鑄鉄及び軟鋼に対する水・グリコール作動液の防食性*

金森英夫**, 飯野光明**, 辻川茂男***

** 出光興産株式会社営業研究所

*** 東京大学工学部金属材料学科

Corrosion Inhibition of Aqueous Glycol Solution
to Cast Iron and Mild Steel

Hideo Kanamori**, Mituaki Iino** and Shigeo Tsujikawa***

** Lubricants Research Laboratories, Idemitsu Kosan Co., Ltd

*** Department of Materials Science, Faculty of Engineering, The University of Tokyo

Cast iron and carbon steel become passive in caustic hydraulic lubricants of aqueous glycol solution with help of slightly dissolved oxygen from the air. They have performed well over 10 years in practical uses, but have some service experiences of crevice corrosion in the environments, as observed for stainless steels in neutral solutions. In this report causes of crevice corrosion are examined in terms of pH and critical potentials. pH values of A~B measured for solutions in practical cases of crevice corrosion were higher than depassivation pH (pH_d), which shows that the pH values are not responsible to the corrosion. Spontaneous electrode potential (E_{SP}) for the steels passivated in the solution was determined to be about -0.15 V vs. SCE. Critical potentials, V_{CREV} , above which crevice corrosion initiates and continues to grow over $20\mu\text{m}$ in depth were measured as a function of Cl^- content of the solution and found to coincide to repassivation potential, $E_{R*,CREV}$ for crevice corrosion shallower than $20\mu\text{m}$. Cl^- more than 10 ppm makes V_{CREV} or $E_{R*,CREV}$ less noble than E_{SP} and might lead to the crevice corrosion in the cases studied. To control Cl^- content below 10 ppm is an effective way to avoid the crevice corrosion.

Key words: corrosion inhibition, passive, crevice corrosion, cast iron, mild steel, aqueous glycol solution, pH_d : depassivation pH, E_{SP} : spontaneous electrode potential, V_{CREV} : critical potential above which crevice corrosion initiates, $E_{R*,CREV}$: repassivation potential for crevice corrosion Cl^- content

1. はじめに

液圧駆動機械の動力伝達媒体である水・グリコール系作動液(以下、WG 作動液という)は、従来から使用されている鉱油系に比べ難燃性のため、防火対策が強化される工場設備の動向に合致し、使用実績が増加している。

WG 作動液は、鉱油系作動油に類似の各種特性(粘性、

潤滑性、防食性など)を有するが、水溶液であるため、装置設計や保守管理には、鉱油系とは異なる対応が必要な場合がある。防食への対応もそのひとつである。

防食の対象となる装置材料は、おもに鑄鉄や炭素鋼で、WG 作動液はそれらの金属光沢を 10 年以上にわたり維持する能力を持つ。すきま腐食は通常にも認められるが、それらのほとんどは進行性のものではない。しかし進行性の腐食に転じ、大きな損傷をもたらす場合がある。

たとえば、鑄鉄フランジの O-リングパッキンに接触する部分を起点に、鑄鉄地肌が著しく侵食されていくという事例があったという。このような腐食損傷は通常は起

* 第 5 回装置材料の Performance 研究会(東京)、第 33 回腐食防食討論会(沖縄)にて発表

** 〒299-01 千葉県市原市姉崎海岸 24 の 4 24-4, Anesaki Kaigan, Ichihara-City, Chiba, 299-01 Japan)

*** 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1 (7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113 Japan)

Table 1 Summary of case studies. E_{SP} is spontaneous electrode potential measured for carbon steel wall of service tanks. Cl^- content, pH and conductivity of WG Solution were shown with occurrence of crevice corrosion.

