

## Fe-18Cr合金の選択酸化

— オージェ電子分光法による酸化薄膜の分析 —

Selective Oxidation of an Iron-18 Chromium Alloy

— Auger Electron Spectroscopy Study of the Thin Oxide Films —

石黒勝彦\*・本間禎一\*

Katsuhiko ISHIGURO and Teiichi HOMMA

## 1. ま え が き

Fe-Cr合金は耐食耐熱鋼の基本系として広く用いられており、その酸化挙動についても多くの報告がある。しかし、その挙動は見かけよりもかなり複雑で、数多くの研究にかかわらず、いまだ不明な点が多いのが現状である。Fe-Cr合金の高温での耐酸化性は均一で緻密なCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の形成によるものであるが、酸化条件によってはこのようなCr富化酸化物は形成されないことがある。Ferrante<sup>1)</sup>はCr鋼の低酸素圧下での酸化で、900K以下ではFe富化酸化物が形成することをオージェ分析による実験から示し、Laygraf等<sup>2)</sup>もそれとほぼ同様の結果を得ている。われわれは先にオージェ装置系内での酸化実験において、900K付近で形成酸化物の組成が著しい下地結晶粒方位依存性を示すことを見いだした。今回はマイクロバランス系内で酸化を行い、800Kと950Kで形成する酸化物の表面および深さ方向の分析をオージェ電子分光法を用いて行った。

## 2. 実 験 方 法

試料はFe-18Cr合金を用い、約0.15mmまで冷間圧延した後、1200K×2nrの真空焼なましを行った。そして、~10×20mmの板状のものを電解研磨後、供試料とした。酸化はマイクロバランス系内で行い、熱重量変化を測定した。系内は一度~10<sup>-7</sup>Paまで排気し、電気炉で試料昇温後、温度上昇に伴うガス放出が治まり再び~10<sup>-6</sup>Paになってから酸素を導入した。酸化条件は、酸素圧：1×10<sup>-3</sup>Pa、温度：800K、950K、時間：20min(800K)、15min(950K)で行った。以下、800Kでの酸化試料を試料A、950Kのそれを試料Bと略称する。酸化後の試料は、オージェ分析、ならびに反射型高速電子線回折装置(RHEED)で皮膜の結晶構造を調べた。

オージェ分析は、CMA型分光器を内蔵した日電バリオン社製EMAS-IIを用い、以下の条件で行った。一次電子ビーム：5KeV、3μA変調電圧：2Vスパッタ時のAr分圧：~2×10<sup>-3</sup>Paイオン流：2KV、3μA測定は再吸着の影響を最小限におさえるため、アルゴン

スパッタと同時にを行った。また、試料交替に伴う測定条件の変化を補正するため、試料A、Bを同時にホルダーにセットし、一方をモニター用の標準として用いた。なお、今回の条件でのビーム径は数μmφであり、試料の平均粒径100~200μmを考えあわせると、測定結果はある結晶粒内の平均的情報である。定量に用いたオージェピークは、O(510eV)、Cr(529eV)、Fe(651eV)である。系内の到達真空度は、5×10<sup>-7</sup>Paであった。

## 3. オージェスペクトルの解析法

得られたオージェスペクトルの解析は、Hammer等による表示<sup>3)</sup>(内部標準法)と標準スペクトルより算出した相対感度係数<sup>4)</sup>を用いて行った。以下、これらについて簡単に説明する。

いま、(AC<sub>m</sub>)<sub>x</sub>(BC<sub>n</sub>)<sub>1-x</sub>の形をとる擬二元系を考える。オージェピーク強度が表面原子濃度に比例するとすれば、

$$I_A = X I_A^{**} \quad (1), \quad I_B = (1-X) I_B^* \quad (2)$$

$$I_C = X I_C^{**} + (1-X) I_C^* \quad (3)$$

ここで、I<sub>A</sub><sup>\*\*</sup>、I<sub>C</sub><sup>\*\*</sup>は純(AC<sub>m</sub>)、I<sub>B</sub><sup>\*</sup>、I<sub>C</sub><sup>\*</sup>は純(BC<sub>n</sub>)からのオージェピーク強度を示す。(1)(2)、(1)(2)(3)を組み合わせることによって、次の2式が導出される。

$$I_A = I_A^{**} - (I_A^{**}/I_B^*) I_B \quad (4)$$

$$I_C/I_B = I_C^*/I_B^* + (I_C^{**}/I_A^{**}) I_A/I_B \quad (5)$$

したがって、I<sub>A</sub>対I<sub>B</sub>プロット、I<sub>C</sub>/I<sub>B</sub>対I<sub>A</sub>/I<sub>B</sub>プロットは直線を与えるはずであり、逆に直線関係が得られれば上述の擬二元系に従った組成変化を表すことになる。

