


第15回 SPring-8 金属材料評価研究会
／第48回 SPring-8先端利用技術ワークショップ「鉄鋼材料の放射光利用」

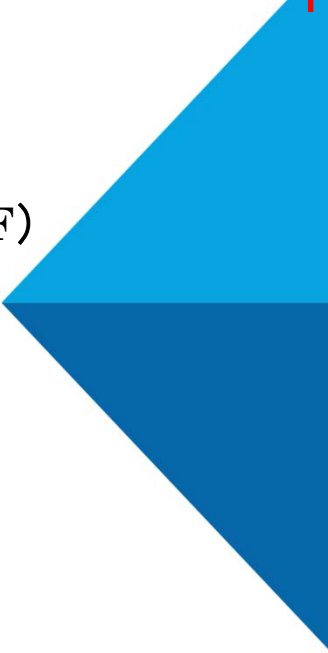
2019/12/19(木)
AP品川

 **NIPPON STEEL**

**放射光
(SPring-8, NewSUBARU, PF)
を用いた腐食解析事例**

日本製鉄株式会社
技術開発本部／先端技術研究所
西原克浩

日本製鉄株式会社




謝辞


(SPring-8)
JASRI
／佐藤 眞直様、安野聡様、保井晃様
大阪府立大学
／三村功次郎先生

(NewSUBARU)
兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所
／春山雄一先生

(Photon Factory)
高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所
／木村正雄先生、武市泰男先生

 **NIPPON STEEL**

(日本製鉄株式会社／西原作成) 2019年 12月 19日・第15回SPring-8金属材料評価研究会資料
© 2019 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved.



概要

3

1. 日本製鉄株式会社について
2. 表面処理鋼板の製造工程と腐食解析
3. 事例紹介
 - (1) Zn系合金めっきの大気中腐食初期皮膜
 - (2) Cr₂O₃膜／鋼板界面近傍のFe化学結合状態
 - (3) Zn系合金めっき／鋼板界面近傍の腐食生成物
4. まとめ

The diagram illustrates the corrosion products on different steel treatments. On the left, a cross-section of Zn alloy plating shows a 10nm layer of corrosion products (腐食生成物) on top of the Zn alloy plating (Zn系合金めっき). On the right, a cross-section of a steel plate (鋼板) shows a 30nm layer of Cr₂O₃ film (Cr₂O₃) on the surface. Below these, a larger cross-section shows a 50mm wide steel plate with Zn-0.2%Al alloy plating on both sides and corrosion products (腐食生成物) in the center.

NIPPON STEEL

(日本製鉄株式会社／西原作成) 2019年 12月 19日：第15回SPring-8金属材料評価研究会資料
© 2019 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved.

日本製鉄とは？

4

石炭(炭素)

}

鉄鋼製品

鉄鉱石(酸化鉄)

}

NIPPON STEEL

(日本製鉄株式会社／西原作成) 2019年 12月 19日：第15回SPring-8金属材料評価研究会資料
© 2019 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved.

日本製鉄株式会社の歴史

にっぽんせいてつかぶしきかいしゃ

日本製鉄株式会社

2019年4月～商号変更

歴史ある鉄鋼各社との
統合連携拡大

日新製鋼
 山陽特殊製鋼

世界で成長を続ける
日本発祥の鉄鋼会社

2012年10月
経営統合

新日鐵住金

新日本製鐵

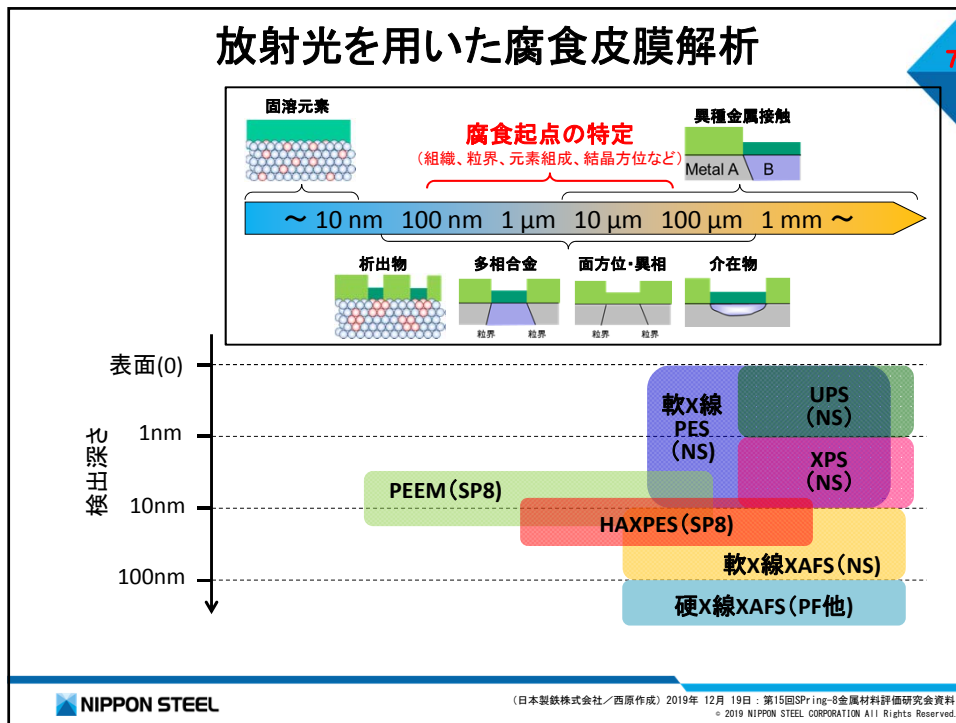
住友金屬

(日本製鉄株式会社／西原作成) 2019年 12月 19日：第15回SPring-8金属材料評価研究会資料
© 2019 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved.

