

(※本報告書は英語で記述してください。ただし、産業利用課題として採択されている方は日本語で記述していただいても結構です。)

<p>TOKAI CROSS Experimental Report </p>	<p>承認日 Date of Approval 2015/01/04 承認者 Approver Jun-ichi Suzuki 提出日 Date of Report 2014/09/03</p>
<p>課題番号 Project No. 2012A0041</p> <p>実験課題名 Title of experiment 中性子小角散乱法による耐候性鋼材の生成さびの評価 Analysis of rust layers of weathering steel by SANS</p> <p>実験責任者名 Name of principal investigator 中山 武典</p> <p>所属 Affiliation 株式会社神戸製鋼所</p>	<p>装置責任者 Name of responsible person 鈴木淳市</p> <p>装置名 Name of Instrument/(BL No.) TAIKAN (BL15)</p> <p>実施日時 Date and time of Experiment 2012/11/5 AM9:00 – 11/7 AM9:00 (48 時間)</p>

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.

目的

さび層の健全性(保護性機能)はさび粒子の寸法・形状、あるいはさび層中のボイドや欠陥などが関係するとともに、大気中の水分(結露や雨水による濡れ)の影響が考えられる。そのため、評価やメカニズム究明には、原理的に、非破壊かつ時系列でバルク構造体における、微細粒子や材料組織、あるいは水・水素などを観察可能な中性子小角散乱法が有効手段の一つと考えられる。

本研究では、耐候性鋼および普通鋼上に生成されたさびに対して、濡れ状態から乾燥状態、乾燥状態から濡れ状態における時分割その場中性子小角散乱測定を行い、さび層の保護性機能解明に資する。

試料

JIS 耐候性鋼および普通鋼を 15mm 角、厚さ 0.5mm に切り出し、それぞれの鋼材に対して、両面を 3.5% の NaCl 水溶液で 1 時間濡らし、その後 23 時間乾燥させるという手順を 1 ヶ月間繰返しを行い、表面にさびを生成させ、試料とした。JIS 耐候性鋼、普通鋼ともに生成したさび層の厚さは、マイクロメータによる計測から、中心部付近で片面あたりおよそ 70 μm と見積もられる。測定には、各試料をそれぞれ 4 枚ずつ用いて、合計厚さ約 2 mm(合計さび層厚さおよそ 280 μm)とした。XRD の測定結果から、JIS 耐候性鋼、普通鋼に生成したさびは主に β-FeOOH で構成されていた。測定前の試料の様子を写真 1、写真 2 に示す。



写真 1: JIS 耐候性鋼 (SAU)

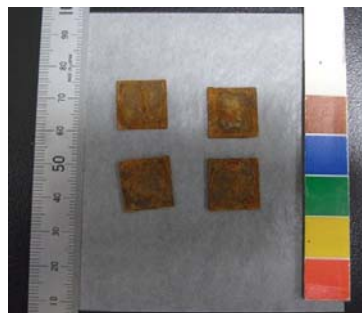


写真 2: 普通鋼 (SM)

2. 実験方法及び結果（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

実験方法

（１）装置

大強度陽子加速器施設(J-PARC)物質・生命科学実験施設(MLF)内に設置されている大強度型小中角散乱装置(BL15 TAIKAN)を用いた。装置条件を以下に示す。

・測定条件

利用波長: $0.6 \text{ \AA} < \lambda < 7.6 \text{ \AA}$

レンジ: $0.005 < Q < 4.0 \text{ \AA}^{-1}$

印加磁場: $B = 1 \text{ T}$

（２）測定方法

測定は新たに作成したテフロン製測定セルを用い、下記の順序で実施した。測定は電磁石を用いて $B = 1 \text{ T}$ の磁場を水平方向に印加して行った。測定の様子を写真3に示す。

1. 測定前にロータリーポンプを用い、試料を十分に乾燥させて測定を行った。測定時間は1時間とした。(以下 dry initial とする)

2. dry initial の測定後、 H_2O を十分含ませたベンコットで試料を覆い、試料に H_2O を含ませた。その後、ベンコットを取り除き、試料を測定セルに設置した。乾燥空気をフローさせながら、濡れ状態から乾燥状態への移行の過程を測定した。測定時間は5時間とし、1時間毎にデータを区切って取り出した(以下 wet→dry とする)。この測定において、試料に H_2O を含ませてから測定までに約1時間が経過している。このため、測定結果は乾燥時間が①1-2h、②2-3h、③3-4h、④4-5h、⑤5-6h として表す。

3. wet→dry の測定後、飽和水蒸気を作成したデシケータと測定セルをつなぎ、乾燥状態から濡れ状態への移行過程の測定を行った。測定時間は2時間とし、1時間毎にデータを区切って取り出した(以下 dry→wet とする)。この測定結果は⑥0-1h、⑦1-2h として表す。

4. 塩酸、ヘキサメチレンテトラミン、ヒビロンを混合したさび落とし用液を用い、試料表面のさびを除去したのち、鋼材試料の基材部分の測定を行った。測定時間は1時間とした。(以下 base とする)

