

特集：放射光利用の広がり(3)

鉄が濡れるとどうなるか？
—液体/金属界面の反応観察—

木村正雄

新日本製鉄㈱先端技術研究所*

What happens When Iron Becomes Wet?

—Observation of Reactions at Interfaces between Liquid and Metal Surfaces—

Masao KIMURA

Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corporation

Abstract

Synchrotron-radiation has been applied to investigation of interfaces between liquid and metal surfaces, with a special attention to corrosion. Three topics are shown: (1) nano structures of rusts formed on steel after atmospheric corrosion. Evolution of “Fe(O, OH)₆ network” is the key to understand how the durable rusts prevent from formation of more rusts. (2) *In situ* observation of reactions at the interface has been carried out for localized corrosion of stainless steel. It is shown that change in states of Cr³⁺ and Br⁻ ions near the interface is deeply related with a breakout of the passivation film. (3) A structural phase transformation on a Cu₃Au(001) surface was investigated. Ordering remains even at a temperature higher than the bulk-critical temperature, showing surface-induced ordering. These approaches gives us crucial information for a new steel-product.

1. はじめに

私はもっぱら Photon Factory で実験をさせて頂いているが、何かのきっかけで知り合った学生さんと話をしたりすると、「放射光で鉄鋼の研究?」「鉄鋼分野は成熟して新たな研究トピックスなんてあるのか?」という質問を受けたりする。鉄鋼材料は身近にありすぎて空気のような存在で意識することも少ない材料のひとつであるため、このような質問がでるのはもっとも(?)かもしれない。そこで、今まで取り組んできた研究の一部を紹介することで、そんな疑問に答えることができればと思う。

鉄鋼材料は基本的には Fe と C の合金であり、金属学的に C の含有量の少ないほうから順に鉄 (iron)、鋼 (steel)、銑鉄 (pigiron) と分類される。鉄鋼材料の最大の特徴は構造材としての優れた機械的性質 (加工性・強度・靱性・…) であることは言うまでもない。さらに、鉄鋼材料には機能材料としての面もあり、例えば、様々な環境での耐食性を向上させた材料 (ステンレス、耐候性鋼) や、鉄のもつ磁氣的異方性を極限にまで活用した材料 (電磁鋼) がある¹⁾。Fig. 1 はそんな鉄鋼材料の多様性を示したもので、わずかな種類の原料から、様々な用途に特化した材料が作られ利用されていることがわかる。

鉄鋼材料のもうひとつの特徴は、シンプルな工学的方法 (わずかな元素添加や熱処理) によってこうした様々な特性を自由に設計でき、安価で大量に供給できることであろう。まさに錬金術である。

人類が鉄を利用した歴史は古く、有名なヒッタイト王国 (紀元前1680-1200) の鉄製武器からでさえ3000年以上昔である。それ以来様々な工夫がなされて現在の近代製鉄につながっている。そんな長い歴史があるのに、いやだからこそ、望みの特性を得るための工夫はいろいろあるのだが、意外に基本的なメカニズムが解明されていないものも多い。逆にそれがわかると今までの既成概念を覆す新たな材料につながるブレークスルーになることが期待できる。

そうした観点から私の考える鉄鋼 (金属) 材料の研究開発のポイントを Fig. 2 に示す。言われてみればすべてあたりまえのことばかりであるが、取り組むべき課題は多岐にわたる。本稿ではこの中で、金属/液体界面反応に関する研究を取り上げその一部を紹介したい。近年材料の評価基準として LCA (Life Cycle Assessment) や環境への負荷の軽減が重要視されており、鉄鋼材料においてもその耐食性の向上が重要な課題となっている。“鉄が濡れるとどうなるか?” そんな素朴な疑問も実は奥が深く、その理解には放射光を利用した液体/金属界面の反応観察が大きな武器となっている。

2. “鉄が濡れるとどうなるか?”

—液体/金属界面の反応観察からのアプローチ—

もちろん鉄が濡れると腐食が始まる。もう少し詳しく述べると、金属が溶け出しイオンとなる酸化反応 (anodic reaction) と、水と酸素が還元されて OH⁻ イオンが生成する反応 (anodic reaction) の1組の電気化学反応が生じ

* 新日本製鉄㈱先端技術研究所 〒293-8511 千葉県富津市新富20-1
TEL: 0439-80-3130 (直通) FAX: 0439-80-2746 E-mail: kimura@re.nsc.co.jp

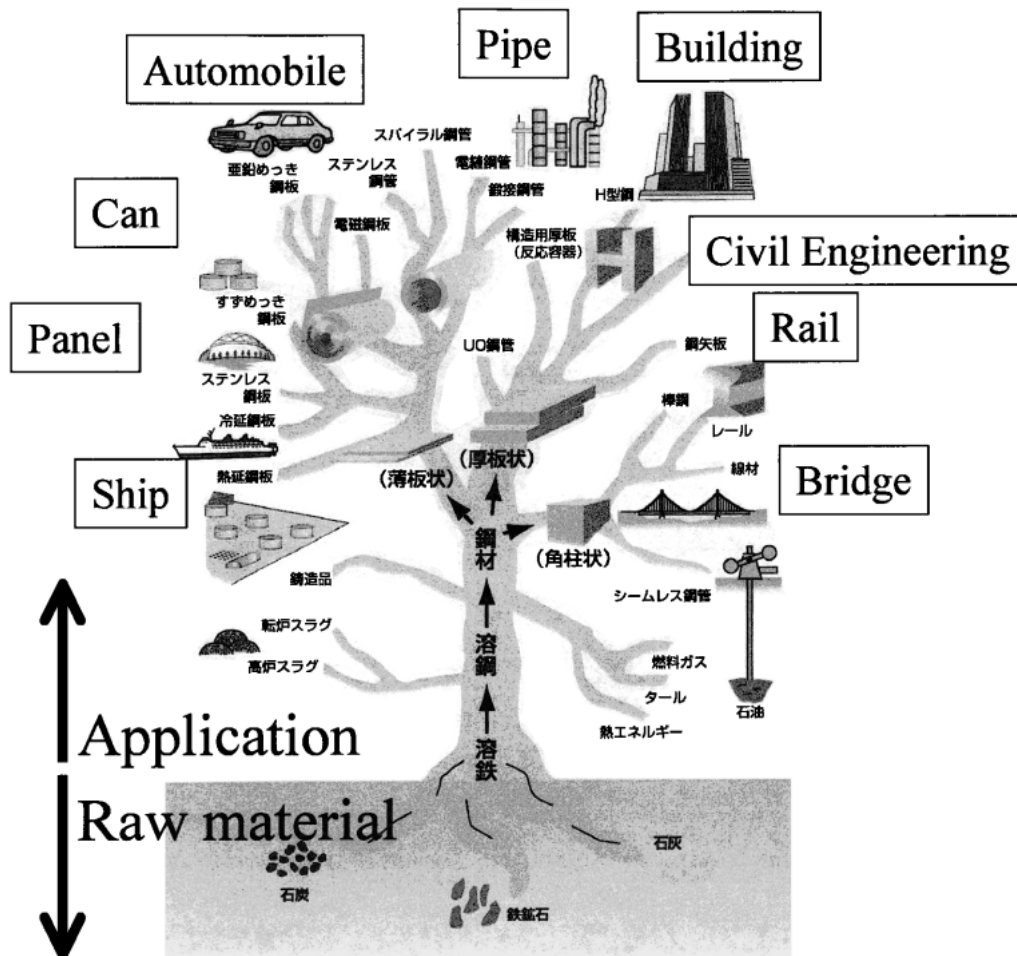


Figure 1. Variety of steel products: Control of their properties for specialized application. (Revised figure from Ref.³⁰)

