

酸性河川水による鋼材の腐食

Corrosion of Steels in Acid River Water

庄 司 三 郎* 浅 井 治** 川 島 夏 樹**
 Saburô Shôji Osamu Asai Natsuki Kawashima

要 旨

酸性河川で使用される発電用水車、ポンプなどの機器では水の腐食性が強い金属材料の腐食が懸念される。本研究は機器の構造材として広く用いられる軟鋼、13Cr鋼、18Cr-8Ni鋼の流動酸性水中における腐食について基礎的データを得ることを目的とし、机上実験により薄い硫酸溶液中での腐食速度、耐食性および軟鋼に対するカソード防食の効果について検討したものである。

1. 緒 言

河川水には酸性を示すものがあり、遠藤氏⁽¹⁾らは、東北地方の酸性水発電所を調べ、それらの河川水のpHは水源では1.2~2.0程度、発電所地点で3.5~5.5程度であり、水圧鉄管、スクリーン、ペルトン水車バケットなどが著しく腐食されたと報告している。これらの河川水の酸性成分はおもに硫酸である。

鉄鋼の硫酸溶液による腐食あるいはカソード防食に関してはすでにかなり多くの研究がなされているが^{(1)~(6)}、比較的短時間の実験を行なったものが多い。本研究はpH3の硫酸溶液に円筒形の試験片を円周面に沿って回転させながら比較的長時間浸漬(しんせき)して腐食減量、電位を測定し、軟鋼の腐食速度、ステンレス鋼の耐食性を調べた。また軟鋼の腐食速度がきわめて大きいという結果が得られたことよりカソード防食法の効果についても検討したものである。

2. 実 験 方 法

2.1 試験片および試験溶液

本実験に使用した試験片の種類と化学組成は表1に示すとおりである。試験片は外径70mm、内径66mm、高さ25mmの中空円筒形で、外周面が被試験面となり、その面積は55cm²である。エメリ紙#5/0まで研磨し、アセトンで洗浄して乾燥後実験に供した。

実験には0.001規定濃度の硫酸溶液を用いた。セルローズフィルタでろ過した水道水に計算量の硫酸を加えたもので、pHは3.3±0.1、電導度はおよそ3.3×10⁻⁴Ω/cmであった。実験はすべて室温で行ない、液温は21~28℃の範囲であった。

2.2 実験装置および実験方法

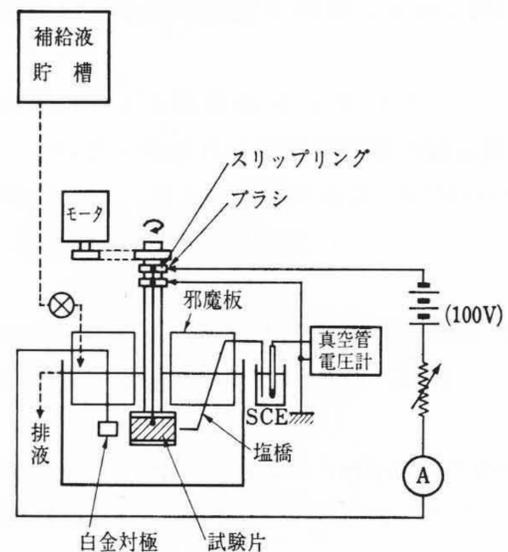
図1は実験装置の概略を示したものである。研磨した試験片を図1(b)に示したようにホルダに固定し、あらかじめ水槽に満たした溶液に静置あるいは770または1,500rpmで回転させながら所定時間浸漬した。試験片を回転させた場合の見かけの流速すなわち回転数から算出した試験片表面での周速は2.8および5.5m/sである。以下の説明では試験片を静置させた場合を静水あるいは流速0、回転させた場合を流水あるいはそれぞれの見かけの流速で表わした。

水槽には容量50lの塩ビ製容器を用い、実験中は常に溶液を補給して試験溶液が腐食生成物で汚染されるのを防いだ。また、水槽内にはシャフトの回転に伴う液の流動を押えるために2枚の邪魔板を設置した。

