暴露試験で生じたアルミニウム添加鋼のさび構造

西村 俊 弥

物質・材料研究機構

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 10 (2007), pp. 908–915
© 2007 The Japan Institute of Metals

Structure of the Rust on Aluminum Bearing Steel after the Exposure Test

Toshiyasu Nishimura

Metals Structural Research Center, National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba 305-0047

The structure of the rust formed on Al bearing steel was analyzed by EPMA and FIB-TEM, and the electrochemical behavior of the rust was investigated by the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) method after the exposure test. The 0.8 mass% Al bearing steel showed high corrosion resistance compared to carbon steel (SM) and conventional weathering steel (SMA) in the exposure test. EIS measurement was taken to estimate the rust resistance (R_{rust}) of the rusted steel. It was found that R_{rust} of Al bearing steel was much larger than that of SMA or SM. EXEFS (Extended X-ray Emission Fine Structure) and the X-ray analysis by EPMA and TEM-EELS showed that Al existed in Al^{3+} oxidized state in the inner iron rust layer for Al bearing steel. TEM showed that nano-scale complex iron oxides containing Al were formed in the inner rust of the Al bearing steel. Finally, it was found that the corrosion resistance of Al bearing steel could be increased by the formation of the nano-scale complex oxide containing Al in inner rust to prevent the penetration of Cl ions.

(Received June 1, 2007; Accepted July 25, 2007)

Keywords: rust, atmospheric corrosion, aluminum, electron probe microanalysis, transmission electron microscope, impedance, chloride

1. 緒 言

我が国では、今後、人件費の高騰が懸念され、維持管理費用を削減できる耐候性鋼が着目されている。また、橋梁や鋼構造物などの多くが海浜地域に集中しているために飛来塩分が多い環境で使用可能な Ni 添加型耐候性鋼が開発された¹⁻²⁾。一方、中国等のアジアの経済発展が目覚ましく、希少な金属元素の枯渇化が危惧されて価格の著しい高騰が起きている。従って、将来においては希少金属をできる限り使用しない材料設計が望まれており、資源循環型社会に対応することが求められている。しかし、例えば、希少な Ni を置換することが可能な新しい元素の探索手法についてはこれまで知見が不十分であった。著者らは、海浜地域で使用可能な耐候性鋼の耐食指針を得るための基礎研究として、2 元系電位-pH 図作成システムを用いて各種複合鉄さび(Fe-X 系)の化学的安定性を検討してきた³⁾。その結果、鉄さび中における耐食元素は存在状態に従って幾つかに分類することが可能であり、Ni と同様に鉄と複合酸化物を形成する可能性がある元素として Al および Si を見出した。さらに、上記元素を添加した低合金鋼を実際に溶製し、乾湿繰り返し腐食試験によって生成した鉄さび中における各元素の形成状態について物理化学的に解析し、本手法が概ね妥当であることを確認した⁴⁾。Al や Si は地球資源として豊富であり、また、鋼材のリサイクル性を損なわないことから添加元素として将来的

に重要な元素といえる。

一方、従来より耐候性鋼のさび解析については多くの報告がなされており⁵⁻¹⁰⁾、最近では新しい解析手法の適用等により、環境の影響や元素の効果も明らかとなりつつある¹¹⁻¹⁵⁾。しかし、Al や Si を添加した低合金鋼の大気腐食性については、一部の報告以外では知見が乏しいのが実状である¹⁶⁻¹⁸⁾。

今回、海浜地域で暴露した 0.8 mass% Al 添加鋼のさび形成状態を解析するために新しい手法として、EPMA (Electron Probe Microanalysis : 電子線マイクロアナリシス)を用いた特性 X 線解析 (Characteristic X-rays Analysis) および EXEFS (Extended X-ray Emission Fine Structure : X 線放射微細構造) スペクトル解析を用いた。さらに、TEM (Transmission Electron Microscope : 透過電子顕微鏡)においては、FIB (Focused Ion Beam)により鉄さび内層から試料を切り出して作成し、ナノレベルの観察を行い、さらに EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy : 電子エネルギー損失分光法)により元素の状態解析を可能とした。このように、本研究では鉄さびを破壊せずに、かつ微小領域の元素の状態解析を行うことに注力して鉄さびの構造解析を行なった。また、同様な主旨から EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy : 電気化学インピーダンス)測定を用いて、ありのままの鉄さびの電気化学特性を評価し、物理解析結果と併せて耐食機構を検討した。

