

腐食センターニュース

塗装素地調整のためのりん酸亜鉛処理

りん酸亜鉛皮膜は、防錆・潤滑・塗装下地用途などに幅広く採用されている。防錆・潤滑用皮膜は $5\sim 40\text{g/m}^2$ で、一般には防錆油や潤滑油を含浸させる。一方、塗装下地用途の皮膜は $1\sim 10\text{g/m}^2$ であるが、カチオン電着塗装や粉体塗装の下地用は $2\sim 3\text{g/m}^2$ (厚さ $1\sim 2\mu\text{m}$)と薄い。粉体塗装用では厚く硬い塗膜では下地りん酸亜鉛皮膜が破壊されてしまうこと、カチオン電着塗装用でも耐ピッチング性や耐衝撃性など物性を向上させること、が薄膜タイプ適用の理由である。

自動車車体へのカチオン電着塗装の採用が始まった1970年代後半は、りん酸亜鉛処理のスプレー処理からフルディップ処理への移行期であり、1980年代中頃には亜鉛めっき鋼板の採用が始まる。ところでカチオン電着塗装時には、被塗物界面は強アルカリ性となり、一般にも、塗膜下腐食のカソード部はアルカリ性となるため、耐アルカリ性の高いりん酸亜鉛皮膜が求められた。鋼板上に生成されるりん酸亜鉛皮膜結晶は、ホパイト ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Hと略す) とフォスフォファイライト ($\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Pと略す)との2種類であり、Pの方が耐アルカリ性が高く、両者の比率P比= $(\text{P})/(\text{P}+\text{H})$ は、防食性能の尺度として使われている。当時、採用が始まっていたフルディップ処理では、スプレー処理に比べて高いP比が得られ、カチオン電着塗装下地に適していた。これは、素材から溶出した Fe^{2+} イオンが、スプレー処理に比べて界面に多く留まり皮膜に取り込まれやすくなったためである。

しかしながら、自動車への採用が進むに従って、亜鉛めっき鋼板上に生成されるりん酸亜鉛皮膜の耐アルカリ性を向上させる必要が出てきた。亜鉛めっき上ではHのみでPが生成されなかったからで、これは合金化溶解亜鉛めっきでも同様であった。ここで採用されたのがマンガンであり、H中に取り込まれることで耐アルカリ性を向上させた。従来から、処理浴中に添加されていたニッケルは、反応初期に金属態で素材表面に析出して皮膜形成反応を促進し、結晶を微細化する効果および同皮膜の素材との密着性を向上させる効果を有していた。現在、自動車車体に世界中で採用されているカチオン電着塗装下地用のりん酸亜鉛処理浴は、亜鉛・ニッケル・マンガンを含むタイプである。

最近のりん酸亜鉛処理における新技術動向は、環境対応、低コスト化である。化成処理では、まず、処理時に溶出する金属イオンを不溶化する。素材がFeの場合には、不溶性の第三りん酸鉄として沈澱させスラッジとする。一般には廃棄処分されるこのスラッジ量を減らすには、化成処理時のエッチング量を低く抑える必要があり、これは、処理温度の 35°C への低下と浴組成の適正化とにより達成した。

スラッジ低減には、処理時間の短縮も欠かせない。これには、化成処理前の表面調整工程の効果が大きい。表面調整工程では素材表面に表調成分を吸着させ、化成工程での素材の溶解の起点を増やし、また、皮膜結晶の発生核を形成させる。最近では、従来のチタンコロイド

系の表調剤からりん酸塩系微粒子系に代えることで、これまでの問題を解決している。すなわち、表調成分の安定性を向上することで、使用する水質、前工程からのコンタミあるいは経時的な表調効果の劣化を抑え、また、皮膜結晶の生成を促進することで、安定して極微細な皮膜結晶を生成できる。これらにより、皮膜量とスラッジ発生量を少なくし薬剤コストも低減できる。

カチオン電着塗装下地用りん酸亜鉛皮膜は、自動車用でも建材用でも基本的には同じである。しかし、化成処理は素材の溶解反応を伴うために素材や付着油によって工程、処理条件が異なる。黒皮材では、酸化膜の厚さより酸化膜組成の影響が大きい。一般的には、化学的に安定な Fe_3O_4 が多いほど化成反応性は劣る。このような素材に対しても、前述の表面調整剤によって均一で微細なりん酸亜鉛皮膜結晶ができ、塗膜密着性と塗装性能が改善される。また、排水規制に従う処理浴中のニッケルフリー化の要望に対しても、カチオン成分の置き換え方法と新表面調整剤との併用で、従来性能を維持している。

りん酸亜鉛処理技術の工業化から1世紀近く経過した現在、当初は沸点近い温度で2時間度であった処理時間を35°Cで90秒程度に短縮し、さらに環境対応に取り組んでいる。

(松下 忠/日本パーカライジング)

REFERENCES

- 1) 中山隆臣：表面技術, 52, No.11, 754(2001).
- 2) H. Ishii and T. Miyawaki: Proc. of 3rd Asian Coating Forum, 175(1990).
- 3) 大迫友弘：塗装工学, 36, 332(2001).

