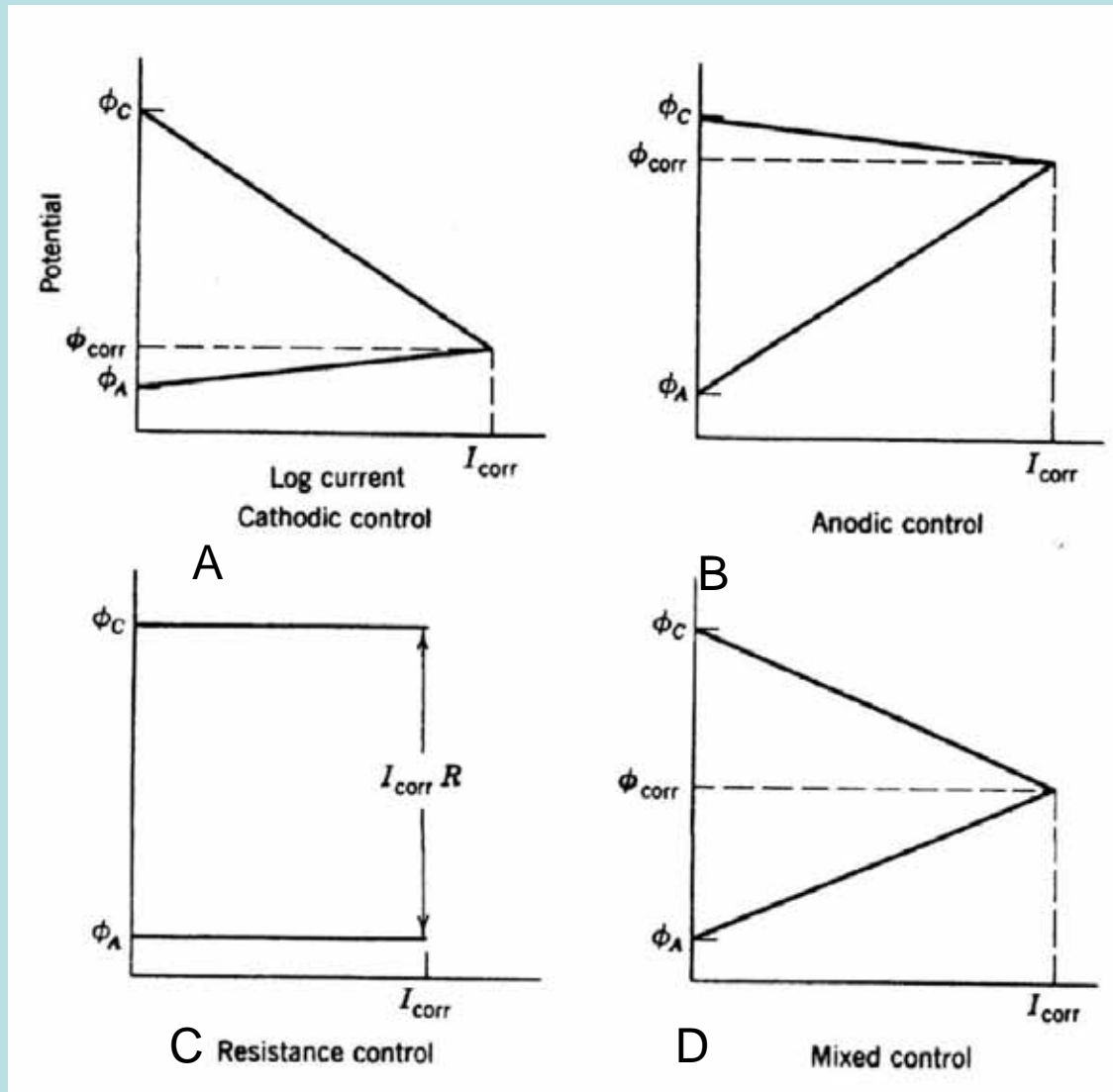
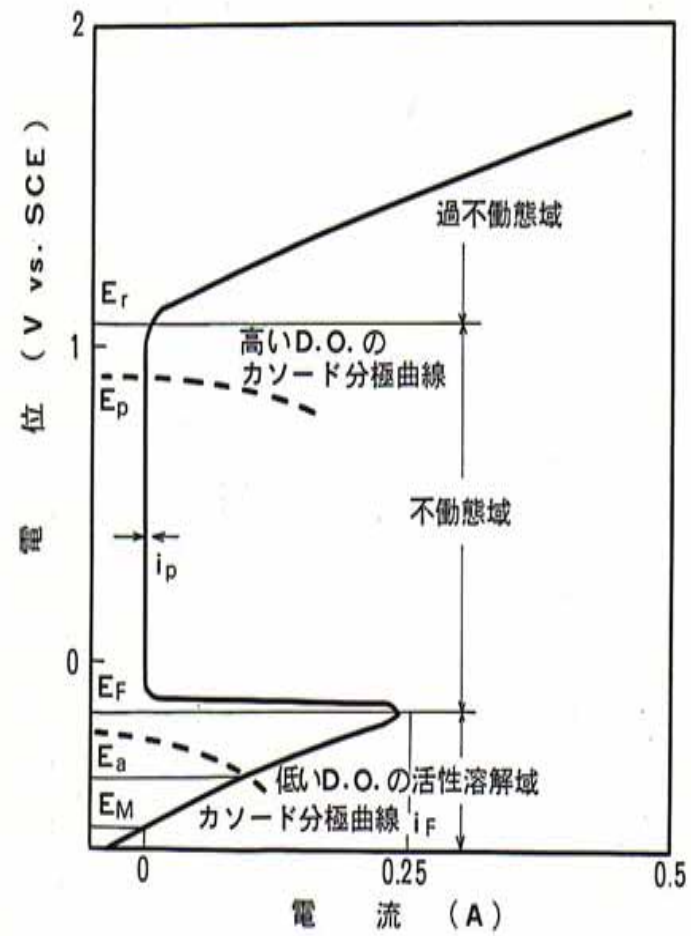


