

耐候性鋼の保護性さび形成機構のナノスケール解析

Nanoscopic Mechanism of Protective-Rusts Formation on Weathering Steel Surfaces

木村正雄^{*(1)}
Masao KIMURA

紀平寛^{*(2)}
Hiroshi KIHIRA

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キーでありながら、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、放射光X線を中心としたナノスケールの解析手法を用いて、腐食反応の機構を調べた。その結果、添加元素により腐食初期の反応が大きく変化し、保護性の高いさびが形成され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 have not been understood. In this study, a new approach was applied to reveal nano-structure of rusts with using of X-ray synchrotron radiation. It has been shown that additional elements alter the corrosion process in its early stage, resulting in formation of protective rusts.

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、飛来塩分が少ない内陸地域で無塗装で使用した場合、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⁾。しかし、内層さびの構造に関する直接かつ定量的な情報、さらにその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。

また、従来型の耐候性鋼は飛来塩分が多い海浜地区では保護性のさびが形成されず腐食が進行してしまう。こうした問題を解決するため新しいタイプの耐候性鋼(“3%Ni高耐候性鋼”)が開発された^{4,5)}。これはNi添加によりさび層のイオン選択性を制御し、飛来した塩分が地鉄近傍に近付くことを防止するというコンセプトに基づいた鋼材で、塩害のある地域でも優れた耐候性を示すことが確認されている^{4,5)}。しかし、その耐候性発現メカニズムについての詳細は未解明な部分が多い。

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。そこで本研究では防食作用の機構解明のために、放射光X線を中心としたナノスケールの解析手法^{6,7)}を用いて、耐候性鋼腐食反応の機構を調べた。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⁸⁻¹²⁾ので、以下に報告する。

2. ナノレベルからみた腐食反応

大気にさらした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 $\text{Fe}(\text{OH})_x$ となり液体からの析出反応を経て粒成長によりさび層(FeOOH)を形成していく反応である。その反応機構を理解するためには、(A)金属イオンの溶解に伴う電子授受反応という電気化学的視点に加えて、(B)イオンが微粒子、さびへと成長していくコロイド化学的視点が重要になる¹³⁾。これら両方の視点から、ナノレベルの構造変化からさびの形成反応を示したのが図1である。

さび形成反応の第一ステージが、湿潤環境で溶出した金属イオンが $\text{Fe}(\text{OH})_x$ そしてさびの核($\gamma\text{-FeOOH}$)を形成していく過程である(核生成過程: nucleation process)(図1)。次のステージが、さびの核が成長し微粒子(サイズ: ~ 1nm)を形成していく過程である(成長過程: growth process)。こうして形成された微粒子は、湿潤・乾燥サイクルの中で付着、凝集、熟成等の変化を経てさび層(サイズ: 数nm~100 μm)を形成する。

耐候性鋼における添加元素の効果を明らかにするため、それぞれの反応ステージに注目して研究を進めた。以下その結果および考察を各ステージ毎に述べる。

*⁽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 TEL:(0439)80-3130

*⁽²⁾ 鉄鋼研究所 鋼材第一研究部 主幹研究員 Ph.D.

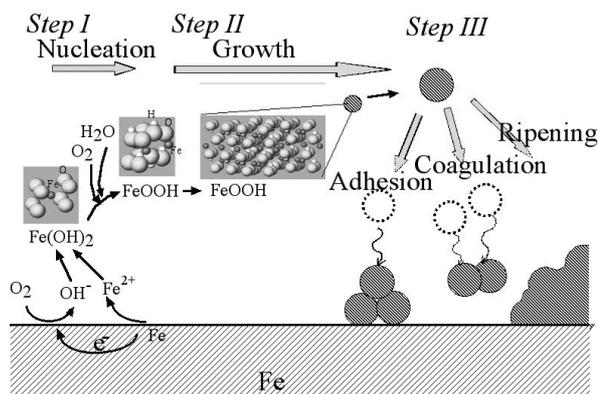


図1 ナノレベルの構造変化から見たさびの形成反応 参考文献¹³⁾を元に作成

Schematic diagram showing nanoscopic reaction of rust-formation
The diagram was based on the reference¹³⁾.

