

金属カチオン種による不働態皮膜構造と耐食性への影響

坂入 正敏¹, 大谷 恭平¹, 鈴木 啓太²

¹北海道大学大学院工学研究院, ²北海道大学工学部

概要 金属材料の水溶液腐食は、建造物、装置の破壊や配管からの漏洩等の重大事故に繋がるため盛んに研究されている。材料の組成及び環境中に存在する塩化物イオン濃度や pH に関するものが中心であり、金属カチオンに着目した研究は殆どない。しかし、淡水を模擬した水溶液中のアルミニウム合金における研究から、塩化物イオン濃度や pH が同一であっても金属カチオン種が異なると、腐食速度は大きく変化すること、不働態皮膜の保護性が変化することが明らかになっている。

本研究においては、不働態皮膜の保護性が低い鉄系材料の腐食挙動に及ぼす金属カチオンの影響を従来アルミニウム合金で使用してきた模擬淡水を用いて評価することを目的とした。更に、金属カチオン種による表面皮膜構造の変化についても調査した。試料には鋼を用い、溶液には塩化物イオン濃度を 1 mol m^{-3} になるように超純水に溶解した、 NaCl (Na_{cat}), MgCl_2 (Mg_{cat}), ZnCl_2 (Zn_{cat}), AlCl_3 (Al_{cat})を用いた。腐食試験は、各溶液に時間を変えて浸漬することで行った。試験前後の表面観察と分析には、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (SEM), X線光電子分光分析 (XPS) 及びラマン分光分析を用いた。8 時間の浸漬では、溶液中に存在する金属カチオンによる腐食に差は観察されなかった。5 日間浸漬することで Na_{cat} と Mg_{cat} において大量の腐食生成物が形成し溶液の色が変化した一方で、 Al_{cat} では溶液の色に殆ど変化はなく、金属カチオンの腐食挙動への影響が明確になった。浸漬試験前後の質量変化から求めた単位面積当たりの腐食速度と溶液中の金属カチオンの硬さ, X , との関係から、腐食速度は X が大きくなると概ね直線的に減少した。試験後の表面観察から Na_{cat} , Mg_{cat} と Zn_{cat} に浸漬した試料は、結晶粒界と思われる構造とその内部に微細構造が明確に観察された。しかし、 Al_{cat} に浸漬した試料には結晶粒界に相当するような構造は観察されず、多数の微小な孔 (孔食) が観察された。

この結果から、本研究で使用している塩化物イオン濃度においては硬い金属カチオンが溶液中に存在すると鋼の腐食挙動が大きく変化することが明らかとなった。更に、XPS 測定から硬い金属カチオンは不働態皮膜外層に取り込まれており、このことが腐食挙動の変化する理由であることが示唆された。腐食生成物をラマン分光分析した結果、溶液中に存在する金属カチオン種に関係なく形成した腐食生成物は FeOOH と Fe_3O_4 であることが明らかとなり、金属カチオンによる腐食生成物の違いは得られなかった。

1. 研究目的

使用中に金属材料が腐食すると重大事故に繋がるため、腐食速度が遅いと考えられる淡水環境においても腐食に関する研究が行われている^(1, 2)。一方、実用金属材料(炭素鋼, ステンレス鋼やアルミニウム合金)の耐食性は、表面に形成される不働態皮膜により維持されている。不働態皮膜は、使用環境中において常に変化しており、環境

中に存在するアニオン、例えば塩化物イオン等、によりその保護性は劣化する。そのため、腐食や不働態皮膜構造に関する多くの研究は、塩化物イオン⁽³⁾等のアニオンや pH に着目しており、金属カチオンに着目した研究はそれほど多くない。加藤らは⁽⁴⁻⁶⁾、淡水中における鋼の腐食に及ぼす Al^{3+} の影響を調査し、インヒビターとしての可能性を報告している。高崎は⁽⁷⁾、 Zn^{2+} や Ca^{2+} は、濃度に応じて

ポリリン酸塩やホスホン酸塩と反応して沈殿皮膜を形成することで炭素鋼のインヒビターになることを報告している。平崎らは、チャンネルフロー電極法を用いて、 Zn^{2+} が溶液中に存在すると大気中で形成された不働態皮膜の存在に関わらず鉄の溶解が抑制されると報告した⁽⁸⁾。

