



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	金属の腐食反応に対する温度および熱流束の効果（第1報）：酸性溶液中におけるアームコ鉄の腐食
Author(s)	佐藤, 知敏; Sato, Tomotoshi; 石川, 達雄 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 48, 145-154
Issue Date	1968-06-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40875
Type	departmental bulletin paper
File Information	48_145-154.pdf



金属の腐食反応に対する温度および 熱流束の効果 (第1報)

— 酸性溶液中におけるアームコ鉄の腐食 —

佐藤 知敏*

石川 達雄**

緑川 林造**

(昭和43年1月16日受理)

The Effects of Temperature and Heat Flux on the Corrosion of Metals (I)

— Corrosion of Armco Iron in Acidic Solution —

Tomotoshi SATO*

Tatsuo ISHIKAWA**

Rinzo MIDORIKAWA**

(Received January 16, 1968)

Abstract

In order to elucidate the effect of heat transfer on the corrosion of metals, the corrosion behavior of armco iron in an acidic solution was investigated by imposing heat flux through the metal perpendicular to its corroding surfaces. Suitable equipment for this purpose was devised to avoid non-uniform surface temperature distribution which would cause non-uniform corrosion distribution. Using this equipment, corrosion tests were carried out in a temperature range from 20°C to 80°C in the absence and presence of heat transfer.

It was found that the corrosion rate of pure iron with heat transfer depends not only on the surface temperature of the specimens but also on the magnitude of heat flux and its direction; in other words, the rate of corrosion reaction increased when the heat flux was in the same direction as the metallic ion transfer. The apparent activation energy of the corrosion reaction (determined from the slope of the logarithmic corrosion current vs. reciprocal temperature at constant heat flux graph) did not depend upon the magnitude or the direction of the heat flux.

An experimental equation, similar to the Tafel equation, was obtained relating the heat flux through the specimen and the corrosion rate of the specimen. It may be

* 旭川工業高等専門学校

** 冶金工学科

* ASAHIKAWA TECHNICAL COLLEGE

** Department of Metallurgical Engineering

concluded, however, that the effect of heat transfer on metallic corrosion are due to indirect action of the heat flux affecting the number of active sites on the surfaces of the corroding metal.

目 次

1. 緒 言	146
2. 実 験 材 料	147
2.1 腐食試験片ならびにその調製	147
2.2 腐食溶液の調製	147
3. 実 験 方 法	147
3.1 腐食試験装置および腐食試験の開始	147
3.2 腐食試験に伴う予備実験	148
3.3 腐食試験片の表面温度の測定	149
4. 実 験 結 果	149
4.1 熱貫流のない場合	149
4.2 熱貫流のある場合	149
5. 実験結果に対する考察	151
6. 総 括	153
文 献	153

1. 緒 言

従来の実験室的腐食研究は、その大部分が定常状態を問題とし、むしろ理想的な環境条件を設定することに重点がおかれる傾向にあって、それから得られた結果を時間的に変動し且つ部分的に不均一な実用環境に適用する際には、しばしば予想しえない腐食挙動を体験することがあった¹⁾。これは、実用問題から派生した基礎研究において、問題のアナリシスのみが先行し、基礎的知見から実用環境へのシンセシスを行なう場合に、各種の影響因子が独立的であると見做したことに基因するものと思われる^{2)~3)}。このような観点から、今後の腐食科学の研究においては、個々に解明された各種環境因子、金属因子などが同時に作用する際、これらの間の干渉度合を究明することが一つの重要な課題になってくる。

本研究は、腐食反応に対する温度因子に注目して、酸性溶液中におけるアームコ鉄につき、特に腐食金属面を通して熱の出入がある系を設定し、腐食現象という一つの物質移動過程に、エントロピー移動過程を重畳させた際の相互作用の程度を検討しようとしたものである。なお、腐食金属表面において部分的に温度が異なる場合の問題は、通常、熱電池腐食と名づけられているものであって^{5)~8)}、本研究における熱貫流(金属面に垂直方向)の効果とは区別して取扱う必要がある。又、本研究で問題とする現象は、従来、高圧ボイラー等の加熱管の腐食事象に関連して、すべて100°C以上の水溶液系で検討したものが多く^{9)~13)}、100°C以下の温度域においては、腐食反応に対する熱貫流の効果を無視しうるものと見做されていた^{10), 12)}。

