

## 耐熱合金の高温酸化における希土類元素の役割\*

齋藤安俊\*\*

## The Role of Rare Earth Elements on the High-Temperature Oxidation of Heat-Resisting Alloys

Yasutoshi SAITO

## 1. 結 言

近年、各種ボイラー、ガスタービン、エンジンなどの熱機関や化学工業装置、さらには原子炉などの稼動温度は、効率向上の点から次第に上昇し、これらの高温装置、機器類に使用される耐熱合金の耐用温度と時間の増大に対する要求は著しいものがある。耐熱合金全般に関しては多くの著書、解説、資料などが発表されているが、田中<sup>1)</sup>は基本となる合金系別に耐熱合金を分類し、主要特性を示すとともに、ガスタービン、ジェットエンジン、および高温ガス原子炉に用いられる耐熱合金について、発展の経過、現状、将来の動向などを解説している。そのほか、田中はとくに Ni 基耐熱合金を取り上げ、高温強度、耐食性、合金設計と製造方法、合金元素の役割などについて、同様の解説を行ない<sup>2)</sup>、さらに、最近における耐熱合金の現況、ならびに我が国での合金開発についての話題を紹介している<sup>3)</sup>。また、西<sup>4)</sup>もガスタービン、ジェットエンジンの動向、各部の使用条件と材料に要求される性能などを示した後、現用耐熱合金の発展の経過を材料の特性ごとに説明し、さらに、耐用温度を高め、長寿命を達成する可能性について言及している。

それらによると、出力、推力および熱効率の増大から、発電用ガスタービンではタービン入口ガス温度で  $1000^{\circ}\text{C}$  ~  $1100^{\circ}\text{C}$ 、ジェットエンジンでは  $1380^{\circ}\text{C}$  と運転温度が上昇しつつある。また、化学工業の分野では、高温反応装置に用いられる金属材料の表面温度は  $1050^{\circ}\text{C}$  ~  $1060^{\circ}\text{C}$  に達する場合もあるといわれ、生産性向上の点からは、さらに高温化が望まれている。そのほか、わが国で開発が進められている高温ガス冷却原子炉では、出口ガス温度は  $1000^{\circ}\text{C}$  を目標としている。加えて、公害防止の点から自動車排気ガス浄化装置として用いられるサーマルリアクターでは、排気が直接接触するインナーコアなどが、常時  $900^{\circ}\text{C}$  ~  $1100^{\circ}\text{C}$  の高温に長時間さらされる<sup>5)~7)</sup>

このように、耐熱合金の用途は多方面にわたるとともに、より高温での使用が望まれ、当然のことながら、高温における機械的強度、耐熱疲労性などとともに、耐食性が要求されている。耐熱合金として重要なこれらの性質は、大別して、第1に等温下、そして第2に熱サイクル下という二つの使用環境で十分満足されなければならない。すなわち、前出の各種熱機関や高温装置は、高温で長時間使用することが多いから、温度上昇とともに指数関数的に速度が増加するクリープ、腐食反応などに十分耐えるものであることがまず必要である。ついで、急激な始動・停止にともなう温度急変、長期間の繰り返し加熱・冷却という過酷な条件下でも使用できるものでなければならない。

耐熱合金や鉄鋼に希土類元素を添加すると、それらの諸性質が種々影響を受け、とくに多くの改善効果が現われることが報告されているが<sup>8)~10)</sup>、高温酸化性ガス雰囲気における耐食性、つまり耐酸化性が著しく改善されることも古くから知られている<sup>11)</sup>。すなわち、耐熱合金でも電熱材として使用されてきた Ni-Cr 系および Fe-Ni-Cr 系などの合金に、Ce など希土類元素を添加すると、電熱線の繰り返し加熱による寿命による寿命値の向上が認められる。このような希土類元素添加の効果は、今日まで、Fe 基、Ni 基、Co 基、Cr 基の種々の耐熱合金について判明しているが、その機構に関しては不明確な点が多い。そこで本稿では、これらについて行なわれた研究の中から主な結果を挙げ、問題点を指摘して、耐熱合金の高温酸化における希土類元素の役割を説明する手がかりを与えたい。

耐熱合金の実用的立場からは、耐酸化性を強度、加工性などその他の諸性質と両立させることが必要であることは言うまでもないが、ここでは耐酸化性のみ注目し、その他の性質に及ぼす希土類元素添加効果については、一切触れないことにする。また、Fe を主成分とする高温

\* 昭和 53 年 12 月 29 日受付 (Received Dec. 29, 1978) (依頼技術資料)

\*\* 東京工業大学工業材料研究所 工博 (Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama 227.)

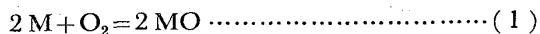
用の合金のうち、Fe分が概して50%以上のものを耐熱鋼、高温特性改善のためCr、Niなどを多量に添加して、Fe分がおよそ50%以下に減じているものを耐熱合金と、それぞれよんでいるが<sup>9)</sup>、一部例として取り上げるFe50%以上の合金もとくに区別することなく、耐熱合金として取り扱おうことにする。さらに、合金の成分含有量は、とくに付記しない限り、重量%を示すものとする。

なお、希土類元素 (rare earth elements) とは、スカンジウム Sc (原子番号 21)、イットリウム Y (39)、およびランタノイド (lanthanoid, 51~71) のランタン La、セリウム Ce、プラセオジウム Pr、ネオジウム Nd、プロメチウム Pm、サマリウム Sm、ユーロピウム Eu、ガドリニウム Gd、テルビウム Tb、ジスプロシウム Dy、ホルミウム Ho、エルビウム Er、ツリウム Tm、イッテルビウム Yb、ルテチウム Lu の 17 元素の総称であり、ランタノイドのうち La を除いた 14 元素はランタニド (lanthanides) とよばれることがある<sup>10)</sup>。希土類元素金属は一般に化学的に活性で、このことが耐熱合金の諸性質に影響を与える原因の一つになつていてと考えられるが、耐酸化性に対する効果として、希土類元素以外の活性金属の添加に関する研究も多く報告されている。したがって、本稿では、希土類元素の添加効果を中心に述べるものの、必要性に応じて、Th、Hf など希土類元素以外の活性金属の役割についても言及することにする。

## 2. 耐熱合金の耐酸化性

### 2.1 酸化皮膜の形成と成長

多くの金属および合金は高温酸化性ガス雰囲気では酸化して、表面に酸化物の皮膜を形成するが、熱力学的には、雰囲気中の酸素分圧が酸化物の解離圧  $P_{O_2}$  (atm) より大きい場合、その酸化物は安定であるといえる。金属 M が酸素と反応して酸化物 MO を生成する反応を



で表わし、酸化物生成反応の標準自由エネルギー変化を  $\Delta G^\circ$  (cal) とすれば、 $R$  を気体定数、 $T$  を絶対温度として、つぎの関係がある。

$$\Delta G^\circ = RT \ln P_{O_2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$\Delta G^\circ$  が負に大きいほど、解離圧は低く、酸化物は安定になる。これより、ある酸化性雰囲気における金属酸化の可能性、さらには酸化皮膜の構造を推測するのに、 $\Delta G^\circ$  -  $T$  間の関係はきわめて重要である。Table 1 には耐熱合金上に生成する主要酸化物、ならびに本稿で論ずる希土類元素酸化物の 1200°C における  $\Delta G^\circ$  の値<sup>11)</sup>\*を示す。

金属表面に生成する酸化物はただ1種のみとは限らず、雰囲気中の酸素分圧と温度に応じて、2種以上の酸化

Table 1. Standard free energies of formation of oxides.

Oxide	$-\Delta G^\circ$ (1200°C), kcal/mol $O_2$
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	235.6
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	236.2
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	219.4
CeO <sub>2</sub>	184.9
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	234.3
NiO	47.5
FeO	80.0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	117.5
SiO <sub>2</sub>	147.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	191.6

物を生ずる場合も多く、金属側から雰囲気側に向かつて、Fe では FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を、Co では CoO、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を Cu では Cu<sub>2</sub>O、CuO をそれぞれ生成したりする。合金においては状況はより複雑となり、耐熱合金として代表的な Ni-Cr 合金を例にとると、Cr 含有量にも依存して、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、NiO などと多層を形成する。このように数種の酸化物が層状に発達する場合、外側、すなわち雰囲気に近い所に生成する酸化物ほど、解離圧  $P_{O_2}$  が高く、熱力学的に不安定である。

金属表面に一旦酸化物の皮膜を生じた後は、その皮膜が緻密か否かで、酸化進行の様子が異なってくる。その目安となるのは、酸化物の比容積  $V_O$  と金属の比容積  $V_M$  の比  $V_O/V_M$  であるが<sup>15)</sup>、この比は体積比、また Pilling-Bedworth 比とよばれ、つぎのように表わされる。

$$\frac{V_O}{V_M} = \frac{M/D}{nm/d} = \frac{Md}{nmD} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 $M$  は酸化物の分子量、 $D$  はその密度、 $m$  は密度  $d$  の金属の原子量、そして  $n$  は酸化物 1 モルあたりの金属原子数である。もし  $V_O/V_M < 1$  ならば、酸化皮膜は引張応力を受けながら形成されるので、多孔質で非保護性となる。したがって、気相中の酸素分子は孔やき裂の中に入り込んで、酸化は妨害されることなく、金属/酸化物界面ではほぼ一定速度で進行し、皮膜の成長は直線則に従う。これに対して、 $V_O/V_M > 1$  で、しかも比較的 1 に近い場合には、酸化皮膜は圧縮応力を受けながら形成され、一様に緻密で保護的となつて、その後の酸化進行を抑制する方向に作用する。そのため、酸化速度は時間  $t$  とともに減少し、一般に、酸化皮膜の厚さ  $x$  は次式の放物線則に従って増大する。

$$x^2 = k_p t \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 $k_p$  は放物線速度定数とよばれる定数である。

耐熱合金の多くは、Table 1 に示したように、主要構成成分や添加成分元素の酸化物生成の  $\Delta G^\circ$  がかなり負に大きく、それらの酸化物皮膜は熱力学的に安定な状態で形成される。また、主要酸化物層の下部に、内部酸化物を生成しやすい。さらに、それらの金属-酸化物系で

\* 希土類元素酸化物についての最近のデータは文献14) 参照のこと。

は $V_O/V_M > 1$ であるので、耐熱合金の表面は緻密な酸化皮膜によつて一様に覆われ、ほぼ放物線則に従うのが普通で、酸化皮膜中の拡散が律速段階になると考えられる。すなわち、合金素地と酸素雰囲気との直接の接触は酸化物層により遮断されているので、皮膜の成長には、酸化反応にあずかる物質の少なくとも一方が酸化物中に拡散し、相手の反応物質と出会うことが必要である。

このような場合、酸化物中の物質移動は、中性原子や分子の形としてではなく、イオンや電子という荷電粒子の形で行なわれる。すなわち、酸化皮膜中を金属イオンが合金側より酸化物/酸素界面への外向拡散を、あるいは酸素イオンが酸素側より合金/酸化物界面への内向拡散を、いずれもイオン空孔か格子間のイオンといった点欠陥を媒介として行ない、同時に、電子は伝導電子か電子ホール（正孔ともいう）の形で移動する。例えばNiの酸化では、表面に生成する酸化物NiOは金属不足型のP型半導体であり、 $Ni^{2+}$ イオンと電子とが $Ni^{2+}$ イオン空孔を媒介として酸化物/酸素界面へと移動することにより、NiO皮膜の成長が行なわれる。また、Feを空气中で酸化すると、約 $570^{\circ}\text{C}$ 以上では、 $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ の3層を形成するが、各酸化物層の成長によるFe酸化の機構<sup>16)</sup>をまとめてFig. 1に示す。以上のような荷重粒子の移動による酸化皮膜の成長機構については、WAGNER<sup>17)</sup>以降、多くの研究が行なわれ、著書、解説<sup>18)~26)</sup>などにより説明されている。

Ni上のNiOやFe上のFeOのように、酸化によつて金属不足のP型酸化物を生ずる場合には、酸化皮膜中の金属イオンの外向拡散が支配的であるので、媒介となる空孔は逆に内方へと移動する。空孔は転位や粒界で消滅し得るが、濃度が過剰になると、合金/酸化物界面で凝集してボイド(void)を形成する。その結果、同一組成の酸化物であつても、皮膜が緻密な外層と多孔質な内層とに分かれたりする。また、内層の気孔中を酸素分子が移動し得るので、NiやFeにCr、Siなど母体金属よりも酸素との親和力が大きい元素を合金させた場合には、低解離圧をもつそれらの元素の酸化物がより内側に生じて、内部酸化層を形成したりする<sup>27)~29)</sup>。Ni-Cr系合金を例に、これらの有様をFig. 2に示す。酸素が合

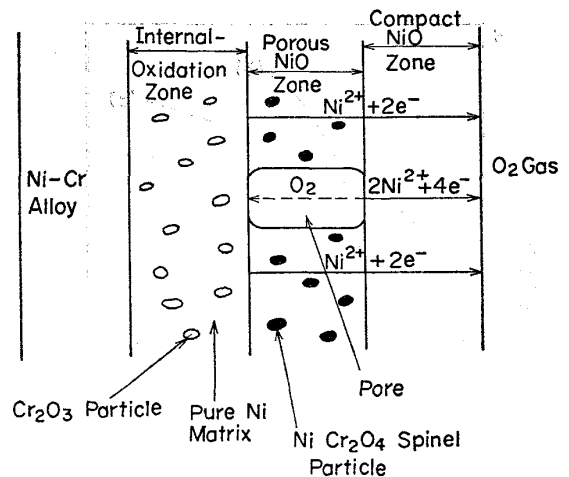


Fig. 2. Schematic representation of the mechanism for the oxidation of Ni-Cr alloys containing  $\sim 10\% \text{Cr}$  [After BIRKS and RICKERT].

