

大気中および腐食液中に生成した鉄鋼さびの分析

機械金属室 石原金盛

1. はじめに

鉄が使用される環境は大気中、土中、水中などさまざまである。そして、どの環境においても程度の差こそあれ、鉄はさびてしまう。

鉄が大気中においてさびる過程は、酸素と水との介在により、またその他の条件により各種の段階が考えられる。

腐食液中においても、鉄の溶解反応に加えて、大気環境における場合と類似し、酸素と水との媒介により、さびができるものと解釈される。この意味で、腐食液中に溶解反応生成物が検出されるのは当然であるが、その他の腐食生成物は種々の形で存在するものと考えられる。

ここでは、物質が赤外線の吸収に特有の吸収帯を有する性質を利用した赤外分光分析法と、結晶性物質がX線の回折に固有の回折角を有する性質を利用したX線回折分析法の両方法により、さび成分の分析を行った結果、2・3の知見を得たので報告する。

2. 赤外分光法による分析

「どのような物質でも、その結晶性にかかわらず、一般に赤外域にその分子構造に起因する特有の振動スペクトルが現われるので、その吸収位置と吸収強度を、試料に応じてうまく使いわければ、無機物質を対象とする鉄鋼の分析にも適用される。」⁴⁾として、佐藤らは古くからその基礎研究を続けており、その成果も公表されている。^{1)~4)}

ここでは、腐食液中および大気中において生成させた鉄鋼さびを試料として、その組成分析を行った。

2.1 試料の調整

試料の種類は、軟鋼(SS)、耐候性鋼(SPAC)、普通鉄(F C)、ダクタイル鉄(F C D)の4種類とし、70×70×3 mmサイズの試験片を、溶液腐食と大気腐食に分けて腐食させた。腐食液の種類は、食塩水、塩酸、硫酸のそれぞれ1規定液である。

溶液腐食は10日間浸漬によるさびであり、大気腐食は1ヶ月間暴露によるさびである。ただし、大気腐食のうち、普通鋼と耐候性鋼については36ヶ月間暴露によるさびを分析試料とした。

できたさびは、溶液の場合、口過して風乾し、大気バクロの場合、白金製薬匙でさびを削りおとして、

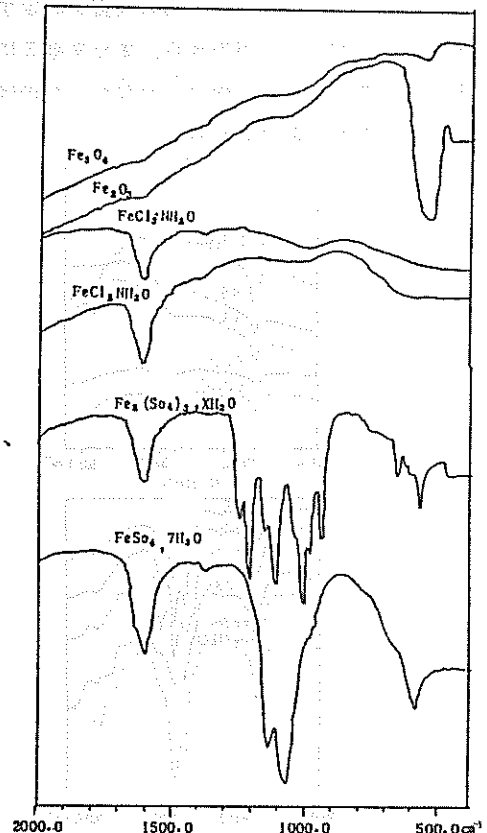


図-1: 標準試料の吸収スペクトル

ノウ乳鉢で微粉碎した後、KBr錠剤法により、およそKBr 300mg 対試料1mgの混合物を更に微粉碎した。真空ポンプを用いて吸引しながら加圧成型機で700kg/cm²、10分間の加圧を行い成型した。また赤外吸収スペクトル用標準試料として、FeCl₂·nH₂O、FeCl₃·nH₂O、FeSO₄·7H₂O、Fe₂(SO₄)₃·xH₂O、Fe₂O₃ およびFe₃O₄の各特級試薬を用いた。使用した装置は島津IR-430である。

2.2 分析結果および考察

食塩水による腐食生成物は吸湿によるとみられる1610cm⁻¹付近の水分による明らかな吸収帯と、1380、1100、600cm⁻¹付近のわずかな吸収帯から標準試料スペクトルとの比較により、塩化第一鉄であると推定される。

塩酸による腐食は、食塩水腐食の吸収帯のほか1480、860、660、620cm⁻¹にわずかな吸収がみられるものの、全体的には塩化第一鉄の吸収スペクトルと類似している。硫酸による腐食は1160、1080および1000cm⁻¹付近の特徴的な吸収帯がキープバンドであり、硫酸第一鉄であることが認められた。

