

# 高温酸化：分かったことと分からないこと

## High-Temperature Oxidation—What We Know and What We Don't Know—

新居和嘉/Kazuyoshi Nii・本社 顧問 工博

### 要 約

高温酸化が学問として成立したのは1930年代以降のことであるが、この成立にC. Wagnerが最大の理論的貢献をした。彼は高温酸化における放物線速度定数の内容を明らかにし、更に合金表面に保護性酸化皮膜が生成するための判定基準を示した。彼はこれらの仕事において、均一で緻密な皮膜が格子拡散により成長することを前提としているが、実際には皮膜中に応力が発生し、皮膜は割れ、剝離を起こし、不均一で、poreを含んだ皮膜が生成することが多い。

現在、我々はWagnerの仕事により皮膜の成長に関しては多くのことを知っているが、割れ、剝離はその現象が複雑なためほとんど分かっていない。

本解説は、我々が合金の高温酸化に関して、何を知っており何を知らないかを整理、検討しようとするものである。

### Synopsis

The science of high-temperature oxidation has developed since the 1930's, with C. Wagner making an overwhelming theoretical contribution. He founded the theory to interpret the growth rate of oxide scale and to establish the criterion for completing the protective oxide scale on alloys. In his studies, an ideal process was assumed where the uniform and compact oxide scale grows by lattice diffusion. In practice, however, cracking and spalling occurs during the growth of scale, and, as a result, non-uniform and porous scales often form.

At present, we know a lot on the growth processes of oxide scale owing to Wagner's great works, but we know only a few on the processes of scale cracking and spalling because of complexity of the phenomena.

In this paper, the knowledge of high-temperature oxidation was discussed from the viewpoint of what we know and what we don't know on the processes of high-temperature oxidation of alloys.

## 1. はじめに

高温酸化がはじめて理論的に取り扱われるようになったのは、G. Tammann(1920)、またはN. B. Pilling, R. E. Bedworth(1923)らによる放物線速度則の提案、およびその実験的な実証以後のことであろう。その後、C. Wagner(1933)が放物線速度定数 $k_p$ の内容を酸化皮膜中の物質輸送という観点から解析し、金属の高温酸化の理論的基礎を確立した。

一般に、工学における学問の成立は、その分野の技術的問題を解決しようという努力の中から生まれる。技術的問題を解決するために、そこに内在する現象を詳細に観察し、解析し、説明するための新しい概念を提案していく。そしてそれらが整理され、抽象化されて、その分野の学問として独立する。また一度、学問として独立すると、それは普遍性を持った概念として、より広い問題の解決に適用される。

ところで、高温酸化が学問として成立した1930年頃には

どのような高温酸化の技術的問題があったのであろうか。当時、日本で使われていた出力1000 kW以上の事業用火力発電所のボイラの蒸気温度と圧力はそれぞれ約430°C, 40 atm.であり、世界もほぼこの程度であったろうと思われる。この条件は現在から見れば高温酸化が大きな問題となるような環境ではない。実際、1934年に「鉄と鋼」に掲載された絹川武良司氏の論文によれば、ボイラの故障の原因は、大別して(1)鋼管自身のきず、(2)湯あかの沈着による過熱、(3)水質不良のための腐食が挙げられており、火炎側からの腐食については言及されていない。

## 2. 高温酸化におけるC. Wagnerの役割

一方、高温酸化を学問という立場から見ると、それは高温で酸化皮膜の中を物質が移動することにより進行する現象であるが、当時ドイツにおいては、丁度、イオン結晶の欠陥構造や拡散についての研究が進み、その理解が深まっ

てきていた時代であった。先に挙げた C. Wagner の論文は、酸化皮膜中のカチオンやアニオンの流れを酸化速度に結びつけたもので、まさにこの欠陥化学の成果の上に立っている。もちろん、高温酸化はボイラなどの高温機器に必然的に付随する損傷であるので、その解決は当然彼の研究の強いインセンティブになっていたであろうが、むしろ、当時発展してきたイオン性結晶の欠陥化学を高温酸化へ適用するという面のほうが彼にとってはより強いインセンティブであったのではないかと考えられる。このことは彼のその後の研究の発展からもうかがわれる。すなわち、C. Wagner は 1950 年代から 1960 年代の前半にかけて、更に酸化皮膜と合金中のイオンの拡散方程式を解くことにより、合金表面に保護性酸化皮膜を生成するための条件、皮膜中のイオンの分布状態などを解析し、合金酸化の理論的基礎を構築した。

