

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（２）

Characterization of initial oxidation process on Ni base alloy surfaces by real-time photoemission spectroscopy（２）

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いまだ不明な点が多い。そのような添加元素効果を明らかにするため、高温材料の耐酸化性元素として一般的に活用される Ni および耐酸化性に効果のある Sb を添加した試料に対して、低酸素分圧下での表面組成変化及び酸化挙動を XPS 法で検討した。

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いまだ不明な点が多い。その理由の一つには、使用環境での表面組成の変化がある。高温下では、金属中に含まれる微量元素が表面に偏析^{2,3,4)}し、界面は内部と異なる組成になる。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。高温ガス環境での耐酸化性金属材料開発を進めるためには、酸化性ガス存在下での表面組成とガスとの反応性を詳細に評価することが必要とされている。

前回の実験で、室温および 650 度加熱時の導入酸素分圧 5×10^{-5} Pa で、Ni の酸化進行挙動を調査できることを確認した。今回は Ni および Ni に対して微量添加で合成ガス環境での耐酸化性に効果がある Sb 添加合金⁵⁾に対して 5×10^{-4} Pa 程度の酸素分圧下での酸化挙動を光電子分光法による評価を行い、測定条件の確認とその酸化挙動についての簡単な評価を試みた。

2. 方法

試料には Ni（ニラコ製、99.99mass%）および Ni-0.5Sb 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、条件 1) O₂ ガスを 5×10^{-4} Pa で導入した状態で 650 度に加熱、条件 2) 1×10^{-6} Pa 以下の真空中に維持したまま 650 度に加熱したまま酸素を導入し 5×10^{-4} Pa の酸素分圧に保持、の 2 条件で比較した。なお 650 度に保持した時間は両条件で揃えてあるが、測定は加熱中は実施せず、ヒーター電源断後速やかに測定した。光電子分光測定は、放射光 X 線エネルギーを 1486eV に、光電子取り出し角は 30 度で行った。

3. 結果及び考察

図 1 には、Ni を条件 1（図中 1）および条件 2（図中 2）で処理した結果得られた Ni2p_{3/2} スペクトルを示す。スペクトル形状から、いずれも表面には NiO が生成しているものと思われる。図 1 より、条件 1、2 で金属成分ピークと NiO ピークの比率が異なり、条件 1 で金属成分に比べて NiO ピーク比率が高くなっていることがわかる。このことから、条件 1 では、NiO 酸化層厚さもしくは、NiO 被覆率のいずれかが、条件 2 より高くなっているものと思われる。

次に、Ni-Sb 合金の Ni2p_{3/2} スペクトルおよび Sb3d スペクトルをそれぞれ図 2 および図 3 に示す。図 2 に示すように、処理条件によって Ni2p_{3/2} スペクトル形状が大きく異なり、条件 1 では Ni は金属状態が主成分だが、条件 2 では NiO が主成分となっている。一方、図 3 に示す Sb3d スペクトルでは、条件 1

と条件2ではSb3d5/2ピークに強度差があることがわかる。図3中initialとして示されている本試料の加熱前試料表面からのSb3dスペクトルとの比較から、条件1、2いずれにおいても、650度加熱で、Niに対してSbが増加することがわかった。条件1の、環境中に酸素分子が存在し、NiやSbが酸化される条件においても、Sbが表面偏析することが確認された。一方、条件1、2スペクトル間の強度差の比較から、条件1の方で条件2よりSb検出量が多いと判断できる。すなわち、定量的な議論はさらに解析を進める必要があるが、条件1の方でSbの被覆率が高いといえる。一方、図3のSb3d3/2ピークの比較から、条件1、2でSbの酸化物比率には大差ないが、図2、3の条件2試料のスペクトルから、Niの酸化が条件1より進んでいることがわかる。条件1ではNiに対してSbが偏析して存在し、ともに金属成分が主成分であるその一方で、条件2は、Ni表面にSbが偏析して存在するが、Sbに覆われていないNi部位はNiOとして酸化された状態が多く存在することがわかる。先のNiと比較すると、条件1でのNiの酸化が抑えられていることが特徴的である。これらの差異原因に

