

角度分散／硬 X 線光電子分光による
Ni-Cr-Fe 系合金上酸化膜の構造解析
Characterization of Oxide Film on Ni-Cr-Fe Based Alloy
Using Angle Dispersion Hard X-ray Photoemission Spectroscopy

西原 克浩^a, 神吉 恭平^a, 井上 賢太^b, 浜原 健太^b, 篠塚 知輝^b, 三村 功次郎^b
Katsuhiko Nishihara^a, Kyohei Kanki^a, Kenta Inoue^b, Kenta Hamahara^b,
Tomoki Shinozuka^b, and Kojiro Mimura^b

^a 日本製鉄株式会社, ^b 大阪府立大学

^aNippon Steel Corporation, ^bOsaka Prefecture University

高強度放射光を用いた角度分散硬 X 線光電子分光(HAXPES)により、Ni-Cr-Fe 系合金上に生成された腐食皮膜について深さ方向の化学結合状態分布を調べた。SPring-8 BL09XU-EH2 に常設の 3 次元空間分解 HAXPES 装置を用いることで、試料を回転させることなく、試料の表面に対する検出角が 3°から 67°まで変化させた HAXPES スペクトルを同時計測できた。その結果、表面から埋もれた皮膜／合金界面近傍に至る化学結合状態の深さ方向変化を非破壊分析できることが確認された。

キーワード： 角度分散／硬 X 線光電子分光、HAXPES、Cr₂O₃ 膜、Ni-Cr-Fe 合金、化学結合状態、元素組成、深さ方向変化、非破壊分析

背景と研究目的：

ステンレス鋼板上 Cr₂O₃ 膜は、2 種類の反応機構によって生成されると考えられてきた。一つは、基材合金に含まれる Cr イオンが皮膜表面に外方拡散して皮膜表面の腐食反応が進行する外方拡散機構であり、もう一つは、使用環境中の O イオンが皮膜表面から Cr₂O₃ 膜/基材合金界面に内方拡散して Cr₂O₃ 膜/基材合金界面の腐食反応が進行する内方拡散機構である。そのため、ステンレス鋼上に生成された Cr₂O₃ 膜の膜厚、構造、結晶性、元素組成や化学結合状態などの深さ方向分布や面内方向変化を調査することによって、Cr₂O₃ 膜が生成された腐食環境下におけるステンレス鋼板の腐食反応機構を推定することができる。

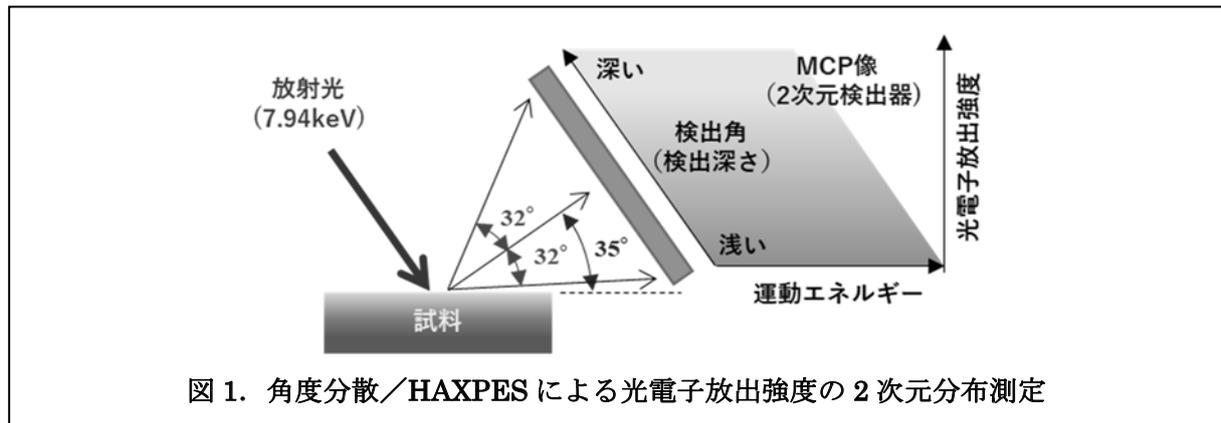
従来、ラボ光源 (Al-K α /1487 eV, Mg-K α /1254 eV) を用いた光電子分光 (XPS) などを用いて、表面から深さ数 nm 程度の皮膜表層における化学結合状態の深さ方向変化については、非破壊分析されてきた[1]。これに対して、表面から埋もれた Cr₂O₃ 膜/基材合金界面近傍に至る皮膜全体における化学結合状態の深さ方向変化については、FIB 加工と断面 TEM 観察、あるいは Ar⁺スパッタリングと表面分析を組み合わせた破壊分析しか方法がなく、化学結合状態を非破壊分析する有効な方法がなかった。

