

文部科学省 先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業
「あいちシンクロトロン光センター成果発表会」
2016/03/09 ミッドランドホール

放射光X線吸収および光電子分光を用いた ステンレス鋼不動態被膜の構造解析

株式会社デンソー

○浅井 英雄, 伊東 真一, 清水 皇

ステンレス鋼材料：その用途は多岐にわたる

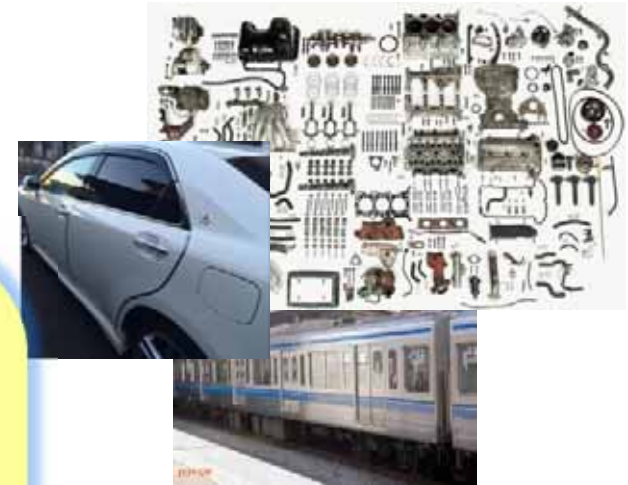
調理器具



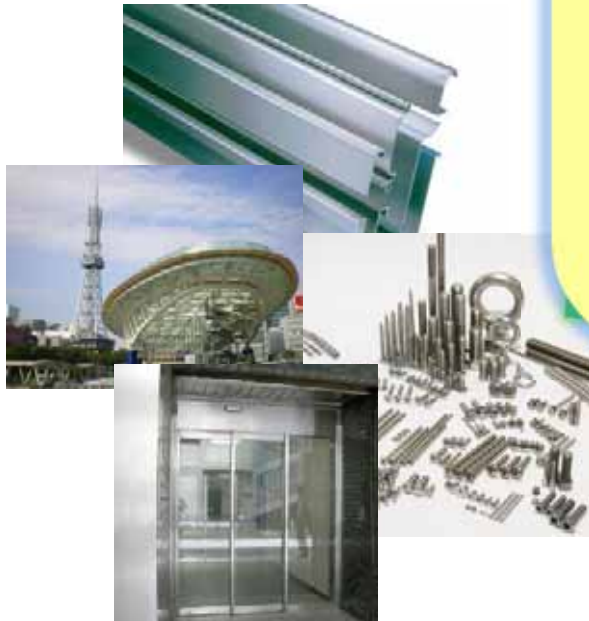
遊具



輸送機器



建築資材



- **耐腐食性**
- 加工性
- 耐久性
- 耐摩耗性...

