

技術論文

放射光を用いた材料反応のその場・動的観察

In Situ and Dynamic Observation of Reactions by Synchrotron Radiation

木村正雄*
Masao KIMURA

抄 録

放射光は大型加速器から発生するX線で、X線源として優れた特性(高輝度、平行性、白色、パルス光)を有している。1987年頃より放射光の材料やプロセス研究への活用に着目し、様々な材料やプロセスの現象の解明に新日本製鐵は活用してきた。放射光を利用した観察技術の最大の特徴が、各種反応中の材料構造変化を、実プロセスや実環境に近い状態で観察(=その場[in situ]観察)し、かつその時間的変化を観察する(=動的[dynamic]観察)することができる点である。さらに、得られる構造情報がバルク材料の平均情報のみならず、(a)材料の表面や界面(nm領域)の構造情報、(b)特定の元素のみの選択的な構造情報、(c)結晶に関する高精度の構造情報、と多岐にわたる。こうした観察技術について最近の代表的な応用例を紹介した。

Abstract

Synchrotron Radiation (SR), an X-ray beam which is generated using a high-power accelerator, has excellent characteristics of high brilliance, parallel beam, white beam, and pulse beam. We have utilized SR to investigate various materials and processes since 1987. One of the best advantages is that we can observe changes in structures of materials in real environments (“in situ”) and real time-scale (“dynamic”). Furthermore, we can obtain not only the averaged information of the bulk material but also the unique information on (a) surface and/or interface in the depth of a nm-scale, (b) specific element, and (c) crystal information with a high accuracy. We show some of recent researches using developed observation techniques using SR.

1. 緒 言

材料の多機能化やプロセスの高度化の進歩に対応して、材料開発に必要となる観察技術への要求も高まる一方である。その中で、使用される環境で材料がどのように機能を発現しているか、実プロセス環境で材料構造がどのように変化していくか、に関する情報を得る観察技術はますます重要になっている。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もそのひとつである。

優れたX線源である放射光の主な特徴は、(1)高輝度(通常の実験室系の装置の $10^3 \sim 10^6$ 倍)、(2)平行性、(3)白色、(4)パルス光、である(図1)。放射光を利用した観察技術の最大の特徴が、各種反応中の構造変化を、実プロセスや実環境に近い状態で観察(=その場[in situ]観察)し、かつその時間的変化を観察(=動的[dynamic]観

察)することができる点である。そのために、対象とする反応条件を再現しかつX線を透過可能な、特殊な反応セルを開発し、放射光を用いた各種先端解析技術と組み合わせ、様々な材料系の反応メカニズムの解明に取り組んで

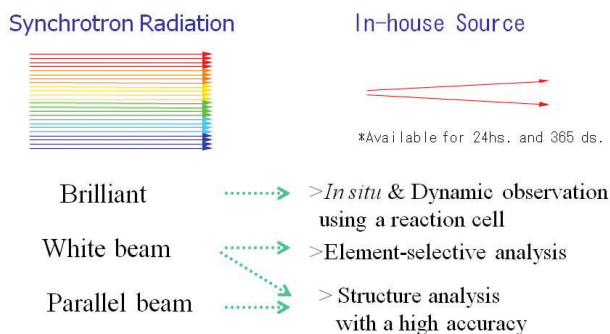


図1 実験室系X線源と較べた放射光の特徴
Characteristics of synchrotron radiation and in-house X-ray source

* 先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究員 工博 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511 TEL:(0439)80-3130

た。

さらに、放射光の優れた特性を活かした先端解析技術を活用することにより、得られる構造情報がバルク材料の平均情報のみならず、(a) 材料の表面や界面 (nm 領域) の構造情報、(b) 特定の元素のみの選択的な構造情報、(c) 結晶に関する高精度の構造情報、と多岐の情報を得ることができる。こうした構造情報を、各種反応の環境下で“その場観察”および“動的観察”することにより、従来の解析法では予想できなかったような新たな知見が得られるようになった。

本稿では著者のグループが取り組んできた研究を中心に、代表的な研究例のエッセンスを紹介する。限られた紙面のため、詳細は原著論文を参照頂きたい。

2. 高温での固体拡散反応観察—溶融亜鉛めっき合金化反応観察^{1,2)}—

2.1 高温での反応観察法

X線回折法により、結晶構造の変化を“その場&動的観察”するためには、広い角度範囲に観察される回折X線 (Debye-Scherrer ring : D-S ring) を同時に観察する必要がある。そのため、検出器をスキャンさせる従来法に変わり、X線の検出部が線状 (一次元) もしくは面状 (二次元) に配列した検出器を用いた測定を行う。

我々は、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^{1,2)}(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

で二次元型の検出器である Image Plate (IP) をスキャンさせることにより、広い角度範囲の回折X線 (D-S 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。

