微酸性および中性溶液における被加工鋼材の腐食挙動

竹 本 幹 男

青山学院大学理工学部*

Corrosion Behaviour of Cold-Worked Steel in Slightly Acidified and Neutral Solutions

Mikio Takemoto

Faculty of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University*

A number of studies have been reported to clarify the corrosion mechanism and the structure of precipitated film (rust layer) in slightly acidified solution ($\text{pH} > 3.0$). Usually, the structure of precipitated film are apparently affected by the physical conditions of environment such as fluid velocity and the chemical composition of materials and corrodents. Many of studies have been carried out on the effect of chemical composition of materials upon the precipitated film, but there seems to be a few study on the effect of internal structures induced by plastic deformation on the corrosion behaviour in slightly acidified solution. The present work has been carried out in order to study the relationships between the internal structure of cold-drawn mild steels and the corrosion behaviour in slightly acidified and neutral solutions. Results obtained are summarized as follows: 1) Effect of fluid velocity on the corrosion rate was studied in pH 4.0 hydrochloric and nitric acid solution. It was found that the dissolution rate of iron as ion increased in proportion to $Re^{0.6}$ in the turbulent flow, but in the laminar flow the rate was constant and equal to that observed in the stagnant solution. The rate of increase of iron in the precipitated film was proportional to $Re^{0.067}$ throughout the laminar and turbulent flow region. 2) The total corrosion rate of cold-drawn mild steel was higher than that of annealed steel in slightly acidified solution. This is mainly due to an increase of the amount of magnetite in the rust layer. Although the amount of total iron increased linearly with time of corrosion, the variation of structure of the precipitated film with time in slightly acidified solution differed in chloride and nitric solutions. Some considerations were made on the corrosion mechanism based on the above mentioned facts. 3) The precipitated film was observed preferentially on the pearlite grains and grain boundaries. Preferential attack of cementite and micro-pitting in the pearlite grains were observed under the rust layer. Relationships between the increased precipitation of magnetite and the preferential dissolution (or decomposition) of cementite was discussed. 4) Studies were also made on the corrosion in the neutral tap water. At the higher fluid velocity in the turbulent flow, specimens remained bright after long duration test and no effect of plastic deformation was observed. On the other hand, with decreasing fluid velocity the corrosion rate increased. In the stagnant solution, the amount of precipitated oxide of cold-drawn mild steel was larger than those of annealed one. The structure of rust layer and the attacked surface were investigated.

1. 緒 言

著者らはこれまで種々の塑性加工を行なった軟鋼の流動腐食挙動について、おもに活性溶解を示す pH 域 (< 3.0) の腐食機構を研究¹⁻³⁾してきた。今回はより実用的な、それだけに複雑な問題である微酸性および中性溶液における被加工鋼材の腐食挙動について研究を行なったのでその結果を報告する。

表面に沈澱皮膜 (錆層) を生成する pH 域の挙動につ

いてはすでに多くの研究⁴⁻⁹⁾が行なわれ、その腐食機構や錆層の組成等について数多くの知見が得られている。しかし、皮膜の組成や腐食挙動は、溶液の化学組成や流速等の物理的条件によって異なるのはもちろんのこと、材料の内的条件によっても変化するため非常に複雑な問題である。内的条件のうちでも、材料の化学組成が皮膜や腐食挙動に及ぼす影響については、耐候性鋼の研究^{4,9-11)}などにおいて多くの報告がなされているが、塑性加工による材料の内的条件の変化が沈澱皮膜や腐食挙動に及ぼす影響についての研究¹²⁻¹⁴⁾は比較的少ないよ

* 〒157 東京都世田谷区千歳台 6-16-1 (6-16-1, Chitosedai, Setagaya-ku, Tokyo 157, Japan)

うである。一般に、材料加工度の腐食速度に及ぼす影響は、微酸性溶液においてはほとんど認められないが、影響があるとしても非常に小さいといわれている。しかし、その定量的データや腐食機構については不明な点が多い。

そこで著者らは、活性域でのこれまでの研究結果にもとづき、微酸性および中性溶液における引抜き加工鋼材の腐食挙動について、とくに塑性加工による材料の内的条件との関係を検討してきた。

