ミニ特集「放射光を利用した材料解析」

放射光を利用した金属腐食現象の解析

中　山　武　典*

1. はじめに

人類は，地球から金属を取り出し（銅は6000年前，鉄は4000年前からと言われている），利用することで，大きく発展してきたが，多くの金属は，さびやすいことが弱点であり，金属腐食との戦いを余儀なくされてきたといえる．ちなみに，わが国の金属腐食による年間の経済損失額は10兆円規模にものぼると言われ，各種分野で金属材料の使用環境が苛酷になるすう勢にあり，金属腐食研究の重要性が増している．抜本的な防食対策を講ずるためには，本質的な腐食メカニズム解明の取り組みが必要である．

こうした金属腐食研究を側面から支える新しい分析ツールとして，高輝度で波長範囲が広く，指向性，安定性などにも優れた放射光の利用が進められており，各種の金属腐食現象について，新たな知見が得られつつある[(1)-(3)]．本稿では，こうした放射光を利用した金属腐食の研究事例を紹介する．

2. X線吸収微細構造法（XAFS）の利用

X線吸収微細構造法（X-ray Absorption Fine Structure/XAFS）は，原子尺度での構造解析手法であり，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[(4)]．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ため，水溶液中の電気化学反応である金属腐食の研究に極めて有力である．

(1) 鉄さび研究

近年，橋梁に代表される社会インフラでは，さびでさびを抑える“自然環境調和型”の耐候性鋼が注目されている．同鋼は，合金元素の作用で，緻密な保護性さびを形成し，それが水や酸素などの腐食因子の侵入を防ぎ，以後のさびの進行を抑制する[(5)]．さび成分として，α-, β-, γ-FeOOHやFe_3O_4などがあり，それらの構成割合や性状，構造などとの関連で，さび層の保護性が研究されてきたが，さびの生成過程や合金元素の作用などについては，不明な点が多く残されており，XAFSによるアプローチがなされている[(6)-(8)]．

一例として，Quick Scan XAFS法を用いて，α-FeOOHさびの生成過程を，数分単位の間隔で，その場測定した結果[(7)(8)]を図1に示す．さび合成すると直ちに沈殿物が生じ，時間経過とともに，色調が変化していくが，Fe周りのXANESおよび動径分布関数（RDF）の解析より，さび合成前の$FeSO_4$から，合成後5～10分の初期過程にグリーンラストⅡ（GRⅡ）が現れ，15分以降はα-FeOOHさびが主体になることがわかった．さらに，さび緻密化元素として知られているCuの影響が調べられており，初期過程に，自身はCu^{2+}から金属Cuに還元し，GRⅡ及びα-FeOOHさびの生成を遅らせ，最終的に，さびの結晶性を低下させるなどの作用が明らかにされている．

また，最近，Tiを微量添加することで，β-FeOOHさびの生成を抑制し，塩化物耐食性を向上させた新耐候性鋼が開発され，β-FeOOHさびへのTi作用についてXAFS解析が行なわれている[(9)]．その結果，実用レベルの微量Ti添加では，nmサイズのanatase型TiO_2粒子の形成がβ-FeOOHさびの微細化に寄与していることが考えられた．同時に，Tiを多量添加すると，さび構造に加えて，さび中のTiの存在状態が実用レベルの微量Ti添加さびと大きく異なることも明らかにしている．よって，XAFSスペクトル強度を稼ぐために，合金元素を多量添加した試料を使うと，実体と異なる恐れがあるので，注意されたい．

(2) アンダーポテンシャルデポジション（UPD）研究

アンダーポテンシャルデポジション（Underpotential Deposition/UPD）は，微量金属イオンが金属析出する平衡電位よりも貴な電位で，異種金属上に単原子吸着すると考えら

* 株式会社神戸製鋼所　技術開発本部材料研究所；理事役・研究首席（〒651-2271 神戸市西区高塚台1-5-5）
Analysis of Metal Corrosion Phenomenon by Using Synchrotron Radiation; Takenori Nakayama（Materials Research Laboratory, Technical Development Group, Kobe Steel, Ltd., Kobe）
Keywords: *metal corrosion, iron rust, under-potential deposition, environmental degradation, synchrotron radiation, XAFS, X-ray imaging, HAXPES, in-situ observation*
2013年8月7日受理［doi:10.2320/materia.52.572］

