電解研磨-比色分析法による鋼の腐食の研究

梶 崎 久 武*

Corrosion Tests of Electro-polished Steels by Spectrophotometry

Hisatake Narasaki

The amounts of corrosion loss of steels electropolished by chromic oxide-phosphoric acid bath were determined by 1, 10-phenanthroline spectrophotometry. The corrosion tests were made in $2 \times 10^{-3} N$ sulfuric acid, $1 \times 10^{-3} N$ sodium hydroxide, and $2 \times 10^{-3} N$ calcium hydroxide solution in the presence or absence of oxygen at $30^\circ C$. The amounts of corrosion in the alkaline solution

were decreased to about a tenth of that in the acid solution. The tests were applied to $5 \times 10^{-3} M$ calcium sulfate solution at $30^\circ C$, as well as to the raw water drawn from the Watarase River, Gumma Pref., the main component of which was calcium sulfate. The steels were not so corroded in these solutions as the content of chromium increased.

1. 緒 言

複雑な組成の河川水による鋼の腐食を研究するため、筆者は電解研摩法により試験片の表面処理をした鋼について、腐食量を比色分析法により調査した。比色法の特徴は懸濁物などを含む複雑な組成の溶液による腐食量を感度よく定量できることであるが、操作がやや繁雑なことと、連続測定ができないことが欠点である。電解研摩法¹⁾も比色法²⁾も、すでに腐食の研究に用いられた方法であるが、ここでは筆者が行なった操作について述べ、さらに各鋼種の酸、アルカリ、硫酸カルシウム水溶液、および渡良瀬川原水による腐食について述べる。電解研摩法としてはクロム酸-リン酸法³⁾を用い、比色法としては1, 10-フェナントロリン法⁴⁾を用いた。

2. 実 験

2.1 装置および器具

(1) 電解研磨装置 (図 1)

図1の試験片ホルダー(C)には、ホルダー支え(B)および試験片(D)との接触部を除き、耐食性塗料を塗布した。

- (2) 直流電源：シリコン整流器，出力：50V，30A
- (3) 恒温槽：ヤマト科学器械製，BKR-3A
- (4) pH メーター：東亜電波製，HM-5A
- (5) 光電比色計：平間理化研究所製，6 型，セルの厚

* 埼玉大学工学部化学教室 (浦和市下大久保255)

A : 鉛極板 (135×90×2), B : 銅製ホルダー支え (120×8×2), C : 試料片ホルダー, D : 試料片 (65×15×2), E : アスベスト付金網, F : 電熱器 (単位: mm, 長さ, 幅, 厚みの順)

図 1 電解研磨装置

$\lambda : 1 \text{ cm}$

- (6) ガラスボールフィルター：木下理化工業製， 501

表 1 鋼種の化学成分 (%)

鋼種	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni
A	0.10	0.24	0.71	0.0015	0.0012	0.28	0.49	
B	0.13	0.06	1.20	0.0012	0.0016	0.05	0.03	
C	0.08	0.50	0.42	0.0025	0.0017	0.38	0.59	0.29
D	0.19	1.46	0.96	0.0026	0.011		13.15	9.27
E	0.16	1.43	1.35	0.0025	0.021		19.34	

2.2 試 薬

電解研磨関係の試薬はすべて試薬 1 級であり、その他(腐食液および比色関係)はすべて試薬特級を用いた。

(1) 電解研磨液: リン酸 (85%) 900 ml に、濃硫酸 (95%) 120 ml を加え、これに無水クロム酸 45 g を溶解した。

(2) $2 \times 10^{-3} N$ 水酸化カルシウム: 水酸化カルシウム 0.0741 g を煮沸した水に溶解し、全容を 1 l とした。

(3) $5 \times 10^{-3} M$ 硫酸カルシウム: 約 800 ml の水に 0.8609 g の $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を加え、 30°C の恒温槽に一晩放置して溶解させ、放冷後、全容を 1 l とした。その他の腐食液は標定により調製した。

(4) 鉄標準液 ($100 \mu\text{g} \cdot \text{Fe}/\text{ml}$): 0.3511 g のモール塩 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 6 N 硫酸 3 ml と水に溶解し、水で全容を 500 ml とした。

(5) フロンテックス: 古藤産業製

2.3 試験片の作成

100 ml の共せん三角フラスコに立てかけられるようにするため、各鋼種を長さ 65 mm、幅 15 mm、厚さ 2 mm に切断し、片面のみを残して、他のすべての面にはフロンテックスを塗布した。

