

EPMA – 軟X線発光分光法による ステンレス材料表面の不動態皮膜の解析

2021.10.4

日本電子株式会社
SA事業ユニット 上條 栞

はじめに ①

軟X線発光分光法を応用した ステンレス鋼表面の化学状態分析手法を検討した

電子顕微鏡法による軟X線状態分析の利点

- ① 非破壊分析である
- ② 微小領域の分析が可能である
- ③ 加速電圧をコントロールすることによって
深さ方向の化学状態変化を推定可能である

これらの利点を用いて、ステンレス鋼表面の酸化状態を解析した

はじめに ②

●ステンレス鋼とは…

ステンレス鋼は一定量のCrを含有する鋼である。CrはFeよりもイオン化傾向が大きい
ため、Feよりも先にCrがOと結びつき、「**不動態皮膜**」という薄い酸化膜を生成する。
これによりさびにくい鋼となっている。

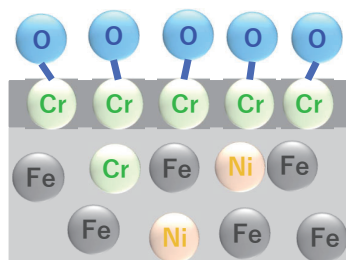
鋼種名	JIS規格 化学成分(%)						
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
SUS304	≦0.08	≦1.00	≦2.00	≦0.045	≦0.030	18.00～ 20.00	8.00～ 10.50

