

技術解説

# 原理原則に迫る現象解析- 4 : 放射光を利用したプロセスと反応の *in situ* 観察による現象解明

## Approaches for Fundamental Principles 4: *In Situ* Observation of Processes and Reactions by Synchrotron Radiation

木村正雄\*  
Masao KIMURA

### 1. はじめに

鉄鋼材料の製造プロセスでは、(a)添加元素による材料設計と、(b)相変態を活用した様々な加工熱処理、を基本として特性の作り込みが行われる。その多くは、温度や歪といった環境条件を変化させることにより、変態や粒成長等の反応を制御している。そうした反応を、実際のプロセス条件下で *in situ* (=その場) 観察して得られる知見は、製造条件の最適化や新プロセスの展開につながる事が期待できる。

また、製造された鉄鋼材料は、様々な環境下で、目的に応じて強度、加工性、耐食性、電磁特性、等の機能を発現する。各機能の高性能化のためには、実際の供与環境において鉄鋼材料が機能発現している現象や反応を、*in situ* 観

察して、機能発現メカニズムを解明することが重要となる。

様々なプロセス/反応を *in situ* 観察するための手段として、我々は放射光と呼ばれる超強力かつ高品位のX線を活用した解析科学的アプローチに注目してきた。日本で初めての本格的な放射光施設である高エネルギー物理学研究所(KEK)・放射光施設(PF=Photon Factory)(文部省(当時))が稼働した当初(1982年)より、新日本製鐵は放射光を用いた材料研究の可能性に注目し、数年後にはKEK・PFとの共同研究の形で探索的研究に着手した。

当時は、放射光の利用は主に基礎物理学や半導体分野での研究が中心であり、鉄鋼を中心とした金属/無機物質の材料学的研究に放射光を活用するというのはかなり挑戦的な試みであった。世界的にも前例が無いため、当初は放射



図1 放射光の特徴と新日本製鐵での主な利用研究分野

\* 先端技術研究所 解析科学研究所 主幹研究員 工博 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511

光を使いこなす技術の蓄積から始まり、鉄鋼材料特有の現象を*in situ* 観察するための技術開発、そしてナノレベルでの現象理解、へと一歩一歩、研究を進め、現在に至るまで四半世紀近く継続して研究を進めてきた。その結果、鉄鋼材料を中心とした金属材料等の現象解明に役立つ独自の様々な*in situ* 観察を開発し、それを活用して様々な材料の設計やプロセス開発に役立てることができた(図1)。さらに内外の学会等でも注目されるようになったと自負している。

本章では、プロセス/反応の*in situ* 観察による現象解明、を目的とした研究の中で、放射光を利用した研究分野の概説と3つのトピックを紹介する。詳細は、新日鉄技報<sup>1,2)</sup>やレビュー等<sup>3,4)</sup>を参照されたい。

## 2. 放射光による *in situ* 観察の応用分野

優れたX線源である放射光の主な特徴は、(a) 高輝度(通常の実験室系の装置の $10^3 \sim 10^6$ 倍)、(b) 平行性、(c) 白色、(d) パルス光、である(図1)<sup>2)</sup>。

こうした放射光の特徴を活かして、材料/プロセスの研究ニーズに応える*in situ* 観察技術の研究開発に取り組んできた。そのポイントは、(1) 機能発現のキーとしてどの階層構造の情報に注目するか(図2)、(2) その階層レベルの構造変化を実環境で*in situ* 観察するための新たな構造解析法を開発する、の二点である。

そのために、材料やプロセスの研究者と協力して、様々なプロセス/反応を再現する特殊な反応セルを開発し、先端的な構造解析手法と組み合わせた独創的な先導的解析研究を進めてきた。

その結果、(1) 実環境に近い状態で様々なプロセス/反応を実時間で*in situ* 観察することが可能となった。さらに、従来の解析法では無理であった、(2) 材料中の特定元素の構造/状態、(3) 材料の表面や界面(～nm領域)の構造情報、(4) 高精度での歪の分布、といった情報を得ることに成功した(図1)。

製造プロセスの観察例として、電磁鋼の二次再結晶過程の観察<sup>5)</sup>、亜鉛めっきの製造プロセス観察<sup>6)</sup>、チタン耐変色

処理メカニズム解明<sup>7)</sup>、等がある。供与環境での反応観察例として、耐候性鋼の大気腐食の耐食メカニズム解明<sup>4, 8-10)</sup>、ステンレス鋼の孔食反応観察<sup>11)</sup>、鋼材の応力評価<sup>12)</sup>、等がある。最近では、環境問題に関連して、触媒反応観察<sup>13)</sup>や、原燃料/製鉄関連の課題にも取り組んでいる。

