

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 Sn-added Ferritic Stainless Steel with High Corrosion Resistance and Low Cr Contents

秦野 正治^a, 陰地 宏^b, 田村 佑一^a, 盛田 智彦^a, 八木 教明^a, 古川 清志^a
Masaharu Hatano^a, Hiroshi Oji^b, Yuuichi Tamura^a, Tomohiko Morita^a, Noriaki Yagi^a, Kiyoshi Furukawa^a

^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

HAXPES 分析により、16%Cr-0.3%Sn の不働態皮膜を分析し、微量 Sn の化学状態に関する情報を抽出した。本実験では、O、Fe、Cr の影響を受けず光電子の検出感度が大きい Sn2p_{3/2} の光電子スペクトルを採取した。Sn2p_{3/2} の光電子スペクトルは 3929~3931eV にかけて広がりを持って検出された。これより、Sn は、表面から不働態皮膜中において金属 Sn に加えて、酸化物は SnO₂ の化学状態で存在している可能性が高いと推察される。また、大気環境下において Cr を主体とする酸化皮膜が成長し、不働態皮膜中での Sn 酸化物(SnO₂)の生成も進行しつつあることが分かった。

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。近年、希少元素である Ni の価格高騰を背景に、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(以下、高純度フェライト)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。新ステンレス鋼は、高純度フェライト系の潮流の中で微量 Sn 添加によりレアメタルである Cr を節減して耐食性を発現させることを特長としている。これまで、SUS430LX と同水準の耐食性を有する 14%Cr-0.1%Sn、SUS304 の耐食性領域をカバーし得る 16%Cr-0.3%Sn を開発・実用化している[1]。

ステンレス鋼表面の耐食性機能は膜厚数 nm の不働態皮膜が担っており、新ステンレス鋼の耐食性発現機構を立証していくうえで不働態皮膜中における Sn の化学状態を明らかにすることは極めて重要である。先の HAXPES では、Sn の化学状態を明らかにするために、S/B 比と測定条件が比較的良いと思われた 4d 準位に着目して分析を行った。その結果、Sn4d スペクトルは 22.8 eV から 26 eV の高束縛エネルギー側にかけて広がりを持っていた[2]。分析スペクトルの解析から、Sn4d スペクトルは、不働態皮膜中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がある[2]。そこで今回は、Sn の化学状態の解析精度を向上させるために、他元素のスペクトルの影響を受けず、光電子断面積が比較的大きい 2s 及び 2p 準位に着眼した。2s 及び 2p 準位の測定は、ラボ XPS 法(AIK α 線、約 1.5 keV)では不可能であり、HAXPES(8 keV)の特長を活かすことに繋がる。そこで本研究では、HAXPES により、ステンレス鋼表面の不働態皮膜において上述した分析を試行し、微量 Sn 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 16%Cr-0.3%Sn の 0.6 mm 厚製品板であり、分析表面は JIS 準拠 No.2B に加え、#600 研磨と#600 研磨後 2 カ月大気曝露した試料表面とした。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 及び SnO 粉末を標準試料とした。試料の分析は、BL46XU の硬 X 線光電子分光装置(VG-SCIENTA 製 R-4000)で実施した。入射 X 線のエネルギーは 7939 eV とし、16%Cr-0.3%Sn は Cr 1s、Fe 1s、O1s、Sn 2s、2p、金属 Sn 板と SnO₂ 及び SnO 粉末はそれぞれ Sn 2p のスペクトルを収集した。光電子の脱出角度(TOA)は、80、40 度で測定した。

結果および考察：

表 1 に HAXPES($h\nu=7939$ eV)による Sn の光電子断面積(cross section)をラボ XPS(AIK α , $h\nu=1500$ eV)と比較して示す[3]。3d の cross section は、ラボ XPS で 0.344 に対して、光電子エネルギーが大きくなるに従い急激に減少し、HAXPES では 0.0012 と 2 桁低下する。一方、2s 及び 2p の cross section は、3p や 3d と比較して 1 桁大きい。これより、本実験では、HAXPES で cross section が比較的大きい 2s と 2p 準位のスペクトルを採取した。

図 1 に、製品板表面から検出された Sn2s と Sn2p_{3/2} の光電子スペクトルを示す。光電子スペクトルの束縛エネルギーは、2s 準位 4465eV、2p_{3/2} 準位 3929 eV であり、O、Fe、Cr の影響は受けなことを確認した[4]。No.2B 表面から、Sn2s と Sn2p_{3/2} の光電子スペクトルを検出することが出来た。ここで、2p_{3/2} の光電子強度は、同一測定条件下において、Sn2s の 3~4 倍と大きい。これより、続く分析では、光電子の検出感度が大きい Sn2p_{3/2} の光電子スペクトルを採取することにした。

