

高耐食・低クロム型 Sn 添加フェライト系ステンレス鋼における 不働態皮膜の化学状態解析

Analysis of Passivation Film Formed on the Sn-added Ferritic Stainless Steel with High Corrosion Resistance and Low Cr Contents

秦野 正治^a, 松山 宏之^a, 八木 教明^a, 古川 清志^a, 陰地 宏^b
Masaharu Hatano^a, Hiroyuki Mastuyama^a, Noriaki Yagi^a, Kiyoshi Furukawa^a, Hiroshi Oji^b

^a新日鐵住金ステンレス(株), ^b(公財)高輝度光科学研究センター
^aNippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corporation, ^bJASRI

硬 X 線光電子分光法により、14Cr-0.1Sn の不働態皮膜を分析し、微量 Sn の存在とその化学状態に関する情報を抽出した。脱出角の角度分解測定から、不働態皮膜への Cr 濃化と微量ながら Sn も金属と酸化物(SnO)の状態に濃化していると推定される分析結果が得られた。今回抽出した Sn4d スペクトルは、不働態皮膜に含まれる酸化物由来の O2s ピークと重畳して見えている可能性も考えられるため、Sn の化学状態に関する詳細な分析と解釈は今後の課題である。

キーワード： ステンレス、Sn、不働態皮膜、HAXPES

背景と研究目的：

ステンレス鋼は、Cr と Ni を添加した SUS304(18%Cr-8%Ni)、Ni を含有しない SUS430(18%Cr) に代表される。両鋼種は、耐食性と加工性に優れる SUS304 と、性能は劣るものの比較的安価な SUS430 で実用上概ね使い分けられている。Ni や Cr は希少元素であり、資源保護と経済性から、SUS304 と SUS430 の中間領域をカバーする高純度フェライト系ステンレス鋼の開発とその適用が進んでいる。高純度フェライト系は、SUS430LX に代表されるように 17%Cr において C や N 等の不純物元素を低減して耐食性と加工性を高めたステンレス鋼である。高耐食・低クロム型 Sn 添加フェライト系ステンレス鋼は、こうした高純度フェライト系の潮流の中で Sn を添加するという世界初のアプローチによって開発・実用化した。同鋼は、0.1%の微量 Sn 添加によって既存高純度フェライト系と同等の耐食性を担保し、Cr 量を 14%まで低減した省資源型の新ステンレス鋼(以下、14Cr-0.1Sn)である[1]。

ステンレス鋼表面の耐食性機能を担う不働態皮膜は Cr と Fe を主要構成元素とし、その膜厚は数 nm と薄い。従来、物理解析手法としては、XPS や AES がよく知られている。14Cr-0.1Sn で Sn による耐食性向上機構を立証していくうえで不働態皮膜中における Sn の存在状態を明らかにすることは極めて重要である。ラボ XPS 法では、14Cr-0.1Sn で不働態皮膜中に微量に含まれる Sn の存在状態を把握することは大変困難である。硬 X 線で励起される光電子の運動エネルギーは 8 keV であり、ラボ XPS 法(AIK α 線の場合、約 1.5 keV)と比較して内殻電子の分析自由度は広がり、微量 Sn の検出感度も向上するものと期待される。そこで本研究では、硬 X 線光電子分光法により、ステンレス鋼表面の不働態皮膜を分析し、微量 Sn の存在とその化学状態に関する情報抽出を目的とした。

実験：

準備した試料は、工業生産した 14Cr-0.1Sn の 0.4 mm 厚製品板(JIS 準拠 No.2B)である。Sn の化学状態に関する情報抽出のため、金属 Sn 板(純度 99.9%)と研究用試薬 SnO₂ 粉末を標準試料とした。尚、ステンレス鋼と金属 Sn 板の皮膜厚さは、ラボ AES 法のスパッターにより 2~3 nm であることを確認した。

試料の分析は、BL46XU の硬 X 線光電子分光装置(VG-SCIENTIA 製 R-4000)で実施した。入射 X 線のエネルギーは 7939 eV とし、14Cr-0.1Sn は Cr 2p,1s、Fe 2p,1s、O1s、Sn 4d,2s、C 1s、金属 Sn 板と SnO₂ はそれぞれ O1s、Sn 4d,2s、C 1s のスペクトルを収集した。光電子の脱出角度(TOA)は、80,55,30 度で測定した。

