

耐候性鋼に形成されるさびのFe(O,OH)₆ネットワーク構造と耐食性

Fe(O,OH)₆ Network Structure of Rusts Formed on Weathering Steel Surfaces and its Relationship with Corrosion Resistance

木村正雄^{* (1)} 鈴木環輝^{* (2)} 重里元一^{* (3)} 紀平寛^{* (4)}
 Masao KIMURA Tamaki SUZUKI Genichi SHIGESATO Hiroshi KIHIRA
 田辺康児^{* (5)}
 Koji TANABE

抄 録

耐候性鋼は大気中で使用した際、数年経つと保護性のさびが形成され腐食速度が著しく低下するという特徴を有している。さびの状態が耐食性発現の鍵でありながら、詳細な構造やメカニズムとの関係に関しては完全に理解されていなかった。そこで、X線吸収微細構造(XAFS)法、異常散乱法とReverse Monte-Carlo法による解析、電子顕微鏡等を組み合わせた新たなアプローチにより、さびのナノ構造を調べた。その結果、腐食の過程でFeO₆八面体から構成されるFe(O,OH)₆ネットワーク構造が発達していくこと、微量の元素添加によりその発達過程が変化し最終的な組織に影響を与えることが明らかになった。

Abstract

Weathering steel, when exposed outdoors for a few years, forms a protective layer resulting in reduction of the corrosion rate. The state of rusts is fundamental for understanding its mechanism, but the structure and its relationship with the mechanism has not been understood. In this study, a new approach was applied to reveal nano-structure of rusts using x-ray absorption fine structure (XAFS) analysis, X-ray anomalous scattering, reverse Monte-Carlo method, and transmission electron microscopy (TEM). It has been shown that "Fe(O,OH)₆ network" composed of octahedrons of FeO₆ octahedrons evolves during the process of corrosion and that a small amount of additional elements changes its process and affects the final morphology.

1. 緒 言

耐候性鋼^{1,2)}はCu, Pの添加を主とする低合金鋼で、無塗装で使用した際、数年経つと保護性のさびが形成され腐食速度が著しく低下するという特徴を有している。耐候性鋼の表層に形成されるさび層は、偏光顕微鏡で観察すると二層にわかれ、とくに地鉄側の内層は偏光しないさび層(消光層)でCu, Pの濃縮が確認されている^{3,4)}。しかし、内層さびの構造に関する直接的かつ定量的な情報、更なる経年変化を詳細に検討した例はなく、防食作用の機構解明のための障害となっている。こうした添加元素による耐食性の向上メカニズムを明らかにすることは、耐候性鋼を使用する環境条件の見極めや長期にわたる寿命予測を行う上できわめて重要となる。

そこで本報では防食作用の機構解明のために、耐候性鋼に形成されるさびの構造をFe(O,OH)₆ユニットから形成されるFe(O,OH)₆ネットワークという視点で捉える新たな定量的解析に取り組んだ。その結果、耐候性鋼に形成されるさびの構造について、経年変化の

状況を含め総合的な理解の可能性を得たので、以下に報告する。

2. 実験方法

試料として表1に示す組成の耐候性鋼(WS)、普通鋼(MS)、二元系合金(CR)及び粉末状試料(α-FeOOH, γ-FeOOH)を用意した。腐食の進行に伴うさび層の経時変化を観察するために、数週間~30年の短期及び長期の腐食実験を実施した。短期の腐食実験は、試料を人工海水中に所定期間放置した後生成したさびを回収した。長期の腐食実験は、試料を田園地域屋外に所定期間暴露することに

表1 試料の化学組成

Specimen	Composition (mass%)						
	Cu	Cr	Ni	Mn	P	Si	C
WS	0.28	0.55	0.15	0.49	0.081	0.51	0.10
MS	--	-	--	0.60	0.020	0.30	0.15
CR	--	5.00	--	-	-	-	-

WS: weathering steel, MS: mild steel, CR: Fe-5wt%Cr alloy

* (1) 先端技術研究所 解析科学研究部 主任研究員 工博
 千葉県富津市新富20-1 ☎293-8511 ☎0439-80-3130
 * (2) 先端技術研究所 解析科学研究部 研究員

