鑄鉄の流動海水腐食と淡水腐食における腐食生成物と 酸化過程の相違*

加藤 皓一**, 安川 三郎**, 水由 誠一***, 宮路 兼吉***

** 新潟大学工学部

*** 新潟鉄工所材料構造研究室

Difference in Corrosion Products and Oxidation Processes of Cast Iron between Flowing Sea Water and Fresh Water*

Koichi Katoh**, Saburo Yasukawa**, Seiichi Mizuyoshi*** and Kenkichi Miyaji***

**Faculty of Engineering, Niigata University

***Material and Structural Design Laboratory, Niigata Engineering, Co., Ltd.

When the exhaust gas of marine engine is passing the supercharger, it needs to cool the water way of the supercharger by sea water or fresh water for preventing over heat. A lot of corrosion product was formed in its water way. Sometimes, it blocked the stream of cooling water and made corrosion hole. Present paper is the study of comparison the corrosion products and oxidation processes of cast iron between flowing sea and fresh water. The test pieces were made of the same cast iron as the supercharger, and the corrosion tests were performed as a function of the surface temperatures of the test pieces and the rate of cooling water in the both test equipments of sea and fresh water. The crystalline iron oxides in both corrosion products were analyzed by the powder method of X-ray diffractometer. The intensity of diffracted X-ray of a certain iron oxide was expressed by the percentage intensity in the total counts of iron oxides measured. A temperature of the cooling water 60°C and the surface temperature of test pieces 80°C, hematite, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ and goethite presented less than 20%, respectively, and the intensities of them decreased with increasing in cooling water rate in sea water. These iron oxides were a few in fresh water. The quantities of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and magnetite were a little larger in fresh water than those in sea water. The corrosion rate in sea water was about 1.7 times larger than that in fresh water.

The oxidation processes of iron were proposed as follows; $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{goethite} \rightarrow \text{hematite}$ and $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{magnetite} \rightarrow \text{lepidocrocite} \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{hematite}$. The relationships of diffracted X-ray intensities between the neighboring iron oxides along with the oxidation process were examined. At 45°C of unheated test piece surface in sea water, the processes of magnetite $\rightarrow$ lepidocrocite and lepidocrocite $\rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ were estimated to be 1% level of significance, and were considered as predominant processes. At the temperature range of 45°C ~ 55°C heated, the process of magnetite $\rightarrow$ lepidocrocite $\rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ were estimated to be 1% level of significance. At the temperature range of 60°C ~ 80°C heated, lepidocrocite was not detected in sea water and the process of $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{goethite} \rightarrow \text{hematite}$ were estimated to be 1% level of significance. In the fresh water at the temperature range of 80°C ~ 100°C, the oxidation process of $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{goethite} \leftarrow \text{hematite}$ were estimated to be 1% level of significance. From these results, it was found that the corrosion products and the oxidation processes of iron were different depending on sea and fresh waters and the temperatures of test pieces.

* ジーゼルエンジンの高能率化のための排ガス冷却条件に関する研究 (第3報) (The study of cooling condition of exhaust gas for high efficient marine diesel engine [Part 3])

** 日本化学会第 52 年春季年会 (於京都同志社大学) で発表

*** 〒950-21 新潟市五十嵐二の町 8050 (8050, Ikarashi 2-no-cho, Niigata, 950-21 Japan)

**** 〒950 新潟市岡山 1300 (1300, Okayama, Niigata, 950 Japan)

Key words: Corrosion in flowing sea water, corrosion in flowing fresh water, corrosion product, supercharger of marine engine, corrosion of cast iron, corrosion in different temperature, corrosion process, X-ray diffraction of iron oxides, correlation between iron oxides, corrosion test equipments for fresh water

1. 緒 言

船用エンジンに使用されている鋳鉄製過給機は、排ガスのエネルギーを利用して過給機内の羽車を回して圧縮空気をつくり、エンジン回転の効率を良くしようとするもので、過給機ガス路を通過する際の排ガス温度は約400°Cと言われている。このような高温に長時間さらされると材質が劣化するので冷却する必要がある。海水で冷却する場合は水温45°Cぐらいで冷却水路を通すが、排ガス温度が高い程効率が良いことから、冷却水路系を密閉し、100~130°Cとした淡水で冷却することが考えられ実施されている。

