



放射光 XAFS を用いた In-situ 観察による 焼結材料の腐食過程の把握

長瀬 直樹, 岡野 知晃
出光興産株式会社

キーワード：放射光, XAFS, 焼結材料, 腐食, In-situ, 窒素/酸素雰囲気, 防錆油

1. 測定実施日

2017年9月26日	BL11S2	(2シフト)
2017年9月27日	BL11S2	(2シフト)
2017年10月4日	BL11S2	(2シフト)
2017年10月5日	BL11S2	(2シフト)

2. 概要

種々の金属が接触状態にあり気孔も数多く存在する焼結材料は、溶製材料に比べて腐食し易いと言われるが¹⁾、その腐食メカニズムが明確になっておらず、さびを防止するために塗布する防錆油も適正な選定が出来ていないのが現状である²⁾。例えば、Fe-Cu-Ni-Mo-C 系焼結材料では、一般に島状に点在した Fe さびを生じるが、Fe とどの金属間がさび易いか、表面或いは内部にある気孔周辺部のいずれからさびが発生し、気孔の形状や配列によりどのようにさびの進行が影響されるかが明確になっていない。そのため、防錆油としてどのように油膜を形成し、どの腐食反応を重点的に抑制すれば良いかの判断が難しいのが現状である。筆者らは、防錆油の塗布等の適正な防食対策に結び付けるため、まずは水と酸素に曝された焼結材料の腐食過程の In-situ 観察を検討している²⁾。

本報では、5%-NaCl 水溶液を付着させた Fe-Cu-Ni-Mo-C 系焼結材料を X 線を透過する半密閉容器に保持し、大気中を想定した加湿した窒素/酸素混合ガスを連続的に容器内に流しながら、XAFS 蛍光法で Fe-K α の測定を行った。

その結果、5%-NaCl 水溶液を付着させると、短時間で材料の表面にさびが目視観察されるが、4 時間まででは Fe-K α のエネルギーシフトが認められず、この条件では蛍光法で観察する約 1 μ m の深さまでさびが進行していないと推定した。一方、試験後の材料を加湿した窒素/酸素ガスとともに容器内に約 1 日密閉後に再度測定すると、蛍光法、Fe-K α のエネルギーシフトが認められた。また、軒下に 1 年間大気暴露した材料でも Fe-K α がエネルギーシフトしていた。

これらのことから、NaCl を付着させ加湿した窒素/酸素混合ガスに連続的に曝された焼結材料では、軒下に長期間大気暴露した場合と同様に、数分で表面がさび始めて約 1 日経過すると数 μ m の深さまでさびが進行すると示唆された。

3. 背景と研究目的

近年、自動車の軽量化、低コスト化、電動化に対応して適用部位や用途が拡大している焼結材料は、様々な金属粉末を混合して型に入れて成形し焼き固めることで、必要な要求特性を満たす複雑な形状の部品を容易に作る事が出来る³⁾。しかし、焼結材料には多くの気孔があり、組成も不均一であるため溶製材料に比べてさび易いと言われ、適用拡大のために様々な金属が混合されるようになって、更にさび易くなってきている。通常、これを防止するために防錆油が塗布されるが、種々の金属間で様々なガルバニック電池が形成されているため、適正な油剤選定による十分なさび止め効果が発揮されているとは言い切れない²⁾。

これまで、屋内外での暴試験や水半浸漬防錆試験などによる防錆性評価、試験後の材料表面の観察並

びに電気化学測定の利用による解析が試みられてきたが、其々、目視のため連続的・定量的な観察とさびの判定が難しい、大気条件でかつ水や油が付着した状態で観察出来ず材料内部の情報も得られない、対となるアノード-カソード反応の特定が難しいなどの理由により、さびの進行過程を明確には把握できていない¹⁾。一方で、放射光を活用した XAFS の検討例として、真空中やヘリウム中での電子収量法では、Ex-situ での極表面での耐候性鋼のさびの観察例はみられるが⁴⁾、大気中での経時変化を連続的に把握したものではない。

