

気相中で生ずる皮膜 (1)

高温酸化の初期過程

本 間 禎 一

東京大学生産技術研究所 〒106 東京都港区六本木 7-22-1

(1988年10月3日 受理)

Initial Stages of High Temperature Oxidation

Teichi HOMMA

The Institute of Industrial Science, University of Tokyo
7-22-1, Minato-ku, Roppongi, Tokyo 106

(Received October 8, 1988)

The growth process of transient oxide films in the initial stages of moderate temperatures alloy oxidation is discussed. The effect of the bulk alloy composition, starting oxidation procedures compositional change in the oxide films, epitaxy, the initial surface segregation, are surveyed. Schematic diagrams and the surface oxide map are used shown to illustrate the morphology and structure of the films, as revealed by the combined surface analysis techniques. The following topics are included.

- (1) The transient oxidation of Fe-18Cr alloy.
- (2) The early stage of oxidation of Fe and surface segregation effects.

1. はじめに

金属の高温酸化の実験は、(i) 前もって所定の温度と酸素圧に準備された加熱部分に試料を手早く挿入するか、(ii) 真空中で所定の温度まで加熱した後に反応ガスを導入するかしてスタートさせることが多い。この様な酸化手順の違いは高温酸化の初期過程に影響を及ぼすことがある。ここで言う初期過程とは、金属表面への気体の吸着、酸化物の核形成、薄膜酸化層の形成と成長の初期過程までとする。このことは、高温酸化の初期過程について再現性のよい信頼できる科学的知見を与えるためには注意しなければならない点である。

初期過程に関しては工学的立場からも関心が向けられている。

一般に合金の高温酸化において定常段階の前駆として遷移酸化 (the transient oxidation) の段階が初期に見られる。これに関する研究の必要性が指摘されてから早20年が過ぎようとしているが¹⁾、関連するデータは少ない。

ここでは、これを取り上げて最近えられた結果を含む

次の内容について述べる。

- (1) Fe-Cr 合金の遷移酸化
- (2) Fe の初期酸化とS偏析の影響

2. Fe-Cr 合金の遷移酸化

2.1 2元合金の遷移酸化

遷移酸化条件を最初に論じたのは Wagner²⁾ であり、その後 EPMA を用いた調査^{3,4)} に続いて電子顕微鏡を用いた透過・回折法による多数の合金系を対象とした実験結果が報告されている⁵⁾。

それらのうち、 10^5 Pa (1atm) 酸素中、600°C の酸化条件で Wood らによって調査された次の3グループの合金の遷移酸化の結果から、実用合金系を含む2元合金について紹介する。

グループ 1

異なる貴な金属と同一の卑な金属との組合せ
(Fe-Cr, Ni-Cr, Co-Cr)

グループ 2

異なる卑な金属と同一の貴な金属との組合せ
(Ni-Al, Ni-Cr, Ni-Si)

グループ 3

異なる卑な金属と同一の貴な金属との組合せ
 酸化物は相互に固溶できない
 (Cu-Ni, Cu-Zn, Cu-Al)

調査に用いられた試料は板状 ($2 \times 0.5 \times 0.05$ cm) であり、酸化に先立ってアニールと電解研摩が施されている。実測された試料温度の昇温中の変化を Fig. 1 に示す。

グループ 1, 2 のそれぞれからアンダーラインで示した 2 種類ずつについて得られた結果を次に示す。

1) Fe-Cr 合金

グループ 1 の合金系の場合、貴と卑のそれぞれの金属の酸化物の単独形成と共に酸化物相互間の部分固溶または固相反応が進行する。

600°C で 15 分間酸化したとき形成した酸化層の断面

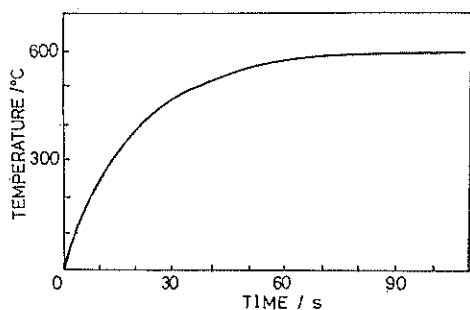


Fig. 1 Alloy temperature as a function of time during the heating-up period.

