複合電極系における接触腐蝕度と分極特性との関係*

大 谷 南 海 男**

Namio Ohtani: Relation between the Contact Corrosion Rate and Polarization Characteristics in Multiple Electrodes. As the first step for studying the intergranular corrosion of alloys, the galvanic corrosion current of zinc, contacted with iron, a simple model of contact phases in alloys, was analysed graphically and represented as a function of the ratio of anodic and cathodic polarizations, the cathode area, the heat of activation of the cathode metal in hydrogen electrode reaction and the ion concentration of the cathode metal in solution.

(Received August 21, 1957)

I. 緒 言

合金中には種々の異相を含み、これがたとえ粒間腐蝕のような危険な腐蝕の原因になることは周知の通りである。この粒間腐蝕現象を定量的に取扱うためには、まず異相間を流れる腐蝕電流を適当な因子の函数として評価する必要がある、Akimov ら⁽¹⁾は Ohm の法則に従つてこれを行つているが金属、溶液などの性質との関係が明白でない憾みがある。そこでなるべくこれらの関係を明瞭にできるように取扱ひ方をして、粒間腐蝕に關係する基礎的な事項についての理解を得るために、第一段階として本研究を行つたものである。

すなわち金属、合金の水溶液中における腐蝕現象はアノード、カソード反応よりなる複雑な複合電極系と考えられ、この両反応を解析することによつて金属の腐蝕度を標準単極電位 E_M^0 , pH, 水素電極反応における標準活性化熱 ΔH^* など種々の因子の函数として表示しう。しかし実際には金属表面に被膜があつて、溶液の相違による表面状態たとえばアノード、カソード面積の変化や分極特性の著しい変動を生ずるものであるが、まず純金属について図式解析から近似的に分極状態の変化による腐蝕度の変動を表わす半実験式を求め、さらに異種金属たとえば亜鉛と鉄とが接触した場合のアノード側の亜鉛の接触腐蝕度を分極度、 E_M^0 , カソード面積、カソード側金属の ΔH^* などの函数として表示した結果について報告する。

Fig. 1 Polarization curves (schematic).

II. 純金属の腐蝕度と分極度との関係

1. 関係式の導出

(1) 混合支配

Fig. 1 にアノード、カソード分極曲線を示したが i を試料に流れる全腐蝕電流、アノード、カソード面積をそれぞれ f_A , f_C , 比分極度を B_A , B_C , 水素電極の平衡電位を E_H^0 とすれば自然腐蝕電位 E

$$E = E_M^0 + P_A i = E_H^0 - P_C i \quad (1)$$

$$P_A = B_A / f_A, P_C = B_C / f_C \text{ で}$$

$$P_A / P_C \div E - E_M^0 / E_H^0 - E \quad (2)$$

勿論 Fig. 1 の A 点は実際にはその金属の標準単極電位 E_M^0 を示すわけではないが、計算の便宜上この値を仮定する。カソード反応による全電流 i は

$$i = f_C \frac{F}{N} \frac{kT}{h} C_1 e^{-\Delta F/RT} e^{-\alpha \eta F/RT} = f_C F K_1 C e^{-\alpha \eta F/RT} \quad (3)$$

$$\text{ただし } K_1 = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F/RT}, C = C_1 / N \\ = 1.7 \times 10^{-9} \text{ g-mol/cm}^2$$

全腐蝕度 v は

$$v = i / nF (\text{g-mol/sec}) = \frac{f_C}{n} K_1 C e^{-\alpha \eta F/RT}, \\ \eta = \frac{RT}{\alpha F} \left(\ln \frac{f_C K_1 C}{n} - \ln v \right)$$

しかるに Fig. 1 より $\frac{\Delta E}{B_A/f_A + B_C/f_C} = \frac{-\eta}{B_C/f_C}$ ことに $\Delta E > 0, \eta < 0$

$$\frac{\Delta E - \eta}{B_A/f_A + B_C/f_C} = \frac{-\eta}{B_C/f_C}, \frac{E_H^0 - E_M^0}{B_A/f_A + B_C/f_C} = \frac{-\eta}{B_C/f_C} \\ \frac{E_M^0 - \frac{RT}{F} \ln[H^+]}{B_A/f_A + B_C/f_C} = \frac{\eta}{B_C/f_C} \\ \frac{E_M^0 - \frac{RT}{F} \ln[H^+]}{B_A/f_A + B_C/f_C} = \frac{RT}{\alpha F} \left(\ln \frac{f_C K_1 C}{n} - \ln v \right) \\ \frac{E_M^0 - \frac{RT}{F} \ln[H^+]}{B_A/f_A + B_C/f_C} = \frac{RT}{\alpha F} \left(\log \frac{f_C K_1 C}{n} - \log v \right)$$

