

鉄さび中における合金元素の化学状態解析

西村 俊弥*・小玉 俊明*

Analysis of Chemical State for Alloying Elements in Iron Rust

Toshiyasu NISHIMURA and Toshiaki KODAMA

Synopsis : A binary-phase potential-pH diagram has been investigated to evaluate the chemical stability of various kinds of complex iron rust (Fe-X), that is a corrosion-resistance principle of low alloy steel. It was found that there are the following types of corrosion-resisting elements in the rust: (1) iron substitution type (Ni), (2) oxide formation type (Al), (3) metallic type (Ru), and (4) oxygen-acid salt type (WO_4). XPS and TEM analysis have been conducted on the rust formed on the low alloy steel in saline environment. The physical analysis agrees with potential-pH diagrams. The iron substitution type and the oxide formation type elements make complex spinel oxides with iron. In the corrosion tests, steels added with Ni or Al had high corrosion resistance. Thus it is possible to obtain high corrosion resistance by the creation of complex spinel such as Fe_2NiO_4 and $FeAl_2O_4$ in an inner layer.

On the other hand it was found that the metallic type and the oxygen-acid salt type elements were not absorbed into the rust. In particular the oxygen-acid salt elements were excluded from the iron rust and concentrated into the defects of the rust. It is suggested that insoluble salts like $FeWO_4$ are formed on the base metal in the defects to act as an anodic inhibitor. Thus the addition of a small quantity of W gives high corrosion resistance.

In this way the penetration of Cl ions can be prevented by the complex spinel in an inner layer and the oxygen-acid salt in the defects. Thus the high corrosion resistance by the addition of these elements can be understood from the potential-pH diagram and the physical analysis.

Key words: potential-pH diagram; rust; low alloy steel; atmospheric corrosion; chloride.

1. 緒言

我が国では、今後、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おり、また、橋梁や鋼構造物などの多くが海浜地域に集中しているため、海浜環境で使用可能な新耐候性鋼が要望されている¹⁾。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などが従来から多くなされており、最近では総説や解説も出されている²⁻⁴⁾。しかし、塩化物を含む環境における鉄さびの形成状態^{5,6)}や合金元素の影響⁷⁻¹⁰⁾に関する基礎的な機構については、一部の報告を除いてまだ不明な部分も多いようである。また、一般に耐食材料の開発では、各種合金元素を添加した鋼材を膨大に溶製し、長期間暴露して材料選択を行う場合も多く、今後の情報化社会における開発ではこのような労力をかけずにあらかじめ何らかの指針を得る技術が必要である。とくに、最近の計算科学における驚異的な発展を利用して、高い耐食性を有する複合鉄さび層を計算により設計できれば、大変有益であると考えられる。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ための基礎研究として、二元系電位-pH図作成システムを用いて各種複合鉄さび(Fe-X系)の化学的安定性を検討している^{11,12)}。その結果、鉄さび中における

耐食元素は存在状態に従っていくつかに分類することが可能であることを見出した。すなわち、1) 鉄置換型(Ni)、2) 酸化物形成型(Al)元素がFeと広い範囲で安定な複合酸化物を形成し、3) 金属型(Ru)、4) 酸素酸塩型(WO_4)元素が鉄さび相とは独立に安定化合物を生成することを熱力学的に明らかにした。さらに、上記元素を添加した低合金鋼を溶製し、乾湿繰り返し腐食試験によって生成した鉄さび中における各元素の形成状態について物理化学的に解析し、熱力学的推定結果と詳細に比較検討を行った。

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(相対湿度: Relative Humidity)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(0.06×0.05×0.003 m)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)をベースとして、それぞれ、1) 1.0 mass% Ni, 2) 0.8 mass% Al, 3) 0.2 mass% Ru, 4) 1.0 mass% Wを添加した低合金鋼であ

る。1473Kで1.5h加熱後に分解圧延し、1373Kに加熱後に厚さ0.003mまで仕上げ圧延を施した。

2.2 鉄さびの物理解析

腐食試験後の鉄さびの解析には、X線光電子分光法(XPS)、透過電顕(TEM)などを用いた。

XPSでは、X線源に単色化AlK α 線を用い、ビーム径600 μ mで行った。腐食試験後の試料からさびを削り落とし、In板に押しつけて、XPSスペクトルの解析により化学結合状態を分析した。帯電補正のためにNiメッシュを使用し、また、各元素の束縛エネルギーは、 $C_{1s}=284.6$ eVとして補正した。TEMでは、試料からさびを掻き取り、TEM用Cuメッシュに乗せてC蒸着により固定して測定した。元素の化学成分測定には、エネルギー分散型X線分析(EDXS)を用いた。

