



XAFS, XPS, および XRD による SUS630 ステンレス鋼の析出硬化メカニズムの解明

清水 皇、伊東 真一、浅井 英雄
株式会社デンソー 材料技術部

1. 測定実施日

2016年07月21日 10時 - 18時30分 (2シフト), BL7U
2016年08月04日 10時 - 14時00分 (1シフト), BL8S1
2016年10月13日 10時 - 14時00分 (1シフト), BL5S1
2016年11月10日 10時 - 14時00分 (1シフト), BL5S1

2. 概要

2020年代からの水素エネルギー社会に向けて、水素貯蔵材料、燃料電池セパレーターおよび電極材料として期待されている析出硬化系ステンレス鋼の高強度化メカニズムを理解する必要がある。本課題では、X線吸収微細構造(XAFS)法、X線光電子分光法(XPS)およびX線回折法(XRD)等を駆使し、SUS630析出硬化系ステンレス鋼中のバルクfcc-Cuナノ粒子の構造および電子状態を観測する事を目的とした。結果として、SUS630の析出硬化現象における同ナノ粒子の機能が初めて明らかにされた。

3. 背景と研究目的

近年、水素燃料電池等の研究開発が進み、水素燃料を基本としたグリーンエネルギー革命が加速化してきている [1]。トヨタ自動車の水素燃料電池車(MIRAI)や家庭用発電機エネファームはその先駆的存在と言える。経済産業省は各種水素燃料製品の将来動向を試算しており、例えば燃料電池車では、2025年までにMIRAIだけで3万台の世界販売台数に到達するとしている [2]。しかし、水素は最も軽量且つ反応性に富む物質であるため、ステンレス(SUS)製の貯蔵容器やセパレーター(ガス流路分離・電池電極の二機能を担う部材)の微小領域へ容易に侵入し、SUS材が水素脆化する事が懸念されている。

現在、汎用的なステンレス鋼(SUS)の中で耐水素脆性が比較的高いとされている材料は、析出硬化系SUS(e.g., SUS630, SUS631)である。ここでの析出とは、固溶処理・冷却の後にさらに材料に加熱処理を加える事で、「バルク粒内」にCu、Ni、Al等を含む金属間化合物を析出させる事を意味する*。この

特有の処理方法により、材料の塑性変形が抑制され、高い強度が付与されると言われている。しかし実際には、SUS 中における析出物の化学組成・構造・機能はほとんど明らかにされていない。このため、析出硬化の詳細メカニズムが理解されないまま、結果 (= 硬度) に依存した材料開発が行われているのが実状である。これは、コスト面において大きな”disadvantage”と言える。

本研究では、あいちシンクロトロン光センター (あいち SR) で測定可能な X 線吸収微細構造法 (XAFS)、X 線光電子分光法 (XPS)、X 線回折法 (XRD) および他機関における各種分析法を駆使し、結晶構造および電子状態の二点から、典型材料である SUS630 の析出硬化メカニズムを解明する事を目的とした。

*** [SUS630 の析出硬化処理について]**

析出硬化における熱処理条件は、日本工業規格 (JIS G 4303) に示されており、国内における鉄鋼材料メーカーはこれに準拠した加工工程を組んでいる。Table 1 に、代表的な析出硬化系材料である SUS630 の熱処理条件を示す。SUS630 では、Cu を含む析出物が生成するとされている。

但し、ここに示す熱処理条件は絶対条件ではなく、また加熱時間についての規定はない：各社独自の析出処理方法が考案される事も少なくない。

Table 1. Heat treatment standard for precipitation hardning of SUS630.

Heat treatment	Symbol	Condition	Hardness (Rockwell)
Solid solution	S	1020-1060 °C → quench	≤38
Precipitation hardning	H900	After S, 470-490 °C → quench	≥40
	H1025	After S, 540-560 °C → quench	≥35
	H1075	After S, 570-590 °C → quench	≥31
	H1150	After S, 610-630 °C → quench	≥28

4. 実験内容

4.1. あいち SR 成果公開実験

市販の SUS630 鋼 (10ϕ , $t = 2$ mm, 仕込み成分比 = Table 2) 固溶体 (S) に対して、マッフル炉において H900 または H1150 析出硬化処理を施した。硬化処理における加熱時間は 4 h とした。

