

微小角入射 X 線散乱法によるステンレス鋼黒色皮膜の構造解析 Structural Analysis of Black Film on Stainless Steel Surface by Grazing Incidence X-Ray Scattering Method

山下 正人^a, 小西 啓之^b
Masato Yamashita^a, Konishi Hiroyuki^b

^a兵庫県立大学, ^b日本原子力研究開発機構
^aUniversity of Hyogo, ^bJapan Atomic energy Agency

本課題では、ステンレス鋼の黒色不動態皮膜の構造解析を行う第一ステップとして、黒色皮膜の平均的な原子配列構造情報を得ることができる微小角入射 X 線散乱 (GIXS) 測定を行った。その結果、Cr, Ni 複合スピネル型 Fe 酸化物が、ステンレス鋼黒色皮膜の主要構成要素であるが、一般にその結晶性は良くないことなどが明らかとなった。

キーワード： ステンレス鋼、不動態皮膜、電解処理、耐食性、GIXS

背景と研究目的：

Fe-Cr を主成分とするステンレス鋼の耐食性を実現している不動態皮膜（表面に生成した nm オーダーの極薄酸化皮膜）の安定性は、膜中に合金元素の Cr が濃縮することにより水中に Fe が溶出しにくくなることで実現されていると考えられている。この安定性は Cr が 12%以上で顕著になり、この Cr12%以上の合金鋼をステンレス鋼と称する。

この耐腐食性をさらに向上させるために、人工的に電解することにより表面に数 100nm 程度の黒色皮膜を生成する技術が近年開発されている。しかしながら、この黒色皮膜の構造は不明であり、その構造の解明がステンレス鋼の耐食性向上において重要な課題となっている。しかし、薄膜であるという技術的困難から皮膜の原子構造情報が得られていないため、未だその構造は解明されていない。そこで本課題では、黒色皮膜の構造解析の第一ステップとして黒色皮膜の平均的な原子配列構造情報を得ることができる微小角入射 X 線散乱 (GIXS) 測定を行うことを目的とする。

実験：

1. 試料概要

試料には表面を電解し黒色皮膜を生成したステンレス鋼板 SUS304 を用いた。電解条件を以下の 3 種類とし、表面を研磨し平坦度を高めたものを用いた。

- ①電解発色 膜厚 0.4um (経験値)
- ②電解発色+安定化处理 膜厚 0.7um (経験値)
- ③化学発色 膜厚 0.3um (経験値)

基板: SUS304

2. 使用ビームラインとセットアップ

SPring-8 BL46XU

試料は多軸回折計の ϕ ステージ上に試料表面を平行に配置し、X 線のエネルギーは 12KeV とした。試料表面の照射域の広がりによる 2θ 角度分解能の劣化に対処するためにソーラースリットを用い、空気散乱等によるバックグラウンドを抑制するために、試料を He チャンバー中に入れた。

