

大気中長期放置により Mo 添加ステンレス表面に形成された 不動態皮膜の G I X S による構造解析

JFE スチール株式会社 スチール研究所

名越正泰*、槇石規子、河野崇史、濱田悦男、石井和秀、岡田修二
(*実験責任者)

1. 目的

高い耐食性を有するため屋内外で多用されるステンレス鋼の耐腐食性能は、Cr 濃度とともに向上し Mo 添加によりさらに向上する。ステンレス鋼が腐食しにくいのは、表面に形成される厚さ数ナノメートルの緻密な極薄酸化皮膜（不動態皮膜）によると考えられている。X 線光電子分光法（XPS）などの表面分析法、エリプソメトリ、あるいはラマン分光などを用いて不動態皮膜の組成や化学的な状態、厚み等の解析は着実に進んできたが[1]、Cr 濃度や Mo 添加効果など鋼成分変更の効果が不動態皮膜の性質に与える微視的メカニズムについては不明な点が多い。我々は、Cr や Mo の耐食性向上効果の本質に不動態皮膜の結晶構造の観点から迫るべく、微小角入射 X 線散乱（GIXS）測定を実施している[2]。対象としているステンレス鋼は、その耐食性の高さから、関西空港ビルの屋根など腐食環境の厳しい部位に実際に使用されている高 Cr フェライト系のステンレス鋼であり[3]、用いた試料は、これを模擬してラボで製造した Fe-Cr(Mo)合金である。

2005B 期の本プログラム実験（2005B0934）では、研磨後から大気暴露初期（1週間～10日後）の高 Cr ステンレス鋼の不動態皮膜について GIXS 測定を実施し、厚さ 2nm ~ 3 nm の表面酸化層からの X 線散乱パターン（以下、GIXS パターンと記す）測定に成功した。GIXS パターンには、Cr₂O₃などの回折ピークとブロードな構造が見られたことから表面酸化層には結晶質と非結晶質が混在していることが明らかになったが、母材組成依存性、特に Mo 添加による結晶構造の明確な変化を見出すことはできなかった[2]。この要因として次の二点を考えた。

- (1) 研磨後経過時間の影響： ステンレス鋼の不動態皮膜の組成は、時間を経て変化することが知られている[4]。2005B では、研磨後短時間の状態を評価した。添加元素の効果は実環境下で長期間保持されることで不動態皮膜が変化する際に発現する可能性が考えられる。
- (2) 表面不純物の影響： 2005B では、一試料ごとに研磨を実施した。試料毎で研磨や洗浄時に不純物の混入程度等の違いにより不動態皮膜の結晶構造が影響を受けた可能性が考えられる。

これらの点を明確にして、不動態皮膜の結晶構造における Cr や Mo の効果を解明することが本研究課題の目的である。

2. 実験方法

2.1 試料

前述の点を明確にするため、次の試料を準備して GIXS 測定を実施した。

【シリーズ A】前節(1)の観点から、2005B で使用した試料そのものを再度測定に供した。Cr および Mo 濃度 (目標値) が、30Cr-2Mo、30Cr-0Mo、19Cr-2Mo、19Cr-0Mo (数字は mass%) のラボ真空溶解した鋼塊を厚さ 3 mm に熱間圧延した。この鋼板から 40 mm x 40 mm x 3 mm^t の試験片を切り出し、鏡面平面研磨を施したものである。2005B で測定後、試料を屋内 (シリカゲルをいれた室内のデシケータ、室温) で約 8 ヶ月間保管した。この試料を用いて、不動態皮膜の構造に変化が生じているか、さらにその変化に Cr 濃度および Mo 添加の有無で差異があるかどうかを解明することを目的とした。

【シリーズ B】前節(2)の観点から、2005B シリーズと同じ鋼片から、比較する試料を一つの治具に装着し同時に研磨した試料を新たに作製した。シリーズ A と同じ熱間圧延材から 25 mm x 25 mm x 3 mm^t の試験片を切り出し、粗研磨から仕上げまで一つの治具にセットして同時に鏡面平面研磨を施した。(1)の影響も考慮し、研磨後 3 ヶ月間シリカゲルをいれた室内のデシケータで保管した後に測定に供した。試料準備の試料間差を極力減らして、Cr 濃度および Mo 添加の有無で差異があるかどうかを明確にすることを目的とした。

