



Title	鉄鋼材料の使用環境における耐食性皮膜の状態分析とその性能発現機構の解明
Author(s)	土井, 教史
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/2519">https://hdl.handle.net/11094/2519</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

鉄鋼材料の使用環境における耐食性皮膜の  
状態分析とその性能発現機構の解明

2011年

土井 教史

# 目次

第1章 序論	1
1.1 表面，界面の分析手法	1
1.1.1 緒言	1
1.1.2 表面，界面の分析に使用される分析手法	2
1.1.3 X線回折法	3
1.1.4 X線光電子分光法	4
1.1.5 XAFS法	5
1.1.6 ラマン散乱分光法	6
1.2 本研究の目的	7
1.2.1 母材添加元素の腐食生成物中での存在状態分析	7
1.2.2 反応生成物-母材界面の非破壊分析	8
1.2.3 その場分析への応用	9
1.3 本論文の構成	12
参考文献	14
第2章 耐候性さび中のAl状態分析	17
2.1 諸言	17
2.2 実験	18
2.3 結果	20
2.3.1 海浜地域曝露における腐食減量とさび構成物質	20
2.3.2 ラマン散乱分光法により確認されたさび層中でのAl 分布状況とさび成分の関係	23
2.3.3 XANES法によるさび層中Alの状態分析	27
2.4 考察	30
2.4.1 さび層構造とAl分布	30

2.4.2	さび層中におけるAlの存在状態と構造への影響 . . .	33
2.4.3	防食性に及ぼすAlの役割 . . . . .	36
2.5	結論 . . . . .	38
	参考文献	39
第3章	HAXPESによるNi基合金のスケール-母材界面のCu偏析挙動解析	41
3.1	緒言 . . . . .	41
3.2	実験 . . . . .	43
3.2.1	試料および前処理条件 . . . . .	43
3.2.2	HAXPES法による表面偏析の検討 . . . . .	44
3.3	結果 . . . . .	45
3.3.1	HAXPES測定結果 . . . . .	45
3.3.2	HAXPESによる角度分解測定 . . . . .	47
3.4	考察 . . . . .	50
3.4.1	層構造モデルによるCu偏析の妥当性 . . . . .	50
3.4.2	スケール-母材界面の定量解析 . . . . .	54
3.5	まとめ . . . . .	61
	参考文献	62
第4章	その場分析技術の検討	64
4.1	大型2次元検出器を用いたX線回折法による鉄スケールの 等温変態挙動 . . . . .	64
4.1.1	緒言 . . . . .	64
4.1.2	実験 . . . . .	65
4.1.2.1	試料および酸化条件 . . . . .	65
4.1.2.2	XRD測定 . . . . .	66
4.1.3	結果 . . . . .	68
4.1.3.1	各試料の保持温度に依存したXRDパターンの 変化 . . . . .	68
4.1.3.2	各XRDピークプロファイルの経時変化 . . . . .	68
4.1.4	考察 . . . . .	77

4.1.4.1	Fe <sub>1-x</sub> O 分解挙動 . . . . .	77
4.1.4.2	共析する Fe <sub>3-δ</sub> O <sub>4</sub> のカチオン欠陥の変化 . . . . .	81
4.1.5	まとめ . . . . .	84
参考文献		85
4.2	その場 X 線回折法によるさびの電気化学的相変化挙動 . . .	86
4.2.1	緒言 . . . . .	86
4.2.2	実験 . . . . .	87
4.2.2.1	電極および溶液 . . . . .	87
4.2.2.2	その場 XRD 測定用電気化学セル . . . . .	87
4.2.2.3	その場 XRD 測定 . . . . .	88
4.2.3	結果 . . . . .	90
4.2.4	まとめ . . . . .	93
参考文献		96
4.3	ラマン散乱分光法による高温高圧水溶液下腐食その場局所分析	97
4.3.1	背景 . . . . .	97
4.3.2	実験 . . . . .	98
4.3.2.1	セルデザインおよび装置構成 . . . . .	98
4.3.2.2	試料および溶液 . . . . .	98
4.3.2.3	ラマン散乱分光実験 . . . . .	101
4.3.2.4	実験手順 . . . . .	101
4.3.3	結果及び考察 . . . . .	101
4.3.4	まとめ . . . . .	107
参考文献		108
第5章 総括		109
本論文に係る投稿論文		113
謝辞		115

# 第1章 序論

## 1.1 表面，界面の分析手法

### 1.1.1 緒言

エレクトロニクス材料をはじめとする多くの材料の高機能化に伴い，材料の表面，界面の物理的，化学的特性の評価が重要になってきている．鉄鋼材料を始めとする金属材料においても機能性を高めた材料開発が進められ，使用環境での摩耗，吸着，密着性，触媒活性，腐食，酸化などの表面特性を理解する上で，環境と接する表面，界面の組成や生成物に対する評価技術の重要性が高まっている．

材料が環境と接する表面，界面では反応生成物である腐食生成物や酸化物は，環境や鋼材成分により，組成，構造，厚さなどが異なった状態で生成する．それら組成，構造，厚さなどには，材料の使用環境での耐食性，反応性などの機能を反映した情報が集約されており，評価分析の際には注意深く多くの情報を抽出することが必要とされる．

分析では "プローブ" となる粒子を，対象とする物質に照射，衝突させ，物質内での種々の相互作用に伴って放出される種々の粒子を情報として検出する方法が採られる．定量，微量元素，化学結合状態，結晶構造や原子配列解析と，得るべき情報の範囲は広く，検討手法も必ずしも決まっているわけではなく，その対象物，必要とする情報によって使い分けが必要である．

一般に，検出感度，装置上の制約から，プローブの種類や入射条件，情報検出方法などが選ばれる．そのプローブや情報検出深さにより，物質内部からの情報なのか，物質表面からのものかが選別され，表面や界面近傍に絞った情報を得たい場合には，プローブ，情報深さ，入射，出射

角度などすべてに注意をはらう必要がある。

本章では，材料の機能発現に伴う表面，界面での組成，構造や添加元素の存在状態の変化とその機能に関する検討を目的とした分析手法について述べ，本研究で材料機能の解明を目的とした解析を実施する上での分析手法としての適用性と問題点について概説し，最後に本研究の目的および構成について示す。

## 1.1.2 表面，界面の分析に使用される分析手法

鉄鋼材料における耐食性皮膜に対する組成，構造の分析や機能発現を促す添加元素効果の検証を目指して，環境と材料の界面での添加元素の存在状態，機能を解明するための評価方法について一般によく用いられる手法について以下 Table 1.1 に示す。

Table 1.1. 材料の表面，界面分析によく用いられる手法

省略語	英語名	日本語名	特徴
AES	Auger Electron Spectroscopy	オージェ電子分光法	局所，元素分析
AFM	Atomic Force Microscopy	原子間力顕微鏡	表面形状，状態分析
Ellipsometry	Ellipsometry	偏光解析法	皮膜厚さ
EPMA	Electron Probe X-ray Microanalyzer	X線マイクロアナライザー	元素，分布，状態分析
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis	光電子分光法	元素分析，状態分析
GDS	Glow Discharge Spectroscopy	グロー放電分光法	元素分析，深さ方向分析
FTIR	Fourier-transform Infrared Spectroscopy	フーリエ変換赤外分光法	結合状態分析
IRAS	Infrared Reflection Absorption Spectroscopy	高感度赤外反射分光法	吸着種
KP	Kelvin Probe	ケルビンプローブ	仕事関数
RAMAN	Raman Spectroscopy	ラマン分光法	結合状態分析
RBS	Rutherford Backscattering	ラザフォード後方散乱法	深さ方向分析
SEM	Scanning Electron Microscopy	走査電子顕微鏡	表面形態，元素分析
SIMS	Secondary Ion Mass Spectroscopy	二次イオン質量分析法	元素，状態，深さ方向分析
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy	紫外光電子分光法	価電子状態
XAFS	X-ray Absorption Fine Structure	X線吸収端微細構造	局所構造，電子状態解析
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	X線光電子分光法	元素分析，結合状態
XRD	X-ray Diffraction	X線回折法	結晶構造

Table 1.2 では，論文中で取り上げた手法について紹介するとともに，次節以降に最近の鉄鋼材料への応用例も含め述べる。

Table 1.2. 本論文中で主に用いた分析方法の特徴

分析方法	プローブ	検出対象	特徴
XRD	X線	X線回折	結晶構造や原子配列の定量的な評価が可能
XPS	X線	光電子, オージェ電子	表面の組成, 化学結合状態を定量的に分析可能
XAFS	X線	X線吸収	局所構造, 電子状態などの定量的評価可能
RAMAN	光(可視光)	フォノン	構造情報が高空間分解能( $< 2\mu\text{m}$ )で分析可能

### 1.1.3 X線回折法

鉄鋼材料の多くは多結晶体の集合である。このような試料に単色のX線束を当てた場合, 入射X線は, 試料中の結晶粒子の格子面によって回折され, ブラッグ条件  $2d \times \sin\theta = n\lambda$  ( $d$ は格子面間隔,  $\theta$ は格子面とX線のなす角,  $\lambda$ はX線波長) を満たす回折線を表す。X線回折法(X-ray diffraction, 以下XRD法)は, この回折線のパターンが物質の組成, 構造により固有であることを利用した方法である。

例えば, 測定された回折パターンをあらかじめ測定された既知物質の回折パターンと比較し, 測定対象に含まれる物質を同定することが行われる。既知物質の回折パターンは, JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) などのデータベースにまとめられ, また文献など多くのものと比較することがする。

鉄や鋼は, 屋外に放置しておく簡単に腐食し, その材料組成, 腐食環境に応じた非常に多くの種類の腐食生成物を生成する<sup>[1]</sup>。これらの生成物も多結晶体の集合であり, それぞれ固有の回折パターンを示す。このような多くの相同定を行う際には, データベースが整備され, 簡便に構造を評価することができるXRD法が広く用いられている。

簡単な相同定ばかりでなく, 定量的な評価を行うことで, 耐候性鋼とよばれる低合金鋼の使用期間, 腐食環境とさび構造に相関変化があることがXRD法で詳細に議論されている<sup>[2],[3],[4]</sup>。XRD法で得られる結晶学的な構造情報は, 腐食のみならず酸化挙動を議論する上で, 必須情報となっている。

放射光などの高輝度光源を使用することで, 表面近傍の多結晶相の構造解析も可能となってきている。入射角 $\alpha$ によってX線の侵入深さを制御する<sup>[5]</sup>ことで表面構造の回折ピークを得て, フーリエ変換することに

より表面の原子配列を確かめる方法<sup>[6]</sup>がある。これは、表面X線回折法とよばれ、ステンレスの不働態皮膜のような極薄皮膜の構造解析にも用いられている<sup>[7]</sup>。

#### 1.1.4 X線光電子分光法

X線光電子分光法（X-ray photoelectron spectroscopy，以下XPS法）は、X線をプローブとして試料に照射し、放出される電子のエネルギーと強度を測定する分光法である。

XPS法における分析深さは、検出する光電子の非弾性散乱平均自由行程（inelastic-mean-free-path，以下IMFP）に依存し、通常用いられている励起元であるMg K $\alpha$ 線（1253.6 eV）やAl K $\alpha$ 線（1486.6 eV）では、発生する光電子の運動エネルギーはその光源のエネルギー以下であり、検出深さは、数nm以下となる。

XPS法のような表面敏感な方法は、鉄鋼材料のバルクの定量的な分析には適用しにくいだが、結合状態情報、価数情報に敏感であり、腐食生成物、酸化物の分析には最適である。EPMAやEDSと異なり、O、N、Cなどの軽元素を高感度で検出、定量でき、母材成分だけではなく、O<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>などの皮膜への吸着、もしくは取り込まれている状態もXPSで評価可能である<sup>[8]</sup>。

腐食分野では、C. Laygraf<sup>[9]</sup>、杉本<sup>[10]</sup>、岡本ら<sup>[11]</sup>、J. P. Coadら<sup>[12]</sup>により、ステンレス鋼の不働態皮膜などの表面酸化皮膜の研究へ適用され、不働態皮膜を形成するFe、Cr、Ni、Oが鋼材内部と表面では、異なる酸化状態で存在していることが示されるなど、現在にいたる不働態皮膜の基礎的な構造の実証研究に適用された。その後、I. Olejford<sup>[13],[16]</sup>、P. Marcus<sup>[14]</sup>、K. Asami<sup>[15]</sup>らにより、腐食分野への幅広い応用研究が展開され、今では、XPSは腐食研究にはなくてはならないツールになっている。

XPSは化学結合状態の分析にも用いられる。ところで、深さ方向への組成、状態分析を行いたい場合、Ar<sup>+</sup>によるスパッタリングが多用されることが多いが、イオン照射により試料がダメージを受ける場合がある<sup>[17]</sup>ことに注意が必要である。そのため、深さ方向の情報が抽出したい

場合も、できるかぎりスパッタなどをせずに、非破壊で深さ方向分析を行うことが望ましい。非破壊で深さ方向分析を行う際に、角度分解測定<sup>[18]</sup>を行う場合がある。これは検出角度が大きくなると情報深さは浅くなり、表面敏感になることを利用している。

この角度分解測定で、不働態皮膜や表面偏析層の組成分析が、非破壊的に行われている<sup>[19]</sup>。この時の情報深さも、例えば95%情報深さ（全信号強度のうち95%を与える深さ）は $3\lambda$ 程度であるため、角度分解測定の適用はやはり数nm以内の表面層となるが、ステンレス鋼の不働態皮膜などの極薄皮膜の解析には威力を発揮する。最近は、このような角度分解測定を試料を回転させることなく、測定できるアナライザーを装備した機種も広く活用されるようになってきた。

### 1.1.5 XAFS 法

X線吸収微細構造法(X-ray absorption fine structure, 以下XAFS法)もプローブにX線を用いている。固体内部物質がX線照射を受け、光電子放出する。その光電子の物質内での伝播状況により試料透過後のX線強度に振動構造が現れる。これがXAFSスペクトルである。

測定は非常に簡単で、分光器で単色化された光を、試料前後の検出器で、それぞれの光強度を測定するが、その際、X線の波長をスキャンしながら吸光度、 $\ln(I_0/I)$ 、を測定すればよい。分光器、試料、検出器の配置は、可視紫外や赤外の吸収スペクトル測定と同様である。

XAFS法では、吸収端近傍のスペクトルから、目的元素周辺の対称性などの構造情報、価数などの結合状態に関する情報などが得られ、対象物の結晶性や存在形態(固体、液体、ガス)の制限なく評価可能である。

こういったXAFS測定は、実験室系で使用されるX線管球でも可能であったが、幅広い波長で精密な測定を行う必要があるため、SR光のような連続X線として質のよい光が使えるようになって広く普及した測定技術である。

特に、吸収端から高エネルギー側1 keVあたりまでに現れるスペクトルは、広域X線吸収微細構造(extended X-ray absorption fine structure, 以下

EXAFS)とよばれ、目的元素周辺の配位子の種類や配位数、距離などの局所構造を明らかにするために利用される。このEXAFSスペクトルの解析は、フーリエ変換とカーブフィッティングなどの信号処理手法がほぼ標準化された結果、多くの市販製品を含むソフトウェアが準備されており、容易に実施することができる。解析に関しては、標準化への経緯も含め、F. W. Lytle<sup>[20]</sup>により詳しくまとめられている。

吸収端近傍に現れるスペクトルは、特にX線吸収端近傍構造(X-ray absorption near edge structure、以下XANES)と呼ばれる。XANESスペクトルには、吸収原子の価数や配位対称性など非常に多くの情報が含まれている。情報量が多い分、スペクトルの変化も複雑となり、スペクトルの解釈、情報抽出のためには、多くの参照物質となる既知のスペクトル構造を有する化合物スペクトルとの比較や、FEFF<sup>[21]</sup>など第一原理計算から見積もられたスペクトルとの比較検討が必要とされる。しかしながら、XANESスペクトルはEXAFSスペクトルに比べて強度が大きく、また、測定に必要なエネルギー範囲も圧倒的に狭いことから、特に目的元素が希薄で、質のよいEXAFSスペクトルが得られにくい材料の評価には、XANES法が有用な場合が多い。

XAFS法の腐食分野への応用例について述べる。XAFS法は、多元素で構成される腐食生成物であっても、知りたい元素の局所構造を選択的に知ることができるため、腐食生成物の中に存在する結晶性が低く明瞭な回折パターンを示さない添加元素のさび中での状態解析に適しているといえる。M. Kimuraら<sup>[23]</sup>や、M. Yamashitaら<sup>[24]</sup>は、EXAFS法を耐候性鋼さびの構造解析に適用した。また、A. J. Davenportら<sup>[25]</sup>は、材料表面の極薄皮膜の構造評価にXANES法を積極的に適用してゐる。近年、放射光X線をマイクロビーム化してEXAFS法を適用することで、腐食生成物断面からの局所構造解析が行われはじめている<sup>[26]</sup>。

### 1.1.6 ラマン散乱分光法

可視光をプローブとしたラマン散乱分光法も水酸化物、酸化物の分析には多用される。試料に励起光としての光子が入射すると、試料中のフォノン(格子振動)により非弾性散乱を受ける。この散乱光のなか

にはさまざまな周波数成分が含まれており，入射光子と同じ周波数をもつ成分は，レイリー散乱光とよばれ，入射光子からフォノンのエネルギー分だけずれた周波数をもつ成分はラマン散乱光と呼ばれる．

プローブ光として可視光が使用でき，最近のレーザー光源の発展とともに，適用範囲が拡大してきた．腐食分野では，拡大光学系を併用することで，1-2 $\mu\text{m}$ 程度の面分解能での構造評価<sup>[27],[28],[29],[30]</sup>に適用されている．また表面敏感であること，水酸化物，酸化物へのラマン活性が高いことから，不働皮膜の分析にも適用されている<sup>[31]</sup>．水溶液存在下でも十分な測定が可能であり，錯体<sup>[32]</sup>や腐食生成物の分析が増加してきている．

## 1.2 本研究の目的

概説した手法の本研究での適用と現状の問題点について述べる．

### 1.2.1 母材添加元素の腐食生成物中での存在状態分析

腐食生成物に含まれる鋼材添加元素が，その腐食生成物の性状や性能に対して，重要な情報をもっていることが多い．母材にCr-Cu-Pが微量添加される耐候性鋼はその一例である<sup>[33]</sup>．最近では，耐候性鋼の採用が不適當とされる塩分飛来環境でも，母材にNiが添加された鋼材では耐候性が向上することが見出された．Niは，さび構造に作用することでその効果を発揮すると考えられている<sup>[34]</sup>．塩分飛来環境では，Alが添加された鋼材も耐候性にすぐれていることがよく知られている．その腐食生成物層には，Alが濃縮して存在していることから，Alもさび構造に作用していると考えられている．

さびの中での，Alのような鋼材添加元素の存在状態を調べることは，これまで困難とされていた．そもそも対象となるさびの結晶性がよくないことからX線回折法では添加元素有無によるさびのX線回折パターンの変化は明瞭でなく，また，さび中の添加元素の存在状態解析に多用されるEXAFS法は，目的元素がAlの場合，X線吸収端が軟X線領域にあ

るため、解析に十分なEXAFSスペクトルを得ることが測定技術上困難であることから適用には至っていない。

そこで本研究では、断面からの構造解析に有利なレーザーラマン散乱分光法を用い、さび層中での局所的なさび相同定を試み、さらにXANES法によりさび中のAlの存在状態を検討した。

XANES法ならば、測定エネルギー範囲が狭くすみ、また、信号強度も大きいので、微量添加元素に対しても測定できる可能性が高い。そこで本研究では、XANES法をAl存在状態解析に適用した。EXAFSのように解析方法が確立されているわけではないため、スペクトルの解釈には、合成さびなど標準となる物質のスペクトルとの比較が必要となる。

## 1.2.2 反応生成物-母材界面の非破壊分析

高温ガスプラントで使用されるNi基合金において、環境中に含まれるCO<sub>2</sub>によるメタルダスティング<sup>[35],[36]</sup>と呼ばれる腐食が進行する。合金添加元素としてCuが有効であることはわかっていたが、そのCuの作用機構に関しては、Cuの腐食界面での存在状態が不明確であったので未解決であった。これまで、SIMSやAESなどの表面敏感な方法や、TEMなどを用いて深さ方向分析、断面観察がおこなわれたが、明確にできていなかった。そこで、非破壊分析による反応解明の観察をめざして検討を始めた。

深さ方向非破壊分析は、RBS法(Rutherford backscattering spectrometry)で行われる場合もあるが、合金成分は、Ni、Cu、Crが主であり、RBS法での分離分析は困難である。そこで、硬X線を励起源として用いるXPS法(Hard X-ray photoemission spectroscopy, HAXPES<sup>[37]</sup>)を用い、検討を行うこととした。

従来より、通常X線源のターゲットとして用いられるAlやMgの代わりにCuやTiから発生する硬X線を線源として使用することは、以前からよく用いられてきた。Cu K $\alpha$ 線を使えば8 keV以上のエネルギーの光電子を励起することができるため、原理的には、非破壊的に試料深部からのXPSスペクトルが得られる。例として、Fig. 1.1にCu中光電子のIMFPに対する運動エネルギー依存性を示した、8 keVの運動エネルギーをもつ光電子のIMFPと、1 keVのそれを比較すれば、試料深部からの信号

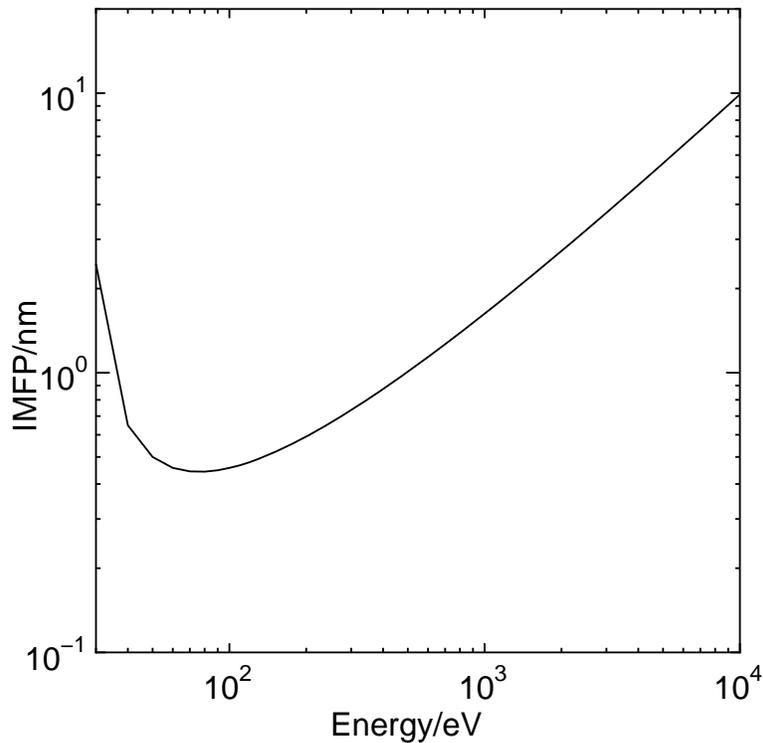


Fig. 1.1. TPP2M 式<sup>[38]</sup>により計算されたCu中における光電子のIMFP.

が検出可能になることは容易に推測できる。しかしながら，Fig. 1.2に示す<sup>[39]</sup>ように，光イオン化断面積が小さくなるため，強力な放射光（Synchrotron Radiation，以下SR）光源を採用することで初めて実用分析に適用できるようになってきた。

### 1.2.3 その場分析への応用

これまで，反応停止後の分析について述べた。しかし，材料機能に関する界面の状態を，その使用環境中で評価することができれば，さらに情報量が増加し，劣化メカニズムの解明に直結したり，寿命予測が容易になることが期待できる。このような手法を，一般には，その場分析と呼ぶ。

しかしながら，その場分析には，かならずしも普遍的な方法，手順が存在するわけではなく，その都度実験手順や雰囲気調整方法などの検討を行うことが必要となってくる。本論文では実際に酸化や湿食による材料の劣化挙動を対象に，その場分析技術の確立をめざした。

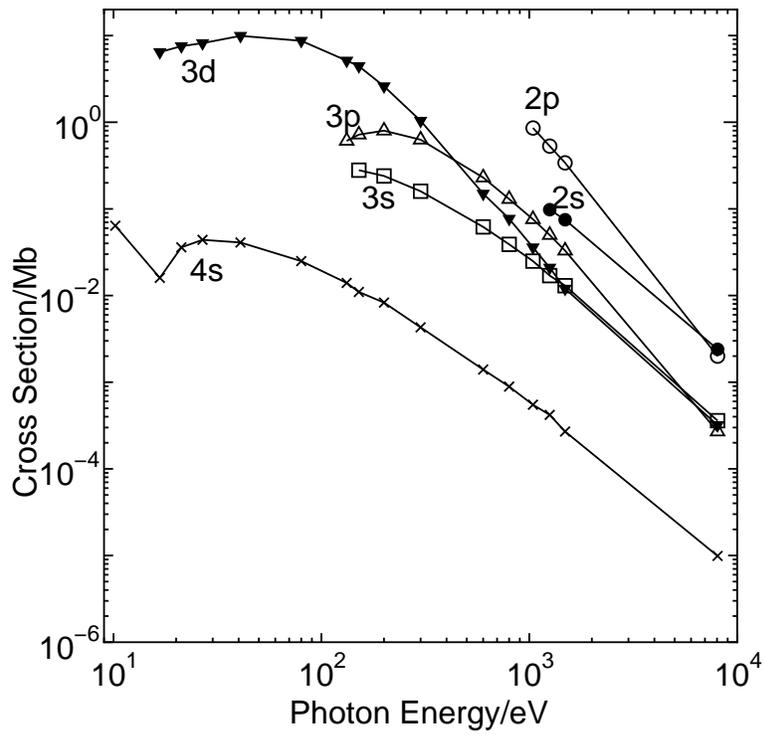


Fig. 1.2. 光イオン化断面積の励起エネルギー依存<sup>[39]</sup> . Cuの内殻準位に関してプロットした .

本論文では、まず、気相における、鋼材の酸化現象のその場観察技術について述べる。純鉄や低合金鋼の高温酸化スケールは、高温域ではFeOが主成分であるが、温度が下がると分解し、FeとFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が共析することが知られている<sup>[40]</sup>。これをスケール変態と呼ぶが、この変態により、母材とスケールの密着性が変化すると考えられている<sup>[41]</sup>。

鉄鋼材料の製造プロセスには脱スケールと呼ばれる工程がある。最終製品の傷の原因となるスケール層を除去する工程であり、スケールと母材の密着性は低い方がよい。このとき、処理条件や添加元素によりスケール密着性がどう変わるのか、密着性とスケール変態挙動はどう関連するのかが問題となっている。

従来、高温スケールが成長する温度から急冷した後の、断面を観察していたが、急冷時や試料作製時の試料へのダメージが問題であった。そこで、その場観察を試みた。変態開始から終了まで数100秒で完結する構造変化への追従性、数 $\mu\text{m}$ 以上に成長する厚いスケール直下の母材の観察が必要なため、光源に高輝度、高エネルギーの放射光X線を用いたXRD法を適用し、検出には高速の2次元ピクセル検出器<sup>[42]</sup>を用いることで、刻々と変化するスケール変態挙動の詳細な観察が可能となった。

湿食である大気腐食分野では、さびが乾湿繰り返しの中かで、構造変化するエバンスモデル<sup>[43],[44]</sup>により、腐食の進行やさびの成長が理解されている。このエバンスモデルにおいては、生成したさびの電気化学安定性、密着性、環境遮断性能などが、その後の鋼の腐食挙動に大きな影響を及ぼすことになる。

鋼材添加元素は、しばしばさびの性状に作用することが指摘されている。例えば、Cr、Cu、Pを含む耐候性鋼<sup>[33]</sup>がそうである。耐候性鋼表面のさび層やCu添加鋼のさび層の電気化学的安定性が向上する<sup>[45],[46]</sup>との指摘がある。また、Crの作用により保護性さびの主成分である $\alpha\text{-FeOOH}$ 生成が促進<sup>[4]</sup>されることや、腐食反応におけるカソード反応である酸素還元が抑制<sup>[47]</sup>されるとの報告もある。

しかしながら、エバンスモデルで記述されるさび層の腐食反応への関与は複雑であり、かならずしも全貌が明らかとなったわけではない。さびの電気化学プロセスを停止させることなく、刻一刻とした変化が観察

できるその場分析は有効なツールになると考えらる。

そこで、さびの電気化学的安定性を評価するために、XRD法を適用した水溶液中でのその場結晶構造観察技術の検討を行った。ここでは、水中での散乱によるバックグラウンド上昇を抑えることが主な課題であった。

最後に、ラマン散乱分光法を用いたその場分析手法について述べる。ラマン散乱分光法は、光源に可視光が使えるため、例えば水溶液下での測定への展開は比較的ハードルが低いと考えられる。そこで対象環境を、油井管や原子力材料が使用される高温高压水下に絞り、その腐食環境下でのその場観察及び分析を目指した。これまでのところ、高温高压水中でのこれら材料の使用環境中での観察はあまりおこなわれていない。腐食の進行と、添加元素による抑制効果<sup>[48]</sup>に関しては、模擬環境での適用研究が多くある。しかしながら、やはり研究の主が、環境から取り出してからの観察、評価、分析となるため、詳細な腐食挙動に関しては、あまり明らかとなっておらず、結果として、添加元素の作用機構に関してもよくわかっていない。そこで、高温高压水下腐食環境から取り出すことなく、表面形態、腐食生成物の分析を行い、添加元素の作用機構の検討を行った。

### 1.3 本論文の構成

本論文は、以上のような背景の中、次のような構成となっている。

第2章では、塩分飛来環境で生成する鋼上のさびの保護性に及ぼす添加元素効果について述べる。さびの微細構造に及ぼす鋼材添加Alの効果をも、XRD法、EPMA法、ラマン散乱分光法、XAFS法を組み合わせ検討した結果を示す。

第3章では、高温環境で使用されるNi基合金の耐食性に及ぼす添加元素Cuの効果について、特に非破壊深さ方向分析という視点に基づき、HAXPESによって検討した結果を述べる。

第4章では、その場分析への分析技術の展開について述べる。

まず、鋼の高温スケールであるFeOの、Fe、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>への変態挙動のその場観察をめざし、XRD法と大型高速2次元検出器を用いて検討した結果

を示す。

次に、同じくXRD法であるが、気相ではなく、水溶液中その場分析への展開について述べる。X線は透過性が高く、ある程度の水溶液は透過できる。しかしながら、水はX線を散乱することでバックグラウンドを増加させ、測定対象物の散乱を隠す。本章では、電気化学反応を阻害しない程度の水が存在するなかで、水溶液からのバックグラウンドを低減する測定条件や安定して測定できる電気化学セルを作製し、連続的にXRD測定した。

最後に、水を透過できる可視光を光源として用いるラマン散乱分光法により、腐食生成物の生成過程の解析を行った結果を示す。対象材料に低合金油井管材料を選び、使用環境を模擬するため、高温高圧水セルを構築し、分析を行った。

第5章で、本研究で得られた知見の総括を行う。

## 参考文献

- [1] 三沢俊平 , 防食技術 , 32 , 657(1983) .
- [2] 三沢俊平 , 橋本功二 , 下平三郎 , 防食技術 , 23 , 17(1974) .
- [3] T. Misawa, K. Asami, K. Hashimoto and S. Shimodaira, Corros. Sci., 14, 279(1974).
- [4] M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsuda, H. Nagano and T. Misawa, Corros. Sci., 36, 283(1994).
- [5] 菊田惺志 , 表面科学 , 10 , 666(1989) .
- [6] 森重国光 , 表面科学 , 7 , 52(1986) .
- [7] 佐藤眞直 , 藤本慎司 , 材料と環境 , 57 , 250(2008) .
- [8] K. Hirokawa and Y. Danzaki, Surf. Interface Anal., 4, 63(1982).
- [9] C. Leygraf, S. Ekelund and G. Schon, Scan. J. Metallurgy, 2, 313(1973).
- [10] 杉本克久 , 岸興作 , 池田重良 , 沢田可信 , 日本金属学会誌 , 38 , 54(1974) .
- [11] 岡本剛 , 橘孝二 , 柴田俊夫 , 星野清 , 日本金属学会誌 , 38 , 117(1974) .
- [12] J. P. Coad and J. G. Gunningham, J. Electron Spectrosc., 3, 435(1974).
- [13] I. Olefjord and H. Fischmeister, Corros. Sci., 15, 697(1975).
- [14] P. Marcus, J. Oudar and I. Olefjord, J. Microsc. Electron., 4, 63 (1979).
- [15] K. Asami, K. Hashimoto and S. Shimodaira, Corros. Sci., 16, 387(1976).
- [16] I. Olefjord, B. Brox and U. Jelvestam, J. Electrochem. Soc., 132, 2861(1985).

- [17] S. Hofmann, Surf. Interface Anal., 2, 148(1980).
- [18] S. Hofmann and J. M. Sanz, Surf. Interface Anal., 15, 175(1980).
- [19] 例えば , S. Suzuki, T. Kosaka, H. Inoue, M. Isshiki and Y. Waseda, Appl. Surf. Sci., 103, 49(1996).
- [20] F. W. Lytle, J. Synchrotron Rad., 6, 123(1999).
- [21] J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, S. I. Zabinsky and R. C. Albers, J. Am. Chem. Soc., 113, 5135(1991).
- [22] A. J. Davenport, H. S. Isaacs, J. A. Bardwell, B. MacDougall, G. S. Frankel and A. G. Schrott, Corros. Sci., 35, 19(1993).
- [23] M. Kimura, H. Kihira, N. Ohta, M. Hashimoto and T. Senuma, Corros. Sci., 47, 2499(2005).
- [24] M. Yamashita, H. Konishi, J. Mizuki and H. Uchida, Proceedings of the 15th International Corrosion Congress, Frontiers in Corrosion Science and Technology, Granada (Spain), p. 48, International Corrosion Council (2003).
- [25] A. J. Davenport, R. C. Newman and L. J. Oblonsky, ECS Meeting Abstracts, vol. 96-2, p. 322, The Electrochemical Society (1996).
- [26] S. Réguer, P. Dillmann and F. Mirambet, Corros. Sci., 49, 2726(2007).
- [27] T. Ohtsuka, J. Guo and N. Sato, J. Electrochem. Soc., 133, 2473(1986).
- [28] D. Neff, L. Bellot-Gurlet, P. Dillmann, S. Reguer and L. Legrand, J. Raman Spectrosc., 37, 1228(2006).
- [29] 上村隆之 , 土井教史 , 鹿島和幸 , 和暮憲夫 , 原修一 , 中原勝也 , 安藤隆一 , 幸英昭 , 材料 , 56 , 1035(2007).
- [30] 松田恭司 , 材料と環境 , 51 , 433(2002) .
- [31] S. Ningshen, U. Kamachi Mudali, S. Ramya and B. Raj, Corros. Sci., 53, 64(2011).

