鉄鋼の水溶液腐食試験に関する二、三の試み*

日 根 文 男** 保 田 昌 樹*** 松 井 富 士 夫***

Studies on Aqueous Corrosion of Iron and Steel

by

Fumio HINE, Masaki YASUDA and Fujio MATSUI

(Department of Synthetic Chemistry, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

Corrosion of iron and steel in neutral solutions of potassium chloride has been studied with rotating ring specimens. Since the oxide film deposited on the metal surface is much affected by small change of conditions, the corrosion rate vary significantly. The ratio of the maximum corrosion rate to the minimum rate, or to the average rate, is considered to be the "Safety Factor" under general corrosion conditions. The ratio was once recorded to be 1.5-2.5 in aerated solutions of KCl at 50°C, and was almost independent of the carbon and copper contents, probably due to the short-range experiment for only 100 hours.

The physico-chemical properties of oxyhydroxide that precipitated in the solution containing ferrous and/or ferric chloride were studied, *i.e.*, the pH titration was carried out with a great variety, and the precipitates were examined by X-ray diffraction. Oxidation of both ferrous ions and oxyhydroxide precipitate with oxygen dissolved seems to be a major factor for formation of oxide film on ferro-metals.

(Received July 30, 1971)

1 緒 言

鉄鋼の水溶液腐食についてはすでに多くの論文, 総説があり, 筆者らもとくに酸素溶存系に関する実験結果を報告した¹⁾。それによれば, $\text{pH} < 4$ でははだか金属表面での活性溶解であり, $\text{pH} 4 \sim 10$ では金属表面に生成した酸化物被膜によって腐食反応が著しく抑制される。したがって中性溶液中での腐食はこの酸化物被膜の生成条件やその物性によって支配されるであろう。すでによく知られているように, 鉄の酸化物の種類は多いが^{2,3)}, それらのさびと腐食との結びつきはまだそれほど明りょうではない。ここでは

(1) 実際に中性塩溶液中での腐食試験を行ない, 腐食速度とさびの観察を行なうとともに,

(2) 鉄塩水溶液を高濃度アルカリ溶液で pH 滴定し, かつ生成した水和酸化物の X 線解析により同定した。pH 滴定の環境, 条件と, 腐食試験時の環境, 条件とはかなりの隔たりはあるけれども, すでに増子らが指摘したように⁴⁾, 無機化学的考察がさびの挙動とその制御の有力な手がかりになるであろう。

2 実 験 方 法

2・1 腐食試験

さきに示したように, 酸素の溶存する水溶液中での鉄鋼の腐食は酸素拡散律速型反応であるから, 系の流体力学的条件を規制する必要がある¹⁾。また中性溶液中での腐食試験結果は後述するように大幅に変動するので, できるだけ数多くのデータを求めて統計的な考察が必要である。そのため, 回転シャフトの先端の, 径 15 mm, 長さ 30 mm の Teflon sleeve に, 幅 8 mm のリング状サンプル (面積約 3.6 cm^2) を 1 ~ 3 個取付け, 250 cc の腐食液を満たした 450 cc ビーカーの中央部に設置して定速モーター (1800 RPM) で回転させた。同時に 12 槽運転したので, 1 条件につき最高 36 点のデータを求めた。

主として C および Cu 含量の異なる 9 種類の鉄鋼試料 (Table I 参照) を 650 ~ 700°C の N_2 ふん囲気中で 20 分間焼なましした後, 常法に従って酸洗, 水洗し, 実験に供した。その腐食量は試験前後の重量減, および溶出量の定量分析から求めた。

腐食液は 1 M KCl で, その pH は HCl または KOH で調整した。温度はすべて 50°C。

空気の吹込みは,

- (1) 単なる開放 (以下, 開放系という), および
- (2) 強制吹込み (以下, 通気系という)

の 2 方法を採用した。

このような試験法自体の可否を判定するために, 実

* 原稿受理 昭和46年7月30日

** 正 会 員 名古屋工業大学 名古屋市昭和区御器所町

*** 名古屋工業大学 名古屋市昭和区御器所町

Table I. Chemical analysis of specimens.

Mark	C	Mn	Si	P	S	Cu	N
AS-3	0.002 0.003	0.39	<0.01	0.010	0.014	0.0067	0.001
01	0.006	0.37	0.19	0.003	0.005	<0.01	
21	0.008	0.30	0.15	0.002	0.007	0.18	
41	0.009	0.23	0.02	0.002	0.007	0.38	
81	0.006	0.42	0.30	0.002	0.005	0.79	
05	0.22	0.33	0.13	0.003	0.006	<0.01	
25	0.21	0.55	0.26	0.010	0.019	0.20	
45	0.20	0.36	0.19	0.015	0.020	0.27	
85J	0.19	0.46	0.27	0.009	0.022	0.79

Fig. 1. Weight loss vs. time in acidified solution.

