

山下 正人

株式会社 京都マテリアルズ

概要

鉄さびや銅・亜鉛などの沈殿皮膜の構造と防食性について議論する。銅や亜鉛などの非鉄金属はその表面において密着性の高い沈殿皮膜を形成し防食性を有する場合が多いが、鉄さびは一般に防食性が低く地鉄の腐食を加速することもある。この差異は、沈殿皮膜やさびの構造安定性や絶縁性に関連すると考えられる。鉄さびは鉄さび自身が還元されカソード反応を担うことがあり、その結果金属鉄の溶解を促進する。さびの構造を制御するとそのような腐食促進反応を抑制することが可能であると考えられる。

1. はじめに

「身から出たさび」。古くから何かと悪い結果の代名詞として使われる“さび”。さびる材料の代表格は鉄であるが、銅や亜鉛など他の金属でもさびる。銅のさびである緑青などはその色調からむしろ好まれる場合が多く、緻密に密着した層を形成する。一方、亜鉛は犠牲防食作用により鉄を防食する有用な金属であるが、その防食性が維持されるには、一定の環境において緻密で密着性の高いさびを形成し亜鉛自身の溶解が抑制される必要がある。

このようなさびは沈殿皮膜であるが、銅や亜鉛などの非鉄金属はその表面において密着性に富むさびを形成し高い防食性を有する場合が多い。一方、鉄のさびは一般に防食性が低く、さびがさびを呼ぶと形容されるように、地鉄の腐食を加速することも多い。なぜ鉄のさびが防食的ではないのか、あるいは銅や亜鉛のさびが防食性を示す理由については、理解されているようで不明な点も多い。

本稿では、沈殿皮膜の構造や電気化学的性質について触れながら、防食性の発現有無との関係を議論する。また、通常は防食性の低い鉄さびの構造と性質を整理し、鉄さびの防食性を向上する可能性についても述べる。なお、沈殿皮膜が皮膜として金属表面を覆うプロセスにおいて、溶液組成が急激に変化する湿潤・乾燥過程が重要であるため、ここでは大気腐食環境を前提として議論する。

2. 沈殿皮膜

図1に示すように、鉄や亜鉛、銅などの金属のさびは、液相に溶出した金属イオンが酸素などと化合し、コロイド状の酸化物核を形成した後、結晶成長と凝集・沈殿により金属表面に付着しさび層を形成する。本稿では以降、そのようなさび層を沈殿皮膜(Deponed Film)と呼び、鉄の沈殿皮膜をさび層あるいはさび(Rust)と呼ぶことにする。

前述したように、防食性を示す沈殿皮膜の代表例は銅や亜鉛の沈殿皮膜である。銅の沈殿皮膜を構

Keywords : 沈殿皮膜 Deposited Film, さび Rust, 大気腐食 Atmospheric Corrosion, 放射光 Synchrotron Radiation, ゲーサイト Goethite, マグネタイト Magnetite

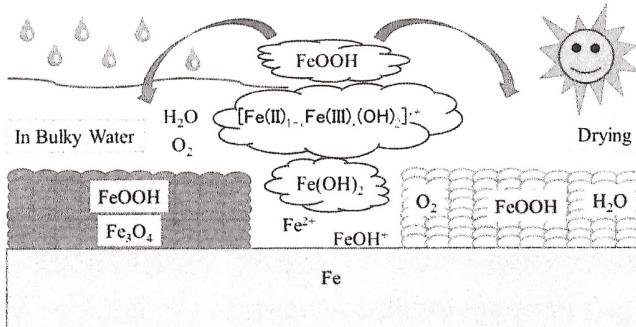


図1 さび（沈殿皮膜）生成プロセスの模式図

成する腐食生成物には、主として酸化第一銅、酸化第二銅、水酸化銅、塩基性炭酸銅、塩基性塩化銅、塩基性硫酸銅などがある。塩基性銅酸化物は安定であり、電導性に乏しく、緻密に金属銅表面を覆うため、酸素の拡散障壁となりカソード反応を抑制する¹⁾。

亜鉛めっき鋼板のめっき金属として用いられる亜鉛も、様々な形態の腐食生成物を生成する。代表例としては、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、塩基性塩化亜鉛、塩基性炭酸亜鉛、塩基性硫酸亜鉛などがある。また、酸素欠乏型酸化亜鉛による黒変皮膜も報告されている²⁾。亜鉛めっき鋼板の塩化物飛来環境における亜鉛の溶出は、鋼板の耐食性を左右するため、実用的に重要であり、その環境で生成する塩基性塩化亜鉛の性質はよく研究されてきた³⁾⁻¹⁰⁾。それらの研究により解明された亜鉛の沈殿皮膜を構成する腐食生成物の性質についての知見の例を表1に示す。これらの知見を総合すると、亜鉛の腐食生成物が防食性を高める効果は、塩基性塩化亜鉛などの安定で絶縁性の高い沈殿皮膜が酸素還元反応を抑制するためであると考えられる。

表1 亜鉛の沈殿皮膜を構成する腐食生成物の性質

亜鉛の腐食生成物の性質	出典
<ul style="list-style-type: none"> ・塩化物イオン共存下で防食性皮膜は塩基性塩化亜鉛。 ・合金元素の耐食機構は電気絶縁性の塩基性塩化亜鉛を安定化し、密着性が乏しく半導体的性質のZnOへの変態を抑制しカソード反応の促進を抑える。 ・SSTによるZnOの生成はZnの激しい溶解でZnイオン濃度の増大十カソード促進によるpH上昇。 	迫田ら(1989)
<ul style="list-style-type: none"> ・鋼材の腐食は、鉄さび共存で加速する。鉄さびの還元によるカソード反応促進による。 ・鋼材の腐食は、塩基性塩化亜鉛共存で抑制される。鉄さびの酸化還元反応の抑制による。 	藤田ら(2004)
<ul style="list-style-type: none"> ・塩基性塩化亜鉛は電子電導性が極めて低く表面で酸素還元反応を抑制。シリカやNiイオンが塩基性塩化亜鉛を安定化。 ・CCT期間が長いと有機被覆鋼のメッキ層の電位が貴になり電位逆転現象によりメッキ層がカソード、鋼板の腐食促進。 ・電子電導性鉄さびの付着で酸素還元反応が促進。 	藤田ら(2001)
・NaZn ₄ (SO ₄)Cl(OH) ₆ ·6H ₂ Oが電気絶縁性・酸素の拡散障壁として作用。	松本ら(2010)
・Zn ₅ Al ₂ (OH)16CO ₃ ·4H ₂ O（塩基性炭酸亜鉛アルミニウム）が鋼の腐食を抑制する。	小松ら(2000)
・亜鉛メッキ鋼板に生成する亜鉛フェライト(ZnFe ₂ O ₄)は溶解度積が小さく安定した生成物。	田村(2003)
・水酸化亜鉛、酸化亜鉛、塩基性塩化亜鉛はいずれもアニオン選択性透過程であるが、塩基性塩化亜鉛は比較的塩化物イオンの輸率が小さい。	齊藤ら(2014)
<ul style="list-style-type: none"> ・海岸地域の亜鉛の腐食速度は1.2 μm/yと極めて低い。これは酸素還元反応の抑制による。 ・ZnOはn型半導体の特性を示し酸素還元反応の抑制効果は低い。 ・Zn(OH)₂（水酸化亜鉛）、Zn₅(OH)₆Cl₂·H₂O（塩基性塩化亜鉛）やZn₅(CO₃)₂(OH)₆（塩基性炭酸亜鉛）は絶縁性で酸素還元反応抑制効果がある。いくつかの合金元素で水酸化亜鉛が安定化し脱水反応による酸化亜鉛化が抑制。 	辻村(2014)

