

# グロー放電分光法とラマン散乱分光法による ステンレス鋼薄酸化皮膜の構造別厚みの定量

古主 泰子\*・増田 正純\*<sup>2</sup>

Thickness Evaluation of Thin Multilayered Scale by Glow Discharge Spectroscopy  
Associated with Raman Spectroscopy

Yasuko FURUNUSHI and Masazumi MASUDA

**Synopsis** : To make oxidation behavior of stainless steel clear, an in-depth scale structure characterization method for multilayered scale formed on stainless steel using both Raman spectroscopy and Glow discharge optical emission spectroscopy (GDS) was developed. In this work, cold rolled Type 304 stainless steels containing 1.0 mass% Mn and 1.5 mass% Mn annealed at the temperature range from 1050°C to 1150°C were prepared to investigate growth mechanism of thin oxide layers of which thicknesses are about 100 nm. Each thickness of spinel structure layer and corundum structure was estimated by GDS on the basis of proposed thickness estimation model.

The main results obtained are as follows:

( 1 ) The growth rate of corundum structure layer was highly dependent on the annealing temperature than that of spinel, ( 2 ) the growth rate of spinel structure layer formed on 1.5 mass% Mn stainless steel was higher than that formed on 1.0 mass% Mn stainless steel, ( 3 ) the growth rate of corundum structure layer formed on 1.0 mass% Mn stainless steel was higher than that formed on 1.5 mass% Mn stainless steel, ( 4 ) the growth rate of corundum structure layer formed on 1.5 mass% Mn was highly dependent on the annealing temperature than that formed on 1.0 mass% Mn stainless steel.

**Key words** : Raman spectroscopy; glow discharge optical emission spectroscopy; stainless steel; annealing; oxidation; scale.

## 1. 緒言

ステンレス鋼の酸化皮膜の成長挙動は、焼鈍酸洗ラインでの焼鈍雰囲気・露点・焼鈍温度および均熱時間との関係で変化し、その後の酸洗性(脱スケール性)を左右する。特に冷延鋼板の連続焼鈍酸洗ラインでは、最終の表面品質を決定づけるため、皮膜の構造や成長挙動を知ることは極めて重要である。しかし生成する皮膜は多層構造で、しかも100 nm前後の厚さのため、有効な解析手段がなかった。たとえばX線を表面に対して一定の小角度で入射して表面近傍の情報を優先的に検出する薄膜X線回折法<sup>1)</sup>によっても情報が不足する場合があります。皮膜の成長挙動の調査は、これまで十分になされていない。

最近、半導体分野でデバイスの断面観察に広く使用されている集束イオンビーム装置(FIB: Focused Ion Beam)による鉄系試料の断面TEM観察法が開発され、この程度の皮膜を評価した報告がある<sup>2)</sup>。しかし、観察まで長時間を要し、多量の試料の評価には不向きである。

著者らは、分子分光法と表面分析法による深さ方向元素分析とを組合わせて、皮膜結晶構造の深さ方向解析を行う

方法を提案してきた<sup>3)</sup>。100 nm前後の皮膜を対象とする場合にはラマン散乱分光法<sup>4,5)</sup>と簡易・迅速分析をその特長とするグロー放電発光分光分析法<sup>6,7)</sup>(GDS: Glow discharge optical emission spectroscopy 以下GDSと略記)を、10数nmの場合にはフーリエ変換赤外分光法(FT-IR: Fourier transform infrared spectroscopy)と光電子分光法(XPS: X-ray photoelectron spectroscopy)の組合わせを推奨する<sup>8)</sup>。

本報告では、オーステナイト系ステンレス鋼の代表的な鋼種であるSUS304について、皮膜結晶構造の深さ方向解析を実施し、GDSにより構造別に厚みを定量<sup>9)</sup>することにより、焼鈍条件(焼鈍温度×均熱時間)およびMn量の関係で、スケールの成長速度を整理した。

## 2. 分子分光法による酸化膜の構造解析

酸化皮膜の構造は、X線回折法によるスピネルとコランダム比率で議論されるのが一般的であるが、ステンレス鋼薄酸化皮膜の構造解析手法としては不十分な場合がある。Fig. 1はSUS304に生成した皮膜のGDSによる分析結果である。表層にFe, Mn, 界面にSiが濃化したCr主体の皮膜

平成10年7月9日受付 平成10年8月26日受理 (Received on July 9, 1998; Accepted on Aug. 26, 1998)

\* 川鉄テクノロジー(株)分析・評価センター (Chemical & Physical Analysis Center, Kawasaki Steel Technoresearch Corp., 1 Kawasaki-cho Chuo-ku Chiba 260-0835)

\* 2 川崎製鉄(株)千葉製鉄所 (Chiba Works, Kawasaki Steel Corp.)

