

フェライト系ステンレス鋼の金属酸化物薄膜による高耐食性化

研究代表者 名古屋大学工学研究科 准教授 柚原 淳司

1. 緒言

ステンレス鋼は、クロムの不動態被膜により高い耐食性を持ち、また優れた加工性を有している。オーステナイト系ステンレス鋼は、耐食性が高く高温強度が優れているため、様々な環境で使用されている。一方、フェライト系ステンレス鋼は、オーステナイト系ステンレス鋼と比べ、耐食性や高温強度は劣るとされるが、熱膨張率が低く、熱伝導率が高い^[1-2]。フェライト系ステンレス鋼は、近年価格の高騰しているニッケルを含まないため経済性が優れておりオーステナイト系ステンレス鋼の代替材として需要の増加が見込まれているため、耐食性向上を目的とした研究が盛んになってきた。このように、フェライト系ステンレス鋼の利用が大いに期待されているが、今後の需要の拡大に向けて、高温での耐酸化性の改善が大いに望まれている。金属酸化物が保護皮膜として十分な役割を果たすためには、表面上で凝集することなく表面を一様に覆い、母材との密着性が良く、また、耐酸化性に優れていることが必要である。清浄なステンレス鋼表面上に金属酸化物超薄膜を作製することにより、表面での薄膜の耐熱性、凝集する過程の観察、薄膜の組成、化学結合状態等の材料そのものの物性を解明することが可能となる。本研究では、超高真空チャンバー内にて鉄単結晶表面上にアルミニウム酸化物薄膜を作製し、化学組成、熱的安定性、界面整合性を走査型トンネル顕微鏡 (STM)、低速電子回折 (LEED)、オージェ電子分光法 (AES)、X線光電子分光法 (XPS) からなる複合解析システムにより評価することを目的として研究を行った。

2. 試験方法

本実験はすべて超高真空チャンバー内にて行われた (図 1)。基板試料は、フェライト系ステンレス鋼と同じ結晶構造を持つ鉄単結晶を用いた。結晶方位は(100)表面とした。試料表面の清浄化は、2keVのアルゴンイオンによるスパッタリングと背面からの電子衝撃加熱法により 600°C でアニーリングを繰り返すことで行った。次に、室温にてアルミニウムを 1 ML 蒸着

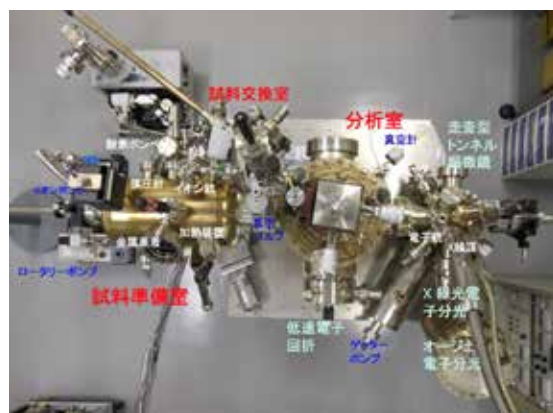


図 1 試料準備室、分析室、交換室からなる複合超高真空チャンバー外観写真

し、酸素分圧 2×10^{-8} Torr、加熱温度 500°C で 10 分間加熱することで試料表面に酸化
物薄膜を作製した。さらに作製した酸化物薄膜を真空下で 500°C から 700°C でそれぞれ
各 10 分間加熱を行い、各段階において、AES 法を用いて表面組成を、XPS 法を用いて各
元素の化学結合状態を、LEED 法を用いて表面の結晶周期性を、STM 法を用いて表面形状
の観察を行なった。

3. 試験結果および考察

Fe(100)表面上に作製した酸化アルミニウム超薄膜の各段階での AES スペクトルを図
2 に示す。図 2 より Fe(100)表面の清浄化処理後に鉄と酸素のピークが確認でき、また、
窒素のピークもわずかながら確認できた。アルミニウム 1 ML 蒸着後では、鉄と酸素に
加えて、アルミニウムのピークが確認でき、 500°C で加熱酸化後では、酸素ピークの増
大が確認できた。 500°C と 600°C で真空加熱後では組成に変化がないことが分かる。
 700°C で真空加熱後では、硫黄の偏析および酸素ピークの減少が確認できた。

