鉄オキシ水酸化物の X 線構造解析

高橋 洋平*1・鈴木 茂*2

X-ray Structure Analysis of Ferric Oxyhydroxides

Yohei TAKAHASHI*1 and Shigeru SUZUKI*2

*1Inorganic Analysis Section Research Department, NISSAN ARC, LTD.
1, Natsushima-cho, Yokosuka, 237-0061, Japan

*2Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University,
2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan

(Received May 31, 2005, Accepted September 3, 2005)

1. はじめに

鉄の腐食によって生成するサビは Fe-O-H 系や Fe-O 系の化合物であり、腐食環境や鋼材の添加元素などによって様々な形態をとる¹⁾。鉄鋼表面に形成するサビは主にオキシ水酸化物であり、 α -FeOOH (Goethite), β -FeOOH (Akaganeite), γ -FeOOH (Lepidocrocite) の 3 つの多形がある^{2,3)}。

このような鉄サビの構造は、カチオン (Fe^{2+} または Fe^{3+}) を中心として最近接の 6 個あるいは 4 個のアニオン (配位子 O^{2-} または OH^-) を配位してできる多面体をひとつのユニットとして記述される。鉄サビの構造の例として Fig. 1 に α -FeOOH (Goethite) と β -FeOOH (Lepidocrocite) の構造を示す。Fig. 1 中の八面体は Fe イオンを中心に 6 個の O^{2-} または OH^- が配位している FeO_6 の八面体を表している。 α -FeOOH では 2 つの八面体が稜線を共有し、その 2 つの結合体が隣の八面体と点で接している。2 種類の連結形態が存在するため全体的な構造にトンネル状のところがある。一方、 β -FeOOH は全ての八面体が稜線を共有した連結形態で、層状に八面体が連なった構造である。基本構造単位の連結様式はいくつかあるが、Fig. 2 に代表的な 4 種類の連結様式を示す。

ところが実際のサビはこのように明確に構造を描くことができるものばかりではない。例えば数年経過したサビ層の一部は結晶粒が極めて微細化^{4,5)}するという報告があり、この微細化したサビの構造は長年不明のままであった。これは極めて微細化したサビの原子配列の乱れにより、明確な X 線回折ピークが得られないためであった。

一般に結晶の原子配列は長範囲規則性 (Long range ordering; LRO) として正確に記述できる。一方、液体やガラスなどの非晶質では結晶のような周期的な原子配列は消失しているが、狭い範囲では一定の規則的な原子配列が存在し、短範囲規則性 (Short range ordering; SRO) によって記述される。結晶と非晶質の何れの原子配列の特徴も合わせ持つ鉄サビの原子構造を記述するには結晶・非結晶を問わず利用できる共通の物理量を利用し、数ナノメートル範囲の中範囲規則

Fig. 1 Description of (a) Goethite (α -FeOOH) and (b) Lepidocrocite (γ -FeOOH) structure using FeO_6 octahedral structural units.

Fig. 2 The typical linkage form of the FeO_6 octahedral cluster in a typical ferric oxyhydroxide.

性 (Medium range ordering; MRO) を記述しなければならない。

そこで現在、このようなサビの原子レベルの構造を特に MRO から明らかにするため新しい分析手法を用いた研究が盛んに行われている。鉄サビでは基本構造単位である八面体が SRO に対応する。鉄サビの MRO は先に述べた基本構造単位がどのような幾何学的配置を持ち連結しているかに関する情報に相当する。

SRO や MRO の原子レベルの構造を明らかにする手法として現在用いられている方法に、X 線吸収微細構造 (XAFS) 法⁶⁾や、X 線回折 (XRD) から求める動径分布関数 (Radial

*1 株式会社日産アーク研究部無機分析研究室
(〒237-0061 横須賀市夏島町 1)

*2 東北大学多元物質科学研究所
(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)

