

入門講座

高温酸化の基礎と実際-2

Fundamental and Practical of High-Temperature Oxidation-2

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

前回は高温構造材料と高温酸化の関係、酸化物の熱力学的安定性と成長機構、酸化速度および酸化皮膜の構造などを概説した。今回は、酸化皮膜の機械的性質と活性元素効果を説明し、高温酸化の実例として金属間化合物の酸化を簡潔に述べる。

応力以外に、液相酸化物の発生、蒸発種の形成などで化学的に皮膜が損傷を受けることもある。保護皮膜形成元素の枯渇によりその下に成長の速い酸化物が形成されるとブレイクアウェイ酸化を起こす。以下では、応力による皮膜の損傷について述べる。

皮膜の基本的損傷形態^{25, 26)}は図13のように大別される。

7 酸化皮膜の機械的性質

7.1 酸化皮膜の損傷と酸化曲線

高温酸化において、皮膜が一様に材料表面を覆い、その成長が遅く、機械的欠陥がなければ、酸化は放物線則に従い、酸化速度は時間の経過とともに下がる。図12は種々の型の酸化曲線を示す。曲線1は放物線則に従う酸化を示す。しかし、皮膜が機械的損傷を受け、このため保護性を失い、曲線2に示すように、途中で酸化が急に速くなることがある。これをブレイクアウェイ酸化 (breakaway oxidation) と呼ぶ。皮膜の部分的な損傷とその修復を繰返すと、曲線3のように放物線が部分的に繋がったような酸化曲線となる。この例としてTiの酸化がある。曲線4は時間の経過とともに酸化が放物線則の場合より遅くなる場合を示し、皮膜の構造や組成が変化するときあるいは皮膜/下地界面に小気孔ができるときや酸化しない元素が濃化するときに見られる。

外部応力の作用しない等温酸化中に皮膜が損傷を受けることは等温酸化中でも皮膜内に内部応力が発生する^{22, 23)}ことを示している。一方、温度変化を伴う酸化では熱応力²⁴⁾が発生する。図12の曲線5は加熱・冷却が繰返される場合 (繰返し酸化) を示す。ある時期から皮膜の部分的剥落と再生が繰返されるので、試料質量は徐々に減少していく。繰返し酸化の場合でも皮膜が損傷を受けなければ、酸化は放物線則に従う。

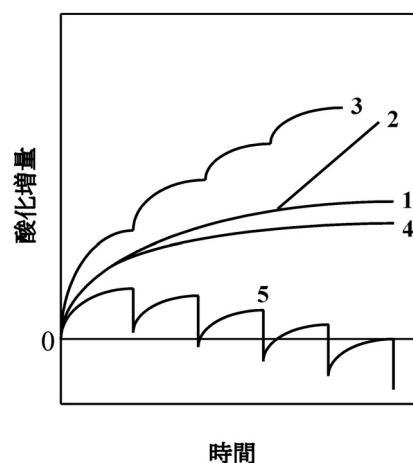


図12 種々の型の酸化曲線

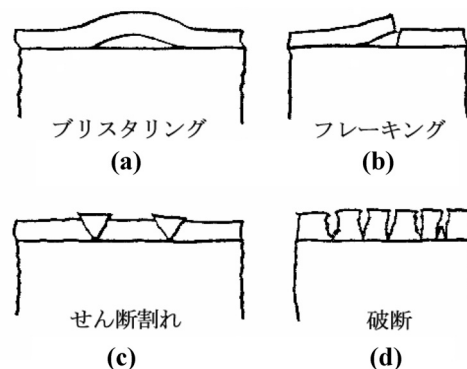


図13 酸化皮膜の基本的損傷形態

実際にはこれらが組み合わさって複雑²⁷⁾になる。どの型になるかは、皮膜の強度、皮膜と下地の塑性変形能、構造、皮膜と下地の密着性、皮膜と下地に作用している応力系によって決まる。例えば、皮膜が十分強ければ応力が発生しても破損しない。

図13のa～cは皮膜内の圧縮応力が、dは引張応力が損傷の原因である場合を示す。a～dの特徴を次に示す。

(a) 皮膜の強度>密着力

密着力の弱い所、あるいは応力の集中した所より皮膜が浮き上がる。これはブリストリング (blistering) と呼ばれる。一旦浮き上がった皮膜はその後割れるので保護性を失う。これを繰返すと皮膜は非常に隙間の多い構造となる。

(b) 皮膜の強度<密着力

初めに皮膜に割れが発生し、それに続いてその付近の皮膜が外側に張り出す。これはフレーキング (flaking) と呼ばれる。フレーキングを起こした皮膜は剥落しやすい。

(c) 皮膜の強度<密着力

密着力が非常に高いと皮膜は下地から離れないが、その一部が外に押し出される。これはせん断割れ (shear cracking) と呼ばれる。割れた部分が剥落し皮膜が円錐状に凹んだり、割れが連なって剥落すると皮膜が円盤状に欠落することがある。

(d) 皮膜の強度<密着力

界面近傍の金属側に発生した圧縮応力のため皮膜内に引張応力が発生する場合で、一般に皮膜の引張強度が低いので、それが破断する。

7.2 酸化物成長応力

酸化物成長応力は成長応力 (growth stress) とも呼ばれ、その発生機構として以下に示すものが報告されている。通常の高温酸化では、複数の機構が働き、その寄与の相対的大きさは、皮膜の構造や成長形態、酸化温度、酸化時間などにより複雑に変化する。

(1) Pilling-Bedworth (体積比) モデル²⁸⁾

皮膜中を拡散してきた酸素イオンが金属/皮膜界面で酸化物を形成する場合 (図6参照)、酸化反応が体積増加を伴うと圧縮応力が発生し、反対だと引張応力が発生する。これは固体と固体の界面で体積変化を伴う反応が起こることであり、応力の発生は当然である。酸化物が皮膜/ガス界面で形成される場合は、ガス側に拘束がないので応力は発生しないと考えるかもしれないが、酸化物の成長方向がそのようにそろうことはまれであるので多少の応力が発生する。