$$\frac{0.434 E_M^0 + \frac{RT}{F} \text{pH}}{B_A/f_A + B_C/f_C} = \frac{RT}{\alpha F} \left(\log \frac{f_C K_1 C}{n} - \log v \right) \\ \therefore \log v = \log \frac{f_C K_1 C}{n} - \frac{B_C f_A \alpha F}{(B_A f_C + B_C f_A) RT} \left(0.434 E_M^0 + \frac{RT}{F} \text{pH} \right) \quad (4)$$

$$= \log \frac{f_C K_1 C}{n} - \frac{1}{(P_A/P_C + 1) RT} \left(0.434 E_M^0 + \frac{RT}{F} \text{pH} \right) \quad (5)$$

(2) カソード支配

(a) $P_C = B_C / f_C$ が大で $B_C \gg B_A$, $f_C \approx f_A$ なる場合 (b) $P_C = B_C / f_C$ が大で $f_C \ll f_A$, $B_C \approx B_A$ なる場合のいずれも

$$\log v = \log \frac{f_C K_1 C}{n} - \frac{0.434 \alpha F}{RT} E_M^0 - \alpha \text{pH} \quad (6)$$

(3) アノード支配

** 東北大学金属材料研究所

* 合金の腐蝕に関する基礎的研究 (第 10 報)。

(1) G. W. Akimov, I. A. Levin: Doklady. Akad. Nauk. U.S.S.R., 59(1948), 75.

たとえば $f_A \ll f_C$, $B_A \approx B_C$ とすれば

$$\log v = \log \frac{f_C K_1 C}{n} - \left(\frac{P_C}{P_A} \right) \frac{\alpha F}{RT} \left(0.434 E_M^0 + \frac{RT}{F} \text{pH} \right) \dots (7)$$

すなわち $E_M^0 < 0$ なら P_C/P_A が小になるほど v も小さい。

2. 本関係式の実測結果への適用

(1) 鉄の腐蝕度と P_C/P_A

(a) $P_C/P_A > 1$, カソード支配の場合

$K_1 = 2.7 \times 10^{-3}$, $n = 2$, $C = 1.7 \times 10^{-9}$, pH 1,

$$E_M^0 = -0.44 \text{ V} \text{ とし}$$

$$\log v = \log f_C + \log \frac{K_1 C}{n} - \frac{0.434 \alpha F}{RT} E_M^0 - \alpha \text{pH}$$

$$= \log f_C - 8.46 \text{ または } \log v = \log \frac{B_C}{f_C} - 8.46$$

簡単のために仮りに $B_C \approx B_A$ とし

$f_C = 10^{-1}$ とすれば $f_A \approx 0.9$, $P_C/P_A \approx 9$ で $\log v = -9.46$

$f_C = 10^{-2}$ とすれば $\log v = -10.46$

$f_C = 10^{-3}$ とすれば $\log v = -11.46$

(b) $P_C = P_A$, $P_C/P_A < 1$, アノード支配の場合

$$\log v = \log \frac{f_C K_1 C}{n} - \left(\frac{P_C}{P_A} \right) \frac{\alpha F}{RT} \left(0.434 E_M^0 + \frac{RT}{F} \text{pH} \right)$$

$$= \log \frac{f_C K_1 C}{n} - \left(\frac{P_C}{P_A} \right) (8.41 E_M^0 + 0.5 \text{pH})$$

$$= \log \frac{f_C K_1 C}{n} - \left(\frac{P_C}{P_A} \right) (-3.7 + 0.5)$$

$$= -11.66 + 3.2 P_C/P_A \quad (\because f_C = 1)$$

簡単のために仮りに $B_C \approx B_A$ とすれば

$f_A = 1/2$, $P_C/P_A = 1$ で $\log v = -8.34$

$f_A = 10^{-1}$, $P_C/P_A \approx 10^{-1}$ で $\log v = -11.34$

$f_A = 10^{-2}$, $P_C/P_A \approx 10^{-2}$ で $\log v = -11.63$

これらの結果を図示すれば Fig. 2 に示す通りであつて, $B_C < B_A$ とし計算すれば Fig. 2 の山は左側へ移動する。

Fig. 2 Relation between corrosion rate $\log v$ and P_C/P_A .

