

光電子顕微鏡による Ni-Cr-Fe 合金上酸化膜の表面分析 Surface Analysis of Oxide Film on Ni-Cr-Fe Based Alloy Using Photoemission Electron Microscope

西原 克浩^a, 畑中 翔輝^a, 吉住 歩樹^a, 神吉 恭平^a, 大河内 拓雄^b
Katsuhiro Nishihara^a, Shohki Hatanaka^a, Ayuki Yoshizumi^a, Kyohei Kanki^a, Takuo Ohkochi^b

^a 日本製鉄(株)、^b(公財)高輝度光科学研究センター、
^aNippon Steel Corporation, ^bJASRI

光電子顕微鏡 (PEEM) 像における光電子放出強度の 2 次元分布から、基材である 6Ni-12Cr-Fe 合金の金属組織が、6Ni-12Cr-Fe 合金上に生成された皮膜の元素組成や化学結合状態の 2 次元分布に及ぼす影響を調査した結果、O-K 端、Cr-L 端、Fe-L 端および Ni-L 端の XANES スペクトルおよび光電子放出強度の 2 次元分布が、皮膜の局所領域 (20 μm 以下) においても変化することが確認された。

キーワード： Ni-Cr-Fe 合金、光電子顕微鏡観察、局所領域化学結合状態マッピング

背景と研究目的：

大深度の油田やガス田など、腐食性の硫化水素や炭酸ガスを含む環境では、硫化物応力腐食割れ (SSC) と呼ばれる腐食に起因した水素脆性破壊が起こるため、高強度かつ高耐食性の Ni-Cr-Fe 系合金が使用される[1]。本研究の目的は、母材合金のミクロ組織や元素組成が、腐食皮膜の構造 (膜厚、組成、化学結合状態およびその深さ方向/面内方向) や腐食反応機構に及ぼす影響に着目して、次世代材料の設計指針ならびに製造プロセスを構築することである。そして、本課題においては、硫化水素や炭酸ガスを含む環境下に 24 時間曝露した 6Ni-12Cr-Fe 系高合金について、光電子顕微鏡観察で得られる光電放出強度の 2 次元分布 (PEEM 像) から、母材合金の元素組成や金属組織が、皮膜の元素組成や化学結合状態の 2 次元分布に及ぼす影響を調査した。

実験：

試料は、10 mm 角に切断した厚さ 2 mm の 6Ni-12Cr-Fe 合金の表面を鏡面研磨後、大深度の油田やガス田を模擬した腐食液(10%NaCl, pH4.0, 0.1barH₂S-CO₂ balance ガス)中に平置き浸漬状態で 24 時間静置した後、常温大気中で乾燥して腐食皮膜を作製した。

光電子顕微鏡観察は、SPring-8/BL17SU/ブランチ B に設置された静電レンズ型光電子顕微鏡 (FOCUS PEEM) を用いて実施した。そして、軟 X 線放射光 (500~880 eV) を用いて、O-K 端、Cr-L 端、Fe-L 端および Ni-L 端近傍の励起エネルギーに対する PEEM 像を撮影した。PEEM 像の視野サイズは直径 20 μm であり、CCD カメラにおける 1 視野当たりのピクセルサイズは 600 \times 600 である。また、PEEM 像を撮影する露光時間は 5 sec.として、対象元素の吸収端近傍における光電子放出強度の励起エネルギー依存性 (XANES スペクトル) を測定する時は 1 回露光で撮影したのに対して、対象元素の価数、あるいは化学結合状態像を測定する時は同一視野に対して露光を 50 回繰り返し積算する多重露光で撮影した。

撮影した PEEM 像からピクセル単位で選択した領域の XANES スペクトルを抽出する時は、Au 蒸着箔に対する PEEM 像から作成した XANES スペクトルで規格化した。また、励起エネルギーを固定した PEEM 像は、吸収端よりも小さい励起エネルギーの PEEM 像で規格化することにより、各ピクセルの吸収強度を算出した。なお、測定領域を直径 20 μm とする PEEM 像においては、1 ピクセル当たりの空間分解能は約 33 nm となるが、実際は、レンズ収差等の装置性能によって決定される空間分解能によって、化学結合状態の 2 次元分布が測定される。従って、本課題において撮影した PEEM 像からは、20 μm 以下の局所領域における母材合金の金属組織や元素組成分布を反映した化学結合状態の存在量に比例した吸収強度の 2 次元分布像が得られた。

