

HAX-PESによる  
高温高圧水中で成長したステンレス不働態皮膜の  
非破壊分析

高輝度光科学研究センター (SPring-8)

佐藤真直、孫 珍永、町田 雅武

大阪大学

藤本 慎司、土屋 博昭、斉藤 知

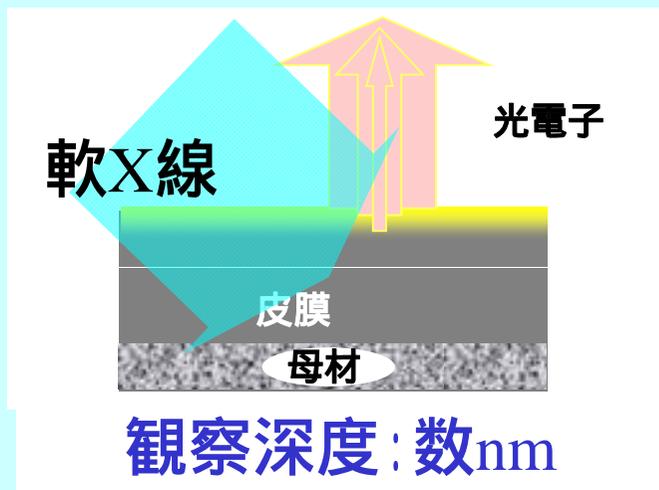
# 硬X線光電子分光 (HAX-PES)

## 従来のXPS

励起X線: **軟X線** ( $E=1.2\sim 1.5\text{keV}$ )

光電子の運動エネルギーが低い

→ **脱出深度が浅い**

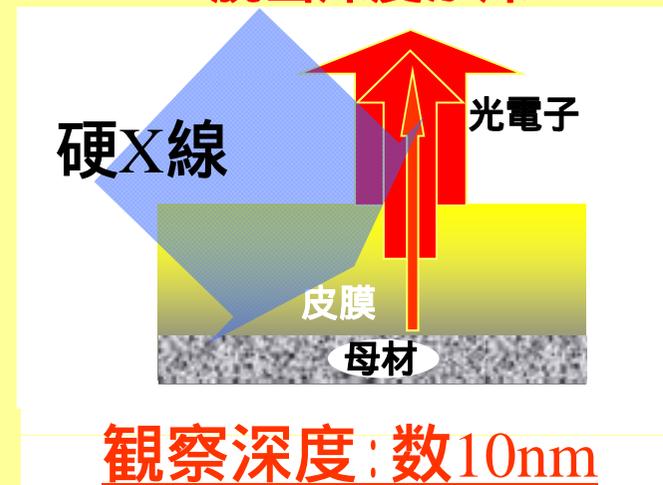


## HAX-PES

励起X線: **硬X線**

( $E=6\sim 10\text{keV}$ )  
光電子の運動エネルギーが高い

→ **脱出深度が深い**

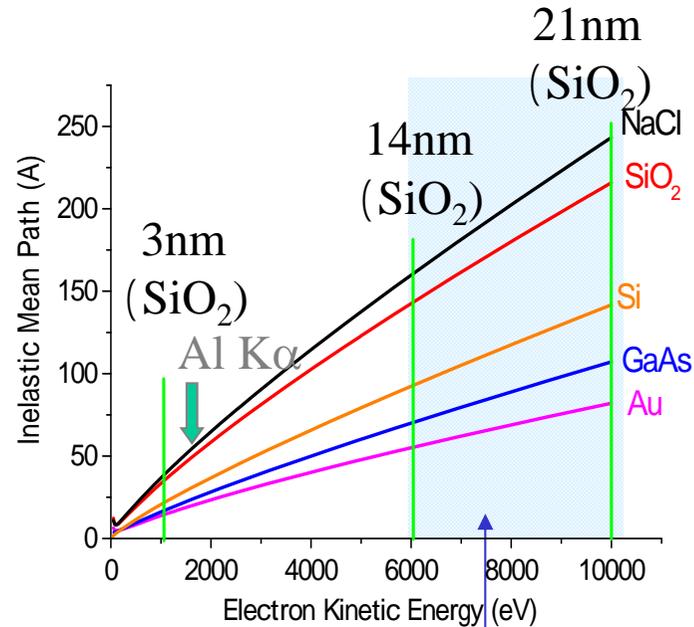


膜厚数10nmの皮膜でも界面までの化学状態情報が非破壊で取得可能

# HAX-PESに対するSPring-8のメリット

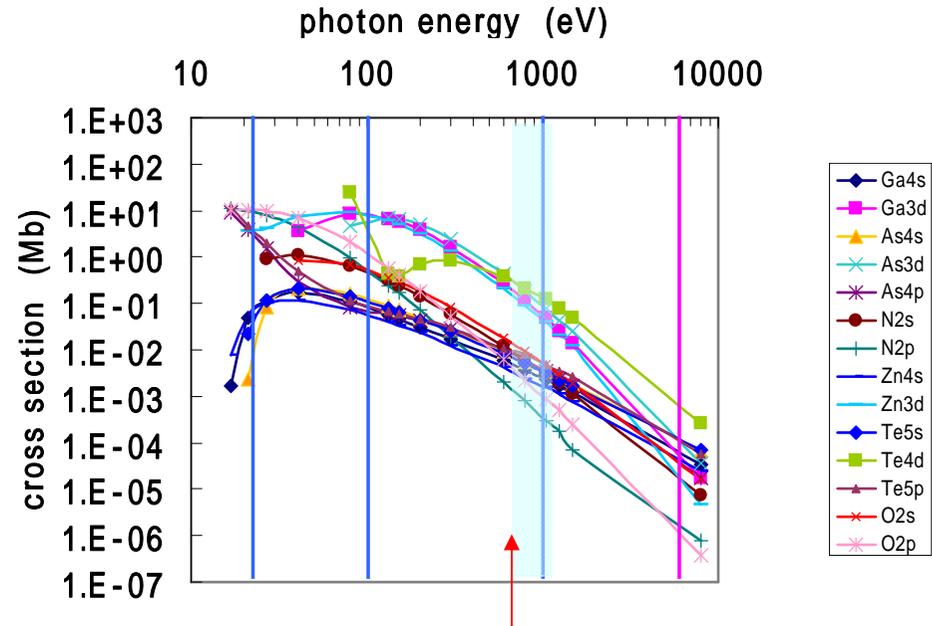
## 微弱な光電子信号強度への対応

### 光電子の脱出深さのエネルギー - 依存性



メリット:  
脱出深さが大きい(深い)  
→ 深部の情報が得られる

### 光イオン化断面積のエネルギー - 依存性



デメリット:  
イオン化断面積が小さい→ 感度が小さい

SPring-8の高輝度光源を活用することにより実現

# 金属表面の腐食現象への応用

ステンレス鋼の耐腐食性メカニズムの理解

不動態皮膜中の化学状態(元素、価数の分布)情報が重要



分析手法: X線光電子分光(XPS)

従来のXPS分析の問題点: 深さ方向の情報取得が困難

表面敏感(観察深度が数nm程度)

スパッタによる破壊的な方法—化学状態に影響

特殊環境下(高温高压水下、等)で膜厚が成長した不動態皮膜の分析への対応が困難

バルク敏感な分析手法が必要

# 技術検討課題

HAX-PESの観察深度:ターゲット元素、試料組成に依存

どの程度の深さまでの金属酸化皮膜(不働態皮膜)中の化学状態の深さ分布を調べることができるか?



