Fe-Cu-Sb, Fe-Cu-Se, Fe-Cu-Sn および Fe-Cu-As 合金の 硫酸による腐食生成物について*

寺 前 章** 門 智** 轟 理市**

Akira Teramae, Satoshi Kado and Riichi Todoroki: Studies on Corrosion Products of Fe-Cu-Sb, Fe-Cu-Se, Fe-Cu-Sn and Fe-Cu-As Alloy Systems in Sulfuric Acid. Investigations were made on the relation between the corrosion behavior and the corrosion products of steels in 40% sulfuric acid at 60°C. The difference of effects among the alloying elements (Sb, Se, As and Sn) on corrosion products were analyzed by means of chemical analysis and X-ray diffraction. The effects of metallic ions (Sb^{3+} , Se^{6+} , As^{5+} and Sn^{4+}) on the corrosion of Fe-0.3% Cu alloy in 40% sulfuric acid at 60°C were also investigated, and the following results were obtained.

** 富士製鉄株式会社中央研究所(Central Research Laboratories, Fuji Iron and Steel Co.Ltd., Sagami-hara)

* 耐硫酸性低合金鋼に関する研究(Ⅲ), 1967年10月第14回腐食防食討論会に発表

(1) Antimony formed an intermetallic compound (Cu_2Sb) together with copper in steel. This compound was concentrated in the corrosion product film, and inhibited both anodic and cathodic reactions, thus suppressing the corrosion of steel in sulfuric acid.

(2) Arsenic was effective on anodic inhibition by redeposition like copper. In this case, the combined effect with copper was not found.

(3) Selenium had both properties of antimony and arsenic and formed an intermetallic compound with copper. But the individual effect was stronger than the combined effect with copper.

(4) The effect of tin was scarcely observed even in the presence of copper.

(Received April 9, 1968)

I. 緒 言

前報までに⁽¹⁾⁽²⁾, 60°C, 40% 硫酸中での浸漬試験の結果から, Cu と共存する Sb, Se, As が耐食性の向上に効果のあることおよび分極曲線の測定から, Cu-Sb 合金鋼がアノード・カソード両反応を抑制する作用があり, Se および As と電気化学的特性を異にすることなどについて述べた。

この Fe-Cu-Sb 合金系の特性は鋼表面に形成される密で密着性のよい腐食生成皮膜によるものと思われるので, 本報では, Fe-Sb, Fe-Cu-Sb, Fe-Se, Fe-Cu-Se, Fe-As, Fe-Cu-As, Fe-Sn, Fe-Cu-Sn など耐硫酸性低合金鋼として知られている各合金系について, 鋼表面に形成される腐食生成皮膜を化学分析・X線回折などにより検討し, 腐食生成物が添加合金元素によつてどのように変化するかを明らかにし, Fe-Cu-Sb 合金鋼の腐食特性とこの腐食生成物の関係ならびに各合金系に対する腐食機構の差異について研究を行なつた。

II. 実験および実験結果

供試材は前報と同様⁽²⁾, 真空溶解により溶製した同一の試料を用いたが, Table 1 にその化学成分値を示した。こ

概述すると, 硫酸不溶残渣を過・水洗・乾燥した粉末試料を NaOH で溶融した後, 温水で抽出し, HCl 酸性溶液

Table 2 Chemical composition of corrosion products of alloy exposed in 40% H_2SO_4 at 60°C (wt%)

Specimen	Fe	Cu	Others
A (Fe-Sb)	0.91	—	Sb 76.9
B (Fe-Cu-Sb)	0.63	39.87	Sb 36.1
D (Fe-Cu-Se)	0.68	52.96	Se 27.9
E (Fe-As)	2.90	—	As 56.52
F (Fe-Cu-As)	1.93	31.27	As 35.16
H (Fe-Cu-Sn)	0.50	57.95	Sn 28.2

