

(新型)SDDによる β -FeOOHさび中極微量Tiの
XAFS測定・評価

-大口径半導体検出器の応用-

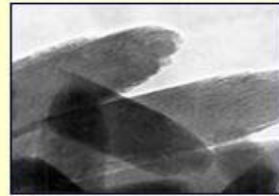
世木 隆¹、中山 武典²、石川 達雄³、稲葉 雅之¹、渡部 孝¹
¹神戸製鋼所(コベルコ科研)、²神戸製鋼所 材料研究所、³大阪教育大

目的

背景



図1 耐候性鋼の応用例



従来材錆層
(粗大)

100nm



開発材錆層
(微細)

図2 従来さびと開発中さびの
グレインサイズ比較

KOBELCO

神戸製鋼所は、極微量Ti添加による β -FeOOH を制御した新しい耐候性鋼を開発している。

耐候性鋼の性能は、鋼表面に生成する緻密なさび層の存在が重要であると考えられている。しかし、さびは結晶と非結晶の双方の特徴を持っており、緻密なさび層形成に微量添加元素がなぜ有効かの情報を得ることは一般に難しい。

狙い

極微量Ti添加さびのTi、Feの局所構造を得る為に、XAFS測定を行う。今まで極微量Ti添加 β -FeOOHのTi K 吸収端測定は困難だったが、新型SDD(大口径半導体検出器)を用いて測定した。

目的・背景

Ti周辺の局所構造について

实用レベル



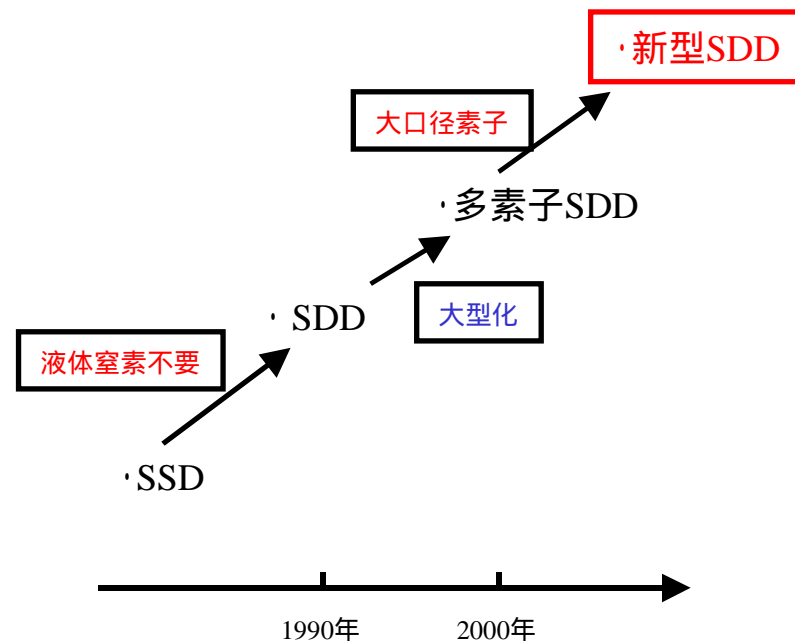
Ti/Fe = x

EXAFS	×
XANES	×

極微量Ti添加したさびの局所構造を得たい。
空気によるX線の減衰が顕著 (Ti K - edge ~ 4.96 keV)。

従来法では、Ti/Fe=0.1以下の測定は困難

検出器の技術革新



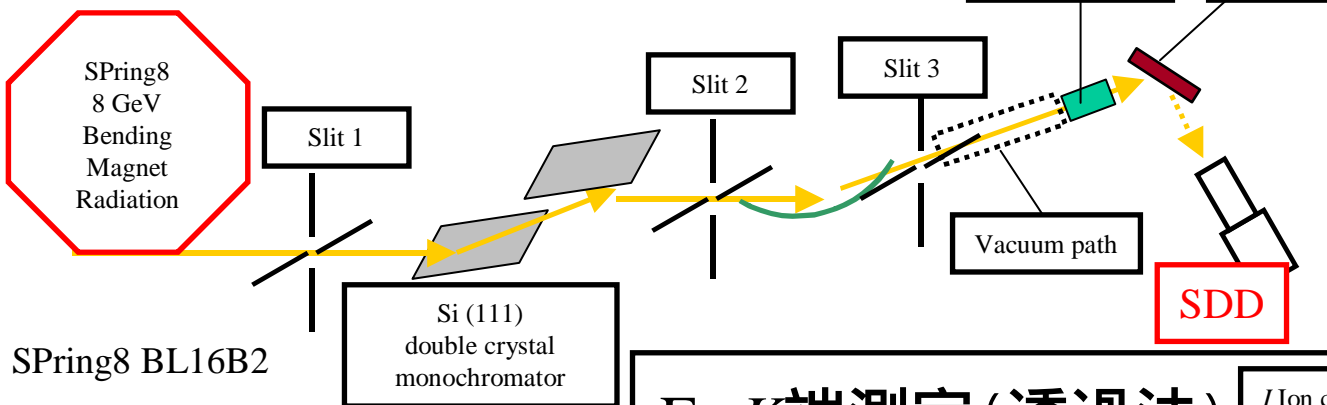
液体窒素が必要なSSD、大型化した多素子SDDは、
検出能力・作業性に改善の余地