高温高圧水環境下で成長した  
ステンレス鋼不働態皮膜の  
HAX-PES測定

# どの程度の深さまで見えるか？

## 高温高压水処理温度の比較

サンプル:SUS316L(溶体化)

処理条件:  $10^{-4}\text{M Na}_2\text{SO}_4$ 、溶存酸素20ppm、処理時間24時間

サンプル	高温高压水温度
参照試料	処理無し
(a)	200
(b)	288

### サンプル外観

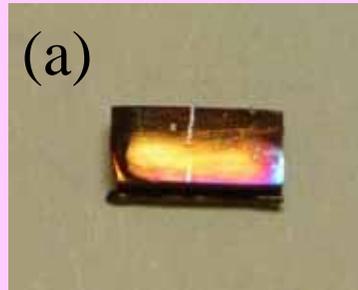
参照試料



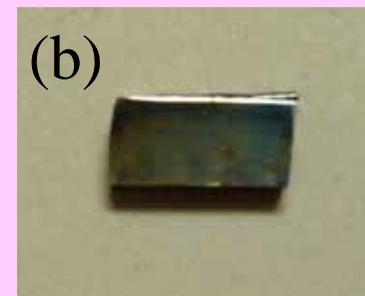
皮膜: 数nm厚

高温高压水処理済

(a)



(b)



干渉色が明確に認められる

皮膜: 推定数10nm厚

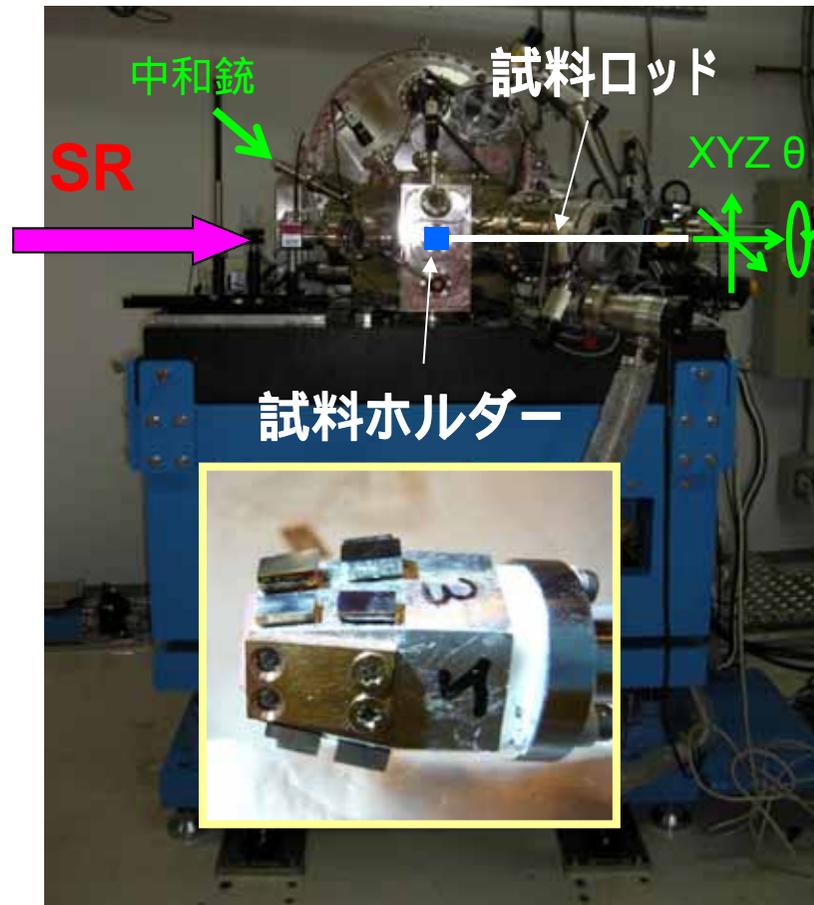
# 実験

## SPring-8 産業利用IIIビームライン BL46XU

光源: アンジュレーター

励起X線エネルギー E=8keV

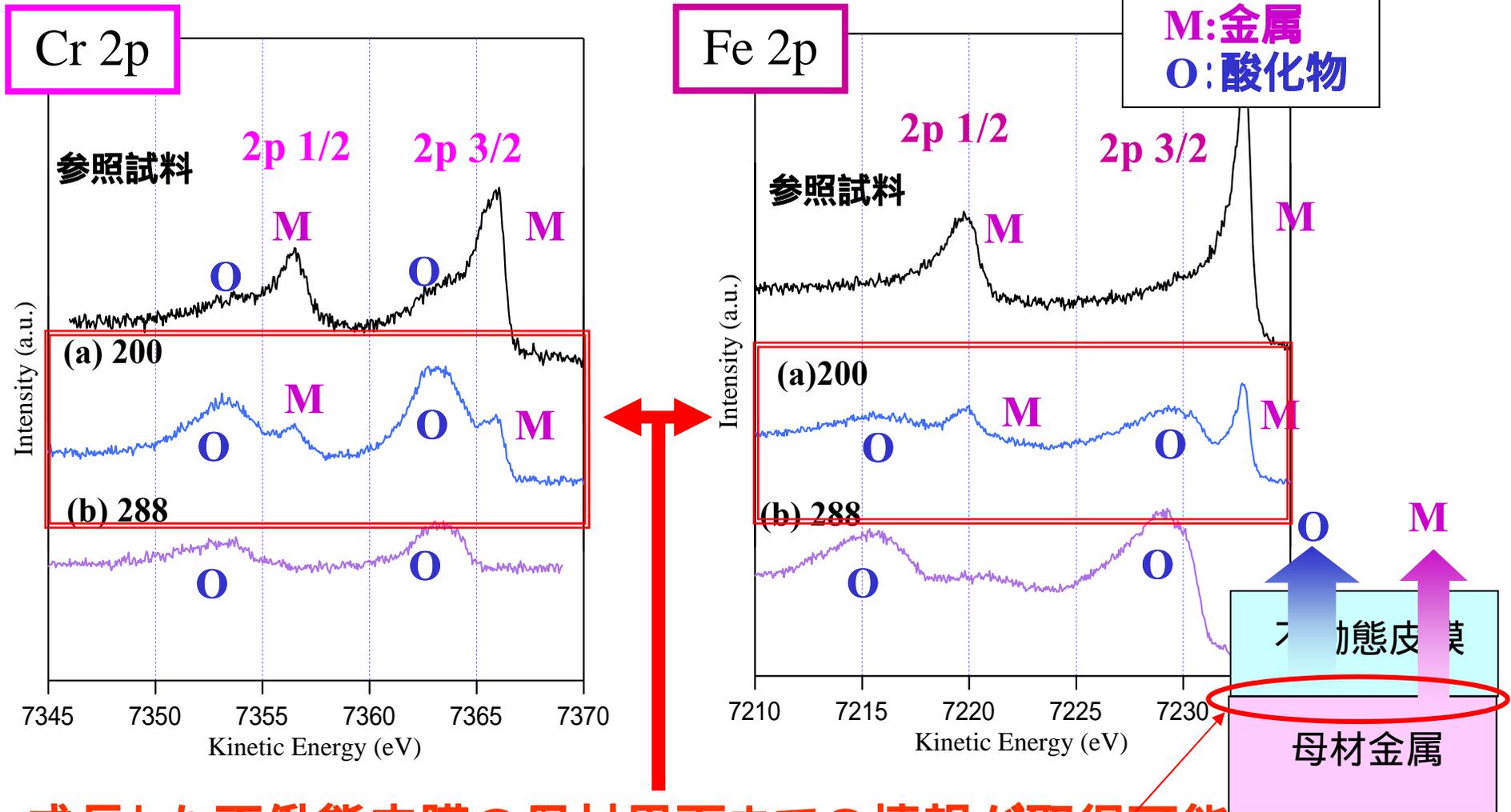
HAX-PESアナライザー (R4000)



