酸性河水を使用する水力発電所における腐蝕並に防蝕の 研究 (第 5 報) 電氣化學的研究 (その 2) 鐵の腐蝕機構

遠藤彦造* 石原三郎* 澤田可信*

Hikozô Endô, Saburô Ishihara and Yoshinobu Sawada: Studies on the corrosion at the Acid River Water Electric Plants. (5th Report) Electrochemical Studies. (Part 2) Mechanism of corrosion of Iron. The mechanism of corrosion of Iron in acid river water was investigated, and the following results were obtained:

(i) The rate determining step of corrosion reaction was the diffusion of hydrogen ion. (ii) In the range of pH less than 4.0, the corrosion of iron in stagnant solutions was diffusion control of hydrogen ion at first, but it changed to diffusion control of oxygen as time elapsed, owing to the difference in diffusion velocity. (iii) By the calculation by the diffusion theory, the corrosion velocity of iron in acid river is to be a maximum at pH 4.4. The observed value was pH 4.3. (iv) The activation energy of corrosion reaction on iron in acid river water (pH 3.0) was about 1.4 kcal/mol.

(Received March 16, 1951)

I. 緒 言

前報において酸性河水がエロージョンを發生しない程度

の流速においても激しい腐蝕作用を現わす原因は溶解酸素が關係する復極作用であることを電氣化學的實驗結果から結論した。稀薄酸性水溶液中の金屬の腐蝕において溶解酸素の作用が重要な因子であることについては、Walker⁽¹⁾

* 東北大學金屬材料研究所

(1) W. H. Walker, J. Am. Chem. Soc., **29** (1907), 1251.

Thompson⁽²⁾, Whitman & Russell⁽³⁾, Wilson⁽⁴⁾, Brown⁽⁵⁾, Speller⁽⁶⁾, Akimow⁽⁷⁾ らの研究があるが、これら従来の研究においては酸素の拡散が腐蝕の律速段階である場合のみがとりあつかわれている。酸性河水に関する著者らの研究によれば鉄においては律速段階は酸素の拡散ではない。本報は空気からの溶解酸素のみが問題になる稀薄酸性水溶液中の鉄の復極型腐蝕に関する研究結果である。

II. 腐蝕速度

Friend⁽⁸⁾, Whitman⁽⁹⁾ 及び Speller⁽⁶⁾ らの研究によれば酸性水溶液中の鉄の腐蝕速度は流速に略々比例して増大する。酸性河水中における軟鋼の腐蝕速度と流速に関する実験結果は Fig. 1 に示す通りで、実験は $3 \times 20 \times 60$ mm

Fig. 1 Mild Steel Rotated in H_2SO_4 Solutions (Room Temperature).

の矩形板を回転軸にとりつけ、面に平行に回転したので相対速度は正確にわからないから回転数を用いた。1000 r. p. m. で大體 4~5 m/sec 程度である。

この実験結果から酸性河水による鉄の腐蝕反応は拡散支配であることがわかる。この場合陰極内復極型腐蝕であるから定常状態においては H^+ の放電過程を考慮にいれて腐蝕速度 v と O_2 及び H^+ の拡散との間には次の関係がなりたつ⁽⁹⁾。

$$v = K_H \frac{D_H}{\delta_H} \left\{ [H^+] - [H^+]_s \right\} = K_a \left\{ K_1 [H^+]_s e^{\alpha V F / RT} - K_2 [H] e^{-(1-\alpha) V F / RT} \right\} \\ = K_0 \frac{D_0}{\delta_0} \left\{ [O_2] - [O_2]_a \right\} \quad (1)$$

こゝに、 K_H, K_a, K_0 : 比例常数、 D_H, D_0 : H^+ 及び O_2 の拡散恒数、 δ^+, δ_0 : H^+ 及び O_2 についての拡散層の厚さ、 $[H^+]$ 及び $[O_2]$: 溶液中の H^+ 及び O_2 の濃度、 $[H^+]_s$, $[O_2]_a$: 金属面近傍の H^+ 及び O_2 の濃度、 K_1, K_2 : $H^+ \rightarrow H$ 及び $H \rightarrow H^+$ の比速度、 V : 局部電池の陰極部の電極電位、 F : Faraday 常数、 R : 氣體常数 T : 絶対温度、 α : 比例常数。

