Fe-36Niの不純物表面富化現象による格子定数 および内部磁場の変化*

稲葉道彦** 野村貴美*** 氏平祐輔***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 52, No. 11 (1988), pp. 1121-1126

Changes of Lattice Parameter and Internal Magnetic Field by Impurity Surface Enrichment Phenomena on Fe-36Ni

Michihiko Inaba**, Kiyoshi Nomura*** and Yusuke Ujihira***

Sheets of the invar alloy (Fe-36Ni), a useful material of shadow mask in color television, were vacuum-annealed in 10^{-2} Pa at temperatures from 1273 to 1473 K for 3.6 ks.

Enriched impurities and the Ni/Fe ratio change on the surface layer were analyzed by the Auger electron spectrometer with Ar ion sputter-etching. Lattice parameters of the sample surface layers were calculated using (220) peaks/obtained by a thin film X-ray diffractometer. Their internal magnetic fields were analyzed by conversion electron and X-ray Mössbauer spectra. These data are compared with the lattice parameters and Curie temperature diagrams in bulk of the samples, and the influence of surface enrichment phenomena on them were discussed. the results obtained are as follows.

(1) As the annealing temperature increased, the surface enrichment of chromium and the surface decrease of nickel were accelerated. In the 1473 K. sample, the surface chromium concentration was about one thousand times as large as that in the bulk, and its enrichment layer thickness is less than 10 μm .

(2) The lattice parameters of the surface layers decreased in the range of 0.001 nm. Half of this decrease arises from the chromium enrichment and the rest from the decrease of nickel.

(3) The internal magnetic field decreased with increasing annealing temperature. In the 1473 K sample, ferromagnetism disappeared at the surface layer. These results suggested that chromium was solid-soluted in the surface layer phase.

(Received May 28, 1988)

Keywords: invar, surface enrichment of chromium, iron-nickel alloy, lattice parameter, internal magnetic field, color television, shadow mask

I. 緒 言

インバー (Fe-36Ni) は、熱膨張係数 α が室温付近で $1.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と極めて小さいため、標準尺、測量尺等の計測材料に広く利用されている。最近ではカラーブラウン管のシャドウマスクとして 10~20 トン/月程度利用されており⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾、電子材料としても重要性を増しているため、表面の酸化膜や機械的性質に関する研究も増えてきた⁽⁵⁾⁻⁽⁹⁾。

この Fe-36Ni をシャドウマスクとして使用する場合、素材の成型性を上げるため、真空焼鈍を行っているが、真空焼鈍をすると Fe-36Ni 中の Cr, Si, Al, Mn, P, S 等の不純物が表面に富化し、後工程である酸化工程に影響をおよぼす⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。

表面富化に関する研究は、国外では Dumoulin と Guttmann⁽¹⁰⁾ の研究など多数あり、国内では吉原⁽¹¹⁾ らの報告があるが、いずれでも鉄鋼表面の P, S, C の富化や Cu-Ni, Pb-Sn 等の合金での富化を研究したものであり、Fe-Ni 系については Vasiliev, Gorodetsky⁽¹²⁾ や Olefjord, Marcus⁽¹³⁾ 等の報告がみられるだけである。これらの解析には主としてオージェ電子分光法 (AES) が利用されているが、組成情報に限定されており、化学状態に関しての知見は少ない。

一方、転換電子または X 線を検出する散乱メスバウアー分光法は、メスバウアー核を含む化合物や金属の表面層 (数 100 nm 厚または約 10 μm 厚) の状態分析に適しており、特に Fe や Sn を含む化合物、合金には有力な分光法⁽¹⁴⁾ である。また、薄膜 X 線回折法は、表面層 100 nm 厚程度

** (株) 東芝総合研究所材料応用技術センター (Materials Application Department, Toshiba R & D Center, Toshiba Corp., Kawasaki)

*** 東京大学工学部 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)

* 1988 年 3 月日本金属学会習志野大会に発表

の結晶構造を分析するのに有力な方法である．今回これらの分析法を適用し，Fe-36Niの真空焼鈍後の表面層を観察し，内部磁場，格子定数，元素組成や深さ分布などのデータを求め相互比較考察した．