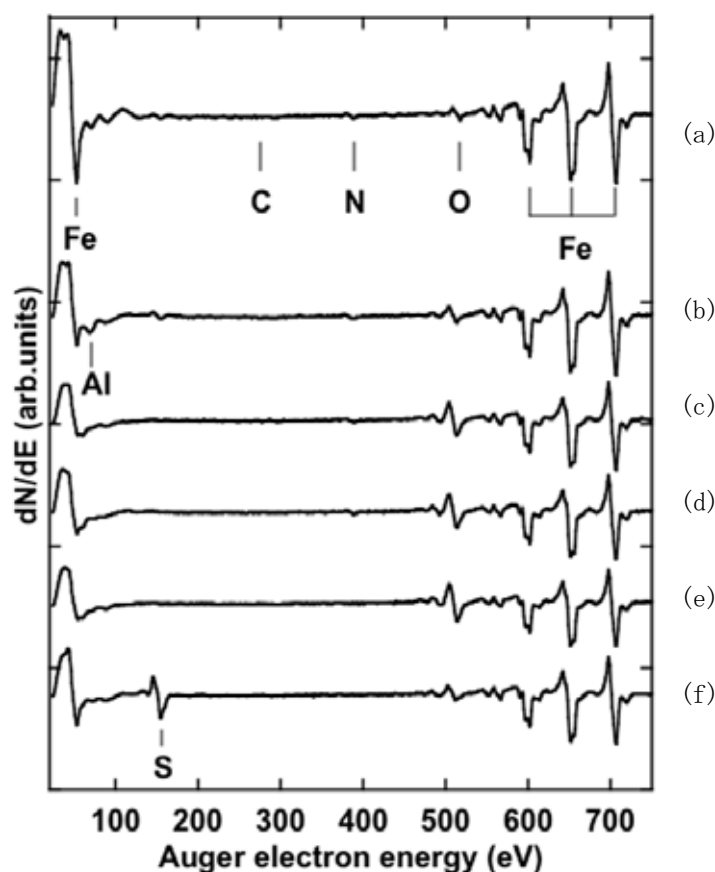


図 2 Fe(100)表面のアルミニウム酸化物薄膜の AES スペクトル
(a) 清浄化処理後、(b) Al 1ML 蒸着後、(c) 500°C で加熱酸化後、(d) 500°C
で真空加熱後、(e) 600°C で真空加熱後、(f) 700°C で真空加熱後

図 3 に Fe(100)表面の XPS スペクトルを示す。清浄化処理後では、Fe2p ピークが 706.8eV に、O1s ピークが 530.3eV に現れた。これにより分析深さ領域 (~1nm) のほとんどの鉄は金属的であることが示唆され、酸素は表面に吸着していることが示唆された。アルミニウム蒸着後、O1s ピークが 531.5eV に化学シフトしたことから、鉄表面に吸着していた酸素はアルミニウムと化学結合し、酸化アルミニウム (Al₂O₃) を形成していることが判明した。今回の実験条件ではいずれもアルミニウムは Al₂O₃ の状態で存在していることが分かった。また、ピーク面積に注目すると 700°C で真空加熱後にアルミニウムの信号強度は約半分程度に減少したが、これはあとで示すように、酸化アルミニウム超薄膜が 3 次元的に結晶成長したためと考えられる。

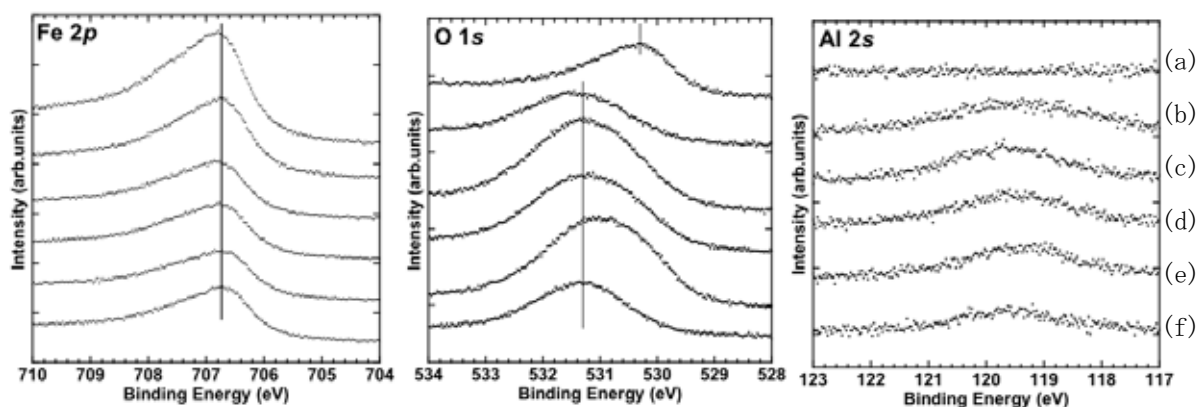


図 3 Fe(100)表面上のアルミニウム酸化物薄膜の XPS スペクトル

(a) 清浄化処理後、(b) Al 1ML 蒸着後、(c) 500°C で加熱酸化後、(d) 500°C で真空加熱後、(e) 600°C で真空加熱後、(f) 700°C で真空加熱後