あいち SR BL5S1、BL7U および BL8S1 において、3 種類の SUS630 サンプル(S, H900, H1150) の XAFS、XPS および XRD 測定を室温下で実施した。XAFS では、19 素子 Ge-SSD 検出器 (CANBERRA) を用いた部分蛍光収量測定 (PFY) を実施し、観測領域は、Cu-K、Fe-K、Cr-K 端とした。XPS における入射エネルギーは、1050 および 1200 eV とし、深さ方向における Cu 析出物の電子状態の差異を観測する事を試みた (エネルギー分析器: MBS A-1, $p < 1 \times 10^{-10}$ Torr)。XRD における入射エネルギーは、 $h\nu = 14.37$ keV ($\lambda = 0.086$ nm) とした。尚、XAFS においては、バルク中の Cu 析出物をより観測しやすくするため (蛍光強度を増加させるため)、加熱処理によって生じた表面酸化層を手研磨によって除去した。研磨前後においてスペクトル構造の変化はなかった。

Table 2. Composition of SUS630 in the preparation stage (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Others
≤0.07	≤1.00	≤1.00	≤0.04	≤0.03	3.00~ 5.00	15.00~ 17.00	3.00~ 5.00	Nb: 0.15~ 0.45

4.2. 放射光硬 X 線光電子分光 (HAXPES)

SUS630-S、H900、H1150 サンプルにおけるバルク領域 (数 10 nm 深さ) の内殻電子状態を観測するため、SPring-8 において HAXPES 測定を実施した (R4000, Scienta Omicron)。入射 X 線のエネルギーは 8 keV とした。

4.3. lab-HAXPES

同サンプルにおけるバルク領域の内殻電子状態をより正確に観測するために、サンプル表面を手研磨した後、ラボ HAXPES 測定を実施した (AXIS-ULTRA2, Shimadzu/Kratos)。光源には、Ag- $L\alpha$ ($h\nu = 2.98$ keV) を使用した。

4.3. 光電子収量分光

同サンプルの価電子帯近傍の電子状態を観測するために、サンプル表面を手研磨した後、北陸先端科学技術大学院大学 (JAIST) において光電子収量分光測定を実施した (AC-2, 理研計器)。

5.1. SUS630 中における析出物の構造同定

Fig. 1 (a)-(c) に、SUS630 の S 状態 (析出硬化前) および H900 析出硬化状態の Cu、Cr、および Fe-K 端 X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルを示す。ここで、析出硬化前後において、Cr および Fe の電子状態に変化はないが、Cu の電子状態のみ大きく変化している事が分かる。まず、S 状態における Cu 成分の電子状態は、bcc-Cu のそれに類似する [3]。これは、マルテンサイト (bcc) 構造を有する SUS630 中で、主として Cu 原子が置換型で存在する事が意味している。一方、H900 処理後は、~8980 eV における fcc-Cu 由来のピーク強度が 15 % 程度増加する。以上の事から、析出硬化処理によって、SUS630 の bcc 格子は変化しないが、Cu 原子のみが bcc 格子外へ排斥され、バルク結晶中に Cu 同士が凝集析出した fcc-Cu が生成する事が明らかになった (Fig. 1 (d))。