淡水を模擬した溶液中におけるアルミニウム合金において、pH や塩化物イオン濃度が同じであっても金属カチオン種が異なると、腐食速度が大きく異なることが報告されている⁽⁹⁻¹³⁾。この金属カチオンによる腐食速度への影響は、電気陰性度、 X^0_M 、と全イオン化ポテンシャル $\sum I_n$ により

$$X = [X^0_M + (\sum I_n)^{1/2}]^2 / 10 \quad (1)$$

で求められる金属カチオンの硬さ、 $X^{(14)}$ 、を用いること、概ね整理可能であることが報告されている。ここで、 X の大きな金属カチオンはルイスの酸と塩基では、硬い酸に分類され、不働態皮膜中の酸素イオンは硬い塩基に相当する。また、HSAB(Hard and Soft Acids and Bases)によると、硬い酸と硬い塩基は容易に結合する。このことは、溶液中に存在する大きな X の金属カチオン(硬い金属カチオン)と不働態皮膜外層の酸素イオンとは容易に結合することを意味している。不働態皮膜外層に金属カチオンが取りこまれることで皮膜の保護性を向上することも示唆されている⁽¹⁰⁾。しかし、硬い金属カチオンである Mg^{2+} が溶液中に存在すると、耐食性が低下すること、その理由として Mg^{2+} が皮膜に取り込まれることによる体積変化による皮膜中への欠陥の導入が示唆されている⁽¹²⁾。このことは、 X のみでアルミニウム合金の腐食挙動に及ぼす金属カチオンの影響は定量的に評価出来ないことを意味している。

一方、アルミニウム合金と異なり炭素鋼や鉄は、保護性の高い不働態皮膜を中性水溶液環境において形成しない。そのため、中性水溶液中や大気腐食環境におけるこれらの腐食速度は、カソード反応である酸素の拡散速度に依存することが知られている⁽¹⁵⁾。このことから、鉄の腐食に及ぼす金属カチオンの影響は、アルミニウム合金と異なることが予想される。そこで本研究においては、鉄系材料の腐食挙動に及ぼす金属カチオンの影響をこれまでアルミニウム合金で使用してきた模擬淡水を用いて評価することを目的とした。更に、金属カチオン種による表面皮膜(不働態皮膜)構造の変化についても調査した。

Table 1 Hardness of metal cations, X

Na ⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Al ³⁺
1.01	3.54	4.64	7.94

2. 研究方法

試料: 鋼 (0.02 mass% C, 0.18 mass% Mn, 0.01 mass% Si) を 7×7 mm 切り出して用いた。使用前に SiC 研摩紙を用いて流水中で機械研磨を行い、その後、高純度水及びエタノール中で超音波洗浄した。

溶液: 塩化物イオン濃度を 1 mol m⁻³ になるように 4 種類の塩を超純水に溶解して用いた。それぞれの溶液の濃度は、1 mol m⁻³ NaCl (Na_{cat})、0.5 mol m⁻³ MgCl₂ (Mg_{cat})、0.5 mol m⁻³ ZnCl₂ (Zn_{cat}) と 0.33 mol m⁻³ AlCl₃ (Al_{cat}) であった。Table 1 に式(1)より求めた各金属カチオンの硬さを示す。尚、計算に必要なデータは、文献に記載のものを用いた⁽¹⁶⁾。

腐食試験: 大気開放、298 K に保持した各溶液に 8 時間もしくは 5 日間浸漬することで行った。試験前後における溶液の pH 変化は pH メータを用いて測定した。

表面観察と皮膜の分析: 試験前後の試料表面を光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察した。短時間の浸漬試験後に形成した皮膜の分析には、X 線光電子分光分析装置 (XPS, Mg K α 線) を用い、腐食生成物の構造は、顕微ラマン分光分析装置を用いた。

3. 研究結果

3.1 浸漬試験

各溶液に 8 時間浸漬後の試料表面と溶液には、腐食生成物は観察されず、目視により溶液中に存在する金属カチオン種による明確な腐食速度の差は得られなかった。しかし、5 日間浸漬することで腐食生成物の形成に、金属カチオンによる明確な違いが得られた。全ての溶液において試料表面に褐色の腐食生成物が形成したが、その量は Na_{cat} と Mg_{cat} において多く、Al_{cat} では少なかった。更に、Na_{cat} と Mg_{cat} において、溶液は無色透明から赤色に変化した。Zn_{cat} と Al_{cat} において、溶液はほぼ変化しなかった。形成した腐食生成物の密着性は、試料を溶液から取り出す際にほぼ剥離してしまうほど低かった。このことは、形成した腐食生成物は腐食抑制に殆ど効果が無いことを意味している。浸漬試験前の溶液 pH は、Na_{cat}、Mg_{cat} と Zn_{cat}