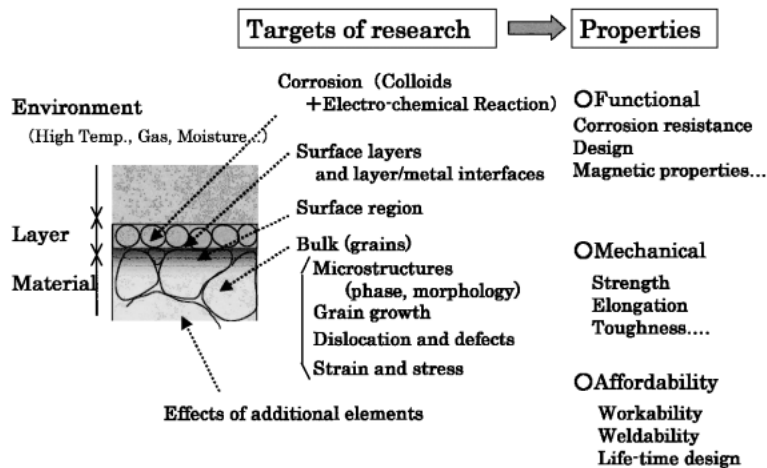


Figure 2. Targets in research of steel.

る (Fig. 3(a))²⁾。その一方で、互いに拡散してきた Fe^{2+} イオンと OH^- イオンが生成物 (いわゆるさび) を形成する。つまり、腐食反応を理解するには、電気化学的視点と生成物が成長していく過程つまりコロイド化学的視点の両

面が必要になるのである。さらに実際に腐食が進行する場合、その環境 (反応条件) は時々刻々変化する (Fig. 3 (b))。例えば、湿度、温度、pH、金属やハロゲン等のイオン濃度、は、外的環境によってだけではなく、反応の進

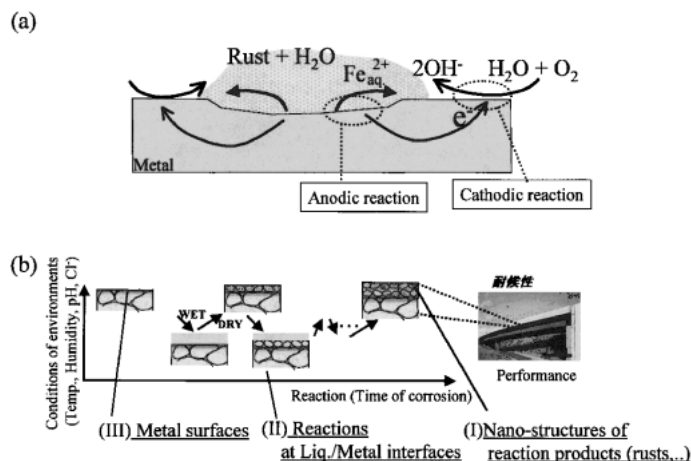


Figure 3. (a) Schematic illustration of corrosion, and (b) fundamental phenomena necessary for understanding corrosion.

行そのものによっても大きく変化する。こうした複雑な反応全体を理解するためには、(I)反応生成物のナノ構造、(II)反応中の液体/金属界面の挙動、(III)金属表面そのものの構造、の3つの側面からのアプローチが不可欠となる。

3. 反応生成物（さび）のナノ構造

3.1 金属の腐食と『さびをもってさびを制する鋼—耐候性鋼—』

腐食反応の生成物—さび—を上手に活用すると腐食の進行速度を実用上問題にならないレベルまで下げることができる。そうした材料の一つが耐候性鋼（耐候性＝屋外大気中での耐食性）と呼ばれる低合金耐食鋼³⁾で、鋼中への1 mass.%以下の僅かな量のCu, Crの添加により耐食性が向上する。近年材料の評価基準としてLCAや環境への負荷低減が重要視されつつあり、表層への塗装等の処理を定期的に施すことなく長期の使用に耐えるメンテナンスフリー材料であるこの耐候性鋼への期待は高まっている。

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^{4,5)}。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。腐食初期に生成するさびは液体中のイオンから形成するコロイド状であり、乾燥後もその結晶サイズは数nmと非常に小さい。そのため、従来の手法では保護性さび層の形成過程を明らかにすることはできなかった。

3.2 腐食に伴うさびのナノNetwork構造の発達過程の観察⁶⁻⁸⁾

さびの基本構造はFe原子の周りを合計6つの-O, -OHが配位した八面体の構造ユニットからなるNetwork (“Fe(O, OH)₆ Network”)である（後述 Fig. 7参照）。この“Fe(O, OH)₆ Network”構造という観点から腐食反応の基本的解明に取り組んだ。

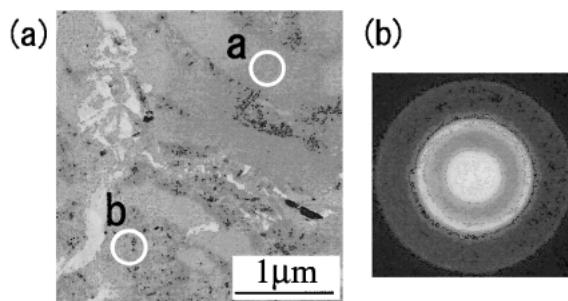


Figure 4. TEM observation of rusts formed on WS after exposure in a rural area for 31 years: (a) a bright field image, (b) and scattering patterns at spots a in (a).

