

耐食金属材料に生成する不動態皮膜の電子構造と耐環境性に関する研究

大阪大学大学院工学研究科マテリアル応用工学専攻
土谷博昭，藤本慎司

1. はじめに

ステンレス鋼に代表される耐環境性金属材料は、多くの環境下で優れた耐食性を示す。そのため耐食金属材料は鉄鋼・金属産業のみならず、自動車産業やエレクトロニクス産業などの多くの分野で利用されている。これらの材料の耐環境性は表面に生成する厚さ数 nm の不動態皮膜によってもたらされている。従って不動態皮膜の化学組成、構造に関する知識は不動態皮膜の保護性を理解する上で非常に重要である。不動態皮膜の評価・解析には従来からの電気化学測定法や表面分析技術、例えば X 線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)^[1-3]、オージェ電子分光法(Auger Electron Spectroscopy, AES)^[4,5]、2 次イオン質量分析法(Secondary Ion Mass Spectroscopy, SIMS)^[6]などが用いられ、不動態皮膜の構造や化学組成が明らかになってきている。

一方、多くの金属・合金の不動態皮膜は半導体薄膜として取り扱えるため^[7-9]、インピーダンス法や光電気化学応答法により皮膜の半導体物性や表面電子状態に関する情報を得ることができる。これまでに純 Fe^[10]、純 Cr^[11,12]や Fe-Cr 合金^[13,14]上に生成する不動態皮膜の半導体的挙動がインピーダンス法や光電気化学応答により検討され、Schmuki ら^[15-18]は Fe 上に生成する不動態皮膜は n 型半導体の性質を示すが、Cr の不動態皮膜は電位や溶液の pH などの実験条件により n 型及び p 型半導体的挙動を示すことを報告している。著者らは硫酸水溶液中にて純 Cr、Fe-Cr 合金上に生成する不動態皮膜において光電流が照射光エネルギーにより正、負両方の値を取ることを見出し、n 型半導体と p 型半導体がヘテロ接合したバンド構造モデルを提案している^[19-21]。さらに中性水溶液中において Fe-18Cr 合金に生成する不動態皮膜についても検討し、皮膜の電子構造と耐食機能や皮膜の成長機構などとの関係を報告してきた^[22]。このように Fe-Cr 合金不動態皮膜の電子的性質や構造は徐々に明らかにされつつある。しかしながら様々な目的でステンレス鋼に添加される合金元素が皮膜の電子的性質や構造にどのような影響を及ぼすかについてはほとんど明らかにされていない。例えば Mo を添加すると耐孔食性が改善され、Ti や Nb を添加すると耐粒界腐食性が改善されるということが一般に知られているが、材料表面に生成した不動態皮膜に対して、それらの添加元素がどのような影響を及ぼすことにより耐食性の改善が起こるのかについて系統的な研究はほとんど行われていない。

そこで本研究課題では高純度 Fe-18Cr 合金をベースとして多種類の元素を微量添加した合金に生成する不動態皮膜の半導体物性を系統的に調査して皮膜の電子物性に及ぼす添加元素の影響を明らかにするとともに、耐食性との関連性についての検討も加え、ステンレス鋼の耐食機能を明らかにする。

2. 実験方法

2-1 試料

デュアルイオンビームスパッタ装置により Ar ガス雰囲気中において Si ウェハー上に Fe-18Cr 合金薄膜を蒸着させた。ターゲット材として用いた高純度 Fe-18Cr 合金及び添加金属

である Ni, Co, Cu, Mo, Nb は全て純度 99.9 mass%以上の板材をターゲットに用いた。各試料の添加元素量は成膜時のイオンビーム電流、蒸着時間などの各種パラメータを変更することにより制御した。なお、チャンパー内の真空度は成膜前で $4 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-7}$ torr 前後、成膜中で 2×10^{-4} torr 前後とした。

作製したスパッタ蒸着膜を測定用試料として準備する手順を以下に示す。まず上記の供試材から約 10 mm × 10 mm の試料を切り出し、表面にリード線を導電性ペーストで接着した。次に約 5 mm × 5 mm の露出部分を残して全体をエポキシ系の樹脂でコーティングし、実験に供した。

