

Al 添加ステンレス鋼の表面皮膜中における
Al, Si, Fe, Cr の化学状態解析
Chemical State Analysis of Al, Si, Fe and Cr in the Surface Oxide Film
of the Al Contained Stainless Steel.

菅生 三月^a, 秦野 正治^a, 安部 雅俊^a, 安野 聡^b
Mitsuki Sugeoi^a, Masaharu Hatano^a, Masatoshi Abe^a, Satoshi Yasuno^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

HAXPES を用いて 18%Cr-2%Al ステンレス鋼板の大気環境で生成した不働態皮膜ならびに低露点雰囲気下の熱処理によって生成した酸化皮膜の化学結合状態に関する情報を抽出した。本実験では光イオン化断面積が大きく、表面敏感な 1s 光電子スペクトルを取得した。その結果、Fe, Cr からなる不働態皮膜は熱処理によって Fe, Cr が概ね還元されて Si をわずかに含む Al₂O₃ 皮膜に変化することを確認した。Al および Si 酸化物の化学シフト量は熱処理により 1.0~1.4 eV の範囲で増加した。今回、HAXPES によって Al, Si 酸化物の化学シフト量を定量化できる精度の高いデータを取得することができた。

キーワード： ステンレス、不働態皮膜、HAXPES、Al、Si

背景と研究目的：

Al 添加ステンレス鋼は 18%Cr にも関わらず、代表的な耐熱ステンレス鋼の SUS310S (25Cr-20Ni) と比較して優位な耐酸化性を示す場合も知られている[1]。これら Al 添加ステンレス鋼は Ni を含まないことから省資源・経済性に優れ、近年、燃料電池システムの成長分野においても適用拡大が期待されている。

Al 添加ステンレス鋼の耐酸化性は Al₂O₃ 皮膜の生成に基づくが、Al₂O₃ 皮膜の生成機構は必ずしも明らかでない。同ステンレス鋼の耐酸化性を担う表面皮膜とその生成機構を明らかにするために必要不可欠なデータの取得を目標とし、本実験では 18Cr-2Al-0.5Si 鋼の 5 nm 以下から 10~20 nm 範囲の厚さを有する表面皮膜の化学結合状態を解析する精度の高いデータを取得した。

実験：

準備した試料は、工業生産した 18%Cr-2%Al-0.5%Si (mass%) の 0.3 mm 厚製品板の鏡面研磨材と熱処理材である。鏡面研磨材は 0.1 μm のバフ研磨後に大気中で生成した不働態皮膜、熱処理材は露点-50°C 以下に調整した H₂-N₂ ガス中の熱処理で生成した酸化皮膜を分析した。試料の分析は BL46XU の硬 X 線光電子分光装置 (VG-SIENTA 製 R-4000) で実施した。入射 X 線エネルギーは 7939 eV とし、アナライザースリットを curved 0.5 mm、アナライザーパスエネルギーを 200 eV とした。測定元素は Al, Si, Fe, Cr, O とし、測定準位は光イオン化断面積が大きく (表 1)、表面感度の高い 1s 準位とした[2]。光電子の脱出角度 (TOA) は本装置で検出深さが最大となる 80° とした。

表 1. hv=7940eV のときの光イオン化断面積の計算値
Calculated by SimXPS ver 1.0 programmed by Akihiro Ino, 2004/7/7 (a Igor macro).

	2p _{3/2}	2p _{1/2}	2s	1s
Fe	0.83	0.45	1.86	24.14
Cr	0.54	0.29	1.44	18.72
Al	0.01	0.01	0.14	2.08
Si	0.02	0.01	0.19	2.76

(単位 : kbarn)

結果および考察：

HAXPESにより取得した Fe 1s と Cr 1s の光電子スペクトルから、鏡面研磨材では金属に加えて酸化物のピークを検出し、不働態皮膜の主要元素は Fe, Cr であることを確認できた。一方、熱処理材では Fe および Cr 酸化物のピーク強度が大きく減少し、Al 酸化物のピーク強度が大きく増加した。これより、熱処理材の表面は Al 酸化物で覆われていることを確認できた。また、Si 酸化物は鏡面研磨材と熱処理材の両者において僅かながら検出された。

