海浜模擬環境における炭素鋼の鉄さび形成に与える pH の影響

西村 俊弥*, 片山 英樹*, 小玉 俊明*

Effect of pH on Rusting Behavior of Carbon Steel in Corrosion Test Simulating Marine Atmosphere

Toshiyasu NISHIMURA*, Hideki KATAYAMA* and Toshiaki KODAMA*

Key Words : Rust, pH, Marine

1. 緒 言

最近、海浜地域で使用可能な耐食性鋼が要望されており、飛来塩分耐食性に優れた低合金鋼が提案されている¹⁾。一方、酸性雨も問題となっており²⁾、保護性の鉄さびが酸によって損傷を受けるかについては検討が急務である。そこで、海塩と酸性雨との複合的な影響を理解することを目的として、炭素鋼のさび形成に与える NaCl-HCl 系塩化物の影響について検討した。特に、環境側の pH と Cl 量などを連続的に測定できるシステムを作製して、大気腐食のモニタリングにより評価した。

2. 実験方法

腐食試験は、炭素鋼試験片に塩化物水溶液を一定量 (0.4 L/m²) 滴下し、図 1 に示す腐食セルに外部より 25°C, 60% RH の空気を 12 時間送風して乾燥させる手法を用いた。試薬の滴下の直前には毎回試験片を純水洗浄して塩分の経時的な累積を防いだ。複合塩化物溶液は、NaCl 溶液と HCl 溶液を用い、Cl 総量を 0.3 mass% に一定にして、pH=5.25, 2.66, 2.15, 1.30 の 4 水準の pH の溶液を用いた。ここで、pH によって Na⁺ 量に変化することは考慮せず、Cl 総量を一定にした場合における pH 影響のみについて検討した。さらに、環境因子の連続的な変化は、精密マイクロ pH メータ (測定可能最少液量: 0.5 μ L)、電極電位測定、Cl 量測定により検討した。Cl 量測定では、マイクロ Ag/AgCl 電極を作製して、試験溶液と飽和 NaCl 溶液との電位差から Cl 量を算出した³⁾。鉄さびの解析には X 線回折 (XRD) 法を用い、腐食試験後の鉄さび相を内部標準法により定量分析した⁴⁾。

3. 実験結果および考察

NaCl-HCl 複合塩化物を試薬として腐食試験を 20 サイクル行い、溶液の pH による腐食量の差は小さいことが分かった。図 2 は、腐食試験後 (20 サイクル) に形成された鉄さびを XRD の内部標準法により分析した結果である。縦軸は全さび量を 100% として各鉄さびの構成比率で示してある。いずれの pH でも、結晶性のさびでは β -FeOOH の比率が高く、次いで α -FeOOH の存在

Fig. 1 In-situ corrosion cell monitoring pH, concentration of Cl ion and electrode potential.

Fig. 2 XRD results of rusts after corrosion test for 20 cycles.

* 金属材料技術研究所 (〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1)

National Research Institute for Metals (1-2-1, Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0047)

量が多い。また、 $\text{pH}=1.3$ の場合を除いては各鉄さび相の比率も概ね同様な傾向を示しているといえる。すなわち、環境側の pH が $5.25 \sim 2.15$ の範囲で変化しても鉄さび形成には差が少ないことを示す。ここで、 $\text{pH}=1.3$ の場合では、溶液滴下時に少量ではあるがさびが溶解するのが観察される。これにより他の pH の場合に比較してさび組成が若干異なるものと推察されるが、定量的にはさらに検討を要する。

図3は、腐食試験を10回行った試料について11回目の試験に対応した環境側の連続的な変化を求めたものであり、横軸は溶液滴下後の時間(min)である。まず、マイクロ pH 電極によって求めた液膜内の pH (図3(A))は、溶液滴下直後から急激に上昇している。初期溶液の pH が 2.15 以上の場合では、5分後にはすべて6以上の中性の値になっている。初期溶液の pH が 1.30 では、20分までに緩やかに pH が上昇して、その後中性域(6程度)で一定となっている。ここで、初期溶液の pH が 1.30 では、溶液滴下時にさびが少量溶解することと、供給されたプロトン量が多いことにより、他の溶液の場合より pH の上昇が緩やかになるものと推察される。

また、 Cl 量(図3(B))は、初期(0~15min)では滴下時の Cl 量からの変化が少なく、試験後30min以降になると増加量も大きくなっており、これは溶液の pH に依存しない。ここで、顕微鏡観察により溶液の液膜厚さを測定し、溶液体積から計算した Cl 量は、概ね図3(B)

の結果と一致した。つまり、 Cl 量は、液膜厚さに対応して変化し、液量が十分に多い初期には Cl 量の変化量は少なく、30min以降となり急激に液膜厚さが少なくなると Cl 量も急激に増加するものと考えられる。

さらに、さびが形成されている状態における電極電位(図3(C))は、いずれの溶液でも、 -0.43V 程度から -0.52V 程度へと緩やかに変化しており、多少ばらつきもあるが、溶液による差は小さいものと判断される。

このように、環境側でもっとも大きな変化があるのは、溶液の pH であり、いずれの溶液の場合でも滴下初期において中性域まで急激に pH が上昇している。これにより使用溶液の pH が異なってもすぐに中性環境になり、鉄さびの形成挙動に差が少なくなったものと考えられる。

今回の腐食試験では、溶液滴下量は $0.4\text{L}/\text{m}^2$ であり、プロトンの総量は、 $\text{pH}=1.0$ では $0.04\text{mol}/\text{m}^2$ となる。これは、表面に形成された鉄さび量(腐食試験10回目、 FeOOH として mol 数算出)の $1.4\text{mol}/\text{m}^2$ と比較すると圧倒的に少ない。このため、さびの還元や酸素還元反応によりプロトンはすぐに消費されてしまい、環境の pH が急激に中性域に変化したものと考えられる。実環境において、たとえば、 $\text{pH}=4.0$ の酸性雨が連続的に $40\text{L}/\text{m}^2$ 降ると、プロトンの総量は、 $0.004\text{mol}/\text{m}^2$ となる。これは、上記の $\text{pH}=1.0$ の溶液の $1/10$ 、 $\text{pH}=2.0$ と同等の値である。つまり、本試験溶液のプロトン総量は実環境と比較して少なすぎることはなく、また、実環境で耐候性鋼に形成されているさび量は本実験の試料の数倍以上である。このことから、実環境においては、耐候性鋼のさび層が酸性雨により大きな損傷を受ける可能性は低いと推察されるが、詳細については実環境調査が必要である。

4. ま と め

乾湿繰り返し試験を行い、環境の pH と炭素鋼の鉄さび形成挙動との関係を検討し、塩化物濃度が一定であれば、 pH による差は小さいことが分かった。これは、腐食試験の濡れ過程において水膜内のプロトンがすぐに消費されてしまい、中性塩化物水溶液中の腐食反応が支配的になるためである。

(Received November 22, 1999 ; Accepted February 15, 2000)

文 献

- 1) たとえば、田中賢逸、清水義明、西村俊弥；材料と環境'98, 67 (1998)
- 2) 前田泰昭；科学と工業, 68, 533 (1994)
- 3) 西村俊弥、片山英樹、野田和彦、小玉俊明；材料と環境, 49, 45 (2000)
- 4) 水流 徹、板垣昌幸、橋本浩二、西方 篤；防食技術, 37, 361 (1988)

Fig. 3 Change of (A) pH , (B) concentration of Cl ion and (C) electrode potential in one cycle of corrosion test.