2.3 二元系電位(E)-pH図作成システム

複合鉄さび相の化学的安定度は、 E -pH図作成システムにより解析した^{13,14)}。本システムでは、熱力学データとしてNBSのデータベース¹⁵⁾を利用している。いくつかの酸化物の生成を仮定してFe-X系二元 E -pH図を作成した。さらに、実際に低合金鋼に生成したさび相の物理解析結果と比較検討を行い、その解析結果も採り入れて E -pH図を変更し、実用的なFe-X系二元 E -pH図を作成した。このように、実際のさびの解析結果を入力して E -pH図を作成することは、生成しているさび相の化学的安定性を把握し、実際の腐食現象を理解する上で重要である。

3. 結果

3.1 乾湿繰り返し腐食試験結果

各種鋼材の耐食性は、腐食試験を20サイクル行い、さびをはく離して腐食重量減少により評価した。一般炭素鋼(SM)の腐食量を100とすると、1.0mass% Ni, 0.8mass% Al, 0.2mass% Ru, 1.0mass% W添加鋼の相対腐食量は、それぞれ80, 75, 85, 70であった。このことから、これらの元素の添加が塩分を含む乾湿繰り返し環境において有効であるといえる。

3.2 鉄さび中における鉄置換型元素(Ni)の存在状態

鉄属元素であるNiの電位(E)-pH図はFeと非常によく似ており、中性環境においては鉄と複合的な酸化物を生成することが期待される¹⁶⁾。二元系 E -pH図作成システムを用いてFe-Ni系の化学的安定性を検討した結果をFig. 1に示す。ここで、 $[Fe]=10^{-4}$, $[Ni]=10^{-4}$ mol/kgと仮定して作図してある。中性域においては、金属鉄(Fe)より貴な電位域における広い範囲において、複合酸化物であるNiFe $_2$ O $_4$ が安定に生成している。これは、Niが高電位域まで2価が安定であるために、2価のNiを含有できるFe $_3$ O $_4$ 構造であるNiFe $_2$ O $_4$ が広い範囲で生成すると解釈できる。

腐食試験を20サイクル行ったNi添加鋼について表面の

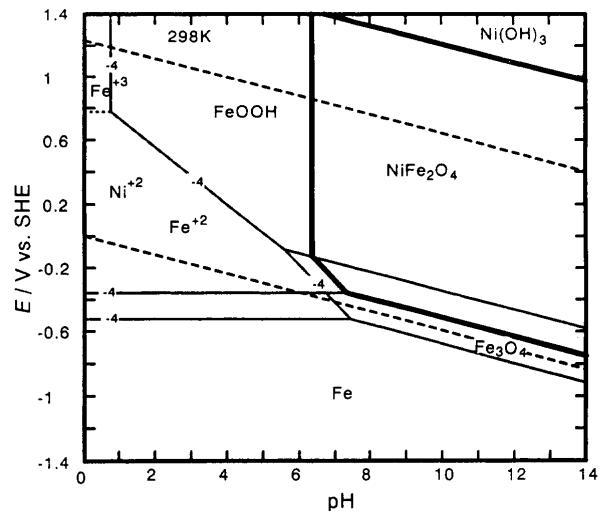


Fig. 1. Potential (E)-pH diagram for Fe-Ni binary system assuming $[Fe^{2+}]=10^{-4}$ and $[Ni^{2+}]=10^{-4}$ mol/kg.

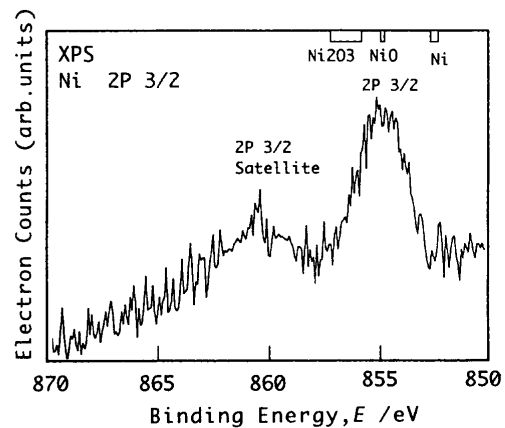


Fig. 2. Ni $_{2p\ 3/2}$ XPS spectrum from the rust of Ni-bearing steel.