セットアップ状況を図 1 に示す。

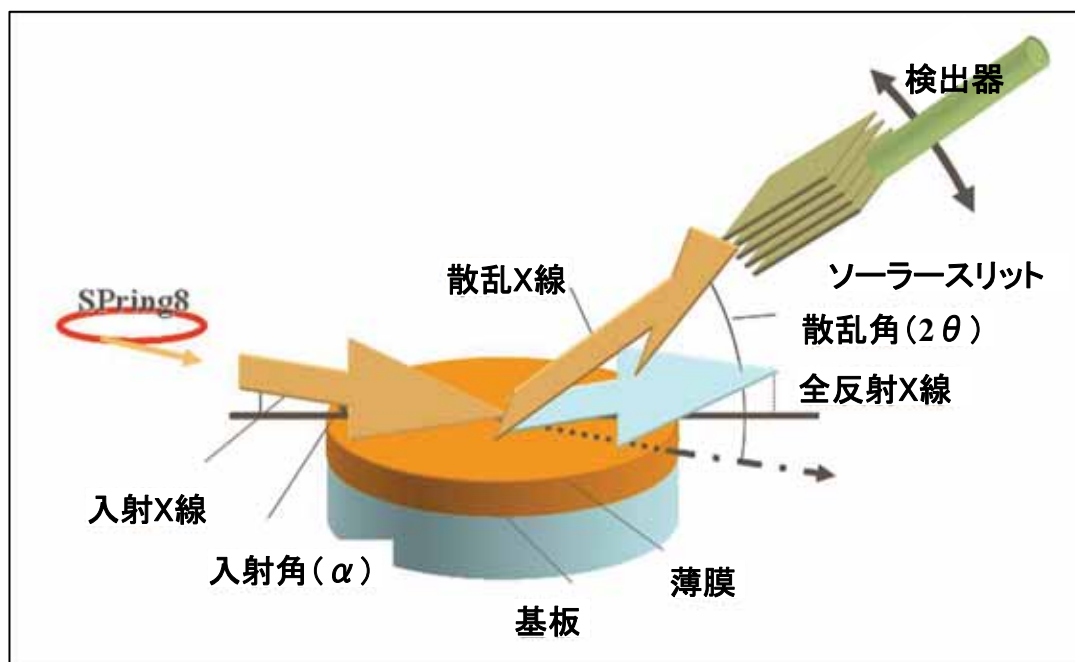


図1 実験のセットアップ

結果および考察：

図2～4に結果を示す。Feの回折はステンレス基板からのものである。図中の angle は入射角である。

これらの結果から、以下に示すような皮膜構造に関する情報が得られた。

1. いずれの皮膜にも、 $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 FeCr_2O_4 、 NiFe_2O_4 の回折が存在していると思われる。すなわち、Cr, Niが複合したスピネル型Fe酸化物が構成因子であると考えられる。
2. 化学発色皮膜（試料③）には、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の存在も示唆される。
3. 電解発色（試料①）、電解発色+安定化（試料②）は同程度に皮膜の結晶性があまり良くない。一方、化学発色では比較的結晶性の良い皮膜になっていると考えられる。深さ方向の構造変化は明確ではない。

すなわち、Cr, Ni複合スピネル型Fe酸化物が、ステンレス鋼黒色皮膜の主要構成要素であるが、全般にその結晶性は良くない。これは、水溶液中で電位制御により厚い不動態皮膜を形成する過程で、Cr, NiがFeの格子位置を置換してスピネル構造を形成するため、結晶成長が抑制されたことが一因と推測される。なお、化学発色では比較的結晶性が良好であることから、この場合は金属の溶解と酸化再析出を伴っているものと推測される。

今後の課題：

測定において、膜厚が100nmと厚いため、試料のうねりおよび表面粗さに対し、光学研磨を施すなどの特段の注意を払わなかった。しかしながら、今回の測定においては基板からの信号が強く、今後はステンレス基板のうねりと粗さを低減して、不動態皮膜の情報のみを得るように心がける必要がある。