体積比 (PB比) は式 (20) で求められる。その例⁴⁾を表2に示す。体積比が1より大きい時は体積増加を意味し、1より

小さい時はその反対である。耐熱合金上に形成される Cr_2O_3 や Al_2O_3 の体積比は1より大きいので、通常これらの皮膜は圧縮状態にある。他方、多くのアルカリ金属やアルカリ土類金属の体積比は1より小さい。このため皮膜は保護性を示さず、多くの場合酸化は直線則に従う。

体積比 (PB比)

$$= \frac{\text{皮膜形成金属1モル当たりの酸化物の体積}}{\text{皮膜形成金属1モル当たりの材料の体積}} \cdots (20)$$

(2) 酸素の金属への固溶

Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Uなど酸素固溶度の大きい元素およびこれらの合金では、金属/皮膜界面近傍で金属中に固溶した酸素のために格子定数が大きくなるとうとする。このため下地には圧縮応力、そこに密着している皮膜および酸素の固溶していない下地には、対応する引張応力が発生する^{29,30)}。この応力はかなり大きく、管などの薄い金属部品を膨張させたり皮膜を破壊する場合がある。

(3) エピタキシー関係

厚さ数100 nm以下の薄い酸化皮膜は下地と特定の結晶方位関係を保とうとする。この時、対応する酸化物と金属の格子定数は一致せず、歪を発生する。その例³¹⁾を図14に示す。ここで方位関係は (100)FeO// (100)Fe、[110]FeO//[100]Feである。Feの格子定数が不変とするとFeO中には5.5%の圧縮歪が生じる。最近の研究³²⁾によると、(100)Fe₃O₄// (110)Fe、[100]Fe₃O₄// [110]Feで皮膜内に約4%の歪、および (110)FeO// (100)Fe、[110]FeO//[110]Feで皮膜内に約33%の歪が発生する。

Cu/Cu₂O系³³⁾とTi/TiO₂系³⁴⁾のエピタキシー関係を

表2 各種金属/酸化物系のPB比 (体積比)

系	PB比	系	PB比
a-Fe/FeO	1.77	炭素鋼/FeO	1.79
a-Fe/Fe ₃ O ₄	2.1	1Cr-Mo 鋼/FeO	1.79
Ni/NiO	1.52	21Cr 鋼/Cr ₂ O ₃	2.06
Co/CoO	1.99	12Cr-4Al 鋼/Al ₂ O ₃	1.81
Cr/Cr ₂ O ₃	1.99	18Cr-8Ni 鋼/Cr ₂ O ₃	2.09
Al/Al ₂ O ₃	1.28	Inconel 600/Cr ₂ O ₃	2.14
Mn/MnO	1.84	Incoloy 800/Cr ₂ O ₃	2.07
Ti/TiO ₂	1.77	Hastelloy X/Cr ₂ O ₃	2.05
Si/SiO ₂	2.15	9Cr 鋼/Fe(FeCr) ₂ O ₄	2.1
Cu/Cu ₂ O	1.64	18Cr-8Ni 鋼/FeCr ₂ O ₄	2.1
Zr/ZrO ₂	1.56	FeO/Fe ₃ O ₄	~1.2
Nb/Nb ₂ O ₅	2.68	Fe ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃	1.02
Li/Li ₂ O	0.58	Be/BeO	1.68
Li/Li ₂ O (α)	0.83	Mg/MgO	0.81
Na/Na ₂ O	0.55	Ca/CaO	0.64
Na/Na ₂ O ₂	0.67	Sr/SrO	0.61
Na/NaO ₂	1.05	Sr/SrO ₂	0.90
K/K ₂ O	0.45	Ba/BaO	0.67
K/KO ₂ (α)	0.73	Ba/BaO ₂	0.82
K/KO ₂ (β)	0.75		

表3に示す。方位関係により大きな歪を発生し、このため冷間加工なみの転位密度になる³⁵⁾ことがある。

この応力源は、高温酸化ではあまり重要ではないが、LSIの作製でSi基板上にSiO₂皮膜を形成するとき、基板が歪む場合があるので問題となる。次回に述べる熱間圧延時の鋼板上の皮膜の除去(デスケール)でも重要であり、これらを考慮した対策が有効である。

(4) 酸化物の組成変化

合金の場合、酸化の進行に伴って形成する酸化物あるいはその組成が変化すると格子定数が変化する。そのため局所的な歪を発生する。Fe - Cr 合金³⁶⁾では、酸化の初期に(Cr,Fe)₂O₃中のFeの割合の減少により引張応力が発生し、後期には(Cr,Fe)₂O₃から(Fe,Cr)₃O₄への変化により圧縮応力が発生する。

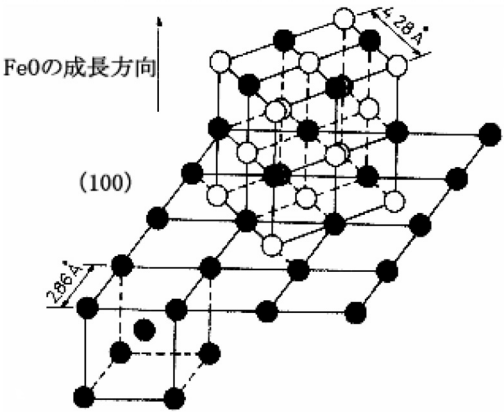


図14 FeO/Fe界面のエピタキシー関係

表3 (a) Cu/Cu₂O系及び(b) Ti/TiO₂系のエピタキシー関係

(a)						
Cu	Cu ₂ O	Cu	Cu ₂ O	Cu (A) (Å)	Cu ₂ O (B) (Å)	B-A A
(001)	(111)	<110>	<110>	2.55	2.61	0.02
	(001)	[110]	[110]	—	—	—
(111)	(111)	[110]	[110]	2.21	2.61	0.18
(011)	(011)	[110]	[110]	3.61	4.25	0.18
(021)	(012)	[110]	[110]	4.03	4.75	0.18
		[011]	[110]	3.29	3.88	0.18
		[011]	[110]	3.29	3.88	0.18
(113)	(110)	[110]	[110]	4.23	4.25	0.005
(112)	(441)	[110]	[110]	12.50	17.27	0.38
(122)	(474)	[110]	[110]	15.31	18.78	0.23
(133)	(112)	[110]	[110]	—	—	—