は約 6, Al_{cat} は約 5 であった。5 日間浸漬試験前後における pH 変化量は、含まれている金属カチオンによって異なるが、試験後の pH は高くなった。

Fig. 1 に研磨後(浸漬前)と各溶液に 5 日間浸漬した試料表面の光学顕微鏡写真を示す。試料表面の腐食生成物は、観察前に高純度水とエタノールによる超音波洗浄で除去した。析出物と思われる黒色の部分が点在しているが、浸漬前は研磨により平坦であることが分かる。 Na_{cat} と Mg_{cat} に浸漬することで結晶粒に対応すると思われる構造が顕著になっている。一方、 Zn_{cat} と Al_{cat} に浸漬した試料については、孔食と思われる黒色の部分が多く観察できる。

浸漬前後の表面形態変化をより詳細に調査するために SEM により観察を行った。**Fig. 2** に研磨後(浸漬前)と各溶液に 5 日間浸漬した試料表面の SEM 写真を示す。試料表面は、機械研磨により平滑になっていることが分かる。 Na_{cat} , Mg_{cat} と Zn_{cat} に浸漬した試料は、結晶粒界と思われ

る構造とその内部に微細構造が明確に観察される。一方、 Al_{cat} に浸漬した試料には、結晶粒界に相当するような構造は観察されないが、多数の微小な孔が観察される。以上の結果は、光学顕微鏡による結果(**Fig. 1**)と良く一致している。

浸漬試験前後の質量変化から求めた単位面積当たりの腐食速度と溶液中の金属カチオンの硬さ, X , との関係を図 **Fig. 3** に示す。腐食速度は, X が大きくなるに従って遅くなっている。鋼においても本研究で使用している塩化物イオン濃度であれば, 硬い金属カチオンが溶液中に存在すると腐食速度が大きく減少することが示された。また, アルミニウム合金の結果と比較すると顕著ではないが, Mg_{cat} は, 他の金属カチオンを含む溶液の結果から予想される値(点線)より, 大きくなっている。このことから, 金属カチオンの種類による腐食速度の変化をより正確に記述するには, 新たな指標が必要と言える。

