

R1017

## 鋼板中 Mo の XAFS 法による状態分析技術の検討

## Chemical analysis of Mo within a Corrosion Environments by XAFS

土井 教史<sup>a</sup>, 中西 康次<sup>b</sup>, 太田 俊明<sup>b</sup>  
 Takashi Doi<sup>a</sup>, Koji Nakanishi<sup>b</sup>, Toshiaki Ohta<sup>b</sup>

<sup>a</sup>住友金属工業株式会社総合技術研究所, <sup>b</sup>立命館大学 SR センター

<sup>a</sup>R & D, Sumitomo Metal Industries, LTD, <sup>b</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

Mo はステンレス鋼材の耐食性にとって重要な元素である。ステンレスの耐食性は不働態皮膜によって発揮されているが、その不働態皮膜形成に及ぼす Mo など鋼材添加元素の作用機構に関しては、いまだ不明な点が多い。遷移金属元素の局所構造、電子状態に敏感な L 吸収端 XANES スペクトルを用いた Mo の状態分析を行い、水溶液中に共存するアニオンにより Mo の局所構造が変化することが確認できた。

Characteristics and the role of passive films on stainless steels have been one of the most important topics in the corrosion science. Molybdenum play an important role for formation of the passive films. However, there are still many questions about the influence of molybdenum on the formation mechanism of the passive films. To investigate it, Mo L-edge XANES, which has many informations about the local structure and the electric structure around molybdenum., measurements were performed. As a result, the XANES spectra of Mo L-edge changed with bubbled corrosive gaseous H<sub>2</sub>S.

**Keywords:** stainless steel, Mo L-edge XANES spectra

**背景と研究目的:** ステンレスはさびにくい鋼材として幅広い用途で使用されている。その耐食性を担うのは、母材に 12-13% 以上含まれる Cr を主成分とする、厚さ数 nm の非晶質層酸化物からなる不働態皮膜であると考えられている。

その Cr を主成分とする不働態皮膜を有したステンレス鋼板は幅広い環境で良好な耐食性を発揮する。しかしながら、特に塩素などハロゲン元素や硫化水素などを含む水溶液環境では孔食や隙間腐食と呼ばれる局部腐食を発生し、腐食が進行する。そのような環境下では Mo などが腐食抑制に有効であることが知られているが、Mo を始めとする多くの添加元素の機能に関しては不明な点が多い。

遷移金属の L 吸収端 XANES スペクトルには、構造的特徴などを反映する d 軌道の電子状態に関する情報が多く含まれる[1]。不働態皮膜形成に作用すると考えられる Mo などの存在状態を分析する手法としては有効な手段と考えられるが、これまで腐食環境に置かれた Mo に対して、L 吸収端 XANES 法により議論された例は多くない。

ステンレス鋼板の Mo に着目し、Mo L 端 XANES 法の腐食解析への適用性を検討する

ためいくつかの測定を行った。

**実験:** 試料は、Mo (99.95%) 板および MoO<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O、MoS<sub>2</sub>、いずれも粉末、を用いた。

Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O は、0.01 mol/dm<sup>3</sup> の溶液も準備し、厚さ 9 μm のポリエチレン容器中に封入し測定に供した。さらにその溶液に一定時間 H<sub>2</sub>S を吹き込んだものも用意した。いずれの溶液試料においても長時間保持しても沈殿が生じないことは確認されている。

XANES 測定は、立命館大学 SR センター BL-10 にて、Mo L<sub>3</sub>, L<sub>2</sub> および S K 吸収端吸収端についておこなった。分光結晶は InSb(111) を用い、試料をカーボンテープでステンレス製のホルダーに固定し、蛍光法で実施した。

**結果、および、考察:** Fig. 1 に Mo 板および各粉末の Mo L<sub>3</sub> 吸収端 XANES スペクトルを示す。MoS<sub>2</sub>、MoO<sub>2</sub> に含まれる Mo は 4 価であり、後で述べる他の化合物より価数は小さく、そのため white line ピークは低エネルギー側に現れた。また、Mo からみた局所構造は両化合物とも 6 配位と同じであるが、歪んだ 8 面体構造を持つ MoS<sub>2</sub> と、比較的歪みの少ない 8 面体構造である MoO<sub>2</sub> ではその局所構造の違い

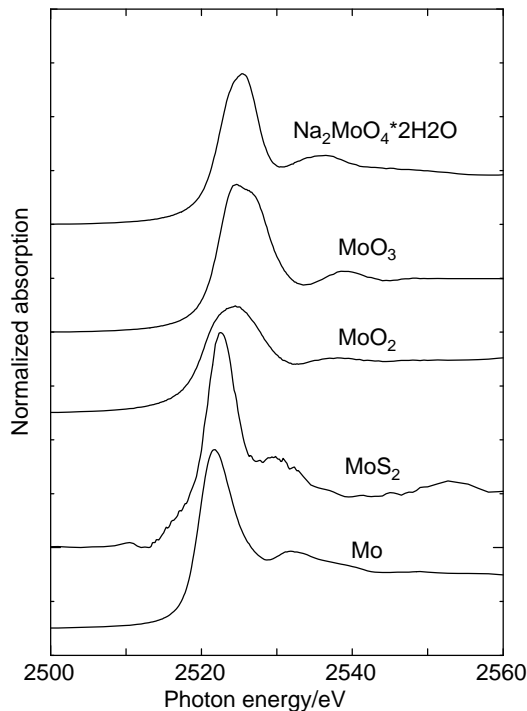


Fig. 1. Mo L<sub>3</sub>-edge XANES spectra of various molybdenum compounds.