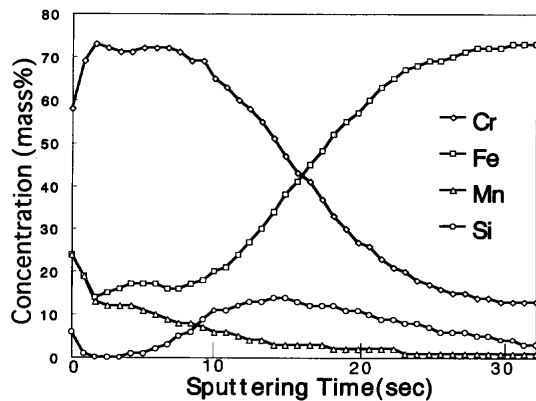


Fig. 1. Depth profile by glow discharge optical emission spectroscopy of oxide layer formed on the Type 304 stainless steel annealed at 1000°C.

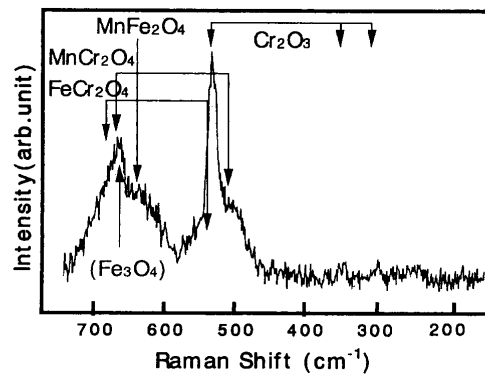


Fig. 3. Raman spectra of oxide layer formed on the Type 304 stainless steel annealed at 1000°C.

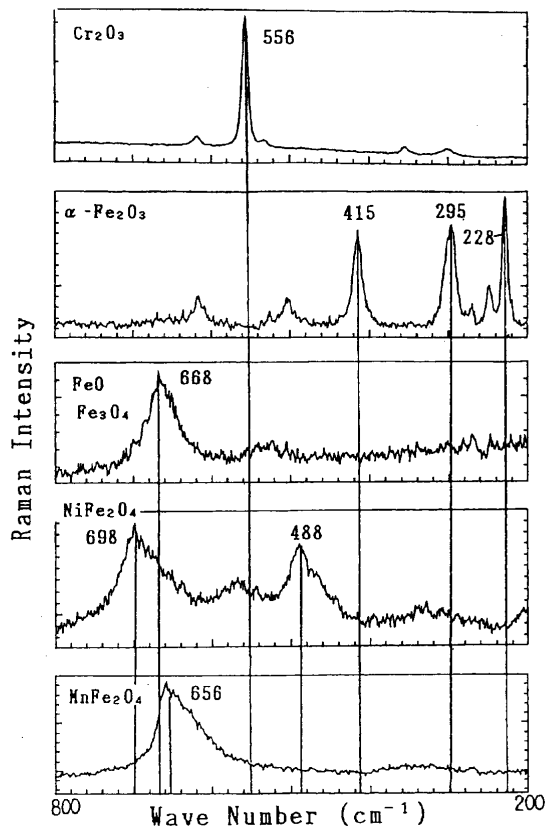


Fig. 2. Raman spectra of standard oxides.

であるが、薄膜X線回折では、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(104)~(Cr<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コランダムと FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(311)スピネルのみ同定され、Mn, Si等の微量添加元素の挙動に関する情報が不足する。これは、構成元素の異なるスピネル系酸化物の識別、および $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の明確な分離ができないこと、さらには最表層の情報不足、皮膜と地鉄界面に生成するSiO<sub>2</sub>が検出できないことなどによるものである。