とした。この溶液について

Fe はチオシアンナトリウムによる比色法

Cu はキューペラゾンによる比色法

Sb は過マンガン酸カリウム滴定法

As はヨウ素滴定(還元滴定)法

Se は 3, 3'-ジアミノベンジン塩酸塩による比色法

Sn はヨウ素滴定(酸化滴定)法

によりそれぞれ定量した。

Table 2 の分析結果からわかるように, 腐食生成物は硫酸不溶残渣であるが, Cu, Sb, Se, As, Sn などの Fe 以外

Table 1 Chemical composition of specimens

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Cu	Others
A (Fe-Sb Alloy)	0.001	0.005	0.001	0.007	0.004	0.01	Sb 0.29
B (Fe-Cu-Sb Alloy)	0.001	0.003	0.001	0.003	0.005	0.31	Sb 0.29
C (Fe-Se Alloy)	0.004	0.004	0.29	0.006	0.007	0.01	Se 0.35
D (Fe-Cu-Se Alloy)	0.006	0.004	0.29	0.002	0.006	0.30	Se 0.35
E (Fe-As Alloy)	0.002	0.003	0.001	0.005	0.005	0.01	As 0.50
F (Fe-Cu-As Alloy)	0.002	0.004	0.001	0.003	0.003	0.33	As 0.50
G (Fe-Sn Alloy)	0.002	0.002	0.001	0.003	0.005	0.01	Sn 0.47
H (Fe-Cu-Sn Alloy)	0.001	0.003	0.001	0.003	0.005	0.31	Sn 0.51

の表に示した 8 種の試料を, 40% 硫酸中, 60°C で長時間浸漬し試料表面に形成された腐食生成物を採取し, 水洗乾燥後, 化学分析および X 線回折を行なつたが, Fe-0.35% Se と Fe-0.5% Sn の両試料には腐食生成物がごく微量で分析は不可能であつた。

1. 化学分析

採取した粉末状腐食生成物の化学分析の結果を Table 2 に示した。ここで使用した腐食生成物の分析方法について

(1) 寺前, 門, 乙黒, 轟: 本誌, 32(1968), 954.

(2) 寺前, 門, 轟: 本誌, 32(1968), 960.

の元素はすべて濃縮している。分析結果では, Fe も微量残存しているが, これは As などの再析出により, Fe 表面が被覆されてしまうため, Fe で硫酸中に溶解し切らないためと思われる。

2. X 線回折結果

化学分析に用いたものと同一の腐食生成物の試料について粉末法により X 線回折を行なつた。これらの結果を Fig. 1~6 に示した。ついで, これらの測定結果から求めた d の値を ASTM データ・カードの値と比較し化合物の構造をきめた。

(1) Sb について

Sb 単独添加の Fe-Sb 合金 (試料 A) の場合には, Fig.1 の

Fig.1 X-ray diffraction pattern of corrosion products of specimen A (Fe-Sb alloy) in 40% sulfuric acid at 60°C. CuK α ray was used

Fig.2 X-ray diffraction pattern of corrosion products of specimen B (Fe-Cu-Sb alloy) in 40% sulfuric acid at 60°C. CuK α ray was used

Fig.3 X-ray diffraction pattern of corrosion products of specimen D (Fe-Cu-Se alloy) in 40% sulfuric acid at 60°C. CuK α ray was used

Fig.4 X-ray diffraction pattern of corrosion products of specimen E (Fe-As alloy) in 40% sulfuric acid at 60°C. CuK α ray was used

測定結果から, Sb 金属のみが検出されたが, Cu と共存する試料 B の場合には, Fig.2 に示した結果から, 金属間化合物 Cu_2Sb と酸化物 Cu_2O が検出された. Cu_2Sb の含有を確かめるため, Cu と Sb を等量含有する Cu_2Sb 合金を溶

製し, X線回折を行なったが, その結果を Fig.7 に示した. d の値を ASTM データ・カードと比較して, この合金は Cu_2Sb であることを確かめ, 試料 B の値もこれと一致するので, Fe-Cu-Sb 合金には Cu_2Sb のかたちの金属間化合物が形成されているものと考えられる. ただし, Fig.7 のようにピークが鋭く現われないのは非晶質成分が多いためと思われる.

(2) Se について

試料 C の Fe-Se 合金の腐食生成物はごく微量で分析困難であつたため, 試料 D の Fe-Cu-Se 合金について分析した結果を

Fig.5 X-ray diffraction pattern of corrosion products of specimen F (Fe-Cu-As alloy) in 40% sulfuric acid at 60°C. CuK α ray was used

Fig.6 X-ray diffraction pattern of corrosion product of specimen H (Fe-Cu-Sn alloy) in 40% sulfuric acid at 60°C. CuK α ray was used

Fig.7 X-ray diffraction pattern of 50% Cu-50% Sb alloy. CuK α was used

Fig.3 に示した. Se についても Sb と同様, Cu と共存するときには, 金属間化合物 Cu_3Se_2 と思われるものが最も多く検出された.