2. 実験方法

供試材は、炭素鋼 (JIS-SM 相当: 0.1C-0.2Si-0.7Mn-0.01P-0.003S-0.003N-0.002O-Fe) に対して Al を 0.8 mass% 添加した低合金鋼であり, 1250°C で 1.5 h 加熱後に粗圧延し, 1100°C において厚さ 3 mm まで仕上げ圧延を施した. ミクロ組織観察では Al 介在物は認められず, フェライト/パーライト組織であることを確認した. 暴露試験は, 千葉県銚子の日本ウェザリングテストセンター (飛来塩分量: 0.3 mg/dm²/day) に 100×50×2 mm サイズの試料を用いて 3 年間まで行なった.

暴露試験後の鉄さびの解析には, EPMA および TEM を用いた. EPMA では, さび中における元素のマッピングに加えて, 1 μm 程度の電子線を照射して放出される特性 X 線スペクトルを測定することにより微少領域の元素について状態分析が可能である. さらに, 非常に新しい手法として EXEFS スペクトルを利用した微少領域の状態解析を試みた. EXEFS スペクトルは, 特性 X 線のショルダーに見られる微細構造であり, スペクトル形状が化学状態を反映する. 鉄さびのような結晶性の低い材料に関しては EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 法の適用が報告されているが, Al や Si のような軽元素には使用が難しいことも報告されており本手法の有効性を確認した. EPMA 測定では, 日本電子製 JXA-8600MX を用い, 加速電圧 15 kV, 照射電流 1×10^{-7} A, ビーム径 1 μm で行なった. 暴露試験後の試料を透明樹脂に埋め込み, 乾式にて断面研磨し, カーボン蒸着した. さびの断面について Al の濃度分布を測定し, さび中の Al 濃化部について, Al K_α および K_β 特性 X 線, および EXEFS スペクトルの解析により, Al の化学結合状態を分析した. TEM では, 地金近傍において Al が濃化している鉄さび層部分を FIB により切り出し, PHILIPS 社製 CM30 により断面観察を行なった. Al 濃化部分の検出には, EDAX 社製 PV9900 のエネルギー分散型 X 線分析 (EDXS) を用いた. また, Al 濃化部分における Al の状態解析には, GATAN 社製 PEELS MODEL666 により EELS 分析を行なった. エネルギー分解能は Zero loss 領域の EELS スペクトル透過電子の半値幅として 1.3–1.8 eV であり, Al 濃化部分において Al K EELS および L EELS スペクトルを測定した.

電気化学測定では, 暴露試験 3 年後の試料を用いて電極を作製して, EIS 測定を行った. 試料は, Al 添加鋼と比較材の従来耐候性鋼 (SMA: 0.4Cu-0.6Cr-Fe 系) および一般炭素鋼 (SM) である. 測定条件は, 0.1 mol-Na₂SO₄ 溶液, 2 電極式, 20 kHz~0.3 mHz, 印加電圧 10 mV である.

3. 結果

Al 添加鋼の耐食性は, 暴露試験を銚子において 3 年間行い, さびを剥離して求めた鋼材の質量減少量により評価した. さび剥離をクエン酸アンモニウム溶液 (60°C) において行くと, 炭素鋼に比べて Al 添加鋼の腐食量は 80% 程度まで減少していた. このことから飛来塩分の高い環境において

Al の添加が有効であることが判明した. 以下では, このような Al 添加鋼の耐食機構を明らかにすることを目的としてさびの電気化学的特性および形成状態について解析を行なった.