そこで、X線を透過する半密閉容器中に腐食因子を付着させた焼結材料を保持し、大気中を想定した加湿窒素/酸素混合ガスをフローしながら XAFS 蛍光法で Fe-K α 測定を行い、そのエネルギーシフトからさびの進行過程を考察した。

4. 実験方法

4.1 供試材

下記 3 条件の Fe-Cu-Ni-Mo-C 系焼結材料 ($\phi 8.2 \times 5\text{mmL}$, 密度 6.5g/cm^3) を供試材とした。

- ① 未処理 (NaCl を付着させていない) 材料
- ② 5%-NaCl 水溶液に 5 分間揺動浸漬した材料
- ③ 軒下暴露場に 1 年間暴露した材料 (暴露箇所: 千葉県市原市の海岸から約 2km)

4.2 In-situ 測定操作

焼結材料を保持し、その状態を目視観察出来、X線を透過するカプトンの窓を付けた窒素/酸素ガスフローが可能な Fig.1 に示す測定用セルを準備した。用意した測定用セルに対して、Fig.2 に示すようなガスフローラインを製作した。接続状態の概要を Fig.3 に示しておく。操作としては、アルゴンパージしたグローブボックス内で、焼結材料に 4.1 の各条件で NaCl を付着させ、その後材料を測定用セル内の架台に保持し、蓋をしバルブを閉めて密封する。次に、この測定用セルを窒素パージしたガスフローラインに接続、ガスバルブを閉にして、イオン交換水でバブリングされ加湿された窒素/酸素混合ガスを供給 (150ml/min) 温湿度センサの表示が 90%RH 以上であることを確認後に XAFS の測定を開始した。

