・ 総合論文 ・

耐候性鋼の耐食性発現機構の人工合成さび 実験によるアプローチ

石川 達雄*, 中山 武典**

* 大阪教育大学 教育学部

** 神戸製鋼所 材料研究所

Approach to Enhancement Mechanism of Resistance to Corrosion of Weathering Steels by Artificially Synthesized Rusts

Tatsuo Ishikawa* and Takenori Nakayama**

* Faculty of Education, Osaka University of Education

** Materials Research Laboratory, Kobe Steels, Ltd.

Colloidal particles of α -, β -, γ -FeOOH, Fe_3O_4 and poorly crystallized iron oxide, the components of steel rusts, were prepared by hydrolysis and oxidation of aqueous solutions of Fe(II) or Fe(III) containing Ti(IV), Cr(III), Cu(II) and Ni(II) which enhance resistance to corrosion. The obtained rust particles were characterized by ICP, TEM, XRD, EXAFS, Mössbauer spectroscopy and measurement of specific surface area. Except for several cases the addition of these metal ions reduced the crystallinity and particle size of the rusts. The decrease in particle size of β -FeOOH rust by Ti(IV) addition and the reduction of crystallinity of α -FeOOH rust by Cu(II) addition were especially marked. The influences of metal ions depended on the kinds of metal ions and rusts. No metal ion effectively reducing particle sizes over all the rusts was found out in the metal ions under investigation. These results suggest that suitable alloying elements should be selected based on the corrosion environment and multiple addition of the alloying elements is required to form dense rust layer.

Key words : artificial steel rusts, addition of metal ions, Ti(IV), Cr(III), Cu(II), Ni(II), EXAFS, Mössbauer spectroscopy, specific surface area, rust particle morphology, weathering steel, effect of alloying elements

1. はじめに

鋼材さびの生成においては、電気化学反応によって生じた Fe^{2+} と OH^- から $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が生成し、これが複雑な過程により酸化され、種々のさび成分すなわち α -, β -, γ -FeOOH, Fe_3O_4 および非晶質鉄酸化物が生成する。これらのさび成分は、ナノ〜ミクロンサイズの微粒子で、それらが集合してさび層を形成する。したがって、さび粒子の表面構造、形態、凝集状態などがさび層の構造と機能、例えば緻密性とイオン選択透過性などに密接に関係するものと思われる。

上で述べたさび成分である鉄酸化物微粒子は、鉄塩水溶液から合成することができるが、それらの生成反応は複雑で不明な部分も多い。現在のところ、鉄酸化物微粒子の生成過程は、次のように考えられている¹⁾。鉄イオンが加水分解して生成した多核錯体イオンが重合して、数 nm の一次粒子が生成する。それらの粒子が集合して大きな粒子が形成され、熟成により結晶化する。このような粒子生成過程は、pH、アニオン、温度、濃度など種々の条件に敏感であるため、生成する粒子の組成と構造は生成条件によって異なる。鋼材の大気腐食においても、乾湿の繰り返しはあるけれども、およそ 40% 以上

の湿度では水の毛管凝縮によってさび層の細孔中には水相が形成され、水溶液と似た粒子生成過程でさび粒子の生成が起こるものと考えられる。このことは、耐候性鋼さびの組成と構造が暴露環境で異なることから明らかである。例えば、環境の良い山間部で暴露したさびは微細で緻密なさび層を形成し、一方、飛来塩分量が多い環境では、大きなさび粒子が生成し粗なさび層ができ、腐食が進行しやすくなっている²⁾。

耐候性鋼材には、耐食性を向上させるために少量の金属元素が添加されている。これらの合金元素には、Cr, Cu, Ni, Ti などがある。これまで、耐食性を向上させる合金元素の働きについて多くの研究があり、これらの合金元素が、鋼材表面で安定な保護性さび層を形成することが耐食性向上の要因であると考えられている。例えば、Cu はさび粒子を微細化して密着性さび層の形成に寄与することが報告されている³⁾。また岡田らは、Cu, Cr, P を同時に添加することにより、X 線的に非晶質なスピネル型酸化鉄が、安定さびの下層を一様に覆うため、腐食が進行しなくなると考えた⁴⁾。山下らは、0.5~26 年間暴露した耐候性鋼のさび層は、Cu と Cr を添加することによって緻密化し、微細な α -FeOOH か Cr(III) 置換 α -FeOOH 粒子からなることを報告している⁵⁾。また上村と Stratmann は、Cr 含有鋼材の腐食では、Cr は主としてカソード反応を妨害すると考えている⁶⁾。一方、Ni 添加鋼材は Cl^- 環境下で良好な耐食性を示すことが知られている⁷⁾。さらに、中山らは、 Cl^- 環境下で優れた耐食性を示す Ti 添加鋼材を開発してい

* 〒582-8582 柏原市旭ヶ丘 4-698-1 (4-698-1, Asahigaoka, Kashiwara, 582-8582 Japan)

** 〒651-2271 神戸市西区高塚台 1-5-5 (5-5, Takatsukadai 1-chome, Nishik-ku, Kobe, 651-2271 Japan)

る⁸⁾。しかし、これらの耐食性を向上する合金元素の働き、とくに、さび粒子の生成に及ぼす合金元素の影響については、まだ十分明らかにされていない。

既に述べたように、鋼材さびは種々の鉄酸化物粒子が集合したもので、合金元素の耐食性向上のメカニズムを明らかにするには、個々のさび成分の生成と構造に及ぼす合金元素の影響を研究し、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であると考えられる。このためには、混合物である暴露さびを直接調べるだけでなく、合金元素イオンの存在下でそれぞれのさび成分を合成してその構造を調べ、合金元素イオンの影響を明らかにする必要がある。これまで、土壌学、鉱物学、材料科学などの分野で、鉄酸化物の生成と構造に及ぼす種々の金属イオンの影響の研究が行われている。しかし、井上らの α -⁹⁾、 β -¹⁰⁾、および γ -FeOOH¹¹⁾の生成へのCu(II)の影響に関する研究を除いて、さび研究を目的としたものが少なく、合金元素の働きの解明に役立つ知見はあまり得られていない。

このようなことから、我々はこれまで、鋼材さびの成分である α -¹²⁾⁻¹⁴⁾、 β -^{15),16)}、 γ -FeOOH¹⁷⁾、Fe₃O₄¹⁷⁾⁻¹⁹⁾および非晶質鉄酸化物粒子^{20),21)}を、耐食性を向上することが知られている4種の合金元素のイオンであるTi(IV)、Cr(III)、Cu(II)およびNi(II)を添加した鉄塩水溶液から合成し、得られたさび粒子の構造を調べてきた。本報では、さび粒子の構造に及ぼす添加金属イオンの影響を、すべてのさび成分および主要な4種の添加金属イオンについて総合的に比較検討し、現在使用されている合金元素の耐食性向上機能のメカニズムを解明するとともに、使用環境とニーズに対応した新たな合金元素の探索への指針を得ようとした。

2. 実験方法

2.1 人工さびの合成

2.1.1 α -FeOOH さび

25cm³の2.0mol/dm³Fe(NO₃)₃水溶液にTi(SO₄)₂、Cr(NO₃)₃、CuSO₄およびNiSO₄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、1.0mol/dm³NaOH水溶液を攪拌しながら加えて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、空気恒温槽中で30℃で5日間熟成した。熟成後、沈殿を濾別して十分水洗し、室温で真空乾燥した。