実験・医療機器



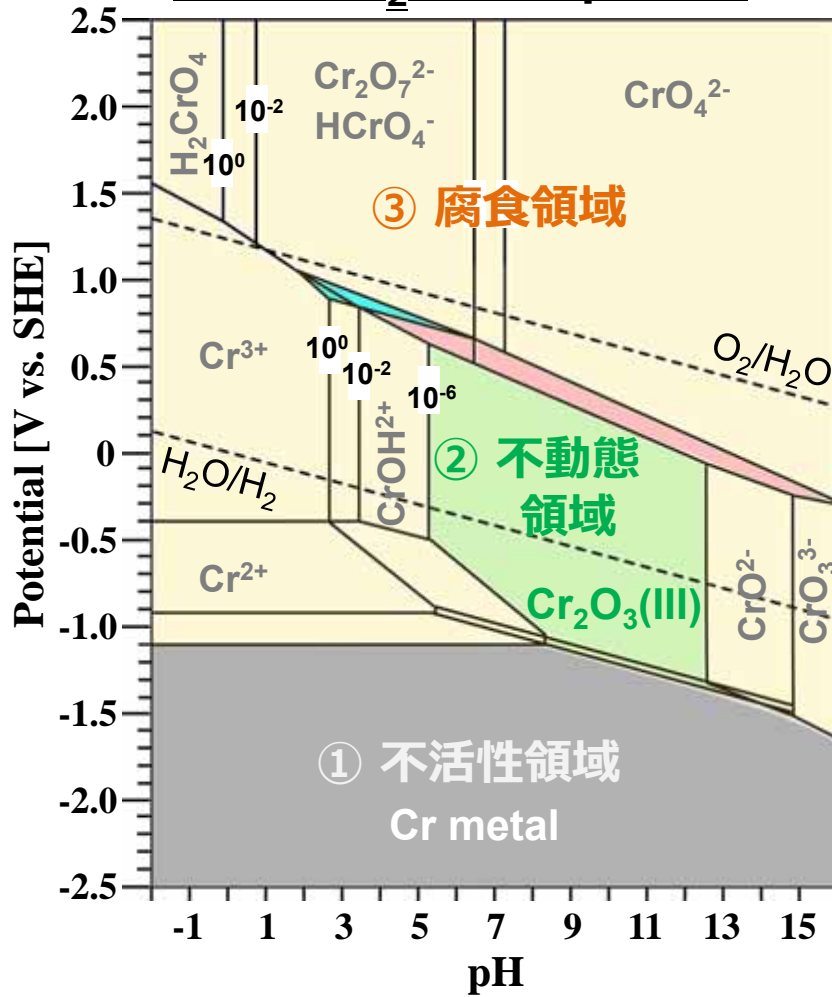
家電



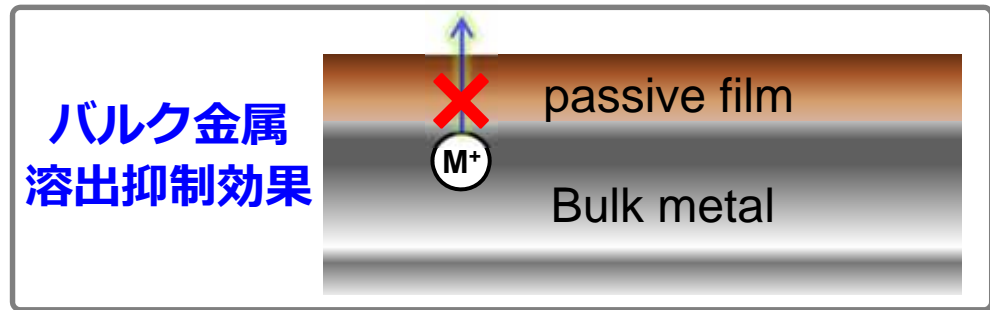
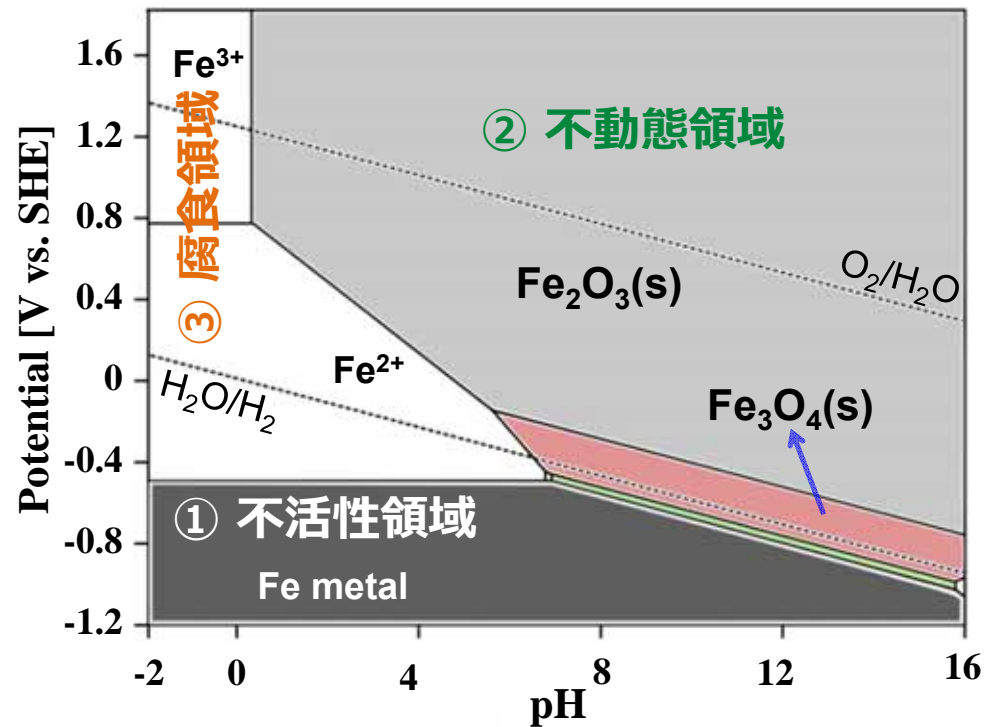
耐腐食性の鍵①：金属表面の不動態化

不動態化 @単体金属表面 = 金属酸化物の生成

Cr電極-H₂O 電位-pH相図



Fe電極-H₂O 電位-pH相図



耐腐食性の鍵②：不動態被膜成分の構造と物性

Fe-Cr合金表面不動態被膜 電子線回折測定

★Cr成分がバルクから表面に析出

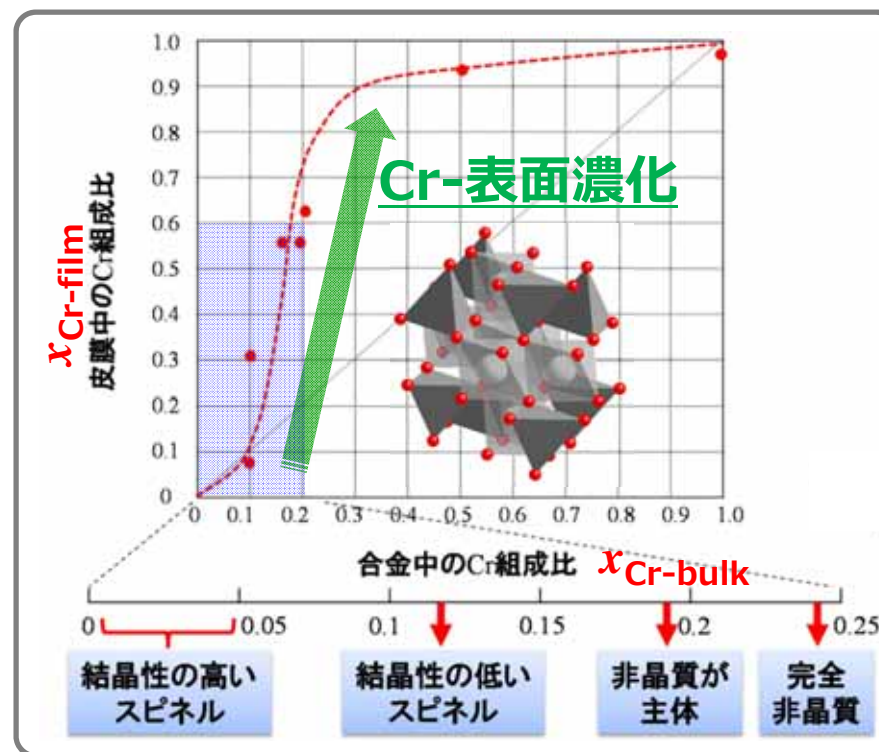
⇒ Cr-表面濃化現象

低Cr含有比,
中Cr濃化領域

- $x_{Cr-bulk} < 19\%$
- $x_{Cr-film} < 60\%$

⇒ Fe+Crスピネル酸化物生成

C.L. McBee *et al.*, *Electrochim. Acta* 17 (1972) 1337.



標準生成エンタルピー

	$\Delta H_f / \text{kJmol}^{-1}$
FeCr_2O_4	-1453.6
Cr_2O_3	-1139.7
Fe_2O_3	-824.2
Fe_3O_4	-1118.4

【化学的安定性】

FeCr_2O_4 (スピネル酸化物)

> Cr酸化物 > Fe酸化物

- 化学便覧 基礎編 改訂5版, 丸善(2004).
- C. Qiyuan *et al.*, *Geochimica et cosmochimica acta* 60 (1996) 1.
- S.L. Philips *et al.*, "Thermodynamic tables for nuclear waste isolation: Vol. 1, Aqueous solutions database." Berkeley, CA, USA (1988).

従来モデル: SUS304自然不動態被膜

元素成分比 (x , mol%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
SUS304 (Austenite)	0.36	1.94	1.99	0.08	0.05	9.76	20.99	64.83

(JIS G4303:2005のwt%値から変換)

SUS304表面 自然不動態被膜

- Cr含有比: 20 mol%以上 = 非晶質主体の領域 高耐食性発現
- 金属酸化物と水酸化物の複合被膜と考えられている (詳細構造は未解明)