実験に用いた鋼種の化学成分を表 1 に示す。表 1 の B と C は耐候性鋼板であり、D は 13 Cr、E は 18 Cr である。

2.4 電解研磨

試験片を最初 200 メッシュのエメリー紙で研磨し⁵⁾、順次目の細かいエメリー紙で研磨し、最後に 1,000 メッシュのエメリー紙で研磨し、試験片ホルダー (図 1 の C) にはさみ、あらかじめ 70°C に加温したクロム酸-リン酸浴に入れ、整流器より直流 1 V、2 A にて 15 分間電解研磨した。研磨後、浴より試験片を取り出し、直ちに温水にて洗い、5% 水酸化ナトリウム溶液に数秒間浸し⁶⁾、さらに温水にてよく洗い、直ちに腐食試験に供した。

2.5 腐食試験

100 ml の共せんつき三角フラスコに腐食液を満たし (約 110 ml)、それをいったん 100 ml のメスシリンダーに移し、ボールフィルターにて窒素 (亜鉛アマルガムにより精製したもの) または酸素を 5 分間通じ、液を再びもとの三角フラスコにもどし、これに試験片を入れ、フ

ラスコのせんをし、 30°C の恒温槽に浸した。一定時間後に恒温槽より三角フラスコを取り出し、試験片を取り除き、フラスコの内容物および試験片の洗液を 500 ml のビーカーに移し、それに塩酸 (35%) 5 ml と硝酸 (60%) 2 ml を加え、約 5 分間煮沸し、放冷後、濾紙で濾過して、メスフラスコに移し、全容を水で 250 ml とした。

2.6 比 色

2.6.1 検量線の作成

50 ml のビーカーに鉄標準液をそれぞれ 0、1、2、3、4、および 5 ml とり、それぞれに 10% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 2 ml、0.1% 1,10-フェナントロリン溶液 5 ml を加え、2 N 酢酸ナトリウムを加えて、pH メーターにて pH を 4.3 にし、メスフラスコに移し、全容を 50 ml とし、一晩放置後、510 m μ で水を対照液として、透過パーセントを測定した (1,10-フェナントロリン法は pH 2 から 9 までベールの法則に従うが⁷⁾、一定の pH としてここでは 4.3 にした)。

2.6.2 腐食量の測定

2.5 で述べた 250 ml のメスフラスコより、腐食量の多少に応じて、5~20 ml の試料溶液を 50 ml のビーカーにとり、2.6.1 の発色操作により吸光度 (A) を求め、腐食試験を行わない腐食液について、2.5 の塩酸-硝酸処理および 2.6.1 の発色操作を行ない、から試験値 (B) を求め、(A-B) より腐食量 ($\text{g} \cdot \text{Fe}/\text{m}^2$) を算出した。

3. 結果および考察

3.1 酸およびアルカリによる腐食

まず基礎的研究として、耐候性鋼板である鋼種 C を用いて、酸およびアルカリによる腐食を調べた。酸およびアルカリの濃度はすべて $10^{-3} M$ であり、液温はいずれも 30°C である。

3.1.1 硫 酸 (図 2)

硫酸における浸漬時間と腐食量との関係を図 2 に示す。酸素飽和では、窒素飽和の場合よりも同一時間当りの腐食量は常に大きい、時間の経過とともにやや減少の傾向を示す。これは試料面に錆が付着し、酸素の接触が抑制されるためと考えられる。

3.1.2 水酸化ナトリウム (図 3)

硫酸の場合に比較して、腐食量は約 10 分の 1 に減少す

図 2 鋼種 C, $2 \times 10^{-3} N$ 硫酸, $30^\circ C$ での腐食

図 4 鋼種 C, $2 \times 10^{-3} N$ 水酸化カルシウム, $30^\circ C$ での腐食

図 3 鋼種 C, $1 \times 10^{-3} N$ 水酸化ナトリウム, $30^\circ C$ での腐食

る。これはアルカリ性では鉄の水酸化物の溶解度が減少し、腐食が抑制されるためと考えられる。

3・1・3 水酸化カルシウム (図 4)

窒素飽和の場合は水酸化ナトリウムの場合とほぼ同様の結果を示すが、酸素飽和では水酸化ナトリウムの場合より腐食量が多い。これは水酸化ナトリウムより水酸化カルシウムのほうが電離度が小さいため、鉄の水酸化物の溶解に対する抑制効果が小さいためと考えられる。

