



酸性電解水に浸漬した純鉄表面の腐食挙動

竹ノ内敏一*

* 新光電気工業株式会社

Corrosion behavior of Iron Surface Immersed in Acidic Electrolyzed Water

Toshikazu Takenouchi*

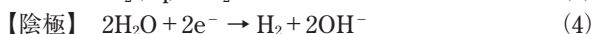
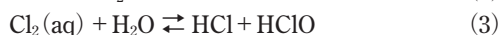
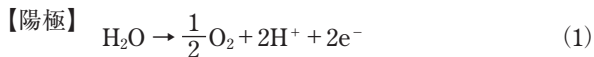
* Shinko Electric Industries Co., Ltd.

Anodically electrolyzed dilute NaCl or Na₂SO₄ solution (NaCl or Na₂SO₄ acidic electrolyzed water) shows high redox potential and dissolved oxygen concentration, also the former generates free chlorine. We have evaluated the characteristics of both acidic electrolyzed water, and immersed iron in an acidic electrolyzed water, HCl, or H₂SO₄ of the same pH (=2.48). Then compared dissolution rate, discussed effect of free chlorine or dissolved oxygen on corrosion behavior. As a result, corrosion rate of iron immersed in NaCl acidic electrolyzed water is as much as 3.5 times that in HCl at the same pH, furthermore, free chlorine in NaCl acidic electrolyzed water accelerates the dissolution rate and increases the surface roughness of iron. Corrosion rate in Na₂SO₄ acidic electrolyzed water is as much as 3.4 times that in H₂SO₄ at the same pH. Dissolved oxygen is major factor for iron dissolution, however, it is likely another factor may promote iron dissolution except dissolved oxygen. Immersed iron with thermal-oxide film in NaCl or Na₂SO₄ acidic electrolyzed water, thermal-oxide film was dissolved with underlying iron, the surface, exhibited natural-oxide film, was as same as that was immersed in HCl similarly. We can conclude that acidic electrolyzed water has the possibility to use etching or pretreatment instead of HCl or H₂SO₄ conventionally used.

Key words : acidic electrolyzed water, electrolysis, free chlorine, iron

1. 緒 言

電解水とは、希薄な電解質塩の水溶液を電解して得られる水溶液の総称である¹⁾。隔膜式電解装置を使用した電解では、陽極室、陰極室にそれぞれアノード水（酸性電解水）、カソード水（アルカリ性電解水）が生成される。電解水の生成には、一般に電解質に塩化ナトリウムが用いられる。陽極では、水の酸化によって酸素と水素イオンが、塩化物イオンの酸化によって塩素が生じる。塩素は水と反応して次亜塩素酸（HClO）と塩酸を生じる。その結果、溶液は酸性化すると同時に酸化還元電位（ORP：Oxidation Reduction Potential）が著しく上昇する。一方、陰極では水と溶存酸素が還元され、水素と水酸化物イオンを生じる。溶存水素濃度が高まると同時に溶存酸素濃度は低下し、ORPは著しく低下し、アルカリ性になる。このときの両極での反応を(1)～(5)式に示す。なお、電解質に硫酸ナトリウムを用いた場合は、陽極で塩素は発生せず、(1)式の反応のみが生じ溶存酸素濃度が高まる。



電解水の特徴は、水溶液中では熱力学的に不安定な物質を電解によって生成できることや、危険な酸・アルカ

リを用いることなく、電気化学的手法で酸性・アルカリ性の水溶液を生成でき、作業上安全であることである。酸性電解水はpH 2.50前後で、かつORPが高い酸化性の水溶液であるため、同じpHの塩酸、硫酸に比べて金属の腐食反応は進行しやすいと考えられる。

精密電子部品の材料として用いられている純鉄、炭素鋼、あるいは鉄合金などの鉄材は熱処理や自然酸化によってその表面上に酸化皮膜が形成される。塩酸、硫酸は鉄にめっきを施す場合に、酸化皮膜、スケール、さび落としなどに用いられている²⁾。その他、エッチングなどの工程においても用いられている。しかし、塩酸や硫酸は劇物であることから、これらに替わって酸性電解水を使用できれば、作業、環境において大きな利点となる。

そこで、本研究では、はじめに塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムを電解質に用いた酸性電解水（以下、NaCl酸性電解水、Na₂SO₄酸性電解水）の特性を測定した。つぎに、酸性電解水ならびにこれと同じpHの塩酸、硫酸それぞれに浸漬した鉄の溶解速度と鉄表面の形態の違いを比較し、溶解速度に及ぼす要因について検討した。さらに、大気中で熱酸化皮膜を形成した鉄をこれらの水溶液に浸漬し、熱酸化皮膜と下地鉄を同時に溶解した場合についても同様に表面の観察と分析を行った。これらの結果にもとづき、鉄のエッチングや前処理に対する酸性電解水の塩酸・硫酸からの代替の可能性を検討した。

2. 実 験

2.1 試薬、試料および装置

試料には高純度鉄（(株)ニラコ、50×50×0.20 mm, Fe 99.5 wt%, 以下試料）を使用した。電解水を生成する電解質には、塩化ナトリウムならびに硫酸ナトリウム（共に和光純薬工業、試薬特級）を使用した。また、酸・塩

* 〒383-0014 長野市北尾張部 36 (36 Kitaowaribe, Nagano, 381-0103 Japan)

基には塩酸 (同), 硫酸 (同), 水酸化ナトリウム (同) を使用した。水は脱イオン処理され, 比抵抗 $10 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, pH 7.4 の純水を使用した。電解水を生成する装置は, 隔膜式電解装置 (アルテック, JED-007) を使用した。酸性電解水の pH, ORP, 溶存酸素濃度測定には, それぞれ pH 計 (堀場製作所, F-13), ORP 計 (東興化学研究所, TRX-90), 溶存酸素計 (Mettler Torredo, MO128) を使用した。遊離塩素濃度測定には, デジタル式残留塩素濃度計 (Aqua Lytic, PC compact MT) を用いた。この測定原理はヨウ化カリウムによる比色法である。鉄濃度の定量には, 高周波誘導型プラズマ発光分析装置 (ICP: Inductively Coupled Plasma Photometer, Thermo Fisher SCIENTIFIC, iCAP 6000) を使用した。試料の表面観察には, 走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscopy, 日立製作所, S-4300SE) を使用した。表面粗さ測定には, 表面粗さ計 (東京精密, Surfcom 480A) を使用した。表面分析には, オージェ電子分光装置 (Physical Electronics, Model 680) を使用した。

