

展望

放射光の鉄鋼研究への応用-6

放射光の環境脆化研究への応用

Application of Synchrotron Radiation for Environmental Degradation Studies

中山武典
Takenori Nakayama

(株) 神戸製鋼所 材料研究所
研究首席

1 はじめに

近年、鉄鋼材料においては、高層建築、長大橋などの大型構造物から、情報機器、鉄道車両、船舶、自動車にいたる各種分野で、高強度軽量化の要求が強まっており、遅れ破壊(水素脆化)や腐食疲労などのいわゆる“環境脆化”の解決が急務となっている¹⁾。環境脆化は、図1に示すように、一般に腐食反応により形成したピットが応力集中源となって割れ生成の起点になるとともに、同じく腐食反応により生成・侵入した水素が材料の局所領域(引張応力領域)に拡散、集積し、脆化割れを発生・伝播させるものと考えられているが、特に、割れ発生・伝播・進展の過程は、材料内部で生ずる現象であることから、不明な点が残されている。こうした材料内部の情報の検出手段として、X線透過によるイメージング法が有効と考えられるが、従来のX線源を用いた手法では、検出感度や試料厚さに制約がある。また一方で、環境脆化の要因となる腐食ピットや材料中の水素量は、生成さびが関与しており、耐候性鋼の分野だけでなく、環境脆化研究においても、生成さびの性状や構造の本質解明に関心が高まっている^{1,2)}。

こうした要求に応える新しい分析ツールの一つとして、高

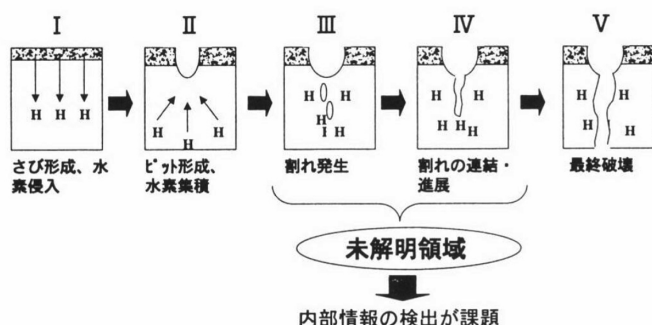


図1 構造材料の環境脆化過程と未解明領域

輝度で波長範囲が広く、指向性、安定性などに優れた人工光である放射光の利用が進められている^{3,4,8-10)}。その特徴は本シリーズで紹介されている通りであり、材料研究における放射光の利用技術を図2にまとめる。本稿では、世界最大の大型放射光施設であるSPring-8を利用した高感度X線イメージング法やX線吸収微細構造法(XAFS)、X線回折法(XRD)による環境脆化研究事例をいくつか紹介し、今後を展望したい。

2 X線イメージング法の応用

2.1 屈折コントラストイメージング法

材料内部の非破壊的観察手法として、透過X線が汎用されているが、そのコントラスト画は物体内部のX線の吸収率の違い(X線の吸収効果)を原理としている。一方で、高輝度放射光が有する極めて平行性(指向性)の高いX線では、被写体とX線検出器との距離を十分長くとり(通常1m以上)、X線の屈折の効果を利用することによって、従来の吸収コントラストでは得られないより鮮明なコントラスト画像を得る

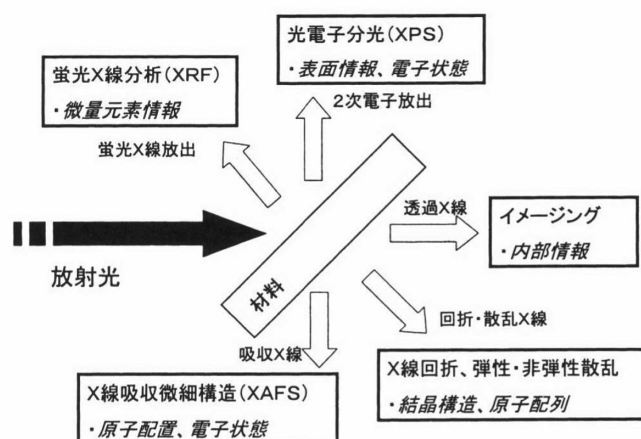


図2 材料研究における放射光の利用技術(材料の各種解析法)