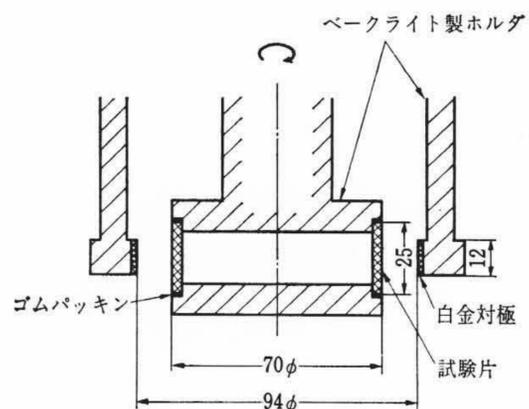
カソード防食実験に際しては、図1(a)に示したように出力電圧100V、リップル含有率0.1%の直流電源に直列に抵抗を接続し、いわゆる定電流方式により所定の電流を流した。試験片と外部回路はブラシとスリップリングで電氣的に接続してある。電流を流した場

表1 試験片の種類と化学組成

鋼 種	JIS 記号	化 学 組 成 (%)						
		TC	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
軟 鋼	SS41B	0.12	1.05	0.48	0.025	0.003	—	—
13Cr 鋼	SUS50B	0.15	0.41	0.80	0.020	0.009	0.20	13.48
18Cr-8Ni 鋼	SUS27B	0.05	0.63	1.30	0.020	0.030	10.52	17.88



(a) 系 統 図



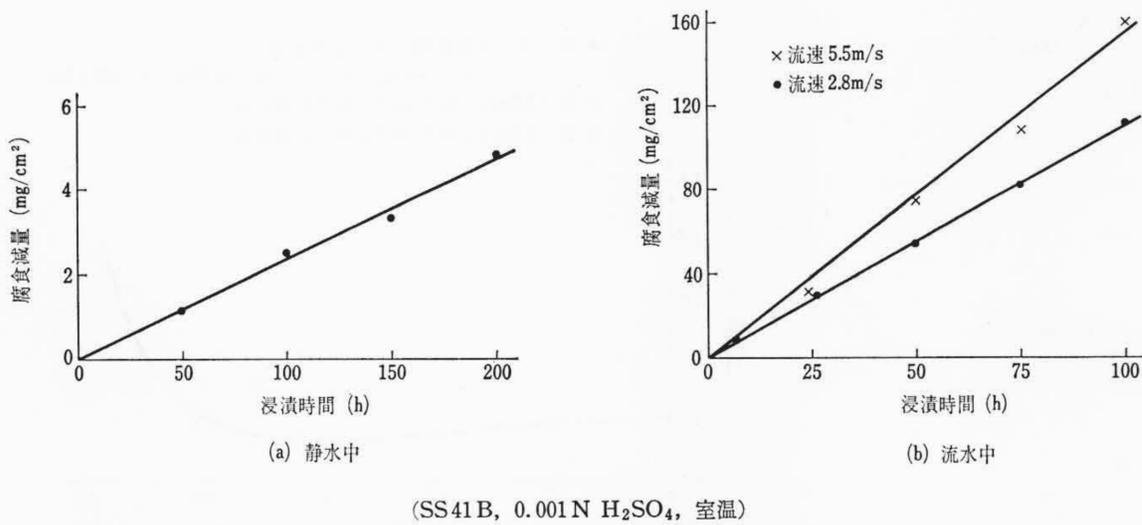
(b) 試 験 片 装 着 部

図1 実 験 装 置

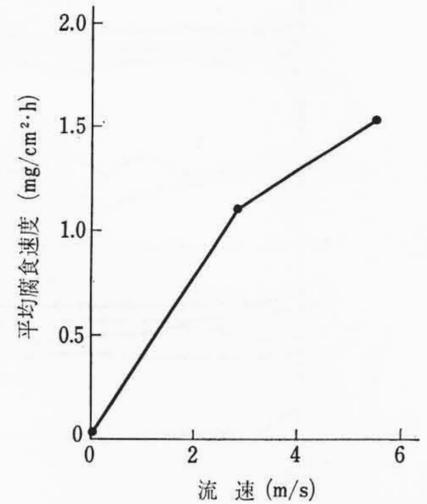
合の試験片表面の電流密度分布は対極の大きさおよび極間距離によって著しく片寄るので、なるべく均一に分布するようにあらかじめ検討し、図1(b)に示したように高さ12mm、内径94mmのホルダの内面に白金板を接着し、試験片と同心円になるように配置した。この対極形状で電流を流した場合には試験片の端部における電流密度は平均電流密度よりやや大きい、全表面積の約80パーセントにあたる中央部ではほとんど均一な分布を示した。なお、自然腐食実験の際には外部電源回路を切り離しておいた。