2.2 GIXS 測定

GIXS は、X 線を試料表面で全反射する角度で入射し、X 線の浸入深さを数 nm に制限することにより下地からの回折を抑えて、表面の薄膜からの散乱を精度よく検出する手法である。測定は、SPring-8 のビームライン BL46XU で実施した。Si (111) モノクロメーターで単色化された約 19.9 keV の X 線 (幅約 2 mm) を試料面に対し 0.1° 角度で入射し、In-plane モードで X 線散乱パターンを測定した。散乱角 (2θ) を 3° ~ 26° の間を 10 sec./point でスキャンすることを数回繰り返し、得られた散乱パターンを積算した。

今回は 2005B の実験より多数の試料についてデータを得る必要がある。2005B のデータを検討した結果、測定時間を短くしても不動態皮膜の結晶構造に関する議論ができることがわかったため、今回は繰り返し回数を 2005B の 1/3 ~ 1/2 とした。また、2005B より測定角度範囲、特に高角度側、を狭くした (2005B: 5° ~ 35°)。さらに、SPring-8 スタッフのご尽力により、前回よりルーチンの測定できるシステムが構築されておりスムーズに実験を行うことができた。以上より、2005B より少ないシフト数にもかかわらずより多くの試料について GIXS 測定を行うことができた。

3. 実験結果および考察

3.1 2005B シリーズ

図1に、30Cr-2Mo、30Cr-0Mo、19Cr-2Mo、および19Cr-0Moの、研磨後1週間~10日後のGIXSパターン(2005Bと記載)と、今回得られた研磨後約8ヶ月後のGIXSパターン(2006Aと記載)を比較して示す。GIXSパターンにはブロードな構造と主に Cr_2O_3 に帰属される回折ピークが見られる。

全ての試料の研磨後約8ヶ月後のGIXSパターンには、回折角で 8° 付近の広い範囲で散乱強度が増加していることがわかる(緑の矢印)。このことは、室内に放置することにより表面酸化層が変化することを明確に示している。強度が増加した回折角領域には $-\text{FeOOH}$ や Fe_3O_4 の回折ピークが存在することから、これらの化合物と類似した結晶性の低い物質が表面に存在する可能性が考えられる。放置の時間経過に伴い試料表面において、大気中の水分や酸素によりFe原子を主体とする腐食が進行したものと推定している。

結晶相に由来するシャープなピークの時間経過による変化を評価するために、2006AのGIXSパターンから2005Bのパターンを差し引いたものを図2に示した。全ての試料に共通して、前述の 8° 付近の強度が増加していること、および2005Bで同定された、CrO(あるいは Cr_3O_4)に帰属されるピークおよび同定不能であったピーク(図ではukと表示)の強度が低下していることがわかる。(30Cr-2Moで 8° 付近の強度増加が明瞭でないのは、2005Bのパターンにおいて低角度でのバックグラウンドが2006Aのものと比較して高いことによる。)一方、 Cr_2O_3 ピーク強度の変化は試料によ

