

ラマン分光法を用いた高温酸化皮膜の “その場”観察装置の開発

成島 尚之*・菊池 直樹*²・丸山 誠*³・嵐 治夫*・仁科 雄一郎*⁴・井口 泰孝*

Development of “In-situ” Observation System for Oxide Films Formed during Thermal Oxidation Using Raman Spectroscopy

Takayuki NARUSHIMA, Naoki KIKUCHI, Makoto MARUYAMA, Haruo ARASHI, Yuichiro NISHINA and Yasutaka IGUCHI

Synopsis : In-situ observation system for oxidation films using laser Raman spectroscopy was constructed and the growth process of oxide films during thermal oxidation of Fe-6.5mass%Si alloy at 1073K in O₂, CO₂ and CO-CO₂ (P_{CO}/P_{CO₂}=1) atmospheres was investigated. In-situ Raman spectra of the oxide films formed in these atmospheres could be obtained using the system with an SN-filter and a chopper unit to reduce the effect of Rayleigh scattering and thermal radiation. In a CO₂ atmosphere strong Raman peaks of Fe₃O₄ and α-Fe₂O₃ were observed even in the early stage of oxidation of the alloy, which suggested that the oxidation rate in the CO₂ atmosphere was higher than that in the O₂ or CO-CO₂ atmosphere. Since the difference of oxidation behavior in these atmospheres was not detected by thermogravimetry, the usefulness of the system at high temperatures was confirmed.

Key words : oxidation ; Raman spectroscopy ; in-situ observation ; surface analysis ; iron ; silicon ; silica ; oxide film.

1. 緒言

金属やセラミックスの耐酸化特性は酸化により材料表面に形成される酸化皮膜の種類、性状により支配される¹⁾²⁾。耐酸化特性に優れた材料の開発や酸化皮膜制御のためには、形成される酸化皮膜の観察が不可欠である。その際に酸化皮膜の形成過程を“その場”観察できれば、皮膜の分析、評価ばかりでなく酸化機構解明のためにも有効である。高温における造膜過程のその場観察には赤外分光法³⁾やエリブソメトリー⁴⁾等による報告がある。しかしながら、それらの方法では実際に耐熱合金の酸化が問題となる1000K以上における高精度の酸化皮膜分析は難しい。

1000K以上の酸化過程で形成される酸化皮膜をその場観察するための有効な方法の一つにレーザを利用したラマン分光法がある。著者らは、これまでラマン分光法を用い高温におけるジルコニアの変態⁵⁾や溶融アルカリ珪酸塩の構造⁶⁾を明らかにしてきた。一方、セラミックスの乾燥酸素中⁷⁾⁸⁾や湿潤酸素中⁹⁾における高温パッシブ酸化についても酸化速度測定やX線分析、電子顕微鏡による酸化皮膜観察を行い、酸化速度(酸化機構)と酸化皮膜性状の関連を検討してきた。さらに、ラマン分光法を利用して酸化皮膜の形成過程、

酸化進行に伴う酸化皮膜性状変化をその場観察できれば、材料の酸化機構に関する新たな知見が得られることが期待される。セラミックスの高温酸化が問題となるのは1500K以上であるので、現段階ではセラミックスの高温酸化過程のその場観察は困難である。一方、耐熱合金の酸化は1000K程度でも進行することからFe基合金酸化皮膜のラマン分光法によるその場観察の報告例はいくつかある^{10)~15)}。しかしながら、ラマンスペクトル測定には励起光としてレーザが用いられているものの、ラマン散乱光は一般に微弱で高温における酸化皮膜の解析には不十分な点も多く、また雰囲気等の酸化条件に関する検討が行われていない等の問題点も多い。

そこで本研究ではラマン分光法を用いた1000K以上の高温で形成された酸化皮膜のその場観察システムを構築することを目的に、研究の第一段階として純Feおよび耐酸化特性向上のための基本的な添加元素であるSiを含有したFe基合金の高温酸化皮膜形成過程のその場観察を行う。また、熱重量法、X線回折法(XRD)、X線光電子分光法(XPS)等を併用し高温酸化の研究におけるラマン分光法の有用性についても検討する。

平成6年10月20日受付 平成7年2月10日受理 (Received on Oct. 20, 1994; Accepted on Feb. 10, 1995)

* 東北大学工学部 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Aoba-ku, Sendai 980-77)

* 2 東北大学大学院生 (現:川崎製鉄(株)) (Graduate Student, Tohoku University, Now Kawasaki Steel Corp.)