2-2 試験溶液

中性環境下で測定を行う上での問題点として、Fe-Cr 合金に生成した自然酸化皮膜は中性環境では還元・除去されにくく、皮膜のない状態から不動態皮膜を形成することが困難であることが挙げられる。そこで本研究ではまず試料を $0.01 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中にて還元・活性化処理を行って、自然酸化皮膜を除去し、その後、 $0.6 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3 + 0.15 \text{ kmol m}^{-3} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 溶液を足して中性になるように調整し測定を開始した。これらの溶液は市販の特級試薬と蒸留水を用いて調製した。

2-3 電気化学セル

測定に用いた電気化学セルは光電流測定のための光学窓として正面に直径 20 mm の穴があり、その上に合成石英製の平行平面基板を取り付けてある。セルの蓋には対極、参照電極、窒素脱気用チューブ及び試料ホルダーが固定してある。対極には白金線、参照電極には Ag/AgCl ($3.3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ KCl}$) 電極を使用した。以後、電極電位は全て、この参照電極を基準に表示する。

2-4 光電流測定

光源にはウシオ電気(株)製の 480 W Xe ランプ(UXL-500D)を使用し、この光源からの白色光をニコン(株)製の回折格子(1200 本/mm)型モノクロメーター(G-250)を用いて単色光とした。

一般に不動態皮膜に生じる光電流の絶対値は照射前の電流(暗電流)に比べて非常に小さいため、本研究では光源とモノクロメーター及びモノクロメーターとセルの間に石英製の集光レンズを挿入し、照射光の強度を増大することによって光電流の絶対値を測定可能な大きさにした。また、光軸の調節及び固定のため、これらの装置はオプティカルベンチに配置した。

試料を $0.01 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中において活性化・還元処理を行い、その後、電位を -1000 mV に保持しながら $0.6 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3 + 0.15 \text{ kmol m}^{-3} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 溶液を足して中性になるように調整した。そして -1000 mV からアノード方向へ掃引し、所定の不動態皮膜形成電位、 E_f に達すると直ちに定電位分極に切り替えて不動態皮膜を形成した。分極時間

が10時間になるまで所定の時間ごとに不動態皮膜に波長250 nm ~ 500 nm の単色光を10 nm きざみで10秒間照射し、このとき生じた電流変化をチャートレコーダーで記録し光電流として読み取った。この時の電位を測定電位、 E_m 、とする。さらに24時間経過後に、 E_m を100 mV 或いは200 mV ずつ卑な方向へ変化させて各電位で光電流を測定した。

2-5 インピーダンス測定

前述の光電流測定と同様の方法で不動態皮膜を形成し、分極時間が10時間になるまで所定の時間ごとに、50 kHz ~ 1 Hz の周波数範囲においてNF回路製NF5050A型周波数応答解析装置(FRA)を用いて測定を繰り返し行い、さらに10時間経過後に測定電位、 E_m 、を100mV ずつ卑な方向へ変化させて各電位で測定を行った。測定されたデータはコンピュータに記録された。

3. 実験結果及び考察

3-1 光電気化学応答

不動態皮膜のバンドギャップエネルギーやバンド構造に及ぼす添加元素の影響を検討するために、各種添加元素を含むFe-18Cr合金上に生成する不動態皮膜で発生する光電流の測定を行った。ステンレス鋼上に生成する不動態皮膜は電位、分極時間及び照射光エネルギーによって様々な過渡応答を示すことが報告されているが^[19]、中性水溶液中においてFe-18Cr合金上に生成する不動態皮膜では図1に示すような3種類の応答が見られた。電位が低い時は、(a)のように電流値は照射直後にアノード方向へ急激に大きくなり、その後も徐々に増加し一定となる。そして照射を停止すると不動態電流値(暗電流)へと戻る。電位が高い時は(b)のように光電流は照射開始と同時にアノード方向にピーク値を示した後、

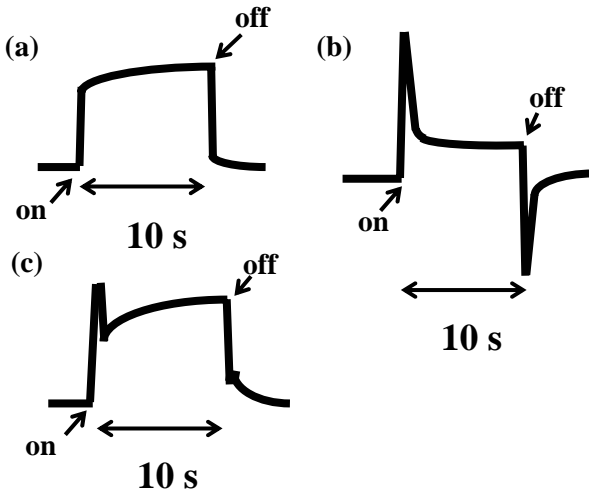


図1 照射時に見られる過渡電の概略図。分極時間、電位及び照射光エネルギーにより3種類の応答が見られた。

徐々に減少し一定値に近づく。光を遮断するとカソード方向にピークを示した後にもとの暗電流へと遷移する。また(c)のように電流値が照射開始直後にアノード方向へピークを示した後、徐々に大きくなり一定値へと近づき、光遮断直後はス