2. 実験装置および方法

供試材としては、焼鈍および冷間一段引抜き加工（最大断面収縮率：40.1%）を行なった S 15C, 40mmφ の丸棒を用いた。試験片は直径 18 mm, 長さ 36 mm に成型した回転棒試験片である。素材の化学組成や試験装置の詳細は既報^{3,15)}のものと同一である。腐食液は活性域の研究に使用してきた塩酸および硝酸を pH=3.5~5.6 に調整して用いた。実験は 40°C, 空気飽和, 流速を静止からレイノルズ数（以下 Re 数と略す）40,000 まで変化させて行なった。試験片は円筒研削盤で 1.2μ ずつ注意深く研削したのち、水素ガスの発生が認められるまで（約 30 秒）0.1 N 硫酸溶液中に浸漬し、ただちに多量の純水で洗浄して実験に供した。液中に溶出した鉄イオンは JIS K0101 α -フェナントロリン法によって比色定量した。試験片上に沈殿した錆層は、4% クエン酸アンモニウム溶液中に漬浸後ブラッシングして剝離し、稀塩酸溶液に加熱溶解したのち、二価の鉄イオンは α -フェナントロリンで、三価の鉄イオンはチオシアン酸アンモニウムで比色定量し、両イオンを合わせて錆中の全鉄量とした。微酸性溶液の pH は 30 分おきにチェックし、規定 pH 値 ± 0.1 の範囲内に制御した。

3. 実験結果および考察

3.1 微酸性溶液中の腐食挙動に及ぼす環境条件の影響

微酸性溶液中での腐食挙動は、前述したように溶液のアニオン種や流速等物理的条件によって大きく変化するとされている^{16,17)}。そこではじめに、環境条件の影響について若干の検討を行なった。Fig. 1 は Re 数:10,000 のときの硝酸および塩酸溶液による初期腐食速度の pH 値による変化である。図中の各点は 3 回以上の実験値の平均値である。今回は表面に沈殿皮膜を生じ腐食速度が急激に低下する pH 域の中間値として、pH=4.0 での被加工鋼材の腐食挙動について主に検討することにした。ここで、pH=3.5 以上については、溶出した全鉄イオンと沈殿皮膜中の全鉄量を加えたものを腐食速度とした。pH=5.6 の腐食速度は、イオン交換した水道水（比

Fig. 1. Variation of the initial corrosion rate with pH value in hydrochloric and nitric acid solution.

抵抗: $5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上) によるものである。活性域での腐食速度は硝酸溶液の方が塩酸溶液よりも大きな値を示すが、pH=4.0 においては沈殿皮膜の生成速度は塩酸溶液の方が大きいので逆に塩酸溶液での腐食速度の方が硝酸よりも大きな値を示す。中性水中においては、試験片は長時間経過後も清浄な表面を保っており、材料加工度による腐食速度の違いは認められなかった。なお中性水中での腐食速度に及ぼす流速の影響については 3.4 節で述べる。

Fig. 2 は pH=4.0 塩酸溶液中での溶出鉄量: F および錆層中の全鉄量: Q_1 の増加に及ぼす流速の影響を示したものである。溶出鉄イオンは検水に還元剤（ヒドロキシアミン）を添加して三価鉄イオンは二価鉄イオンに還元して全鉄イオン量を求めたが、チオシアン酸アンモニウムによって三価鉄イオンを直接求めても全鉄量の最大 1.45% 以下であった。したがって本実験範囲内では三価の鉄イオンとしての溶出量はほとんど無視できる程度であった。溶出鉄イオン量、錆層中の全鉄量とも流速のいかんによらずよい直線的増加を示すが、沈殿被膜中の全鉄量（破線曲線群）の Re 数への依存性は溶出鉄イオンに比べ複雑である。Fig. 3 には Fig. 2 より求めた諸速度と流速の関係を示す。同図の上半分は熱処理材の初期腐食速度の Re 数による変化である。いずれの微酸性溶液においても速度は層流-乱流遷移 Re 数 (≈ 2100) よりやや大きい Re 数を境に、その依存性が大きく異なっている。すなわち、鉄溶出速度: $r (=dF/dt)$ は乱流域におい

Fig. 2. Increase of the amount of dissolved iron; F , and iron in the precipitated film Q_1 , with the time of duration.

Fig. 3. Variation of the corrosion rate with Reynolds number.

