

# グリコールエーテルジアミン四酢酸による ステンレス鋼の腐食抑制効果

大澤茂樹\*, 廻 和子\*\*, 武田 誠\*, 斉藤和英\*\*\*

(平成2年8月31日受理)

## Effect of Glycoletherdiaminetetraacetic acid on Corrosion Inhibition of Stainless Steel

Shigeki OHSAWA\*, Kazuko MEGURI\*\*, Makoto TAKEDA\*, Kazue SAITO\*\*\*

**ABSTRACT**—Passivity film on stainless steel is unstable in solution involving  $\text{Cl}^-$ , so the probability of pit-initiation is high.

The inhibition effects of the organic compound film adsorped on the metal surface were examined. Organic compound of  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{10}$ (GEDTA) was used as the reagent for adsorption film Mechanism of corrosion inhibition of GEDTA film were investigated by infrared(IR) spectra, infrared-attenuated total reflection(IR-ATR) Spectra,  $^1\text{H}$ NMR spectra, and electro spectroscopy for chemical analysis(ESCA). And the film effects on the corrosion inhibition were examined by polarization tests, electrochemical pitting tests and chemical pitting tests.

The results obtained were summarized as follow.

- (1) Results of IR spectra, IR-ATR spectra,  $^1\text{H}$ NMR spectra and ESCA spectra showed that adsorption of the film was chemical one. The film had good thickness, strong binding energy, and uniformity.
- (2) Results of polarization tests showed that the film was stable against  $\text{Cl}^-$ .
- (3) Results of electrochemical pitting tests showed that the film had good inhibition effect in 5M NaCl solution (pH=2). So it is expected that this film may prevent stainless steel from crevice corrossin.
- (4) Result of chemical pitting tests showed that the film was unstable against oxidizing agent.

### 1. 緒 言

ステンレス鋼は空気に接する中性溶液中では自然に不動態になる耐食性の強い合金であり、従来はあまり表面処理の対象とはならなかった。しかし使用量が増

大するに伴い表面処理の必要性が増大している<sup>1)~3)</sup>。本研究の対象となった袋状構造をもつかしめ材は袋状構造部分においては溶存酸素濃度を一定に維持しにくいため、水溶液中に $\text{Cl}^-$ イオンが存在すると、不動態皮膜が不安定となり孔食および隙間腐食が生じる。

---

\*茨城大学工学部金属工学科 (日立市中成沢町)

Department of Metallurgy Engineering, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316, Japan

\*\*NTT株式会社 (東京都千代田区内幸町)

NTT Ltd., Chiyoda 100, Japan

\*\*\*㈱日立製作所多賀工場 (日立市多賀町)

Taga Works, Hitachi, Ltd., Hitachi 316, Japan

このような環境でステンレス鋼を使用する場合は、化学的な処理を施す必要がある。米軍規格<sup>4)</sup>に塗装の前処理のリン酸塩皮膜化成処理があり、腐食抑制効果と塗装の密着性の向上に役立っている。<sup>1)~5)</sup>。しかしリン酸系の処理剤は環境の面で好ましくない。

したがって、他の皮膜処理法による腐食抑制効果の向上を考えた。

本研究で用いた有機化合物は、グリコールエーテルジアミン四酢酸である。試薬による皮膜は浸漬法により吸着させた。

## 2. 実験

### 2.1 試料

試料として市販のSUS304鋼を用いた。その化学組成を表1に示す。

表. 1 SUS304鋼の化学組成 (Wt%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
0.065	0.51	0.88	0.025	0.003	0.003	8.32
Mo	Cu	N	ただし電気化学的測定に用いた試料は予め溶体化処理した <sup>6)</sup> 。			
0.02	0.15	0.03				

### 2.2 防食試薬

防食試薬のグリコールエーテルジアミン四酢酸は市販の高純度のもの(同仁化学研究所)を使用した。

#### 2.2.1 粉末表面の防食皮膜

SUS304鋼の粉末をピッキング処理する<sup>1)</sup>。処理液は塩酸(比重1.19)25%、硝酸(比重1.42)3%とし処理温度は70~75℃とした。処理した粉末を0.1M(pH=9)の試薬中に24時間浸漬して十分に粉末上にGEDTAを吸着させる。ろ過後に純水洗浄してデシケータ中で乾燥させたものを試料とした。

#### 2.2.2 GEDTAと鉄イオンの錯化合物

水酸化カリウム溶液中に溶かしたGEDTAと硫酸第二鉄アンモニウム溶液を1:2のmol比で混合し、生成した沈澱物をろ過し、純水洗浄し、デシケータで乾燥させたものをIRスペクトル用試料とした。

#### 2.2.3 GEDTAとクロムイオンの錯化合物

鉄イオンの場合と同様の処理により試料を作製する。クロム塩には硝酸クロムを使用した。

#### 2.3.1 IRスペクトルの測定

IRスペクトルの測定はKBr錠剤法によって行い、日本分光A-102型赤外分光光度計を使用した。

#### 2.3.2 IR-ATRスペクトルの測定

IR-ATRスペクトルの測定には、日本分光A-102型赤外分光光度計に日本分光ATR-6型多重反射装置を組み合わせて使用した。

### 2.4 <sup>1</sup>H-NMRスペクトルの測定

<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの測定には、日立-20B型核磁気共鳴装置を使用し、溶媒にはDMSO-d<sub>6</sub>、内部基準物質にはTMSを用いた。

### 2.5 ESCAスペクトル用試料

#### 2.5.1 GEDTA試料

GEDTAを錠剤成型し、3×3mmに切り出したものを試薬のESCAスペクトル用試薬とした。

#### 2.5.2 EDTA皮膜

2.2.1で作製したと同様の処理をしたGEDTA皮膜をESCAスペクトル用試料とした。

### 2.6 ESCAスペクトルの測定

ESCAスペクトルの測定には島津製作所ESCA750およびESCAPAC760を使用した。X線源はMgK $\alpha$ 線(8KV)とした。なほ一つの試料について0~1000-eVのエネルギー範囲のワイドスキャンと、O<sub>1s</sub>, N<sub>1s</sub>, C<sub>1s</sub>, Cr<sub>2p</sub>, Fe<sub>2p</sub>, Ni<sub>2p</sub>スペクトルについてのナロースキャンを行った。またArイオンエッチングはESCA750に付属しているイオンエッチング装置ARE-2Aを使用した。測定は次の条件に従った。

