鉄基合金表面不働態皮膜の厚さ方向の微分組成分布

瀬 尾 眞 浩*, 佐 藤 教 男*

*北海道大学工学部

Differential Composition Profiles in Depth of Passive Films
on Iron-base Alloys

Masahiro Seo* and Norio Sato*

*Corrosion Research Group, Faculty of Engineering, Hokkaido University

A differential method for measuring the number of component atoms in surface atomic layers by use of AES and argon sputter-etching was applied to the analyses of thin anodic oxide films formed on Fe-30 Cr alloy, 304- and 316-stainless steels in deaerated 0.5 M sulfuric acid solution. From the measured composition profiles in depth, the surface excess, Γ_{Cr} , Γ_{Ni} , Γ_O and Γ_S on the dividing surface with $\Gamma_{Fe} \approx 0$ was estimated as a function of anodic potential.

In the passive potential region, the surface excess changes depending on the species of alloys as follows: $\Gamma_{Cr} = 1 \sim 3 \times 10^{15}$ atoms/cm², $\Gamma_{Ni} = 4 \sim 8 \times 10^{14}$ atoms/cm², $\Gamma_O = 3 \sim 6 \times 10^{15}$ atoms/cm² and $\Gamma_S = 2 \sim 8 \times 10^{14}$ atoms/cm². The surface excesses of chromium and oxygen, Γ_{Cr} and Γ_O of 316 stainless steel are smaller than that of 304 stainless steel, indicating that molybdenum affects Γ_{Cr} and Γ_O . The effect of molybdenum on Γ_{Cr} and Γ_O was discussed in connection with the electrochemical characteristics of molybdenum during passivation.

1. 緒 言

鉄にクロム、ニッケルおよびモリブデン等を添加した鉄基合金鋼が純鉄に比べ種々の腐食環境下で高耐食性を示すことが知られて以来、使用目的に応じて合金成分を適度に配合した鉄基合金鋼が開発され工業材料として広く使用されている。これら鉄基合金鋼の高耐食性は鋼表面に形成される非常に薄い酸化皮膜(1~3 nm), すなわち不働態皮膜の組成や構造によるものと考えられている。しかし鋼の耐食性と不働態皮膜の組成および構造との関係については必ずしも明らかではない。

最近、オージェ電子分光法 (AES) および光電子分光法 (ESCA) などの有力な表面分析手段が開発され、不働態皮膜の組成について新しい知見が集められている。特に、AES とアルゴンイオンスパッタ法を併用することにより固体表面層の厚さ方向の組成分布を調べることが可能である。しかし、この方法で通常測定される厚さ方向の組成分布にはオージェ電子が 0.5~2 nm 程度の脱出深さ (Escape Depth) を有するため、順次、下の層からの情報が重畳し表面各層の真の組成分布を示さない。

F. Pons ら^{1,2)} は、最近オージェ電子の脱出深さを考

慮し下の層からの情報を分離することにより表面各層の真の組成分布を測定する方法 (微分組成分析法) を開発した。本研究では、F. Pons ら^{1,2)} の方法を硫酸水溶液中で Fe-30 Cr 合金, 304 および 316 ステンレス鋼表面に電気化学的に形成される不働態皮膜の分析に応用するとともに、得られる組成分布から合金成分および環境成分の表面過剰量を求め、表面過剰量と皮膜作成電位および鋼種との関係を調べた。

2. 実験方法

2.1 微分組成分析法

F. Pons ら^{1,2)} によると表面最外層 (第1層) の I 成分の原子の数 $n_1^{(1)}$ は (1) 式によって与えられる。

$$n_1^{(1)} = (H_1^{(0)} - k_1 H_1^{(1)}) / \alpha_1 \quad (1)$$

ここで、 $H_1^{(0)}$ はスパッタエッチング前の I 成分の最初のオージェピーク高さ、 $H_1^{(1)}$ は表面第一層がスパッタされた後の I 成分のオージェピーク高さ、 k_1 は I 成分の減衰率、および α_1 は I 成分の相対感度である。一般に、表面最外層から i 番目の原子層における I 成分の原子の数 $n_1^{(i)}$ は (2) 式によって与えられる。

$$n_1^{(i)} = (H_1^{(i-1)} - k_1 H_1^{(i)}) / \alpha_1 \quad (2)$$

ところで、(1) 式および (2) 式の成立においては I 成

* 〒060 札幌市北区北 13 条西 8 丁目 (Kita 13 Jo, Nishi 8 Chome, Kita-ku, Sapporo 060, Japan)