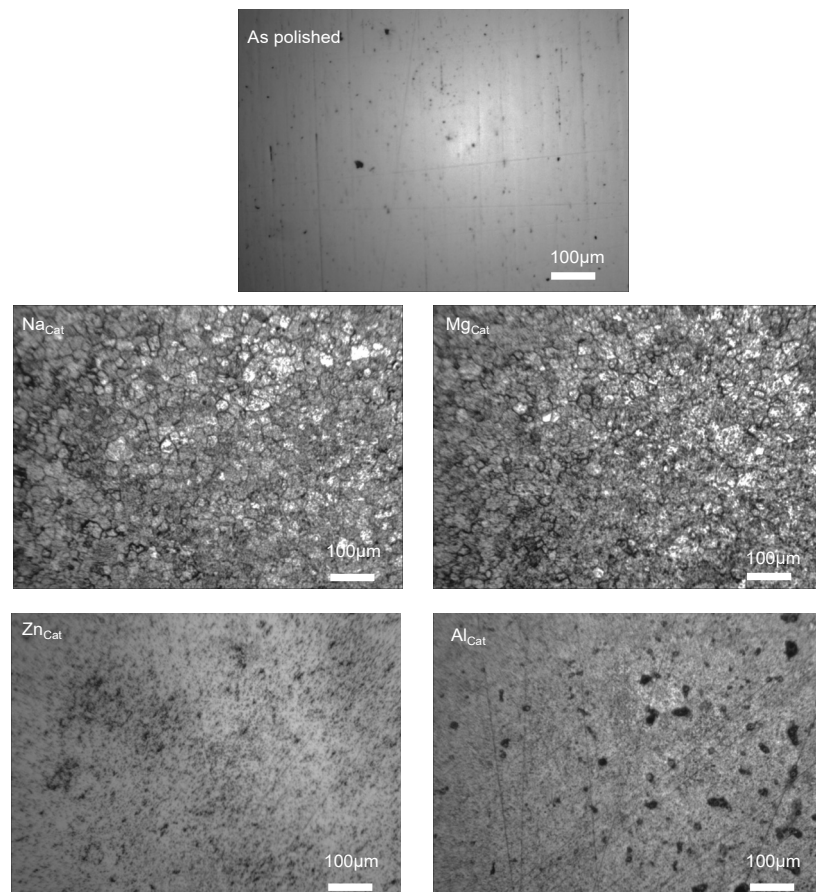


Fig. 1. Optical microscope surface images of specimens as polished and after 5 d immersion in Na_{cat} , Mg_{cat} , Zn_{cat} , and Al_{cat} .

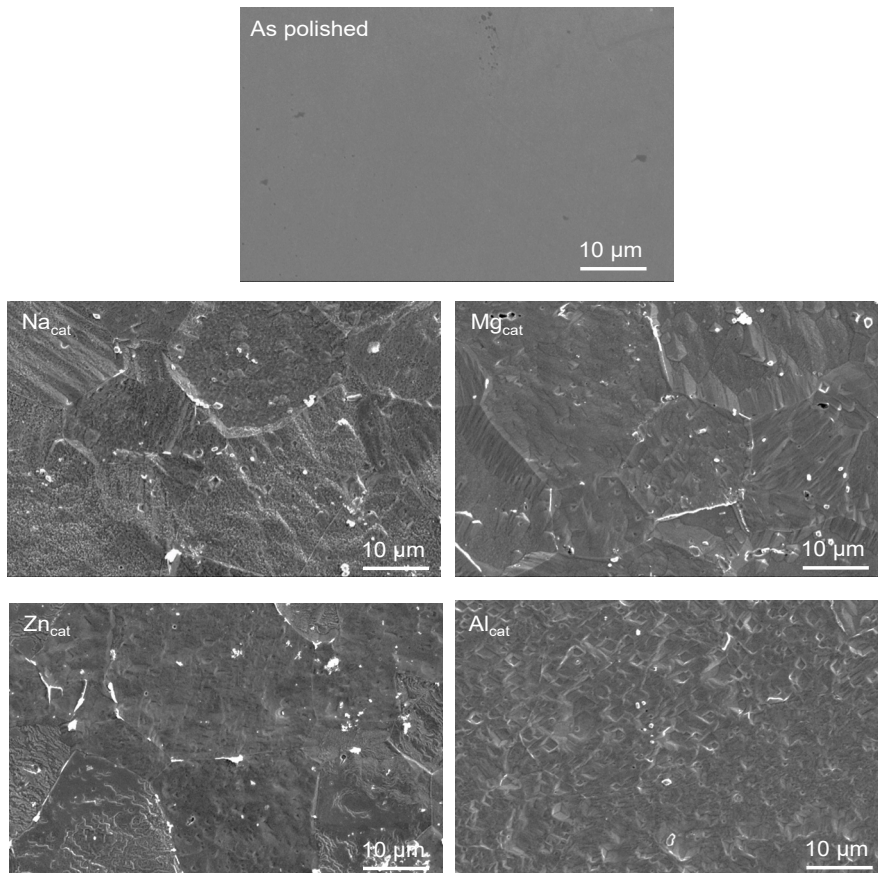


Fig. 2. SEM surface images of specimens as polished and after 5 d immersion in Na_{cat} , Mg_{cat} , Zn_{cat} , and Al_{cat} .

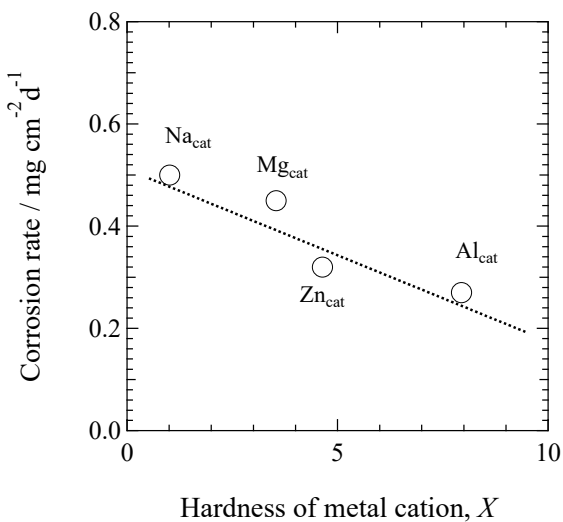


Fig. 3. Corrosion rate of specimens by immersion tests as a function of hardness of metal cation.