(b)						
Ti	TiO ₂	Ti	TiO ₂	Ti (A) (Å)	TiO ₂ (B) (Å)	B-A A
(0001)	(010)	[1210]	[001]	2.95	2.96	0.0034
		[1010]	[100]	5.11	4.59	-0.102
(1210)	(001)	[1010]	[100]	5.11	4.59	-0.102
		[1210]	[010]	4.68	4.59	-0.019
(1010)	(100)	[1210]	[001]	2.95	2.96	0.0034
		[0001]	[010]	4.68	4.59	-0.019

(5) 空孔の凝集

酸化物の成長が主に金属イオンの皮膜表面への拡散による場合、金属/皮膜界面に向かって金属イオン空孔が拡散する(図5参照)。この空孔は界面近傍の粒界や格子欠陥などで吸収されるが、それには限度があり、過剰となった空孔が集まり小気孔を形成する。これは体積の減少を意味し、金属側に引張応力^{37, 38)}を、これに対応して皮膜側に圧縮応力を発生させる。このため皮膜が塑性変形して、小気孔の一部を埋め、一時的に皮膜の密着性を上げる場合³⁹⁾もあるが、多くの場合皮膜の密着性を下げる。

合金の酸化において皮膜形成元素と他の元素の拡散速度に大きな差があると、カーネンドール効果により金属/皮膜界面に小気孔が形成される。

(6) 組織の不均一性

金属材料の組織的不均一には、粒界、粒界偏析、析出物、多相組織などがある。酸化の初期では粒界上の酸化物の成長が速く、皮膜の厚さを不均一にする。粒界偏析の場合はその部分だけ異なる酸化物が形成される。析出物や二相合金では異なる酸化物が形成され、その成長速度や結晶構造が異なる。これらの理由で応力が発生^{40, 41)}する。

(7) 皮膜中での酸化物の形成

ある程度高温になると、皮膜粒界に沿う酸素イオンの拡散が重要となる。そのような酸素イオンが、粒界あるいは粒内を拡散してきた金属イオンと出会い皮膜の粒界で新たに酸化物を形成する場合がある。この時、皮膜中には圧縮応力が発生し、それが大きい時には皮膜の部分的剥離と変形や試料の寸法変化をもたらす。この機構はNi上のNiO皮膜の形成について提案⁴²⁾されたが、Al₂O₃皮膜⁴³⁾やCr₂O₃皮膜⁴⁴⁾の成長についても提案されている。純Crの酸化の場合、初期はCrの外向き拡散によりCr₂O₃皮膜が成長するが、その後は酸素イオンも拡散して皮膜の外側より約1/3の位置で新たな酸化物が成長する。このため大きな圧縮応力が発生し、皮膜が部分的に浮き上がり大きく湾曲する。この機構による皮膜の形状を図15に示す。その後、CrあるいはAlは蒸気として皮膜に運ばれ、皮膜は成長を続ける。

さらに、成長応力により皮膜に小さい割れや欠陥が発生す

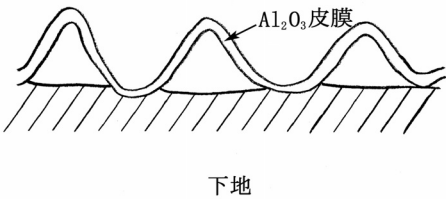
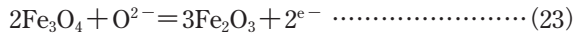
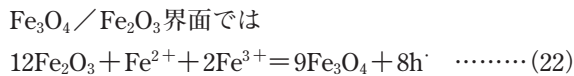
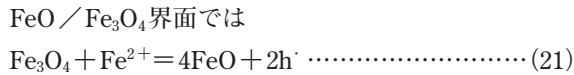


図15 下地より剥離し、波形に大きく変形した酸化皮膜

るとその中で新たに酸化物が形成し、PB比に基づく応力を発生する。

(8) 多層酸化物の形成

Mn、Fe、Co、Cuなど複数の酸化物を層状に形成する金属において、酸化物層と酸化物層の界面で体積変化を伴う反応が起これば応力が発生する。図8(d)に示したFeの酸化を例にとると、層界面では次の反応がおこる。



反応(21)は体積増加、反応(22)は体積増加、反応(23)はわずかな体積減少を示すが、この界面では正味体積増加を示す。従って、それぞれの界面で圧縮応力が発生する。

(9) 相変態

高温酸化に伴う相変態としては次の三つが知られている。

(a) 皮膜形成元素の優先酸化により皮膜近傍の合金組成が変わり、相変態する、(b) 成長応力のために起こるマルテンサイト変態、(c) 皮膜そのものが酸化の進行に伴い変態する。それぞれの例を次に示す。

(a) NbAl₃の比較的低温での酸化⁴⁵⁾では酸化初期にAl₂O₃皮膜を形成するが、それに必要なAlは主に下地粒界に沿う拡散で供給される。このため、粒界近傍ではAl濃度が下がり、Nb₂Alになる。この変化は大きな体積減少を伴うので、粒界に引張応力が発生する。このため、粒界に沿って割れが発生し、酸化が加速される。これは後述するペスト現象の一つの機構として提案された。通常の合金では、この応力を塑性変形で吸収できるが、変形能の低い金属間化合物ではそれができない。

