種々のイオンによるさびのナノ構造変化と防食性

Щ	下	ΤĒ	人*	野	村	豊	和**
Masato YAMASHITA			Toyokazu		NOMURA		
花	木	宏	修*	橋	本		敏 *
Koushu HANAKI				Satos	hi H	ASHIN	OTO

本稿では、鉄さびの構造とその物理化学的特性についての研究成果を概説するとともに、さびの組成と 構造による防食性評価法について述べる。また、種々のイオン種を活用することによりさびの構造制御が 可能になるため、その知見を応用することにより開発した、さびによる防食性を発現させる表面処理技術 についても紹介する。

キーワード:大気腐食,全面腐食,腐食生成物,さび,炭素鋼,構造物,点検,保守管理,放射光,分析

1. はじめに

鉄鋼材料の大きな弱点は、地球環境中で熱力学的に安 定な酸化物(さび)に容易に還ることである。常温、大 気環境中で一般に認められる鉄鋼の主要結晶性さび成分 は、α-FeOOH(ゲーサイト)、β-FeOOH(アカガナイ ト)、γ-FeOOH(レピドクロサイト)の3種類のオキシ 水酸化鉄と酸化鉄 Fe₃O₄(マグネタイト)である。アカ ガナイトは、CIを含有することにより構造的に安定とな るため、海岸地帯などの塩分が多量に飛来する環境にお いてその存在が認められる。その他に非晶質さびが存在 する。オキシ水酸化鉄の異性体のなかでも熱力学的安定 性は異なり、α相であるゲーサイトが最も安定である。

筆者ら^{1)~3)}は、図1に示すように、大気環境中で、暴 露期間とともにレピドクロサイトからゲーサイトに長期 間を要してさびはゆっくりと相変化することを明らかに した。この相変化とともに、さびの防食性が高まると考 えられる。腐食反応が進行しさびが生成するのは鋼の表 面であり、したがって表面科学的観点からさびをうまく 制御し、さびに防食性を持たせることが工学的には意味 がある。本稿では、さび生成反応中に、種々のイオン種 を共存させ、その結果生成するさびの結晶構造や原子配 列などナノ構造と防食性について議論するとともに、工 学的に防食性を示すさびを生成する表面処理技術につい ても触れる。

2. さびのナノ構造解析

近年、様々な分野で用いられる金属材料の耐食性を論 じる上で、ナノメートルオーダーの構造や原子配列がま すます重要視されつつある。このような微細構造を理解 することは、将来の腐食研究の進歩及び耐食材料開発の カギになると言っても過言ではない。

ここでは、さびのナノ構造と防食性の関係について、 大型放射光施設を利用したX線回折(XRD)やX線吸収 微細構造(XAFS)解析により調査した結果に触れる。 特に、鋼に少量添加した Cr の影響⁴⁾を紹介する。

対象試料は、大気腐食を模擬した $(0.1 \text{ mol/l Na}_2\text{SO}_4 + 5 \times 10^{-5} \text{mol/l H}_2\text{SO}_4)$ 水溶液膜で 200h 覆うことにより 腐食した Fe-5%Cr 合金薄膜のさび層である。この試料に ついて、XRD 及び XAFS 解析を行った。XRD 測定は SPring-8 の BL09XU (図 2 (a)) で行った。光源は SPring-8 標準型挿入光源の真空封止型アンジュレータで ある。XAFS 測定は Photon Factory の偏向電磁石を光 源とした BL27B (図2 (b)) で行った。

* 株式会社京都マテリアルズ(〒615-8245 京都市西京区御陵大原1-39 京大桂ベンチャープラザ南館 2102)工学博士

Kyoto Materials & CO., LTD. (Kyodai-Katsura Venture Plaza, South 2102, 1-39, Goryo-Ohara, Nishikyo-ku, Kyoto, 615-8245, Japan) Dr. Eng. ** 株式会社京都マテリアルズ (〒615-8245) 京都市西京区御陵大原1-39 京大桂ベンチャープラザ南館 2102) 防錆管理士 Kyoto Materials & CO. LTD. (Kyodai-Katsura Venture Plaza South 2102, 1-39, Goryo Ohara, Nichikyo ku, Kyoto, 615-8245, Japan)

