
腐食防食特集

各種環境下における金属の腐食生成物.....	59
高圧ドラム形ボイラにおける管内腐食.....	65
水冷却発電機の腐食.....	69
酸性河川水による鋼材の腐食.....	76
高流速水中におけるポンプ材料の接触腐食.....	80
廃棄物焼却炉における高温腐食.....	86

各種環境下における金属の腐食生成物

Corrosion Products in Various Environments

河西正隆* Masataka Kasai 丹野和夫** Kazuo Tanno 浅井治** Osamu Asai
 古谷保正* Yasumasa Furutani 川島夏樹** Natsuki Kawashima

要 旨

各種の機器につきまとう腐食と防食の問題を検討するために、主要金属材料である鉄、銅およびアルミニウムの腐食生成物と、その生成条件について調べた。生成物を熱力学的に検討するとともに、一部、実験室で合成し、生成条件を確認した。

1. 緒 言

火力、原子力、水力および化学プラントをはじめとする多くの機器において、腐食と防食の問題は装置の保守、運転上きわめて重要である。これらの個々の装置はその構造、使用環境、材質などがそれぞれ異なっており、したがってそこで問題となる腐食もきわめて多岐にわたっている。また、腐食の起こる条件は、いくつかの因子が重なって成り立つ場合が多く、前履歴が原因する場合もあり、これらのすべてを予測して、研究を事前に進めておくことは、きわめて困難である。

そこで、腐食生成物の形態とその生成条件の範囲を明らかにしておくことにより、ある程度、腐食環境を系統的に分類することができ、腐食現象の解明に利用できるものと考え、装置の主要構成材料である鉄、銅およびアルミニウムとその合金について、その腐食生成物の形態と生成条件について検討した。

2. 鉄の腐食生成物

鉄の腐食生成物には多くの種類があり、それらは環境条件で定められた過程を経て、生成することが知られている⁽¹⁾。鉄-水系の25℃における電位-pH図として、Pourbaix氏⁽²⁾は図1(a)(b)を、Charlot氏⁽³⁾は図1(c)を示し、Townsend氏⁽⁴⁾は200℃の図を図1(d)のように示している。

酸化剤を含まない中性の水中では、鉄は水と反応してFe(OH)₂を作る(図1(a))。しかし、温度が高い場合や、不純物が存在すると、溶液中でシッコール反応を起こして、難溶性のFe₃O₄に変わる(図1(b))。

酸化剤がわずかに存在する場合には、Fe(OH)₃が生成し(図1(a))、2価のFe(OH)₂と次式のように反応して、Fe₃O₄が生成する(図1(b))。



酸化剤の補給がじゅうぶんであれば、Fe₃O₄皮膜はさらに酸化されて、Fe₂O₃に変化し、(図1(b))金属上の酸化物は層状構造を示す。

これらの反応過程は、実際にはさらに複雑であり、図1(c)のCharlot氏の示した電位-pH図においては、反応の中間で生成する準安定な緑青色酸化物(鉄の緑青(ろくしょう))が、Fe₃O₄の安定領域にだぶって記入されている。

