純 水 に よ る 鉛 の 腐 食**

野 村 末 雄* 伊 藤 昇*

Sueo Nomura and Noboru Ito: Corrosion of Lead in Pure Water. Pure lead (99.99% Pb) was corroded in pure water at 30°, 50°, 80° and 100°C and under various atmospheric conditions such as open air, de-carbonated air bubbling and nitrogen gas bubbling. A sample coupon was polished by nitric acid before test and immersed in pure water renewed everyday.

Corrosion was mainly controlled by the dissolved oxygen in the water by which PbO was produced and dissolved into the water. The weight loss of a sample was represented by the linear function with time in the temperature range of 30°~80°C except nitrogen gas bubbling.

Under open air, the corrosion rate was controlled by the diffusion of the dissolved oxygen, and a large amount of silver white precipitation ($2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$) was found in the reaction vessel.

When de-carbonated air bubbling, the amount of corrosion was determined by the solubility of PbO and/or the renewal frequency of the water. The yellowish brown scale mainly consisted of PbO was found on the metal surface.

There was little corrosion at 100°C or when nitrogen gas bubbling, and this is probably due to the lack of dissolved oxygen.

The Cl^- and SO_4^{2-} ions in the water have shown a deleterious and a inhibitive effect on corrosion respectively, and in a dilute NaOH solution the corrosion of lead was largely inhibited.

(Received April 30, 1965)

I. 結 言

鉛は本来反応性が強く、水素イオンと置換しやすい金属

であるが、一般に耐食性がよいのは表面に生成する耐食性の被膜に起因するといわれている。自然水中には炭酸塩、硫酸塩などが含まれているので、これらによつて耐食性被膜が形成されやすく、したがつて水道管などによく用いられてきた。一方鉛はγ線の遮蔽材として絶好の材料で、現

* 日本原子力研究所 (Japan Atomic Energy Research Institute, Ibaragi Prefecture)

** 1963 年 4 月本会東京大会に発表

在原子力工業では広く用いられている。しかし原子炉では一般に脱塩純水が減速、冷却用に用いられるので、この場合には鉛の腐食も著しくなる。原子力研究所においても JRR-2† の建設段階では鉛を裸のままアルミニウム製炉心タンクの底に遮蔽材として設置する予定であつたが、鉛の純水による腐食が問題となり、著者らの研究室で検討の結果、鉛をアルミニウムで包んで使用することになった。鉛の腐食に関する研究報告の多くは硫酸中における腐食に関するもので、純水中の腐食については 2, 3 の簡単な論文があるにすぎない^{(1)~(3)}。

本実験では 100°C までの種々の温度における静止純水中の腐食を各種の雰囲気下で検討するとともに、数種の溶解イオンが腐食におよぼす影響について比較試験を行なつた。

II. 試料および実験方法

1. 試料

使用した試験片は市販の純度 99.99% 鉛板で厚さ 1 mm のものを 20×50 mm に切断して使用した。試験片は使用前に 30% 硝酸液で化学研摩し、純水で洗滌後、アルコール、アセトンで脱湿と脱脂を行ない、真空デシケーターで乾燥して使用直前に取り出し秤量して用いた。

2. 実験方法

A: N₂ Gas Bubbling, B: Open Air,
C: De-carbonated Air Bubbling, A': Air Bubbling
Fig. 1 Experimental apparatus.

使用した実験装置は Fig. 1 のとおりで A, A' は素素または空気を送入し、B は大気開放、C は炭酸ガスを除去した空気を送入した。ガスの送入速度は 80 cc/min で水温が 30°, 50°, 80°C の場合には恒温水槽を、100°C の場合にはマントルヒータを使用した。試験片は図のように各 1 枚をビーカー、洗滌ビン、またはフラスコに入れ、蒸溜脱イオンした純水 (比抵抗 1 MΩ-cm 以上) 350 cc を注水して反応させた。水は毎日新しいのとり換え、試験片は定期的に取り出して洗滌、乾燥後秤量し重量変化を測定した。腐食期間は約 1 ヶ月である。溶存イオンの影響を見るために 50°, 80°C において N/1000 の硫酸、塩酸、苛性ソーダ溶液につけ、同様な大気開放下の腐食試験を行なつた。腐食後の液は pH、電気比抵抗の変化を測定するとともに腐食生成物の X 線回折法による同定を行なつた。

III. 実験結果と考察

1. 純水中の腐食

各雰囲気における 30°, 50°, 80°C の純水による腐食試験結果を Fig. 2 に示す。図のように素素送入の場合を除いて、いずれもほぼ直線的に重量が減少し、溶解腐食が著しいことを示している。大気開放と脱炭酸ガス空気送入の場合を比較すると 30°, 50°C では前者、80°C では後者の方が腐食が著しい。大気開放の場合には容器内に多量の銀白色の沈澱が見られ、一部は水面に浮遊している (Photo. 1)。

Fig. 2 Weight loss of Pb in pure water.