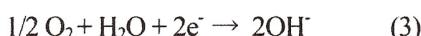
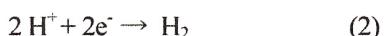
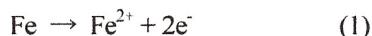
このように、銅や亜鉛などの非鉄金属の多くは防食的な沈殿皮膜を形成する傾向が見られるが、鉄のさびは一般に防食性を示さない。このような鉄さびの特性を次に議論する。

3. 鉄さび

3-1. 鉄さびを構成する酸化物

鉄鋼材料は、強靭で加工性、耐熱性に優れ、しかも地球上に大量に存在し安価であるなど素材として優れている。しかしながら、金属鉄は自然界で安定に存在する酸化鉄を還元して人工的に得るために、地球をおおう大気環境中では熱力学的に不安定であり、容易に酸化物に還る。これが“さびる”ことであり、さびはわれわれの生息環境中の水および酸素（空気）と鉄の腐食反応生成物である。鉄から代表的なさびであるオキシ水酸化鉄 (FeOOH) へとさびる過程の自由エネルギー変化は、鉄鋼中の各種固相反応の駆動力に比べてはるかに大きい⁽¹⁾ことから、鉄は水と酸化剤が共存する環境中ではきわめてさびやすいことがわかる。

種々のさび物質を表2に示す。さびの発生原因となる腐食現象は、金属結合内原子が電解質水溶液を媒体としてイオン化し溶媒和するアノード溶解反応（電子放出酸化反応）と、酸化剤（通常溶存酸素や水素イオン）のカソード還元反応（電子受容反応）が、カップルして進行する電気化学反応（電池反応）として理解することができる。すなわち、



酸性水溶液($\text{pH}<4$)中では、反応(1)と(2)が組み合わされた水素発生型腐食が進行するが、酸性域での腐食生成物の溶解度は大きいので一般にはさびの沈殿を生じ難い。弱酸性～中性～アルカリ性水溶液中では、反応(1)と(3)が組み合わされ、鉄表面への酸素拡散に律速された酸素還元型腐食が進行してさびを生じる。すなわち、溶出した水和第一鉄イオン Fe^{2+}aq は、加水分解、溶存酸素による酸化と環境中に共存する各種腐食性化学種の影響を受けながら、表2に示す反応中間体水酸化物である Fe(OH)_2 、緑さびI、緑さびIIやオキシ水酸化鉄、酸化鉄などからなるコロイドおよび沈殿物を生成するので、鉄表面はしだいにそれらの腐食生成物で覆われてさび層を形成する。

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、 $\alpha\text{-FeOOH}$ （ゲーサイト）、

表2 種々のさび構成鉄酸化物

Iron oxide(Mineral)	$\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$	Crystal system	Density(g/cm ³)
Fe(OH)_2	0	Hexagonal	3.4
Fe_3O_4 (Magnetite)	0.67	Cubic	5.2
$\alpha\text{-FeOOH}$ (Goethite)	1.0	Orthorhombic	4.3
$\beta\text{-FeOOH}$ (Akaganite)	1.0	Tetragonal	3.6
$\gamma\text{-FeOOH}$ (Lepidocrocite)	1.0	Orthorhombic	4.1
$\delta\text{-FeOOH}$	1.0	Hexagonal	4.2
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematite)	1.0	Trigonal	5.3
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Maghemite)	1.0	Cubic or Tetragonal	4.9
Green Rust I	0.33	Hexagonal	—
Green Rust II	0.5	Hexagonal	—
Amorphous Rust *	(1.0)	Amorphous	—

* 古くは明確なX線回折現象を示しにくいことから非晶質さびと呼ばれるが実際には微細結晶である場合が多い。

β -FeOOH (アカガネアイト), γ -FeOOH (レビドクロサイト) の 3 種類のオキシ水酸化鉄と酸化鉄 Fe_3O_4 (マグнетサイト) である。アカガネアイトは、Cl 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と言われていたが、実際には $FeO_3(OH)_3$ の八面体のユニットが一定の周期で規則的な配列を示していることが確認されており¹²⁾、乱れた構造を有しているとしても結晶性物質である場合が多い。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。

自由エネルギーの高い不安定な状態にある金属鉄がさびる過程は極めて自然な現象であり、古代に作られた種々の鉄器が数百年もの歳月を経てすべてさびに変わることもよく認められる。しかし、水分または酸素の少ない環境中に保存されていた場合や、腐食性のある環境でも金属鉄表面に生成したさびが環境を遮断し防食性があれば数百年もの長期間でさえ鉄が保護される事例がある。図 2 は、大阪府茨木市の栗栖山南中世墓群より出土した鉄釘表面のさび層中の主要元素分布である¹³⁾。この釘は約 400 年間土中の腐食環境に存在していたが、腐食は軽微であり原形をとどめている。Ca や P などの元素がさび中に濃化していることが原形をとどめた理由であると考えられる。

図 3 は日本や米国で鋼板が 15~29 年間腐食し生成したさびおよび約 100 年間腐食環境にあったガス灯支柱のさびを構成する物質の量比を示す^{14),15)}。時間の経過と共に、さび層はレビドクロサイトトリッヂな構成からゲーサイトトリッヂなさびへと変化する。このことは、さびが時間とともに安定なゲーサイト構造へ変化していくことを示す。