新型SDDは二つを同時に改善

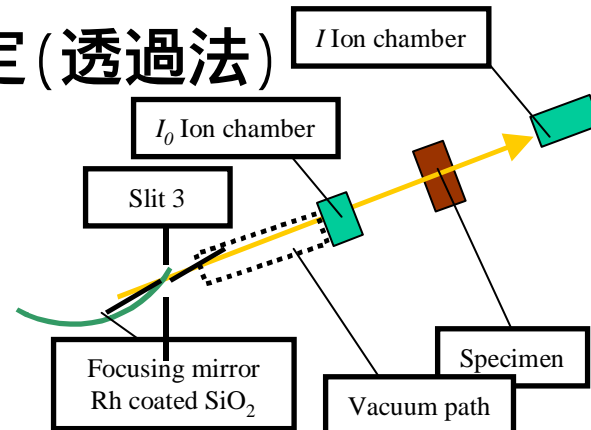
我々の研究テーマにふさわしい検出器

実験方法1

Ti K端測定 (蛍光法)



Fe K端測定 (透過法)



	Ti K 端測定	Fe K 端測定
測定法	蛍光法	透過法
試料	一年熟成 β -FeOOH (Ti/Fe=0.1, 0.01)	一年熟成 β -FeOOH (Ti/Fe=0.1, 0.01, 0)
2結晶分光	Si(111)	
集光・高調波除去	Rhコーティング シリンドリカルミラー	
4象限スリット径	1mm×1mm	
分光アンプ	ORTEC672	
Fine gain	1	
Course gain	200	
Shaping Time	1 μ s	

