

16. 高輝度シンクロトロン放射光による疲労クラックの 屈折コントラストイメージング観察

中山 武典* 湯瀬 文雄**

【高輝度放射光による屈折コントラストイメージングの原理】

材料・物質の内部の様子を非破壊的に観察する手法として、一般に透過 X 線が汎用されているが、そのコントラスト画像は物体内部の X 線の吸収率の違い(X 線の吸収効果)を原理として得ている。一方で、高輝度シンクロトロン放射光が有する極めて平行性(指向性)の高い X 線では、被写体と X 線検出器との距離を十分長くとり(通常 1 m 以上)、X 線の屈折の効果を利用することによって、従来の吸収コントラストでは得られないより鮮明なコントラスト画像を得ることができる⁽¹⁾⁽²⁾。X 線に対する物質の屈折率は、真空の屈折率 1 よりもわずかに小さな値を有しており、被写体の物体内部に密度差があると、これがレンズのように作用して、X 線を拡散させたり集光させたりするためである。図 1 に、材料中にボイドがある場合の吸収コントラストおよび屈折コントラストの各々のイメージング画像の原理図を示す。前者では、観察試料と検出画面の間の距離を置くことによって、明色の吸収像の輪郭に沿って暗線が形成され、後者に比べて、材料中のボイドをより高感度に観察可能であることが示唆される⁽³⁾。

【特色】 高輝度放射光を利用した屈折コントラストイメージング観察法の特色は、次の通りである。

- (1) 従来の吸収コントラスト法に比べて格段に解像度の高い X 線イメージング画像が得ることが可能。
- (2) 被写体と X 線検出器との距離を変えることにより、イメージングコントラストを調整することが可能。
- (3) 以上より、材料中のクラックやボイドを MnS などの非金属介在物や材料組織との関連で高感度に観察することが可能。
- (4) さらに、放射光施設内に引張試験機を導入し検出系として CCD カメラを組合せることにより疲労クラックの発生と

その進行過程を高感度に追跡することなどが可能。

【性能、限界】 X 線を透過させてイメージング画像を得るので、X 線エネルギーと試料の X 線吸収係数の関係より、観察試料の厚さに制限がある。ちなみに、SPring-8/BL24XU (兵庫県ビームライン)でアルミニウム材を観察する際の試料厚さの上限は、X 線エネルギー 15 keV で 2 mm, 25 keV で 10 mm 程度である。鉄鋼材料の場合は、X 線エネルギー 25 keV で 0.5 mm 程度である。また、同ビームラインで通常得られるイメージング画像の分解能は 5 μm 程度であるが、さらに、Si 単結晶のブラッグ回折による非対称反射を利用することにより、分解能を 20 倍以上に向上させることができる⁽³⁾。

【応用範囲】 本法の応用は、生体組織の観察やがん検診など、生物・医学分野で先行しており⁽⁴⁾、構造材料分野での適用例は少ない⁽³⁾。しかしながら、前述の特長を有していることから、疲労、クリープ、水素脆化、腐食疲労、応力腐食割れなどの破壊現象から、材料内の組織、材料欠陥、腐食、酸化あるいはそれら現象の変化を非破壊で高感度観察するための新しい手法として注目され始めており、材料分野への応用が広がりつつある⁽³⁾。

【試料調整法および観察のポイント】 先に述べたように、本法は X 線を透過させてイメージング画像を得るので、観察試料の X 線吸収係数との関連で、試料厚さと X 線エネルギーを決定する必要がある。また、表面凹凸の状態も敏感に検出するので、材料内部を観察する場合には、表面研摩(出来れば電解研摩)を施してから観察するのが望ましい。また、先に述べた非対称反射法の利用⁽³⁾では、Si 単結晶分光器により単色化した X 線ビームをさらに非対称反射することにより観察領域を拡大することが出来る。非対称反射では X 線の平行度が増大し、より鮮明な屈折コントラストが得られる利点もあるが、その分輝度は低下する。一方、観察試料への X 線を透過させた後に、非対称反射することにより、観察領域が拡大されて、高分解能観察することが可能となる。

【測定手法に関する文献】

- (1) S. W. Wilkins, T. E. Gureyev, D. Gao, A. Pogany and A. W. Stevenson: *Nature*, **384**(1996), p. 335.
- (2) 鈴木芳生, 八木直人, 香村芳樹: SPring-8 利用者情報/1998 年 9 月, (1998), p. 20.
- (3) 中山武典, 湯瀬文雄, 横山和司, 松井純爾, 籠島 靖, 津坂佳幸, 坪川純之: 日本鉄鋼協会材料と組織特性部会「構造材料の環境脆化における水素の機能に関する研究」平成 10 年

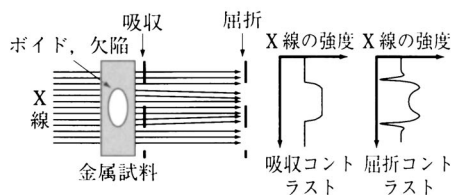


図 1 金属試料中のボイドに対する吸収コントラストと屈折コントラストによる X 線強度プロファイル比較。

* 神戸製鋼所材料研究所室長(〒651-2271 神戸市西区高塚台1-5-5)

** 神戸製鋼所材料研究所研究員

Observation of Fatigue Crack by Refraction Contrast X-ray Imaging using Ultra-bright Synchrotron Radiation; Takenori Nakayama, Fumio Yuse (Materials Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., Kobe)

Keywords: ultra-bright synchrotron radiation, refraction contrast X-ray imaging, fatigue crack, structural materials

2002年 8 月28日受理

度報告書, (1999), p. 102, 同平成11年度報告書, (2000), p. 125, 同平成12年報告書, (2001), p. 131, 同平成13年報告書, (2002), p. 47.

- (4) Y. Kagoshima, K. Takai, Y. Tsusaka, S. Takeda, K. Yokoyama and J. Matsui: Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, Vol. 38, No. 4B (1999. 4. 15), p. L470-L472.

【観察例の概要】 SPring-8/BL24XUにおいて, ①アクリル材に深さ方向に3 mm および1.5 mm 径の円柱形状の人工欠陥を付したサンプル, ②疲労クラックを予め導入したA7075アルミニウム合金, ③同じく, 疲労クラックを予め導入した軟鋼について, 吸収コントラストと屈折コントラストのX線イメージング画像の比較を行なった⁽³⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾.

【試料の調整と実験条件】 観察時の試料厚さとX線エネルギーは, ①アクリル材: 20 mm, 15 keV, ②アルミニウム材: 1.0 mm, 15 keV, ③軟鋼: 0.5 mm, 25 keVとした. いずれも, 屈折コントラストはサンプルとX線検出器の距離を3 mに離し, 吸収コントラストは両者の距離を0.05 mに接近させて観察した.

【使用装置】 SPring-8/BL24XU(兵庫県ビームライン)Cハッチ

(1) アクリル材中の人工空隙欠陥の観察⁽³⁾⁽⁶⁾

吸収コントラスト画像に比べて, 屈折コントラスト画像では暗色の濃淡が明瞭であり, アクリル材の中の円柱空隙エッジ(空気/アクリルの界面部)が鮮明な明色像として示されている(図2).

(2) アルミニウム合金の疲労クラックの観察⁽³⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾

吸収, 屈折の双方のコントラスト画像ともに, 疲労クラックの起点部であるスリット部はX線が通り抜けたために明色であるが, 疲労クラックのコントラストが逆転している. すなわち, 前者ではクラックが明色, 後者ではクラックが暗色であり, 後者の方がより鮮明であることが明らかである. 尚, 双方の画像ともに, アルミ合金の材料内部組織に由来すると思われるコントラスト画像も示されている(図3).

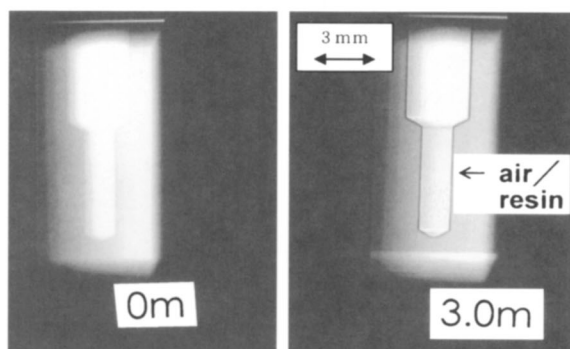


図2 人工空隙欠陥を付したアクリル材のX線吸収コントラスト画像(左)とX線屈折コントラスト画像(右)の比較.

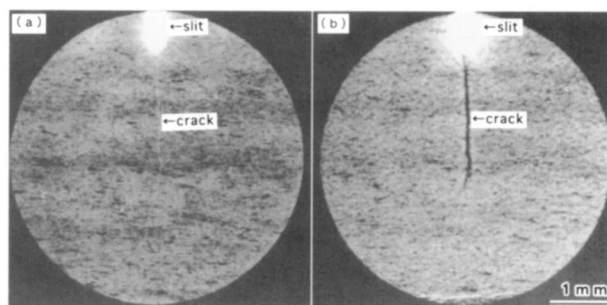


図3 A7075アルミニウム合金の疲労クラックのX線イメージング画像比較. (a) 吸収コントラスト画像, (b) 屈折コントラスト画像.

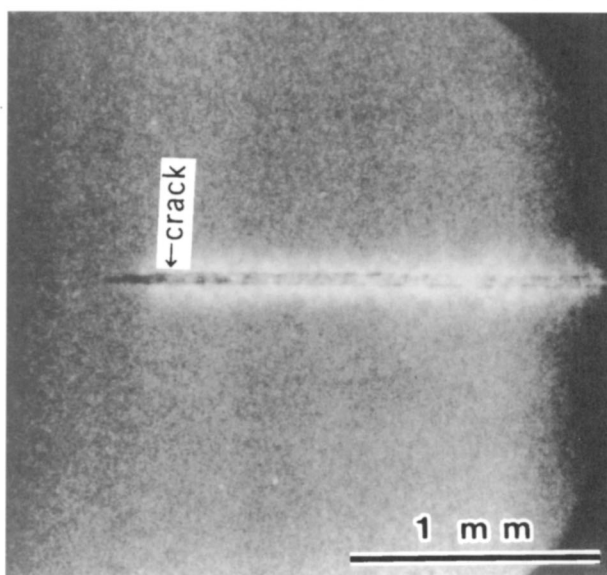


図4 軟鋼中に形成された疲労クラックのX線屈折コントラストイメージング画像.