表 1. Sn の光電子断面積、cross section /Mbrn

	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p
HAXPES	1.0E-02	2.8E-02	2.0E-03	4.1E-03	4.2E-04	1.2E-03	7.7E-04	5.9E-05	1.8E-04	2.0E-05
AIK α			4.7E-02	0.192	1.1E-02	0.344	3.5E-02	1.2E-03	3.7E-02	7.7E-04

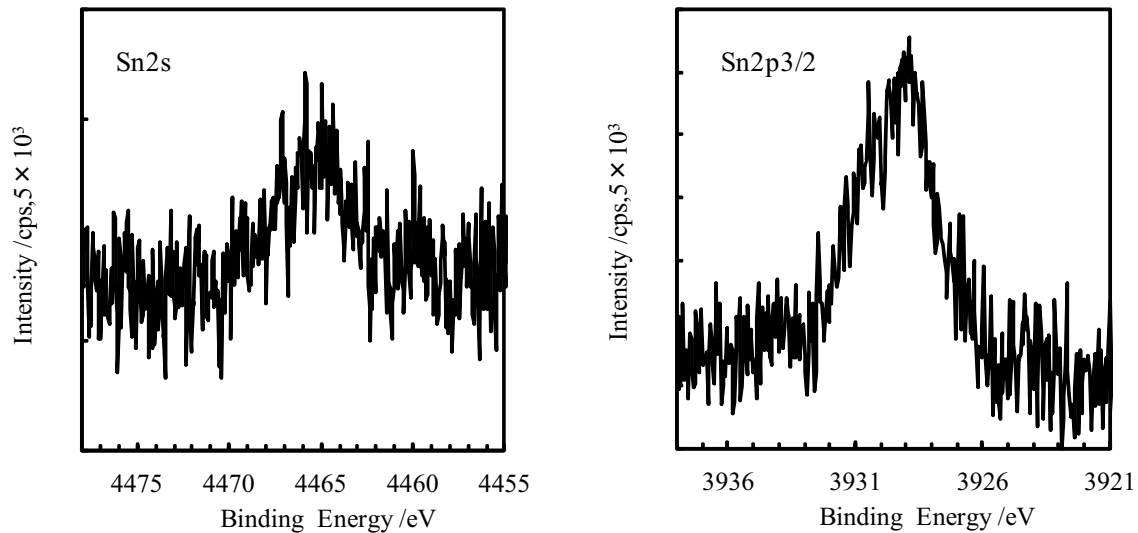


図 1. 脱出角 80°の Sn2s と Sn2p_{3/2} の光電子スペクトル

Sn 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 2 は、金属 Sn と SnO₂ 及び SnO の 2p_{3/2} の光電子スペクトルを示している。金属 Sn のスペクトルは 3929 eV に位置し、SnO₂ は金属 Sn より高束縛エネルギー側へシフトして 3931 eV 付近に検出された。一方、SnO は 3931 eV 付近で SnO₂ より僅かに高束縛エネルギー側に位置した。

SnO と SnO₂ の束縛エネルギー差は 0.7 eV[5]であり、SnO₂ より価数の小さい SnO は 3929~3931 eV の範囲に検出されることを予測した。SnO の光電子スペクトルは、電気伝導性を持たないために、チャージアップによって高束縛エネルギー側へシフトする可能性も考えられる。仮に、チャージアップによるピーク位置のシフトが原因の場合、測定中に経時変化を示すはずである。そこで、SnO の光電子スペクトルの測定中(光電子の積算 5 回)の経時変化を確認した。SnO 光電子スペクトルの経時変化を図 3 に示す。SnO のスペクトルは 3931 eV に位置し、測定中の経時変化を示さなかった。

図 2 及び 3 の結果から、Sn 酸化物の光電子スペクトルは 3931 eV 付近に位置し、SnO は SnO₂ と比較して低束縛エネルギー側に検出されなかった。

Sn の不動態皮膜および表面での化学状態に係る情報を抽出するために、脱出角度(TOA)を小さくした角度分解測定を行った。本実験では、Sn2p_{3/2} 光電子スペクトルにおいて、TOA=80°と脱出深さがその 6 割程度となる TOA=40°とした。図 4 は、製品板表面から検出された Sn2p_{3/2} 光電子スペクトルの角度分解測定結果を示している。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大きく減衰する。Sn2p_{3/2} の光電子強度は、TOA=80°から 40°にかけて低下するこ

