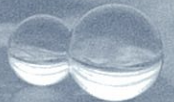


# X線回折による錆の定量分析技術

近年、耐候性鋼の研究が盛んに行われている<sup>1)</sup>。耐候性鋼とは、防錆塗装をする代わりに鋼にP、Cu、Crなどの合金元素を微量添加して、鋼表面に安定な錆層を形成させ、腐食の進行を抑えるようにした鋼である。耐候性鋼の安定錆層は2層構造で、外層が結晶質錆、内層がP、Cu、Crなどの濃縮した非晶質錆であると言われている<sup>2)</sup>。錆層中の結晶質錆成分の組成比や非晶質錆の含有率は鋼の耐食性に非常に大きく影響する。したがって結晶質錆成分と非晶質錆の錆層中濃度の分析技術は鋼の耐食性評価にとって不可欠である。

錆は同じ化学式の成分でも結晶構造の異なったものが何種類か存在する。X線回折法は、それらの各成分を区別して定量できる代表的な分析手法である。しかしながら、これまで錆を対象とする定量方法として確立された方法はなく、測定条件も明らかでなかった。本稿では、錆の定量法として内部標準法によるX線回折法を検討した結果、バラツキの少ない実用的な方法が得られたので、その概要を紹介する。



## 錆の構造

ここで分析の対象にする錆は鉄錆のことで、大気中で自然に発生する錆である。鉄錆中に存在する主な成分は、結晶質成分としては $\alpha$ -FeOOH、 $\beta$ -FeOOH、 $\gamma$ -FeOOHおよびFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>であり、残りは非晶質の錆成分である。これらの錆の組成比は鋼の化学成分、環境、暴露期間などにより多様であるが、

一般に全錆中の非晶質成分の含有率は50wt%以下、結晶質錆成分の組成比は0～数10wt%である。今回は非晶質錆を除いた前記4成分の内部標準法による定量方法について述べる。なお、非晶質錆の含有率は全錆量(100wt%)から4成分の結晶質錆の組成比を差し引いて求めることにした<sup>2)</sup>。

1) 材料とプロセス, Vol.11, No.3(1998), p.208-211

2) N.Shibata et al.: Transaction ISIJ, Vol.28 (1988), p.578

E-1

## X線回折における内部標準法の特徴<sup>3)</sup>

X線回折によってある物質の絶対量を得たいときは、内部標準法と標準添加法の2種類の定量方法が一般に用いられる。これらの方法が適用できるのは、被検試料が粉末でかつ標準物質が入手できる場合に限られる。

標準添加法は被検成分の濃度が10wt%以下の低濃度領域で用いられる。錆の定量のように高濃度までの広範囲の濃度を知りたいときは標準添加法より内部標準法のほうが適している。

内部標準法は被検試料(錆)に一定量の既知物

質(内部標準物質)を混入させ、既知物質の回折線と被検成分( $\alpha$ -FeOOHなど)の回折線強度を測定し、その比を用いて検量線を作成して、その検量線から被検成分の濃度を求める方法である。内部標準法では標準添加法と異なり、検量線は一度作成すれば何回でも使えるという特長がある。この方法は従来からいろいろな試料に用いられていたが、今回は鉄錆中の錆成分を対象として、内部標準法による検量線の作成方法を中心に分析・測定条件の検討を行った。

