

解 説

## 金属の高温酸化皮膜の密着性と熱測定

### Thermal Analysis on High-Temperature Oxidation of Metal

(受取日：1999年4月1日，受理日：1999年6月23日)

河村憲一，丸山俊夫\*

Kenichi Kawamura and Toshio Maruyama\*

(Received April 1, 1999, Accepted June 23, 1999)

It was reviewed about effect of rare-earth elements on high-temperature oxidation of metals. One of the explanations for adherence of high-temperature oxide scale was picked up to show an application of thermodynamic data. It was examined thermodynamic adjustability of the explanation. In the process, it showed how the thermodynamic data was used.

#### 1. はじめに

ボイラー，エンジンなどの熱機関，あるいは化学工業装置，さらには原子炉等の高温装置などに各種様々な耐熱合金が使用されている。酸化雰囲気中で用いられる耐熱合金は，使用することで表面に $\text{Cr}_2\text{O}_3$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の耐酸化保護皮膜が形成されるように熱力学的な設計がなされている。この保護皮膜中での元素の拡散が律速することによって，酸化速度が抑制される。ところが，単に $\text{Cr}_2\text{O}_3$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ が生成するに十分なCrやAlを添加しただけでは生成する酸化皮膜の合金に対する密着性が悪く，皮膜の剥離，破損が著しく，保護皮膜の役割を果たさない。

Ni-Cr合金やFe-Cr-Al合金等の耐熱合金の高温酸化皮膜の密着性を改善し耐高温酸化性を向上させるためにはどう

したらいいのか。その答えは，半世紀以上前から経験的に知られていた<sup>1)</sup>。活性元素（希土類元素）を添加すればいいのである。そのため，耐熱合金にはY,La,Ce等の希土類元素が合金の形で添加されたり，酸化物の形で分散されている。

希土類元素が酸化皮膜の密着性を向上させることを示す実験事実は非常に多い。酸化クロム保護皮膜形成合金系に限っても以下のような報告がある。

例えば，1963年にHagel<sup>2)</sup>はYを0.9 wt%添加したCrを酸化し，無添加のもの比べて酸化速度には違いが現れなかったが，高温で $\text{Y}_2\text{O}_3$ や $\text{YCrO}_3$ が生成する場合には皮膜の密着性が改善されたと報告している。

また，希土類元素の種類や他の活性元素による効果の違いも調べられており，永井ら<sup>3)</sup>は，Fe-20Crに $\text{Y}_2\text{O}_3$ ， $\text{La}_2\text{O}_3$ ，

東北大学科学計測研究所：〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

Research Institute for Scientific Measurements, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan

\* 東京工業大学工学部：〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1

\* Department of Metallurgical Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をそれぞれ分散させた合金を焼結によって作製し, 1273 K, 大気中で等温酸化をおこなった。その結果, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を分散させた試料のみが顕著な酸化速度の低下を示したと報告している。

さらに, 彼らは母合金の違いによる効果の違いについても研究しており, Ni-20Cr合金にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>もしくはLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を分散させておこなった場合<sup>4,5)</sup>には, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は酸化速度の低下と密着性の向上の両者に効果があったのに対して, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は皮膜の密着性にのみ効果を示し, 1 mass%以上添加した場合に酸化は逆に加速されたと報告している。また, Ni-15Crの焼結合金では<sup>6)</sup>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が酸化速度の低下に効果があり, 密着性の向上にはCeO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が効果があったと報告している。

一方, Michels<sup>7)</sup>は, Ni-20Cr合金にThO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>Oを分散させた合金をメカニカルアロイングによって作製し, 1273~1473 Kで酸化実験を行ない, Li<sub>2</sub>Oを分散した試料を除いて酸化速度が低減され, 皮膜の密着性も向上したことを報告しており, 母合金が同じであっても製法によって結果が異なっている。彼が, 1373 Kで行ったサイクル酸化実験の結果を, 希土類元素による酸化皮膜の密着性の向上を示す一例として, Fig.1に示す。希土類元素の入っていない合金では, 皮膜の剥離による激しい重量減少が見られるが, 希土類元素の酸化物であるY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を分散させた試料は, 皮膜の剥離による重量減少は小さく, 明らかに皮膜の密着性が向上し, 耐酸化性が向上している。

このように, 高温酸化における希土類元素の効果は, 生成する酸化皮膜が同じであっても, 希土類元素の種類, 母合金の種類などによって影響を受けるという報告があるため非常に複雑になっている。

酸化皮膜の密着性を決定する因子は三つ存在する。すなわち,

1. 金属/酸化物間の接触面積
2. 金属/酸化物間の接着力
3. 酸化皮膜に加わる応力

である。希土類元素はこれらの因子の内, 少なくとも一つに影響を与え, 密着性を改善していると考えられる。

酸化皮膜の密着性を希土類元素が改善する機構を説明するために, 以下に示す様々の説が提案されているが, 未だに明らかにはなっていない<sup>8-10)</sup>:

- 酸化皮膜の改質
  - 酸化皮膜の成長機構の変化
  - 酸化皮膜の可塑性の変化
- 界面の変化
  - 界面形状の変化
  - 酸化皮膜と金属間の結合エネルギーの変化

