

(論文)

## 透過型電子顕微鏡による鋼のさびのナノ組織評価

## Nanoanalysis of Steel Rust by Transmission Electron Microscopy



坪川純之\*(工博)

Dr. Yoshiyuki Tsubokawa



中山武典\*(工博)

Dr. Takenori Nakayama

The reduction of initial construction and maintenance costs of steel bridges requires better atmospheric corrosion resistance in chloride environments. Therefore, it is important in developing steel plates for bridges to research chloride corrosion resistance factors. The steel surface in accelerated exposure tests and artificial rust have been observed by transmission electron microscopy. It has been clarified that Ti additions control the size of  $\gamma$ -FeOOH rust which is formed characteristically in chloride environments.

まえがき = 60年代高度成長期の鋼構造物の更新時期を控えて、高耐食性の鋼材の開発が急務となっている。橋梁分野においても、初期建設コストや維持管理コストを含めたライフサイクルコスト軽減の要請から、無塗装仕様耐食性鋼材の使用が増加している<sup>1)</sup>。また、従来のJIS耐食性鋼板が使用できない海浜・海岸部や凍結防止剤を散布する高塩化物環境に対しても、無塗装使用可能な耐食性鋼板が開発されている<sup>2)</sup>。鋼材の耐食性能は、生成さびの構造に支配されているといわれているが、まだまだ不明な点も少なくない。腐食機構の解明は、材料開発の指針へとフィードバックされる。本報で取上げる $\gamma$ -FeOOH(さび)は、塩化物環境にて生成し、安定性・緻密性に劣るといわれており、このさびの形成を抑制することが高塩化物環境での耐候性を高める要因になると予想される。

共著者らは、さびを抑制する合金添加として実際の暴露さび(実さび)の解析でTiを見出しており、人工さび実験でその作用を検証している<sup>2),3)</sup>。実さびの構造解析は、X線回折法によるさびの平均的な相の定量と、EPMA(X線マイクロアナライザ)による $\mu\text{m}$ オーダの元素分布解析によるものが主流であるが、実さび断面について透過型電子顕微鏡(TEM)により直接観察することができれば、X線吸収端微細構造解析法やメスパウアー法によるさびの微細構造解析<sup>3)</sup>とともに、腐食機構モデルを検証する上で重要な知見を与えるものと思われる。そのための試料作製手法として、最近登場した集束イオンビーム(FIB)が有用と考えられる。FIBでは、 $\text{Ga}^+$ イオンを界面に垂直に入射することで選択パッタの影響を小さくして、材質によらず一様な厚さの薄膜を作製することができる。また、 $\text{Ga}^+$ イオンを照射したときに発生する二次電子をモニターすることで特定箇所の加工が可能である。よって、FIBを用いることにより、実さび

断面の任意位置での試料作製が可能になり、TEMによるnmオーダでの構造解析が行えると思われる。

本報では、Cu-Ni-Ti添加を特徴とする新型耐候性鋼のTi添加効果解明の一環として、Cu-Ni-Ti鋼の実さびと人工合成したTi添加さびのTEMによる微細構造解析結果を紹介する。

## 1. 実さびの断面TEM観察

実さびは、兵庫県内の臨海工業地区(加古川市)にて、週1回5%食塩水を散布する促進暴露試験において2年経過した試料(普通鋼SM400, 0.9Cu-0.2Ni-0.1Ti鋼)を用いた。

## 1.1 TEM試料作製法

鋼とさびの界面近傍から数 $\times$ 数 $\mu\text{m}$ の小片をFIB加工装置で削りだして、3mmのモリブデンメッシュにタングステン蒸着で固定する。これを更にFIB加工装置で電子線が透過する厚さ(0.1 $\mu\text{m}$ 以下)まで薄片化した。

## 1.2 普通鋼さびの断面TEM観察

写真1に、普通鋼(SM400)さび(高塩分環境下での促進暴露試験2年)の鋼近傍の断面TEM像(中央)と電子線回折像を示す。写真1断面TEM像上部の暗い領域は、試料最表面を保護するためにコーティングしたタングステン膜である。さびの上部は層状構造をしており、鋼界面で選択的に腐食している様子が分かる。鋼はTEM像下部にタングステン膜に平行に存在する。TEM像中のA, B, C, Dの電子線回折像を、写真1A, B, C, Dにそれぞれ示す。写真1A, Cのリングはマグネタイトの311と440に、B, Dの回折点はさび、鋼にそれぞれ対応している。さび(粒子の長さ1 $\mu\text{m}$ 程度)が単独で存在していることが分かる。

