

XPSによる表面，界面への元素偏析挙動の解析

XPS Analysis of Element Segregation at Surfaces and Interfaces

土 井 教 史*
Takashi DOI

抄 録

強度や加工性，信頼性が重視される構造材料には Fe や Ni を主成分とする鉄鋼材料が広く用いられている。これら材料は，多くの元素の添加によって性能が発現するが，添加元素の環境との界面における作用機構や存在状態には未解明な点が多い。本研究では，これら界面における元素の挙動に着目し，解析手法を検討した。その結果，環境との界面における元素の偏析が性能発現に重要な役割を果たすことを実証した。今後，本手法を鉄鋼製品の研究開発のみならず，製造プロセスの最適化にも展開していく。

Abstract

Steel materials based on Fe and Ni are widely used as structural materials where strength, workability, and reliability are critical. These materials exhibit their performance through the addition of various alloying elements; however, the mechanisms by which these elements interact with environmental interfaces remain insufficiently understood. In this study, we investigated analytical methods focusing on the behavior and state of alloying elements at the material-environment interface. Our results demonstrated that elemental segregation at the interface plays a significant role in performance manifestation. These analytical approaches will be further applied not only to the research and development of steel products, but also to the optimization of manufacturing processes.

1. 緒 言

強度や加工性，信頼性が重視される構造材料として，Fe や Ni を主成分とする合金材料が広く適用されている。これら構造材料に求められる様々な特性を発揮するために多くの添加元素が加えられる。それらは，製造工程や使用環境の中で加えられる熱履歴により合金元素や不純物元素が表面に偏析することがある。表面偏析と呼ばれるこのような現象の駆動力は，偏析による表面の自由エネルギーの低下であり，その偏析挙動は母相や偏析元素，また共存元素，雰囲気の影響し，逆に材料の雰囲気に対する応答，耐酸化性なども変化してくるため，実際の環境にさらされる偏析挙動は複雑なものになる。また，表面偏析した結果，合金表面では，本来持っている合金組成とは異なる表面特性の影響を受けることになるため，材料設計にとって重要な現象である。

鉄鋼材料は，その用途，目的に合わせ多くの添加元素，例えば，C，Si，Mn，Cr，Ni，P，Cu，Sn，Sb，S，Al，B，

Ti など，を加えられた合金であり，これら合金元素の多くは，Fe や Ni に対して表面偏析する傾向にある。またそれぞれの元素は，Fe や Ni と化学的性質が異なるため，多様な酸素分圧環境で熱処理される鉄鋼製造プロセスにおいては表面に特異な酸化層を形成する場合や，合金内部でサブスケールを形成する場合がある。それら表面性状は，耐食性やその後の表面処理に大きく影響を及ぼす¹⁾。例えば，冷延鋼板において焼鈍時に C が表面偏析することでその後の化成処理性が悪くなることが指摘されている²⁾。その C 偏析を Si は増長し，Mn は抑制的に作用する。

本稿では，Ni 基合金における表面偏析を例として，偏析を利用して材料特性の向上を実現した材料と主に XPS を用いた解析例を紹介する。2 章では，Ni-Cr-Si-Cu 合金において，有効に機能した Cu 偏析の解析例³⁾を紹介する。3 章では 2 章で紹介した材料開発の過程で候補となった添加元素の表面偏析挙動に及ぼす環境の影響^{4,5)}を紹介する。

* 先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究員 博士(工学) 兵庫県尼崎市扶桑町 1-8 〒660-0891

2. 酸化層 / 母材界面への Cu 偏析の非破壊分析

本章では、酸化層 / 母材界面の非破壊分析の例として硬 X 線光電子分光法 (HARd X-ray Photo Emission Spectroscopy, HAXPES) を用いた例³⁾を紹介する。

最近、二酸化炭素排出量削減に有利な新エネルギーとして、天然ガスを原料としたクリーン燃料である GTL⁶⁾や DME⁷⁾が注目されている。一方、GTL や DME の製造工程では、メタルダスティング腐食⁸⁾ (Metal Dusting, 以降、MD と略す) と呼ばれる厳しい腐食が進行する⁹⁾。

