

## 【論文】

## 保護性に富む鉄酸化物皮膜の創製に関する研究

五代力\*、吹田紗耶\*\*、上川将志\*\*、齊藤明夫\*\*\*、山崎澄男\*\*\*\*

## Studies on Formation of Protective Iron Oxide Film

tsutomu Godai, saya Fukita, masashi Kamikawa, akio Saito, sumio Yamasaki

Studies on formation of protective iron oxide film were studied. At first, a study on atmospheric corrosion test method for iron with iron oxide was studied. Atmospheric corrosion test at 20 °C and 90% humidity after exposing to hydrochloric acid vapor for 5 minutes was proposed. Next, the effects of inorganic compounds and organic additives on corrosion resistance of iron oxide film were studied. Protective iron oxide film was formed in  $\text{KHCO}_3$  solution, and also  $\text{NaCl}$  or  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution containing citric, oxalic or tannic acid. Formation of protective iron oxide film by anodic currents was last studied. Iron oxide film with green color and brown color was obtained in the  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution containing citric acid or sodium citrate.

**Key Words:** Protective iron oxide film, Atmospheric corrosion test, sodium citrate.

## 1. 緒言

建築物や鋼構造物においては、火災の際に鉄骨を高熱から護る目的で鉄骨の一部を耐火被覆材で覆うことが行われる。しかし、火災の際に、耐火被覆材のしたに施された防錆塗料が溶融する為、火災の際に溶融しない防錆材の開発が期待されている。

本研究では、耐火被覆材下の防錆材として利用可能な鉄の酸化皮膜の創製方法の開発を目標に、保護性に富む鉄の酸化皮膜の創製に関して検討した。

## 2. 大気腐食試験法の検討

本研究では、鉄表面の酸化物層の保護性を調べる必要がある。酸化物層の保護性を調べる一つの方法は、酸化物を有する鉄の大気腐食試験を行い、その耐食性を評価することである。しかし、酸化物を有する鉄の適切な大気腐食試験方法が見当たらない。そこで、本研究では、酸化物を有する鉄の大気腐食試験方法として、塩酸蒸気に曝した後に高湿度の大気環境下での腐食試験を提案し、この方法での大気腐食試験における試験条件を検討した。

## 2. 1 実験方法

## 2. 1. 1 供試材

鉄試験片には、JIS 3141 SPCC 鋼板を使用した。試

験片は、20 x 50mm、1mm厚の短冊形とした。鉄試験片は、サンドペーパーを用いて湿式研磨により研磨し、仕上げ研磨は400番とした。

## 2. 1. 2 試験片の前処理

試験片は研磨後、水洗、アルコール洗浄の後、重量を測定した。このときの重量を初期重量とした。

試験片は、その後、塩酸ガスが充満しているデシケータの中に一定時間保持した後、腐食試験に供した。

## 2. 1. 3 大気腐食試験

温度30℃、湿度90%以上に保たれたインキュベータ中に7日間保持して大気腐食試験を行った。

腐食試験中、原則的に毎日、試験片の重量を測定し、前述の初期重量からの重量変化(重量増加)から腐食速度を算出した。

## 2. 2 結果と考察

## 2. 2. 1 腐食速度に及ぼす曝露時間の影響

腐食速度に及ぼす塩酸ガスへの曝露時間の影響を調べた。結果をFig.1に示す。

試験温度が30及び40℃のいずれにおいても、曝露時間が3分から5分に増加しても腐食速度に大きな変化はないが、それ以上に曝露時間が増すと、曝露時間の増加に伴って、腐食速度は大幅に増加した。これらの結果から、塩酸ガスへの曝露時間は5分間が適当と考えられた。

