電気化学ノイズ法を用いた表面に黒皮が存在する 炭素鋼の腐食挙動の検討*

板垣昌幸**, 蝦名晋太郎**, 渡辺邦洋**, 額賀孝訓***, 梅村文夫***

** 東京理科大学 理工学部 工業化学科

*** 東京電力株式会社 技術開発研究所 材料技術グループ

Electrochemical Noise Analysis on Corrosion Behavior of Carbon Steel Covered with Mill Scale *

Masayuki Itagaki**, Shintaro Ebina**, Kunihiro Watanabe**,
Takahiro Nukaga*** and Fumio Umemura***

** Department of Pure Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science

*** The Tokyo Electric Power Company, Research & Development Center

Corrosion diagnosis and the corrosion mechanism investigations of carbon steel covered with mill scale in distilled water and aqueous solution containing various component (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , SiO_2) were performed by using ENA. It has been clarified that the corrosion patterns could be discriminated by the measurements of potential time series and that the effects of the water quality factor on the corrosion could be discussed. Bicarbonate ions whose concentration is less than 10 ppm accelerate the corrosion of carbon steel covered with mill scale. Besides, the bicarbonate ions whose concentration is 100 ppm stabilize the mill scale. In neutral solution, the dissolved silica accelerates the anode reaction of carbon steel. Contrary to this in alkaline solution, the dissolved silica gives the corrosion resistance to the carbon steel with covered with mill scale.

Keywords : ENA, carbon steel, fresh water, mill scale

1. 緒 言

化学プラント、水処理などの分野において実用化されている腐食モニタリング法として、分極抵抗法が挙げられる。しかしながら分極抵抗法の基礎理論は全面腐食系を対象としており、構造物の突発的な破損につながる局部腐食系を対象とはしていない。局部腐食の発生に対して有効な電気化学測定法として、近年電気化学ノイズ法 (Electrochemical Noise Analysis, ENA) が注目されている。電気化学ノイズ法は、電極表面状態または反応速度のゆらぎを電位及び電流の振動としてとらえる方法であり、腐食モニタリング及び局部腐食発生機構の解明に最も有効な手法と期待されている^{1), 2)}。腐食モニタリングを目的として、ノイズ抵抗法が検討されている³⁾⁻⁹⁾。例えば Mansfeld ら³⁾ は、NaCl 溶液中での電位振動と電流振動の振幅の比からノイズ抵抗を求め、電気化学インピーダンス法から求めた分極抵抗と一致するとことを示した。一方、ENA は局部腐食の発生と進展をその場定量するための有効な手段であり、ステンレス鋼の孔食萌芽発生が電流スパイクノイズの出現と良い相関関係を持つことが報告されている^{10), 11)}。また井上¹²⁾ は逆設定法により、電位ノイズから局部アノード電流を推定する方法を開発しており、電位ノイズの定量的な取り扱いに成功している。炭素鋼及び鉄電極の ENA による研究もノイズ

抵抗に関する報告¹³⁾⁻¹⁷⁾ と孔食によるスパイクノイズに関する報告¹⁸⁾⁻²²⁾ に分けられる。後者では酸性環境で皮膜を有する炭素鋼の皮膜破壊を検討しており、ENA は炭素鋼の局部腐食発生の検知に有効であると考えられる。

炭素鋼は淡水用配管として用いられることが多く、圧延加工時に生成する酸化皮膜である黒皮を除去せずにそのまま施工することもある。従って淡水中での黒皮の安定性を検討することも、局部腐食研究の重要な課題の一つとなる。淡水中には Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SiO_2 などの多様な成分種が溶存する。淡水中での炭素鋼の腐食挙動を知るためには、上述のイオンの影響とそれらの複合的な影響 (相互作用, 相乗作用) を調べるのが重要となる。淡水中での炭素鋼の腐食に関する研究は数多く行われている²³⁾⁻²⁵⁾。例えば藤井ら²⁵⁾ は、炭素鋼の腐食に及ぼす pH, 水流条件, 水質の影響を詳細に検討している。保田ら²⁶⁾ は、模擬冷却水中での黒皮を表面に有する炭素鋼 (以後黒皮付炭素鋼と呼ぶ) の腐食挙動を検討し、黒皮はカソード反応速度を加速するため、 Cl^- や SO_4^{2-} の腐食性イオンが存在すると欠陥部から腐食が発生することを報告している。

