

アルカリ性溶液による 鉄の腐蝕に関する電気化学的研究

迫 村 寿 男
藤 本 正 美

〔I〕 序 論

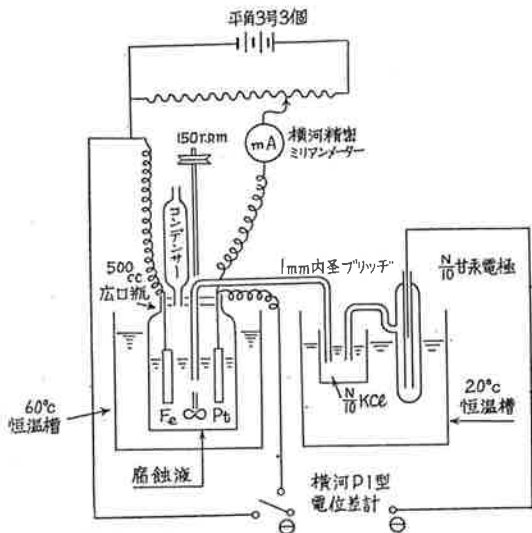
アルカリ工業に於て装置の腐蝕による、製品中铁分の増加は、品質上よく問題となる所でありますが、何分にも、アルカリ性溶液中の鉄の腐蝕については研究例が少く材質によって解決する以外に根本的な方法はないものと考えております。

本研究は、電気化学的に、腐蝕電池の分極特性を検討することによって、実際の工程液中に於ける鉄腐蝕の性格を研究し、品質向上に資せんとするものであります。

〔II〕 測定法及び理論

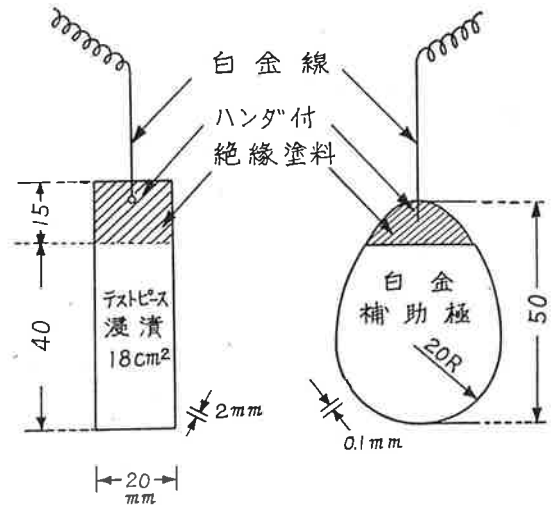
A. 測定装置及び方法

実験装置は第1図に示す通りに設備致しました。



第1図 装置略図

- (a) 甘汞電極は Michaelis 型を自製し、Sørensen 型水素電極を以て常法に従って電位の検定を行いました。20°Cにて、0.3390Vであります。
- (b) 電位差計は横河製P-1型直流電位差計。電流計は同様横河製精密級ミリアンメーター。標準電池は、東芝製標準カドミウム電池を使用致しました。
- (c) 電極板及びテストピース
寸法は、第2図の通りでありまして、特にテストピ



第2図 極板寸法

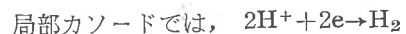
ースに関しては試験の度毎に、サンドペーパー仕上を行い水洗、アルコールエーテル洗滌、乾燥後絶縁塗料を塗布し調製します。此のテストピースを試験前、試験液と同組成の腐蝕液により5時間浸漬し、自然腐蝕の表面状態にならしめる。これを測定するには電位を測定し、自然腐蝕電位を示すか否かを見る。こうして調製前処理を行ったテストピースを60°C 恒温槽中に入れた腐蝕液中に5時間一定電流通電下に浸漬し、此の際落つた電位の値及び液中に増加したFe量を測定します。

