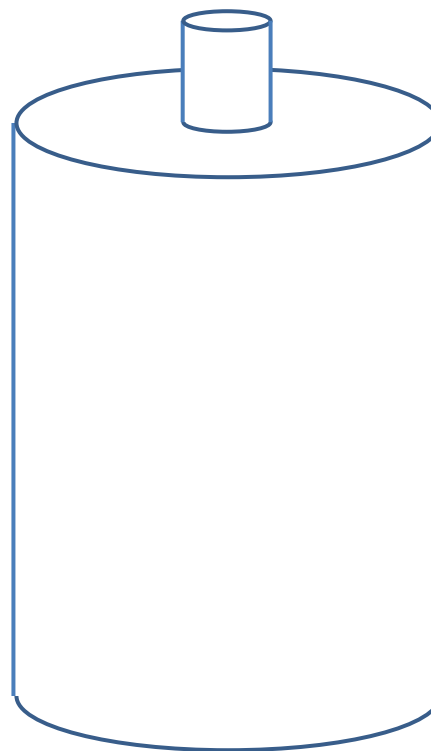
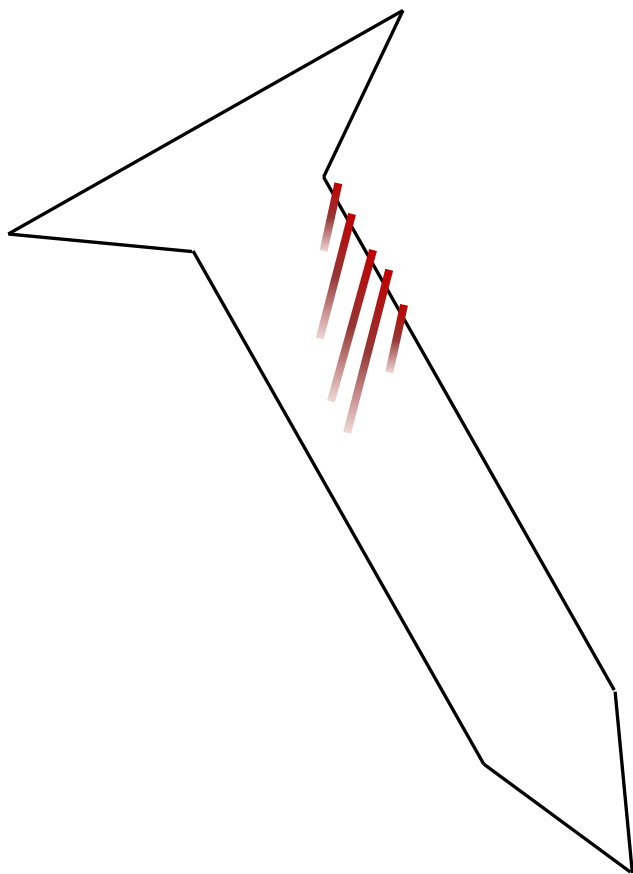


さびと電気化学

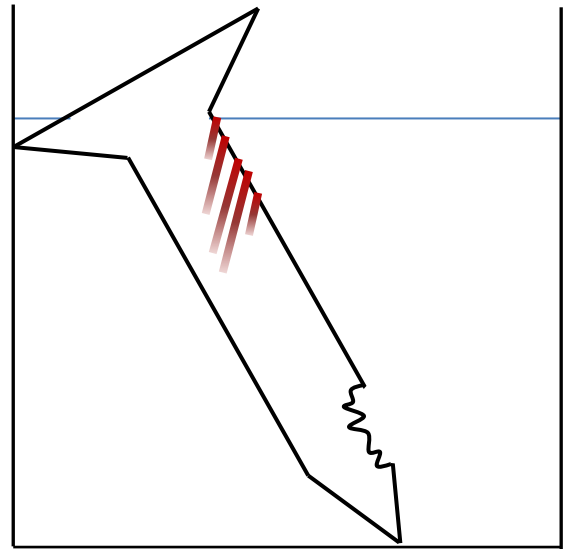
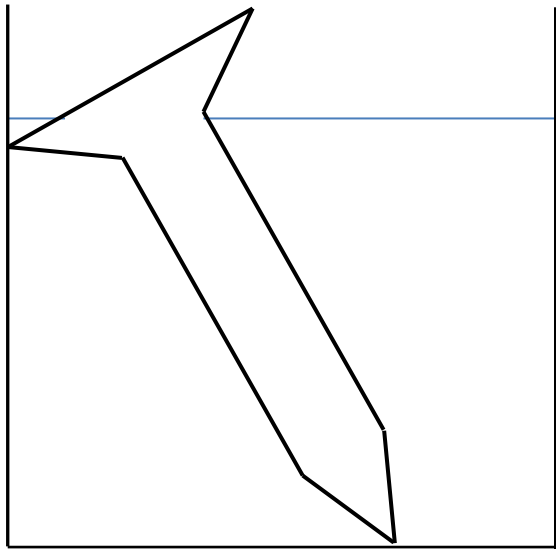
-金属の腐食のメカニズム-

名古屋工業大学
川崎晋司

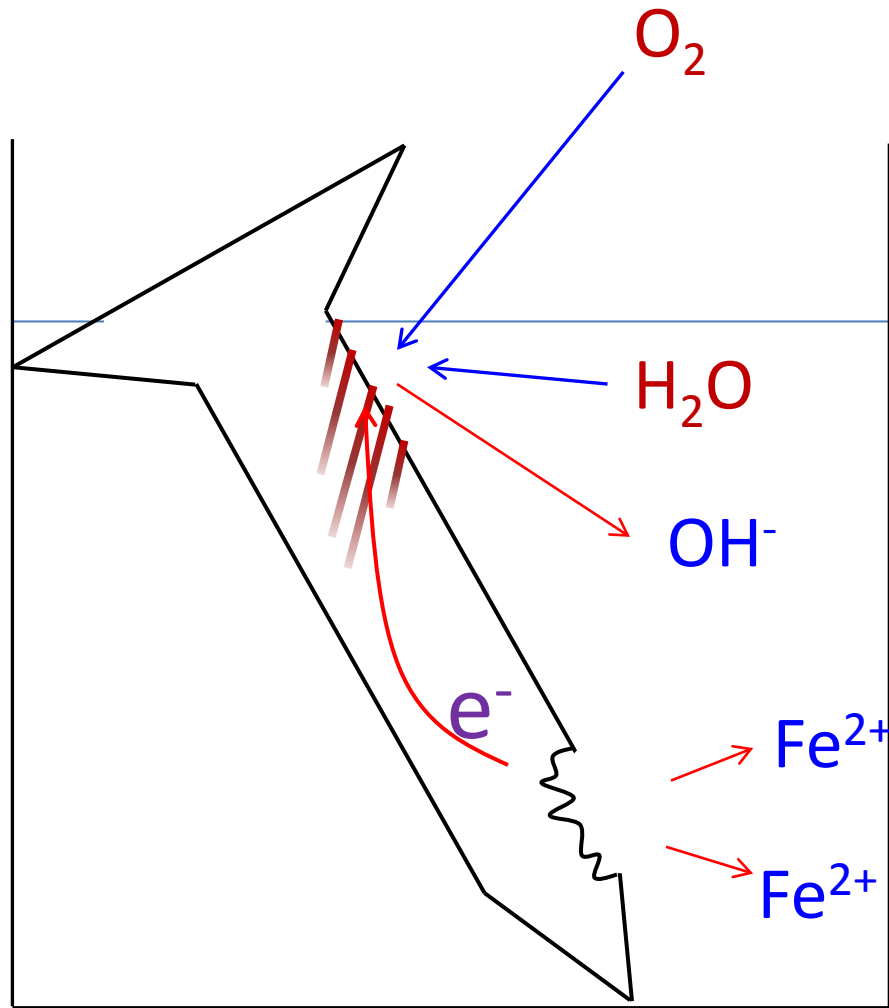
サビ（金属の腐食）と電池



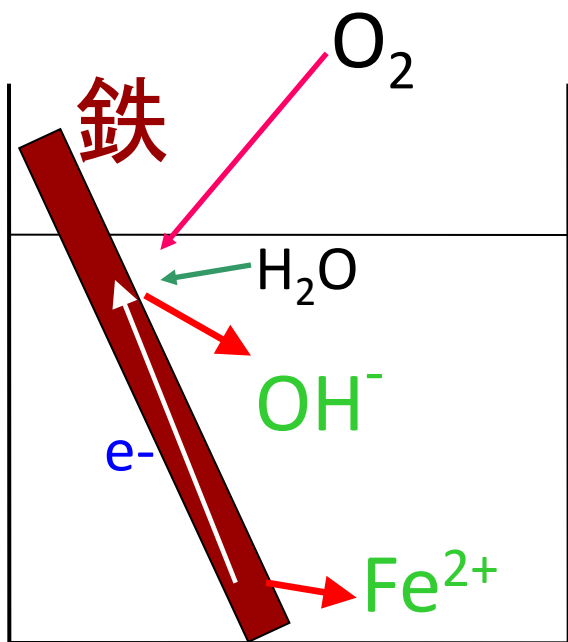
サビのメカニズム



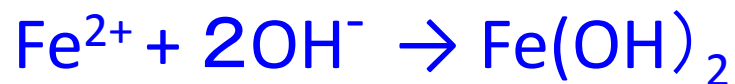
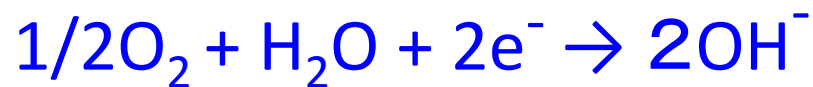
サビのメカニズム



自然腐食（鉄のさび）



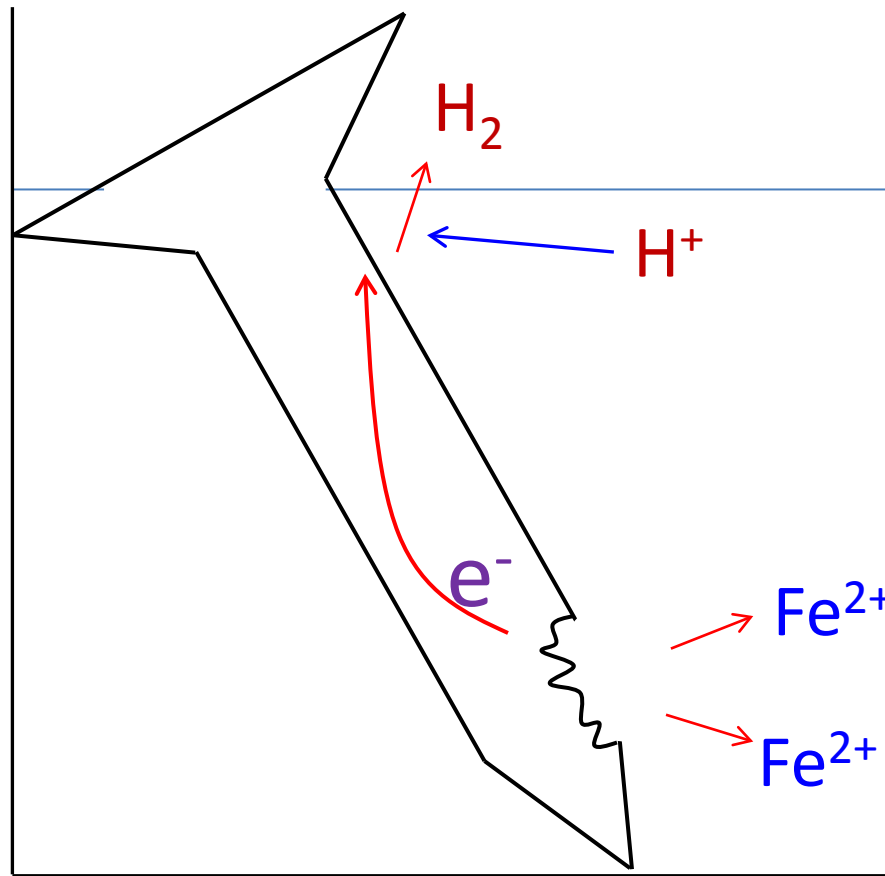
局部電池



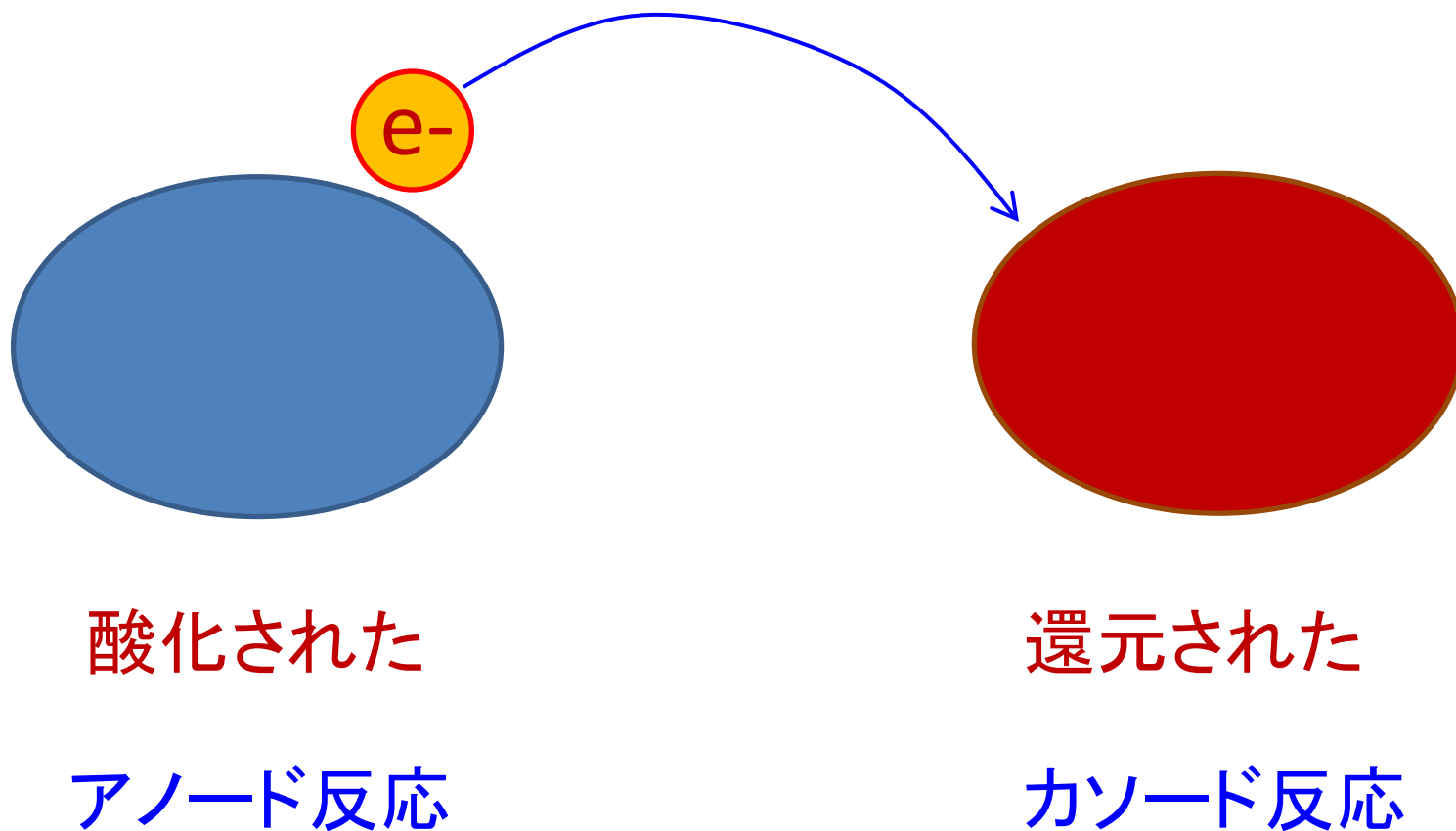
⋮

FeOOH

鉄の腐食 —酸性溶液中—



酸化と還元



鉄の酸化物、水酸化物

FeO: ウスタイト

Fe₃O₄: マグネタイト(磁鉄鉱)、スピネル構造 黒さび

Fe₂O₃: ヘマタイト(赤鉄鉱)、多型あり

FeOOH: ゲータイト、多型あり

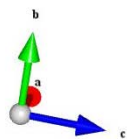
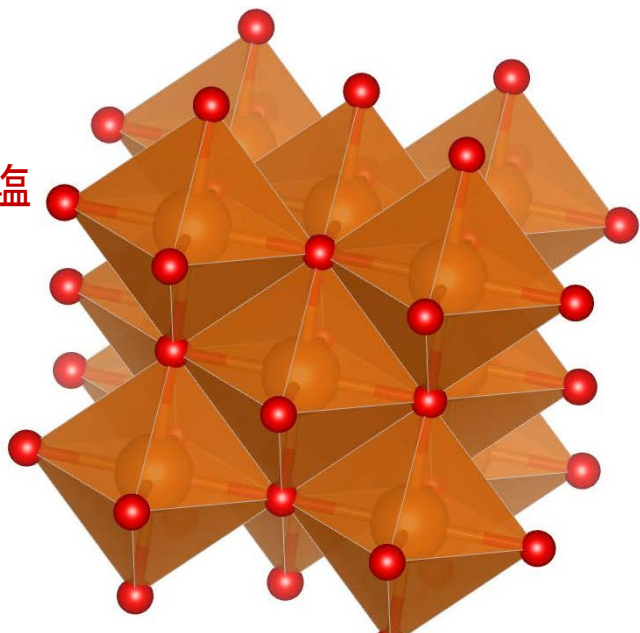
Fe(OH)₂:

Fe(OH)₃: これは考えない

赤さび

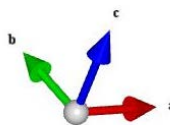
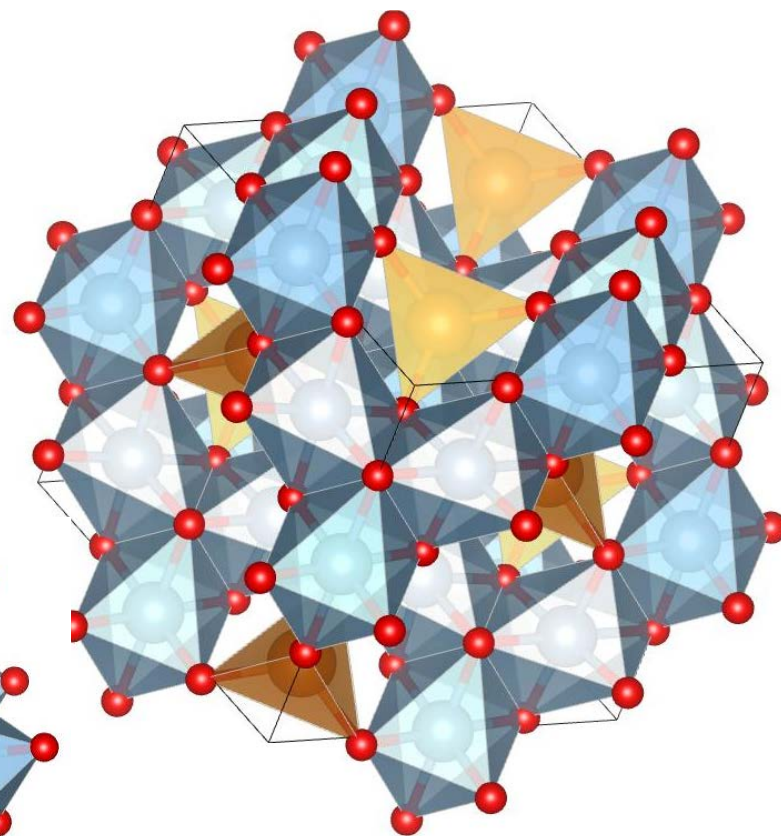
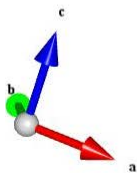
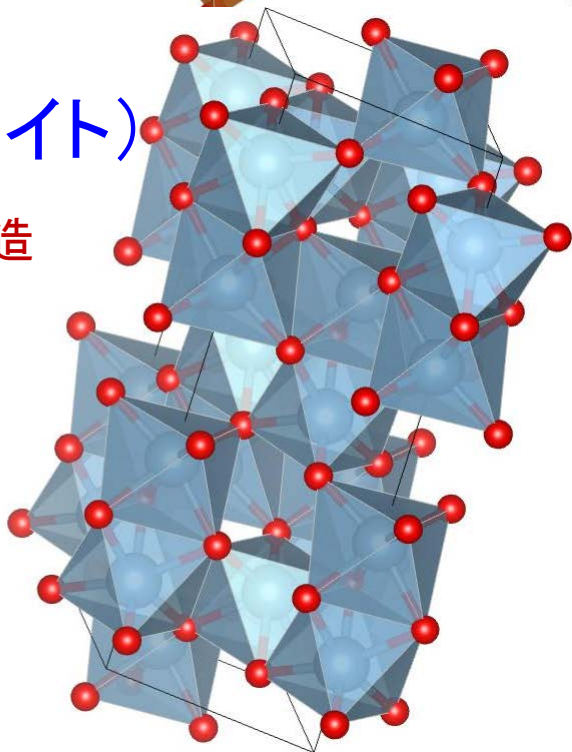
FeO

図は同じ岩塩構造のMgO



α -Fe₂O₃ (ヘマタイト)

図は同じコランダム構造のAl₂O₃



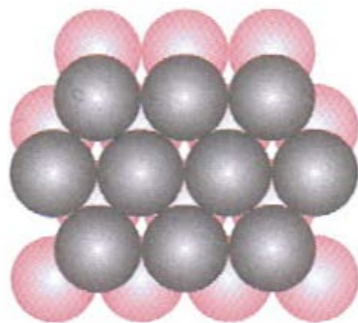
Fe₃O₄

図は同じスピネル構造のMgAl₂O₄

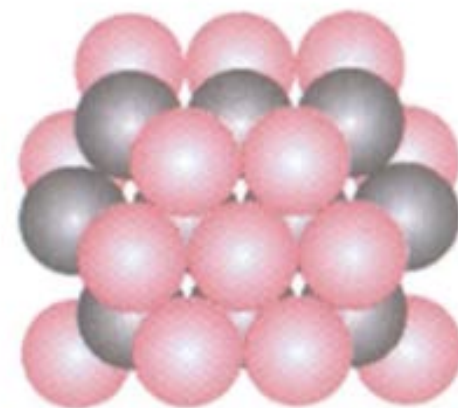
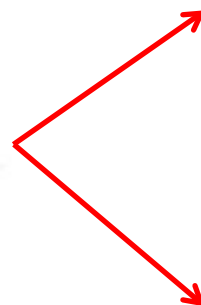
2つの最密充填構造 (hcp, ccp)



一層目

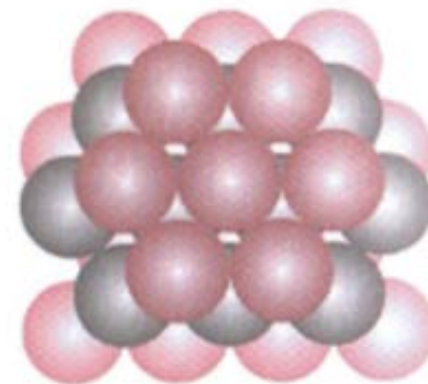


二層目



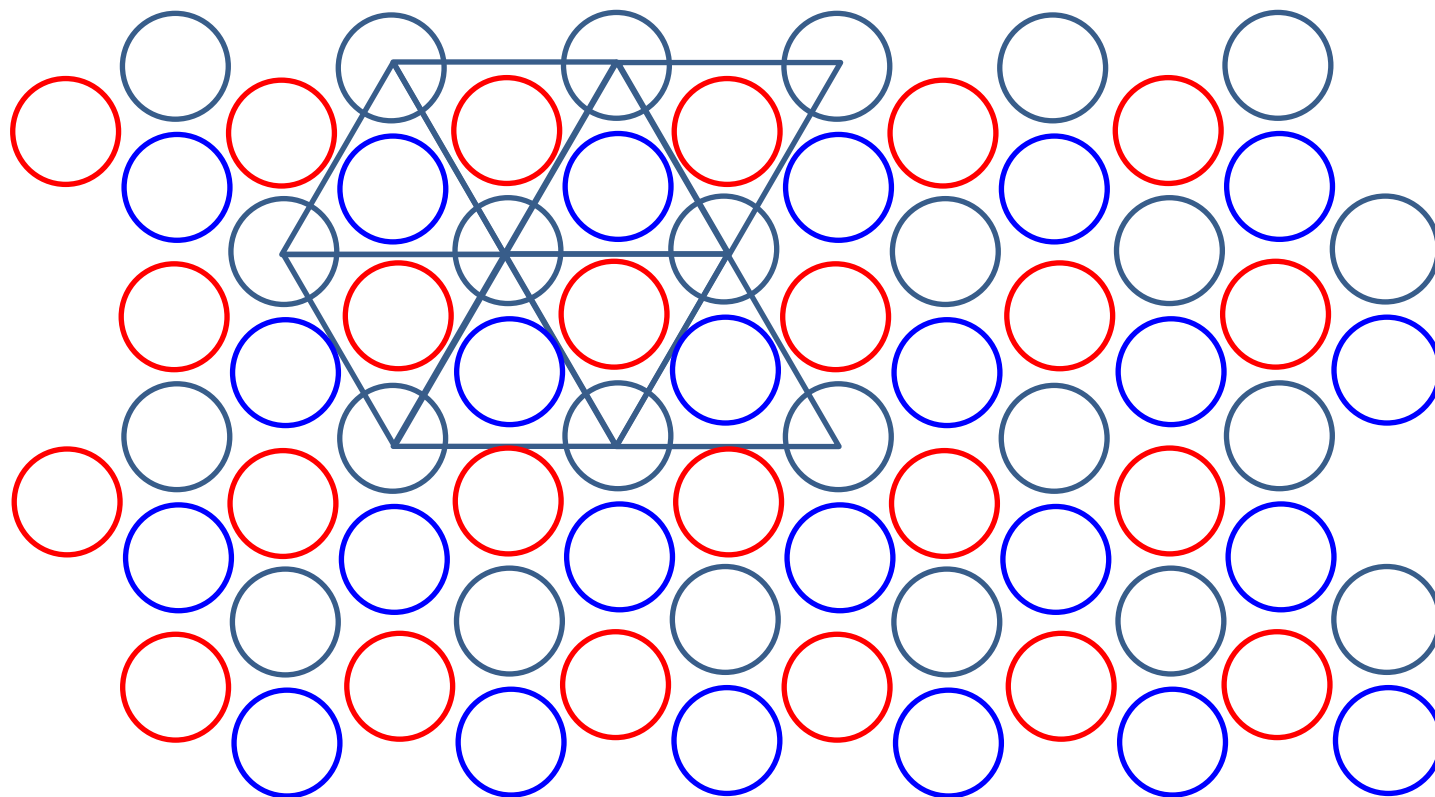
(a)

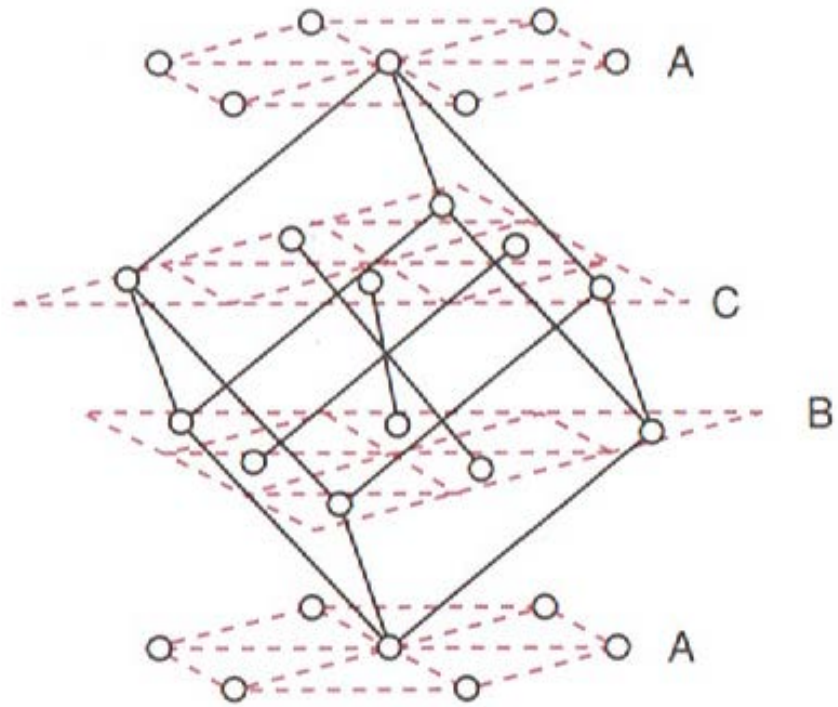
三層目



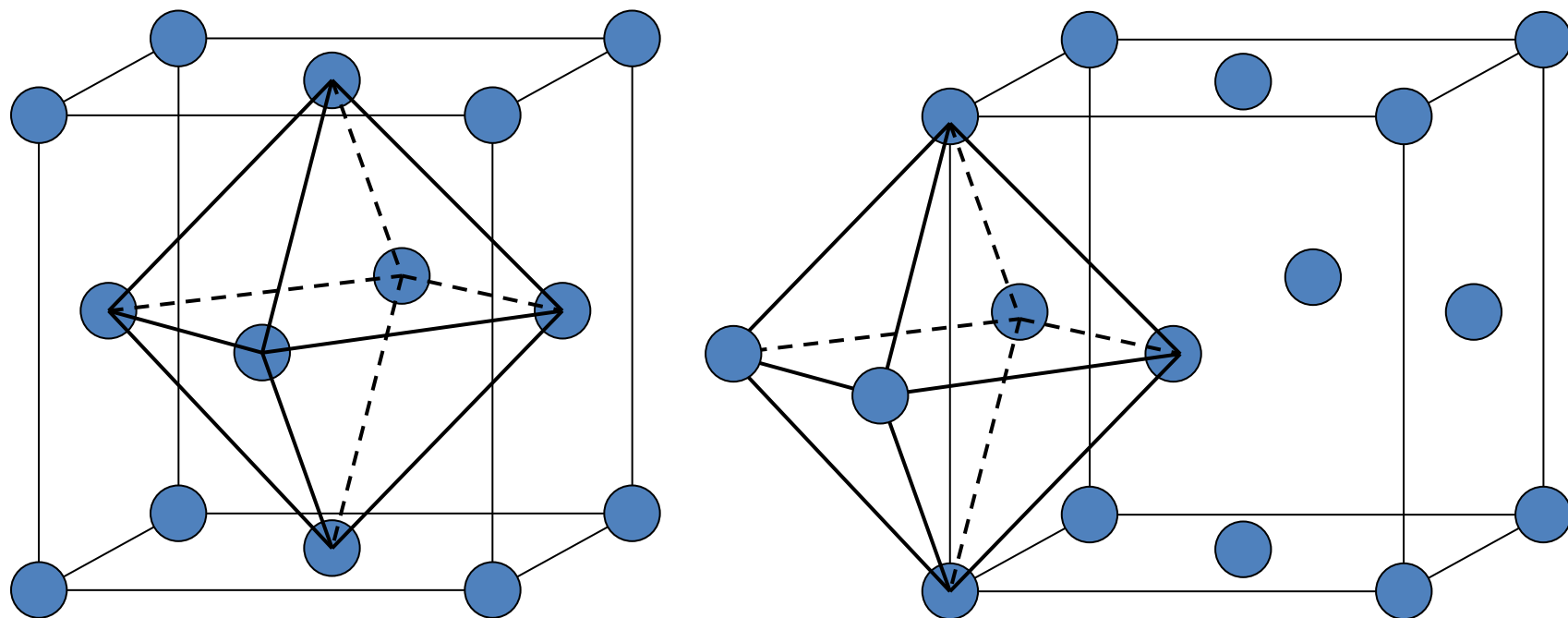
(b)

