

入門講座

高温酸化の基礎と実際-1

Fundamental and Practical of High-Temperature Oxidation-1

谷口 滋次
Shigeji Taniguchi

大阪大学 大学院工学研究科 特任教授
北海道大学 エネルギー変換マテリアル研究センター 客員教授

1 はじめに

この入門講座では、高温酸化の基礎事項を簡潔に解説し、実例を取り上げて理解を深める一助とする。この講座は三回にわたり、一回目は基礎事項を、二回目は基礎事項および先進耐熱材料の候補として近年盛んに研究されている金属間化合物の酸化の概略を述べる。三回目は鉄鋼の熱間圧延過程における高温酸化を取り上げる。

高温構造材料の開発においてはまず始めに必要とする強度特性を達成し、次に使用環境との反応による性能劣化をできるだけ遅くする、言いかえると所要の耐環境性を達成するという順序に従う。ジェットエンジンや発電用タービンおよびボイラ等多くの高温機器は高温酸化性雰囲気で使われるので、耐環境性のうちでも特に耐酸化性を十分持つことが要求される。一方、熱効率向上の観点からは作動温度の上昇が望ましいが、それは材料の強度を下げ酸化を速くするので、あるところで妥協している。

酸化機構を理解すれば耐酸化性向上法を合理的に開発できるのでその理解は高温機器材料の開発においても重要である。高温酸化の研究は非常に多岐にわたるので必要に応じて成書¹⁻⁸⁾や専門雑誌⁹⁾を参照していただきたい。

2 高温構造材料と高温酸化

高温機器の例として、発電用ガスタービン、蒸気タービン、ボイラ、航空機および自動車用エンジン、化学プラント、ゴミ焼却炉、各種熱処理炉、原子炉等多数のものを挙げることができる。これらのうちのいくつかの作動温度は年々上昇しつつある。これに伴って補機類の作動温度も上昇している。このことは熱効率向上の要請から当然である。しかし、高温機器で使用されている材料は殆どの場合複雑な腐食性環境にさらされている。腐食は止まることなく進み続けるが、その

速度が許容できる範囲内にあるように、材料を選ぶか機器の運転条件を制御している。あるいは、耐食性を付与する表面処理を施すことやあらかじめ腐食量を予想しておいて、適当な時期に取り替えることで対処している。

一方、反応促進や効率向上の観点からは、作動温度の向上が望ましい。しかしそれは同時に、腐食速度を上げ、材料強度を下げる。これに対処するためには高温強度が高く、また耐食性の高い材料の開発が必要である。

耐食性の向上を図るには、腐食機構を理解し、律速過程を把握することが不可欠である。それを制御することにより、さらに耐食性の高い材料や表面処理法の開発が可能となる。

高温酸化は高温腐食の一形態であるが、それには次のような重要性がある。

- (a) 高温酸化の理論的および実験的研究は他の高温ガス腐食の研究より進んでいる。
- (b) そこで得られた理論や知見は硫化などの他の高温ガス腐食にも適用できる場合が多い。
- (c) 保護性の高い酸化物皮膜を形成できる。他の化合物、例えば硫化物の皮膜は保護性が低い。
- (d) 極めて酸素分圧が低い場合や還元性環境を除いて、耐酸化性の低い材料は一般に耐食性も低い。

代表的な高温構造材料であるNi基超合金では、固溶強化や析出強化など考え得る強化法は殆ど使われていて今以上の強度の向上は難しい。それでも作動温度は向上している。例えば、ガスタービンの入口温度は最高で1500℃を超えているがタービンプレード自身の温度はそれよりかなり低い。その温度差は遮熱被覆(TBC, thermal barrier coating)を施しタービンプレード内部を空気や水蒸気で冷却することで維持している。この冷却のため効率は下がるし、TBC施工は手間と費用がかかる。新セラミックスや高融点金属間化合物な

どの新素材を開発して応用すれば無冷却で高温で長時間使用できる可能性がある、そのような先進材料の開発は非常に魅力的である。

さらに、エネルギー効率向上の観点から比強度（強度と密度の比）の高いものが望ましい。金属間化合物、Si基セラミックス、炭素基材料などの先新材料のいくつかは従来材料より高い使用温度と比強度を持つ¹⁰⁾。特に炭素基複合材料は超高温で比強度が高いことが注目される。

比強度の観点から密度の小さいものが有利である。例えば、Ni基超合金の密度が約 $8 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ であるのに対してアルミナイドではその半分以上のものがあ、ペリライドではもっと小さいものがある。従って、これらに靱性と耐酸化性を付与すれば有力な実用材料になる可能性がある。

3 保護酸化皮膜の形成

金属材料上に割れなどの機械的欠陥がなく緻密で健全な酸化皮膜が形成され、それが安定であれば、高温酸化速度は時間の経過とともに下がる。いわゆる放物線則が成立する。あるいはそれに近いものになる。これにより材料の消耗が大きく抑えられる。通常、厚さ約100 nm以上の酸化皮膜をスケール（scale）と呼び、緻密、健全で成長が非常に遅いスケールを保護性が高いスケールという。（以後、スケールを皮膜または酸化皮膜と記す。）