では Re 数の 0.6 乗に比例して増大するが、層流域ではほとんど変わらず静止溶液中のそれと同じ値を取る。塩酸および硝酸溶液における焼鈍材と被加工材の錆層中全鉄量: Q_1 の増加速度 q ($=dQ_1/dt$ 以後酸化速度と呼ぶ) の Re 数による変化を同図下半分に示すが、材料加工度によらず、また層流-乱流域を通して、

$$q = \alpha \times Re^\beta$$

で近似できる。

ここで、 α , β は実験定数で、 $\beta=0.067$ となり、溶出

鉄イオンの場合の約 1/10 となっている。 α は材料加工度、アニオン種によって異なり、

塩酸溶液: $\alpha=0.061$ (焼鈍材)

$\alpha=0.076$ (被加工材)

硝酸溶液: $\alpha=0.030$ (焼鈍材)

$\alpha=0.051$ (被加工材)

である。

Cl^- アニオンおよび被加工材の方が NO_3^- アニオンおよび焼鈍材よりも大きくなっている。同図には溶出速度に対する酸化速度の比: q/r の Re 数による変化を示すが、層流域においてはほぼ一定値を示し、乱流域では Re 数の増加につれて急激に減少している。被加工鋼材の腐食機構を検討するためのほとんどの実験は $Re: 10,000$ で行なった。

3.2 微酸性塩酸溶液における被加工材の腐食挙動

Fig. 4 は焼鈍材と引抜き加工鋼材の溶出鉄量および錆層の二価と三価鉄イオン量の時間的変化を比較したものである。溶出鉄イオン、錆層中の鉄量とも初期からよい直線性を示し、被加工材の方が大きな速度(図中括弧内数字: $mg/cm^2 \cdot hr$)を示す。三価イオンとしての錆中の鉄量は材料加工度によって大きな違いは認められないが、二価イオンとしての鉄量は被加工材の方が焼鈍材の 1.6 倍にもなっている。初期における錆は密着性の良い赤褐色のものであったが、時間の経過とともに黒褐色に変化し、内層の黒い磁性酸化物が厚く生長した。Fig. 5 は塩酸溶液中で 15~60 分腐食させたのち純水で洗浄、ただちに窒素飽和の硼酸-硼砂溶液に移して定電流カソード還元させたときの電位の経時変化である。-700 mV (vs. SCE) でスピネル型酸化物の還元によるものと思われる電位停滞が認められ、停滞時間は腐食時間とともに

Fig. 4. Increase of the amount of dissolved iron and iron in the precipitated film with time of corrosion. Q_1 : amount of total iron in the precipitated film, Q_2 : amount of iron as Fe^{++} in the precipitated film, $Q_1 - Q_2$: amount of iron as Fe^{+++} in the precipitated film.

増大し、かつ被加工鋼材の方が焼鈍材よりも大きくなっている。

−450 mV にもごく短時間の電位停滞が認められたが、停滞時間は −700 mV のそれに比べて非常に短い (~2 分) ものであった。錆層を X 線回折で定性した結果では、 $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ と Fe_3O_4 が検出された。Fig. 4 に示した錆層中の Fe^{+3} と Fe^{+2} がそのまま外表面の $\text{FeO}(\text{OH})$ と内層の Fe_3O_4 にそれぞれ相当するものと考えするには検討の余地があるが、カソード還元曲線に認められた −700 mV での電位停滞はマグネタイトの還元反応によるものと考えられ、材料加工度によってこの錆層が増大している Fig. 4 の事実と対応している。

Fig. 6 は比較的初期の塩酸溶液中における腐食表面の形態である。写真 (a), (A) は、2 時間腐食後の熱処理材と引抜き材の腐食表面沈澱錆の分布状況を示している。錆は粒界やパーライト粒に優先して沈澱し、引抜き加工材の錆層の下では粒界に沿っての深い溝状アタックが認められる。写真 (b), (B) は皮膜を剝離したあとの走査型電子顕微鏡写真である。引抜き加工材 (B) ではパーライト粒や粒界に激しいピittingをおこしている。しかし、熱処理材では被加工材ほど激しいピittingは認められ

Fig. 5. Change of cathodic reduction curves with time of corrosion in pH=4.0 hydrochloric acid solution, 40°C, air-sat'd, Re: 10,000.