これは X 線回折によつて 2PbCO₃·Pb(OH)₂ と同定された。この場合に試料表面ははじめ溶解によつて素地の美しい金属組織があらわれるが、時間とともに徐々にうすい黄

† Japan Research Reactor-2 の略

- (1) Von Tibomil Markovic: Werkstoff u. Korr., **3** (1955), 133.
- (2) U.R. Evans: *The Corrosion and Oxidation of Metals*, Edward Arnold Ltd., (1959), 103.
- (3) M. Tabony and E. Gray: Compt. rend., **217** (1943), 211.

色の腐食生成物によっておおわれ、これは PbO であると推定される。この表面腐食生成物は密着性が悪く、ガーゼ

Photo.1 Corrosion of Pb in pure water at 50°C in open air

などによって簡単に拭い去ることができる。80°C においては容器内に銀白色の沈澱が見られず、代わりにフラスコの内壁に腐食生成物が析出反応してガラス壁を失透させ白色化する。このもののX線回折結果は明瞭な同定を許さないが、 Pb_3O_4 の線が認められた。

一方脱炭酸ガス空気を送入した場合には 30°, 50°C でも銀白色の析出物の容器内沈澱は見られず、黄褐色のスケールが試料表面に生成するが、これは主に PbO からできていることがX線によって判明した。80°C では大気開放の場合と同様に、フラスコのガラス内壁が失透白色化する一方試料表面にも黄褐色のスケールの生成が見られた。

窒素送入の場合には 50°C ではじめにやや重量減少がみられるが、以後の重量はほとんど変らず、80°C においては重量変化は極めて少ない。これらの試料表面は腐食によって光沢を失う以外は変らず、ほとんど腐食をうけない。この理由として Pb と H^+ の置換溶解が純水中の H^+ イオン濃度が低く、 Pb の水素過電圧が高いために起こりにくいことと、水中に溶解酸素がないために PbO を生ぜず、したがって後述するように溶解が起こり難いためであると考えられる。

Delahay ら⁽⁴⁾ の 25°C における Potential-pH 図によると Fig.3 に見られるように Pb が中性または弱アルカリ性の水中では Pb は直接 H^+ との置換反応によって Pb^{++} を生ずるよりは、まづ水中の溶解酸素と反応して PbO を造り、これが易溶性なので H^+ または H_2O と反応して(2)、(3)式により Pb^{++} または $HPbO_2^-$ となって溶解する。

したがって水中の溶解酸素が腐食や腐食速度に大きい影

† 熱力学的に PbO よりも H_2O の方が試験温度ではより安定である。

(4) P. Delahay and M. Pourbaix: J. Electrochem. Soc., 98 (1951), 57.

響を持つことがわかる。ところが大気開放の場合に多量の $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ の析出が見られるのはまず(1)によつて

Fig.3 Potential-pH diagram of lead from Delahay⁽⁴⁾

PbO が生成し、これが純水に易溶性なので(2)、(3)により $pH=7 \sim 9$ では Pb^{++} と少量の $HPbO_2^-$ となつて溶解する (Fig.3 参照)。このとき水中の炭酸もしくは水面上で豊富な CO_2 と接すると不溶性の $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ をつくつて沈積する。そして Photo.1 にみられるようにこの沈澱物はまず CO_2 の多い水面上で生成し、やがて自重 (比重 6.14) によつてビーカの底に沈積すると思われる。Fig.4 は大気開放と脱炭酸ガス空気送入の場合の重量減少速度 (腐食速度

Fig.4 Effect of temperature on corrosion rate.

