

放射光による鉄鋼腐食過程のその場観察(1)

In Situ Observation of Corrosion Processes on Iron and Steel Using Synchrotron Radiation

山下 正人¹⁾、小西 啓之²⁾、土井 教史³⁾

Masato YAMASHITA¹⁾, Hiroyuki KONISHI²⁾ and Takashi DOI³⁾

¹⁾兵庫県立大学 ²⁾原子力機構 ³⁾住友金属工業

本研究では、耐食性改善が期待できる合金元素である Al を含有した鋼材の腐食プロセスを明確にするため、水溶液中で腐食反応を起こさせながら X 線回折(XRD)測定を行った。その結果、水溶液中のイオン種および鋼中の Al 含有量により腐食生成物の生成挙動が異なり、このことが鋼の初期腐食プロセスに影響を及ぼすことが指摘された。

キーワード：放射光、腐食、さび層、鉄鋼、Al

1. 目的

鉄鋼材料は高強度、加工性、リサイクル性などの特徴を持ち、大型建造物などの社会資本をつくる上で不可欠な構造用材料である。一方、鉄鋼材料には腐食しやすいという欠点があり、我国全体では年間約 3-4 兆円がその対策のために投じられ、耐食性材料の開発はますます重要視されている。本研究では、Cr や Ni 等既知の耐食性向上合金元素および Al 等の耐食性改善が期待できる新たな合金元素が、鉄鋼の腐食プロセスおよび腐食機構に及ぼす影響を明確にするため、水溶液中で腐食反応を起こさせながら X 線回折(XRD)、X 線吸収分光(XAS、XAFS)測定を行い、鋼/水溶液界面での電気化学反応に伴う腐食生成物の生成プロセスと合金元素周辺の局所構造変化を観察することを目的とする。今回は、Al を含有した鋼材の腐食プロセスを明確にするため、水溶液中で腐食反応を起こさせながら XRD 測定を行った。

2. 方法

塩化ナトリウムおよび硫酸ナトリウム水溶液膜で覆われた Al 含有鋼試験片 (Al=0-14%) を、腐食反応その場測定セルへ導入。セル内の湿度を周期的に変動させ、湿潤・乾燥サイクルを繰り返しながら腐食生成物生成プロセスをその場 XRD 観察した。腐食現象の進行が比較的速いと予想されるため、比較的高速な構造変化が簡単に追跡できる、エネルギー分散型回折法を選択した。今回の実験では SPring-8 の偏向電磁石ビームライン BL14B1 を使用した。

3. 研究成果

いずれの場合も、乾湿繰り返しに伴い、比較的早期に Fe(OH)_2 、 Fe(OH)_3 が生成し、その後 FeOOH 、 Fe_3O_4 が支配的になる傾向が認められた。乾湿繰り返しが進むにつれてより明確な回折ピークが得られるようになる。注目すべき点は、主要なピークを示す腐食生成化合物と液膜中のイオン種に相関が認められることである。塩化物イオンを含有する場合は β - FeOOH が支配的である。 β - FeOOH は塩化物飛来環境における長期間の大気腐食により鋼材上にその存在が確認されている¹⁾が、塩化物が共存すると初期の大気腐食により極めて早期に生成することがわかる。一方、硫酸イオンを含有すると α - FeOOH が優先的に生成する。Al 含有量が増加すると、Al が複合したスピネル型 Fe 酸化物が生成する。この Al 複合スピネル型 Fe 酸化物の生成が、 β - FeOOH の生成を抑制し、塩化物環境での鋼の耐食性向上に寄与するものと推察される。

4. 結論・考察

生成する腐食生成物種は液膜中のイオン種と Al 含有量に相関する。耐食性向上の観点からは、塩化物イオン含有条件で優先生成する β - FeOOH の生成抑制が重要となるが、Al 含有鋼の場合は Al 複合スピネル型 Fe 酸化物の生成により、 β - FeOOH の生成を抑制することが期待される。その機構解明については、継続実験の結果および XAFS 測定結果と対比して考察することが必要である。

5. 引用(参照)文献等

1) 山下正人、浅見勝彦、石川達雄、大塚俊明、田村紘基、三澤俊平：材料と環境、50(11) (2001), 521.