高窒素添加オーステナイト系ステンレス鋼表面の XPS による解析

相 良 雅 之¹ 片 田 康 行¹ 小 玉 俊 明¹ 水 流 徹²

¹物質・材料研究機構

²東京工業大学大学院理工学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 67, No. 2 (2003), pp. 67-73

© 2003 The Japan Institute of Metals

Surface Analysis of High Nitrogen-Bearing Austenitic Stainless Steel Using XPS

Masayuki Sagara¹, Yasuyuki Katada¹, Toshiaki Kodama¹ and Tooru Tsuru²

¹National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047

²Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152-8552

Surface of high nitrogen-bearing austenitic stainless steel was analyzed by using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Test specimen was 23 mass%Cr-4 mass%Ni-Mo-free-1 mass%N stainless steels produced by nitrogen gas pressurized electroslag remelting (P-ESR) equipment. The specimens were polarized electrochemically in artificial seawater to passive region potential before the analysis. Pitting or crevice corrosion did not occur during the polarization. In XPS measurement, takeoff angles were changed to obtain information of depth distribution. It could be supposed that metal hydroxide exists at outer layer and oxide exists at inner layer in passive film. Passive film involved chromium and iron oxides are formed at the surface of stainless steel, and metallic chromium and iron exist at the inner layer. Spectra of N1s had mainly 2 peaks. The lower binding energy peak indicates nitrogen atoms or nitrides existed at inner layer of the passive film. The effect of polarization condition on the state of surface was determined. The degree of nitrogen concentration at inner layer increased with polarization potential.

(Received September 24, 2002; Accepted December 4, 2002)

Keywords: stainless steel, nitrogen, localized corrosion, passivity, chloride ion, X-ray photoelectron spectroscopy

1. 緒 論

ステンレス鋼の窒素添加により付与される性能の一つに、塩化物環境で発生する孔食やすき間腐食などの耐局部腐食性の向上が知られている。窒素は省資源やリサイクルの観点からも好ましい添加元素であると考えられる。ステンレス鋼の耐孔食・すき間腐食性を向上させるその他の代表的な元素としては、クロムやモリブデンが挙げられる。クロムは窒素の固溶度を上昇させる元素であり、ステンレス鋼を高窒素化するという観点からは必須な元素である。一方、モリブデンは窒素との複合添加により、耐食性を向上させるシナジー効果があることが報告されている¹⁻⁵⁾。このため、窒素が耐局部腐食性を向上させる効果を有効に発現させるためにはモリブデンは有用な元素であると考えられる。しかし、ステンレス鋼を高窒素化することで、耐食性を確保するのに必要なモリブデン量は低減できると考えられる。

窒素による耐局部腐食性の向上効果に関する研究は、これまでも多くの研究者により行われており⁶⁻¹¹⁾、また現在でも行われている。耐孔食・すき間腐食性向上の機構についても、溶出した窒素がピットやすき間内溶液中で耐局部腐食性向上に寄与することや、表面に N が濃縮していることなどが報告されている。しかし、これらの機構については十分明

らかになっていない部分もあると言われている¹²⁾。この理由の一つとして、鋼に対する窒素の溶解度が低いために十分な窒素添加量のステンレス鋼が得難いことがあると考えられる。ステンレス鋼に対する窒素添加量を増加する手段には、加圧下での溶解鋳造法¹³⁾や、窒素ガス雰囲気での固相吸収処理法などがある。このうちの前者に分類される窒素ガス加圧式 ESR (Electro-slag remelting) 法では、予め成分調整されたステンレス鋼と窒化物粉末から構成される一次電極を高圧窒素雰囲気中で再溶解する。その結果、オーステナイト系ステンレス鋼に約 1% の窒素を添加することが可能¹⁴⁾になる。