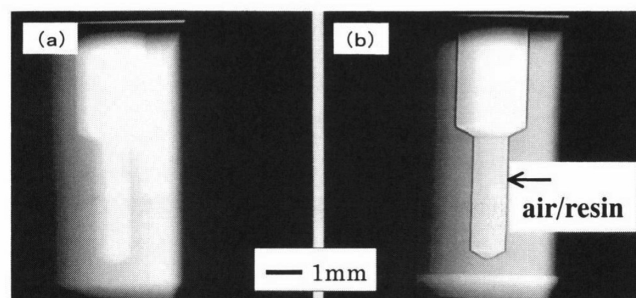
ことができる^{3,10)}。X線に対する物質の屈折率は、真空の屈折率1よりもわずかに小さな値を有しており、被写体の物体内部に密度差があると、これがレンズのように作用して、X線を拡散させたり集光させたりするためである。図3に、材料中にボイドがある場合の吸収コントラスト及び屈折コントラストの各々のイメージング画像の原理図を示す。後者では、観察試料と検出画面の間の距離を置くことによって、明色の吸収像の輪郭に沿って暗線が形成され、前者に比べて、材料中のボイドをより高感度に観察可能であることが示唆される。

さらに、図4に示すように、Si二結晶分光器により単色化したX線ビームをさらに非対称反射することにより観察領域を拡大することができる(図4(a))^{8,10)}。非対称反射ではX線の平行度が増大し、より鮮明な屈折コントラストが得られる利点もあるが、その分輝度は低下する。一方、観察試料へのX線を透過させた後に、非対称反射することにより、観察領域が拡大されて、高分解能観察することができる(図4(b))。

2.2 材料中の空隙、クラック、介在物の観察例

以下に、SPring-8兵庫県光束ライン(BL24XU)において、15~25KeVのX線エネルギーにより実施したX線イメージング実験結果を紹介する。図5は、深さ方向に3 mm及び1.5 mm径の円柱形状の人工空隙欠陥を付したアクリル材

(厚さ20 mm)を用いて、吸収コントラストと屈折コントラストのX線イメージング画像を比較したものである^{9,10)}。吸収コントラスト画像に比べて、屈折コントラスト画像では暗色の濃淡が明瞭であり、アクリル材中の円柱空隙のエッジ(空気/アクリルの界面部)が鮮明な暗色像として示されている。図6は、軟鋼(厚さ0.5 mm)の疲労クラックの屈折コントラスト画像であり、クラックを鮮明な画像として捉えている。図7は、SSRT (Slow Strain Rate Technique) 法により引張り破断させた低合金鋼(厚さ0.5 mm)のX線イメージング画像である。本観察では、非対称反射法(図4(b))を適