Ar圧力……5×10<sup>-6</sup> torr, 加速電圧……2KV,  
フォーカス……1, エッチング時間……1, 5,  
30min

#### 2.7.1 電気化学的試験用試料

電気化学的測定(分極, 孔食電位, 高Cl<sup>-</sup>低pHアノード分極, 定電位分極)試験に用いた試料はすべて同一のものとし、未処理の試料の作製はJISGO577<sup>8)</sup>に従った。

- ① 20×20mmの試験片の試験面および側面を, 耐水研磨紙で#600番まで研磨する。
- ② 試験片と樹脂との隙間腐食発生を防止するため不動態化処理(50~60℃, 30%硝酸に1時間浸漬)する。
- ③ 導線の一端をはんだ付する。
- ④ 試験面のみを露出させ, エポキシ樹脂に埋め込む。
- ⑤ 試験面を測定前に#800番まで研磨し, 脱脂, 純水洗浄する。

上記のように作製したものを未処理の試料とした。この試料に2.2.1と同様の処理をしたものを処理試料とした。

### 2.7.2 電気化学的測定

電気化学的測定に用いた試験用セルを恒温槽に浸漬し, 測定は三電極法を使用し, 参照電極には飽和カロメル電極, 対極には白金電極を使用した。ポテンショスタットは北斗電工A-501を用い, ファンクションジェネレータは北斗電工HB-104を使用した。

### 3.7.3 分極測定

- ① 試験液は3%NaCl水溶液500mlとし, 空気解放の状態で行ない, 溶液温度は30℃とした。
- ② 試料を溶液中に休止の状態で10分間放置後, アノードおよびカソードとも10mV/minの速度で掃引し, 分極曲線を求めた。試験液はpH=5, 7, 9に調整した。以上を未処理および処理試料について行った。

### 2.8 孔食電位の測定

- ① 孔食電位の測定はJISGO577<sup>8)</sup>に従った。試験液は3.5%NaCl水溶液pH=7, 500mlに一定の流速でArガスを吹き込み, 溶液温度は30℃とした。
- ② 30分間Arガスを吹き込み完全脱気した溶液中に試料を10分間休止状態で放置後自然電位からアノードに20mV/minの速度で掃引した。
- ③ 孔食電位はアノード分極曲線で電流密度が10μA/cm<sup>2</sup>および100μA/cm<sup>2</sup>に対応する電位のうち最も貴な値をV<sub>C10</sub>, V<sub>C100</sub>で表した。
- ④ 試験片と樹脂の間に隙間腐食が起っているものは試験結果から除外した。
- ⑤ 孔食電位は正規分布をとるので, ばらつきを加味して5個の測定値の平均値を採用した。以上の測定を未処理および処理試料について行った。

### 2.9 高Cl<sup>-</sup>, 低pHアノード分極測定

試験液を2MNaCl(pH=4), 5MNaCl(pH=2)の条件で2.7.3と同じ測定方法で, 孔食電位V<sub>C'10</sub>, V<sub>C'100</sub>および腐食電位E<sub>cor</sub>を未処理および処理試料について求めた。

### 2.10 定電位分極測定

- ① 試験液は3.5%NaCl(pH=7), 2MNaCl(pH=4), 5MNaCl(pH=2)として, 一定の流速でArガスを吹き込み溶液温度は30℃とした。
- ② 30分間Arガスを吹き込み完全脱気した溶液中に試料を10分間休止状態で放置後2.8および2.9で求めた孔食電位V<sub>C'100</sub>の電位に保持した定電位分極を行って電流の経時変化を測定した。以上の測定を未処理, 処理試料について行った。

### 2.11 フェロキシル試験法

30×30mmの試験片を研磨紙で#600番まで研磨し脱脂, 水洗したものを未処理の試料とした。

フェロキシルペーパーを試験片表面上に気泡が入らないように乗せ, 一定時間反応させ青色の斑点の程度をJISH8502<sup>30)</sup>の標準図によりレイティングナンバーで評価した。

なお, 腐食の経時変化とNaCl濃度変化に対する依存性を考察するため, (a), (b)二つの条件を試みた。(a)NaCl濃度は3M一定とし, 保持時間を10minとした。(b)保持時間は10min一定としNaCl濃度を1, 2, 3および5Mとする。以上の試験を未処理および処理試料について行なった。

### 2.12 塩化第二鉄腐食試験

JISGO578<sup>9)</sup>に従って行なった。なおJISK3151<sup>10)</sup>を参考とした。

30×50mmの板厚0.5mmのSUS304鋼の上部中央に2mm孔径の孔を明け, 試験片の両面および側面を#600番まで研磨し脱脂, 水洗したものを未処理の試料とした。この試料に2.2.1と同様の処理をしたものを処理試料とした。試験液は塩酸性6%塩化第二鉄溶液を使用した。

測定条件として液温は35℃とし, 試験溶液は600mlとした。試験片は白金線フックによりホルドし24時間浸漬した。試験後, 付着している腐食生成物は除去し, 洗浄後乾燥した。

試験前後において, 試料の質量を1mgまではかり減量を求め, 質量減の単位面積時間当りの値を, g/

m<sup>2</sup>h単位でJISZ8401<sup>35)</sup>に従い表示した。

腐食減量より、未処理および処理試料の腐食速度を求め、その値から皮膜の腐食抑制率を求めた。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 IRおよびIR-ATRスペクトル<sup>11)~13)</sup>

##### 3.1.1 GEDTAとGEDTA皮膜のスペクトル

GEDTAとSUS304鋼粉末に吸着させたGEDTA皮膜のスペクトル図1に示す。またGEDTAとGEDTA皮膜の主な吸収帯とその帰属を表3に示す。

GEDTAとGEDTA皮膜のスペクトルを比較することによって、金属表面上でのGEDTAと金属との結合状態を解明した。下記にそれぞれの吸収帯の特徴および相違点などを示す。