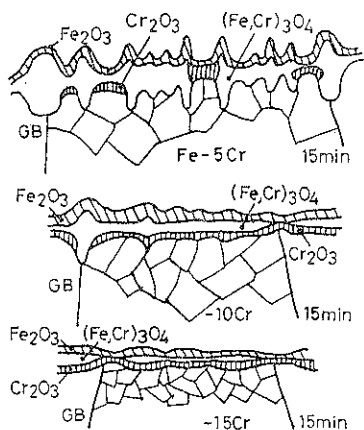


Fig. 2¹⁾ Schematic representation of sections of films grown on Fe-Cr alloys in 10^5 Pa oxygen at 600°C. The thickness, measured by TEM, ranged from several tens of nanometer up to a micrometer.

観察の結果を Fig. 2 に模式図で示した。

この系の酸化層に共通していることは、外側から内側に向かって α -Fe₂O₃ (Cr₂O₃ を少し固溶), (Fe, Cr)₃O₄, Cr₂O₃ (Fe₂O₃ を少し固溶) の 3 層構造を成すことである。

これらのうち成長速度が大きい (Fe, Cr)₃O₄ (スピネル) 型酸化物 (イオンの拡散速度が大きい) は、合金側から金属が供給され易い結晶粒界などの場所で他より厚く成長する (Fe-5Cr)。スピネル中の Cr 濃度の高い内側では Cr₂O₃ の形成が進み、合金と酸化物の界面に一度コランダム型 Cr₂O₃ が形成すると、そこは酸化層が厚く成長できなくなる。合金中の Cr 濃度が高いと、内側界面に Cr₂O₃ の連続層が形成して酸化層の成長を効果的に遅延させる (Fe-15Cr)。Cr₂O₃ の連続層の形成過程で、結晶粒界近傍 (Cr₂O₃ 連続層のほころび部分でもある) はほころびが急速に補修される場所となる。

2) Ni-Cr 合金

この系の酸化層は、Fig. 3 に示すように NiO が外層を形成し、内層の Cr₂O₃ の連続層は Fe-Cr 系よりも急速に形成される。なお図中には示していないが Ni-10Cr 合金は Ni-15Cr 合金とほぼ同じ酸化挙動をとる。NiO 層中のスピネル酸化物 NiCr₂O₄ の量は酸化時間増加とともに増加し、合金中の Cr 濃度とともに増える。

結晶粒界における Cr₂O₃ の形成は Fe-Cr 系よりも顕著である。その原因の一つは粒界近傍で Cr₂O₃ 内部酸化物粒子が多量に形成し、合体成長し易いことにある。

3) Ni-Al および Ni-Si 合金

貴な金属として Ni を共通に含み、異なる卑金属 (Al,

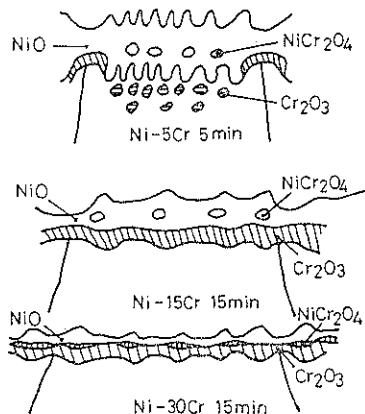


Fig. 3¹⁾ Schematic representation of sections of films grown on Ni-Cr alloys in 10^5 Pa oxygen at 600°C. The thickness, measured by TEM, ranged from several tens of nanometer up to a micrometer.

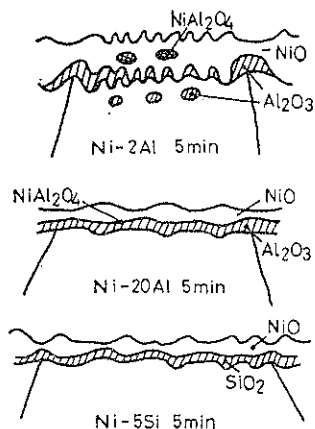


Fig. 4¹⁾ Schematic representation of sections of films grown on Ni-Al and Ni-Si alloys in 1 atm oxygen at 600°C. The thickness, measured by TEM, ranged from several tens up to several hundreds of nanometer.