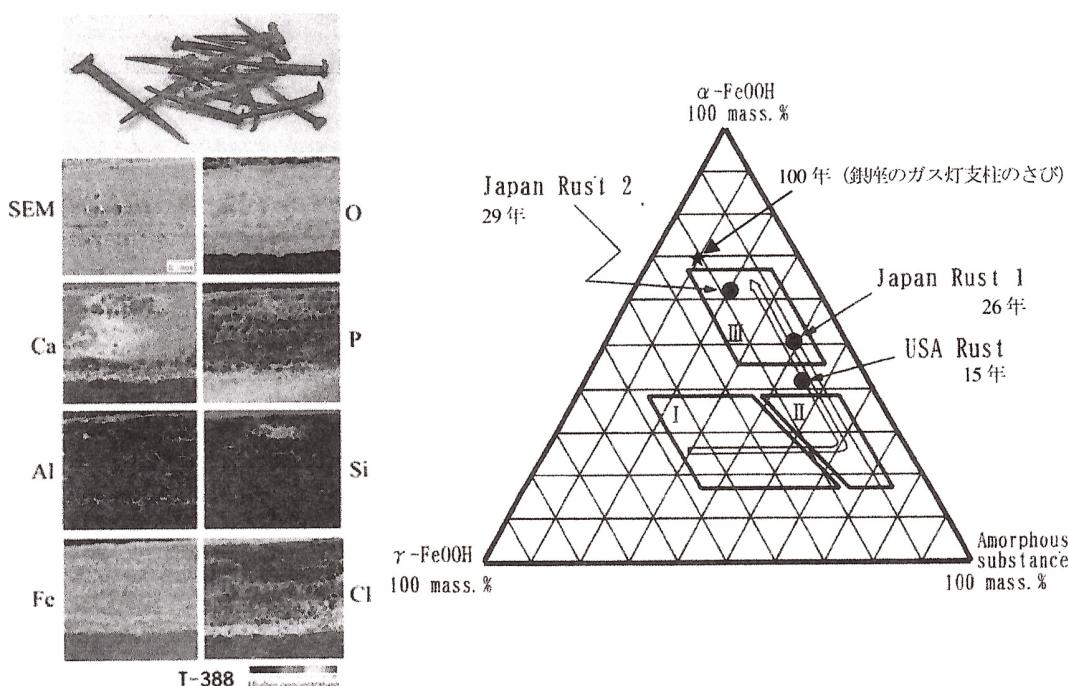


図 2 栗栖山南中世墓群より出土した鉄釘表面のさび層中の主要元素分布

図 3 日本や米国で鋼板が 15~29 年間腐食し生成したさびおよび約 100 年間腐食環境にあったガス灯支柱のさびを構成する物質の量比

3-2. 耐候性鋼の保護性さび層

耐候性鋼は、Cr,Cu,P,Niなどの大気腐食抑制元素を少量含有する低合金鋼である。普通鋼より高い大気腐食抵抗性を有しており、飛来塩分量の制約はあるものの、大気腐食環境中で無塗装で使える耐候性構造用材料として用いられている。耐候性鋼は大気中で長期間使用するあいだに、表面に保護性さび層を形成して耐候性が向上する。

このさび層は、外層および内層の二層構造を有しており、防食性を発現する保護性さび層は微細なさび粒子が緻密に凝集した内層である。赤外吸収スペクトル測定および顕微レーザーラマン分光法を用いて、内層と外層を区別して調べると、緻密な内層は主としてゲーサイト構造さびからなる¹⁶⁾。さらに、ゲーサイトから構成される内層では、Crが含有された微細なゲーサイト(Crゲーサイト)からなる緻密なさび層が保護性さび層の実体である¹⁶⁾。内層の保護性さび層がゲーサイト構造を有することは、米国においてもメスバウアスペクトルの解析などから確認されており、超常磁性を示す特に微細な結晶から構成されることも指摘されている^{17),18)}。

保護性さび層について[鋼／安定さび]界面からの距離(Δd)を変えながらラマンスペクトルを測定した例¹⁹⁾を図4に示す。外層ではレビドクロサイトの存在を示す 259cm^{-1} の特性ピークが明確に認められる。一方、内層では測定点すなわち Δd によりスペクトルの形態が連続的に変化している。[内層／外層]界面に近い位置(図中e)で最も強い 395cm^{-1} のゲーサイトの特性ピークを示し、[鋼／保護性さび]界面に近づくにつれてこの特性ピーク強度は低下する。このことは、Crゲーサイトの結晶粒径が界面に近づくほどさらに微細になることを示している。すなわち、保護性さび層はCr量が界面に近づくにつれ増加する傾斜組成を有し、界面に近いほどより微細なCrゲーサイトが緻密に凝集し防食性が向上していると考えられる。さらにCr量が増加すると、図5に示すようにイオン選択性がアニオントラシ透过性からカチオントラシ透过性に変化する²⁰⁾。

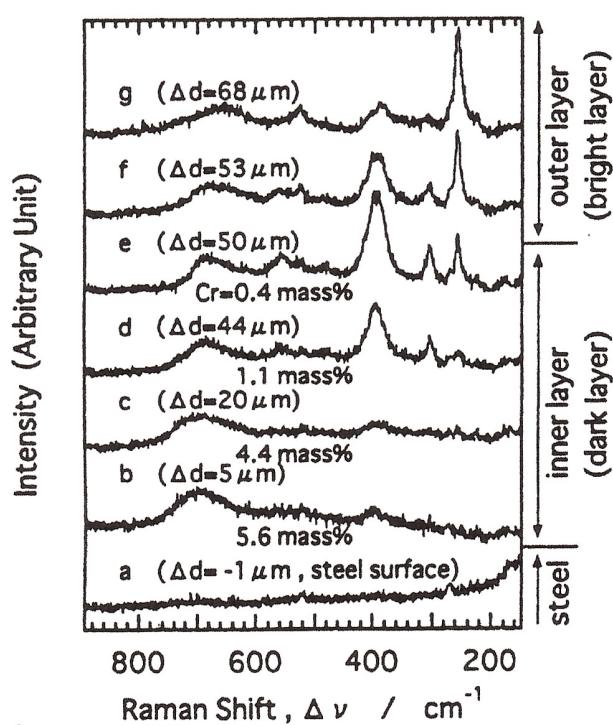


図4 保護性さび層のレーザーラマン分光スペクトル

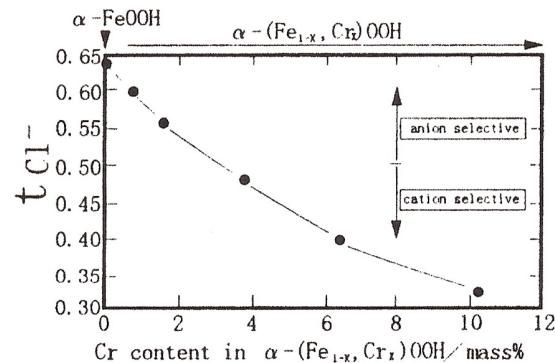


図5 Crゲーサイトのイオン選択透過性

3-3. 放射光によるさび構造解析

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、微細結晶から構成されるさびを取り扱う上で重要である。

酸化物層は一般に複雑な構造を有し極めて微細な結晶から構成される微量物質である場合が多いため構造解析が一般に困難である。また水溶液下で進行する腐食反応をその場でとらえることも難易度が高い。一方、エネルギーを任意に変化させることができ（あるいは幅広い波長範囲を含む）高輝度・高指向性の放射光を活用することで、酸化物などから構成されるさびの構造を原子レベルで解明することや、さび生成反応過程をその場でとらえることが可能になると考えられる。

筆者らは鉄鋼材料の大気腐食生成物すなわちさび層に関し、その防食性（保護性）とさび層のナノ構造の関連を、大型放射光施設を利用したX線回折(X-ray Diffraction;XRD)やX線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure;XAFS)解析により明らかにすることを試みている²¹⁾。ここでは、鉄鋼材料に少量添加されるCrが、さび層の微細構造および防食性に及ぼす影響の解明を試みた結果を紹介する。