パイク状にピークを示し、その後、暗電流へと近づいていく電流変化も見られた。

本研究では光照射直前と光停止直前の電流値の差を光電流と定義した。光励起が間接遷移型で起こると仮定すると、光電流、 i_{ph} 、と照射光エネルギー、 $h\nu$ 、の間には(1)式が成り立つ。

$$(i_{ph} h\nu / I_0)^{1/2} = S (h\nu - E_g) \quad (1)$$

ここで E_g は不動態皮膜のバンドギャップエネルギー、 I_0 は照射光強度、 S は定数である。従って、 $(i_{ph} h\nu / I_0)^{1/2}$ vs. $h\nu$ プロットのx切片よりバンドギャップ、 E_g 、を求めることができ

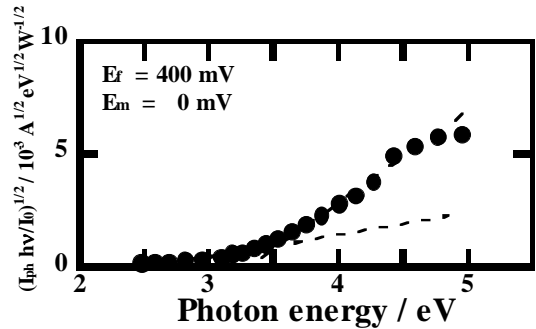


図2 光応答スペクトルの一例。400 mV で不動態化させ、その後、0 mV まで電位を下げ測定。

る。

光電流スペクトルを(1)式に代入しプロットした光応答スペクトルの例を図2に示す。この図から分かるように、光応答スペクトルは一つの直線関係にはならず、傾きの異なる2つの領域が見られた。酸性水溶液中では照射光エネルギーにより正、負の傾きをもつスペクトルも得られている^[19-21]。光電流が一つの相から発生しているならば、照射光エネルギーを変化させても光電流の向きが変化することはないと考えられる。従って、今回得られた光電流を2つの相から発生した

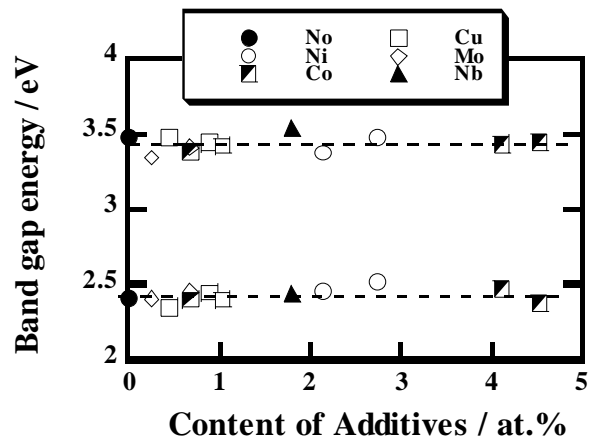


図3 不動態皮膜のバンドギャップエネルギーに及ぼす添加元素の影響。図中のNoは合金元素を添加していない無添加試料の結果である。

と仮定して、図2に示した光応答スペクトルを2つの成分に分離・解析した^[19]。

光応答スペクトルを分離・解析することにより求めた不動態皮膜のバンドギャップエネルギーは2.4及び3.4-3.5 eVとなり電位や分極時間によらずほぼ一定となった。バンドギャ

アップエネルギーに及ぼす添加元素の影響を図3に示す。本研究ではステンレス鋼の耐食性・耐孔食性向上を目的として添加されるMo, Nb, Niの他に, Niと同周期元素であるCo, Cuについて検討した。図3から分かるように添加元素の種類や量によらずバンドギャップの値は一定となった。Quartoら^{[1], [5]}が報告しているCr上に生成する酸化物・水酸化物のバンドギャップの値より, バンドギャップが2.4 eVの成分は主にCr(OH)₃, 3.4 eVの成分はCr₂O₃に起因していると考えられる。従ってFe-18Cr合金不動態皮膜はバンドギャップが2.4 eVの外層水酸化物層と3.4 eVの内層酸化物層から構成され, そのバンドギャップの値は皮膜中に含まれると考えられる微量添加元素により変化しないことが分かった。

