放射光の鉄鋼研究への応用-5

# 放射光を用いた表面・界面での反応のその場 (in situ) 観察

In Situ Observation of Reactions at Surfaces/Interfaces Using Synchrotron Radiation

木村正雄 Masao Kimura

新日本製鐵(株) 先端技術研究所 解析科学研究部 主任研究員

### し はじめに

材料の表面・界面がバルクとは異なる物理的・化学的性質 を示すことは広く知られており、その特異性を利用した材料 は数多い。こうした材料開発の進歩に対応して、その状態を 観察する手法への要求も高まる一方である。放射光 (Synchrotron Radiation) と呼ばれる超強力・高品質のX線を用 いた観察技術はそうした要求に応えうる手法のひとつであ る。

放射光の特徴については、本シリーズでも既に紹介されて いる。材料学的研究に放射光を利用する観点から、優れたX 線源としての放射光の主な特徴をまとめると、(1)高輝度 (第2世代の放射光で実験室系の回転陽極発生装置と較べて 10<sup>3</sup>~10<sup>6</sup>倍)、(2)平行性、(3)白色、(4)パルス光、である (図1)<sup>1,2)</sup>。放射光は優れたX線源でありその応用先は多岐 に渡り、本シリーズでも各分野での応用例が紹介されてい る<sup>3)</sup>。ただし、放射光を実際の材料研究に適用するためには、 対象とする材料系や現象の特徴に応じた"観察のアプローチ 法"を選択もしくは開発することが必要になる。このアプロ ーチ法は、目的により大きく異なる。本稿では、この放射光

シンクロトロン放射光	In house	X線源
		占有可能
高輝度 短時間・特殊セル中での測定		
白色 特定元素に注目した構造解析		
平行性 高精度の構造解析		
パルス・偏光・コヒーレント 図1 放射光と実験家系発生装置のX&	息源としての	比較

を表面・界面の反応観察、特に実際に反応が生じている環境 そのままで観察する『その場(*in situ*)観察』、に適用するこ とにより材料研究に取り組んだ例を紹介したい。紙面の都合 上、本稿では著者らのグループが取り組んできた研究を中心 に紹介する。具体的には、表面・界面の現象解明の中から 「反応に伴う表面構造の変化」、「界面付近の歪み状態」、「液 相/固相界面での反応」の3つをとりあげて、研究例の概要 を紹介したい<sup>28)</sup>。なお、ここで紹介した研究はすべて、つ くばの放射光施設(Photon Factory)で実施した。新たな観 察手法の研究を温かい目で見守り応援頂く同研究所の雰囲気 が大きなはげみのひとつであったことを最初に述べておきた い。

#### 反応に伴う表面構造の変化 一高温での亜鉛めっき合金化反応一

合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、自動車用途を中心に広く使 用されている。その製造プロセスは、還元雰囲気で焼鈍した 鋼板を溶融Zn浴に浸漬しZnを付着させた後、合金化加熱炉 で加熱する。このFe-Znの合金化反応が鋼板の品質性能を 確保する上で重要になる。そこで実際のプロセスと同様の高 温・大気中にて、合金化反応を観察することを試みた。

放射光の高輝度・白色性を利用した解析法およびシステム を開発した<sup>4-6)</sup>(図2)。入射X線と回折X線のつくる回折面に 平行な方向に開溝部をもつスリットの背後で(IP:Image Plate)をスキャンさせることにより、広い角度範囲の回折X 線(Debye-Scherrer ringの一部)の変化を連続的に測定・ 記録する。IPのスキャン速度を制御することにより時間分 解能と感度を自由に設定可能である(平均的な時間分解能は 数秒)。板状の試料はヒーターに通電した際に生じるジュー ル熱により急速に加熱される。加熱に伴う熱膨張を緩和し、 試料位置の移動を最小限にすることは高温X線回折の重要な ポイントであり、ヒーターの支持電極に歪み緩和の機構を考 案した。

