

(論文)

鉄鋼材料の耐食性改善の人工合成さび実験によるアプローチ

New Approach for Improving Corrosion Resistance of Steel by Artificially Synthesized Rust



中山武典*(工博)

Dr. Takenori NAKAYAMA



石川達雄***(理博)

Dr. Tatsuo ISHIKAWA

In order to improve corrosion resistance of steel materials by controlled rusting, experiments were conducted which involved artificial synthesis of steel rust. A rust layer consists of several rust components, each affected differently by alloying elements. No alloying element was found to be effective in densifying all the rust components at a time. Consequently, to improve the corrosion resistance of a steel material placed in an environment, the rust component that will predominate in the rust layer in the environment has to be foreseen first and, then, alloying elements have to be selected based on the foresight such that a dense rust layer is formed on the steel surface.

まえがき = 近年、多くの産業分野で鉄鋼材料の長寿命化・高品質化が要求されており、耐食性を高めた鉄鋼製品が重要度を増しつつある¹⁾。鉄鋼材料の耐食性は、生成さびの構造や性質に大きく支配されていることから、当社ではかねてより、耐食性改善の一手段として独自の生成さび制御技術を構築してきており²⁾、耐孔あき腐食性に優れた自動車足回り薄鋼板³⁾や塩化物耐食性を高めた橋梁用ニッケル系高耐候性鋼⁴⁾、腐食疲労特性に優れた自動車用高強度懸架ばね鋼⁵⁾などを開発実用化している。

鉄鋼材料の生成さびは、 γ -FeOOH (ゲーサイト)、 α -FeOOH (アカガネアイト)、 β -FeOOH (レピトクロサイト)、 Fe_3O_4 (マグネタイト) などの結晶性成分と X 線的非晶質成分から構成されるといわれている。一方で、鉄鋼材料の耐食性を向上させる合金元素として、Cr, Cu, Ni, Ti などが知られているが、これら合金元素の作用機構、とくに、個々のさび成分の生成と構造におよぼす影響は十分に明らかにされていない。前述のように、鉄鋼材料の生成さびは、個々のさび成分の粒子が集合したもので、合金元素による耐食性向上メカニズムの解明、ひいては耐食性改善に活用するには、個々のさび成分の生成と構造におよぼす合金元素の影響を明らかにし、その結果に基づいて実さびでの合金元素の効果を解析することが必要と考えられる。このためには、さび成分の混合物である実さびを調査することと並行して、実験室的にそれぞれのさび成分を合金元素イオンの存在下で人工合成して、その構造を調べることが有効と思われる^{2), 6)~8)}。

そこで、生成さび制御による鉄鋼材料の耐食性改善に資することを目的として人工合成さび実験を行った。実

験では、鉄鋼材料のすべてのさび成分である γ -FeOOH、 α -FeOOH、 β -FeOOH、 Fe_3O_4 、および X 線的非晶質さびを、耐食性向上元素として知られている 4 種の合金元素のイオンである Cr(), Cu(), Ni(), および Ti() を添加した鉄塩水溶液から人工合成した。また、得られたさび粒子の構造を粉末 X 線回折 (X-ray diffraction, 以下 XRD という) と窒素分子吸着法によって系統的に調べた。以下にその概要を紹介する。

1. 実験方法

1.1 人工さびの合成

1.1.1 γ -FeOOH さび

25cm^3 の $2.0\text{mol}/\text{dm}^3$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液に $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, Cr(NO_3)₃, CuSO_4 および NiSO_4 を原子比 (金属/Fe) で 0~0.1 になるように添加した。これらの溶液に、 $1.0\text{mol}/\text{dm}^3$ NaOH 水溶液をかくはんしながら加えて pH12 に調整した。生成した沈殿を含む溶液をポリプロピレン製容器に移して密栓し、空気恒温槽中 30℃ で 5 日間熟成した。その後、沈殿をろ別して十分水洗し、室温で真空乾燥した。

1.1.2 α -FeOOH さび

$0.033\text{mol}/\text{dm}^3$ FeCl_3 水溶液 1.0dm^3 に、Ti(), Cr(), Cu() および Ni() の硫酸塩を原子比 (金属/Fe) で 0~0.1 になるように加え、それらの溶液をポリプロピレン製容器に移して密栓し、空気恒温槽中 50℃ で 24 日間熟成した。生成した懸濁液をセルローズチューブに入れ、流水中で 3 日間以上透析した。懸濁液中の Fe() イオンが KSCN 水溶液で検出できなくなるまで透析を続けた。透析後、沈殿を遠心分離機で取出し、室温で真空乾燥した。