この電流 (mA/cm²) 電位 (V), Fe量より換算した腐蝕電流 (mA/cm²) を用い、此の腐蝕条件下に於ける分極特性図を作るわけでありませう。

B. 反応と電位について

(a) 反応と電位

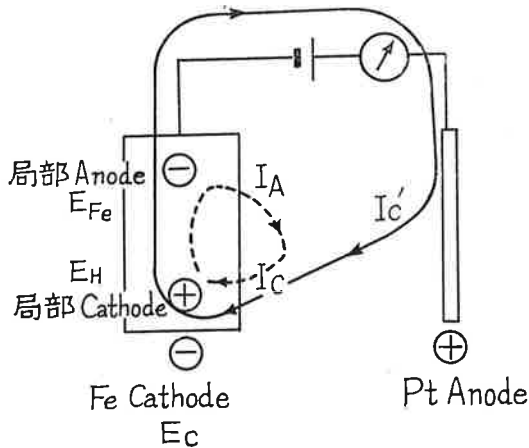
外部 Pt 極よりカソード電流を流すとき (防蝕側) 電流の関係は次の図の如くなります。



の反応が起るものと考えられます。(自然状態の腐蝕。)

次にカソード電流を流しますと局部カソードに於

外部 Pt 極より Cathode 電流を流すとき

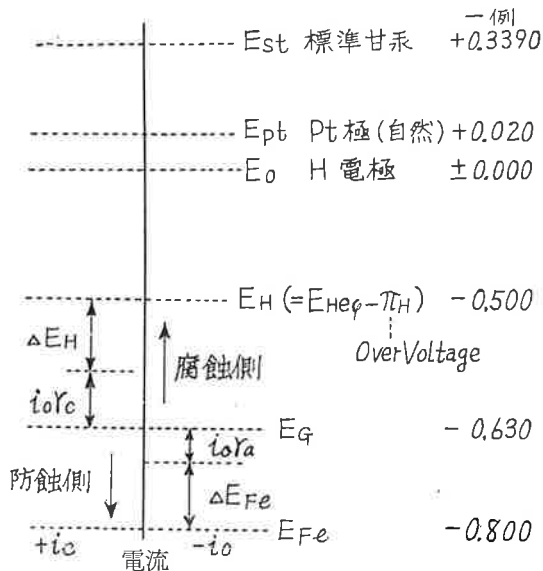


第3図 防 蝕 側

- 外部電流回路
- 腐蝕電流回路
- I_C' 外部カソード電流 (メーター)
- I_A 局部アノード電流 (Fe 分析)
- I_C 局部カソード電流 ($I_C' + I_A$)
- E_C 腐蝕電池電位 (即ち E_{Fe} と E_H の短絡電位)

ける大きい電流密度の為、分極 ΔE_H が増加し、是により E_C は E_{Fe} に接近し、腐蝕電流 I_A は減少する。 $E_C = E_{Fe}$ となれば $I_A = 0$ となり電気防蝕が達成される。

是等電位の値を簡単に説明図とすると、第4図の様になります。



第4図 電位の関係

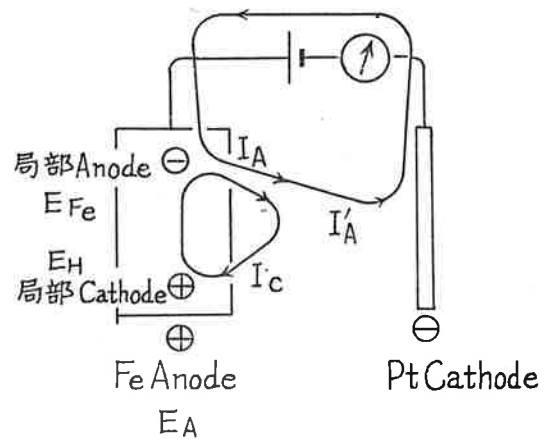
- E_G : E_A, E_e に同じ
- E_H, E_{Fe} , 兩極電位を持つ腐蝕電池の短絡電位即ちテストピースの電位
- E_{Fe} : 局部アノード電位
- E_H : 局部カソード電位
- i_0 : I_A, I_C に同じ 腐蝕電流
- ΔE_{Fe} アノード分極
- ΔE_H カソード分極
- i_0, i_a } 抵抗成分
- i_0, i_c }