標準電極電位

Cr -0.744 V vs.SHE
Fe -0.447 V vs.SHE
Ni -0.257 V vs.SHE



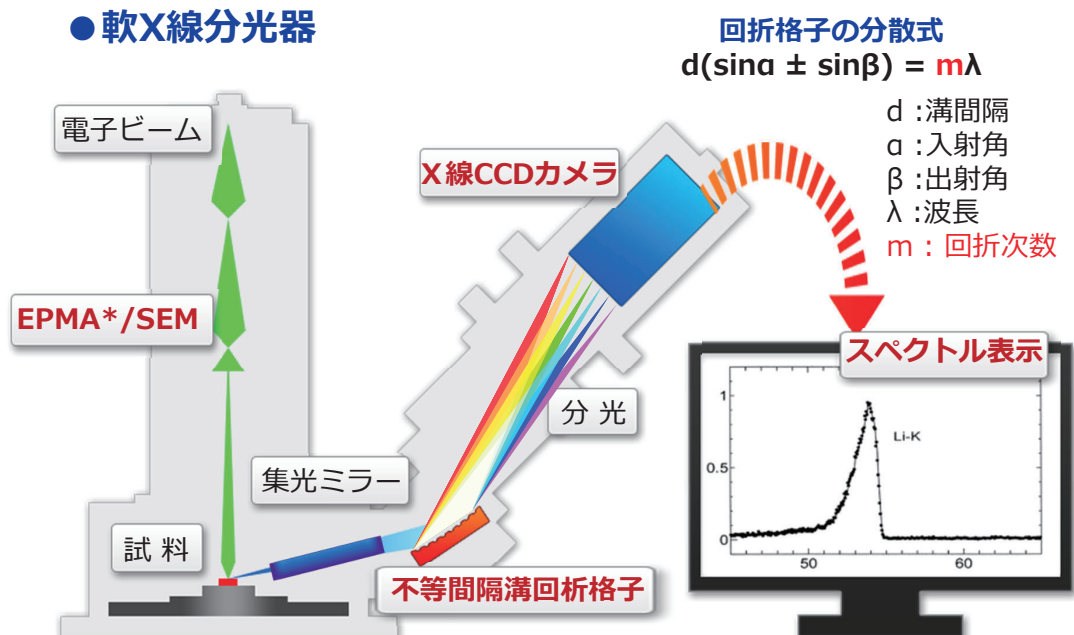
標準電極電位が小さい＝イオン化傾向が大きい



Solutions for Innovation JEOL

軟X線分光器とは

●軟X線分光器



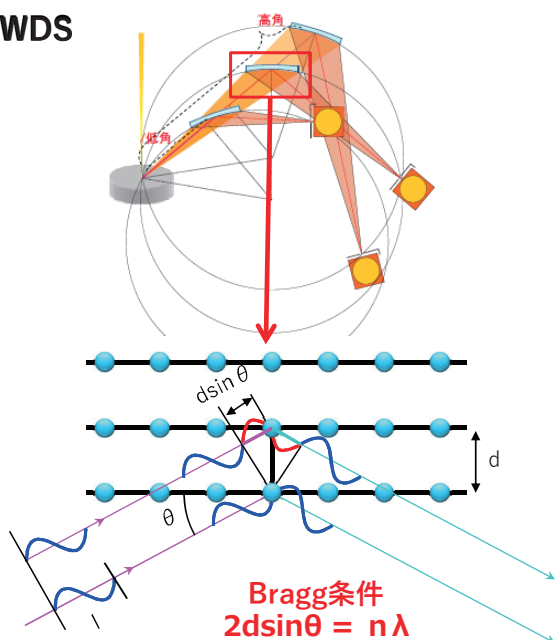
*EPMA : 電子プローブマイクロアナライザー

Solutions for Innovation JEOL

WDSとSXESの波長分散①

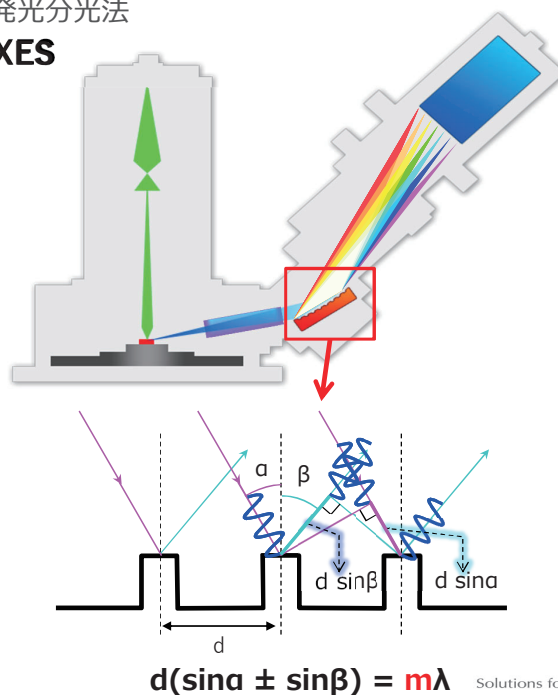
波長分散型X線分光法

WDS



軟X線発光分光法

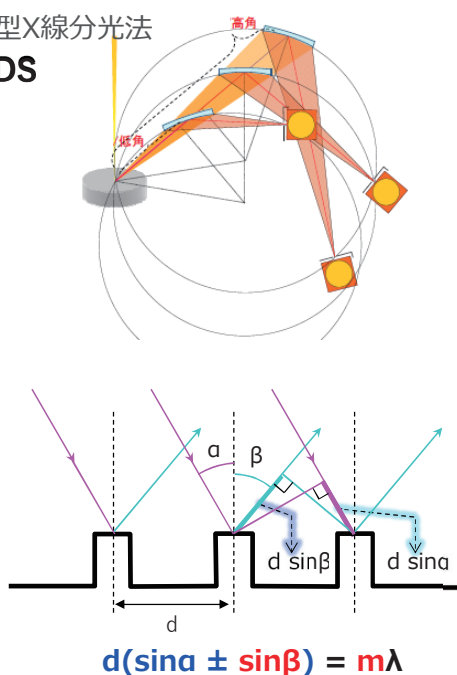
SXES



WDSとSXESの波長分散②

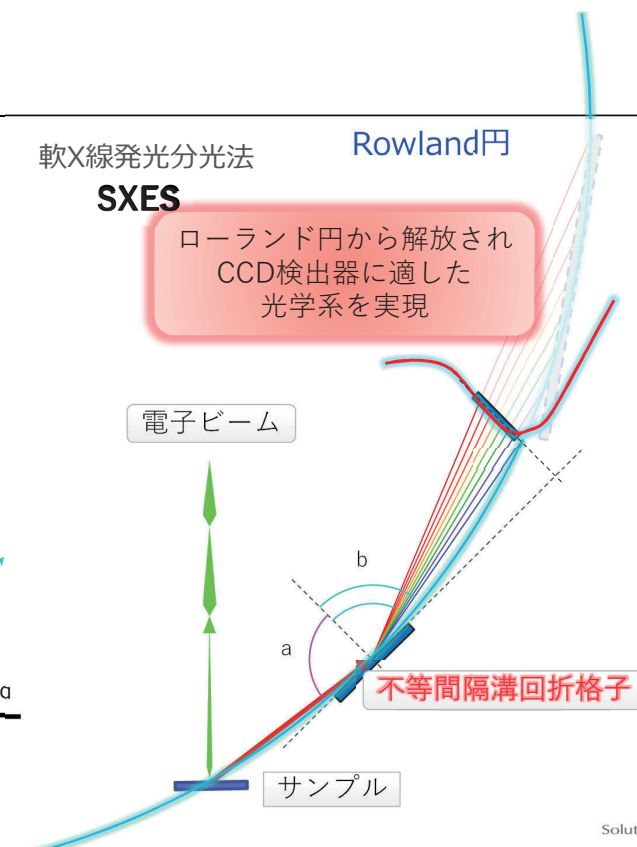
波長分散型X線分光法

WDS



軟X線発光分光法

SXES



SXESのラインナップ

	SXES-ER	SXES-LR
特長	遷移金属の化学結合状態の パラレル観察ができるSXES	WDSでも困難な、超軟X線領域 の計測に特化した SXES
