アルカリ性水溶液中における金属の腐蝕 (第 2 報)

異種金属の接触腐蝕(その2)軟鋼對磷青銅*

遠 藤 彦 造** 大 谷 南海男**

Hikoô Endô and Namio Ohtani: Corrosion of Metals in Alkaline Solutions. (2nd Report) On the Contact Corrosion of Dissimilar Metals (Part 2). Mild Steel-Phosphorus Bronze.

The authors have investigated the galvanic corrosion of mild steel in contact with phosphorus bronze in $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and Na_2CO_3 alkaline solutions at 30° and interpreted the relation between the potential difference of both metals, the specific resistance of solutions, the solubilities of corrosion products, the polarization and the galvanic corrosion loss ΔW of mild steel, by introducing the following equation:

$$\Delta W = 3.1 \times 10^{-6} \frac{V}{\rho} \log \left(1 + \frac{11.6 \rho}{\frac{V}{\gamma} + k} \right)$$

Furthermore the following items were cleared up.

(1) In stagnant state, the maximum point of ΔW is at $\text{pH}=10.5$ in Na_2CO_3 solution. At $\text{pH} < 10.5$, ΔW is controlled mainly by V , γ and cathodic depolarization, but at $\text{pH} > 10.5$, it is controlled mainly by decrease of V and anodic polarization. (2) In Na_2CO_3 solution, the decrease of ΔW of mild steel with increase of r. p. m. is based on the decrease of V and anodic polarization. The fact that the pH value at which the maximum point of ΔW is obtained shifts to smaller values by revolution seems to be caused by anodic polarization due to the increase of diffusion amount of OH^- . (3) On the contrary, in $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ solution, ΔW increases by revolution and this is because anodic polarization is affected differently by the difference of anions (CO_3^{--} or SO_4^{--}) in the solutions.

(Received January 6, 1954)

I. 緒 言

アルカリ性水溶液中における鋼と銅合金との接触腐蝕については、たとえば W. G. Whitman と R. P. Russell⁽¹⁾の研究があるが、その数は割合少いようである。そこで前報⁽²⁾に引續いて Na_2CO_3 および $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中における軟鋼と磷青銅の組合わせについて、軟鋼の接触腐蝕量、腐蝕電流と溶液の pH 、電気伝導度、両金属の単極電位差、分極、腐蝕生成物の溶解度等の関係について考察した結果を報告する。

II. 試料および実験方法

試料の軟鋼は前報と同一で、磷青銅 (Cu 94.5%, Sn 5%, P 0.5%) は熔解、砂型に鑄造後、軟鋼と同一寸法に切出して、 650° で 1 hr 焼鈍した。試験方法もすべて前報と同様であるが、溶液の電気伝導度の測定は交流發振法によつた。

III. 実験結果および考察

1. 軟鋼の接觸腐蝕量と回転數, pH の關係

** 東北大學金属材料研究所

* 1953 年 10 月本會仙台大會に一部發表。

(1) W. G. Whitman and R. P. Russell, Ind. Eng. Chem., **16**(1924), 276.

(2) 遠藤, 大谷, 下平, 本誌, **18**(1954), 211.

Na_2CO_3 および $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中で磷青銅と接觸した場合の軟鋼の接觸腐蝕量 ΔW (ΔW = 接觸時の腐蝕量 W - 單獨時の腐蝕量 W で 6 hr の測定値を mg/dm^2)

Fig. 1 Relation between Wt. Loss of mild steel and pH value of Na_2CO_3 solution.

day に換算した値)と回転數, 溶液の pH との關係は Fig. 1~3 に示す通りで、次のような特徴が擧げられる。

(1) Na_2CO_3 水溶液中では、 ΔW は $\text{pH}=5.5 \sim 7$ では小さいが、 $\text{pH}=8.5 \sim 10$ で最大、 $\text{pH} > 12$ で零となり、回転數の増加とともに次第に減少する。

(2) これに反して、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中では ΔW は $\text{pH}=7$ で回転數の増加とともに著しく増大する。

以下順次これらの特徴の生ずる原因について吟味したいと思う。

2. 接觸腐蝕量と接觸腐蝕電流の解析

今簡単のために Fig. 4 に示す通り軟鋼と燐青銅との接

Fig. 2 Relation between Wt. Loss ΔW of mild steel and pH value of Na_2CO_3 solution.