耐候性鋼（WS：組成Fe-0.28Cu-0.55Cr-0.15Ni-0.49Mn-0.081P-0.51Si in mass%）を長期大気暴露した際に生成する保護性さびのミクロ組織を Fig. 4 に示す。FIB（Focused Ion Beam）加工法により断面薄片試料とし、透過電子顕微鏡（TEM）を用いてミクロ組織観察を実施した。白いコントラストの領域（Fig. 4(a)中のa部）と黒いコントラストの領域（b部）が層状に積み重なっている。元素分析結果から、白いコントラスト部分のさびにはCrが濃化しており（Cr濃度：5～10 mass%）、黒いコントラスト部分のさびにはCrがほとんど含まれていないことがわかった。また、Crが濃化していないさび部分の電子回折図形がシャープなリング状となっているのに対して、Cr濃化したさび部分では回折リングがブロードになっている（Fig. 4(b)）。さびの形態は粒径2～10 nm程度の微細な粒子状であり、その結晶配列が乱れた状態であると予想される。

そこで、さびのナノNetwork構造を明らかにするため、(a)約1 nm以下の距離の相関であるSRO（Short Range Order）、(b)距離が約1～10 nmの相関であるMRO（Middle Range Order）、の各スケールの原子相関距

離に敏感な方法を併用して研究をすすめた。(a)についてはXAFS (X-ray Absorption Fine Structure) 法⁹⁾により、(b)については、X線異常散乱測定¹⁰⁾、RMC (Reverse-Monte-Carlo) 法¹¹⁾による解析を行い、Network構造の定量的解析を進めた^{6,12)}。

二元系合金CR (組成Fe-5.0Cr in mass%) を2週間および15年の期間腐食させた試料のFeまわりのXAFS動径分布関数をFig. 5に示す。2週間腐食させたコロイド状の試料 (CR2W (wet)) の動径分布関数の第1ピークはFe-Oの最近接 [Fe-O(1st NN)], 第2ピークがFe-Feの最近接 [Fe-Fe(1st NN)] とFe-Oの第2近接 [Fe-O(2nd NN)] に、それぞれ対応している。すなわち腐食の初期段階で、 γ -FeOOH相に対応する1個のFeと6個のOか

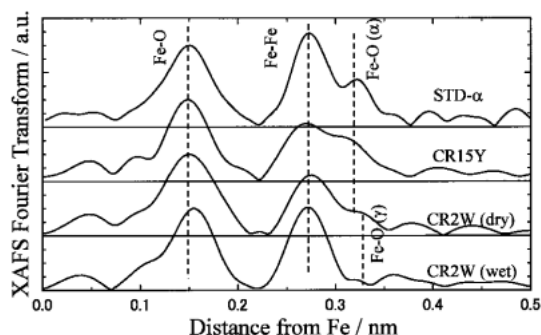


Figure 5. Radial distribution functions obtained by XAFS: (from top) crystalline α -FeOOH, CR15Y, CR2W (dry), and CR2W (wet), where they are measured at Fe K-edge and symbols such as "Fe-O" show identification of peak.

らなる八面体ユニットが形成されていることがわかる (後述 Fig. 7 参照)。

コロイド状のさびを乾燥させるとその動径分布関数 (CR2W (dry)) における $r = 0.33$ nm 付近の第3ピーク ([Fe-Fe(1st NN)], [Fe-O(2nd NN)]) の強度が大きくなる。つまり、コロイド状態において形成された八面体ユニットが乾燥過程で凝集・成長していくことを示している。さらに長期の15年間、大気中での湿潤-乾燥過程により腐食が進行した試料 (CR15Y) の動径分布関数は結晶性の α -FeOOH に類似している。つまり、長期腐食の湿潤-乾燥サイクルの中で、八面体ユニットから形成される Fe(O, OH)₆ Network が発達し、 γ -FeOOH に近い構造から α -FeOOH に近い構造へと変化すると考えられる。

そこで、Network構造の発達とさび生成過程の関連性をよりはっきりとさせるため、Network構造のMROの定量的測定を行った^{6,12)}。二元系合金 (純鉄, Fe-2.0Cr, Fe-1.6Cu in mass%) を大気中に15年間放置した際表面に生じたさびについて、Feの吸収端近傍 (E = Fe-K edge - 25 eV, -300 eV の二点) においてX線異常散乱測定¹⁰⁾を行い、元素X-Yの二体分布関数 $g_{X-Y}(r)$ を求めた (Fig. 6)。 $g_{Fe-O}(r)$, $g_{Fe-Fe}(r)$ における第一ピークはFe-2.0Cr合金において強度が最も大きく、ピーク幅も小さい。つまり、形成されるナノサイズのさびのネットワーク構造のMROは、Fe-2.0Cr合金において高くなることを示している。

腐食後2週間後のさび (CR2W (dry)), 31年間の大気暴露により耐候性鋼上に形成したさび (WS31) について

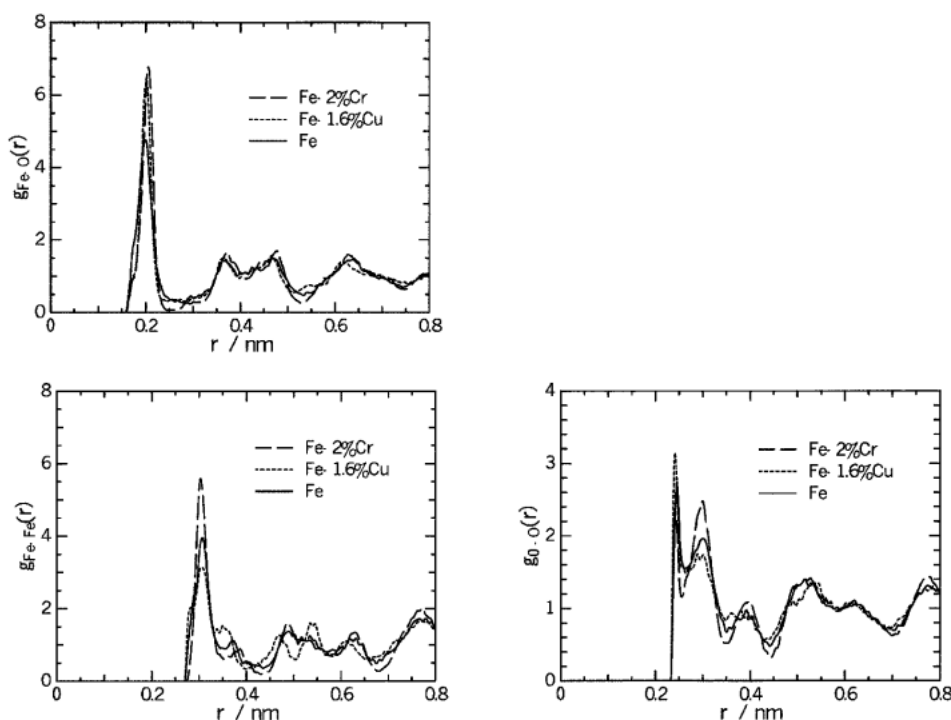


Figure 6. Pair distribution functions of Fe, Fe-2.0Cr, and Fe-1.8Cu alloy for (a) Fe-O, (b) Fe-Fe, and (c) O-O pairs.