* (3) 先端技術研究所 解析科学研究部 主任研究員
 * (4) 鉄鋼研究所 鋼材第一研究部 主幹研究員 Ph.D
 * (5) 株式会社日鐵テクノロジーサーチ 総合材料センター 技術主幹

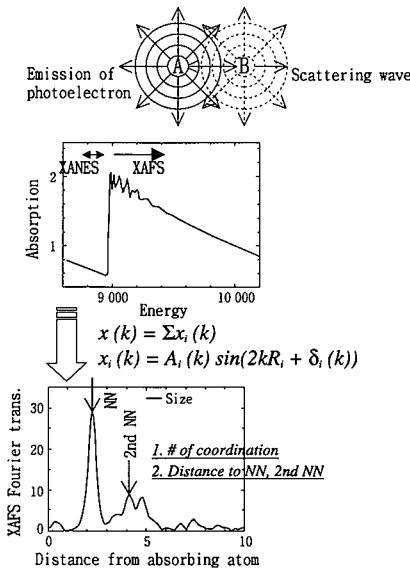


図1 XAFS法の原理(元素AのX線吸収率のエネルギー依存性を測定すると、近接する元素Bとの干渉により、E=吸収端の近傍で振動が観察される。これを解析することにより近接原子との距離、配位数が分かる)

より行った。

微視的組織観察のために、試料をFIB(Focused Ion Beam)加工法により断面薄片試料とし、透過電子顕微鏡(TEM)を用いて組織観察を実施した。

さびの結晶構造(すなわち“Fe(O,OH)₆ネットワーク”)の定量的な情報を得るため、以下の二つの異なるレベルでの原子相関に敏感な解析手法を併用して構造解析を実施した。

(a)約1 nm以下の距離の相関であるSRO(Short Range Order)はXAFS(X-ray Absorption Fine Structure)法⁹⁾を用いて調べた。XAFS法の原理を図1に示す。実験は高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所の放射光施設BL-7C, 9A, 12A^{6,7)}で実施した。

(b)距離が約1~10nmの相関であるMRO(Middle Range Order)については、X線ディフラクトメーター(線源: Cu-K α , Mo-K α)による粉末回折図形測定、放射光源を利用したX線異常散乱測定⁸⁾、RMC(Reverse-Monte-Carlo)法⁹⁾により精密構造解析を行った¹⁰⁾。

3. 実験結果と考察

3.1 さびの微細組織

試料WSを半年間大気腐食したものについて、アノード侵食部分のさび/地鉄界面付近をTEM観察した結果を図2に示す。白いコントラストの領域と黒いコントラストの領域が層状に積み重なっている部分が認められ(図2(a)), EDS分析結果から、白いコントラスト部分のさびにはCrが濃化しており(Cr濃度: 5~10 mass%), 黒

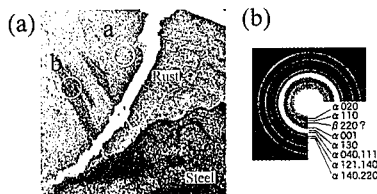


図2 半年間大気腐食した試料WSのさび/地鉄界面付近のTEM観察((a)微細組織, (b)(a)中の点aからの回折図形)

いコントラスト部分のさびにはCrがほとんど含まれていないことが判明した。また、Crが濃化していないさび部分の電子回折図形がシャープなりンク状となっているのに対して、Cr濃化したさび部分では回折リングがブロードになっている(図2(b))。さびの形態は粒径2~10nm程度の微細な粒子状であり、そのMRO, LROが乱れた状態であると予想される。

3.2 実験結果

3.2.1 XAFS法によるさびのSRO解析

二元系合金CRを2週間及び15年の期間腐食させた試料のFeまわりのXAFS動径分布関数を図3に示す。

2週間腐食させたコロイド状の試料(CR2W(wet))の動径分布関数の第1ピークはFe-Oの最近接[Fe-O(1st NN)], 第2ピークがFe-Feの最近接[Fe-Fe(1st NN)]とFe-Oの第2近接[Fe-O(2nd NN)]に、それぞれ対応している。すなわち腐食の初期段階で、 γ -FeOOH相に対応するFe(O,OH)₆ユニット核が形成されていることが分かる。