## 3. 現象解明からの材料/プロセス研究

こうした*in situ* 観察により得られた知見が、材料やプロセスの研究にどのように活用されたかを、代表的な例でポイントのみ紹介する。

### 3.1 電磁鋼<sup>5)</sup>

鉄の磁化は結晶方位により異なる(磁化異方性)。電磁鋼は、鋼板中の鉄の結晶粒の方位を制御することにより磁気特性を大幅に向上させた材料である。その製造プロセスの中で特に重要なのが、数 $10 \mu\text{m}$ の結晶粒から $10 \text{mm}$ 超の結晶粒が形成する過程(二次再結晶)で、特定の結晶方位(ゴス方位  $\{110\} \langle 001 \rangle$ ) が鋼板面内方向に優先的に生成するような工夫がなされている。

そこで、“一次再結晶粒中から二次再結晶が形成していく過程”を実時間で*in situ* 観察し、結晶方位や温度によりその速度が大きく異なることを解明した(図3)。その結果、二次再結晶に関する反応モデル(図4)を提唱することに成功し、反応機構を踏まえた製造プロセス開発に貢献した。

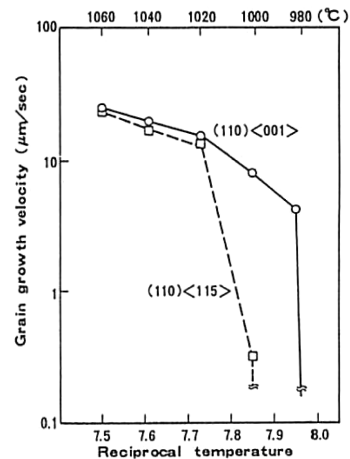


図3 粒成長速度の結晶方位及び温度依存性<sup>5)</sup>

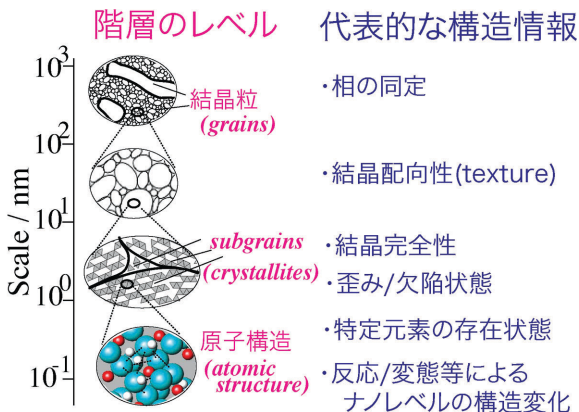


図2 材料の階層構造と各レベルでの代表的な構造情報

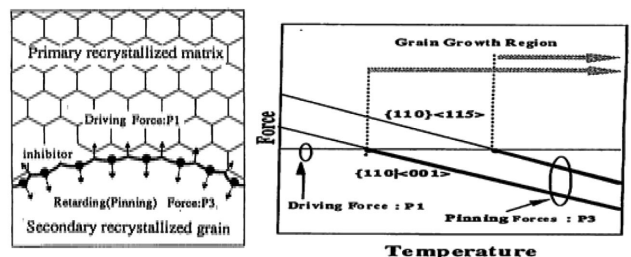


図4 二次再結晶の反応モデル<sup>5)</sup>

### 3.2 耐候性鋼<sup>4, 8-10)</sup>

耐候性鋼と呼ばれる低合金耐食鋼は、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。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 30 年以上不明であった。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反応メカニズム (図 5) を解明することに成功した<sup>4, 8-10)</sup>。

こうしたメカニズムに立脚して、大気腐食性に優れた材料の設計指針として、(a)コロイド科学的視点から生成する腐食生成物と地鉄との界面での pH の低下を防止する、

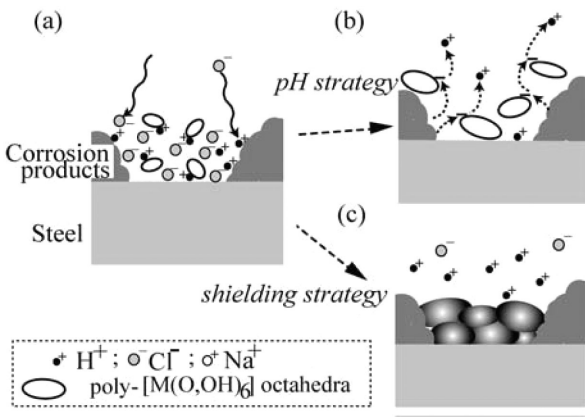


図 6 大気腐食性に優れた材料の設計指針モデル<sup>4)</sup>

(b)  $H^+$ ,  $Cl^-$  イオン等の界面への拡散を妨げる、を提案した (図 6)<sup>4)</sup>。こうした考えは新たに開発された Ni 系高耐候性鋼 (NAW-TEN<sup>®</sup>) で実現化され、さらに寿命予測技術や保守/補修技術を含めた総合的な利用技術の開発<sup>14, 15)</sup>により、低環境負荷により社会基盤インフラストラクチャを支える技術の提供が可能となった。