- [32] H. Kanno and J. Hiraishi, *J. Raman Spectrosc.*, 12, 224(1982).
- [33] 腐食防食協会編, “防食技術便覧”, 日刊工業新聞社, p.224 (1986) .
- [34] H. Kihira, A. Usami, K. Tanabe, M. Ito, G. Shigesato, Y. Tomita, T. Kusunoki, T. Tsuzuki, S. Ito and T. Murata, *Proceedings of the Symposium on Corrosion and Corrosion Control in Saltwater Environments*, Honolulu, p.127, ECS(1999).
- [35] 例えば, F. A. Prange, *Corrosion*, 15, 619(1959).
- [36] Y. Nishiyama and N. Otsuka, *Mater. Sci. Forum*, 522-523, 581(2006).
- [37] K. Kobayashi, M. Yabashi, Y. Takata, T. Tokushima, S. Shin, K. Tamasaku, D. Miwa, T. Ishikawa, H. Nohira, T. Hattori, Y. Sugita, O. Nakatsuka, A. Sakai and S. Zaima, *Appl. Phys. Lett.*, 83, 1005(2003).
- [38] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, 21, 165(1993).
- [39] J. J. Yeh and I. Lidau, *At. Data Nucl. Data Tables*, 32, 1(1985).
- [40] 例えば, B. Gleeson, S. M. M. Hadavi and D. J. Young, *Materials at High Temperatures*, 17, 311(2000).
- [41] 小林聡雄, 占部俊明, 大沢紘一, 吉武明英, 山田克美, 佐藤馨, *材料とプロセス*, 11, 1087(1998) .
- [42] 豊川秀訓, 兵藤一行, *放射光*, 22, 256(2009) .
- [43] U. R. Evans, *Corros. Sci.*, 9, 227(1969).
- [44] U. R. Evans and C. A. J. Taylor, *Corros. Sci.*, 12, 277(1972).
- [45] I. Suzuki, N. Masuko and Y. Hisamatsu, *Corros. Sci.*, 19, 521(1979).
- [46] M. Stratmann and K. Hoffmann, *Corros. Sci.*, 29, 1329(1989).
- [47] T. Kamimura, S. Nasu, T. Segi, T. Tazaki, S. Morimoto and H. Miyuki, *Corros. Sci.*, 45, 1863(2003).
- [48] A. Ikeda, M. Ueda and S. Mukai, *Corrosion*, 83, pp. 45(1983).

## 第2章 耐候性さび中のAl状態分析

### 2.1 諸言

AlやSiは鋼材耐食性を向上させる元素として良く知られており、例えば、AlおよびSiをステンレス鋼に添加することにより、NaCl溶液中での不動態保持電流が低下することから、従来からステンレス鋼におけるCr代替元素としても注目されていた<sup>[1]</sup>。低合金鋼においても、AlやSiを添加することで、屋外での耐食性、特に塩分飛来環境での耐食性向上に顕著な効果があるとの報告が多くあり<sup>[2],[3],[4],[5]</sup>、最近注目されている。我々も上越市（直江津）、宮古島など塩分飛来環境での低合金鋼の曝露試験の結果から、AlおよびSiを含有した鋼材が良好な耐食性を有し、特にAlが塩分飛来環境での低合金鋼の耐食性向上元素としての有効性が高いことを確認した<sup>[6]</sup>。工業材料においては、希少な金属元素の使用量をできる限り低減させることが望まれており、Alを含有することにより塩分飛来環境で耐食性が向上することは、将来の鋼材成分設計や表面処理において大きな意味をもつものと考えられる。

塩分飛来環境での低合金鋼に対するAlの耐食性向上効果は、さび中に取り込まれたAlが鉄さびに作用し、さびによる防食性を向上させるためと考えられている<sup>[4],[6]</sup>。鉄さび中でのAl存在状態に関しては、これまでいくつかの検討がなされており、例えば鉄さび中でのAlはFeとのスピネル型酸化物（ $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ）を形成する<sup>[2],[3],[5]</sup>と考えられている。その一方で、Alはスピネル型酸化物中には存在せず、Feさび微細結晶と共存するとの指摘もある<sup>[4]</sup>。他方、H. E. Townsendら<sup>[7]</sup>によるAl含有鋼の工業地帯への大気曝露結果では、Al添加の効果がみられていないとの報告もあり、低合金鋼に対するAlの腐食抑制効果およびそのさび中での存在状態に関しては明確になっていないのが現状である。

著者らは、主に海塩粒子飛来地域である新潟県上越市（以下、上越市）および沖縄県宮古島（以下、宮古島）で、試験的に作製したAl含有鋼の曝露試験を行ってきた。曝露試験の結果から、作成したAl含有鋼材の耐食性を確認するとともに、それら試験鋼材の耐食性に及ぼすAlの効果を明らかにするべく、Electron Probe Micro-Analysis（EPMA）法、ラマン散乱分光法、X-ray Absorption Fine Structure（XAFS）法などを用い、さび中でのAlの存在状態を検討した。

## 2.2 実験

Al添加量を変化させた5種類の鋼材を準備した。Table2.1に化学成分を示す。いずれの鋼材も17kg真空溶解後、鍛造、熱間圧延により7mm厚の鋼板とした。また、いずれもFe-Al金属間化合物相が生成していないことはX-ray diffraction（XRD）で確認した。

それら鋼材を、 $60^w \times 100^l \times 6^t$ （mm<sup>3</sup>）の寸法の試験片に機械加工後、ショットブラスト処理し、新潟県上越市（日本海より離岸距離約1600m）および、沖縄県宮古島（海岸部）において最大2年間、水平から30度傾斜させ、南面向きに設置し、屋外大気曝露試験に供した。上越市については飛来塩分量は、土研式<sup>[8]</sup>にて1996年4月から1997年3月にかけて測定した結果、0.4 mdd（NaCl:mg/dm<sup>2</sup>/day）、また、宮古島（1997年度平均）では、1.1 mdd<sup>[9]</sup>であった。

これら試験片は、所定期間曝露後、各種評価分析用に回収された。なお、上越市に曝露された0.5Al材は回収されていないため、調査対象外とした。上越市曝露材はすべて、さびは母材鋼に密着している状態で回収された。一方、宮古島曝露材ではAlの添加されない0Alでは、腐食が激しく母材鋼はほぼ消失しており、さび層の母材鋼側を評価対象とした。また、宮古島曝露材の0.5Al、2Alは層状剥離を生じていたため、母材鋼側のさびのみを評価対象とした。

XRD分析は、曝露試験片から採取されたさび層を粉末化して実施した。Co K $\alpha$ 線を使用した $\theta-2\theta$ 法で測定し、定量はZnOを用いた内部標準法を用いた<sup>[10]</sup>。

さらに、宮古島2年曝露材および上越市1年曝露材を切断後、樹脂埋め込み研磨した断面観察試料を準備した。研磨時、最終仕上げは、カーボンペーストによる研磨とし、同一試料をラマン散乱分光法およびEPMA分析に供した。

ラマン散乱分光測定には、Jobin Yvon社のHR800を使用し、光源にLDレーザー（532.5 nm）、対物レンズには50倍のレンズを用い、発熱による影響を避けるため、サンプル位置でのレーザー出力を0.3 mW以下に制限した。本条件でのサンプル分析領域は $<2\ \mu\text{m}$ で、測定は $4\ \mu\text{m}$ ピッチで実施した。

EPMA分析はJEOL JXA-8100により、加速電圧15 kVで実施した。EPMA分析時必須となるカーボン蒸着が、ラマン散乱分光法の場合障害となるため、測定はラマン散乱分光法、EPMA分析の順で実施した。

XAFS法により、Al周辺の局所構造を調べた。XAFS法は、目的元素の価数情報、結合状態、構造を反映した情報を元素選択的に得ることが可能である。測定は、立命館大学SRセンターBL10において、KTP結晶（ $\text{KTiOPO}_4$ ）を用い、検出は全電子収量法ないしは蛍光法にて実施した。X線エネルギーは、Al箔を用い校正されている<sup>[11]</sup>。試料は、さび層を粉末化し導電性テープに接着して使用した。今回のさび層中Al含有量は非常に少なく、Extended X-ray Absorption Fine Structure（EXAFS）スペクトル収集は困難なことから、X-ray Absorption Near Edge Structure（XANES）スペクトルのみ収集した。

また、Al量を変えた4種のAl置換 $\alpha\text{-FeOOH}$ を、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ および $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ を出発物質として、U. Schwertmannら<sup>[12]</sup>の方法に従い合成した。

それら合成さび中のFeに対するAl含有量をICP-AES法で定量し、10.4 at%、7.0 at%、5.5 at%、1.5 at%であることを確認した。さらに、参照試料として、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ （レアメタリック社製）、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ （レアメタリック社製）および、 $\gamma\text{-AlOOH}$ （日産化学社製）粉末についてもXANESスペクトルを測定した。

## 2.3 結果

### 2.3.1 海浜地域曝露における腐食減量とさび構成物質

上越市，宮古島において，それぞれ2年間まで大気曝露した後の鋼材腐食減量を Fig. 2.1 に示す．上越市曝露材では，2 mass%Al 添加材である 2Al 材まではほとんど耐食性に変化は認められなかったが，それ以上の添加である 5Al 鋼，さらに 10Al 鋼では耐食性の向上が顕著であった．宮古島曝露材では，Al 添加量の増加にともない耐食性に大きな向上が見られ，10Al 鋼では，腐食速度は  $40 \mu\text{m}/\text{year}$  以下となった．また，いずれの Al 添加鋼の 1 年あたりの腐食量も，2 年目で減少する傾向であったことから，Al 添加鋼の耐食性は曝露期間と伴に向上すると考えられる．

さび層粉末の XRD スペクトルにおいては，内部標準法による定量のために添加した ZnO と鉄さび成分である  $\alpha\text{-FeOOH}$  (Goethite)， $\beta\text{-FeOOH}$  (Akaganeite)， $\gamma\text{-FeOOH}$  (Lepidocrocite)， $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Magnetite) 及び  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Maghemite))，両者はいずれもスピネル型構造を有し XRD での判別は困難) およびが X 線の非晶質さび (XRA さび) 確認された．XRD 法により定量されたさび構成物質の成分比を，Fig. 2.2 に示す．いずれの鋼材上に生成したさびにおいても，XRA さびの比率が高かった．特に，Al 添加量の多い鋼材ではその比率が高くなる傾向にあった．明瞭に回折パターンの得られたさび成分は，宮古島曝露材では，海浜地域で一般的に観測される  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  および  $\beta\text{-FeOOH}$  が多く検出される傾向を示した． $\beta\text{-FeOOH}$  は pH1-3 程度の酸性塩化物溶液で生成するとされており局部的に pH が酸性域にまで低下していることを示している<sup>[13]</sup>．鋼材添加 Al 量の増加に従い， $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  の比率は減少し， $\alpha\text{-FeOOH}$ ，非晶質さびである XRA 成分比率が高くなる傾向を示した．上越市曝露材のさびからは， $\beta\text{-FeOOH}$ ， $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  はほとんど検出されず， $\alpha\text{-FeOOH}$  および  $\gamma\text{-FeOOH}$  が多く検出された．

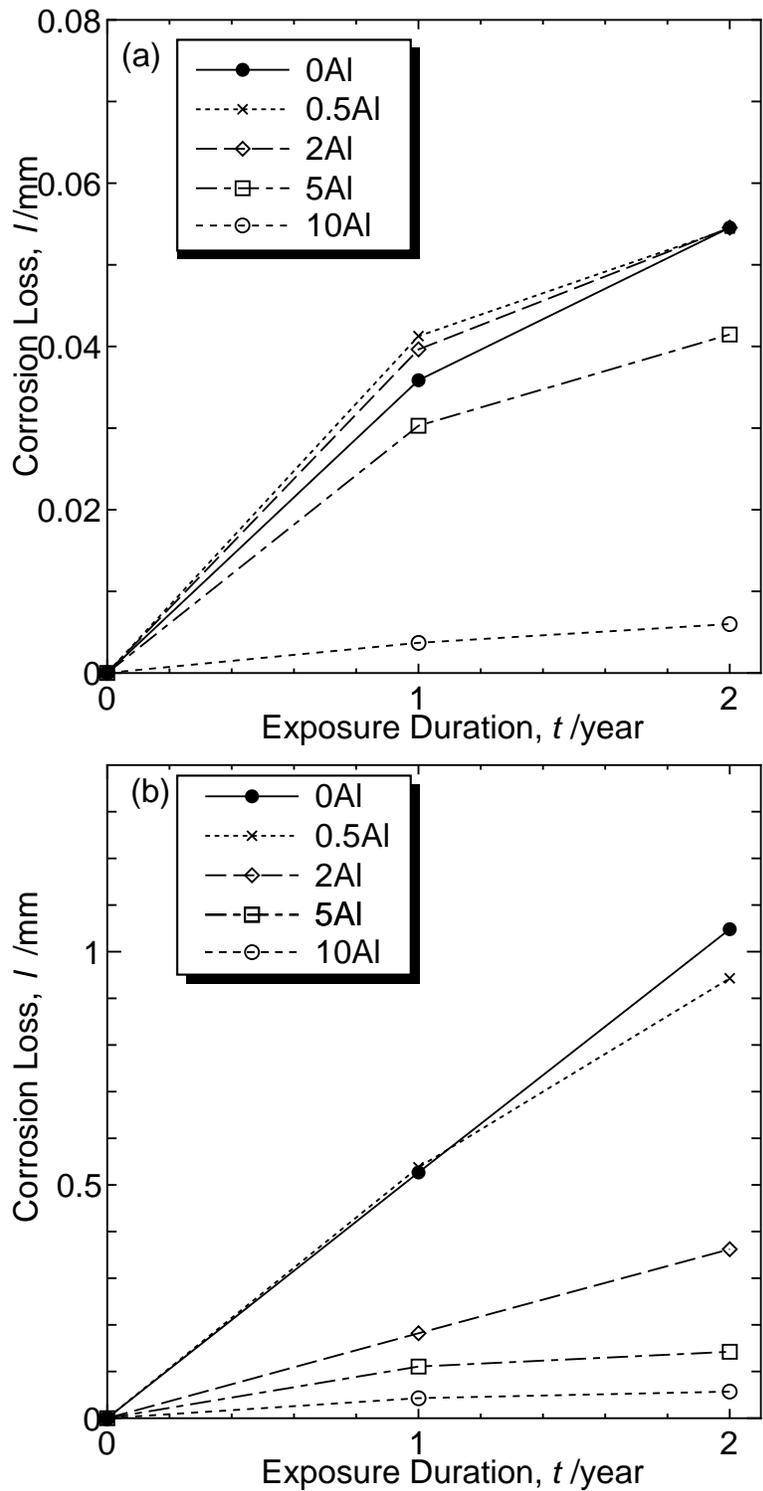


Fig. 2.1. Al添加鋼の曝露期間による腐食減量変化 (a) 上越市及び (b) 宮古島.

Table 2.1. 鋼材組成 ( mass% ) .

steel	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Al	N
0Al	0.051	0.01	0.01	0.001	0.001	0.01	0.01	0.01	0.001	0.0007
0.5Al	0.053	0.01	0.002	<0.001	0.0002	0.01	0.01	0.01	0.49	0.0016
2Al	0.053	0.01	0.002	<0.001	0.0001	0.01	0.01	0.02	1.85	0.0015
5Al	0.053	0.01	0.001	<0.001	0.0002	0.01	0.01	0.02	4.99	0.0010
10Al	0.056	0.03	0.002	<0.001	0.0002	0.02	0.02	0.07	10.33	0.0009

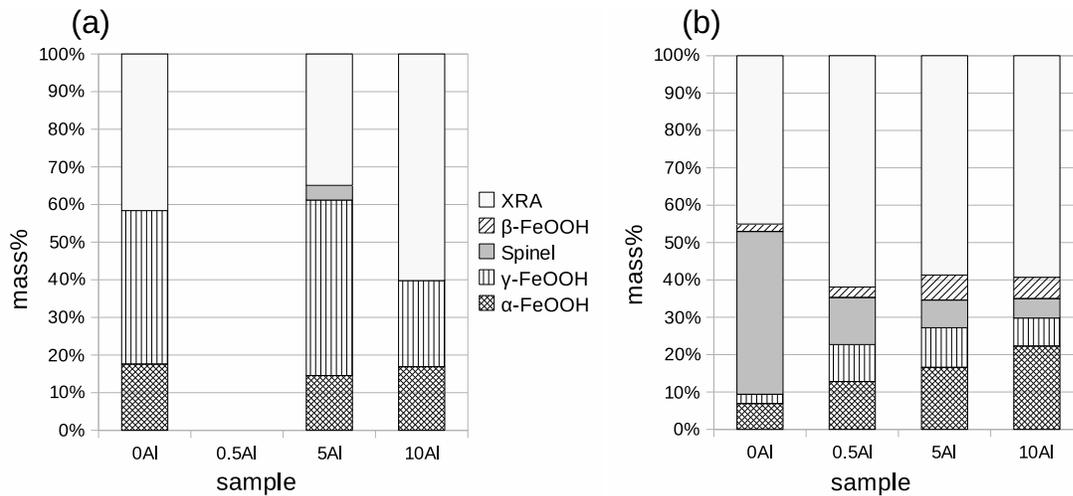


Fig. 2.2. 曝露場所によるさび成分比率の差 (a) 上越市において1年 及び (b) 宮古島において2年 , それぞれ曝露.

### 2.3.2 ラマン 散乱分光法により確認されたさび層中でのAl分布状況とさび成分の関係

XRD測定で得られたように鋼材添加Al量によりさび成分が系統的な変化を示すことから，鋼材に含有されるAlが腐食環境で生成するさび層の構造に作用する可能性が考えられる．そこで，さび構造へのAlの作用を明確にするため，さび層中でのさび成分とAl存在部位との関係を，ラマン散乱分光法およびEPMAにより調査した．

さび層断面に対するEPMA分析の結果，Fig. 2.3-2.5に示すように，Alはいずれの鋼材においてもさび層中に濃化して存在すること，さらにFe及びOの分布状況から，Alは鉄さびと共存して存在していることが確認された．

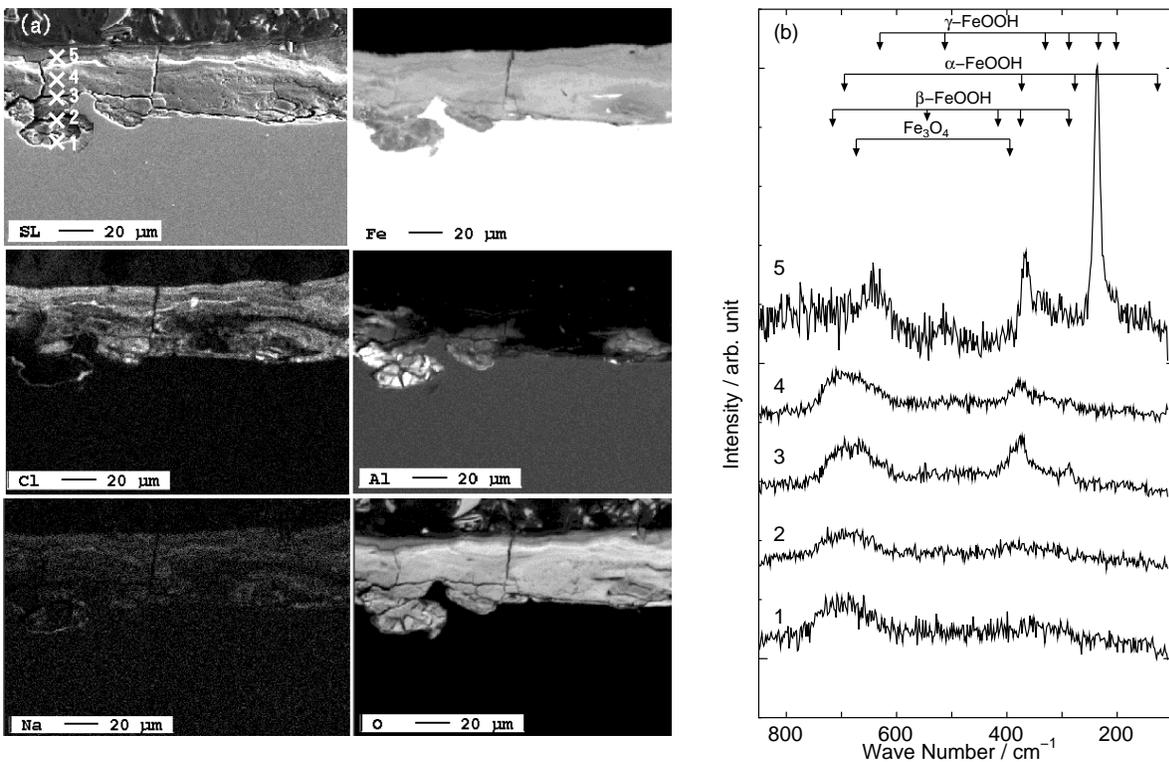


Fig. 2.3. 上越市に1年曝露された5%Al添加鋼表面さび層断面からの分析結果: (a) EPMA法による元素分布，(b) 写真中1-5の部位に対応したラマンスペクトル．

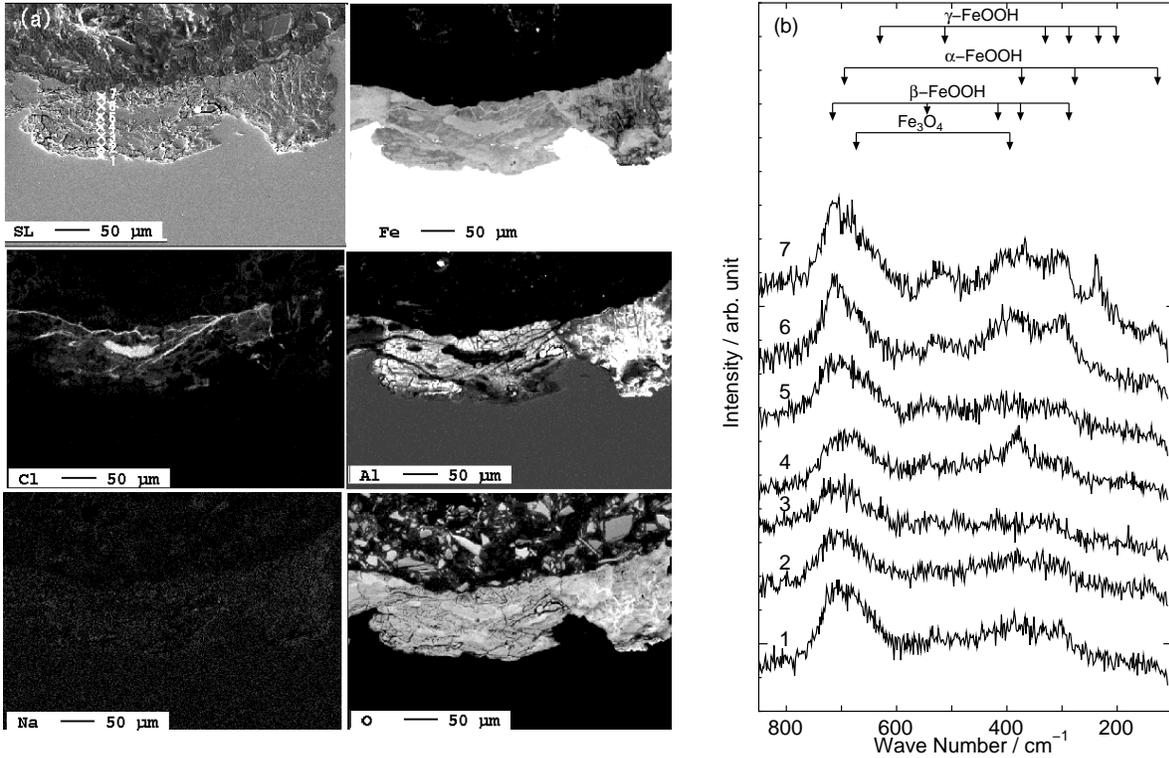


Fig. 2.4. 宮古島に2年曝露された5%Al添加鋼表面さび層断面からの分析結果: (a) EPMA法による元素分布, (b) 写真中1-7の部位に対応したラマンスペクトル.

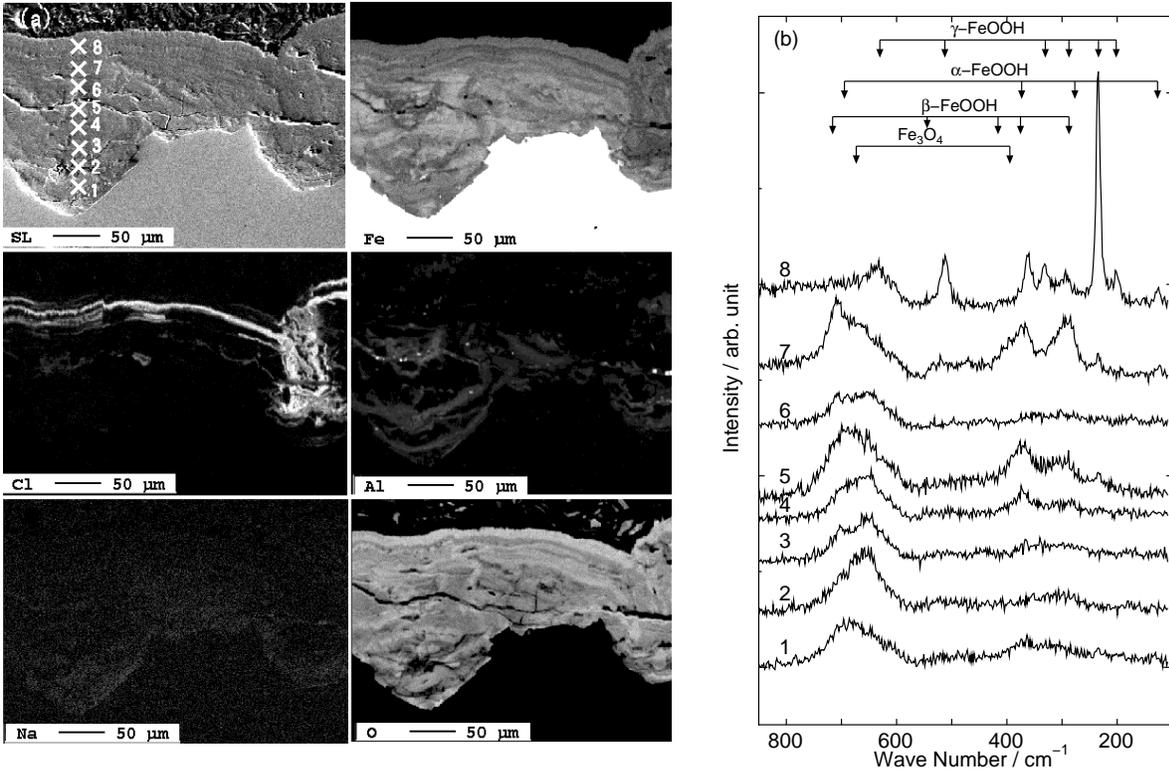


Fig. 2.5. 宮古島に2年曝露された0.5%Al添加鋼表面さび層断面からの分析結果: (a) EPMA法による元素分布, (b) 写真中1-8の部位に対応したラマンスペクトル.

上越市曝露 5Al 鋼さび層中の各元素の分布状況を Fig. 2.3(a) に示す。Al は、主に母材鋼と接するさび層内層側に局在しているとともに、Cl はほとんど存在しないことが確認された。

Fig. 2.3(a) SEM 像中の点 1 から点 5 まで  $8 \mu\text{m}$  間隔でラマン散乱分光法により測定した結果を Fig. 2.3(b) に示す。さび層内層 ( Fig. 2.3(a) 中位置 1, 2 ) からは、XRA さびに酷似したスペクトル<sup>[14]</sup> が検出された。さらに、外層側にいくにしたがい、 $\alpha\text{-FeOOH}$  成分が検出 ( 位置 3, 4 ) され、最外層からは  $\gamma\text{-FeOOH}$  が検出 ( 位置 5 ) された。この内層で非晶質相、外層で結晶相が存在する傾向は、工業地域に曝露された JIS 耐候性鋼 SMA のさび層に良く見られる傾向<sup>[15]</sup> と一致する。また、その XRA さびの検出部と EPMA での Al 濃縮部はよく一致した。

Fig. 2.4 に、宮古島で曝露された 5Al 鋼さび層の EPMA 分析結果および点 1 から点 7 まで  $16 \mu\text{m}$  間隔で採取したラマン散乱分光測定結果を示す。Fig. 2.4(a) から、Al はさび層全体に広く分布していることがわかる。また、上越市曝露材では宮古島曝露材のさび層中にはほとんど確認されなかった Cl がさび中に分布していることが確認された。一方、Cl の分布と、Al, Na の分布は一致せず、Cl は Fe 及び O と共存していた。

Fig. 2.4(a) SEM 観察部の点 1 から点 8 まで  $16 \mu\text{m}$  間隔で採取したラマン散乱分光測定結果を Fig. 2.4(b) に示す。白線上のさび層上層部 ( 位置 6, 7 ) の Cl 分布周辺からは、 $\beta\text{-FeOOH}$  が検出された。最上層 ( 位置 7 ) には、 $\gamma\text{-FeOOH}$  のスペクトルが確認された。さらに、Cl 分布位置より内層側 ( 位置 1-5 ) では、 $\alpha\text{-FeOOH}$  および XRA に典型的なラマンスペクトルが得られ、それらと Al の分布とはよく一致した。本鋼材のさび構成は、Cl 存在部において  $\beta\text{-FeOOH}$  の存在が確認できた以外は、上越曝露材でのさび層構造と共通点が多い。

次に、宮古島に曝露された、0.5Al 鋼さび層断面分析結果を Fig. 2.5 に示す。EPMA による面分布結果 ( Fig. 2.5 (a) ) から、さび層の内層部に Al が母材鋼より濃縮して存在している部位もあったが、前出の上越市曝露 5Al 鋼にくらべると、その局在傾向は小さいことがわかる。このように Al 分布がさび層の広範囲に広がる傾向は、宮古島曝露材共通のものと考えられる。Cl 分布に注目すると、一部は母材鋼近傍まで侵入していたこと

が確認され、そのClの母材鋼近傍への侵入部位周辺さび部へのAl分布は少ない傾向であった。

Fig.2.5 (b)に、16  $\mu\text{m}$  間隔で採取したラマン散乱分光測定結果を示す。内層部（位置1-6）からは、XRAおよび $\alpha\text{-FeOOH}$ （位置1, 4, 5）以外に、Magnetite（位置2, 3, 4, 6）の特徴を持つスペクトルが得られた。Al分布と、XRA、 $\alpha\text{-FeOOH}$ の分布はほぼ一致した。また、さび外層のClが濃縮した部位（位置7）からは、 $\beta\text{-FeOOH}$ のスペクトルが得られた。さらに、さび層の最外層部（位置8）からは、 $\alpha\text{-FeOOH}$ および $\gamma\text{-FeOOH}$ が確認された。本観察部位では、さび層の中層で、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の分布が顕著であった。

以上のように、Al添加鋼表面のさび層は、その母材鋼組成、曝露環境によりそれぞれ異なるAl分布、さび組成を有し、さび層中のAl濃縮部には、XRA、 $\alpha\text{-FeOOH}$ の分布が多いのが特徴であった。これらは、さび層中に取り込まれたAlと鉄さびがなんらかの相互作用をした結果であると考えられる。この事に関しては、後節で考察する。

### 2.3.3 XANES 法によるさび層中Alの状態分析

海浜地域で高い耐食性を示した鋼材上のさび層中でのAl分布、濃度を調べた結果、さび中のAlがさび層組成、防食性に大きな影響を及ぼす可能性が考えられた。それらに対するAl効果を明らかにするために、さび層中でのAl存在状態を明確にしておく必要がある。化学結合状態分析にはXPS法などが利用されるが、Alはさび中での含有量が少なく、さらに酸化された状態で存在すると考えられるので、化学結合状態を識別することは困難である。他方、Electron Energy-Loss Spectroscopy（EELS）スペクトル、EPMAスペクトルおよび、EPMAによる特性X線の裾野に観測されるAl局所構造を反映したExtended X-ray Emission Fine Structure（EXEFS）スペクトルで、塩分飛来環境で曝露したAl添加鋼上腐食生成物中のAlの状態分析が試みられている<sup>[2], [3], [4]</sup>。EELSやEXEFSは、局所で化学状態を分析できる方法としては有用な手法である。しかし、Al添加鋼上の腐食生成物中Alに対するそれら手法による分析の結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ のスペクトルと酷似していることから、Alはさび中で酸化した状態で存在していると報告されているのみで、共存するFeとの関連などは不明瞭なまま

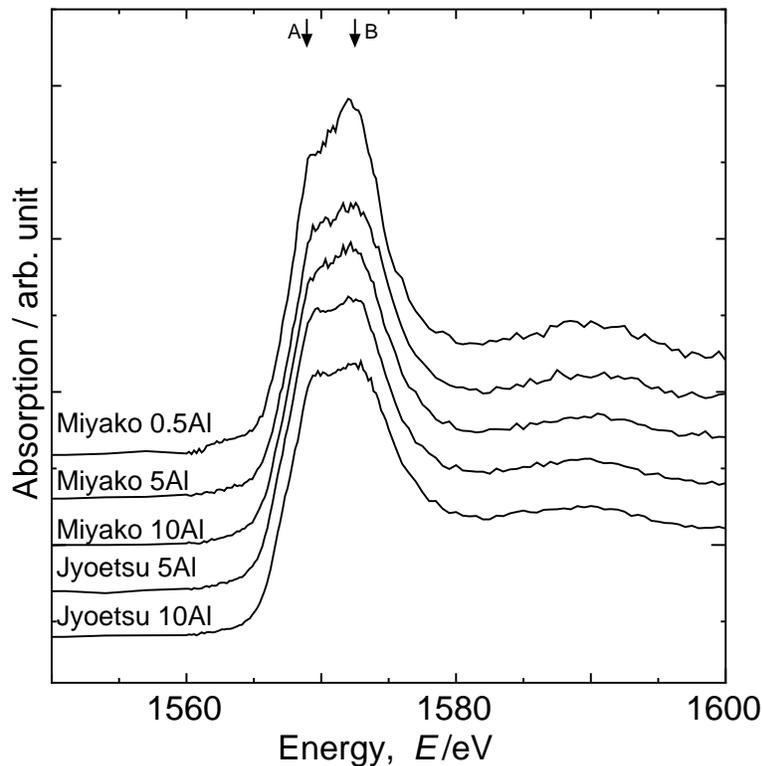


Fig. 2.6. 曝露期間，場所の異なるAl添加鋼表面さび層中のAl K端XANESスペクトル．ピークA，B強度が曝露場所ごとに異なる．

である．Alの鉄さび中での存在状態を詳しく調べるためには，価数情報，さらにAl周辺の構造情報を，高いSN比ならびに高分解能で評価する必要がある．本研究では，鉄さび中のAlの存在状態を解析するため，Al K端XANES測定を実施した．

上越市で曝露された5，10Al鋼および，宮古島で曝露された0.5，5，10Al鋼上のさび中に取り込まれたAlからのK吸収端XANESスペクトルをFig.2.6に示す．いずれの試料からのスペクトルも酸化物( $Al^{3+}$ )の状態として検出され，1569 eV付近(Aピーク)，1572 eV付近(Bピーク)に特徴的な2本のピークを持つ．宮古島で曝露された試料は，全体にFig.2.6中Bピーク強度(1572 eV)が大きい傾向を示し，母材Al量が少ないほどその傾向は強く現れた．

Fig.2.7に，参照試料のAl K吸収端XANESスペクトルを示す．Alが4配位構造をとる場合，1566–7 eV付近に構造を持つ<sup>[16]</sup>ことが知られている．

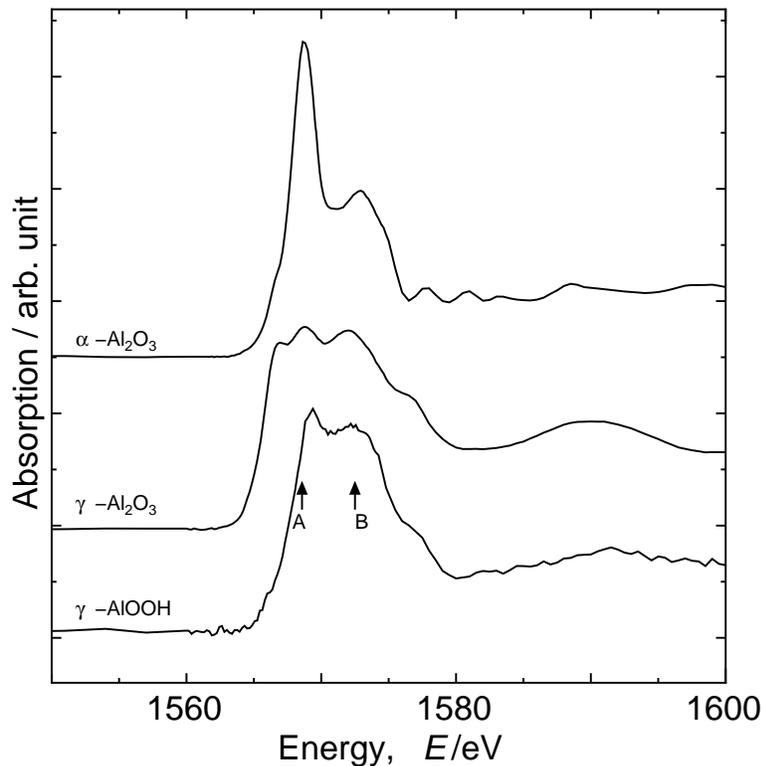


Fig. 2.7.  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  の Al K 端 XANES スペクトル .