2.2 溶融亜鉛めっきの合金化反応観察

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、その製造プロセスは還元雰囲気中で焼鈍した鋼板を溶融Zn浴に浸漬し、所定のめっき付着量に溶融Znをワイピング除去した後、合金化加熱炉で加熱することによりFe-Znの合金化反応を生じさせる。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。

合金化反応を支配する因子として、鋼板に含まれる添加元素 (りん:P) の影響を調べるために、純鉄 (試料名: FE) と微量のPを添加した材料 (試料名: FEP, P = 0.09wt%) の差異を調べた。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、合金化反応に伴う回折図形の変化を動的に観察した。IPに記録された強度データを解析して、回折図形の強度変化を詳細に解析す

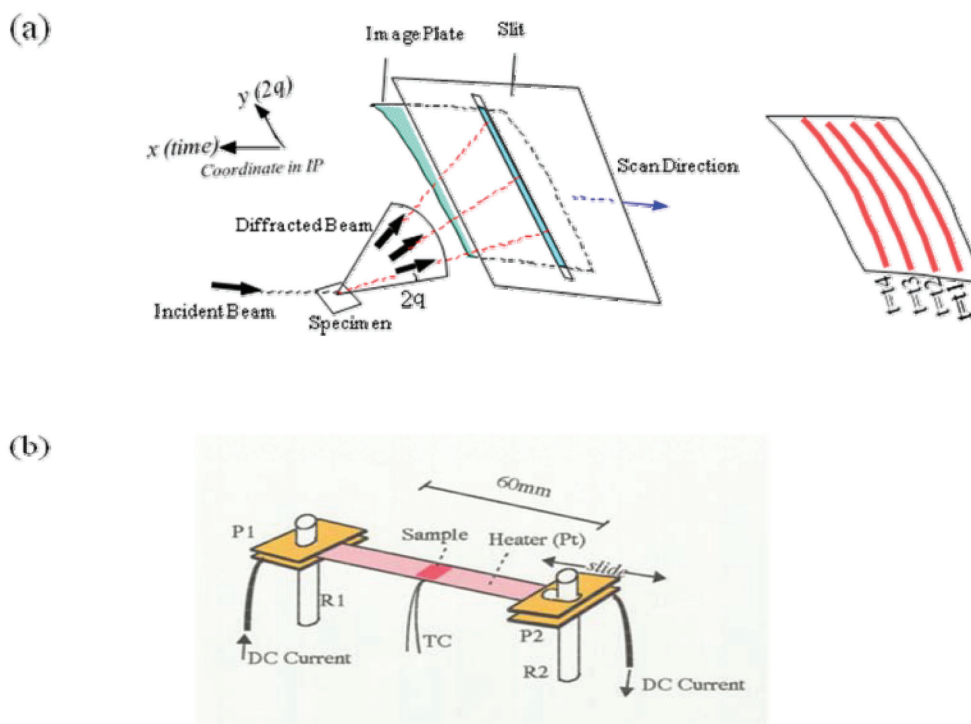


図2 開発装置の概略図 (a)X線光学系 (b)加熱システム
Schematic diagram of the developed system
(a) X-ray measurements geometry and (b) the heating system

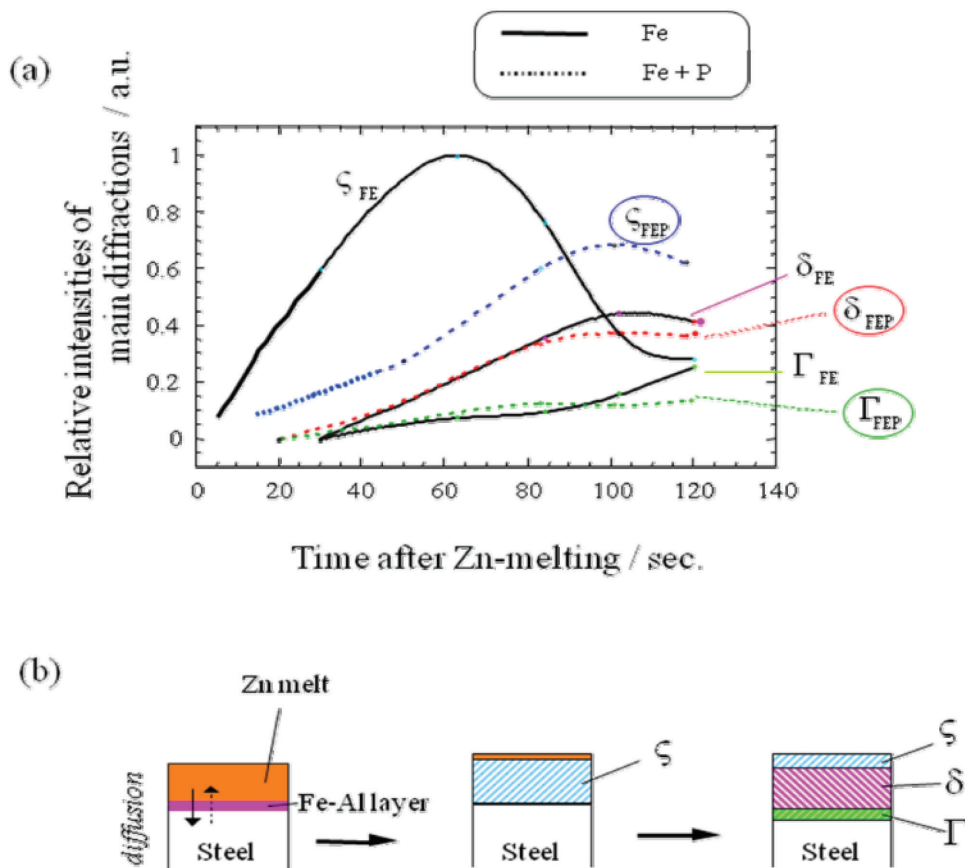
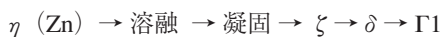


