亜硝酸塩系インヒビターによる Cr-Mo 鋼の防食効果 に及ぼす溶存酸素の影響*

三浦健蔵**, 熊田 誠**, 三宅良昭**, 大井利継**

**三井造船株式会社玉野研究所

Effect of Dissolved Oxygen on Corrosion Inhibition of Cr-Mo Steel Using Sodium Nitrite*

Kenzo Miura**, Makoto Kumada**, Yoshiaki Miyake**
and Toshitsugu Ohi**

**Tamano Laboratory, Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd.

The effect of dissolved oxygen on corrosion inhibition of Cr-Mo steel using sodium nitrite, which can be added to the circulating cooling system of marine diesel engines as a corrosion inhibitor, has been investigated in pure water with 50 ppm SO_4^{2-} by means of the polarization resistance method and weight loss and the corrosion potential measurements. In corrosion rates over 10 mdd, there was a linear relation logarithmically between corrosion rates and polarization resistance in $\text{NaNO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ ion solutions, and critical values for polarization resistance existed in the corrosion-inhibition interfacial region. When sodium nitrite more than the critical concentration required for corrosion inhibition was added, the good inhibitive effect is obtained. On the other hand, when the sodium nitrite was added under the critical concentration in the solution with high dissolved oxygen corrosion was accelerated by the depolarization of oxygen, but corrosion was retarded with low dissolved oxygen. It can be concluded that the inhibitive action of sodium nitrite results in the formation of the adsorbed layers of nitrite ion and dissolved oxygen stimulating the passivation of the steel surface.

1. 緒 言

船用ディーゼル機関冷却水系の腐食環境は非常に厳しく、シリンダー・カバーやピストンなど燃焼室壁部材の清水冷却面側における腐食損傷の大きな要因となっている。現在、その防止対策の一環として、冷却水に亜硝酸塩系インヒビターを添加する方法が採られている¹⁾。亜硝酸塩系インヒビターは鋼表面に不働態皮膜を形成して防食する典型的なアノード型インヒビターであるが²⁾、その防食過程や溶存酸素の影響など基礎的な特性については不明な点が多い。

インヒビターの評価法として従来行われてきた腐食減量法に対し、実装置のモニタリング法として注目されつつある分極抵抗法は、腐食速度と分極抵抗値との関係によりインヒビターの防食効果の経時的な変化を比較的容易に判定することができるなど多くの利点を有してい

る。

本研究では、燃焼室壁部材と同一組成の Cr-Mo 鋼を試料とし、分極抵抗法と腐食電位の測定により亜硝酸塩系インヒビターの防食効果に及ぼす溶存酸素の影響について検討したので、その結果について報告する。

2. 試料および実験方法

供試材は化学組成を表 1 に示すような Cr-Mo 鋼で 1050°C、2 時間保持油焼入れ後、650°C、6 時間保持炉冷の熱処理を施した。

Table 1. Chemical composition of specimen (wt %)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
0.15	0.25	0.81	0.037	0.025	1.08	0.19

腐食減量の測定には、20×30×3 mm の形状の試験片を用いた。その表面をエメリー紙 #120 まで研磨し、エチルアルコールで脱脂後、3 枚 1 組として試験溶液中に

* 1975 年 5 月、本協会 '75 春期大会 (東京) に一部発表

** 〒706 玉野市玉原 3 丁目 16-1 (16-1, Tamahara 3-chome, Tamano 706, Japan)

2～6 日間浸漬し、その重量減から平均腐食速度を求めた。分極の測定には 15 mmφ の丸棒を樹脂に埋め込み、その断面を電極表面としてパフ研磨し、エチルアルコールで脱脂後試験に供した。分極抵抗測定は、定電流 3 電極法による自作の分極抵抗測定装置で行い、対極に白金を、標準電極に飽和甘汞電極を用いた。分極抵抗値 R_p は次式より算出した。

$$R_p = \Delta E / i_{app1} \quad (1)$$

ここで、 ΔE は電極に $0.38 \sim 7.63 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ のアノードおよびカソード電流 i_{app1} を流した時の平衡電位からのずれを表わす。ただし過電圧 ΔE は 0.015 V 以下とし、電流 i_{app1} の付加時間は 10 秒*とした。なお電位測定試料は 10% H_2SO_4 および 20% HNO_3 中で極く短時間エッチ後水洗の前処理を行った。

