耐候鋼のさび層に関する研究 (第4報) さび層内の電解質溶液の挙動*

鈴木 一郎** 増 子 昇** 久松 敬弘**

Study on the Rust Layer on Atmospheric Corrosion Resistant Low Alloy Steels (Part 4) Behavior of Electrolyte in Rust

Ichirō Suzuki, Noboru Masuko and Yoshihiro Hisamatsu

The amount of sulfate absorbed by "artificial rust" and by natural rust separated from iron-copper alloys which had been exposed for one year has been determined in sodium sulfate and ferric sulfate solutions. The apparent permeation rate of sodium sulfate through pores of the artificial rust and the membrane potential difference across the rust layer in chloride solutions have also been determined. Calculation based on the amount of sulfate absorbed and the calculated pore volume of the rust shows that the sulfate within rust pores is highly concentrated. The ratio of the concentration of

sodium sulfate in rust pores to that bulk solution in which the rust specimen is immersed is about 80 for the artificial rust consisting of crystalline magnetite while the ratio is about 250 for the amorphous artificial rust containing 5.1% copper. The presence of copper in rust retards permeation of sulfate through the rust. The determination of the membrane potential indicates that rust acts as an anion exchange membrane in dilute chloride solutions. The behavior of electrolyte in rust depends not only on the physical structure of the rust but also on its colloid-chemical characteristics.

1. はじめに

鋼の大気暴露環境での耐食性に対するさび層の働きを解明することを目的に研究を行なってきた。これまでさび層の組織、すなわちさび層を構成する水和酸化コロイド粒子の大きさ、この構成粒子の凝集に伴う空隙の構造などがさび層中の微量成分によってどのように変わるかという問題を調べて報告した¹⁻³⁾。これまでは主としてさび層の物理的構造が問題であったが、今回はさらにさび層内にある電解質溶液の性質という化学的な面を問題にする。さび層をもつ鋼の腐食過程を考える際、金属に接する環境はさび層という特殊な組織をもつ物質であり、単純な電解質溶液ではない。さび層内でのイオンの動きということは、さびの成長過程を考える上で基礎的に重要な課題であり、本報告もまたこの課題への寄与を目的としている。

2. 実験方法

2.1 試料および実験の概要

試料としては前報¹⁻³⁾で報告してある人工さび、およ

び東京大学の屋上に1年間暴露した含銅鉄上に生成した自然さびを用いた。

試料の組成および形態は次のようである。人工さびのうち添加元素を含まない No. 1 は比較的大きく成長した結晶性マグネタイトを主体とし、Cr(Ⅲ)添加の No. 5～7 もほぼ同様な結晶性 Fe_3O_4 であるが、銅を添加した No. 2～No. 4 のさびはX線的に非結晶な微細な化合物の凝集体である。また銅とクロムを同時に添加した No. 8～No. 10 のさびは銅の効果が現われてX線的に非結晶である。

自然暴露さびについては純鉄さびが結晶粒が大きく成長したスピネル型酸化物であり、含銅鉄さびは goethite とスピネル型酸化物が共存した微細な結晶の集合体である。

これらのさび試料を電解質溶液中に浸漬したときに、さび層中に吸収される電解質の量を求め、さび層内外における電解質の濃度比を求める静的な吸収量測定の実験、さび層を通して実際に透過してくる電解質量を測定してさび層のイオン透過性を求める実験および人工さび層によって隔てられた濃度の異なる溶液間の膜電位差からさび層の中のイオンの輸率に関する知見を得る実験を行なった。

* 昭和44年10月第16回腐食防食討論会(金沢)および昭和45年10月第17回腐食防食討論会(尼崎)において発表。

** 東京大学工学部冶金学科(東京都文京区本郷7-3-1)

2.2 吸収量の測定

2.2.1 硫酸ナトリウム溶液中の人工さび

表1に示した種々の人工さびを作る。それらの各 0.5 g を $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の Na_2SO_4 溶液 25 ml 中に浸漬