2つの最密充填構造 (hcp, ccp)



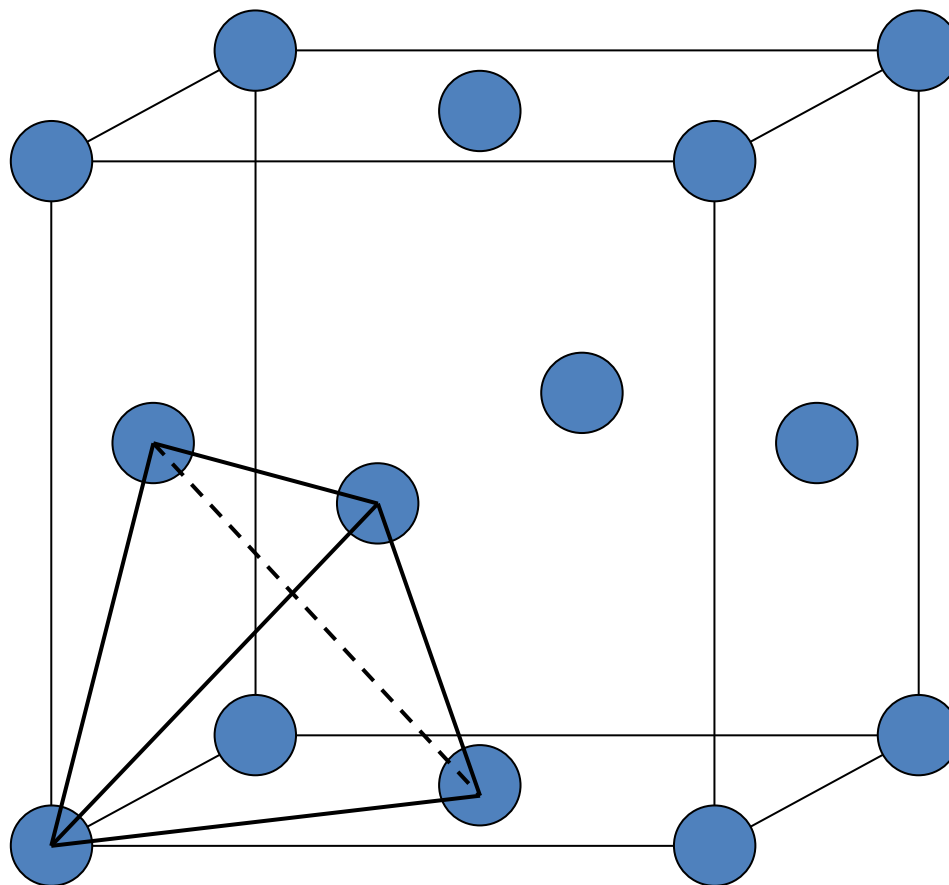


fcc構造の八面体サイトの位置



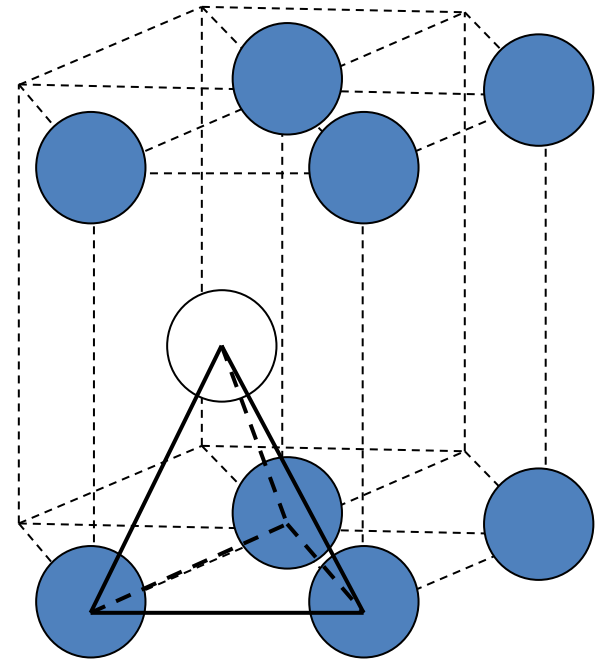
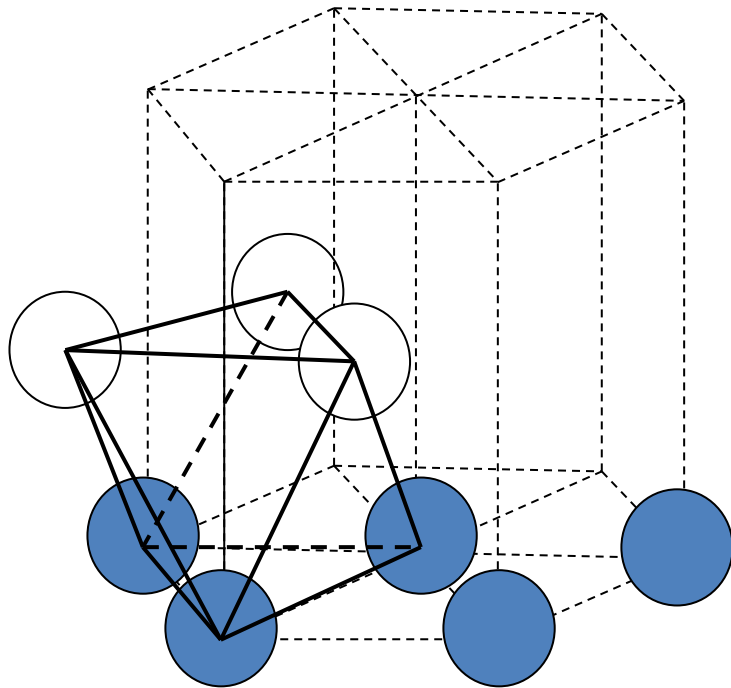
体心と立方体の各辺の中心が8面体中心

fcc構造の四面体サイトの位置

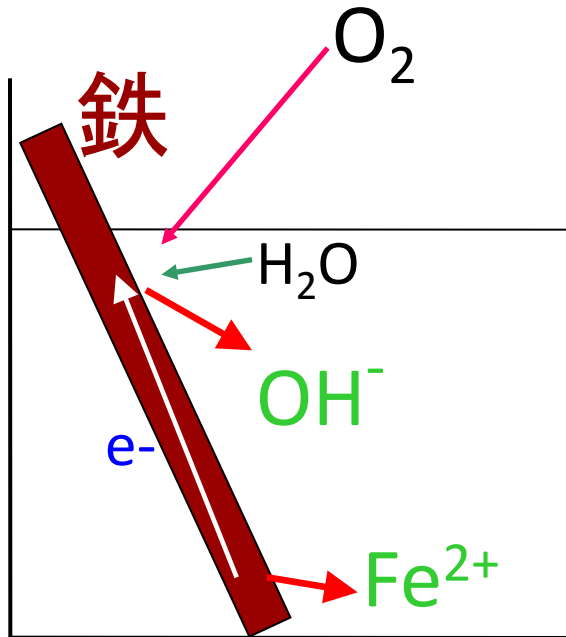


立方体の8隅に4面体サイトがある

hcp構造の八面体、四面体サイトの位置



塩水でさびる？

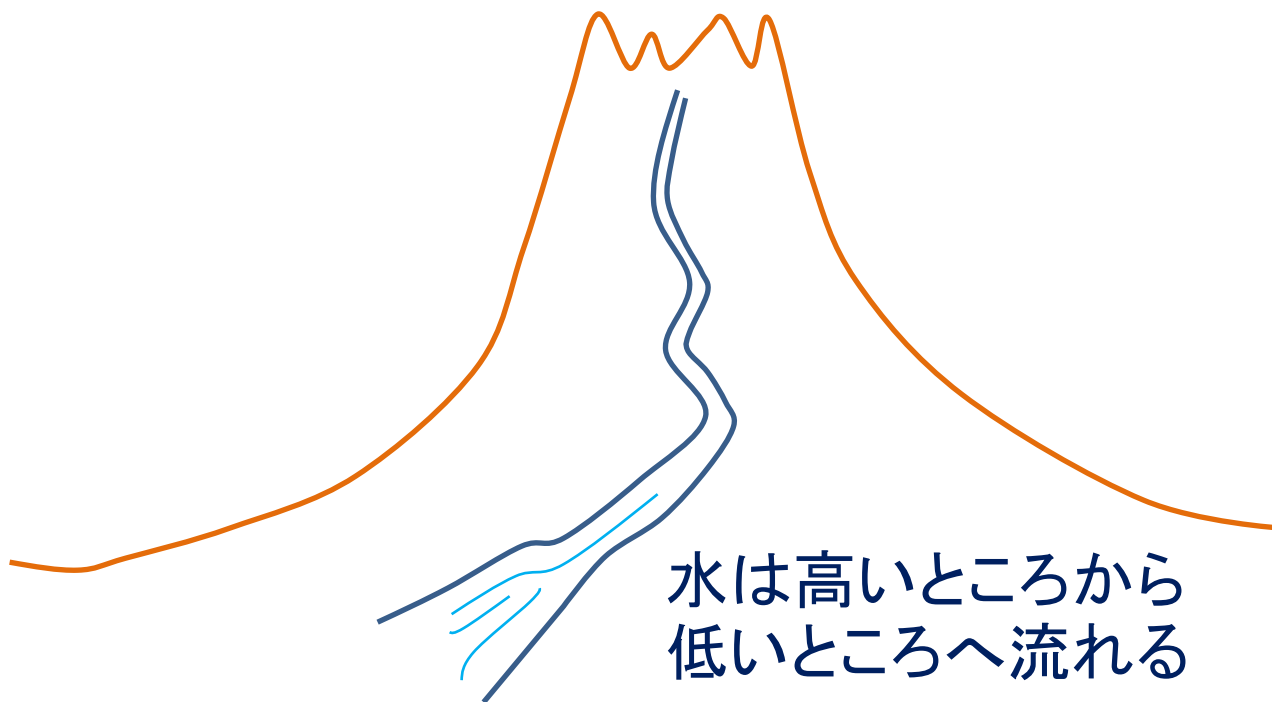


左図のように鉄の腐食に NaCl が
直接関与することはない

考慮すべき事柄は以下の通り

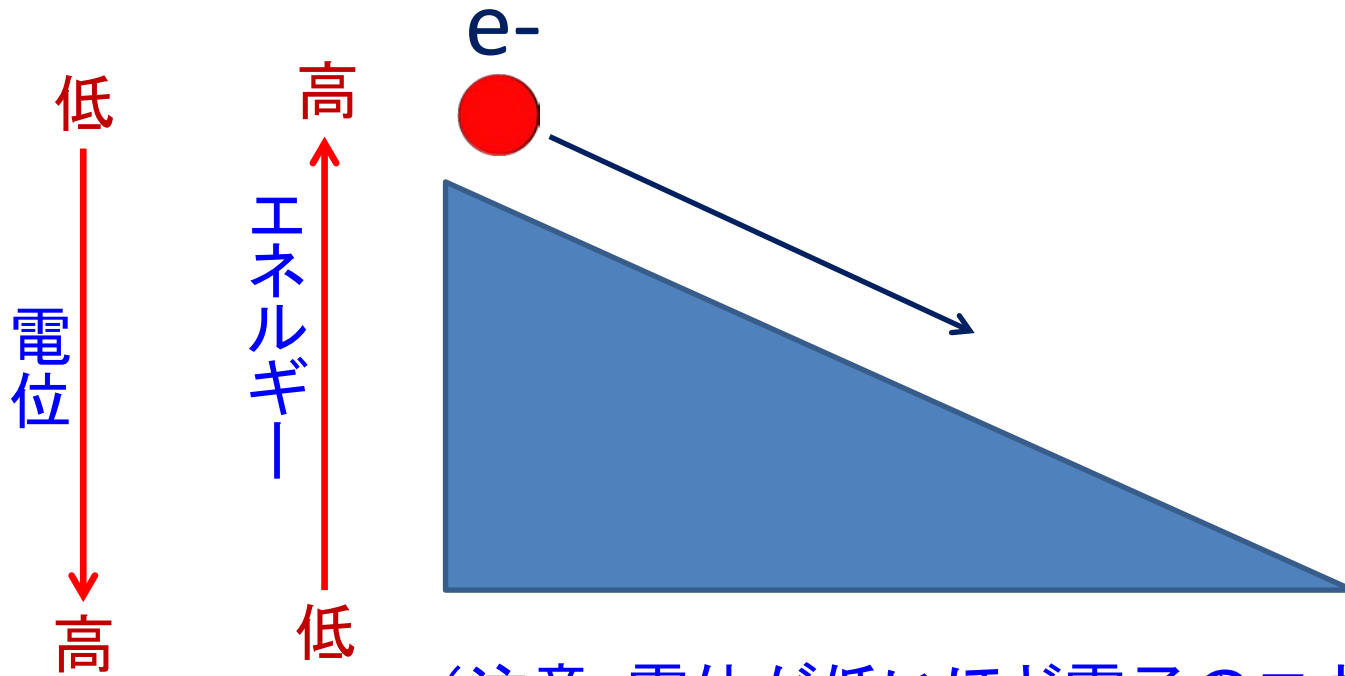
1. 溶存酸素量は塩分濃度に比例して小さくなる。
2. 塩化物イオンは還元力があり酸化鉄中の鉄を還元する。酸化鉄は不働態としてそれ以上の腐食を防止する働きがあるがこの不働態を塩化物イオンが破壊する。
3. 塩は潮解性があり、空気中の水分を吸収する。これにより鉄の腐食を促進する。

