

令和元年6月17日現在

機関番号：35403

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18997

研究課題名(和文)AFMを用いた水溶液中でのステンレス鋼の不動態皮膜のその場超高倍率観察と構造解析

研究課題名(英文)In-situ high-resolution observation and analysis of passive film of stainless steel in aqueous solution by atomic force microscopy

研究代表者

王 栄光(Wang, Rongguang)

広島工業大学・工学部・教授

研究者番号：30363021

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文):水溶液中でのステンレス鋼の不動態皮膜のin-situ厚さは、鋼の耐食性を向上させるために把握すべき重要なパラメータである。本研究では、SUS304ステンレス鋼表面の不動態皮膜を一旦除去してから水溶液中にて再生させ、鋼表面高さの変化を液中原子間力顕微鏡で測定し、皮膜のin-situ厚さを得た。こうした厚さはex-situのそれより薄く、皮膜に多くの結合水が含まれると推測した。また、水溶液のpHの増加およびNaCl濃度の減少に伴って、皮膜のin-situ厚さが増えることが確認された。また、純水中で複相ステンレス鋼にCr含有量の高い相表面にやや薄い皮膜が形成することも明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、種々水溶液中でのステンレス鋼の不動態皮膜の厚さを新しい考えをもってin-situに測定・検証してきた。これは、不動態皮膜に依存するあらゆる機能性金属(例えば、Al合金やTi合金等)にも適用できる。こうしたin-situ測定は、これからの高速FM-AFMやSTMの進化によって不動態皮膜の形成途中での原子像や原子配列の直接観察に活用できる。また、複相、結晶粒、結晶粒界上での不動態皮膜の形成・消失・破壊挙動が解明でき、今後の不動態皮膜の強化方法の開発に繋がる。なお、不動態皮膜の構造解明は、耐食性、耐摩耗性、潤滑性、導電性等の向上に良い影響を与え、コストの削減や生産効率の向上に貢献できる。

研究成果の概要(英文):The compact passive film protects stainless steel from corrosion and its in-situ thickness should be different in various surroundings. In this study, the in-situ observation by AFM in various aqueous solutions was conducted on SUS304 steel, by removing the present film and then reproducing a new film in designated aqueous solution. The height variation of the steel surface was calculated as the thickness of the reproduced passive film. As a result, the passive film on the steel appeared in solutions with pH equal to or larger than 2.8 and became thicker in solution with larger pH, while the chloride ions caused thinner film. The in-situ thickness measured in water was confirmed to be a little larger than that in vacuum. In addition, the thickness of passive film on sensitized SUS329J4L steel was also measured and compared. The thickness on sigma phase with more Cr content is thinner than that on gamma primer phase with less Cr.

研究分野：表面界面工学、腐食防食

キーワード：ステンレス鋼 不動態皮膜 その場観察 原子間力顕微鏡

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ステンレス鋼は、Cr リッチな不動態皮膜が表面に形成するため、高い耐食性を有する。しかし、水溶液中の塩化物イオン(Cl^-)が皮膜(とくに構造や厚さの不十分な欠陥部)に侵入すれば、孔食やすき間腐食が誘発される。さらに、応力が同時に存在すると、皮膜の欠陥部等から応力腐食割れが発生する場合もある。勿論、不動態皮膜が安定で欠陥も少なく、また緻密なほど、腐食破壊に対する抵抗が高い。一方、近年、各種機器の使用環境は益々過酷になっており、ステンレス鋼にはさらなる耐食性が要求されている。これに応えていくためには、不動態皮膜の成分・構造を3次元的に解析する必要がある。特に、不動態皮膜は環境が変わればその性状(成分・構造)も変化するので、水溶液中でのそれを in-situ (その場) で分析しなければ、皮膜の成分・構造や厚さ・緻密さ(欠陥分布)等の真相はわからない。

ステンレス鋼の不動態皮膜の成分・構造については、XPS、SIMS、Auger 電子分光法(AES)、グロー放電分光法(GDS)、ラマン分光法、エックス線吸収微細構造分光法(XAFS)などの技術を駆使して研究されてきた¹⁾。これらによると、ステンレス鋼表面での不動態皮膜は一般に数ナノメートルと薄く、また皮膜はCr リッチな酸化物内層とFe・Crの混合水酸化物外層から構成され、全体としてはアモルファス構造であることがわかっている。これらの分析は殆どステンレス鋼を水溶液中から取出して超高真空環境下で平面方向から行った ex-situ 測定である。一方、不動態皮膜厚さの in-situ 測定には、電気二重層構想に基づく電気容量法や入射光・反射光の偏光状態の変化に基づくエリプソメトリー法²⁾のみがある。また、電位変調反射分光(PMRS)法を用いて水溶液中で in-situ 測定を実施したが、皮膜に関する十分な情報が得られなかった。これは、薄膜構造の観察に必要な高倍率観察が水溶液中で実現できなかったためと考えられる。

