嫌気性海水中において鋼表面に形成された硫化鉄皮膜の カソード反応に及ぼす影響

伊藤大輔*, 朝倉祝治**

* 横浜国立大学 大学院 工学府

** 横浜国立大学 大学院 工学研究院

Effect of Iron Sulfide Formed on Steel on Cathodic Reactions in Anaerobic Sea Water

Daisuke Ito*, Shukuji Asakura**

* Graduate School of Engineering, Yokohama National University

** Faculty of Engineering, Yokohama National University

The effect of iron sulfide on the cathodic reactions was studied in anaerobic conditions for the purpose of analyzing the corrosion mechanism in the seawater containing hydrogen sulfide. The iron sulfide was formed under both natural corrosion conditions and anodic polarizations. In the case of natural corrosion, the existence of iron sulfide film increased the cathodic current to a certain extent. The anodically formed iron sulfide enhanced the cathodic reaction considerably. Cathodic current at a constant potential was strongly dependent on anodic potential at which iron sulfide was formed. The open circuit corrosion potentials of steel covered with iron sulfide were also a function of anodic potential for iron sulfide formation.

Key words : anaerobic, sea water, steel, surface, iron sulfide, cathodic reaction

1. 緒 言

海水環境中において微生物が存在すると、腐食機構が複雑になりその機構の解明や腐食対策が困難とされている。海水中が嫌気性環境である場合、特に硫酸塩還元菌による微生物腐食が生じるとされており、近年それに関連した研究^{1)~8)}が行われている。硫酸塩還元菌が関与する炭素鋼の腐食を促進する反応は、その機構が複雑であり、これまでも様々な説が提案されている。Fig. 1は、それをまとめたものであるが、大別すると

- (a) 硫酸塩還元菌の直接的な作用による水素復極作用
- (b) 溶存硫化水素によるアノード反応の促進あるいはカソード反応の促進作用
- (c) 硫化鉄皮膜の形成によるカソード反応の促進作用
- (d) 浮遊硫化物(硫化鉄)によるカソード復極作用
- (e) 他の微生物との共生作用による作用
- (f) 硫酸塩還元菌のバイオフィルムが硫化鉄皮膜に付着し(c)を誘発する作用

などがある。しかし、これらの作用が単独で腐食反応に影響しているのか、または複合して影響しているのかは明確になっていない。特に、(c)の反応機構を詳細に検討した研究は少ないが、これまでの研究では、鋼表面に硫化鉄皮膜が形成した場合の腐食として2つの反応機構⁹⁾が考えられている。1つは、多

孔性の硫化鉄中を水素イオンが移動して鋼表面でカソード反応を起こす機構、もう1つは硫化鉄が電子伝導体であることからその上でカソード反応を起こす機構である。これらの機構の内どちらが反応に寄与しているかは明確になっていない。本研究ではこのことを明らかにするため、鋼表面に形成した硫化鉄がカソード反応に与える影響について検討することとした。すなわち、自然浸漬状態とアノード分極でそれぞれ硫化鉄皮膜を形成させた試験片のカソード分極曲線の測定を行った。

- (a) Hydrogen depolarization by sulfate-reducing bacteria
- (b) Enhancement of the cathodic or the anodic reaction by dissolved hydrogen sulfide
- (c) Enhancement of the cathodic reaction by the formation of iron sulfide film
- (d) Cathodic depolarization by suspended iron sulfides
- (e) Cooperative action with other microbes
- (f) Activation of iron sulfide film with the adhesion of biofilms

Fig. 1 Corrosion mechanisms in the presence of sulfate-reducing bacteria

*** 〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5 (79-5, Tokiwadai Hodogaya-ku, Yokohama, 240-8501 Japan)

Table 1 Chemical compositions of SS400 steel (wt%).

C	Si	Mn	P	S
0.08	0.15	0.93	0.023	0.007

Table 2 Test solutions.

(a) Seawater

Compositions	mg·L ⁻¹
Na ⁺	11100
Mg ²⁺	1290
Ca ²⁺	378
K ⁺	449
Cl ⁻	19300
SO ₄ ²⁻	2670
HCO ₃ ⁻	136

(b) Test conditions

Solution	Introduced gas	pH
A	50ppmH ₂ S + 330ppmCO ₂ (99.99%N ₂ base)	8.2~8.3
B	330ppmCO ₂ (99.99%N ₂ base)	8.2~8.3

Solutions equilibrated with H₂S and CO₂ gasses.

