

アルカリ水溶液中における低純度鉄の腐食の電気化学的評価

研究代表者 愛媛大学大学院 理工学研究科 講師 佐々木秀顕

1. 緒言

鉄鋼製錬において高炉，溶銑予備処理，転炉の各工程で副産物としてスラグが発生し，その多くは道路用路盤材やセメント用，コンクリート骨材として再利用される．スラグ利用における課題の一つとして，スラグ中に含まれる金属鉄が腐食することによる悪影響が懸念される．製鋼スラグを路盤材として用いた場合に，地中で金属鉄が酸化鉄や水酸化鉄になれば，体積膨張が起こって道路の変形を招く恐れがある．したがって，本研究では製鋼スラグに含まれる鉄の腐食挙動に注目する．

遊離石灰を含んだスラグと共存する金属鉄は，鉄筋コンクリート中の鋼材と環境が類似することから，腐食の挙動にも共通点を有すると考えられる．アルカリ性を示すポルトランドセメントを結合材として作られる鉄筋コンクリートに想定して，アルカリ環境下での鉄の腐食については古くから電気化学測定を利用して研究されてきた．また，鋼材の腐食を理解することは実用上極めて重要であるため，2000年代以降にも継続的に報告されている[1-4]．特に，コンクリート中の鋼材の自然電位から腐食傾向を評価する ASTM の規格 [5]は1つの指南書の役割を果たしている．これによると，コンクリートと共存する鉄の自然電位が 0.116 V vs. SHE より高ければ，腐食が進まない．また， -0.034 V vs. SHE より低ければ腐食する傾向が高いとされる．

水溶液中での鉄の反応は環境に応じて生成物が様々であり，極めて複雑であることが知られるが，pH および電位に応じたおおまかな腐食傾向は電位 pH 図から理解できる[6-7]．中性からアルカリ性にかけては，鉄は2価のイオンとして溶出し，3価まで酸化されれば不溶性の酸化物や水酸化物として固体となる．したがって，上記の ASTM の規格に定められたとおり，電位が高いほうが不動態化の促進に有利となる(ただし，塩化物イオンなど腐食を促進する物質が共存する場合は高い電位での腐食が顕著となる)．また，水酸化カルシウムの飽和水溶液は pH 12.4 であり，この条件では特に腐食が進行しにくい．これは，pH 12 付近では2価の Fe が Fe(OH)_2 を形成しやすく，溶解度が低いためと理解できる．

ただし，コンクリートは時間の経過とともに炭酸化して pH が中性に近づき，鋼材の腐食を進行させる．同様に，スラグも常に強アルカリ性を維持するわけではない．とくに，環境への影響を配慮すると土壌のアルカリ化は防がれるべきものであるとともに，使用環境下での変性を防ぐために，あらかじめスラグを大気中でエージングする処理が行われることがある．これにより，スラグが炭酸化しあらかじめ中性に近づくことが想定される．また，塩基度 (CaO/SiO_2) が1~2と比較的低い製鋼スラグは CaO 成分の含有が少ないため，水溶液と共存した場合に弱アルカリ性を示す．したがって，スラグ中の金属鉄が弱ア

ルカリ性の環境下に置かれて腐食する可能性が高まることが懸念される。

弱アルカリ環境下での鉄の腐食挙動については、緩衝液を用いた実験が過去に報告されている[8]。しかし、本研究において注意すべき点として、スラグに含まれる金属鉄は鋼とは異なり、十分に精錬されていない低純度鉄（銑鉄）である可能性が高い。鉄の腐食に関する先行研究の多くは、実用材料(鋼やステンレス)における腐食の評価である。これに対し、スラグ中の金属鉄は精錬が完了した鋼とは異なり、炭素や硫黄などが高濃度に含まれるおそれがある。鋼の腐食においては硫化物などの介在物が腐食の起点となることが知られており、鉄中の不純物は腐食を大きく促進するおそれがある。また、炭素を 4% 含む銑鉄のマイクロ組織は、鋼とは大きく異なる。