*技術開発本部 材料研究所 **神戸親和女子大学

1.1.3 γ -FeOOH さび

0.02mol の FeSO_4 と、原子比 (金属/Fe) で 0~0.1 になるように $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, CuSO_4 および NiSO_4 を加えた水溶液 1.0dm³ を調整した。それらの溶液をピーカに取り、35℃ 高温水槽で空気を流量 8dm³/min で 3 時間吹込み酸化した。酸化により溶液 pH は低下するため、2.0mol/dm³ ブチルアミン水溶液を滴下して溶液 pH を 4.5~6.5 に調整しながら反応させた。酸化終了後、沈殿をミリポアフィルターでろ別・水洗し、室温で真空乾燥した。

1.1.4 α -Fe₂O₃ さび

γ -FeOOH さびと同様の溶液を用い、空気酸化も溶液 pH を除いて同じ条件で行った。溶液 pH は濃アンモニア水を滴下し、 γ -FeOOH さびの調整 pH より高い 8.5~10.5 に調整した。生成した沈殿を、 γ -FeOOH さびと同様にして水洗・乾燥した。

1.1.5 X 線的非晶質さび

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ と原子比 (金属/Fe) で 0~0.8 になるように $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, CuSO_4 および NiSO_4 を加えた水溶液 50cm³ を調整した。このときの溶液中の全金属イオン量 (Fe + 添加金属) を 2mol とした。調整した水溶液を氷冷しながら濃アンモニア水を加え、pH9 以上にした。得られたゲルを速やかに磁製蒸発皿に移し、液体窒素を一挙に注いで完全に凍結させた。室温で自然に解凍し、解凍後直ちにろ過・水洗し、室温で真空乾燥した。以上の操作で、調整時に生成する沈殿の粒子成長と結晶化を極力抑えた。

1.2 キャラクタリゼーション

以上のようにして合成した各種さび粒子について、主として、XRD による結晶性の評価と窒素分子吸着法によりさび粒子の大きさを反映する比表面積の測定を行った。XRD は、理学 X 線回折装置により、CuK α 線 (封入式 X 線管球 30mA-15kV と回転対陰極 X 線管 200mA-40kV) を用いて行った。また、比表面積の測定は、液体窒素で測定した窒素吸着等温線から BET 式を用いて算出した。吸着の前処理として、100℃ で 2 時間真空排気した。このほか、粒子形態を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察するとともに、粒子中に含まれる金属元素をプラズマ発光分析 (ICP) 装置を用いて定量した。また、一部のサンプルについては、ロジウム箔中に拡散させた ⁵⁷Co からの γ 線源 (1.85GBq) を用いたメスバウア分光分析なども行った。

2. 実験結果と考察

2.1 さびの結晶性に及ぼす合金元素イオンの影響

すべてのさび粒子の結晶性におよぼす合金元素イオンの影響を XRD を用いて評価した。ここでは、結晶性を定量的に比較するために、XRD ピークの半価幅から Sherrer の式を用いて結晶子径を求めた。

図 1 に、各種イオンを添加して生成した γ -FeOOH さびの結晶子径を (110) ピークから求め、出発物質中の金属/Fe 比に対してプロットした結果を示す。Ti() 添加では、結晶子径は多少変動するが、大幅な変化はない。

Ni() と Cr() では、結晶子径のわずかな変化が見られる。一方、Cu() では、添加量とともに結晶子径が減少し、Cu/Fe=0.1 では X 線の非晶質になった。したがって、Cu() が最も有効に γ -FeOOH さびの結晶性を低下させることがわかる。図 2 に、各種イオンを添加して生成した α -FeOOH さびの結晶子径を (310) ピークから求めた結果を示す。Cu() を除いて、添加により結晶子径は小さくなったが、とくに、Ti() 添加による減少が著しい。このように、 α -FeOOH さびの結晶化を抑えるには Ti() が有効である。図 3 に、各種イオンを添加して生成した α -FeOOH さびの結晶子径を (020) ピークから求めた結果を示す。Ti() 添加では、結晶子径がほとんど変化しない。Cr() 添加でも、Cr/Fe=0.03 までは結晶子径は変わらないが、それ以上では急激に低下し、非晶質化する。Cu() と Ni() 添加では、添加量とともに結晶子径が減少し、非晶質になった。 α -FeOOH さびでは、Ti() を除いて非晶質化した。図 4

