



Title	塩化物を含む硫酸ミスト環境においてNiSO <sub>4</sub> 含有樹脂被覆炭素鋼に形成した腐食生成物の構造
Author(s)	林田, 将汰; 高橋, 正充; 出口, 博史 他
Citation	材料と環境. 2020, 69(5), p. 148-153
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/88667">https://hdl.handle.net/11094/88667</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka



# 塩化物を含む硫酸ミスト環境において NiSO<sub>4</sub> 含有樹脂被覆炭素鋼に形成した腐食生成物の構造

林田将汰<sup>1),2)</sup>, 高橋正充<sup>1),3)</sup>, 出口博史<sup>4)</sup>, 土谷博昭<sup>1)</sup>,  
花本宏修<sup>1),5)</sup>, 山下正人<sup>1),5)</sup>, 藤本慎司<sup>1)\*</sup>

<sup>1)</sup> 大阪大学 大学院工学研究科

<sup>2)</sup> 現: 日本製鉄株式会社

<sup>3)</sup> 長瀬産業株式会社

<sup>4)</sup> 関西電力株式会社

<sup>5)</sup> 株式会社京都マテリアルズ

## Structure of Corrosion Product Formed on Carbon Steel Covered with NiSO<sub>4</sub>-added Resin Coating under Sulfuric Acid Mist Environment Containing Chloride

Shota Hayashida<sup>1),2)</sup>, Masamitsu Takahashi<sup>1),3)</sup>, Hiroshi Deguchi<sup>4)</sup>, Hiroaki Tsuchiya<sup>1)</sup>,  
Koushu Hanaki<sup>1),5)</sup>, Masato Yamashita<sup>1),5)</sup> and Shinji Fujimoto<sup>1)\*</sup>

<sup>1)</sup> Graduate School of Engineering, Osaka University

<sup>2)</sup> Currently: Nippon Steel Corp.

<sup>3)</sup> NAGASE & CO., LTD.

<sup>4)</sup> KANSAI ELECTRIC POWER CO., INC.

<sup>5)</sup> Kyoto Materials Co., Ltd.

\*責任著者 (Corresponding Author) 〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1 (2-1 Yamada-oka, Suita, Osaka, 565-0871, Japan)  
E-mail: fujimoto@mat.eng.osaka-u.ac.jp

Corrosion resistance of carbon steel covered with resin coating containing nickel sulfate has been evaluated under chloride and sulfuric acid mist environment. The structure of corrosion products formed on steel surface was investigated by XRD and XAFS analyses using synchrotron radiation. Nickel sulfate promoted the formation of goethite and akaganeite. It was considered that this akaganeite was not tetragonal  $\beta$ -FeOOH but monoclinic akaganeite containing nickel.

**Key words** : sulfuric acid mist, carbon steel, metallic salt, corrosion product, goethite, akaganeite, magnetite

## 1. 緒 言

鉄鋼は強度・靱性および加工性に優れているため、社会資本の構築に欠かせない材料である。日本では高度経済成長期以降、鋼材を用いたインフラが数多く造られてきた。しかし、鋼材はH<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>およびCl<sup>-</sup>などの存在下で腐食しやすく、インフラの老朽化が問題視されている。

火力発電所排ガス処理設備において、化石燃料から発生した硫黄化合物や塩化物を含む燃焼排ガスが温度低下により凝縮し、硫酸ミストを含む酸性環境が形成されるため、鋼材は中性環境に比べて腐食しやすい<sup>1)</sup>。現在、火力発電所排ガス処理設備にはステンレス鋼や硫酸環境で耐食性を示す低合金鋼などが用いられている。しかしながら、ステンレス鋼および低合金鋼の腐食減量は年間数100 $\mu$ mに達する場合があります<sup>2)</sup>、より耐食性の高い鋼材の開発が求められている。

鋼材が腐食すると、その表面は酸化物・水酸化物層で覆われる。通常この腐食生成物層の保護性は低いが、腐食生成物の構造を変化させることにより保護性を向上させることができる。著者らは、金属塩含有樹脂を被覆した炭素鋼は中性環境において金属カチオンを含む保護性

の高い腐食生成物層を形成すると報告したが<sup>3)</sup>、酸性環境においても同様の保護被膜を形成する可能性がある。

本研究では、NiSO<sub>4</sub> 含有樹脂を被覆した炭素鋼の酸性環境における耐食性を評価し、形成する腐食生成物の構造を明らかにする。

## 2. 実 験

### 2.1 腐食試験

30×25×2 mm<sup>3</sup> の SPCC-SB 磨き鋼板(炭素鋼)および表面に厚さ約100 $\mu$ mのNiSO<sub>4</sub> 含有樹脂を被覆した炭素鋼を試験片とした。用いた炭素鋼の化学組成をTable 1に示す。溶剤を含むブチラル樹脂液と粒径が30 $\mu$ m以下のNiSO<sub>4</sub>を質量割合が5:1となるように混合し、NiSO<sub>4</sub> 含有樹脂を作製した。樹脂膜中のNiSO<sub>4</sub> 含有量は2.13 mol/Lであった。

温度65℃、湿度70% RHに保った恒温・恒湿室内に試験片を静置し、試験片表面に約1 mLの試験液(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10 g/L NaCl, pH 3)を1日2回、約7時間の間隔をあ

Table 1 Chemical composition of carbon steel (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Fe
0.05	0.03	0.33	0.016	0.010	bal.