(a) 水素イオン及び酸素の濃度の影響

局部電池の陰極部における水素イオンと酸素との反応については種々の段階が考えられるが、終局は $2H + O \rightarrow H_2O$ である。 H^+ と O_2 の濃度が化学量論的に丁度この関係を満足するように存在する場合はないから (i) H^+ 十分、 O_2 不足か (ii) H^+ 不足、 O_2 十分のいずれかである。(i) の場合には O_2 の拡散が律速段階である。 H^+ 十分であるから (1) において $[O_2]_a \rightarrow 0$ 従つて

$$v = K_0 \frac{D_0}{\delta_0} [O_2] \quad (2)$$

これは従来復極型の腐蝕速度と酸化剤の濃度との関係を表わすものとして知られているものである。

(2) の関係が硫酸中でなりたつか否かをみるために酸化剤として H_2O_2 を用いて実験した。Fig. 2 に示すように H_2SO_4 1% では腐蝕速度はほぼ酸化剤の濃度に比例して増大する。曲線の勾配が次第に大きくなる傾向を現わしているのは、拡散恒数が濃度と共に次第に大きくなるからである。 H_2SO_4 15% 以上では濃度が大きくなるに従つて腐蝕

Fig. 2 Mild Steel in H_2SO_4 Solutions; Effect of Concentration of Oxidizing Agent. Stagnant. Room Temperature.

- (2) Thompson, J. F. and R. J. McKay, Ind. Eng. Chem., **15** (1923), 1114.
- (3) Whitman W. G. and R. P. Russell, Ind. Eng. Chem., **17** (1925), 348.
- (4) R. E. Wilson, Ind. Eng. Chem., **15** (1923), 127.
- (5) Brown, Ind. Eng. Chem., **23** (1931), 350.
- (6) F. N. Speller and V. V. Kendall, Ind. Eng. Chem. **15** (1923), 134.
- (7) G. W. Akimow, Korr. Metals, **9** (1932), 197.
- (8) Friend, J. Chem. Soc. (London), **15** (1923), 41.
- (9) Glasstone, Laidler and Eyring, The Theory of rate processes.

速度が減少するのは、硫酸の粘性係数が増大する結果擴散恒数が減少するからである。H₂SO₄ 0.5% 以下では腐蝕速度が酸化剤の濃度が大きくなるに従つて、むしろ減少する傾向を現わすのは金屬面に酸化皮膜を生ずるためである。H₂SO₄ 1% においてもこの傾向が現われている。酸化力の小さい範圍の状態をみるために 3% H₂O₂ 水溶液を用い、實驗した結果は Fig. 3 に示す通りである、H₂SO₄ 5% 以

Fig. 3 Mild Steel in H₂SO₄ Solutions; Effect of Oxidizing Agent in the Range of Sufficient Acid (Stagnant.) 15°.

上では H₂O₂ 少量添加により却つて腐蝕速度が減少する。Whitman⁽³⁾ らは流速と腐蝕速度との關係においてこれと同じ現象を見出し流動により H₂ 氣泡が小粒にくだかれ表面エネルギーの關係から不安定となることと、氣泡發生の核が除去されるために H₂ ガス發生が減少するためであると説明している。酸化剤によつて金屬面の H の濃度が減少して氣泡發生数が減少することは肉眼的觀察によつてもうなづけるところである。H₂ ガス發生型腐蝕と復極型腐蝕とが混在する場合の腐蝕速度と酸化剤の濃度との關係は、定性的に Fig. 4 に示すようになるものと考えられる。

Fig. 4 Relation between Corrosion Rate and Concentration of Oxidizing Agent.

- A; Corrosion Rate by H₂ Gas Evolution type
B; Corrosion Rate by Depolarization type
C; Total Corrosion Rate C=A+B.

(2) によれば腐蝕速度は酸の濃度に無關係である。酸性河水においては pH およそ 4.3 よりいかに酸性が強くなつても腐蝕速度には無關係である (Fig. 1)。この關係を pH 4.0 ~ 1.0 の間において實驗した結果を Fig. 5 に示す。さらに酸の濃い部分において H₂O₂ を添加して實驗した結果は Fig. 6 の如くである。これらの實驗結果が示す如く (2) の關係は正確になりたつ。

Fig. 5 Mild Steel Rotated in H₂SO₄ Solutions; Effect of Acid Concentration (Room Temp.)