- ① C=O伸縮振動吸収帯(1740cm<sup>-1</sup>)の消滅。
  - ② COO<sup>-</sup>逆対称伸縮振動吸収帯(1640cm<sup>-1</sup>)の1630cm<sup>-1</sup>へのシフト。
  - ③ CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>骨格振動(1150, 1140cm<sup>-1</sup>)およびC-N伸縮振動吸収帯(1080cm<sup>-1</sup>)の1100cm<sup>-1</sup>の中の広い吸収帯へのシフト。
  - ④ OH面内変角振動吸収帯(1470cm<sup>-1</sup>)の消滅。
  - ⑤ OH面外変角振動吸収帯(980, 960cm<sup>-1</sup>)の消滅。
  - ⑥ COO<sup>-</sup>対称伸縮振動吸収帯(1400cm<sup>-1</sup>)の無変化。
- ④および⑤はテトラ酢酸からH<sup>+</sup>が解離したことを示す。

②および③はGEDTA皮膜が金属表面に結合することによって、分子構造が若干変化したための影響である。ここで注目すべき点は①である。C=Oの吸収帯が消滅したことは、二重結合のπ電子が結合に関与してσ結合に変化したことが確認できる。

##### 3.1.2 GEDTA皮膜とFe<sup>2+</sup>およびCr<sup>3+</sup>錯化合物のIRスペクトル

図2. にこれらのスペクトルを示す。GEDTAが金属表面に化学吸着すれば、HSAB則が成立し、Fe<sup>2+</sup>およびCr<sup>3+</sup>とGEDTAは錯化合物を生成する。それらは金属表面の皮膜と同じ構造をもち、その結合は強いことが期待される。

GEDTA皮膜とそれら錯化合物のスペクトルは、各吸収帯が合致しており、同じ波数にあらわれることから、同じ構造をもつことが考察できる。

##### 3.1.3 GEDTAとSUS304粉末表面のGEDTA皮膜のIRおよびGEDTA皮膜のIR-ATRスペクトル

図3. にこれらのスペクトルを示し、吸収帯の特徴および相違点を下記に記す。

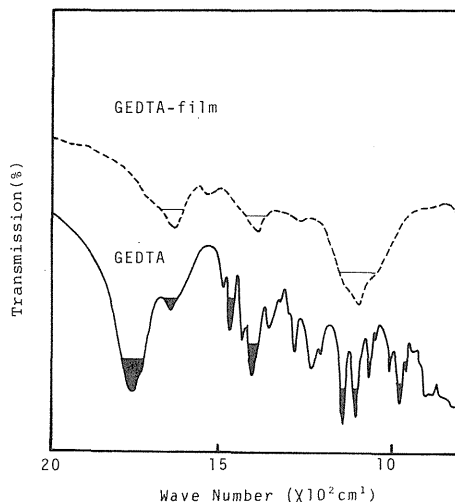


Fig.1 Infrared spectra of GEDTA and GEDTA-film.

Tble.3 Infrared absorption spectra with GEDTA and GEDTA-film.

Compounds	ν <sub>asym</sub>		δOH	ν <sub>sym</sub>		δOH	
	ν <sub>C=O</sub>	-COO <sup>-</sup>	in-plane	-COO <sup>-</sup>	ν <sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub></sub>	ν <sub>C-N</sub>	out of plane
GEDTA	1740 (s)	1640 (m)	1470 (m)	1400 (m)	1150, 1140 (m) (m)	1080 (m)	980, 960 (m) (w)
GEDTA-film		1630 (m)		1400 (m)	1100 (s)(br)	1100 (s)(br)	

Abbreviations: s, strong; m, medium; w, weak; br, broad

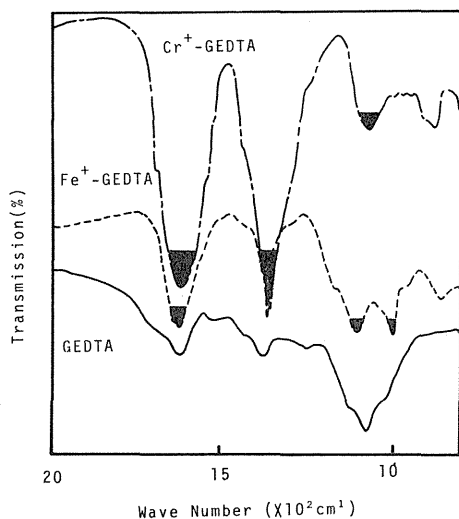


Fig.2 Infrared spectra of GEDTA and Fe<sup>+</sup>, Cr<sup>+</sup>-GEDTA complexes.

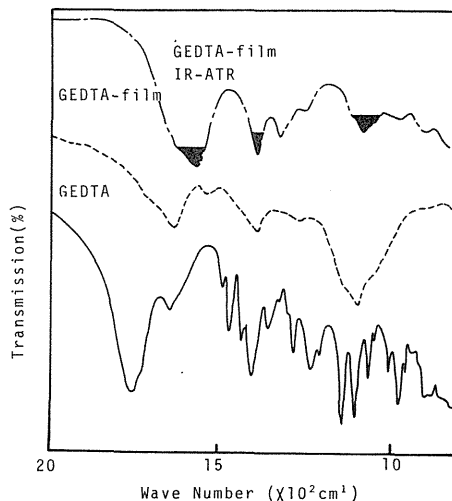


Fig.3 IR-ATR spectra of GEDTA-film and IR spectra of GEDTA, GEDTA-film.