コロイド状のさびを乾燥させるとその動径分布関数(CR2W(dry))におけるr=0.33nm付近の第3ピーク([Fe-Fe(1st NN)], [Fe-O(2nd NN)])の強度が大きくなる。つまり、コロイド状態において形成されたFe(O,OH)₆ユニット核が乾燥過程で成長したことを示している。

15年間腐食させた試料(CR15Y)の動径分布関数は結晶性の α -FeOOHに類似している。これらの結果から、長期腐食の湿潤、乾燥サイクルの中で、ネットワークの発達と γ -FeOOH \rightarrow α -FeOOHの変化を生ずることが明らかになった(図4)。

従来型の耐候性鋼には微量のCu, P, Crが添加されている。低塩害環境下(飛来塩分量が0.05mg/NaCl/dm²/day以下)では、Cr添加は耐食性向上に効果があるとされているが、飛来塩分量が高い地域では腐食が加速するとの報告¹¹⁾もある。信頼性の高い材料開発のためには、Cr添加の効果発現メカニズムを明らかにする必要があるが、多くの議論^{4,12,13)}があり明確になっていない。

そこで、腐食に伴うFe(O,OH)₆ネットワーク形成へのCrの関与を確かめるため、XAFS法により詳細な解析を行った。その結果、Cr

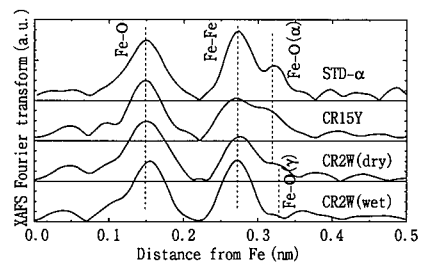


図3 二元系合金CRを2週間(CR2W)、15年間(CR15Y)腐食させた試料及び粉末 α -FeOOHのFe周りのXAFS動径分布関数

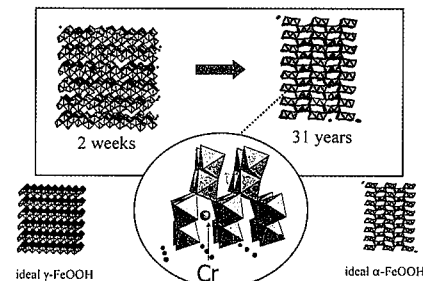


図4 耐候性鋼に形成されたさびのFe(O,OH)₆ネットワーク構造の変化(簡素化のためFeO₆八面体のみ表記)

もFeと類似のCr(O,OH)₆ユニットを構成するが、Crはネットワーク構造において通常のFeの占めるべきサイトとは異なるサイトを占めている(図4)ことが判明し、 α -FeOOH中のFeサイトの一部がCrと置換したもの("Cr置換ゲージサイト"¹²⁾ではないことが明らかになった^{10,14,15)}。

3.2.2 異常散乱法によるさびのMROとネットワーク構造の解析
異常散乱法とRMC法により、各試料(CR, WS, MS)を2週間及び31年間暴露したさびの構造を調べた。耐候性鋼に形成されたさびのFe(O,OH)₆ネットワーク構造の変化を図4に示す。2週間腐食で形成するさびのネットワーク構造は γ -FeOOH相に近いものであるが、Fe(O,OH)₆八面体ユニットの配列は結晶性のもの比べて乱れが大きい。それに対して、31年間腐食させたさびのネットワーク構造は α -FeOOHに類似しており、かつ、Fe(O,OH)₆八面体ユニットの配列は乱れが少ないものである。つまり、長期間の大気暴露による湿潤・乾燥サイクルの中で、Fe(O,OH)₆ユニットのネットワーク構造が変化し、 α -FeOOHに近いネットワーク構造が形成されたことを示している。

4. 考察

大気での暴露環境は、雨や結露による湿潤過程と太陽光や風による乾燥過程の繰り返しサイクルであり、そこに温度の変化が加わる。その中で、溶け出した金属イオンがFe(OH)_xとなり液体からの析出反応を経て粒成長によりさび層を形成すると考えられる(図5(a))。

耐候性鋼を長期間暴露した場合に生じる反応として以下のことが明らかになった。腐食の極初期、溶け出した金属元素は核生成とその成長によりコロイド状態の腐食生成物を形成するが、この時点で γ -FeOOH型のFe(O,OH)₆ユニット構造が形成される。その後、湿潤、乾燥のサイクルの中で、地鉄/さび界面の凹状のくぼみを中心にアノード反応が進行し、そのアノード侵食部において添加元素の濃縮が生じる。同時にFe(O,OH)₆ユニットのネットワーク構造が変化し、 α -FeOOHに近いネットワーク構造が形成される(図5(b))。