ラマン散乱分光法はX線回折と同様、結晶構造の情報が得られ、種々の環境下で測定でき、波数500 cm<sup>-1</sup>以下の測定も赤外分光法と比較して容易であるという特長があり<sup>10)</sup>、薄酸化皮膜の構造解析に有効な手法である。ラマン散乱分光法で酸化物の形態を同定するために、市販されている酸化物をX線回折により同定し、これを標準物質とした。Fig. 2にそのラマンスペクトルを、Table 1に著者らの求めた各種酸化物のラマンスペクトルのピーク波数を、過去の文献値<sup>5,11,12)</sup>とともに整理した。ラマン散乱分光法によれば、構成元素の異なるスピネル系酸化物の識別や $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の分離が容易である。Fig. 1で示した皮膜の構造をラマン散乱分光法で分析した結果をFig. 3に示す。皮膜は(Mn, Fe)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (Mn, Fe)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>およびCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなり、X線回折ではその存在の有無が判断できなかった $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は存在しないことがわかった。光電子分光法によってもFe2p<sub>3/2</sub>と

Table 1. Location (cm<sup>-1</sup>) of Raman-active mode of standard oxides.

Species[reference]	Peaks					
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [11]	<u>225</u>	<u>245</u>	<u>295</u>	<u>415</u>	500	615
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>228</u>		<u>295</u>	<u>415</u>		
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> [11]					540	<u>665</u>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , FeO					530	<u>668</u>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [12]			303	351	397	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [5]			302	352		530
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			300	352		529
MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [5]	196				507	621
MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					504	<u>673</u>
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [5]						600
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>						554
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>				<u>488</u>	565	<u>685</u>
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>						<u>698</u>
						<u>656</u>

High intensity modes are underlined.

O1sのスペクトルからはFe III価のサテライトは検出されず $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の存在しないことが確認された。ラマン散乱分光法による結果はFig. 1のGDSによる分析結果と良く対応し、両者を併用することにより皮膜結晶構造の深さ方向分布は、表層から(Mn, Fe)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (Mn, Fe)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であり、界面にSiO<sub>2</sub>が存在するものと同定できる。

### 3. 実験方法

#### 3.1 供試材の組成および焼鈍条件

Table 2に示した組成のSUS304の冷延後焼鈍前の板を実験に供した。100 mm×50 mmに剪断後ホメザリン脱脂、実験炉で焼鈍したものをを用いた。焼鈍雰囲気は計算組成でCO<sub>2</sub>: 7, O<sub>2</sub>: 3, H<sub>2</sub>O: 20, N<sub>2</sub>: 70 vol%である。Mn量による皮膜の成長速度の相違を調査するため、Mnを1.0 mass% (STEEL A), 1.5 mass% (STEEL B) の2水準とした。焼鈍条件(焼鈍温度×均熱時間)は、1050, 1075, 1100, 1125, 1150°Cで、それぞれ20, 40, 60, 80, 100 secとした。昇温速度は20°C/secで50 secで均熱温度に到達する。

#### 3.2 酸化皮膜の測定方法

##### 3.2.1 GDS分析

皮膜の深さ方向の元素分析には、グロー放電発光分析装置(島津製 GDLS-5017 形)を用いた。放電面積は4 mm $\phi$ 、放電電流は20 mAの定電流制御とした。分析波長はそれぞれFe: 259.9, Mn: 279.8, Si: 251.6, Cr: 359.3 nmである。

##### 3.2.2 ラマン散乱分光法

皮膜の構造解析には、レーザーラマン散乱分光装置(日本分光製NR-1800型)をトリプル分光器配置で用いた。入射光源としてArレーザー( $\lambda=514.5$  nm)を用い、照射出力

は試料に熱的損傷を与えない条件20 Wとした。測定配置は180°後方散乱配置でおこなった。

#### 3.3 酸化後の外観および皮膜構造

皮膜は低温あるいは短時間焼鈍材では光沢を有する黄色みを帯びた外観で、高温あるいは長時間条件になると光沢は低下し赤みがかり、さらに高温長時間側では光沢のない緑色を呈した。生成した皮膜は、厚みおよびCr濃度には違いがあるが、皮膜構造としてはFig. 1およびFig. 3と同様で、表層から(Mn, Fe)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (Mn, Fe)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>およびCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなり界面にSiO<sub>2</sub>が存在するものであった。しかし、Fig. 4に示すように、皮膜の代表的な二次電子像は、低温あるいは短時間焼鈍材では比較的均一な角ばった形状のコランダムCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の生成を示すが、高温あるいは長時間条件になるにつれて、表面に隆起し、粒状のスピネルがコランダムCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を覆う部分と露出した部分の混在を示している。すなわち皮膜は、起伏のある表面形状を成し、同定された酸化物が均一に層状に存在する状態ではない。