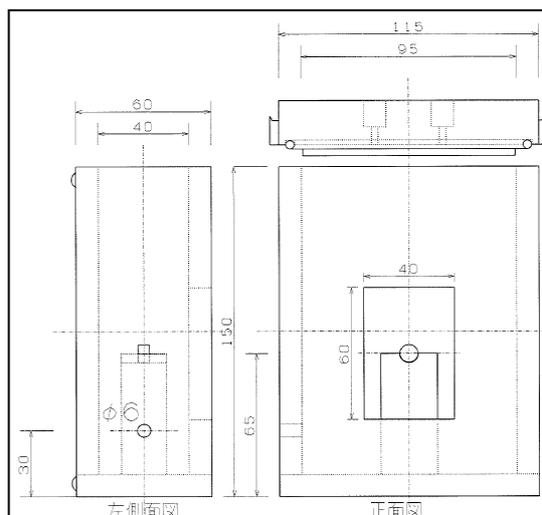


Fig.1 測定用セル

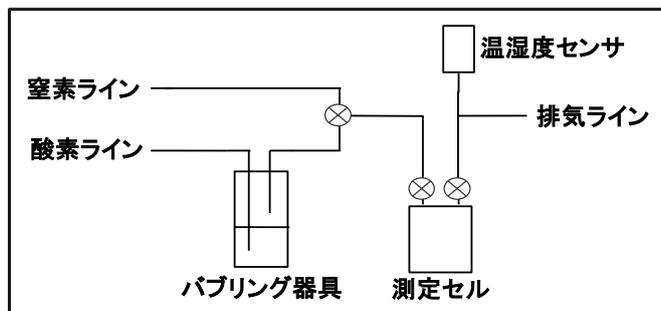


Fig.2 ガスフローラインの概要

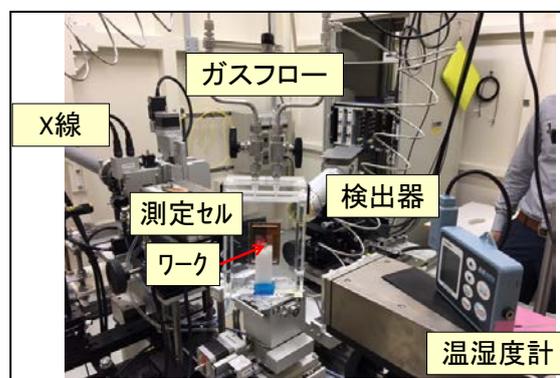


Fig.3 ガスフローラインの概要

4.3 XAFS 測定条件

(財) あいちシンクロトロン光センターの BL11S2 を使用して、XAFS 蛍光法により、4 時間までの繰り返しで Fe-K α を測定した。

5. 結果および考察

5.1 In-situ の XAFS (蛍光法) 測定結果

Fig.4 に、未処理すなわち NaCl を付着させていない焼結材料に、加湿した窒素/酸素ガスをフローさせながら Fe-K α を繰り返し測定時の吸収強度 (任意単位) を示す。その結果、窒素/酸素ガスフロー4 時間まで、Fe-K α のエネルギーシフトが認められなかった。Fig.5 に示す 5%-NaCl に 5 分間浸漬後の材料においても、窒素/酸素ガスフロー4 時間まででは、いずれも Fe-K α のエネルギーシフトが認められなかった。これらのことから、5%-NaCl を付着させても、さびの深さは表面から約 1 μ m までには達していないと推定する。

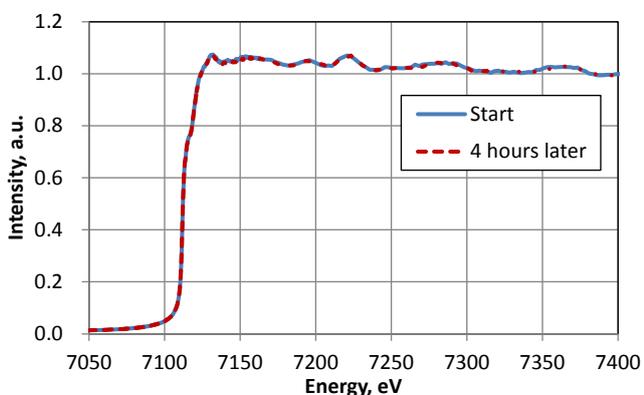


Fig.4 未処理材の Fe-K α の経時変化

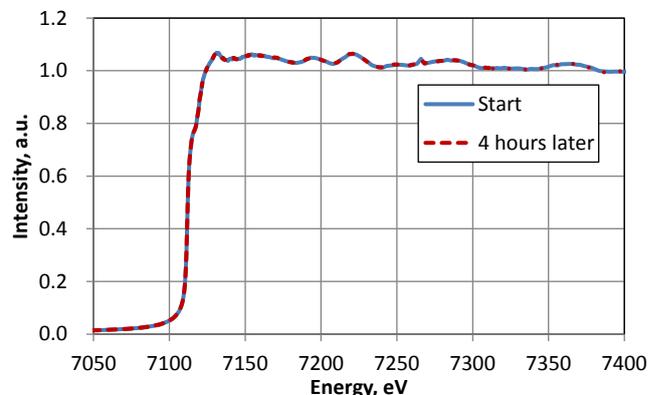


Fig.5 NaCl 浸漬材の Fe-K α の経時変化

5.2 試験後 1 日経過した材料の XAFS (蛍光法) 測定結果

5%-NaCl に 5 分間浸漬し 4 時間のガスフロー測定後の材料について、加湿した窒素/酸素雰囲気のまま容器内に密閉して 1 日保持したのち、目視のさびが確認出来る箇所と確認出来ない箇所を比較した (Fig.6)。さびが目視確認出来ない箇所に比べて、確認出来る箇所では、Fe-K α が高エネルギー側にシフトした (Fig.7)。このことから、Fe の価数が増大、すなわち酸化したと推定され、5%NaCl を付着させた窒素/酸素中の材料は、約 1 日経過すると表面から約 1 μ m 深さまでさびが進行したと推定する。

