乾湿繰り返し環境における炭素鋼の腐食挙動に 与える NaCl-MgCl₂ 系塩化物の影響*

西村 俊弥**, 片山 英樹**, 野田 和彦**, 小玉 俊明**

** 金属材料技術研究所

Effect of NaCl-MgCl₂ Complex on the Corrosion Behavior of Carbon Steel in Wet/Dry Environment*

Toshiyasu Nishimura**, Hideki Katayama**, Kazuhiko Noda** and Toshiaki Kodama**

** National Research Institute for Metals

The iron rust phase has been analyzed by using the in-situ XRD and the alternating current (AC) impedance methods after wet/dry corrosion test using NaCl-MgCl₂ complex which is main composition of airborne saline particles. The corrosion mass gain of the carbon steel depends on the concentration of Cl ion from environment in the test chamber, and it does not depend on the type of cations (NaCl or MgCl₂). As the concentration of Cl ion increases, the content of β -FeOOH increases in iron rust phases. The transition of β -FeOOH from the green rust I (G.R.I) was observed directly by the in-situ XRD. The amount of G.R.I depends on the concentration of Cl ion, and β -FeOOH is transformed from G.R.I automatically in drying process, where there is no dependence of type of cations on the iron rust phase whichever cation Cl bonds with. It was found by the AC impedance that the resistance of the rust (R_{rust}) increases with the number of cycles in the corrosion test, and that the structural factor of the rust becomes predominant in R_{rust} . With the increase of the amount of rust, the resistance corresponding to corrosion rate (R_i) decreases, which is related to the reduction of β -FeOOH in rust phase.

Key word : Rust, NaCl, MgCl₂, carbon steel, XRD, impedance, wet/dry, FeOOH,

1. 緒 言

21 世紀における我が国では、人件費の高騰が懸念され、ミニマムメンテナンスを達成できる耐候性鋼が着目されている¹⁾。しかし、橋梁や鋼構造物などの多くの社会資本が海浜地域に集中しているため、海塩粒子が飛来してくる腐食環境で使用可能であることが使用鋼材には要求されている²⁾。耐候性鋼の研究では、長期暴露鋼材について鉄さびの解析等が従来より多くなされており、最近、総説や解説も出されている³⁻⁶⁾。ただし、従来型の耐候性鋼 (JIS-SMA: 0.3Cu-0.6Cr-Fe 系) については、塩化物を多く含む環境ではさびが安定化しないために、海浜環境においての報告例は少なく、鋼材の腐食機構についてもまだ不明確な部分が多い。特に、塩化物を含む環境における鉄さびの形成状態と腐食挙動との関係については西村らの報告⁷⁻⁸⁾があるが、一般的には研究例は少ない。ところで、海塩は、NaCl-MgCl₂ を主体とする塩化物と定義されるが、鉄さびの形成にこのような複合塩化物がどのように関与するかについてはほとんど検討がなされていない。今回、乾湿繰り返し腐食試験と In-situ X 線回折測定および電気化学的測定を行い、NaCl-MgCl₂ 系複合塩化物の影響についてアニオンおよびカチオンの影響という観点から体系的な検討を試みた。

2. 実 験 方 法

2.1 乾湿繰り返し腐食試験

腐食試験は、炭素鋼試験片に塩化物水溶液を 0.4 l/m² 滴下し、恒温恒湿槽において 25°C, 60%RH の一定温度・湿度に 12 時間保持して乾燥させる手法を用いた。試薬の滴下の直前には試験片を純水で洗浄して塩分の経時的な累積を防いだ。腐食挙動に与えるアニオン (Cl 濃度) の影響を調べるために、0.003~3 mass% の 4 水準の Cl 濃度の NaCl 溶液を用いた。また、カチオンの影響については、総量の Cl 濃度を一定 (0.3 mass%) として、NaCl-MgCl₂ 複合塩における MgCl₂ 中の Cl 量比率を、0, 17, 50, 100 % に変化させた試薬を用いた。ここで、17 % MgCl₂ が海塩粒子の比率におおむね相当する。