試験溶液は 50 ppm SO_4^{2-} を含むイオン交換水に市販の亜硝酸塩系インヒビター（組成は NaNO_2 : 88 wt%, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: 9%, BTA : 1.9%, その他: 1.1%。以下 NaNO_2 と記す。）を 100 ppm, あるいは 500 ppm 添加したものを用いた。前報において¹⁾、インヒビター濃度 100 ppm のとき激しい腐食が起こり、500 ppm のとき良好な防食効果が得られることを報告した。そこで本実験では、大気開放下で腐食の起こる状態（腐食状態と呼ぶ）として NaNO_2 濃度 100 ppm を、腐食の起こらない状態（防食状態と呼ぶ）として NaNO_2 濃度 500 ppm を選んだ。

溶存酸素濃度は、酸素-窒素混合ガスを溶液中に連続的に通気することにより調整した。30°C における溶存酸素濃度は溶存酸素計（東芝ベックマン（株）製“Fieldlab”）を用いて、試験片浸漬前に混合ガスを通気し定常値に達した後測定した。80°C の場合には計器の性能上溶存酸素計による測定ができなかったため、混合ガス中の酸素が Henry の法則に従って溶解するものとして溶存酸素濃度を算出した。

3. 実験結果および考察

3.1 分極抵抗値と腐食速度との関係

分極抵抗法の大きな利点は、腐食系を乱さない程度のわずかな電流 i_{app1} を通電して試料の分極値 ΔE を測定し、腐食速度 i_{corr} を求めることが出来ることである。分極抵抗値 R_p は (1) 式のように表わされるが、 β_a , β_c をアノード、カソード反応のターフェル勾配とすれば、

i_{corr} と R_p 値との間に次式が成り立つ⁵⁾。

$$i_{corr} = \beta_a \cdot \beta_c / 2.3 (\beta_a + \beta_c) \times (1/R_p) \quad (2)$$

$$= K \times (1/R_p), \quad K: \text{const.} \quad (3)$$

従ってあらかじめ腐食速度 mdd と分極抵抗値 R_p との関係の求めておけば、 R_p 値から腐食状態の追跡やその定量的な評価が可能となる。

Fig. 1. Correlation between corrosion rates and polarization resistance for Cr-Mo steel in neutral solutions.

NaNO_2 による Cr-Mo 鋼の防食効果に及ぼす溶存酸素の影響を検討するのに先立ち、大気開放条件下で浸漬試験による試験片の重量減から求めた平均腐食速度 mdd と分極抵抗値 R_p との関係を調べた。試験溶液の温度は 30°C と 80°C とし、 NaNO_2 , SO_4^{2-} の濃度は 10～100 ppm および 50～500 ppm の範囲内で調整した。なお図中の破線はそれぞれ $\beta_a = \beta_c = 0.06 \text{ V}$; $\beta_a = 0.12 \text{ V}$, $\beta_c = \infty$ とした時の理論直線である⁷⁾。図 1 において、mdd と R_p 値との間には 10 mdd 以上の腐食状態では対数的に直線傾向が認められた。また、H. H. Uhlig & S. Matsuda⁸⁾ が防食基準とした 1 mdd 以下の防食状態における R_p 値は、30°C のとき $R_p \geq 7.0 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 80°C のとき $R_p \geq 5.4 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ である。これらの結果は、図中に実線で示したクロメート添加溶液中における永山らの実験結果⁶⁾ とほぼ同様な傾向である。以下の項では、本系で得られた mdd と R_p 値との関係を用いて NaNO_2 の防食効果について検討した。

3.2 溶存酸素の影響

NaNO_2 による Cr-Mo 鋼の防食効果に及ぼす溶存酸素の影響を調べるため、 NaNO_2 -50 ppm SO_4^{2-} イオン溶液中で溶存酸素濃度（以下 DO と略す）を変え R_p 値を測定した。