平成16年第4回材料のパフォーマンス研究会

日時 平成16年10月8日(金)14:00～
会場 早稲田大学大久保キャンパス・62号館W大会議室

主題「高温材料」

[A]「高温での材料劣化と対策」

(株) ベストマテリア 木原 重光

[B-1]「発電ボイラ用高強度18-8系ステンレス鋼管の高温強度と耐食性」

新日本製鐵(株) 石塚 哲夫

[B-2]「最近のエチレン分解管技術について」

日揮(株) 白鳥 宣男

材料のパフォーマンス研究会(<http://www.corrosion-center.jp/kenkyukai/MP/mp.html>)は腐食環境における各種材料の使用経験/データを持ち寄り、メンバー相互の自由な意見交換を通して材料のパフォーマンスの実態を明らかにすることを目的として、腐食センター内で活動を続け、現在、年4回の研究会が開かれております。

入会申込・問合せ先：jim@corrosion-center.jp

りん酸塩皮膜の結晶構造と耐食性

盛屋 喜夫

日本パーカライジング(株)

1. はじめに

りん酸亜鉛皮膜は塗装下地として良好な耐食性を付与するため、広く使用されており、特に高い耐食性能を要求される自動車用の塗装下地としては、ほとんど100%のシェアを維持してきている。りん酸亜鉛皮膜は金属素材と塗膜の間に存在し、金属素材が腐食されるのを防止しており、皮膜を構成するりん酸イオン及び亜鉛イオンが腐食抑制に関わっていると考えられているが、最も重要と考えられるのがりん酸亜鉛皮膜そのものによるバリア効果と考えられる。

したがって、りん酸亜鉛皮膜と金属素材の結合状態やりん酸亜鉛皮膜そのものの物性が耐食性を大きく左右するものと考えられる。これらより本稿では特にりん酸亜鉛皮膜そのものの物性と結晶構造について述べたい。

2. りん酸亜鉛皮膜の主成分と物性

りん酸塩皮膜の研究は古くは Machu¹⁾、Jaenicheら²⁾及び Neuhausら^{3) 4)}によって行われ、主なりん酸塩皮膜の皮膜成分や反応機構、エピタキシーに関する研究など、かなりのことが明らかにされた。そして、りん酸亜鉛皮膜が自動車用塗装下地として使用されるようになってからはその物性改良と共に研究が進められた^{5) 6)}。

りん酸亜鉛皮膜の主成分はホパイト及びフォスフォフィライトの2成分から構成されるため、これらの比率であるP/P+H比と耐食性の関係を調べた結果、図1のように相関性が認められフォスフォフィライトが多い皮膜は耐食性が良い傾向があることが判明した⁷⁾。その後、このP/P+H比は品質管理上の指標とされるほど一般的に使用されるようになった。そして、フォスフォフィライトが多いとなぜ耐食性が良いのかを解明するため、ホパイトとフォスフォフィライトのアルカリ溶解性が調べられ、その結果フォスフォフィライトの方が耐アルカリ性に優れている事が判った⁸⁾ (図2)。

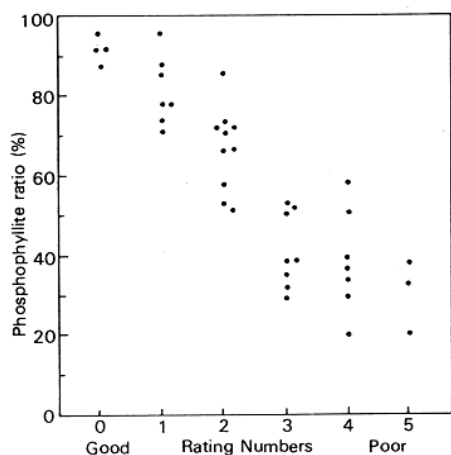


図1. P比と耐食性⁷⁾

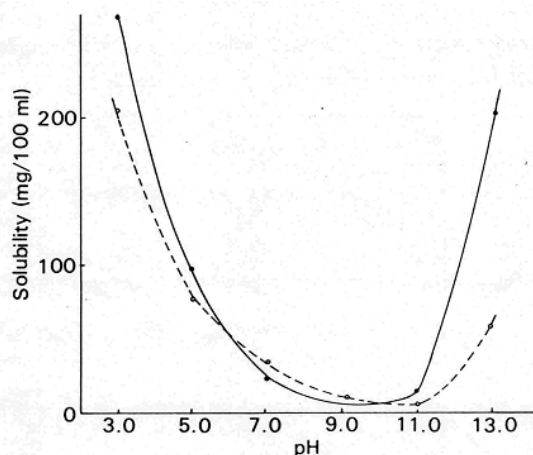


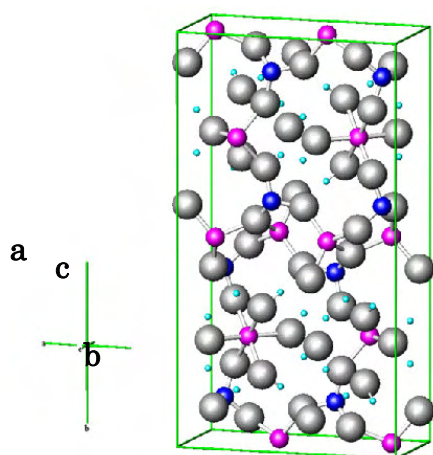
図2. 皮膜成分のアルカリ溶解性⁸⁾
(実線:ホパイト 破線:フォスフォフィライト)

腐食環境が進行しつつある金属表面は金属の溶解により高アルカリ性になるが、りん酸亜鉛皮膜がアルカリに溶解し易いと、皮膜が失われて耐食性が損なわれる事が考えられる。ホパイトと比較するとフォスフォフィライトの方が耐アルカリ性が優れるため皮膜が溶解されにくく、耐食性が良いものと推定される。

3. ホパイトとフォスフォフィライトの結晶構造

ホパイト (Hopeite) 及びフォスフォフィライト (Phosphophyllite) は、それぞれ斜方晶系、単斜晶系に属しており、その単位格子の結晶構造を図示したものが、それぞれ図3、図4である。

ホパイトとフォスフォフィライトは単位格子や結晶系が異なるので、一見すると両者は全く違うもののように感じられるが、単位格子はその結晶構造の対象性から考えた便宜的な単位であることに注意しなければならない。



(● - Zn ● - P ● - Fe ● - O ● - H)

