

各種表面分析を用いた Cu-Ti 合金表面に生成する酸化物形態の同定

1)高井章治, 1)安達幸男

1)工学研究科・工学部技術部 分析・物質技術系

はじめに

金属材料の多くは、高温・腐食といった苛酷な環境下で用いられている。したがって、その表面に生成する化合物の形態を把握することは、種々の環境にマッチした材料を設計する上で重要なものとなる。取り分け第一の障害と考えられるのが酸化であり、容易に酸化される金属材料よりそれが抑制される金属材料の方が一般的には望ましいとされている。

そうした中で、今回機能性金属材料の一つとして注目されている Cu-Ti 合金を取り上げ、複数の表面分析法（走査型電子顕微鏡，X 線回折，ラマン分光分析，X 線光電子分光分析）を組み合わせて、高温・酸化性雰囲気下に曝した本合金表面の酸化物形態の同定を試みたので、その結果を報告する。さらに、別の銅基合金系である Cu-Be 合金の場合の酸化機構を例に挙げ比較検討したので、この所見についても報告する。

1 目的

本実験材料の Cu-Ti 合金においては、熱分析により所定の酸素分圧での質量変化を測定して酸化速度を評価し、酸化物の構造解析を行って、合金についての酸化機構の解明を目的とした。

本報告では、複数の表面分析を組み合わせて、その酸化物形態を把握することで、Cu-Ti 合金の酸化機構解明の支援を行うことを目的とした。

2 金属材料の酸化機構について

2.1 金属材料の酸化

金属材料の酸化形態の同定，酸化機構について検討するに先立ち，基本的な酸化機構についての概要を示す。



(1)式に示されるような酸化反応では、図 2-1 の模式図に示すように、生成される酸化物 MO は金属 M と酸素 O₂ を隔離する。全ての金属酸化物は本質的にイオン性であるためこのような条件下で酸化が進行するためには、酸化物中を陽イオン (M⁺)、陰イオン (O²⁻) および (e⁻) が移動しなければならない。そこで、高温酸化反応において各相，各境界相を考えた場合、以下に示す 5 つの過程が考えられる。

- 1.気相中の酸素の物質移動，
- 2.酸化物／ガス界面反応，
- 3.酸化物中のイオンおよび電子の物質移動，
- 4.メタル／酸化物界面反応，
- 5.メタル相の物質移動

ここで、一般に金属の高温酸化においては 1, 2, 4, 5 の物質移動および反応は十分に速いと考えられるため、3 の酸化物中でのイオンおよび電子の拡散が反応の律速となる。よってこの部分が重要となる。また、陽イオン (M⁺) は濃度勾配によりスケール／ガス界面へ外方拡

