

# コバルトおよびニッケル添加低合金鋼上の さび層のイオン選択透過性<sup>†</sup>

野田和彦 西村俊弥  
升田博之 小玉俊明

金属材料技術研究所フロンティア構造材料研究センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 9 (1999), pp. 1133-1136  
Papers from JIM Spring Meeting (1999)

## Ion Selective Permeability of the Rust Layer on Fe-Co and Fe-Ni Low Alloy Steel

Kazuhiko Noda, Toshiyasu Nishimura,  
Hiroyuki Masuda and Toshiaki Kodama

Frontier Research Center for Structural Materials, National Research Institute for Metals, Tsukuba 305-0047

Corrosion resistance of designed different low alloy steel was evaluated for the purpose of the development of low alloy steel to use in the ocean beach part by the ion selective permeability of the rust that it is formed on the steel. The rust layer was formed on the two kinds of low alloy steel (Fe-Co, Fe-Ni alloy) by the corrosion cyclic examination which imitated the atmospheric corrosion environment. The form of a rust film was maintained and put so that both sides of a rust film might be next to the different KCl bath of the concentration, and the measurement of membrane potential between both rust surface side was done. The ion selective permeability of rust on low alloy steels was investigated by measurement of membrane potential. The rust layer on the carbon steel was anion selective. It was shown that changed cation selective permeability as a result of determining the membrane potential of the rust on Fe-1 mass%Co and Fe-3 mass%Co low alloy steel. The addition of a few %Co was sufficient to decrease the corrosion rate because the rust layer being cation selective was obstructed the invasion of chloride. Anion permeability was shown from the fructification of the membrane potential measurement of the rust that it was formed on the Fe-3 mass%Ni, however, the corrosion rate of the Fe-Ni low alloy steel was decreased. The material characterization technique with the form of the rust maintained was established through this measurement, and it was effective in the characterization of the rust.

(Received April 27, 1999; In Final Form July 7, 1999)

**Keywords:** corrosion, rust, membrane potential, ion selective permeability, low alloy steel, atmospheric corrosion

## I. 緒 言

厳しい腐食環境において使用する材料には、良好な耐食性が要求される。これまでステンレス鋼やTi合金など表面の不働態皮膜によって表面が腐食環境から保護される材料の開発、研究がさかんに行われている。また、耐候性鋼も表面に生成したさび膜により、腐食の進行が抑制されるものとして研究されている<sup>(1)</sup>。ところが、優れた耐食性を有する耐候性鋼も、海浜環境においてはその厳しい環境下において腐食が進行する。そのため、海浜環境で使用可能な耐候性鋼の開発が急務であり、しかも、省資源化の観点から添加合金元素の少ない低合金耐候性鋼の開発が望まれている<sup>(2)</sup>。これまで低合金鋼の腐食挙動については表面さび層の解析<sup>(3)-(5)</sup>を中心

に、表面の電位分布測定<sup>(6)(7)</sup>など様々な研究、報告がなされている。膜電位測定によるさび膜中のイオン透過性を評価することは、さび生成後の腐食挙動を検討するために有効な手段であり、これまでも多くの研究者によって議論されてきた。国内においても鈴木ら<sup>(8)</sup>、坂下ら<sup>(9)</sup>によって沈殿皮膜の膜電位測定が行われている。また、最近では幸ら<sup>(10)</sup>、紀平<sup>(11)</sup>により、耐候性鋼研究の一環としても膜電位測定が行われている。しかし、従来の研究では人工さび膜を作製して膜電位を測定するため、さび膜のマクロな構造も含めた特性は評価されていない。一方、著者らはこれまで低合金鋼上のさび解析をさびの形態を維持したまま行ってきた<sup>(12)</sup>。

そこで、本研究では海浜部で使用する低合金鋼の開発を目的に、考案した各種低合金鋼の耐食性評価を鋼上に生成するさびのイオン選択透過性より行った。イオン選択透過性評価は膜電位測定から求めた。実環境における耐食性を評価するため、環境を模擬した腐食試験により生成したさび膜に対す