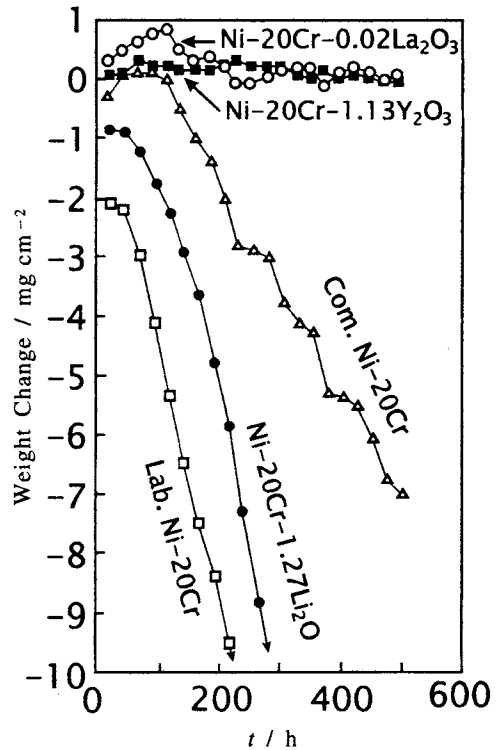


Fig.1 The effect of dispersoids on the 1373 K cyclic oxidation (24 h cycles) behavior of Ni-20 Cr alloys in dry air.<sup>7)</sup>

● 不純物元素の影響の抑制

これらの説のほとんどは, 速度論的あるいは機械的な特性に着目している。

本稿では, それぞれの説について概説する。また, 著者らは最後の説が熱力学的に起こりうる現象であることを, 希土類元素が存在する場合の合金/酸化皮膜界面の雰囲気量を記述することで明らかにしており<sup>11)</sup>, 熱測定値の適用例及び酸化物の熱測定の一例として, その過程を紹介する。

2. 酸化皮膜の改質

2.1 酸化皮膜の成長機構の変化

金属イオンがガス雰囲気側へ外方拡散しガス/酸化皮膜界面で酸化物を生成するか, 酸化物イオンが合金側へ内方拡散し酸化皮膜/合金界面で酸化物を生成することで酸化皮膜は成長する。金属イオンの外方拡散が支配的な場合には酸化物生成による体積変化は緩和されやすいため保護性の酸化皮膜が形成されやすい。しかし, 合金中の金属元素の拡散が遅い場合には合金中あるいは酸化皮膜/合金界面にボイドが形成される。それに対して酸化物イオンの内方

拡散が支配的な場合、酸化皮膜/合金界面で金属が酸化物になることによる体積変化(ほとんどの場合体積増加)は緩和されずに酸化皮膜に応力として蓄積され、酸化皮膜の破断を誘引する。

希土類元素を加えたとき、酸化皮膜の成長機構の変化を示す以下のような報告がある。

Seybolt<sup>12)</sup>は、Cr-5 vol.%  $Y_2O_3$ を1423~1643 Kの温度範囲で100時間酸化し、約4時間経過した後では放物線酸化速度定数の値が小さくなることから、金属/酸化物界面に生成する $YCrO_3$ がCrの供給を抑制しているのではないかと述べている。

Parkら<sup>13)</sup>は $Y_2O_3$ を0.09 wt.%添加した $Cr_2O_3$ 焼結体および無添加の $Cr_2O_3$ 焼結体中でのCrの拡散をトレーサーを用いて研究した。Yを添加した場合でも、格子と転位中での拡散は有意な変化を示さなかった。しかし、粒界拡散においては添加によってCrの拡散が約3倍速くなったと報告している。

Cotellら<sup>14,15)</sup>はCrの表面にYイオンを $2 \times 10^{16}$  ions  $cm^{-2}$ 打ち込んだ試料の1173 Kでの高温酸化挙動について研究した。そして、 $Cr_2O_3$ の粒界に偏析するYイオンによって、粒界を通過するCrの外方拡散による酸化皮膜の成長が、酸素の内方拡散に支配される状態へと変化することを報告した。

Cotellら<sup>16)</sup>は、不純物硫黄を1 ppm atomic含むCr、および0.4 ppm含むCr-0.04 wt% Yを1173 Kと1298 Kで高温酸化し、酸化速度、皮膜の成長方向と微細構造について研究した。1173 Kでは、Yの有無による違いは見られなかったが、1298 Kでは成長方向と微細構造は変化しなかったがYを添加した試料の酸化速度は1/6に低減された。また、Auのマーカを用い、Crの外方拡散であることを示した。

Ramanarayananら<sup>17,18)</sup>はMA754(Ni-20Cr-6 $Y_2O_3$ )合金とNi-30Cr合金を80% CO-20%  $CO_2$ の条件下で等温酸化し、酸化速度が改善されることを示した。このとき、MA754につけたPt マーカーは気相/酸化物界面に周囲に薄い $Cr_2O_3$ 膜を伴って存在しており酸化機構の変化を示唆した。また、 $Cr_2O_3$ 粒界にはYの濃縮傾向は見られなかったと報告している。

Mitraら<sup>19)</sup>はAISI304ステンレス鋼に $CeO_2$ を塗布し、その耐酸化性を評価した。酸化速度の減少と皮膜の密着性の向上がみられ、さらに、酸化後の試料表面に $CeO_2$ 粒子が存在していたことから酸化機構が変化したと結論した。