Si, Cr) との合金であるグループ 2 の場合の形成酸化層の調査結果を Fig. 4 に示した。Ni-Cr 系については、Fig. 3 参照。

Ni-Al 系は Ni-Cr 系とほぼ同じ酸化挙動を示す。内層の酸化層は Cr_2O_3 の代わりに $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ となる。

Ni-Si 合金の場合は一般にきわめて薄い酸化層の形成であり、このことは内層の SiO_2 (α -クォーツ) 連続層がごく初期に形成することと関係している。ちなみに、酸化開始 (加熱開始) 後 80 秒程で所定の 600°C に達している (Fig. 1 参照) ので、5 分以内に連続層 (ヒーリング層) が形成したことになる。しかも低 Si 濃度で進行している。

2.2 Fe-Cr 合金の遷移酸化

600°C, 10^5Pa の酸化事例から Fe-Cr 系の遷移酸化挙動を、他の合金系との対比において見てきた。この遷移酸化挙動は温度と酸素圧に依存して Fig. 5 の様に変化する。同図では、形成酸化層の最外層酸化物によって遷移酸化の特徴が示されている。酸化は、板状試料 ($2 \times 1 \times 0.01\text{cm}$) を用いて昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{S}$ で真空中で所定の温度まで加熱した後、直ちに純酸素を所定の圧力まで導入して行った⁶⁾。 $\text{Po}_2 = 10^5\text{Pa}$ の酸化で見出された、 Fe_2O_3 の外層における形成は $\sim 10^{-2}\text{Pa}$ の酸化でも見出されている。しかし高温 ($> 700^\circ\text{C}$) では Cr_2O_3 の形成に変わる。 $\text{Po}_2 \leq 10^{-3}\text{Pa}$ においては低温で Fe_3O_4 の形成となり、高温では Fe を若干含む Cr_2O_3 が形成し、その中間に M_3O_4 と M_2O_3 が共存する狭い遷移温度領域が存在する。酸素圧低下に従い遷移温度は低温側へシフトする。表面酸化物マップ (Fig. 5) が示すこれらの特徴は

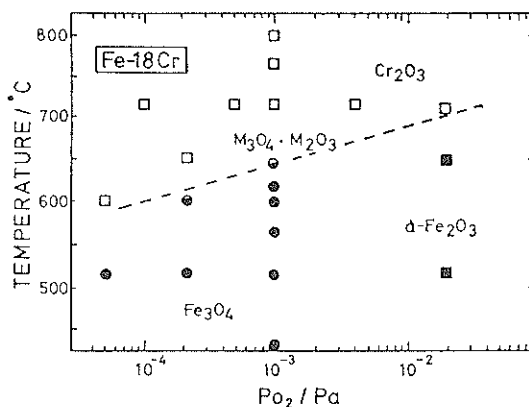


Fig. 5 The outer surface oxide diagram ("surface oxide map") for Fe-18Cr alloy.

酸化開始後 3 分の表面で既に認められる。電解研磨を施したこの場合の試料表面は合金組成よりも Cr が富化した薄い ($< 3\text{nm}$) 不動態皮膜で覆われている⁷⁾。しかし、低温で酸化開始後きわめて短時間で Fe の酸化物に入れ代わってしまう。

Fe-Cr 合金の遷移酸化に関しては、前述の中間温度付近で特異な挙動を示すことが見出されている⁶⁾。

Fe-18Cr 合金の多結晶試料を 640°C, 10^{-3}Pa の純酸素中で酸化をしたところ、酸化挙動の顕著な結晶粒依存が見られた。Fig. 6 にそれを示した。SEM 像の白黒コントラストから各結晶粒と粒界が判別できる。対応するオージェ電子像から、結晶粒に依存して Fe 酸化物か Cr 酸化物が選択的に形成していることが分かる。

この様な現象が起きる原因として二つの可能性が考えられる。

- 1) 合金と酸化物の間のエピタキシが関与して前述の遷移温度が変化した。
- 2) S の表面偏析が関与して酸化挙動が変化した。

それぞれについて検証が行われた。

1) に関して単結晶による実験から次のことが明らかにされた。

Fe-18Cr 合金単結晶の (100) と (110) 面、および多結晶の試料を用いて、酸素圧一定 (10^{-3}Pa) の条件で遷移温度を含む所定の温度範囲について酸化挙動を調査した⁸⁾。その結果、遷移温度の大きな変化は認められなかった。Table 1 に得られた結果を示す。表面組成に対応する、オージェ電子分光スペクトルのピーク高さ比も合わせて示してある。いずれの場合も 700°C 以上では Cr_2O_3 が形成する。遷移温度領域は 30~60°C の狭い温度範囲であり低温側では Fe_3O_4 が形成する。