Distribution Function; RDF) 解析⁷⁾, Reverse Monte Carlo (RMC) 解析⁸⁾などがある。

XAFS 法は固体, 液体, 気体などの試料の状態を問わずに特定の元素の周囲の SRO を詳細に記述することが出来る分析法である。XAFS 法は現在, 鉄サビの解析にも多く用いられている。例えば Ti を添加した鉄オキシ水酸化物の微細構造の研究⁹⁾があり, この研究では Ti の添加による鉄オキシ水酸化物の局所構造の変化が調査された。この研究により, 3 種類の鉄オキシ水酸化物 (α , β , γ -FeOOH) に対して Ti を人工的に含有させると, その原子構造の配列が乱れることが明らかになった。Ti は鋼材の耐食性向上元素のひとつであり, これらの結果が耐食性向上原因の解明に繋がることが期待されている。

XRD から求める RDF 解析では平均の原子構造を記述することができる。RDF 解析をサビの解析に用いた例として, 鉄水酸化物ゾルの局所構造解析について明らかにした研究¹⁰⁾がある。鉄水酸化物ゾルは試料中に水分が大量に含まれるために鉄水酸化物粒子の構造情報が覆い隠されてしまう。この研究では前述の XAFS により FeO₆ 八面体の存在が明らかになった。また RDF 解析によってゾル試料では八面体の連結がところどころで断裂していることが明らかになった。

原子構造を立体的に得る手法の一つが RMC 法である。RMC 法は McGreevy ら⁸⁾が回折データ解析の手法として開発したもので, 主に金属融体や酸化物ガラスなどの構造解析^{11,12)}に用いられている。RMC 法をサビに適用し, FeO₆ 八面体のネットワーク構造を研究した例^{13,14)}では, 腐食初期に形成するサビのネットワーク構造が MRO の大きく乱れた γ -FeOOH 型であり, 31年間大気暴露した試料では乱れの小さい α -FeOOH 型であることが示された。

以上のように多くの鉄サビの構造に関する研究が行われているが, 現在, Cr が鉄サビに影響を与える現象について興味が集まっている。Cr は一般に鋼材の耐食性を向上させる効果のある添加元素であり, 僅かな量の Cr を含む低合金鋼は緻密なサビ層を形成しサビの進行を防ぐことが知られている¹⁵⁾。しかし微細なサビ層であるためにその原子レベルの構造が不明であった¹⁶⁾。そこで本稿では, 主として実験室光源を用いて鉄サビの原子レベルの構造解析を行った結果について示す。鉄オキシ水酸化物中の局所構造に対する Cr の効果について SRO を把握したのち, MRO を記述することを目的にナノ構造解析を行った。

2. 試 料

α -FeOOH の粉末 (以下 α -FeOOH 試料と略す) および Cr を添加した α -FeOOH (以下 α -Fe(Cr)OOH と略す) の粉末を試料とした¹⁷⁾。 α -FeOOH は FeCl₂ と NaHCO₃ の水溶液を酸化することで得たものであり, α -Fe(Cr)OOH 試料はそれに Cr₂(SO₄)₃ を加えて作製したものである。なお, α -Fe(Cr)OOH 試料において全カチオンに対する Cr の割合は約 29 at % である。Fig. 3 に試料の TEM 像を示す。 α -FeOOH 試料は紡錘型の粒子である。Cr の添加により粒子サイズが微細化している^{4,5)}ことが分かる。

Fig. 3 Transmission electron micrographs of (a) α -FeOOH sample and (b) α -Fe(Cr)OOH sample.

3. EXAFS による環境構造解析

3.1 EXAFS の原理⁶⁾

X 線のエネルギーを連続的に変化させ, 試料の吸収スペクトルの測定を行うと, いくつかのエネルギーで吸収が突然大きくなり, その後単調に減少する部分がある。この吸収が不連続に増大する部分を吸収端 (Absorption edge) と呼ぶ。このとき吸収端近傍の数 10 eV 範囲に現れる微細構造を X 線吸収端近傍構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure; XANES) と呼ぶ。XANES 領域のスペクトルを解析することで吸収原子の価数や電子状態などに関する情報を得ることができる。また, X 線吸収端から 1000 eV 程度高エネルギー側には内殻より励起された光電子が周囲の原子により後方散乱され, 光電子の電場と内殻電子の電場が相互作用を持ち励起確立に変化が起こることで振動構造が見られる。これを広域 X 線吸収微細構造 (Extended X-ray Absorption Fine Structure; EXAFS) と呼ぶ。この二つを総称して XAFS と呼ぶ。