実験は鋼板上に一定のZn層を付着させた試料を高温に加 熱することにより、合金化反応を動的に観察した。図3は電 解純鉄を加熱した際に測定されたIPの強度データの一部を 濃淡で表示したマップであり、縦方向は回折角度(結晶構造 に関する情報)、横方向が経時時間に対応する。強度変化を 詳細に解析することにより表層で生じる以下の合金化反応の 様子が明らかになった。

$$\eta$$
 (Zn) →溶融→凝固→ $\zeta \rightarrow \delta \rightarrow \Gamma 1$ 



図2 表層での反応を短時間に観察するための光学系の例



図3 Image Plate に測定されたX線回折データの経時変化(上図)と、 特定の時間でのX線回折パターンの詳細 この合金化反応の様子は元素添加により大きく異なること も判明した。例えば、微量の P添加により、(1) Znの溶融 後合金化開始( $\zeta$ 相の生成開始)までの時間(incubation time)が長くなるが、(2)高Fe濃度の金属間化合物である  $\partial$ 相が生成されるタイミングは変化しないこと、が明瞭に確 認された。

こうした in situ 観察技術は様々な材料に適用可能で、高 温で生じる表面反応について速度論的な情報を直接得ること が可能になり、他の研究機関へも広がっている(本シリーズ でも紹介がある予定)。こうした技術の応用として、回折X 線を定量的に解析することにより表層数10 nmの原子の ordering構造を調べ表面の特異性を明らかにすることもで きる<sup>7,8)</sup>。また回折X線に加えて反射X線の測定を行うこと により表層数+nmの密度変化を定量的に求めることがで き、例えばSi表面のsurface-meltingといった新たな現象 の発見につながった<sup>9-11)</sup>。

### 予面付近の歪み状態 一InAsナノ粒子/Si界面での歪み分布一

X線によるバルク材料の応力解析は古くから行われ標準化 も進められている<sup>12)</sup>。放射光を用いると、一定深さの応力 分布や、高いエネルギーを用いた表面深さ(~数百µm)の 大きな領域の測定、微小領域(~数µm)の測定が可能にな る<sup>13)</sup>。さらに注目すべき活用の分野が、表面・界面近傍の 数~数+nmの領域の応力測定が可能になるという点であ る。この領域は、その原子状態や構造がバルクと異なること が多く、材料特性の制御の観点からきわめて重要である。し かし、従来のX線による応力測定法は、電子線やイオンに較 べてX線の材料への透過能が大きいため、その適用はバルク に限られていた。この課題を克服して界面近傍の精密構造解 析を行う方法のひとつが、放射光を用いたエバネッセント波 を活用した解析手法である。具体例として、皮膜(ナノ粒子)/ Si 基板界面近傍の歪み分布を測定した例を紹介する。

X線の一般的な固体物質中での屈折率は1より僅かに小さ いので、X線を平滑な固体表面に非常に小さな角度で入射す ると、入射X線は表面により全反射される。この条件では、 X線が少しではあるが固体内部へ進入する(図4)。これが エバネッセント波(evanescent wave)であり、その強度は 表面で最大で、試料内部にいくにつれ指数関数的に減衰する (evanescentとは減衰するという意味である)。つまりエバ ネッセント波とは表面近傍に局在するX線波のことであり、 これを用いることにより表面近傍の情報が選択的に得られる のである。このエバネッセント波を励起源とする回折、蛍光、 XAFS (X-ray Absorption Fine Structure)<sup>14)</sup>等の現象を利 用することにより、最表面~表面10数層の構造情報を得る ことができる<sup>15)</sup>。

InAsナノ粒子をSi基板にエピタキシャル成長させた材料 について、InAsの界面近傍の歪分布を測定した。InAsナノ 粒子は扁平半球状(直径~37nm,高さ~20nm)で、Si (001)表面を被覆率=11%で覆っている。InAsのバルクの 格子定数はSiのそれより11.7%も大きく、エピタキシャル 成長で作製した同材料の界面には大きな局所歪みが存在する と考えられていた。その評価のためには、非破壊で高精度の 定量解析が必要となり、放射光エバネッセント波による解析 が必要となった。

