

討26 鉄・クロム系合金における表面酸化状態のAESによる評価

東大 生研 ○ 田中 彰博・本間 禎一

[序]

鉄・クロム系合金はステンレス鋼の基礎系であり、ステンレス鋼においては、その表面酸化皮膜が大きな役割を果たしている。従ってこの系の酸化状態を評価する手法は実用的に極めて重要であると考えられる。特にクロムは耐食性に重要な役割を果たしており、状態を考慮しつつクロムの量を評価することが必要であると考えられる。ところがよく知られているように、クロムはその最も感度の高いオージェピークが酸素と重なっており、しかも状態の変化を最も良く反映し易いLVVオージェピークは感度が余り高くなく、鉄の低エネルギー側のオージェピークと重なってしまう。Fig. 1 にクロム及び鉄を中心とした遷移金属のオージェピーク位置を示した。いわゆる三連ピーク以外の小さなピークが複雑に重なっていることが判る。こういった場合の手法としては、スペクトルの合成法¹⁾は最も有力な手法であると考えられる。本報ではスペクトルの合成法を用いた定量的評価の可能性について、鉄・マンガン合金の例²⁾に引き続き、鉄・クロム系について、酸素を加え検討を行おうとするものである。

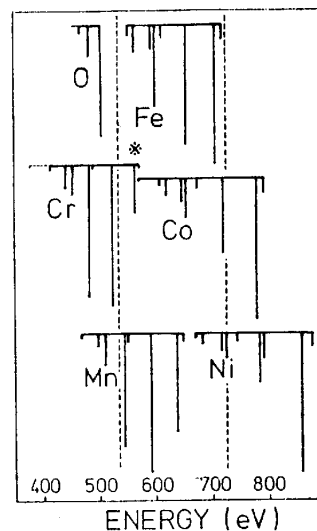


Fig. 1

Auger peak energies of transition metals around iron. At the * marked Cr LVV overlapped by iron.

【評価の手続】

(1) 基準スペクトルの準備

鉄・クロム単体および合金と、それぞれを酸化した試料を準備し、同一条件の測定を実行する。なお各酸化試料はTable 1の条件で作成した。

(2) 測定条件

オージェスペクトルの測定に用いた装置は、ANELVA製EMAS-IIである。測定条件は次の通りである。[一次電子エネルギー：5 keV / 一次電子電流：20~25 μ A / ビーム径：約0.1 mm / 電子増倍管(チャンネルトロン)動作電圧：2.7 kV / CMA変調電圧：1.0 V_{p-p} (エネルギーにして1.6 eV) / ロックインアンプの時定数：1 秒 / エネルギー掃引速度：1/3 eV S⁻¹]。ここで変調電圧の決定は、分解能との関係から計算される歪率³⁾とクロムのオージェピーク強度の変調に対する係数 Fig. 2 とから、1.0 V_{p-p} (1.6 eV) を採用した。また時定数による歪を避けるために、時定数に関する補正⁴⁾を行った。

Table.1 Oxidation conditions

sample	temp/K	Po ₂ × 10 ² /Pa	time/kS
Cr	1000	1.2	2
Fe	760	1.2	9
Fe-Cr	1000	1.2	2

(3) 試料の交換に伴うCMA

位置の調整

1.8 keV の電子を試料に入射し、これの弾性散乱ピークの形状を測定することによりCMA位置を定めた。

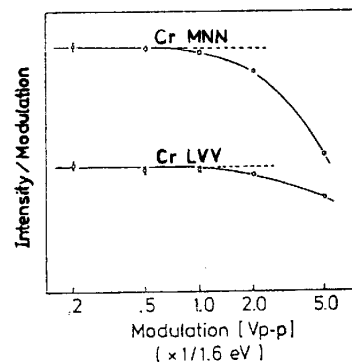


Fig. 2

A coefficient of intensity-modulation for Cr LVV Auger peak. Peak intensity is proportional to modulation below 1.0 V_{p-p} (1.6 eV)