II. 実験方法

1. 試料処理

測定に用いた試料は，Table 1 に示す成分をもつ 0.2 mm 厚の Fe-36Ni の薄板である．インゴットは，真空溶解法で製造し，これを鍛造，熱間圧延後冷間圧延と焼鈍をくりかえして薄板試料を製造した．最終圧延率は，80% である．

この圧延材をアセトンで脱脂したのち， 1.3×10^{-2} Pa の真空中で，1273, 1373, 1473 K の 3 つの温度を選びそれぞれ 3.6 ks (1 h) バッチで焼鈍を行った．

Table 1 Chemical composition of the tested sample (mass%).

C	P	S	Mn	Si	Cr	Ca	Co	Ni	Fe
0.01	0.008	0.013	0.46	0.09	0.006	2 ppm	0.14	35.37	Bal.

2. 表面分析法

表面形態は，光学顕微鏡を用いて観察した．表面の組成分析は，パーキンエルマー社製オージェ電子分光法装置 (SAM-590 A, 以後 AES と略記) を用いて行った．なお，電子線加速電圧は，3 keV，ロックインアンプの変調電圧は 6 eV である．スパッタエッチングには Ar イオンを用い，5 keV, 25 mA の条件で行った．検出された Cr, Ni の濃度プロファイルについては mass% で表示した．

AES により表面組成にずれが生じている事が明らかになったため，薄膜 X 線回折 (日本電子 JDX-8000, TF-XRD と略記) で格子定数の測定を行った．対陰極は Cu (印加電圧: 50 kV, 電流: 40 mA) で，X 線入射角度は測定面に対して 2° にした．格子定数測定には (220) 回折ピー

クを用い，ピーク位置は，中点法を用いて決定した．

散乱メスバウアー分光分析は，Austim Science 社製 S-600 メスバウアー分光法装置を用いた．検出器には自作の後方散乱配置のガスフロー型比例計数管⁽¹⁵⁾を用い，フローガスとして Q ガス (He 95-CH₄5) を流して，転換電子，オージェ電子を検出して転換電子メスバウアースペクトル (CEMS と略記) を得た．また，PR ガス (Ar 90-CH₄10) を流して X 線を検出し，散乱 X 線メスバウアースペクトル (XMS と略記) を得た．測定はすべて室温で行い，純鉄を用いてドップラー速度の校正を行った．

III. 実験結果

1. 表面形態

Fig. 1 は，1273 K, 1373, 1473 K の各温度で焼鈍した試料の表面の光顕像である．表面形態については既に報告済で⁽⁶⁾あるので，ここでは簡単に述べる．表面の結晶粒度は，焼鈍温度が高くなるに従い，大きくなっていく一般的な形態であるが，1373 K と 1473 K で焼鈍した試料の表面に，矢印で示した析出物が観察される．矢印 1 は MnS で矢印 2 は CaO である．いずれも粒内，粒界に限定されずに析出している．

2. 表面組成のプロファイル

Fig. 2 は，AES で最表面層に検出された Cr と Ni の深さ方向の濃度プロファイルを mass% を用いて示したものである．焼鈍温度が高くなるにつれて表面層での Cr 濃度は増加し，1473 K 焼鈍試料で 7.5 mass% となる．素材中の Cr 濃度が 0.006 mass% であるため，約 1000 倍程度まで富化していることになる．この様な高濃度の Cr 富化は Fe-Ni 系合金では発表例がない．さらに，富化層の厚さも焼鈍温度とともに増し，スパッタエッチング速度を約 10 nm/min と見積ると，1273 K 焼鈍試料で約 0.1 μ m, 1373 K 焼鈍試料で 2 μ m, 1473 K 焼鈍試料で 6 μ m 以上の富化層をもつ事になる．

焼鈍温度が高くなるにつれ表面層の Ni 濃度が減少して

Fig. 1 Optical micrographs for the annealed sample surfaces⁽⁶⁾.

Fig.2 Depth profiles of chromium and nickel on the sample surfaces obtained by AES as a function of Ar sputter-etching time. (a) chromium profiles, (b) nickel profiles.