ところで、原子間力顕微鏡(AFM)は、真空環境を必要とせず、先端の鋭いマイクロプローブで観察対象をなぞることによって立体形状を含めた種々の表面情報をナノメートルレベルで把握することができる。その分解能は、縦方向および水平方向でそれぞれ0.01nmと0.1nmであり、水溶液中でのステンレス鋼表面のその場観察に適している。そのため、AFMを水溶液中に適用して不動態皮膜の構造をその場で観察できると考えられる。これまでに多くの研究者は、低倍率での金属表面を液中で観察したことがあった³⁾が、高倍率での不動態皮膜の観察をベースに皮膜の3次元解析はまだない。これは、溶液中でのAFM操作には高度のテクニックが必要であり、また観察には試行錯誤を要するためである。また、不動態皮膜が溶液中で容易に全表面に生成される場合、その平面形態が観察できるとしても、断面形態観察への適用に特別な工夫が求められている。

2. 研究の目的

原子間力顕微鏡(AFM)の高い分解能(横:0.2nm;縦:0.01nm)を発揮して水溶液中でのステンレス鋼表面に生成した不動態皮膜の平面や断面を in-situ 的に観察・測定する。これを実現するためには、特別な工夫および新しいアプローチの設計が必要である。本研究を通して提案手法の有効性を検討しながら、種々水溶液中での不動態皮膜の生成、破壊、消失挙動を観察し、不動態皮膜の厚さに及ぼす水溶液中での水素イオンや塩化物イオンの影響を明らかにする。また、上記の手法に基づき得られた in-situ 的不動態皮膜の厚さをTEMやXPSなどの ex-situ 条件下で得られた不動態皮膜の膜厚、成分および各種元素の結合状態と比較し、稼働状態でのステンレス鋼の不動態皮膜の一部真相の解明を試みる。なお、溶液の入れ替えが自由に行える電気化学腐食セルを設計・製作を通して、測定手法の効率化を検討する。

3. 研究の方法

1323Kで溶体化処理したオーステナイ系SUS304ステンレス鋼をパフ研磨して測定対象とした。また、異なる結晶構造を有するオーステナイ/フェライト二相系ステンレス鋼SUS329J4Lを1323Kから徐冷(1073~873K間の平均冷却速度0.02K/s)して測定に供した。こうしたSUS329J4L鋼に

はクロム含有量の多い微細なシグマ(σ)相およびクロム含有量の少ないガンマプライム(γ')相が含まれている。

ステンレス鋼の不動態皮膜の ex-situ 厚さを調べるため、電界放射型透過型電子顕微鏡 (FE-TEM) による断面観察を実施した。FE-TEM 観察用の不動態皮膜を含めた薄片試料(厚さ:約 0.1 μm) を作製するにあたって、集束イオンビーム加工観察装置(FIB)によるピックアップ法を用いた。また、FIB 加工の前処理として、薄膜蒸着装置を利用して試験片表面に約 2nm の白金膜と約 100nm の炭素膜をコーティングした。また、不動態皮膜の深さ方向の組成濃度分布とそれぞれの結合状態を測定するため、X 線光電子分析(XPS)装置を用いて断続的 Ar^+ によるエッチングを施し分析を行った。

AFMによる in-situ 観察には、試験片表面の局所に化学的に安定な金膜を蒸着して高さの基準とした。0.5M硫酸溶液中でステンレス鋼の不動態皮膜と母材を溶解した後、金膜表面から最後溶解した母材の表面までの高さ h_1 をAFMで測定した。次に、異なるpHをもつ溶液を入れ替えてステンレス鋼の不動態皮膜を再生成させ、金膜表面から母材表面までの高さ h_2 として測定した。再生成した不動態皮膜の厚さ t は、式 $t=h_1-h_2$ によって計算した。最後、上述の方法を二相系ステンレス鋼 SUS329J4L に適用し、各相に純水中で再生成した不動態皮膜の厚さを測定した。

4. 研究成果

(1) 真空状態(ex-situ)での SUS304 ステンレス鋼の不動態皮膜の厚さは、FE-TEM を用いた横断面観察によると約 3.8nm である。また、XPS を用いた成分分析によって、不動態皮膜中の殆ど Cr は酸化物と水酸化物として存在している。不動態皮膜の外層に結合水が少量存在し、Fe の酸化物と水酸化物が多い。また、不動態皮膜の内層に Cr の酸化物と水酸化物の含有量が多い。

