

## 合金の高温酸化皮膜表面における酸素ポテンシャル

河村 憲一, Mohd Hanafi Bin Ani, 上田 光敏, 丸山 俊夫

(受取日：2010年10月9日, 受理日：2010年12月5日)

### The Oxygen Potential on the Scale Surface on Alloy at High Temperature Oxidation

Kenichi Kawamura, Mohd Hanafi Bin Ani, Mitsutoshi Ueda and Toshio Maruyama

(Received Oct. 9, 2010; Accepted Dec. 5, 2010)

The driving force of the oxide scale growth on alloy is the difference in the oxygen potentials between at the alloy/scale and the scale/atmosphere interfaces. When the mass transport in the oxide scale controls the growth of the oxide scale, we usually regard the oxygen potential at the scale/atmosphere interface as that of atmosphere. On the other hands, when the gas supply or the reaction controls the growth, the oxygen potential at the scale/atmosphere interface is different from that of atmosphere. This paper introduces the direct measurement for the oxygen potential on the scale surface.

Keywords; stabilized zirconia, oxygen sensor, oxidation process

#### 1. 緒 言

金属とその酸化物を平衡させることで酸素分圧を規定する方法,あるいは,平衡によって決まる酸素分圧を測定することは,熱測定分野でしばしば行われる手法であろう。ところで,実用材料あるいはプロセスでは,酸化現象によって,その現象解析の前提となっている条件がずれている可能性がある。

金属が高温酸化しているときの酸素活量の変化をFig.1(a)に示す。雰囲気(Fig.1(a)中のI)から酸化皮膜表面(II)に向かい酸素活量は低下し,これを駆動力とし酸素ガスは拡散する。表面に到達した酸素分子は酸化皮膜表面に原子状酸素として吸着解離(III)する。



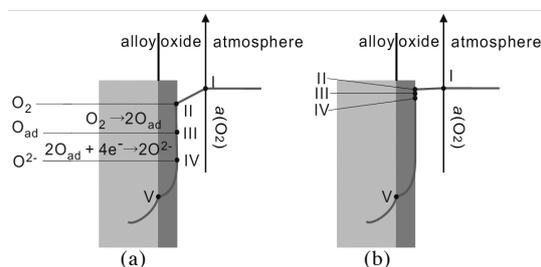
吸着解離した酸素原子(III)はイオン化して酸化皮膜の一部(IV)となる。



酸化皮膜表面(IV)と金属/酸化皮膜界面(V)の酸素

ポテンシャル差によって酸素あるいは金属元素が皮膜中を拡散し,酸化皮膜は成長する。

耐熱合金の場合,皮膜の成長は酸化皮膜中の元素の拡散が律速し,皮膜厚さ $x$ の時間 $t$ に対する変化は $x^2 = 2k_p t$ で観察される( $k_p$ は放物線速度定数と言われる定数)。このときの,酸化皮膜の成長を固体電気化学的に解析する際には,雰囲気側の皮膜表面の酸素ポテンシャルは,雰囲気の酸素



**Fig.1** (a) Oxygen potential distribution and elementary process of reaction at high temperature oxidation. (b) Oxygen potential distribution when the growth of the oxide scale is controlled by diffusion process in the scale.

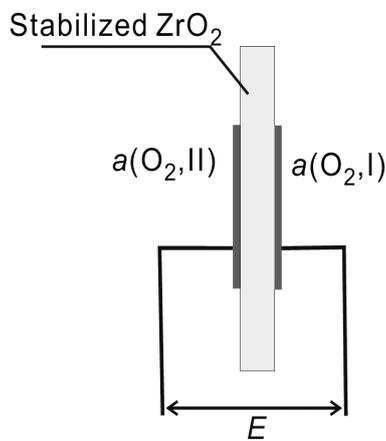


Fig.2 Schematic diagram of the oxygen sensor using stabilized zirconia.

ポテンシャルであるとして解析等が行われている (Fig.1(b))。

それに対して、酸化初期においては、皮膜の保護性が低く、反応やガスの供給が律速し、皮膜表面の酸素活量は著しく低下していることが予想される。このとき、酸化皮膜表面における実際の酸素活量やその変化を知ることができれば

1. どの元素が酸化されるのか。
2. いつ保護性酸化皮膜が形成するのか。
3. 浸炭の詳細な状況。
4. 内部/外部酸化遷移の合金元素濃度の見積もり。

などについての知見が得られる。耐熱合金にはレアメタルあるいはレアアースが添加元素として加わる。これらの添加量の最適化、すなわち合金設計に対する強力なツールとなる可能性がある。