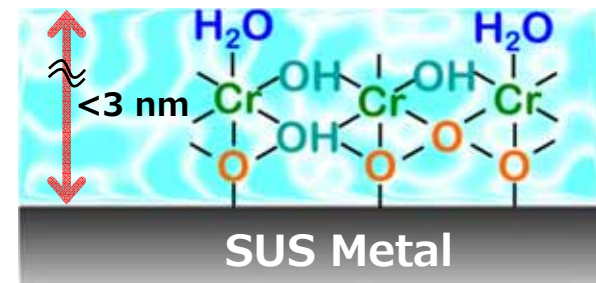
【バイレイヤーモデル】



- X線光電子分光 (XPS) による先行研究
- 低エネルギー分解能、低空間分解能
詳細な深さ分布は未解明

P. Marcus *et al.*, Proceed. Electrochem. Soc. Vol.13. 2002.

【ネットワーク構造モデル】



- SUS304の高耐食性を有する
緻密な不動態被膜を象徴
- 実験的証拠に乏しい

G. Okamoto, Corr. Sci. 13 (1973) 471.

研究目的

X線吸収微細構造 (XAFS) および放射光X線光電子分光 (SR-XPS) によって、SUS304ステンレス鋼表面に形成される自然不動態被膜の詳細構造を明らかにする。

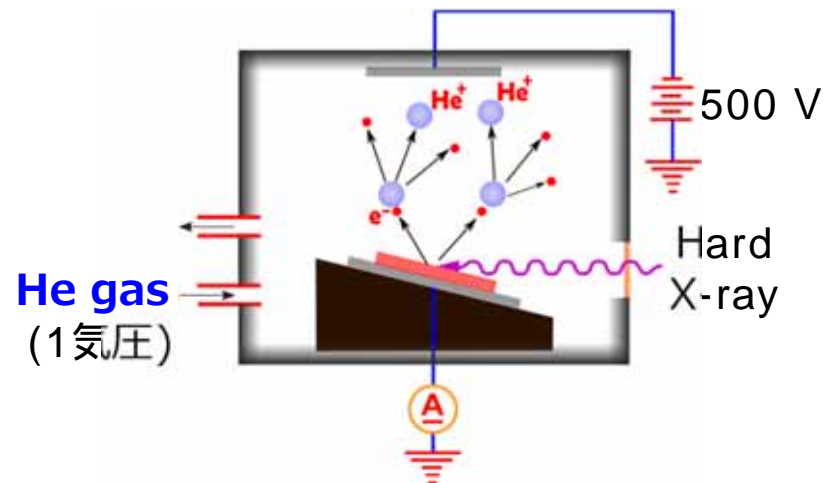
実験

サンプル

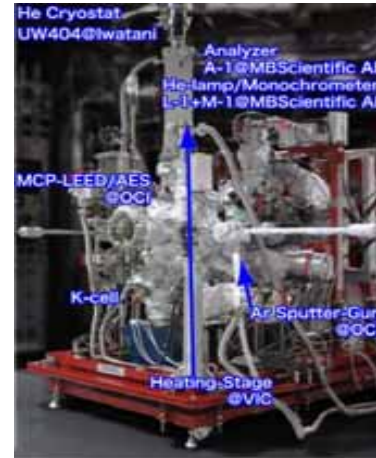
- 鏡面研磨したSUS304多結晶基板をアセトン溶媒中で超音波洗浄し、**自然不動態被膜から最表層の有機成分のみを選択除去。**
- XPS: 清浄化後すぐにUHV-chamberにインストール
- XAFS: 清浄化後すぐにHe-chamberにインストール

あいちSR BL5S1 (転換電子収量XAFS)

検出深さ (d) = Auger電子のIMFP
(Cr-K端 : d < 10 nm)



あいちSR BL7U (軟X線高分解能XPS)



- MBS A-1 (MB scientific)
- $h\nu = 650, 800 \text{ eV}$
- $E/\Delta E = \sim 5000$
- Total resolution <math> < 0.2 \text{ eV}</math>
- $P < 1 \times 10^{-8} \text{ Pa}$

あいちSR BL6N1 (硬X線光電子分光)

- Phibos150 (SPECS GmbH)
- $h\nu = 3000 \text{ eV}$
- Total resolution <math> < 2.0 \text{ eV}</math>
- $P < 1 \times 10^{-7} \text{ Pa}$



Outline

① 転換電子収量 (CEY) XAFS測定結果

- ・ XANES: 不動態被膜中にCr(IV)種を観測 (**NEW**)
- ・ EXAFS: 不動態被膜中のネットワーク構造の観測 (**NEW**)

② 放射光 (SR) XPS測定結果

- ・ 不動態被膜成分の同定
- ・ 不動態被膜成分の深さ分布

③ (Discussion) SUS304表面における 自然不動態被膜の新規構造モデル

Cr-K XANES: 不動態被膜中のCr成分

Cr-K edge XAFSスペクトル

- バルク金属Crの電子状態が支配的
転換電子収量法でも最表層のみの
電子状態観測は不可

差スペクトル (SUS304 - Cr⁰ foil)

- 正のピーク = 不動態被膜成分の電子状態
- 5990-5992 eV = Cr(IV) pre-edge
- 6014 eV = Cr(IV) main peak
- 6024 eV = 6配位 (O_h) peak