3. 2 表面分析

アルミニウム合金と同様に鋼についても溶液中に存在する微量の金属カチオンが腐食挙動に大きく影響した。この影響がアルミニウム合金と同様の機構によるかどうかを確認するため、8 時間浸漬した試料表面を XPS により分析した。**Fig. 4** に溶液中に存在する金属カチオンに対応する領域を測定したスペクトルを示す。

Na に対応したピークは、 Na_{cat} に浸漬した試料表面から観察されない。一方、他の金属カチオンが存在する溶液に浸漬すると、それぞれの金属カチオンに対応する元素のエネルギー領域にピークが観察される。 Mg_{cat} に浸漬した試料表面からは、49.4 eV 付近に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ に対応する $\text{Mg}2\text{P}$ のピーク⁽¹⁷⁾が、Ar イオンによるスパッタにより深さ方向に分析したところ、 SiO_2 換算で 10 nm 以上において 52.4 eV 付近に Fe 3P のピーク^(18, 19)が測定された。 Zn_{cat} に浸漬した試料からは、1021.8 eV 付近に $\text{Zn}(\text{OH})_2$ に対応

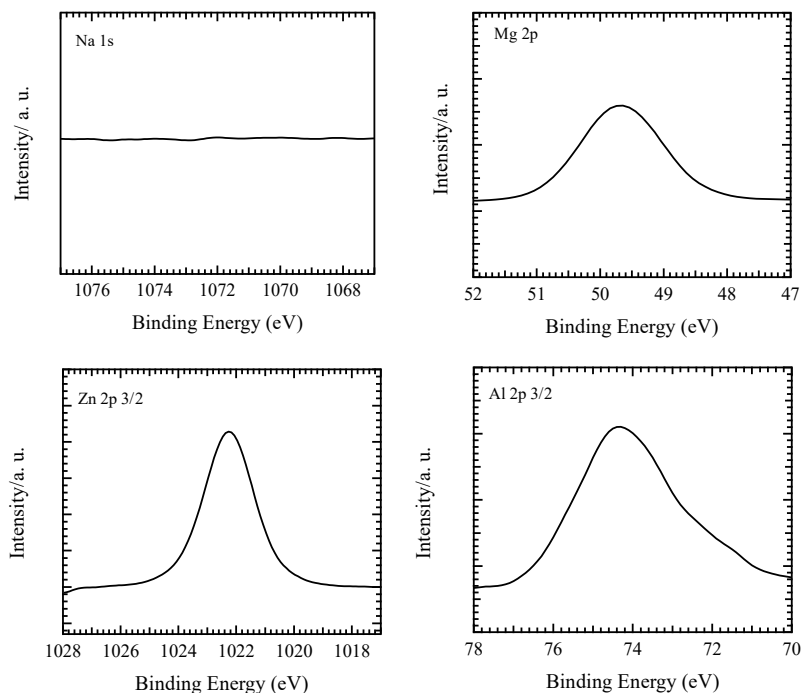


Fig. 4. XPS narrow spectra at different depths of metal cations in specimens after immersion for 8 h.

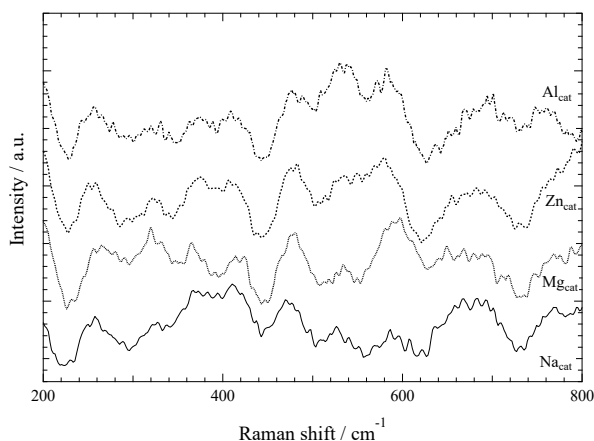


Fig. 5. Raman spectra of specimens after immersed in the solutions for 5 d.