又、外部電流回路より見ると、Pt Anode では電位の上昇に従って、 $4OH^- \rightarrow 2H_2O + 4e$ の反応が起ることが考えられる。しかし、 $Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++}$ 、 $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$ 等は生じない様である。Fe Cathode では、 $Fe^{+++} \rightarrow Fe^{++}$ は Fe^{+++} が少いので重要でない。

従って、次に貴な反応として、 $2H^+ \rightarrow H_2$ が盛んに起こる。勿論電位が相当下ってからの事であって、此の試験としては、その様な電位範囲まで行く要はないわけでありませう。

次に外部 Pt 極にアノード電流を流す場合局部ア

外部 Pt 極にアノード電流を流す場合

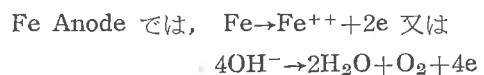


第5図 腐 蝕 側

- I_A' 外部アノード電流 (メーター)
- I_A 局部アノード電流 (Fe 分析)
- I_C 局部カソード電流 ($I_A - I_A'$)
- E_A テストピース電位

ノード、局部カソードに於ける反応は、カソード電流の場合に同じく Fe のイオン化と H^+ の放電ですが、外部アノード電流を送ると局部アノードに於ける大なる電流密度の為に、アノード分極 ΔE_{Fe} が増加し、 E_A は E_H に接近し、腐蝕電流 I_C は減少する。

$I_C = 0$ となると、全テストピースは、全く、Anodic になり Faraday の法則に従って鉄が溶解する。或は不働体となり、 $4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O$ によって酸素を発生するに至る。即ち、 $I_C = 0$ になった場合の外部電流による反応は



Pt Cathode では、 $2H^+ \rightarrow H_2 \uparrow$ 及び Fe 濃度大となれば、 $Fe^{++} \rightarrow Fe$ も起る様である。

(b) 各電位の計算値

簡単な為表を以て示す。

第 1 表

H 電位 $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

$$E_{eq} = E_{H_2}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln (a_{H_2} + /PH_2) = -0.0001984 T \log \sqrt{\frac{P_{H_2}}{a_{H^{++}}}}$$

PH=11 のとき (但し $P_{H_2} = 1$) $E_{eq} = -0.726$ Volt

実際は $E^H = E^{eq} - \pi_H \pi_H \dots \dots$ Over Voltage

例えば N-NaOH 中 Fe 上で 0.087V

OH 電位 $4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O$

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{1/4}}{a_{OH}} = 0.3976 + 0.05915 \log \sqrt{\frac{a_{H_2O}}{a_{OH}}}$$

