

研究論文

塩水噴霧試験における溶存酸素濃度による腐食速度の変化

杉本賢一^{*1}、福岡修^{*2}、小林弘明^{*3}、森田晃一^{*1}Variation in Corrosion Rate due to Dissolved Oxygen Concentration
in Salt Spray TestKenichi SUGIMOTO^{*1}, Osamu HUKUOKA^{*2},
Hiroaki KOBAYASHI^{*3} and Koichi MORITA^{*1},Industrial Research Center ^{*1} Technical Support department ^{*2} Mikawa Textile Research Institute ^{*3}

銅板及び亜鉛めっき銅板について、酸素濃度及び塩水濃度を変化させた塩水噴霧試験を行い、腐食速度に及ぼす酸素濃度の影響を調べた。銅板については、腐食速度はいずれの塩水濃度でも溶存酸素濃度 9mg/L 程度から飽和又は減速傾向となり、不導体膜が生成され腐食を遅くしている可能性が示唆された。また、塩水濃度が比較的低いときに腐食速度が大きい結果となり、これは生じる腐食生成物の違いに起因すると推察された。一方、亜鉛めっき銅板においては、亜鉛めっきの腐食速度は、酸素濃度に比例して大きくなることが示された。

1. はじめに

塩水噴霧試験と実際の腐食との相関性は両者の環境条件が大きく異なるため、良好でない場合が散見される。しかし、現状としては、金属材料、めっき、無機皮膜、有機皮膜等を施した金属材料の耐食性を評価する方法として広く用いられている。このうち、比較的耐食性の良い塗装銅板などの場合、耐食性評価には 1,000 時間を超える試験時間を要するものもある。試験時間を短縮するためにより厳しい試験条件が必要となる。このような試験としてキャス試験があるが、キャス試験は噴霧液を酢酸酸性とし、さらに、鉄やアルミに対して腐食を促進する効果がある Cu(II)イオンを添加しているため、塩水噴霧試験に比べて試験条件が実環境からさらに乖離してしまう。既存の試験法には上述のような問題点があるため、実環境との相関が良く、かつ短い試験時間で評価可能な試験法が望まれるところである。

中性塩水中において、鉄は溶存酸素に酸化され「さび」となる。塩水中の溶存酸素濃度は約 6mg/L と非常に低く、鉄を腐食させるには十分でないため、試験中の酸素は空気中から常に供給される必要がある。この酸素の溶解及び試験片界面までの移動が腐食速度に大きく影響を与えており、このような反応機構は酸素拡散律速と呼ばれ広く知られている¹⁾。

既報²⁾では、空気中の酸素濃度を上げることにより塩水中の溶存酸素濃度を高くし、塩水噴霧試験の銅板の腐食速度を上げることを試みた。その結果、空気中の酸素

濃度が 40vol% 程度までは腐食速度は増加するが、それ以上では頭打ちになることが分かった。

本研究では、銅板について酸素濃度及び塩水濃度を変化させたときの腐食速度及び腐食生成物の変化について調べた。また、亜鉛めっき銅板についても同様の試験を行い、腐食速度の変化について調べた。

2. 実験方法

2.1 使用機器

試験は本来、JIS 規格³⁾に基づいた塩水噴霧試験装置を用いるべきであるが、本研究では、酸素濃度を比較的容易に制御できる小型の簡易装置²⁾を製作し用いた。槽内の温度は、35±1℃に制御した。槽内の酸素濃度は、試験中に槽内空気を採取しガス検知管((株)ガステック製 31B)により測定した。この検知管の測定範囲(3～24vol%)より高い酸素濃度については、採取ガスを窒素で 2～3 倍に希釈して測定した。また、ユニクロ亜鉛めっき銅板を用いた空気(溶存酸素濃度 6.1mg/L)の試験は、市販の塩水噴霧試験機(スガ試験機(株)製 STP-110)を用いた。

2.2 試薬及び試験片

蒸留水に塩化ナトリウム(NaCl、富士フィルム和光純薬(株) 特級)又は硝酸ナトリウム(NaNO₃、富士フィルム和光純薬(株) 特級)を溶解して塩水を調製した。使用前に水酸化ナトリウム(富士フィルム和光純薬(株) 特級)水溶液で pH を 6.5 とした。試験片は、使用前に石油ベ

