

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-Resolved Hard X-ray Photoemission Spectroscopy

西原 克浩^a, 神吉 恭平^a, 三村 功次郎^b, 保井 晃^c
Katsuhiko Nishihara^a, Kyohei Kanki^a, Kojiro Mimura^b, Akira Yasui^c

^a 日本製鉄株式会社, ^b 大阪公立大学, ^c 高輝度光科学研究センター
^a Nippon Steel Corporation, ^b Osaka Metropolitan University, ^c JASRI

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。そして、皮膜の表面から埋もれた皮膜/母材合金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分布を非破壊分析できた。

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、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分布については、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/母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。

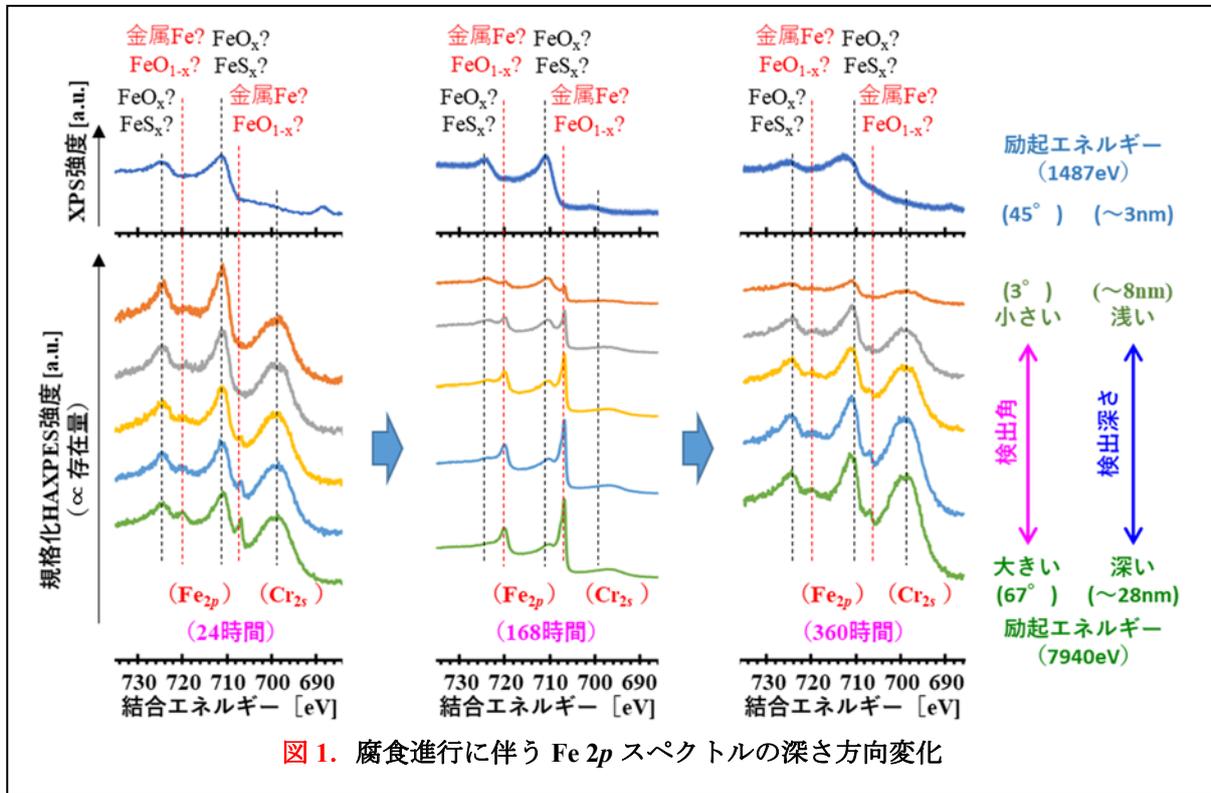
そこで、本課題は、検出深さが数 nm 程度であるラボ光源を用いた XPS に比べて、検出深さが 20~30 nm 程度となる硬 X 線放射光 (8 keV) を励起光に用いて[2-6]、角度分散 HAXPES を行うことにより、Cr₂O₃ 膜の表面から埋もれた Cr₂O₃ 膜/母材合金界面近傍における化学結合状態の深さ方向分布を非破壊分析する評価技術を確認することが目的である。

実験:

本課題においては、厚さ 2 mm の 12Cr-6Ni-Fe 合金を 10 mm 角に切断して、片面 (測定面) を鏡面研磨した試験片を作製して、油田やガス田の使用環境を想定したサワー環境模擬腐食液 (pH4.0、10% NaCl 水溶液、10% H₂S+CO₂ ガス飽和) に 24 時間、168 時間および 360 時間浸漬した。そして、各 12Cr-6Ni-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、表面近傍から埋もれた腐食皮膜/母材合金近傍までの深さ方向分布を調査した[4-5]。角度分散 HAXPES 実験は、KB ミラーで 11 μ m (H) \times 2 μ m (V) に集光された放射光/硬 X 線 (7.94 keV) を照射して、表面に対して検出角 35° \pm 32° の方向に放出された光電子を広角対物レンズ/静電半球型電子エネルギー分析器/2 次元検出器 (MCP) で検出した。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。

