

高速 X 線反射率測定により 錆の形成過程を解明

 若林 裕助^{*1,2}

Wakabayashi Yusuke

 藤井 宏昌^{*3}

Fujii Hiromasa

 土井 教史^{*4}

Doi Takashi

1. はじめに

加速器を X 線源として利用する放射光施設では、通常の X 線発生装置と比べて桁違いに平行度の高い光が得られる。この性質が様々な実験手法にとって都合が良かったため 40 年近く前から使われるようになり、今日では世界中に放射光施設が建設されている。光源性能が上がると実験のボトルネックが検出器になり、多様な X 線検出器が開発された。X 線回折 / 散乱実験で用いる検出器は、昔は写真フィルムであったが、電離箱、シンチレーションカウンタ、イメージングプレート、CCD 等を経て、現在では約 0.1 mm 角の微小な光子検出器が並んだピクセルアレイディテクタが普及している。次のボトルネックは解析手法となり、X 線回折 / 散乱の実験データから構造情報を引き出すソフトウェア技術も長足の進歩を遂げている。

光源・検出器・解析手法の 3 つが揃うことで、従来では不可能であった測定が可能になってきた。本稿では、高速な X 線反射率測定による、水中での鉄の黒錆の形成過程の最新の測定^{1,2)} について紹介する。

2. 鉄の酸化

よく知られているように、鉄には赤錆、黒錆の 2 通りの錆び方がある。赤錆は Fe_2O_3 、黒錆は Fe_3O_4 で、標準状態で安定なのは Fe_2O_3 である。条件を変えるとどの相が安定であるかが変化する。水中での金属

鉄を考えると、pH によって鉄表面付近の H^+ 濃度、 OH^- 濃度が変わり、場合によっては水酸化鉄が安定になる。また、鉄の静電ポテンシャル（電位）を変えることによって高い価数の鉄イオンが安定になったり、電気的に中性の鉄が安定になったりする。直感的に納得しやすい表現をすると、鉄の電位を正にすると周囲から陰イオンを引き寄せて酸化しやすくなり、負にすると陰イオンを遠ざけ酸化しなくなり、金属鉄の状態が保たれるようになる。つまり、電気化学的に錆の形成を制御できる。これは電気防食として知られている。

黒錆が表面にできると、内部まで錆が進行しない。このような安定な被膜は多くの金属表面に形成され、不動態と呼ばれる。不動態という言葉は“内部を保護する安定な被膜”という機能を指すため、厚さや組成は様々である。以下、純鉄の場合に限定して話を進める。液中においた鉄の表面は、適切な pH、電位の条件で数 nm 厚の Fe_3O_4 に近い組成の酸化被膜を形成すると知られている。被膜成長後、液体外に試料を取り出しての研究は多く、分光的な測定等により、 Fe_3O_4 の他に水酸化鉄があると思われる。金属鉄の中では電位が一定値 ϕ_m 、液体中でも電位は一定値 ϕ_l であるが、 $\phi_m \neq \phi_l$ であるために不動態被膜の中では 1 MV/cm 程度の大きな電場が存在する。このような環境で成長過程を説明する理論モデルがいくつも提案されており、代表的なものに膜厚 L が時間 t に対して $L = \alpha \log(t) + \beta$ (α, β は定数) のように変化する point defect model (PDM) がある³⁾。しかし、これは時刻 0 で膜厚が負の無限

大になるので、初期過程をうまく表せないのは明らかである。最初の段階で何が起るかを知るため、被膜形成の初期過程を高い時間分解能で測定することを目指して実験を行った。

3. 固液界面の実時間構造観測手法

深さ方向の小さな空間スケールの構造観測では、X線反射率が優位性のある手法である。X線反射率は nm オーダーの薄膜の電子密度と厚さ・粗さを与える広く普及した実験手法であるが、標準的な測定手法では機械的な装置の動作が必須であり、どれほど高速な測定を行っても数分以上の時間を要する。例えば文献⁴⁾では鉄の不動態被膜形成過程を X線反射率法で測定しているが、時間分解能が1分程度であり、それより早い過程は見えていない。そして、彼らの研究では全域にわたって PDM が適用できると結論付けられていた。

筆者らは、大強度の X 線を与える SPring-8 BL13XU で低バックグラウンドの画像測定ができるピクセルアレイディテクタを用いることで、20 ms の露光時間の撮影で充分広い範囲の鉄表面からの反射率プロファイルが測定できることに気づいた。短時間露光による低い統計精度のデータから信頼できる実空間構造を求められれば、高い時間分解能の構造測定が達成できる。この目的のために、得られた結果の信頼性をベイズ推定によって定量的に評価した。