さび相を解析した。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。腐食試験後の試料からさびを掻き取り、Fig. 2に示すように、XPSによる状態解析を行った。標準物質のNi, NiO, Ni $_2$ O $_3$ と比較すると、Ni添加鋼のNi $_{2p\ 3/2}$ ピークは、NiOに近い。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。また、NiはXRD的には検出できないため、TEMによる検討を行った⁸⁾。Niを含有するさびの電子回折結果ではFe $_3$ O $_4$ の結晶構造を示すものが主体であり、FeOOHは少なく、また、他の化合物は検出されなかった。このことは、NiがXRD的には検出できないスピネル系酸化物(Fe $_3$ O $_4$)に主として含有するものと判断される。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。これは、広い電位域にNiFe $_2$ O $_4$ が生成しているという E -pH図の結果と一致している。

3.3 鉄さび中における酸化物形成型元素(Al)の存在状態

中性環境において広く酸化物状態が安定なAlは、Feと

複合的な酸化物を生成することが推測される¹⁷⁾。Fe-Al系二元系E-pH図を作成した結果をFig. 3に示す。中性域におけるさび相には、 Al_2O_3 および熱力学的に準安定なFeOOHを仮定してある。ここで、 $[\text{Fe}]=10^{-4}$ 、 $[\text{Al}]=10^{-4}$ mol/kgと仮定して作図した。中性域において、金属鉄(Fe)と上記安定さび相との中間の電位域には、複合酸化物である FeAl_2O_4 の安定領域が存在している。同様に、 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (= AlOOH), $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ (= $\text{Al}(\text{OH})_3$)と仮定した場合においても、金属鉄と準安定さび相との中間の電位域には FeAl_2O_4 が生成することを確認した。これは、 Al_2O_3 の分類において0, 1, 3水和物というように Al_2O_3 の水和物の形態が変化しても複合酸化物の安定領域に大きな変化がないことを意味する。とくに、水酸化物($\text{Al}(\text{OH})_3$)が生成し、濡れが保持されている場合でも下層部分には FeAl_2O_3 が存在することを示唆しており、 FeAl_2O_3 の安定性の高さが示される。

腐食試験を20サイクル行ったAl添加鋼について、表面のさび層をEPMAを用いて解析した⁷⁾。Al添加鋼のさび断面についてAlを分析した結果では、Alは主にさび層の内層部分に濃化していることが示された。また、EPMAを用いた $\text{AlK}\alpha$ 特性X線について標準物質と比較解析を行い、Alの存在状態が3価であることを確認した。さらに、Alは

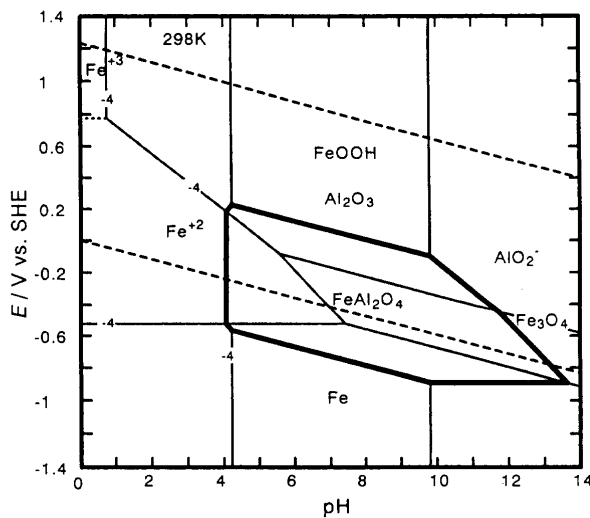


Fig. 3. Potential (E)-pH diagram for Fe-Al binary system assuming $[\text{Fe}^{2+}]=10^{-4}$ and $[\text{Al}^{3+}]=10^{-4}$ mol/kg.