従来材料では、この腐食環境での長期間運用は困難であり、GTL など合成ガス製造装置のデザイン設計を難しくしていた。このような課題に対して、Cr, Cu, Si を添加された Ni 基合金がこの環境でも腐食が進行しにくいことを見出し¹⁰⁾、機構解明研究成果による新規防食概念に基づく NEXAGE™696¹¹⁾が開発されている。

本開発材では、MD 腐食環境では Cr, Si が保護性の酸化層を形成する一方で、Cu の作用があまり明確ではなかった。しかしながら、Ni-Cu 合金では、Cu が表面偏析すること¹²⁾、また MD 腐食が大きく抑制されることが判明し、開発材においても、高温の合成ガス環境中で Cu が保護性酸化層直下の母材表面に偏析する可能性が高いものと考えられた。実証のためには、模擬合成ガス環境中にさらした試験片における深さ方向への組成と、化学結合状態に関する情報取得が不可欠である。種々手法の検討の結果、硬 X 線を線源として用いることで、運動エネルギーの大きな光電子を励起することのできる HAXPES 法を用いた非破壊深さ方向分析が、酸化層 / 母材界面における Cu を含めた合金元素の分布、存在状態解析を可能にすると考えられた。通常の XPS とは異なる硬 X 線を用いた XPS 測定では、情報深さは 10 倍以上となる数 10nm での XPS スペクトルを

取得することが可能となる。この HAXPES を用いて、図 1 のように試料を光電子アナライザーに対して傾けた角度分解測定を行うことで、Cu を含む各元素の深さ方向分布と存在状態に関する情報が得られる。

試料には、alloy1, alloy2 の 2 種用意した。alloy1 は、合成ガス環境で、耐 MD 腐食性を有するが、alloy2 では MD が進行する。それぞれの成分は、alloy1: Ni-22Cr-2Cu, alloy2: Ni-22Cr-1Cu である。それらを、模擬合成ガス環境 (60%CO+26%H₂+11.5%CO₂+2.5%H₂O) 中、650 度で 600s の酸化試験を行い速やかに取り出し、測定に供した。

HAXPES 測定は、SPring-8 BL47XU にて、8 KeV の X 線を用いて実施された。測定は、角度分解法で実施され、光電子脱出角度 (Take off angle, 以降、TOA と略す) は、80, 52, 30, 15 度とした。

図 2 には、alloy1 から得られた代表スペクトルを示す。図 2 (a) に示す Cr2p_{3/2} ピークは、金属成分からのスペクトル情報を有する低束縛エネルギー成分 (図中 Met.Cr) と酸化物からのスペクトル情報を有する低束縛エネルギー成分 (図中 Cr-O) で構成されている。図 2 (b) に示す Ni2p_{3/2} ス

