

## 微小角入射X線散乱による Mo 添加耐食鋼の極薄腐食生成物層の構造解析

JFE スチール株式会社 スチール研究所

名越正泰\*、槇石規子、濱田悦男、河野崇史、藤村 亨、石井和秀、岡田修二  
(\*実験責任者)

### 1. はじめに

金属・鉄鋼製品では、ある元素を少量添加することにより強度や耐食性などの材料特性に大きな影響を与えることが多い。高い耐食性を有するステンレス鋼では、少量(数 wt.%以下)の Ni、Cu、Nb、Mo などを添加することにより、耐食性能が大幅に向上することが知られている[1]。例えば、当社で開発した 2 mass% の Mo を添加した高 Cr ステンレス鋼(30Cr-2Mo)は、その耐食性の高さから、関西空港ビルの屋根など腐食環境の厳しい部位に使用されている[2]。ステンレス鋼が錆びにくいのは表面に厚さ数ナノメートルの緻密な極薄酸化皮膜(不動態皮膜)が形成されるためと考えられている。X線光電子分光法(XPS)などの表面分析法、エリプソメトリ、あるいはラマン分光などを用いて不動態皮膜の組成や化学的な状態、厚み等の解析は着実に進んでいる[3]。不動態皮膜に及ぼす Mo の効果については、17 mass% Cr 鋼と 4 mass% の Mo を添加した 14 mass% Cr 鋼とを比較しても電気化学的に形成させた不動態皮膜の厚さや Cr 濃度には Mo 添加効果が見られなかったことが報告されている[4]。しかし、Mo 添加が様々な環境で形成される表面酸化膜に及ぼす影響は詳しく調べられた例が少なく、Mo を添加することによる耐食性向上メカニズムは明確になっていないとはいえない。

本研究は、高輝度放射光を利用した微小角入射X線散乱法(GIXS)を用いて、これまで調べることが困難であった不動態皮膜の結晶構造の観点から、耐食性における Mo 添加効果の解明を狙うものである。Mo 添加の有無以外は可能な限り同じフェライト系ステンレス合金をラボ作製し、研磨から1週間程度経過した表面について GIXS 測定を実施した。Mo 添加有無により表面に形成される酸化皮膜<sup>1</sup>の結晶構造に違いがあるかどうかを、GIXS により明らかにすることを第一の目標とする。

GIXS を金属上の極薄酸化膜の結晶構造解析に用いる試みは、筆者の一人(名越)が参加している腐食防食協会「放射光による腐食科学」分科会の共同実験で検討され、純鉄表面の厚さ数 nm の不動態皮膜から散乱パターンが得られること、パターンから導出した動径分布解析から皮膜の局所構造の情報が得られることが示されている[5]。本研究は、この知見をより実用的な材料に適用することを試みるものである。そのため、実験を通して、試料準備や測定、あるいはデータ解析を行う上での課題を抽出することも狙った。

<sup>1</sup> 研磨後の表面に形成される酸化膜は自然に形成された不動態皮膜とみなしてよいと考えているが、アノード電解や酸浸漬などの不動態化処理をして形成された酸化膜と区別するために、本報告では表面酸化層、表面酸化皮膜あるいは単に酸化層、酸化皮膜と表現した。

## 2. 実験方法

Mo の効果を特定するため、Mo 添加有無以外の条件を極力そろえた高純度合金を準備した。Cr および Mo 濃度の目標値は次のとおりである：30Cr-2Mo、30Cr-0Mo、19Cr-2Mo、19Cr-0Mo（数字は mass%）。ラボ真空溶解した鋼塊を厚さ 3 mm に熱間圧延した。この鋼板から 40 mm x 40 mm x 3 mm<sup>t</sup> の試験片を切り出し、鏡面平面研磨を施した。光干渉計により測定した平面度（最大高低差）は 3 μm 程度以下であった。研磨後から GIXS 測定までは 7 日間～10 日間の時間を置いた。

