トライアルユース実施報告書

**実施課題番号**：2004A0581-NI-np-TU

**実施課題名**：微小角入射 X 線散乱法による鉄不動態皮膜の構造解析

**実験責任者所属機関及び氏名**：兵庫県立大学　山下正人

**使用ビームライン**：BL46XU

**実験結果**：

目的

ステンレス鋼の耐食性は、Cr,Ni などの添加で表面に安定な nm オーダーの極薄酸化物（不動態皮膜）を形成させて実現しているが、この特性は炭素鋼の持つ高強度性と両立しない。これは炭素鋼中炭素が Cr,Ni などの元素と化合物を作ることによる。従って、これらの特性を両立させうる添加元素を見つけることが、金属業界の重要な課題となっている。不動態膜に対する添加元素の影響として XPS から表層に添加元素が濃化していることなどが指摘されているが、極薄膜であるという技術的困難さから不動態皮膜の構造に添加元素がどのように入っているかという構造情報が得られていない。そのため、その安定化機構はほとんど解明されておらず、有効な材料開発指針が建てられない状況である。本研究の目的は、微小角入射 X 線散乱法(GIXS)を用いて不動態皮膜の構造解析技術を確立することである。本研究は業界団体である社団法人腐食防食協会「放射光による腐食科学分科会」の活動の一環である。

実験

今回の実験では純鉄の不動態皮膜について測定を行った。

GIXS は薄膜の X 線散乱測定法であり、図 1 の概念図のように測定試料にたいする X 線の入射角を全反射条件にして試料表面からの侵入深さを抑制することにより基板からの散乱を抑えて薄膜からの X 線散乱信号のみを精度良く測定することができる。特に不動態皮膜の構造は非晶質であることが予想されており、非晶質のハローパターンを測定するにはバックグラウンドノイズの低減は必須である。

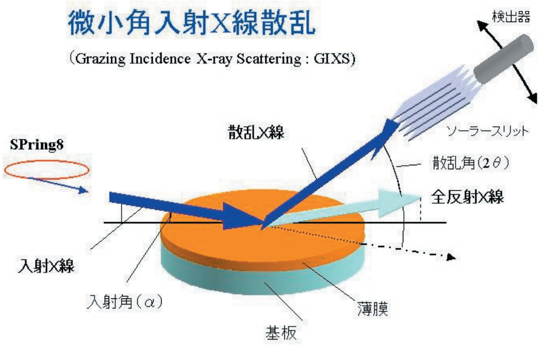


図 1　GIXS 概念図

この手法には入射条件を全反射条件にするために試料表面が平坦な鏡面であることが必要である。試料にはラップ研磨により表面を鏡面加工した純鉄の多結晶基板を 2 種類用意した。一つは鏡面研磨したままの自然酸化試料、もう一つについては生成条件を制御した不働態皮膜を得るために、自然酸化で生成した皮膜をホウ酸水中のカソード還元により一旦除去し、その後アノード分極処理を行って不動態皮膜を生成させた試料である。
実験は BL46XU の回折計を用いた。そのレイアウトを図２に示す。

