

# 微量金属元素を対象とした SR 利用 *in situ* 評価

株式会社 神戸製鋼所 稲葉 雅之

inaba.masayuki@kobelco.com

【導入】 橋梁分野で用いられる耐候性鋼では、自然環境において合金元素が作用しさび層を緻密化することにより耐食性向上が実現する。さびは環境因子により様々な形態を示すが、初期の反応機構や合金元素の挙動については良く分かっていない。そこで、初期のさび生成過程における合金元素の挙動を明らかにすべく、さびを人工的に生成しながらのその場時分割 XAFS 測定を行った。

【実験】 サンビームで新たに導入された 19 素子 Ge 半導体検出器と対応した QXAFS システムを用いて蛍光 XAFS 測定を行った。微量 Cu(原子比 Cu/Fe=0.01)を添加した 0.15M 硫酸鉄水溶液に 3.0M 水酸化ナトリウム水溶液を反応セル内で混合し、さびを生成させながら XAFS 測定を行った。

【結果】 得られた Cu K 吸収端 XAFS スペクトルを示す。2008B に行った 19 素子半導体検出器と 7 素子 SDD 用 QXAFS システムを用いたテスト測定に比べて信号強度の点で改善が見られたため、時間分解能を向上させることができ、混合後 10 分前後における金属から化合物への変化を追跡できた。

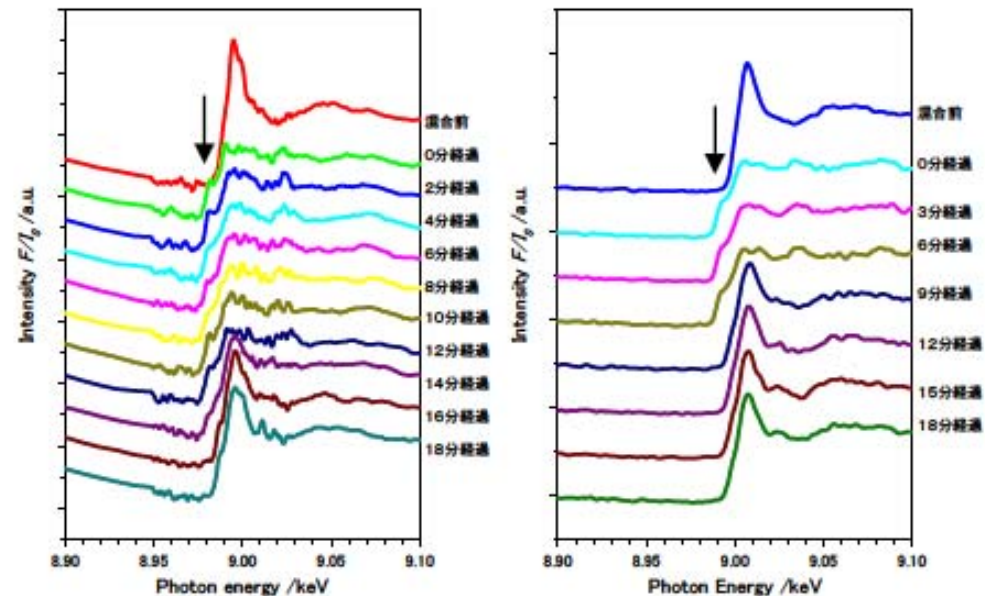


図 微量Cu添加さびにおけるCu-K吸収端XAFSスペクトルの経時変化  
左: 19素子フル利用による測定(1分積算、2分間隔) 右: 7/19素子によるテスト測定(2分積算、3分間隔)

# アプローチ

目標: SR-XAFSにより、硫酸鉄/アルカリ溶液系で形成される  $\alpha$ -FeOOHさびの生成過程(グリーンラストIIの酸化過程)を追跡。

実施事項:

