

鉄鋼材料の腐食挙動解析

〇伊東 真一 清水 皇 浅井 英雄 株式会社デンソー

1. 測定実施日

2015年10月20日10時-18時30分(2シフト),BL6N1 2015年10月29日10時-18時30分(2シフト),BL5S2 2015年10月29日10時-18時30分(2シフト),BL7U 2015年10月30日14時30分-22時30分(2シフト),BL7U 2015年11月12日10時-14時(1シフト),BL5S1 2015年12月11日10時-14時(1シフト),BL7U

2. 概要

本研究ではステンレス鋼(SUS304)上に形成する不動態被膜の詳細な化学 状態解析を放射光 XPS・硬 X 線 XAFS を用いて行った。その結果、SUS304 の不動態被膜は Cr 酸化物・水酸化物で構成されているネットワーク構造であ り、その構造は6配位八面体構造を有していることが明らかになった。

3. 背景と研究目的

近年、自動車部品の置かれる環境は年々過酷になってきている。しかしなが ら、この過酷な環境に耐えうる高耐食材料は、一般に高コストであり、使用環 境に対して最適な材料を選定することが製品競争力向上の観点において重要 である。そこで弊社では、各種鉄鋼材料の詳細な腐食メカニズムを明らかにし、 それぞれの材料に対する使用条件を明確にしたいと考えている。鉄鋼材料の腐 食現象解明に向けてのステップとしては、以下の様な手順を想定している。

- 反応前の不動態被膜の構造・化学状態解析
- ② 腐食後生成物の同解析
- ③ ①~②の動的過程の観測

今回の成果公開実験においては、①の内容を実施した。不動態被膜は、ステンレス鋼上に形成される厚さ数 nm 程度の膜であり、母材の腐食を抑制する効果を持つ。不動態被膜構造は諸説あるが、現在、図 1(a)に示すようなバイレイ

ヤーモデルが有力視されている:金属表面に金属酸化物層・表面近郊に水酸化 物層が存在するモデル[1]。一方で、図 1(b)のようなネットワークモデルも提 案されている: Cr 酸化物および水酸化物で構成されたネットワーク構造を有 するモデル[2,3]。

従来より使用されている不動態被膜評価の代表的な手法に、実験室 X 線光 電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)が挙げられる。実験室 XPS の 分析深さは 2~3 nm 程度のため、数 nm 厚の不動態被膜の膜厚全体を観測する 手法として適している。しかしながら図 1 の不動態被膜モデルを検証するため には、より詳細な深さプロファイルを取得することが鍵となり、実験室 XPS よりも低エネルギーかつ高輝度な軟 X 線および高エネルギー且つ高輝度な硬 X線を用いた SR-XPS が必要になる。そこで我々は、あいち SR の高輝度 X 線 を用いた不動態被膜の詳細な化学状態解析を行った。また配位数や局所結合状 態等の詳細な構造情報を取得するために、X 線吸収端微細構造(X-ray Absorption Fine Structure: XAFS) 測定を実施した。



図 1. 不動態被膜のモデル図 (a) バイレイヤーモデル (b) ネットワークモデル

4. 実験内容

本研究では、高耐食性を有することで知られる SUS304(オーステナイト系 ステンレス鋼)を用いた。XPS 測定においては、以下の X 線エネルギーを用い て観測深度の異なる XPS スペクトルを取得した(*hv* = 650 eV@BL7U、800 eV@BL7U、3000 eV@BL6N1)。

XAFS 測定では、表面敏感な検出法として転換電子収量法を採用した。例えば、Cr-K端を測定する場合、本検出法における分析深さは 10 nm 程度であり [4-6]不動態被膜の評価に適している。通常の XAFS 測定では透過法や蛍光法 が利用されるが、これらは μm オーダー検出深さを有するバルク敏感な分析法 であり、不動態被膜の評価には不適だと考えられる。

5. 結果および考察

①各種 XPS

hv = 650 eV および 800 eV で測定された SUS304 の Fe 2p、Cr 2p、O 1s XPS スペクトルを図 2 (a)に示す。ここで、Cr および O 成分は hv = 650 eV の極表 面敏感な条件から十分に検出されているのに対し、Fe 成分は極僅かにしか検 出されていない。すなわち、不動態被膜最表層は、主に Cr や O で構成され ていると言える。各ピークの構造に着目し、より詳細な化学状態を明確にし ていく。まず、O1sスペクトルでは531.5 eVのメインピークおよび530.5 eV、 533.5 eV にショルダーピークが検出された。このスペクトルをデコンボリュ ーションした結果が図 2(b)である。ここで、金属酸化物・水酸化物・表面の 結合水成分以外にネットワーク構造特有の Cr(OHO)由来のピーク[7,8]が見 られる。次に Cr2p では 576.0 eV (ネットワーク構造由来ピーク Cr(OHO)お よび 577.0 eV (CrO(II))が検出された。XPS において Cr³⁺と Cr⁴⁺の区別が困 難であり、酸化物代表の Cr₂O₃ が隠れてしまっている可能性がある。さらに Fe 2p スペクトルでは 710 eV 近傍に微小なピークが検出された。エネルギー 値から Fe₂O₃や(Fe,Cr)₃O₄などが考えられるが、ピーク強度が小さいために 判断は難しい。以上の結果から、不動態被膜の最表面層は、Cr ネットワーク 構造および (Cr リッチ) 金属酸化物・水酸化物で構成されていることが明ら かになった。