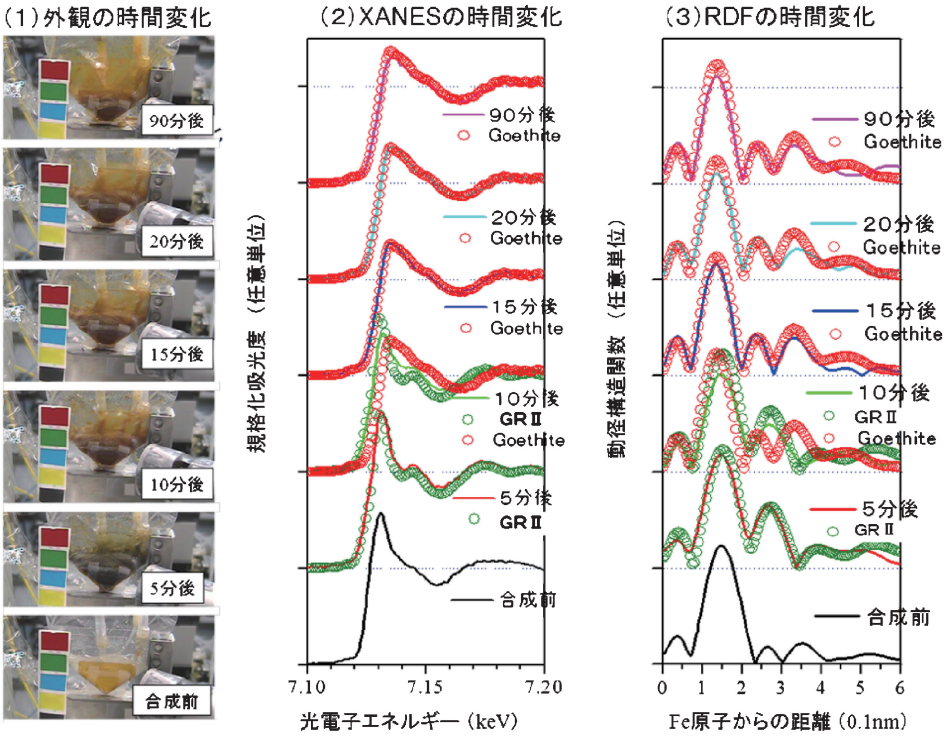


図1　放射光 XAFS による人工合成 α–FeOOH さび(Goethite)の生成過程のその場観察例．(SPring–8 BL16B2 データ)

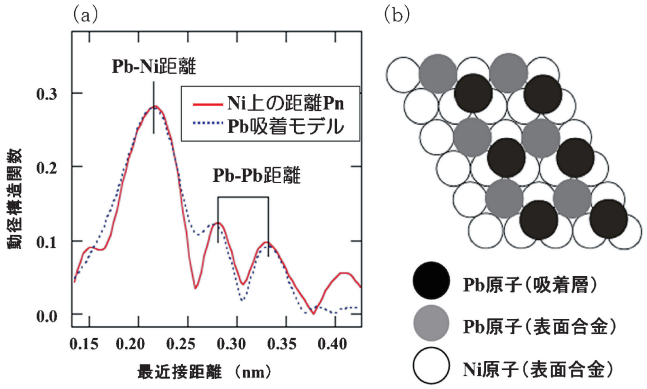
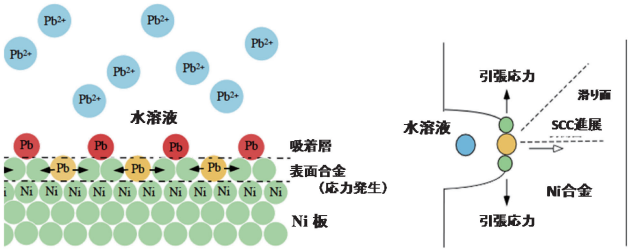


図2　Ni 上に UPD 吸着した Pb の EXAFS 解析結果．(a)動径分布関数　(b)Pb吸着モデル(吸着 Pb の一部は Ni と表面合金形成)(SPring–8 BL16B2 データ)



(a)Ni上のPbのUPD吸着モデル　(b)Ni合金のPb-SCCモデル

図3　Ni 上の UPD 吸着にした Pb のその場 XAFS 解析により提唱された表面合金形成モデルと微量 Pb による Ni 合金の応力腐食割れ(Pb–SCC)モデル．