次に、Fe(100)表面の酸化アルミニウム薄膜の LEED パターンを図 4 に、STM 像を図 5 に示す。清浄化処理後、LEED パターンは c(2×2) パターンが観察され、STM 像では平坦なテラスが観察された。ステップの高さは 0.15 nm であり、Fe (100)表面の面間距離に対応している。AES と XPS から鉄酸化物が一部形成されていることから、表面は鉄清浄表面と鉄酸化物表面により構成されていると考えられる。アルミニウム 1ML 蒸着後では、LEED パターンではバックグラウンドの高い(1×1)パターンが、STM 像では無数の Al クラスタが観察された。ラインプロファイルから Al クラスタの高さは 0.25 nm 程度であることが分かった。AES と XPS により蒸着したアルミニウムは、酸化アルミニウムになっていると考えられることから、表面は酸化アルミニウムクラスターにより覆われていると考えられる。500°C で加熱酸化後、LEED では(2×2)パターンが確認でき、STM 像では二次元的に成長した領域が観察された。テラス上に成長した超薄膜の高さは、0.20 nm 程度であることがラインプロファイルから判明しており、XPS スペクトルの結

果を加味すると、酸化アルミニウムが二次元的に成長し表面を覆っていると考えられる。500°C で真空加熱後では、500°C で酸化後と同様に LEED では、(2×2)パターンが確認でき、STM では二次元的に島成長した領域が観察された。AES スペクトル、XPS スペクトル共に表面組成や化学結合状態に変化がないことから、表面の酸化アルミニウム超薄膜はほとんど変化していないと考えられる。600°C で真空加熱後では、LEED ではバックグラウンドが低くなり、よりシャープな(2×2)スポットが、STM では基板の結晶軸に沿って成長した領域が観察された。AES スペクトルと XPS スペクトルで組成に変化がないことから、表面は結晶周期性の増した酸化アルミニウム薄膜により構成されていると考えられる。700°C で真空加熱後では、LEED では、スポットの分裂した c(2×2)パターンが観察でき、STM 像では高さ 1 nm 以上の大きなアイランドと平坦な領域が観察された。AES で硫黄が偏析、酸素が減少していることと XPS から表面の酸化アルミニウムが約半分程度に減少していることから、表面は酸化アルミニウムが凝集することで三次元的なアイランドを形成し、部分的に基板の鉄がむき出しになり、かつ硫黄が表面に吸着していることが判明した。