例えば $P_{OH} = 10^{-4}$ $E_{eq} = 0.633$ Volt

実際は $E_{OH} = E_{eq} + \pi_{O_2}$ π_{O_2} : Over Voltage Pt にて 0.2-0.4

Fe 電位 $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e$

$$[Fe^{++}] [OH^-]^2 = 10^{-13.5}$$

$$[H^+] [OH^-] = 10^{-14}$$

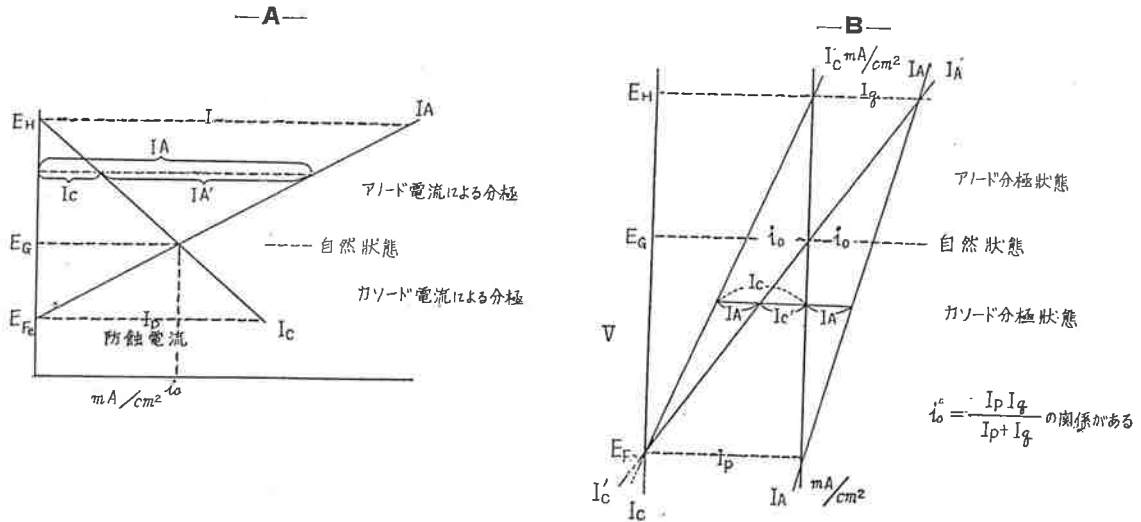
$$[Fe^{++}] = [H^+]^2 \times 10^{14.5}$$

$$\therefore E_{Fe} = E^\circ_{Fe} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Fe^{++}} = E^\circ_{Fe} + \frac{RT}{2F} \ln \left[[H^+]^2 \times 10^{14.5} \right] = -0.4265 - 0.065 [PH] + 0.467 = 0.040 - 0.0645 [PH]$$