3) 「X線回折の手引き」理学電機株式会社(1990), p.56

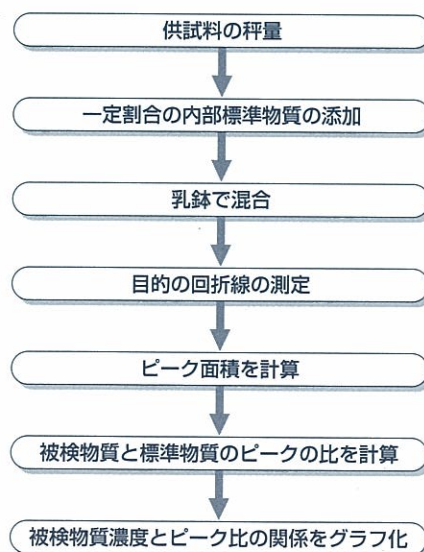
E-2

## 内部標準法による定量方法の検討結果

### 検量線の作成

定量する結晶質錆の標準物質として、 $\alpha$ -FeOOH、 $\gamma$ -FeOOH、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>は市販品を入手し、 $\beta$ -FeOOHは自作したものをを用いた。これらの4成分の配合比を変えて混合した試料を47種類用意した。配合した各錆成分の検量線用試料の濃度範囲は10～100wt% (31種類) と2～8wt% (16種類) である。

検量線の作成手順を第1図に示す。なお、内部標準物質は錆成分と重ならない位置にピークを持つものを選択した。 $\alpha$ -FeOOH、 $\beta$ -FeOOH、 $\gamma$ -FeOOHおよびFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の4成分は第1図より作成した検量線より重量比を求めた。



第1図 検量線の作成手順(内部標準法)

E-3



## 問題点とその検討結果

内部標準法で鍍の検量線を作成するとき、測定値が大きくばらつくという問題が生じた。これに対し次の点を検討した。

- ①バラツキの少ない内部標準物質の選定
- ②バラツキが少なくなる試料混合条件の決定

### 1) 内部標準物質の選定<sup>4)</sup>

内部標準物質として鍍のピークと重ならない位置にピークを持つCaF<sub>2</sub>とZnOを選択した。当社ではCaF<sub>2</sub>を使用する頻度が従来から多かったので、まずCaF<sub>2</sub>を内部標準物質として第1図の手順で検

量線を作成した。得られた検量線の一例(α-FeOOH)を第2図に示す。この図を見るとデータのバラツキが大きいことがわかる。次にZnOで同様にして検量線を作成すると第3図のようにCaF<sub>2</sub>(第2図)に比べてバラツキの少ない検量線が得られた。

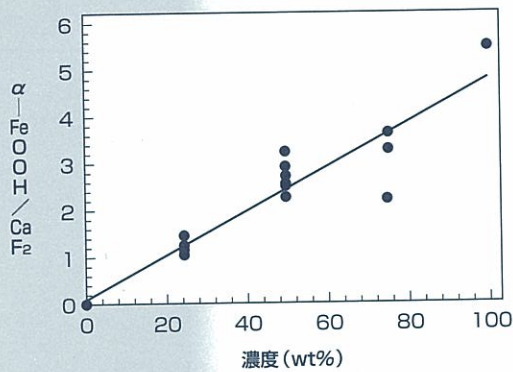
第4図は標準物質の鍍を一定の割合で混合した試料に30wt%の内部標準物質を添加して30分間混合したときのX線回折プロファイルである。ここで、第4図の(a)はCaF<sub>2</sub>、(b)はZnOの内部標準物質の場合である(各

n=4)。この図より、各鍍成分やZnOのピーク強度に比べてCaF<sub>2</sub>のピーク強度が非常にばらついており、内部標準物質としてZnOがよいことがわかった。バラツキの理由はZnOの粒径が鍍の粒径とほぼ同程度であるのに対し、CaF<sub>2</sub>の粒径は鍍の粒径に比べて非常に大きく、しかも均一でないことによるものと考えられる<sup>4)</sup>。