# 高温水温度の比較—測定結果

SUS316L (溶体化)

TOA = 80 °



成長した不働態皮膜の母材界面までの情報が取得可能

高温水温度288 では金属ピーク無し: 温度が高いほど皮膜が厚く成長している

# 組成分布の差異がどの程度まで検出できるか

## 冷間加工による皮膜組成の比較

サンプル: SUS316L

処理条件:  $10^{-4}$ M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、溶存酸素20ppm、処理時間24時間

処理温度: 200

サンプル	高温高圧水処理	冷間加工(CW)
参照試料	無し	0%
	有り	0%
	有り	20%

サンプル外観

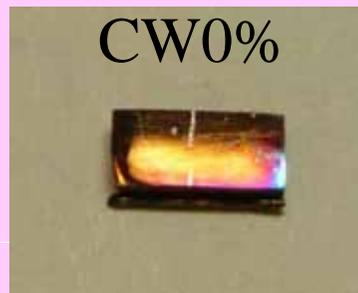
参照試料



皮膜: 数nm厚

高温高圧水処理済

CW0%

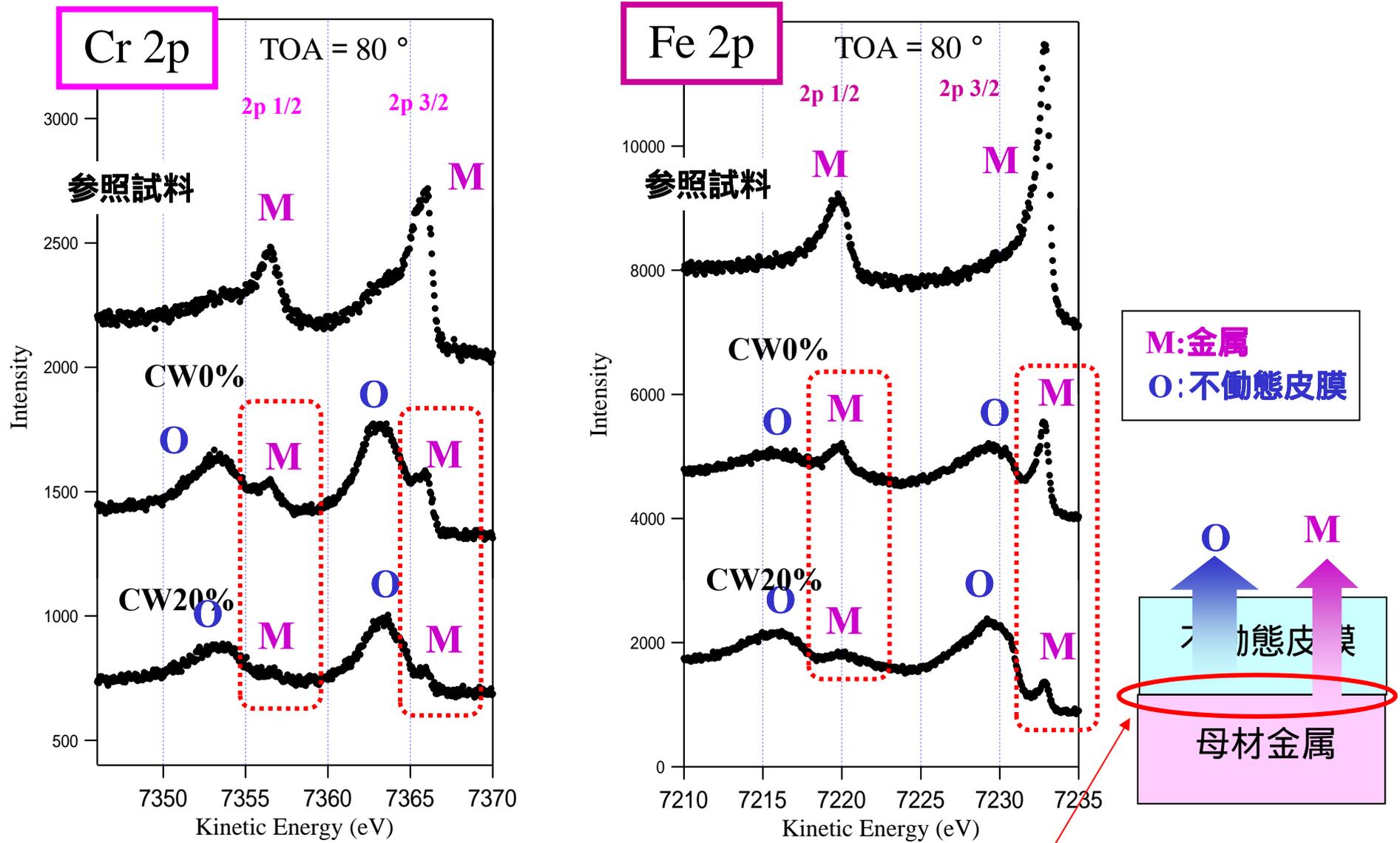


CW20%



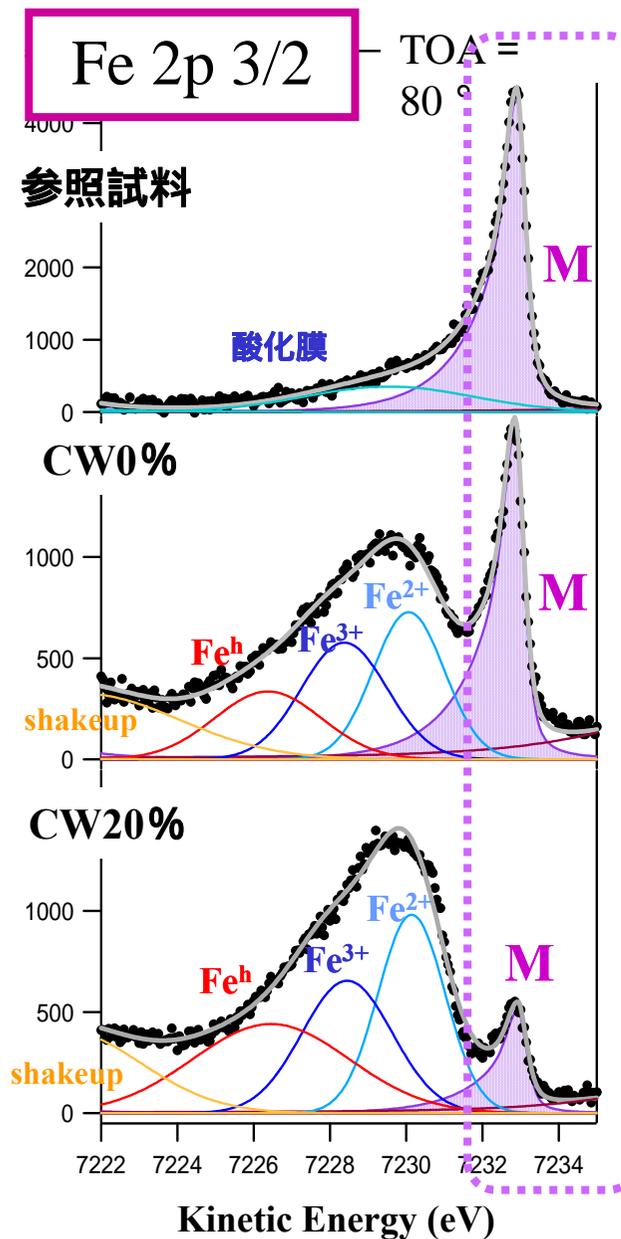
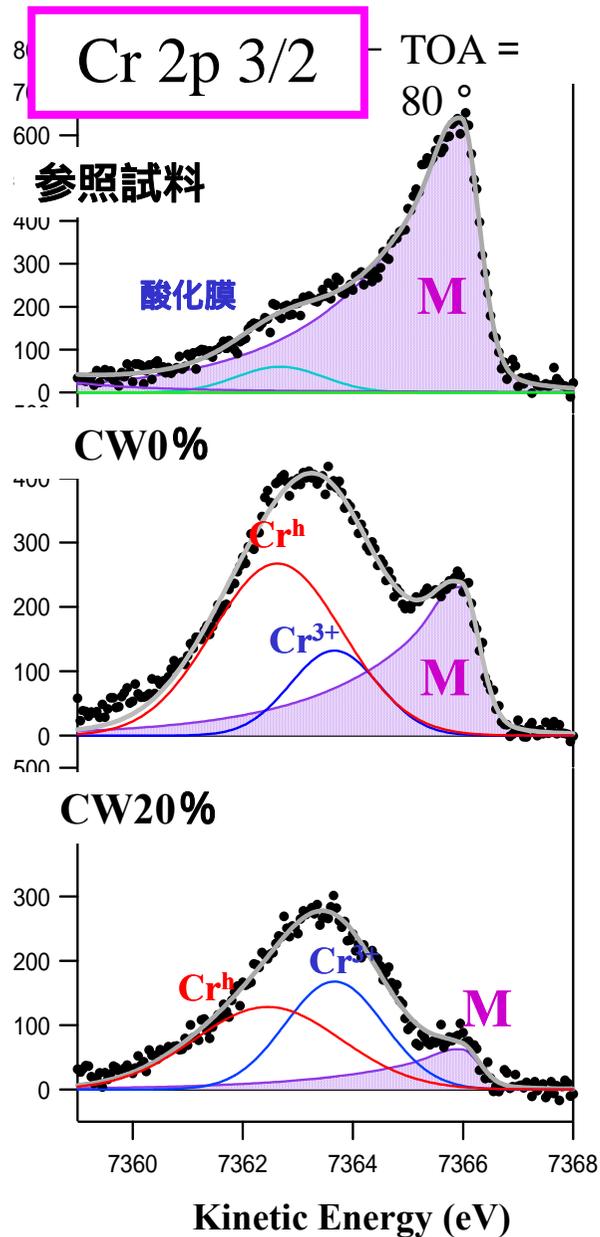
皮膜: 推定数10nm厚-干渉色有り

# 冷間加工度の比較 測定結果: 観察深度の確認



成長した不動態皮膜の母材界面までの情報が取得可能

# 冷間加工度の比較 解析:皮膜厚さについての検討



- M : 金属
- Fe<sup>2+</sup> : 2価酸化物
- Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> : 3価酸化物
- Fe<sup>h</sup>, Cr<sup>h</sup> : 水酸化物

## 皮膜膜厚tの推定

$$\frac{I(\text{Fe}2p:\text{Metal})}{I(\text{Fe}2p:\text{Metal}@\text{参照試料})} = \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right)$$