冷却系統内における腐食生成物や腐食条件、各種鉄酸化物の生成条件に関する研究は原子力発電所関連で盛んである。Mizuno¹⁾は沸騰水型原子力発電所の熱交換器上で、熱状態、温度、圧力を作動状態にして Hematite の析出状態を研究し、析出量を各種条件の関数として表している。鉄酸化物生成のメカニズムに関する研究として、Burrill²⁾は、原子力発電所の沸騰水中における腐食生成物の付着と剝離について研究し、水の pH や水の流れるによる Hematite 生成の機構を研究し、Burstein と Ashley³⁾は Fe/Fe (II) 系について電気化学的方法で研究している。Kiyama⁴⁾は Fe(OH)₂ の空気酸化による Magnetite の生成の過程での Hematite や Goethite などの生成について検討している。高温腐食について、Tomlinson⁵⁾は炭素鋼などが高温で酸化される際の水、鉄 (II) イオン、酸素イオン及び水素イオンの拡散とマグネタイト生成の関係を研究している。また、Matsudaira⁶⁾は脱イオン水での不動態形成に関する研究をし、試験片を回転させる方法で流速を得て、流速と酸化膜厚との関係をエリプソメトリーで検討している。安川、加藤^{7),8)}は鋳鉄製船用エンジンの過給機内に生じる腐食生成物に着目し、海水試験装置を試作し、試験片に生じる各種鉄酸化物をX線回折法で同定し、流速との関係を調べてきた。新たに淡水試験装置を作製して、試験片温度、冷却水温度及び冷却水流速を変えて試験した結果、海水冷却と淡水冷却によって生じる腐食生成物及び腐食速度にかなりの差異が認められたので報告する。

2. 装置及び測定方法

2.1 試験片

海水試験の試験片⁷⁾と同様に、過給機と同質の鋳鉄 (JIS 記号 FC-30) で製作した。試験片は実行長 250 mm、

外径 16.6 mm、内径 11 mm であるパイプ状のもので、パイプの外側を淡水が通り試験片を腐食させた。試験片の加熱については、海水試験の際はパイプ内側にカートリッジヒーターを入れて加熱したが、温度にむらが生じたため、加熱油 100 l を 180~200°C に加熱して循環させ、試験片表面温度を 80~100°C に加熱して試験に供した。

2.2 試験装置

海水腐食試験装置の詳細なことや略図は前報⁷⁾を参照されたい。淡水腐食試験装置は密封型タンク内に約 200 l の水道水を入れ、3 kW パイプヒーターで 60°C に加熱し、温度調節計、流量計を経て試験片腐食槽に入る。淡水流速は海水試験と同様に、0.1, 0.3, 0.5 及び 0.7 m·s⁻¹とした。1回の試験に約 15 日を要した。装置の略図を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Schematic diagram of corrosion test equipment for fresh water.

A) Fresh water tank 200 l, B) Cooler, C) Resin filter, D) Pipe heater 3 kW, E) Cooler unit, F) Flow meter, G) Corrosion cell, H) Recorder, I) Heating Oil, J) Thermometer, K) Pump 9 m³·h⁻¹, L) Thermocouple, M) Pressure gage, N) Safety valve

2.3 腐食量と腐食生成物の判定

腐食量はあらかじめ重量を測定しておいた試験片について、試験後生じた腐食生成物をナイフ、剛毛ブラシで主なさびを落とし、更に希硫酸、アセトンで表面を洗い乾燥して秤量する方法⁹⁾をとった。腐食試験の前後の重量の差から腐食速度 (mg·h⁻¹·cm⁻²) を算出した。測定中の溶存酸素は海水では 4~5 ppm、淡水では 0.5~1.5 ppm であった。腐食生成物中の鉄酸化物の判定は試験片から剥ぎ取った腐食生成物を乳鉢で粉碎し、255~300 メッシュ (85~100 μm) のふるいの間のものを集めて X

Table 1 Relative intensities of iron oxides under several conditions.