これらの報告から、次のような説明が考えられる。Crの酸化においては、先に述べたように酸化皮膜/金属界面においてCrの欠乏が起こりポイドが発生する。しかし、Yを添加した場合、YとCrとOによって $YCrO_3$ が酸化物粒界に形成される<sup>20,21)</sup>。そこをOが拡散してくるため酸化物は金属、酸化物界面に形成される。また、Crのみの場合と同様にこ

の場合もCrの拡散は起こっており、酸化皮膜/金属界面には相変わらずポイドが発生するはずである。この二つがうまくバランスし、金属と酸化物の接触面積があまり低下せず、成長応力の発生も抑えられる。

以上のように、酸化皮膜の成長機構が変化するということが、この説では重要になるが、Cotellら<sup>16)</sup>がYを添加したCrで行ったマーカ実験では酸化機構が変化していない場合もある。

EcerとMeier<sup>22)</sup>が行った、Ceを添加したNi-50Cr合金の酸化実験においても、酸化速度は低減され、酸化皮膜の密着性は向上していたが、酸化後にマーカが金属/酸化物界面に存在していたことが報告されている。

## 2.2 酸化皮膜の可塑性の変化

EcerとMeier<sup>22)</sup>はCeを添加したNi-50Cr合金の1073~1473 Kの温度で、マーカを併用した酸化実験を行った。その結果、酸化速度は低減され、酸化皮膜の密着性は向上していたが、酸化後にマーカが金属/酸化物界面に存在していたことから、酸化機構が変化していないことを示唆し、さらに、組織観察より、酸化皮膜の粒成長が抑制されていたことを示した。

高温においては、組織が微細であるほどクリープしやすく、変形能が大きいことはよく知られている。希土類元素の添加により、酸化皮膜の粒成長が抑えられることで、酸化皮膜の可塑性が大きくなり、成長応力や熱応力に対しての皮膜の変形能が増すことが考えられる。

しかし、Kingら<sup>23)</sup>は、 $Y_2O_3$ を0.09/wt.%添加した $Cr_2O_3$ 焼結体の可塑性を、引っ張り試験によって温度1473 Kで研究し、 $Y_2O_3$ 無添加の試料と有意な差は現れなかったと報告している。

## 3. 界面の変化

### 3.1 界面形状の変化

希土類元素のような活性金属の酸化物生成のGibbsエネルギーは極めて負に大きい。そのため、希土類元素を添加した耐熱合金では、その希土類元素が金属/酸化物界面で選択的に酸化され、内部酸化物が形成され易い。このような内部酸化物は合金素地中に侵入しており、金属粒界や酸化皮膜下部に筋状に観測されることが多く、多量で侵入が深ければ、酸化皮膜を楔止めしたり、釘付けする作用を持つと考えられる。それに加え内部酸化物の生成によって、非常に不規則な入り組んだ金属/酸化物界面が発達し、合金と酸化皮膜とが噛み合ったような状況が作り出される。

以上の事で酸化皮膜が、内部酸化物によって機械的に楔止め(Keying-on)され、接触面積も増加するため密着性が良くなる。このような形状の酸化皮膜は、希土類元素を金属の形で添加した合金の高温酸化後の断面組織において、実

際によく観察されている(文献2など)。

金属表面に希土類元素を塗布した場合、例えばNi-20Cr-1Si合金上にCeO<sub>2</sub>を塗布した試料でも、高温酸化後の断面組織が0.34 wt% CeO<sub>2</sub>を分散させた場合と同じ、楔止め形状の組織を呈したという報告<sup>24)</sup>がある。

しかし、希土類元素ではないAlやSiのような活性元素が添加されている場合でも内部酸化は起こりうる。また、このような形状でなくとも酸化皮膜の密着性が良いものは多数存在する。例えば、Saitoら<sup>25)</sup>は、Crに希土類元素の酸化物を塗布し、その試料を等温酸化し、その冷却過程での重量変化を測定している。それによると、何も塗布していないCrは冷却時に皮膜の剥離による著しい重量減少を示すのに対して、Cr表面に希土類元素の酸化物が塗布してある場合には冷却時にほとんど重量変化は示さず、皮膜の密着性が改善されるという結果を示している。楔止め効果は金属の内部酸化によって引き起こされる組織変化であるため、この場合のように、純金属に希土類元素の酸化物を塗布したような場合には起こり得ないと考えられるが、純金属の表面に希土類元素の酸化物を塗布した場合でも密着性は改善されている。

### 3.2 酸化皮膜と金属間の結合エネルギーの変化

CrispinとNicholas<sup>26)</sup>は、温度1843 Kでの焼結体と単結晶のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上へのNiの濡れ性を調べることでその結合強さを調べた。その結果、NiにYを0.02から0.08 wt%添加した場合に結合強さが増加し、それ以上の添加では逆に結合力が低下したとしている。

## 4. 不純物元素の影響の抑制

鋼に含まれる不純物元素である硫黄は鋼の脆化を引き起こす元素として知られているが、高温酸化においても、不純物硫黄が酸化皮膜の密着性に対して悪影響を及ぼすと考えられる。富士川ら<sup>27,28)</sup>は、19Cr-13Ni-3.5Siを基本組成とするオーステナイトステンレス鋼において、不純物硫黄の量を変化させたときの高温酸化挙動について研究した。彼らは、微量添加元素であるMnと硫黄との化合物であるMnSが鋼中に介在物として存在していると、耐高温酸化性が劣化することを見出した。さらに、不純物硫黄の濃度が高い場合には金属/酸化物界面に硫黄が偏析することを示した。