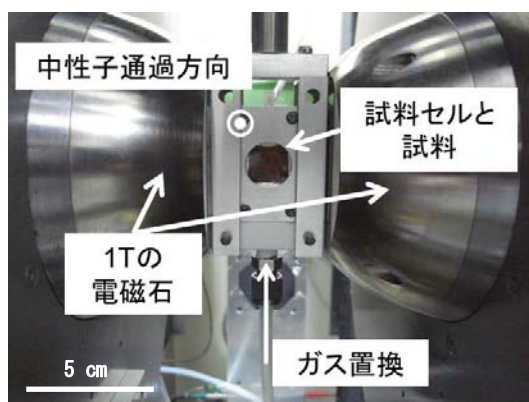


写真3: 測定時の様子

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

測定結果および考察

1. JIS 耐候性鋼の測定結果

測定方法で示した 1~4 の各手順における核散乱部分の測定結果を図 1a に示す。また、強度変化の例として、 $q=0.05, 0.1, 0.2$ における強度変化を図 1b に示す。核散乱と磁気散乱の分離については、2D ヒストグラムを用い、実空間において水平方向から $\pm 15^\circ$ を核散乱、鉛直方向から $\pm 15^\circ$ を磁気+核散乱の効果と考えて分離した。測定の結果、下記の通りであった。

- dry initial は base よりも強度が高く観測された。
- wet→dry では、①1-2h で dry initial よりも強度が高くなっていた。また、乾燥時間の経過によって全体の強度が上昇しており、特に①1-2h から②2-3h において、大きく強度が上昇していた。③3-4h、④4-5h、⑤5-6h では強度はほとんど変化しなかった。
- dry→wet では、wet→dry における⑤5-6h と比較し、⑥0-1h と⑦1-2h とともに強度が低下しており、 $q > 0.15$ では wet→dry の①1-2h とほぼ同じとなった。また、 $q < 0.15$ の強度は wet→dry の①1-2h よりも高くなっていた。しかし、濡れ時間の経過による強度変化は観測できなかった。

今回の測定結果から、base と dry initial を比較すると、耐候性鋼上には数 nm サイズのさび粒子が生成していると考えられる。また、wet→dry の測定において、時間経過によって強度が上昇していることから、試料の乾燥が進むことで、さびが生成、成長しているまたは、さび粒子の成分が変化していると考えられる。

しかし、dry→wet の測定では強度が低下しており、この測定ではさびに吸着した水分子も含めて測定しているため、これらの変化は水分子によるコントラスト変化を含んでいる可能性がある。

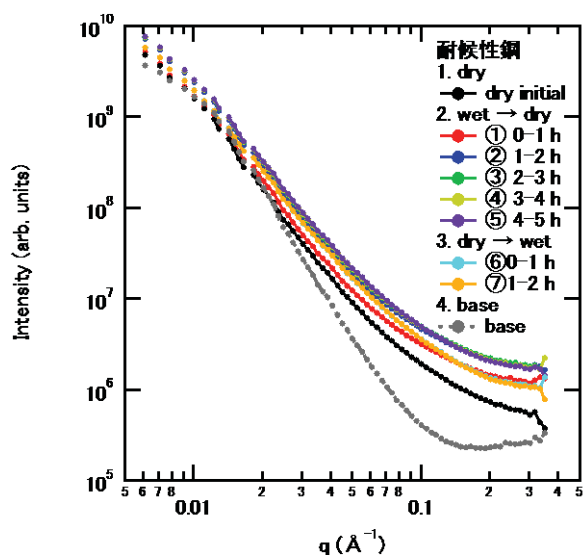


図 1a: JIS 耐候性鋼の中性子小角散乱測定結果

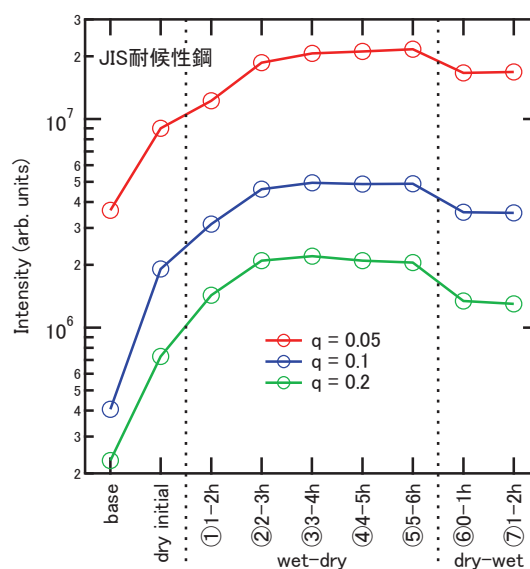


図 1b: $q=0.05, 0.1, 0.2$ での強度変化

2. 普通鋼の測定結果

測定方法で示した1~4の各手順における核散乱部分の測定結果を図2-aに示す。また、強度変化の例として、 $q=0.05, 0.1, 0.2$ における強度変化を図2-bに示す。核散乱と磁気散乱の分離については、2Dヒストグラムを用い、実空間において水平方向から $\pm 15^\circ$ を核散乱、鉛直方向から $\pm 15^\circ$ を磁気+核散乱の効果と考えて分離を行った。測定の結果、下記の通りであった。