図3. ホパイトの単位格子

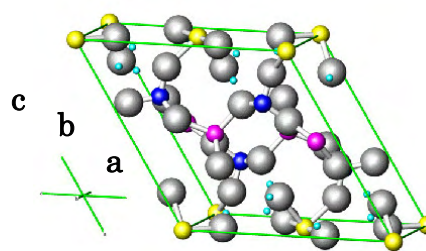


図4. フォスフォフィライトの単位格子

このままでは、まさに木を見て森を見ていない状況であるので、ホパイトの単位格子を並べ合わせて実際の結晶に近い表示にしたものが図5である。この場合、(001)面が紙面に平行になり、(010)面が紙面を左右方向に切る方向に配置した。同様にフォスフォフィライトを並べたものを図6に示す。フォスフォフィライトでは単位格子の軸のとり方が異なるので、この場合は(010)面が紙面に平行で、(100)面が紙面を左右方向に切る。このようにして並べた図5および図6の結晶構造を比較すると両者は非常に近い構造である事が判る。

この結晶構造をもう少し理解しやすくするため、原子団に分けて構造を整理する。Pは4配位をとり、4つのOと結合している。両結晶ともこの原子団以外にはPは存在しないので、この原子団 $P-O_4$ をひとまとまりとして考えればよい。次に Zn^{2+} であるが、4配位と6配位をとることが知られており⁹⁾、図5のA部位のZnは6配位で6つのOと結合し、B部位のZnは4配位で4つのOと結合している。なお、A部位の6配位のOにはHが配位しており結晶水となっているが、4配位のZnには結晶水は配位していない。このように原子団で考えると、ホパイトの場合は $P-O_4$ 、 $Zn-O_4$ 、 $Zn-O_6$ (このうち4つのOは結晶水)、の3種類の原

子団が層状に並んだ構造と見ることができ、理解しやすくなる。

同様にフォスフォフィライトにおいては、 Fe^{2+} は Zn^{2+} と同様に、4配位と6配位をとることが知られているが⁹⁾、ホパイトのA部位のZnをFeに入替え、 P-O_4 、 Zn-O_4 層を一層おきに裏返した構造と同じである。フォスフォフィライトではこれによって結晶の対象性が良くなるために、構成単位の原子数がホパイトの半分で、単斜晶系の単位格子を持つことになるわけである。

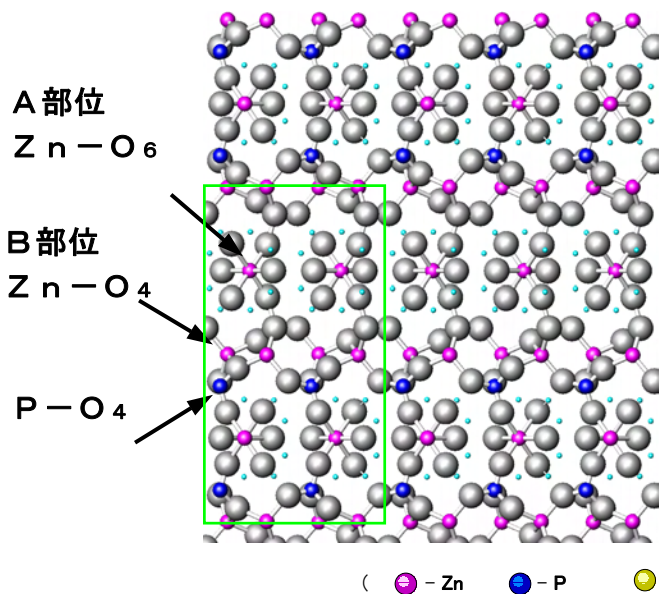


図5. ホパイトの結晶構造

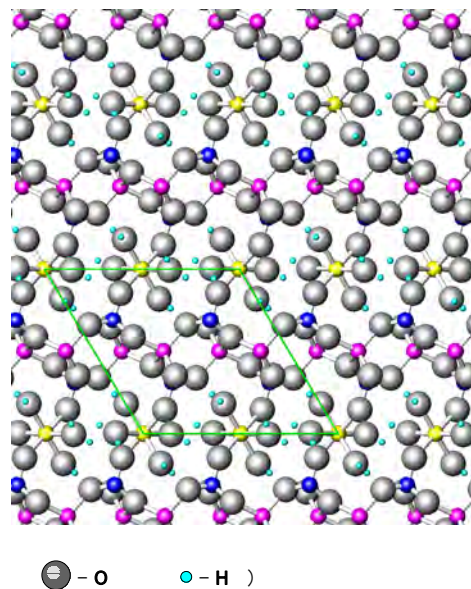
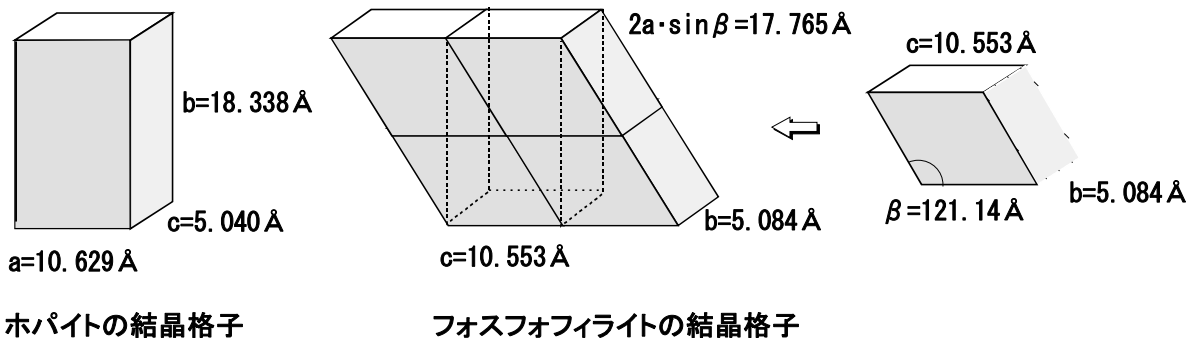