Townsend氏の示した200℃の図1(d)によれば、常温の図に比べて、鉄酸(HFeO₂⁻)の安定領域が広がっている。

Bernal氏ら⁽⁵⁾は、図2に示すように、横軸に酸化-還元度を、縦軸に水和度を目盛ったグラフ上に、鉄の酸化物、水酸化物を記入し、

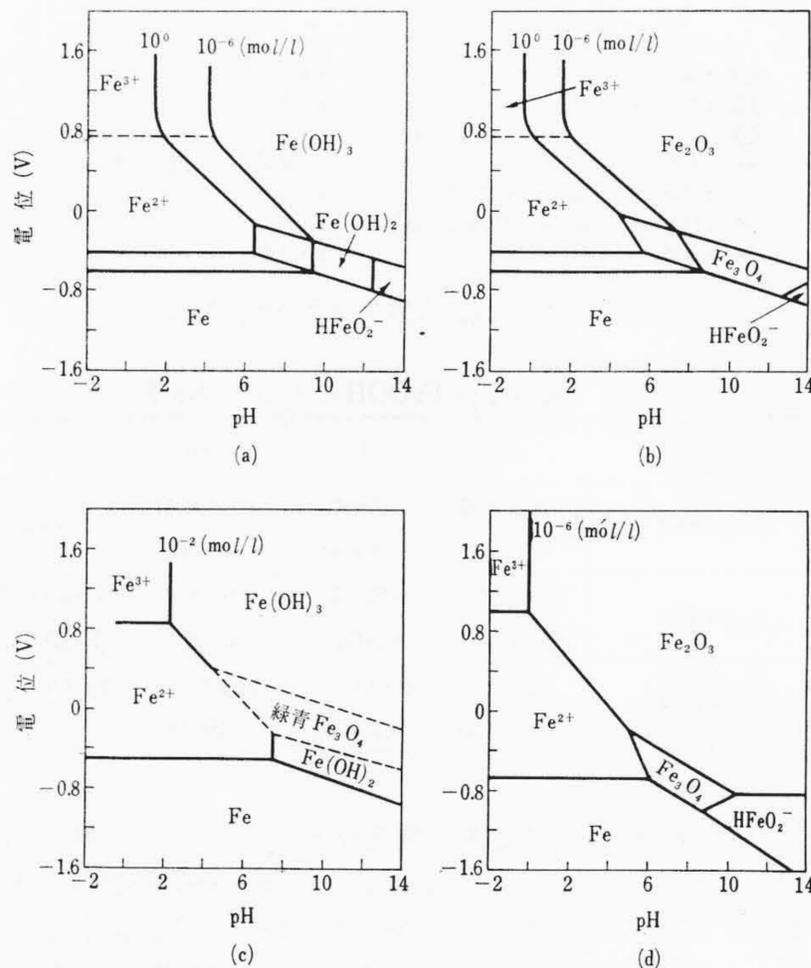


図1 Fe-H₂O系の電位-pH図

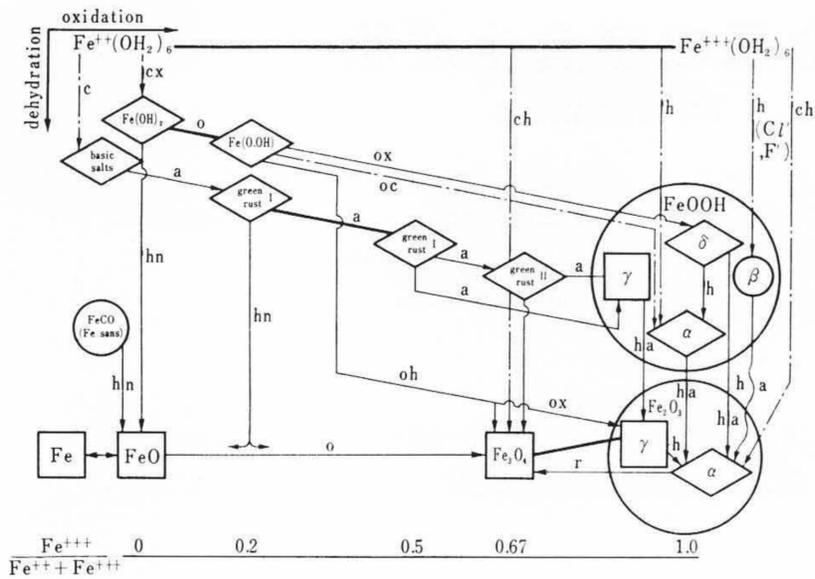
それらを結ぶ構造変換経路と生成条件を示している。グラフ上で、上方にあるものほど水和度が高く、右へいくほど酸化度が高い。図の中央付近に記入されているgreen rust I, IIは、Charlot氏のいう緑青色酸化物であり、Fe(OH)OFe(OH)₂の組成式で示される六方晶形の結晶である。通常、green rust IIには、ハロゲンまたは硫酸イオンなどのアニオンが含まれ、OH基の一部がこれらで置き換えられている。

Fe(OH)₂は鉄イオンが水中で加水分解した状態でのみ得られるものである。α-FeOOHはFe(OH)₃をpH 12~13で120℃に保つことにより生成する⁽⁶⁾。β-FeOOHはハロゲンイオンが共存する溶液中で、まず、塩化鉄(III)が生じ、これが段階的に加水分解して生成する⁽⁷⁾。γ-FeOOHは鉄(II)塩の部分中和で生じた塩基性の鉄(II)を空気酸化することにより得られ、途中、前述のgreen rustを経由する。δ-FeOOHはFe(OH)₂をpH 13付近に保ち、酸素を強く吹き込むか、またはpH 8.5付近で過酸化水素を用いて急速に酸化した場合に生成する。

上述のような条件で生成した各種のオキシ水酸化鉄(FeOOH)は図2の変換経路に従えば、大気中にさらすか、あるいは加熱するこ

* 日立製作所日立研究所

** 日立製作所日立研究所 工学博士



- ◇ : 酸素の六方パッキング構造
- : 酸素の立方パッキング構造
- : その他の構造
- : 相組成の範囲
- : 構成原子の再編成による構造変化
- ↔ : 構成原子の再編成をとともなわない構造変化
- ⇨ : 溶液からの生成
- a : 空气中に放置
- c : アルカリ性
- h : 加熱
- n : 窒素ふん囲気または真空中
- o : 酸化
- r : 還元
- x : 過剰

図2 鉄酸化物/水酸化物系の構造変換

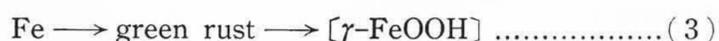
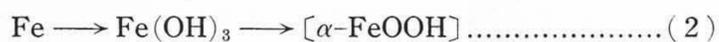
表1 α-, β-, γ-FeOOHの水熱処理結果

処理温度(°C)	100	150	200	250
初期の組成				
α-FeOOH	α-FeOOH	α-FeOOH (α-Fe ₂ O ₃)	α-FeOOH (α-Fe ₂ O ₃)	α-Fe ₂ O ₃
β-FeOOH	β-FeOOH (Fe ₃ O ₄)	α-Fe ₂ O ₃ (Fe ₃ O ₄)	α-Fe ₂ O ₃ (Fe ₃ O ₄)	α-Fe ₂ O ₃ (Fe ₃ O ₄)
γ-FeOOH	Fe ₃ O ₄ (α-FeOOH)	Fe ₃ O ₄ (α-Fe ₂ O ₃)	Fe ₃ O ₄ (α-Fe ₂ O ₃)	Fe ₃ O ₄ (α-Fe ₂ O ₃)

とにより、α-またはγ-Fe₂O₃に変化する。しかし、この図では、変態温度が明らかではないので、α-, β-, γ-FeOOHを合成し、100~250°Cで100時間の水熱処理を施すことにより、変化の状態を検討した。測定結果は表1に示すとおりで、()内に記した成分は微量成分である。α-FeOOHは250°Cでα-Fe₂O₃に変化する。150°Cで微量のα-Fe₂O₃が検出されたが、この温度付近からわずかではあるが、脱水縮合反応が起こり始めているのであろう。β-FeOOHは150°Cでα-Fe₂O₃に変わった。γ-FeOOHは100°Cの水熱処理により、マグネタイト(Fe₃O₄)に変化した。図2からは、γ-Fe₂O₃が生成すべきであるが、Fe₃O₄と判定されたのはγ-Fe₂O₃と酸素の格子に関してまったく同じであるからである。

