

クレーム対応のための分析試験の高度化（第1報）

—橋梁で使用された耐候性鋼材に生じた腐食生成物の分析—
山口貴嗣*

Advanced analytical testing for complaint handling (I)
Analysis of corrosion products on weathering steel used in bridges
YAMAGUCHI Takashi*

長期間橋梁として使用された耐候性鋼材の表面を覆っている腐食生成物について、複数の手法を併用して分析を実施した。当センターで通常実施している分析手法ではFe（鉄）、O（酸素）、Cl（塩素）などの元素が検出され、この結果の元素の比率等から塩素が関与した腐食であるといった推測をするのみであった。今回、時間をかけて複数の分析手法による解析を実施した結果、X線回折法により含有成分を推定でき、電子プローブマイクロアナリシス法により元素分布を把握、ラマン分光分析によって腐食生成物の各層の成分分布を確認できるなど、今まで以上の詳細な情報を得ることができた。

1. はじめに

岐阜県では企業からの依頼に応じて、さまざまな分析・試験を実施している。これら依頼試験においては、定期的な性能チェックおよび品質確認のための試験以外のクレーム・トラブルに関する試験・調査依頼は、全ての依頼のおおよそ20%を占めている。

この中で特に多いのが異物確認のための内容で、クレーム・トラブルに関する依頼の約50%に達している。

本研究は、このような状況において相談者により詳細な結果を提供するため、従来から実施している単一の試験での調査から、複数の機器による調査に広げられないかと考え、企業等と協力して分析・試験を実施するモデルケースとしての共同研究などを進めている。

今回の内容は、その事例の一つとして国立大学法人東海国立大学機構岐阜大学と共同で実施した試験内容を報告するものである。

橋梁などの腐食されることを前提とした構造物においては、鋼の表面に保護性を有する緻密な錆を形成するように設計された耐候性鋼材（たいこうせいこうざい）が多く用いられている。

今回持ち込まれたサンプルは、設置から約40年使用された橋梁から採取されたものであるが、長期間使用されていたにもかかわらず、腐食の進行が少なく、十分に役割を果たしていたものと考えられる。本研究では、この腐食生成物の構造を明らかにすることで、錆の生成過程や環境等の推測をするものである。

2. さびの分析方法

2.1 測定機器および条件

X線回折の測定は、粉末にした腐食生成物をガラス板製の試料ホルダー（試料部：幅20mm×高さ18mm×深さ0.2mm）に充填し、株式会社リガク製『自動X線回

折装置 SmartLab』で測定を実施した。X線源はCu封入管球で管電圧、管電流はそれぞれ40kVおよび30mAとした。検出器は高速一次元検出器（D/teX Ultra）を用い集中光学系にて測定した。

測定条件は、測定角度範囲 $2\theta = 20 \sim 90^\circ$ 、ステップ幅 0.020° 、スキャンスピード $1^\circ/\text{min}$ のステップスキャンで測定した。

ラマン分光分析には、レニショー株式会社製『顕微ラマンシステム inVia Reflex』を利用し、1800 l/mmの回折格子を用い、波長532nmのグリーンレーザーで分析を行った。

電子プローブマイクロアナリシス（EPMA）には、日本電子株式会社製『電子プローブマイクロアナライザ JXA-8530F』を利用し、加速電圧15kV、照射電流 $5.0 \times 10^{-8} \text{A}$ 、1点あたりの測定時間20msの条件でマッピング測定をおこなった。Fe測定にはTAPH型分光結晶（191.17mm）を、O測定にはLDE1型超軽元素用分光素子（110.78mm）を、Crおよびその他の元素測定にはエネルギー分散型X線分析装置（EDS）を用いて分析を行った。

2.2 測定用試料の作成

試験片は、砥石ディスクを用いた精密切断機で切断した。このとき、クーラントの代わりに蒸留水を循環させることで試料の汚染を減じた。

この加工時に生じた腐食生成物の欠片を収集し、乾燥させたものをX線回折の測定用とし、アルミナ製の乳鉢を用いて粉砕したものを試験に供した。

この切断サンプルを水洗・乾燥させたものを断面観察用として、アクリル系の樹脂で包埋し耐水研磨紙2000番まで研磨した。さらに $3\mu\text{m}$ および $0.1\mu\text{m}$ のアルミナ懸濁液を使ったバフ研磨をおこない、鏡面仕上げしたものをラマン分光分析用のサンプルとした。