EXAFS の振動は上述の理由のために X 線を吸収する原子の環境構造を反映している。このため, EXAFS 振動を解析することで吸収原子と周辺にある散乱原子との結合距離, 周辺の原子の数およびその種類または周辺原子の分布状態などの情報が得られる。

EXAFS 振動 $\chi(k)$ は, 平面波一回散乱近似により, 次式で表される。

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_i \frac{N_i F_i(k_i)}{k_i r_i^2} \exp(-2k_i^2 \sigma_i^2) \sin(2k r_i + \phi_i(k_i)) \quad (1)$$

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - E_0)} \quad (2)$$

i は配位圏の番号を表す。 S_0^2 は多体効果を示す因子, N_i は配位数, $F_i(k_i)$ は後方散乱強度, k_i は i 番目の配位圏の波数, r_i は結合距離, σ_i は Debye-Waller 因子, $\phi_i(k_i)$ は位相シフト, E は入射 X 線のエネルギーである。 m は電子の質量を表す。

実際の解析には, 吸収端のエネルギー E_0 を決めて実測したスペクトルから (2) 式を用いて k を算出し, 横軸を波数 k に変換する。さらにバックグラウンドをさし引くことで EXAFS 振動 $\chi(k)$ を抽出する。得られた EXAFS 振動 $\chi(k)$

Fig. 4 k^3 -weighted Fe K-edge EXAFS functions (a) and their Fourier transforms (b) for the α -FeOOH sample and α -Fe(Cr)OOH samples.

に Debye-Waller 因子などによる高波数側の減衰を補うために、適当な重み k^n をつける。 $k^n\chi(k)$ は sin 関数であるので、フーリエ変換することで k 空間の関数 $\chi(k)$ から r 空間（実空間）へと結合距離に対応する位置にピークを持つ動径構造関数（Radial Structure Function; RSF）が得られる。RSF のピーク位置は位相シフトの分だけ実際の結合距離と異なるので、位相シフトを補正して実際の結合距離や配位数を求める必要がある。通常は、フーリエ変換後それぞれのシェルのごとく逆フーリエ変換を施し、非線形最小二乗フィッティングをすることで結合距離や配位数を求めることができる。

3.2 EXAFS による鉄サビの局所構造解析¹⁷⁾

第三世代放射光実験施設の出現や測定アプリケーションの充実を背景に現在の XAFS 測定は、放射光を用いるのが一般的となっている。しかし、ビームタイムや施設利用箇所が限定されているなどの理由により実験そのものが制限されているのが現状である。一方では実験室 X 線光源を利用した XAFS 装置の開発が行われ、注目を集めている。本研究においても実験室 XAFS 分析装置を利用し構造解析を実施した。

まず、放射光のデータと比較した場合クオリティーの良し悪しが懸念される。そこで、放射光および実験室光源を用いた XAFS 測定を同一試料について行い、実験室 XAFS 装置の有効性を確認した。実験室 XAFS 測定は輻リガク製の R-XAS を利用した。実験室 XAFS 測定では X 線源に白色 X 線を利用し、ヨハンソン型モノクロメータを用いた集光システムにより高い入射強度を得る。なお、放射光施設での測定

Fig. 5 k^3 -weighted Cr K-edge EXAFS function (a) and its Fourier transform (b) for the α -Fe(Cr)OOH sample.