DATA OF SEA WATER

T.P.Temp.*	Rate(m/s)	α -Fe ₂ O ₃	γ -Fe ₂ O ₃	Fe(OH) ₂	Fe(OH) ₃	α -FeOOH	γ -FeOOH	Fe ₃ O ₄	C.W.Temp.**
45°C	0.1	6.43	12.54	12.38	6.52	0.30	44.89	16.96	45°C
"	0.3	0.76	17.33	0.22	22.78	1.22	27.57	24.07	"
"	0.5	1.05	22.31	0.34	31.80	2.08	9.78	32.03	"
"	0.7	2.38	19.37	0.49	28.48	4.31	13.25	29.71	"
55°C	0.1	6.58	26.11	13.72	0.96	1.27	5.25	46.11	"
"	0.3	13.90	27.78	13.86	0	0.57	2.83	41.07	"
"	0.5	3.50	19.67	6.16	29.87	0.35	7.04	31.95	"
"	0.7	6.50	18.51	10.54	25.58	0.65	7.78	29.13	"
60°C	0.1	12.98	22.42	0	28.52	2.31	0	33.77	60°C
"	0.3	21.56	15.18	11.08	23.69	2.37	0	26.09	"
"	0.5	9.83	22.44	4.94	30.14	0	0	32.66	"
"	0.7	5.44	23.27	0.93	34.16	0	0	36.22	"

DATA OF FRESH WATER

100°C	0.1	0	30.02	1.71	34.36	0.60	0	32.42	80°C
"	0.3	0	29.44	0	29.38	0.47	0	40.71	"
"	0.5	1.54	25.66	0	29.15	2.89	0.45	40.31	"
"	0.7	1.12	26.10	0	30.88	0	0.56	41.34	"

Note: *) Test piece temperature, **) Cooling water temperature

線回折装置⁸⁾で同定した。同定した化学種は Hematite (α -Fe₂O₃, $2\theta=33.31^\circ$), γ -Fe₂O₃ (43.29°), Fe(OH)₂ (31.76°), Fe(OH)₃ (62.78°), Goethite (α -FeOOH, 21.26°), Lepidocrocite (γ -Fe₂O₃·H₂O 又は γ -FeOOH, 27.10°) 及び Magnetite (Fe₃O₄, 30.12°) であった。X 線回折装置による測定条件等は前報⁷⁾に詳しく述べてある。

3. 結果及び考察

3.1 腐食生成物中の鉄酸化物と X 線回折強度

腐食生成物中の測定した各鉄酸化物の X 線回折強度の合計に対する目的物鉄酸化物の X 線回折強度の割合を目的物のパーセント強度として表すことにする。

各試験片温度、流速において海水及び淡水腐食試験は 2~3 回行った。腐食生成物中における各鉄酸化物のパーセント強度の平均値を Table 1 に示す。

海水中、冷却水温度 45°C における X 線回折強度の大きい順は、試験片温度 45°C では Magnetite, Lepidocrocite, Fe(OH)₃ の順であったものが、試験片温度

55°C では主として Magnetite, γ -Fe₂O₃, Fe(OH)₃ に変わった。更に冷却水温度 60°C, 試験片温度 60°C では主として Magnetite, Fe(OH)₃, γ -Fe₂O₃ の順となった。ここで特徴的なことは流速にとらわれず試験片温度についての X 線回折強度の平均値を比較してみると、試験片温度 45°C で多く生成した Lepidocrocite が 23.9%, 55°C で 5.7%, 60°C で 0%, 80°C で 0% と減少していることである。淡水中、冷却水温度 60°C, 試験片温度 80°C 及び 100°C でも X 線回折強度の大きい順は Magnetite, Fe(OH)₃, γ -Fe₂O₃ の順で海水中の冷却水温度 60°C, 試験片温度 60°C と同じであった。

3.2 海水腐食と淡水腐食の比較

海水腐食と淡水腐食との違いをみる目的で、冷却水温度 60°C, 試験片温度 80°C としたときの腐食生成物の分析結果を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 の左側は海水中、右側は淡水中の腐食生成物の分析結果である。腐食速度については平均して海水の方が淡水よりも約 1.7 倍大きいことがわかった。腐食速度は冷却水の流速の増加と共に増加する傾向にある。

Fig. 2 Relative intensities of iron oxides and rate of corrosion against flow rates in sea and fresh water at 80°C.

