高濃度塩水中における銅の腐食*

付：ガルバニック・セル型溶存酸素計の試作

久松敬弘** 大森 尚***

Corrosion of Copper in Concentrated Salt Solution

Yoshihiro Hisamatsu and Hisashi Omori

A fundamental study on corrosion of copper in salt solution has been carried out. The object of the study was to make clear the corrosion behavior of copper in salt refinery equipments.

Results from some experiments showed that the corrosion potential of copper was less noble and the corrosion rate decreased as oxygen concentration diminished. No corrosion product was observed on the specimen surface in the case of concentrated salt solution.

These results are discussed on the basis of potential-pH-pCl diagram ($pCl = -\log a_{Cl^-}$).

Thus, followings are concluded.

Local anode reaction is mono-valent dissolution as shown by the equation:

The cathode reaction is, of course, reduction of dissolved oxygen.

Dissolved oxygen, its concentration being as low as about 1 mg/l of air-saturated 26% NaCl solution at 80°C, acts as a powerfull oxidant for heterogeneous corrosion reaction but oxidizes copper ion ($CuCl_2^-$) fairly slowly.

As a supplement, a galvanic cell type dissolved-oxygen meter of trial production is illustrated and its handling method is also described.

1. 緒 言

本研究は製塩装置の腐食に関する研究の一環として行なったものである。高濃度カン水を高温で取り扱う製塩装置の腐食の問題としてはとりあげるべきものが沢山あるが、われわれはまず、蒸発罐において使用される銅管がかなりの腐食を示す事実を基礎的に検討したいと考えた。製塩装置の環境で銅および銅合金は大きな腐食速度を示し¹⁾、塩水中の銅の腐食電位はかなり卑な値を示す²⁾ことが知られ、また製塩装置内面に輝いたメッキ状の銅の析出のみられることがよく知られている。

そしてこの問題の解明にも関連するところであるが、現場でも使用し易いような、高温・高濃度カン水中の溶存酸素濃度計を試作して、この研究に役立たせるとともに今後の実地における腐食問題の解明およびその防止のために使用したいと考えた。

以下われわれは問題を単純化するために、実験ではカン水を使用せず各種濃度の食塩水を用いた。

2. 各種濃度の食塩水中における銅の腐食挙動

2.1 25°C の場合

3, 15, 26% NaCl 溶液中における純銅の静止、空気開放条件における腐食速度、腐食電位は第1表に示すよう

である。表の溶存酸素濃度は後述する液存酸素計により求めたものであり、腐食速度は mdd (=mg/dm²·day) で表わしてある。

第1表 25°C における銅の腐食挙動

NaCl 濃度	3 %	15 %	26 %
溶存酸素濃度 mg/l	6.7 ₃	3.3 ₂	1.7 ₈
腐食速度 mdd	53	77	34
腐食電位 mV (SCE)	-195	-285	-360

銅: 0.1dm², 液量: 800 ml, 試験時間: 5 hr

第1図 電位の時間的变化と表面変化 (25°C)

腐食電位の時間的变化をみると第1図のようである。図に記してあるように 3% (pH 6.6), 15% (pH 6.5) の溶液では銅試片の表面に変色が起こり腐食生成物皮膜

* 昭和 35 年 5 月学振腐蝕防止委員会、月例会議にて発表

** 東京大学工学部冶金学教室 (東京都文京区本富士町)

*** 現在川崎製鉄千葉製鉄所 (千葉市)

の生成が認められるが、26% (pH 6.0) NaCl 溶液中では変色がなく、銅表面が輝いたままであることが注目された。

2.2 80°C-26% NaCl 溶液について

26% NaCl 溶液 (常温飽和) を後述の溶存酸素計容器に入れ、N₂ で希釈した空気を送って、いろいろの溶存

第2図 80°C, 26% NaCl 溶液中の銅の腐食に及ぼす溶存酸素濃度の影響 (かきまぜ)

も銅試片表面に腐食生成物が認められず、輝いたままである。80°C における液の pH は 6.48 であった。

以上の実験結果から、塩水中の銅の腐食速度は、他の条件を同一として、酸素濃度により決まることおよび、腐食電位は塩濃度の増加とともに非常に less noble になる (銅というものについて普通考えている以上に) ことが知られた。この電位の値の問題について次のような考察を行なった。

3. 平衡論に基づく考察

前述の測定において得られた電極電位の値は腐食電位であるが、銅の局部電池のアノード分極は余り大きいものでなかろうから、一応腐食電位を平衡電位 (局部アノードの開路電位) とみなして平衡論的考察を行なう。このような平衡論的考察は Pourbaix³⁾ の電位-pH 図⁴⁾ によるのであるが、本例のように Cl⁻ の影響をみるのには、これをさらに拡張した電位-pH-pX 図⁶⁾ (ただし $pX = -\log a_{X^-}$ で、 a_{X^-} は X⁻ イオンの活量である) を用いて考察するのがよい。もともとこのような取り扱いが希薄水溶液の熱力学に基礎をおいた*もので、本例のような濃厚液にそのまま適用すれば当然多少のあやまりをおかすが、第一近似としては許されるものである。関係する物質の熱力学データは Latimer⁸⁾ のものを用い

