

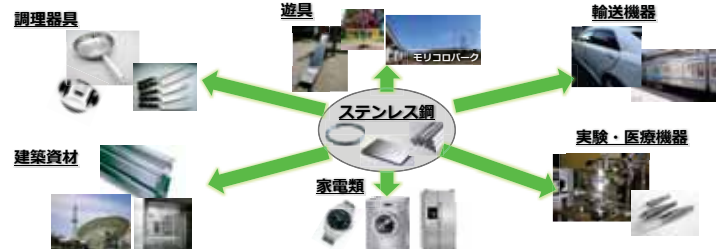


# 放射光X線吸収および光電子分光を用いた ステンレス鋼不動態被膜の構造解析



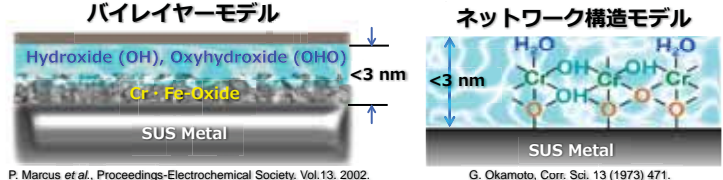
株式会社デンソー ○伊東 真一・清水 皇・浅井 英雄

## ステンレス鋼



## 自然不動態被膜

自然不動態被膜：大気中や水中で  
自然酸化により生成するCr/Fe化合物層



## 実験条件

**BL5S1 (転換電子収量(CEY)-XAFS)**

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

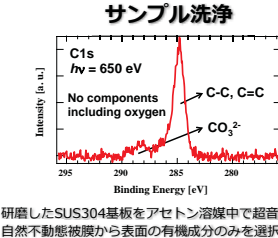
500 V  
Hard X-ray  
(1気圧)

**BL6N1 (硬X線光電子分光)**

- Phibos150 (SPECS GmbH製)
- hν = 3000 eV
- Total resolution < 2.0 eV
- P < 1x10<sup>-7</sup> Pa

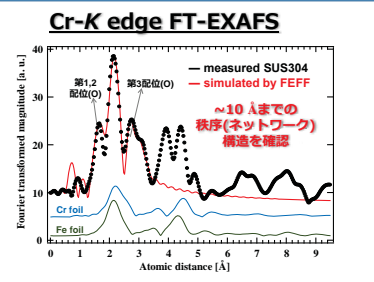
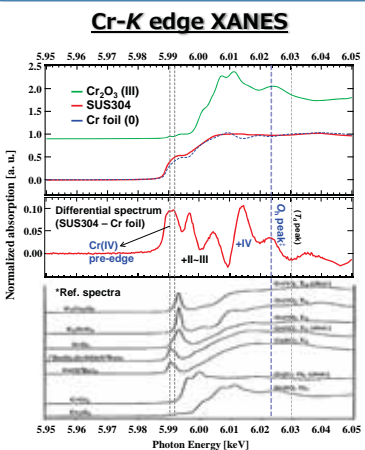
**BL7U (軟X線高分解能XPS)**

- hν = 650 eV, 800 eV
- E/ΔE ≈ 2000 (hν = 200-800 eV)
- Total resolution < 200 meV