本稿では、金属の高温酸化における酸化皮膜表面の酸素活量測定について我々が行ってきた結果の一部を紹介する。

## 2. 表面酸素活量の測定方法

酸素活量は酸化物イオン導電体である安定化ジルコニア固体電解質を用いることでしばしば測定される。Fig.2に示すように、安定化ジルコニアの両側に電極I, IIを付け、それぞれの電極がある酸素活量 $a(\text{O}_2)$ に接しているとき、電極間には次の式で表される起電力 $E$ が生じる。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{a(\text{O}_2, \text{I})}{a(\text{O}_2, \text{II})} \quad (3)$$

ここで、 $R$ は気体定数、 $T$ は温度、 $F$ はファラデー定数である。電極I, IIの酸素活量のうち、一つが既知であれば、測

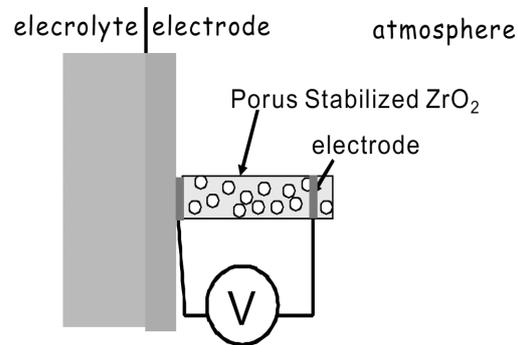


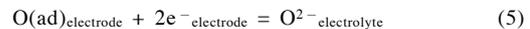
Fig.3 Schematic diagram of the oxygen sensor using porous stabilized zirconia for analyzing the electrode reaction in SOFC.

定される起電力 $E$ から未知の側の酸素活量を求めることが出来る。この原理によって、平衡雰囲気中の酸素分圧、自動車排ガス中の酸素濃度、溶鋼中の酸素濃度などが測られている。

一般に、この酸素濃度電池の電極反応は



と書かれる。しかし、素過程を考え、 $\text{O}(\text{ad})_{\text{electrode}}$ を電極上の吸着酸素原子、 $\text{e}^-_{\text{electrode}}$ を電極の電子、 $\text{O}^{2-}_{\text{electrolyte}}$ を電解質の酸化物イオンとすれば、この電池の電極反応は



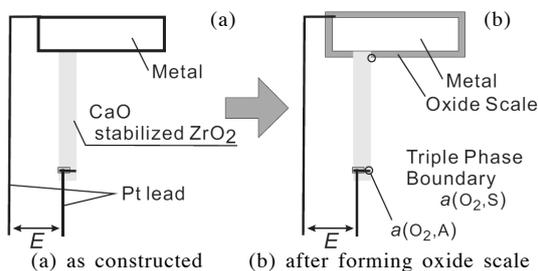
と表される。

この考え方に基づきKawadaら<sup>1)</sup>は、Fig.3に示すように、固体酸化物燃料電池の単セルを模したセルの電極に多孔質安定化ジルコニアを接触させ、その電位を測定することで、電極表面の酸素ポテンシャルを求め電極反応を解析している。

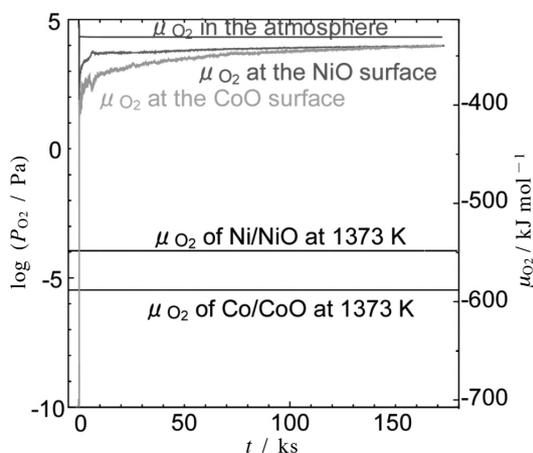
## 3. 高温酸化皮膜の表面酸素活量変化

Kawadaらのセルの特徴は、彼らがPOS (Porous zirconia Oxygen Sensor) と称する多孔質安定化ジルコニアを用いることで、気相に与える影響を最小限に抑えつつ、セルの電気抵抗を小さくしていることにある。多くの耐熱鋼では、酸化皮膜中を金属元素が外方に拡散することで皮膜が厚く成長していく。そのため、燃料電池の電極のように「動かない」ものに対してはPOSは表面に留まる。それに対して、高温酸化皮膜のように「動く」もの、特に皮膜が外方に成長していく物ではPOSの空隙を酸化皮膜が埋めながら成長し、成長機構自体が影響を受ける懸念がある。

