

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, 吉住 歩樹^a, 神吉 恭平^a, 後藤田 将史^b, 浜原 健太^b, 三村 功次郎^{b,c}
Katsuhiko Nishihara^a, Ayuki Yosshizumi^a, Kyohei Kanki^a
Masafumi Gotoda^b, Kenta Hamahara^b, Kojiro Mimura^{b,c}

^a 日本製鉄株式会社, ^b 大阪府立大学, ^c 大阪公立大学

^a Nippon Steel Corporation, ^b Osaka Prefecture University, ^c Osaka Metropolitan 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、12Cr-6Ni-Fe 合金および 12Cr-6Ni-2.5Mo-Fe 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° にわたる HAXPES スペクトルを同時計測できた。そして、母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が、母材の合金組成によって変化することを確認した。

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。

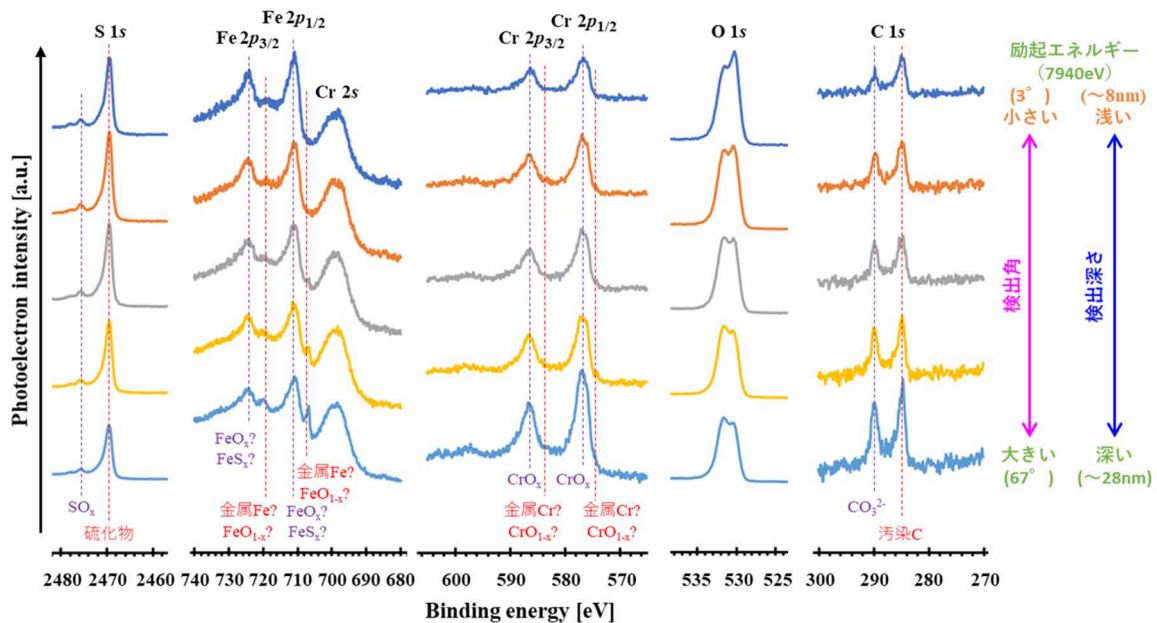
本課題は、検出深さが 20~30 nm 程度となる硬 X 線放射光 (8 keV) を励起光に用いて[2-6]、角度分散 HAXPES を行うことにより、Cr₂O₃ 膜の表面から埋もれた Cr₂O₃ 膜/母材合金界面近傍における化学結合状態の深さ方向分布を非破壊分析する評価技術を確認することが目的である。

実験:

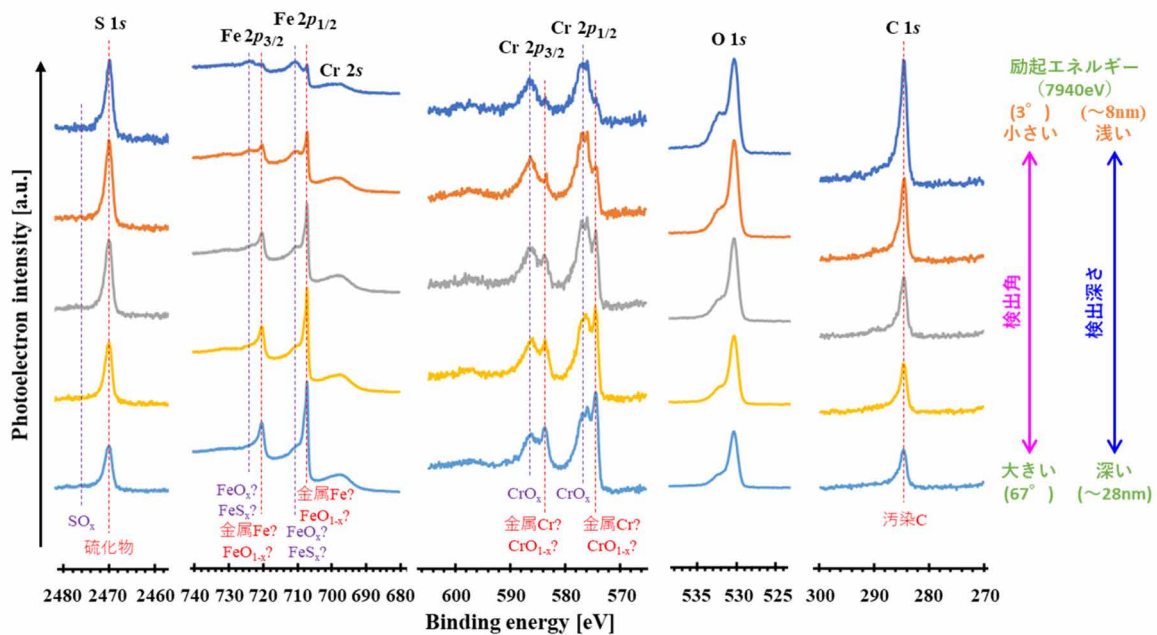
本課題においては、厚さ 2 mm の 12Cr-6Ni-Fe 合金および 12Cr-6Ni-2.5Mo-Fe 合金を 10 mm 角に切断して、片面 (測定面) を鏡面研磨した試験片を作製して、油田やガス田の使用環境を想定したサワー環境模擬腐食液 (pH4.0、10%NaCl 水溶液、10%H₂S+CO₂ ガス飽和) に 24 時間浸漬した。そして、12Cr-6Ni-Fe 合金および 12Cr-6Ni-2.5Mo-Fe 合金上腐食皮膜について、SPring-8/BL09XU-EH2 に設置された 3 次元空間分解 HAXPES 装置を用いて、表面近傍から埋もれた腐食皮膜/母材合金近傍までの深さ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。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 実験 においては、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、まず、12Cr-6Ni-Fe 合金および 12Cr-6Ni-2.5Mo-Fe 合金について、深さ方向に 5 分割した HAXPES スペクトルを抽出した（図 1）。