本報では、黒皮付炭素鋼の局部腐食発生条件と水質の関係を ENA により解析する。具体的には淡水中に含まれる溶存種の中で HCO_3^- , SiO_2 , Cl^- , SO_4^{2-} に焦点を当て、黒皮付炭素鋼の腐食に与える影響を検討する。炭素鋼に関するスパイクノイズの解析では、すべての文献¹⁸⁾⁻²⁰⁾ において酸化処理を行い生成した皮膜の崩壊を取り扱っている。本報では、黒皮付炭素鋼を用いることにより、ありのままの表面状態での炭素鋼の腐食挙動を ENA により検討する。さらに、GD-OES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) を用いた元素分布分析を補助的

* 第 50 回材料と環境討論会 (琉球大学, 2003 年) で発表

** 〒 278-8510 野田市山崎 2641 (2641, Yamazaki, Noda, 278-8510 Japan)

*** 〒 230-8510 横浜市鶴見区江ヶ崎 4-1 (4-1, Egasaki, Tsurumi, Yokohama, 230-8510 Japan)

Table 1 Chemical composition of the carbon steel covered with mill scale.

element	C	Si	Mn	P	S
content $\times 100$ [wt %]	4	3	14	2.2	0.5

に用い、炭素鋼表面に存在する黒皮の安定性を考察する。

2. 実験方法

2.1 試験片

試験片には、黒皮の付いた炭素鋼 (JIS, G 3131 SPHC) の板を用いた。本報で用いた炭素鋼は、単一の鋼板から切り出し、ほぼ同様の組成の黒皮を表面に有している。実験により表面を研磨し黒皮を取り除いた試験片も使用した。試験片の化学的組成を Table 1 に示す。

2.2 分極曲線

分極曲線の測定は 3 電極法で行った。対極には白金線を、参照極には飽和塩化銀/銀電極 (SSE) を用いた。以後本報における電位は SSE 基準とする。分極曲線の測定では、作用極に炭素鋼及び黒皮付炭素鋼を用いた。作用極は暴露面以外を電着塗装しエポキシ系樹脂で固めさらにその上をシリコン系樹脂で覆うことにより作成した。炭素鋼の研磨はエメリー紙 2000 番までを行い、測定前にはメタノールと蒸留水で洗浄を行った。作用極面積は 1 cm^2 とした。浸漬電位から電位を 100 mV/min の走査速度でアノード及びカソード方向へ電位を挿引し、応答電流を記録した。測定溶液として 100 ppm の HCO_3^- 及び、 1 ppm の SO_4^{2-} を含む水溶液を用いた。またアノード分極曲線測定前には窒素ガスをバブリングすることで溶液の脱酸素を行った。一方、カソード分極曲線は、大気飽和条件での溶液を用いて行った。

2.3 電位経時変化測定

電位経時変化の測定は 2 電極法で行った。試験片には特別な前処理を行わず、黒皮が付いた炭素鋼表面を作用極として用いた。作用極面積は 1 cm^2 とした。暴露面以外に電着塗装を施し、さらにその上をシリコン系樹脂で覆った。参照極として SSE を用いた。

蒸留水、試薬特級の NaOH 、 NaHCO_3 、 NaCl 、 Na_2SO_4 、(以上和光純薬製) 及び非晶質 SiO_2 (関東化学製) を用いて試験溶液を調製した。 SiO_2 溶液の調製手順^{27), 28)} は以下である。始めにビーカーに 1 dm^3 程度の蒸留水を入れ 0.2 g の非晶質 SiO_2 を加えた。その後オープン/電子レンジ (SHARP 製, RE-LA1) を用いて 12 時間 270°C で加熱し SiO_2 を溶解した。冷却後、ろ紙を用いて溶液をろ過した。ろ液に含まれるモノマーの SiO_2 濃度はモリブデンイエロー法 (JIS, K 0101) により決定した。ろ液を任意の濃度に希釈し試験溶液とした。試験溶液の温度は 30°C とした。

自然電位の測定には 6ch エレクトロメータ (北斗電工製, HE-105A) を用いた。得られた測定データを A/D コンバータ (キーエンス製, GR-3500) を介しパーソナルコ

ンピュータへと転送・保存した。データのサンプリング時間は 1 秒とした。電位経時変化測定後、レーザー顕微鏡を用いて作用極表面の観察を行った。また電位経時変化の測定時には、表面分析用の試験片を同時に浸漬させた。この試験片を任意の時間に取り出し、GD-OES (堀場製作所製 JY-5000RF) を用いて表面分析を行った。GD-OES により試験片表面からの各元素の深さ方向分布を調べた。