λ : 光電子平均自由行程.5nm

@ kinetic energy = 7233eV

皮膜組成を Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>として換算

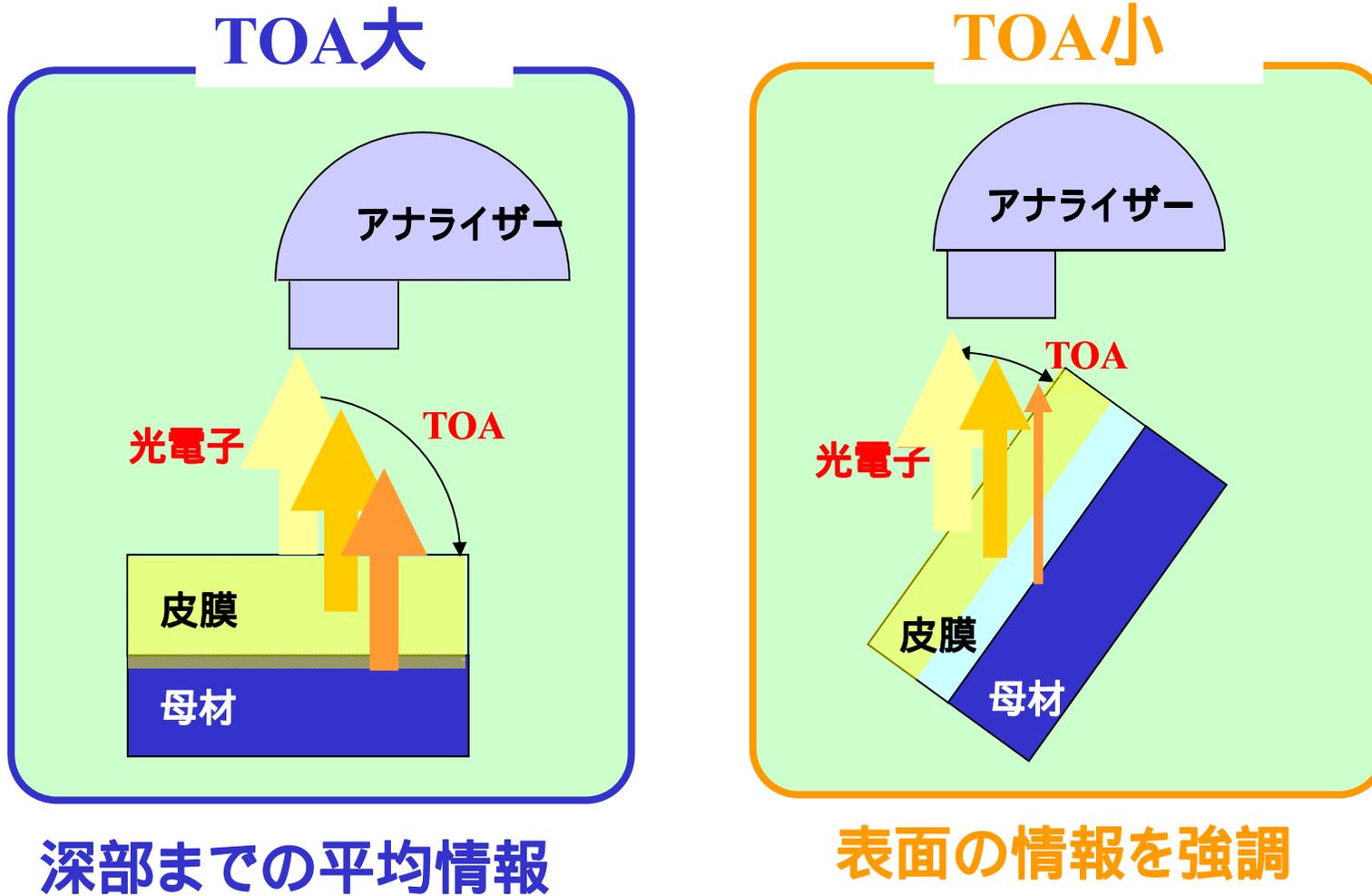
CW 0% : t ≒ 10nm

CW20% : t ≒ 20nm

**CW20%が  
2倍程度厚い**

# 深さ情報についての検討

## 光電子脱出角 (Take Off Angle: TOA) 依存性



深部までの平均情報

表面の情報を強調

深さ情報の分離が可能

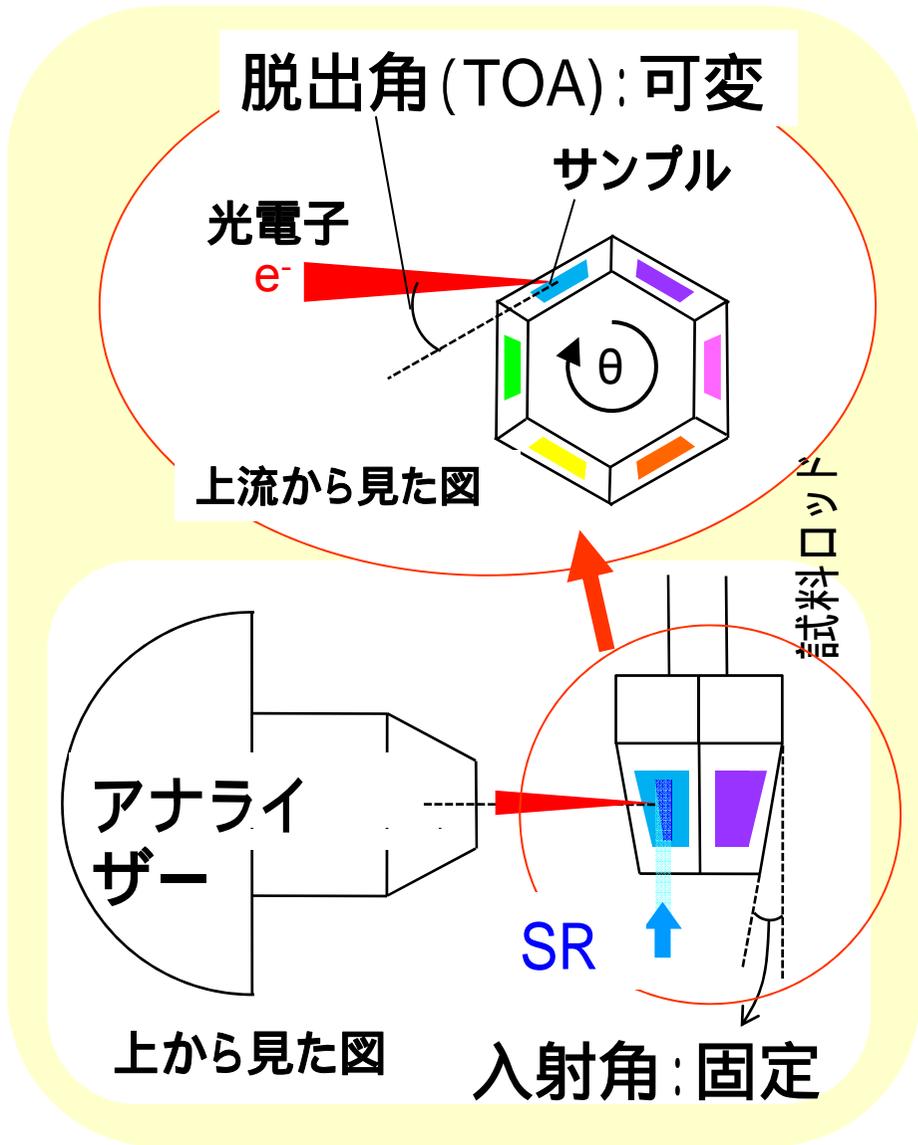
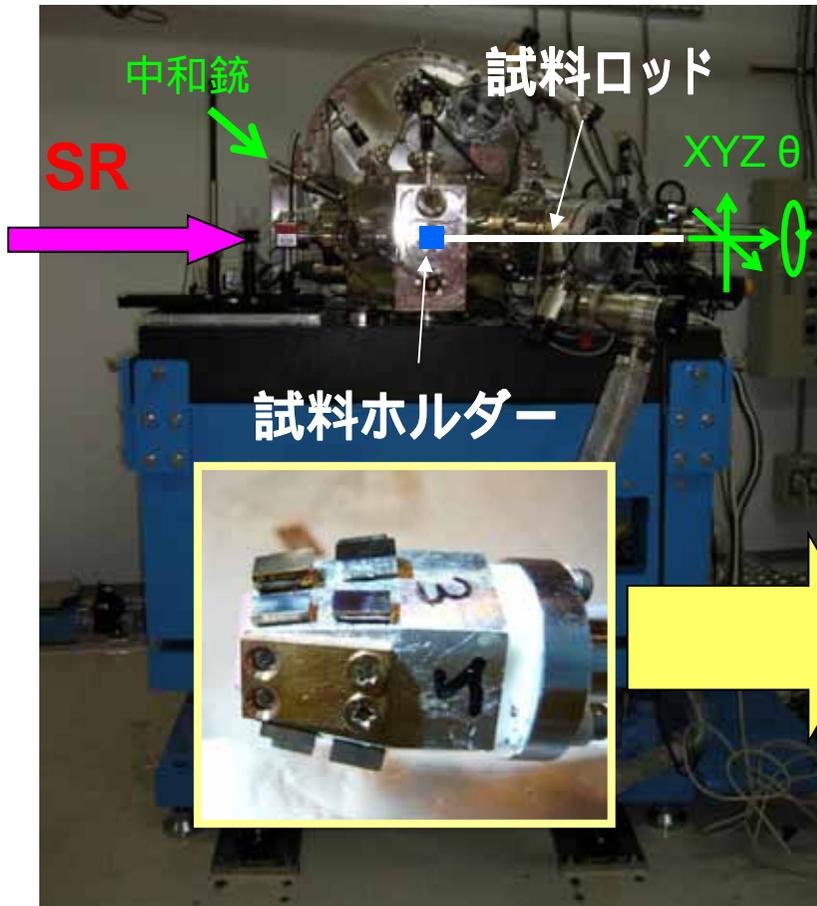
# 試料ホルダーのレイアウト

