

XAFS 法による鋼構造材料腐食生成物中の合金元素周辺局所構造解析 (2)

土井教史、上村隆之、鹿島和幸
住友金属工業株式会社 総合技術研究所

[目的]

近年、橋や道路などのインフラの腐食劣化、同じく構造用材料の腐食劣化問題は、特に社会の高齢化が進むにつれ、その保守管理が困難になるとともに、大きな問題となってきている。その構造用材料の腐食低減に対して、効果を及ぼす添加元素として、Cr, Cu, P, Ni, Al, Si, Ti などがよく取り上げられている。それら元素は、いずれもその腐食環境中で生成する腐食生成物中に取り込まれるとともに、そのさび性状（構造、緻密さ、熱力学安定性など）に影響を及ぼすことでその耐食性を向上させるといわれている。しかし、その添加元素効果に対しての系統的な研究例は少ない。

われわれは、特に耐酸性元素で知られている Cu, Ni, Sn に着目し、腐食生成物中でのこれら添加元素の存在状態と耐食性との関係を明確にするため、XAFS 法により腐食生成物中の Cu, Ni, Sn 存在状態を調査している。前回（2007A0104）、鋼材中の元素添加量が 0.1-3wt%程度のこれら元素の XAFS スペクトルを測定し、元素ごとの存在状態を確認した。今回は、腐食環境の異なる状態で生成したさび中のこれら添加元素の XAFS スペクトルを収集し、異なる腐食環境でのさび中の添加元素局所構造を比較検討した。

[実験]

実験室的加速環境で作成した鋼材表面腐食生成物粉末をペレット化し、蛍光法 XAFS 測定を実施した。腐食加速環境として、SAE-J2334 環境 (condition 1) および、JHS403-1997 環境 (condition 2) を採用した。SAE-J2334 と比較して、JHS403-1997 は同じ塩分飛来模擬環境であるが、一般に腐食減量は少ない環境である。

試料代表組成 (wt%)

C1: Fe-0.05C-0.5Cu	Cu K 端測定
N1: Fe-0.05C-3Ni	Ni K 端測定
S1: Fe-0.05C-0.1Sn	Sn K 端測定

[結果および考察]

図 1 に Cu K 端、図 2 に Ni K 端、そして図 3 に Sn K 端 XANES 測定結果を示す。腐食環境 (condition 1, 2) の相異による XANES スペクトル構造に対し大きな変化は確認できなかった。XANES スペクトルは、目的元素の電子状態を主に反映する。両腐食環境で、Cu, Ni, Sn の酸化状態などに大きな差はないと判断できる。

図 4、5、6 には、Cu, Ni, Sn の EXAFS 振動のフーリエ変換結果を示す。いずれの添加元素も、腐食環境により局所構造に変化が生じた。C1 試料では、condition 1 と 2 では、Cu からみた最近接原子を示すピーク位置に変化が確認された。また、いずれの試料にも共通して、condition 2 環境で腐食されたさび中の添加元素からのフーリエ変換された EXAFS 信号強度が減少した。この時、腐食環境により、これら添加元素の局所構造に差異が存在するという事は、腐食進行の過程で鉄さびと共存するそれら添加元素が、腐食環境を反映した構造をとることを示唆している。

