腐食の基礎

ものづくり基礎講座（第56回技術セミナー）

『金属の魅力をみなおそう　第三弾 観察・分析編　第五回』

東北大学金属材料研究所

正橋直哉

masahasi@imr.tohoku.ac.jp

2018. Sept. 26 14:05~14:35

クリエイション・コア東大阪 南館3階 技術交流室A

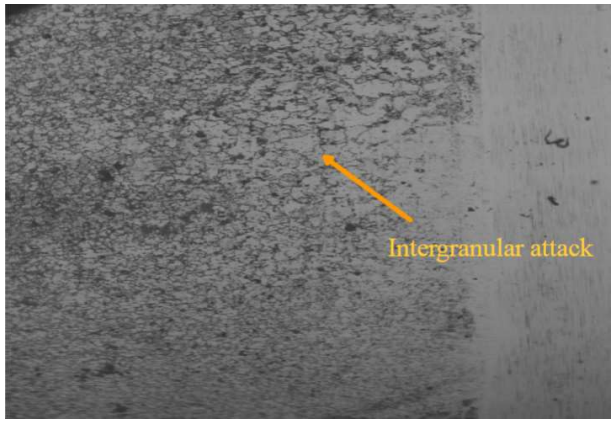
Trans-Regional
Corporation Center

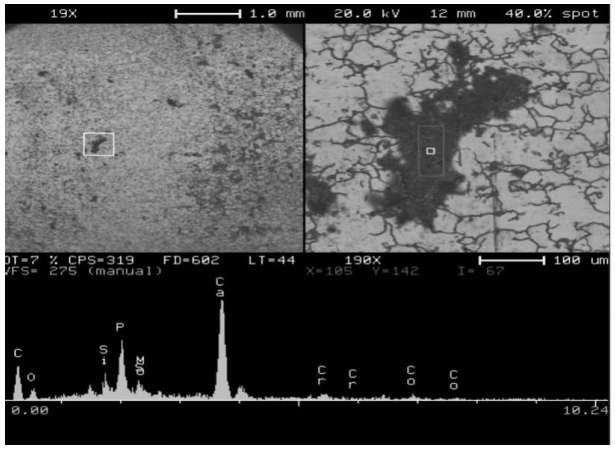
発表内容

1. 腐食事例
2. 金属の腐食とは
3. 鉄の腐食
4. 不働態
5. 局部腐食

様々な金属の腐食

インプラント金属の腐食（CoCr合金）





http://www.authorstream.com/Presentation/aSGuest117203-1224146-corrosion/

① フレッティング摩耗：接触する二物体間での微小な往復滑りで生じる表面損傷。
② 隙間腐食：フレッティング腐食により不動態膜が破壊と再活性化を繰り返し、その過程で隙間での酸素が消費され、pHが低下して隙間腐食を徐々に進行させる。

金属の腐食とは

固体材料が環境によって純化学的反応または電気化学的反応によって**変質破壊される現象**をいう。水溶液中や大気中で起る金属の腐食の大部分は後者である。水分の存在する場合の腐食を**湿食**，高温の空気などの中で生じる腐食を**乾食**という。流体によって機械的に材料が侵される場合は特に**エロージョン・コロージョン**と呼ぶ。また全面で起る**均一腐食**，部分的な**局部腐食**，結晶粒の間にそって進行する**粒界腐食**、被膜のピンホールなどから内部に向い進行する**孔食**、細いすきまで起る**すきま腐食**、応力のかかった部分で腐食とともに割れる**応力腐食割れ**などがある。ブリタニカ国際大百科事典

鉄の腐食実験

①　②　③　④

鉄（または鋼）は、ほとんどの遷移金属よりも速く腐食し、酸素（空気中）と水の両方が存在する場合にのみ容易に腐食して、酸化鉄を形成する。

http://www.docbrown.info/page03/Reactivitya.htm

①釘を純水に入れ、蓋をしないで空気に触れさせる。	②釘を沸騰水と油を入れて、蓋で密封する。	③釘を乾燥剤入りの試験管に入れて蓋で密封する。	④釘を試験管に入れ、蓋をしないで空気に触れさせる。
水+空気	水（脱気）	空気（水が無い）	空気（水が無い）
数日後、多量の錆が発生する。	数日後、ほとんど錆は発生しない。	数日後、ごくわずかの錆の発生する。	数日後、ごくわずかの錆の発生する。

鉄の腐食(中性溶液)

電子を放出する反応
→アノード反応

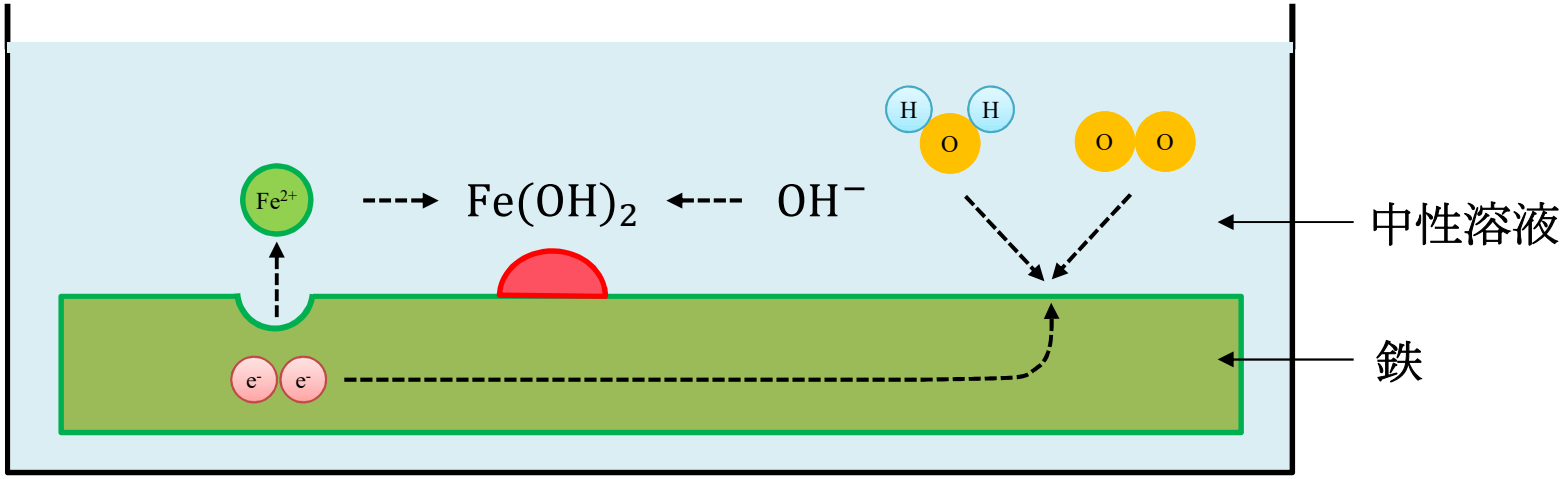
$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$$