2. 実験材料

2.1 腐食試験片ならびにその調製

実験に用いたアームコ鉄試料における不純物の化学成分は、以下のようである。

C: 0.02, Si: 0.011, Mn: 0.01, P: 0.003, S: 0.08 wt %

まず、直径 17 mm に機械加工仕上げした丸棒試料を脱脂洗滌後、歪除去の熱処理 (300°C × 24 hr) を行なった。つづいて、20% HNO₃ 溶液、30 秒および、10% H₂SO₄ 溶液 60 秒の室温エッチング処理を施し、乾燥後、エポキシ系樹脂の中央に埋め込んで、直径 45 mm の円筒型試料とした。腐食試験片は、これを水冷式マイクロカッターにより所定の厚さ (4~8 mm) に切断したものであって、その両切断面 (面積: 2.27 cm²) を No. 04 研磨紙により仕上げ研磨した。腐食試験に先立っては、特にエッチング処理を行わず、ベンゾール・メタノール混液 (1:1) において脱脂後、直ちに実験に供した。

2.2 腐食溶液の調製

腐食試験に用いた溶液は、0.5 N-NaCl 溶液 100 容と、0.5 N-HCl 溶液 22 容との混合溶液である (pH≒1.0) それぞれの溶液は、市販特級試薬と再蒸溜水とから調製した。腐食試験液の組成については、NaCl 溶液に HCl 溶液を添加した際の pH 変化を予じめ測定することにより、特に pH 緩衝能力の大なる溶液になるよう選定したものである。なお、腐食試験前後における溶液の pH は、本実験中、最も条件の苛酷な場合でも、0.3 (pH 単位) の範囲内で略一定なる事を確認してある¹⁴⁾。

3. 実験方法

3.1 腐食試験装置および腐食試験の開始

腐食試験装置の概略図を Fig. 1 に示す。図中 2 つのガラス製容器は夫々内容積 500 ml の長ビーカーを加工したものであって、1 組の腐食試験槽を構成している。この 2 つの容器の中間に、ゴム・パッキングを介して前記の腐食試験片が装着される。又、これらの容器は腐食試験槽と共に恒温槽容器を兼ねたものであって、石英管ヒーター、攪拌器、水銀レギュレーターおよび冷却管などが挿入され、腐食溶液の温度を所定の値に保持しうるようになっている。なお、金属の溶出速度に対する溶液流動の影響を考慮して、特に、腐食

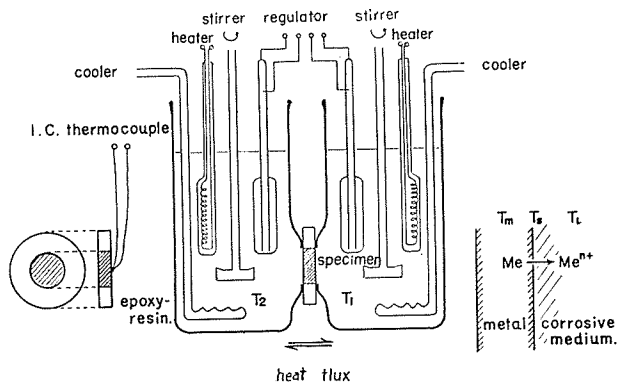


Fig. 1. Sketch of corrosion cell with heat transfer

試験面と攪拌器との相対的位置，攪拌翼の大きさおよびその回転数につき，2つの容器間で全く対称的になるように留意してある。

腐食試験の開始に際しては，先ず試験片を腐食試験槽内に装着し，次いで腐食溶液 450 mℓ を別の容器で予じめ所定温度に加熱して試験容器に注入し，直ちに恒温槽としての機能を果たさせる。この時期を以って腐食試験の開始とする。所定時間経過毎に，ピペットを用いて比色分析用試料 5.0 mℓ を採取する。なお，鉄試片の溶出量は，常法に従いチオシアン法による比色分析結果から算出した。又，腐食溶液の蒸発による濃縮を防ぐため，所定時間毎に一定量の蒸留水を添加した。

3.2 腐食試験に伴う予備実験

前述のように，溶液の一部を採取して，これの比色分析により金属溶出量の時間的変化を求める場合には，溶液総量について正確な収支が明らかでなければならぬ。ところで，本実験においては，試験溶液と恒温槽溶液とが共通で且つ大気開放状態にあるから，腐食試験期間中，特に高温においては蒸発による著しい減少を伴う。従って，腐食溶液組成の濃縮を防ぐためにも，蒸発損失量を蒸留水添加により常に正しく補正しておく必要がある。又，高温域においては，腐食溶液の熱膨脹による増加量が，分析用に採取する液量に比較して無視し得ない場合も考えられる。以上の諸点を明らかにする目的から，予備実験として，腐食試験と全く同じ条件における溶液の蒸発速度を各温度について検討した。Table 1 は予備実験の結果をまとめ