金内部に拡散していき、合金元素の酸化物が合金表面より内側(合金側)に析出する現象が内部酸化であり、一般に母体金属よりも卑な金属が酸化物を形成している<sup>26)</sup>。しかしながら、後に述べる希土類元素添加の場合にもしばしばみられるように、母体金属との複酸化物が内部酸化物として形成されるとする例もあるので、今後、それをも含めて内部酸化物として取り扱ふことがある。内部酸化については、WAGNER<sup>30)</sup>、RAPP<sup>31)</sup>、SMELTZERおよびWHITTLE<sup>32)</sup>などによる理論的解析があり、また、西田および成田<sup>33)</sup>、ならびにWALLWORK<sup>34)</sup>は内部酸化を含む複雑な合金の酸化機構について解説を行なっている。

## 2.2 酸化速度の制御

金属の高温における酸化速度は、熱天秤などを用いて、金属単位表面積あたりの重量増加量により測定されることが多いが、表面酸化物皮膜が緻密で、均一組成をもつならば、その厚さは重量増加に比例することになる。これに対して、耐熱合金の高温酸化においては、しばしば2種以上の酸化物層が形成され、重量増加の内容は必ずしも単純ではない。しかしながら、多くの場合、全酸化反応に支配的な拡散過程は特定の酸化物層に限られるので、Fig. 3 (a)のような放物線の酸化増量曲線を示す。したがつて、耐酸化性を向上するには、まず第1に、酸化速度、すなわち酸化増量をできるだけ小さくすることが必要である。

前節で述べたように、緻密な酸化皮膜の成長は、酸化物中の格子欠陥を媒介とした荷電粒子の移動によつて行なわれるので、金属の放物線酸化速度はその格子欠陥の濃度と移動度に支配される。そこで、金属に合金元素を添加して、酸化皮膜中の格子欠陥の濃度や移動度を制御して、酸化速度を低減することが考えられる。例えば、NiにLiを微量添加すると、NiOを主体とする表面酸

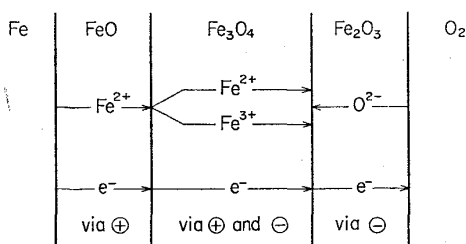


Fig. 1. Schematic representation of reaction mechanism for the oxidation of iron [After HAUFFE].

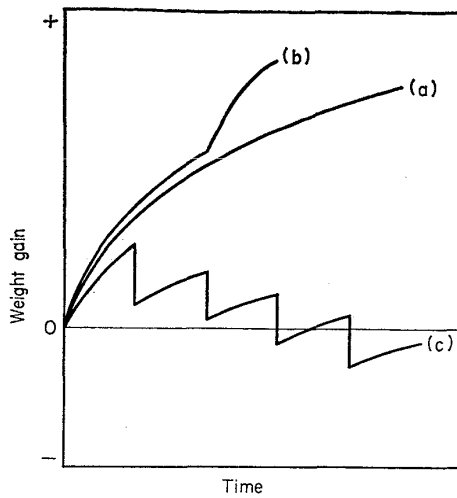


Fig. 3. Weight gain-time relationships for the oxidation of high-temperature alloys.

化物格子中では、 $\text{Ni}^{2+}$  イオンの一部が 1 価の  $\text{Li}^+$  イオンで置換され、電気的中性条件から電子ホール濃度は増加するが、陽イオン空孔濃度は減少する。したがって、格子欠陥の移動度が濃度によつて変わらないと仮定すれば、陽イオン空孔の移動による Ni の酸化速度は減少することになる。これに対して、Ni に Cr を微量添加すると、Cr は 3 価の  $\text{Cr}^{3+}$  イオンとして酸化物中に入るの、陽イオン空孔濃度は増加し、酸化速度は増大する。このような異種原子価元素添加の効果は、原子価制御の原理 (principle of valence control) によるものであり、実験的にも幾つかの例で確かめられているが<sup>35)~37)</sup>、著名な研究者の名にちなんで、Wagner-Hauffe の理論ともよばれている。酸化物中の格子欠陥の移動度に対する効果としては、同種原子価元素添加の例で、ジルカロイ (zirc-aloy) などの Zr 合金<sup>38)~41)</sup>が挙げられているが、そのほかにはあまり明確な例がない。一般に合金では、2 種以上の酸化物層を形成することが多いが、支配的酸化物中の格子欠陥濃度と移動度を微量添加元素により制御して、その中の拡散速度をできるだけ低減させ、酸化速度を小さくすることは理論的には可能である。

そのほか、酸化速度を減少させるためには、合金中の拡散速度を制御して、保護性酸化皮膜の形成を促進したり、あるいは拡散障壁層を形成させて、イオンの拡散速度が大きい酸化物の生成や成長を抑制することも考えられる。

### 2.3 酸化皮膜の密着性

#### 2.3.1 酸化皮膜の剝離

以上のようにして耐熱合金上により緻密な酸化皮膜が形成され、その成長速度が低減されたとしても、酸化時間の経過とともに、皮膜中に発生した応力が酸化物の破断応力を超え、皮膜が割れたり、剝離したりする場合があります。このようなことが起こると、雰囲気酸素が合金表

面に直接接触することになるので、それまで放物線状であった酸化増量曲線に急激な変化が現われ、Fig. 3(b)のように、酸化が急速に進行するようになる。このような急変現象を“breakaway”とよんでいる。酸化皮膜の割れや剝離は、加熱と冷却の繰り返し、急熱・急冷など、過酷な条件下ではとくに起こりやすく、Fig. 3(c)のように、加熱により酸化増量を示した後、酸化温度から冷却する際に皮膜が剝離して、急激に重量が減少することが多い。このとき、合金は新しい表面を露出するから、つぎの加熱では再びかなりの酸化増量を示し、繰り返し数を増すごとに、全体としては次第に負の増量、すなわち重量減少となつて現われる。

酸化皮膜の剝離現象は、(i) 等温酸化過程に起こるもの、および (ii) 非等温過程、すなわち加熱・冷却中に起こるものの 2 種に大別されるが、いずれも皮膜中の応力に起因する破壊によるものである。このうち、(i) はもちろん無視できるものではないが、成長しつつある皮膜の中に応力が発生しても、耐熱合金の場合には  $V_0/V_M > 1$  で圧縮応力であるとともに、高温ではかなり容易に塑性変形して、応力を緩和することができるのではないとも考えられる。また、新居<sup>42)</sup>も述べているように、酸化皮膜が割れ、剝離を起こしても、その部分に直ちに保護性酸化皮膜が再生されれば、その合金は耐酸化性でありうるが、耐熱合金ではこの再生能を考慮に入れて組成がきめられている面もある。これに対して、(ii) はとくに高温で酸化後の冷却に際しての熱収縮が原因で、酸化物と合金の熱膨張係数の違いから生ずる応力、すなわち熱応力によつて起こるものである。

いま、板状合金の両面が一樣な酸化皮膜で覆われているとすると、このような熱膨張係数が異なる対に、温度差  $\Delta T$  を与えたときに酸化物中に発生する応力  $\sigma_0$  は

$$\sigma_0 = \frac{E_0 \Delta T (\alpha_0 - \alpha_M)}{1 + 2(E_0/E_M)(t_0/t_M)} \dots\dots\dots (5)$$

で与えられる<sup>43)</sup>。 $\alpha$  は酸化温度と冷却温度の差  $\Delta T$  間の平均熱膨張係数、 $E$  は弾性係数、そして  $t$  は厚さであるが、添字の  $O$  および  $M$  はそれぞれ皮膜と合金を表わす。耐熱合金では、前節のように酸化増量をできるだけ少なくしているの、 $t_0 \ll t_M$  と考えると

$$\sigma_0 = E_0 \Delta T (\alpha_0 - \alpha_M) \dots\dots\dots (6)$$

と簡単になり、温度差と熱膨張係数の差とが重要となる。DEADMORE および LOWELL<sup>44)</sup> は Table 2 に示すような熱膨張データを用い、 $\Delta T = 1175^\circ\text{C}$  として、幾つかの Ni 基耐熱合金について応力分布を評価し、Fig. 4 に示すような模式図を得ている。このようにして酸化中の温度と試料が冷却されたときの温度差  $\Delta T$  により発生した熱応力は、 $\Delta T$  の増大とともに増加し、破断強度を起え、ついには酸化物が破壊、すなわち剝離に至る。

耐熱合金の酸化において、冷却後、外層酸化物が剝離

Table 2. Coefficients of thermal expansion (CTE) [After DEADMORE and LOWELL].

Phase	Temperature range, °C	Mean CTE $\times 10^{-6}$
$\gamma$ -Ni solid solution	25-1 200	18.6
$\gamma'$ -Ni <sub>3</sub> Al	25-1 200	18.6
$\beta$ -NiAl	25-1 200	19.5
$\alpha$ -Fe solid solution	25-1 200	15.8
TD-NiCrAl	25-1 200	19.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25-1 200	8.1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25-1 200	8.7
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	25-1 200	10
NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	25-1 200	10
NiO	25-1 000	17.1

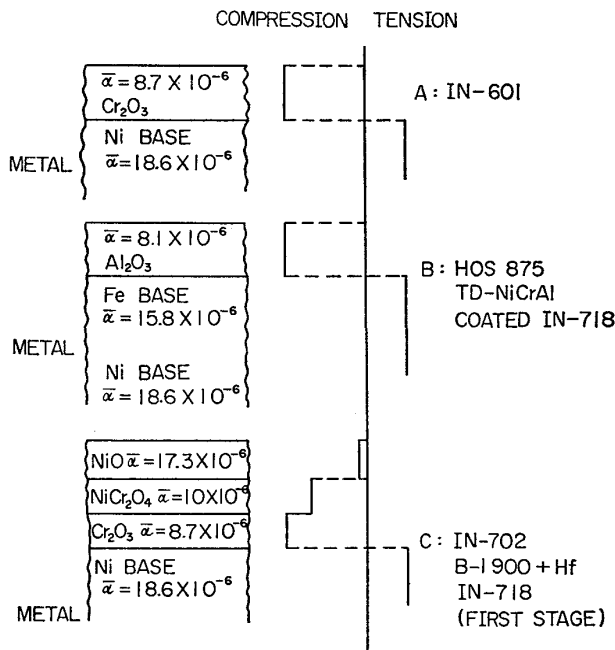


Fig. 4. Distribution of stresses after cooling from oxidizing temperature [After DEADMORE and LOWELL].

した試料表面を観察すると、しばしば合金/酸化物界面に多数のポイドが見られる。ポイドが存在すると、合金/酸化物界面の接合面積を減少させ、また、冷却過程で発生した熱応力はその部分に集中して、酸化皮膜に割れを発生するので、比較的小さな応力でも剥離する原因となる。一方、KUMARら<sup>46)</sup>が指摘しているように、熱応力の幾らかは合金の塑性変形や酸化物中の欠陥の存在によつて解放され、また、冷却中の剥離は酸化温度よりも低い温度で始まるので、温度差  $\Delta T$  はさきに採用したような値の半分位に小さくなり得る。したがつて、(5) または (6) 式の計算により、酸化皮膜を破壊するに十分なだけの熱応力が発生するとしても、冷却中に必ずしも剥離が起こるとは限らない。

金属および合金の高温酸化に際して、酸化皮膜中に発生する応力や皮膜の破壊に関連して、酸化物の高温における機械的性質が重要であるが<sup>46)47)</sup>、それについては、

近年、本間<sup>48)49)</sup>が詳しく解説している。

### 2.3.2 酸化皮膜の密着性向上

耐熱合金にとって酸化皮膜の剥離は致命的であるので、耐酸化性を向上するためには、第1の酸化速度の低減に加えて、皮膜の密着性を良好にすることが、第2の必要条件として挙げられる。TYLECOTE<sup>50)</sup>も指摘しているように、酸化皮膜の密着性は、体積比 ( $V_o/V_M$ )、表面粗さ、皮膜の厚さ、優先する拡散機構、熱膨張係数、酸化物の高温塑性変形能、合金/酸化物界面の形態、純度、雰囲気などによつて支配されるが、これらの諸因子はそれぞれ単独で効果を発揮するとは限らず、むしろ相互に関連し合つて影響するので複雑である<sup>51)~53)</sup>。

酸化後の金属上皮膜断面を顕微鏡で観察すると、金属/酸化物界面の性状には著しい差があり、ある場合には、皮膜がかなり厚くなつても、界面は平滑のままであるのに対して、また別の場合には、平滑さを欠き、金属の粒界に侵入しする傾向が強い。このようなことは皮膜の密着性にも影響しており、酸化皮膜の成長が金属イオンの外向拡散により、酸化物/酸素界面で進行する場合には、皮膜と金属素地との接触が失なわれる可能性が大きい。一方、酸素イオンの内向拡散により、金属/酸化物界面で皮膜の成長が行なわれる場合には、皮膜の密着性は良好であり、とくに活性元素を含む耐熱合金では、内部酸化が著しく、より凹凸の多い合金/酸化物界面が形成されて、後述する keying-on effect により密着性が保持されることが多い。また、金属イオンの外向拡散により成長する酸化皮膜中では、前項で述べたように、皮膜剥離の一因となるポイドが金属/酸化物界面に形成されるが、皮膜の成長は陽イオンの外向拡散のみによるとは限らず、同時に酸素イオンの内向拡散も起こり得ると思われる。イオン性固体中の粒界は陰イオンに対しては短回路になるといわれており<sup>54)</sup>、酸素イオンの大きさなどを考慮に入れると、酸素拡散に対しては酸化物粒界の寄与が大きいことが期待される。例えば、CZERSKI および FRANK<sup>55)</sup>によると、99.8% 純度の Ni の 1300°C における酸化では、酸化皮膜は主に粒界を通る酸素の内部侵入により成長し、Ni イオンの外向拡散による成長は、皮膜厚さの 30% のみであるという。高温酸化が進行しているとき、酸化皮膜の厚さが増すとともに、皮膜中に発生する応力が増大し、密着性は減少すると考えられるが、一方、金属イオンの外向拡散の場合は、ポイド形成により、金属/酸化物界面における応力は次第に減少し、これは酸素の内向拡散によつて相殺されることになる。