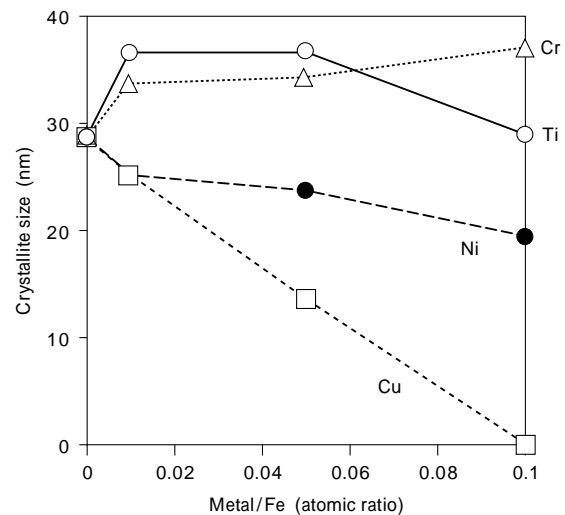


図 1 γ -FeOOH さびの結晶子径におよぼす合金元素 (Ti, Cr, Cu, Ni) イオンの影響

Fig. 1 Crystallite sizes of γ -FeOOH rusts formed with Ti() , Cr() , Cu() and Ni() at varied metal/Fe ratios in starting solutions

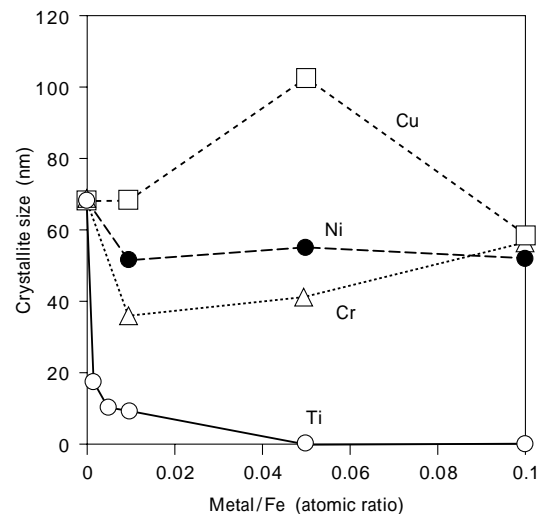


図 2 α -FeOOH さびの結晶子径に及ぼす合金元素 (Ti, Cr, Cu, Ni) イオンの影響

Fig. 2 Crystallite sizes of α -FeOOH rusts formed with Ti() , Cr() , Cu() and Ni() at varied metal/Fe ratios in starting solutions

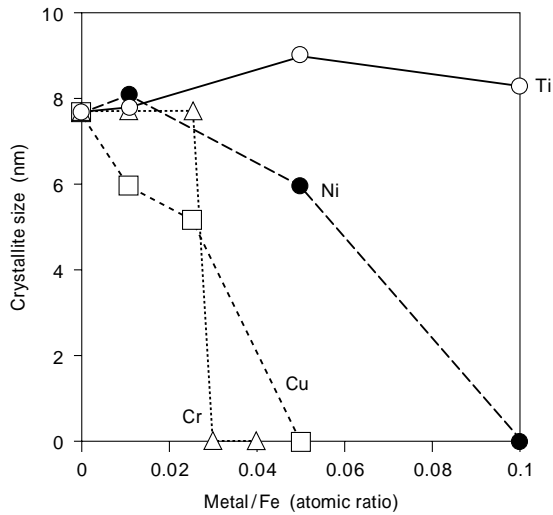


図3 γ -FeOOH さびの結晶子径に及ぼす合金元素(Ti, Cr, Cu, Ni)イオンの影響
Fig. 3 Crystallite sizes of γ -FeOOH rusts formed with Ti() Cr() Cu() and Ni() at varied metal/Fe ratios in starting solutions