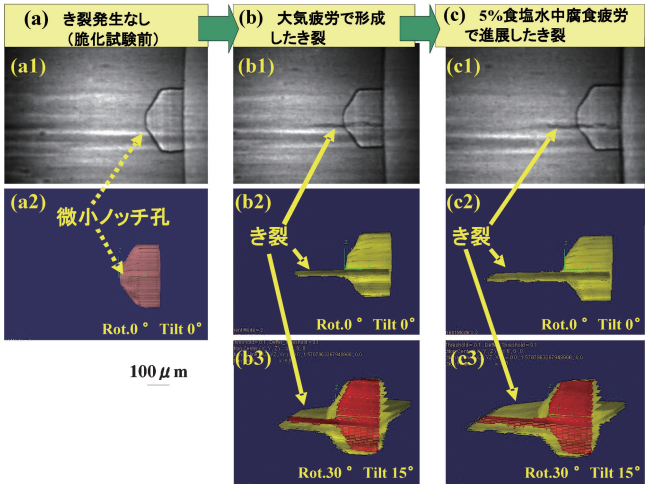


図4　Al–10％Mg 合金の脆化割れ進行過程の X 線イメージング画像(最上段)と 3D 画像(下 2 段)．(SPring–8 BL24XU データ)

れている未解明の電気化学現象であり[10]，合金の応力腐食割れや高強度鋼の水素脆化，めっき不良など，多くの産業上の課題に関わっているとされ，その本質解明が待たれている．

ここでは，UPD の関与が疑われている PWR 型原子力発電所の蒸気発生器管における微量 Pb による Ni 合金の応力腐食割れ(Pb–SCC)の関連で基礎検討された Ni 上への Pb の UPD 現象のその場 XAFS 研究を紹介する[11]．XAFS 検出感度を上げるため，下地 Ni の表面積を Ni めっきとエッチングにより 2 桁増大させるとともに，スペクトルに溶液か

らの Pb^{2+} 情報が入らないようにセル内の溶液レベルを上下変動させ，液レベルからNi試料が露出した際に測定するシステムを考案した．その結果，UPDのXAFS測定に成功し，XANESスペクトルからUPDされたPbは金属状態であることが判明した．これまで，PtやAuなどの貴金属上のPbのUPD状態を調べた例はあるが，腐食系の実用金属であるNi上のPbのUPD状態が確認されたのはこれが最初である．次に，EXAFS解析の結果，吸着Pbの一部が表面第一層のNi格子に埋め込まれて表面合金相を形成するモデルが考えられた(**図2**)．Niの原子半径(0.125 nm)はPbの原子半径(0.175 nm)に比べて小さいことから，UPDによって表面が合金化すると表面に応力が発生するものと思われる(**図3**)．これまで，PWR蒸気発生管においては，表面酸化皮膜にPbが侵入し，皮膜劣化を招いて，Pb-SCCが起きると考えられてきたが，以上の結果は，吸着Pbが下地第一層のNiと表面合金を形成することで，いわゆる液体金属脆化と類似の機構によってPb-SCCが生ずる可能性を示唆しており，未解明であった微量金属イオンによるSCC機構において新しい切り口を提起した知見といえる．

3. X線イメージング法の利用

応力腐食割れや水素脆性，腐食疲労などの環境脆化の割れの発生・連結・進展の挙動は，材料内部の現象であるため，不明な点が残されている．こうした材料内部の非破壊的観察の光源として，平行性(指向性)の高い高輝度放射光を利用すると，透過能に加え，物質の密度差に由来する屈折の効果が発現されて，高感度にX線イメージング観察を行うことができる[12]．

一例として，**図4**に，微小ノッチを付したAl-10%Mg合金について，大気疲労き裂導入後，ビームライン内で，腐食疲労実験を行い，各段階の内部の様子をその場イメージング観察した結果を示す[13]．3次元(3D)画像も併せて比べると，微小ノッチ起点に発生したき裂やその進展状況がよく識別される．ちなみに，大気疲労後と腐食疲労後のき裂は，ともに，左右対称でなく，一方向に偏って進展していることなどが明らかである．X線イメージング法は，このほかにも，ステンレス鋼の孔食の成長過程などのその場観察[14]などに応用されている．

4. X線回折法(XRD)の利用

放射光を利用したX線回折(X-ray diffraction/XRD)では，通常のラボXRDに比べて，高分解能，高S/N比の情報が得られることから，金属腐食研究にも広く活用されている．ちなみに，さび定量分析においては，ラボXRDの数百分の1の極微量試料(1 mg)で精度よく分析がなされている[15]．また，放射光は，極薄膜のXRD手法である微小角入射X線散乱(Grazing incidence X-ray scattering/GIXS)の光源としても理想的であり，ステンレス鋼の不動態皮膜の構造解析なども活発に行われている[16]．放射光XRDは，短時間測定も可能であり，前述のXAFS測定と同様の溶液系で，数十秒～数分レベルで，鉄さびの生成過程のその場観察なども行われている[8]．