0価 → +2価

電子を受け取る反応
→カソード反応

$$^1/_2 O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$$

0価 → -2価



$$Fe + {}^1/_2 O_2 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2$$

$$Fe(OH)_2 + H_2O + {}^1/_2 O_2 \rightarrow Fe(OH)_3$$

$$Fe(OH)_3 \rightarrow \mathbf{FeOOH} + H_2O$$

オキシ水酸化鉄 ← 鉄表面を被覆する＝

不均一腐食 (局部腐食)
↕
均一腐食 (全面腐食)

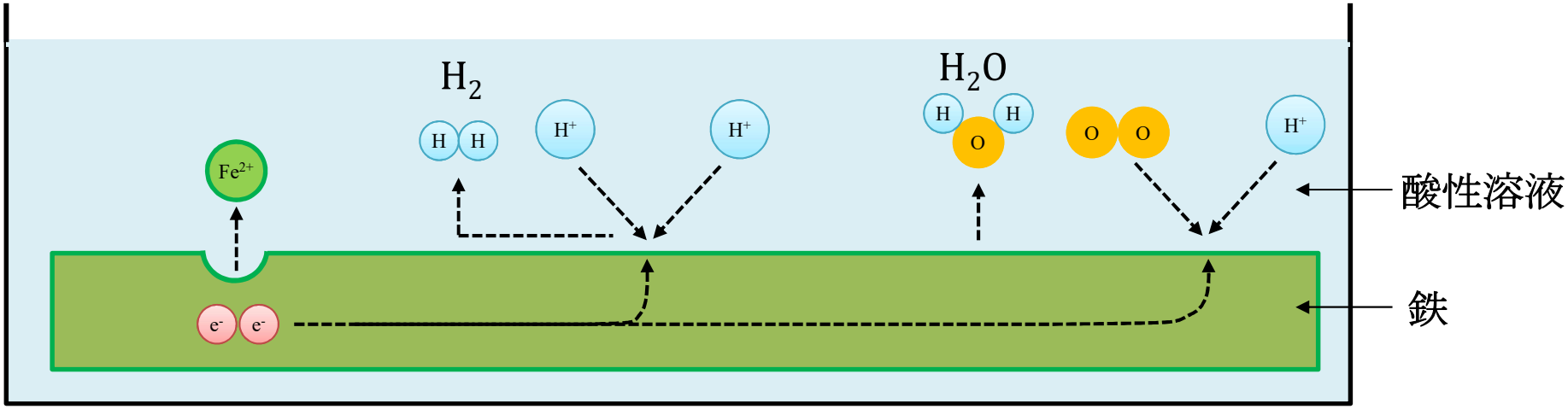
鉄の腐食(酸の中)

電子を放出する反応
→アノード反応

電子を受け取る反応
→カソード反応

$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$　　$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$　　$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

0価 → 2価　　1価 → 0価　　1価 → -2価



$Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2$　　$2Fe + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2Fe^{2+} + 2H_2O$

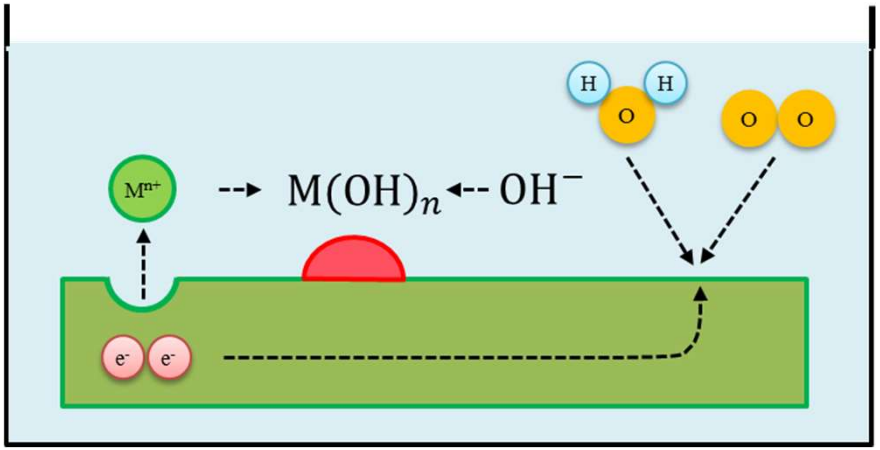
酸素を含まない酸
(塩酸・・・)
非酸化性の酸

弱い　電子を受け取る力
(酸化させる能力)　強い

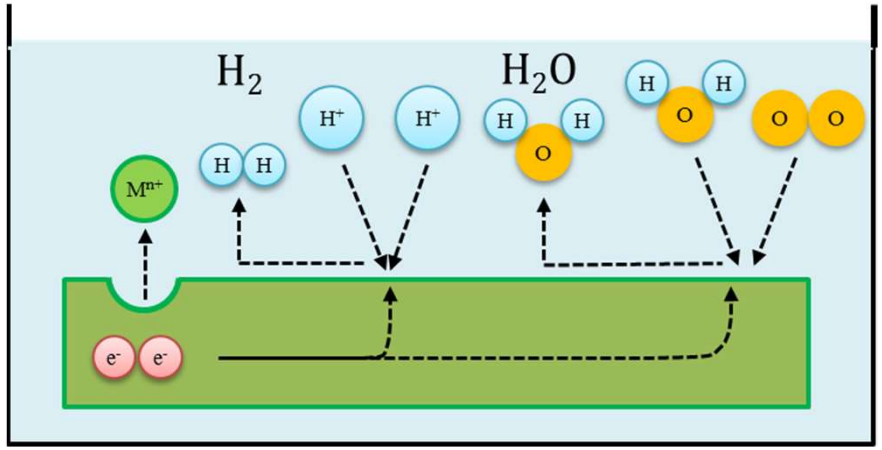
酸素を含む酸
(硝酸、熱濃硫酸・・・)
酸化性の酸

金属の腐食

中性溶液



酸性溶液



		非酸化性酸	酸化性酸
$M \rightarrow M^{n+} + ne^-$	アノード	$M \rightarrow M^{n+} + ne^-$	
${}^1/_2\, O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	カソード	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
		水素発生型	酸素消費型

酸とイオン化傾向

	金属	E^0/V(SHE)
イオン化傾向小（耐食性良）	Au	1.5
	Pd	0.99
	Ag	0.80
陽イオンになりにくい	Cu	0.34
	H	0
	Pb	-0.13
	Ni	-0.25
	Co	-0.28
	Fe	-0.44
	Zn	-0.74
	Cr	-0.76
	Mn	-1.19
陽イオンになりやすい	Zr	-1.54
	Al	-1.66
イオン化傾向大（耐食性劣）	Ti	-1.63
	Mg	-2.37