耐熱合金の組成は所要の機械的性質を満たすのみならず、耐酸化性も考慮して決められている。つまり、適当な合金元素を加え、酸化（酸化皮膜の形成）で酸化を抑えるという手法を取るわけで、そこには、遅く成長する酸化物を早い時期に皮膜状に作ることが要求される。そして、その矛盾を克服していくところに、工学のあるいは技術の面白さがある。

ステンレス鋼やNi基超合金などの耐熱合金においてはその中に含有しているCrやAlと環境中の酸素との反応で、保護性の高い Cr_2O_3 主体の皮膜や Al_2O_3 主体の皮膜を形成して、必要な耐酸化性を維持している。金属間化合物やSi基セラミックスなどの新素材においても同様で、耐酸化性はその表面に形成される Al_2O_3 皮膜や SiO_2 皮膜などの保護性に依存している。炭素基材料のように保護皮膜を形成できない材料では耐熱被覆を施すが、その場合でもその保護性を担うのはその上に形成される酸化皮膜である。

保護皮膜が形成されても使用環境により、機械的損傷や化学的損傷を受けることがある。しかし、損傷を受けても、短時間で保護皮膜を再生する、いわゆる自己修復機能を有する材料もあるが、修復に保護皮膜形成元素を消費するので損傷を受けない方がよい。

保護皮膜の形成と維持には、まずその酸化物がその環境で

熱力学的に安定でなければならないし、遅く成長するものでなければならない。さらに、機械的損傷を受けにくいなどの観点から、高温酸化の理解には熱力学、速度論および機械的性質の3本柱を理解することが必要である。

4 酸化物の熱力学的安定性

与えられた雰囲気で、ある酸化物が熱力学的に安定に存在するかどうかを判定するには、その酸化物の解離圧（平衡酸素分圧）と雰囲気の酸素分圧を比較すればよい。解離圧が雰囲気の酸素分圧より高ければ、酸化物は解離（分解）する。逆に、解離圧が低ければその酸化物は安定である。

金属Mの酸化により酸化物 M_xO_y を生成する反応を次式で示す。



この反応のギブス自由エネルギー変化 ΔG は、次式で表される。

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad \cdots \cdots (2)$$

ここで、 ΔG° はギブスの標準自由エネルギー変化、 R はガス定数、 T は絶対温度、 K は反応（1）の平衡定数で、次式で表される。

$$K = \frac{a_{\text{M}_x\text{O}_y}^{2/y}}{a_{\text{M}}^{2x/y} P_{\text{O}_2}} \quad \cdots \cdots (3)$$

ここで、 a は活量、 P_{O_2} は酸素分圧である。

$\Delta G < 0$ なら酸化は進行する。すなわち、反応（1）は右に進む。 $\Delta G > 0$ なら酸化物は解離する。すなわち、反応（1）は左に進み、酸化物は金属と酸素に解離する。平衡状態では $\Delta G = 0$ となり、このとき式（2）より ΔG° は次式で示される。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \cdots \cdots (4)$$

金属および酸化物が純物質の時、それらの活量を1とするので、

$$\Delta G^\circ = RT \ln P_{\text{O}_2} \quad \cdots \cdots (5)$$

となり、平衡状態では解離圧と雰囲気の酸素分圧は等しく、次式で示される。

$$P_{\text{O}_2} = \exp (\Delta G^\circ / (RT)) \quad \cdots \cdots (6)$$

ΔG° をいくつかの酸化物についてまとめたもの¹¹⁾を図1に示す。ここでは1モルの酸素についての反応を示す。このような図はエリンガム図と呼ばれ硫化、窒化、炭化、塩化など他の反応についても作られている^{4, 12)}。図1で下の方にあ

る酸化物ほど熱力学的に安定である。すなわち、 ΔG° ($=RT \ln P_{O_2}$) が負の大きな値であり、式 (6) より解離圧が低いことがわかる。つまり、低い酸素分圧下でも存在することを意味する。

この図より耐熱合金の主成分であるFe、Ni、Coの酸化物の解離圧は比較的高いのにに対して、Cr、Si、Al、Beの酸化物の解離圧は低いことがわかる。また、Fe、Ni、Coの酸化物の成長はCr、Si、Al、Beの酸化物より数桁速いので、通常の耐熱合金では、 Cr_2O_3 皮膜か Al_2O_3 皮膜を形成するように設計されている。シリサイドやSi基セラミックス (SiC 、 Si_3N_4 など) では SiO_2 皮膜を形成し、ペリライドでは BeO 皮膜を形成する。さらに、微量添加すると Cr_2O_3 皮膜や Al_2O_3 皮膜の密着性を上げる希土類元素 (La、Ce など) や酸素活性元素 (Zr など) の酸化の ΔG° は Al_2O_3 形成の場合に近いかに小さい。

図1よりある温度における酸化物の解離圧やそれに対応する H_2 と H_2O の比や CO と CO_2 の比が求められる。その方法は文献^{5,11)}などに示されている。