表1 人工さびの組成

人工さび 種類	番号	金属イオンの配合比 (mol)				さび中のイ オン含有率 (wt %)	
		Fe(Ⅲ)	Fe(Ⅱ)	Cu(Ⅱ)	Cr(Ⅲ)	Cu(Ⅱ)	Cr(Ⅲ)
	No. 1	6	4	0	0	0	0
Cu 系	2	6	3	1	0	5.10	0
	3	6	3.5	0.5	0	3.37	0
	4	6	3.8	0.2	0	1.93	0
Cr 系	5	6	3	0	1	0	2.98
	6	6	3.5	0	0.5	0	1.84
	7	6	3.8	0	0.2	0	0.96
Cu - Cr 系	8	6	3	0.2	0.8	1.62	2.66
	9	6	3	0.5	0.5	2.60	2.10
	10	6	3	0.8	0.2	3.78	1.00

し、一定時間放置したのち汙過し、汙液の 20 ml をとってクロラニール酸バリウムによる比色法によって硫酸イオンを定量した。浸漬時間を変えて硫酸ナトリウムのさび層への吸収量を各種さび試料につき求めた。さらに表1の No. 1, No. 3, No. 6 の試料を用いて電解質溶液濃度を変えたときの吸収量についても測定した。

2.2.2 硫酸第二鉄溶液中の人工さび

表1の人工さび試料の 2.5 g を $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 50 ml 中に浸漬する。溶液の pH が一定値に達したところで、上澄液中の 20 ml をとり硫酸イオンを定量した。硫酸イオンの分析には前述したようにクロラニール酸バリウムを発色試薬として用いたが、この場合には上澄液中の金属イオンをあらかじめイオン交換樹脂によって除去する前処理を必要とした。

2.2.3 自然さび

純鉄および2種の鉄-銅合金 (1.02% Cu および 0.60% Cu) の自然暴露さびの各 0.5 g を試料として $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の Na_2SO_4 溶液および $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中での電解質の吸収量を測定した。

2.3 さび層中の硫酸ナトリウムの透過速度

図1に示した二つの槽からなる透過実験槽を組立てる。中央の隔壁には直径 4 mm の孔があり、そこに人工さびが接着剤で固定されている。一つの槽の大きさは内径 18 mm 長さ 40 mm である。一方の槽には脱イオン水を、一方の槽には $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ mol/l}$ の Na_2SO_4 溶液を入れる。24時間静置後脱イオン水中の SO_4^{2-} イオンを分析

図1 イオンの透過装置

して透過係数を求めた。

2.4 膜電位差の測定

さび層中におけるイオンの選択透過性を検討するため人工さび膜の膜電位差を測定した。図2に示したように内径 30 mm 高さ 70 mm のアクリル樹脂の円筒型槽 (I) を作り側面に直径 4 mm の孔をあけ人工さびを接着剤で固定した。この槽 (I) には標準溶液 ($1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の

図2 膜電位差測定装置

KCl 溶液) を入れ、試料溶液 ($1 \times 10^{-6} \text{ mol/l} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ の KCl 溶液) を入れた内容積 500 ml のビーカー槽 (II) 中に挿入固定する。標準溶液中および試料溶液中に甘汞電極を挿入し、両液ともスターラーで攪拌しながら両甘汞電極間の電位差を真空管電圧計で測る。

測定に際してはあらかじめ人工さび膜[図2の槽(I)]を脱イオン水中に浸漬しておく。槽(I)に標準溶液、槽(II)に試料溶液を入れ、約20分間攪拌したのち、甘汞電極を入れてすみやかに測定する。これは甘汞電極から飽和 KCl 溶液が浸出して影響を与えることをさけるためである。さらに時間をおいて再び測定をくり返し定常値であることを確認する。