また、ステンレス鋼の耐食性は表面に形成される不働態皮膜によって主に維持されている。このため、窒素添加ステンレス鋼においても表面解析を行うことによりその耐食性向上機構が検討されてきた¹⁵⁻¹⁸⁾。ステンレス鋼の表面を解析する手法の代表的なものとして XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) や AES (Auger Electron Spectroscopy) などが挙げられる。これらの分光法は固体表面から数 nm 程度の深さからの情報のみを得られるという特徴を持つため、ステンレス鋼の不働態皮膜を分析する有用な手法であると言える。

そこで本研究では、加圧式 ESR 法を用いて得られた高窒素添加オーステナイト系ステンレス鋼が塩化物環境で不働態化した状態の表面を XPS により解析した。また、得られた結果について窒素の挙動に着目し、その耐食性向上機構につ

Table 1 Chemical composition of the specimen (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al	O	N
0.034	0.11	0.096	0.005	0.002	4.53	23.3	0.02	0.018	0.002	0.96

いて考察した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材には加圧式 ESR 法を用いて作製した窒素添加ステンレス鋼を用いた。供試材の成分を Table 1 に示す。窒素添加ステンレス鋼の主成分は 23%Cr-4%Ni-1%N であり、得られた鋼塊を切断、熱間鍛造、熱間圧延した後、溶体化熱処理を施した。得られた溶体化処理材がオーステナイト単相であることを光学顕微鏡観察によって確認した。供試材は機械加工により直径：15 mm×厚さ：3 mm の円盤状に切り出し、中央の約 11 mmφ の部分を試験面とした。試験面を含む平滑面をエメリー紙で #1200 まで湿式研磨しアセトンおよび純水で超音波洗浄した。

2.2 アノード分極測定

分極試験には 3 電極式のセルを用いた。対極には Pt 板を、参照極には飽和カロメル電極(SCE)を使用した。以下、電位の表記には SCE 基準を用いることとする。試験溶液には人工海水(ヤシマ薬品製、金属腐食試験用)を用いた。試験温度は 35℃ とした。動電位分極測定では試験溶液を Ar ガスで 1 h 以上脱気し、試験片を 10 min 浸漬した後、浸漬電位からアノード方向に 20 mV/min の掃引速度で分極した。また、定電位測定では動電位測定と同様に脱気、浸漬した後、各設定電位に分極した。定電位分極試験の終了後、試験面を純水で洗い流してから乾燥し、分析試験を実施した。

2.3 XPS による表面分析

窒素添加ステンレス鋼の表面分析には XPS(Physical Electronics 社製、Quantum2000)を用いた。励起 X 線源には mono-Al K α ($h\nu = 1486.6$ eV) を使用し、分析面積は約 200 $\mu\text{m}\phi$ とした。分析は定性分析(ワイドスキャンスペクトル)を pass energy: 187.85 eV で測定し、状態分析(ナロースキャンスペクトル)を pass energy: 23.50 eV で測定した。光電子の取り出し角度は試料表面に対して 90° とし、表面深さ方向の情報を得るために、適宜 45°, 30° の条件でも測定を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 窒素添加ステンレス鋼のアノード分極挙動

Fig. 1 に 23%Cr-4%Ni-1%N 鋼の人工海水、35℃ におけるアノード分極曲線を示す。浸漬電位付近(約 -290 mV vs. SCE)から電流の増加が認められ、-100 ~ +600 mV の範囲では約 $0.1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ のほぼ安定した不動態保持電流が観測された。また、測定中に孔食およびすき間腐食は発生しな

Fig. 1 Anodic polarization curve of 23%Cr-4%Ni-1%N in artificial seawater at 35℃ (deaerated).

Fig. 2 Current as a function of time for 23%Cr-4%Ni-1%N polarized to -100 mV vs. SCE in artificial seawater at 35℃ (deaerated).