* 日立製作所日立研究所

** 日立製作所日立研究所 工学博士



(SS41B, 0.001N H₂SO₄, 室温)
図2 軟鋼の腐食減量測定結果



(SS41B, 0.001N H₂SO₄, 室温, 100~200時間浸漬)
図3 軟鋼の腐食速度と流速の関係

表2 自然腐食における軟鋼の腐食速度, 電位の概略値および試験片外観

(SS41B, 0.001N H₂SO₄, 室温)

流 速 (m/s)	腐 食 速 度 (mg/cm ² ·h)	侵 食 度 (mm/year)	電 位 (V)	試 験 片 外 観
0	0.024	0.27	-0.66	緑がかった黒色
2.8	1.104	12.24	-0.60	黒に近い灰色
5.5	1.528	16.94	-0.60	濃い褐色

試験片の電位は飽和カロメル電極 (SCE) を照合極として測定した。電流を流す場合の電位は、大きな IR drop 誤差を除くため直径 1 mm の寒天塩橋先端を試験片表面から 0.3 mm だけ離して測定した。この条件で測定した場合、Barnartt 氏の提案⁽⁷⁾に基づいて IR drop を補正した値とかなりよく一致した。なお、電位は試験片高さ方向の中央における値である。

実験終了後の軟鋼試験片は Clarke 氏の方法⁽⁸⁾に従い、HCl 100 g, Sb₂O₃ 2 g, SnCl₂ 5 g からなる溶液を用い室温で 1 分間酸洗いして腐食生成物を除去し、腐食減量を求めた。ステンレス鋼試験片の場合には腐食生成物の付着が認められなかったため、浸漬前後の重量変化をそのまま腐食減量とした。

分極曲線の測定には直径 11.3 mm の円板の試験片を用い、ポテンシオスタットを用いて電位を自然電位から 0.04 V ずつ上げ、各電位に 1 分間保ったのちの電流値を読んだ。

3. 実験結果および考察

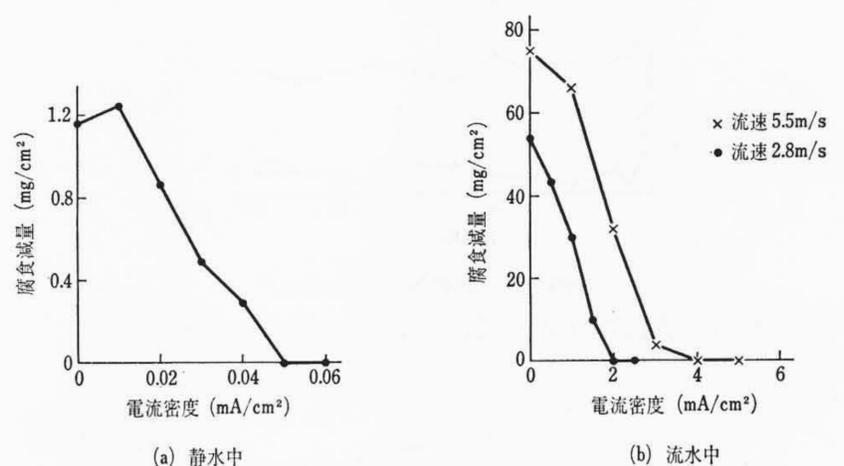
3.1 軟鋼の腐食速度

はじめに、軟鋼を自然に腐食させたときの腐食速度を求めた。図 2 は静水中に 200 時間まで、流水中に 100 時間まで浸漬した場合の試験片の腐食減量測定結果である。いずれの流速の場合にも腐食減量は浸漬時間とともに直線的に増加している。図の零点を通る直線は最小二乗法による平均腐食速度を示している。

