

展望

放射光の鉄鋼研究への応用-4

放射光を用いた鉄鋼腐食研究

Corrosion Research of Iron and Steel Using Synchrotron Radiation

兵庫県立大学 工学研究科
機械系工学専攻 助教授

山下正人 Masato Yamashita

日本原子力研究所 関西研究所
放射光科学研究センター 副主任研究員

小西啓之 Hiroyuki Konishi

日本原子力研究所 関西研究所
放射光科学研究センター センター長

水木純一郎 Junichiro Mizuki

兵庫県立大学 工学研究科
機械系工学専攻 教授

内田 仁 Hitoshi Uchida

1 はじめに

鉄鋼材料の耐食性を論じる上で、表面に生成する皮膜や腐食生成物の微細構造や原子配列がますます重要視されつつある。その理由は、表面皮膜が耐食性に決定的な影響を及ぼすことが多く、さらに皮膜の防食機能はその微細構造に起源を有していると考えられるためである。したがって、このような微細構造を理解することは、耐食材料開発のために必要不可欠である。一方、我が国ではSPring-8やPhoton Factoryなどの世界をリードする大型放射光施設が稼働しており、放射光を腐食科学分野へ活用することにより、さび層や不動態皮膜の詳細構造解析あるいは材料と環境の相互作用の観察などが期待できる。

酸化物層を中心とした表面皮膜は一般に複雑な構造を有し、微細結晶あるいは非晶質から構成される微量物質である場合が多く、その構造を理解するためには汎用の分析機器では限界がある。また、腐食反応をその場でとらえることも通常の実験室系の装置では一般に難しい。一方、幅広い波長範囲を含む高輝度・高指向性の放射光を活用することにより、酸化物層の構造を原子レベルで解明することや、反応過程をその場でとらえることが可能になると期待される。

筆者らは、鉄鋼材料の大気腐食生成物すなわちさび層に関し、その防食性(保護性)とさび層のナノ構造の関連を、大型放射光施設を利用したX線回折(X-ray Diffraction; XRD)やX線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure; XAFS)解析により明らかにすることを試みている¹⁻⁴⁾。本稿では、耐大気腐食性に優れた耐候性鋼に主要合金元素として少量添加されるCrや環境から飛来するClがさび層の微細構造と保護性に及ぼす影響を調査するとともに、さび層形成過程のその場観察を試みた事例を紹介する。

2 さび層の微細構造に及ぼす合金元素と飛来塩分の影響

2.1 さび層の保護性に及ぼすCr, NiおよびClの影響

Cr, Cu, P, Niなどを少量含有する低合金鋼である耐候性鋼は、普通鋼の2倍以上の大気腐食抵抗性を有している。その耐候性の起源は、表面の防食性のある保護性さび層である。保護性さび層はCrを含有した微細なゲーサイト(α -FeOOH型構造)からなり、Crを含有することにより粒径が微細になる⁵⁾こと、およびCr含有量の増加とともに腐食性アニオンの透過を抑制するカチオン選択性が発現する⁶⁾ことが、その防食性を担っていると考えられている。一方、塩分飛来量が多い場合には耐候性鋼に保護性を示さずさび層が形成されることが知られているが、そのような塩分飛来環境においては、Ni添加量の増加が有効であることが指摘されている。しかしながら、Cr含有による保護性の発現とNi増量による耐塩性の向上機構はこれまで不明であり、この分野の研究者にとっては極めて興味深いところである。ここでは、微細構造解析の観点から、それらの機構解明を試みることに より得られた知見を紹介する。

2.2 試料および解析方法

2.2.1 試料

試料は大気暴露試験により生成した大気腐食さび層である。四日市高架橋(飛来塩分量0.041 mgNaCl/100 cm²/day (mdd))の桁下において水平に設置し、17年間大気暴露試験を行った溶接構造用耐候性鋼試験片⁷⁾のさび層を長期暴露試料とする。この長期暴露試料は長い期間を経て高い保護性を有するさび層として位置づけられる⁸⁾。

また、短期暴露試料として飛来塩分量が0.352 mddと非常に高い宮古島において遮へい用屋根の下に2年間暴露された純鉄と3年間暴露されたFe-5%Cr合金およびFe-9%Ni