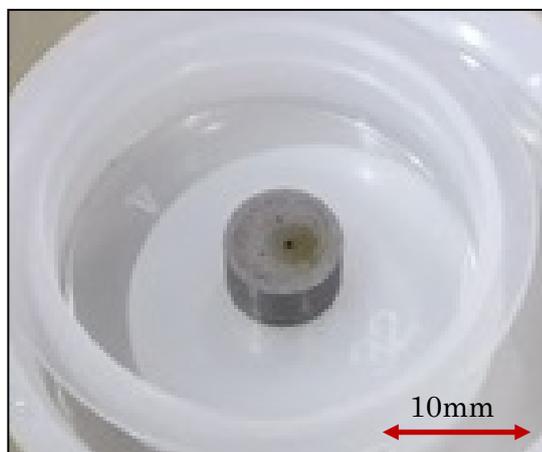


Fig.6 試験後 1 日経過材の外観

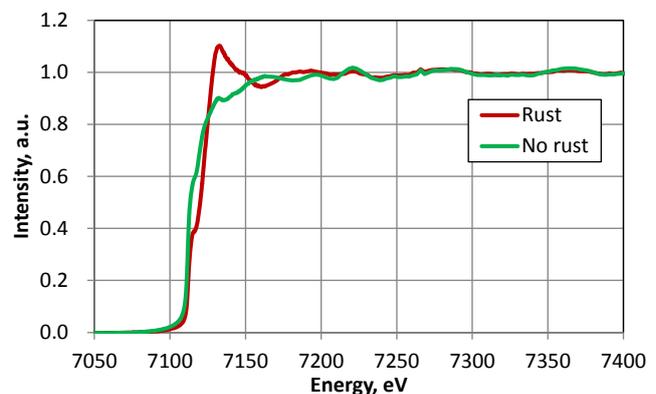


Fig.7 試験後 1 日経過材の Fe-K α の経時変化

5.3 軒下に大気暴露1年後の材料のXAFS（蛍光法）測定結果

Fig.8に、軒下暴露場で約1年間暴露した材料の外観を示す。この材料について、Fig.9に、目視でのさび濃色部と淡色部、並びに未処理材の試験開始時と比較として蛍光法 Fe-K α の測定結果を示す。Fig.9をみると、Fig.7と同様に、試験開始時に比べて、さび淡色部及び濃色部で高価数側にエネルギーがシフトしており、軒下暴露で1年経過すると、1 μ m程度の深さのさびを生じることが確認できた。

次に、Fe-K α の7120eVとFe₂O₃-K α の7150eVに固定して、其々10X8.5mmの範囲を2次元操作しながら試料観察を行った。得られた結果に対して、Fig.7のさび有り・さび無しスペクトルにおけるFe₂O₃ (7150eV)の強度がいずれも1、Fe (7120eV)の強度はさび有りが0.49、さび無しが0.70であることから、 $Y = (0.7 - X) / (0.7 - 0.49)$ 、 $X = (\text{試料の7120eVでの強度}) / (\text{試料の7150eVでの強度})$ の式にて、各観察箇所におけるY即ちFe₂O₃の割合を求め作図した(Fig.10)。これにより、Fe₂O₃即ちさびの分布状態が2次的に把握できる。また、CuのK α 特性X線エネルギーで10X8.5mmの範囲を2次元操作しながら試料観察を行った結果をそのままFig.11に示す。両図をみると、Feの酸化物(水酸化物)と思われる箇所が濃化している部分でCuが淡化していた。これらの結果だけで推論することは難しいが、マッピング測定を経時的に測定していくと、材料のさび易い箇所とさび難い箇所が生じるかなどを考察出来る有効な手法と考える。