ず、被加工材と熱処理材では非常に異なった形態を示している。6 hr 腐食させたあとのパーライト粒の拡大写真を (c), (C) に示すが、両材料ともパーライト組織のうち、セメンタイトが選択的に溶解しており、被加工材ではパーライト粒内にセメンタイト-フェライト同時溶解による局所的な激しい侵食がみられる。セメンタイトは、微酸性溶液中においても、このように腐食形態に重要な役割を果していることが明らかである。

著者らは活性域での被加工鋼材の速い腐食速度は、主としてセメンタイトからの水素ガス発生反応の増加に原因していることを報告し、材料組織との関係について検討したが、セメンタイトの活性域と今回の実験範囲における挙動について比較・検討してみるため、ここに既報の研究結果の一部を要約する。すなわち、焼鈍材にみられる層状パーライト組織は、相当な変形によってセメンタイトにすべりを生じ、フラグメンテーションあるいは波状のパーライト組織^{3,17,18)}になる。この変形パーライトはセメンタイトの有効実面積の増大やすべり面の発現、さらには残留応力等の影響で焼鈍材のパーライト粒にくらべてかなり“活性化”された状態にあり、これが水素ガス発生の有効なカソード点として作用するため腐食速度の増加をもたらしている。活性域の長時間腐食で鉄表面に残渣物として残るのはセメンタイト (ASTM 6-0688; (Fe_3C) 160) のみであるが、その形状は焼鈍材の層状セメンタイトと、被加工材の針状セメンタイトとで著しく異なっている。活性域の腐食残渣物の X 線回折図と腐食表面写真を Fig. 7 に示す。写真 (A) は腐食初期の表面であるが、セメンタイト近傍のフェライトから溶解が始まっており、長時間腐食後には板状セメンタイトが表面に残留している (B)。一方、pH: 4.0 塩酸溶液中で長時間腐食後、厚く生長した錆層を剝離して X 線回折 (Target: Co, 30 kV × 10 mA) にかけた結果と腐食表面写真を、Fig. 8 に示す。検出された錆は前述のよう

Fig. 6. Microphotographs of the attacked specimen in pH=4.0 hydrochloric acid solution. (a) time of corrosion: 2 hr (annealed), (A) time of corrosion: 2 hr (40.1% reduction of area), (b) time of corrosion: 2 hr (annealed), (B) time of corrosion: 2 hr (40.1% reduction of area), (c) time of corrosion: 6 hr (annealed), (C) time of corrosion: 6 hr (40.1% reduction of area).

Fig. 7. X-ray diffraction pattern of corrosion product and microphotographs of the attacked surface in pH=1.5 hydrochloric acid solution. (A) time of corrosion: 5 hr (18.6% reduction of area), (B) time of corrosion: 186 hr (18.6% reduction of area).

に、 γ -FeO(OH) (ASTM 8-98) と Fe_3O_4 (ASTM 11-614) のみでこの錆中には Fe_3C は検出されなかった。同図中の写真 (A) は初期のパーライト粒の電顕写真であるが、セメンタイトの選択的溶解と浅いピット、およびその内部に発生した錆 (多分マグネタイト) が観察される。

最近、C. J. Cron¹⁶⁾ らは、アニオン種、電位、pH を変えた広範な条件下における Fe-Fe₃C 組織の溶解挙動についての詳細な研究を行ない、pH=4.0 における腐食挙動はアニオン種によって非常に異なること、 Cl^- 、 NO_3^- アニオンを含む溶液ではある電位域でセメンタイトの選択的溶解、セメンタイト-フェライト同時溶解等

Fig. 8. X-ray diffraction pattern of corrosion product and microphotographs of the attacked surface in pH=4.0 hydrochloric acid solution. (A) time of corrosion: 3 hr (18.6% reduction of area), (B) time of corrosion: 116 hr (18.6% reduction of area).

Fig. 9. Variation of corrosion potential with time of corrosion in pH=4.0 hydrochloric acid solution.

のおこることを観察し、セメントイト-水系および炭素-水系についての電位-pH図を求めてその機構を検討している。また、J. Flis¹⁹⁾ は、1 N NH₄NO₃ 中における鋼の腐食挙動について研究し、炭素鋼での含有炭素量の増加による著しいマグネタイトの生成は、炭素粒子がマグネタイトへのよい“adherence”をもち、マグネタイトの結晶化の有効な核として働くためであろうと推定している。

著者らの実験条件下においてもセメントイトの選択的侵食が認められたが、セメントイトが有機あるいは無機物質として溶解しているのか、あるいは分解して炭素粒子を残存させているのか、その微視的な挙動についての詳細は現在のところ不明で、今後の研究に待つところが多い。X線回折やマイクロアナライザーの検出感度を考