実験方法2

新型SDD

本研究において、蛍光法によるTi K 端測定は
新型SDD (SuperSDD)を用いて行われた。

SuperSDD

大面積高分解能半導体X線検出器

SuperSDD

(株)X線技術研究所製

有効受光面積 約50mm²

小型検出器による作業性向上

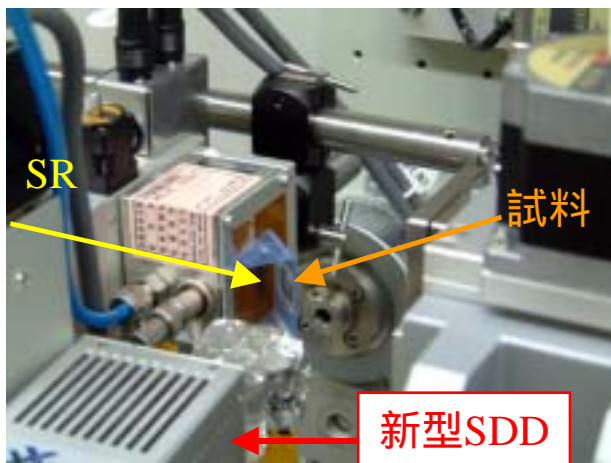


図2 新型SDDを用いたTi K 端測定
Ti/Fe=0.01 β -FeOOHの測定の積算時間は13秒とした



図1 新型SDDを用いたTi K 端測定 全景
BL16B2実験ハッチ内にて

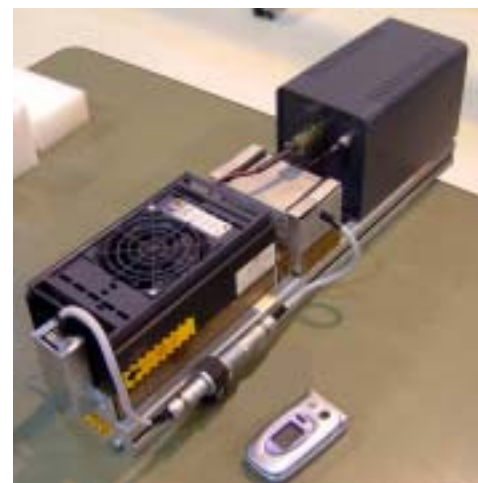
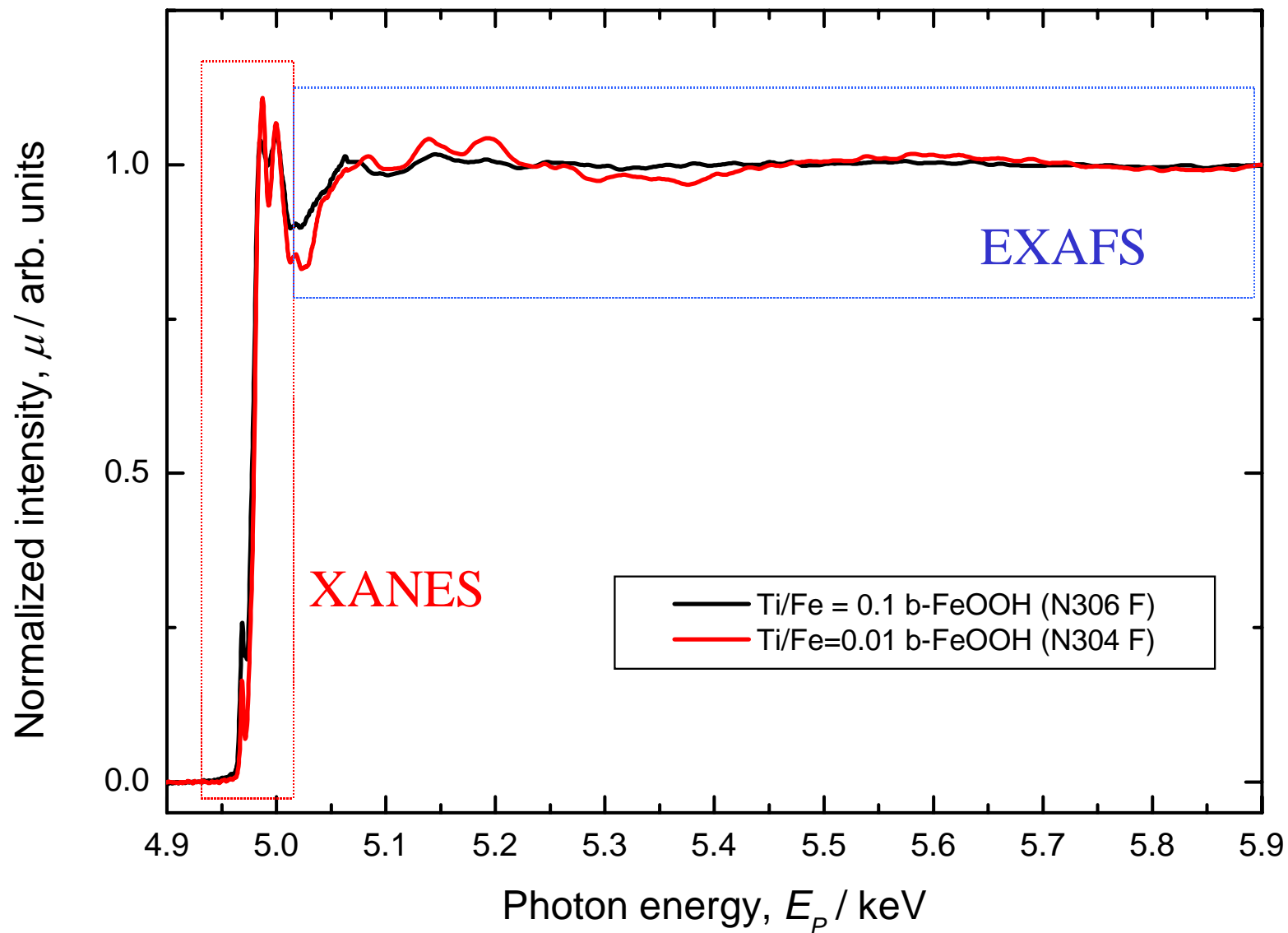
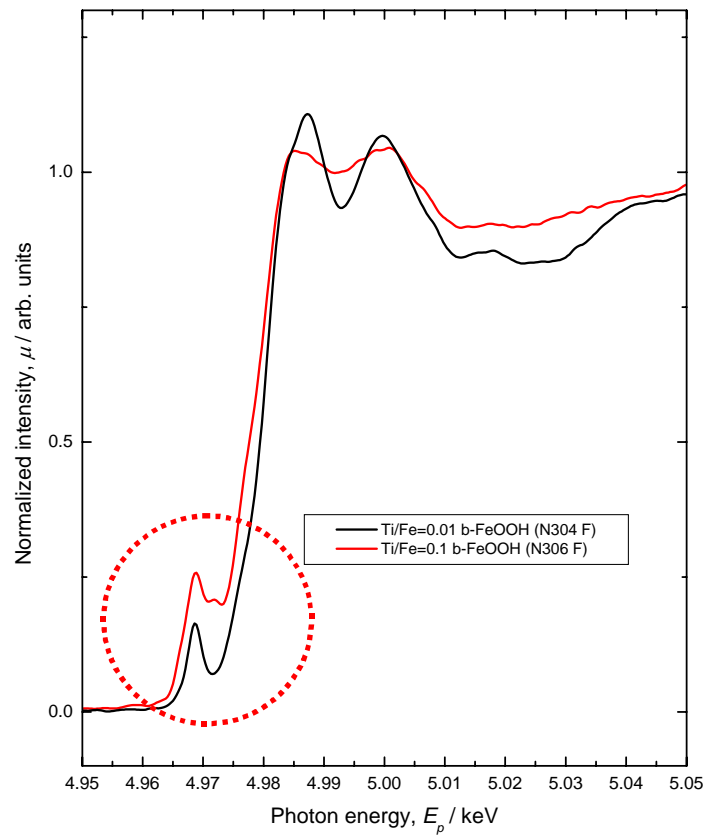


