

水溶液下さび還元過程の観察(1) Electrochemical Study of Phase-Transitions in Rust Layers

土井教史^a, 上村隆之^a, 佐藤真直^b
Takashi Doi^a, Takayuki Kamimura^a, Masugu Sato^b

^a住友金属工業(株), ^b(財)高輝度光科学研究センター
^aSUMITOMO METAL INDUSTRIES,LTD., ^bJASRI

大気腐食環境での腐食進行メカニズムを理解するために、さびの構造変化を電気化学的に定量、把握できる測定技術構築を目指し、検討を行った。いくつかの電気化学セル、測定条件を検討した結果、電気化学セルを用いてその場解析可能な技術が構築でき、あらかじめ腐食させた鋼材およびさび粉末の電気化学的還元環境における構造変化が追跡できることを確認した。

キーワード： 構造用鋼、大気腐食、その場観察、Evans モデル、

背景と研究目的：

構造用鉄鋼材料は社会資本を支える重要な構成物であるが、多くは使用期間中に雨水や大気中に含まれる水分により腐食され、塗装、補強などのメンテナンスや建て替えなどの必要性が発生する。それらコストは国民総生産の数%にのぼるといわれている[1]。

水にさらされる屋外環境で、無塗装でしかも限りなくメンテナンスフリーで長期耐食性を発揮することから、腐食コスト削減に大いに期待されている。その耐候性鋼の防食性能は、鋼材直上にこのような問題に対して、耐候性鋼とよばれる Cr, Cu, P を含む低合金鋼が開発された。雨生成する”保護性さび”が担っていると考えられている。しかしながら、この保護性さびの生成過程やその保護性発現メカニズムは必ずしも明らかとなっておらず、今後の高性能鋼材開発のためにも、さび形成過程への詳細な検討が必要と考えられている。

乾湿環境の繰り返しである屋外環境の腐食挙動は、Evans モデル[2],[3]により理解されている。鋼材表面に存在する鉄さびは下地の鋼に対して酸化剤として機能する。下地の鋼は酸化され、鉄さびは還元される。これら電気化学反応が進行するためには、当然のことながら湿潤環境で、さびが電子、イオン両方に対して伝導性を示す必要がある。多くのさびは絶縁体であるが、還元が進行することで電子伝導性を発現すると考えられている。すなわち、腐食抑制に効果のある耐候性鋼のさび層は、湿潤環境で還元されにくい特性をもっているものから構成されているものと考えられる。

これまでに、このような Evans モデルで説明される腐食進行過程の実証研究は多く試みられてきた[4]が、さびの保護性向上に関する知見につながる研究成果は少ない。その理由の一つには多くの水酸化物、酸化物の関与する腐食進行過程において、水溶液の存在する状態での定量的な評価、分析を行うことが困難であることが挙げられる。

従来より、Li イオン電池[5]や、金属表面の電気化学的挙動の研究[6]などに、電気化学セルを併

用したその場 XRD 測定を適用される例が多くなっている。そのような技術を適用することができれば、Evans モデルの実証、検討研究を進めることが可能となると思われる。しかしながら、電気化学セルを用いたその場 XRD 法は必ずしも普遍的な装置が存在するわけではなく、電気化学セルや測定手順を構築する必要がある。今回の検討では、腐食進行過程解析を可能にするセル、機材、測定条件の検討を主な目的とした。

実験：

水溶液中での XRD 実験における技術的困難点としては主に水溶液による X 線の減衰、および水溶液からの散乱によるバックグラウンドノイズの上昇の 2 点が予想される。水溶液下で XRD 実験を行うための電気化学セルはこれまで非常に多くのものが検討されてきており、そのタイプとしては主に反射配置型と透過配置型の 2 タイプに分類される。上記問題点を解決するためには透過配置型のほうが比較的水溶液中を通る X 線のパスの長さが短いため有利であるが、測定試料が X 線を透過可能である必要がある。そのため合成さび粉末試料などには適用可能であるが、実際の腐食環境を調べるために実鋼材上に生成したさび試料の XRD 測定を行うには、反射配置型の方が適している。我々はこのような両タイプのセルのメリット、デメリットを比較検討しながら技術検討を進めるため、写真 1 に示すような反射配置型と、透過配置型の 2 種のセルを作製し、実験を行った。窓材はいずれもカプトン(7.5 μm)を用いた。

測定試料は、反射配置型セルには実鋼材試料として炭素鋼(0.05C)表面をあらかじめ腐食させた鋼材、透過配置型セルには单相さびから構成されるモデル試料の合成さび粉末をグラファイト粉末と混合しペレット化[7]したものを準備した。

測定は、密閉した各電気化学セルに、事前に脱気した 0.03M の NaCl 溶液を満たし、さらにセル周辺を He 置換した状態で、室温、定電位保持しながら X 線回折測定を行った。実験技術検討項目として X 線の減衰およびバックグラウンドノイズの上昇を抑制できる光学系の条件（入射 X 線のエネルギーと試料表面への入射角、ビームサイズおよび受光側のスリットサイズ）とセルの条件（パス中の水溶液量厚さ）を主に検討した。