構成する 回折格子	JS2000 (350 ~ 2300 eV) JS300N (100 ~ 400 eV)	JS200N (70 ~ 210 eV) JS50XL (50 ~ 170 eV)
エネルギー 分解能	JS2000 Fe L α 約 5 eV FWHM JS300N Zr M ζ 約 1.2 eV FWHM	金属 Al L Fermi端 : < 0.3 eV
主な用途	EDSでは困難な、遷移金属L線に よる化学状態分析 (JS2000) Be, B, C, N等の微量元素分析, 状態分析(JS300N)	通常のEDS, WDSでは検出困難な Liの計測 (JS50XL) Al L, Si L線等を用いた化学状態分 析(JS50XL, JS200N)

Solutions for Innovation JEOL

実験目的・実験条件

●実験目的

軟X線分光器を用いて非加熱サンプル(自然酸化膜)と加熱サンプル(強制酸化膜)
に対し非破壊で酸化状態を比較した

●実験条件

サンプル : SUS304

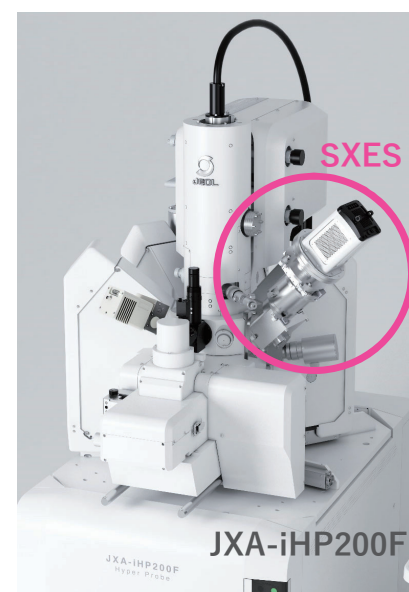
- ①加熱サンプル : バフ研磨後、大気中の電気炉で300°C、2 h 加熱
- ②非加熱サンプル : バフ研磨後、大気中で1週間保管

加速電圧 : 1.0 ~ 3.0 kV (0.1 kV刻みで測定)

