

身近な金属の
マイクロ組織を読む
第●回
59

●シリーズ●
材料の素顔
に迫る

SPring-8 による

—放射光を用いたさびのX線回折の試み—

工学博士 原 修一

厚いさび層の解析

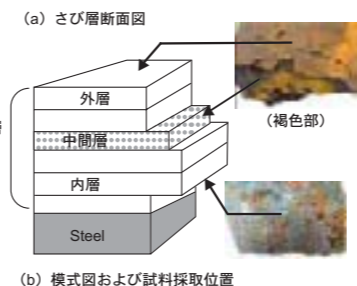
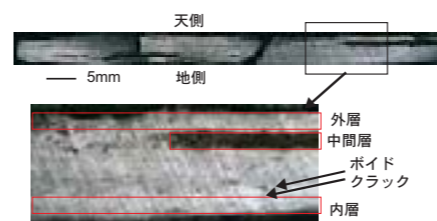


図2 層状剥離さびサンプルA

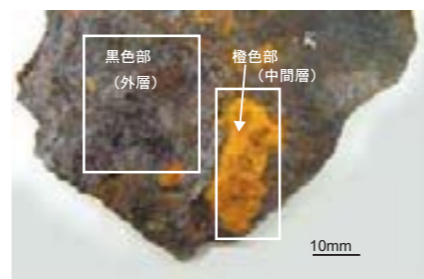


図3 層状剥離さびサンプルB

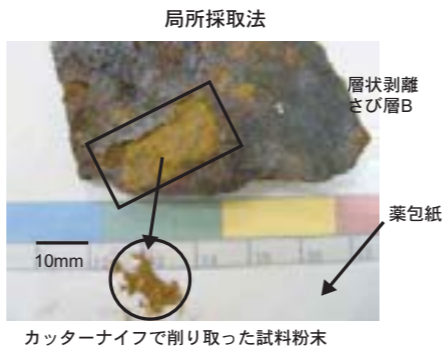


図1 試料採取方法

はじめに

鉄(鋼)のさび層とそのX線回折(XRD)による評価については、先につうしん No.52でご紹介しました。その中で、橋梁に多く使われる耐候性鋼(Cr, Ni, Cuなどを少量含む低合金鋼)のさび層を例に、粉末XRDによって得られる結晶組成(*)から(1)腐食環境がわかる、(2)さび層の質を診断できる、ことを述べました。

(*1表1の鉄の各結晶さびの特徴を参照)

以上の手法は、耐候性鋼のさび層にとどまらず、炭素鋼、錫あるいは亜鉛めっきした炭素鋼、ステンレス鋼のさび層にも、同様に適用できることが明らかになってきました。なぜなら、これらはすべて鉄のさび層だからです。さらに銅・亜鉛・アルミニウムおよびその合金などの腐食生成物にも展開できると考えられます。実は、すでに自動車部品、電子部品、食品機械、電機部品、建築建材等に発生したさびの原因究明のお手伝いをさせていただき、XRDによって得られる結晶組成分析の有効性を再確認しています。

今回はやや視点を変え、大型放射光施設SPring-8のXRDを利用して厚い鉄さび層の厚さ方向の結晶組成の詳細な分布に迫るお話です。それは、放射光によるXRD(SR-XRD)がその優れた特徴を活かし、将来、実用分析法として使われる可能性が高いと考えられるからです。

管理上、補修するか議論となるほどの異常さび層ですが、その詳細な構造、生成原因は、実はほとんど知られていません。この種のさび層は海水飛沫を直接受けるスプラッシュゾーンの腐食や濡れ時間のきわめて長いクーリングタワーの架台腐食の形態に類似しています。今回はこのさび層を対象としました。

放射光による局所解析の必要性

これまでさび層組成は、X線管球を用いた通常のXRD装置(Labo-XRD)による層全体の平均さび層組成によって検討されてきました。しかし、層状剥離さび層のようにさび層が厚い場合は層平均組成だけで議論することは十分でなく、層中の組成分布(以下局所構造)を調べる必要があります。これまでのLabo-XRDでは経験上、定量精度を維持するため300mgの試料が標準とされていたために局所解析はほとんど不可能でした。放射光を用いるSR-XRDは放射光の高い平行度により、Labo-XRDに比して高分解能、高S/N比のXRDパターンの取得が期待されます。さらにSR-XRDは光源の輝度が高いため、1mg未満ほどの微量試料でも定量解析が期待でき、局所解析に最適と考えられるのです。