対象試料は大別して二種類である。一つは大気腐食を模擬した水溶液薄膜下の腐食により生成したFe-5at%Cr合金薄膜のさび層であり、他方は長期間大気腐食により生成したCrを含む耐候性鋼保護性さび層である。これらは初期および長期の大気腐食により生成したさび層としてそれぞれ位置づけられ、それらのナノ構造に及ぼすCrの影響を調査した。それぞれのさび層生成条件は以下の通りである。

a) Fe-Cr合金薄膜さび層

100nm厚さのFe-5at%Cr合金薄膜をSi(100)単結晶基板上に蒸着し試験片とした。この試験片表面を、厚さ100μmの(0.1mol/l Na₂SO₄+5×10⁻⁵mol/l H₂SO₄)水溶液膜で200h覆うことにより、Fe-Cr合金薄膜を全て腐食させ得られたさび層を試料とした。

b) 耐候性鋼保護性さび層

四日市市の四日市高架橋の桁下（飛来塩分量0.041mgNaCl/100cm²/day、亜硫酸ガス量0.109mgSO₃/100cm²/day）において水平に設置し17年間大気暴露試験を行った100mmw×150mm×8mmの溶接構造用耐候性鋼板²²⁾を試験片とした。この試験片については、暴露試験前後の重量変化より腐食速度が求められており、表面のさび層が保護性を有していることが認められている。この試験片の対空面のさび層を、鋼面に達するまで注意深くカッターナイフで削り落とし粉末に粉碎したものを試料とした。

これらの試料について、XRDおよびXAFS解析を行った。Si基板上に生成したFe-Cr合金薄膜のさび層について汎用のXRD装置で20-0対称ブレーグ反射法を用いると、さび層厚さよりX線進入深さが大きいためSi基板からの強いブレーグ反射(400)が混入する。これを避けるため放射光を利用した微小角入射条件下でのXRD測定を行った。X線の平行性が高いため、放射光の利用は微小角入射XRD測定に有利である。

XRD 測定は SPring-8 の BL09XU (図 6(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。Si(111)を用いた二結晶分光器を用いて MoK α_1 に相当する波長 0.7093 Å の単色 X 線を用い入射角 0.05° で、検出器のみステップ走査することにより非対称反射法で XRD スペクトルを測定した。検出器にはシンチレーションカウンターを使用した。

X 線吸収分光法(X-ray Absorption Spectroscopy, XAS)は、物質中のある元素の吸収端近傍におけるその物質の X 線吸収係数のエネルギー依存性から、吸収元素の電子状態やその周囲の局所構造に関する情報を取得する実験手段である。内殻電子励起に伴う X 線吸収スペクトルは、内殻準位で急激に立ち上がった後、エネルギーと共に緩やかに減衰する成分に、吸収端付近では大きな強度変化やピーク構造が、エネルギーの高い領域では小さく緩やかな振動成分が重なる。XAFS と呼ばれるこのようなスペクトル構造は、吸収端から数 10eV 上までの部分と、そこからさらに 1000eV ほど高エネルギー側までの、振動構造の原因や解析方法が異なる 2 つ部分に分類される。前者は XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) と呼ばれ、内殻電子が原子内の高エネルギーの束縛状態やイオン化準位のすぐ上の準連続状態に遷移することで生じる。後者は EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) と呼ばれ、X 線のエネルギーを吸収した内殻電子が光電子として原子から飛び出した後、周辺の他の原子の散乱を受けて元の吸収原子に戻ってくる確率があるために遷移モーメントが変調されて微細構造を生じる。EXAFS ではフーリエ変換を基本とした一連の解析手法が確立されている。実測した吸収係数 $\mu(E)$ (E は入射 X 線のエネルギー) からバックグラウンド $\mu_s(E)$ を引いて EXAFS 振動 $\chi(E)$ を抽出するが、 $\mu_s(E)$ には孤立原子が示す滑らかな成分が含まれる。通常は $\mu_s(E)$ を独立に求めるようなことはせず、 $\mu(E)$ をスプライン法などによって数値解析的に処理することでバックグラウンド除去が行われる。1 吸収原子あたりの EXAFS 振動を求めるには、これを吸収端でのジャンプ μ_0 で規格化する。

$$\chi(E) = (\mu(E) - \mu_s(E)) / \mu_0 \quad (4)$$

入射 X 線エネルギー E を光電子の波数 k に変換するには、やはり $\mu(E)$ から吸収端のエネルギー E_0 を最適化した上で次の式によって行う。

$$k = \{2m(E-E_0)/\eta^2\}^{1/2} \quad (5)$$

ここで、 m は電子の静止質量、 η はプランク定数/ 2π である。EXAFS 振動 $\chi(k)$ は \sin 関数の和の形を持つので、これをフーリエ変換した動径構造関数は吸収原子と他の原子との間の距離に対応するところにピークを示す。一方の XANES の解析手法はまだ発展段階にあり、現状では構造や電子状態が既知の試料の XANES パターンとの比較によって議論を進める場合が多い。

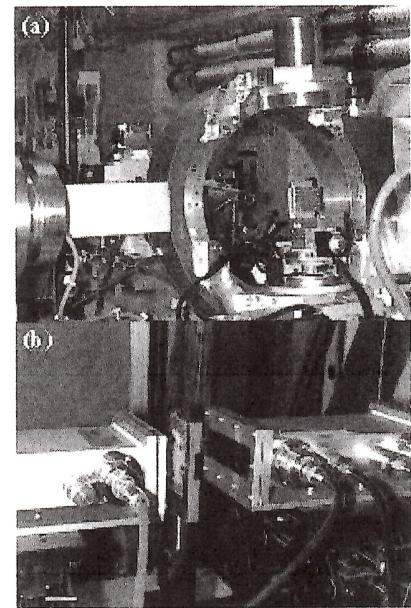


図 6 SPring-8 の BL09XU(a),
Photon Factory の BL27B(b)

XAFS測定はPhoton Factoryの偏向電磁石を光源としたBL27B(図6(b))で行った。光源で発生した連続スペクトルを持つ放射光を二結晶分光器によって単色化しXAFSスペクトル測定に用いた。二結晶分光器のステッピング駆動でエネルギーを変えながら吸収係数のエネルギー依存性を記録する。なお、Feについては透過法で、含有量の少ないCrについては蛍光法で吸収係数を記録しXAFSスペクトルを測定した。

初期腐食により形成したと考えられるFe-Cr合金薄膜のさび層では、図7に示すように γ -FeOOH構造を示すXRDピークが認められた。これまで、Crを含有する耐候性鋼のさび層は、長期にわたる大気腐食過程で初期の γ -FeOOH構造からゲーサイト構造へと変化すると考えられている。今回のFe-Cr合金薄膜のさび層が γ -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。また、微小角入射のためさび層の外層情報が主体である可能性もある。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Crを含有するゲーサイトの微細結晶が含まれていることが明らかとなった²³⁾。すなわち、Fe-Cr合金薄膜さび層は微細Crゲーサイトおよび γ -FeOOHから構成されており、Crはゲーサイト相に含まれていると考えられる。耐候性鋼さび層についても、XRDおよびメスバウアスペクトル測定よりFe-Cr合金薄膜のさび層と同様に微細Crゲーサイトが主体であることが明らかとなった。

ゲーサイト構造では Fe^{3+} を3個の O^{2-} と3個の OH^- が取り囲んだ $FeO_3(OH)_3$ の八面体のユニットがネットワーク状に配置している。隣り合う八面体が互いに稜共有することで連結して二重鎖ができる、さらにそれらが頂点共有することで斜方晶の三次元ネットワークが構成される。したがってゲーサイト構造中には八面体二重鎖と(水素イオンの存在を無視すれば)それとほぼ同じ大きさの空孔サイトの二重鎖が交互に並んでいる。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孔サイト(侵入サイト)の2カ所が考えられる。図8にCrのK吸収端近傍の吸収係数のエネルギー