	Cl^- (ppm)	pH		Conduc- tivity ($\mu S/cm$)	E_{SP} (V vs. SCE)	Crevice Corrosion
		20°C	60°C			
Case 1	5 >	10.1	9.6	950	-0.15	no
2	5 >	10.0	9.5	980	-0.13	no
3	5	10.1	9.6	970	-0.15	no
4	5	9.6	9.1	990	—	no
5	8	9.5	9.0	1110	—	no
6	20	9.4	8.9	1620	—	yes
7	32	9.7	9.2	1770	—	yes
8	22	9.5	9.0	1680	—	yes
9	16	9.4	8.9	1900	—	yes

こらないが、何らかの条件が成立した時に発生するものと考えられる。筆者らの調査例を Table 1 に示した。これは通常に問題なく使用された WG 液 (Case 1~5) と、すきま腐食を起こした WG 使用液 (Case 6~9) の性状をまとめたものである。すきま腐食を起こした液は pH 値が新液に比べ、0.3~0.7 ほど低下し、また導電率が上昇し、 Cl^- 濃度が 16~32 ppm と高いことがわかる。また 40~60°C の温度域で使用されていることがわかった。

十分にアルカリ性の水環境では大気酸素の共存下に鉄も自己不動態化することがよく知られている¹⁾。本報では、この不動態からの離脱をもたらすと考えられる、pH 低下または Cl^- による局部腐食の双方について、前者は脱不動態化 pH、 pH_d 概念を、後者はステンレス鋼^{2),3)} やチタン⁴⁾ で確立されているすきま再不動態化電位 $E_{R,CREV}$ 概念を適用して検討した。

2. 実験方法

2.1 試験液の組成と性状

試験液である WG 液 A は一般的な WG 作動液としての諸特性を満足すべく、通常用いる化学基材により、Table 2 に示す組成に調合した。その性状を Table 3 に示す。WG 液 A が pH 値 10 を示すのは油性・防錆添加剤であるカリウム石けんとアミン系気化性防錆剤による。脱不動態化 pH 等を測定するための pH 調整は現場での実際にあわせてこの気化性防錆剤、N,N-diethylethanolamine (以下 DEEA と略記)、とカリウム石けんの成分である Caprylic acid の添加量を変えることにより行った。また Cl^- 濃度の調整は NaCl 特級試薬を用い、実験はすべて液温度 60°C のもとで行った。

2.2 試験片

Table 4 に示す化学成分の鋳鉄と軟鋼とのそれぞれについて、Fig. 1 (a) に示す金属/NBR-すきま試験片、及び (b) 自由表面試験片を作成し、実験に用いた。

Table 2 Components of WG Solution A

Component		Weight%
Water	Pure water (1~5 $\mu S/cm$)	40
Pour Point Depressants	Mono-and dialkylene glycols	36
Viscosity Improver	Polyalkylene glycol	15
Oiliness Agents	Potassium oleate, caprilate	6
Vapor Phase Inhibitor	N,N-diethylethanolamine	2.7
Copper Deactivator, Anti-foam Agent, Dyes		0.3

Table 3 Properties of WG Solution A

Item	Value
Specific Gravity at 15/4°C	1.0428
Viscosity at 40°C (cSt.)	45.7
Pour Point (°C)	-40
Reserve Alkalinity (mgKOH/g)	20.1
Foaming Tendency at 24°C, JIS K2518	280~0
Conductivity at 20°C ($\mu S/cm$)	980
pH at 20°C	10.0
pH at 60°C	9.5

Table 4 Chemical compositions in weight % of ductile cast iron and mild steel used.

	(weight %)				
	C	Si	Mn	P	S
Mild Steel	0.01	0.03	0.22	0.017	0.014
Ductile Cast Iron	3.61	3.12	0.29	0.042	0.008

Fig. 1 Test specimen.
(a) The crevice assembly formed by a bolt, two nuts made of cast iron or mild steel and O-ring of NBR.
(b) The free surface specimen of 25 mm in diameter.

2.2.1 すきま試験片の組み立て

試験片は、ボルト (M 8, 長さ 155 mm) に NBR O-リング (日本バルカー社製 P-16) をはさんだ二つの丸ナット (直径 25 mm, 高さ 15 mm) を Fig. 1 (a) のように取り付け、ナットを指で堅く締め、試験液中に図中の W.L. まで浸漬した。なお、ボルトとナットは加工後防錆油を塗布して保存しておき、測定を行う時、ボルトとナットはヘキサン・メタノール洗浄を、また O-リングは水洗浄を行った。洗浄した試験片ナットすきま形成面は #80-#1200 の SiC 研磨紙を用いて湿式にて研磨し、ナットを試験液でぬらした後、すきま試験片に組み込んだ。以上の洗浄から組み立てまでに要する時間は約 15 分とした。