(3) 軟鋼中の疲労クラックの観察⁽³⁾

軟鋼の疲労クラックの屈折コントラスト画像を示す(図4). この場合にも, クラックを鮮明な暗色像として捕らえている. このほか, 鋼材試料については, MnS系非金属介在物あるいはそれを起点としたクラック発生を示唆するX線イメージング画像なども得ている.

【観察例に関する文献】

(5) 中山武典: 色材, 73(2000), 22.

(6) 中山武典: 鈹日本材料学会 腐食部門委員会資料No. 225, 41(2002), 16.

【謝辞】 本研究の一部は文部科学省科学技術振興調整費による.

注)このテキストの内容は、「まてりあ」(日本金属学会)第41巻 第12号 (2002) pp. 870-871

より、出版元の許可を得て全文転載したものです。

Direct Observations of Cracks and Voids in Structural Materials by X-ray Imaging Using Ultra-bright Synchrotron Radiation

Takenori NAKAYAMA, Fumio YUSE, Yoshiyuki TSUBOKAWA¹⁾ and Junji MATSUI²⁾

Materials Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., Takatsukadai, Nishi-ku, Kobe, Hyogo-ken 651-2271 Japan.

1) Kobelco Research Institute, Takatsukadai, Nishi-ku, Kobe, Hyogo-ken 651-2271 Japan.

2) Himeji Institute of Technology, Koto, Kamigori-cho, Ako-gun, Hyogo-ken 678-1205 Japan.

(Received on November 5, 2002; accepted in final form on January 14, 2003)

Refraction contrast X-ray imaging experiments were conducted on acrylic resin with an artificial cylindrical hole, A7075 aluminum alloy, A6063 aluminum castings, mild steel with cracks or voids, and low alloy steel with inclusions, using a ultra-bright synchrotron radiation X-ray beam in BL24XU hutch C of SPring-8. Conventional absorption contrast X-ray imaging experiments were also done for the comparison. The X-ray beam was controlled to be monochromatic by Si double-crystals and collimated by a slit. The distance between the sample and the detector was changed from 0 to 3 m, and the X-ray energy was 15 to 25 keV. Photographs were taken by X-ray film and/or X-ray CCD camera. As a result, the refraction imaging method gave a much more distinct image of the artificial cylindrical hole in acrylic resin as compared with the absorption method. The fatigue cracks in aluminum alloy and mild steel were also distinctly observed. The X-ray imaging revealed the presence of MnS nonmetallic inclusions in low alloy steel. Void defects in aluminum castings were clearly detected by the imaging. In addition, *in-situ* observation of tensile fracture of aluminum alloys using a high resolution X-ray CCD camera system was successfully conducted. The observations by use of asymmetric reflection technique for X-ray imaging experiment were also well performed. From above, the X-ray imaging method using ultra-bright synchrotron radiation is concluded to be very useful for fracture research of materials.

KEY WORDS: synchrotron radiation; X-ray diagnosis; structural materials; fracture; refraction imaging.

1. Introduction

In recent years, weight reduction has been an increasingly important requirement in many fields, from skyscrapers, long-span bridges, and other large items of infrastructure, to trains, ships, cars, and other vehicles, and to electronics and information systems.¹⁾ One practical approach to reduce weight is to increase the strength of their structural materials. When making the materials stronger, however, the susceptibility to environmental assisted cracking such as delayed fracture, corrosion fatigue, and so on considerably increases.¹⁻³⁾ That is why, numerous studies on environmental assisted cracking have been carried out so far. It has been reported that such environmental assisted cracks are generally initiated from corrosion pits and the crack propagation is accelerated by the existence of diffusive hydrogen,¹⁻³⁾ as illustrated in Fig. 1. However, the actual initiation and propagation process of voids and cracks has not been well elucidated, because these phenomena take place within the material matrix. Herein, non-destructive diagnosis methods are required to investigate directly such fracture phenomena in the matrix in connection with diffusive hydrogen, stress and strain states, microstructure of materials, and so on.

X-ray radiography is thought to be useful as one of non-

destructive diagnosis methods.⁴⁻⁶⁾ It is well known that the image contrast in conventional X-ray radiography results from differences in absorption, that is, differences in density, thickness and/or elemental composition of a sample. In this sense, conventional X-ray radiography is often called 'absorption contrast' imaging.

On the other hand, much attention has been recently devoted to synchrotron radiation,⁷⁻¹⁴⁾ which is emitted from an electron traveling at close to the speed of light when its path is bent by a magnetic field, as an ideal artificial X-ray source for the X-ray radiography. This is because the emitted X-ray beam is bright, directional, stable, and its energy is arbitrarily controllable and selectable for the experiment. Recently, what is called, the third-generation large-scale synchrotron radiation facilities, which are regarded as the facility having more than 5 GeV electron energy, have also been operated. There are three third-generation large-scale synchrotron radiation facilities in the world, that is, SPring-8 (Super Photon ring, 8 GeV, Japan), APS (Advanced Photon Source, USA) and ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, France).⁸⁾ For example, SPring-8, which is the largest and brightest, produces radiation that is about one billion times more brilliant than conventional X-ray sources. It is thought that such ultra-bright synchrotron radiation source could provide us, in principle, completely

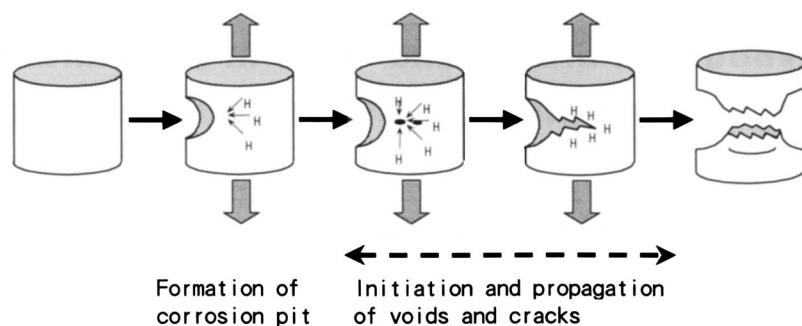


Fig. 1. Schematics of initiation and propagation process of environmental assisted cracking of structural materials.

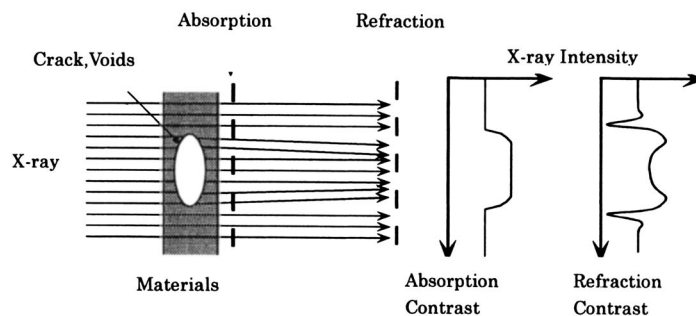


Fig. 2. Schematics of X-ray intensity profiles of absorption contrast X-ray imaging and refraction contrast X-ray imaging for voids in materials.

different information from conventional methods such as absorption contrast X-ray imaging, because much highly directional property is also available. That is why, based on the fact that the phase shift cross section for light element is almost a thousand times larger than the absorption one, especially in a hard X-ray region, new X-ray imaging techniques such as refraction method,¹⁰⁻¹⁵⁾ diffraction method,^{15,16)} inter-ferometric method^{4,9,18)} have recently been studied and proposed actively.

The principle of refraction contrast X-ray imaging is shown in Fig. 2, as compared with conventional absorption X-ray imaging, illustrating the X-ray intensity profiles of the absorption contrast and refraction contrast for a void in material. In the conventional absorption method, the X-ray beam passing through the void is less absorbed, and the intensity pattern of the void area is simply stronger due to increased density of the X-ray transmission beam. On the other hand, the refraction contrast imaging, which is obtained by setting the sample some distance apart from the detector, forms a very weak line along the X-ray absorbed region (strong intensity region) due to the distribution of X-ray direct beam differentiated from the refraction effect. As a result, this method provides a higher resolution image than the conventional absorption method. It is thought²⁰⁾ that these refraction contrast X-ray imaging can be well performed only in the third-generation large-scale synchrotron radiation facilities, that is, SPring-8, ESRF and APS. This is because the refraction effect needs X-ray beam with not only brilliant property but also highly directional property obtained from these ultra-bright synchrotron radiation source, according to the principle mentioned above.²⁰⁾

So, such phase contrast imaging has been intensively and

successfully applied as a high resolution medical diagnosis method to observe the internal structure of biological materials such as the respiratory organ, cancers, capillaries, blood vessel in tumors, and so on.¹⁸⁻²⁰⁾ For example, in SPring-8, efforts are being made in the field of medical diagnosis, and the development of cancer diagnosis is being actively carried out at the experimental station of BL20B2. These observations utilize a high spatial resolution of 10 μm imaging method, confirming that the accurate diagnosis of tumors using synchrotron radiation is possible. A real-time observation system of blood flows in small blood vessels is also under development in SPring-8.^{19,20)} On the other hand, Buffiere *et al.*²¹⁾ have studied the evolution of damage in an Al/SiC composite material during monotonic tensile tests, using high resolution X-ray imaging techniques in ESRF. In addition, *in-situ* observation of foaming behavior of an aluminum foam sandwich structure for lightweight application, *etc.* have also been attempted in ESRF,^{22,23)} indicating that X-ray imaging techniques using ultra-bright synchrotron radiation source is useful for the studies on fracture and formation of materials. However, such application to structural material studies including fracture phenomena in the matrix has not much carried out whereas refraction contrast imaging is thought to be very promising as a unique non-destructive diagnosis method.