は SPring-8 BL19B2 で行った。

実験室測定および放射光測定で得られた α -Fe(Cr)OOH 試料の Fe K 吸収端 EXAFS 関数 $k^3\chi(k)$ を Fig. 4(a) に実線および破線で示す。両者の EXAFS 関数を比較すると、実験室光源は放射光に比べてノイズが多いものの曲線の形状は一致する。従って局所構造評価における原子間距離や相対的な配位環境の変化などに着目して解析をするのであれば、実験室 XAFS は十分に有効であると判断される。この結果に基づき、実験室 XAFS 装置を用いた Fe サビの局所環境構造解析を実施した。

透過法にて α -FeOOH 試料および α -Fe(Cr)OOH 試料の Fe K 吸収端の XAFS 測定を行った。Fig. 4(a) に両試料の EXAFS 関数 $k^3\chi(k)$ を、Fig. 4(b) にそれらをフーリエ変換して得られた RSF を示す。EXAFS 関数同士を比較すると、振動パターンは類似していることがわかる。次に RSF の比較を行う。ただし、この RSF は位相シフトの影響を考慮していないため、実際の r は 0.02~0.05 nm 程度大きい。 r が約 0.15 nm の位置に最近接を示す第一ピークが見られる。この部分は Fe-O の相関を表しており、中心の Fe に対して O が 6 配位した FeO_6 の八面体を示す。約 0.28 nm には第二ピークが見られ、また約 0.33 nm にはショルダーピークが見られる。0.28 nm と 0.33 nm のピークは隣り合った FeO_6 八面体の Fe-Fe の相関（Cr が添加されている試料では Fe-Fe および Fe-Cr の相関）に帰属される。0.28 nm の Fe-Fe の相関は八面体が稜結合（Fig. 2(b)）した場合、0.33 nm は二頂点結合（Fig. 2(d)）した場合に対応している。このような FeO_6 八面体のネットワークは、 α -FeOOH（Goethite）に特徴的な構造に起因する。なお、 α -FeOOH 試料と α -Fe(Cr)OOH 試料の RSF の全体形状に大きな差が見られないことから、両試料の Fe 周りの局所環境構造は類

似している¹⁴⁾ことがわかる。

続いて α -Fe(Cr)OOH 試料について Cr 周りの環境構造を評価するため、Cr K 吸収端での XAFS 測定を行った。透過法では Fe 元素による吸収が大きいため、十分な透過強度を得ることができない。そのため試料からの蛍光 X 線を測定する蛍光法にて測定を行った。このように目的元素より原子番号の大きな元素が高濃度で含まれ、その吸収を妨害する試料や均一でない試料、試料そのものが厚くて透過法では測定できない場合などに蛍光法は威力を発揮する。

α -Fe(Cr)OOH 試料の Cr K 吸収端の EXAFS 関数とその RSF をそれぞれ Fig. 5(a), (b) に示す。Cr の環境 RSF では Fe の環境 RSF と同様に約 0.15 nm の位置に最近接ピークが見られる。これは Cr-O の相関を示しており、Cr は O^{2-} または OH^- が 6 配位した CrO_6 の八面体を形成していることがわかる。Fe の環境 RSF には隣接する FeO_6 八面体同士の相関をあらわす Fe-Fe の相関に対応するピークが確認されたが、Cr 周りではそれに対応するピークが小さい。EXAFS は構造の乱れに敏感であり、小さな構造の乱れのために RSF のピーク強度は低減しているものと考えられる。従って、これは CrO_6 八面体のためにネットワークに乱れが生じている^{14,18,19)}ことを示唆している。

4. X 線回折法による動径分布 (RDF) 解析

4.1 RDF 解析の原理

X 線回折測定で得られる実測の散乱強度曲線に対し、バックグラウンド、非弾性散乱²⁰⁾、試料からの吸収などの影響を除去・補正し、1 電子あたりの強度 (干渉性 X 線散乱強度 $I_{cu}^{coh}(Q)$) に規格化することにより、定量的な構造解析が可能になる。これらの評価においては、回折角 2θ は X 線波長 λ をもとに散乱ベクトル $Q (Q = 4\pi \sin \theta / \lambda)$ に変換する。なお、 $I_{cu}^{coh}(Q)$ の添え字は *coherent X-ray scattering per electron unit* のアンダーライン部に基づいている。