Kyoto Materials & CO., LTD. (Kyodai-Katsura Venture Plaza, South 2102, 1-39, Goryo-Ohara, Nishikyo-ku, Kyoto, 615-8245, Japan) Corrosion Control Engineer



図1 さび層の長期相変化





得られた Fe-Cr 合金薄膜のさび層では、図3に示すよ うに y-FeOOH 構造を示す XRD ピークが認められた。 この Fe-Cr 合金薄膜のさび層が y-FeOOH 構造を含むこ とは、さびの長期相変化過程の初期段階に対応している と考えられる。しかしながら、このさび層についてメス バウアスペクトルを測定した結果、さび層には XRD で はピークを示さない Cr を含有するゲーサイトの超微細 結晶(超微細 Cr ゲーサイト)から構成される X線的非 晶質物質が多量に含まれていることが明らかとなった。 すなわち、Fe-Cr 合金薄膜さび層は超微細 Cr ゲーサイ ト及び、 y-FeOOH から構成されており、元素分析結果 から Cr はゲーサイト相に含まれていると考えられ る^{2).5).6)}。

ゲーサイト構造では Fe^{3*}を3個の O²⁻と3 個の OH⁻が 取り囲んだ FeO₃(OH)₃の八面体のユニットがネットワ ーク状に配置している。この構造の中で Cr が存在し得 るサイトとして、八面体中心に位置する Fe のサイト (置換サイト)か、八面体ユニットのネットワークの空



図3 Fe-5mass%Cr 合金さび層のXRD スペクトル 全てのピークは y-FeOOH のピークに該当する。

孔サイト(侵入サイト)の2カ所が考えられる。

XAFS 測定では、CrのK吸収端近傍の吸収係数のエ ネルギー依存性から、EXAFS 振動 χ (k)を抽出し、フ ーリエ変換により注目する原子周辺の原子分布が反映さ れる動径分布関数を求めた。実際には高波数での振動振 幅の減衰(~1/k³)を補うために、k³ χ (k)をフーリエ 変換している。図4に Fe-5%Cr 合金膜及び耐候性鋼の大 気腐食さび層のCr 周辺の動径分布関数を示す⁴⁾。比較の ために人工的に育成した 3%Cr ゲーサイトの Fe 周辺の 動径分布関数も示す。ここでは光電子の波動関数が散乱 過程で受ける位相シフトの影響を補正しておらず、その ため動径分布関数のピーク位置は実際の原子間距離に比 べて約 0.06nm ほど短距離側に現れている。

いずれのスペクトルも図中の0.15nm 付近に大きなピ ークが認められる。これは、Cr あるいは Fe に配位した 最近接のOであると考えられる。Fe はゲーサイト構造 を構成する FeO₃(OH)₃ 八面体の中心に存在しているた め、この Fe に対し最近接のOは八面体の頂点に存在す るOである。この八面体は規則的に配列しネットワーク を構成しているため、八面体の中心の Fe 同志の距離は 特定の値となる。この距離が人工育成 Cr ゲーサイトの Fe 周辺の動径分布関数に認められる 0.25 及び 0.3nm 付 近のダブルピークの位置に一致している。

一方、Fe-Cr 合金膜及び耐候性鋼のさび層の Cr 周辺 の動径分布関数では、このダブルピークを示さない。す なわち、Cr とその周辺の Fe の位置関係の相関が低いこ とを示しており、Fe を置換して存在する Cr (置換サイ トにある Cr) はほとんどないと考えられる。したがって Cr ゲーサイト中の大部分の Cr は Fe と置換して八面体 の中心に位置するというよりは、空孔位置に入って第2 近接以遠の原子と特定の距離をとらず、ゲーサイトに乱 れた構造を与えると考えられる。

