

令和 2 年 6 月 29 日現在

機関番号：82118

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2019

課題番号：16H05992

研究課題名(和文)KK-XAFSの高度化による構造材料の表面腐食過程の理解と耐腐食性材料への展開

研究課題名(英文)Understanding of surface corrosion on structural materials by advance of KK-XAFS and corrosion-resistant materials

研究代表者

阿部 仁(Abe, Hitoshi)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・准教授

研究者番号：00509937

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、独自に開発したKK-XAFS法を高度化し、構造材料等の表面で起こる酸化、腐食反応の観察と理解に取り組んできた。構造材料の不動態皮膜の典型的な厚みは数nm程度であり、このような表面領域での反応の理解が重要である。そこで、KK-XAFS測定とIRRAS測定を、温度制御およびガス流通下、同時にin situ測定し、表面反応の観察を行った。Si wafer上に作製されたNi薄膜およびCo薄膜を試験試料とし開発を行った。また、鉄(Fe)試料について、複数の温度条件で、酸化および還元反応のin situ測定を行なった。~2 nmというユニークな表面感度を活かした測定が出来た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題では、独自に開発したKK-XAFS法を高度化し、構造材料等の表面で起こる酸化、腐食反応の観察と理解に取り組んできた。構造材料は表面からの腐食等により寿命を迎えるが、腐食の進行機構の詳細は不明な点も多い。不動態皮膜の典型的な厚みは数nm程度であり、最表面から数nm程度までの表面領域での腐食過程の理解が極めて重要である。例えば鉄については、250°C、300°C、350°Cなど複数の温度条件下で、表面で起こる酸化反応および還元反応について、IRRASと組み合わせ高度化したKK-XAFS法を用いて、~2 nmというユニークな表面感度を活かした観察に成功した。

研究成果の概要(英文)：Under this proposal, KK-XAFS method, which has been originally developed, has been advanced by combining IRRAS in order to observe and to understand oxidation and corrosion reactions occurred at surfaces of structural materials. Thickness of passivation layers on structural materials is several nanometers, and such surface regions should be understood. Both in situ KK-XAFS and IRRAS measurements have been carried out under gaseous conditions and at elevated temperatures to observe surface reactions. Ni/Si wafer and Co/Si wafer films were used for test samples during the development. Fe surfaces were investigated to observe surface reduction and oxidation reactions by in situ measurements under several temperature conditions. In situ measurements were successfully performed with the surface sensitivity of ~2 nm.

研究分野：放射光科学

キーワード：放射光 XAFS 表面反応 構造材料

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

鉄鋼等の構造材料からなる橋梁等の大規模建築物は、社会を支える重要なインフラである。その構造材料の寿命の原因となる腐食のメカニズムの理解、それに基づいた耐腐食性材料の開発、は長年取り組まれてきた。長年の研究で解明されてきた事も多いが、腐食のメカニズムはミクロからマクロまで(nm-mm)の非常に幅広いスケールでの包括的理解が必要なこともあり、未解明の部分も多い状況であった。特に、材料表面から数 nm の表面領域については、観察できる手法が限られることもあり、十分な理解が得られていない。

一般に、腐食は大気に触れる材料の最表面から始まる。腐食を材料内部まで進行させてしまうか、止められるか、その理解と制御が求められている。腐食に抵抗する酸化皮膜として不動態皮膜があるが、この典型的な厚みは数 nm 程度と言われ、最表面から数 nm 程度までの表面領域での腐食過程の理解が極めて重要である。材料表面の酸化や腐食を内部へ進行させずに止められるか、この表面数 nm の理解と制御にかかっていると云える。

そこで申請者は、構造材料の表面数 nm で起こる酸化、腐食現象を観察、理解し、より良い耐腐食性材料の開発に寄与したいと考えた。酸化や腐食は、その金属種の局所構造や酸化数、化学状態の変化等を伴うため、これらの情報が表面敏感かつ元素選択的に得られる手法が必要である。

申請者は、表面敏感な XAFS 測定手法の開発に成功した。これは、Kramers-Kronig の関係式を用いて、全反射条件で測定した反射スペクトルを吸収スペクトルへと変換し、XAFS 解析を行うもので、KK-XAFS と名付けた。この手法は数 nm 程度の表面感度を持ち、通常の XAFS 解析による局所構造情報の取得、化学反応の速度論的解析が可能で、表面反応の in situ 観察に威力を発揮する手法である。数 nm の表面感度を持つ KK-XAFS を核として、相補的な射入射 X 線回折(GI-XRD)および赤外反射吸収分光法(IRRAS)と組み合わせた、表面現象を包括的に観察可能な複合多面的研究環境を開発し、興味深い材料表面の腐食過程の観察、理解を進めたいと考えに至った。