觸表面は直線をなすものと考え、単極電位差 V 、溶液の比抵抗 ρ 、電位 ψ とし、溶液と金属との間に極動電力がないものとする

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = 0 \quad (1)$$

Fig. 3 Relation between Wt. Loss ΔW of mild steel and amount of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ in solution.

(2) に境界条件を入れると

$$\sigma = V/2\pi \quad (3)$$

燐青銅面上で境界からの距離 x なる点における電流密

(3) 谷, 静電場.

(4) 遠藤, 石原, 澤田, 本誌, B-15(1951), 615.

$$\text{度 } I' \text{ は } I' = \frac{1}{\rho} \left| \frac{dx}{dz} \right| = \frac{1}{\rho} \frac{2\sigma}{|z|}$$

$|z| = |x|$ と (3) をこれに代入すれば

$$I' = \frac{V}{\pi\rho} \frac{1}{x} \quad (4)$$

Fig. 4 Galvanic couple of mild steel and phosphorus bronze

定常状態では

$$I_x = \frac{V - kI_x}{\pi\rho x} \quad (7)$$

$$\therefore I_x = \frac{V}{\pi\rho x + k} \quad (8)$$

以上は無限の平面についての計算であるが、今この I_x から、限られた試料の全面積 ($a_1 \times b_1 \text{ cm}^2$, $a_1 = 3.7 \text{ cm}$, $b_1 = 1.8 \text{ cm}$) について全電流 I_c を求め得るものとする

$$I_c = \int_0^{a_1} b_1 I_x dx = \int_0^{a_1} \frac{b_1 V}{\pi\rho x + k} dx = \frac{b_1 V}{\pi\rho} \left[\log(\pi\rho x + k) \right]_0^{a_1} = \frac{b_1 V}{\pi\rho} \log\left(1 + \frac{\pi a_1 \rho}{k}\right) \quad (9)$$

陰極と陽極との面積、形状が等しく、陽極側の全電流もこれに等しいものとして、その平均電流密度 I_m を求める

$$I_m = \frac{I_c}{a_1 b_1} = \frac{V}{\pi a_1 \rho} \log\left(1 + \frac{\pi a_1 \rho}{k}\right) \quad (10)$$

今、軟鋼の接觸腐蝕量 ΔW_{calc} , mg/S dm², 時間 t sec (この場合 1 日間だから $8.64 \times 10^4 \text{ sec}$) 平均腐蝕電流 I_m A/cm², 面積 $S \text{ cm}^2 = (2a_1 b_1)$ とすれば鉄 1 g 當量を溶解すべき電氣量は 1 F だから

$$\Delta W_{\text{calc.}} = \frac{55.84 \times 10^5 I_m S t}{2 F} = \frac{55.84 \times 10^5 b_1 t V}{\pi \rho F} \log\left(1 + \frac{\pi a_1 \rho}{k}\right) = 3.1 \times 10^6 \frac{V}{\rho} \log\left(1 + \frac{\pi a_1 \rho}{k}\right) \quad (11)$$

更に陽極における腐蝕生成物の溶解度を考慮すると、陽極での限界電流密度 γ A/cm² は

$$\gamma = 2 F D \frac{m_s - m_0}{\delta} \quad (12)$$

ここに、 D : Fe^{++} の擴散恒數 (cm²/sec); δ : Fe^{++} の擴散層の厚さ (cm); F : ファラデー恒數 (Coulomb); m_s : 陽極面近傍での Fe^{++} の飽和濃度 (mol/cc); m_0 : 溶液中の Fe^{++} の濃度 (mol/cc)

勿論、濃度が m_s になっても種々の原因、たとえば電位差の増大、腐蝕生成物の分解、變化などによつて γ 以上の電流が流れるが、生成物が析出して電極表面を覆い、一般には却つて電流が減少するから、今、平均としての電流は大體 γ を越えない程度と考え、陽極面近傍の腐蝕生成物を $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、その溶解度を L mol/L とし、実際には