## 2. 2. 2 腐食期間の検討

\* 工業化学専攻

\*\* 工業化学科

\*\*\* 腐食防食技術研究所

\*\*\*\* 物質生命化学科

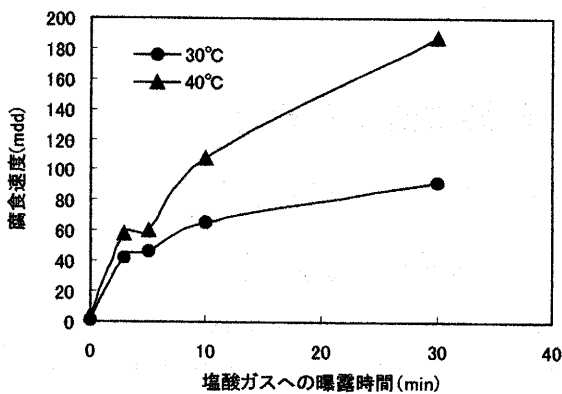


Fig. 1 腐食速度に及ぼす塩酸ガス曝露時間の影響

大気腐食試験における試験期間を検討するため、腐食速度の経時変化について調べた。30°Cの場合の結果を Fig.2 に示す。

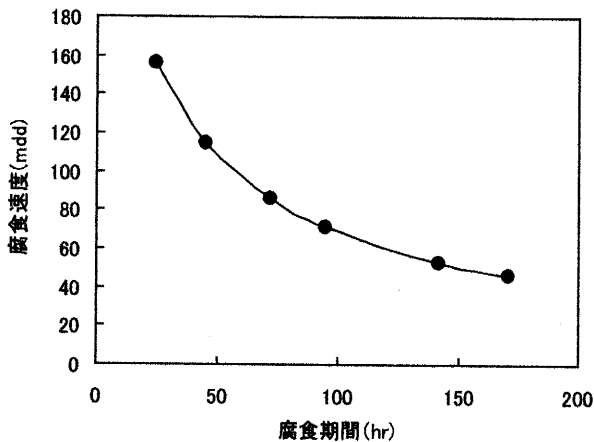


Fig.2 腐食速度の経時変化(30°C)

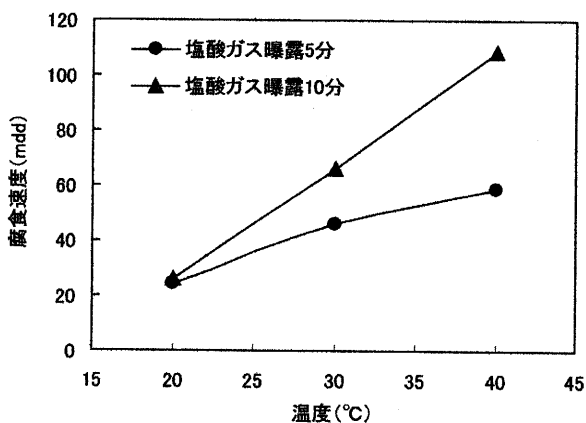


Fig.3 腐食速度に及ぼす温度の影響

腐食期間が短い時は、腐食期間の増加に伴う腐食速度の低下は大きい、腐食期間が増すのに伴い腐食速度の低下は小さくなった。この結果から、腐食試験の期間は7日間より短くしない方が良く考えられた。

### 2. 2. 3 腐食速度に及ぼす温度の影響

腐食速度に及ぼす腐食試験温度の影響を調べた。結果を Fig.3 に示す。温度の低下により腐食速度は低下した。腐食試験での腐食速度は、自然環境での腐食速度との乖離が小さい方が良い。しかし、腐食速度が小さ過ぎると長い試験期間が必要となり、不都合が生じる。そこで、腐食試験温度は20°Cが適切だと考えた。

### 2. 3 結言

塩酸蒸気に曝した後に高湿度の大気環境下での腐食試験を行う場合、塩酸蒸気曝露時間は5分間、試験温度は20°C、試験期間は7日間が適切であるとの結論を得た。

### 3. 酸化皮膜の保護性に対する腐食液組成の影響

鉄の酸化皮膜の組成や結晶状態は、腐食液組成、温度、酸化皮膜形成時間など多くの因子に影響される。ここでは、保護性に富む酸化皮膜が生成するのに適した腐食液を見出すことを目的に、酸化物の保護性に与える腐食液組成の影響について検討した。