その後、高温酸化時に金属/酸化物界面に偏析する硫黄の影響を希土類元素の効果が打ち消すという硫黄効果(sulfur effect)が提案された<sup>29-31)</sup>。

この硫黄効果を最もよく表している実験結果をFig.2に示す。Fig.2は、NiCrAl合金をサイクル酸化したときの不純物硫黄と希土類元素Yの影響<sup>32)</sup>を表している。不純物である硫黄を20-40 ppm含む、普通のNiCrAl合金では非常

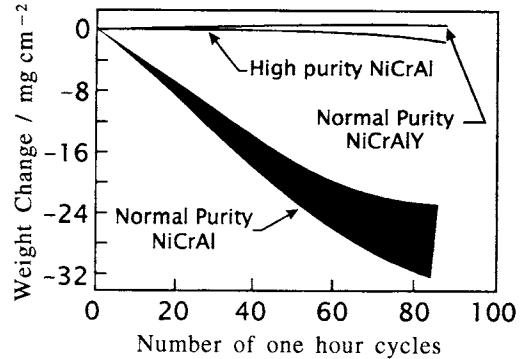


Fig.2 Effect of indigenous sulfur content on the 1453 K cyclic oxidation behavior of Ni-20Cr-12Al. Sulfur content of normal purity material 20-40 ppm (by weight) and high purity material approximately 1-2 ppm.

に酸化皮膜の密着性が悪く、皮膜の剥離による激しい重量減少を示しているのに対して、硫黄濃度を1-2 ppmに低くしたものは、著しく皮膜の密着性が向上している。また、硫黄濃度を低くしなくても、Yを添加することでも酸化皮膜の密着性は向上している。

### 4.1 硫黄が及ぼす影響

硫黄の高温酸化への影響について、硫黄にのみ着目して行われた実験は少ないが、Lees<sup>31)</sup>およびMelasとLees<sup>33)</sup>らは、Crを温度1373 Kで16時間、真空中もしくはH<sub>2</sub>気流中で焼鈍した後で、酸素分圧0.1 atm、温度1223 Kで6時間酸化実験を行っている。その結果、H<sub>2</sub>気流中で焼鈍することで酸化皮膜の密着性が向上したことを報告している。

硫黄の金属/酸化物界面への偏析の事実は、多くの研究者によって確認されている。

例えば、Foxら<sup>34)</sup>は、不純物硫黄を165 ppm atomic含むCr試料を空气中、1223 Kで15分間酸化した試料を分析し、金属/酸化物界面および酸化物の粒界で硫黄を検出した。また、彼らは、酸化物の粒内では硫黄は検出されなかったと報告している。HouとStringer<sup>35)</sup>はNi-25Crを1173 Kから1373 Kで酸化し、ほぼ等しい厚さの酸化皮膜を形成し、そのときの金属/酸化物界面への不純物元素の偏析についてSEMとAESを用いて調査した。そして、酸化温度に無関係に、約20at%の硫黄の偏析を金属/酸化物界面の金属側で検出した。さらに、界面の空孔ばかりでなく、金属と酸化皮膜が接触している部分でも同様に検出した。しかし、彼らは、1173 Kで酸化した試料では冷却時に皮膜の剥離が起こらなかったのに対して、1373 Kで酸化した試料では、約30%が皮膜が剥離した実験結果を皮膜の微細組織

の違いと結論している。

これら、硫黄元素の効果の理由も、希土類元素の効果として考えられている理由と同じところに求められている。

硫黄による酸化機構の変化を明らかにするために、Wilkinsonら<sup>36)</sup>は不純物硫黄の濃度が60 ppm atomicの試料で<sup>18</sup>Oを用いた実験を行い、不純物硫黄の濃度を低下させることでCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜の成長機構が酸素の内方拡散に変化したと報告している。

硫黄がなぜ高温酸化に悪影響を及ぼすのかという点について、Grabkeら<sup>37)</sup>は別の着眼点から研究した。彼らは、Fe-Cr合金を短時間(10 min)酸化し、偏析を促すための焼きなましを高温でおこない、この試料上に生成したC<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の層をスパッタで掘り、AESを用い深さ方向に分析した。これによって、完全な金属/酸化物界面には硫黄の平衡偏析はないことを確かめた。さらに、長時間(>3h)の酸化後には皮膜が割れ剥離した部分で単原子層の硫黄を検出した。しかし、この場合、大きな気孔が皮膜の直下に形成されており、硫黄はこれら気孔の自由金属表面に偏析した。硫黄の偏析は、空孔の形成に都合よく、それらをさらに気孔にまで発達させる。硫黄を数ppm含む高温用材料の酸化において問題となっている、硫黄が酸化皮膜の密着性に及ぼす影響は、硫黄の偏析によって引き起こされる表面エネルギーの減少によって説明できると結論している。

#### 4.2 希土類元素との関係

R. Jonesら<sup>38)</sup>は、Fe-20CrにCeおよびSを添加したときの高温酸化挙動を研究し、Sの添加で酸化速度が加速されること、それにCeを添加することで酸化速度が低減されること、および酸化皮膜の密着性が向上することを示した。

Ikedaら<sup>39)</sup>は、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子を分散させたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜形成合金系において、硫黄が直径30 nm程度のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子のまわりに高濃度で存在することをTEMとEDXを使用した分析により確かめている。