次に干渉性 X 線散乱強度 $I_{cu}^{coh}(Q)$ から次式で表される干渉関数 $Qi(Q)$ ²¹⁾を求める。

$$Qi(Q) = Q[I_{cu}^{coh}(Q) - \langle f^2 \rangle] / \langle f \rangle^2 \quad (3)$$

$$\text{但し } \langle f^2 \rangle = \sum_{i=1}^n c_i f_i^2, \quad \langle f \rangle^2 = \left(\sum_{i=1}^n c_i f_i \right)^2$$

c_i および f_i はそれぞれ原子分率および原子散乱因子である。また、 ρ_0 を試料の平均原子数密度、 $\rho(r)$ を中心に置いた原子からの距離 r に対する原子数密度関数とすれば、干渉関数 $Qi(Q)$ は以下のように書き換えることができる。

$$Qi(Q) = \int_0^\infty 4\pi r \{ \rho(r) - \rho_0 \} \sin Qr dr \quad (4)$$

フーリエ変換の関係から、試料中のある原子を中心とする周囲の原子分布を表す動径分布関数 $4\pi r^2 \rho(r)$ を以下のように表すことができる。

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty Qi(Q) \sin Qr dQ \quad (5)$$

RDF は原点にある原子からの距離 r の関数として、原子の存在確率を表す。従って、RDF のピーク位置は原子間距離を、そのピーク下の面積は配位数をあらわしている。原子間距離および配位数は RDF から直接求めることもできるが、

Fig. 6 X-ray diffraction pattern for the α -FeOOH sample and the α -Fe(Cr)OOH samples. The lines for Goethite in the PDF database are also denoted.

SRO については干渉関数と RDF に対する理論曲線の非線形最小二乗フィッティングを行うことでより精度良く算出できる。

4.2 RDF による鉄サビの局所構造解析結果

RDF の導出を目的とする XRD 測定はフーリエ変換から得られる実空間の分解能を向上させるため、通常測定しない高い散乱ベクトルまでのデータを得ることが望ましい。具体的には、Mo $K\alpha$ 線または Ag $K\alpha$ 線などの短波長の特性 X 線を用いること、可能な範囲で高角までの測定を行うことが必要になる。今回の測定では、輻リガク製の RINT-2000 の X 線回折装置を用い、Mo $K\alpha$ 線 (0.0711 nm) にて回折角 130° まで ($Q \approx 160 \text{ nm}^{-1}$) 測定を行った。

Fig. 6 に α -FeOOH 試料および α -Fe(Cr)OOH 試料から得られた X 線回折パターンを示す。何れの試料も JCPDS カードの Goethite と一致する。ただし、 α -Fe(Cr)OOH 試料の X 線回折パターンは α -FeOOH 試料のそれと比較するとピークがブロードである。このピーク形状は α -Fe(Cr)OOH 試料の Goethite の結晶子サイズが微細化している^{4,5)}ことを示唆する。

X 線回折パターンから導出された干渉関数を Fig. 7(a) に、RDF を Fig. 7(b) に示す。 α -FeOOH 試料の RDF において約 0.2 nm の位置にあるピークは Fe-O の相関であり、フィッティングから配位数は 6 と算出された。従って、この Fe-O 相関は FeO_6 の八面体構造に由来することがわかる。約 0.3 nm および約 0.35 nm のスプリットしたピークは隣り合った FeO_6 八面体の Fe-Fe の相関を反映し、それぞれのピークは八面体の稜結合および頂点結合に対応する。 α -Fe(Cr)OOH 試料の RDF 形状は α -FeOOH 試料と同様な形状である。Fig. 5 の EXAFS の結果より、Cr の環境構造は Fe の環境と同様に O に囲まれた八面体と確認された。従って、Fe-O の相関に Cr-O の相関が重なっていると考えられる。同様に約 0.3 nm および約 0.35 nm の Fe-Fe の相関には Fe-Cr, Cr-Cr 相関も含まれていると考えられる。 α -FeOOH 試料と α -Fe(Cr)OOH 試料の RDF 形状を比較すると、 α -Fe(Cr)OOH 試料では Fe(Cr)-Fe(Cr) 相関に対応するピークがブロードである、これは相関距離の分布が広いことに対応