実験のセットアップは図 1(a)(b)のとおりである。鉄の電位は Ag/AgCl 参照極に対する電位で表現する。研磨した鉄単結晶を pH8.4 の緩衝溶液に沈め、鉄の電位を -0.8 V から $+0.7\text{ V}$ の間で制御した。 -0.8 V では金属鉄の状態が安定であり、 $+0.7\text{ V}$ では後述するように酸化被膜が形成される。そこで、測定開始前に鉄の電位を -0.8 V に 20 分保つことで酸化被膜を除去し、きれいな表面から測定を開始した。測定は SPring-8 BL13XU で、25 keV の X 線を用いて行った。このエネルギーの X 線は 1 cm 厚の緩衝溶液(ほぼ水)に対する透過率が 65 % 程度あり、固液界面の測定に全く問題が無い。よく実験室の X 線発生装置で用いられる銅の特性 X 線であれば、透過率が 4×10^{-5} 程度となり、水の厚さを減らす等の工夫が要求される場所である。試料表面で反射した X 線を、下流側に置いた 2 次元検出器で撮影

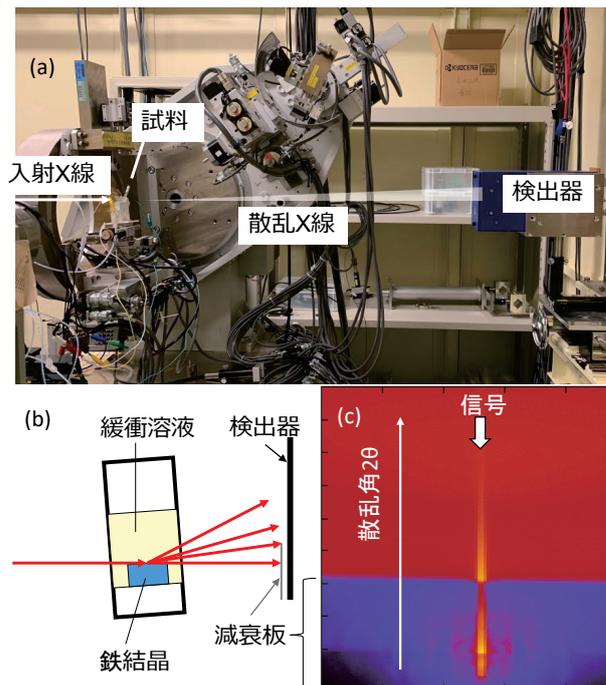


図 1 (a)(b) 実験セットアップ, (c) 反射率データ

信号が写真中央にある縦線、それ以外がバックグラウンド。写真下側 1/3 の領域は、信号が極めて強いために減衰板を検出器前に置いた領域

する。理想的に平滑な表面からの反射では、この光学系では入射角と反射角が等しいところの情報しか得られない。鉄の表面は完璧に平滑にはならないため、上の条件が崩れる。その結果として、この光学系での 1 枚の写真(図 1(c))から、様々な入射角での測定結果と同等な情報が得られることを確認した。

4. 静的構造

まずは、鉄の電位を一定値に止めて、鉄と緩衝溶液の間の界面の構造を調べた。図 2(a)に -0.8 V , $+0.3\text{ V}$, $+0.5\text{ V}$, $+0.7\text{ V}$ で 20 分保持した後の反射率プロファイルを示す。X 線の波長を λ , 散乱角を 2θ として、この図の横軸は $qz = 4\pi \sin \theta / \lambda$ で表記した。

反射率に見られる凹凸は均一な膜厚による干渉縞で、それが全く見られない -0.8 V のデータは、金属鉄の表面が直接、均質な緩衝溶液に接していることを意味している。 $+0.3\text{ V}$, $+0.5\text{ V}$, $+0.7\text{ V}$ の結果は異なる膜厚に対応しており、定量的な解析によって図 2(b)のような電子密度プロファイルが得

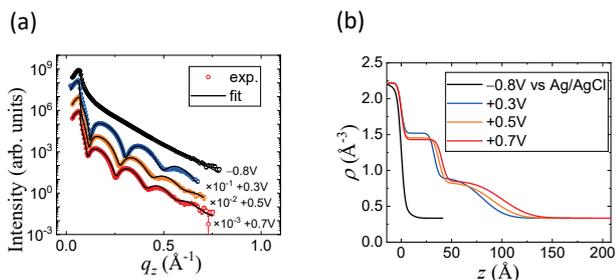


図2 (a) 反射率プロファイル, (b) 鉄表面付近の電子密度分布

られる。ここで鉄の表面に2層の膜ができていることが確認できた。内側の層の電子密度はおおむねマグネタイトの電子密度と等しい。外側の層の電子密度は0.85 電子/Å³程度で、想定される水酸化物等の電子密度、1.0 電子/Å³程度より低い。そのため、外層は充填率の低い、多く水を含んだ層であると推定した。これは従来の想定どおりの結果であるが、その場観測で2層構造が実験的にはっきり観測した最初の例である。