結果および考察：

X線光電子分光は、真空中でX線を照射した時、試料表面から真空中に放出される光電子を検出して、光電子放出強度の運動エネルギー依存性（XPS スペクトル）を測定する。一方、X線吸収分光は、真空中でX線を照射した時、試料表面から真空中に放出される光電子放出強度や蛍光強度、あるいは試料の電気的中性を維持するため、試料に流れる電流値の励起エネルギー依存性（XANES スペクトル）を測定する。つまり、一般的なX線光電子分光およびX線吸収分光においては、試料表面に照射されたX線のビーム径で面内平均された光電子放出強度、蛍光強度および試料電流値から、元素の価数や化学結合状態に関する情報が得られる[2-3]。

一方、光電子顕微鏡観察においては、真空中で試料にX線を照射した時に試料表面から真空中に放出される光電子を検出して、励起エネルギーに対する光電子放出強度の2次元分布を測定する。そして、撮影したPEEM像からは、X線吸収分光（XANES）と同等の情報が、高い空間分解能（数10~100 nm）で得られる（図1）。つまり、光電子顕微鏡観察においては、光電子放出強度の励起エネルギー依存性およびその2次元分布が、元素別のXANES スペクトルにおける吸収ピークのエネルギー位置と吸収強度およびその2次元分布に換算されて、皮膜の局所領域（数10~100 nm）における元素別の価数や化学結合状態などの存在量およびその2次元分布に関する情報が得られる（図2）。