これらの高温酸化の理論式は非常に巧妙、かつきれいに導出され、それから放物線速度定数の内容や、合金の内部酸化/外部酸化の判定基準等が明確に説明されたため、多くの研究者がこれに魅了され、高温酸化の研究は現実の問題を離れ、すべてをこの理論を通して見ようとする傾向が長く続いた。1960 年代においても、酸化皮膜の割れや剥離が実際に起こっていることが顕微鏡観察により明瞭に認められるにもかかわらずそれらは無視され、重量増加曲線より放物線速度定数を求め(通常の高温酸化実験で、ある時間の範囲内で、ある程度の誤差を許容すれば、データを放物線でプロットできることは多い)、それから高温酸化機構を云々することも多かった。

しかし C. Wagner の理論は高温酸化の全プロセスのうちのほんの一部分、ごく初期の皮膜成長の部分しか扱っていないのである。高温酸化全体としては、この皮膜成長の過程で、皮膜が割れたり剥離することが多く、しかも実際の耐熱材料の耐酸化性はむしろこの皮膜の割れや剥離に依存することが多い。すなわち、高温酸化現象を全体として正確に理解し、材料の耐酸化性を評価するためには、酸化皮膜の成長と同時に、その割れや剥離、更にはその再生を考慮することが重要であり、研究としてはこれらすべてを含めた酸化皮膜全体の経時変化を解明することが必要である。

### 3. 高温酸化研究の現状

以上のように酸化皮膜の成長を取り扱った部分は C. Wagner により理論化、体系化されているが、皮膜の破壊と再生は多くの因子が複雑に絡んだ確率的な現象であり、まだ体系的な理解ができるほど整理されていない。更に、実際の高温腐食(酸化のみでなく同時に硫化なども起こる場合、高温腐食 High-Temperature Corrosion という言葉を使うことが多い)においては腐食環境が複合化されているため、現象はますます複雑になる。たとえば、通常の重油

燃焼ボイラの腐食環境は、 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $H_2O$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $SO_x$ 、 $NO_x$ などを含んだ混合ガス雰囲気中で、燃焼灰としてのアルカリ溶融塩やバナジウム塩が付着した、かなり複雑な環境である。最近ではエネルギー利用の向上を図るため、ごみ焼却発電のようにこれまで利用されなかった汚い燃料も利用され始め、それによる腐食環境の複雑化はますます進行し( $HCl$ 、 $Cl_2$ の発生など)、高温腐食現象は更に複雑化しつつある。そしてそこでは酸化、硫化、浸炭、塩素化などの諸反応が時間的、場所的に変化しながら起こり、生成した皮膜は保護性のない不均質なものであることが多い。

このような多くの成分ガスを含む腐食雰囲気中における金属の高温腐食を考えると、環境側としては、その複合ガス雰囲気中の酸素ポテンシャル、硫黄ポテンシャル、炭素ポテンシャル、塩素ポテンシャルなどを知ることが必要であるが、これらは熱力学データを使ってかなりの程度まで計算することができる。しかし実際の金属の高温腐食挙動は平衡論から予測したものとは異なっていることが多い。

このようなことから、最近の高温腐食の研究は実際の環境の効果をできるだけ模擬できる雰囲気中で行われることが多くなっている。また高温酸化の専門書も 1950 年代以来 10 冊程度書かれているが、新しく書かれた本ほど合金酸化の取り扱いが整理され、また実際の腐食環境下での腐食現象の整理、解析が進んでいる。

以上述べたような多くの高温腐食の研究の上に立って現状をまとめてみると、少し大まかに過ぎるが、次のようにいうことができるであろう。

- (1) 各種合金、各種雰囲気について、実際に起こっている高温腐食現象の知識がだんだん蓄積され、それらの現象に関する整理がかなり進んできた。
- (2) しかし現象の整理は進んでも、それらの現象の基礎メカニズムについては、重要な点で分かっていないことが多い。
- (3) したがって、実用的には経験を積んだ高温酸化の専門家がみれば、ある程度定性的な予測をつけることができるようになってきたが、それらの知識をまだ教科書のような形で整理、継承することはできない。

以下、高温酸化の 2、3 のトピックスについて、できるだけ分かっていることと、分かっていないことを整理しながら書いてみることにする。

### 4. 保護性酸化皮膜の生成

Fe 基、Ni 基、Co 基などの耐熱合金では、その耐酸化性は表面に生成した  $Cr_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ などの酸化皮膜によって保持される。これらの酸化物はいずれも熱力学的に安定で、融点は高く、その中での拡散係数は小さいので、これらの酸化皮膜が表面に均一に生成すると、非常に良い保護性酸化皮膜になることが分かっている。したがって、