表面処理鋼板の製造—90秒で分かる鉄鋼プロセス—

The diagram illustrates the initial stages of steel production. On the left, iron ore (鉄鉱石) and limestone (石灰石) are fed into a sintering plant (焼結工場). On the right, coke (石炭) is fed into a coke plant (コークス工場). Both the sintering plant and the coke plant feed into a blast furnace (高炉), which is shown as a vertical vessel containing molten iron.

(日本製鉄株式会社／西原作成) 2019年 12月 19日：第15回SPring-8金属材料評価研究会資料
© 2019 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved.



事例①まとめ

[引用]西原他、第66回材料と環境討論会(2019)

腐食環境(NaCl濃度:0.05/5%、溶存酸素量:air/O₂飽和)によって、腐食液中金属イオン溶出量や腐食生成物生成量(析出量)の変化が確認されたZn系合金めっき上に生成された腐食皮膜について、
エネルギー可変/軟X線光電子分光(250~1487eV、NewSUBARU/BL7B)を用いて、
Zn系合金めっき上腐食皮膜の構造変化が元素別溶出挙動に及ぼす影響調査した結果、以下の知見を得た。

[1] 光電子分光における**励起エネルギーを変えることによって、皮膜表層における非破壊/深さ方向分析ができた。**
 (1487eV:表面~深さ10nmくらい ⇔ 150eV:表面~深さ1nmくらい)

[2] 腐食液中へのZn溶出量が抑制されるZn系合金めっき上腐食皮膜は、**表面から深さ約1nmくらいまでにAlO_x/ZnO類似の層状化合物が形成されていることが実証された。**

腐食生成物

Zn系合金めっき

10nm

NIPPON STEEL

(日本製鉄株式会社/西原作成) 2019年 12月 19日 : 第15回SPring-8金属材料評価研究会資料
© 2019 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved.

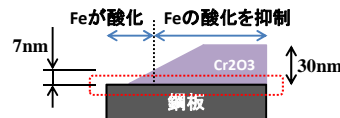
事例②まとめ

[引用] 柴垣他、日本物理学会2019年秋季大会

鋼板上の成膜位置によって膜厚が変化するCr₂O₃膜について、
共鳴硬X線光電子分光 (rHAXPES、SPring-8/BL09XU)
 を用いて、
Cr₂O₃膜がCr₂O₃膜/鋼板界面のFe化学結合状態に及ぼす影響
 を調査した結果、以下の知見を得た。

[1] Fe_{2p} 吸収端近傍の励起光 (7080~7150eV) を用いた
 検出深さの大きい硬X線光電子分光 (HAXPES) において、
Fe_{2p}1/2およびFe_{2p}3/2内殻電子との共鳴光電子放出に起因する
励起光エネルギー依存性が確認された。

[2] Cr₂O₃膜厚が約7nmより大きくなると、
 表面に露出していない埋もれたCr₂O₃膜/鋼板界面近傍に存在する
Fe化学結合状態(価数)の酸化が抑制されたことが確認できた。



NIPPON STEEL

(日本製鉄株式会社/西原作成) 2019年 12月 19日 : 第15回SPring-8金属材料評価研究会資料
 © 2019 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved.

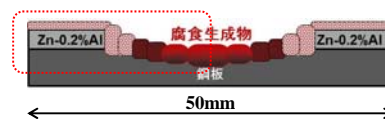
事例③まとめ

[引用] 西原、村尾他、日本鉄鋼協会・第176会秋季講演大会(2018)

機械切削加工でZn-0.2%Alめっき層の一部を除去して鋼板を露出させ、
 Zn-0.2%Alめっき鋼板の切断断面を二次元的に模擬した試験片について、
放射光 (PF/BL15A) を用いたXAFS/XRDの1次元マッピング分析
 を用いて、
腐食条件がZn-0.2%Alめっき/鋼板界面近傍の皮膜構造に及ぼす影響
 を調査した結果、以下の知見を得た。

[1] 腐食生成物の化学結合状態・結晶構造(結晶/非晶質)が、
Zn-0.2%Al/鋼板界面からの距離によって変化することを確認できた。

[2] Zn-0.2%Alめっき/鋼板界面における腐食生成物の
 ZnおよびFeの化学結合状態分布から、
μFT-IR法(分子構造分布)/μXRF法(元素分布)と相補活用して、
腐食反応機構(Zn腐食生成物によるFeの犠牲防食効果)を検証した。



NIPPON STEEL

(日本製鉄株式会社/西原作成) 2019年 12月 19日 : 第15回SPring-8金属材料評価研究会資料
 © 2019 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved.

まとめ

11

【腐食解析／事例①】

エネルギー可変軟X線光電子分光法を用いて(NewSUBARU/BL7B)、腐食液中へのZn溶出量が抑制されるZn系合金めっき上腐食皮膜は、表面から深さ約1nmくらいまでに AlO_x/ZnO 類似の層状化合物が形成されていることを実証できた。

【腐食解析／事例②】

共鳴硬X線光電子分光法を用いて(SPring-8/BL09XU)、 Cr_2O_3 膜厚が約7nmより大きくなると、表面に露出していない埋もれた Cr_2O_3 膜／鋼板界面近傍に存在するFe化学結合状態(価数)の酸化が抑制されることを実証できた。

【腐食解析／事例③】

XAFS/XRD/1次元マッピング分析を用いて(KEK-PF/BL15A)、腐食生成物の化学結合状態・結晶構造(結晶／非晶質)が、Zn-0.2%Al／鋼板界面からの距離によって変化することを実証できた。