まず, 暴露試験を銚子において 3 年間行なった Al 添加鋼について EIS 測定によりさび層の電気化学的特性評価を行なった. Fig. 1 は, Al 添加鋼の EIS 測定結果であり, 比較として, 炭素鋼 (SM), 従来耐候性鋼 (SMA) の結果も合わせて示す. SM および SMA 鋼に比較して, Al 添加鋼のインピーダンススペクトル (Z) は広い周波数範囲で高い値を示している. 例えば, 1.0 Hz のインピーダンスでは, SM, SMA, Al 添加鋼, それぞれ, 320, 900, 1700 ohmcm² を示し, この値は, 形成されたさび層の抵抗 (R_{rust}) に対応している. より具体的には, 酸化物単体の抵抗が非常に高いことを考慮すると, R_{rust} はさび細孔内の溶液抵抗に対応し, さび層の緻密さを反映するものと推定される. 従って, 暴露試験後の EIS 測定結果では, 従来の SMA に比較して Al 添加鋼には電気化学的に高インピーダンスの表面さび層が形成されていることが理解される. また, 暴露試験初期における薄いさび層では, 低周波側において位相がゼロに収束し, さび下における鋼材の腐食に基づく電荷移動抵抗が見られるが, 今回のさび層では観察されない. これは, 3 年間の暴露において十分な厚さにさび層が生成していることを示している. さらに, 1 KHz 以上の高周波域において容量成分が確認される. これは, 内層に形成された酸化物の容量に対応し, 内層が押し固められて一体となった (熟成された) 酸化物体が部分的に形成されつつある状況を反映するものと考えられる.

以上のように, 高インピーダンスの表面さび層の形成により Al 添加鋼の耐食性が高いものと理解されるため, 以下で

Fig. 1 EIS spectra of the rusted samples after the exposure test for 3 years at Choushi site. (Al-Steel: 0.8%Al bearing steel, SMA: conventional weathering steel, SM: carbon steel)

は、形成されたさび層の構造について物理解析により詳細に検討を行なった。

まず、暴露試験を3年間行ったAl添加鋼について表面のさび層をEPMAを用いて解析した。Al添加鋼のさび断面についてAl, Fe および酸素(O)の元素分布を求めたものがFig. 2である。酸素の分布から鉄さび層は100 μm 程度の厚さと見積もられる。ここで、Alの分布を見るとAlがさび層の下層側に層状に濃化していることが分かる。ここで、Al分析におけるCount数の比較からAlの濃度を推定すると、さび中のAl濃化部分では地金のAl量(0.8 mass%)の3~4倍程度の濃度が検出された。また、Alの濃化層が層状に見られるのは、さびの連続的な形成と密接な関係があると考えられる(詳細は後述する)。

EPMAを用いて、このAl濃化層部分に1 μm の電子線を照射し、発生する特性X線スペクトルを評価してAlの存在状態を解析した。Fig. 3に示すように、標準物質として、 Al_2O_3 および金属Alを用いてAl K_α および K_β 特性X線のスペクトルを求め、Al添加鋼でのAl濃化層の分析結果と比較、照合した。Al K_α 特性X線スペクトルはピークを示し、その位置は、標準物質の金属Alと異なり、 Al_2O_3 の位置に近いことが示される。同様に、Al K_β 特性X線の分析結果ではピーク強度が弱い、標準物質の金属Alと異なり、 Al_2O_3 のピーク位置に近いことが示される。このことから、さび層におけるAl濃化層では、Alは金属状態ではなくて3価の酸化物状態であることが推察される。このようにEPMAの特性X線スペクトル形状を比較検討することにより化学結合状態を反映した化学シフトの検討から元素の状態解析が可能であることが示された。さらに、XPS(X-Ray Photoelectron Spectroscopy)と比較すると、EPMAでは1 μm 程度の電子線を照射して特定された微少領域について元素の状態解析が可能である利点があり、今回は、Al濃化層の1 μm 程度の部分の解析を可能とした。

微少領域の状態解析にEPMAの特性X線スペクトル解析が有効であることが示されたが、元素の種類によっては化学シフトが明確には現れない場合もある。これは、特性X線スペクトルが、例えば K_α 線ならL殻からK殻への電子遷移というように、2つの準位間の差であり、2つの準位が同程度シフトするとスペクトルに変化が現れないためであり、

Fig. 3 Characteristic X-rays spectra of Al K_α and K_β at the Al-rich position in inner rust of Al bearing steel in Fig. 2 obtained by EPMA.

Fig. 4 EXEFS spectra of Al for the test sample (corrosion products) and standard chemicals (Al, Al_2O_3) obtained by EPMA.

Fig. 2 Distributions of Al, Fe and Oxygen (O) in the rust of Al bearing steel obtained by EPMA.