2.2 鉄さびの解析

X 線回折 (XRD) 法を用いて、腐食試験 20 サイクル後の鉄さび相を内部標準法により定量分析した。XRD 強度を 12 kW, 走査速度および範囲を 2.0 deg/min, 2 θ =8~33 deg, Cu をターゲットとして XRD 測定を行った。内部標準法では、標準物質として CaF₂ を用い、測定した鉄さび相は、 α -FeOOH, β -FeOOH, γ -FeOOH, Fe₃O₄ である。XRD の測定角度は、 α , β , γ -FeOOH, Fe₃O₄ の順にそれぞれ、21.22, 11.84, 14.14, 30.09 deg であり、CaF₂ に対する相対強度比は、0.64, 0.14, 0.40, 0.29 である。また、上記 XRD に腐食セルを取り付けて、In-situ XRD 手法により濡れ

* 材料と環境 '99 (1998 年, 東京) で発表

** 〒 305-0047 つくば市千現 1-2-1 (1-2-1, Sengen, Tsukuba, 305-0047 Japan)

乾きに対応して形成される鉄さびの連続的な変化を検討した。外部から乾燥空気 (25°C, 60%RH) をセルに送風しながら試験溶液を滴下して連続的に XRD 測定を行った。条件は、最大強度の 18 kW, 走査速度 5.0 deg/min である。

2.3 電気化学的測定

腐食試験を行った試料を用いて電極を作成して、直流および交流分極測定を行った。直流分極測定では、大気解放および N_2 ガスで脱気した 0.5 mass% NaCl 溶液を用い、腐食電位より掃引速度 20 mV/min で測定した。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。交流分極測定は、0.1 mol/l- Na_2SO_4 溶液中で行い、試験条件は、2 電極式、100 kHz $\sim$ 0.3 mHz, 印加電圧 10 mV である。

3. 実験結果と考察

3.1 炭素鋼の腐食度に与えるアニオン (Cl 濃度) およびカチオンの影響

Fig. 1 は、恒温恒湿槽による腐食試験を行い、腐食重量増加量 (W) を求めたものである。Fig. 1 (A) は Cl 濃度 (アニオン量) を変化させた溶液を用いて W と試験サイクル数 (cycle) を両対数プロットしたものであ

Fig. 1 Corrosion test results. (A) Corrosion weight vs. cycle as a function of Cl concentration. (B) Corrosion weight vs. ratio of (Cl) in $MgCl_2$ to total (Cl).

る。一般に、海浜地域で暴露された低合金鋼では、腐食量と時間との両対数プロットは直線になり⁹⁾、今回の腐食試験の挙動も同様となっている。また、試験溶液の Cl 濃度が高くなるほど腐食量は大きく増加しており、環境の Cl 濃度に腐食量が依存することを示している。

Fig. 1 (B) は、NaCl- $MgCl_2$ 複合塩化物を試薬として腐食試験を行った結果である。横軸は、全 Cl 量 (0.3 mass%) に対する $MgCl_2$ の Cl 量の比率である (0 は NaCl, 1.0 は $MgCl_2$ 溶液を示す)。いずれのサイクル数においても溶液の種類による腐食量の差は小さい。すなわち、全 Cl 量 (アニオン量) が一定であれば、溶液が NaCl でも $MgCl_2$ でも腐食量には差がなく、NaCl- $MgCl_2$ 系においてはカチオンの効果は小さい。

3.2 鉄さび形成に与えるアニオン (Cl 濃度) およびカチオンの影響

Fig. 2 (A) は、Cl 濃度 (アニオン量) を変化させて腐食試験を 20 サイクル行い、形成された鉄さびを XRD により分析した結果である。今回、結晶性の鉄さびでは、 α -FeOOH, β -FeOOH, γ -FeOOH, Fe_3O_4 が検出された (δ -FeOOH, Fe_2O_3 等は検出されない)。そこで、XRD 内部標準法により上記鉄さび相の残りを非晶質 (Amor.) と仮定して定量分析した。図の横軸は滴下した試薬の Cl 濃度 (mass%) である。結晶性の鉄さびでは、 β -FeOOH の存在量が最も多く、Cl 濃度が

Fig. 2 XRD results after corrosion tests. (A) Weight% of rust phase vs. Cl concentration. (B) Weight of rust phase vs. ratio of (Cl) in $MgCl_2$ to total (Cl).

Fig. 3 Polarization curves of carbon steels after corrosion tests using a 0.3 mass% Cl solution in wet cycle.