SPring-8サンビーム(BL16B2)において、

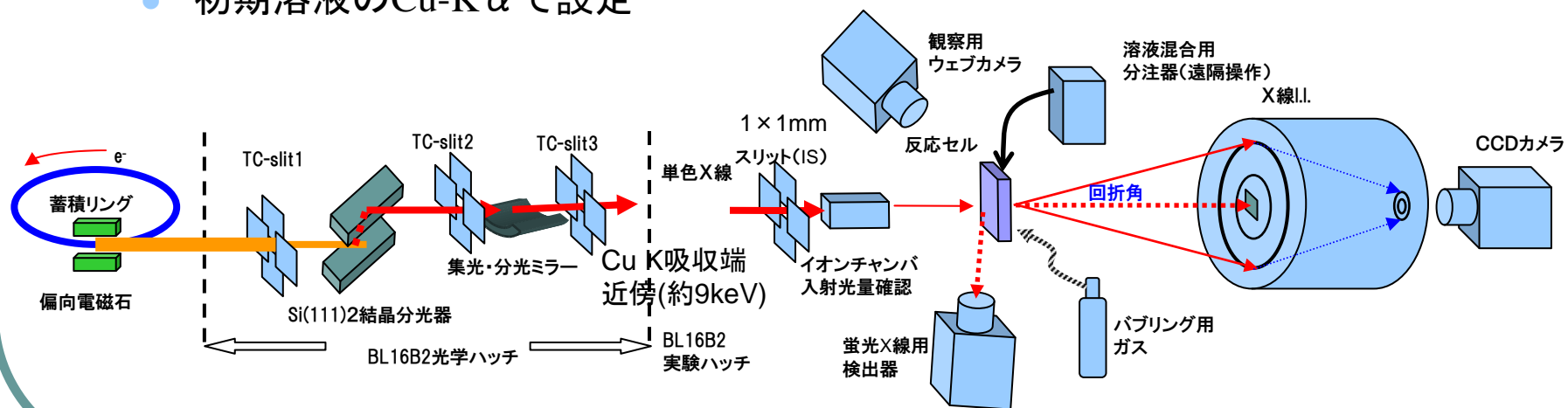
- 最終生成物の確認→*ex situ*のStep scan XAFS測定、ラボXRD測定
- 主成分Feの生成挙動確認→反応セルを用いた*in situ* Quick Scan XAFS測定
- 結晶構造的観点からのXAFSデータ検証→反応セルを用いた高エネルギー利用*in situ* XRD測定

残された課題(本報告の取り組み項目):

- 微量添加元素の挙動確認→反応セルと高感度検出器を用いた*in situ* Quick scan XAFS測定

# 実験配置・測定条件

- ビームライン条件
  - TCスリット 全開
  - ミラー角度 5mrad
  - 四象限スリット 縦1mm×横2mm
  - 入射強度モニタ 17cmイオンチャンバー(15% Ar+85% N<sub>2</sub>)
- SCA設定
  - 初期溶液のCu-K $\alpha$ で設定
- QXAFS条件
  - スキャン範囲 Cu-K吸収端近傍
  - ステップ 0.5eV for XANES
  - 取得点数 測定時に設定
  - 積算時間 測定時に設定
  - 測定開始間隔 測定時に設定
  - 繰り返し回数 ~1時間まで



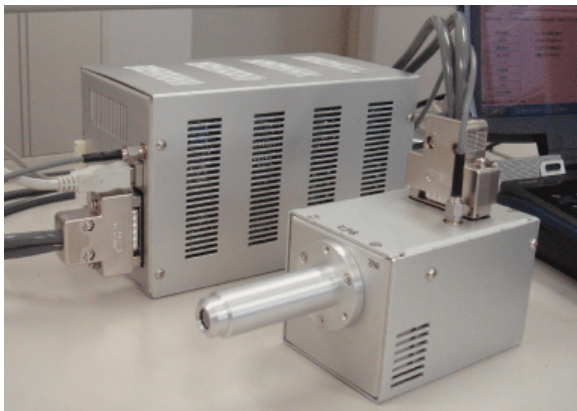
# *in situ*測定用反応セル



- さび生成反応 ( $\alpha$ -FeOOH、合金添加量Cu/Fe=0.01)
  - 初期溶液として $1.5 \times 10^{-3}$ MのCuを含む0.15M FeSO<sub>4</sub>溶液を反応槽に6.154ml分取する。
    - 初期溶液のXAFS測定
  - 初期溶液に分注器を用いて3M NaOH溶液を1.846ml混合し、さび生成を開始する。
    - 混合直後からの初期変化を時分割XAFS測定
  - 常温下で攪拌器とAirバブリングを行いながら熟成を進める。
    - 熟成過程を時分割XAFS測定



