

鉄鋼表面上に形成したさび中に含まれる添加元素の酸化状態 Oxidation state of additional elements in the scale formed on steel

高橋 真^a, 横溝 臣智^a, 佐藤 真直^b, 町田 雅武^b, 孫 珍永^b
Shin Takahashi^a, Mitsutoshi Yokomizo^a, Masugu Sato^b, Masatake Machida^b, Jin-Young Son^b

^a(株)コベルコ科研, ^b(財)高輝度光科学研究センター
^aKobelco Research Institute, ^bJASRI

硬 X 線励起光電子分光法を用い、ステンレス(SUS321)表面上に形成した酸化膜中および酸化膜/基材界面付近における添加元素 Ti の化学状態を非破壊で調査した。Ar⁺エッチングを併用した軟 X 線励起光電子分光法で得た深さ方向状態分析結果では、深部に行くほど Ti の価数が減っている結果が得られていた。この結果に対して硬 X 線励起光電子分光法では Ti は酸化膜中から基材に至るまで化学状態に変化はなく、TiO₂ として存在する結果が得られた。この結果の違いは Ar⁺エッチングにより添加元素の化学状態が変化することを示すものであり、硬 X 線励起光電子分光法は表面層から深部にかけて非破壊で化学状態を評価できる有力な手法であること示している。

キーワード： 硬 X 線励起光電子分光、HX-PES、ステンレス酸化被膜

背景と研究目的：

鉄鋼材料は建築物や自動車、家庭製品などに用いられ、表面に腐食性のさびが形成される環境に曝されることも少なくない。この腐食性のさびが基材内部まで進行すると材料としての耐久性が著しく減少するため、あらかじめ耐食性の高いさびを保護膜として鉄表面に形成させることが効果的であるとされている。これまでの様々な研究から、鉄鋼材料中に Cr と微量の Ti, Ni など添加元素として加えることで、保護性の高いさびが形成されることが知られている。このため、さび中における微量添加元素の化学状態を検討することは、より寿命の長い材料開発につながると期待される。

酸化膜などの薄膜中に含まれる元素の化学状態を調査する手法として X 線光電子分光法が最も有効な手段の 1 つである。一般的な軟 X 線励起光電子分光法を用いた場合、分析深さは数 nm 程度であるため、酸化膜内部あるいは酸化膜/基材界面を分析するために Ar⁺エッチングを併用する。しかし、Ar⁺照射による化学状態の変化や組成変化を伴うリスクが大きく、得られたスペクトルが実際の化学状態を反映しているとは限らない。本課題では、硬 X 線励起光電子分光を用い、保護性の高いさび中に含まれる微量添加元素の化学状態を非破壊で調査することを目的とした。

実験：

サンプルは添加元素として Ti, Ni, Mn を含む SUS321(Fe-Cr 合金)を用いた。アルコール洗浄による脱脂後、SPRING-8 の BL46XU で角度分解硬 X 線励起光電子分光法を実施した。また、Ar⁺スパッタを併用した深さ方向組成分布測定は Physical Electronics 社製の Quantera SXM (光源：単色化 Al K α 線源, Ar⁺エネルギー：1.0 keV) により測定した。

硬 X 線励起光電子分光測定の励起光エネルギーは 7.9 keV を選択した。本課題では微量添加元素である Ti を着目元素とした。光電子検出角(TOA)を 80, 55, 30, 15° とし、各 TOA 条件で Ti 1s, Cr 1s スペクトルを測定した。また、Ar⁺スパッタを併用した深さ方向組成分布測定では、着目元素は同じであるが、励起光源が軟 X 線であるため、すべて 2p 光電子スペクトルを測定している。

結果および考察：

図1に深さ方向組成分布と一定スパッタ深さ毎のCr2p, Ti2p スペクトルを示す。図1の横軸（スパッタ深さ）はSiO₂換算である。深さ方向組成分布で示すとおり、Tiは酸化膜中から深部にかけてほぼ一定濃度で分布している。図1に示すTi 2p スペクトルはやや非対称な形状をしており、TiO₂に加えて価数の低いTiOの成分が含まれていることを示唆している。ただしピーク形状がはっきりしないため、TiO₂とTiOのピーク分離は難しい。Cr2p スペクトルは表面からスパッタ深さ約1.7 nmまでピーク形状が変化しておらず、わずかに金属成分が現れていることから、CrO_x層中にも一定の割合で金属成分が存在していることがわかる。この金属成分は深さ2.3 nm付近から深部にかけて成長する傾向を示している。

図2にエネルギー7.9 keVの放射光を用いて各TOAで測定したCr 1s, Ti 1s スペクトルを示す。横軸は光電子の運動エネルギーで示している。運動エネルギーが高いほどより深部の情報が含まれているため、TOA条件が同じであっても必ずしも分析深さが同じではないことに注意する必要がある。