GIXS は、X 線を試料表面で全反射する角度で入射し、X 線の浸入深さを数 nm に制限することにより下地からの回折を抑えて、表面の薄膜からの散乱を精度よく検出する手法である。測定は、SPring-8 のビームライン BL46XU で実施した。Si (111) モノクロメーターで単色化された約 19.9 keV の X 線（幅約 2 mm）を試料面に対し 0.1° 角度で入射し、In-plane モードで X 線散乱パターンを測定した。散乱角（ $2\theta$ ）を 5°～35° の間を 10 sec./point でスキャンすることを 7～12 回繰り返して行い、得られた散乱パターンを積算した。各試料について X 線反射率測定も実施した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 GIXS パターン

図 1 に、30Cr-2Mo の研磨表面から得られた GIXS パターンを、同一試料を実験室の X 線回折装置で測定した薄膜 X 線回折パターンと比較して示す。GIXS パターンには、通常の薄膜 X 線回折測定では検出できていない表面層からの散乱を検出できている。下地からの回折ピーク（散乱角：17.5°、25°、31° 付近）を除く表面酸化層からの散乱は半値幅の狭いシャープな回折ピークと、斜線で示したブロードなピークで構成されている。このことから、試料表面には結晶性の成分と、結晶性の低い非晶質成分が共存していることがわかる。データベースと比較することで、一部を除いて、現れた回折ピークを、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（Cr の酸化物；CrO や Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> も存在する可能性がある。）、Fe(Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、および  $\gamma$ -Fe(Cr)OOH に帰属させることができた（図 3 参照）。

図 2 は、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の回折ピークに対応する散乱角 10.0° および 14.4° の散乱強度を、試料面内での回転角に対してプロットしたものである（30Cr-2Mo）。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 回折ピーク強度は試料を回転してもあまり変化しない。このことは、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶相が面内で特定の方位分布をもっておらずランダムな方位分布で面内にもほぼ均一に（X 線ビームの幅が約 2 mm で入射方向には 20 mm 程度広がっているため、試料を回転すると測定領域が変化する。）存在していることを示唆している。同様の結果が他の試料についても得ら

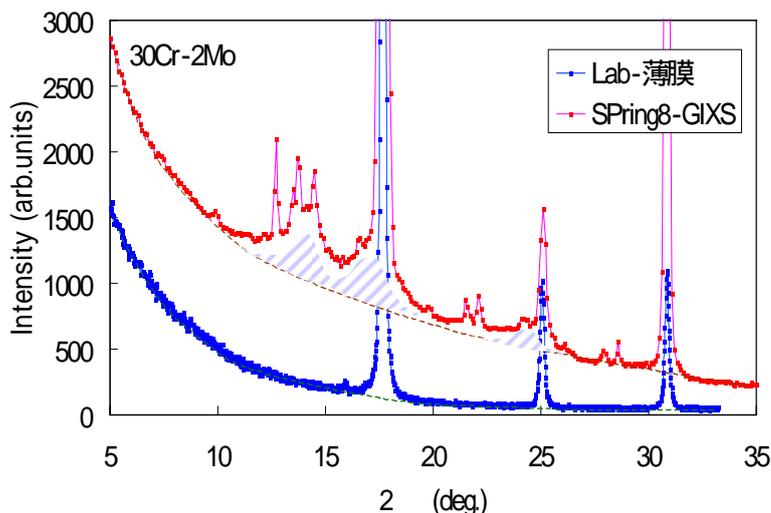


図 1 SPring-8 BL46XU で測定された 30Cr-2Mo 研磨面の GIXS パターン（上） 同一試料をラボ装置で測定された薄膜 X 線回折パターン（下）

れた。GIXS 測定後の試料表面を走査電子顕微鏡 (SEM) で観察したが、表面の大部分は付着物などの存在を確認できない平滑な表面であった。以上の結果から、GIXS パターンに現れた Cr 酸化物は、試料表面に付着物として存在しているのではなく、表面酸化層中に一様に存在しているものと推定している。

ステンレス鋼の不動態皮膜の結晶構造に関する報告は少ない。STM や AFM を用いた研究では、Fe-22Cr および Fe-18Cr-13Ni 合金の不動態皮膜では内層に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  結晶がアイランド状に観測され、長時間アノード分極するとアイランドの合体が進み皮膜の結晶性が高くなることが報告されている [6]。今回得られた結果は、研磨後短時間経過した表面にも結晶性の Cr 酸化物が酸化皮膜中に存在する可能性を示している。