合金試験片のさび層についても調査した。この試料は、飛来塩分の影響を強く受けたさび層であると言える。

2.2.2 X線吸収微細構造解析

X線吸収分光法 (*X-ray Absorption Spectroscopy*, XAS) は、物質中のある元素の吸収端近傍におけるその物質のX線吸収係数のエネルギー依存性から、吸収元素の電子状態やその周囲の局所構造に関する情報を取得する実験手段である。内殻電子励起に伴うX線吸収スペクトルは、内殻準位で急激に立ち上がった後、エネルギーと共に緩やかに減衰する成分に、吸収端付近では大きな強度変化やピーク構造が、エネルギーの高い領域では小さく緩やかな振動成分が重なる。XAFSと呼ばれるこのようなスペクトル構造は、吸収端から数10eV上までの部分と、そこからさらに1000eVほど高エネルギー側までの、振動構造の原因や解析方法が異なる2つ部分に分類される。前者はX線吸収端近傍微細構造 (*X-ray Absorption Near Edge Structure*, XANES) と呼ばれ、内殻電子が原子内の高エネルギーの束縛状態やイオン化準位のすぐ上の準連続状態に遷移することで生じる。後者は広域X線吸収微細構造 (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*, EXAFS) と呼ばれ、X線のエネルギーを吸収した内殻電子が光電子として原子から飛び出した後、周辺の他の原子の散乱を受けて元の吸収原子に戻ってくる確率があるために遷移モーメントが変調されて微細構造を生じる。

EXAFSではフーリエ変換を基本とした一連の解析手法が確立されている。EXAFS振動 $\chi(k)$ はsin関数の和の形を持つので、これをフーリエ変換した動径分布関数は吸収原子と他の原子との間の距離に対応するところにピークを示す。一方のXANESの解析手法はまだ発展段階にあり、現状では構造や電子状態が既知の試料のXANESパターンとの比較によって議論を進める場合が多い。

XAFS測定はPhoton Factoryの偏向電磁石を光源としたBL27AおよびBL27Bで行った。光源で発生した連続スペクトルを持つ放射光を二結晶分光器によって単色化しXAFSスペクトル測定に用いた。Feについては透過法で、含有量の少ないCrについては蛍光法で吸収係数を記録しXAFSスペクトルを測定した。また、ClのK吸収端近傍のXANESを、軟X線領域で一般的な方法である電子収量法を用いて行った。その際、標準試料として実験室的に作製した β -FeOOHおよび $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ についても比較のために測定した。

2.3 さび層の保護性を担う微細Crゲーサイト中のCr周辺の局所構造^{1,2)}

図1に保護性さび層のCr周辺の動径分布関数を示す。比

較のために人工的に育成した3%CrゲーサイトのFe周辺の動径分布関数も示す。ここでは光電子の波動関数が散乱過程で受ける位相シフトの影響を補正しておらず、そのため動径分布関数のピーク位置は実際の原子間距離に比べて約0.06 nmほど短距離側に現れている。なお、保護性さび層中のCrはゲーサイト構造に取り込まれCrゲーサイトを構成していることがわかっている³⁾。

ゲーサイト構造では Fe^{3+} を3個の O^{2-} と3個の OH^- が取り囲んだ $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ の八面体のユニットがネットワーク状に配置している。隣り合う八面体が互いに稜共有することで連結して二重鎖ができ、さらにそれらが頂点共有することで斜方晶の三次元ネットワークが構成される。したがって図2に示すように、ゲーサイト構造中には八面体二重鎖とそれとほぼ同じ大きさの空孔サイトの二重鎖が交互に並んでいる。この構造の中でCrが存在し得るサイトとして、八面体中心に位置するFeのサイト(置換サイト)か、八面体ユニットのネットワークの空孔サイト(侵入サイト)の2カ所が考えられる。

図1に示すいずれのスペクトルも図中の0.15 nm付近に大きなピークが認められる。これは、CrあるいはFeに配位した最近接のOであると考えられる。Feはゲーサイト構造を構成する $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ 八面体の中心に存在しているため、こ