ピーク形状の判断基準としては、Fig. 3 "A"のように、ピークが比較的上下対称に近い形状をとり、しかも十分に滑らかであるような場合とし、以下その形状を基準として、なるべく近い形状となるようにCMA位置を定めた。"B"や"C"のような場合は、たとえ強度が最大となったとしても不採用とした。

【スペクトル合成による濃度評価】

系に酸素を含まないような場合には、クロムにおける2つの高感度オージェピークがそれぞれ単独に観察できる。従って量的な評価は比較的容易であり、ピーク高さを基礎として合成の系数を定めた場合には、これらの値は原理的に感度係数を用いた場合と一致する。

(1) 鉄クロム合金系のシミュレーション

この場合、酸素が存在しないときには、クロムの主ピークと鉄のピークの間には重なりがほとんど存在しないので、量比を求めるという目的での

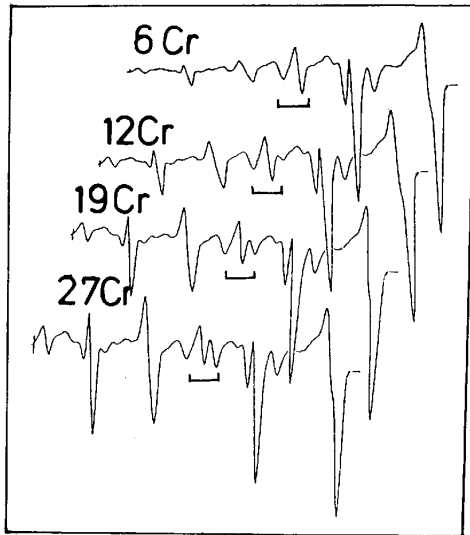


Fig. 4
A finger print of Fe-Cr alloys, Cr concentrations from 6% to 27%.

スペクトル合成の利点は少い。しかし、Fig. 4のようにオージェスペクトルの合成モデルを作っておき、ピークの重なった(Fig. 4: L)部分を指紋照合によるだけで、かなりの精度で量比を求めることが可能である。Fig. 5 (b)は18Cr合金のスペクトルであるが、Fig. 4との照合により視覚的に把握することの出来る利点はある。

一方Fig. 5のように合金スペクトルのシミュレーション、合金スペクトル、これらの差の3つのスペクトルを検討すると、650eVに存在する差のスペクトル(Δ)は微分ではなく、比例成分でもないことから、合金成分間の何らかの状態を示唆している可能性がある。

この点についてはスペクトルの解析法等を含めて更に検討が必要である。又ピーク幅が違って観察されているために、微分成分の形式で観察されている部分(*)の原因は、装置上の問題よりもクロムのピーク幅が純金属である場合(a)と合金化された場合(b)とで異なっていることによる可能性が大きい。山から谷までの幅を読み取ったところ、純クロムでそれぞれ(5.2eV/8.9eV)と観察され、合金クロムではそれぞれ(3.8eV/7.8eV)であった。又、(Δ)で示す鉄のピークについても類似の差がある模様であり詳細な検討が必要である。

(2) クロム酸化物/クロム系のシミュレーション

Table 1の条件により作成したクロムの酸化皮膜からのスペクトルと、これをアルゴンイオンエッチングにより掘り抜いたクロムからのスペクトルにより基準スペクトルを求め、これらによって10%刻

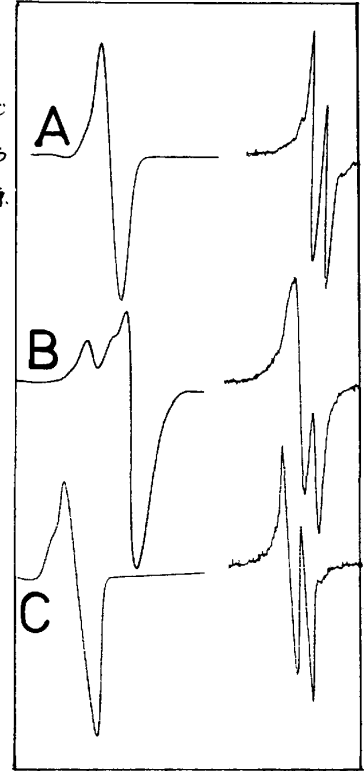


Fig. 3

CMA alignment with elastically scattered peak.