高くなるに従って存在比率も著しく多くなっている。次に存在量が多いのは α -FeOOH であり, γ -FeOOH, Fe_3O_4 の量は少ない。一般に α -FeOOH は不活性なさび相であることが報告されている¹⁰⁾。また, 存在量が多い非晶質さびは, 従来より不活性あるいは防食的に取り扱われている^{3),5)} (詳細はさらに検討を要する)。これらのことから, 塩化物を含む環境では腐食に関与しているさび相は主に β -FeOOH であると考えられる。

Fig. 2 (B) は, NaCl-MgCl₂ 複合塩化物を試薬として腐食試験を行った場合の XRD 結果である。検出される鉄さびは Fig. 2 (A) と同一であり, 図の横軸は全 Cl 量に対する MgCl₂ 中の Cl 量比率である。いずれの塩化物溶液においても, 各鉄さび相の量や比率がおおむね同一である。厳密に見ると, MgCl₂ の比率が高いほど γ -FeOOH は増加する傾向があるが, 絶対量が非常に少ない。すなわち, 今回の実験では Cl 濃度 (アニオン量) が一定であれば溶液が 100 % NaCl でも MgCl₂ でも鉄さび相に差がなく, 鉄さび形成においてカチオンの影響は小さいと判断される。

3.3 鉄さびが生成している炭素鋼の分極挙動

Fig. 3 は, 0.5 mass% NaCl (0.3 mass% Cl) 溶液を用いて腐食試験を行った後に分極測定を行った結果である。腐食試験の回数が増加すると, カソード電流が大きく増加している。ここで, 試験溶液を N₂ 脱気および大気解放中に浸漬させながら連続的に分極測定を行った場合には, 腐食試験回数が同じ試料であればカソード電流に差が認められなかった。また, 水素発生電位は腐食電位より大きく卑であることから, このカソード電流の増加は, 主にさびの還元によるものと考えられる³⁾。環境の Cl 量が増加すると, 腐食試験の結果では炭素鋼の腐食量が増加し, XRD の結果では β -FeOOH が主体となっていた。従って, カソード電流の増大は β -FeOOH の還元反応に起因することが推定される。また, アノード電流は, 腐食試験の回数が増加すると減少している。これは, 鋼の表面に生成したさびがアノード反応を抑制することを示している。

Fig. 4 Impedance spectra as a function of cycle of corrosion tests using a 0.3 mass% Cl solution.

3.4 交流分極法による鉄さびの電気化学的評価

Fig. 4 は, 0.3 mass% Cl 溶液を用いて腐食試験を行った後に交流分極測定を行った結果である。インピーダンス (Z) の軌跡からは, 1 Hz 以上の高周波域に抵抗成分 (R_h), 1 mHz~1 Hz 領域に容量成分 (C), さらに, 1 mHz 以下に抵抗成分 (R_t) が認められる^{11),12)}。試験サイクル数が増加し, 表面のさび量が多くなると, 高周波域の抵抗成分 (R_h) は増加している。このことから, R_h はさびの抵抗 (R_{rust}) に関係しているといえる。一般に酸化物自体の電気抵抗は非常に高いことを考慮すると, R_{rust} は直接的には腐食溶液がさびの欠陥を移動して地金に届く溶液抵抗を示すものと推定され, これは従来の説^{11),12)}と一致する。1 mHz 以下に認められる R_t は, さび量が少ない腐食試験初期では位相差が再び 0 deg に近づいておおむね抵抗性を示し, さび量が多くなると位相差が 0 deg に収束しなくなる。このように R_t の値はさび量に依存しており, 腐食の反応抵抗 (R_t) に対応すると推察されるが詳細については後述する。

容量成分 (C) は, 表面のさび量が少ないときは, -1 の傾きを示し, さび量が多くなると傾きの絶対値が小さくなる。これは, さびの生成により腐食表面の 2 重層容量 (C_{dl}) が分布定数系の挙動を示すことに類似している。ここで, 腐食の反応抵抗 (R_t) と 2 重層容量 (C_{dl}) が並列に接続した回路素子が多数存在する分布定数系の回路であると仮定すると全インピーダンス (Z) は以下の式で表すことができる。

$$Z = R_{rust} + R_t / \{1 + (j\omega CR_t)^\beta\}$$

ω : 角周波数, β : 分散のパラメータ

容量成分 (C) の絶対値は, 分散のパラメータ (β) で乗じられているため, 上式と実験結果を用いてカーブ

Fig. 5 Impedance spectra of sample A from which rust layer was removed up to 2 mg/cm² and sample B up to 0.4 mg/cm².