今回同時に測定した参照物質の中で， $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ のみ，その4配位構造Al化合物に特有のスペクトル構造を示した．これは $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ が，スピネル構造であり，その構造中に $\text{AlO}_4$ 構造を一部持つためである．一方，今回得られたさび層中のAl K端スペクトルにはそのような構造はみられないことから，いずれも6配位構造を有する酸化物状態で存在していたと結論できる．測定した参照物質の中では， $\gamma$ - $\text{AlOOH}$ のピーク構造が，鉄さび中のAlからのスペクトル構造と近いことがわかった．さらに， $\gamma$ - $\text{AlOOH}$ 中に含まれるAlの周辺局所構造は，鉄さびの主成分ともなる $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ ， $\gamma$ - $\text{FeOOH}$ の基本構造である $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ の八面体構造と同じ構造をもつことも明らかとなった．

多くのAl, Fe水酸化物，酸化物は同一構造を有し，お互いに陽イオンサイトを置換する置換体の存在が知られている<sup>[17],[18]</sup>．Fig.2.3-2.5に示したように，AlとFe及びOの分布は重なり，XRDではAl単体化合物は確認されていないことから，Alの存在状態として，さび層の主成分である鉄さび

のFeサイトがAlで置換された状態で存在している可能性が考えられる。

例えば，Al置換型 $\alpha$ -FeOOHは天然にも産出し，その研究例は多い[16],[17],[18],[19]．Al置換量とXANESスペクトルにおけるピークA（図中1569 eV），B（図中1572 eV）強度比が，10–33 at%の範囲で調べられ，Al含有量が減少するとともにピークAが減少する傾向であることが指摘[16],[19]されている． $\alpha$ -Fe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>OOH（x=0.1-0.33）のスペクトル[16]とさびのスペクトルを比較すると，大まかなピーク形状は一致した．しかし，著者らが測定した曝露さび中のAlK端XANESスペクトルの多くは，それらと比較するとピークA強度が小さいスペクトルを示した．

合成した $\alpha$ -Fe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>OOH（Al含有量1.5-10.4 at%）のAlK端XANESスペクトルをFig.2.8に示す．Feに対するAl置換量が少なくなるほど，ピークB強度が増加する傾向を示した．それらスペクトルの特徴は，曝露材上のさび粉末からのAlK端XANESスペクトルの特徴とよく一致した．すなわち，さび中のAlは主に $\alpha$ -Fe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>OOHとして存在している可能性が高いが，その置換量は，多くて10%程度であると考えられる．また，さび中のAlK端XANESスペクトル（Fig.2.6）のピークA，B比率の曝露場所，母材化学成分による変化は，さび中FeのAl置換量に対するピーク強度A，Bの強度比変化に対応するものと考えられる．一般に元素置換による格子定数変化がXRDにより検出，議論されるが，本さびに関しては，明瞭なピークシフトは認められなかった．主成分である鉄さびの回折ピークに隠されたためと考えられる．一方，XANES法は特定元素に関する情報を選択的に抽出でき，さび中に少量しか存在しないAlの存在状態の解析に適した方法であることが確認された．

## 2.4 考察

### 2.4.1 さび層構造とAl分布

宮古島に2年，上越市に1年間大気曝露したAl添加鋼の腐食減量およびさび組成を調べた結果，特に宮古島の環境では，鋼中Al量が増加するに従い耐食性が著しく向上することが確認された．さび層におけるAlの分布は，曝露環境により異なっており，上越市では，母材鋼直上さび

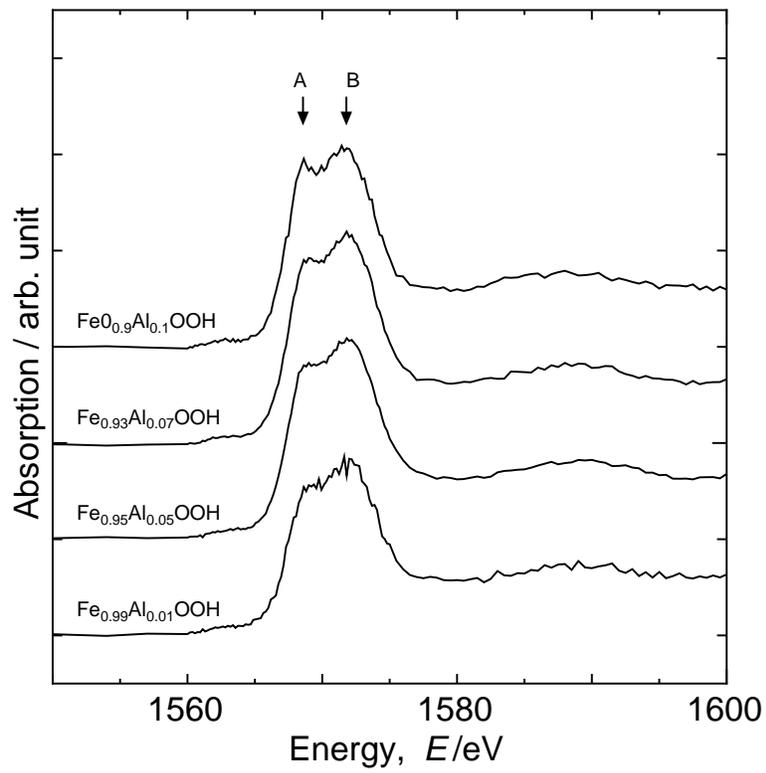


Fig. 2.8. 合成したAl添加さびのXANESスペクトル .ピーク強度A,BはAl含有量で異なる .

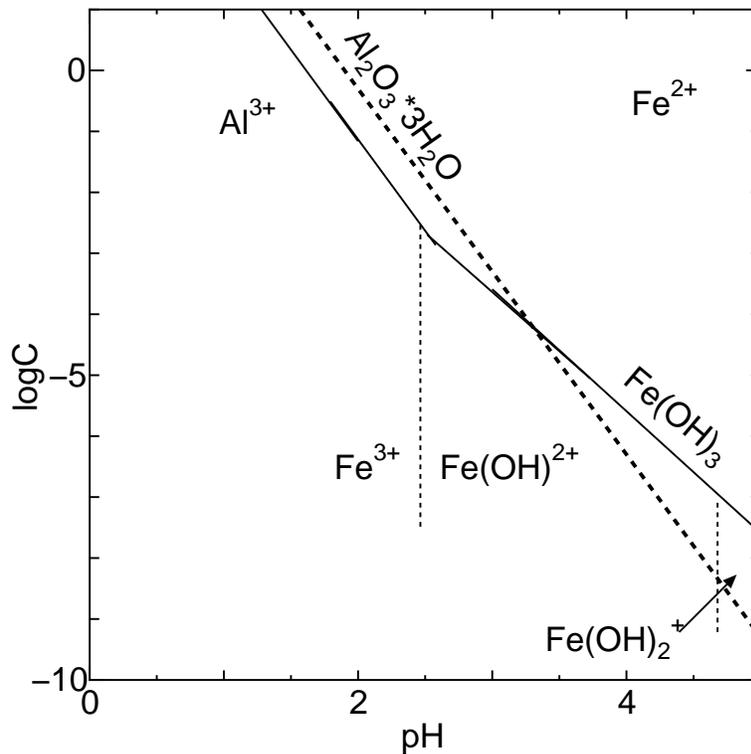


Fig. 2.9.  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  の溶解度の pH 依存 [21] .

層内層に分布する傾向を示すが，宮古島においては，広くさび層全体に Al が分布する傾向であった．

XRD 測定の結果 ( Fig.2.2 (a) ) ，上越市では， $\gamma\text{-FeOOH}$  の比率が高いさび層が生成していた．この  $\gamma\text{-FeOOH}$  は，中性域で生成することがよく知られていることから [20] ，上越市の環境では，Al 含有鋼の鋼材表面の pH は中性に近い環境に保持されていたことが推測される．Fig.2.9 に  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  の溶解度の pH 依存性を示す．ここでは， $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の溶解度は固相成分により異なるが後でも述べるように Gibbsite 型としての存在が示唆されているため，Gibbsite として検討した．

低 pH 環境では，溶解度は  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  の方が小さいが，弱酸性から中性付近では， $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の溶解度の方が Fe より小さくなる．すなわち，鋼材表面近傍の pH がそれほど低下しないと考えられる上越市の曝露環境では，腐食，乾燥過程で，先に沈殿するのは Al であったと考えられる．このように考えると，上越市に曝露された Al 添加鋼の Al ( Fig.2.3 ) がさび

内層に分布する傾向であったことが理解できる。一方、宮古島のような飛来塩分量が1.1mddを越えるような腐食性の激しい環境では、鋼材の溶解、さび形成過程での加水分解による鋼材pH低下<sup>[13]</sup>は上越市より大きかったことが推測される。低pH環境ではFeより溶解度の大きなAlは結果として、さび層全体に広がる傾向を持ったことが推測される。

また、さび層中のさび成分分布とAl分布を比較すると、 $\gamma$ -FeOOH、 $\beta$ -FeOOH、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ はAl分布とは重ならず、主にXRA、 $\alpha$ -FeOOHの分布がAl分布と一致する傾向であった。

共存元素によりさび構造が影響を受けることは良く知られており、例えば、JIS耐候性鋼においては、鋼材に含有されるCrがさび生成過程で、さび結晶の微細化<sup>[22]</sup>および $\alpha$ -FeOOHさび生成を促進<sup>[15]</sup>する可能性が指摘されている。Alもさび生成過程で共存する特定のさび成分、特にXRAおよび $\alpha$ -FeOOHの生成に関して影響を及ぼした可能性が考えられる。

## 2.4.2 さび層中におけるAlの存在状態と構造への影響

さび成分へのAlの関与を、さび中のAl存在状態から検討すべく、AlK吸収端XANESスペクトルを検討した結果(Fig.2.6)、Alは、 $\alpha$ - $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{OOH}$ として存在している可能性が高いことが判明した。

すでに述べたように、Al置換量とXANESスペクトルにおけるピークA、B強度比の相関は確認<sup>[16],[19]</sup>されており、ピークA、B(Fig.2.6)の強度比を用いて、 $\alpha$ -FeOOH中Al置換量の定量的な議論が可能である。得られたスペクトルを、Y. Katoら<sup>[23]</sup>の手順に従いピーク分離後、合成Al置換 $\alpha$ -FeOOHのAlK端XANESスペクトルからピーク強度比(A/B)を見積り、Fig.2.10にプロットした。合成されたAl置換 $\alpha$ -FeOOHに含まれるAl量とピーク強度比(A/B)間にも良い相関があることを確認した。

Al置換 $\alpha$ -FeOOH中のAl周辺局所構造について考えてみる。 $\alpha$ -FeOOH中FeのAl置換に伴うXANESスペクトル構造変化は、L. A. Bugaevら<sup>[24]</sup>による理論的な検討、さらに、P. Ildefonseら<sup>[19]</sup>による合成さびの検討によって、Al置換量が少ない時はGibbsite型の局所構造を、多い時はDiaspore型の局所構造を持つことが示されている。DiasporeはGeothite( $\alpha$ -FeOOH)と

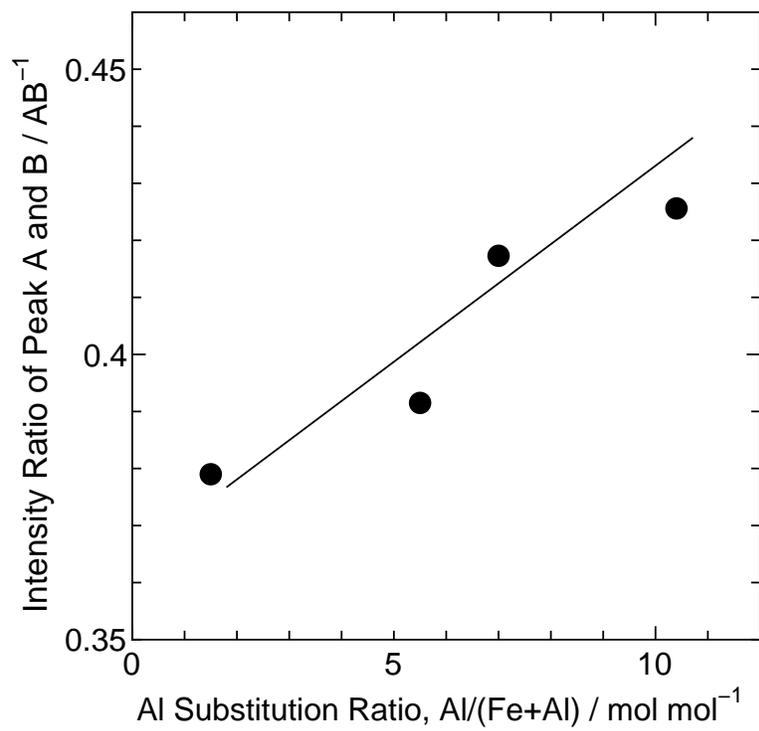


Fig. 2.10. ピーク A , B 強度と Al 含有率の関係 .

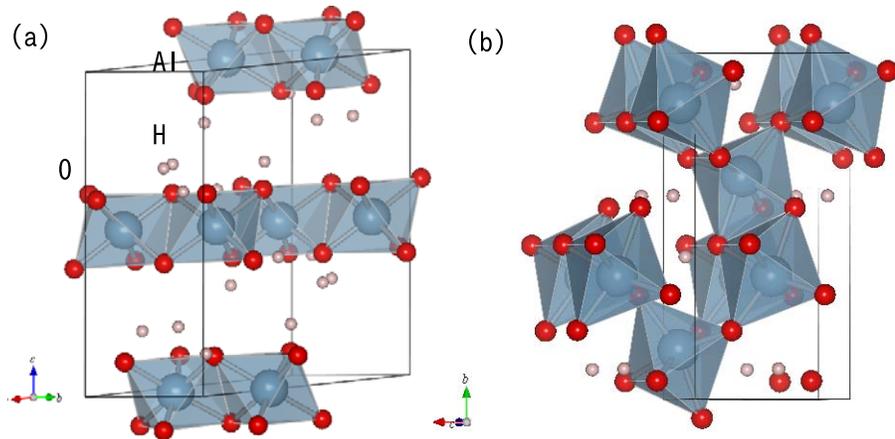


Fig. 2.11. (a)Gibbsite 及び (b)Diaspore の結晶構造<sup>[27]</sup> .

同一の結晶型であり、また、 $\alpha$ -FeOOH 中に Al は Fe に対して 33% まで置換できることが確認されている<sup>[19]</sup>。Gibbsite、Diaspore とともに  $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$  もしくは  $\text{Al}(\text{OH})_6$  構造を有するが、その積層構造に差異があり、Gibbsite では、隣あった  $\text{Al}(\text{OH})_6$  ユニットはエッジのみを共有する構造をとるが、Diaspore は、エッジおよびコーナーを共有する。Gibbsite<sup>[25]</sup>、Diaspore<sup>[26]</sup> の結晶構造を Fig.2.11 に示す。Al 置換量の少ないときの Al K 端 XANES スペクトルが Gibbsite 型のスペクトルを示すのは、主にさび中において、 $\alpha$ -FeOOH 結晶の外周に位置するエッジ共有の  $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$  ユニット中の Fe の一部を Al が置換した状態であると考えられる。Fe さびに対する Al 量の増加に伴い、 $\alpha$ -FeOOH 構造中の Fe サイトへの Al の置換量が増加し、Al 周辺局所構造も Diaspore 型へと変化した結果が、Al K 端 XANES スペクトルに反映されたと考えられる。

$\alpha$ -FeOOH 中への Al 置換量が少ないときは、 $\text{Al}(\text{OH})_6$  ユニットが鉄さび結晶の外周部に付着することで鉄さび結晶の粗大化を抑制し、Al 置換量が多い場合も鉄さび結晶中での特異点として機能することで、鉄さび結晶の成長を抑制する。その結果、Al 添加鋼のさび成分における XRA 成分が増加したと考えられる。

### 2.4.3 防食性に及ぼすAlの役割

さび中のAlの存在状態と鋼の耐食性の関連性を議論するため、各曝露材のさびからのAl K端 XANES スペクトルのピーク分離を実施し、曝露材さび中に存在するAl置換 $\alpha$ -FeOOHのAl置換率の定量的評価を試みた。Table 2.2に得られたピーク強度比(A/B)を示す。

Table 2.2に示すように、宮古島曝露された0.5Al鋼上さび層中Alから得られたXANES スペクトルのピーク強度比は、Al置換量1.5%の合成さびの値より小さく、Al置換率は、合成さびより低いものと考えられる。上越市に曝露された5Al鋼さび層中Al K端 XANES スペクトルは、Alの平均置換量として10%程度に相当するピーク強度比であった。一方、宮古島で曝露された5Al材のスペクトルから得られたピーク強度比は上越市で曝露された5Al鋼上さびのAl置換量より少ない。すなわち、さび中のAl存在状態は、母材Al量だけではなく、曝された腐食環境によって大きく変化する。

Townsendら<sup>[7]</sup>は、工業地帯では鋼材中に含有されるAlの効果がないことを指摘しており、工業地帯のようなマイルドな環境ではAlの効果は発揮されにくいことが考えられる。飛来塩分量0.4 mddの上越市においても、Fig.2.1, Fig.2.2に示したように、5Al鋼までは、腐食量、さび構成とも大きな差異は確認されなかった。しかし、10Al鋼では、その効果が発揮され、大きな腐食減量の減少とともに、さび構成も大きく変化した。しかし、それらさび中に取り込まれているAlのXANES スペクトルは、Fig.2.6に示したように、5Alと10Al鋼さびで本質的な違いはなく、同等のAl置換量を有するAl置換 $\alpha$ -FeOOHが生成しているものと考えられた。すなわち、上越市での5Al, 10Al両鋼材さび層中で、AlはFeさび形態に影響をおよぼす状態で存在はしたが、5Al鋼までは耐食性に大きな変化をもたらすことはなかったことになる。

ところで、上越市で曝露されたAl添加鋼さび層のEPMA分析の結果(Fig.2.3(a))、5Al鋼では、Alはさび層の最内層に主に存在していたことがわかっている。上越市のような比較的穏やかな環境では、Alが先にさび層内層に沈積することで、Al効果がさび層全体には行き渡りにくかった可能性が考えられる。一方、10Al鋼での耐食性の顕著な向上は、Alのさび層中での絶対量が増加することにより、耐候性効果を充分発揮できる

Table 2.2. Al K 端 XANES スペクトルにおけるピーク A, B 強度比 .

	0.5Al_miyako	5Al_miyako	10Al_miyako	5Al_jyoetsu	10Al_jyoetsu
Intensity ratio ( A/B)	0.28	0.38	0.45	0.57	0.52

量の Al がさびに供給され , その結果 , さび層成分での  $\gamma$ -FeOOH の減少 , XRA ,  $\alpha$ -FeOOH 比率の大幅な増加など Al 添加効果が顕著に発現し , 防食性が向上したと考えられる .

$\gamma$ -FeOOH は , 電気化学的に  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に還元される<sup>[14]</sup> ため , 保護性さびとしては必ずしも適していない . XRA さびも還元される可能性はあるが , さび結晶が微細なため , 粒子間の凝集の促進 , 体積変動の抑制など耐食性には有効に働く機能をもつことが期待される .

宮古島環境で曝露された鋼材のさび層における Al 分布は , さび層中広範囲への分散が特徴であった . それらさび中では , スピネル型さび ,  $\gamma$ -FeOOH の生成は減少し , XRA さび ,  $\alpha$ -FeOOH 成分比率が増加した . 一方 , 0.5Al 鋼でも Al がさび層中に広範囲に分布していることは確認されたが , 腐食減量は多く , 耐候性鋼材としては不十分な性能であった .

野田ら<sup>[28]</sup>により , Al を含むさび層がカチオン選択透過性を示すことが明らかとされているが , 0.5Al 鋼さび層へは , Fig.2.5 (a) に示すように , さび層内層への Cl 侵入が確認されている . すなわち , 母材鋼からの Al 供給不足から ,  $\text{Cl}^-$  イオンの母材鋼近傍への侵入を抑止できるだけの十分な Al をさび層中に取り込めていない可能性が考えられる . 一方 , 5 , 10Al 鋼では , さび層全体に Al を多量に供給することができるため , 宮古島のような厳しい環境においても , カチオン選択透過性を有することで  $\text{Cl}^-$  イオンのさび内層への透過を抑制し , 優れた耐食性を発揮するさび層が生成したものと考えられる .

海塩粒子飛来地域である上越市および宮古島で , 試験的に作製した Al 含有鋼の曝露試験をい , 鋼上に生成したさび層を種々方法で分析した . 特に , さび中に取り込まれた Al のさび中での存在状態を明確にすべく , Al K 端 XANES 測定を行うことで , Al が , さび中で  $\alpha$ - $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{OOH}$  型さびを形成していることが判明し , さびの成分を耐食性に優れる  $\alpha$ -FeOOH 型に導く効果を発揮したことがわかった .

## 2.5 結論

Al添加量を変えた試験鋼材を海浜地域に2年間大気曝露し、生成したさび性状について各種分析を行い以下の結果を得た。

1. 海浜地域で曝露された鋼材さびのXRD測定の結果、鋼材中のAl添加量に伴い、さび成分が変化した。すなわち、Al量増加により、 $\gamma$ -FeOOH、スピネル型のさびは減少し、XRAさび、 $\alpha$ -FeOOH型のさび成分比率が増加した。
2. 海浜地域で曝露されたAl添加鋼中のAlは腐食の初期段階からさび層中に鉄さびと共存して存在し、さび形成過程に深く関与した。特に、Alが多く存在する部位の鉄さびは、XRAおよび $\alpha$ -FeOOH型さびであった。
3. Al K端XANESスペクトルから、鉄さび中のAlの存在状態を定量的に調べることが可能であることが確認された。海浜地域で曝露された鉄さび中でのAlは、主に $\alpha$ -Fe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>OOH型さび中のAlとして存在し、そのAl置換量xは、腐食環境と母材Al量により変化した。このようなAl置換 $\alpha$ -Fe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>OOHの生成が、耐食性に優れるさび層の形成を促したと考えられる。

## 参考文献

- [1] S. Faty, C.R. Acad. Sci. Ser. IIB, 300, 603(1985).
- [2] T. Nishimura, A. Tahara and T. Kodama, Materials Transactions, 42, 478(2001).
- [3] T. Nishimura and T. Kodama, Corros. Sci., 45, 1073(2003).
- [4] 西村俊弥 , 日本金属学会誌 , 71 , 908(2007) .
- [5] X. H. Chen, J. H. Dong, E. H. Han and W. Ke, Corrosion Engineering, Science and Technology, 42, 224(2007).
- [6] 和暮憲男 , 鹿島和幸 , 上村隆之 , 幸英昭 , 材料と環境討論会講演集 , B-210 , 175(2004) .
- [7] H. E. Townsend, Corrosion, 57, 497(2001).
- [8] 建設省土木研究所 , (社)鋼材倶楽部 , (社)日本橋梁建設協会 , “耐候性鋼材の橋梁への適用に関する共同研究報告書(XV)” , (1992) .
- [9] (財)日本ウエザリングテストセンター , “新発電システムの標準化に関する調査研究成果報告書” , (1997) .
- [10] 岩田多加志 , 中山武典 , 泊里治夫 , 竹内俊二郎 , 横井利雄 , 森一弘 , 材料と環境'95講演集 , C-306, 341(1995) .
- [11] J. A. van Bokhoven, M. J. van der Eerden and D. C. Koningsberger, J. Am. Chem. Soc., 125, 7435(2003).
- [12] U. Schwertmann and R. M. Cornell, “Iron Oxides in the Laboratory”, VCH, Weinheim, (2000).

- [13] 上村隆之 , 鹿島和幸 , 菅江清信 , 幸英昭 , 工藤起夫 , 材料と環境'08 講演集 , C-302 , 335(2008) .
- [14] U. R. Evans, Corros. Sci., 9, 813(1969).
- [15] 山下正人 , 幸英昭 , 長野博夫 , 三沢俊平 , 鉄と鋼 , 83 , 448(1997) .
- [16] D. Li, G. M. Bancroft, M. E. Fleet, X. H. Feng and Y. Pan, American Mineralogist, 80, 432(1995).
- [17] R. W. Fitzpatrick and U. Schwertmann, Geoderma, 27, 335(1982).
- [18] U. Schwertmann and E. Wolska, Clays Clay Min., 38, 209(1990).
- [19] P. Ildefonse, D. Cabaret, P. Saintavit, G. Calas, A. -M. Flank and P. Lagarde, Phys. Chem. Minerals, 25, 112(1998).
- [20] 三沢俊平 , 橋本功二 , 下平三郎 , 防食技術 , 23 , 17(1974) .
- [21] M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", NACE, (1974).
- [22] 木村正雄 , 鈴木環輝 , 重里元一 , 齋藤正敏 , 鈴木茂 , 紀平寛 , 田辺康児 , 早稲田嘉夫 , 日本金属学会誌 , 66 , 166(2002) .
- [23] Y. Kato, K. Shimizu, N. Matsushita, T. Yoshida, H. Yoshida, A. Satsuma and T. Hattori, Phys. Chem. Chem. Phys., 3, 1925(2001).
- [24] L. A. Bugaev, P. Ildefonse, A. -M. Flank, A. P. Sokolenko and H. V. Dmitrienko, J. Phys. : Condens. Matter., 10, 5463(1998).
- [25] H. Saalfeld and M. Wedde, Z. Kristallographie, 139, 129(1974).
- [26] R. J. Hill, Phys. Chem. Minerals, 5, 179(1979).
- [27] Figure was drawn with VICS-II software developed by K. Momma and F. Izumi.
- [28] 野田和彦 , 西村俊弥 , 升田博之 , 小玉俊明 , 日本金属学会誌 , 64 , 767(2000) .

# 第3章 HAXPESによるNi基合金のスケール- 母材界面のCu偏析挙動解析

## 3.1 緒言

将来のクリーン液体燃料として期待される，DME(ジメチルエーテル)，GTL(gas to liquid)などの石油系燃料の代替燃料は天然ガスからの改質と合成により製造される．改質工程での合成ガス(CO-H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O)によりメタルダスティング腐食<sup>[1]</sup>と呼ばれる厳しい腐食が合成ガス製造装置材料に生じることが問題となっている．

その腐食挙動は，合金組成毎に異なることが知られている．例えば，Feを主成分とする低合金鋼では合成ガス中での大きな炭素活量により，FeC<sub>3</sub>が形成される．そのFeC<sub>3</sub>上に合成ガスから分解した graphite がさらに堆積し，FeC<sub>3</sub>は再分解され、その結果，Fe微粒子が脱落する．この，FeC<sub>3</sub>生成，分解の繰り返しで，腐食減肉が進行するといわれている<sup>[2]</sup>．

一方，ステンレス鋼やNi基合金などCrを多く含有することで高温酸化雰囲気中で高耐食性を発揮する鋼材では異なる腐食挙動を示す．それら鋼材は使用環境中でも，保護性の皮膜が生成するが、使用中に不可避免的に発生する皮膜の欠陥部を通して，鋼材中への浸炭が進行し，固溶限を越えたCが直接 graphiteとして、鋼材表面に析出する．その結果，金属が脱落し，pit状の腐食が進行する<sup>[3],[4]</sup>，といわれている．

現在のところ，このような腐食環境で長期間適用可能な実用的工業材料は開発されておらず，高効率化のための合成ガス製造装置のデザイン設計を阻んでいる．

一方、著者らは，最近，種々鋼材の実環境中での暴露試験の繰り返しの結果，Cuを添加されたNi基合金はこの環境でも腐食が進行しにくいことを見出した<sup>[5]</sup>．CuがCOの解離吸着に対して鈍感であるため，Cが合金中

に侵入しにくく、メタルダスティング腐食を抑制していると考えている。

このCuの耐食性は、合金中の組成成分に大きく依存し、例えば、Cu-Ni 2元系合金では、Cuを20 at%以上、Cu-Ni-Cr 3元系合金では、Cuを2 at%以上含むことで有効な耐食性を発揮することを確認している<sup>[6]</sup>。

従来よりCu-Ni 2元系合金においてCuは、高温環境中での表面偏析元素として良く知られている<sup>[7]</sup>。また、この合成環境中において2元系ではCuが偏析することは確認<sup>[8]</sup>していたことから、Cuのスケール中ないしは、スケール-母材界面でのCu偏析の可能性を考えた。しかし、これまで実施した、TEMによる断面観察、SIMSによる深さ方向分析などでは、スケール中、スケール-母材界面でのCu存在状態を明確にできる結果を得ることはできなかった。

これまでの検討で、Cuの存在が不明瞭であったのは、サンプル作成時ないしは、分析時にサンプルに与えられるダメージに一因があると考えられた。しかし、実環境中では、保護性のCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とする酸化皮膜が生成するため、スケール-母材界面の分析に非破壊的な分析手法は適用しにくい状況であった。

一方、最近、大型放射光設備(SPring-8)で、そのX線エネルギー選択の自由度の高さをXPS法に生かすためのアナライザーの導入、検討が精力的に行われてきている<sup>[9]</sup>。入射X線のエネルギーとして例えば8-10 keV程度のものが使用できれば、励起される光電子の運動エネルギーも約8-10 keV前後となり、非弾性平均自由行程が長く、数10 nm程度の酸化層なら十分透過、解析可能なデータが得られる可能性が高い。

そこで、本研究では、硬X線によるXPS法(Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy, HAXPES法)を適用し、模擬環境下で生成するスケール中ないしは、スケール-母材界面での元素存在状態の非破壊分析を実施することで、この鋼材の実環境中での耐食性発現メカニズム解明を目指した。具体的には、保護性のスケールが生成した状態の試料に対して、角度分解XPS測定<sup>[10]</sup>を実施し、非破壊のまま、深さ方向の組成分布、化学結合状態に関する情報を得ることで、Cuの存在状態を検討した。

## 3.2 実験

### 3.2.1 試料および前処理条件

試料には下記の組成の鋼材を選び，表面をバフ研磨ののち，実環境のガス中炭素活量を模擬したガス雰囲気(60%CO+26%H<sub>2</sub>+11.5%CO<sub>2</sub>+2.5%H<sub>2</sub>O (in vol%))中，最高923 Kで作製した．923 Kに保持した時間は300 sである．本模擬環境では，alloy1では，十分な耐食性が発揮されるが，alloy2の組成では，腐食は進行していく<sup>[6]</sup>．

SPring-8でのXPS測定は，アナライザーの耐圧仕様により10 keV以下の運動エネルギーの光電子が測定対象となる．この運動エネルギーの光電子は，その平均自由行程が鋼材および酸化層中では，10 nm以下となる．その光電子を用いて角度分解測定を実施する場合，分析対象の厚さを十数 nm程度に制限する必要があると考えられた．本鋼材は，模擬環境中で360,000 sで， $1 \times 10^{-7}$  mのスケールが生成することを実験的に確認しており，その模擬環境中での酸化速度から，スケール厚さが十数 nm程度に抑制できる処理時間を見積った結果，本環境では，3600 s以内なら十数 nm以下に抑制可能と考えられた．そこで，作製条件は2種，温度923 K，保持時間を300 s (condition1) ないしは3600 s (condition2) の2条件で作製した．

Table 3.1. 母材組成

	C	Si	P	S	Cu	Ni	Cr	Al	N
alloy1(at%)	0.047	0.060	0.002	0.001	1.86	75.79	22.23	<0.001	0.002
alloy1(wt%)	0.01	0.03	0.001	0.0006	2.05	77.19	20.06	<0.001	0.0006
alloy2(at%)	0.048	0.041	<0.001	0.0005	1.01	76.91	21.99	0.008	0.002
alloy2(wt%)	0.01	0.02	<0.001	0.0003	1.12	78.85	19.97	0.004	0.0006

作製されたサンプルの確認のために断面TEM試料を作製し，TEM観察を実施した．FIB加工に，日立製FB-2100を使用した．TEM観察には，日本電子製JEM-3010を用いた．Fig.3.1にalloy1のTEM観察結果を示す．condition1で生成したスケールの厚さは，約10 nm強であった．一方，condition2の試料は，スケール厚さは20 nmを超えていた．また，alloy2においても，同様の厚さのスケールが生成していた．

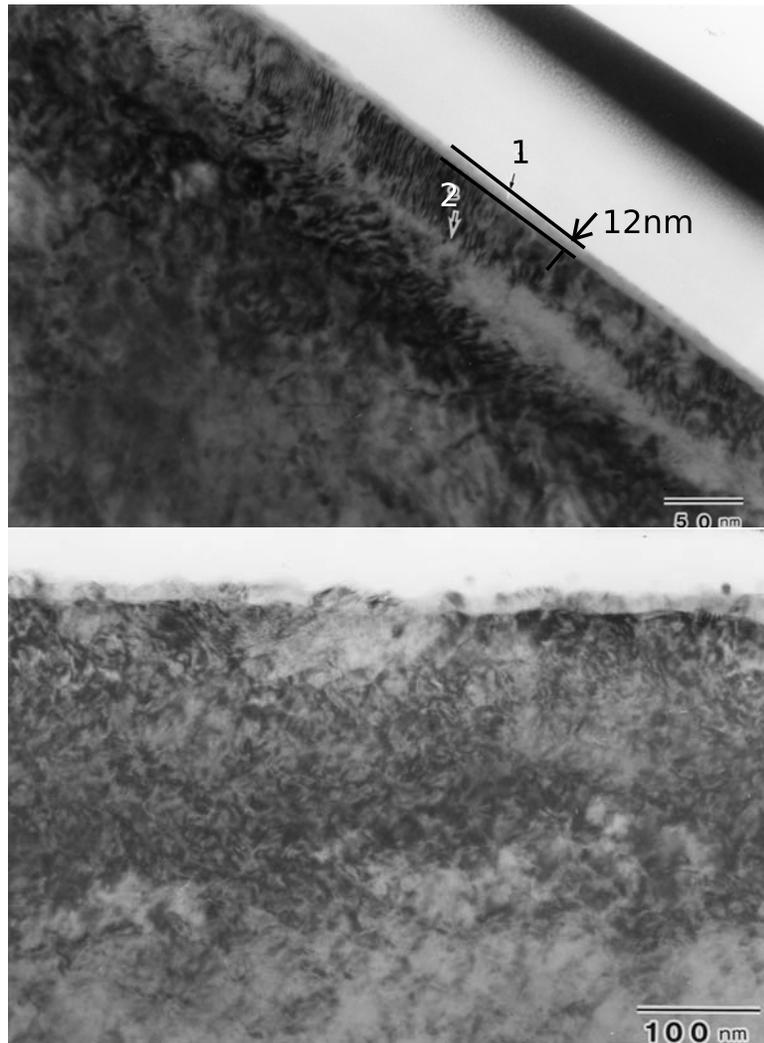


Fig. 3.1. TEM 断面写真 . 図中マーク 1 がスケール . 2 は母材 . 上: condition1 , 下: condition2 .