図3 その場観察の結果
(a) 試料(Fe, FEP)中の相からの回折強度(相対値)の変化 (b) 反応の模式図
Results of in situ observation

(a) Change of relative intensities of diffractions for phases in the specimens FE and FEP, which was obtained by in situ X-ray diffraction, and (b) the schematic diagram of the reaction

ることにより、表層に存在する相の比率の時間変化が明らかになった(図3(a))。その結果、表層で生じる以下の合金化反応(図3(b))が、微量のP添加により、大きく異なることが解明された。



つまり、微量のP添加により、(1) Znの溶融後合金化開始(ζ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δ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。

2.3 まとめ

開発した高温での“その場&動的観察法”は様々な材料に適用可能で、高温で生じる反応の速度論的な情報を直接得る、集合組織の変化を観察する、等が可能になり、その後、他の研究機関でも同様の研究が展開されるようになった。また放射光の波長選択性を活かして、侵入深さを考慮することによるdepth-sensitiveな解析や、異常分散現象を利用したelement-sensitiveな解析法への展開が可能である。現在、我々は、本手法をベースに、検出器をIPからリアルタイム型の二次元検出器に変えた新たな“その場&動的観察”を行う手法の開発を進めている³⁾。

3. 金属表面領域(～数nm)の原子配列構造観察—チタン表面の酸化膜評価⁴⁾—

3.1 金属表面領域(～数nm)の原子配列構造の観察方法

表面・界面近傍の数～数十nm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い。原子構造の精密解析には、精度の高いX線回折が広く用いられている。しかし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。

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

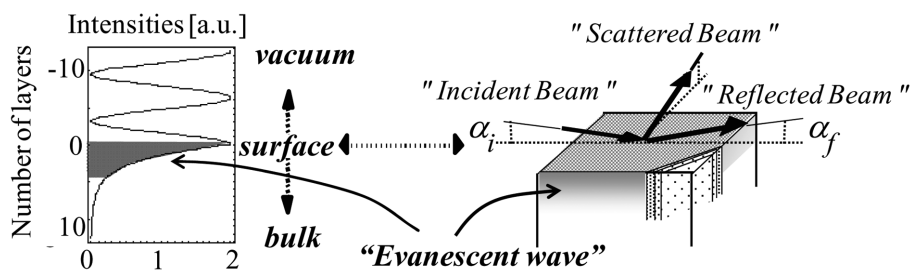


図4 臨界角度(α_c)近傍の小さな入射角度(α_i)でX線を試料表面に入射すると(右図), X線は表面近傍のみに局在して存在するようになり, “エバネッセント波”と呼ばれる(左図)。“エバネッセント波”からの反射波および散乱波は, 表面の数原子層の情報を含んでいる

When a specimen is irradiated by an x-ray beam with a grazing-incidence angle (α_i) as small as the critical angle (α_c) of the surface (right), the X-ray beam was located only near the surface (left), which is called “evanescent wave”. The scattered and reflected beams contain information on the surface as small as a few atomic layers.

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)⁵⁾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⁶⁾。回折法はGIXS (Grazing Incidence X-ray Scattering)⁷⁾と呼ばれる。

3.2 チタンの耐変色性処理と表面構造⁴⁾

チタンは軽量かつ耐食性の優れた材料として, 航空機や化学プラント等の構造材料に, また表面色の多彩さによる意匠性を活かしてチタン建材等に, と広く活用されている。その耐食性および意匠性はチタン表面に形成される膜厚数nmのチタン酸化物層(不動態皮膜)や, チタン表面を陽極酸化することにより人工的に生成した膜厚が数10nmの皮膜による。