2. 実験方法

2.1 試験片と試験溶液

試験片はSS400鋼を用い、ビニール被覆したリード線を導電性銀ペーストにより接着させ、露出面積以外はエポキシ樹脂で被覆した。露出面積は、10 mm×10 mmとした。試験片の鉄以外の組成をTable 1に示す。表面は、500番のエメリー紙で研磨し、蒸留水で洗浄後エタノールで脱脂をした。

試験溶液としては、海水に硫化水素、二酸化炭素、窒素ガスを通気させたものを用いた。Table 2に、(a)海水の主要成分、(b)ガス通気条件を示す。ここでは硫化水素を通気させ溶液中の硫化物濃度を2~4 mg·L⁻¹(ppm)とした溶液Aと硫化水素を含まない溶液Bをそれぞれ調整した。硫化物濃度の測定は、メチレンブルー吸光度法(JIS K 0102[39.1])で行い、pHの測定はガラス電極法(JIS K 0102[12.1])で行った。溶存酸素濃度は、隔膜電極法(JIS K 0102[32.3])による溶存酸素メーターを用い測定したが、溶液Aおよび溶液Bのいずれも検出下限以下であった。溶液は無攪拌とし、水温は25±1℃とした。

試験用セルの概要をFig. 2に示す。セルは500 mLの円筒形ガラスを用い、海水を450 mL入れゴム栓で蓋をして密閉性を保持した。対極は白金電極、参照電極として銀塩化銀電極を使用した。対極または参照電極は、沈殿物の付着を防ぐため別の容器に設置し、塩橋で接続した。

Fig. 2 Experimental instrumentation.

2.2 表面皮膜の形成とそのカソード分極曲線の測定

表面皮膜は、自然浸漬状態と電位を規制しアノード分極を行うことにより試験片に形成させた。アノード分極は、-0.400 から -0.500 V(SHE) の間で行った。形成時間は、1, 4, 7 日間とした。カソード分極曲線は、試験片の電位が定常状態に達するのを確認してから測定した。

カソード分極条件は、電位走査速度 0.020 V/min のポテンシャルスイープ法で行った。また、スイープは自然電位より開始した。なお、本文中に示した電位は標準水素電極基準に換算した値である。また、実験の前後に溶液の硫化物濃度と溶存酸素濃度を測定し嫌気性環境が保たれていることを確認した。

2.3 皮膜の分析

試験片表面に形成した皮膜の分析は、X線構造回折(X-Ray Diffraction)で結晶相を同定するとともに、EPMA(Electron Probe Micro Analysis)を用いて元素分析を行った。なお分析は、皮膜が形成した試験片を溶液から引き上げた後にアセトンで脱水し直ちに行った。

3. 結果と考察

3.1 自然浸漬状態による皮膜の形成とそのカソード分極挙動

自然浸漬状態で鋼表面に形成される皮膜がカソード反応に与える影響について検討した。硫化水素を通気させた溶液A、または通気させていない溶液Bの中で1, 7, 21 日間浸漬し、皮膜を形成させた試験片のカソード分極曲線を測定した。これは、すべて別々のセルを用意し、皮膜形成後それぞれの同じ溶液中で測定を行った。

結果を、Fig. 3(a),(b)に示す。Fig. 3(a)に示すように、硫化水素を通気した溶液Aの中に浸漬させた試験片は、浸漬時間が増加するとカソード分極曲線が高電流密度側

Fig. 3 Cathodic polarization curves of test specimen after immersions in solutions A and B for certain periods.

にシフトしている。また、ターフェル勾配は1日の場合は約 -0.170 V/decade 、7, 21 日の場合は約 -0.230 V/decade であった。このような大きい値のターフェル勾配は、従来の研究において Stern ら¹⁰⁾ が水からの水素発生 Tafel 勾配が -0.170 V/decade であることを実測している。一方、カソード分極中に硫化鉄が還元され、表面が刻々と変化するためこのようなターフェル勾配を示した可能性もある。そこで、浸漬時間により表面皮膜がどのように変化するかを Fig. 4 に写真で示す。浸漬1日目では、試験片表面全体に金属光沢を残し硫化鉄皮膜の形成は認められなかった。浸漬7日目では黒色部分が点在し、21日目の表面には一部に黒色部分が集中していた。したがって、わずかな硫化鉄の形成でもカソード電流は著しく増大することが明らかとなった。

また、Fig. 3(b)に示すように硫化水素を含まない溶液 B の中に浸漬させた試験片は、浸漬時間の増加に伴うカソード電流密度の増大は認められなかった。これらの曲線のターフェル勾配は約 -0.170 V/decade であった。表面は、どの浸漬時間の試験片も金属光沢が残っており皮膜の形成はしていなかった。Fig. 3(a), (b)から、鋼表面に皮膜が形成されない試験片(浸漬1日目)のカソード分極電流は、硫化水素の存在によって増大しないことがわかる。

Fig. 4 Appearance of the specimens after the immersion under natural corrosion condition for some periods.