照射電流 : 250 nA

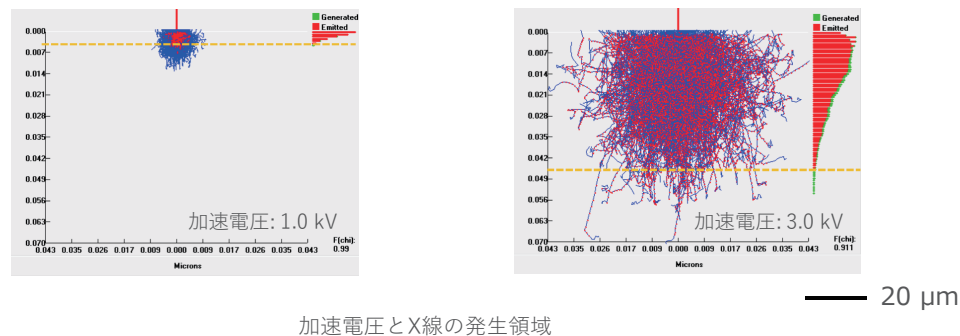
測定時間 : 30 s

積算回数 : 20 回



加速電圧による情報深さの変化 ①

加速電圧の変化は特性X線の発生深さと励起効率に大きく関係する。図は加速電圧を1.0 kVと3.0 kVにおける電子線の広がり(拡散領域)とFe L α のX線発生領域をモンテカルロシミュレーションを用いて表示したものである。さらに、表は各加速電圧を変化させたときのそれぞれの元素のX線の検出深さを示す。加速電圧を上げることで試料に侵入する電子線の拡散領域は大きくなり、特性X線の発生深さも深くなる。



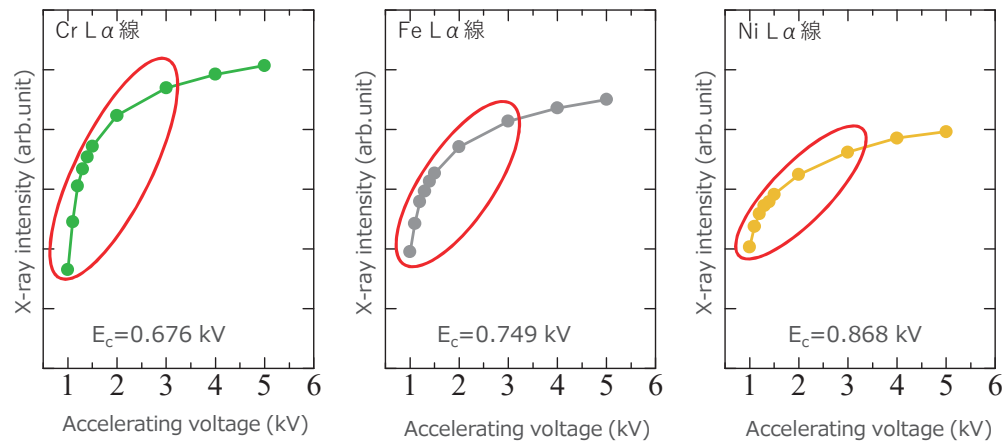
加速電圧とX線の発生領域

加速電圧と各元素の特性X線検出深さの概略値 (nm)

	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	2.0	3.0(kV)
Cr L	6	8	10	12	14	15	25	52
Fe L	5	7	8	10	12	14	24	47
Ni L	3	5	6	8	10	12	20	44