フィットによって擬似的に C および β の値を求めた。腐食試験が、2, 4, 8, 20 サイクル後では、疑似容量 (C) の値は、それぞれ、200, 700, 4000, 6000 mF/cm² 程度と巨大な値であることが示された。通常、表面のラフネスを考慮する場合では、数百 μ F/cm² 程度の2重層容量が現れるが、今回の値はその数千倍にもなっている。Macdonald¹³⁾ や張¹⁴⁾ の伝送線モデルのように、さびの表面積増加に加えてさびの細孔内壁の電流線分布の効果も考慮すると大きな容量をある程度までは説明できる。しかし、2 サイクル後の場合でも数百 mF/cm² もあり、この説明だけでは不十分である。そこで、表面のさび層を掻き取った試料で交流分極測定を行い、この容量成分の実体を検討した。Fig. 5 におけるサンプル A は、腐食試験 20 サイクル後、さびを掻き取り、2 mg/cm² 程度の最内層のみ残した場合である。サンプル B では、0.4 mg/cm² 程度で、地金の金属光沢が面積の 50 % 程度となった場合である。さらに、比較のために腐食試験 20 サイクル後にさび層を掻き取らない試料の結果 (as corrosion test) も合わせて示す。まず、さび層を掻き取ることにより、高周波側の抵抗成分 (R_h) は小さな値となっている。これは、 R_h がさび相の形成した複雑な細孔 (欠陥が連続的に繋がったもの) 内を腐食溶液が移動する抵抗 (R_{rust}) を示すという上記の解釈を支持するものである。また、サンプル A と B の容量は、それぞれ、300, 150 mF/cm² 程度となっている。このとき、さび相が形成した構造体 (一定の厚みと無数の細孔を有するもの) はほとんど破壊しており、さび細孔内部の伝送線モデル¹³⁾ や拡散は適用しにくい。つまり、少量の内層の鉄さびの存在により大きな容量が出現しており、これは、内層鉄さびにおける 2 価/3 価の Redox 反応と考えられる。著者らは、XRD 的には検出

できない鉄さびについて XPS や TEM により検討し¹⁵⁾、2 価の鉄を含むスピネル系酸化物 (構造的には Fe₃O₄) を多く含むことを明らかにしている。低周波になるとこのスピネル系酸化物において 2 価/3 価に対応した固相内 Redox 反応を起こして擬似的に容量を上げたものと考えられる。量的な検討をすると、サンプル A と B におけるさびが Fe₃O₄ であるとする、さび重量からそれぞれ、 1×10^{-5} , 2×10^{-6} mol/cm² となり、Fe₃O₄ における 2 価/3 価 Redox 反応に必要な電気量は、それぞれ、1000, 200 mC/cm² となる。また、交流の印加電圧は 10 mV であり、サンプル A と B における疑似容量が 300, 150 mF/cm² とすると、それぞれ、3, 1.5 mC/cm² となる。つまり、サンプル B でも内層さび (Fe₃O₄) の 1 % 以下の固相反応量に相当し、交流測定における大きな疑似容量を十分説明できる。ただし、これ以上厳密に考察するためには、モデルさびによる実験等によりさらに検討が必要である。

一方、サンプル A, B のいずれでも 10 mHz 以下の低周波数側では、位相が再び 0 に収束してくることから、最も低周波数側では抵抗成分 (R_l) が存在している。ここで、この抵抗成分 (R_l) は、腐食の反応抵抗 (R_l) と Redox 反応抵抗 (R_{redox}) の可能性がある。 R_l と R_{redox} は、それぞれ、溶液/固相界面、固相内における反応に対応した抵抗であり、以下の実験で両者の分離が可能である。すなわち、測定溶液である 0.1 mol/l の Na₂SO₄ 溶液にさらに 0.05 mol/l の Na₃PO₄ 溶液を添加して測定し、 R_l の値が Na₃PO₄ 溶液の添加により変化するかどうか検討した。腐食試験を 8 サイクル行った試料について交流測定を行い、Na₃PO₄ 溶液の添加により R_l の値が 2 倍以上増加することを確認した。つまり、 R_l は溶液/固相界面における反応抵抗に対応し、腐食の反応抵抗 (R_l) を示すものと考えられる (R_l の値が増加する詳細な機構は現在検討中である)。また、腐食試験の初期では、さび量が少ないために低周波数側では位相差が 0 deg に近づき、ほぼ完全な抵抗性を示しており、 R_l の値を直接求めることが可能である。さび量が多くなると位相差が 0 deg に収束しなくなるものの、十分に低周波数側では抵抗性を示すものと考えられる。つまり、周波数 $f \rightarrow 0$ における Z は R_l を反映するものと推察される。そこで、実際の測定時間も考慮して、以下では、十分に低周波数での結果として 0.3 mHz における Z 値から擬似的に R_l を算出することにした。