Ti(IV)、Cu(II)およびNi(II)の複合添加では、添加金属の全量を金属/Fe比で0.1とし、添加金属の割合を変化させた。その他の調製条件は、単独添加の場合と同じである。

2.1.2 β -FeOOH さび

0.033mol/dm³FeCl₃水溶液1.0dm³にTi(IV)、Cr(III)、Cu(II)およびNi(II)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、空気高温槽中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(III)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

り出し、室温で真空乾燥した。

2.1.3 γ -FeOOH さび

γ -FeOOH さびは空気酸化法で調製した。0.02molのFeSO₄と、原子比(金属/Fe)で0~0.1になるようにTi(SO₄)₂、Cr(NO₃)₃、CuSO₄およびNiSO₄の硫酸塩を加えた水溶液1.0dm³を調製した。それらの溶液をビーカーに取り、35℃恒温水槽で空気を流量8dm³/minで、3時間吹き込み酸化した。酸化により溶液pHは低下するので、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、沈殿をミリポアーフィルターで濾別・水洗し、室温で真空乾燥した。

2.1.4 Fe₃O₄ さび

Fe₃O₄ さびは γ -FeOOH さびと同様に空気酸化法で合成した。用いた溶液は、 γ -FeOOH さびの場合と同様に調製し、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 さびの調製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。

2.1.5 X線的非晶質さび

Fe(NO₃)₃とTi(SO₄)₂、Cr(NO₃)₃、CuSO₄およびNiSO₄の硫酸塩を、原子比すなわち金属/(Fe+金属)で0~0.8になるように溶かした水溶液を50cm³調製した。このときの溶液中の全金属イオン量(Fe+添加金属)を2molにした。調製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、解凍後直ちに濾過・水洗し、室温で真空乾燥した。なお、この方法では、調製の時に生成した沈殿の粒子成長と結晶化を極力抑えるようにした。

2.2 キャラクタリゼーション

上のようにして調製した各種さび粒子の組成と構造をつぎの方法で調べた。

2.2.1 粒子形態、結晶性および組成

粒子形態は透過電子顕微鏡(TEM, 日本電子)で観察した。粉末X線回折(XRD)は理学X線回折装置により、Cu K α 線(封入式X線管球; 30mA-15kVと回転対陰極X線管; 120mA, 200mA-40kV)を用いて行った。粒子中に含まれる金属元素は、プラズマ発光分析(ICP, セイコー)装置を用いて定量した。試料を濃塩酸に溶かしたあと、水で希釈し分析溶液とした。

2.2.2 局所構造

さび粒子の局所構造を、X線吸収分光法とメスバウアー分光法で調べた。X線吸収スペクトルは、SPring-8(西播磨研究学園都市)のBL16B2ステーションの装置を用い、加速電圧8.0GeVで行った。FeK吸収端(7.111keV)付近の吸収スペクトルを二重Si(111)結晶モノクロメーターを用いて、透過法により測定した。試料位置でのビーム直径が1~2mmになるように、Rhコートした鏡を用いて焦点を合わせた。FeK吸収端の広域X線吸収微細構造(EXAFS)をフーリエ変換してFe原子周りの動径分布関数を求めた。

メスバウアースペクトルは、ロジウム箔中に拡散させ

Fig. 1 TEM pictures of α -FeOOH rusts formed with Ti(IV), Cr(III), Cu(II) and Ni(II).

Fig. 2 TEM pictures of β -FeOOH rusts formed with Ti(IV), Cr(III), Cu(II) and Ni(II).

た ^{57}Co からの 1.85 GBq の γ 線源を用い、メスバウアー分光器（東洋リサーチ）により、5-300 K にて透過法で測定した。得られたスペクトルを、ローレンツ関数を用い最小二乗フィッティング法で解析した。

2.2.3 比表面積

得られたさび試料はの多くは、様々な形態をした粒子の混合物であるため、TEM 写真からさび粒子の大きさを見積もることは困難である。そこで、粒子の大きさを反映する比表面積の測定を行った。比表面積は、液体窒素温度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°C で 2 時間真空排気した。

3. 結果および考察

3.1 粒子形態

さび粒子間の空隙の構造すなわちさび層の細孔構造はさび粒子の形態に依存するので、さび層の緻密性を評価するにはさび粒子の大きさと形を調べる必要がある。さび粒子の形態に及ぼす金属イオン添加の影響を、TEM 観察によって調べた。

3.1.1 α -FeOOH さび

Fig. 1 は金属イオン無添加のときと、調製時に各金属イオンを最も多く（金属/Fe=0.1）添加したときの α -FeOOH さび粒子の TEM 写真である。無添加では、細長い板状粒子である。Ni(II) 添加では大きな変化は見られないが、それ以外の金属では微細な粒子の不定形集合体になる。添加量を変えたときの形態変化は図には示していないが、Ti(IV) 添加では、添加量が増えるとともに微細粒子の不定形集合体になった。Cr(III) 添加では、粒子幅が一旦大きくなったあと微細化が見られたが、Ti(IV) 添加ほど顕著でない。Cu(II) 添加でも、添加量の増加につれ粒子は微細になった。一方、Ni(II) 添加で

は、添加量を変えても粒子形態に大きな変化が見られなかった。

3.1.2 β -FeOOH さび

各金属イオンを金属/Fe=0.1 で添加して得られた β -FeOOH さび粒子の TEM 写真を Fig. 2 に示した。無添加では大きさの比較のそろった紡錘形粒子である。Ti(IV) 添加により微細粒子の集合体になる。しかし、他の金属では粒子サイズがわずかに変化するだけで、大きな形態変化は見られない。図には示していないが、Ti(IV) 添加量が多くなるにつれ粒子が微細化し、Ti/Fe=0.05 以上では微細粒子の凝集体になった。このように、Ti(IV) のみが粒子形態に著しく影響し微細化した。

3.1.3 γ -FeOOH さび

Fig. 3 は各金属を金属/Fe=0.05 で添加して得られた γ -FeOOH 粒子の TEM 写真である。なお、 α -、 β -FeOOH と異なる金属/Fe=0.05 で比較しているのは、これ以上添加していない金属イオンがあるためである。金属/Fe>0.05 で添加しても、X 線的に非晶質となると思われる。無添加では、細長い薄片状粒子であるが、Cu(II) と Ni(II) 添加ではやや小さな板状粒子になる。一方、Cr(III) の添加では微細化している。Ni(II) を Ni/Fe=0.1 まで添加した粒子はかなり微細化した。

3.1.4 Fe_3O_4 さび

Fig. 4 は各金属イオンを金属/Fe=0.1 まで添加して生成した Fe_3O_4 さび粒子の TEM 写真である。Ti(IV) 添加では、目立った変化は見られない。Ni(II) 以外の金属イオンの添加により粒子が微細になっている。Ni/Fe $\geq$ 0.05 で生成した針状粒子は α -FeOOH であることを FTIR で確認した。なお、後で述べるように XRD 図には結晶性が悪く明確な α -FeOOH ピークは現れなかった。いずれの金属イオンでも、添加量が増加するにつれ粒子が徐々に微細化した。

Fig. 3 TEM pictures of γ -FeOOH rusts formed with Ti(IV), Cr(III), Cu(II) and Ni(II).

