

2021B1762

BL09XU

硬 X 線光電子分光法による電位制御下鉄鋼表面状態分析

**Hard X-ray Photoelectron Spectroscopic Study of Steels
in Aqueous-solution Environments**土井 教史^a, 池永 英司^b, 保井 晃^cTakashi Doi^a, Eiji Ikenaga^b, Akira Yasui^c^a 日本製鉄株式会社, ^b 名古屋大学, ^c 高輝度光科学研究センター^a Nippon Steel Corporation, ^b Nagoya University, ^c Japan Synchrotron Radiation Research Institute

再生可能エネルギー機器用の構造用鋼として、コスト、余寿命のバランスのとれた鋼材の提案が求められている。コスト削減、余寿命予測のためには、鋼の腐食性に関する理解を高める必要がある。この目的のために硬 X 線光電子分光法を用いた固液界面解析技術の開発を進めている。試料、測定条件を検討、電気化学的に電位制御された Fe 表面の還元-酸化反応過程の光電子スペクトルの検出に成功した。

キーワード： Structural Materials, HAXPES, Corrosion, Decarbonized Society

背景と研究目的：

屋内、外を問わず構造用高強度部材として用いられる鋼材には、その強度、景観性保持のため、耐食性が要求される。最近、二酸化炭素排出削減のために、再生可能エネルギー比率を高めることが世界的に推進されている[1]。再生可能エネルギー生産機材の多くは、洋上や山間部などメンテナンスのための作業員立ち入るのが難しい地域に設置されることが多い[1]。そのため、それら用途の構造用鋼には数 10 年にわたってメンテナンス頻度を下げることのできる高耐食、高耐久の鋼材が要求される。一方で、発電コスト抑制のため、鋼材価格の抑制要求も強く、コスト、余寿命のバランスのとれた鋼材が求められている[2]。これらの実現のためには、鋼や鋼表面を覆うことで腐食環境との絶縁を実現する防錆顔料が必要と考えられる。防錆顔料と防錆塗膜との相乗効果を最大化しつつ、コストと余寿命のバランスの良い高強度鋼材提案のためには、鋼材表面での腐食反応及びその抑制機構について詳細に知ることのできる解析技術が必要とされる。これまで我々は、腐食反応の過程および形成される腐食生成物の解析を行うことで腐食機構に関する情報を取得できる、X 線回折法[3]やラマン散乱分光法[4]、X 線吸収分光法[5]、X 線光電子分光法[6]など様々な手法を *in situ* 測定や *ex situ* 測定に適用し、腐食の過程で形成される腐食生成物と腐食機構、防食機構についての知見を得てきた。しかしながら、必要とされる解析技術は、腐食環境にある防錆顔料/鋼界面や、腐食環境/鋼界面の状態に関する分析技術であり、

従来技術は必ずしも有効な手段とはならない。我々は、溶液中で溶液／鋼界面を解析可能となると考えられる硬 X 線光電子分光分析法の適用が、これらコスト、余寿命のバランスの取れた再生エネルギー機材用構造用鋼の開発に有効であると考え、技術開発を進めている。すでに、他の施設や他のビームラインでも同様技術の適用が進んでいるが、準大気圧光電子分光分析装置との組み合わせが前提の装置構成[7]や比較的真空に与えるダメージの少ない非水系溶媒での適用が主[8]である。界面の深さ方向の情報の切り分けが可能な角度分解光電子分光分析法での適用となると、本 SPring-8 BL09XU での技術開発が必要である。

今回、硬 X 線光電子分光法を用いた固液界面解析技術の完成度向上、試料条件の最適化と、開発中の電気化学セルの適用性を検討すべく、BL09XU にて実験を行った。

実験：

試料には、Fe を蒸着した SiN メンブレンを用いた。これまでの検討の結果、約 8 keV の硬 X 線光電子分光法を用いる際、SiN 上に試料電極として Fe など金属薄膜を成膜することが最適である。この時の金属膜の厚さは、3-10 nm としている。試料膜厚の範囲は、真空隔壁を兼ねる支持膜としての SiN メンブレンの厚さや、解析に必要な情報深さに依存することから、実験目的に合わせてチューニングが必要である。今回、これまでより薄い 10 nm の厚さの SiN メンブレンを用意した。メンブレンが薄くなることで、真空隔壁としての強度には不利となるが、試料とする金属膜を相対的に厚くすることが可能となるため、光電子分光実験には有利になる。そこで Fe を 3, 5, 7, 10 nm の厚さにスパッタ蒸着にて成膜した。それぞれの厚さは、原子間力顕微鏡による段差測定で求めた。図 1 にラボの X 線光電子分光装置を用い、蒸着面側から試料を測定した結果を示した。今回試料として用意した Fe の場合、厚さ 5 nm までは、支持膜として用いた SiN が露出しており、電気化学測定電極としては不適格と判断された。図 1 右図に示すように 7 nm 以上あれば下地の SiN が検出されず、十分かつ均一な膜が製膜できたと判断できたため 7 nm の厚さの Fe 薄膜を採用した。