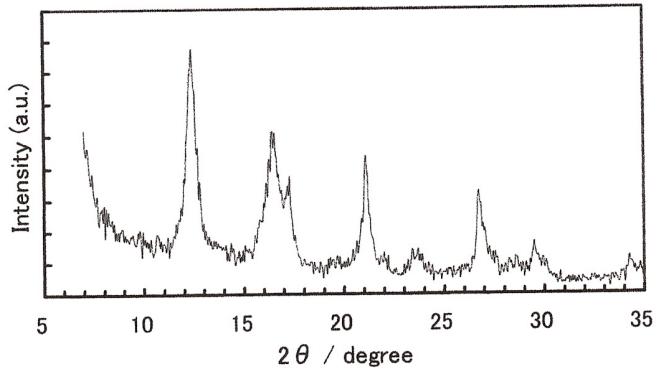


図7 Fe-5mass%Cr合金さび層のX線回折スペクトル。全てのピークは γ -FeOOH(JCPDS441415)のピークに該当する。

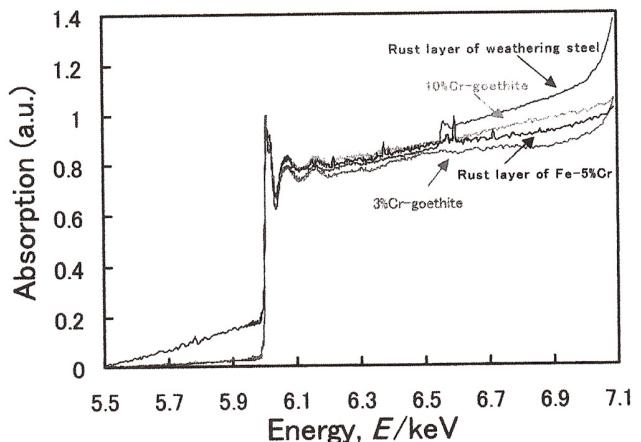


図8 各種さび物質におけるCr K吸収端近傍の吸収係数のエネルギー依存性

依存性を示す。比較のために人工的に育成した、3%および10%Cr ゲーサイトの結果も示す。耐候性鋼さび層の場合、6.55keV 近傍に Mn による吸収端が認められ、Mn を含有した鋼材のさびであることがわかる。Mn の吸収端の有無を除くと、いずれのスペクトルにも大きな差異は認められない。このことから、大気暴露した耐候性鋼さび層と実験室

的に生成した Fe-Cr 合金薄膜さび層を構成する Cr ゲーサイト中の Cr 周辺の局所構造は同様であり、いずれの場合も人工的に育成した Cr ゲーサイトのそれと良く一致すると言える。

この吸収係数のエネルギー依存性から、EXAFS 振動 $\chi(k)$ 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る。実際には高波数での振動振幅の減衰 ($\sim 1/k^3$) を補うために $k^3 \chi(k)$ をフーリエ変換している。図9にさび層の Cr 周辺の動径分布関数を示す。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 $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ 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 および 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 合金膜のさび層および耐候性鋼のさび層の Cr 周辺の動径分布関数では、このダブルピークの強度が低い。すなわち、Cr とその周辺の Fe の位置関係の相關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、空孔位置に入つて第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予想される。

このような XAFS 解析により、さび層を主に構成する 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 $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ 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

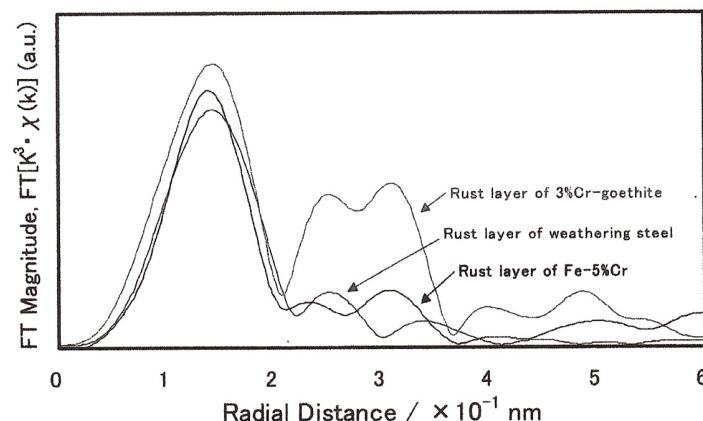


図9 各種さび物質の Cr 周辺の動径分布関数

在していることを示唆する。前述の Cr ゲーサイトの保護機能の中で、カチオン選択性はゲーサイト中に負の固定電荷が形成されることで発現すると考えられる。したがって、Cr が侵入サイトに存在し負の電荷を帶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^{3-2x} のアニオノ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微細 Cr ゲーサイトのナノ構造の 2 次元モデルを、図 10 に示す。 CrO_x^{3-2x} 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。

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²⁴⁾。原子の挙動を解析するには、原子間の相互作用力を求める必要がある。本稿では相互作用力の算出に第一原理法を用いた。

図 11(a)に Cr 周辺、(b)に Fe 周辺の電子密度分布を示す。図 11(a)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 11(b)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、ゲーサイトの微細化による保護機