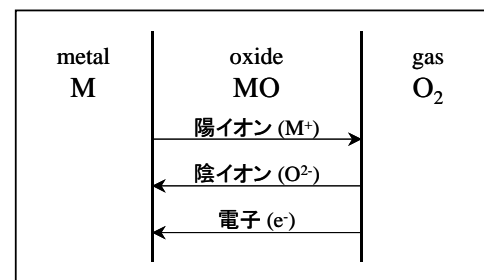


図 2-1 金属の酸化模式図

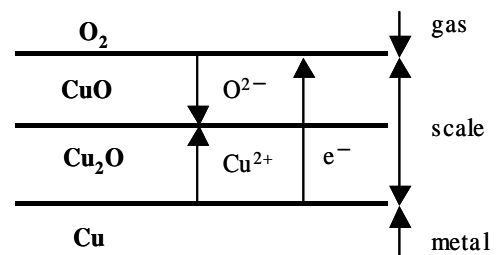


図 2-2 Cu の酸化機構

散し、陰イオンは濃度勾配により金属/スケール界面へ内方拡散する。

例として、純 Cu の酸化機構について模式図を図 2-2 に示す。

純 Cu の表面には薄い CuO 層とその下に厚い Cu₂O 層が生成される 2 層構造となる。

金属/スケール界面では $\text{Cu}=\text{Cu}^+ + \text{e}^-$ の界面反応により生成した Cu^+ が陽イオン空孔を介して Cu₂O 中を外方に向かって拡散する。スケール/ガス界面では O₂ の吸着イオン化が起こっており ($1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- = \text{O}^{2-}$)、 O^{2-} は CuO 中を内方へ拡散していく。メタル側から拡散してきた Cu^+ とガス側から拡散してきた O^{2-} が反応して、Cu₂O が生成する。さらに Cu^+ の一部がこの界面で Cu^{2+} となり O^{2-} と反応して CuO を生成し、両層の生成が進行する。

2.2 合金の酸化

合金の酸化の場合には 2 種類以上の金属元素が関与する。そのためいろいろな数多くの因子が複雑に絡み合っていて単純な酸化機構のみでは、合金の酸化挙動を説明することはできない。ここでは、純金属とは様相を異にする代表的な例として選択酸化について触れる。

選択酸化とは、酸素との親和力の大きい卑な金属を合金にすることにより、卑な金属が優先的に酸化される現象である。この選択酸化は非金属の拡散能によって外部酸化と内部酸化で酸化物を生成することであり、メタル内への酸素の拡散より卑金属の外方拡散が大きい場合に発生する。

これに対して、内部酸化はメタル内部で酸化物を生成することであり、卑金属の外方拡散より酸素のメタル中への拡散が大きい場合に発生する。このメタル内部に酸化物の析出した領域を一般に外部スケールに対してサブスケールと呼ぶ。

外部酸化から内部酸化への遷移は卑金属の濃度変化とともに起こる²⁾。

例として、Cu-Be 合金の酸化機構について模式図を図 2-3 に示す¹⁾。

Cu-Be 合金表面には薄い CuO 層とその下に BeO の緻密な内層の 2 層構造となっている。

酸化のごく初期は、合金表面では、合金組成のまま Cu と Be の同時酸化が起こる。Be の量は数パーセントでほとんどが Cu 酸化物である。一旦薄いスケールが生成すると、その下のスケール/メタル界面の酸素分圧は Cu₂O/CuO の平衡に相当する値にまで低下するため、その後は酸素との親和力が Cu よりはるかに大きな Be の優先酸化が起こり、BeO 生成が主体となってくる。やがて、初期に形成された表層の下に BeO の層が形成される。表層の Cu は雰囲気中の酸素により CuO まで完全に酸化される。これ以下は、BeO 層の成長のみが進行することになる。Cu₂O 中の Cu の拡散速度に比べ BeO 中の Be の拡散速度はかなり遅く BeO 層の成長は Cu₂O に比べて緩やかである。こうして BeO 層が保護酸化皮膜の役割を果たし、酸化が抑制されることになる。従って、Cu-Ti 合金についても同じような機構であると言えるかどうか、一つの焦点となる。

2.3 実験合金 Cu, Ti 酸化物について

Cu の酸化物としては、CuO, Cu₂O があり、これらと Ti の酸化物である TiO₂ は反応して三元酸化物を生成することはないため、Cu-Ti 合金の高温酸化において考えられる酸化物は、CuO (黒色)、Cu₂O (赤褐色)、TiO₂ (白色)、(TiO, Ti₂O₃) などである。

金属酸化物は、一般に非化学量論的組成であり、半導体と呼ばれる電気伝導体である。正の担体によって電荷が運ばれる p 型、負の担体によって電荷が運ばれる n 型があり、CuO はその他に属する真性半導体である。

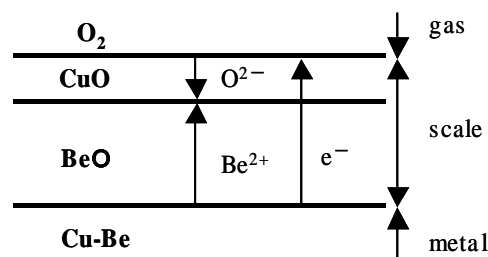


図 2-3 Cu-Be 合金の酸化機構

3 走査型電子顕微鏡 (SEM・EDS) 分析

3.1 SEM 観察 [日立 S-800]

2 までの基礎情報を基に実験試料の SEM 観察を行った。図 3-1 に試料観察位置，写真 1 に SEM 写真，写真 2 に EDS 分析により測定した Line Scan の位置と結果を示す。