実験は図4に示す光学系を用いて行い、情報深さを変える ため侵入角度を変えてInAsからの回折線を測定した。その ピーク位置のシフトからInAsナノ粒子内の格子定数の変化 を求めた。その結果を有限要素法による計算と組み合わせる ことにより、InAsナノ粒子内の歪み分布をナノレベルで決 定することに成功した(図5)<sup>16)</sup>。界面近傍ではSi表面の面 内方向に1.4%の圧縮歪み、面に垂直方向に1.7%の引っぱ り歪みが存在している。その値は界面から離れるに従い減少 し、10原子層ほど離れるとほぼゼロになっている。つまり、 バルクの格子定数の差から予想される歪みは、エピタキシャ ル成長過程でそのほとんどが解放されていることが初めて確 認された。

こうしたアプローチ法は金属表面の皮膜界面の応力状態の 観察にも勿論適用可能である。皮膜全体によるマクロ歪みは、 例えば、片面のみ皮膜を有する材料の反りにより測定可能で あり材料評価に広く用いられている。それに加えて、界面近 傍での歪みを明らかにすることにより、皮膜の密着性等の制 御に重要な情報がえられる。ここで紹介した解析法は皮膜が 多結晶体であっても適用可能であり、種々の材料系への応用 が期待できる。

また、対象とする材料が比較的大きな(10 mm 程度)単結 晶の場合には、回折斑点そのものを高精度に観察するトポグ ラフ法により、表面の歪み分布の変化をリアルタイムで測定 することも可能である。この手法を用いると、加熱時の歪み 解放過程の観察<sup>17)</sup>等が可能になる。



液相/固相界面での反応が材料特性のキーとなる現象は、 腐食・電池・触媒等、非常に多岐に渡る。液相/固相界面で の反応状態を凍結することは難しく、反応メカニズム解明に は実際に反応が生じている環境での*in situ* 観察が必須とな る。放射光を用いた液相/固相界面の原子レベルの反応観察 の例として、鋼の腐食メカニズムの解明に取り組んだ例を紹 介する。

腐食のメカニズムを明らかにするためには、拡散と電気化 学反応が同時に進行する環境下で溶液中の元素濃度や原子構 造を*in situ* 観察することが必要となる。それを実現するた めに放射光XAFS法を用いた観察法の開発を行った。XAFS 法は、X線の吸収端エネルギー近傍での吸収率の微細な変化 が、X線を吸収する原子の環境構造を反映していることを利 用した構造解析法<sup>14)</sup>であり、材料の結晶性に関係なく特定 の吸収原子の回りの近接配位構造を調べることができる。

腐食環境下での測定を行うために開発したシステムの反応 セルを図6に示す<sup>18,19)</sup>。板状の試料と腐食溶液を入れる容器 をカプトンフイルムでつなぐことにより、液体/金属界面の 厚さが0.1 mm程度と薄い人工的なすきまを作り出し、その 溶液中にX線を透過させる。X線の照射位置と界面の距離(d (z))を変えて測定することにより、液体/金属界面から溶け





図4 X線を固体表面に非常に小さな入射角度で照射した際に生じる Evanescent wave に伴う現象(右図)と Evanescent wave の強度分布(左図)

出した金属イオンや溶液から拡散してきたイオンの濃度・構造の*in situ* 観察が可能になる。溶液だめ内に設置した電極により、金属試料の電気化学ポテンシャルを精密に制御することができる。溶液だめ内の溶液のイオン濃度、pH、酸素濃度等を変えることにより、種々の環境での腐食環境を再現することができる。

試料としてステンレス (組成: Fe-18% Cr-12% Ni-2% Mo、厚さ0.1 mm)、溶液として1M LiBrを用いた場合の結 果を示す。試料の電位を0.8 V vs. Ag /AgClに保持し、金属 が数 mm 溶解した後 *in situ* 観察を実施した。界面からの距 離d (z) を変えて溶液内の元素の構造状態を調べたところ、 界面付近 (d (z) = 0.2 mm)と界面から離れたバルク溶液 (d (z) = 3.5 mm) では異なる結果を得た。d (z) = 3.5 mmの溶 液内の元素の状態はCr, Brの水和イオン (図7のa, b)であ るのに対して、d (z) = 0.2 mmの溶液内にはクロムと臭素が 互いに結びついた構造 (図7のc) が存在することが明らかに なった。こうした状態が存在すると加水分解反応が促進され 界面近傍の溶液のpHがより低下すると考えられる<sup>18,19)</sup>。こ のように溶液中の元素の存在状態を調べることにより、耐食 性を左右する反応に関する情報を得ることができる。