* 3 東北大学大学院生 (Graduate Student, Tohoku University)

* 4 東北大学金属材料研究所 (Institute for Materials Research, Tohoku University)

2. 実験方法

2.1 試料

酸化実験用試料としては、純Fe (添川理化学(株)製、純度99.99%) およびSiを6.5mass%含有するFe-Si合金 (Fe-6.5Si合金, NKK(株)製)を用いた。試料形状はそれぞれ20mm×10mm (t=0.2mm) および15mm×10mm (t=0.2mm)の板状である。エメリー紙およびアルミナによる研磨で試料表面を鏡面状まで仕上げた後、アセトンおよびエタノール中で超音波洗浄し酸化実験に供した。

2.2 ラマン散乱光測定

Fig. 1 にラマンスペクトル測定システムおよび加熱炉の概略を示す。励起光にはArイオンレーザ(GLG3200, NEC製)、波長514.5nmを用いた。酸化皮膜からのラマン散乱光は微弱で、特に高温ではバックグラウンドの上昇が予想されるので、フォトチョッパー (sampling time: 2.5ms) により熱放射光の除去を試みた。分光器にはラマン散乱光の強度確保を目的に、シングルモノクロメータを採用した。シングルモノクロメータは、一般に分解能が悪く迷光除去率が低い。本研究では高温測定を行うので特に低迷光除去率が問題となる。そこで今回はSN (Super-notch)-フィルタを使用した。SN-フィルタはレイリー光による迷光を除去できるので、シングルモノクロメータを使用する場合に有効である。

加熱炉は

- ①光学系に組み込むためコンパクトであること、
- ②試料均熱性に優れ酸化雰囲気制御可能であること、

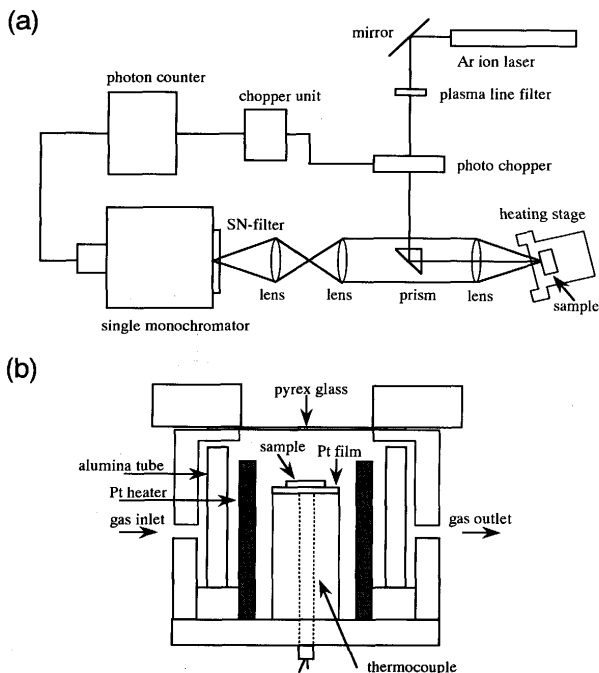


Fig. 1. Schematic diagram of (a) optical arrangement and (b) heating stage for measurement of Raman spectrum.

