鉄鋼の腐食と水中鉱物質の関係に関する実験研究*

T. E. Larson and R. V. Skold**

緒 言

配水管における送水容量の減少に対し、浄水方法が与える影響についての研究が、1954年イリノイ州立水質調査所 (Water Survey) で始められた。水流に対する閉塞物により、配水管系の送水容量が極端に減少する事実からすれば、このような研究は有意義である。配水管での閉塞は、(1)沈降した混濁物、懸濁物のような微小破片の堆積 (2)管壁に付着した生物質の泥、生成物(3)処理により過飽和の状態におかれた鉱物質の後沈殿(4)さびこぶの生成 (tuberculation) (すなわち管壁における腐食生成物の生成あるいは堆積) などによると思われる。この処理方法の研究の主題はさびこぶを生じたり防止したりするには水質をどのように変化させればよいかを定めることにある。さびこぶは腐食の副産物であるから実験室での研究はもっぱら腐食に関連するような水の鉱物質成分について行なわれた。

鋼

塩化物、硫酸塩が腐食を促進することはよく知られている。また水質調査所による過去の研究¹⁾では重炭酸塩はカルシウムが存在しなくても鋼の腐食を抑制することが示された。さらに水道水に始めより存在する重炭酸塩抑制剤と塩化物、硫酸塩との比率は pH7~8 における水の腐食性を示す基本的因子であるように思われる (第1図)。

第1図 軟鋼の腐食に対する $\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-$ の影響 0.2~0.3 において、遊離塩素の存在は鋼の腐食速度を増すことが知られている (第2図)。瞬間的な腐食速度を求める方法²⁾が発展した。この方法は極端に小さな電流密度で起る分極を測定して、このパラメーター (訳者注: 分極抵抗 $\Delta E/\Delta I$) を重量減少と実験的に関連させることにある。

* 訳者 小瀬 豊 鉄道技術研究所

** Illinois State Water Survey

(原文) Laboratory Studies Relating Mineral Quality of Water to Corrosion of Steel and Cast Iron: *Corrosion*, Vol. 14, No. 6, 285t~288t (1958) June

第2図 軟鋼の腐食に対する $\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-$ の影響 0.2~0.3 において、遊離塩素の存在は鋼の腐食速度を増すことが知られている (第2図)。瞬間的な腐食速度を求める方法²⁾が発展した。この方法は極端に小さな電流密度で起る分極を測定して、このパラメーター (訳者注: 分極抵抗 $\Delta E/\Delta I$) を重量減少と実験的に関連させることにある。

実験は室温で空気を飽和させ、また CO_2 で pH を調整した溶液 18l の中に、試験片全体を浸漬して行なわれた。装置³⁾は試験片が垂直方向に一定速度で循環するようにになっている。速度は 0.9ft/sec 以上にはしなかった。Ca を含まない重炭酸溶液中の鋼の腐食 (あるいは防食) に対する pH の影響が測定された (第3図)。この結果は今までの概念とは逆である。強調されなければならない点は、これらのデータは試験に用いた特別の水質と試験条件に対してだけ適用されるということである。腐食の環境が変わると、別の関係が成立するであろう。

第3図 鋼の腐食速度に対する pH の影響 ($\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^- = 0.2$)

第4図 腐食速度に対する pH の影響 ($\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^- = 1.0$)

第4図は第3図の場合より塩化物の多い水での最近の試験結果である。両図の一般傾向は似ているが、塩化物の多い水での腐食速度は少ない水よりかなり大きい。これらの両試験とも低流速で行なわれた。また両図とも、どの pH においてもアルカリ度一定で行なわれたことに注意すべきである。Whitman, Russell および Altieri⁵⁾の結果は、($\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^- = 1.0$) それぞれの pH でアルカリ

第5図 第4図で用いた鋼試験片の腐食生成物(4/7)

度、塩化物とも異なる濃度で得られた。第5図は第4図で用いた試験片に付着した腐食生成物の形態を示している。これらの写真は試験の終了した時(35日後)に写したもので、腐食速度は終了時の値である。pH の大となるほど、さびこぶが大きいことに注目すると面白い。Ca が存在すると予想通り Cl/アルカリ度 0.4 で、Ca 濃度を高めるほどまた pH を大にするほど鋼の腐食は減少する。