また、EPMA測定には、ラマン分光分析を終えたサンプルを流用し、これにプラチナを約10nm蒸着したも

*技術支援部

のをマッピング測定用試料とした。

3. 結果及び考察

3. 1 X線回折測定

耐候性鋼材に生じた腐食生成物の測定データを図1に示す。

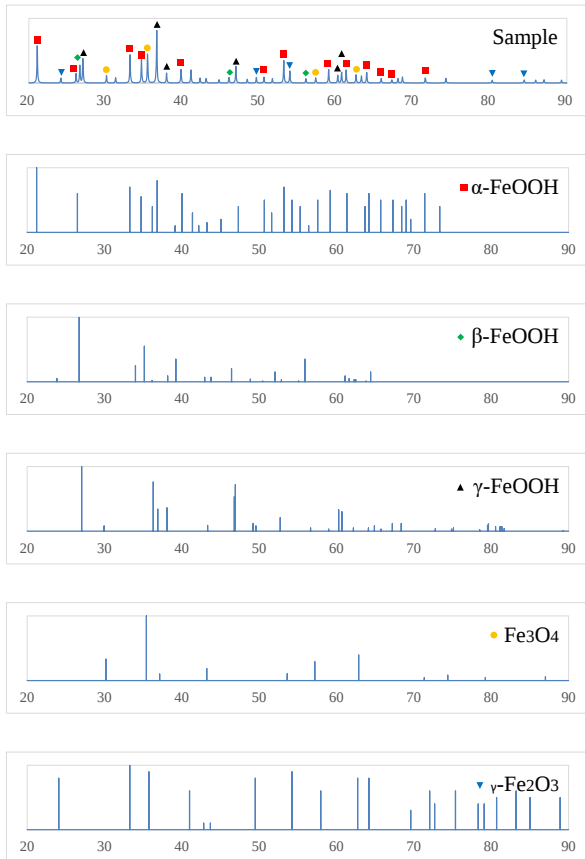


図1 腐食生成物のXRD測定結果と比較用標準スペクトル

多くの化合物が混在した様子で、全てのピークについて帰属を試みたところ、 α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH、 Fe_3O_4 、 γ - Fe_2O_3 の存在を確認できた。

それぞれの化合物についてはICCD粉末回折データベースを参照して照合し、帰属できたピークには印を付けてサンプルのスペクトル上に表示した。

3. 2 ラマン分光分析

XRDで確認された化合物について、それぞれモデルとなるスペクトルを探索した。化合物の純物質で得られるスペクトルと似ているスペクトルを、実際の試料の中から見出し、マッピング解析を行う場合の参照用スペクトルとした。

実試料のスペクトルはピーク全体が整っているわけでもなく、ノイズも多くみられるがマッピング解析を行う場合には実際の試料から得たスペクトルのほうがマッチしやすく、化合物ごとのマップデータを得やすいという特性があった(図2)。

マッピング測定にはレニショー株式会社の独自技術で

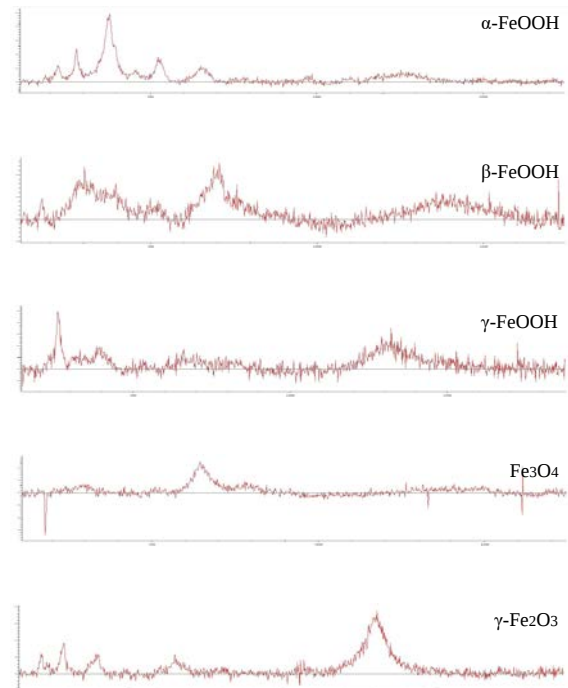


図2 ラマン分光分析のマッピングで用いたモデルスペクトル

あるラインフォーカスマッピング(StreamLine™)の機能を使用した。

この方法は励起レーザー光をライン状に集光した形で試料に照射して、一度に数十ポイント分のラマンスペクトルを同時観測しながら、各点のスペクトルを積算することで高速に測定できるものである。

この方式を用いて各化合物成分のモデルスペクトルを用い、多変量解析の一種であるDCLS(Direct Classical Least Squares)法に基づいて各成分の分布イメージを構築した、マッピング解析画像を図3に示す。

今回用いた手法は、吉岡らが塗膜下腐食の観察に用いた手法を参考に実施したものであるが、モデルスペクトルについては全く異なっており、各ピークの強度等についても純物質の強度比とは違うものになっている。