チタン表面を陽極酸化した材料を長期間厳しい環境に暴露すると, チタン板の表面の色調が変化するケースが報告されている。変色は, チタン表面の酸化チタン層の厚みが, ごくわずかではあるが増加した結果, 干渉作用によって生じるものである。外装材としてのチタンの防食機能に問題はないが, 変色はチタン外装材の意匠性を損なう場合が考えられるので, その原因解明と対策に取り組んだ。

チタン表面の断面方向の元素分析を行ったところ, チタン基板中に存在するTiCが悪影響を与えることが分かった。しかし, TiC濃度が同様に低濃度であるチタン基板でも, 陽極酸化の条件により耐変色性が異なり, 皮膜そのものの構造も耐変色性に大きく関係していると考えられた。従来のX線回折法等では, 膜厚が数10nmの低結晶性の皮膜の構造評価は困難であり, 放射光GIXS法による評価を試みた。

陽極酸化の電圧(V)が異なるチタン板を作製した。V = 12.5 Vの試料(S_{low})およびV = 22.0 Vの試料(S_{high})はどちらも同様の色調(金色)を呈するが, 膜厚が, それぞれ26 nm, 296 nmと異なる。耐変色性に大きな影響を与えるのは酸化被膜の最表面領域と考え, 試料表面へのX

線入射角(α_i)を高精度に制御して全反射近傍の角度に保ちX線侵入深さを, 10 nmとなるように制御して, X線回折強度を測定した。測定は, 最初に反射率の測定を行い, 入射角を全反射条件近傍に保ち, 2θ 走査面を試料表面に対し垂直面内として散乱X線の強度を測定した。試料表面の照射域の広がりによる 2θ 角度分解能の劣化に対処するために発散角度を抑えるソーラースリットを用いた。

放射光GIXS法により測定された回折図形の例を図5に示す。X線の入射角度をチタンおよびチタン酸化物の臨界角度より小さく保った($\alpha_i < \alpha_c$)にもかかわらず, 回折図形には下地のチタンからの強い回折ピークが観察された。回折図形の $2\theta = 10 - 25\text{deg}$.付近に, 強度は弱いブロードなピークが明瞭に観察できた。このブロードなピークはチタン皮膜由来と考えられ, フーリエ変換から皮膜中の原子相関を求める方法⁸⁾により, その構造評価を試み

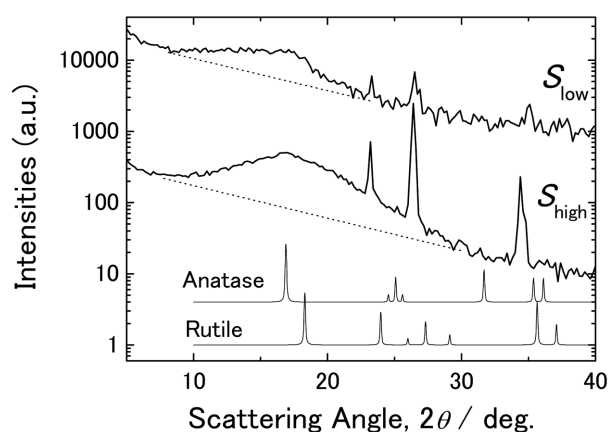


図5 入射角度 $\alpha_i = 0.18 \text{ deg}$.で測定したX線回折図形, この条件での侵入深さは約10nm。点線はバックグラウンドを示す。下部の実線は, 測定と同エネルギーで計算した, アナターゼおよびルチル型の TiO_2 に対応する回折図形

Diffraction patterns of specimens by keeping $\alpha_i = 0.18\text{deg}$., which corresponds to keeping the penetration depth around 10 nm. Dotted lines show backgrounds. Solid lines below show calculated X-ray diffraction patterns for anatase- and rutile-type of TiO_2 for the same X-ray energy as used for measurements.