また、溶液腐食を試料別にみると、どの腐食液の場合でも、SS材とFC材とは類似した吸収スペクトルを示したが、FCD材とFC材とでは硫酸の場合を除いてやや異った傾向を示している。大気暴露のさびは標準試料のスペクトルとは単純には比較できず、不明であった。

鉄の酸化物としては、FeO、α-Fe₂O₃、γ-Fe₂O₃、Fe₃O₄ やα、β、γ、δの4種をもつオキシ水酸化物(FeOOH)等があり、これらの吸収スペクトルもよく知られているが、得られた吸収スペクトルからはこれらの物質を同定することはできなかった。文献4に鉄酸化物の赤外吸収スペクトルが詳しく報告され、また文献5にも、食塩水や希硫酸中のさび組成として鉄酸化物を検出しているが、ここで検出されなかったのは、試料調整上のノウハウなどまだ検討不足の点が残ることによるものと思われる。

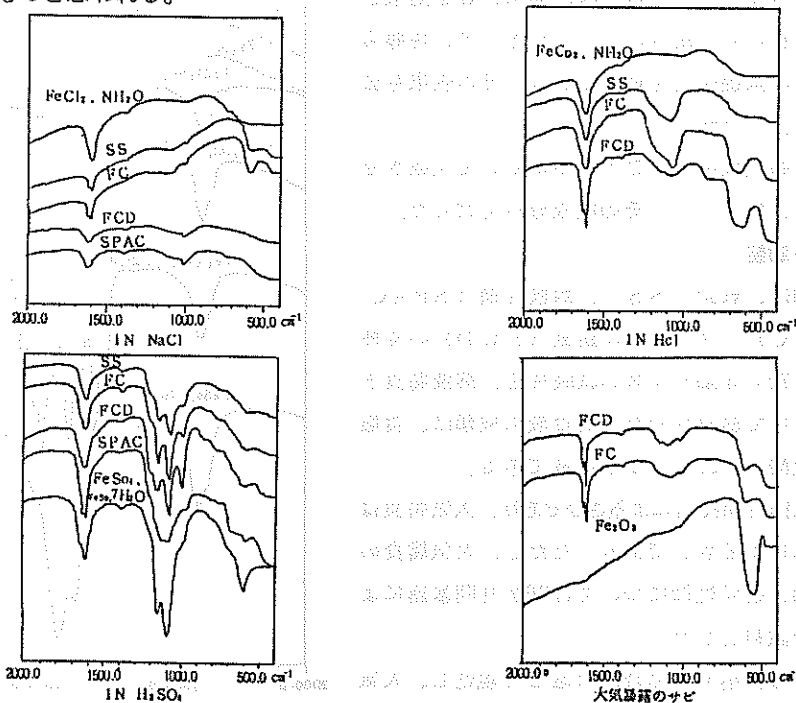


図-2: 各種腐食液中および大気中における腐食生成物の赤外吸収スペクトル

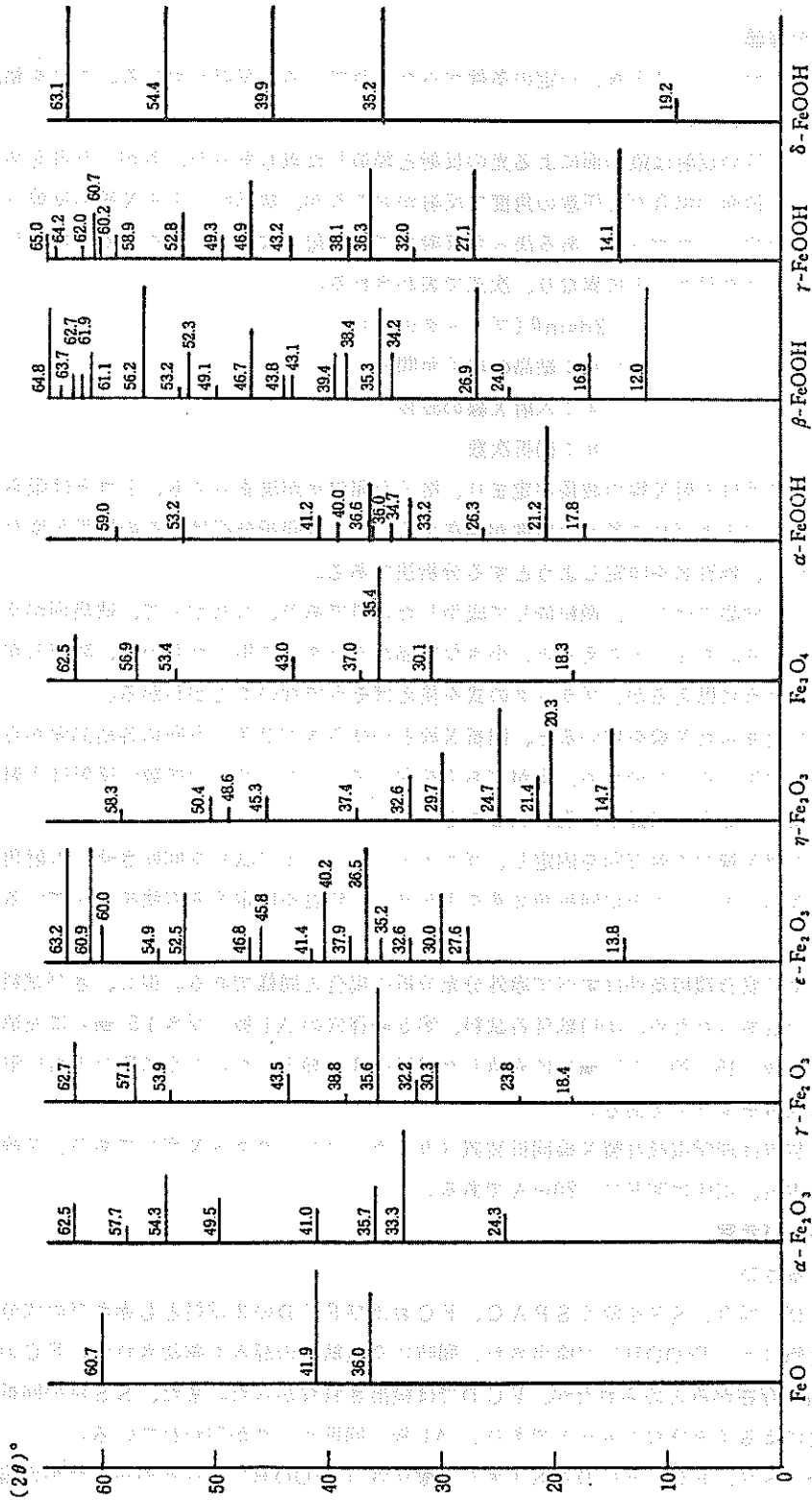


図-3 : Diffraction spectra of various iron oxides and oxyhydroxides for Cu-Kα X-ray. (A. S. T. M.) (文献5より引用)

3. X線回折法による分析

3.1 X線回折法の理論

結晶の面にX線が入射してくるとき、一定の条件がみたされてくると反射がおこる。これを結晶格子によるX線の回折という。

この結晶面上でのX線の反射は鏡の面による光の反射と類似した点もあるが、ちがった点もある。相違点の1つとして、鏡面の場合だと任意の角度で反射がおこるが、結晶面によるX線の反射(回折)はある決った入射角、したがって、ある決った反射角でしか起らないということがあげられる。この反射をおこす角度は結晶面ごとに異なり、次式で表わされる。

$$n\lambda = 2d\sin\theta \text{ (ブラッグの式)}$$

但し α : 結晶の格子面間隔

λ : 入射X線の波長