- A: Adopted peak profile of elastically scattered electron corresponding to the point A.
 - B: Maximum Hp-p is obtained at the point B.
 - C: At the counter position of B centered by A.
- Ag spectra are corresponding to each points.

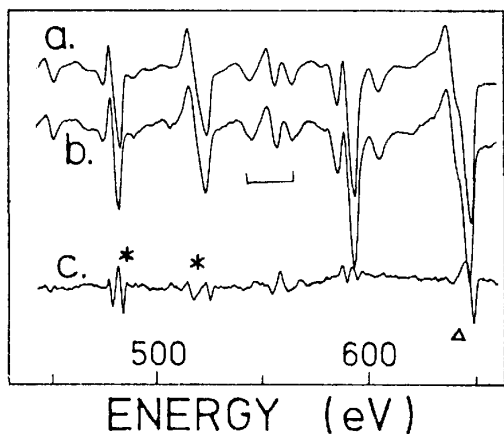
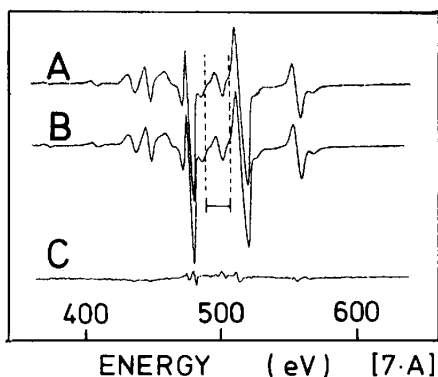


Fig. 5

Difference spectrum (c) is made from simulating spectrum (a) and original one. Two *-marked peaks are differential terms and Δ-marked one is not only the proportional term. Differential terms are the results of the different widths of Cr profiles between a (pure Cr) and b (alloy Cr).



[7-B]

Fig. 7

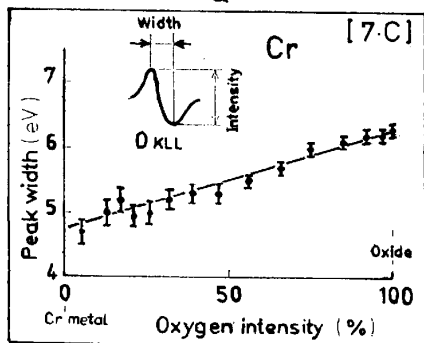
Simulations for chromium oxide/metal system

[7-A] A: Simulation as 16% oxide + 84% metal

B: Experimental result
C: Difference from B to A (A-B)

[7-B] Magnified view of oxygen. These show that oxygen width of A is more broadened than that of B.

[7-C] A correlation between oxygen width and intensity.



みに照合スペクトルを作成した(Fig.6)。この手法により作成する基準スペクトルは、装置条件を一定に保つことが比較的容易なので、信頼性の高い基準スペクトルを得ることが可能である。定量性について考察すると、鉄やクロムの場合には酸素がオージェピーク強度に占める割合が大きいため、金属部分のスペクトルは相対的に感度が下ってしまう。このため量比を評価する場合高酸化物濃度側で分解能が高く、金属上に少量の酸化物が存在するような場合には酸素が量の評価に使えるとき以外は濃度分解能は低い。即ち、選択的にクロムだけの酸化が行われるような場合には、酸素のピークを用いての評価が可能である。一方、鉄・クロム共に酸化物を形成するような場合についてはクロムにおける酸化物量比を酸化物の少ない側で決定するには困難が伴うであろう。