3. 実験結果と考察

3.1 吸収量の測定結果

3.1.1 硫酸ナトリウム溶液中の人工さび

表1の No. 1~No. 7 の試料について2.2.1節のよう

図 3 1.0×10⁻³ mol/l の Na₂SO₄ 中における人工さびの硫酸イオン吸収量

な実験を行なった。溶液中の濃度変化から人工さび中に吸収された SO₄²⁻ イオンの量を求め、SO₄²⁻ イオンの重量を試料に用いた人工さびの量 (0.5 g) に対するパーセントで表わした。図 3 に SO₄²⁻ イオンの吸収量 (wt %) と時間の関係を示した。吸収の起こったあとの溶液中には鉄、銅、クロムなどの金属イオンは検出されなかったことからみて、吸収した SO₄²⁻ イオンに見合う陽イオンは Na⁺ イオンであり、結局硫酸ナトリウムが吸収されたものと考えられる。吸収量が一定値に達するのに 2 週間程度の時間を要する。

添加元素を含まない No. 1 の人工さびと比較すると銅の添加は人工さび中への硫酸ナトリウムの吸収量を増加させることがわかる。またこの実験例ではさび中に 0.96 wt% (No. 7 試料) のクロムを有する人工さびが含クロム系で異常に大きな吸収量を示した。

浸漬する溶液濃度の影響をみるため No. 1, No. 3, No.

図 4 人工さびの SO₄²⁻ 吸収量と平衡液濃度

6 の 3 試料について 120 時間浸漬を行ない、終了時の濃度に対して吸収量を示したのが図 4 である。この濃度範囲では吸収量は溶液濃度とともに増加している。実験精度の点でこの濃度範囲以上でも以下でも測定は困難になる。

前報において報告したように重量あたりの細孔体積のわかっている試料 (No. 1, No. 2, No. 3, No. 4) についてはさらに細孔内濃度を求めて表 2 に示した。これは吸収した SO₄²⁻ イオンの全量がさび中の細孔内をみたしている水溶液中に溶解しているものとみなして求めた濃度である。細孔内濃度と細孔外濃度 (すなわち浸漬溶液の平衡濃度) の比を求めると同じく表 2 に示したような値となる。銅を含まない No. 1 試料でも 80 倍、5.1 wt% の銅を含む試料 (No. 2) では実に 250 倍もの濃縮が起きていることになる。

このことはさび層内の硫酸イオン濃度は周囲環境のそれより高くなることを示している。図 3 では No. 4 と No. 3 の間に銅濃度との関係の逆転がみられたが、No. 3 の系が細孔体積が小さいことを考えると、表 2 におけるように細孔内外の濃度比は人工さび層の銅濃度とともに増加するといえる。

表 2 人工さびによる SO₄²⁻ の吸収

人工さびの種類	さび中 の Cu (wt %)	細 孔 体 積 V(cc/g)	10 ⁻³ mol/l Na ₂ SO ₄ 中に浸漬				10 ⁻² mol/l Fe ₂ (SO ₄) ₃ 中に浸漬			
			SO ₄ ²⁻ の吸収 量 (wt %)	細孔内外の SO ₄ ²⁻ 濃度 mol/cc			SO ₄ ²⁻ の吸収 量 (wt %)	細孔内外の SO ₄ ²⁻ 濃度 mol/cc		
				細 孔 内	細 孔 外	内外の比 (内/外)		細 孔 内	細 孔 外	内外の比 (内/外)
No. 2(6-3-1Cu)	5.10	0.228	0.252	1.17×10 ⁻⁴	4.65×10 ⁻⁷	252	2.23	2.03×10 ⁻³	0.80×10 ⁻⁵	254
No. 3(6-3.5-0.5Cu)	3.37	0.169	0.177	1.11×10 ⁻⁴	6.23×10 ⁻⁷	178	1.63	2.01×10 ⁻³	1.42×10 ⁻⁵	142
No. 4(6-3.8-0.2Cu)	1.90	0.222	0.186	0.89×10 ⁻⁴	6.04×10 ⁻⁷	148	1.31	1.22×10 ⁻³	1.76×10 ⁻⁵	69
No. 1(6-4-0)	0	0.164	0.092	0.64×10 ⁻⁴	8.04×10 ⁻⁷	80	0.71	0.90×10 ⁻³	2.04×10 ⁻⁵	44