^{*1} 産業技術センター 金属材料室 ^{*2} 技術支援部 シンクロトロン光活用推進室 ^{*3} 産業技術センター 金属材料室
(現三河繊維技術センター 産業資材開発室)

ンジンを用いて付着している防錆油等をよくふき取り、その後、エタノールに浸し 5 分間超音波洗浄した。試験時は、試験片裏側を絶縁テープにより被覆して用いた。用いた試験片を表 1 に示す。

表 1 用いた試験片

| | |
|-------------|--|
| 鋼板 | 鋼板腐食照合試験片 SPCE Ra=0.8 μ m((株)スガ試験機) |
| 亜鉛めっき鋼板 | SPCC-SD 亜鉛めっき 8 μ m 後処理なし((株)スタンダードデストピース) |
| ユニクロ亜鉛めっき鋼板 | SPCC-SD 亜鉛めっき 8 μ m 後処理三価ユニクロ((株)スタンダードデストピース) |

2.3 試験方法

2.3.1 腐食減量の測定

鋼板及び亜鉛めっき鋼板を用いて簡易装置で試験を行った。試験条件を表 2 に示す。塩水濃度以外は JIS 規格³⁾の条件とした。種々の酸素濃度において塩水噴霧試験を 24 時間実施後、JIS 規格³⁾の方法に基づき式(1)に示す腐食減量(W_d)を測定した。

$$W_d = (W_s - W_e) / S \quad (1)$$

ここで W_d : 腐食減量(g/m²)
 W_s : 試験前の試験片の質量(g)
 W_e : 試験後の試験片の質量(g)
 S : 試験片の面積(m²)

試験片は 2 枚設置し、腐食減量をそれぞれ求め、平均をその試験における W_d とした。

表 2 塩水噴霧試験の試験条件

| | |
|---------------|--|
| 噴霧液中の NaCl 濃度 | 1~80 g / L |
| 噴霧溶液 pH | 6.5 ~ 7.2 |
| 試験温度 | 35 \pm 1 $^{\circ}$ C |
| 噴霧量 | 1.5 \pm 0.5 ml / 80cm ² / h |
| 装置内の酸素濃度 | 4.8~63.5vol% |
| 導入空気流量 | 1.47L/min at35 $^{\circ}$ C |

2.3.2 ユニクロ亜鉛めっき鋼板の腐食速度の比較

ユニクロ亜鉛めっき鋼板各 4 枚を用い、酸素濃度 21vol%及び 47vol%で試験し、すべての試験片に赤さびが発生するまで試験を続け、腐食の進行状況を観察した。

2.3.3 XAFS 測定

鋼板の塩水噴霧試験後の腐食生成物を調べるため X 線吸収スペクトルを測定した。測定はあいしンクロトロン光センターの硬 X 線 XAFS ビームライン(BL5S1)を利用した。Fe K-edge XAFS 測定において入射 X 線は 6.8~8.2keV の範囲で走査した。信号の取得方法は、転換電子収量法を用いた。

2.4 塩水中の溶存酸素濃度

気液平衡にある気体の溶解度はヘンリーの法則に従う

ことが知られている。すなわち塩水中の溶存酸素濃度は空気中の酸素分圧に比例する。また、塩水中の溶存酸素濃度は、塩濃度が高くなるほど下がることが知られており(塩析効果)、水溶液中に存在するイオン濃度から溶存酸素濃度を経験的に予測でき⁴⁾、式(2)で表される。

$$C_{bo} = C_{bo0} \times P / P_{air} \times \exp(-0.1505 \times C / M_w) \quad (2)$$

ここで C_{bo} : 溶存酸素濃度(mg/L)
 C_{bo0} : 空気中の 35 $^{\circ}$ C の純水の飽和溶存酸素濃度(mg/L)
 P : 試験槽の酸素濃度(vol%)
 P_{air} : 空気の酸素濃度(vol%)
 C : 塩水の NaCl 濃度(g/L)
 M_w : NaCl の分子量(58.44)

以下では、これにより溶存酸素濃度を計算し、腐食速度の関係を考察した。 C_{bo0} は 6.95mg/L⁵⁾、 P_{air} は 21vol%とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 鋼板の腐食速度及び腐食生成物

