

高温酸化性ガス雰囲気中での合金表面の酸化挙動に関する研究

Characterization of initial oxidation process on Ni base alloy surfaces by real-time photoemission spectroscopy

土井 教史¹⁾ 寺岡 有殿²⁾ 吉越 章隆²⁾
Takashi DOI Yuden TERAOKA Akitaka YOSHIGOE

¹⁾新日鐵住金・鉄鋼研 ²⁾原子力機構

高温ガス環境に適用される実用金属材料は、目的とする材料特性を得るため、多くの合金元素を含んだ材料で構成される。しかしながら、それら添加元素の耐酸化性への影響はまだまだ不明な点が多い。そのような添加元素効果を明らかとするため、高温材料の耐酸化性元素として一般的に活用されるNiに対して、低酸素分圧下での表面組成変化及び酸化挙動の検討を行った。

キーワード：

高温酸化 酸化挙動 表面偏析 X線光電子分光法

1. 目的

高温下での材料表面では、酸素や水分子といった酸化性ガスとの反応により酸化され、酸化層が成長し、一方、一酸化炭素を含むような環境では侵炭といった反応が進行する。そのため、高温ガス環境に適用される実用鉄鋼材料には、例えば、Cr、Ni、Siなどが主に耐酸化性向上やガスとの反応性改善のために添加されている。一方、反応性改善目的以外に、主に高温での材料強度確保のために、Mo、Nbなどが添加される場合がある。しかしながら、一方では、Moが耐酸化性に効果を及ぼす場合があるとの報告¹⁾もあり、それら添加元素の耐酸化性等への影響はまだまだ不明な点が多い。金属材料の酸化反応は、環境に存在するガスの金属表面への吸着により進行するが、この吸着挙動は表面組成の影響を受け大きく変化することがよく知られている。一方、高温環境では、本来材料内部に均一に存在している不純物や添加元素が表面で濃縮する表面偏析と呼ばれる現象も生じ^{2,3,4)}。この表面偏析は母材と添加元素との組み合わせやその含有量によって異なること³⁾や、雰囲気の影響を受け、さらにはその材料の表面反応性に影響を及ぼすこと⁴⁾が知られている。このように、高温環境での材料表面のガス中での反応性は、温度、ガス種および変化する表面組成により複雑な挙動を示す。添加元素の耐酸化性への影響を明確化しきれていない理由の一つには、上記のように、その高温ガス環境で適用される材料が、ガスとの反応と表面偏析が同時に複雑に進行しているためと考えられる。

以上の理由から、我々は、高温ガス環境での金属材料開発を進めるうえで、酸化性ガス存在下での表面組成とガスとの反応性を切り分けて評価する必要があると考えている。高温ガス酸化環境では、Niを添加された材料が広く使われる。まずは、酸化性ガス共存下で、Niに対していくつかの添加元素のふるまいを明確にする目的で基本となるNiに対して実験条件の確認などを目的としてSPring-8 BL23SUにおいてNi2p、O1sの光電子スペクトル測定を行った。

2. 方法

試料にはNi(ニラコ製、99.99mass%)およびNi-Sb合金を用い、BL23SUの表面化学反応分析装置にセットし、加熱及びAr⁺スパッタリングにより清浄表面を得たのち、O₂ガスを5×10⁻⁶Paで導入しながら、650度に加熱したのち、測定を行った。XPS測定は、放射光X線エネルギーを1486eVに、光電子取り出し角を15度で行った。

3. 研究成果

図1には、得られたNi2p_{3/2}スペクトルを、図2にはO1sスペクトルの変化を示す。大気からの導入直後では、Ni(図1a)の金属ピーク以外にNi(OH)₂由来のものと思われるピークが確認された。これは、図2aに示すO1s状態とも合致する。Ar⁺スパッタリングにより得られた清浄表面(図1, 2中スペクトルb)に対し、室温でO₂(5×10⁻⁵Pa)を導入したところ、最表面のNiは酸化状態となり、NiOと思われるピークも確認された。この酸素分圧を保持したまま10分間650度で加熱を行った。図1, 2中スペクトルdに示すように、若干酸化物は還元されたが、NiOのスペクトルが確認されており、この実験環境でNiの酸化状態が評価可能であることが確認できた。