腐食生成物の層内においては純粋な化合物としてではなく、さまざまな物質が混在している状況であると考えられることから、今回は実試料からのスペクトルを使用した。

3. 3 EPMA測定

EPMAによるマッピングを実施する前に、EDSによる定性分析を実施し、含有成分を確認した。事前確認で含有していることが判明したFe、Oについて波長分散型X線分析(WDS)によるマッピングを取得し、同時に二次電子像、組成像およびEDSによる全元素マッピングを取得した。

図4に示したように、Feは腐食生成物の層全体に分布しており、あまり偏りが無いように見える。Oについては、濃度分布の偏りが見られ、このあたりで化合物の

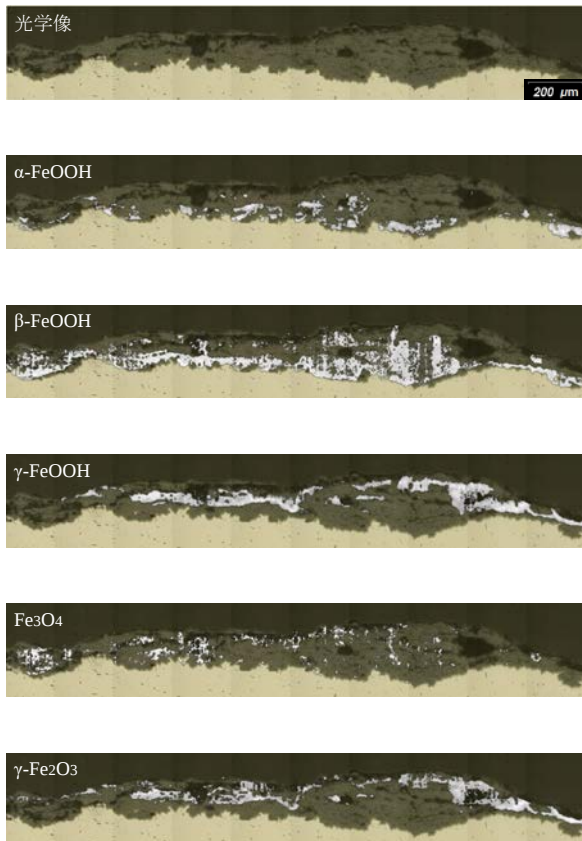


図3 ラマン分光分析による化合物ごとのマッピング解析画像

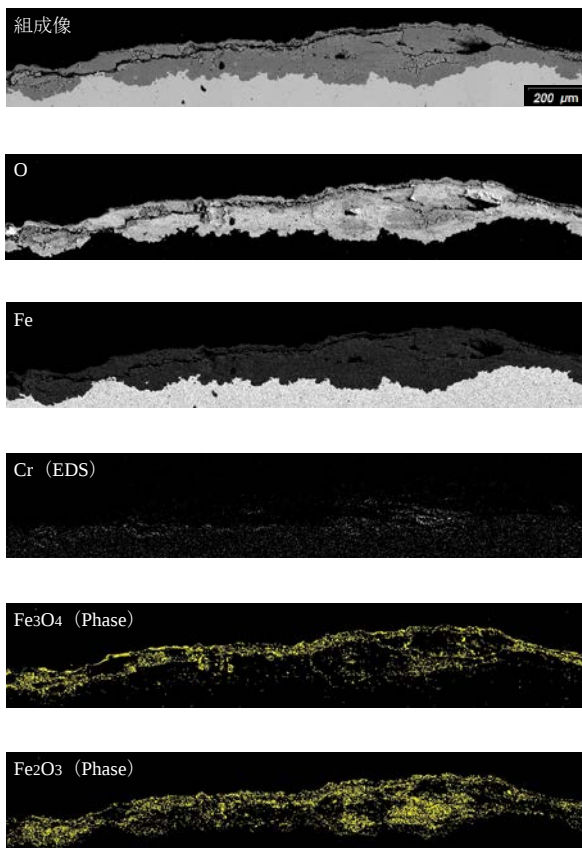


図4 EPMA マッピングと相分析による解析マップ

違いがあるのではないかと推測される。また、EDS によるマッピング結果から、ごく微量ながら地鉄付近においてCrの濃化が見られた。このようなケースがあることから目的元素のWDS測定だけでなくEDS測定を併用することは非常に有効であることがわかる。

また、この測定データをもとに相分析を実施し Fe_3O_4 および Fe_2O_3 と推測される解析マップデータを作成した(図4の下側2つの画像)。

この解析画像は、FeとOのマッピングデータから2元素の相関で散布図を作成し、元素同士が特定の関係を持つ領域ごとに色分けして表示したものを、マップデータに重ねて表示したもので、図5のような散布図を基に作成することができる。

