放射光による鉄鋼の大気腐食研究

山下 正人*, 小西 啓之**, 水木純一郎**, 内田 仁*

* 姫路工業大学 工学研究科

** 日本原子力研究所 関西研究所 放射光科学研究センター

Research on Atmospheric Corrosion of Steel Using Synchrotron Radiation

M. Yamashita*, H. Konishi**, J. Mizuki** and H. Uchida*

* Graduate School of Engineering, Himeji Institute of Technology, University of Hyogo

** Synchrotron Radiation Research Center, Kansai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute

Correlation between local structure around Cr in the protective rust layer on weathering steel and protective performance of the rust layer is presented as an example of corrosion research using synchrotron radiation which has recently been applied in various research fields as a useful tool. In addition, *in situ* observation of initial process of rust formation on steel is also mentioned.

It was pointed out by considering the X-ray absorption fine structure spectra that the nanostructure of the protective rust layer on weathering steel primarily comprises of small Cr-goethite crystals containing surface adsorbed and/or intergranular CrO_x^{3-2x} complex anions. This CrO_x^{3-2x} explains the protective performance of the rust layer originated by dense aggregation of fine crystals with cation selectivity of the Cr-goethite.

It is very advantageous to employ white X-rays for *in situ* observation of rusting process of a carbon steel covered with electrolyte thin films because rust structure might change very quickly. This *in situ* observation revealed the effect of ion species on the change in rust phase during wet/dry repeating. It can be said that application of synchrotron radiation on corrosion research is so useful to understand the nanostructure of surface oxides which closely relate to corrosion behavior of metals and alloys.

Key words : synchrotron radiation, atmospheric corrosion, rust layer, weathering steel, X-ray diffraction, X-ray absorption fine structure

1. はじめに

近年、様々な分野で用いられる金属材料の耐食性を論じる上で、ナノメートルオーダーの構造や原子配列がますます重要視されつつある。このような微細構造を理解することは、将来の腐食研究の進歩および耐食材料開発のカギになると言っても過言ではない。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、高輝度で X 線から赤外線までの広い波長領域を含み指向性・安定性の高い世界最高性能の放射光が、物質の分析や反応の解明、超微細加工など、材料科学・地球科学・生命科学・医療等の様々な分野の研究の新しい手段として活用され始めている。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。

腐食研究において放射光を活用した例はまだ少ないが、不動態皮膜や腐食生成物すなわち金属・合金表面に形成する酸化物層の生成プロセス解明や構造解析に放射光が利用されていることが比較的多いと思われる。これは、金属の腐食挙動に表面の酸化物層が大きな影響を及ぼすため、研究課題として取り上げられる機会が多いことが一因であろう。しかしながら、本質的には酸化物層を構成する元素の酸化状態や原子配列などの微細構造(ナノ構造)を理解することが、金属の腐食挙動解明に大

きな手がかりとなるため、その手段として放射光の利用が活発化しはじめていえる。

酸化物層は一般に複雑な構造を有し極めて微細な結晶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、水溶液下で進行する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、エネルギーを任意に変化させることができる(あるいは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となる。本協会においては、2003 年より「放射光による腐食科学分科会」が活動を開始し、腐食科学に活用できる放射光を用いた研究手段が討議・研究されている。

筆者らは最近、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⁾⁻³⁾。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 が、さび層の微細構造や保護性に及ぼす影響の解明およびさび層形成過程のその場観察を試みた結果を紹介する。

2. 保護性さび層のナノ構造解析

2.1 耐候性鋼さび層の保護性

耐候性鋼は、Cr, Cu, P, Ni などの大気腐食抑制元素を少量含有する低合金鋼である。普通鋼の約 2 倍以上の大気腐食抵抗性を有しており、大気腐食環境中の耐候性構

* 〒671-2201 姫路市書写 2167 (2167, Shosha, Himeji, 671-2201 Japan)

** 〒679-5148 兵庫県佐用郡三日月町光都 1 丁目 1-1 (1-1, 1 Kouto, Mikazuki-cho, Sayoh-gun, Hyogo, 679-5148 Japan)

図1 Cr ゲーサイトの平均結晶サイズに及ぼす Cr 含有量の影響

図2 Cr ゲーサイトのイオン選択透過性に及ぼす Cr 含有量の影響

造用材料として広く用いられている。耐候性鋼は大気中で長期間使用する間に、表面に防食性のある保護性さび層を形成して耐候性が向上する。耐候性鋼のメリットは、自然に形成する保護性さび層に防食されるため、塗装などのメンテナンスが不要で、特に長期的観点から保守管理コストの削減が可能となることである。