2.2.2 自由表面試験片

Fig. 1 (b) に示す円柱型 (直径 25 mm) 試験片は、旋盤による切削加工の際、切削油をかけないドライ方式により、仕上げ面粗さを $R_{\max}=5\sim10\mu\text{m}$ となるように調製した。作成後 15 分以内に水洗浄を行い、直ちに試験液中に浸漬した。浸漬部分の長さは約 50 mm とした。

2.3 分極実験装置

内容積が 1.2 l のガラス製容器に 1.0 l の試験液を入れ、緩密閉のふたを設け、それにゴム栓を介して試験片を固定した。通常は外気と緩密閉の状態に保つが、必要に応じ N_2 、または O_2 を通気した。照合電極には室温の SCE, 対極には白金電極を用い、試験電極と共にポテンショスタットに接続した。

2.4 すきま腐食発生下限電位 V_{CREV} の測定

すきま試験片を試験液中に 30 分間自然浸漬した後、各種の電位・時間条件に保持する定電位分極実験を行った。実験後すきま腐食による侵食部分の最大深さを、3.7 に後述する方法で測定し、これが $20\mu\text{m}$ をこえる進行性すきま腐食を発生する下限電位 V_{CREV} をもとめた。

2.5 すきま再不動態化電位 $E_{\text{R,CREV}}$ の測定

すきま試験片を試験液中に 30 分間自然浸漬した後、自動化測定法⁵⁾に準じ、 $E_{\text{R,CREV}}$ を測定した。

2.6 動電位法孔食電位 $V'_{\text{C},10}$ の測定

自由表面試験片について、電位を貴方向に掃引する動電位法により孔食電位を測定した。掃引は貴方向に $10\text{ mV}/10\text{ min}$ で段階的に行い、電流密度が $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に達した電位により、動電位法孔食電位、 $V'_{\text{C},10}$ を決定した。

2.7 侵食深さの測定

侵食深さは、腐食生成物の除去が困難であったため、チタン⁴⁾で行った方法と同様、ビッカース硬度計圧痕凹みを基準に用いる研磨法により測定した。

すなわち、すきま面の非侵食部分に圧痕凹みをつけ、そ

の深さ (P 1) を光学顕微鏡で測定しておく。次に侵食が顕微鏡観察で認められなくなるまですきま面を研磨して行き、侵食が全く認められなくなった時の圧痕凹み深さ (P 2) を測定する。侵食深さは、研磨による除去分 (P 1-P 2) として求めた。

2.8 自然電位, E_{SP} の測定

N_2 脱気した 60°C の試験液中に自由表面試験片を浸漬し、 -1.4 V に 30 分保持後開路し同時に、 O_2 を通気する、 N_2 を通気する、あるいは容器を緩密閉のまま脱気は行わない、の三つの場合について電極電位の時間変化を測定した。それぞれの場合について、十分時間経過後に到達する自然電位 E_{SP}' を測定した。この時、全面が不動態であることの確認ができる場合、その値を E_{SP} とした。

2.9 脱不動態化 pH の測定

Table 2 に示す WG 液 A の成分で DEEA だけを配合しない試験液を調合する。この液の pH は 7.9 である。この試験液に自由表面試験片を浸漬し、マグネットスターラーで攪拌しながら、脱気は行わずに開路状態での電極電位の時間変化をみた。電極電位の時間変化率 ($\Delta E/\Delta t$) が $10\text{ mV}/\text{h}$ 以下となり電極電位がほぼ定常に達したと見なされた時の値を E_{SP}' として測定した。以降は、DEEA を試験液 pH が 0.1 上昇するまで約 2 ml 添加し上述の E_{SP}' を測定する、という操作を 0.1 pH 上昇ごとに繰り返した。次に Caprylic acid を上述と同様の操作で pH 値 9.5 の WG 液 A に添加して、pH を下げて行く時の電極電位 E_{SP}' を測定した。以上の測定はすべて 60°C で行った。

