酸素消費速度測定による腐食の研究

——中性溶液中における鋼の自己分極曲線——

久松 敬弘^{*1} 増 子 昇^{*1}

Study on Corrosion by Determination of Oxygen Consumption Rate.

——Self-Polarization Curves of a Steel in a Neutral Solution.——

Yoshihiro Hisamatsu and Noboru Masuko

Concentrations of dissolved oxygen in 3% NaCl solution filled in a closed vessel containing a corroding steel specimen were determined periodically by the polarographic technique. The specimen had been heated at 200°C for 10 hr to grow oxide film. As the concentration of oxygen decreased, the rate of oxygen consumption and the corrosion potential of the steel decreased. When oxygen concentration fell to about 1 ml/l, the solution was renewed by a fresh one containing oxygen of the predetermined concentration. This operation was repeated at 25°C until a steady state was observed.

Under the experimental conditions, the amount of oxygen consumed was found equivalent to that

necessary for oxidizing iron to ferric state. Then corrosion rate of the steel can be derived from the rate of oxygen consumption.

Plots showing the relation between corrosion potential and corrosion current at varied oxygen concentrations give, in the steady state, a straight line on E vs. $\log i$ diagram. This is the anodic polarization curve. A line connecting the plots corresponding to the same oxygen concentration gives a cathodic polarization curve, since plots are on the locus of the change of corrosion potential with immersion time of the specimen which corrodes at that oxygen concentration accompanied by breakdown of the oxide film.

1. 緒 言

腐食反応の研究は通常アノード過程（の結果）を追跡して行なわれる。当然、これと等価のカソード過程を追跡する研究があつてよい。純粋な水素発生型腐食に対しては発生水素量の測定が容易であるのでこの方法はよく行なわれる。酸素消費型腐食についても、古く直接 Winkler 法による酸素濃度測定を適用した Speller ら¹⁾, Whitman ら²⁾の仕事や、著名な Bengough ら³⁾によるガスメトリーによるものなどが行なわれた。近時溶存酸素濃度測定は主としてポーログラフイーにより行なわれる（厳密には amperometry⁴⁾）が、Delahay⁵⁾は腐食における適用および酸素還元電極反応の研究にすぐれた仕事を残した。カソード反応の連続的追跡法は微量

の変化を測定でき、ある時刻における腐食速度が求められるから、重量減少測定による浸漬全時間平均腐食度測定より多くの利点をもつはずである。しかし最も実用的な金属である鋼についていえば、中性溶液中の酸素消費型腐食時において、水素発生型腐食の寄与は小さい^{*2}としてこれを無視するとしても、消費された溶存酸素のうち電極反応 ($\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$ に対応するカソード反応) に使われたものと、その後の腐食生成物の酸化に使われたものと量比についての情報をもたないと、酸素消費速度から腐食速度を見積ることができないという大きな問題がある。

本報は、消費された溶存酸素量が $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ に対応するとしてよいという条件のもとで、空間を残さず密閉した容器中の 3% NaCl 中の溶存酸素を鋼の腐食により消費させ、溶存酸素濃度の測定から酸素消費速度を求め、これから腐食速度を計算し、これと鋼の腐食電位

*1 東京大学工学部（東京都文京区本郷 7-3-1）

*2 Wormwell⁶⁾によれば、流動海水中の腐食で水素発生の寄与は約 5%，3% NaCl 中ではさらに小さい。

との関係から、外部電流による分極をすることなく、自己アノード分極曲線を求めようとするものである。

いま、酸素の拡散律速で定常的に腐食している金属があるとき、液中の酸素濃度を変化させれば、その自己カソード分極曲線は酸素濃度に応じて図1に示すように変わるであろう。これからわかるように、酸素濃度を変化させて、その時における腐食電位と腐食速度（電流）を求めると、この点の軌跡は自己アノード分極曲線になる。酸素の拡散律速が保証されていれば、カソード分極曲線は電位軸に平行な線によって現わされるであろう。

図1 酸素濃度を变化させたときの自己分極曲線

腐食している系の自己分極曲線は水素発生型腐食では等価腐食電流法⁷⁾、より正しくは迅速分極法⁸⁾によって推定し得るが、酸素消費型では自己分極曲線を求める一般的な方法がない。