合金の酸化に対しても雰囲気酸素分圧と平衡して存在し

得る酸化物を示した平衡状態図が作られている^{4,13)}。例としてFe-Cr合金の場合¹³⁾を図2に示す。しかし、酸化が進行中のときは平衡状態図に示された全ての酸化物が形成されるわけではない。皮膜の厚さ方向に酸素分圧が変わることと成長速度の差によりいくつかの酸化物が形成される。例えば、Fe-20%Cr合金を大気中 ($P_{O_2}=0.21\text{atm}$)、900℃で酸化すると、図2より最終的には $(Fe,Cr)_2O_3$ が形成されるはずであるが、合金が残っている場合は、皮膜は多層構造を示し、外側より $(Fe,Cr)_2O_3$ 、 $(Fe,Cr)_3O_4$ 、 Cr_2O_3 がそれぞれ層状に形成される (図9参照)。

このように、平衡状態図より形成され得る皮膜の層構造をある程度予想できる。もし酸化物層の順序が熱力学的に予想されるものと局所的に異なっていれば、ある時期から皮膜に割れなどの欠陥が生じて、内部まで雰囲気酸素分圧になったかあるいは雰囲気酸素分圧が変わった可能性がある。このように熱力学的検討から重要なことがわかるが、どの層がどの厚みになるかなどの速度論的知見、また酸化物が層を成すか粒子状で存在するかなどの構造に関する知見はわからない。合金上に形成される皮膜の基本的な形態とそれを決める

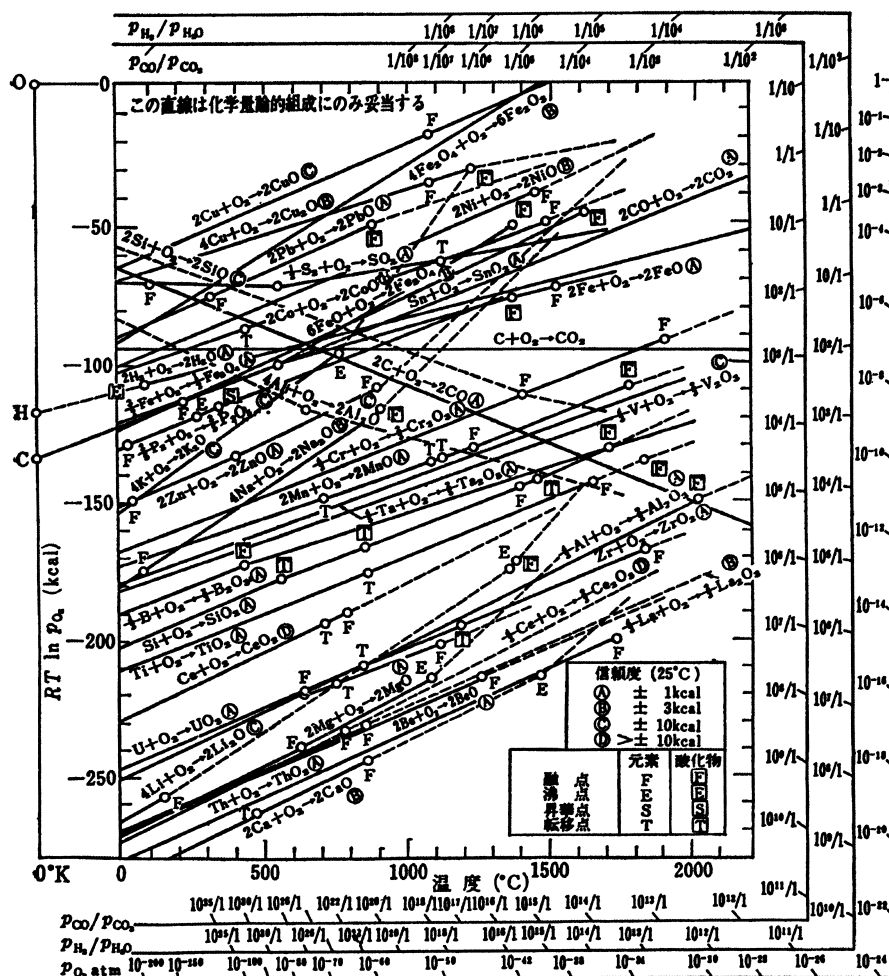


図1 酸化物形成標準自由エネルギー (エリンガム図)

