

乾湿繰り返し環境において低合金鋼に形成されるさびの電気化学的特性に及ぼすCoおよびNiの影響

西村 俊弥*・片山 英樹*・野田 和彦*・小玉 俊明*

Effect of Co and Ni on the Electrochemical Behavior of Rust Formed on the Low Alloy Steels in Cyclic Wet and Dry Environment

Toshiyasu NISHIMURA, Hideki KATAYAMA, Kazuhiko NODA and Toshiaki KODAMA

Synopsis : The iron rust phase formed on low alloy steels has been analyzed by using EPMA, XPS, TEM and alternating current (AC) impedance methods after cyclic wet and dry corrosion test using 0.5 mass% NaCl solution. The steel containing Co or Ni from 1 to 3 mass% showed higher corrosion resistance than carbon steel in the test. Cobalt was identified as its trivalent state (Co^{3+}) in the rust of Co-bearing steel by EPMA and TEM, which means that Co is incorporated mainly into FeOOH. On the other hand, nickel was identified as bivalent state (Ni^{2+}) in the rust of Ni-bearing steel by XPS and TEM, which implies that Ni is involved in the formation of spinel oxide in rust. By AC impedance it is demonstrated that the resistance of the rust (R_{rust}) corresponds to the structural factor of the rust of steels. The high value of R_{rust} of Co-bearing steel indicated resistance of its FeOOH-type rust against the penetration of Cl ion. The high R_{rust} value was observed mainly at the early stage of corrosion cycles. The R_{rust} value of Ni-bearing steel increases with increasing amount of rust on steel, which implies that Ni takes part in the conversion of spinels into dense and fine structure in the inner layer of rust layer.

Key words: rust; Co; Ni; weathering steel; NaCl; atmospheric corrosion; EPMA; XPS; TEM; impedance; wet and dry; FeOOH.

1. 緒言

21世紀における我が国では、人件費の高騰が懸念され、ミニマムメンテナンスを達成できる耐候性鋼が着目されているが¹⁾、橋梁や鋼構造物などの多くの社会資本が海浜地域に集中しているため、海塩粒子が飛来してくる腐食環境で使用可能であることが重要となっている²⁾。耐候性鋼の研究では、長期暴露鋼材について鉄さびの解析等が従来より多くなされており、最近では総説や解説も出されている³⁻⁶⁾。ただし、従来型の耐候性鋼 (JIS-SMA: 0.3Cu-0.6Cr-Fe系) は、塩化物を多く含む環境ではさびが安定化しないために、最近では海浜環境において使用可能な新耐候性鋼⁷⁻⁹⁾や安定化処理^{10,11)}が提案されている。しかし、塩化物を含む環境における鉄さびの形成状態¹²⁾や合金元素の影響¹³⁾に関して基礎的な機構については一部の報告を除いて未だ不明な部分も多い。著者らは、海浜地域で使用可能な耐候性鋼の耐食指針を得ることを目標として、2元系電位-pH図作成システムを用いて各種鉄さび (Fe-X系) の熱力学的安定性を検討し¹⁴⁾、鉄属元素であるCoとNiが、Feと広い範囲で安定な複合酸化物を形成することを見出した。今回、Co添加鋼およびNi添加鋼を溶製し、乾湿繰り返し試験によって生成した鉄さびの形成状態と腐食特性について詳細に検討した。

2. 実験方法

2・1 乾湿繰り返し腐食試験

腐食試験は、試験片に0.5 mass% NaCl溶液を0.4 L/m²滴下し、恒温恒湿槽において25°C、60%RHの一定温度・湿度に12時間保持して乾燥させる手法を用いた。試薬の滴下の直前には試験片を純水で洗浄して塩分の経時的な累積を防いだ。供試材は、一般炭素鋼 (JIS-SM相当: 0.05C-0.3Si-0.7Mn-0.01P-0.003S-0.03Al-0.003N-0.002O-Fe) にCoやNiを1~3 mass%添加した低合金鋼である。