元素によっては他の手法も併せて調べる必要がある。また、今回の試料では Al 添加量が低く、微弱な特性 X 線スペクトルを解析しており、上記分析のみでは断定は難いためさらに新しい方法として EXEFS を用いて解析した。Fig. 4 に Al 添加鋼のさび中の Al 濃化部分から得られた Al K EXEFS スペクトルを示す。標準物質では、金属 Al に比べて Al_2O_3 のスペクトルのピークの立ち上がりが低エネルギーに存在することが示されている。これらの結果は、Kawai¹⁹⁾ らが蛍光 X 線スペクトルで得たものや、Tanuma²⁰⁾ らが特性 X 線スペクトルで得たものと一致している。Al 濃化部分から得られた Al K EXEFS スペクトルは、低エネルギー側にピークの立ち上がりが観察されることから Al_2O_3 のスペクトルに近いことが分かる。このように、さび中における Al は、金属状態(0 価)ではなく、 Al^{3+} (3 価)の酸化物状態であることが EXEFS スペクトル結果からも示される。また、Al K EXEFS スペクトル形状を検討することにより微少領域について耐食元素の状態解析が可能であることが確認された。このような EXEFS スペクトルは、XRF (X-ray Fluorescence: 蛍光 X 線)測定においても観測が可能であるが、EPMA を利用した場合では、微少領域を測定できることに加えて、測定時間が短いことが利点となる。現段階では、EXEFS スペクトル測定は非常に新しい手法であるために報告例も少ないが、微少領域の状態解析に有力な手法として今後の発展が期待できる。

Al 添加鋼のさび層に形成した Al 濃化層をさらに詳細に解析することを目的として TEM 観察を行った。EPMA のさび断面観察結果を利用し、地金から数 μm 程度の位置の内層

さびを FIB より切り出し、試料の TEM 明視野像を Fig. 5 に示す。さび層の明視野像には、白く見える明るい層が 1 μm 程度間隔で層状に生成していることが示される。そこで、Fig. 5 に見られる白い層の部分から A~D の位置を選定し、また、白い層の中間の領域(明視野における黒く暗い部分)から E~H を選定して解析を行った。まず、ADXS 分析により各位置の成分分析を行った結果が Fig. 6 である。白い層の A 点の結果(1)では、Al および Fe のピークが検出され、Al を含有する複合鉄酸化物であることが示される。同様に B~D 点では、Al および Fe のピークが検出され、Al を含有する複合鉄酸化物であることが示された。一方、E 点の結果(2)では Al のピークは検出されず、Al を含有しない鉄酸化物であることが示される。同様に F~H 点でも Al は検出されず、Al を含有しない鉄酸化物であることが示された。このように、さび層の明視野像において白い層に示される部分が Al 含有複合鉄酸化物層である。これは、主に Al が軽元素であることに起因して明視野像において白い層と示されたと考えられる。

次に、Fig. 5 における各位置について、TEM 明視野像および電子線回折結果を示したものが Fig. 7 である(図中の符号は Fig. 5 の各位置を示す)。Al 含有複合鉄酸化物層である A 点では、ナノメートルオーダーの超微細酸化物粒子が集合してコロニー(1 つの集合体)を形成している状態が分かる。また、同様に、C 点ではナノメートルオーダーの超微細酸化物粒子が集合して白い層を形成し、層の中心部が最も密度が高く、中心から離れると粗になっていく分布状態が分かる。電子線回折の結果では、A, C いずれもハローパターン

Fig. 5 FIB-TEM analysis for the sample cut from the inner rust near the base metal of Al bearing steel in Fig. 2.

Fig. 6 ADXS results of the samples at the each position in Fig. 4 in the rust of Al bearing steel. (1: position A-D, 2: position E-H)

Fig. 7 Bright field images and diffraction patterns of TEM for the samples at the each position in Fig. 5 in the rust of Al bearing steel.

となっており、酸化物サイズがナノメートルオーダー以下と超微細であることを示している。また、Al を含有していない部分では、H 点の電子線回折結果は Fe_3O_4 構造を示しており、また、E, F, G 点では $\alpha\text{-FeOOH}$ 構造を示していた（測定部分は写真中央部）。鉄さび内層においては、 $\alpha\text{-FeOOH}$ および Fe_3O_4 の存在が既に報告されており、今回の結果も同様であったが詳細についてはさらに検討が必要である。

以上のように、Al 添加鋼の内層は、ナノサイズの Al 含有鉄酸化物が集積して層状の濃化層を形成しており、その中間の部分は Al を含まない鉄酸化物で構成された複合的な酸化物層であることが分かった。