分のオージェピーク高さがオージェ電流すなわち I 成分の表面濃度に比例することおよびスパッタエッチングが各原子層均一に一定速度でおこなわれ、かつ特定成分の優先スパッタのないことが前提である。さて、スパッタ速度および α_I と k_I が既知であれば、各成分のオージェピーク高さからスパッタ時間との関係から各原子層における各成分の原子の数を求めることが可能である。 k_I は、さらに (3) 式によって与えられる。

$$k_I = \exp \left\{ -d \left(\frac{1}{\lambda_I \cos \theta_1} + \frac{1}{\lambda_P \cos \theta_2} \right) \right\} \quad (3)$$

ここで、 d は各原子層の厚さ、 λ_I は I 成分のオージェ電子の脱出深さ、 λ_P は一次電子の侵入深さ、 θ_1 はオージェ電子の分析器 (CMA) への受け入れ角、および θ_2 は一次電子の試料への入射角である。 k_I の推定には、 d , λ_I , λ_P , $\cos \theta_1$ および $\cos \theta_2$ の各値を知る必要がある。ここでは、吸着水の単原子層の厚さが、ほぼ 0.3 nm である⁸⁾ ところから表面の各原子層の厚さとして $d=0.3$ nm を仮定する。 λ_I の推算には酸素のオージェ電子 (510 eV) の脱出深さを $\lambda_o=0.8$ nm と仮定し、 λ_I がオージェ電子のエネルギーの平方根に比例する関係を用いた。また、 λ_P の推算にはアルミニウムに関する結果⁹⁾ より 2 keV の一次電子ビームに対して $\lambda_P=3.0$ nm と仮定した。さらに、試料と分析器および一次電子銃との幾何学的配置から $\cos \theta_1 \approx 0.75$ および $\cos \theta_2 = 0.5$ と仮定した。表 1 の第 2 欄には Fe (651 eV), Cr (529 eV), Ni (848 eV), O (510 eV) および S (152 eV) に対する k_I の推定値を示した。つぎに α_I の決定であるが、鉄を基準物質として選んだ。合金成分の相対感度 α_{Me} は同一条件下で純金属の Fe (651 eV), Cr (529 eV) および Ni (848 eV) のオージェピーク高さを測定し、オージェ電子の脱出深さおよび純金属の原子密度を考慮することより求めた。酸素の相対感度は化学量論組成の異なる鉄酸化物のオージェ分析結果⁵⁾ から、硫黄の相対感度はデータ表⁶⁾ から、同じくオージェ電子の脱出深さを考慮して求めた。表 1 の第 3 欄に α_I の値が示されている。なお、この方法の妥当性は

Table 1. k_I and α_I for component I.

I	Fe(651)	Cr(529)	Ni(848)	O(510)	S(152)
k_I	0.53	0.50	0.56	0.50	0.33
α_I	1.00	1.60	0.92	2.20	6.40

Table 2. The composition of the iron-base alloys in wt%.

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Co	Fe
Fe-30Cr	0.0043	0.0092	0.002	0.002	<0.001	0.02	29.0	0.008	<0.01	0.020	Balance
SUS 304	0.051	0.76	0.97	0.027	0.006	9.23	18.36	0.07	0.08	—	Balance
SUS 316	0.049	0.68	1.37	0.032	0.007	11.20	17.21	2.20	0.33	—	Balance

すでに Fe-30Cr について証明済み⁷⁾ である。

2.2 試料の調製と不動態皮膜の作成

用いた試料は Fe-30Cr 合金 ($1.0 \times 1.0 \times 0.15$ cm), 304 および 316 ステンレス鋼 ($1.0 \times 1.0 \times 0.2$ cm) である。表 2 には各試料の正確な組成が示されている。なお、304 および 316 ステンレス鋼はステンレス鋼腐食標準試料分科会 (腐食防食協会、ステンレス協会) が作成した標準試料である。Fe-30Cr 合金は 850°C で 15 分間真空焼鈍後、304 および 316 ステンレス鋼は 1100°C で 30 分間真空焼鈍後、水中で急冷をおこなった。つぎに、試料を、エメリー紙で順次 0/10 まで研磨し、さらに 0.5 μ m のアルミナ研磨剤でバフ研磨した後、アセトンで超音波洗浄をおこなった。用いた溶液は 0.5 M の硫酸水溶液であり電解セルに溶液を入れる前に溶液溜に精製窒素を通し完全に脱気した。試料をまず 0.5 M 硫酸水溶液中で 10 μ A/cm² の電流密度で定電流カソード還元した後、溶液をとりかえ不動態領域の所定の電位で 1 時間定電位アノード酸化をおこなった。アノード酸化した試料を再蒸留水で洗浄し無水エタノールと窒素で乾燥後、空気中での二次酸化を防ぐために液体窒素を満たした容器中に直接浸漬し保存した。