次に、実際の腐食生成物と図2とを対比した応用例を示すことにする。

〔例1〕 都市郊外に2年間暴露(ぼくろ)した軟鋼の腐食生成物
軟鋼試験片を日立市郊外の大気暴露試験場において、2年間放置した。腐食生成物の外観は黒褐(かっ)色であり、粒子径は比較的大きかった。生成物からはX線回折と赤外吸収スペクトル分析とによって、α-FeOOHとγ-FeOOHとが検出された。なお、α-FeOOHとγ-FeOOHの生成量はほぼ等量であった。最終生成物に〔 〕を付け、生成経路を示した。



〔例2〕 海岸地帯で約30年間使用した軟鋼の腐食生成物
試料は日立市内の岸壁から約10メートル離れた地点の、屋外に約

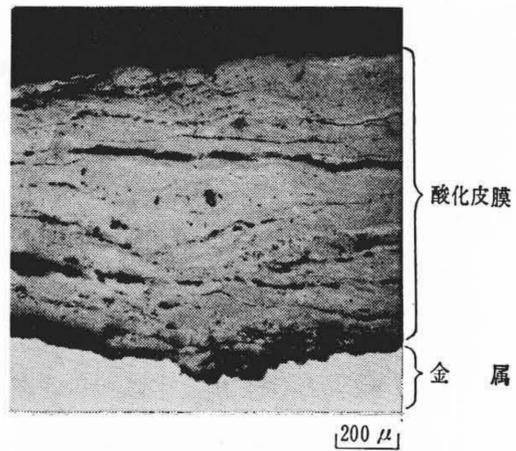


図3 海岸地帯で30年間暴露した軟鋼の腐食生成物の断面

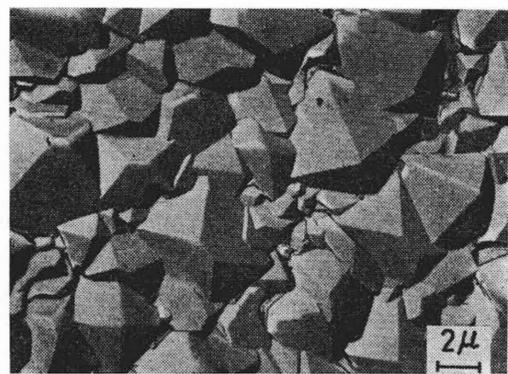
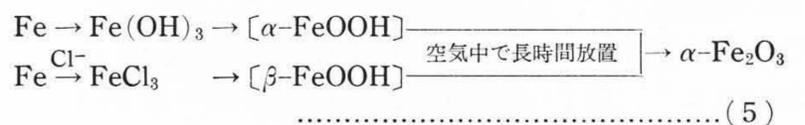
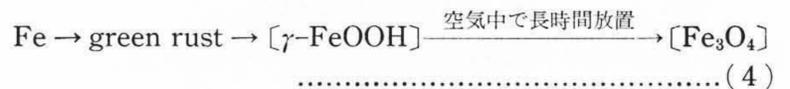


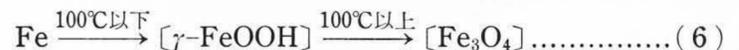
図4 300°Cの純水中で生成したFe₃O₄結晶

30年間暴露されていた実験装置から採取したものである。腐食生成物の断面は、図3に示すように、多重な層状構造を示し、全層の厚さは0.5~3.0mmであった。各層の境界は赤褐色あるいは黄褐色であり、密着性が低くて、ハク離しやすい。生成物の組成をX線回折および赤外吸収スペクトルで調べた結果、Fe₃O₄、α-Fe₂O₃、α-FeOOH、γ-FeOOH、β-FeOOHが検出された。生成経路は次のように考えることができる。



〔例3〕 ボイラの中和防錆(せい)処理皮膜

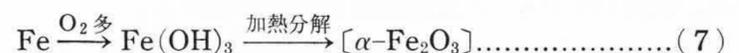
高圧ボイラにおいては、建設後運転にはいる前に、スケール除去のための酸洗いを行なう。その後、酸の中和洗浄とともに、保護皮膜の形成による防錆効果を目的として、アルカリ溶液による中和防錆処理が行なわれる。処理液に炭酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウム溶液などが用いられるが、処理温度によって防錆効果に差が生じる。



γ-FeOOHは鉄の不動態皮膜の主体をなすものであるが、Fe₃O₄のほうが密であり、防錆効果が高いので、処理温度は100°C以上に高める必要がある。

〔例4〕 ボイラの高圧給水加熱器スケール

温度120~250°Cで運転されていた高圧給水加熱器の側板あるいは管端部に赤褐色のスケールが多量に付着していた。スケールのX線回折によって、α-Fe₂O₃、Fe₃O₄およびCuが検出された。生成経路は次のように考えられる。



〔例5〕 高温水中における鉄の腐食生成物⁽⁸⁾

温度300°Cの高温純水中で生成した鉄の腐食生成物は、図4に示

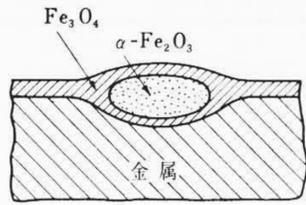


図5 ボイラ水壁管内部スケールに生じた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の模型図

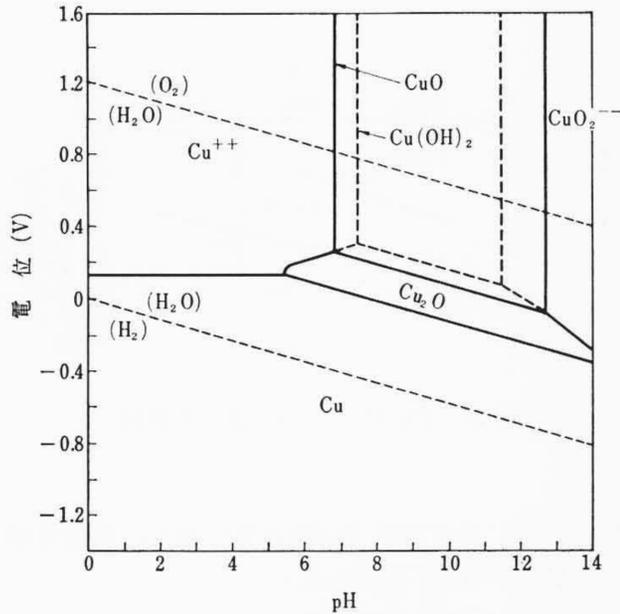
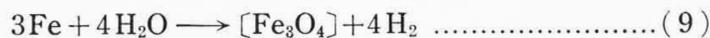