以上のように、合金/酸化物界面の形態、ポイド形成など、耐熱合金上の酸化皮膜の密着性を支配する因子の一部を取り上げてみても、酸化皮膜中の拡散過程と係わり合うことがわかる。したがつて、耐熱合金の耐酸化性向上が、基本的には、(i) 酸化速度、および (ii) 酸化皮膜の密着性の両面から達成されるとして、両者、さらに

それらに含まれる諸因子は、いずれも切り離して取り扱うことはできないものと思われる。しかしながら、以下、耐熱合金の耐酸化性における希土類元素の役割について、便宜上、(i)および(ii)の2点に注目して検討を加えることにする。

### 3. 希土類元素添加による酸化速度の低減

#### 3.1 酸化物中の拡散速度に及ぼす効果

##### 3.1.1 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 皮膜形成合金

Ni に Cr を添加すると、前章で述べた原子価制御の原理により、酸化速度は次第に増大するが、Cr 量がこの効果の限界量以上になると、酸化速度は逆に低下する。耐熱合金として代表的な Ni-Cr 合金では、Cr をより多量に加え、表面酸化物として NiO のほかに、スピネル型の  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  さらには  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を生成させる。Fe-Cr 合金でも同様で、表面に生成する酸化物層は、Fig. 5 に示すように、Cr 含有量によつてその構造を異にする<sup>60)</sup>。すなわち、Cr 量の増加とともに、FeO 層の下にスピネル型の複酸化物  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  [=  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  または  $\text{FeO} \cdot (\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ ] が生成し、FeO 層は薄くなつて、ついには消失する。さらに Cr 量が増加すると、 $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  層は薄くなつて下に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  層が生ずるようになり、Cr23% 以上では薄い  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  層のみとなつて、酸化速度は極めて小さい。このようにして、多量の Cr の添加は、その中の陽イオンの拡散速度が大きい NiO 層の形成を抑制するとともに、より緻密な構造を有し、イオンの拡散速度が小さいスピネル型の  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  や  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  さらには  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を生成させて、酸化速度を低下させる。したがつて、耐酸化性の点からは、均一なスピネル型複酸化物または  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  とくに後者の保護性皮膜を形成させること

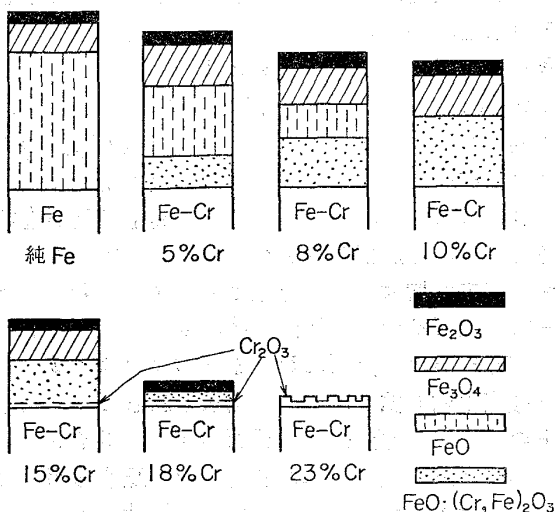


Fig. 5. Schematic representation of the scale structure formed on various Fe-Cr alloys at 1200°C in air [After MISHIMA and SUGIYAMA].

が必要である。

Ni-Cr 合金の酸化初期の段階では NiO と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が同時に生成するが<sup>57)~59)</sup>、GIGGINS ら<sup>60)</sup>によると 5~30%Cr 合金では外層酸化物として結晶粒界に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を、また粒界から離れたところに、外層酸化物としての NiO と内部酸化物としての  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を生成する。このような状態で、Cr は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の外層酸化物で覆われた領域、つまり粒界から  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が内部酸化物として存在する領域へと、合金中を横方向に拡散し、やがて連続的な  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  層を形成して、この  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  層が合金の酸化速度を支配するようになるという。いま、主要酸化物として  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  層を形成する場合の Ni-Cr 合金酸化の活性化エネルギーをみると、例えば、著者ら<sup>61)</sup>の 0~0.41%Ce を含む Ni-20Cr 合金では 49~60kcal/mol、RHEE および SPENCER<sup>62)</sup> の Ni-(Fe)-Cr 系超合金では 56.1~63.1kcal/mol などである。そして、これらの値は、表面酸化物として  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  のみを生ずる Cr 酸化の活性化エネルギー 59.4kcal/mol<sup>63)</sup>、および  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中の Cr イオンの自己拡散の活性化エネルギー 61.1kcal/mol<sup>64)</sup> によく対応している。さらに、SEYBOLT<sup>65)</sup> は Fe-20Cr および Fe-30Cr 合金の酸化において Pt マーカー実験を行ない、1000° および 1300°C では、表面酸化物  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の成長は、 $\text{Cr}^{3+}$  イオンがその中で酸化物/酸素界面へと移動することによることを示している。このようにして、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を主要な外層酸化物とするこれらの合金では、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中の Cr イオンの外向拡散により、酸化が進行するという考えが有力となる。

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  は NiO と同じ p 型半導体である<sup>66)</sup>が、希土類元素が固溶するとすれば、主に 3 価の陽イオン、あるいは一部の元素では 4 価の陽イオンの形で導入される筈である。電気的中性条件を考えると、3 価の場合は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中の陽イオン空孔濃度には変化がないが、4 価の場合はそれが増加することになる。著者ら<sup>61)</sup>は Ni-20Cr 合金の 1100°~1260°C における空气中初期酸化速度は、約 0.05%Ce の添加によりいくぶん増大することを認め、また、中山および富士川<sup>67)</sup>は Fe 酸化に対する Ce 添加の影響を調べて Fig. 6 の結果を得て、0.008%Ce 添加

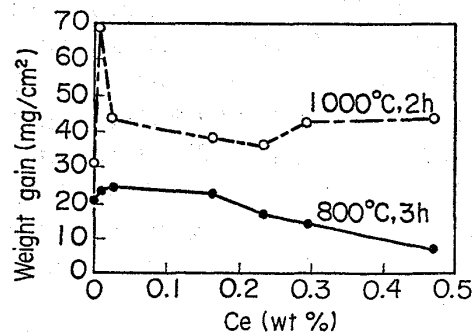


Fig. 6. Weight gain diagram of Fe-Ce alloys oxidized in air at 800°C for 3h and 1000°C for 2h [After NAKAYAMA and FUJIKAWA].

では酸化速度が急激に増加することに注目した。とくに大気圧程度の酸素圧下では、Ceが4価のイオンとなり得ることから、空孔の移動度の変化を無視すれば、いずれも原子価制御の原理による効果も考えられるとされている。一方、希土類元素の大部分は3価のイオンになるので、その場合は、空孔濃度、したがって、酸化速度には変化がないことになる。FELTEN<sup>68)</sup>はFe-25CrおよびFe-37.5Cr合金に3価のY, La, Gd, DyおよびErを微量(～2%)添加し、700°～1200°C, 100Torrの酸素中で酸化させたところ、すべての合金で放物線則に従ったが、添加元素の有無と種類により、酸化速度に大きな違いは認められなかった。

このように原子価制御の原理に基づくと、希土類元素の添加は酸化速度の低減には役立たないことになるが、耐熱合金の耐酸化性が希土類元素など活性金属の添加により改善されることは古くから知られている。例えば、HESSENBRUCH<sup>11)</sup>によると、電熱線用Ni-Cr合金へのCa, Ce, Thなどの微量添加は寿命値改善に極めて効果的であり、とくにCeの効果は顕著で、0.2%の添加により、1050°Cにおける寿命は約65hから10倍の650hに伸びたという。この効果は、後述する酸化皮膜の密着性向上によりもたされる割合が多いものとも考えられるが、HESSENBRUCH<sup>11)</sup>は上記の有効元素はいずれもイオン半径が大きく、酸化物のイオン空孔を塞いで、金属イオンの表面への拡散を妨げるとして説明している<sup>69)</sup>。

この考えはCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中のCrイオンの外向拡散についての原子価制御の原理では説明できないが、恐らく、格子欠陥の移動度を考慮に入れたものではないかと推察される。FRANCISおよびWHITLOW<sup>70)</sup>はFe-25Cr合金に1%Yを添加したが、1000°C, CO<sub>2</sub>中では内部酸化が起り、合金/酸化物界面で生成したY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相が表面酸化物の密着性を改善するとともに、Yの一部は成長中のCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜に優先的に導入され、その結果、Cr<sup>3+</sup>イオンの拡散速度、したがって酸化速度を減少させるとしている。著者ら<sup>61)</sup>のNi-20Cr合金に関する結果では、約0.05%Ceの添加により、酸化速度は前述のようにやや増加するが、さらに添加量を増すと、酸化速度は逆に減少するようになる。各合金の放物線酸化速度定数の温度依存性をFig. 7に、また合金組成をTable 3中に示す。この酸化速度の変化については、高Ce合金では、恐らくCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中の空孔移動度がCeの影響を多少受けてるといっても、一つの解釈であるとされている。

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中の拡散機構への希土類元素添加の効果は、原子価制御の原理に基づくイオン空孔濃度制御においては顕著でないことから、以上のように、イオン寸法効果を含めて、空孔移動度の点から検討する必要があるものと思われる。しかしながら、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中のCrイオンの自己拡散数は、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に2%CeO<sub>2</sub>または1%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加しても、ほとんど変わらないという報告もあり<sup>64)</sup>、今後、

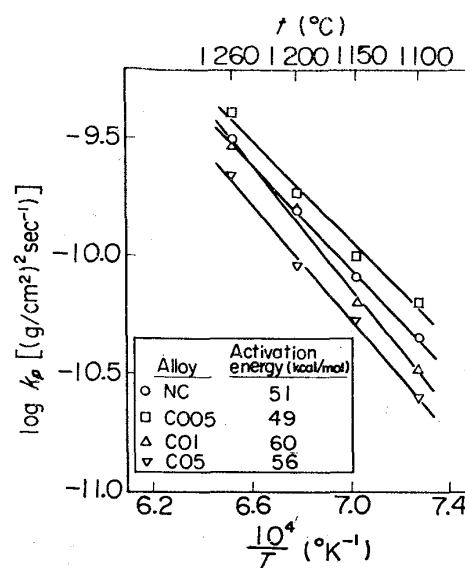


Fig. 7. Temperature dependence of parabolic rate constants for Ni-20Cr alloy and Ce-containing Ni-20Cr alloys [After AMANO, et al.].

Table 3. Chemical composition of alloys [After AMANO, et al.].

Alloy designation	Nominal composition (wt%)				Analysed composition (wt%)			
	Ni	Cr	Si	Ce	Ni	Cr	Si	Ce
NC	Bal.	20	—	—	Bal.	19.8	—	—
C 005	〃	20	—	0.05	〃	19.9	—	0.04
C 01	〃	20	—	0.1	〃	21.6	—	0.06
C 05	〃	20	—	0.5	〃	21.5	—	0.41
S	〃	20	1	—	〃	19.6	0.98	—
S C 005	〃	20	1	0.05	〃	19.6	0.96	0.008
S C 01	〃	20	1	0.1	〃	19.6	0.97	0.02
S C 05	〃	20	1	0.5	〃	19.4	0.99	0.34

多くの基礎的実験データの集積が望まれる。

### 3.1.2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜形成合金

Ni-Cr系やFe-Cr系耐熱合金の高温耐酸化性の点からは、保護性のあるCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をとくに最外層酸化物として形成させることが望ましく、このことは、Crを20%以上含有させたり、あるいは後に述べるように、希土類元素などを添加したりすることにより達成される。しかしながら約1000°C以上の高温では、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は酸化されてCrO<sub>3</sub>を生じ、これは蒸発しやすいので<sup>71)~76)</sup>、耐酸化性は十分とはいえない。一方、これらの合金に数%以上のAlを添加すると、Crよりも酸素との親和力が大きいAlは選択酸化を受け、表面酸化物は主にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>となる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>よりも保護性が大きく、酸化速度の低減に著しく寄与するとともに、蒸発の問題も伴わないので、酸化によつてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜のみを形成する耐熱合金はより好ましいことになる。Alは少量添加では内部酸化物として存在するが、添加量を増すと、Crと

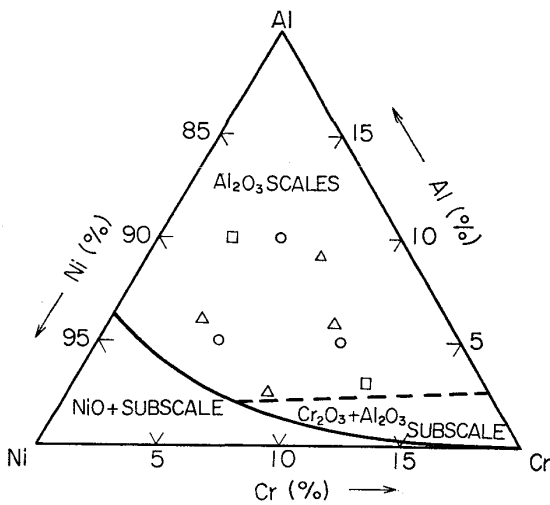


Fig. 8. Oxide map for the ternary system Ni-Cr-Al at 1200°C [After KUMAR, et al.].

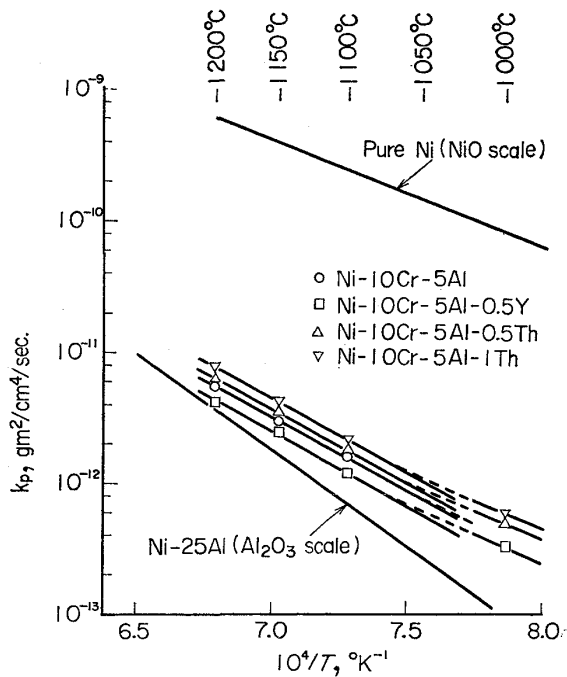


Fig. 9. Arrhenius plots for various alloys showing temperature dependence [After KUMAR, et al.].