けて噴霧した。この腐食試験を6週間実施し、合計で60回噴霧した。

## 2.2 表面観察および腐食減量測定

試験片表面に形成した腐食生成物の外観をデジタルカメラで撮影した。有機溶剤および除錆液(サンカイH.R.C)を用いて腐食生成物を取り除き、腐食試験前後の下地金属の重量変化から腐食減量を求めた。

## 2.3 腐食生成物の構造解析

腐食生成物の構造を評価するため、X線回折(XRD)およびX線吸収微細構造(XAFS)解析を実施した。金属カチオンを含む腐食生成物は微細な結晶から構成されている場合が多い<sup>4)~7)</sup>ため、測定には高輝度放射光を用いた。

試験片表面に形成した腐食生成物を採取した後、乳棒・乳鉢により粉末化した試料に対してSPRING-8のBL16XUにてXRD測定を実施した。FeおよびNiの蛍光X線によるバックグラウンド上昇を抑制するため、X線エネルギーを15 keV(波長0.827 Å)にした。Si(111)を用いた二結晶分光器により単色化したX線を入射角 $2^\circ$ で入射し、 $2\theta$ スキャン方式により $5^\circ \sim 35^\circ$ の範囲を測定した。4象限スリットにより入射ビームサイズを0.1(高さ) $\times$ 1.0(幅) mm<sup>2</sup>にし、0.1(高さ) $\times$ 1.5(幅) mm<sup>2</sup>および0.2(高さ) $\times$ 2.0(幅) mm<sup>2</sup>の二つのスリットを組み合わせで受光スリットとした。

腐食生成物中のFeおよびNiの局所構造に関する情報を得るため、SPRING-8のBL16B2にてXAFS解析を実施した。粉末試料のX線吸収度( $\mu t$ )を適度な値に調整し、Si(111)を用いた二結晶分光器により単色化した放射光を用いてFe-KおよびNi-K吸収端に関する測定を透過法で実施した。なお、比較のため標準試料の測定も実施した。XRDでピークが認められたFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(マグネタイト)および $\alpha$ -FeOOH(ゲーサイト)をFeに関する標準試料とし、本環境でのNiの状態として考えられるNiOおよびNi(OH)<sub>2</sub>をNiに関する標準試料とした。

## 3. 結果

### 3.1 表面観察および腐食減量

試験前後の試験片の表面観察結果の例をFig. 1に示す。無被覆炭素鋼は激しく腐食し、主に黒色および褐色の腐食生成物が形成しているのに対し、NiSO<sub>4</sub>含有樹脂被覆炭素鋼の腐食はわずかで、主に褐色の腐食生成物が形成していた。Fig. 2に各試験片の腐食減量測定結果を示す。NiSO<sub>4</sub>含有樹脂を被覆した場合、腐食減量は無被覆の場合の約28分の1となった。

### 3.2 XRD

試験片表面に形成した腐食生成物のXRD測定結果をFig. 3に示す。この図では比較のため $2\theta = 18.80^\circ$ (マグネタイト/(311))のピーク高さを同一にして表示している。無被覆炭素鋼ではマグネタイト、ゲーサイト、 $\beta$ -FeOOH(アカガネイト)および $\gamma$ -FeOOH(レピドロクロサイト)のピークが認められたのに対し、NiSO<sub>4</sub>含有樹脂被覆炭素鋼ではマグネタイト、ゲーサイトおよびアカガネイトのピークが認められた。一方、Ni化合物のピークは検出

されなかった。

マグネタイトに対するゲーサイトのピーク高さ比はNiSO<sub>4</sub>含有樹脂を被覆すると大きくなった。例えば $2\theta = 18.80^\circ$ (マグネタイト/(311))のピークに対する $2\theta = 11.36^\circ$ (ゲーサイト/(110))のピーク高さ比は無被覆炭素

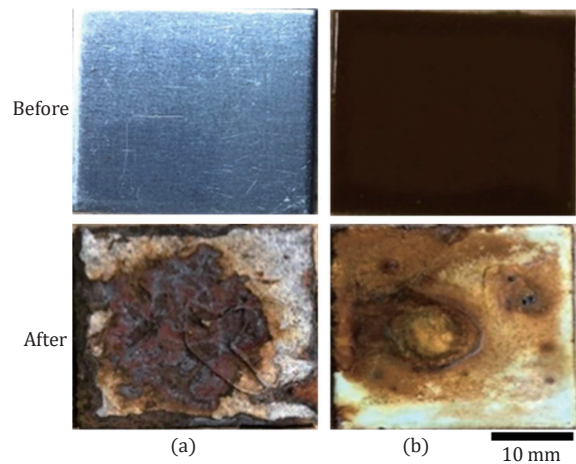


Fig. 1 Surface observation of specimens before and after corrosion test.  
(a) Without coating, (b) Coating with NiSO<sub>4</sub>.