この金属鉄のスラグ中への混入は、脱硫、脱珪や脱燐の全ての工程で生じていると推察できる。Yang らの研究では、製鋼スラグに金属鉄が混入する経路として 2 通りの機構が報告されている[9]。1 つは、吹き込まれるガスの勢いで、溶銑とスラグの界面でガスと共に溶銑がスラグ中に混入する場合である。この金属鉄はスラグと共に徐冷される。もう 1 つは、フラックスを勢いよく投入する際に、溶銑が飛散しスラグ中に混入する場合である。この金属鉄は飛散時に空中で急冷される。前者は金属鉄が 3~250 μm の円形または楕円形の形をしており、後者は 3~890 μm の不規則な形をしている。スラグ中の金属鉄は酸素との反応により不純物が除去されている可能性も高いが、Yang らの論文にも炭素を高濃度に含んだ組織が示されている。とくに、粒径が大きい粒鉄については低品位となっていることが予想される。

以上を背景として、本研究では、特に製鋼スラグに含まれる低純度鉄を模擬した Fe-C 系二元系合金の腐食挙動を調査した。弱アルカリ環境下を模擬するために緩衝液を用いて、自然電位および分極曲線による電気化学的評価を実施し、凝固組織や液中に添加した塩化物イオンや溶存酸素が自然電位と腐食傾向に与える影響を調査した。以降に結果の一部を紹介する。

2. 実験方法

2. 1 鉄炭素合金の作製

スラグに巻き込まれた金属鉄は、脱炭処理完了前の鉄が主であることから、炭素濃度が高いもので 4%前後と想定した。そのため本研究では、炭素濃度 3.8% (亜共晶) と 4.4%(過共晶)を目標の組成とし、合金の作製を実施した。

原料として電解鉄(99.99%, 高純度化学研究所)と炭素(99.95%, 高純度化学研究所)を用いた。試料の加熱には縦型のシリコニット電気炉を用いた。Ar を 3 L/min の流量で流した状態で 1000°C 付近に達した炉に、原料を入れた MgO りつぼを投入し、そこからさらに昇温して 1300°C で 120 分程度保持してから冷却した。冷却方法として、2 種類の方

法を採用した。1 つは、溶融させた鉄合金を砂型カップに流し込んで凝固させる方法であり、以降はこの処理を急冷と呼ぶ。もう 1 つは、Ar 雰囲気中の電気炉の内部で冷却させる方法（炉冷）である。また、市販の 2 種類の鋼（SD345, SGD-3）の腐食を観察し、模擬試料として作製した低純度鉄合金と比較した。

作製した合金試料の組織の例を図 1 に示す。図 1(左)は、急冷試料の断面を 10%の塩酸でエッチングした組織である。急冷試料では、全体がパーライトとなり、セメンタイト(白色部分)とフェライト(エッチングにより腐食された黒色部分)がラメラ組織を形成していることが分かる。一方、図 1(右)では、グラファイトが析出している。ただし、一部はオーステナイトから変態したパーライトとなっている。

なお、合金中の相は XRD によって確認した (PANalytical 社製 X'Pert PRO Alpha-1 を使用, Cu-K α , 45kV・40mV, 走査速度 0.02 %s)。いずれの試料でもフェライト相のピークが観察されるとともに、炉冷試料ではグラファイト相のピーク、急冷試料ではセメンタイト相のピークが観察された。