希土類元素を金属の形で金属中に添加した場合には、鋼の精練におけるミッシュメタルの添加による脱酸脱硫と同様の効果により、希土類元素がY<sub>2</sub>S<sub>3</sub>などの硫化物を作り硫黄の活量を低下させることが可能と考えられる。しかし、希土類元素を酸化物の形で金属表面に塗布した場合にも効果があるという報告が多くある。

例えば、Papaiacovouら<sup>40)</sup>は、Fe-20Cr合金にCeO<sub>2</sub>をスパッタコーティングし、1173 Kで酸化し、酸化皮膜の密着性が向上することを示し、さらに、その時でもコーティングしていないときと同様に硫黄が金属/酸化物界面に偏析することを示した。

これら、硫黄の影響と希土類元素の効果の関係を整理する。高温酸化時に金属と酸化物との界面に、金属中の不純物である硫黄が偏析する。この硫黄の偏析により、酸化皮

膜の密着性が劣化し、皮膜の剥離が起こる。硫黄の濃度が低い場合には、偏析が抑えられるため密着性の低下を抑制できる。希土類元素が加わっている場合、希土類元素は硫黄と化合物を作る、すなわちトラップすることで、硫黄の偏析を抑制する。希土類元素を合金として添加した場合、酸化物として分散させた場合、酸化物として表面に塗布した場合の全てにおいて密着性の向上は報告されている。希土類元素自身は反応性に富んでいるが、酸化物のような安定な形では希土類元素の活量は著しく低下している。このような状態でも、希土類元素が硫黄をゲッターリングするかは疑問である。

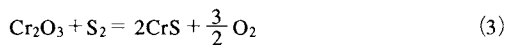
著者らは、以前に希土類元素が硫黄をゲッターリングする熱力学的可能性について明らかにした<sup>1)</sup>。以下その過程を紹介する。

#### 4.3 不純物元素抑制の熱力学的可能性

##### 4.3.1 Cr-O-S系相安定図

実用合金には様々な金属元素が添加されている。しかし、ここでは系を単純化し、金属としてクロムに、希土類元素としてイットリウムに限定して話を進める。また、イットリウムを酸化物の形で金属表面に塗布するだけでも酸化皮膜の密着性が向上するという報告がある<sup>25)</sup>ので、より単純化し、クロム表面にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を塗布した状態での高温酸化を考える。

まず、基本となるCr-O-Sの相関係を考える。クロムと酸素あるいは硫黄からなる代表的な化合物としてCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CrSがある。これらは相互に次の関係で結ばれる。



ここで、例えば反応(3)の自由エネルギー変化は各々の活量*a*を用いることで

$$\Delta G_{(3)} = \Delta G_{(3)}^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{CrS}}^2 a_{\text{O}_2}^{3/2}}{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} a_{\text{S}_2}} \quad (4)$$

で表され、平衡状態(Δ*G*<sub>(3)</sub> = 0)を仮定し、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCrSが単体で存在している(*a*<sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> = *a*<sub>CrS</sub> = 1)と考えることで、

$$\Delta G_{(3)}^\circ = RT \ln \frac{a_{\text{O}_2}^{3/2}}{a_{\text{S}_2}} \quad (5)$$

となる。既報のCrS<sup>41)</sup>、C<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>42)</sup>の標準生成自由エネルギーからΔ*G*<sub>(3)</sub><sup>°</sup>は計算できるため、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CrSの相境界を*a*<sub>O<sub>2</sub></sub>、*a*<sub>S<sub>2</sub></sub>平面上に描ける。このようにして作成した温度1300 KにおけるCr-O-S系相安定図をFig.3に示す。

酸化物/金属界面でイットリウムとクロム中の不純物元

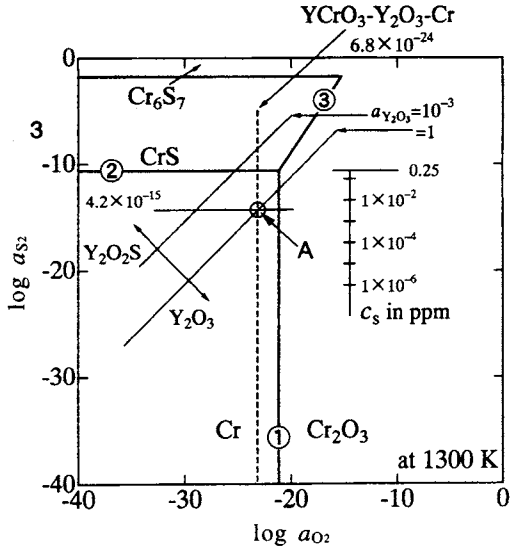
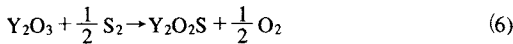


Fig.3 Phase stability diagram of Cr-O-S system.