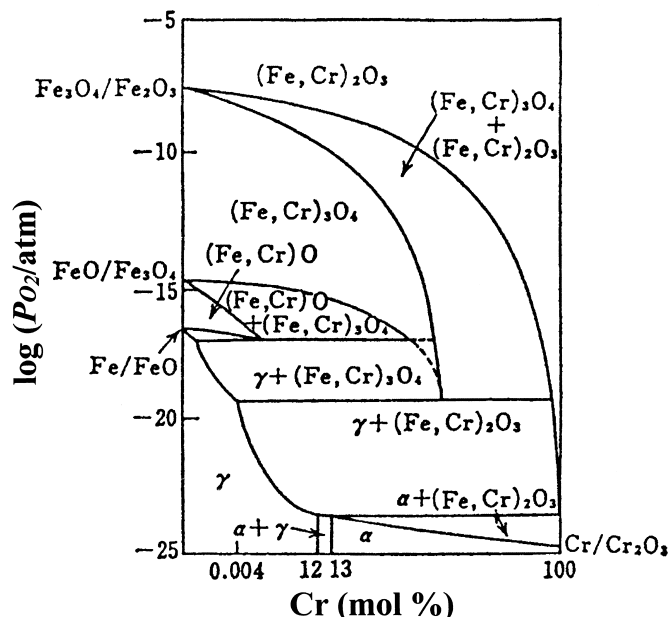


図2 900℃におけるFe-Cr系合金の酸化平衡状態図

因子は文献¹⁴⁾に示されている。平衡酸素分圧を評価するには、式(3)からわかるように活量のデータが必要である。

5 酸化の速度論

5.1 酸化物の格子欠陥と移動過程

酸化性ガスの供給が臨界速度以上の場合皮膜中の物質移動が律速過程となるので、酸化速度を理解するには皮膜を構成する酸化物の結晶構造と格子欠陥およびその中の物質移動過程を知る必要がある。皮膜の粒界に沿った拡散が酸化を律速する場合もある。

高温酸化でできる酸化物の大半はイオン結晶で、イオン空孔や格子間イオンなどの格子欠陥を含み、高温では半導体である。高温酸化中これらの格子欠陥を介してイオンが拡散し、皮膜が成長する。このとき電荷のバランスから電子あるいは正孔も移動する。(本文では格子欠陥とその有効電荷はKrögerとVinkの表式¹⁵⁾に従う。)

酸化物中の格子欠陥をNiOとTiO₂の場合を例としてそれぞれ図3と図4に示す。NiOは理想的にはNiイオンと酸素イオンがそれぞれの格子位置を占め欠損はないが、実際にはNiイオン空孔(V_{Ni}^{''})が存在し¹⁶⁾、酸化物結晶全体では電気的中性という条件があるので正孔(h[•])が存在する。V_{Ni}^{''}の濃度は低いが、NiOは厳密には化学量論組成のNiOではないのでそれを明示するためNi_{1-x}Oと書くこともある。xは1より非常に小さい数である。

一方、TiO₂では格子欠陥¹⁷⁾としてかなり多い酸素イオン空孔(V_O^{••})とわずかの格子間Tiイオン(Ti_i^{•••}、Ti_i^{••})とが存在する。電荷のバランスより自由電子が存在する。この場合

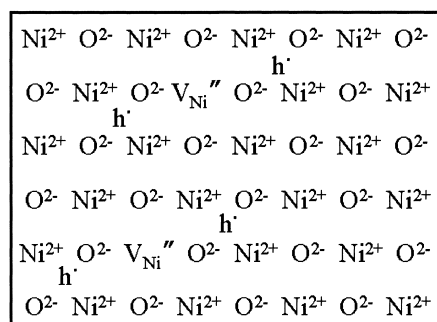


図3 NiO結晶中の格子欠陥のモデル

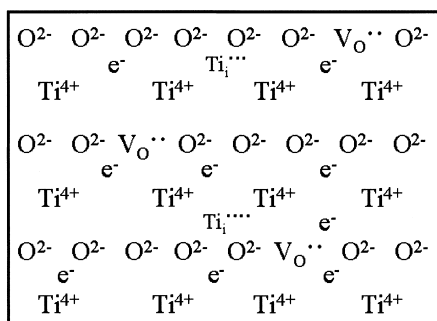


図4 TiO₂結晶中の格子欠陥のモデル

も化学量論組成のTiO₂ではないのでそれを強調するためTi_{1+x}O_{2-y}と書くこともある。

高温酸化中、酸化皮膜内では金属イオン、酸素イオンおよび電子や正孔の移動度(または拡散速度)もそれらの濃度も一般には異なる。この差に起因して成長中の皮膜内部では電荷の分離が起こる。こうしてできた空間電荷は電場を形成し、それ以上の電荷の分離を妨げる。正味の電流が皮膜中を流れない定常状態になると皮膜の厚さ方向に電位勾配が形成され、濃度勾配(厳密には化学ポテンシャル勾配)と電位勾配に従い荷電粒子は移動する。

皮膜の成長は、例外はあるが、次の二つの場合に大別できる。(a) 金属イオンの優先的拡散による場合と(b) 酸素イオンの優先的拡散による場合。それぞれのモデルを図5と図6に示す。金属Mが2価となって酸化する場合、(a)では金属/皮膜界面で