—●—: Hematite, —○—: γ - Fe_2O_3 , —■—: $\text{Fe}(\text{OH})_2$, —□—: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, —▲—: Goethite, —△—: Magnetite, --○--: Corrosion rate

腐食生成物についてみると, Hematite, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Goethite はいずれも海水中で 20% 以下であり, 流速の増加と共に減少している。淡水中では 5% 以下であり生成量は少なくなっている。Magnetite, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 及び γ - Fe_2O_3 は海水中より淡水中の方がやや多いようである。

3.3 各鉄酸化物の X 線回折強度の増減から推定した鉄の酸化過程の一考察

試験片温度, 冷却水温度, 冷却水の流速などによって, 海水または淡水中における腐食生成物中の各鉄酸化物の X 線回折のパーセント強度が異なることから, X 線回折強度の増減から鉄の酸化過程を考察してみる。Fig. 3

Fig. 3 Correlation coefficients between iron oxides in sea water at 45°C (Unheated, $n=11$).

Significant level ***: 1%, **: 2%, *: 5%, *: 10%

Fig. 4 Correlation between lepidocrocite and γ - Fe_2O_3 .

は, 鉄の酸化機構として提案¹⁰⁾されている鉄酸化物のうち, 本実験において測定された鉄酸化物を図示したものである。矢印の方向に酸化されると考えられる。測定した鉄酸化物のうち矢印の両端に当たる鉄酸化物についての X 線回折強度の相関係数を求めてみた。Fig. 4 に冷却海水温度 45°C における Lepidocrocite と γ - Fe_2O_3 の相関関係を示す。11 組についての相関係数は -0.952 であった。

相関係数 (r) は, x, y の 2 変量があるとき,

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{s_x \cdot s_y}$$

で表される。ここで n はサンプル組数, x_i, y_i はそれぞれ x, y の i 番目のデータ, $\bar{x}, \bar{y}$ は x, y の平均値, s_x, s_y は x, y の偏差平方和の平方根である。相関係数をそのまま利用した場合の危険率はサンプル組数によって異なるので, 相関係数を求めたときにサンプル組数を明記しておく方がよい。この危険率が 1% のとき, 1% 有意と示される。

Fig. 3 によって示されている鉄が酸化されて行く順序は, 水中に溶けだした $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Magnetite} \rightarrow \text{Lepidocrocite} \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Hematite}$ となる系列と $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Goethite} \rightarrow \text{Hematite}$ となる系列とがある。この外に $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$ となる系がある。

無加熱 45°C, サンプル数 11 組 (以下 $n=11$ と示す。) について, $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$ の相関係数は -0.811 であった。相関係数の検定によると, $n=11$ では 0.602 以上で 5% 有意, 0.735 以上で 1% 有意と有意水準が統計的に求められている¹¹⁾ので, 0.811 は十分に 1% 有意を満足している。 $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Magnetite}$ が 2% 有意, $\text{Magnetite} \rightarrow \text{Lepidocrocite}$ は 1% 有意, $\text{Lepidocrocite} \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は 1% 有意, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Hematite}$ は 5% 有意であった。この系はすべてマイナスであったので, これは

Fig. 5 Correlation coefficients between iron oxides in sea water at 45~55°C (Heated, $n=19$).

Significant level ***: 1%, **: 2%, *: 5%, *: 10%

Fig. 6 Correlation coefficients between iron oxides in sea water at 60~80°C (Unheated and heated, $n=11$).

Significant level ***: 1%, **: 2%, *: 5%, *: 10%

片方が増加すると他方が減少することを意味する。この条件では、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ から Magnetite, Lepidocrocite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を経て Hematite になる系が優勢であることが分かった。

試験片温度を 45~55°C に加熱した場合を Fig. 5 に示す。45°C 無加熱では $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Magnetite} \rightarrow \text{Lepidocrocite} \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Hematite}$ の系ですべて 5% 有意以上が示されたが、Fig. 5 の結果からみると、この条件では Magnetite $\rightarrow$ Lepidocrocite $\rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($n=19$) のみが 5% 有意を示した。更に試験片温度を上げて、60~80°C の場合を Fig. 6 に示す。この場合は Lepidocrocite は全く検出されなかった。Magnetite $\rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の相関係数は +0.898 ($n=11$) で 1% 有意であった。この条件では、 $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Goethite} \rightarrow \text{Hematite}$ の系が 1% 有意を示したので、この系が優勢であることがわかった。ここで顕著なことは、45°C 無加熱の海水における試験で大量に生じていた Lepidocrocite が 60°C 以上では全く見られなくなったことで、比較的低温で行われる $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Magnetite} \rightarrow \text{Lepidocrocite} \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow$

Fig. 7 Correlation coefficients between iron oxides in fresh water at 80~100°C (Unheated and heated, $n=8$).