Fig. 2 の関係はたとえば CuSO_4 水溶液中における不銹鋼の挙動⁽²⁾すなわち Cu^{++} の濃度変化による酸化作用, 復極作用と被膜形成作用の混合による腐蝕度の変化の傾向を

(2) 森岡: 本誌, 2(1938), 247.

ある程度説明しているように思われる。

(2) 酸性水溶液中における軟鋼の分極度

Hoar と Haverhand⁽³⁾ の酸性水溶液中における軟鋼の腐蝕度に関する実測値から P_C/P_A を推定すれば次の通りである。

(a) pH 1.98 (0.1 M citric acid)

$$v_{\text{obs.}} = 1.3 \times 10^{-9} \sim 8.9 \times 10^{-10} \text{ g-mol/cm}^2/\text{sec}$$

$$\text{で } P_C/P_A \approx 2 \sim 3$$

(b) pH 3.64 (0.1 M sodium hydrogen citrate)

$$v_{\text{obs.}} = 1.3 \times 10^{-10} \sim 4.6 \times 10^{-10} \text{ g-mol/cm}^2/\text{sec}$$

$$\text{で } P_C/P_A \approx 5 \sim 6$$

(c) pH 4.89 (0.1 M disodium hydrogen citrate)

$$v_{\text{obs.}} = 2.8 \times 10^{-10} \sim 9.3 \times 10^{-11} \text{ g-mol/cm}^2/\text{sec}$$

$$\text{で } P_C/P_A \approx 5 \sim 6$$

すなわちこれらの値と各 pH 値における腐蝕量, E_r^H など

Fig. 3 Polarization curves of mild steel presumed by experimental data in acid solutions.

を考慮すれば Fig. 3 のような分極を示すことが推察されるが, 確かに自然腐蝕電位の実測値を用いて (2) 式から算出した P_C/P_A の値はこれに一致し同様の傾向が認められる。すなわち

$$\text{pH } 1.98, E_r^H \approx -0.34 \text{ V,}$$

$$E_r^H \approx -0.12 \text{ V で } P_C/P_A$$

$$= 0.22/0.11 = 2$$

$$\text{pH } 3.64, E_r^H \approx -0.39 \text{ V,}$$

$$E_r^H \approx -0.21 \text{ V で } P_C/P_A$$

$$= 0.18/0.05 \approx 4$$

$$\text{pH } 4.89, E_r^H \approx -0.42 \text{ V,}$$

$$E_r^H \approx -0.29 \text{ V で } P_C/P_A$$

$$= 0.13/0.02 \approx 6$$

(3) HNO_3 水溶液中における鉄の腐蝕

Table 1 および Fig. 4 に示す森岡博士の HNO_3 水溶液中におけるフローデン鉄の腐蝕度に関する実測値⁽⁴⁾から HNO_3 wt % に対する P_A/P_C を算出してみる。すなわち

Table 1 The corrosion rate of iron in HNO_3 solutions.

v g-mol/cm ² /sec	$\log v$	pH	$(P_A/P_C)_{\text{calc.}}$	Control
2.5×10^{-7}	-6.6	0.1 (5%)	0.72	mixed
5×10^{-7}	-6.3	-0.20 (10%)	0.71	"
10^{-6}	-6	-0.38 (15%)	0.69	"
1.1×10^{-6}	-5.96	-0.5 (20%)	0.69	"
1.5×10^{-6}	-5.83	-0.6 (25%)	0.69	"
3.5×10^{-6}	-5.46	-0.68 (30%)	0.65	"
1.2×10^{-7}	-6.92	-0.75 (35%)	1.22	anodic
5×10^{-8}	-7.3	-0.81 (40%)	1.37	"
0		-0.86 (45%)	—	"

(3) Hoar, Haverhand: J. Iron & Steel, 133(1936), 239.

(4) 森岡: 本誌, 3(1939), 231.

$$\log v = \log \frac{f_c K_1 C}{n} - \frac{1}{P_A/P_C + 1} \\ (-0.44 \times 8.41 + 0.5 \text{ pH})$$

で $f_c \approx 1$ と置けば $\log v = -11.66 + \frac{1}{P_A/P_C + 1} (-3.7 + 0.5 \text{ pH})$

Table 1 のデータから HNO_3 5~35% を混合支配, 35% 以上をアノード支配として, P_A/P_C を求めて図示すると Fig. 5 のようになる.

Fig. 4 Weight loss of Fodin iron in HNO_3 solutions (by Dr. Morioka).

