

乾湿繰り返し腐食環境における 炭素鋼のさび形成に与えるNaClの影響

西村 俊弥*・田中 賢逸*・清水 義明*

Effect of NaCl on Rusting of Steel in Wet and Dry Corrosion Cycle

Toshiyasu NISHIMURA, Ken-itsu TANAKA and Yoshiaki SHIMIZU

Synopsis : Relation between corrosion resistance of steel and NaCl concentration has been studied by wet and dry corrosion test. Corrosion products of steel were directly analyzed in wet and dry corrosion test using In-situ X-ray diffraction equipment. Corrosion rate of steel increased with increasing NaCl concentration. The reduction reaction of rust accelerated corrosion of steel. Ratio of β -FeOOH in rust tends to increase with increasing NaCl concentration. β -FeOOH is reduced to amorphous intermediate oxide in wet cycle, and reproduced in dry one. Amorphous intermediate oxide is reduced to Fe_3O_4 in constant current reduction, but hardly reduced to that in actual wet and dry corrosion cycle.

Key words : steel ; rust ; NaCl ; wet and dry ; corrosion ; X-ray diffraction ; FeOOH ; Fe_3O_4 ; reduction ; amorphous.

1. 緒言

最近、自動車用強度部材では、車体の軽量化を達成するために高強度化が推進されており、板厚が薄くなることから耐食性の向上が必要となっている。特に、足回り部材としては、一般炭素鋼板に比べて優れた耐食性を有すると期待される低合金系耐食鋼板が用いられ始めた^{1)~3)}。これらの鋼板の耐食性は、塩化物を含む乾湿繰り返し腐食環境において形成される鉄さびの特性に依存すると考えられる。

乾湿繰り返し腐食環境における鉄のさび形成は、Evansのモデル⁴⁾が最も一般的となっており、最近では、DünwaldとOttoが、 SO_2 を含む環境におけるモデルを発表している⁵⁾。また、三沢らは、常温の鉄イオンから出発するオキシ水酸化鉄と酸化鉄の生成経路に関して詳細に検討している⁶⁾。その他、鈴木らの鉄さび電極による検討^{7)~9)}、Keiserらによるラマン分光法による検討¹⁰⁾、Stratmannらによる磁気分析¹¹⁾等がなされている。

しかし、環境に塩化物が存在する場合における鉄さびの形成機構に関しては、未だ十分には理解されておらず、三沢も未解決点と指摘している¹²⁾¹³⁾。最近、西方らは、乾湿繰り返し環境における炭素鋼の腐食速度をインピーダンス法によりモニタリングすることを可能とし、NaClを含む環境における腐食機構を検討し、FeOOHが酸化剤となって腐食を促進していることを示した¹⁴⁾。ただし、 α -FeOOH (Goethite : ゲータイト)、 β -FeOOH (Akaganeite : アカガナイト)、 γ -FeOOH (Lepidocrocite : レピドクロサイト)のうち、どのFeOOHが最も腐食を加速するか、また、環境のNaCl濃

度と腐食量との関係については、十分には分かっていない。

本論文では、NaClの量を変化させて乾湿繰り返し腐食試験を行い、炭素鋼に形成される鉄さびを同定することにより、NaCl量と鉄さび相や耐食性との関係を明らかにすることを試みた。特に、In-situ X線回折法を用いることにより、湿潤および乾燥過程におけるさびの形成を連続的に観測し、塩化物が存在する場合における鉄さびの形成機構を検討した。

2. 実験方法

2・1 供試材

供試材には、一般炭素鋼(0.12%C-0.01%Si-1.0%Mn-0.01%P-0.002%S-Fe)の熱延鋼板を用いた。

2・2 乾湿繰り返し腐食試験

腐食試験は、NaCl溶液を1日1回試験片に0.4ℓ/m²滴下し、恒温恒湿槽において25°C、60%RHの一定湿度に保持して乾燥させる手法を用いた。NaCl溶液を滴下する直前には試験片を純水で洗浄し、NaClが試料表面に経時的に蓄積することを防ぎ、常に一定濃度のNaClが補給されるようにした。用いた溶液のNaCl濃度は、5、0.5、0.05、0.005wt%の4水準とした。乾湿繰り返し試験を行った後には、腐食による重量増加量を測定した。試験片のサイズは、0.02x0.03m²であり、端面と裏面は、防食テープで破覆した。

