鉄鋼表面の大気反応生成物の ミクロ形成過程と局所構造

鈴木 茂・木村正雄・鈴木環輝

柳原勝幸・高木康夫

新日本製鐵（株） ☎ 293 8511 千葉県富津市新富 20 1

（2000 年 4 月 11 日受理）

Microscopic Formation Process and Local Structure of Reaction Products Formed on Iron Surface by Exposure to Air

Shigeru SUZUKI, Masao KIMURA, Tamaki SUZUKI,
Katsuyuki YANAGIHARA and Yasuo TAKAGI

Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corporation
20 1 Shintomi, Futtsu, Chiba 293 8511

(Received April 11, 2000)

Reaction products such as iron oxide and oxyhydroxide are formed on the surfaces of iron and steel by exposing them to air at room temperature for a long time. Microscopic formation processes and the local structure of the reaction products formed on the iron surface were investigated by using XPS, EXAFS and Mössbauer spectroscopy. Angle-resolved measurements of XPS spectra showed that an oxyhydroxide layer covers a native oxide layer formed on the iron surface. Imaging by micro XPS indicated that fine reaction products, which are oxyhydroxides, are heterogeneously formed on the iron surface by exposure to air for a long time. Experimental results by EXAFS and Mössbauer spectroscopy were also shown to discuss the local structure of the reaction products on the iron surface.

1. は じ め に

鉄鋼材料表面には、製造プロセスや使用環境下において、酸化によるスケールや大気との反応による生成物が形成される。酸化スケールは比較的高温で生じる層状酸化物であり、それらの酸化物にはいくつかの種類がある。一方、大気反応で形成する生成物は、単なる酸化物ではなく、大気に含まれる水分が反応に関与するため、オキシ水酸化物などからなる物質である。これらの大気反応（大気腐食）による生成物は、鉄鋼材料の耐久性や美観などに影響するため、その微視的な形成過程や構造に関心が集まっている。本稿では、これらの鉄表面における大気反応生成物の形成過程や局所構造に関する研究を振

り返る。

2. 鉄オキシ水酸化物の構造

高温で鉄鋼表面に形成する酸化物の構造は比較的結晶性が良く、従来から良く調べられている。鉄の代表的な酸化物である FeO （ウスタイト）、 Fe_3O_4 （マグネタイト）と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ （ヘマタイト）の構造は、それぞれ NaCl 型、スピネル型、コランダム型の結晶構造をもっており、鉄鋼上のスケールにおける層構造についても、熱力学的に検討されてきた¹⁾。一方、大気反応生成物には、主成分のオキシ水酸化物およびいくらかのマグネタイトが含まれている²⁾。オキシ水酸化物の構造は複雑であるが、鉄原子の周囲の酸素を含むユニットからオキシ水酸化物の構造を見ると、鉄酸化物の局所的な構造と類似しているところがある。Fig. 1 (a) と (b) に、それぞれ代表的

E-mail: ssuzuki@re.nsc.co.jp

Fig. 1 Structures of (a) α -FeOOH and (b) γ -FeOOH based on the FeO_6 octahedral unit. The double lines in the structures represent hydrogen bonds.

なオキシ水酸化物である α -FeOOH (goethite) と γ -FeOOH (lepidocrocite) の構造を示す。図中の八面体は、1つの鉄原子に6つの酸素原子が配位した構造のユニットである。八面体ユニットの連結の仕方は、 α -FeOOH と γ -FeOOH の間で異なっており、Fig. 1において棒で示した水素原子の配位もそれらのオキシ水酸化物の間で異なっている。これらの鉄-酸素からなる八面体構造は、 Fe_2O_3 や Fe_3O_4 においても見られるユニットであり、酸化物とオキシ水酸化物とでは、八面体ユニットの周期的な繋がり方が異なるものの、局所的な構造には類似性があるといえる。また、これらのユニットの中心にある鉄は Fe^{3+} であり、化学状態においても類似性がある。これらの視点を念頭に置きながら、鉄表面に形成する反応生成物やオキシ水酸化物の形成過程や局所構造を解析した結果を以下に示す。

3. 鉄の極表面における大気反応生成物の形成

表面が金属状態の鉄をわずかな量の酸素に曝すと表面は酸化される³⁾。短時間の大気放置においては、ナノメートルオーダーの厚さの酸化膜が形成するが、その厚さは時間とともに大きくは変化しない⁴⁾。しかし、鉄を長時間大気に放置しておく、表面は金属光沢を示すものの、大気中の水分が表面に付着して、OHを含む化合物の薄い膜を形成する。それを示す例として、長時間大気に放