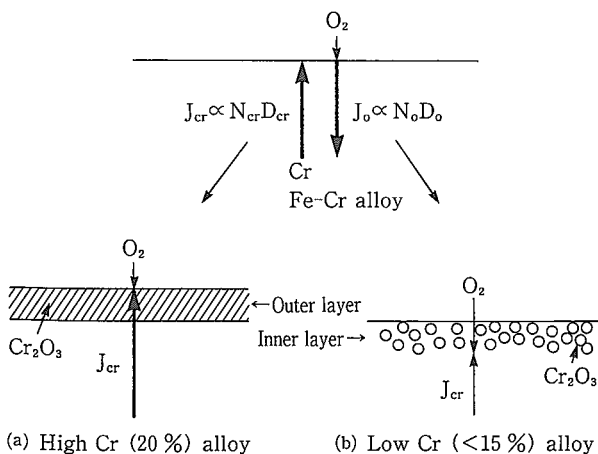
## 解 説

耐熱合金ではそのような皮膜を生成するような合金組成にしておくことが望ましいが、そのための合金元素の添加量は C. Wagner の理論式から計算することができる。Fe-Cr 系、Ni-Cr 系についての計算結果では、合っていると言えば、そう言える程度には合っている。

このうち  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が最も耐酸化性の付与に有効で、これを保護皮膜として利用する合金が圧倒的に多く、それに対応して研究も最も多い。この系の合金は大まかに言って、Cr 量によってその耐酸化性が決まると言っても良い。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は合金表面に均一に密着して生成した場合には  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  より良い保護性を示すが、一般には密着性が良くない。このため  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を保護皮膜として使う合金はほとんどない。一方、Si は  $\text{SiO}_2$  皮膜を生成するほど多量に添加すると材料の機械的性質を劣化させるので、これを保護皮膜として利用することはない。ただ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と下地合金との界面に生成し、補助的に耐酸化性を改善する。

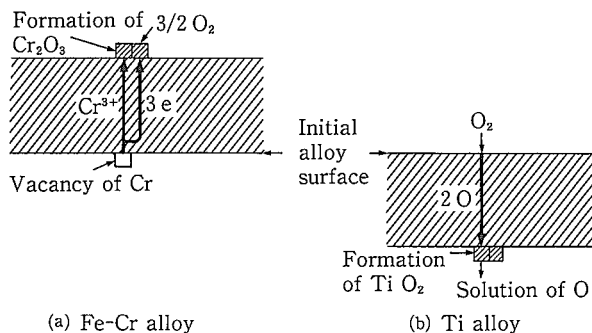
このような保護性酸化皮膜が生成する過程は、例として Fe-Cr 合金をとると第 1 図のように考えられる。簡単に言えば、合金内部から外方へ拡散してくる Cr の量 ( $J_{\text{Cr}}$ ) と、雰囲気から合金内部へ拡散していく酸素の量 ( $J_{\text{O}}$ ) の比により、生成する酸化皮膜が異なるということである。Cr の外方への拡散量は、Cr の含有量 ( $N_{\text{Cr}}$ ) と拡散係数 ( $D_{\text{Cr}}$ ) の積に比例し、酸素の内方への拡散量は、酸素の表面での溶解量 ( $N_{\text{O}}$ ) と拡散係数 ( $D_{\text{O}}$ ) の積に比例する。合金中の Cr 量 ( $N_{\text{Cr}}$ ) が多いと外方へ拡散してくる Cr 量も多いため、第 1 図(a)のような連続した  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  皮膜を生成するが、Cr 量が少ないと(b)のように酸素が内部に拡散し、内部で Cr を酸化する。この内部酸化層は最終的にはスピネル型酸化物と Fe 酸化物の混合した層になる。

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  は p-型酸化物(金属イオン不足型；金属イオンの空孔を含む)であり、第 1 図(a)のような連続した  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  層ができると、それ以後の酸化はこの層を通しての  $\text{Cr}^{3+}$  イオンの外方拡散によって決まる(第 2 図(a))。この点についてはほとんどの研究が一致している。しかしそうかと言って、 $\text{Cr}_2$