図 腐食の支配形態
 A,B,Dは分極支配、Cは抵抗支配

分極曲線



ガルバニック コロージョン

ステンレス鋼の種類

| 鋼種 | 化学成分 | 結晶構造 | 物理的性質 | 機械的性質 実用的性質 | コスト |
|--------------------|---------------|--|-------------------------|----------------------------|-----|
| フェライト系 ステンレス鋼 | Fe-Cr系 | 体心立方格子 (α 相) | 強磁性 熱伝導度が高い | 溶接性が幾分劣る 耐SCC性に優れる | 低い |
| オーステナイト系 ステンレス鋼 | Fe-Cr-Ni 系 | 面心立方格子 (γ 相) | 非磁性 熱伝導度は劣る | 加工性、溶接性良好 SCCの感受性が高い | 高い |
| 二相系 ステンレス鋼 | Fe-Cr-Ni 系 | 体心立方格子+ 面心立方格子 (α 相+ γ 相) | 強磁性 熱伝導度は上記 2者の中間 | 高強度、 加工性、溶接性 耐SCC性良好 | 中位 |
| マルテンサイト系 ステンレス鋼 | Fe-Cr系 | 体心立方格子 (α' 相) | 強磁性 熱伝導度が高い | 高強度 水素脆性の危険性 | 低い |

※同一のCr、Moなどの合金添加量での相対比較

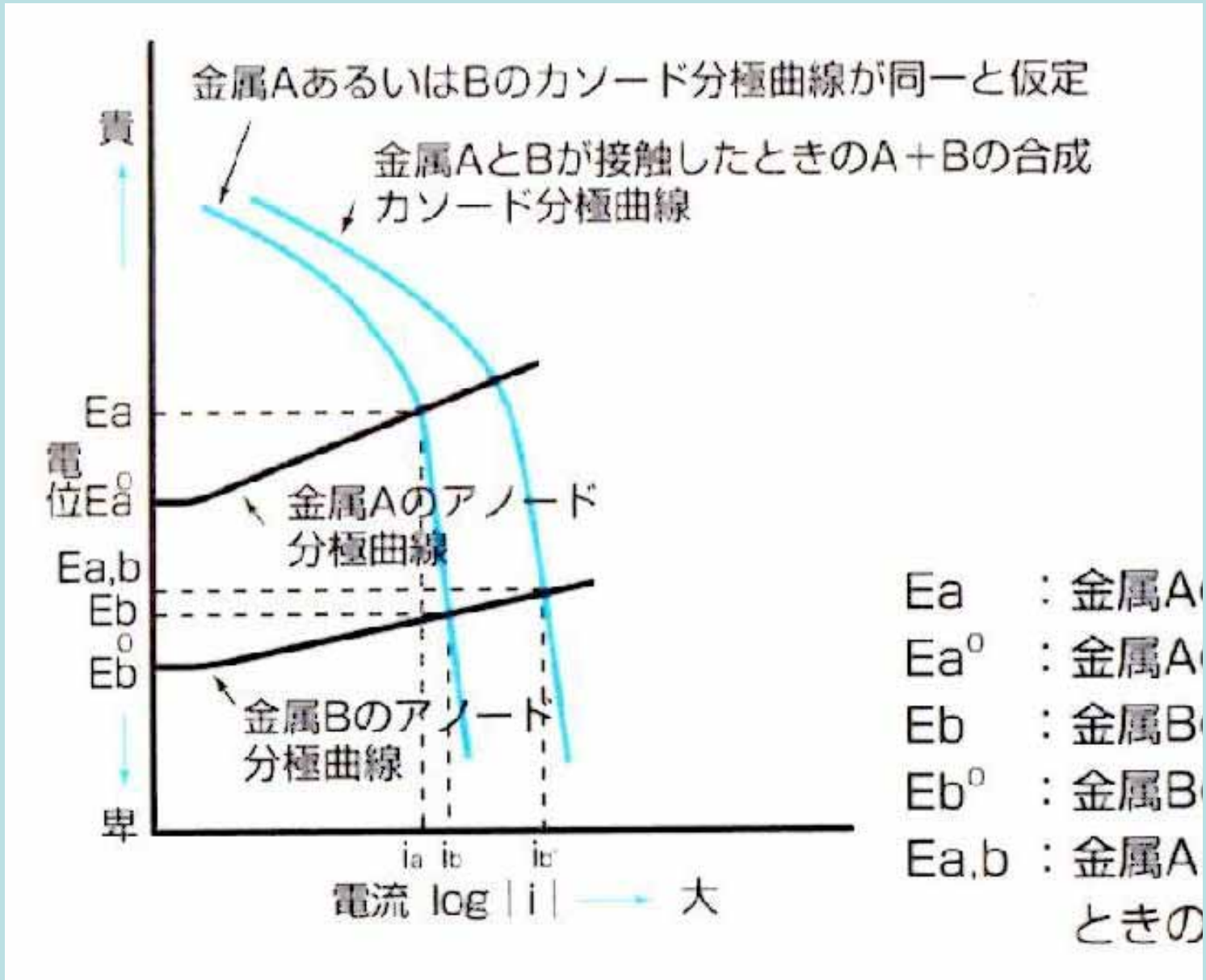


図 電位差腐食電気化学的説明

海水中での鋼の異種金属接触による腐食の増大

※面積比 1 : 1, 10°C

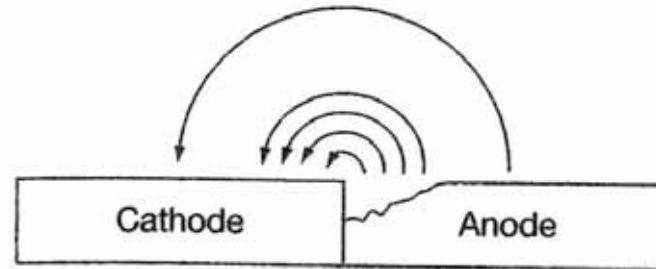
| カソード金属 | 流速0.15m/s | | 流速2.4m/s | |
|------------|---------------------------------|--|---------------------------------|--|
| | 鋼の腐食速度 (g/m ² ·h) | 接触による鋼の 腐食増分 (g/m ² ·h) | 鋼の腐食速度 (g/m ² ·h) | 接触による鋼の 腐食増分 (g/m ² ·h) |
| 鋼単独 | 0.250 | — | 0.708 | — |
| 18-8ステンレス鋼 | 0.587 | 0.337 | 0.812 | 0.104 |
| Ti | 0.579 | 0.329 | 0.933 | 0.225 |
| Cu | 0.496 | 0.246 | 2.187 | 1.479 |
| Ni | 0.487 | 0.237 | 2.529 | 1.821 |