### 3.2.2 HAXPES 法による表面偏析の検討

HAXPES 測定は , BL47XU ( 課題番号 2005B947 ) および BL39XU ( 課題番号 2006A0187 ) において実施された . 入射 X 線のエネルギーは 7936.7 eV ( BL47XU ) , 7939.9 eV ( BL39XU ) , アナライザーは Gamdata Scienta 社製の 高電圧対応半球型アナライザーを使用し , パスエネルギー 200 eV で測

定した。Au4f束縛エネルギーピーク位置を84.00 eVとし、光電子エネルギーを校正した。

準備した試料に対して、それぞれCu 2p, Ni 2p, Cr 2p, S 1s, Si 1s, 2s, O 1s, C 1sスペクトルを収集した。測定された各光電子ピークは、バックグラウンド除去後、J. J. Yeh<sup>[11]</sup>らの光イオン化断面積の理論計算値を利用して規格化し、定量した。

本ビームラインにおいて、入射X線とアナライザーの位置関係は固定されているが、試料は、入射X線に同軸に回転させることのできるマニピレータ上に保持されており、試料のアナライザー、入射X線に対する角度、位置を自由に設定することができる。試料表面とアナライザー光電子取り込み口とのなす角が80–15 deg.となる条件で角度分解測定を実施した。検出角度に対する光電子強度の変化を比較することで、非破壊で、深さ情報を抽出することが可能となる。例えば、ステンレス鋼の不働態皮膜の研究に応用<sup>[12]</sup>された例や、表面偏析の研究に応用された例<sup>[13]</sup>がある。

## 3.3 結果

### 3.3.1 HAXPES 測定結果

2種の処理時間にて作製した試料に対してHAXPES測定を実施した。Fig.3.2に、2種の条件で加熱したalloy1の測定結果を示す。比較のため、実験室系のAl-K $\alpha$ 線でのcondition1加熱試料のXPS測定結果も示す。強度は、Cr 2p<sub>3/2</sub>強度で規格化した。ここで、Al-K $\alpha$ 線励起のスペクトルは、光電子脱出角(take-off angle, 以下TOA)90 deg.、一方、SPring-8にて8 keVで励起されたHAXPESスペクトルはTOA 80 deg.として測定された結果を示す。Al-K $\alpha$ 線でのXPS測定ではCおよびCr酸化物のみが検出され、Cuは検出されなかった。同一試料に対してのHAXPES測定では、Fig.3.2に示すようにCuが明瞭に観測された。HAXPES測定によって、10 nmを越すCrを主成分とする酸化スケールの深部からのCu検出が可能であることが確認された。

また、alloy1に対しては、condition1, condition2ともCuの検出可能であったが、condition2の試料からのCuスペクトルは強度が弱く、解析困難と判断

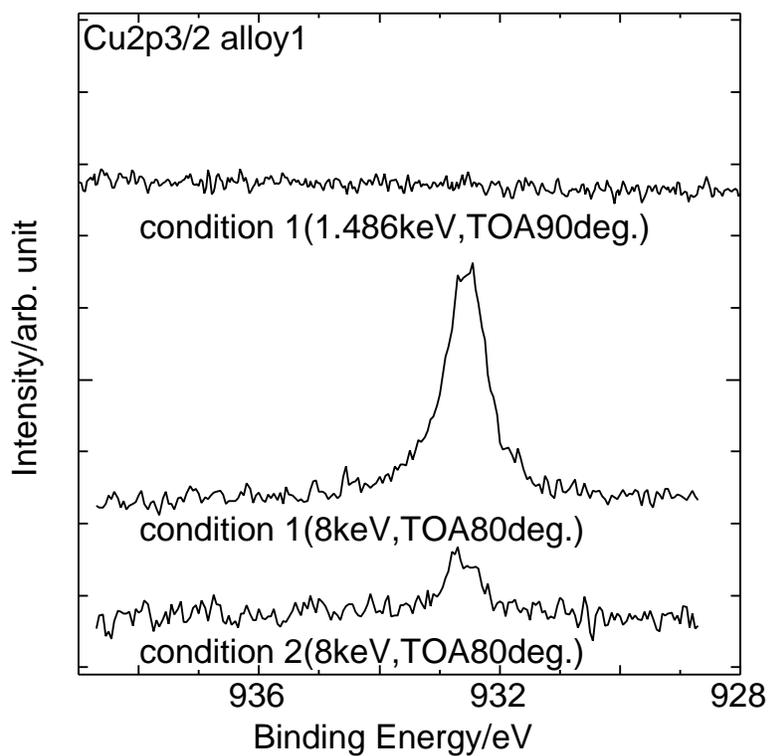


Fig. 3.2. Al-K $\alpha$  線 ( 1.486 keV ) および 高エネルギー X 線 ( 8 keV ) による XPS スペクトル . condition1 は 300 s 加熱 , condition2 は 3600 s 加熱 試料 .

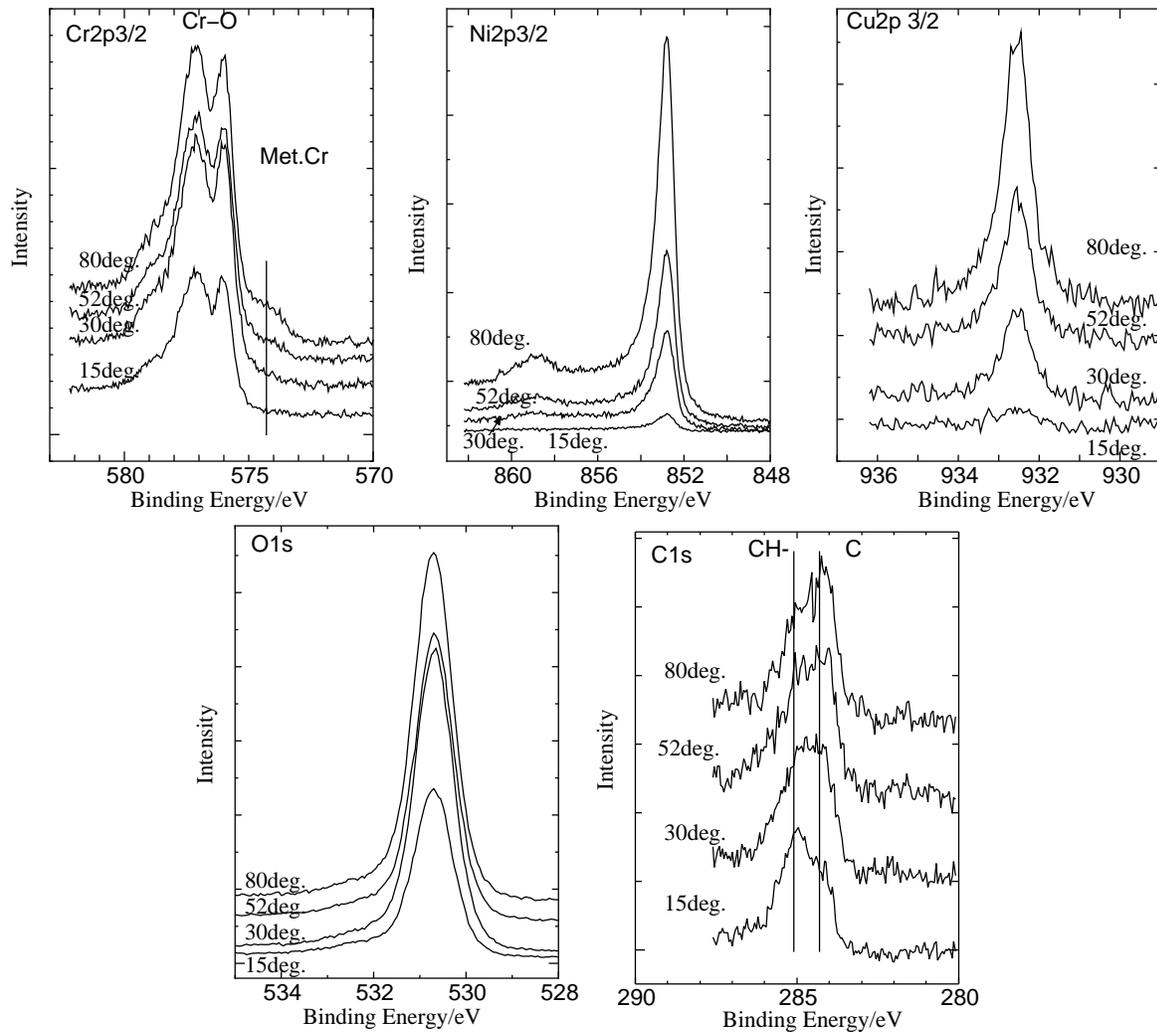


Fig. 3.3. alloy1 における各元素の角度分解光電子スペクトル .

し , 角度分解測定は実施しなかった . 以下では , いずれも , condition1 の試料に対して実施した結果を示す .

### 3.3.2 HAXPES による角度分解測定

Fig.3.3 に alloy 1 から得られた各元素のスペクトルを示す . これらは , 光電子脱出角度 80 , 52 , 30 , 15 deg. で測定された .

Fig.3.3(a) に示すように , Cr 2p3/2 ピークでは , 光電子脱出角度が浅くなるにしたがい低エネルギー側の光電子ピーク比率が減少した . この低

エネルギー側のピークは，Cr金属成分に，それより高エネルギー側のピークはCr酸化物状態に帰属される．このCr金属成分は，光電子脱出角度が浅くなるにしたがい減少した．すなわち，上層に主にCr酸化物成分，下層にCr金属成分が存在する構造を有するためである．主に下層に存在する成分は，光電子脱出角度が浅くなると，検出される光電子強度がこのように低下する．

Fig.3.3(b)のNi 2p<sub>3/2</sub>スペクトルは，金属状態と判断できるスペクトルであった．一方，Fig.3.3(c)に示すCuについては，一般に光電子スペクトルだけでは金属状態と酸化物状態を判別するのは困難であり<sup>[14]</sup>，サテライトピークやオージェピークと併用して判定される．今回の測定で，Cu 2pスペクトルは2価の存在に伴うサテライトピークを示さなかったことが確認できているため，2価まで酸化された状態の成分比率は小さいと判断できる．よって，Cuの存在状態としてありえる状態は，主に金属状態ないしは，1価の化合物と考えられる．ところで，本実験環境の酸素ポテンシャルは非常に低く(923 Kで  $P_{O_2} = 4.6 \times 10^{-25}$  atm) Ni, Cuは酸化されにくいことが予想される．また，同一酸素ポテンシャルならば，Cuより酸化されやすいNiがほぼ金属状態を示すことから，Cuもほぼ金属状態として存在していると考えるのが妥当と判断できる．

Fig.3.3(e)のC 1sスペクトルから，Cは2種以上の状態で存在することが確認された．高エネルギー側(285 eV付近)の成分は，試料に吸着したハイドロカーボン系のものであると考えられる．一方，低エネルギー側，284.3 eV付近のピークは，ハイドロカーボン系付着物とは異なり，実環境にさらされた結果生成した物質であると考えられる．Y. Mizokawaら<sup>[15]</sup>による各種カーボン材料についてのXPS測定の結果，graphiteが，284.2 eVに光電子ピークを有することが確認されている．本環境中では，graphiteが生成することが指摘されている<sup>[2]</sup>が，おそらく，実環境にさらされた結果生成したgraphiteが検出されたものと考えている．

観測されたピークのうち，Crは各成分に分離し，Yehらの光イオン化断面積の理論計算値<sup>[11]</sup>を用いて各検出角度ごとに定量した結果を図Fig.3.4に示す．alloy1 ( Fig.3.4(a) )，alloy2 ( Fig.3.4(b) )ともほぼ同様な検出角度依存性であった．それぞれの元素ごとに特徴的なプロファイルを示し，

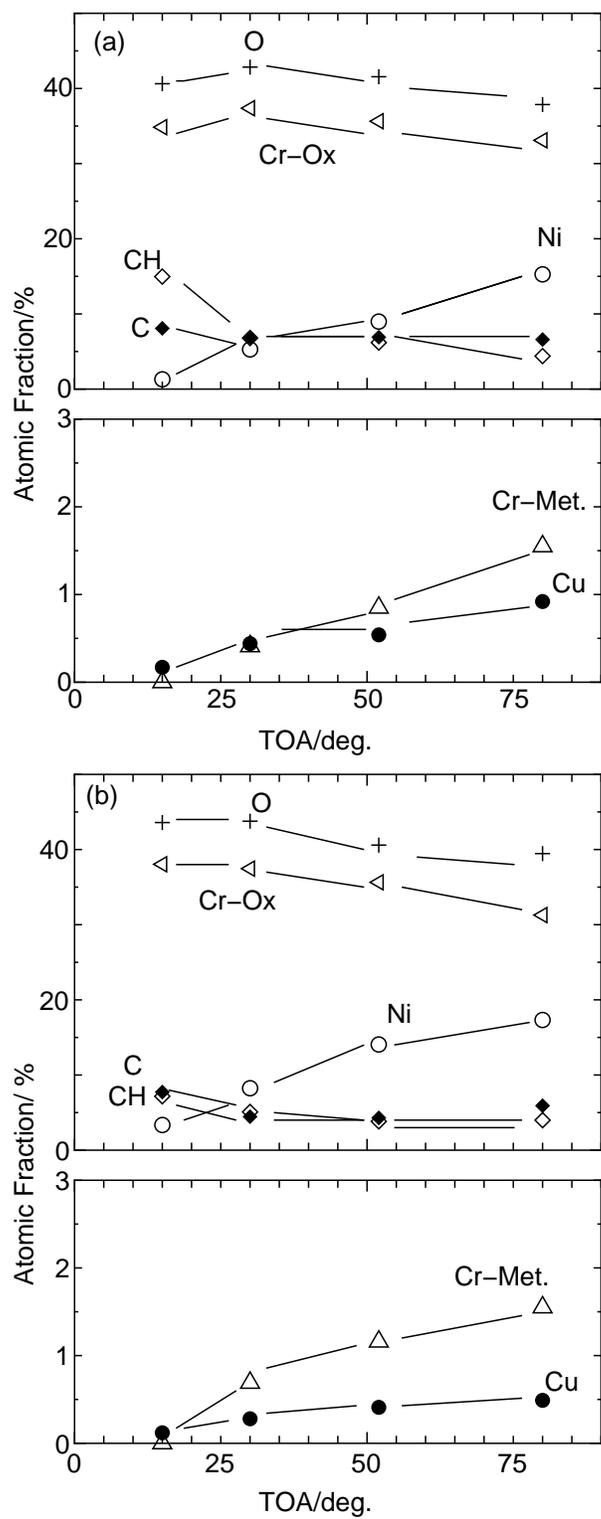


Fig. 3.4. 定量値の光電子脱出角度依存性 . (a) alloy1 , (b) alloy2 .

大きく分けると3種類のグループに大別される挙動であった。すなわち、光電子脱出角度が小さくなるとともに成分比が増大する傾向を示すハイドロカーボン系、graphite成分などC成分。光電子脱出角度30度までは、C成分と同様に光電子脱出角度が低くなるに伴い増加する傾向を示すが、30 deg.より低角では逆に減少する挙動を示すCr-Ox成分とO成分。さらに、光電子脱出角度の減少とともにその成分比率も減少するCr-met成分とCu, Ni成分である。このように、検出角度によって異なる挙動を示ことから、それら成分ごとに深さ方向での分布状態に差違があることがわかった。

### 3.4 考察

#### 3.4.1 層構造モデルによるCu偏析の妥当性

角度分解光電子分光法で深さ方向の構造を議論可能であるが、解析するためにはモデルとの比較が必要である。ここでは、TEMで得られた情報と角度分解XPS法測定結果から、少なくともカーボンを主成分とする堆積層/酸化物層/母材の3層構造を有していることが想定されることから、その3層構造モデルからの光電子プロファイルとの比較を試みる。

Fig.3.5のような、深さ方向に異なる組成を有する3つの層状の構造( $I_1, I_2, I_3$ )を考え、各層の組成はそれぞれC1, C2, C3, 厚さは $t_1, t_2, t_3$ とし、また、厚さ $t_1, t_2$ の合計は、 $I_3$ に含まれる元素からの光電子の平均自由行程に対して十分薄く、 $t_3$ は十分厚いとする。

このような層状構造の各層に含まれる元素からの光電子強度は、以下のように表される<sup>[13]</sup>。

$$I_{11} = C1 \cdot (1 - \exp\frac{-t1}{\lambda1 \cdot \sin\theta}) \quad (3.1)$$

$$I_{12} = C2 \cdot \exp\frac{-t1}{\lambda1 \cdot \sin\theta} \cdot (1 - \exp\frac{-t2}{\lambda2 \cdot \sin\theta}) \quad (3.2)$$

$$I_{13} = C3 \cdot \exp\frac{-t1}{\lambda1 \cdot \sin\theta} \cdot \exp\frac{-t2}{\lambda2 \cdot \sin\theta} \cdot (1 - \exp\frac{-t3}{\lambda3 \cdot \sin\theta}) \quad (3.3)$$

$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ は、各層中での元素からの光電子の平均自由行程である。

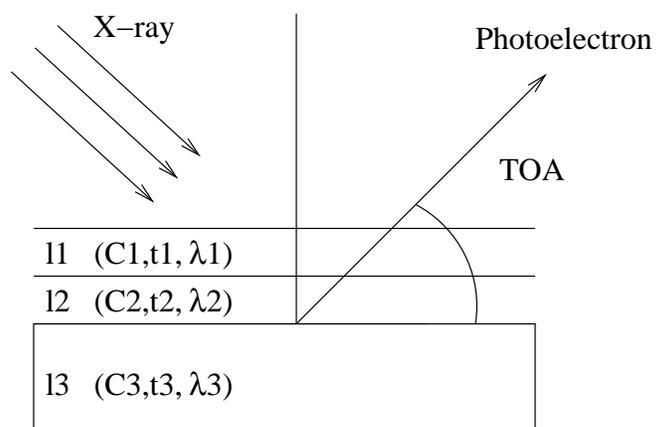


Fig. 3.5. 3層モデル例 .

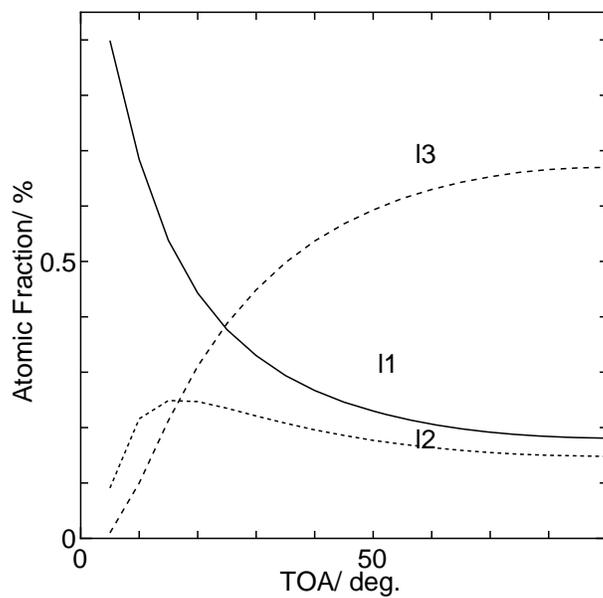


Fig. 3.6. 3層モデルを構成する各層の元素からの光電子強度のTOA依存性 .

ここで具体的に、 $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = 10\text{nm}$ （簡単のため、各元素からの光電子の運動エネルギーの違いによる $\lambda$ の変化はないと仮定している）とし、 $t_1 = t_2 = 2\text{nm}$ 、 $t_3 =$  のような層状構造を考えると、各層に含まれる元素からの光電子は、Fig.3.6のような光電子脱出角度依存性を示すことがわかる。

この3層モデルによる光電子強度の角度プロファイルを、今回の測定結果と比較する。例えば、Fig.3.4に示すカーボン成分の角度依存プロファイルは、Fig.3.6における11層からと想定される成分と類似した角度依存プロファイルを示しており、カーボンを含む成分が試料表面側に偏って存在していることを意味している。Cr酸化物成分、O成分は、光電子脱出角度が低くなるにしたがい増加したが、光電子脱出角度が30度より低い角度では一転して成分比が小さくなる挙動を示した。これは、Fig.3.6における12層からの光電子強度の挙動と一致する。

一方、Fig.3.4に示した、Cu、Ni、Crの各金属成分の角度依存性は、C、O、Cr酸化物成分とは異なり、角度が低くなるにしたがい成分比が低している。これらの挙動は、13層からと想定される光電子強度と同様であった。

以上のように、HAXPES測定結果と3層モデルの両者比較した結果、最上層にCを主成分とする11層、その直下に、Cr、Oを主成分とする12層、そして、母材成分を主成分とする13層が存在する構造を仮定すると、Fig.3.4の角度プロファイルがおおまかに説明できることがわかった。つまり、Cuは主に12層のスケールより下層に存在することが示唆される結果であった。

さらに詳しく検討するために、Ni、Cu、Cr（Crは金属成分のみ）の3成分のみでの成分比の光電子放出角度依存を算出しFig.3.7に示した。13層に存在するNi、Cu、Cr（金属成分）はそれぞれ角度依存性が異なることが確認された。例えば、13層中でのNi、Cu、Cr（金属成分）の深さ方向に対する分布状況に偏りがなければ、この3成分では検出角度依存性は同一な挙動を示すはずであるが、実際にはそれぞれの元素ごとに深さ方向に異なる分布を持っている可能性が考えられるプロファイルであった。

例えば、Fig.3.7から分かるように、Cr金属成分は検出角度が低角になればなるほど成分比が低下する傾向を示すが、これより、13層中におい

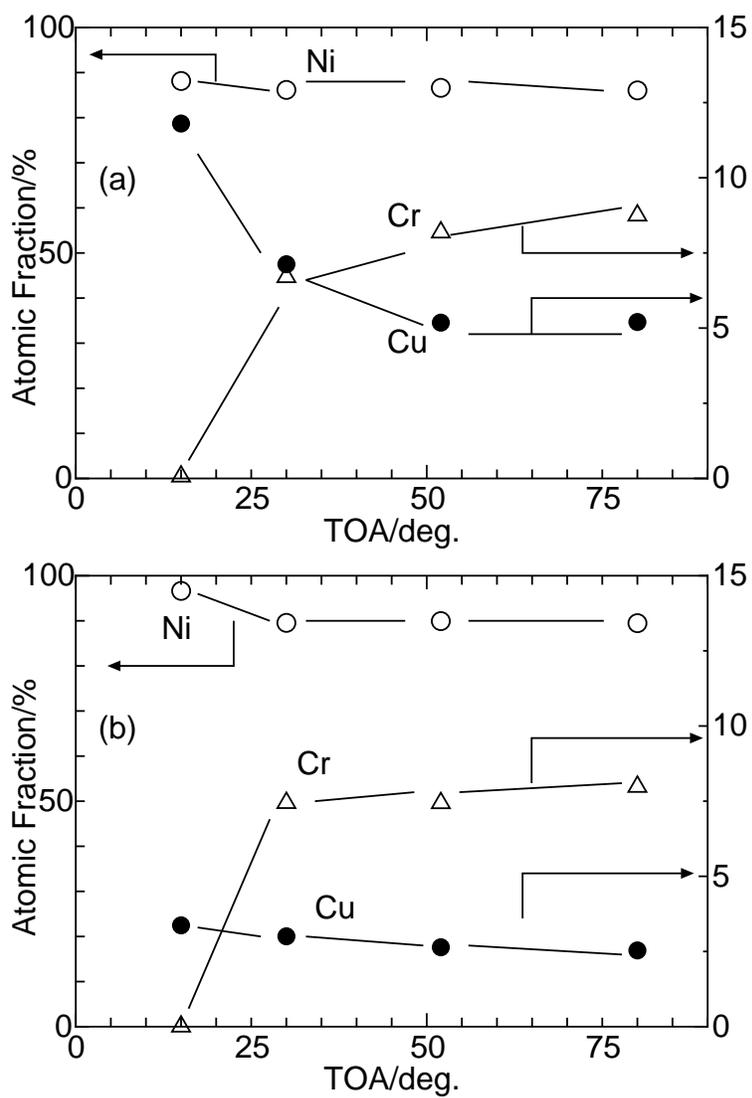


Fig. 3.7. Ni , Cu 及び Cr 金属成分のみの定量結果の光電子脱出角依存性 .  
 (a)alloy1 , (b)alloy2 .

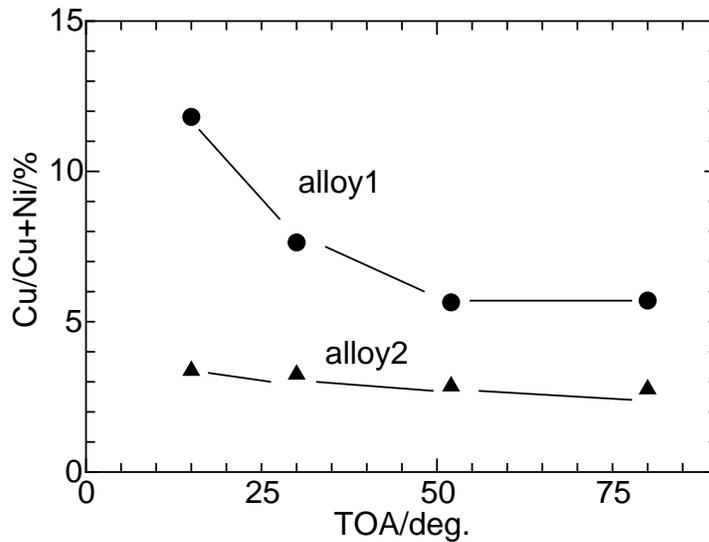


Fig. 3.8. Ni , Cu のみの定量結果 .

てCr金属成分が主に下層側に分布していると考えられる . 相対的に , Ni , Cuは , 光電子放出角度が低くなるにつれて成分比が増加していることから , Ni , Cuが13層の上層に多く分布していることがわかる . Ni , Cuの深さ方向の分布状況を比較するために , さらにNi , Cu 2成分のみでの角度依存を調べた .

Fig. 3.8に示すように , alloy1 , 2で , 光電子脱出角度が低角になるにしたがい , Niに対するCuの比率が増加することが確認された . これは , 13層において , NiとCuで異なる深さ方向分布を有していること , すなわち , Niに対してCuが上層側で多く存在する傾向であることを示す結果である . すなわち , 母材-スケール界面で , Cuが偏析して存在する可能性が高いといえる .

### 3.4.2 スケール-母材界面の定量解析

先の3層モデルでの検討で , スケール-母材間で , Cuの偏析層が存在する可能性が高いことが確認された . 母材組成の違いによるCu偏析挙動の差違 , 耐食性と界面組成の違いを明らかにするためには , 母材(13)層についてCuの偏析層や , Crが酸化層に消費されることによる界面での

Cr 欠乏層を考慮した精密なモデルとの対比が必要である。

今回の HAXPES 測定に使用した X 線エネルギーで励起される光電子の平均自由行程から、最低でも 30 nm 程度の深さまでの深さ方向の情報を多く含んだ測定結果が得られていると考えられる。TEM 観察の結果 (Fig.3.1) 等から、11-13 層厚さは合計 15 nm 程度であった。通常の実験室系 XPS ならば、得られる情報深さとしては数 3-4 nm 程度を考えれば十分であるが、本方法では、スケール直下 20 nm 程度までの母材表面組成も考慮にいれる必要がある。そのため、以下のようなモデルを考えた。

Table 3.2. 解析モデル

11 層	C 堆積層
12 層	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 層
13 層	Cu 偏析層
14 層	Cr 欠乏層を含む母材

ここで、定量的な解析に必要な各層の光電子の平均自由行程は、仮定される層状構造中の各層組成を念頭において、算出された値を使用した<sup>[16]</sup>。13 層 (Cu 偏析層)、14 層 (Cr 欠乏層、母材) は、それぞれに含まれる元素濃度比にあわせて平均自由行程の加重平均を算出し用いた。

基本となる平均自由行程は、Table 3.3 にまとめた。

Cu 偏析層の厚さは、ここでは Cu-Ni 合金における Cu 偏析層厚さとして採用されている Ni[110] 面間隔である  $0.249 \text{ \AA}$ <sup>[7]</sup> を採用し、単原子層での偏析と考え、解析した。

14 層であるスケール直下の母材組成は、Cr が鋼材表面に拡散し酸化層を形成し、消費される結果、Cr が減少した Cr 欠乏層となることが知られている。測定結果は、Cr 欠乏層からの情報も含んでいるため、この層のプロファイルも考慮にいれる必要がある。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のような保護性酸化皮膜の成長過程での界面元素濃度は、C. Wagner<sup>[17]</sup> により理論的な研究が行われている。さらに、ステンレス鋼などの耐酸化性の高い鋼材では、界面での酸化層成長速度が十分遅いことから以下のような簡便な式で表

すことができる [18] .

$$\frac{C - C_I}{C_B - C_I} = \operatorname{erf}\left[\frac{x}{2(Dt)^{1/2}}\right] \quad (3.4)$$

ここで ,  $C$  は , 界面から距離  $x$  の合金中の元素濃度 ,  $D$  は鋼材中の拡散係数 ,  $C_B$  はバルク中での拡散元素の濃度 ,  $C_I$  は、界面での酸化元素の濃度である。  $\gamma$  相 SUS 鋼材中の Cr 拡散係数は , R. A. Perkins<sup>[19]</sup> らや , C. Stawström<sup>[20]</sup> により検討されており , 923 K では ,  $1.31 \times 10^{-20} - 1.09 \times 10^{-19}$  (  $\text{m}^2/\text{s}$  ) であると示されている。一方 , Ni-20Cr 合金中の Cr 拡散係数に関しては , K. Monma<sup>[21]</sup> らによる測定結果 ( 1042 - 1275K ) があり , 923 K では ,  $1.54 \times 10^{-20}$  (  $\text{m}^2/\text{s}$  ) となる。これら値を参考にし , 解析によって得られた界面のプロファイルと比較した。

また , 界面の Cr 濃度  $C_I$  は、Cr を消費することで生成する  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  層厚さと , 式 (4) から得られる Cr 欠乏層プロファイルと鋼材からの界面への Cr 拡散による Cr 供給量のマスバランス<sup>[22]</sup> を考慮し決定した。実際には , この  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  層の厚さは , HAXPES 測定結果の解析値として得られるため , 逐次マスバランスを確認しながら , 界面の Cr 組成を検討した。

具体的には , まず , 偏析層 (13) より上層に存在し , スケール-母材界面の各金属成分元素とは分離して存在することが想定されるカーボン層 (11) ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  層 (12) の厚さ , 組成をデータとの Fitting で求めた。ここで , カーボン成分として 2 種存在することが , 確認されているが , ほぼ同じ深さ方向分布を有していると考えられることから , 一成分として扱った。その後 , 文献値<sup>[19],[20],[21]</sup> にある Cr の拡散係数を参考に , ”酸化層中 Cr=界面からの Cr 供給量” となる値を見掛けの拡散係数として求めた。得られた拡散係数は , 文献値<sup>[19],[20],[21]</sup> にくらべて , 一桁大きい が , 923 K での粒界拡散による Cr 拡散<sup>[23]</sup> 効果 , また , 炉中でのサンプル冷却時の Cr 拡散などの影響で , 拡散係数が大きく算出される結果となったと考えている。

検討した結果を , Table3.4 に示す。図 3.9 に決定した Cr 欠乏層プロファイルを , また実際に Fitting に使用した Cr 欠乏層各層組成を Table3.5 に示す。

ところで , Cu が界面に偏析すると , 偏析層直下の母材 Cu が欠乏気味になる可能性は考えられる。しかし , Cu は Cr と異なり消費されないこと , Ni 中での拡散係数は Cu の方が大きいことから , Cu 欠乏層の考慮は必要無しと判断した。

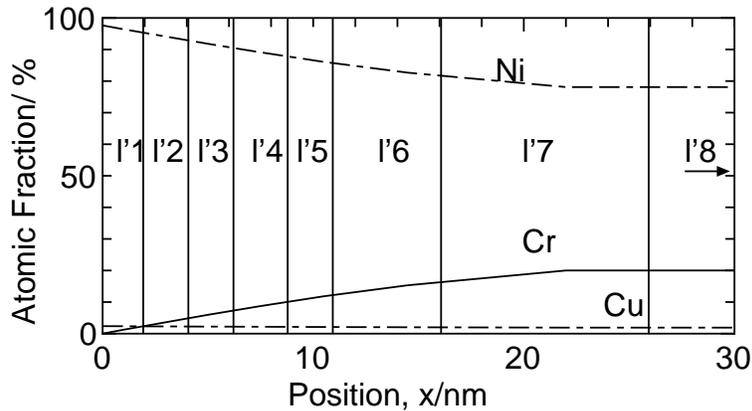


Fig. 3.9. Cr 欠乏層を考慮し決定したスケール直下母材組成 . 8 層にわけ Fitting に反映 .

