

Fe-Si合金表面における酸化現象の解析

Characterization of Oxidation Behavior on an Fe-Si Alloy Surface

柳原 勝幸* 山崎 修一
Katsuyuki YANAGIHARA Shuichi YAMAZAKI

抄 録

Fe-Si合金の酸化挙動は雰囲気酸素ポテンシャルによって非常に強く影響される。X線回折法、オージェ電子分光法、X線光電子分光法、グロー放電発光分析法および透過型電子顕微鏡を用いて、Fe-3 mass%Si合金上に生成する酸化物の同定を行った。850°Cにおいて露点を変化させた75% H_2 -25% N_2 雰囲気中で試料を酸化した。Fe-Si合金のマクロ的な酸化現象は、熱力学的な予測と極めて良く一致する。雰囲気酸素ポテンシャルが大きい場合は、内部酸化に伴って試料表面は凹凸となり、試料の表層にFe層が形成する。酸化初期段階において試料表面に膜状の外部酸化 SiO_2 が形成すると、その領域における以後の内部酸化は抑制され、面内で不均一な内部酸化挙動となる。

Abstract

Oxidation behavior of Fe-Si alloys strongly depends on oxygen potential of an annealing atmosphere. In the present study, X-ray diffraction, Auger electron spectroscopy, X-ray electron photoelectron spectroscopy, glow discharge optical emission spectrometry and transmission electron microscope have been applied to characterize the microscopic features of oxides formed on an Fe-3mass%Si alloy. The samples were oxidized at 850°C under a 75% H_2 -25% N_2 atmosphere with various partial pressures of water vapor. The macroscopic results of an oxidized Fe-3mass% Si alloy agree well with prediction based on the thermodynamic data of oxidation of elements. The oxidation in higher oxygen potential generates the surface roughness and Fe layer, which caused by the internal oxidation. In case of SiO_2 film forms on the surface in early stage of oxidation, the internal oxidation is suppressed in the next stage. Consequently, internal oxidation occurs locally and it causes large surface roughness.

1. 緒 言

近年、自動車や建造物等に使用される高張力鋼板においては、成形性および表面性状の良好な鋼板の需要が高まっている。これまでに成形性を向上させ強度を高くするにはSiの添加が有効であることが知られている。また、モーターやトランスなどの鉄芯材料として用いられている電磁鋼板では、Siを約3 mass%まで添加する場合がある。いずれの場合も、製造プロセスにおける酸化現象が、鋼板の特性に大きな影響を及ぼすことが経験的に知られているが、その酸化現象自体は十分に理解されているとは言い難い。

Fe-Si合金の高温酸化に関しては、Si含有鋼である高張力鋼板や厚板などの熱間圧延工程の加熱炉におけるスケー

ル生成を想定した高温かつ高酸素ポテンシャル下における報告例が多く¹⁻³⁾、低酸素ポテンシャル下における酸化現象に関する報告例は比較的少ない⁴⁻⁸⁾。

MoritoとIchida⁵⁾は約3 mass%Si鋼の内部酸化を報告し、0.5mass%以下のMnの添加により内部酸化速度が増加することを報告している。また、雰囲気中の p_{H_2O}/p_{H_2} 比が0.03以下になると内部酸化層は消失して、表層に SiO_2 膜が形成することを報告している。山崎⁶⁾は、Fe-Si合金の内部酸化-外部酸化の遷移を理論的に解説している。Yanagiharaら⁷⁾は、Fe-3 mass%Si合金の酸化現象を詳細に解析し、生成する酸化物の同定や酸化現象に伴う表面形態の変化を報告している。鈴木ら⁸⁾はSiおよびMn添加鋼の再結晶焼鈍における選択酸化挙動を熱力学的に解析し、雰囲気酸素ポテンシャルおよび鋼材組成と酸化現象の反応経路の関係を示

している。

以上の文献でも報告されているように、Fe系の酸化物が生成しない低酸素ポテンシャル下におけるFe-Si合金の酸化の場合、表層にnmオーダーの非常に薄い酸化皮膜を形成する場合や、表層から数 μm の厚さで内部酸化層を形成する場合がある。したがって、広い酸素ポテンシャル範囲にわたってFe-Si合金の酸化現象を解明するためには、種々の分析手法を組み合わせる解析が必要となる。