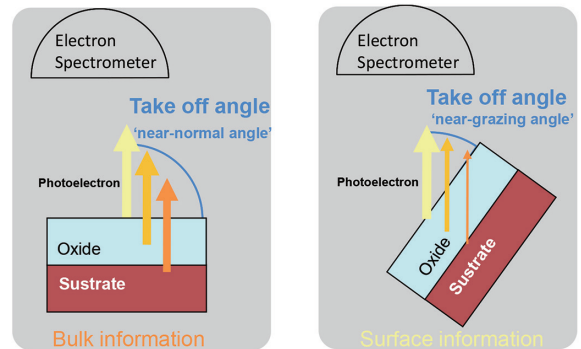


図 1 XPS による角度分解測定模式図
Schematic diagram of angle resolved XPS

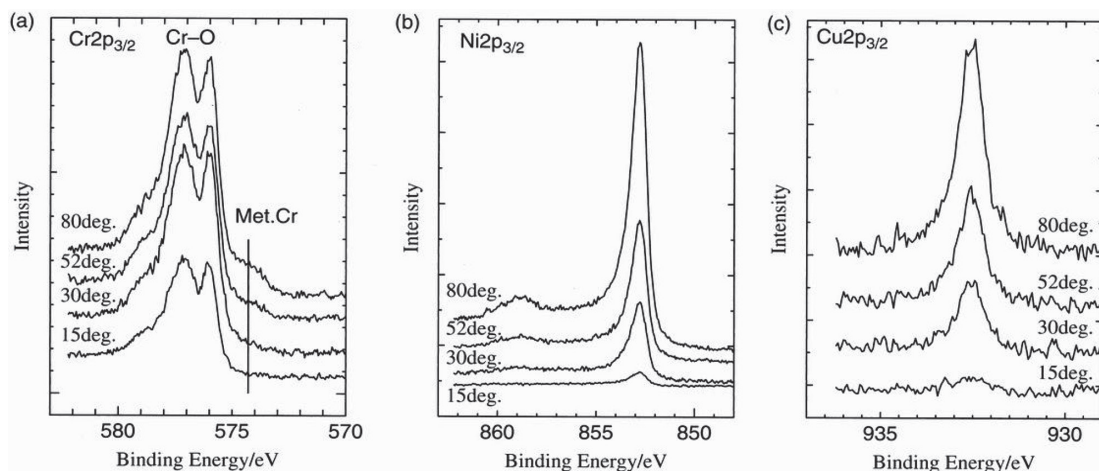


図 2 alloy1 における各元素の角度分解光電子スペクトル³⁾

(a) Cr2p_{3/2} スペクトル。図中 Met.Cr は金属成分を、Cr-O は酸化物成分を示す。(b) Ni2p_{3/2} スペクトル, (c) Cu2p_{3/2} スペクトル
Angle-resolved XPS spectra of each element in alloy1³⁾

(a) Cr2p_{3/2} spectrum. In the figure, Met.Cr indicates the metallic component and Cr-O the oxide component. (b) Ni2p_{3/2} spectrum, (c) Cu2p_{3/2} spectrum

ペクトルおよび、 $\text{Cu}2p_{3/2}$ スペクトルは、Ni, Cu とも主に金属状態での存在を示唆した。ここでは示していないが、その他、 $\text{O}1s$, $\text{C}1s$ スペクトルも取得した。このうち、 $\text{C}1s$ は、2つの成分、 hidrocarbon (CH), グラファイト (C), を有していた。

いずれの光電子ピークも、Shirley 法¹³⁾ によるバックグラウンド処理後、 $\text{Cr}2p_{3/2}$, $\text{C}1s$ は Voigt 関数によるフィッティング処理を施し、成分ごとに分離した。それら積分ピークを、Yeh らの光イオン化断面積の理論計算値¹⁴⁾ を用いて得られた元素濃度を図 3 に示す。alloy1, alloy2 を構成する各元素濃度の TOA 依存性は、3つのグループに大別される。まず、Ni, Cu, Cr-Met. は、TOA が浅くなるに従い濃度比も小さくなる傾向を示した。C と CH は、その逆の傾向を示し、TOA が浅くなるほど濃度比が大きくなった。Cr-Ox と O は、TOA 30 度付近で極大値を示した。TOA に対するこれら挙動は、深さ方向に特徴的な分布を反映する。例えば、C と CH 成分で示された TOA が浅くなるに従い濃度比が増加する挙動は、それらが表面側に分布していることを示す。一方、逆の傾向を示した Cr-Met., Ni, Cu は、下層側に分布することを意味する。Cr-Ox と O 成分は、その TOA 依存性から、C, C-H と Cr-Met., Ni, Cu 両グループに挟まれて分布する。この Cr-Ox と O 成分は保護性の酸化層を構成する。Cr-Met., Ni, Cu は、酸化層直下の母材成分である。C と CH は、最も環境側に接する試料最表面に分布する。この C の分布から、最表面では、環境中の CO 成分から graphite が生成していたと考えられる。CH 成分については、模擬合成ガス中での反応生成物由来であるのか、試料取り出し後の表面汚染によるものであるか判断