これらを今回の結果にあてはめると、(4)(5)式は次のようになる。

$$I_{Cr} = I_{Cr}^{**} - (I_{Cr}^{**}/I_{Fe}^{**}) I_{Fe} \quad (6)$$

$$I_O/I_{Fe} = I_O^*/I_{Fe}^* + (I_O^{**}/I_{Cr}^{**}) I_{Cr}/I_{Fe} \quad (7)$$

次に標準スペクトルから相対感度係数を決定した過程を述べる。標準物質としては、最表面層がそれぞれ、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であることがRHEEDパターンより確認されている試料A、Bを用いた。(図1参照)

いま、元素濃度をX<sub>i</sub>とすれば、

$$X_i = \alpha_i I_i / \sum \alpha_j I_j \quad (8)$$

\*東京大学生産技術研究所 第1部

研究速報

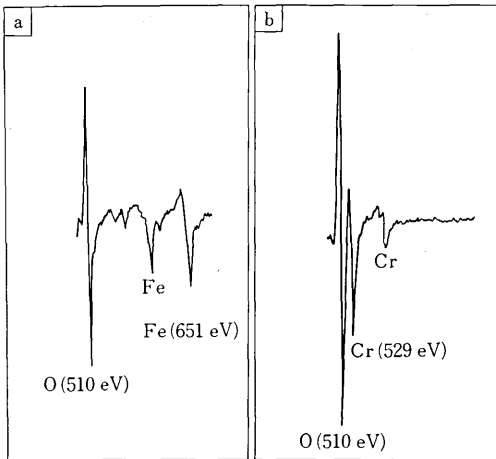


図-1 試料A, Bの最表面層のオージェスペクトル  
a : 試料A, 800 K酸化 b : 試料B, 950 K酸化

ここで、 $I_i$  は元素  $i$  からのオージェピーク強度、 $\alpha_i$  は逆オージェ感度係数である。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> について(8)式は、それが化学量論的組成であるとして、

$$\alpha_{Fe}/\alpha_0 = 3/4 \cdot I_0/I_{Fe} \quad (9)$$

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> についても同様に、

$$\alpha_{Cr}/\alpha_0 = 2/3 \cdot I_0/I_{Cr} \quad (10)$$

これらは、酸素に対する Fe 及び Cr の比感度係数であり、今回の実験では  $\alpha_{Fe}/\alpha_0, \alpha_{Cr}/\alpha_0$  に対してそれぞれ、2.11 1.71 を得た。これによって、O, Fe, Cr の原子濃度を算出することができる。

4. 実験結果および考察

図1は試料A, Bの最表面層のオージェスペクトルである。試料は一度大気にさらされているので汚染されており(主としてC),数分間のアルゴンスパッタ後にこれらのスペクトルはとられたものである。試料A(800K酸化)はほとんど鉄酸化物, B(950K酸化)はクロム酸化物から成ることがわかる。これらの試料の反射型電子線回折像は, Aに対してM<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Bに対してはM<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型であった。したがって, Aの形成皮膜はFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, BはCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であることが同定された。試料A, Bの推定皮膜厚は, Aに対してFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の密度( $d=5.16$ ), Bに対してCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の密度( $d=5.21$ )を用いて酸化増量より, それぞれ430 Å, 400 Åを得た。

図2はアルゴンスパッタ時間に伴う各オージェピーク強度の変化を示している。試料Aではスパッタ後間もなくCrが出現し, そのあたりからOが減少している。30分後にはほとんど皮膜/合金界面に到達しているものと考えられる。それに対して, 試料Bではクロム酸化物の相が続き, 40分後にFeが現れるが同時に酸素ピークの減少を示している。70分後にほぼ界面に到達しているも