2. 実験方法

2.1 鋼試片

70×50×0.8mmの軟鋼板(0.075% C, 0.0067% Si, 0.343% Mn, 0.0073% P, 0.0247% S, 0.207% Cu)をエメリー02研磨で仕上げ、片面に20cm²を露出し、残りをアセトンで溶剤としてポリエステルで被覆した。これを200°C×10時間焼き付け、この酸化膜をもつ露出面を酸浸漬せず、マグネシヤ乳でwater-breakのないようにした状態で腐食液に浸漬する。試片には支持と電位測定導通のため鋼棒が取り付けられ、すべて完全に被覆されている。

2.2 実験装置

酸素消費速度測定装置の反応セル部を図2に示す。別に、25±0.5°Cの恒温水槽内におかれた腐食液(3%

図2 酸素消費速度測定装置

1. 試片, 2. 水套, 3. 水銀滴下極
4. 水銀だめ, 5. マグネチックスターラー
6. 寒天橋, 7. 流動パラフィン

NaCl)のストック・ビンがあり、ここに酸素または窒素を流して所定の酸素濃度腐食液を保存する。図2に示されたセル(密栓時210ml容)にこの腐食液をみだし、試片支持棒・寒天橋・水銀滴下極・温度計などを装着したゴム栓をはめ、液をoverflowさせる。overflow管には流動パラフィンを置く。

実験は、30分間隔で酸素濃度および腐食電位測定を行ない、2～3時間ごとにセルの腐食液を新しい液と取り換える。取り換え時間は10分とし、その間試片は別の腐食液中に置かれる。これを繰り返す。セルは水套をもち、恒温水槽よりの水を循環させて、セル内の液温を25°Cに保持する(温度計は図示を省略してある)。液はマグネチックスターラーで絶えずかきまぜ、水銀滴下極による酸素濃度測定時のみスターラーを止める。滴水銀は図示のガラス製かごにうけて、試片の水銀による汚染をさせている。

2.3 酸素濃度測定

水銀滴下極ポーラログラフ法の注意を守って、3% NaCl中の酸素濃度測定を行なう。SCE照合、0および-0.40Vの第1波波高差をWinkler法と校正した。鋼試片による酸素消費の実験途中、時々第2波も測定して、本実験の精度内でH₂O₂の蓄積のないことを確かめた。

他に取り換えた液中のFe分析も行なった。腐食電位の測定はポーラログラフ対極であるSCEを照合極として用いて行なわれた。

3. 実験結果とその考察

まず、初酸素濃度6ml[NTP]/l-soln.の場合の酸素濃度の時間変化を図3-aに示した。本実験では2.5時間で液を取り換えている。30分間における濃度変化から、

図3 溶存酸素濃度(a), 酸素消費速度(b), 腐食電位(c)の時間変化

図4 酸素消費速度と酸素濃度との関係

平均酸素消費速度を求め (液量 210 ml), これをその中間の時刻の酸素消費速度とする。この酸素消費速度の時間変化を示したものが図 3-b である。図で気づくように, 1st-run の初期の酸素消費速度が異常に低い, これは他の実験でも常に認められる。本実験での酸素濃度と酸素消費速度との関係を図 4 に示す。液の取り換えは 1 ml/l のところで行なわれたことがわかった。

腐食液 (非緩衝 3% NaCl) の pH は実験による変化を含めて 6.5~7.2 であった。液中の Fe 分析の結果から, 絶えずききまぜのある本実験の条件では, Fe は Fe^{III} まで完全に酸化されるとしてよいことがわかった。

さてそこで, 溶存酸素は電極反応に関与して,

消費され, さらに pH 6 以上で速い溶相内均一反応で*,

も消費される。前述したように H₂O₂ の蓄積はないから電極における還元反応は(2)式の 4 電子反応としてよい。

結局, (1)式で示されるアノード反応速度は, 酸素消費速度を全部(2)式によるとして計算した単位表面積当り電流の 2/3 になる。したがって図 4 から腐食速度の酸素濃度依存性が読みとれる。

このようにして, 30 分間の酸素消費量から求めた平均酸素消費速度を Fe 溶解 (Fe→Fe^{II}) の電流密度に換算し, その中間時刻における腐食電位 (図 3-c) との関係を $E \sim \log i$ 図にプロットすると図 5 が得られる。