このような XAFS 解析により、さび層を構成する防食

性の高い Cr ゲーサイト中の Cr の存在位置を考察する上 で、以下のことが考えられる。

a) Cr は O と結合して存在している。

b) Fe を置換して FeO₃(OH)₃八面体の中央すなわち置 換サイトに存在する Cr は多くない。

これらのことは、大部分のCrがOと結合し八面体ネ ットワークの隙間である侵入サイトに存在していること を示す。Crゲーサイトの防食機能としてカチオン選択性 が発現するが、ゲーサイト中の負の固定電荷によると考 えられる。したがって、Crが侵入サイトに存在し負の電 荷を帯びていると考えるとこのカチオン選択性を解釈で きる。そのためには、Crが複数のOと結合しCrO_x^{32X} のアニオンを形成すると考える。

これらのことから検討したさび層中の超微細 Cr ゲー サイトのナノ構造の2次元モデルを、図5に示す。 CrO_x^{32X}は、結晶表面あるいは結晶粒界の同等な箇所に 位置すると考えることが最も合理的である。

以上のことより、さび層の防食性を担うと考えられる 超微細 Cr ゲーサイトのナノ構造は、表面あるいは結晶 粒界に CrO_x^{32X} が吸着した限られた数の八面体で構成さ れる超微細結晶であると考えられる。

Cr ゲーサイト中の Cr の存在位置をより明確にするた めには、実験的手法に加えシミュレーションを用いるこ とが有効であると考えられることから、さらに分子動力 学法により Cr ゲーサイトの構造中における Cr の存在位 置を解明した⁷⁰。原子の挙動を解析するには、ポテンシ ャル関数から原子間の相互作用力を求めるのが一般的で ある。本稿ではこれらのポテンシャル関数に MEAM⁸⁰ 及び第一原理法を用いた。

図6に Cr 周辺、図7に Fe 周辺の電子密度分布を示 す。図において赤~黄色部分が電子密度の高い領域であ る。図6より、表面に吸着した Cr は近傍にある O と非 常に強く結合していることが分かる。Cr-O 間の結合の強



図4 各種さび物質のCr 周辺の動径分布関数 (3%Cr-goethite は Fe 周辺の動径分布関数)





図6 Cr ゲーサイトの Cr 周辺の電子密度分布



図7 Cr ゲーサイトの Fe 周辺の電子密度分布

さは、Cr が他のサイトにある場合に比べ非常に強くなっ ていた。しかし図7より、その影響は周辺の Fe-O 間の 結合にはほとんど生じていないことが分かる。Cr と結合 している O は表面に存在するため八面体間のネットワー ク形成に用いる電子を余分に有していた。その余分な電 子を Cr との結合に用いたため、周辺との結合を弱めず に Cr と強く結合することができたと考えられる。

すなわち、Crを含むゲーサイトが微細化することによ り保護機能が向上することについては、次のような仮説 が考えられる。まず、クラスターとして存在するゲーサ イトの隙間にCrが侵入しようとするとネットワークを 破壊することになる。そしてネットワークの崩壊により 空間的に存在することが可能になったCrは、八面体中 のOと結合して表面に現れ、環境中の酸素と結合して CrO₂⁻を形成する。その結果ゲーサイトは微細化し、形成された CrO₂⁻によりカチオン選択性を発現すると考えられる⁷⁾。以上のことより、Cr ゲーサイトのナノ構造は、実験的に得られたような、表面あるいは結晶粒界に CrO_x^{32x} が吸着した限られた数の八面体で構成される超微細結晶であることが、このシミュレーションからも支持される。Cr 以外のイオン種がさびのナノ構造に及ぼす影響については、例えば Al⁹⁾ や Ni^{100~13)} に関する研究が実施されている。