クロムを含む人工さびについてはまだ細孔体積のような物理量の測定を行なっていないので濃度比の形では議論できない。銅を含む人工さびでいえることは吸収量の増加が単に細孔体積のような物理的構造のみに依存するものではなく、銅を含んでいることのなんらかの化学的な性質の変化も影響を及ぼしているということである。

3・1・2 硫酸第二鉄溶液中の人工さび

2・2・2 に述べたように硫酸第二鉄溶液中に浸漬した場合の SO_4^{2-} イオンの吸収量測定の結果を述べる。図5に各人工さびの SO_4^{2-} イオンの吸収量 ΔSO_4^{2-} を示した。硫酸ナトリウムの場合と同様に、銅の添加は SO_4^{2-} イオンの吸収量を増大させるが、クロムを添加したさびと添加元素を含まないさびには大きな差はみられなかった。

図5 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 中における Cu および Cr 系人工さびの SO_4^{2-} 吸収

銅とクロムを同時に含有する Cu-Cr 系の人工さび (試料 No. 8, No. 9, No. 11) について同じ実験を行ない SO_4^{2-} イオンの吸収量を測った結果を同じく図5に示し

た。この場合には銅の効果のみ現われる。

また添加金属イオンを含まない場合およびクロムを含む場合の人工さびでは浸漬による pH の変化はないが、銅系の人工さびでは pH の上昇がみられ、銅含有量の多いものほど最終 pH 値が上がる。ここではこの pH 変化について実験事実を記すにとどめるが、銅系の場合には pH の上昇と同時に溶液中の鉄が沈殿する。この新しくできた沈殿中には SO_4^{2-} イオンは吸収されなかったものと考え、減少した SO_4^{2-} イオンがすべてさび層中に吸収されたものとして、細孔内外の SO_4^{2-} イオンの濃度比を求めると、表2に示したような値となり、硫酸ナトリウムの場合と類似した傾向となる。

3・1・3 自然さびの SO_4^{2-} イオンの吸収量

1年間大気暴露した含銅鉄さびについて $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の Na_2SO_4 溶液および $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中での浸漬試験の結果を表3-Iに示した。

$1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の Na_2SO_4 溶液中では SO_4^{2-} イオンの吸収は起こらず逆に暴露期間中に蓄積した SO_4^{2-} イオンを溶液中に放出する。 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液の場合は浸漬溶液の SO_4^{2-} イオン濃度が30倍であるので吸収が起こる。

自然さびの試料が少なく、暴露期間中にさび中に吸収、蓄積した SO_4^{2-} イオン濃度を実験的に確かめることができなかったので、表3-Iに示した実験値と表2の人工さびの浸漬試験結果を採用して仮定に基づく計算を行なった。すなわち $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の Na_2SO_4 溶液中に自然さびを浸漬した時にさびが放出した SO_4^{2-} イオンと溶液中の SO_4^{2-} イオンとがさびの細孔内に残留する SO_4^{2-} イオンと平衡している濃度比 (細孔内/溶液中) を人工さびの浸漬結果から100と決めて暴露時に蓄

表3-I 自然さびによる SO_4^{2-} イオンの吸収

含銅鉄の種類	さび層の細孔体積 $V(\text{cc/g})$	$1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ Na_2SO_4 中に浸漬	$1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 中に浸漬
		放出した SO_4^{2-} (mol/g)	吸収された SO_4^{2-} (wt %)
1.0% Cu-Fe	0.0284	3.90×10^{-5}	0.142
0.6% Cu-Ee	0.0233	2.58×10^{-5}	0.120
Fe	0.0243	—	0.116