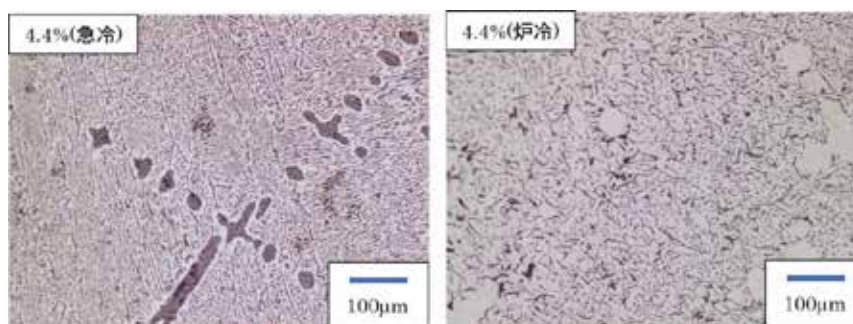


図 1 各種試料の顕微鏡組織 (左) 炭素 4.4%の急冷合金 (右) 炭素 4.4%の徐冷合金

2. 2 試験液の選択

中性から弱アルカリ性にかかる腐食の研究では、リン酸系、重炭酸系、ホウ酸系の緩衝液が広く用いられてきた。ただし、リン酸が化成処理で利用されているとおり、溶出した鉄はリン酸と化合物を形成して不動態化が促進される。 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の溶解度積が $10^{-34} \sim 10^{-26}$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ の溶解度積が $10^{-36} \sim 10^{-25}$ と報告されており [10], $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ の析出が起こると観察されている [11-12]。

重炭酸系についても、鉄の溶解時に FeHCO_3^+ 錯体の形成や、 FeCO_3 (溶解度積は 3.07×10^{-11}) の析出が起こりうる [13]。ホウ酸については FeB_2O_7 の生成を提案する論文 [14] もあるが、 FeB_2O_7 の溶解度積 $10^{-8} \sim 10^{-6}$ と報告されており、上記のリン酸鉄および $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (溶解度積 $10^{-17} \sim 10^{-14}$) と比較すると大きい [10]。このため、緩衝液の中で鉄の不動態化への直接的な作用はホウ酸緩衝液が小さく、pH 調整のみを目的とする場合には好適と考えた。

水溶液中の塩化物イオンについては、腐食を促進する条件の指標として OH^- との濃度

比 ($[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$) を用い、その閾値が様々に提案されている。表 1 にその報告例[15-18]を示すとおり、閾値は報告者によって異なり、0.01~2.5 程度と提案されている。また、Hasumann, Breit, Li と Sagues の結果によると pH の増加に伴い閾値は増加する傾向を示したが、Gouda は減少する傾向を示した。これらの違いが見られた要因には、閾値の基準、溶液の pH、試料の表面の状態、浸漬時間などが考えられる。一方で、Videm と Myrdal の報告によると、0.03 M KOH + 0.002 M NaCl 溶液中に鋼を 1 ヶ月浸漬したところ腐食が観察されなかったが、試料に隙間が存在したために 5 ヶ月経過後には腐食が観察された[19]。この実験における閾値は 0.0066 と他の文献と比べて著しく低く、隙間などが存在する場合は閾値が存在するかどうか疑問視している。

また、Maker と Tromans は、窒素で溶存酸素を除去したホウ酸緩衝液(pH10.5)中での腐食を調査した[8]。「900 秒の間に不動態化が破壊されない電位の上限」を Breakdown potential と定義し、試験を行った。液が塩化物を含まない場合、-1 V vs. SCE で還元前処理したあとの純 Fe の OCP は -0.4 V 付近で、それより高電位に分極しても活性な溶解は見られず、不動態化が破壊されていない。一方、0.1 M の NaCl を加えた溶液では、-0.25 V vs. SCE より上の電位でないと不動態化が起こらず、さらに高電位の -0.2 ~ -0.1 V あたり以上では不動態化の破壊が起こる。以上を参考に、本研究においては、ホウ酸緩衝液に 0.1 M の NaCl を添加することとした。