電位 ーマイナスのほうが高いー



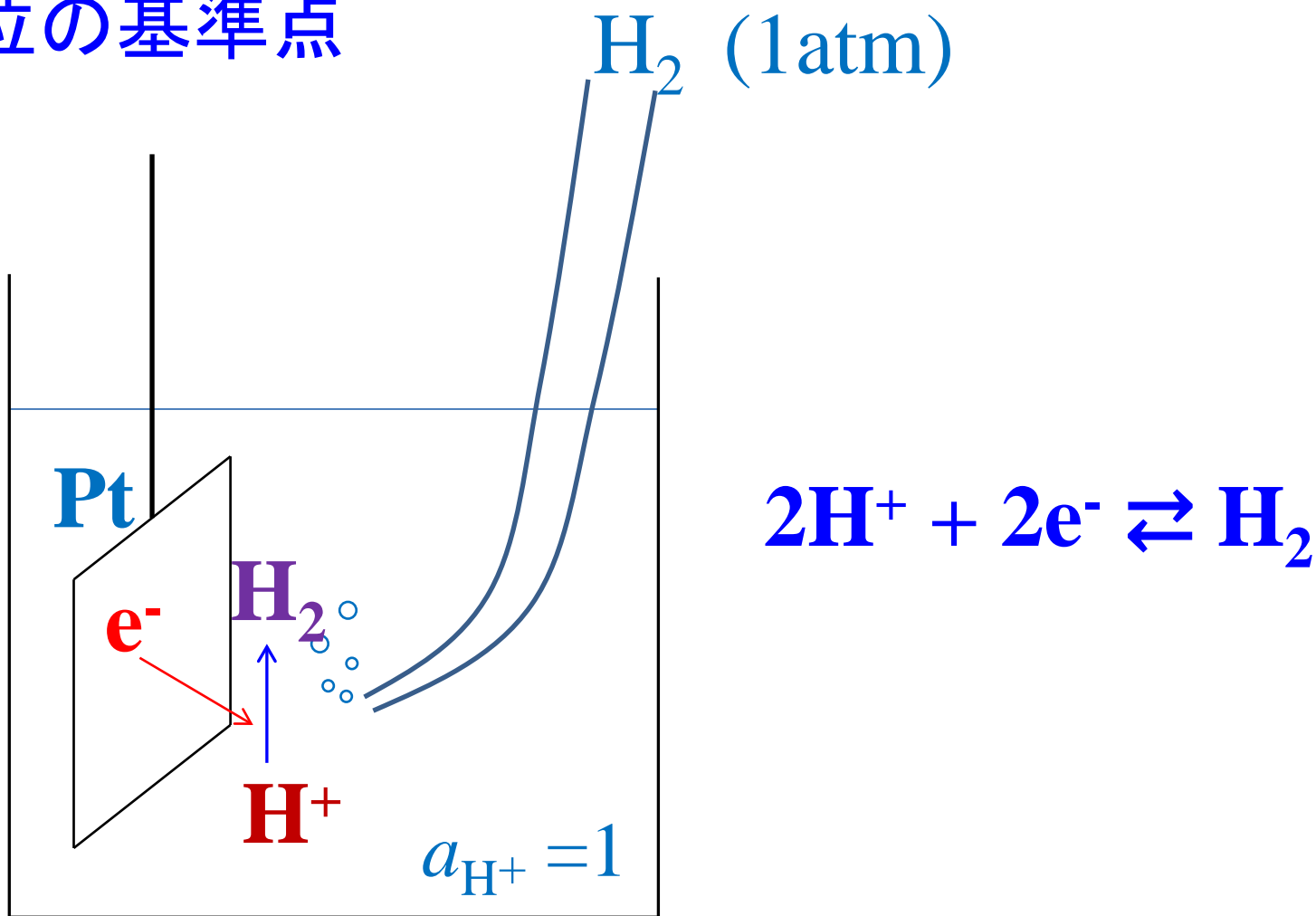
電位

電子の位置エネルギーのようなもの



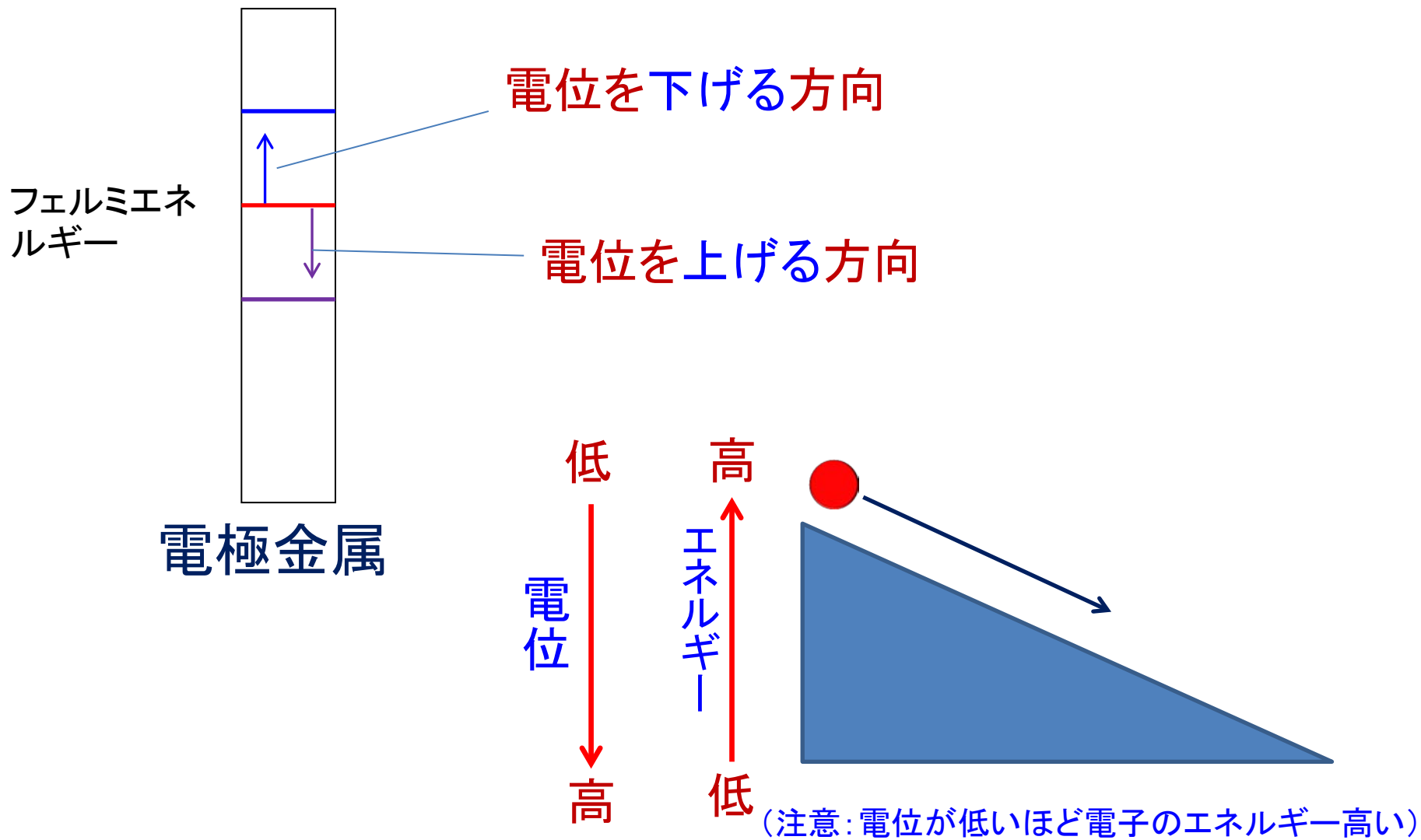
(注意: 電位が低いほど電子のエネルギー高い)

電位の基準点

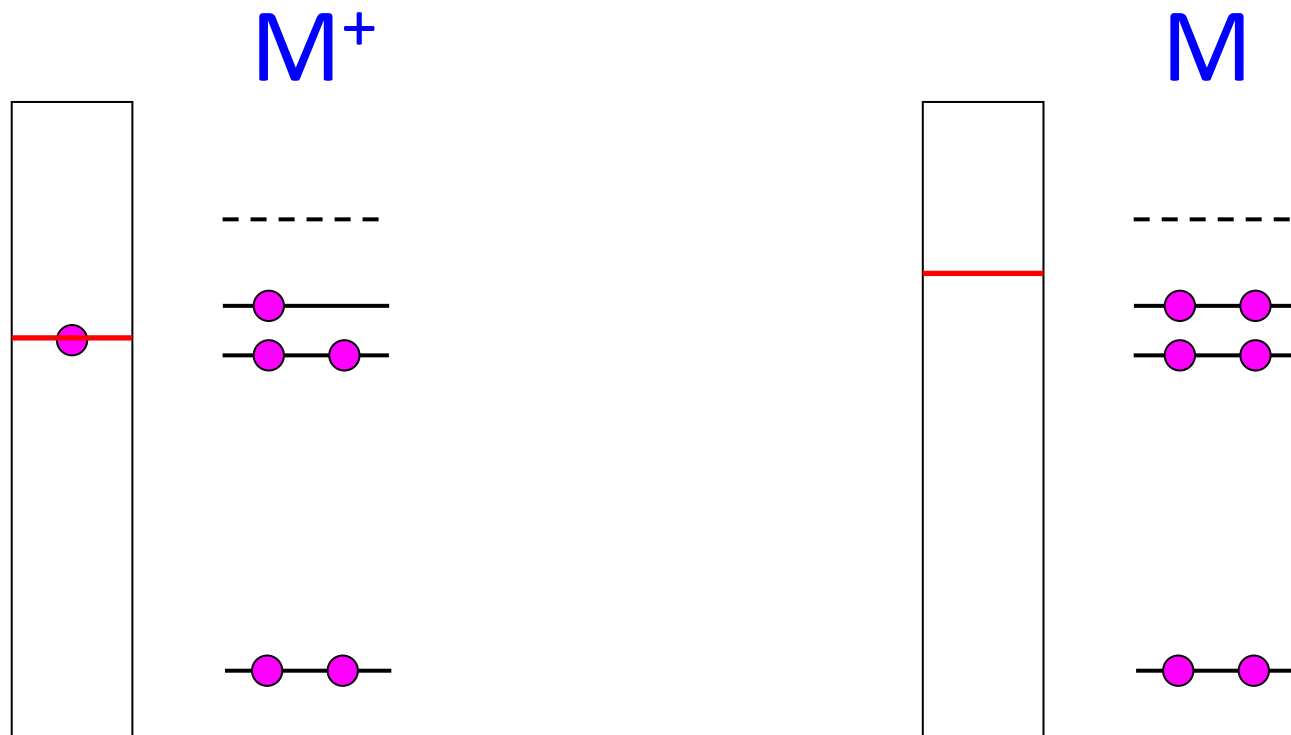


SHE: Standard Hydrogen Electrode

電極電位を上げる、下げる



電極表面での酸化還元

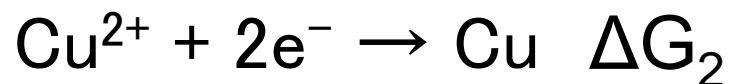
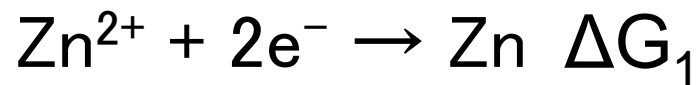


ネルンストの式



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_o}{a_R}$$

$$\Delta G = -nFE$$



ネルンストの式



酸化還元電位

金属	電極反応	E^0 (V)
金	$Au^+ + e^- \rightarrow Au$	1.69
酸素/水	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O$	1.23
銅	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0.34
水素	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.00
鉄	$Fe^{+2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0.44
亜鉛	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.76
アルミニウム	$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1.66
ナトリウム	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2.71
リチウム	$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3.05

SHE: 電位の基準



イオン化傾向

K>Ca>Na>Mg>Al>Zn>Fe>Ni>Sn>Pb>H

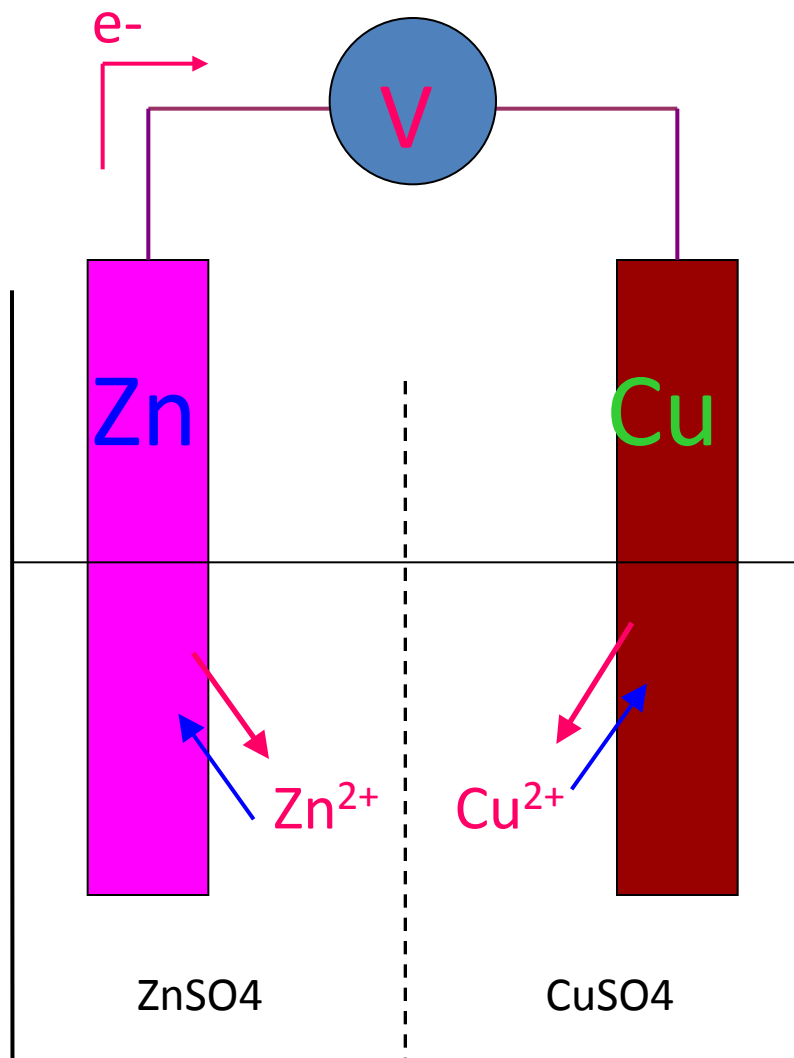
>Cu>Hg>Ag>Pt>Au

イオン化傾向って何の順番？



酸化還元平衡電位

ダニエル電池



金属	電極反応	E^0 (V)
金	$Au^+ + e^- \rightarrow Au$	1.69
酸素/水	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O$	1.23
銅	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0.34
水素	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.00
鉄	$Fe^{+2} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0.44
亜鉛	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.76
アルミニウム	$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1.66
ナトリウム	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2.71
リチウム	$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3.05

1.2 V

電池

電位の低い(エネルギーが高い)もの: 負極
電位の高い(エネルギーが低い)もの: 正極
を組み合わせたもの

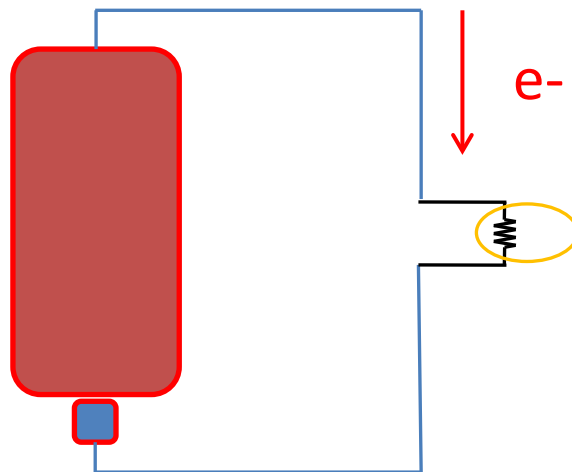
QV (電子は $Q=e < 0$)

$$1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$$
$$k_B = 1.38 \times 10^{-24} \text{ J/K}$$