種々の塩水濃度における腐食速度と溶存酸素濃度の関係を図 1 に示す。ここでは 24 時間当たりの腐食減量(W_{day})を腐食速度として取り扱った。図 1 より、いずれの塩水濃度でも溶存酸素濃度が 9mg/L 程度までは溶存酸素濃度の増加に応じて腐食速度は増加した。しかし、これ以上高濃度では腐食速度は頭打ちになる傾向がある。これは溶存酸素濃度の増加により鋼板表面に強固な酸化被膜が生成されるためと推察される。

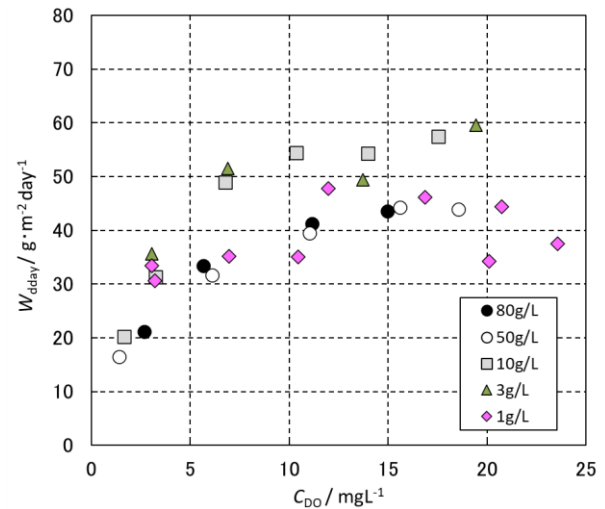


図 1 鋼板の腐食速度と溶存酸素濃度の関係

塩化物イオン(Cl⁻)は酸化被膜を破る効果があるといわれており⁶⁾、Cl⁻濃度が高くなると腐食速度が大きくなることが予想されたが、腐食速度は 50g/L、80g/L より 3g/L、10g/L の方が大きくなった。ここで、溶存酸素濃度 6.1mg/L における試験後の腐食生成物の写真を

図 2 に示す。参考として、89g/L NaNO_3 水溶液での試験後の鋼板を示す。また、 NaCl 50g/L、溶存酸素濃度 6.1mg/L、試験時間 24h の試験後の試験片の断面を図 3 に示す。図 3 より、鋼板に接触した部分は黒色の腐食生成物が占め、上部に橙色の腐食生成物が存在していた。また、図 2 より塩水濃度が高い条件での試験では、橙色の腐食生成物が増える傾向となっていた。一方、 NaNO_3 水溶液で試験した試験で生じた腐食生成物は、ほとんどが黒色のものとなっていた。これより、橙色の腐食生成物は Cl^- が多く存在するときにより多く生成する傾向にあることがわかる。

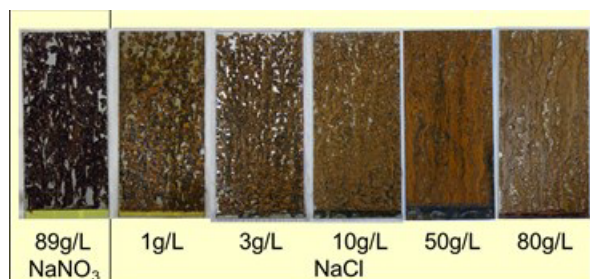


図 2 鋼板の 24 時間試験後の腐食生成物の写真

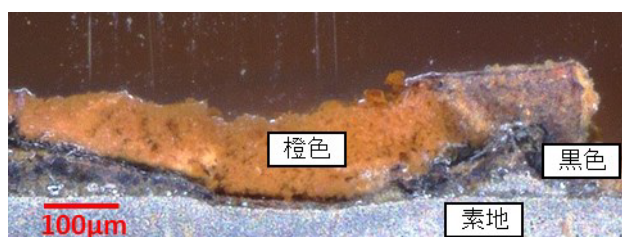


図 3 試験後の試験片の断面

図 4 に Fe 吸収端前後における黒色、橙色の生成物の X 線吸収スペクトルを示す。橙色の腐食生成物は試験片上に存在するものをそのまま測定し、黒色の腐食生成物は、上面の橙色の腐食生成物を除去して測定した。比較のため、酸化鉄(II)(FeO)、酸化鉄(II III)(Fe_3O_4)、オキシ水酸化鉄(III)(FeOOH)の各標準試料の X 線吸収スペクトルを示す。