図5 O₂ 5 ml/l の定常自己分極曲線を得るための腐食電位-腐食電流プロット

図 5 において, 各 run の最初のプロット (新しい 6 ml/l 酸素含有液に浸漬後 15 分に相当) は○印で示してあるが, この点における酸素濃度は大体 5 ml/l に当

*3 本実験条件では Fe 腐食量は非常に小さく, Fe(OH)₂ は沈殿しにくい。

たっている。run 5, 以降のプロットは同一直線上に乗り、これは定常自己アノード分極曲線である。図の場合の Tafel 線の係数 $b=63 \text{ mV/decade}$ である。この状態で試片は部分的に光った所が存在する。

同様な実験の、酸素初濃度 3 ml/l の場合のまとめを図 6 に示した。本実験は 1.5 時間ごとに液を取り換え、run 6 のみは、run 5 のうち脱気液中に密閉して試片を保存し、実験開始後 27 時間のところから 3 時間の酸素消費を行なわせたものである。各 run の最初のプロット（新液浸漬 15 分後）の点◎は、酸素濃度 2.5 ml/l に相当している。

図 6 腐食電位-腐食電流プロット(2)

さて、このようにして $0.08\% \text{ C}$ 鋼の $3\% \text{ NaCl}$ 溶液中の（初期）定常アノード分極曲線が得られたが、この場合の鋼の腐食挙動の時間的な変化を考察してみたい。

本鋼試片は $200^\circ\text{C} \times 10$ 時間空气中加熱で生成した酸化皮膜をもっている。したがって 25°C , $3\% \text{ NaCl}$ 溶液への浸漬当初 -0.40 V (SCE) という比較的貴の腐食電位を示す。このとき鋼は活性態域にあるのであって、表面酸化皮膜は局所的に break-down を起こしている。この腐食に伴い、酸化膜上のカソード活性点で酸素の還元が起こり、そのため容器内の溶存酸素濃度が減少する。一方皮膜の break-down した面積も時間的に拡大して行くであろう。こうして図 7 に示すように、もし本試片が酸素濃度一定の腐食液に浸漬されているとした場合を考えると、浸漬の初期においては表面皮膜の break-down した面積が小さく、そのためアノードの分極が大きく貴な腐食電位を示す。時間とともに皮膜の break-down した面積が拡大しアノード分極が減少して行く。このとき、カソード反応にあずかる活性点の数は皮膜の全面積の減少にもかかわらず本質的に減少しないとすれば*4, カソード分極曲線に変化がないから、一定酸素濃

図 7 一定酸素濃度のもとにおける、酸化皮膜の break-down を起こしている試片の腐食電位経時変化の説明図

度に保たれている液中の鋼の腐食電位は時間的に $E_1 \rightarrow E_s$ のように変化して行くはずである。

こうして図 5 をみると、◎印で示した各 run の最初のプロット*5 は酸素濃度 5 ml/l の状態であり、これら◎点をつらねた図の破線は、この酸素濃度のときの自己カソード分極曲線を与えるものと解釈できる。図 6 における◎印点の軌跡である破線は 2.5 ml/l の酸素濃度のときのカソード分極曲線に相当するであろう。

本実験は、 200°C 酸化皮膜をもつ鋼の腐食で、この酸化膜が部分的に残存している状態での（おそらく一時的な）定常状態に関するものである。

本実験において上述の仮定が成立して、図 5, 6 における破線が、酸素還元 4 電子反応の分極曲線を示すものだとすると、 200°C 生成酸化皮膜をもつこの鋼の上での酸素還元は、 -0.5 V (SCE) 以下になってはじめて限界電流を示すことになる。酸化膜上での酸素の交換電流密度は非常に小さく、Fe の場合 10^{-14} A/cm^2 という West⁹⁾ の見積りなどからすると、このような事態があるかも知れぬと考えている*6。

*4 酸素還元反応を担当する活性な sites は十分に沢山あり¹⁰⁾、皮膜の総面積が減少しても、拡散してくる酸素を消費するのに十分である。

*5 最初のプロットでなくとも、各 run の同一酸素濃度に対応する点であれば同様である。

*6 図 5 で、活性化分極曲線が -0.4 V (SCE) , $100 \mu\text{A/cm}^2$ の点を通るとすれば、この Tafel 係数 $b = -0.096 \text{ V/decade}$ となる。