するZr 2p_{3/2} のピーク⁽²⁰⁾が, Al_{cat}に浸漬した試料からは, 74.3 eV 付近に Al(OH)₃ に対応する Al 2p_{3/2} のピーク⁽²¹⁾が観察される。XPS による深さ方向分析から, 本研究で得られた浸漬した溶液に含まれている硬い金属カチオンを含む層の厚さは, 浸漬時間 8 時間で約 10 nm であった。この結果は, 既に Al 合金における報告^(12, 22)と一致している。つまり, 本研究で使用した溶液では, 不働態皮膜の保護性が低い鋼においても, 皮膜外層に溶液由来の金属カ

チオンを含む層の形成が腐食速度や腐食形態に重要であることを示している。

長時間浸漬により得られた腐食生成物の構造を調べるために, 顕微ラマン分光により腐食生成物の存在する試料表面を分析した。既に述べたように腐食生成物は剥離しやすいため, 溶液から取り出す際に試料からの剥離量を最小限にするように注意した。Fig. 5 に各金属カチオンを含む溶液中に 5 日間浸漬した試料の測定結果を示す。全ての溶液において, 250 cm⁻¹ 付近, 380 cm⁻¹ 付近, 480 cm⁻¹ 付近に α や γ の FeOOH に対応するピーク⁽²³⁻²⁵⁾と 680 cm⁻¹ 付近に Fe₃O₄ に対応するピーク⁽²³⁻²⁵⁾が観察される。XPD の結果からも同様の化合物に対応する回折ピークが得られており, 腐食生成物は, これらの化合物であり, 溶液に含まれるカチオンによってその構造はほぼ変化しないと考えられる。

4. 考察

鉄や鋼の不働態皮膜に関しては多くの研究があり, 中性水溶液において内層の Fe₃O₄と外層 γ-Fe₂O₃の二相構造であることが報告されている^(26, 27)。外層は環境により, 水を含んだり, FeOOH となる。不働態皮膜中に含まれている水が皮膜の耐食性に影響を及ぼすことが報告されて

いる⁽²⁸⁾。Zhangらは硬いカチオンは不動態皮膜中に取りこまれることで、皮膜の保護性を向上すると報告している⁽²⁹⁾。XPSの測定結果とこの報告に基づいて、金属カチオンによる皮膜構造変化とそれに伴う腐食への影響をFig. 6に模式的に示す。溶液に浸漬された鋼は、塩化物イオンの攻撃を受けるとともに、金属カチオンも表面に近づいてくる。Xの小さな Na^+ は柔らかい酸に相当するため、皮膜中の酸素イオンと殆ど結合しない。一方、塩化物イオンは皮膜中の鉄イオンと結合することで塩を形成し、その溶解度から溶解する^(30, 31)。このような現象が皮膜外層から進行し、素地に到達すると、素地金属の急速な溶解に繋がる。 Zn^{2+} や Al^{3+} のようにXの大きな硬いカチオンは、皮膜に吸着すると、酸素イオンと結合することで最外層に取り込まれ、脱プロトン化を引き起こす⁽²⁹⁾。その結果として、塩化物イオンの攻撃を受けにくくなる。言い換えると皮膜の保護性が向上する。このような理由から、溶液中にXの大きな

硬いカチオンが存在すると、腐食が抑制されたと考えられる。

5. 今後の課題

従来、腐食挙動への影響が殆ど注目されていなかった金属カチオンの影響を調査し、Xの大きな金属カチオンは、鋼においても不動態皮膜に取り込まれることで耐食性を向上すること、腐食速度はXにより定量的に評価できることが示された。しかし、今回調査していない金属カチオンについてもXで腐食への影響を評価可能か、特によりXの大きな金属カチオンについては不明である。また、高塩化物イオン濃度溶液やカチオンの種類、更に共存するアニオンによる影響については不明な点が残されており、これらを詳細に調査し、Xに変わるより定量的に金属カチオンの影響を評価可能な指標が、塩を含む様々な環境における金属の腐食挙動を定量化するために必要である。