3.2 電気化学的に皮膜を形成させた試験片のカソード分極挙動

3.2.1 電気化学的に皮膜を形成させた試験片のカソード反応の検討

溶液 A と B の中でアノード分極により皮膜を形成させ、それぞれの試験片を別に用意した溶液 A または B に移し替えカソード分極曲線を測定した。溶液 A の中で形成させた皮膜の色調は黒色であり、溶液 B の中で形成させた皮膜は灰色であった。

Fig. 5 に溶液 A, B の中で -0.400 V で1日間皮膜を形成させた後、溶液 A または B に移し替え測定したカソード分極曲線を示す。Fig. 5(a)は、硫化水素を含んでいる溶液 A の中で測定したカソード分極曲線である。溶液 A の中で形成させた皮膜のカソード電流密度は、溶液 B の中で形成させた皮膜の約5倍であることがわかった。Fig. 5(b)は、硫化水素を含んでいない溶液 B の中で測定したカソード分極曲線である。溶液 A の中で形成させた皮膜のカソード電流密度は、溶液 B の中で形成させた皮膜と比較すると分極直後は約5倍の増大を示したが、 -0.800 V よりも卑な電位領域では一致した。

ここで、溶液 A の中で鋼表面に硫化鉄皮膜を形成させた試験片のカソード反応について考察する。溶液 A の中では、溶液中の溶存酸素を除去し低濃度の硫化水素を通気しているためカソード反応としては、以下の(1),(2)式が考えられる。

これらの反応はいずれも水素発生反応であるが、硫化水素がカソード反応に関与しているのか否かの違いがある。Fig. 5(a),(b)の結果より、鋼表面に硫化鉄が形成されるとカソード反応はいずれも促進されるが、溶液中に硫化水素を含む場合はさらにその効果が大きい。

3.1 節の結果と上記の結果を合わせて考えると、次のことが導かれる。

- (i) 硫化水素の存在は、硫化鉄皮膜のある試験片のみのカソード反応を促進する。
- (ii) 皮膜のついていない試験片は、硫化水素の存在にあまり影響されない。

これらのことから、推測すると硫化鉄皮膜上では(1)の反応が、それが無い試験片上では(2)の反応が起こっているとも考えられる。

溶液 A, B の中で形成させた皮膜の構造および組成などを検討するため XRD と EPMA 観察を行った。溶液 A で形成させた皮膜について XRD を行ったところ、硫化鉄(FeS) とセメントイト(Fe_3C) のピークが同定された。

Fig. 5 Cathodic polarization curves of specimen treated anodically in different conditions.

Visser¹¹⁾によると、セメントイトは銅から電気化学的に抽出される物質であるとされている。本実験において、皮膜は電気化学的にアノード分極を行い形成させた。したがって、セメントイトが抽出され同定されたことは妥当と考えられる。硫化水素を通気させていない溶液Bの中で形成させた皮膜からは、セメントイトのみが同定された。

次に、EPMAにより皮膜中のFe, S, C, Oについての元素分析を行った。溶液Aの中で形成させた皮膜からは、主にFeとSが検出された。またOも検出されていたことから皮膜には酸化鉄の存在も考えられる。しかし、XRDでは鉄の酸化物のピークが同定されなかった。これは鉄の酸化物の結晶性が低い、存在割合が少ないためではないかと考えられる。溶液Bの中で形成させた皮膜においても、FeとOが検出されたことから同様のことが考えられる。

3.2.2 皮膜形成電位と形成時間を変えた場合のカソード分極挙動の比較

様々な皮膜形成電位と形成時間が硫化鉄皮膜のカソード反応に与える影響を検討するため、溶液Aの中で皮膜形成電位を $-0.400 \sim -0.500$ Vとして1, 4, 7日間皮膜を形成させた後、同じ溶液中でカソード分極曲線を測定した。

Fig. 6 Cathodic polarization curves of test pieces maintained prepared at different potentials for 7 days.