出所：ステレンレス協会編「ステンレス鋼便覧」（日刊工業新聞社）

Low conductivity = little or no corrosion



Moderate conductivity = corrosion close to cathode



High conductivity = corrosion more spread out

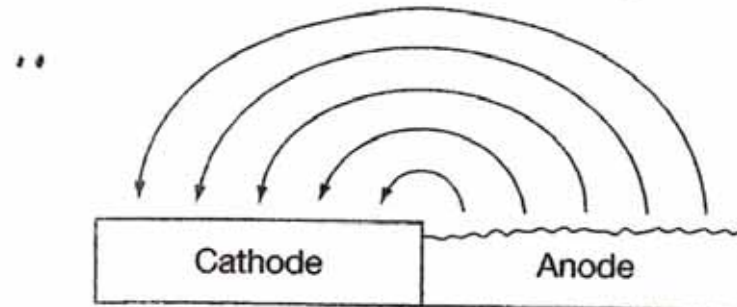


図 電位差腐食に及ぼす溶液電気伝導度の影響

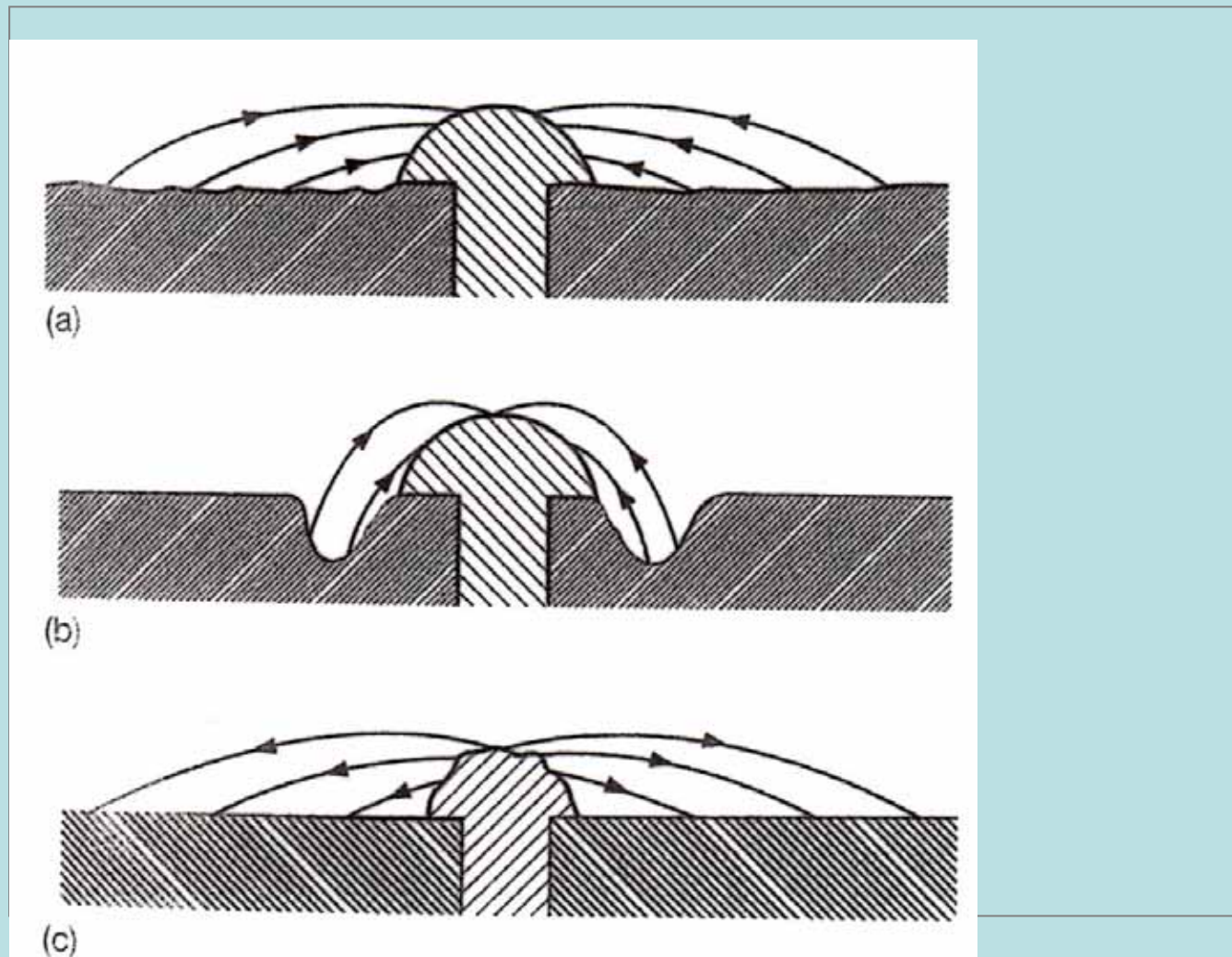


図 ファスナーと板材料の腐食