第 1 図 Fe-Cr 合金の高温酸化

Fig.1 High-temperature oxidation of Fe-Cr alloy



第 2 図 酸化皮膜の成長

(a) Fe-Cr 合金：クロムの外方拡散

(b) Ti 合金：酸素の内方拡散

Fig.2 Growth of oxide film

(a) Fe-Cr alloy : Outward diffusion of chromium

(b) Ti alloy : Inward diffusion of oxygen

$\text{O}_3$  結晶の欠陥構造や拡散機構が議論の余地の無いほど明らかにされているかと言えばそうではない。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の単結晶を使った実験などから、欠陥構造や拡散機構についての議論はまだ残されているし、測定された体拡散係数は酸化速度を説明するには小さすぎる。このため高温酸化における  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  層の成長には  $\text{Cr}^{3+}$  の粒界拡散の寄与を考えなければならぬと言われている。このように  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  層の成長機構について詳細に見ればまだ分からないことは沢山あるが、大まかに言って Fe-Cr 系合金表面に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  皮膜が形成され、それが成長していくプロセスは分かったと言って良いであろう。

一方、Fe-Cr-Al 合金や NiAl 金属間化合物などの表面での  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層の成長についてはまだ分からないことのほうが多い。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は熱力学的安定性や拡散係数の小ささなどからいって、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  より優れた保護性皮膜になるはずである( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は  $1000^\circ\text{C}$  以上では蒸発しやすい)。しかし一般に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は剥離しやすく、健全な酸化皮膜を形成しがたい。更にアルカリ溶融塩の付着した環境での保護性は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  皮膜に劣る。これらのことから  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜は、実用合金の保護性酸化皮膜として余り利用されない。しかし最近、高温用材料として有望な金属間化合物 NiAl や TiAl の耐酸化性が盛んに研究され、これら合金上の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜の形成過程が明らかにされつつある。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  は n-型酸化物(金属イオン過剰型)といわれているが、それが成長するときに拡散する種は何であるかについて、まだ明確な結論は得られていない。酸素の内方拡散という説が多いが、Al の外方拡散という結果もある。またこれらの体拡散は非常に遅いので、粒界拡散が主であろうと考えられている。更に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  には多くの結晶変態があるため現象が複雑になる。 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  が最も安定な型であるが、この他に  $\theta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -などの型がある。これらの型の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は高温酸化の初期、特に  $1000^\circ\text{C}$  以下ではしばしば生成するが、最終的には  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  になる。このうち  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  は NiAl などの  $1000^\circ\text{C}$  以下での酸化初期に生成し、カチオン

空孔のネットワークを含む結晶構造を持ち、その成長は Al イオンの外方拡散によると言われている。またこの型の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  になるとき、10%程度の体積減少が起こるとも言われている。このように温度、時間によって生成する酸化物が変わるため、現象が複雑になり、これらの整理はまだ十分になされていない。結論的には、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜の成長は通常は酸素の内方拡散によるが、場合によっては Al の拡散の寄与もあり、その比率は酸化過程によって変わるということであろう。

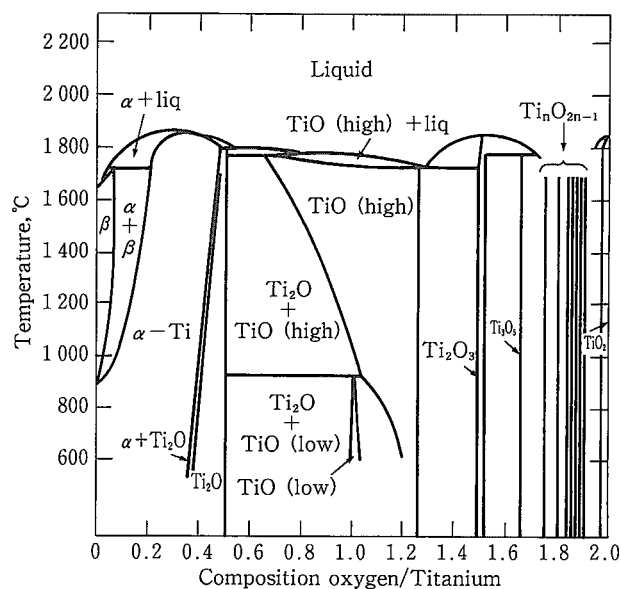
$\text{SiO}_2$  はこれ単体を保護皮膜として利用することがないので、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  ほどにも研究されていない。一般に、低温、短時間の酸化では非晶質の  $\text{SiO}_2$  が生成し、1000°C 以上では結晶質の  $\text{SiO}_2$  (cristobalite または tridimite) が生成すると言われている。またこの中の拡散は酸素が優勢であると言われている。Si を含む Fe 系の合金では fayalite ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) を生成し、この融点 (FeO との共晶; 1170°C) は低く、保護性は余り良くない。