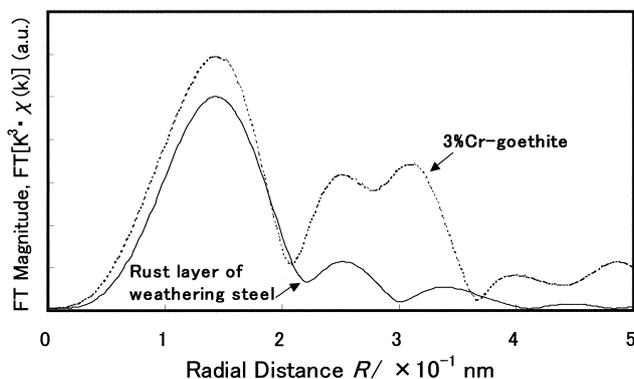


図1 耐候性鋼保護性さび層(四日市高架橋)のCr周りの動径分布関数。比較として3%CrゲーサイトのFe周りの動径分布関数を示す

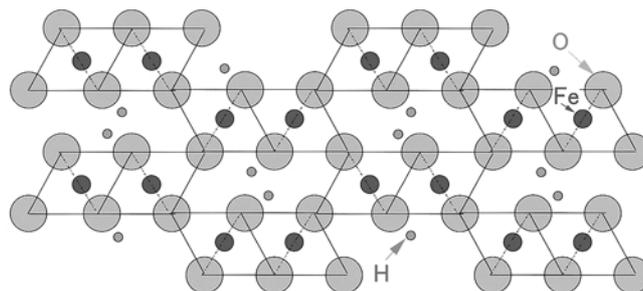


図2 ゲーサイト結晶の模式図((001)面)

のFeに対し最近接のOは八面体の頂点に存在するOである。この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、人工育成CrゲージサイトのFe周辺の動径分布関数に認められる0.25および0.3 nm付近のダブルピークは八面体中心のFe同志の距離を示している。

一方、耐候性鋼の保護性さび層のCr周辺の動径分布関数では、このダブルピークの強度が低い。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おり、Crゲージサイト中の大部分のCrが空孔位置すなわち侵入サイトに入って第2近接以遠の原子と特定の距離をとらないと考えられる。その結果、後述するようにCrゲージサイト結晶は微細化し、Kimuraら⁹⁾によっても指摘されているようにゲージサイトに乱れた構造を与えられよう。

このようなXAFS解析により、さび層を主に構成する保護性の高いCrゲージサイト中のCrはOと結合して存在しており、 $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ 八面体の中央すなわち置換サイトに存在する確率は低いことが指摘できる。前述のCrゲージサイトの保護機能の中で、カチオン選択性はゲージサイトに負の固定電荷が形成されることで発現すると考えられる。したがって、Crが侵入サイトに存在し負の電荷を帯びていると考えればこのカチオン選択性を説明できる。これらのことから、Crが複数のOと結合し CrO_x^{3-2x} のアニオンを形成すると考える。

以上の解析を基に検討した保護性さび層中微細Crゲージサイトのナノ構造3次元モデルを、 CrO_x^{3-2x} が侵入サイトに存在する場合について図3に示す。この場合、 CrO_x^{3-2x} の侵入は $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ 八面体ネットワークの隙間を大きく拡張することになり、この侵入サイトにおいて結晶の連続性を保つことが困難になる。すなわち、 CrO_x^{3-2x} が侵入サイトに存在する場合、 CrO_x^{3-2x} の存在により結晶は微細化し、結果としてその侵入サイトは八面体ネットワークの隙間ではな

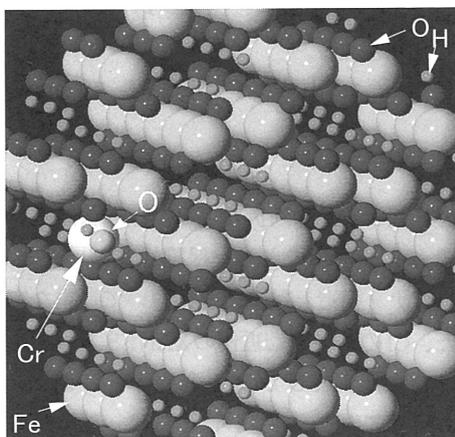


図3 ゲージサイト結晶の空孔サイトに存在する CrO_x^{3-2x} (模式図)