3. Stage I : 金属イオンの核生成

ステージIの反応を解明するため、金属と接した溶液中の金属の状態を直接観察する手法を開発した^{14,15)}。本システムの反応セルを図2に示す。拡散と電気化学反応が同時に進行する環境下で溶液中の元素濃度や原子構造を動的・その場(in situ)観察することが可能である。それを実現するために放射光XAFS法(X-ray Absorption Fine Structures)を用いた観察法の開発を行った。XAFS法は、X線の吸収端エネルギー近傍での吸収率の微細な変化が、X線を吸収する原子の環境構造を反映していることを利用した構造解析法¹⁶⁾であり、材料の結晶性に関係なく特定の吸収原子の周りの近接配位構造を調べることができる。

添加元素の効果を調べるために、二元系合金(Fe-5.0mass%Cr)を試料として実験を行った。試料を人工海水中に2週間放置した後生成したコロイド状のさびの構造を、溶液のまま(wet)および乾燥させて(dry)測定した。比較のために、同材料を15年間大気に放置した際に生成するさび、および粉末状試料(α -FeOOH, γ -FeOOH)についても同様の測定を実施した。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(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: nearest neighboring)], 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わかる。Fe(O, OH)₆ユニット核とは、鉄原子の周りを6つの酸素原子(一部は-OH基)が取囲んだ構造の最小単位で、腐食に伴いこれが互いに網目状につながり合い成長していく(図3右側参照)。

コロイド状のさびを乾燥させるとその動径分布関数(dry)における $r = 0.33\text{nm}$ 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(図3右側参照)。

15年間腐食させた試料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。

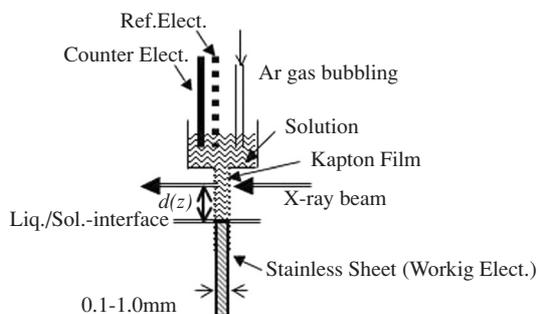


図2 金属と接する溶液内の原子構造を観察するためのシステムの一部(反応セル)^{14,15)}

A part of the system (a reaction cell) which was developed for observation atomic structure of solution adjacent to metal surface^{14,15)}

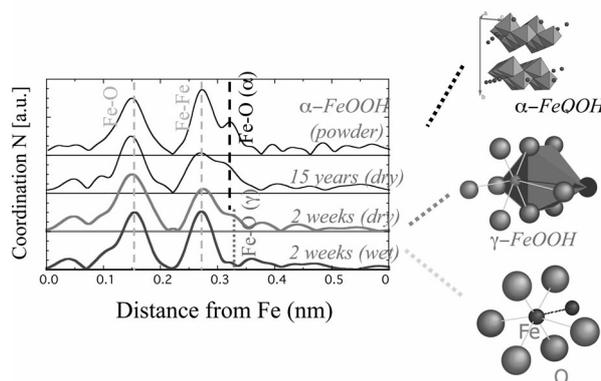


図3 試料のFeまわりのXAFS動径分布関数

下から、(1) Fe-5.0mass%Crを人工海水中に2週間放置した後生成したコロイド状のさび(wet), (2) それを乾燥させたもの(dry), (3) 同材料を15年間大気に放置した際に生成するさび、および(4) 粉末状試料(α -FeOOH, γ -FeOOH)。グラフ右側は対応する原子構造(ネットワーク構造)。

Radial distribution functions around Fe atoms obtained by XAFS
From bottom, (1) the colloidal rust formed on Fe-5.0mass%Cr immersed in artificial seawater for 2 weeks (wet), (2) the dried powder of it (wet) (3) the rust formed on Fe-5.0mass%Cr exposed to atmosphere for 15 years, and (4) powder of α -FeOOH. Corresponding atomic structures (network structures) are shown in right.