- (a) 板材料がアノードとなる。高電気伝導度の水
- (b) 板材料がアノードとなる。低電気伝導度の水
- (c) ファスナーがアノードとなる。

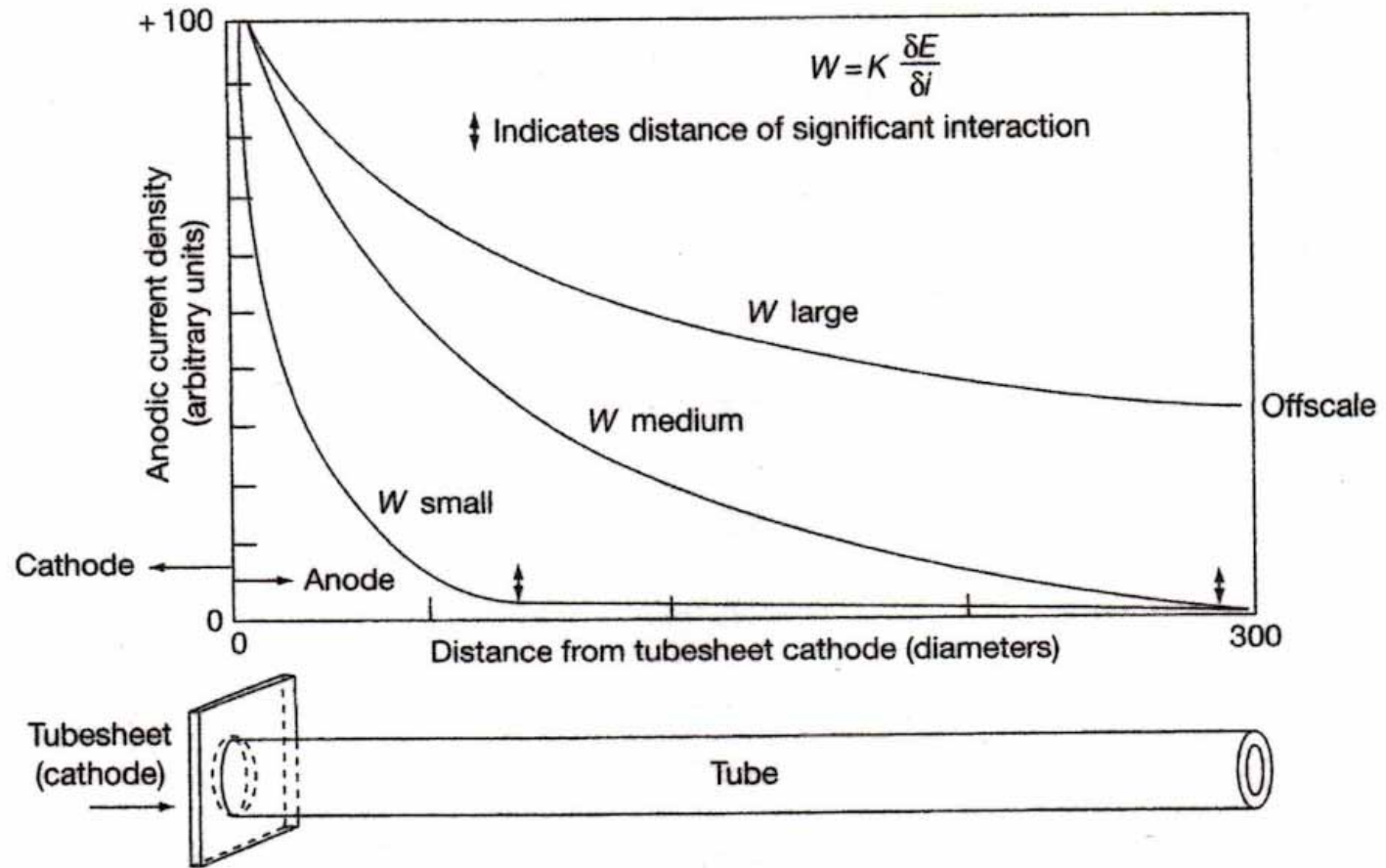


図 電位差電流に及ぼすワグナー数の影響

管板(貴電位)と管(非電位)間の電位差腐食において、管側に流れるアノード電流密度は管板/管の接触点から管長さに対応して電流密度は減少する。ワグナー数 $W = K(dE/di)/R$ で、 dE/di は分極抵抗、 K は溶液の電気伝導度である。溶液抵抗が大きいと、ガルバニック電流は異種金属の接触点近傍に限られる。