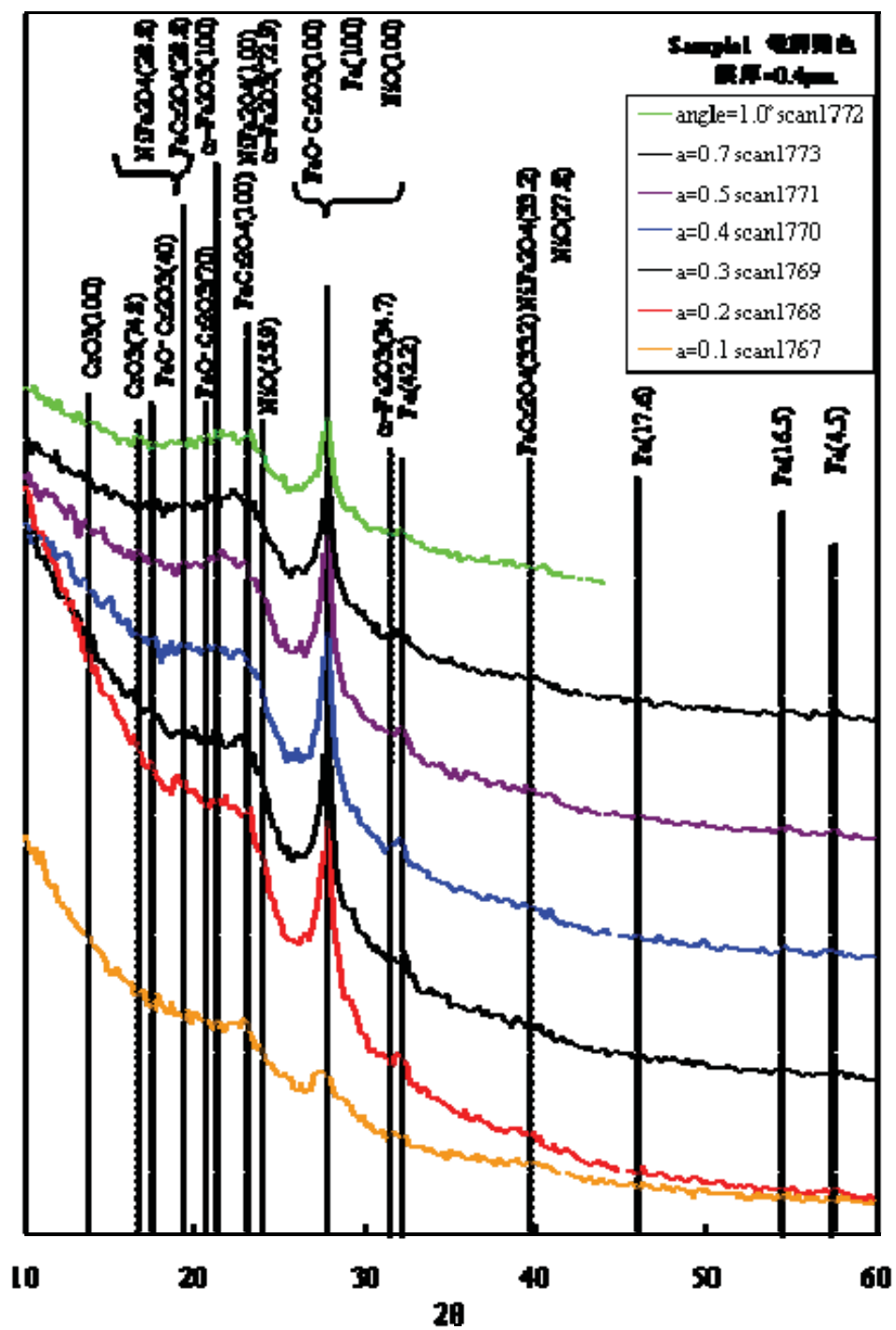


図2 試料①のスペクトル

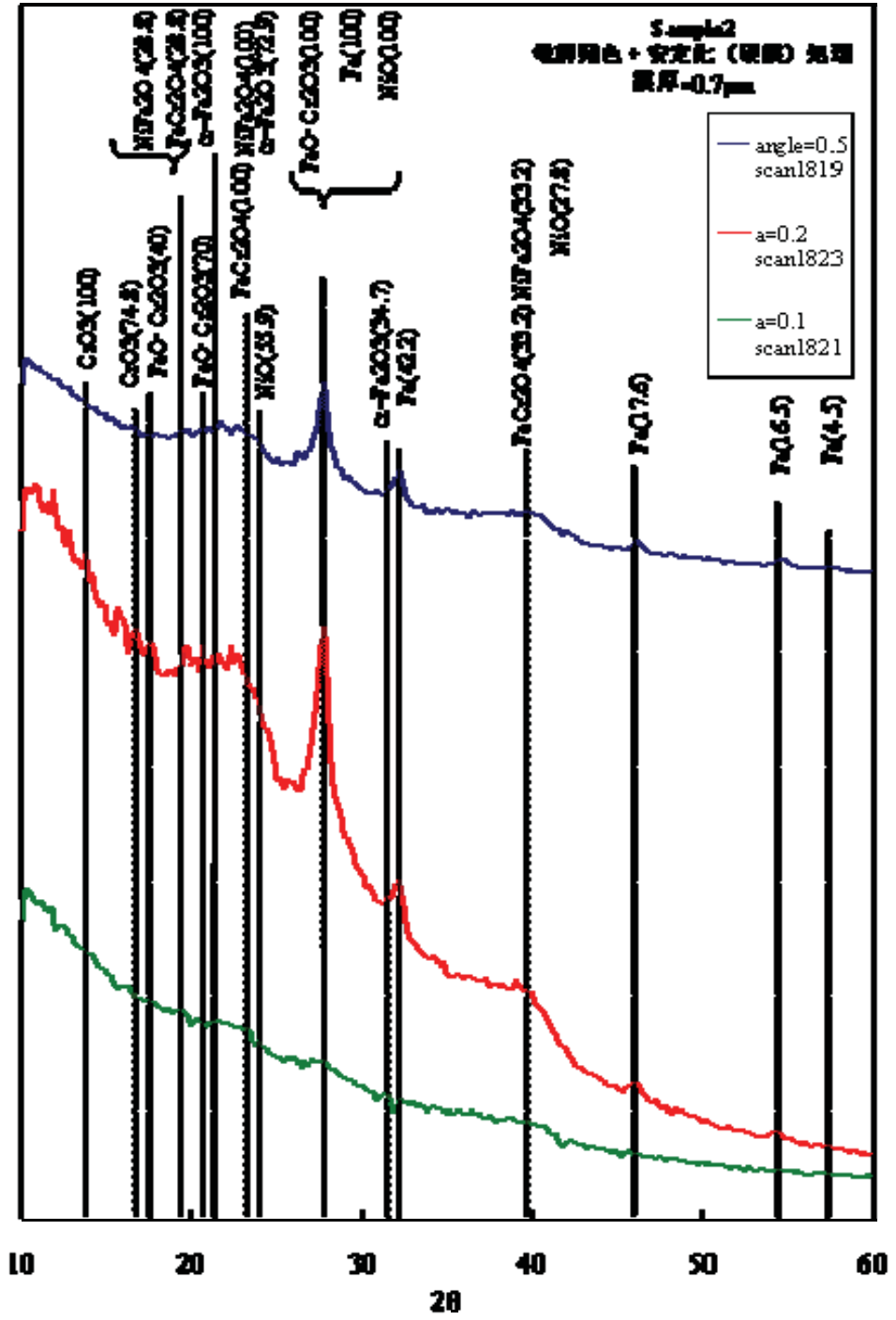