③試料位置を変化させられること、等を考慮し設計した。全体はステンレス鋼製で、散乱光採取用窓にはパイレックスガラスを用いた。試料の加熱は白金線により行い、酸化温度は1073Kとした。試料は白金箔上に設置され、酸化温度はPID制御器により ± 0.5 Kの範囲で保持した。試料温度は白金箔直下のPt/Pt13%Rh熱電対により測定した。昇温はArまたはAr-10% H_2 雰囲気中、昇温速度4K/minで行った。試料温度が安定した後、雰囲気気を O_2 , CO_2 または $CO-CO_2$ ($P_{CO}/P_{CO_2}=1$)に切り換え酸化実験を開始する。これらのガスは十分精製した後に用いた。実験終了後、試料温度を4K/minで降温した。

2.3 酸化速度測定および試料観察

熱天秤⁷⁾を用い、酸化による試料の質量変化を連続的に測定することにより酸化速度を評価した。酸化温度、酸化雰囲気等はラマンスペクトル測定時と同様である。また、XRD (CuK α , Niフィルタ, RAD-C, 理学電機(株)製)およびXPS (ESCA-850, (株)島津製作所製)により酸化後の試料表面観察を行った。

3. 結果および考察

3.1 予備実験

酸化実験に先立ち、高温ラマンスペクトル測定時の積算時間に関する検討を行った。Fig. 2 は比較的強いラマン線を有する単結晶Siウエハの、Ar中、1273Kにおけるラマンスペクトルと1ステップ (Fig. 2では 0.5cm^{-1})当たりの積算時間の関係を示したものである。12.5s (5000サイクル)まで積算時間増加の効果が顕著であったので、積算時間は12.5sと決定した。

次に、ラマン分光法による相変化追跡の予備実験として、クリストバライトの変態について検討した。Fig. 3 は室温 (低温型, α -クリストバライト)と573K (高温型, β -クリストバライト)におけるクリストバライトのラマンスペクトルであ

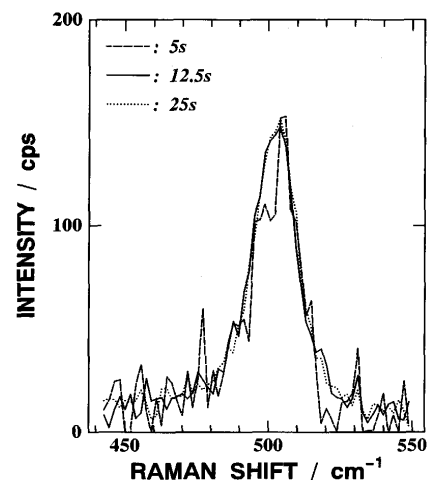


Fig. 2. Effect of sampling time on Raman spectra of Si wafer at 1273K.

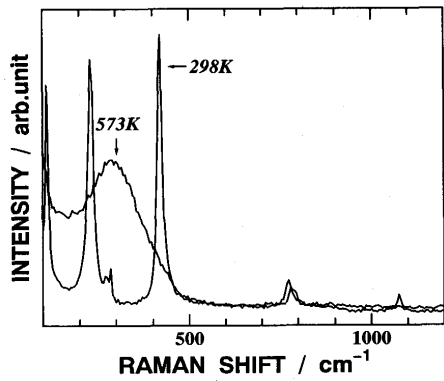


Fig. 3. Raman spectra of cristobalite at 298K and 573K.

る。 α 型と β 型で明瞭なスペクトルの違いが観察された。また $\alpha \rightleftharpoons \beta$ の変態温度は515~535K付近で、従来の報告値¹⁶⁾¹⁷⁾(473~543K)と一致していることがわかった。

3・2 標準スペクトル

Fig. 3に示したクリストバライト以外に本実験の酸化過程で形成される可能性のある酸化物は $Fe_{1-x}O$, Fe_3O_4 , $\alpha-Fe_2O_3$, fayalite(Fe_2SiO_4), 非晶質 SiO_2 である。これら酸化物のラマンシフトの報告値をTable 1にまとめて示す^{18)~24)}。 Fe_3O_4 , $\alpha-Fe_2O_3$ および非晶質 SiO_2 に関してはTable 1以外にもいくつかの報告があるが、いずれもTable 1と比較的良好一致している。 $Fe_{1-x}O$ のラマン線に関しては一例報告があるものの¹²⁾, そのスペクトルは Fe_3O_4 によるものと仮定しても矛盾しないことから、レーザー照射による加熱で $Fe_{1-x}O$ が Fe_3O_4 へ酸化された可能性もある²⁵⁾。本研究においても、Feと Fe_2O_3 から合成した $Fe_{1-x}O$ からはラマン線が得られず、レーザーパワーの増加に伴い、 Fe_3O_4 , $\alpha-Fe_2O_3$ のラマン線強度が増加した。 Fe_3O_4 についても、レーザー照射により Fe_2O_3 に酸化される可能性がある。この酸化反応は試料形態に大きく依存する。粉末状 Fe_3O_4 ではレーザーパワー50mW以上で Fe_2O_3 への酸化が観察されるのに対し、表面の平滑なペレット状の場合には150mW程度でも酸化されなかった。SUS304Lの酸化過程を室温におけるラマン分光法により調べた松田ら²⁶⁾は試料表面保護を目的に、試料表面におけるレーザーパワーを30mW以下に抑えている。高温でのラマンスペクトル測