2・3 X線回折(XRD)法による鉄さびの定量測定

乾湿繰り返し腐食試験後の試験片からさび粉を採取し、内部標準法により、鉄さびの同定および定量分析を行った。

平成7年5月15日受付 平成7年7月24日受理(Received on May 15, 1995; Accepted on July 24, 1995)

* NKK総合材料技術研究所(Materials and Processing Research Center, NKK Corporation, 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

内部標準法では、まず、Table 1 に示すように、鉄さびの標準物質を用意し、重量比で20%のCaF₂を混合してXRDピークを求めた。鉄さびの標準物質には、 α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH、Fe₃O₄ (マグネタイト)を用いた。各鉄さびのXRDピークが重ならない測定角度をTable 1のように決定し、CaF₂の(111)との積分強度比を算出した。次に、腐食試験後の試験片からさび粉を採取して重量比で20%のCaF₂を混合してXRDピークを求めた。各鉄さびの積分強度と、CaF₂のそれに対する相対強度比からさび成分の質量を算出した。XRD測定条件では、ゴニオ軸走査速度が、2 deg/minであり、走査範囲は、 $2\theta=10\sim90\text{deg}$ である。

2.4 In-situ XRD法による鉄さびの観察

In-situ XRD装置は、湿度および温度の制御が可能な試料室とXRD測定部分(理学電機製RINT-2400V)から構成されている。試料室は、XRD測定部のゴニオメーターに装着されている。ここで、試料室の湿度は、分流法により調節が可能であり、0~100%RH(精度1%)の湿度設定ができる。さらに、試料室は、ヒーターと熱電対を備えており、室温から100°Cまでにおいて温度設定が可能である。XRD装置は、強力型(X線出力：最大12kW)であり、一般型に比較して、ゴニオ軸走査速度を速めて短時間に測定することが可能である。このため、乾湿繰り返し腐食試験中における鉄さびの測定を連続的に行うことが可能となっている。

In-situ XRD測定においては、供試材にNaClを0.4 l/m²滴下した後、試料室において、25°C、60%RHの一定湿度に保持して乾燥させ、湿潤および乾燥過程の鉄さびの変化を連続測定した。比較的短時間での測定を可能とするために、ゴニオ軸走査速度は、5 deg/min、走査範囲は、 $2\theta=30\sim60\text{deg}$ とした。また、XRDの積分強度を求めるために利用したピークは、 α 、 γ -FeOOHでは、それぞれ、 $2\theta=38.798, 55.004\text{deg}$ であり、他の物質ではTable 1に示すピークを用いた。

2.5 分極測定

乾湿繰り返し腐食試験を20日間行った試験片について分極特性を求めた。電極は、0.01x0.01m²を試験面として、他をシールした。試験溶液は、N₂ガスにより1日以上脱気した0.5%NaCl溶液である。電極を試験溶液中に浸漬して5分後に、腐食電位より0.02V/minで動電位測定を開始した。アノードおよびカソード分極測定は、それぞれ別の試験片で求めた。電位は、すべて飽和カロメル(SCE)基準である。

Table 1. Relative Intensity of FeOOH, Fe₃O₄ and NaCl to CaF₂ (111).

sample	Index	2 θ (deg)	Relative Intensity
α -FeOOH	(110)	24.694	0.76
β -FeOOH	(301)	45.873	0.17
γ -FeOOH	(020)	16.430	0.92
Fe ₃ O ₄	(220)	35.092	0.39
NaCl	(220)	53.305	0.65
CaF ₂	(111)	32.943	1.00

2.6 定電流還元測定

乾湿繰り返し腐食試験を20日間行った試験片について、-0.5A/m²で定電流還元を行い、電位変化を求めた。電極および試験溶液は、分極測定の場合と同一である。さらに、定電流還元測定の前後の試料についてXRD測定を行い、還元反応によって消費される物質および形成される物質の同定を行った。