った。

Fig. 2 には 23%Cr-4%Ni-1%N 鋼を人工海水において -100 mV vs. SCE に定電位分極した条件での電流変化を示す。Fig. 1 の結果から -100 mV は不動態域であると考えられる。分極開始直後から試験終了まで不動態保持電流は減衰傾向にあり、電流と時間の対数には傾き約 -1 の直線関係があった。従って、形成されている不動態皮膜の厚さは時間の対数に対して直線的に増加しているものと考えられた¹⁹⁾。また、120 min の試験中、孔食やすき間腐食などの発生は認められなかった。

3.2 窒素添加ステンレス鋼の表面分析

人工海水中、-100 mV において 2 h 定電位分極した 23%

Cr-4%Ni-1%N 鋼表面の XPS によるワイドスキャンスペクトルを Fig. 3 に示す。Fe, Ni, Cr, N, O, C のそれぞれのピークが検出され、主に Fe が富化した酸化皮膜を形成していると考えられた。

また同様の条件での Ni, Fe, Cr, O, N のピーク近傍におけるナロースキャンスペクトルを Fig. 4 に示す。O1s のスペクトルについては 530 eV および 531~532 eV 付近に計 2 つのピークが認められ、それぞれ金属等の酸化物の O および水酸基(OH)の O であると考えられた。Cr, Fe, Ni の 2p_{3/2} スペクトルは金属状態のピークと酸化物状態のピークがそれぞれ現れた。Cr および Fe 酸化物は主に 3 価の状態であると考えられた。また、Ni については 2 価の水酸化物状態であると考えられた。一方、N1s については 398.0 eV 付近と 400.0 eV 付近に計 2 つのピークが検出された^{20,21)}。前者のピークは固溶状態の N または窒化物の状態と考えられ、後

者のピークは N-O もしくは N-H の結合に起因するピークであると考えられる。

3.3 最表面の深さ方向についての情報

窒素添加ステンレス鋼が不動態化した状態で表面の深さ方向の XPS 分析を試みた。Fig. 5 に人工海水中、-100 mV で 2 h 定電位分極した試料表面の、光電子取り出し角度を 30°, 45°, 90° と変化させたナロースキャンスペクトルを示す。光電子の取り出し角度を変化させた測定では、取り出し角の低い測定において極表面の情報が得られ、取り出し角の高い測定ではより内層までの情報が得られる。O1s のスペクトルからは、低い取り出し角の測定で Metal-OH のピークが比較的高く現れ、また、高い取り出し角の測定で Metal-O のピークが高く現れた。このことから、表面に形成された酸化皮膜は表面側で水酸化物の比率が高く、内層側では酸化

Fig. 3 Wide scan XPS spectrum recorded after polarization of 23%Cr-4%Ni-1%N at -100 mV vs. SCE in artificial seawater for 2 h.

Fig. 4 Narrow scan XPS spectra recorded after polarization of 23%Cr-4%Ni-1%N at -100 mV vs. SCE in artificial seawater for 2 h: (a) Ni2p_{3/2}, (b) Fe2p_{3/2}, (c) Cr2p_{3/2}, (d) O1s and (e) N1s.

Fig. 5 XPS spectra recorded after polarization of 23%Cr-4%Ni-1%N at -100 mV vs. SCE in artificial seawater for 2 h: (a) Fe2p3/2, (b) Cr2p3/2, (c) O1s and (d) N1s. The take off angles were changed.

物の比率が高い皮膜が形成されているものと考えられる。一方, Cr および Fe のスペクトルからは低角度側の測定で酸化物のピークが, 高角度側の測定で酸化物および金属状態のピークが得られており, 表面に酸化物皮膜が形成されていることが確認された。N1s のピークについては, 高角度の測定で検出された 398.0 eV 付近のピークが低角度の測定では殆ど検出されないことから, 固溶状態あるいは窒化物状態にある N は内層に存在するものと考えた。一方で, 400.0 eV 付近に認められた N-O もしくは N-H の結合に起因するピークは取り出し角度の依存性が殆どないことから, 表面吸着状態にある N であると考えられる。