## 5. ステンレス鋼とチタン合金の高温酸化

ステンレス鋼の高温酸化においては、オーステナイト系、フェライト系にかかわらず、Cr 量によって  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  皮膜かスピネル型酸化皮膜  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  を形成し、それにより保護される。普通、乾燥空气中、1000°C 程度の酸化では、大まかに言って Cr 量が 20% 程度で  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  皮膜、15% 以下では  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  皮膜である。前章で述べたように、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は p-型酸化物であり、その成長は  $\text{Cr}^{3+}$  の外方拡散により進行するということはまず一致して認められている。

これに対し、チタンの高温酸化はステンレス鋼の高温酸化と全く対照的である。チタンの高温酸化において普通に生成する  $\text{TiO}_2$  (rutile) は n-型酸化物で、その皮膜成長は酸素の内方拡散によると言われている (第 2 図(b))。しかしより詳細には、 $\text{TiO}_2$  の欠陥構造は酸素イオン空孔のみではなく格子間 Ti イオンも含み、 $\text{TiO}_2$  の非化学量論の表現は  $\text{TiO}_{2-x}$  ではなく、 $\text{Ti}_{1+y}\text{O}_{2-x}$  と書かれるべきだと言われている。このため高温酸化においては Ti イオンの外方拡散も寄与し、高温、特に 1000°C 以上ではその寄与は大きいという結果がある。

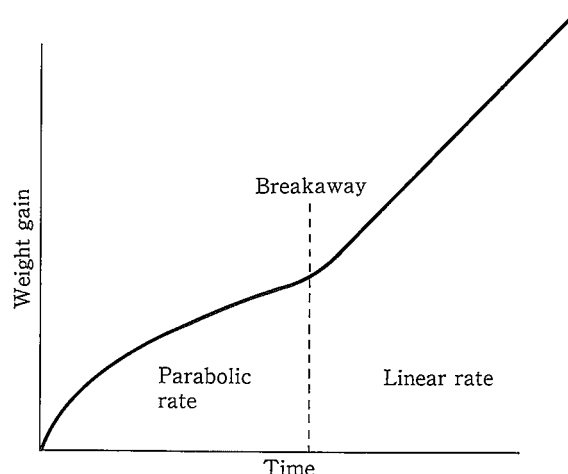
チタンを含む IVa 族元素 (Ti, Zr, Hf)、および Va 族元素 (V, Nb, Ta) はいずれも大きな酸素の固溶限を持っている。第 3 図に Ti-O 系状態図を示すが、Ti の場合には最大 33% まで酸素を固溶することができる (状態図では多くの酸化物が示されているが、高温酸化の場合、 $\text{TiO}_2$  以外の酸化物は認められていない)。これらの合金の酸化挙動は一般に、(1)合金中への酸素の固溶と、(2)酸化皮膜の成長の 2 つのプロセスが重なって起こるため複雑になる。重量増加曲線より酸化速度を測定すると、温度や時間により対数則、



第 3 図 Ti-O 系状態図

Fig.3 Ti-O phase diagram

三乗則、放物線則、直線則などと変化する。これは温度、時間により、金属中への酸素の固溶、酸化皮膜の成長、更には皮膜の破壊などの寄与の程度が異なるためである。またこれらの系の合金はいずれも比較的低温で breakaway 酸化を起こす (第 4 図)。チタン合金の場合、最初放物線則に従って酸化が進んでいたのが、ある程度進行すると (重量増加にして 2~5 mg/cm<sup>2</sup> 程度)、直線則に変わる。これは酸化が、酸素の進入により酸化皮膜/金属界面で起こるため、そこで体積膨張を起こし、その応力により酸化皮膜の破壊を起こすためと考えられている。しかしこのメカニズムについては詳細はまだ分かっていない。この breakaway 酸化のため、これらの合金は良い高温特性を持っているにもかかわらず、あまり高い温度では使用されない。



第 4 図 Breakaway 酸化

Fig.4 Breakaway oxidation

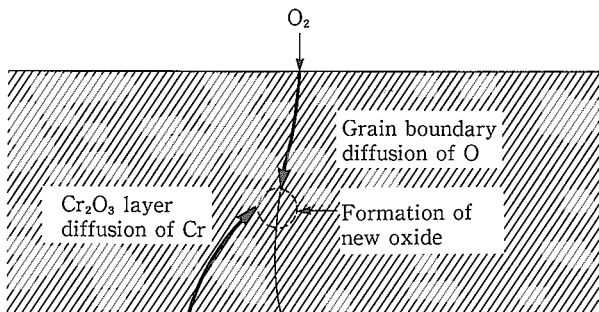
## 6. 酸化皮膜の割れ・剝離：応力の発生と酸化皮膜/下地金属界面

以上、酸化皮膜の生成について述べてきたが、これらは現象としては分かっているが、そのメカニズムになると分からないということが多い。

これが酸化皮膜の割れや剝離になるとほとんど分かっていると言った方が正しい。これまで多くの研究が割れ、剝離のメカニズム解明のためなされてきたが、それらは可能性のあるメカニズムをただ並記して考察するだけで、その中のどれが実際に働いているかを説得力ある実験事実として示したものはない。