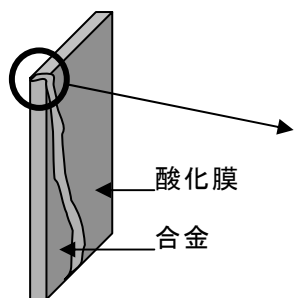


図 3-1 試料観察位置

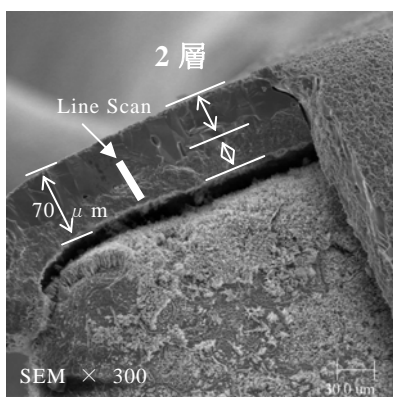


写真 1 酸化物層の SEM 写真

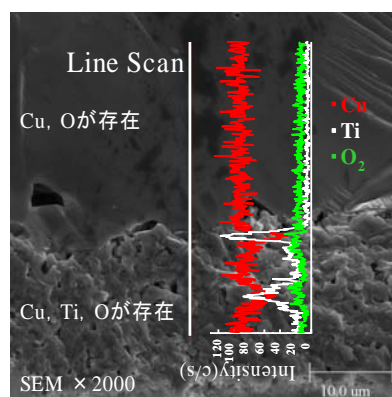


写真 2 2層部位の Line Scan

酸化物層は，目視観察では黒色のスケールで覆われていて衝撃，指触により剥がれ落ちる状態であった。SEM 観察では，上層に厚み約 50~70 μm の酸化物層ができ，次に空隙，その下に Cu-Ti 合金母材が存在する。酸化物層は上層の緻密な層と多孔質層との 2層構造となっている。剥離は，多孔質側の部分で起こっていると考えられる。また，

写真 2 より緻密な層には Ti は存在せず多孔質層に存在することがわかった。

3.2 EDS 分析 [日立 EDS-2000]

写真 3 には，EDS 分析による Cu, Ti のデジタルマッピングのイメージ写真を示す。

これによって，Ti が Cu-Ti 合金母材の上層部分に，酸化物層の下層側多孔質層に分布していることが判った。

3.3 結果

3.1~2 より，Cu-Ti 合金の表面酸化反応の実験を行った場合，図 3-2 に示すように酸化物層は，2層構造となり上層には，CuO, Cu₂O, 下層には TiO₂, (TiO, Ti₂O₃) などの存在が考えられる。