(3) As について

Fig.4 と Fig.5 に示したように, Fe-As および Fe-Cu-As 合金についての腐食生成物からは As_2O_3 のみが検出さ

れており、前報⁽²⁾の電気化学的測定結果でも明らかなように、As の再析出による効果が支配的であることを裏付けている。

(4) Sn について

試料 G (Fe-Sn) では腐食生成物の蓄積が認められず、Fe-Cu-Sn 合金の試料 H についてのみ測定することができたが、Fig. 6 に示したように、Fe-Cu-Sn 合金でも Cu_2O のみが検出されたが、化学分析の結果では、28.2% の Sn が残存していることから考えると、非晶質のかたちで存在するものが多く、いまのところ確認は得ていない。

III. 考 察

硫酸中で、鋼表面に形成される腐食生成物について、化学分析および X 線回折によつて耐硫酸性の向上に効果のある Sb, Se, As のうち、Sb と Se は Cu と共存する場合には Cu_2Sb または Cu_3Se_2 などの金属間化合物が検出され、As の再析出効果とは異なつた機構によつて耐食性を向上させているものと考えられる。

腐食生成物による遮蔽効果を考える場合、イオンとして溶けた状態をほとんどとらずに直接皮膜を生じる場合と、一度イオンとして溶けてから皮膜になる場合の両方がある。前者の場合、溶液中に金属カチオンとして加えても腐食速度を減少させることはないが、後者の場合にはインヒビターの効果が認められるはずである。

これを検討するため、Fe-0.3% Cu 合金 (前々報 Table 1 の A-4) を試料として、40% 硫酸、60°C 中の腐食速度におよぼす溶存金属イオンの影響を調べて見た。Sb³⁺、Se⁶⁺、As⁵⁺、Sn⁴⁺ は、それぞれ、 $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 H_2SeO_4 、 H_3AsO_4 、 $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ のかたちで、40% 硫酸中に添加した。

実験結果は Table 3 に示したように、 10^{-3} g イオン/L の

Table 3 Effects of antimony, selenium, arsenic and tin in test solution on corrosion of Fe-0.3% Cu alloy in 40% sulfuric acid at 60°C (Duration of test : 2 hr)

Concentration of added metallic ion (g·ions/L)	Weight loss (mg/cm ² /hr)
No Addition	10.50
Sb ³⁺ (as $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$) 10^{-3}	11.70
" " 10^{-2}	19.40
Se ⁶⁺ (as H_2SeO_4) 10^{-3}	4.45
As ⁵⁺ (as H_3AsO_4) 10^{-3}	1.74
" " 10^{-2}	0.10
Sn ⁴⁺ (as $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$) 10^{-3}	10.00

濃度で、As⁵⁺、Se⁶⁺ の抑制効果は顕著であるが、Sn⁴⁺ はほとんど効果がなく、Sb³⁺ はかえつて耐食性を阻害していることがわかる。

つぎに、分極特性への影響を調べるため同一試料を用いて、前報と同じ測定方法により⁽²⁾、これらの金属イオンの存在する場合の分極曲線を測定した。

測定結果は、Fig. 8~11 に示してあるが、これらの図で

曲線 1 は、40% 硫酸中に金属イオンを添加しないときの分極曲線で、浸漬 30 分後に測定した値である。曲線 2 は、

Fig. 8 Effect of antimony in test solution on polarization characteristics of Fe-0.3% Cu alloy in 40% sulfuric acid at 60°C 1: no addition, 2: Sb³⁺ 10^{-3} g·ion/L as $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ was added, 3: 20 min after addition of Sb³⁺

Fig. 9 Effect of selenium in test solution on polarization characteristics of Fe-0.3% Cu alloy in 40% sulfuric acid at 60°C 1: no addition, 2: Se⁶⁺ 10^{-3} g·ion/L as H_2SeO_4 was added, 3: 20 min after addition of Se⁶⁺

Fig. 10 Effect of arsenic in test solution on polarization characteristics of Fe-0.3% Cu alloy in 40% sulfuric acid at 60°C 1: no addition, 2: As⁵⁺ 10^{-3} g·ion/L as H_3AsO_4 was added, 3: 20 min after addition of As⁵⁺