(b) Taの酸化では酸素の固溶により大きな圧縮応力が発生する。この応力によりTa-Oの固溶体からTa₄Oがマルテンサイト的に生成し、金属中に板状に現れる⁴⁶⁾。このため、均一な厚さを持つ皮膜が形成されない時期がある。

(c) NiAl⁴⁷⁾や表面Al濃度を高くしたFe-Cr-Al合金⁴⁸⁾ではAl₂O₃は皮膜を形成するが、 $\gamma \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ -Al₂O₃の順で変態が進行する。 γ -Al₂O₃や θ -Al₂O₃は遷移アルミナと呼ばれ、これらは比較的低温での酸化や高Al濃度表面の高温酸化の初期に現れ、最終的に熱力学的に最も安定な α -Al₂O₃に変わる。 $\gamma \rightarrow \theta$ への変態は皮膜/下地界面か

ら始まり外側に向かっていく。この変態では体積が約1.7%減少するので、変態がある程度進むと、 θ -Al₂O₃層には引張応力がその上に接している γ -Al₂O₃層には圧縮応力が発生する。このため γ -Al₂O₃の一部は双晶変形し、図16に示すように、皮膜の外側に針状や刃状に成長する⁴⁹⁾。さらに酸化が進むと、 θ -Al₂O₃層と下地の界面に α -Al₂O₃が核形成し、これが外側に向かって成長して行く。このとき約12.3%体積が減少する。このため、ある程度変態が進むと α -Al₂O₃粒内に小さい閉気孔が形成される。NiAlではこの体積減少のため皮膜に放射状や網目状の割れ⁴⁷⁾が発生する。この割れは新たに成長したAl₂O₃で埋められるのでブレイクアウェイ酸化に至らない。

(10) 内部酸化物の形成

酸化条件によっては図11に示したように、内部酸化物を形成する。このとき体積増加に基づいて内部酸化層には圧縮応力が発生し、この応力が大きいと合金はクリープ変形^{50, 51)}、部分的に外側に盛り上がる。もし試料が薄ければこの応力のため伸びることがある。

以上種々の応力発生源を取り上げてきたが、皮膜と下地の界面あるいは酸化物層と酸化物層の界面の両側で釣り合うように応力系が形成されることおよびこの時どれが本当の応力発生源であるか、そしてそれに従って発生した応力はどれかを理解することが非常に重要である。

酸化の進行に伴いいくつかの応力源が働くので応力発生挙動は複雑となる。図17にその例を示す²⁶⁾。Feの酸化初期にはエピタキシー関係により圧縮応力が発生し、次いで、FeO/Fe界面でのV_{Fe}''の凝集により引張応力が発生する。この応力で皮膜はさらに圧縮され微小割れが発生し、その中

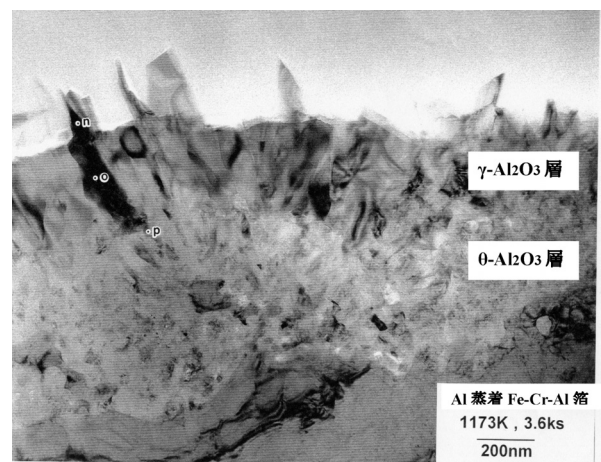


図16 針状および刃状 γ -Al₂O₃結晶の成長。Al蒸着Fe-Cr-Al箔を900℃で1h空气中で酸化

で新たな酸化物が形成されるあるいは酸化物層界面での新たな酸化物の形成により圧縮応力が発生する。それらの総合効果で複雑な応力発生挙動となる。

成長応力の測定方法については文献^{22, 23)}を参照していただきたい。

7.3 熱応力

温度変化を伴う酸化では、酸化物と金属の熱膨張の差に基づく熱応力が発生する。応力が小さければ皮膜あるいは下地金属の弾性変形ですむが、大きければ通常は薄い方の皮膜が破損する。もし金属が薄いか非常に脆いと金属も変形するか損傷を受ける。

板状金属の両面が一樣な皮膜で覆われているとき、温度差 ΔT により皮膜中に発生する応力 σ_0 は次式²⁴⁾で与えられる。

$$\sigma_0 = \frac{E_0 (\alpha_0 - \alpha_M) \Delta T}{\{1 + 2(E_0/E_M) (\tau_0/\tau_M)\} (1 - \nu_0)} \quad \cdots \cdots (24)$$

ここで ΔT は温度変化、 α は ΔT 間の平均熱膨張係数、 E はヤング率、そして τ は厚さである。 ν はポアソン比 (通常 $\nu = 0.3$ 程度)、添字の O および M はそれぞれ皮膜と金属を示す。耐熱合金では酸化増量をできるだけ少なくしているので、その場合 $\tau_0 \ll \tau_M$ と考えると、式 (24) は簡単になり、

$$\sigma_0 = E_0 (\alpha_0 - \alpha_M) \Delta T (1 - \nu_0)^{-1} \quad \cdots \cdots (25)$$

となる。

表4にいくつかの金属・合金と酸化物の平均熱膨張係数⁴⁾を表す。 Fe_3O_4 のようにある温度範囲にわたって熱膨張係数が平均値と大きく異なる場合⁵²⁾や熱膨張に異方性⁵³⁾があるときは熱応力の算出にあたってはそれを考慮する必要がある。

