

(討13) 耐候性鋼の電気化学的考察

富士製鐵中央研究所

寺前 章・○門 智
轟 理市・増田一広

I 序 言

最近、橋梁・鉄道車輛等に耐候性鋼板がさかんに用いられるようになり、また一部では、耐候性鋼の持つ落ち着いた色調をそのまま建築物等に応用する試みも行われ耐候性鋼の裸使用も話題となつている。これらの動きに対応して耐候性鋼のさびの研究が活潑に行われているが、ここに取上げた問題はさびそのものではなく、より基礎的な耐候性鋼の検討であつて、未解決の問題も多く今後の研究に俟つところ大であることは言うまでもない。

よく知られているように、一般に、水溶液又は大気中での鋼の腐食のように酸素消費型の腐食では、水分及び酸素が重要な役割を果すことになり、その意味で、Tomashovの提唱した湿潤層の厚さと腐食速度との関係は興味深い。第1図に示したTomashovのモデルによれば、

領域Ⅰは、低湿度の大気腐食に相当し鋼表面に附着した水分子はまだ電解液の性質ではなく、従つて、腐食速度は最小で常温の乾燥大気中における酸化反応に対応する。

領域Ⅱは、化学吸着によつてやや厚い水の層が形成され、酸化反応→電気化学反応への推移が行われ腐食速度は著しく増大する。

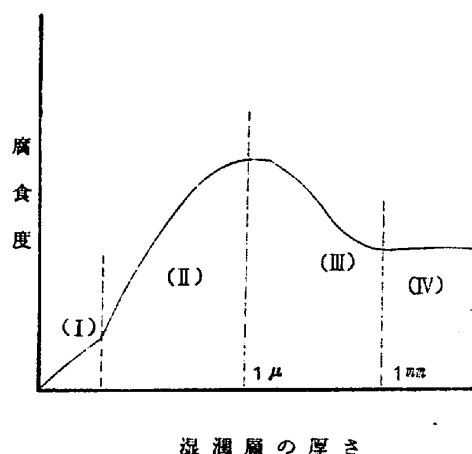
領域Ⅲでは、湿潤層の厚さは数10～数百 μ に達し、通常の湿食(又は大気腐食)に相当する。この場合には厚い水の膜を通る酸素の拡散速度が律速となり、腐食速度は減少する。

領域Ⅳは、完全浸漬試験に相当し、一定拡散層が形成されるので、腐食速度は一定となる。
と説明されている。

II モデルの実現化

今、第1図に示したTomashovのモデルに従い、これらの領域の実現化について検討を加えることは有意義なことと思われる。第1図で、領域Ⅳ→領域Ⅲへの移行は、回転浸漬試験等によつて容易に実現可能である。何故ならば、反応速度論の示すところによれば、Nernstの仮説に従い、冶金物理化学者に極めてfamiliarな拡散膜説と同様に、溶液を充分攪拌するかまたは試験片を回転させてやれば、湿潤層の厚さが 10^{-3} cm程度にまで減少せしめることが出来るから、

(第1図) 湿潤層の厚さと腐食度との
関係 (Tomashovのモデル)



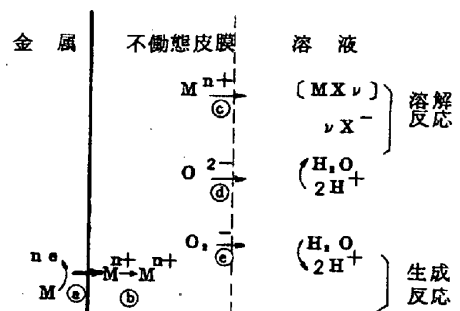
この湿潤層の厚さが1mm程度の完全浸漬試験にくらべると腐食速度はかなり大きくなるからである。

この線に沿った研究としては、北大、岡本研究室の回転鉄電極法による腐食電流の測定方法が知られているが、その実験条件下で形成される湿潤層の厚さが、大気曝露の状態と類似しているものと考えられるので、耐候性鋼の判定方法としても有力な手段であることを示している。

このように、溶液を十分に攪拌してやれば、湿潤層の厚さを 10^{-3} cm程度まで近づけることが可能であるが、一方、いかに攪拌しようとも第1図の領域Ⅱには近づけることは出来ない。前述したように、領域Ⅱでは電気化学反応として取扱うことの出来る最小限の水の吸着が行われているに過ぎないから、拡散層を通過して来る酸素の拡散は律速とはならず、むしろ、地鉄からこの拡散層を通過する金属陽イオン(Fe^{2+})の拡散が律速と考えられる。

通常われわれが取扱う鋼材は、かならず大気にふれ、それによつて領域Ⅰの状態、うすい酸化皮膜を通つて連続的に領域Ⅱに入り鋼表面に生成したうすい酸化皮膜と水分とが接触し、鋼はこのうすい酸化皮膜を通過して外方に向う金属陽イオン(Fe^{2+})と水分との反応により進行すると考えればよいので、第2図に示した不動態皮膜の溶解反応と皮膜生成反応のモデルをそのまま応用すればよいことになり、不動態皮膜の検討を行うことにより領域Ⅱの実現が可能となる。

第2図 不動態皮膜の溶解反応と皮膜生成反応のモデル



Ⅲ 電気化学的取扱

通常ステンレス鋼等の孔食の研究に広く用いられて来た孔食生成の電気化学的方法を低合金鋼に応用することにより、上述の不動態皮膜の溶解反応と皮膜生成反応を起させ領域Ⅱの実現を図つた。