### 3.3 排ガス浄化触媒<sup>13)</sup>

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。

そこで、“エンジンからの排ガス成分の変化に応じて触媒中の活性貴金属元素の状態が変化する過程”を、最短数 10 ms の短時間で *in situ* 観察することに成功した (図 7)<sup>13)</sup>。そして、反応速度論の観点から反応メカニズムに関する知見を得た。

こうしたメカニズムに立脚して、排ガス浄化特性に優れた触媒の設計指針として、(a)排ガス中の酸素ポテンシャルに対応して Pd ナノ粒子が生成・消滅する、(b) その反応を短時間かつ可逆的に進行させるための酸素原子の出入りが容易な結晶構造を有する担体、を提案した。こうした考えは新たに開発された Fe 系排ガス浄化触媒<sup>16)</sup>で確認された。さらに、こうした指針をもとに、新たな触媒開発とその利用研究が進められている。

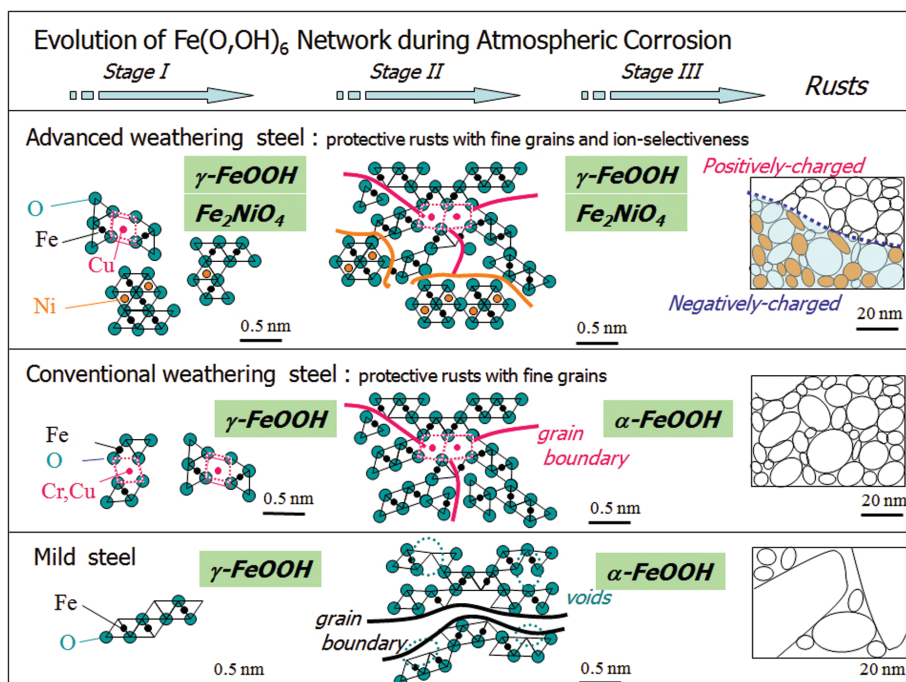


図 5 鋼の大気腐食でのナノレベルでの反応モデル<sup>10)</sup>

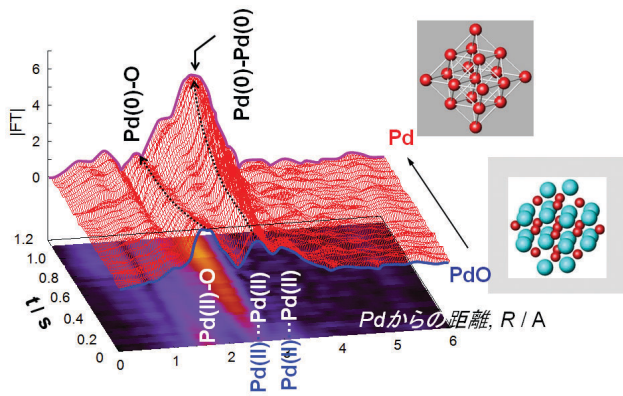


図7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に担持したPdOの還元反応での構造変化

#### 4. まとめ

様々なプロセス/反応を*in situ* 観察することは、材料やプロセス条件の最適化はもちろん、従来にはない材料やプロセスの開発につながる知見を得ることにつながる。近年、原燃料や環境を取り巻く環境が大きく変化しており、それに対応した技術先進性を担保していくためには、従来の考えに捉われない、原理原則からの新たな発想が求められている。そのためには、プロセス/反応のメカニズム解明が必須であり、それに必要な知見を得るアプローチのひとつとして*in situ* 観察の重要性は今後も増していくであろう。