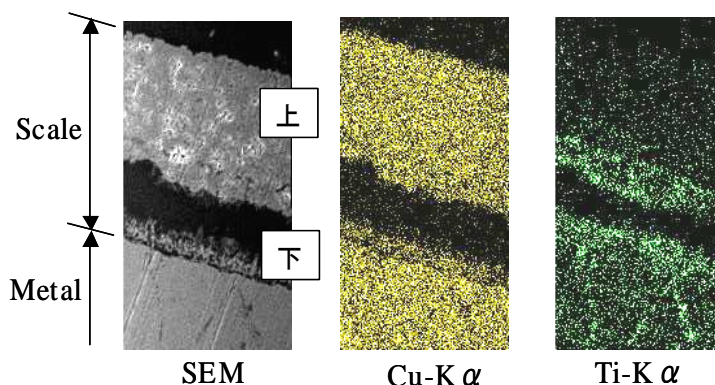


写真 3 Cu-Ti 合金のデジタルマッピングのイメージ像

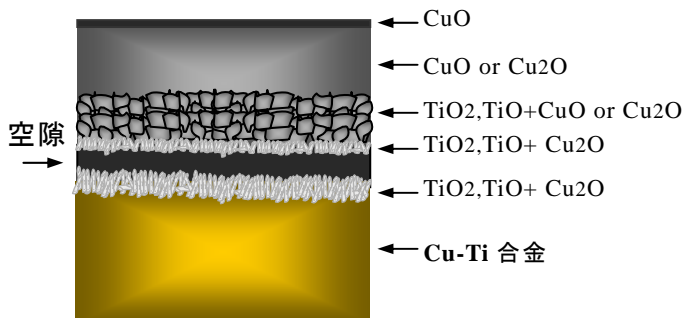


図 3-2 Cu-Ti 合金の酸化形態の可能性

4 X線回折 (XRD)

4.1 酸化層下方向からの X 線回折の結果 [リガク RAD-C]

図 4 に X 線回折の結果を示す。ピークは、ほとんどが CuO 、 Cu_2O と考えられる。 Ti 系の酸化物についても検証したが、確定するには至らなかった。

5 ラマン分光分析 [日本分光 NRS-1000]

図 5-1 に酸化層下方向からのラマン分光分析の結果を示す。図 5-2 に酸化層上方向からの結果を示す。

この結果から顕著に判ることは、 TiO_2 の存在がルチル型³⁾として確認することができた。一方のアナターゼ型の波形は、ルチル型ほど明確に確認するには至らなかった。

6 X 線光電子分光分析 (XPS)

6.1 酸化層上下方向からの X 線光電子分光分析 [島津 ESCA-3300]

さらに、 Cu 、 Ti 酸化物の形態を明らかにしようと X 線光電子分光分析を試みた。図 6-1 に酸化層上方向からの結果を示す。図 6-2 に酸化層下方向からの結果を示す。

6.2 エッチングしながら深さ方向への分析

緻密な層に CuO 、 Cu_2O の層の存在があるかどうかを調べるため、酸化層上方面から深さ方向へエッチングして、その表面の分析を行った。

XPS では X 線を照射し、放出された光電子およびオージェ電子の結合エネルギーを測定することができる。電子の結合エネルギーは各元素固有のものであり、この値はすでに各元素に対して実測や計算がなされており、 CuO と Cu_2O の結合エネルギーが異なることがすでに明らかになっている⁴⁾。さら