3. 実験結果

3.1 腐食重量増加結果

Fig. 1 は、乾湿繰り返し腐食試験を行った試験片の腐食重量増加(Mass gain: kg/m²)を、滴下したNaCl溶液の濃度(wt%)で整理したものである。滴下したNaClの濃度が大きいほど腐食量が大きくなっている。例えば、10サイクル(日)の結果では、NaClの濃度が、0.005, 0.05, 0.5, 5%ではそれぞれ、0.01, 0.03, 0.09, 0.13kg/m²となっている。また、試験サイクル数が、5, 10, 20と増加すると、NaClの濃度が0.005%と低い場合には腐食量の増加も小さく、0.5%および5%とNaClの濃度が高い場合には腐食量の増加が大きい。ただし、20サイクルにおいては、NaClの濃度が0.5%と5%の場合では、腐食量の差が小さく、NaClの効果が飽和してきている。

以上のように、乾湿繰り返し環境における鉄の腐食量は、NaCl溶液の濃度に大きく左右されている。

3.2 鉄さびの定量分析結果

乾湿繰り返し腐食試験を20日間実施した試験片から鉄さびを採取し、定量分析を行った。Fig. 2 (A)には、XRDピークを示す。鉄さびとしては、 α 、 β 、 γ -FeOOHおよびFe₃O₄が検出されている。そのほかのピークでは、NaCl、CaF₂、下地鋼板のFeが検出されている。

各鉄さびのXRDピークの積分強度を求め、Table 1に示すCaF₂に対する相対強度比から質量(weight: kg/m²)を算出した結果をFig. 2 (B)に示す。結晶質のさびでは、どのNaCl

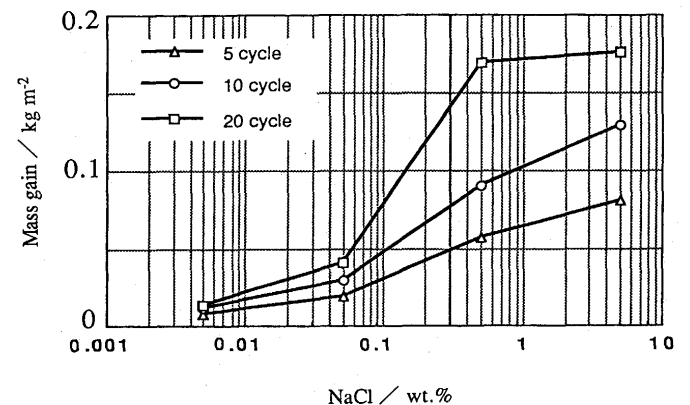


Fig.1. Relation between mass gain (kg/m²) of test sample and concentration of NaCl (%) after wet and dry corrosion test.

