

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

住友金属 土井、上村、鹿島

[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に対して、効果を及ぼす添加元素として、Cr、Cu、P、N、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する系統的な研究例は少なく、腐食環境ごとの最適な鋼材設計は困難な状況である。

われわれは、第一ステップとして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目的で、元素選択的に状態分析可能な方法である XAFS 法により腐食生成物中の Cu、Ni、Sn 存在状態を調査した。

[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。

試料代表組成 (wt%)

TK09: Fe-0.05C-0.5Cu Cu K 端測定

TK13: Fe-0.05C-3Ni Ni K 端測定

TK23: Fe-0.05C-0.5Sn 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。腐食が進行する過程でさび中に取り込まれた Cu、Ni、Sn は、いずれも母材中金属状態の Cu、Ni、Sn とは異なるスペクトル構造を有し、腐食の過程で酸化された状態で腐食生成物中に取り込まれたと考えられる。図 1 に示すように、TK09 のさびに含まれる Cu は CuO のスペクトル構造に近い特徴を有し、また TK13 のさび中に含まれる Ni は、図 2 に示すように、NiO のスペクトルに良く似たスペクトル構造を有することが確認できた。さらに、図 3 に示す Sn K 端 XANES スペクトルから、Sn はさび中では、4 価の状態に取り込まれている可能性が高いことがわかった。一方、いずれも参照物質として用いた各酸化物とは、細部で異なるスペクトル構造を示し、鋼材微量添加元素が、鉄さび中に取り込まれる過程で特異な局所構造を有することになったと考えられる。

図 4、5、6 にそれら試料の EXAFS 振動を抽出し、FFT することで得られた動径分布関数を示す。TK09 に含まれる Cu 原子周辺最近接原子の情報を含む図 4 中実線矢印部の構造は、TK09 と CuO でほぼ同じ位置にあり、TK09 の Cu 周辺局所構造は CuO に近いものと考えられた。TK13 さび中に含まれる Ni 周辺構造は、図 5 に示すように、実線矢印で示した第一近接、破線矢印で示した第二近接とも、ピーク位置など参照物質に用いた NiO と共通点が多く構造的には近い状態で存在する可能性が考えられた。さび中 Sn も図 6 に示すように参照物質として用いた SnO₂ に近い局所構造を有していると考えられたが、第二近接以遠の構造に差異が見られており、今後、構造精密化し詳細に検討したい。

今回は、単一の条件で腐食促進処理を施したサンプルを測定した。今後耐食性も含めて詳しく議論するた

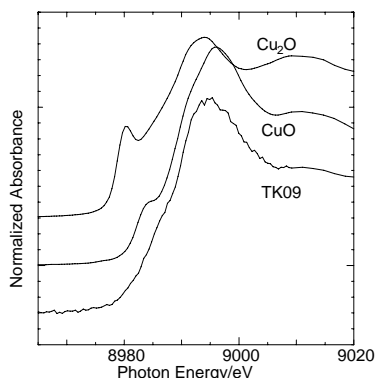


図1 各試料の Cu K 端 XANES スペクトル。

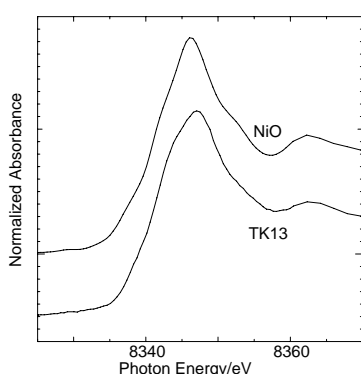


図2 各試料の Ni K 端 XANES スペクトル。

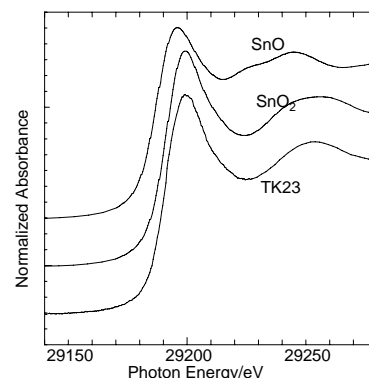


図3 各試料の Sn K 端 XANES スペクトル。

めには、実環境も含めた多くの環境中で生成したさび中に取り込まれた鋼材添加元素について幅広く調査する必要があると考えている。今後も継続的に測定実施し、各種鋼材添加元素の耐食性に対する添加効果について検討したい。

[まとめ]

- 1) 鋼材中に含まれる微量添加元素の、腐食生成物中での局所構造が蛍光法 XAFS で評価できた。
- 2) 取り込まれた鋼材添加元素周辺の局所構造は、元素ごとに特徴的な構造を示し、耐食性、腐食環境の履歴を有していると考えられた。
- 3) 今後、得られた結果に対して、詳細な解析を実施するとともに、種々腐食環境における各添加元素の存在状態調査を継続して実施し、添加元素効果を系統的に理解することで、実腐食環境に最適な構造材料を提供できると考えられる。

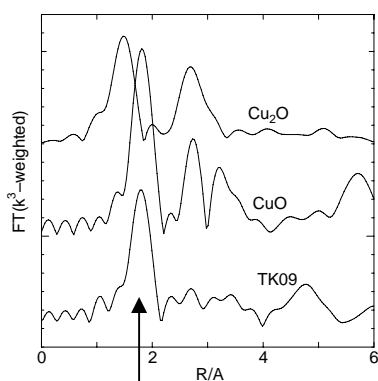


図4 Cu 周辺動径分布関数。

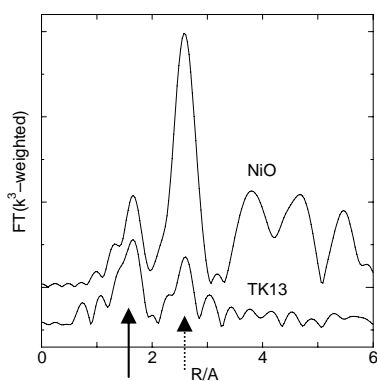


図5 Ni 周辺動径分布関数。

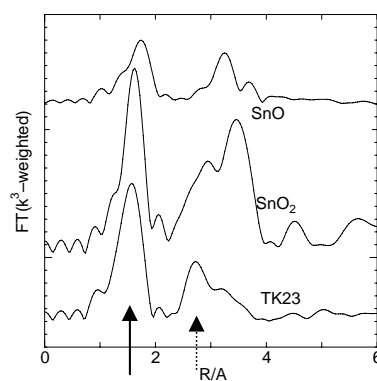


図6 Sn 周辺動径分布関数。