

2022A1672

BL09XU

## 硬 X 線光電子分光法による電位制御下鉄鋼表面状態分析(2) Hard X-ray Photoelectron Spectroscopic Study of Steels in Aqueous-solution Environments(2)

土井 教史<sup>a</sup>、池永 英司<sup>b</sup>、保井 晃<sup>c</sup>  
Takashi Doi<sup>a</sup>, Eiji Ikenaga<sup>b</sup>, Akira Yasui<sup>c</sup>

<sup>a</sup>日本製鉄株式会社、<sup>b</sup>国立大学法人 名古屋大学、<sup>c</sup>高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Nipponsteel Co., Ltd., <sup>b</sup>Nagoya University, <sup>c</sup>Japan Synchrotron Radiation Research Institute

再生可能エネルギー機器用の構造用鋼として、コスト、余寿命のバランスのとれた鋼材の提案が求められている。コスト削減、余寿命予測のためには、構造用鋼の耐食性向上が必要となる。鋼の耐食性向上のために防錆剤としてインヒビターの利活用が広く検討されている。その防食効果発現機構検討技術として、硬 X 線光電子分光法を用いた固液界面解析技術の適用性を、広くインヒビターとして用いられる Mo 酸を用いて検討した。溶液中で Mo が 6 価で存在する可能性が高いことが確認できたが、Fe 上での状態は特定できなかった。

キーワード： Structural Materials、 HAXPES、 Corrosion、 Decarbonized Society

### 背景と研究目的：

最近、二酸化炭素排出削減のために、再生可能エネルギー比率を高めることが広く推進されている[1]が、再生可能エネルギー生産機材の多くは、洋上や山間部など、メンテナンスのための作業員が立ち入るのが難しい地域に設置されることが多い[1]。従って、これら用途の構造用鋼には、数 10 年にわたってメンテナンス頻度を下げることのできる高耐食、高耐久の鋼材が要求される。一方で、発電コスト抑制のため、鋼材価格の抑制要求も強く、コスト、余寿命のバランスのとれた鋼材の提案が求められている[2]。特に耐食性が課題となるのは、鋼の腐食性を高める海塩粒子の多い海浜環境と考えられる。塩分飛来環境での鋼構造物の高耐食化には、鋼成分のみならず、防錆のための塗膜中に含有される防錆顔料等との相乗効果が期待される。鋼の腐食に対してインヒビター機能を発揮する防錆顔料の適用が想定されるが、その腐食反応抑制機構についてはよくわかっていない。腐食機構の詳細な情報を得ることで、鋼材成分や防錆顔料の最適化が可能となる。

我々は、これまでに X 線回折法[3]やラマン散乱分光法[4]、X 線吸収分光法[5]、X 線光電子分光法[6]などを *in situ* 測定や *ex situ* 測定に適用し、腐食反応で形成される腐食生成物の解析を通じて、腐食機構、防食機構を明らかとすることによって鋼材開発に貢献してきた。しかしながら、本研究で腐食抑制効果を検討する防錆顔料は、鋼表面とそこに到達した水との界面でインヒビターとして作用する。インヒビターに関する詳細情報を得るためには、腐食環境にて防錆顔料／鋼界面の化学反応を直接分析できることが望ましい。我々は、溶液／鋼界面を解析可能とする硬 X 線光電子分光分析法と電気化学セルの組み合わせが有効であると考え、腐食インヒビターとして広く使用されている Mo 酸を用い、この手法の鋼表面状態分析への適用性を検討することとした。

**実験：**

前課題 2021B1762 にて最適化された Fe 蒸着 SiN メンブレンを基本とし、チャージアップ抑制対策としてさらに 6 nm のカーボン蒸着を施した試料を用意した。図 1 (a)にその構成を示す。

硬 X 線光電子分光法用電気化学セルは、SPring-8 BL09XU 用に開発された溶液セル [7]に、参照極、対極を増設して使用した。

ホウ酸緩衝溶液(pH8)に NaCl 10 mM/L 加えた水溶液を 7 ml 用意し、Ar 脱気した後、上記電気化学セルに導入した。Mo 酸含有溶液は、ホウ酸緩衝溶液中に Mo が 0.1M となるように Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> を添加したものを使用した。また、比較のために、1M の Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> のみを含む溶液も用意した。これら溶液は、XPS 測定中常時循環した。