Significant level ***: 1%, **: 2%, *: 5%, *: 10%

Hematite の系の酸化過程が、高温では $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Goethite} \rightarrow \text{Hematite}$ の系に変化するものと思われる。

これまで海水冷却についてみてきたが、淡水冷却で試験片温度 80~100°C の結果を Fig. 7 に示す。淡水冷却での腐食生成物の特徴は $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Lepidocrocite がほとんど見られないことで、主として生じるものは、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と Magnetite の 3 種であった。淡水の 80~100°C では、 $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Goethite}$ の相関係数は -0.919 ($n=8$)、Goethite $\rightarrow$ Hematite が +0.960 となった。ちなみに、Magnetite $\rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の相関係数は -0.925 であった。Goethite $\rightarrow$ Hematite 間の相関係数は試験片温度が高くなるにつれて、海水の 45°C 無加熱では有意性なし、45~55°C では +0.400、60~80°C では +0.793 となり、淡水の 80~100°C では +0.960 と大きくなった。これからも、高温での酸化物生成過程が低温と異なることが推察される。

5. 結 語

船舶用エンジンに使用されている過給機水路に、冷却水として海水または淡水を使用する際、水路内に多量の腐食生成物が生じ、船の航行に支障をきたすことがある。本研究では過給機と同質の鋳鉄製試験片を製作して、独自の試験装置によって、試験片温度や海水及び淡水の冷却水流速を変化させて、海水と淡水による腐食生成物の違いや腐食速度の違いを調査してきた。その結果は、1) 試験片温度 45°C、無加熱で海水による腐食生成物の多い順は Magnetite, Lepidocrocite, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ であったものが、試験片温度 80°C で海水中では、Magnetite, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ となり、試験片温度 100°C で淡水中でもこの順序は同じであった。2) 鉄の酸化物生成過程は全体的には従来から提案されている機構が進むものと思われるが、試験片温度 45°C、海水中では $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Magnetite} \rightarrow \text{Lepidocrocite} \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Hematite}$ の系

統で酸化されるが、60°C以上では、 $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Goethite} \rightarrow \text{Hematite}$ の系統で酸化されると推定した。

本研究を進めるに当たって、海水流水試験装置並びに淡水流水試験装置製作に協力して下さった(株)新潟鉄工所関係者に厚く感謝する。また、X線スペクトル測定に協力して下さった新潟大学分析センター高性能X線回折蛍光分析室の小林敏志教授並びに皆川 斉技官に厚く感謝する。

(Received November 4, 1986)

文 献

- 1) T. Mizuno, K. Wada and T. Iwahori: *Corrosion*, **38**, 15 (1982).
- 2) K. A. Burrill: *Corrosion*, **35**, 84 (1979).
- 3) G. T. Burstein and G. W. Ashley: *Corrosion*, **39**, 241 (1983).
- 4) M. Kiyama: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 1646 (1974).
- 5) L. Tomlinson: *Corrosion*, **37**, 591 (1981).
- 6) M. Matsudaira, M. Suzuki and Y. Sato: *Corrosion*, **36**, 267 (1981).
- 7) 安川三郎, 加藤皓一, 吉田謙蔵, 宮地謙吉: 防食技術, **35**, 348 (1986).
- 8) 加藤皓一, 安川三郎, 吉田謙蔵, 宮地謙吉, 防食技術, **35**, 387 (1986).
- 9) 安川三郎, 加藤皓一, 安田守宏, 今泉 洋: 防食技術, **29**, 609 (1980).
- 10) 岡本 剛, 井上勝也: “腐食と防食”, p. 84, 大日本図書 (1975).
- 11) 外島 忍: “品質管理”, p. 12, 99, 325, 日本規格協会 (1972).