7.4 酸化皮膜の塑性変形能

結晶が機械的欠陥を生じることなく塑性変形するためには五つの独立したすべり系を必要とするが、イオン結晶酸化物

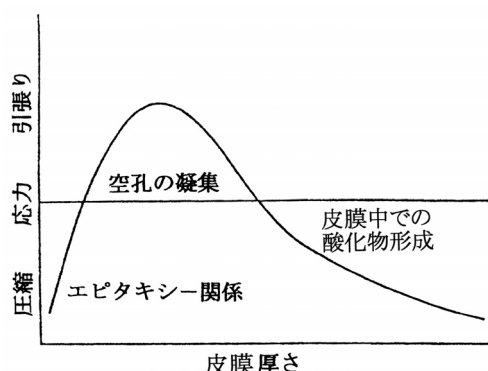


図17 成長応力の発生源の皮膜成長に伴う変化（時間的変化）

では、この条件を満たすものは少ない。しかし、Feを酸化して作成したFeOでは高温変形時に転位がすべること⁵⁴⁾が確認されている。さらに、高温ではFeOはクリープ変形^{55, 56)}できる。従って、高温酸化ではいくつかの酸化物はクリープ変形している可能性がある。特に定常状態の酸化では Cr_2O_3 皮膜や Al_2O_3 皮膜は成長が遅いのでクリープ変形していると考えられる。例えば、核燃料被覆管は成長応力で伸びる⁵⁷⁾。このとき Cr_2O_3 を主体とする皮膜もクリープ変形している。いくつかの酸化物の変形機構図が作成されているが、これによってもクリープ変形できることが予想される。皮膜の機械的性質は破壊靱性なども含め成書⁵²⁾にまとめられている。

8 活性元素効果

Cr_2O_3 皮膜や Al_2O_3 皮膜を形成する耐熱合金にSc、Y、Laなどの希土類元素あるいはZr、Hfなどの酸素活性元素（以下、両者を活性元素と記す）を微量（0.01～0.2 mol %）添加すると、皮膜の密着性が著しく上り酸化速度が下る。このため耐酸化性が大きく向上する。活性元素の酸化物を分散添加しても同様の効果がある。

活性元素効果に関して、次の実験結果が報告^{58, 59)}されている。

- (a) CrやAlの優先酸化を促進し、合金表面に均一な Cr_2O_3 皮膜や Al_2O_3 皮膜を形成する時期を早める。
- (b) Cr_2O_3 皮膜や Al_2O_3 皮膜の密着性を著しく向上させる。
- (c) Cr_2O_3 皮膜や Al_2O_3 皮膜の成長を遅くする。
- (d) 皮膜の成長形態を変える。

皮膜の密着性向上に関して次に示す機構が提案されている。これらは種々の合金について個別に提案されたものであり、単独の機構で広範囲の実験結果を説明できないことは

表4 金属・合金と酸化物の平均熱膨張係数

金 属	熱膨張係数 [10^{-6}K^{-1}]	温度範囲 [$^{\circ}\text{C}$]	酸 化 物	熱膨張係数 [10^{-6}K^{-1}]	温度範囲 [$^{\circ}\text{C}$]
Fe	14.6	800	FeO	12.2	100～1 000
Co	15.9	600～900	Fe_3O_4	16.6	25～1 000
Ni	16.3	900	Fe_2O_3	12.5	25～1 000
Cr	9.4	700	CoO	15.0	20～900
Al	26.5	400	Co_3O_4	13.6	20～900
Mn	28.9	400	NiO	17.1	25～1 000
Si	7.6	0～100	Cr_2O_3	8.7	25～1 200
Ni-Cr-Al 系			Al_2O_3	8.1	25～1 200
γ -Ni 固溶体	18.6	25～1 200	MnO	11.0	
γ' - Ni_3Al	18.6	25～1 200	SiO_2 (結晶質)	3	300～1 100
β -NiAl	19.5	25～1 200	NiAl_2O_4	10	25～1 200
α -Cr 固溶体	15.8	25～1 200	NiCr_2O_4	10	25～1 200
Co-Cr-Al 系					
α -Co 固溶体	20.3	25～1 200			
β -CoAl	17	25～1 200			
α -Fe 固溶体	15.8	25～1 200			
TD-NiCrAl	19.3	25～1 200			

種々の報告⁵⁹⁾より明らかである。合金組成や酸化条件により作用する機構は異なるし、同じ合金でも酸化温度や時間により変化するものもある。

(1) 釘づけ機構

一般に活性元素はFe合金やNi合金への固溶度が低いので一部は金属間化合物として合金粒界にあるいは第2相として粒内に存在する。酸化の進行に伴い界面近傍の活性元素が酸化し、その酸化物が図18に示すように、木の根あるいは釘のように皮膜から合金に侵入した形態となり、皮膜を機械的に固定し密着性を上げる。これは釘づけ機構 (pegging, keying)^{60, 61)}と呼ばれている。

(2) 空孔吸収機構

耐熱合金の酸化ではCrあるいはAlの優先酸化に基づくカーケンドール効果により合金/皮膜界面近傍に空孔が発生する。それが界面に凝縮して小気孔を形成し、皮膜の密着性を下げる。界面近傍に存在する活性元素またはその酸化物は空孔の吸収場所⁶²⁾となり、小気孔の形成を抑制して皮膜の密着性を上げる。

(3) 皮膜の成長機構の変化

皮膜粒界での新たな酸化物の形成による圧縮応力の発生(7.2節(7)項参照)に対して、活性元素は皮膜の粒界に偏析^{63, 64)}して金属イオンの外向拡散を抑制し、酸素の内向き拡散を遅くする。酸化物は合金/皮膜界面で形成されるようになり、粒界での新たな酸化物の形成が抑えられ、皮膜は平坦となる。この場合は釘付け構造は見られないが、密着性は非常に良い。