n : 回折次数

したがって、反射角 θ は入射X線の波長が定まり、格子面間隔 α が決まっても、1コとは限らず、1次線、2次線……などとよばれて多くの角度が存在する⁷⁾。X線回折分析は、この回折角度から結晶の種類、すなわち、物質名を同定しようとする分析法である。

実際の試料は単一の結晶ではなく、微粉砕して成型した試料であり、したがって、結晶面がランダムの方角に向いている。ちょっと考えると、小さな結晶がランダムに集ったものは、解釈しがたい回折図形を与えるように思えるが、ブラッグの式を使えばそうでないことがわかる。

すなわち、波長の定まったX線を用いると、回折X線とのひらきが 2θ の方角に各結晶面からいろいろの次数の回折が生じる。このため、面がどちらを向いていても、特定の指数の反射は入射X線を軸として、半頂角が 2θ の円錐上に現われることになる⁶⁾。

実際の装置では入射X線の入射方向を固定し、ゴニオメーターにより試料を回転させ、入射角すなわち反射角を走査し、チャート上に回折角 2θ を書かせて、物質を同定する方法をとっている。

3.2 分析方法

用いた試験片および腐食環境条件はすべて赤外分光分析の場合と同様である。但し、さび試料の採取は量の少ないものもあったため、①口紙付着試料、②5mm径穴のAl板(厚さ1.5mm)に充填した試料、③アルミ板棒(15×20×1.5mm)に充填した試料の3種類とした。とくに断りのない限りは③の試料による回折チャートである。

また、使用した装置は理学電機社製X線回折装置(ガイカーフレックスS X型)であり、X線管球はCu-K α 、管電流、電圧は30KV-20mAである。

3.3 分析結果および考察

(1) 溶液腐食によるさび

食塩水によるさびの場合、SSを除くSPAC、FCおよびFCDの3試料とも赤さびの成分であるオキシ水酸化物(γ -FeOOH)が検出され、同時に食塩結晶の混入も確認された。FCのさびでは ϵ -Fe₂O₃の存在がみとめられたが、FCDでは検出されなかった。また、SS材の回折チャートは試料不足による不十分なチャートであり、Al板の回折ピークが現われている。

