

キーワード：さび、X線回折、大気暴露

はじめに

「さび」と呼ばれる大気中で生じる金属材料の腐食生成物は、材料が曝されていた環境によって結晶構造が異なります。このさびの結晶構造を解析することは、金属材料の腐食原因を調べたり、対策を講じたりする上で大切です。結晶構造の解明には、一般的にX線回折がよく用いられ、金属、無機物、有機物などの固体試料を非破壊で分析することができます。中でも、粉末X線回折法は、粉末や多結晶の試料によく用いられています。分析には、最小1×2cm程度の平板、あるいは約0.1g以上の粉末が必要です。一方、変色を伴う程度の僅かな腐食(厚さ数百Å以下)には、薄膜用X線回折が有効です。ここで、これらのX線回折装置で分析した事例を紹介します。

粉末X線回折によるさびの解析

(1) 炭素鋼のさび

鉄さびは一般に、水和酸化鉄(FeOOH)や $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(hematite)、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(magnetite)から成り立っています。また、水和酸化鉄には $\alpha$ -FeOOH(Goethite)、 $\beta$ -FeOOH(akagenaitite)および $\gamma$ -FeOOH(lepidocrocite)の3種類があります。 $\gamma$ は硫酸イオンや硝酸イオンの影響を受けるほか、 $\alpha$ は特に酸性領域で生成しやすいといわれています。 $\beta$ の生成には塩素イオンを必要とし、海岸で腐食した炭素鋼から検出されます。図1に、中国、韓国、日本など東アジアの環境の異なる場所で約1年間大気暴露した炭素鋼のさびのX線回折結果を示します。図のように、さびは主に $\alpha$ および $\gamma$ の水和酸化鉄です。その他に $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>も少し認められました。 $\alpha$ -FeOOHは、中国の重慶や、上海および大邱(韓国)において顕著に認められますが、日本で暴露した場合はそれほど明瞭ではなく、 $\gamma$ -FeOOHの方がはっきりしています。そこで、より多くの地点で暴露して得られた $\alpha$ -FeOOHのX線強度( $2\theta=21.21$ )と $\gamma$ -FeOOHのX線強度( $2\theta=14.13$ )の比( $\alpha/\gamma$ )を求めたところ、表1に示すような結果を得ました。

表1から、中国においては、降雨の影響が少ない屋内暴露の $\alpha/\gamma$ 比が日本よりかなり高くなっています。これらの地域は、大気中のSO<sub>2</sub>濃度が日本の5~10倍と高く、さらに、雨水のPHも日本より低いことでも知られています。このことから、この $\alpha/\gamma$ 比は、環境の酸性化の指標として利用できると思われる。

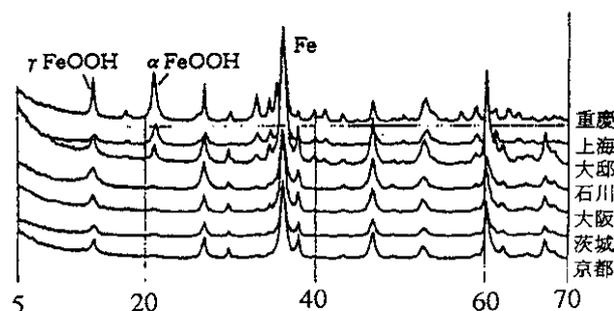


図1 東アジアで暴露した炭素鋼のX線回折結果

表1 水和酸化鉄の存在比 ( $\alpha/\gamma$ )

場所	暴露期間	屋外	屋内
奈良	93.6 -94.6.1	0.35	0.96
大阪1	93.6 -94.6.1	0.26	
大阪2	93.6 -95.6.1		1.27
京都府	93.6 -94.6.1	0.15	0.62
茨城県	94.6 -95.6	0.36	
東京都	93.6 -94.6.6	0.25	
"	" 95.6.1	1.15	
石川	93.6.1 -94.7.1		0.83
北京	94.6.1 -95.6.1	0.57	8.38
太原	94.7.20 -95.5.31	0.42	22.5
"	95.6 -96.5		8.94
上海	93.6 -94.6	2.95	1.09
"	95.6 -96.6		1.70
武漢	95.6 -96.6		0.38
貴陽	94.7 -95.7		22.74
大邱	93.8 -94.8.22	1.47	0.9
太田	95.7 -96.6		6.13
重慶	93.6.4 -94.6.4		10.15
重慶	95.6 -96.5		10.03