腐食の反応メカニズムの理解のためには、こうした液相/ 固相界面での液相中の元素の状態に加えて、固相(金属)表 面に生じる反応を観察することも必須となる。特に放射光を 用いて特定の元素に関する情報を選択的に測定することによ り、添加元素の効果を明らかにすることができる。微量の合 金元素添加が大気腐食に及ぼす影響を調べた研究の例を図8 に示す。耐候性鋼と呼ばれる低合金耐食鋼<sup>20)</sup>は、鋼中への 1 mass.%以下の僅かな量のCu,Crの添加により耐候性 (=屋外大気中での耐食性)が向上する。その理由として耐 候性鋼を大気中で使用すると数年のうちに表面に緻密なさび 層が形成され、酸素や水分の地鉄へ進入が低減しそれ以降の 腐食速度が低下すると考えられている<sup>21-23)</sup>。しかし、なぜ わずかな元素添加によりさびが緻密化するかについては長年 不明であった。そこで、「腐食初期に生成するコロイド状さ び→乾燥後の微結晶さび(結晶サイズ~数nm)」の反応を直 接観察し、その原子構造変化から添加元素の及ぼす影響を解 明することに成功した<sup>24, 25)</sup>。

大気中での腐食は、湿潤・乾燥サイクルの中で溶け出した 金属イオンがFe (OH)xとなり液体からの析出(核生成)反 応を経て粒成長によりさび層を形成していく反応と理解でき る。この核生成と粒成長のバランスがさびの最終的な組織を 決定するのである。従来の鋼の腐食の場合では、反応速度は 核生成≪粒成長となり、生成した核はそのまま大きな結晶 粒へと成長する。その早い成長速度のため、さびのミクロ構 造は欠陥を多く含み、緻密性の低い組織となる(図8下段)。 それに対して耐候性鋼では、添加元素が核生成の起点となる



図7 その場観察により決められた溶液内の金属の構造:
 a,b) d(z) = 3.5mmの界面から離れたバルク溶液中、
 c) d(z) = 0.2mmの界面付近の溶液中。



図6 液体/固体界面付近の液体の構造をXAFS方により調べるために開発されたシステムの模式図



図8 大気腐食により鋼表面にさびが形成する反応のナノレベルでの 様子:耐候性鋼(上側)および普通鋼(下側)。

ため反応速度は逆に核生成≫粒成長となる。さらに添加元 素により、微細な核が大きな結晶粒へと成長することが阻害 され、より微細・緻密である保護性さびが形成する。(図8 上段)。

このように、腐食反応を「液相/固相界面での反応」という観点から捉えることは、そのメカニズム解明・反応制御の ための重要なアプローチ法のひとつと考えている<sup>26)</sup>。そう した界面での反応の*in situ* 観察に放射光は有力な武器にな る。こうした理由のため、放射光を用いた腐食分野の研究は 最近特に広がってきており<sup>27)</sup>、本シリーズでも取り上げら れる予定である。

## 5 おわりに

放射光を用いた*in situ*観察により、表面・界面の現象解 明に取り組んだ事例の概略を紹介した。放射光はあくまでも X線源にすぎず、それを有効に活用した*in situ*観察を行うに は、対象とする系に応じた手法・装置の開発が必要となる。 そのために要する労力は少なくはないが、メカニズム解明に 直結する貴重な情報が得られた時のインパクトはそれを十分 報いるものである。国内における放射光施設もその数が増え、 材料研究の手段として今後ますます活用が広がっていくであ ろう。