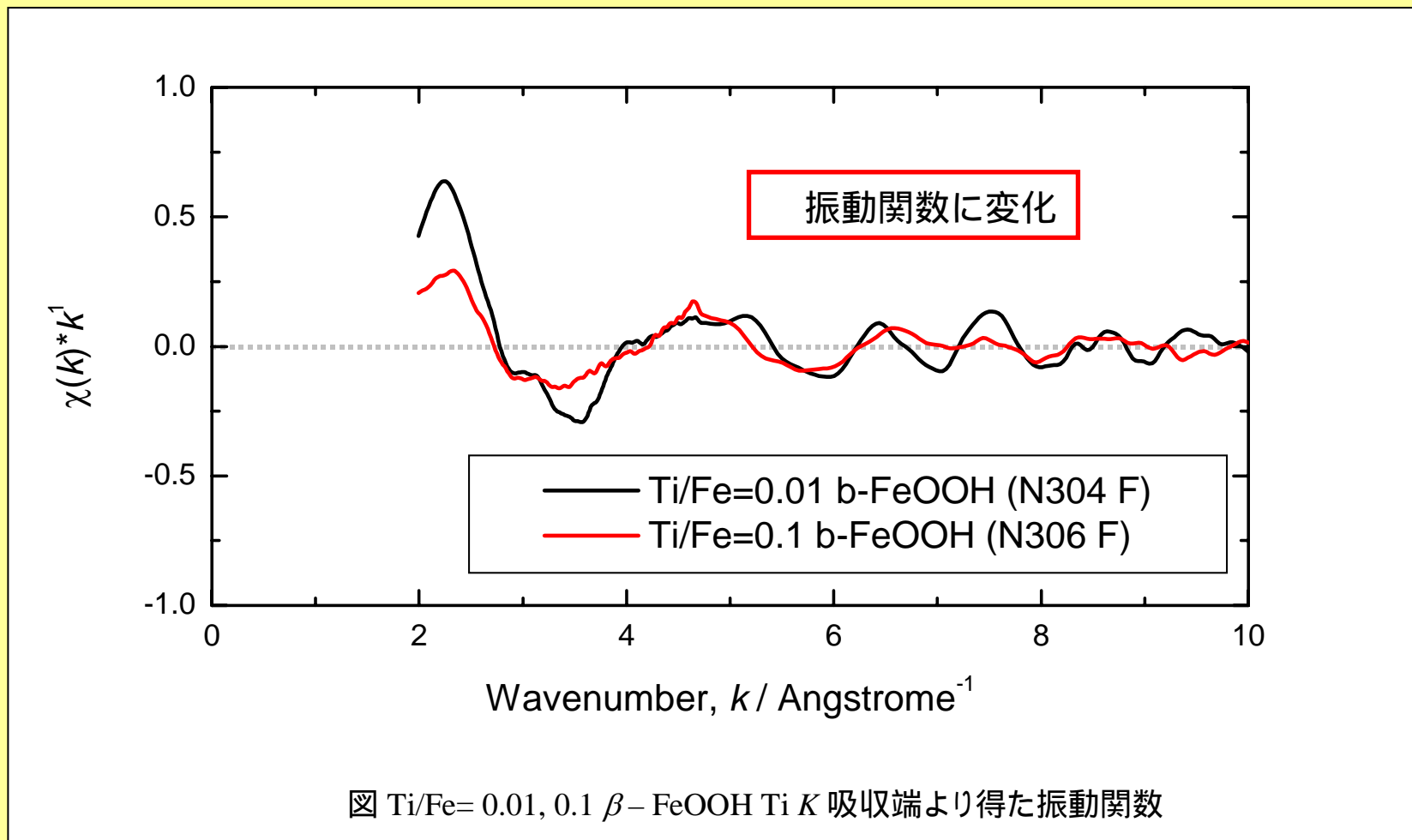
図3 多素子SDDの検出器部分



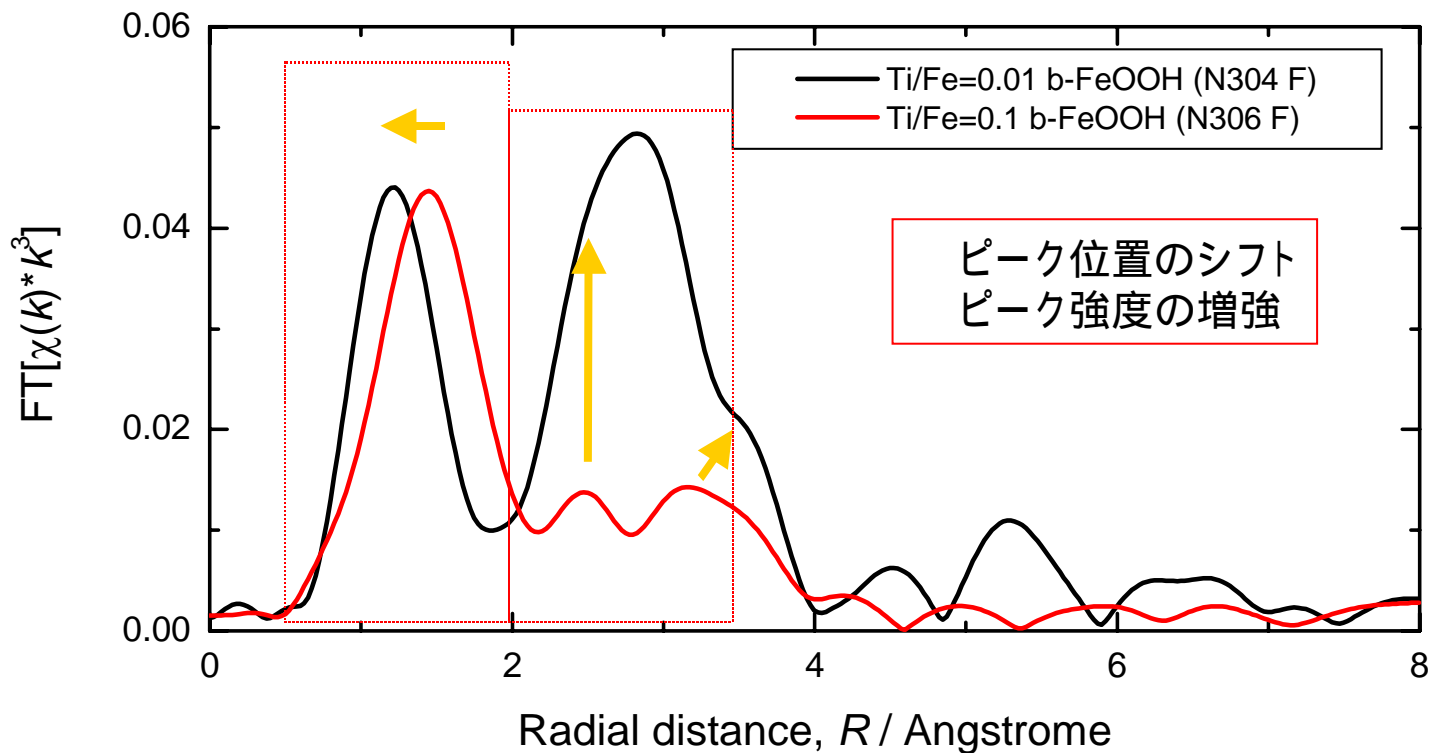


プリエッジ
形状に相違