3. 結果および考察

3.1 黒皮の組成分析

黒皮とは鉄鋼用語であり、JIS (日本工業規格) において「鑄放し状態の表面」²⁹⁾ もしくは「鍛造したままの鍛造品の肌」³⁰⁾ として定義されている。すなわち圧延加工時に生成した鉄酸化皮膜のことをさす。添野ら³¹⁾ は高 Cr 圧延ロール上に生ずる黒皮の主成分は Fe_3O_4 であると報告している。また黄ら³²⁾ は高速度鋼ロールにより生成する黒皮を XRD 及び EDS などの表面分析を用いて解析し、黒皮が酸素を多く含む鉄酸化物であり主な組成層が Fe_3O_4 であること、黒皮上に存在する金属炭化物に沿ってクラックが成長することを報告している。本論文で用いた黒皮も微視的なクラックを有するものと考えられる。

本実験で用いた黒皮付炭素鋼の GD-OES による分析結果 (分析元素: Fe, C, O, Si) を Fig. 1 に示す。縦軸は任意の発光強度であり、元素ごとにその感度が異なる。横軸はスパッタリング時間であり、1 s が約 $0.21 \mu\text{m}$ のスパッタリングに相当する。ただし黒皮上には凹凸が存在するため、このスパッタリング深さは平均的な情報である。本来ならば横軸をスパッタリング深さで記すべきであるが、スパッタリング速度は組成に依存し変化するので、正確を期するためにスパッタリング時間にて表記した。Fe の発光強度は、0 s からスパッタ時間と共に増加し、5 s 付近で飽和値となった。C の発光強度は表面近傍が非常に大きくその後指数関数的に減少している。Si の発光強度も表面近傍が大きくその後指数関数的に減少している。O の検出感度は悪いが、表面近くで比較的大きな発光強度を示している。以上のことからスパッタ時間 5 s までは黒皮部、それ以降は下地の炭素鋼部であったと考

Fig. 1 Depth profiles of Fe, C, Si and O in carbon steel with mill scale measured by GD-OES.

Fig. 2 Polarization curves of carbon steel and carbon steel with mill scale in the solution containing 100 ppm HCO_3^- and 1 ppm SO_4^{2-} (pH=8.3). The anodic and cathodic polarization curves were measured in deaerated and air-saturated solutions, respectively. (a): anodic polarization curve of carbon steel, (b): anodic polarization curve of carbon steel with mill scale, (c): cathodic polarization curve of carbon steel, and (d): cathodic polarization curve of carbon steel with mill scale.

えられる。以上より、本研究で用いた黒皮の厚さはおよそ $1 \mu m$ 程度であることがわかる。

3.2 分極曲線測定

100 ppm の HCO_3^- 及び 1 ppm の SO_4^{2-} を含む溶液中での炭素鋼、黒皮付炭素鋼のアノード分極曲線とカソード分極曲線を Fig. 2 に示す。炭素鋼のアノード分極曲線において、約 $-0.37 V$ より貴な電位で活性溶解による大きな電流が流れている。一方、黒皮付炭素鋼のアノード分極曲線では、約 $-0.27 V$ より貴な電位で微小なアノード電流が流れている。例えば $0 V$ で比較すると、炭素鋼のアノード電流は黒皮付炭素鋼のものと比較して 3 桁程度大きく、この結果は黒皮の鉄活性溶解に対する保護作用を示している。また、大気飽和溶液中での炭素鋼のカソード分極曲線において、約 $-0.2 V$ より卑な電位で酸素還元によるカソード電流が流れている。一方、黒皮付炭素鋼では、 $-0.03 V$ より卑な電位からカソード電流が流れている。黒皮付炭素鋼のカソード電流がより貴な電位から流れるのは、黒皮自体の還元電流が酸素還元によるカソード電流に上乗せされること、または黒皮により酸素の還元速度が加速されること²⁶⁾ による。ここで、アノード分極曲線とカソード分極曲線の交点を腐食系における混成電位とみなす。炭素鋼及び黒皮付炭素鋼の混成電位はそれぞれ約 $-0.3 V$ 及び $-0.1 V$ である。これらの値は、炭素鋼表面に黒皮を有する場合の自然電位が大きく貴な値となることを示し、自然電位の測定が黒皮による保護性を判断する基準となることを意味する。

3.3 電位経時変化

3.3.1 蒸留水及び希薄 NaOH 溶液中での浸漬試験結果

蒸留水 (pH=5.4) 及び NaOH を用いて pH を 9 に調整した溶液中に浸漬した黒皮付炭素鋼の電位経時変化を

Fig. 3 Potential time series of carbon steel covered with mill scale in distilled water (pH=5.4) and NaOH solution (pH=9.0). The zoom up of spike noise indicated by (a) is shown in Fig. 4.

Fig. 4 Typical potential spikennoise of carbon steel covered with mill scale in distilled water.