#### 3. 1 実験方法

##### 3. 1. 1 腐食液

腐食液組成は、無機物質の場合は、それぞれの無機塩の水溶液とした。有機物質の場合は、塩化ナトリウム或いは硫酸ナトリウム水溶液に有機物質を添加して腐食液を調整した。

##### 3. 1. 2 供試材

供試材およびその前処理は、2.1.1 節と同様であった。試験片は、前処理後、腐食液に浸漬した。

##### 3. 1. 3 酸化皮膜形成方法

100mlの腐食液を満した100mlガラス製ビーカーに、鉄試験片を浸漬して腐食による酸化皮膜を形成させた。腐食液の温度は30°Cに保ち、腐食期間は7日間とした。

##### 3. 1. 4 腐食試験

酸化皮膜を形成させた鉄試験片の大気腐食試験を行って、形成された酸化皮膜の保護性を調べた。

腐食試験中、原則的に毎日、試験片の重量を測定し、重量変化から腐食速度を算出した。腐食速度が小さい程、酸化皮膜の保護性が優れていると判断した。

#### 3. 2 結果と考察

##### 3. 2. 1 皮膜の保護性に与える無機物質の影響

種々の無機物質の水溶液中において酸化皮膜を形成させ、酸化皮膜を有する鉄試験片の腐食速度を調べて、錯酸化皮膜の保護性を検討した。結果を表1に示す。

表1に示す比率は、研磨のみの鉄試験片の腐食速度に対する酸化皮膜を有する鉄の腐食速度の比率である。従って、

表 1 腐食速度に与える無機物質の影響

物質名	腐食速度 (mdd)	比率
(研磨のみの試験片)	45.5	1.00
炭酸水素カリウム	18.3	0.40
炭酸水素ナトリウム	32.9	0.72
炭酸カルシウム	34.5	0.76
炭酸カリウム	36.0	0.79
炭酸ナトリウム	78.9	1.73
ヨウ化カリウム	48.6	1.07
水酸化カルシウム	51.0	1.12
塩化アンモニウム	48.0	1.05
塩化ナトリウム	54.0	1.19
塩化カリウム	57.0	1.25
塩化亜鉛	100.0	2.20
塩化ニッケル	121.0	2.66
酸化マグネシウム	47.0	1.03
酸化亜鉛	63.0	1.38
酸化アルミニウム	303.0	6.66
硝酸カルシウム	52.0	1.14
硝酸亜鉛	61.0	1.34
硝酸ナトリウム	66.0	1.45
硝酸マグネシウム	68.0	1.49
硝酸カリウム	78.0	1.71
硫酸カリウム	60.0	1.32
硫酸カルシウム	73.9	1.62
硫酸亜鉛	101.0	2.22
硫酸ニッケル	116.0	2.55
臭化カリウム	60.0	1.32
臭化ニッケル	151.0	3.32

比率=(皮膜保持試験片の腐食速度)/(研磨試験片の腐食速度)  
 比率が1以下の場合、酸化皮膜は保護性を有すると考えられる。

表1に示すように、炭酸水素塩及び炭酸塩の一部において保護性を有する酸化皮膜が得られた。その理由として、それらの水溶液の場合、腐食液のpHが高いため鉄表面に不働態皮膜が生成したと考えられる。

硝酸塩や硫酸塩の場合、比率が大きい場合が多い。これらの液では、液のpHが高くない為、保護性を持つ酸化皮膜は生成し難いと考えられる。

### 3. 2. 2 皮膜の保護性に与える有機添加剤の影響

有機添加剤として、鉄と錯体を形成するタンニン酸、シュウ酸ナトリウム及びクエン酸ナトリウムを取り上げ、鉄の酸化皮膜の保護性に与える影響を調べた。また、腐食液には、0.5mol/l濃度の塩化ナトリウム水溶液及び0.2mol/l濃度の硫酸ナトリウム水溶液を用い、その腐食液に有機添

加剤を添加した。結果を表2に示す。

表2における比率は、表1におけると同様に、酸化皮膜を保持した試験片の腐食速度を研磨のみの試験片の腐食速度で除した値であり、比率が小さいことは、酸化皮膜が腐食を抑制していることを表し、従って、酸化皮膜が保護性を有することを示す。

表 2 腐食抑制に及ぼす有機添加剤の影響

(A) 塩化ナトリウム水溶液

添加濃度	比率		
	0.5g/l	1g/l	5g/l
タンニン酸	0.66	1.18	1.02
シュウ酸ナトリウム	0.54	1.02	1.05
クエン酸ナトリウム	0.75	0.92	1.07

(B) 硫酸ナトリウム水溶液

添加濃度	比率		
	0.5g/l	1g/l	5g/l
タンニン酸	1.13	1.67	2.35
シュウ酸ナトリウム	1.07	0.80	0.68
クエン酸ナトリウム	0.88	0.75	0.72

塩化ナトリウム水溶液中では添加濃度が0.2g/lと低いと、タンニン酸、シュウ酸ナトリウム及びクエン酸ナトリウムのいずれも、保護性を有する酸化皮膜が得られたが、濃度が1g/lを超えると、1g/l添加のクエン酸ナトリウムを除いて、保護性の酸化皮膜は得られなくなった。

硫酸ナトリウム水溶液と、クエン酸ナトリウムでは、いずれの濃度でも保護性の酸化皮膜が得られたが、タンニン酸添加では保護性を有する酸化皮膜は得られなかった。シュウ酸ナトリウムの場合、添加濃度が1g/l以上において保護性の酸化皮膜が得られた。

比率が最も低いのは、塩化ナトリウムの腐食液に0.2g/lのシュウ酸ナトリウム添加の場合であったが、保護性が得られる範囲が広いという観点からは、クエン酸ナトリウムが有望な添加剤のように考えられる。