2.3 オージェスペクトルの測定

オージェスペクトルの測定には PHI 社のオージェ装置 540 A 型を用いた。試料をオージェ装置内の試料ホルダに取り付けた後、装置内の真空度を 2×10^{-6} torr 以上に保持した。外部から試料ホルダ中に液体窒素を連続的に流すことにより試料を -150°C に冷却した後、 5×10^{-5} torr の高純度アルゴンを導入し、500 eV、約 5 μ A/cm² のイオンビームを用いて試料表面をスパッタした。この条件下では、Fe-Cr 合金からクロムは鉄と同じ収率でスパッタされる⁸⁾ が、Fe-Ni 合金からニッケルは鉄に比べて低い収率でスパッタされる⁹⁾。また、不動態皮膜を取り除くに要するスパッタ時間とエリプソメータで測定した皮膜厚との関係から、この条件下での不動態皮膜の平均スパッタ速度を求めたところ、Fe-Cr 合金では 0.15 nm/min⁸⁾、Fe-Ni 合金では 0.23 nm/min⁹⁾ となった。スパッタによる試料のオージェスペクトルの経時変化の測定には 2 keV、40 μ A の一次電子ビームと 4 V、30 kHz の変調電圧を用いた。

3. 実験結果と考察

図1には0.5M 硫酸水溶液中で試料の電位を2分間隔で段階的に変えて測定した304および316ステンレス鋼のアノード分極曲線を示した。活性態における最大電流密度および不動態保持電流密度は、304の方が316に比べて大きな値を示している。図1にはFe-30Cr合金のアノード分極曲線は示されていないが、Fe-30Cr合金では-0.3V (NHE) 付近に活性態の最大電流密度が観

Fig. 1. Polarization curves of 316- and 304-stainless steels measured by using potential-step method.

Fig. 2. Auger spectra of the 316 stainless steel anodically oxidized for 1 hour at 0.545 V (NHE) in 0.5 M sulfuric acid solution.

Fig. 3. Peak to peak height of each component versus sputtering time.

測された。図2には一例として、0.5M 硫酸水溶液中0.545 V (NHE) で1時間アノード酸化した316ステンレス鋼表面のオージェスペクトルを示した。鋼成分である鉄、クロム、ニッケルおよびモリブデンの各オージェピークのほかに環境成分である酸素、硫黄および炭素のオージェピークが認められる。図3にはスパッタによる各成分のオージェピーク高さの経時変化を示した。(2)式より各原子層における各成分の原子の数を求めるには、まず図3の横軸を垂直に単原子層の厚さに相当するスパッタ時間間隔で区切る必要がある。ここでは、不動態皮膜のスパッタ速度がステンレス鋼とFe-30Cr合金(0.15 nm/min)とで等しいと仮定し、図3に示されるように単原子層の厚さ(0.3 nm)に相当するスパッタ時間間隔(2 min)で各成分の曲線をたてに区切ることにする。図3の各原子層における各成分のオージェピーク高さから(2)式を用いて計算した各成分の原子の数を各原子層に対してプロットすると図4および図5が得られる。すなわち、図4および図5は成分原子の数であらわされる厚さ方向の組成分布図である。両図のたて軸の単位は任意(a.u.)であるが、これは計算に相対感度を用いているためである。図4に示されるように各合金成分の原子の数は表面第8層以上では一定となり、バルクの合金成分の原子の数に相当する。ステンレス鋼のバルクの組成に対応する単原子層中の全金属成分の原子の数はステンレス

Fig. 4. Differential composition profile in depth expressed in terms of the number of atoms.

Fig. 5. Differential composition profile in depth expressed in terms of the number of atoms.