表1 鉄の各結晶さびの特徴

名称 (相当鉱物名)	化学記号 (略号)	結晶系	特徴	構造イメージ	さび粉末の色調例
ゲーサイト (針鉄鉱)	α -FeOOH (α)	斜方晶	水酸化鉄の中でもっとも安定結晶		
アカガネアイト (赤金鉱)	β -FeOOH (β)	単斜晶	塩素を結晶中に取り込んだ結晶		
レピドクロサイト (鱗鉄鉱)	γ -FeOOH (γ)	斜方晶	赤さびの主成分還元されやすく不安定		
マグネタイト (磁鉄鉱)	Fe ₃ O ₄ (S)	立方晶 (スピネル)	上記 γ, β -FeOOHの還元により生成し、電気伝導性があり、腐食を促進する		

厚いさび層(層状剥離さび層)の特徴

冬期に凍結防止剤が撒かれる橋梁(耐候性鋼製)の漏水箇所に見つかるさび層で、ほぼ800 μ mから数mmに達する厚い層全体が連続的に剥離する「層状剥離さび層」と呼ばれるさび層があります。腐食速度は0.03から0.4mm/年の範囲にあり、維持

試料採取および調整

試料の採取法には局所採取法と段割り法の2つがあります(図1)。局所採取法は、さび層の剥離性を利用し、カッターナイフ等を用いて狙いとるさび層位置より上部のさび層を剥離除去させ、任意の露出したさび層表面層から試料粉末を採取

する簡便な方法です。この表面層において数cm角の面積をカッターナイフで掻き取り、粉末さび試料数mgを採取する。粉末は、乳鉢にて丁寧に均一に擦り潰した後、リンデマンガラス製キャピラリー(外径0.3mm)先端部約20mm長さ(挿入さび量約0.7mg)に均一に封入する。段割り法は電動グラインダーによって段階的にさび層を切削除去し、その切削面それぞれについてカッターナイフを用いてさび粉末を各数mg採取し、上記と同様にしてキャピラリー封入試料とします。

図2に層状剥離さび層サンプルAの断面写真、模式図および局所試料採取位置である外層、層状隙間(中間層)および内層の3箇所を示します。層状剥離さび層サンプルBはこの種のさび層に特徴的な色調に注目した局所採取法で、図3中に示すように、黒色部とその外層の一部が剥離して露出した鮮やかなオレンジ色(橙色部)に着目しました。

X線回折の方法

大型放射光施設SPring-8、産業利用用ビームラインBL19B2のデバイセラーカメラ(図4)を用いました。使用したX線の波長は $\gamma=0.075$ nm(16.46KeV)、ビームサイズは0.3mm厚 \times 約3mm幅です。測定試料は結晶粒の選択配向によるデータの質の劣化を抑制するため、試料スピナーでX線照射中に3回転秒の速度で回転させます。X線の照射時間は5min間照射、回折像はイメージングプレートで記録します。この濃度分布を一次元デジタル化データに読み取り、回折パターンを得ます。

結果

層状剥離さび層サンプルA、Bの層平均および局所さび層のSR-XRDパターンを図5に、比較用にLabo-XRDパターンを図6に示します。SR-XRDのパターンは、少試料かつ短時間照射にもかかわらずプロファイルが明瞭で、 α, β, γ, S 相およびS相それぞれの相対ピーク高さだけでなく、半値幅も差が明瞭です。層状剥離さび層サンプルAの層平均、局所さび層に対する各さび層組成比(Mx, Mは相対質量比率、添字xは α, β, γ, S)定量結果を図7に示します。層状剥離さび層サンプルA、Bは、共通して、層平均ではS比が高く、局所さび

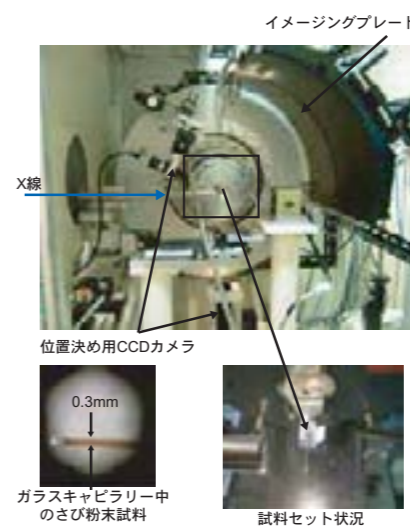


図4 デバイセラーカメラ(SPring-8, BL19B2)