以上のように算出された各種パラメータを用い, 13層組成を, 測定値との残差の2乗和が最小になるように決定した. それら結果を, Fig.3.10 および Table3.6 に示す. alloy1 では, 母材 1.86 at% に対して, 偏析層では, 50 at% を越えた比率で存在している可能性が示された. 一方, alloy2 では, 母材 1.01% に対して, 偏析層で 20% となり, alloy1, 2 間で 13 層の Cu 量が大きく異なることが確認された. 一方, Ni 量は, alloy1, 2 ともやや多めに算出される結果となった (Fig.3.10). 解析に用いた Cr 欠乏層プロファイルにもっと急峻なモデルを用いれば, 界面での Ni 量の算出値が減少するため, 全体的に結果とは一致する傾向になると想定される. すなわち, 鋼中での Cr 拡散係数は本鋼材では, 想定した結果よりさらに大きい可能性が考えられる. この算出値から求めた Cu, Ni 比を Fig.3.11 に示す. 界面での Ni 量の見積りがやや多くなっているため, 実験値に比べて, Cu 比が低下したが, 傾向はよく一致し, Ni に対して, Cu が界面で偏析傾向であるとのモデルと実験結果は良く対応した.

HAXPES を用いることで, 10 nm 以上のスケール層直下の元素存在状態分析を, 非破壊的に行うことができた. 界面のマスバランスを考慮した層状モデルを用いて, 測定結果を解析した結果, Cu 偏析層, Cr 欠乏層を考慮したモデルを用いた解析結果が, 測定結果をよく再現した.

本鋼材は, 極初期より保護性のスケールおよび, 界面の Cu 偏析層により耐食性が発揮される. 先に述べたとおり, その耐食性は, alloy1, 2 で

優劣があり<sup>[6]</sup>， alloy1 では本実験環境では腐食は進行しない．今回の検討により， 1.86 at%の Cu を含有する Ni-Cr-Cu 合金 ( alloy1 ) は Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/母材界面で約 50 at%の Cu 偏析層が存在することが，解析より見積もられた．一方， 1.01 at%Cu の alloy2 は，約 20 at%の Cu 偏析層と見積もられた．この Cu 量の違いが，耐メタルダスティング腐食性に影響を及ぼしたと考えられる．

Table 3.3. 組成を考慮した各層の平均自由行程

	BE (eV)	KE (eV)	$\lambda(C)$ (nm)	$\lambda(Cr_2O_3)$ (nm)	$\lambda(\text{alloy1})$ (nm)	$\lambda(\text{alloy2})$ (nm)
C1s	285.0	7651.7	15.14	10.15	-	-
O1s	531.0	7405.7	14.73	9.87	-	-
Cr2p3/2	574.0	7362.7	14.65	9.82	7.80	7.80
Ni2p3/2	852.7	7084.0	14.18	9.51	7.55	7.55
Cu2p3/2	932.7	7004.0	14.04	9.42	7.48	7.48

Table 3.4. 検討した Cr マスバランス ( g/cm<sup>2</sup> ) .

試料	カーボン層厚さ	酸化層厚さ	酸化層成分	Cr消費量	見掛けの拡散係数	Cr供給量	C <sub>T</sub> ( wt% )
alloy1	1.06 nm	13.20 nm	Cr <sub>2.3</sub> O <sub>2.7</sub>	5.05e-6	4.30e - 19m <sup>2</sup> m <sup>2</sup> /s	5.05e-6	0
alloy2	0.67 nm	11.80 nm	Cr <sub>2.3</sub> O <sub>2.7</sub>	4.52e-6	3.33e - 19m <sup>2</sup> m <sup>2</sup> /s	4.52e-6	0

Table 3.5. Cr 欠乏層を考慮したスケール直下母材組成 ( at% ) ， layer1-8 は ， 図 3.9 に対応 ．

	layer	l'1	l'2	l'3	l'4	l'5	l'6	l'7	l'8
	厚さ ( nm )	2	2	2	3	3	5	10	
alloy1	Cr	1.24	3.60	5.95	8.73	11.82	15.33	20.00	20.00
	Cu	2.34	2.29	2.23	2.17	2.09	2.01	1.90	1.90
	Ni	96.41	94.11	91.82	89.10	86.08	82.66	78.11	78.11
alloy2	Cr	1.35	4.16	6.83	9.93	13.23	16.94	21.36	21.36
	Cu	1.28	1.24	1.21	1.17	1.12	1.08	1.02	1.02
	Ni	97.37	94.60	91.96	88.90	85.65	81.99	77.62	77.62

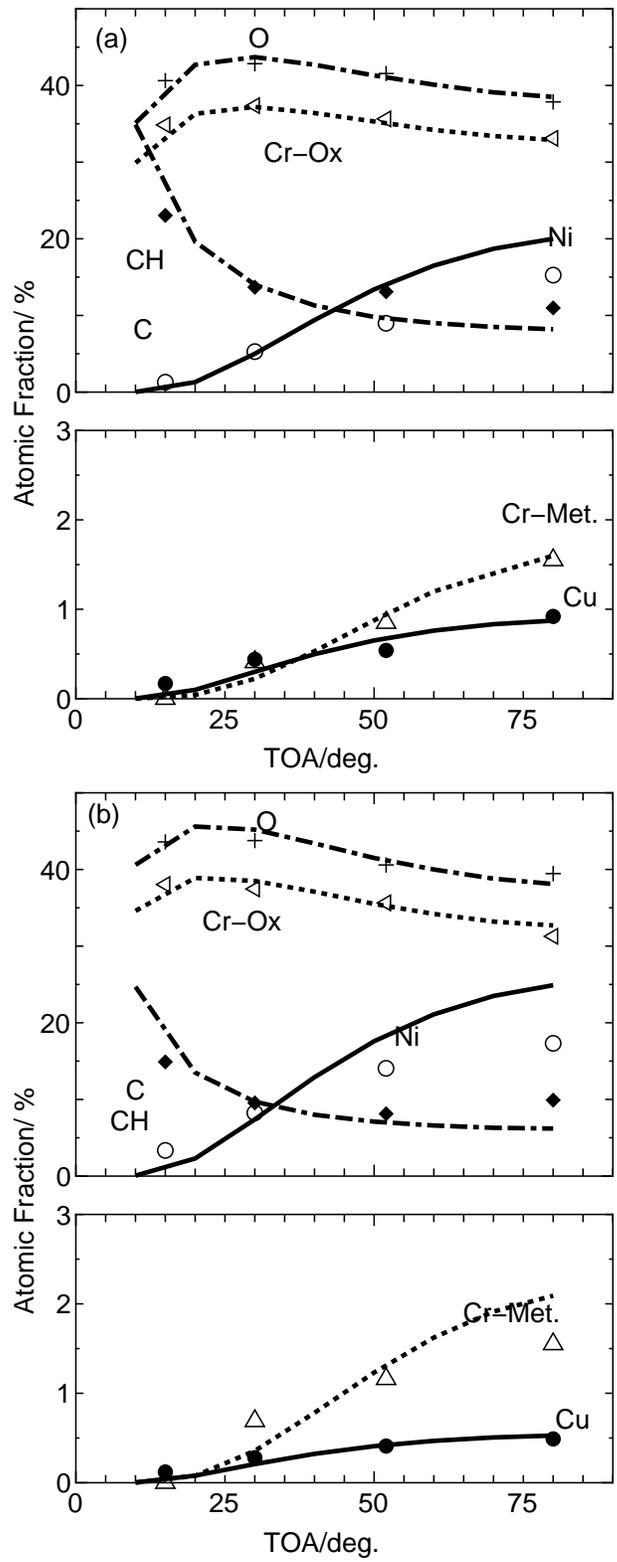


Fig. 3.10. Table 3.6 の組成を仮定した角度依存プロファイル . マークは実験値 , 破線は解析結果 .

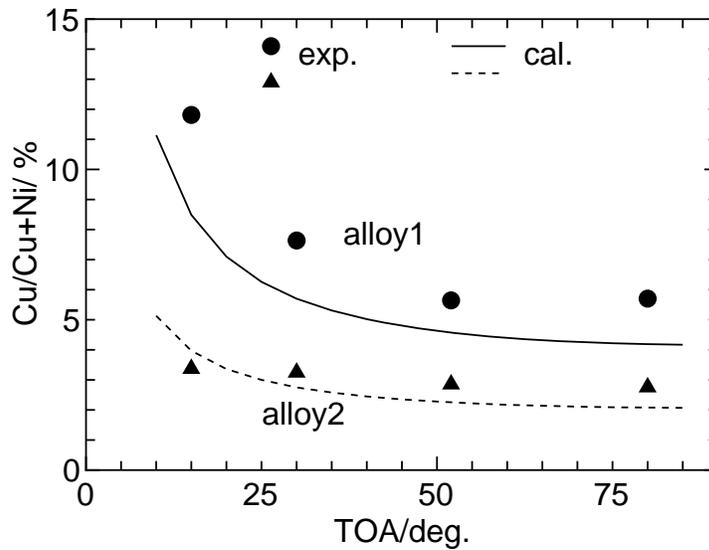


Fig. 3.11. Table 3.6 の組成を仮定した Cu/(Cu+Ni) の角度依存プロファイル .  
 マークは実験値 , 線は解析結果 .

Table 3.6. 4 層モデルを考慮したときの解析結果 .

層	alloy1		alloy2		
	組成 ( at% )	厚さ ( nm )	組成 ( at% )	厚さ ( nm )	
11	C 層	100	1.06	1.0	0.67
12	Cr:O ( Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 層 )	46:54	13.20	46:54	11.80
13	Cu:Ni ( Cu 偏析層 )	50.8:49.2	0.249	22.7:77.3	0.249
14	Cu,Ni,Cr ( 母材 )	Table3.5	Table3.5	Table3.5	Table3.5

### 3.5 まとめ

硬X線光電子分光法を用い、非破壊で酸化スケール-母材界面の分析を行った結果、以下の知見を得た。

1. 高い透過能力を有するHAXPES法により、30 nm程度の深さ方向分析が可能となった。本手法を用いて、実環境で腐食された高Ni合金中のCuの分布状態を非破壊で明確にすることができた。その結果、本鋼材の高い耐食性が界面でのCu偏析にあったことが確認された。
2. Cr欠乏層も考慮した層状モデルで実験結果を検討した結果、スケール-母材界面の構造を定量的に議論することができ、鋼材ごとの耐食性を議論することができた。解析されたCu偏析量は、耐食性と良く一致し、そのCu偏析量の差が、耐食性に優劣をつけることが分かった。

## 参考文献

- [1] 例 えば, F. A. Prange, Corrosion, 15, 619(1959).
- [2] H. J. Grabke, R. Krajak and Müller-Lorenz, Werkst. Korros.,44, 89(1993).
- [3] E. Pipple, J. Woltersdorf and R. Schneider, Mater. Corros., 50, 309(1998).
- [4] Y. Nishiyama, T. Kudo and N. Otsuka, Mater. Trans. , 46, 1890(2005).
- [5] Y. Nishiyama, K. Moriguchi, N. Otsuka and T. Kudo, Matter. Corros., 56, 806(2005).
- [6] Y. Nishiyama and N. Otsuka, Mater. Sci. Forum, 522-523, 581(2006).
- [7] 例 えば , P. R. Webber, C. E. Rojas and P. J. Dobson, Surface Science, 105, 20(1981).
- [8] Y. Nishiyama, T. Doi, K. Kitamura and N. Otsuka, Mater. Trans., *to be submitted*.
- [9] K. Kobayashi, M. Yabashi, Y. Takata, T. Tokushima, S. Shin, K. Tamasaku, D. Miwa, T. Ishikawa, H. Nohira. T. Hattori, Y. Sugita, O. Nakatsuka, A. Sakai and S. Zaima, Applied Physics Letters, 83, 1005(2003).
- [10] J. M. Hill, D. G. Royce, C. S. Fadley, L. F. Wagner and F. J. Grunthaner, Chem. Phys. Lett., 44, 225(1976).
- [11] J. J. Yeh and I. Lidau, At. Data Nucl. Data Tables, 32, 1(1985).
- [12] I. Olefjord and L. Wegrelius, Corros. Sci., 31, 89(1990).
- [13] S. Suzuki, T. Kosaka, H. Inoue, M. Isshiki and Y. Waseda, Appl. Surf. Sci., 103, 495(1996).
- [14] S. K. Chawla, N. Sankarraman and J. H. Payer, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 61, 1(1992).

- [15] Y. Mizokawa, T. Miyasato, S. Nakamura, K. M. Geib and C. W. Wilmsen, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 5, 2809(1987).
- [16] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, 21, 165(1993).
- [17] C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, 99, 369(1952).
- [18] H. E. Evans, D. A. Hilton and R. A. Holm, *Oxidation of Metals*, 10, 149(1976).
- [19] R. A. Perkins, R. A. Padgett and N. K. Tunali Jr, *Metall. Trans.*, 4, 2535(1973).
- [20] C. Stawström and M. Hillert, *J. Iron Steel Inst.*, 207, 77(1969).
- [21] 門間改三 , 須藤一 , 及川洪 , *日本金属学会誌* , 28 , 188(1964) .
- [22] G. L. Wulf, M. B. McGirr and G. R. Wallwork, *Corros. Sci.*, 9, 739(1969).
- [23] N. Otsuka, *Oxidation of Metals*, 32, 13(1989).

## 第4章 その場分析技術の検討

本章では，材料の機能した状態の直接分析を目指した，その場分析方法について述べる．XRD法や，ラマン散乱分析法を用いて，使用環境に近い環境のもとで，材料表面での反応過程を追跡した．

### 4.1 大型2次元検出器を用いたX線回折法による鉄スケールの等温変態挙動

#### 4.1.1 緒言

鉄鋼材料は強度や靱性の確保のため高温で熱処理されるが，その過程で不可避免的にスケールと呼ばれる酸化鉄が表面に生成する．このスケールは，圧延工程時に傷や生産設備の摩耗などの影響を及ぼすため，熱間圧延工程後，脱スケールと呼ばれる工程で表層に生成している鉄酸化物層を取り除く．このとき，問題となるのが，スケールの鋼に対する密着性であり，鉄スケールの剥離性を制御できる生産技術が求められている．

鉄スケールは，570℃以上の高温ではFeOが安定であるが，それ以下の低温では不安定となり，冷却過程でFeとFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>に共析変態する(ウスタイト変態)ことがよく知られている<sup>[1]</sup>．このウスタイト変態で形成される変態組織は鋼の化学組成や冷却パターンに依存する．この時，スケール-母材間の密着性もスケールの組成に応じて変化し，界面がFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>である方が密着性が向上するとの指摘<sup>[2]</sup>がある．

このスケールの変態挙動に関してはこれまで多くの研究が行われているものの，変態後の観察分析による現象論的な研究が多く，変態過程を詳細に追跡した研究は少ない．白岩ら<sup>[3]</sup>によるその場X線回折測

定 (X-ray diffraction, XRD) による研究もあり, 多くの情報を与えてくれるが, 主に FeO のみの観察結果であり, 共析する  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-Fe}$  に関する情報は少ない。それは, もっともスケール変態の早いと考えられている, 400–420 °C 付近<sup>[1]</sup>では, スケール変態は, 数十から数 100s で終了し, 変態過程でのスケール–母材界面に含まれる多くの成分の状態, 構造の変化を同時に追跡することが困難だからである。

厚さ数  $\mu\text{m}$  に成長する鉄スケール直下の, スケール–母材界面を含めての XRD 測定, しかも, 最低 3 成分 (FeO,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-Fe}$ ) の構造, 組成変化の追跡をリアルタイムで実施するためには, 高輝度の線源と, 高速かつ高感度の検出器が必要である。そこで, 高輝度, 高エネルギーであり XRD 測定に適した SPring-8 からの放射光 X 線と, 大型高速 2 次元検出器の活用によるその場 X 線回折法を適用し, 鉄スケール変態過程のその場分析を行った。

## 4.1.2 実験

### 4.1.2.1 試料および酸化条件

微量炭素を含む (0.048mass% C) 鋼材, 円板状試験片, 20mm  $\times$  2mm, を準備し, 湿式研磨 (#1000) 後, メタノール脱脂したのち, 測定に供した。

その場 X 線回折測定を行うため, 試料を加熱ステージ, Anton Paar DHS1100 (Fig.4.1) 上に設置し, 加熱しながら連続的に X 線回折測定した。本加熱ステージは, 試料下部に設置してあるヒーターにより試料が加熱される。温度は試料表面にスポット溶接した熱電対によりモニターした。昇温速度は, 90 °C/分, 降温速度は 93–75 °C/分の範囲であった。

加熱時の手順は, まず, スケールの生成として試料を 675 °C で 180s 保持した。試料表面には, FeO からなるスケール層が 10 $\mu\text{m}$  程度成長する。その後所定温度 (500, 450, 400 °C) に下げ, 各温度に保持しながら XRD 測定を行った。加熱処理は, 大気開放下で行っている。例として Fig.4.2 に, 450 °C

変態試料の温度推移を示す。本実験条件条件では, 初期の 675 °C 加熱で, 7–10 $\mu\text{m}$  の酸化層厚さとなるが, その後の等温過程では, 厚さには大きな変化はないことを確認した上で, 室温–675 °C 加熱–冷却–定温保持–室

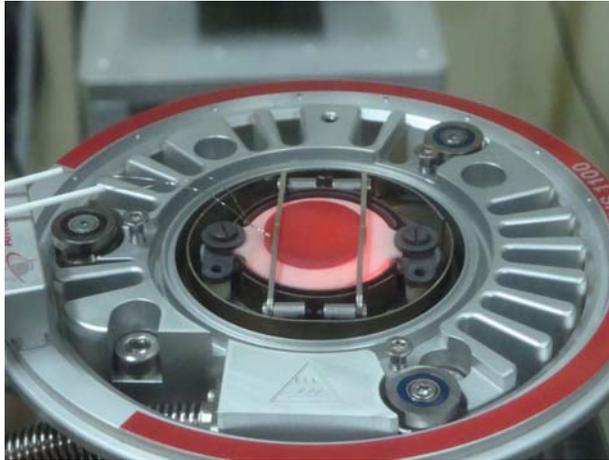


Fig. 4.1. 加熱ステージ上での試料加熱状況 .

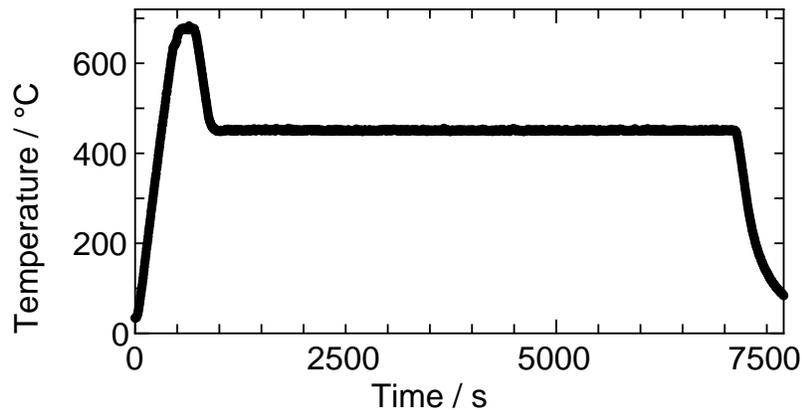


Fig. 4.2. XRD 測定時の試料表面温度推移 .

温まで連続的に XRD 測定した .

#### 4.1.2.2 XRD 測定

XRD 測定は , SPring-8 BL19B2 において行われた .  $10\mu\text{m}$  程度の比較的厚めのスケールとなることから , 十分な透過能力を有する  $28\text{ keV}$  の X 線を使用した . ビームサイズは ,  $1.0 \times 1.0\text{ mm}$  に調整し , X 線入射角は  $6$  度 , 回折パターンの測定には , 大型 2 次元ピクセル検出器<sup>[4]</sup> Pilatus 2M を使用した . 本検出器は , 最高  $10\text{ ms}$  ごとのデータ読み出しが可能である . 今回は  $30\text{ s}$  積算したデータを読み出し , 記録した .

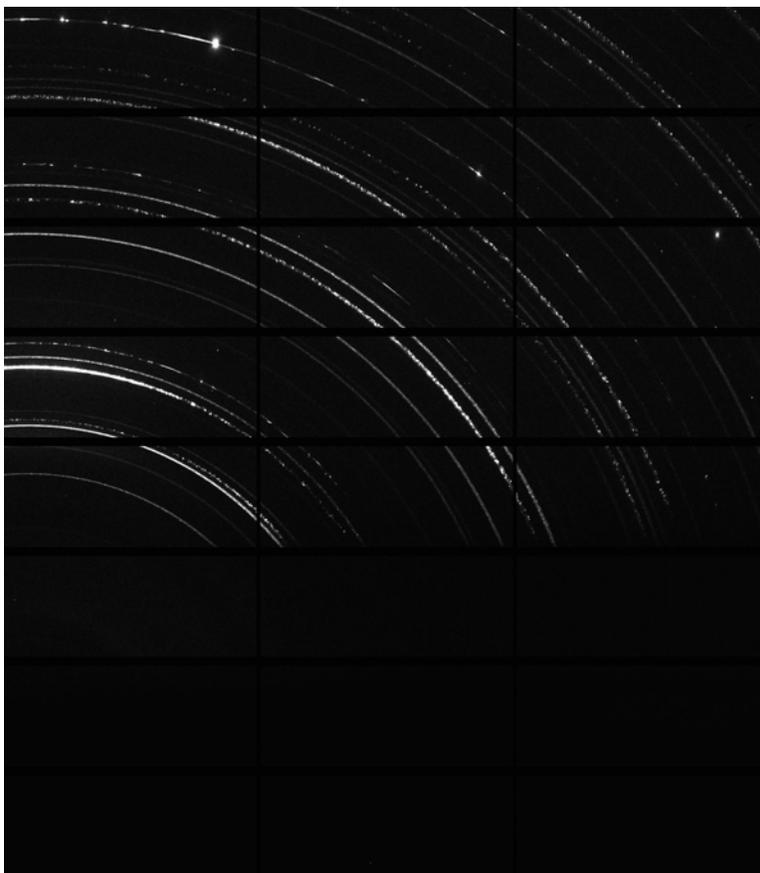


Fig. 4.3. 2次元検出器で観測されたデバイリング。

測定時のカメラ長は，あらかじめLaB<sub>6</sub>結晶の回折パターンで校正したところ，608.79 mmであった．本測定条件では， $2\theta$ 角度に換算して，6–22度の範囲(Cu  $k\alpha$  (波長 1.54 Å) 使用時なら 83度までに相当)のデバイリング (Fig.4.3)を， $2\theta$ スキャンすることなしに，一度に測定できる．

このデバイリングのうち，解析に必要な部分のみ( $2\theta$ =約 11.5–12.7度)を fit2d<sup>[5]</sup>を用いて，切り出し，方位角方向に積分して，1次元化し，主成分であるウスタイト(Fe<sub>1-x</sub>O)の(220)ピーク，マグネタイト(Fe<sub>3- $\delta$</sub> O<sub>4</sub>)の(400)ピーク， $\alpha$ -Feの(110)ピークのXRDパターンを求めた．ウスタイト，マグネタイトとも，カチオン欠損によりFe濃度の異なるものが共存していることはよく知られており，以降，それぞれ，Fe<sub>1-x</sub>O<sup>[6]</sup>，Fe<sub>3-d</sub>O<sub>4</sub><sup>[7]</sup>と表記する．

### 4.1.3 結果

#### 4.1.3.1 各試料の保持温度に依存したXRDパターンの変化

準備した試料を675℃で180s保持の後、400℃、450℃、500℃に温度を下げ、定温保持した際の構造変化をその場XRD法で追跡した。室温からの経過時間に対する $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  (220)ピーク、 $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  (400)ピーク、 $\alpha\text{-Fe}$  (110)ピークのXRDパターン変化をFig.4.4に示す。

Fig.4.4(a)に示す400℃保持試料は、加熱開始後400s付近から $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ピークが現れ始めた。ほぼ同時に試料温度は675℃に到達し、180s保持の後400℃へ向けて冷却された。 $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ピークが高角側にシフトするのは、この時の熱収縮のためと思われる。さらに、 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ピークは、400℃に到達直後、2つに分裂した。分裂後、もとのピーク(高角側)は速やかに消滅した。分裂により生じたピークは、その後しばらくしてから消滅した。 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ 消滅の過程で $\alpha\text{-Fe}$ および $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ ピーク強度が増加した。

450℃保持試料(Fig.4.4(b))では、 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ に明確なピーク分裂はみられなかったが、450℃定温到達後、ピークは徐々に低角側にシフトする挙動を示した。その後、 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ピーク消滅し、 $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ が増加した。

500℃保持試料(Fig.4.4(c))では、 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ に大きなピークシフト、分裂はみられなかった。 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ピークが消滅し、 $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ が増加するのは同様であった。

#### 4.1.3.2 各XRDピークプロファイルの経時変化

Fig.4.4に示したXRDパターン変化から一定時間ごとXRDパターンを取り出し、Fig.4.5に示す。

XRDパターンは、保持温度ごとに異なる挙動を示し、例えば $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ピークに注目すると、Fig.4.5(a)に示す様に、400℃保持試料では $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ピーク分裂が明瞭に観察された。XRDピーク位置から、組成の異なる2つの構造が存在すると判断できる。 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ が変態過程で、異なる格子定数を持つ $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ の共存を示すものと考えられる。450℃保持試料においても、Fig.4.5(b)に示すように、 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ピークが非対称かつブロードになり、さらに保持時間の進行とともにピークシフトが見られることがわ

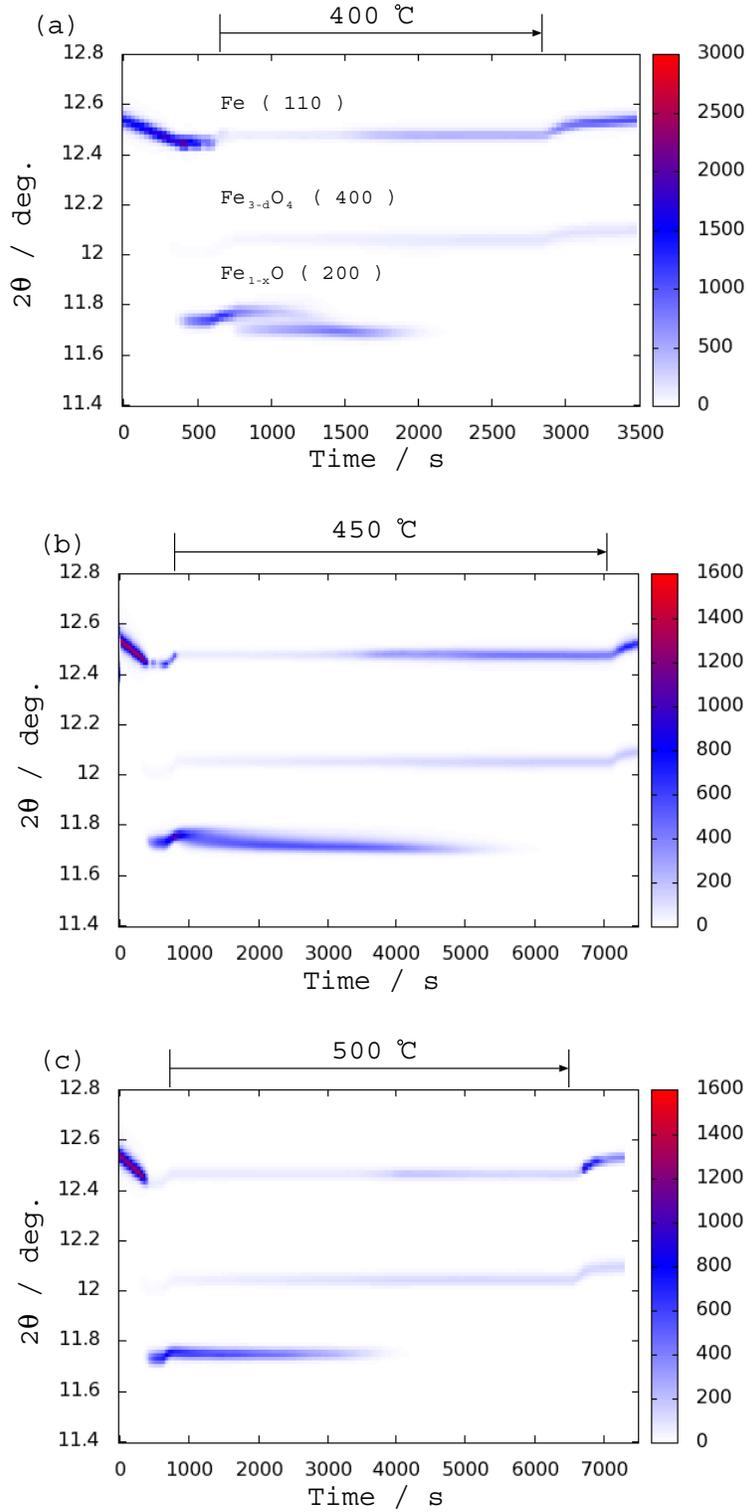


Fig. 4.4. 各温度での構造変化概略 . (a) 400 等温変態 , (b) 450 等温変態 , (c) 500 等温変態 .

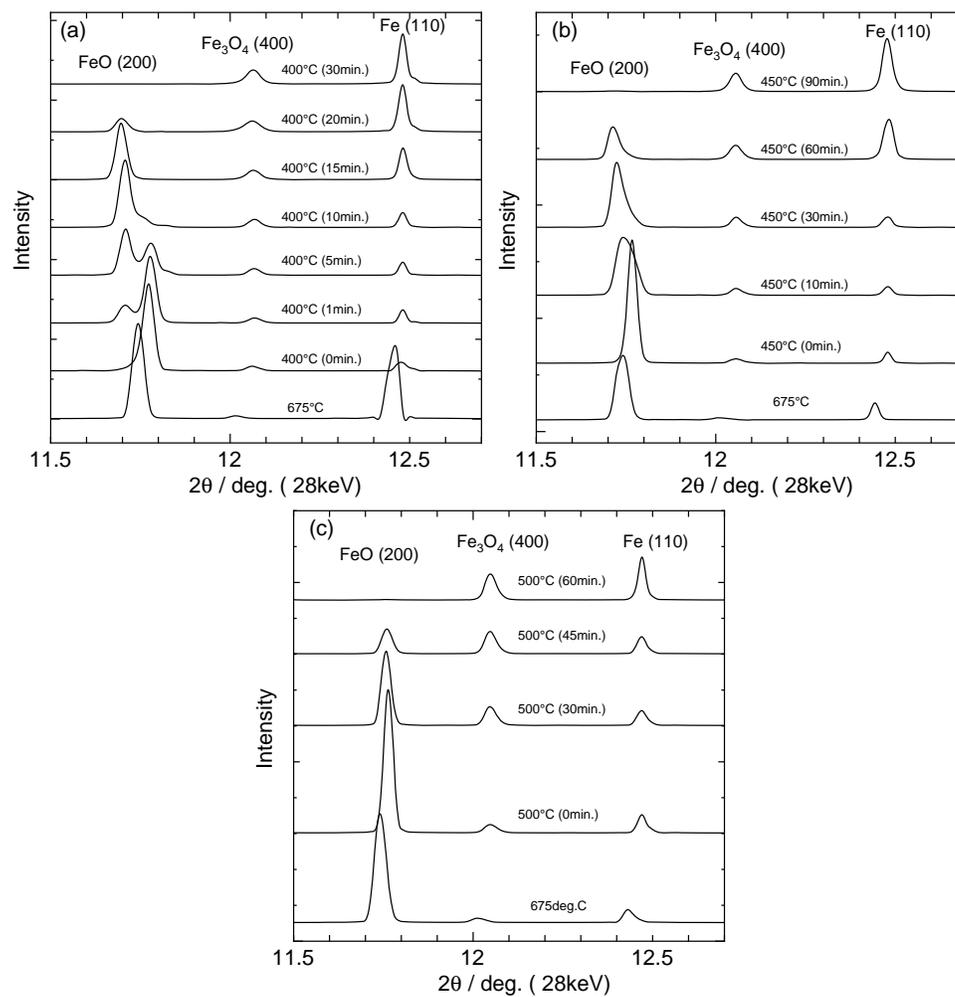


Fig. 4.5. 1次元化後のXRDパターン . (a) 400 等温変態 , (b) 450 等温変態 , (c) 500 等温変態 .