以上, Fe および Cr の高い取り出し角度のスペクトルより金属状態のピークが得られた。また N1s スペクトルのうち低結合エネルギー側のピークは内層, つまり酸化皮膜と母材界面の母材側(母材の最外層)に存在するものと考えた。これについては後の項で述べるが, この低結合エネルギー側の N と Fe, Cr, Ni の金属状態のピーク強度比から母材の最外層における Fe, Cr, Ni, N の比率を試算した。なおこの計算においては各元素の感度係数を Ni2p3/2 : 2.31, Fe2p3/2 : 1.96, Cr2p3/2 : 1.62, O1s : 0.73, N1s : 0.50 とした。

3.4 表面皮膜の構成

窒素添加ステンレス鋼の表面に形成される不働態皮膜の構成について検討した。Fig. 6(a)に表面皮膜中のカチオン分率に及ぼす分極電位の影響について示す。Fe³⁺ は分極電位の上昇とともにわずかに濃度が高くなり, Cr³⁺ は濃度が低下した。Ni²⁺ については明瞭な傾向が現れなかった。また, Fig. 6(b)には表面皮膜中のカチオン分率に及ぼす溶液の pH の影響について示す。なお, 分極電位は -100 mV vs. SCE とした。溶液の pH の低下に伴って Fe³⁺ の濃度は低下し, 逆に Cr³⁺ の濃度が上昇した。pH : 2 の溶液中で分極した場合には Ni²⁺ は検出されなかった。人工海水中で形成される不働態皮膜は貴な電位側で Fe³⁺ の濃度が上昇し, また, 低 pH 側で Cr³⁺ の濃度が上昇する傾向にあった。

また, 窒素添加ステンレス鋼表面に形成された不働態皮膜厚さを, Cr2p3/2 の光電子強度を用いて計算により見積もった。十分な厚さを持つ金属層(M)上に厚さ d の酸化皮膜層(F)が形成されているとすると, M および F より得られる光電子強度 I_M, I_F の比は次式で与えられる^{22,23}。

$$I_F/I_M = C X_F/X_M [\exp \{d/(\lambda \sin \theta) - 1\}] \quad (1)$$

ここで, C は金属層, 酸化皮膜層がそれぞれ十分な厚さを有

Fig. 6 Passive film composition of 23%Cr-4%Ni-1%N: (a) effect of polarization potential in artificial seawater and (b) effect of pH (-100 mV).

したときの強度比に対応する定数, X_M , X_F はモル分率, θ は試料表面に対する光電子の取り出し角度を表す. また Cr の光電子の運動エネルギー約 900 eV に対して酸化物中の平均自由行程を $\lambda = 2.0$ nm と仮定した²⁴⁾. Fig. 7 に計算された皮膜厚さと分極電位の関係を示す. Fig. 7 によると表面には数 nm オーダーの不働態皮膜が形成され, その膜厚は分極電位が貴になるほど厚くなる傾向にあった. この膜厚のオーダーや分極電位による膜厚の増加傾向は, 杉本ら^{25,26)}がエリプソメトリーによって測定した中性 1 mol/L Na_2SO_4 溶液中での Fe-25%Cr 合金や 18-8 ステンレス鋼表面に形成される不働態皮膜の解析結果と一致した.

Fig. 7 Calculated thickness of passive film after anodic polarization in artificial seawater.