素である硫黄とが化合物を作る場合の反応は、次式で表される。



この反応の自由エネルギー変化 $\Delta G_{(6)}$ は、各々の活量 $a$ を用いることで

$$\Delta G_{(6)} = \Delta G_{(6)}^\circ + RT \ln \frac{a_{Y_2O_3S} a_{O_2}^{1/2}}{a_{Y_2O_3} a_{S_2}^{1/2}} \quad (7)$$

と表せる。 $\Delta G_{(6)}^\circ$ は既報の熱力学データ<sup>43,44)</sup>から求めることができるので、平衡状態および $a_{Y_2O_3} = a_{Y_2O_3S} = 1$ を仮定することで $Y_2O_3$ 、 $Y_2O_3S$ の安定領域を $a_{O_2}$ 、 $a_{S_2}$ 平面上に表示出来る。Fig.3にはその領域も示してある。

金属/酸化物界面がCr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の平衡酸素分圧に相当する酸素活量 $6.95 \times 10^{-22}$ である場合に、不純物として含まれる硫黄の活量が $4.27 \times 10^{-13}$ 以上であれば、反応(6)によって、 $Y_2O_3$ が硫黄をゲッタリングする。より現実的な議論をするためには、クロム中に含まれる不純物硫黄の濃度とその活量の関係、 $Y_2O_3$ が存在するときの金属/酸化物界面の酸素活量が必要となる。

#### 4.3.2 クロム中の不純物硫黄

Cr中の硫黄の濃度と分圧の関係は、OudarとBarbouth<sup>45)</sup>が式(8)の形で報告している。

$$\log(c/\text{ppm}) = \log(P_{H_2S}/P_{H_2}) + 11.8 - 10588/T \quad (8)$$

彼らは、放射性同位元素である<sup>35</sup>Sを含むH<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>の気相平衡を用いて試料に硫黄を導入し、その時の硫黄の濃度を<sup>35</sup>Sのβ-放射を測定する放射化学分析によって求めた。この関

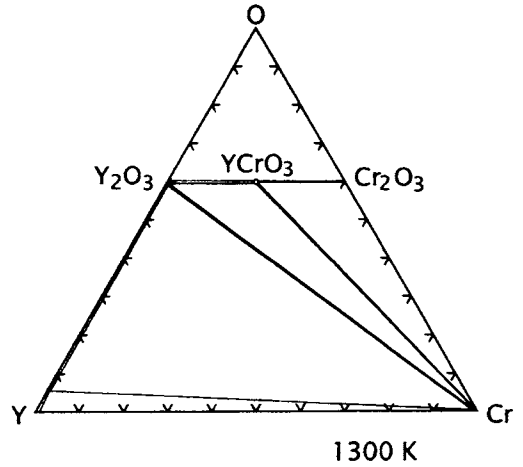


Fig.4 Phase diagram of the Y-Cr-O system at 1300 K

係を用いて計算した硫黄の活量と固溶量の関係をFig.3に副尺として示した。

式(8)に、Cr-CrSの平衡硫黄分圧<sup>41)</sup>に相当する $P_{H_2S}/P_{H_2}$ 比<sup>44)</sup>を代入し、Crへの硫黄の固溶限を求めると1273 Kでは、0.13 ppm、1573 Kでは46 ppmとなる。一般に市販されている高純度といわれるCrの中の不純物硫黄の量は数100から数10 ppmである。このことは、一般のCrは高純度といわれるものでも固溶限以上の硫黄を含んでいるということを示している。

#### 4.3.3 希土類元素存在下の金属酸化皮膜界面

既報の状態図<sup>46-49)</sup>から予想されるY-Cr-O系の1300 Kにおける状態図をFig.4に示す。この状態図から、YCrO<sub>3</sub>がCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の中間化合物として存在しており、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を塗布されたクロムを酸化したときに金属/酸化物界面においてYCrO<sub>3</sub>が生成することが容易に想像できる。

高温酸化初期、すなわち塗布された酸化イットリウムがY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として存在している状態では、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はCrおよびYCrO<sub>3</sub>と共存していると考えられる。酸化時間の経過とともにY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はCrと反応しYCrO<sub>3</sub>になる。そして、最終的にYCrO<sub>3</sub>となってしまうとCrおよびCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と共存することとなる。この二つの共存状態には大きく異なる点が二つある。一つはY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の活量であり、もう一つは酸素の活量である。

酸化初期のCr-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YCrO<sub>3</sub>の共存状態からCr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YCrO<sub>3</sub>の共存状態に変わるとY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の活量は低下する。このとき、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の活量は増加するため、Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の平衡を考えるとその平衡酸素活量は増加する。これらの関係を明らかにするためにはYCrO<sub>3</sub>の標準生成自由エネルギーを知る必要がある。

著者らは、安定化ジルコニアを用いた次の二種類の酸素

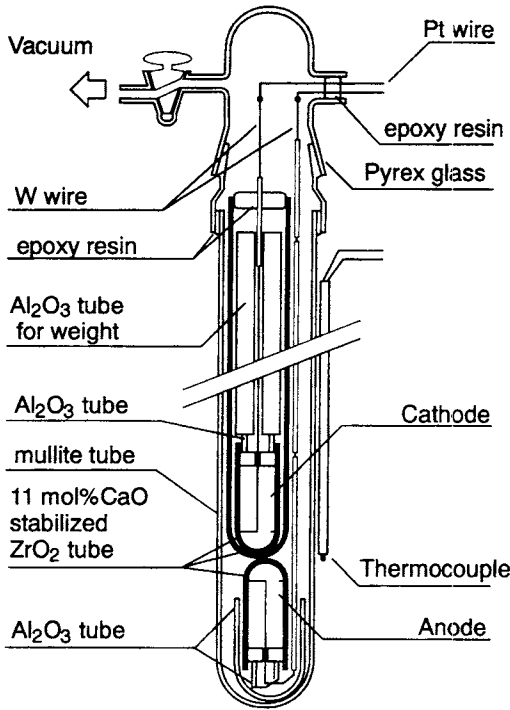
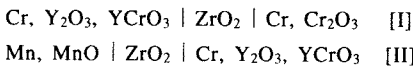
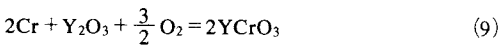


Fig.5 Schematic illustration of solid electrochemical cell with triple electrolytes.