そこで、本課題は、検出深さが数 nm 程度となるラボ光源を用いた XPS に比べて、検出深さが 20~30 nm 程度まで大きくなる硬 X 線放射光 (8 keV) を励起光に用いて[2-6]、角度分散硬 X 線光電子分光 (HAXPES) を行うことにより、表面から埋もれた Cr₂O₃ 膜/基材界面近傍までの皮膜全体における化学結合状態の深さ方向変化を非破壊分析する評価技術を確認することが目的である。

実験：

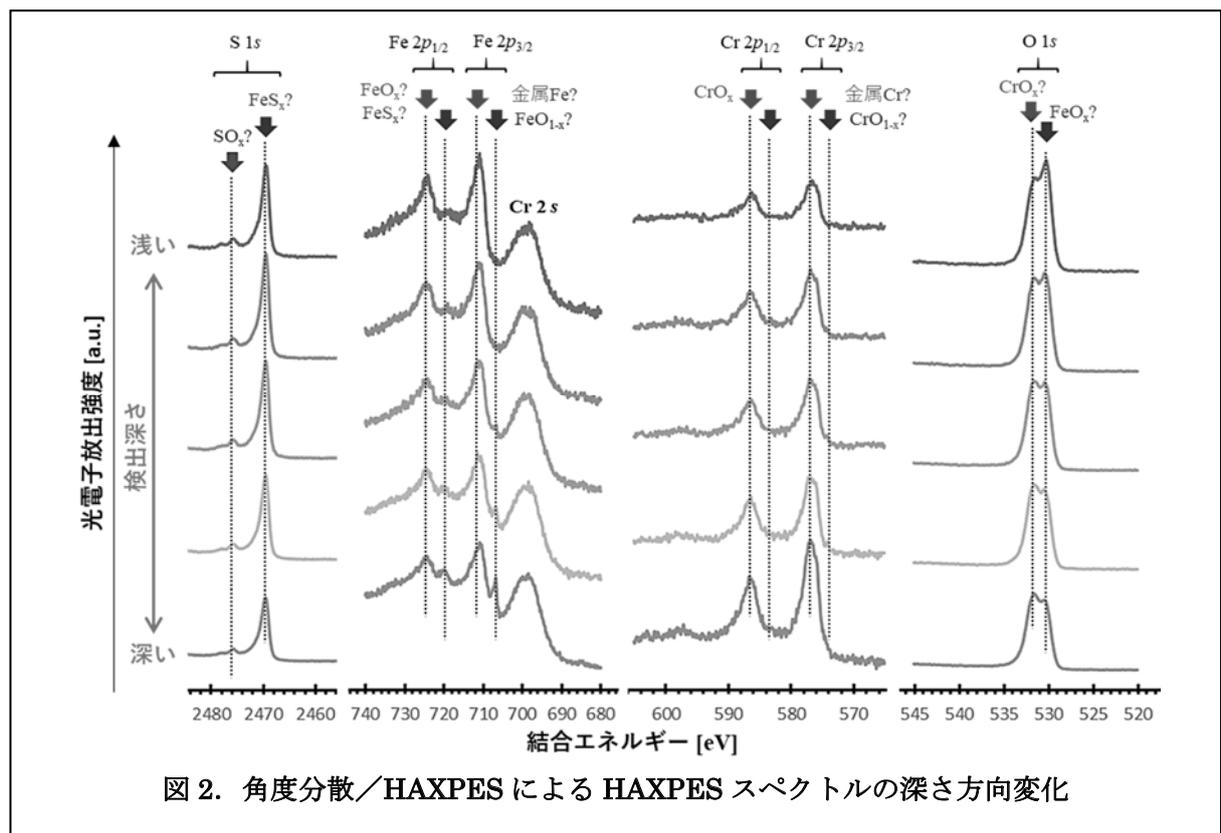
本課題においては、6Ni-12Cr-Fe 合金を供試材として、実環境を模擬した腐食液 (10% NaCl 水溶液、pH4.0、10% H₂S-CO₂ 混合ガス) に 24 時間浸漬した 6Ni-12Cr-Fe 合金を作製した。そして、6Ni-12Cr-Fe 合金上に生成された腐食皮膜について、SPring-8 BL09XU-EH2 に設置された 3 次元空間分解 HAXPES 装置を用いて、表面から埋もれた腐食皮膜/母材合金近傍までの腐食皮膜全体における化学結合状態の深さ方向変化を調査した。角度分散 HAXPES 実験は、KB ミラーで 11 μ m(H) \times 2 μ m(V) 程度に集光された硬 X 線放射光 (7.94 keV) を試料に照射して、試料表面に対して 35° \pm 32° の方向に放出された光電子を広角対物レンズを前段に備えた静電半球型電子エネルギー