① 水素よりイオン化傾向が大きい金属

☞ 酸のH^+が酸化剤（電子を奪う）として金属を酸化して陽イオンとし水素が発生。

② 水素よりイオン化傾向が小さい金属

☞ イオン化傾向が水素より小さいため、水溶液中の水素イオンとは反応しない。

但し、酸化剤としての力がH^+より強い熱濃硫酸・濃硝酸・希硝酸・王水では、金属も酸化して陽イオンになる。

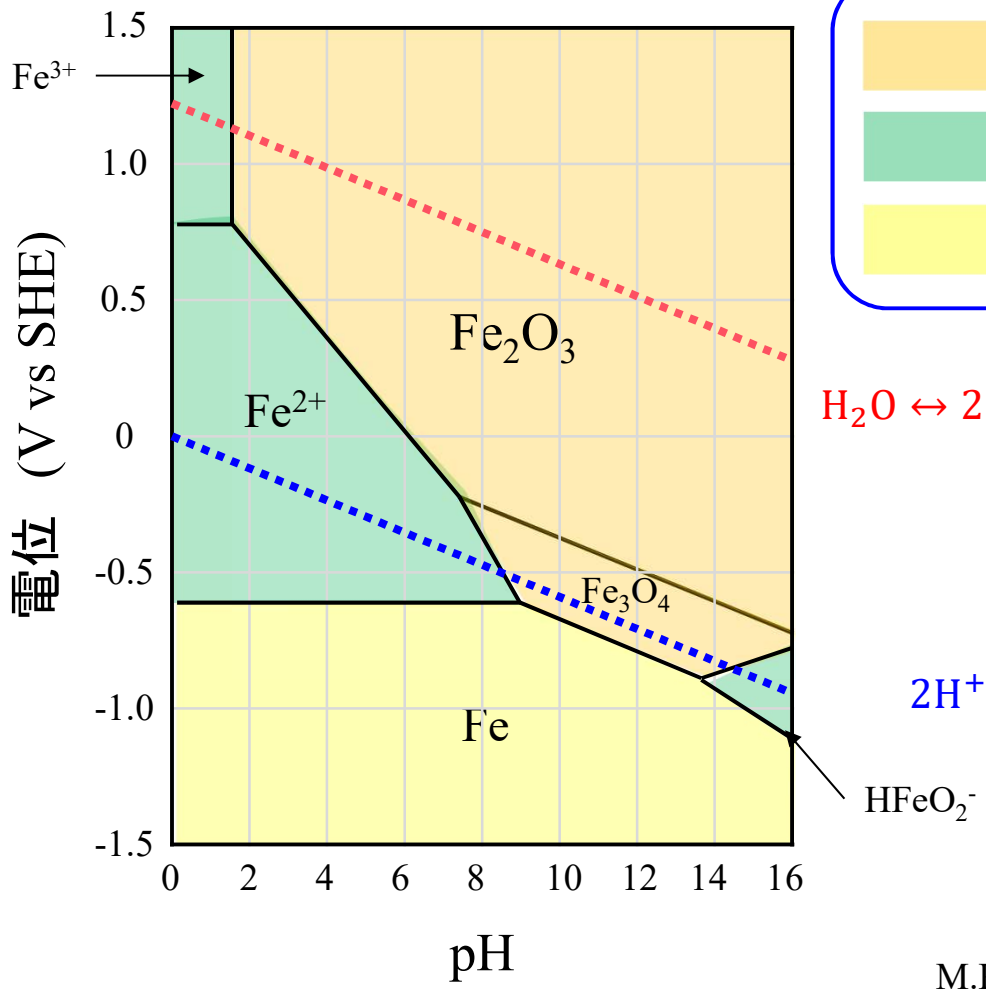
（例1）銅と希硝酸の場合

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$$

（例2）銀と熱濃硫酸の場合

$$2Ag + 2H_2SO_4 \rightarrow Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

腐食条件（電位とpH）



Fe-H_2O系の電位-pH図（298K, イオン種の活量=10^{-6}）

の領域は難溶性化合物が安定→不働態域

の領域は可溶性イオンが安定→腐食域

の領域は金属状態が安定→不変態域

$$H_2O \leftrightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \longrightarrow$$