Fig. 5 TEM pictures of X-ray amorphous rusts formed with Ti(IV), Cr(III), Cu(II) and Ni(II).

Fig. 4 TEM pictures of Fe_3O_4 rusts formed with Ti(IV), Cr(III), Cu(II) and Ni(II).

3.1.5 X線的非晶質さび

Fig. 5は各金属イオンを金属/(Fe+金属)=0.1で添加して得られた非晶質さび粒子のTEM写真である。いずれも、微細な粒子の集合体で、添加金属イオンによってあまり変わらない。なお、平均粒子径(D nm)を比表面積(S m^2/g)から、式 $D=6/(dS)$ を使って算出した。なお、 d は密度で 3.8 g/cm^3 とした。Fig. 5に示されているさび粒子の D は、無添加では 4.1 nm 、Ti(IV)添加では 3.4 nm 、Cr(III)添加では 6.7 nm 、Cu(II)添加では 5.9 nm 、Ni(II)添加では 4.1 nm となり、いずれもナ

Fig. 6 Specific surface areas of α -FeOOH rusts formed with Ti(IV) [○], Cr(III) [△], Cu(II) [□] and Ni(II) [●] at varied metal/Fe ratios in starting solutions.

ノ粒子であった。

3.2 比表面積

β -FeOOH さびを除いて、粒子形態は不均一で、TEM写真から平均粒子径を見積もることが難しいので、粒子サイズを反映している比表面積を、各さび試料について測定した。

3.2.1 α -FeOOH さび

Fig. 6に、各種金属イオンを添加して得られた α -FeOOH さびの比表面積(S)を、出発溶液中に添加した金属イオン量 (金属/Fe 比) に対してプロットした。どの金属イオンを添加しても S が増加し、Cu(II)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見られる。とくに、Cu(II)添加による粒子の微細化が顕著である。

Fig. 7 Specific surface areas of β -FeOOH rusts formed with Ti(IV) [○], Cr(III) [△], Cu(II) [□] and Ni(II) [●] at varied metal/Fe ratios in starting solutions.

Fig. 8 Specific surface areas of γ -FeOOH rusts formed with Ti(IV) [○], Cr(III) [△], Cu(II) [□] and Ni(II) [●] at varied metal/Fe ratios in starting solutions.

3.2.2 β -FeOOH さび

β -FeOOH さびの S と添加金属イオン量の関係は、Fig. 7 のようになった。少量の Ti(IV) 添加で S は増加するが、他のイオンでは S はほとんど変化しない。このことは、TEM の結果と対応しており、Ti(IV) 添加のみで粒子の微細化が起こる。

3.2.3 γ -FeOOH さび

γ -FeOOH さびの S については、Fig. 8 のようにいずれの金属イオンを添加しても S が増加し、粒子の微細化が見られた。しかし、Ti(IV) 添加の影響は、他のイオンに比べてやや小さい。

3.2.4 Fe_3O_4 さび

Fig. 9 に Fe_3O_4 さびの S を示した。 γ -FeOOH さびと同様に、いずれの金属イオンを添加しても、 S が増加した。なお、Ni/Fe=0.1 では、大きい α -FeOOH 粒子が生成するため S の低下が見られる。 Fe_3O_4 さび粒子も金属イオン添加により微細になる。

3.2.5 X 線的非晶質さび

Fig. 10 に示されている X 線的非晶質さびの S は、無添加試料でも他のさびに比べて大きい。3.1.5 で述べたように X 線的非晶質さびはナノ粒子からなり、添加による微細化は他のさびに比べて小さく、Ti(IV) 添加の

Fig. 9 Specific surface areas of Fe_3O_4 rusts formed with Ti(IV) [○], Cr(III) [△], Cu(II) [□] and Ni(II) [●] at varied metal/Fe ratios in starting solutions.

Fig. 10 Specific surface areas of X-ray amorphous rusts formed with Ti(IV) [○], Cr(III) [△], Cu(II) [□] and Ni(II) [●] at varied metal/(Fe+metal) ratios in starting solutions.

みで S のわずかな増加が見られる。その増加量も、他のさびに比べて添加量が多いにもかかわらず小さい。Cr(III) 添加で S の低下が著しいのは、さび粒子が成長しているのではなく、密に集合して窒素分子が進入できる細孔が少なくなるためと思われる。

3.3 XRD

さび粒子の成長が金属イオンの添加によって抑えられ粒子の微細化が起こることが、TEM と比表面積測定から明らかになった。そこで、さび粒子の結晶性にも金属イオン添加の影響があると思われ、各さび試料の XRD を行った。

3.3.1 α -FeOOH さび

Fig. 11 に Cu(II) を添加した α -FeOOH さびの XRD 図を比較した。Cu(II) 添加により回折ピーク強度が著しく低下し、Cu/Fe $\geq$ 0.05 では非晶質になった。Ni(II) 添加では、徐々にピーク強度が低下するが、Ni/Fe=0.1 においても α -FeOOH の回折ピークを示した。Ti(IV) と Cr(III) の添加でも、Ni(II) 添加と同じように、ピーク強度が低下した。 α -FeOOH さびでは、Cu(II) 添加によるピーク強度の低下が目立つ。

Fig. 11 XRD patterns of α -FeOOH rusts formed with Cu(II).

Fig. 12 XRD patterns of β -FeOOH rusts formed with Ti(IV).

3.3.2 β -FeOOH さび

Fig. 12 は Ti(IV) 添加 β -FeOOH の XRD 図である。Ti(IV) 添加によって、ピーク強度が著しく低下することがわかる。一方、Cr(III)、Cu(II) および Ni(II) を添加すると、XRD ピーク強度が若干変化するが、Ti(IV) 添加のような顕著なピーク強度の低下は認められなかった。このように、 β -FeOOH さびでは Ti(IV) 添加による影響が大きい。

3.3.3 γ -FeOOH さび

Fig. 13 に、Ni(II) 添加 γ -FeOOH さびの XRD 図を示す。添加量が増えるとピーク強度が低下し、Ni/Fe = 0.1 では非晶質化した。Cu(II) と Cr(III) の添加では、Ni(II) 添加と同様にピーク強度が低下した。しかし、Ti(IV) 添加の影響はほとんど見られなかった。 γ -FeOOH さびでは、Ni(II) による結晶化の抑制が著しい。

3.3.4 Fe₃O₄ さび

Fig. 14 は Ni(II) 添加 Fe₃O₄ さびの XRD 図で、添加量が多くなるとピーク強度が低下し、Ni/Fe = 0.1 ではほぼ非晶質になった。Ti(IV)、Cr(III) および Cu(II) の添加でも、ピーク強度が低下したが、Ni(II) 添加ほど顕著でない。

3.3.5 X 線の非晶質さび

非晶質さびは、他のさび試料の封入式管球を用いた XRD 測定条件 (15 kV, 30 mA) では、回折ピークを全

Fig. 13 XRD patterns of γ -FeOOH rusts formed with Ni(II).

Fig. 14 XRD patterns of Fe₃O₄ rusts formed with Ni(II).

Fig. 15 XRD patterns of X-ray amorphous rusts formed with Ti(IV).

