

(論文)

NaCl 水溶液中における高炭素鋼線の腐食速度の線径依存性

阪下真司*・中山武典(工博)*・茨木信彦**・落合憲二**

*技術開発本部・材料研究所 **鉄鋼カンパニー・神戸製鉄所・条鋼技術部

Corrosion Rate Diameter Dependency of High Carbon Steel Wire in NaCl Aqueous Solution

Shinji Sakashita・Dr. Takenori Nakayama・Nobuhiko Ibaraki・Kenji Ochiai

In order to clarify the corrosion rate diameter dependency of high carbon steel wires, immersion tests and polarization tests in NaCl solutions at pH5.9 and pH2.5 were performed. In both solutions the corrosion rates of the wire increased with decreasing diameter (0.1~1.0mm). Based on polarization curves and a diffusion model based on Fick's law this corrosion relationship was attributed to the cathodic reduction reaction of dissolved oxygen and hydrogen ions in pH5.9 and pH2.5 solutions, respectively.

まえがき = 高炭素鋼線はピアノ線やケーブルワイヤ、スチールタイヤコードなどに多量に使用されており¹⁾、その線径は 0.02~数 mm である。ちなみに、現在もっとも需要の多いスチールタイヤコードの線径は 0.15~0.40mm である²⁾。いずれの用途においても、耐食性能は実用上きわめて重要であり、高耐食材料の開発のために浸漬試験や屋外暴露試験などの腐食試験がしばしばおこなわれている。

中性環境での鋼の腐食はカソード反応(溶存酸素の還元反応)支配であり、溶存酸素の鋼材表面への拡散速度が腐食速度を律速していると考えられている³⁾。また、pH3~4 以下の酸性環境においては、水素イオンの還元反応がカソード反応に加わり、カソード分極曲線に水素イオンの拡散限界電流が現れることが知られており⁴⁾、水素イオンの拡散速度の腐食への関与が示唆される。これらの拡散支配モデルで高炭素鋼線の腐食を考えると、線径が小さくなれば、腐食速度を支配する溶存酸素や水素イオンの表面への拡散は平板上のような一方向拡散ではなくなり、その還元反応速度が変化することが予想される。したがって、線径が変化すれば腐食速度も変化することが予想されるが、高炭素鋼線の耐食性を線径との関連で検討した報告例はみあたらない。

そこで本研究では、線径を系統的に変えた同一化学成分の高炭素鋼線を作製して、それらの腐食速度と線径との関係を pH との関連で調べた。さらに、それらの腐食挙動を腐食反応を律速していると考えられる溶存酸素および水素イオンの拡散の観点より考察した。

1. 実験方法

1.1 供試材

供試材は線径を 0.1~1.0mm の範囲で変化させた高炭素引抜鋼線(0.82C-0.20Si-0.51Mn)である。供試材はすべて SiC 研磨紙で 1500 まで乾式研磨し、アセトン中での洗浄および乾燥をおこなったのち、以下の腐食試験に供した。

1.2 浸漬試験

浸漬試験では中性および弱酸性の大気開放の 5%NaCl

(303K) 水溶液をもちいた。なお、中性水溶液は pH 未調整(pH5.9)であり、弱酸性水溶液は HCl 水溶液添加により pH2.5 に調整した。浸漬時間は前者で 336 時間(168 時間経過時に溶液更新)、後者では 18 時間として、試験前後の重量変化を測定して、供試材の腐食速度を求めた。なお、試験後の試料表面に形成された鉄さびなどの腐食生成物は、アセトン中で超音波洗浄により除去できるので、以後の試料調整は、アセトン中で超音波洗浄およびそれに続く乾燥のみとした。

1.3 分極試験

浸漬試験でもちいた中性および弱酸性の大気開放 5% NaCl (303K) 水溶液中における分極曲線を動電位法により測定した。対極に Pt 板を、照合電極に飽和カロメル電極(SCE)をもちい、電位挿引速度はすべて 8.3×10^{-4} V/s とした。また、比較のために、Ar ガスにより 24 時間以上脱気した弱酸性水溶液中での分極試験もおこなった。