2.2 酸性電解水の生成

$1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ の塩化ナトリウムならびに硫酸ナトリウム水溶液を電解して酸性電解水を得た。電解装置は, 陽極室 (0.7 dm^3) と陰極室 (0.7 dm^3) から成り, 両者の間は隔膜で仕切られている。電極にはチタンに白金被覆を形成したものが用いられ, 両電極寸法は $74 \text{ mm} \times 113 \text{ mm}$ である。電解条件は, 0.6 A , 12 V , 15 分とした。

2.3 試料表面の腐食と観察

試料にアセトンならびにエタノールを用いて脱脂洗浄を行った。また, 試料には空気自然酸化皮膜 (以下自然酸化皮膜) が形成されているが, 研磨などによる自然酸化皮膜の除去は行わなかった。試料を $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ に調製した塩化ナトリウム, 硫酸ナトリウム水溶液を電解した酸性電解水, ならびにこれらと pH が同じ 2.48 の塩酸 ($3.3 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$), 硫酸 ($1.7 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) それぞれ 500 dm^3 に 15 分間浸漬した。その後, 純水で洗浄し, 窒素ガスを吹き付けて乾燥させた。それぞれの試料表面を SEM で観察し比較した。

2.4 腐食速度

鉄の腐食速度は, それぞれの水溶液に試料を 1 時間浸漬し, その前後の重量減少から (7) 式に基づき算出した。同時に水溶液中の鉄濃度を ICP 分析から求め, (8) 式に基づき算出した。

$$\text{腐食速度 (g/m}^2 \text{ h)} = \frac{\text{浸漬前の重さ (g)} - \text{浸漬後の重さ (g)}}{\text{試料の全表面積 (m}^2 \text{)} \times 1 \text{ (h)}} \quad (7)$$

$$\text{腐食速度 (g/m}^2 \text{ h)} = \frac{\text{水溶液中に溶出した鉄イオンの重さ (g)}}{\text{試料の全表面積 (m}^2 \text{)} \times 1 \text{ (h)}} \quad (8)$$

2.5 遊離塩素の影響評価

NaCl 酸性電解水中における鉄表面の腐食と形態に及ぼす遊離塩素の影響について, 以下の実験を行った。2.2 項の電解装置, 電解条件で 1.0×10^{-2} , 2.5×10^{-2} , $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$ NaCl 水溶液を電解して遊離塩素濃度がそれぞ

れ 8.6×10^{-4} , 1.6×10^{-3} , $3.9 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ の NaCl 酸性電解水を生成した。pH は 2.48 から 2.50 の範囲内とした。これらの水溶液に試料を 15 分間浸漬して表面粗さを測定し, 遊離塩素濃度と鉄表面の表面粗さの関係について調べた。また, 試料を 1 時間浸漬し腐食速度を求め, 遊離塩素濃度と鉄の腐食速度の関係について調べた。

さらに, pH の違いが鉄の腐食速度に及ぼす影響について以下の実験を行った。 $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ NaCl 水溶液を電解して遊離塩素濃度 $1.6 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ の酸性電解水 (pH 2.48) を生成し, 純水と塩酸あるいは水酸化ナトリウムを加えて pH を 2.2, 2.5, 3.3, 5.6, 6.8, 9.2 および 10.9 に調整すると同時に, それぞれの水溶液の遊離塩素濃度が $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ になるように調製した。次に, これら水溶液に試料を浸漬して腐食速度を求めた。

2.6 溶存酸素の影響評価

酸性電解水には電解で生成した酸素が過飽和状態で溶解している。過剰に溶解した酸素は徐々に放出され, 3 時間かけて飽和濃度 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (25°C) に達する。そこで, $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ 硫酸ナトリウム水溶液を電解して生成した酸性電解水を 24 時間, ならびに 72 時間放置し, 溶存酸素濃度がほぼ飽和となった酸性電解水に試料を 1 時間浸漬し, 腐食速度を求めた。

2.7 酸性電解水に浸漬した熱酸化皮膜形成試料表面の分析と観察

熱酸化皮膜が形成された試料を酸性電解水に浸漬し, 熱酸化皮膜と下地鉄を同時に溶解した場合の表面変化について表面分析と観察を行った。

試料は大気雰囲気中で 200°C , 60 分の加熱処理を行い, 表面に熱酸化皮膜を形成した。この加熱処理により試料は褐色を呈した。加熱処理した試料を pH 2.48 に調製した NaCl 酸性電解水, Na_2SO_4 酸性電解水, 塩酸, ならびに硫酸それぞれに約 10 秒ほど浸漬すると, いずれも褐色は消え, 鉄の金属光沢が現われた。そこで試料をそれぞれの水溶液に 60 秒間浸漬させ, 純水で洗浄し, 窒素ガスで乾燥させた後, オージェ電子分光分析による表面分析を行った。なお, 比較対象として, アセトンとエタノールで脱脂したのち研磨紙 (#4000) で乾式研磨した直後の試料表面も併せて分析した。

さらに, 熱酸化皮膜を形成した試料をそれぞれの水溶液に 15 分間浸漬した後, SEM による表面観察を行った。浸漬時間が短い場合は外観に差がほとんど認められなかったため, 表面形態の変化を顕著に加速させることを目的で浸漬時間を長くした。

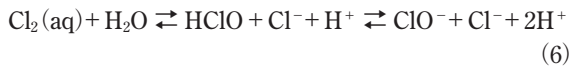
3. 結果と考察

3.1 酸性電解水の特性

水溶液の遊離塩素濃度, 溶存酸素濃度の経時変化を Fig. 1 に示す。電解終了直後から 15 分以内の濃度低下が著しく, 溶存酸素濃度, 遊離塩素濃度が比較的安定するのは電解終了後からおよそ 1 時間経過後である。しかし, 酸性電解水を使用する製造現場では, 生成した酸性電解水を直ちに使うことが効率的であることから, 本実験においても生成直後の酸性電解水を使用した。