XRD的には検出できないため、Fig. 4のようにTEMによる検討を行った。Al添加鋼の内層さびを掻き取り、EDXS分析によりAlを含有するさび(A)を選択して、(B)のように電子回折図形を観察した。同定結果は、(C)に示すように、 Fe_3O_4 の結晶構造と一致した。複数の試料について試験を行い、Alを含有するさび相は、 Fe_3O_4 の結晶構造を示すものが主体であり、FeOOHはほとんど検出されず、また、他のAl化合物(Al_2O_3 , AlOOH など)は検出されないことを確認した。このことから、AlはXRD的には検出できないスピネル系酸化物(Fe_3O_4)に主として含有されているものと判断される。これは、金属鉄(Fe)と上層酸化物相との中間の電位域に FeAl_2O_4 が生成しているというE-pH図の結果と同様である。

3.4 鉄さび中における金属型元素(Ru)の存在状態

貴金属元素は、鉄と比較して電気化学的に極めて貴であり、鉄さび中でも金属状態が安定である可能性が高い。Fig. 5は、FeのE-pH図にRuの0価数の境界を示したもので¹⁸⁾、境界ラインより卑な電位域(図の下方)ではRuは金属状態が安定であることを示す。したがって、中性環境では、鉄さび下層の Fe_3O_4 領域のすべてにおいてRuは金属状態が安定であり、また、さび上層の Fe_2O_3 領域でもかなり高電位域まで金属状態が安定である。このように、鉄に対して非常に貴な元素では、鉄さび中において金属状態が安定となると判断される。

腐食試験を20サイクル行った試料からさび粉を採取してXPS解析を行った結果をFig. 6に示す。標準物質(RuO_2 , 金属Ru)と試料について、 $\text{Ru}_{3p_{3/2}}$ スペクトルのピーク位置について比較した。ここで、 $\text{Ru}_{3d_{5/2}}$ スペクトルについても測定を行ったが、Cのピークと重なるため、 $\text{Ru}_{3p_{3/2}}$ スペクトルの結果のみを示す。試料の $\text{Ru}_{3p_{3/2}}$ ピーク位置は金属Ruと一致しており、 RuO_2 とは少しずれていることがわかる。このように、XPSにより、Ruは金属状態であることが示される。ここで、腐食過程を考えると、Ruは母材から一度はイオンとして溶出し、再度、金属状態に電析して濃化層を作るものと考えられる。このように、Ruが金属状態であるという結果は熱力学推定と同様である。

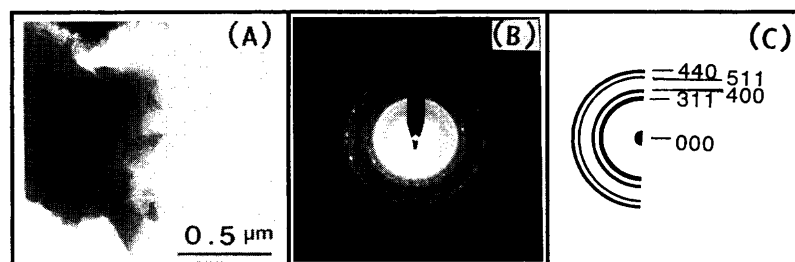


Fig. 4. TEM observation of the rust of Al-bearing steel. (A: bright field image, B: electron diffraction pattern, C: identification of index assuming Fe_3O_4)

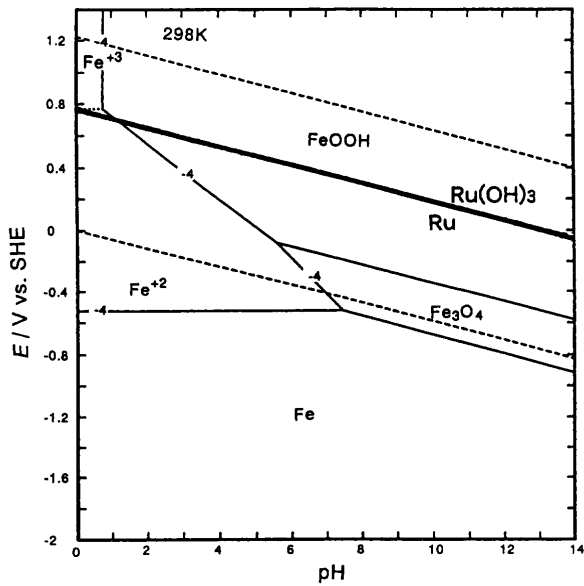


Fig. 5. Potential (E)-pH diagram for Fe with the line of (Ru/Ru(OH)₃).