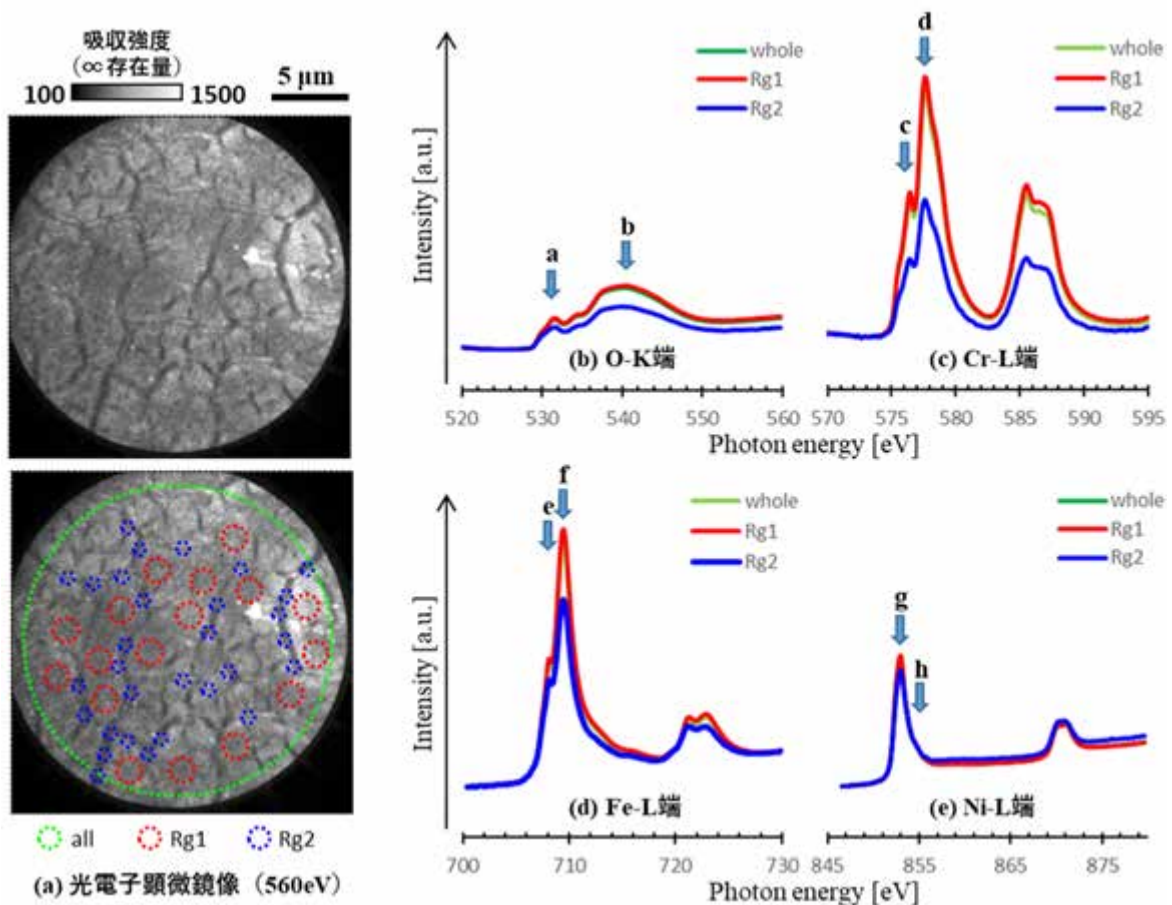


図1. 6Ni-12Cr-Fe合金上腐食皮膜の光電子顕微鏡像とXANESスペクトル

図1aから6Ni-12Cr-Fe合金上に生成された皮膜には、筋状の構造が多く確認され、筋と筋の間の平坦な部位と筋が生成された部位では、O-K端（図1b）、Cr-L端（図1c）、Fe-L端（図1d）およびNi-L端（図1e）のXANESスペクトルにおいて、吸収強度やスペクトル形状が変化した。すなわち、本手法を用いると、20 μm以下の局所領域におけるO-K端、Cr-L端、Fe-L端およびNi-L端XANESスペクトルの2次元分布を測定できることが確認された。具体的には、O-K端にはaとb、Cr-L端にはcとd、Fe-L端にはeとfおよびNi-L端にはgとhの吸収ピークが検出された

(図 1b～図 1e)。すなわち、O-K 端の吸収ピークに関しては π 結合状態と σ 結合状態、Cr-L 端、Fe-L 端および Ni-L 端の吸収ピークに関してはそれぞれ金属状態と酸化物状態の存在量およびその 2 次元分布を反映していると考えられる。従って、腐食試験 24 時間後の 6Ni-12Cr-Fe 合金上に生成された皮膜においては、O 原子同士の結合よりも、O 原子が他元素と結合した状態が支配的であり、Cr と Fe については金属状態よりも他元素と結合した状態が支配的であるのに対して、Ni については他元素と結合した状態よりも金属状態が支配的であることが確認された。