The present study has been conducted to compare absorption images with refraction images by changing the distance between samples and detector, and then, to observe cracks and voids in selected structural materials in connection with microstructure by refraction contrast imaging, using ultra-bright synchrotron radiation by SPring-8. In addition, a high resolution X-ray imaging has been attempted

to observe cracks and voids in the materials using an asymmetric reflection technique. Furthermore, *in-situ* observation has also been tried to observe directly crack initiation and tensile fracture of materials by high resolution X-ray imaging using SPring-8.

2. Experimental

Acrylic resin (20 mm in thickness) with an artificial cylindrical hole, A7075 aluminum alloy (0.5 to 2 mm in thickness) with a fatigue crack, mild steel (0.5 mm in thickness) with a fatigue crack, 0.35C–0.25Si–0.6Mn–0.018S–1.5Ni–1.5Cr–0.2Mo forged steel (0.3 to 0.5 mm in thickness) with MnS non-metallic inclusions, and A6063 aluminum castings (1 to 2 mm in thickness) with porosity were used as materials for the X-ray imaging experiments. The artificial cylindrical hole of acrylic resin was machined with a cutting drill to have two internal diameters with 1.5 and 3.0 mm. The fatigue cracks of A7075 aluminum alloy and mild steel were both introduced from a slit with 0.5 mm in width of compact tension specimen by cyclic loading using a hydraulic universal testing machine. After fatigue test, A7075 aluminum alloy and mild steel were mechanically cut to 2 mm in thickness and 0.5 mm in thickness with a slicing machine.

The experiment of X-ray imaging was performed at the experimental hatch C of BL24XU (Hyogo-BL)²⁴⁾ of SPring-8, which has the electron energy of 8 GeV and the brilliance of 1×10^{19} photon/s/mm². In the BL24XU, the X-ray beam was first collimated with a four-quadrant slit with an aperture size of 1 mm × 1 mm installed in the front end at a distance of 30 m from the undulator radiation source. The X-ray beam was then controlled to be monochromatic by silicon double-crystals with (111) symmetric reflection. The X-ray beam was then expanded by using two types of asymmetric reflection optical systems as shown in Figs. 3(a) and 3(b). The asymmetric factor b is defined as:

$$b = \sin(\theta_B - \alpha) / \sin(\theta_B + \alpha)$$

where θ_B is the Bragg angle and α is the inclined angle between the diffraction plane and the crystal surface, respec-

tively.^{25,26)} Since the crystal surface and diffraction plane chosen were (100) and (511), respectively, the asymmetry factor b was 0.207.^{13,24)} Finally, the beam was vertically expanded in the same way as in the horizontal case. The total factor of magnification in each direction, $1/b^2$, was about 23.¹³⁾ Therefore, the enlargement of observing area and the high resolution observation were obtained from setting (a) and (b) in Fig. 3, by making use of the asymmetric reflection in both horizontal and vertical directions.^{13,21)} The X-ray energy was set to 15 keV for acrylic resin and aluminum alloy samples, and to 25 keV for steel samples. Photographs of the images were taken by an X-ray film and/or X-ray CCD camera as an image detector. Refraction contrast images were obtained by setting a 3 m gap between the sample and the image detector. In the case of absorption contrast imaging, the sample was placed just in front of the image detector.

On the other hand, the facility system with a tensile test machine and an imaging stage for *in-situ* observation of crack initiation and propagation in structural materials were specially designed and constructed in the experimental hatch C of BL24XU (Hyogo BL) of SPring-8. High resolution X-ray CCD camera with a pixel size of $6.45 \times 6.45 \mu\text{m}$ and exposure time from 0.000134 to 10 s were also specially prepared. Using these facilities, *in-situ* observation was tried to directly investigate the crack initiation and tensile fracture of aluminum alloys by the high resolution X-ray imaging.

3. Results and Discussion

3.1. Observation of an Artificial Cylindrical Hole in Acrylic Resin

Figures 4(a) and 4(b) present X-ray absorption contrast image and X-ray refraction contrast image, respectively, of an acrylic resin (20 mm in thickness) with an artificial cylindrical hole of 3.0 and 1.5 mm in internal diameter. Both X-ray imaging tests were conducted in the experimental hatch C of BL24XU of SPring-8, using setting (a) in Fig. 3. The absorption contrast image was obtained by setting the X-ray detector just behind the sample. The refrac-

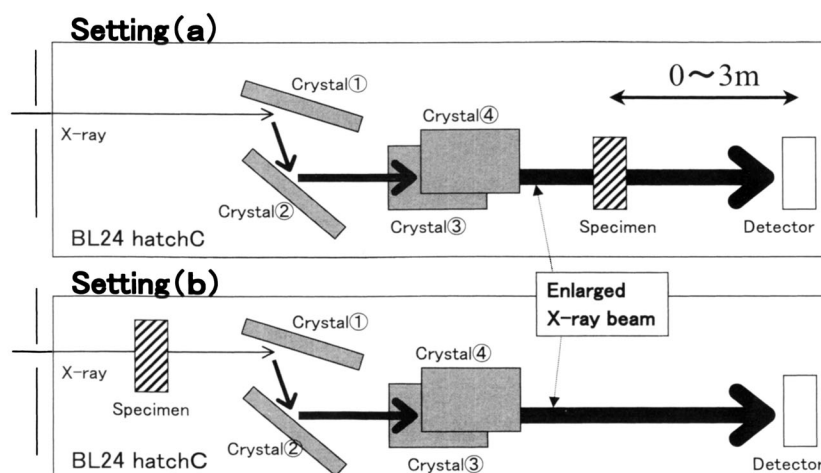


Fig. 3. Schematics of two optical systems by asymmetric reflection Bragg reflection for X-ray imaging experiment at BL24XU hatch C of SPring-8. (a) System for enlargement of observation area. (b) System for high resolution observation.

tion contrast image was obtained by setting a 3 m gap between them. The X-ray energy was 15 keV and the photographs were taken by X-ray film. It was confirmed that the refraction contrast image is much more distinct, especially at the edge of the cylindrical hole, than the absorption contrast image. A pockmarked pattern on the internal-surface of the artificial cylindrical hole, presumably formed at the time of drill hole cutting, is also clearly seen only in the refraction image.

Figure 5 shows X-ray images of the acrylic resin with an artificial cylindrical hole containing water as a function of distance from 0 to 3 m between the sample and the X-ray detector. With the increase in the distance, the contrast of the X-ray image was improved, indicating that the refraction contrast image is better than the absorption contrast image. Especially in the case of the distance of 3 m between them, the X-ray image clearly detected not only the interface boundary between water and acrylic resin, but also small air bubbles with decade μm size in water. These facts also confirm that the distance between the samples and the

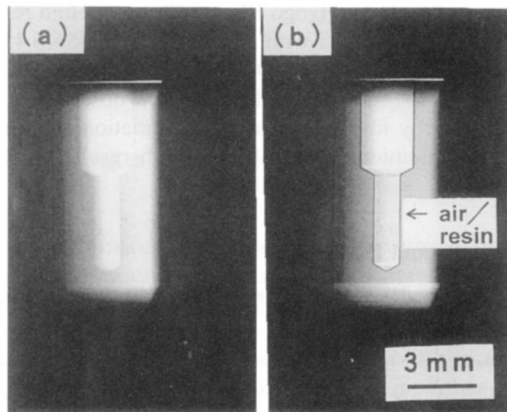


Fig. 4. X-ray images of acrylic resin (20 mm in thickness) with a cylindrical artificial hole. (a) Absorption contrast image, in which distance between sample and X-ray detector was adjusted to be 0.05 m. (b) Refraction contrast image, in which distance between sample and X-ray detector was adjusted to be 3.0 m.

X-ray image detector is one of the key controlling parameters in the X-ray refraction contrast imaging method.

3.2. Observation of Fatigue Cracks in Aluminum Alloy, Mild Steel and Titanium Alloy

X-ray imaging experiments using setting (a) in Fig. 3 were conducted for detecting fatigue cracks in A7075 aluminum alloy (2 mm in thickness) and mild steel (0.5 mm in thickness). The fatigue cracks were both preliminary introduced from the notched slit before the imaging tests. These observed samples were schematically shown in **Fig. 6**. X-ray images of fatigue crack initiated from notched slit of A7075 aluminum alloy are shown in **Fig. 7**, in which (a) is the absorption contrast X-ray image and (b) the refraction contrast X-ray image. The absorption contrast image was obtained by setting the X-ray detector just behind the sample, whereas the refraction contrast image was obtained by setting a 3 m gap between them. The X-ray energy was 15 keV for both cases and the photographs were taken by X-ray film. It is obvious that the refraction contrast image of the fatigue crack seen in Fig. 7(b) was thick and dark, while the absorption contrast image in Fig. 7(a) was thin and bright, confirming that the former image is much more distinct than the latter. The refraction contrast image also unveils the fatigue crack branching at the tip. **Figure 8** shows the refraction contrast X-ray images of the fatigue

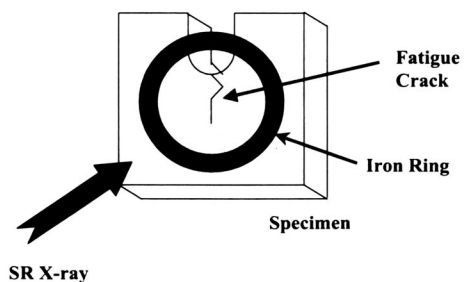


Fig. 6. Schematics of observation samples of aluminum alloy (Fig. 7) and mild steel (Fig. 8) with fatigue crack for X-ray imaging experiments at BL24XU hutch C of SPring-8.