く示さなかった。そこで、回転式対陰極 X 線管を用いた強力 X 線 (40 kV, 200 mA) で測定したところ、ブロードな回折ピークが認められた。Fig. 15 に、Ti(IV)

Fig. 16 Crystallite sizes of α -FeOOH rusts formed with Ti (IV) [○], Cr(III) [△], Cu(II) [□] and Ni(II) [●] at varied metal/Fe ratios in starting solutions.

添加試料の回折パターンを示した。Ti(IV)添加量が増えると、回折ピークがやや低角側にシフトしている。これはFe(III)とTi(IV)のイオン半径の差（前者は0.064 nm, 後者は0.068 nm）によるものと考えられる。他の金属イオンを添加した場合も、Ti(IV)添加試料と同程度ブロードな回折ピークを示したが、Fe(III)とイオン半径が近いCr(III) (0.063 nm) の添加ではピークシフトは見られなかった。このようなブロードなピークは、Fe(O,OH,OH₂)八面体がエッジで結合してシートになった状態に相当する。このように、非晶質さびではこのような微細なシートがランダムに集合した構造をしているものと思われる²²⁾。また、このような2本ブロードなピークを示すものに、八面体がエッジでシート状に結合した四量体である ferrihydrite^{23),24)} がある。

3.4 結晶子径

上で述べたように、非晶質さびを除いて、金属イオン添加によりXRDピークが弱くなった。その程度は、金属イオンとさびの種類によって異なる。しかし、ピーク強度は結晶性を必ずしも反映しない。そこで、結晶性を定量的に比較するため、XRDピークの半価幅からScherrerの式を用いて結晶子径を求めた。

3.4.1 α -FeOOH さび

各金属イオンを添加して得られる α -FeOOHさびの結晶子径を(110)ピークから求め、出発溶液中の金属/Fe比に対してプロットした(Fig. 16)。Ti(IV)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(II)とCr(III)では、結晶子径のわずかな減少が見られる。一方Cu(II)では、添加量とともに結晶子径が減少し、Cu/Fe=0.1では非晶質になった。したがって、Cu(II)が最も有効に α -FeOOHの結晶性を低下させることが分かる。

3.4.2 β -FeOOH さび

各金属イオンを添加して生成した β -FeOOHさびの結晶子径を(310)ピークから求め、Fig. 17に示した。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(IV)添加による減少が著しい。 β -FeOOHさびの結晶化を抑えるにはTi(IV)が有効である。

Fig. 17 Crystallite sizes of β -FeOOH rusts formed with Ti (IV) [○], Cr(III) [△], Cu(II) [□] and Ni(II) [●] at varied metal/Fe ratios in starting solutions.

Fig. 18 Crystallite sizes of γ -FeOOH rusts formed with Ti (IV) [○], Cr(III) [△], Cu(II) [□] and Ni(II) [●] at varied metal/Fe ratios in starting solutions.

3.4.3 γ -FeOOH さび

各金属イオンを添加して得られた γ -FeOOHさびの結晶子径を(020)ピークを用いて求め、Fig. 18に示した。Ti(IV)添加では、結晶子径はほとんど変化しない。Cr(III)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(II)とNi(II)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。 γ -FeOOHさびでは、Ti(IV)を除いて、非晶質化した。

3.4.4 Fe_3O_4 さび

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はFig. 19のようになる。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。

3.4.5 X線的非晶質さび

非晶質さびのXRD図(Fig. 10)のピークから求めた結晶子径は、八面体がエッジでつながってできたシートの広がりを見せている。各金属イオンを添加して得られた非晶質さびのXRD図の $2\theta=30\sim35^\circ$ のピークから結晶子径をFig. 20に示した。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

Fig. 19 Crystallite sizes of Fe_3O_4 rusts formed with Ti(IV) [○], Cr(III) [△], Cu(II) [□] and Ni(II) [●] at varied metal/Fe ratios in starting solutions.

Fig. 20 Crystallite sizes of X-ray amorphous rusts formed with Ti(IV) [○], Cr(III) [△], Cu(II) [□] and Ni(II) [●] at varied metal/Fe ratios in starting solutions.

ることが分かる。Feが添加金属イオンと置き換わることにより、シート構造を取りにくくなるためと思われる。

3.5 EXAFS

金属イオン添加により、さび粒子の結晶構造が変化し、非晶質化するものもある。それらの詳しい構造変化を、物質のマイクロ構造の解析に有効なX線吸収分光法で調べた。得られたスペクトルの拡張X線吸収微細構造(EXAFS)から、Fe原子周りの原子の動径分布関数(RDF)を求めた。

3.5.1 α -FeOOH さび

Fig. 21は、Ti(IV)を添加した α -FeOOHさびのFeK吸収端近傍のEXAFSから求めたRDFである。幾つかのピークが見られる。なお、0.1nm以下のピークは解析条件に依存することが多く、あまり意味がない。無添加試料のRDFには、0.15と0.27nmに2つの大きなピークが認められる。0.15nmピークは、Fe原子を中心に正八面体で六配位したO原子の分布を示し、0.15nmはFe-O間の距離に相当する²⁵⁾。各さび試料のRDFのピーク強度を比べるため、Ti(IV)を添加しても正八面体ユニットは変わらないものと考え、Fig.

Fig. 21 RDF around Fe atoms for α -FeOOH rusts formed with Ti(IV).

Fig. 22 RDF around Fe atoms for β -FeOOH rusts formed with Ti(IV).

21ではすべての試料のFe-Oピーク面積強度を等しくする規格化を行っている。0.27nmピークは、隣の正八面体ユニットのFe原子の分布を示している。これらの原子間距離は、位相因子の補正を行っていないので結晶中の実際の距離より0.02~0.05nmだけ短くなっている。Ti(IV)添加によりFe-Feピーク強度すなわち最近接Fe原子数が減少している。このことから、Ti(IV)原子によるFe原子の置換と八面体の配列の乱れの両方か、あるいはどちらか一方が起きていることが考えられる。しかし、添加量の割にはFe-Feピークの強度の低下が著しいことから、Ti(IV)による置換よりも正八面体の配列の乱れが主として起きているものと思われる。

3.5.2 β -FeOOH さび

Ti(IV)添加によって結晶性を著しく低下する β -FeOOHさびについて、RDFの添加量による変化を

Fig. 23 RDF around Fe atoms for X-ray amorphous rusts formed with Ti(IV).

Fig. 22 に示した。図中の RDF(C) は、 β -FeOOH 結晶構造データから FEFF 8 を用いて理論的に計算した²⁶⁾。0.17nm と 0.29nm にピークが現れる。 α -FeOOH さびの RDF と同様に、前者は正八面体配位した O 原子の分布、後者は隣接 Fe 原子の分布に相当する。なお、 α -FeOOH さびと同様に原子間距離は位相因子の補正を行っていないので結晶中より小さく、Fe-O ピークの規格化を行っている。Ti(IV) 添加により、Fe-Fe ピークが低下し、八面体の配列が乱れることが分かる。 β -FeOOH さびの結晶性にほとんど影響しない Cu(II) 添加では、RDF の変化は見られなかった。

3.5.3 X 線の非晶質さび

Fig. 23 は Ti(IV) を添加した X 線の非晶質さびの RDF である。比較のために示した結晶性のよい α -FeOOH の RDF も示した。無添加試料も Fe-Fe ピークが、 α -FeOOH に比べ小さくなっており、正八面体の配列が乱れていることが分かる。Ti(IV) を添加すると、さらに Fe-Fe ピーク強度が減少している。添加量に近いピーク強度の減少が見られるので、Fe(III) が Ti(IV) で置換されているものと思われる。