硬 X 線光電子分光法用電気化学セルは、池永らの開発した溶液セル[9]に、参照極、対極を増設するとともに、試料極を装置本体から電氣的に切り離し、電気化学的に電位制御可能なように改造した。

ホウ酸緩衝溶液(pH8)に NaCl 10 mM/L 加えた水溶液を 7 ml 用意し、Ar 脱気した後、溶液セルに導入した。この溶液は、測定中常時循環した。

電位制御には、一般的な対極設置型ポテンシオスタットを用い、後述するように放射光 X 線照射中は常時電位制御した。その際の電位は Ag/AgCl 電極基準で表記した。

放射光 X 線 (7.94 keV) は、試料チャージアップを避ける目的で、10%程度の強度になるようにデチューンして用いた。

結果は示していないが、ラボでの検討では、SiN に直接 Fe 電極を蒸着した試料では、不均一に腐食したため、Fe と SiN の間に Au を 3 nm 蒸着した試料を採用した。試料の正当性については、今後、継続する課題の中で検証していく。

結果および考察：

電気化学セルおよび試料電極 (Fe 7 nm) を、BL09XU (EH2) に設置された 3 次元空間分解硬 X 線光電子分光法装置の溶液用マニピュレータ[9]に設置し、溶液導入後、即座に -1.0 V (vs Ag/AgCl)、すなわち Fe 金属が安定な電位、に保持して、光電子測定を行った。この時、溶液成分である Cl も検出されたことから、溶液/Fe 界面の XPS スペクトルの取得に成功したと判断できた。これまでより薄い 10 nm 厚さの SiN メンブレンを用いたが、真空隔壁として十分な強度を有していると判断できた。この時の Fe 2p スペクトルを図 2 に示す。Fe は主に金属状態が検出された。図 1 に示したラボでの測定結果では、Fe 酸化物の存在も認められていた。硬 X 線光電子分光法での測定では金属成分比率が増加した理由は、電気化学的に Fe 金属が安定な電位に制御した結果、表面に存在した Fe 酸化物が還元された可能性と、硬 X 線光電子分光法での測定が、大気にさらされる Fe 蒸着面側からではなく、メンブレン側からの測定であったこと、などが考えられる。

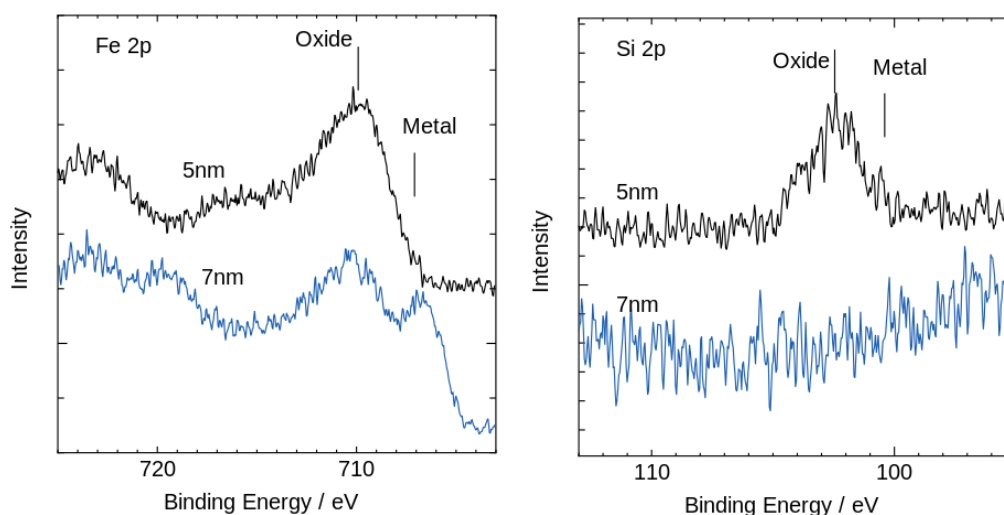


図 1. ラボ XPS (通常の Al $k\alpha$ 光源使用) による成膜試料の XPS 測定。左 : Fe 2p スペクトル、右 : Si 2p スペクトル。Fe 5nm のみ成膜した試料 (スペクトルは黒実線) では、Fe 直下の SiN からのスペクトルが明瞭に検出された。一方、Fe 7nm 成膜した試料では、SiN はほとんど検出されなかった。