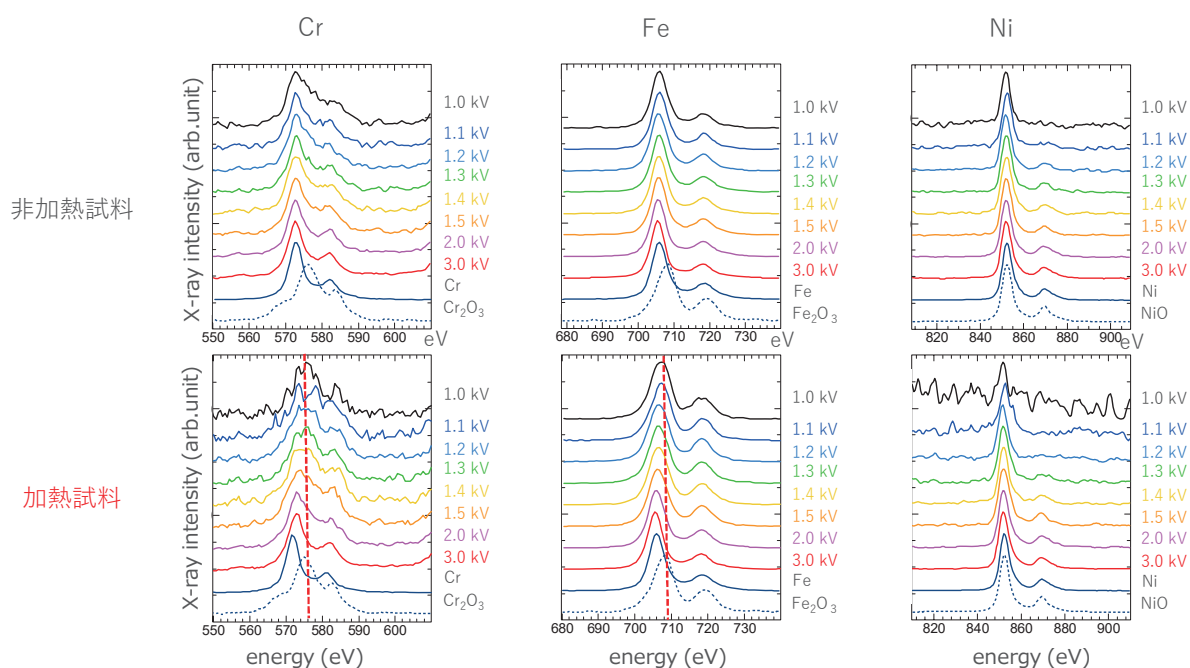
加速電圧による情報深さの変化 ②

Cr L α , Fe L α , Ni L α 線の各加速電圧でのX線強度をプロットしたものである。加速電圧を1.0~5.0 kVの範囲で変化させた。加速電圧を上げると励起効率が上がるとともにX線の検出深さが深くなる。