2・2 鉄さびの物理解析と電気化学的測定

腐食試験後の鉄さびの解析には、電子線マイクロアナリシス(EPMA)、X線光電子分光法(XPS)、透過電顕(TEM)等を用いた。EPMAでは、加速電圧15 kV、照射電流 1×10^{-7} A、ビーム径1 μm で測定した。XPSでは、X線源Al K α 線、ビーム径600 μm で行った。TEMでは、試料からさびをかき取り、10分程度メノウ乳鉢で粉碎後、TEM用CuメッシュにのせてC蒸着により固定して測定した。電子回折測定におけるカメラ長は700 mmである。

腐食試験後に電極を作製して、直流および交流分極測定を行った。直流分極測定では、0.5 mass% NaCl溶液を用い、腐食電位より20 mV/minで測定し、電位はすべて飽和カロメル電極(SCE)基準である。アノードおよびカソード分極

測定はそれぞれ別の試験片で求めた。交流分極測定は、0.1 mol- Na_2SO_4 溶液中で行い、試験条件は、2 電極式、100 kHz \sim 0.3 mHz、印加電圧 10 mV である。

3. 結果

3.1 低合金鋼の腐食挙動に与える Co および Ni の影響

Fig. 1 は、乾湿繰返し腐食試験を行い、腐食重量増加量 (W) と試験サイクル数を両対数プロットしたものである。一般に、海浜地域で暴露された低合金鋼では、腐食量と時間との両対数プロットは直線になることが知られている¹⁵⁾。今回の腐食試験では、いずれの低合金鋼を用いた場合でも概ね直線性が得られており、海浜地域での腐食挙動と同一の結果を示している。また、各低合金鋼の結果を比較すると、炭素鋼(SM)に比べて Co や Ni を添加した低合金鋼の腐食量は減少しており、塩化物を含む環境においてこれらの元素が有効であるといえる。

3.2 低合金鋼に生成したさび相の解析

腐食試験を 20 サイクル行った Co 添加鋼および Ni 添加鋼について表面のさび相を解析した。EPMA によるさびの断面観察では、Co 添加鋼における Co は特別な濃化は示さずにさび層全体に分布していた。EPMA による状態解析では、あらかじめ、標準物質として、Co, CoO, CoOOH について測定し、Co 添加鋼のさびと比較した。標準物質は、いずれも市販の粉末試料である (以下の Ni 化合物も同様)。Fig. 2 は、Co L_α 特性 X 線のピーク強度を 1.0 に規格化して、Co 添加鋼のさびの結果 (図中の点分布) と標準物質の結果を示したものである。Co L_β の強度を比較すると、Co 添加鋼の結果は CoOOH に近いことが分かる。また、Co L_α および L_β のピーク位置を比較した場合も Co 添加鋼の結果は CoOOH に近い。これは、Co が主に 3 価の酸化物として FeOOH に置換・含有することを示している。

また、Ni 添加鋼では、EPMA によるさびの断面観察では、Ni はさび層全体に分布しており、鉄さび内に取り込まれていた。Fig. 3 に示すように、XPS による状態解析では、標準物質の Ni, NiO, Ni₂O₃ と比較すると、Ni 添加鋼の Ni 2P 3/2 ピークは、NiO に近いものである。これは、Ni は主に 2 価の酸化物として鉄さびに置換・含有することを示している。XRD 解析では、Ni の添加により Fe₃O₄ 量の増加は認められず、鉄さびにおける Fe₃O₄ の相対量も数%以下と小さな値であった。このことから、Ni は XRD 的には検出できない酸化物に主に含有するものと考えられるため、TEM による検討を行った。Ni 添加鋼のさびをかき取り、EDXS 分析により Ni を含有するさびを選択して (Fig. 4 (A)-1), (A)-2 のように電子回折図形を観察した。さらにその結果から、(A)-3 に示すように、面間隔 (d 値) と強度からさび相を同定した。図で示すように、Ni を含有するさびの電子回折結果では、Fe₃O₄ の結晶構造を示すものが主体で