Alの割合によつては、均一な $\text{Al}_2\text{O}_3$ 皮膜を形成する。そこで、Ni-Cr-Al系、Fe-Cr-Al系などの合金の3元組成図上に、生成する酸化層の組織を表わした“oxide map”を実験的に作成すると便利である。Fig. 8はKUMARら<sup>45)</sup>がKVERNESおよびKOFSTAD<sup>77)</sup>のデータも含めて、1200°CでNi-Cr-Al合金について求めたoxide mapである。

表面酸化物として $\text{Al}_2\text{O}_3$ を生成する耐熱合金の場合、マーカー実験によると、酸化後マーカーは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と気相との界面に存在すること<sup>78)79)</sup>が多いので、まず、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中の酸素イオン空孔を媒介とする酸素イオン

の内向拡散が考えられる。そして、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ をn型半導体とした場合<sup>66)</sup>の原子価制御の原理による効果は、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の場合とは逆になるはずである。一方、空気中のように比較的高い酸素圧の下では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ はp型半導体になるともいわれている<sup>80)</sup>。しかしながら、AlはCrと同じ3価のイオンとなるので、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ がn型、p型いずれであつても、大部分の希土類元素ではその添加効果が発揮されないことになる。Fig. 9はKUMARら<sup>45)</sup>がNi-10Cr-5Al合金、ならびにそれに0.5%Y、0.5および1%Thを添加した合金について求めた酸化速度定数の温度依存性を示すが、いずれの合金でも、主要酸化物は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ である。図によると、Yの添加は酸化速度を僅かに減少させており、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ に対する $\text{Y}^{3+}$ イオン添加の効果は、原子価制御の原理では説明できないが、KUMARらはYが $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中の空孔生成のエンタルピーを増加し、それによつて酸化速度が減少することは可能であるとしている。これに対して、Thは添加量の増加とともに酸化速度を増加させており、ThはAlより高原子価の4価をとり得るので、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ がp型半導体であるならば、 $\text{Th}^{4+}$ イオンの効果として妥当であることになる。

Fe-Cr-Al系など表面に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を生成する合金において、酸化はしばしば放物線則に従うが、放物線速度定数や酸化の活性化エネルギーの値は、これまで合金上酸化物としての $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の成長に対して与えられた値<sup>78)79)81)82)</sup>とほぼ一致したオーダーにある。Fig. 10はKUENZLYおよびDOUGLASS<sup>83)</sup>が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を生成する0.5%Y添加 $\text{Ni}_3\text{Al}$ の酸化速度定数を、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の自己拡散係数( $D_{\text{Al}}$ および $D_{\text{O}}$ )と比較して図示した中に、著者ら<sup>79)</sup>がFe-20Cr-4Alおよびそれに微量Ceを添加した合金について求めた放物線酸化速度定数を加えて示したものである。これらの温度依存性から得られた活性化エネルギーは、著者らのFe-20Cr-4Al(-Ce)合金で57~62kcal/mol、KUENZLYおよびDOUGLASSの

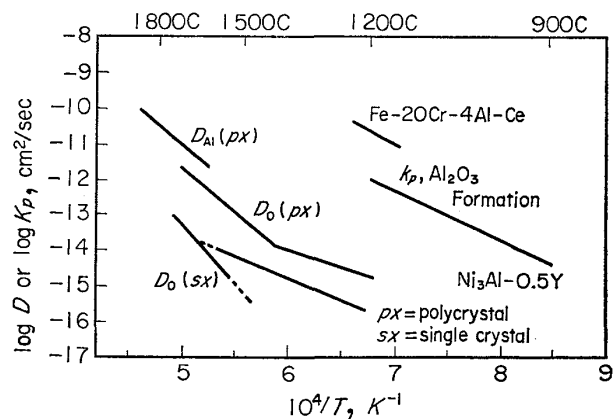


Fig. 10. Temperature dependence of diffusional processes in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [After KUENZLY and DOUGLASS, and AMANO, et al.].



Ni<sub>3</sub>Al-0.5%Y で 60.6kcal/mol であつた。PALADINO および KINGERY<sup>84)</sup> によると、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中の Al イオン拡散の活性化エネルギーは、1670°~1905°C 間で 114 kcal/mol であるのに対して、OISHI および KINGERY<sup>85)</sup> は単結晶中の酸素イオンの自己拡散について、1650°C 以上では固有の拡散係数値を示すとして 152kcal/mol、また、それ以下の温度では、不純物または構造に敏感な値として、例えば 57.6kcal/mol を得ている。また、多結晶 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中の酸素の自己拡散係数は、単結晶のそれよりも約 2 桁大きく、活性化エネルギーは約 1450°C 以上で 110kcal/mol、それ以下の温度では、恐らく不純物または構造に敏感なより低い値をとることを報告している。このように、単結晶よりも多結晶で拡散係数が大きく、また、低温側で活性化エネルギーが低い値をとるような変化の原因は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中の酸素の粒界拡散が支配的になることに帰せられている。したがって、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成合金のマーカ実験結果などを考慮すると、表面酸化物 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の成長は、粒界を通る酸素イオンの内向拡散により行なわれるとするのが有力であると思われる。なお、酸素の粒界拡散に及ぼす希土類元素添加の直接の影響は明らかでないが、結晶粒の大きさからの間接的效果は期待される。すなわち、生成する Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の結晶粒が大きいほど、結晶粒界は少なくなり、酸化速度は減少することになる。STRINGER ら<sup>86)87)</sup> は ~1%Y、または ~1.5%Hf を含む Co-10Cr-11Al 合金の高温酸化を研究したが、1100°C で連続酸化したときの 100h 後の重量増加を Fig. 11 に示す。これによると、Y 添加量の増加とともに酸化増量が減少するのに対して、Hf を添加すると、0.05% で最小速度を示した後、酸化速度は Hf 量とともに増加する。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中には Y、Hf は検出されず、結晶粒径の変化が重要であるとされている。

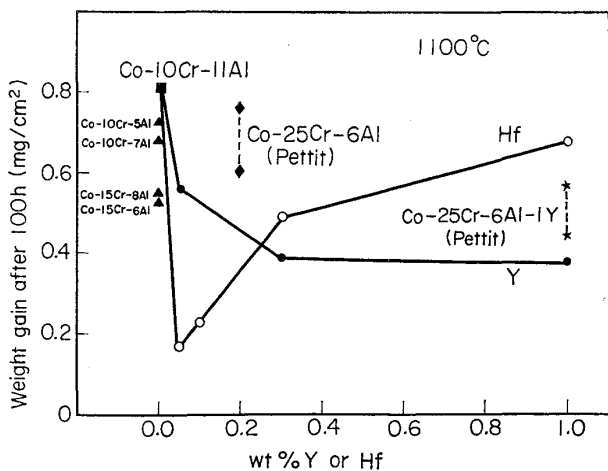


Fig. 11. Weight gain after 100h exposure at 1100°C as a function of alloy Hf or Y content of Co-10Cr-11Al alloys [After STRINGER, et al.].

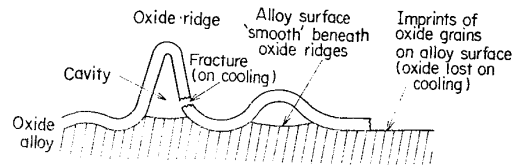


Fig. 12. Schematic representation showing main features of oxide-scale and alloy-oxide interface of yttrium-free Fe-27Cr-4Al alloy following cooling after oxidation at 1200°C for 24h [After GOLIGHTLY, et al.].

一方、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が大気圧酸素中で P 型の電気伝導を示すものとすれば、Al イオンの外向拡散も無視できるものではなく、酸素イオンの粒界内向拡散と競合しながら、α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 皮膜の成長が起るものと解される。次章で述べる皮膜の密着性に関連するが、GOLIGHTLY ら<sup>88)</sup> によると、Fe-27Cr-4Al 合金を 1200°C で酸化した場合、酸化物層は著しく凹凸をもつて発達し、Fig. 12 のように波打つて、合金から分離し、冷却の際には大きく剥離する。この現象は、酸化物粒界を内向拡散する酸素と、酸化物本体の格子中を外向拡散する Al とが、酸化物層中で反応し、そこで α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が横方向に成長することによるものとして説明されている。この合金に 0.023% Y を添加すると、凹凸は生じないので、α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の密着性は向上するが、これは外層酸化物中に Y が導入されると、その中の Al の拡散が抑制され、酸化物の成長は合金/酸化物界面で起るようになるので、横方向には成長しないことによると考えられている。

### 3.1.3 分散強化型合金

近年、ThO<sub>2</sub> や希土類酸化物の微粒子を Ni-20Cr 合金などの中に 1~3 vol% 程度分散させた、いわゆる分散強化型耐熱合金が開発されている。Ni-20Cr 合金は高温ではほぼ放物線的に酸化するのに対して、これらの分散型合金では、酸化時間の経過とともに、放物線則よりずれた、より小さい重量増加を示すようになり、ついには連続的に重量が減少して、その傾向は高温になるほど著しい。一例として、Ni-20Cr-2ThO<sub>2</sub> 分散型合金 (TDNiCr) を 100Torr 酸素中で酸化させたときの結果を Fig. 13 に示す<sup>89)</sup>。非分散型の Ni-20Cr 合金では、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の連続層が形成される前に、外層酸化物としてかなりの量の NiO および NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を生成するが、分散型合金では、Cr の選択酸化が促進され、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が主な外層酸化物となる。したがって、高温になるほど、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は CrO<sub>3</sub> に酸化されて蒸発し、重量減少を示す。このほか、分散型合金では、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層の成長速度が著しく低下すること、マーカ実験によると皮膜形成反応は合金/酸化物界面で進行すること、酸化皮膜の密着性が改善され、熱サイクル下の剥離が減少することなどの特徴がある<sup>90)</sup>。

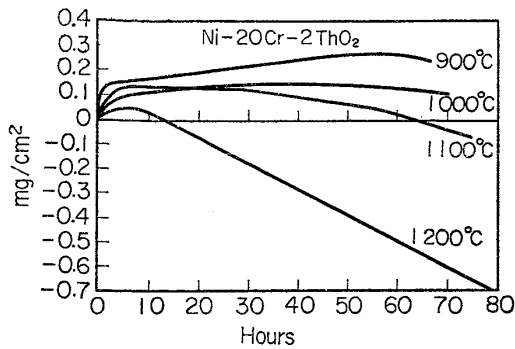


Fig. 13. Weight changes plotted as functions of time for Ni-20 wt% Cr-2ThO<sub>2</sub> oxidized in 100 Torr oxygen at temperatures from 900 to 1200°C [After WALLWORK and HED].

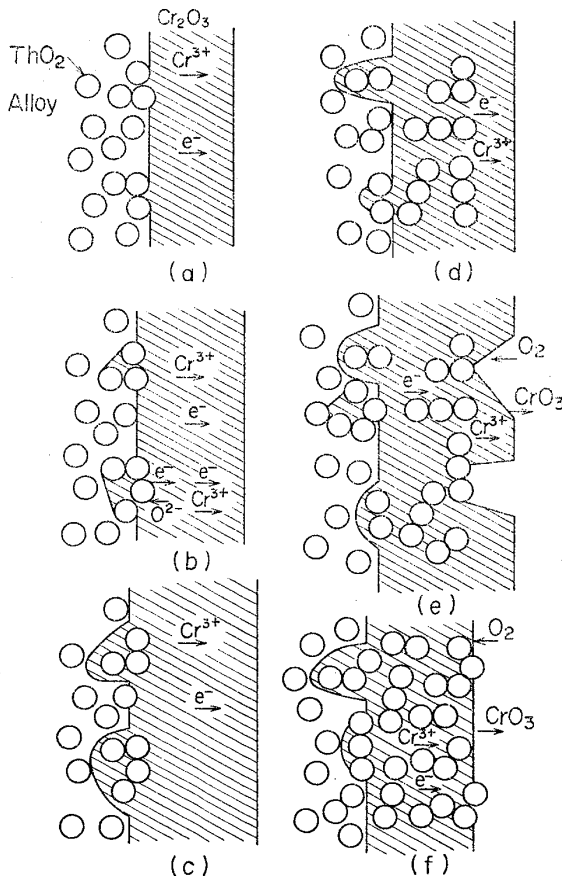


Fig. 14. Schematic representation of the model for the oxidation of Ni-20Cr-2vol% ThO<sub>2</sub> [After GIGGINS and PETTIT].

GIGGINS および PETTIT<sup>90)</sup> は 900°~1200°C, 0.1atm 酸素中で TDNiCr の酸化を研究し, Cr は選択的に酸化され, 生じた Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層成長の放物線速度定数は, 非分散型 Ni-20Cr 合金の場合よりもオーダーがおおよそ1桁小さいことを認め, Fig. 14 に示す酸化モデルを提出した. すなわち, (a)まず Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の薄層が Cr の外向拡散により生成するが, 合金/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面は ThO<sub>2</sub> 粒子で満たされるようになる. (b)その結果, これらの集合

した ThO<sub>2</sub> 粒子は, 合金から酸化物への Cr の移動を阻止するので, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/集合 ThO<sub>2</sub> 粒子界面の Cr の活量が低下し, 酸素の活量は増大する. このような状態では, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> がこの界面で解離し始めるが, ThO<sub>2</sub> 中の酸素の拡散は速いので (1100°C で  $D \approx 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ )<sup>92)</sup> 遊離した酸素は ThO<sub>2</sub> 中を拡散し, 粒子の下部に新たに Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を生成させる. 一方, 遊離した Cr は Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/酸化界面へと拡散し, そこでさらに Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を生成させる. (c)外層酸化物 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と ThO<sub>2</sub> 粒子下部の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の成長がともに続き, 解離反応により ThO<sub>2</sub> 下部に生成した Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は外層に合体する. (d)集合 ThO<sub>2</sub> 粒子に起因する内向成長と, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中の Cr の拡散による外向成長とにより, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層は2つの領域に分けられる. (e)外側領域の一部は, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の酸化による Cr<sub>3</sub>O の生成により消失する. (f)長時間の酸化後, ほとんどすべての外側領域は蒸発反応によつて消失する. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中の ThO<sub>2</sub> 粒子は, Cr の移行に有効な Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の断面積を減少することにより, 酸化速度を低減させる.