いく。1273 K 試料の表面温度は、焼鈍前の試料とはほぼ同じ約 31 mass% であるが、1373 K 焼鈍試料では約 28.5 mass%，1473 K 焼鈍試料では約 27 mass% となっている。なお、スパッタエッチング速度は Cr の場合と同じである。

3. 格子定数の測定

Fig.3 は、TF-XRD で得られた試料の回折パターンのうち (220) 面に帰属されるピークより求めた格子定数であ

Fig.3 Change of lattice parameters on surface layer observed by TF-XRD as a function of annealing temperature or surface concentration of chromium.

(a) Annealing temperature factor, (b) Surface concentration of the chromium factor.

る。参考として通常の X 線回折による測定結果も示した。

X 線の入射角を試料面に対して 2° にしたので、Fe-36Ni の質量吸収係数より概算すると、ピーク強度の 90% は約 100 nm の深さより得られていることになる。この情報深さは後にのべる CEMS の測定深さとほぼ同等のものであり、先に示した Fig.2 の AES の結果と比較すると、600~1200 s のスパッタエッチング時間に相当する深さである。

Fig.3 より明らかな様に、1273 K 焼鈍試料では焼鈍前の試料とはほぼ同等の格子定数であるが、1373 K、1473 K 焼鈍試料はそれぞれ、0.3578 nm、0.3577 nm と焼鈍前の試料に比べ 0.001 nm 程度小さくなった。通常の X 線回折法での試料表面の格子定数変化も焼鈍温度があがるにつれて減少していくが、減少率は、TF-XRD の結果に比べて低い。これは、測定深さが異なる事によるもので、100 nm までの深さと 10 μm 程度までの深さでは前者の方が Cr 濃度が低く、Ni 濃度が低いという表面層での現象を正しくとらえているためである。

Fig.3(b) は、AES で得られた最表面層の Cr 濃度と格子定数の関係を示したものである。Cr 濃度の増加によりほぼ直線的に格子定数が減少している。考察 IV. 1. で詳しく説明するが、1473 K 焼鈍試料の室温の格子定数が 0.001 nm 減少した原因の 1/2 は Ni の欠乏効果であり、1/2 は Cr の富化効果であると推定される。

4. 内部磁場の測定

Fig.4, 5 は、1273 K、1373 K、1473 K で焼鈍した試料表面の転換電子 (オージェ電子を含む)、散乱 X 線を検出した CEM スペクトルと XM スペクトルである。Fe-36Ni

Fig.4 Conversion electrons Mössbauer spectra for the annealed samples.

Fig.5 X-ray Mössbauer spectra for the annealed samples.

のキュリー温度は 473 K をこえるので、室温では強磁性体を示すため磁気分裂し、6 本のピークがあらわれる。

Fig.4 の 1273 K 焼鈍試料のスペクトルをみると、6 本のピークが認められるが、最低速度と最高速度のピーク強度が著しく低い。純鉄の表面層の内部磁場の方向は、試料面に平行で、6 本のピーク強度比は、低エネルギー側より 3:4:1:1:4:3 になる。内部磁場の方向がランダムであれば強度比は 3:2:1:1:2:3 になる。観測した内部磁場強度比は均一な内部磁場を有する結晶構造としては説明できない。この現象はピーク半値幅も広がっていることから Harada ら⁽¹⁶⁾ が説明する様に内部磁場の小さい複数の成分が混在していると解釈される。Fig.5 の 1273 K 焼鈍試料のスペクトルでは、X 線の脱出深さが転換電子やオージェ電子の約 100 倍あるので深部の情報をひろってくる。XM スペクトルの外側のピーク強度は、CEM スペクトルの外側のピークより大きくなっているため、内部磁場の大きい成分が試料深部ほど増加している事を示している。

この二つのスペクトルを圧延したままの試料表面のスペクトルと比較すると、いずれの試料よりも真空焼鈍試料は内部磁場が小さい。すなわち、外側のピーク位置が圧延試料で $\pm 4.3 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ であるのに対し、真空焼鈍試料のそれは $\pm 4.1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ であった。