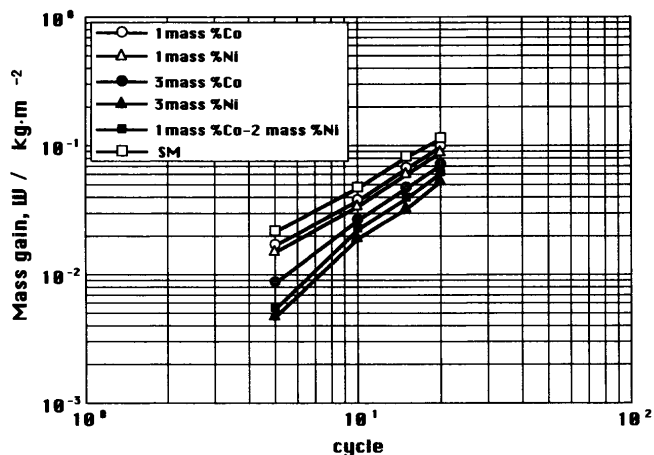


Fig. 1. Plots of corrosion mass gain (W) of steels versus cycles in cyclic wet and dry test. A 0.5 mass% NaCl solution was used in wet cycle.

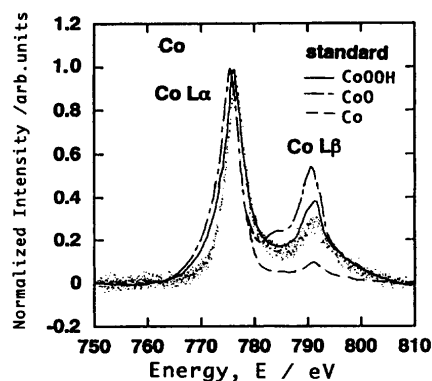


Fig. 2. Spectra of Co L_α and L_β from the rust of Co-bearing steel and standard reference samples (CoOOH, CoO, Co) obtained by EPMA.

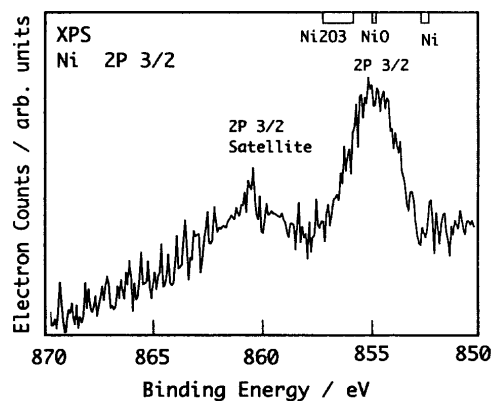


Fig. 3. Spectrum of Ni 2P 3/2 from the rust of Ni-bearing steel obtained by XPS.

あり、FeOOH は少なく、また、他の化合物は検出されない。このことは、複数の試料についても確認し、その結果、Ni は XRD 的には検出できないスピネル系酸化物 (Fe₃O₄) に主として含有するものと判断される。Ni 添加鋼の TEM 解析では大気腐食結果が報告されており¹⁶⁾、さび中における Ni はいくつかの鉄さび相に含有するが、主体は Fe₃O₄ の構

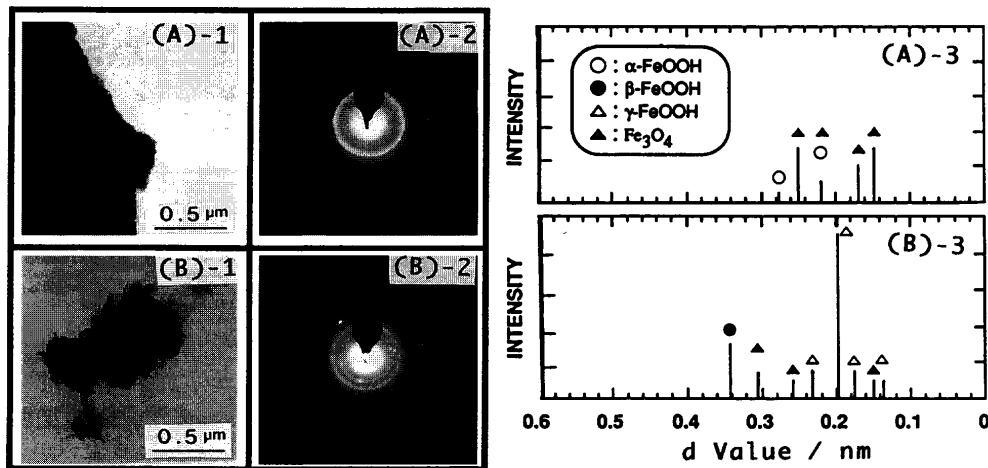


Fig. 4. TEM observations of the rust of (A) Ni-bearing steel and (B) Co-bearing steel (1; bright-field image, 2; electron diffraction pattern, 3; identification).