用上の純鉄 (AS-3) を pH ca. 0 の 1 M KCl 中で試験した結果を Fig. 1 に示す。開放系 (Line 1) および通気系 (Line 2) はともに原点をとる直線となり、かつデータの変動は充分小さい。Line 3 は空気を霧状にして試料に強く吹付けた場合に得られた結果で、試料表面には数多くの孔食が認められた。

2.2 pH 滴定

0.073 M FeCl_2 および 0.092 M FeCl_3 の塩酸酸性溶液 (初期 pH ca. 3) を試料とし、9N NaOH で滴定し、pH 変化を記録した。酸・アルカリ中和反応の領域での pH 変化の応答は速かであるけれども、水和酸化物沈殿の生成に伴い、pH の経時変化が認められるようになる。このような場合には必要に応じて記録計により、それを追跡した。実験結果の説明の中に多少このことが触れられている。

上記の鉄塩溶液は一般の腐食環境に比べてかなり濃厚であり、したがってこの実験に基づく知見がそのまま腐食系に適用できるか否かの問題が残る。ごく希薄

な溶液の pH 滴定は充分な考察に耐えるだけの情報を与え得ない。しかしながら、たとえば 0.003 M FeCl_2 と 2N NaOH の微量滴定から得たデータは pH 滴定曲線および生成した沈殿物性が濃厚溶液の場合と類似していることを示した。

pH 滴定に際し、腐食系との関連を考えるために必要に応じて純鉄粉を試料液に加えた。

所定の条件下で生成する沈殿を X 線回折によって同定した。また沈殿の色は生成条件によって黄から黒までのさまざまな色調をもっているためカラー写真にとった。Fig. 4~8 中の label 1~15 はそれに該当する位置、また Table III には色調を略記した。

3 結果と考察

3.1 腐食試験

腐食試験結果の変動幅は Fig. 2 に示すように、開放系と通気系とを問わず著しく大きく、また表面のさび層も肉眼でわかる程度に異なる。これはわれわれの制御し得ていない要因がひそんでいることを意味する。液の分析から求めた結果も同様の変動を示すが、その幅はやや狭い。しかしこれが腐食現象の 1 つの実情であろう。したがってたとえば装置材料の選択と使用にあたってこの幅を「安全率」と考えて考慮する必要がある。

Fig. 2. Weight loss vs. time in neutral solution.

図において、Line 4 および 5 はそれぞれ通気系および開放系の上限を、また通気系の下限は偶然 Line 5 と重なり、開放系の下限は Line 6 となる。これらの直線の傾きから腐食速度を計算し、Table II の Column A および B に示す。一般に腐食速度として公表されているデータは、おそらく数多くの実験値の平均値であろう。Column C はそれを示す。安全率は A/B または A/C で表わされる。Table II によれば、

Table II. Corrosion rate and safety factor evaluated from Fig. 2.

Corrosion rate (mg/sq cm/hr)			Safety factor	
max. (A)	min (B)	ave (C)	$f_1 = A/B$	$f_2 = A/C$
From wt loss				
1.00	0.48	0.74	2.08	1.35
0.48	0.13	0.31	3.69	1.55
From chem analysis				
0.80	0.56	0.68	1.43	1.18
0.48	0.27	0.38	1.78	1.26
(average)			2.25	1.34
Above : Aerated Below : Open				

設計計算などに際して, 均一腐食に対し, 通常 1.5, 最高 2.5 の安全率を算入しなければならないといえる.

Fig. 2 に示す実験結果において, 試料組成との相関性は認められなかった. この実験で上述のように C および Cu 含量の異なる多種類の試料を供試したのは, これらの成分がおそらくさびの生成に重要な役割を果たすであろうとの予想からであったが, この期待は完全にはずれた. 従来からいわれている含銅鋼の耐食性は, この腐食試験よりもはるかに長い期間について該当するものと思う. このあたりに短期試験の意味と限界とがある. 分析によれば, 溶液中には Cu^{2+} の存在は認

Fig. 3. Copper content in the oxide film as a function of copper content in specimen.

められない. Fig. 3 はさび層中の Cu 含量の分析結果で, 試料金属の含銅量と厳密な直線性を有する. これらの事実から, 溶出した Cu はほとんど完全にさび層に戻るかまたは残るものと考えられる. さび層中の Cu の形は明らかではないが, 含銅量の多い試料表面には赤褐色の金属光沢のあるはん点が認められ, これらの観察結果から, 金属銅または低級酸化物としてとどまっているものと推定した.