Fig. 3 に示す。蒸留水中における黒皮付炭素鋼の電位は浸漬後に約 $0.2 V$ に停滞しながらスパイク状の電気化学ノイズを示した後、約 40 時間の浸漬時間を経て急激な電位単化を示した。Fig. 3 中に (a) で示した電位スパイク (浸漬約 15 時間後) の拡大図を Fig. 4 に示す。電位が急激に卑に移行した後に、緩やかに回復している。このタイプの電位ノイズは、RD (Rapid Drop followed by Slow Recovery) 型ノイズと呼ばれる。一般的に、RD 型ノイズは酸性環境における皮膜の破壊および再生に対応して発生する³³⁾⁻³⁵⁾。本実験では、黒皮の破壊及び酸化皮膜の再生が RD 型ノイズの発生原因となる。すなわち、黒皮の破壊が瞬時に起きるのに対し、酸化皮膜生成反応が炭素鋼の溶解反応との競争反応となり、皮膜生成のための時間が比較的大きくなる。板垣ら³⁶⁾ はチャンネルフロー電極法とレーザーインパクト法を組み合わせ、硫酸溶液中での鉄酸化物皮膜の破壊とその再生機構について報告している。レーザーインパクトにより酸化皮膜が破壊されると鉄の新生面が溶液中に露出し、その界面で $Fe(II)$ の溶解反応と皮膜再生反応が起こる。それぞれの反応速度に依存して、皮膜再生時間は溶液の pH と電極電位の関数となる。この報告³⁶⁾ は本論文における皮膜再生反応と定性的に一致している。一方、pH を 9.0 に調整した溶

Fig. 5 Laser microscope photograph of specimen surface after the measurement of potential time series in distilled water, which are presented in Fig. 3.

液中においては、電位卑化までの誘導時間が大きくなった。この結果は、pH が大きいと鉄酸化物が熱力学的に安定であり、鉄の溶解反応に対して皮膜再生反応速度が相対的に大きくなるためである。

浸漬試験後の電極の表面観察をレーザー顕微鏡により行った結果、電極表面には食孔がいくつか確認された。典型的な食孔のレーザー顕微鏡写真を Fig. 5 に示す。この食孔の直径は約 $450\ \mu\text{m}$ 、深さは $70\ \mu\text{m}$ 程度であった。浸漬試験後の作用極表面には Fig. 5 に示したような食孔が数個確認されたが電位スパイクノイズの数よりも食孔の数は少なかった。これはある食孔において皮膜の破壊および再生が複数回生じていたことを示唆している。孔食が確認されたことはハロゲン化物イオンなどの攻撃性アニオンが存在しない溶液中においても、黒皮付炭素鋼は局部腐食を生ずることを意味する。溶液中に Cl^- などの攻撃性アニオンが含まれていないにも関わらず、黒皮付炭素鋼において局部腐食が発生したのは、黒皮には微細なクラックが存在し、その欠陥部から水が浸透することによるものと考えられる。

3.3.2 HCO_3^- 溶液中での浸漬試験結果

HCO_3^- をそれぞれ 1, 10, 100 ppm 含む溶液中に黒皮付炭素鋼を浸漬させたときの電位経時変化を Fig. 6 に示す。すべての溶液の pH を 8.4 に調整した。1 ppm の HCO_3^- を含む溶液中においては、浸漬直後から電位は卑に移行し、自然電位は浸漬 72 時間後には約 $-0.58\ \text{V}$ となり、その後安定した。浸漬試験後の試験片表面には、全面的に腐食の痕跡が観察された。10 ppm の HCO_3^- を含む溶液中においては、浸漬後 20 時間程度の間、電位は一定であり皮膜が安定に存在したことを意味する。しかし浸漬約 24 時間を過ぎると RD 型ノイズが発生した後、急激に電位が卑に移行した。浸漬試験後の試験片表面には、食孔が確認できた。試薬溶解時の HCO_3^- を 100 ppm 含む溶液中においては、自然電位は浸漬試験を通じてほぼ一定であり浸漬試験後の試験片表面には腐食跡は見られず皮膜が安定に存在していた。すなわち本測定では、 $[\text{HCO}_3^-]$ が 1 ppm の場合は活性溶解を示し、10 ppm では局部腐食が発生し、100 ppm では皮膜は健全に存在していた。以上のことから HCO_3^- は低濃度では皮膜溶解の促進、高濃度では皮膜の保持に対して効果を持つことが

Fig. 6 Potential time series of carbon steel covered with mill scale in 1, 10, and 100 ppm HCO_3^- solutions (pH = 8.4).