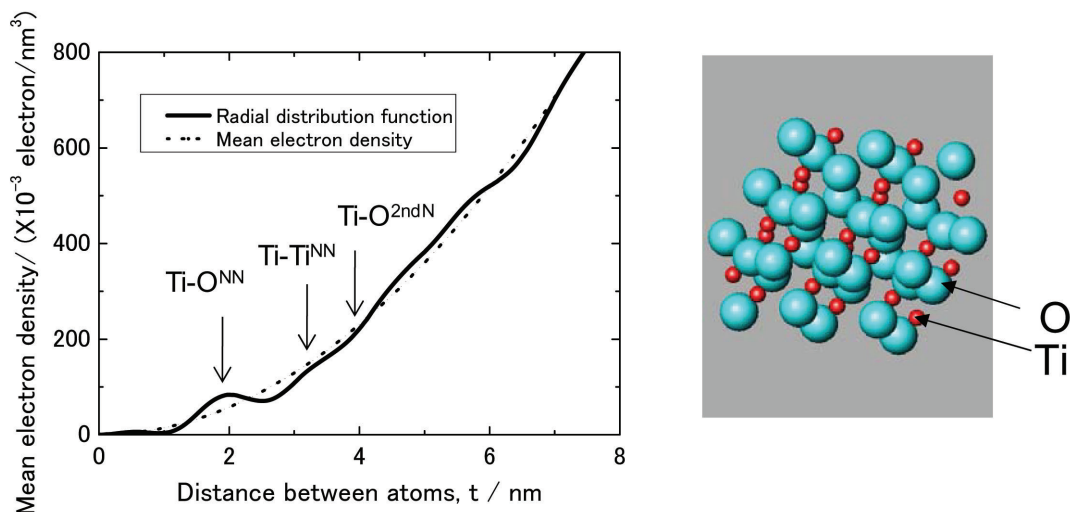


図6 試料 S_{low} の動径分布関数(左図), および, アナターゼ型の TiO_2 の構造モデル(右図)
Radial distribution function of specimen: S_{low} (left), and a structure model of anatase-type of TiO_2 phase (right)

た。その結果, 試料 S_{low} および S_{high} のどちらも, anatase型に類似した構造を有することを示唆する結果を得た(図6)。

しかし, 両試料の結晶性には大きな差異があり, 試料 S_{low} の結晶ドメインサイズは S_{high} の約2倍であることが判明した。つまり, 陽極酸化の電圧を高くして, 膜厚が大きくなる条件で作製した皮膜は, 結晶ドメインが小さいことが判明した。これは, 陽極酸化中に生成する酸化被膜は, 熱的に生成するそれと較べて化学的に準安定的であり, 結果生成する結晶のドメインサイズや欠陥構造は引加電圧により大きく左右するためと考えられる。

3.3 まとめ

開発した金属表面の構造評価法は, 鉄の不動態皮膜⁸⁾, 皮膜界面の応力状態の観察, をはじめとした各種金属表面の構造評価に広く適用し, 材料が使用される環境での表面状態の変化(変色, 腐食, ...)や, 製造プロセスとの関連性, についての重要な知見を得ている。さらに, 本アプローチ法は, 基礎的な物理現象の解明にも威力を発揮し, 金属間化合物の表面構造相転移^{9, 10)}, Si表面のsurface-melting現象の発見¹¹⁾, ナノ粒子/Si基板の応力評価¹²⁾, 等へも活用されている。

4. 液相/固相界面での反応—鋼表面での腐食反応—

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“その場&動的観察”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については, 鋼の腐食メカニズムの解明に取り組んだ研究について, 既に報告¹³⁾しているの

で, その概要のみ述べる。

腐食のメカニズムを明かにするためには, 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“その場&動的観察”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⁹⁾であり, 材料の結晶性に関係なく特定の吸収原子の周りの近接配位構造を調べることができる。例えば, ステンレス鋼と酸性溶液との界面において, 界面近傍からの距離による溶液中の金属の構造の違いを明瞭に観察することができた(図7)¹⁴⁻¹⁶⁾。

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。耐候性鋼と呼ばれる低合金耐食鋼¹⁷⁾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(=

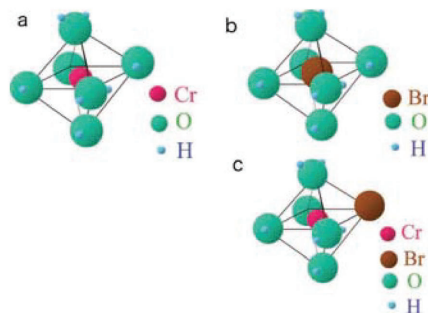


図7 1 M LiBr溶液中の化学種の原子構造。それぞれ, 溶液/ステンレス鋼板の界面からの距離が異なる位置での構造に対応する

Atomic configuration of chemical species in the solution of 1M LiBr, which was measured at different distances from the interface of the solution and a sheet of stainless steel.