Fig.4 の 1373 K 焼鈍試料の CEM スペクトルをみると、見かけ上半値幅の大きいシングレットピークが認められたが、これは非常に小さい内部磁場をもつ成分の存在を示すものである。Fig.5 の 1373 K 試料のスペクトルをみると

ブロードな複数のピークの重なりと解釈でき、 $10 \mu\text{m}$ の深さには大きい内部磁場の成分が残存している事がわかった。

Fig.4 の 1473 K 焼鈍試料の CEM スペクトルをみると、すでにシングレットピークとなっており、表面層約 100 nm においては常磁性物質が存在し、インバー効果は表面で消失している事を示している。Fig.5 の 1473 K 焼鈍試料のスペクトルを見ると、シングレットピークのすそが、わずかに広がっているだけなので、表面下約 $10 \mu\text{m}$ 以内においても強磁性物質はほとんど見あたらなかった。これらの結果から真空焼鈍の温度が上がるに従い、表面層が常磁性物質に変化していく事がわかった。

IV. 考 察

1. Cr の表面富化と Ni 欠乏

焼鈍による Cr の表面富化については、Fe-Cr 合金について Schiffman と Polak⁽¹⁷⁾、低炭素鋼について Inaba ら⁽¹⁸⁾ の報告がある。吉原、新居⁽¹⁹⁾ もステンレス鋼で 1000 K における Cr の富化と Ni の減少を報告している。Schiffman らは、測定温度が 1073 K までのためか 2 倍程度の Cr 富化しか認めていない。Inaba らも約 100 倍の Cr 富化しか検出していないので、本実験の様な 1000 倍程度の Cr 富化を確認した報告は見当たらない。Cr 富化と Ni 欠乏を表面エネルギーの減少と表面酸化から考察する。

表面富化は、表面エネルギーの減少によっておこるものと考えると表面エネルギーの見積りが重要となるが、表面エネルギーを完全に計算から求めることは一部の材料をのぞいて難しい。そこで、半経験的に次の様な式で表現する⁽²⁰⁾。いま気化潜熱を L/N (J/atom)、(L : 気化潜熱 (J/mol), N : アボガドロ数) とする。Fe-36Ni の様な fcc 構造の場合、平均 6 個の最近接原子のボンドが切られる。本試料は、(200) の回折ピークが最も大きいため結晶面を (100) に限定すると切られたボンドの密度が $4/a^2$ となるので単位面積あたりの表面エネルギー (表面引力) γ は次の式で示される。切られたボンドの密度は、(111) 面で $6/a^2 \sqrt{3}$ 、(110) 面で $6/a^2 \sqrt{2}$ である。

$$\gamma = \frac{L}{6N} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{4}{a^2} = \frac{L}{3a^2N} \quad (1)$$

この式より γ は、 L に比例し、 a^2 に反比例する。Cr の L は 349 kJ/mol、Fe の L は 351 kJ/mol、Ni の L は 372 kJ/mol なので、Ni の欠乏は γ を減少させる。

先に示した様に Cr 富化と Ni 欠乏によって表面層の格子定数は小さくなっていく。Fig.6 は Owen⁽²¹⁾、Shiga⁽²²⁾、Matsui, Adachi⁽²³⁾ らが測定した Fe-Ni 合金の格子定数変化である。

これによると、格子定数は 36 mass% Ni 濃度からの Ni 欠乏によって室温ではベガード則から負の方向にはずれて小さくなっていく。この図より、今回測定された表面層の

Fig.6 Change of lattice parameters for Fe-Ni alloy⁽²¹⁾⁻⁽²³⁾.