試験片の電位は浸漬 1~5 時間後までは変化するが、その後はほぼ一定な値を示した。それぞれの流速における電位の時間的変化の一例を次節の図 5 に示す。

それぞれの流速における平均腐食速度およびそれから算出した年間侵食度、ほぼ一定な値を示した電位の概略値、長時間浸漬したときの試験片表面の外観をまとめて示したのが表 2 である。

図 3 は流速と腐食速度の関係を示したものである。流水中では静水中に比べて著しく腐食速度が大きい。遠藤氏ら⁽⁴⁾が 25 時間後の腐食減量から求めた腐食速度もほぼ同じ結果になっている。空気を含んだ硫酸溶液中での鉄の腐食はカソード反応に支配され、pH4~1



(SS41B, 0.001N H₂SO₄, 室温, 50時間浸漬)
図4 軟鋼のカソード防食における電流密度と腐食減量の関係

の硫酸溶液中では酸素による復極過程が大きな影響をもつとされている⁽¹⁾⁽⁴⁾。流水中では酸素の供給が促進されるためにそれだけ腐食速度も大きくなる。

3.2 軟鋼のカソード防食効果

次に、静水中において 0.01~0.06 mA/cm²、流速 2.8 m/s の場合 0.5~2.5 mA/cm²、5.5 m/s では 1~5 mA/cm² の範囲で一定のカソード電流を流しながらそれぞれ 50 時間浸漬して腐食減量を求め、カソード防食の効果を調べた。

図 4 は電流密度と腐食減量の関係を示したものである。いずれの流速の場合にも電流密度の増大とともに腐食減量は小さくなり、静水中では 0.05, 2.8 m/s では 2 mA/cm² 以上の電流密度で完全に防食される。5.5 m/s の場合は 3 mA/cm² でわずかな腐食減量が認められるが、4 mA/cm² で完全に防食される。

図 5 は電位の測定結果を示したもので、電流密度が 0 の曲線は前節で述べた自然腐食における測定結果の一例である。静水中の電位は浸漬 1 時間後まで、流水中では 5 時間後まではかなり変化するが、それ以後はあまり大きな変化は見られない。

図 5 からほぼ安定した 5 時間以後の電位の各点の平均値を求め、電流密度との関係をまとめたのが図 6 である。この図の破線は一般に鉄鋼の防食電位とされている -0.77 V⁽⁹⁾、この電位に対応する値以上の電流密度では腐食減量が全く認められないか、わずかであるので、この場合の防食電位も -0.77 V と考えられる。

なお、電流を流した場合の試験片表面の電流密度はやや不均一に分布していることを 2. で述べた。図 7 の○印および×印は、見かけの流速 2.8 m/s で 2 mA/cm²、5.5 m/s で 4 mA/cm² の電流を流して試験片表面の電流密度分布を測定し、試験片中央における値を 1 と