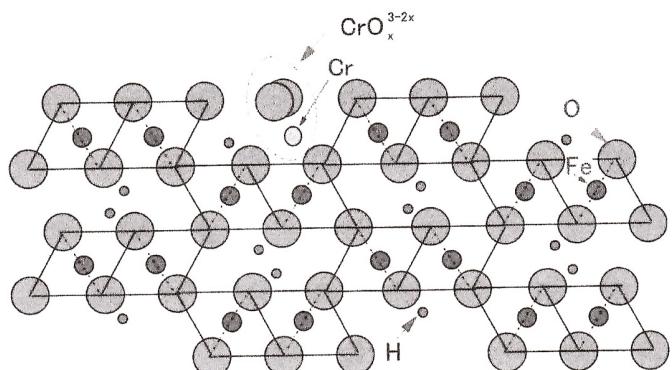


図 10 Cr ゲーサイトのナノ構造の 2 次元モデル

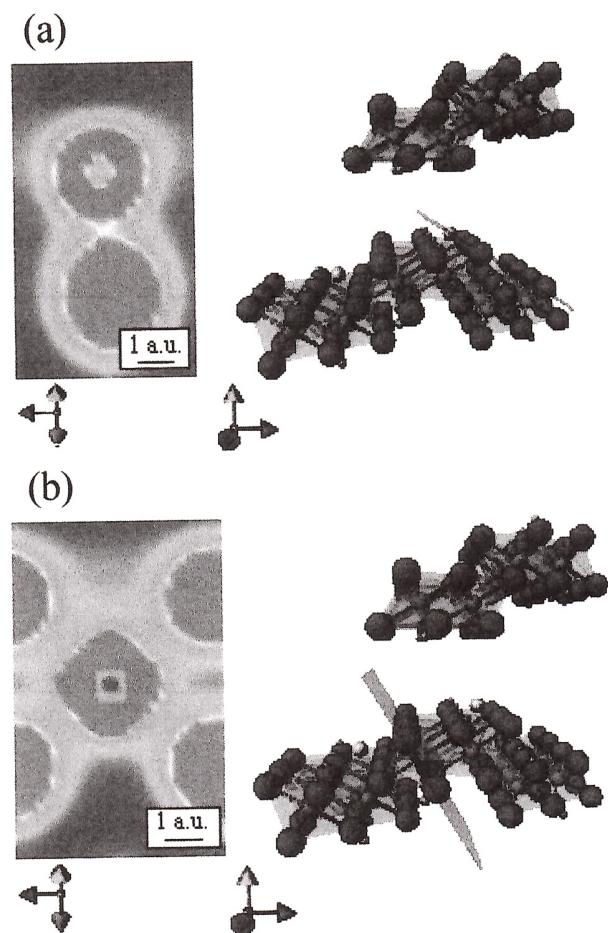


図 11 Cr ゲーサイトの(a)Cr 周辺、(b)Fe 周辺の電子密度分布

能の向上に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 が侵入して、ネットワークを破壊する。そしてネットワークの崩壊により析出した 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 CrO_x^{3-2X} を形成する。その結果ゲーサイトは微細化し形成された CrO_x^{3-2X} によりカチオン選択性を発現すると考えられる。

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^{3-2X} 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。

3-4. さびの構造に及ぼす共存イオン種の影響

これまでに、種々のイオン種を添加して乾湿繰り返しにより鋼材を腐食させ、その結果生成するさびの構造は共存イオン種の影響を受けることが報告されている。

図 12 に、SAE J2334 による乾湿繰り返し試験に供した炭素鋼に生成したさび層の XRD スペクトルを示す²⁵⁾。乾燥過程後に 1M $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ に 5 秒間浸漬した(a)ではゲーサイトの回折が支配的であるが、同じタイミングで脱イオン水に浸漬した(b)はレピドクロサイトとマグネタイトの強いピークを示す。すなわち、共存イオン種がゲーサイトの生成を促進したと考えられる。

Suzuki ら²⁶⁾は、green rust の構造に及ぼす Cu 添加の影響を XAFS 解析し、Cu 添加により green rust の酸化過程でゲーサイトが一部生成することを報告している。

また、乾漆繰り返し条件下で Fe-Cr 合金に生成するさびを、X 線回折によりその場観察した結果を図 13 に示す²⁷⁾。腐食初期には水酸化鉄が生成するが、乾漆繰り返し 5 サイクル後には Cr 共存によりゲーサイトが生成する傾向が認められる。

以上例示したように、さびの構造は共存イオン種の影響を受けるとともに、その構造によってはさび層による鋼の腐食速度の低減効果が見られる場合があり²⁸⁾、適当なイオン種を腐食環境に共存させさび構造を制御することが可能であれば、さびを活用した防食技術を実現することが可能になる。そこで著者らは、重防食塗料に Al^{3+} イオンを添加し、発錆した鋼板に塗布することにより、既存さび層の構造制御による防食性向上の可能性を調査した²⁹⁾。

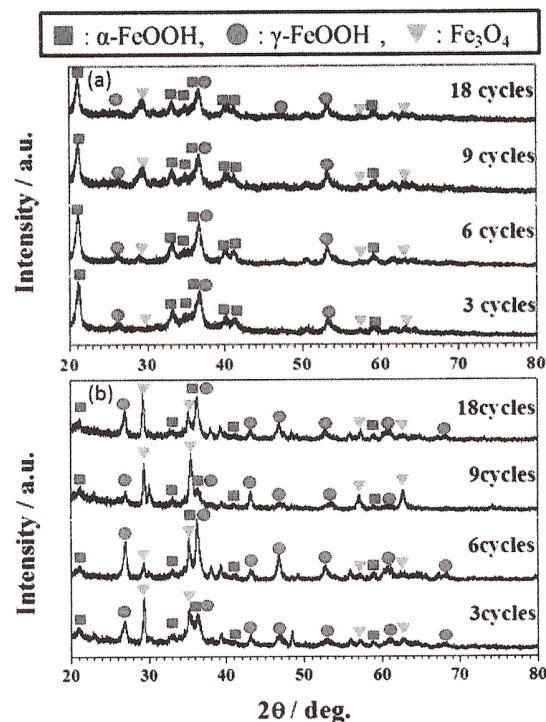


図 12 SAE J2334 に規定する乾湿繰り返し試験後に炭素鋼に生成したさびの XRD スペクトル。乾燥過程の後に(a)は 1M $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ に、(b)は脱イオン水に 5 秒間浸漬した

試験片素材には、SS400 のプラスト鋼板(70mm × 150mm)を用いた。このプラスト鋼板について JIS K 5600-7-1:1999 に規定される中性塩水噴霧試験を 12h 実施し、表面を発錆させた。塗装に先立ち、発錆面はワイヤーブラシにより手動でケレンした。ケレン後の試験片外観を図 14(a)に示す。手動で容易に除去できないさびは残存している。

試験塗料の塗装仕様は、エポキシ樹脂系下塗を各層 60 μm 厚さで 2 層塗装後、変性エポキシ樹脂系中塗を 30 μm × 1 層、フッ素樹脂系上塗を 25 μm × 1 層の合計 4 層仕様とした。試験塗料下塗には、Al³⁺を硫酸塩換算で数%添加し、その他顔料等を含有している。試験塗料を塗布後、クロスカットを施したものと試験片とした。この試験片について、プラスト鋼板を発錆させた方法と同じ中性塩水噴霧試験を 720h 実施した。

図 14(b)に 720h 試験後の試験片外観を示す。クロスカットからのさび流出はほとんどなく、塗膜フクレ幅の増加も認められない。比較のために下塗を一般的な変性エポキシ樹脂塗料に置き換えた試験片について同じ試験を行った場合の試験後の外観を図 14(c)に示す。塗装前にケレンを施したもの、さびが残存した表面に対し塗装していることが影響したと推測され、比較塗料塗布の場合はクロスカット部からの流れさびの発生や塗膜のフクレが多数認められた。

試験塗料塗布鋼板および比較塗料塗布鋼板のクロスカット部断面の主要元素分布を図 15 に示す。試験塗料塗布鋼板のクロスカット部近傍では、クロスカット導入時に発生したと考えられる塗膜の損傷が認められるが、Fe および O の分布を見るとさび層は数十 μm 程度と薄く、塗装前の発錆鋼板のさび層に比べてさび厚がほとんど増加していない。Cl の分布から、塩化物イオンがさび層直上まで侵入しているが、さび層内の塩化物イオン濃度は低い。一方、Al の分布から、添加した Al³⁺はクロスカット部近傍のさび層に濃化している。クロスカット部においては試験前か