以上の検討から、等価回路図を Fig. 6 に示す。各さび細孔部の地金付近において腐食反応のインピーダンス (Z_{cor}) が分布して存在し、これと Redox 反応に対応した疑似容量性インピーダンス (Z_{redox}) が並列し、さらに、さび細孔内の溶液抵抗に相当するさびの抵抗 (R_{rust}) が直列に接続する。 $Z_{cor(1 \sim n)}$ は、それぞれ、各さび細孔底部付近における R_l と C_{dl} との並列和であり、 R_l は、地金のアノード反応 (R_{anode}) とさびのカソード反応 ($R_{cathode}$) との並列和になると考えられる。

3.5 インピーダンスパラメータに与える Cl 濃度の影響

Fig. 7 は、各濃度の Cl 溶液を用いて腐食試験を行った後に交流測定を行い、上記等価回路におけるさびの抵

Fig. 6 Equivalent circuit for rusted carbon steel. R_{rust} : rust resistance, $Z_{cor(1-n)}$: corrosion impedance, Z_{redox} : redox impedance (capacitance), C_{dl} : double-layer capacitance, R_t : corrosion resistance, R_{anode} , $R_{cathode}$: charge transfer resistances of anodic and cathodic reaction respectively.

Fig. 7 Plots of impedance parameter (R_{rust} and R_t) vs. test cycle as a function of Cl concentration.

抗 (R_{rust}) と腐食反応抵抗 (R_t) をサイクル数に対してまとめた結果である。サイクル数が増加すると、 R_{rust} は増加する。例えば、0.3%Cl 溶液を用いた場合では、サイクル数に対してほぼ直線的に R_{rust} (0.3%) が増加している。これと比較して、3%Cl 溶液を用いた場合では、同様な傾向を示すものの、初期の R_{rust} (3%) は R_{rust} (0.3%) より大きな値を示し、20 サイクル目では逆に小さな値を示す。これは、初期においては 3% Cl 溶液を用いた方が腐食量が大きく、さび量が多いことを反映してさび構造体を早くから形成できるた

めといえる。また、20 サイクル目では、3% Cl 溶液を用いた方がさび量が多いが、さびの細孔内の緻密さ等の構造的要因を反映したものと考えられる。一方、0.03% Cl 溶液の場合では、サイクル数が増加しても R_{rust} (0.03%) の増加は少ない。これは、0.03%Cl 溶液ではさび量が不十分であり、さび層が 3 次元的な構造体を十分には形成できないためと考えられる。このように、さびの抵抗 (R_{rust}) を各鉄さび層について測定することにより、さび層の構造の状態を把握することが可能であると考えられる。

腐食の反応抵抗 (R_t) は、いずれの Cl 溶液を用いた場合でも初期 (～4 サイクル) には高い値を示し、8 サイクル以上では小さくなる。直流分極測定の結果では、さびの生成によりカソード反応が促進され、アノード反応は抑制されていた。従って、 R_t を R_{anode} と $R_{cathode}$ の並列和であるとする、8 サイクル以上ではさびの生成によるカソード反応の促進が反映されるものと推定される。また、さらに腐食が進行して 15 サイクル以上になっても R_t は増加せず一定の値に収束するが、表面をさびが覆うことによるアノード反応の抑制効果が発揮されてくるためと考えられる。