表3-II さび層の細孔内が外側より100倍の SO_4^{2-} を含有していると仮定した計算値

含銅鉄の種類	暴露時に吸収蓄積した SO_4^{2-} (wt %)	$1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 中に浸漬	
		さび層中に存在する SO_4^{2-} (wt %)	細孔内外の濃度比 (内/外)
1.0% Cu-Fe	0.42	0.56	212
0.6% Cu-Fe	0.28	0.40	184
Fe	0.03	0.15	66

表 4 さび層中の Na_2SO_4 の透過係数

人工さび種類	さび中の Cu (wt %)	細孔体積 $V(\text{cc/g})$	Na_2SO_4 のみか けの透過係数 (cm^2/sec)	みかけの細孔内 の透過係数 (cm^2/sec)	備 考 濃度差 (mol/l)
No. 1(6-3-1Cu)	5.10	0.228	3.1×10^{-6}	1.7×10^{-5}	10^{-2}
No. 3(6-3.5-0.5 Cu)	3.37	0.169	2.6×10^{-6}	1.9×10^{-5}	10^{-2}
No. 4(6-3.8-0.2 Cu)	1.90	0.222	3.0×10^{-6}	1.7×10^{-5}	10^{-2}
No. 1(6-4-0)	0	0.164	7.3×10^{-6}	6.6×10^{-5}	10^{-2}
No. 4(6-3.8-0.2 Cu)	1.90	0.222	4.6×10^{-6}	2.6×10^{-5}	10^{-1}

積した SO_4^{2-} イオンを求め*, 表 3-II に示した。銅の含有量とともに増加する傾向がある。次にここで得た値を自然さび中に蓄積した SO_4^{2-} イオン量と仮定して $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中での実験結果を解析すると, 表 3-II に示したように細孔内外の濃度比は含銅試料では200倍前後, 純鉄試料で66倍といった値になる。さび中の硫酸塩の中には不溶性の塩もあるから, 実際にはこの値より大きくなると思われるが, この仮定に基づく計算値はこれまでの実験結果⁵⁻⁷⁾ とそうは矛盾していない。

3.2 さび層中の硫酸ナトリウムの透過速度

透過速度を求めた実験結果を表 4 に示した。 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ では濃度変化が実験にかからない程度であった。 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ で始めて測定できた。ここでは人工さび層全体が均一なものと仮定して Fick の第一法則に基づいてみかけ透過係数を求めている。銅イオンを含む人工さび試料の方がみかけ透過係数が低いという結果が得られた。この傾向はさらにさび中の細孔体積の大きさを考慮に入れてみかけの細孔内透過係数に直してみると一層明瞭になる。さび層内の細孔は銅イオン含有量とともに SO_4^{2-} イオンの保有濃度が高くなると同時に Na_2SO_4 の透過速度はおそくなるという結果が得られた。

3.3 膜電位差

2.4 によって求めた膜電位差の結果を図 6 に示した。図の横軸は槽 (II) 中の試料溶液の濃度であり, 縦軸は標準溶液中の甘汞電極に対する試料溶液中の甘汞電極の電位である。この測定値を V_{II-I} で表す (I に対する II の電位差を意味する)。

図 2 で槽 (I) も槽 (II) もともに KCl 溶液であり,

* 暴露期間中にさびが吸収蓄積した SO_4^{2-} 濃度 C_{ab} の算出方法を簡略に示す。 Na_2SO_4 浸漬溶液中の SO_4^{2-} 濃度を C_{sol} , 浸漬中にさびが放出した SO_4^{2-} 濃度を C_{dis} , そして浸漬時にさび層中に残留する SO_4^{2-} 濃度を C_{res} とすると, 暴露時に吸収蓄積した SO_4^{2-} 濃度は $C_{ab} = C_{dis} + C_{res}$, また浸漬時における細孔内外の SO_4^{2-} の比を人工さびの結果にもとづき, 100 とすると, $C_{res}/(C_{dis} + C_{sol}) = 100$, C_{sol} と C_{dis} は実験値であるから, この 2 式より C_{ab} が求まる。

