UDC 669.15'782/781-192:669.15'26/782/781-192:
539.232:621.794.61

Fe-Si-B 及び Fe-Cr-Si-B 系非晶質合金の酸化挙動*

谷口 滋次**, 柴田 俊夫**, 安田 弘***

** 大阪大学工学部冶金工学科

*** 大阪大学大学院工学研究科

The Oxidation Behavior of Amorphous Fe-Si-B and Fe-Cr-Si-B Alloys*

Shigeji Taniguchi**, Toshio Shibata** and Hiroshi Yasuda***

**Faculty of Engineering, Osaka University

***Graduate School, Osaka University

The oxidation behavior of amorphous Fe-Si-B and Fe-Cr-Si-B, containing Cr of 10 to 19 at %, alloys was studied in a temperature range of 623 to 923 K, under an atmosphere of 17 Torr O₂ and 3 Torr Ar for periods up to 6×10^4 s.

The SEM observation revealed that flowery agglomerates of oxide particles grew locally on the oxide film and they were distributed randomly.

The above was thought to be responsible for the observation that the oxidation kinetics did not follow any simple rate laws so far reported.

The oxidation rate has a minimum for the Cr content of 12 to 16 at % and this minimum corresponded to the highest peak of Cr profile in the oxide film shown by an IMA.

In the oxide film formed on the alloy without Cr, Si and B were enriched near the outer surface, while in that formed on the Cr-containing alloy Cr was enriched near the outer surface and the enrichment of Si and B followed next.

1. 緒 言

非晶質合金に関する研究¹⁾は多数見られるが、その分野についてみると、磁気的性質や機械的性質等を取り扱ったものに比べて、化学的性質を取り扱ったものは比較的少ない。さらに、ガス酸化に関するものは極めて少なく、Hunderi と Bergersen²⁾ が Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆ と Fe₃₂Ni₃₈Cr₁₄P₁₂B₆ の乾燥空気中及び湿った空気中での酸化皮膜の成長挙動をエリブソメトリーを用いて研究したのがあるだけであろう。

一方、非晶質合金の結晶化過程に及ぼす酸化性雰囲気の影響として酸化を取り扱ったものは、Bigot ら³⁾の Cu₈₀Zr₂₀ についてのものと、徳満ら⁴⁾の Pd₈₀Si₂₀ についてのものなどがあるが、その数は少ない。

今後、非晶質合金の利用範囲が広がるにつれて、その酸化挙動及び酸化性雰囲気中での安定性を把握しておく

ことは重要である。

本研究では、磁性材料として知られている Fe-Si-B 系非晶質合金に耐酸化性を向上させる可能性のある Cr を添加したものの酸化挙動を検討した。

2. 実験方法

市販の電解鉄、電解クロム、フェロシリコン、フェロボロン及びフェロクロムを用い、高周波真空溶解炉にて所定の組成を持つ母合金を溶製した。その化学組成を Table 1 に示す。次に通常の単ロール法を用いて、リボン状の非晶質合金試料を得た。

酸化挙動を熱重量法で追跡するのであるが、酸化温度が 623~923 K と低く、酸化に伴う試料質量の増加が極めて小さい。そこで、 10^{-10} kg/div という高感度の Gulbransen 型真空微量天秤を試作して実験に供した。この天秤の詳細はすでに報告⁵⁾してある。

酸化実験に際しては、まず試料表面を 600 番の SiC 紙で研磨し、アセトンで洗浄した。次に、幅 10~15 mm、長さ約 50 mm、厚さ 20~40 μ m で質量 ~100 mg の

* 日本金属学会第 97 回講演大会 (新潟)

, * 〒565 大阪府吹田市山田丘 2-1 (2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka, 565 Japan)

Table 1 Chemical composition of the specimen alloys (at %).