図 2, 図 3 に溶液温度 30°C における R_p 値の経時変化を示す。 NaNO_2 濃度 100 ppm の場合には（図 2）、 $\text{DO} \geq 7.43 \text{ ppm}$ に対する R_p 値は $5 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下となり、試料表面に多量の赤錆が発生した。DO の減少とともに R_p 値は増加し $\text{DO} \leq 0.09 \text{ ppm}$ では R_p 値は $7 \text{ k}\Omega \cdot$

* 分極電流の付加時間について、A. C. Mackrides⁸⁾ や M. Nagayama ら⁴⁾ は、分極電流が微小であっても長時間付加されると金属表面に溶解、皮膜生成、物質の吸着など種々の変化を生ずるので、パルス電流の付加あるいは電気化学的二重層の充電が完了し金属表面の変化があまり起こらない短かい付加時間（5～15 秒程度）が適当であると述べている。

Fig. 2. Time variation of polarization resistance for Cr-Mo steel in 100 ppm $NaNO_2$ -50 ppm SO_4^{2-} ion solutions containing various dissolved oxygen concentrations at 30°C.

Fig. 3. Time variation of polarization resistance for Cr-Mo steel in 500 ppm $NaNO_2$ -50 ppm SO_4^{2-} ion solutions containing various dissolved oxygen concentrations at 30°C.

cm^2 以上となり、防食状態の値を示した。このことから $NaNO_2$ 100 ppm における腐食状態-防食状態の境界の DO は約 0.09 ppm と考えられる。一方 $NaNO_2$ が 500 ppm 添加されると (図 3), すべての DO に対して R_p 値は $7k\Omega\cdot cm^2$ 以上となり、防食状態の値を示した。 R_p 値は $NaNO_2$ 100 ppm 添加のときと異なり、DO の増加とともに上昇した。

図 4, 図 5 に溶液温度 80°C における R_p 値の経時変化を示す。80°C の場合も 30°C の場合と同様な傾向である。 $NaNO_2$ 100 ppm では、DO=2.90 ppm, 7.02 ppm に対する R_p 値は図 4 に示すように浸漬初期に急激に減少したのち若干上昇しているが、浸漬初期に激しい腐食が起こり、その後腐食生成物が試料全面を覆って腐食速度を低下させたためと考えられる。同様な傾向は図 2 の DO が 35.1 ppm の場合にも見られる。なお腐食状態-防食状態の境界の DO は約 0.04 ppm である。一方 $NaNO_2$ 500 ppm 添加では、30°C の場合と同様すべての DO に対して R_p は $7k\Omega\cdot cm^2$ 以上の防食状態の値

Fig. 4. Time variation of polarization resistance for Cr-Mo steel in 100 ppm $NaNO_2$ -50 ppm SO_4^{2-} ion solutions containing various dissolved oxygen concentrations at 80°C.

Fig. 5. Time variation of polarization resistance for Cr-Mo steel in 500 ppm $NaNO_2$ -50 ppm SO_4^{2-} ion solutions containing various dissolved oxygen concentrations at 80°C.

Fig. 6. Effect of dissolved oxygen concentration on polarization resistance for Cr-Mo steel in $NaNO_2$ -50 ppm SO_4^{2-} ion solutions.

を示し、また DO の増加とともに R_p 値は上昇した。

R_p 値は、試験片を溶液中に浸漬後 300~500 分を経過すると一定値に落ち着く。従って、500 分経過時の R_p 値を用いて DO との関係を整理した。その結果を図 6 に示した。100 ppm $NaNO_2$ -50 ppm SO_4^{2-} 溶液中において、

DO がわずかな場合には腐食は抑制されるが、DO が増加すると酸素による“復極作用”のため腐食が加速され^{9,10)}、 R_p 値は低下する。一方、500 ppm NaNO_2 溶液中ではすべての DO に対して防食状態が認められ、DO の増加とともに R_p 値は増加した。すなわち NaNO_2 が防食限界濃度¹⁾ 以上存在すれば、溶存酸素によって不働態皮膜の形成が促進され、より安定な防食状態になるものと考えられる。以上のように溶存酸素は充分な濃度の NaNO_2 が存在すると腐食を抑制し、不十分な濃度では腐食を促進する相反する作用のあることが確認された。また 30°C と 80°C における NaNO_2 の防食効果について同一 DO に対する R_p 値で比較したところ、80°C の場合に比べ 30°C の R_p 値の方が全般的に高いことから、 NaNO_2 の防食効果は 80°C より 30°C の場合の方が良好であるように考えられる。