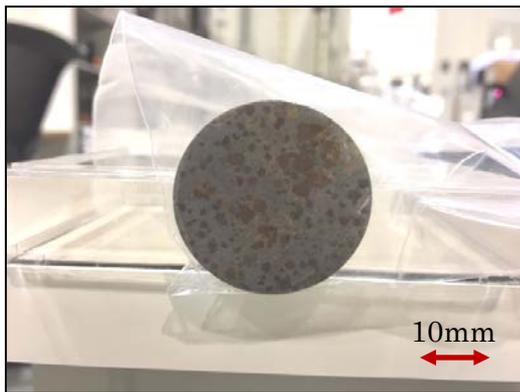


Fig.8 軒下暴露1年後の材料外観

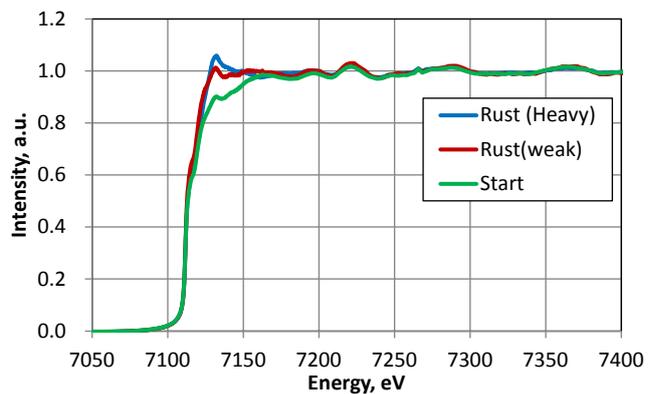


Fig.9 軒下暴露1年後材のFe-K α

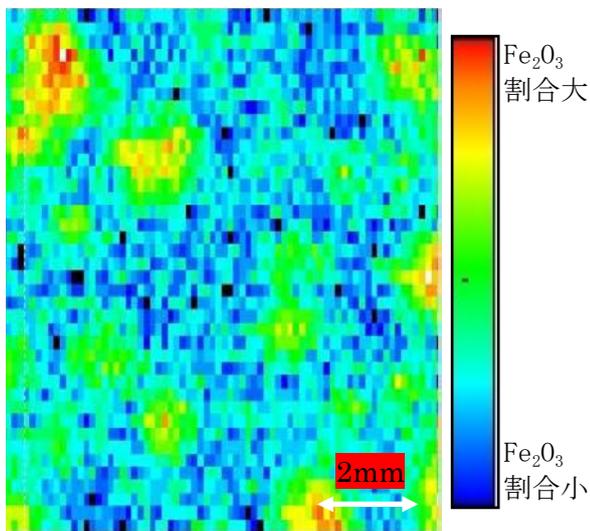


Fig.10 蛍光X線から求めたFe₂O₃の割合

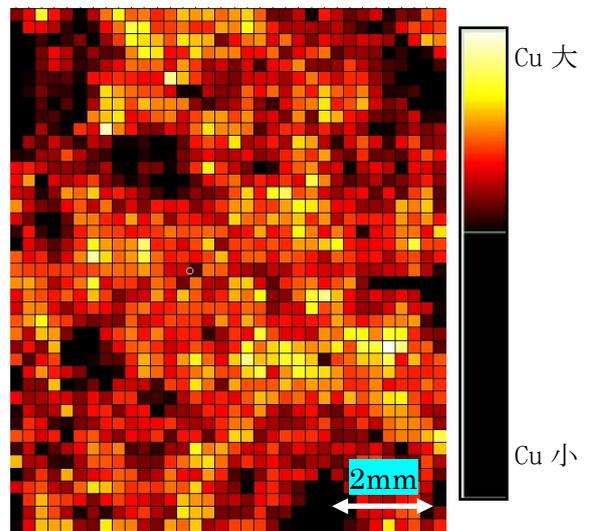


Fig.11 Cuでのマッピング結果

6. 今後の課題

以上の結果から、放射光 XAFS を用いると、大気中での金属材料のさびの起点からその進行過程までを把握可能と考えられ、焼結など複数の腐食反応が組み合わさって進行する材料に対して、防錆油がどの反応を抑制すれば効果的か、またどのように抑制するかを In-situ で把握できる可能性が示唆された。

今回の実験では、大気中でのさびの進行を観察するため、XAFS の蛍光法で Fe-K α を測定したが、数時間の In-situ 測定では、蛍光法で観察される深さまでさびが到達しなかった。ただ、1日経過後に Ex-situ 測定すると、蛍光法で観察される深さまでさびが進行していた。今後、低入射角での蛍光法による Ex-situ 測定、電子収量法による Ex-situ 測定やマッピング測定などを組み合わせて幅広い観察面の深さ方向を含めたさびの進行を観察・考察して行きたい。

7. 参考文献

- 1) 岩嶋ら：材料と環境 2015 (2015).
- 2) 長瀬ら：材料と環境 2017 (2017).
- 3) 粉体粉末冶金便覧：粉体粉末冶金協会編, 165 (2010).
- 4) 木村ら：放射光, Vol.16, (2008).

謝辞

本研究は、(財) あいちシンクロトロン光センターの無償利用制度によって行ったものであることを記して謝意を表する。