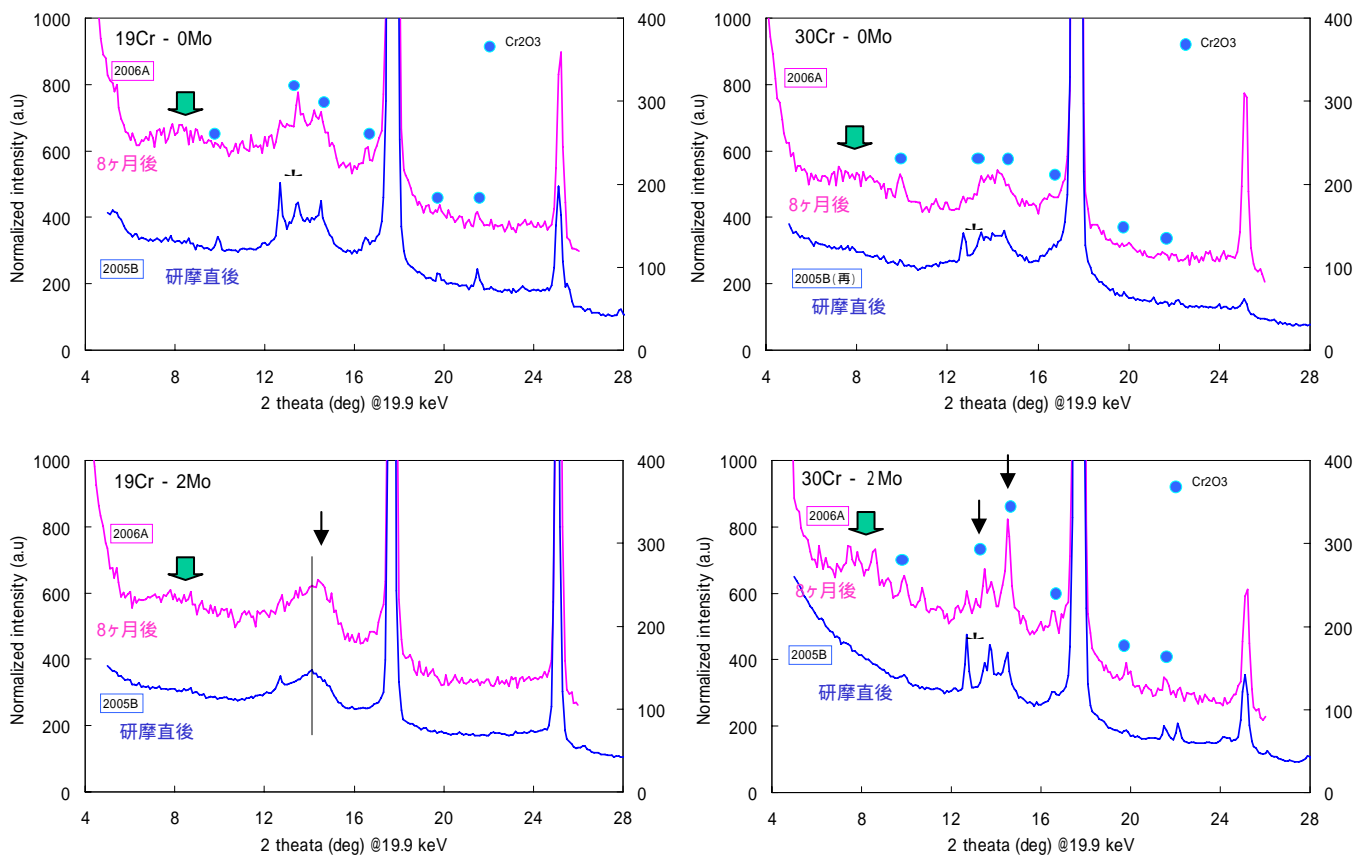


図1 19Cr-0Mo鋼、19Cr-2Mo鋼、30Cr-0Mo鋼、および30Cr-2Mo鋼の、研磨後1週間~10後のGIXSパターン(2005B)と研磨後約8ヶ月後のGIXSパターン(2006A)の比較

って異なっている。
 19Cr-0Mo 鋼では、明らかに Cr_2O_3 のピーク強度が減少している。19Cr-2Mo 鋼および 30Cr-0Mo 鋼では、 Cr_2O_3 のピークの明確な強度変化は見られない。30Cr-2Mo 鋼では Cr_2O_3 のピーク強度が増加している。これらの結果から、8ヶ月間の屋内大気放置により結晶性 Cr_2O_3 は、Cr 濃度増加あるいは Mo 添加により増加する（あるいは減少を抑制する）可能性が考えられる。