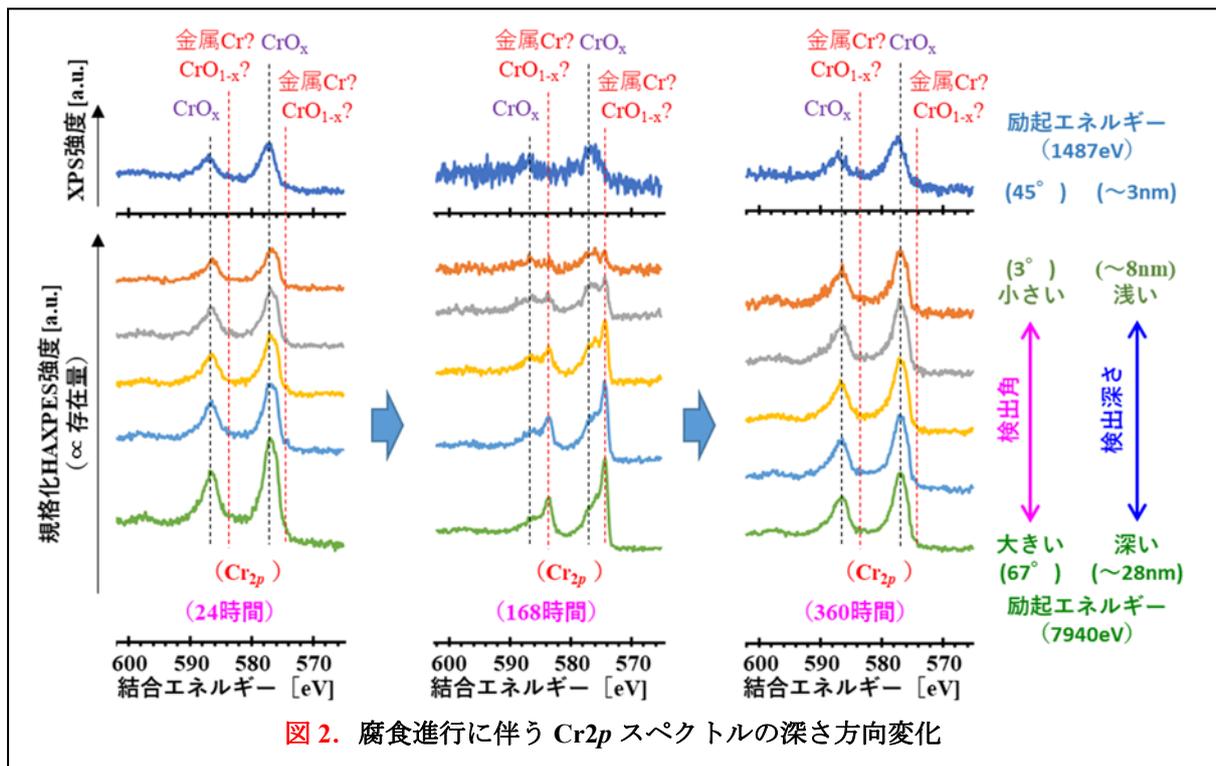
結果および考察：

角度分散HAXPES測定は、光電子放出強度の結合エネルギー依存性ならびに検出角（検出深さ）依存性が2次元スペクトルとして測定される。そこで、深さ方向分布を5分割したHAXPESスペクトルを作成して、Fe 2p および Cr 2p スペクトルの検出角（検出深さ）依存性から、皮膜の表面近傍から内部／深部に至るFeおよびCrの化学結合状態の相対的な深さ方向変化を求めた。また、同じ試料について、ラボ光源/Al-K α (1487eV)を用いて測定したXPSスペクトルにおけるFe 2p および Cr 2p スペクトルと比較した（図1、図2）。



その結果、検出深さが約3 nmと推定されるXPSによるFe 2p スペクトルにおいては、腐食時間に関係なく、FeO_xもしくはFeS_xと推定されるピークのみが検出されて、金属Fe、FeO_{1-x}によるピークおよびCr 2s ピークは検出されなかった。これに対して、検出深さが8 nmから28 nmと推定されるHAXPESスペクトルの皮膜内部／深部には、金属Fe、FeO_{1-x}によるピークおよびCr 2s ピークが検出された（図1）。また、Cr 2p スペクトルにおいては、CrO_xが主な化学結合状態であるが、腐食168時間後のみ金属CrおよびCrO_{1-x}によるピークが検出された（図2）。皮膜を構成するFeならびにCrの化学結合状態は、腐食進行に伴い、24時間後にはFeO_x/FeS_xおよびCrO_xが生成されて、168時間後になると、それらが溶解して母材合金に帰属される金属Feおよび金属Crに変化するが、360時間になると再びFeO_x/FeS_xおよびCrO_xが生成された。

本課題においては、ラボ光源/Al-K α (1487 eV)を用いたXPSスペクトル、ならびに放射光/硬X線 (7.94 keV)を用いた角度分散HAXPESスペクトルを比較することにより、12Cr-6Ni-Fe合金上に生成された腐食皮膜の表面から皮膜/母材合金界面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。



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、腐食皮膜における化学結合状態の相対的な深さ方向変化を実証することが可能であり、この手法を用いて、皮膜表面から皮膜/母材合金界面近傍に至る化学結合状態の深さ方向分布が、腐食進行に伴って変化することを実証できた。

今後は、皮膜の表面、あるいは皮膜/母材合金界面を基準とする絶対的な深さ方向分布を実証する定量的な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した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).