

水溶液下さび還元過程の観察(4) Investigation of the Reduction Process of the Rust on the Steels by X-ray diffractin (4)

土井 教史^a, 上村 隆之^a, 菅江 清信^a, 佐藤 眞直^b
Takashi Doi^a, Takayuki Kamimura^a, Kiyonobu Sugae^a, Masugu Sato^b

^a住友金属工業株式会社, ^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、さびの電気化学的還元挙動を調査するため、電気化学セルを用い、その場 XRD 測定を行った。今回、実腐食環境での腐食鋼材の検討に適用した。鋼材成分の違いによる還元性の差異を反映した測定結果が得られた。

キーワード： 大気腐食、X 線回折、その場分析

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。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[1],[2]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、下地の鋼に対して酸化剤として機能する。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。そのような認識のもと、これまで X 線回折法によるさび還元過程のその場観察技術の検討として、透過配置による粉末さび、反射配置による板試料表面のさび層の還元挙動観察を検討し、概ね実験可能な状態になってきた。今回、実環境にさらされたさび付き鋼材試料に対する同様測定を試み、試料調整測定時の問題点把握を目指す。

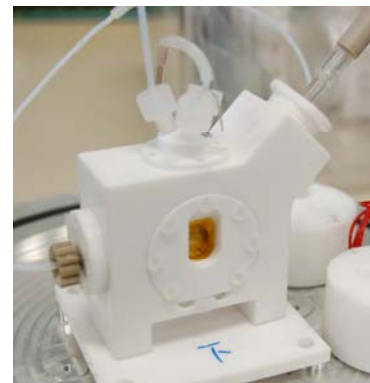


写真1 平面配置型セル。

実験：

測定は BL19B2 にて、水溶液による X 線の減衰を考慮し、20keV の X 線を使用した。試料は、宮古島で 1 年間暴露試験に供したあらかじめ腐食させた炭素鋼(0.017C)sample1 と、Cr を添加された試料 sample2 を準備し、腐食試験の後切り出し、周辺を絶縁し、測定に供した。

使用した電気化学セルを写真 1 に示す。写真の電極配置は平面配置型である。参照極には Ag/AgCl を、対極には Ag 板を使用した。保持電位は、-0.8V(Ag/AgCl)とした。

結果および考察：

図1に両試料の初期の XRD パターンを示す。いずれも α -FeOOH, γ -FeOOH, β -FeOOH, $\text{Fe}_3\text{-dO}_4$ を含むさび層が形成していた。両者比較するとさび層の主成分は、sample1 では、 β -FeOOH と $\text{Fe}_3\text{-dO}_4$ 、sample2 では、 γ -FeOOH と $\text{Fe}_3\text{-dO}_4$ であった。それぞれの初期さび成分の違いは主に、鋼材成分の違いを反映したものと考えられる。

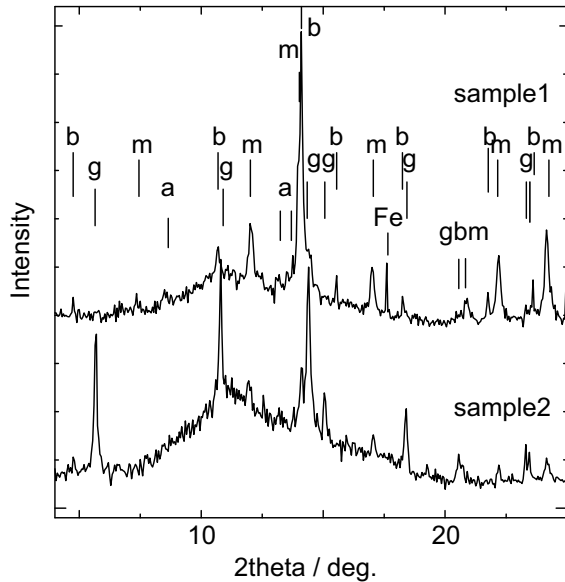


図1 各試料の初期 X 線回折パターン
 α -FeOOH(図中 a)、 γ -FeOOH (図中 g)、 β -FeOOH(図中 b)、 $\text{Fe}_3\text{-dO}_4$ (図中 m)

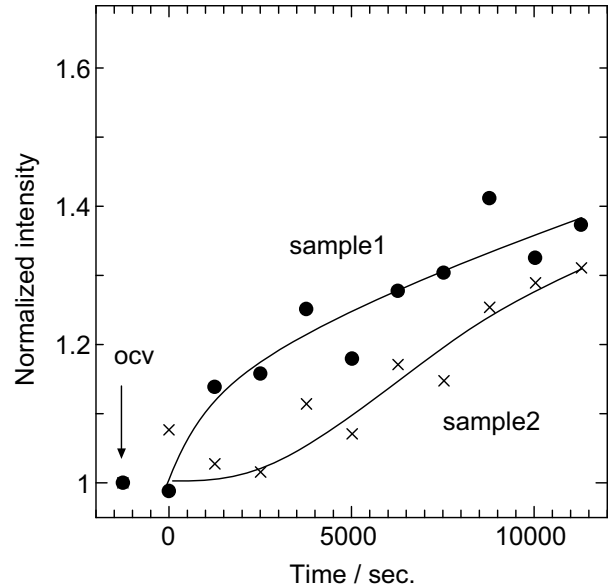


図2 還元時の $\text{Fe}_3\text{-dO}_4$ ピーク挙動

これまでの検討で、 γ -FeOOH, β -FeOOH からの還元で、 $\text{Fe}_3\text{-dO}_4$ が生成することが分かっている。図2には、 $\text{Fe}_3\text{-dO}_4$ ピーク(11.99度)の強度を浸漬初期の開放電位(ocv)時の強度に規格化し、その定電位還元時の強度変化を示した。sample1の方がsample2に比べて、 $\text{Fe}_3\text{-dO}_4$ が早く生成し始める傾向であった。すなわち、sample1のさび層の方が、sample2より電気化学的に還元されやすい成分であったものと考えている。今後、詳細な解析を今後行い、それぞれのさび相の電気化学安定性を議論したい。

今回、実環境に暴露されたさび層付きの鋼材試料をサンプルとして用いたが、測定自身は大きな問題なく実施できることが確認できた。今後系統的な研究に展開できるものと期待している。

今後の課題：

電気化学セルや測定技術、手順はおおむね確立できたものと考えている。しかしながら、現状1回の測定に900秒以上かかり、今回以上の早い還元挙動の研究には展開しにくい。今後、測定方法などを見直し、XRD測定時間の短縮を検討したい。

参考文献：

- [1] U.R.Evans:Corrosion Sci.,9(1969)227.
- [2] U.R.Evans and C.A.J.Taylor:Corrosion Sci.,12(1972)277.