例えば PH=11 $E_{Fe} = -0.67$

(C) 図 示 法

第 6 図の如き 2 方法がありますが、本研究では主として (A) を以て示して居ります。



第 6 図

〔Ⅲ〕実験結果

a アンモニア占水中に於ける軟鋼の分極特性

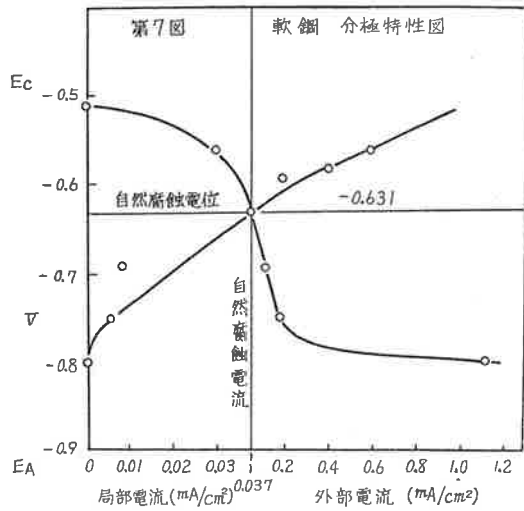
① 測定用原腐蝕液の組成は、g/l で次の如くであります。

FNH ₃	T-NH ₃	TNaCl	P-NaCl	CO ₂	Fe ₂ O ₃
90.1	91.5	266.2	261.4	36.6	0.0101

② 測定データ一覧表

第 2 表

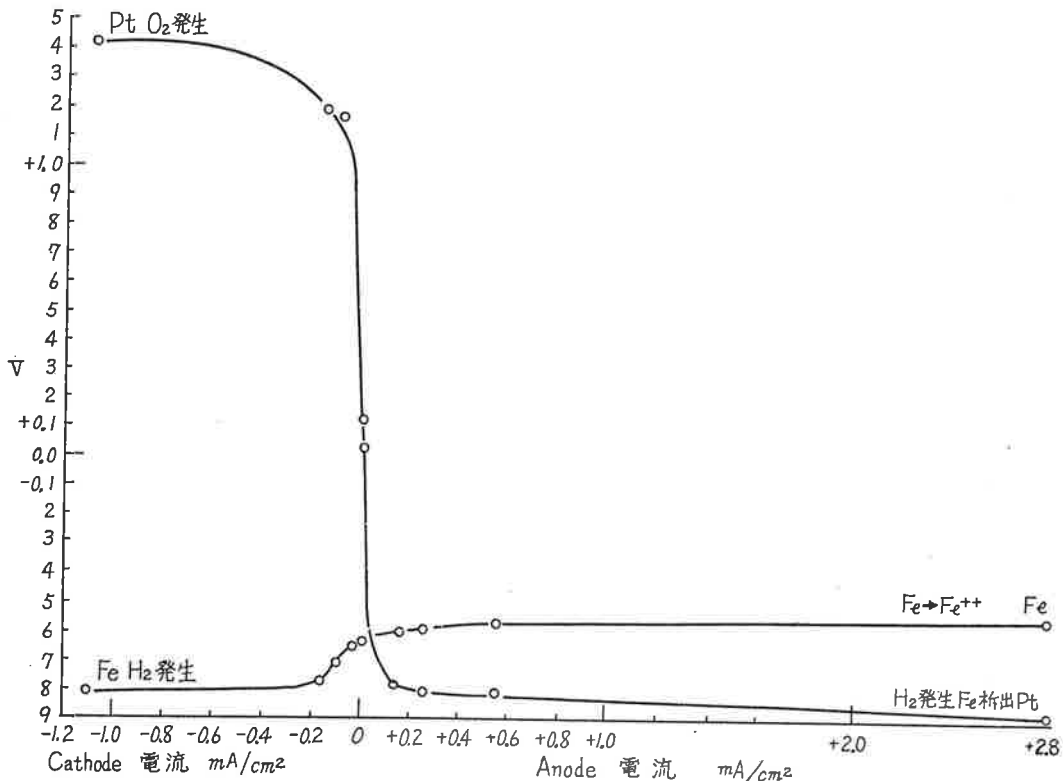
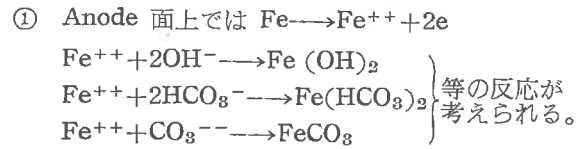
	外部電流	同左密度	電 極 電 位		浴 電 圧	I _A	I _C	局部腐蝕 電流密度
			Fe	Pt				
			mA	mA/cm ²				
アノード 電流	50	2.78	-0.513	-0.861	0.36	2.61	—	—
	10	0.556	-0.563	-0.799	0.23	0.585	0.029	0.029
	5	0.278	-0.583	-0.791	0.21	0.398	0.120	1.12
	2.5	0.139	-0.591	-0.788	0.19	0.188	0.049	0.049
自 然 カソード 電流	0	0	-0.631	+0.139	0.60	0.037	0.037	0.037
	2	0.111	-0.691	+1.180	1.60	0.008	0.119	0.008
	3	0.167	-0.751	+1.183	1.88	0.006	0.173	0.006
	20	1.11	-0.800	+1.435	2.20	—	1.110	—



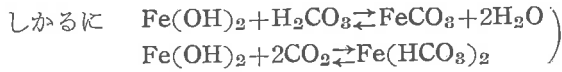
Cathode 電流の場合。2.22mA/cm²に於てもCathode テストピース面上に H₂ 発生らしき気泡は発見されない。又表面は何等外観的变化がない。

Anode 電流の場合。常に Fe 電極面に酸素らしき気泡が僅かに附着するを見る。又 Pt 極面上には、水素らしき気泡が、かなり著しく附着している。Fe表面は、電流密度によって腐蝕され著しく粗となる。液も又是に応じて濁る。

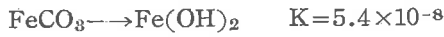
結果に対する考察 第 3 表 (方程式)



第 8 図 電極電位図

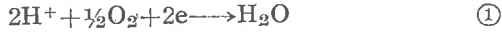


の平衡は著しく右に傾いて居り、



従って、Fe 面上の $Fe(OH)_2$ 被膜による抵抗は、或る程度緩和されるであろうと思われる。

② Cathode 面上では



の反応が考えられますが、此の液中に於ける O_2 の溶解量は 10^{-5}mol/l 以下であろうと思われるので②が起るものと考えてよいでしょう。通常攪拌によって金属の電位は上るのでありますが本実験の場合は、ほとんど変っていないことも是を裏づけるものでありま