TOA = 15°のCr 1s スペクトルでは金属成分がわずかに現れており、CrO_x層中に含まれる金属成分を反映していると考えられる。TOA = 30°~80°では金属成分が成長し、スパッタ深さ約2.3 nm以降と同様の傾向を示す。

Ti 1sはCr 1sより運動エネルギーが高く、同じTOAにおいてもCr 1sより更に深い領域の情報が含まれていると考えられる。Ti 1sピーク位置とサテライト形状からTiO₂として存在すると考えられ[1]、また、TOAによらずピーク形状に変化が少ないことから、深さ方向に対して化学状態に変化が少ないことがわかる。ここで、Ar⁺スパッタを併用して得たスペクトル（図1）ではTiO₂より価数の低いTi酸化物の存在が示唆されたが、硬X線励起光電子分光法では深さ方向に対して価数の変化が認められない。そのため、Ar⁺スパッタによるTiO₂の還元が起きていたと考えられる。この結果は硬X線光電子分光が非破壊分析として極めて有効であることを示している。

本課題ではCr, Tiの化学状態を検討するために1s光電子スペクトルを用いた。通常の軟X線光電子分光法では2pを用いるが、スピン軌道分裂により複雑なピーク形状を示す（図1参照）。複数の化学状態を含んだスペクトルを解析する場合はより多くのピーク成分を仮定することが必要となり、不確かな解析を余儀なくされる。これに対して硬X線光源を用いれば1s光電子スペクトルを得ることが可能となる。図2に示すとおり、Cr 1s, Ti 1s光電子ピークはバックグラウンドが少なく且つ極めてシンプルな形状である。ピーク形状の解析は詳細な化学状態の変化を追跡す

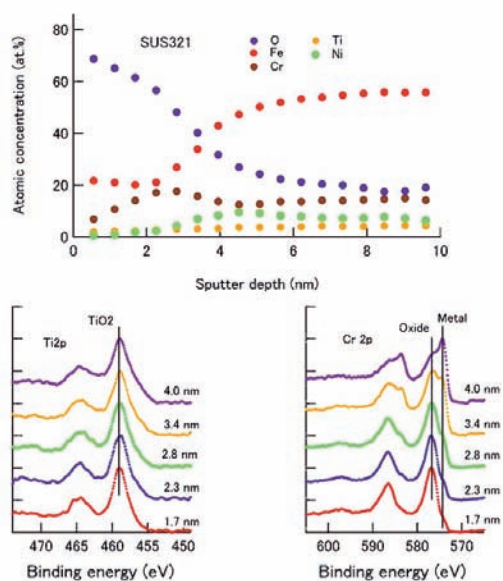


図1. SUS321の深さ方向組成分布（原子%）と各スパッタ深さにおけるTi 2pおよびCr 2p スペクトル

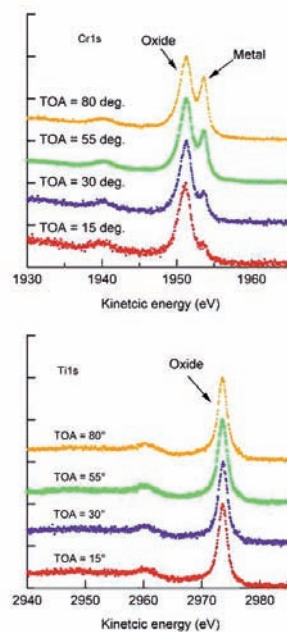


図2. 各TOA条件で得られたCr 1s, Ti 1s スペクトル。横軸は運動エネルギーで示している。

る上で極めて重要であり、硬 X 線励起光電子分光法は深部の情報を得るためだけでなく、詳細な化学状態分析を行う上で有効であること示している。

今後の課題：

今回の課題では化学状態を検討することが第一の目的であったため、元素によっては解析しやすい 1s 光電子スペクトルを測定した。図で示すとおり、Cr 2p, Ti 2p スペクトルは非常にピーク分離が難しい形状を示し、物理的な意味を明確にしたピーク分離は困難である。これに対して Cr 1s, Ti 1s はピーク分離が容易であり、より詳細な解析が可能である結果が得られた。鉄鋼表面のさびを分析対象とした場合、Cr, Ti と同様に Fe や Ni の化学状態をより詳細に検討する必要がある、励起光に 10 keV を用いた Fe 1s, Ni 1s 測定が求められる。また、光電子分光法の分析深さは光電子の運動エネルギーに依存する。硬 X 線励起光電子分光法は高いエネルギーの励起光を用いることで高い運動エネルギーを持つ光電子を発生させ、分析深さを深くすることが出来る。しかし、発生する光電子の運動エネルギーはそれぞれ異なっており、TOA 条件が同じであっても選択する光電子によっては分析深さが大きく異なると想定される。より精度の高い分析を行うために、深さ方向組成分布を参照する必要があると考えられる。

参考文献：

- [1] N. Moslemzadeh, G. Beamson, P. Tsakirooulos, J.F. Watts, S.R. Haines, P. Weightman, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 152 (2006) 148-151.