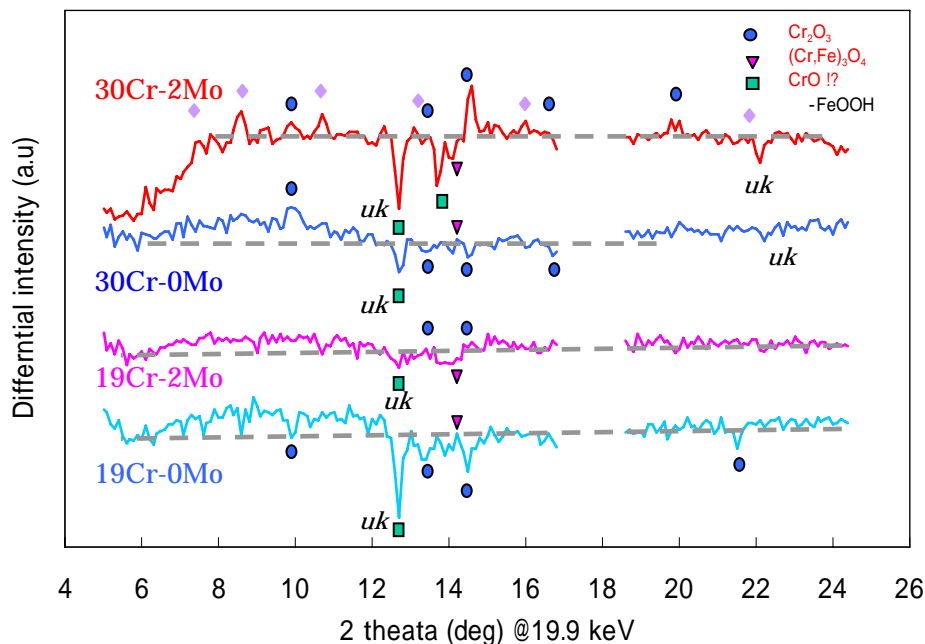


図2 2006A の GIXS パターンから 2005B のパターンを差し引いた散乱パターンの差

ステンレス鋼の不動態皮膜の結晶構造に関する報告は少ないが、STM や AFM を用いた研究では、Fe-22Cr および Fe-18Cr-13Ni 合金の不動態皮膜では内層に Cr_2O_3 結晶がアイランド状に観測され、長時間アノード分極するとアイランドの合体が進み皮膜の結晶性が高くなることが報告されている [5]。今回得られた結果は、特に 30Cr-2Mo 鋼では、研磨後から大気中で長期間放置した表面においても Cr 酸化物の結晶性が高くなる、あるいは結晶化が進む可能性を示している。

3.2 2006A シリーズ

図3に、同時に研磨を行い約3ヶ月屋内放置した 30Cr-2Mo、30Cr-0Mo、19Cr-2Mo、および 19Cr-0Mo の GIXS パターンを示す。GIXS パターンは試料によって異なっており、結晶相からの回折ピークが強く現れているものと非晶質相のブロードなピークが主体のものが存在する。試料により結晶質成分と非晶質成分の存在割合が異なることを示している。

結晶相と非晶質成分との散乱強度関係を鋼組成と比べてみる。Mo の添加有無：30Cr 鋼では Mo 添加鋼のほうが非晶質の散乱強度に対する結晶相の回折ピーク強度が相対的に強いのに対し、19Cr 鋼では Mo を添加していない鋼のほうが結晶相の回折ピーク強度が相対的に高い。Cr 濃度：Mo を添加していない鋼では 19Cr のほうが結晶相の回折ピーク強度が強いのに対し、Mo 添加鋼では 30Cr 鋼のほうが結晶相の回折ピーク強度が相対的に高い。このように、結晶相と非晶質成分との散乱強度関係は、鋼組成に対して系統的に変化していない。そのため、Cr 濃度増加や Mo 添加による不動態皮膜の結晶構造変化の有無を確かめることができなかった。

以上の結果は、研磨後1週間から10日間経過して測定した 2005B の結果 [2] と定性的に一致して

いる。2005B では試料ごとに研磨したため、同様鋼組成以外の要因、例えば研磨の条件の微妙な違いや研磨時に混入した不純物などの影響で酸化皮膜中の結晶成分と非晶質成分の存在割合が変化しているものと推定した。しかし今回の結果は、同時に研磨したため、研磨条件の違いは極力抑制されていると考えている。それでも結果は 2005B 実験と定性的に一致した