鋳 鉄

鋳鉄における腐食の受け方は鋼と異なる。鋳鉄はフェライトあるいはパーライトの組織の中にグラファイトを含んでおり、そのため 0.04mm 位の間隔で露出しているグラファイトの部分で、まず電気化学的腐食を受け易い。最近の鋳鉄管の製造法によると、外表面に酸化鉄を生じ、大気中での腐食に対しすぐれた防薬物として働く。また内面は水による腐食に強力に耐えることが知られているが、加工あるいは研磨されると、この抵抗力は失われる。Ca あるいは高濃度の腐食抑制剤が存在しない場合、試験に用いたいずれの水質においても、研磨された鋳鉄面は腐食を受けた。

鋳鉄管内部の研磨

遠心鋳造の鋳鉄管はコールタールあるいはセメントで被覆する前に面を平滑にする目的で、すべて部分的に研磨されることが調査の結果わかった。この行程で大部分の鋳鉄管内面は表面の 10~50% の部分が研磨される。

実際に使用されている大部分の鋳鉄管はタールで被覆されているから、このような鋳鉄管におけるさびこぶは休日などで腐食抑制作用が部分的になった水の、軽微ではあるが注目すべき腐食作用、あるいは機械加工された面のタール被覆における小孔などから生ずる。

研磨しない鋳鉄管内面の強い耐食性を示す皮膜は、どのような成分であるかを分析するため、試料をイリノイ大学金属部門の W. H. Bruckner に提出した。第6図はエッチしない切口の顕微鏡写真を示す。

管の内面の皮膜を削ると現われる金属面と灰色の相の間に存在する黒い相は、立方構造をもつ磁性酸化鉄(Fe_3O_4)であることがわかった。

第6図 研磨していない鋳鉄管切口の顕微鏡写真エッチせず、100×(本図では21×)

マグネタイトに接した灰色の相は、偏光で見ると二つ以上の成分が見られる。すなわち、単斜構造をもつ長い針状の輝石 CaSiO_3 あるいは FeSiO_3 (Mg あるいは Mn)

と立方構造をもつ多面体のざくろ石 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ あるいは $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ である。この大変不溶性の珪酸塩の「皮膜」

第7図 鋳鉄加工面の腐食に対する Ca, アルカリ度の影響

アルカリ度: 125ppm (CaCO_3 として),
流速: 0.08~0.85ft/sec, 温度: 室温

は、水による腐食に対し効果的な防薬物となるが、非常に脆いので十分効果的な防薬物ではない。次に Ca を含んだ水における鋳鉄研磨面の研究に進んだ。

カルシウムの濃度

アルカリ度の存在する場合、機械加工された鋳鉄面の防食に対する第一要因が Ca 濃度であることは、第7図の傾向から示される。この傾向は次の条件に無関係に明らかである。すなわち CaCO_3 溶解度に対する飽和指数 S. I., 0.085~0.85ft/sec の流速、塩化物/アルカリ度のわずかな変化、塩素、クロラミン、シリカの有無など。また抑制作用が表われるまで試験片はこのような流速にある時間暴露される必要がある。第7図において腐食速度の大幅な変化 (Ca の各濃度で約10倍) がみられる。このような変化は Ca 硬度 125ppm の水質をはじめとして、各水質において現われる。第7図の腐食速度の値は、3個の試験片について1週5回測定した平均値である。

第8図は、3種の CaCO_3 の飽和指数 S. I. の水を用い、0.085 ft/sec の低流速の場合、腐食速度が時間と共に減少していくのを示している。腐食速度の減少は、S. I. -0.1 の水では最も速やかに、-0.8 では最もゆるやかに減少する。また S. I. -0.3 では他の場合より腐食速度の大きい所でカーブが水平となる。この試験片には暗赤色の小さな斑点、あるいは全体に白味を帯びた赤色の析出物でおおわれたふくらみが現われた。これらの斑点あるいはふくらみは塩素を添加する前にも生じ、さらに

第8図 鑄鉄加工面における腐食速度の経時変化(流速 0.085ft/sec)

が、このように Ca 濃度の高い場合には腐食速度に影響を与えない。17日後に 5ppm の SiO_2 を単独添加した結果は、腐食速度に明らかな影響を与えない。この場合、濃度を一定に維持する手段は取らなかった。

第9図は 0.34ft/sec における同様な結果であるが、

第9図 鑄鉄加工面における腐食速度の経時変化(流速 0.34ft/sec)