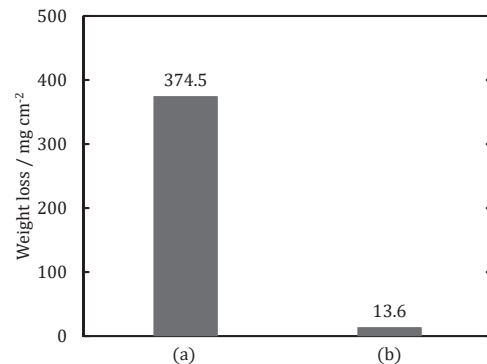


Fig. 2 Weight loss of specimens.  
(a) Without coating, (b) Coating with NiSO<sub>4</sub>.

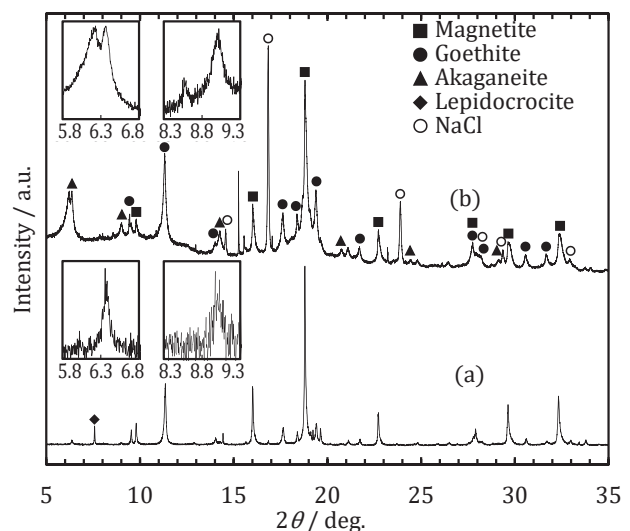


Fig. 3 XRD spectra of corrosion products.  
(a) Without coating, (b) Coating with NiSO<sub>4</sub>.  
The insets show enlarged peaks assigned to akaganeite in the  $2\theta$  ranges of  $5.8^\circ \sim 6.8^\circ$  and  $8.3^\circ \sim 9.3^\circ$ .

鋼では0.35であるのに対し、 $\text{NiSO}_4$ 含有樹脂被覆炭素鋼では0.51であった。また、アカガネアイトの(101)と(10 $\bar{1}$ )のXRDピークは、無被覆の場合は $2\theta = 6.37^\circ$ にわずかに認められたのに対し、 $\text{NiSO}_4$ 含有樹脂を被覆した場合は明らかに大きくなるとともに、 $2\theta = 6.22^\circ$ と $6.37^\circ$ に分裂した。同様にアカガネアイトの(200)と(002)のピークも、無被覆の場合は $2\theta = 9.01^\circ$ に現れたのに対し、 $\text{NiSO}_4$ 含有樹脂を被覆した場合は $2\theta = 8.57^\circ$ と $9.01^\circ$ に分裂した。

### 3.3 XAFS

試験片表面に形成した腐食生成物と標準試料のFe-K吸収端に関するXAFS解析結果をFig. 4に示す。XANESスペクトルでは $\mu t = 0.5$ でのX線エネルギーを吸収端と仮定し、図中に矢印で示している。吸収端は元素の酸化数が高いほど高エネルギー側にシフトする傾向がある<sup>8)-10)</sup>。実際、マグネタイトとゲーサイトと比較すると、Feの酸化数が高いゲーサイトのほうが吸収端が高エネルギー側にあることがわかる。 $\text{NiSO}_4$ 含有樹脂を被覆した場合