一方、国内外でも、X線源として放射光を活用した研究は年々盛んになっている。自由電子レーザーX線(XFEL)といった次世代の放射光源の開発が国家基盤技術として進められる一方で、小型リングの建設等が進み、放射光が一般的なX線源として多くの材料研究者に提供される環境が整いつつある。さらに、中性子線源の高度化、利用拡大も進められ(J-PARC等)、大型施設を利用した高度解析技術はますます発展していくであろう。

こうした社内ニーズと国内外の動向を踏まえ、我々は目的に応じて、放射光や中性子を利用可能な各施設を活用した研究を進めてきた。放射光については、KEK・PFとの共同研究やSPring-8、米国NSLSおよびStanford大SSRL等の施設利用により研究を進めてきた。中性子については原子力研究所の原子炉JRRやJ-PARCの施設利用により研究を進めている。

これからも、(a)目的に応じて放射光/中性子等の先端ビームを利用した解析研究を積極的に進めるとともに、(b) *in situ* 観察の結果を他の先端的解析技術や計算科学と組み合わせて反応解析を深化させていく、ことを念頭において研究開発を進めていきたい。

#### 参考文献

- 1) 木村正雄, 紀平 寛: 新日鉄技報. (381), 77 (2004)
- 2) 木村正雄: 新日鉄技報. (390), 41 (2010)
- 3) Kimura, M.: Mater. Sci. Res. Int., Special Tech. Pub. -1, 394 (2001)

- 4) Kimura, M., Mizoguchi, T., Kihira, H., Kaneko, M.: Characterization of Corrosion Products on Steel Surfaces. Chapter 11, Springer, 2006
- 5) Ushigami, Y., Kawasaki, K., Nakayama, T., Suga, Y., Harase, J., Takahashi, T.: Mat. Sci. Forum. 157-162, 1081 (1994)
- 6) Kimura, M., Imafuku, M., Kurosaki, M., Fujii, S.: J.Synchrotron Rad. 5, 983 (1998)
- 7) Kaneko, M., Kimura, M., Tokuno, K.: Corr. Sci. 52, 1889 (2010)
- 8) Kimura, M., Suzuki, T., Shigesato, G., Saito, M., Suzuki, S., Kihira, H., Tanabe, K., Waseda, Y.: J. Japan Inst. Metals. 66, 166 (2002)
- 9) Kimura, M., Suzuki, T., Shigesato, H., Kihira, H., Suzuki, S.: ISIJ International. 42, 1534 (2002)
- 10) Kimura, M., Kihira, H., Ohta, N., Hashimoto, M., Senuma, T.: Corros. Sci. 47, 2499 (2005)
- 11) Kimura, M., Kaneko, M., Ohta, N.: ISIJ International. 42, 1398 (2002)
- 12) 鈴木裕士, 秋田貢一, 三沢啓志, 今福宗行: 材料. (J. Soc. Mat. Sci., Japan). 51, 730 (2002)
- 13) Kimura, M., Uemura, K., Nagai, T., Niwa, Y., Inada, Y., Nomura, M.: J Phys. Conference Series, Vol.190, 012163 (2009)
- 14) Kihira, H., Senuma, T., Tanaka, M., Nishioka, K., Fujii, Y., Sakata, Y.: Corros. Sci. 47, 2377 (2005)
- 15) Kihira, H., Kimura, M.: Corros. Sci. in print (2011)
- 16) 上村賢一, 永井徹, 木村正雄, 伊藤渉, 糟谷雅幸, 岡崎裕一: (社)自動車技術会, 学術講演会前刷集. 2008



木村正雄 Masao KIMURA  
先端技術研究所 解析科学研部  
主幹研究員 工博  
千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511

#### 執筆協力



牛神義行 Yoshiyuki USHIGAMI  
八幡技術研部 主幹研究員 工博



紀平 寛 Hiroshi KIHIRA  
鉄鋼研究所 薄板材料研部  
主幹研究員 Ph.D.



上村賢一 Kenichi UEMURA  
先端技術研究所 界面制御研部長 工博