

耐候性鋼の最終安定さび層を構成するCr置換微細ゲーサイトの傾斜組成分布とイオン選択性

山下 正人*・幸 英昭*²・長野 博夫*²・三沢 俊平*³

Compositional Gradient and Ion Selectivity of Cr-substituted Fine Goethite as the Final Protective Rust Layer on Weathering Steel

Masato YAMASHITA, Hideaki MIYUKI, Hiroo NAGANO and Toshihei MISAWA

Synopsis : The compositional gradient and ion selectivity in the final protective rust layer of the Cr-substituted goethite, α -(Fe_{1-x}, Cr_x) OOH, on a weathering steel have been discussed by examining the spontaneously and artificially formed Cr-substituted goethites. It was found that the Cr content in the spontaneously formed final protective rust layer increases gradually toward the [rust/steel] interface. This increase in the Cr content decreases the crystal size of the goethite and leads to a denser Cr-substituted goethite rust layer which provides higher protectiveness against atmospheric corrosives. It also became evident that the goethite with Cr content higher than approximately 3 mass% possesses cation selective ability. Thus, it is supposed that the spontaneously formed Cr-substituted goethite final protective rust layer has the ability to suppress corrosive anion penetration, at least near the [rust/steel] interface where the Cr content is estimated to be more than approximately 5 mass%. The structure of the [rust/steel] interface was also examined by transmission electron microscopy and the presence of a thin interfacial layer was pointed out. A detailed structure of the final protective rust layer is newly proposed with considering the compositional gradient and the structure of [rust/steel] interface.

Key words : atmospheric corrosion ; weathering steel ; protective rust layer ; Cr-substituted goethite ; ion selectivity.

1. 緒言

耐候性鋼は、安定さび層の保護性により耐大気腐食性が良好な低合金鋼である。数年間の暴露試験に基づいて、安定さび層はCr, Cu, Pの濃縮した内層の非晶質層^{1,2)}であるところ最近まで考えられてきた³⁾。一方、著者らは四半世紀以上の長期大気暴露試験に基づき、安定さび層の最終構造は α -FeOOH型ゲーサイト構造であることを最近見出し、非晶質さび層はさびの長期相変化の中間段階にあることを指摘するとともに、さび層の長期変化過程を明らかにした⁴⁾。すなわち、大気さび相は γ -オキシ水酸化鉄(γ -FeOOH:レピドロサイト)構造→非晶質オキシ水酸化鉄構造→ α -オキシ水酸化鉄(ゲーサイト)構造と変態し、最終安定さび層は微細な結晶が密に凝集した α -(Fe_{1-x}, Cr_x) OOH(Cr置換微細ゲーサイト)により構成されることを先に報告している⁴⁻⁶⁾。ゲーサイトが最終安定相であることは、その後国内では日本最古の耐候性鋼裸使用橋梁について⁷⁾、米国では長期暴露試験鋼について追認されている⁸⁾。本報では、長期大気腐食により形成され耐候性になう

最終安定さび層とその自然生成物に学んで人工育成したCr置換ゲーサイトを用いて、天然さびと人工さびの両者を比較しながら、先に著者らが見出したCr置換微細ゲーサイト層からなる最終安定さび層の構造と性状をさらに詳細に調査した結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 Cr置換ゲーサイトの人工育成

ゲーサイトの生成初期にCrイオンを添加しながら人工的にCr置換ゲーサイトを育成した。育成手順の詳細は別途報告⁵⁾した。育成したゲーサイト中のCr量を化学分析により定量した。このCr置換ゲーサイトについて、X線回折スペクトルおよびラマンスペクトル測定を行うとともに、透過型電子顕微鏡(TEM)により結晶形態観察を行った。

2.2 長期大気腐食によるCr置換微細ゲーサイト最終安定さび層

耐候性鋼を26年間暴露し、最終安定さび層を育成した。耐候性鋼の化学成分および暴露方法の詳細は前報と同様で

平成9年1月27日受付 平成9年4月11日受理(Received on Jan. 27, 1997; Accepted on Apr. 11, 1997)

* 住友金属工業(株)総合技術研究所(現:姫路工業大学)(Corporate Research and Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., now Himeji Institute of Technology, 2167 Shosha Himeji 671-22)

* 2 住友金属工業(株)総合技術研究所(Corporate Research and Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

* 3 室蘭工業大学(Muroran Institute of Technology)