<sup>†</sup> 1999年3月30日日本金属学会春期大会において発表

る測定をさびの構造を保ったままの状態で行った。この測定より低合金鋼上のさびのイオン選択透過性を求め、腐食速度との関係を検討した。

## II. 実験方法

### 1. さび膜作製法

試料は Fe-1 mass%Co, Fe-3 mass%Co および Fe-3 mass%Ni 低合金鋼の 3 種類であり、比較材として炭素鋼 (Fe と示す.) を用いた。20 mm×20 mm×0.02 mm のサイズの板試料の片面を露出するように固定し、露出面を海浜部での大気腐食環境を模擬した雰囲気さらし、サイクル腐食試験によってさびを生成させた。サイクル腐食試験は、試料表面に 0.5%NaCl 溶液液滴を 0.8 mL 滴下し、温度 25°C, 相対湿度 60%RH に 12 h 保持し、その後水洗するまでを 1 サイクルとし、この過程を繰り返し行いさび膜を作製した。サイクルごとに水洗しているため、NaCl の蓄積はない。さびの形状、形態をそのまま膜電位測定試料とするため、鋼材試料がすべてさびとなるまで少なくとも 20 サイクル以上繰り返した。下地金属の残存しないさびだけの試料が生成された後、十分に水洗後膜電位測定に供した。いずれの試料においてもさび層の厚さはおよそ 50 μm である。各サイクルごとに水洗後の乾燥重量を測定し、重量増加量から腐食速度を求めた。

### 2. 膜電位測定方法および原理<sup>(13)</sup>

膜電位測定系および測定系に対応する模式的な電極間電位図をそれぞれ Fig. 1(a), (b) に示す。生成したさび膜の形態を維持し、Fig. 1(a) に示すようにさび膜の両面が種々の濃度の KCl 溶液に接するよう挟み込み、両側の参照電極 (Ag/AgCl/飽和 KCl) 間の電位を測定することで両さび面間の膜電位測定を行った。測定に用いた KCl 溶液の濃度は、片側の溶液濃度 ( $a_1$ ) を 0.1 kmol/m<sup>3</sup> に固定し、もう一方 ( $a_2$ ) を 0.001~1 kmol/m<sup>3</sup> の範囲に変化させ、それぞれの溶液濃度についての膜電位を測定した。求める膜電位は Fig. 1(b) 中  $V_{\text{membrane}}$  であり、カチオン、アニオンの輸率をそれぞれ  $t^+$ ,  $t^-$  とすると式(1)であらわされる。

$$\begin{aligned} V_{\text{membrane}} &= -(t^+ - t^-) (RT/F) \ln (a_2/a_1) \\ &= (1 - 2t^+) (RT/F) \ln (a_2/a_1) \end{aligned} \quad (1)$$

ここで  $R$  は気体定数,  $T$  は温度,  $F$  はファラデー定数である。両 KCl 濃度がわかっているならば式(1)を用いることで、膜電位の値から輸率を求められることがわかる。一方、両参照電極間で測定される電位差  $V_{\text{measure}}$  は、それぞれの参照電極の水素電極基準からの電位 ( $V_L$ ,  $V_R$ ) の差  $V_{LR}$ , 塩橋の IR ドロップを  $V_{\text{salt}}$  とすると式(2)となる。

$$V_{\text{measure}} = V_{LR} + V_{\text{salt}} + V_{\text{membrane}} \quad (2)$$

測定に用いた参照電極はともに Ag/AgCl/飽和 KCl 電極であるため、

$$V_{LR} = -V_L + V_R = 0 \quad (3)$$

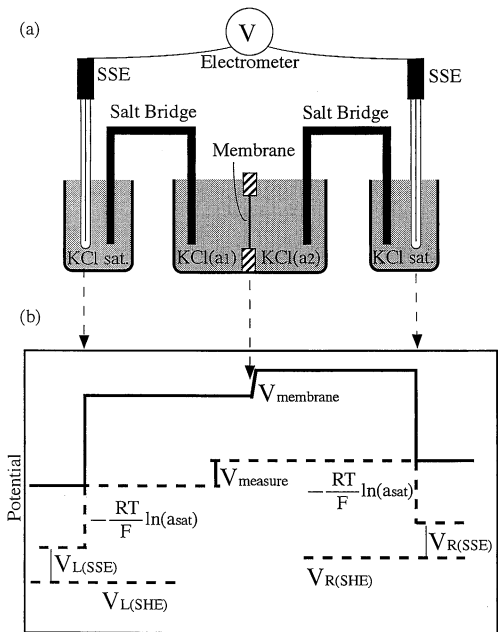


Fig. 1 Schematic diagram of measuring membrane potential (a) and theoretical potential diagram for measuring potential (b).