鉄の電位が赤線より高いと酸素が発生する

$$2Fe + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2Fe^{2+} + 2H_2O$$

$$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2 \leftarrow$$

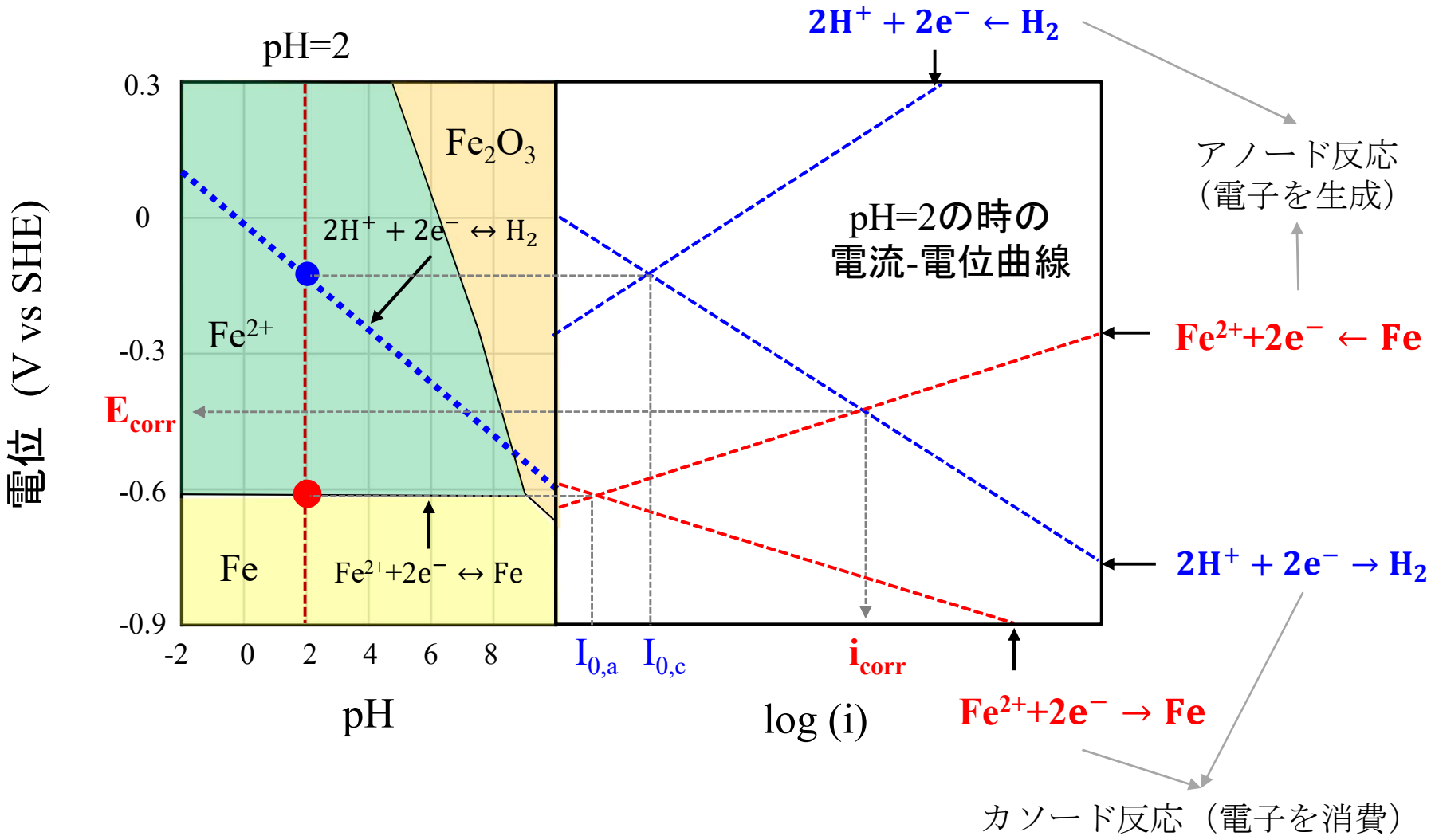
鉄の電位が青線より低いと水素が発生する

$$Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2$$

M.Pourbaix “Atlas of Electrochemical Equilibriain Aqueous Solution” NACE, Houston (1974)

☞　金属の表面状態は溶液のpHと電位に依存する

腐食反応



☞　腐食反応はアノード反応とカソード反応が同時におこる

赤錆と黒錆

鉄は水と酸素が共存する場合に以下の反応が進む。

$$Fe + H_2O + 1/2O_2 \rightarrow Fe(OH)_2 \quad (1)$$

$Fe(OH)_2$は赤くなく、O_2によってただちに酸化して $Fe(OH)_3$となる。

$$2Fe(OH)_2 + H_2O + 1/2O_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3 \quad (2)$$

$Fe(OH)_3$から水が取れるとオキシ水酸化鉄(FeOOH)となる(赤錆)。

$$Fe(OH)_3 \rightarrow FeOOH + H_2O \quad (3)$$

赤錆とはオキシ水酸化鉄(FeOOH)のこと

赤錆に電子が供給されるとO_2 と水が切り離されて黒錆となる。

$$6FeOOH + 2e^- \rightarrow 2Fe_3O_4 + 2H_2O + 2OH^- \quad (4)$$

電子は $Fe \rightarrow Fe^{3+} + 2e^-$ で供給され、Fe^{3+}はOH^-と反応し赤錆となる。

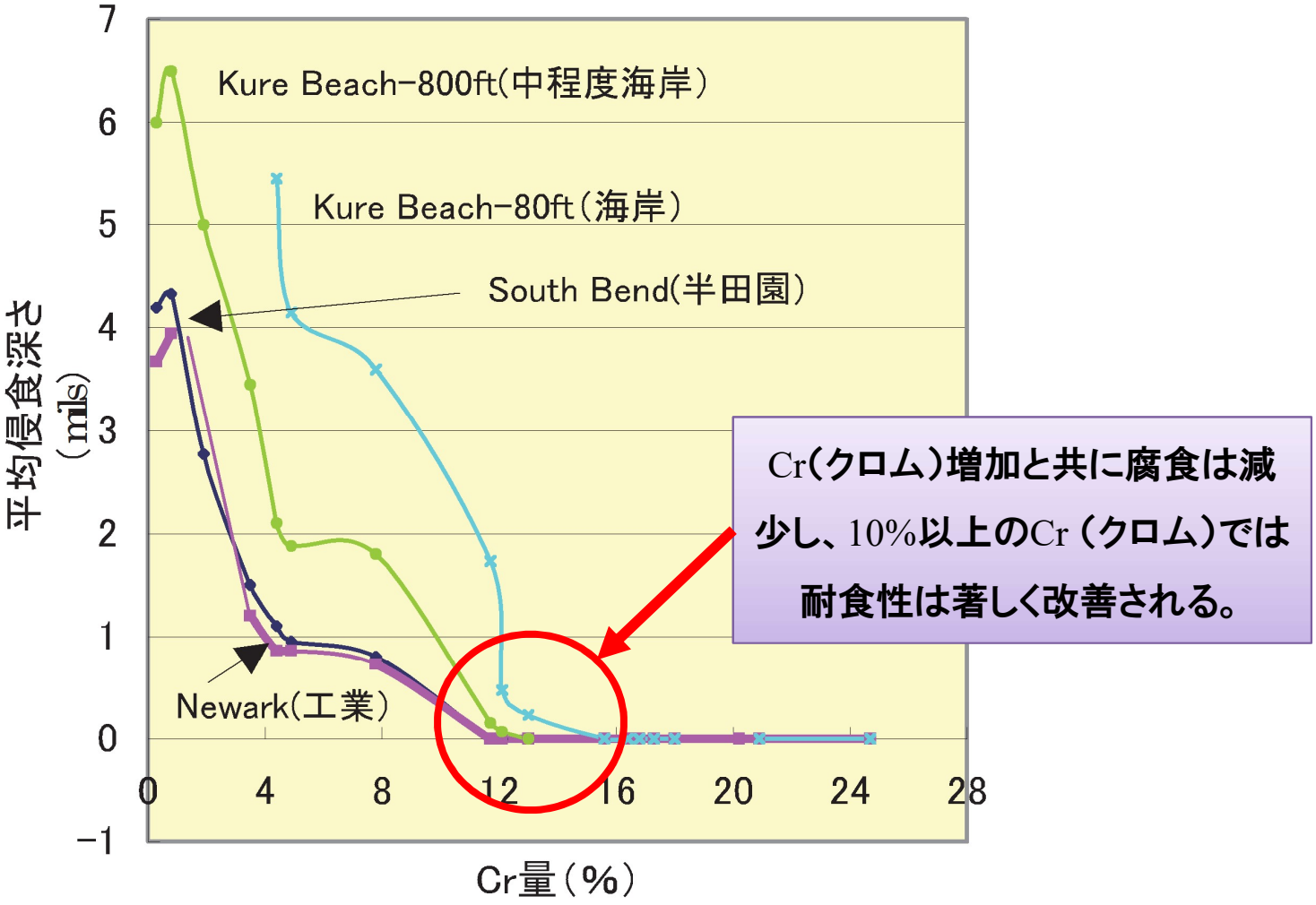
☞赤錆と電子が反応して黒錆ができる。

☞赤錆と反応する電子はFeが溶けて生成。溶けたFeは赤錆になる。

黒錆とは四酸化三鉄(Fe_3O_4)のこと

☞　電子の多いアルカリ性では黒錆が、酸性では赤錆ができ易い。

Fe-Cr合金の耐食性



Fe-Cr合金の8年間大気暴露結果に対するCr(クロム)の影響

(ASTM STP 454(1969)124)

ステンレスの用途

オールステンレスキッチン(SUS304)

大阪ドーム(SUS445J2)