図4に光応答スペクトルの傾き, S , の電位依存性を示す。この定数, S , は光応答の向きと大きさに対応する量で, その値がゼロとなる電位がフラットバンド電位である。両成分ともに S の値は電位の上昇とともに大きくなりn型半導体的挙動を示した。また合金元素を添加することにより S の値は無添加試料のものよりも大きくなり, 合金添加元素が光電流の発生挙動に影響を及ぼしていることが分かる。x切片から推定されるFe-18Cr合金不動態皮膜のフラットバンド電位は約-300 mVとなり, 合金元素の種類, 量によらずほぼ一定となった。

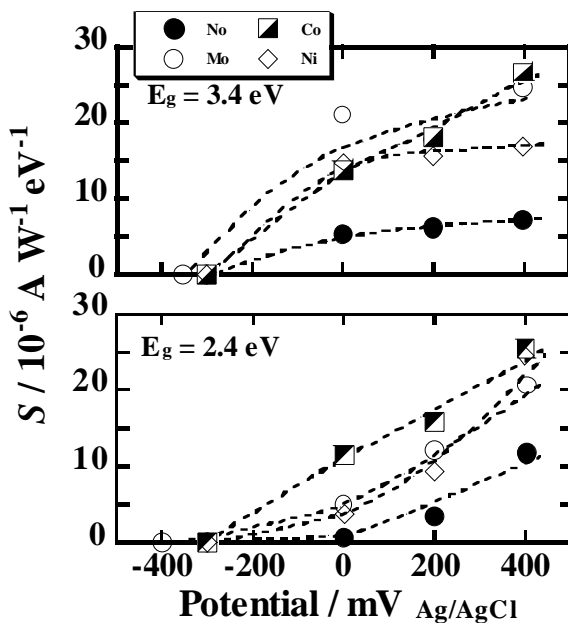


図4 光応答スペクトルの傾き, S , の測定電位依存性。この S 値は光電流の向きと大きさに対応。

3-2 インピーダンス測定

皮膜のキャリアー密度や空間電荷層などの電子構造に及ぼす添加元素の影響を検討するために光電気化学応答と同様の手順でインピーダンス測定を行った。ところで不動態皮膜は空間電荷層とヘルムホルツ層の2つのコンデンサからなると考えられる。したがって皮膜/溶液界面の電気容量インピーダンス測定により得られる電気容量はは次に示す(2)式のように表される。

$$1/C = 1/C_H + 1/C_{sc} \quad (2)$$

ここで C_H はヘルムホルツ層の電気容量, C_{sc} は空間電荷層の電気容量である。一般にヘルムホルツ層の電気容量は空間電

荷層電気容量よりも著しく大きいので, (2)式よりヘルムホルツ層による成分を無視することが出来る。よって本研究で求めた電気容量は空間電荷層において発生する成分を反映していると考えられる。空間電荷層が欠乏層状態である時, 空間電荷層容量, C_{sc} , と電位, E , 間には以下の(3)式に示すMott-Schottkyの関係式が成り立つ。

$$1/C_{sc}^2 = 2/\epsilon\epsilon_0 q N (E - E_{fb} - kT/q) \quad (3)$$

ここで N はキャリアー密度, ϵ_0, ϵ はそれぞれ真空の誘電率及び不動態皮膜の比誘電率, q は素電荷, k はボルツマン定数, T は絶対温度, E_{fb} はフラットバンド電位である。