する． α -Fe(Cr)OOH 試料では Fe(Cr)O₆ 八面体同士の連結が， α -FeOOH 試料に比べ乱れていることが理由として推定される．

RDF 解析においても EXAFS と同様な最近接構造が導かれた．一方，EXAFS の結果から CrO₆ 周辺の Fe(Cr)O₆ 八面体ネットワークの乱れが予測されている．そのネットワーク構造は RDF における Fe(Cr)-Fe(Cr) 相関で確認できるが，このネットワーク構造を詳細に解釈するには，RMC 法により MRO の定量的な解析が必要となる．

Fig. 7 The interference functions $Q_i(Q)$ for the α -FeOOH and α -Fe(Cr)OOH samples (a) and radial distribution functions of them.

5. リバースモンテカルロ (RMC) 法によるネットワーク構造解析

5.1 RMC 法の原理⁸⁾

RMC 法とは，ある大きさを持ったスーパーセルの中に原子（粒子）を配置し，その原子座標の変異をマルコフ過程（確率過程）で選択して，実験データ（干渉関数または動径分布関数）に合うように変化させていく方法である．RMC 法からは各元素ペアの部分二体分布関数を導出できる．部分二体分布関数とは，ある元素に対する任意の元素（例えば Fe に対する Fe，または Fe に対する Cr）の距離 r における存在確率を表し，前述の RDF より明確に各元素ペアの相関を評価できる．また，各原子の 3 次元座標も得られるため，Fe(Cr)O₆ 八面体ネットワークの様子，乱れの様子を 3 次元像として得ることができる．

5.2 RMC 法による鉄サビの MRO 構造解析²²⁾

Fig. 7(a) の干渉関数のみで RMC 法を行うことも可能であり十分に効果的であるが，解析結果の質を高めるために，Fe K 吸収端にて測定した X 線異常散乱 (Anomalous X-ray Scattering; AXS) 法から得られた Fe の環境干渉関数を組み合わせて (Fig. 8) RMC 法を行った．AXS 法は EXAFS と同様に特定の元素種を識別し RDF 解析を行うことができる．AXS 測定は高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所フォトンファクトリー BL-7C で行った．AXS 法の詳細は参考文献²³⁾を参照されたい． α -FeOOH 試料の構造モデルの設定条件は粒子数 2880 個 (Fe 原子 960 個，O 原子 1920 個)， $\rho_0 = 86.2$ atoms/nm³， $V = 2.99 \times 3.70 \times 3.02$ nm³ である．対して α -Fe(Cr)OOH 試料における設定条件は粒子数 2880 個 (Fe 原子 720 個，Cr 原子 240 個，O 原子 1920 個)， $\rho_0 = 86.2$ atoms/nm³， $V = 2.99 \times 3.70 \times 3.02$ nm³ である．RMC 法により干渉関数と Fe 環境干渉関数についてフィッティングを行った結果を Fig. 8 中に実線にて示す．

RMC 法から求められた α -FeOOH 試料および α -Fe(Cr)

Fig. 8 The ordinary interference functions and environmental interference functions for Fe of (a) the α -FeOOH sample and (b) the α -Fe(Cr)OOH sample. Dots and solid lines denote the experimental data and values calculated by RMC simulation, respectively.

Fig. 9 Partial pair distribution functions of (a) Fe-O and (b) Fe-Fe pairs in the α -FeOOH and α -Fe(Cr)OOH samples estimated by RMC simulation.