の反応に従い金属がイオン化し、電子と共に皮膜に移る。金属イオンおよび電子は皮膜中をガス側に向かって拡散し、皮膜/ガス界面では



に従い金属イオンが酸素イオンと反応して酸化物に変わる。

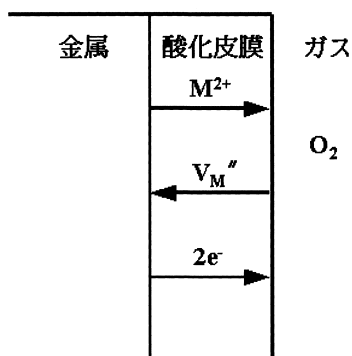


図5 金属イオンの拡散により酸化皮膜が成長するときの移動過程

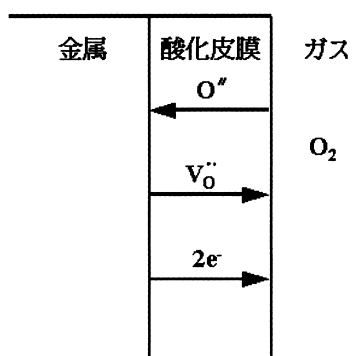
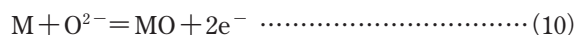


図6 酸素イオンの拡散により酸化皮膜が成長するときの移動過程

酸化物の成長は皮膜／ガス界面で起こる。この界面で V_M'' も形成され M^{2+} は V_M'' を介して拡散するので、 V_M'' は金属／皮膜界面へ拡散していく。この空孔は界面や金属の粒界に吸収されるが、その量が多いと合体して界面に小気孔を形成する。

(b) では皮膜／ガス界面における反応 (8) で生成した酸素イオンが金属側に向かって拡散し、金属／皮膜界面で



の反応に従い酸化物を形成する。このとき金属／皮膜界面では V_O'' が形成され、これを介して酸素イオンが拡散する。 V_O'' は皮膜／ガス界面へ拡散し皮膜表面で消滅する。

このように、酸化皮膜の成長においてはその中の拡散が重要であるので、表1にいくつかの酸化物について、自己拡散係数⁴⁾を示す。保護皮膜となる Cr_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 中の拡散が遅いことがわかる。

5.2 Wagnerの放物線酸化理論の概略

Wagnerの理論^{6, 16)}では、金属表面に緻密で、機械的欠陥がなく、厚さが均一な皮膜が形成されていて、金属／皮膜界面および皮膜／ガス界面で化学平衡が成立している場合を取り扱っている。界面での化学平衡は通常的高温酸化ではほぼ成立している。さらに拡散種の移動に伴う電荷の局所的釣合

表1 1000℃における酸化物中の金属イオンの自己拡散係数

酸化物	自己拡散係数 ($10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
FeO	9×10^{-8}
Fe ₃ O ₄	2×10^{-9}
α -Fe ₂ O ₃	2×10^{-15} , O: 8×10^{-14}
CoO	3×10^{-9}
NiO	1×10^{-11}
Cr ₂ O ₃	3×10^{-14}
α -Al ₂ O ₃	3×10^{-17}
CoCr ₂ O ₄	Co: 1.7×10^{-12} , Cr: 1.9×10^{-12}
NiCr ₂ O ₄	Ni: 1.4×10^{-13} , Cr: 2.8×10^{-13}
NiAl ₂ O ₄	Ni: 1×10^{-13}
SiO ₂	O: 1.3×10^{-18} , Siはこれより小さい。
MnO	1×10^{-10} ($p_{O_2} = 10^{-16} \text{ atm}$)

は保たれていて、皮膜の厚さは時間とともに増加するが構造は変化しない、いわゆる定常状態の場合を取り扱っている。皮膜の成長は皮膜を通しての金属イオン、酸素イオンまたは両者の拡散によるとしている。このような時、酸化速度は皮膜の厚さ (x) に反比例して減少する、いわゆる放物線則に従う。この関係は次式で表される。

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{x} \quad \text{..... (11)}$$

ここで t は時間、 k は定数である。式 (11) を積分し、積分定数を0とすると

$$x^2 = 2kt \quad \text{..... (12)}$$

となる。ここで $2k$ または k を放物線速度定数とよぶ。実用的には皮膜厚さの代わりに酸化増量 ($\Delta m \cdot A^{-1}$) で示すことが多いが、次式に示すように同様の関係を得る。

$$(\Delta m \cdot A^{-1})^2 = k_p t \quad \text{..... (13)}$$

ここで Δm は酸化による試料質量の増加、 A は試料表面積、 k_p は放物線速度定数、 t は時間である。式 (12) と式 (13) の場合の放物線速度定数の単位はそれぞれ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ および $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ となるが、 $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ や $\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ もよく使われる。

Wagnerはこのような場合を詳細に取り扱い、放物線速度定数の意味を明らかにした。放物線酸化に対するWagnerの理論の数学的な取り扱いの詳細はいくつかの成書^{2, 3, 5-7)}にあるので、それを参照していただきたい。ここではその結果を示す。放物線速度定数 k_p は次式で示される。

$$k_p = - \frac{\sigma(t_1 + t_2) t_3}{z_1^2 z_2^2 e^2} \Delta G \quad \text{..... (14)}$$