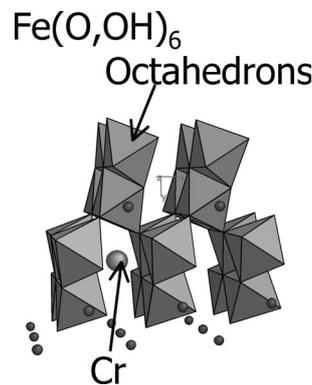


図4 耐候性鋼に形成されるさび中のクロムの存在状態
The state of chromium in rusts formed on weathering steel

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 $0.05\text{mg}/\text{NaCl}/\text{dm}^2/\text{day}$ 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、飛来塩分が高い地域では腐食が加速するとの報告⁵⁾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¹⁷⁻¹⁹⁾があり明確になっていない。

そこで、腐食に伴う $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$ 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もFeと類似の $\text{Cr}(\text{O}, \text{OH})_6$ 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”¹⁸⁾ではないことが明らかになった^{8,9)}。

4. Stage II : $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$ 原子ネットワークの形成

ステージIで生成した $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$ ユニット核は、大気中での暴露環境の湿潤・乾燥サイクルの中で成長していく。そして $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$ ユニット核がつながったネットワーク構造を有する微結晶(サイズ: ~1nm)を形成する。そのネットワーク構造の形成過程に及ぼす添加元素の影響を調べた。その原子構造を明らかにするため、放射光源を利用したXAFS法、X線異常散乱測定²⁰⁾、RMC (Reverse-Monte-Carlo)法²¹⁾を組み合わせてナノレベルの精密構造解析を行った⁸⁾。

解明されたさびのネットワーク構造の例として、(a)純鉄を人工海水中に2週間放置した後生成したコロイド状のさび、(b)内陸地域に31年間暴露した耐候性鋼に形成したさびの結果を図5に示す。前者の構造は γ - FeOOH に近いが、 $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$ ユニット核八面体の配列は大きく乱れている。それに対して後者の構造は α - FeOOH 型で、 $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$ ユニット核八面体の配列の乱れはほとんどない。つまり、前者が短期間に急成長したさびであるのに対して、後者は小さな腐食速度で生成しかつ熟成することにより欠陥の少ないさびが形成されたことを示している。

こうした配列構造の経時変化を詳細に調べることで、添加元素が成長メカニズムに及ぼす影響を明らかにすることができた(図6)^{8,9)}。 $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$ ユニット核からネットワーク構造が形成さ

れていく過程は、その核生成と粒成長のバランスにより進行する。従来の鋼の腐食の場合では、反応速度は核生成<<粒成長となり、生成した核はそのまま大きな結晶粒へと成長する。その早い成長速度のため、さびのマイクロ構造は欠陥を多く含み、緻密性の低い組織となる(図6下段)。それに対して耐候性鋼では、添加元素が核生成の起点となるため反応速度は逆に核生成>>粒成長となる。さらに添加元素により、微細な核が大きな結晶粒へと成長することが阻害され、より微細、緻密である保護性さびが形成する(図6上段)。

5. Stage III : さびの組織形成

元素添加によりステージIIの過程が大きく変化することが判明したが、それにより長期間暴露した際に生成するさびの組織そのものが大きく異なる。ここでは、新しく開発された3Ni高耐候性鋼⁵⁾について、元素添加がさびの数nm~100 μm レベルの微細組織形成に与える効果について述べる。

3%Ni高耐候性鋼および従来型の耐候性鋼を海岸付近で9年間暴

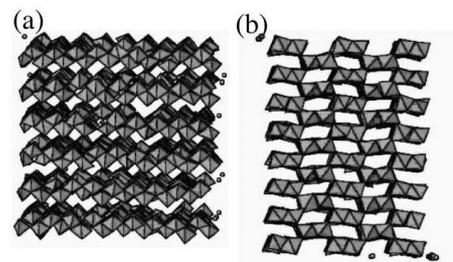


図5 解明されたさびのネットワーク構造⁸⁾
(a)純鉄を人工海水中に2週間放置した後生成したコロイド状のさび、(b)内陸地域に31年間暴露した耐候性鋼に形成したさび
Network structures of rusts⁸⁾
(a) the colloidal rust formed on Fe immersed in artificial seawater for 2 weeks, and (b) the rust formed on weathering steel exposed to atmosphere in a rural area for 31 years