- ① C=O伸縮振動吸収帯 (1740cm<sup>-1</sup>) の消滅。
- ② COO<sup>-</sup> 逆対称伸縮振動吸収帯 (1640cm<sup>-1</sup>) の1560cm<sup>-1</sup>へのシフト。
- ③ COO<sup>-</sup> 対称伸縮振動吸収帯 (1400cm<sup>-1</sup>) の1390cm<sup>-1</sup>へのシフト。
- ④ CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>骨格振動吸収帯 (1150, 1140cm<sup>-1</sup>) およびC-N伸縮振動吸収帯 (1080cm<sup>-1</sup>) の1120cm<sup>-1</sup>の巾の広い吸収帯へのシフト。
- ⑤ OH面内変角振動吸収帯 (1470cm<sup>-1</sup>) の消滅。
- ⑥ OH面外変角振動吸収帯 (980, 960cm<sup>-1</sup>) の消滅。

GEDTA 皮膜の SUS304 粉末表面の IR と異なり金属表面の GEDTA 皮膜の IR-ATR スペクトルの 1320cm<sup>-1</sup> 近傍に他のスペクトルには見られない吸収帯が確認されるが、他の全ての吸収帯は一致した波数をもつことから、GEDTA 皮膜が金属表面に化学吸着していることを支持することができる。

### 3.2 <sup>1</sup>HNMR スペクトルの測定

図 4-1, 図 4-2 に GEDTA および Cr<sup>3+</sup> 錯化合物の <sup>1</sup>HNMR スペクトルを示す。

GEDTA と Cr<sup>3+</sup>GEDTA 錯化合物の (a), (b), (c), (d) に対応するそれぞれのシグナルのシフトを比較すると、(a) の δ 1.026, 1.043, 1.060 の三重線のシャープなスピン-スピン結合のシグナルは、δ 1.034 にシフトし、(b) の二重線のスピン-スピン結合のシグナルは δ 1.136, 1.224 からそれぞれ δ 2.161, 1.889 にシフトした。

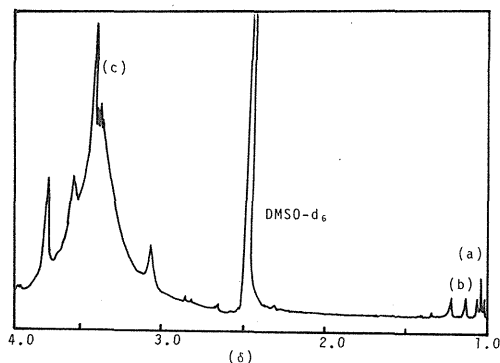


Fig.4-1 <sup>1</sup>HNMR spectrum of GEDTA.

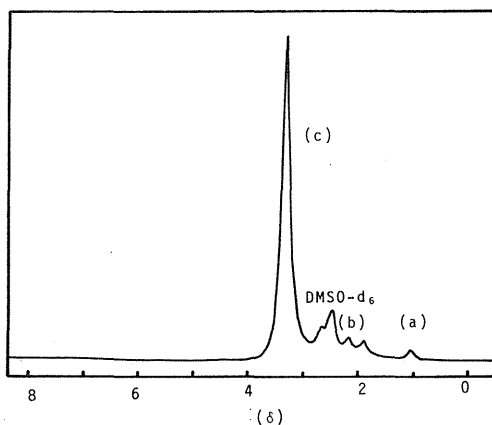


Fig.4-2 <sup>1</sup>HNMR spectrum of Cr<sup>+</sup>-GEDTA complex.

(c)の  $\delta$  3.78~3.08の幅の広いシグナルは  $\delta$  3.353の一重線のシグナルにシフトした。したがってGEDTAのCOO<sup>-</sup>とCr<sup>3+</sup>の結合はIRおよびIR-ATRの結果と一致する。

3.3 ESCA スペクトル

(1) GEDTAとGEDTA皮膜のESCA スペクトル

GEDTAとGEDTA皮膜のNarrow Scanを図5に示す。ピークはGEDTAとGEDTA皮膜について比較した。一般に金属のような電気陰性度の低い元素と結合するとピークは低エネルギー側へシフトする。O<sub>1s</sub>の533eVのピークは532.4にわずかにシフトした。このことはGEDTAが金属と結合していることを示唆する。N<sub>1s</sub>の402.8eVのピークが400.6eVへシフトしたことも、C<sub>1s</sub>の287eVのピークが285.6eVへシフトしたことも同じ理由である。直接金属との結合に寄与したCOO<sup>-</sup>の酸素により、GEDTA分子全体の結合エネルギーに変化が生じるため、C<sub>1s</sub>、N<sub>1s</sub>のピークも化学シフトをする。GEDTAおよびGEDTA皮膜には現れないC<sub>1s</sub>のNarrow Scanに293.8eVのピークが存在する。これはサテライトピークである。一般に多重結合、シェークアップなどの原因によるサテライトピークがあるが、本実験でもGEDTAの結合エネルギーの変化を表し、GEDTA皮膜が金属表面に結合している証拠となる。

(2) GEDTA皮膜 (Arスパッタリング) のESCA スペクトル。

0, 1, 5, 30minのArスパッタリングを施したGEDTA皮膜のESCAスペクトルNarrow Scanを図6に示した。

0~1000eVの領域において、GEDTAの成分元素であるO<sub>1s</sub>、N<sub>1s</sub>、C<sub>1s</sub>のピークはすべて明瞭に現われて

いるが、ステンレス鋼の主要成分のCr、Ni、Feのピークは存在しない。30minのArスパッタリングの結果でも下地金属のスペクトルが現れないということは、この皮膜はかなり濃厚であるか、または強い結合であるということを示している。

(3) GEDTA皮膜のESCA スペクトルによる定量分析。

0, 1, 5, 30minのArスパッタリングを施したGEDTA皮膜の定量結果を表2に示す。

この定量分析結果は一つの指標として求めた。表2から、Gr、Fe、Niの原子比率は非常に小さく、かつArスパッタリング時間に比例し増加する傾向もない。30minにおいては増加がみられるが、これも微量である。これは膜の均一性を保証するものと解釈できる。(1)~(3)よりGEDTA皮膜に対して、以下の結論がでた。GEDTA皮膜は金属表面に化学結合しており、この結合の強さ、および皮膜の膜厚、均一性は、高く評価されるべきものである。

Tble.2 Results of analysis by ESCA spectra of GEDTA-film(Narrow Scan) (%)