本実験に用いた NaCl 酸性電解水, Na₂SO₄ 酸性電解水, 塩酸, ならびに硫酸の特性を Table 1 に示す. 電解水の取り出しおよび測定に 5 分を要するため, 酸性電解水の遊離塩素濃度, 溶存酸素濃度は, 電解終了後 5 分経過した時点での測定値とした. Na₂SO₄ 酸性電解水は高い溶存酸素濃度と ORP を示した. これは, 高い溶存酸素濃度によって ORP が上昇したものと考えられる. 一方, NaCl 酸性電解水では酸素と同時に塩素も発生した. これは, 塩化ナトリウム水溶液の電解では, 酸素よりも塩素発生時の過電圧が低いためによると考えられる. 生成する塩素, 次亜塩素酸の標準電極電位 E° はそれぞれ 1.36, 1.63 V(vs. SHE) と高く, NaCl 酸性電解水ではこれらの混成電位によって Na₂SO₄ 酸性電解水に比べ高い ORP を示したと考えられる. なお, 酸性電解水中の陽イオンと陰イオン濃度の不一致は, 電解中に Cl⁻ あるいは SO₄²⁻ が陽極に電気泳動した結果, 陽極室でこれらのイオン濃度が上昇したためと考えられる.

ところで, NaCl 酸性電解水では, 遊離塩素は水溶液の pH によって平衡組成が変わる. 酸性では Cl₂(aq) の一部が Cl₂(g) となり塩素ガスを発生する. 弱酸性から中性では非解離の HClO, アルカリ性では ClO⁻ が形成される. このときの解離平衡式を (6) 式に示す. 次亜塩素酸の酸解離定数は $pK_a = 7.5$ (25°C)³⁾ である.



Cl₂(aq), HClO, ClO⁻ の各 pH におけるモル濃度比率を Fig. 2⁴⁾ に示す. NaCl 酸性電解水には, Cl₂(aq), HClO, ClO⁻ は平衡関係である. HClO は Cl⁻ 濃度が低くなるほどその存在域は広がる⁵⁾. Cl₂(aq) 濃度は気相 Cl₂ 濃度 (= 気相中の Cl₂ の分圧) と平衡を満たすため,

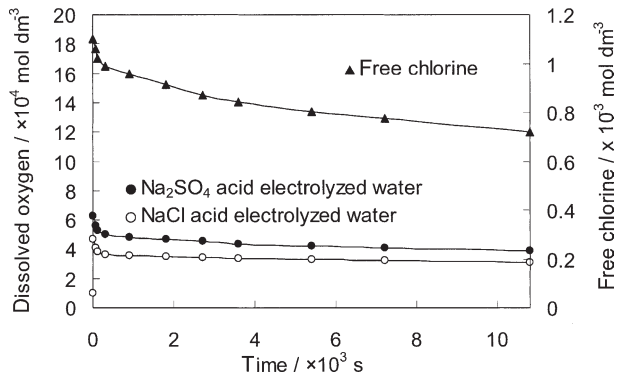


Fig. 1 Change in dissolved oxygen and free chlorine concentration with elapsed time.

Cl₂(aq) 濃度が高くなると気相 Cl₂ 濃度も高くなる. すなわち, Cl₂(aq) 濃度は水溶液中の H⁺ 濃度と平衡を保ち, 気相 Cl₂ 濃度は Cl⁻ 濃度と pH に依存する. 電解水中の遊離塩素は, 水溶液中から大気中に徐々に放出され, 遊離塩素濃度は平衡濃度に向かって変化する.

3.2 試料表面の観察

試料表面の SEM 像を Fig. 3 に示す. NaCl 酸性電解水に浸漬した場合, 部分的に著しい腐食が生じ, 凹凸状に

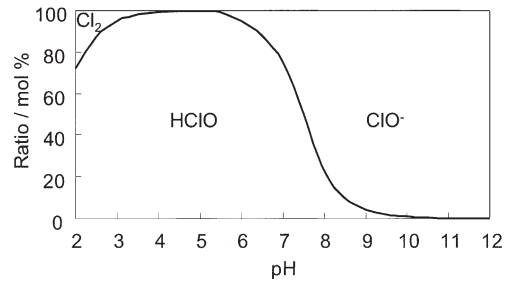


Fig. 2 Dependence of ratios of Cl₂, HClO, and ClO⁻ on pH.

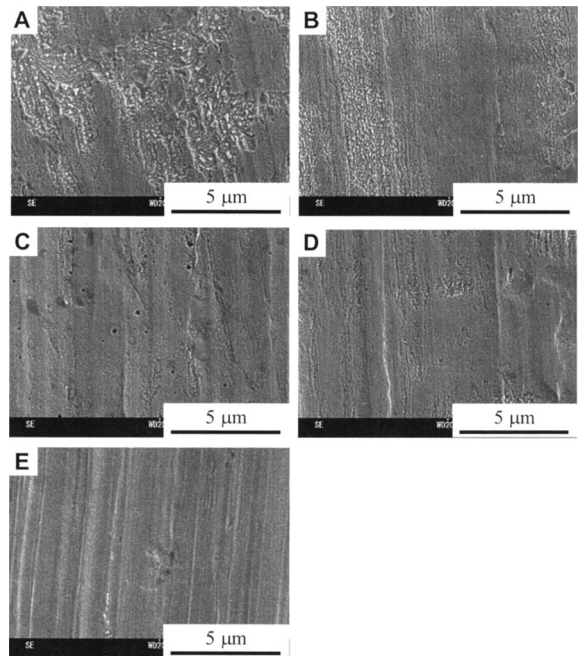


Fig. 3 SEM images of iron surface. Immersed for 900 s in (A) NaCl acidic electrolyzed water, (B) Na₂SO₄ acidic electrolyzed water, (C) pH 2.48 HCl, (D) pH 2.48 H₂SO₄, or (E) without immersion.

Table 1 Characteristics of acidic electrolyzed water of 0.01 mol/dm³ NaCl or Na₂SO₄ solution and acid used in the experimental.