研磨したSUS304基板をアセトン溶液中で超音波洗浄。自然不動態被膜から表面の有機成分のみを選択的に除去。

## X線吸収微細構造



**FEFFシミュレーション 初期条件**

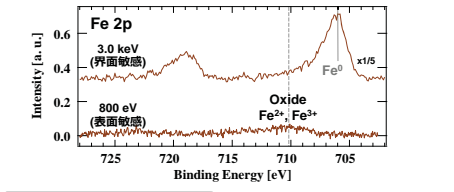
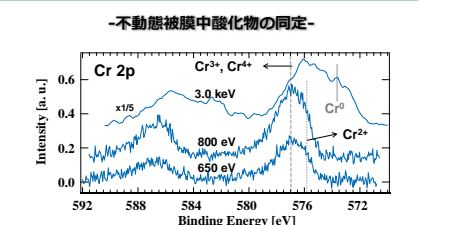
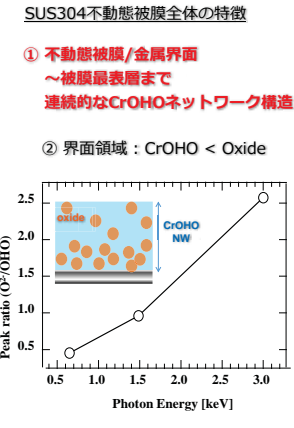
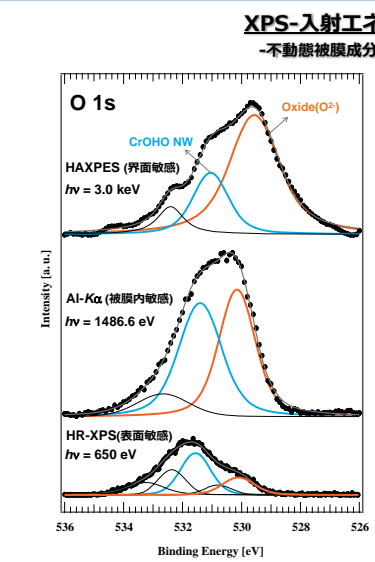
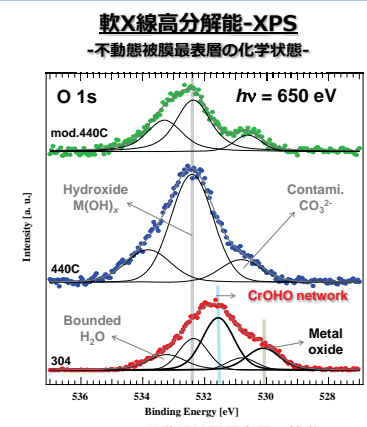
Space group	Lattice Const. [Å]	Angle [°]
Passive film (Cr <sub>2</sub> (IV))	a = b = 4.421 c = 2.917	90
Austenite-Fe	Im3m	2.286

**FEFFシミュレーション 結果 (一部)**

Scattering Path (single scatter)	Atomic distance [Å]	CrO <sub>2</sub>	Passive film
Cr-O <sub>1</sub>	1.88	1.91 (+1.6%)	
Cr-O <sub>2</sub>	1.92	1.95 (+1.6%)	
Cr-Cr <sub>1</sub>	2.92	2.95 (+1.0%)	
Cr-O <sub>3</sub>	3.37	3.40 (+0.9%)	

差スペクトル = 不動態被膜成分の電子状態  
6配位(O<sub>6</sub>)-Cr(II, III, IV)化合物が存在  
\*K.L. Fujidala et al., J. Catal. 218 (2003) 123.  
\*Y.G. Choi et al., Chem. Phys. Lett. 329 (2000) 370.

## X線光電子分光



**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酸化が生じやすい)

**SUS304不動態被膜最表層の特徴**

- 531.5 eV：オキシ水酸化物(OHO)由来のO 1sピーク\*  
⇒ CrOHOネットワーク構造 (CrO<sub>2</sub>の水和構造)
- 530 eV：酸化物由来のO 1sピーク  
⇒ 不動態被膜最表層に酸化物が存在

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

## まとめ

- ① 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亘る様なCrOHOネットワーク構造と、ネットワーク中に分散するCr-rich酸化物から構成される。
- ② CrOHOネットワーク構造においてCrは4価の状態が存在する。本研究は、不動態被膜分析においてCr(IV)化合物が観測された希少な例である。

## 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ご多大の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、廣友裕樹様  
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



**SUS304-不動態被膜最表層**

- O 1s HR-XPS：CrOHOネットワーク
- Cr 2p HR-XPS：Cr<sup>2+</sup>+4+イオン

① Cr終端構造 支配的