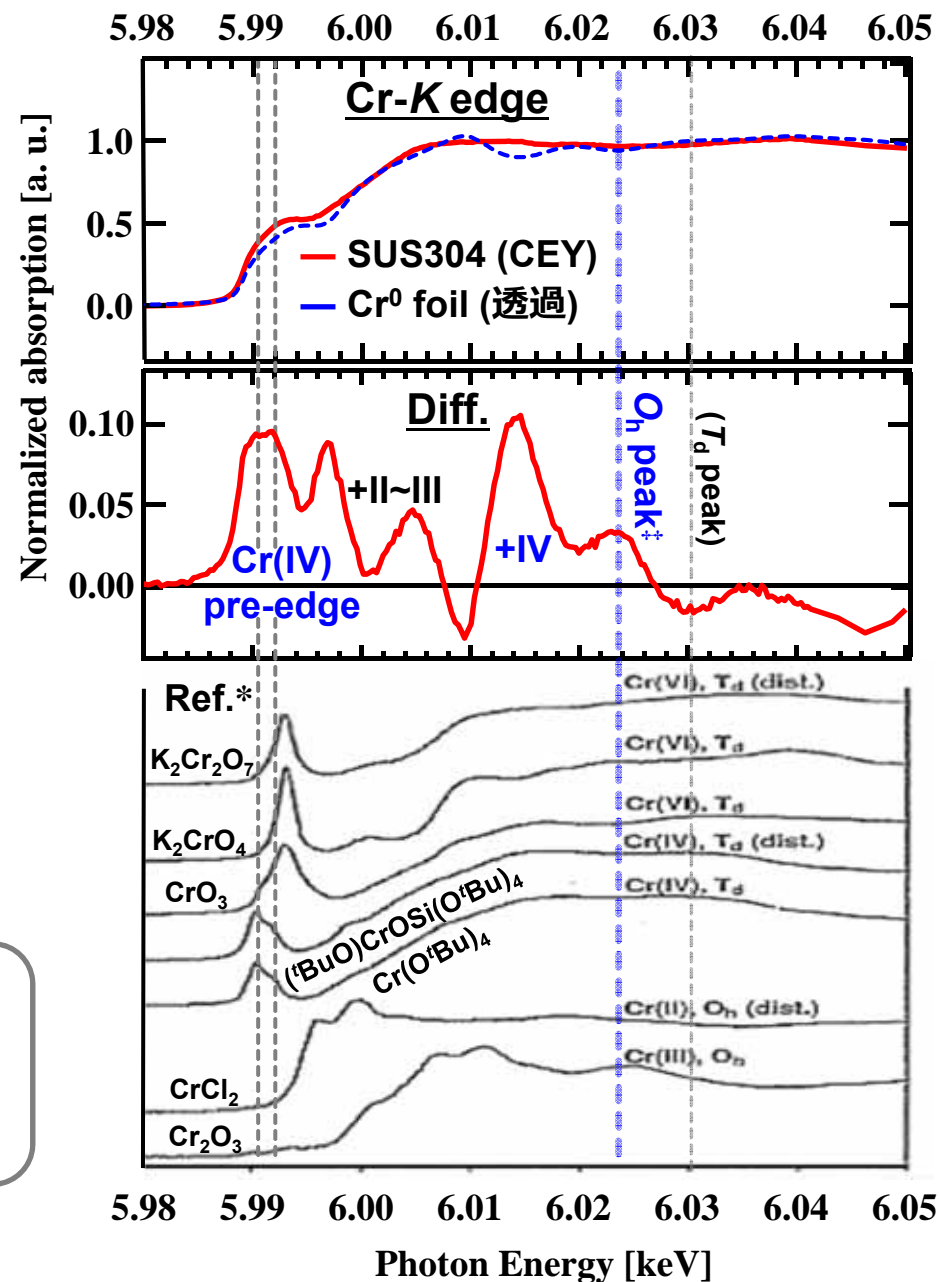
【不動態被膜成分】

[主成分] 6配位(O_h)-Cr(IV)化合物

[副成分] 6配位(O_h)-Cr(II), Cr(III)化合物

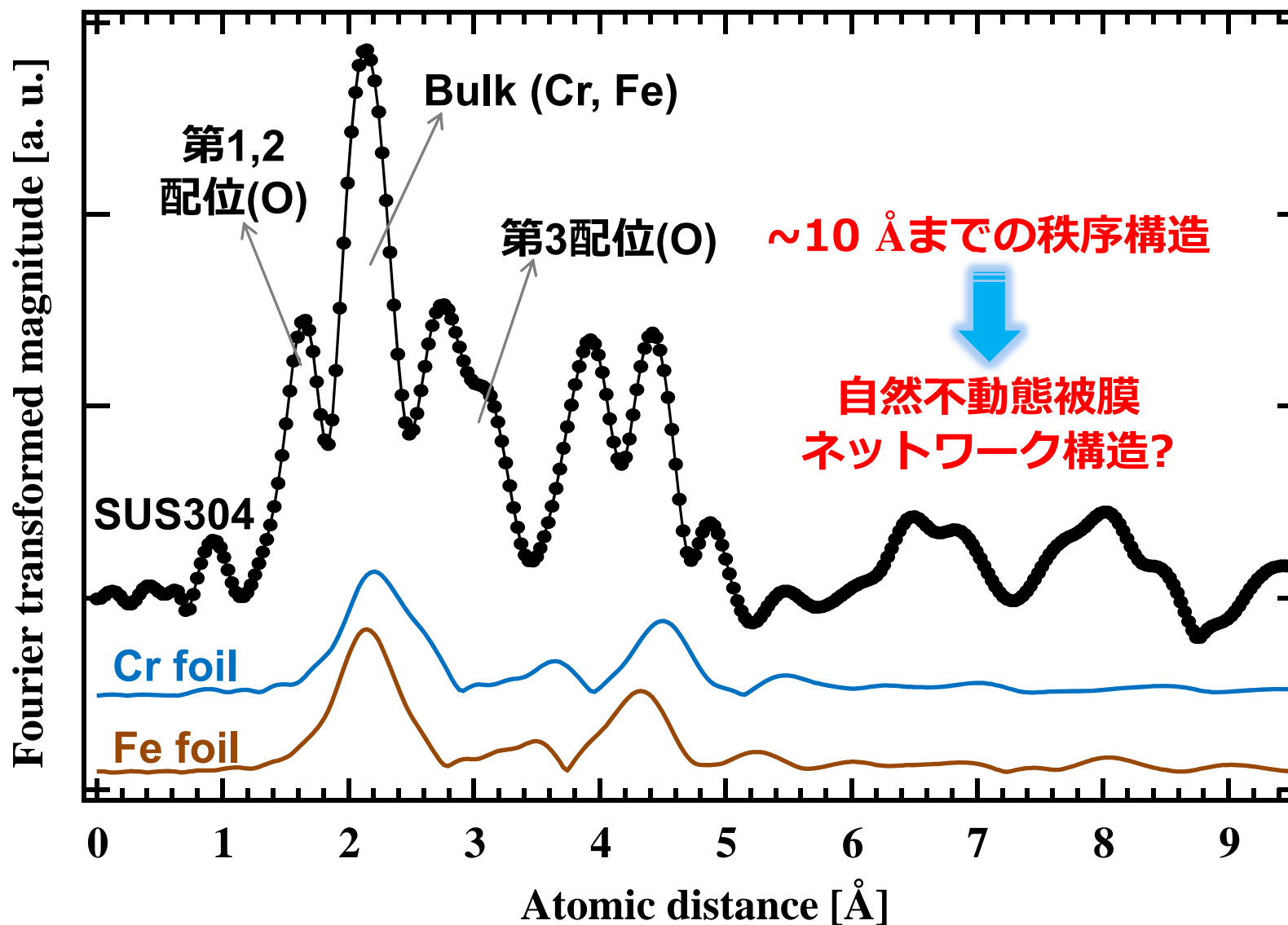
*K.L. Fujdala *et al.*, J. Catal. 218 (2003) 123.

‡Y.G. Choi *et al.*, Chem. Phys. Lett. 329 (2000) 370.