図 1 に鏡面研磨材と熱処理材の Al 1s 光電子スペクトルを示す。両試料ともに鋼中の金属 Al ピーク(以降、Met.Al)が観測され、Al 酸化物ピーク(以降、Al-O)との明瞭な化学シフトを確認することができた。鏡面研磨材は Met.Al の光電子強度が高く、積分強度は Al-O の約 2 倍であった。一方、熱処理材は Met.Al の光電子強度が低く、積分強度は Al-O の約 1/30 となっている。Met.Al と Al-O との結合エネルギー差である化学シフト量 ΔE は、鏡面研磨材が $\Delta E=2.1$ eV、熱処理材が $\Delta E=3.5$ eV であった。熱処理材の ΔE は鏡面研磨材よりも大きく、熱処理によって Al 酸化物の化学結合状態は変化したことがわかる。

図 2 に鏡面研磨材と熱処理材の Si 1s 光電子スペクトルを示す。Al 1s 光電子スペクトルと比較して、検出した強度は小さいものの、両試料ともに鋼中の金属 Si ピーク(以降、Met.Si)が観測され、Si 酸化物ピーク(以降、Si-O)の明瞭な化学シフトを確認することができた。前述した Al と同様に、熱処理材の ΔE は鏡面研磨材よりも大きくなった。

以上より、大気環境で生成した不働態皮膜は Fe, Cr を主要の構成元素とし、Al と Si をわずかに含むことがわかった。さらに、これら不働態皮膜は低露点雰囲気中で熱処理することによって、Fe, Cr が概ね還元されて Si をわずかに含む Al_2O_3 皮膜に変化することを確認できた。今回の HAXPES 実験では、熱処理前後における Al または Si の価数変化に言及できる精度の高いデータを取得することができた。今後、Al および Si 酸化物の化学結合状態と化学シフト量の関係について HAXPES による標準試料の測定データを参照して解析を進めていく。

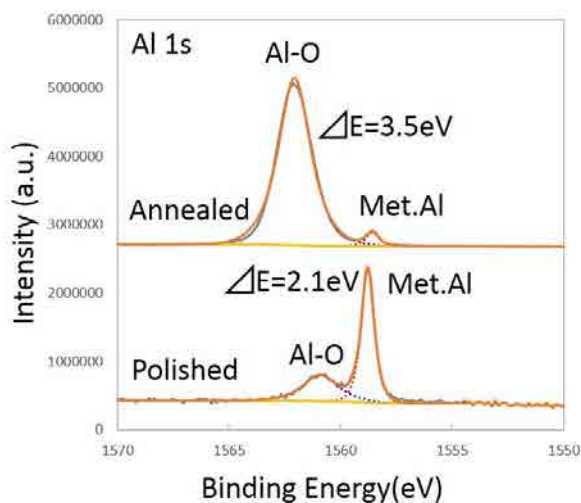


図 1. 鏡面研磨材および熱処理材の Al 1s 光電子スペクトル

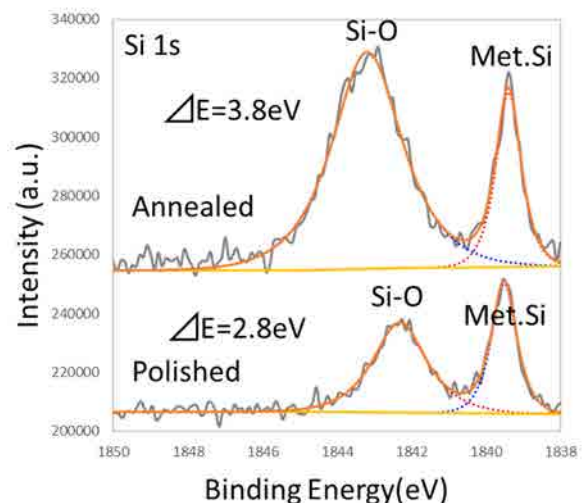


図 2. 鏡面研磨材および熱処理材の Si 1s 光電子スペクトル

参考文献：

- [1] 秦野正治, 腐食防食部門委員会資料, No.314, vol.56, Part1, 26 (2017)
- [2] 秦野正治 他, SPring-8 重点産業利用課題公開延期課題実施報告書, 2010B1944