スペクトルの吸収端エネルギーは、吸収元素の価数の影響を受け、価数が高いほど高エネルギー側にシフトすることが知られているが、黒色の腐食生成物は Fe_3O_4 、橙色の腐食生成物は FeOOH と吸収端エネルギーがほぼ等しく、また、XANES スペクトルの形状がよく似ていることが分かった。したがって、黒色の腐食生成物は Fe_3O_4 などの混合酸化物、橙色の腐食生成物は FeOOH などの鉄(III)酸化物であると推定される。

一般的に、鉄の腐食は、はじめに水酸化鉄(II)などの二価の鉄を生じるが、これはさらに酸化され、 Fe_3O_4 や FeOOH が混在する状態になると考えられている^{7)~9)}。

以上から本試験における黒色の腐食生成物、橙色の腐食生成物もそれぞれ Fe_3O_4 、 FeOOH と考えられ、XANES スペクトルの結果と一致する。

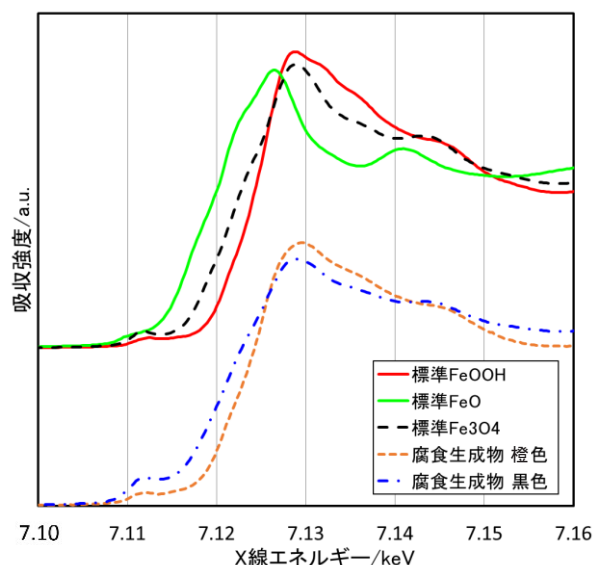


図 4 鋼板の腐食生成物の X 線吸収スペクトル

上記及び図 2 より Cl^- の濃度が高い時、腐食生成物は FeOOH が多く存在すると考えられる。ここで Fe の酸化が FeOOH まで進む場合、 Fe_3O_4 までの場合と比べ鉄はより多くの電子を放出することとなるため、電子の受け取り手である酸素がより多く必要となる。このため、 FeOOH が多く生じている Cl^- 濃度が高い条件では、同量の鉄を腐食させる場合でもより多くの酸素が必要となる。このため酸素の供給が反応速度に影響を与えている本試験の条件では、腐食速度は抑制されると考えられる。さらに、 Fe_3O_4 が導体、 FeOOH が絶縁体であることから、試験片表面が FeOOH で覆われると素地の鉄と電子の授受ができないため腐食は抑制されると考えられる。以上より高い塩水濃度(50g/L や 80g/L)において腐食速度が 3g/L や 10g/L より小さい値となったと考えられる。

3.2 亜鉛めっき鋼板の腐食速度

いずれの条件においても赤さび(鉄の腐食生成物)の発生は目視で観察されなかったので、素地(鋼板)の腐食は無視できると判断し、腐食減量は亜鉛めっきの腐食を反映するものとした。試験前の亜鉛めっき鋼板の断面を図 5 に示す。亜鉛めっき鋼板の仕様は膜厚 8μm であるが、膜厚を実測すると 11~14μm であった。膜厚 11μm は付着量 78g/m² に相当し、最も腐食の進んだ試験片の腐食減量は 70g/m² であったので、試験後も亜鉛めっきが残っていることが分かった。これより、本試験においては、腐食減量は亜鉛めっきのみによることがわかる。

種々の塩水濃度における腐食速度と溶存酸素濃度の関係を図 6 に示す。溶存酸素濃度が高いほど腐食速

度は大きくなった。また、塩水濃度が高いほど、腐食速度は大きくなっている。このことから、酸素の供給(拡散速度)のみで腐食速度が決まっているわけではなく、腐食速度において塩水濃度が大きな影響を与えていることがわかる。