塩酸さびの場合、SS、FC、FCDともオキシ水酸化鉄(FeOOH)がみとめられたが食塩水

腐食の場合とちがって β 型が主体的に現われた。硫酸さびの場合、X線回折チャートだけでは同定しづらいが、赤外分光分析結果とも考え合わせて SPAC、FC、FCD とともに溶解反応生成物である硫酸第一鉄 (FeSO_4) であると考えられ、その他のさび成分は検出されなかった。また、SS 材は試料不足による不完全なチャートである。

(2) 大気暴露によるさび

SS および SPAC 材については 36 ヶ月暴露試料のさびを、また FC および FCD については 1 ヶ月暴露試料のさびを分析に供した。結果は次のとおりである。すなわち、SS および SPAC の両試料とも α - FeOOH が確認されるほか、SS の場合、 γ - Fe_2O_3 も認められる。また、FC および FCD では γ - FeOOH が確認されたが Fe_2O_3 は検出されなかった。

(3) 試料の材質別によるさび

腐食環境別では食塩水や塩酸によるさびが大気腐食のさびにやゝ近く、硫酸によるさびは溶解生成物のみであることがわかったが、試料の材質によるさび成分のちがいはどうであろうか。表-1 においてみると、どの材質の場合もきたさびに特別な成分が検出されるわけではなく、全体的にみて、 FeOOH 、 Fe_2O_3 、 FeSO_4 の 3 種類の成分であり、オキシ水酸化鉄 (FeOOH) に α 、 β 、 γ の 3 種類があるだけである。

4. ま と め

NaCl 、 HCl などのような塩素系腐食液中のさび発生と海塩粒子量の多い大気環境におけるさび発生とは共通性があるであろう。すなわち、 Cl^- による鉄素地の侵食とその後のさび発生機構とは類似性があるであろう。したがって、食塩水中や塩酸中での腐食試験は海水環境や海塩粒子環境における耐食性の促進試験とみなすことができるとして、これまで実験を行ってきたが、今回はこのことを、さびの組成の面からはじめて確認することができた。

本実験による結果は次のとおりである。

- (1) 鉄鋼さびの分析法として、赤外線分光法と X 線回折法の両方法を用いたが、赤外法ではさび組成を明確に出来ず、試料調整その他に検討すべき問題があると考えられる。
- (2) 食塩水および塩酸溶液中での腐食と大気中での腐食とは、いずれも FeOOH が形成され、赤さびの成分となっている。
- (3) 大気腐食 1 ヶ月では腐食の初期生成物であるオキシ水酸化鉄 (FeOOH) が生成されるが、 Fe_2O_3 は認められないのに対し、36 ヶ月暴露のさびでは Fe_2O_3 が検出され、さびの時間経過による組成変化が認められた。

参考文献

- 1) 佐藤公隆：化学の領域 25、(1971)、10、「赤外分光法による無機化合物の分析 1」
- 2) 佐藤公隆：化学の領域 25、(1971)、30、「赤外分光法による無機化合物の分析 2」
- 3) 佐藤公隆：化学の領域 25、(1971)、41、「赤外分光法による無機化合物の分析 3」
- 4) 佐藤公隆：製鉄研究 295、(1978)、70、「赤外分光法の鉄鋼分析への利用」
- 5) 細谷将彦他 3 名：鉄の腐食生成成分の分析、琉球大学理学部、1982
- 6) H・S・LIPSON (能村光朗訳)：結晶と X 線、モダンサイエンスシリーズ、共立出版
- 7) 浅田栄一他 2 名：X 線分析、基礎分析化学講座 24、共立出版