SPring-8 産業利用IIIビームライン BL46XU

光源: アンジュレーター

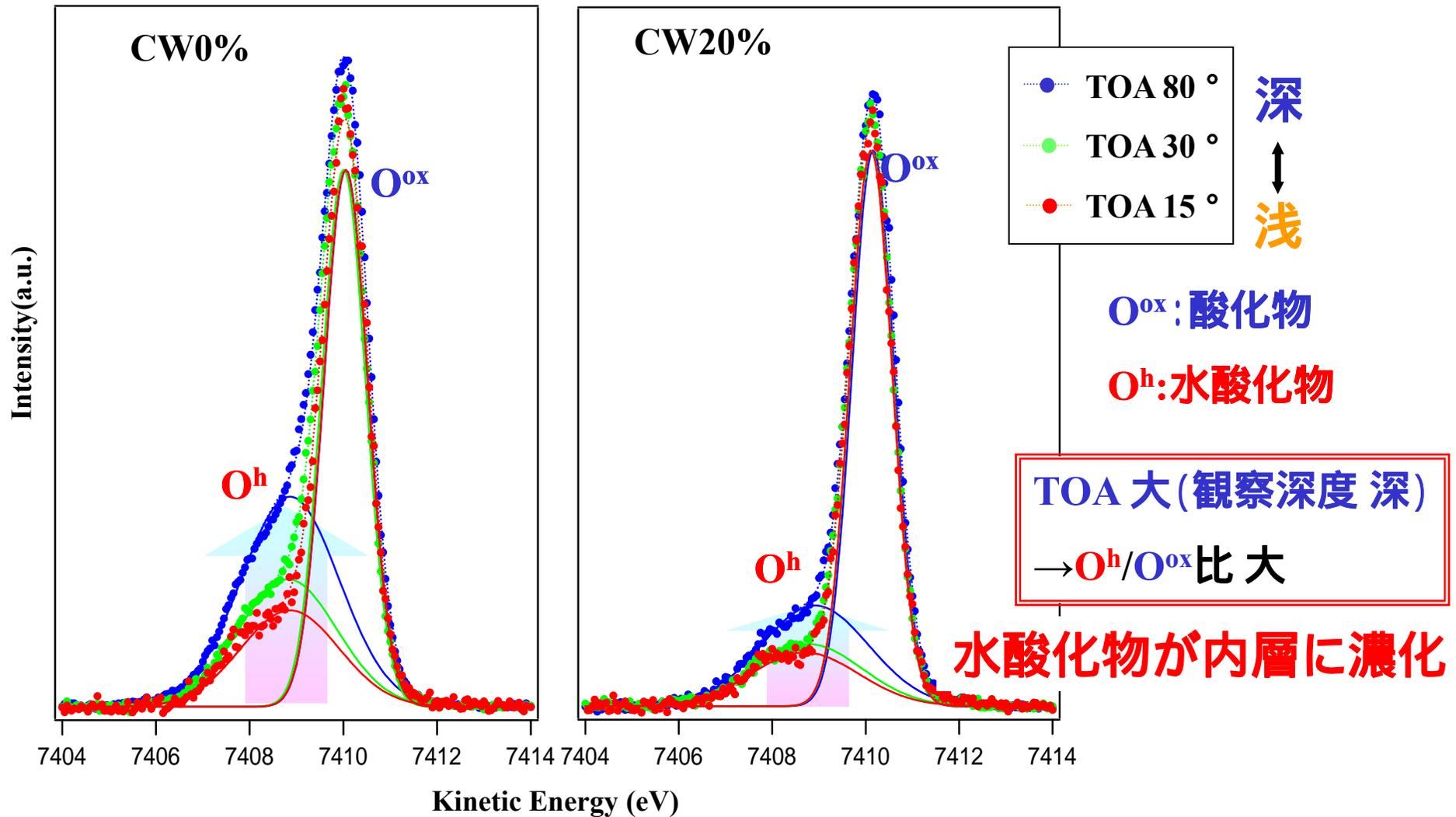
励起X線エネルギー E=8keV

HAX-PESアナライザー (R4000)