置した高純度鉄からの Fe 2p XPS スペクトルと O 1s XPS スペクトルを Fig. 2 に示す⁵⁾。(a) から (e) へ、X 線光電子の取り出し角を 15° ($1^\circ = 0.0175 \text{ rad}$) から、 15° ずつ大きくしている。取り出し角が小さいほど、表面からの情報を多く含んでいる。Fe のスペクトルでは、取り出し角が小さいときに下地の金属鉄からの信号が観測されなくなっており、表面に酸化物が形成していることがわかる。さらに、O のスペクトルでは、取り出し角が小さいときに、OH 結合による O のピークが増大している。これらの結果は、鉄を長時間大気に放置すると極表面に非常に薄いオキシ水酸化物が形成していることを示唆している。

さらに、長時間大気に放置した高純度鉄からの光電子強度を各取り出し角で測定し、それぞれの角度で求めた見かけの表面組成を取り出し角に対しプロットした結果を、Fig. 3 に示す⁵⁾。この図においては、酸素のスペクトルを酸化物と OH によるピークに分離して、それらの成分を示している。このプロットから、鉄の最表面には大気からの汚染の炭素(主に炭化水素)が付着しており、さらに表面酸化層においてオキシ水酸化物の層が上側に存在していることがわかる。この結果は、Fig. 2 のスペクトルの取り出し角依存性の結果と一致している。

4. 大気反応生成物のミクロな成長過程

鉄表面をさらに長時間大気中に放置すると、オキシ水酸化物は表面における均一な分布から不均一な分布へと変化する。そのような不均一な状態にある表面からの Fe 2p と O 1s からの XPS スペクトル(取り出し角 45°) を Fig. 4 に示す⁵⁾。エネルギー分解能は Fig. 2 の場合より良くなっているが、金属光沢を保持しているところからのスペクトル(a)は、Fig. 2(c)と同様のスペクトルを示している。一方、光沢を失い変色している部分からの O 1s XPS スペクトル(c)では、オキシ水酸化物と同様の OH ピーク強度が見られている。また、光沢を示すところでも、それらの中間状態のスペクトル(b)が観察されており、これらの結果は表面のオキシ水酸化物の厚さが不均一になっていることを示している。

さらに、最近のミクロ領域を分析できる XPS⁶⁾により、それらの不均一な領域からの O 1s と Fe 2p の X 線光電子をマッピングした結果を、それぞれ Fig. 5(b) と (c) に示す⁵⁾。Fig. 5(a) は実体顕微鏡で観察した写真である。糸状に形成したオキシ水酸化物の部分では、Fe の光電子強度が低下しているのに対し、O の光電子強度は高くなっている。さらに、黒く見える反応生成物の周囲においても酸化層が厚くなった領域が見られる。これらの結果は、糸状の反応生成物が成長する下地がその周囲

Fig. 2 [A] Fe 2p and [B] O 1s AR-XPS spectra obtained in the take-off angle of (a) 15 degrees, (b) 30 degrees, (c) 45 degrees, (d) 60 degrees and (e) 75 degrees for high-purity iron exposed to air for long time.

にできていることを示唆している。これらの結果から推定される不均一なオキシ水酸化物の成長過程のモデルを、Fig. 6 に示す。まず均一なオキシ水酸化物の層が鉄表面に形成し、一部に厚いオキシ水酸化物の層ができると、やがて糸状のオキシ水酸化物に形成し、それが表面を覆っていくものと考えられる。実際には、このような微視的過程は温度、雰囲気成分などの条件に左右されることが考えられるが、それらに関してはさらに解明されることが期待されている。

5. 大気反応生成物の局所構造

水酸基を含む化合物の構造は、結晶性の良い化合物に比べ十分な周期的な構造をもっておらず、X 線回折法などによる解析に限界がある。このため、それらの構造を評価するには、特定原子の周囲の局所構造を調べる方法が有用であると考えられる。その代表的な方法に、EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) があり、これにより鉄の水酸化物やオキシ水酸化物の局所構造も調べられてきた⁷⁻⁹⁾。

まず、比較的結晶性の良い α -FeOOH と γ -FeOOH の EXAFS スペクトルを、Fig. 7 に示す。これらのオキシ水酸化物の構成元素の成分は同じであるが、異なったスペクトルを示すことがわかる。また、それらのスペクトルから求めた動径分布関数（位相シフト補正なし）を、

Fig. 3 The concentration of iron, oxygen and carbon versus the take-off angle in a high-purity iron sample exposed to air for a long time. The oxygen concentration is divided into two components.