(4) 硫黄偏析抑制効果

合金中に微量、例えば50 ppm程度、でもSが存在すると、高温酸化中に拡散して合金/皮膜界面に偏析濃化し、皮膜の密着性を下げる⁶⁵⁾。このようなSの界面への偏析濃化はオージェ分析⁶⁶⁾などで確認されている。合金中に存在する活性元素は硫化物の形成によりSを固定し、界面へのSの濃化を阻止する。SとZrの比率を系統的に変えた実験⁶⁷⁾でも活性

元素のこのような働きは確認されている。つまり、大半のSを固定するだけのZrが存在すれば、皮膜の密着性は高いという結果が得られた。

Sと同様の働きをする微量不純物元素としてP、Cl、Sn、Znなども挙げられている。不純物濃度を非常に下げたFe-Cr-Al合金の酸化では、活性元素がなくてもAl₂O₃皮膜と下地の密着性は優れていたことから皮膜と下地の密着性は本来非常に強いものであるという見解⁶⁸⁾がある。

9 金属間化合物の高温酸化の特徴

近年高温用新素材の候補としてまた高温保護被覆としてアルミナイドやシリサイドなどの金属間化合物の研究が盛んである。高温酸化の実例として、金属間化合物の酸化⁶⁹⁻⁷¹⁾の概略をここにまとめておく。

9.1 高温構造材料としての金属間化合物

エンジンなどの可動部分を持つ高温機器では比強度の高い材料の適用が有利である。比強度を高める観点からは比質量の小さいものが望まれるが、融点が高いものはそれが大きいという傾向がある。比質量5以下のアルミナイドとしては、YAl₃、ZrAl₃、V₅Al₈、NbAl₃、AsAlなど多数ある。しかし、種々の理由から構造材料になり得るものは限られている。このことはシリサイドでも同様である。

さらに、Ni₃AlやTiAlなど、ある温度範囲で強度が温度とともに上がるという特徴を持ち、軽量で高い比強度を持つものが見い出されているので、この方面の発展が非常に期待される。しかし、所要の機械的性質が達成されても、耐酸化性を始めとする耐環境性が十分でないと実用にはならない。

高温の酸化性雰囲気において保護性の高い酸化皮膜を形成するものとしては、ベリライド、アルミナイドおよびシリサイドがあり、それぞれBeO、Al₂O₃およびSiO₂皮膜を形成する。Cr₂O₃は約1000℃以上ではCrO₃になり、その蒸気圧が高いので安定な保護皮膜になり得ない。熱力学的に安定な酸化物は、Y₂O₃、HfO₂、MgOなど他にもあるが、これらが皮膜を形成するほど多量に合金中には入れない。

十分な濃度のAlやSiを含まない金属間化合物ではMCrAlY^{72, 73)} (MはFe、Ni、Coあるいはそれらの合金)などの被覆、あるいはアルミナイジングなどをすれば使えるが、被覆物質が酸化物形成や下地への拡散で消耗すると保護皮膜を維持できない。その場合でも、下地にある濃度のAlやSiがあればそれを維持できる可能性があるので、アルミナイドやシリサイドは有利である。

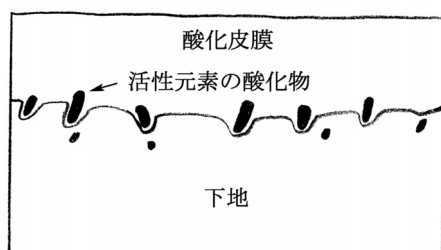


図18 釘づけ機構を示す皮膜の形態

9.2 耐用温度

図19に金属間化合物と耐熱合金の酸化性雰囲気における耐用温度⁷⁴⁾をまとめている。その基準は100 hで $0.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ の酸化増量である。矢印は1000℃以上では耐酸化性が非常に劣ることを意味する。ハッチングは「ペスト」と呼ばれる脆化が起こる温度範囲を示し、多くの場合700～900℃にある。図を概観すると、Si-C系とMo-Si系が非常に高い耐用温度を持つ。これらは実際SiCおよびMoSi₂の高温用発熱体として優れた実績を示している。次にはペリライドが続き、その次にアルミナイドが続く。

9.3 ペスト現象

いくつかの金属間化合物は、高温では保護皮膜を形成するにもかかわらず、中間温度域では殆ど酸化していないように見えても崩壊する。わずかな力を加えるだけで粉々になることもある。この現象はMoSi₂で観察され、ペスト現象と命名⁷⁵⁾された。その後この現象は多数の金属間化合物でも観察された。その本質は酸素の結晶粒界に沿う侵入と粒界酸化物の形成である。酸化物の形成は内部応力を発生するし、結晶粒同士の結合を弱める。

ペスト現象の主な特徴⁷⁴⁾を次に示す。

- (a) 化合物に特有の温度範囲で起こる。
- (b) 酸素、水蒸気などの反応性ガスに曝すと起こり、不活性

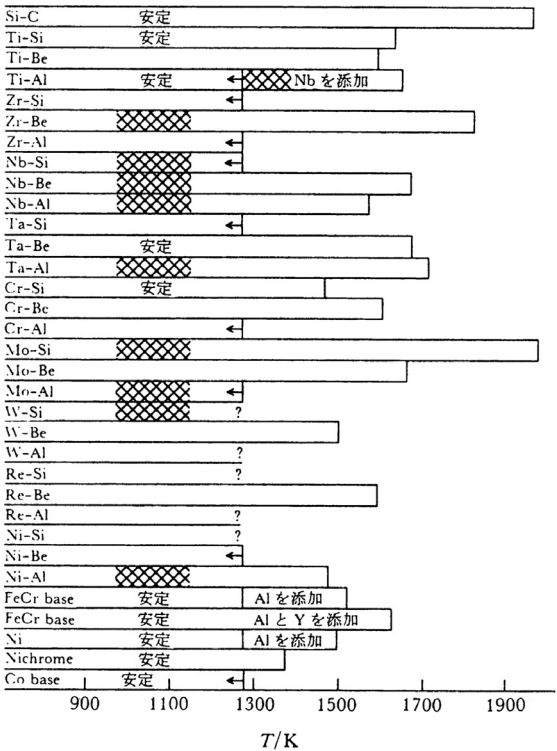


図19 金属間化合物と耐熱合金の酸化性雰囲気における耐用温度（酸化増量が100 hで $0.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ になる温度）。矢印は耐用温度が1000℃以下であること、またハッチングは「ペスト現象」が起こる温度範囲を示す