本報では、各種の表面分析技術を用いてFe-3 mass%Si合金の酸化現象を解明することを目的とする。

2. 実験方法

2.1 試料

水素雰囲気中で二次再結晶させたFe-3 mass%Si合金を試料に用いた。試料の厚さは0.23mmであり、面内の平均粒径はおおよそ10 μm である。以後、この酸化前の試料を試料Aと称する。表1に試料Aの主要元素の組成分析結果を示す。上記の試料を、均熱温度850 $^{\circ}\text{C}$ において300s酸化した。雰囲気酸素ポテンシャルは75% H_2 -25% N_2 ガスに表2に示す露点となる量の H_2O を加えることで制御した。

2.2 分析

酸化後の生成相の同定にはX線回折法(XRD)を用いた。XRDではCu-K α の特性X線を用い、 $2\theta/\theta$ 法で解析した。表面および断面の組織観察には走査型電子顕微鏡(SEM)を用い、電子線の加速電圧は10kVで電流量は1 nAの条件で観察した。試料表面の組成は、オージェ電子分光法(AES)およびX線光電子分光法(XPS)により分析した。AES分析における電子線の加速電圧は10kVで電流量は10nAであり、所定個所を点分析した。XPS分析には、モノクロ化したAl-K α の特性X線を用い、200 μm 四方の領域を分析した。高周波グロー放電発光分析法(GD-OES)により、直径約4 mmで表面から深さ7 μm 程度の領域までの元素分布を分析した。また、加速電圧が200kVの透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、内部酸化層中の微小領域の組織観察、組成分析および相同定を行った。

表1 試料Aの主な元素の組成 (mass%)
Chemical compositions of sample A

| C | Si | Mn | Cr | Sn | Fe |
|--------|------|------|------|------|------|
| 0.0018 | 3.16 | 0.08 | 0.03 | 0.12 | bal. |

表2 試料番号と雰囲気露点および $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ 比の関係
Samples oxidized under annealing conditions of different dew points or $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ ratios

| Sample | B | C | D | E | F | G |
|---|--------|-------|------|------|------|------|
| Dew point ($^{\circ}\text{C}$) | -15 | 0 | 25 | 40 | 65 | 71 |
| $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ ratio | 0.0022 | 0.008 | 0.04 | 0.10 | 0.43 | 0.63 |

3. 結果

図1に酸化後のXRDプロファイルを示す。雰囲気 $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ 比が試料Eより小さい場合は、試料Aと同様に酸化後もFeのピークのみ検出され、特に $2\theta = 44.7$ 度付近のb.c.c.構造のFe110のピークは極めて強い。これは、二次再結晶により結晶粒が選択的に非常に大きく成長しているためである。試料FではFeのピークとともに Fe_2SiO_4 のピークが検出され、試料GではFe、 Fe_2SiO_4 およびFeOのピークが検出される。

図2に試料B, C, DおよびFの酸化後の表面SEM像を示し、図2上の点1から6におけるAESスペクトルを図3に示す。なお、図2の上下方向が冷間圧延時における合金の搬送方向である。なお、酸化後の試料表面は炭化水素などの多くの不純物が吸着しているため、Ar $^+$ イオンビームを用いたプレスパタリングにより表層の不純物を除去後にAES分析を行った。

試料Bの表面組織は試料Aとほぼ等しく、表面は平坦である。点1のスペクトルに示すように、試料Bの表面からはSiおよびOのスペクトルが検出される。これは、ほぼ純粋な SiO_2 皮膜が島状ではなく膜状に試料表面を覆うことを示している。試料Cでは、試料Bで観られた圧延方向の傷はより深く顕著になる。また、直径約500nmの島状の組織(2)が観察される。島状の組織は、AES分析によりMn-Siの酸化物と考えられる。また、試料Cの平坦な領域はほぼ純粋な SiO_2 皮膜により覆われている。