(2) SUS304 鋼の自然浸漬電位(OCP)は、水溶液の pH に大きく依存する。pH2.7~pH2.8 に OCP の変化が激しく、脱不動態皮膜/不動態皮膜生成の境界と確認された。また、NaCl が溶液に含有されると、OCP が顕著に低くなる。これによって、0.5M 硫酸水溶液を用いてステンレス鋼の不動態皮膜を完全に除去することができる。

(3) 原子間力顕微鏡(AFM)を用いた in-situ 観察では、硫酸水溶液/対象水溶液の切り替え法を新たに提案し、ステンレス鋼の不動態皮膜の厚さを in-situ 水溶液中で測定できることを検証した。この手法を用いて測定した純水中での SUS304 ステンレス鋼の不動態皮膜の厚さが約 4.9nm であった。これは、真空中でのそれよりやや厚く、皮膜に多くの結合水が存在していると推測した。

(4) 図 1 に示すように、異なる pH をもつ水溶液中で生成したステンレス鋼の不動態皮膜の厚さはそれぞれ違う。pH2.7 以下は再生成不動態皮膜が見られないが、pH2.8~pH10 までは不動態皮膜の厚さが増えることが認められた。また、塩化物イオン(Cl^-)濃度が高くなると不動態皮膜が薄くなる。

(5) 純水中での徐冷した SUS329J4L 鋼表面での不動態皮膜の厚さは、クロム含有量の少ない σ 相よりクロム含有量の多い γ' 相に薄い。相上の不動態皮膜は、構造上緻密であると推測した。

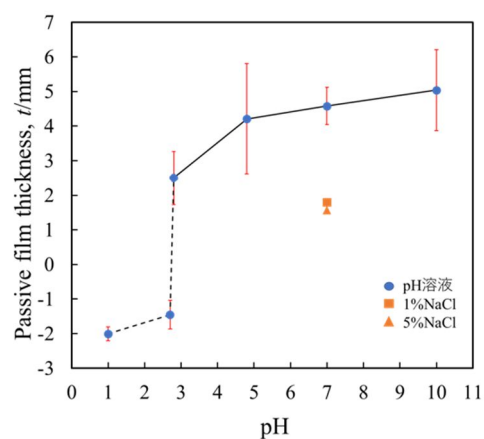


図 1 SUS304 ステンレス鋼の不動態皮膜厚さに及ぼす水溶液 pH および NaCl 濃度の影響

<引用文献>

- 1) 原信義、実不働態皮膜から人工不働態皮膜へ、そして再び実不働態皮膜へ、材料と環境、59、212-218 (2010)
- 2) Matsuda S., Sugimoto K., Sawada Y. Ellipsometric measurement of optical constants and thickness of passive films formed on 18-8 stainless steel. Trans. JIM 18, 66-74 (1977).
- 3) Zhang Q., Wang R., Kato M. & Nakasa K. Observation by atomic force microscope of corrosion product during pitting corrosion on SUS304 stainless steel. Scr. Mater. 52, 227-230 (2005).

5 . 主な発表論文等

[学会発表](計4件)

- (1) 李運輝、肖天、王栄光、凌雲漢、福島千晴、土取功、XPS, TEM および EC-AFM を用いたステンレ鋼不働態皮膜の測定、日本鉄鋼協会・日本金属学会中国四国支部鉄鋼第 61 回・金属第 58 回合同講演大会、2018 年
- (2) 李運輝、肖天、王栄光、福島千晴、土取功、SUS304ステンレス鋼不働態皮膜の液中AFMによるその場測定、2019年腐食防食協会中国・四国支部「材料と環境研究発表会」、2019年
- (3) 王栄光、李運輝、肖天、福島千晴、土取功、SUS304 ステンレス鋼の再生不働態皮膜厚さの液中原子間力顕微鏡によるその場測定、日本金属学会 2019 年春期(第 164 回)大会、2019 年
- (4) Yunhui Li, Tian Xiao, Rongguang Wang, Yunhan Ling, Zhaoxia Lu, Chiharu Fukushima, Isao Tsuchitori, Passive Film on Stainless Steel Analyzed by XPS, TEM and EC-AFM, 18th Asian Pacific Corrosion Control Conference (18th APCCC), 2018, p.67, FA-020.

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：土取 功

ローマ字氏名：Isao Tsuchitori

所属研究機関名：広島工業大学

部局名：工学部

職名：教授

研究者番号(8桁): 20771801

(2)研究分担者

研究分担者氏名：福島 千晴

ローマ字氏名：Chiharu Fukushima

所属研究機関名：広島工業大学

部局名：工学部

職名：教授

研究者番号(8桁): 30262752