Al 添加鋼の内層におけるナノサイズの Al 含有複合鉄酸化物層について EELS スペクトルを Fig. 8 に求めた。非弾性散乱に起因するバックグラウンド成分を除去した Al K および Al L EELS スペクトルをそれぞれ、(1)～(3), (4)～(6) に示す。Al L EELS スペクトルにおいて、(5)に示す標準物質

の Al_2O_3 では、80 eV あたりから急に立ち上がりを示し、82, 100 eV あたりに 2 つの大きなピークを示すことを特徴とする。一方、(6)の標準物質の金属 Al では、75 eV あたりから緩やかに立ち上がりを見せて、1 つの大きなピークを示す。Fig. 7 の(A)点から求めた Al L EELS スペクトル(4)では、82, 100 eV あたりに 2 つの大きなピークを示すことから標準物質の Al_2O_3 のスペクトルに近いことが分かる。また、Al K EELS スペクトルにおいては、(2)に示す標準物質の Al_2O_3 では、1550 eV あたりから急に立ち上がりを示し、エッジ近傍に大きなピークを示す。これは、Al 1s から Al 3p への遷移に対応するものと考えられ、酸化物の EELS スペクトルの特徴といえる。一方、(3)の標準物質の金属 Al では、このようなエッジ近傍の大きなピークは見られない。Fig. 7 の(A)点から求めた Al K EELS スペクトル(1)では、エッジ近傍に鋭いピークを示し、標準物質の Al_2O_3 のスペクトルに近い。また、(1)では高エネルギー側にかけてバックグラウンドが大きくなっているが、これは、試料が厚く非弾性

Fig. 8 EELS spectra of Al K and L for the samples at the Al-rich position in Fig. 4 in the rust of Al bearing steel with standard chemicals (Al, Al_2O_3).

散乱の効果が大きいことを示している。以上のように、EELS スペクトル解析では、ナノサイズの Al 含有複合鉄酸化物層における Al の存在状態は、3 価の酸化物状態であることが示めされる。この結果は、EPMA の特性 X 線および EXEFS スペクトル解析の結果と一致しており、EELS を用いたナノレベルの解析結果は妥当なものと判断される。

以上のように、Al の状態解析については、EPMA および TEM を利用して新しい手法を試みた。標準物質を用いて比較照合法により金属 Al と酸化物の Al_2O_3 のスペクトルのどちらに近いかを観察し、その結果、酸化物の Al_2O_3 のスペクトルに近いことが判明した。この段階だけでは Al が鉄酸化物中に存在するか、または、 Al_2O_3 のような Al 酸化物であるかは判定ができないが、TEM における EDXS 分析から Al 含有酸化物に鉄成分が検出され、Al 含有鉄酸化物であると推定された。今回では、まだ新しい手法の妥当性を検討する段階であり、スペクトルの比較を行う程度であったが、今後は、スペクトルの形状の詳細解析からさび構造や化学状態についての知見も得られることが期待される。

4. 考 察

4.1 鉄さび層の構造と連続的な形成過程

Al 添加鋼の暴露試験後の鉄さびでは、さび内層において

Al 濃化層が層状に形成していることが確認された。このようなさび構造を形成する理由を推定するためには、さび層の連続的な形成過程を考える必要がある。これまで、促進腐食試験において、Al 添加鋼の鉄さびではさび内層において Al 濃化層が層状に形成されており、さらに腐食試験の濡れ過程の回数と Al 濃化層の層数が概ね一致することが示された。つまり、濡れ過程 1 回について Al 濃化層が 1 層形成されると判断される。従って、実環境暴露試験では、降雨や結露による濡れ過程 1 回について Al 濃化層が 1 層形成される可能性がある。促進試験のように毎回同じ試験が繰り返される場合には濡れ過程 1 回について濃化層が 1 つ形成されることは、比較的明確に現れる。しかし、実際の暴露試験では、多数の乾湿繰り返し過程があり、さらに各場合の継続時間が異なるために、濃化層の厚みや間隔が一定ではない。おそらく、3 年の暴露試験によって比較的腐食量の多いときの濃化層が明確に現れ、内層部分に縞模様を形成したものと推定される。