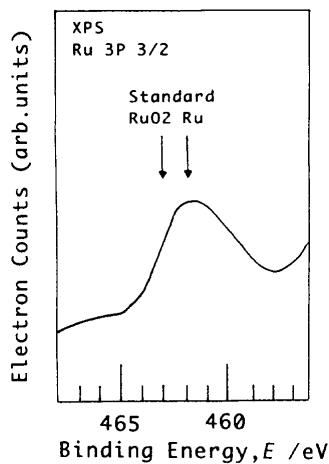


Fig. 6. Ru_{3p_{3/2}} XPS spectrum from the rust of Ru-bearing steel.

3.5 鉄さび中における酸素酸形成型元素(WO₄)の存在状態

Fe-W系の二元 E -pH図を作成した結果をFig. 7に示す。ここで、 $[Fe]=10^{-4}$ 、 $[WO_4^{2-}]=10^{-2}$ mol/kgと仮定して作図してある。高電位域では、広いpH範囲でFeOOHが安定であり、中性域からアルカリ領域において WO_4^{2-} 、酸性域では WO_3 が安定となる。これは、中性域からアルカリ領域においては鉄さび(FeOOH)内にWが WO_4^{2-} イオンとして存在することを示す。また、中性領域において、金属Feとさび相との中間の電位域には、化合物である $FeWO_4$ の安定生成領域が存在している。一般に $FeWO_4$ は難溶性塩であり、さび下層の地金に接している部分においては難溶性塩が生成することを意味する。この $FeWO_4$ の生成領域は二元系電位-pH図の作成において WO_4^{2-} 濃度に依存し、 WO_4^{2-} 濃度が高いほど領域は拡大する。つまり、さび下層

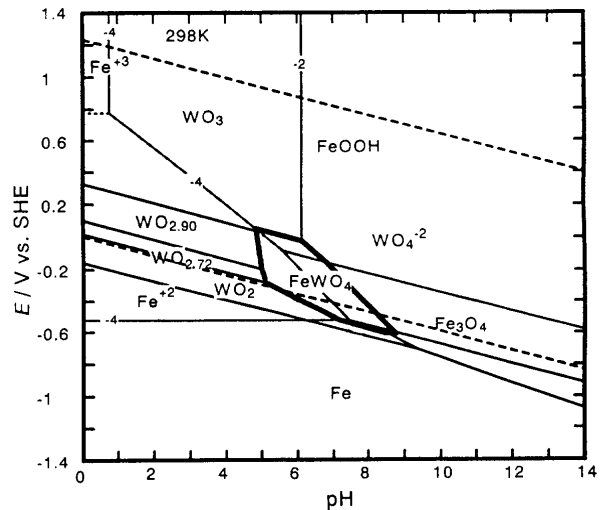


Fig. 7. Potential (E)-pH diagram for Fe-W binary system assuming $[Fe^{2+}]=10^{-4}$ and $[WO_4^{2-}]=10^{-2}$ mol/kg.

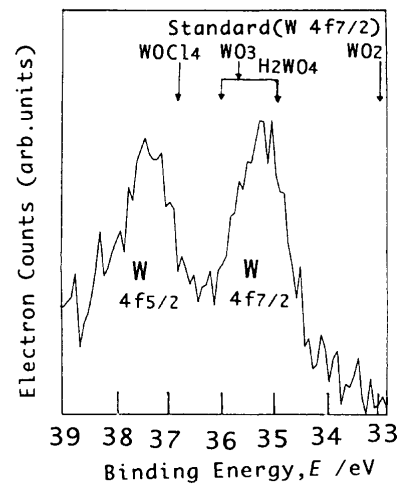


Fig. 8. W_{4f_{7/2}} XPS spectrum from the rust of W-bearing steel.