図6. フォスフォフィライトの結晶構造

また、格子定数を比較したものを図7に示すが、フォスフォフィライトは高さ方向が17.765 Åとホパイトの18.338 Åに比較して僅かに小さい。横方向も同様に、フォスフォフィライトがホパイトより僅かに小さいが、奥行き方向はごく僅かにフォスフォフィライトが大きい。

Fe^{2+} のイオン半径は0.92 Å、 Zn^{2+} のイオン半径は0.88 Åで⁹⁾、 Zn^{2+} より若干大きい Fe^{2+} に置換わったフォスフォフィライトは、上記の格子定数の大きさがホパイトより大きくないと矛盾するが、フォスフォフィライトの場合は P-O_4 が逆向きに配置することで、結晶構造が若干タイトになった可能性が考えられる。



ホパイトの結晶格子

フォスフォフィライトの結晶格子

図7. 格子定数の比較

このように、ホパイトとフォスフォフィライトは非常に近い結晶構造であることが確認され

たが、この事から両者は1つの結晶の中で混在しうることが明らかである。つまり、ホパイト中の一部のZnがFeに置き換わって、 $P-O_4$ 、 $Zn-O_4$ 層が反転し、一部はそのままという結晶が存在したとしても、これによって構造的な歪はほとんど生じないものと考えられるので、ホパイトとフォスフォファイライトは混晶として存在しているものと予測される。実際に、りん酸塩皮膜中でホパイト、フォスフォファイライトが混晶として存在することは既にTEM-EDX等で明らかにされている¹⁰⁾。

4. 結晶水とその脱離

りん酸亜鉛皮膜は塗装下地に用いられるため、塗装後に100~200℃程度で加熱焼付けされる事が多い。この加熱により、りん酸亜鉛皮膜は一部の結晶水が失われて2水塩になるが、水分の多い条件に曝されると元の4水塩に戻る事が知られている^{11) 12)}。

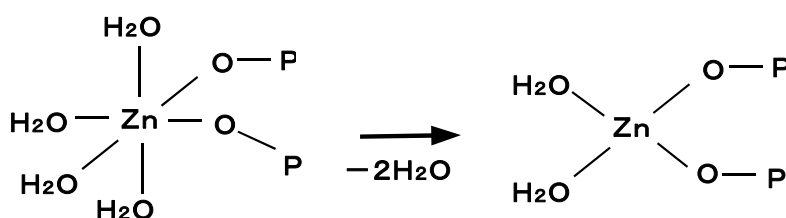
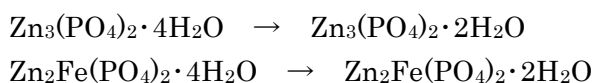


図8. 結晶水の脱離

ここでは、結晶構造からこの現象を見ていく事とする。結晶水の位置は先に述べたように6配位のZn(図5のA部位)だけに結合しており、このZnには図8のように4つの水分子が結合し、残りはPの4配位の酸素を共有している。Zn²⁺とFe²⁺は共に6配位も4配位もとることが知られており⁹⁾、2水塩は図8のように6配位が4配位に変化することにより、2つの結晶水がとれたものである。図8から推定できるように結晶構造をほとんど変化させることがないため、皮膜結晶が破壊されずに4水塩から2水塩の皮膜へと変化する。このため、上記のような塗装後の焼付けによっても皮膜は健全であることが確認されている。さらに加熱して無水塩にまですると、皮膜が破壊されて粉状になってしまうことが知られているが、これは無水塩ではその結晶構造が全く変わるためと考えられる。

さらに、Arnaud¹³⁾らは2水塩の結晶構造を解析し、4水塩、2水塩の格子定数を比較しているが、図9のようにホパイトの幅方向、奥行き方向の大きさはほとんど変化せず、高さが14%減少し、直方体に僅かな歪み(90° → 92.46°)を生じるとしている。図9の高さ方向は、(020)面に垂直な方向であるが、りん酸亜鉛皮膜は(020)面が鋼板面に平行になるように配向する傾向があるので、皮膜結晶は厚みが14%減少することになる。このため、2水塩への変化の際に皮膜結晶の剥離などを生じないものと考えられる。このような配向をしていない場合は、鋼板との密着面で14%もの収縮を受けることになり、皮膜剥離を起こす可能性がある。こう考えると偶然とはいえ、りん酸塩処理はよくできたシステムである。

次にホパイトとフォスフォファイライトの比較であるが、ホパイトの結晶水脱離(4水塩→2水塩)温度は110℃であるのに対し、フォスフォファイライトでは144℃となっており、結晶水脱離温度が高い。これは前項で述べたようにフォスフォファイライトの結晶構造の対象性がホパ

イトより高く、安定なためと考えられるが、特に注目すべきは結晶水の結合している部分である。結晶水がついているのは6配位のZnまたはFeであり、この部分もフوسفオフィライトの方が対象性が高い構造になっている事と、ZnとFeの結晶水への結合力の差などによりフوسفオフィライトの結晶水脱離温度が高いものと考えられる。

