

## 放射光による鉄鋼腐食過程のその場観察(4)

*In Situ* Observation of Corrosion Processes on Iron and Steel Using Synchrotron Radiation(4)山下 正人<sup>1)</sup>、小西 啓之<sup>2)</sup>Masato YAMASHITA<sup>1)</sup> and Hiroyuki KONISHI<sup>2)</sup><sup>1)</sup>兵庫県立大学 <sup>2)</sup>原子力機構

鉄鋼材料に Al を添加することにより飛来塩分環境における耐候性が向上するという報告がある。しかし、Al 添加による飛来塩分環境下での腐食メカニズムは明らかにされていない。そこで本研究では、放射光を用いたエネルギー分散型 XRD (X-ray Diffraction) による *In Situ* 観察を行い、Al 含有鋼のさび層生成過程を調査した。また、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 測定によるさび層化学結合状態解析および XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) 測定による Fe および Al 周辺の局所構造解析を行った。その結果、Al 含有鋼には腐食初期に Al 酸化物が生成し、腐食が進むと Al 酸化物中の Al<sup>3+</sup>イオンは、その後生成するオキシ水酸化鉄中に取り込まれることが分かった。また Al を添加することによりさび層の結晶性が低下し、緻密で凝集したさび層へと変化していくとともに、さび層中の Al 周辺には OH<sup>-</sup>イオンが多く配位し、 $\alpha$ -(Fe,Al)OOH が生成していることが明らかになった。

キーワード：放射光、腐食、さび層、鉄鋼、Al

### 1. 目的

鉄鋼材料は、安価であり強靱で加工性に富み比較的容易に入手できる材料であるが、腐食により板厚が減少し強度が低下するという問題がある。一方、Cr, Cu, Ni 等の耐候性向上元素を少量含有した耐候性鋼は、長期間使用すると表面に緻密な保護性のさび層を形成し腐食速度を著しく低下させる効果がある。しかしながら、耐候性鋼は飛来塩分量が 0.05mdd (mgNaCl/dm<sup>2</sup>/day) 以上である厳しい環境下では層状剥離さびが発生し、緻密で密着性に優れる保護性さび層は生成されにくくなる。この問題の対策として、鉄鋼材料に Al を添加することで、高飛来塩分環境 (0.05mdd 以上) においても耐候性が向上するということが報告されている。この Al 添加による耐候性向上のメカニズムについてはいまだ詳しく解明されていないのが現状である。そのため、高飛来塩分環境における Al の添加が保護性さび層にどのような影響を与えるかを解明することは、さらなる耐候性向上に不可欠である。そこで本研究では、放射光 X 線を利用して Al 含有鋼のさび層生成過程およびさび層構造に及ぼす Al 添加の影響を調査する。

### 2. 方法

試験片には、0, 1, 3, 5, 8, 14mass% Al 含有鋼 (1100mm×w60mm×t3mm) を用いた。これらの試験片について大気暴露試験、促進試験およびさび層生成過程の *In Situ* 観察を目的とした乾湿繰り返し試験を行った。生成したさび層をさび試料とする。大気暴露試験のさび試料については、対空面と対地面を区別している。

### 3. 研究成果

Fig.1 に 5mass% Al 含有鋼のエネルギー分散型 XRD による *In Situ* 観察結果を示す。腐食生成物の同定に使用した JCPDS データ、データ番号および記号も同時に示している。同図より、腐食初期から  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub> の Al 酸化物のピークが確認できる。1 サイクル目で確認できた  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のピークは、3 サイクル目になると消失している。3 サイクル目から  $\alpha$ -FeOOH,  $\beta$ -FeOOH のピークが確認できるよ

Symbol	Name	$d(10^{-1}\text{nm})$	$I$	hkl	PDF
●	$\alpha$ -FeOOH	2.489	10	(040)	#00-029-0713
		2.253	14	(121)	
◎	$\beta$ -FeOOH	3.333	100	(310)	#00-034-1266
		2.550	55	(211)	
		2.295	35	(301)	
▲	$\gamma$ -FeOOH	3.294	100	(210)	#00-044-1415
		2.473	76	(301)	
☆	$\kappa$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.235	8	(004)	#00-052-0803
		2.166	12	(123)	
▼	Al(OH) <sub>3</sub>	2.271	30	(-1-12)	#00-024-0006
#	$\alpha$ -AlOOH	2.317	56	(111)	#00-005-0355