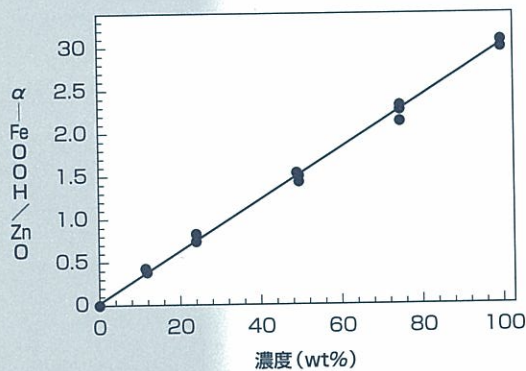
### 2) 試料混合条件の決定

混合条件の中でバラツキの最も大きい原因として、試料の混合時間があげられる。文献<sup>2)</sup>などでは、一般的に乳鉢による試料の混合時間は2時間以上が良いとしているが、これは長すぎて実用的でない。そこで10分から1時間まで混合時間を変えてピーク高さのバラツキを調べたところ、30分ではバラツキがまだ大きく、1時間でバラツキが小さくなった。この結果にもとづき、混合時間は45分から1時間とした。

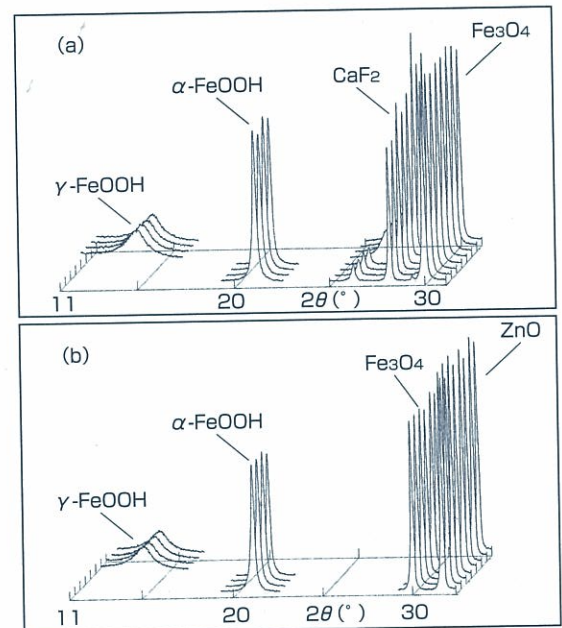
4) 岩田多加志ほか:『腐食防食』95講演集、(1995)、p.341



第2図 α-FeOOHの検量線 (内部標準: 10wt%CaF<sub>2</sub>)



第3図 α-FeOOHの検量線 (内部標準: 30wt%ZnO)



第4図 8試料の混合鍍に30wt%の内部標準物質を添加したときのX線回折プロファイル (a) 図 CaF<sub>2</sub>、(b) 図 ZnO (内部標準物質)

## E-4

### 検量線の精度

前章の検討により、バラツキの少ない検量線が得られるようになったので、ZnO法(内部標準物質にZnOを使用)によりα-FeOOH、β-FeOOH、γ-FeOOH、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の4成分の検量線を作成した。

ZnO法の検量線の精度(標準偏差)と従来から使用しているCaF<sub>2</sub>法(内部標準物質としてCaF<sub>2</sub>を使用)の精度とを比較した結果を第1表に示す。

ここでの標準偏差とは、鍍成分の配合率と測定点の検量線からの読み取り値との平均二乗誤差である。第1表より、CaF<sub>2</sub>法では9wt%位の誤差があったが、ZnO法では1.4wt%と小さくなり1wt%ぐらいまで定量できる実用的な方法となった。

第1表 検量線のバラツキの比較

鍍成分	標準偏差σ (wt%)	
	CaF <sub>2</sub> 法	ZnO法
α-FeOOH	8.9	1.4
β-FeOOH	10.3	1.0
γ-FeOOH	7.2	1.6
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	9.9	1.8

σ = (配合比と検量線からの読み取り値の標準偏差)

X線回折による定量分析技術の一つとして、当社で確立した鉄鍍成分の分別定量方法を紹介した。このような鍍の定量分析技術は耐候性鋼の開発分野で今後ますます重要となってくると思われる。

本稿で述べた鍍定量方法はすでに評価技術として確立されており、研究開発や腐食事故の調査手段として広く利用されている。

(西神事業所 物理解析室 森 一弘)