#### 3.4 X線回折による酸化皮膜構造

Fig. 5に各焼鈍温度での均熱時間20, 40 secにおける皮膜構造の変化を脱Cr層の情報も同時に得るため、通常のX線回折のピーク強度で示した。Mn量により、スピネルおよびコランダム型酸化物の生成挙動に違いがあることがわかる。脱Cr層の成長と相関のある $\alpha$ -Feのピーク強度を同時に示した。脱Cr層は硝酸中での脱スケール性を決定づける重要な因子であり、X線回折法はこの脱Cr層の重要な解析手法である。

#### 3.5 GDSによる酸化皮膜の厚さ測定

GDSによる酸化皮膜の構造別厚さの測定原理をFig. 6に示す。皮膜はFig. 4の電子顕微鏡像で確認されたとおり均一な層状ではないが、スパッタ面積(4 mm $\phi$ )からみればマクロ的には表層側からスピネル、コランダム、下地金属に大別できるとした。各酸化物の厚さを各層のスパッタ速度 $V_i$ を一定として求め、スパッタ時間 $t_i$ との積 $V_i \times t_i$ を各層の厚さとした。スパッタ速度 $V_i$ は測定毎に $\Sigma(V_i \times t_i)$ が粗さ計で測定したスパッタ痕の深さに等しいとして回帰計算によ

Table 2. Chemical composition of steel used.

	(mass%)				
Steel	C	Si	Mn	Cr	Ni
STEEL A	0.054	0.60	1.04	18.25	8.39
STEEL B	0.058	0.54	1.52	18.11	9.2

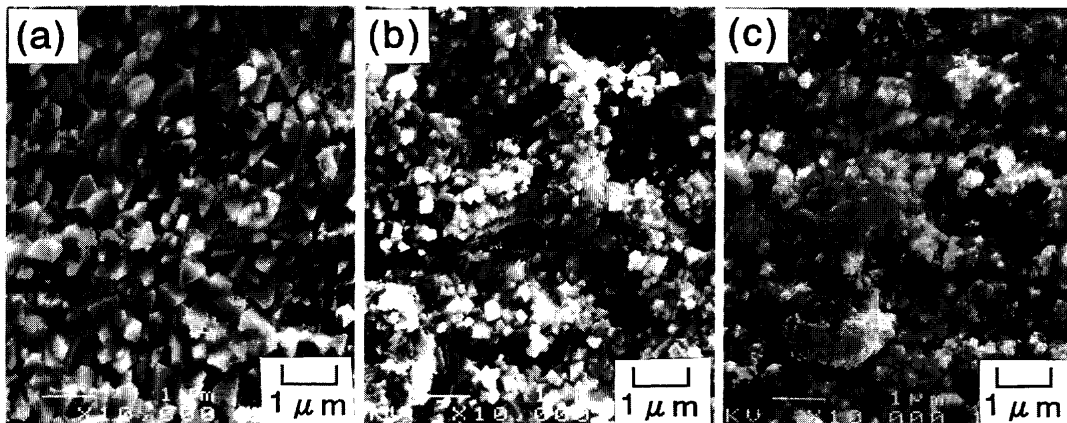


Fig. 4. Scanning electron micrographs of specimens annealed at (a) 1050°C, 20 sec, (b) 1150°C, 40 sec, and (c) 1150°C, 80 sec.