2. 実験結果

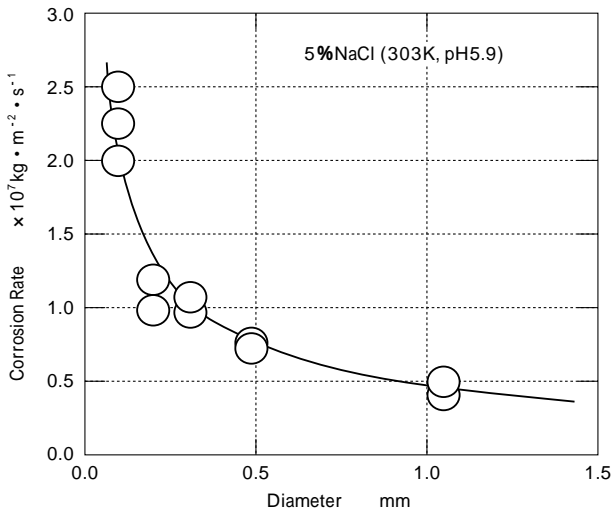
2.1 中性の NaCl 水溶液中における浸漬および分極試験結果

中性の 5%NaCl (303K, pH5.9, 大気開放) 水溶液中での浸漬試験によりえられた高炭素鋼線の腐食速度と線径との関係を第 1 図に示す。線径により腐食速度が異なり、線径が小さいほど腐食速度はいちじるしく増大することがわかる。

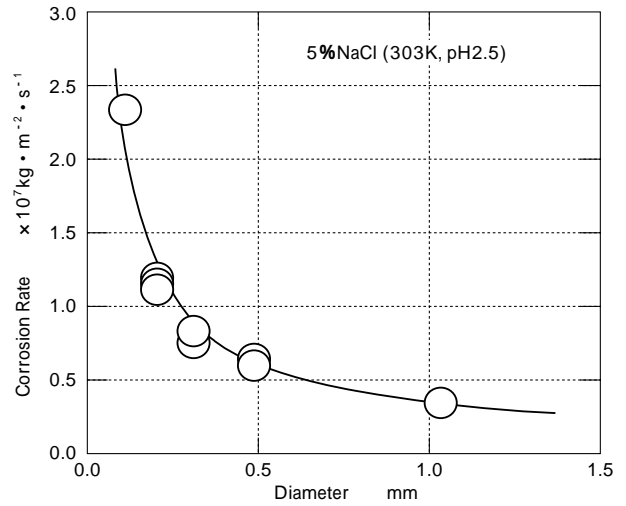
同水溶液中で測定した分極曲線を第 2 図に示す。線径の異なるいずれの供試材においても、-0.5~-1.0V (vs. SCE) の電位域のカソード電流は電位依存性が小さく、式(1)あるいは式(2)に示した反応で還元される溶存酸素の拡散限界に起因すると考えられる拡散限界電流がみられる。



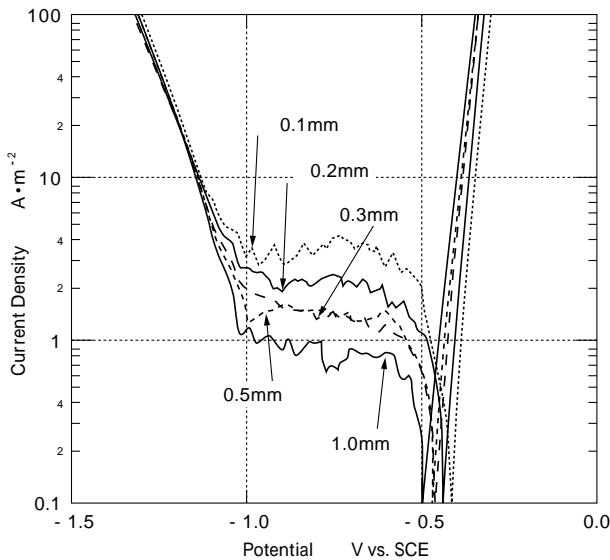
さらに、これらの拡散限界電流密度は、前述の腐食速度と同様に線径により異なり、線径の小さい供試材ほど大きい傾向にある。