Time (min)	O <sub>1s</sub>	N <sub>1s</sub>	C <sub>1s</sub>	Cl <sub>2p</sub>	Fe <sub>2p</sub>	Ni <sub>2p</sub>
0	21.62	7.17	70.13	0.37	0.44	0.24
1	13.98	4.99	79.93	0.28	0.59	0.19
5	9.91	3.08	86.05	0.30	0.58	0.06
30	21.31	5.95	69.81	0.51	1.20	1.20

ESCAスペクトルの測定結果に従えばGEDTAの吸着は化学吸着として比較的強い結合である。これはGEDTA吸着皮膜の極性基の多さにより説明できる<sup>10)</sup>。一般に極性基の数が増加するに従い、防食効果は増大する。このGEDTA皮膜がどの程度の腐食抑制効果を

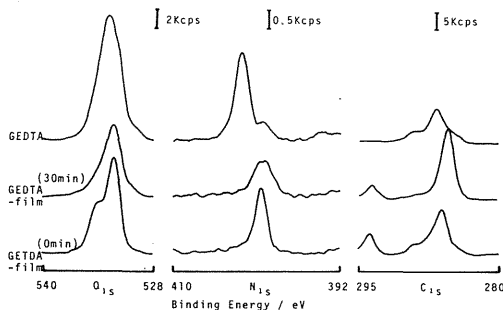


Fig.5 ESCA spectra of GEDTA and GEDTA film (Narrow Scan)

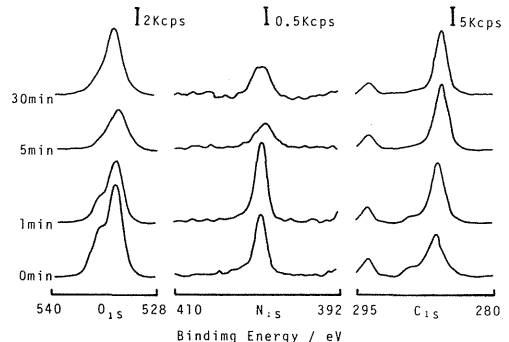


Fig.6 Change of ESCA spectra of GEDTA film by spataring (Narrow Scan)

もつかを分極試験およびフェロキシル試験, 塩化第二鉄試験により検討した。

### 3.4 分極試験

(1) 未処理のアノード分極曲線は, 腐食電位  $E_{COR}$  から約  $-70\text{mV}$  の電位にわたっては, 安定な不動態維持電流を示すが,  $-70\text{mV} \sim +178\text{mV}$  の領域においてはピットの発生と再不動態化を繰り返すため電流の激しい振動を示す<sup>22)</sup>。このブリップスは処理試料の分極曲線には見られず約  $+200\text{mV}$  まで安定な不動態領域にある。したがって処理試料の皮膜は  $\text{Cl}^-$  に対して不動態皮膜より安定である。化学吸着型の皮膜は金属が電子を受け取る吸着であるためアノード反応の抑制に有利であるといえる。

H.H.Ulligらの不動態皮膜の吸着説<sup>23)24)</sup>においては不動態皮膜はGEDTA皮膜よりも腐食抑制効果が低く, 金属と親和力の強い皮膜を作るGEDTA皮膜の抑制効果が高いことが証明できる。

(2) 未処理および処理試料の分極曲線。

pH = 5, 7, 9における未処理試料の分極曲線を図7に示す。また同じ液性における処理試料の分極曲線を図8に示す。未処理試料の分極曲線の液性への依存

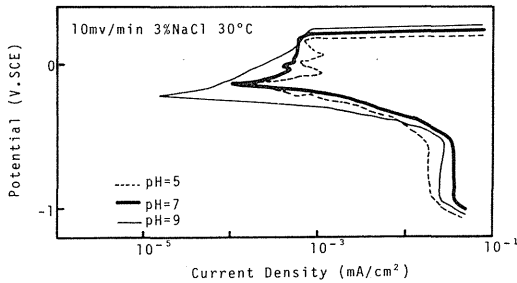


Fig.7 Polarization curves of non treatment sample.

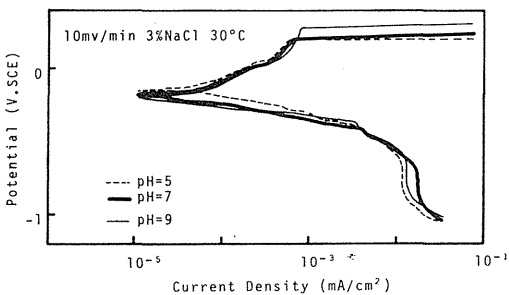


Fig.8 Polarization curves of treatment sample.

性を検討した結果, 未処理試料表面は不動態皮膜で覆われているために, 不動態皮膜の液性への依存性を検討したことと同義である。

未処理の試料は, 液性が低pHになるにともない高電流密度側の分極挙動を示す。したがって高pHになるにともない  $\text{Cl}^-$  が不動態皮膜を破壊する確率は高くなる。つまり分極曲線は高電流密度側になりブリップスもあらわれやすくなる。pH = 7および9では分極曲線に差が生じる。この事実は不動態皮膜のpH依存性を示すものである。

pH = 7~10のアルカリ性領域ではpHの増加と共に電位が貴なる方向に移行するという報告がなされている<sup>25)</sup>。処理試料の場合は液性による分極曲線に差はなくGEDTA皮膜は微酸性~微アルカリ性領域で安定な皮膜構造を保つということを示している。この皮膜のこのpH領域における腐食速度は, pH = 9の液性での不動態皮膜とほぼ等しい。

GEDTAによる皮膜はpH = 5~9の領域において安定であり, 高  $\text{Cl}^-$ , 低pHになるにともない腐食抑制率が高くなることが確認できた。

### 3.5 電気化学的孔食試験

#### 3.5.1 孔食電位

動電位法による孔食電位の測定法には多くの報告がある<sup>25~27)</sup>。が孔食電位  $V_c$  はUllingが指摘したように, 「酸化剤を除去した液中で動電位法により, 不動態領域において電流立ち上り  $V_c'$  を求め, これよりわずかに低い電流に長時間保持し, 電流の増大がなく低倍率顕微鏡により孔食を認めない電位」とするべきであるが, 長時間に過ぎるため孔食電位  $V_c'$  をその代用とした。孔食電位  $V_c$  の測定はJISG0577<sup>9)</sup> および防食技術協会第9専門委員会の推奨法<sup>28)</sup>に従った。