酸素濃度のもとにおける銅の腐食挙動を調べた。ただし液は酸素濃度を均一にするためにマグネチック・スターラーで 260 rpm のかきまぜを行なった。結果を第2図に示す。この場合

第3図 電位-pCl 図 (25°C)

第4図 pCl=0 における電位-pH 図 (25°C)

主に示してある。第3図からみられるように、Cl⁻ 濃度が増す (pCl が減少する) と銅の濃度の大きいときは CuCl という固相が現われるが、今問題としている程度のうすい銅濃度の場合にはこの固相が平衡条件では現われない。また Cl⁻ 濃度が増すと Cu の電極電位は急激に less noble になる ($\text{Cu} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_2^- + e^-$) ことも図からわかる**。

2.1 の実験結果の腐食電位を一応そのまま平衡電位値とみなして、対応する食塩濃度から、塩の平均活量係数を用いて Cl⁻ の活量を見積って第3図にプロットすると、点 a (3%), b (15%), c (26% NaCl) のようになる。これらの点が大体合理的なところにくることから上のような取り扱いが余り的はずれのものでないことがわかる。

これからわれわれの扱った塩水中の銅の腐食の局部アノード反応は

* 溶媒である H₂O の活量=1 として計算する。

** 第5図において、たとえば液中の Cu の全濃度が 10⁻⁵ M であるとき、Cu の平衡電極電位は固相 Cu の安定領域の境界線である曲線 ABC で表わされる。pCl の小さいとき、すなわち液中の Cl⁻ イオン濃度の大きいときは、固相 Cu (還元形) と対をなす酸化形は CuCl₂⁻ であって、Cu の電極電位は BC 線で表わされる。

という銅の一価溶解としてよいものと思われる。もちろんカソード反応は

である。

第4図からわかるように、電位-pH図で扱うような脱気された平衡の条件では pH 7 以下では固体の腐食生成物がない。25°C の腐食実験で、低濃度塩水中では銅試片の表面が変色するのは比較的高濃度の溶存酸素による酸化のためであろう（第4図に従うとすれば CuO 生成）。

80°C における同様な図を画いてみるためには現状では、次のような無理でない仮定をおく。

$$\Delta G_T^0 = \Delta G_{298}^0 - (T - 298) \Delta S_{298}^0$$

すなわち 80°C における関係物質の標準化学ポテンシャル（標準生成自由エンタルピー）を 25°C のデータから推測するわけである。

このようにして得た 80°C における電位-pCl図、および pCl = 0 のときの電位-pH図（部分図）をそれぞれ第5、6図に示した。第5図においては、第3図には示しておいた本問題と関係のない高電位の部分を省略してある（熱力学データの不備のため）。

実験 2.2 における液存酸素濃度の最も少ない場合の腐食電位（それだけ局部アノード開路電位に近い）の値を平衡電位値とみなして、さらに a_{Cl^-} 、したがって pCl は 25°C のときと

ほぼ同じだとして、これを第5図上にプロットしてある（d点）。ただし 2.2 の腐食電位値は 20°C の飽和甘汞電極基準であるから、それを 80°C の標準水素電極基準に換算*してある。

こうして 80°C の場合でも 25°C のときと同じことがいえる。液の pH が 7 以下であれば腐食生成物の沈殿がおこななくてもよい。

4. 考察とまとめ

高温・高濃度塩水の例として、80°C、26% NaCl 溶液中での銅の腐食挙動をみると、この腐食反応は

アノード反応は Cu の一価溶解で

カソード反応は

である。このような条件で銅の腐食速度はかなり大きい（ことにかきまぜの条件で）。この理由として、固相の腐食生成物が生ぜず、保護皮膜ができないことがあげられる。溶存酸素濃度は空気飽和で 1 mg/l 程度であるが、それでも腐食速度が大きく、溶存酸素濃度を減少させればそれに応じて腐食が減る。

すなわち、このときの液中溶存酸素は銅の溶解という不均一相反応の酸化剤としてはよく働くが、一度溶け出した銅イオン——われわれの平衡論的考察では CuCl_2^- で、もちろんこの銅イオンは金属の表面近傍で最も濃度が高い——を酸化するのはおそいということになる。