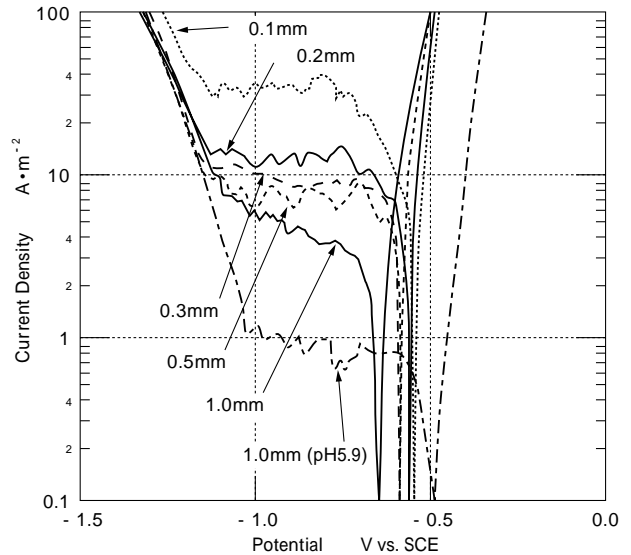
第1図 5%NaCl水溶液 (pH5.9) 中における高炭素鋼線の腐食速度と線径との関係
 Fig. 1 Relation between the diameter of high carbon steel wire and corrosion rate in naturally aerated 5%NaCl aqueous solution (pH5.9) at 303K



第3図 5%NaCl水溶液 (pH2.5) 中における高炭素鋼線の腐食速度と線径との関係
 Fig. 3 Relation between the diameter of high carbon steel wire and corrosion rate in naturally aerated 5%NaCl aqueous solution (pH2.5) at 303K



第2図 5%NaCl水溶液 (pH5.9) 中における種々の線径の高炭素鋼線の分極曲線
 Fig. 2 Polarization curves of high carbon steel wires with different diameter measured in naturally aerated 5%NaCl aqueous solution (pH5.9) at 303K



第4図 5%NaCl水溶液 (pH2.5) 中における種々の線径の高炭素鋼線の分極曲線
 Fig. 4 Polarization curves of high carbon steel wires with different diameter measured in naturally aerated 5%NaCl aqueous solution (pH2.5) at 303K

2.2 弱酸性のNaCl水溶液中における浸漬および分極試験結果

弱酸性の5%NaCl (303K, pH2.5, 大気開放) 水溶液中での浸漬試験によりえられた高炭素鋼線の腐食速度と線径との関係を第3図に示す。前述のpH5.9のNaCl水溶液中と同様に、線径により腐食速度が異なり、線径が小さいほど腐食速度はいちじるしく増大することがわかる。ただし、本水溶液 (pH2.5) 中における腐食速度は全般的にpH5.9水溶液中よりも1オーダー程度大きくなっている。

同水溶液中で測定した各供試材の分極曲線 (第4図) においても中性のNaCl水溶液中と同様にカソード側に拡散限界電流が見られ、線径の小さい供試材ほどその電流密度は増大する傾向が認められる。同水溶液中における拡散限界電流密度は、中性のNaCl水溶液中とくらべると、いずれの供試材でも1オーダー程度大きくなってい

る。

ここで、本水溶液中でみられた限界電流は、溶存酸素に加えて、式(3)に示される水素イオンの拡散限界にも由来すると考えられる⁴⁾。



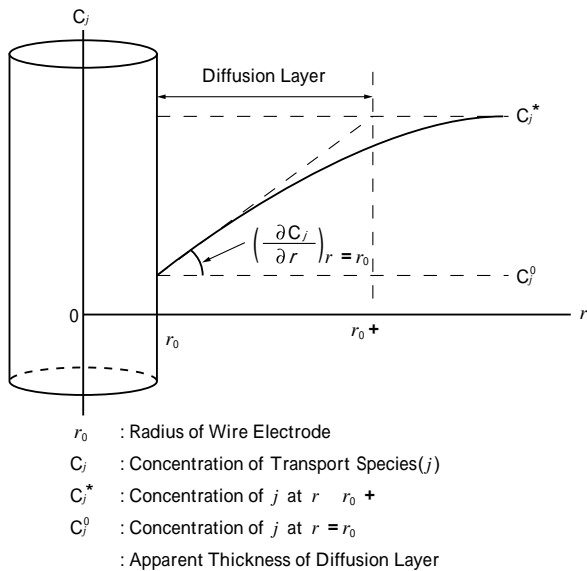
なお、第2図および第4図の分極曲線において、電位 -1.2V 以下でのカソード電流の増加は、式(4)に示す水の分解による水素発生反応によるものと考えられる。