この散布図で、左側上部にある点の集合部分は酸素がほとんど含まれていない領域であるため地鉄と考えられ、これを反映した解析マップにおいてもFeのEPMAマップと一致している。このことから、散布図の下部の点の集合部分は、それ以外の領域を示しており、中でも酸素濃度が0%に近い部分は包埋樹脂の部分であると考えられ、解析マップの左下部分の領域は組成像の黒色部分と一致しており、樹脂成分の領域であると考えられる。

残りの部分については、Feとの原子数比が低い順に左から配置されていると考えられ、 Fe_3O_4 (1 : 1.3)、 Fe_2O_3 (1 : 1.5)、 FeOOH (1 : 2)の順に領域を形成していると考えられ、これを反映させた解析マップの作成を試みた。 Fe_3O_4 は酸素濃度が低い場合に発生するとされており、腐食生成物の割れた部分など、すきまに発生しているように見えることから、組成像のマッピング結果を比較しても妥当であると考えられる。

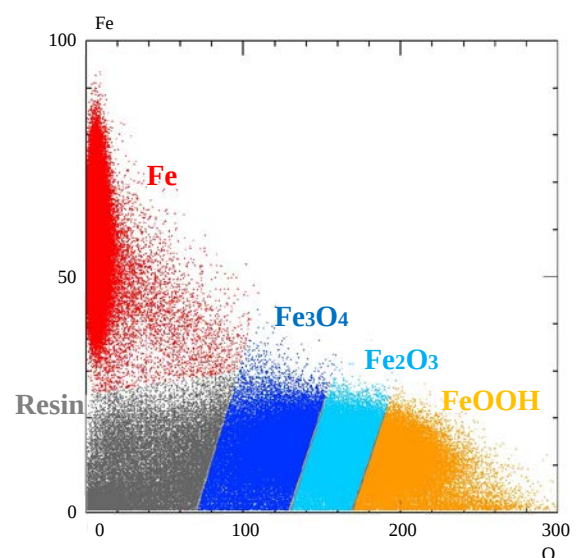


図5 FeとOにおける原子数比の相関を示した散布図

また Fe_2O_3 は腐食生成物層全体に分布しているように見える。 $\gamma\text{-FeOOH}$ は約 200°C 付近で水分を失い、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ となるとされており²⁾、切断時の熱の影響で Fe_2O_3 となってしまったのではないかと推測される。

3. 4 腐食生成物層の構造

ここまでの各種分析データから、腐食生成物層には $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\beta\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が存在していることがわかる。

外層付近はラマン分光のマッピング解析からもわかるように $\gamma\text{-FeOOH}$ が多くみられる。これについては $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が脱水・結晶化することで生成していると考えられており、湿潤・乾燥することによって $\text{Fe}(\text{OH})_2$ あるいは $\text{Fe}(\text{OH})_3$ に変化するような不安定な状態であると思われる。

中層付近には $\beta\text{-FeOOH}$ が分布していることがラマン分光のマッピング解析から明らかになっているが、 $\beta\text{-FeOOH}$ は塩化物環境に特徴的なさびであり、塩分の共存下で生成したものであると考えられている³⁾。

EPMA での元素マッピングでは Cl の分布は確認されていないが、ごく微量の濃度で $\beta\text{-FeOOH}$ の結晶構造の中に取り込まれて存在しているのではないかと考えられる。

内層には $\alpha\text{-FeOOH}$ が分布しており、また EPMA の元素マッピングから Cr の濃化も確認されている。これは、 $\alpha\text{-FeOOH}$ の Fe の一部が Cr に置き換わって存在し

ていると考えられており⁴⁾、Cr が約 3%程度含まれている $\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{)OOH}$ として安定化したと予想される。

また、腐食生成物のひび割れのすき間等には、 Fe_3O_4 の存在も確認できた。

4. まとめ

今回の耐候性鋼材に生成された腐食生成物の分析では、通常使われている EDS による定性分析だけでなく、X 線回折による含有化合物の推定や、EPMA およびラマン分光を併用した層構造の解析などにより、今まで以上の詳細な情報が得られることが分かった。

このような解析手順を明確化して手法を残すことで、同様のケースでは迷うことなく分析を提案することが可能となり、今後の企業支援に役立てることができる。

【謝 辞】

本研究を遂行するにあたり、測定に協力いただきました、国立大学法人東海国立大学機構岐阜大学の馬場梨瑛さんに深く感謝します。

【参考文献】

- 1) 吉岡ら,材料と環境 64,pp251-258,2015
- 2) 三沢俊平,防食技術 32,pp657-667,1983
- 3) 長野ら,材料 44,pp1314-1319,1995
- 4) 山下ら,材料と環境 46,pp26-32,1994