加速電圧と各元素のX線強度

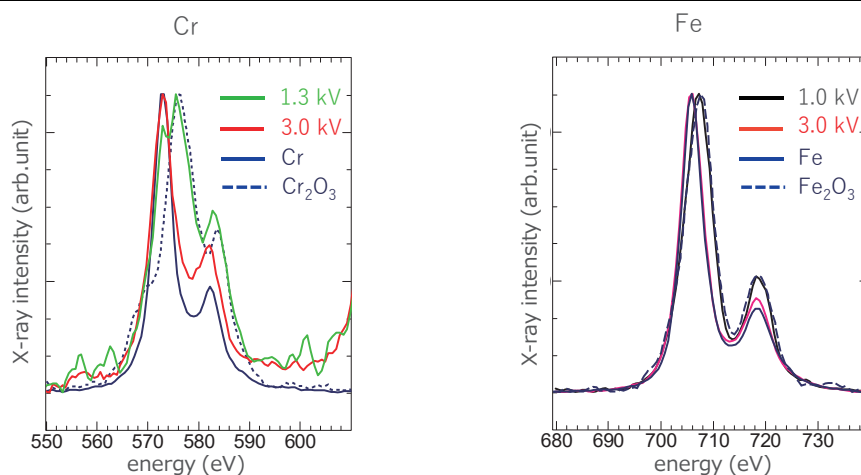
SUS304の表面酸化状態



加速電圧を変化させたときの状態スペクトル

Solutions for Innovation JEOL

加熱酸化試料SUS304の表面酸化状態

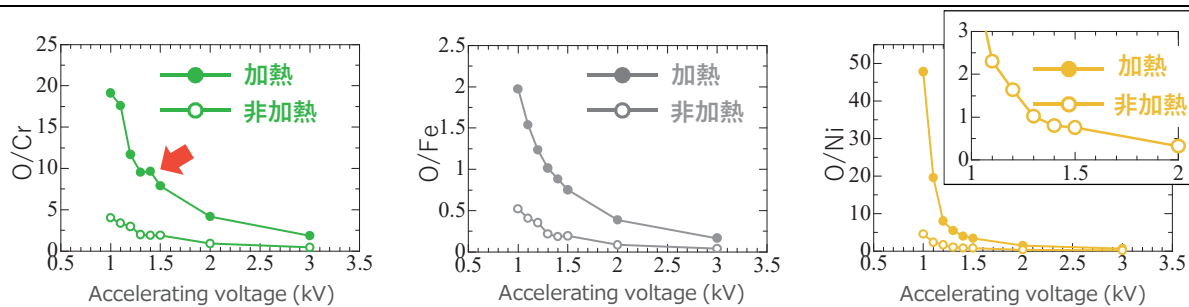


加熱試料を加速電圧を変化させたときの状態スペクトル

それぞれの元素で変化が大きい加速電圧の状態スペクトルを抽出した。各元素とも加速電圧が高いところでは金属に近いスペクトル形状であった。Crは1.3 kVでCrとCr₂O₃が混在したスペクトル形状、Feは1.0 kVでFe₂O₃のスペクトル形状であった。

Solutions for Innovation JEOL

SUS304の表面酸化状態 ③



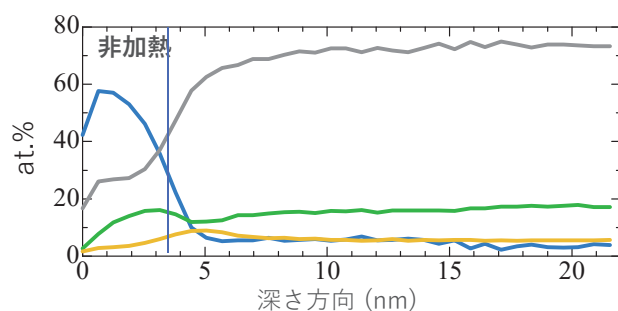
加速電圧を変化させたときのOと各元素の強度比

加速電圧と各元素の特性X線検出深さの概略値 (nm)

	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	2.0	3.0(kV)
Cr L	6	8	10	12	14	15	25	52
Fe L	5	7	8	10	12	14	24	47
Ni L	3	5	6	8	10	12	20	44

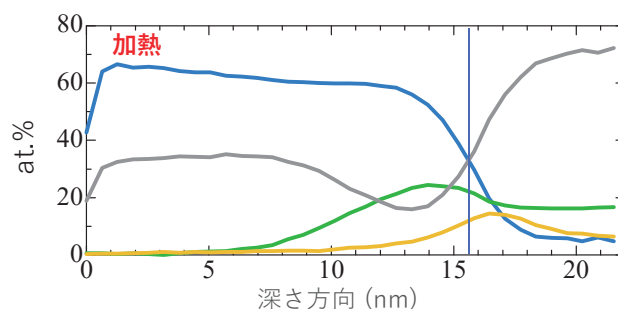
どちらのサンプルも表面酸化がみられた。加熱サンプルではより顕著に表面が酸化していることが確認できた。Crに注目すると、加速電圧 1.4 kV において O/Cr の割合に変曲点が存在することから、酸化状態の変化が推定できる。前節のモンテカルロシミュレーションの結果から、深さ 14 nm 付近にCrがrichになっていると推定できる。