ある⁴⁾。暴露終了後の表面は黒褐色の外観で、強固に付着したさびで覆われていた。板厚減少量は普通鋼の約3分の1で、最終安定さび層の高い防食性が明らかである⁴⁾。

2・3 さび層の顕微レーザーラマンおよびCr含有量の測定

試験片断面をエポキシ樹脂に埋め込み研磨した。日本分光製NR-1800 Sを用いて、さび層断面については[最終安定さび層(内層)/鋼]界面(以後R/S界面と呼ぶ)から外層を結ぶ線上を、レーザースポット径2 μm でラマンスペクトル測定した。なお、人工育成Cr置換ゲーサイトについては、レーザースポット径を10 μm とした。入射光源はAr⁺レーザー($\lambda=514.5\text{nm}$)、入射出力は7.5mW以下とした。さび層中のCr含有量をX線マイクロアナライザー(EPMA)により調査した。

2・4 X線回折およびTEM観察

人工育成Cr置換ゲーサイトの構造解析を行うために、Coターゲットを用いX線回折測定を行った。JOEL JEM200 CX型のTEMを用いて、人工育成Cr置換ゲーサイト粉末の結晶形態およびR/S界面付近の構造観察を行った。

2・5 Cr置換ゲーサイトの膜電位測定

人工育成Cr置換ゲーサイト粉末にテフロン系繊維を約3~10mass%添加し加圧することにより、直径20mm、厚さ1.5mmの円板状膜にした。これを、 $1 \times 10^{-2} \text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ に濃度を固定したKCl水溶液とそれ以下に濃度を変化させたKCl水溶液の間に設置し室温で膜電位を測定し輸率を計算することにより、Cr置換量を変えたCr置換ゲーサイト沈澱物膜のイオン選択性を評価した。膜電位測定の詳細は、坂下と佐藤⁹⁾の方法に従った。

3. 結果

3・1 人工育成Cr置換ゲーサイトの性状

Fig. 1にCr置換量の異なるゲーサイトのラマンスペクトルを示す。245, 300, 397, 485, 550, 685 cm^{-1} のいずれのピークもゲーサイトの特性ピーク¹⁰⁻¹⁹⁾に一致する。Cr置換量が増加するに伴い、ピークはブロードとなりその強度は低下する。

Cr置換量を変化させたゲーサイトのX線回折スペクトルをFig. 2に示す。Cr置換量が増加するにつれラマンスペクトル変化で見られたようにX線回折ピーク強度が低下しブロードとなる。いずれの回折ピークも、ゲーサイト構造を示し、ゲーサイト以外に同定されるCr化合物は認められない。このことから、ゲーサイト中に含有されるCrは、 α -FeOOH中のFeの格子位置を一部置換し、 α -(Fe_{1-x}, Cr_x)OOH(Cr置換ゲーサイト)を形成していることが確認できる。Cr(III)とFe(II)のイオン半径はいずれも約0.64 Åであり、Cr置換によりゲーサイト結晶構造はほとんど変化しない。

Cr置換ゲーサイトのTEM観察例をFig. 3に示す。Crイオン無添加の α -FeOOH粒子は、長軸が300~500nmの針状結晶であり、回折パターンに見るように良い結晶性を示している。Cr置換量が増加すると、長軸と短軸の寸法差が小さくなるとともに、結晶が微細化し粒径約10nmのメゾスコピック構造体へと変化する。このことから、Cr置換により、ゲーサイト結晶は微細化すると結論できる。ゲーサイト構造を維持しながらの結晶微細化が、ラマンスペクトル

