

酸化被膜のナノマイクロ構造の研究

Study on Nano-micro Structure of Oxide Layer

利用者 菊地 賢司¹⁾、Alan Michael Bolind¹⁾、Abu Khalid Rivai²⁾、斎藤 滋²⁾、山崎 大²⁾
 Kenji KIKUCHI, Alan Michael BOLIND, Abu Khalid RIVAI, Shigeru SAITO, Dai YAMAZAKI

所属 1)茨城大学、 2)日本原子力研究開発機構

キーワード 中性子反射率計、膜厚、膜密度、鉄鋼材料、酸化被膜

1. 目的

材料表面の被膜などの膜厚、膜密度、層数、各層の界面粗さの解析に威力を発揮する中性子反射率計(図1)を、サブミクロン厚さの鉄鋼材料の酸化被膜構造解析に応用することを試みた。対象とした酸化被膜はオーステナイトステンレス鋼に空气中で形成される膜構造である。測定法は単色中性子反射率 $\theta-2\theta$ 法である。

2. 試料の準備と事前解析

オーステナイトステンレス鋼(Cr-14.14, Ni-15.87, Mo-2.29, Mn-1.54, Ti-0.22, Fe-BALwt%)の溶体化処理材(厚さ20mm)より試料を圧延方向に平行に切り出し、10x10x1mmのクーポンを作製した。表面研磨の最終仕上げは粒径250nmのダイヤモンド研磨剤による研磨である。石英板のポートに乗せた試料を電気炉に挿入し、900°C-1分間(サンプル1)、450°C-75時間(サンプル2)条件で、空気雰囲気中で加熱した(図2)。自然放冷後、レーザー顕微鏡で表面高さプロファイルを測定した結果、50nm程度の粗さが存在することが判った(図3)。更に、EDS測定により試料に酸化被膜が形成されていることも明らかとなった(図4)。二つの試料の反射率測定の前、入射角を僅かにずらした鏡面反射から大きく外れる成分を測定するオフセット・スキャンを行い、測定体系におけるバックグラウンドとした(図5)。

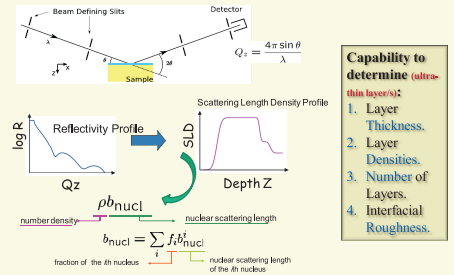


図1 中性子反射率計の基本事項

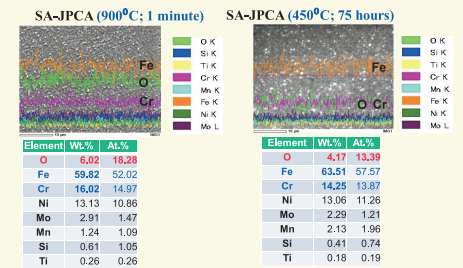


図4 試料表面EDS測定

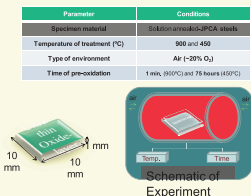


図2 試料加熱セット

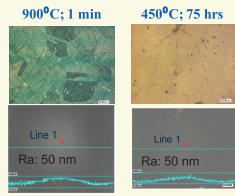


図3 レーザー顕微鏡測定

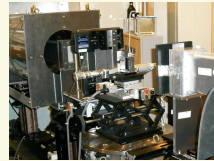


図5 測定試料の設定 SUIRENにて

3. 実験結果

サンプル1と2の測定値からバックグラウンドを差し引いた反射率(反射強度/入射強度)と散乱ベクトル $Q_z (=4\pi \sin \theta / \lambda, \lambda = \text{中性子の波長} 3.93 \text{ \AA}, \theta : \text{入射角})$ の関係を示す(図6)。バックグラウンドの値も同時に示す。 Q_z が0.025付近で反射率の変化が見られ、その後、サンプル1では反射率が急速に減衰したのに対し、サンプル2では0.05まで緩やかな減衰をした。 $Q_z > 0.05$ では、反射率は有意な変化が消え失せ、反射による膜構造の情報は失われた。測定時間は1サンプル当たり17時間程度要した。

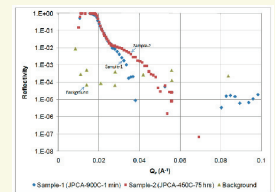


図6 反射率と散乱ベクトル Q_z の計測データ

4. データの解析と考察

①表面粗さ<<膜厚、②単一層という二つの仮定を置いて、反射率と散乱ベクトルの間に相関関係が認められる $Q_z < 0.5$ の区間における反射率プロファイルのパラットモデルでフィッティングすることで、SLD(散乱長密度=原子核の散乱長×原子核の個数密度、図1)の解析を行った(図7、8)。その結果、サンプル1と2では、表面膜厚がそれぞれ8nm、30nm程度形成されていると考察できる(表1)。ただし、レーザー顕微鏡の解析から判るように表面粗さは50nm程度であり、正確な解析には、粗さによる非鏡面反射を考慮する必要があるといえる。それを避けるには、この試料の場合、10nm程度の平坦度が必要である。

	層の厚さ, Å	SLD, Å ⁻²
サンプル1	7.8	3.7E-06
サンプル2	34.5	8.8E-07
母材		7.0E-06

表1 酸化層の厚さと散乱長密度

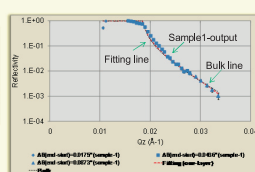


図7 サンプル1の散乱長密度プロファイル

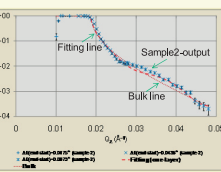
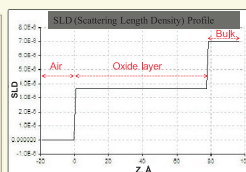


図8 サンプル2の散乱長密度プロファイル