- dry initial は base よりも強度が高く観測された。
- wet→dry では、①1-2hにおいて、dry initial よりも強度が高くなっていた。しかしながら、乾燥時間の経過による強度変化はほとんど観測されなかった。
- dry→wet では、wet→dry の①1-2h とほぼ同じ強度であり、濡らし時間の経過による強度変化はほとんど観測されなかった。

今回の測定結果から、base と dry initial を比較すると、普通鋼上にも耐候性鋼と同様に数 nm サイズのさび粒子が生成していると考えられる。wet→dry、dry→wet の測定では強度がほとんど変化していないことについては、dry initial の測定後、試料を濡らしてから wet→dry の測定までに1時間が経過しているため、試料の乾燥が進行した可能性が考えられる。また、試料を濡らした際、ベンコットを取り除く時に試料上のさびもはがれた可能性がある。このため dry initial に比べてさび量が少なくなり、変化が小さくなった可能性が考えられる。この測定ではさびに吸着した水分子も含めて測定しているため、これらの変化は水分子によるコントラスト変化を含んでいる可能性がある。

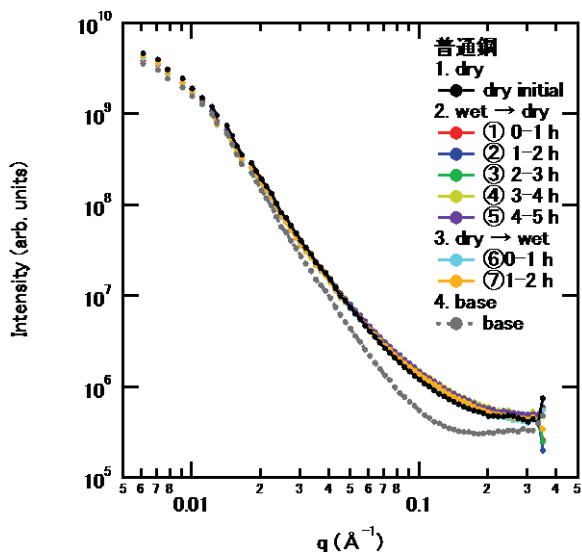


図 2a: 普通鋼の中性子小角散乱測定結果

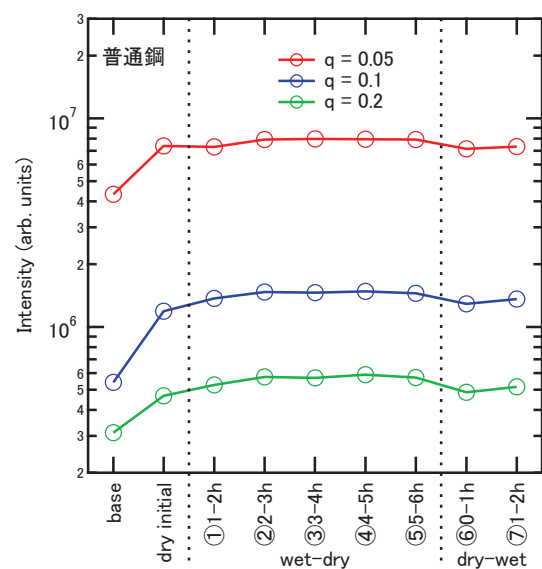


図 2b: $q=0.05, 0.1, 0.2$ での強度変化

まとめ

今回の実験の結果、JIS 耐候性鋼および普通鋼上のさびの濡れ・乾きにおける in-situ 中性子小角散乱測定を行った。

JIS 耐候性鋼では、wet→dry の測定において、さびが乾燥していく過程の時間変化が観測できた。しかし dry→wet におけるさびの濡れ過程では、時間変化は観測されなかった。

また、普通鋼では乾燥過程 (wet→dry)、濡れ過程 (dry→wet) において、強度の時間変化は観測できなかった。

今後について

試料の乾燥過程 (wet→dry) では、試料の準備から測定までに約 1 時間が経過しているため、本来の乾燥時間からは異なっており、試料の乾燥が進んでいると考えられる。このため、試料に含まれる水の量も見積もり、考察を進める必要がある。

また、試料の準備の際に、さびが剥離しさびの総量が増えている可能性があるため、今後の測定では、剥離しない方法での試料調整方法を検討していく。

測定の際には、さび内部にトラップされた H_2O の効果も同時に測定しているため、測定結果からさびの粒子サイズ、形状を求め、その時間変化を議論していく。また、XRD による結晶構造の変化も合わせて議論し、さび粒子の成分の変化についても考察を進めていく。今回の結果と比較するため、重水を用いた同様の測定や、実鋼板上に自然に生成したさびの測定についても検討を行っていく。