☒ Ti/Fe=0.01, 0.1 β -FeOOH
Ti K 吸収端近傍XANESスペクトル

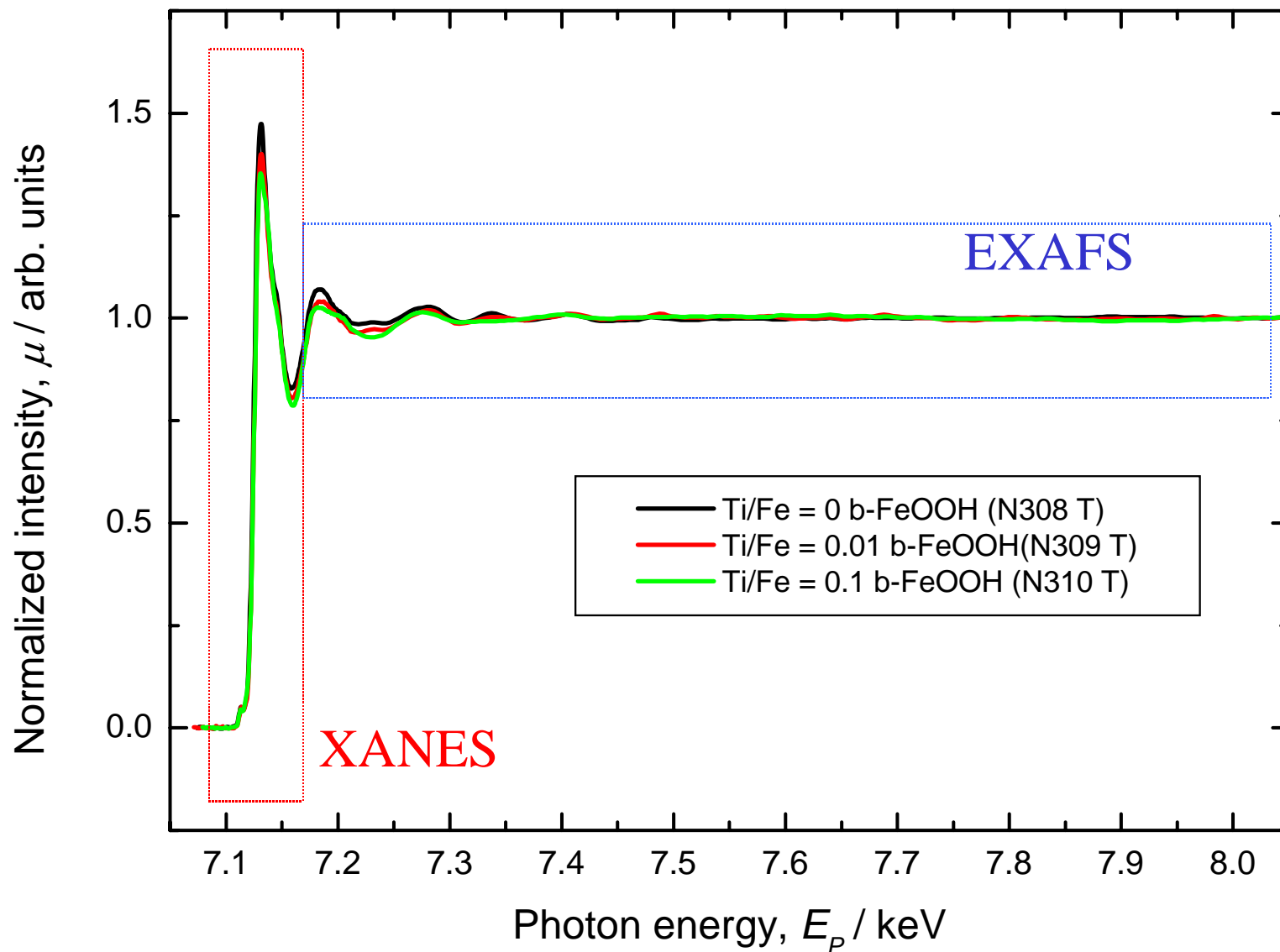


スムージング FT3pts*3+ FT5pts*2
 E_0 4.981 keV