(a) 12Cr-6Ni-Fe 合金



(b) 12Cr-6Ni-2.5Mo-Fe 合金

図 1. 母材の合金組成が HAXPES スペクトルの深さ方向変化に及ぼす影響

次に、母材合金元素に帰属される内殻準位（Cr 2p、Fe 2p、Mo 3p）、ならびに腐食環境中元素素に帰属される内殻準位（S 1s、C 1s、O 1s）のピーク強度を算出して、最大値が 1 となるように規格化を行い、深さ方向における相対的なピーク強度変化を調査した（図 2）。

その結果、母材合金の基本組成である 12-Cr-6Ni-Fe 合金（MC1）においては、Fe 2p、O 1s ピーク強度が、腐食皮膜の表面から深部になるほど連続的に小さくなった。その一方で、Cr 2p、C 1s ピーク強度は、腐食皮膜の表層が最も小さく、深部になるほど大きくなる傾向を示すと共に、腐食皮膜の中層傾

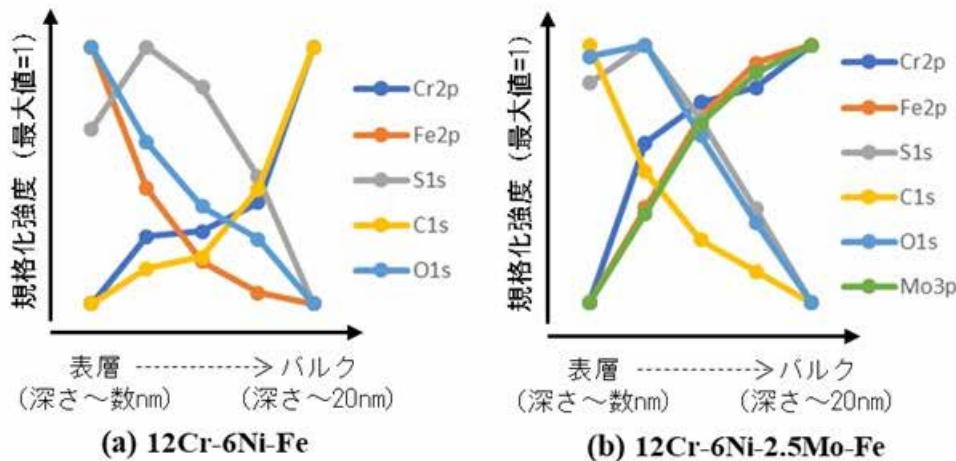


図 2. 母材の合金組成が内殻準位ピーク強度の深さ方向変化に及ぼす影響

域にピーク強度の増加傾向が小さくなる領域が存在した。また、S 1s ピーク強度は、腐食皮膜の表層から深くなるにつれて、一度、大きくなった後、小さくなる傾向を示し、腐食皮膜の中層にピーク強度の変化が小さくなる領域が存在することが確認された (図 2a)。これに対して、12-Cr-6Ni-2.5Mo-Fe 合金は、Fe 2p ならびに Cr 2p ピーク強度は、腐食皮膜の表面から深部になるほど、どちらも大きくなる傾向を示した (図 2b)。また、C 1s ピークは、12-Cr-6Ni-Fe 合金においては、腐食皮膜の表層から深くなるほど大きくなったが、12-Cr-6Ni-2.5Mo-Fe 合金は、腐食皮膜の表層に近いほど大きくなる逆の傾向を示した。これは、腐食環境に曝露された直後に合金元素上に生成された Fe、Cr や Mo などの無機化合物 (CrOx、FeOx、FeS、MoOx や MoSx など) が、Fe の腐食を抑制する不働態膜として機能していると考えられる。

今回、Ni-Cr-Fe 系合金上に生成された腐食皮膜の角度分散 HAXPES スペクトルから、内殻準位ピーク強度の深さ方向分布を求めた。今後は、他手法で計測した腐食皮膜の膜厚に対して、角度分散 HAXPES スペクトルの深さ方向変化から、皮膜表面からの検出深さを定量的に解析する測定/解析条件 (励起光のエネルギー、HAXPES スペクトルの作成方法など) の最適化に取り組む予定である。

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) を計測した。その結果、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。

本研究は、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 B, **8(2)**, 432 (2020).