試料と検出器の間の距離: 0.05 m 試料と検出器の間の距離: 3 m
(a) 吸収コントラストイメージング画像 (b) 屈折コントラストイメージング画像

図5 人工空隙欠陥を付したアクリル材のX線イメージング画像の比較

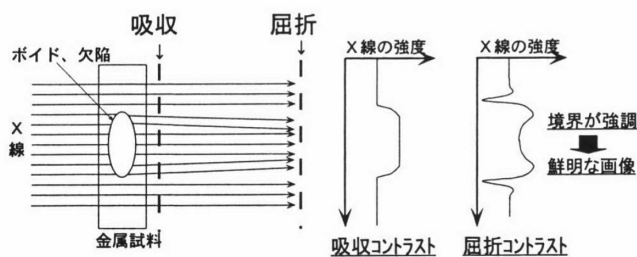


図3 金属試料中のボイド、欠陥に対する吸収コントラストと屈折コントラストによるX線強度プロファイルの比較

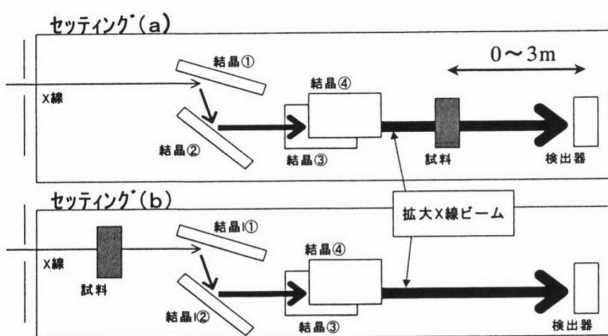


図4 非対称反射を利用したX線ビーム拡大法
(a) 観察領域の広域化、(b) 観察画像の高分解能化

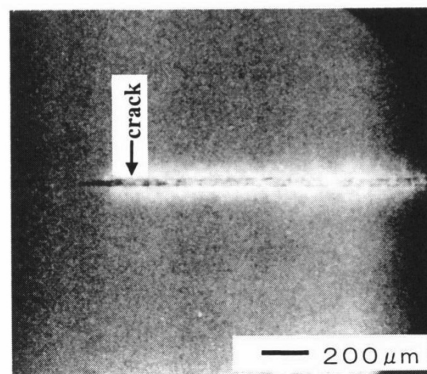
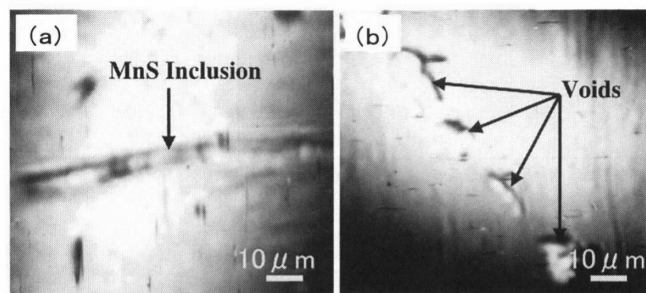


図6 軟鋼中に形成された疲労クラックのX線屈折コントラストイメージング画像



(a) 低合金鋼中のMnS介在物 (b) 介在物起点で形成したボイド・空隙

図7 非対称反射法による低合金鋼中の介在物とボイドの観察例

用し、X線ビームの拡大率を4倍とした。MnS系介在物が高感度に観察される(図7(a))とともに、MnS系介在物あるいはそれを起点としたクラック発生を示唆する介在物近傍の空隙ボイドが識別される(図7(b))¹⁰⁾。

2.3 クラック発生・進行過程のその場観察

微小ノッチを有するアルミ合金について、大気疲労クラックを導入し、続けて、SPring-8兵庫県ビームライン内で5%塩水中の腐食疲労試験を行って、環境クラックを進展させる実験を行い、各段階のクラックをX線イメージング法によりその場観察した例を図8に示す¹¹⁾。図8では、3次元(3D)グラフィック化画像も併せて示している。3D画像は、所定の回転、あおり撮影条件で、イメージング画像を取り込み、解析を行うことにより得ており、3D画像を比較することにより、クラックの進展状況が明瞭に識別観察できることがわかる。ここには示していないが、3D観察では、材料内部のクラックの位置、形態が解析できることから、環境脆化割れの観察手法として、有用であることは疑いなく、今後の利用技術の発展が期待される。

3 X線吸収微細構造法(XAFS)の応用

3.1 XAFSについて

X線吸収微細構造法(X-ray Absorption Fine Structure/XAFSと略記される)は、原子尺度での構造解析方法であり、その光源としては、高輝度で波長範囲が広く、安定性などに優れた放射光が好適であることから、放射光の発展とともにその利用が著しく拡大している。XAFSは、特定の元素に着目して、その周囲の構造や電子状態を直接知ることができるとともに、固体、液体、気体などの試料の状態を問わずに、情報が得られる特徴を持つ^{3, 12)}。このため、アモルファスや