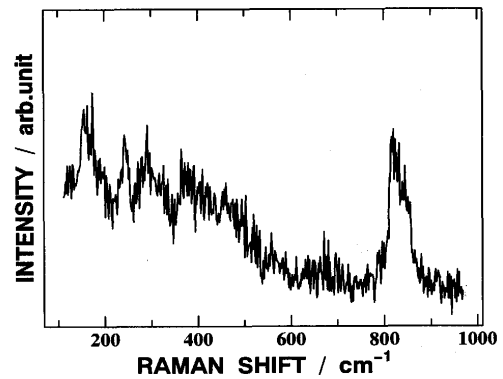


Fig. 4. Raman spectrum of fayalite (Fe_2SiO_4).

定の場合にはレーザー照射による酸化は室温より緩和されるが、本研究でも酸化防止を目的に測定用レーザーパワーを100mW以下とした。1073Kにおいて試料位置に熱電対を設置した際の100mWのレーザー照射による熱電対温度の上昇は2~3Kであり、本実験を行う上でその影響は無視できると考えられる。fayaliteのラマン線の報告はCooney and Sharma²²⁾によりなされている。本研究においても、状態図²⁷⁾を参考に $Fe_{1-x}O$ および SiO_2 粉末より合成したfayaliteのラマンスペクトル測定を行ったところ(Fig. 4)彼らの報告値と良く一致したスペクトルが得られた。

3・3 高温酸化皮膜のその場観察

Fig. 5に、Fe-6.5Siの室温およびAr中またはAr-10% H_2 中において1073Kまで昇温したときの試料表面のラマンスペクトルを示す。600 cm^{-1} 近傍に見られるピークは、本システムにおいて例えばサファイア等でも現れることからgrating ghostと考えられた。grating ghostは試料表面状態等によっても変化するためその強度、波数範囲を厳密に確定できなかった。600 cm^{-1} 近傍には Fe_3O_4 のラマン線が存在するので、帰属の際には十分な注意が必要である。また、Fig. 5よりAr中で昇温した場合には昇温過程で既に $\alpha-Fe_2O_3$ の形成が確認されたので、以降、昇温の際には雰囲気中の酸素ポテンシャル低下を目的にAr-10% H_2 を使用した。

1073K, O_2 中においてFe-6.5Siおよび純Fe上に形成された酸化皮膜のラマンスペクトルをFig. 6に示す。0.6ks経過後、純Feでは既に $\alpha-Fe_2O_3$ の明瞭なラマン線が観察される

Table 1. Raman shift (cm^{-1}) of oxides.

Oxides	Fe_3O_4 (theoretical)	Fe_3O_4 (single crystal)	Fe_2O_3 (single crystal)	Fe_2O_3 (polycrystal)	Fe_2SiO_4 (glass)	Fe_2SiO_4 (crystal)	SiO_2 (amorphous)	SiO_2 (amorphous)
Raman shift (cm^{-1})	676 550 420 320 298	672 542 410 318	612 500 413 298 293 245 226	613 500 412 299 247 225	900 632	906 850 825 373 298 250	1200 1065 800 600 490 410 60	1152+1202 1059 980 890 794+836 605 495 440
Ref.	18	19	20	21	22	22	23	24