表 1 腐食が進行する $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ の閾値の報告例

| 文献 | $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ の閾値 (閾値の基準について補足説明) | 溶液の種類 (pH) | 鉄の種類 (表面の前処理) |
|-----------------------|---|---|------------------------|
| Hausmann [15] | 0.6 (これ以下では腐食が起きず) | Ca(OH) ₂ (11.6~13.2) | 軟鋼、高張力鋼 (洗浄, 滑らか) |
| Breit [16] | 0.04~0.5 (自然電位から酸素発生までの分極に不動態化が維持できる最大の $[\text{Cl}^-]$ と孔食が生じる最小の $[\text{Cl}^-]$ の中間値) | Ca(OH) ₂ 報告されず | 鋼 (受領まま, アセトンで洗浄) |
| Li and Sagues [17] | 0.01~2.5 (試料か1つでも腐食した値を下限値, 全ての試料で腐食した値を上限値として, それらの平均) | Ca(OH) ₂ +KOH +NaOH (12.6~13.6) | 鉄筋鋼 (受領まま・研磨・予めの錆び) |
| Gouda [18] | 0.1~0.5 (酸素発生電位までの分極でも不動態化が維持できる最大の $[\text{Cl}^-]$) | Ca(OH) ₂ (11.5~) | 鋼 (研磨) |

2. 3 電気化学測定

電気化学測定に使用した装置の概略を図 2 に示す。作製した合金は断面形状 7 mm × 7 mm の直方体にした後、耐アルカリ性のエポキシ樹脂に樹脂埋めした。その後、電極として使用する面の反対側を研磨により露出させ、銀ペーストおよびエポキシ系接着剤を用いて塩化ビニルで覆われた銅電線と接着させて電極とした。電極表面をダイヤモンド懸濁液(3 μm まで)を用いて鏡面研磨した後、純水で超音波洗浄し、エタノールをかけて乾燥させた。

試験液には、上述のとおり、弱アルカリ性のホウ酸ナトリウム緩衝液を用いた。ホウ酸緩衝液は、ホウ酸 (99.5%, キシダ化学) と水酸化ナトリウム (97%, キシダ化学) を純水に溶解し、濃度 0.1 M の溶液とした。0.1 M ホウ酸ナトリウムの緩衝液の pH は、9.1～9.2 である。溶存酸素による腐食の影響を考慮するために、測定前の試験液に空気あるいは Ar を流量 1 L/min で 15 分間流入させた。なお、測定中は溶液上部の空間中にガスの流入を実施した(図 2)。また、塩化物による腐食の影響を調査するために、一部の試験液に溶液中の[Cl⁻] が 0.1 M となるように NaCl (99.5%, キシダ化学) を添加した。溶液の温度は冷却加熱ユニットを用いて 25°C で一定とした。

電位・電流の制御・測定にはポテンショスタット(HZ-7000, 北斗電工)を使用した。参照電極には Cu/CuSO₄ 電極を用いて、塩橋(寒天)には硫酸カリウム(関東化学)を用いた。ただし、以降では標準水素基準(SHE)の電位に換算して示す。対極には白金線を用いた。

分極曲線を測定する際は、走査電位は走査速度を 50 mV/s とし、-1.384 V から 0.616 V vs. SHE の範囲で 3 サイクルの測定を実施した。