図6 Cu-H₂O系の電位-pH図

すような正八面体の Fe_3O_4 である。その時の反応式は次のとおりである。



高温の水中では、酸素の溶解量が低く、また、上式に見るように、 Fe_3O_4 の生成反応が水素発生反応であるので、さらに酸化の進んだ Fe_2O_3 の生成は困難である。

〔例6〕 火力発電プラントのボイラ水壁管内部スケール

平均温度 340°C 、圧力 200 kg/cm^2 、溶存酸素 5 ppb 以下のボイラ水壁管に、図5の模型図に示すような、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と Fe_3O_4 の腐食生成物が発生していた。例5で調べたように、ボイラ内では Fe_3O_4 が生成し、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は生成しがたい。このことから、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の生成原因としては、ボイラの停止時に侵入した酸素によって、水壁管が腐食し、停止時に生成した $\alpha\text{-FeOOH}$ が次の運転時の高温条件で脱水縮合して、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に変化したものと考えられる。反応経路は次のとおりである。



3. 銅の腐食生成物

3.1 大気中における銅の腐食生成物

銅を大気中に放置しておくと、表面に緑青色の錆(さび)が発生することはよく知られている^{(9)~(11)}。これを一般にパティナ (patina) と総称している。

清浄な大気中に銅を暴露すると、湿分が金属面に結露して、きわめて短時間のうちに酸化第一銅の一次皮膜が生成する。たとえば、エメリー研磨したのち脱脂した銅板を温水洗浄後、空気中に放置すると、放置後30秒ですでに酸化第一銅の皮膜が $70\sim 90 \text{ \AA}$ の厚さに生成していることがカソード電解還元法により測定された。同じ銅板をデシケータ中に1~5日間放置したものでも $90\sim 100 \text{ \AA}$ のほぼ一定の皮膜厚さが測定されている。

表2 銅の腐食生成物

化合物	鉱物名	色	結晶形	生成する環境
Cu_2O	Cuprite	赤	等軸	大気中、淡水中
CuO	Tenorite	黒	単斜	高温酸化、アルカリ溶液
$\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$	Chalcocite	黒	斜方	硫化物を含む大気中
$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Malachite	暗緑	単斜	大気中、淡水中
$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Azurite	青	単斜	大気中、淡水中
$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	Brochantite	緑	単斜	SO_2, SO_3 を含む大気中 (工業地帯など)
$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$	Antlerite		斜方	SO_2, SO_3 を含む大気中 (工業地帯など)
$\gamma\text{-CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	Paratacamite	緑	六方	塩化物を含む大気中、海水中 (海岸、海洋など)
$\delta\text{-CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	Atacamite	鮮緑	斜方	塩化物を含む大気中、海水中 (海岸、海洋など)
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	Gerhardtite	暗緑	斜方	窒素酸化物を含む大気中 (放電を起こす場所など)

この一次皮膜からは空気中の含有成分により表2のようないろいろのパティナ (patina) が生成する。

清浄な空気と見られる大阪府の山間部で、約4年間運転した圧縮空気システムの砲金製タンク内壁から採取した腐食生成物からはX線回折で塩基性炭酸銅 ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) が検出された。これはこの系統では空気の圧縮、開放が繰り返され、金属表面は常にぬれた状態を保ち、空気中の成分が溶け込みやすかったためと考えられる。一方、同装置の組立工場内で、 $1\sim 20 \text{ kg/cm}^2$ の圧縮、開放を1年間繰り返したタンク内からは、塩基性炭酸銅とともに酸化第一銅と微量の塩基性硫酸銅が検出された。なお、同工場は都市としては比較的清浄な空気環境に属するほうである。

メッキ工場や重工業都市のような SO_2 を含む環境では、硫酸銅と炭酸銅の混合した組成のパティナが生成する。たとえば、メッキ工場の酸洗場に300日間放置した試験片、ならびに川崎市内で屋外暴露していた銅製の銘板から採取したパティナから、 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ のプロコンタイト、 $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ のアンテライトおよび微量の $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ のカルコサイトが検出された。硫酸イオンの分析値は $0.7\sim 2.5\%$ であり、プロコンタイトとして予想される 21% に比べ著しく低い値である。

海岸地帯では、海塩粒子に含まれる塩素イオンが酸化第一銅に作用して、塩基性の塩化銅を生成する。日立市内の岸壁から約7メートル離れた位置に2年間暴露したアルミニウム黄銅の空気冷却管表面から採取したパティナからは、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (パラタカマイト) のX線回折パターンが得られた。化学分析の結果では塩素は約 10% 含まれていた。

海岸から50m離れた高台に1年間暴露した銅試験片のパティナからは、 Cu_2O と少量の $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (パラタカマイト) および CuCl が検出された。しかし、塩素の分析結果は 1% 程度であり、岸壁に置かれたものに比べて、腐食量とともに海塩の影響が著しく低かった。塩素を含んだパティナは、このほかにも塩酸ミストを含んだり、吸湿して塩酸を生成する環境において見られる。塩化水素を発生する実験装置の近傍にあった銅チューブのパティナからは $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ のパラタカマイトと Cu_2O の酸化第一銅が検出された。