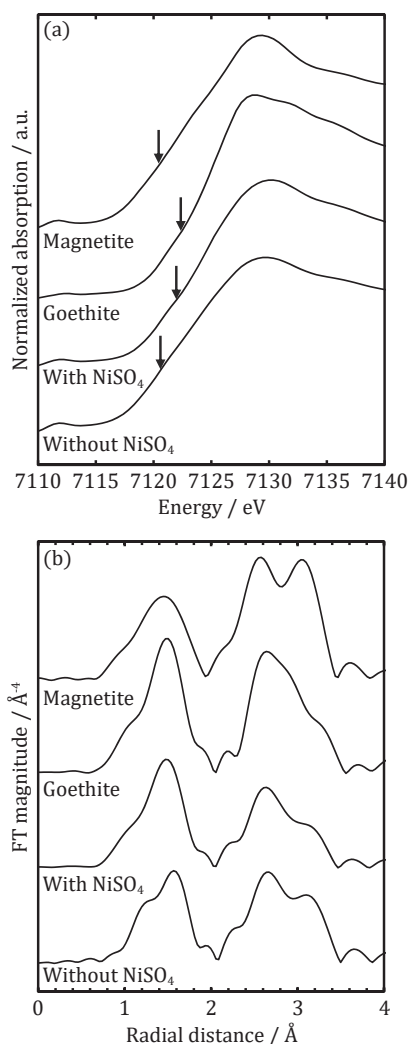


Fig. 4 Fe-K XANES spectra (a) and RDF (b) of a corrosion product formed on the carbon steel covered with the  $\text{NiSO}_4$ -added coating, corrosion product formed on a bare carbon steel, Goethite (reference) and Magnetite (reference). The arrows in Fig. 4(a) indicate the energy where the normalized  $\mu t$  equals to 0.5.

のほうが無被覆の場合より腐食生成物の吸収端が高エネルギー側にあることから、 $\text{NiSO}_4$ 含有樹脂被覆炭素鋼に形成した鉄化合物の平均酸化数が高い、すなわちオキシ水酸化鉄の割合が高いことが示唆される。

一方、動径分布関数(RDF)では無被覆の場合と $\text{NiSO}_4$ 含有樹脂を被覆した場合の両方で $1.0 \text{ \AA} \sim 2.0 \text{ \AA}$ 付近にFe-Oを示すピークが認められた。このピークは四面体 $\text{FeO}_4$ ユニットや八面体 $\text{FeO}_6$ ユニットの存在を示している。また、マグネタイトでは約 $2.6 \text{ \AA}$ および $3.1 \text{ \AA}$ に同程度の高さのFe-Feを示すダブルピークが認められたのに対し、ゲーサイトでは約 $2.6 \text{ \AA}$ にFe-Feを示すピークが認められたが約 $3.1 \text{ \AA}$ のピークは現れなかった。このダブルピークはマグネタイトのスピネル構造に由来すると考えられる。すなわち、マグネタイトではFeがそれぞれ四面体ユニット中心と八面体ユニット中心に存在しているため、Fe-Feの距離が二通りある。無被覆の場合と $\text{NiSO}_4$ 含有樹脂を被覆した場合の両方で約 $2.6 \text{ \AA}$ および $3.1 \text{ \AA}$ にピークが認められたが、 $3.1 \text{ \AA}$ のピークは無被覆の場合のほうが大きかった。このことから、無被覆のほうが形成した鉄化合物に占めるマグネタイトの割合が大きいと考えられ、前述したXANESスペクトルの結果と矛盾していない。

Fig. 5に、 $\text{NiSO}_4$ 含有樹脂被覆炭素鋼に形成した腐食生成物と標準試料のNi-Kに関するXAFS解析結果を示す。Fig. 4と同様にXANESスペクトルの吸収端を矢印で示している。吸収端はいずれもほぼ一致しており、腐食生成物中のNiの酸化数は2と推定される。RDFではいずれも約 $1.6 \text{ \AA}$ にNi-Oを示すピークが認められたが、このピークは $\text{NiO}_6$ 八面体ユニットの存在を示している。また、Ni-Niを示すピーク位置はNiOでは約 $2.5 \text{ \AA}$ であったが、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ および腐食生成物では約 $2.7 \text{ \AA}$ であった。すなわち、腐食生成物中に存在するNiの周囲には $\text{OH}^-$ が配位していると考えられる。

## 4. 考 察

### 4.1 塩化物を含む硫酸ミスト環境で形成する炭素鋼の腐食生成物

XRDおよびXAFSから無被覆炭素鋼にはマグネタイト主体の腐食生成物が形成したことが示唆された。中性大気環境で炭素鋼に形成する腐食生成物は主にオキシ水酸化鉄であることが一般的に知られており、本研究の結果とは異なる。この要因として中性大気環境と本硫酸ミスト環境では $\text{Fe}^{2+}$ の酸化反応速度が異なることが挙げられる。 $\text{Fe}^{2+}$ の酸化反応速度が大きい場合は3価のオキシ水酸化鉄が形成し、小さい場合は2価と3価が混合したマグネタイトが形成しやすいと考えられる。 $\text{Fe}^{2+}$ の酸化反応速度は以下の式(1)で表されると報告されている<sup>11), 12)</sup>。

$$-\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k[\text{Fe}^{2+}]p_{\text{O}_2}[\text{OH}^-]^2 \quad (1)$$