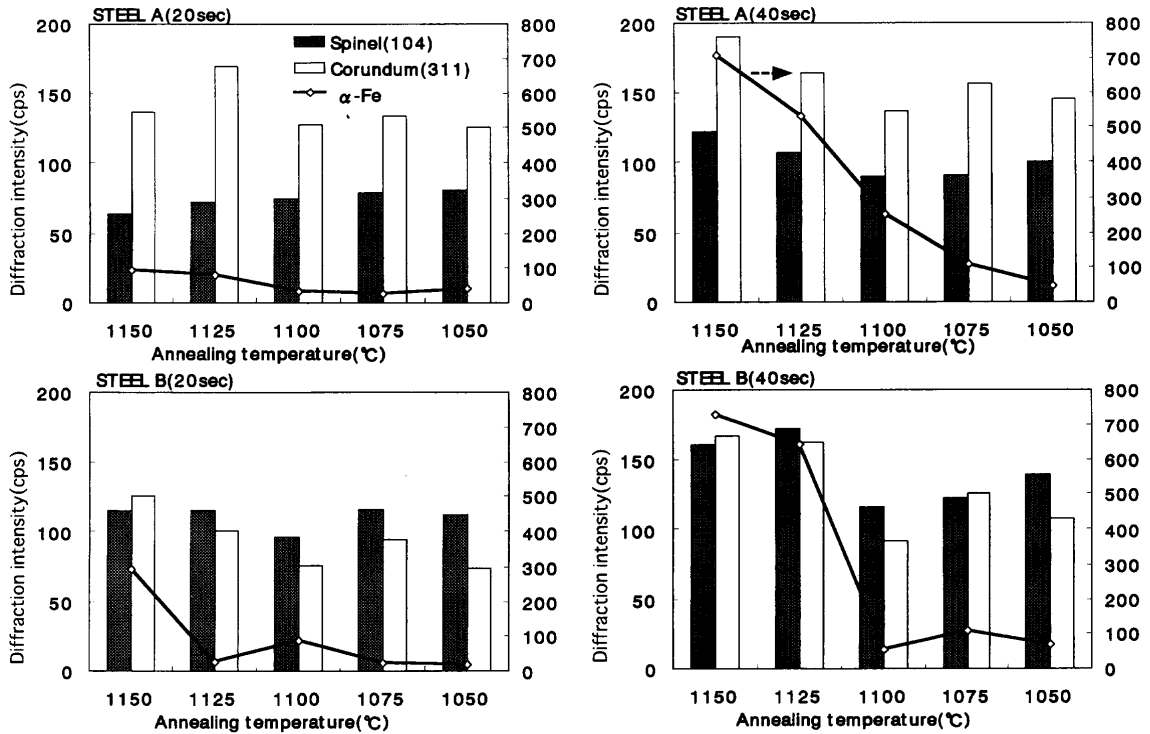


Fig. 5. Comparison of diffraction intensity of specimens oxidized for 20 sec and 40 sec respectively at temperatures from 1050°C to 1150°C.

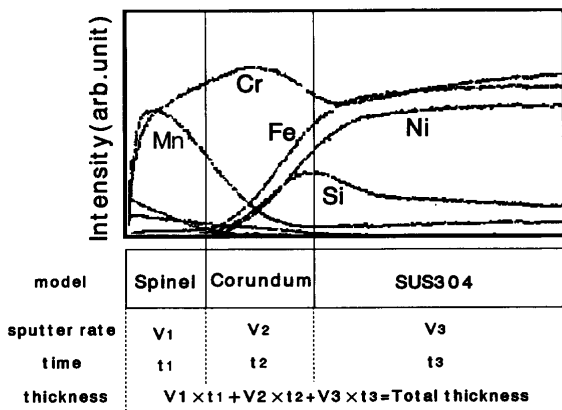


Fig. 6. Thickness estimation model by GDS.

り求めた。スピネルとコランダム境界は、スパッタを途中で中止し、その面をラマン散乱分光法で評価することで決定し、スピネル中のMn強度の1/2とした。また下地金属との境界は、界面に検出されるSiピーク位置とした。今回の測定条件下での各層のスパッタ速度をTable 3に示す。比較のために他の試料で求めたCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とα-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のスパッタ速度を示す。コランダムのスパッタ速度は、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の10 nm/secからα-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の28 nm/secまで、互いの固溶量に応じて連続的に変化すると仮定すると、今回求めたコランダムの平均スパッタ速度は16 nm/secとCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のそれより速いことから、Feの固溶が考えられる。そこで表中では(Cr, Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とコランダムの形態を表示した。質量換算には、コランダムの密度5.2 g/m<sup>2</sup>を用いた。

Table 3. Calculated sputter rate based on thickness evaluation method.