示唆される。Davies ら³⁷⁾ は重炭酸イオンを含む溶液中での Fe のアノード反応機構を解析し、Fe は $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ として溶解することを報告した。さらに Castro ら³⁸⁾ も、さまざまな濃度の炭酸/重炭酸イオンを含む溶液中で Fe が活性溶解を示すことを報告している。以上から、重炭酸イオンは鉄活性溶解を促進する効果を持ち、重炭酸イオン濃度が小さい場合において腐食が生じたのものと考えられる。

以上とは対照的に、Videm ら³⁹⁾ は分極曲線の測定から、溶液中の NaHCO_3 濃度が大きくなるにつれ不動態保持電流が減少し不動態化電位が卑に移行することを報告している。春名ら⁴⁰⁾ は、重炭酸イオンが存在する溶液中における炭素鋼の電位-pH 図を作成した。春名ら⁴⁰⁾ によれば、pH が 8.4 の重炭酸イオン溶液中において鉄の安定な生成物は FeCO_3 、 Fe_2O_3 及び $\text{Fe}(\text{OH})_3$ である。板垣ら²⁷⁾ は、GD-OES を用いた表面深さ元素分析を行い、重炭酸イオン溶液中で生成する皮膜は FeCO_3 を経由して生成する Fe_2O_3 や Fe_3O_4 などの高次酸化物であると述べている。以上より、本測定において重炭酸イオン濃度が 100 ppm の場合は、黒皮欠陥部に高次酸化物が生成し、耐食性を示したと考えられる。

3.3.3 SiO_2 溶液中での浸漬試験結果

溶性シリカを 10 及び 100 ppm 含む溶液中に黒皮付炭素鋼を浸漬させたときの電位経時変化を Fig. 7 に示す。なお、各溶液の pH は 10 ppm SiO_2 では 6.1, 100 ppm SiO_2 では 7.0 であった。溶性シリカ濃度が 10 及び 100 ppm のいずれの場合も自然電位は浸漬直後から卑に移行しており、100 ppm SiO_2 の場合にその傾向が顕著である。また試験後の作用極表面には、どちらの場合にも全面的腐食の痕跡が確認された。これらの結果は、中性溶液では、 SiO_2 は黒皮付炭素鋼に対して保護性を付与せず、逆に腐食を促進することを意味する。

さらに、pH を 9.0 に調整した 100 ppm SiO_2 溶液中での電位経時変化も Fig. 7 に示す。pH が 9.0 の溶液中において、黒皮付炭素鋼の電位は浸漬直後から貴に移行した。また浸漬試験後に行ったレーザー顕微鏡による観察では、作用極表面に腐食は確認されなかった。一般的に、溶性シリカは pH により存在形態が変化するといわれて

Fig. 7 Potential time series of carbon steel covered with mill scale in 10, 100 ppm SiO_2 solutions (10 ppm : pH=6.1, 100 ppm : pH=7.0), and 100 ppm SiO_2 solution whose pH was adjusted to 9.0 by NaOH.

いる。Lahondny-Sarc ら⁴¹⁾ は SiO_2 を含む溶液中での Fe の溶解挙動に与える pH の影響を分極曲線の測定により検討し、pH の上昇により不動態保持電流が低下することを報告している。Fujita ら⁴²⁾ は 25℃ における溶性シリカの平衡図を描き、pH が 4~7 では溶性シリカは H_2SiO_3 の状態で存在し、pH が 9 付近となると H_2SiO_3 もしくは HSiO_3^- の形で存在すると報告している。上記の報告及び本実験の結果から SiO_2 溶液中での黒皮付炭素鋼の腐食挙動には pH による溶性シリカの存在状態が大きく関わっていると考えられる。すなわち、弱酸性から中性の溶液中では溶性シリカは電荷を持たない分子であるため黒皮に対して保護性を与えないが、pH が大きくなると HSiO_3^- または $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ などのイオン状の形態をとるため、密着性のある良い Si 化合物皮膜が生成し黒皮を補修する。

100 ppm SiO_2 溶液 (pH=9.0) に浸漬させた黒皮付炭素鋼の黒皮に含まれる Si の存在量の GD-OES による分析結果を Fig. 8 に示す。電位経時変化測定時に GD-OES 測定用黒皮付炭素鋼を試験溶液に同時に浸漬させ、任意の時間 (30, 60, 70 時間) に試験片を取り出し、GD-OES 測定を行った。Fig. 8 において、浸漬時間の増加と共に Si

Fig. 8 Depth profile of Si in carbon steel covered with mill scale immersed in 100 ppm SiO_2 solutions.