STRINGER ら<sup>90)</sup> は 3 vol% の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および CeO<sub>2</sub> を含む Ni-20Cr 分散型合金の酸化を, 900°~1200°C, 100 Torr 酸素中で研究したが, 分散粒子の効果は酸化物の種類によらず, TDNiCr の場合と同様であることを認めるとともに, つぎのような機構を提出した. すなわち, 合金表面上の分散粒子は Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の核形成点として選択的に作用するので, 隣接した Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 核間の距離は減少し, 横方向への成長によつて完全な Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層を形成するに要する時間を短縮させ, Ni を含む酸化物の生成が終了する. こうして, 分散型合金ではより急速に定常状態に達する. その後の酸化速度が非分散型合金の場合より小さい点については, 説明が容易ではないが, つぎのように考えている. 分散型合金上の酸化物の結晶粒径は, 非分散型合金のその 1/5~1/10 と小さく, 分散粒子が核形成点として作用することからも, 当然予測されたとおりであるが, 粒径は短回路拡散の通路となるので, 粒径の減少とともに, 酸化は加速される筈である. しかしながら, 既に述べたように, イオン性固体における粒径は, 陽イオンに対してではなく, 陰イオンに対する短回路となるとすると<sup>94)</sup>, 非分散型合金上の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層の成長において, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中の Cr の移動の短回路拡散通路となるのは粒径ではない. すると, 粒径に代わるものとして転位が挙げられるが, 転位が陽イオンの短回路拡散通路となり得ることは,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ひげ結晶などの成長で認められている<sup>93)</sup>. そこで, もし, 結晶粒径が堆積している転位間の距離以下に減少するならば, 単一の転位は結晶粒内で安定ではなくなり, 粒径に移動して, そこで陽イオン拡散通路としての役割を終了する. したがつて, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中の Cr の短回路拡散通路が転位群であるとするならば, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の結晶粒径がある限界の大きさ以下になると, 通路の密度は減少し, それによつて拡散速度が減

少することになる。

後にも述べるように、耐熱合金に添加された希土類元素などの活性金属は、高温酸化に際して選択的に酸化物を生成し、その後の酸化挙動に影響を及ぼす。したがって、以上の分散強化型耐熱合金の酸化において、分散粒子が短回路通路を塞いだり、あるいは取り除くことにより、酸化速度を低減させるという役割を検討することは有意義なものと思われる。

### 3.2 合金中の拡散速度に及ぼす効果

前節の酸化物中の拡散に対して、合金中の拡散に及ぼす希土類元素添加の効果を検討した説もある。とくに、合金中の拡散を促進して、保護性皮膜をできるだけ速やかに形成させることができれば、その後の酸化速度は減少するというのが一つの考え方である。HORN<sup>94)</sup>はNi-Cr合金に約0.2%のCa, Ce, Ta, Zr, TiまたはNbを添加して、1200°Cにおける酸化寿命が、添加元素の原子半径にほぼ比例して増加することを見出した。そして、希土類など原子半径の大きな元素は、合金の結晶格子を膨張させ、Crの拡散を促進して、表面におけるCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜の形成を迅速にするものと考えた。WENDEROTT<sup>95)</sup>はNi-20Cr合金に0.1%Ceを添加すると、Ceは酸化によりCeO<sub>2</sub>として合金中で格子を膨張させ、Crの拡散速度を増大させているが、1200°Cにおける拡散係数は、Ce無添加合金における値よりも大きく、酸化寿命値にはほぼ比例した増加を示した。FLEETWOOD<sup>96)</sup>は5 vol%のThO<sub>2</sub>を分散させたNi中へのCrの拡散を調べたが、20%Crにおける拡散係数は非分散型のNiおよびNi-20Cr合金における値よりも大きく、また活性化エネルギーは小さいことが示された。分散強化型合金では拡散が速いというこの結果の原因は、転位と亜粒界の密度が非常に大きいことに帰せられている。しかしながら、SELTZERおよびWILCOX<sup>97)</sup>によると、分散酸化物粒子は一般にCrの拡散を促進せず、熱処理による合金構造と粒径の変化が、拡散データの相違となつて現われるという。

一方、KVERNES<sup>98)</sup>はNi-9Cr-6Al合金に0.7%までのYを添加して、800°C~1200°Cにおける酸化挙動を調べたが、0.2%までのY添加でも耐酸化性が著しく改善され、酸化皮膜の成長速度は漸近的にはほぼ零に至つた。このような合金では、直径0.1~0.3μmのオーダーの細網状の亜結晶粒が形成されていたが、表面へのAlの拡散が亜粒界界によつて促進され、連続したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>保護性皮膜を優先的に形成するものとして説明されている。

そのほか、中村<sup>99)</sup>はFe-15Cr合金に0.05%前後のY, La, またはCeを添加すると、900°C~1200°Cにおける初期酸化速度は増加したが、全体としての重量増加は最終的に少なくなることを報告している。そして、合金/酸化物層界面近くのCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中に希土類元素の濃縮が

検出されたことから、つぎのような機構を提出している。すなわち、希土類元素の原子半径はFeやCrのそれよりも大きいので、合金/酸化物界面で合金中には内部応力を生じ、酸化物の生成を促進する。その結果、これらの酸化物のまわりの格子は応力場の中にあるが、高温であるので、合金中の空孔はこの部分に移動し、応力のいくらかを解放することができる。これらの空孔はCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>生成の核発生点として作用し、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が希土類元素酸化物を囲むようになる。

著者ら<sup>100)</sup>は希土類元素の種類による耐酸化性改善の差異を知るために、Ni-20Cr-1Si合金に0.4%前後のSc, Y, LaまたはErを添加して、1000°C~1250°C、空気中における酸化挙動を調べたが、原子半径が最小のScでは酸化皮膜の剥離が起り、酸化増量も最大であつた。これに対して、原子半径最大のLaでは剥離が認められず、酸化増量は最小であつた。この結果は、皮膜の密着性の問題と関連させて検討する必要があるが、原子半径が大きい原子ほど、合金中の内部応力が高く、保護性Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜の形成が促進されること、あるいは合金中では空孔と複合体を形成しやすいので拡散が遅くなり、その後のCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜成長が抑制されることなどによつて説明できるのではないかと思われる。なお、Table 4に関連ある元素の原子半径を示しておく。

### 3.3 その他の効果

希土類元素は活性で酸化しやすいので、その酸化物、あるいはそれを含む複酸化物を生成し、拡散障害層となるという考え方がある。SEYBOLT<sup>103)</sup>はCrに5 vol%のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加して、酸化速度がかなり減少することを認めたが、これは複酸化物YCrO<sub>3</sub>の層が金属/酸化物界面に形成され、障壁層となつて、成長しつつあるCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜中のCr<sup>3+</sup>イオンの拡散を減少させることを示唆するものであるという。また、中山および富士川<sup>67)</sup>は0.008~0.470%Ceを添加したFeの酸化を研究し、0.008%Ce添加による酸化増量の急激な増大は、原子価制御の原理に基づくものと解しているが、それに以上のCe添加ではCe量とともに酸化増量が減少し、酸化物最内層としてCeFeO<sub>3</sub>が層状に生成することを認めている。希土類元素(R)の添加により、R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やRCrO<sub>3</sub>

Table 4. Radii of metallic atoms.

Element	Atomic radius (Å)
Sc	1.641
X	1.803
La	1.877
Ce	1.824
Er	1.758
Ni	1.244
Fe	1.260
Cr	1.267
Si	1.316
Al	1.429

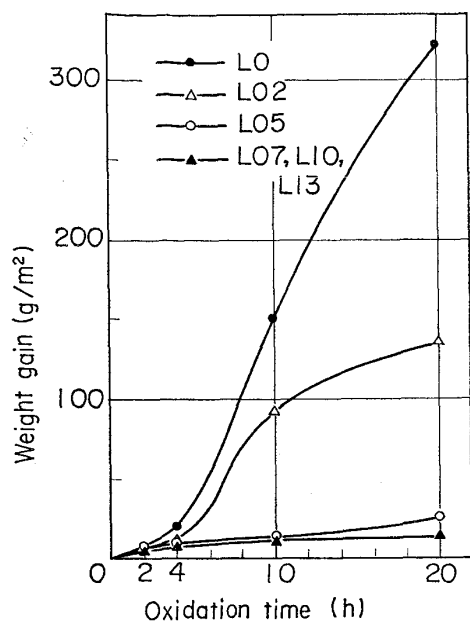


Fig. 15. Isothermal oxidation of Fe-20Cr-La alloys in air at 1000°C [After NAGAI, et al.].

などが内部酸化物として生ずることは、FELTEN<sup>68)</sup>によるほか、多く報告されているが、それらは皮膜の密着性に大きく関与する。

そのほか、永井ら<sup>104)</sup>は Fe-20Cr 合金に約 1.3% までの La を添加して、1000°C、大気中での酸化実験を行ない、Fig. 15 に示すような酸化増量曲線を得ている (L0 は La 添加量 0, L02 は 0.2%, L13 は 1.3% などを表わす)。La が 0 および 0.2% の場合、4 h 以降では初期の放物線則よりはるかに急激な重量増加を示し、X 線回折によると、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  とスピネル相  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  からなる厚い酸化皮膜の形成を伴っている。急激な酸化増量を示す直前の 4 h では、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  相がかなり残存しているが、著しい酸化増量を示す長時間後には認められない。一方、La 0.5% 以上の場合は、長時間酸化においても  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が存在しており、上記の激しい現象は抑制されている。いずれの酸化試料においても、 $\text{La}_2\text{O}_3$  および  $\text{LaCrO}_3$  は検出されず、また、合金素地と酸化皮膜との界面に、拡散や反応の障壁となり得るような相の存在は全く認められなかつたという。さらに、合金表面の Cr 濃度の低下傾向は、La 添加量によりほとんど変化せず、原子半径が極めて大きい La を添加しても、Cr の拡散が促進されている様子は全く見られない。このようなことから、耐酸化性向上に及ぼす La 添加の効果をつぎのように説明している。すなわち、酸素との親和力が Cr よりも大きい La が  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を主成分とする表面酸化物中に固溶することにより、表面酸化物の解離酸素圧が低下して化学的に安定化する。その結果、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  相から Fe イオンの拡散速度の大きいスピネル相への反応過程は抑制され、良好な耐酸化性を示す。

永井ら<sup>105)</sup>はさらに Fe-20Cr 合金に約 0.7% の La、

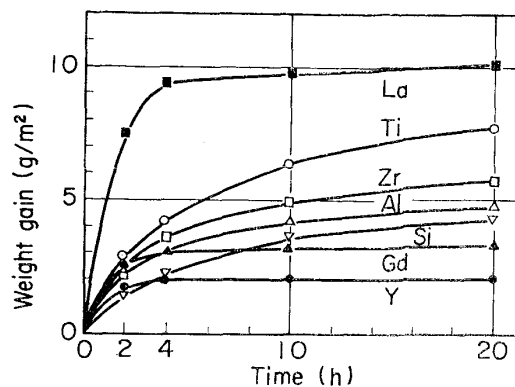


Fig. 16. Isothermal oxidation of Fe-20Cr-0.7M alloys in air at 1273K [After NAGAI, et al.].

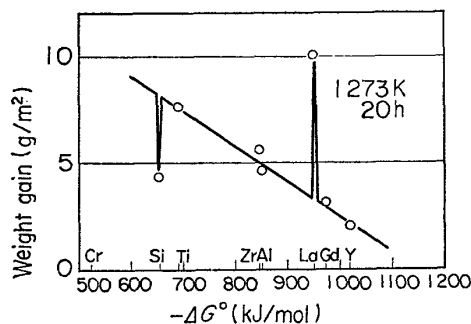


Fig. 17. Weight gains of Fe-20Cr-0.7M alloys oxidized in air at 1273K for 20h versus standard free energies of formation of oxides [After NAGAI, et al.].

Gd, Y, Ti, Zr, Al または Si を添加し、大気中、1000°C で酸化実験を行なつて、Fig. 16 に示す酸化増量曲線を得ている。Ti, Zr, Al, Si 添加の場合は、ほぼ放物線則に従うが、酸素との親和力が極めて大きい La, Gd, Y 添加の場合は、初期に大きく重量を増加した後、僅かしか増量しない。Fig. 17 は 20h 後の重量増加量と酸化物生成の標準自由エネルギー  $\Delta G^\circ$  との関係プロットしたものであるが、La および Si を除き、添加元素の耐酸化性改善に及ぼす効果は、酸素との親和力の大小に密接に関係していることがわかる。La 添加の場合を除いて、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{YCrO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  などから成る内部酸化層が観察されるが、添加元素は表面酸化皮膜  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  に固溶して、前述のように安定化するとともに、その低下した酸素圧下で形成した分散酸化物粒子密度の高い内部酸化層が、拡散の障壁となつて酸化を抑制するという。

#### 4. 希土類元素添加による酸化皮膜密着性の改善

##### 4.1 内部酸化物による酸化皮膜の楔どめ効果

酸化皮膜の密着性の改善に対して提案されている代表

的な機構は、表面の保護性酸化物が内部酸化物によつて機械的に楔どめされたり (mechanical keying) あるいは釘づけされる (pegging) 作用である. LUSTMAN<sup>106)</sup> は3種の Ni-Cr 合金について 1178°C まで 7.5 min 間隔のサイクル酸化を行ない、1529 サイクル後の試料の断面を観察した. その結果, Zr, Ca および Al を含まず, Si が 0.30% と少ない合金では, 酸化が最も激しく, 寿命値は最小であつたが, 合金/酸化物界面は平滑であつた. つぎに Si は 0.30% で, Zr 0.05%, Ca 0.029%, Al 0.08% を含む合金では, 酸化速度と寿命は3種の間で, 酸化物がいくぶん内部へ侵入していた. X線回折によると, この両合金上の酸化物層を構成しているのは, NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> であつた. それに対して, Si 1.39%, Zr 0.10%, Ca 0.024%, Al 0.07% を含む合金は, 最小の酸化量と最大の寿命を示し, 主要酸化物は Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であつたが, かなりの内部侵入がみられた. そして, このような内部侵入の傾向は, 連続酸化の場合も観察された. 生成酸化物の全重量に対するサイクル試験中に剝離した酸化物量の割合は, 内部酸化深さが小さく, 重量減少が大きいほど増加した.