リン青銅に銀メッキを施した車両用補助リレーの電気接点部に、使用期間5年間で緑白色のパティナが付着した。X線回折により、塩基性硝酸銅 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$) が検出された。また、送電線の空気しゃ断器の銅合金サポートに、多量の薄緑色の塩基性硝酸銅が生成した例がある。この2例とも、隣接の継電器に異常があって、接点間に連続的にスパークが飛び、空気中の窒素が酸化されて酸化窒素を生じ、銅と反応していたためである。

3.2 水溶液中における銅の腐食生成物

常温付近の中性水溶液中では図6⁽¹²⁾の電位-pH図より予想され

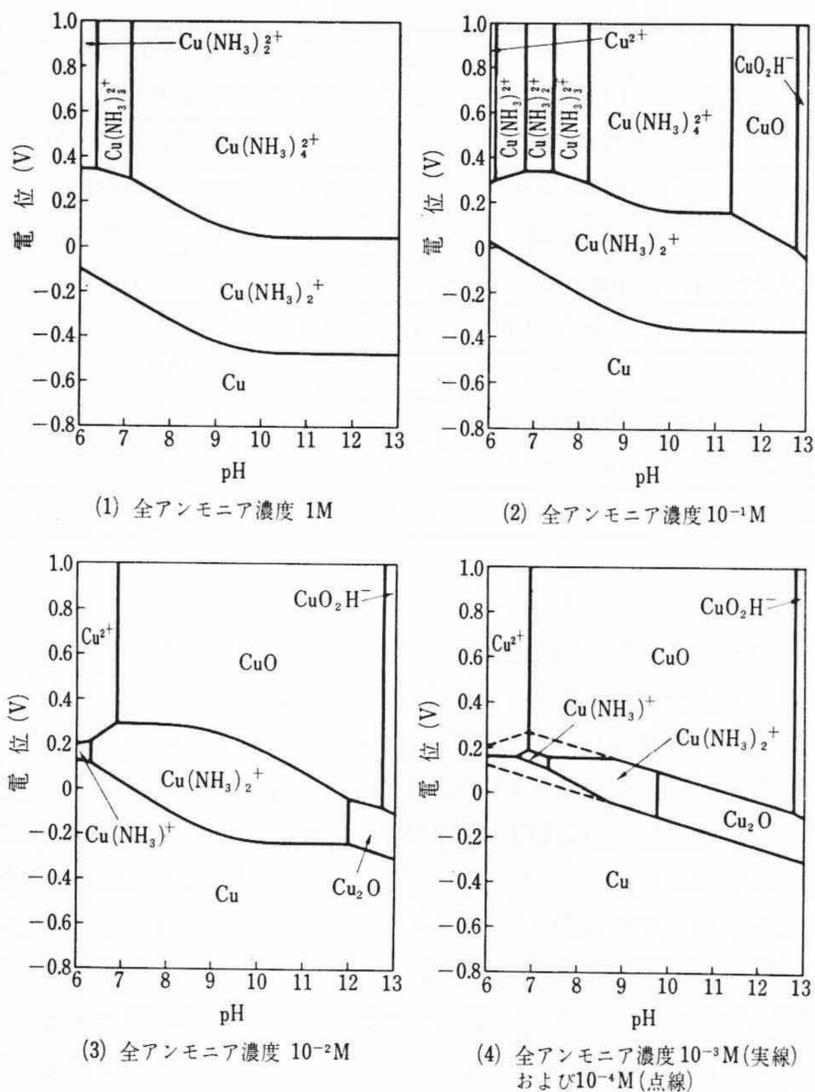


図7 Cu-NH₃-H₂O系の電位-pHダイアグラム

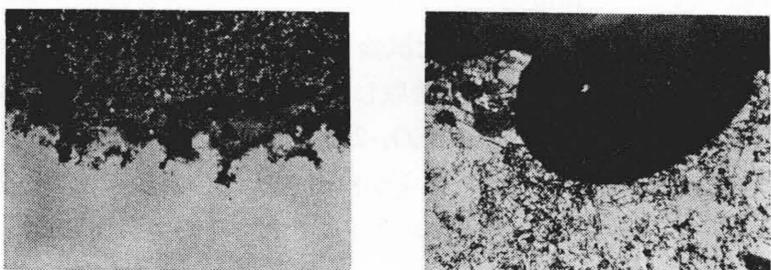


図8 汚染海水によって腐食したアルミ黄銅管の断面 (×50)

るように Cu₂O が生成するが⁽¹³⁾, 温度が高くなるに従い CuO の割合が多くなり, 80°C 程度では CuO が主成分となる⁽¹⁴⁾.

水中に第3成分が存在すると, その濃度に応じて影響を受け, たとえば, 0.01 M の Cl⁻ を含む酸性液中では CuCl が生成するとされている⁽¹⁵⁾.

火力発電プラントでは, 通常, ボイラ, 給水加熱器などの鋼材を保護するために, 給水にアンモニアを添加して pH を高めているが, 復水器, インタークーラおよびアフタークーラでは, 蒸気が凝縮するに従ってアンモニアが濃縮され, たとえば, 復水器入口の濃度 0.1~1 ppm がアフタークーラドレンでは 500 ppm にも達することがあり, アンモニアの濃度に従って腐食生成物は異なることが予想される。これを検討したのが図7の電位-pH図で, アンモニア濃度が 10⁻³ モル (1.7 ppm) では, 腐食生成物は Cu-H₂O 系の場合と同じく, 酸化第一銅または酸化第二銅であるが, アンモニア濃度が高くなるに従い, 銅アンミン錯体の生成する領域が広がり, 溶解作用が激しくなることが予想される。これらは実測結果とも一致しており, そのためアンモニア濃度によって, 使用する材質が使い分けされている。