2. 研究の目的

KK-XAFS の高度化により、鉄鋼等の構造材料の腐食過程の複合多面的 in situ 観察を行い、その理解を目指す。KK-XAFS を GI-XRD および IRRAS と組み合わせ、原子スケールからマクロスケールまでの構造情報、化学状態情報が同時に得られる、KK-XAFS を核とした表面の複合多面的観察が可能な研究環境を開発する。

開発した複合多面的研究環境を用いて、構造材料表面数 nm の腐食過程の in situ 観察を行う。観察結果に基づき、その反応機構の理解を目指す。

3. 研究の方法

申請者が開発してきた表面敏感な XAFS 測定手法である KK-XAFS を核として、表面現象を包括的に観察可能な複合多面的研究環境を開発する。これを用いて、鉄等の表面反応を観察し、反応機構の理解を進める。

KK-XAFS は、Kramers-Kronig の関係式を用いて、全反射条件で測定した反射スペクトルを吸収スペクトルへと変換し、XAFS 解析を行うものがある。この手法は数 nm 程度の表面感度を持ち、通常の XAFS 解析による局所構造情報の取得、化学反応の速度論的解析が可能で、表面反応の in situ 観察に威力を発揮する手法である。このような KK-XAFS を核として、相補的な情報が得られる射入射 X 線回折(GI-XRD)、および表面反応種の情報が得られる赤外反射吸収分光法(IRRAS)を組み合わせた、表面現象を包括的に観察可能な複合多面的研究環境を開発する。GI-XRD との同時測定で、周期的構造情報や表面の酸化や腐食のクラスター種のサイズや成長過程の観測が可能となる。KK-XAFS から得られる局所構造や酸化数、化学状態の情報と合わせて、原子スケールからマクロスケールまでを一気に観測できる。さらに IRRAS を加えることで、表面吸着種の情報が得られる。表面反応の前駆状態の化学種と考えられる表面吸着種の観察は表面反応の理解に欠かせない。開発した研究環境を用いて、構造材料の表面数 nm における酸化、腐食過程の in situ 観察を行い、その反応機構、進行機構の理解を目指す。

開発した研究環境を用いて、温度制御およびガス雰囲気下で in situ 測定を行う。興味深い材料表面の酸化反応等の過程の観察、理解を進める。

4. 研究成果

KK-XAFS と射入射 X 線回折(GI-XRD)の同時測定環境の開発から取り組んだ。従来利用していたビームラインだけでなく、微小ビームが得られるビームラインにおいても、実験を行った。その結果、吸収端から充分広いエネルギー領域で良質なスペクトルが得られ、全反射条件で回折

像を得られた。また、非全反射条件での測定と比較検討し、表面からの回折データを得ることに成功した。

続いて KK-XAFS 法と赤外反射吸収分光法(IRRAS)を同時に測定可能とする実験環境の開発を行った。また開発した実験環境で使用可能な in situ 測定チェンバーの設計、製作を行った。この in situ 測定チェンバーの完成により、酸化および腐食ガス雰囲気下の測定が可能な研究環境とすることが出来た。この実験環境を用いて、KK-XAFS と IRRAS を同時に測定可能であることを実証する実験を行った。試料には Ni(30 nm)/Si wafer および表面を酸化させた NiO/Ni(30 nm)/Si wafer を用いた。KK-XAFS は X 線を数 mrad で全反射させる必要がある。その設置条件に、IRRAS の赤外レーザーの光路、検出器の位置等を合わせる必要があり、両者は精密に位置合わせされなければならない。試行錯誤も含め、位置合わせを注意深く行い、実証実験の測定を行った。その結果、確かに KK-XAFS と IRRAS が同時に測定可能であることを確かめた。また、KK-XAFS, IRRAS それぞれにおいて、各試料に特徴的なスペクトル構造が得られた。

温度制御およびガス流通下、複数の測定手法を同時に in situ 測定し、表面反応の観察を行った。複数の温度条件下で、酸化反応および還元反応の観察を行なった。いずれの温度においても、製作した in situ チェンバーは十分な温度安定性、温度制御性を示し、再現性を確認した。