溶液の構造解析に有力であるなど、XAFSの応用範囲はきわめて広く、本シリーズでも紹介されているように、生成さびの解析などに利用されている。一般的に、注目元素の吸収端の立ち上がり部分とそこから高エネルギー側の約50eV範囲に見られる構造をX-ray Absorption Near Edge Structure(XANES)、そしてさらに高エネルギー側の1200eV付近までに見られる振動部分をExtended X-ray Absorption Fine Structure(EXAFS)と呼び、それらを総称してXAFSと呼んでいる。XANESスペクトルでは着目原子の価数や電子状態、EXAFSスペクトルでは隣接原子までの原子間距離や配位数などの情報がおおの含まれている¹²⁾。

3.2 チタンの水素吸収への応用例

SPring-8サンビーム(BL16B2)において測定したチタンの水素吸収に伴う構造変化のXAFS解析例(Ti周りの動径分布関数)を図9に示す¹³⁾。Ti-Tiに対応する2~3 Å領域の1stピークは、水素無添加のTH-0と比較して、TH-1(H:11600ppm)では若干格子間距離が伸び、TH-2(H:32900ppm)においては2.8 ÅとTiの2.5 Åと比較して大きな値を示した。水素侵入によりTiの結晶が格子緩和を起し、TH-2においてはおよそ12%格子が広がっていることが伺える。また2ndピークも同様に、Ti, TH-1, TH-2の順で、遠方にシフトしており、格子が広がっていることを示唆している。ここには示していないが、Ti-K吸収端近傍のXANESスペクトルについて、DV-X α 法により電子状態の計算を行ったところ、TH-2(TiH₂)の構造はFCCであることが確認された¹⁴⁾。