金属表面に酸化皮膜が成長する場合、皮膜内に応力が発生することは良く知られている。この応力は一般に growth stress と呼ばれ、圧縮応力である。高温ではある程度まで酸化皮膜の塑性変形により緩和されるが、応力が大きく、酸化皮膜も厚くなって塑性変形し難くなると皮膜の破壊、剝離を生ずる。現在までに、皮膜中の応力はどのような機構により発生するか、皮膜の塑性変形能はどれくらいか、皮膜の割れ、界面における剝離はどのような機構により起こるかという点について多くの見解が提案されてきたが、いずれも決定的でない。

まず応力の発生機構として、(1) Pilling-Bedworth モデルによる応力、(2) エピタキシャル成長による応力、(3) 金属および酸化物中の組成変化や変態による応力、(4) 金属中の点欠陥による応力、(5) 酸化皮膜中で酸化物が生成することにより発生する応力(第5図)などが考えられている。(1)の応力は、金属が酸化物に変わることにより体積膨張を生じ( $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}=1.99$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Ti}=1.77$ )、それに伴い発生する応力である。しかし第2図(a)に見られるように、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 皮膜の成長は酸化物/ガス界面であり応力は発生しないはずである。これに対し、 $\text{TiO}_2$ の成長は金属/酸化物界面であり(第2図(b))、そこでは体積膨張により応力を発生するし、これがチタン合金の breakaway 酸化の原因と考えられている。(3)の機構による応力発生もチタン合金の breakaway 酸化の原因と考えられる。Ti 中に酸素が固溶すると格子常数が増大し、それにより応力が発生する。これらの



Fe-Cr alloy

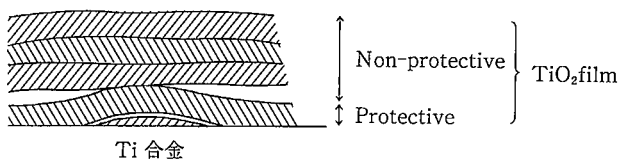
第5図 応力発生メカニズム

Fig.5 Mechanism of stress generation

応力により酸化皮膜/金属界面にクラックを生じ(クラックの起点として、酸化物側、金属側の両方が考えられている)、酸化皮膜は第6図に示すように層状になり、保護性を失う。(2)、(4)の機構は応力の発生を網羅的に議論するために挙げただけで、機構から考えてその寄与は大きくないと考えられる。

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ のようにカチオンの外方拡散により成長する皮膜では、酸化による体積膨張があっても酸化物/ガス界面で起こるので応力は発生しないはずである。しかし実際には  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 皮膜にも応力は発生し、ある程度成長すると割れを生ずる。このような皮膜中の応力発生機構としては、(5)の機構が最も確からしいと考えている。これは第5図に示すように、酸素(分子または原子、イオンではない)が酸化物の粒界を通して内方へ進入し、金属イオン(と電子)が外方に拡散し、酸化物粒界で新しい酸化物を生成するというモデルである。このモデルの実験的証明はないが、筆者はこの機構が一番可能性が高いと思っている。

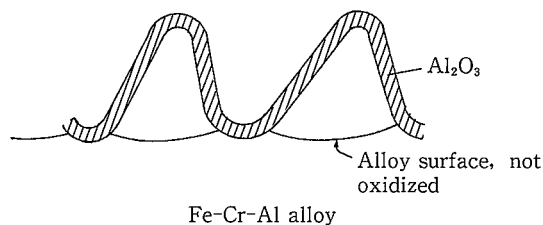
また、Fe-Cr-Al 合金の表面に第7図に模式的に示すような盛り上がった  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 皮膜を生成することがある。一般に酸化物の塑性変形能は小さいので、どうしてこのような形の酸化皮膜が生成しうるのは理解不可能である。一応、(5)の機構により説明されているが、あるいは合金表面に生成しつつある薄い酸化皮膜は、単体のバルクの酸化物とは機械的性質が異なり、塑性変形能は大きいと考えるのが正しいのかもしれない。Stott, Wood, Stringer は1995年の彼らの総説の中でこのような皮膜の生成は“by some intricacies of the growth mechanism”と述べている。酸化皮膜の変形、割れ、剝離はまだまだ“intricacy”な状態にある。