濃淡電池



により、次式で表される反応の平衡酸素分圧を求めた<sup>50)</sup>。



この平衡酸素分圧は安定化ジルコニアの電子伝導が問題になるほど低かったため、セルの構造を Fig.5 に示すように、1) 電子伝導による酸素の透過の影響を抑えるため三重の電解質を点接触にし、2) 透過の駆動力が小さくなるように平衡酸素分圧が近いと考えられる Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> あるいは Mn-MnO を参照極に用い、3) 二種類の参照極を用いた測定を行うことで濃淡電池の起電力の電子伝導による低下分を補正した。また、微量の水素を導入し、緩衝雰囲気にすることで各極での平衡を容易にした。このようにして求めた Cr-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YCrO<sub>3</sub> の平衡酸素分圧を次式に示す。

$$\log a_{\text{O}_2} = 10.6 - 4.39 \times 10^4 \frac{1}{T} \pm 0.1 \quad (1385 \sim 1470 \text{ K}) \quad (10)$$

上式を用いて 1300 K における平衡酸素分圧を求めると

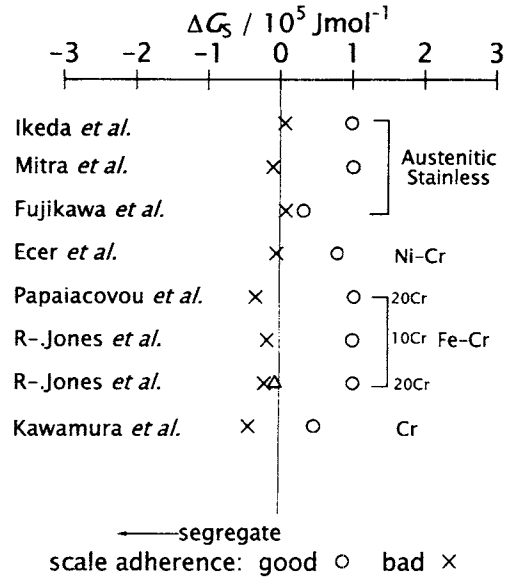


Fig.6 Adherence of oxide scale as a function of sulfur segregation. (11,19,22,27,29,38,40)

$6.8 \times 10^{-24}$  となる。したがって、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が aY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 で存在している場合には、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は Fig.3 中の点 A まで硫黄の活量を低下させる効果が期待される。

言い換えるなら、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は硫黄と化合物を作り、母材のクロム中の硫黄濃度を点 A に相当するところまで低下させる。対して Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YCrO<sub>3</sub> 共存状態 (a<sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> = 1) における Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の活量を計算すると 10<sup>-3</sup> となる。この条件を式 (7) に入れ計算した Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S の相境界は Fig.3 中の aY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 10<sup>-3</sup> の線になる。このときの平衡酸素活量は Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の平衡酸素活量と同一とみなすことができ、その酸素活量で Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 相境界は Cr-CrS 相境界より高硫黄活量側にある。そのため、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の活量が低下した状態では硫黄の活量を低下させることはできない。すなわち、イットリウムを Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の形で添加すると高温酸化皮膜の密着性は良好であるのに対して、YCrO<sub>3</sub> の形で添加した場合には密着性は向上しないことが考えられる。実際に行った酸化実験でも Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の活量の違いによる傾向が現れた<sup>11)</sup>。

4.3.4 酸化皮膜の密着性と熱物性値

前述の議論は Cr 中の硫黄が CrS として偏析するかどうかで酸化皮膜の密着性が変化するということを示唆している。不純物硫黄が偏析する駆動力 ΔG<sub>S</sub> は、その時の硫黄濃度 C<sub>S</sub> (希土類元素が添加されていれば、それによって低下した硫黄の活量に相当する合金中の硫黄濃度) と飽和溶解度 C<sup>o</sup><sub>S</sub> を用いて次式で表される。

$$\Delta G_S = -RT \ln(C_S/C^{\circ}_S) \quad (11)$$

この $\Delta G_S$ を用いて既報の合金系の酸化皮膜の密着性を整理したものをFig.6に示す。図から明らかのように、 $\Delta G_S$ は合金系を含む高温酸化皮膜の密着性を評価するひとつの指標となっている。

### 5. おわりに

金属の高温酸化の教科書を見るとほとんどの場合、最初に熱力学の話が出てくる。しかし、その後には皮膜成長の駆動力としての $\Delta G$ と耐酸化皮膜を形成する条件としての合金中での金属元素の活量が見られるだけである。希土類元素効果を説明する説もほとんどが酸化皮膜の速度論的あるいは機械的な特性に着目している。そのような分野であっても、このような熱力学的指標を用いて、現象を整理できるということは、この過程で使用したような酸化物等の熱力学データが他分野の現象の解明にも有用であることを示唆していると考えられる。