く結晶表面あるいは結晶粒界の同等な箇所に位置すると考えることが最も合理的である。

2.4 ClのXANESスペクトル⁴⁾

図4にClのK吸収端近傍のXANESスペクトルを示す。 β -FeOOHの場合は、2827eV付近に大きなピークを示すことが特徴的である。また、 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ では2829eV近傍の大きなピークと2821eV付近のピークに特徴づけられ、 β -FeOOHのスペクトルとは明確に区別できる。一方、宮古島で飛来塩分の影響を強く受けて形成した純鉄、Fe-5%Cr、Fe-9%Ni合金さび層は、その組成に関わらず共通して2827eV付近にピークを示しており、この付近に特徴的なピークを示す β -FeOOHを含有していることがわかる。これまでも、塩分飛来環境において β -FeOOHがさび層中に存在していることはいくつかの実験事実により指摘されており、本研究においてさび層中に β -FeOOHが存在していると結論づけることには矛盾はない。

さらに興味深い点は、純鉄やFe-9%Ni合金のさび層では上述の β -FeOOHの存在を示唆する2827eV付近のピーク以外に、明確なピークが認められないが、合金元素としてCrを含有しているFe-5%Cr合金のさび層では、2823~2824eV付近にもピークが認められる。このピーク位置は、 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ にみられた2821eV付近のピーク位置に近い。現段階では明確ではないものの、合金元素としてCrを含有している場合に飛来塩分の影響を受けて生成するさび層中には、飛来する塩化物とは異なる何らかの塩化物が存在するものと推察される。これらのことが、Crの効果により保護性を示すさび層が塩分飛来量が多い場合に形成され難いこと、

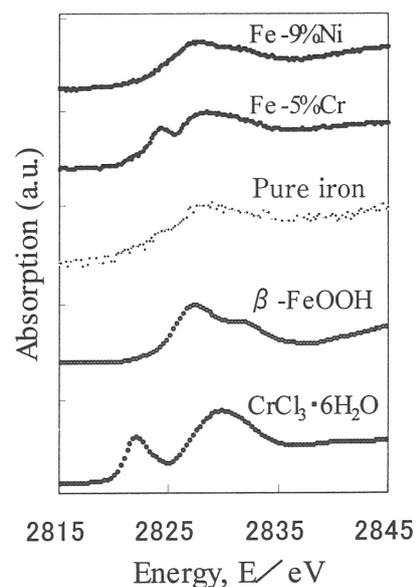


図4 ClのK吸収端近傍のXANESスペクトル

さらにはNi添加の増量が耐塩性の向上に有効であることに
関連しているものと思われる。

3 さび層形成過程のその場観察

3.1 さび層形成過程のその場観察手段

筆者らは、種々のイオン種を含有した水溶液膜を鋼材表面に形成し、腐食を進行させながらさび層形成過程を時分割のXRD測定によりその場観察することを試みている¹⁰⁾。このような水溶液膜下の腐食進行速度は比較的速く¹¹⁾、その点で角度分散型回折法よりエネルギー分散型回折法が有利である。これは試料に幅の広いエネルギースペクトルを持った白色X線を入射し、固定されたある方向への回折X線を半導体検出器などでエネルギー分析することにより、回折パターンを得る方法である。白色X線を利用する場合に、偏向電磁石から発生する放射光を利用することは高強度である上に、極めて広く、なだらかなスペクトルを持っている点が有利である。実験ではSPring-8の偏向電磁石ビームラインBL14B1を使用した。

ここでは、 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ の炭素鋼を厚さ0.1 mmの3.5% NaClおよびNiSO₄水溶液膜で覆い、約3時間(2時間湿潤+1時間乾燥)を周期とする乾湿繰返しで腐食させた結果について述べる。また、前述のNi添加の増量による耐塩性向上の機構について情報を得るため、Fe-5%Ni合金についてNaCl水溶液膜下で測定した結果も紹介する。