Fe の酸化状態 (Fe^{3+}) が安定となる 0.7 V (vs Ag/AgCl) に調整した。直後の光電子スペクトルを図 2 中 1st scan に示す。電位制御の結果、XPS スペクトルが $+1.7$ V がシフトするとともに、 -1.0 V 保持時は、Fe 2p_{3/2} スペクトルのピーク全体の 40.1 % ほどであった Fe 酸化物ピーク強度が、 0.7 V 保持後は、51 % に増加した。 -1.7 V のピークシフトは、参照極に対して制御された試料極の電位差に相当する。また、電位制御の結果、Fe 酸化物が増加する傾向を示したことは、すなわち、水溶液中の Fe が、Fe の腐食電位域に制御されたことで Fe 酸化物が増加したことを示している。すなわち、水溶液の光電子スペクトルの取得に成

功した。

このまま 0.7 V に保持したまま光電子スペクトル測定を 3 回繰り返した。3 回目のスキャン結果を図 2 中 3rd scan に示すが、Fe は溶液中に溶出した後であった。残念ながら、2 回目のスキャンのデータは、光電子測定用プログラムの不備から失われたため示すことはできないが、1 回目と比較して酸化状態の増加したスペクトルであった。

スペクトルの失われた最大の要因は測定プログラムの不備である。しかしながら、想定したより早く Fe が腐食消失したことも、測定データが得られなかった原因と考えている。

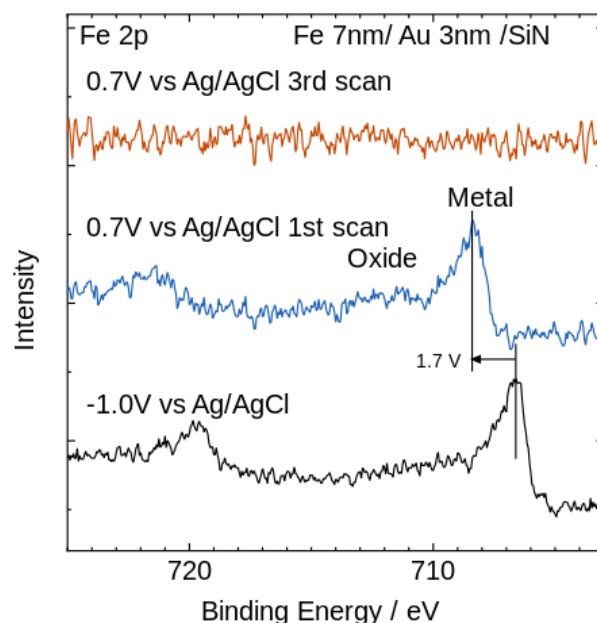


図 2. 電気化学的電位制御された Fe(7 nm)からの光電子スペクトル。下段：-1.0 V(vs Ag/AgCl)に保持中、中段：0.7V(vs Ag/AgCl)に切り替え直後。

結果として酸化過程が追跡できなかったことは大いに反省している。本電位域での Fe の腐食速度は、腐食電流密度[10]から 0.1 nm/h 程度と想定されたが、成膜条件に依存し、さらに腐食初期であるので、想定より腐食速度が大きかったものと考えている。今後検証し、有効な測定を連続的にできる条件を探索する。

参考文献：

- [1] NEDO 再生可能エネルギー技術白書(2013).
- [2] 海津信廣、日本風力エネルギー学会誌, **42**, 154 (2018).
- [3] T. Doi, T. Kamimura, M. Sato, *Materials Transactions*, **53**, 1536 (2012).
- [4] T. Doi et al., *Corrosion Science*, **177**, 108931 (2020).
- [5] 土井教史ら、日本金属学会誌, **74**, 10 (2010).
- [6] T. Doi et al., *Surf. Interface Anal.*, **40**, 1374 (2008).
- [7] P. Kerger, D. Vogel, M. Rohwerder, *Review of Scientific Instruments*, **89**, 113102 (2018).

- [8] H. Kiuchi *et al.*, *Electrochemistry Communications*, **118**, 106790 (2020).
[9] 池永英司 ら, 2020 SPring-8 シンポジウム, 2020 年 9 月 18 日, SPring-8.
[10] 野田哲二, 工藤清勝, 佐藤教男, 日本金属学会誌, **37**, 1088 (1973).

(Received: April 12, 2022; Accepted: October 26, 2022; Published: February 28, 2023)