かった。400 保持試料ほど明確ではないが、定温保持中に 400 保持試料と同様の相分離が進んだものと考えられる。500 保持試料においても、シフト量は少ないが  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  ピークには低角度側への一定のピークシフトが確認された。

他の  $\alpha\text{-Fe}$  や  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  ピークも、増減やピークシフトなどそれぞれの保持温度で異なる変化を示している。スケール変態過程での、この様な XRD ピーク変化を理解するため、1次元化した XRD ピークを Vogit 関数を用いピークフィッティングし、ピーク位置、積分強度の推移を求めた。

Fig.4.6 には、400 等温変態中の  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  の XRD パターンから得られたピーク位置、積分強度の推移を示す。本条件では、等温保持中明らかに 2 つのピークに分離する様子が見られたため、2 相存在すると仮定して Fitting した。

Fig.4.6(a) にピーク強度、Fig.4.6(b) にピーク位置を示す。400 での等温保持は、約 800–2800 s の間である。

2 相それぞれのピークは異なる強度変化を示し、高角度側のピークは 400 へ試料温度が下がるとともに(約 800 s)、速やかに強度が減少し、さらに低角度側へピークシフトしながら減少した。一方、低角度側のピークは高角度側の  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  ピークの減少につれ強度増加し、高角度側のピーク消滅ののち、低角側ピークは減少に転じた。おそらく、高角側の  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  が低角側の  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  に転じ、最終的に分解されたものと考えられる。 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  が低温の分解過程で、2 相に分離することは、白岩ら<sup>[3]</sup>により指摘されている。以下、白岩らにならい、675 加熱時より存在した高角側成分を高温相(図中では high と表記)、等温保持中に出現した低角度側成分を低温相(図中では low と表記)と呼ぶ。

$\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  の等温保持下での分解、減少に対して、 $\alpha\text{-Fe}$  や  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  ピークも対応するような変化を示した。Fig.4.7 に  $\alpha\text{-Fe}$  (110) と  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  (400) ピークに対する Fitting 結果を示す。 $\alpha\text{-Fe}$  ピークには、等温保持中に大きなシフトはみられなかった (Fig.4.7(a)) が、 $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  は、1400 s 付近でわずかながら低角側へのシフトが見られた (Fig.4.7(b) 中、1400–2000 s 付近)。ピーク積分強度は、 $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  では、400 での等温保持開始から約 2200 s 付近まで連続的な増加を示した。 $\alpha\text{-Fe}$  ピークは、等温開始から 1400 s 付近までは積分強度に大き

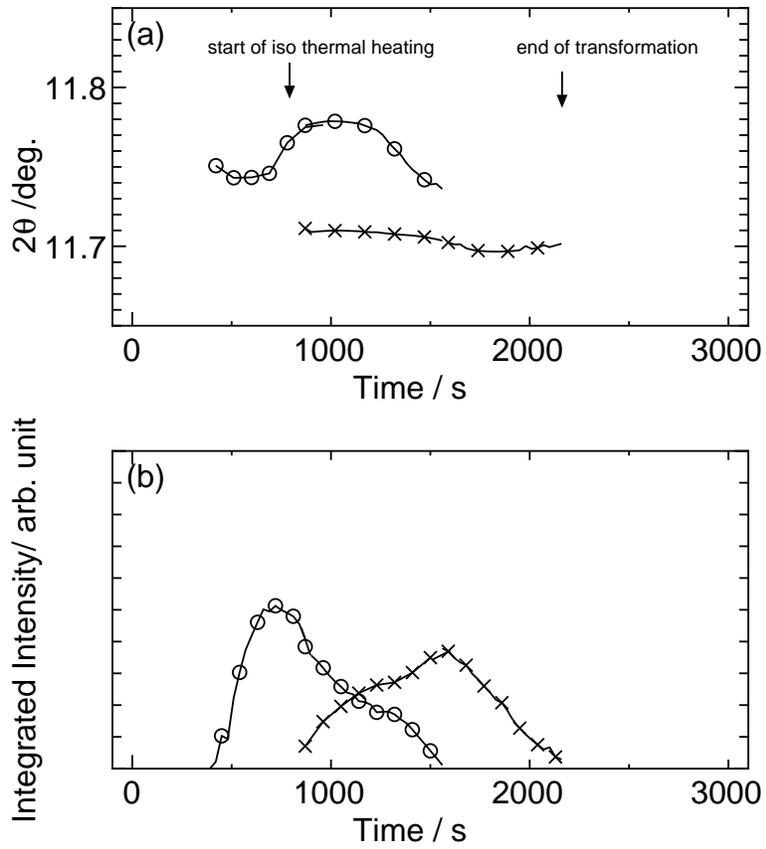


Fig. 4.6. 400 で等温変態中の  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  ピーク中心角度およびピーク積分強度の推移 . (a) ピーク角度 , (b) ピークの積分強度 .

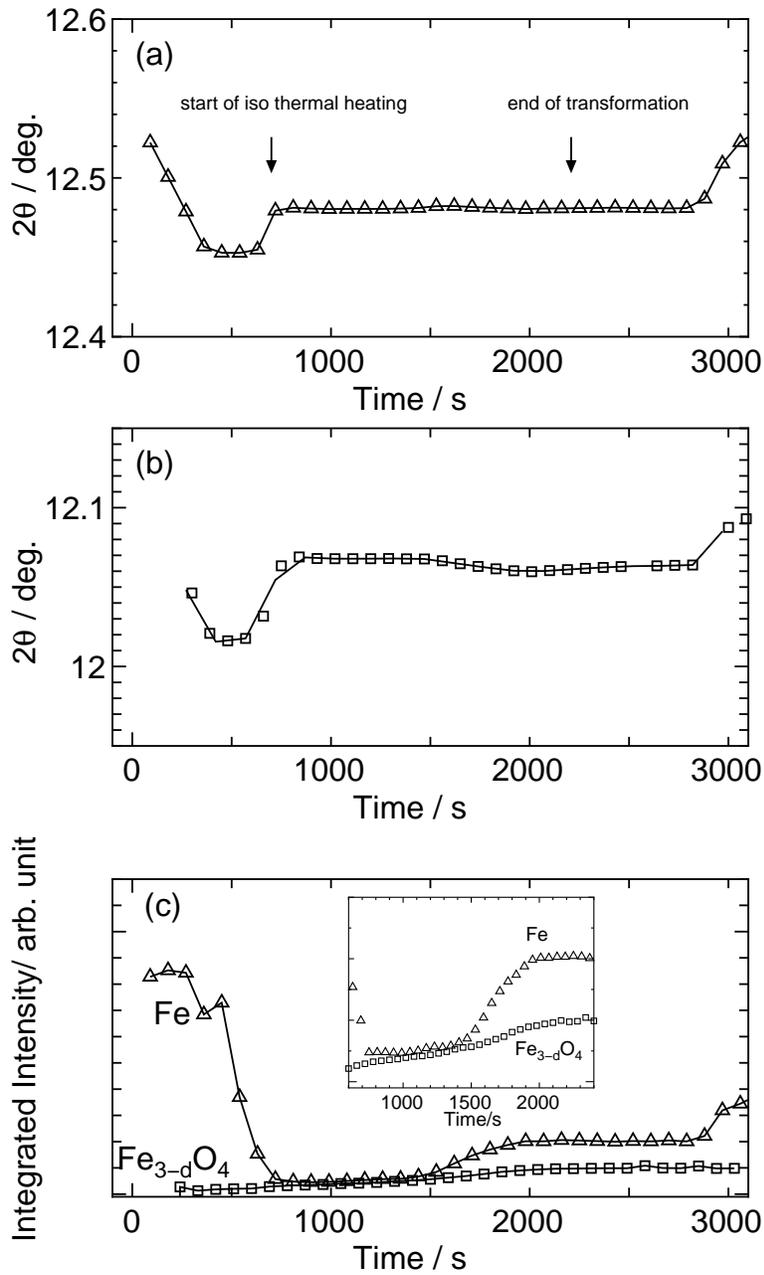


Fig. 4.7.400 400 で等温変態中の Fe ,  $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}_4$  ピーク中心および積分強度の推移 . (a)Fe ピーク位置 , (b) $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  ピーク位置 , (c) 両ピークの積分強度 .

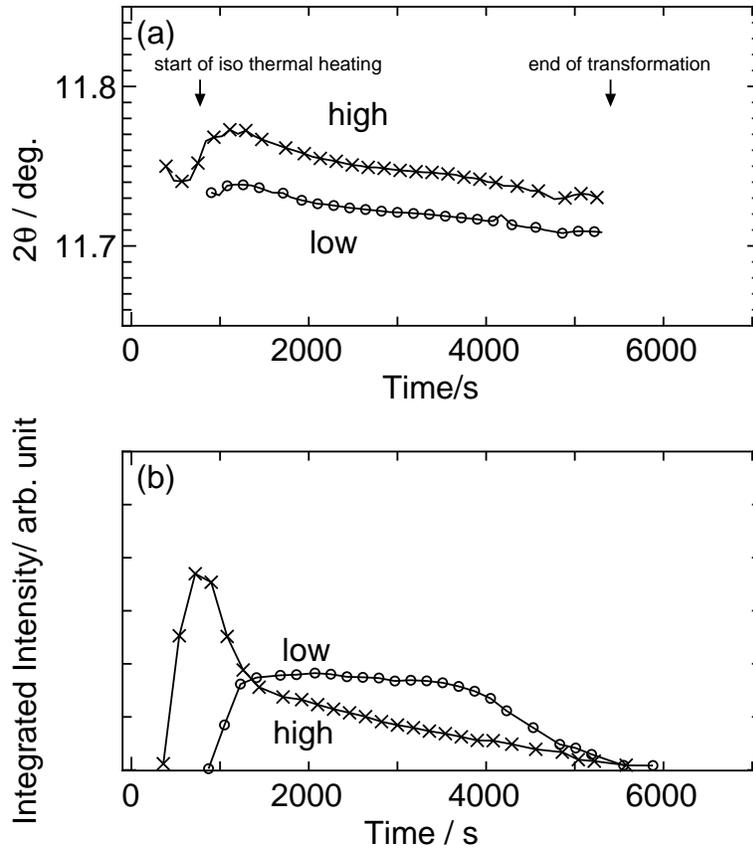


Fig. 4.8. 450 °C で等温変態中の Fe<sub>1-x</sub>O ピーク中心および積分強度の推移 . (a) ピーク位置 , (b) 積分強度 .

な変化はみられなかったが , その後 2200 s 付近まで積分強度が増加する傾向を示した . 約 2200 s 以降は , α-Fe に大きな変化はみられなくなった .

Fig.4.8 に , 450 °C の等温 ( 約 800 s 以降 ) 下での Fe<sub>1-x</sub>O の XRD パターンのピーク位置 , 積分強度の推移を示す . 本条件では , 等温保持中 , ピークが非対称な形状 (Fig.4.5(b)) を示したため , 400 °C の場合と同様 2 相共存を仮定して Fitting した . Fig.4.8(a) に示すように , 450 °C 保持開始直後 , 低角側に低温相と思われるピークが出現した . その後等温保持中 , 高角側 , 低角側両ピークはいずれも低角度側にシフトし , 高角側ピーク , 低角側ピークの順に消滅した . 高角側の高温相 Fe<sub>1-x</sub>O は , 低角側の低温相の Fe<sub>1-x</sub>O へ移行し , 消滅したと考えられる .

Fe と Fe<sub>3-δ</sub>O<sub>4</sub> ピークの挙動を Fig.4.9 に示す . Fig.4.9(a) の α-Fe ピークに大き

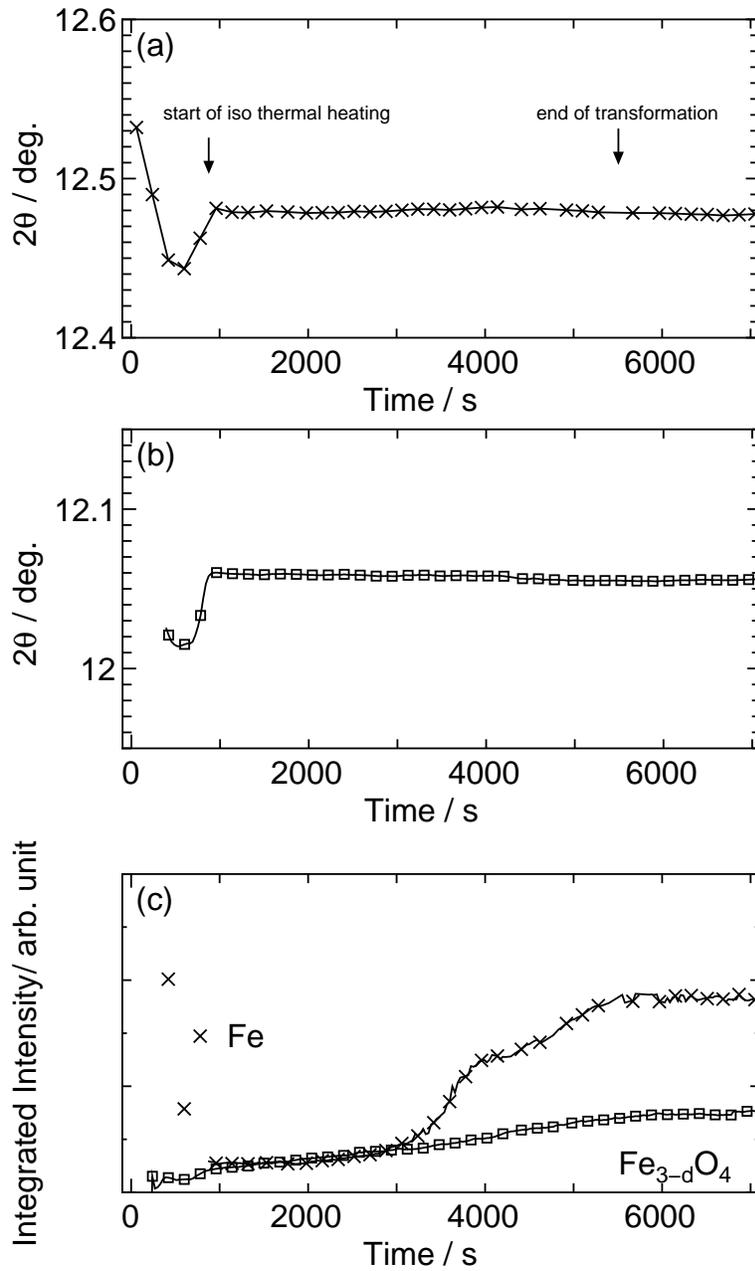


Fig. 4.9. 450 で等温変態中の Fe ,  $Fe_{3-d}O_4$  ピーク中心および積分強度の推移 . (a)Fe ピーク位置 , (b) $Fe_{3-d}O_4$  ピーク位置 , (c) 両ピークの積分強度 .

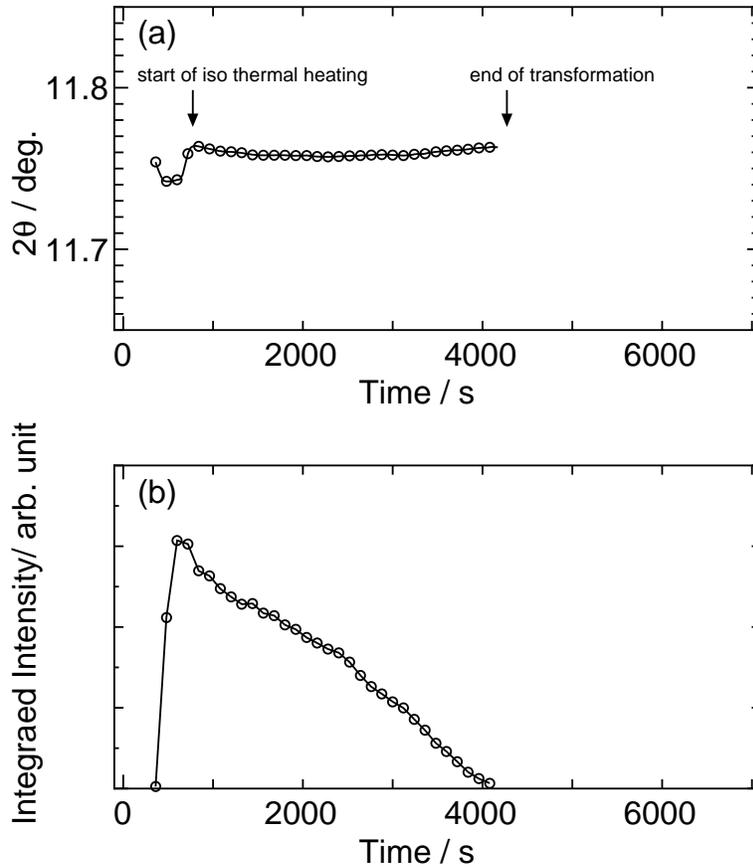


Fig. 4.10. 500 °C での等温変態中の  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  ピーク中心および積分強度の推移 . (a) ピーク位置 , (b) 積分強度.

なシフトはみられなかったが ,  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  ピークには , 400 °C 等温試料ほどシフト量は大きくないが , 4000 s 付近で低角側へシフトする挙動を示した .

Fig.4.9(c) に両ピークの積分強度変化を示す . 等温保持中の  $\alpha\text{-Fe}$  強度は , 3000 s 付近まで目立った変化を示さなかった . しかし , その後急激に増加する傾向を示し , それは 5500 s 付近まで続いた . 一方 ,  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  ピークは等温保持開始から 5500 s 付近まで , 連続的に増加した .

最後に , 500 °C 等温保持試料の各成分の挙動を示す . 本条件での  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  ピークは , ほぼ対称ピークであったため , 1 本のピークとして Fitting した . この時の  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  は , 675 °C で加熱中に生成した  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  とほぼ同じものと考えることができ , 高温相であると考えられる .

Fig.4.10(a) に  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  ピーク位置の推移を示す . 500 °C 等温開始直後 ( Fig.4.10(a)

中約 800 s), 少し低角へ, その後 3000 s 付近からは再度高角へシフトする傾向を示した。その変化は 400 , 450 等温保持試料と比較して小さかった。積分強度は, Fig.4.10(b) に示すように, 500 等温開始直後から連続的に減少する傾向にあった。

一方,  $\alpha$ -Fe,  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  は, 等温中大きなピーク位置の変動はみられなかった。 $\alpha$ -Fe の積分強度は, 等温開始直後-3500 s 付近まで大きな変化はなかったが, その後大きく増加する挙動を示した。 $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  の積分強度は等温保持開始直後から一定の割合で増加し, その挙動は, 約 4000 s まで続いた。

実験で得られた各 XRD ピーク強度の温度推移を比較しやすくするため, 等温に到達した時間を 0s とし, さらに, 各ピークの積分強度の最大値を 1 として規格化し, 成分ごとに Fig.4.12 に示す。

Fig.4.12 において,  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  ピーク及び  $\alpha$ -Fe ピークが規格化ピーク強度の 10% を上回る時間を共析開始時間と定義し, また, ピーク強度の 100% にはじめて到達した時間を変態完了時間と定義し, Fig.4.13 にプロットした。

$\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  の析出開始時間には大きな温度差はなかったが,  $\alpha$ -Fe 析出までの時間は, 温度が高くなるに従い, 長くなる傾向であった。

## 4.1.4 考察

### 4.1.4.1 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ 分解挙動

XRD その場観察で得られた結果から,  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  分解挙動について検討する。400 , 450 では中間相と考えられる 2 相の  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  が共存しながら共析変態がすすんだ。それぞれ,  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  (200) 面間隔を Fig.4.14 に示す。高温相  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  の (200) 面間隔は低温相の  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  より狭い。400 および 450 で等温保持することで高温相  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  は, 徐々に低温相に構造変化した。

試料間での面間隔の差を生み出す要因は保持温度の違いによる熱膨張以外に,  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  のカチオン欠陥の変化が考えられる。 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  が, カチオン欠陥の量の異なる幅広い組成で存在することはよく知られている<sup>[8]</sup>。例えば, 高温相の  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  に対して低温相を  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  とする。ここで,  $x > y$ 。それら, 高温相  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  と低温相  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  が等温保持初期には同時に存在し, 等温保持の過程で低温相  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  への組成変化が連続的に進行するとする

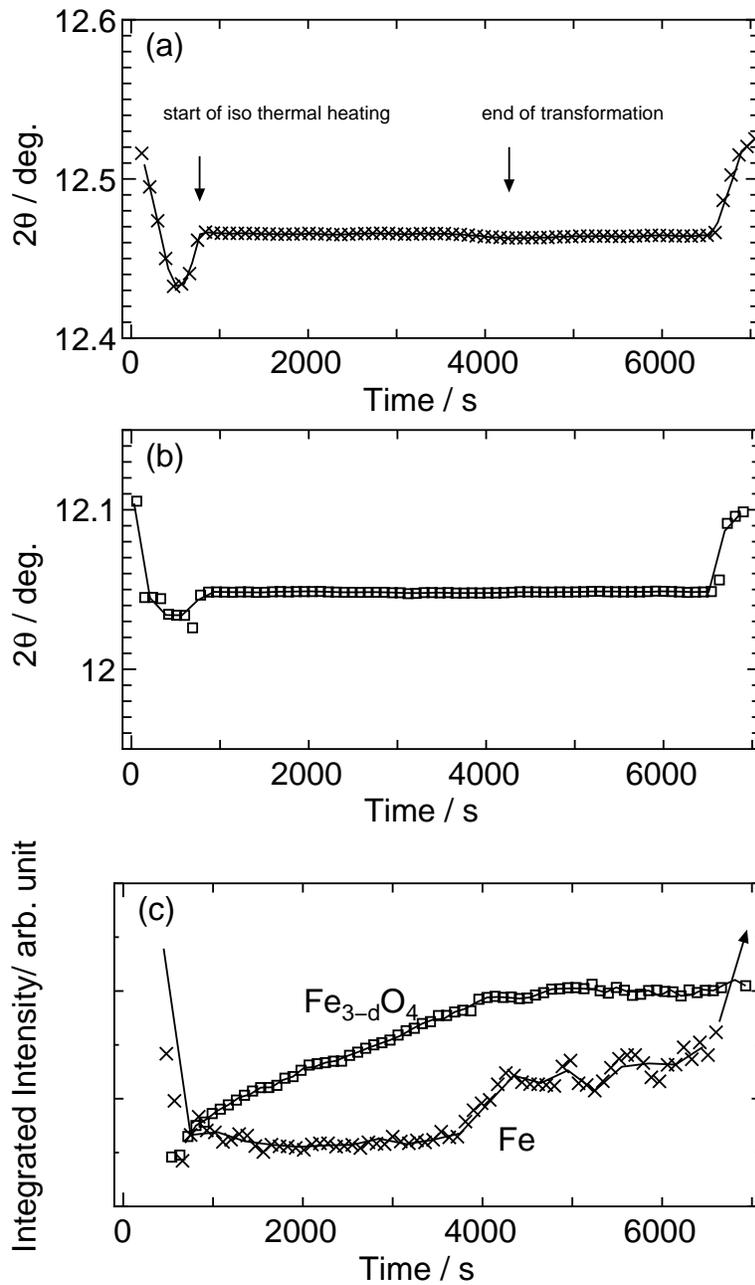


Fig. 4.11. 500 で等温変態中のFe,  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  ピーク中心および積分強度の推移 . (a)Fe ピーク位置 , (b) $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  ピーク位置 , (c) 両ピークの積分強度 .

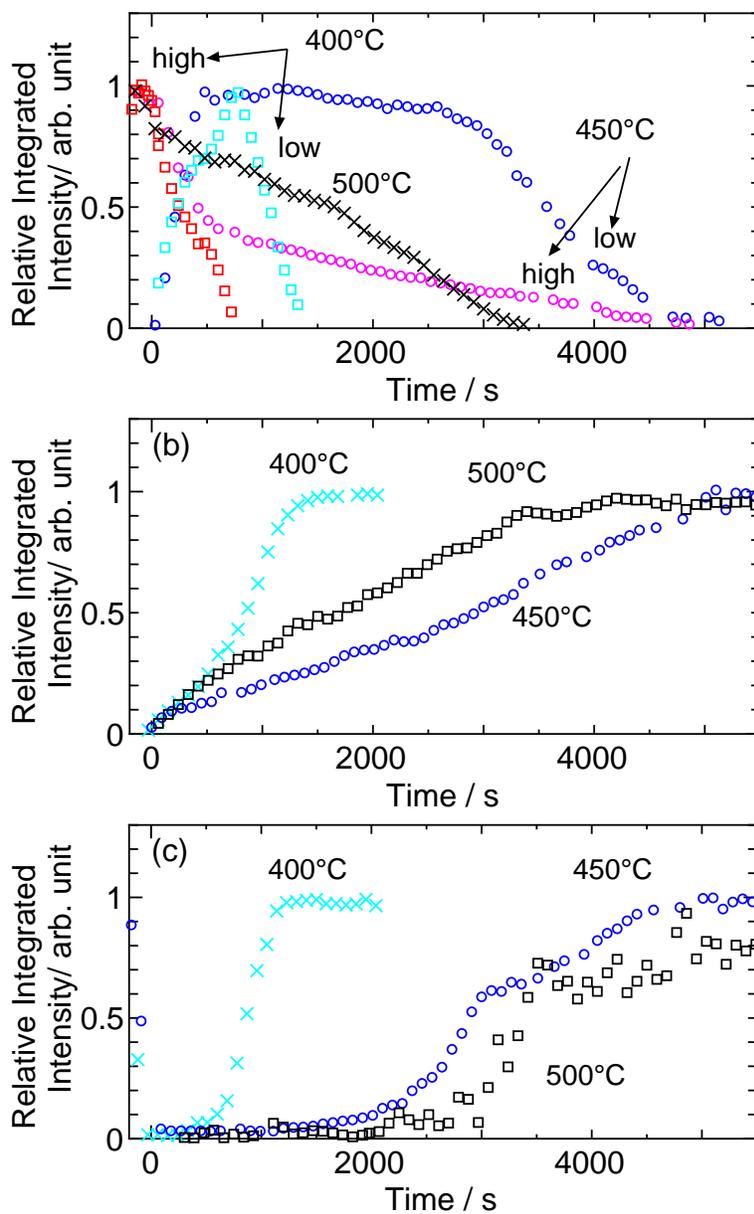


Fig. 4.12. 400 , 450 , 500 での変態開始からの時間と各相の積分強度変化 . それぞれの最大値を 1 として規格化 . (a)  $Fe_{1-x}O$  , (b)  $Fe_{3-\delta}O_4$  , (c)  $Fe$  .

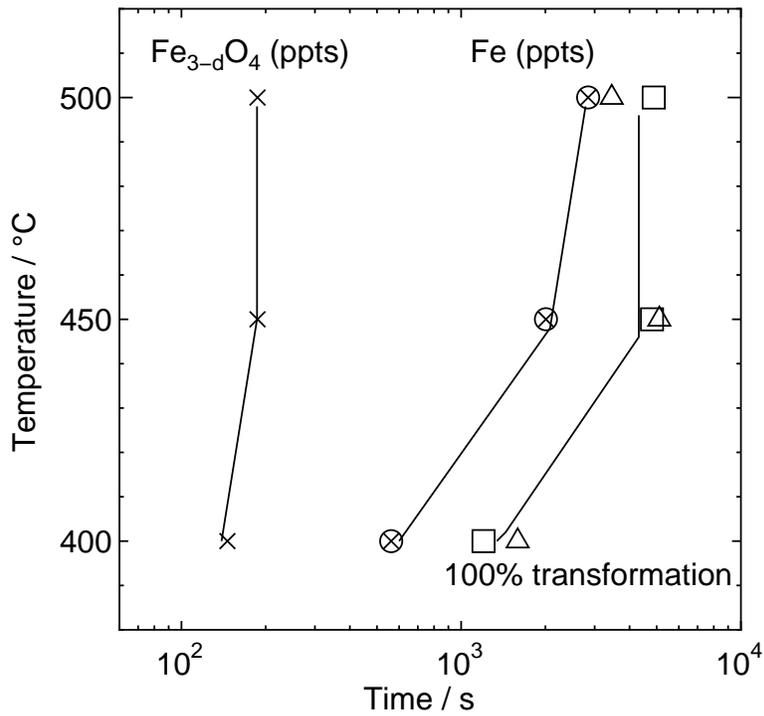


Fig. 4.13.  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  共析変態に伴う  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  , Fe 析出開始時間と変態完了時間 .  
 $\times$ :  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  析出開始 ,  $\otimes$ : Fe 析出開始 ,  $\Delta$ :  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  析出完了 ,  $\square$ : Fe 析出完了 .

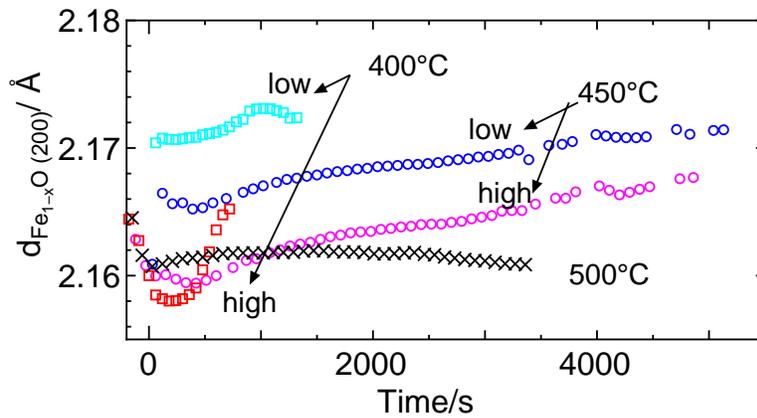


Fig. 4.14. 等温過程での  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  (200) 面間隔推移 . 図中 high は , 高温相 , low は低温相を示す .

と, Fig.4.14 中の  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  (200) 面間隔の温度推移が説明できる. すなわち, カチオン欠陥の大きな高温相  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  から欠陥の少ない低温相  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  へと等温保持の間変化した. 低温相の  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  は, その過程でさらに Fe 含有量が上昇することで面間隔が大きくなったと考えられる.

この時の,  $\alpha\text{-Fe}$  (Fig.4.7),  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  (Fig.4.9) は,  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  の変化に対応した挙動を示している.  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  の積分強度は, 400, 450 保持のいずれの条件においても, 等温保持開始と同時に連続的に増加する傾向を示した. この時, 等温保持初期のスケールにおいては主成分は高温相  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  であることから,  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  は, この高温相  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  から低温相  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  とともに共析した可能性が高い. 同様の挙動は, W. A. Fischer ら<sup>[9, 10, 11]</sup>によっても指摘されており, 450 以下の低温では  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  がまず析出し, この時,  $\text{FeO}$  中の鉄量が増加するとの結果が示されており, よく一致する.

高温相  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  の分解が進行し, 低温相  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  が主成分となると,  $\alpha\text{-Fe}$  が析出する傾向が得られている. これは,  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  中の Fe 濃度を越えて過飽和となった結果,  $\alpha\text{-Fe}$  の核が形成されたと考えられる.

500 等温保持試料では,  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  が明確に相分離する傾向は得られなかったが, 450 以下で等温保持した場合と同様に, 500 等温開始直後から  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  析出が認められた (Fig.4.11). その後,  $\alpha\text{-Fe}$  が析出したが, 今回実験した中では, もっとも遅い析出であった (Fig.4.13). 400, 450 とは異なる機構が働いていたと考えられる.

#### 4.1.4.2 共析する $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ のカチオン欠陥の変化

いずれの保持温度においても,  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  変態過程で  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  は等温保持開始直後から連続的に析出することがわかった. 400, 450 等温保持では, Fig.4.7, 4.9 に示したように, 僅かながら  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  (400) ピークがシフトすることがわかった. 一方, 500 等温試料では大きなピークシフトはみられていない (Fig.4.11). そのピークシフトから見積もった  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  (400) 面間隔の経時変化を, Fig.4.15 に示す.

$\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  もカチオン欠陥型の酸化物であり, Fe 含有量によって面間隔が変化することは一般的によく知られている. 400, 450 等温保持条件では, 先に示した  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  同様, カチオン欠陥の変化に伴う構造変化を得た

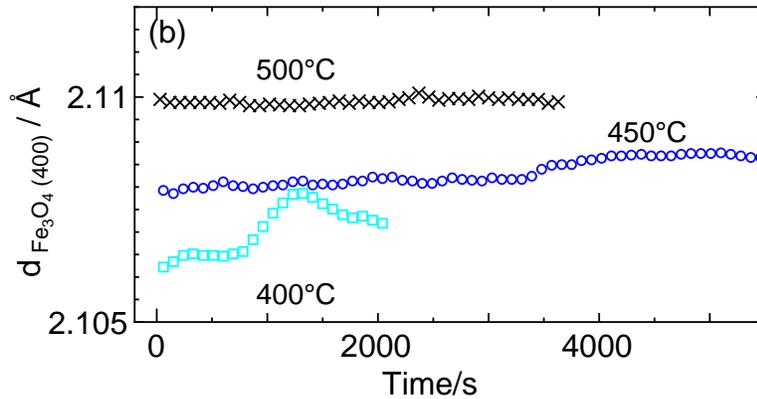


Fig. 4.15. 等温過程での  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  (400) 面間隔変化

$\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  が生じている可能性が高い。しかしながら、これまで、 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  変態過程で、 $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  (400) 面間隔が変化すると報告例はない。XRD ピークのシフトが微小であるため、今回のように連続的な観察でなければ、差異が生じることを認識することが困難であったためと思われる。

Fig.4.14 および Fig.4.15 から読み取った、 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  (200) と  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  (400) の面間隔を Table 4.1 にまとめた。400, 450 等温保持試料で観測された、カチオン欠陥が少ない  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  を  $\text{Fe}_{3-\delta'}\text{O}_4$  ( $\delta' < \delta$ ) として示す。400, 450 のときの  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  (200) は、高温相、低温相とも等温保持中、連続的に面間隔は変化した。ここでは、低温相  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  については、もっとも大きな面間隔、すなわち  $\alpha\text{-Fe}$  が析出する時の値を、一方、高温相  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  では、もっとも小さな値、すなわち等温保持開始直後の値を代表値として採用した。500 保持試料における  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  (200) の面間隔については最大値を採用した。 $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  (400) ピークは、400, 450 保持試料において明確なピークシフトを示した。そのピークシフト前が  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ 、シフト後は  $\text{Fe}_{3-\delta'}\text{O}_4$  と考えられるのは、先に述べたとおりである。ここで、500 保持試料の  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  については、 $\text{Fe}_{3-\delta'}\text{O}_4$  として Table 4.1 に示した。

今回観測された保持温度の異なる試料間の面間隔差には、等温保持された温度差による熱膨張起因の面間隔変化と、カチオン欠陥変化に伴う組成変化の両者を反映されている。ここでは、カチオン欠陥の変化に伴う構造情報のみ抽出するために、まずは熱膨張による面間隔変化を補正する。 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  と  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  の線熱膨張係数には、それぞれ、 $12.1 \times 10^{-6}$ [12],

$15 \times 10^{-6} [13]$  を採用した。温度差 50 に相当する面間隔の変化は、それぞれ、 $0.0013 \text{ \AA}$  および  $0.0015 \text{ \AA}$  程度となる。

Table 4.1. 各温度での  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  (200),  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  (400) 面間隔。

	400	450	500
低温相 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ (200) 面間隔 ( $\text{\AA}$ )	2.1733	2.1714	-
高温相 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ (200) 面間隔 ( $\text{\AA}$ )	2.1575	2.1594	2.1606
$\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ (400) 面間隔 ( $\text{\AA}$ )	2.1061	2.1079	-
$\text{Fe}_{3-\delta'}\text{O}_4$ (400) 面間隔 ( $\text{\AA}$ )	2.1072	2.1085	2.1098

Table 4.1 に示すように、500 で等温保持した試料での  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  は、400, 450 での試料でいうところの高温相  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  に対して熱膨張係数補正を考えると、妥当な値であった。一方、500 試料の  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  は、400, 450 試料では、変態後半に出現する面間隔の大きな相、すなわちカチオン欠陥の少ない、つまり Fe 含有量の多い  $\text{Fe}_{3-\delta'}\text{O}_4$  ( $\delta' < \delta$ ) の組成での析出と考えると妥当な結果であった。

以上の検討から、675 で生成する鉄スケールが、400 から 500 に保持することで生じる等温変態過程は以下のように進むと考えている。400, 450 変態試料では、等温変態初期にカチオン欠陥を含む  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  が、同じく欠陥の多い高温相  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  から、 $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  とともに共析する。カチオン欠陥の少ない低温相  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  への移行が進み、主成分となった後、 $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  中で過飽和となった Fe が  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  周辺に核形成し、 $\alpha\text{-Fe}$  の析出が始まる。その際、 $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  からは、カチオン欠陥の少ない、すなわち Fe 含有量の多い  $\text{Fe}_{3-\delta'}\text{O}_4$  が析出する。

500 等温試料では、400, 450 試料とは異なって、カチオン欠陥の多い  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  からカチオン欠陥の少ない  $\text{Fe}_{3-\delta'}\text{O}_4$  が初期から析出した。 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  が相分離しなかったのは、例えば、500 ということと比較的高温のため、 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  としての安定性が高いためと考えられる。この時、 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  からは  $\text{Fe}_{3-\delta'}\text{O}_4$  が共析した。500 等温保持試料での、 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  中の Fe 量は、カチオン欠陥の多い  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  からの欠陥の少ない  $\text{Fe}_{3-\delta'}\text{O}_4$  であったため、 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  中の Fe 量の上昇が抑えられることが、 $\alpha\text{-Fe}$  の析出の遅延、すなわち、スケール変態に時間がかかる一因と考えている。

#### 4.1.5 まとめ

SPring-8の高輝度X線と大型2次元検出器を使用したXRD測定により、スケール生成－変態過程での多くの相の構造変化を同時に検出することができた。その技術を用い、675 で生成した $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ を400–500 に等温保持しつつ、その場XRD測定を行った結果、下記の知見を得た。

1. 450 以下の等温保持では、 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ は、複数の中間相（高温相および低温相）に分離する。その高温相からは、低温相 $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$ および、 $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ が共析する。その後、低温相 $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$ からは、 $\alpha\text{-Fe}$ および $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ が共析した。カチオン欠陥の少ない低温相 $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$ 中のFeが過飽和に近づく過程で、 $\alpha\text{-Fe}$ の析出が始まるものと考えられた。
2. 500 では、カチオン欠陥の多い高温相 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ のほぼ単相であった。500 等温初期には、 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ から、カチオン欠陥の少ない $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ が析出した。その後、 $\alpha\text{-Fe}$ および、 $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ の共析が進行する。 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ と $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ の組成が近いことが、 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ 中のFe含有量を過飽和以下に抑え、結果として、 $\alpha\text{-Fe}$ の析出を抑制した。

## 参考文献

- [1] 例 えば , B.Gleeson,S.M.M.Hadavi and D.J.Young, Mater. at High Temperatures, 17, 311(2000) .
- [2] 小林 聡雄 , 占部俊明 , 大沢 紘一 , 吉武明英 , 山田克美 , 佐 馨 藤 , 材  
料とプロセス , 11 , 1087(1998) .
- [3] 白岩俊男 , 松野二三朗 , 住友金属 , 19 , 33(1967) .
- [4] 豊川 秀訓 , 兵藤 一行 , 放射光 , 22 , 256(2009) .
- [5] A. P. Hammersley, ESRF Internal Report, ESRF97HA02T(1997).
- [6] T. G. Owe Berg, J. Amer. Ceram. Soc., 44, 131(1961).
- [7] R. Dieckmann and H. Schmalzried, Z. Phys. Chem. N. F., 81, 344(1977).
- [8] L. S. Darken and W. R. Gurry, "Physical Chemistry of Metals", p.351, McGraw-Hill Book  
Company, New York(1953).
- [9] W.A.Fischer and A.Hoffmann, Arch Eisenhüttenwes., 30, 15(1959).
- [10] W.A.Fischer, A.Hoffmann and R. Shimada, Arch Eisenhüttenwes., 27, 521(1956).
- [11] W. A. Fischer and A.Hoffmann, Arch Eisenhüttenwes., 29, 107(1958).
- [12] A. S. Khanna, "Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion", ASM Inter-  
national, (2002).
- [13] M. I. Manning and E. Metcalfe, "Steamside Spalling from Type 316 Superheater and  
Reheater Tubes", CEGB Report RD/L/N15/75(1975).