# 冷間加工度の比較 / TOA依存性 - O1sスペクトル

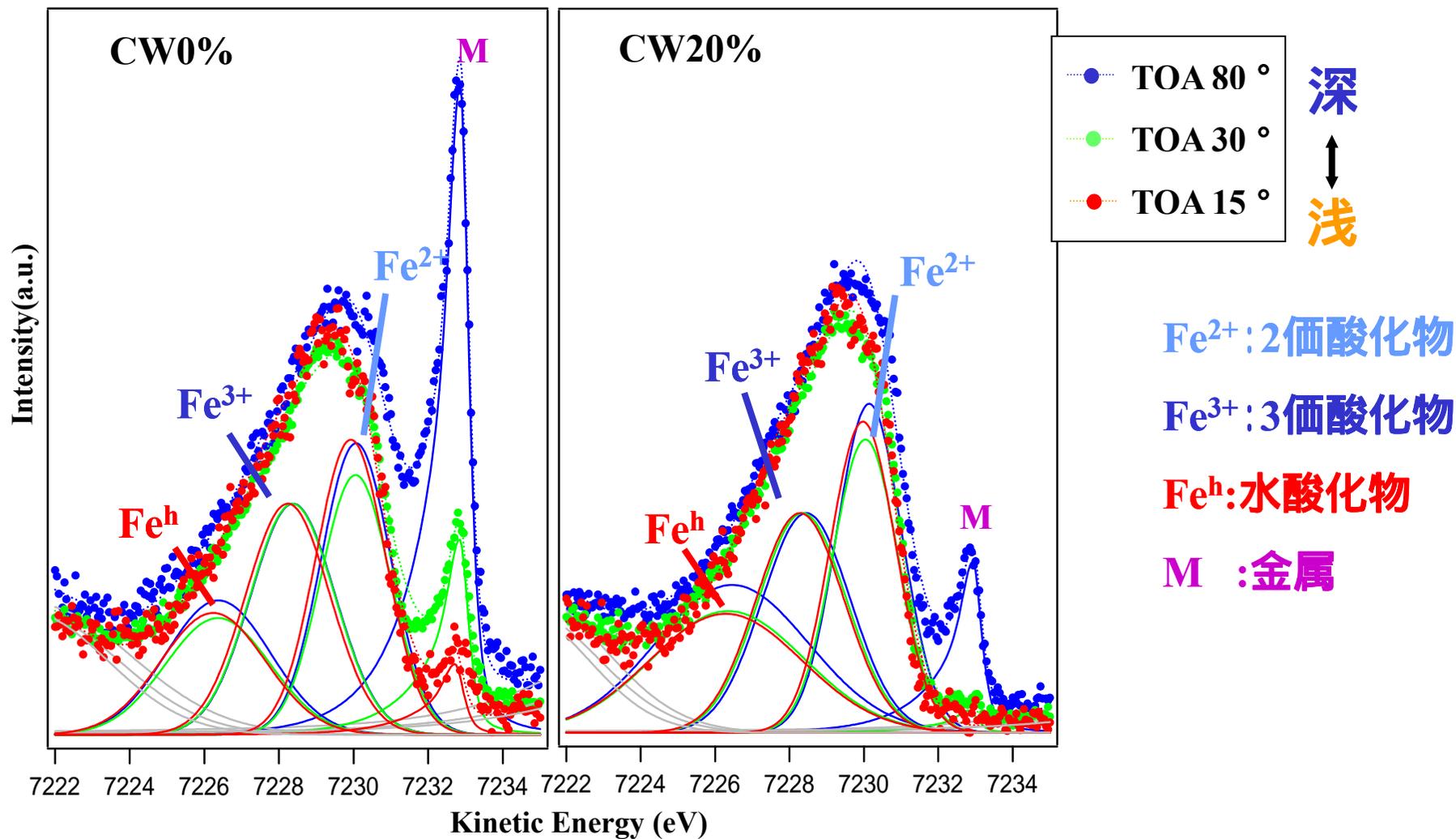
酸化物ピーク ( $O^{ox}$ ) 強度で規格化



$O^h/O^{ox}$  比<sub>@TOA=80</sub> : CW20% < CW0% → CW20%のほうがより内層？

# 冷間加工度の比較 / TOA依存性 - Fe2p 3/2 スペクトル

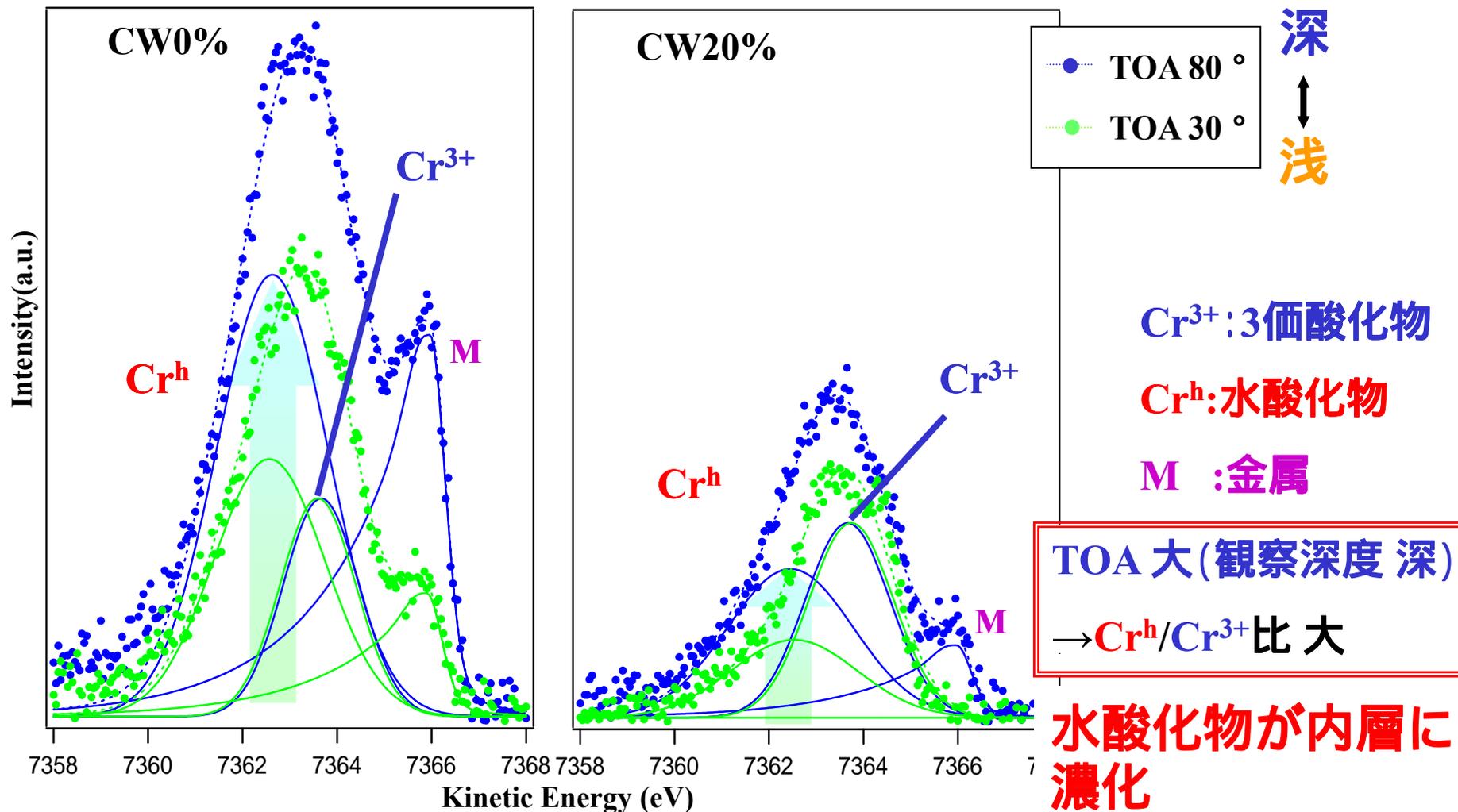
3価酸化物ピーク ( $\text{Fe}^{3+}$ ) 強度で規格化



