

課題番号: 2006A0169

・課題名: 耐候性鋼実橋梁さびのCr-K XAFS解析

・実験責任者: 原 修一(住友金属テクノロジー(株))

・使用ビームライン: BL19B2

・実験結果:

微量の Cr,Cu,Ni を含有する耐候性鋼は生成する保護性さび層により無塗装で用いることができ、橋梁等の鋼構造物に広く使われている(JIS SMA 規格鋼材)。保護性さび層の本質は Cr を含有する緻密で安定な微細ゲーサイト(goethite, α -FeOOH)であることが近年明らかとなっている。しかし、保護性さび層は大気環境に大きく影響され、特に塩化物蓄積によりその生成は阻止される。ゲーサイト中の Cr の保護性発現に寄与するメカニズムは合成さびおよび試験片さびを用いた Fe K-edge, Cr K-edge XAFS により Cr 周辺の微細構造から最近検討されている¹⁾。さび層の保護性に及ぼす塩化物の影響は Fe K-edge, Cl K-edge XANES により塩化物環境特有のアカガネアイト(akaganéite, β -FeOOH)の生成と特有の Cl K-edge ショルダーが観察されている²⁾。しかし、さび層の保護性に及ぼす塩化物の影響を Cr 周辺微細構造から調べた報告はない。そこで、実橋梁さび層の保護性に及ぼす海塩や凍結防止剤の大小さまざまな量の塩化物の影響を Cr 周辺微細構造から調べた。

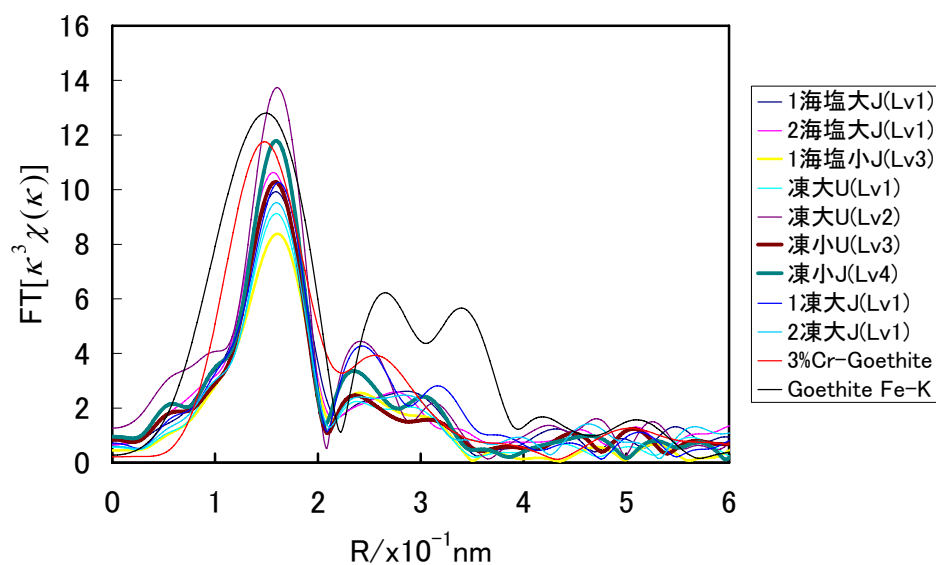


Fig.-1 Fourier transform of the EXAFS spectrum, i.e. radial structure function of the rust layers formed on bridges at Cr K-edge and those of artificial 3 mass%Cr goethite at Cr and Fe K-edge measured by using Spring 8 synchrotron radiation X-rays.

Fig.-1 中 Goethite Fe-K に、合成純ゲーサイト(3%Cr-goethite)の Fe 周辺の動径分布関数(正確には擬動径分布関数)を示す。その他はすべて Cr 周辺の動径分布関数を示す。これらの中で既往の実験データから求めてある合成純ゲーサイトの Cr 周辺の動径分布関数を比較のために示す。海は海岸地域、凍は凍結防止剤散布地域、塩大小、大小は蓄積塩分の大小を示す。J ,U は橋梁設置場所がそれぞれ Japan、USA であることを示す。Lv1,2,3,4 は外観評点³⁾を示し、1 は層状剥離さび、2 は部分剥離さび(いわゆるうろこ状さび)、3, 4 はそれ以外の良好な外観を示すさび層を表す。

本実験で得られた耐候性鋼橋梁さび層の Cr 周辺の動径分布関数には、共通して 0.16nm 付近に大きなピークが認められる。これらは Cr に配位した最近接の O であると考えられるが、合成純ゲーサイトのピーク位置(第1近接)はおよそ 0.13nm 付近にあり、耐候性鋼橋梁さび層と比べてわずかにピーク位置がずれている。