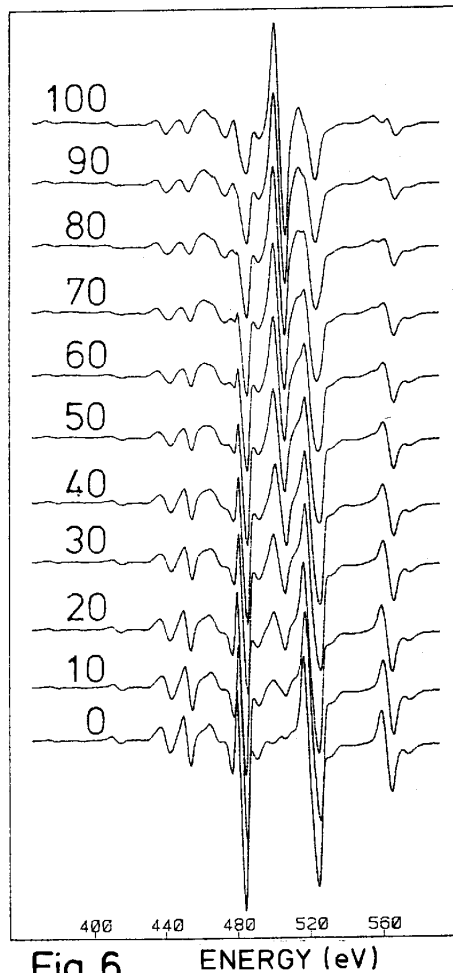


Fig. 6

Simulated fingerprint patterns for chromium oxide/metal system

「クロムの状態についての検討」

エッチングを行い、クロムの下地が出てくるにつれ酸素ピークの形の変化が観察された(Fig.7)。即ち Fig.7-A に示す程度にスペクトルのシミュレーションを行い酸素のピーク幅を測定したところ、この場合には初期状態よりも 1.1 ± 0.2 eV 程度ピーク幅が狭くなっていた。初期酸素に対するピーク強度比によってピーク幅を測定したものが Fig.7C である。更に、クロムの酸化状態の違いに対するピーク形状の変化例を Fig.8 に示す。a は 1000K 付近の高温で真空中酸化されたものであり、b はアルゴンイオンエッチングにより一担皮膜

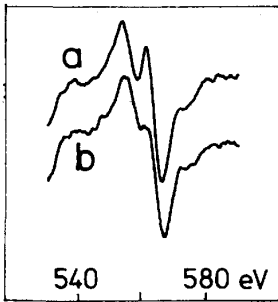


Fig. 8

Auger profiles of two different chromium oxides (Cr LVV transitions)
 a: 1000K 1.2×10²Pa 2kS
 b: R.T. 1.0×10⁵Pa 3kS
 by O₂

を取り去った後に室温で約200Lの酸素を付着させたものである。室温での酸化によるものは、ピーク幅の拡大が特に下半分のピークで顕著であり、この結果はっきりとした分離は観察されなくなっている。この場合変調を5V_{PP}(8eV)とすると、aの試料でも2つのピークを分離して観察することが難しくなるので測定条件の選択には注意を要する。

(3) 鉄酸化物/鉄系のシミュレーション

鉄酸化物/鉄系の場合にも作業の手順はクロムと同様である。ここでは手順を少し変えて減算による推察を行う⁵⁾。真空中で作成した酸化薄膜は鉄の3つのオージェピークの強度比からFe₃O₄が主成分であると推定された(Fig.9 b)⁶⁾。この試料をアルゴンイオンでエッチングを行い、エッチング途中の試料を濃度