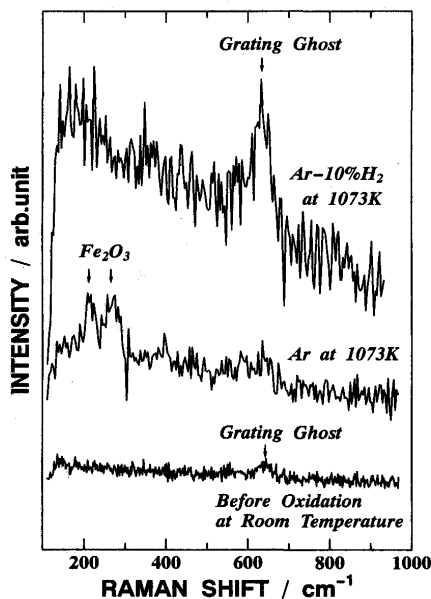


Fig. 5. Raman spectra of Fe-6.5Si before oxidation test at 298K and at 1073K.

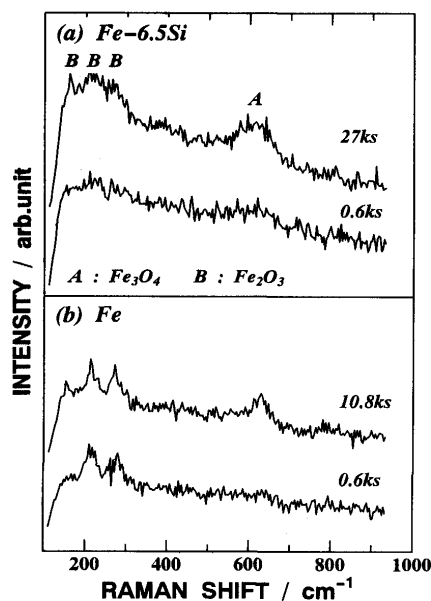


Fig. 6. In-situ Raman spectra of (a) Fe-6.5Si and (b) Fe at 1073K in O_2 atmosphere.

のに対し、Fe-6.5Siでは27ks経過しても α - Fe_2O_3 のラマン線はブロードであり、Fe-6.5Siが純Feと比較して優れた耐酸化特性を有していることがわかる。Fig. 7に1073K、 O_2 中におけるFe-6.5Siと純Feの酸化による質量変化を比較して示す。Fe-6.5Siでは酸化による質量変化はほとんど観察されず、ラマンスペクトルから予想される通り両者の酸化速度には大きな違いが見られた。乾燥 O_2 雰囲気や乾燥大気中では、熱重量法や酸化皮膜厚さ測定によりFeへのSi添加に伴う耐酸化特性向上が報告されている^{328)~33)}、本研究においても鉄酸化物のラマン線に着目することによりFe-6.5Siの良好な耐酸化特性を示すことができた。従来、ラマン分

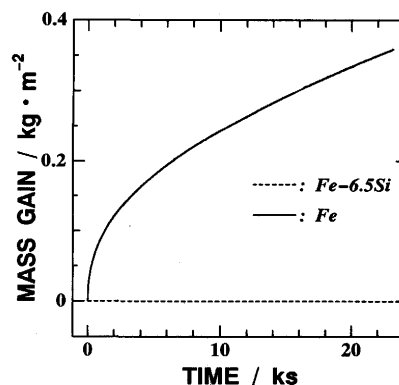


Fig. 7. Mass change due to the oxidation of Fe-6.5Si and Fe at 1073K in O_2 atmosphere.

光法による1000K以上の高温における鉄合金酸化皮膜のその場観察はFarrow and Nagelberg¹¹⁾およびFabisら¹²⁾によって報告されているが、いずれも $300cm^{-1}$ 以下の波数域ではレイリー光の影響により明瞭なラマン線が得られていない。本実験では、SN-フィルタおよびフォトチョッパーを用い、レイリー光や熱放射光によるバックグラウンドの上昇を抑えることにより低波数域における α - Fe_2O_3 のラマン線(Fig. 6のラマン線B)を検出することができた。