図3 試料②のスペクトル

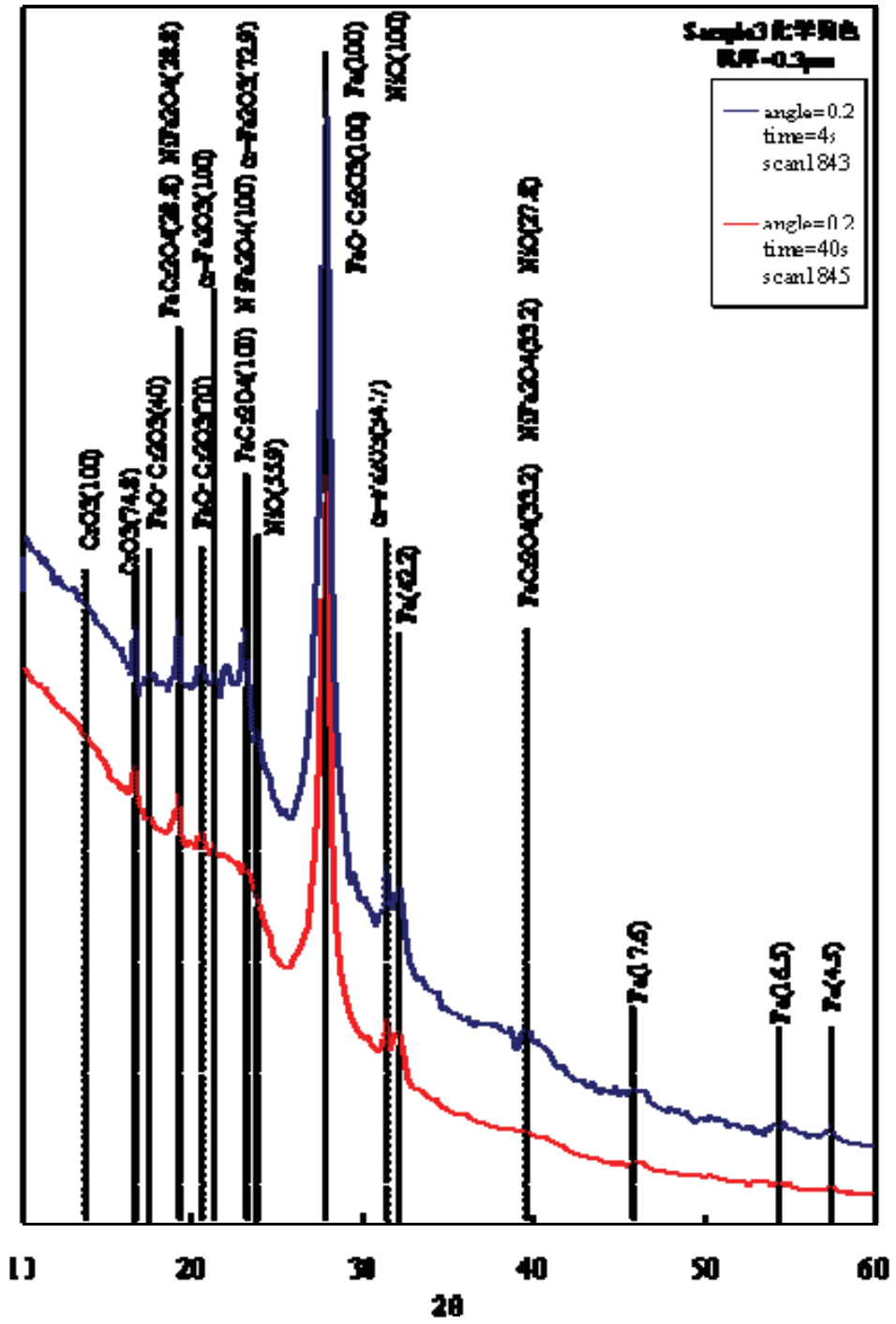


図4 試料③のスペクトル