EXAFS: 不動態被膜中のネットワーク構造

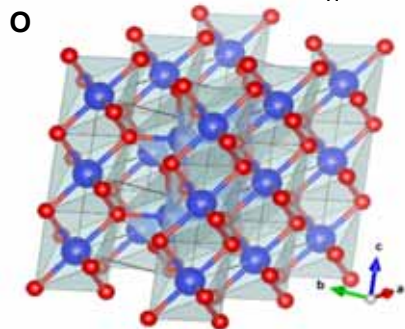
Cr-K edge FT-EXAFS of SUS304



EXAFS: 不動態被膜中のネットワーク構造

Rutile CrO₂(IV)

Cr Octahedral (O_h)



FEFFシミュレーション 初期条件

	Space group	Lattice Const. [Å]	Angle [°]
不動態被膜 (Rutile CrO ₂ (IV))	P42/mnm	a = b = 4.421 c = 2.917	90
SUS304	Im3m	2.286	90

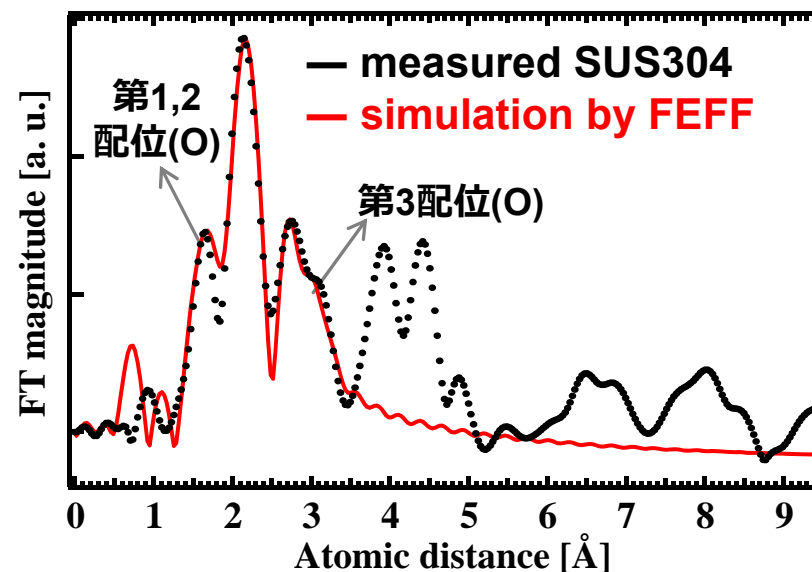
FEFFシミュレーション 結果

Scattering Path (single scatter)	Atomic distance [Å]	
	CrO ₂	不動態被膜
第1配位 (O)	1.88	1.91 (+1.6%)
第2配位 (O)	1.92	1.95 (+1.6%)
第1近接 (Cr)	2.92	2.95 (+1.0%)
第3配位 (O)	3.37	3.40 (+0.9%)

不動態被膜中ネットワーク構造

CrO₂(IV)様化合物 (<1.6% 格子の膨張)

Cr-K edge FT-EXAFS



Outline

① 転換電子収量 (CEY) XAFS測定結果

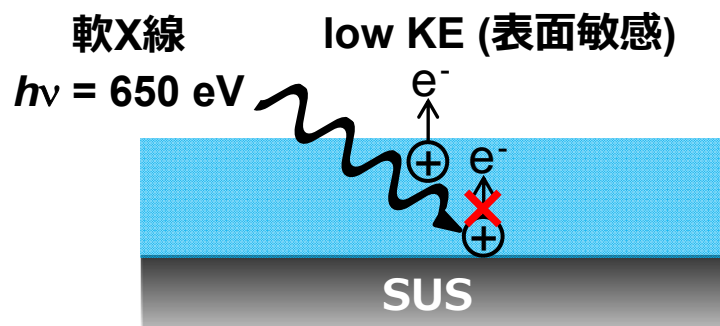
- ・ XANES: 不動態被膜中にCr(IV)種を観測 (**NEW**)
- ・ EXAFS: 不動態被膜中のネットワーク構造の観測 (**NEW**)