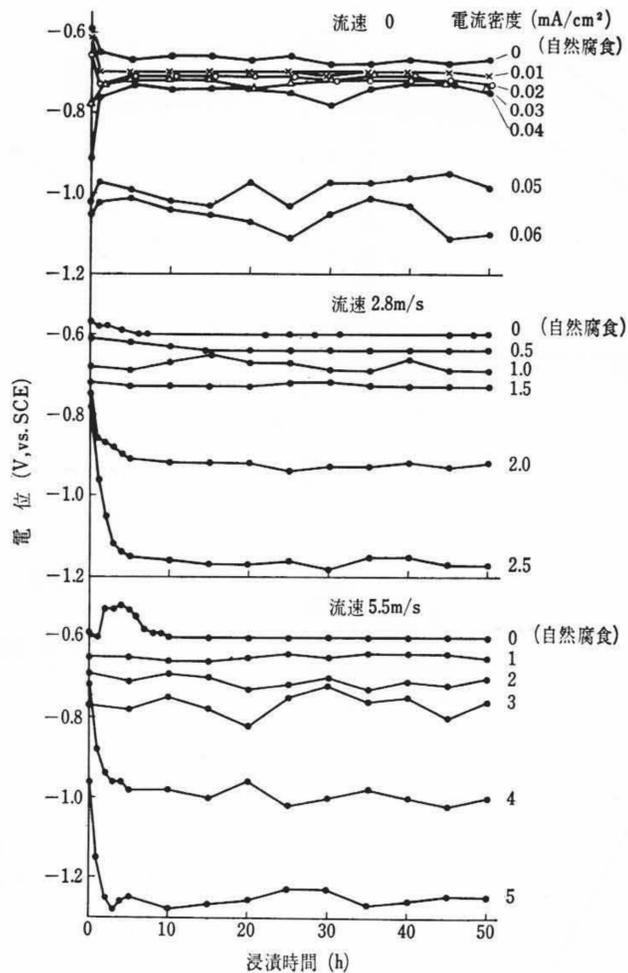


図5 軟鋼のカソード防食における電位の時間的变化

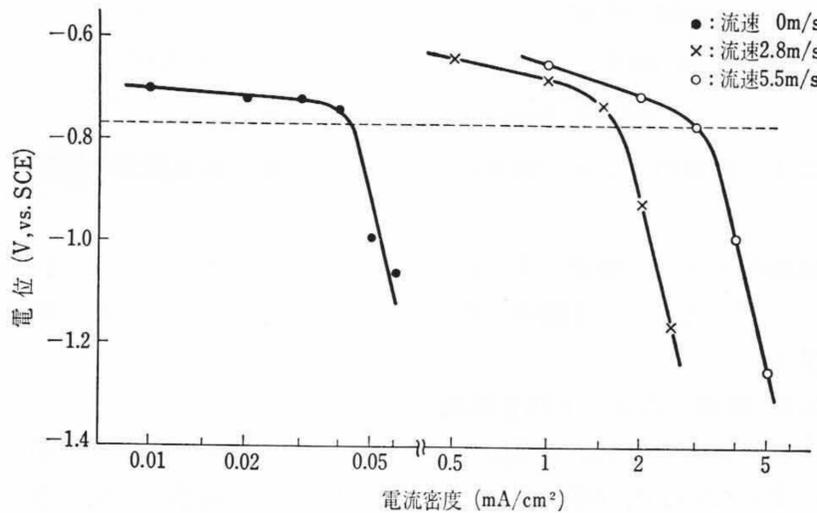


図6 軟鋼のカソード防食における電流密度と電位の関係

して求めた比電流密度分布を示したものである。電流密度は試験片の中央を軸として対称に分布していたので、図には試験片の半分だけを表わしてある。同じ図の●印は極板の大きさおよび極間距離を実験装置と同じ比率にしたモデル電解槽を用いて分極の生じない条件⁽⁷⁾で測定した結果で、いずれの場合にもほとんど同じ分布を示している。このことより、このカソード防食実験においては一般に直流電流を流した場合に見られる分極による電流分布の均一化作用がほとんど期待されないことがわかる。

3.3 ステンレス鋼の耐食性

13Cr鋼および18Cr-8Ni鋼について比較的長時間の浸漬試験および分極曲線測定を行ないそれらの鋼の耐食性を調べた。

3.3.1 浸漬試験

はじめに、室温で静水中および見かけの流速2.8, 5.5 m/sの流水中にそれぞれ300時間浸漬し、腐食減量および電位を測定した。18Cr-8Ni鋼はいずれの流速の場合にも腐食減量は全く認められず、試験片表面もほとんど変化がなかった。13Cr鋼は静水中で0.04 mg/cm²、流水中ではそれぞれ0.22 mg/cm²の腐食減量があ