Table 1. Rate of vaporization and Amount of thermal expansion at various temperatures

temp. 温度 (°C)	Rate of vaporization 蒸発速度 (mℓ/hr)	Rate of addition 補充割合 (mℓ/hr)	Amount of expansion 膨張量 (mℓ)
23	—	mℓ	0.2
25	0.3	0.3×1	0.6
30	1.8	0.9×2	1.1
33	2.7	1.4×2	1.4
40	4.4	2.2×2	2.5
43	5.5	1.9×3	3.1
50	8.6	2.9×3	4.1
55	12.4	3×4	5.7
60	16.5	4×4	6.9
65	23.0	4×6	8.1
70	29.0	5×6	9.3
75	42.0	6×6	10.7
80	54.5	7×9	12.3

Surface area * 蒸発表面積: 33 cm²

Base volume ** 基底液量: 450 mℓ, 20°C

たものである。なお、蒸発による溶液量の変化が全体の液量に対して2%を越えないように、蒸留水を補充する割合をも附記してある。又、Table 1には、水の熱膨脹係数を基に算出した各温度における腐食溶液の増加量も示してある。

3.3 腐食試験片の表面温度の測定

金属表面を横切って熱貫流が存在する腐食試験の場合には、腐食反応が実際に起っている試験片表面の温度を知る必要がある、表面温度の測定に際しては、各種厚さの試片の両面に鉄—コンスタンタン熱電対(径 0.3 mm)を点溶接した表面温度測定用試験片を、腐食試験片の挿入位置に装着させ、且つ、腐食溶液を蒸留水に替えた系を設定する。表面温度は、高入力抵抗(10 M Ω)の微小電圧計で測定した熱電対の起電力から算出した。

4. 実験結果

4.1 熱貫流のない場合

試験片の両側における腐食液の温度を等しく保持した際に得られた結果を、Fig. 2に示す。図中の各点は、同一試験片につき、順次温度を上昇せしめ、各温度での定常状態において採取した2個の比色分析結果の平均値である。一定温度における定常状態では、腐食溶出量が時間の経過と共に、直線的に増大する。周知のごとく、酸性溶液中の鉄は、第1鉄イオンとして自然溶出する。従って、図の直線部分の傾斜から腐食速度を求め、Faradayの法則に従い腐食電流を算出しうる。Table 2に熱貫流のない場合の、種々の温度における腐食電流を示した。

Table 2. Temperature dependence of corrosion rate in the absence of heat transfer

temp. of solution 溶液温度 (°C)	40	50	60	70
corrosion rate 腐蝕速度 (mg/cm ² ·hr)	0.53	0.73	1.07	1.57
corrosion current 腐蝕電流 (mA/cm ²)	0.51	0.70	1.03	1.51

4.2 熱貫流のある場合

各種の厚さの腐食試験片につき、両側の温度差を夫々、25°C、37°C、50°Cになるよう種々の組合せを設定して、前述のごとく、アームコ鉄の自然溶出量を時間的に求めた。Fig. 3には、試験片厚さ8 mmのものにつき、Fig. 4には、6 mm厚さのものにつき、Fig. 5には、4 mm厚さのものについて得られた結果を示した。

いずれの場合にも、腐食試験開始後、約1時間は非定常表面状態と見做され、鉄の溶出反

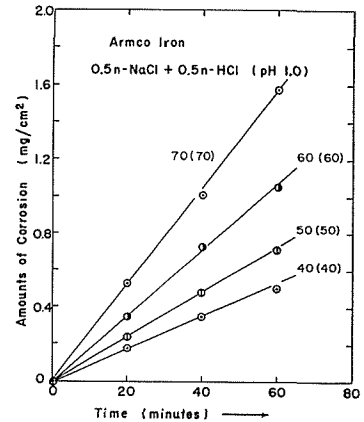


Fig. 2. Corrosion loss vs. time curves in the absence of heat transfer.

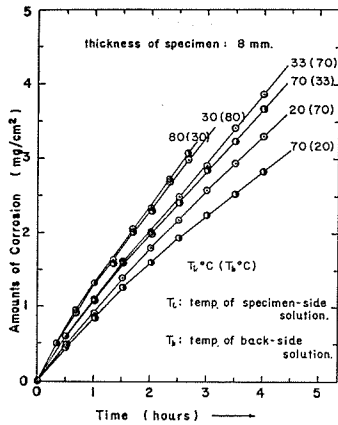


Fig. 3. Corrosion loss vs. time curves in the presence of heat transfer.