近年, 汚染海水による復水器管の腐食がしばしば起こっており, 腐食はおもにケン気性のバクテリアによって生成するイオウイオンとアンモニアイオンによるものである。図8は汚染海水によって腐食したアルミニウム黄銅の例であり, 表面に付着していた黒褐色の

表3 銅の高温酸化生成物のX線回折による検出物

温度 (°C)	生成物	
	空气中・4時間	(N ₂ 50容+O ₂ 1容)ガス中・4時間
200	Cu ₂ O ≫ CuO ?	—
400	Cu ₂ O > CuO	—
600	Cu ₂ O ~ CuO	Cu ₂ O ≫ CuO
800	Cu ₂ O ~ CuO	Cu ₂ O ≫ CuO
1,000	CuO ~ Cu ₂ O	Cu ₂ O

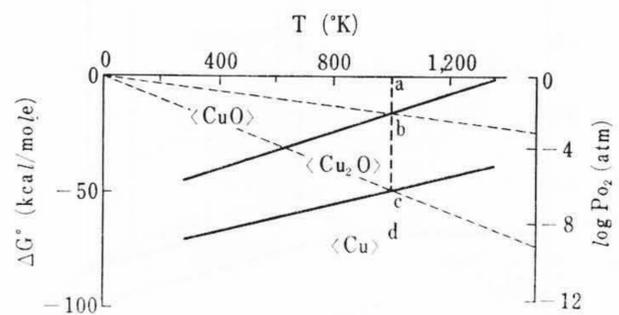


図9 Cu-O系のT-ΔG°状態図

腐食生成物からは, X線回折では酸化第一銅が, 定量分析では S²⁻ が 3~4%, NH₄⁺ が 0.2% 検出された。

3.3 高温酸化による銅の腐食生成物

銅を空气中で加熱すると, 酸化第一銅を内層に, 酸化第二銅を外層とした, 2層構造の酸化皮膜が生成する。温度 200~1,000°C の間で4時間保持したときの生成皮膜のX線回折結果を示したのが表3である。空气中では外層側の酸化第二銅の生成する割合が, 温度とともに増大する。しかし, 窒素と酸素の容積比が 50 対 1 の低酸素分圧のふん囲気中では, 第二銅の生成する割合は, 空气中に比べて著しく低く, 温度 1,000°C の場合には, まったく検出されなかった。

高温で, 酸化第一銅と第二銅の生成する割合は, ふん囲気の酸素分圧によって変わり, 反応式は次のように書かれる。



上式の平衡状態は温度(T)と標準自由エネルギー変化(ΔG°)の関数で表わされ, 銅, 酸化第一銅および酸化第二銅の安定領域をグラフ上に描くことができる⁽¹⁶⁾。銅-酸素系の T-ΔG° 状態図は図9に示すとおりである。この図によると, 温度 1,000°K, 酸素圧 1 atm のふん囲気におかれた銅は, a, b, c, d で示されるような CuO-Cu₂O-Cu の層状構造をとり, a, b, c 点の各境界における酸素分圧は, おのおの, 1, 5×10⁻⁴, 2×10⁻¹¹ atm である。温度が上昇するに従い, 酸化第二銅の解離酸素圧が増大するので, 低級酸化物のほうが安定となる。表3に示した低酸素分圧で高温ほど, 酸化第二銅が生成しがたいことをよく説明している。

4. アルミニウムの腐食生成物

4.1 空气中における腐食生成物

アルミニウムを電解研磨すると, 銀白色に輝いた金属光沢をもつ表面が得られるが, 室内に放置しておくと, まもなく, 表面に酸化皮膜が生成して, 鈍い銀白色の面に戻るのが観察される。このときの皮膜の厚さは 20~100Å といわれている⁽¹⁷⁾。皮膜は無定形のアルミナ, γ-Al₂O₃ または空气中の湿分によって水和した形の Al₂O₃・nH₂O ともいわれているが明確ではない⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。

高温の空气中で生成する皮膜も, ごく薄く, しかも密である。温度 400°C で 8 時間, または 450°C で 4 時間加熱することにより生

成した酸化物から、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の明りょうなX線回折パターンが得られた。

4.2 70°C 以下の水中における腐食生成物

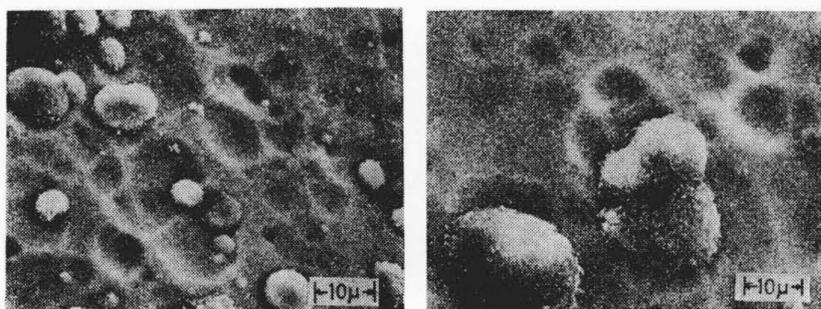
一般に、水中におけるアルミニウムの腐食は局部電池の作用によるため、アルミニウムの純度が高いほど、腐食量は少ない⁽²⁰⁾。しかし、純水を用いた場合には、高純度アルミニウムは粒界に蓄積した水素ガス作用によって、粒界腐食のような外観を呈して、急激に崩壊することが知られている^{(21)~(23)}。

水中におけるアルミニウムの腐食生成物は70~80°Cを境にして、その上下温度域で異なった形態を示す。低温側のpH7以下の弱酸性水中では、ギブサイト($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{H}_2\text{O}$)が生成する⁽²⁴⁾。

pH7~9.5の範囲では、はじめに擬ペーサイトが生成し、その上に多結晶ペーサイト($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$)ができ、さらに時間の経過とともにバイアライト($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{H}_2\text{O}$)が生じて全面をおおうに至ることが観察される。