2) に関しては、Fe-18Cr 多結晶を真空中で加熱して

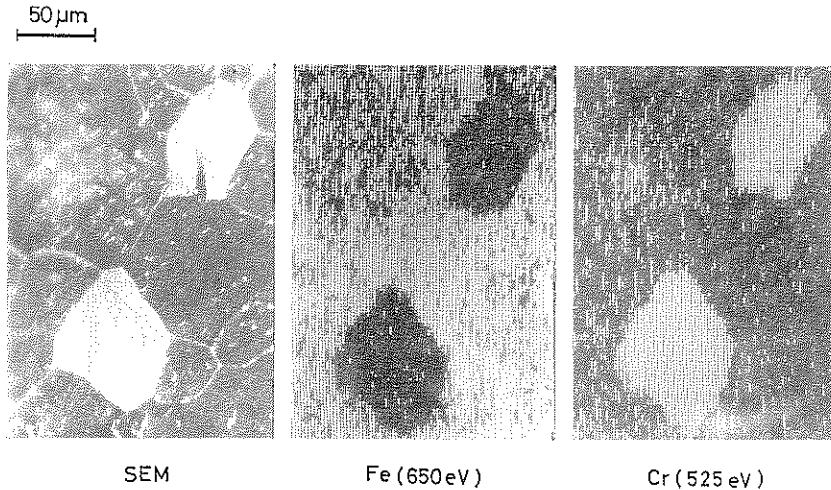


Fig. 6 The grain dependent oxidation behavior of Fe-18Cr alloy. 640°C; 10^{-3} Pa; 120 min.

Table 1 Characteristics of oxides grown on Fe-18Cr alloys, $P_{O_2} = 1.3 \times 10^{-3}$ Pa.

Surface	Oxidation $T(^{\circ}\text{C})-t(\text{s})$	Surface oxide Auger peak ratio	Epitaxy Oxide // Metal
(100)	700-7200	Cr_2O_3 Cr/O $\approx$ 0.76	ring
	670-1200	Fe_3O_4 Fe/O $\approx$ 0.86	(100) _o // (100) _M [011] _o // [001] _M
	640-7200	" Fe/O $\approx$ 0.90	"
(110)	700-1200	Cr_2O_3 Cr/O $\approx$ 0.65	ring
	670-1200	Fe_3O_4 Fe/O $\approx$ 0.91	(111) _o // (110) _M [211] _s // [110] _M
	640-1200	" Fe/O $\approx$ 1.20	"
Polycrystal	700-7200	Cr_2O_3 Cr/O $\approx$ 0.72	ring
	640-7200	Fe_3O_4 Fe/O $\approx$ 0.90	ring

Sを偏析させた表面と、加熱酸化とイオンスパッタによってSを除いた同じ試料表面を用いて酸化挙動へのS偏析の影響が調査された⁹⁾。それによれば、Fe 酸化物とCr 酸化物が結晶粒に依存して選択的に形成する挙動がS偏析によって逆転することが見出された。

しかし、Sの偏析は高温の広い温度範囲で起きることから、比較的狭い温度範囲を超えると突然の様に特定の酸化物が形成する現象はSの偏析のみでは説明が完全にはできない。更に調査が必要である。

ここで遷移酸化の話に再び戻って、遷移酸化の過程で酸化層の内部でどんな変化が進行しているのかを見てみよう。

オージェ電子分光法などの新しい分析機器の登場によって薄膜の深さ方向の組成分布の調査が可能になった。

実測結果を理論的に求められた相平衡状態図と照合することによって、各相界面で平衡を保ちながら酸化が進

行しているのか否かを推定することができる。

Fe-18Cr 合金単結晶の表面に初期酸化過程で形成した薄膜酸化物の組成分布が酸化時間とともに変化する様子を Fig. 7 に示した。同図の上は、形成酸化物の最外層のCr 濃度を示し、下図は同じく内側界面近傍のCr 濃度を示している。酸化開始直後にFe 富化酸化層が形成し、この酸化層の内部にCr 富化部分が形成する。富化の程度は結晶面方位に依存して異なっている。Cr の分布は遷移酸化の進行とともに変化する。とくに (110) 面の酸化の場合は、1800 s 付近から内部のCr 富化部分に Cr_2O_3 の形成が進行する。内層の Cr_2O_3 は酸化の初期にも形成するが、遷移酸化の進行の途中でいったん消失する。(100) 面の酸化では、内層における Cr_2O_3 の形成は進行しない。