本研究では、更にさびのマイクロ構造である"Fe(O,OH)₆ネットワーク構造"の変化が明らかになった。これにより、耐候性鋼の耐食性発現機構について考察してみる(図6)¹⁰⁾。

大気中での暴露環境での腐食は、湿潤・乾燥サイクルの中で溶け出した金属イオンがFe(OH)_xとなり液体からの析出反応を経て粒成長によりさび層を形成していく反応と理解できる。単純に、この反応を析出+粒成長の二つの反応の組み合わせと考えると、全体の反応速度は次式で表現できる。

$$v = N \exp(-E_{Nucl.}/kT) \exp(-E_{growth}/kT) \quad (1)$$

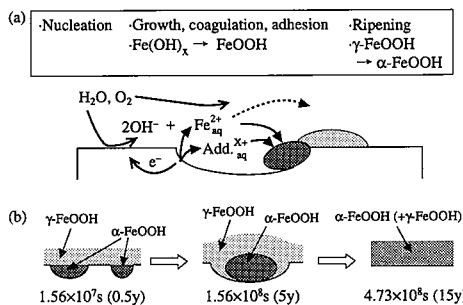


図5 大気暴露環境におけるさびの形成過程((a)一般的な腐食モデル, (b)耐候性鋼の場合のモデル)

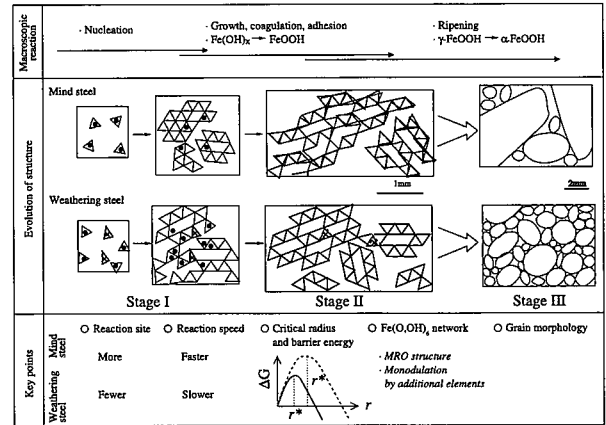


図6 大気暴露環境での腐食反応メカニズム:腐食の初期,中期におけるFe(O,OH)₆ネットワーク構造と後期の結晶組織(耐候性鋼:上段,普通鋼:中段),及び各ステージにおける反応の支配因子

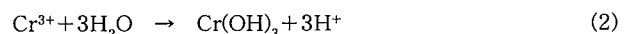
ここで、Nは核となる反応サイトの数、 $E_{Nucl.}$ 、 E_{growth} はそれぞれ析出、粒成長の活性化エネルギーである。核生成に伴う自由エネルギー変化: $\Delta G_{Nucl.}$ は生成核の半径: r の関数でありそれが最大となる点が臨界半径: r^* である。

耐候性鋼に形成されるさびのFe(O,OH)₆ネットワーク構造の中でCr(O,OH)₆ユニット構造の形成は、さび構造の変調を起こす役割をすることが確認された。つまりCr添加が、(a)不均一点として核生成サイト: Nを増加、(b)Cr(O,OH)₆ユニットの変調により臨界半径: r^* を減少、の二点で作用していると考えられる。その結果、多くの点で核生成が行われ、最終的にできる結晶粒径分布は、耐候性鋼ではより微細かつ連続的に分布する結果になったと考えられる(図6)。

耐候性鋼と普通鋼とでは、こうした反応、特にFe(O,OH)₆ネットワーク構造の発達過程に顕著な違いがあり、最終的に形成されるさびの形態(特に結晶粒径分布)に差異が生じたものと理解できる。つまり、添加元素はFe(O,OH)₆ネットワーク構造を変調して、その素反応を変化させる役割を果たしていると考えられる。その結果耐候性鋼を大気暴露した場合保護性のさびが形成され高い耐食性を示す。