に、メインピークより高エネルギー側に現れるサテライトピークを利用することで、+1 価と+2 価の Cu 、+1~+4 価の Ti を明確に区別することができる。

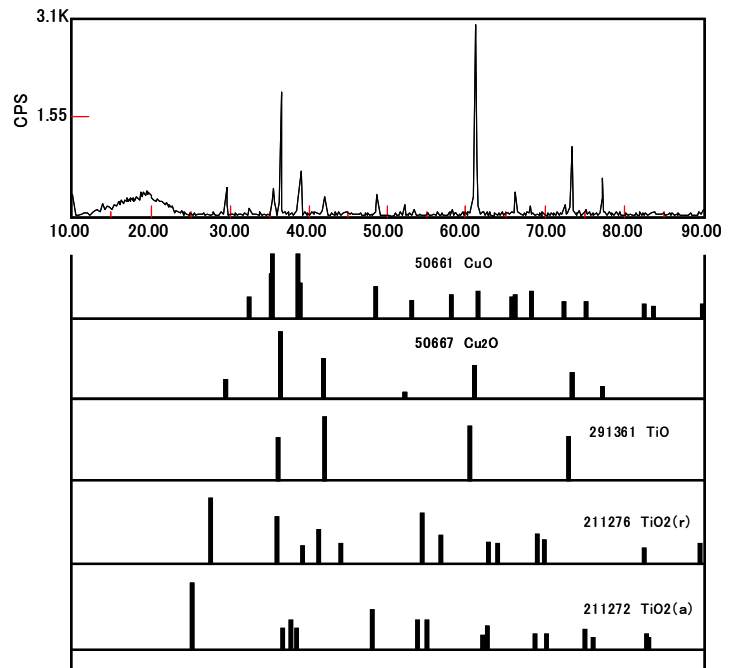


図 4 X 線回折の結果と各酸化物ピークの例

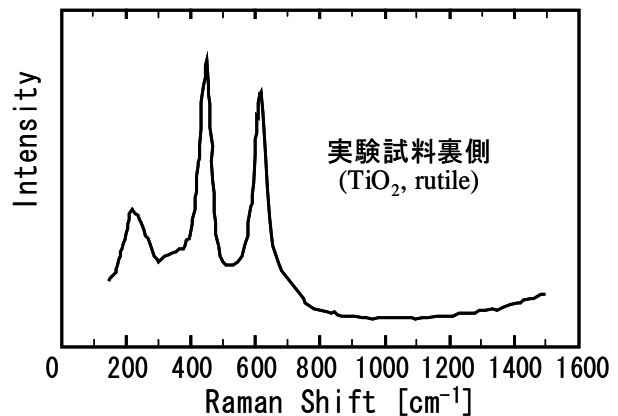


図 5-1 Cu-Ti 合金の酸化層下方向からの分析

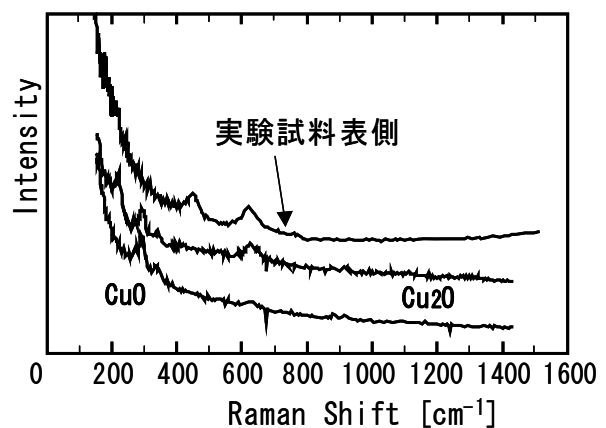


図 5-2 酸化層上方向からの分析

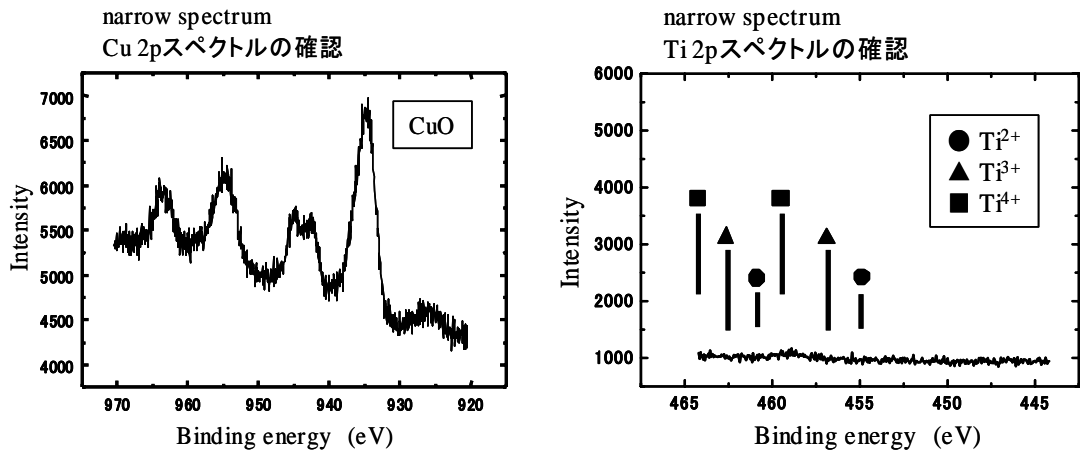


図 6-1 Cu-Ti 合金の酸化層上方向からの X 線光電子分光分析による結果

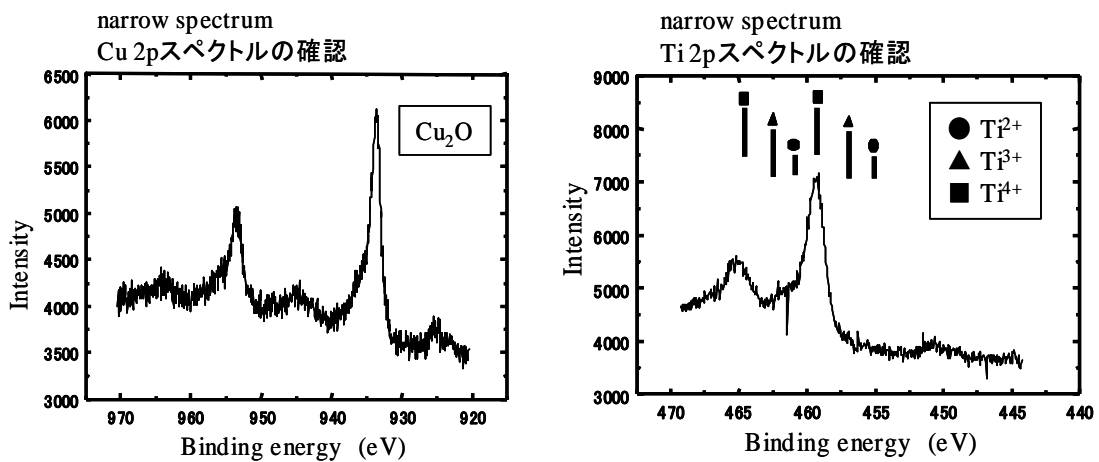


図 6-2 Cu-Ti 合金の酸化層下方向からの X 線光電子分光分析

緻密な層に CuO, Cu₂O の層の存在があるかどうかを調べるため、酸化層上方面から深さ方向へエッチングして、その表面の分析を行った。

XPS では X 線を照射し、放出された光電子およびオージェ電子の結合エネルギーを測定することができる。電子の結合エネルギーは各元素固有のものであり、この値はすでに各元素に対して実測や計算がなされており、CuO と Cu₂O の結合エネルギーが異なることがすでに明らかになっている⁴⁾。