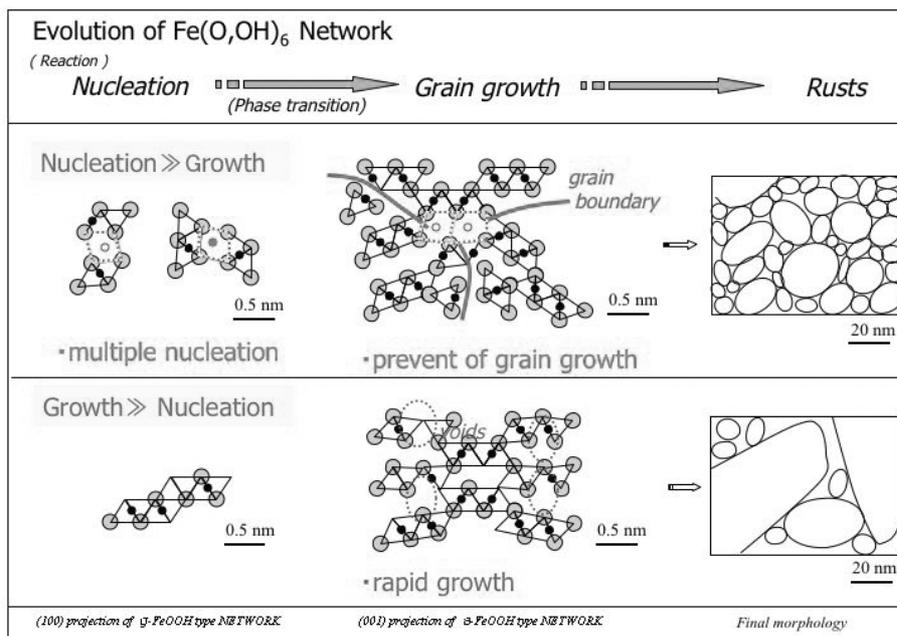


図6 大気暴露した際に鋼に形成されるさびの形成過程
(上段)耐候性鋼、(下段)普通鋼

Process of rust-formations on steel surfaces when exposed to atmosphere: for weathering steel (above) and mild steel (below)

露して腐食量を調べた(図7)。3Ni高耐候性鋼(advanced)の腐食量は従来型の耐候性鋼(conventional)の1/20以下で、優れた耐候性を示した。

この9年間暴露後の試料の断面観察を行ったところ、さびは地鉄付近の内層と大気側の外層から構成されていた。元素マッピングの結果、塩素濃度は外層の方が高いのに対して、ナトリウムおよびニッケルは内層の方が高いことが判明した(図8)^{4,5,22)}。塩素およびナトリウムの分布は、同条件で腐食試験した従来型耐候性鋼のさびの場合と全く逆である。つまりニッケル添加により塩素が地鉄付近から排出されるという特徴的な組織が形成されたのである。

このさびの組織の形成メカニズムを明らかにするため、ニッケルの存在状態を放射光XAFS法で調べたところ、 Fe_2NiO_4 という相(図9)がさび層中に形成されていることが明らかになった²²⁾。

さらにメスバウア分光法を用いて、さびを構成する相の粒径分布を求めた。さびのメスバウアスペクトルを300~15Kの広い温度範囲で測定し、そのスペクトルの温度依存性を理論的に解析することにより、鉄原子の存在状態の差異を定量的に求めることができる²³⁾。それにより、 α -、 β -、 γ - $FeOOH$ および Fe_2NiO_4 の各相の分率と、それぞれの相を構成する粒子の粒径分布を求めることができた²⁴⁾。9年間暴露した3Ni高耐候性鋼に形成された内層さびについて解析を行ったところ、数~10nmの範囲で連続的に分布していた²²⁾。

これらの結果から、海浜地域での3Ni高耐候性鋼の優れた耐候性の発現メカニズムは、(I)ナノサイズの微細粒から構成される緻密な内層が形成される、(II)内層に含まれる Fe_2NiO_4 さび表面の固定電荷をマイナス側へ変化させて Cl^- が近づきにくくする、が大きな因