面積比の影響

$$P = P_0 (1 + A / B) \quad (1)$$

P: 卑な腐食電位の金属が貴な腐食電位の金属との接触時の腐食量

P₀: 卑な腐食電位の金属の単独時の腐食量

A: 貴な腐食電位の金属の面積

B: 卑な腐食電位の金属の面積

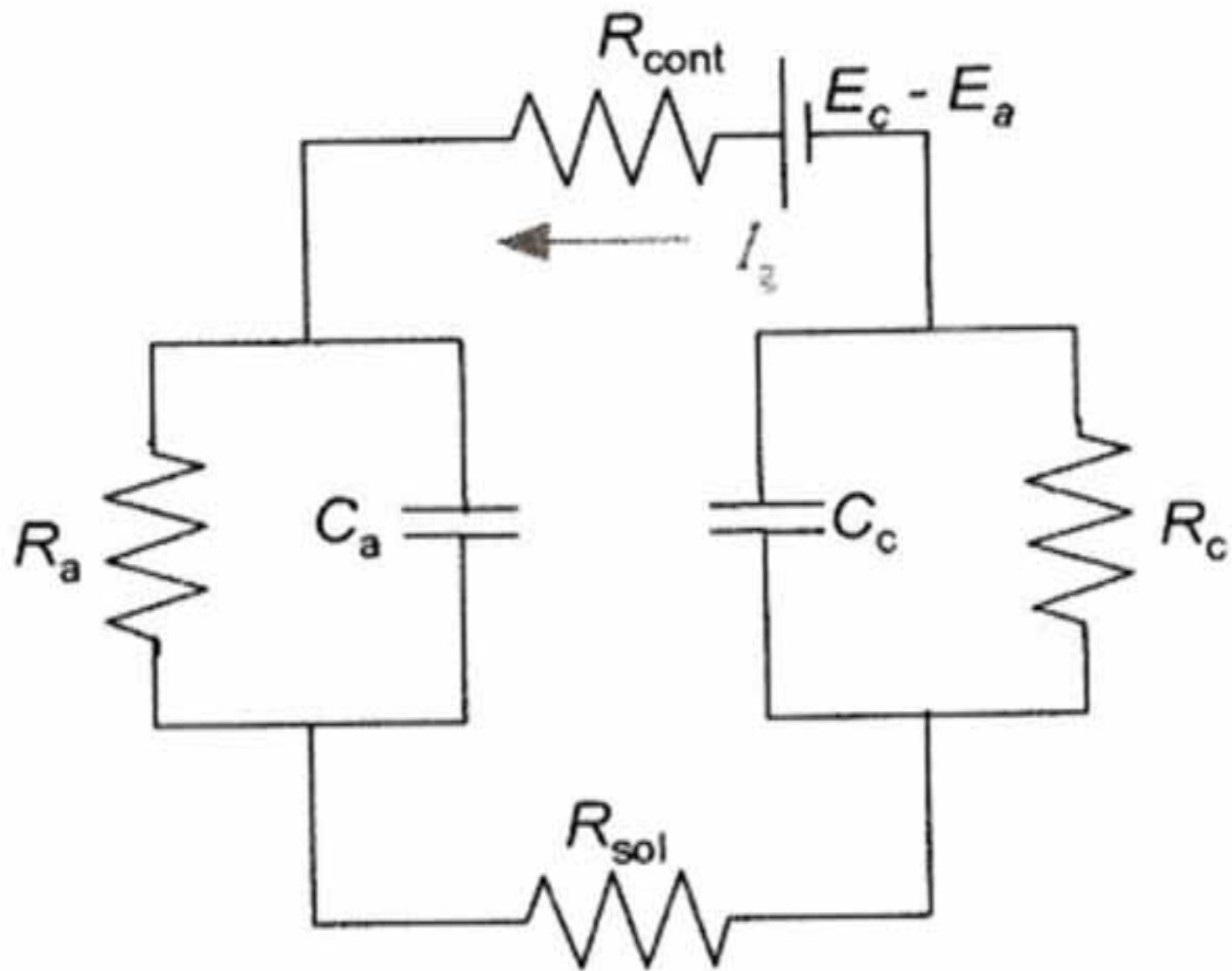


図 ガルバニック コロージョンの等価回路

$$I = (E_c - E_a) / (R_{cont} + R_c + R_a + R_{sol}) \quad (1)$$

I : ガルバニック電流(A)、 i : ガルバニック電流密度(A/cm²)

$E_c - E_a$: 今回の場合、 E_c は貴な金属の腐食電位、 E_a は卑な金属の腐食電位 (V)

R_{cont} : 金属AとBの接触抵抗()

R_c : カソード(金属A)の分極抵抗()

R_a : アノード(金属B)の分極抵抗()

R_{sol} : 溶液の抵抗()