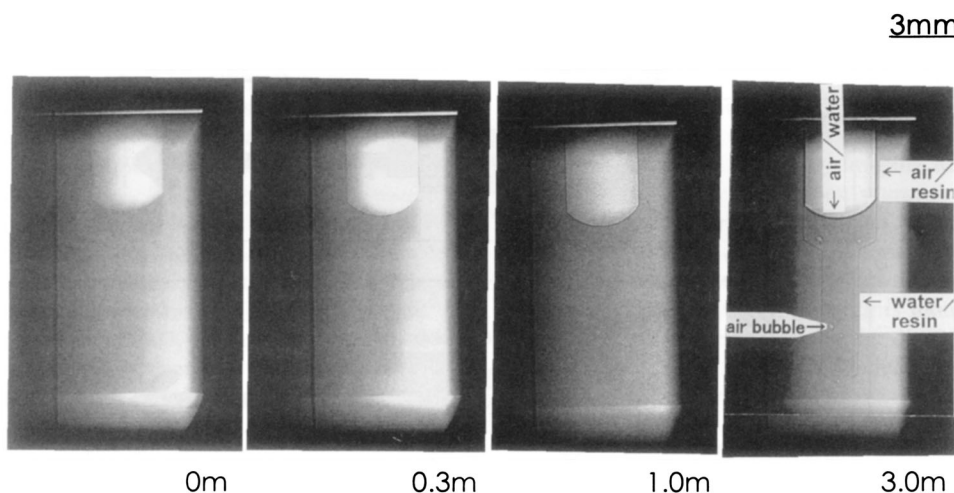


Fig. 5. X-ray images of acrylic resin with artificial cylindrical hole containing water as a function of distance between sample and X-ray detector.

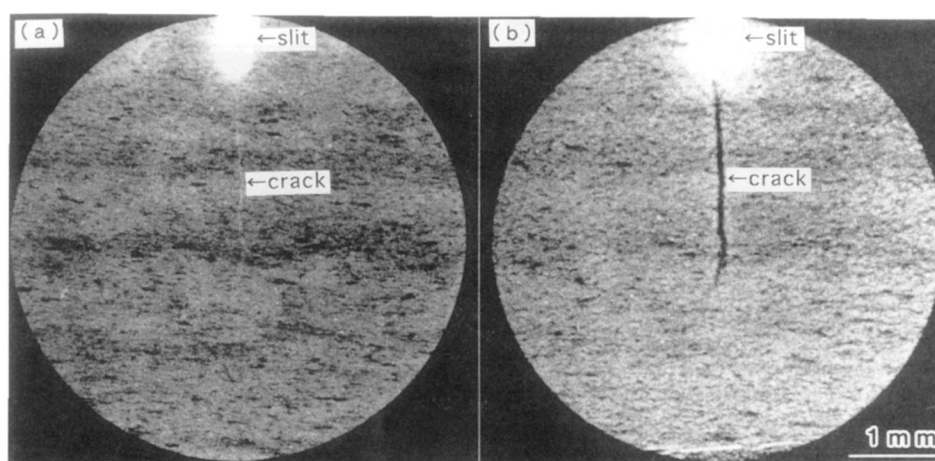


Fig. 7. X-ray images of A7075 aluminum alloy with fatigue crack. (a) Absorption contrast X-ray image. (b) Refraction contrast X-ray image.

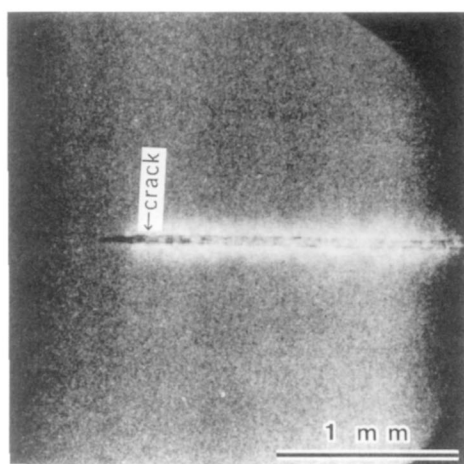


Fig. 8. Refraction contrast X-ray images of mild steel with fatigue crack.

crack in mild steel. The refraction contrast image was obtained by setting a 3 m gap between the sample and the X-ray detector. The X-ray energy was 25 keV in this case and the photograph was taken by X-ray film. It is obvious that the fatigue crack is clearly detected with μm resolution as a dark contrast image. It is thought that the bright contrast band in the vicinity of the dark contrast crack image originates in the leakage of synchrotron radiation X-ray beam through the fatigue crack.

On the other hand, Fig. 9 compares X-ray images of the fatigue crack in Ti-6Al-4V alloy (1 mm in thickness) for settings (a) and (b), each corresponding to the experimental setting conditions (a) and (b) in Fig. 3. So, both setting (a) and (b) in Fig. 9 should have enlargement of the observing area and high resolution image, by making use of the asymmetric reflection in both horizontal and vertical directions.^{13,24)} The X-ray energy was 25 keV and the photographs were taken by X-ray film for both cases. It was confirmed that setting (a) provides enlargement of the observing area, say at least 5×5 mm square area, and setting (b) higher image resolution. In fact, the branched fatigue

cracks are clearly seen at setting (b) by the enlargement of X-ray beam, while such cracks are seldom seen at setting (a).

3.3. Observation of MnS Nonmetallic Inclusions in Low Alloy Steel

Figure 10 shows MnS nonmetallic inclusions observed in the vicinity of the fracture surface of 0.35C-0.25Si-0.6Mn-0.018S-1.5Ni-1.5Cr-0.2Mo forged steel (0.5 mm in thickness).²⁷⁾ The image was obtained by the refraction contrast X-ray imaging experiment using setting (a) in Fig. 3. The X-ray energy was 25 keV and the photographs were taken by X-ray film. The refraction contrast X-ray imaging was applied to the steel after the tensile test by setting a 3 m gap between the sample and the X-ray film. It is obvious that non-metallic inclusions, which were confirmed to be MnS by means of EPMA, were clearly observed in steel. The dark contrast of the edge parts of the inclusion is thought to be refraction image due to the formation of micro-cracks between the inclusion and matrix.

On the other hand, Fig. 11 presents the X-ray images of MnS nonmetallic inclusion and voids in the low alloy steel (0.5 mm in thickness). Both images were obtained with the asymmetric reflection method using setting (b) in Fig. 3. As compared with the X-ray image in Fig. 10, the MnS nonmetallic inclusion seen in Fig. 11 is much large and more distinct with μm scale resolution owing to the enlargement of X-ray beam by asymmetric reflection method of setting (b) in Fig. 3. Voids in Fig. 11 are also well observed, indicating that voids coalesce with each other in the steel matrix just before fracture.

3.4. In-situ Observation of Tensile Fracture of Aluminum Alloys

Figure 12 shows the facility system with a tensile test machine and an imaging stage for *in-situ* observation of crack initiation and propagation in structural materials, which was specially designed and constructed in the experimental hutch C of BL24XU (Hyogo BL) of SPring-8. Using this facility and high resolution X-ray CCD camera, a couple of *in-situ* observation experiments were attempted to directly investigate crack initiation and tensile fracture of

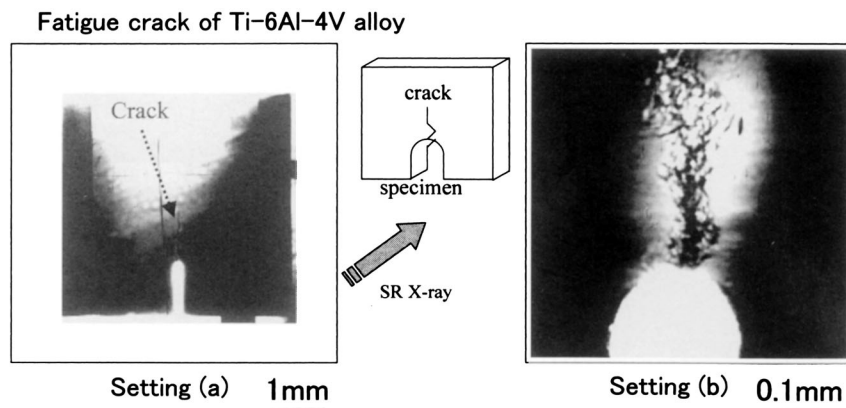


Fig. 9. Comparison of X-ray images of Ti-6Al-4V alloy with fatigue crack between setting (a) and (b) in Fig. 3.

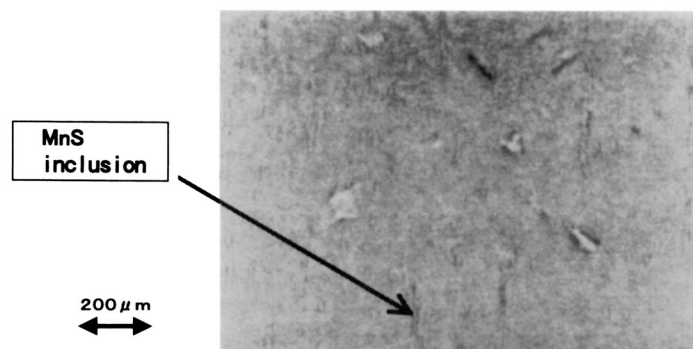


Fig. 10. Observation of MnS nonmetallic inclusion in the vicinity of fracture surface of low alloy steel by refraction contrast X-ray imaging experiment at BL24XU hutch C of SPring-8.

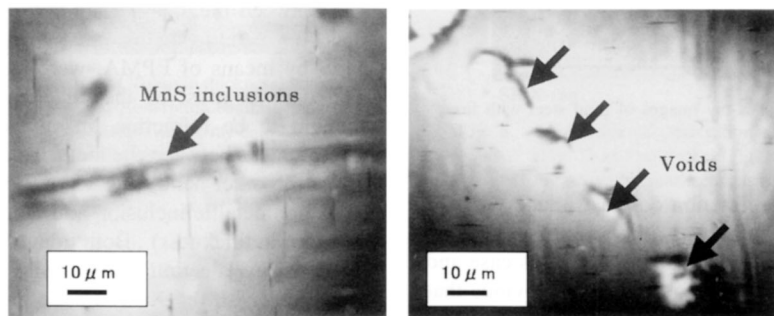


Fig. 11. High resolution X-ray image of MnS nonmetallic inclusions (left) and voids (right) in the vicinity of fracture surface of low alloy steel by asymmetric reflection experiments in SPring-8.

A7075 aluminum alloys with a cylindrical hole-notch and A6063 aluminum castings with porosity (cavity voids).