遊離塩素が存在する場合に起ると同じようなさびこぶは、S.I. -0.3 でも認められたが、大きさも小さく数も少ない。36日後の 56ppm の NaCl の添加の影響は明らかに現れた。

相互の影響

Ca 濃度、S.I., 塩化物/アルカリ度、塩素の間の相互関係をさらに調査した。Ca 硬度 30ppm の水を用い、四つの試験条件の下で行なった結果を第10図に示す。これらの試験片は、塩素あるいはクロロミンの有無にかかわらず、いずれもさびこぶを示し、第8,9図の Ca 硬度 125ppm, S.I. -0.3 における試験片と同様の外状を示した。Ca 濃度が低いにもかかわらず、流速が大きく pH が高いため、1日後の腐食速度は Ca 硬度 125ppm の場合より小さい。また平衡までに達する早さも Ca 硬度

進行するとさびこぶを形成するようになる。同様の生成物は小規模ではあるが、S.I. -0.1 の試験片にも生じた。56ppm の NaCl を添加すると腐食速度の増加が見られる。また後の例が示すよう

に、同時に S.I. の減少が見られる

遊離塩素の代りにクロラミンを用いた。腐食速度の減少が急速であることと最終値の低いことは、早い流速が抑制剤としての Ca の拡散速度を増加させたことの証明となる。このような比較的 Ca 濃度の高い所では、S.I. を小にしても腐食速度に影響がない。

第10図 鑄鉄加工面における腐食速度の経時変化(流速 0.85ft/sec)

に腐食速度、さびこぶの程度に相違が見られない。これらの結果は、流速 0.085, 0.34, 0.85ft/sec の三つのグループに分けてまとめた。結果は第8,9図で示されたと同じ傾向を示した。

低流速(第11図)の場合、S.I. 0 では -0.3, -0.8

第11図 鑄鉄加工面における腐食速度の経時変化(流速 0.085ft/sec)

濃度の低い水においては、S. I. が正の方向に変化(-0.8 より 0 あるいは -0.3) すると同時に腐食速度が減少する。

中間の流速(第12図)では、腐食速度の落ち方が低

第12図 鑄鉄加工面における腐食速度の経時変化(流速 0.34ft/sec)

速の場合よりわずかに大きい。不明な理由により、S. I. -0.8 では 0 あるいは -0.3 よりすみやかに平衡速度に達する。しかし腐食速度の最終値は S. I. 0 の場合が最も小さい。82日後の S. I. -0.3 から -0.8 への変化は結果として腐食速度を増し、S. I. 0 への正の方向への変化は腐食速度を減じた。代表的試験片の洗浄前後の状況を第13図に示す。

高流速(第14図)では、始めの腐食速度は低いが、第10図と同様平衡値に近づくのが遅い。82日後の S. I. 0 か

125ppm の場合よりおそい。

最近、Ca 硬度 85ppm, (Cl + SO_4)/アルカリ度 0.29 の水についての結果が得られた。

Cl と SO_4 の割合は種々変化した。塩化物と硫酸塩との間に腐食速度、さびこぶの程度に相違が見られない。これらの結果は、流速 0.085, 0.34, 0.85ft/sec の三つのグループに分けてまとめた。結果は第8,9図で示されたと同じ傾向を示した。

のものより減少の速度が速やかで、最終の腐食速度も小さい。S. I. -0.8 の四つの溶液の中二つは、82日後 S. I. が正の方向に変化した。このような Ca

濃度の低い水においては、S. I. が正の方向に変化(-0.8 より 0 あるいは -0.3) すると同時に腐食速度が減少する。

中間の流速(第12図)では、腐食速度の落ち方が低

速の場合よりわずかに大きい。不明な理由により、S. I. -0.8 では 0 あるいは -0.3 よりすみやかに平衡

速度に達する。しかし腐食速度の最終値は S. I. 0 の場合が最も小さい。82日後の S. I. -0.3 から -0.8 への変化は結果として腐食速度を増し、S. I. 0 への正の方向への変化は腐食速度を減じた。代表的試験片の洗浄前後の状況を第13図に示す。

第13図 第12図で用いた鑄鉄試験片の腐食状態
(上 洗浄前 下 洗浄後)

第14図 鑄鉄加工面における腐食速度の経時変化 (流速 0.85ft/sec)

様な腐食を受けた。S. I. -0.3 の水では、試験片の表面は腐食生成物でざらざらになり、さびこぶは全面に生じた。S. I. 0 でも -0.3 と同様な腐食生成物を生じたが、さびこぶは数も少なく、小さい。