図5 亜鉛めっき鋼板の断面

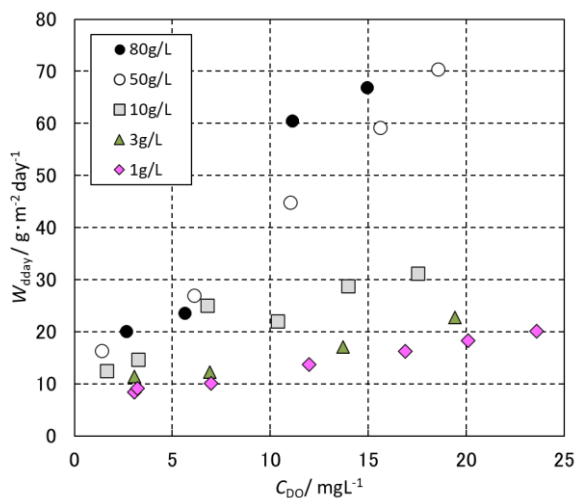


図6 亜鉛めっき鋼板の腐食速度と溶存酸素濃度の関係

| O ₂ | 1day | 2 | 3 | 4 | 5 | 7 | 9 | 11 | 13 |
|----------------|------|---|---|---|---|---|---|----|----|
| 47 % | | | | | | | | | |
| 21 % | | | | | | | | | |

図7 ユニクロ亜鉛めっき鋼板の塩水噴霧試験における経時変化

3.3 ユニクロ亜鉛めっき鋼板の腐食速度

ユニクロ亜鉛めっき鋼板を用い、酸素濃度 21vol%(溶存酸素濃度 6.1mg/L)及び酸素濃度 47vol%(溶存酸素濃度 13.7mg/L)で 50g/L の塩水で塩水噴霧試験を行い、腐食速度を比較した。試験片の経過時変化を図 7 に示す。酸素濃度 47vol%では試験開始後 5 日間ですべての試験片にはっきりと赤

さびが観察されたが、酸素濃度 21vol%では 13 日かかり、腐食速度が 2 倍以上大きくなることが分かった。

亜鉛めっき鋼板の 50g/L 塩水の試験結果を線形最小二乗法で直線回帰すると式(3)を得た。

$$W_{\text{day}} = 3.19 \times C_{\text{D0}} + 9.91 \quad (3)$$

これより W_{day} は溶存酸素濃度 6.1mg/L において $29.4 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ 、溶存酸素濃度 13.7mg/L において $53.6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ と計算され、三価ユニクロ処理した亜鉛めっき鋼板の腐食速度も後処理なしの亜鉛めっき鋼板の結果をよく反映しており、後処理があっても高酸素濃度による試験の加速が望めることが分かった。

結び

本研究の結果は、以下のとおりである。

- (1) 鋼板については、腐食速度はいずれの NaCl 濃度でも溶存酸素濃度 9mg/L 程度から飽和又は減速傾向となり、高酸素濃度により厚い不導体膜が生成され腐食を遅くしている可能性が示唆された。また、NaCl 濃度が比較的低い(3~10g/L 程度)とき腐食速度が大きい結果となった。Cl⁻濃度が高いときは、腐食生成物は Fe₃O₄ より FeOOH の方が多くなり、鋼板の腐食速度が抑制されたと考えられる。
- (2) 亜鉛めっき鋼板については、溶存酸素濃度の増加に伴い直線的に腐食速度が増加した。より製品に近いユニクロ亜鉛めっき鋼板においても腐食速度は加速されることが確認でき、試験法の有用性が示された。

文献

- 1) 小島薫: 防食技術, **25**, 105(1976)
- 2) 杉本賢一, 山下勝也, 森田晃一, 榊原啓介: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **11**, 74(2022)
- 3) JIS Z 2371:2015
- 4) A. Schumpe: *Chem. Eng. Science*, **48**, 153(1992)
- 5) JIS K 0102:2016
- 6) H. H. Uhlig, R. W. Revie: 腐食反応とその制御(第3版), 76(1989), 産業図書
- 7) H. H. Uhlig, R. W. Revie: 腐食反応とその制御(第3版), 93(1989), 産業図書
- 8) 三沢俊平: 日本金属学会会報, **24**, 201(1985)
- 9) 鈴木茂: *Zairyou-to-Kankyo*, **57**, 66(2008)