3.3 鉄さび研究への応用例

大気中で形成される鉄さびは、 α -, β -, γ -FeOOH、無定形FeOOH、Fe₃O₄が代表的である。筆者らは、最近、塩

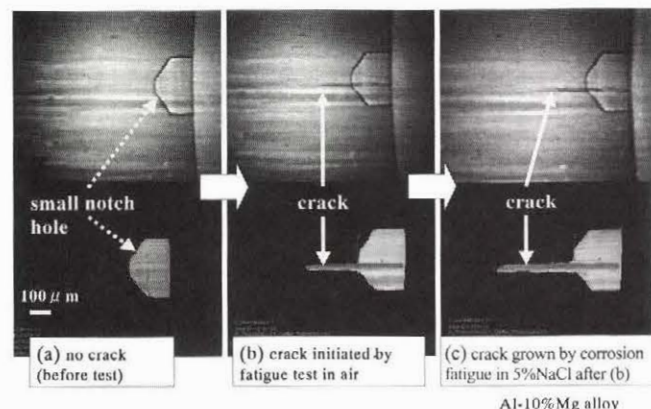


図8 Al合金の脆化割れ進行過程のX線イメージング画像/上段と3D画像/下段

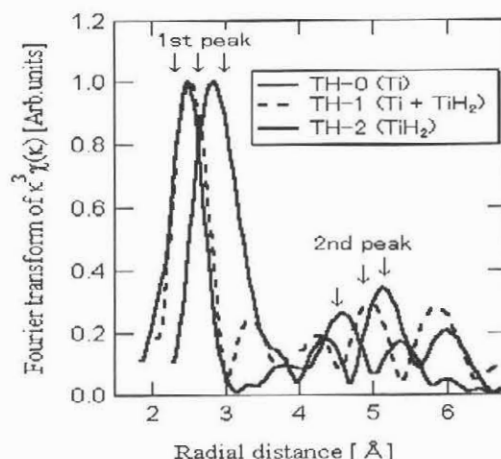


図9 水素吸収したチタンのTi周りの動径分布関数

化物環境での鋼材の耐食性向上元素の一つとしてTiを見出し、XRDや分子吸着法などより、Tiは有害さびとされる β -FeOOHの抑制を示唆する知見を得たことから、SPring-8サンビーム(BL16B2)において、XAFS解析を行っている¹⁵⁻¹⁷⁾。結果の一例として、Ti添加有無の β -FeOOH周りの動径分布関数を図10に示す。Fe-Oに対応するといわれる0.1~0.15 nm領域のピークとFe-Feに対応するといわれる0.2~0.35 nm領域のピークを見ると、Ti添加はピーク強度を著しく低下させ、Tiは β -FeOOHの八面体ユニット構造を乱す作用があり、さび生成に大きな影響を与えることを示唆する。尚、Tiの作用として、八面体ユニットのFe原子の置換あるいは八面体の配列の乱れが考えられるが、XANESスペクトルをDV-X α 計算したところ、前者であることがわかった。

4 X線回折法(XRD)の応用

高輝度放射光を利用したX線回折では、数分程度で極表面のX線回折プロファイルを得ることができるため、従来のX線回折では困難な、数分~数十分レベルの結晶構造変化をその場観察することが可能である。ここでは、SPring-8兵庫県ビームライン(BL24XU)において、塩化物溶液雰囲気での高純度鉄表面のさび層の結晶構造変化を調べた結果を紹介する¹⁸⁾。4Nの高純度鉄表面に#200エメリー紙で乾式研磨し、表面に飽和食塩水を60分に1度の頻度で供給しながら、入射角1.2°でX線回折強度を測定した。図11に、同実験より得られたFe₃O₄ピーク強度とFeOOHピーク(α -FeOOHと推定)強度の比と経時変化を示す。食塩水供給直後はFe₃O₄の割合が高いが、同水溶液が徐々に自然乾燥するにつ

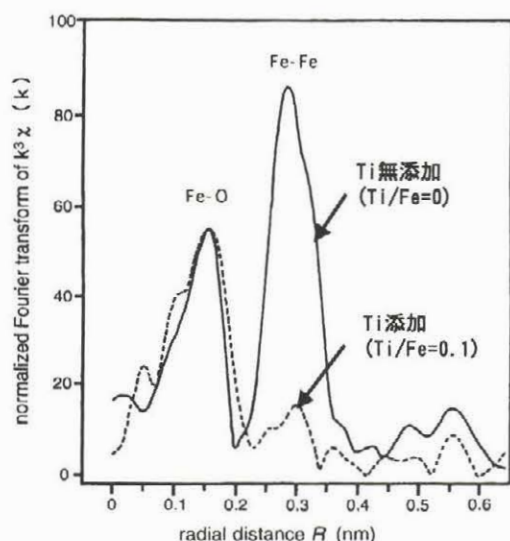


図10 β -FeOOHさびのFe周りの動径分布関数のTi添加による変化

れて、Fe₃O₄の割合が低くなっていくことがわかる。さらに、60分後に食塩水を再供給すると再びFe₃O₄の割合が高くなり、以降、同様の挙動を繰り返している。これらの挙動は、湿り過程でFeOOHさびがFe₃O₄さびにカソード還元し、それが酸化剤として作用して鉄の腐食を促進するとともに、乾き過程でFe₃O₄さびが空気により再酸化されてFeOOHさびに戻り、これらが繰り返されて大気腐食が進行するとするEvansモデル¹⁹⁾を支持するものと思われる。

5 おわりに

材料機能は、それを構成する元素や構造に支配され、最近では、ごく微細な欠陥、不純物、原子配列の乱れが制御されるべく項目となりつつあり、これらをいかに正確に評価できるかが機能創製のカギである。鉄鋼研究も例外でなく、環境脆化の抜本対策もしかりである。こうした要求に応える新分析ツールの一つとして、本シリーズで紹介されている放射光が期待されており、中でも、世界最高の性能を持つSPring-8の果たすべき役割は大きいと思われる。本稿では、X線イメージング法を中心に、SPring-8を利用した筆者らの環境脆化研究への応用事例を紹介したが、筆者らは、このほかにも、XAFSによる塗膜のPb系防錆顔料やNi-Pめっき³⁾、亜鉛さびの生成機構²⁰⁾などの研究も行っている。いずれも従来手法では得られなかった有用な情報が得られつつあり、放射光の威力を痛感している。今後の鉄鋼研究における放射光利用の進展を期待したい。

参考文献

- 1) 中山武典：材料と環境，48 (1999)，484.
- 2) 中山武典，稲田淳，下津佐正貴，茨木信彦，河田和久：まてりあ，41 (2002)，230.
- 3) 中山武典：色材，73 (2000)，22.