造を持つ鉄さび相であるとしている。本加速試験結果も同様にスピネル系酸化物(Fe_3O_4)に主として含有するという結果となっている。このように、XPSよりNiは主に2価の酸化物として存在し、TEMより主にスピネル系酸化物に含有することが示された。同様な手法により、Co添加鋼についてもTEMで解析した。EDXS分析によりCoを含有するさびを選択して(B)-1, (B)-2のように電子回折図形を求め、さらに(B)-3に示すように同定を行った。図で示すように、Coを含有するさびの電子回折結果では、 $FeOOH$ の結晶構造を示すものが主体であり、 Fe_3O_4 は少なく、また、他の化合物は検出されない(このことは、複数の試料について確認した)。以上のように、EPMAよりCoは主に3価の酸化物として存在し、TEMより主に $FeOOH$ に含有することが示された。また、同じ鉄属元素であっても、2価の安定なNiは鉄さびにおいてスピネル系酸化物に含有し、3価も安定なCoは $FeOOH$ 内に多く取り込まれているというように鉄さび形成上での違いが生じている様子が明らかとなった。

3.3 低合金鋼の分極挙動

Fig. 5(A)は、各種低合金鋼について0.5 mass% NaCl溶液中でアノード分極曲線を求めたものである。表面を研摩紙600番で湿式研摩して地金の分極挙動を測定した。CoやNiの合金添加によりアノード電流が減少しており、アノード反応を抑制する効果が認められる。このように電気化学的に貴な元素であることに起因したアノード反応抑制効果により、腐食試験初期においてCo添加鋼やNi添加鋼が耐腐蝕性に優れている現象を説明できる。

Fig. 5(B)は、Co添加鋼について腐食試験を行った後に分極測定を行った結果である。腐食試験回数が増加すると、カソード電流が大きく増加している。ここで、試験溶液を N_2 脱気および大気解放で行ってもカソード電流に差が認められず、また、水素発生電位は腐食電位より大きく卑であることから、このカソード電流の増加は、さびの還元によるものと考えられる。

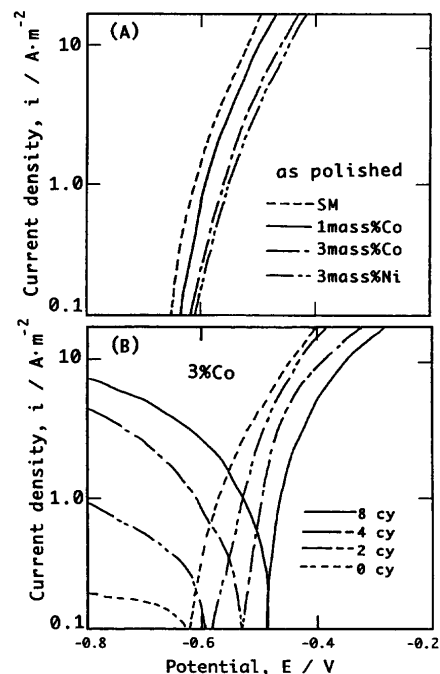


Fig. 5. Polarization curves of (A) steels as surface polished, (B) 3 mass% Co-steel after corrosion tests.

また、アノード電流は、腐食試験回数が増加すると減少している。これは、鋼の表面に生成したさびがアノード反応を抑制することを示す。

4. 考察

4.1 交流インピーダンス法による解析

Fig. 6は、Co添加鋼について、腐食試験を行った後に交流測定を行った結果である。1 Hz以上の高周波域に抵抗成分(R_h)、1 mHz~1 Hz領域に容量成分(C)、さらに、1 mHz以下に抵抗成分(R_l)が認められる。腐食試験サイクル数が増加し、表面のさび量が多くなると、高周波域の抵抗成分(R_h)は増加する。このことから、 R_h はさびの抵抗(R_{rust})に関