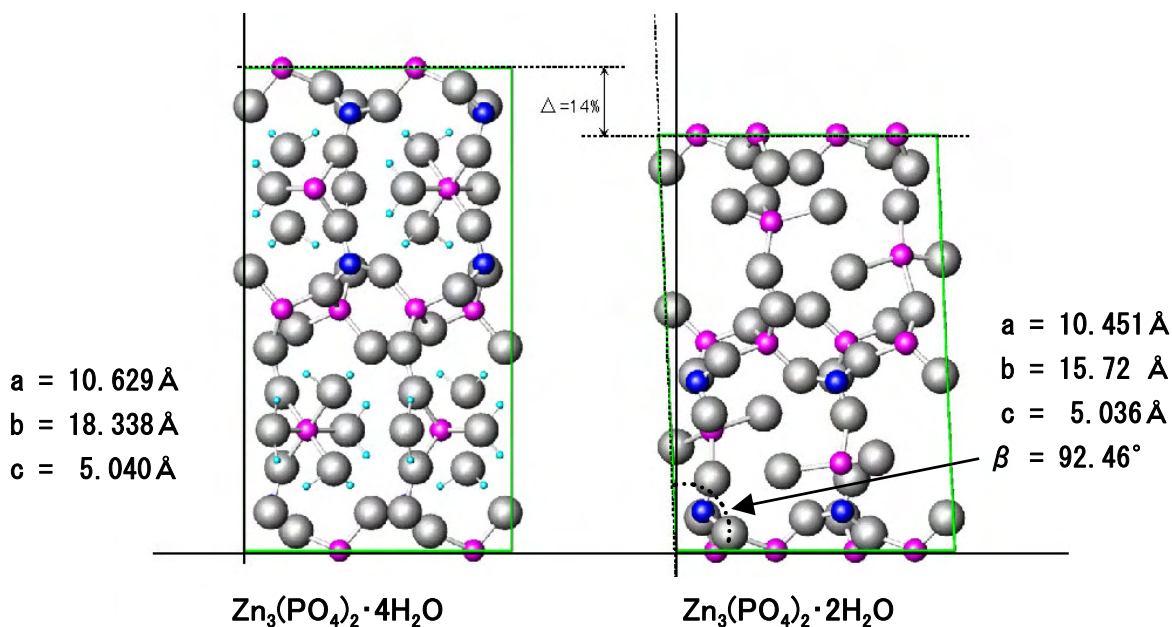


図9. ホパイト2水塩の結晶構造

(Y. Arnaud, et al. Appl. Surface Sci. 32, 281 (1988)より)

5. アルカリ溶解と結晶構造

りん酸亜鉛皮膜の耐食性を考える上では、結晶の耐アルカリ性が重要であり、フوسفオフィライトはホパイトより耐アルカリ性が高い事は既に述べたので、結晶の耐アルカリ性を結晶構造から考察する。

結晶がアルカリ溶解する際に、アルカリがアタックするのは最も結合の弱い部分と思われるが、図5のA部位のZn-O₆層の部分がB部位のP-O₄, Zn-O₄層に比較して密度が低く、結合が弱いと考えられる。また、アルカリ水溶液によって溶解するわけであるので、水分子の交換が可能な結晶水の部分から溶解し易いものと考えられ、このA部位のZn-O₆層から溶解するものと考えられる。

また、ホパイトのアルカリ溶解性は(020)面が最も溶解しやすい事が知られているが¹⁴⁾、A部位のZn-O₆層が並んでいるのが(020)面であり、やはりこの部分から溶解するものと考えられる。

ここで、ホパイトとフوسفオフィライトの違いを考えると、このA部位は結晶水脱離温度の相違と同じように、結晶水の結合状態が異なっており、フوسفオフィライトの結晶水の結合状態がホパイトより強固なため、耐アルカリ性が高いものと考えられる。つまり、耐アルカリ性もこの6配位のZnあるいはFeと水との結合力やその構造の安定性によって大きな影響を受けるものと推測される。このように、一見何のかかわりも無い結晶水脱離温度と耐アルカリ性は全く同じ原因によって左右され、フوسفオフィライトの結晶構造がホパイトより安定な

ために、耐アルカリ性が向上し、さらには耐食性を向上させているものと推定される。

また、りん酸亜鉛処理液に Mn などの異種金属を混入させた場合は、この6配位の Zn の一部が Mn などに置き換わり、これによって、耐食性、耐アルカリ性が向上する事が確認されているが^{1 5) 1 6)}、これは Zn が他の金属に置き換わった事により、結晶水との結合力が高くなり、耐アルカリ性が向上するものと考えられる。

6. まとめ

りん酸亜鉛皮膜の主成分であるホパイトとフォスフォフィライトの結晶構造はかなり近い構造を有しており、結晶水の配位する部分の構造の違いによって、耐アルカリ性、耐食性が異なる事を示した。また、同じ理由によって結晶水の脱離温度が異なる事、4水塩が2水塩に変化する際の構造の変化などを説明した。

このように、結晶構造を詳細に検討し、これまでの各方面の研究を総合して考察すると、その結晶構造から説明が可能な事も多く、りん酸亜鉛皮膜に関する多くの事が明確になってきていることがわかる。

本稿では、結晶構造を中心に議論したが、りん酸亜鉛皮膜は素材金属の上に形成されるものであるため、素材と皮膜結晶の結合状態も耐食性に大きな影響を及ぼすものと考えられるが、この点に関してはまだ不明な点が多く、今後の課題である。