の発光強度は相対的に大きくなっている。このことから浸漬時間が増加すると表面または皮膜内部の Si の存在量が増加することがわかる。Fujita ら⁴²⁾ はシリカと溶解した Fe が反応し Fe または Fe 酸化物上に緻密な不溶性の Si 化合物が生成することにより耐食性が増すと説明しており、本報の結果とも一致している。

3.3.4 攻撃性アニオン (Cl^- , SO_4^{2-}) を含む溶液中での浸漬試験結果

1, 10, 100 ppm の Cl^- を含む溶液中に黒皮付炭素鋼を浸漬させた時の電位経時変化を Fig. 9 に示す。蒸留水及び NaOH 溶液中 (Fig. 3) とは異なり浸漬直後から自然電位は卑に移行し、 Cl^- の濃度が大きくなるほど腐食電位は卑となった。試験後の試験片表面はいずれも全面腐食状となっていた。1, 10, 100 ppm SO_4^{2-} を含む溶液中に黒皮付炭素鋼を浸漬させたときの電位経時変化を Fig. 10 に示す。 SO_4^{2-} 濃度が 1 ppm の時、浸漬直後に RD 型の電気化学ノイズを発生しながら電位は卑下した。 SO_4^{2-} 濃度が 10 ppm 以上の溶液中では浸漬直後から電位は卑に移行している。また Cl^- を含む溶液中と同様に SO_4^{2-} 濃度

Fig. 9 Potential time series of carbon steel covered with mill scale in aqueous solutions containing 1, 10, and 100 ppm Cl^- (1 ppm : pH=5.4, 10 ppm : pH=5.4, 100 ppm : pH=5.3).

Fig. 10 Potential transient behaviors of carbon steel covered with mill scale in aqueous solutions containing 1, 10, 100 ppm SO_4^{2-} (1 ppm : pH=5.4, 10 ppm : pH=5.4, 100 ppm : pH=5.2).

が増大するにつれ腐食電位は卑に移行した。試験後の試験片表面には、不均一に進行した腐食が全面に確認された。Fig. 9 及び Fig. 10 に示した電位経時変化に対してFFTを行い得たパワースペクトル密度をFig. 11に示す。両結果共に、パワースペクトル密度は周波数に依存して減少しており、その傾きは -1 から -2 の間の値をとっている。一般的に、パワースペクトル密度と周波数の対数との関係において傾きが急になるほど相関性があるといわれている。Cuiら⁴³⁾はSRET(Scanning Reference Electrode Technique)測定により、炭素鋼表面電位2次元分布を測定し、 Cl^- または SO_4^{2-} を含む溶液中で炭素鋼上の活性(低電位)サイトが時間により位置を変えることを見出した。これは、塩化物イオンなどの攻撃性アニオンが存在する場合、活性(局部腐食)サイトの移動により炭素鋼の全面腐食が生ずることを意味する。電位経時変化及び電極表面観察から、 SO_4^{2-} 存在下では黒皮付炭素鋼は表面上の至る所に局部腐食が生じ、最終的に全面腐食に至ることがわかった。さらに、Fig. 11に示したパワースペクトル密度の検討により複数の活性サイトの相互作用を検討できる可能性がある。

3.3.5 HCO_3^- 溶液中に攻撃性アニオン(Cl^- , SO_4^{2-})を加えた溶液中での浸漬試験結果

HCO_3^- を100 ppm 及び Cl^- を1, 10, 100 ppm 含む溶液中に黒皮付炭素鋼を浸漬させた時の電位経時変化をFig.

Fig. 11 Power spectrum densities calculated by FFT from the time series presented in (a) Fig. 9 and (b) Fig. 10.

12に示す。 $[\text{Cl}^-] = 1$ ppmの場合、電位は浸漬直後から約0 V(vs.SSE)で安定した。試験後の作用極表面には腐食は見られなかった。 $[\text{Cl}^-] = 10$ ppmの場合、浸漬数時間でRD型ノイズが発生し、70時間経過後電位は急激に卑に移行した。 $[\text{Cl}^-] = 100$ ppmとなると浸漬直後から電位は卑に移行した。試験後の作用極表面は1 ppmでは皮膜が健全に存在し、10 ppmでは孔食が確認でき、100 ppmでは全面的に腐食が進行していた。

HCO_3^- を100 ppm、及び SO_4^{2-} を1, 10, 100 ppm含む溶液中に黒皮付炭素鋼を浸漬させた時の電位経時変化をFig. 13に示す。 $[\text{SO}_4^{2-}] = 1$ ppmの場合、浸漬17時間で最初の電気化学ノイズが発生した。その後も数本の電気化学ノイズが確認され、浸漬108時間以降急激に電位は卑下した。 $[\text{SO}_4^{2-}] = 10$ ppm以上となると浸漬後電位は卑に移行した。以上の結果から重炭酸イオンを含む腐食抑制性の溶液中では SO_4^{2-} が Cl^- よりも黒皮付炭素鋼の腐食に対する影響が大きいものと考えられる。

Fig. 12 Potential time series of carbon steel covered with mill scale in aqueous solutions containing 100 ppm HCO_3^- and 1, 10, and 100 ppm Cl^- (1 ppm : pH = 8.0, 10 ppm : pH = 7.8, 100 ppm : pH = 8.0).