となり、また、塩橋には十分な伝導度を示すよう支持電解質が含まれるため塩橋部の IR ドロップは無視できるので式(2)は以下のようなになる。

$$\begin{aligned} V_{\text{measure}} &= V_{LR} + V_{\text{salt}} + V_{\text{membrane}} \\ &= V_{\text{membrane}} \end{aligned} \quad (4)$$

式(4)より、本測定で測定される電位が生成したさび膜の膜電位として測定されたことになる。それぞれの鋼種上に生成したさび膜について、種々の濃度の KCl 溶液を用いた場合の膜電位の値を、両 KCl 溶液濃度の比に対してプロットし、さび膜中のイオン選択透過性について検討した。なお、測定した膜電位は測定直後こそ不安定な電位を示すものの、1~2 分で定常的な電位となるため、十分に安定な約 10 分後の電位差を膜電位とした。

## III. 結果と考察

### 1. 炭素鋼上のさび膜の膜電位

Fig. 2 に炭素鋼上に生成したさび膜の膜電位を KCl 測定溶液の濃度比に対してプロットした結果を示す。完全なアニオン透過性の場合の理論線を破線で示すが、式(1)からもわかるように -59 mV/decade の勾配の直線となる。この結果より、炭素鋼上に生成したさび膜はアニオン選択透過性を示すことがわかる。腐食環境で生成するさびは  $\alpha$ -FeOOH,  $\beta$ -FeOOH,  $\gamma$ -FeOOH および  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  により構成されている。幸らはそれぞれの組成に対応する人工さび膜の膜電位測定より人工さび膜がアニオン透過性であることを報告しており<sup>(10)</sup>、本研究で生成したさび膜での結果も一致している。

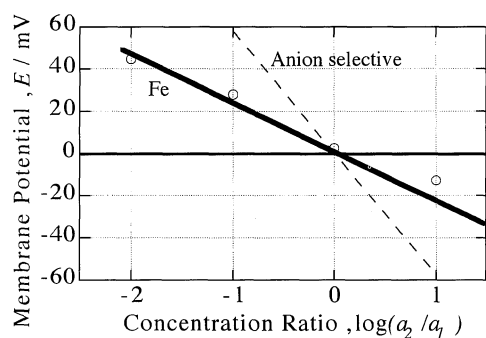


Fig. 2 Membrane potential of rust on carbon steel.

これらさび構成成分のイオン選択透過性がさび膜のアニオン透過性を示したといえる。さび膜のイオン選択透過性がアニオン選択性であるのは、固定電荷が正であることを示すが、これは多くの孔を有するさび膜においては、その孔壁の界面電荷が正であるためと考えられる。つまり、さび膜を形成する鉄のオキシ水酸化物皮膜生成において、さび膜中の孔壁に水酸基が吸着し、酸塩基解離により界面電荷が正になったものと考えられる。これは、沈殿オキシ水酸化鉄の膜電位測定から中性塩化物水溶液中ではオキシ水酸化鉄がアニオン選択性であるという佐藤の解釈<sup>(14)</sup>からも妥当である。炭素鋼上に生成するさび膜の形態を維持したまま膜電位を測定した結果、アニオン選択透過性の膜であることが評価でき、本研究に用いたさび膜作製技術および膜電位測定方法がさびのイオン選択透過性評価に有効であることが示された。