試料Dの表面には、隆起した領域と比較的平坦な領域が

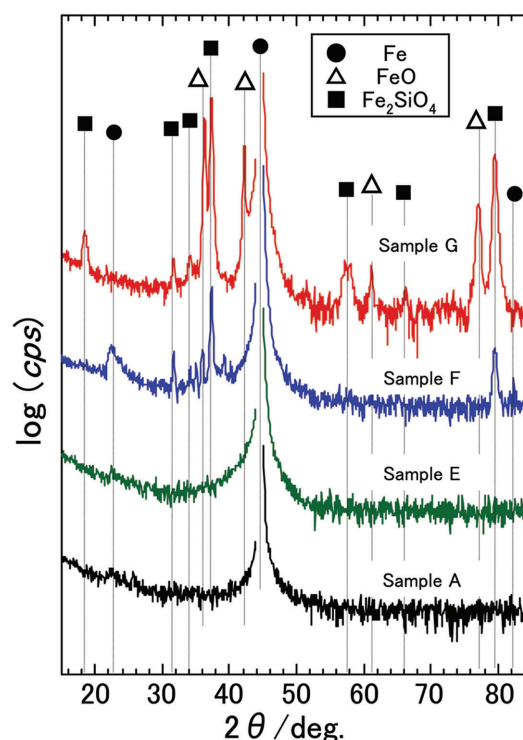


図1 酸化前後の試料のXRDプロファイル
XRD profiles of sample A and samples E, F, and G

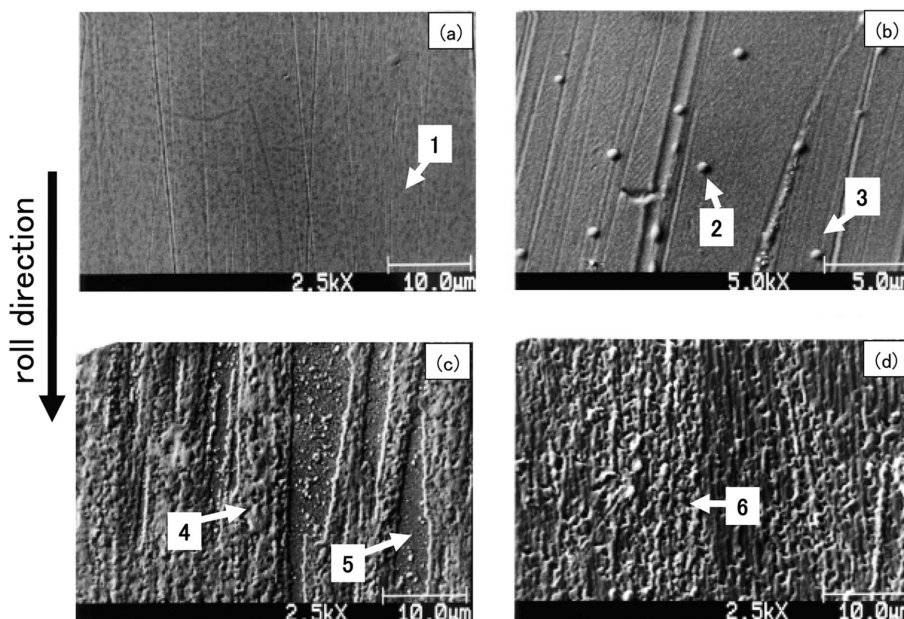


図2 酸化後の試料表面の2次電子像
Secondary-electron images of samples (a) B, (b) C, (c) D and (d) F