図 2. XPS スペクトル (a) O 1s, Cr 2p, Fe 2p (b) O 1s のデコンボリューション結果

次に、三種類の入射エネルギーで測定された SUS304 自然不動態被膜の O 1s XPS スペクトルを図 3 (a)に示す。ここでは、入射エネルギーの増加に伴って、 不動態被膜最表層、被膜内、被膜/金属界面の情報がそれぞれ選択的に取得さ れている。各スペクトルにおける total resolution は、それぞれ HR-XPS: 200 meV、 lab-XPS: ~1.5 eV、HAXPES: ~2.0 eV である。

図3(a)において、lab-XPS、HAXPES スペクトルでは三つのピークが観測さ れている。これらは、図2 で議論した様に、低結合エネルギー側から酸化物 (O²)、Cr(OHO) ネットワークおよび結合水に帰属される。高分解能O1s スペ クトルと同様に、水酸化物および炭酸イオン由来の微小ピークも存在すると 考えられるが、大強度のピークに隠れているため本研究では不明確である。 Cr(OHO)および O²-ピークに注目すると、いずれも全ての入射エネルギーにお いて観測されており、Cr(OHO)ネットワーク構造および酸化物成分が被膜中に 広く連続的に分布している事が分かる。ここで、これらのピークの面積強度 比 (O²/Cr(OHO))は入射エネルギーに対して単調に増加している事から、界面 近傍に酸化物種がより多く偏在している事が示唆される (図3(b))。

また、Cr(OHO)および O²⁻ピークは、650 eV (HR-XPS) から 3.0 keV (HAXPES) まで入射エネルギーを変化させると、~0.6 eV 低結合エネルギー側にシフトす る。これは、X 線照射によって生成したコアホールに対するスクリーニング効 果の違いと考えられる [9]: HAXPES 条件で被膜/金属界面を観測する場合は、 コアホールが基板金属側の鏡像電荷(負電荷)でスクリーニングされ易いた め、より低結合エネルギー側にピークがシフトする。入射エネルギーに対し てこのシフトが連続的に観測れている事もまた、Cr(OHO)ネットワークおよび 酸化物種が SUS304 自然不動態被膜中に連続的に存在する証拠と言える。

5



図 3. (a) 各種入射エネルギーで測定された SUS304 自然不動態被膜の O 1s XPS スペクトル. (b) O²⁻/Cr(OHO)ピーク面積強度比の入射エネルギー依存性.

②XAFS

Cr₂O₃、Cr 箔の XANES スペクトル結果を図 4(a)に示す。これ SUS304、 ら3つの結果はエッジ高さを1.0とし、規格化された。ここで、SUS304(転 換電子収量)と Cr 箔(透過法)の結果が類似しているのは、母材中の Cr 金 属成分の情報が支配的であるためである。我々は、Cr 箔の透過スペクトルを SUS304の転換電子収量スペクトルから差し引く事によって、不動態被膜の情 報を選択的に抽出した。(図4(b))。この差分スペクトルでは、5990、5997、 6004、6014 および 6024 eV にピークが見られる。これらをレファレンススペ クトル(図4(c))と比較する[10]。5997、6004はおおよそ2価、3価のCr 化合物に帰属できる。さらに 5990 eV のブロードピークは 4 価 Cr 化合物のプ レエッジピークと一致しており、6014 eV もまた 4 価 Cr の white line に対応 し、Cr4+が存在することが示唆される。これらのことから SUS304 不動態被 膜は Cr²⁺、Cr³⁺、Cr⁴⁺が混在している環境にあることがわかる。また、6024 eV のピークは6配位(Oh)由来のピークと考えられ[10]、これら全体の結果か らネットワーク構造は Cr4+の 6 配位八面体構造骨格から構成されることが明 らかになった。



図 4. (a) SUS304、Cr2O3、Cr 箔の XANES スペクトル結果. (b) 不動態被膜の XANES スペクトル. (c) 各 Cr 化合物の文献スペクトル

6. 今後の課題

現在は、Fe、Cr、Oのデータを解析した結果から不動態被膜の構造を決定 しているが、今後は、不動態被膜の密着性に作用すると言われている SUS304 中のNi成分のデータ解析も合わせて実施することで、さらに詳細に不動態被 膜構造を解明していきたい。また含有成分が異なる種々のステンレス材料の結 果と比較し、推定構造の妥当性を検証していく予定である。最後に本研究で得 た知見を材料開発に落とし込み、将来の自動車社会の発達につなげていくこと までが我々の責務だと考える。

7. 参考文献

- [1] P. Marcus et al., Proceedings-Electrochemical Society. 13 (2002).
- [2] G. Okamoto, Corr. Sci., 13 (1973) 471.
- [3] 大谷 南海男, 日本金属学会会報 16 巻第 9 号 (1997)
- [4] 太田 俊明, X 線吸収分光法 (2002)
- [5] 日本表面科学会, X 線光電子分光法 (1998)
- [6] Materials Transactions, JIM, 31(1990) 1085.
- [7] L. D. Tyrone and J. L. Brenda, Ultramicroscopy 106 (2006) 561.
- [8] J. Sainio et al., Appl. Surf. Sci. 252 (2005) 1076.
- [9] P. S. Bagusa, E. S. Iltonb, and C. J. Nelinc, Surf. Sci. Rep. 68 (2013) 273.
- [10] Y. G. Choi, K. H. Kim, Y. S. Han, and J. Heo, *Chem. Phys. Lett.* 329 (2000) 370.