2. 低合金鋼の腐食速度とさび膜のイオン選択透過性

サイクル試験により Fe-1 mass%Co および Fe-3 mass%Co 上に生成したさび膜の膜電位と溶液濃度比の関係を Fig. 3 に示す。比較のため同図中に、III-1 節で示した炭素鋼上のさび膜についての結果を破線で示す。上述したように炭素鋼上のさび膜がアニオン選択透過性であったのに対し、Fe-1 mass%Co および Fe-3 mass%Co 上に生成したさび膜はいずれもカチオン選択透過性を示すことがわかった。Co の添加量による選択性の違いはほとんどなく、わずかな Co の添加がさび膜のイオン選択透過性をアニオン選択性からカチオン選択性に変える効果があることがわかった。幸らは、人工さびとしてゲージ中の Cr 濃度を変化させると、Cr 濃度の増加にともないカチオン選択性が増加することを報告している<sup>(10)</sup>が、Co の添加においては添加量とイオン選択性には顕著な相関がみられなかった。Cr, Co とともに合金元素の影響として合金上に生成するさび膜をカチオン選択性に変化する効果をもつことは共通であるが、合金元素添加の効果の違いというよりは、さび膜生成過程の違いにより元素濃度と選択性の相関には違いが生じたと考えられる。オキシ水酸化鉄の鉄のサイトに一部 Co がはいることで、さびの孔壁の界面電荷が負となり固定電荷が負となることでカチオン選択透過性のさび膜が生成したと考えられる。さび膜が

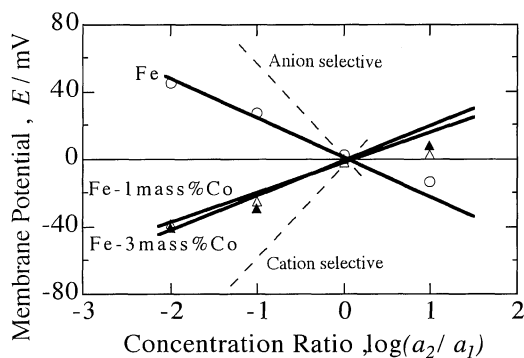


Fig. 3 Membrane potential of rust on Fe-Co low alloy steel.

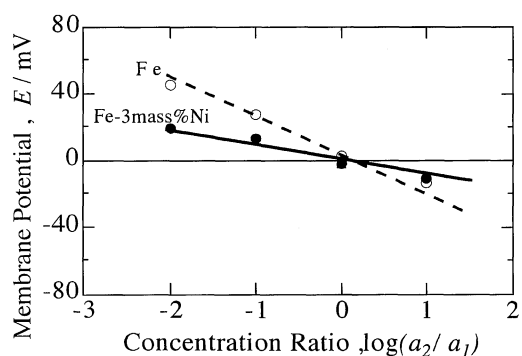


Fig. 4 Membrane potential of rust on Fe-Ni low alloy steel.

Table 1 Corrosion rate ratio and transport number of rust on low alloy steels.

Sample	$I_{corr}$ ratio	Transport number ( $t^-$ )	Selective
Fe	1.0	0.70	anion
Fe-3 mass%Ni	0.72	0.58	anion
Fe-1 mass%Co	0.83	0.32	cation
Fe-3 mass%Co	0.75	0.30	cation

カチオン選択透過性となる詳細については、今後検討する課題である。Fe-3 mass%Ni 上に生成したさび膜の膜電位測定の結果を Fig. 4 に示す。炭素鋼上のさび膜の結果と比べると若干アニオン選択性は減少しているが、Co 添加のような著しいカチオン選択性への変化は見られなかった。Co とは異なり Ni の場合は一部 2 価で Fe 酸化物中に取り込まれていることを XPS によるさび膜の分析により確認しており<sup>(12)</sup>、これがイオン選択透過性が異なる原因であると考えられる。したがって、Ni の添加は固定電荷をほとんど変化させず、アニオン選択性であることがわかった。

炭素鋼および低合金鋼上のさび膜の膜電位からイオン選択透過性を輸率 ( $t^+$ ) として計算した結果を、それぞれの合金鋼の腐食速度とともに Table 1 に示す。カチオン、アニオンの輸率の関係は  $t^+ + t^- = 1$  であるため、理想的なカチオン選択透過膜の場合  $t^+ = 1, t^- = 0$  であり、理想的なアニオン選択透過膜では  $t^+ = 0, t^- = 1$  となる。ここで腐食速度は炭素