このさび層は、外層および内層の二層構造を有しており、防食性を発現する保護性さび層は微細なさび粒子が緻密に凝集した内層である。この内層は主として 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図1に示すように粒径が微細になる⁴⁾。また、図2に示すように、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⁵⁾。このように、カチオン選択性を有する微細な Cr ゲーサイト粒子が緻密に凝集することが、保護性さび層の防食性を担っていると考えられている。

2.2 解析方法

1) 試料

大別して2種類の試料を準備した。1つは大気腐食を模擬した水溶液薄膜下の腐食により生成した Fe-5at%Cr 合金薄膜のさび層であり、他方は長期間大気腐食により生成した耐候性鋼さび層である。これらは初期および長期の大気腐食により生成したさび層としてそれぞれ位置づけられ、それらのナノ構造に及ぼす Cr の影響を調査した。さび層生成条件の詳細を以下に示す。

a) Fe-Cr 合金薄膜さび層^{1), 2)}

100 nm 厚さの Fe-5at%Cr 合金薄膜を Si(100) 単結晶基板上に蒸着し試験片とした。この試験片表面を、厚さ 100 μm の (0.1 mol/l Na_2SO_4 + 5×10^{-5} mol/l H_2SO_4) 水溶

液膜で 200 h 覆うことにより、Fe-Cr 合金薄膜をすべて腐食させ、得られたさび層を試料とした。

b) 耐候性鋼さび層³⁾

四日市市の四日市高架橋の桁下(飛来塩分量 0.041 mg $\text{NaCl}/100 \text{ cm}^2/\text{day}$, 亜硫酸ガス量 0.109 mg $\text{SO}_2/100 \text{ cm}^2/\text{day}$)において水平に設置し 17 年間大気暴露試験を行った 100 mm $\times$ 150 mm $\times$ 8 mm^t の溶接構造用耐候性鋼板⁶⁾を試験片とした。この試験片については、暴露試験前後の重量変化より腐食速度が求められており、表面のさび層が保護性を有していることが認められている⁷⁾。この試験片の対空面のさび層を、鋼面に達するまで注意深くカッターナイフで削り落とし粉末に粉碎したものを試料とした。

2) X 線回折

Si 基板上に生成した Fe-Cr 合金薄膜のさび層について汎用の XRD 装置で 2θ - θ 対称ブラッグ反射法を用いると、さび層厚さより X 線進入深さが大きいため Si 基板からの強いブラッグ反射 (400) が混入する。これを避けるため放射光を利用した微小角入射条件下での XRD 測定を行った。X 線の平行性が高いため、放射光の利用は微小角入射 XRD 測定に有利である。

XRD 測定は SPring-8 の BL09XU (図3(a))で行った。光源は SPring-8 標準型挿入光源の真空封止型アンジュレータである。Si(111)を用いた二結晶分光器を用いて、Mo $K\alpha 1$ に相当する波長 0.7093 Å の単色 X 線を用い入射角 0.05°で、検出器のみステップ走査することにより非対称反射法で XRD スペクトルを測定した。検出器にはシンチレーションカウンターを使用した。

3) X 線吸収微細構造解析

XAFS 解析は、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、吸収端から数十 eV までの部分と、そこからさらに 1000 eV 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 XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) 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 EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 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。実測した吸収係数 $\mu(E)$ (E は入射 X 線のエネルギー) からバックグラウンド $\mu_s(E)$ を引いて EXAFS 振動 $\chi(E)$ を抽出するが、 $\mu_s(E)$ には孤立原子が示す滑らかな成分が含まれる。通常は $\mu_s(E)$ を独立に求めるようなことはせず、 $\mu(E)$ をスプライン法などによって数値解析的に処理することでバックグラウンド除去

図3 SPring-8 BL09XU (a) および Photon Factory BL27B (b) における実験風景

が行われる。1 吸収原子あたりの EXAFS 振動を求めるには、これを吸収端でのジャンプ μ_0 で規格化する。

$$\chi(E) = (\mu(E) - \mu_s(E)) / \mu_0 \quad (1)$$

入射 X 線エネルギー E を光電子の波数 k に変換するには、やはり $\mu(E)$ から吸収端のエネルギー E_0 を最適化した上で次の式によって行う。

$$k = \{2m(E - E_0) / \eta^2\}^{1/2} \quad (2)$$

ここで、 m は電子の静止質量、 η はプランク定数 / 2π である。

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 BL27B (図 3(b)) 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。二結晶分光器のステップ駆動でエネルギーを変えながら吸収係数のエネルギー依存性を記録する。なお、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。