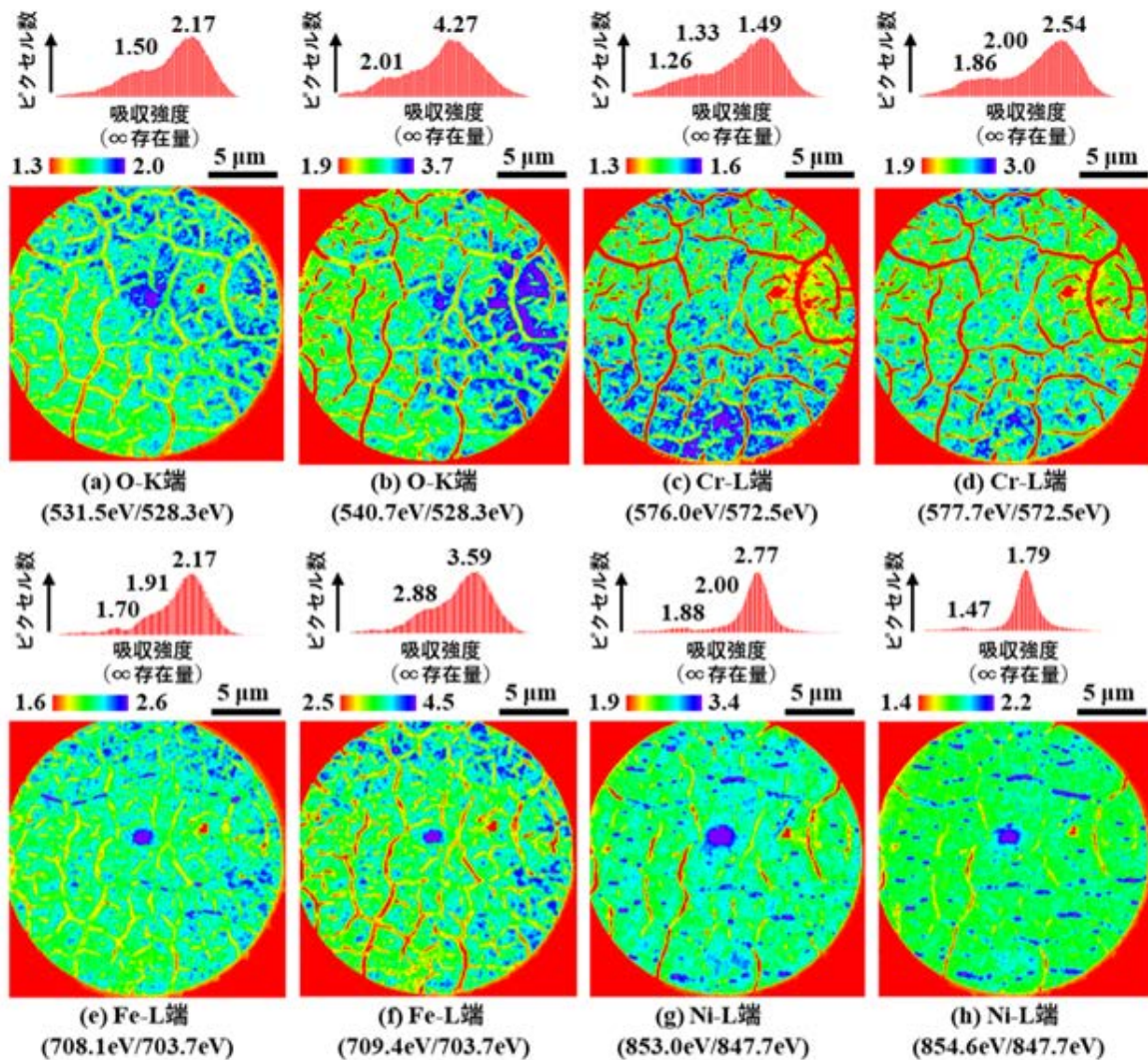


図 2. 6Ni-12Cr-Fe 合金上腐食皮膜の光電子顕微鏡像 (化学結合状態の 2 次元分布)

次に、図 1b 中の a および b、図 1c 中の c および d、図 1d 中の e および f、ならびに図 1e 中の g および h の励起エネルギーで撮影された PEEM 像から、腐食皮膜を構成する O、Cr、Fe および Ni の化学結合状態およびその存在量を反映する吸収強度の 2 次元分布に換算した (図 2)。

図 2 において、Cr、Fe および Ni は、そして、各吸収端近傍における励起エネルギーによって PEEM 像が変化した。すなわち、本手法によって、 $20\ \mu\text{m}$ 以下の局所領域における Cr、Fe および Ni の化学結合状態、あるいは価数の 2 次元分布を測定可能であることが確認された。

また、腐食皮膜を構成する各元素における化学結合状態の 2 次元分布を比較すると、Cr の金属状態と酸化物状態が相対的に存在量が高くなっている領域 (青) は (図 2c、図 2d)、Fe の金属状態と酸化物状態が相対的に存在量が低くなっている (図 2e、図 2f)。すなわち、 $20\ \mu\text{m}$ の局所領域においても、Cr の存在量が高くなると、Fe の存在量比が低くなる傾向を示すことから、母材合金上に Cr 含有量の高い腐食皮膜が形成されたことにより、母材合金に起因する Fe の吸収強度が低下したと推定される。

さらに、皮膜の筋部位において、O が他元素と結合している吸収強度、Cr の吸収強度ならびに Fe 酸化状態の吸収強度が相対的に低くなっているのに対して (図 2b、図 2c、図 2d)、Fe 金属状態および Ni の吸収強度は、筋周辺の吸収強度の差が小さい (図 2e、図 2g、図 2h)。すなわち、皮膜の筋部位は、Cr の存在量が小さくなっているのに対して、Fe や Ni の存在量は筋周辺の部位とほとんど同じであることが確認された。

以上の結果から、母材合金で相対的に Cr の存在量が低下している部位、例えば、腐食進行に伴って Cr が欠乏した部位には、Cr 存在量が相対的に低下している皮膜が選択的に生成されて、皮膜の元素組成や化学結合状態およびその 2 次元分布に影響を及ぼしている可能性があると考えられる。

本課題においては、汎用的な XPS スペクトルや XANES スペクトルでは調査することができなかった 20 μm 以下の局所領域における元素別の化学結合状態について、光電子顕微鏡観察によって、数 10nm から数 100nm の面分解能での皮膜分析が可能となり、Ni-Cr-Fe 合金の元素組成や金属組織が、自然酸化膜や腐食皮膜における不均一な元素組成や化学結合状態の 2 次元分布に及ぼす影響を調査できた。

今後の課題：

今回は、吸収端近傍における励起エネルギーを固定して、長時間の多重露光で撮影した PEEM 像から、Ni-Cr-Fe 合金を構成する元素別の価数や化学結合状態について、直径 20 μm の局所領域における 2 次元分布を実証することが可能であることを示した。

今後は、吸収端近傍の励起エネルギーを走査しながら、5 sec.程度の短時間露光で撮影した数 100 枚の PEEM 像から、PEEM 像内の指定した局所領域における元素別の XANES スペクトル、ならびに各元素における化学結合状態の相対的な存在量比、あるいは元素別化学結合状態の相対的な存在量比などを算出して、局所領域における腐食進行に伴う Ni-Cr-Fe 合金上腐食皮膜の化学結合状態変化 (構造変化) を詳細に調査する予定である。

参考文献：

- [1] 大村朋彦 他, 材料と環境, 60, 190-195(2011).
- [2] 杉本克久, 材料と環境, 57, 375-384(2008).
- [3] 清水皇 他, 表面科学, 37(9), 422-428(2016).