図10は非晶質の水和物でおおわれたアルミニウム表面に、バイアライト($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{H}_2\text{O}$)結晶が成長していくようすを示す走査形電子顕微鏡写真である。(a)は70°Cの純水中に30分間保持したもので、白く見える丸形の突起がバイアライト結晶の核である。(b)は70°Cで4時間保持したものであり、結晶は成長しているが、核の数は増加していない。バイアライト結晶の生成に関して二つの説がある。一つは最初に生成したペーサイトがより安定なバイアライトに変態するという変態説⁽²⁵⁾、もう一つはペーサイトの溶解度がバイアライトより高いため、溶出した AlO_2^- がバイアライト結晶上に析出するとする溶解析出説とである⁽²⁶⁾。走査形電子顕微鏡による観察では、バイアライト結晶の核の数が増加していないこと、結晶の成長が平面的であるよりも立体的であること、途中にイオン交換樹脂床を設けた循環流水中では静止水中に比べてバイアライトの生長が遅いこと、などの理由で溶解析出説が妥当であるように思われる。

アルミニウム-水系の電位-pH図は図11に示すとおりである。破線は水素および酸素極の電位であり、1気圧のもとで水が安定に存在するのは、破線ではさまれた領域内においてであるから、アルミニウム金属は自然状態では水中に安定に存在することはできない。もし、存在させようとするならば、人為的に電位を下げてやらねばならない。



(a) 浸漬時間 30分 (b) 浸漬時間 4時間

図10 70°Cの純水中におけるバイアライト結晶の成長

4.3 80°C 以上の水、蒸気中における腐食生成物

70~80°Cを境界とした高温側では、ペーサイト($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$)が検出される。Altenpohl氏は⁽²⁷⁾、酸に対する溶解度の差を利用して、ペーサイト皮膜を内外の二層に分けた。外層は反応の初期に多く生じ、含水量が25~45%で、2ないし3水和物に相当する。内層は時間の経過とともに増大し、含水量も少なく、X線回折パターンは外層より明りょうであるとしている。

Hart氏ら⁽²⁸⁾は酸化皮膜の成長の様子を電子顕微鏡によって詳細に検討した。250°Cおよび350°Cの水中にアルミニウムを浸せきすると、皮膜は金属の不均一性によって、まだらに発生し、突起や扇状の薄板、ホイスカなどが生成する。突起の断面は二層構造で、内層はガラス質のような微細な結晶であり、外層は溶液からの再結晶によってできたと思われるじゅうぶんに成長したペーサイト皮膜である。

水の臨界温度に近いところで長時間放置した場合に、ペーサイト皮膜中にジアスポア($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$)が生成することが認められている⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾。

図12は温度200°Cの純水中で生成したアルミニウムの腐食生成物の走査形電子顕微鏡写真である。(a)は1時間保持したもので、結晶は微細であり、電子線の回折像はブロードで不明確である。(b)は8時間、(c)は72時間保持したものであり、表面はペーサイトの結晶でおおわれ、電子線の回折像はシャープである。

400°C以上の高温蒸気中ではコランダム($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)が生成する。金属との密着性は悪く、ハク離しやすい粗雑な皮膜であるために、保護皮膜としての性質に欠ける。たとえば、400°C、20 kg/cm²の過熱蒸気中では0.1 mmのアルミニウム箔(ハク)は30分間以内に崩

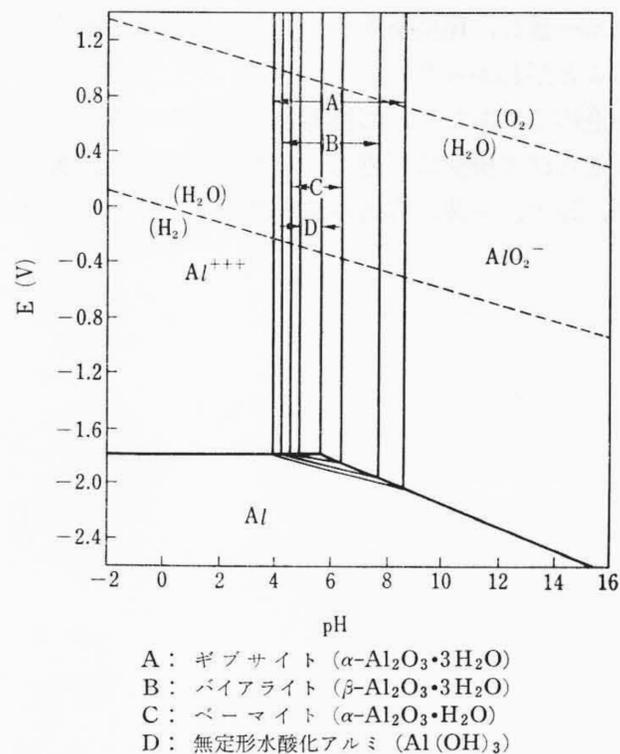
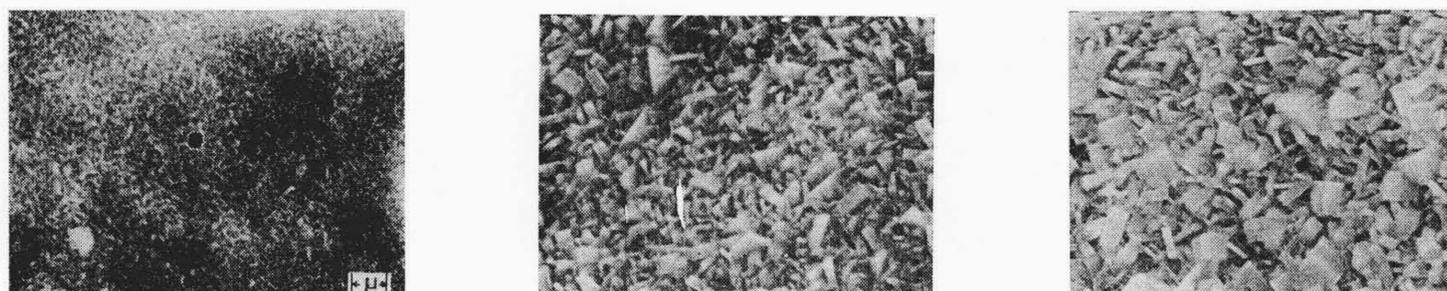
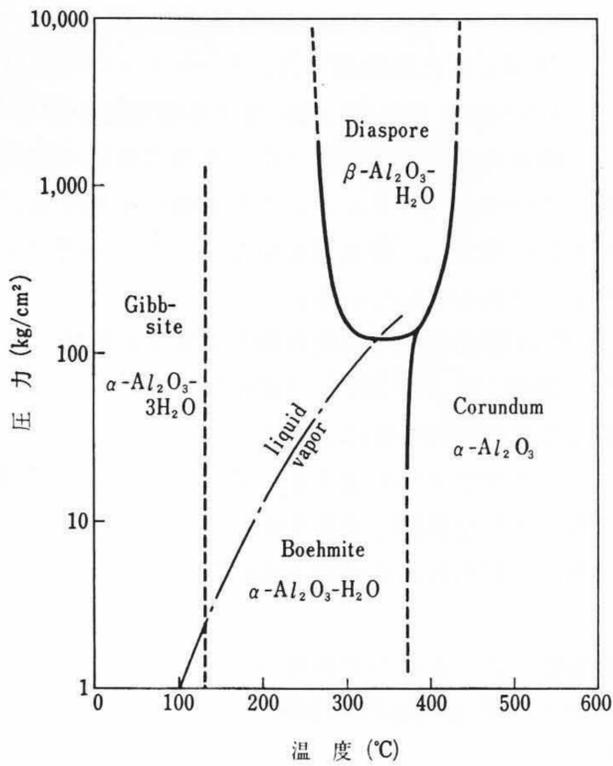