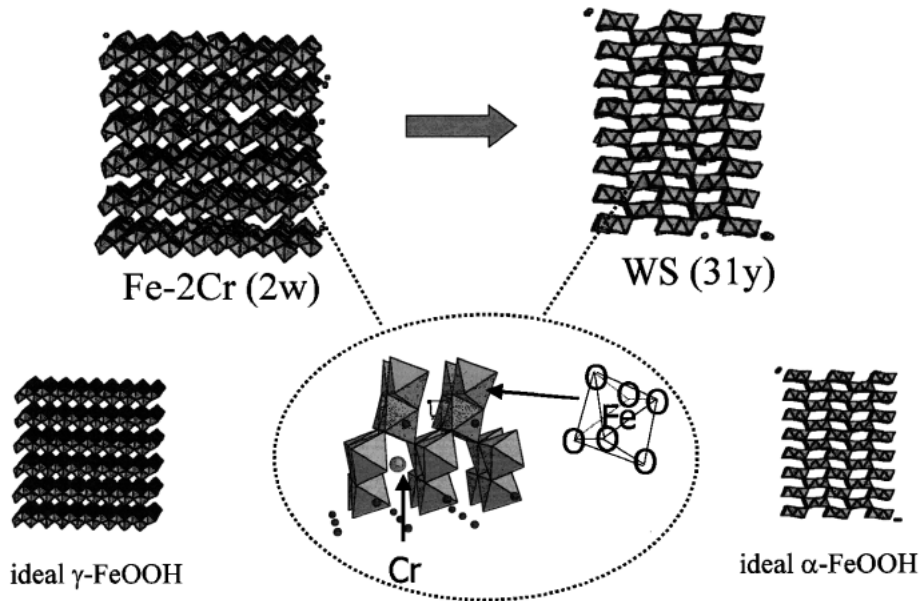


Figure 7. Evolution of $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$ network structure in the process of corrosion. Each octahedron is composed of one iron atom at the center and six oxygen atoms surrounding it.

も、同様に X 線異常散乱測定を行い、 $g_{\text{Fe-O}}(r)$, $g_{\text{Fe-Fe}}(r)$, $g_{\text{O-O}}(r)$ を求め RMC 法¹¹⁾により、さびの Network 構造を決定した (Fig. 7)。腐食初期に形成するさびのネットワーク構造は $\gamma\text{-FeOOH}$ 型ではあるがその MRO は乱れたものである。それが、長期腐食の湿潤・乾燥サイクルの中で、Network が $\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-FeOOH}$ 型へと変化するとともに、その結晶の乱れも小さくなることがはっきりとわかる。

このようにして腐食に伴う $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$ Network の骨格の変化は明らかになった。その中で添加元素はどのような役割をしているのであろうか。Cr 添加は低塩害環境下 (飛来塩分量が $0.05 \text{ mg}/\text{NaCl}/\text{dm}^2/\text{day}$ 以下) では、耐食性向上に効果があるとされている^{5,13)}。その発現メカニズムを明らかにするために、腐食に伴う $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$ ネットワーク形成過程に及ぼす Cr の役割を調べた。耐候性鋼 WS を 0.5, 5, 15 年の期間腐食させた試料の Cr まわりの XAFS 動径分布関数を Fig. 8 に示す。0.15 および 0.24 nm に認められるピークは第一ピークが Cr-O の最近接 [Cr-O (NN)], 第二ピークが Cr-Fe (Cr) の最近接 [Cr-Fe (NN)] と Cr-O の第二近接 [Cr-O (2nd NN)] に、それぞれ対応すると考えられる。ただし、第二ピーク ([Cr-Fe (NN)] + [Cr-O (2nd NN)]) の位置は結晶性の $\alpha\text{-FeOOH}$ と大きくずれている。詳細な解析から、Cr-Cr (Fe) の距離は Fe-Fe のそれより 10% 以上小さいことが判明した。

これらの結果から、腐食の進行に伴い添加元素 Cr が局所に濃化し、Cr 原子と -O, -OH が配位したユニットを構成してさびの Network 構造に取り込まれることが明らかになった。ただし Cr は Network 構造において通常の Fe の占めるべきサイトとは異なるサイトを占めており (Fig.

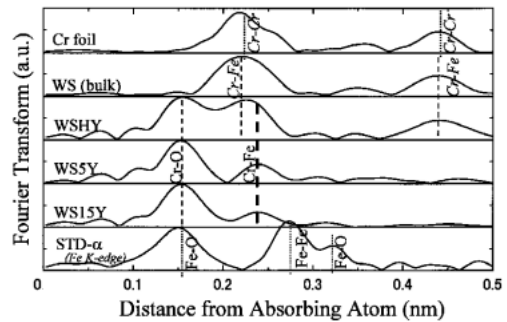


Figure 8. Radial distribution functions obtained by XAFS: (from top) Cr-foil, WS (bulk), WSHY, WS5Y, WS15Y, where they are measured at Cr K-edge and symbols such as “Cr-O” show identification of peak. RDF for the crystalline $\alpha\text{-FeOOH}$ around Fe K-edge is also shown (the bottom) for comparison.

7), $\alpha\text{-FeOOH}$ 中の Fe サイトの一部が Cr と置換したものの (“Cr 置換ゲージサイト”¹³⁾) ではないことが明らかになった^{6,7)}。

解明されたさびの “ $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$ Network” の変化という視点から、耐候性鋼の耐食性発現機構について考察してみる (Fig. 9)⁶⁾。大気中での暴露環境での腐食は、湿潤・乾燥サイクルの中で溶け出した金属イオンが $\text{Fe}(\text{OH})_x$ となり液体からの析出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。単純に、この反応を核生成 (析出) + 粒成長の 2 つの反応の組み合わせと考えると、全体の反応速度: ν は、次式で表現できる。

$$\nu = N \exp(-E_{\text{Nucl.}}/kT) \exp(-E_{\text{Growth}}/kT) \quad (1)$$

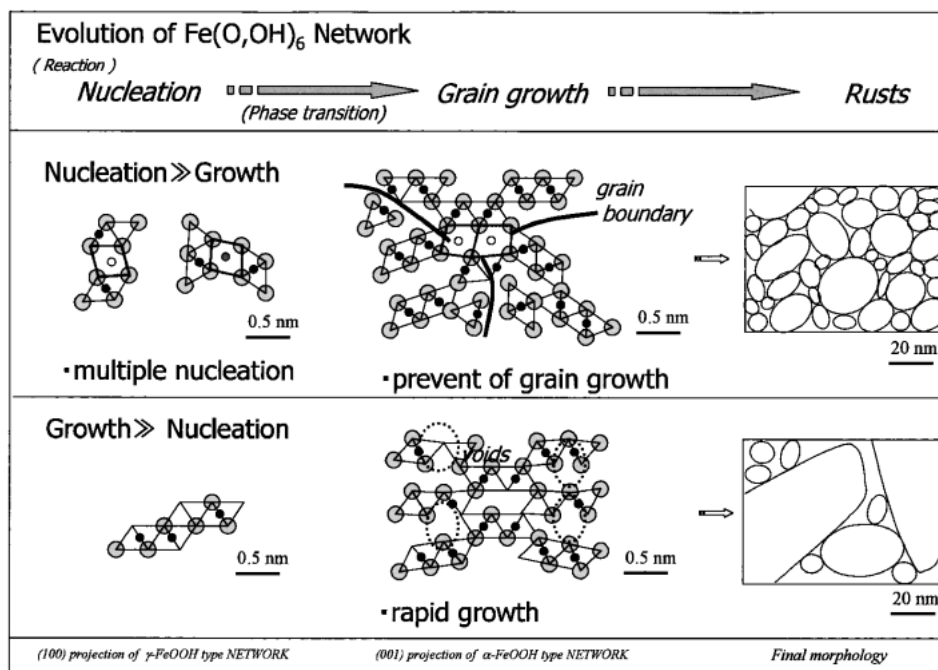


Figure 9. Two types of evolution of $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$ network structure in the process of corrosion, and their final morphology of rusts.

