



Title	Mossbauer Spectroscopic and Electrochemical Studies on Atmospheric Corrosion of Low Alloy Steels
Author(s)	上村, 隆之
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44358
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	上 村 隆 之
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 7 9 2 4 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 15 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科物理系専攻
学 位 論 文 名	Mössbauer Spectroscopic and Electrochemical Studies on Atmospheric Corrosion of Low Alloy Steels (低合金鋼の大気腐食に関するメスバウアー分光学的及び電気化学的研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 那 須 三 郎 (副査) 教 授 冷 水 佐 壽 教 授 川 合 知 二 助 教 授 小 野 輝 男

論 文 内 容 の 要 旨

微量の Cr、Cu、Ni、P を含有する耐候性鋼の耐食性および耐候性鋼表面に生成する腐食生成物（さび）層の保護機能に関連すると考えられるさび層の相変化およびその特質を明らかにするために、1 ヶ月から 32 年間、工業地帯に大気暴露された鋼上に生成したさび層に関して系統的に研究を行った。耐候性鋼上に生成したさび層は、 ^{57}Fe メスバウアー分光測定により $\gamma\text{-FeOOH}$ および $\alpha\text{-FeOOH}$ により構成され、さび層中の X 線回折では明瞭なピークを示さない X 線の非晶質物質は、主に結晶子サイズが小さく超常磁性を示す $\alpha\text{-FeOOH}$ であることが明らかとなった。さび層中の $\alpha\text{-FeOOH}$ の粒径は広く分布しており、内層側のさび層に比較的結晶性の良い $\alpha\text{-FeOOH}$ が存在する。普通鋼材表面に生成したさび層中の X 線の非晶質物質は $\alpha\text{-FeOOH}$ と $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) であった。耐候性鋼上に生成したさび層中の $\alpha\text{-FeOOH}$ の質量割合は暴露期間とともに増大し、暴露期間の対数と直線関係がある。このことは、さび組成とさび層の保護機能とに強い相関があることを示すものである。

典型的な大気腐食環境である乾湿繰り返し中における鋼材の腐食挙動について、ケルヴィンプローブを用いて非接触で腐食電位および腐食速度を測定し、Cr の影響について電気化学的に検討を行った。乾燥過程における腐食速度は、濡れ時の腐食電位と強く相関する。濡れ時の腐食電位が $-200 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ よりも卑な場合に乾燥過程において高い腐食速度が、濡れ時の腐食電位が $-200 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ よりも貴な場合には低い腐食速度が観測された。鋼材への Cr の添加により乾燥過程の腐食速度のみに影響が観測され、濡れ時の腐食電位が $-200 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ よりも卑な場合においても高い腐食速度は観測されない。乾燥過程における腐食の抑制効果は Cr^{3+} イオンを含む溶液を用いた乾湿繰り返し環境における鋼材の場合にも観察された。このことから、乾湿繰り返し環境における鋼材への Cr 添加による腐食抑制効果は、Cr がさび層中に存在することにより、さびの還元反応が抑制された結果、乾燥過程においてさび上で起こる酸素還元反応が抑制されるためであると考えられる。

論文審査の結果の要旨

本論文は、微量の Cr、Cu、Ni、P を含有する耐候性鋼を 1 ヶ月から 32 年間、工業地帯に大気暴露することにより生成した腐食生成物（さび）に関して、系統的な研究を行い、得られた結果を纏めたものである。

本研究では、耐候性鋼の腐食性および耐候性鋼表面に生成するさび層の保護機能に関連するさび層の相変化およびその物性を明らかにするために、 ^{57}Fe メスバウアー分光、X 線回折、ラマン散乱、偏光顕微鏡、EPMA を用いてさび層の解析を行っている。まず、長期間大気暴露により生成したさび層は低温メスバウアー分光測定から $\gamma\text{-FeOOH}$ および $\alpha\text{-FeOOH}$ により構成されていることを明らかにしている。さび層中の X 線回折では明瞭なピークを示さない、いわゆる X 線の非晶質物質は、主に結晶子サイズが小さく超常磁性を示す $\alpha\text{-FeOOH}$ であることを明確に示している。さび層中の $\alpha\text{-FeOOH}$ の粒径は広く分布していること、内層側のさび層に比較的結晶性の良い $\alpha\text{-FeOOH}$ が存在することを明らかにしている。一方、普通鋼材表面に生成したさび層中の X 線の非晶質物質は結晶子サイズが小さく超常磁性を示す $\alpha\text{-FeOOH}$ と Fe_3O_4 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) であることも明らかに、耐候性鋼上に生成したさび中の $\alpha\text{-FeOOH}$ の質量割合は大気暴露期間とともに増大し、暴露期間の対数と直線関係にあることを明らかにし、さび組成とさび層の保護機能とに強い相関があることをはじめて示している。

典型的な大気腐食環境である乾湿繰り返し中における鋼材の腐食挙動について、ケルビンプローブを用いて非接触で腐食電位および腐食速度の測定に成功し、Cr の影響について電気化学的検討を行い、鋼材への Cr 添加による腐食抑制効果について新しい提案をしている。その提案では、Cr がさび層中に存在することにより、さびの還元ならびに Fe^{2+} 中間体の生成が抑制された結果、乾燥過程においてさび上で起こるカソード反応である酸素還元反応が抑制されるためであるとしている。

以上のように、本論文は鋼材上に生成される腐食生成物（さび）について、重要な知見を得、さらに耐候性鋼の示す腐食抑制効果に新しい提案を行い、さびの物性を明らかにし、さらに構造用材料の改良と開発に多大な貢献をしているので、博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。