の地金に接している部分においては $FeWO_4$ が生成して活性点を減少させるようなインヒビターの役割¹⁹⁾をすることにより、地金のアノード溶解反応が抑制される可能性があることを示している。

腐食試験を20サイクル行ったW添加鋼について表面のさび層を解析した。Fig. 8は、腐食試験を20サイクル行ったW添加鋼について生成したさび層を掻き取り、XPSを用いて解析した結果である。W添加鋼のさびでは、W_{4f_{5/2}}およびW_{4f_{7/2}}スペクトルが観察される。ここで、W_{4f_{7/2}}スペクトルのピーク位置について比較すると、標準試料の WO_2 、 WO_3 、 $WOCl_4$ などとは異なり、 H_2WO_4 (34.8~35.9 eV)とW添加鋼のピークは一致することが示される。このことから、Wは鉄さび中においてタングステン酸塩(WO_4)化合物を形成していると判断され、 E -pH図と実際の物理解析結果とは良い対応を示しているといえる。

4. 考察

各種複合鉄さび (Fe-X系) の化学的安定性を解析し、鉄さび中における耐食元素には、1) 鉄置換型(Ni), 2) 酸化物形成型(Al), 3) 金属型(Ru), 4) 酸素酸塩型(WO₄)元素などがあることを明らかにした。さらに、二元E-pH図の解析から、鉄置換型ではCo, 酸化物形成型ではSi, 金属型ではAu, Ag, Pt, 酸素酸塩型ではPO₄, MoO₄が存在することを確認した。ここで、鉄置換型および酸化物形成型は、鉄さびと複合酸化物を形成し、金属型および酸素酸塩型は鉄さびには取り込まれないことが示された。

鉄置換型および酸化物形成型元素が形成する複合酸化物は、いずれも複合スピネル酸化物であることがE-pH図で示され、また物理解析結果も一致した。さらに、今回の腐食試験において、スピネル形成元素であるNiやAlを添加した鋼材ではいずれも高い耐食性を示した。これらのことから、複合スピネルが内層に生成することにより高い耐食性を得ることが可能であると考えられる。これは、腐食初期において複合スピネルが内層に連続的に生成することで、アノード活性点が著しく減少することが主たる要因と考えられる^{8,10)}。さらに、鉄だけのスピネルに対して、合金元素を含有した複合的なスピネルの形成により、内層自体の緻密性が向上したり、また選択透過性を変化させる効果により塩分の透過を防ぐことも推察される²⁰⁾。つまり、合金元素としてスピネル形成元素を用いることは腐食早期に内層を連続に生成させて腐食を抑制することが期待できる。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進めている。ここで、スピネル形成元素を用いることは暴露早期に内層を連続生成させることが可能であり、今回の促進試験と同様に腐食量が多い海浜地域において高い耐食性が期待できるものと推察している。

E-pH図では、鉄置換型および酸化物形成型元素においていずれも複合スピネル酸化物を形成することが示された。本来、E-pH図は水溶液中における化学的安定性を評価しており、3価の上層鉄酸化物と0価の鉄地金の中間にはスピネル酸化物が安定であることを示している。Evans²¹⁾の提唱したように、大気腐食環境では鉄さびの酸化還元サイクルが形成され、今回の乾湿繰り返し腐食試験でもこの条件下にあるといえる。促進試験のように腐食量が多い場合には、スピネル酸化物が濡れ過程で多く生成し、さらに乾燥過程において十分には酸化されないため、内層に多くのスピネル酸化物が存在するものと推定される。このため、促進試験後の鉄さびの解析結果とE-pH図がよく対応したのと考えられる。一方、マイルドな環境において長期暴露した鉄さびの解析結果では、内層に α -FeOOHが生成していると報告されている²²⁾。この場合ではすでにさびの安定化が進んでおり、腐食量がゼロに近い状態である。つまり、地金が腐食しないため、さび自体は還元を受

けず、酸化のみを長期にわたり受けていることになる。このため、鉄さびの内層においても完全に酸化されて3価の鉄さびでも安定に存在できるものと考えられる。このように、腐食量が多い場合にはさびが還元を受けてスピネル酸化物が安定であり、長期において腐食量が少なくなるとさびが酸化のみを受けて内層も α -FeOOHに移行するものと考えられる。海浜環境は上記2つの環境の中間に属するため、内層の鉄さびはどちらの状態もとる可能性があり、さび形成の進行状況と腐食速度に依存するものと考えられる。この点については現在暴露試験を継続中であり、詳細なさび相の解析について検討中である。