## 1.3 Cu-Ni-Ti添加鋼さびの断面TEM観察

写真2(a)に、Cu-Ni-Ti添加鋼さび(高塩分環境下で

\* 鋼コベルコ科研 エレクトロニクス事業部 物理解析部 \*\* 技術開発本部 材料研究所

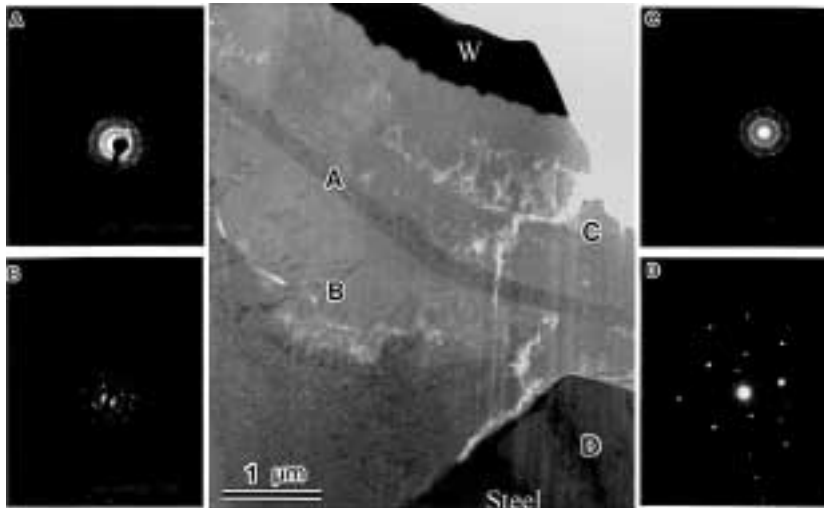


写真1 普通鋼さびの断面 TEM 観察

Photo 1 TEM cross-section observation of rust layer of mild steel

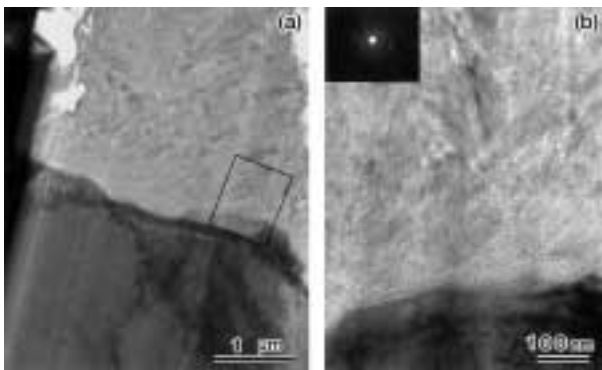


写真2 Cu-Ni-Ti 添加鋼さびの断面 TEM 観察  
(a) 低倍像, (b) 高倍像

Photo 2 TEM cross-section observation of rust layer of Cu-Ni-Ti steel  
(a) low magnification, (b) high magnification

の促進暴露試験 2 年) の鋼近傍の断面観察結果を示す。写真左部の暗い領域は、FIB 加工で残した試料の柱である。写真 2 (b) は鋼とさびの界面近傍の高倍像である。写真中のさびの電子線回折像に、マグネタイトの 311, 440 に対応するリング (微結晶) と さびの 110, 310 に対応するスポットが認められる。また、高倍像に鋼との境界に非晶質層が認められる。さび (粒子の長さ 100nm 程度) がマグネタイトの微結晶 (nm オーダ) と共存して、さびが鋼と接触していないことが特徴として挙げられる。

以上、実さびの鋼界面近傍の観察結果をまとめると、図 1 の模式図のように、普通鋼においてはマグネタイトが層状を成しており、さらに さびがマトリクスとして存在し、粒子の長さが 1 μm 程度である。それに対して、Cu-Ni-Ti 添加鋼の さびはマグネタイト微結晶と混在しており、さびの粒子の長さは 100nm 程度であることが明らかになった。