とみなされる) のアレニウスプロットであるが、これから大気開放の場合に活性化エネルギーとして 4.9 kcal/mol が

† 時間がたつとともに試料表面が黄色の腐食生成物 PbO によっておおわれることによって明らかである。

得られる。Delahay ら⁽⁵⁾は 0.1 mol の醋酸溶液 (pH=5) 中で鉛による酸素の消費速度をポーラログラフ法によつて検討し、酸素の拡散が律速過程であつてその活性化エネルギーとして 5.18 kcal/mol を得た。腐食環境の差はあるが、この結果は大気開放下の純水腐食反応速度も水中溶存酸素の金属表面への拡散によつて律速されていることを示唆する。

一方脱炭酸ガス空気送入の場合には、酸素が絶えず水中に送入されるから、酸素拡散は律速になり得ず、事実 Fig. 3 の結果も大気開放の場合と異なり、活性化エネルギーとして 9.2 kcal/mol を得た。この場合にはもちろん $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ の析出は見られず、試料表面に PbO の生成がみられが、全体としてかなり重量減少であることから PbO の溶解が腐食量を支配すると考えられ、したがつて PbO の溶解度が問題となる。この実験では毎日新しい水と取り換えているので、重量減少速度 ($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{day}$) は溶解度によつて置換出来ると仮定すれば、いま PbO の溶解度を K と

$=4H/RT^2$ が成立する。ただし $4H$ は溶解熱、したがつてもし前の仮定が正しいとすれば、Fig. 3 のプロットは溶解が吸熱反応であつて、溶解熱が 9.2 kcal/mol に等しいはずである。一方 PbO の溶解熱はつぎの (4), (5) 式から計算によつて求めると†, (6) から 10.86 kcal/mol が得られ、

Fig. 3 の 9.2 kcal/mol に近い値が得られた。他方 Fig. 3 の直線を外挿して 25°C における $\log K$ を求めると $K=36.3 \text{ mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{day}$ となる。しかるに試料片の表面積は 20 cm^2 で水量は 350 cc、水は毎日取り換えるから 1000 cc の水中の溶解 Pb 量として $36.3 \times 0.2 \div 0.35 = 20.7 \text{ mg} \approx 1 \times 10^{-4} \text{ mol}$ が得られ、溶解度は $20.7 \text{ mg}/\text{L}$ 、または $10^{-4} \text{ mol}/\text{L}$ となる。これを Delahay らの計算結果⁽⁴⁾と比較するとこの値は pH 8.5 の純水中における PbO の溶解度にはほぼ等しい。Pb

Table 1 Summary results of corrosion of Pb in pure water.

Temp. (°C)	Atmospheric condition of water	Rate of weight loss ($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{day}$)	PH after corrosion	Spec.resist. after corro. ($\text{k}\Omega\text{-cm}$)	Appearance of sample surface	Precipitation in reaction vessel
30	Open air	1.35	9~10	—	gradually covered with yellow thin film (PbO)	silver white crystal $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$
	De-carbonated air bubbling	0.49	—	—	yellowish brown scale formation (mainly PbO)	none
	Nitrogen gas bubbling	—	—	—	unchanged	"
50	Open air	2.03	9~10	11.0	same to 30°C	same to 30°C
	De-carbonated air bubbling	1.17	—	10.0	same to 30°C	none
	Nitrogen gas bubbling	0.5 upto 10 days. Negligible	—	115.0	unchanged	"
80	Open air	3.97	9.67	9.8	non film formation and grain structure of metal substrate became clear	non but inside glass wall of flask became white and untransparent**
	De-carbonated air bubbling	4.29	9.70	8.0	dense yellowish brown scale formation	"
	Nitrogen gas bubbling	0.1	8.64	79.0	unchanged	none
100	Open air	0.4 upto 1 day 0.23*	8.60	23.0	"	"
	De-carbonated air bubbling	1.4 upto 1 day Negligible*	8.80	30.0	"	"
	Air bubbling	1.28 upto 1 day Negligible*	8.80	20.8	"	"

* weight gain

** white product showed to include Pb_3O_4 by X-ray diffraction analysis

おくと K は溶解反応の平衡恒数に等しいから $d \ln K/dT$

(5) P. Delahay et al: J. Electrochem. Soc., **99**(1952), 414.

† "Oxidation Potential" ⁽⁶⁾ から計算によつて $4H$ を求めた。

(6) W.M. Latimer: *Oxidation Potential*, Prentice-Hall Inc., (1952), 39, 152.

はじめ純水(pH=7.0)につけるとただちに溶解するが、溶解と同時に pH はアルカリ側に移り、最終的には pH=

Fig. 5 Weight loss of Pb in pure water at 100°C

Fig. 6 Effects of various ions and pH on corrosion of Pb in water.