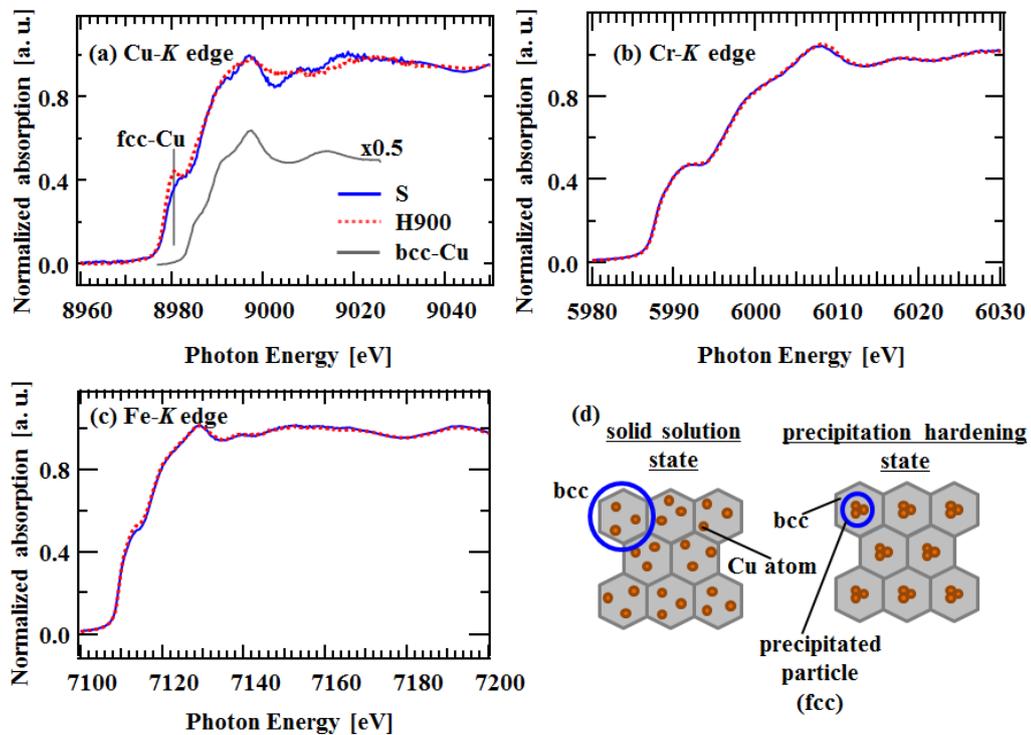


Fig. 1. XANES spectra of the solid solution (S) and H900 hardening states of SUS630: (a) Cu-K edge; (b) Cr-K edge; (c) Fe-K edge. (d) Structural models of the S and H900 states.

Fig. 2 に、SUS630 の S 状態 (析出硬化前) および H900 析出硬化状態の Cu-K 端広域 X 線吸収微細構造スペクトルのフーリエ変換から得られた Cu 原子周りの動径分布を示す。ここで、S および H900 状態共に、Cu から ~ 2.4 Å を中心に周辺原子が配位している事が分かる。このピークを Gauss 関数で詳細に解析すると [4]、Fig. 2 中に示す様に 2 成分に分離する事ができる。 ~ 2.5 Å における成分は、Cu 箔における Cu-Cu 原子間距離に一致するため、バルク中に析出した fcc-Cu に帰属される。一方、低距離側の ~ 2.3 Å における成分は、Cu よりも原子半径が小さい Fe や Cr との結合を示している (= SUS630 マルテンサイト格子における Cu 原子の第一近接原子)。ここで、S 状態と比較して H900 処理後では、fcc-Cu (析出物) が bcc 格子の Cu よりも相対的に多い事が分かる。この結果もまた、Fig. 1 (a) に関する議論と同様に、H900 処理により SUS630 bcc 格子から Cu が排斥され、Cu 同士が凝集析出する事を示唆している。

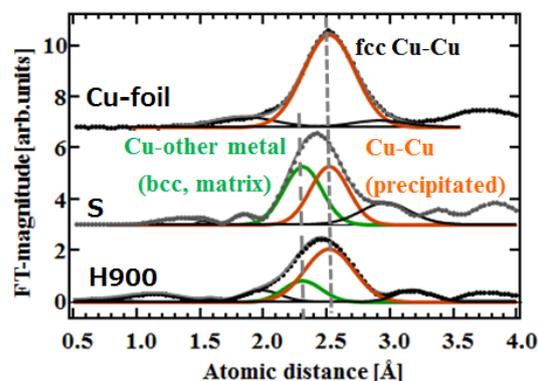


Fig. 2. Normalized fourier transformed EXAFS spectra of the solid solution and H900 states of SUS630. The toppest curve is the reference spectrum of the Cu-foil

Fig. 3 に、S および H900 処理後の XRD スペクトルを示す。S、H900 状態共に、bcc-Fe 由来の回折強度が強く観測されている (JCPDS PDF No. 03-065-4899)。一方、それとは別に、bcc-Fe(110)に対して 0.4 %程度の弱い回折であるが、27.8、39.9、および 47.1 deg.に三つの特徴的な回折ピークが見られる。これらのピークは、fcc-Cu に由来すると考えられる (JCPDS PDF No. 03-065-9743)。XRD の原理において、同一の結晶系で格子定数が近い物質は区別困難であるが (例えば、pure Cu と Fe-Cu 二元合金 [5])、XANES スペクトル (Fig. 1) において、Fe や Cr の電子状態に変調はなかったため、析出硬化処理により SUS630 中に生成する析出物は、純粋な fcc-Cu であると結論付けられる。