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ は他の物質に變化するから k' をその分解, 變化などの程度に比例する常數とすれば $m_s \approx 10^{-3}k'L$, 更に $m_0 \rightarrow 0$ として

$$\gamma = \frac{2 \times 10^{-3} F D k' L}{\delta} \quad (13)$$

この γ は腐蝕生成物の溶解度によつて定まる電流, 前記の I_x はそれ以外の分極作用によつて定まる電流となり, もし陽極, 陰極の電流分布状態をほぼ同一と見做せば, I_x と γ との関係が $I_x > \gamma$ ならば溶解度を越えるから実際の電流 $I'_x = \gamma$ に, $I_x < \gamma$ ならば $I'_x = I_x$ になるであらう。

そこで実際の電流 I'_x を近似的に

$$I'_x = \frac{\gamma I_x}{\gamma + I_x} \quad (14)$$

と置けば

$$I'_x = \frac{\frac{\gamma V}{\pi \rho x + k}}{\gamma + \frac{\gamma V}{\pi \rho x + k}} = \frac{\gamma V}{V + \gamma(\pi \rho x + k)} = \frac{V}{\left(\frac{V}{\gamma} + k\right) + \pi \rho x} \quad (15)$$

前記 (8) 式の I_x の代わりに (15) 式を用いて I'_e を求めると上述と同様にして

$$I'_e = \frac{b_1 V}{\pi \rho} \log \left(1 + \frac{\pi a_1 \rho}{\frac{V}{\gamma} + k} \right) \quad (16)$$

$$\therefore I'_m = \frac{V}{\pi a_1 \rho} \log \left(1 + \frac{\pi a_1 \rho}{\frac{V}{\gamma} + k} \right) \quad (17)$$

$$\therefore \Delta W_{\text{calc.}} = 3.1 \times 10^6 \frac{V}{\rho} \log \left(1 + \frac{\pi a_1 \rho}{\frac{V}{\gamma} + k} \right) \quad (18)$$

(11) 式と (18) 式とを比較すると前者の k は後者では $\frac{V}{\gamma} + k$ と 2 項に分かれて, 第 1 項の $\frac{V}{\gamma}$ は 1 種の抵抗を表わし陽極における溶解度の大小に基づく電流阻止作用を示すことが判る。

3. Na_2CO_3 水溶液 (pH=5.5~13)

(1) 接 触 腐 蝕 量

實測によれば Na_2CO_3 水溶液中で静止の場合, pH=5.5

の値を用いて (11) より求めた $\Delta W_{\text{calc.}}$ の値を Fig. 2 點線に示す。また A. Seidell⁽⁵⁾ によれば $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の溶解度 $L = 6.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ (pH=6~7) で約 1 N-NaOH 中

(20°) で 7×10^{-5}

mol/L だから pH

=6~13 の間では大

した變化はないもの

とし pH が大きく

なるにつれて Fe

(OH)₂ の分解が促

進されるから k' は

1~5 程度に變化す

るものとする。更に

静止の場合, $D =$

$10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $\delta = 5$

$\times 10^{-2} \text{ cm}$, 100 r.

p. m. では $\delta = 2 \times$

10^{-2} cm となり他

は不變とみて Table

1 に掲げた數値を用

いて (18) 式から計

算した結果を Fig. 2

Fig. 5 Relation between specific electric conductivity and pH value of solution.

鎖線に示す。これによれば溶解度を考慮した計算値が實驗値とほぼ一致することが判る。

しかし, 静止, 100 r. p. m. の何れの場合でも pH=5.5~8 で $\Delta W_{\text{calc.}} > \Delta W_{\text{obs.}}$, pH=9~12 で $\Delta W_{\text{calc.}} < \Delta W_{\text{obs.}}$ で後者では特にその差が大きく, また 100 r. p. m. の場合その傾向が著しい。

(2) pH と 分 極

上記の腐蝕量の相違する主要な原因は用いたデータの不十分さ (100 r. p. m. の場合など特にそうであろう) もあるが, 第一に種々の假定を設けたとせば (11), (18) 式で陽極と陰極の面積, 形状が常に同一と假定したが, 廣い pH 範圍に互つては, この假定が成立せず, 第二に實際には

Table 1 Values of V, γ, ρ .

pH		5.5	7	8	8.5	9	10	11	12
R. P. M.									
0	V	0.54	0.54	0.61		0.56	0.40	0.24	0.05
	γ	2.6×10^{-6}	2.6×10^{-6}	3.2×10^{-6}	3.5×10^{-6}	3.8×10^{-6}	4.8×10^{-6}	6.4×10^{-6}	9.6×10^{-6}
	ρ	1.3×10^4	7.7×10^3	4.35×10^3	2.5×10^3	1.6×10^3	8.3×10^2	5×10^2	2×10^2
100	V	0.37	0.34	0.35	0.33	0.27	0.09	0	—
	γ	6.5×10^{-6}	6.5×10^{-6}	8×10^6	8.4×10^{-6}	9.5×10^{-6}	1.2×10^{-5}	1.6×10^{-5}	2.4×10^{-5}
	ρ	Same as above described.							