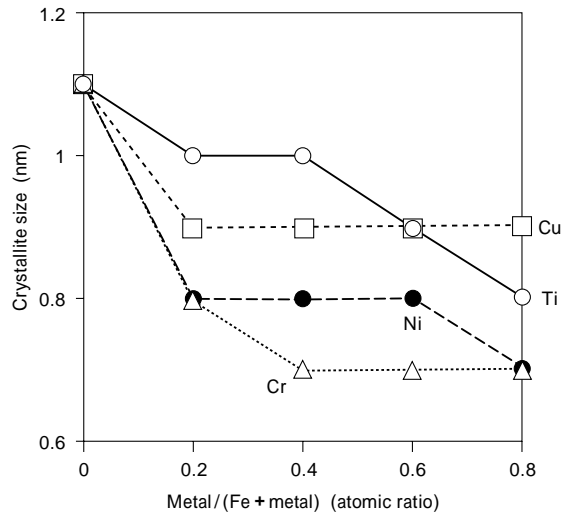


図5 X線の非晶質さびの結晶子径に及ぼす合金元素(Ti, Cr, Cu, Ni)イオンの影響
Fig. 5 Crystallite sizes of X-ray rusts formed with Ti() Cr() Cu() and Ni() at varied metal/Fe ratios in starting solutions

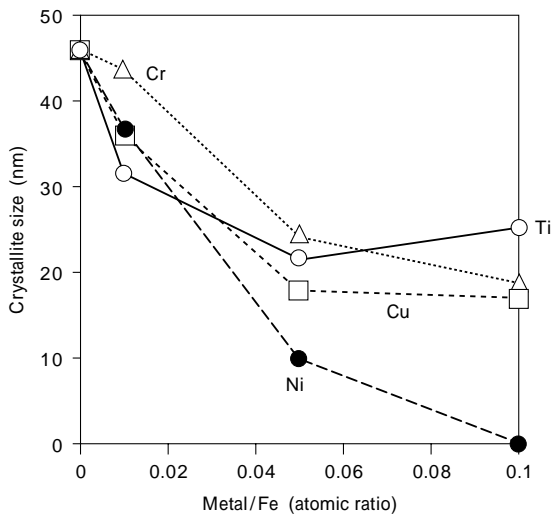


図4 Fe_3O_4 さびの結晶子径に及ぼす合金元素(Ti, Cr, Cu, Ni)イオンの影響
Fig. 4 Crystallite sizes of Fe_3O_4 rusts formed with Ti() Cr() Cu() and Ni() at varied metal/Fe ratios in starting solutions

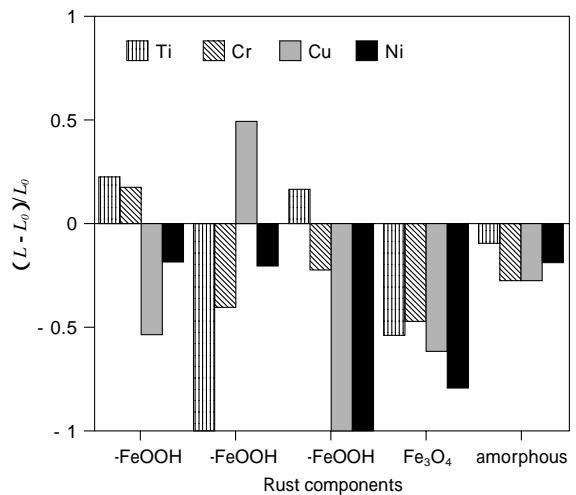


図6 各種さび成分の結晶性パラメータ $((L_0 - L)/L_0)$ におよぼす合金元素(Ti, Cr, Cu, Ni)イオンの影響比較
Fig. 6 Comparison of crystallinity parameter $((L_0 - L)/L_0)$ of different rusts formed with Ti() Cr() Cu() and Ni()