# 大面積SDD 7素子用QXAFS利用 ver.2007B



検出器本体  
大面積SDD

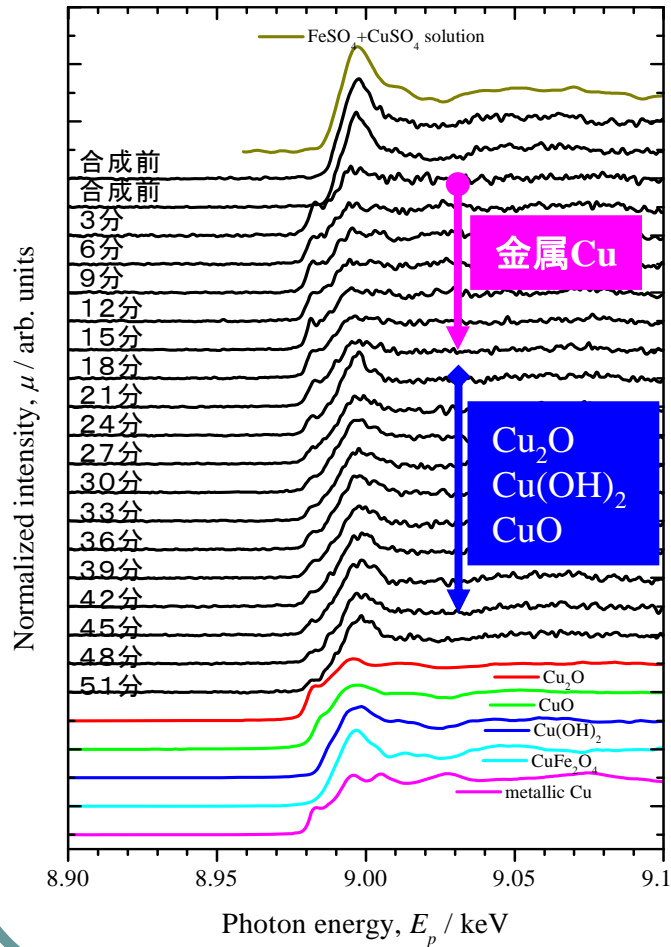


7SDD用信号処理系  
AMP/SCA



7chカウンタシステム  
QXAFS対応

# 微量Cuの*in situ* QXAFS測定結果 ～ 大面積SDD(7素子用QXAFS利用)



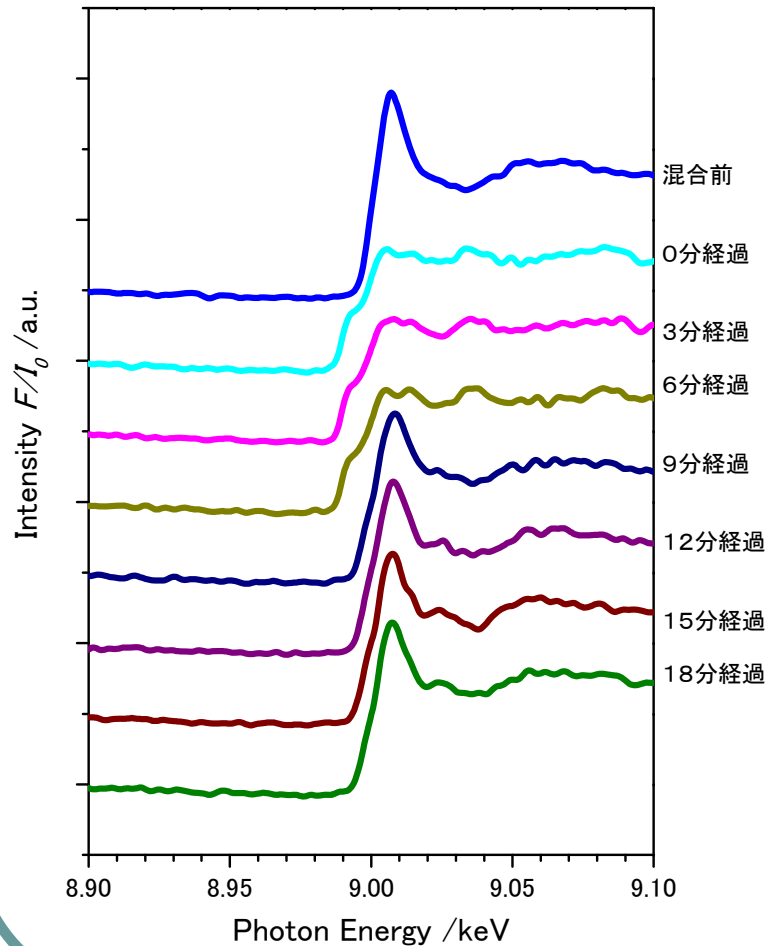
- 試料  
Cu添加  $\alpha$ -FeOOH (Cu/Fe=0.1)
- 検出器・システム  
大面積SDD(受光面積100mm<sup>2</sup>)  
7素子用QXAFSシステム(7chカウンタ)
- 測定条件  
8.875~9.494keV、0.4eV/step、1634点
- 結果  
Cuの連続測定に成功、経時変化を確認
- 課題  
Cu/Fe=0.1までしか時分割データ取得できず。