$\text{OH}^-$ 濃度は本硫酸ミスト環境のほうが中性大気環境より小さい。さらに本硫酸ミスト環境には乾燥過程が無いため、腐食生成物表面が常に厚い液膜で覆われるので $\text{O}_2$ 拡散が抑制され、腐食生成物中の $\text{O}_2$ 活量が低下すると考えられる。したがって、式(1)より本硫酸ミスト環境では中性大気環境と比べて $\text{Fe}^{2+}$ の酸化反応速度が小



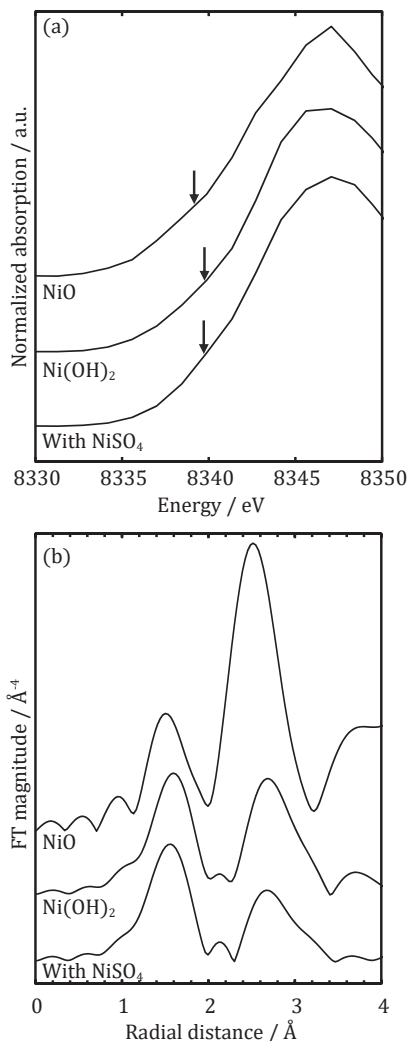


Fig. 5 Ni-K XANES spectra (a) and RDF (b) of a corrosion product formed on the carbon steel covered with the  $\text{NiSO}_4$ -added coating,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  and  $\text{NiO}$ . The arrows in Fig. 5(a) indicate the energy where the normalized  $\mu t$  equals to 0.5.

さいと推定される。

3項の結果で述べたように、 $\text{NiSO}_4$ 含有樹脂を被覆するとオキシ水酸化鉄の構造異性体の割合が変化した。レピドクロサイトのXRDピークは無被覆では認められたが、 $\text{NiSO}_4$ 含有樹脂を被覆すると認められなかった。一方、ゲーサイトのXRDピークは $\text{NiSO}_4$ 含有樹脂を被覆すると大きくなった。これらは $\text{SO}_4^{2-}$ の影響と考えられる。Sudakarら<sup>13)</sup>は $\text{SO}_4^{2-}$ がレピドクロサイトの安定性を低下させることを示し、また、Cornellら<sup>14)</sup>やTamuraら<sup>15)</sup>は $\text{SO}_4^{2-}$ がゲーサイトの形成を促進すると報告している。本研究で用いた試験液中の $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度は $5 \times 10^{-4}$  mol/Lであるが、 $\text{NiSO}_4$ 含有樹脂膜中には全体で $1.6 \times 10^{-4}$  molの $\text{SO}_4^{2-}$ があらかじめ添加されており、一回あたりの試験液の噴霧量が約1 mLであるため、 $\text{NiSO}_4$ 含有樹脂を被覆すると環境の $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度は $5 \times 10^{-4}$  mol/Lより高くなると予想される。したがって、 $\text{NiSO}_4$ 含有樹脂を被覆することによりレピドクロサイトの形成は抑制され、ゲーサイトの形成が促進されたと考えられる。

## 4.2 腐食生成物アカガネアイトの形成に及ぼす $\text{Ni}^{2+}$ の影響

アカガネアイトのXRDピークは無被覆炭素鋼および $\text{NiSO}_4$ 含有樹脂被覆炭素鋼のいずれにおいても検出されなかった。塩化物を含む環境で炭素鋼に形成する腐食生成物にアカガネアイトが含まれることは一般的に知られている<sup>14)</sup>。アカガネアイトは2つの $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ 八面体ユニットが稜線を共有し、その結合体が隣の八面体と点で接する構造を有している。この2種類の連結形態のためにトンネル状構造が形成されるが、トンネル状構造の中心に $\text{Cl}^-$ が存在するとアカガネアイトの構造は安定化する<sup>16), 17)</sup>。すなわち、塩化物を含む本試験条件ではアカガネアイトが形成しうる。しかしながら、アカガネアイトのXRDピークはゲーサイトやマグネタイトのピークより小さかった。これは $\text{SO}_4^{2-}$ がレピドクロサイトの形成と同様にアカガネアイトの形成も抑制する<sup>13)</sup>ことによると考えられる。前述したように、 $\text{NiSO}_4$ 含有樹脂を被覆すると環境の $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度が高くなり、無被覆の場合よりアカガネアイトの形成が抑制されると予想される。しかしながら、アカガネアイトのXRDピークが $\text{NiSO}_4$ 含有樹脂を被覆した場合のほうが大きかったことは注目すべきである。このことはNiがアカガネアイトの形成を促進することを示唆している。Chungら<sup>18)</sup>は、NiがNi含有アカガネアイトの形成を促進することと、レピドクロサイトの形成を抑制すること、さらにマグネタイトの形成を抑制することを報告しているが、これらの報告と本研究結果とは矛盾していない。