3.6 In-situ XRD による鉄さびの連続的な変化

今回の腐食試験では、環境の設定湿度は 60% RH であり、試薬が NaCl の場合は完全に乾燥 (結晶化) し、 $MgCl_2$ では濡れ続けている (結晶化しない) ことが XRD で確認された。これにともなって、鉄さび形成と腐食挙動がカチオンの種類で異なるものと推察していたが、予想外な結果であった。そこで、In-situ XRD 試験により、1 回の濡れ乾きにおける鉄さびの連続的な変化を検討した。Fig. 8 は、腐食試験を 4 サイクル行った試料について Cl 溶液を滴下した結果であり、縦軸には XRD の積分強度を示す。Fig. 8 (A) は 3 mass %Cl 溶液と濃度が高い場合の結果であり、溶液の滴下により β -FeOOH の積分強度が下がり、濡れ過程で消費されることを示しており、また、60 分を過ぎると乾燥過程に移り、中間物質である緑さび I ($Fe(OH, Cl)_{2.55}$: G.R.I, 11.15 deg) が生成してくる。180 分後においても G.R.I は存在しているが、12 時間後では、G.R.I は無くなり、完全に β -FeOOH へ移行する (0 分のピーク参照)。一方、Fig. 8 (B) に示すように、0.03 mass %Cl と濃度が低い場合には、 γ -FeOOH に比較して β -FeOOH の積分強度は小さく、G.R.I の生成も明確には認められない。

このように、Cl 濃度が高い場合には G.R.I の中間的な生成が認められる。G.R.I の存在は公知であるが⁶⁾、今回、実際の腐食環境において G.R.I の連続的な生成を In-situ に検出できた。G.R.I は、地金からの 2 価の鉄イオンと環境の Cl イオンの存在で生成し、G.R.I の生成後では乾燥に伴って自動的に β -FeOOH の生成に移行する。今回の腐食試験におけるカチオンの検討には、NaCl- $MgCl_2$ 系の Cl 総量を一定 (0.3 mass%) にしている。このため、環境側からの Cl 総量は一定であり、形成される G.R.I 量と β -FeOOH の形成比率も一定となったものと考えられる。また、G.R.I から Cl が掃き出された後に Cl が Na または Mg と結合しても腐食量

Fig. 8 In-situ XRD results in wet and dry corrosion test using (A) 3% Cl and (B) 0.03% Cl solution.

には関係しなかったものと考えられる。腐食試験後の表面には、濡れた MgCl_2 化合物が鉄さび上に点状に観察できるが、100% MgCl_2 溶液の場合でも全面積の数%にも満たない。今回の Cl 総量の 0.3 mass%/cm²/12 h とは、飛来塩分量として換算すると⁹⁾、400 mdd (mg/dm²/day) に相当する。つまり、実際の海浜環境においても、これ以上の海塩が鋼材表面を覆う場合は少ないため、Cl 濃度をさらに高めた試験は行わなかった。

3.7 海塩を含む乾湿繰り返し環境における炭素鋼の腐食過程

今回の検討結果から腐食過程をまとめて Fig. 9 に示す。環境の Cl 濃度が高い場合には、中間物質として G.R.I. の生成を経て $\beta\text{-FeOOH}$ が形成される。G.R.I. の生成後、乾燥に伴って $\beta\text{-FeOOH}$ の形成に移行し、その際に排出された Cl イオンは環境側のカチオンと結合して塩化物を生成する。また、環境の Cl 濃度が低い場合には、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ より $\gamma\text{-FeOOH}$ が形成される経路とな

り、この時の腐食量は小さい。交流測定の結果からは、さびが生成することにより腐食の反応抵抗 (R_t) が小さくなり、これは $\beta\text{-FeOOH}$ の還元によるカソード反応の促進に対応すると推察される。また、内層鉄さびにおいて、2 価/3 価の Redox 固相反応が確認されており、容易に固相反応を起こすことを考慮すると完全な結晶を示さない (2 価, 3 価の鉄を複数含有した) スピネル酸化物の存在が示唆される。濡れ過程で還元によって生成したさび相はこのスピネル酸化物であると考えられる。スピネル酸化物が結晶粗大化、あるいは還元されることにより結晶性 Fe_3O_4 の生成が可能であるが、実際の腐食過程ではその比率は低いことが XRD 結果に示される。つまり、このスピネル酸化物は乾燥過程において再び G.R.I. の生成過程を経て $\beta\text{-FeOOH}$ の生成に関与するものと考えられる。 $\beta\text{-FeOOH}$ は濡れ過程において再びスピネル酸化物に還元されることにより酸化還元サイクルを形成するものと推察される。このように、海塩を含む環境では、 $\beta\text{-FeOOH}$ の形成とその還元による腐食促進、そして、酸化還元サイクルの形成が特徴となると考えられる。しかし、XRD で確認できる Fe_3O_4 と今回のスピネル酸化物との違いや生成経路等の詳細についてはさらに検討を要する。