Fig. 5 Presumed relation between P_A/P_C and the weight % of HNO_3 .

III. 異種金属の接触腐蝕度と分極度との関係

1. 関係式の導出

(1) 混合支配

さきに述べた通り不銹鋼などに見られる粒間腐蝕は色々原因はあるにしても, 合金組織中の種々の異相間を流れる接触腐蝕電流に基づくものであつて, この種の腐蝕現象を幾らかでも定量的に理解するには, やはり異種金属が接触した際の腐蝕電流と金属, 溶液の性質との関係を明瞭にする必要がある. そこで最も単純で基礎的な場合として, たとえば亜鉛と鉄とが接触した場合の亜鉛の腐蝕度を上述の方法に従つて算出する. Fig. 6 (a), (b) に示した通り E_{Zn} , E_{Fe} はそれぞれ亜鉛, 鉄の自然腐蝕電位で, この両者が相接した場合を (c) に示した. すなわち E_{Zn} , E_{Fe} はさらに分極して E' に落着くがそのアノード, カソード分極曲線はそれぞれ大体 (a), (b) の亜鉛, 鉄の曲線の延長と考えると, カソード反応による全電流は上述の (3) 式と同じく $i = f_c F K_1 C e^{-\alpha \eta F / RT}$

Fig. 6 Polarization curves of zinc and iron contacted together.

$$v = i/n_1 F \quad \therefore \ln v = \ln \frac{f_c K_1 C}{n_1} - \alpha \eta F / RT \\ \eta = \frac{RT}{\alpha F} \left(\ln \frac{f_c K_1 C}{n_1} - \ln v \right), \quad \eta = E' - E_{Fe} \\ (E' - E_{Zn}) / P_A = (E_{Fe} - E') / P_C, \\ (E_{Fe} - E_{Zn}) / (P_A + P_C) = (E_{Fe} - E') / P_C \\ (E_{Fe} - E_{Zn}) / (P_A + P_C) = - \frac{RT}{\alpha F} \left(\ln \frac{f_c K_1 C}{n_1} - \ln v \right) / P_C \\ \text{また } E_{Zn} = E_{Zn}^0 + \frac{RT}{n_1 F} \ln [M_{Zn}^+], \\ E_{Fe} = E_{Fe}^0 + \frac{RT}{n_2 F} \ln [M_{Fe}^+] \dots \dots \dots (8)$$

もし亜鉛と鉄のように $n_1 = n_2 = n$ ならば

$$\left\{ (E_{Fe}^0 - E_{Zn}^0) + \frac{RT}{n F} \ln [M_{Fe}^+] / [M_{Zn}^+] \right\} / (P_A + P_C) \\ = - \frac{RT}{\alpha F} \left(\ln \frac{f_c K_1 C}{n} - \ln v \right) / P_C \\ \therefore \ln v_{Zn} = \ln \frac{f_c K_1^{Fe} C}{n} + \left(\frac{\alpha F}{RT} \right) \frac{1}{P_A/P_C + 1} \\ \left\{ (E_{Fe}^0 - E_{Zn}^0) + \frac{RT}{n F} \ln [M_{Fe}^+] / [M_{Zn}^+] \right\} \dots \dots \dots (9)$$

アノード側では金属イオンの拡散に支配されるものとするれば

$$v_{Zn} = 10^{-3} \frac{f_A D}{\delta} [M_{Fe}^+], \quad \ln v_{Zn} = \ln 10^{-3} \frac{f_A D}{\delta} \\ + \ln [M_{Zn}^+] \dots \dots \dots (10)$$

ここに D は腐蝕生成物の拡散恒数, δ は拡散層の厚さこれを上式に代入して

$$\ln v_{Zn} = \ln \frac{f_c K_1^{Fe} C}{n} + \left(\frac{\alpha F}{RT} \right) \frac{1}{P_A/P_C + 1} \\ \left\{ (E_{Fe}^0 - E_{Zn}^0) + \frac{RT}{n F} \ln [M_{Fe}^+] - \frac{RT}{n F} \right. \\ \left. \left(\ln v_{Zn} - \ln 10^{-3} \frac{f_A D}{\delta} \right) \right\} \dots \dots \dots (11)$$