に、 Fe_3O_4 さびについて、(311)ピークから求めた結晶子径と金属イオン添加量の関係を示す。いずれの金属イオンも結晶子径を減少させる。このように、 Fe_3O_4 さびでは、どの金属イオンも結晶性を低下させる働きがある。図5に、X線の非晶質さびについて、XRDチャートの $2\theta = 30 \sim 35^\circ$ のピークから求めた結晶子径と金属イオン添加量の関係を示す。いずれの金属イオンでも、添加により結晶子径の減少が見られ、さらに非晶質化することがわかる。ここで、これらの非晶質さびは、他のさび試料の封入式管球を用いたXRD条件(30mA, 15kV)では、回折ピークを全く示さなかったため、回転式対陰極X線管を用いた強力X線(200mA, 40kV)で測定して得た $2\theta = 30 \sim 35^\circ$ 領域のブロードピークから解析したものである。

以上のさびの結晶性におよぼす合金元素イオンの影響を比べるため、金属イオンを添加していない時の結晶子

径を L_0 、金属/Fe = 0.05での結晶子径を L とし、 $(L_0 - L)/L_0$ を求め比較した。その結果を図6に示す。なお、X線の非晶質さびでは、金属/(Fe + 金属) = 0.2での L を用いた。 γ -FeOOHさびでのTi()とCr()、 α -FeOOHさびでのCu()、 γ -FeOOHさびでのTi()が正の $(L_0 - L)/L_0$ を示し、結晶性がよくなっている。それ以外では、 $(L_0 - L)/L_0$ が負になり結晶性が低下している。とくに、 α -FeOOHさびのTi()、 α -FeOOHさびのCu()とNi()による低下が著しい。各々のさびで比較すると、 α -FeOOHさびではCu()、 γ -FeOOHさびではTi()、 α -FeOOHさびではCu()とNi()であった。他のさびでは、とくに影響の大きいイオンは見当たらない。

2.2 さびの比表面積に及ぼす合金元素イオンの影響

窒素分子吸着法を用いて、さび粒子サイズを反映していると考えられる比表面積に及ぼす合金元素イオンの影響を評価した。

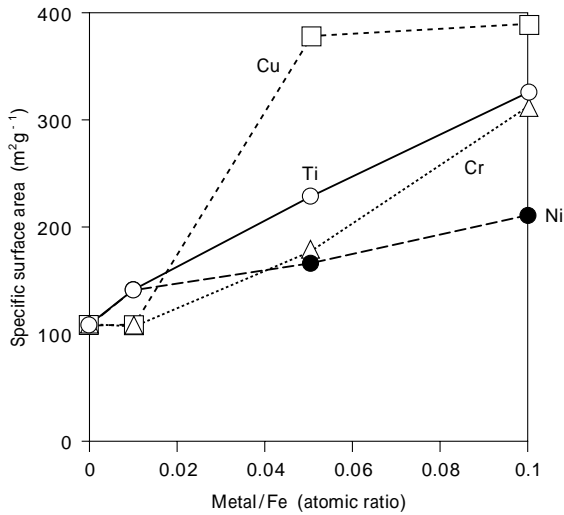


図7 α -FeOOH さびの比表面積に及ぼす合金元素 (Ti, Cr, Cu, Ni) イオンの影響
Fig. 7 Specific surface areas of α -FeOOH rusts formed with Ti (○), Cr (△), Cu (□) and Ni (●) at varied metal/Fe ratios in starting solutions

図7に、各種金属イオンを添加して得られる α -FeOOH さびの比表面積を、出発物質中の金属/Fe 比に対してプロットした結果を示す。いずれの金属イオンを添加しても比表面積が増大し、とくに Cu() 添加での増加が著しい。したがって、すべての金属イオンの添加で粒子の微細化がみられるが、とくに Cu() 添加による粒子の微細化が顕著である。図8に、 α -FeOOH さびの比表面積と添加金属イオン量との関係を示す。少量の Ti() 添加で比表面積が増加するが、他の金属イオンではほとんど変化しない。これらの結果は、TEM 観察の結果とも対応しており、Ti() 添加でのみ微細化が起こる。 α -FeOOH さびと Fe_3O_4 さびの比表面積については、いずれの金属イオンを添加しても比表面積が増大し、微細化がみられた。ここで、 α -FeOOH さびにおいては、Ti() 添加の影響は他の金属イオンよりも小さかった。また、X 線的非晶質さびの比表面積については、無添加ままだも他のさびに比べて大きく、金属イオン添加による微細化は他のさびに比べて小さく、Ti() 添加のみわずかに比表面積の増加が見られた。