しょう。

③ 曲線の形よりやや Cathodic Control であると思われませんが、これは②の反応の困難なため、是が律速段階になっているものと思われる。

④ 電気防蝕の点よりこれを見るに、 $-0.8V$ 程度まで Cathode 分極を与えればよいのであるが、是には $0.4 \sim 0.5 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度を要する。

b アンモニア占水中の鑄鉄の分極特性

① 測定用原腐蝕液の組成並びに試験後の鑄鉄の場合には軟鋼と異り地鉄が Anode 黒鉛部分が Cathode となり、黒鉛 Cathode 面上の H_2 Over Voltage は鉄の場合より大なるため、平衡電位は低くなり従って、曲線は多分に mixed Cathode 的になっている。即ち軟鋼の場合の Cathode 反応の困難性が少く鉄は腐蝕し易い傾向がある。

組成変化

第 4 表

	試験前	0mA	Cathode 10mA	Anode, 5mA	Anode 10mA
FNH ₃	86.8	84.0	85.6	85.5	77.2
TNH ₃	87.4	85.5	86.9	86.6	78.3
TNaCl	265.6	265.0	266.0	285.5	260.0
PNaCl	260.8	260.8	261.0	281.0	255.7
CO ₂	36.6	25.5	35.4	86.2	35.4
Fe ₂ O ₃	0.009	0.040	0.0109	0.114	0.199

② 測定データ一覧表

第 5 表

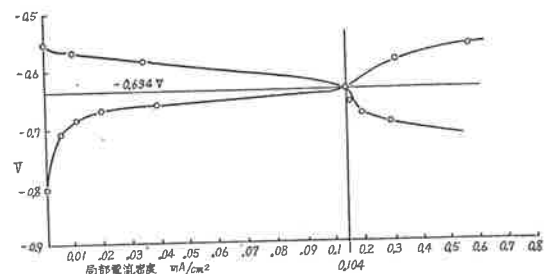
	外部電流	同左密度	電極電位		浴電圧	I _A	I _C	局部腐蝕電流密度
			Fe	Pt				
			mA	mA/cm ²				
アノード電流 自 然 カソード電流	15	0.83	-0.544	-0.791	0.25	(0.807)	0	0
	10	0.556	-0.559	-0.781	0.23	0.556	0.01	0.01
	5	0.278	-0.582	-0.683	0.10	0.312	0.034	0.034
	0	0.	-0.634	+0.159	0.75	0.104	0.104	0.104
	1.5	0.083	-0.651	+1.094	1.72	0.040	0.123	0.04
	3	0.167	-0.667	+1.153	1.80	0.020	0.187	0.02
	5	0.278	-0.683	+1.204	1.88	0.0099	0.288	0.0099
	10	0.556	-0.705	+1.356	2.0	0.0058	0.562	0.0058
40	2.22	-0.801	+1.489	2.2	—	2.22	—	

c 液体苛性ソーダ中に於ける軟鋼の分極特性

① 測定用原腐蝕液の組成

NaOH	Na ₂ CO ₃	NaCl	Fe ₂ O ₃
46.78	0.34	0.32	0.0018

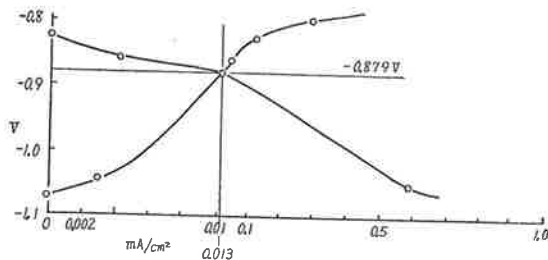
第 9 図
鑄鉄分極特性図



② 測定データ一覧表

第 6 表

	外部電流	同左密度	電 極 電 位		浴 電 圧	I _A	I _C	局部腐蝕 電流密度
			Fe	Pt				
			mA	mA/cm ²				
アノード	5	0.278	-0.805	-1.045	0.23	(0.224)	0	0
電流	2	0.111	-0.826	-0.964	0.14	(0.083)	0	0
自然	0	0	-0.860	-0.917	0.06	0.032	0.004	0.004
カソード	0	0	-0.879	-0.453	0.4	0.013	0.013	0.013
電流	1	0.056	-1.044	+0.639	1.67	0.003	0.059	0.003
	3	0.167	-1.088	+0.643	1.74	—	0.167	—