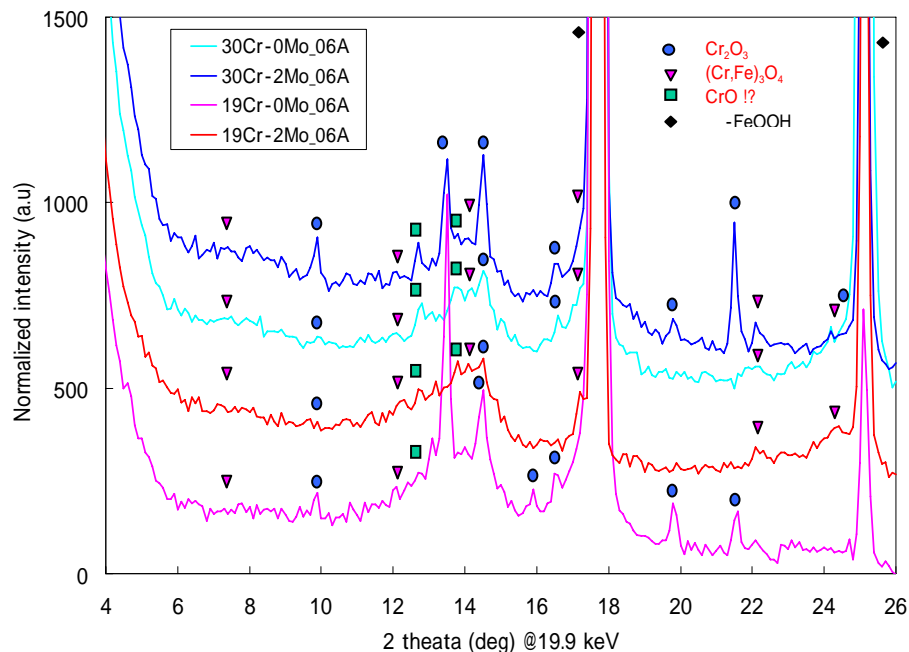


図3 同時に研磨を行い約3ヶ月屋内放置した30Cr-2Mo、30Cr-0Mo、19Cr-2Mo、および19Cr-0MoのGIXSパターン

ため、結晶成分が多いかどうかは研磨条件によらず、鋼の何らかの性質に依存する可能性があると考えている。

3.1および3.2の結果を合わせて考えると、研磨面の不動態皮膜の結晶構造における合金元素の効果は、組成の異なる試料間で、時間軸で1点のGIXSパターンを比較しただけでは得られず、時間変化を調べて始めて明らかにできる可能性がある。このことは、CrやMoの添加は、腐食(今回は大気放置)時における不動態皮膜の結晶構造の変化に影響を及ぼす可能性を示唆している。

4.まとめ

高い耐食性向上効果を有するMo添加がフェライト系ステンレスの不動態皮膜結晶構造に及ぼす影響を解明すべく、高純度Cr-Mo合金表面をGIXSにより調査した。今回の主な試料は、2005Bの課題研究において研磨初期状態で測定し約8ヶ月経過した合金、および同時研磨を実施し約3ヶ月経過した合金である。得られた主な結果を下記に示す。

- (1) 2005Bで使用した試料を約8ヶ月後に測定した結果から、屋内で長時間放置することにより、不動態皮膜の結晶構造が変化することを明らかにした。
- (2) すべての合金試料で、約8ヶ月の屋内放置で -FeOOH や Fe_3O_4 の回折ピーク位置近傍の散乱強度が増加したことから、大気中の水分や酸素によりFe原子を主体とする腐食が進行したものと推定した。
- (3) 約8ヶ月の屋内放置で Cr_2O_3 ピーク強度は、19Cr-0Mo鋼では減少し、19Cr-2Mo鋼および30Cr-0Mo鋼では明確な強度変化は見られず、30Cr-2Mo鋼では増加することから、結晶性 Cr_2O_3 は、Cr濃

度増加あるいは Mo 添加により増加する（あるいは減少を抑制する）可能性が示された。

- (4) 同時に研磨を行い約 3 ヶ月放置した試料については、研磨表面の不動態皮膜の結晶構造、特に結晶成分と非晶質成分の存在割合の観点では、Cr 濃度増加あるいは Mo 添加による系統的な変化は見出せなかった。

5 . 今後の予定

- (1) 本研究で示唆された不動態皮膜の結晶構造変化と耐食性とを関連づけ、Cr や Mo 添加による耐食性向上機構をモデル化する。
- (2) 結晶成分と非晶質成分の割合が試料により異なる原因を調査する。

謝辞

SPring-8 産業利用推進室 佐藤眞直博士、小金澤智之博士には実験の準備から測定にいたるまで様々にご協力をいただきましたことに厚く御礼を申し上げます。

参考文献

- [1] 例えば、杉本克久，材料と環境 53，159(2004)．藤本慎司，柴田俊夫，表面科学，19，812 (1998)．
- [2] 名越正泰、他、SPring-8 利用報告書、2005B0934 (2006)；SPring-8 戦略活用プログラム 課題利用報告書 2005B0934，(2006)．
- [3] 岡 裕，栗山則行，川崎製鉄技報 30，118 (1998)．
- [4] N.Makiishi，S.Okada，K.Ishii，and K.Sato，ALC 05，2005.11，Hawaii，USA，in press．
- [5] P.Marcus and V.Maurice，Material Science Forum，221，185 (1995)．