ここで、 σ は酸化物の電導度、 t は輪率、 z はイオンの価数、 e は電子の電荷で、下付きの1、2、3はそれぞれ金属イオン、酸素イオン、電子を意味する。 $\sigma(t_1 + t_2) t_3$ は皮膜の厚さ方

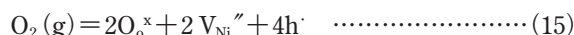
向にわたる平均値である。

式 (14) によると酸化の駆動力は酸化物生成自由エネルギーで、速度を決めるのは優先的に拡散するイオンの拡散速度である。イオンの拡散速度は当然電導度の項と関係している。Wagner モデルに従わない酸化機構も知られているが、このモデルは多くの場合に理論的検討の基礎となるので重要である。

5.3 原子価制御の原理

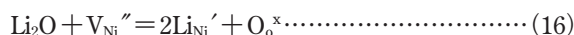
皮膜中にそれを構成しているイオンと異なる価数を持つイオンを固溶させると、格子欠陥濃度が変わるので、律速イオン種の拡散速度が変わる。これを応用して、酸化速度を変えることができる。これは原子価制御の原理¹⁶⁾ (Wagner-Hauffe rule of valence control) またはドーピング効果と呼ばれている。

その例をNiO 皮膜を形成するNiの酸化の場合について以下に述べる。Niの高温酸化ではNiO 皮膜が形成され、NiO 結晶格子中に次式の反応により



V_{Ni}'' が存在する (図3 参照)。これを介した Ni^{2+} の拡散が律速過程となるので V_{Ni}'' が増せば酸化が速くなり、減れば逆となる。NiOにNiより価数の低いLiと高いCrを固溶させたときの V_{Ni}'' の濃度の変化する様子をそれぞれ式 (16) と式 (17) に示す。

Liの固溶の場合は次の反応により V_{Ni}'' が減るため酸化速度が下がる。



Crの固溶の場合は次の反応により V_{Ni}'' が増すため酸化速度が上がる。



この原理の応用例として、新素材として盛んに研究されているTiAlの酸化を取り上げる。TiAlの酸化では TiO_2 と Al_2O_3 の混合した皮膜が形成されるが、 TiO_2 中の金属イオンと酸素イオンの拡散が速いので皮膜が十分な保護性を示さない。 TiO_2 にNbなどTiより価数の高い元素を固溶させると、次式に示すように、



TiO_2 中の酸素空孔が減少して TiO_2 の成長が遅くなる。その結果、皮膜中に Al_2O_3 が濃化し酸化がある程度遅くなる。

この原理によると、酸化物中の格子欠陥濃度は低いので、微量の不純物の混入で酸化速度が大きく変わることがある。

この点を注意する必要がある。

5.4 放物線速度定数

Cr_2O_3 皮膜や Al_2O_3 皮膜を形成する耐熱合金の研究は多数あり、それに応じて放物線速度定数 k_p も多数報告されている。それらをまとめて図7に示す^{7, 18)}。 k_p の値に幅があるが、合金元素の種類、合金組成、含有不純物、結晶粒度などの試料性状の差に基づいて皮膜の性状が変わるからである。 Cr_2O_3 皮膜形成の場合 k_p の値の幅が非常に大きいので注意する必要がある。

6 酸化皮膜の形態

6.1 酸化皮膜の構造

通常の高温酸化における皮膜形成過程は次のようである。

- (a) 雰囲気から金属表面に酸素分子が吸着する。
- (b) 酸素分子は酸素原子に解離する。
- (c) 酸素が金属に固溶する。
- (d) 酸化物が核形成する。
- (e) 核が成長し、連続した皮膜になる。

酸化の極初期や比較的低温での酸化のように皮膜が非常に薄い場合、その成長は皮膜中の電子の移動が律速過程となる。本文ではこれは取り扱わない。

酸化初期を除いて定常状態のときの皮膜の構造は単層から多層と種々ある。その例を図8に示す。(a) は純金属の上に単層の皮膜が形成される場合で、(b)、(c) は合金上に単層皮膜が形成される場合である。純金属の上に多層皮膜が形成

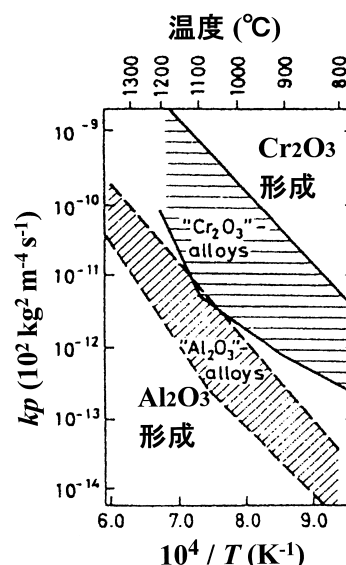


図7 Cr_2O_3 皮膜と Al_2O_3 皮膜の成長に対する k_p のまとめ

される例を (d) に示す。570℃以上でのFeの酸化では外側から順にFe₂O₃層、Fe₃O₄層、FeO層が形成される。これは図1に示した解離圧の順になっている。FeOが安定に存在する温度範囲では成長速度の差から層の厚さの比は大体Fe₂O₃ : Fe₃O₄ : FeO = 1 : 4 : 95となる。FeOでは V_{Fe} が多いのでそれを強調するためFe_{1-x}Oと書くときもある。