Solution	Na ⁺ × 10 ⁻³ mol/dm ³	Cl ⁻ × 10 ⁻³ mol/dm ³	SO ₄ ²⁻ × 10 ⁻³ mol/dm ³	pH	ORP ^a mV vs. SHE	DO ^b × 10 ⁻⁴ mol/dm ³	Free chlorine × 10 ⁻⁴ mol/dm ³
NaCl acidic electrolyzed water	10	16	0	2.48	1300	4.4	8.6
Na ₂ SO ₄ acidic electrolyzed water	20	0	16	2.48	1020	6.3	0
HCl	0	3.3	0	2.48	800	2.3	0
H ₂ SO ₄	0	0	1.7	2.48	800	2.3	0

^a ORP: Oxidation Reduction Potential, ^b DO: Dissolved Oxygen
ORP, DO and free chlorine were measured after electrolysis in 5 min

粗化された (A). pH 2.48 の塩酸に浸漬した場合, 表面にサブマイクロメートル以下の孔食が認められた (B). Na_2SO_4 酸性電解水では, 一面にナノメートルレベルの微細な凹凸状腐食が認められ, 粗化が生じた (C). pH 2.48 の硫酸においても同様の現象が認められたが, 粗化の程度は Na_2SO_4 酸性電解水に比べて小さいものであった (D).

3.3 腐食速度

鉄の腐食速度を Fig. 4 に示す (試料数 $n=5$). NaCl 酸性電解水に浸漬した場合では $2.77 \text{ g/m}^2 \text{ h}$ (標準偏差 $\text{s.d.}=0.18$), 塩酸では $0.80 \text{ g/m}^2 \text{ h}$ ($\text{s.d.}=0.08$) であった. NaCl 酸性電解水は同じ pH の塩酸に比べて 3.5 倍腐食速度が大きくなることがわかった. これは NaCl 酸性電解水中の遊離塩素によって鉄の腐食が促進されたと考えられ, 3.4 項にて詳細に検討した. また, Na_2SO_4 酸性電解水では $3.10 \text{ g/m}^2 \text{ h}$ ($\text{s.d.}=0.21$), 硫酸では $0.90 \text{ g/m}^2 \text{ h}$ ($\text{s.d.}=0.11$) であった. Na_2SO_4 酸性電解水における腐食速度は同じ pH の硫酸に比べて 3.4 倍大きくなることがわかった.

試料の浸漬に用いた Table 1 に示す水溶液は, 緩衝作用がなく, 浸漬後は pH が変化すると考えられる. そこで, 試料を 1 時間浸漬し, 水溶液の pH を測定した. その結果, 塩酸, 硫酸では 2.50 に, NaCl 酸性電解水, Na_2SO_4 酸性電解水では 2.52 に上昇し, pH の変化が観察された.

なお, 電解水による鉄の腐食挙動は, 腐食電位の測定や分極電位測定を行い, 総合的に論じるべきと考えられ, 今後の課題とする.

3.4 遊離塩素の影響

遊離塩素濃度を 1.6×10^{-3} , $3.9 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ に調製した NaCl 酸性電解水に 15 分間浸漬した試料の表面 SEM 像を Fig. 5 に示す. 遊離塩素濃度が増加するに伴い試料表面は凹凸状に粗化した. また, 試料をそれぞれの水溶液に浸漬しているときには外観上, 変色は認められないが, 試料を取り出し, 純水で充分洗浄を行い乾燥させた場合において, 試料表面には褐色の斑点が生じた. 試料表面に残留する遊離塩素が試料を酸化させたと考えられる.

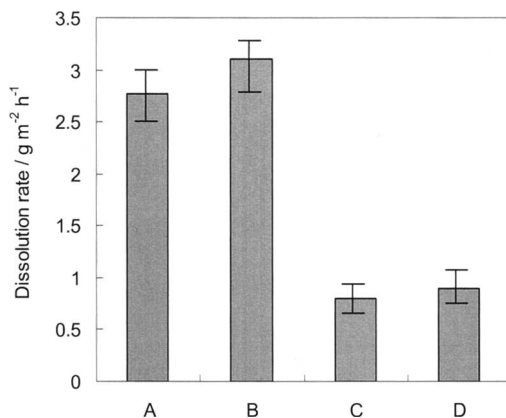


Fig. 4 Corrosion rates of iron immersed in (A) NaCl acidic electrolyzed water, (B) Na_2SO_4 acidic electrolyzed water, (C) pH 2.48 HCl, or (D) pH 2.48 H_2SO_4 .

Fig. 6 に NaCl 酸性電解水の遊離塩素濃度と腐食速度の関係を示す. 遊離塩素濃度の増加とともに鉄の腐食速度が増加した. Fig. 7 に NaCl 酸性電解水の遊離塩素濃度と試料の表面粗さの関係を示す. 遊離塩素濃度の増加とともに表面粗さが増加した. これらの結果から, NaCl 酸性電解水の遊離塩素は, 鉄表面を凹凸状に腐食し, 腐食速度と表面粗さを高めることがわかった.

Fig. 8 に, 遊離塩素を含む場合の鉄の腐食速度に及ぼす pH の影響について検討した結果を示す. 水溶液の遊離塩素濃度はいずれも $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ である. NaCl 酸性電解水の pH が低下すると溶解速度は増加し, 中性~アルカリ性域においてはほぼ一定で, アルカリ性域においても鉄は腐食することがわかった.

腐食速度 $3.50 \text{ g/m}^2 \text{ h}$ の pH 2.20, ならびに腐食速度 $0.28 \text{ g/m}^2 \text{ h}$ の pH 5.60 の NaCl 酸性電解水に試料を 15 分間浸漬したときの外観を観察した. SEM 像を Fig. 9 に示す. 前者では, pH 2.48 の NaCl 酸性電解水に浸漬した場

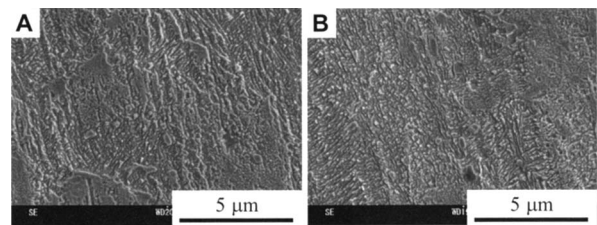


Fig. 5 SEM images of iron surface. Immersed for 900 s in NaCl acidic electrolyzed water: free chlorine concentration (A) $3.1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ and (B) $7.8 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$.

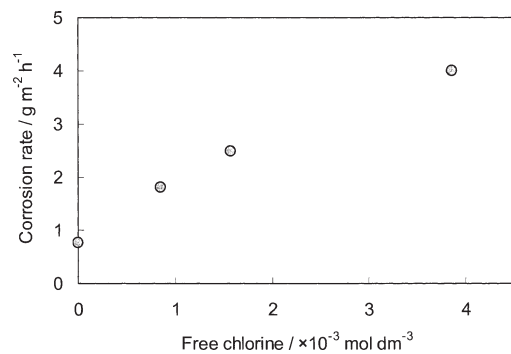


Fig. 6 Effects of free chlorine concentration on the iron corrosion rate.