討 論

1) 重炭酸イオンは鋼の腐食に対する有効な抑制剤であるが、Ca がいないときは作用が緩やかである。これに反し、塩素イオン、硫酸イオンは腐食を促進させる。重炭酸塩の尺度であるアルカリ度は、それだけで腐食抑制の作用をもつ。

2) Ca 硬度は S. I. に関係なく腐食に対し有効な抑制剤ではあるが、その作用は緩慢であることが確かめられた。しかしこれはアルカリ度が存在する場合だけに成立することであろう。

3) アルカリ度が存在する場合の Ca が、pH, S. I. と無関係に有効な抑制剤であることは、理論的にも実験的にも矛盾したことはない。これは腐食電池のカソード部分で、周囲の水が CaCO_3 について飽和以下であっても、塩基性のカソード反応が CaCO_3 の生成を誘発するからである。このような CaCO_3 の析出速度は、Ca だけ、あるいはアルカリ度と両方が高濃度になることにより増大する。また pH を CaCO_3 の飽和 pH、あるいはそれより高くすることによって、さらに増大する。

4) さびこぶは完全防食に近い条件下で形成されるこ

ら -0.8 への変化では腐食速度が増し、 0 から -0.3 への変化ではあまり変わらない。S. I. -0.8 では、他の流速の Ca 硬度 125 ppm におけると同様、最初一

とがわかったが、このことは腐食抑制剤において完全防食には不十分な濃度しか存在しない場合、一様な腐食ではなく孔食を示すことと似ている。実際、さびこぶを生じた試験片に、孔食腐食あるいは“deferrotization”が見られる。またさびこぶの生成は、通常の腐食生成物である水酸化第二鉄の他に、炭酸カルシウムが析出して支持構造として働くことによる。

もし S. I. が 0 に十分近くないか、あるいは Ca とアルカリ度の両方または一方が低すぎるならば、炭酸カルシウムの支持構造は十分発達せず、析出した炭酸カルシウムは錆の析出物と一しよになり、かえって防食作用を示すであろう。S. I. -0.8 , pH 6.8, Ca 濃度の高い場合 (第8,9図) の試験片は、白味を帯びた赤色の析出物で厚く ($\frac{1}{8}$ in) 固く被覆されており、 $\frac{1}{8}$ in 位の間隔でひびが入ってもはがれない。この被覆物の下では孔食は見られず、 O_2 および他の腐食性物質の拡散を効果的に防いでいる。

結 論

1) これらの試験結果から推定されるように、空気飽和の水道水の腐食性は次の条件に支配される。(a)抑制性成分に対する腐食性成分の割合 (b)腐食性および抑制性成分の濃度と効力の程度 (c)腐食性および抑制性成分の保護面への拡散速度に影響をもたらし流速の大小など。水道水における腐食性成分は塩素イオン、硫酸イオンなどであり、抑制性成分は重炭酸、炭酸、水酸、カルシウムイオンなどである。それぞれの相対的な効力は一定したものでなく、他の成分にも影響されるであろう。ある定まった条件の下で完全防食を行なうには、必要最少の抑制剤濃度が存在することは当然である。流速を増加すると、腐食性成分と抑制性成分の比が小なる間は保護作用を増し、比が大きくなると保護作用が減る。

2) 腐食性成分と抑制性成分の比が中間の場合、ある特別の流速では保護が不完全で、孔食とさびこぶがそれぞれ単独あるいは併行して起る。鑄鉄のさびこぶを防止するための水処理は完全防食には不十分な程度しか抑制性成分を含まないような水質に対してのみ必要となる。この問題はまた、抑制剤を効果の発揮できる点まで適当に輸送するよう十分な流速を保つこととも関連する。

参 考 文 献

- 1) T. E. Larson: *J. AWWA.*, **47**, 1061~72 (1955) Nov.
- 2) R. V. Skold et al: *Corrosion*, **13**, 139~42 (1957) Feb.
- 3) M. Stern: *Corrosion*, **14**, 440t~444t (1958) Sept.
- 4) O. B. J. Fraser et al: *Ind. Eng. Chem.*, **19**, 332 (1927).
- 5) G. E. Whitman et al: *Ind. Eng. Chem.*, **16**, 665 (1924).
- 6) T. E. Larson & R. V. Skold: *J. AWWA.*, **49**, 1294~1302 (1957) Oct.