$\text{Fe}^h$ : $\text{Fe}^{3+}$ : $\text{Fe}^{2+}$  比に顕著なTOA依存性は見られない

# 冷間加工度の比較 / TOA依存性 - Cr2p 3/2 スペクトル

3価酸化物ピーク ( $\text{Cr}^{3+}$ ) 強度で規格化

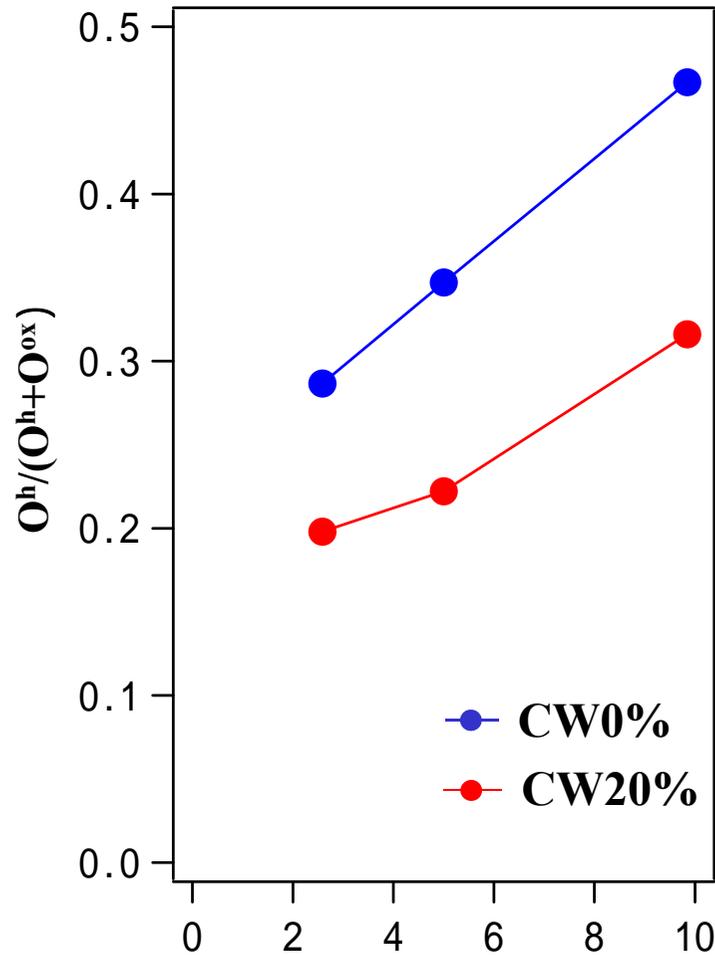


$\text{Cr}^h/\text{Cr}^{3+}$  比<sub>@TOA=80</sub> : CW20% < CW0% → CW20%のほうがより内層?