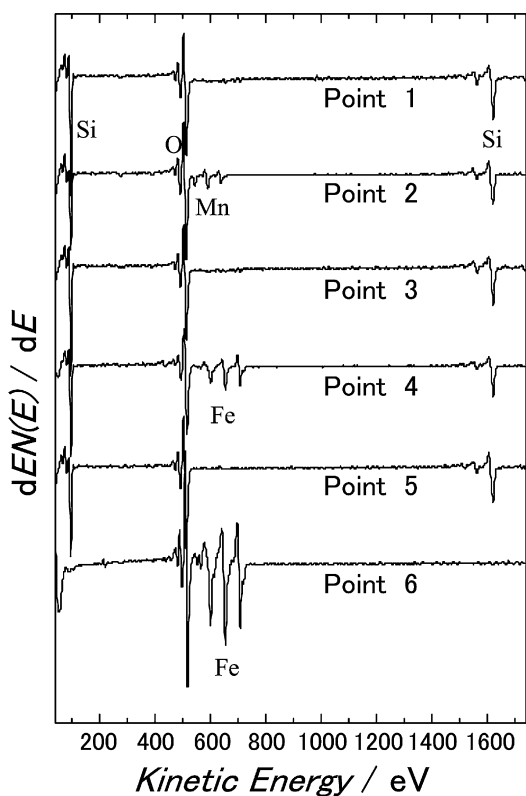


図3 図2中の点1~6におけるAESスペクトル
AES spectra from points 1-6 as denoted in Fig.2

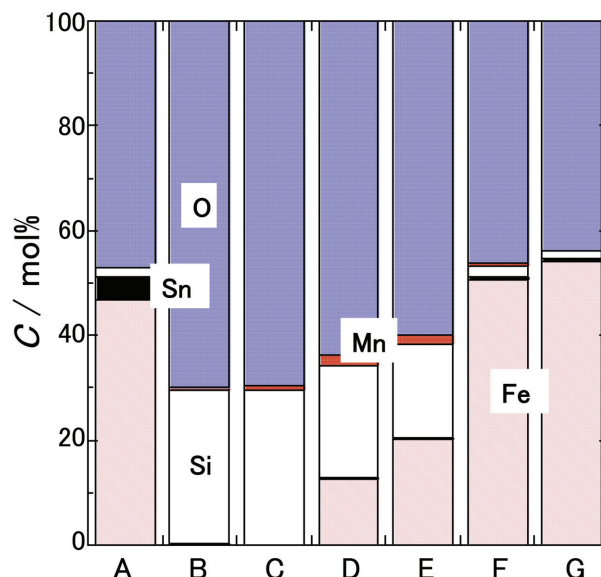


図4 XPS分析による試料表面の平均組成
Average surface composition of samples obtained by XPS analysis

すように、FeおよびOのスペクトルのみ検出され、Feの酸化膜で覆われていると考えられる。

図4にXPSによる試料表面の組成分析結果を示す。AES分析と同様にAr⁺イオンビームを用いたプレスパタリングにより表層の不純物を除去後にXPS分析を開始した。試料Aの最表層にはFeの酸化膜が形成しており、約10mass%の酸化状態のSnが検出される。このSnは試料作製時の水素雰囲気中における焼鈍中およびその冷却過程で表面に偏析し、冷却後に大気中に取り出した後に酸化したものと考えられる。試料Bおよび試料CではSiとOのスペクトルが検出され、Feのスペクトルは検出されない。これは、ほ

ほぼ純粋な SiO_2 皮膜が島状ではなく膜状に試料表面を覆うことを示しており、AES分析の結果と一致する。試料Dおよび試料Eでは酸化状態のSiとFeのスペクトルが検出され、SiとFeの酸化物が表面を覆っている。試料Fおよび試料Gでは全面にFeの酸化膜が覆っており、Siのスペクトルは検出されない。

酸化後の断面SEM観察において、試料Bおよび試料Cでは内部酸化物は確認されずに外部酸化のみであるのに対して、試料D, E, FおよびGでは内部酸化物が確認された。図5に試料Dと試料Fの断面SEM像を示す。ここで、合金中で黒いコントラストの組織が内部酸化物である。試料Dでは内部酸化している領域と、外部酸化の領域が混在しており、内部酸化層は不連続である。また、内部酸化した

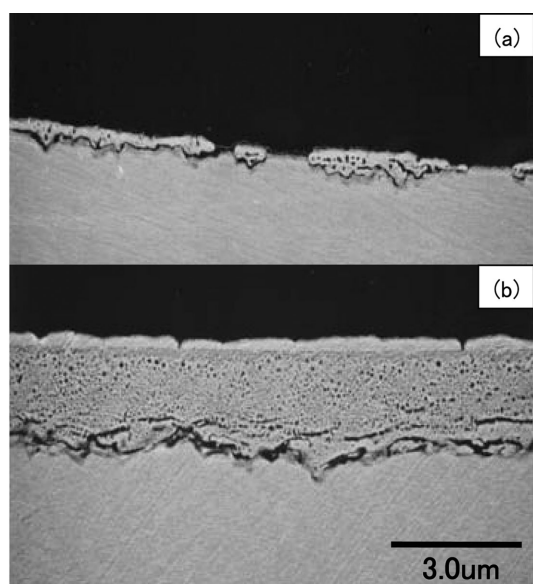


図5 試料Dおよび試料Fの断面二次電子像
Cross-section images of samples (a) D and (b) F

領域は、試料表面が隆起する。これは、図2で示したように、試料Dの表面には隆起した領域と平坦な領域が存在することに対応している。試料Fは試料全面で内部酸化しており、試料表面と内部酸化層の間に、内部酸化物がほとんど存在しない層が存在している。内部酸化層の表面側は比較的小さい酸化物が存在しており、内部酸化層の中央部あたりでは酸化物が比較的大きく粗大化している。また、内部酸化層のフロント近傍では表面に平行に酸化物が連なっており、特にフロント部では約 $0.5 \mu\text{m}$ 幅の連続的な SiO_2 膜が形成している。