できない。

明確にすべきは、Cu の存在状態とその深さ分布である。Cu は金属状態として存在した。角度分解挙動からは、Cr-Met., Ni とともに酸化層直下の母材へ分布していると判断されている。Cr-Met., Ni, Cu の3成分で、深さ分布に差がないか確認するため、その3成分のみで TOA に対する濃度比を算出し、図 4 に示す。Cr-Met. は TOA に対して低角になればなるほど成分比が低下した。一方、Ni, Cu は低角になるほど増加した。この TOA プロファイルから、Ni, Cu が Cr-Met. に対して表面側に分布していたことがわかる。Cr は、酸化物として消費されるため、酸化層と母材の界面では欠乏する傾向にある。HAXPES での角度分解測定結果は、このことを反映している。さらに Ni と Cu の深さ分布の差を明確化するため、Cu と Ni 濃度比を図 5 に示す。alloy1, alloy2 とも Cu が Ni に対して表面側に多く存在する傾向であることが示された。これは、酸化層 - 母材界面に Cu が偏析する傾向であることを意味する。この界面の Cu 濃度は、図 5 から明らかなように、MD 抑制する alloy1 で、alloy2 より大きい。角度分解 HAXPES 法で得られた測定結果に、さらなる解析を加えることで、各成分の組成、厚さに関する定量的な情報を得ることができる³⁾。結果、界面の Cu 濃度は、alloy1 では alloy2 の倍以上となった。この界面の Cu 濃度の差が、保護性酸化層欠陥を通じた浸炭進行抑制に大きく貢献し、耐 MD 性の差を決定付けた。材料表面組成は、その雰囲気、温度などにより大きく影響を受け変化する。その変化本質を見極めることが求められる。

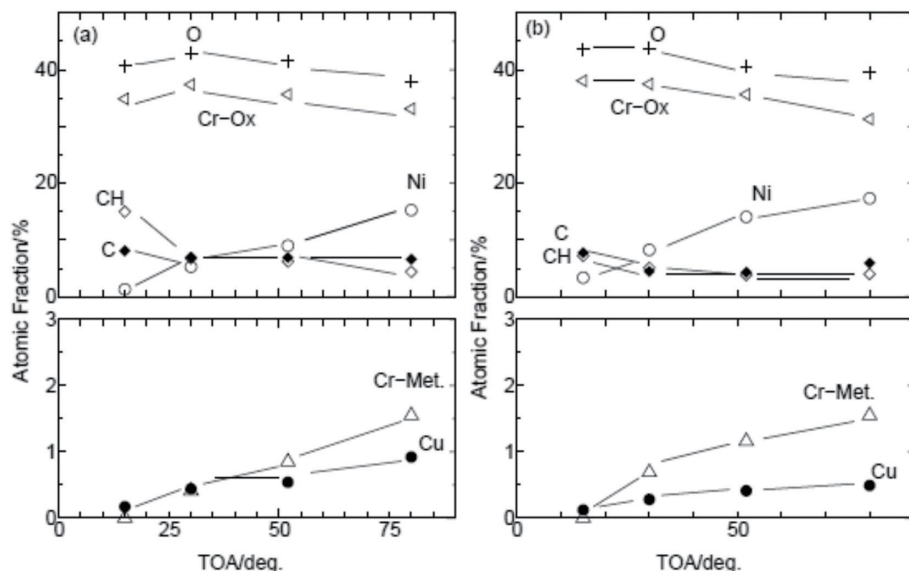


図 3 各元素定量値の光電子放出角度依存性³⁾

(a) alloy1, (b) alloy2. 図中 Cr-Met. は Cr 金属成分, Cr-Ox は Cr 酸化物成分, CH は hidrocarbon 成分を示す。

Angular dependence of the quantitative values of each element on the take off angle of photoelectron emission.³⁾

(a) alloy1, (b) alloy2. In the figure, Cr-Met. is the Cr metal component, Cr-Ox is the Cr oxide component, and CH is the hydrocarbon component.