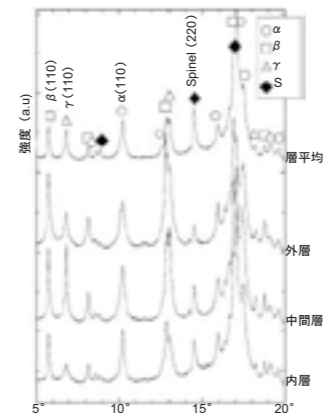


図5 SR-XRDパターン例(サンプルA)

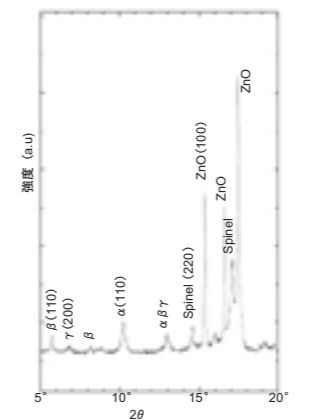


図6 Labo-XRDパターン(サンプルA)

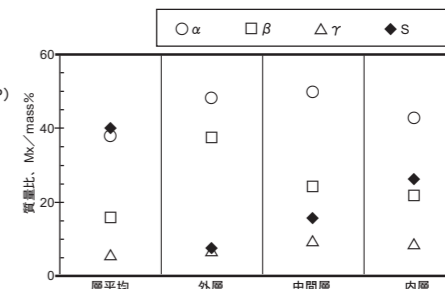


図7 各局所のさび組成定量結果

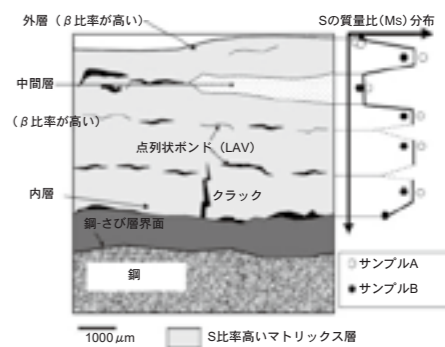


図8 層状剥離さび層の模式図

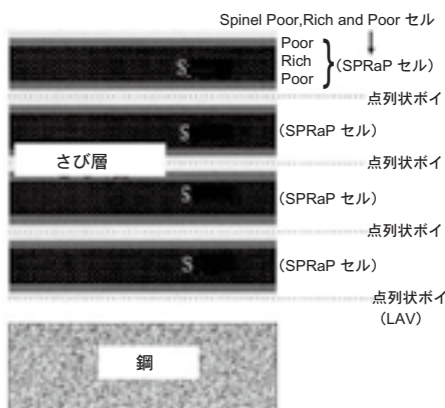


図9 SPRaPセルモデル

表2 放射光XRDと通常XRDの比較

装置	X線波長 λ (nm)	照射時間 (min)	試料の量 (mg)	検出器
放射光 (SR- XRD)	~0.08	~5	~1	イメージング プレート (IP)
通常 (Labo- XRD)	0.18 (Co K α)	~30	~300	半導体検 出器また はシンチ レーション カウンター (SC)

層である外層・層間ではS比が低く、 β 比が高い傾向を示します。

このようにSR-XRDを用いることで層状剥離さび層の層断面方向にSおよび β の分布をもつ積層局所構造の存在が強く示唆されました。これらの結果を踏まえ、層状剥離さび層の模式図を図8に示します。筆者らはこの板状積層構造を構成する特徴的なSの濃淡(Spinel Poor, Rich and Poor)の単位構造をその頭文字からSPRaPセルと名付け、モデル図(図9)を提案しています。

おわりに

今回、放射光を用いたXRDのケーススタディ例をご紹介しました。XRDとの比較表を最後に示します。(表2)放射光XRDは非常に効率のよい解析法であるといえます。

参考文献
原修一、山下正人、上村隆之、佐藤真直:日本金属学会誌 71,3(2007)346-353.