2.3 さび層構成物質

初期腐食により形成したと考えられる Fe-Cr 合金薄膜のさび層では、図 4 に示すように γ -FeOOH 構造を示す XRD ピークが認められた。これまで、Cr を含有する耐候性鋼のさび層は、長期にわたる大気腐食過程で初期の γ -FeOOH 構造からゲーサイト構造へと変化すると考えられている⁴⁾。今回の Fe-Cr 合金薄膜のさび層が γ -

図4 Fe-5mass%Cr 合金さび層のX線回折スペクトル (すべてのピークは γ -FeOOH (JCPDS441415) のピークに該当する)

FeOOH 構造を含むことは、耐候性鋼の長期相変化過程の初期段階に対応していると考えられる。しかしながら、このさび層についてメスバウアスペクトルを測定した結果、さび層には XRD ではピークを示さない Cr を含有するゲーサイトの超微細結晶 (超微細 Cr ゲーサイト) から構成される X 線の非晶質物質が多量に含まれていることが明らかとなった²⁾。すなわち、Fe-Cr 合金薄膜さび層は超微細 Cr ゲーサイトおよび γ -FeOOH から構成されており、Cr はゲーサイト相に含まれていると考えられる。耐候性鋼さび層についても、XRD およびメスバウアスペクトル測定より、Fe-Cr 合金薄膜のさび層と同様に超微細 Cr ゲーサイトが主体であることが明らかとなった。

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。したがってゲーサイト構造中には八面体二重鎖と (水素イオンの存在を無視すれば) 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。

2.4 超微細 Cr ゲーサイト中の Cr 周辺の局所構造^{1), 2)}

図 5 に Cr の K 吸収端近傍の吸収係数のエネルギー依存性を示す。比較のために人工的に育成した 3%, 10% Cr ゲーサイト¹⁾の結果も示す。耐候性鋼さび層の場合、6.55 keV 近傍に Mn による吸収端が認められ、Mn を含有した鋼材のさびであることがわかる。Mn の吸収端の有無を除くと、いずれのスペクトルにも大きな差異は認められない。このことから、大気暴露した耐候性鋼さび層と実験室的に生成した Fe-Cr 合金薄膜さび層を構成する Cr ゲーサイト中の Cr 周辺の局所構造は同様であり²⁾、いずれの場合も人工的に育成した Cr ゲーサイトのそれと良く一致すると言える。

この吸収係数のエネルギー依存性から、EXAFS 振動 $\chi(k)$ を抽出し、フーリエ変換により注目する原子周辺の原子分布が反映される動径分布関数を求める。実際には高波数での振動振幅の減衰 ($\sim 1/k^3$) を補うために $k^3\chi(k)$ をフーリエ変換している。

図 6 にさび層の Cr 周辺の動径分布関数を示す。比較

図5 耐候性鋼さび層、Fe-5%Cr 合金さび層および 3%、10% Cr ゲーサイトの Cr K 吸収端近傍の XAFS スペクトル

図6 耐候性鋼さび層および Fe-5%Cr 合金さび層の 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)

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。

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、八面体の中心の Fe 同志の距離は特定の値となる。この距離が人工育成 Cr ゲーサイトの 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の位置に一致している。

一方、Fe-Cr 合金膜のさび層および耐候性鋼のさび層の 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。すなわち、Cr とその周辺の Fe の位置関係の相関が低いことを示しており、Fe を置換して存在する Cr (置換サイトにある Cr) はほとんどないと考えられる。したがって Cr ゲーサイト中の大部分の Cr は Fe と置換して八面体の中心に位置するというよりは、空孔位置に入って第 2 近接以遠の原子と特定の距離をとらず、ゲーサイトに乱れた構造を与えると考えられる。この結果はその後、Cr を含む大気腐食さびに関する Kimura ら⁸⁾ による結果にも支持されている。

このような XAFS 解析により、さび層を主に構成する

図7 ゲーサイト結晶の空孔サイトに存在する CrO_x^{3-2x} (模式図)

図8 ゲーサイト結晶表面に存在する CrO_x^{3-2x} (模式図)