3.6 メスバウアースペクトル

鉄化合物の構造を調べる有力な手段としてメスバウア一分光法がある。この方法によって、鉄酸化物の近距離構造、鉄イオンの電荷、磁気的性質などの情報が得られる²⁷⁾。とくに、結晶性のわるい試料については有効である。ここでは、Ti(IV) 添加 α -FeOOH と非晶質さびの構造をメスバウア一分光法で調べた結果を述べる。

3.6.1 α -FeOOH さび

Fig. 24 は Ti(IV) を添加した α -FeOOH さびの室温で測定したメスバウアースペクトルを示した。無添加では 6 本の吸収 (sextet) が現れ、Ti(IV) 添加量が増えると、2 本の吸収 (doublet) が現れる。Ti(IV) が増えると、doublet が強くなり、sextet が弱くなる。 α -FeOOH は反強磁性であるが、およそ 10nm 以下の超微

Fig. 24 Mössbauer spectra taken at 300K for α -FeOOH rusts formed with Ti(IV).

粒子になると、常磁性で見られる doublet を示し、超常磁性を示すようになる²⁸⁾。したがって、Fig. 24 から Ti(IV) 添加によりさび粒子が微細化することが分かる。TEM 写真(Fig. 1)と比表面積(Fig. 6)から、Ti(IV) 添加により粒子は微細粒子の集合体になり、多孔質化していることが分かる。これらの微細粒子が 10nm 以下になり、超常磁性を示し doublet が現れたものと思われる。

3.6.2 X 線の非晶質さび

Fig. 25 に Ti(IV) 添加量の異なる非晶質さびのメスバウアースペクトルを示した。Ti(IV) を添加していない試料の 77 および 300 K のスペクトルは doublet を示している。この現象は、10nm 以下の酸化鉄粒子で見られる超常磁性による。従って、これらの粒子は 10nm 以下のナノ粒子であり、3.2.5 で述べた比表面積から求められた平均粒子サイズと符合する。Ti(IV) を添加すると、doublet から sextet のスペクトルに転移する温度すなわち超常磁性がなくなる温度 (blocking temperature) が低下することが分かる。また、内部電場の強さを表す四極子分裂 (QS) は、Fig. 26 のように Ti(IV) 添加量が多くなるにつれ小さくなり、結晶構造が乱れることが確認できる。さらに、ピーク幅も添加量とともに広くなり、構造の乱れが起こっている。このように、X 線の非晶質さびにおいても、Fe(III) と Ti(IV) の置換によりミクロ構造が乱れていることが判明した。

3.7 混合添加効果

実際の鋼材には、2 種以上の合金元素が含まれている場合が多く、混合添加の影響を調べる必要がある。そこで、Ti(IV)、Cu(II) および Ni(II) の 3 種のイオンを種々の割合で添加し、さび粒子の調製を行った。なお、(Ti+Cu+Ni)/Fe 比はすべて 0.1 にした。

混合添加して得られた α -FeOOH さび粒子の結晶子径を Fig. 27 に示した。比較的スムーズな面を示してお

Fig. 25 Mössbauer spectra taken at 10–300 K for X-ray amorphous rusts formed with Ti(IV).

Fig. 26 QS values of doublet bands of Mössbauer spectra taken taken 77 K for X-ray amorphous rusts formed with Ti(IV).

Fig. 28 Crystallite sizes of β -FeOOH rusts formed by multiple addition of Ti(IV)-Cu(II)-Ni(II).

Fig. 27 Crystallite sizes of α -FeOOH rusts formed by multiple addition of Ti(IV)-Cu(II)-Ni(II).

り、混合による相乗、相殺効果は認められないが、Cu(II)添加による非晶質化の影響が強く現れている。一方、 β -FeOOH さびでは、Fig. 28 のようになる。 α -FeOOH さびとは異なり、中心部の周りで結晶性の低下が見られるのは、興味深い。しかし、その理由は今のところ明らかでない。

ここでは示さなかったが、粒子サイズについても、 α -と β -FeOOH ともに、結晶子径の変化とほぼ対応する結果が得られた。その他のさびについても引き続き混合添加効果を調べる必要がある。

3.8 各金属イオンのさびの結晶性と比表面積への影響の比較

上でのべたように、各金属イオンの影響はさびの種類によって異なるので、各さびについて金属イオン添加の影響を比較し、合金元素の特徴を見い出すことが、耐食

Fig. 29 Comparison of $(L-L_0)/L_0$ of different rusts formed with Ti(IV), Cr(III), Cu(II) and Ni(II).

性向上元素の働きの解明と新しい有効元素の探索に役立つものとする。

3.8.1 結晶性への影響

各種金属イオンとさびについて、結晶性に対する影響を比べるため、金属イオンを添加していないときの結晶子径を L_0 、金属/Fe=0.05 での結晶子径を L とし、 $(L-L_0)/L_0$ を求め比較した。その結果は Fig. 29 のようになった。なお、X 線的非晶質さびでは、金属/(Fe+金属)=0.2 での L を用いた。なお、これらの添加量は、本研究で得られたデータの範囲内で、できるだけ多くの金属イオンとさびについて比較できるように選んだ。 α -FeOOH さびでの Ti(IV) と Cr(III)、 β -FeOOH さびでの Cu(II)、 γ -FeOOH さびでの Ti(IV) が正の $(L-L_0)/L_0$ を示し、結晶性がよくなっている。それ以外では、 $(L-L_0)/L_0$ が負になり結晶性が低下している。とくに、 β -FeOOH さびでの Ti(IV)、 γ -FeOOH さびでの Cu(II) と Ni(II) による低下が著しい。各々のさびで比較すると、最も結晶性を低下させる金属イオンは α -FeOOH さびでは Cu(II)、 β -FeOOH さびでは Ti(IV)、 γ -FeOOH さびでは Cu(II) と Ni(II) 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。なお、無添加での結晶子径 (L_0) がさび成分によってかなり異なるため、同一金属イオンについてさび成分による差を議論することはできない。

3.8.2 粒子サイズへの影響

さび粒子の大きさを反映している比表面積について、金属イオンの影響を各金属イオンとさびについて比較した。結晶子径の場合と同様に、無添加試料の比表面積を S_0 、金属/Fe=0.05 (非晶質さびでは金属/(Fe+金属)=0.2) での比表面積を S とし、 $(S-S_0)/S_0$ を求め、各金属イオンとさびについて比較したところ Fig. 30 になった。 β -FeOOH さびへの Cu(II) 添加、X 線的非晶質さびへの Cr(III) と Ni(II) 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きている。とくに、 α -FeOOH さびへの Cu(II) 添加と β -FeOOH さびへの Ti(IV) 添加による微細化が顕著である。Fig. 30 では非晶質さびは他のさびに比べ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 (S_0) が大きいため、 $(S-S_0)/S_0$ が小さくなるか

Fig. 30 Comparison of $(S-S_0)/S_0$ of different rusts formed with Ti(IV), Cr(III), Cu(II) and Ni(II).