腐食の観察においては、自然電位の 2 時間測定して傾向を観察した。

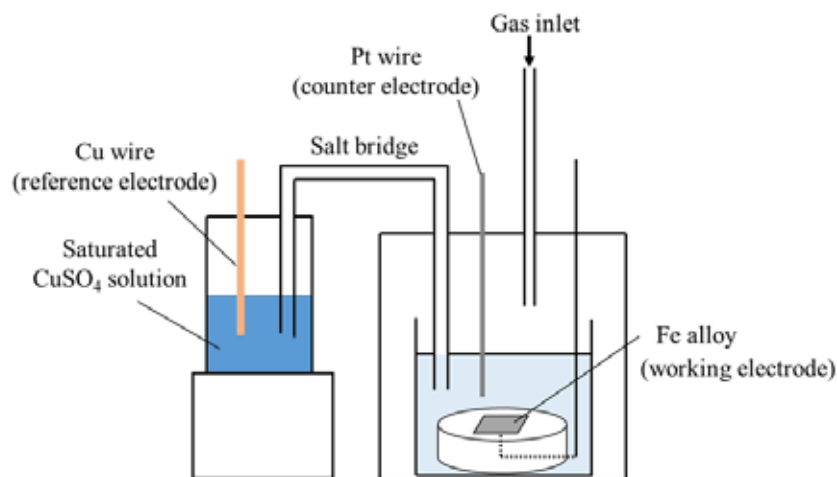


図 2 電気化学測定装置

3. 結果

本報告書においては、炭素濃度 4.4% の徐冷合金および急冷合金についての結果を紹介し、吹き込みガスおよび塩化物の有無によって生じた不動態化挙動の違いを示す。

3. 1 塩化物イオンを含まない液での不動態化

図 3 に NaCl を添加していない各種の条件で測定した分極曲線を示す。電位を貴な電位に掃引している間の酸化電流は、吹き込んだガスの種類には大きく依存せず、合金組織によって特徴的な形状を有している。一方、電位を卑な方向へ掃引する際の還元電流は、Ar を吹き込んだ場合よりも空気を吹き込んだ場合に大きい。この還元電流は、溶存酸素に依存していることが推察される。

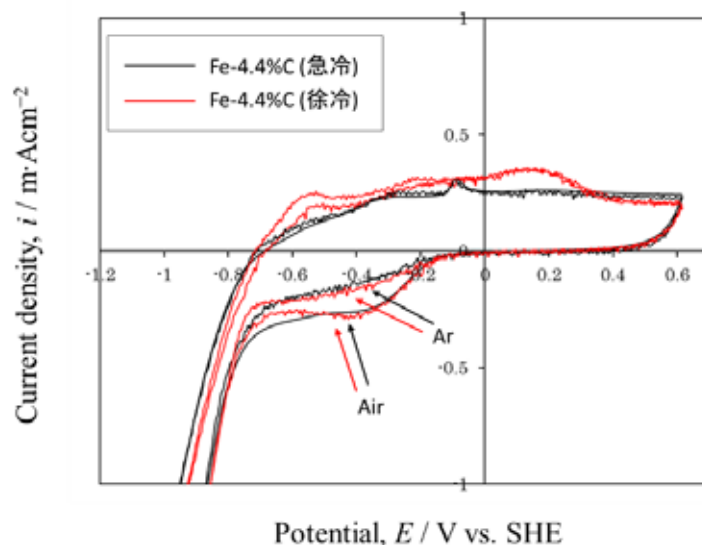


図 3 塩化物イオンを含まないホウ酸緩衝液(pH 9)中での Fe-C 合金の分極曲線

図 4 に各種の条件で測定した自然電位の推移を示す。この結果から、空気を吹き込んだ場合は Ar を吹き込んだ場合よりも電位が高くなることが確認できる。また、急冷合金は徐冷合金よりも電位が高い。いずれの試料においても時間の経過とともに電位が上昇しており、不動態化の傾向を示唆している。2 時間の測定後に観察した表面では、腐食の形跡は確認されなかった。ASTM 規格によると、コンクリートと共存する鉄の自然電位が 0.116 V vs. SHE より高ければ、腐食が進まない。また、-0.034 V vs. SHE より低ければ腐食する傾向が高いとされる。