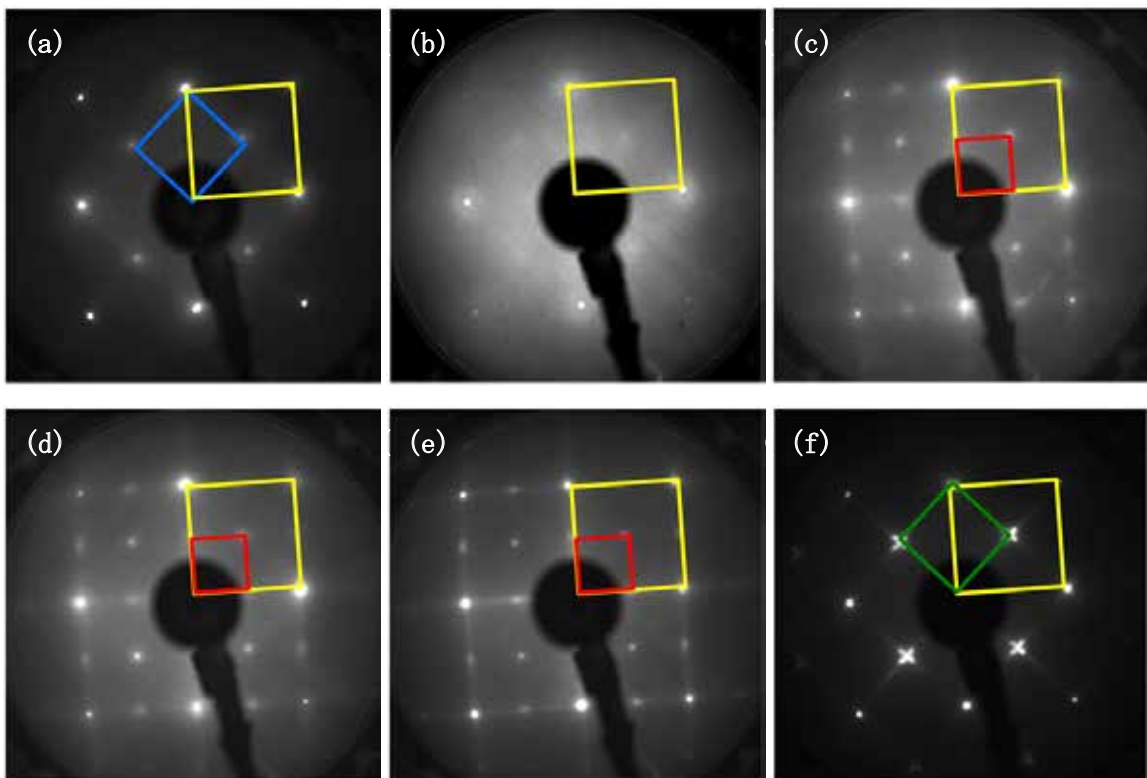


図 4 Fe(100)表面上のアルミニウム酸化物薄膜の LEED パターン

(a) 清浄化処理後、(b) Al 1ML 蒸着後、(c) 500°C で加熱酸化後、(d) 500°C で真空加熱後、(e) 600°C で真空加熱後、(f) 700°C で真空加熱後