保護性の高い Cr ゲーサイト中の Cr の存在位置を考察する上で、以下のことが考えられる。

- Cr は O と結合して存在している。
- Fe を置換して $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ 八面体の中央すなわち置換サイトに存在する Cr は多くない。

これらのことは、大部分の Cr が O と結合し八面体ネットワークの隙間である侵入サイトに存在していることを示す。前述の Cr ゲーサイトの保護機能の中で、カチオン選択性はゲーサイト中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るとこのカチオン選択性を解釈できる。そのためには、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。

これらのことから検討したさび層中の超微細 Cr ゲーサイトのナノ構造の 2 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 7 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と考えられる。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く、図 8 に示すように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。

以上のことより、さび層の保護性を担うと考えられる超微細 Cr ゲーサイトのナノ構造は、表面あるいは結晶粒界に CrO_x^{3-2x} が吸着した限られた数の八面体で構成される超微細結晶であると考えられる。

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

大気中の鉄鋼材料は、水・酸素との反応を中心に腐食

する。その結果、鋼材の板厚減少や赤さび発生による外観劣化などの問題が生じる。一方、大気腐食に伴い鋼表面に形成されるさび層の保護機能に関し、さび層を構成する主要物質の長期相変化と微細なさび物質の重要性が指摘されている⁹⁾。特に最近では、さびの安定化に寄与する有効添加元素の役割がナノメートルオーダーで議論されており^{10)~14)}、有効元素を効果的に活用することにより保護性の高いさび層が得られることが指摘されている。しかしながら、さび形成過程に及ぼす有効元素や大気飛来腐食因子の影響は明らかではない。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生成過程を時分割のXRD測定によりその場観察することを試みている¹⁵⁾。

時分割実験では現象の進行する速さが測定系・計測系を選択する場合の大きな因子である。単色X線を用いた角度分散型回折法によって時分割観測する場合は、ある角度範囲を走査するのに必要な時間と現象の速さとを比較する必要がある。一般に回折計で用いられるシンチレーションカウンターのようない点ディテクターは検出器位置の走査を必要とするために高速の現象には不適当であり、その場合はある角度範囲の回折強度分布を一度に観測できるPSPC(位置敏感型比例計数管)やイメージングプレートなどの1次元・2次元の検出器の使用が望ましい。しかし今回は初めての試みであったため、腐食現象の進行速度のスケールが十分把握できず、そのため比較的高速な構造変化が簡単に追跡できる、エネルギー分散型回折法を選択した。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。この方法は、試料表面に液膜を保持する必要から、試料自体の回転自由度が制限されることにも対応でき、有利である。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で有利である。今回の実験ではSPring-8の偏向電磁石ビームラインBL14B1を使用した。

図9 さび層形成過程その場観察用実験セルの模式図

10×10 mm²の炭素鋼を厚さ0.1 mm、濃度3.5%のNa₂SO₄、NaCl、Cr₂(SO₄)₃、NiSO₄水溶液膜で覆い、新たに設計した実験セル内で約3時間(2時間湿潤+1時間乾燥)を周期とする乾湿繰り返し下で腐食させた。実験手段として、半導体検出器を用いたエネルギー分散型回折法を用い、X線の入射は試料表面にはほぼ平行とした。

実験セルは図9に示すアクリル製の密封容器で、X線入射用のカプトン窓のほか、乾燥時に導入する標準空気、湿度上昇のための蒸留水、温・湿度計それぞれの導入口を持つ。内部には試料を水平に保持するステージと蒸留水溜めを作っている。蒸留水溜めには、セルを実験ステーション上に固定したまま外部から注水および排水が可能である。このような方法で湿度を制御することにより乾湿を繰り返しながら、試料表面で回折されたX線を計測する。検出系にはコリメータを取り付けて観測角度範囲を制限しており、マルチチャンネルアナライザに蓄積された(エネルギー vs. カウント数)のデータは、2θ=3.5°を考慮して(d値 vs. カウント数)に変換できる。これによって腐食過程における生成物の同定を*in situ*かつ時分割で行った。

3.2 さび層形成初期過程

図10にNa₂SO₄液膜下での乾湿繰り返しに伴う腐食生

図10 3.5% Na₂SO₄液膜による乾湿繰り返しに伴うX線回折スペクトルの変化

成物回折ピークの変化を示す。腐食の初期段階で形成されるさび層は微量であり、その構造をとらえることは一般に困難であるが、高輝度放射光を利用することで生成直後のさび層構成化合物の回折ピークをその場でとらえることが可能となった。他の水溶液でも同様であるが、腐食初期には湿度変化すなわち乾湿繰り返しとともに生成物のピーク位置は微妙に変化した。また、同定された化合物の結晶方位による相対強度が標準的な値と一致しない場合が認められた。すなわち、初期の腐食生成物は結晶性が低く3次元的な周期性が確立されていないと言える。乾湿繰り返しに伴い、比較的早期に $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が生成し、その後 FeOOH 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 が支配的になる傾向が認められた。