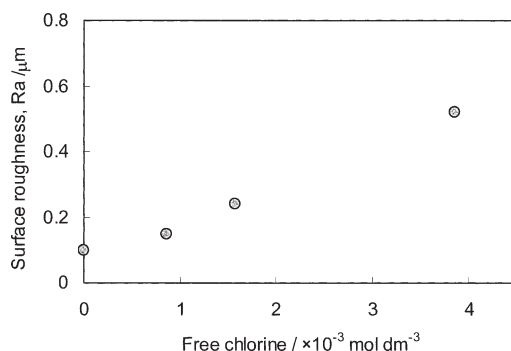


Fig. 7 Effects of free chlorine concentration on the iron surface roughness.

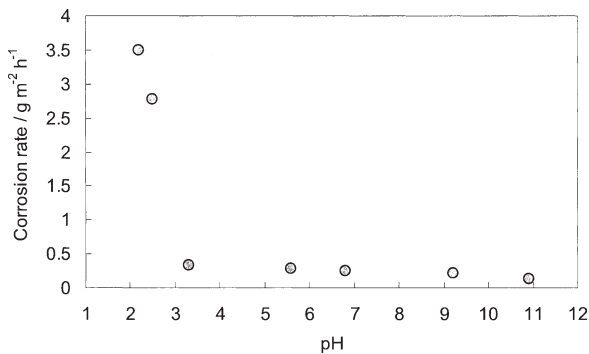


Fig. 8 Effect of pH of NaCl acidic electrolyzed water on corrosion rate. Free chlorine concentration of each solution is 2.0×10^{-3} mol/dm³.

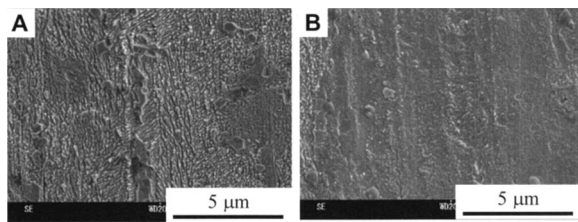


Fig. 9 SEM images of iron surface. Immersed for 900 s in NaCl acidic electrolyzed water of free chlorine concentration 2.0×10^{-3} mol/dm³: (A) pH 2.2, (B) pH 5.6.

合 (Fig. 3A 参照) に比べて凹凸状の粗化が大きくなった。pH を下げるために添加した塩酸によって水素イオン濃度が高まり、溶存塩素濃度 $\text{Cl}_2(\text{aq})$ が上昇し (6) 式参照), その結果、粗化が促進されたと考える。pH 2.20 の NaCl 酸性電解水は浸漬後 2.30 となり、これは、腐食が進行したことによるものと考えられる。一方、pH 5.60 の後者の場合、遊離塩素のほとんどが次亜塩素酸として存在し、凹凸状の粗化は顕著には起こらなかった。また、pH の変化も認められなかった。

さらに、生成した NaCl 酸性電解水にアスコルビン酸を加えて (アスコルビン酸として 50 mmol/dm³) 遊離塩素を除去すると、その水溶液に浸漬した鉄の外観は Fig. 10 に示すように上述の塩酸におけるそれとほぼ同じになった。腐食速度は $0.81 \text{ g/m}^2 \text{ h}$ で塩酸におけるそれとほぼ同じであった。

以上の結果から、NaCl 酸性電解水中の遊離塩素は鉄の腐食速度を高め、その外観を凹凸状に変化させる作用があることがわかった。なおこの現象は、NaCl 酸性電解水に浸漬した銅やニッケルにおいても同様に観察される^{6), 7)}。

3.5 硫酸イオンの影響

鉄の腐食速度に及ぼす全硫酸イオンの影響を調べるために、pH 2.48 の硫酸に硫酸ナトリウムを加え、硫酸イオンとして 1.0×10^{-1} mol/dm³ の水溶液を調製し、腐食速度を求めた。その結果、腐食速度は、硫酸

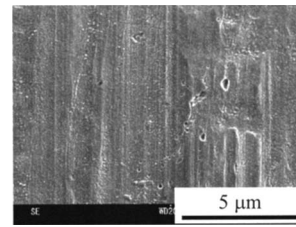


Fig. 10 SEM images of iron surface. Immersed for 900 s in NaCl acidic electrolyzed water with ascorbic acid added as 50 mmol/dm³.

中と同様に $0.90 \text{ g/m}^2 \text{ h}$ であった。したがって、硫酸イオンは腐食速度に影響を及ぼさないと考えられる。

3.6 不動態の影響

Pourbaix 図⁸⁾ における Fe-H₂O 平衡系では、水溶液の電位が高い場合は、酸性領域においても鉄は不動態となることが示されている。pH 2.48 の Na₂SO₄ 酸性電解水、NaCl 酸性電解水の電位は、それぞれ、1300, 1020 mV (vs. SHE) であり、不動態域に位置する。しかし、両酸性電解水に浸漬した鉄は腐食速度が著しく高いことから不動態化せず、腐食性の硫酸イオン、塩化物イオン、溶存酸素、あるいは溶存塩素の共存が不動態皮膜の形成を阻害していると考えられる。

3.7 溶存酸素の影響

溶存酸素濃度がそれぞれ 6.3×10^{-4} , 2.5×10^{-4} mol/dm³ の Na₂SO₄ 酸性電解水、ならびに溶存酸素濃度が 2.3×10^{-4} mol/dm³ で pH 2.48 の硫酸における試料の腐食速度を Table 2 に示す。溶存酸素濃度がほぼ等しい Na₂SO₄ 酸性電解水と硫酸での腐食速度を比較すると、前者は後者の 2.5 倍であった。Na₂SO₄ 酸性電解水では、時間の経過とともに溶存酸素が著しく減少したが、それに伴う腐食速度の低下は認められなかった。その一方で、溶存酸素は鉄の腐食を促進することが示されている⁹⁾。そこで、pH 2.48 の硫酸に酸素ガスを溶解させ、溶存酸素濃度を高めた場合の腐食速度を求めた。その結果、溶存酸素濃度の増加とともに腐食速度が高まる傾向が認められた。これらの結果は相反する矛盾した現象である。酸性の水溶液では、溶存酸素は鉄の腐食速度を高める要因であるが、酸性電解水においては、溶存酸素以外に腐食を促進する化学種が存在するものと考えられる。

著者らは以前、pH が同じ硫酸と Na₂SO₄ 酸性電解水の中和滴定を行った。その結果、中和に要する水酸化ナトリウムの量は、前者に比べて後者では約 3 倍多いことを明らかにした¹⁰⁾。このことは、Na₂SO₄ 酸性電解水では、水素イオン以外に酸としての作用を示す化学種が存在す

Table 2 Effect of dissolved oxygen concentration on corrosion rate of iron.