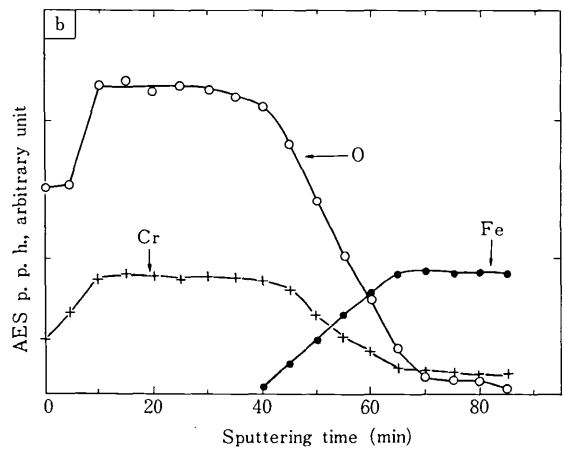
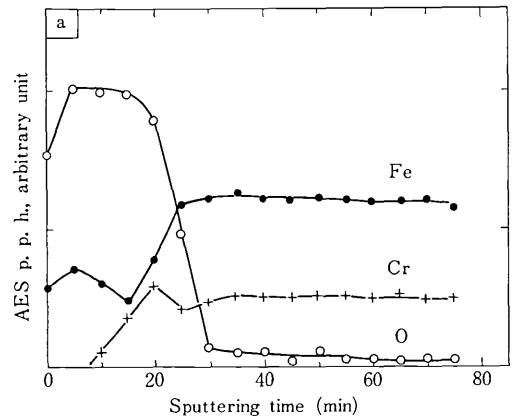


図-2 アルゴンイオンスパッタに伴うオージェピーク強度変化 a : 試料A b : 試料B

のと考える。

図3は  $I_0/I_{Fe} - I_{Cr}/I_{Fe}$  プロットによって図2の結果を表したものである。図中の矢印はスパッタによる変化を示している。直線  $m$  は、傾きが  $I_0^{**}/I_{Cr}^{**}$  に等しく、切片が  $I_0^*/I_{Fe}^*$  の直線である。直線  $l$  は傾きが  $m$  に等しく、原点を通るものである。ここで、 $I_0^{**}/I_{Cr}^{**}, I_0^*/I_{Fe}^*$  は図1のスペクトルより求めた。したがって、直線  $m$  は擬二元系  $(Fe_3O_4)_x (Cr_2O_3)_{1-x}$  内の組成変化を示し、直線  $l$  は  $I_0^*/I_{Fe}^* = 0$ , すなわち Fe, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の共存を示す。

試料Aでは最初直線  $m$  に従って変化するが、後に  $l$  に移り、最後には  $l$  からはずれてしまう。直線  $l$  上は未酸化のFeの存在を意味するが、これはスパッタ面の一部ですでに界面に到達したことによるもので、界面の不均一性によるものと考えられる。試料Bでは最表面層にFeが存在しないので、ここに表示できないが、Feが出現する40分後からプロットすると図3-bのようになる。図のようにすべて直線  $l$  に従って変化し、この時点から一部界面に達していることを示している。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>より下

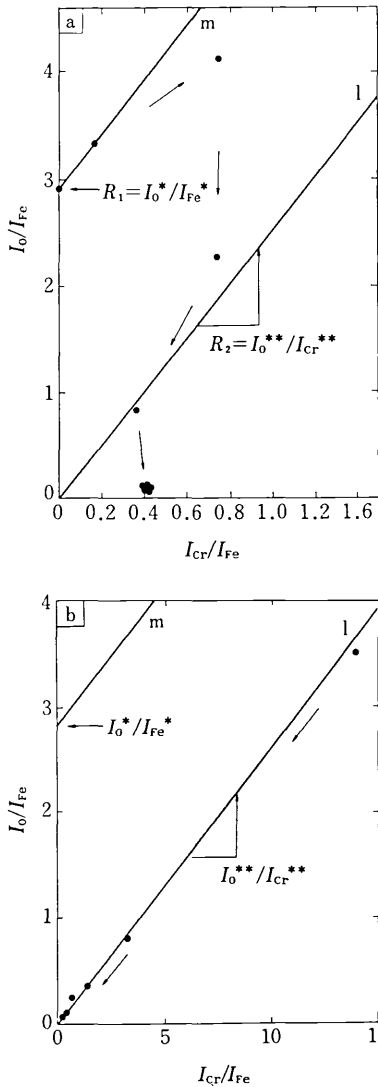


図-3  $I_0/I_{Fe}$  対  $I_{Cr}/I_{Fe}$  プロット,  $I_0^*/I_{Fe}^*$ ,  $I_0^{**}/I_{Cr}^{**}$ ,  $I_0^*/I_{Fe}^*$  は図1の標準スペクトルより求めた。a: 試料A, b: 試料B  
層には、より平衡解離圧の高い鉄系酸化物は存在し得ないという熱力学的要請にこの結果は良く一致するものである。これによって試料Bでは  $Cr_2O_3$  のみの形成が結論される。