3. さびの組成と構造による防食性評価とさびで 錆を制す新たな試み

社会基盤構造物の大きな資産が、維持管理の時代を迎 えている。さびの構造と防食性に関する知見を社会基盤 鋼構造物のさびに適用することは有効であると考えられ る。

著者ら^{14).15)} は、耐候性鋼を例にして生成するさび層の 組成を用いた防食性指標(Protective Ability Index, PAI)を研究してきた。活性なさびである γ -FeOOH、 β -FeOOH、Fe₃O₄ (Fe と O の量比は必ずしも化学量論 的とは限らない場合がある)と α -FeOOH の質量比であ る α/γ^* (= α -FeOOH の γ^* に対する質量比、 $\gamma^* = \gamma$ -FeOOH の質量+ β -FeOOH の質量+Fe₃O₄ の質量)が PAI としての役割を果たすと考えられる。以下に、実橋 梁さび層の調査を通じ、PAI の有効性について述べる。

調査橋梁は、田園地帯(Rural)、山間部(Mountain)、海岸地帯(Coastal)を含む多様な環境に位置し、 1.5~20年にわたるさまざまな期間を経過した 21の耐候 性鋼橋梁である。XRD によるさび組成の定量分析は、 内部標準法によって行った。 α/y^{*}と鋼材の腐食速度の 関係を図8に示す。

図から α / γ^* が1より大の場合、防食性さびの閥値と 考えられる 0.01mm/y より大きい腐食速度は観察されな かった。 α / γ^* が1より小であれば腐食速度は広範囲に



防錆管理/2015-3

ばらつき、0.01mm/yより大きい腐食速度も小さい腐食 速度も同様に観察された。これらのことから、図8中の プロットの存在する領域を図中のⅠ、Ⅱ、Ⅲに分類でき る。 α / y^{*}<1では、腐食速度が 0.01mm/y より大なる 領域をⅠ、腐食速度が0.01mm/yより小なる領域をⅡ、 α/y^{*}>1では腐食速度が0.01mm/yより高くない領域 をⅢ、と分類できる。

以上のように、 α / γ^* が1より大の場合にはさび層が 防食性を有することが明らかになったが、 α/γ^* が1よ り小の場合に腐食速度が広くばらつくことは注目すべき である。この点において、 α / y^{*}の内容をさらに吟味 し、より活性なさび相の合計質量である $(\beta + S) = \beta$ -FeOOHの質量+Fe₃O₄の質量(Fe₃O₄中のFeとOの量 比は必ずしも化学量論的とは限らないため、逆スピネル 構造の特徴からS(スピネル)と表記)を、全活性さび 量を示す y^{*}の中の y-FeOOH の質量と区別すること で、さらに詳細なさび構造による防食性評価が可能にな る¹⁵⁾。したがって、微量の錆を採取・調査し、組成と構 造を評価することで、既設構造物などに生成しているさ び層が、どのような環境履歴で生成したか、また防食的 であるか腐食をむしろ加速する可能性を有するため何ら かの対策を要するか否かを簡易的に知ることができ、既 設構造物の維持管理に有効であると考えられる。

以上述べてきたように、さび構造と腐食速度が相関を 有することに注目すると、種々のイオン種によりさび構 造を積極的に制御することができれば、さび層を活用し た防食技術を実現することが可能になる。著者らは、そ の場観察腐食セルを用いて、鋼材表面に種々のイオン種 を添加しながら SPring-8 などの放射光によりさび構造に 及ぼすイオン種の影響を研究し^{9)~13).16)}、実用鋼材に対し さび構造を制御し防食性を付与する表面処理剤を開発し た¹⁷⁾。図9にこの表面処理剤適用有無の鋼板の大気暴露 後の外観を示す。表面処理により黒褐色の防食さび層が 形成され、図10に示すように鋼板の腐食速度を低く抑