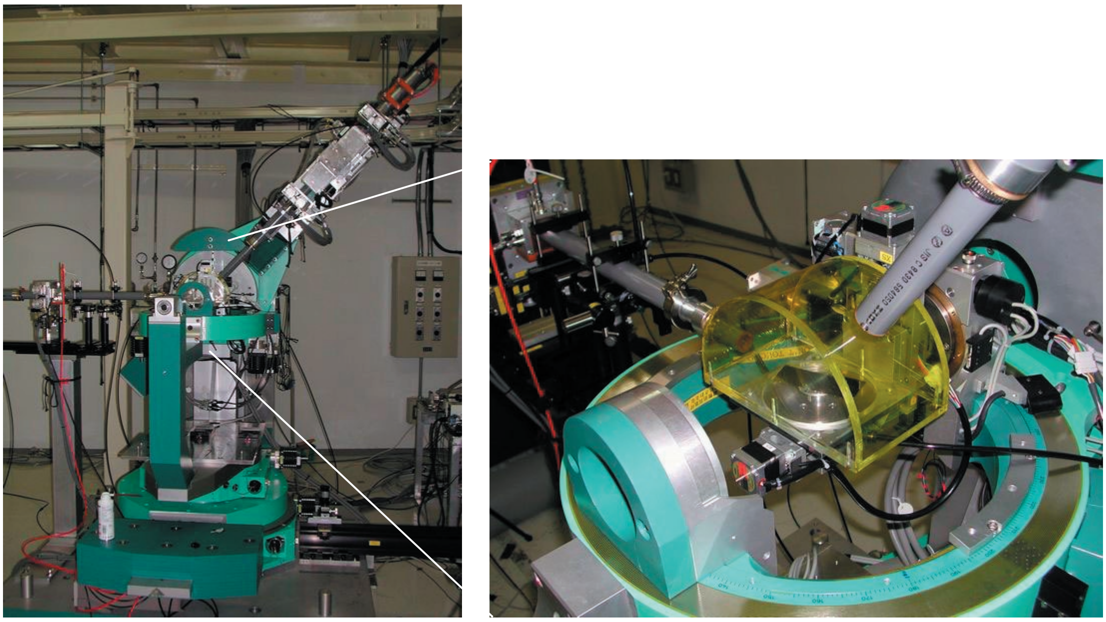

図２　実験レイアウト

回折計のレイアウトは基本的に BL19B2 で開発された技術を適用し、試料周りは空気からの散乱によるバックグラウンドを抑制するため He チャンバーで覆った。
使用したＸ線のエネルギーは鉄の全反射条件を考慮して１２KeV に設定した。
実験手順として、まず入射角を決定するための基準として必要な全反射臨界角の確認と、試料に生成している皮膜の厚みの検定を行うために反射率測定を行った。その結果を図３に示す。
全反射臨界角は約 0.5°、両サンプルともにその反射率データに酸化皮膜の存在に起因する振動が確認できる。この振動成分をフーリエ変換することによりその膜厚を検証した。そのデータを図４に示す。

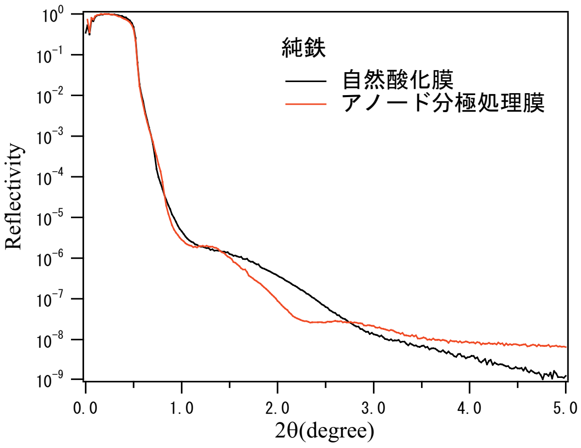


図３　反射率データ

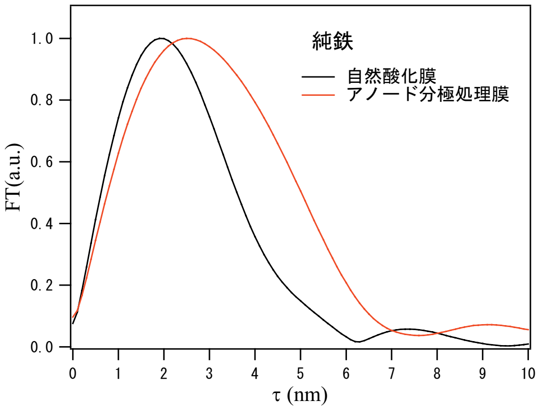


図 4　反射率データの振動のフーリエスペクトル

両者ともフーリエスペクトルのピーク巾が非常に広いことから膜内部に大きな密度勾配が生じていることが推定される。ピーク位置から膜厚は、自然酸化膜は約 2nm、アノード分極処理膜は約 3nm 程度と推定した。明らかにアノード分極処理膜のほうが皮膜が厚くなっていることが示されている。