(2) 銅のさび

(1) と同様にして生成した銅のさびの測定結果を図2に示します。

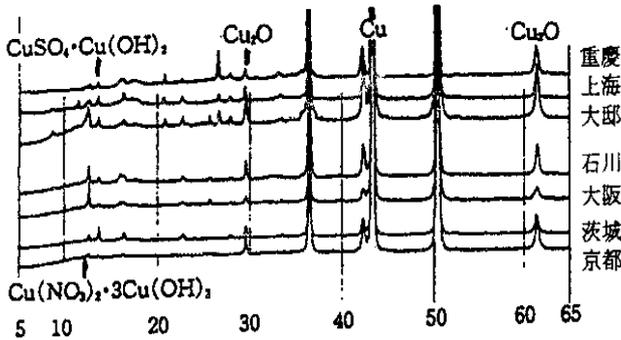


図2 東アジアで暴露した銅のX線回折結果

屋内で暴露した銅のさびは、亜酸化銅 (Cu<sub>2</sub>O) と塩基性硫酸銅 (プロコンタイト、Cu<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>) から成り立っています。しかしながら、重慶では、塩基性硫酸銅がCu<sub>2</sub>Oより多くなっています。このほか、NO<sub>x</sub>濃度の高い日本の都市型汚染地域の一部から、塩基性硝酸銅 (ゲルハルタイト Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・3Cu(OH)<sub>2</sub>) が認められました。韓国で暴露した試料からも同様な結果を得ており、韓国においてもNO<sub>x</sub>による汚染が進んでいることが推測されます。以上のように、銅のさび (緑青) は、塩基性炭酸銅ではなく、ほとんど総てが塩基性硫酸銅であるといえます。

### 薄膜X線回折による変色層の解析

薄膜X線回折法は、面内回転する平滑な試料面に、低角度でX線を照射します。その際、X線入射角を固定し、モノクロメータ用のグラファイト結晶(002)を搭載した受光側を、試料面に対し2θでスキャンさせて分析を行います。X線の侵入深さは、入射角と構成元素で決まります。薄膜X線回折用の試料は、重慶市内のホテルで暴露した2×2×0.1cmの銀板です。暴露地点の周辺には高層ビルが点在し、付近に工場等はありません。測定試料

は、暴露開始後24時間で表面に現れた変色の分析ですので、試料へのX線入射角を1°としました。この入射角では、X線の侵入深さは、表面から約0.2μm程度で、これが分析層の厚みに相当します。結果を図3に示します。

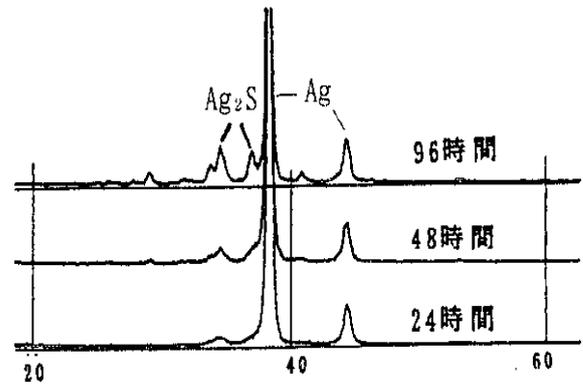


図3 薄膜X線回折の測定結果 (銀、重慶市)

図のように、変色した銀板表面から硫化銀 (Ag<sub>2</sub>S) が認められました。さらに、暴露時間が長くなると、Agの値がほぼ一定であるにも拘わらずAg<sub>2</sub>Sの強度は増え、硫化銀の生成がより進行していることを表しています。暴露当時の重慶市内のSO<sub>2</sub>濃度は、およそ130~140ppbであったので、このガスによって、表面に短時間でAg<sub>2</sub>Sが生成したものと推測されます。このように、薄膜X線回折では、結晶構造をみながら皮膜の成長過程を観察することも可能です。

### おわりに

以上のように、粉末X線回折や薄膜X線回折は、非破壊で化合物の結晶構造を明らかにすることが可能であり、腐食原因の解明だけでなく、様々な生産工程の品質管理や環境の監視にも有用であると思われます。

本件に関するお問い合わせがありましたら、機械金属部金属表面処理系 左藤眞一まで。

Phone : 0725-51-2572

(作成者 佐藤幸弘 / 1998年12月15日発行)