Fig. 8 に示す。動径分布関数の第一のピークは、Fe-O によるものであり、第二ピークは主に Fe-Fe によるものである。これらのオキシ水酸化物の構造の間に違いが見られ、たとえば、Fe-Fe の原子間距離は、 γ -FeOOH の構造で短いことが示唆されている。その違いは局所構造の違いによるものであり、これまでの X 線回折法による原子間距離の結果とも対応している⁹⁾。さらに、これらの局所構造の違いについて、以下に検討する。

Fig. 1 では全体的な八面体ユニットの繋がりを示したが、八面体ユニットの結合の仕方を分類すると Fig. 9 のようになる。八面体の中心部には Fe 原子があるが、隣り合う八面体中の Fe 原子間の距離は、結合の仕方によって異なる。すなわち、八面体が面同士で接している（面共有）とき（a）には、Fe-Fe の原子距離が近く、それらが点で接している（点共有）場合の（d）ときには、Fe-Fe 原子の距離が離れる。Fig. 1 で示したように、 γ -FeOOH では八面体がすべてエッジで接しており（Fig. 9 (b) に相当）、Fe-Fe の距離はほぼ一定である。一方、 α -FeOOH の構造では、八面体がエッジ以外に点で接している結合の成分（Fig. 9 (c) に相当）があり、Fe-Fe 原子の間の平均的な距離は、 γ -FeOOH のそれより大きくなる。この局所構造の違いは、Fig. 8 の動径分布関数の

Fig. 4 [A] Fe 2p and [B] O 1s XPS spectra taken from the bright area (a), intermediate area (b) and dark area (c).

Fig. 5 (a) Optical micrograph, (b) O 1 s XPS image and (c) Fe 2 p XPS image from the high-purity iron surface with heterogeneous reaction products.

Fig. 6 Schematic illustration of the layered structure consisting of oxide and oxyhydroxide formed on the surface of high-purity iron.

Fig. 7 Comparison of Fe K EXAFS spectrum of α -FeOOH and γ -FeOOH.

Fig. 8 The Fe K EXAFS radial distribution functions, uncorrected for phase functions, of α -FeOOH (solid line) and γ -FeOOH (broken line).

Fig. 9 Four types of the local arrangements of the FeO_6 octahedra in the ferric hydroxides, oxyhydroxides and oxides; (a) face, (b) edge, (c) double-corner and (d) single-corner sharing linkages.

Fig. 10 The Fe K EXAFS radial distribution functions of product A (solid line), product B (broken line) and α -FeOOH (dotted line).

結果と対応している。さらに、いくつかの環境下で形成させたオキシ水酸化物主体の反応生成物の局所構造を、EXAFS で調べた動径分布の結果を Fig. 10 に示す⁹⁾。実際の反応生成物の局所構造は、結晶性の良いオキシ水酸化物と類似しているものの、反応生成物の長範囲の規則性が失われていることがわかる。また、EXAFS と類似の測定法である XANES も、これらの表面反応生成物の解析に用いられている¹⁰⁾。

鉄原子の周囲の局所情報を得るもう一つの方法に、メスバウア分光法がある。鉄のオキシ水酸化物は反強磁性体であり、鉄の表面に形成する反応生成物のメスバウアスペクトルを測定すると、それらに関する情報が得られる¹¹⁻¹⁴⁾。Fig. 11 は、人工的に作製したオキシ水酸化物である α -FeOOH を、室温と低温 (77 K) において透過法により測定されるスペクトルの概略を示している。図の上から下へかけて、試料の粒子サイズは小さくなっている。粒子サイズが大きい場合には、低温、室温において反強磁性に基づくピーク分裂が見られる。しかし、粒子サイズが小さくなると、低温では反強磁性のスペクトルを示しているのに対し、室温では中央部の吸収ピークが多くなり、常磁性を示すようになる。この現象は超常磁性と呼ばれ、実際の反応生成物のスペクトルでは超常磁性によるスペクトル変化がしばしば見られる¹¹⁾。このため、いろいろな条件で形成する鉄系の反応生成物のサイズなどを評価する上で、これらの効果を用いるのも有効であると考えられる¹⁵⁾。