Fig. 6 Mild Steel in H₂SO₄ Solutions; Effect of Concentration of Acid in the Range of insufficient Oxidizing Power, (stagnant, Room Temp.)

(ii) の場合には H⁺ の擴散が律速段階である。

$$(1) \text{ より } v = K_H \frac{\{[H^+] - [H] e^{(V_0 - V) F / RT}\}}{\frac{\delta_H}{D_H} + \frac{1}{K_1} e^{-\alpha V F / RT}}$$

$$\text{但し } \frac{K_1}{K_2} = e^{-V_0 F / RT}$$

O₂ 十分であるから [H] → 0

$$\text{また } \frac{\delta_H}{D_H} \gg \frac{1}{K_1} e^{-\alpha V F / RT} \quad \text{従つて}$$

$$v = \frac{K_H D_H [H^+]}{\delta_H} \quad \dots \dots \dots (3)$$

Fig. 7 Mild Steel in H₂SO₄ Solutions; Effect of H⁺ Concentration in the Range of Sufficient Oxidizing power.

(3) によれば $\log v$ と pH とは直線関係にあるはずである。実験結果は Fig. 7 に示す通りである。

また (3) によれば腐蝕速度は酸化剤の濃度に無関係である。実験結果は Fig. 8 に示す如くである。pH 5.5 では酸化皮膜形成の影響が現われ始めている。かくの如く (3) の関係もまた正確になりつつ。

Fig. 8 Mild Steel in H_2SO_4 Solutions; Effect of Concentration of Oxidizing Agent in the Range of Insufficient Acid.

(2) と (3) いずれの場合にも次のことが結論される。復極型腐蝕の腐蝕速度は

1. 全面腐蝕の場合には局部電池の両極部の電位差には無関係である。すなわち金属の種類および状態に無関係である。軟鋼、鑄鐵および 13% Cr 鋼について実験した結果流動する酸性河水中の腐蝕速度は全く同一であつた⁽¹⁰⁾。

2. 局部電池の陽極部面積に無関係である。従つて激しい局部腐蝕を発生し易い。

3. 局部電池の陰極部面積に比例する。従つて酸化皮膜形成により不働態になる近傍では猛烈的な點蝕を発生する。陰極部面積は金属の種類によつて異なるから局部腐蝕の場合には腐蝕速度は金属の種類に關係する。

4. H^+ 以外のイオンによる溶液の電氣傳導度に無関係である。すなわち稀薄溶液においても激しい腐蝕が起り得る。

1~4 については未だ正確な実験を行つていないが、事實とよく一致するように思われる。

Fig. 9 Steel in HCl Solutions; Effect of Hydrogen Ion Concentration (Stagnant) (Whitman and Russell).

酸性水溶液中の鐵の腐蝕に關する從來の研究によれば pH 4~6 の範圍においては溶解酸素の擴散支配であるから pH による差異が現われない (Fig. 9)。著者らの実験によれば pH に無關係なこの範圍において流速を與えると pH による差異が大きく現われてくる (Fig. 1)。酸素の擴散支配であるならば H^+ 十分であるから流動によつて pH による差異が現われないはずである (Fig. 5)。この矛盾を究明するために次の実験を行つた。pH 3.0 および 4.0 の硫酸酸性水溶液に 5% H_2O_2 水溶液を加えて静止状態における軟鋼の電極電位の時間的變化を測定した。結果は Fig. 10 に

Fig. 10 Mild Steel in H_2SO_4 Solutions; Effect of Diffusion of Oxidizing Agent on the Electrode Potential (Stagnant).

示す通りである。酸化剤を加えた直後は復極反應が盛んになるから、電位は貴に變化するが時間と共に速やかに再び卑に變化するのは、酸化剤の擴散速度が H^+ より小さいために電極近傍における酸化剤の消耗を補給しきれないためである。溶解酸素のみでも浸漬直後は電位は最も貴である。腐蝕が進行して分極が大きくなれば電位は時間と共に貴に變化するはずである。軟鋼における電位-時間曲線は陰極的復極作用が時間と共に衰えることを示している。