図6に試料FのGD-OESプロファイルを示す。横軸は酸化前の試料のスパッタレートから換算した表面からの距離を示している。約 $3 \mu\text{m}$ の厚さの内部酸化層が存在し、図5の断面観察の結果とほぼ一致する。また、内部酸化層の表層側でCrおよびMnが濃化する領域が観られ、その内

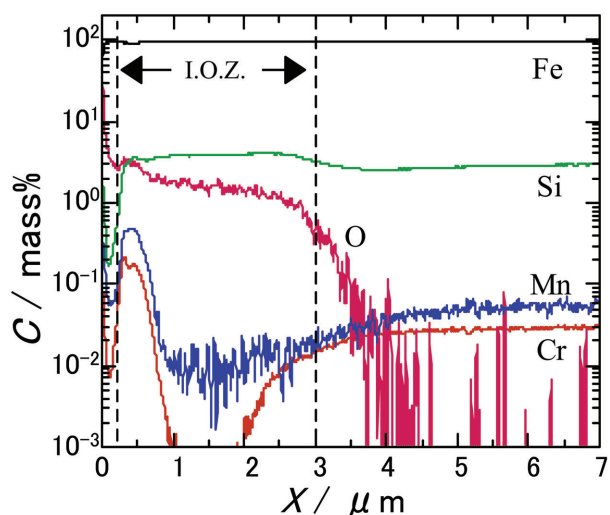


図6 試料FのGD-OESプロファイル
GD-OES depth profile of sample F

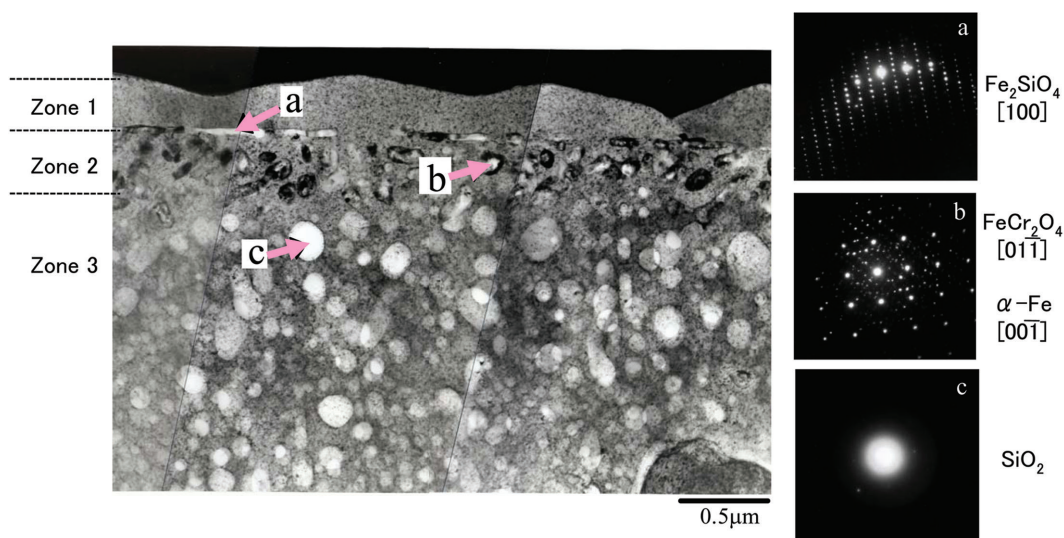


図7 試料Fの断面TEM像および電子線回折図形
Cross sectional TEM image and electron diffraction patterns of sample F

側では欠乏層の存在が観られる。

図7に試料Fの断面TEM像および各分析点における電子回折図形を示す。鋼板の最表面には厚さが約0.2~0.4 μmで酸化物を含まない層(領域1)が形成しており、EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometry)分析および電子線回折によりほぼ純粋なFe層と同定される。また表層のFe層とそれより内側の内部酸化層の境界には内部酸化物が直線的に並んでいる。この表層のFe層と内部酸化層の界面が、その形態から酸化前の初期表面と考えられる。したがって、表層のFe層は内部酸化の進行に伴って、表面上に形成した組織と推察される。内部酸化層の表面側の約0.5 μmの幅の領域内(領域2)には黒い結晶質相のコントラストを有する酸化物が存在しており、例えばa点はMnを含有する(Fe, Mn)₂SiO₄であり、b点はCrを含有するスピネル構造のFe(Fe, Cr)₂O₄である。領域2の幅は図7に示す観察領域内ではほぼ均一であり、また断面SEM観察において、その組織の大きさや形態から領域2を推定すると、より広範囲な領域において領域2の幅はほぼ均一である。