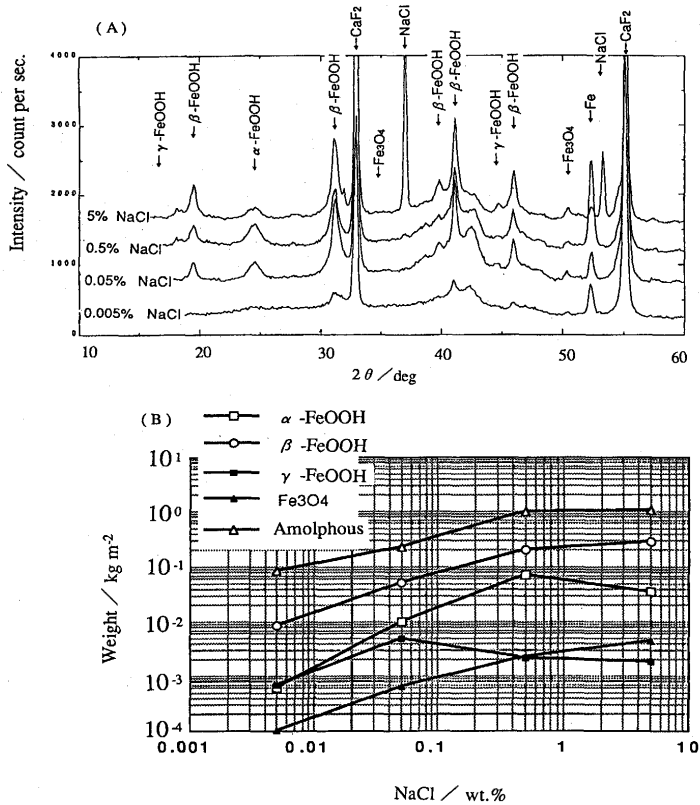


Fig. 2. Results of XRD after wet and dry corrosion test for 20 days.
 (A) X-ray diffraction patterns
 (B) Weight of each rust calculated by inner standard method as a function of NaCl concentration.

濃度の鉄さびにおいても β -FeOOHの比率が高いことが分かる。また、NaCl濃度が高くなるに従って、 β -FeOOHの質量が増加しているのが分かる。 α -FeOOHは、0.5%NaClまではNaCl濃度に従って質量が増加しているが、5%NaClではむしろ質量は減少している。 Fe_3O_4 は、NaCl濃度が高くなるに従って質量が増加しているものの、絶対値は小さい。 γ -FeOOHは、NaCl濃度に依存していないことが分かる。また、図中に非晶質(Amorphous)と示したのは、全さびの重量からXRD結果より得られる結晶質のさびの重量を差し引いた値である。さびのXRD結果では、NaClの結晶のピークが得られている場合、つまり、さびが乾燥している場合においてもこのような非晶質相が検出されている。さらに、鉄さびがNaClで湿っていても結晶のピークはほとんど減少しないことを標準さびを用いて確認した。このことから、NaClを含む乾湿繰り返し環境において、鉄のさび内には、比較的多量の非晶質相(厳密にはXRD的に検出できない相)が形成されているものと推定される。

Fig. 3は、Fig. 2で得られた β -FeOOHと γ -FeOOHの存在比率(重量比)をNaCl濃度に対してプロットしたものである。NaCl濃度が高くなるに従って、 β -FeOOHの比率が著しく増加しているのが分かる。Fig. 1の結果では、NaCl濃度が増加するほど腐食量が増加していた。このことから、

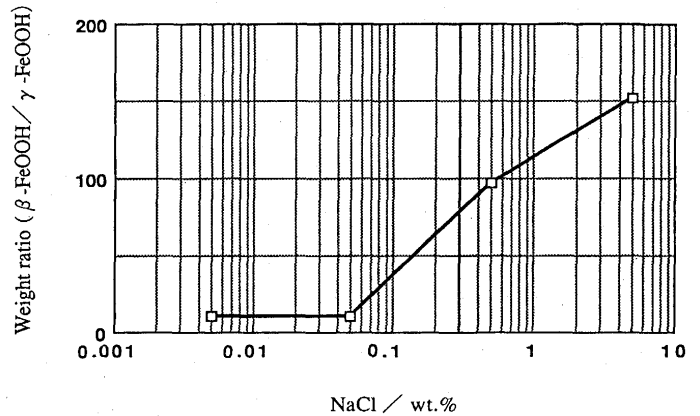


Fig. 3. Weight ratio of β -FeOOH to γ -FeOOH as a function of NaCl concentration.

NaClを含む乾湿繰り返し環境における鉄の腐食挙動は、 β -FeOOHの生成とその挙動に密接に関係があることが示唆される。

3.3 分極測定結果

Fig. 4は、滴下するNaCl濃度を3水準変化させて乾湿繰り返し腐食試験を20日間行った試験片について分極特性を求めたものである。NaCl濃度が高い環境条件で形成した鉄さびのカソード電流は、大きく増加している。このため、腐食電流値(i_{corr})は、NaCl濃度が、0.005, 0.05, 0.5%と増加するに従って、0.2, 0.8, 3.0 A/m^2 と増加している。このような、NaCl濃度の増加に伴う腐食電流値の増大はFig. 1に示す腐食増量結果とよく対応している。つまり、NaCl濃度が高い環境において腐食量が増加するのは、カソード電流が増加するためであるといえる。また、このようなカソード電流の増加は、酸素還元電流に比較してはるかに大きいことから、鉄さびの還元反応に起因するものと考えら