 波数 k 範囲 2 ~ 9 $^{-1}$

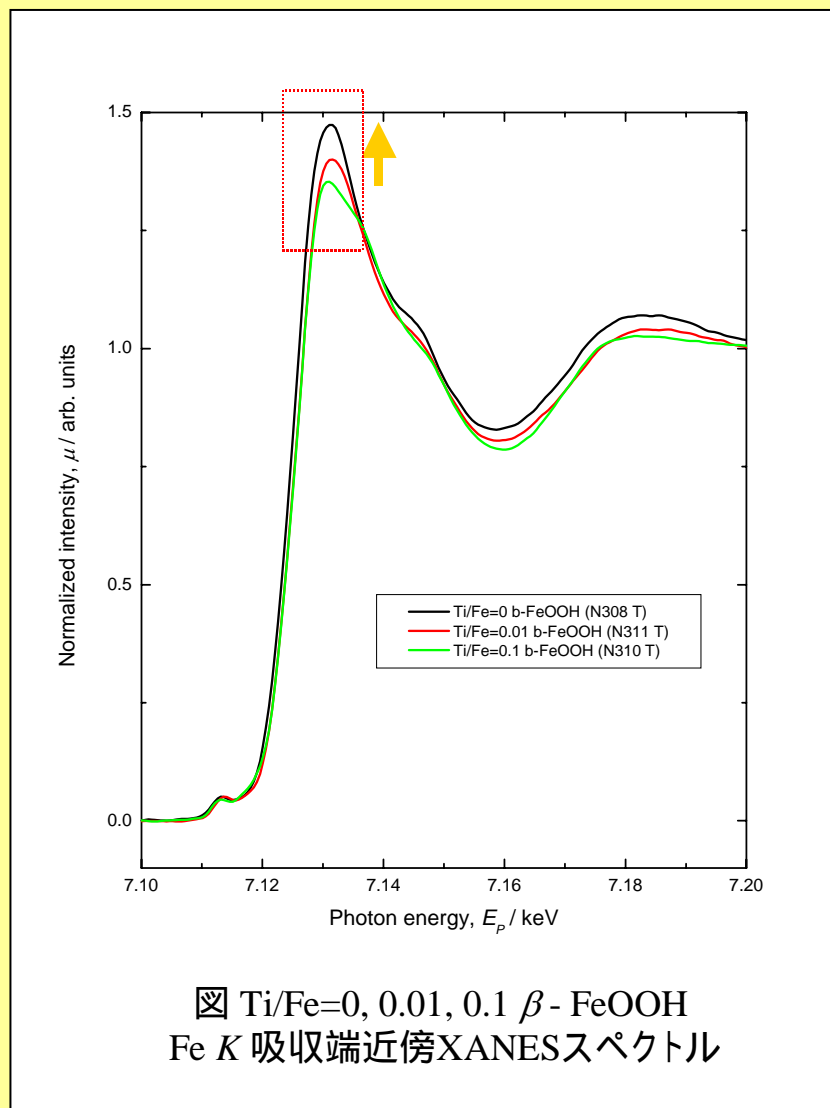


☒ Ti/Fe=0.01, 0.1 β -FeOOH
 Ti K 吸収端から得た動径分布関数