3. 考察

3.1 鋼線表面への拡散モデル

浸漬試験および分極試験より、拡散限界電流密度が高炭素鋼線の腐食速度を律速していることが推察された。ここで、溶存酸素および水素イオンの拡散限界電流密度の理論式の導出をおこなう。



第5図 水溶液中の鋼線における溶存酸素および水素イオンの拡散モデル

Fig. 5 Schematic diagram of diffusion model of dissolved oxygen and hydrogen ion for steel wire electrode

軸のまわりに円筒対称の場合の化学種 j の拡散 (第5図) を考えると、ある面における化学種 j のフラックスを J_j 、拡散係数を D_j 、濃度を C_j とすると、フィックの第1および第2法則は、

$$J_j = D_j \frac{\partial C_j}{\partial r} \dots \dots \dots (5)$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C_j}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_j}{\partial r} \right) \dots \dots \dots (6)$$

と表される。ただし、 r は中心軸からの距離である。次に、観測されるカソード電流がすべて溶存酸素の還元によるものであると仮定すると、

$$\frac{i}{nF} = J_j \dots \dots \dots (7)$$

となる。ただし、 j は電流密度、 n は反応の電荷数、 F はファラデー定数である。さらに、定常状態を仮定し、

$$r = r_0 \text{ のとき, } C_j = C_j^0$$

$$r = r_0 + \delta \text{ のとき, } C_j = C_j^*$$

とすると、式(5),(6),(7)より

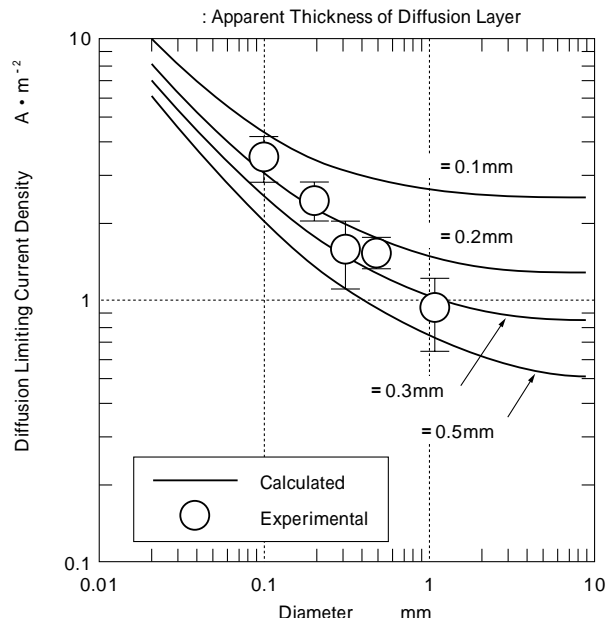
$$i = nFJ_j = - \frac{nFD_j(C_j^* - C_j^0)}{r_0 \ln(1 + \frac{\delta}{r_0})} \dots \dots \dots (8)$$

が導かれる。ただし、 r_0 は鋼線の半径、 δ はネルンストの仮定に基づく見掛けの拡散層厚さ(ネルンスト拡散層⁵⁾である。式(8)が高炭素鋼線の腐食反応を律速していると思われる溶存酸素および水素イオンの拡散限界電流密度の理論式である。

3.2 溶存酸素の拡散電流密度と線径との関係

上式(8)において、溶存酸素の拡散限界となる条件は、 $r = r_0$ のときの溶存酸素濃度 $C_{O_2}^0$ が0(ゼロ)となることである。溶存酸素の拡散限界電流密度の実測値(第2図)および式(8)をもちいた計算値と線径との関係を第6図に示す。ただし、計算では、沖合の溶存酸素濃度 $C_{O_2}^0$ を $3.1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 、拡散係数 D_{O_2} を $2.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ とし⁶⁾、ネルンスト拡散層を $0.1 \sim 0.5 \text{ mm}$ で変化させた。