Solution		DO × 10 ⁻⁴ mol/dm ³	pH	Corrosion rate g/m ² h
Na ₂ SO ₄ acidic electrolyzed water	Just prepared	6.3	2.48	3.1
	Set for 24 h after electrolysis	2.5	2.48	2.7
	Set for 72 h after electrolysis	2.5	2.48	2.5
H ₂ SO ₄		2.3	2.48	0.9

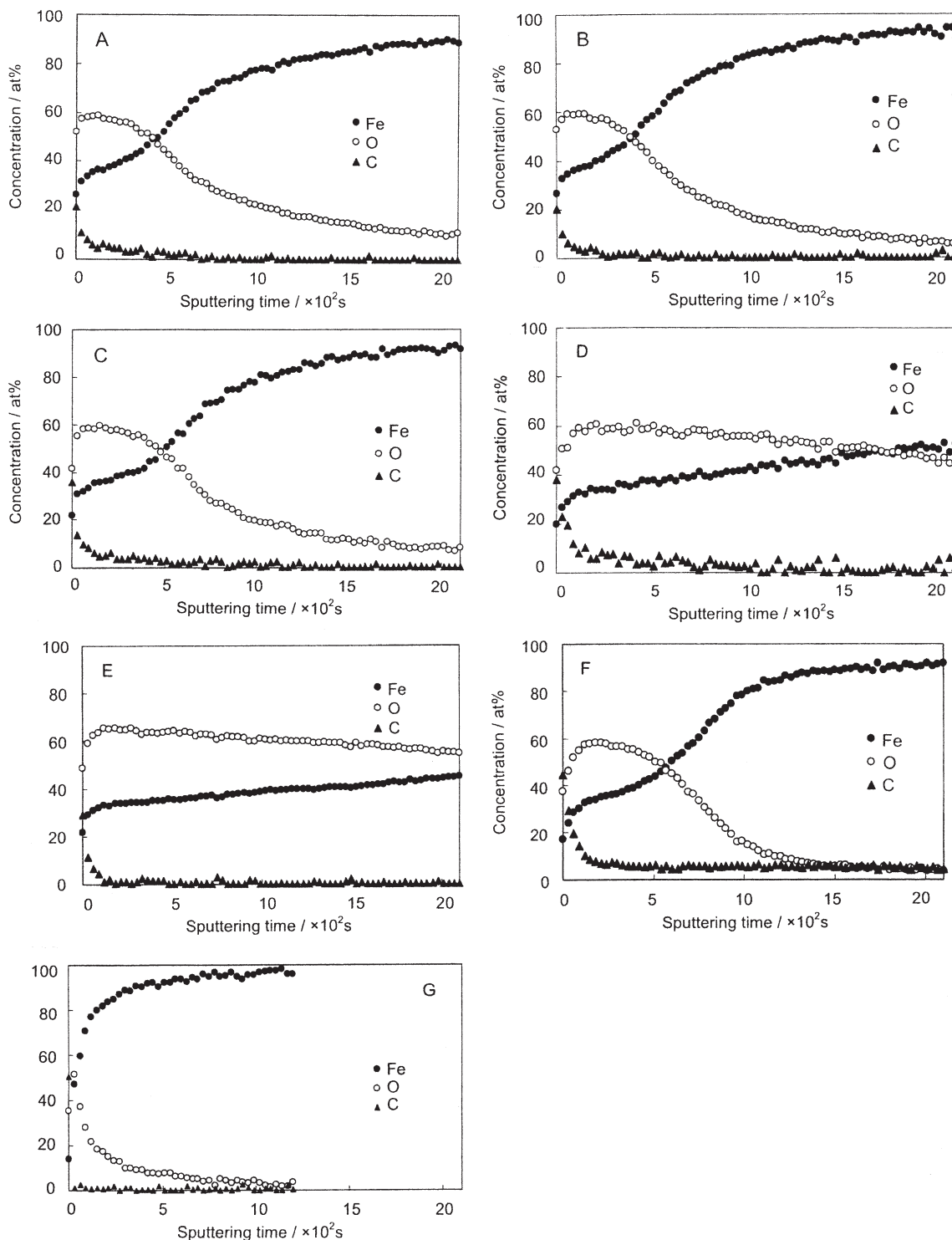


Fig. 11 Depth profile of iron surface by Auger electron spectrometry.

Iron with thermal-oxide layer immersed for 60 s in (A) NaCl acidic electrolyzed water, (B) pH 2.48 HCl, (C) Na_2SO_4 acidic electrolyzed water, (D) pH 2.48 H_2SO_4 , (E) as oxidized in air at 200°C for 60 min in oven, (F) iron without sinter degreased by acetone and ethyl alcohol, (G) iron without sinter degreased by acetone and ethyl alcohol, and polished by sandpaper #4000.