第10図 NaOH-軟鋼分極特性図

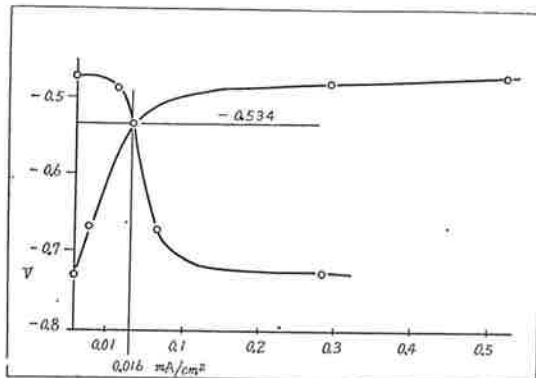
苛性ソーダ液の場合は CO₂ の影響がほとんどない
為に Fe(OH)₂ 被膜の影響著しく Anodic Controlに
なっている。

Cathode 反応は $2H^+ + 2e \rightarrow 2H$ $2H \rightarrow H_2$ であり

② 測定データ一覧表

第 7 表

	外部電流	同左密度	電 極 電 位		浴 電 圧	I _A	I _C	局部腐蝕 電流密度
			Fe	Pt				
			mA	mA/cm ²				
アノード	10	0.556	-0.475	-0.816	0.34	0.522	0	0
電流	5	0.278	-0.477	-0.805	0.32	0.29	0.012	0.012
自然	0	0	-0.534	+0.104	0.55	0.016	0.016	0.016
カソード	1	0.0556	-0.672	+1.018	1.70	0.0043	0.06	0.0043
電流	5	0.278	-0.733	+1.293	1.98	0.0011	0.279	0.0011



第11図 抑制剤添加安占水中軟鋼の分極特性

ます。Anode 面は極めて酸化し易く不働態になる傾
向が強い。

d. 腐蝕抑制剤を加えた安占水中の軟鋼の分極特性

① 測定用腐蝕液の組成 g/l

FNH ₃	TNH ₃	TNaCl	PNaCl	CO ₂	Fe ₂ O ₃
89.4	91.8	263.3	256.4	39.5	0.00672

抑制剤は C.P.C. 添加量は 33mg/l

前日より恒温中の60°Cバスに400ccの腐蝕液と抑制
剤を混じた液を入れた壺を浸漬し、5分攪拌後静置。
Test Piece は、他の液にて自然腐蝕して置き、自然
電位を検定後、抑制腐蝕液中に浸して実験を始む。