ここで、 N は核となる反応サイトの数、 E_{Nucl} 、 E_{Growth} はそれぞれ析出、粒成長の活性化エネルギーである。核生成に伴う自由エネルギー変化： ΔG_{Nucl} は生成核の半径： r の関数でありそれが最大となる点が臨界半径： r^* である。

さびの形成過程の反応速度が比較的小さい、つまり粒成長過程が律速になる場合に相当するのが耐食性鋼である (Fig. 9 上段) この反応過程において、Cr, Cu 元素の添加が、(a)不均一点として核生成サイト： N を増加、(b) Cr ($\text{O}, \text{OH})_6$ ユニットの歪調により臨界半径： r^* を減少、の二点で作用し、多くの核生成サイトで微細な核生成が生じる。さらに添加元素が Network の発達を阻害するため、反応 (腐食) 速度は小さく Network の MRO は高くなり、かつ微細な核が大きな結晶粒へと成長することが阻害される。その結果、最終的にできるさびの結晶粒径はより微細となり、緻密な保護性さびが形成する。

それに対して、従来の鋼の腐食の場合では、さびの形成過程の反応速度が比較的大きく核生成 (析出) 過程が律速になる (Fig. 9 下段)。つまり、反応 (腐食) 速度が大きいため、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 Network の MRO は低く、欠陥を多く含んだものになる。その結果、最終的に得られるさびは緻密性の低いものとなり、さらに腐食反応が進行していく。

このように、さびの $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$ Network 構造という概念から腐食反応を観察することにより、そのメカニズム—特に添加元素の影響—を明らかにすることが初めて可能になった。こうした添加元素による耐食性の向上メカニ

ズムを明らかにすることは、耐食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り、信頼性の高い材料開発に欠くことのできないものである。

4. 反応中の液体/金属界面の挙動

4.1 ハロゲンイオンによる異常腐食—ステンレスの局部腐食—

鋼上に形成する緻密な膜をさらに高機能化したのがステンレスである。ステンレスを水溶液中でアノード分極すると、ある電位以上で突然腐食反応が進行しなくなる領域が現れる。この状態を不動態 (passive state) と呼び、表面に薄くて緻密な酸化物 (もしくはオキシ水酸化物) が形成することにより反応がとまると考えられている¹⁴⁾。この高い耐食性と意匠性のためにステンレスは広く使われている。

ただし Cl^- などの攻撃性のアニオンを含む環境においては、不動態化したはずの金属の一部において局部的な金属溶解が始まり腐食が進行していく現象が観察される。特に、不動態化金属の自由表面と液体の界面で生じる現象を局部腐食 (localized corrosion) と呼び、材料の長期信頼性を高めるためには避けてとおることのできない課題のひとつである。

不動態が形成され耐食性が発現するためには、Cr を 12% 以上含有することが必要となる。しかし、この臨界濃度が存在する理由 (つまり不動態被膜による耐食性発現の根本メカニズム) については現在でも決着はついておらず、

例えば、孤立原子系により電子配位説¹⁵⁾、パーコレーションモデル^{16,17)}、等の説が提案されている。さらに複雑である不動態被膜が耐食性を失っていく孔食のメカニズムについては不明な点が多い。これらの現象はまさに液体/金属界面で生じているものであり、その理解には反応中の *in situ* 観察が不可欠と考え研究に取り組んでいる。

4.2 局部腐食における液体/ステンレス界面近傍でのイオン挙動の *in situ* 観察^{18,19)}

局部腐食が起こっている環境下で XAFS 測定を行うためのセルを開発した (Fig. 10)。板状の試料と各種溶液を入れる容器をカプトンフィ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せるようになっている。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、種々の環境での局部腐食環境を再現することができる。局部腐食は存在する攻撃性のアニオンの種類によりその進行度合いが大きく異なる。そこで、溶液内のアニオンが Cl^- と Br^- である場合における差異に注目して研究を進めている。

試料に電位を印加し、実際に局部腐食をある程度進行させた後、XAFS 測定を行う。ビームサイズは溶液内の測定元素の種類・濃度等により変えるが、典型的な値は $0.1 \text{ mm}^{\text{H}} \times 10 \text{ mm}^{\text{W}}$ である。XAFS 測定のための人工的なすきまを作るために、目的とする溶液環境で試料を強制的に

腐食させる。試料として Type304 ステンレス (組成: Fe-18%Cr-12%Ni-2%Mo, 厚さ0.1 mm), 溶液として 1 M LiBr を用いた場合、試料の電位を 0.8 V vs. Ag/AgCl に保持して数~24時間放置する。これにより液体/金属界面から局部腐食が進行して金属が数 mm 溶解し、溶け出した金属イオンや溶液から拡散してきたイオンが人工的なすきま内にたまる。これらのイオンの濃度や構造は界面からの距離 $d(z)$ (Fig. 10) によって異なると考えられ、その状態が局部腐食のメカニズム解明に不可欠な情報となる。

まず界面近傍のイオン濃度の $d(z)$ 依存性を調べるため、 $d(z)$ を変えて X 線の吸収率を測定し濃度を見積もった (Fig. 11)。クロムおよび臭素の濃度は界面近傍で最大で、界面からの距離 $d(z)$ の増加とともに直線的に減少することが確認された。実験を行った条件では、金属表面の不動態被膜は消滅し、代わりに塩 (CrCl_3 , CrBr_3) が形成されると考えられる。この塩の溶解により界面近傍のクロムおよび臭素の濃度は高くなり、拡散によってその濃度が直線的に減少していると考えられる。

今回明らかになった 1 M LiBr 溶液中でのクロムの界面近傍の濃度は約 0.55 M である。この値は、報告されている 1 M (Na+H)Cl 溶液中での値である $1.08 \text{ M}^{20,21)}$ よりも小さい。両者の差異の理由は明確ではないが、実験的な条件がそのひとつと考えられる。前者の値は $d(z)$ 方向 100 ミクロン幅の平均値であるのに対して、後者の値は 10 ミクロン幅の平均値であり、塩被膜近傍では数十ミクロン幅の局所で濃度が変化しているために差異が見られたと考えられる。