以上のさびの比表面積におよぼす合金元素イオンの影響を比べるため、金属イオンを添加していない時の結晶子径 S_0 、金属/Fe = 0.05 (非晶質さびでは金属/(Fe + 金属) = 0.2) での結晶子径とし、 $(S_0 - S)/S_0$ を求め比較した。その結果を図9に示す。 α -FeOOH さびへの Cu() 添加、X 線的非晶質さびへの Cr() と Ni() の添加で負の値になる以外は、正の値を示し、比表面積の増加、すなわち、粒子の微細化が起こっている。とくに、 α -FeOOH さびへの Cu() 添加と α -FeOOH さびへの Ti() 添加による微細化が顕著である。図9では非晶質さびは他のさびに比べて影響が小さいように見えるのは、元々無添加さびの比表面積が大きいいため、 $(S_0 - S)/S_0$ が小さくなるからである。

2.3 さび生成への合金元素添加効果と耐食性発現メカニズムの考察

以上に述べたさび粒子への合金元素の影響を表1にま

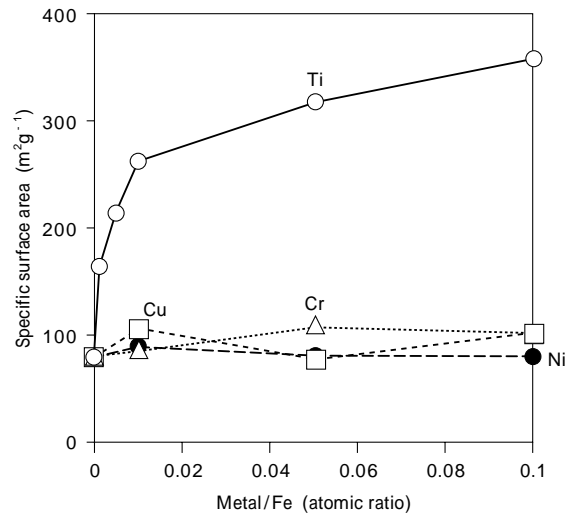


図8 α -FeOOH さびの比表面積に及ぼす合金元素 (Ti, Cr, Cu, Ni) イオンの影響
Fig. 8 Specific surface areas of α -FeOOH rusts formed with Ti (○), Cr (△), Cu (□) and Ni (●) at varied metal/Fe ratios in starting solutions

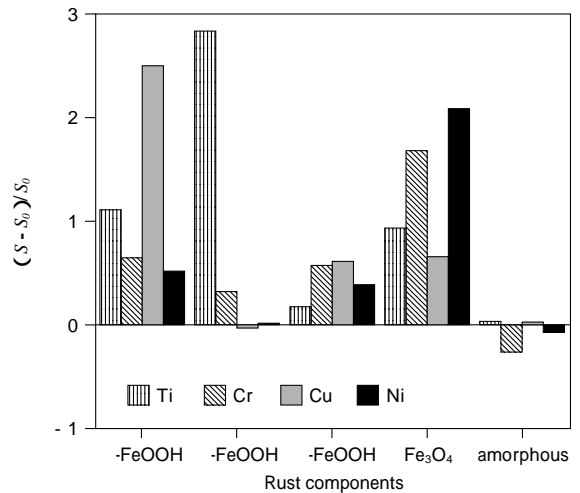


図9 各種さび成分の粒子サイズパラメータ $((S_0 - S)/S_0)$ におよぼす合金元素 (Ti, Cr, Cu, Ni) イオンの影響比較
Fig. 9 Comparison of particle size parameter $((S_0 - S)/S_0)$ of different rusts formed with Ti (○), Cr (△), Cu (□) and Ni (●)

表1 鉄さびの結晶性と粒子サイズに及ぼす金属イオンの影響比較
Table 1 Comparison of effects of metal ions on crystallinity and particle size of iron rusts

Rusts		Cu()	Cr()	Ni()	Ti()
α -FeOOH	Crystallinity				*
	Particle size				
α -FeOOH	Crystallinity				
	Particle size				
α -FeOOH	Crystallinity				
	Particle size				
Fe_3O_4	Crystallinity				
	Particle size				
X-ray amorphous	Crystallinity				
	Particle size				

○ : rise, □ : unchanged, △ : fall, ● : marked fall, * : double domain particles consisting of an α -FeOOH core and a poorly crystalline shell