一方、金属型および酸素酸塩型元素は鉄さびには取り込まれないことが示された。とくに酸素酸塩型元素は、鉄さびから除外された後、さびの欠陥部に集中して存在することが可能である。ここで言う欠陥とは、乾燥過程等でさび層に生じた微細な割れを指すものであり、地金にまで達する場合もあると考えられる。古くから少量のPの添加であっても耐食効果が発揮されることが報告されているが、PO₄が鉄さびには取り込まれず、欠陥部分のみに集中して作用するためと考えられる。この欠陥部において地金付近ではFeWO₄のような難溶性塩を形成してアノードインヒビター効果⁹⁾を示し、そして、さび中では酸素酸イオンの吸着によるカチオン選択透過性への移行²⁰⁾が推察される。このような作用によりClイオンの透過を妨げることが可能となり、酸素酸塩型元素の添加は高耐食性が得られることがE-pH図からも理解できる。

5. まとめ

二元系電位(E)-pH図作成システムを用いて各種複合鉄さび (Fe-X系) の化学的安定性を解析し、鉄さび中における耐食元素を1) 鉄置換型(Ni), 2) 酸化物形成型(Al), 3) 金属型(Ru), 酸素酸塩型(WO₄)元素に分類した。さらに、上記元素を添加した低合金鋼を溶製し、乾湿繰り返し腐食試験によって生成した鉄さび中における各元素の形成状態を物理化学的に解析し、その結果も採り入れて実状を反映したFe-X系二元E-pH図を作成した。これにより、実際に生成しているさび相の化学的安定性や存在状態を把握することが可能となり、また、腐食現象を理解することにより、耐食材料設計において重要な指針を得ることが可能となった。

文 献

- 1) T.Kodama: *Zairyo-to-Kankyo*, **49** (2000), 3.
- 2) 松島 巖: 低合金耐食鋼, 日本鉄鋼協会監修, 地人書館, 東京, (1995), 15.
- 3) 耐候性鋼とさび層の現状と課題, 腐食防食協会, 東京, (1994), 1.
- 4) T.Misawa: *Corros. Eng. (Jpn.)*, **32** (1983), 657.
- 5) T.Nishimura, H.Katayama, K.Noda and T.Kodama: *Corrosion*, **56**

- (2000), 935.
- 6) T.Nishimura, H.Katayama, K.Noda and T.Kodama: *Zairyo-to-Kankyo*, **49** (2000), 45.
 - 7) T.Nishimura, H.Tahara and T.Kodama: *Mater. Trans.*, **42** (2001), 478.
 - 8) T.Nishimura, H.Katayama, K.Noda and T.Kodama: *Corros. Sci.*, **42** (2000), 1611.
 - 9) T.Nishimura, K.Noda and T.Kodama: *Zairyo-to-Kankyo*, **49** (2000), 734.
 - 10) T.Nishimura, H.Tahara and T.Kodama: *J. Jpn. Inst. Met.*, **64** (2000), 699.
 - 11) T.Nishimura and T.Kodama: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 306.
 - 12) T.Nishimura and T.Kodama: *Proc. 48th Jpn. Conf. on Materials and Environments*, (2001), 27.
 - 13) T.Kodama: *Proc. 8th Asian-Pacific Corrosion Control Conf.*, (1993), 98.
 - 14) H.Tahara and T.Kodama: *Zairyo-to-Kankyo*, **49** (2000), 294.
 - 15) D.D.Wagman: *The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties, J. Physical and Chemical Reference Data*, **11** (1982), 1.
 - 16) M.Pourbaix: *Atras of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, Oxford, (1966), 333.
 - 17) M.Pourbaix: *Atras of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, Oxford, (1966), 330.
 - 18) M.Pourbaix: *Atras of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, Oxford, (1966), 346.
 - 19) M.Kato: *Corrs. Eng. (Jpn.)*, **29** (1980), 89.
 - 20) K.Noda, T.Nishimura, H.Masuda and T.Kodama: *196th Meeting of the Electrochemical Society*, (1999), paper-524.
 - 21) U.R.Evans: *Corros. Sci.*, **9** (1969), 813.
 - 22) M.Yamashita, T.Misawa, S.J.Oh, R.Balasubramanian and D.C.Cook: *Zairyo-to-Kankyo*, **49** (2000), 80.