領域2にはSiO₂は存在しておらず、酸化物は全て結晶質の(Fe, Mn)₂SiO₄あるいはFe(Fe, Cr)₂O₄である。EDS分析から(Fe, Mn)₂SiO₄およびFe(Fe, Cr)₂O₄の組成を求めると、CrおよびMnの割合が高い酸化物ではFeに対して約10%程度のMnおよびCrを含有している。特に領域1と領域2の境界ではFeとCrの割合が同程度であるFe(Fe, Cr)₂O₄が存在する。Mnをほとんど含有しないFe₂SiO₄は存在するが、Crを含有しないFe₃O₄の存在は認められない。また、領域2において、Mnをほとんど含有しないFe₂SiO₄とMnを含有する(Fe, Mn)₂SiO₄およびFe(Fe, Cr)₂O₄の種類と存在位置には明瞭な関係は認められない。領域3では非晶質のSiO₂のみ観察され、(Fe, Mn)₂SiO₄およびFe(Fe, Cr)₂O₄の存在は認められない

4. 考察

4.1 Fe-Si合金の高温酸化現象における熱力学

図8に金属-酸化物の平衡酸素ポテンシャルの関係(エリingham図)を示す。ここでは、Fe中のSi濃度を3 mass%としてSi-SiO₂系の平衡酸素ポテンシャルを示しており、FeおよびMnは活量1の場合を示している。以下にFeOおよびFe₂SiO₄が生成する反応式を示す。



ここで、850℃における(1)および(2)式の平衡酸素ポテンシャルに対応する75% H₂-25% N₂雰囲気露点はそれぞれ約68℃および49℃である。図1に示したXRDの結果により、Fe-FeO系の平衡酸素ポテンシャルより高酸素ポテンシャルである露点が71℃の試料Gでは、Fe、Fe₂SiO₄およびFeOのピークが検出され、(1)式と(2)式のライ

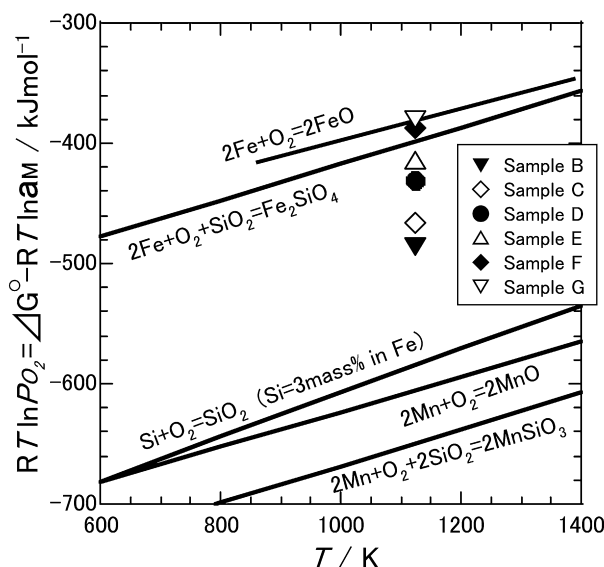


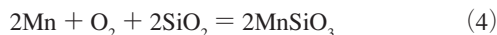
図8 エリingham図
Ellingham-type diagram

ンに挟まれる露点が65℃の試料Fでは、FeおよびFe₂SiO₄のピークが、また露点が42℃以下ではFeのピークのみ検出された。図1のXRDの結果は、Fe-Si合金の酸化現象は均熱酸化時間が300sと比較的短時間であるにも関わらず、熱力学的な予測に極めて良く従うことを示している。

また、試料Cと試料Dにおける雰囲気酸素ポテンシャルの違いにより、外部酸化と内部酸化の遷移が起こることは山崎の報告と一致する⁹⁾。試料Fおよび試料Gでは、XRDによりFe₂SiO₄層の生成が確認されるが、試料表面におけるSi濃度は低く、試料表面にはFe₂SiO₄相の存在は確認されない。図7に示したように、Fe₂SiO₄層は、内部酸化層の表面側に存在しており、XRD分析では、その内部酸化層中のFe₂SiO₄相を主に検出しているものと考えられる。