上記の現象に対する LUSTMAN の解釈を要約するとつぎのようになる. 合金/酸化物界面における合金から酸化物中への金属イオンの通過が, 酸化物から合金中への酸素の拡散に比して, 相対的に速いならば, 界面の合金中への移動は十分に速く, 著しい内部酸化は阻止されるであろう. しかしながら, 希土類元素またはアルカリ土類元素の添加により, 金属イオンが酸化物中へ流入し, あるいは酸化物中を容易に通過するのを妨げるような障壁が形成されると仮定するならば, 酸素はかなりの深さまで合金素地中に侵入し, 内部酸化が大きいほど, 金属イオンの外向拡散は限定されると考えられる. このような内部酸化物の存在は, 酸化物を合金に楔どめして, サイクル酸化の際の剝離, したがつて, 合金の酸化を減ずる傾向がある. なお, 連続酸化においては, 内部酸化は全体としての酸化速度にあまり影響しない.

ここで, もし金属イオンが酸化物層中を自由に移動できるものとする, 酸化物層の全体的な組成は地の合金組成に近づく傾向がある. しかしながら, 添加元素の効果により, 前述の障壁が形成され, 金属イオンの酸化物相中への移動が抑制されると, 地の合金中への酸素の拡大が優先的となる. その結果, 内向拡散する酸素は合金と反応して, その組成の合金と接して最も安定な酸化物相の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を析出する. さらに酸化が続くと, この相は外層酸化物中にとり込まれる. こうして, 著しい内部酸化を示す合金は, 優先的に Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から成る酸化物層を形成する.

FELTEN<sup>68)</sup> によると, Fe-25Cr および Fe-37.5Cr 合金に Y, La などを添加しても, 前述のように酸化速度に差違は認められなかつたが, 1000°C 以上は酸化物層の

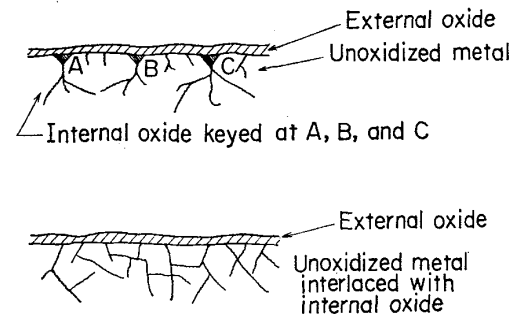


Fig. 18. (a) Oxide formation expected if keying mechanism were important, and (b) oxide formation found in alloys containing yttrium [After FELTEN].

密着性が改善されたという. また, 全合金上に生成する表面酸化物は主に Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であつたが, 希土類元素(R)を含む合金では, 1000°C で R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1200°C で RCrO<sub>3</sub> を主とした内部酸化物が粒界に形成される. FELTEN によれば, 内部酸化物が外層酸化物を合金に楔どめ(Key)するという LUSTMAN<sup>106)</sup> の機構は, Fig. 18(a) のように図示される. また, その代わりとして, 細い繊維状の網目組織のみが, 同図(b)のように見出だされるというが, 内部酸化物と外層酸化物の間にできた多数の微小接点, 上記のタイプの合金の酸化皮膜の密着性に関連するのではないかとされている.

その後, FRANCIS および WHITLOW は Fe-25Cr および Fe-25Cr-5Al 合金に 1%Y<sup>70)</sup> を, また 20Cr-25Ni-Nb 安定化オーステナイト鋼には 0.7%Y<sup>107)</sup> をそれぞれ添加し, CO<sub>2</sub> 中での高温酸化を研究したが, 合金中の溶解度を越えた Y は, 前二合金では YFe<sub>9</sub> として合金素地の粒界に, また Nb 安定化鋼では Y(Ni, Fe)<sub>9</sub> としてオーステナイト素地中に, それぞれ析出し分散していることが認められた. この Y は内部酸化して, 合金/酸化物界面の近傍に Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を生成し, 保護性表面酸化物の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を合金に締めつける形で, 皮膜密着性, したがつて耐酸化性を改善しているという. ANTILL<sup>108)</sup> からも 20Cr-25Ni-Nb オーステナイト鋼および 15Cr-4Al フェライト鋼中で, Y は YNi<sub>5</sub> または YFe<sub>9</sub> という金属間化合物粒子として合金相中に無秩序に分布しており, これらの Y が主に粒界で選択的に酸化して, 表面酸化物の密着性向上に寄与することを報告している.

このように, 耐熱合金に希土類元素のような活性金属元素を添加すると, それらは酸化物生成の標準自由エネルギーが極めて負に大きいので, 合金/酸化物界面で選択的に酸化して, 内部酸化物を形成する傾向が強い. このような内部酸化物は合金素地中に侵入しており, 合金粒界や酸化皮膜下部に筋状に観察されることが多いが, 多量で, また侵入が深ければ, 保護性外層酸化物を楔どめしたり, 釘づけしたりする作用をもつものと考えられ

る。それに加えて、例は後に述べるが、内部酸化物の生成によつて、非常に不規則な、入り組んだ (convoluted) 合金/酸化物界面が発達し、合金と保護性酸化皮膜とがかみ合わされたような状況が作り出される。

以上の合金/酸化物界面における内部酸化物の作用は、総称して“key-on effect”ともよばれ、耐熱合金の高温酸化において、保護性酸化皮膜の合金素地への固着により耐酸化性を向上させる機構として、近年、多くの研究で提唱され、枚挙にいとまないほどである。ただし、内部酸化物の生成は、この作用においてのみ、単独に効果を発揮するとは限らず、さきに前章で述べた酸化速度の低減、さらには次節で述べるポイド形成阻止による皮膜密着性改善などにも寄与して、複合的に効果を示すものと考えられる。なお、耐熱合金に添加された希土類元素は、少量、恐らく0.1%程度以下では合金中に固溶しているが、それ以上で溶解度を超すと、その分は前出のような金属間化合物の第2相粒子として析出、分散し、この中の希土類元素が選択的に内部酸化して重要な役割を演ずると考えるのが妥当と思われる。

## 4.2 ポイド形成阻止による効果

### 4.2.1 酸化中ポイドの成因

耐熱合金の酸化において、冷却後、外層酸化物が剝離した試料表面を観察すると、しばしば合金/酸化物界面に多数のポイドが見られる。ポイドが存在すると、冷却過程で発生した熱応力がその部分に集中し、割れを発生させて、表面酸化物の剝離に至るものと考えられる。そこで、ポイド形成の主な原因とされている過剰空孔の凝集をできるだけ阻止する必要があるが、まず、合金酸化中のポイドの成因を検討してみよう。

保護性酸化皮膜として  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を生ずる耐熱合金では皮膜の成長は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中の  $\text{Cr}^{3+}$  イオンの外向拡散により、酸化物/酸素界面において行なわれ、それは  $\text{Cr}$  イオン空孔を媒介とする。したがって、空孔は内方に移動し、合金/酸化物界面の酸化物側で凝集してポイドに発展し、皮膜の剝離に至る可能性が大きい。これに対して、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  皮膜を優先的に形成しても、分散強定型合金では剝離は起こらないが、前章で述べたように、その機構は種々提案されていても、結果的には、合金/酸化物界面で皮膜形成反応が進行する<sup>9)</sup>ためであると思われる。

一方、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を生ずる耐熱合金では、前述のようにマーカー実験および酸化の活性化エネルギー値の検討から、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  皮膜の成長は  $\text{Al}^{3+}$  イオンの外向拡散よりも粒界を通る酸素イオンの内向拡散により、合金内部へ向かつて行なわれるとするのが有力である。したがって、この場合は合金/酸化物界面近傍におけるポイド形成を説明できない。一方、TIEN および PETTIT<sup>78)</sup> は Fe-25Cr-4Al 合金上に生成した  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の剝離は、合金/酸化物界面におけるポイドの生成によつて起こると報告している。また、著者ら<sup>79)</sup>は Fe-20Cr-4Al 合金の酸化

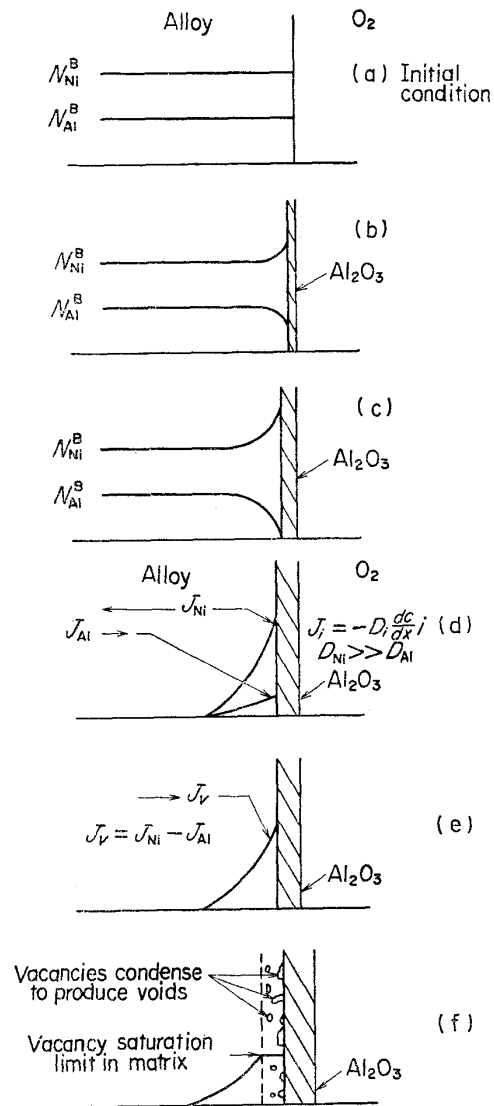


Fig. 19. Diffusional characteristics in  $\text{Ni}_3\text{Al}$  during the selective oxidation of aluminum [After KUENZLY and DOUGLASS<sup>83)</sup>].

後、剝離酸化物を取り除いた合金の粒界に沿つてポイドが存在することから、合金/酸化物界面の主に合金粒界部分からの剝離を示唆している。

そこで、KUENZLY および DOUGLASS<sup>83)</sup> が  $\text{Ni}_3\text{Al}$  について、また KUMAR ら<sup>45)</sup> が Ni-10Cr-5Al 合金について、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  層を生成する高温酸化過程におけるポイド形成に対して提出した機構を適用すると、実験結果が説明できる。すなわち、Fig. 19 は  $\text{Ni}_3\text{Al}$  の Al が選択酸化を受けつつあるときの拡散過程を図示したものであり、ここで  $N_{\text{Ni}}^B$  および  $N_{\text{Al}}^B$  はそれぞれ合金中の Ni および Al のバルク組成である。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  層を選択的に生成する Fe-Cr-Al および Ni-Cr-Al 合金などにおいて、Al が選択酸化を受けて  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を合金表面に生成すると、酸化皮膜直下の合金相には Al の欠損部が生じ、この部分で Fe, Ni, Cr などは相対的に濃度を増す。

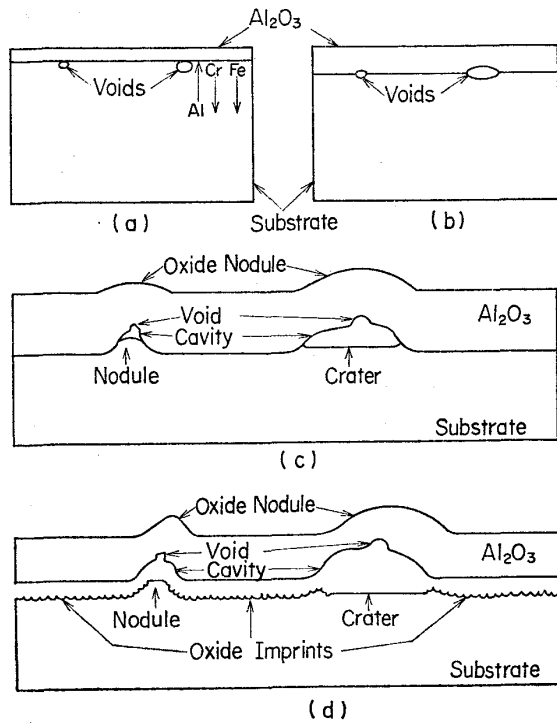


Fig. 20. Schematic representation of the mechanism proposed for oxide spallation as a result of void formation [After TIEN and PETTIT].