ることを示唆している。米森らは Na_2SO_4 酸性電解水にはヒドロキシルラジカル前駆体が存在すると推定している¹¹⁾。また、電解によって過酸化水素やオゾンが生成されると考えられている¹²⁾。このように、 Na_2SO_4 酸性電解水では、電解によってあらたに生じた化学種も溶存酸素と同様に鉄の腐食を促進し、同じ pH の硫酸に比べて大きな腐食速度を示したと考えられる。

3.8 熱酸化皮膜を溶解した下地鉄表面の分析

熱酸化皮膜を溶解した下地鉄表面のオージェ電子分光分析結果を Fig. 11 に示す。アセトンとエタノールによる脱脂洗浄のみの試料 (F) では、最表面に自然酸化皮膜の形成が認められた。F の試料をさらに研磨し、表面の自然酸化皮膜を除去した場合 (G) は、最表面に酸素が認められ、研磨直後でも自然酸化皮膜が形成されていた。F

では、自然酸化皮膜の厚さはGに比べて5倍程度あるものの、鉄および炭素濃度のプロファイルはほとんど同じであった。

NaCl酸性電解水あるいは塩酸に浸漬した場合(A, B)では、最表面からバルク層に進むにしたがって酸素の強度は低下し、鉄の強度は上昇した。いずれも最表面には酸素の強いピークが現れており、熱酸化皮膜除去後に、下地鉄表面に生成した自然酸化皮膜であると考えられる。また、いずれもスパッタ時間が約1000秒で酸素の顕著なピークが減衰したが、2000秒後も酸素濃度はゼロにはならなかった。オージェ電子分光分析におけるアルゴンスパッタリングでは、鉄のスパッタリング速度は49 nm/min(代表値)¹³⁾であることから、酸素は1 μm以上の深さまで拡散していると推測される。AおよびBにおける酸素濃度のプロファイルは、Fのそれとほぼ同じであることから、熱酸化皮膜が除去されたA, Bの酸化状態は、自然酸化皮膜を有する鉄表面のそれと同じであるとされる。

Na₂SO₄酸性電解水に浸漬した場合(C)ではA, Bとほぼ同様の結果となった。しかし、硫酸に浸漬した場合(D)では、外観は金属光沢を示すものの、鉄および酸素の強度はA, B, Cのような著しい減衰はなく、深さ方向に進むにしたがって徐々に鉄の強度は高まり、酸素の強度は下がる傾向を示した。このことから、熱酸化皮膜をpH 2.48の硫酸で除去するには十分ではなく、熱酸化皮膜はpH 2.48の硫酸中では安定であると判断される。

熱酸化皮膜を形成した試料(E)では、酸化鉄が奥深くまで形成されていることが示され、FIB(Focused Ion Beam)加工、SIM(Scanning Ion Microscope)による断面観察を行ったものの(図示せず)熱酸化皮膜の厚さを求めることはできなかった。これは、SIM像では鉄のバルク層と熱酸化皮膜層の境界が認められなかったことによる。

3.9 熱酸化皮膜を溶解した下地鉄表面の観察

浸漬によって熱酸化皮膜と下地鉄が同時に溶解された試料表面を観察した。Fig. 12にSEM像を示す。それぞれの試料では、肉眼では熱酸化皮膜の褐色が認められなかったことから、SEM像は熱酸化皮膜が溶解除去され、さらに下地鉄表面も溶解されたバルク面であると考えられる。

NaCl酸性電解水に浸漬した場合では、ところどころ微細なピンホール状腐食が認められた(A)。NaCl酸性電解水では、電解によって生じた遊離塩素や塩化物イオンによって腐食が進行し、顕著な凹凸状態を生じさせたと考える。pH 2.48の塩酸に浸漬した場合は、サブマイクロメートル以下の孔食が認められた(B)。Na₂SO₄酸性電解水では硫酸の場合に似ており、多数の孔食が観察された(C)。硫酸の場合は、サブマイクロメートル以下の孔食が認められた(D)。

ところで、NaCl酸性電解水によって、熱酸化皮膜と下地鉄が同時に溶解した表面は、Fig. 13Aのように、微細な粗化面へと変化した。しかし、熱酸化皮膜のない鉄では、Fig. 13Bのような海島状に腐食した。NaCl酸性電解水は鉄に対しては結晶粒界から粒界腐食を起こし、その結果、不均一な粗化面へと変化したと考えられる。

3.10 酸性電解水の代替の可能性とその利用

以上の結果から、酸性電解水は同じpHの塩酸、硫酸に比べて酸化性のある水溶液であり、鉄の腐食速度は塩酸、硫酸に比べて大きいことがわかった。これは、酸性電解水は鉄表面のエッチングに用いられる可能性を示唆するものである。さらに、酸性電解水によって熱酸化皮膜を溶解・除去した下地鉄表面の酸化状態は、自然酸化皮膜を有する鉄表面のそれと同じであった。このことは、酸性電解水は塩酸、硫酸に替わって、スケールやさび落としなどの前処理に利用できる可能性を示唆するものである。さらに、Fig. 13Aに示すように、鉄表面にめっきを施す場合、NaCl酸性電解水によって熱酸化皮膜が除去された下地鉄の表面は微細に粗化され、めっきの密着性の向上が考えられる。

また、電解水生成時に同時に生成されるアルカリ性電解水は、ORPが-700 mV(vs. SHE)、pH 11~12のアルカリ性を示す。著者らはアルカリ性電解水に炭素鋼を浸漬したときの自然電極電位の測定を行った。その結果、アルカリ性電解水では、電解による水溶液のpH上昇と

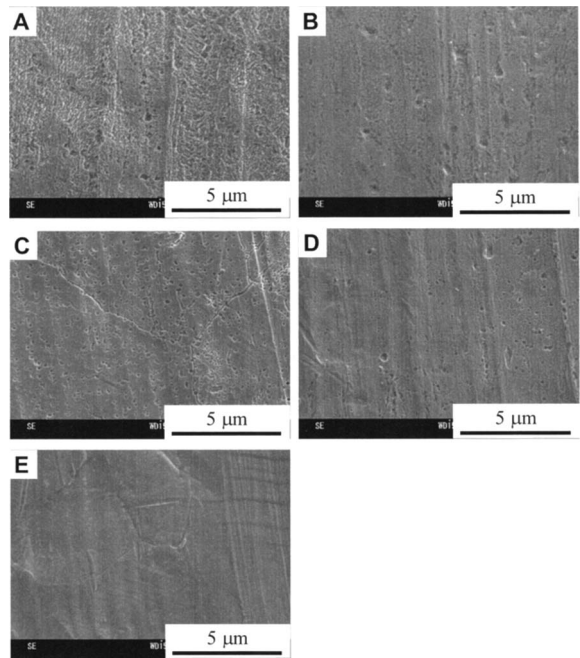


Fig. 12 SEM images of iron surface. Iron with thermal-oxide layer immersed for 900 s in (A) NaCl acidic electrolyzed water, (B) pH 2.48 HCl, (C) Na₂SO₄ acidic electrolyzed water, (D) pH 2.48 H₂SO₄, or (E) as atmospherically-sintered at 200°C for 60 min in air.