$$\ln v_{Zn} = \frac{n(P_A/P_C + 1)}{n(P_A/P_C + 1) + \alpha} \left[\ln \frac{f_c K_1^{Fe} C}{n} + \frac{\alpha F}{RT} \right. \\ \left. \left(\frac{1}{P_A/P_C + 1} \right) \left\{ (E_{Fe}^0 - E_{Zn}^0) + \frac{RT}{n F} \ln [M_{Fe}^+] \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{RT}{n F} \ln 10^{-3} \frac{f_A D}{\delta} \right\} \right]$$

$$\therefore \log v_{Zn} = \frac{n(P_A/P_C + 1)}{n(P_A/P_C + 1) + \alpha} \left[\log \frac{f_c K_1^{Fe} C}{n} + \frac{\alpha F}{RT} \right. \\ \left. \left(\frac{1}{P_A/P_C + 1} \right) \left\{ 0.424(E_{Fe}^0 - E^0) \right\} \right]$$

$$+\frac{RT}{nF}\log[M_{Fe}^{+}] - \frac{RT}{nF}\log\frac{10^{-3}f_AD}{\delta}\Bigg]\dots\dots(12)$$

すなわち base な亜鉛の鉄との接触による腐蝕度を分極度の比, カソード面積, 鉄カソードの ΔH^* , E_M^0 , カソード側金属の液中における濃度 $[M_{Fe}^{+}]$ などの函数として表示したわけである。

(2) カソード支配

$P_A/P_C \rightarrow 0$ ならば

$$\log v_{zn} = \frac{n}{n+\alpha} \left[\log \frac{f_c K_1^{Fe} C}{n} + \frac{\alpha F}{RT} \left\{ 0.434(E_{Fe}^0 - E_{Zn}^0) + \frac{RT}{nF} \log[M_{Fe}^{+}] - \frac{RT}{nF} \log \frac{10^{-3}f_AD}{\delta} \right\} \right] \dots (13)$$

(3) アノード支配

勿論 P_A/P_C がある値をもてば v_{zn} も小さいある値になるが, 特にアノード分極が大きくて $P_A/P_C \rightarrow \infty$ ならば

$$\log v_{zn} = \log \frac{f_c K_1^{Fe} C}{n} + \frac{\alpha F}{RT} \left(\frac{P_C}{P_A} \right) \left\{ 0.434(E_{Fe}^0 - E_{Zn}^0) + \frac{RT}{nF} \log[M_{Fe}^{+}] - \frac{RT}{nF} \log \frac{10^{-3}f_AD}{\delta} \right\} \dots (14)$$

仮りに $f_c=1$ とすれば $\log \frac{f_c K_1^{Fe} C}{n} \approx 10^{-12}$ で $v_{zn} \rightarrow 0$

2. 本関係式の実測結果への適用

アルカリ水溶液中における亜鉛-軟鋼腐蝕電池の亜鉛の接触腐蝕度に関する Table 2 の実測データ⁽⁵⁾から, 上式のカソード面積の変化に対する腐蝕度の変化を吟味する。

Table 2 Relation between the corrosion current of zinc contacted with iron and cathode area in alkaline solutions.

	pH 7				pH 10			
i (mA/cm ²)	0.2	0.8	1.7	2.2	0.5	1.7	2.7	3.5
$\log i$	-0.7	-0.1	0.23	0.34	-0.30	0.23	0.43	0.54
f_c (cm ²)	10	50	100	150	10	50	100	150
$\log f_c$	1	1.7	2	2.18	1	1.7	2	2.18

(1) 亜鉛と軟鋼とが相対した場合

pH 7~10 付近をカソード支配とみれば $\partial \log v / \partial \log f_c = n/(n+\alpha) = 0.8$ 実測値によれば Fig. 7 から ($\partial \log i /$

(5) 大谷: 本誌, 19(1955), 153.

$\partial \log f_c)_{obs} \approx 0.8$ で計算と一致する。

(2) 亜鉛と軟鋼とが同一平面で相接した場合

Fig. 8 にみる通り測定値から pH 10 で ($\partial \log i / \partial \log f_c)_{obs} \approx 0.7$ ではよく一致する。

Fig. 7 Relation between the corrosion current of zinc contacted with iron and cathode area (case 1).

Fig. 8 Relation between the corrosion current of zinc contacted with iron and cathode area (case 2).

IV. 結 論

合金における粒間腐蝕現象を定量的に取扱うための第一段階として, まず合金内の異相間を流れる腐蝕電流の簡単な模型として鉄と接触した時の亜鉛の接触腐蝕電流について図式解析を行い, アノード, カソード分極度の比, カソード面積, カソード側金属の水素電極反応における活性化熱や液中の金属イオン濃度などの函数として表わした。