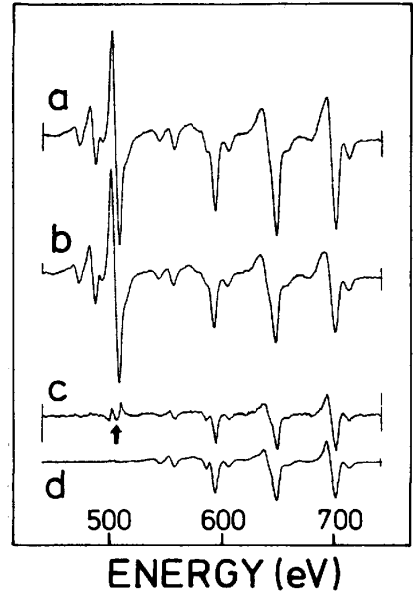


Fig. 9

Auger spectra of Iron oxide/metal system.

- a: Sample spectrum etched by Ar⁺ ion (1 keV)
- b: Oxide spectrum
- c: Difference (a-b)
- d: Pure iron

with these spectra, b sample is estimated at 75% oxide/25% metal.

解析用の試料とした。aのスペクトルから各ピーク位置と大きさを合わせてbのスペクトルを差引いた(Fig.9c)。このスペクトルを純鉄のスペクトル(Fig.9d)と比較することにより各濃度を求めた。この結果bのスペクトルの場合には酸化物が75%、純鉄が25%と推定される。

一方 Fig.9cに矢印で示した部分は酸素のピーク幅が異なっていることによるものである。酸素のピーク幅の変化は酸化物で8eV程度でありエッチングに伴って6.3eV程度まで減少した。

(4) 鉄酸化物/クロム酸化物系

鉄・クロム合金を酸化することにより試料を作成し、エッチングによるスペクトルの変化を観察した(Fig.10)。このとき、初期の段階から、鉄のピーク上に純金属に特有のピークがわずかながら観察されている。これとクロムの酸化物ピークをFig.8 aのタイプとして差引くと、鉄酸化物/鉄系のスペクトルが残る。ところが、このスペクトルは準備したFe₃O₄のスペクトルとは一致せず、Fe₂O₃が中心成分ではないかと考えられた。今回はFe₂O₃の基準スペクトルを準備出来なかったため、シミュレーションのFe₂O₃の部分を実行できなかった。

Fig.10の領域2から3にかけて、クロムは酸化物から、酸化物/金属混合状態となってゆく。この系の測定は、鉄・クロム・酸素の全体に関する解析技術が要求されるので、更に検討を進めたい。

【まとめ】

- (1) 合金化・酸化等に伴うスペクトル幅の変化は状態評価のひとりの指標となる可能性がある。
- (2) 定量的な表面キャラクタリゼーションを行うために電子分光実験の測定条件に関する検討は重要である。
- (3) 下地金属上に小被覆率の酸化物が形成されているような系の酸化物の定量は難しい。
- (4) 鉄/クロム系の表面解析手法としてスペクトルの合成法が有効であると考えられる。
- (5) 超高真空用材料としてのステンレス鋼の表面処理に関して重要な知見が得られた。

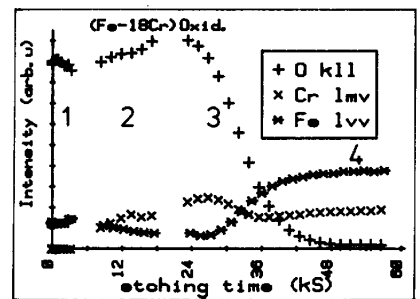


Fig.10

An etching profile of oxidized Fe-Cr alloy.

参考文献

- 1) 田中・本間: 鉄と鋼 70 (1984) S1048
- 2) 田中・本間: 鉄と鋼 70 (1984) S1049
- 3) 田中・本間: 生産研究 32 (1980) 476
- 4) 田中・本間: 真空 26 (1983) 846
- 5) J.T.Grant et al.: Surface Sci. 51 (1975) 318
- 6) 石黒・本間: 日本金属学会誌 45 (1981) 360