さらに、メインピークより高エネルギー側に現れるサテライトピークを利用することで、+1 価と+2 価の Cu, +1~+4 価の Ti を明確に区別することができる。

こうしたことを踏まえて、図 6-1 では、Cu 系酸化物は CuO が確認でき Ti 系酸化物は確認できなかった。図 6-2 では、Cu 系酸化物は Cu₂O が確認でき Ti 系酸化物は+4 価が認められ TiO₂ が確認された。

7 Cu-Ti 合金の酸化物の構造と機構、Cu-Be 合金との比較

1~6 の結果より、分析結果をまとめると図 3 に示したように、外部スケールは CuO の外層と、Cu₂O, TiO₂ 混合層である多孔性の内層との 2 層構造となっている。酸化機構については酸化開始初期の頃はプロット点が再現性よく従っており、酸化物は剥離していないと考えられる。さらに酸化が進むと部分的に剥離が生じて酸化速度にばらつきが生じたものと報告されている⁵⁾。

また、酸化膜に多孔質の内層が生成されることから、酸化物の成長はスケール/ガス界面だけでなく金属/スケール界面においても進行していると考えられる。酸化反応が進むにつ

れて、酸化物と金属間における容積変化、試料寸法や試料表面の凹凸などによる応力（成長応力）がスケール中に発生する。酸化物が十分に塑性変形できなくなると、これらの応力により金属