らである。したがって、結晶子径の場合と同様に、同一金属イオンの影響をさび間で比較することはできない。

なお、金属添加によるさび粒子の微細化と結晶性の低下とが対応しない場合がある。例えば、 α -FeOOH さびへの Ti(IV) 添加の場合である。Ti(IV) 添加により S が増加し微細化するように見えるが、TEM では大きい粒子が観察される。また、Ti(IV) 添加により α -FeOOH のピーク強度は低下するが結晶子径は若干大きくなる。このようになる理由は 3.9.1 で述べるような複雑な構造ができるためと考えられる。Cr(III) 添加でもこれと似た傾向を示すが、さび粒子の詳しい構造はまだ調べていない。

3.9 影響のメカニズム

さび粒子の生成と構造が添加金属イオンによって影響され、その程度は金属イオンとさびの種類によって異なる。このような金属イオンによる影響は、金属イオンがさび粒子中に取り込まれ結晶構造を変化させることによる。つまり、Fe(III) が金属イオンと置換することに伴い、イオンサイズと価数の違いにより結晶構造が変化することが考えられる。各イオンの半径 (nm) は、Ti(IV) が 0.068、Fe(III) が 0.064、Cr(III) が 0.063、Cu(II) が 0.072、Ni(II) が 0.069 である。Cr(III) は Fe(III) に近い半径を持ち、その他のイオンは Fe(III) より大きい半径を持つ。したがって、Cr(III) は Fe(III) と置換しやすいことが予想される。イオンサイズが異なる場合は、置換によって中心イオンが変わるため、正八面体六配位錯体イオンの大きさが変化し、置換量が多くなると結晶構造に不整が生じる。また、Cu(II) のように Yahn-Teller 効果を示すイオンでは、正八面体錯体を歪ませ、結晶構造を乱す働きが顕著になる。一方、価数が異なる場合、例えば、Fe(III) が Cu(II) と Ni(II) で置換されれば電気的中性を保つため O^{2-} が OH^- に、Ti(IV) で置換されると OH^- が O^{2-} に変化することが考えられる。また、Fe(III) と価数の異なるイオンが添加されると、Fe(III) と添加金属イオンの価数が変化することも考えられる。しかし、メスバウアー分光と X 線光電子分光 (XPS) で調べたところ、添加金属イオンと Fe(III) の価数の変化は認められなかった。

Fig. 31 Plots of metal/Fe ratios in α -FeOOH rust particles formed with Ti(IV) [○], Cr(III) [△], Cu(II) [□] and Ni(II) [●] against those in starting solutions.

以上の議論は、添加金属イオンが粒子中に含まれることが前提である。そこで、出発溶液中加入された添加金属イオンが粒子中にどれ程取り込まれているか確かめるために、さび粒子に含まれる金属イオンの分析を行った。その結果に基づいて、金属イオンの影響のメカニズムについて考察する。

3.9.1 α -FeOOH さび

Fig. 31 には α -FeOOH さび粒子中の金属/Fe 比を出発溶液中の比に対してプロットした。いずれの金属イオンでも、出発溶液中の金属/Fe 比の増加とともに粒子中の比も増加し、Cr(III)、Cu(II)、Ni(II) では両者はほぼ一致したが、Ti(IV) では粒子中の比が若干大きくなった。また、添加した金属のほとんどすべてが Fe(III) と共沈する。Ni(II) は結晶性および粒子サイズへの影響は比較的小さいが、同じ 2 価である Cu(II) が結晶性を著しく低下させ、粒子を微細化する。これは、すでに述べたように Cu(II) の Yahn-Teller 効果によると考えられている⁹⁾。また、Ni(II) 添加粒子では、Ni(II) が粒子表面に濃縮されることが XPS で確認され、表面部分で置換が起こっている。Cr(III) は Fe(III) とイオン半径がほぼ等しく、また価数が同じであるため、置き換わり易いことが知られている。しかし、Cr(III) 添加量が増えると、粒子の微細化が見られる。一方、Ti(IV) 添加の影響は複雑である。Ti(IV)/Fe $\leq$ 0.05 で粒子の微細化は起こらず、結晶子径も大きくなった。Ti(IV) が少量の場合、Ti(IV) の加水分解生成物が核になり、 α -FeOOH 結晶の成長が見られるが、Ti(IV) が多くなると Ti-Fe 混合酸化物微粒子が集合した層で覆われた α -FeOOH 粒子が生成し、Ti(IV) が増えるにしたがって α -FeOOH 相が少なくなる。このような二重構造をもつことは、TEM、 N_2 吸着、メスbauer 分光、EXAFS などの結果から推察できる。

3.9.2 β -FeOOH さび

Ti(IV) 添加により、 β -FeOOH の結晶成長が抑制される。他の金属イオンでは、このような顕著な抑制は見られない。 β -FeOOH の生成 pH が 1.5~2 で他のさびに比べるとかなり低い。このため、金属イオンによっては Fe(III) と共沈しにくいことが考えられる。そこで、

Fig. 32 Plots of metal/Fe ratios in β -FeOOH rust particles formed with Ti(IV) [○], Cr(III) [△], Cu(II) [□] and Ni(II) [●] against those in starting solutions.

Table 1 Hydrolysis constants ($\log K$) of metal ions at 25°C in the reaction, $Me^{n+} + H_2O \rightleftharpoons MeOH^{(n-1)+} + H^+$.

Species	Log K
Ti (IV)	-1.8 ^a
Fe (III)	-2.2
Cr (III)	-3.7
Fe (II)	-6.5
Cu (II)	-8.0
Ni (II)	-9.9

^a $Ti(OH)^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Ti(OH)_2^{2+} + H^+$

各金属イオンについて生成粒子中に取り込まれた量を比較したところ Fig. 32 のようになる。生成粒子中の Ti/Fe 比は異常に大きく、出発溶液の Ti/Fe 比よりかなり大きい。熟成後の溶液中の金属イオンを定量すると、Fe(III) が多く残存し、Ti(IV) はほとんど含まれていなかった。また、Ti(IV) 添加量が増すにつれて溶液中の Fe(III) の量が多くなった。このように溶液に添加した Ti(IV) はほとんど沈殿するが、沈殿する Fe(III) が少なくなるために、粒子中の Ti/Fe 比が大きくなる。一方、Ti(IV) 以外の金属イオンでは粒子中の金属/Fe 比が出発溶液中の金属/Fe 比にくらべ非常に少ない (Fig. 32)。熟成後の溶液中には、出発溶液に添加した Cr(III)、Cu(II) および Ni(II) の大部分が残存していた。また、溶液に残存する Fe(III) の量も金属添加量が増えてもほぼ一定であった。このような粒子中への取り込まれやすさの差は、金属イオンの加水分解のしやすさに関係があると考えられる。そこで、これらの金属イオンの加水分解定数の文献値を比べると Table 1²⁹⁾ のようになり、加水分解のされやすさは Ti(IV) > Fe(III) > Cr(III) > Cu(II) > Ni(II) の順である。Ti(IV) が最も加水分解されやすく、Fe(III) は Ti(IV) よりわずかに小さ

Fig. 33 Plots of metal/Fe ratios in γ -FeOOH rust particles formed with Ti(IV) [○], Cr(III) [△], Cu(II) [□] and Ni(II) [●] against those in starting solutions.

Fig. 34 Plots of metal/Fe ratios in Fe_3O_4 rust particles formed with Ti(IV) [○], Cr(III) [△], Cu(II) [□] and Ni(II) [●] against those in starting solutions.