慮して、S 35 C 材を長時間腐食させて得られた錆層を分析してみても炭素の存在は確認できなかった。しかしいずれにせよ、錆はパーライト粒や粒界から優先的に発生しており、錆の密着性(点)とセメントイト(あるいは炭素)には深い関係があり、材料加工度によるセメントイトの性状の変化が被加工材の多量の錆層生成の一原因と考えられる。

Fig. 9 は流速を変えたときの腐食電位の経時変化を示す。静止溶液中では浸漬直後卑方向に変化するが、やがて沈澱皮膜の生成に伴い揺動をおこしながら貴方向に移る。流速の増大につれて電位の立ち上がり(貴方向への変化)は速くなり、定常電位はより貴な値を示す。いずれの流速においても被加工材の方が数 10 mV 卑な腐食電位を示した。

Fig. 10 は焼鈍材と引抜加工材の長時間腐食結果である。焼鈍材の溶出鉄イオン量は約 17 時間経過後急に増加している。数本の焼鈍材についての実験を行なったが、17 時間を境に 25 分以内で溶出鉄イオンは急な増加

Fig. 10. Increase of the amount of dissolved iron and iron in the precipitated film with time of corrosion (notation of each symbol is the same as those in Fig. 4).

を示した。比較のため S 35 C についての若干の実験を行なったがこの場合にも約 20 時間を境に同様の傾向を示した。鍍中の全鉄量は長時間にわたって直線的な増加を示すが、 Fe^{3+} としての鉄量は約 15 時間経過後はば一定値に達し、 Fe^{2+} としての鉄量が増加し続ける。 Fe^{2+} が内層のマグネタイトに対応するものとすれば、マグネタイトは厚く生長するが、外層の $\text{FeO}(\text{OH})$ は一定厚さに達すると生長しなくなると考えられる。引抜加工材についても同様の傾向を示すが、約 5 時間経過後に溶出鉄イオン量の急速な増加が認められる。折点の現われる時間は被加工鋼材の方が速いが、折点後の溶出速度は加工度に関係なく一定である。鍍層組成の経時変化も焼鈍材と同様の傾向を示すが、マグネタイトの生長速度が大きくなっている。鍍中鉄量についてはデータのばらつきが大きくて詳細な検討は難しいが、溶出鉄量の折点と鍍層の生長傾向との間には、はっきりした対応は認められないようである。

既報の研究^{4,6)}によれば、一般にはこの領域における腐食反応抵抗はカソード反応の酸素還元反応にあるとされている。今、Fig. 10 のマグネタイト層 (Fe^{2+}) に抵抗があるとするならば、反応抵抗は時間的に増加しているため腐食速度は減少するはずである。また、外層に反応抵抗があるとするれば、この厚さは 15 時間後には一定に達するため、腐食速度は減少して一定値におちつくはずである。しかし実測した腐食速度の経時変化は、一定時間後急に増大しており上述のいずれの場合にも該当して

Fig. 11. Scanning electron microphotographs of the precipitated film in the pH=4.0 HCl solution (time of corrosion: 46.5 hr, Re: 10,000, 40°C, Air-sat'd). (a) (A) Inner face of iron oxide (Base metal side), (b) (B) Transverse section of iron oxide, (c) (C) Outer face of iron oxide (Solution side), (a) (b) and (c): Annealed steel, (A) (B) and (C): Cold-drawn (40.1% reduction of area).

ならず、反応抵抗がこれらの層にあるとは考えられない。この点については硝酸溶液の場合も含めて後述する。

塩酸溶液中における鍍は、硝酸中のそれよりもポーラスで、厚く生長し剝離しやすいものであった。実験を、46.5 時間まで継続したのち鍍層を剝離して観察したものが Fig. 11 である。鍍層内側（地金側）の写真 (a), (A) から、マグネタイトが何かを核にヒトデ状に生長している様子がうかがえるが、鍍層側のこの部分は空孔になっており、そこに存在していた物質の組成や形状は不明である。対応する地金側を観察したが Fig. 9 (B) に示すように腐食表面はステップをもたない滑らかなフェライト面と、パーライト粒のフェライト-セメンタイト同時溶解が特徴で、核に該当するものを検出するに至らなかった。初期には存在していた核が、鍍層の生長によってその層内液組成の変化につれて消失したとも考えられるが、この部分が J. Flis の推定する炭素粒子であるかどうかは現在のところ明らかではない。鍍層断面写真(b), (B) から、引抜鋼材では“釣鐘状”のマグネタイトが、焼鈍材のそれよりも大きく厚く生長しており、その溶液側先端では厚さ 10μ 程度の柱状鍍層が認められる。