浴槽・浴室壁(SUS430)

洗濯機ドラム(SUS430, 430LX)

トンネル内装板(SUS445J1)

プラント(SUS304,316,317J1,329J1)

鉄道車両(SUS301L, 304)

自動車用ﾃﾞｨｽｸﾌﾞﾚｰｷﾛｰﾀ(SUS410)

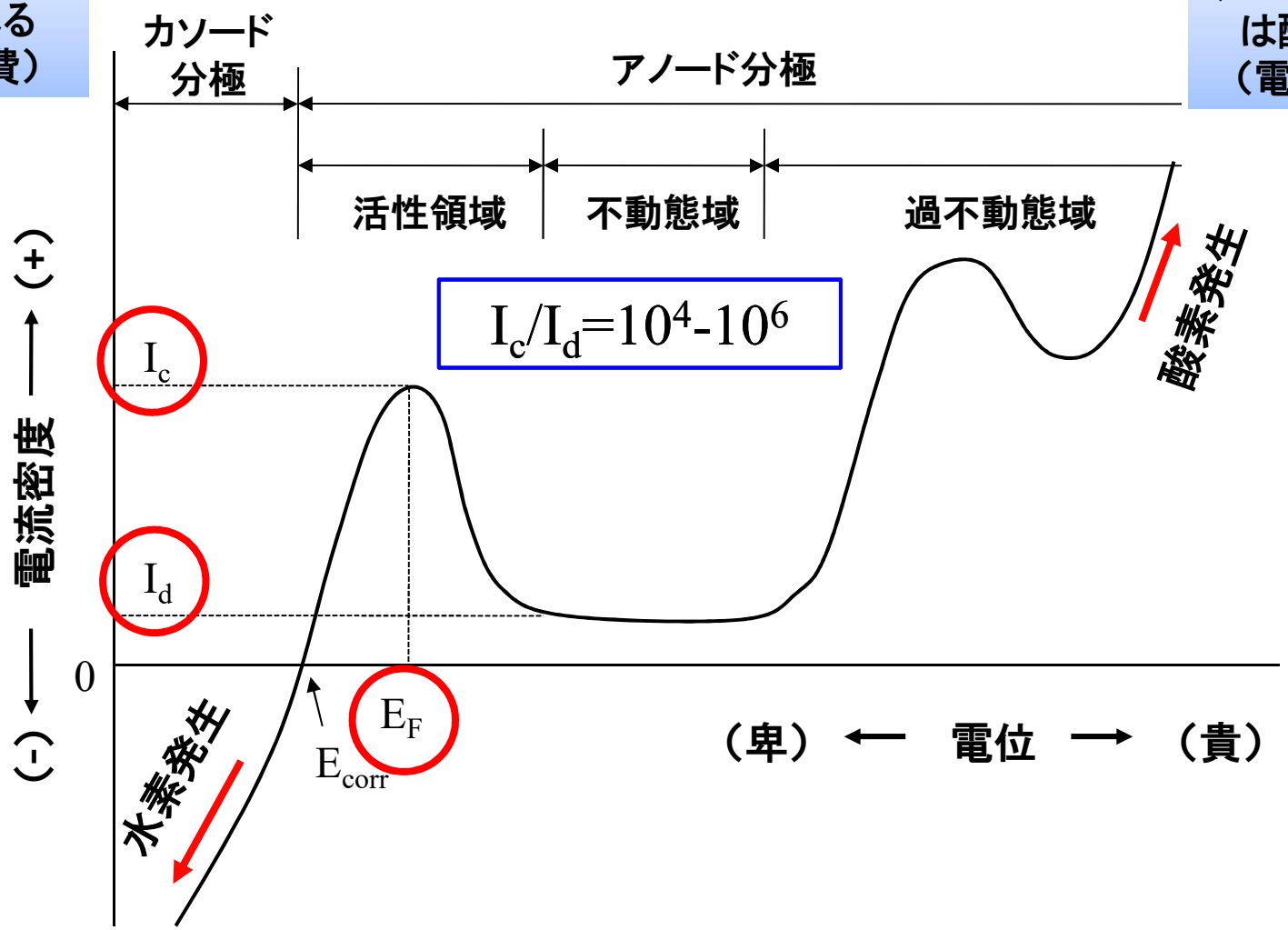
時計部品(SUS303,316F)