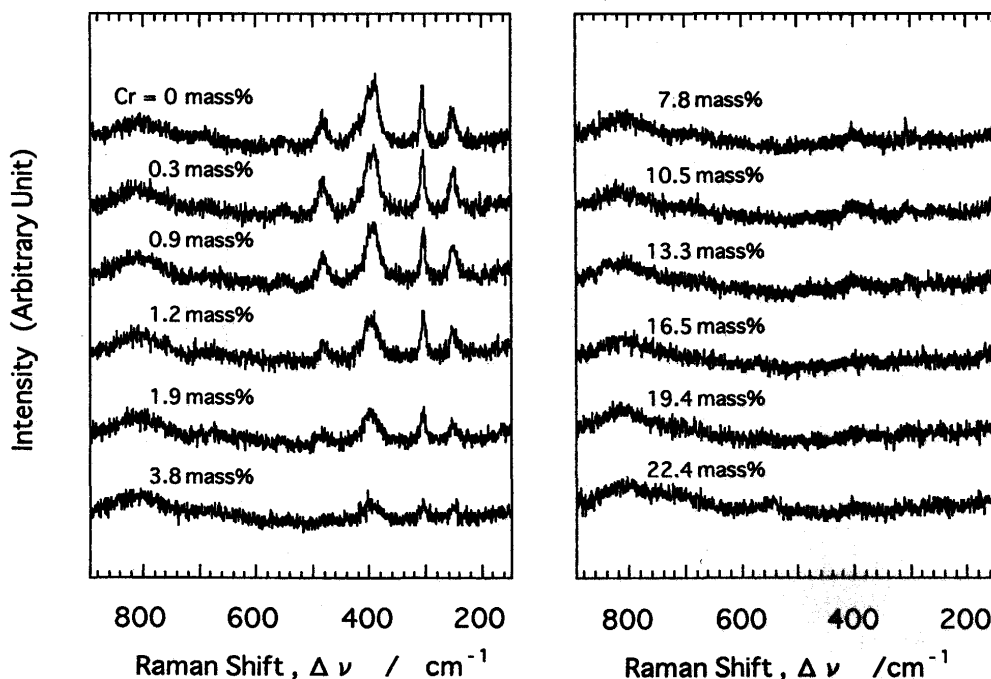


Fig. 1. Raman spectra of the synthetic Cr-substituted goethites containing various amounts of Cr.

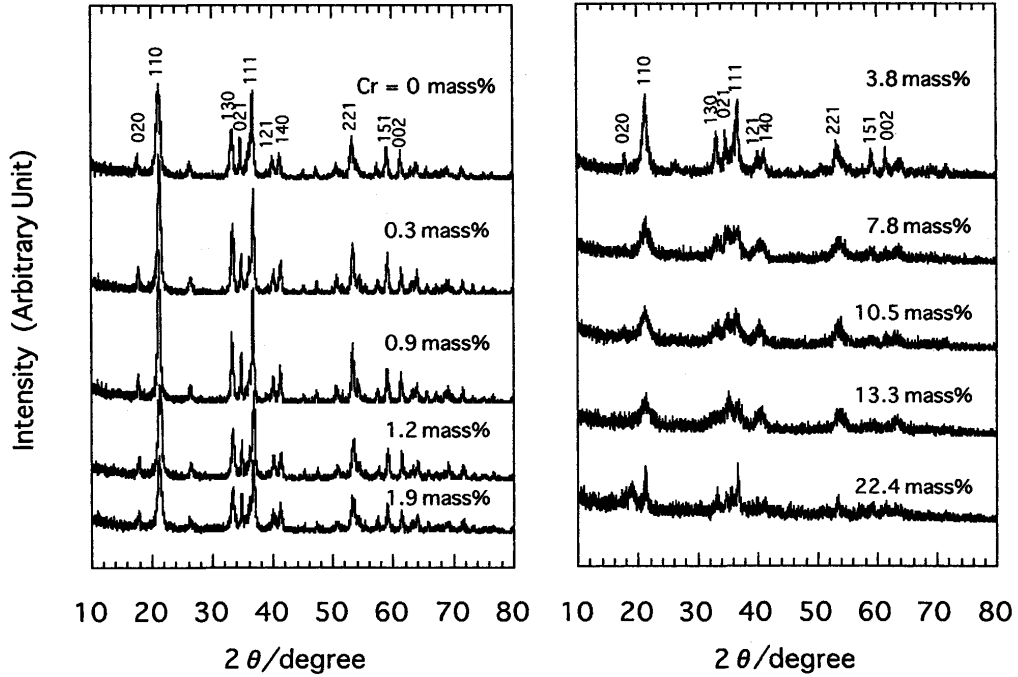


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the synthetic Cr-substituted goethites containing various amounts of Cr.