ここでは、EXAFS とメスバウア分光法による結果を中心に示したが、局所的な構造ユニットに基づく検討は、EXAFS だけではなくメスバウアスペクトルの解析にお

いても行われてきた¹²⁾。さらに、最近では、表面敏感な X 線斜入射法により、鉄の極めて薄い不動態の構造解析も行われてきている^{16, 17)}。また、表面解析の分野において、局所構造の解析法は益々重要になっており¹⁸⁾、大気反応生成物の実態解明においても活用されることが期待されている。従来の大気反応などに関する研究では反応式主体の記述が多く行われるが、これらの局所構造解析によると複雑な物質構造に関する新たな知見が得られることが予想される。

6. おわりに

材料を利用するにあたって表面に安定性をもたせることは不可欠であり、これは材料の永遠の課題でもある。材料の電気化学的性質などの表面における巨視的な現象はかなり明らかにされつつあるが、微視的で不均一な過程についてはまだ不明点が多い。それらの微視的過程も、新しい技術の進歩により次第に明らかになってくるものと考えられる。本稿では、鉄鋼におけるそのような例を示した。鉄鋼材料は古くから用いられている材料であり、従来から様々な方法で調べられてきた。一方、最近の解析手法は、新しい材料に適用されている傾向がある。しかし、特性や資源のために、鉄鋼材料を他の材料で置き換えるには限界がある。したがって、新しいアプローチにより、鉄鋼材料における様々な未解明の現象が明らかにされ、それらの知見を基に鉄鋼材料の新たな設計や制御が益々進むことが期待される。

謝 辞

材料表面のミクロな解析や物質の局所構造解析について議論して頂いた東北大学 広川吉之助名誉教授、早稲田嘉夫教授、篠田弘造助手、学習院大学 溝口 正教授、岡田卓也客員教授、新日本製鐵(株) 先端技術研究所 松宮 徹部長(現: 鉄鋼研究所)に深く感謝いたします。

文 献

- 1) P. Kofstad: "High Temperature Corrosion" (Elsevier Applied Science, London, 1988).
- 2) U. Schwertmann and R.M. Cornell: "Iron Oxides in the Laboratory" (VCH Verlag, Weinheim, 1991).
- 3) C.R. Brundle: Surf. Sci. **66**, 581 (1977).
- 4) S. Suzuki, Y. Ishikawa, M. Isshiki and Y. Waseda: Mater. Trans. JIM. **38**, 1004 (1997).
- 5) S. Suzuki, K. Yanagihara and K. Hirokawa: Surf. Interface Anal. **20**, 372 (2000).
- 6) 岩井秀夫, 大岩 烈, P.E. Larson, 工藤正博: 表面科学 **16**, 592 (1995).
- 7) J.L. Hazemann, A. Manecau, Ph. Saintavit and C. Mal-

Fig. 11 Pairs of Mössbauer spectra of different size of synthesized α -FeOOH which were measured at room temperature and 77 K. The spectra of finer particles are shown on the lower side.

grange: Phys. Chem. Minerals **19**, 25 (1992).

8) K. Shinoda, E. Matsubara, A. Muramatsu and Y. Waseda: Mater. Trans. JIM **35**, 394 (1994).

9) S. Suzuki, M. Kimura, K. Takagi, K. Shinoda, K. Tohji

and Y. Waseda: Appl. Surf. Sci. (2001), in press.

10) A.J. Davenport and M. Sansone: J. Electrochem. Soc. **142**, 7254 (1995).

11) H. Kubsch, E. Fritzsche and H.A. Schneider: Neue Hütte

- 19, 303 (1974).
- 12) W.E. O'Gray: J. Electrochem. Soc. **127**, 555 (1980).
- 13) R.W. Hoffman: "Passivity of Metals and Semiconductors", ed. by M. Froment (Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1983) p. 147.
- 14) J. Eldridge and R.W. Hoffman: J. Electrochem. Soc. **136**, 955 (1989).
- 15) T. Okada, Y. Ishii, T. Mizoguchi, I. Tamaura, Y. Kobayashi, Y. Takagi, S. Suzuki, H. Kihira, M. Itou, A. Usami, K. Tanabe and K. Masuda: J. Jpn. Appl. Phys. **39**, 3382 (2000).
- 16) M.F. Toney, A.J. Davenport, L.J. Oblonsky, M.P. Ryan and C.M. Vitus: Phys. Rev. Lett. **79**, 4282 (1997).
- 17) M.P. Ryan, M.F. Toney, A.J. Davenport and L.J. Oblonsky: MRS Bulletin **24**, 29 (1999).
- 18) たとえば, 野村昌治: 表面科学 **18**, 16 (1997).