Figure 13 shows the tensile test specimen with 0.5 mm in thickness of A7075 aluminum alloy for *in-situ* observation of tensile fracture. As seen in Fig. 13, the tensile test specimen has a cylindrical hole-notch with two sizes in the depth direction. The size of the shallow hole was 0.2 mm in diameter and 0.15 mm in depth, and that of the deep one 0.03 mm in diameter and 0.3 mm in depth. The refraction contrast image was obtained by setting a 1 m gap between the sample and the X-ray CCD camera. The X-ray energy was 15 keV in this case and the photographs were taken at every fifth of a second by the X-ray CCD camera. **Figure**

14 shows X-ray images of the fracture process in the vicinity of the cylindrical micro-notch of the tensile test specimen; (a) presents the image before tensile loading, (b) the image just before tensile fracture, and (c) the image at the moment of tensile fracture. It is obvious that the diameter of the cylindrical micro-notch of the image (b) is wider than that of the image (a), indicating that the test specimen was plastically deformed to the tensile direction by loading. In addition, the image (c) indicates the fracture crack propagation in the vertical direction against tensile loading from the bottom of the cylindrical micro-notch. The interpretation of wavy patterns seen around the crack in the image (c) must be further examined, though it seems to originate in

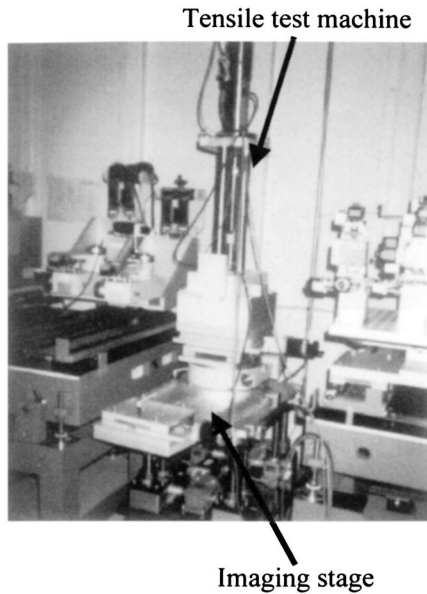


Fig. 12. Facility system with tensile test machine and imaging stage for *in-situ* observation experiments at BL24XU hutch C of SPring-8.

tear pieces on the fracture surface and/or heavy plastic deformation.

Figure 15 shows X-ray images of *in-situ* observation of tensile fracture of A6063 aluminum casting (2 mm in thickness) with porosity (cavity voids) before and after tensile fracture. The *in-situ* experiment was conducted using the tensile test facility. The X-ray energy was 15 keV and the photographs were taken by X-ray film in this case. The refraction contrast images were obtained by setting a 3 m gap between the sample and the X-ray film. It is obvious that the porosity (cavity voids) of 0.05 to 0.3 mm size are clearly observed in both images (a) and (b). It is also seen from the comparison between images (a) and (b) that tensile stress enlarges the size of the voids to the tensile direction. In addition, micro-cracks are observed in the vicinity of the cavity voids in the image (a), indicating that the crack initiates from the cavity voids and propagates almost to the vertical direction against tensile loading. Thus, *in-situ* observation of fracture process has also been successfully carried out in this study by X-ray imaging using SPring-8.

4. Conclusions

The refraction contrast X-ray imaging, which was performed by setting a few meters distance between the sam-

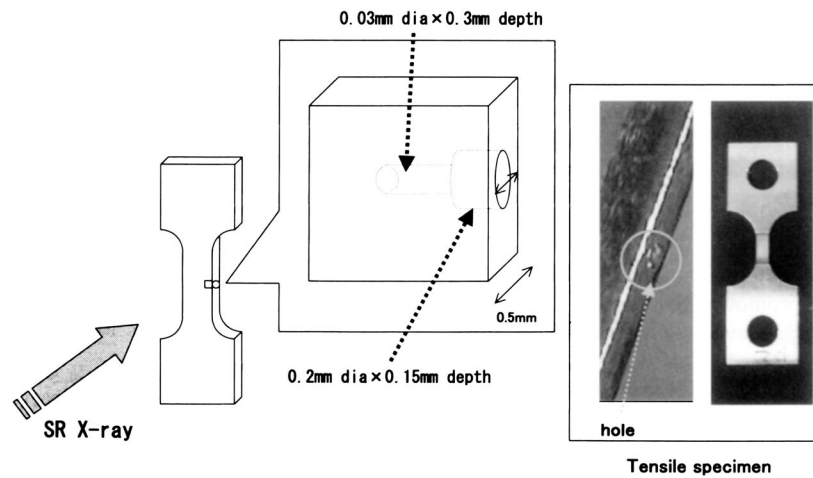


Fig. 13. Test specimen of A7075 aluminum alloy for *in-situ* observation of tensile fracture using tensile test facility system and high resolution X-ray CCD camera at BL24XU hutch C of SPring-8.

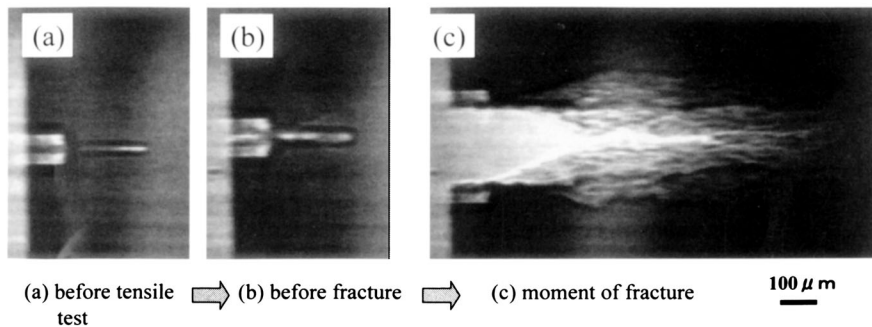


Fig. 14. X-ray images of fracture process of A7075 aluminum alloy specimen with cylindrical micro-notch before and after tensile loading.

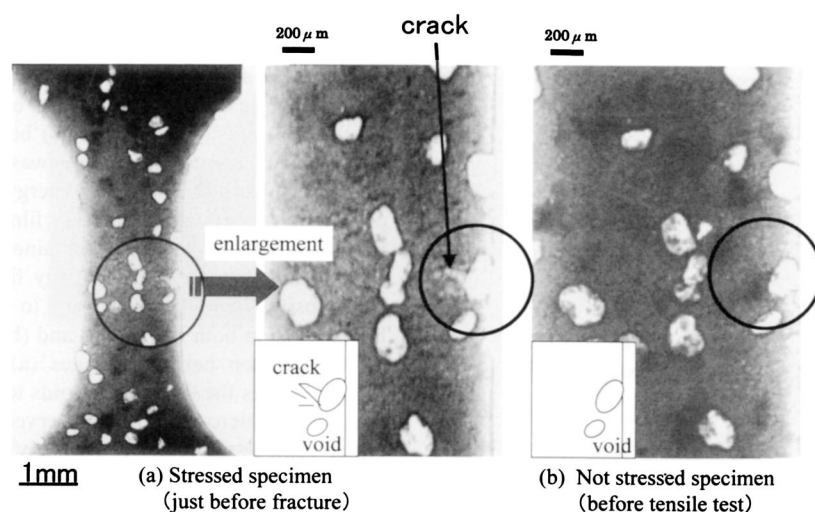


Fig. 15. X-ray images of A6063 aluminum casting with porosity (cavity voids) before and after tensile fracture. The *in-situ* experiment was done using tensile test facility at BL24XU hut C of SPring-8.

ple and X-ray detector in the experimental hut C in BL24XU of SPring-8, was concluded as a very useful technique to sensitively diagnose cracks and voids in materials, as compared with conventional absorption method. Further high resolution was obtained by the use of asymmetric reflection technique for X-ray imaging. In fact, cracks and voids in aluminum alloys and mild steel, and MnS non-metallic inclusions in a low alloy steel were much more distinctly observed by using these X-ray imaging techniques. *In-situ* observation experiments of fracture process of aluminum alloys were also successfully conducted, by using a specially designed tensile test facility system and high resolution X-ray CCD camera.

Acknowledgements

This study was performed through use of the Special Coordination Funds for promoting Science and Technology of the STA of the Japanese Government. The authors greatly appreciate Mr. K. Yokoyama and Dr. J. Chikawa of Hyogo Science and Technology Association, and Prof. Y. Kagoshima and Dr. Y. Tsusaka of Himeji Institute of Technology for technical help and advice to this study.

REFERENCES

- 1) T. Nakayama: *Zairyo-to-Kankyo*, **48** (1999), 649.
- 2) M. Shimotsusa, N. Ibaraki, T. Ikeda and T. Nakayama: *Wire J. Int.*, (1998), 78.
- 3) T. Nakayama, A. Inada, M. Shimotsusa, N. Ibaraki and K. Kawata: *Materia Jpn.*, **41** (2002), 230.
- 4) U. Bonse and M. Hart: *Appl. Phys. Lett.*, **6** (1965), 155.
- 5) G. N. Hounsfield: *Br. J. Radiol.*, **46** (1973), 1016.
- 6) M. Onoe, J. W. Tsao, H. Yamada, H. Nakamura, J. Kogure, H. Kawamura and M. Yoshimatu: *Nucl. Instrum. Methods*, **221** (1984), 213.
- 7) H. Winick: *Properties of Synchrotron Radiation*, ed. by H. Winick and D. Doniach, Plenum, New York, (1979), 11.
- 8) T. Nakayama: *Jpn. Soc. Colour Material*, **73** (2000), 22.
- 9) A. Momose and J. Fukuda: *Med. Phys.*, **22** (1995), 375.
- 10) T. J. Davis, D. Gao, T. E. Gureyev, A. W. Stevenson and S. W. Wilkins: *Nature (London)*, **375** (1995), 595.
- 11) T. J. Davis, T. E. Gureyev, D. Gao, A. W. Stevenson and S. W. Wilkins: *Phys. Rev. Lett.*, **74** (1995), 3173.
- 12) V. N. Ingal and E. A. Beliaevskaya: *J. Phys.*, **D28** (1995), 2314.
- 13) Y. Kagoshima, Y. Tsusaka, K. Yokoyama, K. Takai, S. Takeda and J. Matsui: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999) Pt. 2, No. 4B, L472.
- 14) Y. Suzuki, N. Yagi and Y. Kohmura: *SPring-8 Information*, **3** (1998), 20.
- 15) T. Nakayama and F. Yuse: *Materia Jpn.*, **41** (2002), 870.
- 16) S. W. Wilkins, T. E. Gureyev, D. Gao, A. Pogay and A. W. Stevenson: *Nature (London)*, **384** (1996), 335.
- 17) A. Snigirev, I. Snigireva, V. Kohn, S. Kuznetsov and I. Schelokov: *Rev. Sci. Instrum.*, **66** (1995), 5486.
- 18) A. Momose, T. Takeda, Y. Itai and K. Hirano: *Nature Medicine*, **2** (1996), 473.
- 19) K. Umetani: *SPring-8 Information*, **5** (2000), 28.
- 20) N. Yagi: *SPring-8 Information*, **7** (2002), 47.
- 21) J. Y. Buffiere, E. Maire, C. Verdu, P. Cloetens, M. Pateyron, G. Peix and J. Baruchel: *Mater. Sci. Technol.*, **A234-236** (1997), 633.
- 22) J. Banhart: *Europhysics News*, **30** (1999), 17.
- 23) J. Banhart, H. Stanzick, L. Helfen and T. Baumbach: *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001), 8.
- 24) J. Matsui, Y. Kagoshima, Y. Tsusaka, M. Motoyama, Y. Watanabe, K. Yokoyama, K. Takai, S. Takeda and J. Chikawa: *SPring-8 Annual Report 1997 Japan Synchrotron Radiation Research Institute*, Hyogo, (1998), 125.
- 25) M. Renninger: *Z. Naturforsch.*, **16a** (1961), 1110.
- 26) K. Kohra: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **17** (1962), 589.
- 27) F. Yuse, T. Nakayama and T. Tsuchiyama: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 1239.