http://www.jssa.gr.jp/より

不動態形成の分極曲線模式図

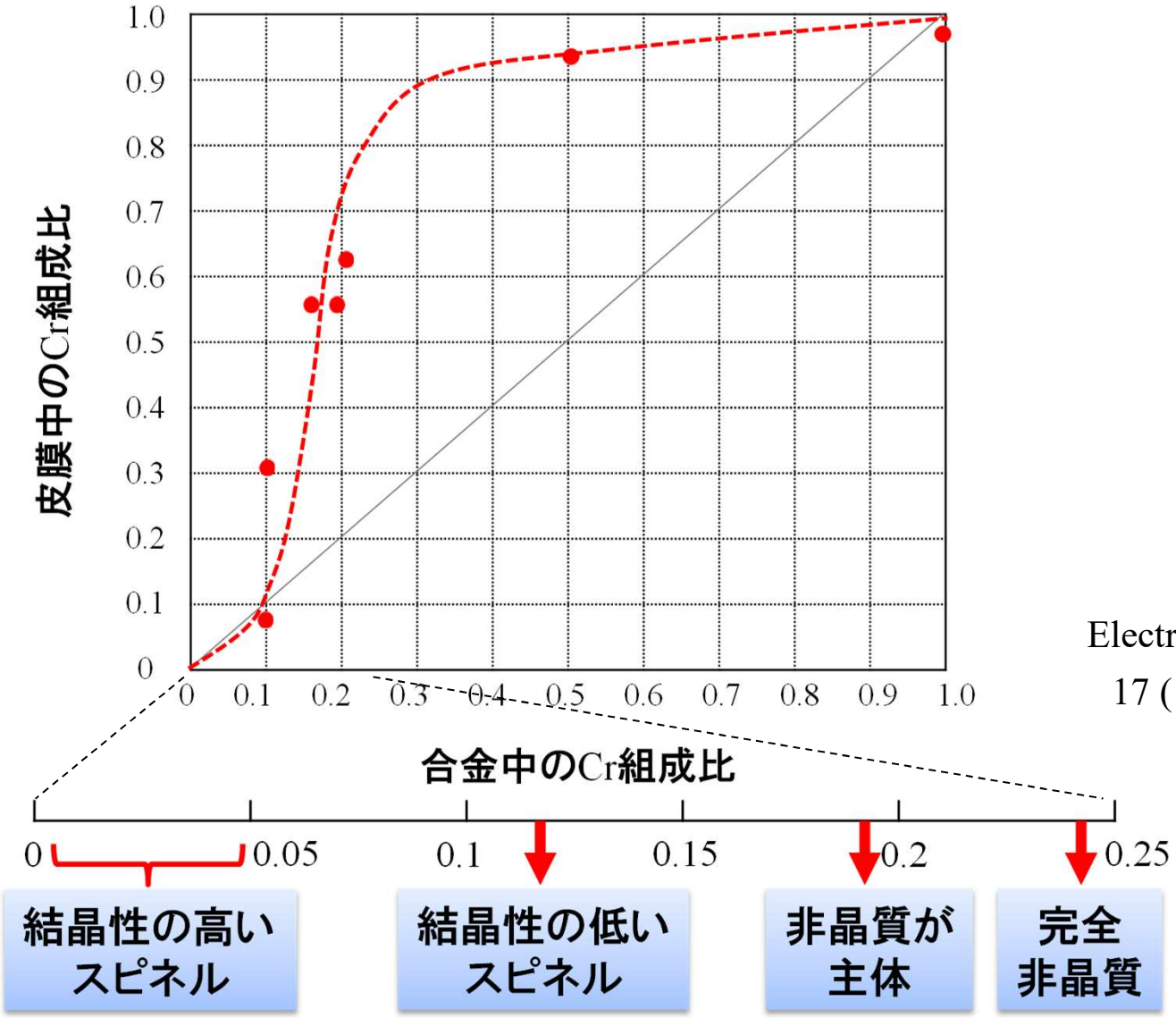
カソード(陰極)では還元される（電子を消費）

アノード(陽極)では酸化される（電子を生成）



☞ E_Fが卑に大きく、IcやIdを小さくすることで不動態は安定になる

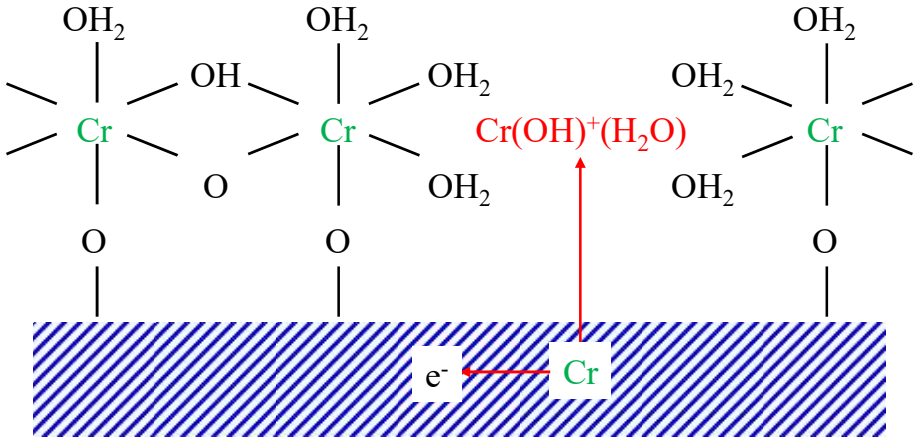
酸化被膜の組成分析



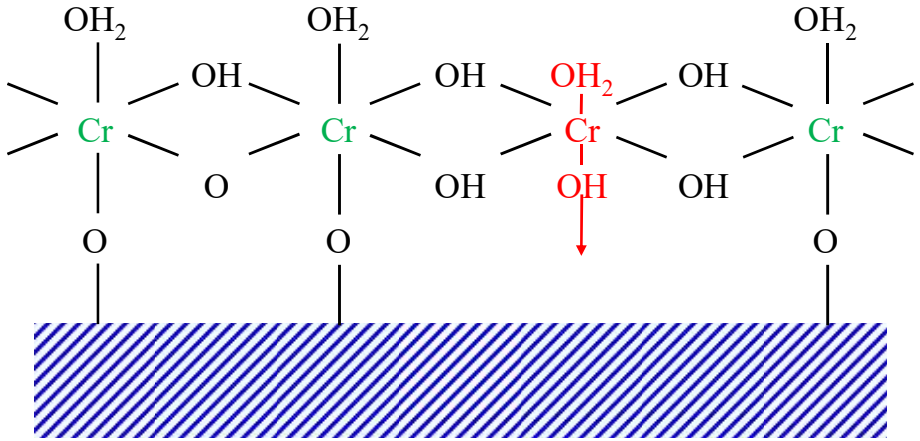
Electrochim. Acta
17 (1972) 1337

☞　不動態膜はCr（クロム）過剰な非晶質の膜で、10%以上でその傾向が強い

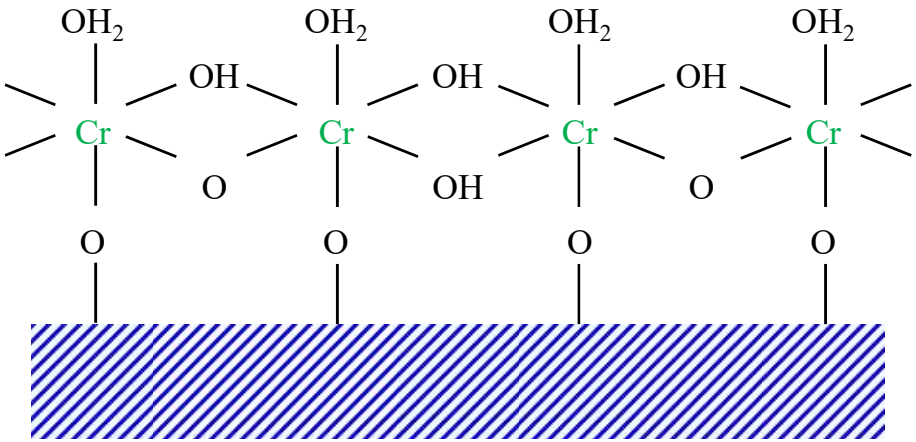
不動態皮膜の自己修復



① 皮膜が破れると、鋼中のCrと大気中の酸素、水が反応。



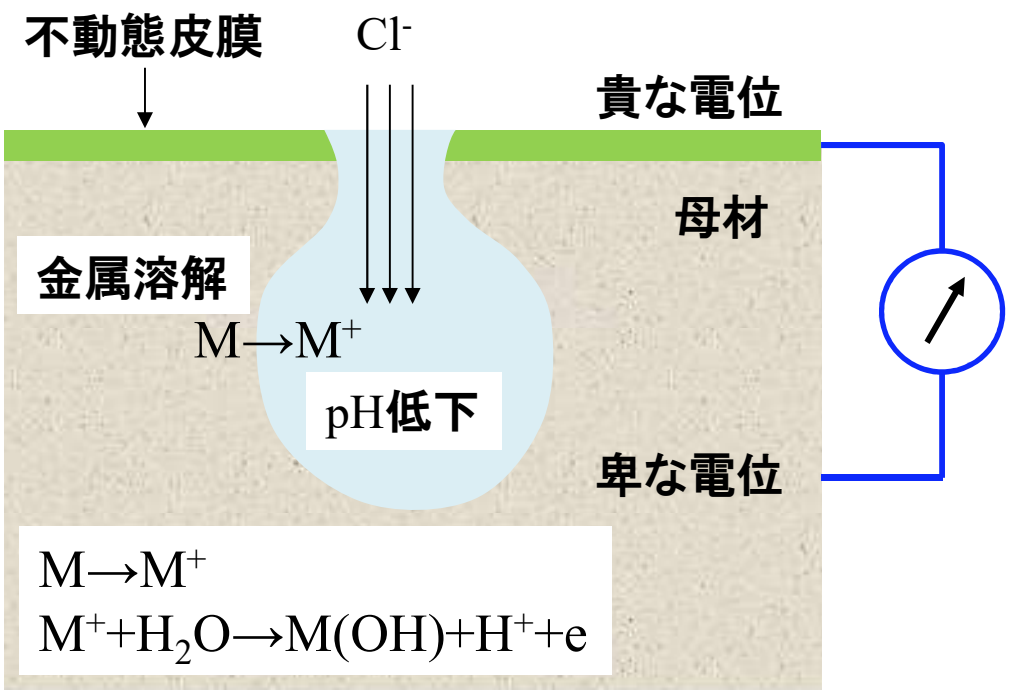