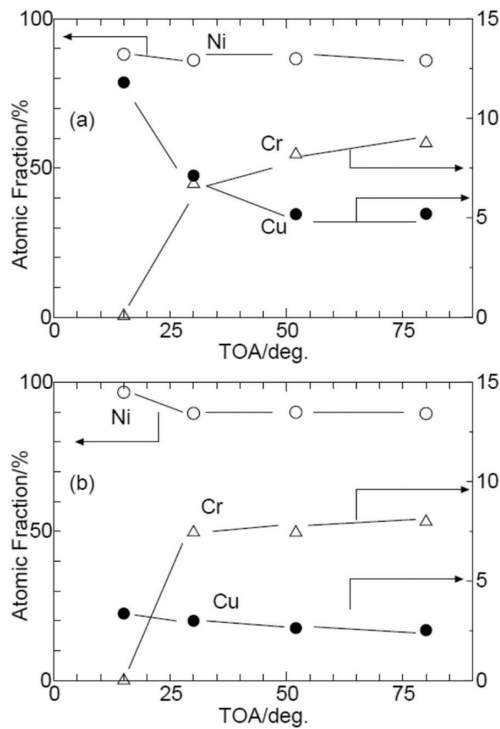


図4 Cr金属成分, CuおよびNi定量結果の光電子脱出角依存性³⁾ (a) alloy1, (b) alloy2
Dependence of Cr metallic component, Cu and Ni determination on photoelectron escape angle³⁾ (a) alloy1, (b) alloy2

3. Ni-X 2元合金の表面偏析と酸素ポテンシャル制御下での酸化挙動その場解析

前章では, Ni-Cr-Si-Cu 合金におけるMD腐食抑制についてCuの機能について紹介した。Cuが酸化層直下に偏析することでその後のCO解離性吸着を抑制したことが明らかとなった。このMD環境で, Cu以外にもMD環境での

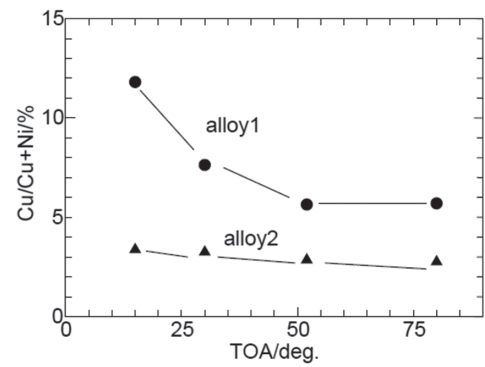


図5 Cu, Ni元素比の光電子放出角度依存性³⁾
Photoelectron emission take off angle dependence of Cu and Ni ratios³⁾

耐食性に効果を発揮しうる添加元素が提案されている¹⁵⁾。この中では, 14, 15族元素で同様の効果を得られる可能性が高いことが指摘された。14族元素代表としてSnを, 15族代表としてSbを選びNiとの2元合金をそれぞれ作製した。

図6には, Ni-2Cu, Ni-0.5Sb, Ni-0.5Sn (いずれもmass%) 試料について, 超高真空中で室温から650度までの昇温中に取得されたXPSスペクトルを示す($E_0=1486.8\text{eV}$)^{4,5)}。それぞれの試料で, 高温加熱中に主成分であるNiの強度は減少する中で, 各添加元素のスペクトルは増加した。すなわち, 添加元素, Cu, Sn, SbはいずれもNiを覆うように表面偏析した。この表面偏析は, 超高真空中と同等かそれ以下の酸素ポテンシャル($\text{PO}_2=4.6\times 10^{-23}\text{Pa}$)である還元性のMD腐食環境でも同様に進行するものと考えられる。これら表面偏析の結果として, MDが抑制されたという推察¹⁵⁾に矛盾はない。