GIXS 測定を行う際の入射角は全反射臨界角よりも十分小さい 0.1° に設定した。この条件における X 線の侵入深さは約 4nm である。その測定結果を図 5 に示す。

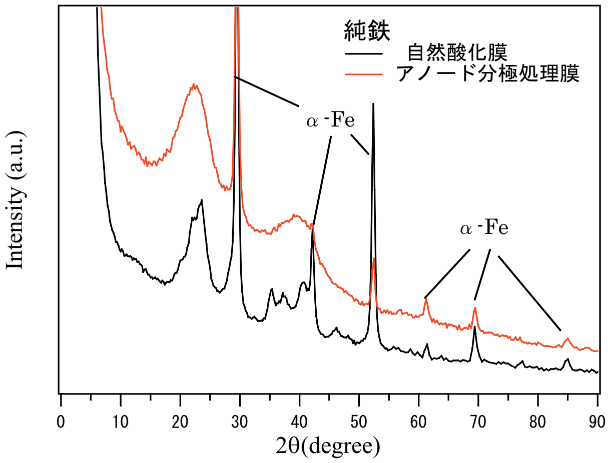


図 5　GIXS 測定データ

基板からの回折は抑え切れてはいないが、2~3nm 厚の不動態皮膜からの散乱プロファイルを明確に捉えることができた。両サンプルのデータを比較すると自然酸化膜よりアノード分極処理膜のほうがプロファイルがブロードであり、明らかにアノード分極処理膜のほうが結晶化度が低くアモルファス化していることが推定される。

解析結果及び考察

このアノード分極処理膜について、ハローパターンの振動成分を抽出し、フーリエ変換処理を行うことによってその膜中の動径分布関数を導出した。その結果を図６に示す。

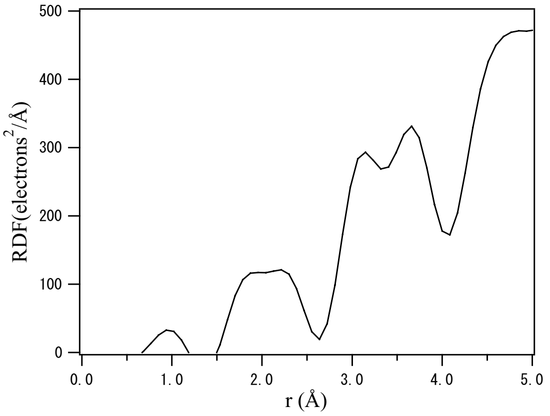


図６　純鉄不動態皮膜の動径分布関数

この動径分布関数を見ると中距離構造の第１近接（約 2Å）、第２近接（約 3Å）、第３近接（3.7Å）原子対の存在が明らかに確認できる。第１近接は Fe‑O のペアであると考えられるが、このピークを見るとピークトップが平らな台形形をしており、少なくとも 2 つのピークに分離できることが分かる。これは価数の違う Fe イオン （FeII、FeIII）のイオン半径の違いを反映していることが考えられる。今後、試料条件、例えば腐食環境の酸化性を変えたときに、このピークプロファイルの変化から Fe イオン価数の存在比変化による構造変化の特徴を観測する可能性が期待できる。

結果

純鉄の不動態皮膜について微小角入射Ｘ線散乱測定を行い、その実験技術の検討を行った。
結果として

１．ラップ研磨による鏡面加工した多結晶基板の試料を用いることで、入射角を全反射条件に制御することができ、2～3nm の不動態皮膜の X 線散乱プロファイルを得ることに成功した。

２．自然酸化膜とアノード分極処理膜を比較すると結晶化度に違いがあり、アノード分極処理した皮膜のほうが結晶化度が低く、アモルファス化していることが確認された。

３．アノード分極処理膜について、その動径分布関数を導出し、その中距離構造を観測することに成功した。

現状ではまだデータの質として基板からの回折を抑え切れていないなど、定量的な議論にはまだ問題が残っているが、今後試料条件を改善するなど技術的な検討を行うとともに、この不動態皮膜の構造の基板組成依存性や腐食環境依存性についてこの技術を適用して検討を行っていく予定である。