となく、若干増加する傾向を示した。そのため、Sn は表面から不働態皮膜にかけて存在確率が高いことを示している。TOA=40°の光電子スペクトルは、3929~3931 eV にかけて広がりを持っている。これより、Sn は、表面から不働態皮膜中において金属 Sn に加えて、酸化物は SnO₂ の化学状態で存在している可能性が高いと推察される。

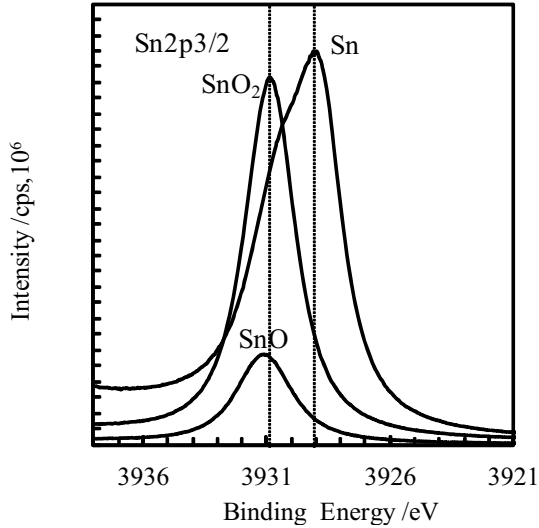


図 2. 標準試料の Sn2p_{3/2} 光電子スペクトル

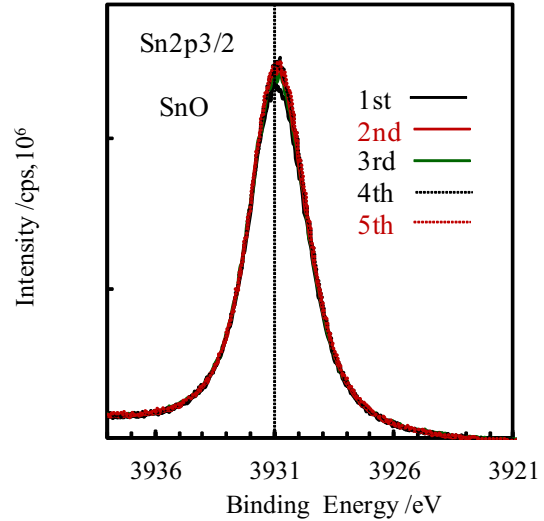


図 3. SnO の光電子スペクトル経時変化

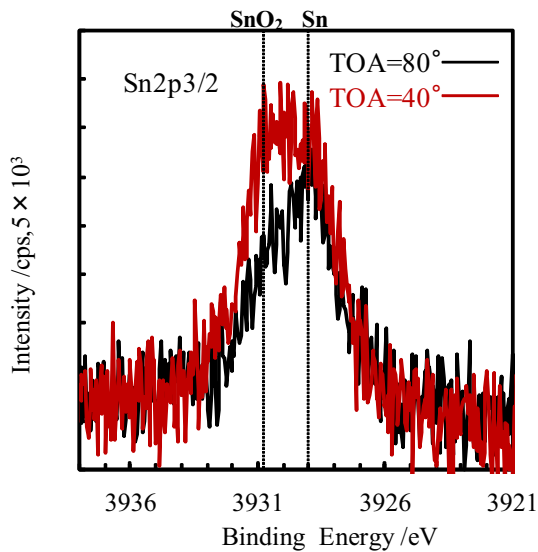


図 4. Sn2p_{3/2} の角度分解スペクトル
脱出角：80°(黒), 40°(赤)