孔食電位の測定値のばらつきが小さいということは, 皮膜の連続性と均一性が高いということを示す。局部腐食としては一つのピットが深く進行してゆくことが問題であり, 他の部分がいかに耐食性があっても, 試料としては最も卑な孔食感受性部分の電位を評価することになる。そこで平均値のみで判断せず標準偏差<sup>29)</sup>, 最低値も加味して評価した。表3に示すように処理試料の測定値の方がばらつきが小さく, かつ孔食電位最低値が貴であり総合的に評価すると, GEDTA皮膜は腐食抑制効果があるといえる。

#### 3.5.2 高 $\text{Cl}^-$ , 低pHアノード分極試験<sup>30)31)</sup>

腐食性アニオン  $\text{Cl}^-$  は不動態皮膜を局部的に破壊し

孔食を進行させる。3%NaCl溶液中でも、pH上昇に伴ってCl<sup>-</sup>も増加するので、不動態破壊の発生頻度は高くなった。本研究ではステンレス鋼の不動態皮膜にとって、より過酷な環境で分極試験を行い、GEDTA皮膜の腐食抑制効果を検討してみた。

すき間内部では①溶存酸素濃度の低下。②溶出金属イオンの加水分解。③外部からのCl<sup>-</sup>泳動によるCl<sup>-</sup>濃度の上昇。などが起こる<sup>31)</sup>。このためすき間内表面の不動態が破壊し、すき間外部表面との間に電池を形成して腐食が進行する<sup>31)</sup>。よってすき間内溶液を模した高Cl<sup>-</sup>低pH溶液中での自由表面試料のアノード分極曲線は、すき間内部でのアノード分極挙動の指標となる<sup>31)</sup>。すき間内溶液を模したものとして、松島らは脱気した5MNaCl, pH=2を用い、Karlebergは3%NaClのすき間でのパッシベーションpH(不動態/活性態転移pH値)はpH $\sigma$ =2とした<sup>27,39)</sup>。

したがって試験液として5MNaCl, pH=2と、少し緩やかな環境として2MNaCl, pH=4の2つを採用した。

#### (1) 2MNaCl, pH=4

未処理試料のアノード分極曲線を図9に、処理試料のアノード分極曲線を図10に示す。

未処理の分極曲線には多数の大きなブリップスがかなり卑な領域から認められる。これは不動態皮膜の破壊、ピットの発生と再不動態化が繰り返されているからである。処理の試料にも、多少の振動はみられるものの非常に小さなブリップスである。

処理試料不動態安定領域で流れる電流は非常に少な

く電流密度であらわすと0.1~0.7 $\mu$ Aである。

$V_{C'10}$ ,  $V_{C'100}$ の処理試料の孔食電位は飛躍的に貴に移行している。これは腐食感度の高い部分の存在を意味する。

アノード掃引において、アノード電流が流れ始める電流を腐食電位 $E_{cor}$ の目安とすると、未処理および処理試料は $E_{cor} = -256\text{mV}$ ,  $E_{cor} = -316\text{mV}$ となり、腐食電位が大幅に貴な方向に移行した。これらの結果からCl<sup>-</sup>に対してGEDTA皮膜は不動態皮膜に比べて非常に強いことが確認された。

#### (2) 5MNaCl, pH=2

未処理試料のアノード分極曲線を図11に、処理試料のアノード分極曲線を図12に示す。

未処理試料の分極曲線は2MNaCl, pH=4とは違った挙動を示した。これはC. Wagnerによって報告された定電位アノード分極のモデル<sup>27,32)</sup>と同じ挙動である。強酸性塩化物水溶液中では不動態膜が局部的に破壊されるため、卑電位側に活性溶解の電流ピークが認められるが、電流を増すと不動態化する。このピーク電位がFlade電位である。不動態域からさらにアノード側に掃引すると、急激な電流増加を示し孔食が発生、成長する。

処理試料においては、活性溶解のピークは認められず皮膜は安定である。

2MNaCl, pH=4と比較しても処理試料の孔食電位はさらに大きく移行している。 $V_{C'100}$ の最低値と比較すると約200mVの差が生じている。また未処理試料の測定値のばらつきは非常に大きく、高Cl<sup>-</sup>、低pH溶

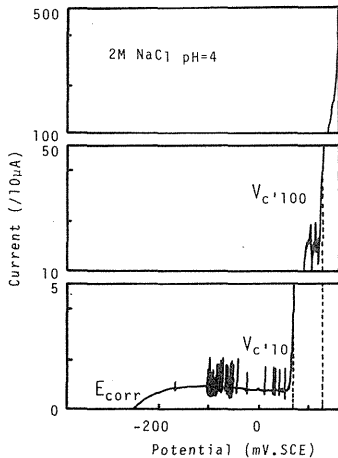


Fig.9 Anodic polarization curve of non treatment sample.

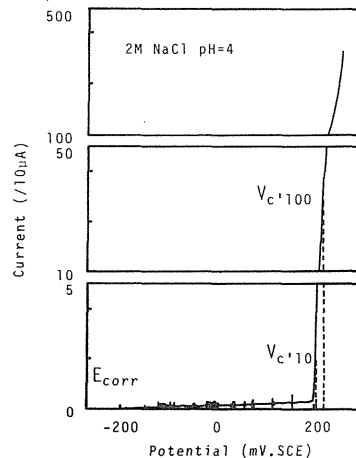


Fig.10 Anodic polarization curve of treatment sample.