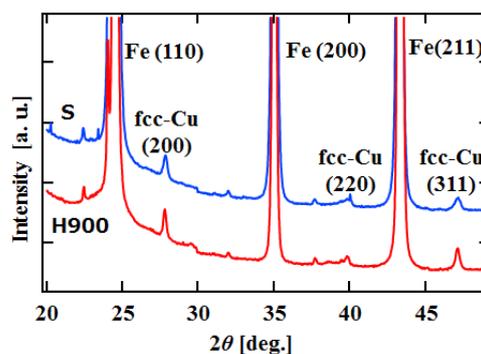


Fig. 3. XRD spectra of the solid solution (S) and H900 hardening states of SUS630. The spectra was obtained by the incident SR X-ray of $\lambda = 0.086$ nm.

5.2. 析出硬化 SUS630 中における fcc-Cu 析出物の粒径評価

SUS630 bcc 結晶中に析出した fcc-Cu の粒径を、XRD スペクトルの詳細解析により算出する。XRD スペクトルから粒径を算出するには、式 (1) に示す Scherre の式 [6] が有効である。

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

D_{hkl} : 結晶子サイズ (nm)、 K : 形状因子 (球体の場合、 $K = 1$)、 λ : 入射 X 線の波長 (nm)、 β : (回折ピークの Lorentz 幅)x2 (rad)、 θ : ブラッグ角 (rad)

一般的に、析出硬化系ステンレス中の析出物は直径数 10 nm の球体とされているので [7]、本研究においては、 $K=1$ 、結晶子サイズ (D_{hkl}) = 粒径と仮定した。また、回折ピークの Lorentz 幅の 2 倍値 (β) は、着目するピークを Voigt 関数でフィッティングする事で取得された。

Fig. 4 に、H900 処理サンプルにおける fcc-Cu(200) ピークに対するフィッティング結果を示す。この図から、同回折ピークは 1 本の鋭い Voigt 関数に一致し、析出した fcc-Cu 粒子のサイズにばらつきが少ない事が分かる。この Voigt ピークにおける Lorentz 幅は 0.125₇ deg. であり、Lorentz ピークの半値全幅 (FWHM) は 0.251₄ deg. (=0.00438₇ rad) となる。この値を式 (1) における β とし、H900 サンプルにおける fcc-Cu 析出物の粒径を求めると、20.1 nm と算出される。同様に、S や H1150 サンプルの fcc-Cu(200) においても析出物の粒径が算出される。以上の結果を Table 2 にまとめる。

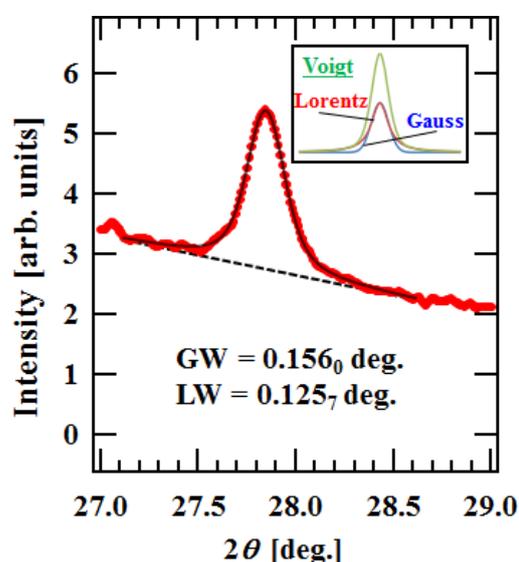


Fig. 4. The fcc-Cu(200) diffraction peak of the H900 state and a curve fitted with Voigt function. The inset shows an image of Voigt function corresponding to the summation between a Gaussian and a Lorentzian functions.

Table 2. Size of precipitated particle in SUS630.