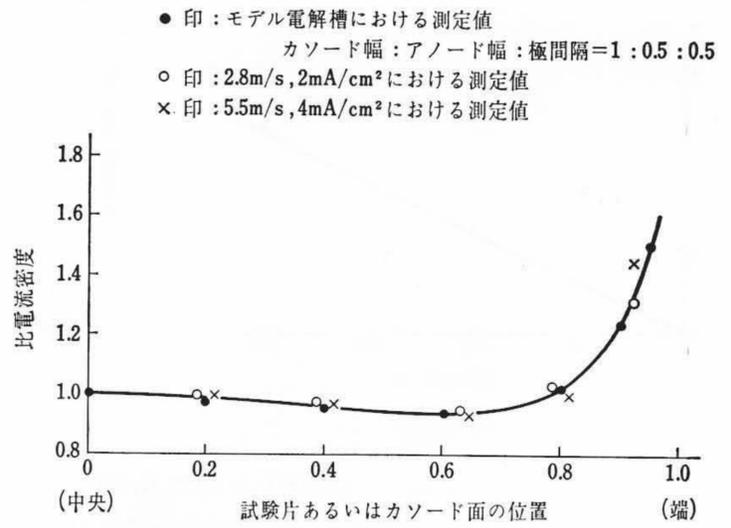


図7 種々の条件で測定した試験片(カソード)表面における比電流密度分布図

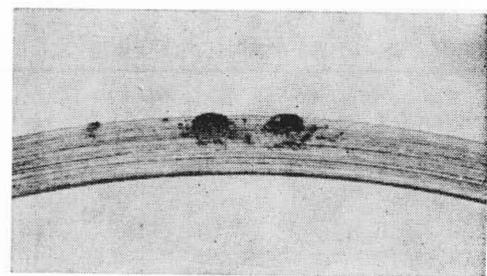


図8 13Cr鋼試験片の端面に生じた孔食の一例(×3)

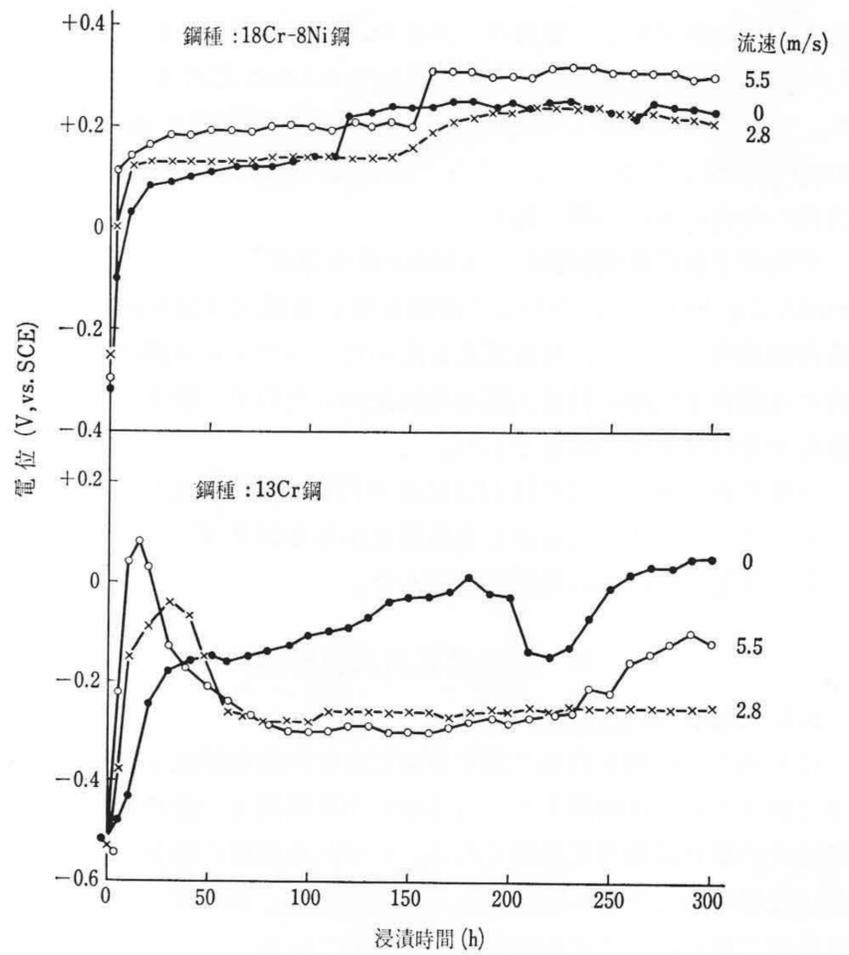


図9 ステンレス鋼の自然腐食電位の時間的变化

り、ゴムパッキンと接する端面の外周に沿ってすきま腐食による孔食が認められた。図8は孔食の一例を示したものである。静水中の場合には深さ約0.1 mmの孔食が1個だけで、そのほか5個所に赤さびが発生している程度であるが、2.8 m/sでは深さ0.1~0.3 mmの孔食が11個所、5.5 m/sでは30個所見られた。円周面はいずれの流速の場合にも少し灰色を帯び光沢がやや消失していた。