pH 4~6 の範圍では H^+ と O_2 の濃度が接近しているために静止状態では最初 O_2 十分であるが擴散速度の差により反應が進行するに従つて金属面近傍では O_2 不足 H^+ 十分となり、酸素の擴散支配となるのである。流速を與えると擴散作用が大きくなり最初の状態が持續されるために、 O_2 十分、 H^+ 不足となり H^+ の擴散支配となり pH による差異が現われてくるのである。pH 4.0 以上では O_2 十分、以下では O_2 不足であることを分極曲線によつて示した結果を Fig. 11~12 に示す。Fig. 11 において明らかに、pH 4.5 では酸化力十分であるから、さらに酸化力を大きくしても陰極的分極に變化を生じない。分極曲線が相對的にずれているのは酸化皮膜を生ずるため復極作用に差があるのではない。 H_2SO_4 1.2% では酸化力十分であるから酸化力を大きくすれば復極作用が大きくなり、分極が減少することは分極曲線が示す通りである。陽極的分極は酸化皮膜形成により影響を受ける。Fig. 12 に示す如く、pH 4.5 ではその影響が大きい H_2SO_4 1.2% ではほとんど現われない。

(10) 本研究第 3 報本誌, B-15 (1951),

Fig. 11 Mild Steel in H_2SO_4 Solutions; Effect of Oxidizing Agent on the Cathodic Polarization (Stirring)

Fig. 12 Mild Steel in H_2SO_4 Solutions; Effect of Oxidizing Agent on the Anodic Polarization (Stirring)

(b) 流速の影響

流速によつて腐蝕速度が変化するのは擴散層の厚さ δ が變化するからである。流體力學における境界層理論⁽¹¹⁾によれば管内を流れる流體の境界層の厚さ δ' と流速 u との間には次の關係がある⁽¹²⁾。

$$\text{層流: } \delta' \propto u^{-\frac{1}{2}}, \quad \text{亂流: } \delta' \propto u^{-\frac{7}{8}}.$$

δ と δ' とは同一ではないが、比例するものとすれば腐蝕速度 v と流速 u との間には次の關係がなりたつ。

$$\text{層流: } v \propto u^{\frac{1}{2}}, \quad \text{亂流: } v \propto u^{\frac{7}{8}}.$$

従つて (2) は層流: $v = AD_0 u^{\frac{1}{2}} [O_2]$ (4)

$$\text{亂流: } v = BD_0 u^{\frac{7}{8}} [O_2] \quad \text{..... (4')}$$

(3) は 層流: $v = A'D_H u^{\frac{1}{2}} [H^+]$ (5)

$$\text{亂流: } v = B'D_H u^{\frac{7}{8}} [H^+] \quad \text{..... (5')}$$

こゝに A, A', B, B' : 比例常数

(11) W. Tollmien, Grenzschicht theoric, Hand buch der Experimental Physik, IV. I Teil.

(12) 内田, 化學工學.

實驗においては試験片を回轉したから相對速度を正確に知ることには出來ないので回轉數 n に比例するものとすれば (4)~(5) は $v = KD [C] n^m$ (6) K : 比例常数, D : 擴散恒數, $[C]$: 濃度 n : 回轉數, m : 層流 $\frac{1}{2}$; 亂流 $\frac{7}{8}$.

$$u < 0.572 \left(\frac{A}{A'} \right)^{\frac{8}{3}} \text{ または } u < 0.572 \left(\frac{B}{B'} \right)^{\frac{8}{3}} \text{ の範圍では } u$$

による v の増大の割合は層流が亂流より大きいことを考慮して (6) の關係をグラフに書けば Fig. 13 のようにな

Fig. 13 Corrosion Rate in Diffusion Control of H^+ ; Calculated by $v = KD_H [H^+] n^{\frac{7}{8}}$

Assuming $KD_H = 30$.

る。實測値 (Fig. 1) と比較すれば絶対値は異なるが定性的にはよく一致している。實測においては pH 測定の誤差が大きいから、むしろ Fig. 13 に示すような變化が正しいかあるいは H^+ と O_2 の濃度が接近しているから、陰極部に酸素電極と水素電極が混在し實測の如くに變化するのかもしれない。管の太さの影響については流體力學によれば⁽¹²⁾ $\delta' \propto r^{\frac{1}{8}}$, r を管の直径とすれば

従つて $v \propto r^{-\frac{1}{8}}$, $r=1$ のとき $v=1$ として r による v の變化をグラフに書けば Fig. 14 の如くである。たゞし流速

Fig. 14 Effect of Dia. of Pipe on the Corrosion at Constant Velocity.