拡散限界電流密度は実測値、計算値ともに線径に依存



第6図 5%NaCl水溶液(pH5.9)中における高炭素鋼線の拡散限界電流密度と線径との関係

Fig. 6 Relation between diameter of high carbon steel wire and diffusion limiting current density in naturally aerated 5% NaCl aqueous solution (pH5.9) at 303K

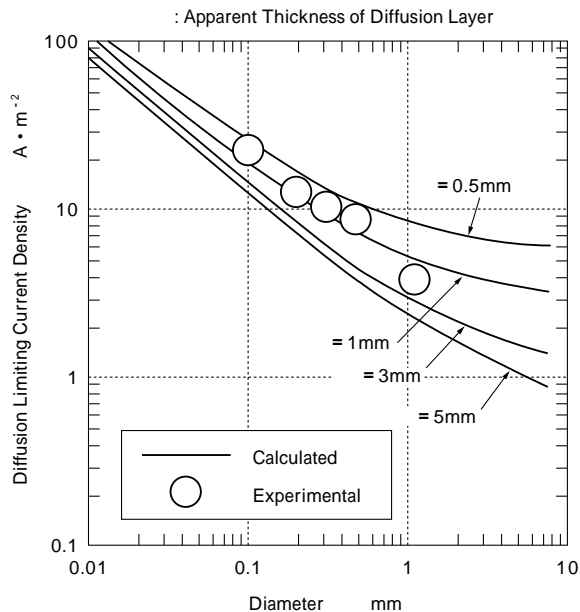
しており、線径が小さいほど大きくなること示されている。これらの結果は、高炭素鋼線の腐食がカソード支配であり、線径が小さくなると溶存酸素の還元反応が促進されるため、腐食速度が大きくなることを示唆している。

いっぽう、第6図において、ネルンスト拡散層を変化させたときの計算値と実測値との対応より、今回もちいた供試材では同水溶液中において、厚さ 0.1 から 0.5 mm の範囲のネルンスト拡散層が形成されていることが推定される。通常、静止平板電極に対するネルンスト拡散層は 0.5 mm 程度の値といわれている⁷⁾。 1.0 mm の鋼線のネルンスト拡散層は、静止平板電極に対するネルンスト拡散層に近い値であり、線径が小さくなるとネルンスト拡散層はやや小さくなる傾向がみられる。本結果は、拡散限界電流密度の線径依存性にはネルンスト拡散層も関与すること、すなわち、線径が小さくなるとネルンスト拡散層も小さくなり、その結果、式(8)より拡散限界電流密度をより一層増大させることを示唆すると思われる。

3.3 水素イオンの拡散電流密度と線径との関係

前節と同様に、水素イオンの拡散限界電流密度の実測値および式(8)をもちいた計算値と線径との関係を第7図に示す。先に示した大気開放下の分極曲線(第4図)は、水素イオンに加えて、溶存酸素の影響も加わっていた可能性が考えられるので、第7図における拡散限界電流密度の実測値は、脱気により溶存酸素を排除した pH 2.5 の 5%NaCl 水溶液中における分極曲線より読み取った値をもちいた。また、式(8)による計算では、沖合の水素イオン濃度 C_{H^+} を $3.2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 、水素イオンの拡散係数 D_{H^+} を $9.4 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ とし⁶⁾、ネルンスト拡散層厚さを $0.5 \sim 5 \text{ mm}$ とした。

水素イオンの拡散限界によると考えられる拡散限界電



第7図 5%NaCl水溶液 (pH2.5) 中における高炭素鋼線の拡散限界電流密度と線径との関係

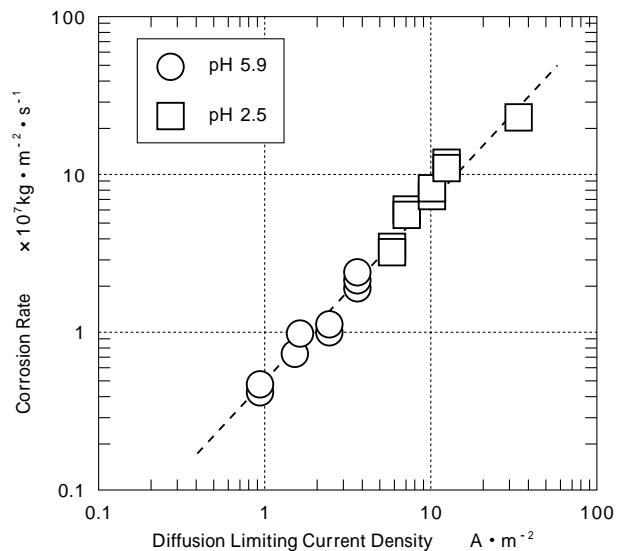
Fig. 7 Relation between diameter of high carbon steel wire and diffusion limiting current density in naturally aerated 5% NaCl aqueous solution (pH2.5) at 303K