鋼の密度より計算することができ、 2.56×10^{15} atoms/cm² となる。すなわち、図4の表面第8層以上で一定となる合金成分の原子の数の総和 Σn_{M_0} が 2.56×10^{15} atoms/cm² である。したがって、各原子層における各成分の原子の数 n_i を atoms/cm² の単位であらわすためには n_i に $2.56 \times 10^{15} / \Sigma n_{M_0}$ を掛ければよい。

ところで、測定される厚さ方向の組成分布が In Situ での実際の組成分布とあまり変らないと仮定して、図4および図5よりステンレス鋼表面の各成分の表面過剰量を求めることにする。表面の熱力学¹⁰⁾では成分の表面過剰量を求めるのに、表面層のどの面を基準にとってもかまわないが、特定成分の表面過剰量がゼロになる面を基準に、すなわち分割表面 (Dividing Surface) として選ぶのが一般的である。ここでは、ステンレス鋼の主成分である鉄の表面過剰量がゼロとなる面を分割表面として選ぶことにする。具体的には、図4の n_{Fe} 曲線と横軸およびバルクの n_{Fe} に相当する横軸に水平な線との間の矢印で示される間隔すなわち δn_{Fe} および $-\delta n_{Fe}$ の総和がちょうどゼロになるところが分割表面となる。鉄の表面過剰量 Γ_{Fe} がほぼゼロになるのは、垂直の一点鎖線で示されるように表面第3層と第4層との間である。この分割表面におけるクロムおよびニッケルの表面過剰量 Γ_{Cr} および Γ_{Ni} は矢印で示される δn_{Cr} および δn_{Ni} の総和で与えられる。なお、モリブデンについては、316

ステンレス鋼の微量成分であるため表面過剰量を求めるだけの充分なオーグピークが得られないため、図4から除外した。環境成分である酸素および硫黄の表面過剰量 Γ_O および Γ_S を求めるには、溶液相の水の濃度および硫酸の濃度に相当する単原子層中の水分子の数 n_{H_2O} および硫酸分子の数 $n_{H_2SO_4}$ を知る必要がある。 n_{H_2O} および $n_{H_2SO_4}$ は溶液の密度および硫酸の密度より求めることができるが、図5のたて軸の単位は任意であるから、 Γ_O および Γ_S を求めるためには、 n_{H_2O} および $n_{H_2SO_4}$ の単位 (atoms/cm²) を前述した方法と逆の方法により任意の単位になおす必要がある。図5のたて軸から分割表面にかけて引かれた水平線は、それぞれ任意の単位であらわした n_{H_2O} および $n_{H_2SO_4}$ に相当する。したがって、 Γ_O および Γ_S は図5の垂直の矢印で示される δn_O および δn_S の総和として算出することができる。図6および図7には、このようにして求めた各成分の表面過剰量とアノード酸化電位との関係を示した。各成分の表面過剰量は鋼種に依存して変化し、不動態領域では $\Gamma_{Cr} = 1 \sim 3 \times 10^{15}$ atoms/cm²、 $\Gamma_{Ni} = 4 \sim 8 \times 10^{14}$ atoms/cm²、 $\Gamma_O = 3 \sim 6 \times 10^{15}$ atoms/cm² および $\Gamma_S = 2 \sim 8 \times 10^{14}$ atoms/cm² である。304 ステンレス鋼に比べて 316 ステンレス鋼の高耐食性 (特に孔食および隙間腐食に対する) は微量合金成分であるモリブデンによるものであるが、モリブデンは不動態皮膜中には濃縮しておらず¹¹⁾、なぜ微

Fig. 6. Surface excess, Γ_{Cr} and Γ_{Ni} as a function of anodic potential.
○: Fe-30Cr alloy
△: 304 stainless steel
□: 316 stainless steel

Fig. 7. Surface excess, Γ_0 and Γ_s as a function of anodic potential

○: Fe-30Cr alloy
 △: 304 stainless steel
 □: 316 stainless steel

量のモリブデンが耐食性に寄与するかについては明らかではない。モリブデンが不働態皮膜の内層を安定化する²⁾とか、欠陥の少ない皮膜を生成する¹²⁾とか、あるいは一度溶出したモリブデンがモリブデン酸イオン (MoO_4^{2-}) の形で皮膜の欠陥部に吸着して腐食を抑制する¹³⁾とか言われている。図6および図7の結果から、モリブデンは Γ_{Cr} および Γ_0 を減少させる効果のあることがわかる。モリブデン添加の効果を図1の分極曲線から検討してみると活性態の溶解電流および不働態保持電流ともに減少させる効果がある。しかし、鋼種によってはモリブデンの添加により不働態保持電流が増加する場合¹⁴⁾もあり、モリブデンの作用は複雑である。これはモリブデンの特殊な電気化学的特性によるものと考えられる。すなわち、モリブデンが不働態の電位領域では、鉄、クロムおよびニッケルは活性態にあり、また鉄、クロムおよびニッケルが不働態の電位領域ではモリブデンは過不働態にある。したがって、微量のモリブデンを含んだ合金が活性態にあるとモリブデンを除く他の成分が優先的に溶解し、逆に不働態にあるとモリブデンが優先的に溶解することが考えられる。この考えは活性態では合金表面にモリブデンが濃縮し、不働態領域ではモリブデンが欠乏するという実験結果¹⁰⁾からも支持される。ステンレス鋼表面に不働態皮膜を作成する場合には試料をカソ