# 19素子Ge半導体検出器 7素子用QXAFS利用 ver.2008B





# 微量Cuの*in situ* QXAFS測定結果 ～ 19素子SDD(7素子用QXAFS利用)



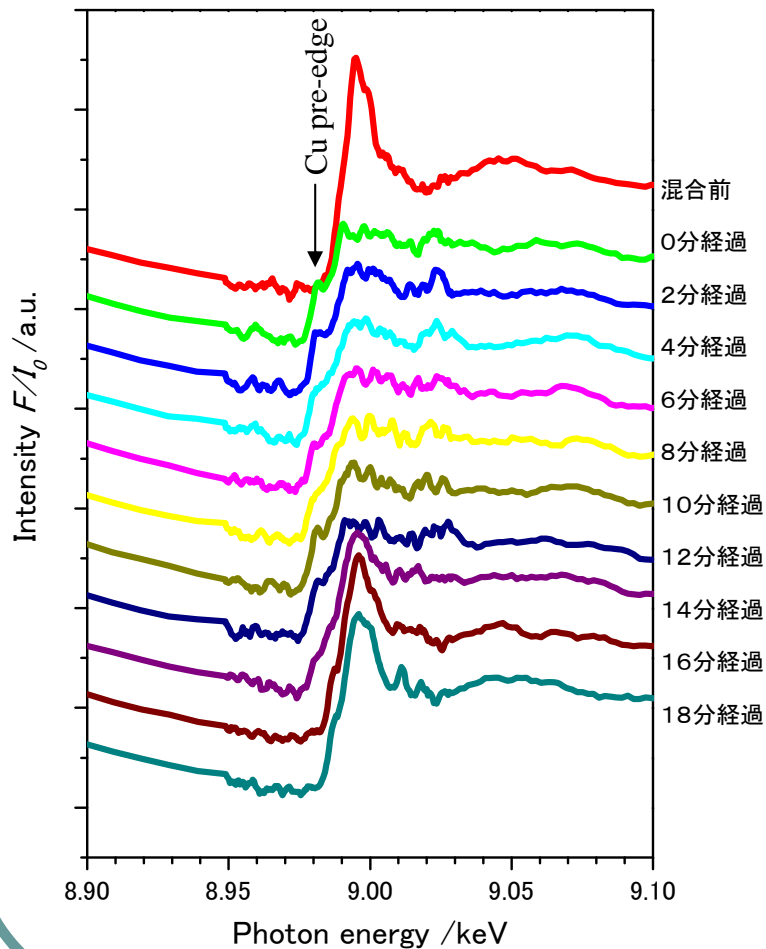
- 試料  
Cu添加  $\alpha$ -FeOOH (Cu/Fe=0.01)
- 検出器・システム  
19素子Ge半導体SSD  
7素子用QXAFSシステム(7chカウンタ)
- 測定条件  
スペクトルあたり2分積算、3分間隔  
8.677～9.977keV、0.5eV/step、2417点
- 結果  
Cuの3分間隔での経時変化を確認  
感度的に19素子が使える見込みを得た
- 課題  
反応に対して時間分解能やや不足？



# 19素子Ge半導体検出器 19素子用QXAFS利用 ver.2009A



# 微量Cuの*in situ* QXAFS測定結果 ～ 19素子SSD(19素子用QXAFS利用)



- 試料  
Cu添加  $\alpha$ -FeOOH (Cu/Fe=0.01)
- 検出器・システム  
19素子Ge半導体SSD  
19素子用QXAFSシステム(40chカウンタ)
- 測定条件  
スペクトルあたり1分積算、2分間隔  
8.677～9.977keV、0.5eV/step、2417点
- 結果  
Cuの混合後10分前後における経時変化確認

Cu/Fe=0.01の人工さび初期生成過程において  
 $\text{Cu}^{2+}$ (初期溶液) $\rightarrow\text{Cu}^0\rightarrow\text{Cu}^{2+}$ の挙動が  
1分積算、2分間隔で明確に捉えられた。

# まとめ

1. 硫酸鉄／アルカリ溶液系で形成される $\alpha$ -FeOOHさびの生成過程（グリーンラストⅡの酸化過程）を、特に合金元素（Cu）に着目して、SPring-8 BL16B2（サンビームBM）における19素子SSDと反応セルを用いた*in situ* QXAFS測定により追跡した。
2. 40chカウンタと組み合わせた19素子SSDと反応セルを用いた*in situ* QXAFS法を微量Cu含有 $\alpha$ -FeOOHさびに適用することにより、以下を達成した。
  - スペクトルあたり1分積算（間隔は2分）の時間分解性能
  - 微量添加Cu（Cu/Fe=0.01）のXANES/EXAFS測定
3. 上記より、初期溶液中Cu<sup>2+</sup>はさび生成時に一旦還元されてCu<sup>0</sup>となった後、熟成に伴ってCu<sup>0</sup> → Cu<sup>2+</sup>と変化することを確認できた。
4. サンビームの新規導入設備によるその場評価（*in situ*測定、時分割測定）の性能を実例により確認した。



# 課題

- 測定限界の改善  
実用鋼の合金元素量はCu/Fe=0.001程度であるため、一層の測定限界改善が望まれる。
  - 検出器：  
検出器前に設置するフィルター／ソーラースリットの最適化
  - 反応セル：  
攪拌・バブリング等を精度良く実施しつつ、生成物質を照射位置に濃縮するようなセル構造