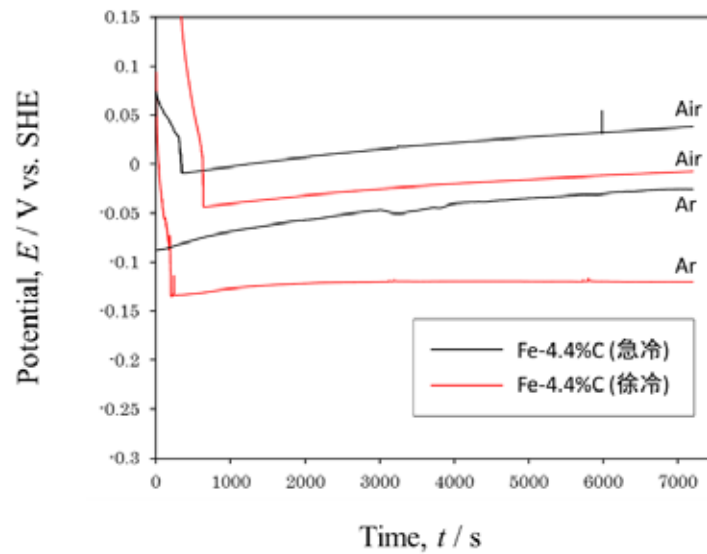


図4 塩化物イオンを含まないホウ酸緩衝液(pH 9)中での自然電位の推移

また, 表2 に示した過去の研究例では, Cl を添加しない場合は $-0.059 \text{ V} \sim 0.091 \text{ V}$ vs. SHE で不動態化すると報告されている. 本結果では電位が上昇傾向を示し, Ar を吹き込んだ徐冷合金を除いて -0.05 V vs. SHE 以上の電位に至っており, 過去の報告と比較しても不動態化傾向にあることが確認できる.

表2 各種条件における不動態化電位

| 文献 | 溶液 | pH | 鉄の種類 | 不動態化が観察された電位 (V vs. SHE) |
|-----------------------|---|-------|-------|--------------------------|
| Videm and Myrdal [19] | NaOH | ~13.5 | 冷間圧延鋼 | $-0.059 \sim +0.041$ |
| Maker and Tromans [8] | $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{NaOH}$ | 10.5 | 鋼 | $-0.009 \sim +0.091$ |
| Chen and Lu [20] | $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ | 8.4 | 純鉄 | $-0.059 \sim -0.039$ |

3. 2 塩化物イオンを含む液での不動態化

NaCl ($[\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ M}$) を添加した溶液における分極曲線を図5に示す. なお, この測定においては Ar を吹き込んでいる. 塩化物の添加により, いずれの試料においてもアノード分極の際に電流密度の急激な増加が観察された. 電位 0.2 V 付近から電流密度の増加

が開始し、0.6 V まで上昇した時には、電流密度が高いものでは $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ となった。ここで観察されたピークは、鉄の溶解反応 ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) と考えられる。急冷合金では、炉冷合金や鋼よりも電流密度が小さく、急冷試料中ではフェライト相が占める割合が小さいために溶解の電流が小さいと理解できる。

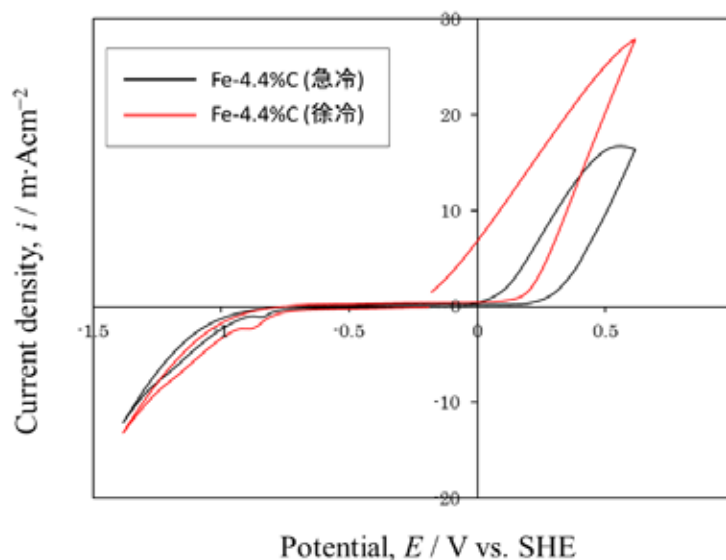


図5 0.1 mol/L NaCl を含むホウ酸緩衝液(pH 9)での Fe-C 合金の分極曲線

NaCl を 0.1 M を添加した溶液における自然電位の推移を図 6 に示す。本結果においては、溶液に吹き込んだガスの種類(Ar および空気)よりも、鉄の凝固組織に電位が大きく依存している。急冷合金では、時間の経過とともに電位が上昇した。一方、徐冷合金では電位が下降し、腐食の傾向が表れた。2 時間の測定後に電極表面を観察したところ、急冷合金の表面には腐食の跡が見られなかったのに対して、徐冷合金には孔食が観察された。観察された腐食の一例を図 7 に示すとおり、徐冷合金の表面に多くのピットが発生している。腐食を確認した 2 時間後の電位は、 -0.1 V vs. SHE 以下であったため、ASTM 規格の評価と良く一致した。