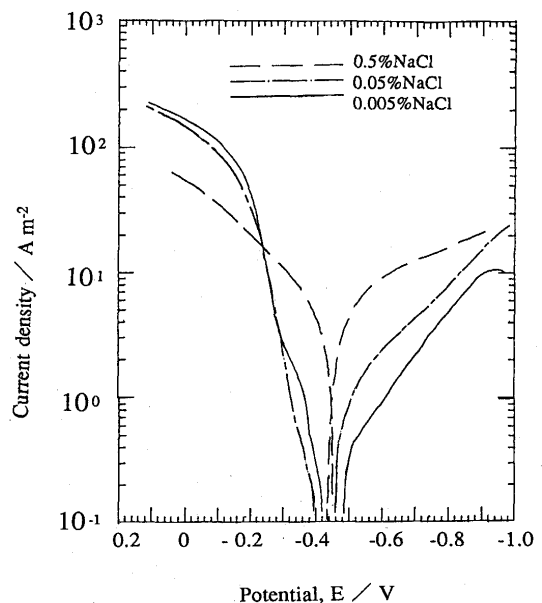


Fig. 4. Polarization curves of samples after wet and dry corrosion test for 20 days.

れる。

3.4 In-situ XRD法による鉄さび形成の観察

Fig. 5 (A)は、0.5%NaClを用いて乾湿繰り返し腐食試験を10日間行った試験片について、In-situ XRD法によりさびの形成を測定したものである。0.5%NaClを0.4 l/m²試験片に滴下して、10, 30, 60, 90, 120分後に回折ピークを求めた。図中に示す0分後とは、滴下前の結果である。本手法を用いることにより、各鉄さびが濡れ過程および乾燥過程に従って変化する様子が連続的に観察できることが分かる。

Fig. 5 (B)は、(A)における各鉄さびのXRDの積分強度を求めたものである。ここで、In-situ XRD法では、試料表面からX線を照射しているために、表層部と内部の物質ではXRDの強度に差がでる可能性があるため、質量の算出は行ななかった。(B)より、0.5%NaClを滴下すると、β-FeOOHおよびγ-FeOOHの積分強度が大きく減少していることが分かる。特に、β-FeOOHの積分強度の減少が著しい。また、α-FeOOHおよびFe₃O₄の積分強度の減少は小さい。ここで、β-FeOOHおよびγ-FeOOHの積分強度が大きく減少していることの原因としては、(1)表面が濡れることにより強度が下がる、(2)β-FeOOHおよびγ-FeOOHが濡れ過程にお