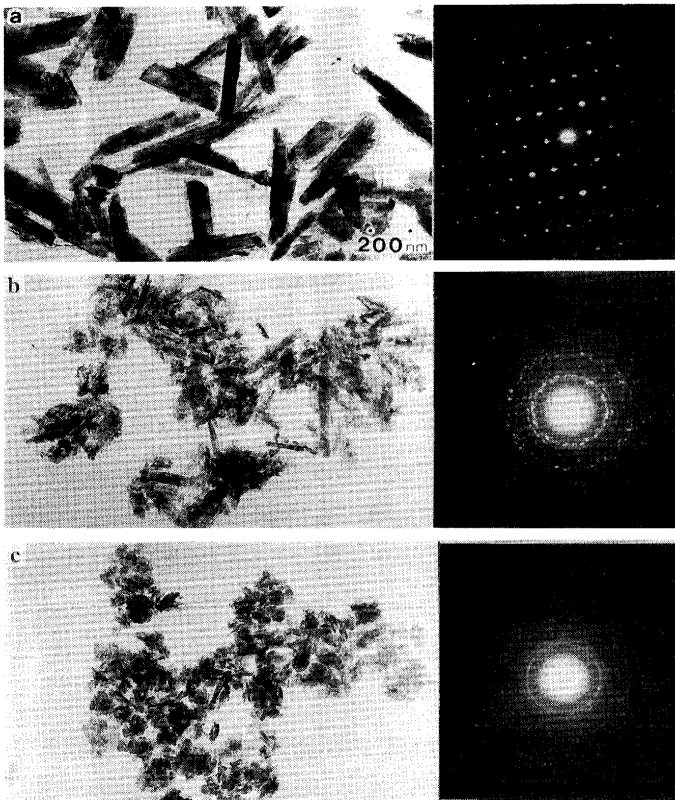


Fig. 3. Typical examples of the TEM observation of the synthetic Cr-substituted goethites containing (a): 0 mass%, (b): 3.8 mass% and (c): 16.5 mass% of Cr. The electron diffraction patterns are also shown.

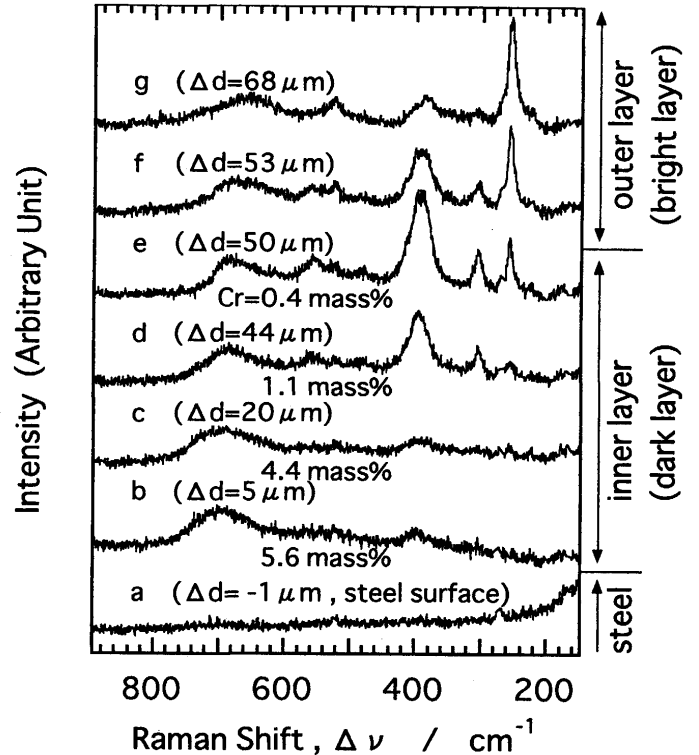


Fig. 4. Raman spectra at the several points with different distances from the [rust/steel] interface, Δd , both in the inner and outer rust layers formed on the weathering steel. The Cr-contents measured by EPMA at several points in the inner layer are also shown.

およびX線回折スペクトルにおけるピークブロード化と強度低下を引き起こしている」と解釈される。

3・2 最終安定さび層の傾斜組成分布

耐候性鋼の最終安定さび層は二層構造を有し、外層は γ

-FeOOH、内層が防食性を有するCrの濃化したゲーサイトである⁴⁾。内層に濃化しているCrが³⁾、人工育成Cr置換ゲーサイトと同様に、Feの格子位置を置換していることはすでに示唆している⁵⁾。

R/S界面からの距離(Δd)を変えながら測定したラマンスペクトルをFig. 4に示す。これまでの報告^{4,5)}と同様に外層では γ -FeOOHの 259cm^{-1} の特性ピークが認められる。一方、内層では Δd によりスペクトルの形態が連続的に変化しているが、基本的にはゲーサイト構造である。内層/外層界面に近い位置(Fig. 4 (e))で最も強い 397cm^{-1} のゲーサイトの特性ピークを示し、R/S界面に近づくにつれてこのピーク強度は低下する。前述の人工育成Cr置換ゲーサイトのラマンスペクトル測定とTEM観察から、ゲーサイトのラマンピーク強度の低下はCr置換に伴う結晶粒微細化と関連付けられ、Fig. 4は最終安定さび層を構成するゲーサイトの結晶粒が界面に近づくにつれて微細になることを示唆している。

EPMAで測定したCr含有量を、Fig. 4中にあわせて示した。[外層/内層]界面付近の内層側には $0.4\text{ mass}\%$ (Fig. 4 (e))のCrが含有されているが、R/S界面近傍では $5.6\text{ mass}\%$ (Fig. 4 (b))と特にCrの濃化が認められる。人工育成Cr置換ゲーサイトのCr置換量増加にともなう結晶形態変化および最終安定さび層のラマンスペクトルの Δd 依存性の両者から指摘できるように、R/S界面に近づくにつれて最終安定さび層を構成するゲーサイト中のCr置換量は増加し、より微細なCr置換ゲーサイトが形成されていることが見出された。