AES (オージェ電子分光法) による SUS304 の表面酸化状態評価 ①



デプスプロファイル条件
Ar⁺ 500 V, 10 s / cycle
3.8 nm / min as SiO₂

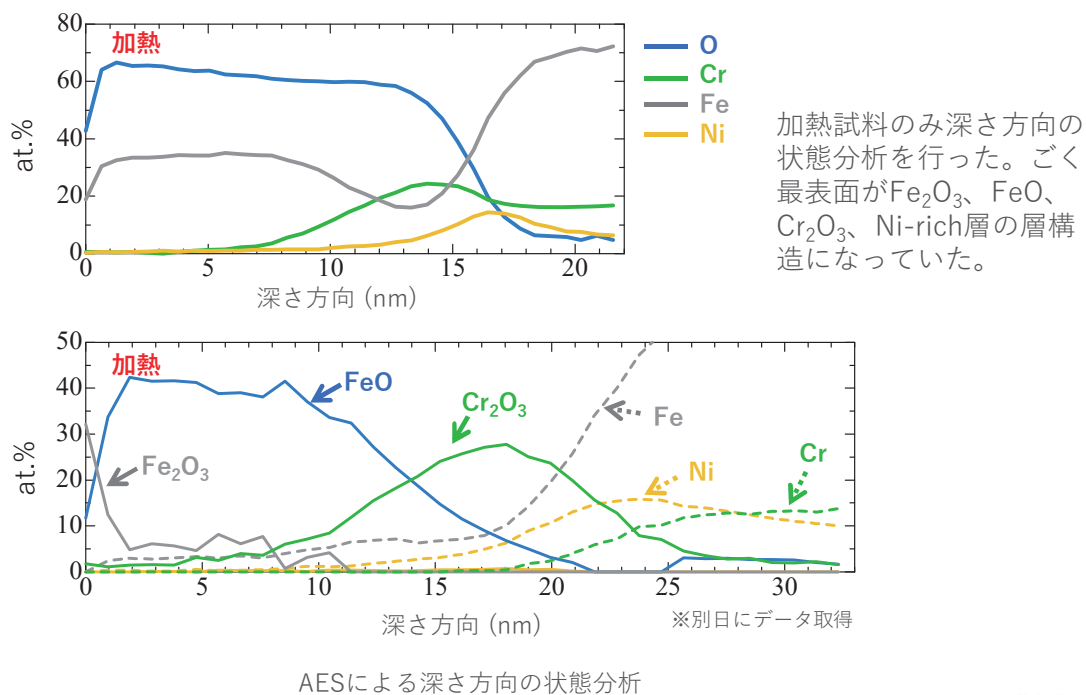
— O
— Cr
— Fe
— Ni



深さ方向分析結果

オージェ電子分光装置(JAMP-9510F)で取得した深さ方向分析の結果である。非加熱と加熱試料のOのプロファイルから、表面酸化膜の厚さはそれぞれ約 4 nm, 約15 nmであった。またステンレス鋼表面はFe, Cr, の順に酸化していることがわかる。

AES (オージェ電子分光法) による SUS304 の表面酸化状態評価 ②



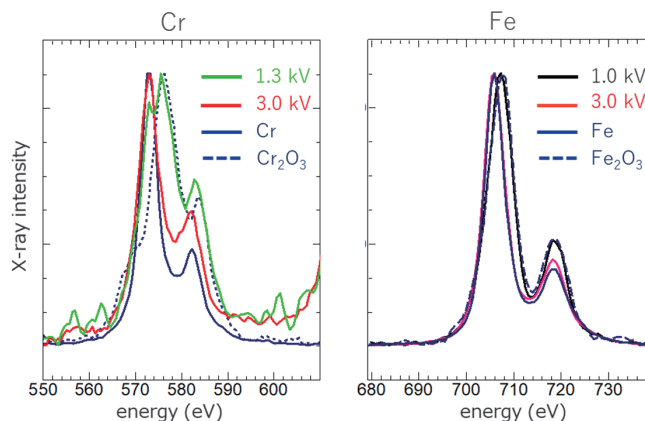
Solutions for Innovation JEOL

まとめ ～軟X線分光器～

軟X線分光器によるステンレス鋼酸化膜の状態分析

・ 加速電圧を変化させることによって加熱サンプルでは加速電圧1.3～1.5 kVで Cr_2O_3 のスペクトルが、加速電圧1.0～1.2 kVで Fe_2O_3 のスペクトルが確認できた。