2元合金でその構成元素の酸化物の ΔG° に大きな差があっても、合金の組成により皮膜構造が変わる。その例を図9に示す⁶⁾。Fe-Cr合金ではCr濃度が低いと鉄酸化物主体の皮膜となるが、Cr濃度の増加につれてスピネル型酸化物(Fe(Fe, Cr)₂O₄など)の割合が多くなる。さらにCr濃度が上がるとCr₂O₃単層の皮膜となる。この変化に応じて k_p も図10に示すように変わる¹⁹⁾。この図には参考のためNi-Crお

NiO	Fe ₂ O ₃
Ni	Fe ₃ O ₄
(a)	
Cr ₂ O ₃	FeO
Fe-25Cr	
(b)	
Al ₂ O ₃	Fe
Fe-20Cr-5Al	(d)
(c)	

図8 単層皮膜と多層皮膜の例

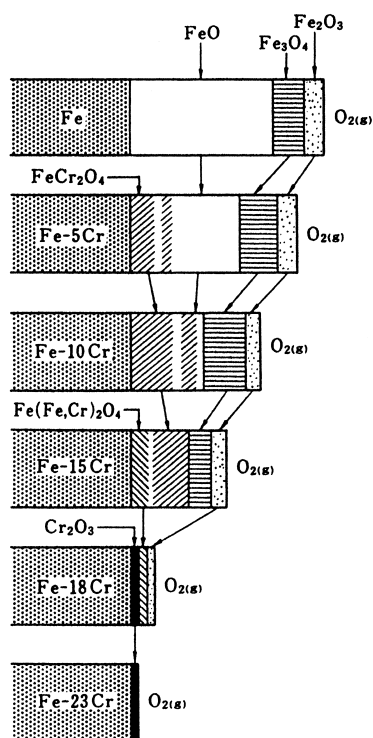


図9 Fe-Cr合金上に形成する酸化皮膜の構造のCr濃度による変化、1000℃付近のほぼ常圧に近い酸素分圧下

よびCo-Cr合金の k_p も示す。図9と図10よりCr₂O₃層の形成により酸化速度が非常に小さくなることがわかる。

多元系合金の場合はその組成と酸化条件により複雑であるが、定常状態では皮膜は単層であったり、皮膜中の律速層が単層であることが多い。

合金の酸化の極初期には、成分元素の濃度や酸素分圧によるが、複数の合金元素が同時に酸化する。Fe-20Cr-5Al (mass %) 合金を例にとると、極初期にはFe、Cr、Alがそれぞれの酸化物を形成し、その割合は合金組成に近いが、少し時間がたってある厚さの連続皮膜になると、 ΔG° の差によりCrとAlの酸化物の割合が大きくなり、Feの酸化物はそれらに固溶する。さらに時間がたつと、熱力学的に一番安定なAl₂O₃の割合が増して、Crの酸化物の一部は蒸発し、残りはAl₂O₃に固溶する。最終的に殆どAl₂O₃からなる皮膜になる。

6.2 内部酸化

合金組成や酸化条件によっては、皮膜の有無に拘わらず合金表面近傍に孤立した酸化物粒子が形成されることがある。この現象を内部酸化と呼ぶ。A、B二元素からなる合金でAが熱力学的に安定な酸化物を形成するとき(Aの方が卑なとき)、その酸化物が皮膜を形成するか内部酸化物になるかは直ちにはわからない。以下、酸化物としてAl₂O₃を形成する場合を例として述べる。Al₂O₃皮膜を形成するのに必要なAl濃度の指標としてWagnerのモデル²⁰⁾が役立つ。これをAl₂O₃層の形成に当てはめると次式となる。

$$N_{Al} > \left\{ \frac{\pi g}{3} \cdot \frac{N_O \cdot D_O \cdot V_M}{D_{Al} \cdot V_{OX}} \right\}^{0.5} \dots\dots\dots (19)$$

ここで、 N_{Al} は合金のAl濃度、 N_O は合金中の酸素の固溶度、

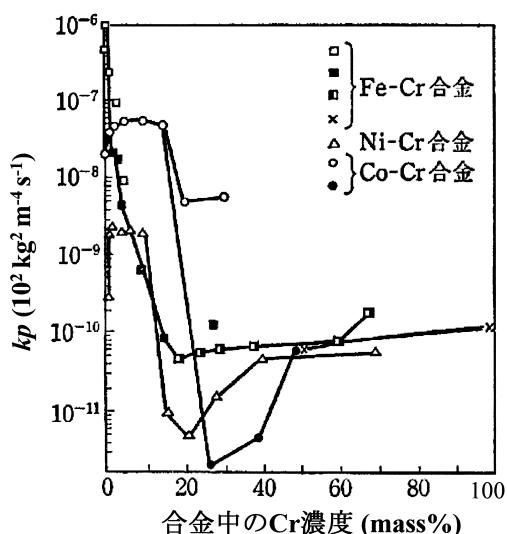


図10 1000℃の空气中または酸素中におけるCr含有合金の k_p のCr濃度依存性

D_{Al} 、 D_O はそれぞれ合金中のAlおよび酸素の拡散係数、 V_M 、 V_{OX} はそれぞれAlに対する合金および酸化物のモル体積。 g は内部酸化物から皮膜に変わるのに必要な体積変換率で、通常0.3程度である。