3・3 [最終安定さび層/鋼]界面構造

Fig. 5にR/S界面のTEM観察例を示す。最終安定さび層は微細なゲーサイト結晶から構成されている。このゲーサイト結晶は、数nm~数十nmの粒径を有しており、ラマン

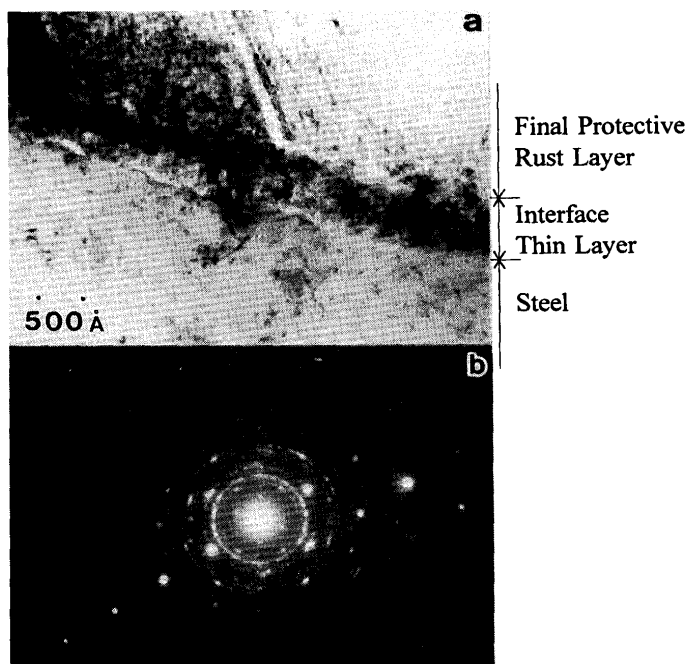


Fig. 5. TEM observation in the vicinity of the interface between final protective rust layer and weathering steel. The electron diffraction pattern is also shown in (b).

ペクトル変化(Fig. 4)より示唆されたR/S界面近傍でのゲーサイト結晶の微細化を裏付ける。さらに注目すべき点は、R/S界面での幅約 50nm の薄層の存在である。界面の電子線回折パターンから、母材の鋼とゲーサイトの他に Fe_3O_4 の回折が認められる。Cr置換ゲーサイトからなる最終安定さび層は、薄い Fe_3O_4 層を介して鋼と強固に密着していることが示唆される。

この Fe_3O_4 薄層は極めて薄いことから、最終安定さび層が形成されるまでの腐食速度の比較的速い期間に形成されたとは考えられない。むしろ、最終安定さび層の形成が完了しCr置換微細ゲーサイトによる防食性発現後に、界面付近では水および酸素の供給がきわめて少ない環境となり、金属FeとFe(III)の鉄化合物であるFeOOHの中間原子価を有する Fe_3O_4 層が少量形成したと推測できる。

3・4 Cr置換ゲーサイト膜のイオン選択性

Cr置換ゲーサイトの膜電位($\Delta\Phi: 1 \times 10^{-2}\text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ に濃度を固定したKCl水溶液を基準として測定した低濃度側のKCl水溶液の電位)と低濃度側のKCl濃度の関係をFig. 6に示す。Cr置換量が低いと右上がりの直線となりアニオン(Cl^-)選択膜であるが、Cr置換量が増加すると右下がりとなる。Fig. 7にCr置換ゲーサイト中のCr含有量とアニオンの輸率(t_{Cl^-})の関係を示す。ここで、 t_{Cl^-} の算出は、

$$\Delta\Phi = -(t_{\text{K}^+} - t_{\text{Cl}^-}) \cdot (RT/F) \cdot \ln(a_1/a_2) \dots\dots\dots (1)$$

$$t_{\text{K}^+} + t_{\text{Cl}^-} = 1 \dots\dots\dots (2)$$

但し、 t_{K^+} : K^+ の輸率、 t_{Cl^-} : Cl^- の輸率、R: 気体定数、T: 温度、F: ファラデー定数、 a_1 : 低濃度側のKCl水溶液の活量、 a_2 : 高濃度側のKCl水溶液の活量により行った。Cr置換量の増加にともない t_{Cl^-} は低下する。