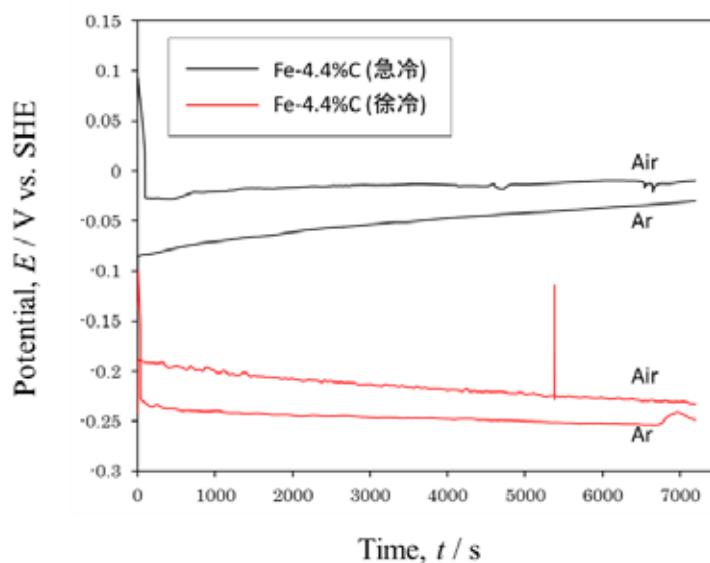


図6 0.1 mol/L NaCl を含むホウ酸緩衝液(pH 9)での Fe-C 合金の自然電位推移

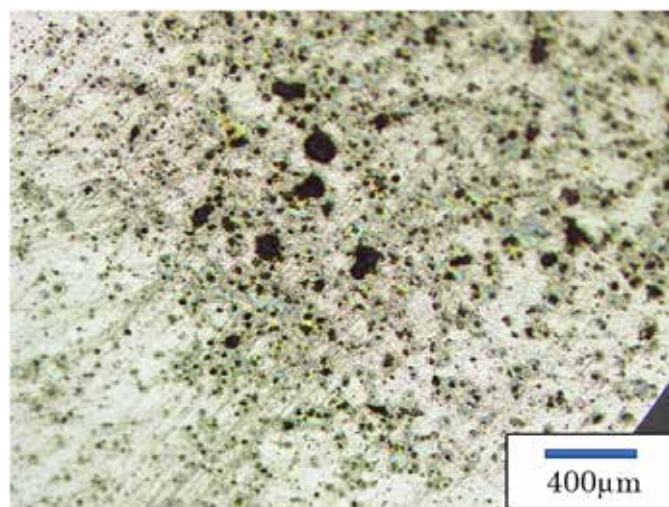


図7 0.1 mol/L NaCl を含むホウ酸緩衝液(pH 9)に 2 h 浸漬した 徐冷 Fe-C 合金(C: 4.4%)の表面

表 3 には, Cl を添加した溶液中での不動態化電位に関する報告値を示す. 表中では, Eyu らの結果を除いて, 0.018~0.341 V vs. SHE で不動態化すると報告されている. しかし, 本研究では, 腐食が見られなかった急冷合金は不動態化する傾向にあると考えられるが, 電位は 0.0 V vs. SHE 付近を推移している. ただし, 前述のとおり電位は上昇傾向にあるため, 過去の報告と大きく矛盾するものではない.

一方で, 本研究における $[Cl]/[OH]$ 比は 6.3×10^3 であり, 表 1 で示した他の文献

の閾値よりも非常に高い値である。高濃度の Cl⁻ の効果によって、徐冷合金は 2 時間という短時間においても腐食反応が促進され、鉄表面における孔食が確認されたと考えられる。一方で、急冷合金は高濃度の Cl⁻ が共存しても高い電位を維持して不動態化する知見が得られた。