次に試料をNi-Sb合金に変え、酸素導入せずベース真空を1×10⁻⁶Pa以下に保ったまま10分間

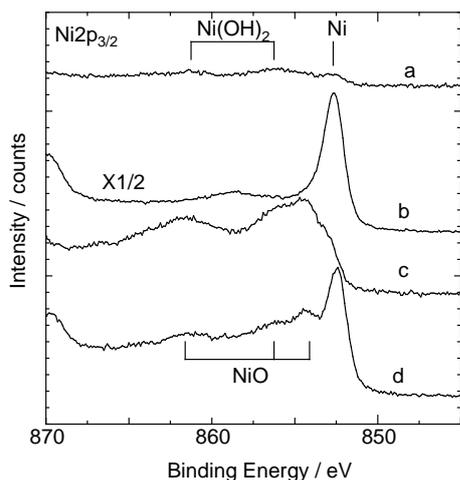


図1 Ni_{2p3/2} スペクトル。a: 導入直後、b: スパッタ後、c: 酸素導入後、d: 加熱後。

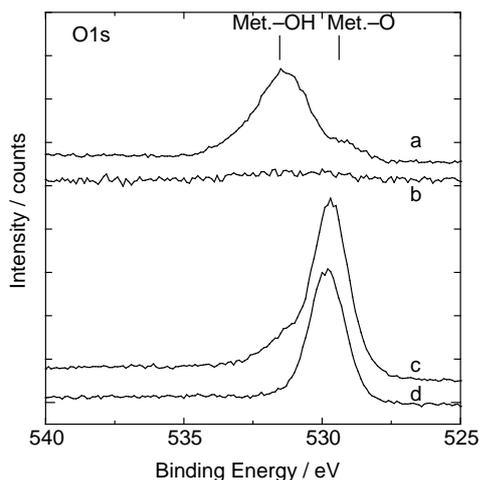


図2 O_{1s} スペクトル。a: 導入直後、b: スパッタ後、c: 酸素導入後、d: 加熱後。

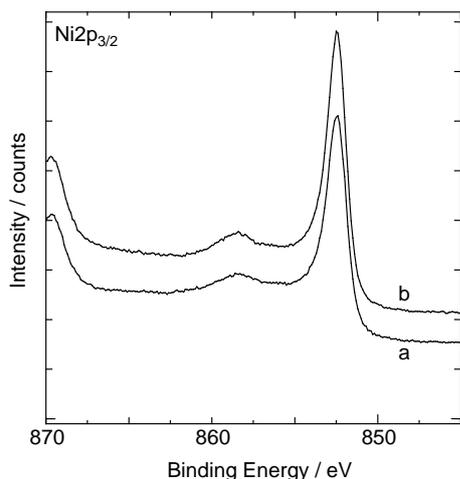


図3 Ni-Sb 合金の Ni_{2p3/2} スペクトル。
a: スパッタ後、b: 加熱後。

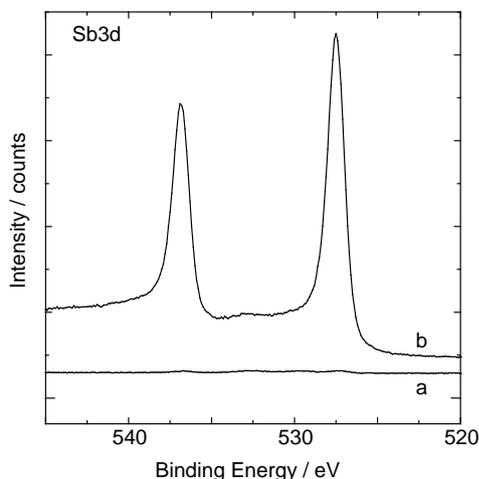


図4 Ni-Sb 合金の Sb_{3d} スペクトル。
a: スパッタ後、b: 加熱後。

650 度で加熱を行った。図 3、4 に示すように、加熱後に Sb 強度が著しく増加した。いずれのスペクトルからも大きく酸化したようには見えず、本実験環境で Ni-Sb 合金の高温酸化環境での表面偏析と酸化状況が評価可能であると判断できた。

4. 結論・考察

次回以降、本実験条件で、Sb など他の添加元素を含んだ Ni 合金について同様の調査を行い、表面偏析挙動と酸素含有下での反応性について詳しく検討していく。

5. 引用(参照)文献等

- 1) H. Buscail, S. El Messki, F. Riffard, S. Perrier, R. Cuffe, C. Issariel, J. Mater. Sci., 43(2008) 6960.
- 2) S. Suzuki, T. Kosaka, H. Inoue, M. Isshiki, Y. Waseda, Applied Surface Science, 103(1996) 495.
- 3) T. Hashizume, A. Jimbo, T. Sakurai, J. Vac. Sci. Technol. A3(1985), 818.
- 4) M. Hirsimaki, M. Lampimaki, K. Lahtonen, I. Chorkendorff, M. Valden, Surface Science, 593(2005)157.
- 4) A. P. Greef, C. W. Louw, J. J. Terblans, H. C. Swart, Corrosion Science, 42(2000), 991.