図4は  $I_{Cr}-I_{Fe}$  プロットである。図中  $I_{Cr}^\circ$ ,  $I_{Fe}^\circ$  はそれぞれ純 Cr, 純 Fe からのオージェピーク強度の推定値である。試料Aでは、 $I_{Cr}^{**}-I_{Fe}^*$ ,  $I_{Cr}^{**}-I_{Fe}^\circ$ ,  $I_{Fe}^\circ-I_{Cr}^\circ$  の順に変化し、 $(Fe_3O_4) \rightarrow (Fe_3O_4, Cr_2O_3) \rightarrow (Fe, Cr_2O_3) \rightarrow (Fe, Cr)$  の変化を示すものである。試料Bでは、 $I_{Cr}^{**}-I_{Fe}^\circ$  に従って変化し、 $(Cr_2O_3) \rightarrow (Cr_2O_3, Fe)$  を表している。これらは図3の結果と良く対応するものである。

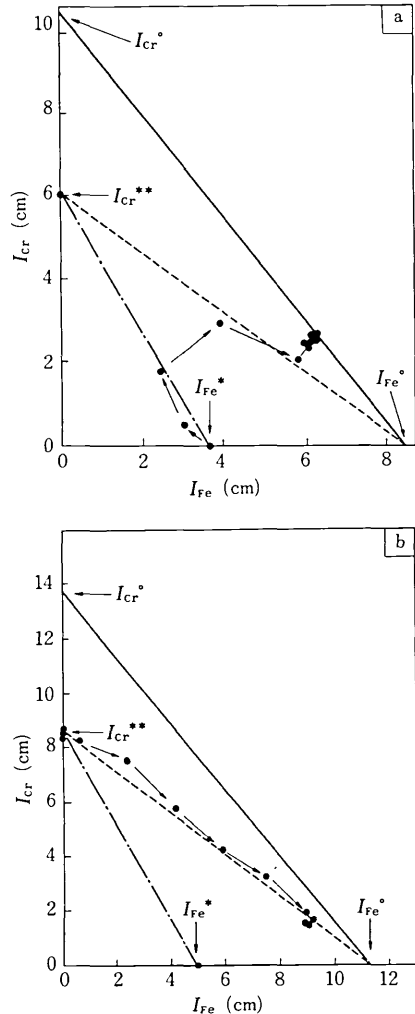


図-4  $I_{Cr}$  対  $I_{Fe}$  プロット  $I_{Cr}^{**}$ ,  $I_{Fe}^*$  は図1の標準スペクトルより求めた。a: 試料A, b: 試料B

次に相対感度係数を用いた整理を示す。先述のように  $I_0$ ,  $\alpha_{Fe} I_{Fe}/\alpha_0$ ,  $\alpha_{Cr} I_{Cr}/\alpha_0$  は原子濃度に比例する量であるから、これより  $Fe_3O_4$ ,  $Cr_2O_3$  の存在比を求めることができる。実際には以下の場合がある。

$$I_0 > 4/3 \cdot \alpha_{Fe} I_{Fe}/\alpha_0 + 3/2 \cdot I_{Cr} \alpha_{Cr}/\alpha_0 \quad (11)$$

$$I_0 \approx 4/3 \cdot \alpha_{Fe} I_{Fe}/\alpha_0 + 3/2 \cdot I_{Cr} \alpha_{Cr}/\alpha_0 \quad (12)$$

$$I_0 < 4/3 \cdot \alpha_{Fe} I_{Fe}/\alpha_0 + 3/2 \cdot I_{Cr} \alpha_{Cr}/\alpha_0 \quad (13)$$

(11)式はより高次の酸化物の存在、または吸着酸素の影響(12)式は  $Fe_3O_4$ ,  $Cr_2O_3$  の共存、(13)式は界面への到達あるいは低次酸化物の存在として解釈できる。今回実験では(12)(13)のみが得られ、(13)に関しては前述のように一部界面到達による影響とした。また、熱力学的要請より、酸素は優先的に  $Cr_2O_3$  として存在するものとした。

