

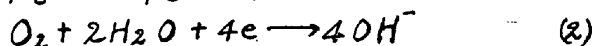
(討14) 低合金鋼の耐食性被膜形成反応

北海道大学工学部

○柴田 俊夫
岡本 剛

鋼中の微量成分、とくにCuが大気中の鋼の腐食に対して著しい影響をおよぼすことが古くから知られている。低合金鋼が広く用いられているように、この現象は実用的にも興味深いものであるが、耐食性増大の機構に肉しての検討は少なく定説はない。その耐食性が、鋼表面上に生成する保護被膜によることは疑いのないところである。例えば、Carius⁽¹⁾は鋼/酸化物界面に銅、あるいは銅に富む層が形成されることによって耐食性が増大すると述べている。また Copson⁽²⁾は、大気中において生成した表面酸化物中に SO_4^{2-} イオンが存在し、それらの量が多いと腐食速度が低下することを報告し、保護性被膜として銅の塩基性塩の生成を示唆している。また鋼表面が雨によって洗われ、また乾燥されるという周期的な Wet & Dry の条件が与えられると保護性の良好な被膜が形成されるともいわれている⁽³⁾。そこで実験室的にこれらの条件を再現するものとして、空気飽和の人工海水系を選び、この系における鋼の電気化学的挙動におよぼす微量成分の影響と検討することにした。電気化学的に鋼のアノード挙動とカソード挙動の両者に対する影響を検討しなければならないが、上述のように耐食性に対しては、腐食生成物たる被膜の性質の寄与が大きいと考えられたので、本報告においては、主としてカソード反応を検討し、耐食性被膜の形成反応の機構を解析することにした。

空気飽和中性溶液中に鉄を浸漬したときには、



によって鉄の溶解が起こると考えられる。

最も単純な場合には、第1図に示したようにカソード反応たる(2)式の酸素が溶液内を拡散する速度が全体の反応を律速している。

(したがって腐食速度 i_{corr} は

$$i_{corr} = 4Fk_2(C - C')i_d \quad (3)$$

で表わされるが、鉄電極表面における酸素の消費速度を考慮すると、

$$i_d = 4Fk_1C' = 4Fk_2(C - C') \quad (4)$$

である。ここで界面における酸素の消費速度は、一次反応(= k_1C')とある。

(4)式より界面濃度 C' を消去すると、

$$i_d = C / \left(\frac{1}{4Fk_1} + \frac{1}{4Fk_2} \right) \quad (5)$$

$$\text{あるいは } 1/i_d = \left(\frac{1}{4Fk_1} + \frac{1}{4Fk_2} \right) \cdot \frac{1}{C} \quad (5')$$

となる。ここで界面における酸素の消費速度の大きいとき、すなわち、 $k_1 \gg k_2$ (6) のときには、(5)式は最も単純な溶液内酸素拡散律速反応となって、その速度は次の(7)式によって与えられる。

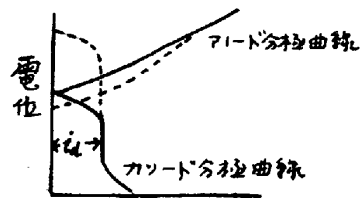


図1 電流

$$1/i_d = 1/4Fk_2C = 1/i_{lim} \quad (7)$$

しかしながら、何らかの原因によって、(この場合には被膜形成)、鉄電極/溶液界面が変化し、酸素の消費速度が減少すれば(6)の条件はしはや成立しなくなり、 i_d は(5')式によって記述されるようになる。ここで溶液内拡散に用いる k_2 については、よく知られている物質移動の無次元式

$$k_2 d/D = A(Re)^\alpha (Sc)^\beta \quad (8)$$

から物性定数が与えられると求めることができる。あるいは、(6)の条件のときに(7)式を用いて直接測定 i_{lim} から求めることができる。

従って i_d を測定することによって電極/溶液界面における酸素の消費速度に対する速度定数 k_1 は

$$1/k_1 = (1/i_d - 1/i_{lim}) 4FC \quad (9)$$

から求まる。

以上の方法によって、種々の鋼種について k_1 と求めた結果 k_1 は、被膜形成とともに減少することが明らかになった。得られた結果を、酸素の被膜内拡散過程を考えることによって説明を試みることを試みた。

実験

1) 試料. 使用した試料は、 $C = 0.03\%$ の軟鋼、および含クロム鋼(2%, 3%), 含銅鋼(0.08%, 0.3%, 0.6%), コルチン鋼($C; 0.113, Si; 0.34, Mn; 0.26, P; 0.013; Cu; 0.46, Ni; 0.51, Cr; 0.58$)である。試料は長さ30mm, 高さ28mmの円筒形であり、その内側は塩ビ管にはめこまれ、支持されている。