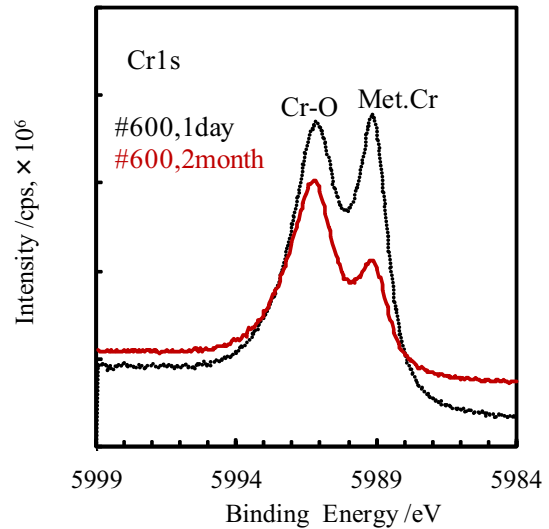


図 5. Cr1s の光電子スペクトル
脱出角：80°, 研磨 1 日：黒,
研磨 2 カ月：赤

大気環境下における不働態皮膜の生成過程を確認するために、製品板表面の不働態皮膜を#600 研磨で除去し、その経時変化を HAXPES 分析した。

図 5 は、研磨後 1 日及び 2 カ月大気曝露した表面の Cr1s 光電子スペクトルを示している。先の HAXPES 分析から、Cr は内殻電子 1s 準位を検出することで、表面感度が格段に増大することを確認している[2]。1s スペクトルは、スピン軌道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)のケミカルシフトを確認することが出来る。研磨後 1 日では、Cr-O と Met.Cr の強度は同程度で母地(Met.Cr)の影響を大きく反映し、不働態皮膜が薄いことを意味している。一方、2 カ月大気曝露材では、Met.Cr の強度が低減して Cr-O の強度比率が上昇しており、不働態皮膜の成長によりその厚さが増しているものと解釈できる。

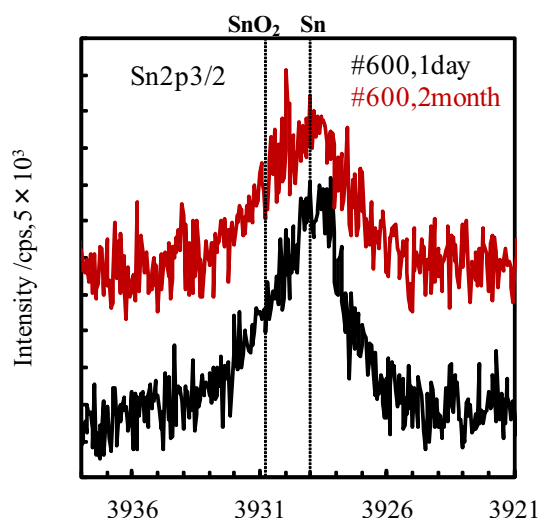


図 6. Sn_{2p_{3/2}} の光電子スペクトル
 脱出角：40°，研磨 1 日：黒，研磨 2 カ月：赤

図 6 は、Sn_{2p_{3/2}} 光電子スペクトルの経時変化を示している。脱出角は、表面感度の高い 40° で測定した。研磨後 1 日では、3929 eV 付近に光電子スペクトルが検出され、Sn は金属状態の存在比率が高いものと考えられる。一方、2 カ月大気曝露材では、3929～3931 eV にかけてブロードな光電子スペクトルへと変化しており、Sn は、金属状態から酸化物(SnO₂)へと状態変化しつつある事が示唆される。

以上から、大気環境下において Cr を主体とする酸化皮膜が成長し、当該ステンレス鋼では不動態皮膜中での Sn 酸化物(SnO₂)の生成も進行しつつあることが分かった。

まとめ：

HAXPES 分析により、16%Cr-0.3%Sn の不動態皮膜を分析し、微量 Sn の化学状態に関する情報を抽出した。本実験では、O、Fe、Cr の影響を受けず光電子の検出感度が大きい Sn_{2p_{3/2}} の光電子スペクトルを採取した。

標準試料の分析から、金属 Sn の光電子スペクトルは 3929 eV に位置し、SnO₂ は 3931 eV 付近に検出された。一方、SnO は SnO₂ より僅かに高束縛エネルギー側で検出された。ステンレス表面の分析から、Sn_{2p_{3/2}} の光電子スペクトルは 3929～3931 eV にかけて広がりを持って検出された。これより、Sn は、表面から不動態皮膜中において金属 Sn と酸化物は SnO₂ の化学状態で存在している可能性が高いと推察する。また、大気環境下において Cr を主体とする酸化皮膜が成長し、不動態皮膜中での Sn 酸化物(SnO₂)の生成も進行しつつあることが分かった。

今後の課題：

今回抽出した SnO 標準試料の光電子スペクトルは、SnO₂ より僅かに高束縛エネルギー側で検出された。酸化物の価数からして従来と異なる結果であり、その原因と解釈は課題である。ラボ XPS との相関も確認のうえ考察を深める。今回得られた実用鋼の結果について、Sn 添加量の高いモデル合金でその確からしさを検証することが今後の課題と考える。

参考文献：

- [1] 例えば, *NIKKEI MONOZUKURI*, Sep, 20, (2010).
- [2] SPring-8 重点産業利用課題報告書 2010B1944.
- [3] J.J. Yeh and I. Lindau, *Atom. Data.Nucl.DataTable*, **32**, 1-155, (1985).
- [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
- [5] NIST XPS DATABASE