## 2. 人工さびの TEM 観察

Ti 添加効果を見るために、加水分解法にて人工合成した さびを以下の試料作製法により TEM 試料とし、高分解能観察を行った。

### 2.1 TEM 試料作製法

人工さびをエタノールとともにメノウの乳鉢でよく粉砕し、超音波洗浄器により分散させた。これをマイクログリッド (μm オーダの穴の開いた高分子膜にカーボン蒸着して、電子線に対して補強した試料支持膜) ですくい乾燥させた。マイクログリッド上に乗ったさびは、マイクログリッドと像が重なるため観察に適さず、マイクログリッドの縁に付いたさびを観察または分析した。

### 2.2 Ti 無添加 さびの TEM 観察

写真 3 に Ti 無添加 さびの (a) 低倍像, (b) 高倍像を示す。さびの粒子の長さは 300nm 程度である。電子線回折像より粒子は単結晶であり、高倍像において

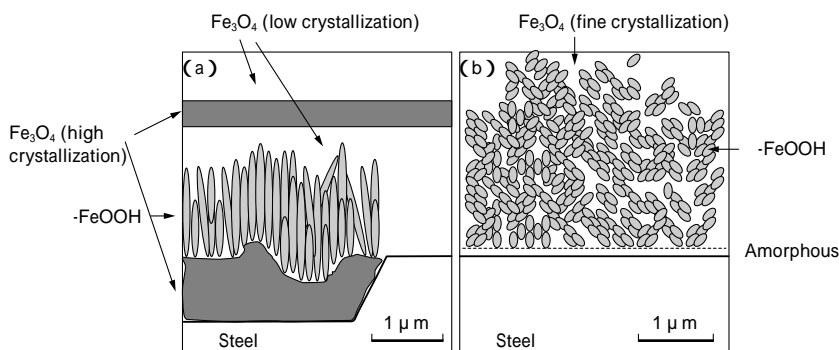


図 1 鋼さびの断面の模式図 (a) 普通鋼, (b) Cu-Ni-Ti 添加鋼

Fig. 1 Schematic illustration of rust layers on steel (a) mild steel, (b) Cu-Ni-Ti steel

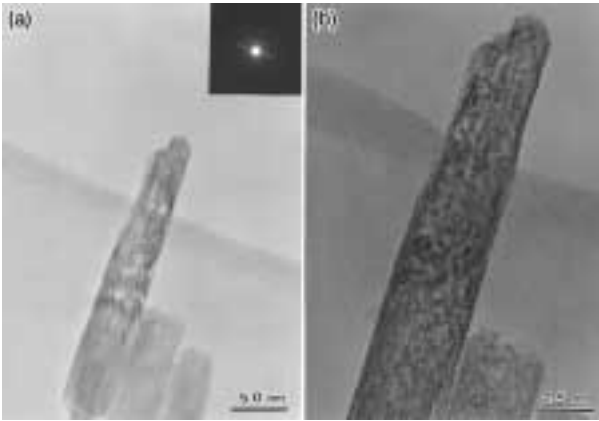


写真3 Ti無添加 さびのTEM像  
(a) 低倍像, (b) 高倍像

Photo 3 TEM observation of artificial Ti non-addition -FeOOH  
(a) low magnification, (b) high magnification

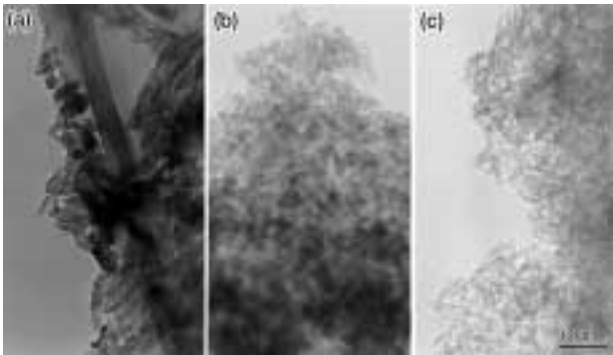


写真4 Ti添加 さびのTEM像

(a) Ti/Fe = 1%, (b) Ti/Fe = 2%, (c) Ti/Fe = 6%

Photo 4 TEM observation of artificial Ti addition -FeOOH at  
Ti/Fe = (a) 1%, (b) 2%, (c) 6%