3.3 微酸性硝酸溶液による被加工材の腐食挙動

Fig. 1 に示したように、活性域の腐食においても塩酸を使用した場合には、 Cl^- の吸着によるアノード溶解反応に対する抑制効果が現われ複雑な挙動を示すが、本章ではアニオンの影響をもっとも受けやすい微酸性硝酸溶液における腐食挙動について検討するため、硝酸溶液による腐食を研究し塩酸溶液における挙動と比較する。

Fig. 12 は焼鈍材と被加工材の溶出鉄イオン量と鍍中鉄量の時間的変化である。溶出速度は材料加工度に関係なく、またアニオン種による影響も少なく塩酸溶液中の焼鈍材と同じ値を示す。しかし塩酸溶液中でみられたような溶出速度の急速な変化はみられず、長時間にわたって直線的に増加している。鍍中の鉄量は引抜き加工材の

Fig. 12. Increase of the amount of the dissolved iron and iron in the precipitated film with time of corrosion (notation of each symbol is the same as those in Fig. 4).

方が焼鈍材の約 2 倍に近い速度を示し、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} とも比例的に増加している。一定時間後には Fe^{3+} 量が飽和する塩酸の場合 (Fig. 10) とその挙動を異にしている。酸化速度は塩酸の場合の約 1/2 程度であるが、鍍は緻密で地金へのよい密着性をもっていた。

Fig. 13 は初期におけるカソード還元曲線である。塩酸のときと同様、 -700 mV の電位停滞時間は腐食時間および材料加工度とともに増加している。2 時間腐食させたものでは、 -750 mV にも新しく電位停滞がみられるが、腐食速度は特にこの時点で異なった挙動は呈していない。硝酸溶液中では厚く生長したマグネタイト層の下に非常に剝離しにくい黒い薄膜が存在し、これは炭素含有量の増加とともに顕著になったが、 -750 mV での電位停滞はこの被膜の還元によるものかもしれない。

Fig. 13. Change of the cathodic reduction curves with time of corrosion in pH=4.0 nitric acid solution, 40°C, air-sat'd, Re: 10,000.

Fig. 14. Variation of corrosion potential with time of corrosion in pH=4.0 nitric acid solution.

Fig. 14 は硝酸溶液中での腐食電位の経時変化である。傾向は塩酸溶液の場合と同様であるが、定常腐食電位は流速、材料加工度に関係なくほぼ -250 mV (vs. SCE) である。侵食はパーライト粒から優先的にはじまり (Fig. 15 (a), (A)), 次第にフェライト粒にもピットを生成し、パーライト近傍には深い大きなピットが生成しは

じめる (Fig. 15 (b), (B))。鍍はピット内にも存在するが腐食表面に広くほぼ均等に沈着している。写真 (c), (C) は初期のパーライト部分の拡大写真であるが、硝酸の場合も塩酸と同様、セメントタイト部分の選択的溶解およびパーライト粒内への孔食の発生がみられる。被加工材ではセメントタイトの選択溶解がより明瞭にみられ、孔食も大きく深く生長している。長時間腐食させたあとでも、鍍はその形状を壊さず剥離することが不可能なため、鍍層の観察を行なうことはできなかった。約 30 時間腐食後の表面実体顕微鏡写真とピット内部の電顕写真を Fig. 16 に示す。巨視的にも引抜材の方が激しい侵食をうけていることがうかがえる。深いピットの底部にはパーライト粒が認められるが (Fig. 16 (B)) その形状からセメントタイト-フェライト同時溶解しているものと考えられる。Evans²⁰⁾ はカセイソーダ溶液中でパーライト粒の炭化物相が侵食されることを報告しているが、溶液の pH を 4.0 に制御した場合でも、沈着皮膜内部の pH 値は酸素還元反応による OH^- の生成によってかなり高くなり、セメントタイトの溶解することも不可能ではないと考えられる。これらの傾向は塩酸の場合と同様である。

硝酸溶液中での腐食速度と鍍層の経時変化を検討して

Fig. 15. Scanning electron microphotographs of the attacked surface in pH=4.0 nitric solution. (a) time of corrosion: 5 hr (annealed), (A) time of corrosion: 5 hr (40.1% reduction of area), (b) time of corrosion: 11 hr (annealed), (B) time of corrosion: 11 hr (40.1% reduction of area), (c) time of corrosion: 5 hr (annealed), (C) time of corrosion: 5 hr (40.1% reduction of area).