新日本製鐵(株)は鉄鋼材料・新規材料の研究における放 射光利用のインパクトに注目し、1985年頃より高エネルギ ー加速器研究機構・物質構造科学研究所・放射光施設(Photon Factory)において研究に取り組んできた。その間、同 研究所の松下正、野村昌治、河田洋、田中雅彦、森丈晴、北 島義典、佐々木聡(現:東工大)の各先生をはじめ多くの 方々に多大な協力と支援を頂いており、ここで改めて心から の感謝の意を表します。なおここで述べた研究は新日本製鉄 (株)・先端技術研究所および鉄鋼研究所、東北大学・早稲 田Gr、東京大学・尾嶋Grの多くの方々と共同で進めたもの です。この場を借りて関係者の方々に感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1) M. Kimura : J. Mat. Sci. Soc. Jpn., 38 (2001), 43.
- 2) M. Kimura : Zairyo-to-Kankyo, 53 (2004), 20.
- 3) H. Hirosawa : Ferrum, 9 (2004), 490.
- 4) M. Kimura, M. Imafuku, M. Kurosaki and S. Fujii : J.Synchrotron Rad., 5 (1998), 983.
- 5) Y. Morimoto, M. Kurosaki, M. Kimura and M. Imafuku : Proceedings of the 4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, edited by N. Masuko, The Iron and Steel Institute of Japan, Makuhari, Chiba, Japan, (1998), 197.
- 6) M. Kimura, M. Imafuku, M. Kurosaki and S. Fujii : TETSU-TO-HAGANÉ, 85 (1999), 85.
- 7) M. Kimura, J. B. Cohen, S. Chandavarkar and K. Liang : Physica B, 221 (1996), 101.
- M. Kimura, J. B. Cohen and K. Liang : J. Mater. Res., 12 (1997), 75.
- M. Kimura and A. Ikari : J. Appl. Phys., 89 (2001), 2138.
- 10) M. Kimura : Transactions of the Materials Research Society of Japan, 26 (2001), 775.
- M. Kimura and A. Ikari : In situ observation of surface melting of Si (001) surface, Agune, Tokyo, (2001)
- 12) JSMS-committee, Standards of stress measurements by X-ray, The Society of Materials Science, Japan, (2002)
- 13) Y. Akiniwa : Ferrum, 9 (2004), 559.
- B. K. Teo, EXAFS : Basic Principles and Data Analysis, Springer, Berlin, (1986)
- M. Kimura : Materials Sciece Research International, Speial Technical Publication -1, (2001), 394.
- M. Kimura, A. Acosta, H. Fujioka and M. Oshima : J. Appl. Phys., 93 (2003), 2034.
- M. Kimura, S. Nakamura and Y. Ushigami : in Spring Meeting of The Japan Institute of Metals, Tokyo, (2004), 97.
- 18) M. Kimura, M. Kaneko and T. Suzuki : J. Synchrotron Rad., 8 (2001), 487.
- 19) M. Kimura, M. Kaneko and N. Ohta: ISIJ Int., 42

(2002), 1398.

- 20) C. B. Larabee and S. K. Coburn : in Int. Congress on Metallic Corrosion, London, U.K., (1962), 276.
- H. Okada, Y. Hosoi, K. Yukawa and N. H.: J. Iron Steel Inst. Japan, TETSU-TO-HAGANÉ, 55 (1969), 355.
- 22) H. Okada, Y. Hosoi, K. Yukawa and N. H.: J. Iron Steel Inst. Japan, TETSU-TO-HAGANÉ, 56 (1970), 277.
- 23) H. Kihira, S. Ito and T. Murata : Corrosion, 45 (1989), 347.
- 24) M. Kimura, T. Suzuki, G. Shigesato, M. Saito, S.

Suzuki, H. Kihira, K. Tanabe and Y. Waseda : J. Japan Inst. Metals, 66 (2002), 166.

- M. Kimura, T. Suzuki, H. Shigesato, H. Kihira and S. Suzuki : ISIJ Int., 42 (2002), 1534.
- M. Kimura : Transactions of the Materials Research Society of Japan, 28 (2003), 31.
- 27) H. Ohno, H. Tsubakino, M. Yamashita, M. Kimura and T. Nakayama : Zairyo-to-Kankyo, 53 (2004),
  2.
- 28) M. Kimura : CAMP-ISIJ, 17 (2004), 1446.

(2004年9月16日受付)