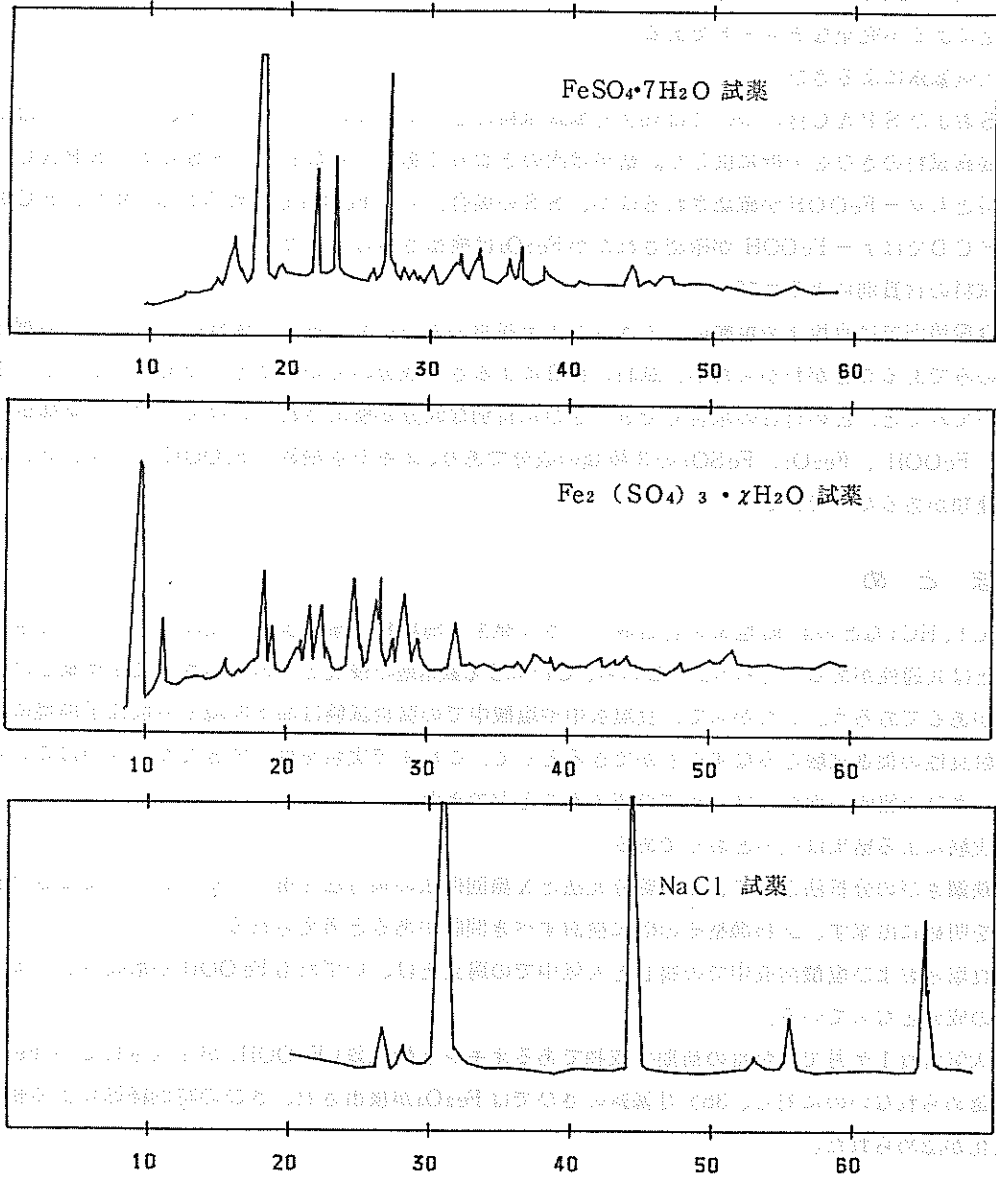


図-4：標準試料のX線回折チャート

原文参照

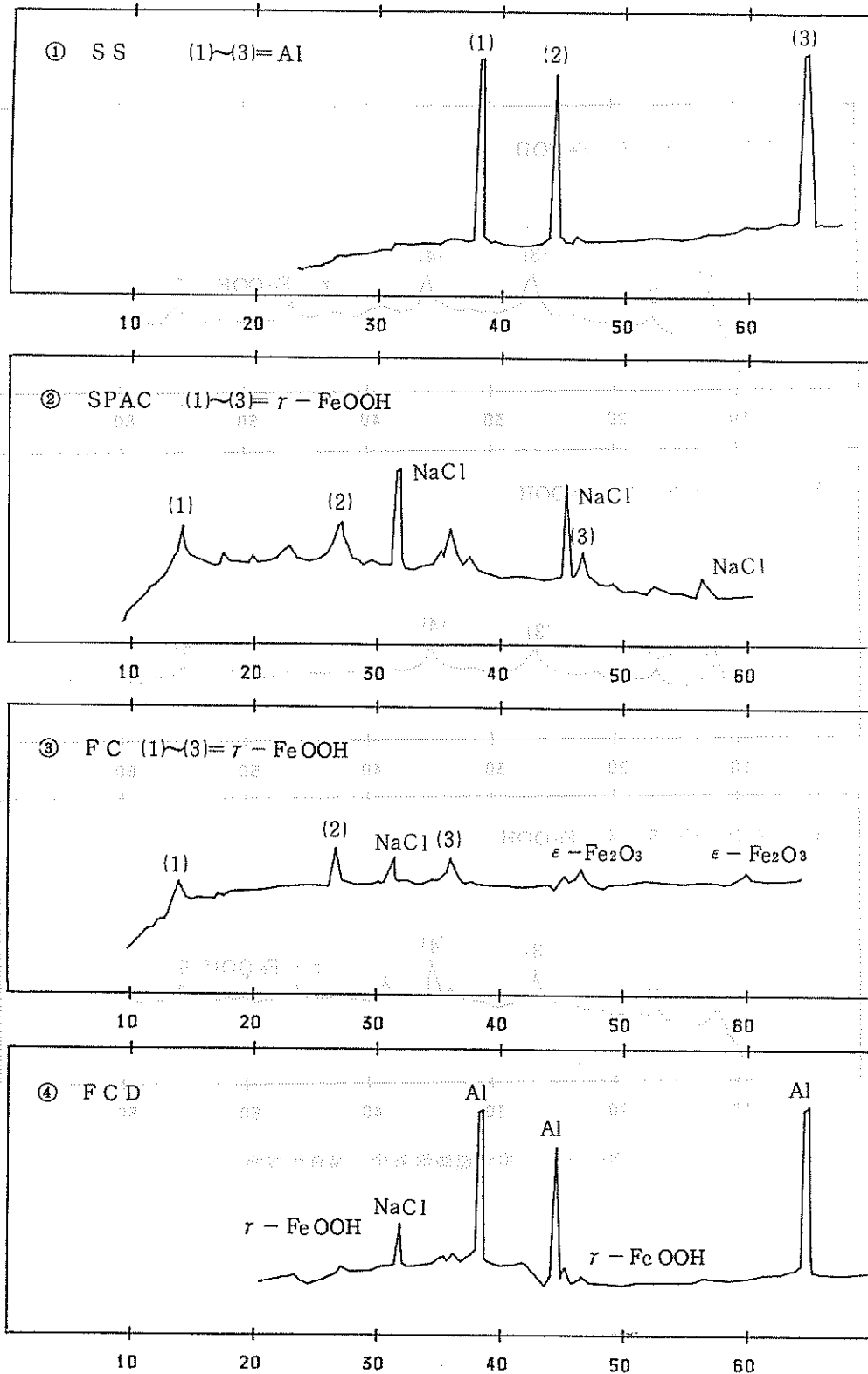


図-5: 1 規定食塩水中の腐食生成物

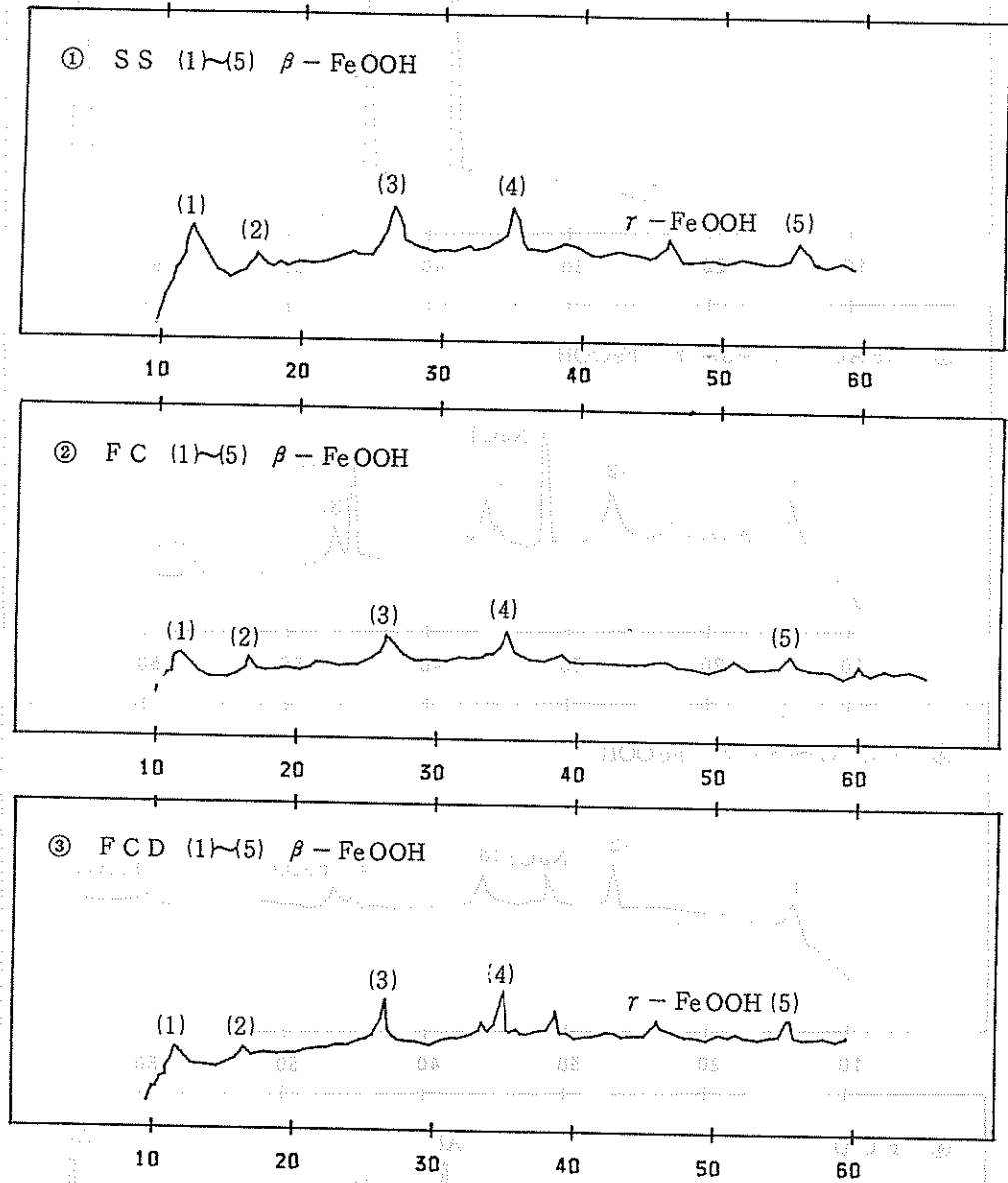


図-6 : 1 規定塩酸溶液中の腐食生成物

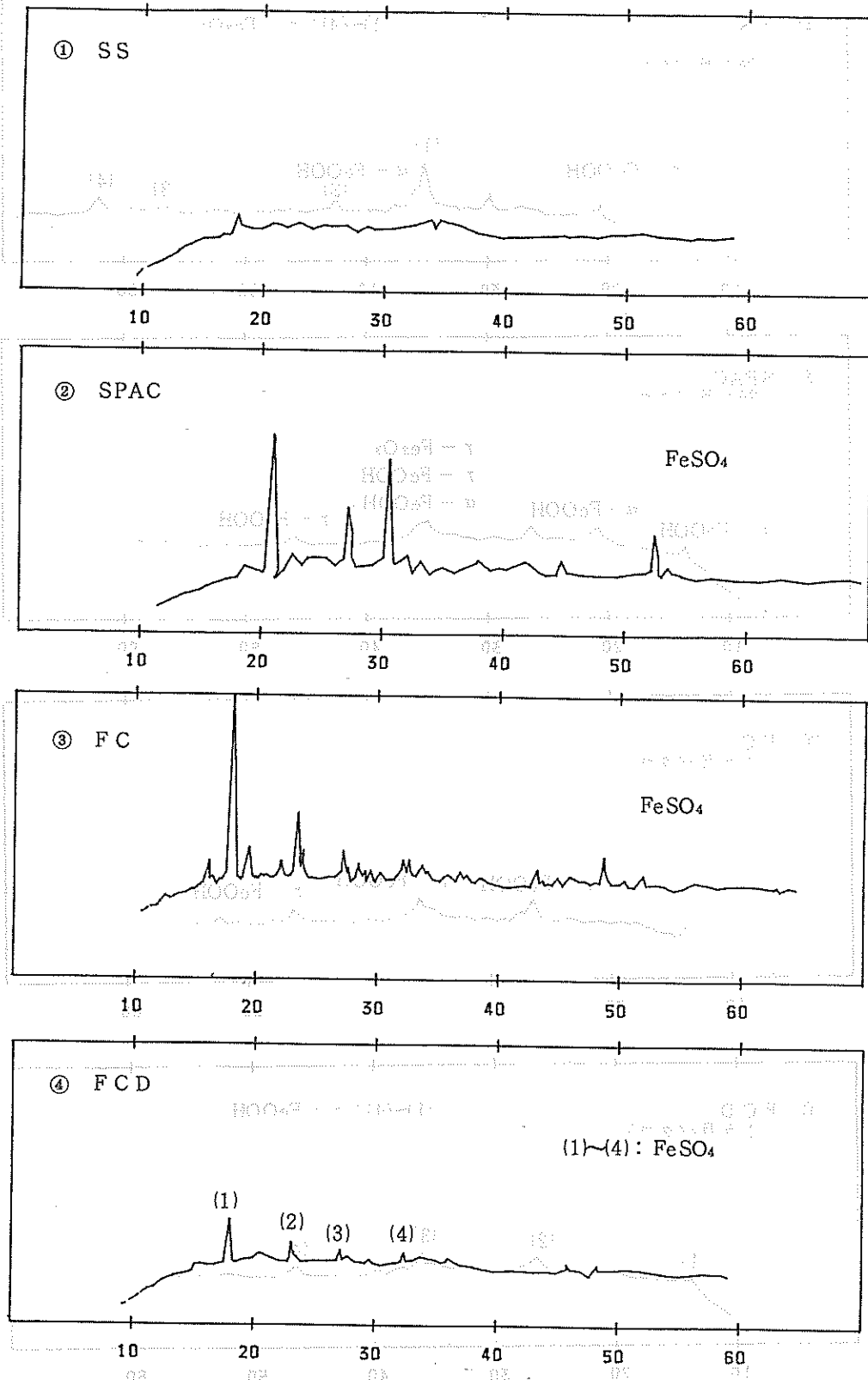