Fig. 7 Appearance of specimens after the anodic polarization for 7 days and after the immersion under natural corrosion condition for 7 days.

Fig. 6に、結果の一例として皮膜形成電位を $-0.400 \sim -0.500$ Vで形成時間7日間のカソード分極曲線を示す。図中の点線は、Fig. 3に示した自然浸漬状態で7日間放置した試験片の場合の値である。自然浸漬状態で形成させた皮膜を有する試験片のカソード分極曲線よりもアノード分極で形成させた皮膜を有する方が、高電流密度側にシフトしていることがわかる。しかも皮膜形成電位が貴なほどカソード分極曲線は、より高電流密度側にシフトしている。

Fig. 7にカソード分極曲線測定後の表面写真の一例を示す。 -0.400 Vの条件で形成させた皮膜は下地の金属が全く見えないほど黒色の皮膜が形成していた。 -0.500 Vの条件で形成させた皮膜は、表面が薄い黒色の部分と下地の金属光沢が一部存在する状態であった。自然浸漬の場合は、黒色部分が点在していた。また、水洗、ふき取り後の表面状態は、 -0.400 Vの場合、完全に黒色皮膜をふき取ることができ、鋼表面は金属光沢がない銀色の凹凸の面を示していた。一方、 -0.500 Vの場合と自然浸漬の場合は、黒色皮膜は完全には除去できず、鋼表面には平滑な黒色皮膜が残存した。

次に皮膜形成時間のカソード反応への影響を検討した。 -0.650 Vにおけるカソード電流と皮膜形成時間の関

Fig. 8 Comparison of cathodic current densities at $E = -0.650$ V for the specimens prepared by polarizing anodically at different potentials and durations.

Fig. 9 Relationship between corrosion potential and cathodic polarization current at -0.650 V for iron sulfide covered specimen.

係を Fig. 8 に示す。より貴な電位で長時間アノード分極した方がカソード反応に対して活性化皮膜が形成されることがわかった。ここで、様々な条件で皮膜を形成した試験片の腐食電位とカソード電流密度の関係を Fig. 9 に示す。腐食電位が貴なほどカソード電流が大きいことが認められる。この関係は、硫化鉄によるカソード反応の促進効果が自然浸漬状態においても重要な因子であることを示している。

上記に結果からカソード電流が増大した理由について考察する。Fig. 8 で示したように、アノード分極により -0.400 V と -0.500 V の電位で 7 日間皮膜を形成させた試験のカソード電流は、 -0.400 V の方が約 2 桁大きくなった。これは、表面積の増大または組成の変化によるその性質が影響する可能性が考えられる。前者は、Fig. 7 から大きく増大しているとは言いがたく、単純に表面の

Fig. 10 Changes of cathodic current densities of iron sulfide covered specimen under potentiostatic polarization at -0.700 V.

粗さの影響ではないと判断される。後者について、 FeS_2 と FeS の平衡を考える。この平衡電位¹²⁾ を (3) 式に示す。

$$E = -0.372 - 0.029 \text{ pH} - 0.0296 \times \log[\text{HS}^-]$$

皮膜形成時の pH 8.2, $[\text{HS}^-] = 1.88 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ を (3) 式に代入すると、 $E = -0.529$ V となる。Fig. 9 から、皮膜形成後の腐食電位は -0.530 から -0.450 V の範囲にあった。したがって、 FeS_2/FeS の平衡電位がこの領域に近いことから、より貴な電位で形成した皮膜は FeS_2 、より卑な電位で形成した皮膜は FeS の可能性がある。Sardisco ら¹³⁾ は、水に $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2$ を通気させ H_2S 濃度 0.0009 から 4.0 psia (6.2 から 2.76×10^4 ppm) に調整した場合の炭素鋼の腐食に関して、硫化物濃度 0.1 psia (689 ppm) 以下では、 FeS_2 (Marcasite or Pyrite) と Fe_9S_8 (Kansite) が形成すると述べている。また、King ら⁸⁾ は、組成の異なる硫化鉄の腐食への影響を実験した結果、 FeS_2 (Pyrite) が Fe_{1+x}S (Mackinawite) や Fe_{1-x}S (Pyrrohotite) よりも 6~10 倍程度腐食量が多いことを報告している。これらの結果からも、本実験においてカソード電流が増大し腐食が促進したのは、組成の異なる硫化鉄が形成されその性質によるものであると推察される。