電位制御には一般的な対極接地型ポテンシostatを用いた。

放射光 X 線 ( 7.94 keV ) は、主に試料チャージアップ抑制を目的として、10 % 程度にデチューンして用いた。

**結果および考察：**

今回の主な目的は、腐食研究用に用意した薄膜 Fe 電極を透過しての Mo 状態分析条件の確認と、電位制御下での Fe 上 Mo の状態分析である。まずは、溶液中の Mo 検出感度を評価するため、Fe、Au を蒸着していない比較実験用 SiN メンブレン(図 1(b)) を用いて、溶液中の Mo からの光電子スペクトルを検討した。溶液セルおよびメンブレンを、BL09XU の溶液用マニピュレータに設置し、Mo を 1M 含有する Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 水溶液を導入した。検出された Mo 3d スペクトルを図 2 に示す。Mo<sup>6+</sup>のスペクトルが明瞭に観察され、SiN メンブレンを通して溶液中の Mo 検出が可能であるとともに、溶液中で Mo は 6 価の状態が存在していることが確認された。

次に、Fe蒸着膜付きメンブレン(図1(a))を電気化学セルにセットし、溶液には、Mo を 0.1 M 含有するホウ酸緩衝溶液を用い、XPS 測定を行った。Mo 3d スペクトルと Cl 1s スペクトルを図 3、図 4 にそれぞれ示す。メンブレンや試料電極に含まれる Si、Fe、Au、O と溶液に含まれる Cl が明瞭に観測された。しかしながら、目的とした Mo は検出されなかった。Fe 電極の電位を -1 V(Ag/AgCl) に下げ、Mo