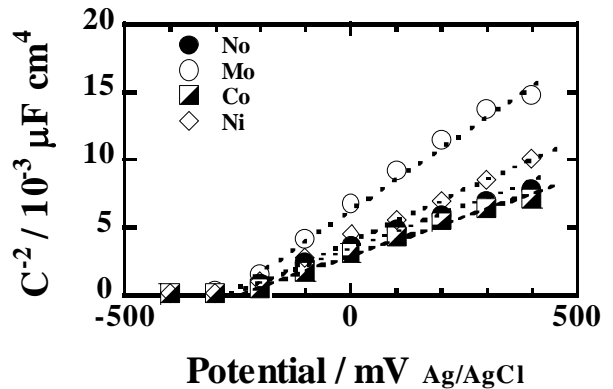


図5 各種添加元素を含むFe-18Cr合金上に生成する不動態皮膜に対して得られたMott-Schottkyプロット。

各種添加元素を含むFe-18Cr合金上に生成する不動態皮膜に対して得られたMott-Schottkyプロットの一部を図5に示す。図から分かるように, Mott-Schottkyプロットの傾きは正となりn型の挙動を示した。またプロットのx切片より求まるフラットバンド電位も約-300 mVとなり光応答から求めた値とほぼ一致した。このように中性水溶液中では酸性水溶液中^[21]とは異なり光応答とインピーダンス挙動が一致することが分かった。

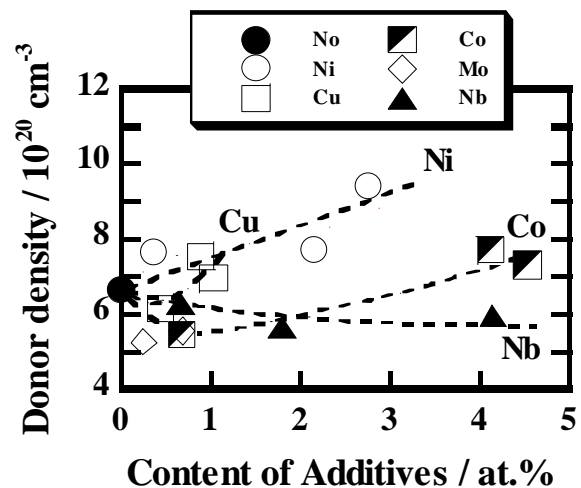


図6 Fe-18Cr合金上に生成する不動態皮膜のドナー密度に及ぼす添加元素の影響。

さらにプロットの傾きから皮膜のドナー密度を求め, 添加元素の種類, 量に対してまとめたものを図6に示す。合金添加することにより皮膜のドナー密度は変化し, Ni添加では単

調に増加し, Cu, Co を極微量添加すると減少し, ある添加量を超えると増加した. また Nb の添加及び Mo の微量添加はドナー密度を減少させることが分かった.

3-3 不動態皮膜のバンド構造

これまで述べてきたように中性水溶液中にて Fe-18Cr 合金上に生成する不動態皮膜はバンドギャップが 2.4 eV の外層水酸化物層と 3.4 eV の内層水酸化物層から構成される.

光照射により発生した励起電子・正孔対が皮膜中の電位勾配により分離・移動し, 界面で消費されることにより光電流が発生する. 従って光電流の発生には空間電荷層が必要である. 図 4 に示したように内層及び外層で発生する光電流は電位の上昇とともに増加する. すなわち n 型半導体がフラットバンド電位以上の電位に分極され空間電荷層が欠乏層状態になっていることを意味している. 中性水溶液中にて Fe-18Cr 合金上に生成する不動態皮膜のバンド構造モデルを図 7 に示す. 界面(III)では n 型水酸化物がフラットバンド電位以上に分極されているため, 空間電荷層は欠乏層状態にある. 従って欠乏層は電位の上昇とともに厚くなり, その結果, 光照射により発生する光電流は電位とともに大きくなる. 界面(II)ではバンドギャップエネルギーの異なる 2 つの n 型半導体がアイソタイプのヘテロ結合で接している. 酸化物層側の空間電荷層は欠乏層状態であるため, 前述したように発生する光電流は電位とともに大きくなる. 一方, 水酸化物側の空間電荷層は蓄積層状態となっている. 蓄積層は非常に薄く, その厚さは電位に依存せずほぼ一定であるため, 水酸化物層で発生する光電流挙動にほとんど影響を及ぼさないと考えられる. 界面(I)に関しては様々な構造が考えられるが, 現在のところ不明である.

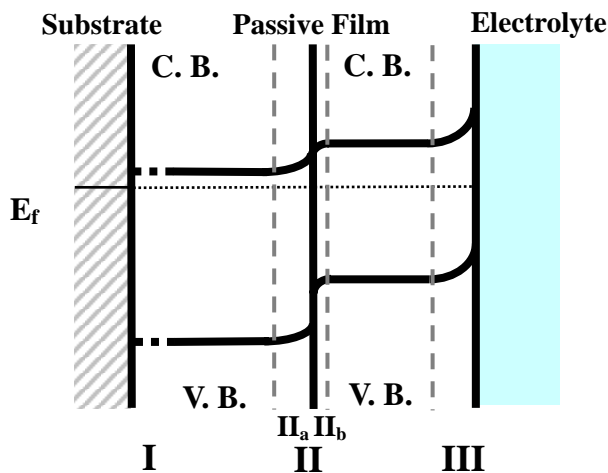


図 7 中性水溶液中にて Fe-18Cr 合金上に生成する不動態皮膜のバンド構造モデル.

