

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 (3) Characterization of initial oxidation process on Ni base alloy surfaces by real-time photoemission spectroscopy (3)

土井 教史¹⁾

Takashi DOI

寺岡 有殿²⁾

Yuden TERAOKA

吉越 章隆²⁾

Akitaka YOSHIGOE

¹⁾新日鐵住金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が、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。本研究では、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、いくつかの添加元素による酸化挙動の変化について検討している。今回は、Sn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、Al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。反応性改善目的以外にも、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もある。例えば、Moに対しては、耐酸化性へ効果を及ぼす場合があるとの報告¹⁾もあり、必ずしも添加元素の耐酸化性への影響は理解されていない。

高温下では、一般的に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とが多い。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ること、その結果変化した表面組成により、その材料の表面反応性は影響を受けること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考えられる。

本研究では、Niに対する各金属添加元素による耐酸化性の効果について検討している。これまでの検討で、超高真空から酸素分圧 5×10^{-5} Paまでの環境で、金属材料の酸化進行挙動が調査できるようになった。今回はNiに対して耐酸化性を向上させるSn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の光電子分光法による評価を行った。

2. 方法

試料にはNi(ニラコ製、99.99mass%)およびNi-0.5Sn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、条件2)の際の酸素導入量に対する、NiおよびNi-Sn合金のO1sピーク強度の推移を示す。Niに対して、Ni-Sn合金の方がO1s強度が小さい。これは、酸化物層の成長が、Ni-Sn合金の方で遅いことを示していると考えられる。示していないが、条件1)でもNi-Sn合金は、Niに対してO1s強度が小さい。Ni-Sn合金では、Niに対して耐酸化性は向上しているものと考えられる。

図2には、Ni-Sn合金を条件1(図中1)および条件2(図中2)で処理した結果得られたNi_{2p3/2}スペクトルを示す。いずれの条件においても表面にはNiOが生成していることがわかる。また、条件1の方で若干酸化物比率が高い。

図3には、Sn_{3d}スペクトルを示す。条件1は図中1、条件2は図中2である。いずれも、加熱前の清浄表面でのスペクトルに比べ、Sn_{3d}ピーク強度は大きく増加した。また、両条件でその形状に大きな差異が認められ、処理1の方で酸化物強度が強い。一方、図4に示したO_{1s}スペクトルは、条件1、2で大きな変化はない。また、ピーク位置は、NiOのO_{1s}成分に比べて約1eV束縛エネルギーが高い位置にピークを持っている。

真空中において、Ni-Sn合金のSnは表面偏析傾向であることは良く知られている。酸素が存在する酸化環境においてもSnの偏析が進行することが確認された。一方、O_{1s}ピークは、NiOのO_{1s}ピークとは異なるプロファイルを示していることから表面偏析したSnの影響をうけていること

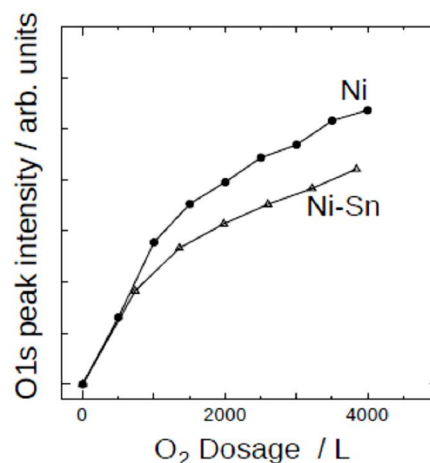


図1 条件2での、O₂導入量に対する、O_{1s}ピーク強度推移。

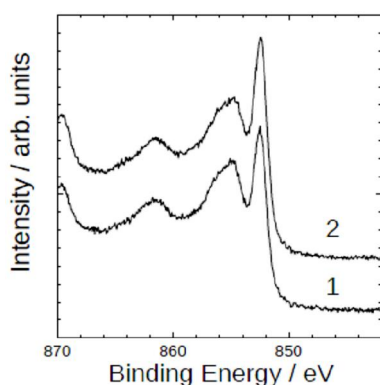


図2 条件1および2で処理したNi-Sn合金表面のNi_{2p3/2}スペクトル。

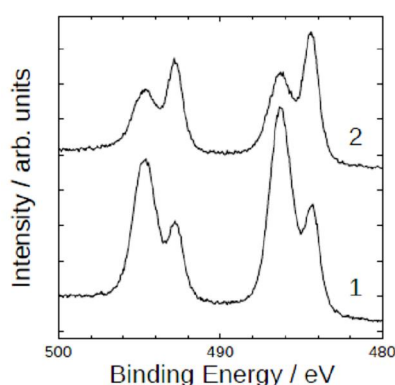


図3 条件1および2で処理したNi-Sn合金表面のSn_{3d}スペクトル。

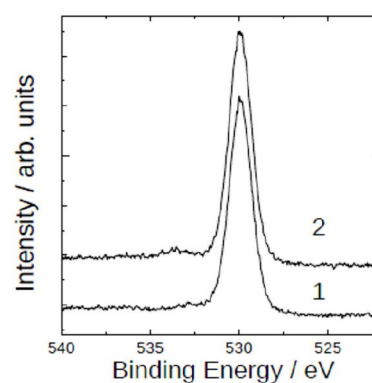


図4 条件1および2で処理したNi-Sn合金表面のO_{1s}スペクトル。

が推測されるが、条件1、2でNi、Snの酸化物比率が異なるにもかかわらず、ほぼ同一のピークプロファイルを示した。例えば、Ni、Snとの複合酸化物を形成している可能性も考えられ、Snの表面濃度、存在状態を中心に、詳細に解析を進めている。関連して、次回以降でSnの標準スペクトル収集も予定している。それら情報を踏まえ、詳細に議論する予定である。

4. まとめ

NiおよびNi-Sn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、Snの表面偏析状態および酸化状態に起因する結果が得られた。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Snの効果を検討する。

4. 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.