多結晶の表面ではこれらが同時に進行するとともに結晶粒界における成長促進と補修が加わって定常酸化段階

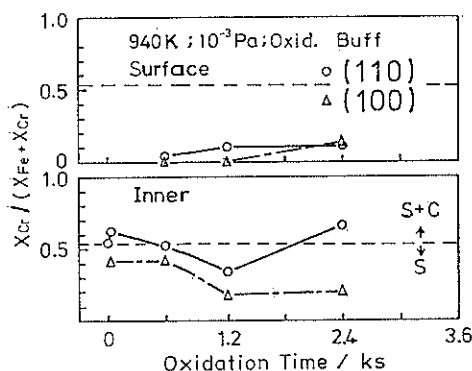


Fig. 7 Change in Cr-distribution in the oxide grown on Fe-18 Cr (100), (110) faces. S spinel, C corundum oxide, respectively.

へと移行する。

冒頭で指摘をしたように、酸化手順によっては前もって真空中で加熱をすることがある。Sが偏析した初期表面の酸化挙動への影響も考慮しなければならない。

ここでは初期酸化速度が表面偏析の影響を受けることを示す事例を紹介しよう。

3. Fe の初期酸化と S 偏析の影響

3.1 α -Fe(100) の初期酸化

清浄な金属単結晶表面への酸素の化学吸着、酸化物形成に関する多数の研究報告があるが、その中から Fe 単結晶の (100) 面の初期酸化を取り上げる。

室温における α -Fe (100) 表面と酸素との反応については、明確に見分けることができる段階を経て進行することが知られている。それらは酸素露出量 (ラングミュア-L 単位で表わされ、 $1L=10^{-6}\text{Torr sec}$) の増加に伴う仕事関数、LEED 回折図形、UPS スペクトルの O(2p) スペクトルの変化から同定できる。酸素露出量の関数として、その変化の模様を Fig. 8 に示す。

O(2p) ピーク面積から求めた表面酸素濃度とその微係数として求められる酸素の取り込み速度 (付着確率) の変化から、酸素の 2次元吸着構造 $c(2\times 2)\text{-O}$ の形成段階、被覆量の増加に伴う酸化物形成の前段である $p(1\times 1)$ 構造、および酸化物のエピタキシャル形成への移行過程の超構造段階が、図中にそれぞれ示してある。

酸化物形成段階以降は、表面に吸着する酸素に金属側から電子がトンネル機構で与えられるので、 $\sim 50\text{\AA}$ 程度の薄膜酸化物の形成で酸化は停止する¹¹⁾。

3.2 初期酸化への S 偏析の影響

アニールによって S が表面偏析した Fe(100) 面への酸素の吸着が清浄表面より著しく遅延することが報告され

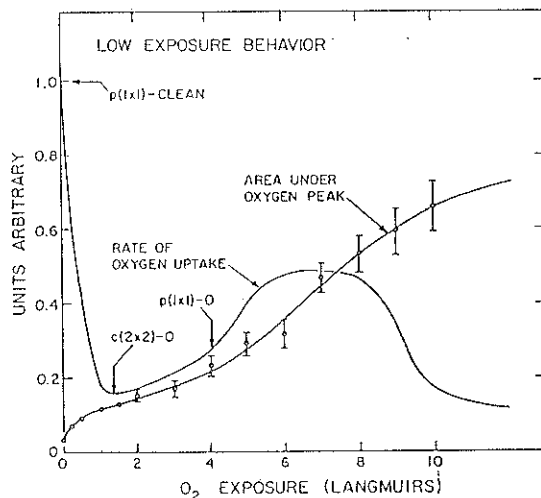


Fig. 8 Uptake and rate of uptake of oxygen on Fe (100). Change in LEED pattern have been indicated¹⁰⁾.