一方、1 M LiBr 溶液中での臭素の界面近傍の濃度は約 10 M であり、これから CrBr_3 の溶解度を見積もると約 5 M となる。これは報告されている溶解度の値 ($\text{CrCl}_3 = 5 \text{ M}^{20,21)}$, $\text{FeCl}_2 = 5.08 \text{ M}$, $\text{FeBr}_2 = 5.08 \text{ M}^{22)}$ と良く一致している。つまり、金属表面の不動態被膜が消滅し薄い塩 (CrCl_3 , CrBr_3) 被膜が形成される反応において、塩自身の溶解度はクロムと臭素において大きな差異はないと考えられる。

以上のことから、溶液内のアニオンが Cl^- と Br^- である場合において局部腐食の挙動が異なる理由として、その

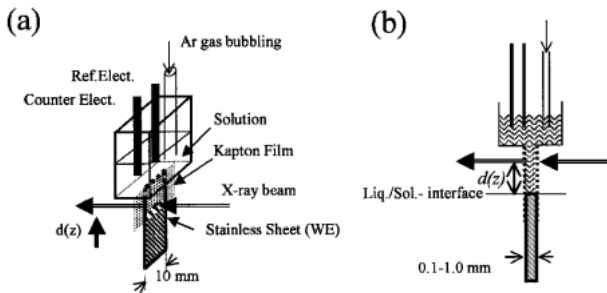


Figure 10. Schematic illustration of a newly-designed electrochemical cell conducted for *in situ* XAFS and XANES measurements.

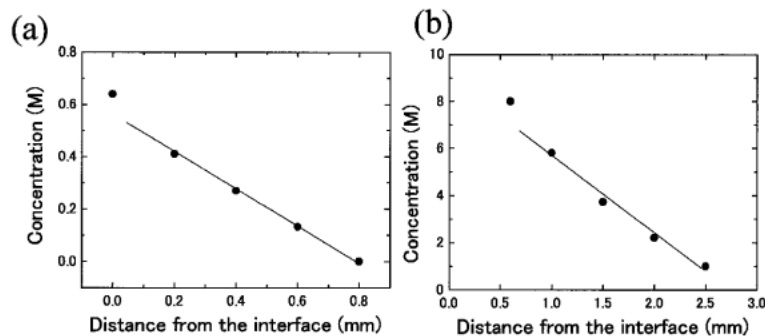


Figure 11. Ion concentrations inside the artificial crevice of (a) chromium and (b) bromine.

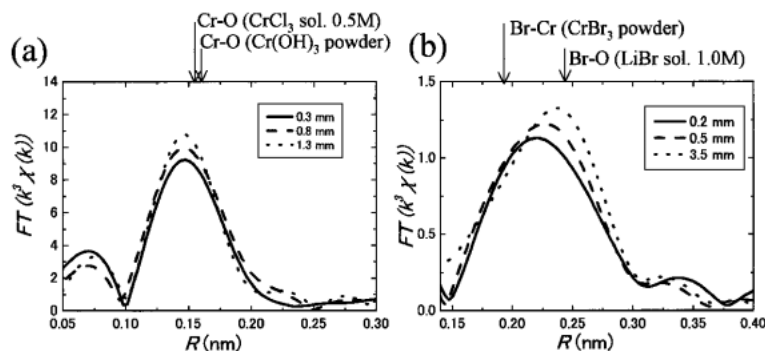


Figure 12. Fourier transforms of XAFS spectra obtained by *in situ* measurement at (a) Cr-K edge for $d(z) = 0.3, 0.8$ and 1.3 mm, and (b) Br-K edge obtained by *in situ* measurement for $d(z) = 0.2, 0.5$ and 3.5 mm.

濃度ではなく存在形態であることが重要であることが予想できる。これを確かめるため、XAFS法によりその存在状態の観察を行った。異なる界面からの距離 $d(z)$ において測定した Cr-K, Br-K 吸収端での XAFS 測定より求めた動径分布関数を Fig. 12 に示す。比較のために同じ条件で CrBr_3 , LiBr 溶液および CrBr_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 粉末の XAFS 測定も行い比較した。標準試料の動径分布関数のピークの位置を Fig. 12 に矢印で示した。

Cr 周りの動径分布関数は、 $d(z) = 0.3, 0.8, 1.3$ mm のすべてに Cr-O に相当する位置にピークが現れておりその変化は小さい。それに対して、Cr 周りの動径分布関数は、溶液ために近い領域である $d(z) = 3.5$ mm では $R = 0.25$ nm 付近にピークがあるが、界面に近づくとシフトし、界面近傍の $d(z) = 0.2$ mm においては $R = 0.22$ nm 付近にピークがある。 $R = 0.25$ nm のピークは水が配位した Br イオンの Br-O に相当すると考えられる。Br においてのみ界面に近づくとシフトするのは、Br-Cr の寄与が大きくなるためであると考えられる。上述したようにこの条件では塩被膜が存在するが、その厚さは(数)ナノメートル程度である。つまり、今回 $d(z) = 0.2$ mm で測定された状態は塩被膜そのものではなくその近傍の溶液状態中の Br の情報であると考えられる。

以上の結果を基に電気化学・溶液化学的考察を加え、界面近傍でのクロムおよび臭素の存在状態について考察してみる (Fig. 13)。界面から離れた領域では、クロムおよび臭素は水 (一部 -OH 基) に配位された状態にある。

一方、金属表面には薄い塩 (CrBr_3) 被膜が形成されており、その溶解平衡により界面近傍のクロムおよび臭素の濃度はそれぞれ 0.55 M, 10 M と高くなっている。そのため界面近傍ではクロムと臭素は互いに結びついた状態で存在すると考えられる。ただしクロムの配位状態の変化は、水や -OH 基の一部が臭素に置き換わるだけであろう。そのため、動径分布関数の $d(z)$ 依存性は、臭素について明瞭に確認されたのに対して、クロムでは大きな差異がみられなかったであろう。

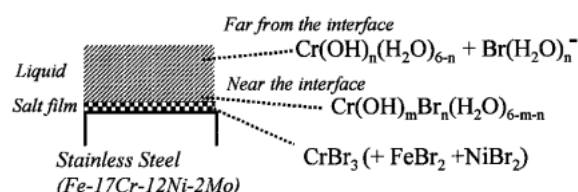


Figure 13. Schematic illustration of change of ion-complex structures inside the artificial crevice suggested by this study.