図-7：1 規定硫酸中の腐食生成物

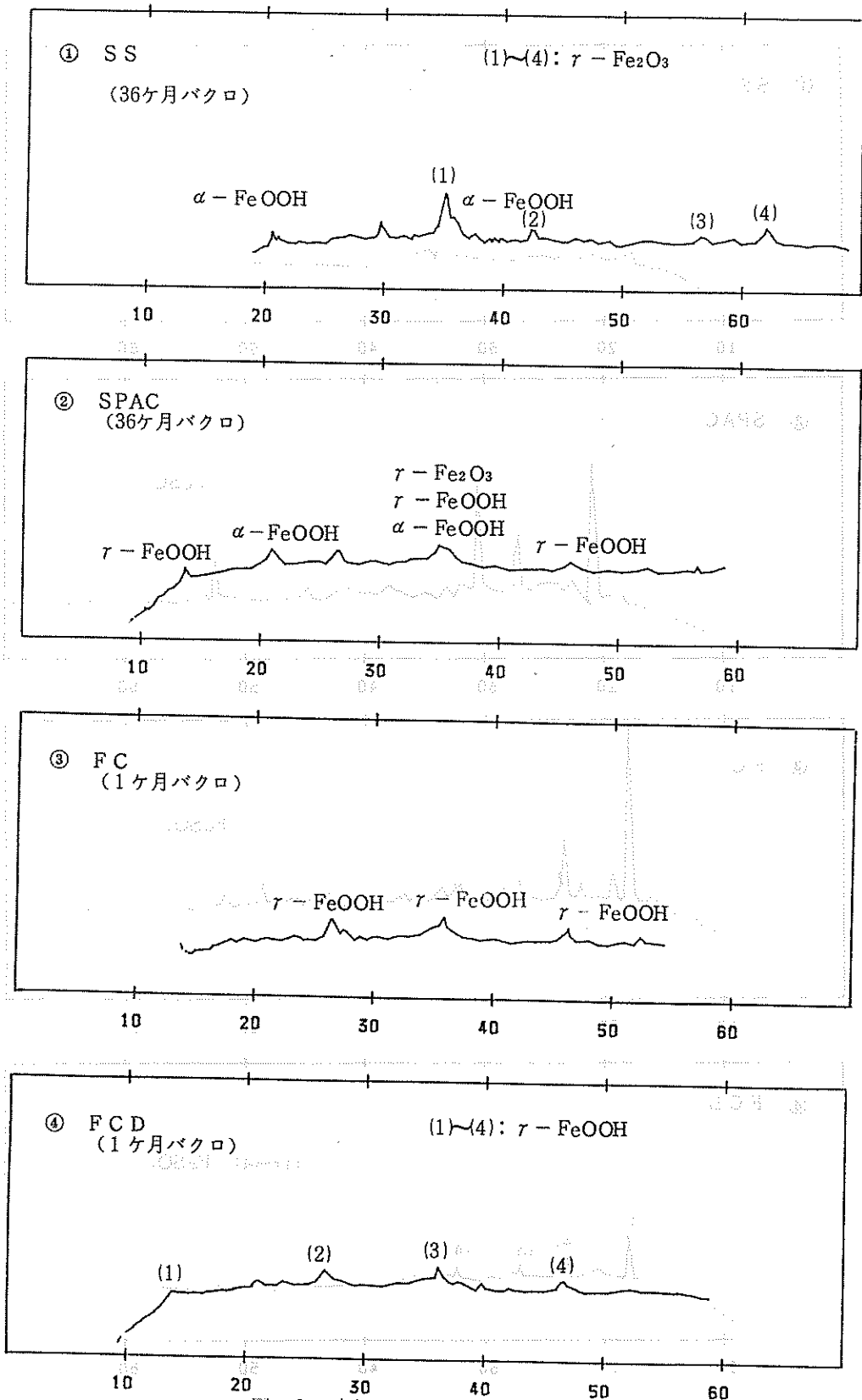


図-8: 大気バクロによる腐食生成物

表-1 : 環境別、材質別さび組成一覽

試料材質 環境	SS	SPAC	FC	FCD	さび成分 の 種 類
NaCl	—	γ -FeOOH NaCl	γ -FeOOH NaCl ϵ -Fe ₂ O ₃	γ -FeOOH NaCl	γ -FeOOH ϵ -Fe ₂ O ₃
HCl	β -FeOOH γ -FeOOH	β -FeOOH	—	β -FeOOH γ -FeOOH	β, γ -FeOOH
H ₂ SO ₄	—	FeSO ₄	FeSO ₄	FeSO ₄	FeSO ₄
大 気 暴 露	(36ヶ月バクロ) α -FeOOH γ -Fe ₂ O ₃	(36ヶ月バクロ) α -FeOOH γ -FeOOH γ -Fe ₂ O ₃	(1ヶ月バクロ) γ -FeOOH	(1ヶ月バクロ) γ -FeOOH	α, γ -FeOOH γ -Fe ₂ O ₃
さ び 成 分 の 種 類	α, β, γ -FeOOH γ -Fe ₂ O ₃	α, β, γ -FeOOH γ -Fe ₂ O ₃ FeSO ₄	γ -FeOOH ϵ -Fe ₂ O ₃ FeSO ₄	γ -FeOOH β -FeOOH FeSO ₄	

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターに

ご連絡ください。