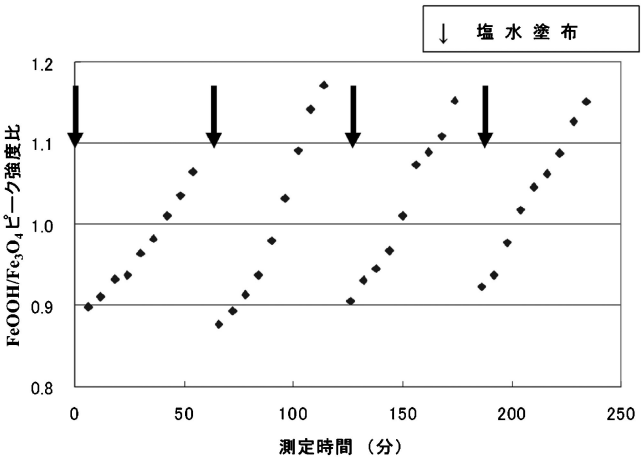
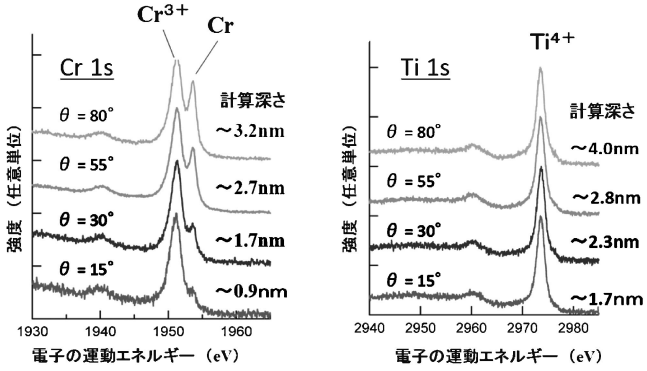


図5　放射光XRDによる鉄さび形成初期過程のその場観察例．(塩水塗布/乾燥繰り返しに伴うFeOOH/Fe_3O_4ピーク比の変化)(SPring-8 BL24XUデータ)

ここでは，**図5**に，乾湿繰り返し条件での鉄の極初期の腐食進行過程を追跡した結果を示す[17]．高純度鉄表面を乾式研摩後，表面に飽和食塩水を60分に1度の頻度で供給しながら，低入射角でX線回折強度を測定したものであり，Fe_3O_4ピーク強度とFeOOHピーク(α-FeOOHと推定)強度の比の経時変化を示している．塩水供給直後はFe_3O_4の割合が高いが，水溶液が徐々に自然乾燥するにつれて，Fe_3O_4の割合が低くなっていくことがわかる．さらに，60分後に塩水を再供給すると再びFe_3O_4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，濡れ過程でFeOOHさびがFe_3O_4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Fe_3O_4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電気化学的酸化還元Evansモデル[18]を支持するものと思われる．

5. X線光電子分光法(XPS)の利用

X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy/XPS)は，固体表面にX線を照射し，元素の種類やその化学状態を同定する表面分析法であり，耐食材料の不動態皮膜の解析などに活用されている．しかしながら，その分析深さは，通常のラボXPSでは，数nm以下であり，さらに深下の情報を得る場合には，イオンスパッタリングの併用を必要とする[19]．その場合，表面状態が変化し，試料本来の結合状態を調べることが困難になる場合が多い．一方，硬X線光電子分光法(Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy/HAXPES)と称される放射光XPSでは，高エネルギーのX



（a）Cr 1sスペクトル　　（b）Ti 1sスペクトル

図6　角度分解 HAXPES による SUS321 ステンレス鋼の不働態皮膜中の Cr と Ti の深さ方向の非破壊状態分析例．（SPring-8 BL46XU データ）

線が使用できるため，ラボ XPS のおよそ10倍の数十 nm レベルの検出深さが得られる[20]．そのため，非破壊で「より内部」や「埋もれた界面」の化学状態解析が可能であり，各種金属の表面皮膜解析などへの応用が進められつつある．