②不動態皮膜を瞬時に形成する。



③何度でも不動態皮膜は再生するため、錆を発生させない。

Corrosion Science, 13(1973),471

孔食・すきま腐食



① Cl^-によって不動態皮膜の一部が破壊される

② 破壊箇所は卑な電位となり、局部電池を形成し孔食が進行する。

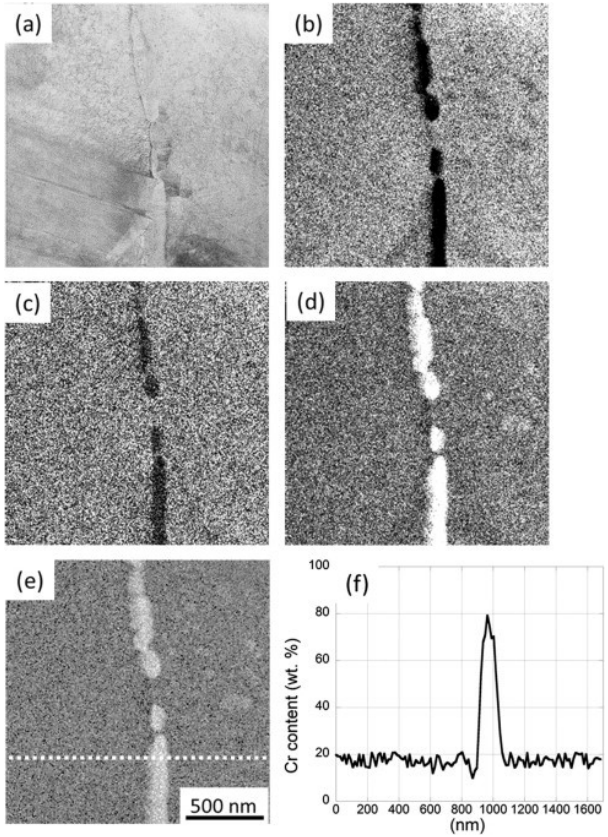
③ Cl^-は孔食部に集まり、塩素濃度が高くなり、金属を溶解させる。

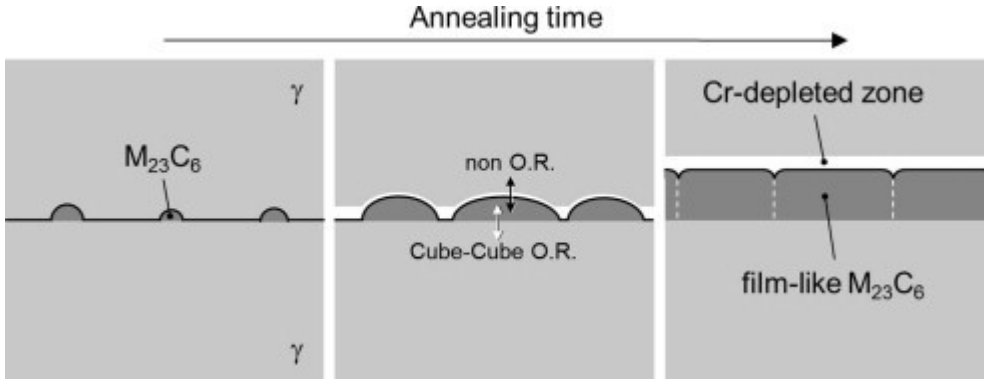
④ 溶出した金属イオンは水中で加水分解し、H^+生成によりpHが低下。

⑤ この腐食は局所的に孔中で起き、孔食は連続的に進展。

① Cr、Mo、Ni、Cuなどを添加（SUS316J1、SUS317）。
② 硝酸処理により不動態皮膜中のCr濃度を増加させる。
③ N添加によりアンモニウム塩あるいは硝酸塩を形成し孔食を抑制する。