$V = 0.54$ volt, $\rho = 1.3 \times 10^4$ ohm-cm, $I_m = 3 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ で (10) で式から大體 $k = 10^5$, 100 r. p. m. の場合も同様にして $k = 3 \times 10^5$ を得る。そこで簡単のために $k = \text{const.}$ として Table 1 の V, ρ (Fig. 5 (a) 6 (a) 参照)

pH と共に分極の程度が著しく異なるにも拘わらず $k = \text{const.}$ すなわち分極の程度を同一として計算したいこと

(5) A. Seidell, *Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds*, 535.

などにあるものと考えられる。そこで今第一の方は一應無視して (18) より

Fig. 6 Relation between electrode potential and pH value of solution.

$$\Delta W_{\text{obs.}} = 3.1 \times 10^6 \frac{V}{\rho} \log \left(1 + \frac{\pi a_1 \rho}{\gamma + k} \right) \dots (19)$$

Fig. 7 Relation between k and pH values of Na_2CO_3 solution.

られる。100 r. p. m. の場合も、ほぼ同様であるが $\text{pH} = 5.5 \sim 7$ で k が静止の場合よりも却って増大するのは陽極の分極の影響で恐らく溶解度以上になつて析出した腐蝕生成物の電流阻止作用が大きくなるため、 $\text{pH} = 8 \sim 11$ で減少するのは陰極の復極の促進、 $\text{pH} > 12$ では陽極の分極の促進に支配されるものと思われる。

(3) 考 察

以上の実験事実から本文冒頭に挙げた接觸腐蝕の特徴を解釋すれば次の通りである。すなわち、軟鋼の接觸腐蝕率 $\Delta W/W$ は $\text{pH} = 8.5$, 100 r. p. m. の時最大値を示すが、回転数の増大とともにその大きさを減じ、また ΔW は $\text{pH} = 5.5 \sim 7$ では小さいが、 $\text{pH} = 8.5 \sim 10$ で最大、 $\text{pH} >$

12 では零になり、回転数の増加とともに次第に減少する。理由は前記の (18) 式から明かなように ΔW が主として

て、 k, γ, ρ, V などの函数であるから、これらの各項の pH に対する變化から説明することが出来る。すなわち、

(i) γ の影響： $\text{pH} \approx 7$ では $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の溶解度従つて γ の値が小さいので電流は阻止され ΔW を小さくする。

(ii) k の影響： $\text{pH} \approx 7$ では陽極面積に對して陰極面積が狭くて陰極分極が大きい。 $\text{pH} > 12$ では逆の関係になり陽極分極が大きくなり、中間の pH 値では兩者の面積、形状がほぼ同程度で分極が却つて小さくなるものと考えられる。この k の ΔW に対する影響は甚大である。

Fig. 8 Polarization curve of mild steel phosphorus bronze corrosion couple in Na_2CO_3 solution.

(iii) ρ の影響：溶液の比抵抗は $\text{pH} \approx 7$ の中性付近で最大となり ΔW を小さくする。

(iv) V の影響：Fig. 6 (a) によれば、静止時の単極電位差は $\text{pH} \approx 8$ を境にして $\text{pH} < 8$ では pH と共に増加し、 $\text{pH} > 8$ では減少して $\text{pH} \approx 12$ では零に近づく。また 100 r. p. m. では軟鋼は約 250~300 mV、磷青銅は約 10 mV だけ静止時より貴に移り電位差は急減するが、やはり $\text{pH} \approx 8$ で最大で零の位置が $\text{pH} \approx 11$ とやゝ pH 値の小さい側にずれる。これを Fig. 2 の ΔW と比較すれば大體その傾向が一致し、 ΔW が兩金屬の電位差の大小に關係することが明瞭である。