図 11~13 に、 NaCl 、 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 NiSO_4 液膜下での腐食生成物回折ピークの変化を示す。乾湿繰り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 $\beta\text{-FeOOH}$ が支配的である。 $\beta\text{-FeOOH}$ は塩化物飛来環境における長期間の大気腐食により鋼材上にその存在が確認されている⁶⁾ が、塩化物が共存すると初期の大気腐食により極めて早期に生成す

ることが明らかとなった。また、 Cr^{3+} イオンが存在すると $\alpha\text{-FeOOH}$ の優先生成が認められたが、このことは最近橋梁などに適用されている新しい表面処理技術^{16)~18)} により $\alpha\text{-FeOOH}$ 型保護性さび層が促進生成する事実と矛盾しない。 Ni^{2+} イオンを含有する場合、 Fe_3O_4 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⁹⁾ が、この種の鋼材では溶出する Ni^{2+} イオンの効果により長期暴露後に超微細 Fe_3O_4 からなるさび層が生成することが示唆されており¹⁹⁾、本研究において Fe_3O_4 の初期からの優先生成が確認されたと言える。

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などにより、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。すなわち、耐候性鋼さび層の保護性を担う超微細 Cr ゲーサイトのナノ構造は、表面あるいは結晶粒界に CrO_x^{3-2x} が吸着した超微細結晶であり、保護性さび層の保護機能である Cr ゲーサイト微細粒子の緻密凝集とカチオン選択性の発現は CrO_x^{3-2x} の吸着に起因していると考えられる。

	Oxide	d/10 ⁻¹ nm	hkl	I		Oxide	d/10 ⁻¹ nm	hkl	I
○	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	2.4030	101	100	◎	$\beta\text{-FeOOH}$	3.3313	103	62
		2.8170	100	80			2.6500	400	16
△	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	3.7840	020	100			2.5502	211	55
		2.3930	130	16			2.3018	310	17
●	$\alpha\text{-FeOOH}$	2.2535	121	10			2.6344	400	25
		2.6929	130	39	■	Fe_3O_4	2.5306	311	100
		2.4195	140	51			2.9674	220	30
▲	$\gamma\text{-FeOOH}$	2.3566	111	68	◇	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	3.8600	115	12
		2.4195	140	51			3.7500	106	100
							3.4200	116	65
					◆	NaCl	2.7267	200	100

図 11 3.5% NaCl 液膜による乾湿繰り返しに伴う X 線回折スペクトルの変化

	Oxide	d/10 ⁻¹ nm	hkl	I		Oxide	d/10 ⁻¹ nm	hkl	I
△	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	2.3930	130	16	◆	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	2.7180	116	42
●	$\alpha\text{-FeOOH}$	2.5841	021	21					
		2.4495	111	62					
		2.2535	121	10					
		2.1902	140	15					
▲	$\gamma\text{-FeOOH}$	3.2829	120	23					
◎	$\beta\text{-FeOOH}$	2.2937	013	21

図 12 3.5% $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 液膜による乾湿繰り返しに伴う X 線回折スペクトルの変化

図13 3.5% NiSO₄ 液膜による乾湿繰り返しに伴う X 線回折スペクトルの変化

また、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生成過程のその場観察が可能となった。初期の腐食生成物は結晶性が低く、3 次元的な周期性が確立されていないことや、乾湿繰り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 へ変化する傾向が認められた。さらに、乾湿繰り返しが進むにつれて主要なピークを示す腐食生成化合物種と液膜中のイオン種に相関が認められた。

放射光は実験室系の X 線装置と比較して単に高強度であると言うだけでなく、新しい実験手法を可能にする多

くの特性を備えている。その中でもエネルギー選択性は、注目する元素からの情報のみを選択的に取り出せる元素選択性と言い換えてもよい。このような特性を有する放射光は、複雑な多成分系である鋼材や合金の腐食研究における強力なツールとして、腐食挙動に密接に関連する表面酸化物層のナノ構造の理解などに、今後ますます活用されるであろう。