流密度の実測値は線径に依存し、線径が小さいほど大きくなるのが明らかである。本結果は、第4図でみられた大気開放の弱酸性NaCl水溶液中における鋼線の拡散限界電流の線径依存性に対応するものであり、線径が小さくなると水素イオンの還元反応が促進され、腐食速度が増大すると考えられる。

また、拡散限界電流密度の実測値と計算値とを比較すると、水素イオンのネルンスト拡散層厚さは0.5~1mm程度であり、溶存酸素のそれよりも大きな値となった。ここで、線径が小さくなるほど、ネルンスト拡散層厚さがやや小さくなる傾向があり、拡散限界電流密度の増大要因の一つになった可能性も考えられる。ただし、線径減少によるネルンスト拡散層厚さの減少は、線径減少にともなうカソード反応促進によって水素ガス発生量が増加し、供試材表面近傍の溶液攪拌の作用が増大したことに起因する可能性も考えられる。

3.4 NaCl中での鋼線の腐食速度の支配因子と線径依存性

大気開放の中性および弱酸性の5%NaCl水溶液中における腐食速度とそれぞれの水溶液中でのカソード分極曲線よりえられた拡散限界電流密度との関係を第8図に示す。両水溶液における腐食速度と拡散限界電流密度とはよく相関することがわかる。本研究でもちいた供試材は、それぞれ引抜き時の熱処理履歴(組織)や歪みレベルが異なるものであったが、第8図の結果は、高炭素鋼線の腐食速度は、両水溶液中においてもカソード反応(拡散限界電流密度)に支配され、腐食速度の線径依存性について溶存酸素や水素イオンの拡散の観点より論ずることの妥当性を示唆している。



第8図 5%NaCl水溶液 (pH5.9およびpH2.5) 中における高炭素鋼線の腐食速度と拡散限界電流との関係

Fig. 8 Relation between corrosion rate of high carbon steel wire and diffusion limiting current density in naturally aerated 5% NaCl aqueous solution at 303K

むすび = 中性および弱酸性のNaCl水溶液中において、高炭素鋼線の腐食速度は線径に依存し、線径が小さくなるほど腐食速度が増大することが確認された。このような線径減少にともなう腐食速度の増大は、腐食速度を律速する溶存酸素や水素イオンのカソード反応促進によることが推察された。

高炭素鋼線の腐食速度の線径依存性は大きく、線径を1mmから0.1mmにまで細くすると、腐食速度はおよそ5倍も増大することが明らかとなった。まえがきにて述べたように種々の線径の高炭素鋼線が各種分野で多岐にわたって使用されており、耐食性能が実用上きわめて重要となる場合が多いことを考えると、今回えられた知見は工業の見地からも留意すべきことと考えられる。すなわち、高炭素鋼線の腐食速度には線径依存性があることが広く認識され、高炭素鋼線の材料開発や防食技術に活用されることが望まれる。

参考文献

- 1) 口石茂松: 第157・158回西山記念技術講座, (社)日本鉄鋼協会, (1995), p.1.
- 2) 福原節雄: ポリファイル, Vol.31, No.5, (1994), p.39.
- 3) H.H.Uhlig et al.: 腐食反応とその制御(第3版)(1989)p.93, 産業図書株.
- 4) 駒井謙治郎ほか: DECHEMA方式腐食防食実験工学, 日本材料学会腐食防食部門委員会, (1984), p.39.
- 5) 玉虫伶太: 電気化学(第2版), (1991), p.237, (株)東京化学同人.
- 6) 経営開発センター出版部編: 各種腐食事例と最新防食設計・施工技術総合資料集, (1979), p.26.
- 7) 外島 忍ほか: 電気学会大学講座, 電気化学 改訂版, (1976), p.164, (株)電気学会.