ガス導入機構付き試料加熱ホルダを用いた Cr 酸化膜成長過程その場観察

山梨大学 燃料電池ナノ材料研究センター 上野 武夫 日立ハイテクノロジーズ 那珂事業所 矢口紀恵



Fig. 1 Evaporator, Gas injection nozzle を備えた(a) 試料加熱ホルダーと(b) カーボン支持膜を載せた Heater.



Fig. 2 Cr 薄膜酸化過程の高分解能その場観察. 雰囲気:空気, 圧力: 6.0×10⁻⁴ Pa, 温度: 973 K(700℃).

過酷な環境で使われるステンレス鋼などの高耐食性 材料にとって、その表面を保護する Cr₂O₃ 不動態皮 膜は重要な働きを持つ⁽¹⁾⁽²⁾.本研究ではそのCr₂O₃ 膜形成メカニズム解明の一手段として, Cr 薄膜酸化 過程のその場観察を試みた. 観察には H-9500 300 kV 分析電子顕微鏡と、金属蒸着用 Evaporator とガ ス導入のための Gas injection nozzle を備えた試料加 熱ホルダー(Fig. 1a)⁽³⁾を用いた. Cr 薄膜は Evaporator に付着させた粒状の Cr を原料とし,真空蒸着法 により Heater に載せたカーボン支持膜(Fig. 1b)上に 成長させた. Cr 薄膜酸化過程の高分解能 TEM 像観 察例を **Fig. 2** に示す. 蒸着直後は非晶質であった Cr 薄膜(Fig. 2a)を 6×10⁻⁴ Pa の空気雰囲気中で 973 K (700℃)に加熱し,酸化させた.酸化初期には間隔 0.26 nm の結晶面が成長(Fig. 2a-b),次に,間隔 0.36 nm の結晶面が成長(Fig. 2c-e),約18分後には 結晶粒界(Fig. 2fの点線)が形成された. 間隔 0.26 nmの結晶面はクロム酸化物の中ではCrO⁽⁴⁾にしか存 在しない. また, 0.36 nm の間隔を持つ結晶面として

 $Cr_2O_3(012)$ 面,もしくは $Cr_5O_{12}(310)$ 面が考えられるが、観察された回折電子線強度から見て $Cr_2O_3(012)$ 面の可能性が高い.

以上の観察結果は、(1) CrOの成長、(2) CrOのさらなる酸化、という二つのステップが Cr_2O_3 不動態皮膜形成プロセスのひとつとして考えられることを示している.

文 献

- (1)渡辺恵司,藤原和俊,堂前雅史,勝村庸介:表面技術,59(2008),251.
- (2) T. Ohmi, A. Ohki, M. Nakamura, T. Watanabe, Y. Nakagawa, S. Miyoshi, S. Takahashi and S. K. Chen: J. Electron Chemical Society, 149 (1993), 1691–1699.
- (3) T. Kamino and T. Yaguchi: J. Electron Microsc., **55**(2006), 245–25.
- (4) Z. Luz: Anorg. Allg. Chem., 257(1948), 73.

(2009年7月10日受理)

Application of a Specimen Heating Holder with a Gas-injector for *In-situ* Observation of Oxidation of Cr Thin Film; Takeo Kamino*, Toshie Yaguchi**(*University of Yamanashi, Kofu. **Hitachi High–Technologies, Hitachinaka)

Keywords: specimen heating holder, in-situ high resolution TEM observation, Cr thin film, oxidation process Specimen preparation: vacuum evaporation

TEM utilized: Hitachi H-9500 Specimen holder: specimen heating holder with evaporator and gas injection nozzle