5. 動的構造

続いて、不動態被膜成長過程の測定を行った。図3は、20分間-0.8 Vに保った後に時刻 $t=0$ で鉄の電位を+0.7 Vに変えた際の、X線反射率信号強度の時間発展を示した図である。 $t < 0$ では q_z が大きくなるにつれて単調に強度が減少している。これは表

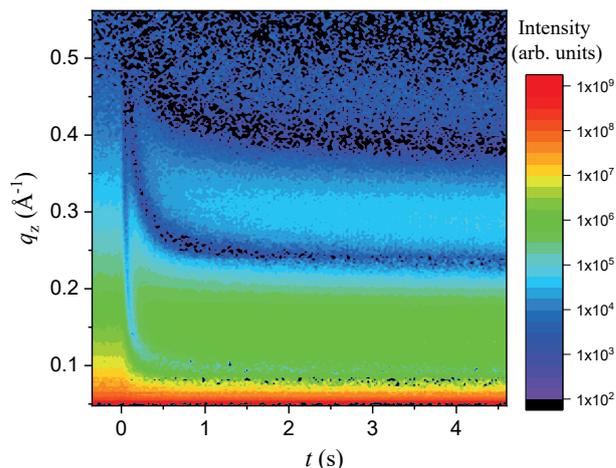


図3 反射率強度の時間発展

時刻 $t=0$ で鉄の電位を-0.8 V から+0.7 V に変えた

面に被膜がない状態に対応する。 $t > 0$ では強度に振動が見られ、nm程度の厚さの被膜が形成されていることが分かる。途中の時間発展は急速で、電圧を変えてから1秒以内に大きな変化は終了していることが見て取れる。

$t=0.25$ 秒で撮影した20 ms露光の1枚の写真による反射率プロファイルと、そこからベイズ推定で抽出した電子密度分布⁹⁾を図4に示した。確率の高い構造がより濃く表示されるように作図している。20 msの露光時間では $q_z > 0.4 \text{Å}^{-1}$ より広角側の信号はほぼ見えていないが、電子密度が高い内層の真空間構造情報はこれで十分に得られている。ベイズ推

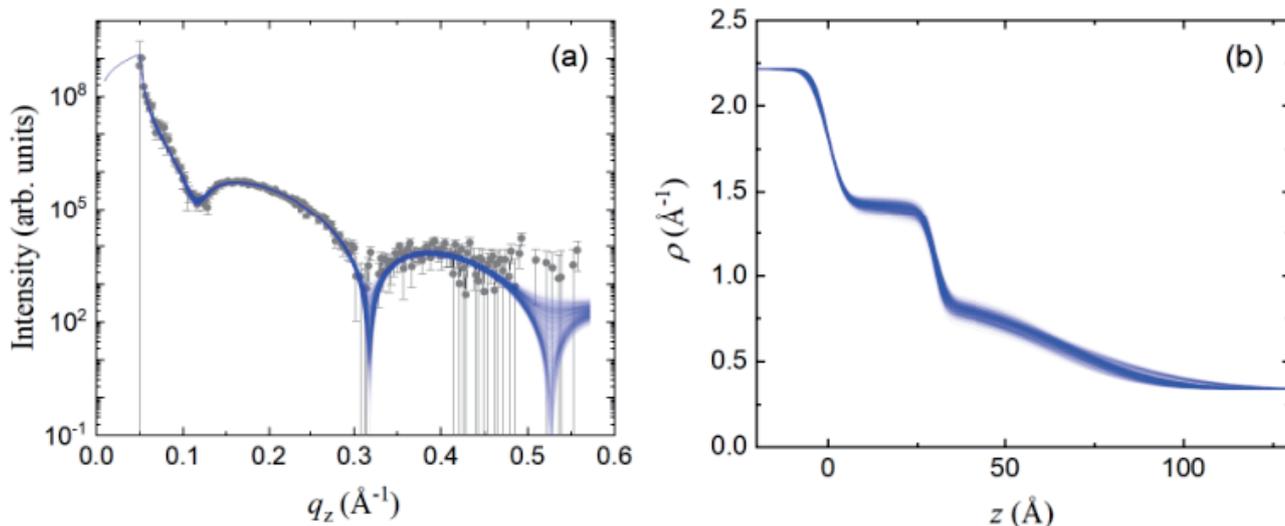


図4 (a) 鉄の電位を-0.8 V から+0.7 V に変えた $t=250$ ms での反射率。測定は20 msの露光時間で行った。(b) 20 ms 露光のデータに対するベイズ推定で求めた電子密度分布