## 4.3 アカガネアイトの結晶構造パラメータの推定

$\text{NiSO}_4$ 含有樹脂被覆炭素鋼に形成したアカガネアイトに関して興味深い点は $d=7.45 \text{ \AA}$ と $7.62 \text{ \AA}$ に分裂したXRDピークが認められたことである。これらのピークはそれぞれ(101)と(10 $\bar{1}$ )の回折に由来する。通常、大気環境で形成するアカガネアイトは正方晶系であり<sup>19), 20)</sup>、面間隔は式(2)で表される。この式から正方晶系では(101)と(10 $\bar{1}$ )の面間隔が等しく、ピークは分裂しないことがわかる。一方、Postら<sup>21)</sup>は、Fe-Ni合金が主成分の隕鉄に形成したNi含有アカガネアイト( $\text{Fe}_{7.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{6.35}(\text{OH})_{9.65}\text{Cl}_{1.25}$ )は単斜晶系であり、 $\text{Fe}^{3+}$ の5%を $\text{Ni}^{2+}$ が置換していると報告している。単斜晶系の場合、面間隔は式(3)で表され、(101)と(10 $\bar{1}$ )の面間隔が異なるためにピーク分裂が生じる。したがって、 $\text{NiSO}_4$ 含有樹脂被覆炭素鋼に形成したアカガネアイトは単斜晶系で、 $\text{Ni}^{2+}$ が $\text{Fe}^{3+}$ の一部を置換していると考えられる。

$$d^*_{(hkl)} = \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (a=c \neq b) \quad (2)$$

$$d^*_{(hkl)} = \sin \beta \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hlc \cos \beta}{ac} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (a \neq c \neq b, \beta \neq 90^\circ) \quad (3)$$

$\text{Fe}_{7.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{6.35}(\text{OH})_{9.65}\text{Cl}_{1.25}$ (以下、5% Ni置換アカガネアイトとよぶ)の結晶構造パラメータは $a=10.600 \text{ \AA}$ 、 $b=3.0339 \text{ \AA}$ 、 $c=10.513 \text{ \AA}$ および $\beta=90.24^\circ$ と報告されており<sup>21)</sup>、式(3)から(101)と(10 $\bar{1}$ )の面間隔はそれぞれ $d_{(101)}=7.4487 \text{ \AA}$ と $d_{(10\bar{1})}=7.4800 \text{ \AA}$ である。一方、 $\text{NiSO}_4$ 含有樹脂被覆炭素鋼に形成したNi含有アカガネアイトではXRDから $d_{(101)}=7.45 \text{ \AA}$ と $d_{(10\bar{1})}=7.62 \text{ \AA}$ である。この面