X線回折法及びX線吸収微細構造法による鉄さびの解析

中山 武典

はじめに

近年、橋梁に代表される鋼構造物などでは、腐食寿命の延長や維持管理費の低減が求められており、“さびをもってさびを制する”自然環境調和型の耐候性鋼が注目されている¹⁾。耐候性鋼は、普通鋼にCu, Cr, Niなどの元素を少量添加した低合金鋼であり、大気環境において、緻密な保護性さび層が形成し、それが水や酸素などの腐食因子の侵入を防ぎ、以後のさびの進行を抑制する性質を持つ。鋼の大気さびは、 α -FeOOH(ゲーサイト)、 β -FeOOH(アカガネアイト)、 γ -FeOOH(レピトクロサイト)、 Fe_3O_4 (マグネタイト)などの結晶性成分とX線の非晶質成分からなるといわれており、従来より、こうしたさび成分の構成割合やさび層の構造、性状などとさび層の保護性との関係が活発に研究されている^{1)~3)}。さび研究のツールとして、X線回折法(XRD)、電子線回折法、透過電子顕微鏡法(TEM)、赤外光吸収分光法、レーザーラマン分光法、熱分析法、分子吸着法などが利用されてきたが、最近では、メスバウアー分光法、収束イオンビーム(FIB)とFE-TEM組み合わせによるさび層断面の高分解能直接観察、高輝度放射光を利用したX線回折やX線吸収微細構造(XAFS)解析、あるいは電気化学的手法を活用したさび中の物質移動解析などがなされ、さびの本質解明に寄与している^{1)~4)}。また最近、内部標準物質を利用したX線回折法による高精度のさび定量化技

術^{5)~7)}が提案され、前述のさび構成成分と耐食性との関連付けなどに役立てられている。

本報では、まず、内部標準法によるさび定量化方法やさびの結晶子径の解析など、従来のX線源を利用したX線回折法(XRD)によるさび解析とその応用例を述べる。続けて、新たなX線源として期待されている高輝度放射光を利用したX線回折法とX線吸収微細構造法(XAFS)によるさび解析例について紹介する。

X線回折法によるさび解析

内部標準法を利用したさび定量X線回折法とその応用例

内部標準法を利用したX線回折法(X-ray Diffraction/XRD)は、分析対象とするさびに“内部標準物質”とよばれる一定量の既知物質を混合添加し、同物質と個々のさび成分の回折線の強度比を求め、それを両者の(予め作成しておいた)検量線に照合して定量化するものである^{5)~7)}。これまで、内部標準物質の選定やさび試料の調整方法、XRD計測条件、データ解析方法などについての標準指標はなかったが、筆者らの研究⁶⁾や(社)腐食防食協会さびサイエンス研究会の活動⁷⁾を通して、高精度定量分析の指針を得ている。以下にその概要を述べる。

本定量法の実験手順を図1に示す。測定に用いるさび重量は、300mgを標準とする。内部標準物質は、ZnO粉末試薬(平均粒径0.2~0.3 μm)を用

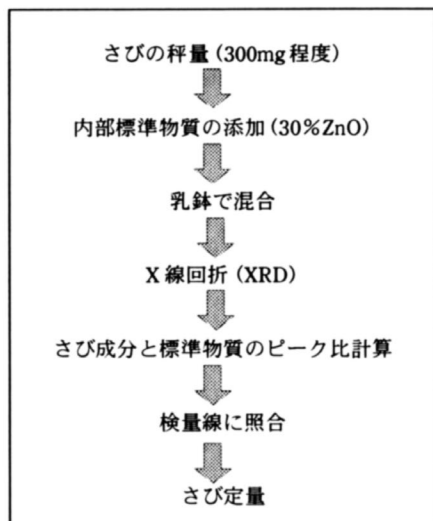
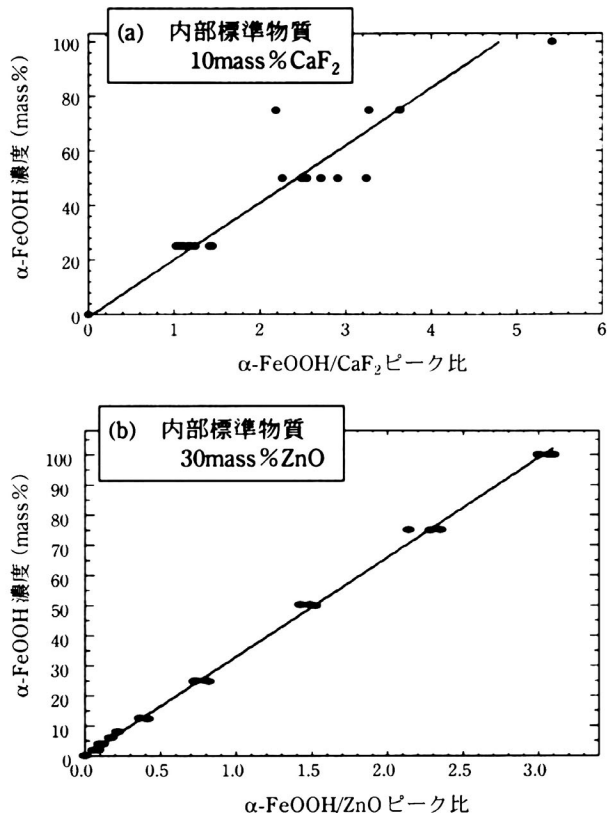
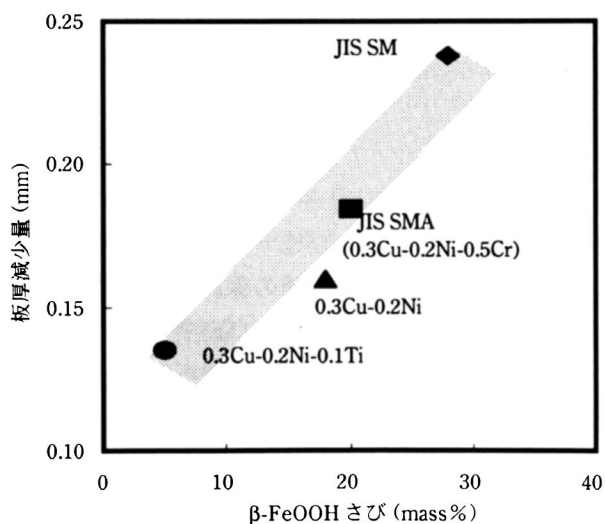


図1 内部標準方式のさび定量X線回折法の実験手順

い、その添加量は30mass%とする。次に、さび試料(300mg程度)とその30mass%量のZnOを乳鉢に入れ、乳棒で軽く丁寧にかき回す。20～30秒毎に、乳鉢や乳棒にへばりついたさびをスパチュラーで時々軽く丁寧にかき落とす。これらの混合調整動作を40分以上繰り返し、XRD測定に供する。ここで、内部標準物質(ZnO)とさびの混合用には乳鉢を使用し、自動乳鉢は圧力が加わりさびが変質する恐れがあるので使用しない。乳鉢と乳棒使用においても、丁寧に混合する。また、ZnO粉末は従来標準物質としてよく用いられてきたCaF₂粉末などに比べて、微細均一で混合しやすく、図2に示すように、前者は後者に比べて、検量線自身の精度も格段に高いことが確かめられている⁶⁾。なお、検量線は各機関各々に自前のXRD装置用に作成・保有するのが望ましい。

本定量法の利用例として、普通鋼及び低合金鋼の塩化物環境での耐食性とさび成分との関係を調べた結果を図3に示す⁸⁾。本結果は、臨海工業地帯で、1年間、週1回5%NaCl散布で形成されたさび中の β -FeOOHさびの割合を先の内部標準X線回折で定量分析し、板厚減少量との関係を見たものである。図から明らかなように、板厚減少量は β -FeOOHさび量と相関が見られ、Cu, Ni, Tiなどの適量添加は、 β -FeOOHさびの生成を抑制し、塩化物耐食性を高めることを示唆している。

図2 α -FeOOH さびの検量線の内部標準物質による違いの例。内部標準物質 : (a) 10% CaF₂, (b) 30% ZnO。図3 さび定量X線回折法により求めた実さび中の β -FeOOHさびの定量化例。 β -FeOOHさび割合と板厚減少量の関係を示す。