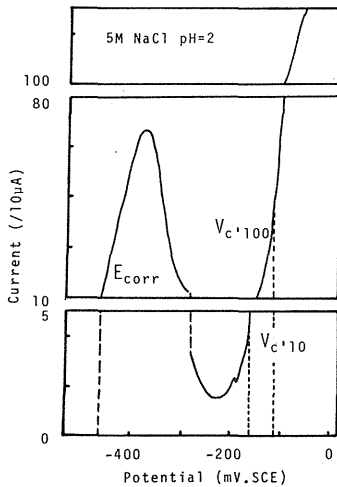


Fig.11 Anodic polarization curve of non treatment sample.

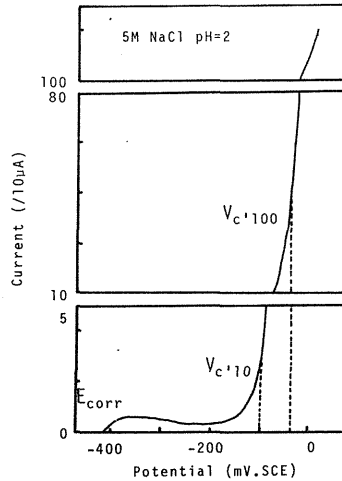


Fig.12 Anodic polarization curve treatment sample.

液中において、不動態膜が不安定で不均一であることを示す。一方処理試料において標準偏差は3.5%NaClの場合とあまり変わらない。これは皮膜の均一性Cl<sup>-</sup>に対する強さを示している。

図の分極曲線において、未処理、処理試料の腐食電位はE<sub>corr</sub> = -462mV, E<sub>corr</sub> = -414mVである。処理試料の腐食電位は貴な方向に移行しており、GEDTA皮膜は5MNaCl, pH= 2の溶液中で腐食抑制効果がある。

### 3.5.3 定電位分極試験<sup>23)25)</sup>

3.5.1および3.5.2で得た孔食電位V<sub>c</sub>'は、電位の掃引速度20mV/minの条件で得られたものである。電位の送り速度を遅くすれば、求めたV<sub>c</sub>'よりも低い電位で孔食が成長することも考えられるので、これを確かめるため求めた孔食電位を印加し、定電位分極を行って電流の経時変化を測定した。孔食が起こらない場合は電流はすぐ限界電流値におちつき、孔食が起る場合には電流は限界電流値よりもはるかに大きな値を維持した。

未処理、処理試料とも、いずれの溶液中でも限界電流値をはるかに上まわって増加した孔食が完全に成長したことを示した。したがって3.5.1および3.5.2で得た孔食電位V<sub>c</sub>'は妥当である。

### 3.6 化学的孔食試験

化学的孔食試験の特徴は、腐食性アニオンとカチオン酸化剤を共存させることによって、きわめて強い孔

食性の環境を作り出すことにあるので化学的孔食試験においても、高い腐食抑制効果が得られれば、GEDTA皮膜はアノード反応のみでなくカソード反応の抑制効果も保証される。

	maximum (mV)	minimum (mV)	average (mV)	standard deviation	
<b>3.5% NaCl pH=2</b>					
V <sub>c</sub> ' <sub>10</sub>	non treatment	+298	+146	+238	57.34
	treatment	+269	+241	+253	11.45
V <sub>c</sub> ' <sub>100</sub>	non treatment	+316	+211	+277	35.23
	treatment	+294	+264	+274	10.67
<b>2M NaCl pH=4</b>					
V <sub>c</sub> ' <sub>10</sub>	non treatment	+ 97	+ 70	+ 82	9.04
	treatment	+195	+115	+148	35.44
V <sub>c</sub> ' <sub>100</sub>	non treatment	+146	+100	+116	16.63
	treatment	+211	+132	+176	28.07
<b>5M NaCl pH=4</b>					
V <sub>c</sub> ' <sub>10</sub>	non treatment	- 79	-201	-149	51.29
	treatment	- 73	- 92	- 86	9.20
V <sub>c</sub> ' <sub>100</sub>	non treatment	- 43	-250	-147	72.72
	treatment	- 15	- 67	- 40	18.33

### 3.6.1 フェロキシル試験<sup>29)</sup>

一般にフェロキシル試験は皮膜の連続性を評価するために行う。3MNaClの濃度一定における青色斑点の経時変化に対応するレイティングナンバーを表4に示す。10min一定時間の試験におけるNaClの濃度変化に対する青色斑点の変化に対応するレイティングナンバー<sup>30)</sup>を表5に示す。ピットは腐食発生→電位低下→再不動態化→電位上昇→腐食という過程を繰り返して

条件が満たされたときに孔食を発生する。本実験においても3minの未処理試料には沢山の細かい斑点が確認されるが、5および10minではむしろ減少の傾向にある。短時間でピットは発生するものの大部分は再不動態化し、限られたピットのみが孔食の成長過程へ進行する。20minの未処理試料においては初期に発生したピットの一部は完全な孔食へ成長すると同時に新たなピットが発生している。処理試料は腐食速度がわずかに遅いため、ピットの発表は5minの試料に多く確認され、20minの試料は孔食の成長のみで新たなピットは発生していない。

レイティングナンバーの比較からは、わずかに処理試料の評価が高いが、ほとんど差がない。

次に試験時間一定でNaClの濃度を変え腐食環境による未処理、処理の腐食抑制効果を検討した。

電気化学的試験では高Cl<sup>-</sup>低pHの過酷な環境において、GEDTA皮膜は不動態皮膜よりもはるかに優れた腐食抑制効果を示したが本試験においては余り差がみられない。したがって不動態皮膜もGEDTA皮膜も酸化剤の存在下では皮膜連続性が悪く、また酸化剤が存在するとGEDTA皮膜の腐食抑制率は大幅にダウンすることが明らかになった。

GEDTA皮膜にはアノード反応の抑制効果があるが、カソード反応の抑制効果は期待できない。

Tble.5 Rating number change of time.

	Time(min)			
	3	5	10	20
non treatment	8	8	5	3
treatment	9	8	5	4

0.1M K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>+3M NaCl

Tble.6 Rating number with Nacl concentration.