(v) 以上の各項の ΔW に対する効果は大體 $\text{pH} \approx 7$ の中性付近では ΔW を小さくする傾向を示し、 $\text{pH} < 8$ では

pH の増加と共に ρ は減少し、陰極の復極は促進されて k を減じ、總て ΔW を増加する効果をもつのに反して、 $\text{pH} > 8$ では ρ は減少するが、特に OH^- の擴散による k の増大すなわち陽極の分極程度、生成される腐蝕生成物の皮膜などの保護作用に支配されて ΔW が減少するものと考えられる。

(vi) 試料の回転数すなわち流速の増大による ΔW の減少と、その最大を示す pH 値が小さい側に移行することは、主として回転による電位差の減少、特に OH^- の擴散量の増加に伴う陽極の分極に基づくものと考えられる。

4. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 ($\text{pH} = 7.2 \sim 7.4$)

(1) 接觸腐蝕量

全く同様にして、静止の場合 $k = 1.4 \times 10^5$, 100 r. p. m. の場合 8×10^4 として Table 2 の ρ , V の値 (Fig. 5(b), 6(b) 参照) を用いて溶解度を特別に考慮せずに (11) 式より求めた $\Delta W_{\text{calc.}}$ を Fig. 3 黒點に示す。すなわち、静止の場合は殆んど完全に $\Delta W_{\text{calc.}} = \Delta W_{\text{obs.}}$, 100 r. p. m. では $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 添加量の増加と共に次第に $\Delta W_{\text{calc.}} < \Delta W_{\text{obs.}}$ となる。

Table 2 Values of V , ρ .

r. p. m.	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ g/L	(pH = 7.2)				(pH = 7.4)	
		1	2	5	10		
0	V	0.52	6.55	0.6	0.6		
	ρ	1.1×10^3	0.67×10^3	0.29×10^3	0.15×10^3		
100	V	0.4	0.42	0.45	—		
	ρ	Same as above described.

Fig. 9 Relation between k and amount of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ in solution.

この傾向と ΔW が回転数と共に著しく増加する傾向とを合わせて考えると、これは主として ΔW が回転による陰極の復極と共に、兩溶液の陰イオンの差に基づく陽極の舉動の相違に強く影響されるためと考えられる。すなわ

ち、中性溶液で CO_3^{--} によつて生ずる腐蝕生成物の難溶なるに對して、 SO_4^{--} による生成物が可溶性で回転によつて SO_4^{--} の擴散が容易になり、また生成物が試料面か

Fig. 10 Polarization curve of mild steel - phosphorus bronze corrosion couple in $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ solution.

IV. 結 論

(1) 軟鋼が磷青銅とアルカリ性水溶液中で接觸する場合の接觸腐蝕量 ΔW と兩金屬間の電位差、溶液の比抵抗、腐蝕生成物の溶解度、分極作用などの關係式を導出して ΔW の變化を説明し、分極作用、兩金屬間の電位差の大小が ΔW におよぼす影響が特に大きいことを明らかにした。

(2) 中性附近では腐蝕生成物の溶解度、溶液の電気傳導度の影響もやゝ著しい。

(3) 接觸腐蝕率は一般に回転数(流速)と共に減少する。

(4) 軟鋼の接觸腐蝕量は Na_2CO_3 水溶液中では静止の場合 $\text{pH} = 10.5$ で最大値を示し、 $\text{pH} < 10.5$ では電位差と陰極の復極に支配され、 $\text{pH} > 10.5$ では電位差の減少と OH^- による陽極の分極に支配される。

(5) Na_2CO_3 水溶液中では回転によつて軟鋼の ΔW の最大値を示す pH 値がやゝ小さい側に移るのは OH^- の擴散量の増加に伴う陽極の分極の影響と思われる。

(6) 回転数の増加と共に軟鋼の ΔW が Na_2CO_3 水溶液中では減少し、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中では増加するのは、陰イオン CO_3^{--} , SO_4^{--} の相違による陽極の分極の差異に基づくものと考えられる。

終りに本實驗遂行に當つて種々御援助を戴いた東北大學助教授下平三郎氏、東北大學金屬工學科崎山和孝氏ならびに熱心に實驗を援助された高橋一郎君に深く感謝の意を表する。