表 3 塩化物イオンを含む溶液中での鉄の不動態化電位

| 文献 | 溶液の種類 | pH | 鉄の種類 | 不動態化が観察された電位 (V vs. SHE) | NaCl 添加量 (mol/L) |
|-----------------------|--|----------------|-------------|--------------------------|------------------|
| Li and Sagues [17] | Ca(OH) ₂ +KOH+ NaOH | 12.6 ~ 13.6 | 鉄筋鋼 | +0.081 ~ +0.141 | 0.02-1 |
| Hausmann [15] | Ca(OH) ₂ | 11.6 ~ 13.2 | 軟鋼, 高張力鋼 | +0.018 ~ +0.224 | 0.002-0.25 |
| Maker and Tromans [8] | Na ₂ B ₄ O ₇ +NaOH | 10.5 | 鋼 | +0.041 ~ +0.341 | 0.1 |
| Eyu ら [21] | NaHCO ₃ | 8.2 | 炭素鋼 | -0.359 | 0.056 |

4. 結言

製鋼スラグに含まれる金属鉄の腐食について基礎的な知見を得るために、高濃度の炭素を含む鉄合金を電極として、弱アルカリ性の水溶液において電気化学測定を実施した。急冷合金については自然電位が高い値で推移し、徐冷合金および市販の鋼よりも不動態化傾向が高いことが明らかとなった。とくに、塩化物イオンを含む液中では徐冷合金や鋼が腐食しやすいのに対し、急冷した炭素合金は不動態化する傾向を示した。

謝辞

本研究は「公益財団法人 JFE21 世紀財団」の研究助成による支援を受けて実施した。ここに謝意を表する。

引用文献

- [1] C. Dehghanian, Cement and Concrete Research, 33 (2003) 1963-1966.
- [2] T. Henriques, A. Reguengos, L. Proenca, E. V. Pereira, M. M. Rocha, M. M. M.

- Neto, I. T. E. Fonseca, *Journal of Applied Electrochemistry*, 40 (2010) 99-107.
- [3] S.M. Abd El Haleem, S. Abd El Wanees, E.E. Abd El Aal, A. Diab, *Corrosion Science* 52(2010) 292-302.
- [4] M. Stefanonia, U. Angst, B. Elsener, *Corrosion Science*, 98 (2015) 610-615.
- [5] ASTM, Designation: C 876-91 (Reapproved 1999).
- [6] B. Bererskog, I. Puigdomenech, *Corrosion Science*, 38 (1996) 2121.
- [7] J.-M.R. Génin, A. A. Olowe, Ph. Refait, L. Simon, *Corrosion Science*, 38 (1996) 1751-1762.
- [8] G. L. Maker, D. Tromans, *Corrosion*, 52 (1996) 250-261.
- [9] A. Yang, A. Karasev, P. Jonsson, *ISIJ International*, 55 (2015) 570-577.
- [10] Z. Dan, A. Makino, N. Hara, *Materials Transactions*, 54 (2013) 1691-1696.
- [11] G. Vatankhah, H. Menard, L. Brossard, *Journal of Applied Electrochemistry*, 28 (1998) 999-1004.
- [12] C. Giacomelli, *Anti-Corrosion Method and Materials*, 53 (2006) 232-239.
- [13] G. Vatankhah, M. Drogowska, H. Menard, L. Brossard, *Journal of Applied Electrochemistry*, 28 (1998) 173-183.
- [14] S. N. Begum, C. A. Basha, V. S. Muralidharan, *Portugaliae Electrochimica Acta* 2010, 28(3), 143-151.
- [15] D.A. Hausmann, *Materials Protection*, 6 (1967) 19-23.
- [16] W. Breit, *Materials and Corrosion*, 49 (1998) 539-550.
- [17] L. Li, A. A. Sagues, *Corrosion*, 57 (2001) 19-28.
- [18] V. K. Gouda, *British Corrosion Journal*, 5 (1970) 198-203.
- [19] K. Videm, R. Myrdal, *Corrosion*, 53 (1997) 734-742.
- [20] J. Chen, Z. Lu, *ECS Transaction*, 59 (2014) 335-343.
- [21] G. D. Eyu, G. Will, W. Dekkers, J. MacLeod, *Materials*, 9 (2016) 748.