このように、電気化学ポテンシャルや溶液の条件等を制御した条件下で *in situ* 観察を行うことにより、液体/金属界面近傍に存在するイオンの濃度や構造が界面からの距離 $d(z)$ によってどのように異なるかを明らかにすることができた。こうした観察をアニオンの種類や金属の添加元素を変えて行うことにより、局部腐食のメカニズム解明に直結する情報を得ることができる。

5. 金属表面そのものの構造^{23,24)}

表面の物性がバルクのそれとは異なることは広く知られている。例えば、相転移近傍での挙動ひとつとってみても、表層はバルクの転移温度よりも低い温度で相転移を示すものもあれば (例えば、 $\text{Si}(001)$ の surface melting²⁵⁾), バルクの order-disorder の構造転移温度より高温においても表層に order 相が存在する場合 (例えば、 $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ ^{23,24)} があつたりする^{26,27)}。液体/金属界面の反応を理解するためのもうひとつのポイントは、金属表面そのものの特異性を理解することである。

Si に代表される半導体材料については、表面・多層膜・埋もれた界面と様々な観点から多くの研究がなされてきた。それに比べて金属の研究は基板上に作成された膜に関するものがほとんどで、対象となる成分系も Au, Ag, Pt といった貴金属が多い。これはもちろん薄膜材料としてのニーズを反映したものであるが、溶液/金属 (鉄鋼) 界面の反応といった視点から見ると、バルク材料として用いられる材料においても、その最表面の制御は工学的に非常に重要な課題である。

金属系材料のナノレベルの表面の研究が少ないもうひとつの理由として、「金属のナノレベルの表面とは？」という根源的な課題もあると考える。金属は柔らかく転位や欠陥が容易に入る。さらに温度と共に相変態を示すものが多く、単結晶（完全結晶）を作製すること自身に多大な労力がある。別の表現をすると、高温での機械的加工で仕上げられ複雑な組織・凹凸・歪を一杯含んだ表面こそが（実際に利用されている）金属の表面とも言えるのである。というわけで、バルク金属のナノレベル表面の研究には面白い課題（?!）が山積である。ここでは、order-disorderの構造転移における金属表面の特異性に関する研究の一例^{26,27}）を簡単に紹介する。

金属間化合物である Cu_3Au （バルク）は遷移温度： $T_c = 663 \text{ K}$ で order (L_{12})-disorder (fcc) 型の相転移を起こし、長距離規則度 (LRO: Long-Range Order) が T_c 前後で不連続に変化するという一次型相転移のモデル的挙動を示す。そこで、 Cu_3Au (001) 表面の相転移挙動に着目し、「規則-不規則型の構造相転移現象において、表面はバルクとどのように異なるのか？」という疑問の解明に取り組んだ。実験は、化学量論組成の Cu_3Au (001) を超高真空中で加熱し、 T_c を含む温度域の種々の温度に試料を保ちながら、表層の構造変化をエバネッセント散乱法によりその場観察した。

Fig. 14は、LROの度合を示す回折線強度の温度依存性を示したもので、実線がエバネッセント散乱法により測定した表面からの回折線強度、破線が通常の光学系により測定したバルクからの回折線強度を示している。 T_c での表面のLROの変化は、バルクに較べると連続的（二次的）であり、 T_c より高い温度でもLROが高いことがわかる。つまり、温度が上昇しバルクがdisorder状態になっても、表面近傍ではorderが残っていることを示している。

さらに、 T_c より高い温度での表面の微細な結晶構造を調べるために、散漫散乱強度の精密測定により二次元格子のSROの決定を行った。 $T = T_c + 56 \text{ K}$ での Cu_3Au

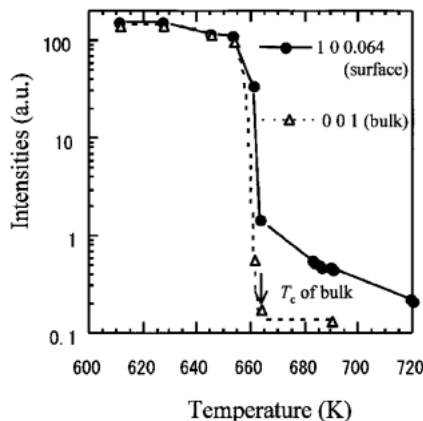


Figure 14. Temperature dependence of intensities of the bulk 0 0 1 (triangle) and the surface 1 0 0.064 (circle) peaks.

(001) 表面の散漫散乱強度を Fig. 15 に示す。X 線の進入深さは約 6 nm である。Super lattice point である逆格子点（例えば、 $hkl = 1.0 \ 0.0 \ 0.071, 1.0 \ 1.0 \ 0.071$ ）に強い散漫散乱が観測され、 T_c より高い温度でも表面の SRO が高いことを示している。この散漫散乱強度から SRO を求め²⁸）、RMC 法により表層の原子構造を決定した（Fig. 16）。 T_c より高い温度での表層は、10 数個の原子からなる order domain が多数存在すること（そのひとつを図中では実線で囲んで表示）、さらにその domain の境界は $\langle 10 \rangle$ 方向である、というユニークな構造である。

放射光を用いた表層のその場観察により、表面の相転移現象では表面から disorder が生じるという考え（Wetting Theory²⁹）では説明できない興味ある現象が明らかになった。この理由として、Au と Cu の表面での化学ポテンシャルの安定度の差異と、それに伴う表面誘起の order が

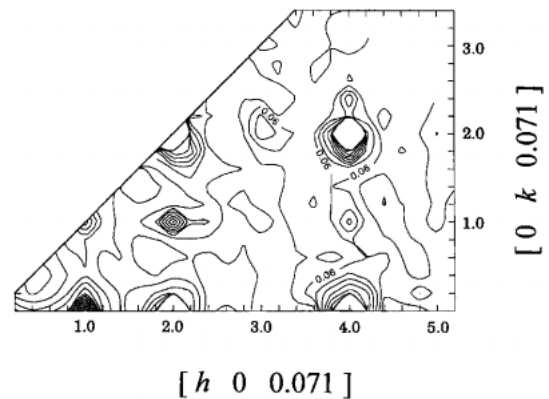


Figure 15. Counter map of the diffuse intensities in the two-dimensional reciprocal lattice hk at $T = T_c + 56 \text{ K}$.

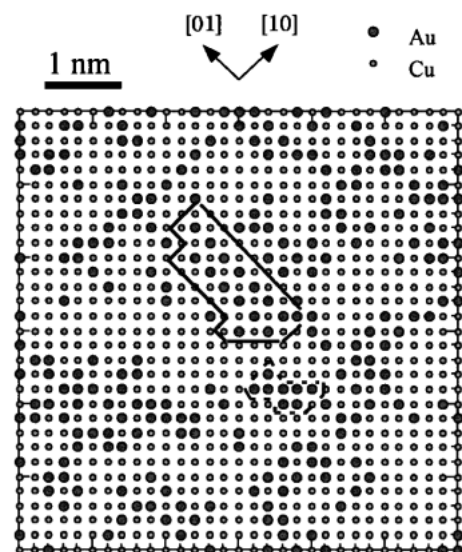


Figure 16. The structure of the Cu_3Au (001) surface at $T = T_c + 56 \text{ K}$. Au and Cu atoms are represented by large and small circles, respectively.