Fig. 8にFe-6.5Si合金を1073K、 O_2 中において43.2ks酸化させた後の試料表面上に形成された酸化皮膜の厚さ方向のXPSスペクトル(Si2p)変化を示す。103eVの結合エネルギーは SiO_2 に対応し、98eVはSiに対応する。酸化皮膜最表面(エッチング時間、 $T_E=0$)には SiO_2 の存在が確認される。しかしながら、 $T_E=120s$ では103eVのピークは観察されず、酸化皮膜は鉄酸化物のみで形成されていることがわかる。エ

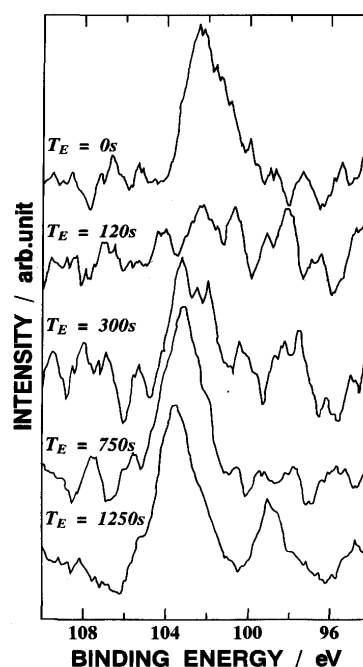


Fig. 8. Si 2p XPS spectra of Fe-6.5Si oxidized at 1073K in O_2 atmosphere for 43.2ks.

ッチング速度は数nm/minであるから、最表面に存在するSiO₂の厚さは10nm以下と推察される。また、酸化前の試料表面にも同程度のSiO₂が観察されたことから、最表面のSiO₂は酸化前から既に存在していたものと考えられる。T_E=300sでは、再びSiO₂が観察され、T_E=1250sではSiO₂に加えSiのピークもあることから、酸化皮膜/合金界面にもSiO₂が存在することがわかる。Woodら³³⁾は1473Kにおける酸化後の皮膜/合金(Fe-14Cr-3.7Si)界面に細粒から構成される実質的なSiO₂膜を報告し、Kumar and Douglass³¹⁾(Fe-14Cr-14Ni-1Si, 1273K)やTuck²⁹⁾(Fe-1.74Si, 1253K)も皮膜/合金界面に不連続SiO₂相の存在を報告している。彼らはいずれも界面に形成されたSiO₂が耐酸化性向上に寄与すると述べており、本研究でも純Feより優れたFe-6.5Si合金の耐酸化特性は最表面および酸化皮膜/合金界面に存在するSiO₂に起因すると考えられる。

Fig. 9に1073K, CO₂中におけるFe-6.5Si合金上に形成された酸化皮膜のラマンスペクトルの経時変化を示す。酸化開始から1.8ksで既にα-Fe₂O₃およびFe₃O₄が形成されており、その後酸化進行に伴いα-Fe₂O₃およびFe₃O₄の発達を観察される。Fig. 6に示したO₂中でのスペクトルと比較して、酸化初期から鉄酸化物が形成され始めていることがわかる。熱重量法により1073K, 各雰囲気下におけるFe-6.5Siの酸化速度測定も試みたが、速度論的な考察ができる程の酸化による質量変化は観察されなかった。また、1000K以上の高温において鉄基合金の高温酸化皮膜形成過程に及ぼす雰囲気の影響をラマン分光法を用いて検討している報告は見あたらず、雰囲気調整が容易な加熱炉を含む本ラマン分光システムの有用性が示された。

Tuck²⁹⁾はFe-1.74Si合金の1073~1273Kにおける酸化挙動を調べ、CO₂中では乾燥空気中よりも酸化速度が大きく、

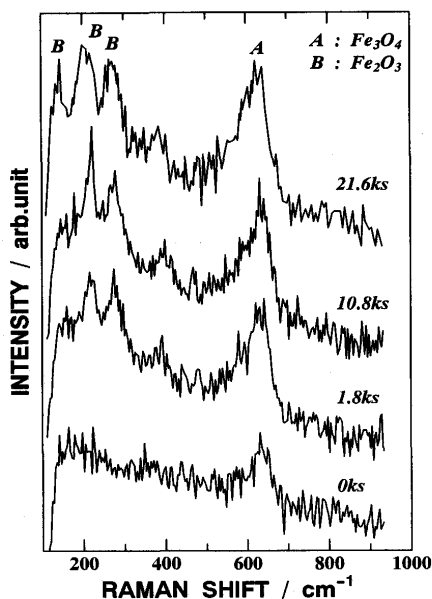


Fig. 9. In-situ Raman spectra of Fe-6.5Si at 1073K in CO₂ atmosphere.