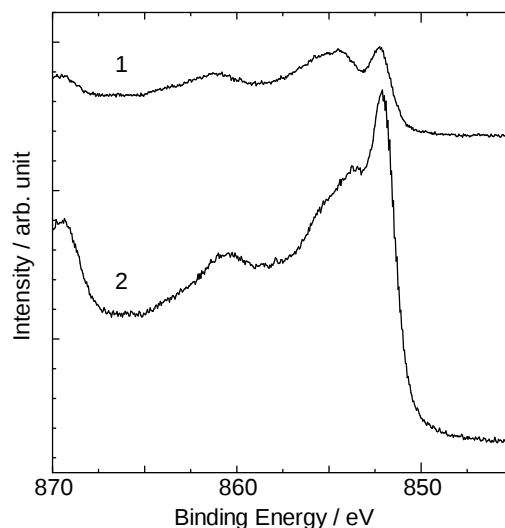


図1 条件1および条件2で処理したNi表面のNi2p3/2スペクトル。

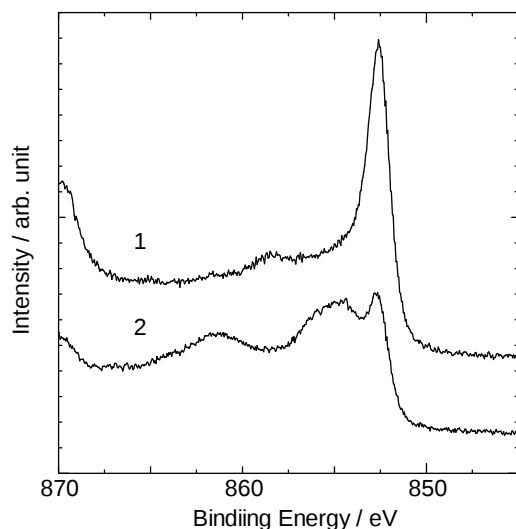


図2 条件1および2で処理したNi-Sb合金表面のNi2p3/2スペクトル。

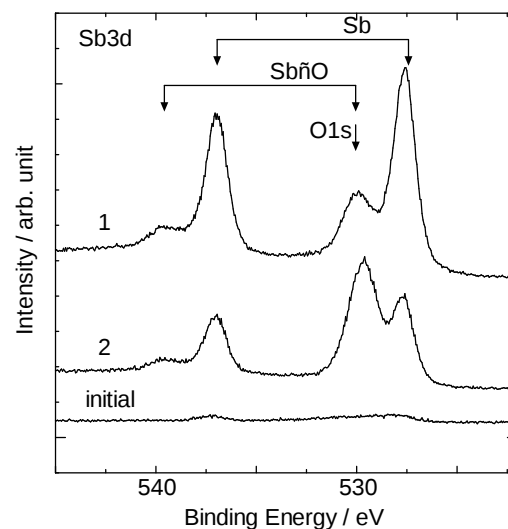


図3 条件1および2で処理したNi-Sb合金表面のSb3dスペクトルおよびO1sスペクトル。

については、今後くわしく解析を進めるとともに、加熱、酸化ガス導入しながら測定を行い、酸化、偏析過程を比較することで明らかとしてきたい。

4. まとめ

Ni および Ni-Sb 合金を用い、酸素分圧と温度を制御しながら表面を酸化させることで、表面の酸化状態とSbの表面偏析状態が処理条件の違いを反映した結果が得られた。今後詳細な解析を行うとともに、今後、偏析、酸化過程の測定を行い、Niの酸化特性に及ぼすSbの効果を検討する。

5. 引用(参照)文献等

- 1) H. Buscail, S. El Messki, F. Riffard, S. Perrier, R. Cueff, 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. Hirsimäki, M. Lampimäki, K. Lahtonen, I. Chorkendorff, M. Valden, Surface Science, 593(2005), 157.
- 5) 西山佳孝、土井教史、森口晃治、日本金属学会誌、77(2013)、210.