② 放射光 (SR) XPS測定結果

- ・ 不動態被膜成分の同定
- ・ 不動態被膜成分の深さ分布

③ (Discussion) SUS304表面における 自然不動態被膜の新規構造モデル

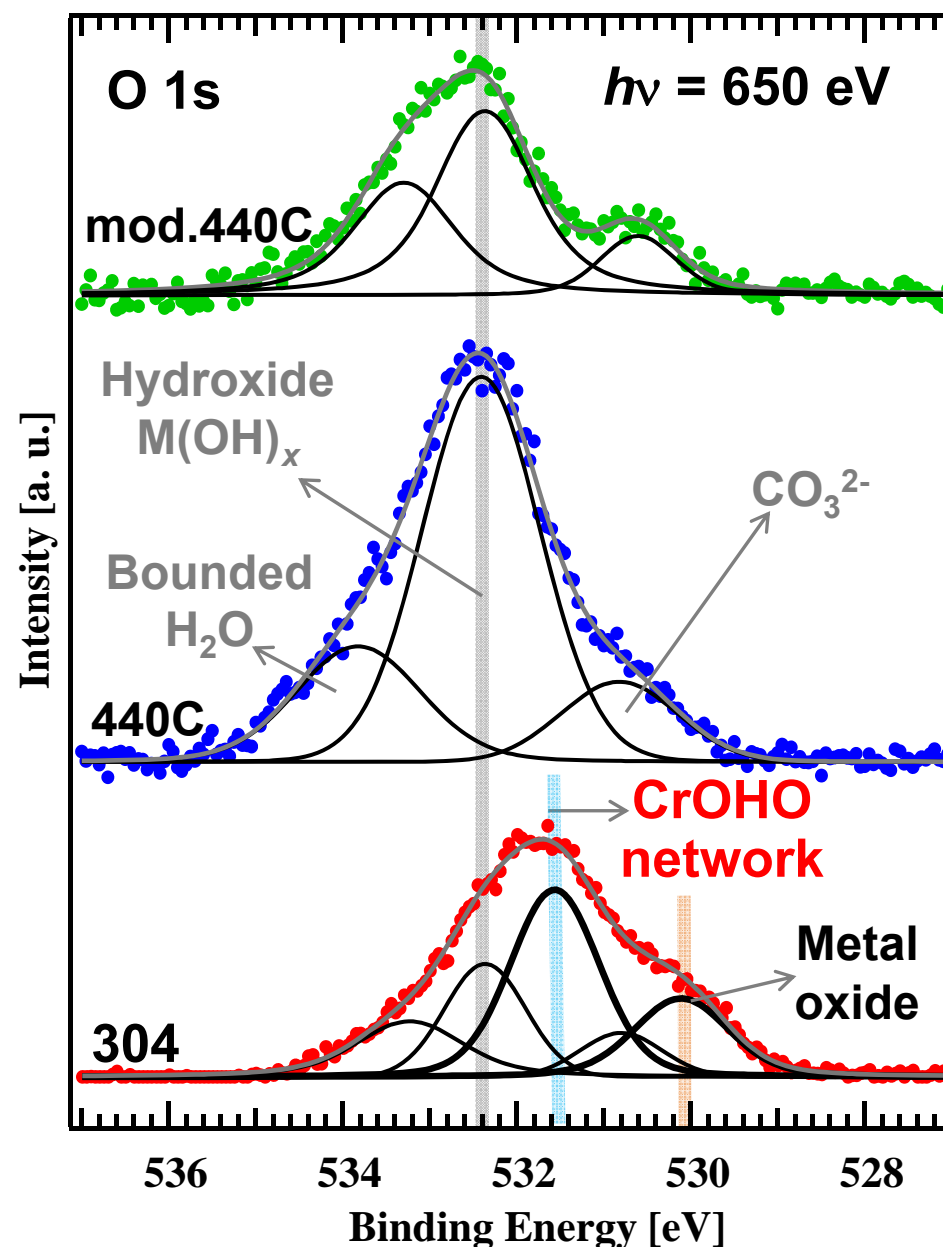
SR-XPS: 不動態被膜成分の同定



SUS304不動態被膜最表層の特徴

- 531.5 eV : 金属オキシ水酸化物*
金属酸化物の**水和構造**
 $\text{MO}_2(\text{IV}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MO}(\text{HO})_2(\text{IV})$
[XAFSの結果] $\text{CrO}_2(\text{IV})$ 様化合物
水和によりCrOHOネットワーク構造化
(**格子の膨張: 水の介在による可能性**)
- 530.1 eV : 金属酸化物ピーク
- 532.4 eV : 金属水酸化物ピーク
ネットワーク構造とは別に存在

*I. Ikemoto *et al.*, Solid State Chem. 17 (1976) 425.