200 の格子縞が観察されている。

### 2.3 Ti添加 さびのTEM観察

写真4にTi添加(重量比 Ti/Fe = 1, 2, 6%) さびの低倍像を示す。さびの粒子の長さは数十 nm である。Tiの重量比の増加に伴い さびの粒子が微細になるのが分かる。写真5には、写真4と同じものの高倍像を示す。写真5(a) Ti添加量1%のTEM像において、格子像より数 nm オーダの単結晶で結晶方位のわずかに異なる粒の集合体からさび粒子が構成されていることが分かる。また、回折コントラストより格子ひずみが存在することが分かる。写真5の格子像のコントラストを比較することにより、Ti添加量の増加に伴い さびの結晶性が悪くなっていることが分かる。結晶性の劣化は、X線吸収端微細構造解析法の結果<sup>3)</sup>とよく一致している。

人工さびのc軸を含む面で割ったときの構造モデルを図2に示す。単結晶の粒がTi添加量の増加に伴い微細化して、結晶性が劣化していくと考えられる。

以上をまとめると、Ti添加 さびがTi添加量の増加に伴い さび粒子の大きさが小さくなること、結晶性が劣化しており、実さびと対応が取れていることが分かった。

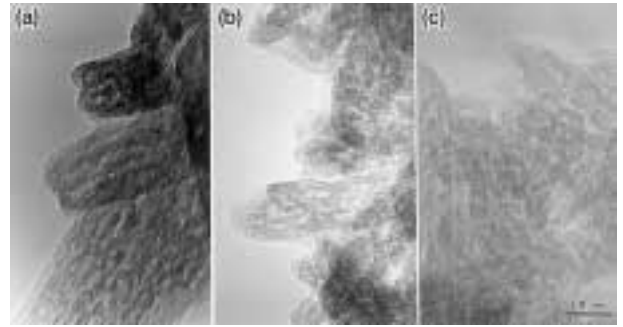


写真5 Ti添加 さびの高分解能TEM像

(a) Ti/Fe = 1%, (b) Ti/Fe = 2%, (c) Ti/Fe = 6%

Photo 5 HR-TEM observation of artificial Ti addition -FeOOH at  
at Ti/Fe = (a) 1%, (b) 2%, (c) 6%

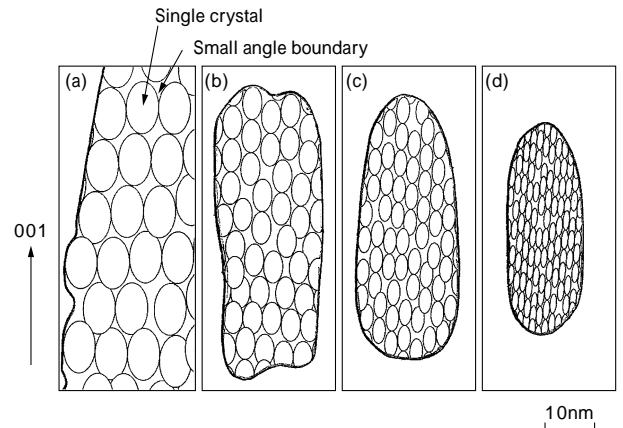


図2 Ti添加人工 さびの断面の模式図

(a) 0%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 6%

Fig. 2 Schematic illustration of cross-section view of Ti-addition artificial -FeOOH particles at Ti/Fe = (a) 0%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 6%

むすび=実さびと人工さびをTEM観察することで、さびにおけるTi添加によるさび粒子の微細化効果が示された。このように、さびをTEM観察することにより、さびの微細構造をどのように制御するかヒントが読取れるようになると思われる。今後、EELS(電子エネルギー損失分光法)などの分析も加えてさびの状態を評価することで、より多くの情報を引出していく予定である。

### 参考文献

- 1) (社)鋼材倶楽部, (社)日本橋梁建設協会: 耐候性鋼の橋梁への適用 [解説書] (2001).
- 2) 中山武典ほか: R&D 神戸製鋼技報, Vol.51, No.1(2001) p.29.
- 3) 中山武典ほか: 日本金属学会秋期(第127回)大会(2000) p.93.