No.	Fe	Cr	Si	B
1	79.4	—	10.9	9.7
2	70.0	10.3	10.2	9.5
3	67.6	12.8	10.3	9.3
4	65.7	15.1	9.5	9.7
5	60.8	19.0	10.7	9.5

リボン状の試料をを天秤に吊し、天秤室内及び反応管内を 3 Torr の Ar で満たす。そして、あらかじめ所定温度にしてあった炉を試料の囲りにくるように引き上げ、酸素ガスを 17 Torr 導入して酸化を開始する。所定時間ごとに天秤の指標をカセットメータで読みとり記録する。あらかじめ行った検定に従って試料質量を算出する。

酸化後の試料の性状を、X 線回折、IMA、SEM 及び EDAX 等を用いて解析した。X 線の条件は Cu K α , Ni フィルター, 40 kV, 8 mA で、IMA ではビーム径 1 mm, 電流 0.1 μ A である。

3. 実験結果

3.1 酸化速度

酸化による単位面積当たりの質量増加 (ΔMA^{-1}) と時間 (t) の関係、いわゆる酸化曲線を両対数グラフにプロットしたものを Fig. 1~5 に示す。どの試料及びどの温度

Fig. 1 Double logarithmic plot of the mass gain per unit area vs. time, No. 1.

Fig. 2 Double logarithmic plot of the mass gain per unit area vs. time, No. 2.

Fig. 3 Double logarithmic plot of the mass gain per unit area vs. time, No. 3.

についても 1 本の直線で近似することは困難で、律速段階が単純でないことを暗示している。そこで、酸化時間を三つの範囲に分け、次の指数式 $(\Delta MA^{-1})^n = k(t - t_0)$ で近似して求めた n の値を Fig. 6 に示す。ここで n , k 及び t_0 は定数である。

Cr を含まない No. 1 では他のものと異なった様子を示している。一方、Cr を含むものでは 773 と 923 K では、 n は酸化の進行とともに 1.5 付近から 2 に近づ

Fig. 4 Double logarithmic plot of the mass gain per unit area vs. time, No. 4.

Fig. 5 Double logarithmic plot of the mass gain per unit area vs. time, No. 5.

く傾向を示すが、低温では試料間のばらつきが大きくなる。このばらつきは長時間側で特に大きい。

次に、酸化による質量増加に及ぼす Cr 量の影響を Fig. 7 に示す。Cr 量 12~16at % に最小値がある傾向を示している。これは 3×10^4 s の時のものであるが $6 \times$

Fig. 6 The value of n plotted against the oxidation temperature for three time ranges.

Fig. 7 Mass gain per unit area plotted against the Cr content.

10^4 s でも同様であった。

3.2 X線回折

各温度で 6×10^4 s 酸化した試料の X 線ディフラクト

Fig. 8 X-ray diffractometer chart of No. 1 oxidized at various temperatures for 6×10^4 s.

Fig. 9 X-ray diffractometer chart of No. 2 oxidized at various temperatures for 6×10^4 s.

メータによる回折図を Fig. 8 と 9 に示す。図に見られるように 773 と 923 K では Fe(110) のピークが出ており酸化の途中で結晶化がおこっていることがわかる。一方、673 K 以下では結晶化は見られない。No. 3~5 についても同様の結果を得た。このことより以下の IMA 分析や SEM 観察などは主に 673 K で酸化したものについて行った。なお、酸化皮膜は非常に薄いのでX線回折だけでは、結晶質か非晶質か判別できない。

3.3 IMA 分析

673 K で 6×10^4 s 酸化した試料上に形成された酸化皮膜中の陽イオンの深さ方向の分布を IMA で分析した結果を Fig. 10 に示す。No. 12 では酸化皮膜の外表面近くに B と Si が濃化していることがわかる。一方、Cr を含む試料では Cr が酸化皮膜の外表面近くに濃化し、その少しうしろに Si と B が濃化している傾向が明らかである。また、Cr のピークは No. 4 で一番高く、Fig. 7 に示した酸化による質量増加の最小と対応している。

3.4 SEM 観察

同じく 673 K で 6×10^4 s 酸化した試料上に形成された酸化物の形状に注目して SEM 観察を行った。その一例を Fig. 11~13 に示す。まず、Fig. 11 は急冷して得られたままの試料表面の様子を示している。冷却中にロールと熔融試料との間に一時的にまきこまれる空気のためにできた浅い凹みが見られる。また、ロール上のほこ