を反映したスペクトル構造を示した。

一方、6 価の Mo 化合物である MoO<sub>3</sub> および Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O では、4 価の化合物にくらべて相対的に高エネルギー側に white line ピークが現れた。white line ピーク構造が異なるが、Mo からみた局所構造は、それぞれ 6 配位、4 配位と異なる構造のため、その構造の違いが White line 中の分裂ピーク強度差となりスペクトル形状を変化させたと考えられた。

さらに、Fig.2 には、腐食過程での Mo 存在状態解析のため、0.01mol/dm<sup>3</sup> の Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 溶液および、その溶液中に H<sub>2</sub>S を一定時間吹き込んだ溶液中の Mo L3 吸収端 XANES スペクトル測定を行った結果を示す。Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 中性溶液中では、Mo は酸素を 6 個配位したポリモリブデン酸イオンとして存在することが指摘されている[2]。Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 溶液中の Mo L3 端 XANES スペクトルでの white line の強度増加はそのような局所構造の変化を反映したものであると思われる。一方、H<sub>2</sub>S を吹き込むことで、ピーク位置は低エネルギー側にシフトし、スペクトルは MoS<sub>2</sub> と類似性の大きな形状となった。図示していないが、同時に測定した S K 端 XANES スペクトルにおいて、H<sub>2</sub>S を吹き込んだ Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 溶液からのスペクトル形状は、MoS<sub>2</sub> への S K 吸収端 XANES スペクトルに比べて SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>成分が増加したスペクトルを示していた。これらのことから、6 価の MoO<sub>6</sub> 構造のポリモリブデン酸イオンを含む水溶液に H<sub>2</sub>S を吹き込むことで、ポリモリブデン酸

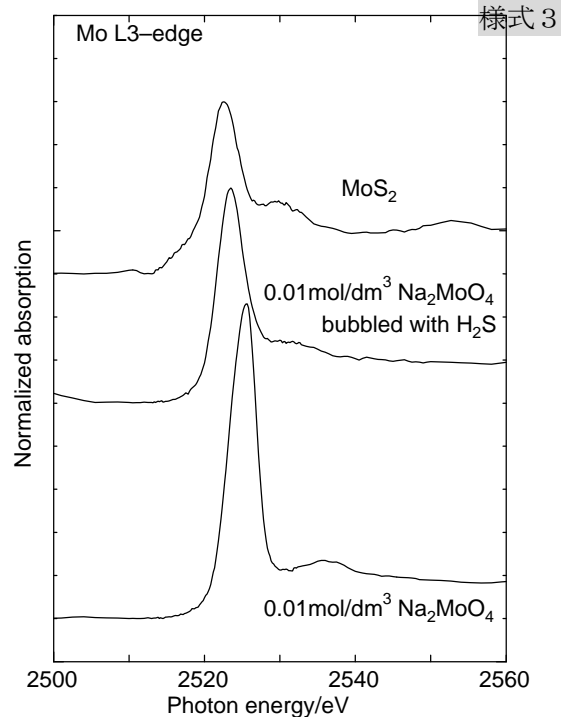


Fig. 2. Observed Mo L<sub>3</sub>-edge XANES spectra of several molybdenum electrolyte.

イオンの Mo は還元されとともに、Mo 周辺に配位していた O<sup>2-</sup>が、S<sup>2-</sup>もしくは SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と置換された錯体を形成するものと考えられる。そのような作用が、H<sub>2</sub>S を含む環境において、Mo が腐食抑制作用を発揮する鍵となっていると考えている。

Mo L 吸収端 XANES は Mo の価数、局所構造に敏感であり、腐食生成物中、水溶液中での Mo 状態分析に有用な方法であることがわかった。今後、pH、共存イオン種などを変えた試料それぞれについて系統的な測定を行うことで、幅広い腐食環境での Mo 作用機構を明確にしたい。

## 文 献

- [1] S.R.Bare, G.E.Mitchell, J.J.Maj, G.E.Vrieland and J.L.Gland, J.Phys.Chem. 97(1993)6048.
- [2] K. Shinoda, E. Matsubara, M. Saito, Y.Waseda, T. Hirato and Y. Awakura, Z. Naturforsch., 52a(1997)855.

## 論文・学会等発表 (予定)

現在、具体的予定はありません。今後、系統的な実験を行った後実施させていただきます。