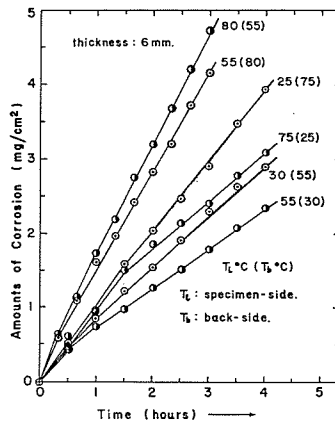


Fig. 4. Corrosion loss vs. time curves in the presence of heat transfer.

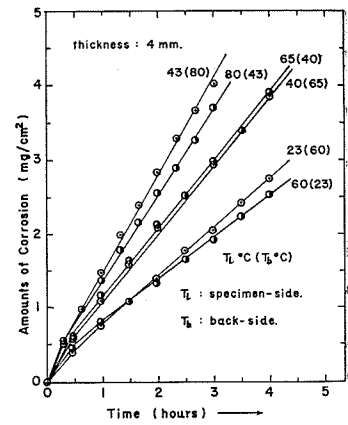


Fig. 5. Corrosion loss vs. time curves in the presence of heat transfer.

Table 3. Surface temperatures of specimens and corrosion currents in the presence of heat transfer

低温側	表面温度	腐蝕電流	表面温度	腐蝕電流	高温側
Temp of bulk solution 1 T_L (°C)	Surface temp of specimen 1 T^1_S (°C)	Corrosion current of specimen 1 i^1_{corr} (mA/cm ²)	Surface of temp of specimen 2 T^2_S (°C)	Corrosion current of specimen 2 i^2_{corr} (mA/cm ²)	Temp of bulk solution 2 T^2_L (°C)
試片厚: 8 mm Thickness of specimen					
20	40.0	0.739	55.0	0.595	70
30	50.0	0.969	65.0	0.866	80
33	47.5	0.864	59.0	0.797	70
試片厚: 6 mm					
25	49.5	0.883	60.8	0.672	75
30	41.6	0.681	47.9	0.558	55
50	65.4	1.248	72.4	1.290	80
試片厚: 4 mm					
23	39.0	0.650	45.2	0.576	60
40	50.5	0.855	55.0	0.864	65
43	59.0	1.240	65.2	1.104	89

応は、以後の定常腐食状態に比較して、若干急速に進行している。

しかしながら、試験時間 2~4 時間の間では、いずれの場合にも、腐食量が時間の経過と共に直線的に増大する。従って、前節における取扱いと同じく、各々の場合につき、腐食速度ならびに腐食電流を算出しうる。Table 3 は、腐食金属面を横切って熱貫流が共存する場合の腐食電流と、腐食反応が進行している表面温度とを示したものである。

5. 実験結果に対する考察

酸性溶液中における鉄の腐食反応は、鉄溶解のアノード反応と、水素イオン放電のカソード反応との組合せで進行し、一般には所謂、活性化支配の腐食系として知られている。熱貫流の特に存在しない通常の場合には、Table 2 に示すごとく、腐食速度が温度の上昇と共に増大し、これらのアレニウス・プロット (Fig. 6 における◎印) から、見かけの活性化エネルギー 7.5 kcal/mol が得られる。酸性溶液中における鉄の腐食反応の温度依存性は、溶液中のアニオン種および鉄の純度によって少なからず異なり、従来値として 7~16 kcal/mol が知られているけれども、本実験で得られた温度依存性は一応妥当な値と見做しうる。

一方、金属面に垂直方向の熱貫流が共存する場合には、Table 3 から明らかなように、腐食反応の速度が金属の表面温度ばかりでなく、熱貫流の大きさとその方向にも依存するようになる。これらの諸点をより明確にするため、定常熱伝導に関する次式を用いて、Table 3 の各々の場合につき熱流束密度を算出する。

$$Q/A = K\Delta t/L \quad (1)$$

ここで A : 伝熱量 (cal)

Q : 伝熱表面積 (cm^2)

K : 純鉄の熱伝導度 ($0.148 \text{ cal/cm}\cdot\text{sec}\cdot^\circ\text{C}$)¹⁵⁾

Δt : 温度差 ($T_s^2 - T_s^1$ $^\circ\text{C}$)