試料の表面は、実験に用いる回転装置にとりつけ、2, 3/0, 3/0, 4/0のイメリー紙で順次研磨し、使用前に、20% $HNO_3 \times 20 \text{ sec}$, 10% $H_2SO_4 \times 1 \text{ min}$ のエッチングを行った。

2) 使用した人工海水の組成は、 $NaCl$ 32.237g/l, $MgCl_2$ 5.76g/l, Na_2SO_4 39.86g/lである。

3). 電解槽をオス図に示した。内容積は900mlである。同一形状の電解槽を二個用いたが、一方は空気飽和の条件において、回転あるいは静止のまま、鋼電極表面上に被膜を成長させ、各時間ごとにカソード分極曲線を測定するために用いた。分極曲線の測定には、自動設定電位加減装置をとりつけたポテンシオスタットを用い、100mV/minの一定速度で電位を変化させて分極曲線を測定した。

5). 測定方法, 上記の試料をエッチング、洗浄後直ちに

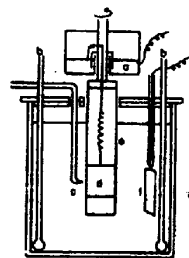


図2. 電解槽.
a. 水給70-ル
b. 空気窒素導入口
c. ルジウムイオン入り
d. 試料 e. 試料ホルダ
f. 白金対極

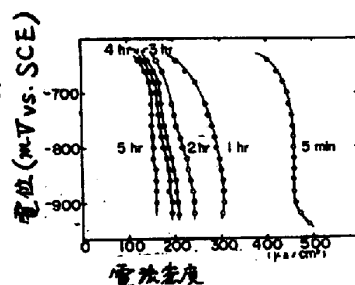


図3 カソード分極曲線

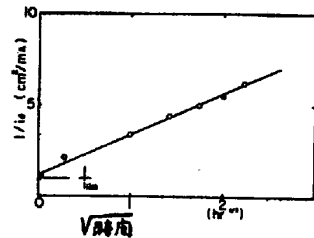


図4.

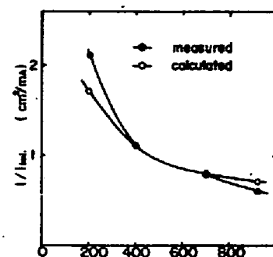


図5 回転数(rpm)

空気飽和電解槽に挿入し、静止または回転条件にて自然腐食させ、一定時間ごとにカソード分極を行ない、分極曲線の経時変化を求める。またはじめに空気飽和電解槽中で上記と同じ条件で自然腐食させ、測定時間がまたとまに、空気飽和電解槽を窒素飽和電解槽にとりかえ、直ちにカソード分極曲線を測定する。空気飽和溶液において測定した分極曲線から、これと同時刻において窒素飽和溶液において測定した分極曲線と差し引くことによって、酸素の拡散電流 i_d が求められる。

実験結果と考察

まず先に酸素の拡散電流 i_d の時間的変化を示した。図6にみられるように、時間の経過とともに減少していることがわかる。(5')式に従えば、 i_d を時間に対してプロットすれば、 k_2 は溶液側の拡散にもとづく定数であるため時間的に変化せず一定であるので、 i_d の時間的変化のみを知る事ができる。図4に示したように、時間の平方根に対して、 i_d をプロットすると直線が得られることがわかった。また時間零のときの値は、(6)の条件が成立する場合、すなわち、被膜が存在せず、溶液側の拡散のみが因子している場合の値であるので、(7)式の i_{lim} の値となる。 i_{lim} の値は、以前、岡本らによって報告されている無次元式 $k_2 = 0.35 (Re)^{0.62} (Sc)^{0.356} D/d$ を用いて計算した値とよく一致している。(図5)

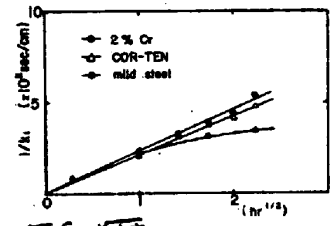


図6 時間自然浸漬における反応抵抗の増加。

同様にして得られた測定値 i_d から (9) 式を用いて、種々の鋼種について i_{d1} を求めた結果が、図6、図7である。図6は自然浸漬においておこる酸素消費に対する反応抵抗の増加を示している。図7は、400 rpm で連続的に電極を回転し、流動条件下において被膜を生成させた場合の反応抵抗の変化である。図6、図7からわかるように、ほとんどの場合、反応抵抗 (i_d) は \sqrt{t} に対して直線的に増大する。すなわち、被膜内の反応種の拡散が反応を律速している場合の、例えば高温における乾食において、よく認められる被膜成長則を示している。反応抵抗増大におよぼすクロム含量の影響をみてみると、連続回転浸漬の場合と静止浸漬の場合とは逆の傾向がある。すなわち、連続回転浸漬においては、含クロム鋼のうちでほとんどクロム含量の少ないコルテン鋼が、もつとも大きい抵抗増加を示している。銅添加の影響は、抵抗増大に対してあまり顕著な影響を与えなかった。