Fig. 13 Potential time series of carbon steel covered with mill scale in aqueous solutions containing 100 ppm HCO_3^- and 1, 10, and 100 ppm SO_4^{2-} (1 ppm : pH = 8.3, 10 ppm : pH = 8.3, 100 ppm : pH = 8.3).

Table 2 Analytical results of the quality of the tap water (Noda-shi, Chiba).

Conductivity (mS/m)	pH (25°C)	M alkalinity (ppm)	Total hardness (ppm)	Calcium hardness (ppm)	Cl ⁻ (ppm)	SiO ₂ (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)
28.4	7.5	38	75	53	26	20	41.8

Fig. 14 Potential time series of carbon steel covered with mill scale immersed in tap water (Noda-shi, Chiba) and the tap water involving 50 ppm Na₂SiO₃ (pH = 9.1).

3.3.6 ENA の腐食モニタリングへの適用

千葉県野田市にある東京理科大学の水道水及び水道水中に 50 ppm のケイ酸ナトリウムを添加した溶液中に黒皮付炭素鋼を浸漬させたときの電位経時変化を Fig. 14 に示す。また Table 2 に水道水中に含まれる成分量及びその他特性を載せる。水道水中での電位は浸漬直後から卑化し、波形は攻撃性アニオンを含む溶液中でのデータと類似したものとなった。また浸漬後の試験片表面は全面的に腐食が生じていた。Table 2 に示したように、本水道水中の Cl⁻ は 26 ppm, SO₄²⁻ は 41.8 ppm であり、黒皮を破壊するためには十分な濃度となっている。一方、水道水中に 50 ppm のケイ酸ナトリウムを添加した場合（溶液の pH は 9.5）の電位経時変化には明確な RD 型ノイズが観察され、試験後の電極表面には食孔が存在していた。ケイ酸ナトリウムにより保護皮膜が形成され、水道水中の腐食促進性アニオンによる攻撃を受け皮膜破壊が生じ RD 型ノイズが発生したと考えられる。以上の水道水中においても、黒皮付炭素鋼の電位経時変化を測定することにより腐食過程を明らかにできることがわかった。

4. ま と め

ENA を用いて黒皮付炭素鋼の腐食挙動に与える水質因子の腐食性診断及び黒皮付炭素鋼の腐食発生メカニズムの解明を試みた。その結果以下に示す知見が得られた。

(1) 様々な溶液中に浸漬した黒皮付炭素鋼の電位経時変化を測定し、測定後の電極表面観察結果と関係を比較した。黒皮が健全である場合は、電極電位は高電位であり、全面腐食に至ると電位の卑化が見られる。また局部

腐食が発生する場合には電気化学ノイズが観察された。以上の結果から、電位経時変化から腐食形態を判定でき、水質因子の腐食性診断が可能であることがわかった。本報では試験片として黒皮を有する炭素鋼を用いた。このように保護性を有する皮膜に覆われている電極を用いることで、その皮膜の崩壊過程を追跡することができ、局部腐食発生の有無を判断できる。しかしながら黒皮は圧延処理の方法及び条件により性質が変わる。そのため本法を一般化するためには、標準となる電極表面前処理法の提案が必要となる。

(2) 重炭酸イオンが 100 ppm 程度含む溶液中では黒皮は安定に存在する。逆に、10 ppm 以下の低濃度の重炭酸イオンは黒皮の破壊（腐食）を加速する。

(3) 中性溶液中では溶性シリカは黒皮付炭素鋼に対し耐食性を付与せず、アノード反応を促進した。一方、試験溶液の pH を上げることで溶性シリカは耐食性を付与した。