このようにFe(O,OH)₆ネットワーク構造の変化を調べることで、元素添加が腐食過程に及ぼす影響を初めて解明することが可能になった。従来型の耐候性鋼では添加元素(Cu, Cr)はネットワーク構造の発達過程を変化させ、最終的な組織の微細・緻密化を生じさせた。

つまり、低塩害環境下(飛来塩分量が0.05mg/NaCl/dm²/day以下)では、Cr添加型の耐候性鋼は、さびコロイドの核生成を助長し緻密なさび形成を促すことにより耐食性を発現していたと考えられる。これは、Crが化学的の活性が高く、加水分解反応によりオキシ水酸化物を形成しやすいことに依存していたと言える。しかし、高塩分環境(海岸に近い地域等)では、(2)式の加水分解反応が有効な限度を超えて起こるため、腐食面のpHが低下し腐食を加速する。そのため、耐塩害性向上のためのCr添加は禁物である。



高塩分環境においてもpHの著しい低下が生じにくく、かつ塩素を無害化するためのイオン選択能を付与したさび層が形成される新しいタイプの3Ni耐候性鋼が開発されている¹¹⁾。この3Ni耐候性鋼では、Ni添加により、さびのネットワーク構造そのものが従来型

の耐候性鋼とは異なり、緻密性に加えてイオン選択能を付与したものに変わったと考えられる。

このように、さびの $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_2$ ネットワーク構造という概念から腐食反応を観察することにより、そのメカニズム—特に添加元素の影響—を明らかにすることが可能になる。こうした添加元素による耐食性の向上メカニズムを明らかにすることは、耐候性鋼を使用する環境条件の見極めや長期にわたる寿命予測を行う上できわめて重要となり、信頼性の高い材料開発に欠くことのできないものである。

5. 謝辞

高エネルギー加速器研究機構 野村昌治教授、松下正教授には放射光実験に際して多大な支援を頂いた。本研究の一部¹⁰⁾は東北大学多元物質科学研究所 早稲田嘉夫教授と共同で進められた。

参考文献

- 1) Larabee, C. B., Coburn, S. K. : Int. Congress on Metallic Corrosion, London, U.K., 1962, p.276
- 2) Matsushima, I. : Low-Alloy Corrosion Resistant Steel. Chijin Shokan, 1995
- 3) Okada, H., Hosoi, Y., Yukawa, K., N. H. : J. Iron Steel Inst. Japan (TETSU-TO-HAGANE). 55, 355 (1969)
- 4) Okada, H., Hosoi, Y., Yukawa, K., N. H. : J. Iron Steel Inst. Japan (TETSU-TO-HAGANE). 56, 277 (1970)
- 5) Utagawa, Y. : X-ray Absorption Fine Structure. (GAKKAI SHUPPAN CENTER, 1995)
- 6) Nomura, M., Koyama, A. : X-ray Absorption Fine Structure, Edited by Hasnain, S. S. Ellis Horwood, London, 1991, p.667
- 7) Nomura, M. : J. Synchrotron Rad. 5, 851 (1998)
- 8) Waseda, Y. : Novel Application of Anomalous X-ray Scattering for Structural Characterization of Disordered Materials. Springer-Verlag, Heidelberg, 1984
- 9) McGreevy, R. L., Pusztai, L. : Mol. Simulation. 1, 359 (1988)
- 10) Kimura, M., Suzuki, T., Shigesato, G., Saito, M., Suzuki, S., Kihira, H., Tanabe, K., Waseda, Y. : J. Japan Inst. Metals. 66, 166 (2002)
- 11) Kihira, H., Ito, S., Mizoguchi, T., Murata, T., Usami, A., Tanabe, K. : Zairyo-to-Kankyo. 49, 30 (2000)
- 12) M. Yamashita, H. Sachi, H. Nagano, T. Misawa : Tetsu to Hagane. (ISIJ) 83, 448 (1997)
- 13) SABI-SCIENCE-KENKYUKAI : edited by Jpn. Soc. Corrosion and The KOZAI Club (ISIJ), 1999
- 14) Kimura, M., Suzuki, T., Shigesato, H., Kihara, H., Suzuki, S. : Surface and Interface Analysis, 2002
- 15) Kimura, M., Suzuki, T., Shigesato, H., Kihara, H., Suzuki, S. : ISIJ International, 2002