

水溶液下さび還元過程の観察 (2) 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、さびの電気化学反応性の定量、把握を目指している。電気化学セルを用い、さびの還元挙動を X 線回折法を用い分析した。その結果、事前に腐食させた鋼材上のさび還元挙動が鋼材添加元素により異なることが、XRD その場観察で確認できた。

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。添加元素のさびに対する鋼材保護性の付与などを、この Evans モデルで説明される腐食進行過程の実証研究[4],[5]から明らかにする試みが多く実施されてきた。しかし、保護性さびの生成過程や、さびによる保護性向上に関する知見に直接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。

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、制御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その場分析手法の構築が必要である。Li イオン電池 [6] や、金属表面の電気化学的挙動の研究[7]などには、すでに電気化学セルを併用したその場 XRD 測定が適用される例が多くなってきている。そのような技術を適用することができれば、Evans モデルの実証や添加元素効果の検討研究を進めることが可能となると考えられる。

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やセル、標準的な測定手順が存在するわけではない。前回の検討(2009A1940)で、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、水溶液さびの電気化学的還元挙動の追跡に成功した。しかし、実鋼材表面の電気化学反応追跡は、セル設計の不備のため未達であった。今回の実験では、前回のセル不具合の解決と、安定した鋼材上さびの電気化学的還元挙動検出技術の確立を目指した。

実験：

水溶液中での XRD 実験における技術的な問題点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点である。そのような水溶液下で XRD 実験を行うための電気化学セルに必要な設計要件は前回確認[7]できており、写真 1 に示すのは、今回実験に用いるために改良作成した電気化学セルである。

測定試料には、炭素鋼 (0.05C, sample1) および銅添加鋼(0.05C-0.5Cu, sample2) 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。

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、-0.6V(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。

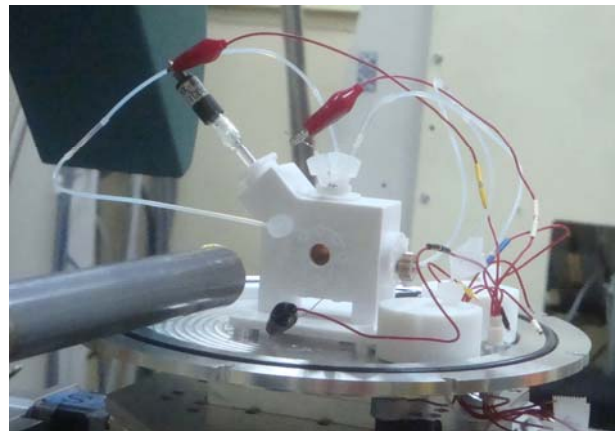


写真 1 実験に用いた電気化学セル

結果および考察：

図 1 には、電気化学セル中で定電位(vs Ag/AgCl)保持された試料 (sample1,2) からの電流の時間変化を示す。定電位保持中、両試料に流れる電流は負電流であり、定電位保持直後から、sample1 の方が電流量は大きかった。1 回の XRD 測定は約 900 秒、定電位保持期間中、連続測定を行った。両試料とも 7 時間以上にわたり安定して測定できた。

図 2 には、開始前、1 回目スキャン、19 回目スキャン、29 回目スキャン、39 回目スキャン、44 回目スキャンの XRD 結果を示す。図 2 のさび還元時の XRD スペクトルを詳細にみると、時間を経るごとに強度の減少するピークと、増加するピークが見られた。代表的なものを図 3 に抽出した。sample1 において還元時に減少したピークは、図 3(a)に示すように β -FeOOH のピークに相当することがわかった。また、図 3(b)に示すように、Fe₃O₄ に相当するピークが増加したことが確認できた。すなわち、本実験条件においては、さび中の β -FeOOH が Fe₃O₄ へ還元され、その過程