定は得られた実験データから、情報科学的に最大限の情報を取り出すことを可能にする。そのため、注目する構造情報を取り出すのに必要な露光時間を短く抑えることができる。20 ms の露光時間で不動態被膜観察はこのようにして、高輝度放射光、高度な検出器と、高度なデータ解析によって初めて達成された。

このような解析を各時刻のデータに対して行うことで、不動態被膜の密度、厚さの時間発展が図5のように得られた。こうしてみると、400 ms 程度より早い段階（第I段階）では明瞭に酸化被膜の電子密度が低い。また、膜厚 L の時間発展は $t > 1.6$ s（第III段階）ではPDMで期待される $L = \alpha \log(t) + \beta$ で良く説明される（赤色の破線）が、それ以前（第I、II段階）では傾向が異なる。

時間発展を、まずは電子密度に注目して見てみよう。第III段階はPDMで良く説明でき、被膜はマグネタイトの電子密度と等しい。第II段階も同じ組成である。第I段階では電子密度が低いが、連続的に変化が起きていること、及び、他にありそうな水酸化鉄等の電子密度 1.0 電子 / \AA^3 程度に比べると高い密度であることから、初期の段階でも構造はマグネタイトと同様で、ただ欠陥が多い膜が形成されていると思われる。第I段階では欠陥を埋めるよりも膜厚を早く厚くしたい段階であるようだ。

次に膜厚の時間発展に注目する。本稿では紙面の都合上示していないが、pHと温度が一定の条件で鉄の電位を変えたり、結晶方位を変えた場合でも、第I段階での膜厚の増加速度 dL/dt はほぼ一定値で、10 nm/s となる。これはこの段階での律速過程が膜厚等に依存しないことを示している。詳細は文献²⁾に譲るが、原子スケールのモデルによる考察より、第I段階で顕著に加速されるのは鉄/酸化物界面での、体心立方構造の鉄サイトからマグネタイト中の鉄サイトへのカチオン移動である。つまり、第II、III段階ではこの鉄/酸化物界面でのカチオン移動が律速であったと考えられる。第I段階での反応速度は、膜厚依存性等が見られないことから、水側からの酸素供給で制限されていると思われる。

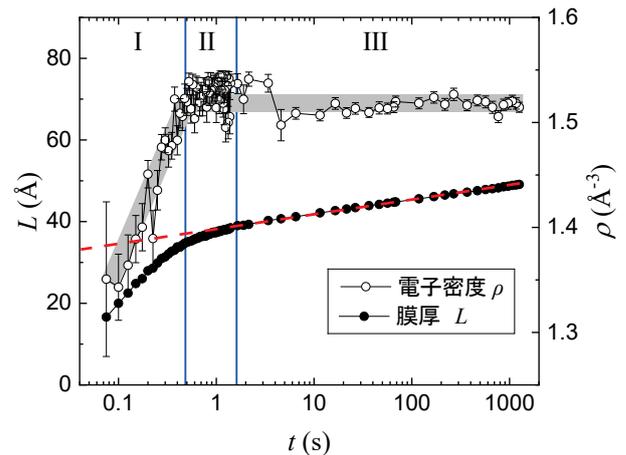


図5 膜厚 L と、酸化被膜（内層）の電子密度 ρ の時間発展
 ρ の時間発展はややバラつきが大きいがおおむね太い灰色の線のような概形である。最初の0.4秒間は酸化被膜の電子密度が低い（第I段階）。PDMによると L の時間発展は破線のようになることが期待され、初期段階での実測とずれている（第I、II段階）

6. まとめ

大型放射光施設で、最新の検出器技術と解析技術を組み合わせることで、従来より1,000倍高速のX線反射率測定が可能となった。これによって、代表的な固液界面での化学反応である鉄の酸化の初期過程を詳細に調べなおした。主な変化は1秒以内に完了し、その中で酸化被膜の組成と律速過程の時間変化を実験的に解明した。

本研究は文部科学省元素戦略プロジェクト〈研究拠点形成型〉（課題番号JPMXP0112101001）の支援を受けて実施されました。SPring-8 BL13XUでの放射光実験はJASRI 課題番号2016B0908, 2018B0938, 2018A1135で行われました。

参考文献

- 1) H. Fujii, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **166**, E212 (2019)
- 2) H. Fujii, et al., *Phys. Rev. Materials.*, **4**, 033401 (2020)
- 3) C. Y. Chao, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1187 (1981)
- 4) D.H. Kim et al., *J. Phys. Chem. B.*, **108**, 20213 (2004)
- 5) M. Anada, et al., *J. Appl. Cryst.*, **50**, 1611 (2017)

(*1 東北大学理学研究科, *2 東京工業大学元素戦略研究センター, *3 大阪大学基礎工学研究科, *4 日本製鉄株式会社 先端技術研究所)