Sample	Particle size [nm]
S	28.8
H900	20.1
H1150	31

Table 2 から、SUS630 中に析出する fcc-Cu 成分は、数 10 nm サイズのナノ粒子であると言える。またこの結果から、既に S 状態で、fcc-Cu ナノ粒子は存在する事が分かる。面白い事に、H900 処理で析出した Cu ナノ粒子は、S 状態のものよりも小さく、一方、H1150 処理で析出した Cu ナノ粒子は、S 状態よりも大きい。析出硬化処理に、Fig. 1 および 2 で議論された、SUS630 の bcc 格子から Cu を排斥し、Cu 同士を凝集析出させる効果がある事は確かであるが、それとは別に析出処理温度によって、既存の Cu ナノ粒子がマトリックス中に微細分散化したり (S → H900)、逆により凝集して粒子が成長したり (S → H1150) する事が推測される。

Fig. 5 に、Cu ナノ粒子の粒径と S 状態および析出硬化処理 (H900・H1025・H1150 for 4 h) を施した SUS630 の Rockwell 硬度 [8] との相関を示す。Fig. 4 で解析した fcc-Cu(200) ピークに加えて、fcc-Cu(111)および(220)ピークから算出された粒径もプロットされている。

S 状態では、粒径に回折ピーク依存性がなく等方的な球状粒子が存在すると言える。一方、析出硬化処理後は、回折ピークによって算出粒径に差があり、析出物が異方成長している事が分かる。これは、Cu ナノ粒子が完全な自由空間で析出しているわけではなく、粒界の様な制限場で成長している事を示唆している。特に(220)回折ピークから見積られた粒径については、S から析出硬化状態への変化が少ない。即ち、[110]方向には Cu 粒子の成長を妨げる物理的制約があると考えられる (例えば、支配的な粒界表面 = {110}系表面)。

析出硬化後において、各回折ピークから算出される粒径の平均値 (平均粒

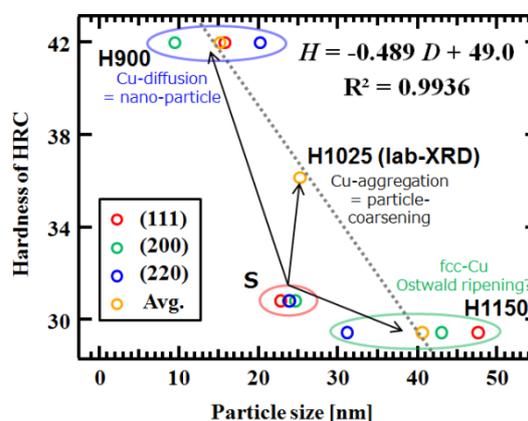


Fig. 5. Correlation between size of precipitated Cu nano-particle and Rockwell hardness of SUS630.

径) に対して SUS630 の Rockwell 硬度をプロットすると、両者の間に一次相関が認められる。よって、Cu 粒子が微細化する程、結晶粒界の滑り抑制効果が向上し、高い硬度が得られると推測される。逆に、Cu 粒子が粗大化する場合は、硬い SUS630 と軟らかい金属 Cu の混合物が形成され、材料全体としての硬度は減少すると考えられる。これは、いわゆる過時効と呼ばれる状態である [9]。

析出硬化処理による SUS630 への硬度付与は、従来、経験的に認識・適用されてきたが、本研究から、粒子サイズが硬度を規定する一つのファクターである事が初めて明らかになった。

5.3. SUS630 中における fcc-Cu ナノ粒子の電子状態

Fig. 6 に、S 状態および H900 処理後の SUS630 に対して測定された Cu 2p_{3/2} スペクトルを示す (ラボ HAXPES)。両者共に、高結合エネルギー側に裾を引く構造をしており、バルクの金属状態が観測されている事が分かる。この事に基づき、両スペクトルを、ガウス関数と Doniach-Sunjic 関数 [8] を畳み込んだ関数でフィッティングした。結果として、いずれのスペクトルも二つの成分で構成される事が分かる。S 状態の高結合エネルギー側 (932.8 eV) の成分は、SUS630 の bcc 格子における Cu に帰属される。一方、H900 処理によって強度が増加する 932.3 eV におけるピークは析出した fcc-Cu ナノ粒子に帰属される。詳細は後述するが、組成や結晶構造が変化すると金属 Cu の電子状態に差異が生じる事は、非常に興味深い。