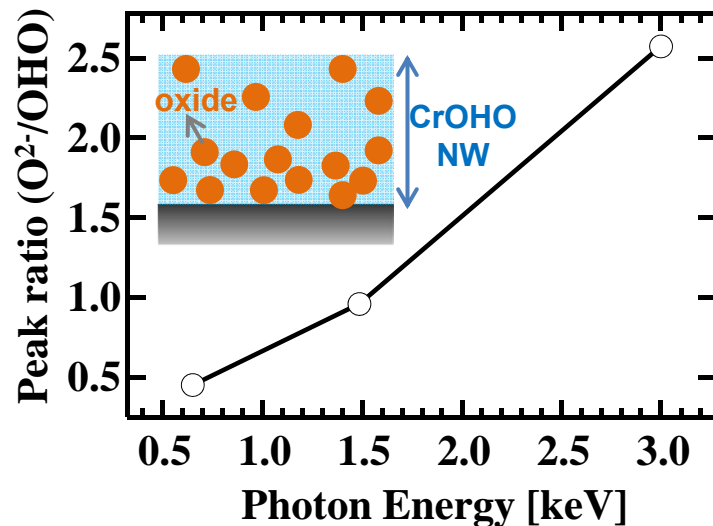


SR-XPS: 不動態被膜成分の深さ分布

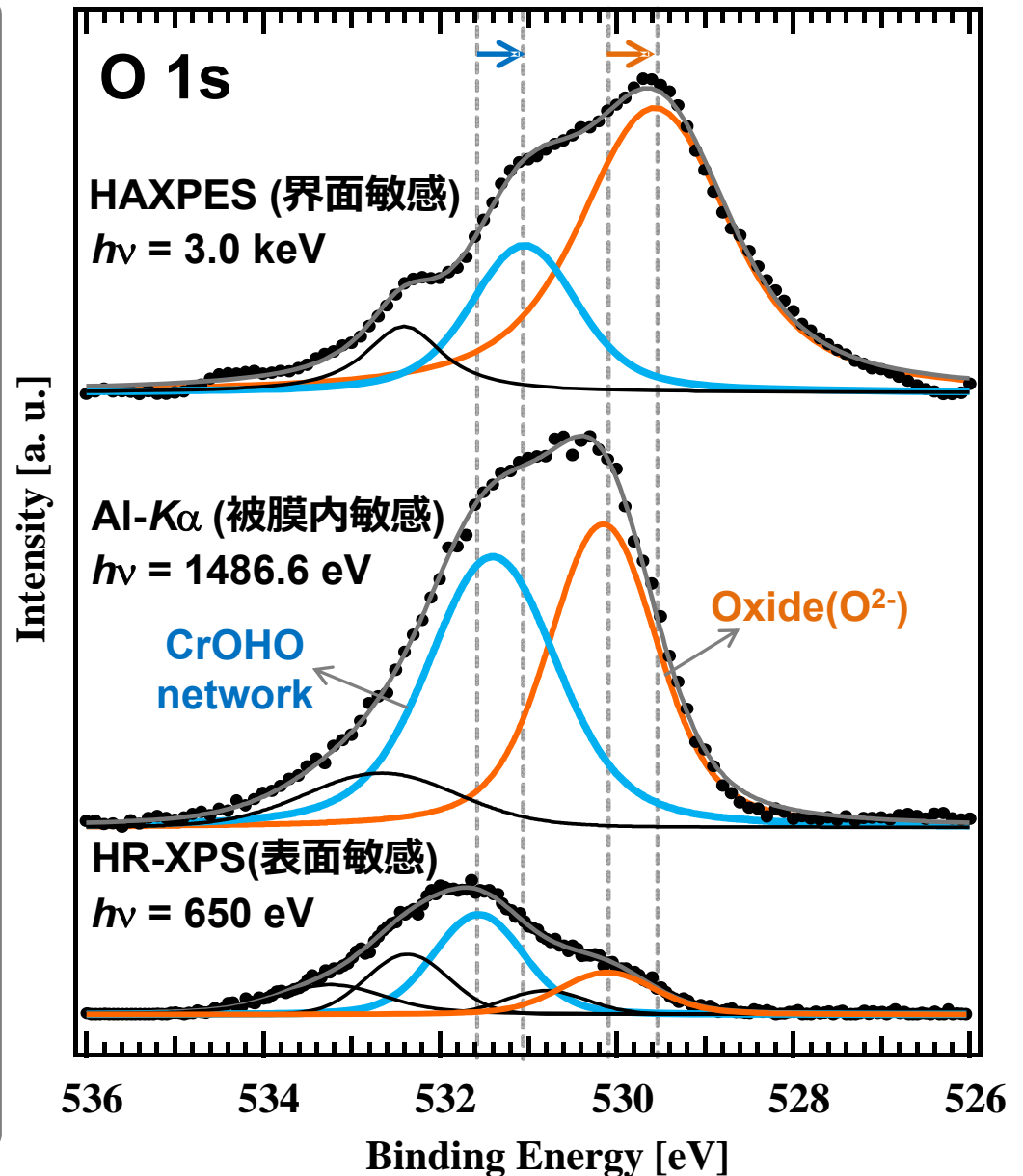
SUS304不動態被膜全体の特徴

- ① 不動態被膜最表層～
不動態被膜/金属界面まで
連続的なCrOHO
ネットワーク構造

- ② 界面領域 : CrOHO < Oxide

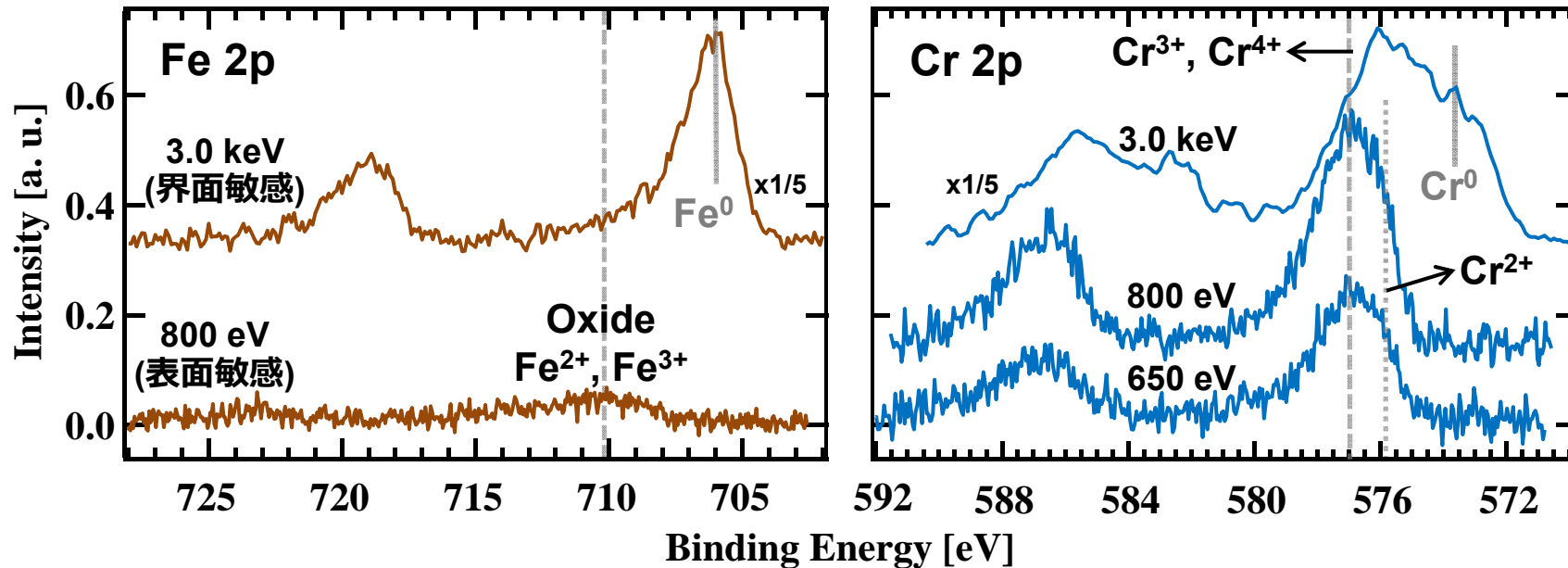


O 1s XPS-入射エネルギー依存性



② SR-XPS: 不動態被膜中の金属酸化物種

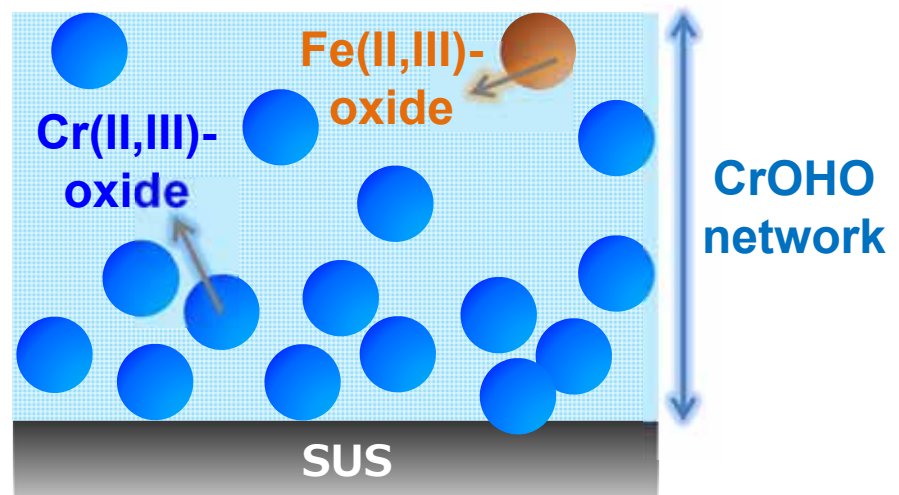
Fe 2p & Cr 2p XPS-入射エネルギー依存性



SUS304表面
不動態被膜中の金属酸化物種

Cr酸化物 >> **Fe酸化物**

常温常圧下において、
Crが選択的にイオン化しやすい傾向
(= Cr濃化が生じやすい)

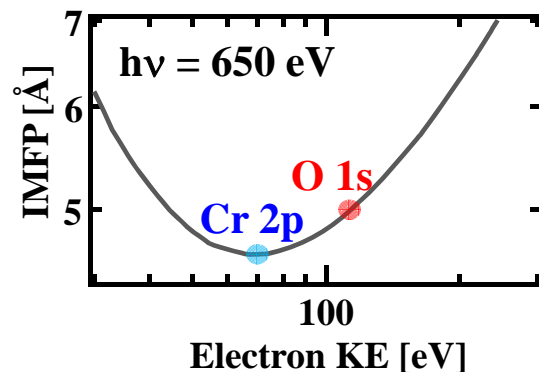
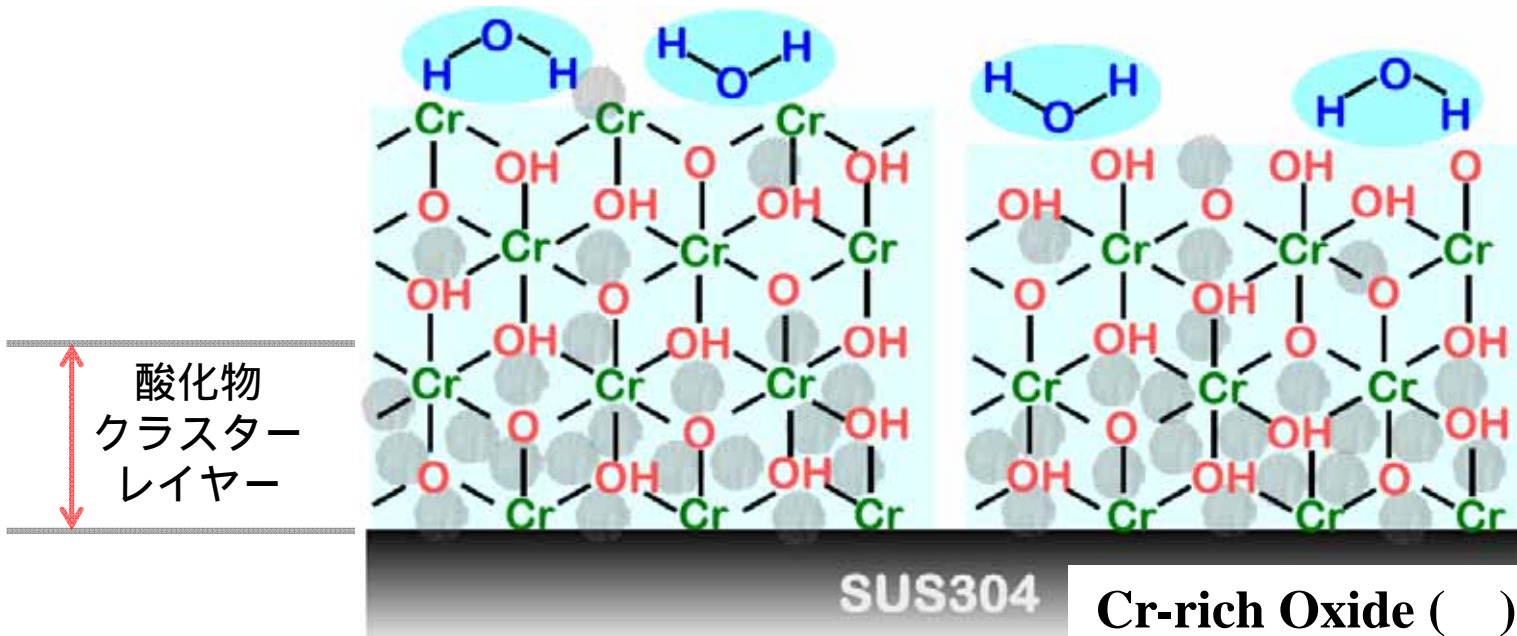