GIXS 測定を行った四つの試料から得られた GIXS パターンを図 3 に示した。図には、回折ピークについての同定結果も示している (推定を含む。また、*uk* は同定できていないピークを示す)。散乱

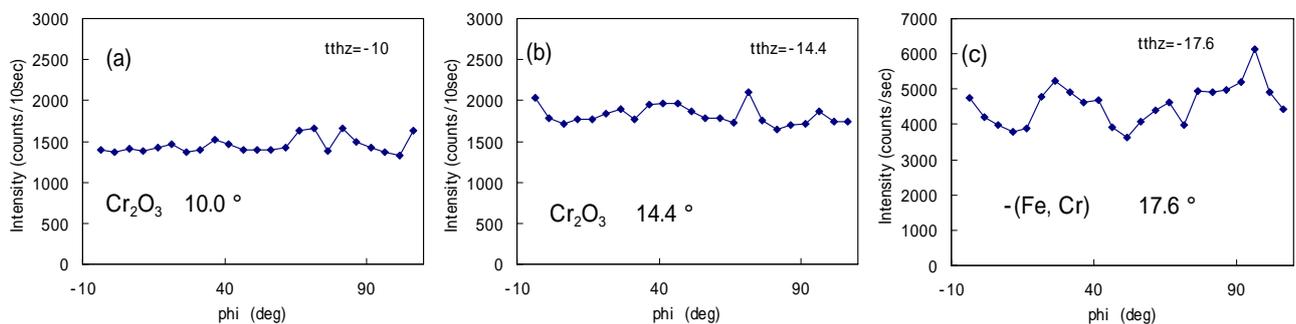


図 2 散乱角を固定し、試料を面内で回転したときの強度変化 (試料: 30Cr-2Mo)

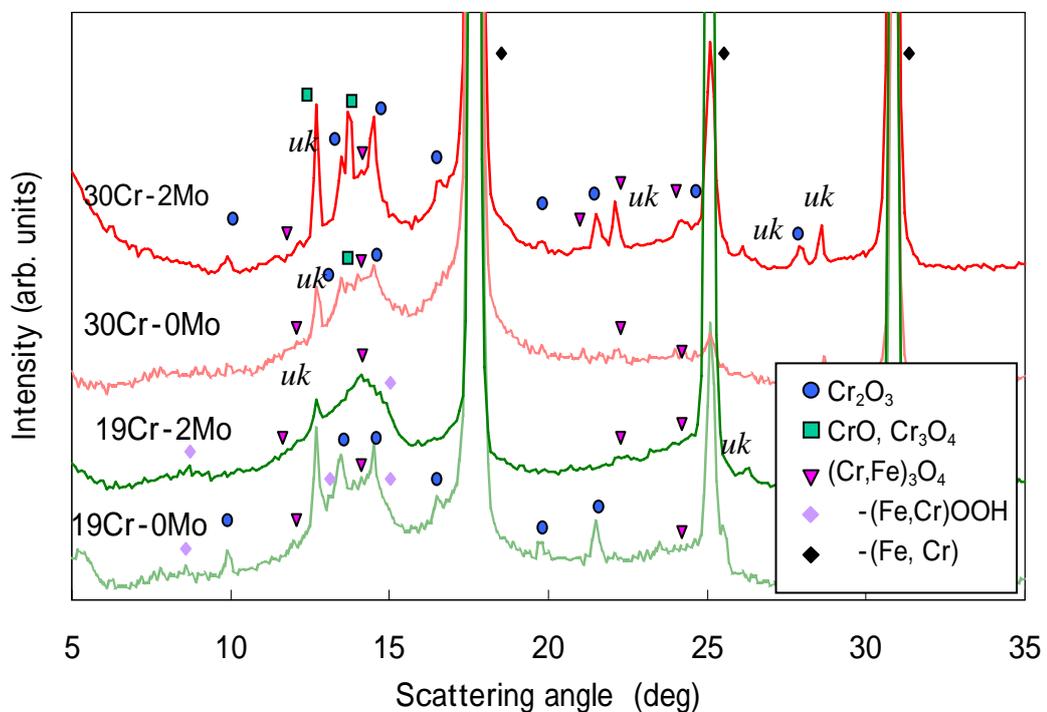


図 3 測定したすべての試料についての GIXS パターンとピークの帰属 (推定)