### 文 献

- 1) W. T. Griffiths and L. B. Pfeil, U.K. Patent no. 459848 (1937).
- 2) W. C. Hagel, *Trans. Am. Soc. Metals* **56**, 583 (1963).
- 3) 永井宏, 武林慶樹, 粉体および粉末冶金 **29**, 25 (1982).
- 4) 永井宏ら, 粉体および粉末冶金 **30**, 30 (1983).
- 5) 永井宏ら, 粉体および粉末冶金 **30**, 30 (1983).
- 6) H. Nagai *et al.*, *Trans. JIM* **24**, 839 (1983).
- 7) H. T. Michels, *Metall. Trans.* **7A**, 379 (1976).
- 8) D. P. Whittle and J. Stringer, *Philos. Trans. R. Soc. London* **A295**, 309 (1980).
- 9) 齋藤安俊, 鉄と鋼 **65**, 747 (1979).
- 10) J. Stringer, *Mater. Sci. Eng.* **120**, 129 (1989).
- 11) K. Kawamura *et al.*, *Mater. Trans., JIM* **39**, 747 (1998).
- 12) A. U. Seybolt, *Corros. Sci.*, **6**, 263 (1966).
- 13) J-H. Park *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* **70**, 880 (1987).
- 14) C. M. Cotell *et al.*, *Oxid. Met.* **34**, 173 (1990).
- 15) C. M. Cotell *et al.*, *Oxid. Met.* **34**, 173 (1990).
- 16) C. M. Cotell *et al.*, In The Electrochemical Society, Proceedings, 86-9, 103 (1986).
- 17) T. A. Ramanarayanan and R. P-Luton, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **89**, 402 (1985).
- 18) T. A. Ramanarayanan *et al.*, *Oxid. Met.* **29**, 445 (1988).
- 19) S. K. Mitra *et al.*, *Oxid. Met.* **39**, 221 (1993).
- 20) G. J. Yurek *et al.*, *J. Electrochem. Soc. Lett.*, 2643 (1987).
- 21) K. Przybylski *et al.*, *Communications of American Ceramic Society* **69**, C-264 (1986).
- 22) G. M. Ecer and G. H. Meier, *Oxid. Met.* **13**, 159 (1979).
- 23) W. E. King *et al.*, *Oxid. Met.*, **29**, 217 (1988).
- 24) Y. Saito *et al.*, *Mater. Sci. Eng.* **87**, 275 (1987).
- 25) Y. Saito *et al.*, In The Electrochemical Society, Proceedings, **88-6**, 278 (1988).
- 26) R. M. Crispin and M. Nicholas, *J. Mats. Sci.* **11**, 17 (1976).
- 27) 富士川尚男ら, 鉄と鋼 **67**, 159 (1981).
- 28) 富士川尚男ら, 鉄と鋼 **67**, 169 (1981).
- 29) Y. Ikeda *et al.*, In Proc 3rd JIM Int. Symp. on High Temperature Corrosion of Metals and Alloys, Suppl. to *Trans. Jpn. Inst. Met.* **24**, 207, (1983).
- 30) A. W. Funkenbusch *et al.*, *Metall. Trans.* **16A**, 1164 (1985).
- 31) D. G. Lees, *Oxid. Met.* **27**, 75 (1987).
- 32) J. G. Smeggil, *Mater. Sci. Eng.* **87**, 261 (1987).
- 33) I. Melas and D. G. Lees, *Mats. Sci. Tech.* **4**, 455 (1988).
- 34) P. Fox *et al.*, *Oxid. Met.* **36**, 491 (1991).
- 35) P. Y. Hou and J. Stringer, *Oxid. Met.* **38**, 323 (1992).
- 36) J. B. Wilkinson *et al.*, *Mats. Sci. Tech.* **4**, 1114 (1988).
- 37) H. J. Grabke *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **47**, 243 (1991).
- 38) T. N. Rhys-Jones *et al.*, *Corros. Sci.* **27**, 49 (1987).
- 39) Y. Ikeda *et al.*, *ISIJ Int.* **33**, 298 (1993).
- 40) P. Papaicovou *et al.*, *Oxid. Met.* **33**, 19 (1990).
- 41) I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances. VCH Publishers, Weinheim (1989).
- 42) F. N. Mazandarany, R. D. Pehlke, *J. Electrochem. Soc.* **121**, 711 (1974).
- 43) N. Fukatsu *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **132**, 2258 (1985).
- 44) Jr. M. W. Chase *et al.*, Ed., JANAF Thermochemical Tables Third Edition. American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Bureau of Standards, Michigan, U.S.A. (1985).
- 45) J. Oudar, N. Barbooth, *Scripta Met.* **15**, 41 (1981)
- 46) F. A. Shunk, Ed., Constitution of Binary Alloys, Second Supplement. McGraw-Hill Book Company, New York (1985).



- 47) M. Hansen, K. Anderko, Ed., Constitution of Binary Alloys . McGraw-Hill Book Company, New York (1985).
- 48) R. P. Elliott, Ed., Constitution of Binary Alloys, First Supplement. McGraw-Hill Book Company, New York (1985).
- 49) E. M. Levin *et al.*, Ed., Phase Diagrams for Ceramists 1975 Supplement. The American Ceramic Society, Ohio (1975).
- 50) K. Kawamura *et al.*, *Metal. Mater. Trans. B* **26B**, 289 (1995).

## 要 旨

金属の高温酸化皮膜の密着性に及ぼす希土類元素効果を説明する説を概説した。実際の現象への熱力学値の適用例として、その内の一つの説を取り上げ、それが熱力学的に起こりうる現象であるか示した。その過程において、どのように熱力学値が使用されるか示した。