

水溶液下さび還元過程の観察 (3) Electrochemical Study of Phase-Transitions in Rust Layers

土井 教史^a, 上村 隆之^a, 佐藤 眞直^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、電気化学セルを用い、事前に腐食させた鋼材上のさび還元挙動を X 線回折法を用い調べている。鋼材添加元素効果を明確にするために、添加元素量の異なる数種の鋼材を準備し、還元電位に保持しながら XRD その場観察を行った。結果、鋼上さびに存在する水酸化鉄成分 (γ -FeOOH、 β -FeOOH) の減少と、スピネル型鉄酸化物成分の増加を確認した。

キーワード： 構造用鋼、大気腐食、XRD 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]。そのような屋外耐食性が要求される構造用材料として開発、使用されている耐候性鋼とよばれる Cr、Cu、P を含む低合金鋼は、水にさらされる屋外環境においても、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貢献している。その耐候性鋼の防食性能は、鋼材直上に生成する”保護性さび”が担っていることが多くの研究グループのこれまでの研究で確認されてきている。しかしながら、その保護性さびの生成過程やその詳細な保護性発現メカニズムは必ずしも明らかとされてはいないのが現状である。

乾湿環境の繰り返しである屋外環境の鋼材の腐食は、Evans モデル[2]、[3]と呼ばれる電気化学反応により進行すると考えられている。その理解によれば、初期に水分を受けて鋼材表面に生成した鉄さびは、再度水分を含んだ腐食環境にさらされることで還元され、すなわち、下地の鋼に対して酸化剤として機能する。その結果、下地鋼は酸化され、鋼材腐食が進行し、乾燥過程で鉄さびが成長していく。

腐食環境で還元された鉄さびや、腐食溶解した鋼は、乾燥過程で大気中の酸素により酸化されさび層を形成する。その電気化学反応過程を追跡するためには、電位や雰囲気制御を制御し、その電気化学反応以外の要因によるさびの変質を防止したまま観察分析することが必要である。我々は、課題番号 2009A1940、2009B2019 において、腐食進行過程解析を可能にするセルや測定条件の検討を行い、水溶液中でさびの電気化学的還元挙動観察ができるようになってきた。今回は、Cu 添加鋼での、さび還元挙動を明確にするために、試料水準、測定電位条件を追加し検討した。

実験：

測定試料には、炭素鋼 (0.05C : sample1) および銅添加鋼 (0.05C-0.2Cu : sample2、0.05C-0.5Cu : sample3) 表面をあらかじめ乾湿繰り返しで腐食させた鋼材を準備した。

周辺を He 置換したセルに、事前に脱気した 0.03M の NaCl 溶液を満たし、測定中循環させた。室温、-0.8V (vs Ag/AgCl) に定電位保持しながら X 線回折測定を行った。測定は θ —2 θ 法、X 線エネルギーは 20keV、2 θ スキャン範囲は 4-25.5 度で行った。

結果および考察：

図1に sample1 の XRD スペクトルを示す。前回測定 (2009B2019) と比べると、さびの変化が明瞭になった。保持電位は、前回 -0.6V (SSE) であったのに対して、-0.8V (SSE) で測定を行った効果と思われる。準備した試料さび層には、還元前に α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH が観測された。電気化学的還元環境に保持することで、主に β -FeOOH の減少、スピネルさびの増加が観察された。これらは、これまでの結果と矛盾しない。

同様な測定を、sample2、sample3 についても実施し、観測された XRD パターンの、 β -FeOOH (110) ピークおよび γ -FeOOH (020) ピークの強度推移を図2に示す。いずれの試料においても β -FeOOH のピークの減少がみられた。他の相のさびと比べて還元されやすいことが鋼材上のさびでも確認された。一方、 γ -FeOOH (020) ピークも長時間定電位保持した結果、減少する傾向が得られた。

試料間で比較すると、Cu 添加量の多い鋼材で β -FeOOH、 γ -FeOOH とも還元が早いように見える。その結果は、前回結果とは必ずしも一致しておらず、保持電位の差の影響がでてきている可能性が指摘できる。それらさび相の還元の結果、スピネルさびに相当するピークの成長がみられたのはこれまでの結果と矛盾しない。