一方、促進試験においては、濡れ過程から乾燥過程に移行すると表面の水膜が薄くなっていき、この水膜の水位は、ポーラスで大きい鉄さびで構成された外層より下であり、かつ緻密な内層より上の位置、すなわち内外層の中間位置に保持されることが確認された。このとき、地金から溶出した Al イオンは水膜中に存在して内外層の中間位置に移動している。この状態から乾燥過程において化学的安定性に従って

新しい Al 濃化層が形成されるため、内外層の中間位置に最も新しい Al 濃化層が形成されるものと推定される。さらに、乾燥過程における内外層の中間位置における新しいさび層の形成では、ナノサイズの酸化物の集合体である Al 濃化層は水膜から内層側に接した表面に形成され、大きいサイズの鉄さびは外層側にランダムに形成されるものと考えられる。このように、Al 添加鋼では、濡れ過程 1 回につき 1 層 Al 濃化層が内外層の中間位置に新たに形成されるものと推定される。

FIB-TEM の結果(Fig. 7)では、Al 含有複合鉄酸化物層の形態として 2 種類が確認されている。つまり、A 点ではナノメートルオーダーの超微細酸化物粒子が集合してコロニー(1 つの集合体)を形成しており、また、C 点では超微細酸化物粒子が集合して白い層を形成し、層の中心部が最も密度が高く中心から離れると粗になる分布が示された。これは、超微細酸化物粒子の生成段階では本来コロニーを形成するが、定着する内層表面に凹凸があり、そこに微細粒子が堆積していき、最終的には、C 点のような粗密分布を形成する場合もあるものと推察される。

4.2 Al 添加鋼の耐食機構

暴露試験後の EIS では、炭素鋼(SM)および従来耐候性鋼(SMA)に比較して、Al 添加鋼のインピーダンススペクトルは広い周波数範囲において高い値を示しており、電気化学的に高抵抗のさび層が形成されていることが示された。特に、酸化物単体の抵抗は非常に高いことから、この値(R_{rust})は、さび細孔内の溶液抵抗に対応し、さび層の緻密さを反映するものと推定される。具体的には、SM および SMA ではさび層に欠陥が多く存在して塩水の透過が容易であるのに対して、Al 添加鋼では著しくさびの欠陥が少ない状態にあるといえる。FIB-TEM 観察では、ナノサイズの Al 含有複合鉄さびが集合体を形成して濃化層を形成していることが示された。さらに、このような Al 濃化層が鉄さびの内層に幾層にも形成されていた。このようにナノサイズの Al 含有鉄酸化物の濃化層がさびの欠陥を埋めて塩水の透過を防いでおり、さらに、幾層も形成されることにより物理的遮断(バリアー)効果を高めているものと推定される。このことは、逆に、Al 添加鋼では、さび層がある程度地金を覆う段階になって高耐食性を発揮できるものと考えられる。Al は電気化学的に卑な元素であり、腐食初期の地金の活性溶解では腐食を促進することも推定され、暴露初期では耐食効果が低い場合も予想される。

また、低合金鋼のさびの防食では、選択透過性の観点から電気化学的遮断効果を検討することが重要である²¹⁻²³⁾。これまで、低合金鋼の 10 μm 厚さの箔を腐食試験により全てさび層に変えて、その選択透過性を評価してきた。その結果、炭素鋼のさびではアニオン透過性を示すのに対して、Al 添加鋼ではカチオン透過性に変化することが確認されている²⁴⁻²⁵⁾。これにより、Al 添加鋼のさびでは、Cl⁻ イオンのさび中への透過が抑制されることが示された。今回の物理解析では、Al 添加鋼のさび中においてナノサイズの Al 含有複合鉄酸化物層が形成されており、その中の Al の存在状態に

ついて、EPMA による特性 X 線解析、EXEFS 解析、さらに TEM-EELS 解析を行っている。いずれの結果においても Al は、3 価の酸化物状態で鉄さび中に取り込まれていることが示された。従って、このような Al 含有複合鉄酸化物層がカチオン透過性を示すものと推察される。TEM における電子線回折では、Al 含有複合鉄酸化物層の結果はハローパターンを示し、ナノサイズの超微細粒子であることが示されたが、結晶構造は確認できなかった。また、Al の状態解析では、3 価の酸化物状態であることが示されたが、鉄さびの結晶構造におけるサイトや鉄との結合状態については未確認である。今後、さらに上記解析技術の高度化を進め、また、他の手法を追加して、さび構造の詳細な検討を行うことにより、選択透過性との関係を明らかにできるものと考えられる。