7. 参考文献

- 1) W. Machu : Werkstoffe u. Korrosion, 14, 566(1963)
- 2) W. Jaenicke, B. Lorentz : Werkstoffe u. Korrosion, 10, 681(1959)
- 3) A. Neuhaus, M. Gebhardt : Werkstoffe u. Korrosion, 17, 567(1966)
- 4) A. Neuhaus, E. Jumpertz, M. Gebhardt : Zeitschrift fur Elektrochemie, 66, 593(1962)
- 5) W. Rausch : Die Phosphatierung von Metallen(Eugen G. Leuze Verlag, 1974)
- 6) 梅原誠一郎, 盛屋喜夫, 松島安信 : 鉄と鋼, 68, 720 (1982)
- 7) 宮脇憲, 置田宏, 梅原誠一郎, 岡部正良 : Proceeding of Interfinish '80, p.303 (1980)
- 8) R. Kojima, M. Okabe, Y. Matsushima : The 3rd International Pacific Conference on Automotive Engineering Proceedings Vol.2 349-357[SAE](1985)
- 9) R. D. Shannon : Acta Crystallgr., A32, 751-767 (1976)
- 10) 鈴木正教 : 日本パーカライジング技報, 1, 45 (1988)
- 11) R. L. Chance, W. D. France : Corrosion, 25, 329-336(1969)
- 12) 吉岡克昭, 吉田佑一, 渡辺ともみ : 鉄と鋼, 72, 1125 (1986)
- 13) Y. Arnaud, E. Sahakian, M. Romand, J.C. Charbonnier : Appl. Surface Sci. 32 (1988) 281
- 14) 前田重義, 浅井恒敏, 岡田秀弥 : 防食技術, 31, 268 (1982)
- 15) M. Suzuki, H. Hayashi, J. Sako, T. Miyawaki, Y. Matsushima : Proceedings of The International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet [GALVATECH] 222-229(1989)
- 16) 佐藤登, 南達郎 : 日本化学会誌, 1990, 899-907

ハロゲン系ガスによる ステンレス鋼の腐食と対策

Q091 316L 鋼製で電解研磨処理を施した配管内に数%の HBr または Br₂ をふくむ Ar ガスを流している。Fe 臭化物ができると、腐食のほか水分が抜けにくくなり、またガス成分が管壁に吸着されてその定量的供給が阻害される。

これを防ぐ対策をおしえてください。

A : 半導体製造装置で反応性・腐食性特殊ガス配管や湿式プロセスにかかわる装置材料には、おたずねの材料が主に使われてきた。しかし この材料では Fe や Ni 成分が表面皮膜中に残り、腐食・製品汚染・原料ガスの変質 (Ni によるシランの分解など) を解消できないという問題をかかえてきた。

これに対して 100%Cr 酸化物から成る厚さ 100nm 超の表面皮膜がよい対策になることがわかり、その実現が図られた^{1,2)}。はじめに 316L 鋼の電解研磨処理品にさらに酸化処理を加えることが試みられる³⁾、ついで 同じ処理がフェライト系ステンレス鋼で研究され⁴⁾、ついに 電解研磨は不要というまでになった²⁾。

すなわち、オーステナイト系では Cr を 28wt% まで高めても酸化物皮膜中の金属成分に占める Cr の比率は 90at% 未満にとどまるのに対して、フェライト系では鋼中 Cr 量が 25% 超で皮膜中 Cr 比率は 100%—ほぼ“完全”な α -Cr₂O₃—になることがわかった。このような Cr のみ酸化し Fe と Ni とは酸化されない処理条件をエリンガム図 (図 1) 中に示しその作成方法を付した。

オーステナイト系では皮膜直下で鋼中 Cr 量が低下してしまうのを回避できるのもフェライト系の特長で、これは Cr の拡散速度がフェライト系でより速いためである²⁾。

なお、溶接金属部に対しては、揮発性が高い Mn 系のミストが管内面に堆積するのを防ぐため鋼中 Mn の低減が実施されるにとどまっていたが、上述の酸化処理を管内の雰囲気制御と溶接機による加熱とを組合わせて実施することで同様の保護皮膜を修復できるとしている²⁾。

(2003 兵庫相談会, S.T.)

- 1) 大見忠弘, 白井泰雪, 矢崎洋史 : 第 44 回材料と環境討論会講演集, p.特-1 (1997).
- 2) 東 茂樹, ほか 4 名 : まてりあ, 38, 61 (1999).
- 3) 泊 治夫, ほか 3 名 : 材料と環境, 44, 481 (1995).
- 4) 東 茂樹, 松田恭司 : 第 45 回材料と環境討論会講演集, p.43 (1998).