とめた。印は、さびの結晶性がよくなり、さび粒子が大きくなる場合で、緻密なさび層はできにくい。一方、

印は、さびの結晶性が低下し、さび粒子を細かくする場合で、緻密なさび層が形成されやすい。印の場合は、結晶性の低下と微細化が顕著で、非常に緻密なさび層が形成しやすく、耐食性向上への寄与が期待される。また、印は、ほとんど影響がみられない。なお、 $-\text{FeOOH}$ さびへの Ti () 添加では、他の場合と異なり、XRD では結晶子径が大きくなったが、比表面積とメスバウアスペクトルから微細粒子が測定され、TEM 観察ではさび粒子の周りに Ti 濃化した微細粒子が生成し、 Ti () の増加とともに微細粒子の割合が増加した⁸⁾。よって、結晶性も 印に分類すべきと思われる。X 線的非晶質さびでは、無添加さびがナノ粒子になっており、添加の影響はあまり現れていない。そこで、X 線的非晶質さびを除いて各合金元素の特徴を述べることにする。 Cu () は、 $-\text{FeOOH}$ さびを除いて、さび層の緻密化に寄与している。 Cr () は、 $-\text{FeOOH}$ さび、 $-\text{FeOOH}$ さびへの影響は少ないが、 $-\text{FeOOH}$ さびの微細化は顕著である。一方、 Ni () は、 $-\text{FeOOH}$ さびの微細化にはほとんど影響しないが、それ以外のさびを微細化し、とくに $-\text{FeOOH}$ さびで微細化効果を発現する。 Ti () は、他の金属イオンと異なり、 $-\text{FeOOH}$ さびへの微細化効果が顕著である。このように、すべてのさびについて、非晶質化と微細化に有効に働く合金元素イオンは、本研究の範囲内で見当たらない。

以上のことから、さび層を緻密化し耐食性を向上させるには、合金元素を単独添加するよりは、合金元素の特徴と腐食環境を考慮した複合添加が有効であると考えられる。例えば、塩化物フリー環境で生成される大気さびには、主として、 $-\text{FeOOH}$ さびと $-\text{FeOOH}$ さびが含ま

れていることから、 Cr 、 Cu 、及び Ni の添加を必須とした従来の JIS 耐候性鋼は理にかなっている。一方、塩化物環境では、有害さびといわれる $-\text{FeOOH}$ さびと Fe_3O_4 さびが多く生成されるようになるが、 $-\text{FeOOH}$ さびの生成を妨害し、塩化物耐食性を向上させる元素として、 Ti が有効であることが強く支持される。さらに、 Fe_3O_4 さびや $-\text{FeOOH}$ さび、 $-\text{FeOOH}$ さびを緻密化する Ni や Cu を添加すれば、より耐食性が向上することが予想される。

むすび= 以上のように、人工合成さび実験により、鉄鋼材料の生成さび粒子の結晶性と微細化への合金元素の影響を明らかにした。合金元素の添加効果の程度はさび成分によって異なり、すべてのさび成分を有効に非晶質化、微細化する合金元素は見当たらない。このため、さび層を緻密化して耐食性を向上させるには、使用環境から予想されるさび組成を考慮して、複数の合金元素を選ぶ必要がある。このようにして、当社では、コストパフォーマンスにも優れた Cu-Ni-Ti 系のニッケル系高耐候性鋼などを開発実用化しており、実機で良好な耐食性が示されている。当社では独自のさび研究を継続しており、今後とも鉄鋼材料の耐食性改善に活用していく所存である。

参考文献

- 1) 中山武典ほか：ふえらむ，10，(2005) 932.
- 2) 石川連雄ほか：材料と環境，52，(2003) 140.
- 3) 中山武典ほか：鉄と鋼，76，(1990) 1333.
- 4) 中山武典ほか：R&D 神戸製鋼技報，51，(2001) 29.
- 5) 中山武典ほか：まてりあ，41，(2002) 230.
- 6) T. Ishikawa, et al. : J. Colloid Interface Sci., 250, (2002) 74.
- 7) T. Ishikawa, et al. : Corrosion. Sci., 44, (2002) 1073.
- 8) T. Nakayama, et al. : Corrosion. Sci., 47, (2005) 2521.