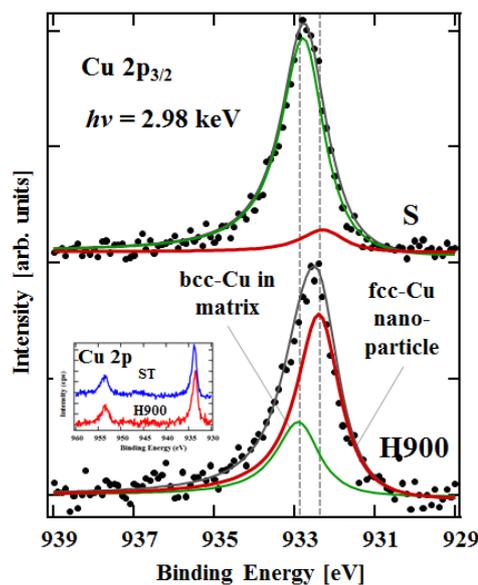


Fig. 6. Cu 2p_{3/2} HAXPES spectra of the S and H900 states of SUS630. The binding energies were corrected with the Fe 2p_{3/2} peak. The spectra were fitted with Doniach-Sunjic function convoluted with Gaussian function.

Fig. 7 に、Cu-K 端 XANES スペクトル (Fig. 1 (a)) の Fermi 準位近傍における拡大図を示す。ここで、8981 eV における fcc-Cu 由来のピーク強度が、Cu 箔、H900、S 状態の順に減少している。三つのスペクトルでは、全て二次電子バックグラウンドレベルが 1 に規格化されているので、Cu の観測量は同一と見

なせる。よって、ピーク強度減少の原因としては、以下の二項目が挙げられる。

- (i) Cu 1s 電子の遷移先準位が減少
- (ii) Cu 4sp バンドの占有率減少による内殻電子遮蔽効果の増加

まず (i) は、Cu 4sp バンドの電子占有率が極めて高い場合に起こり得る。しかし、数 10 nm までに成長した fcc-Cu ナノ粒子とバルク金属 Cu のバンド構造は同一であると考えられ、また Cu 原子 1 個当たり価電子帯を構成する電子は 1 個の 4s 電子のみなので、バンド占有率は 100 %

より十分に低いはずである。よって、(i) の可能性は否定される。一方 (ii) は、金属 Cu が電荷移動によって電子を失う場合に起こり得る。SUS630 のバルク中では、Fe や Cr で構成されるマトリックスと fcc-Cu ナノ粒子が無数の界面を形成しているはずなので、こちらの効果は十分に期待される。実際に、Cu(001) 表面に Fe 単原子層を形成した構造モデルでは、Cu から Fe へ電子が供与される挙動が理論的に予測されている [9]。

図 8 に、S 状態および H900 処理後の SUS630 に対して測定された光電子収量スペクトルを示す。いずれのスペクトルも、入射エネルギーが 5.2-5.4 eV の領域で傾きが変化する挙動を示している。この事から、スペクトルに二本の接線を適用し、それぞれについて横軸切片を評価すると、H900 サンプルについては 4.69 eV および 4.96 eV、S サンプルについては 4.76 eV および 5.05 eV と求められる。

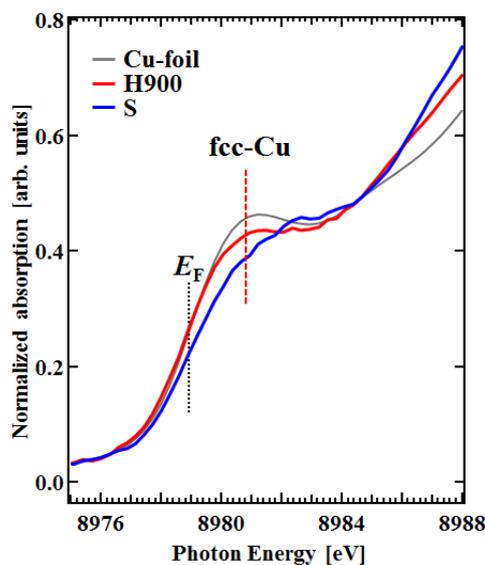


Fig. 7. Cu-K edge XANES spectra around Fermi levels of Cu-foil, the S and H900 states.