結果および考察：

表 1 に本実験で用いた励起エネルギー($h\nu=7939\text{ eV}$)で観測可能な Cr と Sn の内殻準位の束縛エネルギー(E_B)を示す。例えば、Cr の場合、電子の束縛エネルギーが非常に大きい 1s 準位も理論上検出可能である。本実験では、通常ラボ XPS 法で検出する 2p 準位に加え、内殻電子の分析自由度を確認するために 1s 準位のスペクトルを採取した。

図 1 に、ステンレス鋼表面から検出された Cr2p と Cr1s の光電子スペクトルを示す。2p スペクトルは、 $2p_{1/2}$ と $2p_{3/2}$ のスピン軌道分裂と、酸化物(Cr-O)と金属(Met.Cr)の化学シフトによりそれぞれ 2 本に分かれる。他方、1s スペクトルは、スピン軌道分裂を伴わないため単一ピークとなり、酸化物(Cr-O)と金属(Met.Cr)の化学シフトを確認することが出来る。Cr-O 強度と比較した Met.Cr 強度は 1s 準位を検出することで格段に小さくなる。すなわち、内殻電子である 1s 準位のスペクトルを採取することで、表面感度が格段に増大することを確認した。

表 1. 光電子スペクトルの束縛エネルギー $E_B(\text{eV})$

	1s	2s	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$	3s	$3p_{1/2}$	$3p_{3/2}$	$3d_{3/2}$	$3d_{5/2}$	4s	$4p_{1/2}$	$4p_{3/2}$	$4d_{3/2}$	$4d_{5/2}$
Cr	5989	696	584	574	74	42	42							
Sn		4465	4156	3929	885	757	715	493	485	137	84	84	25	24

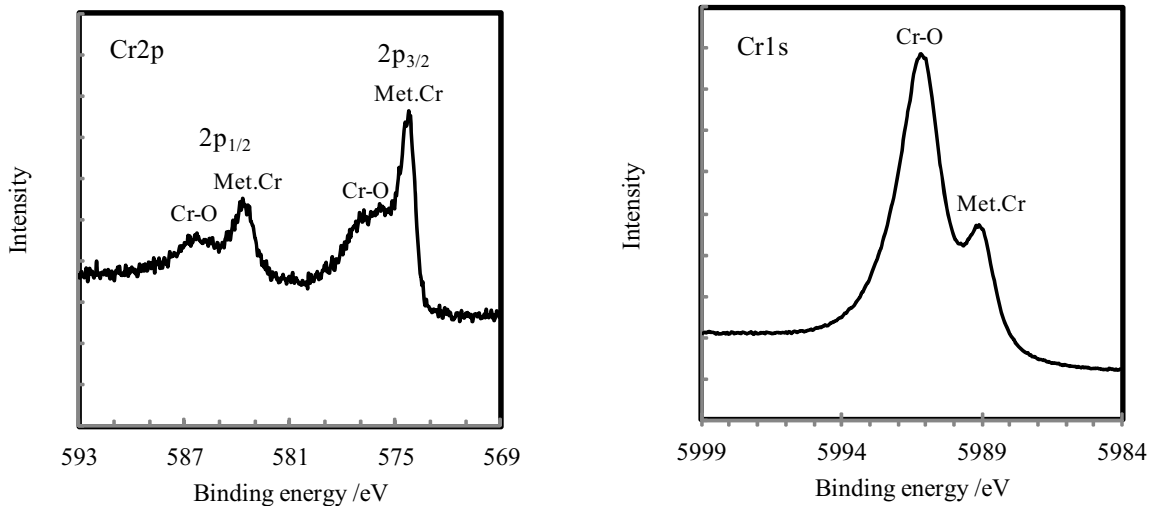


図 1. 脱出角 80° の Cr2p と Cr1s の光電子スペクトル

Sn の不動態皮膜および表面への濃化挙動に係る情報を抽出するために、脱出角度を小さくして表面感度を増大させる角度分解測定を行った。本実験では、光電子の運動エネルギーが最も高く、分析感度の高い Sn4d 準位に着目し、角度分解測定を実施した。図 2 は、Sn4d のスペクトル分析結果を示している。通常、光電子強度は、脱出角(TOA)の角度効果により低角側にかけて減衰する。Sn4d の光電子強度は、TOA= 80° から 55° にかけて殆ど低下しない特長を有した。

光電子強度の TOA 依存性について、 80° を基準にして規格化した結果を図 3 に示す。Fe(Fe-O) の光電子強度は、TOA= 80° から 30° にかけて単調に低下した。一方、Cr(Cr-O)の強度低下は TOA= 30° において Fe よりも小さく、不動態皮膜への Cr 濃化がうかがえる。Sn4d の強度低下は、不動態皮膜の主要構成元素である Fe や Cr と比較して TOA= 55° で小さく、TOA= 30° で Fe よりも小さい。これより、Sn は微量ながら不動態皮膜から鋼表面へ濃化していることが示唆される。