図9は試験片の電位の時間変化を示したものである。この図は

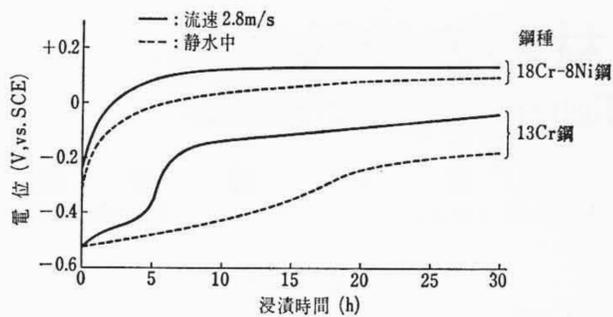


図10 ステンレス鋼の浸漬初期の電位変化

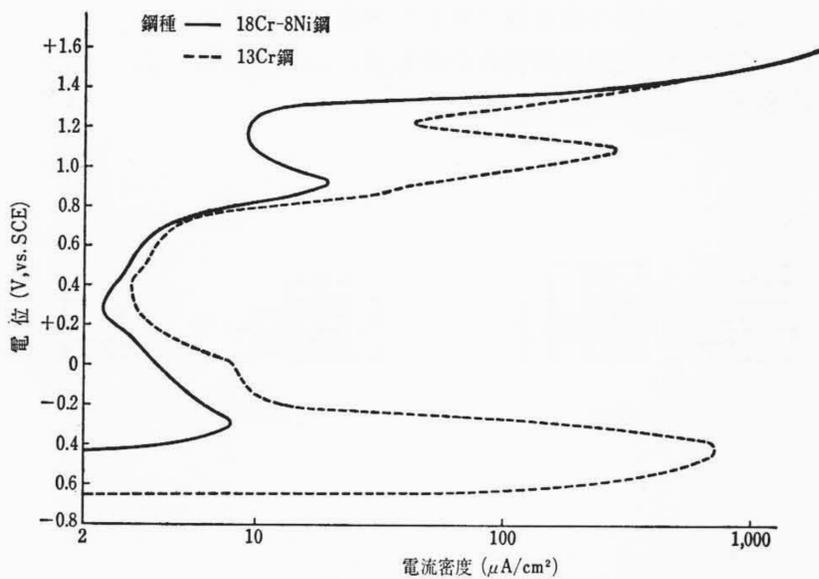


図11 ステンレス鋼のアノード分極曲線

電位を連続記録したものから5~10時間ごとにプロットしたものである。静水中と流速 2.8 m/s における浸漬初期の電位変化をまとめたのが図10である。いずれの鋼も静水中より流水中のほうが、また13Cr鋼より18Cr-8Ni鋼のほうが電位は短時間で高くなることが明らかである。

3.3.2 アノード分極曲線

浸漬時の電位変化と比較するために測定したアノード分極曲線は図11に示すとおりで、図の縦軸には便宜上自然電位を示した。18Cr-8Ni鋼も13Cr鋼の曲線も同じような形をしており、-0.3V付近に見られる不動態化電位、+1.0V付近に見られる二次不動態化電位および+0.3V付近における不動態保持電流の値にはさほど大きな差は見られないが、不動態化電流には大差があり、18Cr-8Ni鋼は8 μA/cm²、13Cr鋼では700 μA/cm²である。この電流が小さいほど不動態になりやすいとされている⁽¹⁰⁾。なお、軟鋼の場合は電位の上昇とともに電流が大きくなる一方で、不動態化現象は表われなかった。

3.3.3 浸漬時の電位変化とアノード分極曲線の対応

前述の浸漬試験における試験片の電位変化と前項に述べた分極曲線図を照らし合わせて、それぞれの鋼の耐食挙動について若干の考察をした。

浸漬試験における浸漬直後の電位は18Cr-8Ni鋼は-0.3V、13Cr鋼は-0.5V付近で、この値は必ずしも分極曲線図の活性領域の電位と一致しないがかなり低い値なので、試験片表面は活性な状態にあるといえる。そして浸漬約30時間後までに電位は-0.2~+0.2V付近まで高くなる。これは分極曲線図の不動態領域の電位に対応するので、いずれの鋼も不動態になったことがわかる。また、18Cr-8Ni鋼は13Cr鋼に比べてはじめての電位も高いが、比較的すみやかに高くなる。これは短時間で不動態になった