Aがステンレス鋼、Bが炭素鋼として、海水中におけるガルバニック腐食

腐食反応がカソード支配である時、 $R_c \gg R_{cont} + R_a + R_{sol}$ であるので、

$$I = (E_c - E_a) / R_c = S_c (E_c - E_a) / R_c^0 \quad (A) \quad (1)$$

$$i = (E_c - E_a) / R_c^0 \times S_c / S_a \quad (A/cm^2) \quad (2)$$

但し、 $R_c () = R_c^0 (\text{cm}^2) / S_a (\text{cm}^2)$ で、 S_a 及び S_c は、それぞれ炭素鋼及びステンレス鋼の面積である。

$$P = P_0 (1 + A / B) \quad (3)$$

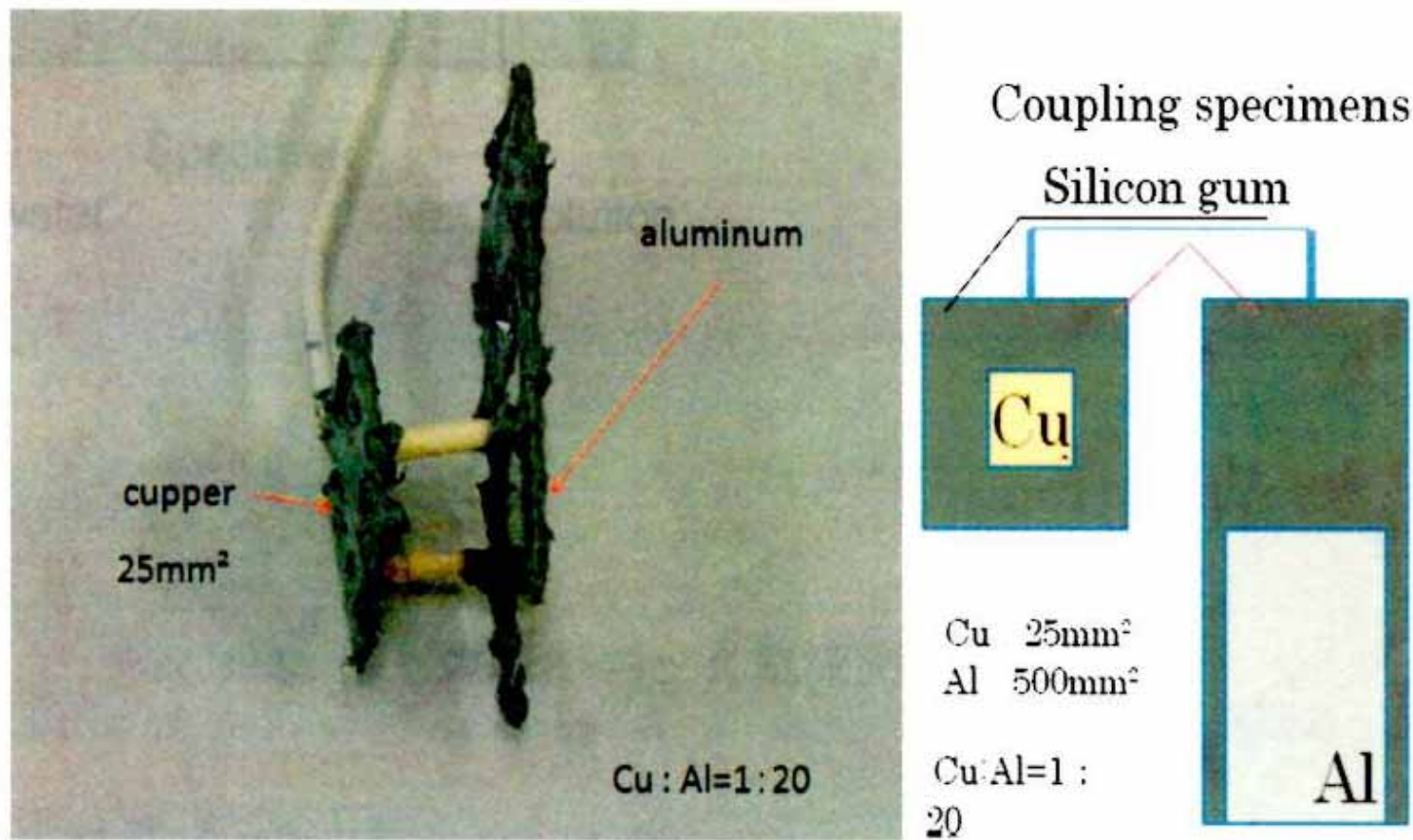
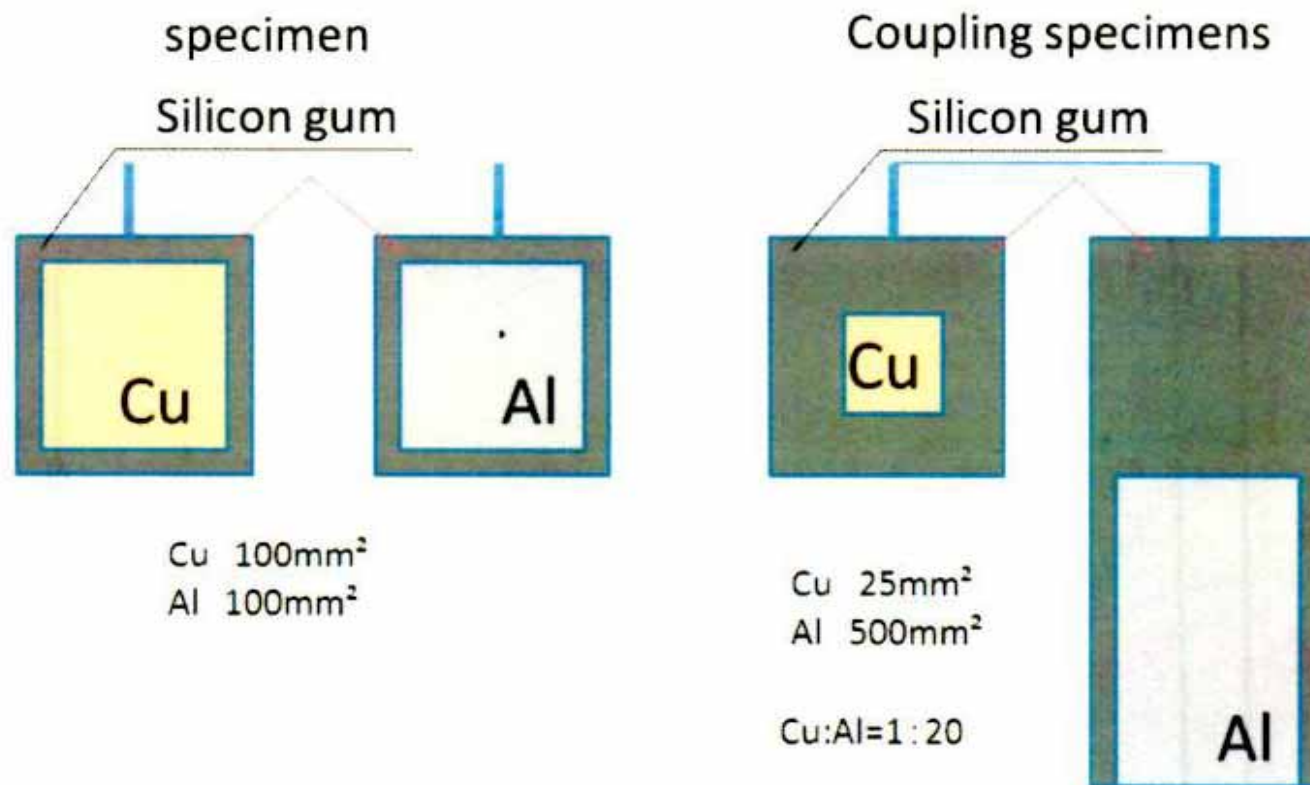