間隔の違いはアカガネアイトの結晶構造パラメータが異なることに由来すると考えられる。

本研究で得られたNi含有アカガネアイトの結晶構造パラメータを推定するため重回帰分析を実施した。 $d_{(101)} = 7.45 \text{ \AA}$  および  $d_{(10\bar{1})} = 7.62 \text{ \AA}$  の回折ピークに加えて、(200)および(002)に由来する、それぞれ  $d_{(200)} = 5.53 \text{ \AA}$  および  $d_{(002)} = 5.26 \text{ \AA}$  の回折ピークを考慮し、格子定数  $a$ ,  $c$  および角度  $\beta$  を変数として  $d^*_{(hkl)}$  と実験値  $d_{(hkl)}$  の残差二乗和  $\sum (d_{(hkl)} - d^*_{(hkl)})^2$  を計算した。ここで、計算する  $a$ ,  $c$  および  $\beta$  の値の範囲を以下のように決定した。5% Ni 置換アカガネアイトの結晶構造パラメータは  $a = 10.600 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.0339 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.513 \text{ \AA}$  および  $\beta = 90.24^\circ$  であり、正方晶系のアカガネアイト ( $a = c = 10.535 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.030 \text{ \AA}$  および  $\beta = 90^\circ$  (JCPDS No. 341266)) と比べて  $a$  および  $\beta$  は大きく、 $c$  は小さい。この結晶構造パラメータの違いは、5% Ni 置換アカガネアイトでは  $\text{Ni}^{2+}$  が  $\text{Fe}^{3+}$  を置換しているが、 $\text{Ni}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  のイオン半径が異なることや、置換の際にチャージバランスを保つため  $\text{OH}^-$  が  $\text{O}^{2-}$  を置換することに加え、 $\text{Cl}^-$  が構造に組み込まれる<sup>21)</sup>ことなどによると考えられる。上述の構造を比較すると、5%の  $\text{Ni}^{2+}$  置換による  $a$ ,  $c$  および  $\beta$  の変化率はそれぞれ 0.62% 増大、0.21% 減少および 0.27% 増大と計算される。一方、すべての  $\text{Fe}^{3+}$  を  $\text{Ni}^{2+}$  が置換した場合は 5% Ni 置換アカガネアイトと比べて Ni 置換量が 20 倍になるため、結晶構造パラメータの変化率も 20 倍になると仮定すると、 $a$ ,  $c$  および  $\beta$  の変化率はそれぞれ 12.40% 増大、4.40% 減少および 5.40% 増大と予想され、結晶構造パラメータの変化率は最大で 12.40% である。以上に基づき、結晶構造パラメータが正方晶系アカガネアイトの場合の  $\pm 12.40\%$  の範囲で残差二乗和を計算した。Fig. 6 に、 $6 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$  以下の残差二乗和が得られた  $a$ ,  $c$  および  $\beta$  の組み合わせを示す。これから  $a = 10.984 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.433 \text{ \AA}$  および  $\beta = 91.27^\circ$  の組み合わせにおいて残差二乗和は最小値  $5.2467 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$  となった。残差二乗和を最小とする結晶構造パラメータ  $a$ ,  $c$  および  $\beta$  の正方晶系アカガネアイトからの変化率はそれぞれ 4.26% 増大、0.98% 減少および 1.41% 増大であり、いずれの結晶構造パラメータの変化率も  $\text{Fe}^{3+}$  の 5% を  $\text{Ni}^{2+}$  が置換した場合より大きく、すべての  $\text{Fe}^{3+}$  を  $\text{Ni}^{2+}$  が置換した場合に予想される値よりは小さい。したがって、今回の計算結果は妥当であると考えられ、本研究で得られたNi含有アカガネアイトの結晶構造パラメータは  $a = 10.984 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.433 \text{ \AA}$  および  $\beta = 91.27^\circ$  と推定された。

本研究で得られたNi含有アカガネアイトでは5% Ni 置換アカガネアイトより正方晶系アカガネアイトからの結晶構造パラメータの変化率が大きいことから、Ni 置換量が大きいと考えられ、Ni-Kに関するXAFS解析結果と矛盾していない。すなわち、Ni 置換量が大きくなるほど  $\text{Ni}^{2+}$  に配位する  $\text{OH}^-$  の割合が大きくなると考えられるが、XAFS解析結果はNiの存在状態が  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  に近く、 $\text{Ni}^{2+}$  の配位子がほぼ  $\text{OH}^-$  であることを示している。

## 5. 結 論

塩化物を含む硫酸ミスト環境において、無被覆炭素鋼にはマグネタイト主体の腐食生成物の形成が認められ

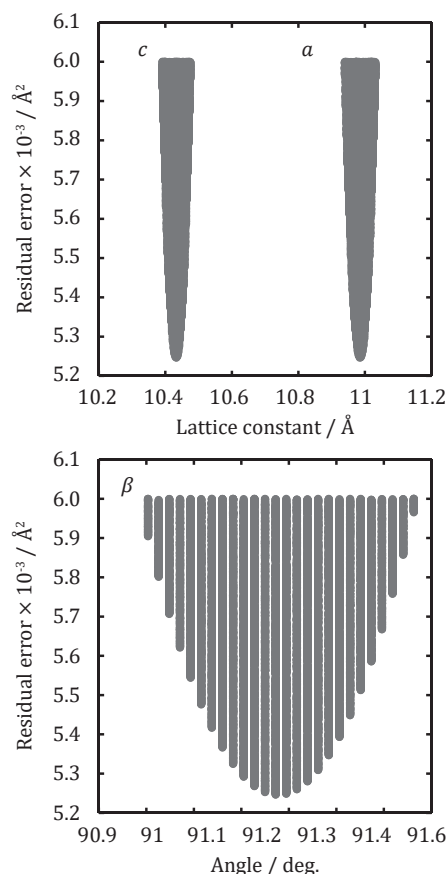


Fig. 6 Residual sum of squares obtained by one billion combinations of crystal structural parameters ( $a$ ,  $c$  and  $\beta$ ) of akaganeite formed on the carbon steel with resin coating containing  $\text{NiSO}_4$ . Results less than  $6.0 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$  are shown. The minimum residual sum of squares is  $5.2467 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$  obtained at the combination of  $a = 10.984 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.433 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.27^\circ$ .