ている¹²⁾。

SUS 304 鋼の室温における初期酸化が表面偏析をした S と P によって影響を受ける様子を Fig. 9 に示す。

S 偏析表面は 800°C で真空加熱をして、また P 偏析表面は 650°C で真空加熱をしてそれぞれ作成した。清浄表面は Ar イオンスパッタによって作成した。酸化は $1.3\times 10^{-7}\text{Pa}$ (全圧) の酸素を含む雰囲気中で進行させた。表面の酸素濃度は酸素の KLL オージェピーク (510 eV) を用いて測定した¹³⁾。S と P の存在によって酸素の吸着のスタートが大幅に遅れている。S が偏析した Fe 表面の仕事関数の変化 ($\Delta\phi\sim 0.5\text{ eV}$) から類推して、S への電荷移行が考えられ、表面における分極効果が加わって酸素の付着確率が低下したためであろう。

表面の酸素濃度の測定に AES を用いるとき、電子ビーム照射効果によって付着確率が変化することが指摘されている。XPS による測定との照合から、S 偏析表面の酸化は、AES の測定で見出されたよりも更に遅延することが明らかとなった¹⁴⁾。

4. あとがき

同一の高温酸化現象でも、その結果がポジティブに評価される場合と逆にネガティブに評価される場合とがある。半導体のプロセス技術の一つである熱酸化薄膜の作成においては高温酸化は目的をもった処理方法である。

高温酸化がネガティブに評価される代表的事例は高温腐食である。

本稿では高温酸化の中に両者を含めて、また高温の範囲として室温も含めて、初期過程において二つの話題を

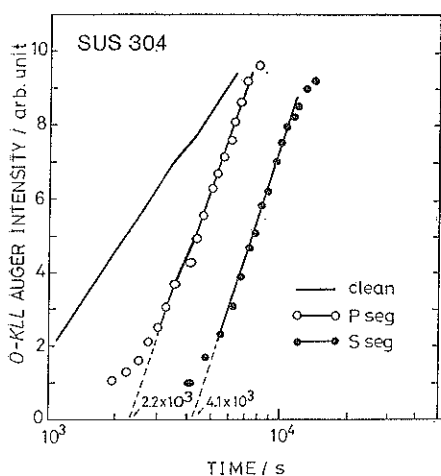


Fig. 9 Uptake of oxygen on SUS 304 showing surface segregation effect at room temperature oxidation¹²⁾.

紹介した。

耐熱合金の上に形成したスケールの密着機構と希土類元素の添加効果、金属と酸化物の密着性に及ぼす界面偏析イオウの影響など、高温酸化における未解決の問題は未だ多い。その一方で、高温酸化過程をより精密に制御するニーズが増えている。

高温酸化の研究の今後の進め方として、科学的考察を深めるとともに、現象の本質を洞察した単純な系による単純な条件下での実験と現実に近い複雑な系による複雑な条件下での実験を結びつけるシミュレーション実験の

工夫が必要である。加えて、多元系の物性値や合金中の酸素の溶解度や拡散係数値などの基礎的データの蓄積が不可欠である。

文 献

- 1) B. Chattopadhyay and G. C. Wood: *Oxid. Met.* **2**, 373 (1970).
- 2) C. Wagner: *J. Electrochem. Soc.* **99**, 369 (1952); **103**, 627 (1956).
- 3) D. P. Whittle and G. C. Wood: *J. Inst. Metals* **96**, 115 (1968).
- 4) D. P. Whittle and G. C. Wood: *Brit. Corrosion J.* **3**, 294 (1968).
- 5) G. C. Wood and B. Chattopadhyay: *J. Inst. Metals* **98**, 117 (1970).
- 6) K. Ishiguro and T. Homma: "High Temperature Corrosion", ed. R. A. Rapp (NACE, Houston, TX, 1983).
- 7) 腐食防食協会編: "防食技術便覧" (日刊工業, 1986) p. 882
- 8) 大島一英: 修士論文 (東京大学, 1983).
- 9) 竹森 信: 学位論文 (東京大学, 1984).
- 10) C. F. Brucker and T. N. Rhodin: *Surface Sci.* **57**, 523 (1976).
- 11) A. T. Fromhold, Jr.: "Theory of Metal Oxidation", Vol. 1 (North-Holland, 1976) p. 34.
- 12) K. Ueda and R. Shimizu: *Surface Sci.* **43**, 77 (1974).
- 13) 本間禎一, 藤田大介: 第 99 回日本金属学会講演概要 (1986).
- 14) 藤田大介, 未発表. 一部は鉄鋼基礎共同研究会・高純度鋼部会 (部会長 木村 宏) に報告 (1988).