3.2 さび層形成過程

いずれの場合も、乾湿繰返しに伴い、比較的早期にFe(OH)₂、Fe(OH)₃が生成し、その後FeOOH、Fe₃O₄、Fe₂O₃が支配的になる傾向が認められた。図5および図6 NaClおよびNiSO₄液膜下での腐食生成物回折ピークの変化を示す。乾湿繰返しが進むにつれて、より明確な回折ピークが得られるようになる。注目すべき点は、主要なピークを示す腐食生成化合物と液膜中のイオン種に相関が認められることである。

塩化物イオンを含有する場合はβ-FeOOHが支配的である。β-FeOOHは塩化物飛来環境における長期間の大气腐食により鋼材上にその存在が確認されている⁷⁾が、塩化物が共存すると初期の大气腐食により極めて早期に生成することがわかる。

Ni²⁺イオンを含有する場合、Fe₃O₄の生成が支配的である。Niは近年開発が進んでいる耐塩化物性の高い新型耐候性鋼に積極的に添加されている¹²⁾が、この種の鋼材では溶出するNi²⁺イオンの効果により長期暴露後に微細Fe₃O₄からなるさび層が生成することが示唆されている¹³⁾。しかしなが

	Oxide	d/10 ⁻¹ nm	hkl	I		Oxide	d/10 ⁻¹ nm	hkl	I
○	Fe(OH) ₂	2.4030	101	100	◎	β-FeOOH	3.3313	103	62
		2.8170	100	80			2.6500	400	16
△	Fe(OH) ₃	3.7840	020	100			2.5502	211	55
		2.3930	130	16			2.3018	310	17
●	α-FeOOH	2.2535	121	10			2.6344	400	25
		2.6929	130	39	■	Fe ₃ O ₄	2.5306	311	100
	2.4195	140	51				2.9674	220	30
▲	γ-FeOOH	2.3566	111	68	◇	γ-Fe ₂ O ₃	3.8600	115	12
		2.4195	140	51				3.7500	106
					◆	NaCl	2.7267	200	100

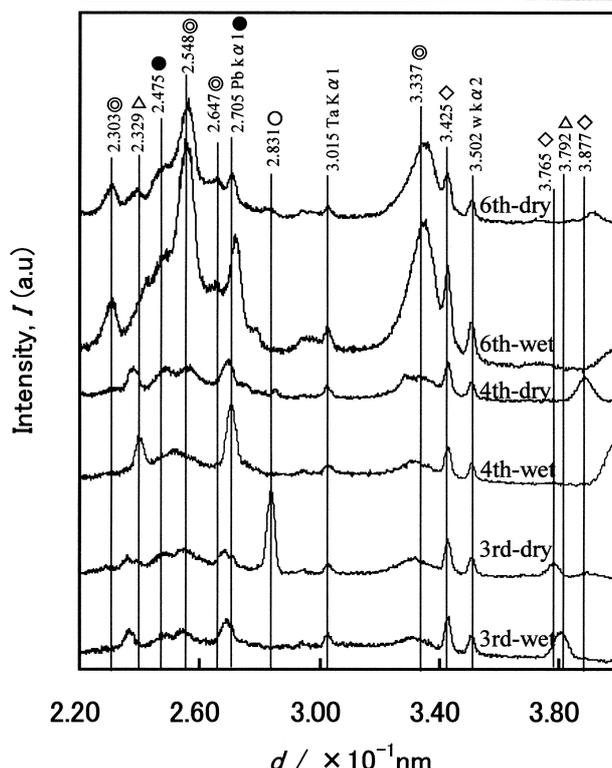


図5 3.5% NaCl液膜による炭素鋼の乾湿繰返しに伴うX線回折スペクトルの変化

ら、図7に示すように、Fe-Ni合金をNaCl液膜下で腐食させた場合は、β-FeOOHが優先的に生成する。このことは、合金元素として添加されたNiが塩化物イオンとの相互作用により、β-FeOOHを生成する機能を有することを示唆しており、この機能がNi増量による耐塩性の向上機構と関連するものと推察される。

4 まとめ

放射光を利用したX線回折およびX線吸収微細構造解析等により、これまで不明であった保護性さび層を構成するCrゲーサイトのナノ構造と保護機能について貴重な知見が得られた。また、ClのK吸収端近傍のXANESスペクトルを測定した結果、合金元素としてCrを含有している場合に飛来塩分の影響を受けて生成するさび層中には、飛来する塩化物とは異なる何らかの塩化物が存在するものと推察された。