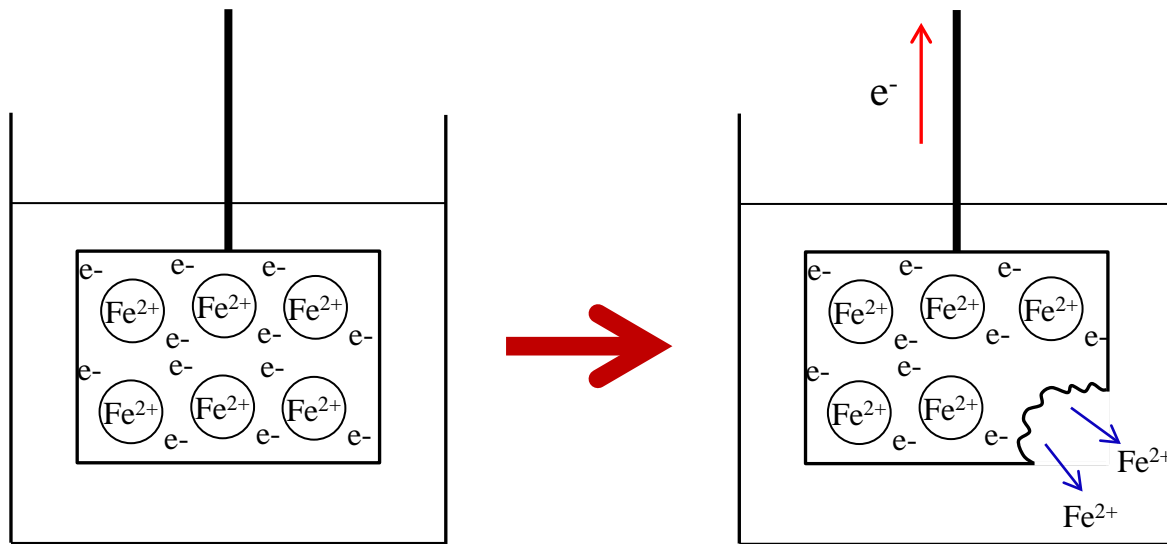
$$1.7 \text{ eV} = 20000^\circ\text{C}$$

負極: 電位低い、エネルギー高い

正極: 電位高い、エネルギー低い



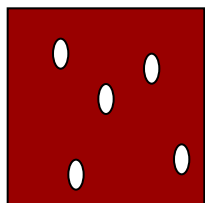
ダニエル電池の負極反応 **—金属の腐食—**



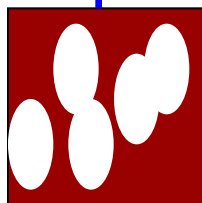
腐食

腐食

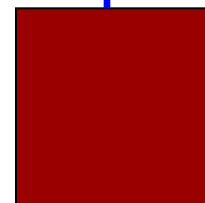
鉄板



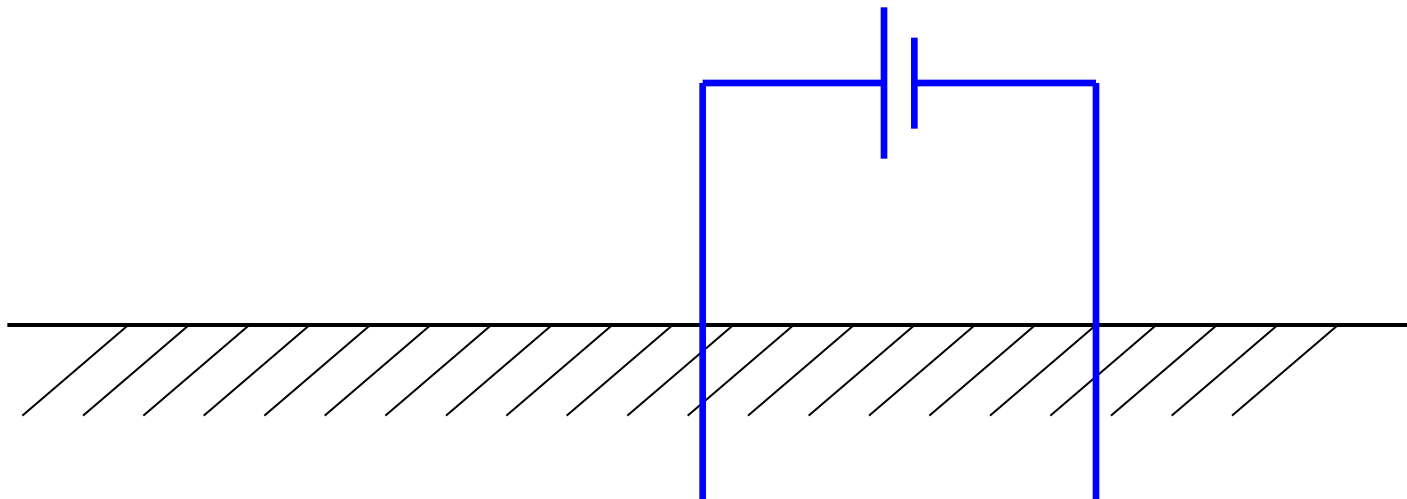
自然腐食



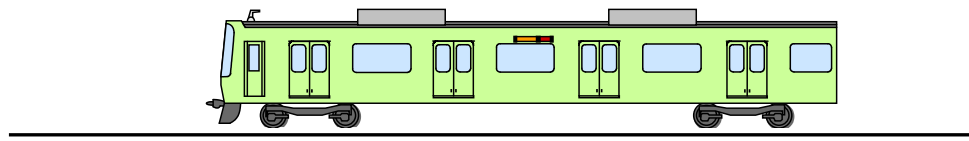
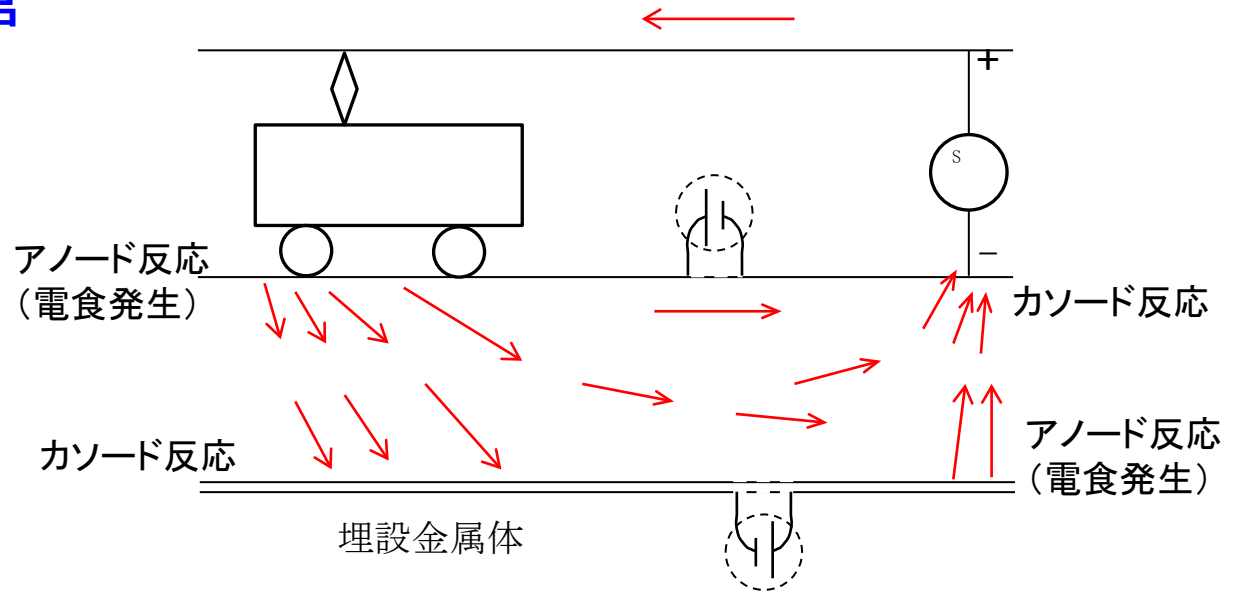
電食



電気防食

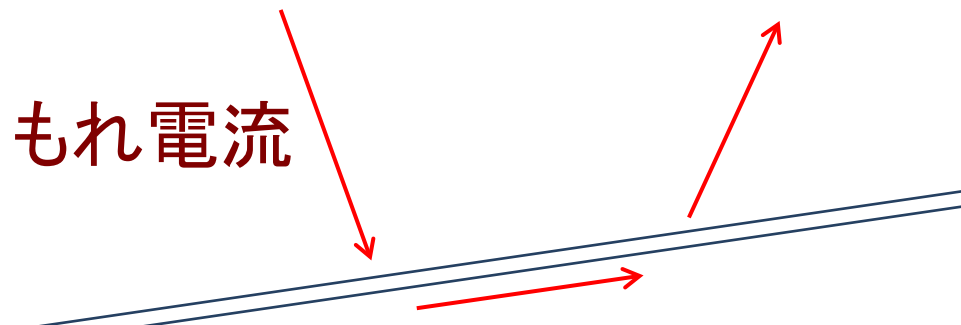


鉄道の下のガス管

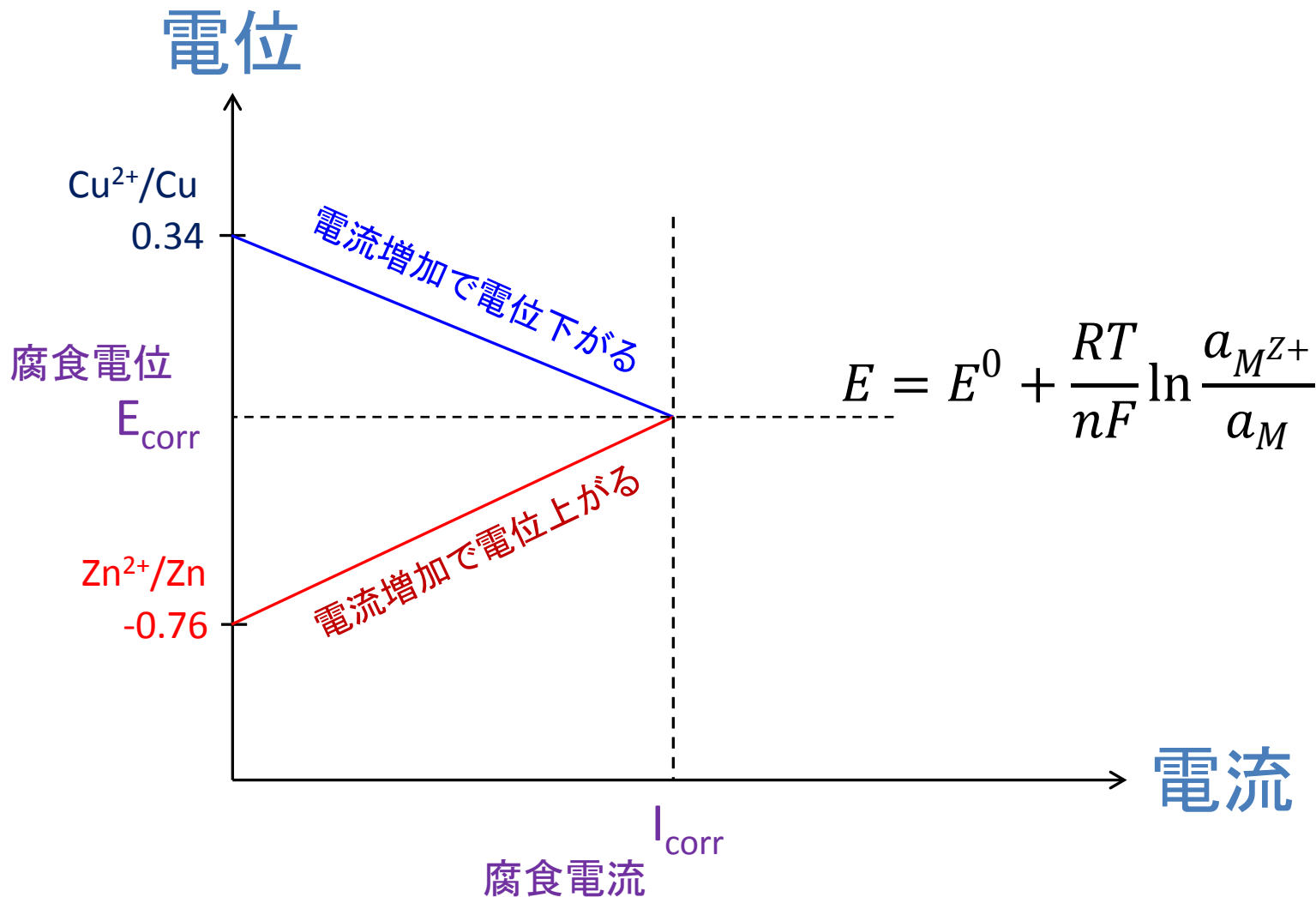


もれ電流

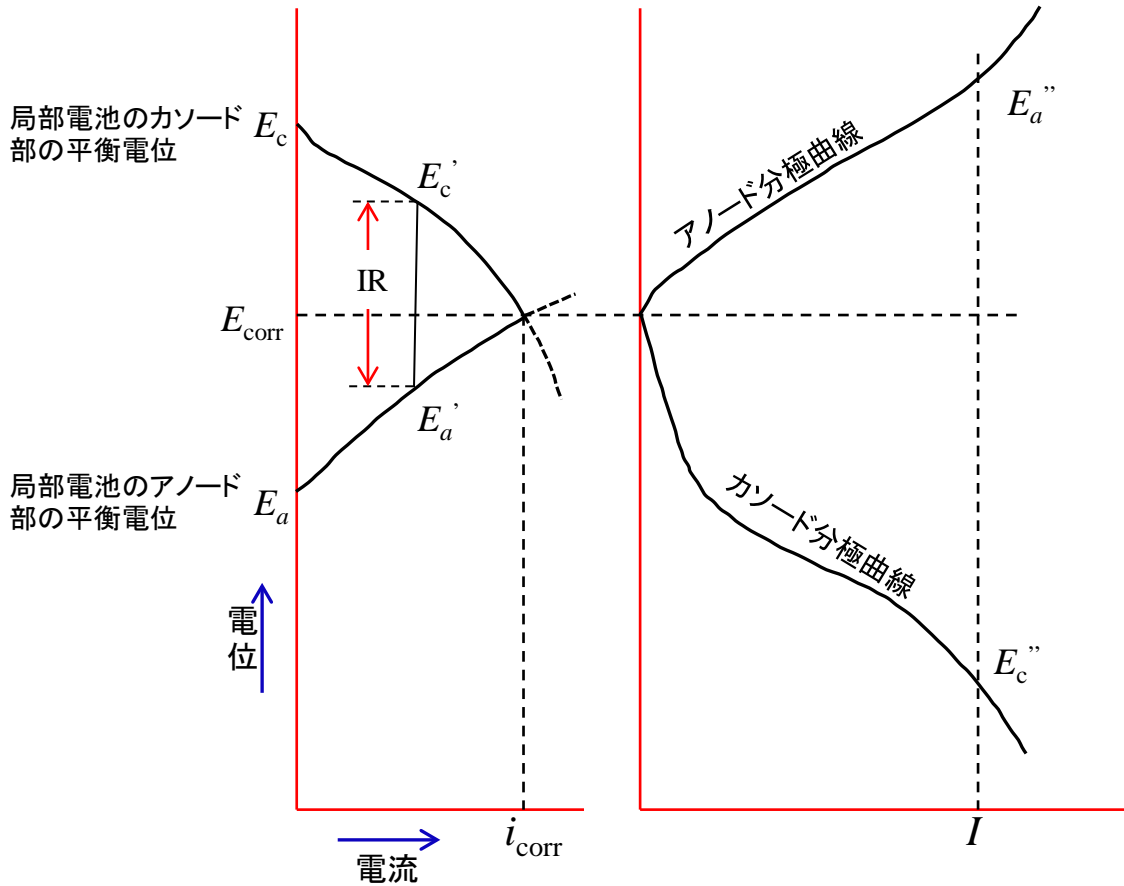
ガス管



ダニエル電池で電流を取り出すと



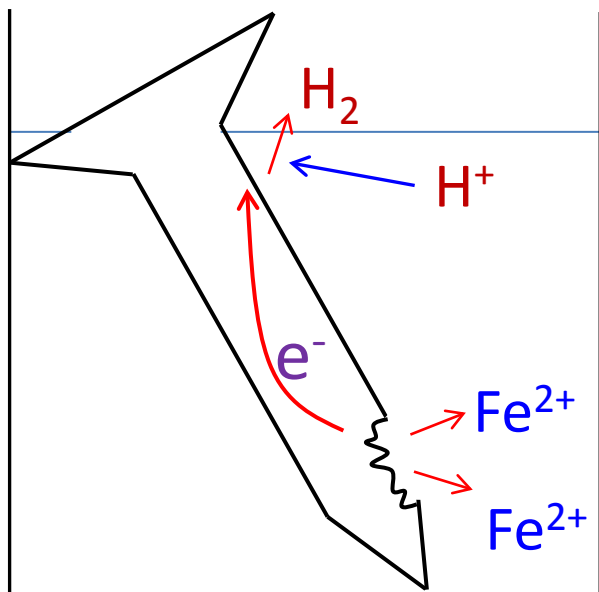
外部から強制的に電位をかけると



(a) 自然腐食(化学腐食:電池)