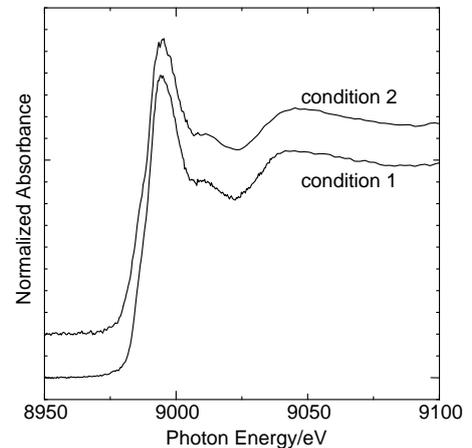


図 1 試料 C1 の Cu K 端 XANES スペクトル。

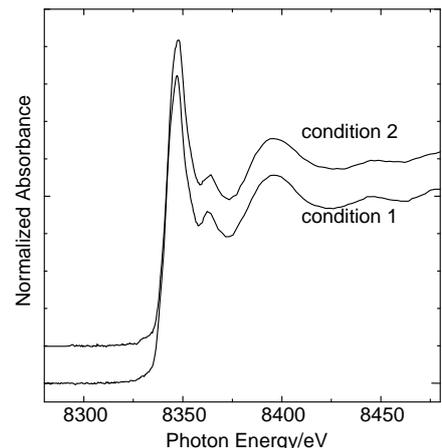


図 2 試料 N1 の Ni K 端 XANES スペクトル。

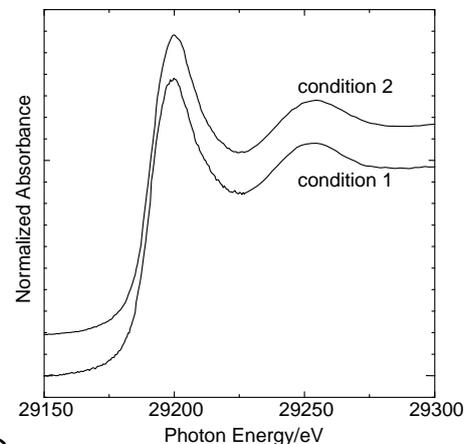


図 3 試料 S1 の Sn K 端 XANES スペクトル。

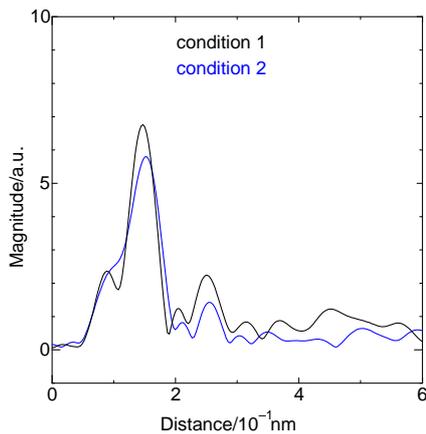


図4 試料 C1 の Cu K 端 FT-EXAFS。

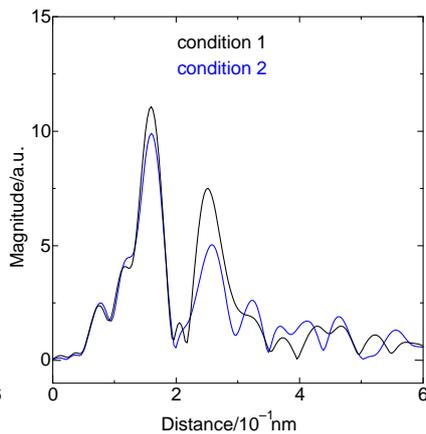


図5 試料 N1 の Ni K 端 FT-EXAFS。

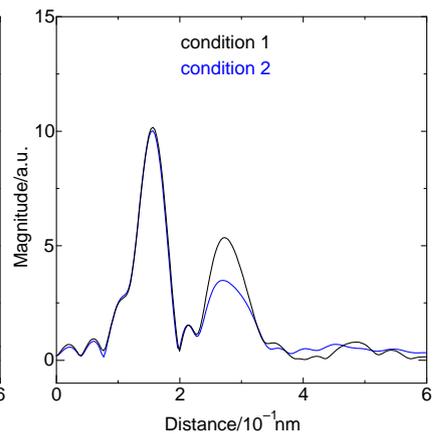


図6 試料 S1 の Sn K 端 FT-EXAFS。

これまでの調査で、Cu, Ni, Sn は腐食生成物中に局所的に濃縮する傾向で検出されているが、それぞれ単体での酸化物、化合物の形態では検出されていないことが確認されている。同様に濃縮傾向でさび層に存在する、耐候性鋼における Cr は、鉄さびと共存し、鉄さび構造に影響を及ぼす状態¹⁾で存在し、その結果、鋼材耐候性を向上させていると考えられている。今回測定したこれら耐酸化性添加元素も、Cr 同様に腐食環境中で鉄さび構造に作用している可能性が考えられる。

それぞれの腐食環境で、各鋼材の耐候性には大きな差があることがわかっている。その耐候性は、鋼材添加元素により決定されるものと考えられる。今回、確認されたさび中での添加元素の局所構造が腐食環境で変化するという結果は、さびにより防食機能が向上する現象¹⁾を反映していると考えられ、さびの防食機能を考える上で重要な知見となる。今後、解析を進め、さらに腐食データと比較することで、各腐食環境ごとの添加元素効果が理解可能となると考えている。

今回、主に塩分環境での大気腐食に注目し検討してきたが、腐食挙動への添加元素効果を考える上では、他の腐食環境で生成したさびとの比較検討も必要である。今後系統的に検討したい。

[まとめ]

鋼材微量添加元素のさび中での状態分析のための XAFS 測定を実施した。その結果、さびによる耐食性を検討する上で重要な基礎データが得られた。すなわち、

- 1) 鋼材添加元素の腐食生成物中での構造変化の検出に XAFS 法は有効である。
- 2) それら添加元素の局所構造は、腐食環境及び元素ごとに異なる傾向を示した。すなわち、腐食感受性がさび中添加元素の局所構造に反映される。

参考文献

- 1) M. Yamashita, H. Nagano, T. Misawa and H. E. Townsend, ISIJ International, 38(1998)285.