パターンは試料によって異なっており、結晶相からの回折ピークが強く現れているものと非晶質相のブロードなピークが主体のものが存在する。この結果は、研磨後一週間程度経過したステンレス表面には、試料により結晶質成分と非晶質成分の存在割合が変化していることを示している。

結晶相と非晶質成分との散乱強度関係を鋼組成と比べてみる。Moの添加有無：30Cr鋼ではMo添加鋼のほうが非晶質の散乱強度に対する結晶相の回折ピーク強度が相対的に強いのに対し、19Cr鋼ではMoを添加していない鋼のほうが結晶相の回折ピーク強度が相対的に高い。Cr濃度：Moを添加していない鋼では19Crのほうが結晶相の回折ピーク強度が強いのに対し、Mo添加鋼では30Cr鋼のほうが結晶相の回折ピーク強度が相対的に高い。このように、結晶相と非晶質成分との散乱強度関係は、鋼組成に対して系統的に変化していない。鋼組成以外の要因で酸化皮膜中の結晶成分と非晶質成分の存在割合が変化しているものと推定している。このことが大きな障害となって、Mo添加によるGIXSパターンの変化の有無を確かめることができなかった。

一方、結晶相と非晶質成分との強度関係を考慮しても、19Cr鋼と30Cr鋼のGIXSパターンには同定された化合物に違いが見られた。30Cr鋼で同定されたCrOあるいはCr<sub>3</sub>O<sub>4</sub>に帰属すると考えている回折ピークは、19Cr鋼のパターンではその存在が不明瞭である。19Cr鋼では-Fe(Cr)OOHが同定された。このことは、鋼のCr濃度が増加すると研磨により試料表面に生成する酸化層で、Crをより多く含有する化合物・結合の存在割合が増加すること、FeOOH構造が減少し酸化物結合が増加すること、を示唆している。前者は、Cr濃度が高いステンレスほど大気暴露により表面酸化層へのCr濃化が進むというMakiishiらの結果[7]と矛盾しない。

### 3.2 GIXS測定上の課題 ~X線照射による表面変化の可能性~

X線照射により表面層が変化を受ける可能性があることがわかった。今回の測定では一試料あたり20時間~30時間のX線が照射されている。図4は、30Cr-0Moの表面について、GIXSの前後および間で測定したX線反射率の測定結果である。X線反射率スペクトルは時間とともに変化していることがわかる(測定したすべての試料で認められた)。このことは、試料表面の層構造が時間とともに変化していることを示しており、X線照射により表面に何らかの変化が生じている可能性を示している。しかし、同じように測定したGIXSパターンには明確な経時変化は見られなかった。この理由はまだ明らかになっていない。

X線照射が試料表面に与える影響を抑制する一つの方法として、より短時間の測定を行うことが考えられる。例えば、より高輝度のビームラインを使用するなどの方法が有効と考えられる。

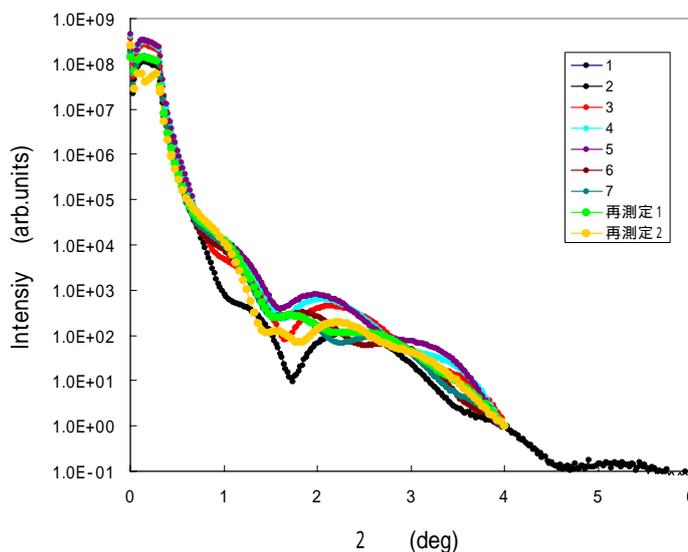


図4 X線反射率スペクトルの経時変化  
複数の測定結果を重ねてある。  
(試料：30Cr-0Mo)