参考文献

- 1) M.Yamashita, H.Konishi, M.Takahashi, J. Mizuki and H.Uchida, *Materials Science Research International, Special Technical Publication-1*, 398 (2001).
- 2) M. Yamashita, T. Shimizu, H. Konishi, J. Mizuki and H. Uchida, *Corrosion Science*, **45**, 381 (2003).
- 3) M. Yamashita, H. Konishi, J. Mizuki and H. Uchida, Proc. 15th International Corrosion Congress, Granada, 238/1-8 (2002).
- 4) M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsuda, H. Nagano and T. Misawa, *Corrosion Science*, **36**, 283 (1994).
- 5) M.Yamashita, H. Miyuki, H. Nagano and T. Misawa, *Tetsu-to-Hagane*, **83**, 448 (1997).
- 6) M. Yamashita, K. Asami, T. Ishikawa, T. Ootsuka, H. Tamura and T. Misawa, *Zairyo-to-Kankyo*, **50**, 521 (2001).
- 7) S. Nishida and I. Kano, Proc.123th Symposium, p.39 (1999).
- 8) M. Kimura, T. Suzuki, G. Shigesato, H. Kihira and S. Suzuki, *ISIJ International*, **42**, 1534 (2002).
- 9) M.Yamashita and T. Misawa, *J.Surf.Sci.Soc.Jpn.* **20**, 235 (1999).
- 10) M. Yamashita and H.Uchida, *Hyperfine Interactions*, **139/140**, 153 (2002).
- 11) T. Kamimura, S. Nasu, T. Tazaki, K. Kuzushita and S. Morimoto, *Materials Transactions*, **43**, 694 (2002).
- 12) M. Yamashita, T. Misawa, H. E. Townsend and D.C.Cook, *J. Jpn.Inst.Met.* **64**, 77 (2000).
- 13) 石川智之, 松原英一郎, 木村正雄, 鈴木茂, 日本金属学会 2003 年春期大会講演概要, p.372 (2003).
- 14) M. Yamashita, H. Uchida and D.C.Cook, Proc. 2nd Int.Conf. on Environmental Sensitive Cracking and Corrosion Damage, Oct.29-Nov.2, Hiroshima, p.204 (2001).
- 15) 山下正人, 小西啓之, 水木純一郎, 内田 仁, 日本金属学会 2003 年春期大会講演概要, p.375 (2003); 小西啓之, 山下正人, 小桜隆之, 内田 仁, 水木純一郎, 日本金属学会 2003 年春期大会講演概要, p.375 (2003).
- 16) M. Yamashita, H. Miyuki and H. Nagano, *Sumitomo Met.*, **47**, 4 (1995).
- 17) K. Kishikawa, H. Miyuki, S. Hara, M. Kamiya and M. Yamashita, *Sumitomo Met.* **50**, 48 (1998).
- 18) H. Miyuki, T. Kamimura, K. Doi, M. Yamashita and T. Misawa, *Materia Jpn. (Bull.Jpn.Inst.Met.)*, **41**, 39 (2002).
- 19) H. Kihira, S. Itoh, S. Mizoguchi, T. Murata, A. Usami and K. Tanabe, *Zairyo-to-Kankyo*, **49**, 30 (2000).

(2003 年 7 月 17 日受理)

要 旨

様々な分野の新しい研究手段として活用され始めている放射光を利用した腐食研究の事例として、Cr を含む耐候性鋼さび層の保護機能と Cr 周辺の局所構造の関係を検討した結果を紹介する。また、鉄鋼材料の大気腐食さび層の形成初期過程をその場観察する試みについても触れる。X 線吸収微細構造解析等により、耐候性鋼さび層の保護性を担う超微細 Cr ゲーサイトの微細構造は、表面あるいは結晶粒界に CrO_x^{3-2x} が吸着した超微細結晶であると指摘できる。保護性さび層の保護機能である Cr ゲーサイト粒子の緻密凝集とカチオン選択性の発現は CrO_x^{3-2x} の吸着に起因していると考えられる。一方、さび層形成過程のその場観察には、白色 X 線を利用した回折法を用いることが、連続的に変化するさび構造を迅速にとらえる点で有利である。この方法により、初期に生成するさび物質の構造が共存するイオン種と関連することや、乾湿繰り返しに伴うさびの相変化などが明らかになった。放射光の活用は、金属の腐食挙動に密接に関連する表面酸化物層の微細構造を理解するために極めて有用である。