Fig. 16. Microphotographs of the attacked surface in pH=4.0 nitric solution, 40°C, air-sat'd, $Re=10,000$. (a) stereo-microphotographs, time of corrosion: 28 hr (annealed), (A) stereo-microphotographs, time of corrosion: 30 hr (40.1% reduction of area), (b) electron microphotograph, time of corrosion: 28 hr, (annealed), (B) electron microphotograph, time of corrosion: 30 hr (40.1% reduction of area).

みても、反応抵抗は化学分析で求めた厚い錆層にあるのではないと考えられる。アニオン種が変わると錆層組成の経時変化、緻密さ、密着性は相当異なっているにもかかわらず、全腐食速度はよい直線則に従っている。今後、錆層内部の詳細な検討が必要であるが、実際の反応抵抗はこれら厚く生長する錆の内部、地金に密着した薄膜にあるのではないかとと思われるが、これらのことについては、材料化学組成とくに炭素含有量の腐食速度および錆組成に及ぼす影響と合わせて検討してゆく予定である。

3.4 中性水による腐食挙動

Fig. 17 は 40°C のイオン交換した水道水中、各流速における沈澱錆中の全鉄量の経時変化である。データのばらつきが大きい、流速を大きくすると錆層はほとんど生長せず、従って材料加工度の腐食速度に及ぼす影響はほとんど認められなくなる。 $Re: 10,000$ では、試験片には斑点状の硬い赤錆が極少発生するのみで試験前の清浄面を保っていた。流速を大きく (乱流域) すると錆層が生長しなくなるのは、酸素の過剰供給によって初期のうちに保護性のよい水酸化物が生成するためだと考えられる。 $Re: 5,000$ においては約 30 時間経過後一定値に達しており、材料加工度の影響はほとんど認められない。腐食速度に材料加工度の影響が明らかに認められるのは低流速および静止溶液中においてである。静止溶液中においては約 30 時間後直線的に増加するがこの時点より材料加工度の影響が顕著に認められるようになる。

Fig. 18 は静止溶液中での焼鈍材と被加工鋼材の錆層の組成を化学分析で求めたものである。 Fe^{2+} としての鉄

Fig. 17. Increase of the amount of iron in the precipitated film with time of corrosion in neutral solution.

Fig. 18. Increase of the amount of iron in the precipitated film with time of corrosion in stagnant neutral solution.

Fig. 19. Microphotographs of the attacked surface in neutral solution. (a) Stereomicrophotograph, time of corrosion: 70 hr (annealed), (A) Stereo-microphotograph, time of corrosion: 70 hr (40.1% reduction of area), (b) Electron-microphotograph, time of corrosion: 70 hr (annealed), (B) Electron-microphotograph, time of corrosion: 70 hr (40.1% reduction of area).

量は全鉄量の 36% 程度で、微酸性溶液中での Fe^{2+} の約 1/2 になっている。X 線回折で確認された 錆成分は $\gamma\text{-FeO(OH)}$ と Fe_3O_4 であった。中性溶液中では外層の FeO(OH) 層の方が厚く生長するものと考えられる。

Fig. 19 は長時間腐食後錆を除去したあとの表面写真である。実体顕微鏡写真 (a), (A) より、腐食表面は孔食と局部的に均等な腐食をうけた両形態を示している。いくつかのピットの底部にはセメントタイトの一部と思われるものが観察されたが、多くのピットの底部には何も観察されなかった。浅く均等な腐食をうけた部分は浸漬時間とともに拡大していくが、この部分では各結晶粒の特徴が明瞭に現われていた。中性水による被加工鋼材の腐食挙動については紙面の都合で巨視的データについてのみ報告し、その詳細は別の機会に報告する予定である。

4. 結 言

活性域における被加工鋼材に関するこれまでの研究にもとづき、微酸性および中性水による引抜き加工鋼材の腐食挙動について研究した。得られた結果を要約すると次のとおりである。

1) pH: 4.0 塩酸および硝酸液中における鉄イオン溶出速度と沈澱皮膜中の鉄量にば及ぶ流速 (静止 $\sim \text{Re}: 40,000$) の影響について研究した。乱流域においては溶出速度は $\text{Re}^{0.6}$ に比例して増加するが、層流域では静止溶液中と同じ一定値を示す。沈澱皮膜中の鉄量は、層流、乱流域を通して $\text{Re}^{0.067}$ に比例して増加する。