4.2 Fe-Si合金中におけるMnの活量

以下に固溶するMnからMnOおよびMnSiO₃が生成する反応式を示す。



試料BではFe-Si合金中のMnは酸化せず、試料Cでは鳥状のMn-Si酸化物を形成する。平衡状態において純粋なMnOが(3)式の反応により生成すると仮定すると a_{Mn} の範囲は、 $4.36 \times 10^{-4} < a_{\text{Mn}} < 1.58 \times 10^{-3}$ となる。同様に(4)式の反応によりMnSiO₃が生成する場合、 $1.42 \times 10^{-4} < a_{\text{Mn}} < 5.16 \times 10^{-4}$ となる。図2の(b)に示した鳥状のMn-Si酸化物の組成および相は明らかではないが、本実験で用いたMnを0.08mass%含有するFe-Si合金中におけるMnの活量はおよそ $10^{-4} \sim 10^{-3}$ と予想でき、ほぼ $a_{\text{Mn}} \doteq C_{\text{Mn}}$ であることが実験的に明らかになった。

4.3 内部酸化に伴う表面組織の変化

Guruswamy⁹⁾らは、Ag-In合金の内部酸化に伴い試料表面にノジュール状のAgが成長し、そのノジュールの体積は内部酸化に伴う体積増加量とほぼ等しいことから、ノジュール状のAgの成長は内部酸化に伴う内部応力によりAgマトリックスがNabarro-Herringクリープにより変形した結果と結論している。図7に示したように、本研究においてFe-Si合金の内部酸化に伴い表層Fe層が形成する機構も同様と考えられる。すなわち、主にSiの内部酸化に伴い内部酸化層中に大きな圧縮応力が発生する。Siなどが内部酸化することにより、合金マトリックスはほぼ純粋なFeとなる。上記の内部酸化層中に発生する圧縮応力を駆動力として、合金表面へFeマトリックスがクリープ変形することにより、平坦な表面が隆起して表層にほぼ純粋なFe層が形成するものと考えられる。

4.4 内部酸化現象に及ぼす表面酸化膜の影響

試料Fおよび試料Gは、ほぼ均一に内部酸化が進行するのに対して、試料Dは面内で不均一な内部酸化現象となる。ここで、酸化現象に伴う表面構造変化の模式図を図9に示す。外部酸化と内部酸化は溶質元素の外方拡散による流束とOの内方拡散による流束の競合により決まるため、雰囲気酸素ポテンシャル(本実験では露点)が低い場合は相対的に外部酸化が優勢となる。ここで、酸化の初期過程においてSiO₂がある大きさ以上の領域を膜状に覆うと、以後の酸化過程ではその領域における内部酸化は抑制される。その結果、外部酸化のみの領域と内部酸化が進行する

領域が混在する。

一方、雰囲気酸素ポテンシャルが大きい場合は、酸化初期過程からSiは微細な外部および内部酸化物となり、合金表面に膜状のSiO₂を形成しない。したがって、以降の内部酸化現象は面内ではほぼ均一に進行する。ここで、雰囲気酸素ポテンシャルが大きいほど内部酸化量は大きくなり、例えば試料Fの内部酸化量は試料Dのそれより大きい。しかしながら、試料Fの表面は試料Dの表面より平坦である。4.3項で述べたように酸化前に平坦であった試料表面は、内部酸化に伴うFeマトリックスのクリープ変形により隆起する。試料Dでは内部酸化が面内で不均一に進行するため、表面の凹凸が激しくなるのに対して、試料Fではほぼ均一に内部酸化するため300s酸化後の表面は平坦な組織となる。

5. 結 言

雰囲気露点を変化させたH₂含有雰囲気中においてFe-Si合金を均熱温度850℃で300s酸化させ、各種の分析手法により解析を行い、以下の結論を得た。

- (1) 酸化温度が850℃と比較的低温で、酸化時間が300sと短いにも関わらず、Fe-Si合金の酸化機構は、熱力学的な予測に極めて良く従う。
- (2) Fe-Si合金中に固溶するMnの酸化挙動より、Mnの活量を実験的に求め、 $a_{\text{Mn}} \approx C_{\text{Mn}}$ であることを明らかにした。
- (3) 内部酸化に伴う体積膨張により生じる応力によりFeマトリックスがクリープ変形し、表面にFe層を形成す