4. ま と め

200°C 酸化皮膜をもつ鋼試片を一定初酸素濃度の中性 3% NaCl 溶液とともに密閉し、腐食反応に伴う溶存酸素濃度を水銀滴下極ポーラログラフ法で測定し同時に試片の腐食電位も計測する。1 ml/l O₂ まで進行したところで新液と取り換え、これを繰り返して一応の定常状態に達せしめた。本実験における酸素消費は $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ に相当することがわかったので、酸素消費速度から鋼の腐食速度が求まる。腐食電位とこうして求めた腐食電流との関係を各 run 別にプロットすることにより、鋼表面が定常状態になったのちの run では定常アノード分極曲線を与えるプロットが得られる。各 run のプロットで同一酸素濃度に対応するものをつらねることによって自己カソード分極曲線が得られる。この意味は酸化膜の break-down にともないアノード分極の減少が時間的に進行するときに、カソード反応を担当する活性点の数に变化がないと見るからである。

このようにして、中性 3% NaCl 溶液中の軟鋼の腐食に対して、初期の一応定常にある状態の自己分極曲線が、外部電流による分極という系を乱す観測手段を用いることなく推定できた。(昭和 44 年 6 月 13 日受理)

文 献

- 1) F.N.Speller, et al. : *Ind. Eng. Chem.*, **15**, 134 (1923)
- 2) W.G.Whitman & R.P.Russel : *Ind. Eng. Chem.*, **16**, 276 (1924)
- 3) G.D.Bengough, et al. : *Proc. Roy. Soc.*, **140**, 399 (1933); *J. Iron Steel Inst.*, **131**, 285 (1935)
- 4) 久松, 大森 : 防蝕技術, **9**, 481 (1960)
- 5) P.Delahay : *Corrosion*, **7**, 146 (1951); *J. Electrochem. Soc.*, **97**, 198 (1950)
- 6) F.Wormwell : *J. Iron Steel Inst.*, **154**, 219 (1946)
- 7) 久松, 菅野 : 日本金属学会誌, **17**, 149 (1953)
- 8) 岡本, 永山, 佐藤 : 電化, **25**, 166 (1957); *Proc. C. I. T. C. E.* **VIII**, 72 (1956)
- 9) J.M.West : "Electrodeposition and Corrosion Processes", p.53 (1965)
- 10) G.V.Akimov : *Corrosion*, **14**, 463 t (1958)

学振腐蝕防止第 97 委員会会議 (昭和 44 年 5 月 29 日) 講演概要

溶接が腐食に及ぼす影響の問題点

軟鋼および高張力鋼

(主として応力腐食割れについて)

日本鋼管技研 堀川一男, 谷村昌幸

溶接が腐食に及ぼす影響のうち、応力腐食割れについて数種類の腐食環境を取り上げた。溶接による鋼の組織の変化、異種金属部の存在などが割れ感受性を増大するが、腐食環境によっては、溶接による残留応力のみで、応力腐食割れを生ずることもある。そして、一般的には高強度鋼ほど割れやすい。応力腐食割れの防止方法として、軟鋼では応力除去焼なましとか、適正鋼材の選択が有効であるが、高張力鋼では鋼自身が改善されても溶接部が改善されなかったり、あるいは応力除去焼なましで鋼材自身が脆化することもあるので注意しなければならない。

アルミニウムおよびその合金の溶接部の腐食

住友軽金属工業(株) 寺井 士郎

現在主として溶接構造物に使用されているアルミニウムおよびその合金 (1080, 5052, 5083, 6061 Al-Zn-Mg 合金など) について、大気暴露、海水浸漬等の腐食方法で調査した。その結果、1080, 5052, 5083 等の非熱処理形のアルミニウムおよびその合金では、溶接部に腐食の集中は認められなかったが、熱処理形の合金では、腐食が溶接部分に集中することが認められた。この原因として、溶接部への熱入力による組織変化が最も大きなものと考えられる。溶接部の応力腐食割れの問題については、今回の試験の結果では、不明であるが、応力腐食割れの傾向を有する合金については当然予測されうることであり、今後さらに検討する必要がある。