Sn の不動態皮膜および表面での化学状態(金属、酸化物の価数)に関する情報を抽出するために、標準試料の分析を行った。図 4 は、金属 Sn と SnO₂ の 4d スペクトルを示している。Met.Sn のスペクトルは 24 eV($4d_{5/2}$)と 25 eV($4d_{3/2}$)に位置し、SnO₂ のスペクトル位置は 26~27 eV に位置する。SnO と SnO₂ の束縛エネルギー差は 0.7eV[2]であり、SnO は 25~26 eV に位置するものと判断される。

ステンレス表面から得られた Sn4d スペクトルを図 5 に示す。Sn4d スペクトルは、22.8 eV に位置し高束縛エネルギー側(~26 eV)にかけて広がりを持っている。スペクトルの形状から、Sn は金属から酸化物(SnO)の混合状態で存在することが推察されるものの、標準試料と比較して Met.Sn のスペクトル位置は 1.2~2.2 eV シフトしていることになる。

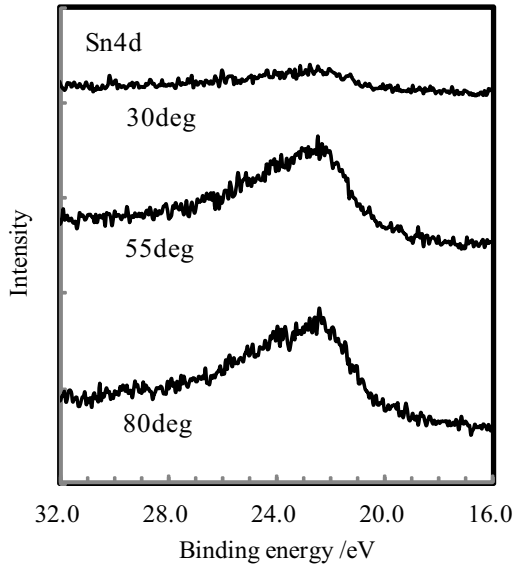


図 2. Sn4d の角度分解スペクトル

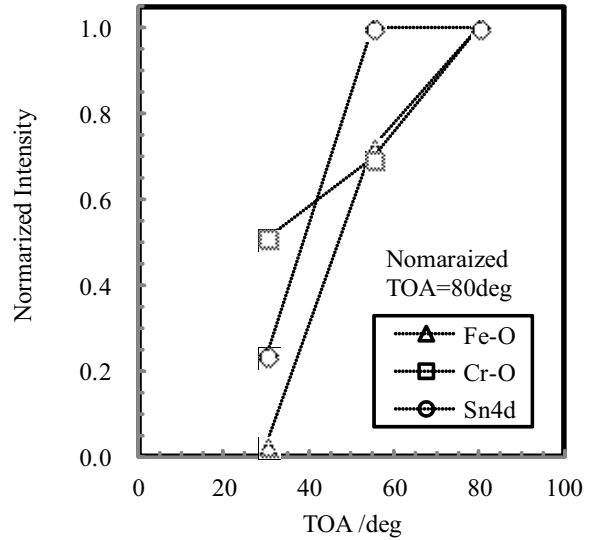


図 3. 光電子強度の脱出角(TOA)依存性

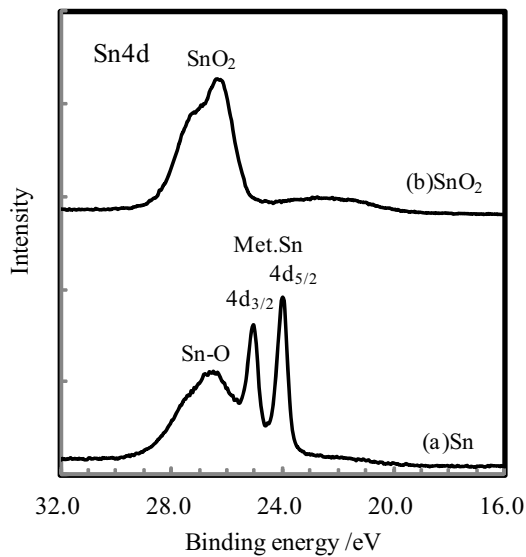


図 4. 標準試料の Sn4d 光電子スペクトル

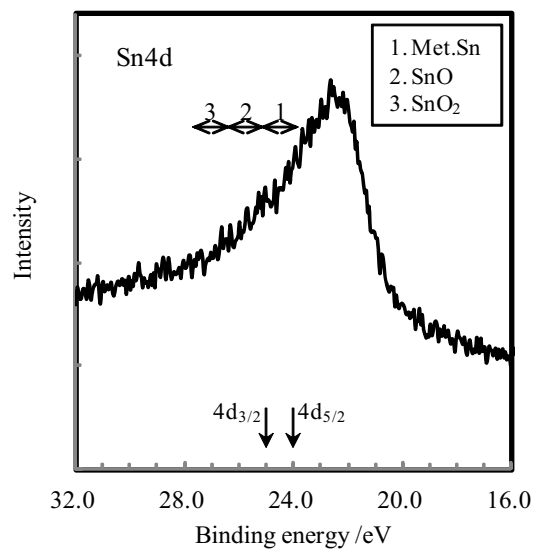


図 5. 14Cr-0.1Sn の Sn4d 光電子スペクトル

スペクトル位置がシフトする一因として、帯電効果が挙げられる。帯電効果によるスペクトル位置のシフトは、汚染物質である C1s のピーク位置から簡便に確認することが出来る[3]。図 6 は、14Cr-0.1Sn と金属 Sn における C1s の光電子スペクトルを示している。これより、C1s のスペクトルは 284.5~284.8 eV に位置し、図 5 で認められた 1.2~2.2 eV に及ぶスペクトル位置のシフトは帯電効果により説明できない。また、他元素スペクトルの影響として、23 eV 付近に現れることが知られている酸化物由来の O2s ピーク[4]と重畳して見えている可能性も考えられる。しかしながら、不動態皮膜は 2~3 nm と薄く、バルク敏感な TOA=80°でその強度が大きい理由を説明することも容易でない。従って、今回抽出した Sn4d スペクトルは、不動態皮膜から鋼表面における Sn の化学状態を反映している可能性も否定できない。