そこで、成長機構に与える影響を最小限に抑えるため、



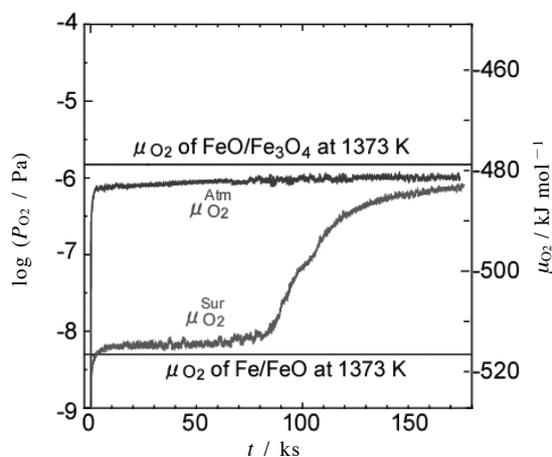
**Fig.4** Schematic diagram of the oxygen potential sensor using stabilized zirconia for oxide scale surface at high temperature oxidation.



**Fig.5** Oxygen potential at the surface of the oxide scale on Co and Ni at 1373 K in Ar-21%O<sub>2</sub> ( $p(\text{O}_2) = 2.1 \times 10^4 \text{ Pa}$ ).

我々は、**Fig.4**に示す構成で電解質に生じる起電力を測定した。<sup>2)</sup>すなわち、合金に緻密な安定化ジルコニア電解質を接触させ、合金にリードを付け、逆側に雰囲気酸素分圧を基準とする参照極として白金電極を付けた (**Fig.4(a)**)。高温酸化によって酸化皮膜が外方拡散により形成すると**Fig.4(b)**のように電解質が酸化皮膜に埋没する。形成する酸化皮膜に十分な電子導電性があれば、この酸化皮膜が試料極として働くはずである。また、形成する酸化皮膜が緻密で、これによって隙間無く電解質が覆われるとするならば、電極反応が起こり易いであろう酸化皮膜最表面の酸素分圧を検出していると考えられる。

実際にNiならびにCoを測定した結果を**Fig.5**に示す。NiならびにCoを高温酸化すると表面に緻密な酸化皮膜が形成し、その酸化皮膜の成長は酸化皮膜中のイオンの拡散に律速され、放物線則 ( $x^2 = 2k_p t$ ) に従うことが知られている。この実験では、Niは10 ks程度、Coは100 ks程度で、酸化皮膜表面は雰囲気酸素分圧とほぼ等しい酸素分圧まで



**Fig.6** Oxygen potential at the surface of the oxide scale on Fe at 1373 K in Ar-1%CO-5%CO<sub>2</sub> ( $p(\text{O}_2) = 9.3 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ ).

上昇した。

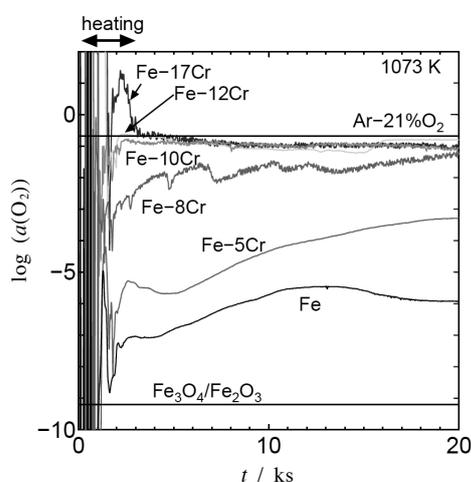
それに対して、皮膜の成長が直線則に従う場合の例を**Fig.6**に示す。この場合、FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>平衡酸素分圧に近い酸化雰囲気中で酸化したにもかかわらず、実際の酸化皮膜表面の酸素ポテンシャルはFe/FeO平衡酸素分圧に近いところまで低下していたことが分かる。なお、80 ksを過ぎたところからの表面酸素ポテンシャルの上昇は試料であるFeの減少によるものであり、180 ks付近ではほぼ雰囲気と一致した酸素ポテンシャルを示しているのはFeがほとんど無くなったことによる。