一方, 酸化環境でのこれら添加元素は, Niの酸化に対

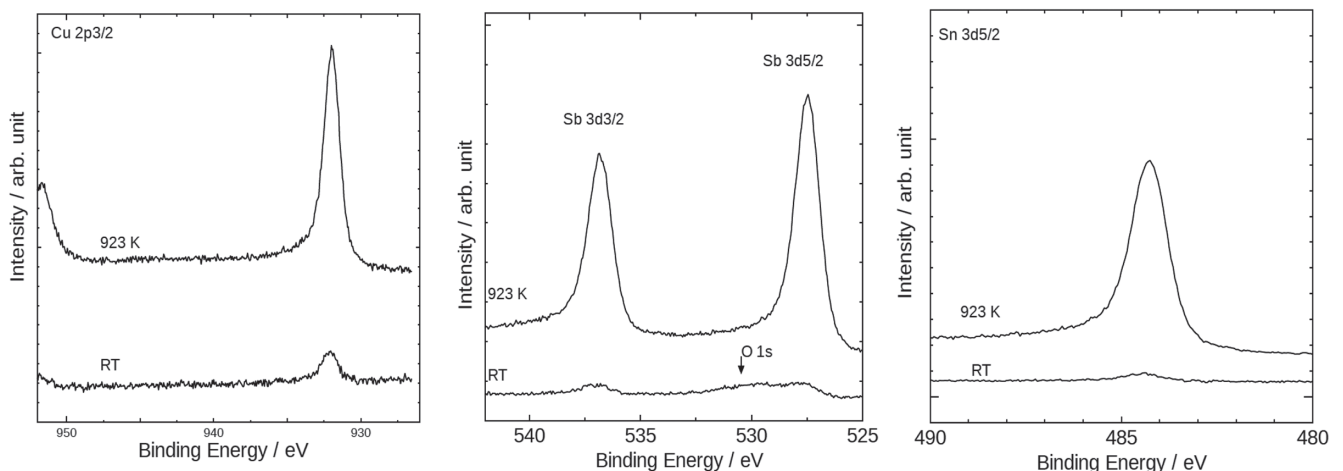


図6 Ni-X (X=Cu, Sb, Sn) 合金における表面組成のその場分析結果。それぞれ超高真空中室温と932Kの比較^{4,5)}
(a) Ni-2Cu合金のCu $2p_{3/2}$ スペクトル, (b) Ni-0.5Sb合金のSb3dおよびO1sスペクトル, (c) Ni-0.5Sn合金のSn $3d_{5/2}$ スペクトル
In-situ surface composition analysis of Ni-X (X=Cu, Sb, Sn) alloys under ultra-high vacuum conditions, comparing room temperature and 932K^{4,5)}
(a) Cu $2p_{3/2}$ spectrum of Ni-2Cu alloy, (b) Sb3d and O1s spectra of Ni-0.5Sb alloy, (c) Sn $3d_{5/2}$ spectrum of Ni-0.5Sn alloy

してあまり抑制的には機能せず、Ni に対して表面偏析は進行するものの同時に自分自身の酸化と Ni の酸化が進行した^{4,5)}。酸化環境では研究例が少なく断定はできないが、これら元素の Ni の耐酸化性を向上させる効果は乏しいと判断できる。

冒頭述べたように、多くの添加元素を含有する鉄鋼材料においては、高温環境にさらされることで表面の組成変化は、普遍的に進行する。鉄鋼の製造プロセスや使用時には、様々な環境での熱処理が施される。その過程では、今回のように、元素の表面濃度が変化し、材質に影響を及ぼす可能性が指摘される。実際、今回示した Cu, Sn, Sb は、鉄鋼においては、トラップエレメントとしてよく知られているとともに、鉄鋼の赤熱脆性を促す元素でもある¹⁶⁻¹⁸⁾。様々な鉄鋼材料の表面の組成や反応性が、雰囲気、温度によってどのように変化するか、様々なガス環境と温度の中で調査することが必要とされており、我々は実験的にも理論的にも検討できるよう解析技術の構築を進めている。