さびの防食性能と腐食環境は密接にリンクし、鋼材添加元素のさび性状、鋼材耐食性に及ぼす効果にはまだまだ未解明な点が多い。今回のような微妙な環境変化によるさび性状変化は、その場測定だからこそ検出できた実験事実である。今後詳細な解析をして、定量的に明らかとしたい。

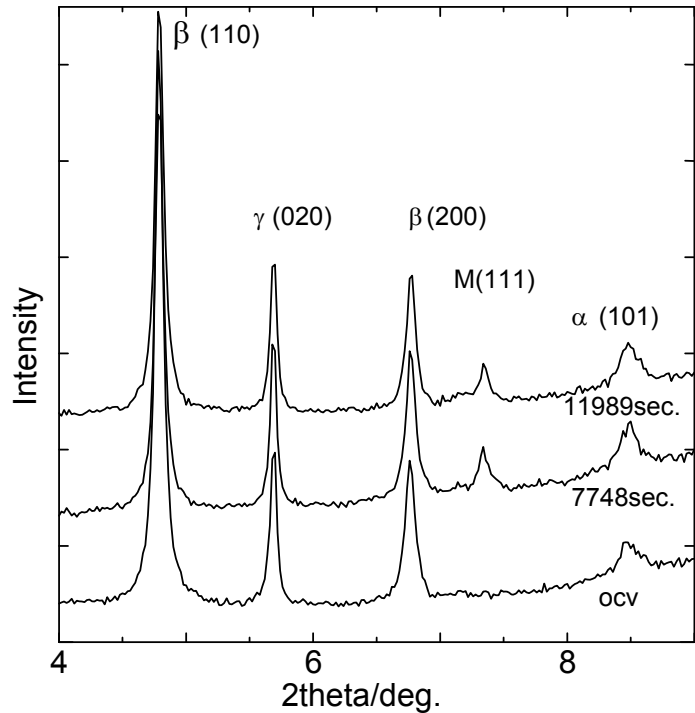


図1. sample1 の定電位保持中 XRD パターン。浸漬時間増加とともに、 β -FeOOH の (110) ピークの減少、スピネルさびの M (111) ピーク増加が明瞭に見られた。

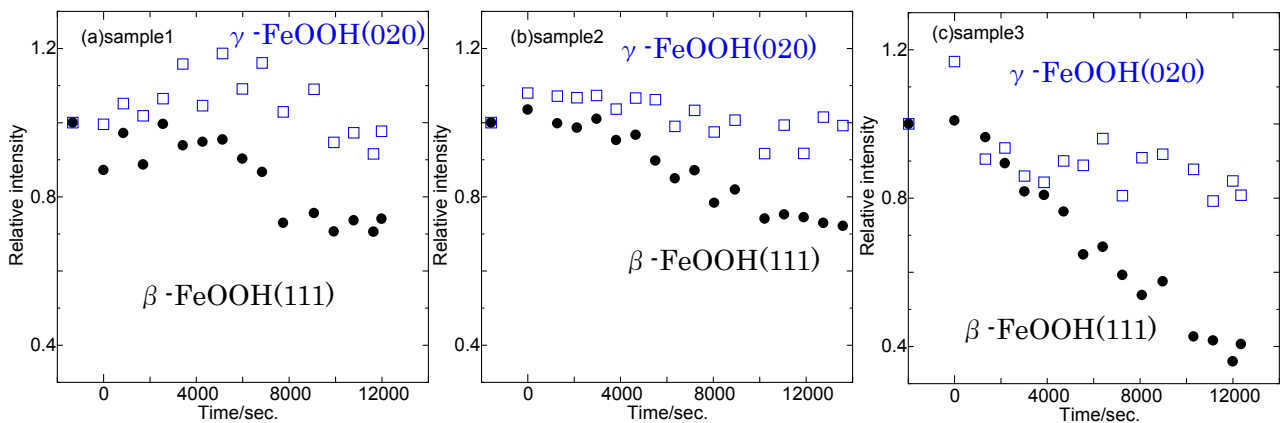


図2. 各試料の β -FeOOH (111)、 γ -FeOOH (020) ピーク強度推移。

今後の課題：

さらに多くの系統的な実験を実施することで、腐食環境—添加元素—さび防食性能の関係を明確にしていきたい。それら検討の結果こそが、従来とは異なる設計思想による耐食性鋼材開発を実現できるものと考えている。

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.