3.3 定電位におけるカソード反応の経時変化

硫化鉄皮膜上でのカソード反応の安定性を検討するため、一定電位でのカソード電流の経時変化を測定した。結果を Fig. 10 に示す。なお、ここに示した値は、溶液 A の中で -0.400 V、7 日間アノード分極を行い皮膜を形成させた後、 -0.700 V に保持した場合のものである。カソード電流は、約 $5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ の高い値を保持していた。したがって、鋼表面に硫化鉄皮膜が形成されると高いカソード反応活性を保持し続けることが明らかとなった。

4. 結 論

硫化水素を通気させた嫌気性海水中的の炭素鋼の腐食の挙動を検討するため、表面上に形成する硫化鉄皮膜がカソード反応に与える影響を調べた。自然浸漬条件、アノード分極による皮膜形成電位、形成時間、溶液を種々

の条件で検討した結果、以下の知見を得た。

(1) 自然浸漬状態では、鋼表面上に硫化鉄が存在するとカソード反応が促進された。

(2) アノード分極により鋼表面に硫化鉄を形成させた試験片をカソード分極したところ、溶液中に硫化水素を含む場合にカソード電流が大きかった。したがって、硫化鉄を形成すると硫化水素によるカソード反応が促進されることが明らかとなった。

(3) (2)の場合、皮膜形成電位が貴なほど、また皮膜形成時間が長いほど大きなカソード電流が認められた。これは、組成の異なる硫化鉄へと変化しその性質によるものであると推察される。

(4) 様々な条件で硫化鉄皮膜を形成させた鋼においては、硫化水素を含む溶液中で自然腐食電位とカソード分極電流との間に密接な関係が認められた。このことは、自然腐食反応においても硫化鉄がカソード反応に重要な役割を持つことを示している。

(5) 硫化鉄皮膜が形成された鋼を定電位分極した場合のカソード電流は、時間とともに減衰せず高いカソード反応活性を保持した。

(6) 硫化水素を含む溶液中でアノード分極により生

成した表面皮膜は、硫化鉄とセメントイトであり、硫化水素を含まない溶液中で生成したものはセメントイトであった。なお、皮膜中には結晶性の低い鉄酸化物が含まれている可能性がある。

参 考 文 献

- 1) G. H. Booth, P. M. Cooper, *Br. Corros. J.*, **1**, 345 (1966).
- 2) R. A. King, D. A. Miller, *Br. Corros. J.*, **8**, 89 (1973).
- 3) E. Sasaki, T. Nakahara, *Boshoku-Gijyutu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **26**, 229 (1977).
- 4) D. A. Morris, L. P. Sampaleanu, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 6, 1228 (1980).
- 5) T. Hemmingsen, H. Vangdal, *Corrosion*, **48**, 6, 475 (1992).
- 6) J. B. Sardisco, R. E. Pitts, *Corrosion*, **21**, 350 (1965).
- 7) R. A. King, D. S. Wakerley, *Br. Corros. J.*, **8**, 41 (1973).
- 8) R. A. King, J. D. A. Miller, J. S. Smith, *Br. Corros. J.*, **8**, 137 (1973).
- 9) R. H. Hausler, L. A. Goeller, *Corrosion*, **28**, 1, 7 (1972).
- 10) M. Stern, *J. Electrochem. Soc.*, **102**, 609 (1955).
- 11) Visser, J., Technisch Physische Dienst, Delft, Netherlands, JCPDS Grant-in-Aid Report, (1977).
- 12) R. J. Biernat, *Electrochimica Acta*, **17**, 1261 (1972).
- 13) J. B. Sardisco, *Corrosion*, **19**, 354t (1963).

(Manuscript received December 15, 2004;
in final form February 3, 2005)

要 旨

硫化水素を通気させた嫌気性海水中の炭素鋼の腐食に関して、表面上に形成する硫化鉄皮膜がカソード反応に与える影響について検討した。硫化鉄皮膜は、自然浸漬と電気化学的にアノード分極させ形成させた。自然浸漬状態の場合、鋼表面に硫化鉄が存在するとカソード電流が増大した。また、アノード分極させ形成させた硫化鉄皮膜は、非常にカソード反応を促進した。カソード電流と腐食電位は、皮膜形成のアノード分極電位に強く依存した。これは、腐食反応で鋼表面の硫化鉄皮膜がカソード反応に重要な役割を持っていることを示している。

キーワード 嫌気性、海水、鋼、表面、硫化鉄、カソード反応