* $R=0$ 位置は、Ti原子位置に相当する。



XANES



ピークトップの増大

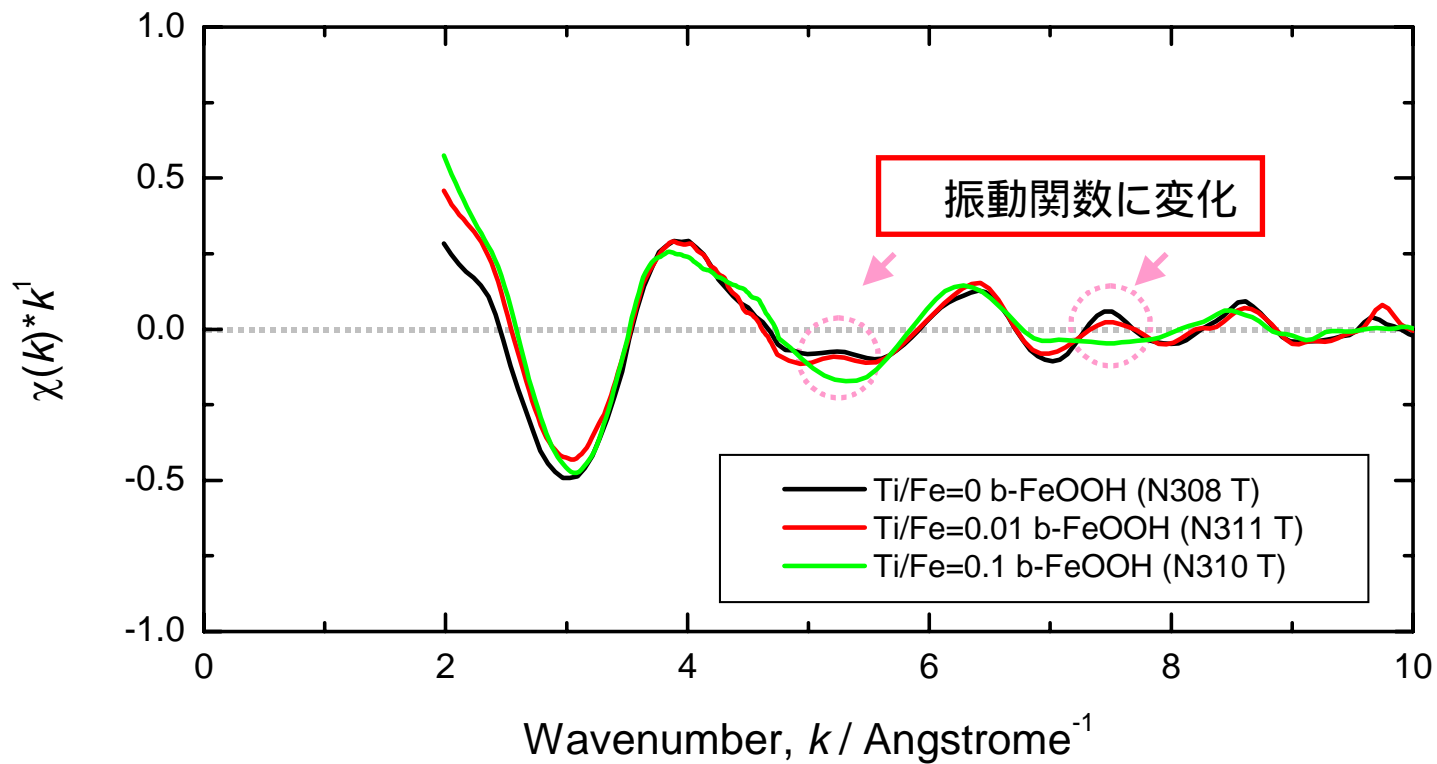
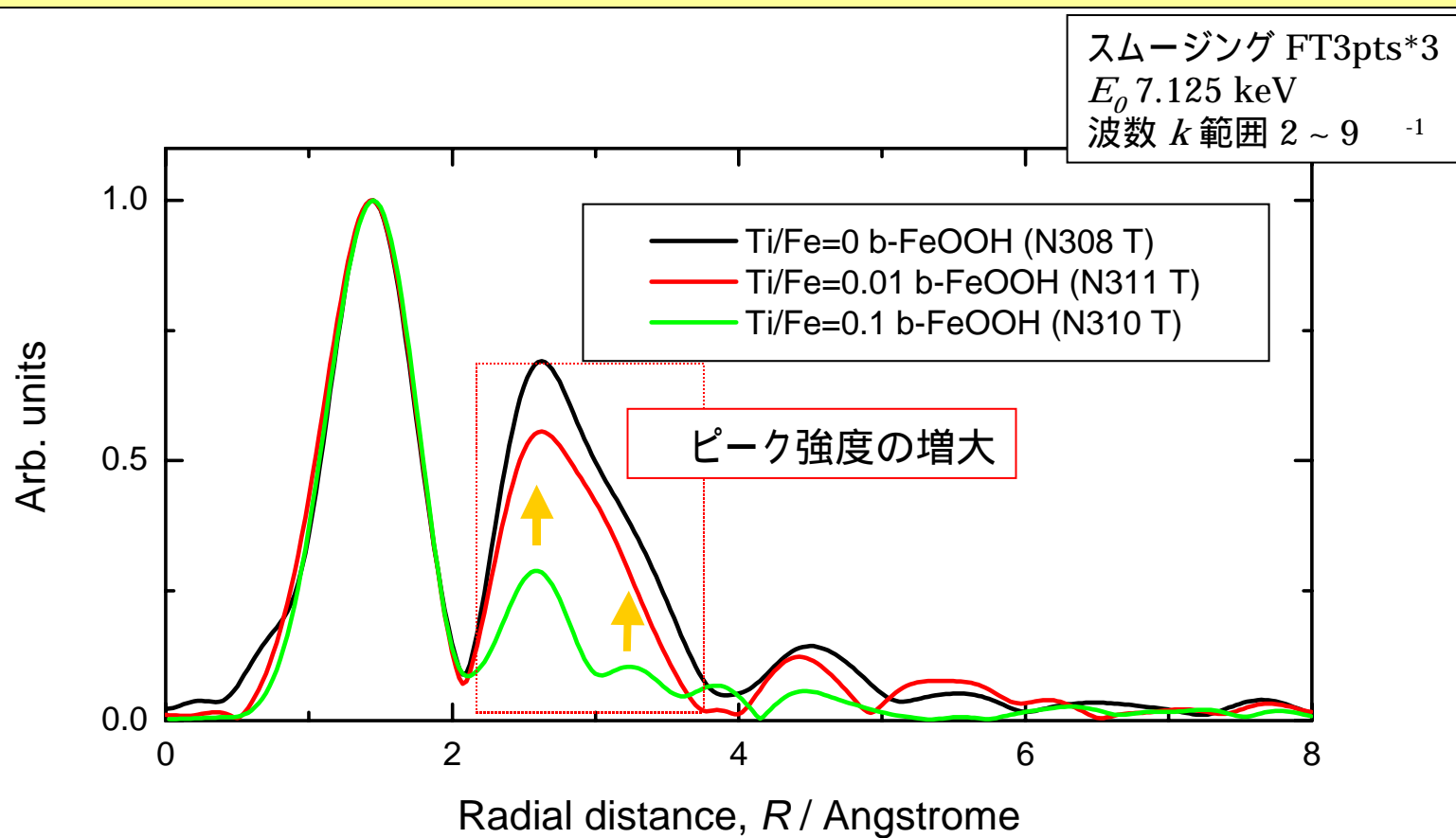


