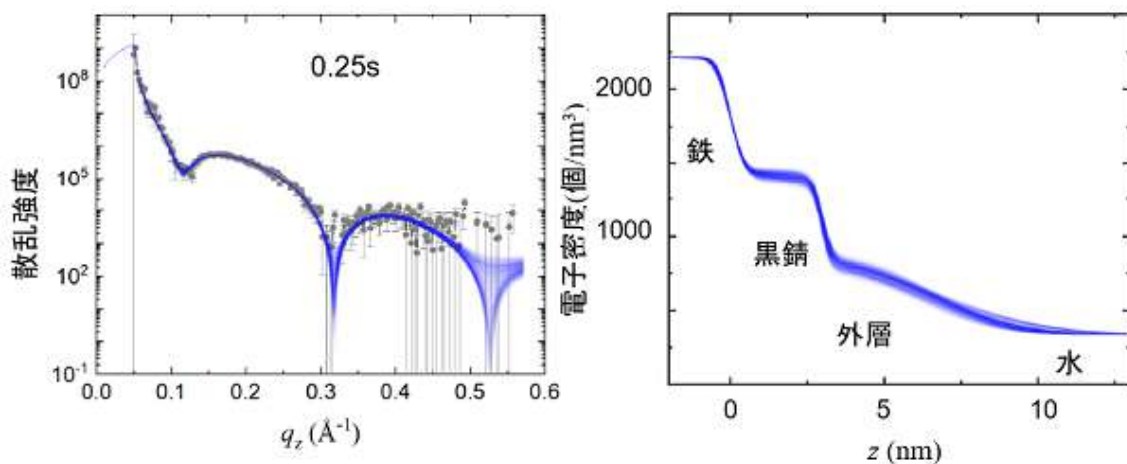


従来の 1000 倍高速の放射光計測が、錆の形成過程を解き明かす

東北大学大学院理学研究科 若林裕助教授の研究グループは、これまで明らかにされていなかった鉄の不動態被膜形成初期過程を、高速 X 線反射率測定によって解明しました。X 線反射率法は表面分析に広く用いられる手法ですが、数分から数十分の時間がかかります。これを、情報科学も活用することで 20 ミリ秒まで高速化し、被膜形成過程の実時間観測を実現しました。観測された酸化の初期過程は、最初に欠陥の多い厚い膜を形成し、次に膜内部の原子配列を整える順番で起こっていました。膜成長の速度を決める因子が最初の 1 秒と後の時間で異なることも判明しました。

この知見は固液界面での典型的な化学反応の理解を、従来とは異なる角度で深めるものです。今後、物理的な理解が難しい固液界面の化学反応に関する研究に新しい情報が加わる事が期待されます。

研究グループは、大型放射光施設 SPring-8 の表面 X 線回折ビームライン BL13XU を用いた X 線反射率法により酸化被膜の密度と厚さを 25 ミリ秒の時間分解能で測定しました。通常の X 線反射率法は数分以上の時間がかかる手法ですが、試料の特性に合わせた測定法の工夫で 1000 倍の高速化を達成しました。得られた実験結果をベイズ推定の手法で解析する事で、信号強度の弱い一枚一枚の写真から実際の界面構造を取り出すことができました (図)。



図：(左) 20 ミリ秒の露光時間で撮影した X 線反射率と、ベイズ推定によるフィット。横軸は反射角、縦軸は散乱 X 線の強度。(右) 得られた界面付近の電子密度。横軸は鉄表面からの距離。

できあがった不動態は、従来から考えられていた通り密度の高い内層と密度の低い外層の二層構造でした。内層の形成過程は、被膜形成開始から 2 秒後以降は従来から提唱されていた理論で完全に説明できましたが、最初の 2 秒間はこの理論から外れた振る舞いをしました。最初期の 0.4 秒間は内層の密度が低く、まずは膜の厚さを増加することを優先した成長過程を示すことが明らかになりました。研究グループではこの結果をもとに、金属鉄から黒錆ができる原子スケールのメカニズムを提案しました。

本研究では、鉄や多くの金属材料の表面を保護している不動態被膜の形成過程を実験的に観測し、その原子レベルでの成長過程を解明しました。従来の理論は確かに殆どの「遅い」過程を説明しますが、被膜が成長し始める最初期の状況を説明できない事を明らかにしました。また、固体と液体の界面で進行する化学反応を、生成物の空間分布から実時間観測する手法を提示しました。今後、物理的な理解が難しい固液界面の化学反応に関する研究に新しい情報が加わる事が期待されます。

#### 【論文情報】

論文タイトル：Early stages of iron anodic oxidation: defective growth and density increase of oxide layer

雑誌名：Physical Review Materials

DOI 番号：10.1103/PhysRevMaterials.4.033401

日文发布全文 <https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2020/03/press20200304-01-sabi.html>

文：JST 客观日本编辑部编译