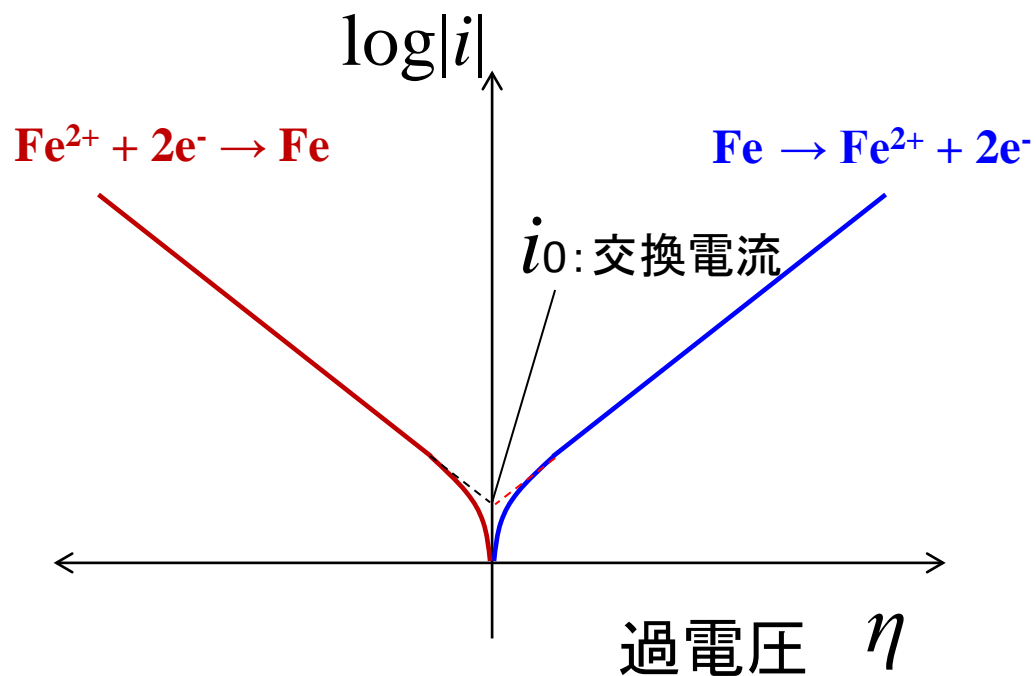
(b) 電解腐食(電食)

エバンスダイアグラム



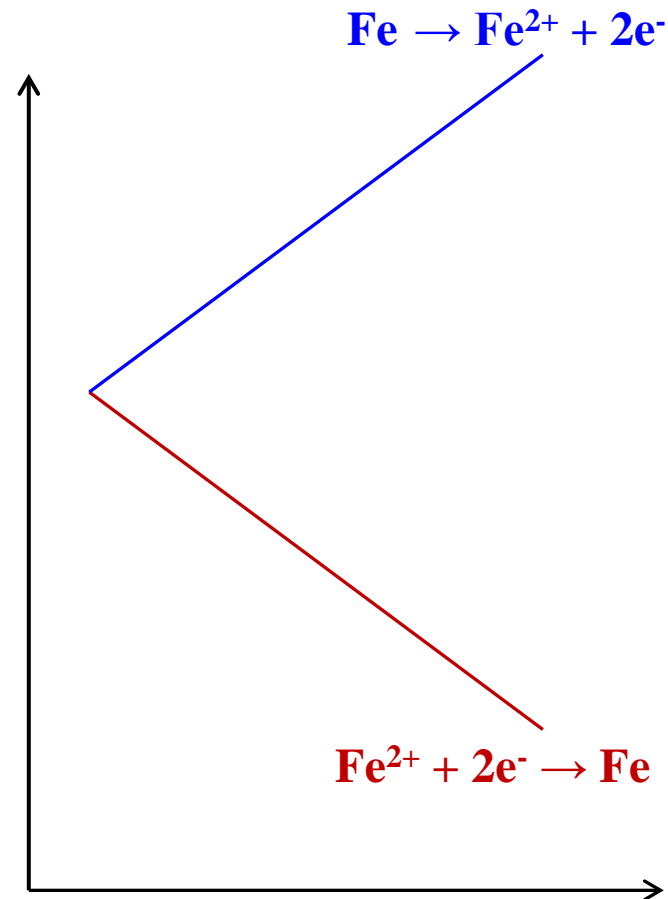
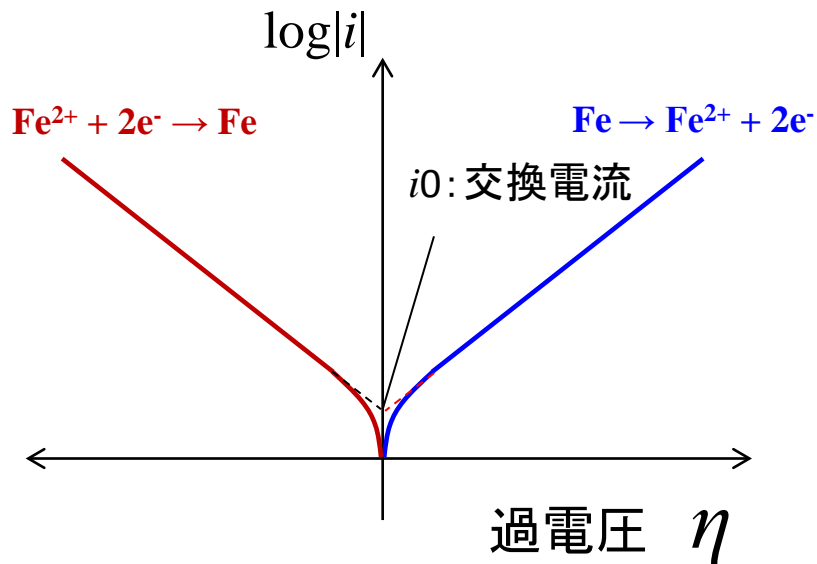
バトラーボルマー曲線