3・2 pH 滴定結果

Fig. 4 は FeCl_2 および FeCl_3 の単味溶液の pH 滴

Table III. Experimental conditions and results of observation of precipitates.

Label No	Conditions					Color	Composition predicted
	Fe(II)	Fe(III)	Fe	Alkali	Aeration		
1	Yes			TI	No	Dark green	(γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) X-1
2	Yes			TI	No	Dark green to black after 1 day	(γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) Fe_3O_4
3	Yes			EQ	No	Dark green	$\text{Fe}(\text{OH})_2$ X-2
4	Yes			EX	No	Dark brown after 1 day (Almost black)	Fe_3O_4 X-3
5		Yes		TI	No	Brown	Fine precipitate
6		Yes		EX	No	Brown	?
7		Yes	Yes	TI	No	Light brown after 10 minutes	?
8		Yes	Yes	EX	No	Brownish black after 40 minutes	γ - Fe_2O_3 Fe_3O_4
9		Yes	Yes	TI	No	Dark green to black after 20 hrs	Fe_3O_4 α - Fe_2O_3 X-4
10	Yes	Yes		TI	No	Black	Fe_3O_4
11	Yes			TI	Yes	Orange yellow	α - FeOOH X-5
12	Yes			TI	Yes	Yellowish brown	γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ α - FeOOH γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
13		Yes	Yes	TI	Yes	Reddish brown after 40 hrs then yellowish black	?
14		Yes	Yes	EX	Yes	Reddish brown after 20 hrs then black	?
15	Yes	Yes		TI	Yes	Dark reddish brown	?

TI Tight EQ Equivalent EX Excess X-Marks Unknown ? Unknown probably γ - FeOOH and/or γ - Fe_2O_3

Curve 1 0.073 M FeCl₂ Curve 2 0.092 M FeCl₂

Fig. 4 Titration curves.

定曲線を示す。Curve 1 において、pH 7~8 で生成する沈殿は暗緑色で、Fe(II) の水和酸化物特有の色をしている。X線回折の結果は、アルカリ不足 (label 1), 当量点 (label 3), およびアルカリ過剰 (label 4) のいずれにおいても未知組成 X-1, X-2, および X-3 の peak が強く現われるが、これは異なった型の Fe(II) 水和酸化物と考えられる。なお弱い γ -Fe₂O₃ · H₂O の pattern が観測されるけれども、これは操作中の酸化によるものと思われる。Fe(II) 水和酸化物沈殿を長時間放置すれば次第に Fe₃O₄ を生成し、アルカリ不足では黒色に、またアルカリ過剰では褐色がかった黒色になる (label 2 および 4)。この酸化反応は気液界面からの空気中酸素の溶解によるものと思われる。Fe(III) の沈殿はいずれも amorphous で、かつ特有の褐色である (label 5 および 6)。

Fig. 5 は FeCl₂ 溶液に鉄粉 1g を加えた場合の pH 滴定曲線である。図中の curve 2 は参考のために Fig.

Curve 2 0.092 M FeCl₂
Curve 3 Above plus Fe powder after 5 min
Curve 4 After 20 hrs

Fig. 5. Titration curves.

4 の結果を転載した。鉄粉添加 10 分後の滴定曲線は curve 3 となり、生成した沈殿は赤褐色である (label 7)。この組成は詳かでないが、おそらく γ -FeOOH または γ -Fe₂O₃ と考えられる。時間がたつと沈殿は黒色となり、強い γ -Fe₂O₃ と Fe₃O₄ の pattern が現われる (label 8)。鉄粉添加後、さらに長時間経過すれば、curve 4 のように Fe(II) 水和酸化物沈殿生成を伴う pH 滴定曲線が得られ、沈殿の組成は Fe₃O₄, α -Fe₂O₃ および未知成分 X-4 からなる。このように鉄粉添加によって

がかなりすみやかに進んだものと考えられる。

pH 滴定線は空気吹込みによって著しく変わる。Fig. 6 は FeCl₂ 溶液を通気下で滴定した結果を示す。中和がほぼ完了して沈殿生成の始まる pH ca. 6 にいたると pH の経時変化が著しく、アルカリ添加によって急昇した後、次第に下降して pH ca. 3 で落付く

0.073 M FeCl₂ aerated
Curve 5 Final Curve 6 Initial

Fig. 6. Titration curves

(図中の矢印)。Curve 5 はこの最終 pH を連ねたもので、curve 6 は初期の値を連ねたものである。重要なことは、label 11 の示す pH は、Fig. 4 および 5 に現われた plateau の値とは全く異なる。沈殿は黄色 (orange yellow) であり、強い α -FeOOH とともに未知の X-5 および γ -Fe₂O₃ · H₂O の pattern を示す。アルカリ過剰の領域での色調は異なるが、X線回折像は変わらない (label 12)。