ことを示すものであり、分極曲線図で不動態化しやすいという結果が得られたことと定性的に一致する。

また、2種の鋼ともに浸漬初期の電位は図10から明らかかなように静水中より流水中のほうがすみやかに高くなり、液の流動によって酸素の供給が促進され不動態化が早められたことがわかる。Evans氏⁽¹¹⁾らも18Cr-8Ni鋼は酸素の少ない硫酸溶液中では不動態にならず、酸素濃度が高い場合ほど、また溶液を静置した場合よりも攪拌(かくはん)した場合のほうが電位はすみやかに不動態領域へ移行することを確かめている。

13Cr鋼の浸漬電位は、一度0V付近まで上昇したのちかなり低くなる。孔食発生が少ない静水中ではこの電位の低下が少ないこと、また不動態化したステンレス鋼を塩素イオンを含む溶液に浸漬すると孔食が発生しやすい場合ほど電位は顕著に低下する傾向がある⁽¹²⁾ことなどから、この電位の低下はすきま腐食による孔食の発生が原因と考えられる。流速の大きい場合ほど孔食が多く発生したのは、高流速ほど試験片表面への酸素補給がじゅうぶんなため円周面はすみやかに不動態化して電位が上昇するのに対して、端面の外周に沿う部分では水の循環(酸素の補給)がほとんど行なわれないため不動態になりにくく電位が低いので、円周面と端面との電位差が大きくなり、それだけすきま腐食が発生しやすくなったためと考えられる。5.5 m/sの場合に約250時間後に電位が再び高くなる傾向を示すが、これは孔食が大きくなるに従い孔食内部への水の循環が行なわれやすくなり、孔食内部も不動態化の傾向になったと考えてよさそうである。

4. 結 言

以上、0.001規定硫酸溶液による腐食の基礎的机上実験について述べた。上に述べた以外の結果をもまとめて総括すると

- (1) 実際の酸性河川水中においても軟鋼は激しく腐食され、特に高流速では腐食速度が著しく大きいと考えられる。
- (2) この腐食に対してカソード防食法は有効であるが、水の電導度が小さく分極による電流密度分布の均一化作用が期待できないこと、防食所要電流密度がかなり大きいことなどから、水車、ポンプなどへの適用は技術的、経済的に困難と考えられる。
- (3) 18Cr-8Ni鋼はすみやかに不動態になり耐食性が良いので、かなりの耐用年数が期待される。
- (4) 13Cr鋼はすきま腐食が起こりやすい。ただし日立製作所では、13Cr鋼に特殊合金元素を添加して、上記程度の濃度の硫酸溶液ではすきま腐食を起こさない材料を開発した。

終わりに、本研究に関して終始ご指導とご助言をいただいた日立製作所日立研究所、ならびに日立工場の関係者に謝意を表する。

参 考 文 献

- (1) 遠藤, 石原, 沢田: 日本金属学会誌 15, 491, 494, 558, 561, 607, 613 (昭26)
- (2) W.G. Whitman, R.P. Russel, C.M. Welling, J.D. Cochran: Ind. Eng. Chem., 15, 672, (1923)
- (3) M. Thompson: Trans. Electrochem. Soc., 69, 155 (1936)
- (4) 岡本, 久保田, 永山: 電化 22, 8, 56 (昭29)
- (5) 重野, 小林: 東工試報 50, 361 (1955)
- (6) 下平, 沢田: 電化 26, 603 (昭33)
- (7) S. Barnartt: J. Electrochem. Soc., 99, 549 (1952)
- (8) S.G. Clarke: Trans. Electrochem. Soc., 69, 131 (1936)
- (9) 重野: 電化 26, 656 (昭33)
- (10) N.D. Greene: Corrosion, 18, 136 t (1962)
- (11) I.D.G. Berwick, U.R. Evans: J. Appl. Chem., 2, 576 (1952)
- (12) 能登谷, 佐藤, 石川, 岡本: 北大工研報 44, 1 (1967)