式 (19) が成立すれば Al_2O_3 は皮膜状となり、反対なら内部酸化物となる。この様子を図11に示す。(a) では試料表面に向かうAl (皮膜形成元素) の流束が内部に向かう酸素の流束より非常に大きいので、Alは表面で酸化物になり皮膜を形成する。これに対して (b) では、酸素の流束が非常に大きいのでAlは合金内部で酸化し内部酸化物を形成する。この状態では保護性を示さないが、長時間後に酸化が遅くなり、内部酸化物どうしが繋がって連続層を形成すると保護性が出てくる。適当な第3元素を添加して、式 (19) のパラメータを変えて皮膜形成を促進することもできる。

皮膜形成のためにその直下で卑な元素の濃度が非常になると、あるいは枯渇すると、貴な元素の酸化物が形成される。卑な元素の濃度が非常に低いと、初めに貴な元素の酸化物の皮膜が形成され、その下で卑な元素が内部酸化物になること²¹⁾もある。例えば、10 mass %以下のCrを含有するNi-Cr合金の場合、NiO主体の皮膜ができ、その下の下地に Cr_2O_3 を内部酸化物として含む内部酸化層ができる。時間が経過するとNiOと Cr_2O_3 の反応で内部酸化層に近い皮膜中に $NiCr_2O_4$ 粒子が形成される。内部酸化物を含む層あるいは下地の粒界に酸化物が形成された層をサブスケール (sub-scale) と呼ぶ場合がある。

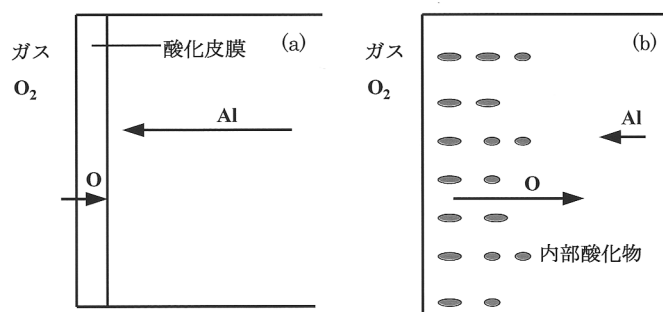


図11 (a) 皮膜形成と (b) 内部酸化物形成のモデル

参考文献

- 1) O. Kubaschewski and B.E. Hopkins : Oxidation of Metals and Alloys, Butterworth Science Publishers, London, (1953)
- 2) K. Hauffe : Oxydation von Metallen und Metallegierungen, Springer, Berlin, (1956)
- 3) P. Kofstad : High-Temperature Oxidation of Metals, John Wiley & Sons, INC., N.Y., (1966)
- 4) 金属材料の高温酸化と高温腐食, 腐食防食協会編, 丸善, 東京, (1982)
- 5) N. Birks and G.H. Meier : Introduction to High Temperature Oxidation, Edward Arnold, London, (1983)
- 6) 金属の高温酸化, 斎藤安俊, 阿竹徹, 丸山俊夫訳編, 内田老鶴圃, 東京, (1986)
- 7) P. Kofstad : High-Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science, London, (1988)
- 8) 谷口滋次, 黒川一哉 : 高温酸化の基礎と応用, 内田老鶴圃, 東京, (2006)
- 9) Oxidation of Metals, Materials and Corrosion, Corrosion Science などの学術雑誌
- 10) J.J. Petrovic and A.K. Vasudevan : Mater. Sci. Eng., A261 (1999) 1.
- 11) 大谷正康 : 鉄冶金熱力学, 日刊工業新聞社, 第6版, (1979)
- 12) T. Rosenqvist : Principles of Extractive Metallurgy, McGraw-Hill, N.Y., (1974)
- 13) Y. Ikeda and K. Nii : Trans. JIM, 16 (1975), 409.
- 14) G.C. Wood : Oxid. Met., 2 (1970), 11.
- 15) 文献6の表2.2 (p.46)
- 16) K. Hauffe : Prog. Metal Physics, 4 (1953), 71.
- 17) P. Kofstad : Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides, Robert E. Krieger Publishing Company Malabar, Florida, (1983)
- 18) H. Hindam and D.P. Whittle : Oxid. Met., 18 (1982), 245.
- 19) G.C. Wood, I.G. Wright, T. Hodgkiess and D.P. Whittle : Werkst. Korros., 21 (1970), 900.
- 20) C. Wagner : Z. Elektrochemie, 63 (1959), 772.
- 21) F. Gesmundo and F. Viani : Oxid. Met., 25 (1986), 269.

(2007年8月27日受付)