3・2 硫酸カルシウム (図 5)

渡良瀬川原水は硫化鉄の酸化により生ずる硫酸を石灰水によって中和するため、硫酸カルシウムを主成分とする。そこで硫酸カルシウム水溶液による各鋼種の腐食を調べた。硫酸カルシウムの濃度は $5 \times 10^{-3} M$ (Ca^{2+} とし

図 5 $5 \times 10^{-3} M$ 硫酸カルシウム, $30^\circ C$, 酸素飽和での各鋼種の腐食

て 200.4 ppm, SO_4^{2-} として 480.3 ppm, 表 2 の足尾の約半分) とした。この溶液の実測 pH は 5.5 であった。酸素飽和, $30^\circ C$ での各鋼種の腐食量を図 5 に示す。鋼種の違いによる腐食量の変化が大きいので、腐食量 (縦軸) は対数目盛で表わした。

鋼種 A より耐候性鋼板である B および C のほうが腐食量はやや少ない。ステンレスでは腐食量はクロム含量

表 2 渡良瀬川原水の分析値

採 水 地 点	簀 子 沢	有 越 沢	足 尾	オットセイ岩
採 水 年 月 日	昭45. 1. 31	昭45. 1. 31	昭45. 1. 12	昭45. 1. 31
採 水 時 刻	11 : 00	10 : 25	14 : 30	11 : 15
pH	4.6	4.6	10.9	6.3
懸 濁 物 (ppm)	899.7	150.0	65.5	379.8
カルシウム (ppm)	57	64	370	10
硫酸イオン (ppm)	210	280	875	30
pH 1 溶解銅 (ppm)	6.20	14.4	0.08	0.50

水資源開発公団試験所 中 和子氏による

図 6 渡良瀬川原水, 30°C, 酸素飽和での
6 時間後の各鋼種の腐食量

の多いものほど少なく, 13Cr の D よりも 18Cr の E のほうが少ない。

3・3 渡良瀬川原水による各鋼種の腐食 (図 6)

渡良瀬川の水質その他については, すでに多数の報告^{8~11)}が行なわれている。ここでは渡良瀬川原水による採水地点と各鋼種の腐食量との関係を調べた。各採水地点における酸素飽和, 30°C での 6 時間後の腐食量を図 6 に示す。図 6 の横軸において, 左側が上流であり, 右側が下流である。各採水地点での原水の分析値を表 2 に示す。原水は懸濁物を含むため, よく振りまぜてから使用した。

鋼種 A, B および C では簀子沢より有越沢において腐

食量は減少するが, 足尾では石灰水が投入されるため, 腐食量は再び増加し, オットセイ岩ではそれがうすめられるため, また減少している。ステンレスの鋼種 D および E では足尾でも腐食量は増加していない。

本研究は水資源開発公団の委託によるものであり, 研究を行なうにあたり, 種々の御配慮を賜りました水資源開発公団草木ダム建設所長荒木正夫氏はじめ同試験所の方々ならびに埼玉大学理工学部建設基礎工学科森川六郎教授に厚く感謝の意を表します。また実験に御協力いただきました内田仁徳氏にも厚く感謝の意を表します。

(昭和45年 8 月 26 日受理)

文 献

- 1) 伊藤, 清水, 佐藤: 防蝕技術, **18**, 345(1969).
- 2) 室谷, 岡本, 柴田, 佐藤: *ibid.*, **18**, 452(1969).
- 3) 仲井, 加藤: 金属表面技術, **8**, 18 (1957).
- 4) W. B. Fortune & M. G. Mellon: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **10**, 60 (1938).
- 5) 呂 戊辰: 電解研摩・化学研摩, p. 25 (1962), 日刊工業.
- 6) 金属表面技術協会: 金属表面技術便覧, p. 151 (1969), 日刊工業.
- 7) 松岡: ドータイトニュースレター, **14**, No. 2, 2 (1966).
- 8) 井出, 福島, 森田: 用水と廃水, **8**, 842(1966).
- 9) 出井: 水処理技術, **8**, No. 7, 1 (1967).
- 10) 西口, 大谷, 伊藤: 用水と廃水, **10**, 168(1968).
- 11) 林: *ibid.*, **10**, 492 (1968).