ガス中では起きない。

- (c) 崩壊は酸化増量がほとんど起きないか極わずかである潜伏期間後に起こる。
- (d) 崩壊で形成された破片の大きさはだんだん小さくなり均一化する。

低温では酸素の粒界拡散が遅いので起きにくい。反対に、高温では皮膜が形成され、それが障壁となるので粒界拡散の相対的寄与は小さくなる。酸素分圧が低い場合にはより高温でも生じる。この現象は粒界構造が特異な金属間化合物に見られる傾向があり、現在でも対策はあまり進んでいない。表面欠陥を極めて少なくするあるいはペストが起きる温度範囲を速く通過することで対処している。

9.4 組成幅

金属間化合物では組成幅の狭いものが多数ある。組成幅が狭いと、酸化で例えば下地のAl濃度が下がった時相変態を起こし、それに基づく応力の発生で皮膜が割れることがある。TiAl₃はAl濃度が高いのでAl₂O₃皮膜を形成するが、もしTiが酸化すると組成幅がないのでAlが液相として析出する。これは構造材料としての信頼性を下げる。また、相変態に伴う寸法変化も問題になり、加熱冷却を繰返す時は皮膜を健全に維持するのが困難になる。反対に、組成幅が広いと上のような相変態を起こしにくい。定比組成からずれた場合格子欠陥を含むことになり、これが拡散を促進する場合がある。韌性向上の面からは、TiAl+Ti₃Alの例のように二相組織の方が有利である場合があるが、これが酸化にどう影響するかは今後の課題である。

9.5 拡散

一般に金属間化合物は結晶構造が複雑なので、その中の構成元素の拡散は固溶合金中より遅い^{76, 77)}。一旦保護皮膜が形成されたら、その成長を維持するのに必要な皮膜形成元素を皮膜/下地界面に供給しなければならない。この点からも金属間化合物中の拡散は重要である。

表5に金属間化合物中の拡散係数が測定されている元素^{76, 77)}を示し、図20にいくつかの金属間化合物中の拡散係

表5 拡散係数が測定されている金属間化合物

結晶構造	拡散係数が測定されている金属間化合物 (下線が測定元素)
B2	<u>CuZn</u> , <u>AuCd</u> , <u>AuZn</u> , <u>NiGa</u> , <u>CoGa</u> , <u>AgMg</u> , <u>NiAl</u>
L1 ₂	<u>Ni₃Al</u> , <u>Co₃Ti</u> , <u>Pt₃Mn</u> , <u>Ni₃Ge</u>
DO ₃	<u>Ni₃Sb</u> , <u>Cu₃Sb</u> , <u>Cu₃Sn</u>
A15	<u>V₃Ga</u> , <u>Cr₃Si</u>
L1 ₀	<u>TiAl</u>

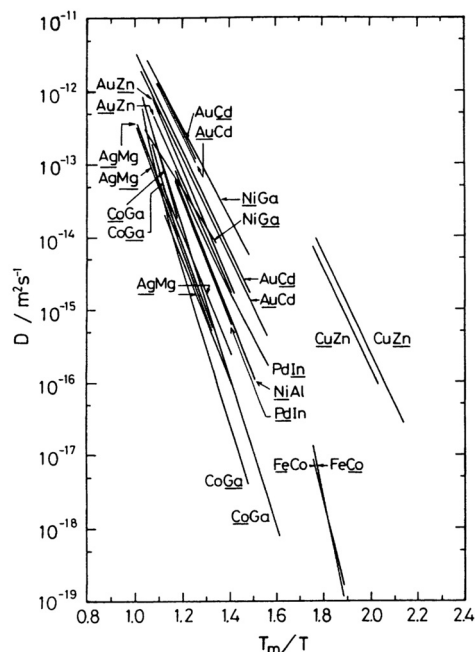


図20 いくつかの金属間化合物中の拡散係数。下線は拡散する元素を示す

数の温度依存性⁷⁸⁾を示す。図中拡散する元素に下線をつけてある。金属間化合物では構成元素が定比組成を維持する傾向が強いので、一方の原子が拡散するときは他方も協同して動く。このため、両者が同じような挙動をする。その結果、図20において、ほぼ平行した線となる。

9.6 成分元素の酸素親和力

FeやNiのようにAlと比較して酸素親和力が小さい元素を成分とする場合は Al_2O_3 皮膜や皮膜中に Al_2O_3 層を形成しやすい。反対に、図1に示すように、TiやNbのように酸素親和力が大きい元素を成分とする場合は、これらの酸化物も形成され、その成長が速いので Al_2O_3 層を形成しにくい。TiAl⁷⁹⁾やNb₃Al⁸⁰⁾の酸化はその好例である。

参考文献

22) J. Stringer : Corros. Sci., 10 (1970), 513.
 23) S. Taniguchi : Trans. ISIJ, 25 (1985), 3.
 24) D.L. Deadmore and C.E. Lowell : Oxid. Met., 11 (1977), 91.
 25) U.R. Evans : Trans. Electrochem. Soc., 91 (1947), 547.
 26) 谷口滋次 : 表面技術, 51 (2000), 371.
 27) H.E. Evans : Mater. Sci. Tech., 4 (1988), 415.
 28) N.B. Pilling and R.E. Bedworth : J. Inst. Metals, 29 (1923), 529.
 29) R.E. Pawell and J.J. Campbell : Acta. Met., 14 (1966),

1827.