	NaCl(M/l)			
	1	2	3	5
non treatment	10	8	5	3
treatment	10	9.5	5	4

0.1M K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>+3M NaCl

### 3.6.2 塩化第二鉄試験

試薬皮膜の評価をする場合に腐食減量から未処理および処理試料の腐食速度を求め、次式を用いてGEDTA皮膜の腐食抑制率<sup>15)</sup>を求めた。

$$Z = \frac{(\rho_0 - \rho)}{\rho_0} \times 100 (\%)$$

Z: 抑制率(%),  $\rho_0$ : 未処理試料の腐食速度

$\rho$ : 処理試料の腐食速度

実験結果:  $\rho_0 = 13.55 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$

$\rho = 11.38 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ ,  $Z = 16.01\%$

## 4. 結 言

GEDTAによるGEDTA皮膜のステンレス鋼に対する腐食抑制機構およびその腐食抑制機構について解析した結果、次のことが明らかになった。

(腐食抑制機構)

(1) IRおよびIR-ATRスペクトルの測定結果、GEDTA皮膜の極性基COO<sup>-</sup>が金属表面上に化学吸着することが明らかになった。これはIR-ATRスペクトルにおけるC=O伸縮振動吸収帯の消滅から、二重結合の $\pi$ 電子とOの孤立電子が金属のd軌道上の空軌道で共有結合を形成することに起因する。

(2) <sup>1</sup>HNMRスペクトルは、プロトンの結合状態により4つの共鳴シグナルに分けて解析することができる。Cr<sup>3+</sup>の錯化合物の共鳴シグナルと比較すると、それぞれ化学シフトしている。これは(1)の結果を支持する要素となる。

(3) ESCAスペクトルのピークの化学シフトは(1)および(2)の結果を支持する重要な要素となる。Arスパッタリング後のスペクトル解析の結果、このGEDTA皮膜は、膜厚が厚く結合力が強く、均一性も優れていることが明らかになった。

(腐食抑制効果)

(1) pH=5および7の分極試験では、両分極曲線とも定電流密度側にシフトし、両反応について抑制効果を示している。pH=5において未処理の分極曲線には大きなブリップスがみられたが、処理試料では現われなかった。これはCl<sup>-</sup>に対する防食効果を示している。

(2) pH=2, pH=4のように腐食環境が過酷になるほど、GEDTAの腐食抑制効果は明確になった。またpH=2において、未処理試料の分極曲線には活性溶解の電流ピークが見られるが、処理試料には認められず、GEDTA皮膜のCl<sup>-</sup>に対する安定性を示している。

(3) 定電位分極曲線試験により(2)で得た孔食電位V<sub>c'</sub>は妥当なものであることが証明された。

(4) フェロキシル試験では未処理，処理試料にはほとんど差が見られなかった。

化学的孔食試験では試験溶液中に酸化剤と腐食性アニオンが共存する。腐食性アニオン  $\text{Cl}^-$  に対する GEDTA の安定は(1)~(3)により明らかである。したがって皮膜は酸化剤に対しては不安定で，均一性も保てないことが明らかになった。

(5) 腐食減量より，酸化剤，腐食性アニオン共存溶液中での未処理，処理試料の腐食速度および GEDTA 皮膜の腐食抑制率を求めた。

$$\rho_0 = 13.55 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}, \quad \rho = 11.38 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}, \\ Z = 16.01\%$$

### 参 考 文 献

- 1) 金属表面技術協会；金属表面技術便覧，日刊工業社
- 2) 小若正倫；金属の腐食損食と防食技術
- 3) 腐食防食協会編；防食技術便覧
- 4) MIL-STD-171E
- 5) 社団法人 日本鉄鋼協会；鉄鋼便覧第4巻，丸善出版
- 6) 荒牧国次；防食技術，25.693(1976)
- 7) 滝沢，中山，他；Boshoku Gijutsu，38.370(1989)
- 8) JISG0577 ステンレス鋼の孔食電位測定法
- 9) JISG0578 ステンレス鋼の塩化鉄第二試験法
- 10) JISK3151 塗装下地用りん酸塩化処理
- 11) 泉美治 他；機器分析のてびき①，化学同人，1
- 12) 荒木峻，益子洋一 訳；有機化合物のスペクトルによる同定法東京化学同人，68
- 13) 島内武彦；赤外線吸収スペクトル解析法，南江堂
- 14) 荒牧国次；金属表面技術，25.578(1974)
- 15) 中川哲；防食技術，26.461(1977)
- 16) 泉美治 他；機器分析のてびき①，化学同人，21
- 17) 荒木峻，益子洋一 訳；有機化合物のスペクトルによる同定法東京化学同人，147
- 18) 山崎昶；核磁気共鳴分光法，共立出版株式会社
- 19) 中島剛；機器分析のてびき③，化学同人
- 20) 西一郎，笠井正威 他；界面活性剤便覧，産業図書出版株式会社
- 21) 化学同人教科書研究編；新化学序説，化学同人
- 22) 久松敬松；鉄と鋼，63.574(1977)
- 23) 森岡進，沢田可信 他；日本金属学会会報，7.731(1984)
- 24) J.Kruger；防食技術，24.417(1975)
- 25) 塩原国雄，森岡進；日本金属学会誌，36.385(1972)
- 26) ステンレス鋼局部腐食試験法分科会；鉄と鋼，62.A69(1976)
- 27) 塩原国雄；防食技術，23.293(1974)
- 28) 柴田俊夫，竹山太郎；防食技術，26.25(1977)
- 29) 田代，脇本和昌他；確率と統計要論，森本出版株式会社
- 30) 松島敏，酒井潤一；鉄と鋼，63.598(1984)
- 31) 水流徹，洪文濡；Boshoku Gijutsu，33.649(1984)
- 32) Z.A.Foroulis；Boshoku Gijutsu，35.171(1986)
- 33) 木谷滋，御所窪堅一；日本ステンレス技報，21.63(1986)
- 34) JISH8502 めっき耐食性試験
- 35) JISZ8401 数値の丸め方
- 36) 橋本功二；日本金属学会報，15.203(1976)
- 37) 久松敬松；防食技術，21.503(1972)
- 38) Z.S.Smilowska；Corr，27.223(1971)
- 39) 小川洋之，伊藤功 他；鉄と鋼，63.605(1977)