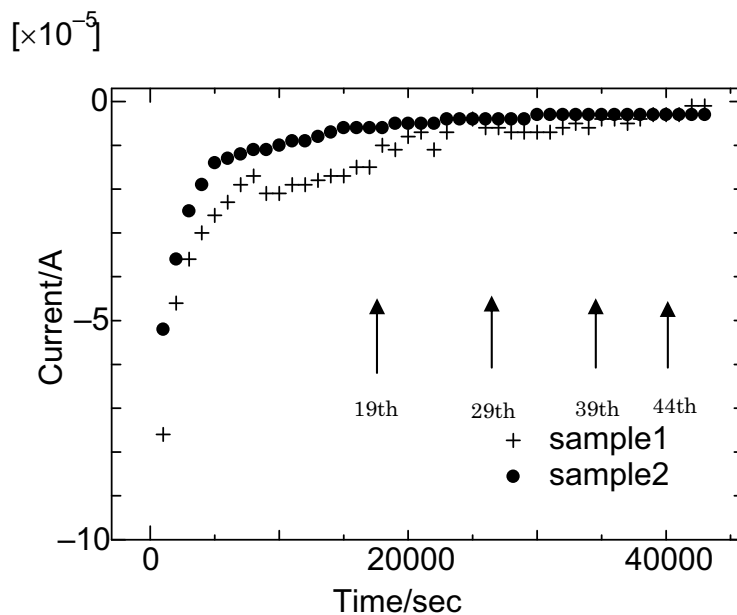


図 1. 2種の鋼材の還元挙動。-0.6V(vs Ag/AgCl)に保持しながら、連続的に XRD 測定した。19 回目、29 回目、39 回目、44 回目の測定タイミングを図中に示す。

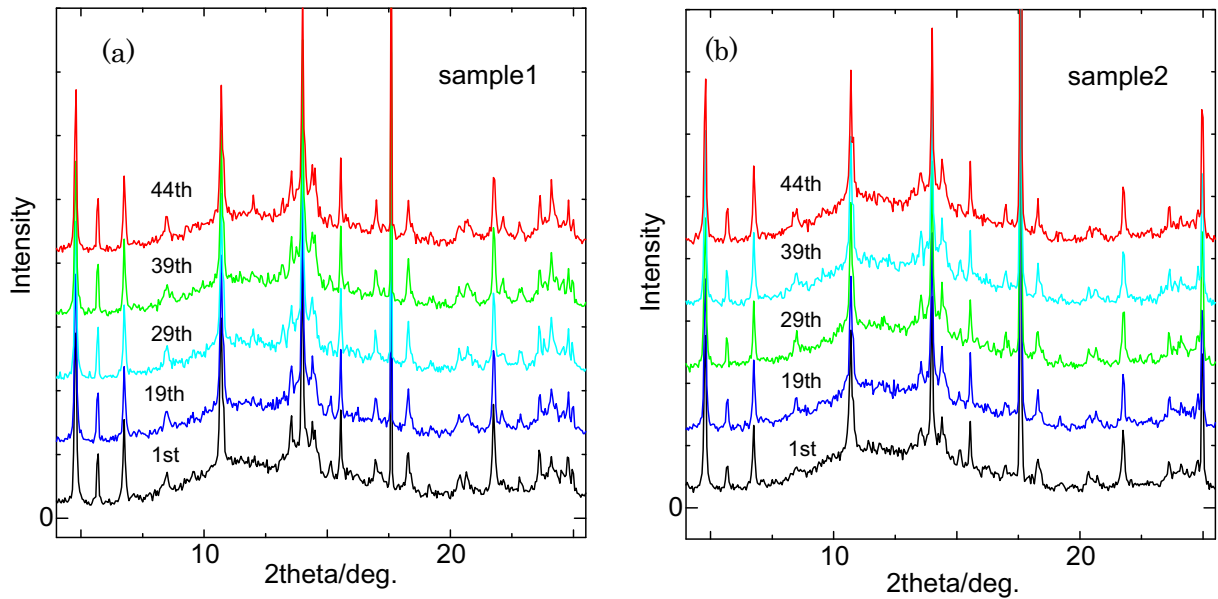


図 2. 電気化学的還元中のさび付き鋼材からの X 線回折パターン。
 (a)炭素鋼(sample1)、(b)銅添加鋼(sample2)。

が直接観察できたものと考えられる。一方、sample2 では、いまのところこのような明瞭な変化は抽出できていない。sample2 (銅添加鋼)のさびは、sample1 (炭素鋼)に比べて、さびが還元されにくい特性を有しているものと考えられる。

先ほど述べたように、腐食における乾燥過程で鋼材表面に生成した鉄さびは、鋼材が再度ぬれ環境にさらされることで、電気化学的還元環境に置かれ、さびの還元の特反応として地鉄のアノード溶解を進行させると考えられている。この反応過程において、仮にさびが電気化学的に還元されにくい性質を保有していれば、母材の溶解に対する酸化剤として機能しにくくなり、耐食性の向上につながることを予想される。