Ni 濃度が 31 mass% から 27 mass% までも減少しても、格子定数は 0.0005 nm しか減少しない。TF-XRD の結果では 0.001 nm の減少が 1473 K 焼鈍試料で得られていたので、残りの 0.0005 nm の減少は Cr 富化によるものと思われる。キュリー温度以上の 773 K では、Ni 濃度の減少によりしだいにベガード則に近くなっていき、格子定数は増加する。本実験の場合、Ni 欠乏により 1000 K 以上では格子定数が増加し、式(1)の γ が減少する。しかし、TF-XRD の測定は室温で行っているので、格子定数は減少しているのである。格子定数の変化から考えても Ni の欠乏は高温で γ を減少させる方向にいく。

以上より、 γ を減少させるためには、気化潜熱、格子定数より考慮すると Cr 富化がおこるより、Ni 欠乏がおこる方が γ が大きく減少し有利である。しかし Cr 富化がなく、Ni が 30 mass% 以下になると γ 相 $\rightarrow$ α 相変態がおき、表面層だけ bcc に変化しなくてはならない。変態の潜勢が大きく、かつバルクの fcc との格子不整合がおこる反応は発生しにくいと思われる。そこで、Ni が 27 mass% まで減少しても fcc を安定に存在させるために fcc 安定化元素の Cr が表面富化するのではないかと考えられるが現在のところ確定できない。

Cr 富化と Ni 欠乏が表面酸化によっておくと解釈すると、Cr 富化、Ni 欠乏は酸化物標準生成自由エネルギー ΔG° より解析できる。酸化物の標準生成自由エネルギーと温度の関係より⁽²³⁾ ΔG° を概算すると、 $-160 \sim -200$ kJ/mol O_2 より低い酸化物は安定である。Fe₃O₄、Cr₂O₃ や Cr_xFe_{3-x}O₄ も酸化物として安定に存在できるので、Cr 富化や Ni 欠乏が理解できる。Al や Si もこの材料中に不純物として入っているが、これらの元素は Fe-36Ni の拡散係数が Cr に比べて小さいため、表面富化に至らなかったと思われる。この様な Cr 優先富化に関しては鉄鋼中でも観察されている⁽¹⁸⁾。

いずれの考え方によっても、本実験の現象は説明できる。

2. 格子定数と内部磁場

Weiss は⁽²⁴⁾ インバーの特性を説明するのに、格子定数が 0.354 nm、磁気モーメントが $6.5\mu_B/\text{atom}$ の反強磁性状態(低スピン状態)とそれよりエネルギーが低く、格子定数が 0.364 nm、磁気モーメントが $2.8\mu_B/\text{atom}$ の強磁性状態(高スピン状態)があるという仮説をたてた。Fe-36Ni の場合キュリー温度は室温以上であるが、反強磁性が現れるネール温度は室温以上であるため、Nakamura は⁽²⁵⁾ メスバウアースペクトルに 6 本の磁気分裂ピークと 1 本の常磁性ピークがあるのは Weiss の仮説を証明するものとした。この説については現在も不明な点があるが、ここではこの説をもとに考察してみる。

インバー組成においては、通常高スピン状態がエネルギー的に安定で、これより Ni 濃度が少なくなるにつれて、低スピン状態が安定となる。このため磁気モーメント(μ_B)も小さくなり、内部磁場が小さくなっていき、キュリー温度も減少して、ついには室温以下になる。スレーターボーリング曲線では、平均最外殻電子数と μ_B の関係が示されており、二つの間には、直線関係が得られている。しかし、Fe-Ni 合金の場合、36 mass% Ni 付近より Ni が少なくなるとこの直線から大きくずれ、 μ_B は減少していく。また、Cr 添加も μ_B を減少させる傾向にある。Fig.7⁽²⁶⁾ は Fe-Ni 合金に Cr を添加した時のキュリー温度変化を示したものである。図より明らかな様に Cr 富化、Ni 欠乏はキュリー温度を減少させる。

以上の結果から、CEMS, XMS では焼鈍温度が高くなるにつれて、常磁性を示すシングレットピークが表われる様になったと思われる。AES の結果から、Cr, Fe, Ni の表面濃度を求め、Fig.7 より表面層のキュリー温度を概算すると 1273 K 焼鈍試料では約 370 K, 1373 K 焼鈍試料では約 250 K, 1473 K 焼鈍試料では 173 K 以下となり、CEMS, XMS の結果をよく説明できる。これより、焼鈍により表

Fig.7 Change of Curie temperature as a function of chromium concentration in Fe-Ni alloy⁽²⁶⁾.