SUS304表面における自然不動態被膜の構造

[被膜全体] O_h -Cr(IV)OHOネットワーク + [表面<界面] Cr酸化物種

① Cr終端構造 (主成分)

② OH終端構造

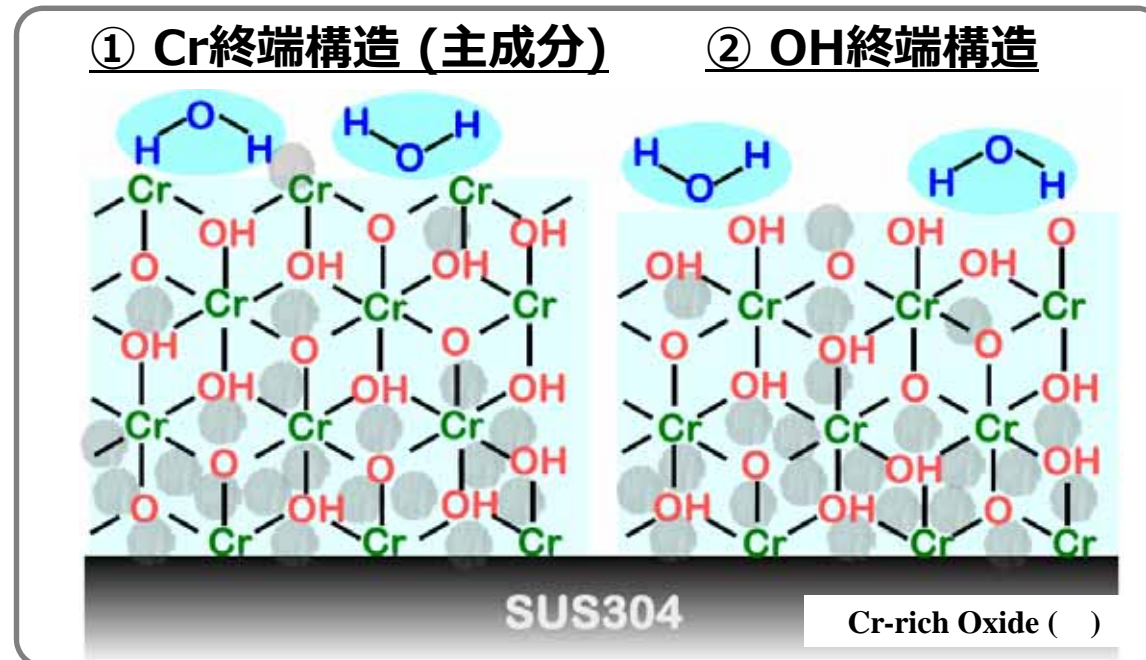


- ・ より表面敏感条件なCr 2p XPSでピーク確認
Cr終端構造が支配的に存在
- ・ 本研究における不動態被膜モデル
= 従来モデル組合せ (bilayer + NW models)

まとめ

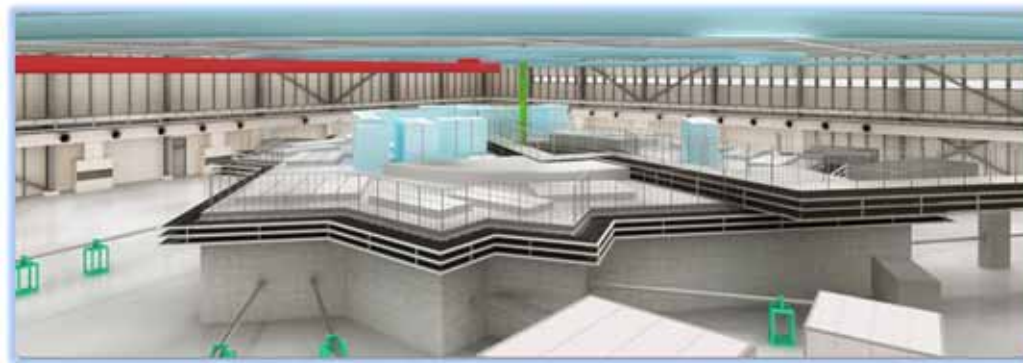
SUS304の自然酸化不動態被膜は、不動態被膜/金属界面から被膜最表層にわたる一様なCrOHOネットワーク構造と、ネットワーク中に分散する (Cr-rich) 酸化物種から構成される。

CrOHOネットワーク構造において、Crイオンは6配位・4価の状態が存在する事が本研究で初めて明らかになった。



謝辞

本研究における放射光測定におきましては、あいちシンクロトロン光センターの下記職員の皆様に大変お世話になりました。
心より感謝申し上げます。



渡辺義夫様、吉村倫拓様、杉山陽栄様、野崎彰子様
BL5S1 森本浩行様、廣友稔樹様
BL5S2 中西裕紀様、佐久間靖博様
BL6N 村井崇章様、陰地宏様
BL7U 仲武昌史様
その他皆様