L : 試片厚さ (cm)

各々の熱貫流腐食試験における熱伝導量は、試片厚さに関係なく、試験片両側における溶液の温度差に比例して、 1.65 ± 0.10 , 2.24 ± 0.11 , $2.78 \pm 0.01 \text{ cal/cm}^2\cdot\text{sec}$ の 3 グループに分類しうる。これらのグループ毎に、腐食速度の表面温度依存性をアレニウス・プロットすると、Fig. 6 が得られる。この図から明らかなように、熱流束密度とその方向が相等しい腐食速度の間には、熱貫流の存在しない場合のそれと、略同様の温度依存性が認められた。

ここで更に、熱貫流の存在する場合の各点を、前記の温度依存性 (7.5 kcal/mol) に従って、任意の同一温度 60°C にまで外挿する。このようにして得た同一温度における腐食電流を、熱流束密度に対してプロットすると、Fig. 7 に示すごとく、腐食速度の対数に関して略直線関係が認められる。なお、熱流束密度の符号は、熱貫流の方向を表し、沖合溶液の温度 T_L が表面温度 T_s より低い場合、即ち、腐食反応を金属イオンの物質移動過程と見做した際、エントロピーと金属イオンとの両移動過程の向きが等しい場合を正とした。

Fig. 7 から明らかなように、金属表面における 2 つの移動過程の方向が等しい場合、両者は相互に相乗効果を示す。即ち、腐食反応は、その物質移動方向と同じ向きの熱流束の存在によって促進され、逆向きの熱流束の存在によって抑制されると結論しうる。更に、同一表面温度におけるその促進度合、抑制の割合は、Fig. 7 から得られる実験式で表現できる。

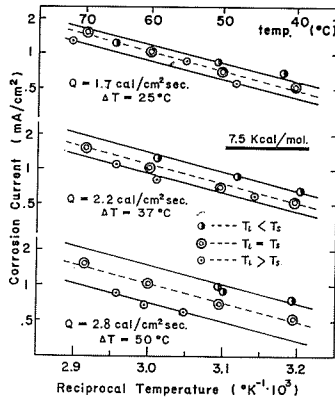


Fig. 6. Arrhenius curves for corrosion current of pure iron at various magnitudes of heat flux.

$$\eta = a + b \log i$$

(3)

ここで η : 腐食金属面を垂直に横切る熱流束密度 (cal/cm²·sec)

i : η なる熱流束が共存する際の腐食電流 (mA/cm²)

a , b は夫々、表面温度、金属の純度および共存アニオンの種類等に依存する定数であって、本実験においては、 $a = -22.2 \log i^0$, $b = 22.2$ 。但し、 i^0 は熱貫流のない場合の腐食電流 (mA/cm²) を表わす。

上式から推定されるように、通常のコンデンサー、ボイラー加熱管、熱交換器等における熱流束密度域において、同一表面温度で操業している場合、低温側 (冷却面) 金属材料は高温側 (加熱面) のそれよりも、数倍の速度で腐食する虞れがある。従って、これらの熱貫流を伴う実用装置の設計、保守に当り、上記の実験式は極めて重要な知見を与えると言える。

(2) 式は、電極電位と電流密度との関係を表わす Tafel の式と形式的に全く同じ形をとっている。ところで、金属の腐食反応における熱流束の存在は、腐食電極反応の如何なる過程に影響するのであろうか。この問に対する明確な解答は、以上の実験事実の範囲を多少越えるけれども、一応、次のように考えられよう。

一般に、或る金属表面における全原子の個数は、およそ 10¹⁵ 原子/cm² 存在する。これに対して、金属の溶解、析出反応に関与する表面原子 (活性部位) は、10¹⁰~10¹³ 原子/cm² に過ぎない¹⁶⁾。動的平衡条件のもとでは、全表面にわたり特定分子、原子或いはイオンの吸着、脱着を常にくりかえしながら、一定割合の活性部位と不活性表面とを構成している。熱流束の電極反応に対する効果は、前述の如く、形式的に電極電位のそれに極めて類似しているけれども、熱貫流の存否に関せず、見かけの活性化エネルギーが変化しない事から、金属内電子の活量に対するよりも、むしろ、溶液中から金属表面への吸着平衡状態に対して影響を及ぼし、熱流束は表面活性部位の割合を制御していると考えの方が妥当であろう。金属表面の温度が、沖合溶

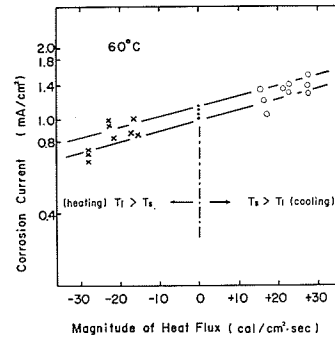


Fig. 7. Relationship between heat flux and corrosion current at a given temperature.