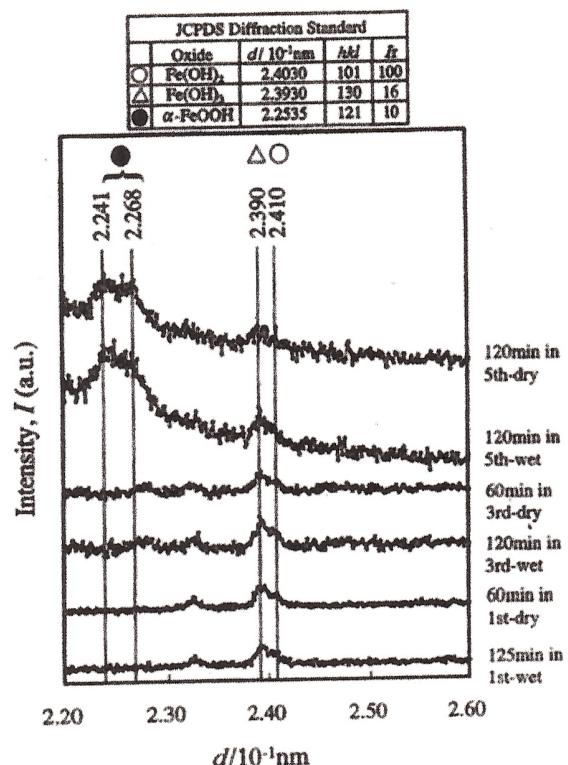


図 13 Fe-5%Cr 合金の 3.5%Na₂SO₄ 水溶液膜下の乾燥繰り返しサイクル中の XRD スペクトル

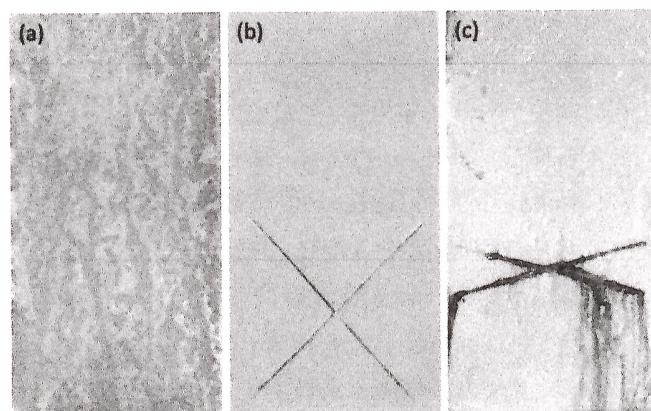


図 14 塩水噴霧試験後の外観。(a) 塩水噴霧 12h 後手ケレンを実施した SS400 鋼板、(b) 試験塗料塗布(塩水噴霧 720h)、(c) 比較塗料塗布(塩水噴霧 720h)

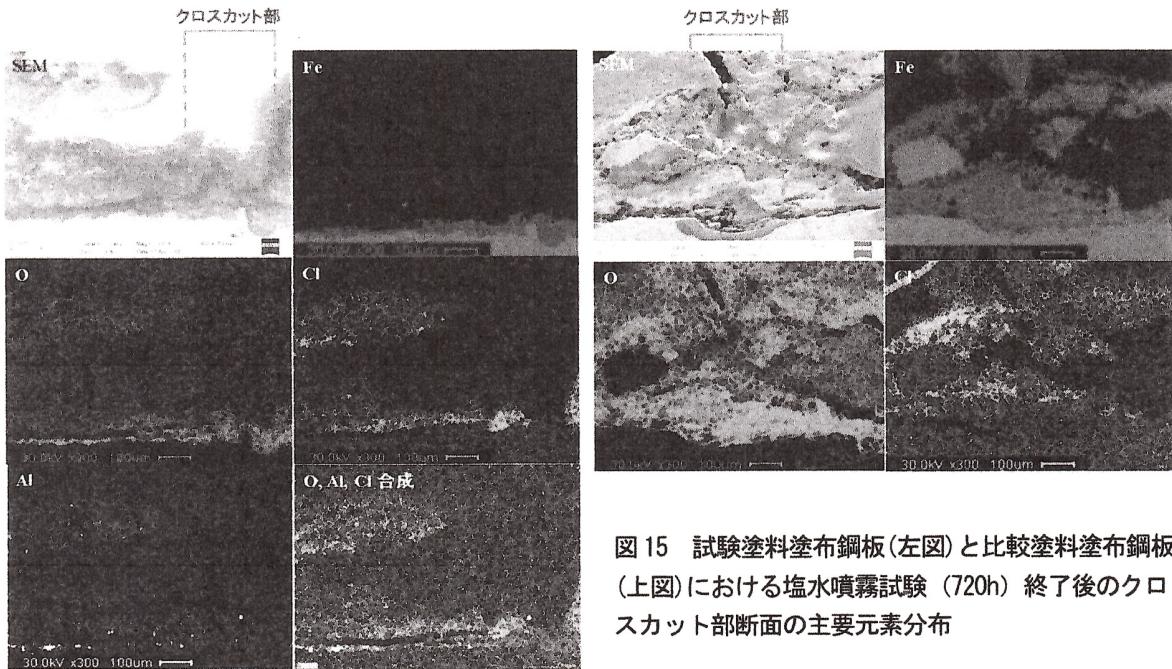


図 15 試験塗料塗布鋼板(左図)と比較塗料塗布鋼板(上図)における塩水噴霧試験(720h)終了後のクロスカット部断面の主要元素分布

ら鋼面にまで達する欠陥がすでに存在していたため、さび層に Al の濃化が明確に認められなかったと考えられる。一方、比較塗料の場合は、SEM 像からもわかるようにクロスカット部を中心として塗膜の損傷が大きく、厚いさび層が生成している。

表 3 に、塩水噴霧 12h 後に手ケレンを実施した SS400 鋼板、塩水噴霧 720h 後の試験塗料塗布鋼板および比較塗料塗布鋼板について実施した、XRD によるさび成分の定量結果を示す。塗装前の SS400 鋼板に残存していたさび層中の結晶性さび成分は、アカガネアイトおよびマグネタイトが主体である。これは、一定の厚さの塩水膜に覆われた状態で腐食が進行したために塩化物イオンの影響を強く受けるとともに、厚いさびが生成し鋼板表面近傍で酸素活量が低下したためと推測できる。

このさび層が残存した状態で試験塗料を塗布し塩水噴霧試験を 720h 実施した結果、さび成分はゲーサイトが主体となった。前述したように、塗装前と比較してさび厚がほとんど増加していないため、マグネタイトやアカガネアイトの多くがゲーサイトに変化したと考えられる。試験塗料にはイオン種を共存させているため、反応初期にさびの酸化が促進され安定な構造に変化したものと考えられる。一方、比較塗料の場合はマグネタイトが増加しているが、これは比較塗料がさびの安定な構造への変化を促す

ものではなく、環境遮断性が高いために酸素の供給が乏しいことと関連するが、 FeOOH が Fe_3O_4 に還元されカソード反応を担った結果であると思われる。

さび層構成物質の多くがマグネタイト構造を有している場合、鋼の腐食が抑制されず、むしろ加速

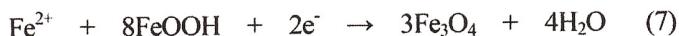
表 3 XRD 測定したさび成分のリートベルト定量結果

Cristalline Rust Constituent	Quantitative XRD evaluation (%)		
	Rusted SS400 plate before coating	Al^{3+} containing paint after 720h SST	Conventional paint after 720h SST
α - FeOOH (Goethite)	11.1	67.4	40.5
β - FeOOH (Akaganeite)	49.3	11.2	7.7
γ - FeOOH (Lepidocrocite)	4.3	12.6	0.4
Fe_3O_4 (Magnetite)	35.2	8.8	51.4