ード還元後、不働態電位領域に保持するため試料は必ず活性態を通過して不働態化することになる。すなわち、不働態化の際にモリブデンの表面濃縮とそれに引き続くモリブデンの優先溶解が生じている。モリブデン添加により、なぜ Γ_{Cr} および Γ_0 が減少するかは明らかではないが、上述したように不働態皮膜生成時のモリブデンの特殊な電気化学的特性が関与しているものと考えられる。また、橋本¹²⁾が指摘するように欠陥の少ない皮膜の生成と密接に関連するものと思われる。しかし、これら表面過剰量が耐食性とどのような関係にあるかを検討するためには、今後さらに溶液の pH, アニオンの種類および濃度、あるいは温度を変えて種々の腐食環境下における鉄基合金の表面過剰量を測定する必要がある。

4. 結 論

微分組成分析法を用いて硫酸水溶液中で Fe-30Cr 合金、304 および 316 ステンレス鋼表面に電気化学的に形成される不働態皮膜の厚さ方向の組成分析をおこない、得られる組成分布から合金成分および環境成分の表面過剰量を求め、表面過剰量と皮膜作成電位および鋼種との関係を調べた。鉄成分の表面過剰量がゼロとなる分割面における他成分の表面過剰量は不働態領域で鋼種に依存して、 $\Gamma_{\text{Cr}} = 1 \sim 3 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$, $\Gamma_{\text{Ni}} = 4 \sim 8 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$, $\Gamma_0 = 3 \sim 6 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ および $\Gamma_s = 2 \sim 8 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$ となった。特に、316 ステンレス鋼の Γ_{Cr} および Γ_0 は 304 ステンレス鋼に比べて少なく、モリブデンは Γ_{Cr} および Γ_0 を減少させる効果がある。

(Received August 9, 1978)

文 献

- 1) F. Pons, J. Le Héricy & J. P. Langeron: *Surface Sci.*, **69**, 547, 565 (1977).
- 2) M. da Cunha Belo, B. Rondot, F. Pons, J. Le Héricy & J. P. Langeron: *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1317 (1977).
- 3) R. J. Archer: *Ellipsometry in the Measurement of Surface and Thin Films*, Symposium Proceedings, Nat. Bur. Stand. Misc. Pub., **256**, p. 255 (1964).
- 4) H. Kanter: *Phys. Rev.* **B1**, 2357 (1970).
- 5) M. Seo, J. B. Lumsden & R. W. Staehle: *Surface Sci.*, **50**, 541 (1975).
- 6) L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach & R. E. Werber: *Hand Book of Auger Electron Spectroscopy*, Second Edition (Physical Electronics Industries, Inc., Minnesota).
- 7) 瀬尾眞浩, 佐藤教男, 腐食防食協会春期学術講演予講集, p. 86 (1978). Submitted to *Surface Sci.*

- 8) 瀬尾眞浩, 佐藤教男, 防食技術, **27**, No. 4, 172 (1978).
- 9) M. Seo & N. Sato: *Corrosion Sci.*, **18**, No. 7, 557 (1978).
- 10) J. M. Blakely: Introduction to the Properties of Crystal Surfaces, International Series of Materials Science and Technology, Vol. 12 (Pergamon Press).
- 11) J. B. Lumsden & R. W. Staehle: *Scr. Metall.*, **6**, 1205 (1972).
- 12) 橋本功二, 浅見勝彦, 腐食防食協会春期学術講演予講集, p. 80 (1978).
- 13) H. Ogawa, H. Omata, I. Itoh & H. Okada: *Corrosion*, **34**, No. 2, 52 (1978).
- 14) K. Sugimoto & Y. Sawada: *Corrosion Sci.*, **17**, No. 5, 425 (1977).
- 15) K. Teramoto, K. Asami & K. Hashimoto: *Boshoku Gijutsu*, **27**, No. 2, 57 (1978).