・ 非加熱サンプルは加熱サンプルと比較すると、酸化膜の層構造は非常に薄い
が同様の傾向を示す。



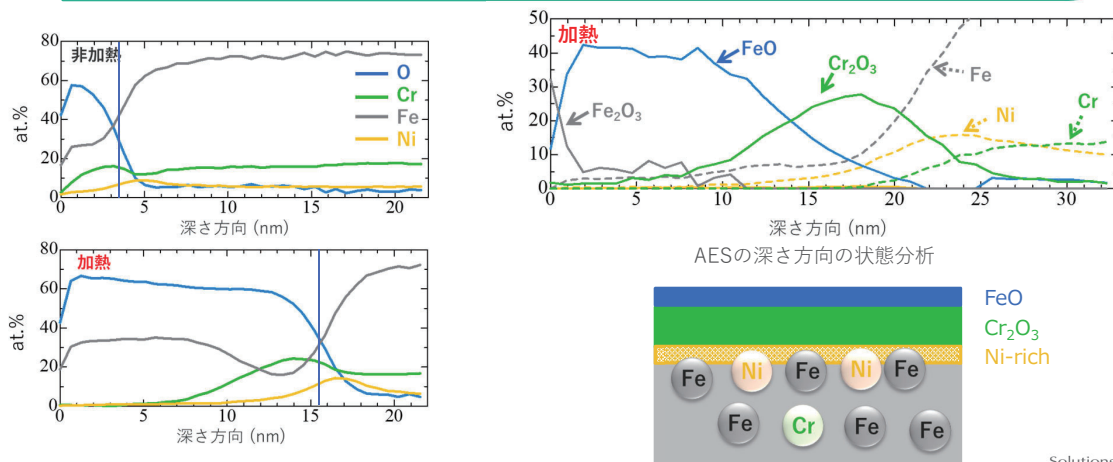
加速電圧を変化させたときの加熱試料の状態スペクトル

Solutions for Innovation JEOL

まとめ ～オージェ電子分光装置～

オージェ電子分光装置(AES)によるステンレス鋼表面の深さ方向分析

- ・ 深さ方向分析の結果を見ると非加熱試料の酸化層の厚さは約 4 nm、熱試料の酸化層の厚さは約 15 nmである。
- ・ どちらのサンプルも最表面からFe, Cr, Ni-richの層構造となっている。



Solutions for Innovation JEOL

まとめ

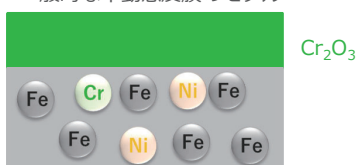
軟X線分光器は、ある程度の厚さの酸化膜であれば非破壊で分析することが可能であった。しかし、AESの深さ方向分析とモンテカルロシミュレーションの結果から、非加熱試料は酸化層が薄いためさらに加速電圧を下げて分析する必要がある。軟X線分光器でより表面の情報を得るためには各元素の最低励起電圧を考慮しながら分析する必要がある。

加速電圧と各元素の特性X線検出深さの概略値 (nm)

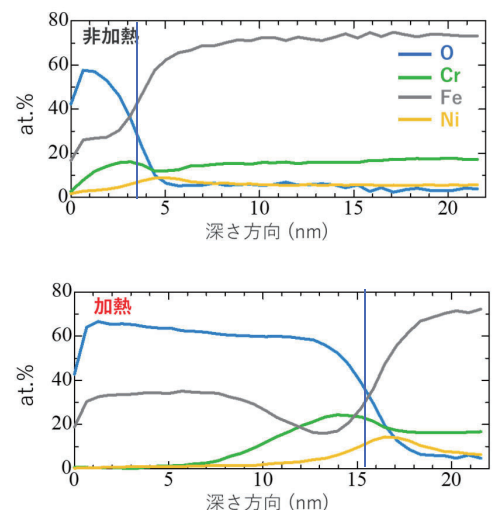
	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	2.0	3.0(kV)
Cr L	6	8	10	12	14	15	25	52
Fe L	5	7	8	10	12	14	24	47
Ni L	3	5	6	8	10	12	20	44

ステンレス鋼は一般的に、Feよりもイオン化傾向が大きいCrが先に酸化するといわれるが、本実験ではFeがCrよりも先に酸化していることが確認された。理論的にはイオン化傾向が大きい元素の順で酸化されるが、本実験では異なる結果がでた。これは実験環境の違いに起因していると考えられる。

一般的な不動態皮膜のモデル



本実験結果



Solutions for Innovation JEOL