り等の微粒子や冷却中にできる酸化物微粒子のため、試料表面上に条痕や微粒子が存在する。このため、できるだけこれらの影響を少なくするよう 600 番の SiC 紙で研磨してから実験に用いた。Fig. 12 は Cr を含まない試料で、a はロールに接した面で、b はその一部を拡大したものである。試料表面には均一な厚さの酸化皮膜に覆われている所とその上に局部的に成長の進んだ、花のように見える酸化物粒子の集合体がランダムに分布している所がある。c は a の反対側の面で、場所により酸化物の形態が非常に異なっている。すなわち、上半分では花状の酸化物の集合体が分散しているが、下半分では d に拡大して示すように比較的大きなひび割れができている。

Fig. 13 は Cr を含むものの一例で、a はロールに接した面で、花状の酸化物がランダムに分布している。b はそのうちの一つを拡大したものである。c は a の反対側の面で、酸化物粒子は殆んど見えないが、拡大した d では酸化物粒子が研磨でできた線に沿って形成されていることがわかる。他の Cr を含む試料でもほぼ同様であった。ロールに接した面と反対側の面上の酸化の形態が異なるのは、試料作成時の冷却速度の差にもとづく組成の差や構造の差によると考えられる。

3.5 EDAX 分析

Fig. 12 と 13 に見られるような花状の酸化物粒子の集合体の組成を EDAX 分析した結果を Table 2 に示

Fig. 10 IMA profiles of B^+ , Si^+ , Cr^+ and Fe^+ in the oxide films after oxidation at 673 K for 6×10^4 s; a to e correspond to Nos. 1 to 5 respectively.

Fig. 11 SEM micrograph showing an as-quenched surface of No. 2, faced the roll.

す。ここで注意すべきことは、Bの酸化物も存在すると思われるがBは検出できないこと、酸化物は SiO_2 , Cr_2O_3 , FeO として算出されているが、 FeO は 673 K では存在するかどうか不明であること、また複酸化物の形成の可能性があることであるが、Si, Cr, Fe の割合についての情報が得られる。分析値にばらつきがあるがこれは種々の酸化物粒子が異なった割合で混っているためであろう。またロールに接した面上のものと反対側の面上のもの間に明らかな差はない。さらに、Cr 量の影響はほとんどないのに比べて、Si と Fe のばらつきは大きい。

Fig. 12 SEM micrographs of No. 1 oxidized at 673 K for 6×10^4 s; (a) surface faced the roll showing the random growth of flowery agglomerates of oxide particles, (b) enlargement of a part of (a), (c) the opposite side of (a) showing areas of different oxide features, and (d) enlargement of a part of (c) showing network-like cracks.

Fig. 13 SEM micrographs of No. 2 oxidized at 673 K for 6×10^4 s; (a) surface faced the roll showing the random growth of flowery agglomerates of oxide particles, (b) enlargement of a part of (a), (c) the opposite side of (a) showing very few oxide, and (d) enlargement of a part of (c) showing the growth of small oxide particles.

Table 2 EDAX analysis of flowery oxides on the specimens oxidized at 673 K for 6×10^4 s (mass %).

No.	Fe	Cr	Si	O	
1	36.8	—	24.6	38.6	*
	40.3	—	22.3	37.4	*
	49.9	—	16.5	33.6	
2	36.0	5.1	21.6	37.3	*
	46.2	6.7	14.4	32.7	*
	43.9	6.2	16.1	33.8	
3	47.5	9.2	11.9	31.4	*
	37.7	7.4	19.0	35.9	*
	37.8	8.1	18.5	35.6	
	43.7	8.5	14.7	33.1	
4	35.9	8.3	19.5	36.3	*
	34.5	8.6	20.1	36.8	
5	22.3	7.5	28.2	42.0	*
	28.8	9.1	23.2	38.9	*
	36.0	12.1	16.9	35.0	
	26.2	8.6	25.2	40.0	