3. 実験結果と考察

3.1 自然電位に及ぼす液 pH の影響

pH を 9.5 (pH 10.0 at 20°C) に調整した 60°C の WG 液 A 中に浸漬した鋳鉄及び軟鋼の自由表面試験片について、自然電位の時間変化を測定した結果を Fig. 2 に示す。鋳鉄、軟鋼とも O_2 通気により自然電位が貴化する。この時の電位は 24 h 経過後にはほぼ定常に達し、 -0.18 V であった。通気を行わない緩密閉の場合の電位も時間的には遅れるが単調に貴化し続け、168 h 経過後には同じ値に達した。以上の試験後に試験片はいずれも金属光沢を示し、上述の -0.18 V は不動態化鋼の自然電位、 E_{SP} とみなせる。しかし N_2 を通気して脱気した場合は -0.80 V という非常に卑な電位にとどまった。

60°C での pH 値が 7.9, 8.9, 9.5 あるいは 10.6 である脱気しない WG 液 A 中において、自由表面試験片が十分時間経過後に到達する自然電位 E_{SP}' を測定し、結果を Table 5 にまとめて示した。併せて試験後の試験片が金属光沢を維持していた場合を ○, そうでない場合を

Fig. 2 Time variation of electrode potential for free surface specimen freely immersed in WG Solution A with pH 9.5. In aerated conditions, it attains E_{SP} of about -0.2 V as spontaneous potential for steels wholly passivated in the environment.

Table 5 Spontaneous electrode potentials in V vs. SCE at room temperature for cast iron and mild steel freely immersed in aerated WG Solution A of various pH-values corresponding to various contents of DEEA. The remarks ○ and × denote passive and active states of steels, respectively.

60°C pH (20°C pH)	Cast Iron		Mild Steel	
	Close to Air	O ₂	Close to Air	O ₂
10.6 (11.0)	-0.16 ○	-0.16 ○	-0.29 ○	-0.26 ○
9.5 (10.0)	-0.20 ○	-0.18 ○	-0.22 ○	-0.18 ○
8.9 (9.5)	-0.21 ○	-0.12 ○	-0.18 ○	-0.15 ○
7.9 (8.5)	-0.62 ×	-0.55 ×	-0.12 ○	-0.10 ○

×で示した。

鉄試験片では、pH 7.9 の液において、 -0.62 V と卑な電位を示し、金属光沢も維持していない。その他の 8.9 以上の pH での金属光沢を維持している鉄の自然電位 $-0.21 \sim -0.12$ V は上述の -0.18 V と同様 E_{SP} であるとする。一方軟鋼試験片は、O₂ 通気、(通気を行わない) 緩密閉の場合とも、pH 7.9~10.6 において金属光沢を維持し、 $E_{SP} = -0.29 \sim -0.10$ V を示している。

以上の結果から自己不動態化する最小の pH 値は、鉄において 7.9~8.9 の間にあり、軟鋼においては pH 7.9 以下であることがわかる。

2.9 の方法による自然電位と pH との測定結果を 60°C の Fe-H₂O 系 E -pH 図⁸⁾ 上にプロットし、Fig. 3 に示した。pH 変化の向きを矢印で示した。図中で ○で囲って示したプロットは Table 5 の E_{SP} 値である。

pH 8.9 において 2.9 の方法による自然電位、 E_{SP}' は上述の E_{SP} に一致し、 E_{SP} 相当値として、十分使用できることがわかる。

Fig. 3 Variation of electrode potential with pH, with respect to E -pH diagram at 60°C.

Fig. 4 Polarization curves for cast iron and mild steel in WG Solution A with pH 7.9 at 60°C.