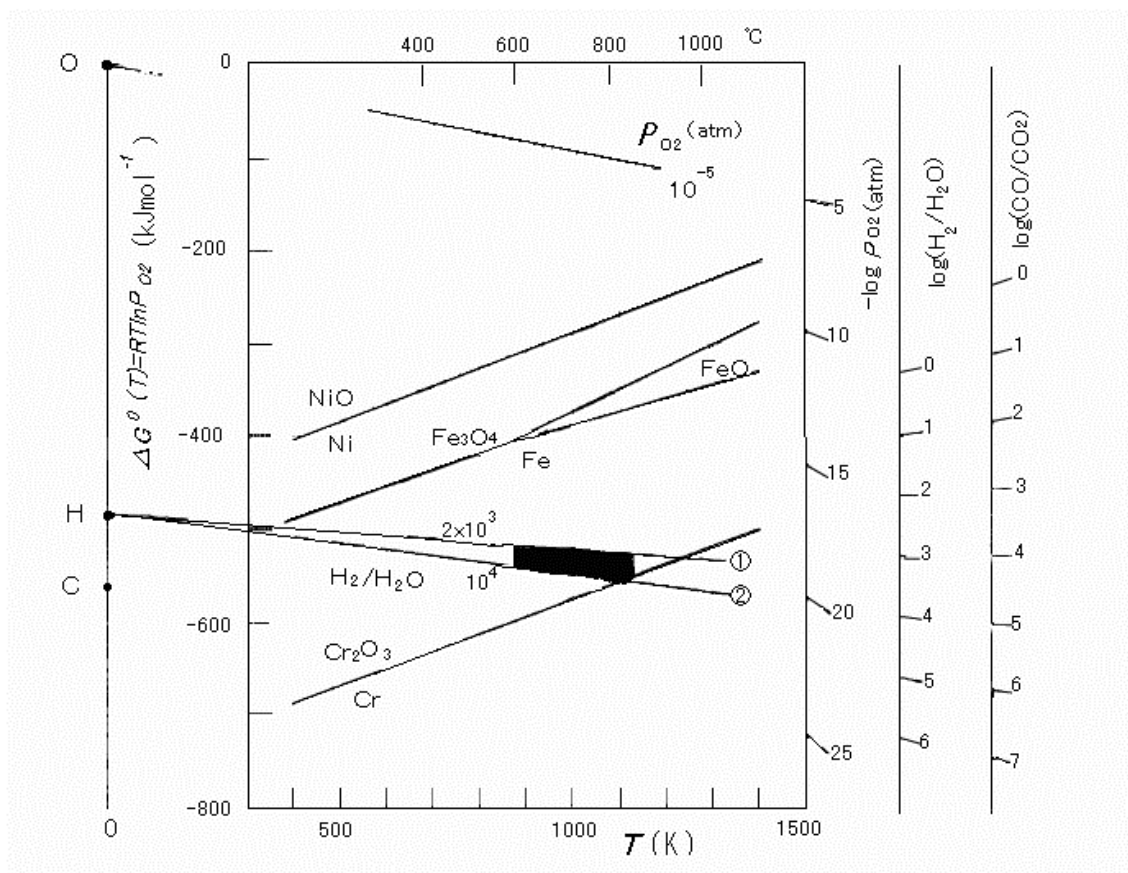


図1. エリンガム図. Crのみ酸化し, Fe, Niは酸化されない条件を探る.

表1. エリンガム図作成に必要なデータ例と

$$\text{近似} \sum \Delta H^{\circ}_r(T) \doteq \sum \Delta H^{\circ}_{f,298,15}, \quad \sum \Delta S^{\circ}_r(T) \doteq \sum \Delta S^{\circ}_{f,298,15}$$

	Cr	O ₂	Cr ₂ O ₃	反応(r) : 4/3 Cr + O ₂ = 2/3 Cr ₂ O ₃	
$\Delta H^{\circ}_{f,298,15}$ *1	kJ mol ⁻¹	0	0	-1139.7	-759.8 ($\sum \Delta H^{\circ}_{f,298,15}$) *3
$\Delta H^{\circ}_{r,1000} - \Delta H^{\circ}_{f,298,15}$ *2 //	20.22	22.72	84.28	6.51	($\sum \Delta H^{\circ}_{r,1000} - \sum \Delta H^{\circ}_{f,298,15}$) *3'
$\Delta S^{\circ}_{298,15}$ *1	J mol ⁻¹	23.77	205.029	81.2	-182.6 ($\sum \Delta S^{\circ}_{298,15}$) *4
$\Delta S^{\circ}_{r,1000} - \Delta S^{\circ}_{f,298,15}$ *2 //	32.88	38.43	143.0	13.06	($\sum \Delta S^{\circ}_{r,1000} - \sum \Delta S^{\circ}_{f,298,15}$) *4'

*1 電気化学会編：電気化学便覧（第5版）丸善（2000）の表2.18による。

*2 同上，p.28の $\Delta H^{\circ}_r(T)$, $\Delta S^{\circ}_r(T)$ を表2.19のデータにより計算。

*3'と*4'とは，それぞれ*3と*4とに対して10%以下と小さく，無視しうる。

エリンガム (Ellingham) 図

a) 金属の酸化反応

一例として Cr の酸化反応： $4/3 \text{Cr} + \text{O}_2 = 2/3 \text{Cr}_2\text{O}_3$ の平衡条件は 下のように書ける、

$$4/3 \mu(\text{cr}) + \mu(\text{o}_2) = 2/3 \mu(\text{cr}_2\text{o}_3) \quad (1)$$

ここに、 $\mu(\text{o}_2) = \mu^\circ(\text{o}_2) + RT \ln P_{\text{O}_2}$, $\mu(\text{cr}) = \mu^\circ(\text{cr}) + RT \ln a(\text{cr}) = \mu^\circ(\text{cr})$,

$\mu(\text{cr}_2\text{o}_3) = \mu^\circ(\text{cr}_2\text{o}_3) + RT \ln a(\text{cr}_2\text{o}_3) = \mu^\circ(\text{cr}_2\text{o}_3)$ であり、凝縮相の活量を 1 とした。

これらを 式 (1) に代入すると、

$$RT \ln P_{\text{O}_2} \quad (\text{kJ mol}^{-1}) = \Delta G_r^\circ(T) \quad (2)$$

$$= 2/3 \mu^\circ(\text{cr}_2\text{o}_3) - 4/3 \mu^\circ(\text{cr}) - \mu^\circ(\text{o}_2)$$

$$= \sum \Delta H_r^\circ(T) - T \sum \Delta S_r^\circ(T) \quad (3)$$

$$= \sum \Delta H_{f, 298.15}^\circ - T \sum \Delta S_{298.15}^\circ \quad (4)$$

$$= -760 + 0.183 T \quad (5)$$

ただし、 $\sum \Delta H_r^\circ(T) = 2/3 \Delta H_f^\circ(T, \text{Cr}_2\text{O}_3) - 4/3 \Delta H_f^\circ(T, \text{Cr}) - \Delta H_f^\circ(T, \text{O}_2)$

$$\sum \Delta S_r^\circ(T) = 2/3 \Delta S_r^\circ(T, \text{Cr}_2\text{O}_3) - 4/3 \Delta S_r^\circ(T, \text{Cr}) - \Delta S_r^\circ(T, \text{O}_2)$$