OOH 試料の Fe-O および Fe-Fe の部分二体分布関数を **Fig. 9** に示す。Fe-O の部分二体分布関数 (**Fig. 9(a)**) には、両試料ともに約 0.2 nm に急峻なピークが確認できる。これは FeO_6 八面体構造に由来し、EXAFS および RDF 解析の結果と一致する。一方、 α -Fe(Cr)OOH 試料の約 0.4 nm 前後のピークが潰れていることは注目すべき点である。このことは、 α -Fe(Cr)OOH 試料では Fe-O の MRO における相関距離が広く分布していること、すなわち FeO_6 八面体同士の連結が乱れていることを示している。次に Fe-Fe 相関の部分二体分布関数 (**Fig. 9(b)**) について述べる。約 0.3 nm と約 0.35 nm の二つに割れたピークがそれぞれ FeO_6 八面体の稜結合と二頂点結合に対応する。試料間で比較すると稜結合に相当する 0.3 nm のピークはほぼ一致する。一方 α -Fe(Cr)OOH 試料の場合、頂点結合に相当する 0.35 nm のピークは小さいことがわかる。さらに約 0.55 nm のピークは FeO_6 八面体が稜結合し、さらにその隣に頂点結合した距離に対応するが、これも α -FeOOH 試料に比べ著しく小さいことがわかる。つまり、 α -Fe(Cr)OOH 試料の FeO_6 八面体ネットワークは頂点同士の結合部分で乱れる傾向が強いと考えられる。このネットワークの乱れのために結晶子サイズが小さくなり、TEM 写真 (**Fig. 3(b)**) に見られるように微細粒子となっていると考えられる。

Fig. 10 に α -Fe(Cr)OOH 試料の Cr-O、Fe-Cr の部分二体分布関数を示す。Cr-O の部分二体分布関数 (**Fig. 10(a)**) は Fe-O のそれと形状が同じであり、約 0.2 nm に急峻なピークが存在する。これは CrO_6 八面体由来である。Fe-Cr の部分二体分布関数 (**Fig. 10(b)**) もまた α -Fe(Cr)OOH 試料の Fe-Fe 相関とほぼ形状が同じである。約 0.3 nm および約 0.35 nm のピークは CrO_6 八面体と FeO_6 八面体の稜および頂点で結合した構造にそれぞれ対応する。約 0.55 nm の

Fig. 10 Partial pair distribution functions of (a) Cr-O and (b) Fe-Cr pairs in the α -Fe(Cr)OOH samples estimated by RMC simulation.

Fig. 11 Atomic arrangements of (a) the α -FeOOH sample and (b) the α -Fe(Cr)OOH sample using the FeO_6 octahedral structural units estimated from the present work.

ピークは CrO_6 八面体から稜結合および頂点結合を経由した第二隣接 FeO_6 八面体に相当する。これらの Cr の環境構造情報は CrO_6 八面体がランダムな位置に存在するのではなく、 FeO_6 八面体と共にネットワーク構造に組み込まれていることを示唆している。

Fig. 11 に RMC 法から求められたネットワーク構造モデルを示す。 α -FeOOH 試料は理想的な Goethite に近いほぼ規則的なネットワーク構造を保っている。一方、 α -Fe(Cr)OOH 試料ではネットワーク構造に顕著な乱れが生じている。このように、EXAFS および RDF では明確に記述することのできないネットワーク構造の乱れを RMC 法では明確に再現することができた。ネットワーク構造の乱れにより結晶サイズの微細化などが起こるため、酸素や水分の透過性が抑制され、下地の鉄の耐食性が向上するものと考えられる。

6. おわりに

鉄オキシ水酸化物に対して XAFS 測定を行った結果, XRD から求めた RDF 解析の結果, XRD および AXS から導出した RMC 法の結果について述べた。

XAFS 測定では Cr 周りの構造が Fe の周辺構造と異なっていることが示唆された。XRD 測定から導出した RDF 解析では Cr 添加による原子構造の乱れをピーク形状から記述した。RMC 解析ではシミュレーションによる二体分布関数の導出を行い, 3 次元的にネットワーク構造の乱れを再現することができた。たとえ単独の測定法では結論が出ない場合でも, 各測定法の利点を合わせることでより精密な構造の決定を行うことができる。

本稿で紹介した AXS 法は放射光により測定を行ったが, 近年では実験室での測定が可能となりつつある。今後, 分析法が進歩し実験室規模の光源でも高度な分析が可能になることを切望する。