Crystal Structure	Sputter rate (nm/sec)
Spinel(Fe,Cr,Mn) <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	22
Corundum(Cr,Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16
γ-Fe(SUS304)	48
☆Corundum(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	10
☆Corundum(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	28
☆Spinel(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	32

☆reference data from another samples

#### 4. 実験結果

金属表面に、酸化に対して保護性の皮膜が生成する場合、膜厚は次式のように時間の平方根に比例して成長することが知られている<sup>13)</sup>(放物線則)。

$$\text{酸化皮膜厚} = k_p^{1/2} \times \text{均熱時間}^{1/2}$$

ただし、 $k_p$ は放物線速度定数である。そこで、均熱時間<sup>1/2</sup>に対する各層の厚さ変化で求めた、酸化皮膜厚さの測定結果をFig. 7に示す。生成した皮膜は、温度とともにその厚さが増加し、総皮膜厚さは100~400 nm (皮膜重量換算0.4 g/m<sup>2</sup>~2.0 g/m<sup>2</sup>)の範囲で変化した。

放物線速度定数 $k_p$ を絶対温度の逆数に対してプロットするとFig. 8のようになる。スピネルの成長速度に対して、コランダムのそれは温度依存性が大きい。また、Mn量について比較すると、高Mnの方がスピネルの成長速度が大きく、コランダムの成長速度の温度依存性が大きい。

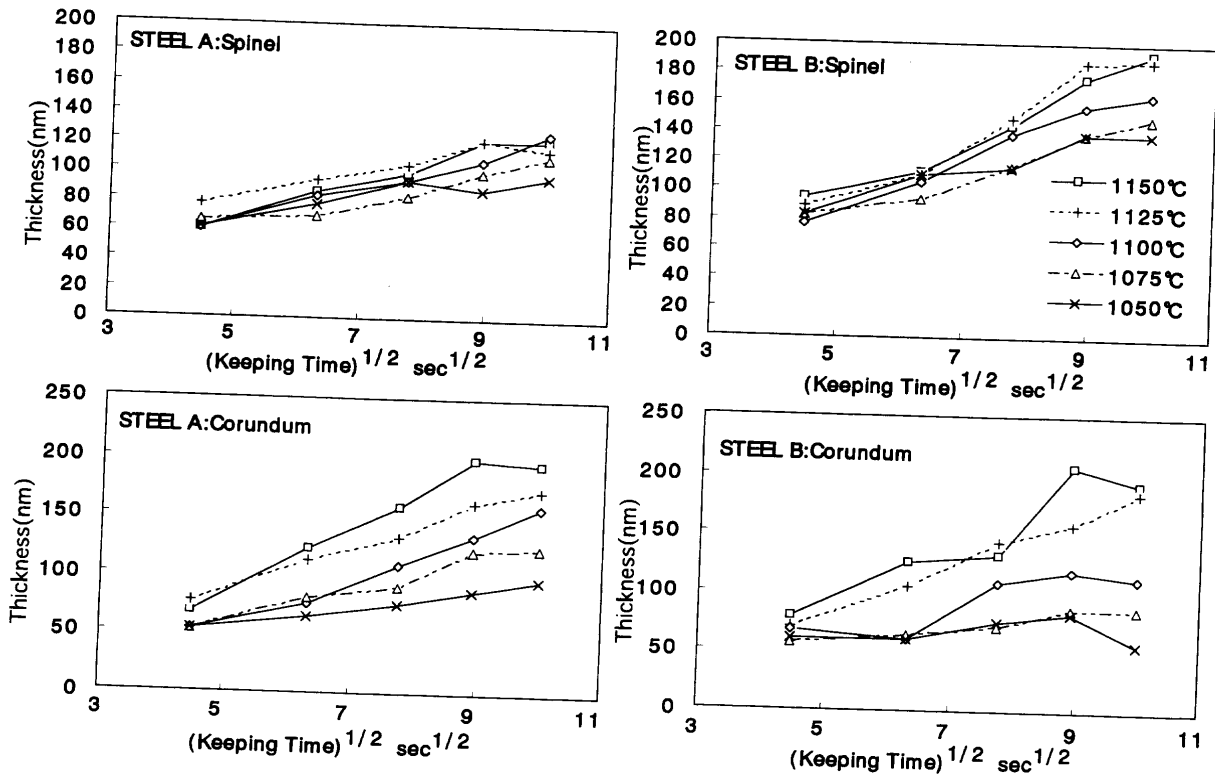


Fig. 7. Oxidation behaviors of STEEL A and STEEL B.