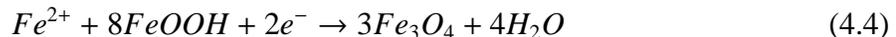
## 4.2 その場X線回折法によるさびの電気化学的相変化挙動

### 4.2.1 緒言

鋼の大気腐食は、もっともよく見られる電気化学反応の一つである。水が存在する中性環境では、下記の反応が進行し、鉄は腐食し、さびが析出する。



U. R. Evans ら<sup>[1],[2]</sup>は、乾湿繰り返しの大気腐食環境では、鋼のさびの電気化学的還元が、重要なカソード反応を担うことで鉄や鋼の腐食が促進されることを指摘した。



すなわち、乾湿繰り返しの環境では、生成したさび自身が還元されることで、鉄や鋼に対して酸化剤として機能する。その後、多くの研究者が、大気腐食によって形成されるさびの還元挙動の研究を報告<sup>[3],[4],[5],[6]</sup>している。

ところで、鋼材に添加されるCuやCr、Pのような合金元素は、鋼の腐食中に溶出し、さび形成過程でさび中に取り込まれる<sup>[7]</sup>ことがよく知られている。従って、Cr、Cu、Pを含む耐候性鋼などでは、これらの添加元素が、さび中に濃縮することで、さびが保護性能をもつと考えられている。

鋼の添加元素が、さび性状に及ぼす効果を検討するために、さびの電気化学安定性を評価する研究が多く実施されてきた<sup>[4],[5],[6]</sup>。しかしながら、さびの構造変化に及ぼす添加元素の効果には未だ明らかとされていないことが多く、電気化学反応中のさびの相変化挙動をその場分析により測定することが必要であると考えた。

最近，多くの研究者により放射光が固－液界面の研究に使用され，様々な種類の電気化学セルが提案され<sup>[8],[9],[10],[11],[12]</sup>，溶液中でのXRD測定に使用されている．しかし，電気化学環境を制御したさびの電気化学的還元には，溶液抵抗を下げ均一な反応をおこさせるために大量の水溶液下での検討が必要であり，従来提案されているセルおよび測定方法では，満足できる測定は行えない．さらに，自然水酸化物層をもつ鋼板サンプルは，工業製品から切り出すことになるため，比較的大きなサイズとなることも，従来の提案されてきたセルの適用を困難にしている．さびの電気化学還元挙動をその場分析するために，面内での均一な反応を阻害しない電気化学セルの開発を行い，適した測定方法を検討することとした．

この研究の目的は，電気化学的還元環境下でのさびの相変化挙動の研究をするための技術開発である．均一な電気化学反応を起こさせるのに十分な水溶液が存在する条件の元でのXRD測定に適用できる電気化学セルと光学条件の検討を行った．

## 4.2.2 実験

### 4.2.2.1 電極および溶液

鉄さび粉末を以下のように調整し，試料として用いた． $\beta$ -FeOOHはFeCl<sub>3</sub>の加水分解で合成し， $\alpha$ -FeOOHはRare Metallic Co. LTD.製を準備した．それらさびを20 mass%と，グラファイト粉（Wako Pure Chemical Industries, LTD.）を混合し，直径10 mmのペレット化した．これらペレットを厚さグラファイトプレート（Showa Denko K. K.）にグラファイトペーストを使って接着して試料とした．試料の合計厚さは，約1.4 mmであった．電解液として，脱気した0.03 M NaCl（Wako Pure Chemical）を用いた，測定温度は25℃とした．

### 4.2.2.2 その場XRD測定用電気化学セル

多くの測定条件を検討するため，透過法用にデザインしたXRD測定用の電気化学セルを作製した．その場セルの模式図をFig.4.16に示す．カウン

ター電極にはPtを、参照極には飽和Ag/AgCl電極を用い、セル中に配置した。2つの窓の間の距離は6mmである。その空間には水溶液を満たした。

#### 4.2.2.3 その場XRD測定

水溶液中の試料に対するXRD測定技術上の問題はいくつもある。X線の水溶液中での減衰と散乱である。減衰は、使用するX線のエネルギーを高くすることである程度回避可能であり、これについては後述する。より大きな問題は、水溶液あるいは水分子により散乱されたX線によるバックグラウンドノイズの上昇である。この問題を解決するために、X線による水溶液部分の照射領域を減らすことを考えた。解決策として、2つの回避方法があると思われる。

1. 試料表面の水溶液厚さ、量を減らすことで、水溶液からのX線散乱を減少させる
2. 試料と試料周辺の視野を制限することで、水溶液成分からのX線散乱が検出器に入るのを極力防ぐ

前者のアプローチでは、水溶液自身の量を減らすことになるため、還元電流にとって大きな抵抗成分となる。その結果、作用極である試料表面の還元電流が不均一となりやすいというデメリットがある。よって、本研究では、後者のアプローチを検討した。

水溶液によるX線の減衰をさける目的で10 keV以上のX線を使用できるように、また、先ほど述べたように、X線による水溶液の散乱を最小にするために、幅広い光学調整が可能な、SPring-8のBL46XUを利用した。本ビームラインは、フーバー製の多軸回折計を備えている。Fig.4.17に、実験装置のレイアウトを示した。XRD信号の測定には、NaIシンチレーションカウンターを用いた。XRDプロファイルは、ゴニオのアーム上に据え付けた、NaIカウンタの位置をスキャンすることで行った。散乱信号は、X線ビームに対して法線方向の成分を測定した。散乱X線を、Fig.4.17に示すようなダブルスリットで制限することにより、角度分解能を担保した。電気化学セルは、遠隔操作できる電動ステージの上に設

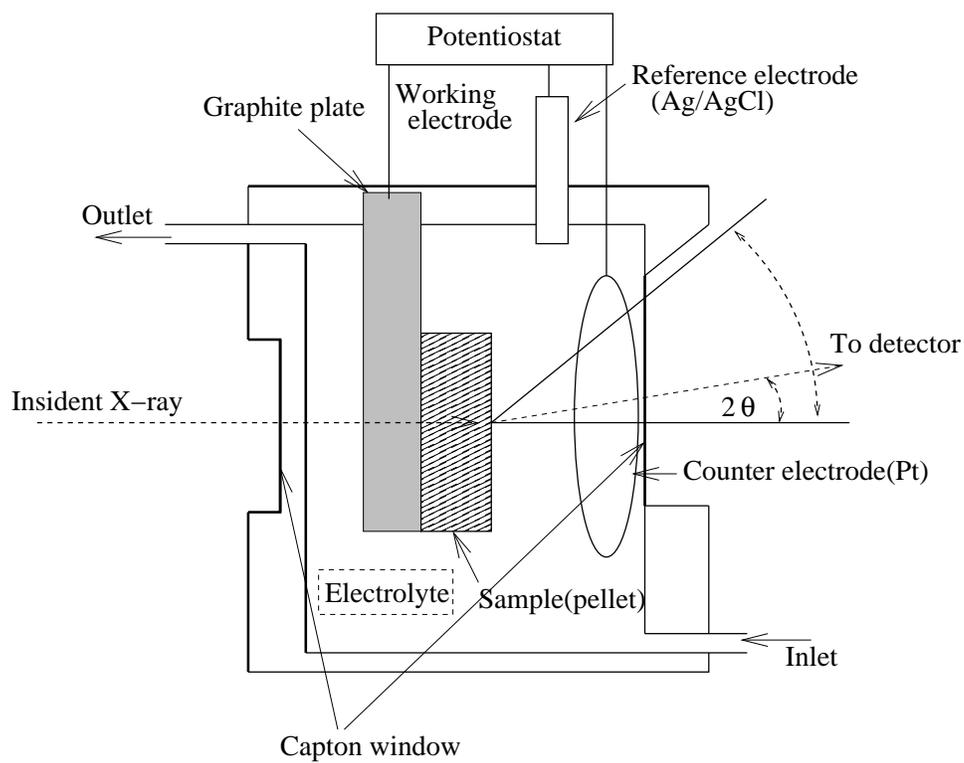


Fig. 4.16. 透過 X 線回折用電気化学セル模式図 .

置し，適宜調整した．X線波長が $1.0\text{ \AA}$ ，すなわち $12.4\text{ keV}$ のX線を用い，ビームサイズを，縦 $0.1\text{ mm}$ ×横 $1\text{ mm}$ とした．

Fig.4.17中右側に，サンプル周辺の断面図を示した．観測領域は，入射X線ビームの縦サイズと，検出器前のダブルスリットの縦サイズで制限される．水溶液からの散乱X線を減らすために，ダブルスリットの縦サイズを制限した．今回，用いた試料の厚さを考え，ダブルスリットの縦サイズを， $0.1\text{ mm}$ に決定した．試料位置の調整はグラファイト(002)ピーク強度をモニタしながら，試料を設置された電気化学セルを前後に動かすことで行い，試料の中心位置を割り出した．実際の測定の際は，水溶液と試料電極表面の界面から， $0.2\text{ mm}$ 試料内部に入った位置に観測体積の中心位置を設定して測定を行った．

$\beta\text{-FeOOH}$ を含んだグラファイトペレット電極からのXRDスペクトルをFig.4.18に示す．XRD図中には，ダブルスリットの代わりに，ソーラーズリットを使うことで平行光学系を担保し，検出器の視野制限を解除( $13\text{ mm}$ )した一般的なXRD光学系でのXRDスペクトルも示した．グラファイト(002)ピーク強度で規格化した結果，ソーラーズリットを使用した光学系では，水溶液からのX線散乱が強く，目的とするさびである $\beta\text{-FeOOH}$ からのXRDパターンが隠れているのがわかる．一方，ダブルスリット光学系を用いた条件では，検出器に入る水溶液からのX線散乱を効果的に減少させることで， $\beta\text{-FeOOH}$ のXRDプロファイルが明瞭に観察された．

### 4.2.3 結果

Fig.4.19に， $\beta\text{-FeOOH}$ の電気化学的還元挙動を示す． $\beta\text{-FeOOH}$ ペレットを，Ag/AgCl電極基準で $-1.2\text{ V}$ の電位に制御しながら， $2\theta=6\text{--}25$ 度の範囲を繰り返し連続測定を行った．一回のスキャンは， $750\text{ s}$ 程度で，全体の測定には， $3000\text{ s}$ 程度を要した．

$\beta\text{-FeOOH}$ ピーク(図中b)強度は，徐々に減少し，spinelタイプ鉄さびに相当するピーク位置のピーク強度が増加した． $\beta\text{-FeOOH}$ の還元後，spinelタイプの鉄酸化物が生成したものと考えられる．スピネルタイプの鉄酸化物である， $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ はXRD上の区別は困難であるため，ここで

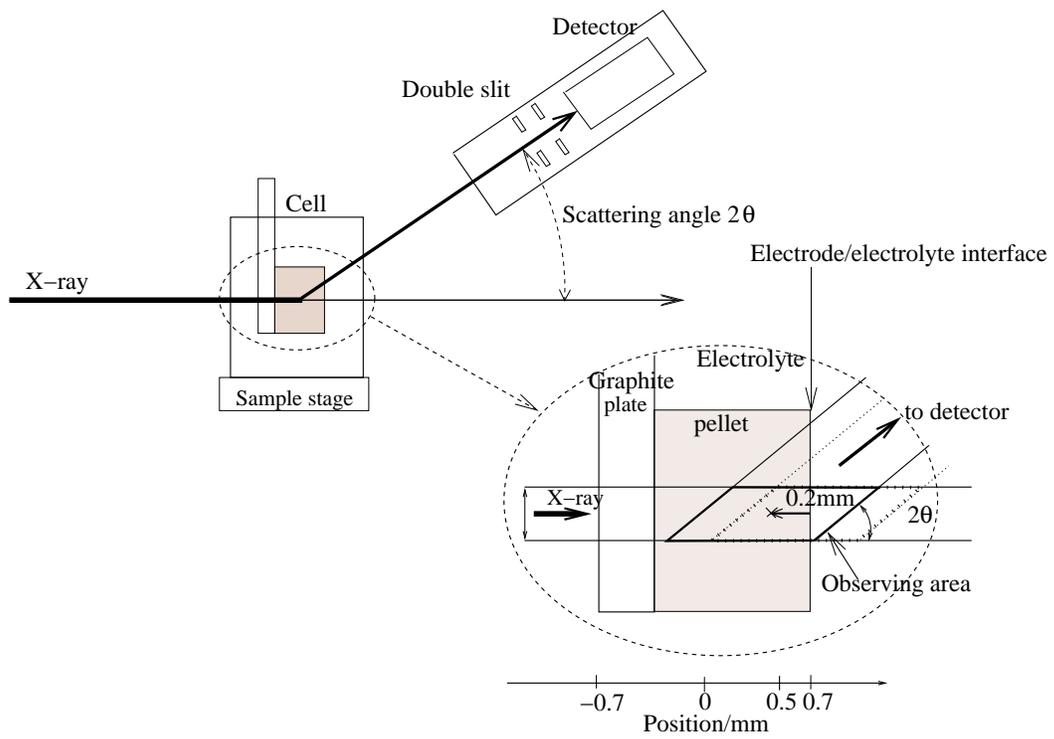


Fig. 4.17. Huber 多軸回折計模式図 . 右に試料に対する観察部分模式図を示す .

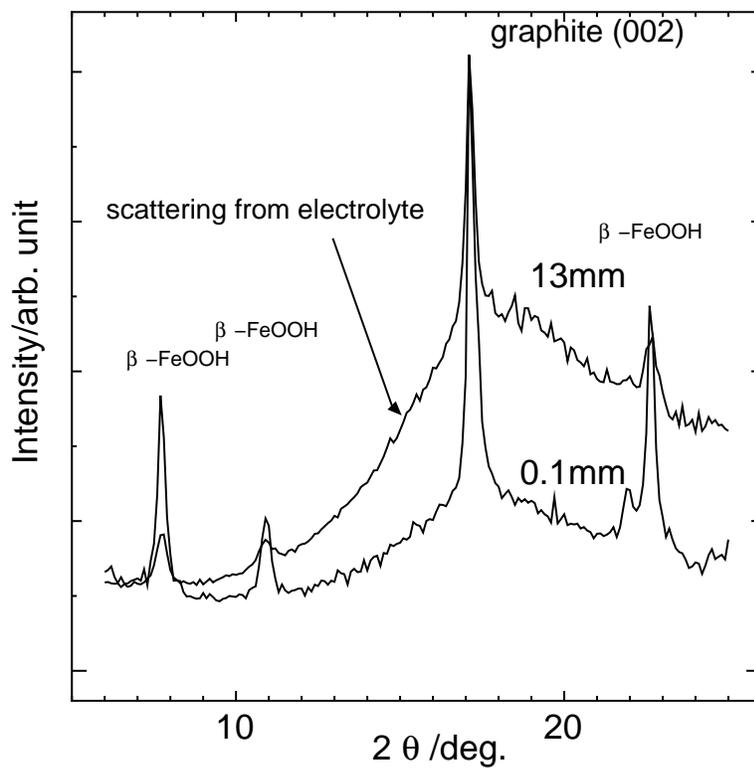


Fig. 4.18. 受光部スリットを 13 mm から 0.1 mm まで変化させた際の , 0.3 M NaCl 中での  $\beta$ -FeOOH の XRD スペクトル . グラファイト (002) ピーク強度で , データ強度を規格化した .

はそれらの総称としてスピネルタイプ鉄酸化物と称す。

同様に， $\alpha$ -FeOOHも-1.2 V (Ag/AgCl)で還元しながら，XRD測定を行った。Fig.4.20に結果を示す。 $\alpha$ -FeOOHピーク強度(図中a)は，測定時間中目立った変化はなかった。 $\gamma$ -FeOOHは還元され，スピネルタイプ鉄さびを形成する一方で， $\alpha$ -FeOOHは，電気化学的に難還元性であることは良く知られている<sup>[4]</sup>。今回， $\beta$ -FeOOHも， $\alpha$ -FeOOHに比べて，容易に電気化学的に還元されることが確認された。

#### 4.2.4 まとめ

本研究の目的は，さびの電気化学的還元環境での相変化測定へのその場XRD法の適用である。高精度に調整されたダブルスリット光学系を用い，水溶液からのX線散乱によるバックグラウンドの上昇を効果的に抑えることで，水溶液中のさびのX線回折測定が可能となった。

その技術を用い，0.03 M NaCl溶液中で， $\alpha$ -FeOOHと $\beta$ -FeOOHの電気化学的還元挙動のXRD測定を行った。その結果， $\alpha$ -FeOOHと $\beta$ -FeOOHで，電気化学的還元挙動が異なることが明らかとできた。今後，この技術を鋼上のさびにも展開し，さびの還元挙動に関して，さらに詳しく検討したい。

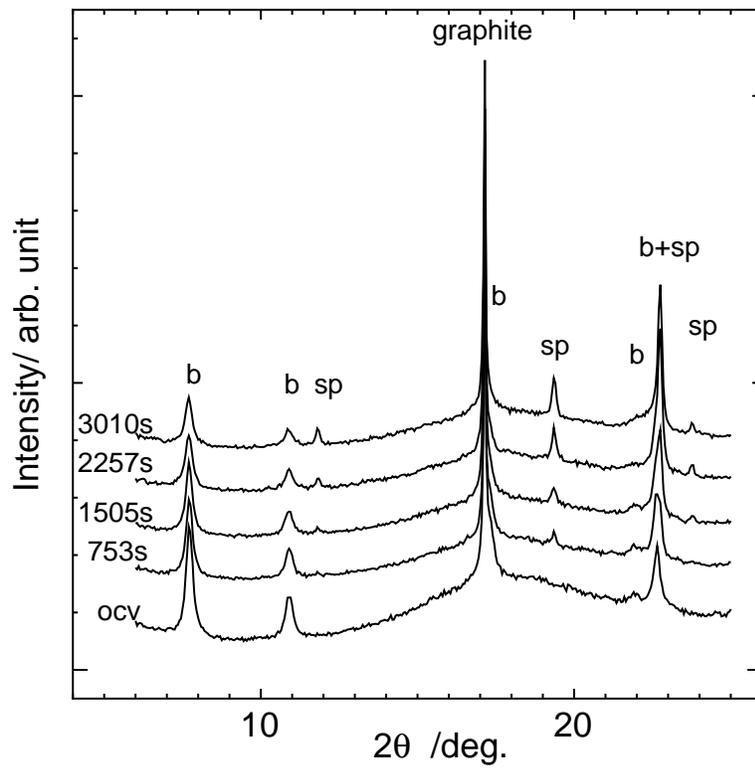


Fig. 4.19.  $-1.2\text{ V}$  (vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ )に保持しながら測定したXRDパターン .  
 b: $\beta\text{-FeOOH}$  , sp:spinel さび , graphite:グラファイト

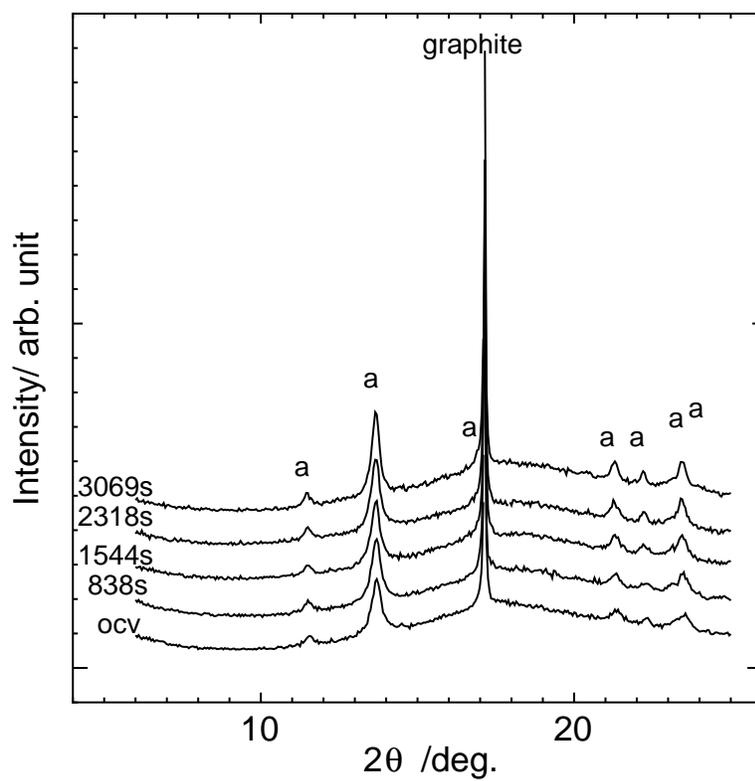


Fig. 4.20. -1.2 V( vs Ag/AgCl )に保持しながら測定したXRDパターン .a: $\alpha$ -FeOOH ,  
graphite:グラファイト

## 参考文献

- [1] U. R. Evans, *Corros. Sci.*, 9, 227(1969).
- [2] U. R. Evans and C. A. J. Taylor, *Corros. Sci.*, 12, 277(1972).
- [3] M. Cohen and K. Hashimoto, *J. Electrochem. Soc.*, 121, 42(1974).
- [4] I. Suzuki, N. Masuko and Y. Hisamatsu, *Corros. Sci.*, 19, 521(1979).
- [5] M. Stratmann, K. Bohnenkamp and H. -J. Engell, *Corros. Sci.*, 23, 969(1983).
- [6] M. Stratmann and K. Hoffmann, *Corros. Sci.*, 29, 1329(1989).
- [7] T. Misawa, K. Asami, K. Hashimoto and S. Shimodaira, *Corros. Sci.*, 14, 279(1974).
- [8] M. G. Samant, M. F. Toney, G. L. Borges, L. Blum and O. R. Melroy, *J. Phys. Chem.*, 92, 220(1988).
- [9] Z. Nagy, H. You, R. M. Yonco, C. A. Melendres, W. Yun and V. A. Maroni, *Electrochim. Acta*, 36, 209 (1991).
- [10] F. Brossard, V. H. Etgens and A. Tadjeddine, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B*, 129, 419(1997).
- [11] O. M. Magnussen, K. Krug, A. H. Ayyad and J. Stettner, *Electrochim. Acta*, 53, 3449(2008).
- [12] B. Ingham, B. N. Illy, M. F. Toney, M. L. Howdysshell and M. P. Ryan, *J. Phys. Chem. C*, 112, 14863(2008).

## 4.3 ラマン散乱分光法による高温高压水溶液下腐食 その場局所分析

### 4.3.1 背景

水溶液腐食は、材料と水溶液の接する界面で進行する。そのような界面をその場観察、分析することが広く行われ、腐食メカニズムの解明や材料開発のための重要な情報となっている。しかしながら、腐食のその場分析の多くは、室温から90 程度の常圧で実験できる範囲内に限られている。一方、エネルギー分野、例えば油井管や原子力分野に使用される鉄鋼材料は、高温高压水溶液環境で使用されるものが多い。これらの環境で使用される耐食材料においても、腐食による劣化挙動のその場追跡は重要なテーマとなっている。

高温高压水溶液環境を実現するためには、特殊な耐圧容器が必要となる。いくつかのグループでは、その場分析に使用できる容器を開発し、288–350 ，10 MPa 以上の高温高压水溶液下で試料表面に生成する腐食生成物のラマン散乱分光法による構造解析が実現されている<sup>[1],[2],[3]</sup>。しかしながら、高温高压水溶液下での耐食材料においても、孔食やSCCなど局部的に進行する腐食現象が問題とされることが多いが、それら高温高压水溶液下での腐食その場分析装置およびセルは、かならずしも局所的な情報を得ることを目的として設計されているわけではない。エネルギー分野を支える油井管や原子力材料などの材料開発においても、孔食の進展や結晶粒レベルでの腐食挙動の差を充分識別できる空間分解能でのその場分析技術が必要と考えられる。

現在、高温高压水溶液下での構造材料の腐食劣化挙動その場分析を目指し、特に顕微分光分析可能なセルの開発をおこなっている。このセルを使用して、炭酸ガス含有の高温高压水溶液腐食環境での鋼材表面の腐食生成物の生成挙動追跡を行った。高温高压炭酸ガス腐食環境で使用される油井管材料の腐食は広く研究されているが、腐食生成物がその場分析された例はあまり知られていない。これまでの研究で、約150 以上では、環境に存在する炭酸により $\text{FeCO}_3$  が生成することで腐食が抑

制される<sup>[4]</sup>こと，さらに鋼材にCrを添加することにより腐食が抑制される<sup>[5]</sup>ことから，Cr添加も有効であることもわかっている．しかしながら，そのCrの作用に関してはよくわかっていない．今回，高温高圧水溶液下で進行するFe-Cr合金の腐食挙動を，その初期段階から観察，分析することで，Crの作用について検討した．

## 4.3.2 実験

### 4.3.2.1 セルデザインおよび装置構成

試料表面を局所観察，もしくは，ラマン散乱分光分析ができることを目指したセルの開発を行った．市販の顕微鏡用高倍対物レンズを使用した観察を考えるならば，作動距離(WD, レンズ先端から試料表面までの距離)を10 mm程度に抑える必要がある．また，試料のある程度の面積を走査しながら測定する必要もあるため，窓にはある程度の開口径も必要である．サファイア製窓を用いることで，厚さ2 mm, 開口径5 mm $\phi$ で十分な強度が得られることがわかった．サファイア窓の採用により，窓と試料の間には5 mm以上の溶液で満たされる空間が確保できた．

セル概略図をFig.4.21(a)に，写真をFig.4.21(b)に示す．試料はセルと絶縁されているとともに，電気化学測定もできるように，外部と電氣的に接続できるようになっている．試料周囲に8個の接続口を有しており，溶液の注入，循環，また対極および参照極を設置可能なようにデザインした．セルは縦置，横置どちらでも配置できる．

試験設備概略図をFig.4.22に示す．試験溶液は外部ポンプによりセル内へ注入，もしくは循環できるようになっている．高温高圧水下的な腐食試験に耐え得るように，セルを含めた接液部はC276合金を基本材料として製作した．

### 4.3.2.2 試料および溶液

試料は，ボタン溶解で作製した，Fe-0Cr材(<0.01%Cr, 以下0Cr材)及び，Fe-2Cr材(2.06%Cr, 以下2Cr材)の2種である．表面を#2000までのエメ

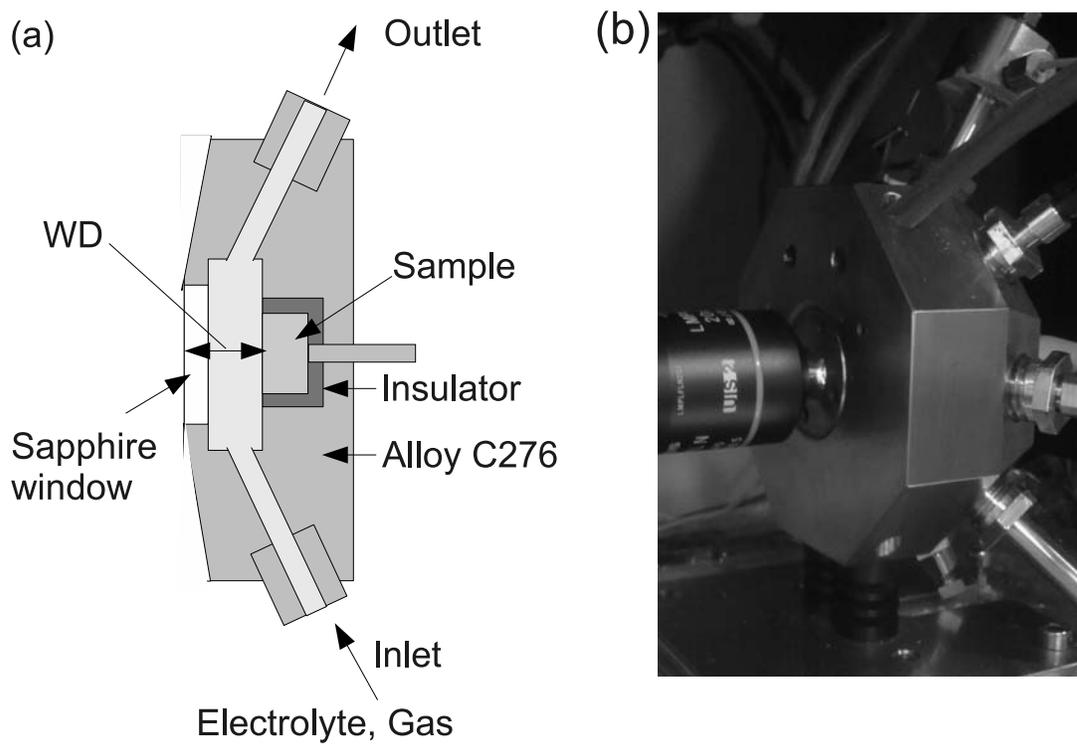


Fig. 4.21. (a) その場セルの断面 . (b) 光学ステージ上のその場セル写真 .

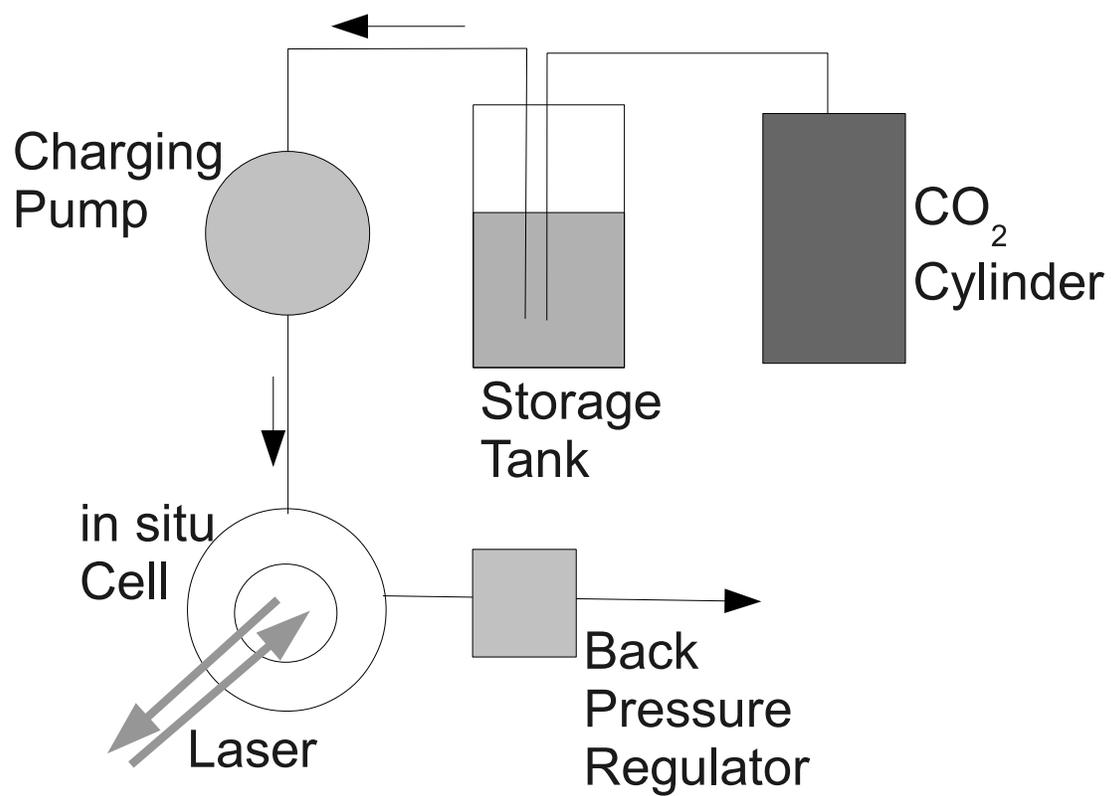


Fig. 4.22. 高温高圧水セル周辺機器システム図 .