(3) 式の $\sum \Delta H_r^\circ(T)$ と $\sum \Delta S_r^\circ(T)$ とが温度によらず一定とみなせること、あるいはそれぞれ $\sum \Delta H_{f, 298.15}^\circ$ と $\sum \Delta S_{298.15}^\circ$ とに等しいとみなせることを表1に例示し、熱力学データを用いて (5) 式をもとめた。この式は図1 において Cr(下) と Cr_2O_3 (上) とが共存する(平衡する) P_{O_2} と温度 T との関係を与える。

b) 酸素分圧を決める反応

(2) 式は $R = 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と $\ln X = 2.303 \log X$ とを用いると、

$$\Delta G_r^\circ(T) = 1.915 \times 10^2 \times T \times \log P_{\text{O}_2} \quad (6)$$

となり、図の左方 $T = 0 \text{ K}$ にある点 O と右縦軸の $-\log P_{\text{O}_2}$ 目盛り上の該当位置とをとる直線(群)になる。これは酸素そのもので P_{O_2} を与えるときにつかう。

$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ の平衡条件は次式で表される。

$$\Delta G_r^\circ(T) = -484 + T \times (0.0887 - 0.0383 \log(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})) \quad (7)$$

この関係は左方の点 H と右縦軸 $\log(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})$ 目盛りの該当位置とをとる直線になる。Q091の文献4)で採用した酸化条件は図1の ① と ② の P_{O_2} 条件と $600-850^\circ\text{C}$ の温度域との組み合わせで、Crのみ酸化させるという目的に合い、 $E-25 \text{ atm}$ 以下の P_{O_2} を低圧酸素で与える方法に比べてより P_{O_2} を制御しやすい方法といえよう。

もうひとつ CO/CO_2 で P_{O_2} を決める反応は $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ であり、その平衡条件は

$$\Delta G_r^\circ(T) = -566 + T \times (0.1729 - 3.830 \times 10^{-2} \times \log(\text{CO}/\text{CO}_2)) \quad (8)$$

である。この関係は左方の点 C と右縦軸 $\log(\text{CO}/\text{CO}_2)$ 目盛りとをとる直線になる。

エリンガム図は高温酸化の教科書にかならず出てくる基本的事項で、Q091の表面処理は、この“古い”冶金物理化学の知見に拠って実現された。

屋内水泳用プールでの 304 鋼の SCC

Q092: 1985年スイスの屋内水泳用プールで室内雰囲気におかれた 304 鋼耐力部材の SCC からコンクリート製屋根がくずれ 13名の死者が出た。同様の事故は連合王国, ドイツ, デンマーク, スウェーデンおよび米国でも経験された¹⁾。

オーステナイト系ステンレス鋼の塩化物応力腐食割れ (Cl⁻ SCC) については高温ほど起こり易いという大きな特徴があり, 臨界温度 T_c の存在が経験的に知られ, 現象論的解釈がなされている²⁾。304 鋼のそれは 50°C (以下では SCC は起こらない) である。

上述の屋内プールの環境温度は 50°C を超えないと考えられるので, その場合には臨界温度概念は適用できないとせざるをえない。

A: 中性の塩化物水溶液での SCC は, “溶解速度 $i_w \leq$ 割れ速度 C” なる場合に限って起こる。C は発生するき裂の成長速度, i_w はき裂発生起点となる局部腐食 (主にすきま腐食) 部での溶解速度で, 局部腐食再不動態化電位 E_R 直上での値 i_w^* 以上の値をとる。実際には局部腐食・SCC とも E_R 直上で起るから $i_w = i_w^*$ とみなしてよい。ここで, i_w^* の温度依存性は小さく, 温度依存性の大きい C は高温ほど大きくなるので, 必ず $i_w^* = C$ となる温度が存在し, これが臨界温度 T_c となる。

一方 H₂SO₄+Cl⁻³⁾, HCl⁴⁾ などの酸性塩化物水溶液では常温 (T_c=50°C 以下) で 304 鋼に Cl SCC が起こる。これらの SCC は 304 鋼が均一腐食をうける活性電位域で起こり, 電位を下げればより小さな i_w が存在する点が中性環境と異なっている。ところで, 水泳用プールの水には消毒用塩素 (Cl₂) が注入されることが多い。これは



なる不均化反応により, 酸化性種 ClO⁻ のほか, 塩化物イオン Cl⁻ と酸 (H⁺) を生じる。プールと同様条件下にある水道水受水槽の気相部内壁上に凝縮した水滴においては, 経時的に Cl⁻ の濃縮と酸性化が進み, 17ヶ月後に 2000ppm Cl⁻, pH=2 になっている⁵⁾。すなわち, 屋内水泳プールでの 304 鋼の SCC は酸性塩化物水環境でのそれに相当すると理解できる。ただし, 次亜塩素酸ナトリウム NaClO の場合には酸性化は起こらないようである。

【A:正しい】

- 1) J.W. Oldfieldm, B. Todd : Proc. of Intern. Conf. on Stainless, ISIJ, p.204 (1991)
- 2) 篠原 正, 新谷嘉弘, 辻川茂男 : 材料と環境, 46, 695 (1997)
- 3) S.J. Acello, N.D. Greene : Corrosion, 18, 286t (1962)
- 4) G. Bianchi, F. Mazza, S. Torchio : Corr. Sci., 13, 165 (1973)
- 5) 中田潮雄, ほか : 第 36 回腐食防食討論会予稿集, p.267 (1989)

目次		No. 031 2004年9月1日
塗装素地調整のためのりん酸亜鉛処理	1	発行者: (社) 腐食防食協会 腐食センター
りん酸塩皮膜の結晶構造と耐食性	3	〒113-0033 東京都文京区本郷1-33-3
Q91: ハロゲン系ガスによるステンレス鋼の腐食と対策	9	(東京プロダクツビル2F)
エリンガム図	11	Tel: 03-3815-1302 Fax: 03-3815-1303
Q92: 屋内水泳用プールでの304鋼のSCC	12	email: jim@corrosion-center.jp
		URL: http://www.corrosion-center.jp/

ここに掲載された文章および図表の無断使用, 転載を禁じます。 ©腐食防食協会