$$i = i_0 \{ e^{-\alpha n f \eta} - e^{(1-\alpha) n f \eta} \}$$

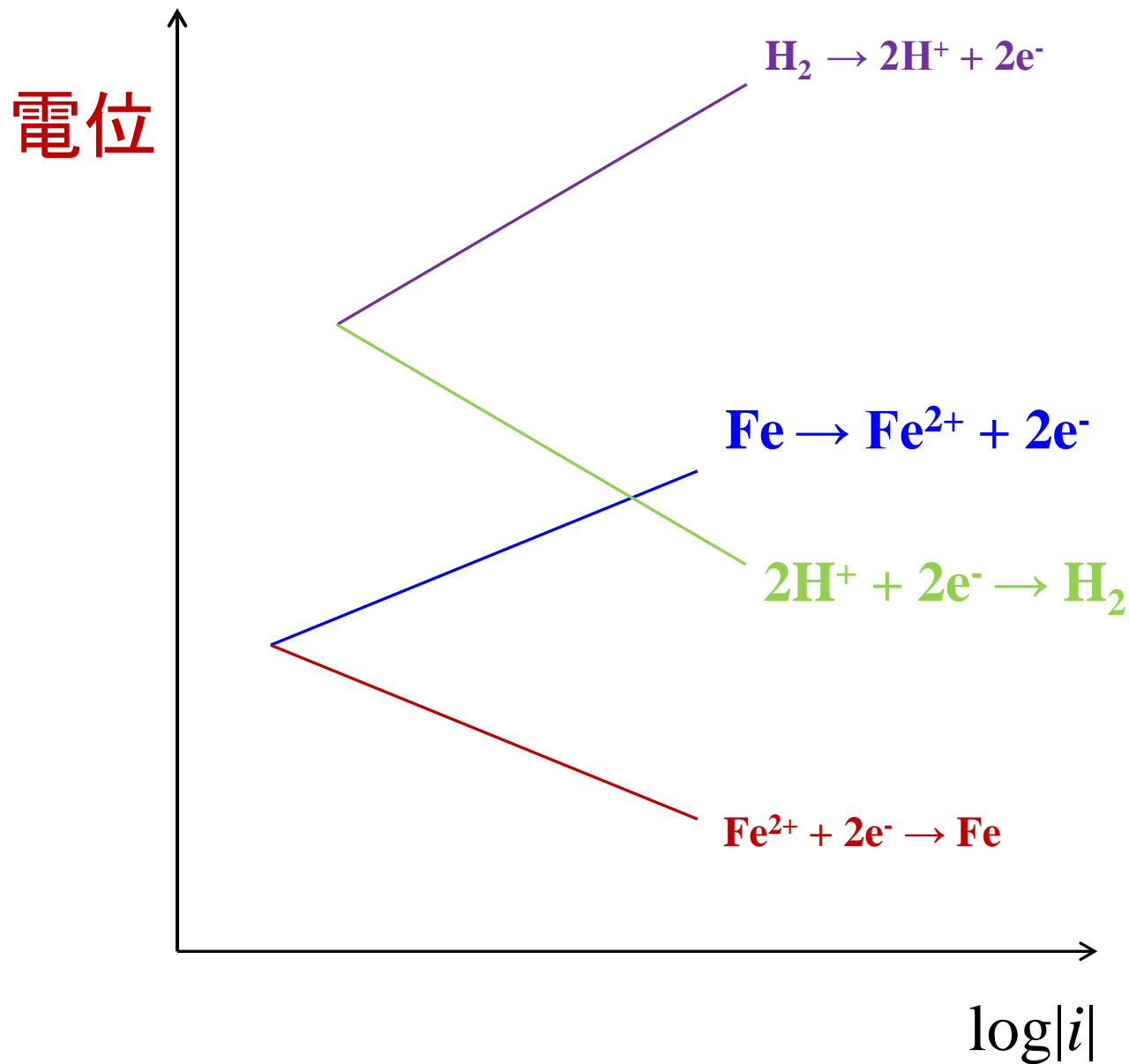


エバンスダイアグラム

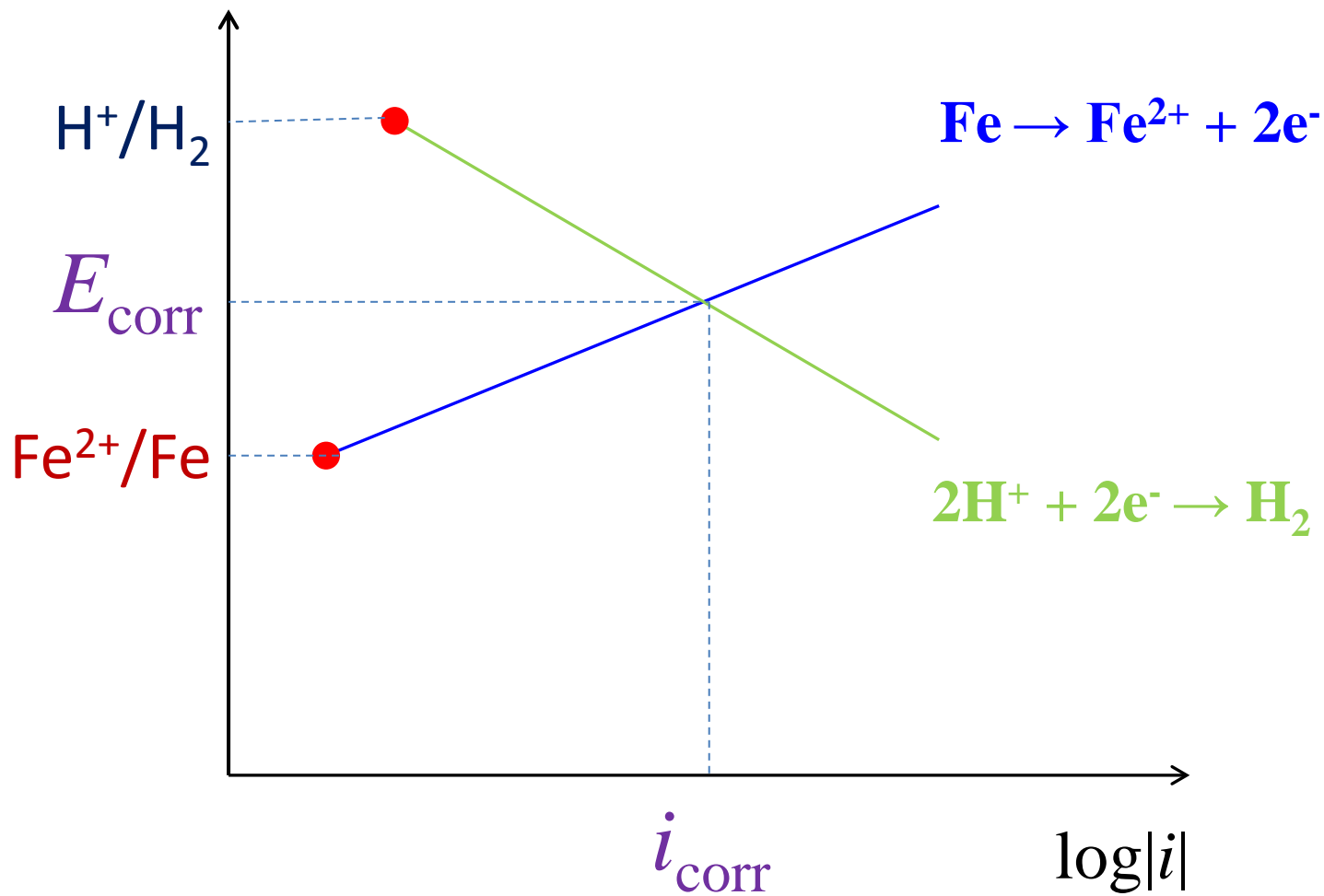
バトラーボルマー曲線の直線部(ターフェル部分)を取り出して軸変換



エバンスダイアグラム

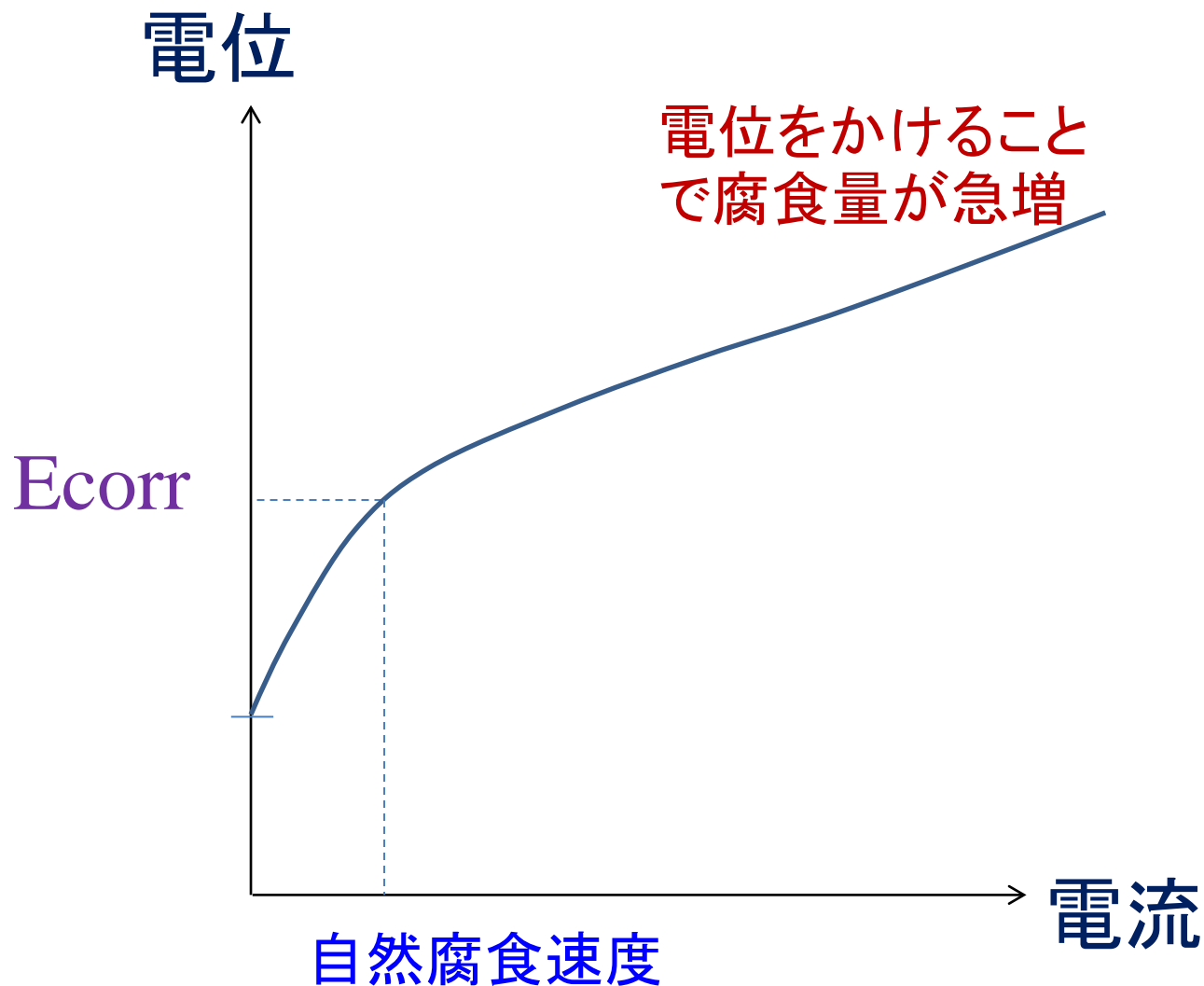


エバンスダイアグラム

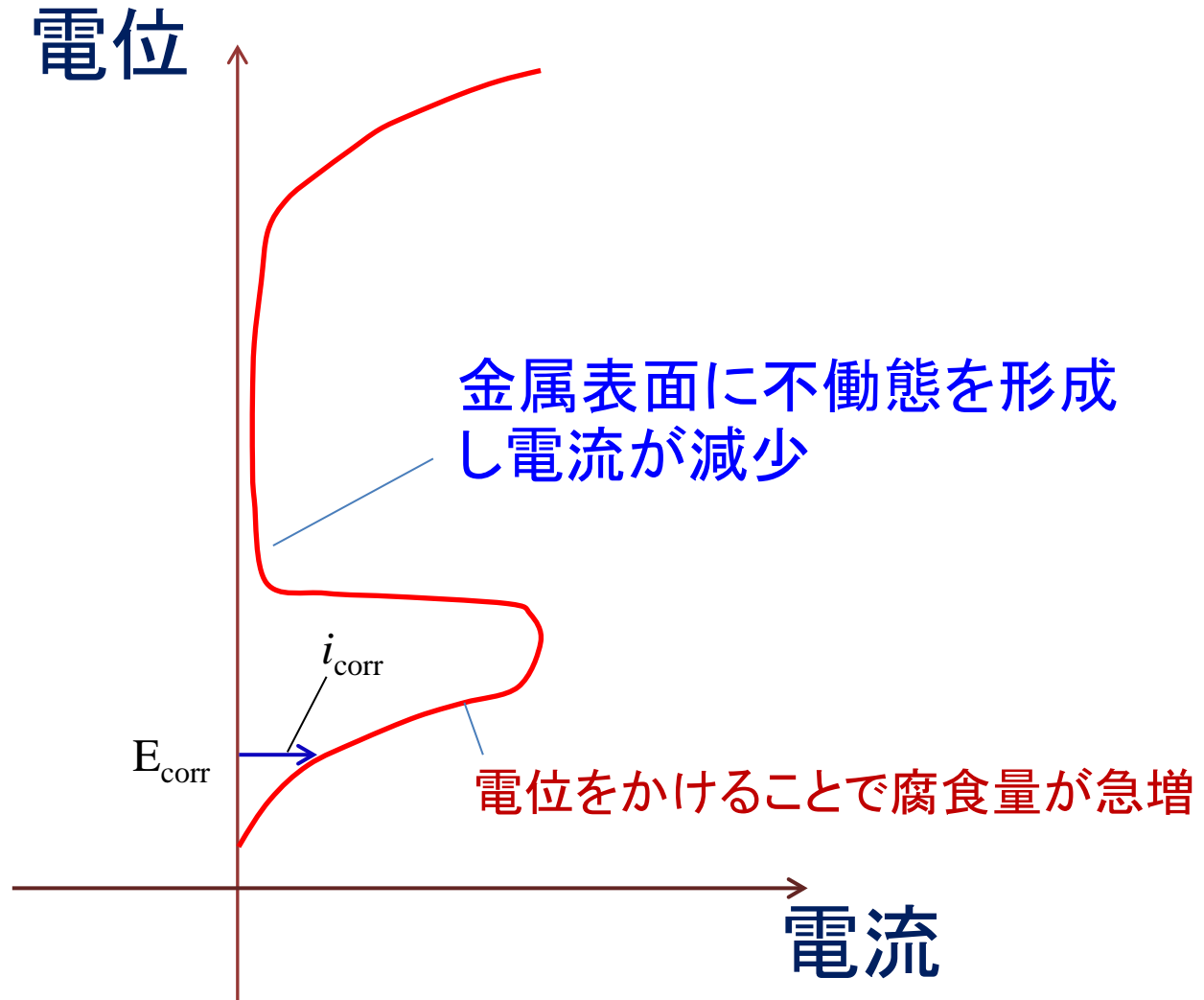


腐食電流: 自然溶解の速度

いったん、過電圧と電流の関係を整理



さらに高い電位をかけると



さびるのを防ぐには

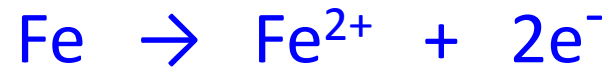
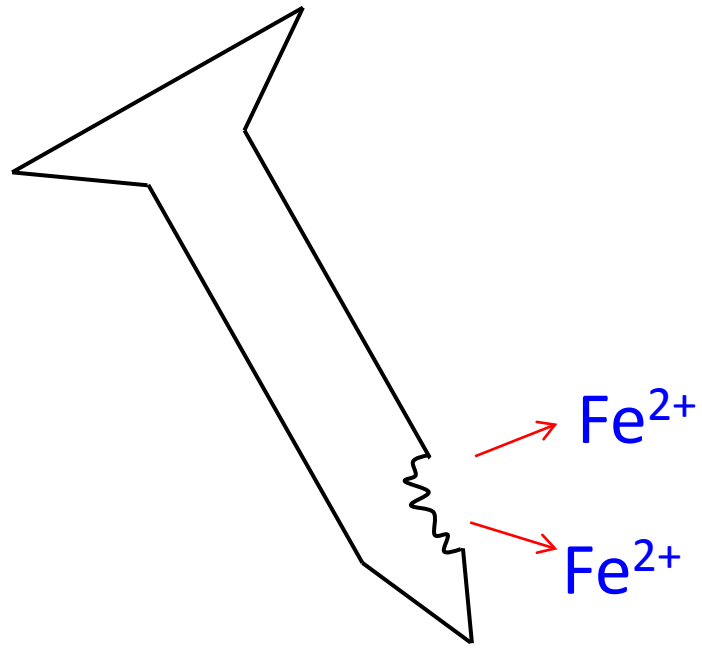
電位