### 3. 3 結言

酸化皮膜の保護性に及ぼす腐食液組成の影響及び有機添加剤の影響について検討し、次の結論を得た。

pHが高い腐食液においては、不働態皮膜が生成して保護性に富むが、その厚みが余りにも薄いことから、耐火被覆材としては適切でないと考えられる。

塩化ナトリウム水溶液や硫酸ナトリウム水溶液中では、保護性を有する酸化皮膜は生成しなかったが、それらの腐食液に有機添加剤を添加することで、保護性を有する酸化

皮膜の創製が可能になる。

#### 4. アノード電流による酸化皮膜の創製

3%塩化ナトリウム水溶液中における 99.99%純鉄の腐食において、7日間の腐食期間後に、腐食槽に立てかけた試験片の裏側部分には、大部分の面積において、極めて薄いけれども、緻密で密着した黒色の四三酸化鉄皮膜が生成することが、我々の他の研究で明らかになっている<sup>1)</sup>。即ち、腐食電流により密着性の緻密な酸化皮膜が生成する。このことは、アノード電流を適切に制御することにより、緻密な密着した酸化皮膜を鉄表面に生成させることの可能性を示している。また、緻密な密着した酸化皮膜は保護性に富むことが推察される。

そこで、前節における酸化皮膜の保護性に対する腐食液の影響の検討結果を基に、炭酸水素カリウム水溶液、及び塩化ナトリウム水溶液並びに硫酸ナトリウム水溶液を選んで、アノード電流による鉄の酸化皮膜の創製条件を調べた。また、有機添加剤として、シュウ酸ナトリウム、クエン酸及びクエン酸ナトリウムを添加剤として用いた。

#### 4. 1 実験方法

##### 4. 1. 1 電解液

電解液の組成では、塩化ナトリウムの場合には 0.5mol/l の濃度とした。炭酸水素カリウム及び硫酸ナトリウムの場合は 0.2mol/l の濃度とした。有機添加剤は 0.05g/l 添加した。

##### 4. 1. 2 供試材

鉄試験片の鋼材、試験片寸法及び研磨などの前処理は、2.1.1 節と同様であった。

##### 4. 1. 3 アノード電流による鉄表面の酸化方法

試験片表面の直径 1.5cm の円形部分のみが電解液に接するように設計されたアクリル製の電解槽に試験片をセットし、銀/塩化銀電極を参照電極として、試験片の電位をポテンショスタットで 12 時間、所定の電位に保持した後、試験片表面を観察した。

##### 4. 1. 4 酸化皮膜の分析

必要に応じて、アノード電流によって形成された酸化皮膜を X 線回折により分析した。

#### 4. 2 結果と考察

##### 4. 2. 1 炭酸水素カリウム水溶液の場合

炭酸水素カリウム水溶液では、pH が高い為、鉄表面は不働態化し、極端に薄い皮膜のみ生成することから、防錆材となり得る酸化皮膜の創製は出来なかった。

##### 4. 2. 2 塩化ナトリウム水溶液の場合

塩化ナトリウム水溶液中では、銀/塩化銀電極基準で -450~680mV の設定電位範囲では、12 時間後において

も、目視できる酸化皮膜は形成されなかった。また、有機添加剤を添加しても、同様の結果であった。

##### 4. 2. 3 硫酸ナトリウム水溶液の場合

硫酸ナトリウム水溶液の場合、クエン酸或はクエン酸ナトリウムを添加した場合に、それぞれ、-580mV と -590mV において、緑色部分及び褐色部分から構成される酸化皮膜が形成された。

鉄の緑色酸化皮膜は、FeOOH タイプの酸化皮膜への中間生成物とされており、従って、緑色酸化皮膜の保護性は期待できないと考えられる。

なお、これら酸化皮膜の X 線回折の結果、僅かな量の FeOOH が検出されたに過ぎず、従って酸化皮膜は大部分がアモルファスタイプの酸化皮膜であることが推察された。

#### 4. 3 結言

保護性に富む酸化皮膜をアノード電流によって創製することを試みたが、現時点で、保護性を有すると期待される酸化皮膜は得られなかった。

その理由としては、電解液の pH や電解液の液組成などが適切でないためと考えられる。

#### 5. まとめ

耐火被覆材と成り得る保護性に富む鉄酸化皮膜の創製に関して研究を行なった結果、次のことが明らかになった。

1. 酸化皮膜で覆われた鉄の大気腐食試験方法としては、5 分間の塩酸蒸気曝露後、温度 20°C、相対湿度 90% 以上の大気環境に曝露する方法を提案した。
2. 酸化皮膜の保護性に対する腐食液組成の影響について検討し、炭酸水素カリウム水溶液、及びタンニン酸、シュウ酸或はクエン酸などの有機添加剤を添加した塩化ナトリウム水溶液や硫酸ナトリウム水溶液において、僅かに保護性を有する酸化皮膜が得られた。
3. アノード電流による酸化皮膜の創製について検討した結果、クエン酸或はクエン酸ナトリウムを添加した硫酸ナトリウム水溶液で、それぞれ、-580mV 及び -590mV の電位でのアノード酸化により、緑錆と褐色部分からなる酸化皮膜が得られた。

#### 参考文献

- 1) 中山尊仁; 塩化ナトリウム水溶液中における鉄黒錆皮膜創製の研究(九州産業大学工業化学科卒業論文, 2004)