ここで、 β -FeOOHは、1956年に岩手県赤金鉱山丸森磁硫鉄鉱々床において、後述の塩化物環境を特徴づける鉄系腐食生成物であるオキシ水酸化鉄

(FeOOH)の構造異性体として、南部松夫氏(当時、東北大選鉱精錬研究所教授)により発見されたものであり、産地にちなんで赤金鉱(akaganeite)と命名されたことを付記しておく⁹⁾。また一方で、最近、本定量法を利用して、 α/γ , α/γ^* , (α +非晶質)/ γ^* などのさび安定化指標が提案されている¹⁰⁾。いずれの指標値も大きいほど腐食速度が低下する方向を示すもので、耐候性鋼のさび状態の評価法としての利用指針が検討されている¹⁰⁾。ここで、 α : α -FeOOH さび, γ : γ -FeOOH さび, 非晶質: X線の非晶質さび, γ^* : β -FeOOH さび+ γ -FeOOH さび+ Fe_3O_4 さび。

さびの結晶子径の解析

さび結晶粒子では、その試料から検出されるX線回折線ピークの半価幅が結晶子径と相関し、粒径が小さいほど回折線ピークの半価幅が広がることが従来から知られている。この性質を利用して、さび結晶子径のX線回折による推定方法として、次のScherrerの式が提案され、さび解析に古くより活用されている¹¹⁾。

$$D_{hkl} = K \cdot \lambda / \beta \cos \theta$$

ここに、 D_{hkl} は hkl に垂直方向の結晶子の大きさ(\AA)、 λ はターゲットのX線波長(\AA)、 β は結晶子の大きさによる回折線の広がり(rad)、 θ は回折線のブラッグ角、 K は定数である。

その利用例を図4に示す。本結果は、人工さび実験により合成した β -FeOOHさびを用いて、さび結晶子径に及ぼす合金元素(Cr, Ni, Cu, Ti)添加の影響を調べたものであり、Cr, Ni, Cu,に比べて、Tiは少量添加で β -FeOOHさびの結晶子径を著しく小さくする作用のあることがわかる。Ti微量添加による β -FeOOHさびの微細化効果は、図5に示す透過電子顕微鏡(TEM)による直接観察でも確かめられており、X線回折線ピークの半価幅解析による結晶子径推定の妥当性を支持している。

高輝度放射光X線回折法による鉄さび形成過程のその場観察例

先に、新しいX線源として期待されている放射

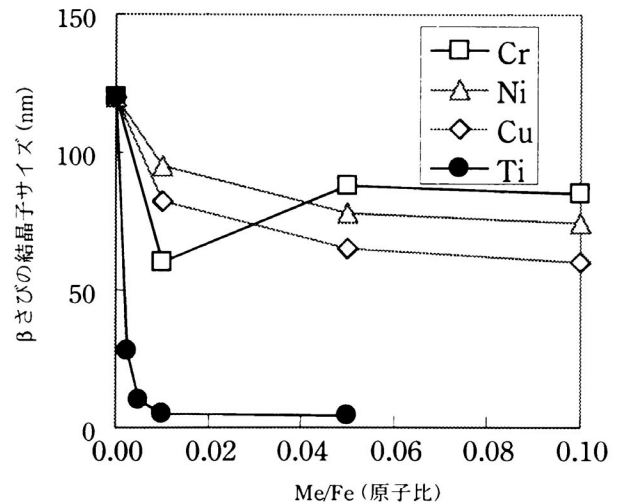


図4 X線回折ピークの半価幅から求めた β -FeOOH人工さびの結晶子サイズと合金元素の添加量の関係。

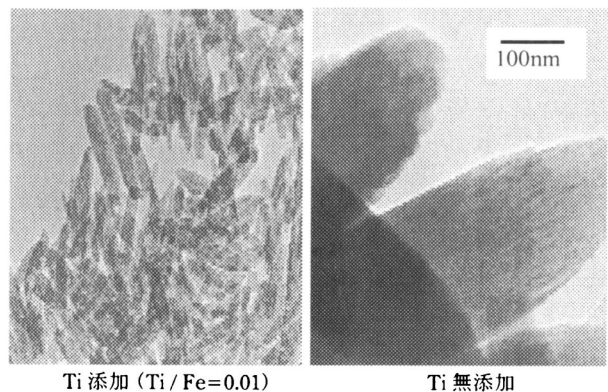


図5 β -FeOOH人工合成さびのTEM写真

光(Synchrotron Radiation / SR)について簡単に紹介しておく。放射光は、高輝度で波長範囲が広く、指向性、安定性などに優れた人工光である^{12)~14)}。中でも、平成9年10月に兵庫県西播磨にて稼働を開始したSPring-8(Super Photon ring, 8GeV)は、世界最高の性能を持つ大型放射光施設であり、従来のX線管の1億倍~100億倍、これまで国内で最高性能を誇っていた筑波の高エネルギー加速器研究機構(旧称:高エネルギー物理学研究所)の放射光実験施設であるフォトンファクトリー(PF)と比べてもおおよそ1000倍の輝度である。加えて、100eVから数100KeV(10~0.01nm)までの広い範囲のX線を連続的に発生させることが可能であることから、基礎研究のみならず、産業利用研究においても活用されつつある¹⁴⁾。

X線エネルギー：10keV

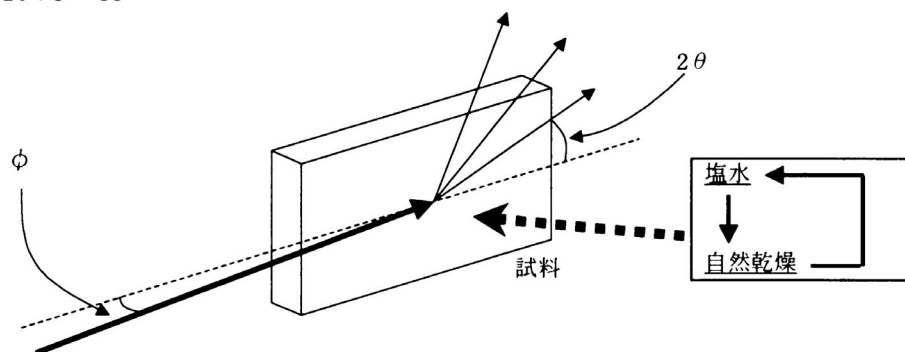
入射角 ϕ ：0.2°(分析深さ <3nm) ~ 1.2°(同 <400nm) 2θ ：8 ~ 38°

図6 高輝度X線回折による鉄さび形成過程のその場観察実験の概略図

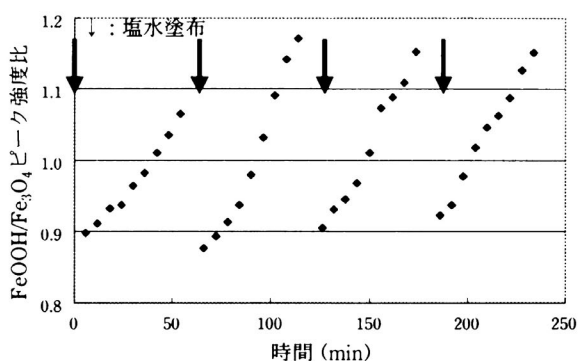


図7 塩水塗布/乾燥繰返しに伴うFeOOH/Fe₃O₄ピーク比の変化

以上のことから、高輝度放射光を利用したX線回折は、数分程度で極表面のX線回折プロファイルを得ることができるため、従来のX線回折では困難な、数分~数十分レベルの結晶構造変化をその場観察することができる。ここでは、SPRING-8兵庫県ビームライン(BL24XU) Bハッチの高輝度放射光を利用して、塩化物溶液雰囲気での鉄表面のさび層の結晶構造変化を調べた結果を紹介する¹⁵⁾。4Nの高純度鉄表面に#200エメリー紙で乾式研磨し、表面に飽和NaCl水溶液を60分に1度の頻度で供給しながら、入射角1.2°でX線回折強度を測定した。図6に、その場X線回折実験の概略図を示す。図7に、同X線回折実験より得られたFe₃O₄ピーク強度とFeOOHピーク強度の比と時間の関係を示す。NaCl水溶液を供給した直後はFeOOHに比べてFe₃O₄の割合が高いが、同水溶液が徐々に自然乾燥するにつれて、Fe₃O₄の割合が低くなっていくことがわかる。さらに、60分後にNaCl

水溶液を再供給すると再びFe₃O₄の割合が高くなり、以降、同様の挙動を繰り返している。これらの挙動は、さびの電気化学的酸化還元Evansモデル^{2) 3)}に従っている。

X線吸収微細構造法(XAFS)によるさび解析

X線吸収微細構造法(X-ray Absorption Fine Structure / XAFS)は、原子尺度での構造解析方法¹⁶⁾であり、固体、液体、気体などの試料の状態を問わずに、特定の元素に着目して、その周囲の構造や電子状態を直接知ることができるため、鉄さびの構造や生成過程の研究にきわめて有用と考えられる。XAFS測定には強度の強いX線が有効であることから、その光源としては、高輝度で波長範囲が広く、安定性などに優れた放射光が好適である。一般的に、注目元素の吸収端の立ち上がり部分とそこから高エネルギー側の約50eV範囲に見られる構造をX-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)、そしてさらに高エネルギー側の1200eV付近までに見られる振動部分をExtended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)と呼ばれている。前者では着目原子の価数や電子状態、後者では隣接原子までの原子間距離や配位数などの情報が各々含まれている。後者のEXAFSスペクトルは、通常、生データのバックグランド除去→仮想的孤立原子の吸収を求めて規格化→XANES部を拡大し吸収開始点を一次微分で決定→EXAFS振動関