分析器によりエネルギー分析し、2次元検出器（MCP）で検出した（図1）。この時、HAXPES スペクトルの全エネルギー分解能は約 250 meV であった。



結果および考察：

角度分散 HAXPES において計測される光電放出強度の2次元分布像は、X軸が光電子の運動エネルギー、Y軸が光電子の検出角である。そこで、Y軸（検出角）を5分割した領域で積算された光電子放出強度に対するX軸（光電子の運動エネルギー）の変化から、HAXPES スペクトルの検出角依存性に換算して、皮膜の表面から内部/深部に至る相対的な化学結合状態の深さ方向変化を調査した（図2）。



まず、 FeO_x (Fe 酸化物) あるいは FeS_x (Fe 硫化物) に帰属される $\text{Fe } 2p_{1/2}$ および $\text{Fe } 2p_{3/2}$ ピークの強度が、皮膜の表面に近いほど大きくなったのに対して、 CrO_x (Cr 酸化物) に帰属される $\text{Cr } 2p_{1/2}$ および $\text{Cr } 2p_{3/2}$ ピークの強度は、皮膜の表面に近いほど小さくなった。つまり、皮膜の表面では FeO_x (Fe 酸化物) あるいは FeS_x (Fe 硫化物) の組成比が大きく、皮膜/母材合金界面に近いほど CrO_x (Cr 酸化物) の組成比が小さいことを示す。

また、Fe に関しては、Fe 金属状態に帰属される Fe $2p_{1/2}$ および Fe $2p_{3/2}$ ピークが、皮膜の内部(深い領域)において検出された。母材 6Ni-12Cr-Fe 合金中 Fe から放出された光電子、もしくは、Fe 金属状態に類似した皮膜中 FeO $_{1-x}$ もしくは FeS $_{1-x}$ から放出された光電子を検出していると考えられる。一方、Cr に関しては、皮膜の深い領域においても、母材 6Ni-12Cr-Fe 合金中 Cr もしくは Cr 金属状態に類似した皮膜中酸素欠乏 CrO $_{1-x}$ に帰属される Cr $2p_{1/2}$ および Cr $2p_{3/2}$ ピークはほとんど検出されなかった。皮膜全体にわたってほとんど CrO $_x$ (Cr 酸化物) として存在していると考えられる。

さらに、環境中に存在する S に関しては、FeS $_x$ (Fe 硫化物) や SO $_x$ (硫酸塩) と推定される S $1s$ ピークが検出された。また、O に関しては、2種類の酸化物 (FeO $_x$ や CrO $_x$ など) に起因すると推定される 2つの O $1s$ ピークが検出された。これらのピーク強度は、皮膜の表面に近いほど大きくなり、表面から深くなるほど強度が小さくなる傾向を示している。よって、これらの S $1s$, O $1s$ ピークは、母材合金から環境中に溶出した Fe イオンや Cr イオンなどが、環境中に存在する O イオンや S イオンと結合することによって生成された化合物に起因するものと考えられる。

従来は、試料の回転により光電子の検出角が異なる HAXPES スペクトルを測定していたが、本実験では、試料表面に対する検出角が 3° から 67° にわたる HAXPES スペクトルを一度に測定できることが確認された。BL 再編により、本実験で用いた広角対物レンズ/静電半球型電子エネルギー分析器が、従来よりも高強度で集光された硬 X 線を励起光として利用できる BL09XU-EH2 に移設された。この再編に伴い、再編前に BL47XU で測定したデータと比較して、1 検体あたりの測定時間が約 1/10 以下に短縮されたことが確認できた。

今後の課題：

本課題においては、Ni-Cr-Fe 系合金上に生成された腐食皮膜について、角度分散 HAXPES を用いて、光電子放出強度の 2 次元分布 (X 軸：光電子の運動エネルギー、Y 軸：光電子の検出角) を計測することによって、腐食皮膜における相対的な深さ方向変化を実証できることを確認した。

今後は、皮膜の表面、あるいは皮膜/基材界面を基準とする絶対的な深さ方向分布を実証する評価技術を確立することが次の課題である。そのためには、皮膜の組成や膜厚、基材の組成が既知である標準試料を作製して、光電子の検出角を皮膜の表面を基準とする深さに換算する検量線を作成する必要がある。また、光電子の検出角が電子分光器における検出感度の線形性に及ぼす影響についても、膜厚が異なる標準試料を用いて検証する必要がある。

参考文献：

- [1] 山瑞 拓路 他, 表面科学, **37(4)**, 150 (2016).
- [2] 土井 教史 他, SPring-8/SACLA 利用研究成果集 B, **5(1)**, 97 (2017).
- [3] Cho-ying Lin, Deng-Sung Lin, SPring-8/SACLA 利用研究成果集 A, **6(2)**, 190 (2018).
- [4] 池永 英司, https://support.spring8.or.jp/Doc_lecture/PDF_090304/HAX-PES_4.pdf
- [5] E. Ikenaga et al, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **190**, 180(2013).
- [6] 吉木 昌彦, 藤井 景子, SPring-8/SACLA 利用研究成果集 A, **8(2)**, 432 (2020).