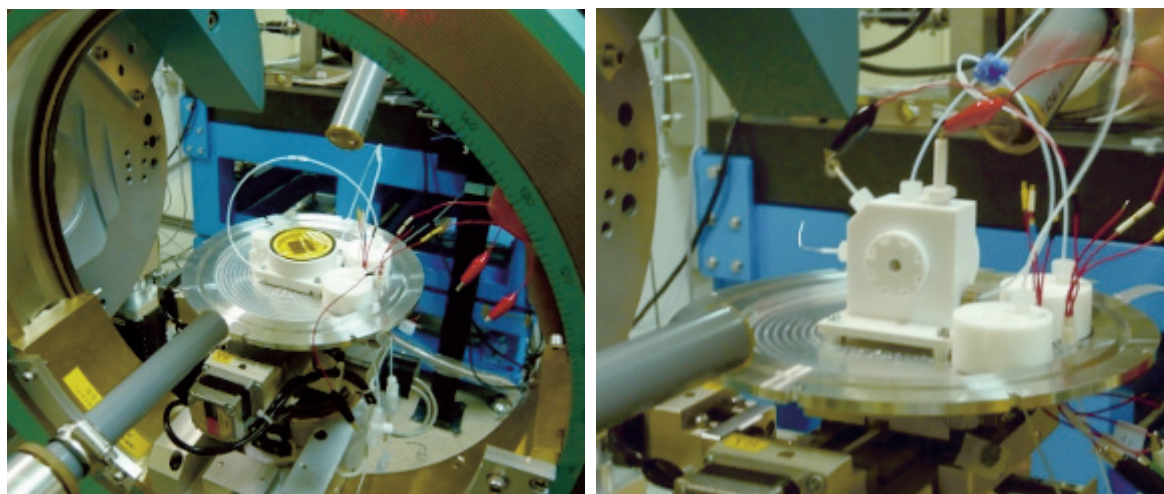


写真 1. 反射配置型セル（左写真）、透過配置型セル（右写真）。

結果および考察：

測定結果として図1に反射配置型セルのデータ，図2に透過配置型のデータを示す．図2のデータは γ -FeOOH 単相合成さび試料の測定結果である．それぞれ参考データとしてセルに水溶液を満たしていない場合のデータもあわせて示している．参考データと比較してわかるように水溶液の散乱によるバックグラウンドの上昇は認められるが，両セル共に明確にさびからの回折パターンが確認できる実験条件を確立することができた．検討した技術項目として，入射 X 線のエネルギーについては，透過配置型では 12.4keV で測定可能であったが，反射配置型では水溶液中のビームパスが長くなるため X 線の減衰が大きく，回折信号を検出するにはエネルギーを 20KeV まで高くする必要があった．水溶液からの散乱によるバックグラウンドの抑制は，ビームサイズと受光側のスリットサイズを 100 μ m まで絞って観察領域（ゲージボリューム）内の試料体積率を大きくすることで実現することができた．この実験条件を用いて，さらに主目的であるさびの電気化学的還元挙動の in-situ 観察を行った．

図3に透過配置型セルを用いた γ -FeOOH 単相合成さび試料の還元挙動の in-situ 観察の結果を示す．電位制御(-1V vs SSE)しながら XRD 測定を行った．測定間隔は約 10 分である．図に示すように， γ -FeOOH が Fe₃O₄ 型のさび構造に変化していく様子が明瞭に観測された．あわせて反射配置型セルにより実鋼材試料についても測定したが，セルの構造上の問題でうまく還元反応が進行せず，その還元挙動を観察することはできなかった．このセルの改良については今後の課題である．

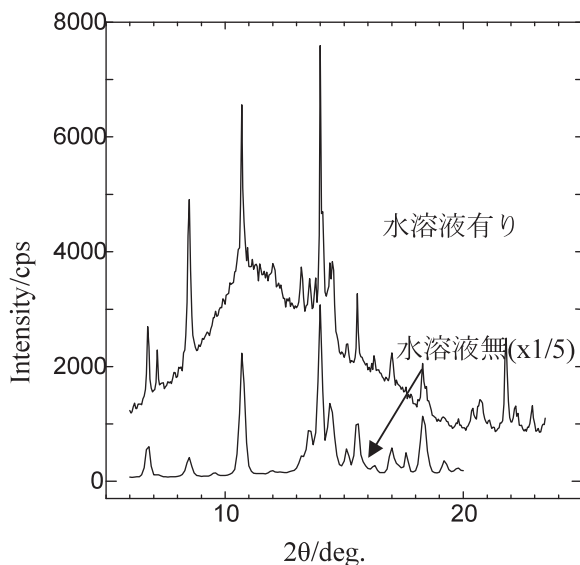


図 1. 反射配置型セルを用いて測定した炭素鋼(0.05C)上に生成したさび試料からの XRD スペクトル．X 線エネルギーは 24keV.