	Oxide	d/10 ⁻¹ nm	hkl	I		Oxide	d/10 ⁻¹ nm	hkl	I
△	Fe(OH) ₃	2.3930	130	16	■	Fe ₃ O ₄	2.5306	311	100
		2.8170	100	80			2.9674	220	30
●	α-FeOOH	2.2535	121	10	◇	γ-Fe ₂ O ₃	3.4200	116	65
		2.4899	040	13			2.7990	009	18
▲	γ-FeOOH	2.4594	031	32					
		3.2829	120	23					

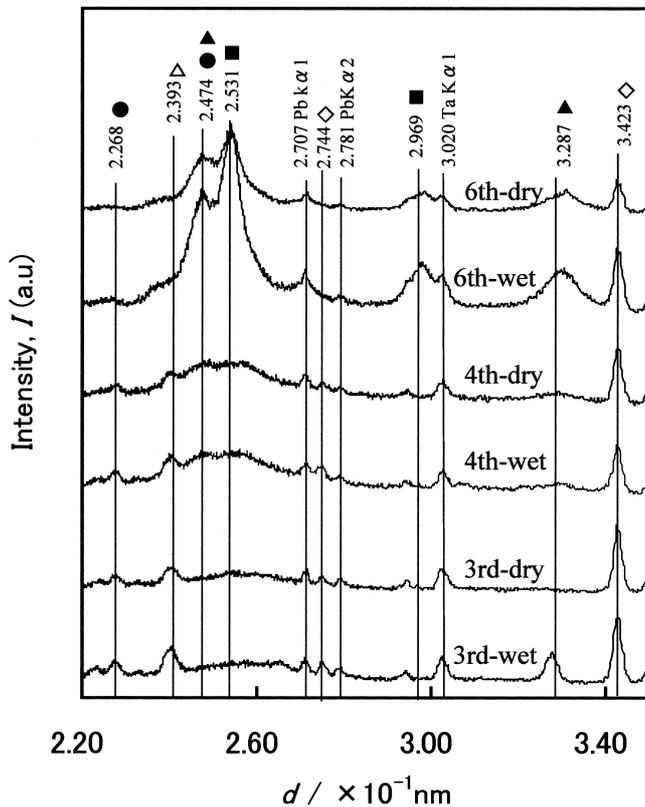


図6 3.5% NiSO₄液膜による炭素鋼の乾湿繰返しに伴うX線回折スペクトルの変化

一方、放射光を用いたその場X線回折により、鋼材の大気腐食さび層生成過程のその場観察が可能となった。乾湿繰返しに伴い比較的早期に生成するFe(OH)₂, Fe(OH)₃はFeOOH, Fe₃O₄, Fe₂O₃へ変化する傾向や、主要なピークを示す腐食生成物種と液膜中のイオン種に相関が認められた。

ここでは、大気腐食生成物であるさび層についていくつかの事例を紹介したが、放射光を用いることにより鉄鋼の腐食研究に新たな進展が期待されるとともに、新しい耐食材料の開発においてブレークスルー的役割が果たせるのではないかと期待する。

謝辞

耐候性鋼暴露材は、建設省土木研究所（現 独立行政法人土木研究所）と社団法人鋼材倶楽部（現 社団法人日本鉄鋼連盟）および社団法人日本橋梁建設協会の共同研究で用いられたものであり、学術研究用にご提供いただいたことを記して感謝

	Oxide	d/10 ⁻¹ nm	hkl	I		Oxide	d/10 ⁻¹ nm	hkl	I
○	Fe(OH) ₂	2.8170	100	80	◎	β-FeOOH	2.3018	310	17
							2.5492	112	62
×	Fe ₂ (SO ₄) ₃	2.3680	-223	14			2.6282	004	16
							3.3449	301	57
					◇	γ-Fe ₂ O ₃	2.9500	206	100