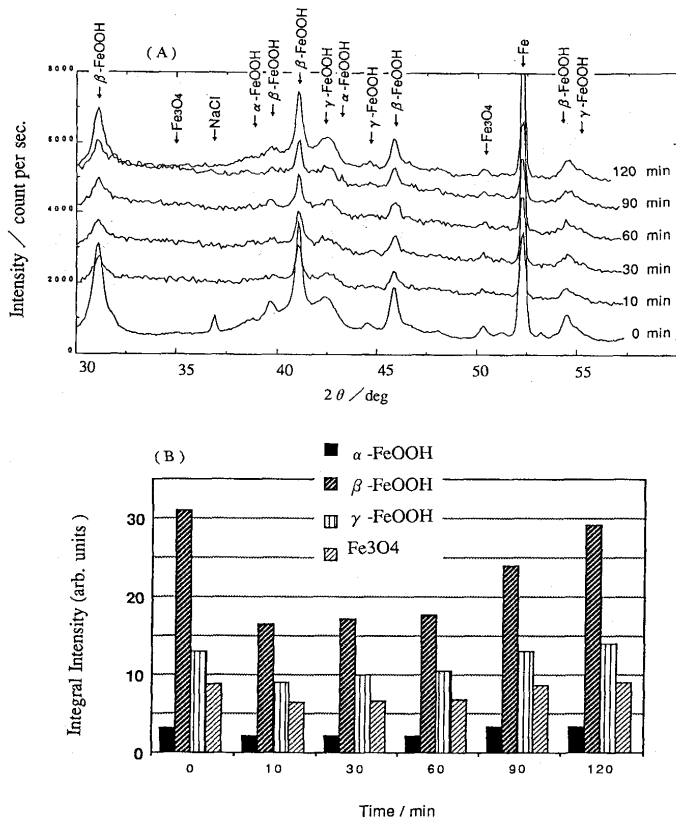


Fig.5. Result of In-situ XRD measurement for sample after wet and dry corrosion test for 10 days (0.5%NaCl). (A) X-ray diffraction patterns. (B) Integral Intensity of FeOOH and Fe₃O₄ as a function of time after immersion in 0.5%NaCl.

いて消費されている、ことが考えられる。そこで、β-FeOOHおよびγ-FeOOHの標準さびに0.5%NaClを滴下して、濡れた状態で積分強度を求めると、強度の減少は小さいことが分かった。また、(B)において、α-FeOOHおよびFe₃O₄の積分強度の減少が小さいことを考えあわせると、β-FeOOHおよびγ-FeOOHが濡れ過程において消費されていると推測される。また、このとき、結晶質の積分強度の総量が減少していることより、形成されているのは非晶質相であると考えられる。

0.5%NaClを滴下して、90, 120分後になると、再び、β-FeOOHおよびγ-FeOOHの積分強度が増加してくる。NaClのXRDのピークを濡れ時間の指標とすると、90分あたりからピークが再び得られることから、乾燥過程に移行するものと考えられる。この時間は、まさにβ-FeOOHおよびγ-FeOOHの積分強度が増加してくる時間と一致している。つまり、β-FeOOHおよびγ-FeOOHは乾燥過程において生成されるものと考えられる。

4. 考察

4.1 鉄さびの定電流還元測定

In-situ XRD測定結果では、濡れ過程においては、βおよびγ-FeOOHが消費されており、これらの物質が還元されることが推測された。ただし、生成される物質がXRD的には検出されないことから非晶質相の形成を推定した。ここでこのような鉄さびの還元挙動について、以下ではさらに強制的に定電流還元を行うことにより検討した。

Fig. 6は、乾湿繰り返し腐食試験を20日間行った試験片について、0.5A/m²で定電流還元を施したときの電位変化を示したものである。腐食試験のNaClが、0.5%と高濃度の場合には、電位変化が緩やかである。これは、形成されたさびの量が多いものは、還元に必要な時間(電気量)が多く必要であることを示している。ここで、どの曲線においても、

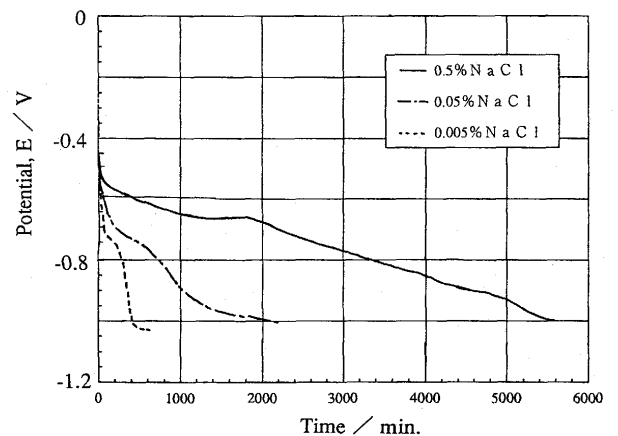


Fig.6. Potential decay in constant current (-0.5A/m²) reduction test for samples after wet and dry corrosion test for 20 days.

-0.7Vあたりで電位の停滞を示しており、さらに、-1.0Vあたりで再び電位の停滞を示している。このことは、さびの還元過程において、-0.7Vにおいて中間的な物質が形成され、-1.0Vにおいて最終的な物質になることが推測できる。