液のそれより高い場合には、吸着過程に比して脱着過程が促進され、従って、腐食反応に対する活性部位表面を増大し、腐食速度は増加する。逆の場合には、吸着過程がより容易に進行し、活性部位の減少をもたらす、その結果、腐食速度を減少すると解釈しうる。

6. 総 括

本研究は、酸性溶液中 (pH=1.0) における純鉄につき、腐食試片面を通して熱の出入のある系を設定し、腐食現象という物質移動過程にエントロピー移動過程を重畳させて、両過程の相関性を検討したものである。

腐食反応に熱流束が共存する場合、金属表面に温度の不均一が存在すると、局部腐食を呈して再現性のよい結果は得られない。本実験では先ず、金属試片面における温度の不均一をなくするよう特に留意した熱貫流腐食試験装置を考案した。次いで、20~80°Cなる温度範囲において、熱貫流の存在しない場合および種々な熱流束密度共存の腐食試験を行ない、腐食反応速度が表面温度ばかりでなく、熱流束の大きさにもその方向にも依存する事を見出した。この実験事実、コンデンサー、ボイラーおよび熱交換器等の熱貫流を伴う実用装置の設計、保守に際し、重要な知見を提供する。

又、各々の腐食実験例につき伝熱の法則に基づいて熱流束密度を算出し、これに注目しながら、種々の表面温度における腐食速度をアレニウス・プロットして、見かけの活性化エネルギーが熱貫流の存否に関せず変化しない事を明らかにした。この事実に基づき種々の表面温度における腐食速度から、任意の同一表面温度における腐食速度と、向きを考慮した熱流束密度との間の実験式を導いた。腐食反応速度と熱移動速度との相関性に関し、定量的表示を試みたのは、本研究が最初のものと思われる。

なお、得られた実験式は、金属イオン移動過程と向きを同じくする熱流束の共存により、腐食反応が促進され、逆向きの熱移動によって抑制される事を示しており、形式的には Tafel の関係式と全く類似のものである。但し、熱流束の存在は、電極電位の効果とは若干異なり、金属表面における活性部位の増減に間接的に作用するものと解釈される。

最後に、本研究の予備的実験に労苦を払われた竹山正恒君に謝意を表す。

文 献

- 1) Fontana, M. G.: "1st. Intern. Congr. Metallic Corrosion" p. 585, Butterworths, London (1962).
- 2) Fisher, A. O.: Corrosion, **17**, 215 t (1961).
- 3) Wiederholt, W.: "1st. Intern. Congr. Metallic Corrosion" p. 694, Butterworths, London (1962).
- 4) Barton, K.: ibid. p. 685, Butterworths, London (1962).
- 5) Uhlig H. H.: "Corrosion and Corrosion Control" p. 12, John Wiley & Sons., New York (1963).
- 6) Berry N. E.: Corrosion, **2**, 261 (1946).
- 7) Uhlig H. H., Noss O.: Corrosion, **6**, 140 (1950).
- 8) Gerasimov V. V. Rozenfeld I. L.: Izvestiya Akad. Nauk. SSSR. Otdel Khim., 29 (1957).

- 9) Zarvbin, P. I., Poluboyartzeva, L. A., Novakovski V. M.; *Zashchta Metallov*, **1**, 297 (1965).
- 10) Zavubin, P. I., Poluboyartzeva L. A., Yurlova L. N.: *Zashchta Metallov*, **2**, 241 (1966).
- 11) Fisher, A. O., Whitney F. L., Jr.: *Corrosion*, **15**, 257 t (1959).
- 12) Bem, R. S., Campbell H. S.: "1st. Inter. Congr. Metallic Corrosion" p. 630, Butterworths, London (1962).
- 13) Breckon, C., Gilbert P. T.: "1st Intern. Congr. Metallic Corrosion" p. 624, Butterworths, London (1962).
- 14) 竹山正恒：学士論文（北大工学部冶金工学科）昭 41. 3.
- 15) "International Critical Tables" Vol. 5 p. 221, McGraw-Hill. New York (1929).
- 16) West J. M.: "Electrodeposition and Corrosion Processes" p. 41, D. Van Nastrand, London (1965).