通常5%硫酸中で、鉄の分極曲線を測定すると+0.3~1.5Vが不動態領域であり、鋼表面に不動態皮膜が形成される。この不動態皮膜は、 Cl^- イオンの添加により部分的に破壊された部分から Fe^{2+} イオンが溶出し、 Fe^{2+} イオンの溶出に相当する電流が観測される。

5%硫酸300ml中に試料及び白金対極を浸漬し、これらをS.C.Eとともにポテンシオスタットに接続し、不動態領域に一定時間に保持した後、NaClを添加して時間-電流曲線を求め、(Ⅰ)不動態保持電位 (Ⅱ)不動態保持時間 (Ⅲ)塩素イオン濃度等の実験条件について検討した。

(I) 不動態保持電位について

前述したごとく、5%硫酸中で、+0.3~1.5Vの不動態領域の電位に保てば、鋼表面は容易に不動態化する。この場合、電位を貴方向にすればするほど鉄と酸素の親和力は増し、皮膜はより緻密となる。

今、普通炭素鋼について、+0.5, +0.8, +1.1Vの不動態保持電位で、一定時間(30分間)保持して不動態皮膜を形成せしめた後、NaCl(200ppm)を添加して電流→時間曲線を測定すると第3図に示したような関係が得られ、+0.5Vでは Cl^- イオンによつて短時間のうちに皮膜が破壊されるが+0.8V及び1.1Vでは、両者にはほとんど差がない。

次に、+0.8Vの電位に30分間保持した後NaClを添加後、0.5Vの電位に変えた場合、0.8Vのままに保つた場合及び1.1Vにかえた場合の3方法について比較した結果を第4図に示した。

この図からわかるように、たとえ0.8Vに30分間保つた後でも、電位を貴方向又は卑方向にかえると、そのかえた電位における不動態皮膜の状態となるので、+0.8Vの一定電位に保つたままでよいことになる。

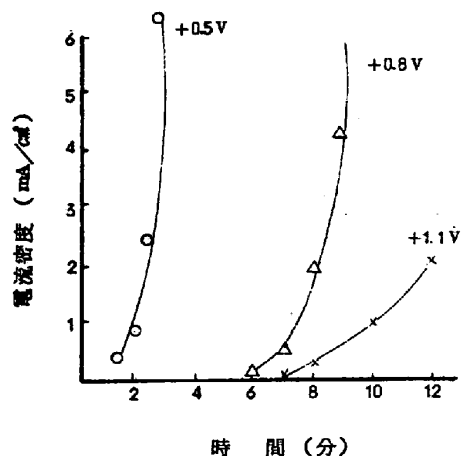
(II) 不動態保持時間について

不動態皮膜は一般に保持時間が長くなるにつれて皮膜は生長しより強固となる。+0.8Vの電位で、10分、30分及び60分間保つた後NaClを添加し比較して見ると第5図に示したような結果が得られた。この結果から見て、10分間では皮膜の生長は不完全であり、30分と60分の場合を比較して見るとほとんど差がない。

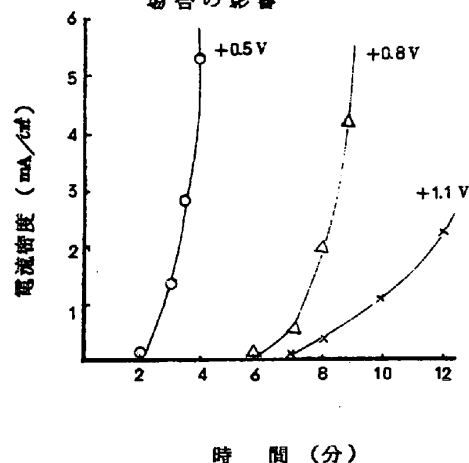
(III) 塩素イオン濃度について

当然のことながら、塩素イオンの濃度が増せば、不動態皮膜が破壊されて孔食生成が起るまでの時間は短くなり、塩素イオンの濃度がうすくなれば、孔食生成の時間は長くなる。また添加合金成分によつても著しく異なるので一概には

第3図 不動態保持電位の影響



第4図 不動態保持電位をかえた場合の影響



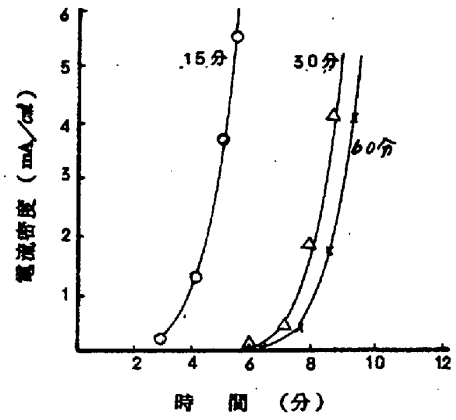
規定出来ないが低合金鋼の場合には200 ppm程度が適当である。

以上の実験条件の検討結果から、不動態保持電位0.8V、不動態保持時間30分、塩素濃度200ppmの条件で、普通鋼と耐候性鋼について測定して見ると、第6図に示したような結果が得られた。

IV 結 語

TomashovのProposeした“湿潤層の厚さと腐食度の関係”から、領域IIの実現化を図るため、通常ステンレス鋼の研究に用いられる孔食生成の電気化学的方法を低合金鋼に応用する試みを行った。

第5図 不動態保持時間の影響



第6図 普通鋼と耐候性鋼の比較