Ti 合金

第6図 Breakaway後のTi合金上の酸化皮膜の形態

Fig.6 Morphology of oxide film formed on Ti alloy after breakaway



Fe-Cr-Al alloy

第7図 Fe-Cr-Al合金上に生成する $\text{Al}_2\text{O}_3$ 皮膜

Fig.7  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film formed on Fe-Cr-Al alloy

## 7. 希土類元素添加の効果

希土類元素を添加すると耐熱合金の耐酸化性が著しく改善されることは古くから認められており、それを含んだ耐熱合金も開発されている。しかしその耐酸化性改善のメカニズムについては多くの研究にもかかわらず、いまだに明らかにされていない。

希土類元素の添加は、普通、元素としては1%以下、酸化物粒子としては1~3 vol %程度であり、両者とも  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  形成合金、および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  形成合金のいずれの耐酸化性をも改善するが、その効果は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  形成合金に対してのほうが大きい。しかし、Y, La, Ce など添加元素の種類、元素または酸化物としての添加、添加の量、添加の方法(合金中に添加するか、表面に塗布するか、イオン注入するか等)などにより結果はばらついている。またアルカリ土類や IVa 族などの活性元素も同じ効果を持つとして、RE を“Rare Earth”ではなく“Reactive Element”と広く解釈する人もいる。

この中から希土類元素添加の効果として一般的に言えることは次のようなことである。

- (1)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  皮膜や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜の成長速度を小さくする。
- (2)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  皮膜や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜の密着性を著しく改善する。また、酸化皮膜の成長に次のような特徴を示す。
- (3) Ni-Cr 系合金で、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  皮膜の成長が酸素の内方拡散によるようになる。
- (4)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  形成合金で、第7図に示すような波打った酸化皮膜を形成しなくなる。

このような効果を生ずる機構として、次のようなモデルが提案されている。

- (1) 希土類元素の酸化物が根のように合金の粒界に侵入し、酸化皮膜を固着させる (keying-on 効果)。
- (2) 希土類元素が酸化皮膜中に固溶して、酸化皮膜の塑性変形能を大きくする。
- (3) 希土類元素の酸化物が酸化皮膜中に分散して、金属イオンの外方拡散を抑制し、第5図の機構による圧縮応力の発生を減少させる。
- (4) イオン半径の大きい希土類元素イオンが酸化皮膜/合金界面に偏析して、界面転位の pinning を起こし、それによりカチオン空孔の消滅を阻止する。それにより酸化皮膜中のカチオンの外方拡散は阻止され、酸素の内方拡散により酸化が進行するようになる (PIM; Poisoned Interface Model)。これは(3)の皮膜成長をよく説明する。
- (5) 希土類元素を添加すると、合金中のイオウと結合して(希土類酸化物粒子添加の場合には、粒子表面への吸着により)イオウを安定化する。イオウが酸化皮膜/合金界面に偏析すると、その界面の結合を弱めるが、希土類元素やその酸化物の添加により酸化皮膜/合金界面

へのイオウの偏析が抑制されると、界面の結合強度は向上する (S segregation model)。この機構は(2)の皮膜の密着性の改善をうまく説明することができる。

このように希土類元素(活性元素)を合金中に適切に添加すると、酸化皮膜の密着性を改善するという結果は明確に認められているが、その機構については明らかでなく、現在、実験的に徐々に整理されつつあるといったところである。ちなみに筆者は(5)の機構を提唱している者の一人である。

## 8. 雰囲気の影響： $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CO}_2$ , $\text{SO}_2$ の効果

高温酸化にとって乾燥酸素が最も単純な雰囲気である。これに  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  などが加わると現象は複雑になるが、特に  $\text{H}_2\text{O}$  の効果は少量でも大きい。

水蒸気の効果についてこれまでの実験結果を整理すると次のようになる。

- (1) Fe, Ni, Cr などの単体金属は乾燥酸素中でも、 $\text{H}_2\text{O}$  を含む酸素中でも酸化挙動に変化はない。
- (2) Cr, Al, Si などの合金元素を少量含む低合金鋼は  $\text{H}_2\text{O}$  の影響を激しく受け、酸化速度が著しく増大する。Fe-Cr 合金で Cr を 20 % 程度含む合金は、乾燥雰囲気中では表面に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  皮膜を生成し良い耐酸化性を示すが、湿潤雰囲気中では保護性の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  皮膜を生成せず、激しく酸化される。湿潤雰囲気中では 20 % Cr 鋼も低合金鋼と同じような酸化挙動を示す。
- (3) Cr を 25 % 以上含む合金では湿潤雰囲気中でも保護性の良い  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  皮膜を生成し、酸化速度は低い。
- (4) Ni 基合金または Ni % の高い合金は、Fe-Cr 合金に比べて多少 Cr % が低くても  $\text{H}_2\text{O}$  の影響は小さい。