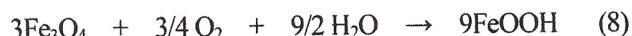
されると考えられる。このことは、鉄さびの酸化還元によるカソード反応加速効果が本質的な原因として考えられる。すなわち、通常大気中でカソード反応を担う酸素の還元反応



は薄膜水溶液下で進行するためバルク水溶液中より速く進行する³⁰⁾が、鋼表面に塗膜が存在している場合などや緻密なさび層が形成している場合などでは酸素の物質移動が抑制されるためその進行速度が低減する。その場合さびを有する鋼表面でカソード反応を担うのはさびの還元反応



が主体になる可能性がある。さびが還元され生成するマグネタイトは



の空気酸化反応で再酸化されさびの酸化還元サイクルを進行させる。表3に示したように、試験塗料塗布鋼板ではさび構造がゲーサイトに変化したためマグネタイトに還元され難くなりカソード反応が抑制され腐食の進行が抑えられたものと考えられる。

以上のことから、マグネタイトが主体となるさびは、さびの還元によるカソード反応の加速を引き起こしており、鋼の腐食を促進すると考えられる。また、マグネタイトは混合原子価化合物のため原子価間電荷移動によりゲーサイトなどに比べて電気伝導率が高く、さび表面で酸素還元を進行させる可能性があり、この点からもカソード反応を促進しやすいと言える。このように、鉄さびの相変化により酸化還元サイクルが進行しやすく、冒頭で述べたような亜鉛や銅の沈殿皮膜に比べて鉄さびの防食性が低くなると考えられるので、さびの還元によるカソード反応を抑えることが、鉄さびの防食性を向上させるために重要である。

4. おわりに

鉄さびおよび銅や亜鉛などの沈殿皮膜の構造と防食性について議論した。銅や亜鉛などは密着性の高い沈殿皮膜を形成し防食性を有する場合が多いが、鉄さびは一般に防食性が低い。しかしながら、合金元素の効果や腐食環境における共存イオン種の影響により、鉄さびの構造が変化することで、鉄さびの防食性が高まると考えられる。また、鉄さびは鉄さび自身が還元されカソード反応を担うことがありその結果金属鉄の溶解を促進するが、還元され難いゲーサイト構造をとることによりそのような腐食促進反応を抑制することが可能であると考えられる。銅や亜鉛などの沈殿皮膜が防食性を示すのは、安定で絶縁性の高い沈殿皮膜が酸素還元反応を抑制するためであると考えられるが、鉄さびも安定な構造に変化することで、同様の防食効果が得られると思われる。

参考文献

- 1) 能登谷武紀, 日本材料学会腐食防食部門委員会資料, 43, No.239, 1(2004)
- 2) 内田幸夫, 甲田満, 福居康, 広瀬祐輔, 鉄と鋼, 72, 1013(1986)
- 3) 迫田草人, 薄木智亮, 若野茂, 西原實, 表面技術, 40, 165(1989)
- 4) 藤田栄, 梶山浩志, 加藤千昭, JFE 技報, No.4, 8(2004)
- 5) 藤田栄, 梶山浩志, 山下正明, 材料と環境, 50, 124(2001)
- 6) 松本雅充, 岡田信宏, 西原克浩, 木本雅也, 工藤赳夫, 藤本慎司, 材料と環境, 59, 468(2010)

- 7) 小松厚志, 泉谷秀房, 辻村太佳夫, 安藤敦司, 橋高敏晴, 鉄と鋼, 86, 534(2000)
- 8) 田村紘基, 鉄と鋼, 89, 1165(2003)
- 9) 齊藤完, 徳田公平, 下田信之, 新日鉄住金技報, 第398号, 75(2014)
- 10) 辻村太佳夫, 日本材料学会腐食防食部門委員会資料, 53, No.301, 8(2014)
- 11) 山下正人, 三澤俊平, 表面科学, 20, No.4, 235(1999)
- 12) M. Yamashita, T. Shimizu, H. Konishi, J. Mizuki and H. Uchida, Corros. Sci., 45, 381(2003)
- 13) 山下正人, 橋本敏, 栗栖山南墳墓群(本文編), (財)大阪府文化財調査研究センター調査報告書第57集, 369(2000)
- 14) 長野博夫, 山下正人, 鈴木重夫, 材料, 44, 1314(1995)
- 15) M.Yamashita, H.Nagano, T.Misawa and H.E.Townsend, ISIJ International, 38, 285(1998)
- 16) M.Yamashita, H.Miyuki, Y.Matsuda, H.Nagano and T.Misawa, Corros. Sci., 36, 283(1994)
- 17) D.C.Cook, R.Balasubramanian, S.J.Oh and M.Yamashita, Hyperfine Interactions, 122, 59(1999)
- 18) 山下正人, 三澤俊平, S.J.Oh, R.Balasubramanian and D.C.Cook, 材料と環境, 49, 82(2000)
- 19) 山下正人, 幸英昭, 長野博夫, 三澤俊平, 鉄と鋼, 83, 448(1997)
- 20) 幸英昭, 山下正人, 藤原幹男, 三澤俊平, 材料と環境, 47, 186(1998)
- 21) 山下正人, 小西啓之, 水木純一郎, 内田仁, ふえらむ, 9, 699(2004)
- 22) 山下正人, 浅見勝彦, 石川達雄, 大塚俊明, 田村紘基, 三澤俊平, 材料と環境, 50, 521(2001)
- 23) M.Yamashita, H.Uchida and D. C. Cook, Outdoor Atmospheric Corrosion, H.E.Townsend, Ed., American Society for Testing and Materials STP 1421, West Conshohocken, PA, 149(2002)
- 24) 花木聰, 森川賢哉, 小川昌祐, 山下正人, 内田仁, プラズマ応用科学, 17, 53(2009)
- 25) KIM Kyungtae, 早野功己, 花木宏修, 山下正人, 藤本慎司, 日本金属学会2015年(第157回)秋期講演大会講演概要集, 189(2015)
- 26) S.Suzuki, K.Shinoda, M.Sato, S.Fujimoto, M.Yamashita, H.Konishi, T.Do, T.Kamimura, K.Inoue, Y.Waseda, Corros. Sci., 50, 1761(2008)
- 27) M. Yamashita, H. Konishi, T. Kozakura, J. Mizuki and H. Uchida, Corros. Sci., 47, 2492(2005)
- 28) S.Hara, T.Kamimura, H.Miyuki and M.Yamashita, Corros. Sci., 49, 1131(2007)
- 29) 山下正人, 花木宏修, 野村豊和, 寺谷亨, 宇木則倫, K.Kim, 藤本慎司, 林慶知, 松井秀樹, 木村晃彦, 第36回防錆防食技術技術発表大会予稿集, No.104, 29(2016)
- 30) M.Yamashita, H.Nagano and R.A.Orani, Corros. Sci., 40, 1447(1998)