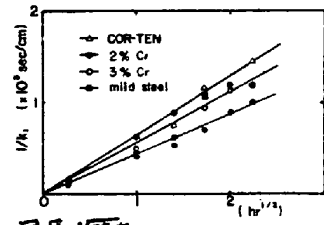


図7 時間連続回転浸漬(400rpm)

また軟鋼、およびコルテン鋼について、抵抗増加に対する温度依存性をみてみると8図に示したようにコルテン鋼は、40°Cにおいては反応抵抗の増大と減少の周期的変化を示しているが、図9に示したように軟鋼は \sqrt{t} に対して直線的に抵抗が増加する。

上述の結果のうち、どの温度においても \sqrt{t} に対して直線的な抵抗増大を示す軟鋼上の被膜についてその成長機構を考察する。反応抵抗の増加を、拡散律速型の被

膜成長によるものと考え、 $\delta_1 \gg \delta_2$ の条件、すなわち被膜が十分に厚く成長した条件で (5') 式をとくと、

$$\delta_1 = d_1 / D_1 = \sqrt{2cxD_1} \sqrt{t} \quad (10)$$

が得られる。ここで d_1 は被膜厚さ (cm) D_1 は被膜内の拡散定数 ($\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$) である。また α は反応した酸素1モルから生成する被膜の厚さである。 α は生成酸化物の組成と密度から与えられるが、両者とも未知であるため α が求められず、従って (10) 式をとりて D_1 を求めることができない。(10) 式を著しなおすと、

$$\delta_1 = \sqrt{2cxD_1} \sqrt{t} \quad (11)$$

である。また独立に、直接試料断面の顕微鏡観察によって、 δ_1 を測定し、その時間的变化を求めた結果、(11) 式に従うことが確かめられた。従って、 α の測定値と、 δ_1 の測定値から、(10)、(11) 式を連立させて D_1 を求めることができる。

各程度において D_1 を求めた結果を図10に示した。活性化エネルギーは 20 Kcal/mole である。得られた拡散定数、仮らびにその温度依存性は、固体酸化物中の酸素イオンの拡散過程における値と、水溶液中の酸素の拡散過程における値との中間の値を示している。また α の値は約200であつて、被膜酸化物としては $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($\alpha=419$) よりも小さく密度の小さな酸化物と考えなければならぬ。おそくもつと水和した酸化物であつて、そのため酸素の拡散定数が、固体と溶液中の中間の値をとつているものと推定される。

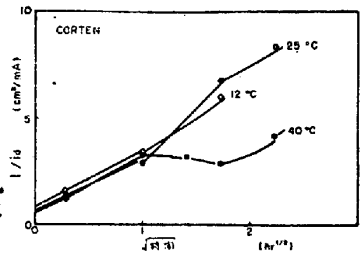


図8 コルテン鋼の反応抵抗増加における温度の影響
連続回転環境 (400rpm)

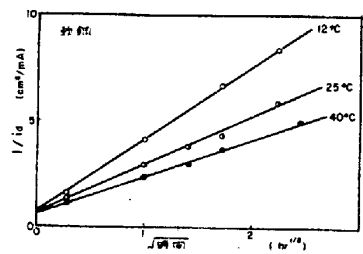


図9 軟鋼の反応抵抗増加における温度の影響
連続回転環境

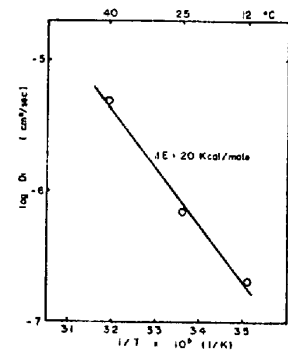


図10 軟鋼上の被膜酸化物中における酸素の拡散定数

- (1) C. Carius, Z. Metallkunde 22 337 (1930)
- (2) H. R. Copson Proc. A.S.T.M 45 554 (1945)
- (3) C. P. Larrabee Corrosion 9 259 (1953).