これまでの実験結果から、水蒸気が存在すると保護性の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  皮膜が生成しにくくなるか、または生成した  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  皮膜が破壊しやすくなることは明らかであるが、 $\text{H}_2\text{O}$  または解離した H がどのような働きをするのかという点について、現在のところ明解な説明は与えられていない。H は酸化皮膜中に入り、hydrogen defect ( $\text{OH}^-$ ) を作り、酸化物の欠陥構造を変える、また水蒸気があると  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は蒸気圧の高い  $\text{CrO}_2(\text{OH})$  または  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$  に変わり蒸発するといわれているが、酸化皮膜の形態などから考えて、これらが水蒸気の激しい加速効果を十分に説明しているとは考えられない。

$\text{CO}_2$  ガス、 $\text{SO}_2$  ガス中で Fe を酸化すると、熱力学的には酸化物のみが生成するはずである。しかし  $\text{CO}_2$  ガス中で酸化すると酸化皮膜の中には C が入り、これが breakaway 酸化の起因になるともいわれているし、 $\text{SO}_2$  ガス中で酸化すると酸化と同時に硫化も進行し、皮膜は酸化物と硫化物の混合したものとなる。このように  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  ガス中

## 解 説

での酸化で、Oは酸化に使われるが、残りのH、C、Sがどのように反応に関与するかについて詳細はまだ分かっていない。

以上述べてきたような多くの実験結果から、最近では合金表面における酸化皮膜の成長は単純なWagner流のモデル、すなわち緻密な酸化皮膜中の格子拡散だけではなく、皮膜中の粒界拡散、特に不純物などの偏析した粒界を通しての短回路拡散の寄与を重く見なければならないという方向にある。更には、酸化皮膜はこれまで考えられてきたほど均一、緻密ではなく、顕微鏡であからさまには認められなくてもporeやmicrocrack, microchannelなどを含んでおり、それらを通しての原子や、ある場合にはガス分子の侵入を考慮しなければ、いろいろな場合の高温酸化現象を説明しきれないというのが最近の考え方である。

## 9. おわりに

以上、主として耐熱合金の高温酸化の分野で、分かったことと分からないことについて述べてきたが、これらはいずれも高温酸化の“science”に関する部分である。これらは高温酸化に固有の問題であり、現在、分かったことは分かったし、分からないことは依然として分からないという状態にある。言い換えれば、高温酸化の研究は現在行き詰まっている。このような高温酸化の研究にブレークスルーをもたらす、材料やプロセスの開発にインパクトを与えていくためには、この分からない部分をもう一度真正面から取り上げ、分からせようと努力することが必要であり、これは高温酸化の専門家の責務である。

一方、高温酸化の“engineering”に近い部分の問題、たとえば材料の使われ方に関連して、高温機器の安全性、信

頼性、寿命・余寿命予測の問題などがある。これらの問題は疲労、クリープなどとの関わりが大きく高温酸化だけの固有の問題ではないが、高温酸化の専門家が自分の専門性を生かしながらこれらの問題に積極的に参画していくことが必要であろう。

更に、地球温暖化や酸性雨など地球環境の問題がある。これらは高温酸化を引き起こす高温プロセスの中から排出されるガスが大きな原因となっている。したがって、これら高温プロセスの中の高温酸化現象を研究することにより高温プロセスの熱効率を改善することができ、それにより地球環境問題の改善に貢献することができる。そのためには高温酸化の専門家が自らの専門性を生かしながら、広く“system”という視点をもってこれらの問題に取り組むことが重要であろう。

最後に一言、高温酸化の研究は、“the never ending search for more efficient processes operating at higher and higher temperatures (Prof. G. C. Wood)”であり、地味ではあるが、今後とも材料、プロセスの開発や地球環境問題の解決に重要な位地を占め続けていくことであろう。

本解説を書くに当たり、個々の論文に当たることはしなかったが、全体として以下の書籍、特集号を参照した。



新居和嘉/Kazuyoshi Nii

本社 顧問 工博

(問合せ先：03(3282)6288)

## 参考文献

- 1) 腐食防食協会編：金属材料の高温酸化と高温腐食，丸善（1982）
- 2) Oxidation of Metals, **44**(1995)；Special Issue：In Honor

- of David L. Douglass on the Occasion of His Retirement
- 3) Oxidation of Metals, **45**(1996)；International Workshop on High-Temperature Corrosion