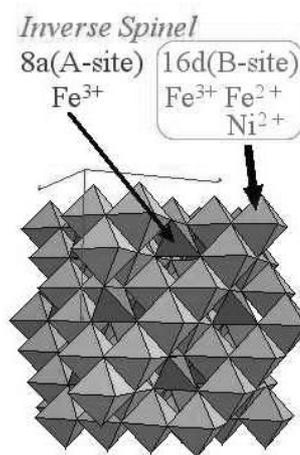


図9 海浜地区に9年間大気暴露した3Ni高耐候性鋼に形成したさび中に含まれている Fe_2NiO_4 相の原子構造

Atomic structures of Fe_2NiO_4 contained in rusts formed in the advanced weathering steel exposed in a coastal area for 9 years

子であると考えられる²²⁾。

塩素が内層さび/地鉄界面に近づきにくくなるメカニズムは、さびの形成過程をコロイド化学的視点¹³⁾から考えることにより明らかになった^{4,5,22,26)}(図1)。海浜地区の腐食環境(湿潤環境)では、従来型の耐候性鋼のさびを構成する α - $FeOOH$ 相は溶液中の H^+ と結合して正電荷を帯びる。その結果 Cl^- がさびに取り込まれ、pHが低下してさらに腐食が進行するという悪いサイクルが加速的に進行した。しかし、3Ni高耐候性鋼の場合、さびが Fe_2NiO_4 を含むネットワーク構造を有しているため、海浜地域での腐食環境(湿潤環境)でも、 H^+ を放出して負電荷を帯びる。その結果、内層さびが Na^+ と結びつき、pHの低下が抑制され、腐食速度の増加が押さえられたと考えられる。

6. 結 言

放射光X線を中心としたナノスケールの解析手法を用いて耐候性鋼の保護性さび形成機構を調べた。その結果、電気化学的反応とコロイド化学的反応が組合わさって多段階的に進行するメカニズム、およびそれに及ぼす添加元素効果について一定の理解を得ることができた。こうした知見は、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²⁵⁾を行う上できわめて重要となる。さらに、こうした理解に基づいて、より特性の優れた耐候性鋼の材料開発へと研究を展開している。

本稿で述べたアプローチ法は、他の手法では得られない貴重な情報を与えてくれる。現在、大気腐食以外の種々の環境下での腐食反応へも応用を進めている。液体/金属界面反応をナノレベルで解析・理解・制御することは、腐食をはじめとした多くの分野で、今度ますますその重要性が高まっていくであろう⁷⁾。

謝 辞

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所 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きました。本研究の一部は東北大学多元物質科学研究所 早稲田嘉夫教授、学習院大学理学部 溝口正教授と共同で進められました。

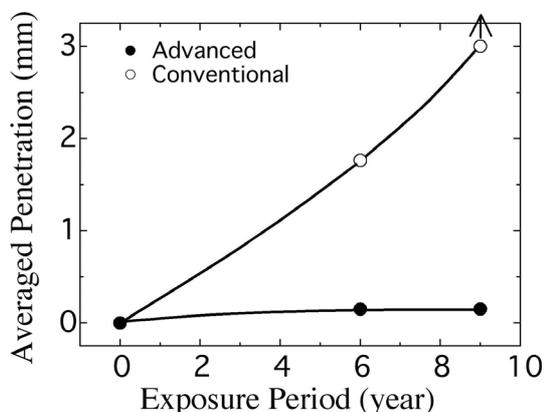


図7 海浜地区に大気暴露した際の腐食量の変化

Penetration curves of the advanced and conventional weathering steel exposed in a coastal area



図8 海浜地区に9年間大気暴露した3Ni高耐候性鋼に形成したさびの断面組織

各図はNi,Na,Clの元素濃度を濃淡で示している(濃いほど濃度が高い)

Cross-sections near the surface of the advanced weathering steel which was exposed in a coastal area for 9 years

Each figure shows concentrations of Ni, Na, and Cl in a gray scale.