鋼(Fe)の結果を1としたときのそれぞれの腐食速度の割合として示した。NiおよびCoの3%添加はいずれの場合も腐食速度を0.7程度に減少することがわかる。しかし、イオン選択透過性の結果は炭素鋼、Ni添加鋼の結果はアニオン選択性、Coの添加はカチオン選択性を有することが示された。この結果より、同様に腐食を抑制する効果があるNiとCoの添加は、その添加効果、腐食抑制メカニズムが異なることがわかった。炭素鋼では表面に生成したさび膜を通してCl<sup>-</sup>イオンが容易に下地金属に到達し腐食が進行するのに対して、Co添加鋼ではカチオン選択性のさび膜が形成されるため、さび膜生成後はCl<sup>-</sup>イオンの侵入が妨げられる。さび層の構造、組成、カソード反応性など総合的に検討する必要があるが、腐食速度を減じる一つの要因として、これらさび層のカチオン選択性が考えられる。一方、Ni添加鋼については腐食速度が減少することについて、今後詳細に検討する必要があるが、生成したさび膜のイオン選択透過性はアニオン透過性であるため、イオン選択性としてCl<sup>-</sup>イオン侵入を妨げる効果は小さく、Fe-Ni合金のアノード溶解特性、生成したさび膜の物質移動遮断効果などに起因して腐食が抑制されたと考えられる。

#### IV. ま と め

サイクル試験により炭素鋼、Fe-Co低合金鋼およびFe-Ni低合金鋼上にさび膜を生成し、さび膜のイオン選択透過性を膜電位測定により調べた結果以下のことが結論づけられる。

- (1) サイクル腐食試験により地金属の残存しないさび膜を作製することで、さびの形態を維持したまま膜電位測定が可能となり、マクロな構造を含めたさび膜の物性評価に有効な作製技術が確立された。
- (2) 炭素鋼上に生成するさび膜はアニオン透過性を有し、

Cl<sup>-</sup>イオンの膜内への侵入が容易であることがわかった。

(3) Co添加鋼の結果より、少量のCoの添加が鋼上のさび膜のイオン選択透過性をカチオン選択性へと変化することで耐食性が向上することが示された。Co添加量のイオン選択性に対する依存性は1 mass%, 3 mass%の割合では顕著に現れないことがわかった。

(4) Fe-Ni低合金鋼上のさび膜はアニオン選択透過性を示すが、Ni添加によって腐食速度の比は0.72と減少し、Coの添加作用とは異なり膜中の固定電荷の変化以外に腐食抑制効果があることがわかった。

#### 文 献

- (1) M. Yamamoto and T. Kodama: *Bull. ISIJ*, **4**(1999), 155-162.
- (2) M. Yamamoto, H. Kihira, A. Usami, K. Tanabe, K. Masuda and T. Tsuzuki: *Tetsu-to-Hagane*, **84**(1998), 194-199.
- (3) N. Masuko and Y. Hisamatsu: *Boshoku Gijutsu*, **17**(1968), 465-470.
- (4) H. Okada, Y. Hosoi, K. Yukawa and H. Naito: *Tetsu-to-Hagane*, **55**(1969), 355-365.
- (5) T. Misawa, K. Hashimoto and S. Shimodaira: *Boshoku Gijutsu*, **23**(1974), 17-27.
- (6) M. Yamashita, T. Doi and H. Nagano: *Zairyo-to-Kankyo*, **47**(1998), 384-390.
- (7) K. Noda, M. Itou, A. Nishikata and T. Tsuru: *116th Fusyoku-Bousyoku Symposium*, (1997), p. 19-26.
- (8) I. Suzuki, N. Masuko and Y. Hisamatsu: *Boshoku Gijutsu*, **20**(1971), 319-324.
- (9) M. Sakashita and N. Sato: *Denki Kagaku*, **45**(1977), 165-170.
- (10) H. Miyuki, M. Yamashita, M. Fujiwara and T. Misawa: *Zairyo-to-Kankyo*, **47**(1998), 186-192.
- (11) H. Kihira: *Electrical Phenomena at Interface*, H. Ohshima, K. Furusawa ed., Marcel Dekker, New York, (1998), p. 429-440.
- (12) T. Nishimura, H. Katayama, K. Noda and T. Kodama: *Current Advances in Materials and Processes*, vol. 12, (1999), 426.
- (13) T. Hanai: *Maku to Ion*, 化学同人, 東京, (1978), p. 285-288.
- (14) N. Sato: *Denkyokugakaku*(下), 日鉄技術情報センター, 東京, (1994), p. 321.