鉄鋼材料の理解へ展開するため、高純度の鉄(Fe)試料についての実験を行った。250° C, 300° C, 350° C など複数の温度条件下で、酸化反応および還元反応の in situ 測定を行なった。観察した反応の詳細については解析中であるが、~2 nm というユニークな表面感度を活かした実験が出来た。このように Fe の表面の酸化反応および還元反応について、複合的な in situ 実験を行うことに成功した。得られたデータを詳細に解析から、表面反応の理解が進目られるようになった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Abe Hitoshi	4. 巻 2018
2. 論文標題 Understanding the surface corrosion process of structural materials by advanced KK-XAFS and its development into corrosion-resistant materials	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Impact	6. 最初と最後の頁 59～61
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.21820/23987073.2018.9.59	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Abe Hitoshi, Niwa Yasuhiro, Kimura Masao	4. 巻 2054
2. 論文標題 Development of multi-modal surface research equipment by combining TREXS with IRRAS	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 AIP Conf. Proc.	6. 最初と最後の頁 040016(4pages)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1063/1.5084617	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Abe Hitoshi, Niwa Yasuhiro, Takeichi Yasuo, Kimura Masao	4. 巻 19
2. 論文標題 In situ TREXS Observation of Surface Reduction Reaction of NiO Film with ~2nm Surface Sensitivity	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Chemical Record	6. 最初と最後の頁 1～6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1002/tcr.201800197	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hitoshi Abe	4. 巻 -
2. 論文標題 Surface science: A solution to shape our society that increases safety and security	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Open Access Government	6. 最初と最後の頁 212-213
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Hitoshi Abe, Yasuhiro Niwa, and Masao Kimura	4. 巻 -
2. 論文標題 Surface sensitive hard x-ray spectroscopic method applied to observe surface layer reduction reaction of Co oxide to Co metal	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 Hitoshi Abe, Yasuhiro Niwa, and Masao Kimura
2. 発表標題 Development of multi-modal surface research equipment by combining TREXS with IRRAS
3. 学会等名 SRI2018 (The 13th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hitoshi Abe
2. 発表標題 Recent XAFS topics at PF: What we see and what we understand
3. 学会等名 Indian BL Steering Committee and Users ' meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 阿部仁、丹羽尉博、木村正雄
2. 発表標題 TREXSとIRRASを組み合わせた複合多面的な表面研究環境の構築
3. 学会等名 第32回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hitoshi Abe
2. 発表標題 XAFS as a tool to obtain chemical states and local structures
3. 学会等名 Pan African Conference on Crystallography (PCCr2) and The Second African Light Source Conference (AfLS2) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 阿部 仁, 丹羽尉博, 武市泰男, 木村正雄
2. 発表標題 全反射X線分光法(TREXS)による表面酸化Niの還元過程の観測とTREXSの高度化の展望
3. 学会等名 第20回XAFS討論会(国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 H. Abe, Y. Niwa, Y. Takeichi, and M. Kimura
2. 発表標題 In situ TREXS Observation of Surface Reduction Reaction of NiO Film with ~2 nm surface sensitivity
3. 学会等名 International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 H. Abe, Y. Niwa, and M. Kimura
2. 発表標題 Development of multi-modal surface research equipment by combining TREXS with IRRAS
3. 学会等名 SR12018(国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hitoshi Abe
2. 発表標題 Our recent XAFS studies: (1) Properties of nanoparticles on electrides, (2) New surface sensitive "XAFS" method
3. 学会等名 International Symposium of Quantum Beam Science at Ibaraki University (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 阿部 仁
2. 発表標題 硬X線領域での表面敏感な化学状態および局所構造解析のための全反射X線分光法(TREXS)の開発
3. 学会等名 表界面計測技術研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 阿部仁, 丹羽尉博, 木村正雄
2. 発表標題 TREXSとIRRASを組み合わせた表面の複合実験環境の開発
3. 学会等名 第22回XAFS討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 阿部仁
2. 発表標題 XAFSの基礎と表面観察
3. 学会等名 日本表面真空学会 東日本合同セミナー (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 阿部仁, 丹羽尉博, 武市泰男, 木村正雄
2. 発表標題 TREXSを軸とした表面の複合実験環境の開発
3. 学会等名 PF研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 阿部仁, 丹羽尉博, 木村正雄
2. 発表標題 TREXSとIRRASによる表面の複合実験環境の開発と現状
3. 学会等名 第33回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----