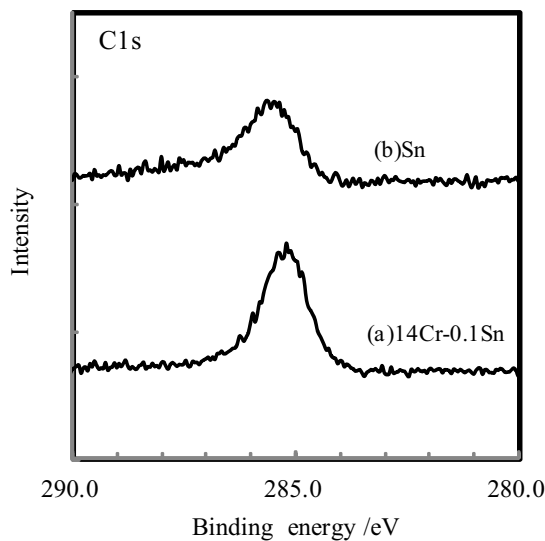


図 6. 14Cr-0.1Sn の C1s 光電子スペクトル

まとめ：

硬 X 線光電子分光法により、14Cr-0.1Sn の不働態皮膜を分析し、微量 Sn の存在とその化学状態に関する情報を抽出した。

不働態皮膜の主要構成元素である Cr は、内殻電子 1s 準位を検出することで、その表面感度が格段に増大することを確認した。脱出角の角度分解測定から、不働態皮膜への Cr 濃化と微量ながら Sn も金属と酸化物(SnO)の状態と濃化していると推定される分析結果が得られた。今回抽出した Sn4d スペクトルは、不働態皮膜に含まれる酸化物由来の O2s ピーク(23 eV 付近)と重畳して見えている可能性も考えられる。しかしながらバルク敏感な TOA=80°でその強度が大きい理由を説明することも容易でなく、不働態皮膜から鋼表面における Sn の化学状態を反映している可能性も否定できない。

今後の課題：

今回抽出した Sn4d スペクトルの低エネルギー側へのシフトは、不働態皮膜に含まれる酸化物由来 O2s ピークと重畳して見えている可能性も否定できないため、Sn の化学状態に関する詳細な分析と解釈は今後の課題である。不働態皮膜および表面への Cr,Sn の濃化を検討するために、光電子の脱出角度と脱出深さを定量的に把握することも必要である。

参考文献：

- [1] NIKKEI MONOZUKURI, Sep, 20, (2010).
- [2] NIST XPS DATABASE
- [3] 表面分析, 株式会社アグネ, 227-229, (1990).
- [4] “Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy a Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data “ Ed. J. Chastain and R. C. King, Jr ULVAC-PHI / Physical Electronics USA