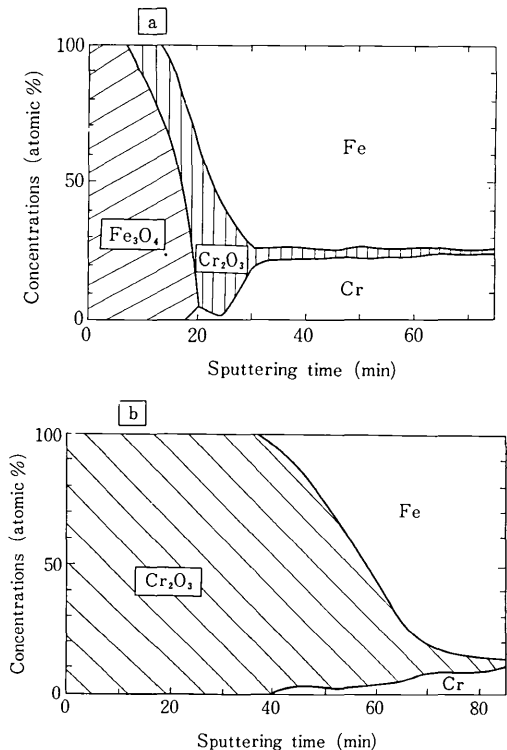


図-5 皮膜の深さ方向での酸化物の分布状態  
a: 試料A, b: 試料B

図5は、それによって得た深さ方向の見かけの濃度分布を示す。結果は内部標準法による考察とはほぼ一致するものである。試料Aの内部  $Cr_2O_3$  層の形成過程、分布状態に関する知見は、今回の実験からは十分得られなかった。しかし、試料Aの酸化重量変化は直線的で非保護的であるので、 $Cr_2O_3$  の均一な形成は考えられない。

今回の酸化条件で、熱力学的に形成可能な酸化物の種類は、エリンガム図表 ( $T-\Delta G^\circ$  図表) によると、800Kでは  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $FeCr_2O_4$ , 950Kではそれらに  $FeO$  が加わる。大気圧での酸化では、ほぼ期待どおりの酸化物が形成されることが知られている。<sup>5)</sup> しかし、800Kと950Kとでは本実験で得られたような選択酸化性は期待できない。我々の得た結果は、低酸素ポテンシャル下であるため、熱力学的平衡状態に達していない。いわば準安定状態と考えることができる。G.C.Wood等<sup>6)</sup>は皮膜の安定な形成過程を考察する手がかりとして次項をあげ、大気圧中酸化に対して定性的な説明に成功している。

- (1) 酸化物の形成自由エネルギー
- (2) 合金中の相互拡散係数
- (3) 酸化物の成長速度
- (4) 合金の組成

しかし、本実験に関しては(1)~(4)のどの項目をもってしても十分な説明を得ることはできない。今回の酸化条件は、皮膜厚が2000Å以下のいわゆる薄膜形成領域であり、電場<sup>7)</sup>や界面でのイオン化エネルギー<sup>8)</sup>等複雑な因子の関与が予想され、さらに系統的かつ詳細な研究が必要と考えられる。特に、900K付近の温度では下地合金の面方位による選択酸化性もみられ、現在単結晶を用いた研究も検討している。

5.まとめ

Fe-18Cr合金の低酸素ポテンシャル下の酸化で顕著な選択酸化現象がみられた。

(1) 800Kの酸化では、もっぱら  $Fe_3O_4$  が形成しているが、酸化物/合金界面付近では  $Cr_2O_3$  の形成もみられる。

(2) 950Kの酸化では  $Cr_2O_3$  のみが形成酸化物であり、オージェ電子分光法の検出感度内では鉄酸化物として検出されなかった。

(3) 形成皮膜のオージェ分析で、Hammer等の表示と相対感度係数とを用いて1000Å以下の皮膜の深さ方向の分析結果を定量的に解釈することができた。

おわりに、本研究を遂行するにあたり、オージェ分析にご協力いただいた日電バリオン株式会社・塩川善郎氏ならびに、試料作製にご厚意を賜った日本ステンレス株式会社・藤田輝夫顧問、同直江津製造所・伊藤直也氏に深く感謝の意を表します。(1978年7月31日受理)

参考文献

- 1) J. Ferrante, NASA TND-7789, 1974
- 2) C. Leygraf and G. Hultquist, Surface Science 61 (1976) 69
- 3) R. Hammer, N.J.Chou and J.M.Eldridge, J.Electron. Mater. 5 (1976) 557
- 4) C.C.Chang, Surface Science 48 (1975) 9
- 5) Isherwood, B.J.; and Quin, T.F.J.Brit. J. Appl. Phys., 18 (1967) 717
- 6) B.Chattopadhyay and G.C.Wood, Oxidation of Metals, 2 (1970) 373
- 7) N.F.Mott, Trans. Faraday Soc. 36 (1940) 472
- 8) H.H.Uhlig, Acta Met. 4 (1956) 541