次に Cr-Mo 鋼の腐食電位に及ぼす溶存酸素の影響を、500 ppm NaNO_2 -50 ppm SO_4^{2-} 溶液中で検討した結果を図 7 に示す。

Fig. 7. Effect of dissolved oxygen on corrosion potential for Cr-Mo steel in 500 ppm NaNO_2 -50 ppm SO_4^{2-} ion solution at 30°C.

NaNO_2 添加水中において試料の電位は、脱気状態で -0.80 V (vs S.C.E.) から -0.50 V まで上昇した。空気を吹き込むと、 NaNO_2 と溶存酸素との共存効果により電位はさらに貴な方へ移向し ($+0.025\text{ V}$)、その後 Ar ガスを吹き込んで再び脱気しても -0.25 V まで低下するが、空気吹き込み前の元の電位 (-0.50 V) には戻らなかった。このように腐食電位の挙動に溶存酸素と NaNO_2 との密接な関係が認められたが、浸漬初期における脱気状態での電位上昇 ($-0.80\text{ V} \rightarrow -0.50\text{ V}$) は NO_2^- イオンの吸着によるものであり、また空気吹き込み後 Ar ガスによる再脱気にもかかわらず試験片の電位が元の電位

より貴な値を示すのは、 NaNO_2 による鋼の防食過程について H. H. Uhlig ら⁹⁾が述べているように、 NO_2^- イオンと溶存酸素との吸着層の形成と、これにつづく不働態皮膜の形成によるものと考えられる。

4. 結 論

NaNO_2 による Cr-Mo 鋼の防食効果に及ぼす溶存酸素の影響について、分極抵抗法と腐食電位の測定により検討した結果を要約すると次のとおりである。

(1) NaNO_2 -50 ppm SO_4^{2-} 溶液中において、腐食速度 mdd と分極抵抗値 R_p との間には 10 mdd 以上の腐食状態で対数的な直線関係が認められ、腐食状態-防食状態の境界で分極抵抗の境界値が存在する。

(2) NaNO_2 が防食限界濃度以上添加されている場合、溶存酸素は不働態化を促進し、非常に良好な防食状態が得られる。

(3) NaNO_2 の添加が防食限界濃度以下の場合、溶存酸素が多量に存在すると、酸素の復極作用によって激しい腐食を生ずるが、微量ならば腐食反応は抑制される。

(4) NaNO_2 による鋼の防食作用は、H. H. Uhlig ら⁹⁾が提唱しているように、 NO_2^- イオンと溶存酸素の吸着層を形成することにより鋼表面の不働態化を促すものと考えられる。

(Received September 22, 1979)

文 献

- 1) 三浦健蔵, 熊田 誠, 三宅良昭, 大井利継: 防食技術, **27**, 385 (1978).
- 2) 鈴木 隆: 材料, **23**, 912 (1974).
- 3) A. C. Mackrides: *CORROSION-NACE*, **29**, 148 (1973).
- 4) M. Nagayama, K. Goto, Y. Otake & Y. Kawazu 防食技術, **23**, 57 (1974).
- 5) M. Stern & A. L. Geary: *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 56 (1957).
- 6) 川村静夫, 田中憲明, 永山政一: 防蝕技術, **22**, 500 (1973).
- 7) M. Stern & E. D. Weisert: *Proc. Am. Soc. Test. Mat.*, **59**, 1280 (1959).
- 8) H. H. Uhlig & S. Matsuda: *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 156 (1964).
- 9) R. Pyke & M. Cohen: *J. Electrochem. Soc.*, **93**, 63 (1948).
- 10) M. Cohen, R. Pyke & P. Marier: *J. Electrochem. Soc.*, **96**, 254 (1951).