30) A.T. Donaldson and H.E. Evans : J. Nucl. Mater., 99 (1981), 38.
 31) J. Odvar : Physics and Chemistry of Surfaces, Blackie, Glasgow, (1975)
 32) 小林聡雄, 占部俊明, 大沢紘一, 吉武明英, 山田克美, 佐藤馨 : 材料とプロセス, 11 (1998), 1087.
 33) K.R. Lawless and A.T. Gwathmey : Acta Met., 4 (1956), 153.
 34) H.M. Flower and P.R. Swann : Acta Met., 22 (1974), 1339.
 35) B. Borie, C.J. Sparks and V.J. Cathcart : Acta Met., 10 (1962), 691.
 36) V.R. Howes and C.N. Richardson : Corros. Sci., 9 (1969), 385.
 37) W.K. Appleby and R.F. Tylecote : Corros. Sci., 10 (1970), 325.
 38) S. Taniguchi and D.L. Carpenter : Trans. ISIJ, 18 (1978), 530.
 39) S. Taniguchi and D.L. Carpenter : Corros. Sci., 19 (1979), 15.
 40) D.L. Douglass : Oxid. Met., 1 (1969), 127.
 41) V.R. Howes : Corros. Sci., 10 (1970), 99.
 42) F.N. Rhines and J.S. Wolf : Met. Trans., 1 (1970), 170.
 43) F.A. Golightly, F.H. Stott and G.C. Wood : Oxid. Met., 10 (1976), 163.
 44) M. Skeldom, J.M. Calvert and D.G. Lees : Oxid. Met., 28 (1987), 109.
 45) V.K. Tolpygo and H.J. Grabke : Scrip. Met. Mater., 28 (1993), 747.
 46) R.E. Pawel, J.V. Cathcart and J.J. Campbell : Acta Met., 10 (1962), 149.
 47) G.C. Rybicki and J.L. Smialek : Oxid. Met., 31 (1989), 275.
 48) 安藤敦司, 谷口滋次, 柴田俊夫 : 鉄と鋼, 83 (1997), 205.
 49) 安藤敦司, 谷口滋次, 柴田俊夫 : 鉄と鋼, 84 (1998), 285.
 50) F.H. Stott, Y. Shida, D.P. Whittle, G.C. Wood and B.D. Bastow : Oxid. Met., 18 (1982), 127.
 51) M.W. Brumm, H.J. Grabke and B. Wagemann : Corros. Sci., 36 (1994), 37.
 52) M. Schütze : Protective Oxide Scales and Their Breakdown, John Wiley & Sons, Chichester,

- (1997)
- 53) A.T. Gorton, G. Bitsianes and T.L. Joseph : Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), 1519.
 - 54) Y. Hidaka, T. Anraku and N. Otsuka : Oxid. Met., 59 (2002), 97.
 - 55) R.F. Tylecote : JISI, 196 (1960), 135.
 - 56) 日高康善, 中川隆久, 安楽敏明, 大塚伸夫 : 日本金属学会誌, 64 (2000), 291.
 - 57) J.D. Noden, C.J. Knights and M.W. Thomas : Br. Corros. J., 3 (1968), 47.
 - 58) D.P. Whittle and J. Stringer : Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 295, (1980), 309.
 - 59) 谷口滋次 : 防食技術, 38 (1989), 177.
 - 60) B. Lustman : Trans. AIME, 188 (1950), 995.
 - 61) E.J. Felten : J. Electrochem. Soc., 108 (1961), 490.
 - 62) J.K. Tien and F.S. Pettit : Met. Trans., 3 (1972), 1587.
 - 63) C.M. Cotell, G.Y. Jurek, R.J. Hussey, D.F. Mitchell, and M.J. Graham : Oxid. Met., 34 (1990), 173.
 - 64) B.A. Pint : Oxid. Met., 45 (1996) 1.
 - 65) A.W. Funkenbusch, J.G. Smeggil and N.S. Bornstein : Met. Trans., 16A (1985), 1164.
 - 66) P.Y. Hou and J.L. Smialek : Mater. High Temp., 17 (2000), 79.
 - 67) J.L. Smialek : Met. Trans., 18A (1987), 164.
 - 68) D.R. Sigler : Oxide Met., 29 (1988), 23.
 - 69) Oxidation of High-Temperature Intermetallics, ed. by T. Grobstein and J. Doychak, TMS, Cleveland, (1988)
 - 70) Oxidation and Corrosion of Intermetallic Alloys, ed. by G. Welsch and P.D. Desai, Metals Information Analysis Center, CINDAS, Purdue University, Indiana, (1996)
 - 71) Oxidation of Intermetallic Compounds, ed. by H.J. Grabke and M. Schütze, Wiley-VCH, Weinheim, (1996)
 - 72) 竹田博光, 鈴木隆夫, 伊東昌行, 高橋由和 : 金表誌, 38 (1987), 585.
 - 73) 岩本信也 : 鉄と鋼, 73 (1987), 2187.
 - 74) E.A. Aitken : Intermetallic Compounds ed. by J.H. Westbrook, (1967), 491.
 - 75) E. Fitzner : Proc. Second Plansee Seminar, Springer-Verlag, Wien, (1955), 56.
 - 76) 小岩昌宏, 中嶋英雄, 伊藤建 : 日本金属学会会報, 28 (1989), 723.
 - 77) T. Ikeda, H. Kadowaki, H. Nakajima, H. Inui, M. Yamaguchi and M. Koiwa : Mater. Sci. Eng., A312 (2001), 155.
 - 78) H. Nakajima, W. Sprengel and K. Nonaka : Intermetallics, 4 (1996), S17.
 - 79) 谷口滋次 : まてりあ, 37 (1998), 175.
 - 80) 藤原徹男, 尾花健 : 私信 (1995)

(2007年10月10日受付)