一例として，**図6**に，Ti を微量添加することで耐粒界腐食性を高めた SUS321 ステンレス鋼の不動態皮膜中の Cr と Ti の深さ方向の状態を調べた結果を示す[21]．ここでは，いわゆる角度分解測定を行っており，X 線の入射角を10°（サンプル表面から），エネルギーを 7942.5 eV に各々固定し，光電子の検出角（θ）を15–80°に変えることで，深さ方向の情報を得ている．同じサンプルについて，Ar^+ イオン照射を併用した従来のラボ XPS を行ったところ，深さ方向に低価数の Ti の存在が見られたが，図6では，Cr を主体とする不動態皮膜中および界面を超えた 4 nm の深さ領域でも，Ti は Ti^{4+} の状態を維持することを示している．ラボ XPS 結果では，Ar^+ イオン照射により Ti^{4+} が還元したものと考えられ，こうした影響が回避できる HAXPES の有用性が示唆される．

6. おわりに

以上，金属腐食研究分野における最近の放射光利用の一端について紹介した．いずれも，放射光は，従来手法では得られなかった有用な情報を与えてくれることを示唆している．今後も，当分野の基盤研究を支える分析ツールとして，放射光の高度利用がなされていくものと思われるが，並行して，他の先端ツールとの併用も進んでいくであろう．中でも，中性子ビームは，放射光よりも透過力が高く，腐食現象に関わる水や水素などの検出能に優れるなどの特長があり，放射光との相補利用による金属腐食研究のさらなる進展が期待される．

文　献

（1）T. Nakayama: Colour Mater., **73**(2000), 22.
（2）T. Nakayama: Zairyo-to-Kankyo, **53**(2004), 25.
（3）T. Nakayama: Bull. Iron Steel Inst. Jpn, **10**(2005), 9.
（4）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).
（5）中山武典：（公社）日本材料学会腐食防食部門委員会，例会資料，**290**(2013), 49.
（6）T. Nakayama, T. Ishikawa, T. Segi, M. Inaba and T. Watanabe: Proc. 53th Jpn Conf. Materials and Environments JSCE, **C-113**(2006), 293.
（7）T. Nakayama, T. Ishikawa, T. Segi and M. Inaba: Proc. JSCE Materials and Environments, **C-204**(2007).
（8）T. Nakayama, T. Ishikawa, T. Segi, M. Inaba, K. Kono and M. Yokomizo: Proc. of JSCE Materials and Environments, **C-203**(2008).
（9）T. Segi, T. Nakayama, T. Ishikawa, M. Inaba and T. Watanabe: Adv. X-ray. Chem. Anal., Jpn, **37**(2006), 325.
（10）M. Seo: Zairyo-to-Kankyo, **61**(2012), 341.
（11）M. Seo, K. Fushimi, Y. Aoki, H. Habazaki, M. Inaba, M. Yokomizo, T. Hayakawa and T. Nakayama: J. of Electroanalytical Chem., **671**(2012), 7.
（12）T. Nakayama, F. Yuse, Y. Tsubokawa and J. Matsui: ISIJ Int., **43**(2003), 589.
（13）T. Nakayama, F. Yuse and Y. Tsubokawa: Corrs. Sci., **49**(2007), 130.
（14）S. M.Ghahari, A. J. Davenport, T. Rayment, T. Suter, J-P. Tinnes, C. Padovani, J. A. Hammons, M. Stampanoni, F. Marone and R. Mokso: Corrs. Sci., **53**(2011), 2684.
（15）S. Hara: Zairyo-to-Kankyo, **57**(2008), 70.
（16）M. Sato and S. Fujimoto: Zairyo-to-Kankyo, **57**(2008), 250.
（17）T. Yasunaga, T. Nakayama, T. Miyashita and K. Arai: Proc. 49th Jpn Conf. Materials and Environments JSCE, **A-104**(2002), 11.
（18）U. R. Evans: Corros. Sci., **9**(1969), 813.
（19）X 線光電子分光法，日本表面科学会編，丸善(1998).
（20）K. Kobayashi: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, **601**(2009), 32.
（21）高橋　真：SPring-8 金属材料評価研究会，第5回資料，SPring-8 利用推進協議会(2011).

中山武典

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
1982年　東北大学大学院工学研究科金属材料工学専攻博士課程終了，同年，株式会社神戸製鋼所入社（～現在），その間，神戸大学，北海道大学，東北大学非常勤講師，兵庫県技術参与など歴任
専門分野：金属材料の腐食，環境脆化
◎鉄鋼材料を中心に，耐食性改善・耐環境脆化防止，表面処理・表面改質などの研究開発に従事．
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★