抑制剤添加安占水中の鉄の腐蝕試験
に於ける観察事項

自然腐蝕 終了後 Fe 極表面は潑水性 Film 形成。又
Pt 表面にも同様 Film を形成している。液
は、ほとんど無色透明である。

腐蝕電流 Test Piece 表面やや黒色化す。電流多い
程 Film 弱い。膜は部分的親水性となる。

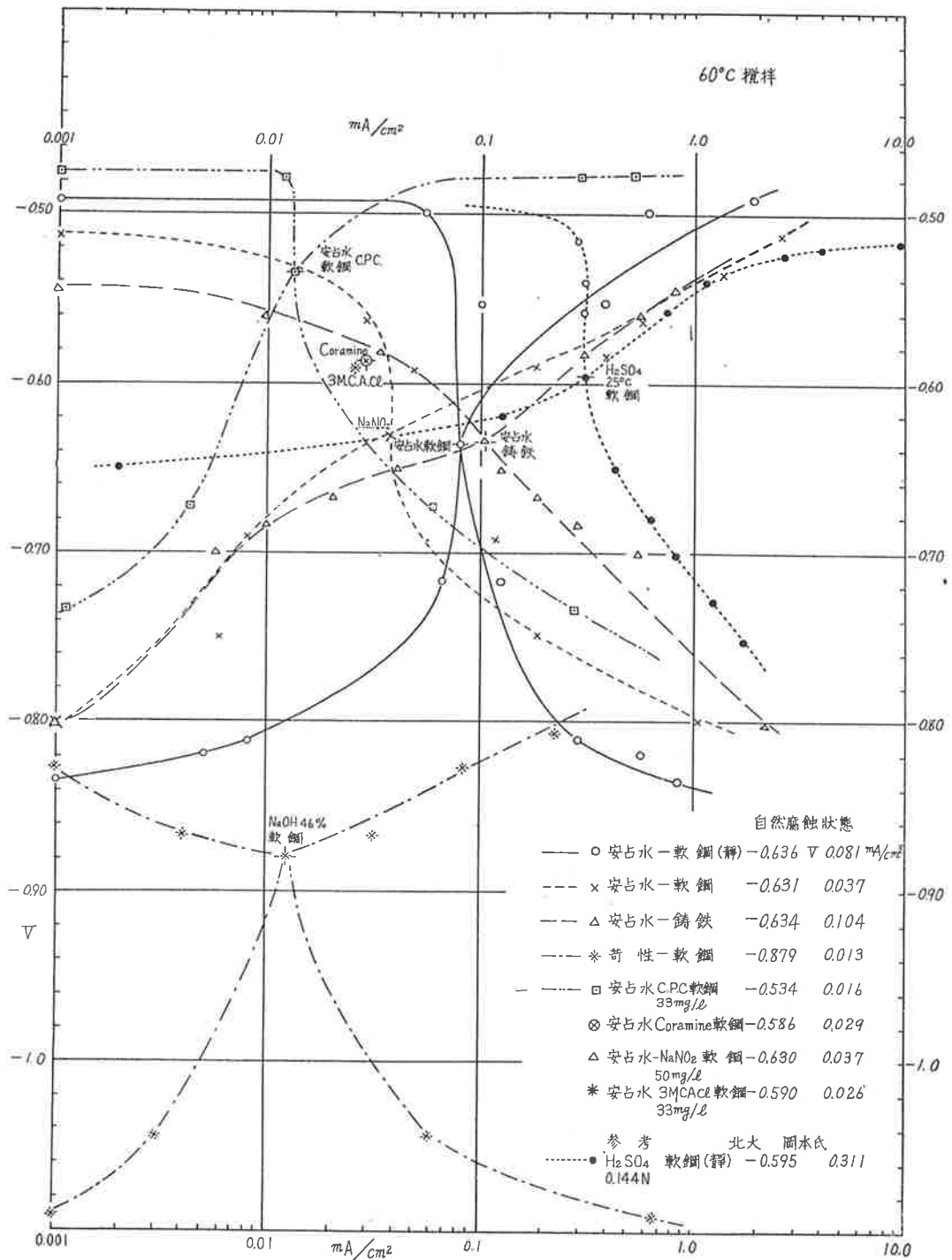
腐蝕電流 表面の中局部 Anode となった所は激しく
腐蝕されて凹所を作る。電流大なる程その面
積は大きい。

此の抑制剤はR-N C_6H_4^+ Cl $^-$ の如く電離しR-N C_6H_4 が、テストピースの Anode に吸着し、表面を Cover することにより Fe \rightarrow Fe $^{++}$ を阻止する。曲線より見ると Anode 分極の増大と自然腐蝕電流の減少が著しい。

E $_{Fe}$ の上昇は、吸着被膜の還元に H $_2$ が消費され、これが H $_2$ の Over Voltage を減少させる為であろう。

尚、他は Coramine NaNO $_2$ 等を抑制剤として試験した結果は次の様である。

品名	自然電位 (V)	電流 (mA/cm 2)
C.P.C.	33mg/l -0.534	0.016
Coramine	33 // -0.586	0.029
NaNO $_2$	50 // -0.630	0.037
T.M.C.A.C.	33 // -0.590	0.0235



第12図 分極特性曲線綜合図