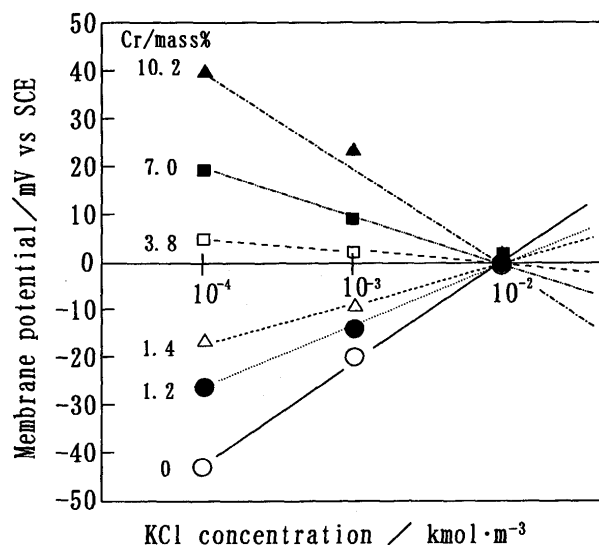


Fig. 6. Relationship between the membrane potentials of the synthetic Cr-substituted goethites and the varied KCl concentration of the solution.

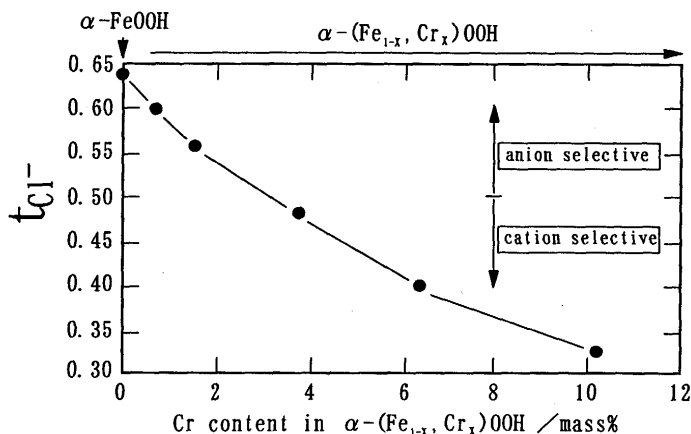


Fig. 7. Transport number of Cl^- , t_{Cl^-} , as a function of the Cr content in the synthetic Cr-substituted goethite membrane.

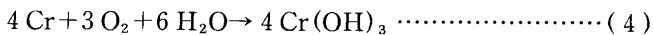
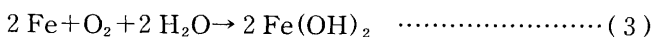
これは、Cr置換量が増加するにつれ、Cr置換微細ゲーサイトにカチオン交換膜的性質が発現し、アニオンの透過を抑制することを示している。このカチオン選択性は、負の固定電荷の形成⁹⁾によると推測される。本実験結果は、R/S界面に近づくにつれてCr置換量が増加し、微細で緻密なさび物質になるとともに、塩化物イオンをはじめとする腐食性アニオンの透過を抑制する効果が発現することを示唆している。

4. 考察

4.1 Cr置換微細ゲーサイト最終安定さび層の防食機能

最終安定さび層であるCr置換微細ゲーサイト層中で、R/S界面に近づくにつれてゲーサイトのラマンスペクトル強度が低下すること、およびCr置換量が増加することから、最終安定さび層は傾斜的な組成分布を有し、界面に近づくにつれてより多くのCrを含有したより微細なCr置換ゲーサイトにより構成されることが指摘される。

R/S界面付近のCr置換量増加は、腐食に伴い溶出する Cr^{3+} 、 Fe^{2+} イオンから生成する水酸化物のイオン積の観点から解釈できる。腐食初期には



の反応により、まず $Fe(OH)_2$ と $Cr(OH)_3$ が生成すると考えられる。 $Fe(OH)_2$ と $Cr(OH)_3$ のイオン積は、それぞれ 8.0×10^{-16} および 6.3×10^{-31} であり、両者の平衡溶解度に大きな差がある²⁰⁾。諸石が耐候性鋼の孔食部について指摘した²¹⁾ように、両者のイオン積の差で難溶性の $Cr(OH)_3$ はさびの内層部に沈析しやすく、 $Fe(II)$ イオンは外層部まで移動しやすい。結果として、R/S界面近傍で、Cr置換量が相対的に高くなると考えられる。

Cr置換量が高い場合にゲーサイト結晶がより微細にな

ることに関しても、 $Cr(OH)_3$ が相対的に速く沈析することから説明が可能である。上述のように、溶出するCr(III)イオンは $Cr(OH)_3$ として沈析しやすい。沈析したCr(III)イオンがゲーサイトの核形成に役割を果たすならば、 Fe^{2+} のみの溶出に比べて、ゲーサイト結晶の生成サイトが増え、微細結晶が多数形成されると考えられる。レピドクロサイト→非晶質オキシ水酸化鉄→Cr置換微細ゲーサイト最終安定さび層と、長時間でさびが安定化する過程においても、非晶質からゲーサイト結晶へ変化する過程で、Cr(III)イオンがゲーサイト結晶生成核になり、最終生成物であるCr置換ゲーサイトの微細結晶凝集体の形成が促進されると考えられる。