粒界腐食





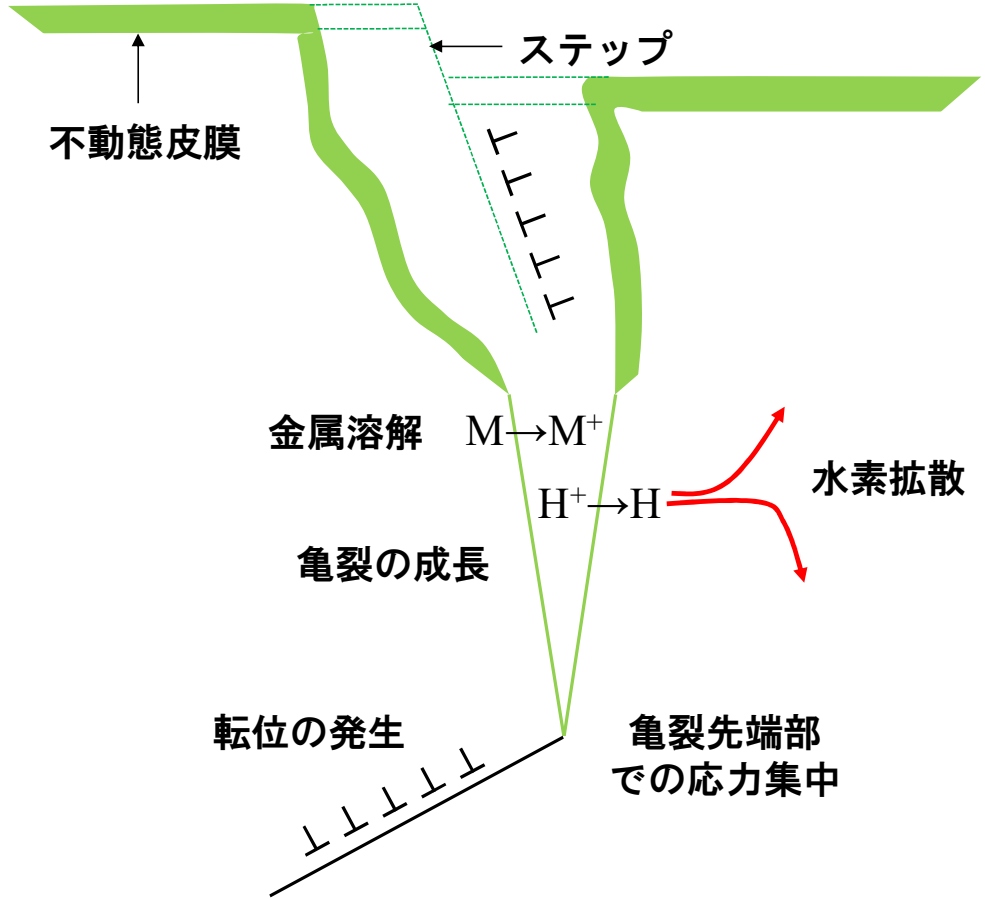
Scripta Materialia, 65 (2011) 509-512

① CはCrと結合し$Cr_{23}C_6$となり粒界に優先的に析出し、その周囲はCr濃度が低下。

② この低Cr領域と$Cr_{23}C_6$との間で局部電池を形成し、粒界に添って腐食が進行。

① 約1100℃に再加熱し、$Cr_{23}C_6$をオーステナイト中に溶解させた後に急冷する。Cを結晶粒中に拡散させることで炭化物を消失させる。
② Ti, Nb, Zr等の安定で粒界に析出しにくい炭化物形成元素を添加する。
③ 製錬時の高温脱炭処理により、ステンレス中のC量を極力抑制する。

応力腐食割れ



①残留引張応力により不動態皮膜表面にすべりステップ発生

②不動態皮膜が破壊

③破壊部分を起点に亀裂が成長

④亀裂新生面は化学的な活性点となり、金属は溶解しH^+は還元される。

⑤Hはマトリックスに拡散し、原子間結合力を低下させる。

⑥応力集中による塑性変形と、金属溶解・水素拡散がし、割れが進展。

① 850～950℃加熱後に徐冷し残留応力を低減する。
② ショットピーニングによる表面に残留する引張応力を低減する。
③ Ni増量、Mn、P、N添加、C減量による粒界腐食感受性を低減させる。

水素脆性

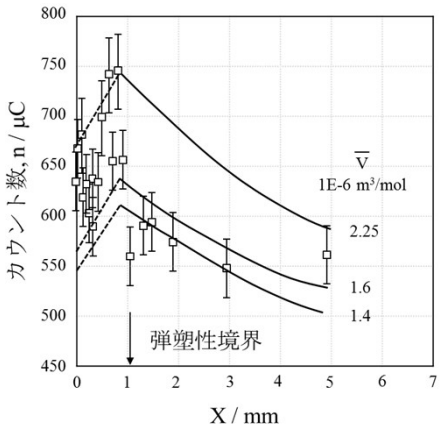
鋼中水素は応力が掛った非金属介在物と母相界面、結晶粒界等の局所領域に偏析して脆性破壊を誘発し（水素脆性、水素誘起割れと称す）、高強度鋼ほど起こり易い。

① 格子脆化説
格子間に固溶した水素量に比例して原子間結合力は低減させ、亀裂成長を促進し破壊を誘起する。

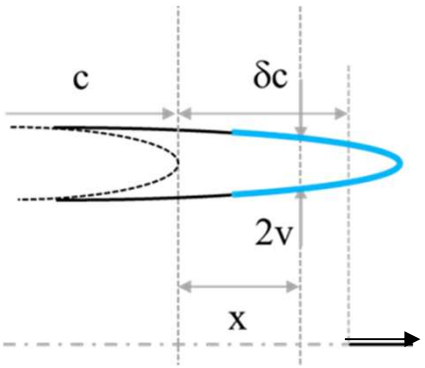
② 表面ｴﾈﾙｷﾞｰ低下説
亀裂発生のGriffith条件における、表面エネルギーが水素吸着で低下し、σ_cが減少して脆化を生ずる。

③ 水素による内圧説
内部欠陥での水素分子が析出し、その圧力で亀裂もしくは空洞を形成し、塑性変形により破壊を誘起。

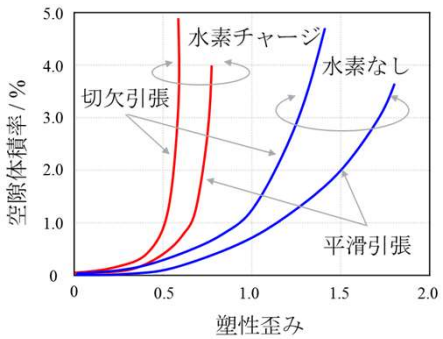
④ 局所変形助長説
吸着水素が原子間結合力を弱め、転位を生成しすべりを誘起。亀裂進展を助長するため破壊を促進する。



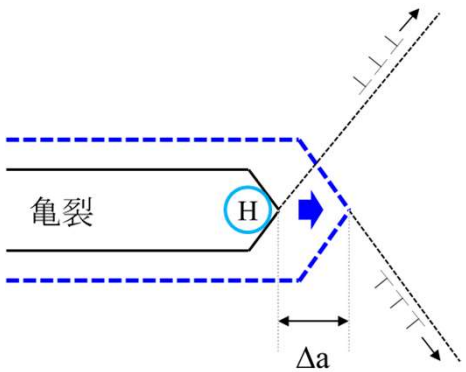
Ti-30Moの切欠底近傍の水素濃度分.縦 軸は水素濃度に対応した量で横軸は切欠底からの距離.



亀裂がδc伸びた時の歪エネルギー増加が、亀裂新生面の表面エネルギー増加より大きくないと亀裂は伸びない



水素をチャージした切欠試料は未チャージ材や切欠けなしの試料より、少ない組成で破断に至る.



水素が転位生成の起点となり、すべり面状の転位の異動により亀裂がΔaだけ成長する.

腐食のまとめ

◎ 腐食の考え方

① 金属の水溶液腐食は酸素と水の存在下でおこる

中性か酸性かにより水素発生を伴わない場合と伴う場合がある

② 水溶液腐食は電子の授受に基づく「局部電池モデル」で理解できる

電池の正極（アノード）と負極（カソード）で各々異なる反応がおきる

③ 水中における化学種の存在は電極電位とpHに依存する

電位-pH図は、熱力学的データ（平衡論）に基づいて計算して作成する

④ 水酸化物の薄膜（不動態）が基材の腐食を抑制する

不動態は活性態に比べ、流れる電流は1万分の1から100万分の1と低い

◎ 局部腐食

① 応力が存在しなくても起こる腐食

孔食、隙間腐食、粒界腐食等

② 応力の存在下で起こる腐食

応力腐食割れ、水素脆性等

東北大学

御清聴有難うございました

産学官広域連携センター
Trans-Regional Corporation Center for Industrial Materials Research.