3.5 内層の構造に及ぼす環境因子の影響

XPS において光電子の取り出し角度を変化させたスペクトルから, 表面の深さ方向の構造や元素の分布について解析を試みた. その結果, 3.3 でも述べたように酸化皮膜と母材界面の母材側に低結合エネルギー側の N が存在しているものと考えた. そこで, この母材最外層における Fe, Cr, Ni, N の比率を, 分極条件を変化させて試算した. Fig. 8(a)に母材最外層における各元素の構成比と分極電位の関係について示す. なお, 括弧内の数字はバルク金属の原子分率を表している. Fe および Cr はバルク組成よりも濃度が低下しているが, Ni および N は濃化傾向にあった. 特に N は濃化が認められ, その傾向は分極電位の上昇に伴って高くなった. また, Fig. 8(b)に母材最外層における構成比に及ぼす溶液の pH の影響について示す. 各元素の濃化傾向に対して溶液の pH は殆ど影響を及ぼさず, N の富化は pH : 8 および pH : 2 のいずれの場合にも同程度であった. なお, 同様の試験を高濃度塩化物環境においても実施した. すなわち, 20% NaCl 溶液中で +300 mV に 2 h 定電位分極した結果, 見積もられた N 濃度は人工海水のものと同様であった.

母材最外層に濃化している窒素について, 他の元素との profile を比較した. Fig. 9 に Ar^+ スパッターを用いながら XPS により各元素の検出を行った深さ方向の profile を示す. なお, 試料には +700 mV で定電位分極したものをを用いた. 各元素の profile を比較すると, 表面には Fe および Cr の酸化物が形成され, 内層で N および Ni が濃化している傾向が認められた. 酸化物の厚さについては Fig. 7 で得られた結果が厚さ約 5 nm であったことから, 本測定の結果と良く一致していると考えられた. また O の profile との比較から, N の濃化位置については酸化物よりも内側の, 母材最外層に存在するものと考えられた. 一方, 窒素の存在状態に

Fig. 8 Film/matrix interface composition of 23%Cr-4%Ni-1%N: (a) effect of polarization potential and (b) effect of pH. The numerals in parenthesis show the atomic concentration of base metal.

Fig. 9 XPS depth profile of 23%Cr-4%Ni-1%N at +700 mV vs. SCE in artificial seawater for 2 h.

については Fig. 5(d) から固溶状態ないしは窒化物の状態が認められたが、Fig. 9 からは窒化物を形成すると考えられる Fe(Fe_4N) や Cr(CrN , Cr_2N) の profile は N の profile とは必

ずしも一致しなかった。母材最外層における窒素の存在状態については更なる考察が必要であると考えられる。

ステンレス鋼のすき間腐食発生過程においては、(1)不働態

化状態でわずかに溶出した金属イオンの加水分解反応により H^+ が生成するためにすき間内溶液の pH が低下する。(2) pH が低下したすき間内溶液では、金属イオンの溶出が加速されるために pH は更に低下する。この(1)と(2)が繰り返し生じる結果、すき間腐食として進展するものと考えられる。窒素による耐局部腐食性の向上機構については、溶解に伴って NH_4^+ を形成する際に H^+ を消費し、ピット内あるいはすき間内部の pH 低下を抑制すること²⁷⁾、あるいは NO_3^- として孔食内壁に吸着し、貴な電位域での孔食成長を抑制すること^{28,29)}などが言われている。今回、窒素添加ステンレス鋼では中性、酸性いずれの塩化物水溶液環境においても、また、中性の高濃度塩化物水溶液環境でも不動態皮膜形成時に母材最外層に窒素が濃化している可能性が示唆された。皮膜直下の窒素の存在状態については明確にされなかったが、原子分率にして母材の数倍量の窒素が存在すると見積もられた。こうした窒素がすき間腐食発生の初期段階(誘導期間)、つまり pH 低下過程において NH_4^+ や NO_3^- などの形態ですき間腐食の発生を抑制している可能性が考えられた。