* surface facing the roll

4. 考 察

本研究では、まず始めに厚さ均一の酸化皮膜が形成されると予想して、どのような速度式に従うかを検討したのであるが、Fig. 6 に示すように通常の指数式には従わない。 n が 2 に近いものもあるので、放物線プロットも試みたが良好な直線性は得られなかった。また、対数則および逆対数則プロットも試みたが満足できる結果は得られなかった。これは Fig. 12 と 13 で明らかのように、花状の酸化物がランダムに分布して成長しているためと考えられる。この花状酸化物の成長については、始め均一な厚さであった酸化皮膜が部分的に破れて、その間より成長の速い酸化物が形成していったか、あるいは、酸化皮膜の一部に組成の変化が生じて、そこだけ成長が速くなったのかの二通りの可能性が考えられるが、SEM 観察の結果だけでは決められない。均一な酸化皮膜の場合は Cr が濃化して対酸化性を向上させていると考えられるが、花状酸化物では Table 2 に示すように Cr が少ないので、成長はかなり速いと思われる。

Hunderi と Bergersen²⁾ は Cr を含まない試料では酸化皮膜の断続的な割れが生じるので、その成長も断続的になり、Cr を含む試料ではこの割れは防止されると述べている。本研究でも Cr を含まない試料では著しい

割れが見られる所がある。一方、Cr を含むものでは、このような著しい割れは見られなかった。これらのことを考えると酸化皮膜の割れに対するCrの影響は重要であることがわかる。本研究の目的の一つはFe-Si-B系非晶質合金にCrを添加して耐酸化性を向上させることができるかどうかを検討することである。Fig. 7に示すように、Crを添加すると、923 Kで酸化したNo. 5を除いて酸化速度が下がることが明らかとなった。

ここで、Cr量が12~16 at %で最小値を取ること、そしてそれはIMA分析の結果では、Crを15 at %含むもののCrのピークが最大であることと対応していることは次のような可能性が考えられる。まず、試料のCr濃度が増すと酸化皮膜中に濃化するCrの濃度が増加する。しかし、ある濃度以上のCrになると、Crの移動過程が影響を受けて酸化皮膜中のCrの濃度が下がること、あるいは花状酸化物の成長の様子が変わることなどがある。これらの点はさらに検討を要する。

一方、Cr量が12~16 at %で最小値を取る傾向は、酸化中に試料の結晶化がおこる773 Kと923 Kでも同様であることを考えると、非晶質状態でも結晶質でも酸化挙動は大きく変わらないことそして化学組成の方が耐酸化性に影響を及ぼすことを暗示しているように見える。もちろん非金属元素を多量に添加できるのが非晶質合金の特徴ではあるが。

5. 結 言

(1) Fe-Si-B及びFe-Cr-Si-B系非晶質合金を酸

化すると、酸化皮膜上に花状の酸化物粒子の集合体がランダムに分布して成長する。

(2) (1)のため酸化による試料質量の増加は通常の簡単な速度則には従わない。

(3) Cr量12~16 at %に酸化速度の最小がある。これは酸化皮膜中に濃化するCrの最大と対応している。この傾向は試料が酸化中に結晶化する温度でも同様である。

(4) Crを含まない試料上の酸化皮膜にはSiとBが表面近くに濃化する。

(5) Crを含む試料上の酸化皮膜にはCrが表面近くに濃化し、その少し後にSi及びBが濃化する。

終わりに試料の化学分析にあたり、御援助いただきました住友金属(株)中央技術研究所に感謝致します。

(Received December 20, 1985)

文 献

- 1) 増本 健, 鈴木謙爾, 藤森啓安, 橋本功二: “アモルファス金属の基礎”, オーム社 (1982).
- 2) O. Hunderi and R. Bergersen: *Corros. Sci.* **22**, 135 (1982).
- 3) J. Bigot, Y. Calvayrac, M. Harmelin, J.-P. Chevalier and A. Quivy: *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, (Sendai) 1463 (1981).
- 4) 徳満和人, 田中彰博, 井野博満: 日本金属学会誌, **47**, 814 (1983).
- 5) 柴田俊夫, 岡本 剛: 電気化学, **32**, 293 (1964).