鉄の自然電位は pH 7.9 で -0.62 V を示すが、pH を 8.3 にすると 50 mV/h 以上の速度で急激に貴化し -0.25 V に達する。従って、鉄の場合には、8.3 以上の pH 領域で自己不動態化が達成されることがわかる。また自己不動態化がすでに達成されている pH 領域から pH を低下させると、pH が 7.0 で自然電位は -0.17 V を示すが、pH 6.8 で急激に -0.72 V まで卑化し、Fe²⁺ が安定な腐食域に入ることがわかる。上述の結果より鉄の場合、pH の上昇過程で測定される脱不動態化 pH、 pH_d は 8.3、また pH の低下過程で測定されるそれは 6.8 と求められる。一方軟鋼の自然電位は、pH が 7.0 から 6.8 に低下する過程において鉄と同様に卑化するが、その程度は鉄の場合ほど大きくはなく、かつ Fe²⁺ 安定域には入らず、Fe₃O₄ 安定域内を Fe²⁺ との境界にそう挙動を pH 5.5 までとる。Fig. 4 に後述するように、この過程を通じて不動態に保たれるようである。

pH 7.9 での鉄及び軟鋼の動電位分極曲線を Fig. 4 に示す。鉄では、貴方向への電位掃引に伴い、 -0.73

V vs. SCE でアノード分極域となり、 -0.70 V でアノード電流が $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ に達した。铸铁の場合、これらの腐食域は Fig. 3, E-pH 図中の、 Fe_3O_4 域に相当し、ここの pH 7.9 は $\text{pH}_d \approx 8.3$ より低いという事実と矛盾しない。

一方軟鋼では、Fig. 4 の分極曲線より、不動態域が -0.15 V vs. SCE 以上の貴な電位域にあることがわかる。この電位域は Table 5 及び Fig. 3 でもとめた E_{SP} 値、それぞれ、 -0.12 及び -0.10 V、にはば一致し、Table 5 で述べた、金属光沢を保つという外観が不動態状態を反映していることを示している。

Table 1 に示した Case 6~9 の铸铁の腐食事例の場合、WG 液の pH 値は 60°C で $8.9 \sim 9.2$ と、新液の 9.5

Fig. 5 (a), (b) Maximum penetration depths observed for creviced specimens of cast iron (a) and mild steel (b), kept under conditions of various potentials and times. Here exists critical potential, V_{CREV} , of about -0.25 V above which crevice corrosion continues to grow over $20 \mu\text{m}$ in penetration depth.

Fig. 6 Side view (1), and cross section of crevice corrosion (2) for metal/NBR-creviced specimen of cast iron (a) and mild steel (b) after immersion in WG Solution A of 30 ppm Cl^- , and pH 9.5, for 1000 h, at potentials of -0.1 V.

より低下しているものの、上に求めた $\text{pH}_d \approx 8.3$ より高い値に維持されていた。従って、Case 6~9 の腐食が pH 値の低下が原因で起きたとは考えにくい。

3.2 すきま腐食発生・成長挙動

Cl^- 濃度を 30 ppm に調整した緩密閉条件の WG 液 A 中に、すきま試験片を各種の電位にそれぞれの時間、浸漬保持したあとの侵食深さの測定結果を、铸铁及び軟鋼について、それぞれ Fig. 5 (a) 及び Fig. 5 (b) に示す。また、 -0.1 V に 1000 h 保持後取り出した铸铁、軟鋼試験片の観察結果を Fig. 6 に示す。図中の左写真 (1) は -0.1 V 保持後の開放外観、右写真 (2) はその腐食部分断面の光学顕微鏡写真である。Fig. 5 (a) に示した铸铁の場合には、 -0.2 V 以上の貴な電位に保持すると、すきま腐食は深さ方向に $20 \mu\text{m}$ をこえて進行し、電位が貴であるほど進行速度が大きい。侵食が電位に応じたそれぞれの深さに達した後は深さ方向へは進行しにくくなる。この時、Fig. 6 上写真 (a) に示すように、横方向に侵食が進行し、すきま部を起点として大量の腐食生成物が発生することを観察した。一方、 $-0.3 \sim -0.6$ V の電位に保持した場合には、侵食深さは $20 \mu\text{m}$ 以上には進行せず -0.4 V では 208 日 = 4992 h 後も侵食深さは $20 \mu\text{m}$ 以下であった。さらに卑な電位の -0.9 V の場合には 1000 h 後もすきま腐食をほとんど認めなかった。なお、 -0.3 V 以下の卑な電位に保持した場合には貴な電位域でのような大量の腐食生成物の生成も認められなかった。