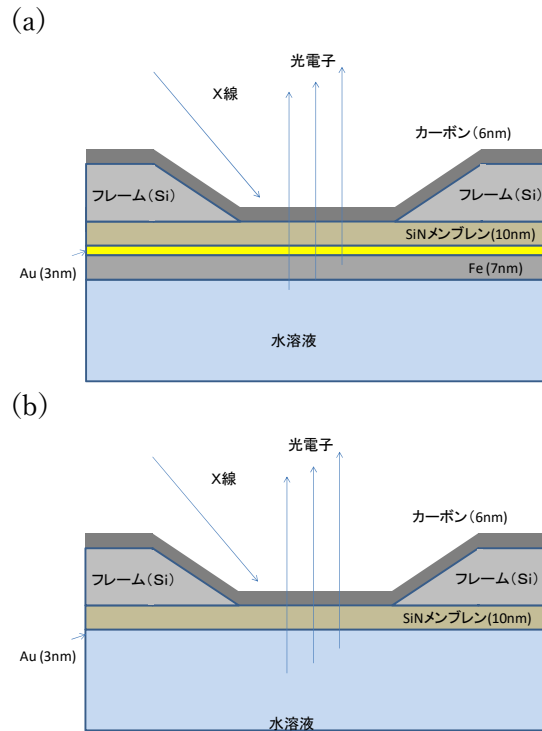


図 1 SiN メンブレン断面模式図. (a)Fe 電極付き試料、(b)比較に用いた Fe なし試料。

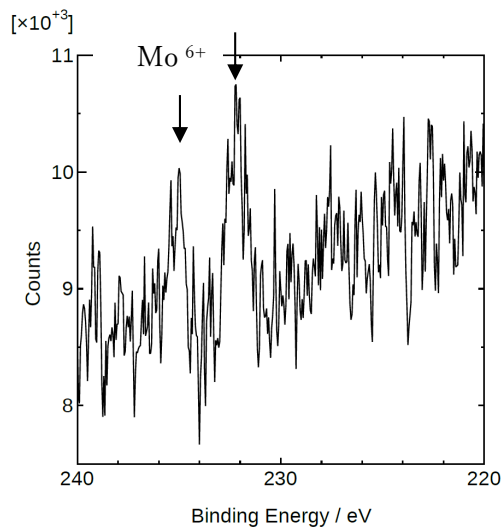


図 2 SiN メンブレンを通じて得られた溶液中の Mo からの Mo 3d スペクトル。

酸の Fe 上への吸着析出が期待できる電位に時間の許す範囲で保持することで、Mo の状態分析できる可能性を検討したが、Mo は確認されなかった。

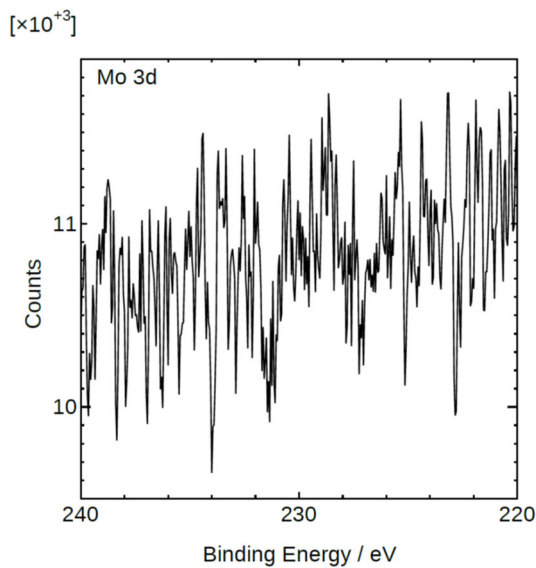


図 3 Fe 蒸着膜付きメンブレン を用い、Mo 0.1M 含有ホウ酸緩衝溶液を導入した際の Mo 3d スペクトル。

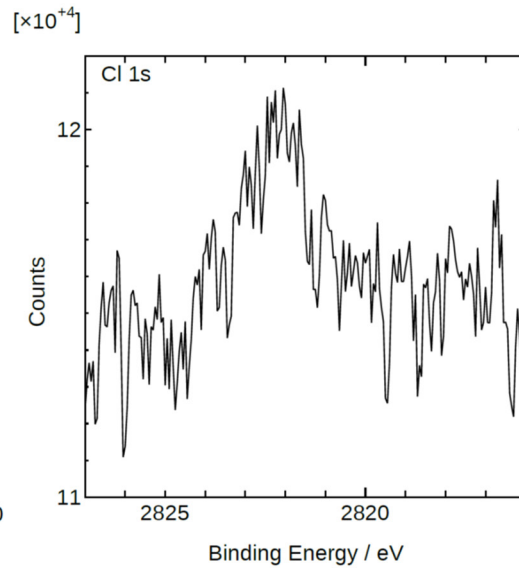


図 4 Fe 蒸着膜付きメンブレン を用い、Mo 0.1M 含有ホウ酸緩衝溶液を導入した際の Cl 1s スペクトル。

次に、溶液のみ Mo 1M を含有する  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  溶液に入れ替え、Mo スペクトルの確認を試みたが、Mo は検出できなかった。これ以上の濃度の溶液を用いることは、溶液粘度が上がり、セルへの導入が困難になることから以降の検討を断念した。

Mo 3d スペクトルが取得できなかった理由について考えたい。ここでは、いずれも溶液中にのみ存在する Cl と Mo から得られたスペクトル強度の妥当性を検討する。8 keV 付近の X 線による Cl 1s の光イオン化断面積が不明なため、Survey scan スペクトル等の実験的に求めた結果を用いて検証する。本アナライザーを使用した場合、Cl 2s に対して、Cl 1s の信号強度は約 20 倍であった。一方、X 線エネルギー 8047.8 eV のときの、Mo 3d と Cl 2s における光イオン化断面積は、それぞれ  $0.33 \times 10^{-3}$ 、 $0.37 \times 10^{-3}$  Mb[8] で、ほぼ同等である。すなわち、Cl と Mo が同濃度存在している溶液では、Cl 1s と Mo 3d のピーク強度比は、20:1 程度が妥当となろう。本溶液中の Cl 濃度は 10 mM、Mo は、0.1 M であるから、Mo の方が 10 倍濃い。従って、同一メンブレン試料を用いる場合に、Mo 3d のピーク強度は、Cl 1s の 1/2 程度は得られるものと予想した。しかしながら、実際には、図 3、4 に示すように、Mo 3d ピークで 4000counts 程度得られるべき状況にありながら、ほぼ検出なしであった。そこで、図 2 に示した Mo 3d スペクトルを改めて検討した。図 2 は、溶液からの光電子取得条件の良い Fe 7 nm、Au 3 nm を省いた SiN メンブレンを用いた高濃度 Mo (1M) 含有溶液からの Mo 3d スペクトルである。しかしながら、その強度は 10 mM の塩化物イオンの光電子スペクトルの 1/2 以下となっており、光電子検出に有利なメンブレンを用い、かつ高 Mo 濃度条件であるにもかかわらず、Mo 3d スペクトル強度は小さい。この理由は、まだ明らかでないが、Mo 酸がセルまでの経路のどこかで吸着、固定化されたことによる低濃度化があったのではないかと考えている。さらに検討を深め、上記考察の確認と、実験可能条件と、装置構成を再検討し、リカバリーしたい。

**参考文献：**

- [1] NEDO 再生可能エネルギー技術白書, (2013).
- [2] 海津信廣、日本風力エネルギー学会誌, **42**, 154 (2018).
- [3] T. Doi, T. Kamimura, M. Sato, *Materials Transactions*, **53**, 1536 (2012).
- [4] T. Doi *et al.*, *Corrosion Science*, **177**, 108931 (2020).
- [5] 土井教史 ら、日本金属学会誌, **74**, 10 (2010).
- [6] T. Doi *et al.*, *Surf. and Interface Anal.*, **40**, 1374 (2008).
- [7] 池永英司 ら、2020 SPring-8 シンポジウム 2020年9月18日 SPring-8.
- [8] J. J. Yeh, I. Lidau, *At. Data Nucl. Data Tables*, **32**, 1 (1985).

---

(Received: October 5, 2022; Accepted: April 11, 2024; Published: June 28, 2024)