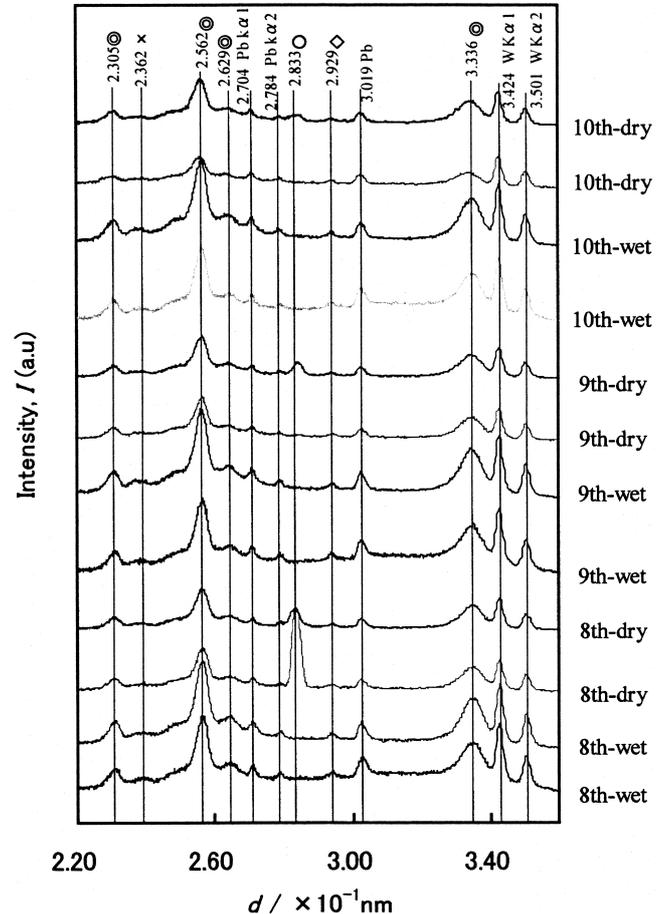


図7 3.5% NaCl液膜によるFe-5%Ni合金の乾湿繰返しに伴うX線回折スペクトルの変化

する。また、純鉄および鉄基二元系合金の暴露材は、社団法人腐食防食協会さびサイエンス研究会鉄鋼メンバー所属各社研究機関より提供され、独立法人物質・材料研究機構材料基盤情報ステーションにおいて大気暴露試験されて、学術研究用に提供されたものであることを記して感謝する。

参考文献

- 1) M. Yamashita, H. Konishi, M. Takahashi, J. Mizuki and H. Uchida: Materials Science Research International, Special Technical Publication-1 (2001), 398.
- 2) M. Yamashita, T. Shimizu, H. Konishi, J. Mizuki and H. Uchida: Corrosion Science, 45 (2003) 2, 381.
- 3) M. Yamashita, H. Konishi, J. Mizuki and H. Uchida: Mater. Trans., 45, (2004) 6, 1920.

- 4) H. Konishi, M. Yamashita, H. Uchida and J. Mizuki : Mater. Trans., (2004), submitted.
- 5) M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsuda, H. Nagano and T. Misawa : Corrosion Science, 36 (1994) 2, 283.
- 6) 山下正人, 幸英昭, 長野博夫, 三沢俊平 : 鉄と銅, 83 (1997) 7, 448.
- 7) 山下正人, 浅見勝彦, 石川達雄, 大塚俊明, 田村紘基, 三澤俊平 : 材料と環境, 50 (2001) 11, 521.
- 8) 西田俊一, 加納勇 : 第123回腐食防食シンポジウム資料, 腐食防食協会, (1999), 39.
- 9) M. Kimura, T. Suzuki, G. Shigesato, H. Kihira and S. Suzuki : ISIJ International, 42 (2002) 12, 1534.
- 10) 山下正人, 小西啓之, 水木純一郎, 内田仁 : 材料と環境, 53 (2004) 1, 13.
- 11) M. Yamashita, H. Nagano and R.A. Oriani : Corrosion Science, 40 (1998) 9, 1447.
- 12) 山下正人, 三沢俊平 : 表面科学, 20 (1999) 4, 235.
- 13) 紀平寛, 伊藤叡, 溝口茂, 村田朋美, 宇佐見明, 田辺康児 : 材料と環境, 49 (2000) 1, 30.

(2004年7月7日受付)