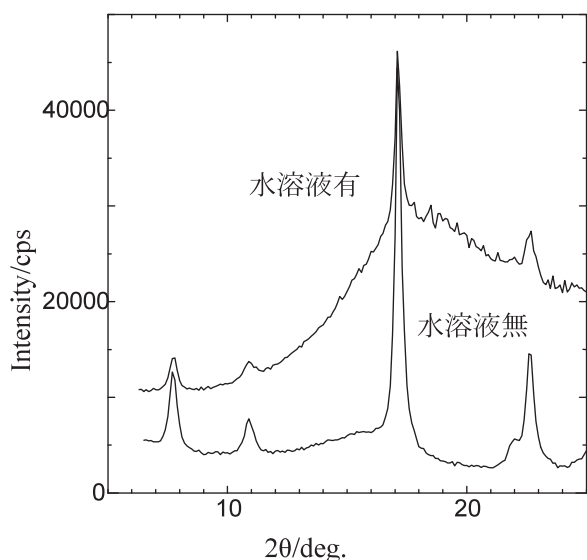


図 2. 透過配置型セルを用いて測定した γ -FeOOH 単相合成さび試料からの XRD スペクトル．X 線エネルギーは 12.4KeV.

これまでさびの還元挙動をその場構造解析された例はほとんどない．今後，多くの相のさびの還元，再酸化挙動の明確化，Cr や Cu など添加された実用鋼材表面のさびに及ぼすそれら添加元素効果なども本手法により明らかにできるものと期待できる．

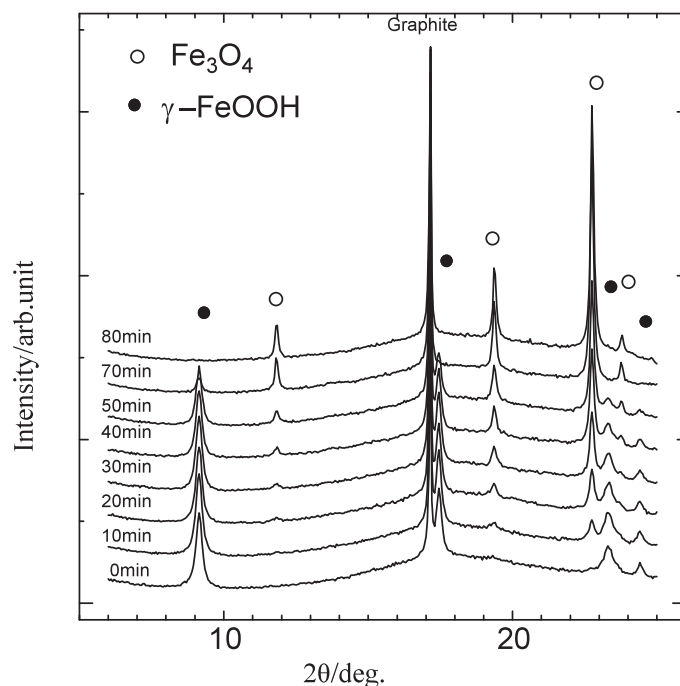


図3. 透過配置型セル使用しての γ -FeOOH の電気 化学的還元時の構造変化.

今後の課題：

今回の結果により基本的な測定技術は構築できた。しかしながら、測定中、突然水からの散乱バックグラウンドが変動することがあった。これは電気化学反応によって発生したガスの泡が原因であると考えられる。反射配置型セルによる in-situ 観察がうまく行かなかったのも、このガスが試料表面に生じたため反応が進まなかったことに起因していると考えられる。また、今後 insitu 観察の時間分可能を上げるためには2次元検出器の利用が効果的であるが、この方法だと光学系（ビームサイズ、受光スリットサイズ）によって観察体積を制限できないため、試料周りの水溶液からのバックグラウンドノイズに弱いという弱点がある。この点を克服するにはセル中の X 線パスの水溶液を可能な限り排除する必要がある。これらのことは、セル設計、試料配置を再検討することで十分対処可能であると考えられる。次回の実験で、これら測定手法上の問題点を払拭し、大気腐食環境での鋼材の腐食進行メカニズムを明らかにできる測定ツールを完成させたい。

参考文献：

- [1] 腐食コスト調査委員会, 材料と環境, 50(2001)490.
- [2] U.R.Evans:Corrosion Sci.,9(1969)227.
- [3] U.R.Evans and C.A.J.Taylor:Corrosion Sci.,12(1972)277.
- [4] M.Stratmann, K.Bohnenkamp, H.-J.Engell: Corrosion Sci.,23(1983)969.
- [5] T.R.Thurston, N.M.Jisrawi, S.Mukerjee, X.Q.Yang, J.McBreen,M.L.Daraoux, X.K.Xing, Appl.Phys.Lett.,69(1996)194.
- [6] B.M.Ocko, Jia Wang, A.Davenport, H.Isaacs, Physical Review Letters, 65(1990)1466.
- [7] V. Lair, H. Antony, L. Legrand, Chausse A.: Corrosion Sci., 48 (2006) 2050-2063.