い加水分解定数を示す。このため、Ti(IV)添加量が少ないところでは、Ti(IV)の加水分解生成物が核となりFe加水分解生成物が凝集し結晶化して β -FeOOH粒子が生成する。Ti(IV)量が多くなると、上で述べたように沈殿するFe(III)が減少する。これは、Ti(IV)が次のように加水分解し、

溶液pHが1.55まで低下して、Fe(III)の加水分解が抑えられるからであろう。Ti(IV)以外の金属イオンでは、 β -FeOOHさびが生成するpH 1.8付近では加水分解は起こらないので、粒子中に取り込まれず吸着する程度で、Ti(IV)のような顕著な影響は見られない。

3.9.3 γ -FeOOH さび

Fig. 33に γ -FeOOHさびの粒子中と出発溶液中の金属/Fe比の関係を示した。Ni(II)の添加量の少ないところを除いて、添加金属イオンのほとんどすべてが粒子中に取り込まれている。しかし、Ti(IV)の粒子生成への影響は小さい。これは、生成した γ -FeOOH粒子中に取り込まれず、別の非晶質粒子として存在する可能性がある。TEM写真 (Fig. 3) には、薄板状の γ -FeOOH粒子以外に不定形粒子が認められる。Fe(II)の加水分解定数 (Table 1) はTi(IV)よりもかなり小さいので、Ti(IV)が加水分解されたあとと沈殿するため、両者は共沈せず別粒子として生成することが考えられる。

3.9.4 Fe_3O_4 さび

Fe_3O_4 さびの生成では、他のさびの場合とは異なり、どの金属イオンを加えても結晶性、粒子サイズともに低下し、粒子成長が抑制される。出発溶液に加えた金属イオンの量と生成した Fe_3O_4 粒子中の金属イオン量の関係はFig. 34のようになり、Cu(II)を除いて、両者の金属/Fe比はほぼ一致しており、添加した金属イオンはほとんど粒子として沈殿する。Ti(IV)以外の金属イオンでは、スピネル構造中でFe(II)またはFe(III)と置き換わり、粒子成長と結晶化が抑えられる。加水分解しやすいTi(IV)が別の粒子として沈殿しているかどうかは、TEM写真 (Fig. 4) からは確認できなかったが、他の金属イオンと同じように粒子生成に影響があることから、粒子中に含まれているものと思われる。

Fig. 35 Plots of metal/(Fe+metal) ratios in X-ray amorphous rust particles formed with Ti(IV) [○], Cr(III) [△], Cu(II) [□] and Ni(II) [●] against those in starting solutions.

3.9.5 X線の非晶質さび

Fig. 35には、非晶質さび粒子への各金属イオンの取込みを示している。なお、他のさび成分の場合とは異なり、金属イオン量は金属/(Fe+金属)比で示している。Ti(IV)とCr(III)では金属/(Fe+金属)比は出発溶液と粒子でよく一致しているが、Ni(II)とCu(II)では粒子中に含まれる量が、かなり少なくなっている。これは、pH調整にアンモニア水を使ったため、可溶性のアンミン錯体が生成するためである。非晶質さびでは、粒子が微細であるため、添加金属イオンとFe(III)が別粒子として沈殿しているかTEMでは確認できない。3.5.3と3.6.2で述べたように、Ti(IV)添加試料のメスbauer分光とEXAFSから、Ti(IV)がマイクロ構造に影響していることから、Fe(III)と置換して同一粒子として共沈するものと思われる。

3.10 さび生成への金属イオン添加効果の比較と低合金耐食鋼の耐食性発現メカニズムの考察

本研究で明らかになった金属イオン添加の影響を、分かりやすくまとめるとTable 2のようになる。●印で

Table 2 Comparison of effects of metal ions on crystallinity and particle size of rusts.

Rust		Cu(II)	Cr(III)	Ni(II)	Ti(IV)
α -FeOOH	Crystallinity	◎	●	○	●*
	Particle Size	○	○	○	○
β -FeOOH	Crystallinity	○	●	○	◎
	Particle Size	●	●	△	◎
γ -FeOOH	Crystallinity	○	○	○	●
	Particle Size	○	◎	◎	○
Fe ₃ O ₄	Crystallinity	○	○	○	○
	Particle Size	○	○	○	○
X-ray amorphous	Crystallinity	○	○	○	○
	Particle Size	△	●	△	△

●; rise, ○; fall, ◎; marked fall, △; unchange, ●*; with a less crystalline phase

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、緻密なさび層ができにくい。一方○印では、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特に顕著で、緻密なさび層が非常に形成しやすく、耐食性向上への寄与が期待できる。また、△印はほとんど影響が見られない。なお、 α -FeOOH さびへの Ti(IV) 添加では、他の場合とは異なり、XRD ピークは添加量の増加とともに弱まるがシャープになり、結晶子サイズは大きくなるため、●印に分類されている。しかし、比表面積とメスパウアースペクトルから添加により粒子の微細化が見られた。また、TEM 写真では α -FeOOH 粒子を微細粒子が取り巻いた特殊な粒子が生成し、Ti(IV) の増加とともに微細粒子層が大きくなり、非晶質部分が増加した。したがって、○印に分類すべきである。X 線的に非晶質なさびでは、無添加試料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 線的に非晶質なさびを除いて各金属イオンの特徴を比べることとする。Cu(II) は β -FeOOH さびを除いて、さび層の緻密化に寄与している。Cr(III) は α -、 β -FeOOH さびへの影響は少ないが、 γ -FeOOH さびの微細化には有効である。一方 Ni(II) は、 β -FeOOH さびの微細化にはほとんど影響しないが、それ以外なさびを微細化し、特に γ -FeOOH さびで著しい。Ti(IV) は、他の金属イオンと異なり、 β -FeOOH さびへの影響が目立つ。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金属イオンは、本研究で用いた他の金属イオン中では見当たらない。

以上のことから、さび層を緻密にし耐食性を向上するには、単独添加よりも、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。すなわち、

本研究で得られた結果を、耐候性鋼で代表される低合金耐食鋼材の大気腐食に及ぼす合金元素の影響をさび生成の立場から考察すると、次のようなことが言える

塩化物フリー環境で生成される大気さびには、主に α -と γ -FeOOH さびが含まれていることから、Cr, Cu および Ni の添加を必須とした従来の耐候性鋼は理にかなっている。一方、塩化物環境では、有害さびと言われる β -FeOOH と、エバンスモデルによって β -FeOOH から生成する Fe₃O₄ さびが多く生成されるようになるが、 β -FeOOH 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、Fe₃O₄ さびや α -、 γ -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。実際に、Cu-Ni-Ti 系の新型の耐塩化物用鋼板が開発され、海岸暴露や塩水散布促進暴露試験で、良好な耐食性が示されている⁹⁾。

なお、本報では述べなかったが、さび合成の出発物質として Fe(II) と Fe(III) 塩を用いたときの違い、価数の異なる添加金属イオン、例えば Ti(III) と Ti(IV) の違い、さらに、硫酸塩、硝酸塩、塩化物などを用いたときの違いを検討している。それらについては、今後報告する予定である。