腐食電圧

E_{corr}

i_{corr}

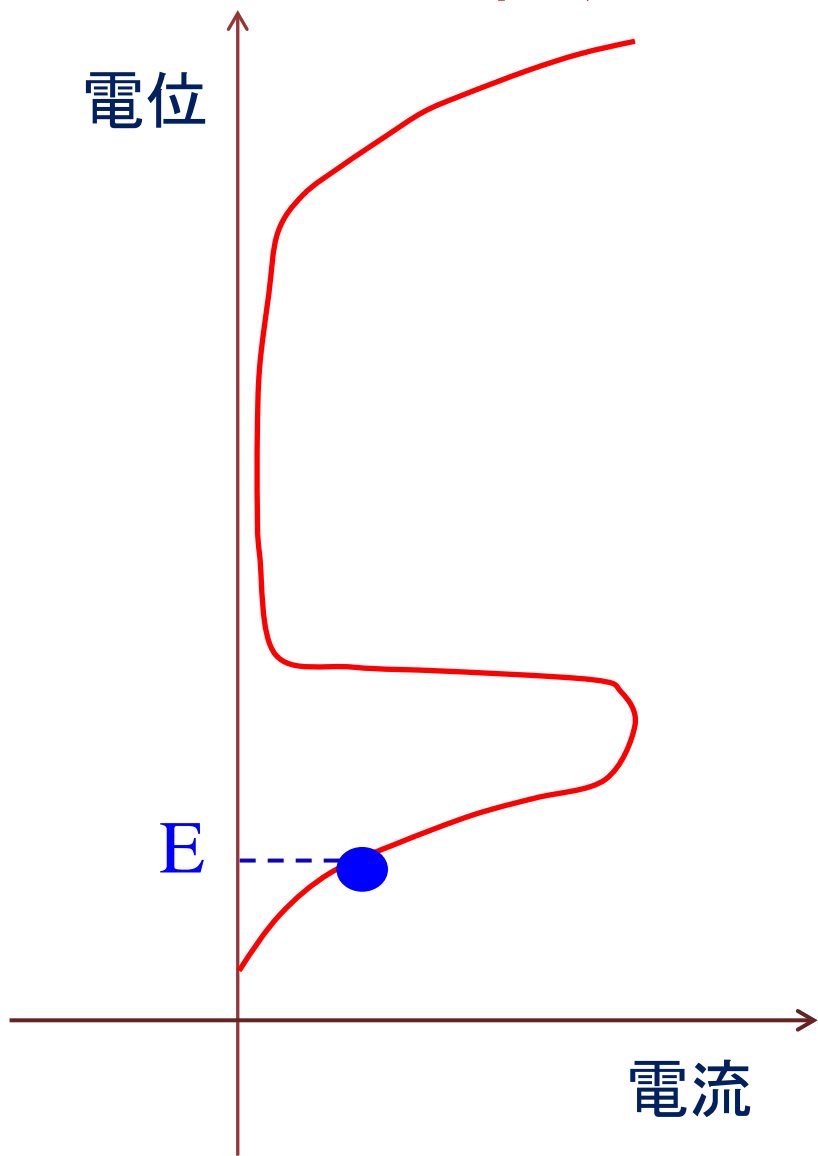
電流



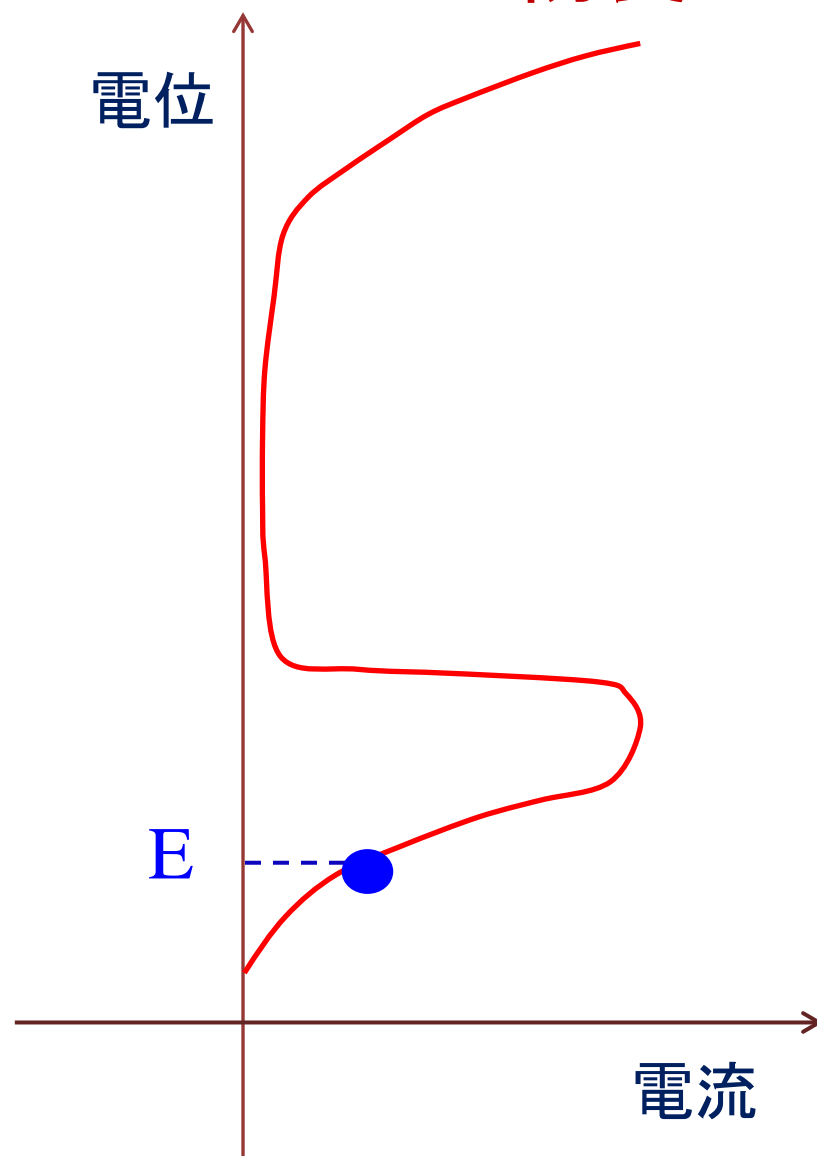
**この電流を止めれば
腐食は防げる！！**

さびるのを防ぐには2つの方法

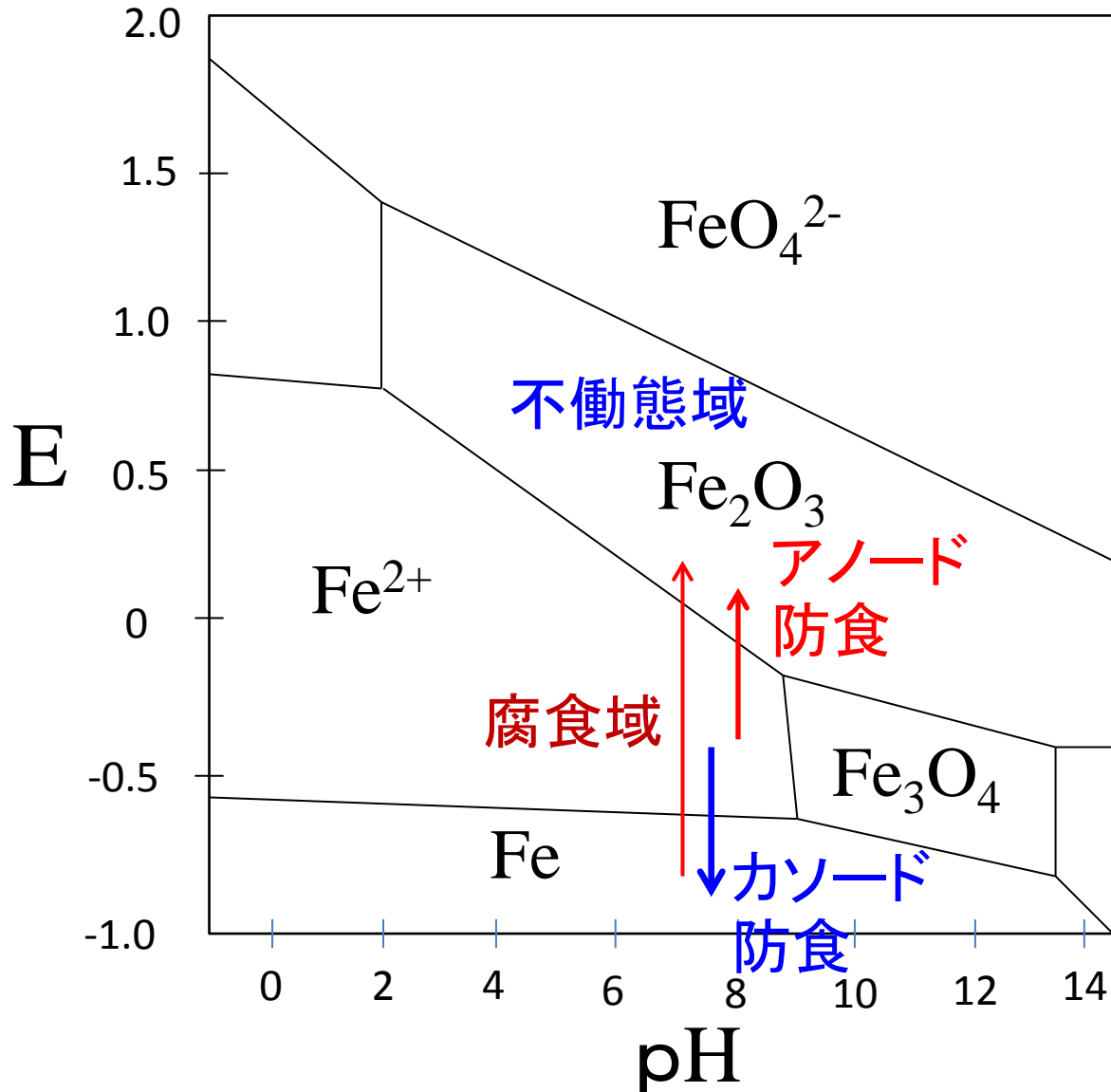
カソード防食



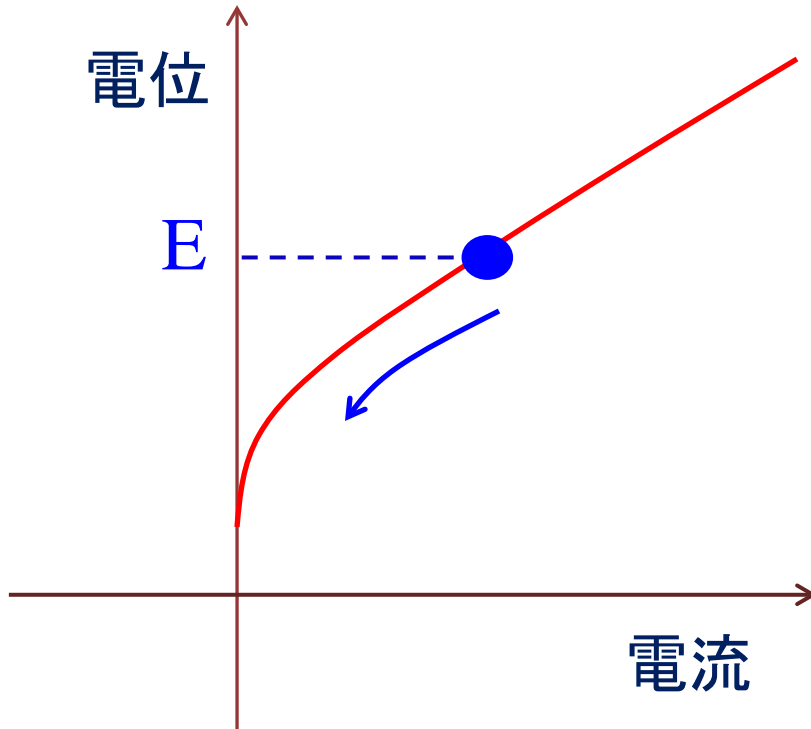
アノード防食



プールベダイアグラム



カソード防食法

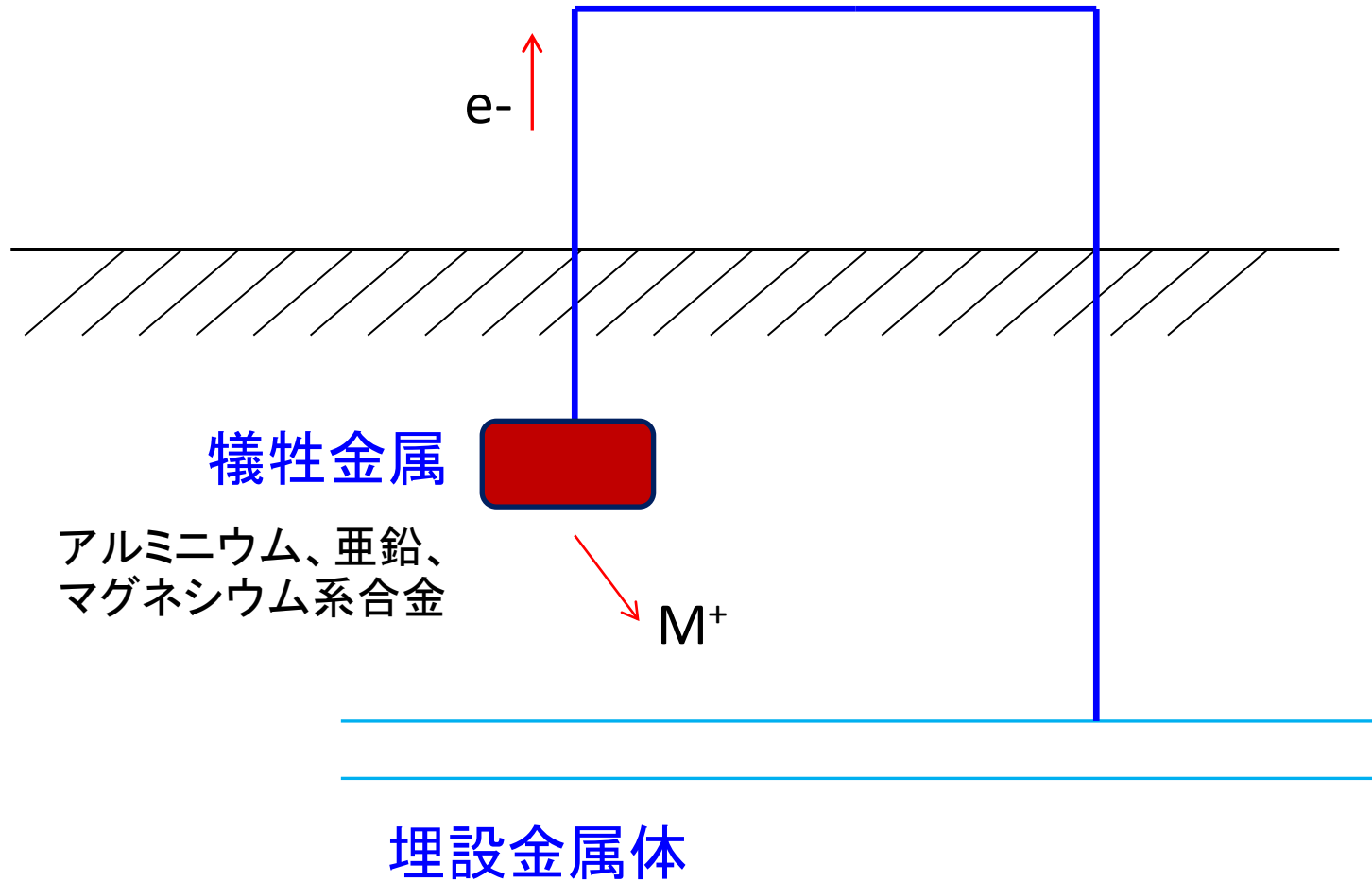


どうやって電位を下げるか

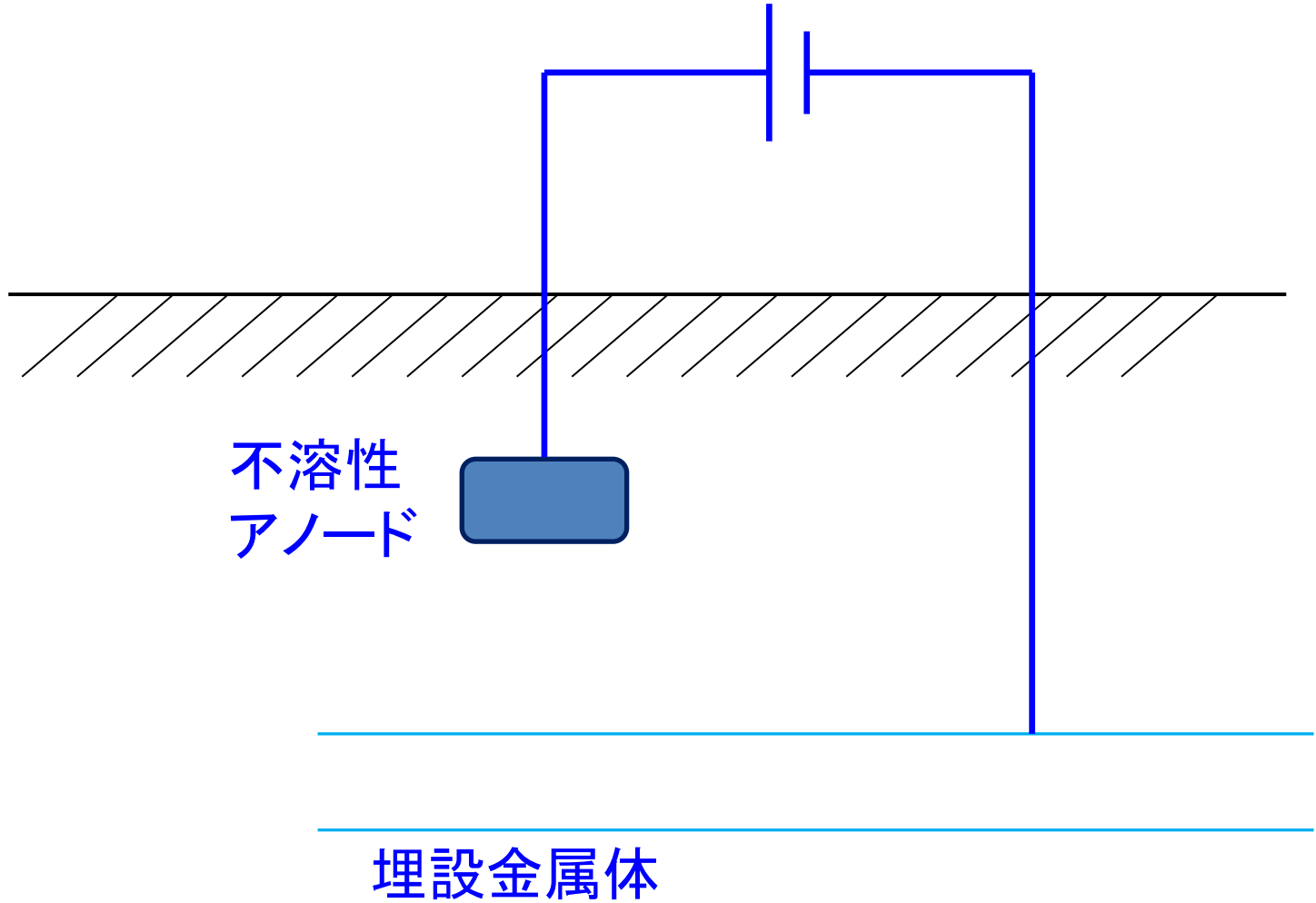
(1) 犠牲陽極法

(2) 外部電源法

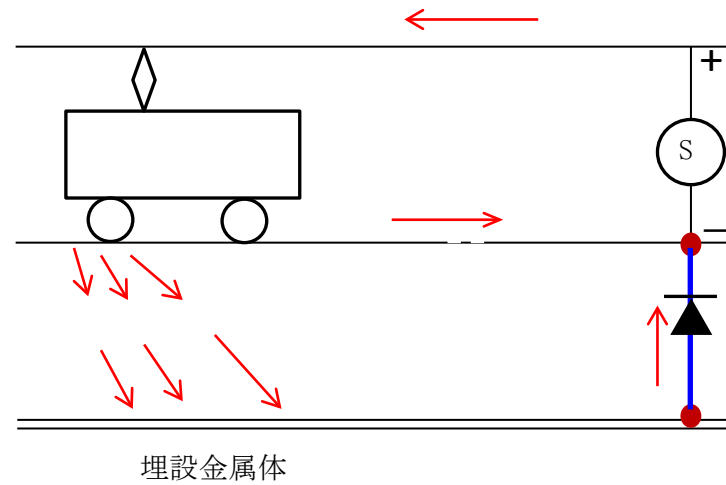
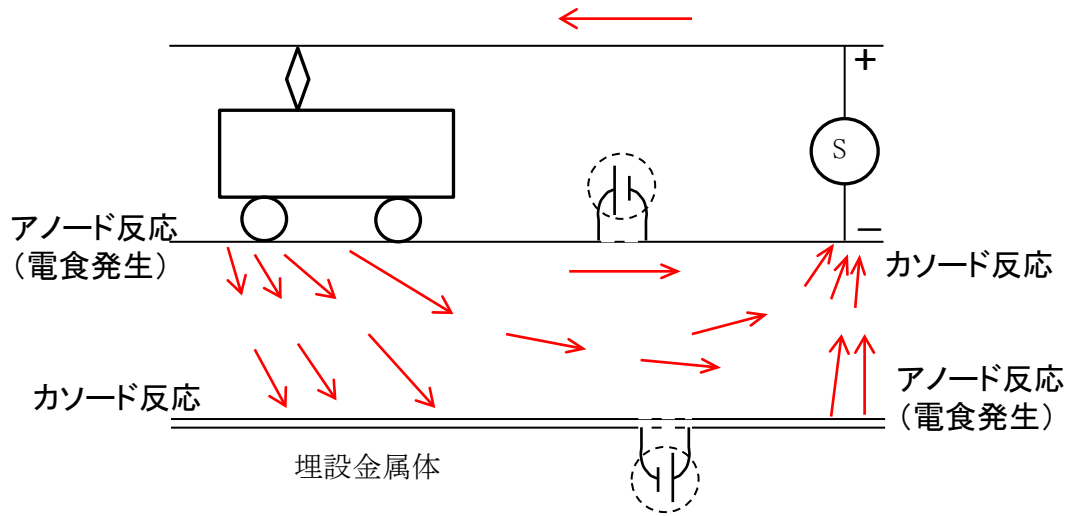
(1) 犠牲陽極法 (流電陽極法)



(2) 外部電源法



選択排流法



選択排流

非電気化学的防食

(1) 防錆剤(インヒビター)

(2) 被覆防食