この条件の局部アノード開路電位は -500 mV (20°C の飽和甘汞電極基準) よりやや less noble になる。同様な条件でのみかいた鋼の腐食電位は -650 mV くらいであるが、鋼がさびてくれば、Fe のアノード分極は大きいから、銅とカップルさせても銅を完全にカソード防食できぬことも起り得るかもしれない。

われわれは実験的には NaCl 水溶液を用いたが、前述の考察にみるように塩濃度の増加の影響を Cl^- の活量増加として取り扱った上の結論は、食塩水でない普通のカン水でも本質的に違うことはないであろう。

なお実際の製塩装置の腐食速度の大きいことの理由に、カン水中に懸濁する析出塩結晶によるエロージョンがあげられるが、これを銅（およびその合金）に限ったとして、この問題がどの程度の寄与をしているかは今後の問題として残される。

〔付〕 ガルバニック・セル型溶存酸素濃度計

水溶液中の溶存酸素濃度は Winkler 法によって化学分析できるが、近年は滴水水銀極または微小回転白金極ポーログラフ法による方法が広く使われている。これは要するに、ある設定電位（カソード電位）における波高（電解電流の大きさ）を測定することにあるから、amperometry である。それゆえ適当な微小カソード

第5図 電位-pCl図 (80°C)

第6図 pCl=0 における電位-pH図 (80°C)

* 飽和甘汞電極の isothermal な温度係数を -0.76 mV/deg とし、これから thermal な温度係数を求める。

を、都合のよい分極電位をもつ活性アノードとを組合せたガルバニック・電池の電流を測定しても溶存酸素濃度を求めることができる¹⁰⁾わけである。この場合、カソードとして滴下極でない固体微小極を用い、しかも極を回転せず液をかきまぜることでの目的が果せれば、一層現場使用に適する。F. Tödt¹⁰⁾ にならっている予備実験を行ない、試作した装置を第7図に示す。カソードは金の表面をアマルガム化したもの(表面積 0.05 cm^2 くらいがよい)、アノードは温度により亜鉛または鉄(電解鉄を用いた)のいずれかを使用する。液のかきまぜはマグネチック・スターラーにより、この回転子の回転数を一定にするためわれわれは次のような方策をとった。すなわちマグネチック・スターラーは永久磁石棒を回転させて、鉄心を被覆させた回転子をこれに同調させるわけであるが、この回転する永久棒磁石の上にアルミニウム円板をとりつけ、その周辺に27個と23個のシグナルを画いた方眼紙をはりつけ、ネオンランプを点燈(50 サイクル)してストロボ方式により基本回転数(それぞれ 222, 261 rpm)に合うようスライダックで入力を加減調節する。

第7図の装置により検量線をつくることからまず説明する。恒温槽付きマグネチック・スターラーに入れた酸素計容器*に所定温度で試水をみだし、温度計と脱気用パイプのみを挿入して N_2 (市販 N_2 ボンベガスの O_2 含量をこの装置を用いても確かめられる)または Ar などの不活性ガスを通じて脱気する(脱気は必ず試験温度で行なう)。十分に脱気したところで脱気パイプを抜き去り、栓をし他の部分、すなわち添加ビュレット、アノード室(カソードとも、ただしカソードは別の孔から挿入してもよい)などを入れる。この際気泡が残らぬよう注意する。第7図で中央孔②は電位測定のための寒天橋を入れて実験したもので、実際の溶存酸素計には不要

第7図 試作溶存酸素計

のものである。スターラーを一定速度で回転させたままで、アノード(アノード室には一般的には常温飽和 KCl 溶液を入れる)とカソードの間を流れる定常電流を読む(電流の時間的変化は少ない)。ビュレット(25 ml または 50 ml)には室温で酸素を通気**した高酸素濃度塩水(溶存酸素濃度を別に測定しておく)を入れ、要すれば上部を流動パラフィンでおおっておく。ビュレットの挿入すり合わせ部は第8図のようになっていて液の溢流が可能になるようにしてある。高温・高濃度塩水では空気飽和時の酸素濃度が低いから、検量線作製上添加液量が少なくてすむので脱気状態での定常電流が読めたら、スターラーを止め液を静止させて静かに所定量の高酸素濃度塩水をビュレットから添加し(添加液は容器の底部に入り、もとの液の同じ量をあふれさせたとみなして***), 再びスターラーを動かして一定かきまぜ条件下の定常電流を読む。

第8図 ビュレット
下端

これを繰り返して行き、念のため酸素濃度の高い領域で Winkler 法による検定を行なう。こうして電流値と溶存酸素濃度との間に第9図にその一例を示すような関係(検量線)が得られる。

第9図 検量線の一例(80°C, 26% NaCl)