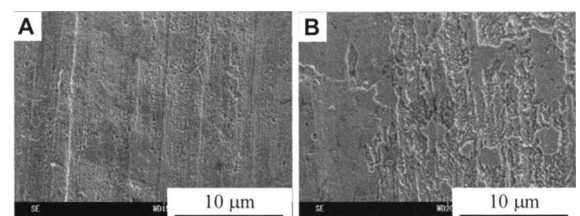


Fig. 13 Comparison of iron surface morphology. Iron with thermal-oxide layer, as oxidized in air at 200°C for 60 min (A), or pure iron without sinter (B) was immersed in NaCl acidic electrolyzed water for 900 s, respectively.

ORPの著しい卑化が起こることで、炭素鋼の腐食が進行しにくくなることを明らかにした¹⁴⁾。すなわち、酸性電解水を用いて酸処理を行い、その後、アルカリ性電解水に浸漬して防錆するような使い方が考えられる。本実験ではバッチ式の電解水生成装置を使用した。電解水を工業的に利用する場合は、一般的に1~3 dm³/minの生成能力をもつフロー式の電解水生成装置が利用されている。

4. 結 論

塩化ナトリウムあるいは硫酸ナトリウム水溶液の電気分解で得られる酸性電解水、ならびにこれらとpH (= 2.48)が同じ塩酸、硫酸に浸漬した鉄の腐食挙動を調べた。その結果、以下の知見を得た。

- 1) NaCl酸性電解水に浸漬した鉄の腐食速度は、同じpHの塩酸のそれに比べて3.5倍大きいことがわかった。
- 2) NaCl酸性電解水の遊離塩素は鉄の腐食速度を高め、鉄表面の粗化を促進した。
- 3) Na₂SO₄酸性電解水における鉄の腐食速度は、同じpHの硫酸のそれに比べて3.4倍大きいことがわかった。
- 4) 溶存酸素は鉄を腐食する要因であるが、Na₂SO₄酸性電解水においては、溶存酸素以外に鉄の腐食を促進する要因があると推測された。
- 5) 酸性電解水によって熱酸化皮膜と下地鉄を同時に溶解された表面状態は、塩酸を用いて処理された場合と同様で、自然酸化皮膜を有する鉄表面と同じであった。
- 6) 酸性電解水は従来用いられてきた塩酸や硫酸に替わって、鉄のエッチングや前処理に利用できる可能性が示唆された。

謝 辞

本研究を行うにあたり、SEM観察とオージェ電子分光分析を行っていただいた新光電気工業株式会社片桐広子氏、酒井文子氏に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) A Comprehensive Guide to DENKAISUI (電解水ガイド), Functional Water Foundation, p.16 (2001).
- 2) K. Maruyama, Mekki Jitsumu Dokuhon (めっき実務読本), The Nikkan Kogyo Shinbun, Ltd., p.58 (1983).
- 3) J. C. Morris, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3798-3805 (1966).
- 4) A Comprehensive Guide to DENKAISUI (電解水ガイド), Functional Water Foundation, p.35 (2001).
- 5) N. Tagomori, H. Matsuda, Y. Nishio, M. Chujo and M. Sakashita, Proc. of 5th Functional Water Symposium, p.60, Yokohama (1998).
- 6) T. Takenouchi, U. Sato and S. Wakabayashi, *J. Applied Surface Finishing*, **1**, 326 (2006).
- 7) T. Takenouchi, U. Sato and S. Wakabayashi, *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **57**, 907 (2006).
- 8) M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria of in Aqueous Solutions, National Association of Corrosion Engineers (1974).
- 9) G. Ito, Fussyoku Kagaku to Bousyoku Kagaku (腐食科学と防食技術), Corona Pub., p.96 (1999).
- 10) T. Takenouchi and S. Wakabayashi, *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **59**, 195 (2008).
- 11) S. Yonemori, Y. Takimoto, K. H. Min, Y. Jitsugiri, T. Shimohira and H. Miyake, *Nippon Kagaku Kaishi*, **7**, 497 (1997).
- 12) M. Matsuo, Denkaisui no Kiso to Riyo Gijyutsu (電解水の基礎と利用技術), Gihodo Shuppan, p.79 (2000).
- 13) R. Shimizu and K. Yoshihara, Jitsuyo Auger Electron Spectroscopy (実用オージェ電子分光法), Kyoritsu Shuppan, p.234 (1989).
- 14) T. Takenouchi, U. Sato and S. Wakabayashi, *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **56**, 468 (2005).

(Manuscript received January 20, 2012;
in final form July 6, 2012)

要 旨

塩化ナトリウムあるいは硫酸ナトリウムを電解質に用いて電解したアノード水 (NaCl酸性電解水, Na₂SO₄酸性電解水) では、ともに高い酸化還元電位と溶存酸素濃度を示し、前者では遊離塩素も生成する。本研究では、これら酸性電解水の物性値を測定し、酸性電解水とpH (= 2.48)が同じ塩酸、硫酸に鉄を浸漬し、その腐食挙動を比較した。腐食挙動については、鉄の腐食速度を求め、浸漬した鉄の外観観察、表面分析を行い、遊離塩素、硫酸イオン、溶存酸素の影響について考察を行った。その結果、NaCl酸性電解水に浸漬した鉄の腐食速度は、同じpHの塩酸でのそれに比べて3.5倍大きく、Na₂SO₄酸性電解水においては3.4倍大きいことが示された。NaCl酸性電解水では、遊離塩素は鉄の腐食速度を高め、鉄の表面の粗化を促進することがわかった。Na₂SO₄酸性電解水においては、溶存酸素は鉄を腐食する要因であるが、溶存酸素以外にも鉄の腐食を促進する要因があると推測された。さらに、大気中で熱酸化皮膜を形成した鉄をNaCl、あるいはNa₂SO₄酸性電解水に浸漬すると、熱酸化皮膜は下地鉄とともに溶解され、その表面は、塩酸を用いて処理された場合のそれと同様に、自然酸化皮膜を有する鉄表面と同じであった。酸性電解水は従来用いられてきた塩酸や硫酸に替わり、鉄のエッチングや前処理に利用できる可能性が示唆された。

キーワード 酸性電解水, 電解, 遊離塩素, 鉄