Fig. 5 (b) に示した軟鋼の場合にも铸铁と同様に

-0.2 V 以上の貴な電位に保持した場合には、侵食速度が大きく、24 h で 20~100 μm に達する挙動のあることがわかる。しかし、鋳鉄とは異なり、電位に応じた一定深さ以上には進行しにくい傾向はなく、侵食は Fig. 6 下写真 (b) に示すようにもっぱら深さ方向に進行し、横方向への侵食、及びすきま部を起点とした大量の腐食生成物生成は観察されなかった。なお、-0.3 V 以下の卑な電位に保持した場合、侵食は 20 μm 以上には進行しないこと、及び大量の腐食生成物生成が認められないことは、鋳鉄と同様であった。

以上の鋳鉄、軟鋼いずれも、侵食深さが 20 μm を臨界として、すきま腐食が進行する貴な電位域が観察された。この進行性すきま腐食発生下限界電位、 V_{CREV} は Fig. 5 に示した 30 ppm Cl^- を含む液において約 -0.25 V とみなし得る。

また、Fig. 2 でもとめた E_{SP} 値以下の卑な電位 -0.4 V に保持した場合の、非進行性すきま腐食域においては、 N_2 脱気した場合は、上述の脱気しない緩密閉の場合に比べ腐食速度が低下することが認められた。この非進行性すきま腐食が緒言に述べた、通常に認められるが進行性ではないすきま腐食、に対応するものと考えられる。

3.3 すきま再不動態化電位, $E_{\text{R,CREV}}$ の測定

$E_{\text{R,CREV}}$ と、 $E_{\text{R,CREV}}^*$ 測定後の試験片の侵食深さとの関係を Fig. 7 に示す。鋳鉄 (■), 軟鋼 (○) ともに侵食深さ 20 μm に臨界値が存在し、この臨界値より浅いすきま腐食についてその再不動態化電位、 $E_{\text{R,CREV}}^*$ は、鋳鉄で -0.24~-0.26 V, 軟鋼で -0.22~-0.24 V と、侵食深

Fig. 7 Relationship between repassivation potential for crevice corrosion, $E_{\text{R,CREV}}$, and maximum penetration depth as an extent of preceding growth of crevice corrosion. Here exists a critical penetration depth, of about 20 μm , shallower than witch the value of $E_{\text{R,CREV}}$, $E_{\text{R,CREV}}^*$, does not depend on maximum penetration depth.

さ、測定方法に依存しない一定値として求められる。この値は Fig. 5 で求めた、すきま腐食発生の下限界電位、 $V_{\text{CREV}} \approx -0.25 \text{ V}$ にほぼ一致する。したがって 20 μm

Fig. 8 Corrosion resistance regions for WG Solution A to cast iron (a) and to mild steel (b) in terms of electrode potential and Cl^- concentration. (x), (Δ) and ($\circ$) show the extents of penetration as denoted in the figure after potentiostatic crevice corrosion test for 336 h. Critical potential, V_{CREV} , as the boundary line between (x) and (Δ) regions coincides with the value of $E_{\text{R,CREV}}^*$ shown by (■). Comparison of these critical potentials with E_{SP} , electrode potential of steels passivated in the solution, which is -0.1~-0.2 V, predicts occurrence of crevice corrosion only in solutions containing Cl^- more than 10 ppm.

より浅い侵食は、仮に生成しても $E_{R,CREV}^* \approx -0.25$ V 以下の卑な電位では必ず再不動態化してしまう。この意味で両者の一致は、求めた V_{CREV} 値の信頼性を保証している。

3.4 腐食領域図

WG 液 A 中の塩化物を種々の濃度に設定し、 $V'_{C,10}$ と $E_{R,CREV}^*$ とを、鋳鉄について測定した結果を Fig. 8 (a) に、軟鋼の結果を Fig. 8 (b) に示す。また、すきま試験片の定電位浸漬試験を 2 週間=336 h. 実施した後の結果 ($\times$: 20 μ m 以上の侵食, Δ : 20 μ m 未満の侵食, $\circ$: 侵食なし) もあわせ示した。Fig. 8 (a) の鋳鉄, Fig. 8 (b) の軟鋼とも、 Cl^- 濃度が 30~100 ppm では、 $\times/\Delta$ の境界電位としての V_{CREV} が $E_{R,CREV}^*$ (■印) と一致することがわかる。