4. 結 論

窒素を約 1 mass% 添加したオーステナイト系ステンレス鋼の不動態化状態で形成される表面皮膜を XPS により解析した結果、以下のことがわかった。

(1) 表面の不動態皮膜は主にクロムや鉄の酸化物で形成され、その内層には固溶状態あるいは窒化物の状態で窒素が存在する。

(2) すき間腐食が発生する以前の中性塩化物溶液における不動態化状態で既に、窒素が内層に濃化する傾向がある。また、酸性溶液中でもその濃化傾向は大きく変わらない。

(3) 内層に濃化する窒素は分極電位の貴化に伴って濃度が上昇する。

本研究にあたって、XPS による解析をご指導、ご協力いただいた住友金属テクノロジー㈱ 薄木智亮氏、速水弘子氏

に深く感謝します。

文 献

- 1) J. E. Truman, M. J. Coleman and K. R. Pirt: Br. Corros. J. **12**(1977) 236-238.
- 2) R. Bandy and D. Van Rooyen: Corrosion **41**(1985) 228-233.
- 3) R. C. Newman and T. Shahrabi: Corros. Sci. **27**(1987) 827-838.
- 4) Claes-Olof A. Olsson: Corros. Sci. **37**(1995) 467-479.
- 5) R. F. A. Jargelius-Pettersson: Corros. Sci. **41**(1999) 1639-1664.
- 6) M. Janik-Czachor, E. Lunarska and Z. Szklarska-Smialowska: Corrosion **31**(1975) 394-398.
- 7) S. Azuma, H. Miyuki and T. Kudo: ISIJ Int. **36**(1996) 793-798.
- 8) S. J. Pawel, E. E. Stansbury and C. D. Lundin: Corrosion **45**(1989) 125-133.
- 9) P. R. Levey and A. van Bennekom: Corrosion **51**(1995) 911-921.
- 10) R. C. Newman and T. Shahrabi: Corros. Sci. **27**(1987) 827.
- 11) H. Yashiro, D. Takahashi, N. Kumagai and K. Mabuchi: Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.) **47**(1998) 591-598.
- 12) K. Osozawa: Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.) **47**(1998) 561-569.
- 13) T. Koga, T. Shimizu, T. Noda, M. Okabe and A. Komase: CAMP-ISIJ **14**(2001) 1193.
- 14) Y. Katada, H. Uno and T. Kodama: CAMP-ISIJ **13**(2000) 356-357.
- 15) A. Sadough Vanini, J. P. Audouard and P. Marcus: Corros. Sci. **36**(1994) 1825-1834.
- 16) Y. C. Lu, R. Bandy, C. R. Clayton and R. C. Newman: J. Electrochem. Soc. **130**(1983) 1774-1776.
- 17) R. D. Willenbruch, C. R. Clayton, M. Oversluizen, D. Kim and Y. Lu: Corros. Sci. **31**(1990) 179-190.
- 18) I. Olefjord and L. Wegrelius: Corros. Sci. **38**(1996) 1203-1220.
- 19) T. Ohtsuka: Materia Japan **34**(1995) 1037-1041.
- 20) F. Honda and K. Hirokawa: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **10**(1977) 125.
- 21) M. Grunze: Surface Sci. **81**(1979) 603.
- 22) The Surface Science Society of Japan: Xsen-Koudennshi-Bunkouhou, (Maruzen, Tokyo, 1998) pp. 193-196.
- 23) S. Hofmann and J. M. Sanz: Surf. Interface. Anal. **15**(1980) 175.
- 24) S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn: Surface and Interface Analysis **11**(1988) 577-589.
- 25) K. Sugimoto and S. Matsuda: Mater. Sci. Eng. **42**(1980) 181-189.
- 26) S. Mastuda, K. Sugimoto and Y. Sawada: J. Japan Inst. Metals **39**(1975) 848-856.
- 27) K. Osozawa and N. Okato: Passivity and its Breakdown on Iron Base Alloys, NACE, Huston (1976) 135.
- 28) T. Misawa and H. Tanabe: ISIJ Inter. **36**(1996) 787-792.
- 29) H. Ohno, H. Tanabe, A. Sakai and T. Misawa: Zairyo-to-Kankyo, (Corros. Eng.) **47**(1998) 584-590.