ージ)の溶解度として 17 mg/L を与えているので、前述の仮定はほぼ間違いないと考えられる。したがって脱炭酸ガス空気送入の場合における腐食速度は、溶解度および(あるいは)水の交換回数によって決定されると見なしてよいと考えられる。

100°C の純水中における腐食は Fig. 5 に見られるように初期の溶解腐食にやや差はあるが、以後の定常腐食はいずれも極めて少なく、大気開放下ではやや重量増加がみられた。これらの試験片の中には、白色のうすい被膜が表面の一部に生成したものもあるが、一般に光沢を失ない黒くなるが、表面の変化は見られない。100°C の沸騰水中では酸素、炭酸ガスのいずれも溶解しないので前の窒素送入の場合と同様に PbO が生成しがたく、腐食され難いのであろう。大気開放の場合に最も初期腐食溶解が少ないのも、空気送入がないので PbO が生成しにくいからであろう。Table 1 に結果をまとめた。

2. 共存イオンの効果

Fig. 6 は共存イオンの効果を示したもので、Cl イオンは著しい腐食促進作用を有し、SO₄⁻イオンは腐食抑制作用がある。稀 NaOH にも腐食抑制作用が見られるが、これは pH が 11 で PbO の溶解度が純水 (pH=7) よりも少ないことにもよるが、むしろ NaOH は炭酸ガスを吸収しやすいので、これによって不溶耐食性の PbCO₃ の被膜が表面に生じたためであろう。Delahay ら⁽⁴⁾によると 25°C の水中に多量の炭酸イオンが存在するとき、たとえば炭酸濃度 log (a_{H₂CO₃} + a_{HCO₃⁻} + a_{CO₃⁼}) = -2 では pH 6~11 の範囲で PbCO₃ を造り Passivation となる。Table 2 にこれらの結果をまとめた。

IV. 総 括

Table 2 Corrosion of lead in dilute acid and alkaline solution.

Solution	Temp. (°C)	Rate of weight loss (mg/cm ² day)	pH*		Specific resist. (kΩ-cm)*	
			before corrosion	after corrosion	before corrosion	after corrosion
N/1000 HCl	50	2.56	3.0	7.6	1.2	2.0~4.3
	80	2.79	3.0	9.0	1.2	3.3
N/1000 H ₂ SO ₄	50	0.148	3.0	3.3	1.4	1.0~1.85
	80	0.259	3.0	6.8	1.4	10.0
N/1000 NaOH	50	0.0205	11.0	9.4	1.4	1.1~3.5
	80	2.07 upto 7 days Negligible	11.0	10.4	1.4	1.4

* measured at room temperature.

9.0~10.0 となる (Table 1)。したがって静止純水中の溶解量として平均の pH すなわち pH=8.0~8.5 における溶解量を考えることは、そう不合理ではないと思われる。他方 Handbook⁽⁷⁾によれば、20°C の水中における PbO (リサ

30~100°C の純水中における鉛の腐食を種々の雰囲気

で検討し、つぎのような結論を得た。
(1) 30~80°C で鉛の腐食は水中の溶解酸素によって大きく支配され、鉛は PbO をつくって溶解し腐食される。そして窒素送入の場合を除いて重量はほぼ時間に直線的に減少する。

(7) Handbook of Chemistry and Physics, Chem. Rubber Publ. Co., 41th Ed., (1959-60), 594.

(2) 大気開放下では 30° , 50°C の純水中で鉛は $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ を多量沈澱させて腐食溶解するが, 80°C ではこの沈澱は見られず, ガラス容器の内壁を白色失透化させる。これらの場合の腐食速度は溶存酸素の金属表面への拡散によつて律速されることがわかつた。

(3) 脱炭酸ガス空気送入の場合には, 腐食量は Pb の溶解度によつて決定され, したがつて水の取換頻度が影響する。そして試験片表面には主に PbO から成る黄褐色のス

ケールが生成する。

(4) 100°C の純水中と窒素ガス送入の場合には, 鉛の腐食はきわめて少なく, これは溶解酸素が少なく, したがつて PbO が生成しにくいからであろう。

(5) Cl イオンは腐食を促進し, SO_4 イオンは腐食を抑制する。稀アルカリも腐食を抑制するが, これは pH とともに炭酸ガスが易溶になることに起因すると思われる。