リ－研磨紙で研磨後試験に使用した．

試験溶液は，CO<sub>2</sub>ガスを含む，5 mass% NaCl 溶液とした．

#### 4.3.2.3 ラマン 散乱分光実験

水溶液中での腐食生成物のその場分析を考えた場合，可視光が使用できるラマン散乱分光法は最適な方法の1つである．これまで，多くの腐食その場分析に活用<sup>[6],[7]</sup>されており，腐食生成物検出感度も高い．ラマン散乱分光実験には，HORIBA Jobin Yvon 社 HR-800 型ラマン散乱分光装置を用いた．光源にLDレーザー（532.05 nm）を，また600本/cmの回折格子分光器を用い，各点30s測定を2回行い，積算した．

#### 4.3.2.4 実験手順

高温高压水セルに試料を設置後，セル内をCO<sub>2</sub>ガスで置換する．さらに，ポンプにより調液タンクから試験溶液をセル中に送液し，セル内を溶液で満たす．この溶液は，事前に調液タンクに注入後，CO<sub>2</sub>ガスで脱気し，さらに，CO<sub>2</sub>ガスで加圧されている．この時のCO<sub>2</sub>ガス圧力は，サファイアガラスへの気泡付着を避けるため，腐食試験温度，圧力でのCO<sub>2</sub>の溶解度<sup>[8]</sup>以下となるよう，100，150 及び200 のとき，それぞれ，1.0 MPa，0.75 MPa，0.45 MPaに設定した．試験中，溶液はポンプにより常時供給され，今回の実験では，1.0 ml/minの流量とした．セル内圧は，背圧弁により試験圧力である3 MPaに調節され，温度は，セルに備え付けているヒーターにより所定温度に制御した．観察および分析は，10倍もしくは，20倍の対物レンズを通して行った．調液タンクの容量の制約により試験温度での保持時間は1時間とした．

### 4.3.3 結果及び考察

まずCr添加のない0Cr材の腐食挙動の観察及び腐食生成物の分析を行った．室温から，それぞれ100°C，150°C，200°Cに加熱しながら顕微鏡観

察し，目標温度に到達後，ラマンスペクトルを収集した．目標温度へはいずれも10分以内に到達した．

Fig.4.23(a)に，0Cr材の100°C昇温後の写真を示す．昇温過程で，黒く変色していく様子が観察されたが，腐食生成物の明瞭なラマンスペクトルは得られなかった(Fig.4.24中1)．腐食進行による表面荒れの結果，黒く変色したと考えられる．

Fig.4.23(b)に，0Cr材の150°C昇温後10分経過後の写真を示す．100°C試料と同様，当初黒く変色を始めた．そのような部位からは，明瞭な腐食生成物のラマンスペクトルは得られなかったことから，腐食進行による表面荒れの結果，黒く変色して見えたものと考えられる．しかし，そのまま観察を続けると，部分的に黒色の粒が観察され始めた．Fig.4.23(b)はその時観測された粒子の写真である．それら粒子部からは，Fig.4.24中2に示すように， $\text{FeCO}_3$ に特徴的なピーク( $1086\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[9]</sup>が観測されたことから， $\text{FeCO}_3$ が生成しているものと考えられた．

Fig.4.25には，(a)室温，(b)約185°C(200°Cへ昇温中，開始から約5分後)の写真を示す．200°C到達直前から，黒い斑点が目立ち始めた．200°C到達後，各部をラマン散乱分光法で分析した結果，黒い斑点部からは，Fig.4.26中スペクトル1に示すスペクトルが得られた．そのスペクトルは， $\text{FeCO}_3$ のスペクトルとよく一致した．その後，時間が経過するともに，その黒点部は範囲を拡大し，約20分後には試料全体を覆った．

2Cr材では，200°Cへの昇温開始から約5分後(約180°C)では，0Cr材で観察されたような黒い斑点は確認されなかったが，全体に薄く青や赤系の色を呈する状態となり，200°C到達後もその状態が継続した．Fig.4.27(b)には200°C到達後の写真を示す．Fig.4.27中の有色部からは，Fig.4.28に示すような $660\text{ cm}^{-1}$ や $530\text{ cm}^{-1}$ 付近にピークをもつスペクトルが得られた．スピネル酸化物である $\text{Fe}_3\text{O}_4$ は， $530\text{--}560\text{ cm}^{-1}$ 付近に弱いピークと $660\text{--}670\text{ cm}^{-1}$ 付近に強いピークを示し<sup>[10],[11]</sup>， $\text{Fe}_2\text{CrO}_4$ は， $680\text{ cm}^{-1}$ 付近に強いピークを示すことが知られている<sup>[12]</sup>．試料には，Fe，Crが含有されることから，それらを含んだ酸化物である可能性が考えられる．高波数側のピーク位置からは，主成分は $\text{Fe}_3\text{O}_4$ である可能性が指摘できるが，結晶性が悪いためかピークプロファイルがブロードであり，組成の同定は困難であ

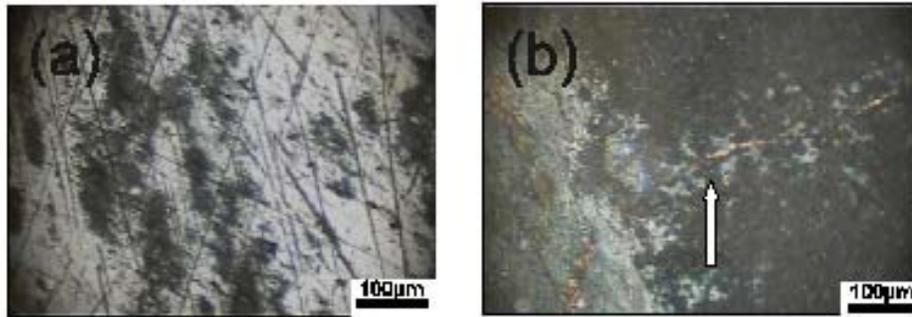


Fig. 4.23. 炭酸ガス含有 5 mass% NaCl 溶液中での 0Cr 材腐食表面 . (a) 100°C , (b) 150°C .

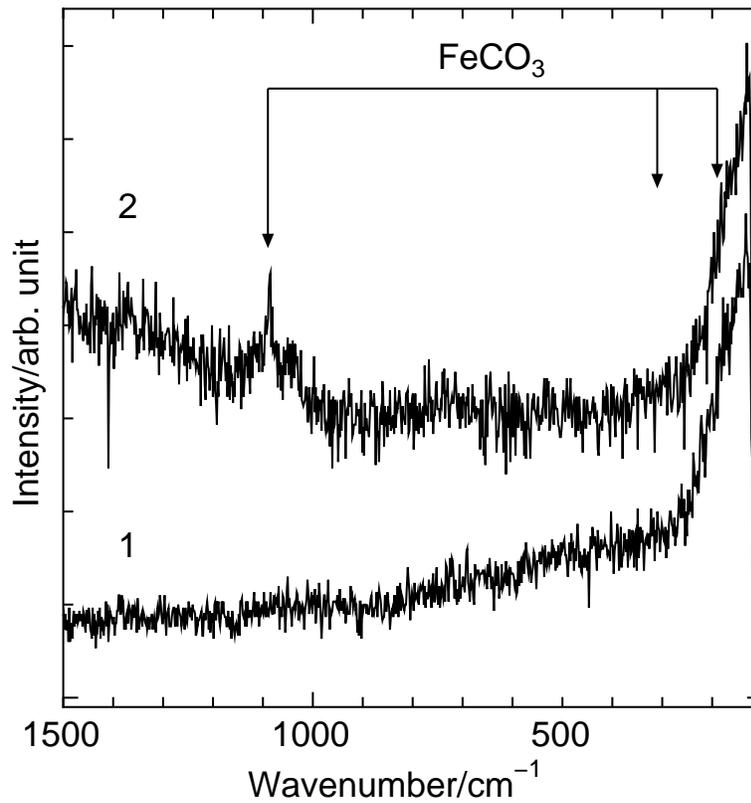


Fig. 4.24. 0Cr 材のその場ラマン散乱スペクトル . スペクトル 1 は , Fig.4.23(a) の試料からのスペクトル , スペクトル 2 は , Fig.4.23(b) の試料からのスペクトル .

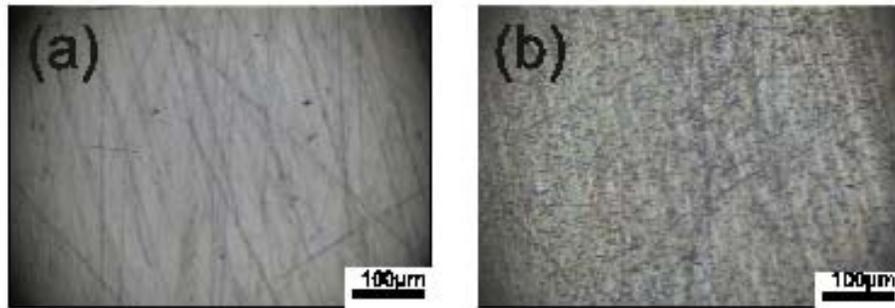


Fig. 4.25. 炭酸ガス含有 5 mass% NaCl 溶液中での 0Cr 材腐食表面 . (a) 室温 , (b) 200°C 到達前 , 185°C 付近 .

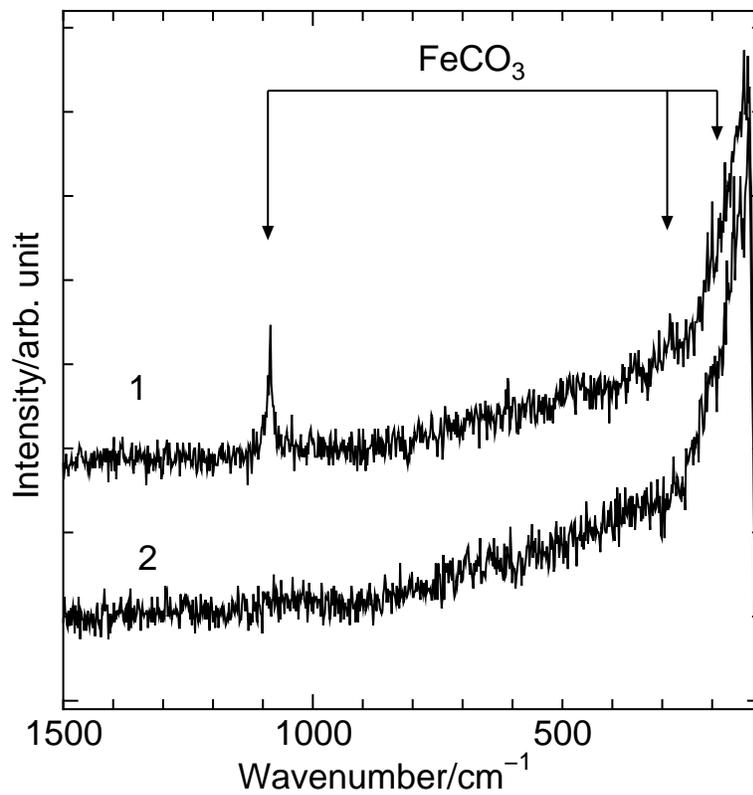


Fig. 4.26. 200°C 度到達した Fig.4.25(b) の 0Cr 材のその場ラマン散乱スペクトル . スペクトル 1 は 黒色部 , スペクトル 2 は 黒色部以外 .

る．ここでは， $M_3O_4$  ( $M=Fe,Cr$ )と表記する．

2Cr材では，0Cr材で見られた $FeCO_3$ が確認されなかった．さらに詳細に観察するため，高倍の20倍の対物レンズに取り替え観察したところ，黒色の粒子が分散して存在している様子が観察された．その粒子にレーザー光を照射することで，Fig.4.28中2に示す $FeCO_3$ と思われるスペクトルが確認された．

しかしながら，この $FeCO_3$ は，0Cr材と異なり，測定時間内に全面を被うことはなく，今回の測定時間内で，2Cr材表面に主として確認されたのは，薄く存在する $M_3O_4$ であった．

今回得られた，0Cr材での腐食生成物のその場ラマン散乱分光分析の結果，特に $150^\circ C$ ， $200^\circ C$ では $FeCO_3$ のスペクトルが腐食初期より明瞭に得られ，これまでよく知られている炭酸ガス腐食環境での炭素鋼の腐食挙動<sup>[4]</sup>とよく一致する．今回の実験では，炭酸ガス腐食環境をうまく再現でき，開発したセルはうまく機能していることが確認できた．

2Cr材の $200^\circ C$ での腐食挙動と0Cr材の $200^\circ C$ での腐食挙動をその場分析し比較することで，0Cr材と2Cr材では，腐食初期からその腐食挙動が大きく異なることが初めて明らかになった．すなわち，0Cr材では，先ほど述べたように腐食初期から $FeCO_3$ の沈殿が始まり，全面を覆う．2Cr材では，その場観察の結果，腐食初期からスピネル型酸化物である $M_3O_4$ の薄い腐食生成物層が広範囲に観察されている． $FeCO_3$ の観測は部分的であった．

生成する腐食生成物に関しては，多くの研究によって詳しく調べられており， $FeCO_3$ 析出には $Fe^{2+}$ の臨界濃度が存在すること<sup>[13],[14]</sup>や，Cr含有鋼においては， $FeCO_3-Cr(OH)_x$ 系の非晶質防食皮膜が形成される<sup>[15]</sup>ことが指摘されている．

本研究で検討した，高温高压水下分光分析セルとラマン散乱分光法を組み合わせることで， $200^\circ C$ ， $3\text{ MPa}$ 下の高温高压水下での油井管低合金鋼の腐食生成物生成挙動が追跡できるようになった．本手法をいくつかの試料に適用した結果以下の知見を得た．

2Cr材表面でラマン散乱分光法により観測されたスピネル型酸化物層が，従来より指摘されていた $Cr(OH)_x$ を含む非晶質防食皮膜に相当する可能性が考えられる．すなわち，上記防食皮膜は結晶性の悪い薄膜であった

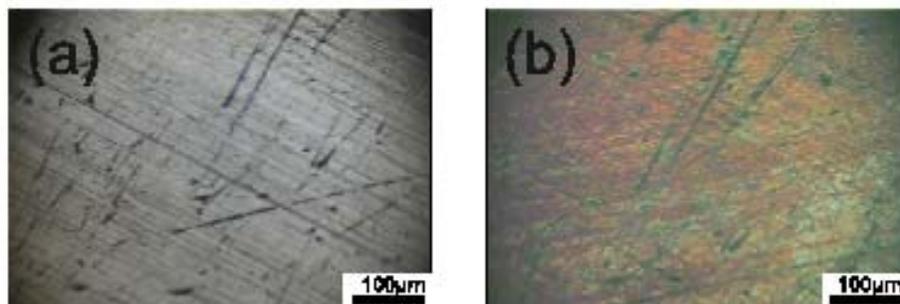


Fig. 4.27. 炭酸ガス含有 5 mass% NaCl 溶液中での 2Cr 材腐食表面 . (a) 室温 , (b) 約 200°C .

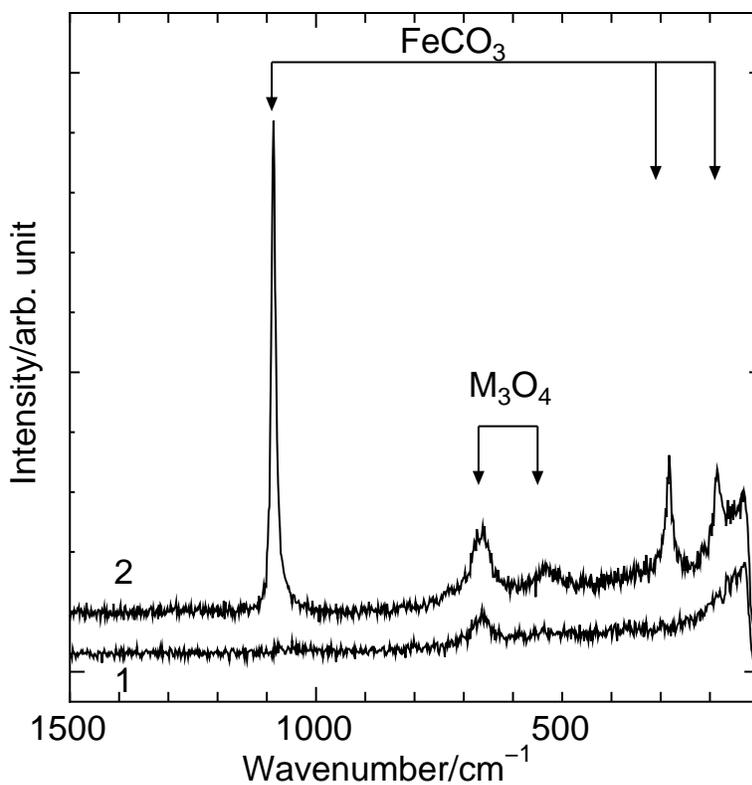


Fig. 4.28. 2Cr 材のその場ラマン散乱スペクトル . スペクトル 1 および 2 は , Fig. 4.27(b) からのスペクトル . スペクトル 2 は , 局所的に得られた .

ことから，これまでのX線回折測定では明瞭な回折パターンを示さず，組成，構造ともあまり詳しく議論されてこなかった．しかしながら，酸化物，水酸化物に感度の高いラマン散乱分光法の適用により，スピネル型酸化物としての存在が確認できた．2Cr材においては，腐食初期において，今回確認されたスピネル型酸化物層が初期から表面を覆うことで， $\text{FeCO}_3$ 析出の臨界濃度以下に $\text{Fe}^{2+}$ の濃度を抑えたものと考えられる．

今後，多くの系統的な実験を行うことで，Crの初期皮膜中での存在状態や防食作用については，さらに詳細な検討を要する．

#### 4.3.4 まとめ

高温高圧水溶液下での鋼材の腐食その場研究を目的とした高温高圧水セルを試作し，顕微鏡観察とラマン散乱分光法による腐食生成物分析を可能とした．

試作したセルを，炭酸ガス腐食環境のその場分析に適用した．腐食の初期段階から材料腐食表面の観察，分析を行った結果，鋼材組成により異なる腐食生成物の成長挙動を詳細に議論できるようになり，炭酸ガス腐食環境において，Cr添加有無での腐食挙動の差異を直接示すことができた．今後，さらに系統的な検討を行い，Crによる防食メカニズムを明確にしたい．

開発した，セルおよび周辺機器を含む，高温高圧水溶液下分析システムは，油井管や原子力材料の研究開発にとって有効なツールとなるものと考えられる．

## 参考文献

- [1] C. A. Melendres and J. J. McMahon, *J. Electroanal. Chem.*, 208, 175(1986).
- [2] J. H. Kim and H. S. Hwang, *Nuclear Engineering and Design*, 235, 1029(2005).
- [3] C. S. Kumai and T. M. Devine, *Corrosion*, 63, 1101(2007).
- [4] A. Ikeda, M. Ueda and S. Mukai, *Corrosion*, 83, pp. 45(1983).
- [5] A. Ikeda and M. Ueda, “CO<sub>2</sub> Corrosion Behavior of Cr-containing Steels”, EFC Publications Number 13, p. 59(1994).
- [6] T. Ohtsuka, J. Guo and N. Sato, *J. Electrochem. Soc.*, 133, 2473(1986).
- [7] J. T. Keiser, C. W. Brown and R. H. Heidersbach, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 2686(1982).
- [8] Z. Duan and R. Sun, *Chemical Geology*, 193, 257(2003).
- [9] F. Rull and J. Martinez-Frias, *J. Raman Spectrosc.*, 34, 367(2003).
- [10] T. Ohtsuka, K. Kubo and N. Sato, *Corrosion*, 42, 476(1986).
- [11] J. L. Verble, *Phys. Rev. B*, 9, 5236(1974).
- [12] 山中和夫, 松田恭司, *防食技術*, 39, 254(1990).
- [13] A. Ikeda, M. Ueda and S. Mukai, “Advances in CO<sub>2</sub> Corrosion”, Vol. 1, p. 39, NACE(1984).
- [14] R. H. Hausler, “Advances in CO<sub>2</sub> Corrosion”, Vol. 1, p. 72, NACE(1984).
- [15] A. Ikeda, M. Ueda and S. Mukai, *Corrosion*, 84, pp. 289(1984).

## 第5章 総括

本研究では，鉄鋼材料表面に使用環境中で生成する耐食性皮膜の機能解明を目指し，対象物の特性や得るべき情報について検討しながら，測定，解析を行った．

特に，ラマン散乱分光法，XAFS法，HAXPES法，XRD法を用い，耐食性皮膜の機能を解明するための研究を展開し，以下の結論を得た．

### 第2章 耐候性さび中のAl状態分析

屋外大気腐食環境では，耐候性鋼などCr-Cu-Pなどを微量添加された低合金鋼が使用されることが多いが，塩分飛来環境では耐候性が低下するという問題があった．一方，塩分飛来環境においては，Alを添加された鋼材の耐食性が高いことはよく知られていた．しかしながら，鋼に添加されたAlの役割や作用機構はあまり調べられていなかった．実用材としての開発に先駆けて，塩分飛来環境での鋼材耐食性に及ぼすAlの効果の検討を行った．

塩分飛来環境においてAl添加鋼表面に生成するさび層に対してラマン散乱分光法，XAFS法を用いた解析を行った．その結果，Alは， $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{OOH}$ 型さびを形成することで，さび層の塩分飛来環境での保護性を向上させることを明らかとした．

### 第3章 HAXPESによるNi基合金のスケール-母材界面のCu偏析挙動解析

ガス改質プラントなどCO成分を含む高温環境では，メタルダスティングと呼ばれる激しい腐食が見られる．プラント寿命，信頼性向上のため，Cuを添加されたNi基合金が開発された．しかしながら，メタルダスティング腐食環境での，Cuの作用機構には不明確な点が多く，合金成分の最適化のためにも，作用機構の解明が必要となった．

種々手法を用いた分析の結果，酸化層-母材界面近傍にCuが存在するこ

とが分かってきた。さらに詳細なCuの存在状態を調査するため、HAXPES法を用いて非破壊的な分析を行った。その結果、Cuは $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 層と母材の界面に偏析して存在していることを見出し、Cuの偏析層が、腐食環境に存在するCOの解離性吸着を抑制することで、耐メタルダスティング性を向上させるものと考えた。

#### 第4章 その場分析技術の検討

使用環境中の材料表面の変化を直接調べることは、腐食、酸化反応に及ぼす添加元素の効果、作用機構を理解するうえで有効であると考えられる。

本章では、特に鋼の高温酸化環境中のウスタイト変態挙動、大気腐食反応において重要なさびの電気化学的還元挙動、油井管材料における高温高圧の水溶液環境での腐食挙動の追跡を、XRD法やラマン散乱分光法を用いて行い、その適用性を検討した。

##### 1. 大型2次元検出器を用いたX線回折法による鉄スケールの等温変態挙動

高温で生成する鉄スケール層は、高温ではウスタイトが安定して存在するが、570 以下ではウスタイトは $\alpha\text{-Fe}$ とマグネタイトに共析的に分解される(ウスタイト変態)ことがよく知られている。この時の酸化層内部の組成や構造は、鋼の成分や冷却パターンに依存する。高温環境で生成する酸化層がその後の圧延工程で傷や設備の摩耗の原因となるため、脱スケール処理される。この際、スケールの下地鋼に対する密着性は、ウスタイト変態の進行具合により異なることから、スケール変態過程の詳細解析が必要とされた。

570 以下の温度で連続的に進行し、保持温度により異なる挙動を示すスケール変態過程を詳細に追跡するためには、その場分析の実施が有効であると考え、放射光(SPring-8)による高輝度X線と高速2次元検出器を適用し、その場XRD測定を行った。

スケール変態過程のXRD連続測定結果から、ウスタイト、マグネタイト双方の格子定数が、等温保持中に変化すること、その変化挙動が保持温度により異なることを見出した。すなわち、等温変態の

過程で、カチオン欠陥の異なる複相のウスタイト、マグネタイトが中間相として共存するが、これら複相の酸化物の存在比率により、 $\alpha$ -Feの共析挙動が異なることがわかった。スケール変態過程に対するその場測定は、これまであまり行われたことはなく、高輝度X線と高速2次元検出器の組み合わせによるその場XRD測定の結果、多くの知見が得られた事は、本手法のスケール変態研究に対する適用性が高いことを示している。

## 2. その場X線回折法によるさびの電気化学的相変化挙動

大気腐食環境下での鋼の腐食は、不可避免的に生成するさびが、その後の鋼の腐食を進行させるための酸化剤として機能する、すなわちさび自身は還元されるというエバンスモデルにより理解されている。多くの研究者によりこのエバンスモデルを基にした腐食メカニズムにより、鋼材の腐食が研究されているが、このモデルで重要なさびの還元挙動はこれまで詳しく検討されていなかった。

さび還元挙動を研究するため、X線を用い、電気化学的還元環境下でのさび相変化追跡を行うことのできる電気化学セルおよび光学条件の検討を行った。その結果、XRD法を用いたさびの電気化学的相変化挙動追跡が行える測定条件、セルの開発に成功した。

本手法を用いた結果、これまで明確にされていなかった、 $\alpha$ -FeOOHと $\beta$ -FeOOHの電気化学的還元性に関して、 $\beta$ -FeOOHの方が電気化学的に還元されやすいことを明確に示すことができた。

## 3. ラマン散乱分光法による高温高压水溶液下腐食その場局所分析

油井管や原子力材料などエネルギー分野の配管材料は高温高压の水溶液腐食環境にさらされる。一般に、高温高压水下での腐食試験は、オートクレーブと呼ばれる耐圧容器の中で行われているため、適用材料の腐食進行状況の追跡は困難であった。

そのような高温高压水腐食環境下で、腐食進行中の材料の局所観察および腐食生成物分析を目指し、高温高压水下局所分光分析セルを開発した。

開発したセルを用い、油井管炭酸ガス腐食環境下でのCr含有の低合金鋼におけるCrの作用について検討した。Crにより腐食は抑制される傾向であることはわかっていたが、詳細な挙動には不明な点が多い。腐食生成物の分析には、ラマン散乱分光法を用い、局所観察しながら、腐食環境中で生成、沈殿する腐食生成物を分析した。この結果、Crは、腐食初期において、 $\text{FeCO}_3$ 生成を抑制し、スピネル型酸化鉄の生成を促すことが分かった。すなわち、Crは腐食初期過程に作用し、Crを主成分とする水酸化物を形成することで、Fe溶出抑制作用を発揮する可能性が高い。従来行われていた長期腐食試験後の評価では、腐食生成物に差異を求めることは困難であったが、腐食初期過程から連続的に観察、分析することでCr作用が明確にできた。本手法は、高温高圧水下腐食挙動研究に有効である。

以上のように、各種環境で使用される鉄鋼材料の表面に生成する耐食性皮膜の機能解明を目指した研究を展開した。特に、分析方法、用いるプローブの特性、情報検出深さに注意をはらい、解析対象ごとに、分析方法を選択し、測定条件や解析方法の検討を行いながら、耐食性、保護性に関する皮膜の性能発現機構の検討を行った。

本論文で用いた手法は、幅広く多くの材料評価に応用でき、材料開発に貢献できる。今後本研究成果を生かした、研究開発により材料開発が加速されることが期待できる。

## 本論文に係る投稿論文

1. 土井教史，来村和潔，中西康次，鹿島和幸，上村隆之，幸英昭，太田俊明，山下正人，  
“塩分飛来環境におけるAl含有鋼さび中のAl状態分析”，日本金属学会誌，74，10-18(2010)。
2. T. Doi, K. Kitamura, Y. Nishiyama, N. Otsuka, T. Kudo, M. Sato, E. Ikenaga, K. Kobayashi and T. Hashimoto,  
“Analysis of Cu segregation to oxide-metal interface of Ni-base alloy by HX-PES”, Surf. Interface Anal., 40, 329-333( 2008 ).
3. T. Doi, K. Kitamura, Y. Nishiyama, N. Otsuka, T. Kudo, M. Sato, E. Ikenaga, S. Ueda and K. Kobayashi,  
“Analysis of Cu segregation to oxide-metal interface of Ni-base alloy in a metal-dusting environment”, Surf. Interface Anal. , 40, 1374-1381( 2008 ).
4. 土井教史，大塚伸夫，東田泰斗，日高康善，正木康浩，佐藤眞直，小金沢智之，  
“大型2次元検出器を用いたX線回折法による鉄スケールの等温変態挙動のその場観察”，鉄と鋼，投稿準備中。
5. T. Doi, T. Kamimura and M. Sato,  
“XRD for in Situ Measurement of Electrochemical Phase Transition of Rusts”, Materials Transactions, 投稿中。
6. 土井教史，来村和潔，工藤赳夫，藤本慎司，  
“ラマン散乱分光法による高温高压水溶液下腐食その場局所分析”，材料と環境，60，445-448( 2011 )。

## その他，関連論文

1. H. Nagano, T. Doi and M. Yamashita,  
“Study on Water Adsorption-Desorption on Metal Surfaces and the Early Stage of Atmospheric Corrosion in Steels”, Proc. of 6th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research (Trento, Italy, August 25-29, 1997), Materials Science Forum, 289/292, 127-134(1998).
2. 土井教史，山下正人，長野博夫，  
“金属表面における水の吸着挙動とケルビン電位変化”，日本金属学会誌，62，64-70(1998)。
3. 山下正人，土井教史，長野博夫，  
“ケルビンプローブによる吸着・薄膜水下の低合金鋼の腐食挙動測定”，材料と環境，47，384-390(1998)。
4. 長野博夫，土井教史，山下正人，  
“大気腐食に関する電気化学測定法-薄膜溶液中での電気化学測定法(1)ケルビン法”[解説]，電気化学および工業物理化学，66，493-497(1998)。
5. 土井教史，  
“大気腐食にて生成するさびの性状に及ぼす薄膜水の化学的因子”，材料，48，1234-1238(1999)。
6. 幸英昭，上村隆之，土井教史，山下正人，三澤俊平，  
“耐候性鋼の保護性さび生成促進表面処理(ウエザーアクト処理)技術の開発”，まてりあ，41，39-41(2002)。
7. 上村隆之，土井教史，鹿島和幸，和暮憲夫，原修一，中原勝也，安藤隆一，幸英昭，  
“耐候性鋼保護性さび生成促進処理上に生成したさび層の解析”，材料，56，1035-1041(2007)。

## 謝辞

本論文は，大阪大学大学院工学研究科教授 藤本慎司先生より全体の構成から個々の記述にいたるまで詳細なご教示をいただき完成を見たものであり，ご指導に対し心より感謝申し上げます。また，本論文をまとめるにあたり，大阪大学大学院工学研究科教授 荒木秀樹先生，大阪大学大学院工学研究科教授 山下弘巳先生には格別のご教授をいただき厚く御礼申し上げます。

本研究の一部は，放射光施設を光源としたX線を利用した実験成果であり，第2章では，文部科学省先端研究施設共用イノベーション創出事業[ナノテクノロジー・ネットワーク]の支援を受け，立命館大学SRセンターBL-10において実施させていただきました。実験の遂行に対してご指導及びご配慮を賜りました元立命館大学SRセンター・センター長教授 岡本篤彦博士（現 公益財団法人科学技術交流財団コーディネーター），同SRセンター・センター長教授 太田俊明先生，同SRセンター・研究員 中西康次氏に感謝いたします。また，第3章および第4章1，2節は，SPring-8において重点産業利用課題として実施させていただいた成果の一部である。SPring-8での実験に際して，課題申請から実施にいたるまで多くの助力を頂いたJASRI（Japan Synchrotron Radiation Research Institute）産業利用推進室 副主幹研究員 佐藤眞直博士，同産業利用推進室コーディネーター 橋本保博士をはじめとする産業利用推進室の各位に感謝いたします。

本研究は，住友金属工業株式会社 総合技術研究所において行った研究を基としており，社会人ドクターとして大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 博士後期課程に入学し研究を深める機会を与えてくださいました元同社 常務執行役員 総合技術研究所 所長 三宅貴久氏（現 鋼管カンパニー 和歌山製鉄所 所長）に感謝し御礼申し上げます。また，本研究の遂行及び論文の発表に対して御理解，御承認賜りました同

社 常務執行役員 総合技術研究所長 赤羽 裕氏，同研究所副所長 五十嵐正晃博士，同研究所主監部長 研究員 大塚伸夫博士，同研究所厚板・条鋼研究開発部部長 岡口秀治氏，同研究所鋼管研究開発部部長 近藤邦夫氏，元同研究所物性・分析研究開発部部長 大橋善久氏（現株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ 高機能材料部 担当部長），同研究所物性・分析研究開発部部長 香月太博士，同社鋼管カンパニー和歌山製鉄所カスタマー技術部継目無管材料開発室室長 天谷尚博士に感謝いたします。

元同研究所 上席研究主幹 長野博夫博士（現株式会社材料・環境研究所 代表取締役）には，腐食研究のきっかけを作っていただくとともに御指導いただいたこと深く感謝いたします。また，入社以来長年直接の上司として御指導，御鞭撻いただくとともに，多くの有益なコメントをいただいた元同研究所 日野谷重晴博士（現住友金属テクノロジー株式会社 研究支援事業部技術参与）ならびに元同研究所 薄木智亮博士（現住友金属テクノロジー株式会社 研究支援事業部副事業部長）に感謝いたします。

社会人ドクターとして入学の後押しをしてくださるとともに，本研究の推進にあたり，幅広く終始多大なる御指導，御教示賜りました元同研究所 主監部長 研究員 工藤赳夫博士に深く感謝します。

研究の遂行に際して，数々の助言，助力を賜りました元同研究所物性・分析研究開発部部長 研究員 八内昭博氏（現中央電気工業株式会社 機能材料事業本部 技術開発部 部長），元同研究所 松田恭司氏（現住友金属テクノロジー株式会社 関西事業部技術部部長），元同研究所 山下正人博士（現株式会社ミツワハイテック 取締役社長），同研究所厚板・条鋼研究開発部 幸英昭博士，上村隆之博士，鹿島和幸氏，和暮憲夫氏，同研究所鋼管研究開発部 正木康浩博士，西山佳孝博士，日高康善博士，東田泰斗氏，同社和歌山製鉄所カスタマー技術部継目無管材料開発室 高部秀樹博士，同研究所物性・分析研究開発部 高山透博士，神田修氏，来村和潔氏，石井忠男氏，大阪大学大学院工学研究科技官 中田淳二先生には，ここに深く感謝の意を表します。また，日常の議論を通じて多くの知識や示唆を頂いた同研究所物性・分析研究開発部の皆様に感謝します。

最後に，社会人ドクターとして大阪大学に入学することを理解し，支援してくれた妻 陽子，長女 奈那美，長男 俊平に心より感謝します。