参 考 文 献

- 1) H. Inoue and K. Yamakawa, *Electrochemistry*, **66**, 1076 (1998).
- 2) R. A. Cottis, M. A. Al-Ansari, G. Bagley and A. Pettiti, *Mater. Sci. Forum*, **289-292**, 741 (1998).
- 3) F. Mansfeld and H. Xiao, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2205 (1993).
- 4) J. F. Chen and W. F. Bogaerts, *Corros. Sci.*, **37**, 1839 (1995).
- 5) L. Meszaros, G. Meszaros, A. Pirnat and B. Lengyel, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3597 (1996).
- 6) F. Mansfeld, C. C. Lee and G. Zhang, *Electrochim. Acta*, **43**, 435 (1998).
- 7) C. C. Lee and F. Mansfeld, *Corros. Sci.*, **40**, 959 (1998).
- 8) Y. J. Tan, S. Bailey and B. Kinsella, *Corrosion*, **55**, 469 (1999).
- 9) A. Naguib and F. Mansfeld, *Corros. Sci.*, **43**, 2147 (2001).
- 10) T. Handa, Y. Miyata and H. Takazawa, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **38**, 529 (1989).
- 11) T. Tsuru and M. Sakairi, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **39**, 355 (1990).
- 12) H. Inoue, K. Yamakawa, T. Kikuchi and Y. Yoneda, *Zairyo-to-Kankyo*, **45**, 717 (1996).
- 13) K. Hladky and J. L. Dawson, *Corros. Sci.*, **21**, 317 (1981).
- 14) Y. J. Tan, S. Bailey and B. Kinsella, *Corros. Sci.*, **38**, 1681 (1996).
- 15) Y. F. Cheng, M. Wilmott and J. L. Luo, *Corros. Sci.*, **41**, 1245 (1999).
- 16) F. Mansfeld, Z. Sun and C. H. Hsu, *Electrochim. Acta*, **46**, 3651 (2001).
- 17) T. Haruna, Y. Morikawa, S. Fujimoto and T. Shibata, *Corros. Sci.*, **45**, 2093 (2003).
- 18) Y. F. Cheng and J. L. Luo, *Electrochim. Acta*, **44**, 4795 (1999).
- 19) Y. F. Cheng and J. L. Luo, *Electrochim. Acta*, **44**, 2947 (1999).
- 20) M. Z. Yang, M. Wilmott and J. L. Luo, *Corrosion*, **54**, 869 (1998).
- 21) T. Mizuno and M. Kitaichi, *Electrochemistry*, **61**, 589 (1993).
- 22) T. Fukuda and T. Mizuno, *Corros. Sci.*, **38**, 1085 (1996).

- 23) T. Kodama, *J. Jpn. Inst. Met.*, **21**, 666 (1982).
24) S. Takasaki, *Reito*, **77**, 577 (2002).
25) T. Fujii, T. Kodama and H. Baba, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **31**, 637 (1982).
26) M. Yasuda, K. Suzuki and F. Hine, *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **32**, 1057 (1983).
27) M. Itagaki, Y. Yamada, K. Watanabe, T. Nukaga and F. Umemura, *Zairyo-to-Kankyo*, **53**, 434 (2004).
28) Private discussion with Dr. Masahiro Sakai.
29) JIS, G 0203 5361
30) JIS, B 0112 2208
31) K. Soeno, T. Tamamura, K. Akabori, M. Suenaga and M. Tanaka, *Hitachi Hyouron*, **50**, 553 (1968).
32) K. C. Hwang, S. Lee and E. Lee, *Tetsu-to-Hagane*, **83**, 383 (1997).
33) T. Hagyard and J. R. Williams, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 2295 (1961).
34) H. S. Isaacs and Y. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1288 (1985).
35) M. Hashimoto, S. Miyazima and T. Murata, *Corros. Sci.*, **33**, 885 (1992).
36) M. Itagaki, R. Oltra, B. Vuillemin, M. Keddam and H. Takenouti, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 64 (1997).
37) D. H. Davies and G. T. Burstein, *Corrosion*, **36**, 416 (1980).
38) E. B. Castro, C. R. Valentini, C. A. Moina, J. R. Vilche and A. J. Arvia, *Corros. Sci.*, **26**, 781 (1986).
39) K. Videm and A. M. Koren, *Corrosion*, **49**, 746 (1993).
40) T. Haruna, K. Domoto and T. Shibata, *Zairyo-to-Kankyo*, **51**, 350 (2002).
41) O. Lahondny-Sarc and L. Kastelan, *Corros. Sci.*, **21**, 265 (1981).
42) N. Fujita, C. Matsuura and K. Ishigure, *Corrosion*, **45**, 901 (1989).
43) N. Cui, H. Y. Ma, J. L. Luo and S. Choivelli, *Electrochem. Comm.*, **3**, 716 (2001).

(Manuscript received April 15, 2004;
in final form July 7, 2004)

要 旨

ENA を用いて蒸留水及び様々な成分 (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , SiO_2) を含む溶液中における黒皮付炭素鋼の腐食診断及び腐食メカニズム解明を試みた。電位経時変化から腐食形態を判定でき、水質因子の腐食性診断が可能であることを明らかにした。10 ppm 以下の低濃度の重炭酸イオンは炭素鋼の腐食を加速し、対照的に 100 ppm 程度の高濃度の重炭酸イオンは黒皮を安定化させることがわかった。中性溶液中では溶性シリカは黒皮付炭素鋼に対し耐食性を付与せず、アノード反応を促進した。一方、試験溶液の pH を上げることにより溶性シリカは耐食性を付与した。

キーワード ENA, 炭素鋼, 淡水, 黒皮