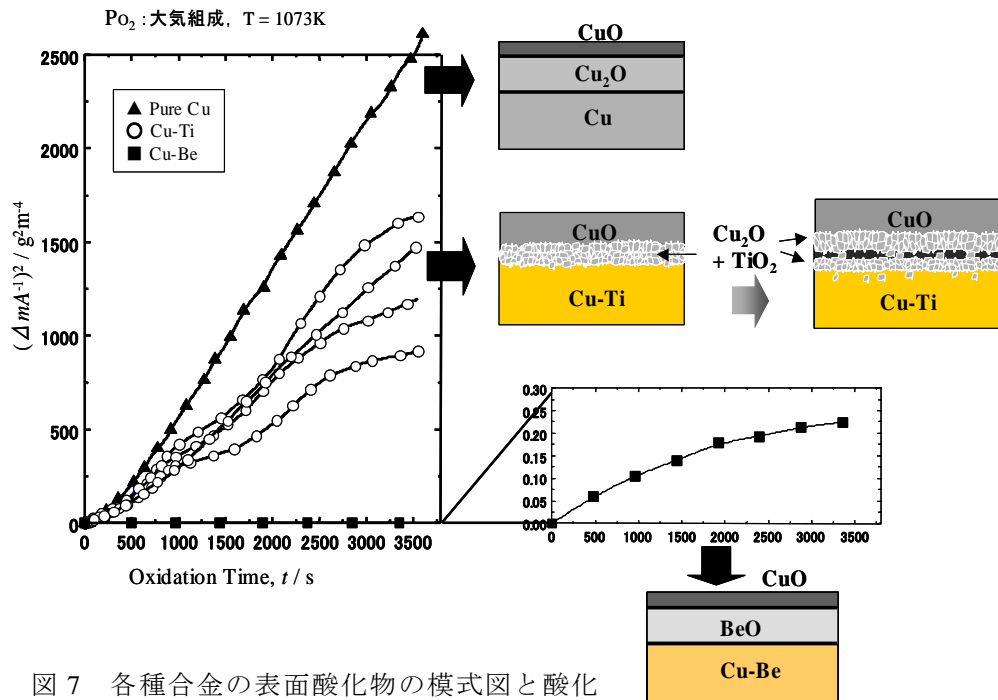


図7 各種合金の表面酸化物の模式図と酸化

／スケール界面において Cu_2O スケールの密着性が妨害され、スケールに微少なボイドが生じる。この微少なボイドにより局部的に金属／スケール界面の酸素の活量が上昇し、 Cu_2O の解離によってボイド中に酸素ガスが発生する。

発生した酸素はボイド中を拡散し、メタル表面上を酸化させる。また、これによりボイド自体も金属／スケール界面で生成した酸化物に取り囲まれる。Cu-Ti合金のスケール下層が多孔性なのはこのボイドを含んでいるためであると推察されるとも報告している⁵⁾。

酸化膜に TiO_2 単層が生成されることなく、 TiO_2 と Cu_2O が共存する多孔質の内膜が生成されること並びに剥離がどのような機構で起こるのかについて、それらの機構を解明するまでには至らなかったが、本実験材料の Cu-Ti合金の酸化挙動は純 Cu と Cu-Be合金の酸化挙動とは異なるスケール中の TiO_2 の酸化挙動と言える。図7に各合金の表面酸化物の模式図と酸化速度や実験温度などを示す。

8 まとめ

Cu-Ti合金の酸化反応実験で表面に生成された酸化物を複数の表面分析を行うことにより、酸化物の形態を同定することができた。酸化機構解明とまでは及ばなかったが、Cu-Be合金のそれとは、違った機構であることは判明した。

酸化反応の実験からは、酸化速度の温度依存性、酸化温度による酸化形態の違いなどの知見が得られた。

9 参考文献

- [1] 橋本康平：修士論文，名古屋大学，(1995).
- [2] C.Wagner：Z.Electrochem.Soc., 63(1959), 772.
- [3] M.Hirasawa et al.：Applied Surface Science, 197-198, (2002), 661-665
- [4] 日本表面科学会編：X線光電子分光法，(1998), 150.
- [5] 牧 育広：卒業論文，名古屋大学，(2003)