た。一方、 $\text{NiSO}_4$  含有樹脂を被覆するとレピドクロサイトの形成は抑制され、ゲーサイトおよびアカガネアイトの形成が促進された。さらに、 $\text{NiSO}_4$  含有樹脂被覆炭素鋼に形成したアカガネアイトはNiを含み、その構造は単斜晶系であることが示唆された。

## 謝辞

本研究の一部はJSPS 科研費基盤研究(B)JP19H02479の助成を受けて実施した。SPRING-8での測定は、課題番号 2018B5351, 2019A5050 および 2019A5351 により行い、スプリングエイトサービス(株)の梅本慎太郎氏および安田祐介氏の協力を得て実施した。

## 参 考 文 献

- 1) Y. He, K. -B. Yoo, J. C. Park, B. -H. Lee, J. -B. Yoon, J. -G. Kim and K. Shin, *Mater. Charact.*, **142**, pp.540-549 (2018).
- 2) M. Yamashita, S. Kuwano, T. Nagayasu and T. Isobe, *H. 30 Thermal and Nuclear Power Engineering Society happyyou youshisu*, p.48 (2018).
- 3) M. Yamashita, K. Hanaki, T. Nomura, T. Teraya, N. Uki, K.-T. Kim, S. Fujimoto, Y. Hayashi, H. Matsui and A. Kimura, *Zairyo-to-Kankyo*, **66**, p.93 (2017).
- 4) M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsuda, H. Nagano and T. Misawa, *Corros. Sci.*, **36**, pp.283-299 (1994).

- 5) M. Yamashita, H. Miyuki, H. Nagano and T. Misawa, *Zairyo-to-Kankyo*, **43**, p.26 (1994).
- 6) M. Yamashita, T. Misawa, S. J. Oh, R. Balasubramanian and D. C. Cook, *Zairyo-to-Kankyo*, **49**, p.82 (2000).
- 7) T. Ishikawa, T. Ueno, A. Yasukawa, K. Kandori, T. Nakayama and T. Tsubota, *Corros. Sci.*, **45**, pp.1037-1049 (2003).
- 8) S. Sasaki, *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, pp.1573-1576 (1995).
- 9) K. Sakurai, A. Iida and Y. Gohshi, *Adv. X-Ray Chem. Anal. Jpn.*, **19**, pp.57-70 (1987).
- 10) T. Yamamoto and A. Yukumoto, *BUNSEKI KAGAKU*, **62**, pp.555-563 (2013).
- 11) H. Tamura, *Corros. Sci.*, **50**, pp.1872-1883 (2008).
- 12) F. Hine and M. Yasuda, *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, **23**, pp.654-659 (1974).
- 13) C. Sudakar, G. N. Subbanna and T. R. N. Kutty, *J. Phys. Chem. Solids*, **64**, pp.2337-2349 (2003).
- 14) R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides*, VCH, Weinheim (1996).
- 15) Y. Tamura, P. V. Buduan and T. Katsura, *J. C. S. Dalton*, pp.1807-1811 (1981).
- 16) M. Yamashita, H. Konishi, T. Kozakura, J. Mizuki and H. Uchida, *Mater. Trans.*, **46**, pp.1004-1009 (2005).
- 17) J. E. Post, P. J. Heaney, R. B. V. Dreele and J. C. Hanson, *Am. Min.*, **88**, pp.782-788 (2003).
- 18) K. W. Chung, Y. T. Kho and K. B. Kim, *Corros. Sci.*, **44**, pp.2757-2775 (2002).
- 19) J. D. Bernal, D. R. Dasgupta and A. L. Mackay, *Clay Miner. Bull.*, **4**, pp.15-30 (1959).
- 20) P. Keller, *Neues Jahrb. Mineral., Abh.*, **113**, pp.29-49 (1970).
- 21) J. E. Post and V. F. Buchwald, *Am. Min.*, **76**, pp.272-277 (1991).

(Manuscript received November 25, 2019 ;  
in final form March 9, 2020)

## 要 旨

塩化物を含む硫酸ミスト環境において、 $\text{NiSO}_4$  含有樹脂を被覆した炭素鋼の耐食性を評価した。形成した腐食生成物の構造を解明するため、放射光を用いた XRD および XAFS 解析を実施した。 $\text{NiSO}_4$  により、ゲーサイトおよびアカガネアイトの形成が促進された。このアカガネアイトは正方晶系の  $\beta\text{-FeOOH}$  ではなく、Ni を含有した単斜晶系のアカガネアイトであると考えられる。

**キーワード** 硫酸ミスト環境, 炭素鋼, 金属塩, 腐食生成物, ゲーサイト, アカガネアイト, マグネタイト