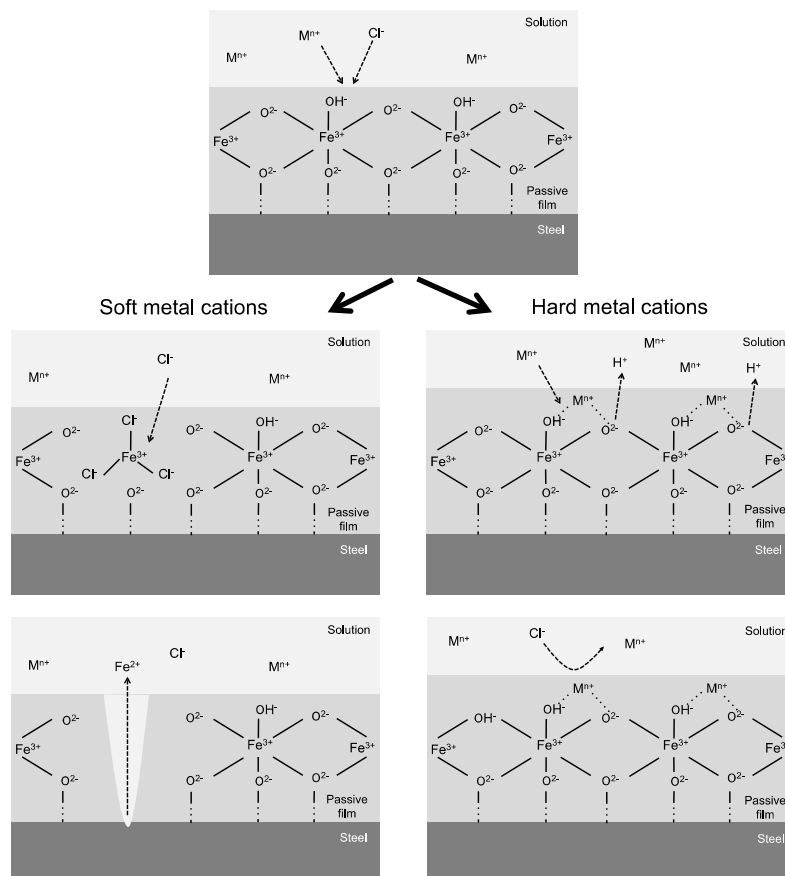


Fig. 6. Schematic representation of corrosion behavior change with metal cations in solutions.

6. 文献

- 1) R. E. Melchers, *Corrosion Science*, 48, 4174 (2006).
- 2) G. S. Vasyliev, *Corrosion Science*, 98, 33 (2015).
- 3) R. T. Foley, *Corrosion*, 26, 58 (1970).
- 4) M. Kato, M. Koiwai and J. Kuwano, *Corrosion Science*, 19, 937 (1979).
- 5) 加藤正義, 防食技術, 29, 89 (1980).
- 6) 加藤正義, 小岩井瑞江, 桑野 潤, 31, 27 (1982).
- 7) 高崎新一, *Zairyo-to-Kankyo*, 64, 114 (2015).
- 8) 平崎敏史, 西方 篤, 水流 徹, *日本金属学会誌* 66, 643 (2002).
- 9) M. Sakairi, Y. Kaneko, K. Otani, Y. Seki and D. Nagasawa, *Proc. of 18th International Corrosion Congress*, paper 533 (10 pages) (2011).
- 10) 坂入正敏, 大谷恭平, 兼子 彬, 関 雄輔, 長澤大介, *防錆管理*, 57, 147 (2013).
- 11) M. Sakairi, K. Otani and R. Sasaki, *Procedia Engineering*, 86, 589 (2014).
- 12) K. Otani, M. Sakairi, R. Sasaki, A. Kaneko, Y. Seki and D. Nagasawa, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 18, 325 (2014).
- 13) M. Sakairi, R. Sasaki, A. Kaneko, Y. Seki and D. Nagasawa, *Electrochimica Acta*, 131, 123 (2014).
- 14) M. Misono, E. Ochiai, Y. Saito, Y. Yoneda, *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, 29, 2658 (1967).
- 15) N.O. Eddy, in: S.K. Sharma (Ed.), *Green corrosion chemistry and engineering: opportunities and challenges*, John Wiley & Sons (2011).
- 16) 日本化学会編, *化学ハンドブック 基礎編*, 丸善 (2004).
- 17) D. E. Haycock, M. Kasrai, C. J. Nicholls, and D. S. Urch, *Journal of the Chemical Society*, 1791 (1978).
- 18) D. R. Huntley, S. H. Overbury, D. M. Zehner, J. D. Budai, and W. E. Brower, *Applied Surface Science*, 27, 189 (1986).
- 19) C. S. Kuivila, J. B. Butt, and P. C. Stair, *Applied Surface Science*, 32, 99 (1988).
- 20) G. Deroubaix and P. Marcus, *Surf. Interface Analysis*, 18, 39 (1992).
- 21) J. A. Taylor, *Journal of the Vacuum Science Technology*, 20, 751 (1982).
- 22) M. Sakairi, K. Otani, A. Kaneko, Y. Seki, and D. Nagasawa, *Surface and Interface Analysis*, 45, 1517 (2013).
- 23) R. J. Thibeau, C. W. Brown, and R. H. Heidersbach, *Applied Spectroscopy*, 32, 532 (1978)
- 24) S. J. Oh, D. C. Cook, and H. E. Townsend, *Hyperfine Interactions*, 112, 59 (1998).
- 25) T. Ohtsuka and S. Tanaka, *Journal of Solid State Electrochem*, 19, 3549 (2015).
- 26) I. Iitaka, S. Miyake, and T. Iimori, *Nature*, 139, 156 (1937).
- 27) M. Cohen, *Journal of the Physical Chemistry*, 56, 451 (1952).
- 28) T. Haruna, T. Sanuki, and Y. Nishimura, *ECS Transaction*, 16, 307 (2009).
- 29) S. Zhang, T. Shibata, T. Haruna, *Corrosion Science* 47, 1049 (2005).
- 30) R. T. Foley, *Corrosion*, 26, 58 (1970).
- 31) H. J. Engell, *Electrochimica Acta*, 22, 987 (1977).