微細な結晶が緻密に凝集し最終安定さび層の環境遮断効果が高まることから、より微細なCr置換ゲーサイトが凝集する界面付近では、さび層の物理的環境遮断効果が特に大きくなる。したがって、最終安定さび層の形成完了後、酸素供給の少ない環境で腐食電位の低下を伴いながら²²⁾、Fig. 5に示した Fe_3O_4 薄層が形成すると考えられる。この Fe_3O_4 薄層のFeの価数は約2.7であり、3価の鉄化合物であるゲーサイトと0価の金属Feの中間原子価であることは、大気に触れる外層に向け酸化鉄の原子価が増加する点で理解しやすい。界面付近では最終安定さび層の環境遮断効果により酸素の供給が少なくなり、 Fe_3O_4 が安定に存在できる環境である²³⁾。

Fe_3O_4 とFeの界面に互いの低指数面が位置し、結晶学的にBain²⁴⁾あるいはinverse Nishiyama-Wassermann²⁵⁾の関係にある場合に、界面の整合性は良好であると考えられている²⁶⁾。Feと同じく立方晶系の結晶構造を有している Fe_3O_4 中間原子価薄層が、最終安定さび層と鋼の密着性を向上させていると考えられる。

一方、約3 mass%以上のCrを含有するCr置換微細ゲーサイトは腐食性アニオンの透過を抑制するカチオン選択性を有する。このカチオン選択性の発現は負の固定電荷の形成によると考えられる⁹⁾が、Cr置換微細ゲーサイトのCr置換量増加に伴うアニオン選択性からカチオン選択性への変化の理由は明確ではない。しかしながらClaytonら^{27,28)}がステンレス鋼の不動態皮膜について指摘したように、 CrO_4^{2-} のようなカチオン選択性を発現させるイオンが存在しているとすれば、Cr含有量の増加とともにカチオン選択性が発現することは理解できる。さらに著者らは、Cr置換ゲーサイトのイオン選択性は、pHの変動に鈍感であることを報告している²⁹⁾。

4.2 Cr置換微細ゲーサイト最終安定さび層の新しい詳細構造

今回新しく得られた知見から、前報⁴⁾で示した最終安定さび層の構造を、より詳細に記述するとFig. 8となる。最終安定さび層は、内層のCr置換微細ゲーサイトであるが、そのCr含有量はR/S界面に近づくにつれて増加する。このCr

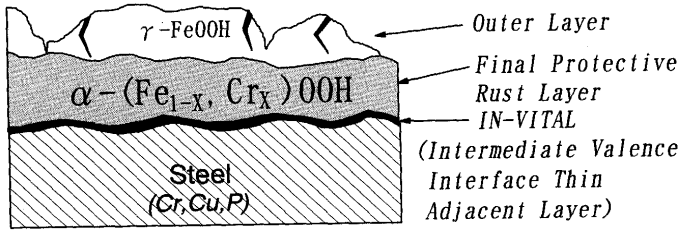


Fig. 8. Schematic illustration of detailed structure of final protective rust layer formed on a weathering steel.

の傾斜組成分布により、R/S界面付近では特に微細で緻密なさび物質となり、高い物理的環境遮断効果が期待できる。同時に、界面付近の約3 mass%以上のCrを含有する領域ではカチオン選択性を有するため、腐食性アニオンの透過を抑制する。さらにCr置換微細ゲーサイト最終安定さび層の防食機能発現後、 Fe_3O_4 薄層が鋼と最終安定さび層の界面に生成する。この Fe_3O_4 薄層は最終安定さび層と鋼の中間原子価(Intermediate-Valence)を有しており、界面(Interface)において両者に隣接した薄層(Thin Adjacent Layer)であることから、著者らはIN-VITAL(INtermediate-Valence Interface Thin Adjacent Layer)と表示した。いわば、鉄が大気環境と反応し酸化物に還る活力(Vital)を無くした(In; 無を意味する接頭語)結果、生成したと理解されよう。

ゲーサイト構造を有する最終安定さび層は通常の大気腐食環境中で熱力学的に最も安定なオキシ水酸化鉄さび物質である^{3,20)}。この安定な最終安定さび層が鋼に強固に密着し、物理的環境遮断効果と電気化学的イオン選択効果を有することが、その高い防食能力の主な理由であると結論付けられる。