#### 4. まとめ

高い耐食性向上効果を有する Mo 添加がフェライト系ステンレスの不動態皮膜結晶構造に及ぼす影響を解明すべく、高純度鋼の超純水鏡面研磨面後一週間～10 日経過した表面に GIXS 法の適用を試みた。得られた主な結果を下記に示す。

- (1) 本研究で作製したステンレス鋼の鏡面平面研磨面から良好な GIXS パターンが得られ、表面に形成された極薄酸化層の結晶構造を解析できることを示した。
- (2) GIXS パターンには結晶質の回折ピークと非晶質のブロードなピークが存在することから、本研究で測定したステンレス鋼表面の酸化層は、結晶成分と非晶質成分の両方が存在することが明らかとなった。
- (3) 2 mass%の Mo 添加により酸化層の結晶構造が変化するかどうかを、GIXS パターンから確認することはできなかった。一つの理由は、本研究で用いたステンレス鋼表面において結晶成分と非晶質成分の存在比率が試料組成以外の何らかの要因で変化していたことによる。
- (4) 19Cr 鋼と 30Cr 鋼の GIXS パターンを比較すると、後者のほうが相対的に、Cr 酸化物が多く、 $-Fe(Cr)OOH$  が少ないことが示唆された。このことは、Cr を多く含む鋼で研磨後に形成される表面酸化層で Cr が多く濃化する傾向があること、酸化物結合が形成しやすいことを示唆している。
- (5) X 線の長時間照射により、試料の表面層が変化する可能性を示した。変化の本質はまだ明らかになっていないが、X 線照射の影響を極力抑えるための一手段として、短時間測定を行う必要がある。

#### 5. 今後の予定

- (1) 今回の GIXS 測定からは、Mo 添加が酸化層の結晶構造に影響を及ぼすかどうか確認することはできなかった。これは、表面酸化層中の結晶成分と非晶質成分の存在比率が何らかの要因で変化していることによる。現在この理由を検討中であるが、試料間で鏡面作製の履歴の違いを反映しているのではないかと考えている。次回は、比較する試料を完全同時研磨して鏡面を作製し、長時間大気中で放置することでより安定化した表面を測定することにより、Mo 添加が酸化層の結晶構造に及ぼす効果の有無を見極める。
- (2) 今回の研究で GIXS により酸化層の結晶構造に関する知見が得られることがわかったので、(1) のように、鋼組成、表面調整法、および耐食性などと、酸化層の結晶構造との関係を明らかにしていく研究が現実味を帯びてきた。このような研究を推進するためには、高スループットの測定が必須である。今回の実験結果から示唆された X 線照射の影響低減も兼ねて、より短時間で測定できる技術開発が必要である。この点は SPring-8 と連携して検討を進めていきたい。

#### 謝辞

GIXS 測定条件の決定などには、腐食防食協会の「放射光による腐食科学」分科会（代表者：兵庫県立大学 山下正人助教授）の共同実験で得られた知見を活用させていただいた。SPring-8 産業利用推進室 佐藤眞直 博士には実験の準備から測定にいたるまで様々なご協力をいただいた。また同所属の小金澤智之博士、川上 修氏には BL46XU での実験で協力していただいた。以上のお世話になった方々に厚く御礼を申し上げます。

## 参考文献

- [1] 例えば、N.Pessal and J.J.Nurminen , Corrosion 30 , 381(1974).
- [2] 岡 裕 , 栗山則行 , 川崎製鉄技報 30 , 118 (1998).
- [3] 最近のレビューの例として、杉本克久 , 材料と環境 53 , 159(2004). 藤本慎司 , 柴田俊夫 , 表面科学 , 19 , 812 (1998) .
- [4] P.Marcus and I.Olefjord , Surf.Interf.Anal. 11 , 569 (1988).
- [5] 佐藤眞直 , 藤本慎司 , 第 151 回腐食防食シンポジウム 「シンクロトン放射光の腐食科学への応用」, 2005.06.17 , 中央大学駿河台記念館 (東京) , 資料集 , pp.9 .
- [6] P.Marcus and V.Maurice , Material Science Forum , 221 , 185 (1995).
- [7] N.Makiishi , S.Okada , K.Ishii , and K.Sato , ALC 05 , 2005.11 , Hawaii , USA , in press .