図 6 種々濃度の KCl 溶液における膜電位変化

かつ高濃度の KCl (甘汞電極内は KCl で飽和している) との接触であるから, 甘汞電極と溶液との液絡のための電位差は 2~3mV の誤差を許せば無視して差支えない。

このような条件下で V_{II-I} の理論値は次式のようになる。

$$V_{II-I} = (t_{K^+} - t_{Cl^-}) \frac{RT}{F} \ln C_I / C_{II}$$

この式において $t_{K^+}=0$ とおいた場合の値を計算値として図中に示した。この直線と実験値の比較から人工さび層が低濃度溶液中では主として陰イオンの輸率が1に近いような挙動を示すことが推測される。この性質は銅、クロムの含有量によってはそれほど大きな変化を受けない。ただ完全に $t_{K^+}=0$ でないから塩の透過は起こるが、塩の透過速度が単なる物理的網目のときよりは低下するとみなしてよい。

4. 結果のまとめ

さび層内での物質移動を考える際にさび層細孔内の電解質溶液の挙動については従来あまり考慮を払われていなかったように思える。また注意を促すだけの実験結果も報告されていない。われわれの今回の研究結果は、さび層のような鉄を主成分とする水和酸化物凝集体が次にのべるような点で従来ははっきりとは知られていなかったような挙動をとることを明らかにした。

(1) さび層細孔内の電解質溶液濃度は周囲の濃度よりも高い値を示す。この細孔内外の濃度比はさび層中の銅の含有量によって大きく変る。

(2) さび層中の銅の存在は細孔体積の増加をもたらすが、さび層の電解質の吸収はこのような物理的影響ばかりでなく、細孔内濃度の変化という化学的影響も効いてくる。

(3) Na_2SO_4 溶液からでも $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液からでもさび層内における SO_4^{2-} イオンに注目した濃度比はあまり変らない。

(4) さび層内の塩のみかけの透過速度は含銅人工さび

の方が銅を含まないものに比べておそく、細孔体積まで考えに入るとみかけの細孔内透過速度は更に遅くなる。

(5) さび層は陰イオン交換樹脂膜のような挙動を示す。このことは細孔内に高濃度の電解質を保有し、かつ塩の透過速度をおそくすることの現象論的な説明として妥当であるが、陰イオン交換性のミクロな原因については不明である。

実際の鋼のさび生成過程の中で上にあげたようなさび層の挙動がどのような役割を果すのかはにわかに論議できない。ここでは単にこのようなコロイド化学的な性質をさび層というものがもっているという点を強調しておくにとどめる。 (昭和46年3月15日受理)

文 献

- 1) 増子 昇, 久松敬弘: 防蝕技術, **17**, No. 10/11, 496 (1968).
- 2) 増子 昇, 久松敬弘: *ibid.*, **17**, No. 125, 539 (1968).
- 3) 鈴木一郎, 増子 昇, 久松敬弘: *ibid.*, **19**, No. 2, 79 (1970).
- 4) ドータイト試案解説資料 No. 203.
- 5) 松島 巖, 上野忠之: 防蝕技術, **18**, No. 2, 65 (1969).
- 6) J. C. Hudson: Sixth Report of the Corrosion Committee, The Iron & Steel Inst., p. 169 (1959).
- 7) K. Bartoň, Ž. Bartoňová: *Werks. Korrr.*, **20**, 87 (1969).
- 8) 古賀直文: 化学の領域, 増刊61号, “生体膜と膜透過”, p. 46~59 (1964).