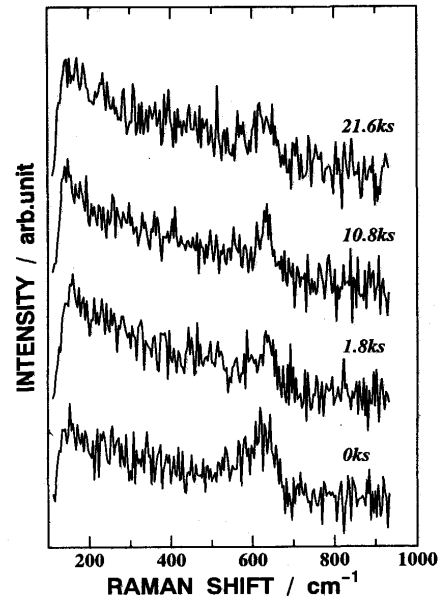


Fig. 10. In-situ Raman spectra of Fe-6.5Si at 1073K in CO-CO₂ atmosphere (P_{co}/P_{co2}=1).

酸化生成物としてfayaliteが形成されることを報告している。Logani and Smeltzer³⁴⁾³⁵⁾も1163~1273KでFe-1.52Si合金のCO₂中の酸化においてfayaliteの形成を確認している。しかしながら、本実験ではラマン分光法によるその場観察および酸化終了後のXRD分析においても酸化皮膜中にfayaliteの形成は確認されなかった。

Fig.10は1073K, CO-CO₂中 (P_{co}/P_{co2}=1, 全圧:0.1MPa)におけるFe-6.5Si上の酸化皮膜のラマンスペクトルである。21.6ks経過後も明瞭なラマン線が得られず、α-Fe₂O₃やFe₃O₄のラマン線が見られたO₂中やCO₂中とは酸化挙動が異なっていることがわかる。熱力学的にはP_{co}/P_{co2}=1の条件下では鉄酸化物としてFe_{1-x}Oが安定と予想される³⁶⁾が、Fe_{1-x}Oは標準物質でもラマン線が観察されていないので、CO-CO₂中における酸化では明瞭なラマン線が得られなかったと考えられる。

4. 結言

ラマン分光法を用いた高温における酸化皮膜のその場観察可能な装置の開発を目的に、Siを6.5mass%含有したFe-Si合金の酸化挙動をいくつかの雰囲気中で検討し、以下の結果を得た。

(1)1073Kにおいて合金表面上の酸化皮膜形成過程をラマン分光法によりその場観察することができた。本システムではSN-フィルタおよびフォトチョッパーを用いることによりレイリー光や熱放射光によるバックグラウンドの上昇を抑えることが可能となり、低波数域におけるラマン線も検出できた。

(2)ラマン分光法により、熱重量法では解析することが困難であった雰囲気(O₂, CO₂, CO-CO₂)の違いによるFe-

Si合金の酸化挙動の変化を検出することができた。

最後にFe-6.5Siを提供して頂きましたNKK(株)に深く感謝いたします。また、XPS分析を行って頂きました今井庸二博士および向田雅一博士(物質工学工業技術研究所)に謝意を表します。学部学生として研究遂行に御協力頂きました三井裕之工学修士(現：東北大学大学院)に感謝致します。なお本研究は文部省科学研究費補助金(平成5年度試験研究(B), No. 05555180)および日本鉄鋼協会(特定基礎研究会)の御援助を受けたことを付記し謝意を表します。