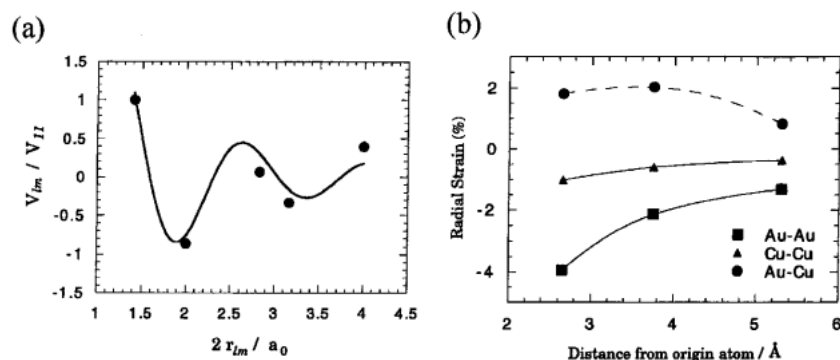


Figure 17. Relative interaction potentials, V_{lm}/V_{11} , in $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ surface at $T = T_c + 56$ K. The fitted Friedel oscillation is shown by a solid line.

あると考えられる。実験で測定された SRO を基に表層原子の二体間ポテンシャルを求めてみる (Fig. 16) と、バルクのそれよりポテンシャルの谷が深いものであることがわかった。つまり、複数の元素から構成される系の表面は、単一の原子 (分子) 表面のように「表面から融ける」とは限らないのである。

6. おわりに

本稿では Fig. 2 にあげたポイントの極一部の分野で取り組んでいる放射光利用研究について取り上げた。当社は鉄鋼材料・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 Photon Factory において研究に取り組んできた。その間、高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・放射光施設の方々、特に、松下正、野村昌治、河田洋、田中雅彦、森丈晴、佐々木聡 (現: 東工大) の各先生方をはじめ多くの方々にも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たい。3章で紹介した研究の一部は、東北大学・多元物質科学研究所の早稲田教授と共同で進めたものである。又、本稿で紹介した研究は新日本製鉄の多くの研究者と共同で進めたものである。

鉄鋼材料においても放射光利用研究は広がりを見せており、2002年の秋の関連分野の材料中心の学会でも多くの報告がなされている。冒頭に述べた学生さんから受けた質問に答えるならば、「放射光で鉄鋼の研究」をする必要性は高まるばかりで、「鉄鋼分野には研究すること」が多く残されている」とでもなろうか。それは新たな材料の開発に不可欠であると同時に、材料の total performance を高める上でも非常に重要になる。これからの材料に求められるものは、単に優れた特性だけでなく、その特性を長期にわたり安定して発現すること (信頼性)、材料のライフサイクル (製造→使用→廃棄) を考えた環境への負担、を含めた total performance であろう。その意味で鉄鋼材料の新たな展開に期待することは大きく、放射光を利用した研究がその契機をなすことを信じて今後も研究を進めてい

きたい。

参考文献

- 1) 谷野 満, 鈴木 茂: 鉄鋼材料の科学 (内田老鶴圃, 2001).
- 2) H. H. Uhlig and R. W. Revie: Corrosion and Corrosion Control, 3rd ed., chap. 2, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1984).
- 3) I. Matsushima: Low-Alloy Corrosion Resistant Steel (Chijin Shokan, 1995).
- 4) H. Okada, Y. Hosoi, K. Yukawa and N. H.: *J. Iron Steel Inst. Japan (TETSU-TO-HAGANE)*. **55**, 355 (1969).
- 5) H. Okada, Y. Hosoi, K. Yukawa and N. H.: *J. Iron Steel Inst. Japan (TETSU-TO-HAGANE)*. **56**, 277 (1970).
- 6) M. Kimura, T. Suzuki, G. Sigesato, M. Saito, S. Suzuki, H. Kihira, K. Tanabe and Y. Waseda: *J. Japan Inst. Metals*. **66**, 166 (2002).
- 7) M. Kimura, T. Suzuki, H. Shigesato, H. Kihira and S. Suzuki: *ISIJ International*. **42**, 1534 (2002).
- 8) M. Kimura, T. Suzuki, H. Shigesato, H. Kihira and S. Suzuki: *Surface and Interface Analysis*. **35**, in print (2003).
- 9) Y. Utagawa: X-ray absorption fine structure (GAKKAI SHUPPAN CENTER, 1995).
- 10) Y. Waseda: Novel Application of Anomalous X-ray Scattering for Structural Characterization of Disordered Materials (Springer-Verlag, Heidelberg, 1984).
- 11) R. L. McGreevy and L. Pusztai: *Mol. Simulation* **1**, 359 (1988).
- 12) Kimura et al.: submitted to JIM Transaction (2002).
- 13) M. Yamashita, H. Sachi, H. Nagano and T. Misawa: *Tetsu to Hagane (ISIJ)*. **83**, 448 (1997).
- 14) H. H. Uhlig and R. W. Revie: Corrosion and Corrosion Control, 3rd ed., chap. 8, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1984).
- 15) H. H. Uhlig: *Z. Elektrochem* **62**, 700 (1958).
- 16) S. Quian, R. C. Newman and R. A. Cottis: *J. Electrochem. Soc.* **137**, 435 (1990).
- 17) M. P. Ryan, N. J. Laycock, R. C. Newman and H. S. Isaacs: *J. Electrochem. Soc.* **137**, 435.
- 18) M. Kimura, M. Kaneko and T. Suzuki: *J. Synchrotron Rad.* **8**, 487 (2001).
- 19) M. Kimura, M. Kaneko and N. Ohta: *ISIJ International*. **42**, 1398 (2002).
- 20) H. S. Isaacs, J. H. Cho, M. L. Rivers and S. R. Sutton: *J. Electrochem. Soc.* **142**, 1111 (1995).
- 21) H. S. Isaacs and M. Kaneko: in Inter. Symp. on Pits and

- Pores (ECS, Montreal, 1997), p. 341.
- 22) R. C. West: in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 70th ed., edited by R. C. (CRC Press, Inc, Boca Raton, FL, 1989).
- 23) M. Kimura, J. B. Cohen, S. Chandavarkar and K. Liang: *Physica B*. **221**, 101 (1996).
- 24) M. Kimura, J. B. Cohen and K. Liang: *J. Mater. Res.* **12**, 75 (1997).
- 25) M. Kimura and A. Ikari: *J. Appl. Phys.* **89**, 2138 (2001).
- 26) M. Kimura: *Transactions of the Materials Research Society of Japan*. **26**, 775 (2001).
- 27) M. Kimura: Materials Science Research International. Special Technical Publication-1, 394 (2001).
- 28) L. H. Schwartz and J. B. Cohen: in *Diffraction from Materials* (Springer, Berlin, 1987).
- 29) R. Lipowsky: *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1575 (1982).
- 30) 東京日本経済教育センター：鉄・21世紀も人類を支える (日本経済教育センター, 1999).