図 カップリング試験片（実物写真）（ガルバニック電流 I_g 測定用）



Al: purity:99.50%;thick0.19mm
Cu: purity:99.90%;thick0.16mm

図 単独試験片 Cu、Al およびカップリング試験片 Al/Cu (面積 20 : 1)

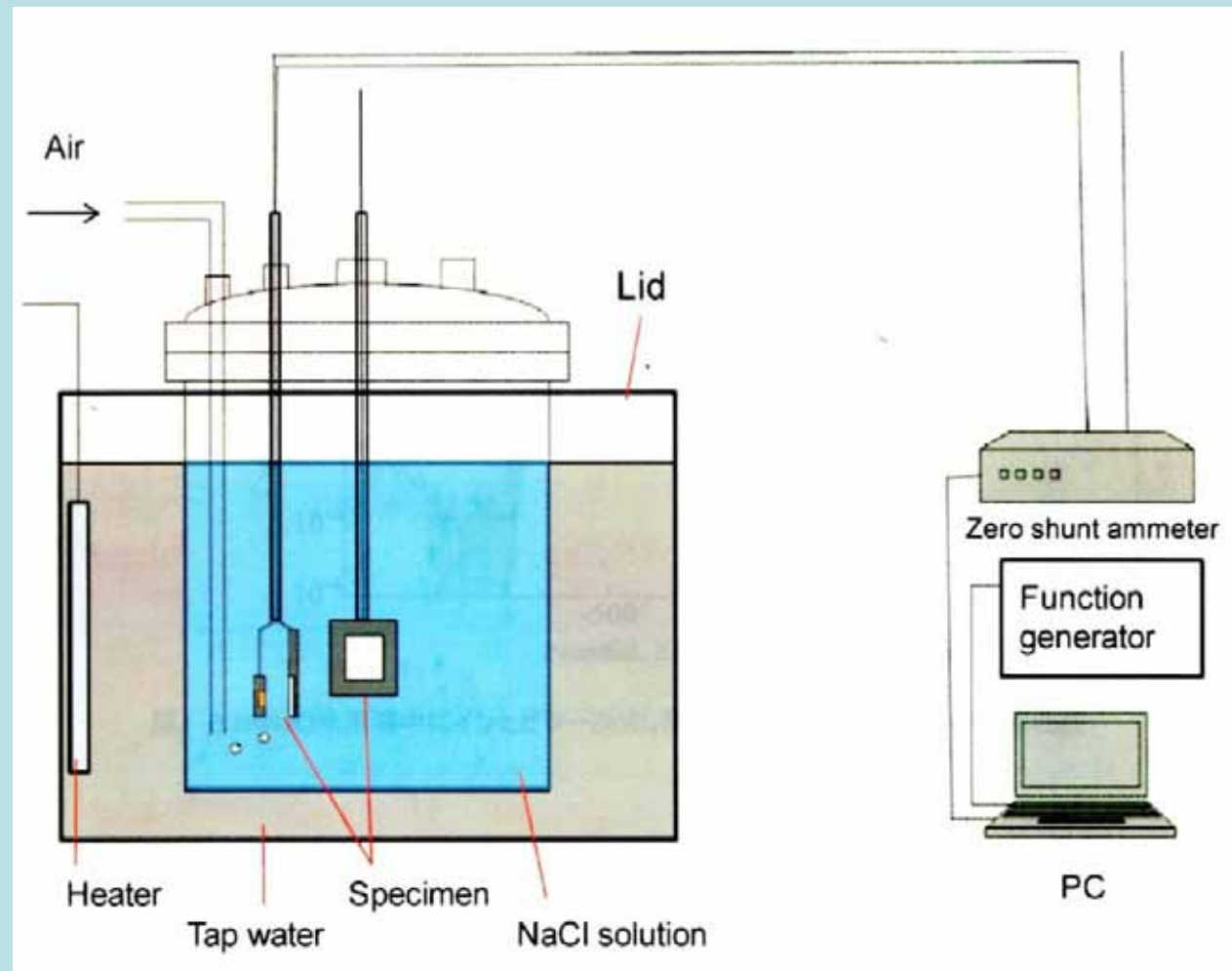


図 ガルバニック電流測定模式図

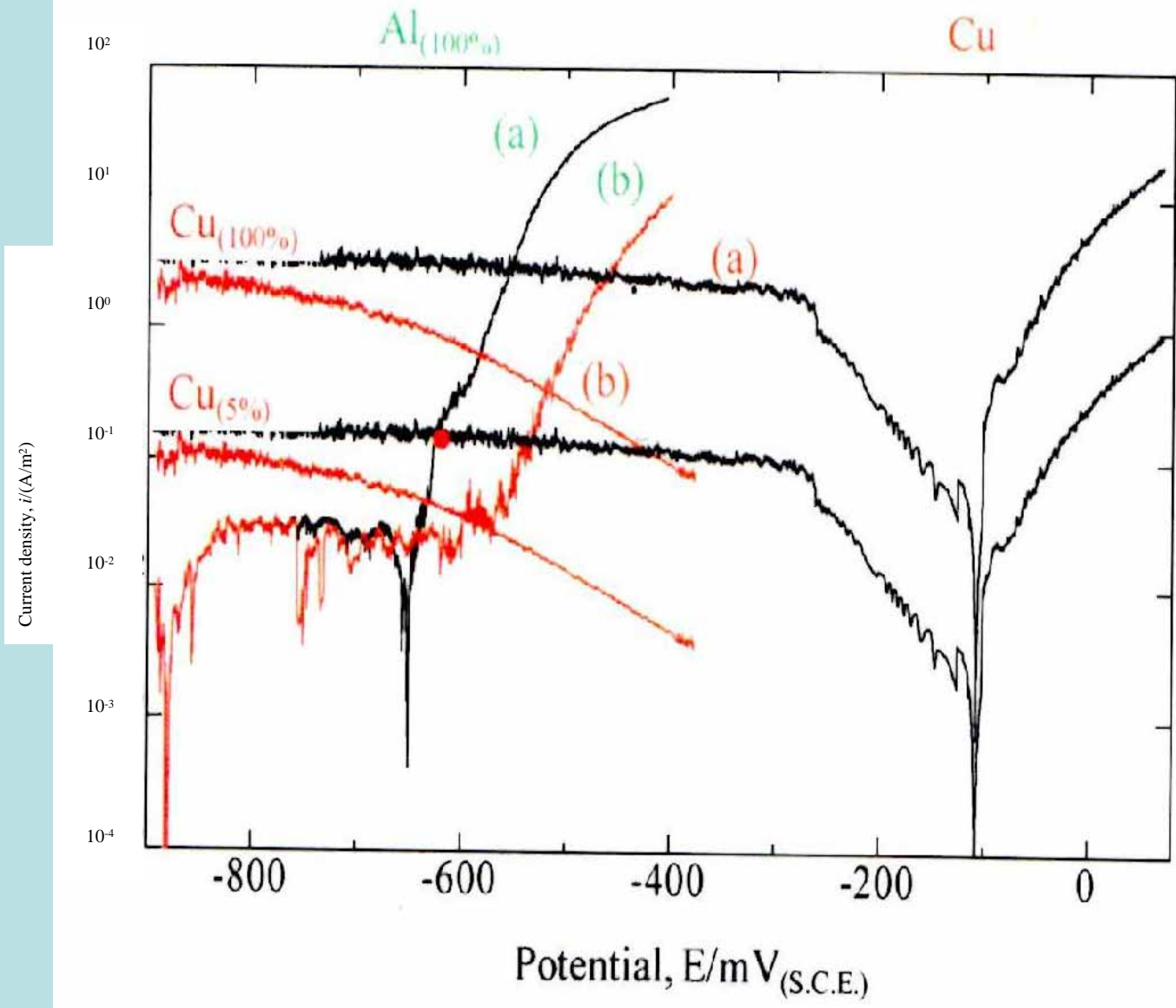