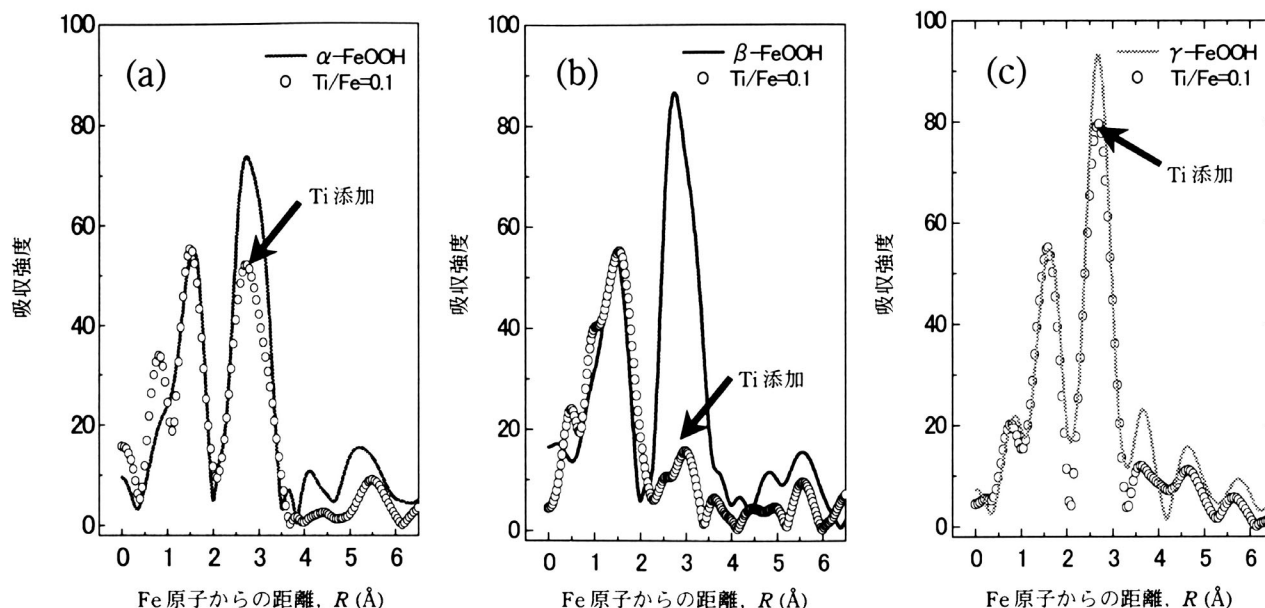


図8 FeOOH さびとTi添加さびの動径分布関数の比較。(a) α -FeOOH さび, (b) β -FeOOH さび, (c) γ -FeOOH さび

数の更正→フーリエ変換して着目原子周りの動径分布関数の決定, などの手順で解析される¹⁶⁾。

前述のように, 筆者らは, 最近, 塩化物環境での鋼材の耐食性向上元素の一つとしてTiを見出しており, X線回折法や分子吸着法などより, Tiは緻密性に優れるといわれる非晶質さびの形成促進, あるいは安定性に劣るといわれる β -FeOOHさびの微細化を示唆する知見を得ている⁸⁾¹⁷⁾。そこで, 鋼材の耐食性を支配すると考えられている鉄さびの構造や生成機構に資することを目的として, Tiを添加したオキシ水酸化鉄(FeOOH)の微細構造について, SR-XAFS解析により検討した結果を紹介する¹⁷⁾¹⁸⁾。分析試料には, Tiを人工的に含有させた α -, β -, γ -FeOOHを用い, SPring-8・BL16B2において, XAFS実験を行った。Fe-K吸収端は透過法で測定し, Ti-K吸収端は透過法と蛍光法を併用した。2結晶単色器にはSi(111)を使用し, Rhをコーティングした石英のシリンドリカル集光ミラーを用いて高調波を入射光から除くとともに, 試料位置でのビーム径を $\phi 1\text{mm}$ 程度とした。測定後, FEFF計算によるEXAFS解析とDV-X α 法によるXANES解析を行った。

Tiを添加有無の各FeOOHについて, Fe-K吸収端のXAFS測定で得たEXAFSスペクトルより求

めた両者のFe周りの動径分布関数(Radial Distance Function / RDF)を図8に示す。Ti無添加試料のRDFには, いずれも, Fe-Oに対応するといわれる $0.1 \sim 0.15\text{nm}$ 領域の第1ピークとFe-Feに対応するといわれる $0.2 \sim 0.35\text{nm}$ 領域の第2ピークに分けられる。第1ピークは, Fe原子を中心に, 正八面体で六配位したO原子の分布を示し, $0.1 \sim 0.15\text{nm}$ はFe-O間の距離に相当する¹⁹⁾。各さび試料のRDFのピーク強度を比べるため, Ti添加しても正八面体ユニットは変わらないものと仮定し, 図8では, すべての試料のFe-Oピーク面積強度を等しくする規格化を行っている。 $0.2 \sim 0.35\text{nm}$ 領域の第2ピークは隣の正八面体ユニットのFe原子の分布を示している。いずれのFeOOHさびにおいてもTi添加は第2ピーク強度を低下させることがわかるが, 中でも, β -FeOOHさびの第2ピーク強度の低下が著しく, Tiは β -FeOOHさび生成に大きな影響を与えることが示唆される。第2ピーク強度低下の原因として, Ti原子によるFe原子の置換あるいは八面体の配列の乱れのいずれかあるいは両方が生じていることが考えられる。次に, Ti添加した α -, β -, γ -FeOOHさび, 及びTiO₂標準試料(ルチル, アナターゼ)のTi周りのXANESスペクトルを図9に示す。TiO₂標

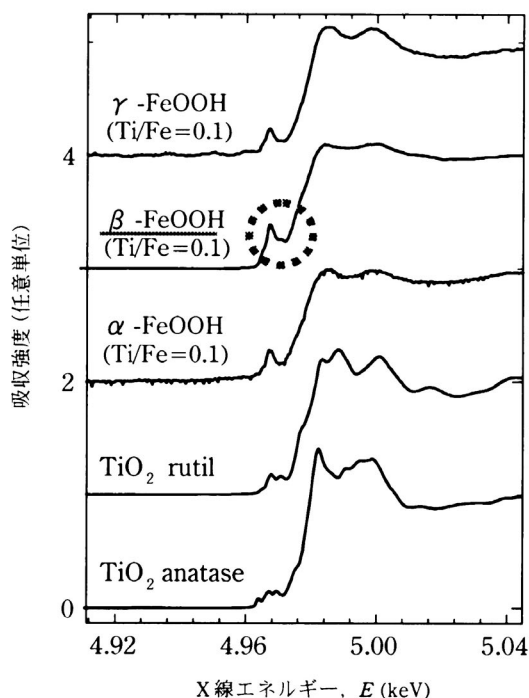


図9 TiO₂ 標準試料 (rutil, anatase) と Ti 添加した α-, β-, γ-FeOOH さびの Ti 周りの XANES スペクトル

準スペクトルとの単純比較から、各 FeOOH 中のチタンはルチル型に近いことが示唆される。さらに FeOOH さびの種類で 4.96 ~ 4.98 keV に現れるブレイク形状が異なっているが、いずれのさびにおいても、DV 計算によれば、八面体ユニットの中で Fe を Ti に置き換えるモデルで説明することができた¹⁸⁾。

おわりに

以上、内部標準法によるさび定量化方法やさびの結晶子径の解析など、従来の X 線源を利用した X 線回折法 (XRD) によるさび解析とその応用例を述べるとともに、新たな X 線源として期待されている高輝度放射光を利用した X 線回折法と X 線吸収微細構造法 (XAFS) によるさび解析例について紹介した。こうした“さびをもってさびを抑える”耐候性鋼のさび研究を側面から支えるさびのキャラクタリゼーション技術がますます進歩し、耐候性鋼が今後ますます社会資本の充実とその長期耐久性の確保に寄与することを期待したい。

参考文献

- 1) 中山武典：材料，**50** (2001)，452.
- 2) 三澤俊平：材料と環境，**50** (2001)，538.
- 3) 三澤俊平：ふえらむ，**6** (2001)，25.
- 4) 古市隆三郎：(社) 腐食防食協会 技術委員会 耐候性鋼技術小委員会 (委員長：三澤俊平) 報告書「耐候性鋼とさび層の現状と課題」，(1994)，18.
- 5) N. Shibata, H. Kunimi : Trans. ISIJ, **28** (1988)，579.
- 6) 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：腐食防食 '95, C-306, (1995)，341.
- 7) 中山武典，紀平寛，塩谷和彦，幸英昭，竹村誠洋，山下正人，西村俊弥：(社) 腐食防食協会 第 132 回腐食防食シンポジウム資料「ミニマムメンテナンス橋構想実現へのさびサイエンス新展開」，(2001)，65.
- 8) T. Nakayama, F. Yuse, and T. Ishikawa : ESCCD 2001, (2001)，201.
- 9) 南部松夫：岩石鉱物鉱床学会誌，**59** (1968)，144.
- 10) 塩谷和彦，中山武典，紀平寛，幸英昭，竹村誠洋，川端文丸，安部研吾，楠隆，渡辺祐一，松井和彦：(社) 腐食防食協会 第 132 回腐食防食シンポジウム資料「ミニマムメンテナンス橋構想実現へのさびサイエンス新展開」，(2001)，73.
- 11) R.M. Cornell, U. Schwertmann : The Iron Oxides, VCH Publishers, New York, NY (USA), (1996)，57.
- 12) 高良和武監修：シンクロトロン放射光利用技術，(株) サイエンスフォーラム (1989).
- 13) 岩崎博：日本金属学会報：**30** (1991)，179.
- 14) 中山武典：色材，**73** (2000)，22.
- 15) 安永龍哉，中山武典，宮下卓也，新井和夫：第 49 回材料と環境討論会，A-104 (2002)，11.
- 16) 宇田川康夫：X 線吸収微細構造，日本分光学会測定法シリーズ，26 (1993).
- 17) T. Ishikawa, R. Katoh, A. Yasukawa, K. Kandori, T. Nakayama and F. Yuse : Corrosion Science, **43** (2001) 1727.
- 18) 渡部孝，中山武典，湯瀬文雄，坪田隆之，稲葉雅之，横溝臣智，石川達雄，松尾修司，脇田久伸：日本分析化学学会年次講演要旨集，**49** (2000)，136.
- 19) L. Charlet, A. Manceau, "Environmental Analytical Physical Chemistry Series" : Eds. K. Buffle, H. P. van Leeuwen, Environmental Particles, Lewis Publishers, **2** (1993)，117.

(なかやま・たけのり／(株) 神戸製鋼所 材料研究所)