謝辞

本研究においてご指導いただきました東北大学多元物質科学研究所 早稲田嘉夫教授に深く感謝いたします。本研究においてご支援をいただきました京都大学大学院工学研究科 松原英一郎教授, 新潟大学医学部 齋藤正敏助教授, 東北大学環境工学科 篠田弘造講師に深く感謝いたします。暖かいご協力をいただきました全ての方に深く感謝いたします。

〔文 献〕

- 1) 下平三郎: 腐食・防食の材料科学 (アグネ技術センター, 1995)。
- 2) U. Schwertmann and R. W. Cornell: *Iron Oxides in the Laboratory* (VCH, Weinheim, 1991)。
- 3) R. W. Cornell and U. Schwertmann: *The Iron Oxides* (VCH, Weinheim, 1992)。
- 4) 山下正人, 幸英昭, 長野博夫, 三澤俊平: 材料と環境, **43** (1994) 26。
- 5) M. Yamashita, H. Konishi, T. Kozakura, J. Mizuki and H. Uchida: *Mater. Trans.*, **46** (2005) 1004。
- 6) 太田俊明編: X 線吸収分光法—XAFS とその応用—(アイピーシー, 2002)。
- 7) Y. Waseda: *The Structure of Non-Crystalline Materials, Liquid and Amorphous Solids* (McGraw-Hill, New York, 1980)。
- 8) R. L. McGreevy and L. Pusztai: *Mol. Simulation*, **1** (1988) 359。
- 9) T. Ishikawa, R. Katoh, A. Yasukawa, K. Kandori, T. Nakayama and F. Yuse: *Corros. Sci.*, **43** (2001) 1727。
- 10) K. Shinoda, E. Matsubara, A. Muramatsu and Y. Waseda: *Mater. Trans. JIM*, **35** (1994) 394。
- 11) M. Saito, C. Y. Park, K. Omote, K. Sugiyama and Y. Waseda: *J. Phys. Soc. Japan*, **66** (1997) 633。
- 12) M. Saito, K. Sugiyama, E. Matsubara, K. T. Jacob and Y. Waseda: *Mater. Trans. JIM*, **36** (1995) 1434。
- 13) S. Suzuki, M. Saito, M. Kimura, T. Suzuki, H. Kihira and Y. Waseda: *ISIJ International*, **43** (2003) 366。
- 14) M. Kimura, T. Suzuki, G. Sigasato, M. Saito, S. Suzuki, H. Kihira, K. Tanabe and Y. Waseda: *J. Japan Inst. Metals*, **66** (2002) 166。
- 15) I. Matsushima: *Low-Alloy Corrosion Resistant Steel* (Chijin Shokan, 1995)。
- 16) M. Yamashita, H. Konishi, M. Takahashi, J. Mizuki and H. Uchida: *Material Science Research International, Special Technical Publication-1*, (2001) 398。
- 17) S. Suzuki, Y. Takahashi, T. Kimura, H. Miyuki, K. Shinoda, K. Tohji and Y. Waseda: *Corros. Sci.*, **46** (2004) 1751。
- 18) M. Yamashita, H. Konishi, J. Mizuki and H. Uchida: *Mater. Trans.*, **45** (2004) 1920。
- 19) H. Konishi, M. Yamashita, H. Uchida and J. Mizuki: *Mater. Trans.*, **46** (2005) 337。
- 20) A. H. Compton and S. K. Allison: *X-rays in Theory and Experiments* (D. Van Nostrand, New York, 1995)。
- 21) T. E. Faber and J. Ziman: *Phil. Mag.*, **11** (1965) 153。
- 22) S. Suzuki, Y. Takahashi, M. Saito, M. Kusakabe, T. Kamimura, H. Miyuki and Y. Waseda: *Corros. Sci.*, **47** (2005) 1271。
- 23) Y. Waseda: *Anomalous X-ray Scattering for Materials Characterization* (Springer-Verlag, Berlin, 2002)。