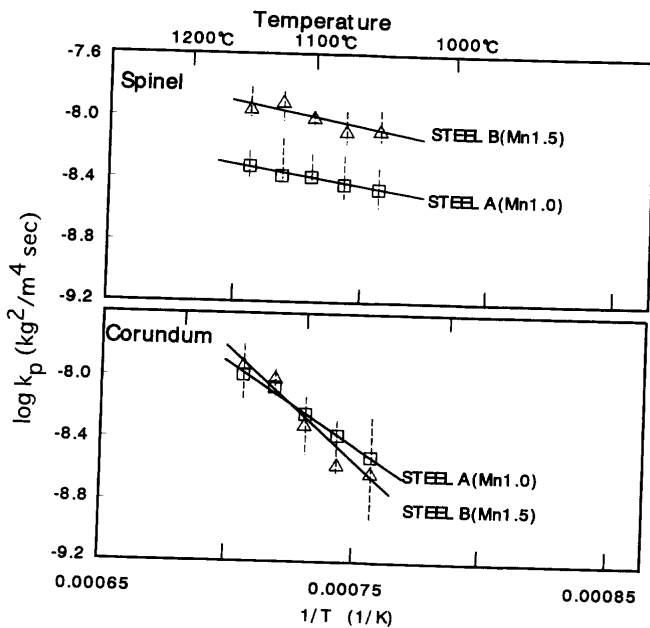


Fig. 8. Arrhenius plot of parabolic rate constants for oxidation of spinel and corundum formed on stainless steel Type 304.

### 5. 考察

従来、スケールの成長速度については、高温における材料の酸化腐食の観点から研究が行われてきた。その場合、酸化条件への暴露時間は少なくとも数時間以上にわたるため、数 $\mu\text{m}$ の厚いスケールが生成し、成長挙動の解析には断面観察・熱天秤による方法が可能だった。一方、本研究

では暴露時間は数10 secであり、スケール厚さも100 nmのオーダーとなるため、従来法では不可能である。

従来<sup>14-16)</sup>の方法による純Cr上のコランダム<sup>14)</sup>の放物線速度定数 $k_p$ と本実験での速度定数 $k_p$ とをFig. 9に比較して示した。ステンレスのようなFe-Cr合金表面のコランダム成長と純Cr上のコランダム成長を比較すると、本実験のコランダムの成長速度は、純Cr上のCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成長速度のうち、酸化膜の高速拡散路(粒界やCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>生成時の膨張による亀裂)に支配される成長速度と、オーダーが一致している<sup>14)</sup>。酸化膜の成長速度は下地金属の結晶粒の方位<sup>15)</sup>、結晶粒径<sup>16)</sup>、酸化膜成長前の熱処理<sup>16)</sup>に影響される。これら多結晶材料の成長速度定数は体積拡散に支配される単結晶部のそれに比較して、大きい。本実験で得られた結果は多結晶材料による放物線速度定数に近い。

コランダムの成長速度の温度依存性はスピネルより大きいのでスピネル成長の見かけ上の活性化エネルギーはコランダムのそれよりも小さい。これは本件のようにCr 15%程度以上の系では、酸化皮膜(本系ではコランダム)中のFeイオンの移動は、より外側の酸化皮膜(本系ではスピネル)の成長を律速する<sup>17)</sup>ためと考えられる。Mn量について比較すると、高Mnで、スピネルの成長速度が大きく、一方コランダムのそれは小さかった。スピネルの成長速度はコランダム中のFeの移動に律速されるので成長速度が大きい場合はコランダム中をFeが移動しやすくなったのか、または、コランダム層が薄くなったかのどちらかである。実験ではスピネルの成長速度が大きいとコランダムの

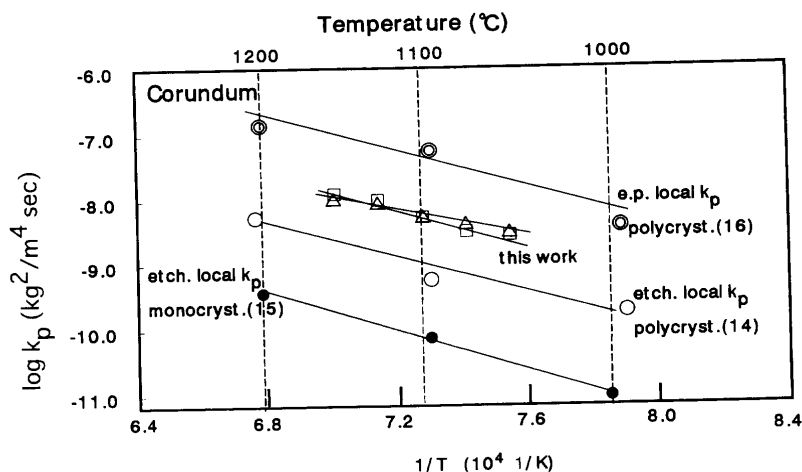


Fig. 9. Comparison of parabolic rate constants with literature values of Cr oxidation.

