

(258) さび層の還元性について
(鉄鋼の大気暴露さびに関する研究-IV)

日本鋼管 技術研究所 ○上野忠之 松島 巖

●大気暴露によって鋼の表面に生成したさび層の還元性について研究した。前報(第2報)¹⁾ではさび層をもつ鋼の電気化学的挙動について報告し、腐食の進行にさび層の還元が寄与していることを示したが、その際さび層が溶解して鉄イオンを与えるかどうかについてはまだ問題が残されていた。室温の空气中で生ずる鉄の酸化皮膜(Mayne)²⁾や、不動態皮膜(永山)³⁾においては還元溶解が起こることが示されている。本報では硫酸ソーダ溶液中の大気暴露さびについて還元溶解を検討した。鋼種は耐候性低合金鋼およびSM50鋼で、工業地帯に7ヶ月、および4ヶ月暴露したものを使用した。この暴露試験片を0.1M/l Na_2SO_4 中に浸漬し、定電流カソード分極をおこなった。分極時間に対する溶出鉄イオンの量(比色法)の変化を図1に、また電位の変化を図2に示す。鉄イオンの量は時間と共に増大するが、40時間以上たつともそれ以上増加しなくなる。この時間は試験片の電位が水素発生電位に達する時間と一致している。 -700 mV (S.C.E.) より卑な電位においてはカソード防食が完全になされ、鋼の下地からは鉄イオンの溶出はないと考えられるから、カソード分極中に増加した溶液中の鉄イオンはさび層の還元溶解によるものと結論できる。耐候性鋼の電位の時間的変化の曲線から暴露7ヶ月とすでに3つの電位停滞があらわれる。4ヶ月暴露のものについては1段目の停滞は7ヶ月のものとはほぼ等しいが、 -950 mV 付近で2段にわかれ、合計4つの電位停滞を示した。これは長期間の暴露によって -950 mV 付近で還元される酸化物のうちにも形態のわずかに異なったものがあらわれることを示している。電位変化の停滞についてはすでに他の研究者⁴⁾によって報告されている通り、1段目の電位停滞の終了に要する時間および水素発生電位にいたるまでに要する時間は長期間暴露のものほど長くなる。

7ヶ月暴露試験片においてカソード分極で水素発生電位にいたるまでに要した電気量は 1.5×10^{-4} Faraday/cm²となる。カソード分極で FeOOH の全てが Fe_3O_4 に還元されるとして、今還元に必要な電気量から FeOOH の量を計算すると 38 mg/cm^2 となる。また化学的に剥離した6ヶ月暴露試験片からはさびの量が 37 mg/cm^2 で上記計算値とよく一致している。X線回折の結果では暴露さびについては α および γ - FeOOH のみが認められるが、十分な時間カソード分極したものからは Fe_3O_4 のピークだけが得られた。以上の結果を総合すると、大気暴露さびは α および γ - FeOOH と無定形の酸化鉄が大部分をしめ、これがカソード分極で水素発生電位にいたるまでに Fe_3O_4 にまで還元され、それ以上の還元はなされないことが立証される。また不動態皮膜や空気酸化皮膜の場合と同様、大気暴露さびにおいても還元溶解は起こることが明らかになったが、還元溶解によりさびから溶出する鉄イオンの量は還元された鉄イオンのうち0.5%程度であつてかなり少ない。

文献1) 松島, 日本鉄鋼協会第74回講演大会講演

2) J. Mayne, Brit. J. Corros. 1 102 (1965)

3) M. Nagayama, J. Electrochem. Soc. 109 781 (1962)

4) 田田地, 日本鉄鋼協会第74回講演大会講演

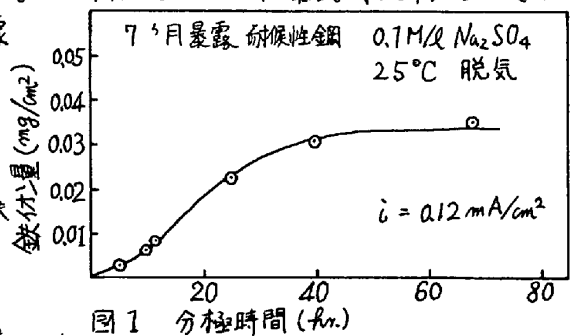


図1 分極時間 (hr)

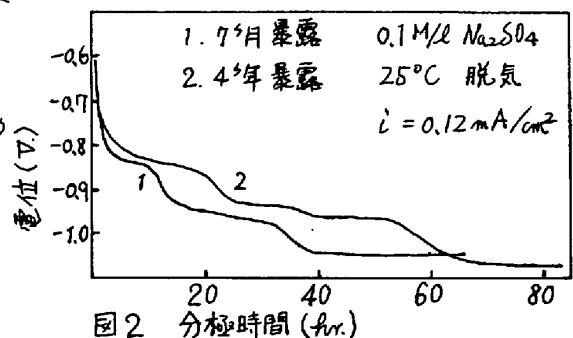


図2 分極時間 (hr)