4. ま と め

海塩の主成分である NaCl-MgCl_2 系複合塩化物を用いて乾湿繰り返し腐食試験を行い、In-situ XRD 法および交流インピーダンス法で生成した鉄さびを解析して以下の結論を得た。

1) 乾湿繰り返し腐食試験において、炭素鋼の腐食量は、 NaCl-MgCl_2 系複合塩化物におけるアニオン (Cl) 総量に依存し、カチオンの種類 (NaCl or MgCl_2) には依存しない。また、形成される鉄さび相では、アニオン (Cl) 総量が増加すると $\beta\text{-FeOOH}$ の比率が高くなり、カチオンの種類には依存しない。

2) In-situ XRD 法により、乾燥過程において緑さび I (G.R.I.) を中間体として $\beta\text{-FeOOH}$ が生成する過程を直接的に観察した。G.R.I. の生成量は NaCl-MgCl_2 系複合塩化物におけるアニオン (Cl) 総量に依存し、さらに乾燥が進むと再び環境側に Cl を放出して $\beta\text{-FeOOH}$ を生成する。この際に放出された Cl がいかなるカチオンと結合しても鉄さび相に影響を与えないため、腐食試験後の鉄さび相にカチオン依存性が見られないものと考えられる。

Fig. 9 Rusting model of iron in wet/dry environment containing Cl ion.

3) 交流インピーダンス法では、腐食試験サイクル数が増えるときびの抵抗 (R_{rust}) が増加する。環境の Cl 濃度との関係を求めると、 R_{rust} はさびの構造的な要因を反映しているといえる。腐食の反応抵抗 (R_i) はさびが形成されると減少し、これは鉄さび相のうち主に β -FeOOH の還元が関係していると考えられる。

謝 辞

本研究を進める上でご助言を賜りました東京工業大学の水流徹教授に感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 西川和廣：日本鉄鋼協会第 159, 160 回西山記念講座資料, 233 (1996).
- 2) 山本正弘, 小玉俊明：ふえらむ, **4**, 155 (1999).
- 3) 松島 巖：「低合金耐食鋼」, p.15, (1995).
- 4) 「耐候性鋼とさび層の現状と課題」, 腐食防食協会第 4 回技術セミナー資料 (1994).
- 5) 岡田秀弥：ふえらむ, **4**, 301 (1999).
- 6) 三沢俊平 (T. Misawa)：防食技術 [*Boshoku-Gijutsu (Corros. Eng.)*], **32**, 657 (1983).
- 7) 西村俊弥, 田中賢逸, 清水義明：鉄と鋼, **81**, 1079 (1995).
- 8) 清水義明, 田中賢逸, 西村俊弥 (Y. Shimizu, K. Tanaka and T. Nishimura)：材料と環境 [*Ziryo-to-Kankyo (Corros. Eng.)*], **44**, 436 (1995).
- 9) 「耐候性鋼材の橋梁への適用に関する共同研究報告書 (XVIII)」, 建設省土木研究所ら (1993).
- 10) 鈴木一郎, 増子 昇, 久松敬弘 (I. Suzuki, N. Masuko and T. Hisamatsu)：防食技術 [*Boshoku-Gijutsu (Corros. Eng.)*], **23**, 141 (1974).
- 11) H. Kihira, S. Ito, and T. Murata: *Corrosion*, **45**, 347 (1989).
- 12) 西方 篤, 高橋岳彦, 侯保栄, 水流 徹 (A. Nishikata, T. Takahashi, B.-R. Hou and T. Tsuru)：材料と環境 [*Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)*], **43**, 188 (1994).
- 13) J. R. Park and D. D. Macdonald: *Corro. Sci.*, **23**, 295 (1983).
- 14) 張 弓, 西方 篤, 水流 徹：日本金属学会誌, **60**, 970 (1996).
- 15) 西村俊弥, 片山英樹, 野田和彦, 小玉俊明：材料とプロセス, CAMP-ISIJ, **12**, 426 (1999).

(Manuscript received August 19, 1999 ;
in final form November 4, 1999)