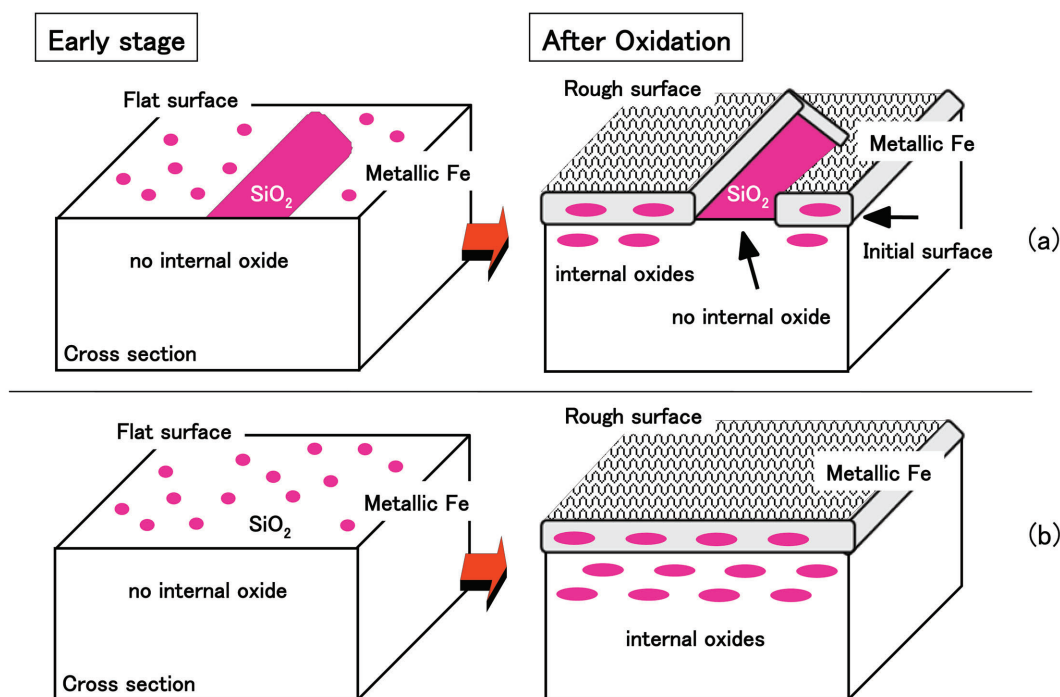


図9 酸化現象に伴う表面構造変化の模式図 試料D(a)および試料F(b)
Schematic surface structure of samples (a) D and (b) F caused by oxidation

る。これにより内部酸化した領域の表面に凹凸が生じる。

- (4) 酸化初期段階において、試料表面にある面積以上の外部酸化 SiO_2 が膜状に形成すると、その領域における以後の内部酸化は抑制される。特に比較的低露点雰囲気中で酸化する場合は顕著であり、面内で不均一な内部酸化挙動となる。

参考文献

- 1) 中村峻之, 佐藤始夫: 鉄と鋼. 79, 74(1993)
- 2) Fukagawa, T., Okada, H., Maehara, Y.: ISIJ international. 34, 906

(1994)

- 3) 福本倫久, 林重成, 前田滋, 成田敏夫: 鉄と鋼. 85, 16(1999)
- 4) Block, W. F., Jayaraman, N.: Mater. Sci. Tech. 2, 22(1986)
- 5) Morito, N., Ichida, T.: Corros. Sci. 17, 961(1977)
- 6) 山崎: までりあ. 37, 179(1998)
- 7) Yanagihara, K., Suzuki, S., Yamazaki, S.: Oxidation of Metals. 57, 281(2002)
- 8) 鈴木善継, 山下孝子, 杉本芳春, 藤田栄, 山口周: 鉄と鋼. 96, 11(2010)
- 9) Guruswamy, S., Park, S. M., Hirth, J. P., Rapp, R. A.: Oxid. Metals. 26, 77(1986)



柳原勝幸 Katsuyuki YANAGIHARA
先端技術研究所 解析科学研究部
主任研究員
千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511
TEL:(0439)80-2244



山崎修一 Shuichi YAMAZAKI
鉄鋼研究所 電磁材料研究部 主幹研究員