無処理鋼板

図9 表面処理剤適用有無の鋼板の外観 大気暴露後の外観





えられることが明らかとなった。また、図11に示すよ うに、種々の社会インフラを中心に、この表面処理剤を 用いた「さびで錆を制す反応性塗料」¹⁷⁾の施工例が増え つつある。

著者らは、このようなさび構造の制御による防食性付 与機構を、さびの Homeopathy (さびによる同種療法)¹⁸⁾ と呼ぶ。この防食性付与機構を応用した「さびで錆を制 す」技術を、社会基盤鋼構造物を中心とした各種鉄鋼製 品の長期防食に展開することが可能ではないかと考え 30

4. まとめ

本稿では、著者らがこれまでに研究を進めてきた、鉄 鋼材料のさび構造とその物理化学的特性について紹介し た。さびに関するわが国の研究は国際的にみても活発に 行われてきており、鉄鋼表面に形成されるさび層の構造 と防食機能について多くのことが明らかにされてき た¹⁹⁾。21 世紀に入り、大量生産・大量消費の時代から環 境に配慮しながらものを大切にする成熟期に社会が入っ ている。「さびで錆を制す」技術や、さび構造と防食性 に関する知見を活用し、構造物の検査・管理・保守に関 する新たな技術が確立されることを期待する。

参考文献

- 1) 三沢俊平、山下正人、松田恭司、幸 英昭、長野博夫:鉄と 鋼、79、69 (1993).
- 2) M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsuda, H. Nagano, T. Misawa : Corros. Sci., 36, 283 (1994).
- 3) 山下正人、幸 英昭、長野博夫、三沢俊平: 材料と環境、43、 26 (1994).
- 4) M. Yamashita, T. Shimizu, H. Konishi, J. Mizuki, H. Uchida : Corros. Sci., 45, 381 (2003).
- 5)山下正人、三澤俊平、H. E. Townsend, D. C. Cook:日本金属学 会誌、64、77 (2000).
- 6) 山下正人、三澤俊平、S. J. Oh, R. Balasubramanian, D. C. Cook: 材料と環境、49、82 (2000).

17



図11 反応性塗料の適用例

- (a)送電鉄塔、(b)化学薬品工場内ボイラー設備煙突周り(竹中工務店施工)、(c)京都市の公共工事(照明鉄塔)
- 7)花木 聡、森川賢哉、小川昌紘、山下正人、内田 仁:プラズマ応用科学、17、53 (2009).
- 8) M. I. Baskes : Physical Review B, 46, 2727 (1992).
- 9)土井教史、上村隆之、山下正人ら:日本金属学会誌、74、10(2010).
- 10) H. Konishi, M. Yamashita, H. Uchida, J. Mizuki : Materials Transactions, 45, 3356 (2004).
- 11) H. Konishi, M. Yamashita, H. Uchida, J. Mizuki : Materials Transactions, 46, 136 (2005).
- 12) H. Konishi, M. Yamashita, H. Uchida, J. Mizuki : Materials Transactions, 46, 329 (2005).
- 13) M. Yamashita, H. Konishi, T. Kozakura, J. Mizuki, H. Uchida : Materials Transactions, 46, 1004 (2005).

- 14) T. Kamimura, S. Hara, H. Miyuki, M. Yamashita, H. Uchida : Corros. Sci., 48, 2799 (2006).
- 15) S. Hara, T. Kamimura, H. Miyuki, M. Yamashita : Corros. Sci., 49, 1131 (2007).
- 16) M. Yamashita, H. Konishi, T. Kozakura, J. Mizuki, H. Uchida : Corros. Sci., 47, 2492 (2005).
- 17) http://www.kyoto-materials.jp/, (2014).
- 18) 山下正人: 材料、47、215 (1998).
- 19) 長野博夫、山下正人、内田 仁:環境材料学、2004、共立出版 株式会社.

受理日:平成26年11月5日