Symbol	Name	$d(10^{-1}\text{nm})$	$I$	hkl	PDF
●	$\alpha$ -FeOOH	4.980	12	(020)	#00-029-0713
		4.183	100	(110)	
◎	$\beta$ -FeOOH	7.467	40	(110)	#00-034-1266
		5.276	30	(200)	
▲	$\gamma$ -FeOOH	6.270	61	(200)	#00-044-1415
■	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4.842	10	(111)	#01-089-0691

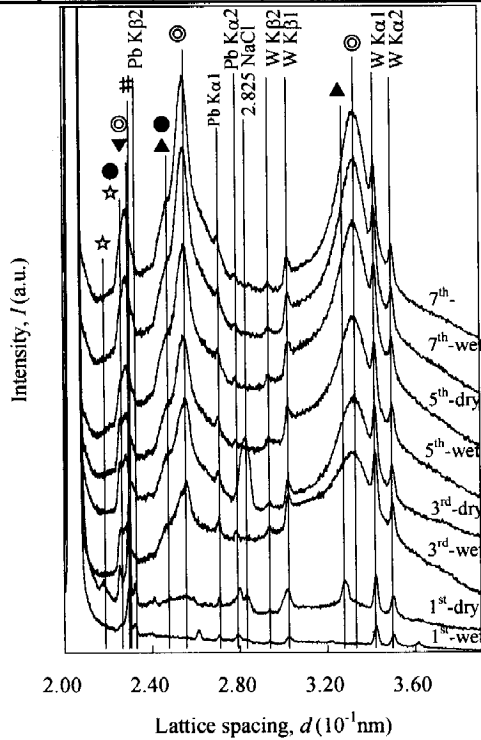


Fig.2 Energy dispersive *In Situ* XRD spectra of steel containing 5mass% Al at the wet/dry cycles with 3.5wt% NaCl solution film.

うになり、 $\gamma$ -FeOOH のピークは 3 サイクル目では消失している。それに対して $\alpha$ -FeOOH および  $\beta$ -FeOOH は、乾湿繰り返しサイクルが進むにつれピークが大きくなる様子が確認できる。これより Al 含有鋼の腐食反応は、腐食初期に Al 酸化物が生成し、さらに腐食が進むと Al 酸化物の状態 で存在していた Al は水溶液膜内に溶出し Al<sup>3+</sup>イオンの状態になり、その後オキシ水酸化鉄が形成される過程において水溶液膜内に溶出していた Al<sup>3+</sup>イオンがオキシ水酸化鉄内に取り込まれると考えられる。

次に、大気暴露試験対空面の角度分散型 XRD スペクトルを Fig.2 に示す。腐食生成物の同定に使用した JCPDS データ、データ番号および記号も同時に示している。同図より Al 含有鋼に生成したさび層は、主として $\alpha$ -FeOOH、 $\beta$ -FeOOH、 $\gamma$ -FeOOH のオキシ水酸化鉄で構成されていることが認められる。

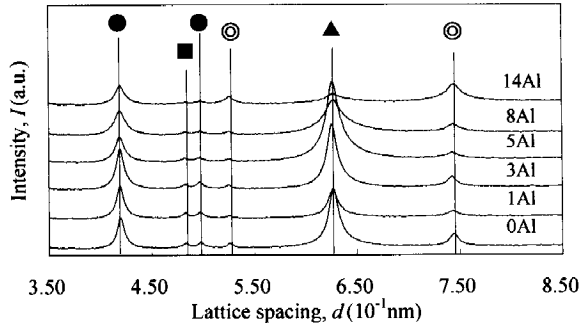


Fig.2 Angular dispersive XRD spectra of rust samples of steel containing Al exposed for 1 year at Miyakojima (skyward).