5. 結言

自然生成物である最終安定さび層に学んで人工育成したCr置換ゲーサイトを用いて、天然さびと人工さびを比較しながら、Cr置換微細ゲーサイト層からなる最終安定さび層の構造と性状を詳細に調査した結果、以下の新しい知見を得た。

(1)最終安定さび層は傾斜的な組成分布を有し、鋼との界面に近づくにつれてより多くのCrを含有したCr置換微細ゲーサイトにより構成される。

(2)ゲーサイトの結晶はCr置換量が増加すると微細化することから、鋼との界面に近づくにつれ、より微細なCr置換ゲーサイトが形成されていると考えられる。

(3)Cr置換量が増加するにつれ、Cr置換ゲーサイトにカ

チオン選択性が発現し、腐食性アニオンの透過を抑制する。最終安定さび層において、界面に近づくにつれてCr置換量が増加するにともない、塩化物イオンをはじめとする腐食性アニオンの透過が抑制される効果が大きくなる。

(4)最終安定さび層中のCrの傾斜分布および中間原子価界面薄層(IN-VITAL)を考慮した最終安定さび層の詳細構造を新しく提案した。

本研究の一部は、文部省科学研究費補助金重点領域研究「傾斜機能材料の物理・化学」(領域番号274)の公募研究によりなされた。ゲーサイト試料の作成およびラマン分光測定は、室蘭工業大学酒井彰助教授、藤原幹男技官ならびに学生菊地誠君の協力をいただいた。記して感謝の意を表す。

文 献

- 岡田秀弥, 細井祐三, 湯川憲一, 内藤浩光: 鉄と鋼, **55** (1969), 355.
- 三沢俊平, 橋本功二, 下平三郎: 防食技術, **23** (1974), 17.
- 三沢俊平, 山下正人, 長野博夫: まてりあ, **35** (1996), 783.
- 三沢俊平, 山下正人, 松田恭司, 幸 英昭, 長野博夫: 鉄と鋼, **79** (1993), 69.
- 山下正人, 幸 英昭, 長野博夫, 三沢俊平: 材料と環境, **43** (1994), 26.
- M.Yamashita, H.Miyuki, Y.Matsuda, H.Nagano and T.Misawa: Corros. Sci., **36** (1994), 283.
- 塩田和彦, 木村光男, 片岡義弘, 谷本 亘, 山本 公, 栗栖孝雄: 腐食防食'95講演集, (1995), 391.
- M.Yamashita, H.Nagano, T.Misawa and H.E.Townsend: Proc. 13th Int. Corros. Cong., Melbourne, (1996), 265.
- 坂下雅雄, 佐藤教男: 防食技術, **28** (1979), 450.
- I.C.G.Thanos: J. Electroanal. Chem., **210** (1986), 259.
- A.Hugot- Le Goff and C.Pallotta: J. Electrochem. Soc., **132** (1985), 2806.
- I.C.G.Thanos: Electrochim. Acta, **31** (1986), 811.
- F.R.Beattie and T.R.Gilson: J. Chem. Soc., A (1970), 980.
- G.Nauer, P.Strecha, N.Brinda- Konopik and G.Liptay: J. Thermal Anal., **30** (1985), 813.
- J.Keiser, C.Brown and R.H.Heidersbach: J. Electrochem. Soc., **129** (1982), 2686.
- D.Thierry, D.Persson, C.Leygraf, N.Boucherit and A. Hugot-le Goff: Corros. Sci., **32** (1991), 273.
- J.Dünnwald and A.Otto: Corros. Sci., **29** (1989), 1167.
- J.T.Keiser and C.W.Brown: Corros. Sci., **23** (1983), 251.
- J.D.Bernal, D.R.Dasgusta and A.L.Mackay: Clay Minerals Bull., **4** (1959), 15.
- 三沢俊平: 日本金属学会会報, **24** (1985), 201.
- 諸石大司: 大阪大学学位論文, (1972).
- M.Yamashita, H.Nagano, F.Guillaume and R.A.Oriani: Materials Science Forum, **185-188** (1995), 515.
- 三沢俊平: 防錆管理, **38** (1994), 408.
- E.C.Bain: Trans. Met. Soc. AIME, **70** (1924), 25.
- P.B.Sewell and M.Cohen: J. Electrochem. Soc., **111** (1964), 508.
- F.Matsuno and Y.Ohmori: Trans. JIM, **29** (1988), 8.
- Y.C.Lu and C.R.Clayton: J. Electrochem. Soc., **132** (1985), 2517.
- A.R.Books, C.R.Clayton, K.Doss and Y.C.Lu: J. Electrochem. Soc., **133** (1986), 2459.
- 山下正人, 幸 英昭, 長野博夫, 三沢俊平: 腐食防食'96講演集, (1996), 433.