Effect of Metal Cations on Passive Film Structure and Corrosion Protection Property

Masatoshi Sakairi, Kyohe Otani, Keita Suzuki

Hokkaido University

Summary

It is well known that concentration of chloride ions and pH are most important factor for evaluate the corrosion behavior of steels and metals in aqueous environments. Therefore, many researches have been carried out focused on these values. There are reports that metal cations in fresh water also showed important role in corrosion of metals. However, there has been no study, in which the quantitative effects of metal cations on corrosion of mild steel in aqueous systems were investigated. In this study, the effects of metal cations on corrosion of mild steel in model fresh water were investigated by immersion tests, and surface observation and analysis with scanning electron microscope (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The hardness of cations, X , was used to quantitative evaluation for metal cations effect on corrosion rate of steel. The X was calculated by using $[X_M^0 + (\sum I_n)^{1/2}]^2 / 10$, where X_M^0 is the electronegativity of metal atoms and $\sum I_n$ is the total ionized potential from neutral metal atoms to a given oxidized state, n . The solutions used were four different metal cations containing solutions as $1 \text{ mol m}^{-3} \text{ NaCl}$, $0.5 \text{ mol m}^{-3} \text{ MgCl}_2$, $0.5 \text{ mol m}^{-3} \text{ ZnCl}_2$, and $0.33 \text{ mol m}^{-3} \text{ AlCl}_3$. After immersion tests, there are many brown corrosion products in solutions with Na^+ and Mg^{2+} , and the amounts of those corrosion products in the solutions with Zn^{2+} and Al^{3+} were decreased in comparison with those in solutions with Na^+ and Mg^{2+} . From SEM observation, there is clear intergranular corrosion after immersion in solutions with Na^+ and Mg^{2+} , and corrosion behaviours of the grains were different, while the specimen after immersion in the solution with Zn^{2+} showed many pits, and the intergranular corrosion is not as obvious at that on specimens after immersion in solutions with Na^+ and Mg^{2+} . Some pits with no intergranular corrosion were observed on the specimen after immersion in the solution with Al^{3+} . The corrosion rate of mild steel decreased with increase in the hardness of cations, X , in the solutions. XPS analysis showed that hard metal cations were incorporated in the passive films of the mild steel, and hydroxides of metal cations were formed on the mild steel after immersion for a short time. It was suggested that the incorporation of metal cations into passive film was the main reason for increasing corrosion resistance by hard metal cations.