Table 5 で求めた自然電位 E_{SP} と Table 1 に示した実際事例における鋳鉄製タンク壁の自然電位とは、 $-0.1 \sim -0.2$ V の範囲にあった。これらの平均値、 -0.15 V を図中に E_{SP} として記入すると、いずれにおいても、 Cl^- 濃度約 10 ppm を境として、高濃度側では $E_{R,CREV}^* \leq E_{SP}$, 低濃度側で $E_{SP} \leq E_{R,CREV}^*$ となること、すなわち WG 液 A の Cl^- 濃度を約 10 ppm 以下に管理すれば、耐食域に入ることがわかる。Table 1 に示した腐食事例の WG 液は、 Cl^- 濃度として 16~32 ppm が検出されており、上述の E_{SP} 値では、進行性すきま腐食域 ($\times$) に入ることが予測される。すなわち Table 1 の事例は Cl^- によるすきま腐食と判定しうる。使用中に Cl^- が増加した原因は、例えば水道水、工業用水などの塩化物含有水を補給したのではないかと考えられる。

また、 E_{SP} が同じ値をとると仮定する限り、鋳鉄及び軟鋼とも Cl^- 濃度が調査上限の 1000 ppm の液中においても、 E_{SP} が $V'_{C,10}$ をこえない、すなわち孔食域には入らないことも、経験された腐食形態がすきま腐食に限られる事実と対応する。

4. ま と め

弱アルカリ性水溶液に調整され、グリコール類を主成分とする、市販 WG 作動液中における鉄の脱不動態を、pH と Cl^- 条件において調査し、また腐食事例の原因を検討した。その結果、次のことが明らかとなった。

(1) 実験に使用した WG 液 A における脱不動態化 pH, pH_d , は鋳鉄で約 8.3, 軟鋼で 7.9 以下、と測定された。WG 使用液の pH 値をこの pH_d より高い値に管理すれば、通常の使用条件で期待される程度の大気中酸素の効果によって、両者とも自己不動態化することがわかった。

(2) すきま腐食の予測に、再不動態化電位概念が適用できることを確認した。侵食深さが 20 μ m をこえない浅いすきま腐食についてその再不動態化電位、 $E_{R,CREV}^*$ は、

- ① 成長度合いに依存しない一定値として求められる、
- ② 侵食深さが 20 μ m をこえる進行性すきま腐食発生の下限界電位、 V_{CREV} , に一致する、
- ③ 環境中不動態化鋼の自然電位、 E_{SP} との比較により、すきま腐食生起を予測することができる。

(3) (2)-(3) に基づいて、通常の使用環境においてすきま腐食を防止するには、 Cl^- 濃度を約 10 ppm 以下に管理すれば良いことが予測される。

(4) 腐食事例の WG 使用液は、pH 値は WG 液 A の pH_d 値以上に管理されていたが、 Cl^- 濃度が 10 ppm をこえて上昇したため、進行性すきま腐食を起こしたと推定された。

(5) 鋳鉄、軟鋼とも Cl^- 濃度が 1000 ppm 以下では孔食を起こさない。この予測は懸念される腐食形態がすきま腐食に限られている事実と矛盾しない。

終わりに、本研究の遂行にあたり、 E_R 測定プログラムとそれを装置へ組み込む方法について御指導、御助力を賜りました東京大学工学部金属材料学科、篠原 正博士に深く感謝の意を表します。

(Received April 14, 1988)

文 献

- 1) M. Pourbaix: Corrosion-NACE, **26**, 431 (1970).
- 2) 辻川茂男, 久松敬弘: 防食技術, **29**, 37 (1980).
- 3) 辻川茂男, 柏瀬正晴, 玉置克臣, 久松敬弘: 防食技術, **30**, 62 (1981).
- 4) 壺岐史章, 辻川茂男: 鉄と鋼, **72**, 292 (1986).
- 5) 篠原 正, 辻川茂男, 久松敬弘, 高野太刀雄, 岡村弘之: 防食技術, **31**, 650 (1982).
- 6) H. E. Townsend, Jr.: Cor. Sci., **10**, 343 (1970).