以上のように、Al 添加鋼のさび層では、ナノサイズの Al 含有鉄酸化物の濃化層が幾層にも形成されるにより、物理的および電気化学的にバリアー層を構成し、Al 添加鋼の耐食性を高めているものと推察される。

5. ま と め

海塩粒子の飛来する環境において 3 年間暴露試験を行い、Al 添加鋼に生成したさび層の形成状態を物理解析および電気化学的解析により評価した。

1) EIS では、炭素鋼(SM)および従来耐候性鋼(SMA)に比較して、広い周波数範囲において Al 添加鋼のスペクトルは高いインピーダンスを示しており、電気化学的に高抵抗のさび層が形成されていた。

2) EPMA におけるさび断面観察では、Al はさび内層に層状に濃化層を形成している。この Al 濃化層における Al の存在状態について Al K α および K β 特性 X 線解析、さらに EXEFS 解析を行うことにより、Al が 3 価の酸化状態で鉄さび中に存在していることが示された。

3) FIB-TEM 観察では、ナノサイズの Al 含有複合鉄さびが集合体を形成して濃化層を形成していることが示される。このような Al 濃化層が鉄さび内層中に幾層にも形成されることにより、物理的および電気化学的にバリアー層を構成し、Al 添加鋼の耐食性を高めているものと推察される。

文 献

- 1) T. Kodama: Zairyo-to-Kankyo **49**(2000) 3-9.
- 2) M. Yamamoto and T. Kodama: Bull. ISIJ **4**(1999) 155-162.
- 3) T. Nishimura and T. Kodama: Corrosion Science **45**(2003) 1073-1084.
- 4) T. Nishimura, A. Tahara and T. Kodama: Materials Transactions **42**(2001) 478-483.
- 5) U. R. Evans: Corrosion Science **9**(1969) 813-821.
- 6) T. Misawa, K. Asami, K. Hashimoto and Shimodaira: Corrosion Science **14**(1974) 279-289.
- 7) I. Suzuki, Y. Hisamatsu and N. Masuko: J. Electrochem. Soc. **127**(1980) 2210-2215.
- 8) M. Stratmann, K. Bohnenkamp and T. Ramchandran: Corrosion Science **27**(1987) 905-926.
- 9) J. Dunnwald and A. Otto: Corrosion Science **29**(1989) 1167-1176.
- 10) H. E. Townsend: Corrosion **57**(2001) 497-501.

- 11) M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Mastuda, H. Nagano and T. Misawa: *Corrosion Science* **36**(1994) 283-299.
- 12) H. Konishi, M. Yamashita, H. Uchida and J. Mizuki: *Mater. Trans.* **46**(2005) 329-336.
- 13) T. Nishimura, H. Katayama, K. Noda and T. Kodama: *Corrosion* **56**(2000) 935-941.
- 14) T. Nishimura, H. Katayama, K. Noda and T. Kodama: *Corrosion Science* **42**(2000) 1611-1621.
- 15) T. Nishimura, K. Noda and T. Kodama: *Corrosion* **57**(2001) 753-758.
- 16) K. Y. Kim, Y. H. Hwang and J. Y. Yoo: *Corrosion* **58**(2002) 570-583.
- 17) K. Asami and M. Kikuchi: *J. Japan Inst. Metals* **66**(2002) 649-656.
- 18) A. Tamada and Tanimura: *Boushoku-Gijyutu* **21**(1972) 513-522.
- 19) J. Kawai and K. Hayashi: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **92**(1998) 243-245.
- 20) S. Tanura and M. Nishino: *Spectrochim. Acta* **53**(1998) 505-507.
- 21) M. Sakashita and N. Sato: *Boushoku-Gijyutu* **28**(1979) 450-456.
- 22) M. Sakashita and N. Sato: *Corrosion Sci.* **17**(1977) 473-478.
- 23) Y. Yomura and M. Sakashita and N. Sato: *Boushoku-Gijyutu* **28**(1979) 64-69.
- 24) K. Noda, T. Nishimura, H. Masuda and T. Kodama: *J. Japan Inst. Metals* **64**(2000) 767-770.
- 25) K. Noda, T. Nishimura, H. Masuda and T. Kodama: 196th Meeting of the Electrochemical Society, ECS, (1999) paper-524.