Fig. 7は、0.5%NaClを用いて乾湿繰り返し腐食試験を20日間行った試験片について、定電流還元(0.5A/m²)を施して、各鉄さびのXRD積分強度を求めたものである。浸漬電位(-0.47V)においては、βおよびγ-FeOOHの強度が大きな値を示すが、定電流還元することにより、-0.7Vにおいては、これらの強度は小さい値を示すようになる。また、同時に定電流還元することにより、-0.7Vにおいては、Fe₃O₄の強度が浸漬電位の場合より大きな値を示すようになる。このことは、βおよびγ-FeOOHが還元されることにより、Fe₃O₄が生成することを示している。-0.7Vより、-1.0Vへさらにさびの還元が進むと、Fe₃O₄の強度が2倍にも増加している。ここで、-0.7Vにおいて、既にβおよびγ-FeOOHに強度が非常に小さな値を示しており、存在量は非常に小さいものと判断される。つまり、-1.0VにおいてFe₃O₄へ還元された物質は、βおよびγ-FeOOHとは別の物質であると考えられる。この物質は、XRDでは検出できない中間物質であると推察される。

以上より、鉄さびが定電流還元される際には、βおよびγ-FeOOHが、XRD的には検出できない中間物質に還元され、さらに最終的には、Fe₃O₄にまで還元されるものと考えられる。内部標準法を用いたXRD定量分析では、鉄さび中にはかなりの量の非晶質相が検出されている。鉄さびが定電流還元される際に生成すると考えられる中間物質は、内部標準法を用いた定量分析で示された非晶質相であると推察される。

このような鉄さびの還元過程における中間物質は、既に鈴木らによって報告されている⁷⁾。彼らは、自然暴露によって生成した鉄さびの結晶成分は、γおよびα-FeOOH、Fe₃O₄であり、カソード還元により、α-FeOOHは還元されないこ

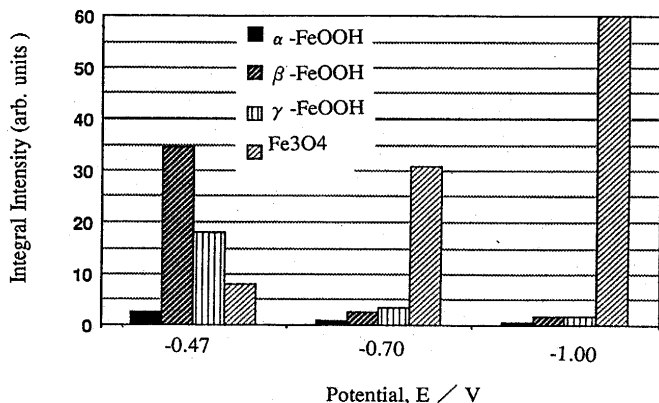


Fig. 7. Result of integral intensity on FeOOH and Fe₃O₄ as a function of potential (V) which are obtained from XRD for samples after constant current reduction test.

と、γ-FeOOHがFe₃O₄に還元される際にはXRDでは検出できない中間物質を生成することを報告している。さらに松島と上野⁸⁾は、さび層を定電流還元した場合に、-1.0Vで検出できるのはFe₃O₄だけであり、また、完全に還元されたFe₃O₄は再酸化されないことを報告している。ただし、鈴木らの報告では、さびの形成された暴露環境(東京大学内)にはNaClがほとんど存在しないため、鉄さび内には、β-FeOOHは検出されていない。本研究において、NaClが多量に含まれる環境で形成される鉄さびでは、γよりβ-FeOOHが多量に生成され、β-FeOOHからもFe₃O₄に還元される際にはXRD的には検出できない中間物質を生成することが明らかとなった。

このようなXRD的に検出できない中間物質については、鈴木らの報告のようにγ-FeOOHから得られた物質と、今回の実験のようにβ-FeOOHから得られた物質が同種のものであるかは分からない。少なくとも、今回の中間物質は、FeOOHの定電流還元により生成していることから、価数では3価と8/3価の中間的な値を示す無定形鉄酸化物であると推察される。さらに、環境に含まれる塩化物濃度が高いほど、腐食量が大きくなることから、β-FeOOHの還元から得られた中間物質は、炭素鋼の腐食を大きく促進するものと考えられる。

4.2 塩化物を含む乾湿繰り返し腐食環境における鉄さび形成のモデル

今回の乾湿繰り返し腐食サイクルにおいては、①NaClを比較的多量に含むこと、②湿潤および乾燥速度が速いこと、③試験期間が20サイクル(日)程度で、短いことを特徴とする。このような環境における鉄さび形成のモデルは、Fig. 8のようにまとめられると考えられる。