は一定とする。この關係が實際になりたつたか否かは未だ實驗してないが流速が同一ならば管が太いほど腐蝕が少いことは確かである。

流速による擴散層の厚さの變化を考えたがその實際の大き

さを見るために(2)式により δ_0 の値を計算して得た結果を Table 1 に示す。ただし pH 3.0, 22° において $D_0=0.8 \times 10^{-5}$ (13), $[O_2]=3 \times 10^{-4}$ mol/L(13), 腐蝕反應を

Table 1 Thickness of Diffusion layer of oxygen ; Mild Steel in H_2SO_4 Solution, pH 3.0, 22°.

n r. p. m.	Corrosion Rate g/cm ² /day	δ_0 cm
50	0.020	0.011
100	0.025	0.009
250	0.045	0.006
600	0.080	0.003
1000	0.105	0.002

$Fe \rightarrow Fe^{++}$, $2H^+ \rightarrow 2H$, $2H + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ として計算した。酸性河水においては H^+ の擴散支配であるが H^+ 濃度が次第に大きくなれば溶解酸素の濃度はほぼ一定で小さいから次の關係によつて定まる pH 以下では酸の濃度がいかほど大きくなつても腐蝕速度は一定で増大することはない。

$$\text{従つて } \frac{D_0}{\delta_0} [O_2] = 4 \frac{D_H}{\delta_H} [H^+]_m \dots\dots\dots (7)$$

(7) において $[O_2]=0.00029$ mol/L⁽¹³⁾, $D_0=0.8 \times 10^{-5}$ (13)

$$D_H=1.5 \times 10^{-5}$$

$$\delta_0 = \delta_H \text{ とすれば}$$

$$[H^+]_m = 3.9 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \dots\dots \text{pH} = 4.4$$

實測値は pH 4.3 である (Fig. 1)。實測値と計算値とのこの程度の差は實驗誤差以内にあるからこれは酸性河水による鐵の腐蝕が H^+ の擴散支配である一つの證據である。

(c) 温度の影響

反應が擴散支配である場合には擴散恒數の温度係数は

Table 2 Effect of Temperature on Corrosion Rate of Mild Steel in H_2SO_4 Solution ; pH 3.0, 1000 r. p. m.

Temperature °C	Weight Loss. v_t (g/cm ² /day)	$r = \frac{v_{t+10} - v_t}{v_t}$
2°	0.078	0.22
12	0.095	0.16
22	0.110	0.32
32	0.145	
	Mean	0.23

(13) A. Hickling, Trans. Faraday, Soc., **37** (1941), 319.

(14) Landolt, Physikalische-Chemische tabellen.

2~3% であるから(15) 10° の差における腐蝕速度の變化の比 r をとれば $r = \frac{v_{t+10} - v_t}{v_t} = 0.2 \sim 0.3$ 。實驗結果は

Table 2 に示す通りである。Fig. 14 から反應の活性化エネルギーを求めると約 1.4 kcal/mol である。これらの結果もまた酸性河水中の鐵の腐蝕が擴散支配であることを示している。

Fig. 15 Mild Steel in H_2SO_4 Solution; pH 3.0 Effect of Temperature on the Corrosion Velocity in Motion.

III. 結 論

1. 酸性河水中の鐵の腐蝕は空氣からの溶解酸素が關係する陰極的復極型腐蝕であるが、腐蝕反應の律速段階は水素イオンの擴散である。

2. pH 4.4 以上の酸性水溶液中の鐵の腐蝕は靜止狀態においては最初は水素イオンの擴散支配であるが、擴散速度の差によつて反應進行中に酸素の擴散支配に變化する。

3. 酸性河水中の鐵の腐蝕度は擴散理論による計算値では pH 4.4 において最大となる。實測値は pH 4.0~4.3 である。酸性が、これ以上強くなつても腐蝕速度は一定で増大しない。

4. 流速による腐蝕速度の増大は流體力學における境界層理論を應用した計算と定性的によく一致する。

5. 酸性河水 (pH 3.0) 中における鐵の腐蝕反應の活性化エネルギーは約 1.4 kcal/mol である。

終りに本研究に關して御援助をいただいた東北配電會社毒水對策委員會ならびに同委員會主査若林豐氏同社發電課戸部省三氏に深く感謝の意を表する。

(15) A. Eucken, Der Chemie ingenieur, Band III.