そこで、それぞれ濃度勾配に従って、合金相中を Al は酸化皮膜に向かつて、また他の元素は合金内部へと移動する。Table 4 より明らかなように、Al の原子半径は Fe, Ni, Cr のそれよりも大きいので、合金中の拡散速度は恐らく Al のほうが他よりも小さく、各金属原子の流束を  $J_{Fe}$ ,  $J_{Ni}$ ,  $J_{Cr}$ ,  $J_{Al}$  で表わすと

$$J_{Fe} \text{ (または } J_{Ni}) + J_{Cr} > J_{Al} \dots\dots\dots (7)$$

となる。この互いに逆方向の流束の差が、合金素地から合金/酸化物界面に向かつて

$$J_v = \{J_{Fe} \text{ (または } J_{Ni}) + J_{Cr}\} - J_{Al} \dots\dots\dots (8)$$

だけの正味の空孔の流束  $J_v$  を生ぜしめる。合金中の転位や粒界はこれらの空孔の消滅場所として作用するが、それらによつて処理しきれなかつた過飽和分の空孔は凝集して、Kirkendall ボイド形成の原因となる。

TIEN および PETTIT<sup>(78)</sup> によれば、合金/酸化物界面のボイドは、Fig. 20(a) に示すように、最初は合金側に形成されるが、最後には同図 (b) のように、 $Al_2O_3$  層中に部分的にとり込まれるようになる。その理由は、ボイドでは酸化物と合金の接触がないので、酸化物の内方への成長が、ボイドから離れた所よりも少ないからである。ボイドは空孔の流入によつてさらに成長する。酸化が進行すると、酸化物中で発達した圧縮応力が界面に作用し、ボイドが応力集中点となつて、(c) のように、合金と酸化物とがその部分でさらに深く分離して、空洞 (cavity) を生ずる。同時に、合金素地の表面は変形して、こぶ (nodule) 状またはクレーター (crater) 状の部分形成する。 $\alpha-Al_2O_3$  層は彎曲し、それによつて内部

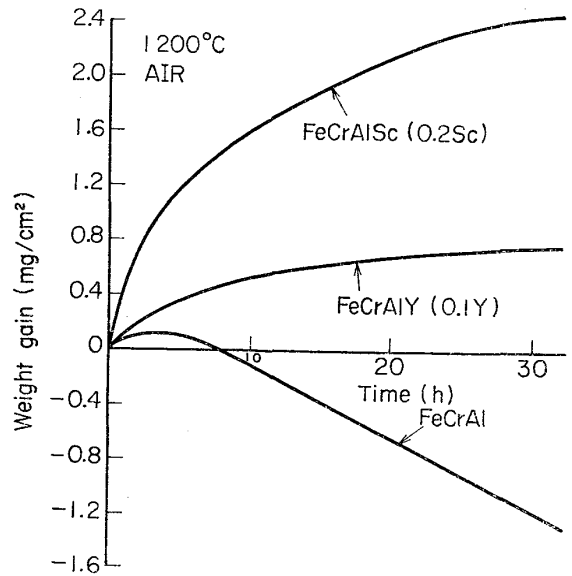


Fig. 21. Typical cyclic oxidation curves (2h cycles) of Fe-Cr-Al (-Sc or Y) alloys at 1200°C in air [After TIEN and PETTIT].

応力のいくらかは除去されるが、割れが発生しないので、保護性を維持している。しかしながら、Fe-25Cr-4Al 合金などを酸化温度から室温に冷却すると、大きな熱応力が発生し、局部的に応力が集中している空洞部で酸化物の剝離が始まる。剝離は合金/酸化物界面に沿つて伝播し、(d) のように、酸化物粒子の痕跡を合金素地表面上に残す。

4.2.2 ボイド形成阻止と皮膜密着性の改善

上記の過程で合金/酸化物界面に形成されたボイドが表面酸化物の剝離をもたらすものとすれば、ボイド形成の原因となる空格子点の凝集をできるだけ阻止する必要がある。TIEN および PETTIT<sup>(78)</sup> は Fe-25Cr-4Al 合金に 0.01~1.0% Y または 0.2% Sc を添加すると、Fig. 21 に示すように、1200°C サイクル酸化において、表面酸化物  $Al_2O_3$  の密着性は著しく向上することを認めた。0.01% Y 合金では、突き出た内部酸化物も存在せず、さらに、無添加合金で見られる合金/酸化物界面のボイドは認められなかつた。0.1% Y 合金では酸化物から合金中へ  $Y_2O_3$  や  $YAlO_3$  が突き出ており、1% Y 合金でも同様であつたが、両合金とも Y を含む金属間化合物が析出しており、これが選択酸化したものである。一方、Sc 添加合金では、0.2% Sc でも金属間化合物の析出が認められたが、この铸造合金を真空焼なましをすると、ほとんど単一相となつた。したがつて、この Sc 添加合金および 0.01% Y 合金では、Sc および Y がそれぞれ溶解度を超えておらず、合金中に固溶しているものと思われる。そして、Sc 添加合金でも初期を除いては、0.01% Y 合金と同様に、突き出た酸化物が存在せず、ともにボイドも認められないことから、酸化皮膜の密着性を改善する有力な機構として、釘づけ効果は除外された。その結果、

Table 5. Chemical composition of alloys  
[After AMANO, et al.].

Alloy	Intended composition	Analyzed composition (wt%)			
		Fe	Cr	Al	Ce
A	Fe-20 Cr-4 Al	Bal.	19.2	3.7	—
B	Fe-20 Cr-4 Al-0.0 Ce	〃	19.2	3.8	0.01
C	Fe-20 Cr-4 Al-0.1 Ce	〃	19.2	3.9	0.04
D	Fe-30 Cr-4 Al-0.5 Ce	〃	19.0	3.8	0.37

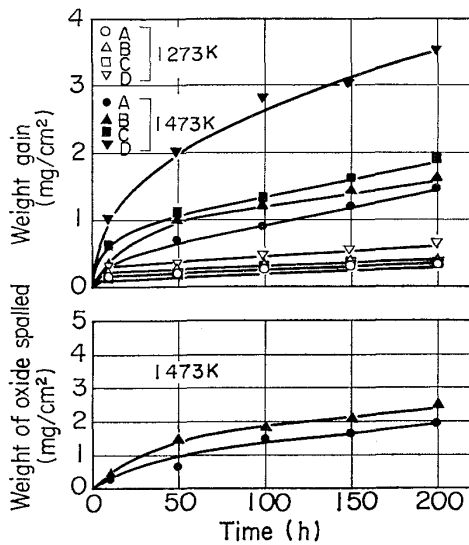


Fig. 22. Isothermal oxidation of Fe-20Cr-4Al base alloys in air at 1000°C and 1200°C  
[After AMANO, et al.].

YやScの添加は、(i)過剰の空孔との間の一種の複合体の形成、あるいは(ii)空孔の消滅場所となる内部酸化物粒界の形成、のいずれかにより、剥離の原因となるポイド発生を抑制するものと考えられる。

(i)については、YやScのような大きな原子の固溶に伴うひずみエネルギーは、過剰空孔と複合体を形成することにより減少するので、添加元素は有力な空孔消滅場所となり得るとして説明されている。また(ii)については、YもScも含まないFe-25Cr-4Al合金に $\text{Al}_2\text{O}_3$ の微小粒子を分散させると、表面酸化物の密着性が向上することから、内部酸化物を空孔消滅場所とする考え方をTIENらは支持している。TIENおよびRAND-110)はNi-12Al合金の1200°C酸化において、0.2%Yの添加はポイドの形成を著しく減少させ、表面酸化物の密着性は著しく改善されることを報告している。そして、YはAlよりも約25%、またNiよりも約45%も原子半径が大きいので、空孔を強く引きつけることが期待できるとして、Y添加の効果を(i)の機構に帰している。

著者ら<sup>79)</sup>はTable 5に示すFe-Cr-Al合金の大気中の酸化実験を行ない、Ce添加の効果を調べたが、1000°Cおよび1200°Cにおける酸化増量と冷却後の剥離酸化物量を図示するとFig. 22のようになる。Ce無添加および0.01%Ce含有合金では、冷却中に表面酸化物 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が剥離したが、剥離は酸化初期には合金粒界の交差点で起こり、ついで粒内へと拡がった。合金/酸化物界面にはとくにポイドの形成が認められ、表面酸化物の剥離の原因はこのことに帰せられた。この0.01%Ce合金では、Ceは合金中に固溶していると考えられ、酸化速度がCe無添加合金よりも大きいことから、Ce原子の占める格子点近傍が活性で、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成と成長が促進されるものと解される。また、表面酸化物の剥離量は0.01%Ce合金のほうがやや大きい、これは単に酸化増量の差によるものと考えられる。これに対して、0.04%および0.37%Ce含有合金では剥離は観察されなかつたが、酸化速度はCe量の増加とともに増大し、とくに0.37%Ce合金は他に比して著しい。TIENおよびPETTIT<sup>78)</sup>はFe-25Cr-4Al合金に0.2%Sc、または0.1%および1%Yを添加すると、酸化皮膜の成長速度がより大きくなると述べているが、これは酸化によつて合金中に突き出して生じた $\text{Sc}_2\text{O}_3$ または $\text{Y}_2\text{O}_3$ が、酸化物粒界に加えて、酸素拡散の回路として促進作用をもつためであるとしている。

著者らの0.04%および0.37%Ce合金では、Ce-Fe金属間化合物を主体とする第2相粒子の析出が検出され、合金中のCeは固溶限を超しているものと思われる。酸化物生成の標準自由エネルギーは、Table 1に示すように、1200°Cで酸素1モルあたりでは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が-191.6kcal、 $\text{CeO}_2$ が-184.9kcalと僅かに $\text{Al}_2\text{O}_3$ が負に大きい程度である。しかしながら、Ce-Fe金属間化合物の多くは結晶粒界に存在し、それらは恐らく活性で、選択的に酸化を受けて $\text{CeO}_2$ を生成し、さらに粒界酸化物として合金内部へと成長する。この粒界の $\text{CeO}_2$

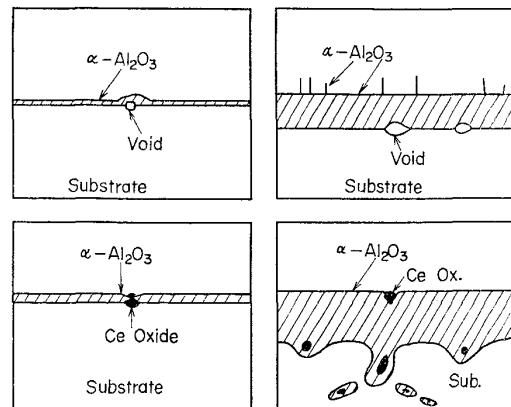


Fig. 23. Schematic representation for the oxide layers formed on Fe-20Cr-4Al alloys oxidized in air at 1200°C.



は核となり、さらに酸素拡散の短回路となつて  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  が生成し、 $\text{CeO}_2$  を取り囲むように成長する。0.37%Ce を含むD合金の酸化進行模式図を、酸化物剥離の多いCe無添加のA合金のそれと比較して Fig. 23 に示す。

このようにして合金中に突き出た、あるいは入り組んだ酸化物が生成することによる、楔どめまたは釘づけの作用に加えて、前出(ii)の機構による粒界酸化物が空隙消滅場所となつてポイド形成を抑制することにより、表面酸化物の密着性は一層改善されるものと思われる。以上のように、添加した希土類元素が選択的に酸化されて、その酸化物が筋状に生成し、それが酸素の短回路拡散の通路となつて、Alの酸化をもたらし、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  で囲まれるようになることは、TIEN および PETTIT<sup>78)</sup> が前記合金において認めている。また、GOLIGHTLY ら<sup>89)</sup> も0.82%Yを含むFe-27Cr-4Al合金について同様の報告をしており、1200°Cで24h酸化後、合金/酸化物界面近傍は模式的に Fig. 24 のように表わされるという。この合金では、Yは $\text{YFe}_9$  という金属間化合物の粒子として存在しており、これが急速に選択酸化を受け、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  ついでそれを包み込むように、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が生成するものと思われる。

#### 4.3 その他の改善効果

希土類元素など活性金属を添加すると、それに富んだ酸化物層が、合金素地と保護性酸化皮膜の中間に形成され、内部酸化物ともいえるこの中間酸化物層が、皮膜の密着性を良好にするという考え方が<sup>111)</sup>がある。このとき生成する中間酸化物は、熱膨張係数が保護性酸化物の値から合金の値まで徐々に変化するようなもので、異種ガラス同士を溶着する際の段継ぎ管(graded seal)に似た役割を演じている。しかしながら、この機構により密着性が向上するとされている例は少なく、希土類元素など活性金属の添加効果も、Fe-25Cr-4Al合金についてTIEN および PETTIT<sup>78)</sup>により、またCo-10Cr-11Al合金などについてSTRINGER ら<sup>86)87)</sup>により、それぞれ否定

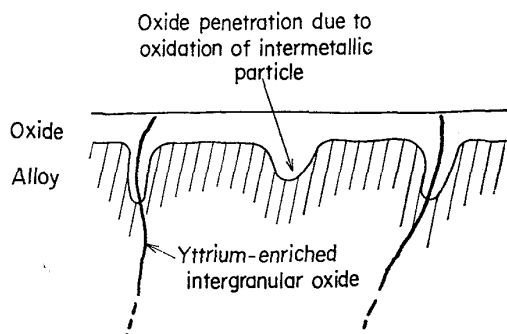


Fig. 24. Schematic representation showing configuration of oxide scale and alloy-oxide interface of the Fe-27Cr-4Al-0.82Y alloy following cooling after oxidation for 24h at 1200°C [After GOLIGHTLY, et al.].