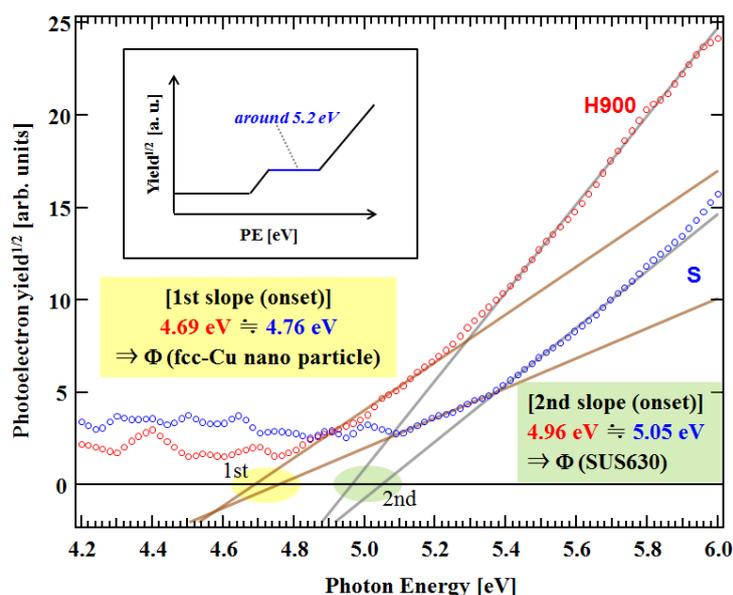


Fig. 8. Photoelectron yield spectra (PYS) of the S and H900 states. These spectra are normalized with the number of photon from D₂ lamp. To analyze metallic states, the intensities are raised to the 1/2 power. The inset shows an image in case of that interfaces of “fcc-Cu nano-particle/SUS630 matrix” are not fully formed in the bulk.

この解析結果は、H900、S サンプル間で、横軸切片の差異が殆どない事を意味している。より小さな仕事関数 (~4.7 eV) は、多結晶 Cu 基板の値 (4.6 eV) [10] に近いので、fcc-Cu ナノ粒子の仕事関数と考えられる。但し、バルク中の Cu ナノ粒子の真空準位は、SUS630 マトリックスとの相互作用によって変化している可能性があるため、ここでの 4.7 eV という仕事関数は、表面領域に存在する Cu ナノ粒子に由来する可能性が高い。一方、より大きな仕事関数 (~5.0 eV) は、SUS630 マトリックスに主として由来する。また、バルク中の Cu ナノ粒子が SUS630 マトリックスと接合界面を形成し、互いに電子の授受が可能な状態になっていれば、ナノ粒子とマトリックスのフェルミ準位は一致するはずであり、この場合、ナノ粒子の仕事関数も同じく ~5.0 eV として観測されると考えられる。

もし、これらの中で十分に界面が形成されていないとすると、両者の中でフェルミ準位が一致しないので (= 熱平衡状態に達していないので)、Cu ナノ粒子が自由に存在している時の仕事関数 (4.7 eV) から SUS630 マトリックスの仕事関数 (~5.0 eV) の間で、PYS スペクトル中にもう一段階変化する領域が現れる可能性がある (Fig. 8 挿入図)。

5.4. (まとめ) 電子状態に基づく SUS630 析出硬化の理解

以上、Fig. 6 から Fig. 8 で議論された SUS630 析出硬化系の電子状態を、Fig. 9 に示すエネルギーダイアグラムにまとめる。まず、バルク中では、fcc-Cu ナノ粒子と SUS630 マトリックスの接合界面が十分に形成され、粒子からマトリックスへ電子が供与される事により、互いのフェルミ準位が一致する。この事は、結晶中で fcc-Cu ナノ粒子がフリーに存在する訳ではなく、SUS630 の格子に力学的作用を確実に及ぼす事を意味している。また、Cu 2p 内殻電子状態からは、SUS630 の bcc 格子 (マトリックス) における Cu 原子は、より大きなケミカルシフトを示しており、マトリックスに対してより多くの電子を供与している事が分かる。一方、Cu ナノ粒子に対して観測されている結合エネルギーは、金属 Cu の値 [11] とほぼ一致しており、ケミカルシフトはほぼゼロである。この事は、マトリックスに対する Cu 1 原子当たりの電子移動量は極僅かであり、SUS630 バルク中で fcc-Cu ナノ粒子が金属として安定的に存在する事を示唆している。析出粒子が化学的に安定している事により、恒久的に SUS630 の析出硬化状態は保持されると理解される。