面層ではインバー特性が失われる事になる。しかし、表面層 10 μm 程度までの現象なので、薄板全体のインバー特性には変化を与えないと思われる。

V. 結 論

Fe-36Ni を 1273 K~1473 K で焼鈍した試料の表面を散乱メスbauer分光法、薄膜 X 線回折、オージェ電子分光法で解析した。結果は以下の通りである。

(1) 焼鈍温度が高くなるにつれて、表面での Cr 富化、Ni 欠乏は著しくなり、1373 K 以上で焼鈍した試料では数 100 倍~1000 倍の Cr 富化、3~4 mass% の Ni 欠乏がおこった。これにより格子定数は最高 0.001 nm 減少した。

(2) 表面層における Cr 富化、Ni 欠乏に従い、内部磁場の減少が認められた。これはバルクのキュリー温度ダイヤグラムの傾向と一致し、Cr は表面母相へ完全に固溶している事が確認された。

本研究をすすめるにあたり、試料を作成していただいた(株)東芝映像管事業部 穂吉主査、大竹主査に感謝致します。

文 献

- (1) K.Tokita, H.Yamazaki and T.Sone: Toshiba Review, No.162(1987), 43.
- (2) M. Inaba, K. Teshima, E. Higashinakagawa and Y. Ohtake: IEEE Electron Device, 35 (1988), 1721.
- (3) M. Inaba, M. Sato, E. Higashinakagawa and Y. Ohtake: Displays, 9(1988), 17.
- (4) H. Yamazaki and Y. Ohtake: Toshiba Review, No.156(1986), 29.
- (5) M. Inaba and K. Teshima: J. Mat. Sci. Letters, 6(1987), 727.
- (6) M. Inaba, Y. Honma, T. Yamashita and M. Awa: J. Mat. Sci. Letters, 4(1985), 818.
- (7) M. Inaba, M. Awa, E. Akiyoshi and Y. Ohtake: J. Mat. Sci. Letters, 5(1986), 16.
- (8) M. Inaba, Y. Honma, T. Hatanaka and Y. Ohtake: Appl. Surf. Sci., 27(1986), 164.
- (9) H. Flor, H.J. Gudladt and Ch. Schwink: Acta. Metall., 28(1980), 1611.
- (10) P.H. Dumoulin and M. Guttman: Material Sci. Eng., 42(1980), 249.
- (11) 吉原一紘: 表面科学, 6(1986), 338.
- (12) M.A. Vasiliev and S.D. Gorodetsky: Surf. Sci., 171(1986), 543.
- (13) I. Olefjord and P. Marcus: Surf. Interface Anal., 4(1982), 23.
- (14) 氏平祐輔, 野村貴美: ぶんせき, 8(1978), 555.
- (15) 野村貴美, 氏平祐輔: 分析科学, 33(1984), T81.
- (16) S. Harada, T. Sohmura and F.E. Fujita: J. Phy. Soc. Jpn., 50(1981), 2909.
- (17) B. Schiffman and M. Polak: Surf. Interface Anal., 9(1986), 151.
- (18) M. Inaba, K. Teshima, Y. Honma, T. Yamashita, I. Suzuki and M. Kanto: J. Mat. Sci., 21 (1986), 917.
- (19) 吉原一紘, 新居一嘉: 日本金属学会誌, 46(1982), 494.
- (20) 中村勝吾: 表面物理, 共立出版, (1982), 118.
- (21) E.A. Owen, E.L. Yates and A.H. Sully: Proc. Phys. Soc., 49(1937), 315.
- (22) M. Shiga: Solid State Commun., 10(1972), 1233.
- (23) M. Matsui and K. Adachi: Magn. Magn. Mat., 10(1979), 152.
- (24) R.J. Weiss: Proc. Phy. Soc., 82(1963), 281.
- (25) Y. Nakamura, M. Shiga and N. Shikazono: J. Phy. Soc. Jpn., 19(1964), 1177.
- (26) R.M. Bozrth: *Ferromagnetism*, D. Van Nostrand. New York, (1951), 149.