図 Al, Cu及び Al+Cuの分極曲線、0.1%NaCl (RT)
 a) インヒビターなし、b)インヒビター 300ppm添加

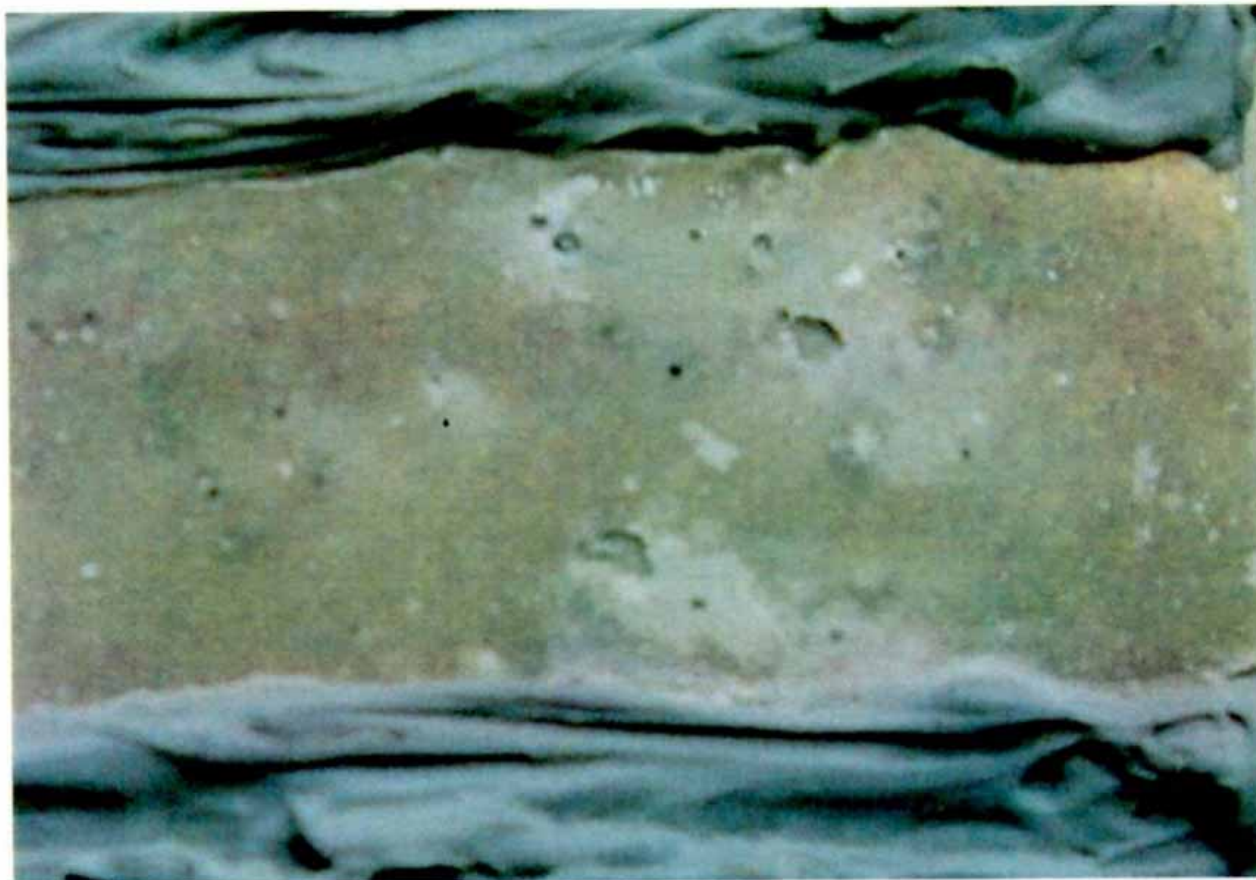


写真 AIの電位差腐食(1週間ガルバニック腐食試験)
インヒビター添加なし

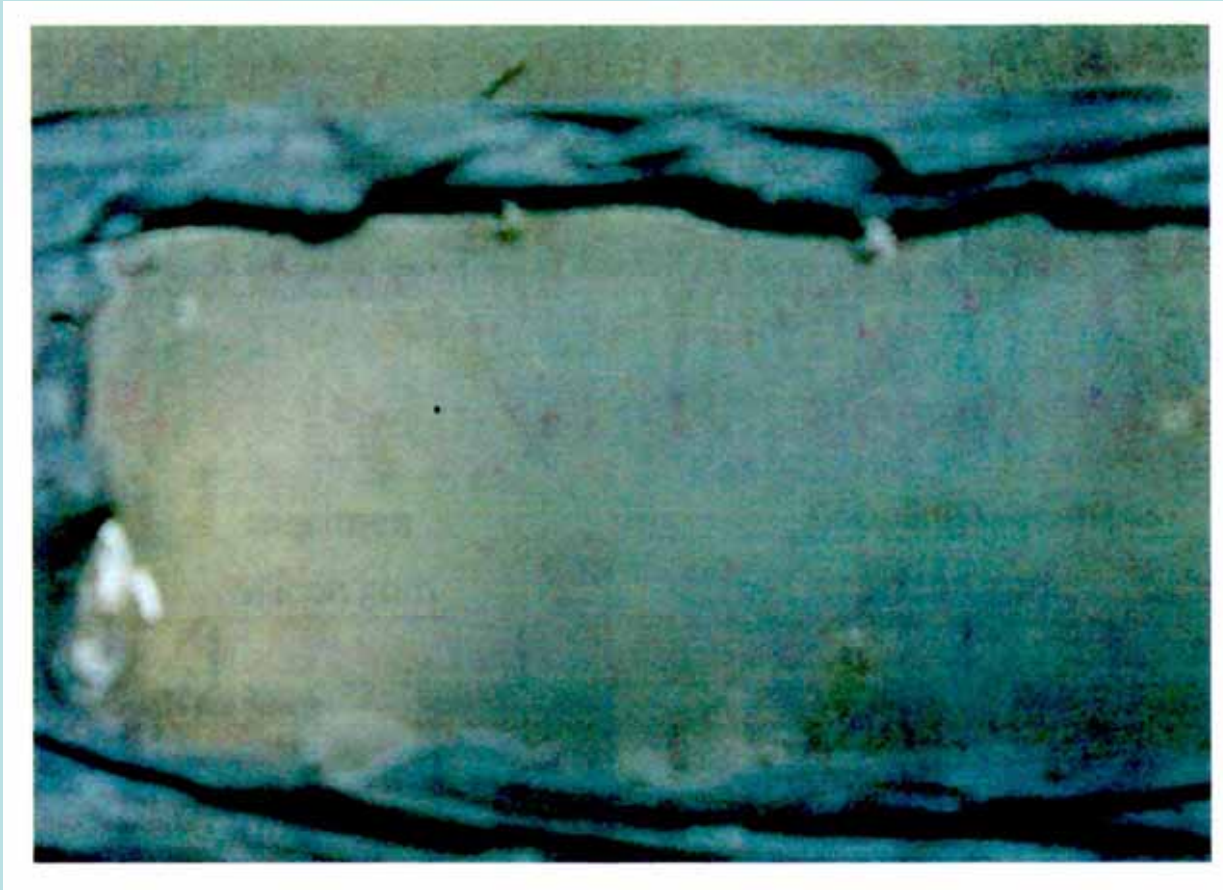


写真 AIの電位差腐食(1週間ガルバニック腐食試験)
インヒビター添加有り