曲線 1 の測定後、金属イオンを 10^{-3} g イオン/L 添加直後に測定した分極曲線であり、曲線 3 は、20 分経過後再度測定

した値で、曲線 2 と比較すると、時間の経過とともに、金属イオンの効果はより顕著となつて行く状態を示している。

Fig. 11 Effect of tin in test solution on polarization characteristics of Fe-0.3% Cu alloy in 40% sulfuric acid at 60°C. 1: no addition, 2: Sn^{4+} 10^{-3} g·10n/L as $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ was added, 3: 20 min after addition of Sn^{4+}

る。

これらの分極曲線の測定からわかるように、前述の腐食量の測定結果と同様 As, Se の場合にはアノード反応を大きく抑制して腐食速度を減少させるが、Sn の効果はほとんど認められず、Sb の場合にはアノード復極が顕著となり腐食速度を増大させることがわかる。

これまでの硫酸中における腐食量測定、電気化学的測定および腐食生成物の X 線回折結果と上述の溶存金属イオンの効果を総合して考えて見ると Sb, Se, As の耐硫酸性におよぼす効果には差異が見られる。すなわち、従来、これらの元素は、非酸化性酸による腐食に対しては、水素過電圧増大に効果があり腐食を抑制するものと考えられていたが⁽³⁾、その抑制機構にはまだ検討の余地があるようである。Beloglazov⁽⁴⁾は $1\sim 10$ mA/cm² の分極電流では、0.1 N 硫酸中の Se は鉄の水素過電圧を低下させるが、Sb と As は水素過電圧を増大させると述べている。

As 抑制作用はもつとも古くから知られており、たとえば、Watts⁽⁵⁾や Gatos⁽⁶⁾は金属 As の析出によるカソード反

応抑制としているが、一方、永山⁽⁷⁾は AsH_3 の単分子膜が鉄面上に形成されて、アノードおよびカソードの両反応が抑制されるが、アノード反応の抑制が先行するとしている。

著者らの実験では、前述したとおり⁽²⁾、アノード反応の抑制が大きく、Cu と同様に、鋼中に存在する場合、一度硫酸中に溶解出した As^{5+} イオンが再析出してアノード反応を抑制し、Cu と共存しているときにもその反応は独立に起こりうるものと考えられる。

つぎに、Sb は溶液中に存在する場合には、スポンジ状に析出してアノード復極させるが、鋼中に存在すると、表面に濃縮してアノード反応を抑制し、Cu と共存するときには、 Cu_2Sb のかたちの金属間化合物を作り、ち密で密着性のよい耐酸性腐食生成物を形成して、アノード・カソード両反応を抑制し、鋼の耐食性を増大させる。

Se は、As と Sb の中間に位し、いずれの性質もあわせ持つが、その耐食性におよぼす影響は As に近いようである。

IV. 結 語

硫酸中で鋼表面に形成される腐食生成物に対する合金元素による影響の差異を、化学分析・X 線回折によつて検討し、さらに、これらの元素が溶液中に存在する場合の腐食挙動を電気化学的に検討した結果、

(1) Sb は鋼中で Cu と共存するとすぐれた耐硫酸性を示すが、これは金属間化合物 Cu_2Sb を形成して、鋼の腐食が進行するとともに、腐食生成物中に濃縮し、ち密で密着性のよい皮膜を形成してアノード・カソード両反応を抑制するためである。

(2) As は Cu と同様に再析出によるアノード反応抑制の効果があり、Sb のような Cu との相乗作用はなくインヒビターとしての作用が強い。

(3) Se は Sb と As の双方の性質をもち、Cu との金属間化合物を作るが、Sb ほどの強い効果は示さず、単独でのインヒビターとしての効果が強い。

(4) Sn の効果は Cu 共存時においてもほとんど認められなかつた。

ことなどがわかつた。

本研究遂行に当り種々御指導いただきました東京大学工学部 久松敏弘教授に深甚の謝意を表します。

(7) 永山：学位論文(北海道大学工学部)，51。

(3) 森岡，多賀谷：耐食合金，新制金属講座(新版材料篇，本会(1962)，14。

(4) S.M.Beloglazov: J. Phys. Chem. (U. S. S. R.), **38** (1964), 427.

(5) O. P. Watts: Trans. Electrochem. Soc., **21** (1912), 337; **67** (1935), 259.

(6) H.C.Gatos: Corrosion, **12** (1956), 322.