図11 Al-H₂O系の電位-pH図



(a) 浸漬時間 1時間 (b) 浸漬時間 8時間 (c) 浸漬時間 72時間

図12 200°Cの純水中におけるペーサイト結晶の成長

図13 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系の状態図

壊し、コランダムの粉体に変化した。

Ervin氏⁽³⁰⁾は、図13に示す $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系の状態図を作り、ギブサイト、ベーマイト、ジアスポア、コランダムの安定領域を示している。一点鎖線は水の気液相線である。ギブサイトとベーマイトの境界温度が高いことを除くと、実験結果とほぼ一致している。

5. 結 言

鉄、銅およびアルミニウムの腐食生成物の形態とその生成条件について検討した。熱力学的に予想される生成物と、実際に生じた生成物とはほぼ一致し、環境条件から、生成物のある程度予測することのできるようになった。

本研究を進めるにあたり、ご指導とご助言をいただいた北海道大学永山教授ならびに研究にご協力いただいた日立製作所日立研究所小川、庄司、鈴木、伊藤、府山の諸氏に厚くお礼を申し上げます。

参 考 文 献

- (1) 永山：防食技術，17，548（昭43）
- (2) M. Pourbaix：Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution，307（1966 Pergamon Pr.）
- (3) G. Charlot，曾根，田中訳：シャルロー定性分析化学Ⅱ，245（1958 共立出版）
- (4) H. E. Townsend, Jr.：Corr. Science，10，343（1970）
- (5) J. B. Bernal, D. R. Dasgupta, A. L. Mackay：Clay Mineral Bulletin，3，15（1959）
- (6) 信岡，阿度：大工試季報，17，160（1966）
- (7) 青山：理化学研究所報告，36，256（1960）
- (8) 浅井：電気化学，35，638（1967）
- (9) H. H. Uhlig：Corrosion and Corrosion Control，146（1963 John Wiley & Sons Inc.）
- (10) H. J. Meyer：Werkstoffe u. Korrosion，15，653（1964）
- (11) W. Wiederholt：ibid，15，633（1964）
- (12) M. Pourbaix：CEBELCOR，101，23（1962）
- (13) M. F. Obrecht：Corrosion，18，189 t（1962）
- (14) 丹野，岩崎，渡辺，川島：日立評論 52，1037（昭45-11）
- (15) M. Pourbaix：Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions，59（1949 Edward Arnold）
- (16) 笛木：電気化学，26，292（昭33）
- (17) H. H. Uhlig：Corrosion and Corrosion Control，295（1963 John Wiley & Sons Inc.）
- (18) M. S. Hunter, P. Fowle：J. Electrochem. Soc.，103，482（1956）
- (19) E. W. Jackson, H. F. Molineaux：Corr. Prev. Cont.，8，36（1961）
- (20) H. H. Uhlig：Corrosion Handbook，48（1947 John Wiley & Sons Inc.）
- (21) J. E. Draley, W. E. Ruther：G. C. P. U. A. E.，8/P/535（1955）
- (22) C. Groot, R. M. Peekema：HW-36692（1955）
- (23) 川崎，野村，近藤：金属学会誌，25，76（1961）
- (24) J. M. Hem, C. B. Roberson：U. S. Geol. Survey Water Supply Paper 1827-A（1967）
- (25) J. E. Draley：TID-7587（1959）
- (26) R. K. Hart：Trans. Farad. Soc.，53，1020（1957）
- (27) D. G. Altenpohl：Corrosion，18，143 t（1962）
- (28) R. K. Hart, W. E. Ruther：ANL-6230（1961）
- (29) 伊藤，津田：金材技研研究報告，9，415（1966）
- (30) G. Ervin Jr., E. F. Osborn：J. Geol.，59，381（1951）