本研究で検討した光電流やインピーダンス挙動は図 7 に示したバンド構造を反映している. すなわち光電流の発生機構や皮膜の電気容量変化は空間電荷層の厚さや勾配, キャリヤ密度などと密接に関係している. 従って, 今後は皮膜中に取り込まれた合金元素により図 7 に示したバンド構造がどのように変化するかを過渡応答を含めた光電流値の解析やインピーダンス法から求められるキャリアー密度や空間電荷層厚さなどの観点からの検討を加える必要があると考えられる.

4. おわりに

本年度の研究では(1)スパッタ蒸着法により作製した Fe-18Cr 合金上に生成する不動態皮膜は n 型半導体的挙動を示すこと, (2)不動態皮膜のバンドギャップエネルギーは電位, 分極時間及び添加元素の種類・量によらず一定となること及び(3)皮膜のドナー密度は添加元素の種類や量により変化することを明らかにした. 今後はさらに合金添加する元素の種類を増やし不動態皮膜の電子構造に及ぼす微量添加元素の影響を系統的に調査するとともに, 孔食試験や XPS による皮膜の化学組成・構造に関する解析も行いステンレス鋼に生成する不動態皮膜の電子物性, 耐孔食性及び構造との対応関係について検討する予定である.

5. 文献

- [1] P. Marcus and I. Olefjord, Corrosion Science, 28 (1988) 589.
- [2] J. E. Castle and J. H. Qiu, Corrosion Science, 29 (1989) 591.
- [3] K. Asami and K. Hashimoto, American Chemical Soc., 3 (1987) 897.
- [4] M. Seo, R. Saito and N. Sato, J. Electrochem. Soc., 127 (1980) 1909.
- [5] A. E. Yaniv, J. B. Lumsden and R. W. Staehle, J. Electrochem. Soc., 124 (1977) 490.
- [6] 杉本克久, 鉄と鋼, 70 637(1984).
- [7] N. Sato, Tetsu To Hagane, 9 (1990) 21.
- [8] H. Gerischer, Corros. Sci., 29 (1989) 191.
- [9] H. Gerischer, Corros. Sci., 31 (1990) 81.
- [10] K. Azumi, T. Ohtsuka, and N. Sato, Corros. Sci., 31 (1990) 715.
- [11] F. Di Quarto, S. Piazza, and C. Sunseri, Corros. Sci., 31 (1990) 721.
- [12] S. Virtanen, P. Schmuki, and H. Böhni, J. Electrochem. Soc., 142 (1995) 3067.
- [13] S. Virtanen, P. Schmuki, and H. Böhni, Materials Science Forum, 111-112 (1992) 129.
- [14] A. Di Paola, Corros. Sci., 31 (1990) 739.
- [15] P. Schmuki, Thesis 1992, University of Zurich.
- [16] C. Sunseri, S. Piazza, and F. Di Quarto, J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 2411.
- [17] M. Bojinov, G. Fabricius, J. Ihonen, T. Laitinen, J. Pippo, T. Saario, and G. Sundholm, Materials Science Forum, 289-292 (1998) 117.
- [18] M. Metikoš-Huković and M. Ceraj-Cerić, J. Electrochem. Soc. 134 (1987) 2193.
- [19] S. Fujimoto, O. Chihara, and T. Shibata, Materials Science Forum 289-292 (1998) 989.
- [20] S. Fujimoto, O. Chihara, K. Somiya, and T. Shibata, Proceedings of Passivity and Localized Corrosion, Eds. By M. Seo, B. MacDougall, H. Takahashi and R. G. Kelly, Hawaii, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, PV 99-27 (1999) 360.
- [21] H. Tsuchiya, S. Fujimoto, O. Chihara and T. Shibata, Electrochimica Acta, 47 (2002) 4357.
- [22] H. Tsuchiya, S. Fujimoto and T. Shibata, *be submitted to J. Electrochem. Soc.*