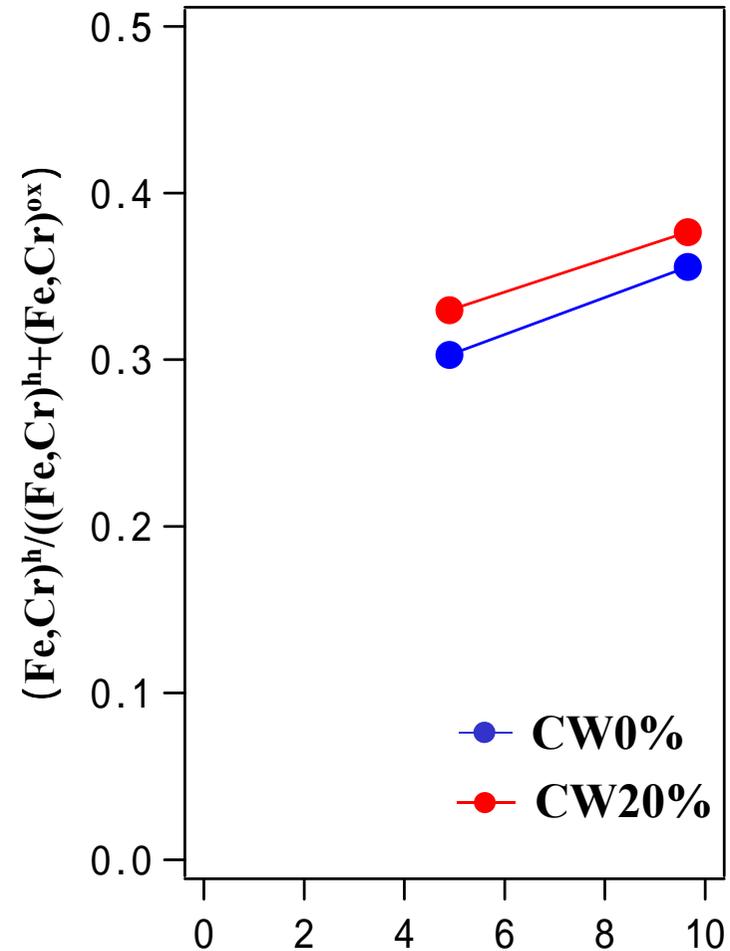
# 冷間加工度の比較

## 解析: 組成比深さ分布 - 水酸化物 / 酸化物

O  
水酸化物(h)/(水酸化物(h) + 酸化物(ox))



Fe,Cr  
水酸化物(h)/(水酸化物(h) + 酸化物(ox))



観察深度@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>組成換算 (nm)

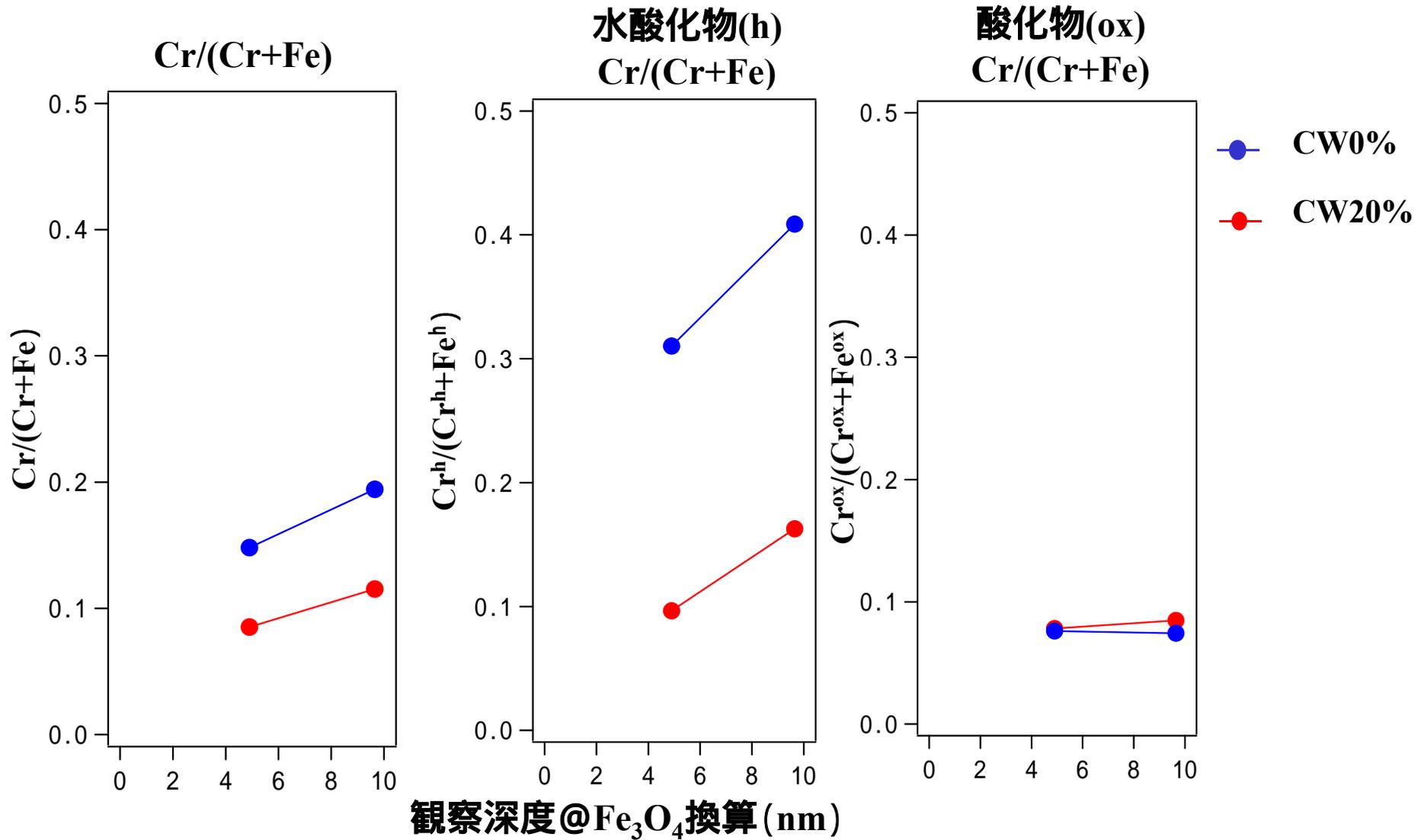
Fe,Crピーク強度:

参照試料のピーク強度比で規格化

内層に水酸化物が濃化している傾向

# 冷間加工度の比較

## 解析: 組成比深さ分布 – Cr/Fe



内層にCrリッチな水酸化物が濃化している傾向

# まとめ：冷間加工度による皮膜組成比較

高圧高温水下で膜厚を成長させたSUS316Lの不働態皮膜についてHAX-PES測定を行った結果、以下のことがわかった

Fe2pの母材金属からの光電子ピーク強度から皮膜膜厚はCW0%よりもCW20%のほうが2倍程度厚い

O1sスペクトルのTOA依存性から内層に水酸化物が濃化している傾向が示された。

Fe2p、Cr2pスペクトルのTOA依存性から内層にCrリッチな水酸化物が濃化している傾向が示された。

O1s、Cr2pスペクトルの水酸化物/酸化物ピーク強度比をCW0%と20%で比較するとCW0%の方が水酸化物比が大きい

**皮膜界面近傍にCrリッチな水酸化物層の存在？**