係しているといえる。酸化物自体の電気抵抗は非常に高いので、 R_{rust} は、直接的には、腐食溶液がさびの細孔を移動して地金に届く溶液抵抗を示すと判断される^{17,18)}。1mHz以下では、位相差が再び0 degに近づき、抵抗成分(R_t)を示しており、これは腐食の反応抵抗(R_f)に対応すると考えられる。

1mHz~1Hz領域に現れる容量成分(C)は、さびが形成されることにより、数百mF以上の大きな値を示している。腐食表面の2重層容量(C_{dl})が分布定数系の回路を示すには大きすぎる値である。そこで、腐食試験後にさびを削り、地金に微量(20g/m²程度)の内層さびのみを残した試料について交流分極測定を行った。その結果、疑似容量の値は数百mFに達しており、また、この大きな疑似容量の出現は、炭素鋼、Co添加鋼、Ni添加鋼のいずれにおいても確認できた。これは、鉄さびにおける内層さびが少量存在することにより大きな疑似容量を示すことになる。このとき、さびが形成する構造体はすでに破壊されているので、さびの複雑な形状に起因した電流線分布^{19,20)}や拡散などの解釈は適用しにくい。つまり、これは、内層の鉄さびにおける2価/3価の固相内レドックス反応が生じたものと考えられる。鉄さびのTEM解析においても、XRD的には検出できないスピネル酸化物(Fe_3O_4)が認められている。交流測定の低周波数側になると、誘電体としての Fe_3O_4 における2価の鉄が3価に酸化されることにより擬似的に容量性インピーダンスが増加するものと判断される。

また、さび量が少ない場合には低周波数側では腐食の反応抵抗(R_f)が確認できる。さび量が多くなると明確な抵抗成分が認められないが、最も低周波数($f \rightarrow 0$)におけるZは

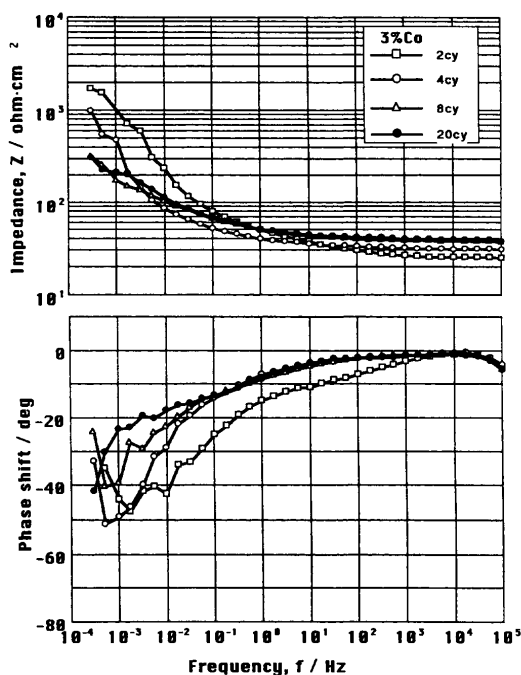


Fig. 6. Impedance and phase shift spectra of 3 mass% Co-steel as a function of cycle of corrosion tests.

R_f を反映するものと考えられる。そこで、実際の測定時間も考慮して、できる限り低周波数側の結果として、以下では、0.3mHzにおけるインピーダンス(Z)値から R_f を算出することにした。

4.2 インピーダンスパラメータに与えるCoおよびNiの影響

Fig. 7は、Co添加鋼およびNi添加鋼について腐食試験を行った後に交流分極測定を行い、さびの抵抗(R_{rust})と反応抵抗(R_f)をサイクル数に対してまとめた結果である。Co添加鋼は、試験初期から R_{rust} が大きくなっており、その後、一定の値に収束する。また、Ni添加鋼は、試験初期では R_{rust} が小さく、サイクル数とともに大きくなっていく。鉄さびの解析においては、Co添加鋼ではCoは主に $FeOOH$ に含有し、Ni添加鋼ではNiは主に(XRD的に検出できない)スピネル系酸化物(Fe_3O_4)に含有することが分かっている。つまり、Coは主に $FeOOH$ に関与し、Niは主に内層スピネル酸化物に関与することにより耐食性を向上させているといえる。このことから、鉄さび相の大部分を占める $FeOOH$ に含有するCoはさび形成初期から R_{rust} を高くする作用を示すのに対して、鉄さび内層のスピネル酸化物に含有するNiは内層さびの形成とともに R_{rust} が大きくなることを示唆している。