4. 結 言

鉄鋼材料は、用途、目的に合わせ多くの添加元素、例えば、C, Si, Mn, Cr, Ni, P, Cu, Sn, Sb, S, Al, B, Ti など、を加えられた合金である。必要な材料特性を得るため冷間圧延や熱処理、表面調整など多様な工程を経て市場に投入される。これら合金元素には、Fe や Ni に対して表面偏析する傾向にあるものが多い。Fe や Ni とは異なる化学的性質を有するそれら元素が表面偏析することで、反応性が大きく変化する。多様な環境で加熱される鉄鋼製造プロセスにおいては、製造性や後処理に影響を及ぼすことが予想される。

最近の世界共通の課題として“カーボンニュートラル”が叫ばれている。実現のためには、エネルギーをクリーンにするだけではなく、“産業の脱炭素化”が重要である。日本製鉄(株)においても、従来の鉄鋼製造プロセスに比べて CO₂ 排出量を大幅に削減したグリーンスチールの提供を始めている。このグリーンスチールの製造のためには、電炉

による鉄鋼製品の製造も重要な取り組みの一つである。電炉により CO₂ 排出量は大幅に削減可能と考えられるが、一般に高炉での製造に比べるとトラップエレメントの除去が難しくなる。このトラップエレメントには、例えば、Cu, Sn, Ni など、がよく知られている。これらは、やはり、材質に影響を及ぼし、歩留まり低下や表面品質劣化となり、高品質鋼板の製造を困難とすることも考えられる。

多様な成分を含み、様々な熱処理を施される鉄鋼材料表面での熱履歴や雰囲気に応じた表面、反応界面での組成、反応性変化を熟知しておくことが、これまで以上に求められる。熟知しておくことで、劣化や製造歩留まり改善や鉄鋼の組織制御、表面特性の向上への展開が容易となる。

参考文献

- 1) Ostwald, C., Grabke, H.J.: Corrosion Science. 46, 1113 (2004)
- 2) 前田重義 ほか：鉄と鋼. 68, 2497 (1982)
- 3) Doi, T. et al.: Surf. Interface Anal. 40, 1374 (2008)
- 4) Doi, T. et al.: Surf. Interface Anal. 48, 685 (2016)
- 5) Doi, T. et al.: Surf. Interface Anal. 52, 1117 (2020)
- 6) Tsukazaki, Y.: J. Soc. Automob. Eng. Jpn. 55 (7), 67 (2001)
- 7) Jpn DME Forum: DME Handbook. (Jpn.) Ohmsha, 2006
- 8) Grabke, H.J.: Carburization, A High-Temperature Corrosion Phenomenon. St. Louis, Materials Technology Institute of the Chemical Process Industries, Inc., 1998, no.52
- 9) Holland, M.L. et al.: Int J. Pres. Ves. & Piping. 66, 125 (1996)
- 10) Nishiyama, Y. et al.: Matter. Corros. 56 (11), 806 (2005)
- 11) 西山佳孝 ほか：まてりあ. 52 (1), 23 (2013)
- 12) 例えば, Webber, P.R. et al.: Surface Science. 105, 20 (1981)
- 13) Shirley, D.A. et al.: Phys. Rev. B. 5, 4709 (1972)
- 14) Yeh, J. J. et al.: At. Data Nucl. Data Tables, 32, 1 (1985)
- 15) Nishiyama, Y. et al.: J. Electrochem. Soc. 158, C403 (2011)
- 16) Nicholson, A., Murray, J.D.: J. Iron Steel. Inst. 203, 203 (1965)
- 17) Melford, D.A.: J. Iron Steel. Inst. 200, 290 (1962)
- 18) Habraken, L., Leemte-Beckers, J.: Copper in Steel. John Wiley & Sons, New York, 1982, p.45



土井教史 Takashi DOI
先端技術研究所 解析科学研究部
主幹研究員 博士(工学)
兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891