4. ま と め

本研究で明らかになったさび粒子生成への各種金属イオンの影響をまとめると、次のようになる。

1) α -FeOOH さびでは、Ti(IV) と Cr(III) は結晶性をよくし、Cu(II) と Ni(II) は結晶性を低下する。 α -FeOOH さび粒子の微細化の程度は、Cu(II) > Cr(III) > Ni(II) > Ti(IV) である。Cu(II) の影響が最も顕著である。なお、Ti(IV) 添加では他のイオンとは異なる

り、 α -FeOOH 結晶が多孔性の非晶質層で被われた大きな粒子が生成する。

2) β -FeOOH さびでは、Cu(II)以外の金属イオンの添加により結晶性が低下し、その程度はTi(IV) > Cr(III) > Ni(II)の順であるが、Ti(IV)の影響が目立つ。また、Ti(IV)による粒子の微細化が顕著である。Ti(IV)以外はさび粒子中に取り込まれにくく、影響も少ない。このようなTi(IV)の顕著な影響は、Ti(IV)が最も加水分解されやすいためである。

3) γ -FeOOH さびでは、Ti(IV)添加で結晶性がわずかによくなり、他の金属イオンでは結晶性が低下し、Cu(II)とNi(II)では、非晶質化する。また、すべての金属イオンで粒子の微細化が起こり、その程度はCr(III) $\approx$ Cu(II) > Ni(II) > Ti(IV)の順である。

4) Fe₃O₄ さびでは、いずれの金属イオンも結晶性を低下させ、微細化が起こる。その程度が最も大きいイオンは、Ni(II)である。

5) α -FeOOH さびへTi(IV)-Cu(II)-Ni(II)の混合添加では、混合による相乗、相殺効果は見られない。一方、 β -FeOOH さびでは相乗効果が認められる。

6) 以上のことから、各種金属イオン添加によるさび粒子の結晶性と微細化への影響を明らかにできた。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、微細化する単独の金属イオンは、本研究で用いた金属イオンの中では見当たらず、さび層を緻密にして耐食性を向上させるには、環境から予想されるさび組成を考慮し、複数の合金元素を選ぶ必要がある。このような人工合成さび実験によるアプローチから、塩化物有無の環境下での低合金耐食鋼の耐食性発現メカニズムをさび生成の立場より考察した。

謝 辞

本研究にご協力頂いた大阪教育大学教育学部の神鳥和彦助教授、(株)神戸製鋼所材料研究所の湯瀬文雄氏、坪田隆之氏、XAFS 測定をお願いしたコベルコ科研の渡辺孝博士、稲葉雅之氏、ならびにメスバウアースペクトルを測定して頂いたコベルコ科研の大木継秋氏に深く感謝致します。なお、本研究の一部は文部科学省科学研究補助金(基盤研究(B)、(C))の補助を受けた。

参 考 文 献

- 1) T. Ishikawa, *Zairyo-to-Kankyo*, **46**, 411 (1997).
- 2) T. Ishikawa, M. Kumagai, A. Yasukawa and K. Kandori, *Corrosion*, **57**, 346 (2001).
- 3) N. Masuko and Y. Hisamatsu, *Boshoku-Gijutu (presently Zairyo-to-Kankyo)*, **17**, 37 (1967).
- 4) H. Okada, Y. Hosoi, K. Yukawa and H. Naito, *Tetsu-to-Hagane*, **55**, 355 (1969).
- 5) M. Yamashita, H. Miyuki, H. Nagano and T. Misawa, *Zairyo-to-Kankyo*, **43**, 26 (1994).
- 6) T. Kamimura and M. Stratmann, *Corros. Sci.*, **43**, 429 (2001).
- 7) A. Usami, M. Yamamoto, H. Mabuchi, K. Kutsurin, T. Tsuzuku, K. Tanabe and H. Inoue, *CAMP-ISIJ*, **9**, 482 (1996).
- 8) T. Nakayama, F. Yuse, T. Kan, M. Sakai and K. Ohe, *CAMP-ISIJ*, **11**, 454 (1998).
- 9) K. Inouye, S. Ishii, K. Kaneko and T. Ishikawa, *Z. anorg. allg. Chem.*, **391**, 86 (1972).
- 10) K. Inouye, K. Imamura, K. Kaneko and T. Ishikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 743 (1974).
- 11) K. Inouye, K. Ichimura, K. Kaneko and T. Ishikawa, *Corros. Sci.*, **16**, 507 (1976).
- 12) T. Ishikawa, A. Nagashima, and K. Kandori, *J. Mater. Sci.*, **26**, 6231 (2001).
- 13) T. Ishikawa, H. Yamashita, A. Yasukawa, K. Kandori, T. Nakayama and F. Yuse, *J. Mater. Chem.*, **10**, 543 (2000).
- 14) T. Ishikawa, N. Motoyoshi, A. Yasukawa, K. Kandori, T. Nakayama and F. Yuse, *Zairyo-to-Kankyo*, **50**, 155 (2001).
- 15) T. Ishikawa, R. Katoh, A. Yasukawa, K. Kandori, T. Nakayama and F. Yuse, *Corros. Sci.*, **43**, 1727 (2001).
- 16) T. Ishikawa, T. Motoki, R. Katoh, A. Yasukawa, K. Kandori, T. Nakayama and F. Yuse, *J. Colloid Interface Sci.*, **250**, 74 (2002).
- 17) T. Ishikawa, M. Kumagai, A. Yasukawa, K. Kandori, T. Nakayama and F. Yuse, *Corros. Sci.*, **44**, 1073 (2002).
- 18) T. Ishikawa, H. Nakazaki, A. Yasukawa, K. Kandori, and M. Seto, *Mater. Res. Bull.*, **33**, 1609 (1998).
- 19) T. Ishikawa, H. Nakazaki, A. Yasukawa, K. Kandori, and F. Yuse, *Corros. Sci.*, **41**, 1665 (1999).
- 20) T. Ishikawa, T. Ueno, A. Yasukawa, K. Kandori, T. Nakayama and T. Tsubota, *J. Mater. Chem.*, **12**, 2416 (2002).
- 21) T. Ishikawa, T. Ueno, A. Yasukawa, K. Kandori, T. Nakayama and T. Tsubota, *Corros. Sci.*, **45**, 1037 (2003).
- 22) W. Feiknecht, R. Giovanoli, W. Michaelis and M. Müller, *Helv. Chim. Acta*, **56**, 2647 (1973).
- 23) F. W. Chukhrov, B. B. Zvyagin, G. Gorshkov, L. P. Yermilova and V. V. Balashova, *Intl. Geol. Rev.*, **16**, 1131 (1973).
- 24) U. Schwertmann and W. R. Fisher, *Geoderma*, **10**, 237 (1973).
- 25) L. Charlet, A. Manceau, "Environmental Analytical Physical Chemistry Series"; in: Eds. J. Buffle, H. P. van Leeuwen, *Environmental Particles*, vol. 2, pp.117-164, Lewis Publishers (1993).
- 26) J. J. Rehr, J. M. de Leon, S. I. Zabinsky and R. C. Albers, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5135 (1991).
- 27) E. Murad and J. H. Jonston, "Iron Oxide and Oxyhydroxides, Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry", pp. 507-582, Plenum (1987).
- 28) L. Neel, *J. Phys. Soc. Japan Suppl. B-1*, **17**, 676 (1962).
- 29) C. F. Baes and R. Mesmer, "The Hydrolysis of Cations", Wiley-Interscience (1976).

(Manuscript received August 28, 2002;
in final form November 22, 2002)