野田^{21,22)}は、上記低合金鋼の箔(2×10^{-5} m)を用い、本腐食試験手法により鋼全体をさび薄膜に形成させてさび膜電位を測定している。その結果、炭素鋼のさび膜ではアニオン選択透過性を示すのに対して、Co添加鋼ではカチオン透過性に変化させることが分かっている。つまり、Co添

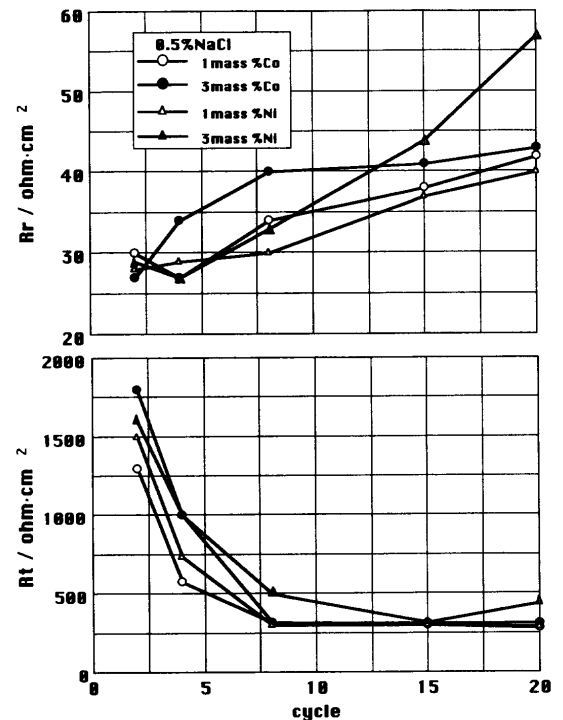


Fig. 7. Plots of impedance parameter (R_{rust} and R_f in Spinel oxide) of steels versus corrosion test cycle.

加鋼では、Coを含むFeOOHが塩分の透過を防ぐ作用を示すことにより R_{rust} を増加させるものと考えられる。従って、Coが鉄さび相の大部分を占めるFeOOHに含有するために、さび形成初期から R_{rust} を高くする作用を示すことが可能である。また、Ni添加鋼の場合では、さび薄膜の膜電位測定において選択透過性を変化させることは認められなかった。このことから、Niの効果は選択透過性では説明できず、むしろスピネル酸化物の緻密性を向上させることにより高いさび抵抗を付与するものと判断される。つまり、鉄さび内層のスピネル酸化物に含有するNiは内層形成が不十分な初期の効果は低いものの、内層さびが連続的に形成されるとともに緻密性の向上効果が発揮されて R_{rust} が大きくなるものと考えられる。

腐食の反応抵抗(R_i)は、いずれの材料を用いた場合でも初期には高い値を示し、8サイクル以上では小さくなっている。これは、分極測定の結果から、さびの生成によりカソード反応が促進されたことに対応するものと考えられる。また、8サイクル以上では R_i は一定の値に収束するが、表面をさびが覆うことによるアノード反応の抑制効果が発揮されてくるためである。さらに、腐食初期においては、炭素鋼に比較してCoやNiの添加により R_i は大きくなる。これは、分極測定の結果から、電気化学的に貴な元素であるCoやNiがFeのアノード反応を抑制するためといえる。

このように、CoおよびNiの添加により、アノード反応が抑制される効果は初期の腐食抑制に大きく寄与する。また、さびが十分に形成されると、 R_{rust} を増加させるようなさび構造体を形成し、塩水の透過を遮断、あるいは十分に遅らせることにより腐食を抑制するものと判断される。また、上記の検討により、交流分極測定から得られるパラメータとして、 R_{rust} からさびの構造的な状態、 R_i から腐食状況が概ね推測することが可能であるといえる。ただし、本腐食試験では、表面のさび量が比較的少ないために上記パラメータが適用可能であったが、実際の大气腐食のように厚いさび層の解析については今後の課題である。