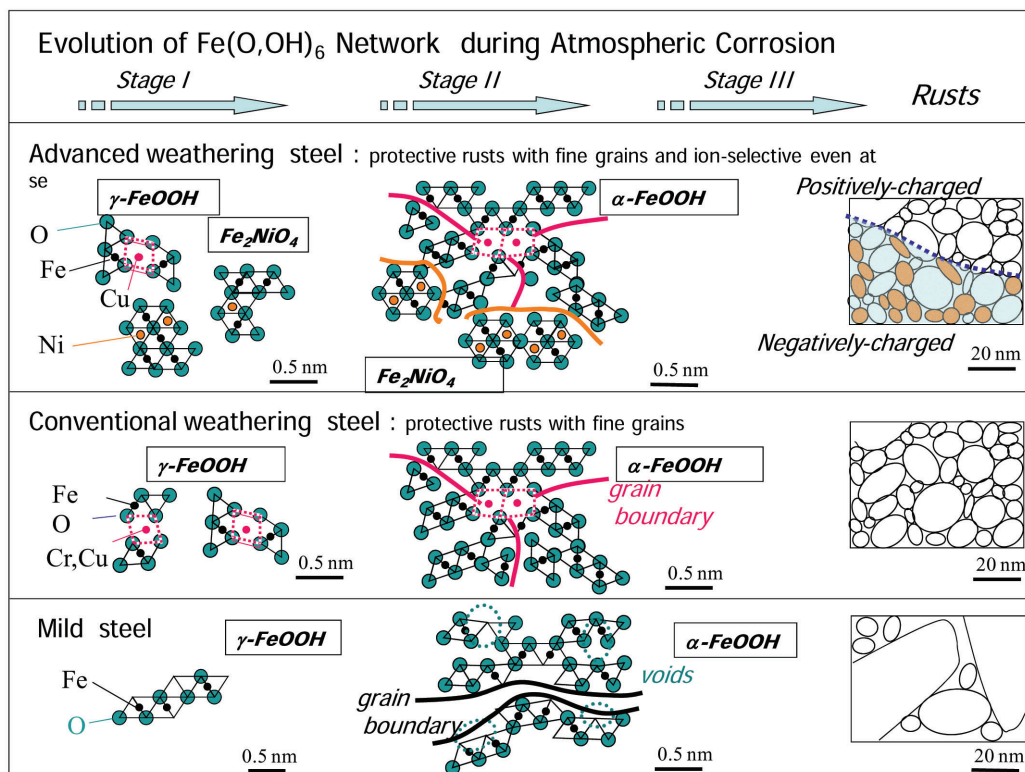


図8 鋼表面に形成されたさび中の $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ ネットワーク構造の経時変化の模式図
 新型耐候性鋼(上), 従来型耐候性鋼(中), 軟鋼(下)

Schematic diagram of evolution of the $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ network in rust formed on the advanced weathering (top), conventional weathering (middle), and mild steels (bottom)

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の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¹⁸⁻²⁰⁾。

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。放射光による“その場&動的観察”等により解明された反応メカニズムを図8に示す^{21,22)}。

5. ガス雰囲気変化に伴う反応の観察—排ガス浄化触媒のRedOx反応—²³⁾

5.1 ガス雰囲気変化に伴う観察変化の“その場と動的観察”

雰囲気ガスと反応して材料の構造が変化する反応が材料特性発現やプロセス設計のキーとなる現象は、焼結鉄の還元、触媒反応、等、非常に多岐に渡る。これらの反応は短時間で進行するものが多く、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“その場&動的観察”が必須となる。

これらの反応系では、機能を発現している金属元素の結晶サイズが数nmと小さく、結晶性が低い場合も多い。こ

うした条件でも目的とする金属元素の構造解析が可能なXAFS法に着目した。短時間にXAFSスペクトルを観察するために、Dispersive XAFS (DXAFS) 法^{24,25)}と呼ばれる方法を用いた。この方法では、広範囲のエネルギーのX線を含む白色X線を、そのエネルギー毎に異なる入射角度で試料に照射する。そして異なる出射角度で試料から透過してきたX線を一次元検出器で同時に測定する。これにより、エネルギーをスキップすることなく、数10msの短時間でXAFSスペクトルの測定が可能になった。

XAFSスペクトルの解析により、目的とする元素について、(a) 近接する原子の構造(距離, 配位数, 立体構造), および、(b) 価数, に関する定量的な情報を得ることができる。

5.2 排ガス浄化触媒のRedOx反応観察²³⁾

エンジンからの排ガス中に含まれる NO_x , SO_x , CO 等の物質を含有するガスの浄化を高効率に行うことは、環境負荷を低減するための重要な技術である。そのためには、安価, 高効率, 長寿命の条件を満たす触媒開発が重要となる。しかしながら、実環境での触媒の挙動を原子レベルで観察するためには高度の観察技術が必要となるため、十分な知見が蓄積されておらず、効率的な触媒開発の障害のひとつになっている。

使用する貴金属の量を大幅に低減可能な排ガス浄化用触

媒としてPd/Sr-Fe-O系触媒が開発された。エンジンからの排ガスの空気/燃料比率は、運転モード等により理論的な値付近で変動している。つまり、時間により、触媒のガス雰囲気は、燃料richの還元雰囲気や燃料leanの酸化雰囲気と変化している。そこで、ガス雰囲気が変化した際の、Pd化学種の酸化還元 (RedOx) 挙動をDXAFS法を用いて観察した。

実験では、幅広の白色X線を湾曲結晶に照射することにより波長分散したX線が結ぶ焦点上に試料を設置し、試料から透過してきたX線を一次元検出器で同時に測定した。ガス雰囲気・温度を制御する反応セルを用いて、通常のXAFS測定のように分光結晶の角度を掃引することなく、スナップショット的に短時間 (数10ms) でのXAFSスペクトルの測定が可能になった。