図 Ti/Fe=0, 0.01, 0.1 β -FeOOH Fe K 吸収端より得た振動関数

Fe周りの動径分布関数



☒ Ti/Fe=0, 0.01, 0.1 β -FeOOH Fe K 吸収端から得た動径分布関数

* $R = 0$ 位置は、Fe原子位置に相当する。

まとめ

1. 新型SDDを用いる事によりTi添加 β -FeOOH (Ti/Fe = 0.1, 0.01)の、Ti-K XAFS測定から、Ti/Fe添加量によるEXAFS及びXANESスペクトルの変化を捉える事ができた。

測定の結果、Tiの局所構造について、特徴 が確認できた。これは、Ti原子とO原子の原子間距離に由来しているとするれば、イオン半径の変化が考えられる。そして、特徴 と は、FeとTiの局所構造において共に確認する事が出来た。

2. Ti/Fe=0.01 β -FeOOHのTi K 吸収端から得たRDFを理解する為に、FEFF8.2による計算値と実験値の比較を示す。FEFF8.2の計算は、 β -FeOOHの結晶学データをベース[1]とし、そのうちFe原子がTi原子一個で置換された場合を仮定した。 β -FeOOHの単位胞においてFeの等価位置は2箇所ある為、各Feサイトを占有した場合それぞれについて計算した(但し、FeとTiを置換する事により引き起こされる格子緩和等は考慮していない)。

実験的に得られた特徴 は、遷移金属原子同士の存在確率の変化を反映し、Ti/Fe=0.1から0.01へ減少すると共に、さびネットワーク構造の秩序化が得られた事を示唆している。

3. 遷移金属酸化物における共有結合は、主にFeあるいはTi $3d$ とO $2p$ の混成によってしばしば説明付けられる。仮に β -FeOOHにおいてFeがTiへ置換し、そして $Fe^{3+}(d^5)$ が $Ti^{4+}(d^0)$ へ置き換わるとすれば、共有結合に寄与する電子数が減少する。その結果、Ti原子とO原子の間の結合が弱められ、 β -FeOOH結晶構造の長距離秩序に影響を与える事が推測できる。

4. 上記の電子状態に関する推論を高度化するために、電子状態を反映すると考えられるXANESスペクトル形状を通じて、FEFF8.2, DV-X α などのシミュレーション解析を進める事を考えている。また、電子状態に関する知見を深める為に、SR-XPS測定などを計画している。

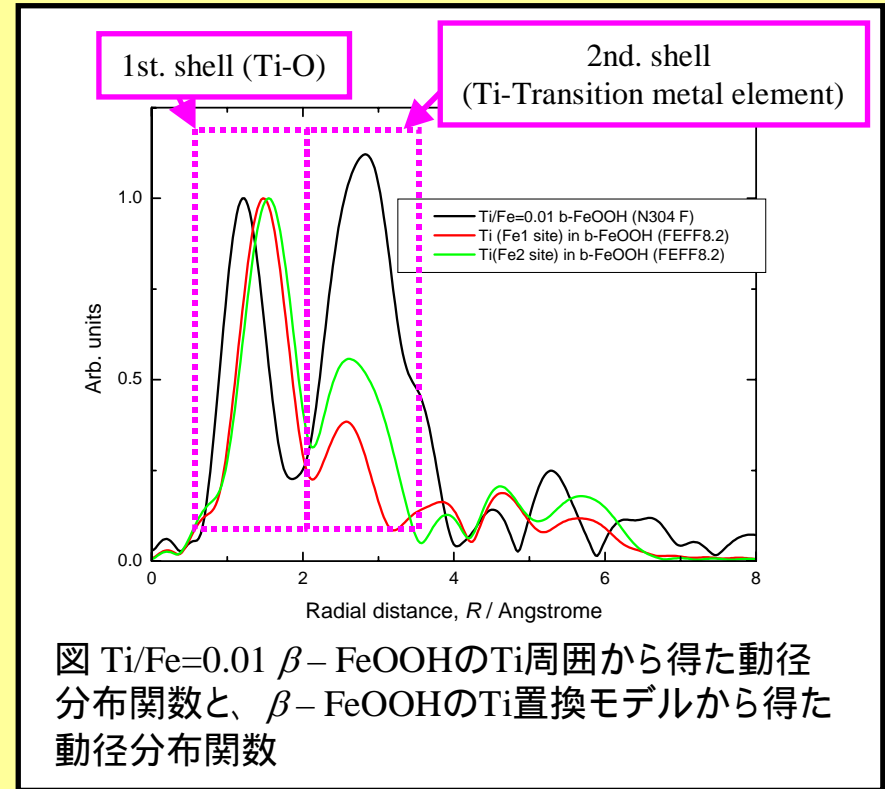


図 Ti/Fe=0.01 β -FeOOHのTi周囲から得た動径分布関数と、 β -FeOOHのTi置換モデルから得た動径分布関数