5. まとめ

塩化物を含む乾湿繰り返し試験を行い、Co添加鋼およびNi添加鋼に生成した鉄さびの形成状態と電気化学的特性を解析した。

(1) 塩化物を含む乾湿繰り返し試験では、炭素鋼に比較して、CoやNiを1~3%添加した低合金鋼の腐食量は少なく、耐食性に優れている。

(2) Co添加鋼では、Coは主に3価の酸化物として

FeOOHに含有することがEPMAおよびTEMにより示される。また、Ni添加鋼では、Niは主に2価の酸化物として(X線的には検出されない)スピネル系酸化物に含有することがXPSおよびTEMにより示される。

(3) 交流分極測定から、さびの構造を反映する抵抗成分(R_{rust})を求めると、Co添加鋼では、さび形成の初期より R_{rust} が大きな値を示すのに対して、Ni添加鋼では初期の R_{rust} は小さいがさび形成とともに R_{rust} が非常に大きくなる。これは、鉄さびの大部分をしめるFeOOHに含有するCoはさび形成の初期より塩分の透過を防ぐ働きを向上させる効果を示し、また、スピネル系酸化物に含有するNiは内層さびの緻密性を向上させる作用を示し、内層の形成に従って効果が大きくなることに起因すると判断される。

文 献

- 1) 西川和廣：第159・160回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会編，東京，(1996)，233.
- 2) M.Yamamoto and T.Kodama: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **4** (1999), 155.
- 3) 松島 巖：低合金耐食鋼，地人書館，東京，(1995)，15.
- 4) 耐候性鋼とさび層の現状と課題，腐食防食協会第4回技術セミナー資料，腐食防食協会，東京，(1994).
- 5) H.Okada: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **4** (1999)，301.
- 6) T.Misawa: *Corros. Eng. (Jpn.)*, **32** (1983)，657.
- 7) K.Tanaka, T.Nishimura and S.Shimizu: *Proc. of Materials and Environment 98*, Jpn. Soc. Corros. Eng., Tokyo, (1998), 67.
- 8) M.Yamamoto, H.Kihira, A.Usami, K.Tanabe, K.Masuda and T.Tsuzuki: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998)，194.
- 9) T.Nakayama, H.Yuse, T.Kan, M.Sakai and K.Oue: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998)，454
- 10) H.Miyuki, H.Kishikawa, H.Nagano, A.Nakamura and S.Hara: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997)，1240.
- 11) M.Kaneko, S.Miyata, S.Fujita and M.Yasuhara: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998)，1111.
- 12) T.Nishimura, K.Tanaka and S.Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995)，1079.
- 13) S.Shimizu, K.Tanaka and T.Nishimura: *Zairyo-to-Kankyo*, **44** (1995)，436.
- 14) T.Nishimura, H.Katayama, K.Noda and T.Kodama: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999)，426.
- 15) 建設省土木研究所，(社)鋼材倶楽部，(社)日本橋梁建設協会：耐候性鋼材の橋梁への適用に関する共同研究報告書(XVIII)，(1993)，1.
- 16) M.Ito, A.Usami, H.Kihira, S.Tomita, M.Sigesato and K.Tanabe: *Proc. of Materials and Environment 99*, Jpn. Soc. of Corros. Eng., Tokyo, (1999)，29.
- 17) H.Kihira, S.Ito and T.Murata: *Corrosion*, **45** (1989)，347.
- 18) A.Nishikata, T.Takahashi, H.Bao-Rong and T.Tsuru: *Zairyo-to-Kankyo*, **43** (1994)，188.
- 19) J.R.Park and D.D.Macdonald: *Corros. Sci.*, **23** (1983)，295.
- 20) Z.Gong, A.Nishikata and T.Tsuru: *J. Jpn. Inst. Met.*, **60** (1996)，970.
- 21) K.Noda, T.Nishimura, H.Masuda and T.Kodama: *Abstracts of Jpn. Inst. Metals*, Jpn. Inst. Met., Sendai, (1999)，122.
- 22) K.Noda, T.Nishimura, H.Masuda and T.Kodama: 196th Meeting of the Electrochemical Society, ECS, Pennington (USA), (1999), paper-524.