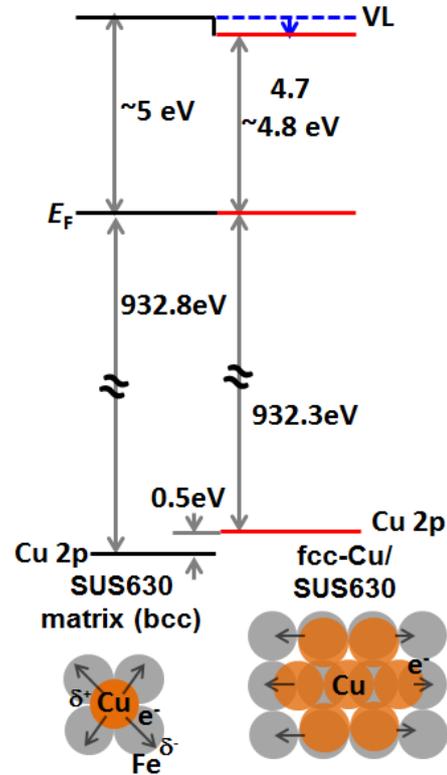


Fig. 9. Energy diagram at the interface, in the SUS630 bulk crystal, between the fcc-Cu nano-particle and the SUS630

6. 今後の課題

本研究においては、SUS630 の析出硬化メカニズムを構造および電子状態の二面から理解する事が出来た。今後は、Fig. 5 に示した粒子サイズと硬度の関係を補完し、同図をより実用的なものに仕上げていく。また今回は、サンプル表面を研磨し、表面酸化物を除去する事で Cu 析出物の観測を可能としたが、今後は、例えば、SPring-8 における 10 keV 超入射エネルギーの HAXPES を利用し (Appendix 参照)、バルク Cu 析出物の化学状態を非破壊且つより正確に観測したい。

7. 参考文献

- [1] 水素社会へのロードマップ トップ企業が語る 8 兆円ビジネスチャンス、川崎重工 西村元彦.
- [2] 水素社会の実現に向けた取組に関する調査、野村総研 (2016).
- [3] 家口 浩ら、神戸製鋼技報 57 (2007) 49.
- [4] 櫻井 雅樹、放射光 15 (2003) 167.
- [5] P. Crespo *et al.*, *Phis. Rev. B* 48 (1993) 7134.
- [6] P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 26 (1918) 98.
- [7] 木村 秀途、鉄と鋼 86 (2000) 343.
- [8] 日本工業規格、JIS G 0202.
- [9] M. Murayama *et al.*, *Metallurgical and materials Transactions A* 30 (1999) 345.
- [10] B. Tränkenschuh *et al.*, *Surf. Sci.* 601 (2007) 1108.
- [11] K. Kraft *et al.*, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 11511.
- [12] A. Siokou *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 9785.
- [13] G. Ertl *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* 5 (2011) 49.

Appendix

未研磨の SUS630 における fcc-Cu ナノ析出物の Cu 2p_{3/2}XPS 測定も試行し始めている (Figs. S1&S2. SPring-8, あいち SR BL7U)。研磨サンプル (Fig.6) と同様に、低結合エネルギー側にナノ粒子由来の成分が存在する様に見えるが、測定時間を増加させ、S/N 比をさらに向上させたスペクトルで詳細検討したい。

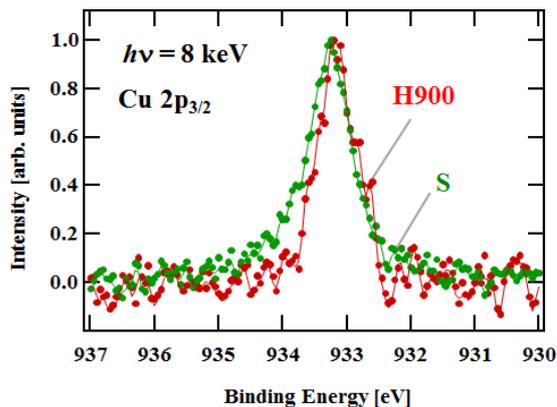


Fig. S1. Cu 2p_{3/2} HAXPES spectra of the S and H900 treated SUS630.

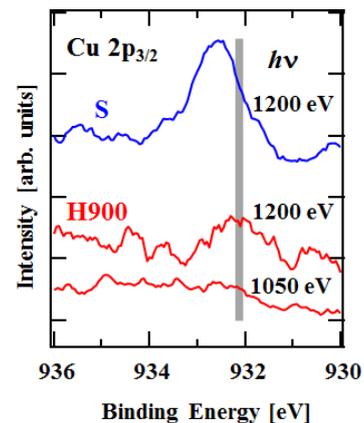


Fig. S2. Smoothed Cu 2p_{3/2} XPS spectra of the S and H900 treated SUS630, obtained at BL7U in Aichi SR.