温度 (T) = 673 K にて、ガス雰囲気を 20 vol% O₂-He か

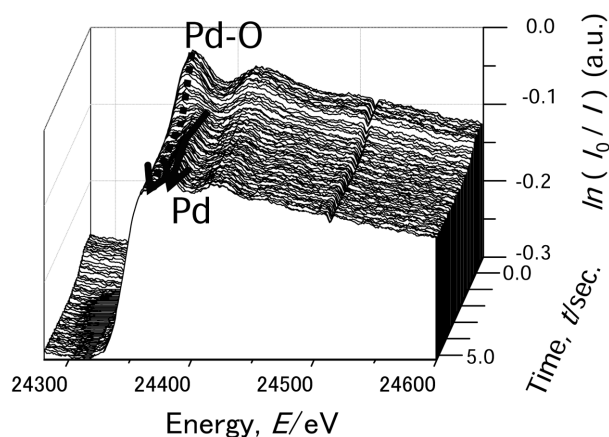


図9 温度 $T=673$ K において、ガス雰囲気を 20 vol% O₂/He から 4% H₂/He へと切り替えた際、XANES スペクトル (一部分) が Pd-O 状態から Pd 状態へと変化の様子
A part of change of XANES spectra from the state of Pd-O to Pd, when the gas was changed from 20 vol% O₂-He to 4% H₂/He at $T=673$ K

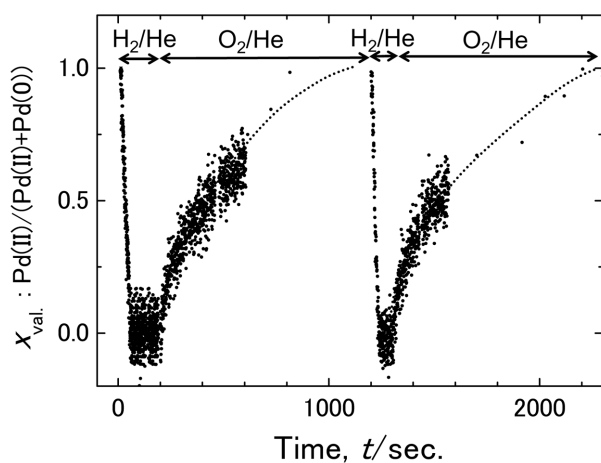


図10 in situ XAFS測定により明らかになった酸化還元サイクル中のPd(II)の原子比率の時間変化
Time-evolution of the atomic fraction of Pd(II) by in situ XAFS measurements during RedOx reactions

ら 4 vol% H₂-He へ切り替えた時の、Pd K-吸収端 XAFS スペクトルの変化を図9に示す。酸化雰囲気では触媒中のPdはPdOに近い酸化状態 (Pd (II)) であったが、還元ガス導入後時間 $t=0-2$ s の短時間で、大半のPdが金属クラスター (Pd (0)) に変化することが明瞭に観察された。同様な観察をガス雰囲気を交互に変えて行ない、Pd (II) の比率 $x_{val} = \text{Pd (II)} / (\text{Pd (II)} + \text{Pd (0)})$ の時間変化を観察した (図10)。その結果、(a) ガス雰囲気に対応してPd金属クラスターが生成⇔消滅すること、(b) その反応に担体への酸素の出入りが同期していること、が明らかになった。これらの知見は、開発したPd/Sr-Fe-O系触媒が貴金属の量が少なくても特性を発現するメカニズム解明につながった。

5.3 まとめ

ガス雰囲気変化に伴う観察変化の“その場&動的観察法”は、触媒に限らず種々の反応への展開が可能である。Cu添加銅の析出過程や鉄鉱石の還元過程²⁶⁾の観察をはじめとして、様々な反応系への応用を進めている。

6. 結 言

新日本製鐵における放射光を用いた材料反応のその場・動的観察について、最近の代表的な応用例を紹介した。多様化する材料やプロセスに対応して、解析技術に対するニーズもどんどん多様化、高度化している。国内外で多くの放射光施設が建設され、ユーザーも急激に増えている。放射光は非常に優れたX線源であるが、その特徴を十分に活かした解析技術を開発していくには、材料やプロセス研究のニーズを的確に把握し、ポイントとなる現象を観察する手法を開発していくことが重要となる。新日本製鐵における20年以上に渡る放射光利用研究の中で蓄積された技術を活用して、これからも、放射光を利用した材料、プロセスの研究を進めていく。そして、高度の解析技術力を通して、新たな商品開発、プロセス開発に貢献し、新日本製鐵の技術先進性を維持・発展に寄与していきたい。