Suzuki ら [5]は、屋外曝露された耐候性鋼(Cu-Cr-P 添加)上のさびの電気化学還元挙動を定電流電解し、所定時間ごとに取り出し、XRD 測定を行った結果、 Fe_3O_4 の増加と γ -FeOOHの減少を検出し、炭素鋼さびの方が、電気化学的に還元されやすいことを示している。我々とは、さび形成

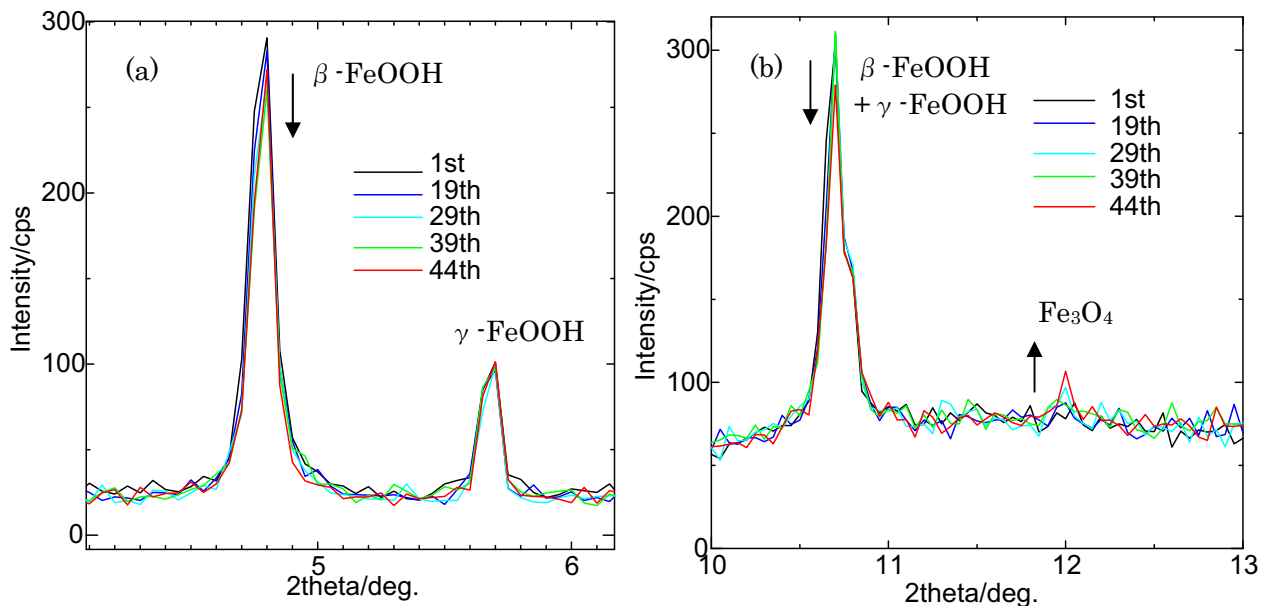


図 3. sample1 において、時間変化を示した回折ピーク例。

環境が異なるため直接比較はできないが、彼らは、 Fe_3O_4 の生成を先に認め、その後、 $\gamma\text{-FeOOH}$ の還元を確認している。一方、Stratmann ら[4]は、我々と同じ銅添加材を使用し、 $\gamma\text{-FeOOH}$ からの Fe_3O_4 へのさび還元過程を、磁気天秤を用い、その場観察した。彼らは、 $\gamma\text{-FeOOH}$ の還元減少の後、中間体を経て Fe_3O_4 が生成する可能性を示した。

必ずしも、実験条件が同一ではないため、我々の結果と直接対比できない部分も多いが、

1) FeOOH が還元され、 Fe_3O_4 が生成する。

2) 銅添加鋼上のさびの方が還元されにくい。

など、符合する結果も多く、実験手法としては良好に機能していると考えている。

今後、さらに検討を進めることで、添加元素のさび還元挙動に及ぼす効果の詳細、中間体の存在、さらには、再酸化挙動など、先行研究では明らかとされてこなかった現象の把握ができるものと考えている。

今後の課題：

前回からの課題であった、電気化学実験としての技術課題は概ねクリアし、基本的な電気化学研究に適用開始できるレベルになったと考えている。今後、実用研究に活用しながら、完成度を向上させていく。次回以降の実験では、試料水準の増加、定量的な解析、議論を行える測定を実施したい。

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] I.Suzuki, N.Masuko,Y.Hisamatsu:Corrosion Sci.,19(1979)521.

[6] 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.

[7] B.M.Ocko, Jia Wang, A.Davenport, H.Isaacs, Physical Review Letters, 65(1990)1466.