2) 微酸性溶液中における被加工鋼材の全腐食速度は焼鈍材よりも大きい。これは主として錆層中のマグネ

イト量の増加によるものである。塩酸溶液中では、全腐食量の経時変化は折点をもった 2 本の直線で近似される。錆層の外層: FeO(OH) はほぼ一定厚さになり内層のマグネタイトが生長する。硝酸溶液中では全腐食量、錆中の鉄量とも長時間にわたって直線的増加を示す。これらの事実にもとづき反応機構についての若干の考察を行なった。

3) 錆はパーライト粒や粒界に優先的に発生していた。塩酸・硝酸いずれの微酸性溶液においても、パーライト組織中のセメントタイトの選択的溶解とパーライト粒内への孔食が認められ、被加工材の方が、より顕著であった。セメントタイトの選択的溶解 (または分解) とマグネタイトの生長との関係について考察を行なった。

4) 中性水道水による被加工鋼材の腐食挙動について検討した。乱流域の高流速においては、長時間腐食後も試験片は清浄面を保っており、材料加工度の影響は認められなかった。一方、流速を減少すると腐食速度は増加した。静止溶液では、被加工材の腐食速度は焼鈍材のそれよりも大きく、これは長時間腐食においてより明瞭であった。錆層の組成や腐食表面形態について検討した。

本研究を行なうにあたり、終始変わらぬ熱意をもってご指導くださいました教授末沢慶忠先生に深く感謝いたします。また、素材を提供いただき、引抜き加工について便宜をお計りいただいた日本鋼管株式会社、X 線回折にご協力いただいた東京工業大学北条研究室に感謝いたします。なお本研究を行なうにあたり熱心に協力された往年の学生、燕昇寺達志、深瀬哲夫両君に謝意を表わし

ます。

(Received June 25, 1975)

文 献

- 1) 竹本幹男, 篠原孝順, 末沢慶忠: 化学工学, **34**, 1288 (1970).
- 2) M. Takemoto & Y. Suezawa: Proc. 5th I.C.M.C., Tokyo (1972), in the press.
- 3) 竹本幹男, 末沢慶忠: 防食技術, **23**, 73 (1974).
- 4) 室谷幸成, 岡本 剛, 柴田俊夫, 佐藤教男: 防蝕技術, **18**, 452 (1969).
- 5) 小島 薫, 山田哲也, 濁川富雄, 橘 孝二, 岡本剛: 防食技術, **23**, 595 (1974).
- 6) 岡本 剛, 柴田俊夫, 佐藤教男: 旭硝子工業技術奨励会研究報告, **15**, 207 (1969).
- 7) T. Shibata, G. Okamoto, A. Murao & T. Tsuchida: *Trans. I.S.I.J.*, **9**, 239 (1969).
- 8) F. Hine, M. Yasuda, S. Samba, K. Yamakawa & T. Nakagawa: *DENKI-KAGAKU*, **38**, 893 (1970).
- 9) M. Nagayama & M. Cohen: *J. Electrochem. Soc.*, **10**, 781 (1962).
- 10) 鈴木一郎, 増子 昇, 久松敬弘: 防食技術, **23**, 141 (1974).
- 11) 松島 巖, 上野忠之: 日本鋼管技報, No. 41, 147 (1967).
- 12) W. O. Kroenig & A. J. Boulitshewa: *Korr. Metallschutz*, **12**, 73 (1936).
- 13) J. N. Friend: *J. Iron Steel Inst.*, **117**, 639 (1928).
- 14) E. M. Zaretsky: *J. Appl. Chem. USSR*, **24**, 521 (1951).
- 15) 末沢慶忠, 篠原孝順: 材料科学, **5**, 160 (1968).
- 16) C. J. Cron, J. H. Payer & R. W. Staehle: *Corrosion*, **27**, 1 (1971).
- 17) 濁川富雄, 小島 薫, 橘 孝二, 岡本 剛: 腐食防食協会 '75 春期大会講演要旨集, p. 2 (1975).
- 18) 大村博彦, 古沢浩一, 田中一英: 日本金属学会誌, **36**, 1151 (1972).
- 19) J. Flis: *Corrosion*, **10**, 745 (1970).
- 20) U. R. Evans: "The Corrosion and Oxidation of Metals," Edward Arnold Ltd., p. 384 (1960).