#### 4. Fe-Cr合金におけるCr濃度による表面酸素活量変化

このように、高温酸化皮膜表面の酸素活量が雰囲気とほぼ等しいときには、酸化皮膜中のイオンの拡散が律速しており、このことは保護性酸化皮膜が形成されたことを意味している。逆に高温酸化皮膜表面の酸素活量が雰囲気酸素活量より著しく低いときには、ガスの供給あるいは酸化反応が律速しており、保護性酸化皮膜が形成していないことになる。したがって、安定化ジルコニアを用いて皮膜表面の酸素活量を測定することで、Fe-Cr合金における保護性酸化皮膜を形成するCr濃度をより簡便に決定することができるはずである。

そこで、同様の方法によってFe-5~17 mass%Cr合金をAr-21%O<sub>2</sub>中、1073 Kで酸化しつつ起電力を測定した。<sup>3)</sup>このときの起電力変化を**Fig.7**に示す。

**Fig.7**に測定された起電力から求めた酸化皮膜表面の酸素活量の経時変化を示す。8Cr以上のCr濃度において酸化皮膜表面の酸素分圧は雰囲気酸素分圧とほぼ一致した。し



**Fig.7** Oxygen potential at the surface of the oxide scale on Fe-Cr alloy at 1073 K in Ar-21%O<sub>2</sub> ( $p(\text{O}_2) = 2.1 \times 10^4$  Pa).

たがって、乾燥雰囲気中では8Cr以上のCr濃度で保護性酸化皮膜が形成すると考えられる。すなわち、保護性酸化皮膜の形成を知ることが目的であれば、簡便な本方法は十分にその用途に適していると考えられる。

## 5. さいごに

我々が現象を解析するとき、多くの場合、設定した雰囲気がかかっている現象に直接作用しているとして解析を行う。しかし、現象が起こることで設定した雰囲気と現象に関わる雰囲気にはずれが生じているはずである。このずれを明らかにすることで、新たな展開が得られるはずである。

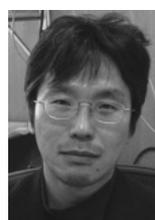
本稿では、金属の高温酸化現象に着目し、高温酸化が起こっているときの雰囲気と酸化皮膜表面との酸素ポテンシャル差を用いることで保護性酸化皮膜の形成の有無を簡便に評価できることを示した。

## 文 献

- 1) T. Kawada, B. A. van Hassel, T. Horita, N. Sakai, H. Yokokawa, and M. Dokiya, *Solid State Ionics*, **70/71**, 65 (1994).
- 2) K. Akiba, M. Ueda, K. Kawamura, and T. Maruyama, *Materials Transactions* **49**, 629 (2008).
- 3) Mohd Hanafi Bin Ani, T. Kodama, M. Ueda, K. Kawamura, and T. Maruyama, The Effect of Water Vapor on High Temperature Oxidation of Fe-Cr Alloys at 1073K, *Materials Transactions, The Japan Institute of Metals*, **50**, No.11, 2656-2663, Oct. (2009).

## 要 旨

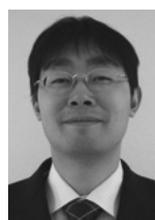
金属の高温酸化皮膜は、皮膜両側にかかるポテンシャル差を駆動力として成長する。酸化皮膜の成長が皮膜中の物質輸送に律速される系では、雰囲気側のポテンシャルは雰囲気中のポテンシャルに等しいとされる。それに対して、気相からの物質輸送が律速になっている系や、酸化皮膜表面での反応が律速している系では、酸化皮膜表面の酸素ポテンシャルは雰囲気と異なっている。本稿では、このときの酸化皮膜表面の酸素ポテンシャルを実験的に明らかにした例を紹介する。



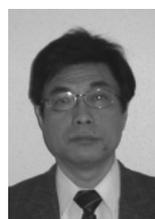
河村 憲一 Kenichi Kawamura  
東京工業大学 大学院理工学研究科 材料工学専攻, Crystal Engineering, Department of Metallurgy and Ceramics Science, Tokyo Institute of Technology, E-mail: kawamura@mtl.titech.ac.jp



Mohd Hanafi Bin Ani  
東京工業大学 大学院理工学研究科 材料工学専攻, Crystal Engineering, Department of Metallurgy and Ceramics Science, Tokyo Institute of Technology,



上田 光敏 Mitsutoshi Ueda  
東京工業大学 大学院理工学研究科 材料工学専攻, Crystal Engineering, Department of Metallurgy and Ceramics Science, Tokyo Institute of Technology, E-mail: mueda@mtl.titech.ac.jp



丸山 俊夫 Toshio Maruyama  
東京工業大学 大学院理工学研究科 材料工学専攻, Crystal Engineering, Department of Metallurgy and Ceramics Science, Tokyo Institute of Technology, E-mail: maruyama@mtl.titech.ac.jp