同様に合成純ゲーサイト Fe 周辺の動径分布関数から第1近接ピークが 0.14nm 付近に認められる。Fe は $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ 八面体の中心に存在しているため、最近接原子は八面体の頂点に存在する O である。八面体は規則的に配列しネットワークを構成しているため、Fe 周辺の動径分布関数に認められる 0.25 および 0.30nm 付近のダブルピーク(第2, 第3近接)は八面体中心の Fe 同志の距離を示している。

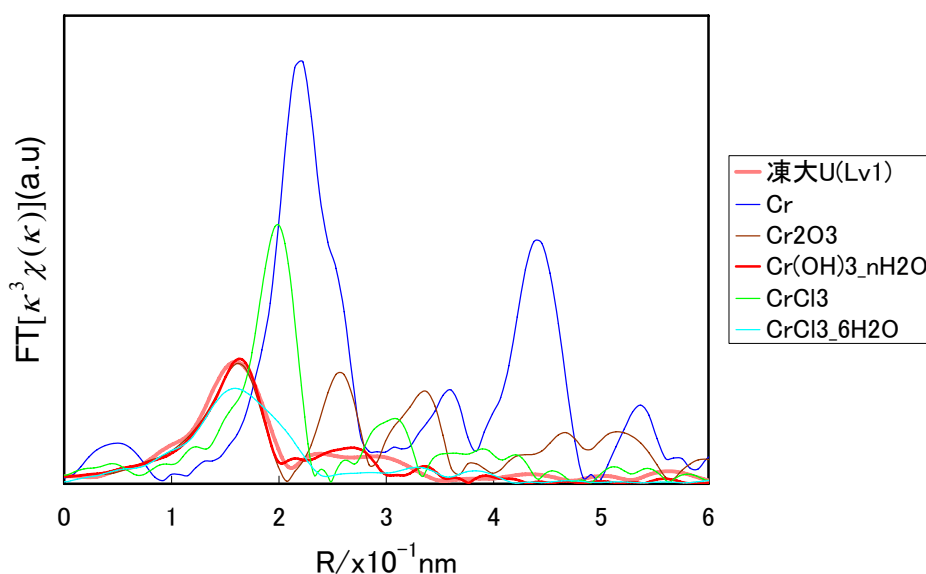


Fig.-2 Fourier transform of the EXAFS spectrum, i.e. radial structure function of the rust layers formed on a bridge at Cr K-edge (fluorescence mode) and those of reference (pure Cr, Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, CrCl_3 and $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) at Cr K-edge (transmission mode) measured by using Spring 8 synchrotron radiation X-rays.

一方、耐候性鋼橋梁さび層ならびに合成純ゲーサイトの Cr 周辺の動径分布関数では、このダブルピーク強度が共通して低い。このことは、Cr とその周辺の Fe の位置関係に相関

が低いことを示している。さび層中で Cr はゲーサイトに含まれていることがこれまでに報告されており、合成純ゲーサイトの Cr および Fe 周辺の動径分布関数のダブルピーク(第 2, 第 3 近接)比較から、ゲーサイト中の大部分の Cr が八面体の中心の Fe サイトではなく、空孔位置すなわち侵入サイトに入っており、第 2 近接以遠の原子と特定の距離をとらないと考えられている¹⁾。その結果、ゲーサイトに乱れた構造とカチオン選択性を与えるという解釈が可能である。その意味で今回の耐候性鋼橋梁さび層の結果は合成純ゲーサイトの場合における考え方を支持するものといえる。

Fig.-2 の純 Cr、Cr 酸化物、Cr 水酸化物および塩化物標準試料との Cr 周辺の動径分布関数比較から、耐候性鋼橋梁さび層中の Cr 周り微細構造は水和水酸化クロム[Cr(OH)₃-nH₂O] の Cr と類似し、その他の純 Cr、Cr 酸化物および塩化物とは異なるといえる。

最後に **Fig.-1** で耐候性鋼橋梁さび層の蓄積塩分の影響を検討すると、Cr 周辺の第 2, 第 3 近接のピークは塩分量の大小にほとんど依存していないようであり、同様に $k^3\chi(k)-k$ 図および XANES 微分スペクトルなどからも塩分量の大小にほとんど依存しなかった。このことは Cr 周辺の微細構造が蓄積塩分量に影響されないことを示唆している。

参考文献

- 1) M.Yamashita et al. : Corrosion Science 45 (2003)381-394.
- 2) H. Konishi et al. : Materials Transactions 45 (2004) 3356-3359.
- 3) H Kihira et al. : K. Kihira et al. : *Doboku gakkai ronbunshu* : 745/I-65 (2003) 77-87.