

(8) ウスタイト固溶体におけるCaOの表面偏析

名古屋工業大学

○井口義章 学生・児山和義

松本 太

目的 種々の異種酸化物を含むウスタイトの還元については多くの研究が行われている。その中でCaO等は、極少量で大きな影響を及ぼし、それ以上添加量を増してもその影響に大きな変化がないことから表面、鉄との界面への偏析が予想される。そこで、CaOを含むウスタイト固溶体表面のCaOの濃度をオージェ分光分析法により分析し、バルク濃度と比較するとともに、還元機構についても考察した。

試料・実験方法 ウスタイト粉と炭酸カルシウムを所定の割合に混合し加圧成型したものをボタンーク溶解炉で溶解した。CaOの濃度は0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0mass%とした。このボタン状試料を1273K, 50%CO-50%CO₂で十分焼鈍した。CaOが均一に固溶していることをEPMAで確認した。CaOの濃度は原子吸光分析法で分析した。これから厚さ約1mmの板状試料を切り出した。この板状試料を1273K, 50%CO-50%CO₂と35%H₂-65%H₂O混合ガスで焼鈍し、Ar雰囲気中に置換してから反応管低温部に引き出すか落下させ大量のArガスを吹付けて急冷した。反応管から取り出したものは直ちにオージェ分光分析にかけた。使用したArガスは乾燥後1273Kに加熱したスポンジチタン充填層を通して洗浄した。

AES分析 JEOL JUMP-10sにより加速電圧10KV、吸収電流8×10⁻⁸A、主としてビーム径100μmの条件で分析した。分析に当っては分析値に及ぼすビーム照射の影響をビーム径と照射時間を変えることによってと試料を一定速度で移動させることによって調べた。またスパッタリングは4×10⁻⁴PaArの差圧排気で加速電圧3KV、電流30mA、面走査法によって行った。

実験結果 Fig. 1に0.1mass%CaO試料のdepth profileを示す。試料表面への著しい偏析が見られる。通常AESによる表面分析でよく見られるC等の表面汚染はほとんど見られなかった。ただし、一部の試料ではClが検出された。つぎに、試料表面の濃度の定量化を試みる。焼鈍後の試料表面はファセッティングのため凹凸の激しい形態をしているのでオージェ電子の放出に方向性が生じ、相対感度法による定量分析は難しい。そこで、Fe, O, Caの3元素のpeak-to-peak強度を測定し、純粋なウスタイト、純粋なCaO (JEOL Handbook of Auger SpectroscopyのCaOの分析結果を使用)を標準試料として、試料表面のFeとCaのモル比を求めた。結果をFig. 2に示した。これによれば表面偏析が顕著である。

考察 本研究では高温から急冷した試料を分析したため、冷却時に偏析を生じたおそれがある。高温で直接測定出来なかったため、depth profileで表面直下の濃度がかえってバルクよりも低くなるということが見られなかったことを根拠として、高温で熱平衡的に偏析が起こっていると推定した。また、CaOを含むウスタイトの還元機構についても考察した。

結論 ウスタイト表面にCaOの表面偏析が認められた。

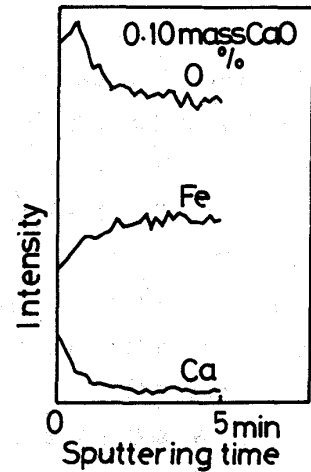


Fig. 1 0.1mass%CaO試料のdepth profile

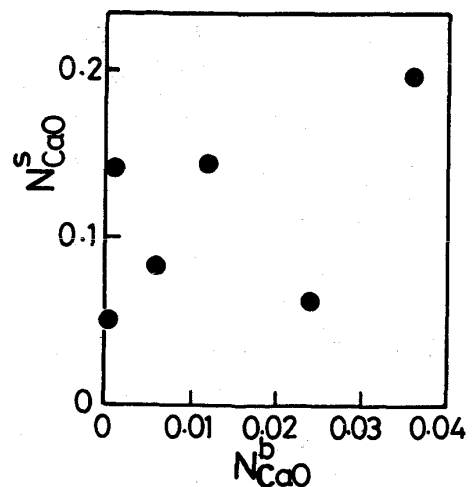


Fig. 2 バルク濃度 N_{CaO}^b と表面濃度 N_{CaO}^s の関係