参考文献

- 1) Larabee, C. B., Coburn, S. K.: The Atmospheric Corrosion of Steels as Influenced by Changes in Chemical Composition [Corten (U.S. Steel)]. Int. Congress on Metallic Corrosion, London, U.K. 1962
- 2) Matsushima, I.: Low-Alloy Corrosion Resistant Steel. Chijin Shokan, 1995
- 3) Okada, H., Hosoi, Y., Yukawa, K.: Tetsu-to-Hagané. 55, 355-365 (1969)
- 4) Kihira, H., Usami, A., Tanabe, K., Ito, M., Shigesato, G., Tomita, Y., Kusunoki, T., Tsuzuki, T., Ito, S., Murata, T.: Development of Weathering Steel for Coastal Atmosphere. Symp. on Corrosion and Corrosion Control in Saltwater Environments (Joint Int. Meeting of the Electrochemical Soc. and the Electrochemical Soc. of Japan), Honolulu, 1999
- 5) Kihira, H., Ito, S., Mizoguchi, T., Murata, T., Usami, A., Tanabe, K.: Zairyo-to-Kankyo. 49, 30-40 (2000)
- 6) Kimura, M.: J. Mat. Sci. Soc. Jpn. 38(1), 43-48 (2001)
- 7) Kimura, M.: Transactions of the Materials Research Society of Japan. 28, 31-34 (2003)
- 8) Kimura, M., Suzuki, T., Shigesato, G., Saito, M., Suzuki, S., Kihira, H., Tanabe, K., Waseda, Y.: J. Japan Inst. Metals. 66(3), 166-175 (2002)
- 9) Kimura, M., Suzuki, T., Shigesato, H., Kihira, H., Suzuki, S.: ISIJ International. 42(12), 1534-1540 (2002)
- 10) Kimura, M.: J. Jpn. Soc. Synchrotron Radiation Res. 16(1), 12-22 (2003)
- 11) Kimura, M.: KINZOKU (Materials Science & Technology). 79-88 (2003)
- 12) Kimura, M.: Zairyo-to-Kankyo. 53, 20-24 (2004)
- 13) Kihira, H.: Colloidal Aspects of Rusting of Weathering Steel. H. Ohshima, K. Furusawa, Electrical Phenomena at Interfaces, Fundamentals, Measurements and Applications.- 2nd ed. Macel Dekker, Inc., New York, 1998, p.429-440
- 14) Kimura, M., Kaneko, M., Suzuki, T.: J. Synchrotron Rad. 8, 487-489 (2001)
- 15) Kimura, M., Kaneko, M., Ohta, N.: ISIJ International. 42, 1398-1402 (2002)
- 16) Teo, B. K.: EXAFS: Basic Principles and Data Analysis. Springer, Berlin, 1986
- 17) Okada, H., Hosoi, Y., Yukawa, K.: Tetsu-to-Hagané. 56, 277-284 (1970)
- 18) Yamashita, M., Sachi, H., Nagano, H., Misawa, T.: Tetsu-to-Hagané. 83, 448-453 (1997)
- 19) Sabi-Science-Kenkyukai: Evaluation and Characterization of Rusts Formed on Weathering Steel Exposed for 17 Years. 1999
- 20) Waseda, Y.: Novel Application of Anomalous X-ray Scattering for Structural Characterization of Disordered Materials. Springer-Verlag, Heidelberg, 1984
- 21) McGreevy, R. L., Pusztai, L.: Mol. Simulation. 1, 359-367 (1988)
- 22) Kimura, M., Kihira, H., Ishii, Y., Mizoguchi, T.: Corrosion Protection Mechanism of 3%Ni Weathering Steel. 13th Asian-Pacific Corrosion Control Conference, Osaka, 2003
- 23) Okada, T., Ishii, Y., Mizoguchi, T., Tamura, I., Kobayashi, Y., Takagi, Y., Suzuki, S., Kihira, H., Itoh, M., Usami, A., Tanabe, K., Masuda, K.: Jpn. J. Appl. Phys. 39, 3382-3391 (2000)
- 24) Ishii, Y., Kimura, M., Kihira, H., Mizoguchi, T.: Study on Weathering Steel by Mossbauer Spectroscopy. 205th Meeting of The Electrochemical Society, Orland, FL., 2003
- 25) Kihira, H.: Shinnittetsu Giho. (377), 12-14 (2002)
- 26) Kimura, M., Kihara, H., Ohta, N., Hashimoto, M., Senuma, T.: Corr. Sci. (Submitted). 2004