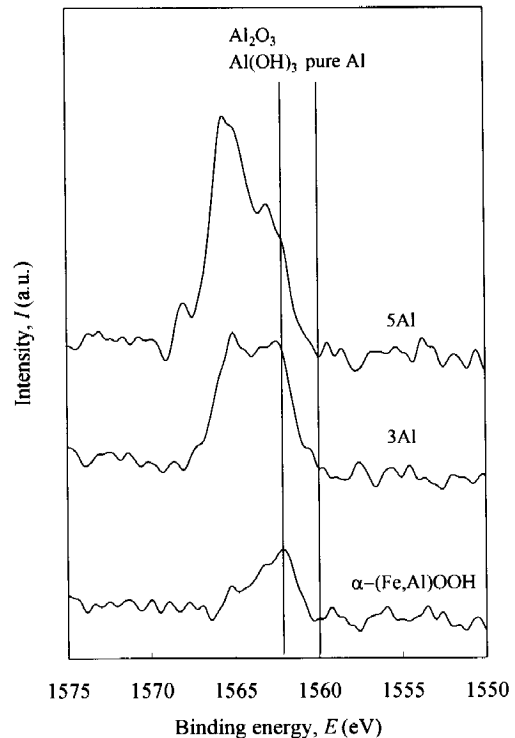


Fig.3 XPS spectra at Al-1s of reference sample and rust samples of steel containing Al exposed for 1 year period at Miyakojima.

また、そのスペクトルは、Al含有量が増加するに従いピークがブロードになる傾向が見られる。特に、14mass% Al含有鋼においては、ピークは著しくブロードになる。XRDスペクトルにおいてピークがブロードとなることは、結晶子サイズが小さくなることや、結晶が歪んでいるなどにより結晶性が低下するということを示している。この結果は、対地面、促進試験および乾湿繰り返し試験のさび試料についても同様であった。このことよりAl添加は、さびの結晶子サイズを小さくするなど結晶性を低下させる効果があり、Al添加により保護性さびである $\alpha$ -FeOOHの生成を促進させる効果があるものと考えられる。

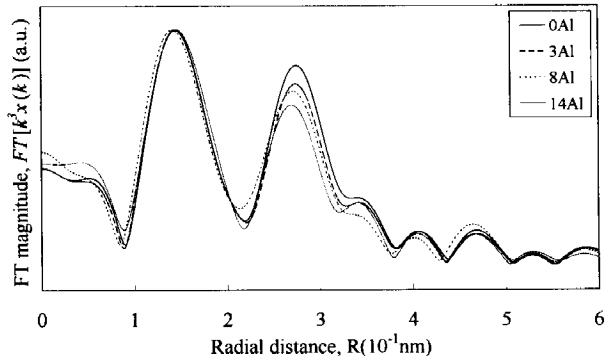


Fig.4 RDF around Fe of rust samples of steel containing Al exposed for 1 year at Miyakojima (skyward).

大気暴露試験対空面の Al 1s の XPS スペクトルを Fig.3 に示す。同図には、標準試料として作製した  $\alpha$ -(Fe,Al)OOH も同時に示している。Fig.3 より Al 1s は、 $\alpha$ -(Fe,Al)OOH、さび試料ともに Al(OH)<sub>3</sub> もしくは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に近い状態であることが分かる。このことから、さび層中の Al 周辺には OH<sup>-</sup>イオンが多く存在している可能性があることが示唆される。

大気暴露試験対空面の Fe K 周辺の EXAFS スペクトルより動径分布関数を求めた結果を Fig.4 に示す。同図より、Fe-Fe の最近接 (0.26nm 付近) のピークに注目すると、Al を添加することによりピークが下がることが確認できる。また、このことは、Al 含有量が増加するに従い顕著になる傾向がある。促進試験および乾湿繰り返し試験についても同様の傾向を示している。Fe-Fe の最近接のピークが下がるのは、FeOOH を形成している FeO<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub> の八面体ネットワーク構造が乱れているということを示している。したがって、Al を添加することにより、FeO<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub> の八面体ユニットのネットワークに歪が生じ、さびが微細なものへと変化していくと考えられる。

#### 4. 結論

Al 含有鋼は腐食初期に Al 酸化物が生成し、腐食が進むと Al 酸化物中の Al<sup>3+</sup>イオンは、その後生成するオキシ水酸化鉄中に取り込まれると考えられる。また、鉄鋼材料に Al を添加することによりさび層の結晶性が低下して緻密で凝縮したさび層へと変化し、さび層中の Al 周辺には OH<sup>-</sup>イオンを多く配列して  $\alpha$ -(Fe,Al)OOH が生成すると推測される。

Al 含有鋼は、緻密なさび層が形成され、さび層中の Al 周辺には OH<sup>-</sup>イオンが多く配列することによりさび層は負電荷にチャージされ、環境中の腐食因子である負電荷の Cl<sup>-</sup>イオンの進入が防がれることが耐候性向上の一因であると考えられる。