文 献

- 1) 斎藤安俊, 桐生 堅, 木村 孝, 天野忠明, 矢島聖使: 日本金属学会誌, **39** (1975), p.1110
- 2) 山中和夫, 松田恭司: 防食技術, **39** (1990), p.680
- 3) T.Wadayama, H.Shibata, T.Otani and A.Hatta: Appl. Surf. Sci., **78** (1994), p.93
- 4) 呉 徹, 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会誌, **58** (1994), p.448
- 5) M.Yashima, H.Arashi, M.Kakihana and M.Yoshimura: J. Am. Ceram. Soc., **77** (1994), p.1067
- 6) 櫻尾茂樹, 井口泰孝, 不破 祐, 仁科雄一郎, 後藤武生: 鉄と鋼, **68** (1982), p.1987
- 7) T.Narushima, T.Goto and T.Hirai: J. Am. Ceram. Soc., **72** (1989), p.1386
- 8) T.Narushima, R.Y.Lin, Y.Iguchi and T.Hirai: J. Am. Ceram. Soc., **76** (1993), p.1047
- 9) T.Narushima, T.Goto, Y.Iguchi and T.Hirai: J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990), p.3580
- 10) T.Otsuka, K.Kubo and N.Sato: Corrosion, **42** (1986), p.476
- 11) R.L.Farrow and A.S.Nagelberg: Appl. Phys. Lett., **36** (1980), p.945
- 12) P.Fabis, R.Heidersbach, C.Brown and T.Rockett: Corrosion, **37** (1981), p.700
- 13) J.C.Hamilton and R.J.Anderson: High Temp. Sci., **19** (1985), p.307
- 14) K.F.McCarty, J.C.Hamilton, D.R.Boehme and A.S.Nagelberg: J. Electrochem. Soc., **136** (1989), p.1223
- 15) K.F.McCarty: High Temp. Sci., **26** (1990), p.19
- 16) D.R.Peacor: Zeit. Kristall., **138** (1973), p.274
- 17) W.D.Kingery: Introduction to Ceramics, (1960), p.137 [Wiley, New York]
- 18) T.R.Hart, S.B.Adams and H.Tempkin: Proc. 3rd Int. Conf. Light Scattering in Solids. ed. by M.Balkanski *et al.*, (1976), p.254 [Flammarion Sciences, Paris]
- 19) L.Degiorgi, I.Blatter-Morke and P.Wachter: Am. Phys. Soc., **35** (1987), p.5421
- 20) R.Beattie and T.R.Gilson: J. Chem. Soc. (A), (1970), p.980
- 21) D.Thierry, D.Persson, C.Leygraf, D.Delichere, S.Joiret, C.Palotta and A.Hugot-Le Goff: J. Electrochem. Soc., **135** (1988), p.305
- 22) T.F.Cooney and S.K.Sharma: J. Non-Crystalline Solids, **122** (1990), p.10
- 23) M.Hass: J. Phys. Chem. Solids, **31** (1970), p.415
- 24) T.A.Michalske, D.Tallant and W.L.Smith: Phys. Chem. Glass., **29** (1988), p.150
- 25) I.C.G.Thanos: Electrochimica Acta., **31** (1986), p.811
- 26) 松田恭司, 日々野重晴, 山中和夫: 鉄と鋼, **79** (1993), p.48
- 27) Phase diagrams for ceramics, 2nd ed., ed. by M.K.Reser, (1969), p.60 [Am. Ceram. Soc., OH]
- 28) J.W.Evans and S.K.Chatterji: J. Electrochem. Soc., **106** (1959), p.860
- 29) C.W.Tuck: Corr. Sci., **5** (1965), p.631
- 30) A.Rahmel and J.Tobolski: Werkstoffe u. Korros., **16** (1965), p.662
- 31) A.Kumar and D.L.Dougllass: Oxid. Met., **10** (1976), p.1
- 32) 草開清志, 杉原俊英, 大岡耕之: 鉄と鋼, **77** (1991), p.123
- 33) G.C.Wood, J.A.Richardson, M.G.Hobby and J.Boustead: Corr. Sci., **9** (1969), p.659
- 34) R.Logani and W.W.Smeltzer: Oxid. Met., **1** (1969), p.3
- 35) R.Logani and W.W.Smeltzer: Oxid. Met., **3** (1971), p.15
- 36) Phase diagrams for ceramics, 2nd ed., ed. by M.K.Reser, (1969), p.39 [Am. Ceram. Soc., OH]