それが小さくなったので、コランダム層が薄くなったことを指示する結果となった。事実コランダムの成長速度の温度依存性は高Mnで大きいこと成長の活性化エネルギーは大きく、成長が遅くなったことと一致する。成長速度に最も影響が大きい因子は、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の成長による亀裂や粒界等の高速拡散路の相違と考えられ、高Mnでは $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 生成による圧縮応力を吸収しやすくなっていることも考えられる。ラマン散乱分光法で低温・短時間焼鈍材で観察された圧縮応力( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ のピーク波数が高波数側へシフトする)が高温・長時間焼鈍材では回復されていたことがこのような考えの根拠になろう。

Fig. 7に酸化皮膜の厚さを、放物線則を仮定してプロットした。放物線則からの逸脱を、昇温時間の効果を除いて整理すると次の2点になる。

- (1) 長時間側では成長が極端に小さくなる。
  - (2) 低温短時間側でスピネルの成長が相対的に速い。
- (1)の原因は酸化膜と下地金属界面に生成するSi酸化物の皮膜による、外界酸素と下地金属の遮断により成長が抑制されたと考えられる。この機構はSiがステンレスの耐酸化性を向上させることの説明にも、用いられている<sup>18)</sup>。
- (2)の原因は昇温過程で生成した皮膜の効果と低温側ではコランダムの厚さが小さいため、コランダムを通して拡散してくるFeの供給<sup>17)</sup>が速くなるからと考えられる。

## 6. まとめ

100 nm 程度の多層酸化皮膜の成長挙動の解明のため、各種分光法による構造解析と、厚みおよび深さ方向の組成分析の組み合わせを提案し、ラマン散乱分光法とGDSの併用法を用いて解析した。

- (1) SUS304冷延板の短時間加熱時に生成する薄い酸

化皮膜も長時間のものと同様に、スピネルとコランダムからなる。

- (2) スピネルとコランダムの膜厚を推定し、その成長速度を求めた。

- (3) スピネルよりコランダムの成長速度が温度依存性が大きい。

- (4) スピネル成長速度は高Mnの方が大きく、コランダムの成長速度は逆に小さい。

- (5) コランダムの成長速度の温度依存性は高Mnの方が大きい。

## 文 献

- 1) M.Shimizu and M.Katayama: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **27** (1987), 238.
- 2) K.Hukuda, T.Ujio, S.Sato and H.Ota: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 25.
- 3) Y.Furunushi and A.Yamamoto: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 447.
- 4) Y.Matsuda, S.Hinotani and K.Yamanaka: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 208.
- 5) Y.Matsuda, S.Hinotani and K.Yamanaka: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 48.
- 6) Y.Ohashi, Y.Yamamoto and K.Tsunoyama: *Surf. Interface Anal.*, **1** (1979), 53.
- 7) Y.Ohashi and Y.Furunushi: *Bunseki*, **12** (1984), 894.
- 8) T.Yamashita, A.Yamamoto and K.Tsunoyama: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 268.
- 9) Y.Furunushi and M.Masuda: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 426.
- 10) T.Otsuka: *Corros. Eng. (Jpn.)*, **35** (1986), 352.
- 11) T.Otsuka, K.Kubo and N.Sato: *Corrosion*, **42** (1986), 476.
- 12) I.R.Beattie and T.R.Gilson: *J. Chem. Soc., A*, (1970), 980.
- 13) 齊藤安俊, 阿竹徹, 丸山俊夫: 金属の高温酸化, 内田老鶴圃, 東京, (1986), 73.
- 14) D.Caplan and G.I.Spoule: *Oxid. Met.*, **19** (1975), 459.
- 15) D.Caplan, A.Harvey and M.Cohen: *Corros. Sci.*, **13** (1963), 161.
- 16) K.P.Lillerud and P.Kofstad: *High Temperature Corrosion*, ed. by R.A.Rapp, NACE, Houston, TX, (1983).
- 17) 西田恵三, 成田敏夫: 金属の高温酸化入門, 丸善, 東京, (1988), 118.
- 18) 清水哲也, 長島友孝, 野田俊治, 岡部道生: 高純度Fe-Cr合金の諸性質, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1995), 120.