

金属材料表面の XAFS 測定 XAFS Measurements of Metal Surfaces

木村正雄
Masao Kimura

新日本製鉄(株) 先端技術研究所、〒293-8511 千葉県富津市。
Advanced Technology Research Laboratories., Nippon Steel Co., Shintomi, Futtsu, Chiba 293-8511, Japan.
*e-mail: masao.kimura@nsc.co.jp

金属系材料は環境と反応しやすく耐環境性が重要な特性のひとつである。そのため、環境との反応過程（例えば、腐食）やそれを防ぐための技術（めっき等の表面処理）に関する情報が不可欠となる。その初期反応の解明にためには表層ナノレベルでの情報が必要となることが多い。例えば、鋼の大気腐食では数週間～数ヶ月の反応初期に形成される結晶性の低い数 10nm の生成物が数 10 年にわたる耐食性を決めることがある。こうした初期反応の観察に XAFS は不可欠なアプローチ法である。

金属系材料の様々な環境での初期反応を解明するためには、そうした環境（溶液、ガス、...）下で金属表面の液体/金属界面での反応がポイントとなる（Fig. 1）。特に、液体/金属界面の構造は環境に大きく依存し、例えば乾燥・真空にすると大きく変化する。そのため、実際の反応が進行する環境でのその場（*in situ*）観察が不可欠になる。

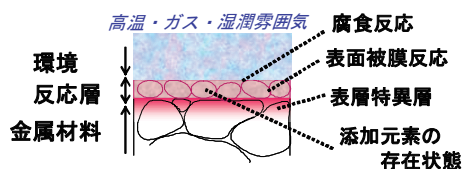


Fig.1 Schematic representation of liquid-metal interface.

我々は、放射光を活用した液体/金属界面のその場（*in situ*）観察するための様々な手法を開発し、湿潤環境での鋼表面の反応観察を行ってきた[1, 2]。

その一つとして大気環境での鋼の腐食（さびる）現象に関する研究がある。鋼に Cu や P を微量(数 wt.%以下)添加すると、大気腐食が大幅に低減することが 1960 年代に見いだされ、プロトタイプの合金系が工業化された[3]。しかしながら、

そのメカニズムは近年まで完全には理解されていなかった。そこで、放射光 XAFS を中心としたナノスケールの解析手法を用いて鋼表面での大気腐食の反応を観察した。その結果、従来情報が欠如していた“さび”形成過程についての結晶学的知見を得ることに成功した。その結果、電気化学的反応とコロイド化学的反応が合わさって多段階的に進行するメカニズム、およびそれに及ぼす添加元素効果（Fig. 2）を解明することができ、それに基づいた成分設計を行い、従来より大幅に優れた耐食性を有する鋼の開発に成功した[4]。こうした知見は、耐候性鋼を使用する環境条件の見極めや長期にわたる寿命予測を行う上できわめて重要となる[1, 2]。

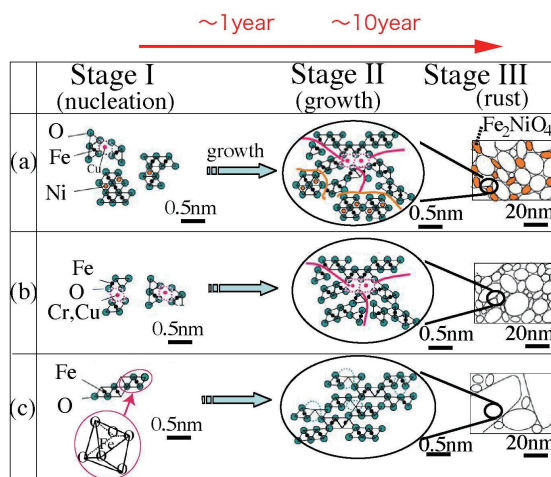


Fig.2 Atmospheric corrosion mechanism for (a) the advanced weathering steel, (b) the conventional weathering steel, (c) mild steel [1,2].

液体/金属界面をその場（*in situ*）観察には、対象とする反応を如何に再現するかがポイントとなる。ステンレスの孔食現象を観察するために開発した反応セルのひとつを Fig. 3 に示す[5]。金属と接する溶液中の化学種の構造を、XAFS 法

により、その場 (*in situ*) 観察することを目的としてシステムを開発した。本システムでは金属の電気化学ポテンシャル、および溶液中の化学種の濃度や pH を変えることにより、様々な腐食環境を模擬可能で、これらの環境と溶け出した金属イオンの挙動の関係を調べることができる [5]。こうした観察法は腐食反応に限らず、例えば、電極反応や液相合成反応等の種々の固液界面での反応観察に適用可能である。

References (参考文献)

- [1] M. Kimura *et al.*: *Characterization of Corrosion Products on Steel Surfaces*, (Springer), Chapter 11, 489-493 (2006).
- [2] 木村正雄: 日本結晶学会誌 **50**, 194-200 (2008).
- [3] C. B. Larabee and S. K. Coburn: *The Atmospheric Corrosion of Steels as Influenced by Changes in Chemical Composition* [*Corten (U.S. Steel)*], London, U.K., 276 (1962).
- [4] H. Kihira *et al.*: Proc. of ECS (The Electrochemical Soc.), **PV 99-26**, 127 (1999).
- [5] M. Kimura *et al.*: *J. Synchrotron Rad.* **8**, 487 (2001).

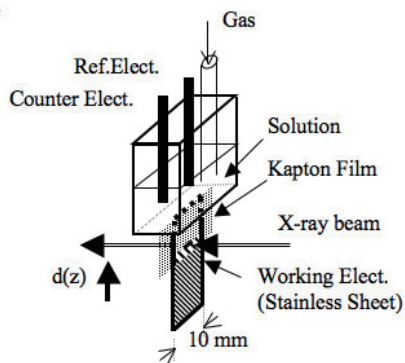


Fig.3 A reaction cell for investigation of species in the liquid interfacial region of a metal [5].

このように、液体/金属界面反応をナノレベルで解析・理解・制御することは、腐食の制御に不可欠であり、種々の環境下での腐食についても広く研究を進めている。さらに、固体/液体界面での反応は、腐食に限らず、電気化学(電池)、エネルギー環境科学、生物物理学、等多く分野で、今度ますますその重要性が高まっていくであろう。