初期の腐食において、鋼板から溶出した2価の鉄イオンが、酸化過程においてβ-およびγ-FeOOHのいずれになるかは、環境におけるNaCl濃度に依存し、NaClが十分に存在するとβ-FeOOHを生成する。濡れ過程において、β-FeOOHは還元されて無定形の鉄酸化物となるものと考えられる。このとき、鋼板に対しては、酸化剤として働き、鋼板から2価の鉄イオンが溶出する腐食反応を著しく促進する。無定形の鉄酸化物は、さらに還元されるとFe₃O₄を生成するが、実際の乾湿繰り返し腐食試験では、Fe₃O₄にまで還元される量は少ない。無定形の鉄酸化物は、乾燥過程において再びβ-FeOOHとなり、腐食を促進するサイクルが形成されると

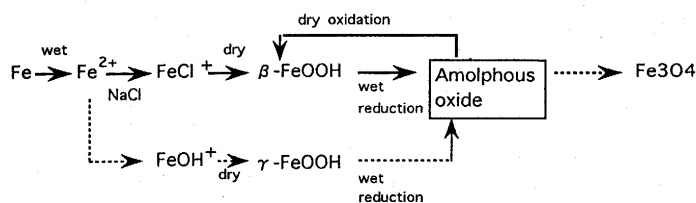


Fig. 8. Rusting model of iron in wet and dry corrosion condition containing NaCl.

推察される。

5. まとめ

(1)塩化物を含む乾湿繰り返し環境における炭素鋼の腐食量は、NaCl濃度に依存し、NaCl濃度が高くなると腐食量が増加する。

(2)上記環境において、腐食を促進しているのは、主に鉄さびの還元反応である。

(3)形成される鉄さびの形態は、NaCl濃度が高くなると、 β -FeOOHの比率が高くなる傾向を示す。

(4)乾湿繰り返し環境における鉄さびの連続観察では、濡れ過程においては β -FeOOHが還元されることにより無定形の鉄酸化物が形成し、乾燥過程において、再び、 β -FeOOHが生成するものと考えられる。

(5)定電流還元のように強制的に鉄さびを還元した場合には、無定形の鉄酸化物はさらに Fe_3O_4 にまで還元される。実際の乾湿繰り返し腐食試験では、 Fe_3O_4 にまで還元される

量は少ない。

文 献

- 1) 中山武典, 三尾谷一夫, 白沢秀則, 泊里治夫, 佐藤廣士: 鉄と鋼, **76** (1990), p.131
- 2) 若野 茂, 迫田章人: 住友金属技法, **41** (1989), p.145
- 3) 田中賢逸, 西村俊弥, 清水義明: 材料とプロセス, **7** (1994), p.1658
- 4) U.R.Evans: Corros. Sci., **9** (1969), p.813
- 5) J.Dunnwald and A.Otto: Corros. Sci., **29** (1989), p.1167
- 6) T.Misawa, K.Hashimoto and S.Shimodaira: Corros. Sci., **14** (1974), p.131
- 7) 鈴木一郎, 増子 昇, 久松敬弘: 防食技術, **23** (1974), p.141
- 8) 松島 巖, 上野忠之: **17** (1968), p.458
- 9) 西本昭彦, 能登谷武紀, 石川達雄, 緑川林造: 防食技術, **17** (1968), p.389
- 10) J.T.Keiser, C.W.Brown and R.H.Heidersbach: J.Electrochem. Soc., **129** (1982), p.2686
- 11) M.Stratmann, K.Bohnenkamp and T.Ramchandran: Corrosion Sci., **27** (1987), p.905
- 12) 三沢俊平: 防食技術, **32** (1983), p.657
- 13) 三沢俊平: 日本材料学会, 腐食防食部門委員会資料, No.165, vol.30, part 6 (1991), p.1
- 14) 西方 篤, 高橋岳彦, 侯 保榮, 水流 徹: 材料と環境, **43** (1994), p.188