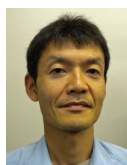
謝 辞

新日本製鐵は、高エネルギー加速器研究機・物質構造科学研究所・放射光施設 (Photon Factory) で放射光利用研究を開始し、20数年以上にわたり同研究所で研究を進めてきました。その期間、同研究所の松下正、野村昌治、河田洋、田中雅彦 (現 (独)物質・材料研究機構:NIMS)、森丈晴、北島義典、佐々木聡 (現 東京工業大学)、稲田康宏 (現 立命館大学)、丹羽尉博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。また、最近ではSPring-8でも放射光利用研究を実施しており、佐藤真直氏をはじめ多くの方々に協力と支援を頂いております。なおここで述べた研究

は、新日本製鐵・先端技術研究所および鉄鋼研究所、東北大学・早稲田先生を中心とした研究グループ等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) Kimura, M., Imafuku, M., Kurosaki, M., et al.: J.Synchrotron Rad. 5, 983-985 (1998)
- 2) Kimura, M., Imafuku, M., Kurosaki, M., et al.: J. Iron Steel Inst. Japan (Tetsu-to-Hagane). 85(2), 85-89 (1999)
- 3) Kimura, M., Takayama, T.: Development of Rapid X-ray Diffraction System at High Temperatures for Observation of Sintering. Paper presented at the The 160th fall meeting of ISIJ. Sapporo, Japan, 2010
- 4) Kaneko, M., Kimura, M., Tokuno, K.: Corros. Sci. 52, 1889-1896 (2010)
- 5) Teo, B. K.: EXAFS: Basic Principles and Data Analysis. Berlin, Springer, 1986
- 6) Kimura, M.: Materials Science Research International, Special Technical Publication -1. 2001, p.394-397
- 7) Marra, W. C., Eisenberger, P., Cho, A. Y.: J. Appl. Phys. 50, 6927-6933(1979)
- 8) Sato, M., Kimura, M., Yamashita, M., et al.: Atomic-Structure Characterization of Passive Film of Fe by Grazing Incident X-ray Scattering at Spring-8. Paper presented at the The 9th International Symposium on the Passivation of Metals and Semiconductors, and the Properties of Thin Oxide Layers (Passivity-9). Paris, France, 2005
- 9) Kimura, M., Cohen, J. B., Chandavarkar, S., et al.: Physica B. 221, 101-104(1996)
- 10) Kimura, M., Cohen, J. B., Liang, K.: J. Mater. Res. 12(1), 75-82 (1997)
- 11) Kimura, M., Ikari, A.: J. Appl. Phys. 89(4), 2138-2145(2001)
- 12) Kimura, M., Acosta, A., Fujioka, H., et al.: J. Appl. Phys. 93(4), 2034-2040(2003)
- 13) 木村正雄, 紀平寛: 新日鉄技報. (381), 77-81(2004)
- 14) Kimura, M., Kaneko, M., Suzuki, T.: J. Synchrotron Rad. 8, 487-489(2001)
- 15) Kimura, M., Kaneko, M., Ohta, N.: ISIJ International. 42, 1398-1402(2002)
- 16) Kimura, M., Kaneko, M.: In situ observation of metal states in pitting of stainless steel. Paper presented at the Electrochemical Soc. Int. Symp. Vol.2004-19. Honolulu, 2004
- 17) Larabee, C. B., Coburn, S. K.: The Atmospheric Corrosion of Steels as Influenced by Changes in Chemical Composition [Corten (U.S. Steel)]. Paper presented at the Int. Congress on Metallic Corrosion. London, U.K., 1962
- 18) Okada, H., Hosoi, Y., Yukawa, K., et al.: J. Iron Steel Inst. Japan (Tetsu-to-Hagane). 55, 355-365(1969)
- 19) Okada, H., Hosoi, Y., Yukawa, K., et al.: J. Iron Steel Inst. Japan (Tetsu-to-Hagane). 56, 277-284(1970)
- 20) Kihira, H., Ito, S., Murata, T.: Corrosion. 45(4), 347-352(1989)
- 21) Kimura, M., Suzuki, T., Shigesato, G., et al.: J. Japan Inst. Metals. 66(3), 166-175(2002)
- 22) Kimura, M., Suzuki, T., Shigesato, H., et al.: ISIJ International. 42(12), 1534-1540(2002)
- 23) Kimura, M., Uemura, K., Nagai, T., et al.: J Phys. Conference Series. 190, 012163 (2009)
- 24) Matsushita, T., Phizackerley, R. P.: Jpn. J. Appl. Phys. 20, 2223 (1981)
- 25) 稲田康宏, 丹羽尉博, 野村昌治: 放射光. 20(4), 242(2007)
- 26) Takayama, T., Kimura, M.: In situ observation of reduction of iron oxides by XAFS. Paper presented at the The 160th fall meeting of ISIJ. Sapporo, Japan, 2010



木村正雄 Masao KIMURA
 先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究員 工博
 千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511
 TEL:(0439)80-3130