3, 15, 26% NaCl 溶液について、25, 50, 80°C で実験したところでは支持塩の NaCl 濃度によっては検量線は変らない。活性アノードとしては25, 50°C では亜鉛(99.99 up% 亜鉛棒 5 mmφ), 80°C では鉄(電解鉄, 99.9 up% 電着物より切り出して使用)を用いるのが良い。各温度を通じて亜鉛アノードの(分極)電位は、

* 容量 300 ml 以下くらいが適当。

** 空気飽和では添加したとき高温で N_2 気泡を生ずる。

*** 添加量の多いときはかきまぜのまま添加し計算によりそのときの濃度を求める¹⁰⁾方がよい。

20°C の飽和甘汞電極基準で、大体 -1.1 V 、電解鉄のそれは $-0.65\sim-0.7\text{ V}$ である。80°C では亜鉛アノードと短絡した金アマルガム・カソード面では明らかな水素ガス発生が認められる。

活性アノードを用いないで、20°C 飽和甘汞電極対極でポーラログラフ法によるときは（ポーラログラフ波は普通の水銀極の場合の酸素波のような第 2 波がない）、設定電位を -0.90 V にとるのが良い。

80°C の場合の検量線を第 9 図に示しておく。

検量線が定まれば、被検液について、同一回転速度のもとにおける定常電流値から簡単に溶存酸素濃度が求められるわけである。

お わ り に

本研究は日本塩学会の委託研究「製塩装置の腐食防止に関する研究」の一環として行なわれたもので、これに

参加の機会を与えて下さった岡俊平教授他の方々に感謝いたします。

(昭和 35 年 8 月 19 日受理)

文 献

- 1) J. M. Turnbull: *Corrosion*, **16**, No. 7, 11 (1960)
- 2) 中野 順: 日本専売公社小田原製塩試験所試験報告 No. 3 (1957)
- 3) M. Pourbaix: *Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions* (1949), Arnold & Co., London
- 4) 岡本, 永山: 金属, **28**, 665 (1958)
- 5) 森岡: 日本金属学会誌, **19**, A 199, A 225 (1955)
- 6) 久松, 増子: 金属, **29**, 213, 284, 385 (1959)
- 7) 増子: 電気化学, **27**, 365 (1959)
- 8) W. M. Latimer: *Oxidation Potentials*, 2nd. ed. (1952) Prentice-Hall, Inc., New York
- 9) A. J. de Buthune, T. S. Licht & N. Swedeman: *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 616 (1959)
- 10) F. Tödt: *Elektrochemische Sauerstoffmessungen* (1958), Walter de Gruyter & Co., Berlin

アセチレン化合物の酸洗い抑制効果 (その1)* 硫酸中のアセチレン化合物の抑制効果に及ぼす ハロゲンイオンの影響

馬 場 富 雄** 吉 野 努**

Corrosion Inhibiting Effects of Acetylenic Compounds in Acid Media (Part 1) Influence of Halogen Ions on the Inhibiting Effects of Acetylenic Compounds in Sulfuric Acid.

Tomio Baba and Tsutomu Yoshino

This investigation was made to evaluate the corrosion inhibiting effects of some acetylenic compounds in acid media, especially in H_2SO_4 .

Most of the tested acetylenic compounds were fairly effective in HCl , but in H_2SO_4 they were found not so effective as in HCl . It was also found that the effect of propargyl alcohol in H_2SO_4 reached a maximum at the concentration of $1\sim2\text{ mM/l}$ and that it was decreased with the increase

of the amounts of addition. However, in H_2SO_4 containing a small amount of halogen ions, the effect of propargyl alcohol was increased with the increase of the amounts of addition, same as in the case of HCl . The influence of the halogen ions was increased with the order of $\text{I}^- \gg \text{Br}^- > \text{Cl}^-$, but F^- was almost ineffective. Polarization characteristics confirmed the experimental results.

1. 緒 言

製鉄工業におけるミルスケールの酸洗い除去,あるいは化学装置のケミカルクリーニング等の工程における酸洗い抑制剤の使用は最近ますます重要になり,抑制剤の多数が市販されている。文献あるいは特許に現われた酸洗い抑制剤を分類すると一般に As_2O_3 , KI , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, BF_3 のごとき無機系抑制剤と, N , S , O を含む有機極

性抑制剤とに分けられ,有機系のものにはたとえば脂肪族,芳香族のアミン,アミド類,ピリジン,キノリン類,メルカプタン,チオ尿素類,アルデヒド,ケトン類が有効な抑制剤であるといわれている。これに加えて三重結合を有するアセチレン系化合物が最近抑制剤の一つのグループとしてあらわれてきている。

アセチレン化合物,特にプロパルギルアルコール,ブチンジオールのごときアセチレンアルコールが酸溶液中の金属,特に鉄の腐食を抑制する性質を有することは

* 昭和 35 年 7 月 19 日学振 97 委員会月例会議で発表

** 日東理化学研究所 (浦和市上木崎)