Fig. 7 は FeCl₃ 溶液に鉄粉 1g を添加し、通気しながら滴定した結果を示す。曲線の形は Fig. 6 とほぼ同様であり、反応(1)によって生成した Fe²⁺ が溶存酸素によって酸化されながら沈殿生成するものと思われる。最初は赤褐色であり、時間が経つと次第に黒色に

0.092 M FeCl_3 plus Fe powder
Curve 7 Final (after 15min)
Curve 8 Initial

Fig. 7 Titration curves.

変わる (label 13 および 14). 組成は確かでないが, おそらく最初は Fe(II) と Fe(III) の水和酸化物の混合物であり, 次第に $\gamma\text{-FeOOH}$ または $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に変化する. この系が中性溶液中の腐食反応の過程と最も近いと考えられる. ここでも落ち付く pH がほぼ 3 である. 反応機構の詳細はこのような簡単な実験では解らないけれども, まず Fe^{2+} が pH 7~8 において Fe(II) 水和酸化物として沈殿した後, 溶存酸素によって Fe_3O_4 , 続いて Fe_2O_3 に酸化されていくものと考えられる. ここで示した pH 滴定と腐食反応の進む過程とは操作時間が全く異なるために, 酸化反応の手順が違い, このあたりがさび生成の決め手となるように思われる. たとえば Fe(II) 水和酸化物があらかじめ生成した後, Fe(III) 酸化物に酸化されていくのと, Fe^{2+} の一部が Fe^{3+} にあらかじめ酸化されて, Fe(II) と Fe(III) の水和酸化物が共沈するのとは非常に違う.

Fig. 8 は FeCl_2 および FeCl_3 混合溶液の通気下での滴定曲線を示す. Curve 9 は参考のために通気せずに速かに得た曲線で, Fig. 4 の結果と比較して, 単なる混合溶液の滴定曲線として充分理解でき, かつ量論的にも正しい. しかし得られた沈殿 (label 10) は, 黒色であり, Table III, label 2 および 4 のように, Fe(II) 沈殿生成後, ゆるやかに酸化脱水されていく場合と同様に, Fe^{2+} および Fe^{3+} の混合溶液からも適当な混合条件 (濃度比など) の下では Fe_3O_4 の沈殿することがわかる.

Curve 10 は通気しながら求めた曲線であり, curve 11 はさらに数分間通気後求めた曲線である. この両者の傾向から, Fig. 6 または 7 で述べた pH 変動と同様に見受けられるが, label 15 の沈殿は赤褐色であり, かつおそらく $\gamma\text{-FeOOH}$ または $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であり, Fe_3O_4

0.073 M FeCl_2 + 0.092 M FeCl_3
Curve 9 Immediately
Curve 10 Aerated solution
Curve 11 After few minutes
Curve 12

Fig. 8. Titration curves.

は全く見い出せない. ただし label 15 の存在する pH はほぼ 3 であり, Fig. 6 または 7 の plateau とよく一致する. したがって curve 10 から 11 へは径時的に変化すると述べたが, さらに長時間の経過によって curve 12 にいたるとは考えられない.

4 結 言

中性塩溶液中での鉄鋼の腐食速度を開放系および通気系で測定したところ, データの変動幅は 1.5~2.5 倍の広い範囲にわたった. しかしこれが腐食の実体であろうと受止めた. これは鉄表面での水和酸化物生成の機構のわずかな違いによるものと想像される. そこで, 種々の条件下で, pH 滴定, X線回折, および色調の観察などから水和酸化物生成に関する無機化学的考察を試みた. 以上の pH 滴定結果と, 中性溶液中での腐食生成物とはまだ何の適切な結び付きもないけれどもこのような知見がいずれ一つの有力な手がかりになるものと思う.

この研究は株式会社山崎精機研究所の援助によって行なった. また鉄鋼試料は住友金属工業株式会社中央技術研究所より提供された. ここに記して謝意を表する.

(昭和46年8月25日 第18回腐食防食討論会で講演)

参 考 文 献

- 1) 日根文男, 保田昌樹, 馬場清治, 山川宏二, 中川 保, 電化, **38**, 893 (1970).
- 2) Strauss, M. B., and M. C. Bloom, J. Electrochem. Soc., **107**, 73 (1960).
- 3) 高田利夫, 電化, **37**, 328 (1969).
- 4) 増子 昇, 久松敬弘, 第13回腐食防食討論会, A311 (1966, 松山).