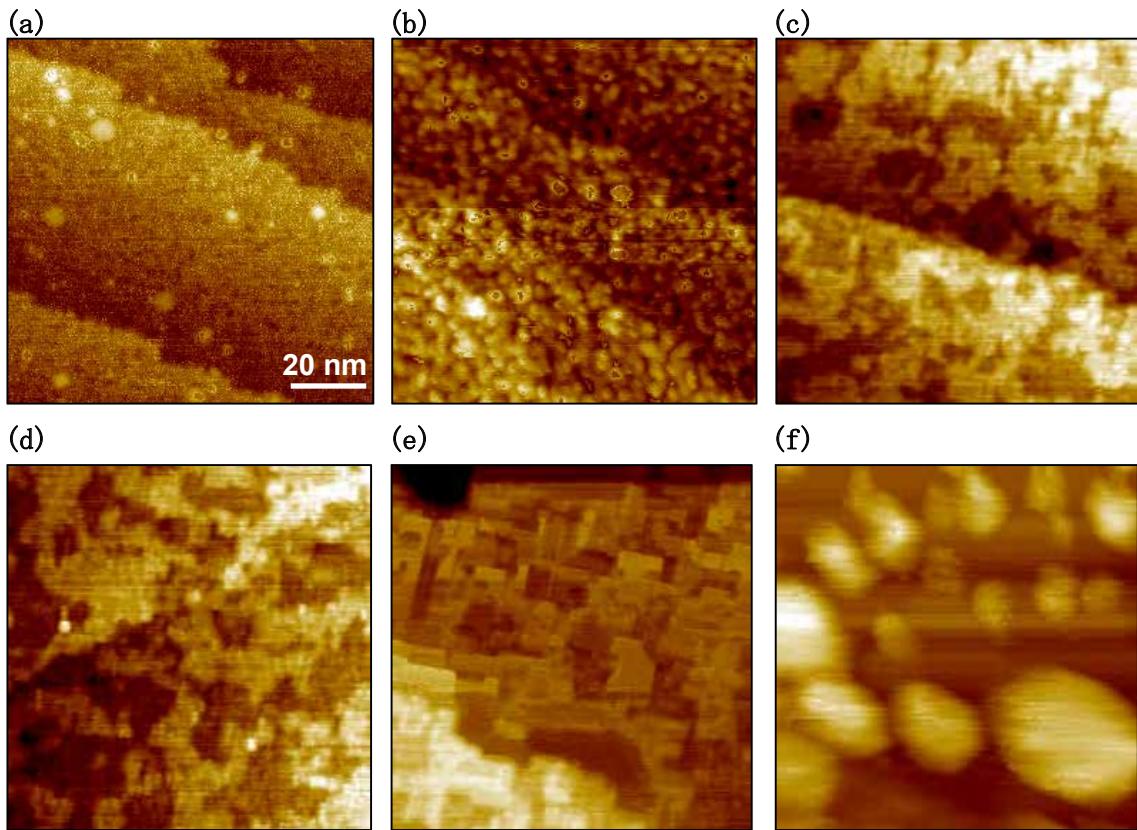


図5 Fe(100)表面上のアルミニウム酸化物薄膜の STM 像

(a) 清浄化処理後、(b) Al 1ML 蒸着後、(c) 500°C で加熱酸化後、(d) 500°C で真空加熱後、(e) 600°C で真空加熱後、(f) 700°C で真空加熱後

スピネル型 γ -Al₂O₃ の結晶構造とその(001)表面を図6に示す。今回実験で得られた二次元的に成長した酸化アルミニウム薄膜の Fe(100) 表面における結晶周期性は、図4(c)の LEED パターンから(2×2)であるので、薄膜の単位格子長さは1辺 0.572 nm である。スピネル型 γ -Al₂O₃(001)表面は、図6(b)に示すようにアルミニウム原子に注目すると 0.562 nm の単位格子を形成することが可能であり、この場合、格子ミスマッチは 2 % 以下と見積もられる。この場合、薄膜の厚さは 0.199 nm であり、STM 像から評価した薄膜厚さ 0.20nm と一致する。したがって、今回得られた酸化アルミニウム薄膜は、スピネル類似構造であることが強く示唆される。

今回得られたアルミニウム超薄膜は、500-600°C の真空加熱において鉄表面で安定であったが、700°C の真空加熱では硫黄偏析の影響もあるためか 3 次的に凝集した。今後は、硫黄フリーな鉄表面あるいはフェライト系ステンレス鋼単結晶表面で同様な実験を行うことにより、アルミナ薄膜の鉄およびフェライト系ステンレス鋼との界面安定性がより詳細に明らかになるとと思われる。

4. まとめ

Fe(001)表面上に作製したアルミニウム酸化物薄膜は 600°C 以下の加熱では表面に安定に存在し、二次元的に島成長した。その結晶構造は、スピネル型に近い構造であることが示唆された。700°C 以上で真空加熱をすると、硫黄偏析の影響もあり二次元的に成長したスピネル類似アルミナ超薄膜は凝集し 3 次元的なアイランドを形成することが判明した。

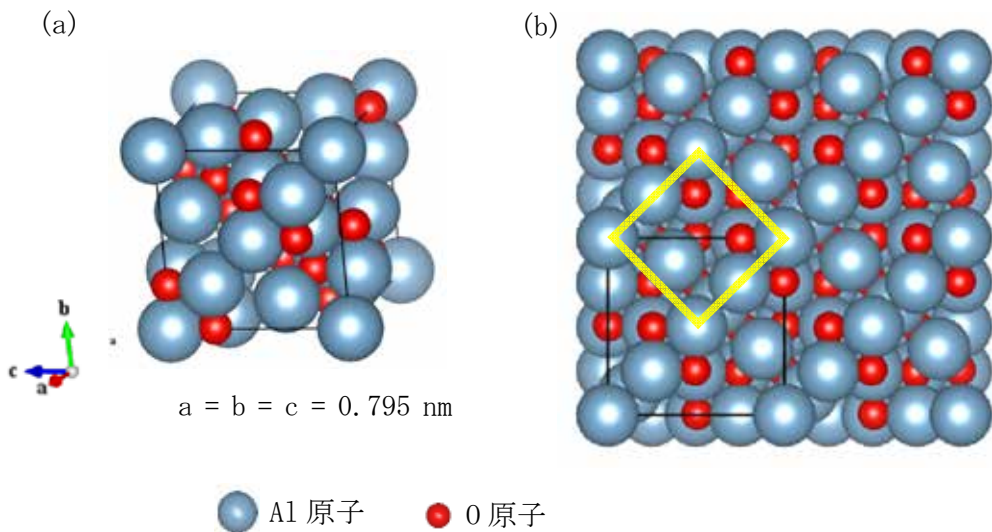


図6 スピネル型 Al_2O_3 の結晶構造 (a) バルク (b) (001)表面

5. 謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団 2013 年度技術助成により行われました。関係者各位に謝意を評します。

6. 参考文献

- [1] 日本ステンレス協会：ステンレス鋼便覧 日刊工業新聞社
- [2] 日本鉄鋼協会：鉄鋼便覧 丸善