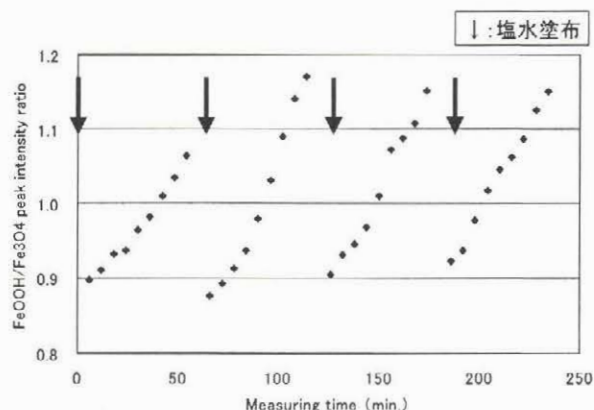


図11 塩水塗布／乾燥繰返しに伴うFeOOH/Fe₃O₄ピーク比の変化

- 4) 中山武典：平成9年度科学技術振興調整費，材料の高強度化に伴う環境脆化の低減に関する調査報告書，平成10年3月，科学技術庁研究開発局，(1998)，157.
- 5) S.W.Wilkins, T.E.Gureyev, D.Gao, A.Pogany and A.W.Stevenson：Nature, 384 (1996), 335.
- 6) 鈴木芳生，八木直人，香村芳樹：SPRING-8利用者情報／1998年9月，(1998)，20.
- 7) 横山和司，高井健吾，竹田晋吾，津坂佳幸，篁島 靖，松井純爾：秋季第59回応用物理学会，学術講演大会予稿集，(1998)，578.
- 8) 中山武典：材料と環境，53 (2004)，25.
- 9) 中山武典，湯瀬文雄：まてりあ，41 (2002)，870.
- 10) T.Nakayama, F.Yuse, Y.Tsubokawa and J.Matsui：ISI Int., 43 (2003)，589.
- 11) 中山武典，湯瀬文雄，松井純爾，坪川純之：構造材料の環境脆化における水素の機能に関する研究－Ⅴ，第Ⅱ期(平成13～14年度)成果報告シンポジウム資料，日本鉄鋼協会 材料と組織特性部会，(2003)，73.
- 12) 宇田川康夫：X線吸収微細構造，日本分光学会測定法シリーズ，26 (1993)
- 13) 坪田隆之，中山武典，渡部孝，稲葉雅之：第48回材料と環境討論会，D-210S (2001)，533.
- 14) 坪田隆之，中山武典，稲葉雅之，横溝臣智：第49回材料と環境討論会，D-207S (2002)，423.
- 15) 中山武典，湯瀬文雄，渡部孝，脇田久伸，石川達雄：材料と環境'99，A-110 (1999)，33.
- 16) T.Nakayama, F.Yuse and T.Ishikawa：ESCCD 2001，(2001)，201.
- 17) T.Ishikawa, R.Katoh, A.Yasukawa, K.Kandori, T.Nakayama and F.Yuse：Corrosion Science, 43 (2001)，1727.
- 18) 安永龍哉，中山武典，宮下卓也，新井和夫：第49回材料と環境討論会，A-104 (2002)，11.
- 19) 三澤俊平：材料と環境，50 (2001)，538.
- 20) 坪田隆之，中山武典，稲葉雅之，横溝臣智：第49回材料と環境討論会，A-114S (2002)，47.

(2004年11月5日受付)