されている。

そのほか、酸化皮膜中に希土類元素が導入されると、焼結性や塑性変形能が改善され、酸化物の剥離をもたらす応力が緩和される説も提出されている。WUKUSICK および COLLINS<sup>82)</sup> は1%Yを添加したFe-25Cr-4Al合金の酸化において、表面 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層の密着性は極めて強く、室温への冷却の際にも剥離しないことを認め、その主要原因を楔どめの効果においているが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層の結晶粒が微細であることから、つぎのような可能性も考慮している。すなわち、成長しつつある $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層は恐らく細かく分散した $\text{Y}_2\text{O}_3$ 粒子を含んでいるが、これらの粒子は $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層の焼結を促進し、それによつて強度と耐熱衝撃性を増し、さらに塑性変形能を増大するという。これに対して、TIEN および PETTIT<sup>78)</sup>はFe-25Cr-4Al合金へのYまたはScの添加は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層の塑性変形能を減少させ、密着性の改善には寄与しないとしている。また、KUMAR ら<sup>45)</sup>はNi-15Cr-5Al合金への0.5%Y、あるいは0.5および1%Thの添加は、酸化皮膜の密着性を改善することを報告しているが、Y添加の場合は、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{YAlO}_3$  および $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ が粒界で生成し、粒界入り機構による $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の高温塑性変形を抑制するので酸化皮膜の塑性変形能はY添加により減少すること、また、YやThでドーブされた $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は強度を増し、塑性変形能が減少すること、などの点も考慮して、改善効果を他に求めている。

最後に、分散強化型合金の例で興味深い現象について述べる。MICHEL<sup>112)</sup>はNi-15Cr-4Al合金と、それに $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  および $\text{ThO}_2$ を分散させた合金について、1000°C~1200°Cにおける等温下、ならびに1100°Cのサイクル下の酸化挙動を研究した。その結果、等温酸化においては、分散粒子の存在は酸化増量に大きな影響は与えなかつたが、サイクル酸化では、酸化皮膜の密着性を著しく向上させた。これらの合金では、酸化の進行にとともに、保護性酸化物が層状に形成され、内層は $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、外層は $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Ni}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ などのスピネル型酸化物が主となるが、形成過程を模式的に示すと Fig. 25 のようになる。この型の合金では、まずNiO層が一様に形成した後、合金/NiO界面で、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の核が形成され、成長する。酸化物分散粒子は核形成点の数を増加するので、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の粒子の数は、分散型合金の場合のほうが非分散型合金の場合よりも多い。酸化の進行とともに、すべての酸化物は成長するが、分散型合金上に存在する $\text{Cr}_2\text{O}_3$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子の数が多いため、それらが相互に反応し、非分散型合金と同様な相互作用が起こる前に、 $\text{Ni}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ スピネルを形成する確率が大い。このスピネルの生成は保護性の平衡酸化物である $\text{Al}_2\text{O}_3$ の生成を促進するので、耐酸化性にとっては好都合である。また、組織観察によると、分散強化型合金の外層スピネル中に気孔(pore)が

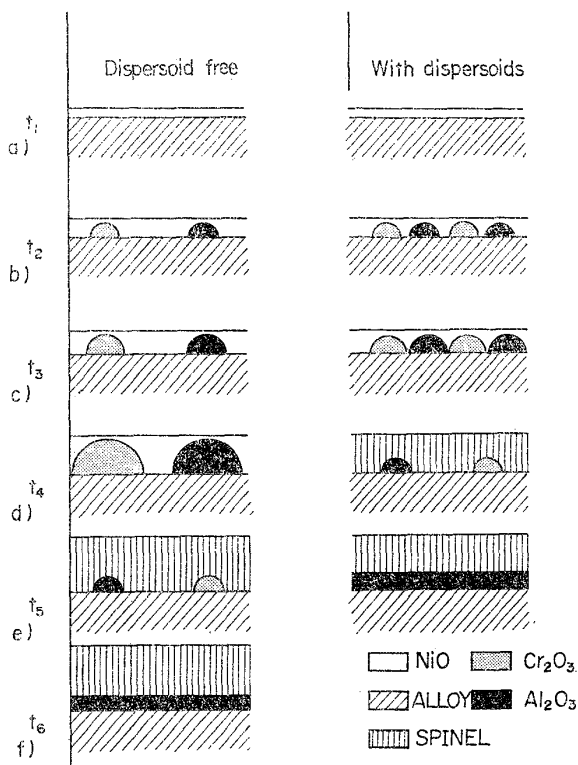


Fig. 25. Schematic representation illustrating the effect of dispersoids on the oxidation of Ni-15Cr-5Al alloys [After MICHELS].

存在するが、この気孔は、サイクル酸化中に熱的に誘起される膨張と収縮によく適応させる役割を演ずるものと思われる。すなわち、気孔はひずみを収容する場所を与え、それによつて合金/酸化物界面における応力の量を減じて、保護性酸化皮膜の密着性を改善する。

#### 4.4 希土類元素添加がもたらす負の効果

前節までは、耐熱合金上の酸化皮膜の密着性向上における希土類元素などの役割について、とくに合金/酸化物界面の内部酸化物による key-on, あるいはポイド形成阻止の効果を強調して述べてきた。これらの効果は引用した以外にも多くの研究で認められているが、一方、希土類元素などを添加しても、効果がほとんど認められないか、あるいは条件によつては、逆に密着性を低下するような例も一部に報告されている。そこで、本節ではこの負の効果に焦点をしばつて、二、三の例を紹介することにする。

WRIGHT および WILCOX<sup>113)</sup> は Fe-18Cr, Fe-16Cr-3 vol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe-18Cr-0.1Y および Fe-18Cr-0.05Zr 合金の酸化挙動を、100Torr 酸素中、1100° および 1200°C で研究した。これらの4合金中、3vol% の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を分散させた合金は、酸化皮膜が薄く、密着性も良好で、この組成の Fe-Cr 合金に普通見られる breakaway は起こらなかった。そして、酸化皮膜は Fe を含まない保護性の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> より成り、サイクル酸化においても剥離せず、Ni-Cr 系、Co-Cr 系など他の分散強化型合金と

同様の、すぐれた耐酸化性を示した。[これ]に対して、0.1%Y 合金の酸化速度は Fe-18Cr 合金のそれとほぼ同じで、breakaway は観測されなかつたが、酸化皮膜の密着性は改善されず、予期に反して、皮膜の剥離は Fe-18Cr 合金の場合よりも、むしろ激しいものがあつた。一方、Fe-16Cr-0.05Zr 合金では、合金粒界近傍で多少皮膜の剥離が見られたものの、酸化温度からの冷却に際して良好な密着性を示した。

この 0.1%Y 合金と 0.05%Zr 合金の密着性の相違は、酸化物層の形態から説明されている。まず 0.1%Y 合金では、皮膜が合金から局部的に分離し、またふくらむことによつて、皮膜中の圧縮成長応力が緩和させられていることは明らかであるが、皮膜の成長が陽イオンの外向拡散により行なわれると仮定するならば、この分離している点は、恐らく、皮膜下部近傍における陽イオン空孔の合体により影響される。事実、皮膜の隆起が酸化温度で起こるとすると、分離した皮膜が引き続き成長するためには、(i)残っている合金/酸化物接点を通る陽イオンの外側への(陽イオン空孔の内側への)急速な拡散と(ii)皮膜中を横方向への同様な拡散、あるいは(iii)隆起した皮膜の下の空所を通る Cr の蒸気輸送の寄与のいくらかといったものを必要とする。0.1%Y 合金では、合金/酸化物が波打つており、また皮膜が極めて小さい合金上の点に強固に付着しているが、このことは、合金表面の塑性変形が酸化皮膜の座屈、あるいは両者のいずれかによつて、皮膜の応力のいくらかが解放されていることを示唆するという。

密着性の良好な 0.05%Zr 合金上の皮膜の厚さは、非密着性の 0.1%Y 合金上のそれよりもとくに薄いというわけではないので、皮膜中に発生する応力レベルは同程度と思われる。この皮膜を詳細に調べた結果では、これらの応力は最小の皮膜隆起により、都合良く解放されたことになるようである。この合金では、皮膜下部に接して多数の酸化物粒子が観察され、それらが皮膜を合金に固定する釘の役を果しており、この内部酸化物の釘づけ作用によつて、皮膜の隆起は抑制されているものと思われる。加えて、このような釘は、合金表面から離れて、内向拡散する陽イオン空孔が凝集できる場所となることにより、皮膜隆起の傾向を減ずるようにも働く。0.1%Y 合金では、0.05%Zr 合金の場合のような内部酸化物粒子の分散は見られないが、異常な挙動は未だ解明されていない。

つぎに、STRINGER ら<sup>86)87)</sup> は Co-Cr-Al 合金(Cr:10 および 15%, Al:5~11%)の酸化挙動に及ぼす 1% までの Y, および 1.5% までの Hf の添加の影響を、空気中、1000°~1200°C, 1000h までの間の研究した。等温酸化増量についてはすでに 3.1.2 で述べたが、添加元素の効果は、酸化皮膜の密着性を向上する点で、サイクル酸化の下でとくに著しいものがある。活性元素無添加

合金では、短時間酸化後の冷却に際しても表面酸化物  $Al_2O_3$  が剥離するが、合金/酸化物界面の約 50% は平滑であり、そこではポイドが形成されている。例えば Co-10Cr-11Al 合金の場合、0.05%Y を添加しても、合金/酸化物界面が多少波打つだけで、著しい効果はないが、0.1%Y 添加では、界面の形態に変化を生じ、平滑部は認められないとともに、合金中に酸化物が突き出て、密着性は向上してくる。この突き出し部分は合金/酸化物界面と合金粒界の交点に位置しており、合金中で Y に富む金属間化合物が存在し、酸化によつて Y が内部酸化物となる場所である。ここで Y に富む内部酸化物粒子を中に閉じ込めるように  $Al_2O_3$  が優先的に成長、釘状の酸化物となる。この有様は、さきに述べた Y 添加の Fe-25Cr-4Al<sup>76)</sup> および Fe-27Cr-4Al 合金<sup>88)</sup>、ならびに Ce 添加の Fe-20Cr-4Al 合金<sup>79)</sup> などの場合とよく類似している。

Y 添加量が 0.3% に増加すると、皮膜の密着性はさらに向上するが、0.1%Y 合金と比較すると、釘状酸化物の数は増加し、大きさはほぼ同じである。さらに 1.0%Y に増加すると、突き出した酸化物の数も増加するが、その大きさも増して、これが重要な意味をもつてくる。すなわち、 $Al_2O_3$  皮膜の密着性は著しく低下し、しばしば剥離するようになる。剥離が起こるとき、皮膜の割れはこの大きな突き出し部の上部で始まり、同様に、合金粒界に沿って並んでいる突き出し部は、そこで皮膜を剥離させるようになる。

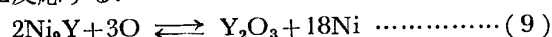
一方、Hf の添加は 0.05% でも、合金/酸化物界面における平滑なポイド存在領域を完全に取り除く。Hf 量の増加とともに、突き出した酸化物が認められるようになり、皮膜の剥離を低減するにはその数が重要であるが、0.1% まででは不十分であり、0.3% および 1.0%Hf が最適のようである。Hf の場合も、Hf に富む酸化物を包み込むようにして  $Al_2O_3$  が内方に成長し、内部酸化物を形成することは Y の場合と同様であるが、皮膜密着性における両添加物間の相違は、突き出した酸化物の形状や分布状態によるものと思われる。すなわち、Y 添加合金では、Y に富む内部酸化物のまわりに形成される釘状酸化物と合金との界面は比較的平滑であり、また時には、かなり長い釘状酸化物も形成されて、その上では皮膜の剥離がより広く行なわれている。これに対して、Hf 添加合金では、Hf に富む内部酸化物のまわりの  $Al_2O_3$  の内方成長は、枝分かれした樹枝状の形で行なわれており、表面皮膜を固着する楔を形成している。この違いは酸化前の合金の活性金属元素の分布に関連あるものと思われるが、Hf は合金中に完全に固溶しており、酸化に際しては、小さな内部酸化粒子が極めて微細に分布して、そのまわりに  $Al_2O_3$  が枝分かれするように成長することを促進する。一方、Y は金属間化合物として合金粒界に偏析しており、そこでは内部酸化物に Y が濃縮され、酸化

物粒子がより大きく成長するものと思われる。

このようにして、合金/酸化物界面における釘状内部酸化物は、小さいことが最も良く、均一で、かなり密に分布していることが望ましい。これに対して、大きい（厳密には大きすぎる）釘状酸化物は、皮膜破断を起こしやすく、とくに局部的な成長は好ましくないことになる。

KUENZLY および DOUGLASS<sup>89)</sup> は  $Ni_3Al$  とそれに 0.5%Y を添加した合金について、 $900^\circ \sim 1200^\circ C$  における酸化挙動を研究したが、 $Al_2O_3$  を主とする  $Ni_3Al$  上の酸化皮膜は冷却に際して激しく剥離し、その原因は、4.2.1 で述べたような、Al の選択酸化による Kirkendall ポイドの形成に帰せられた。これに対して、Y の添加は、短時間後の酸化皮膜密着性を著しく改善したが、これは合金中に存在する  $Ni_9Y$ ,  $Ni_7Y_2$  のような金属間化合物、あるいはそれが酸化して生じた  $Y_2O_3$  が過剰空孔の消滅場所として作用し、ポイドが形成されないことによるものとされた。そして、 $YAlO_3$  層や  $Y_2O_3$  層の生成、 $Al_2O_3$  の塑性変形能の増加、key-on effect などは、酸化皮膜の密着性を向上する機構からは除外された。

一方、長時間酸化後は、ポイド形成が観測されない Y 添加合金でも、酸化皮膜の剥離が認められるようになり、 $1200^\circ C$ , 1 週間酸化後ではかなり激しくなる。すなわち、Y 無添加合金上の酸化物は、 $1200^\circ C$  では  $\alpha-Al_2O_3$  のみであるが、金属間化合物としての Y の存在は、スピネル型の  $NiAl_2O_4$  の生成を促進するので、 $NiO$  と  $NiAl_2O_4$  の外層が  $\alpha-Al_2O_3$  内層とともに剥離する。酸化物層の形成、変化の過程を Fig. 26 に示すが、まず、酸化が始まると、酸素は合金素地中よりも合金粒界中に速やかに拡散し、 $Ni_9Y$  または  $Ni_7Y_2$  と粒界で次式のように反応する。



酸素の活量が小さいので、この反応によつて遊離した Ni は溶解酸素と反応して  $NiO$  を生成することはできない。そこで、Ni は急速に表面に拡散して  $NiO$  を生成し、次第に層状となる [図 (a)]。酸素は  $NiO$  の解離によつて合金に供給され、また  $NiO$  層中を移動して、

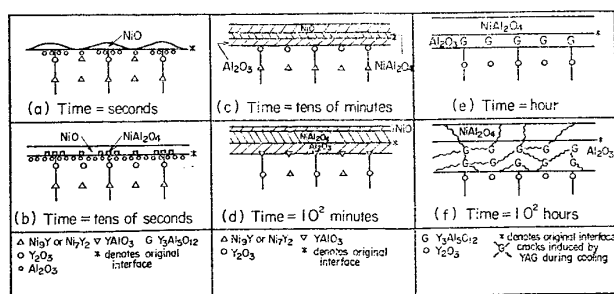
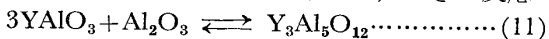


Fig. 26. Schematic representation for the development of oxides on  $Ni_3Al-0.5\%Y$  [After KUENZLY and DOUGLASS].

$\text{Al}_2\text{O}_3$  が内層として生成する。NiO と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  との間の固相反応により、 $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  が生成する [図 (b)]。つぎに  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は内方に成長するので、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  粒子を取り込むようになるが [図 (c)]、この段階で、過剰空孔は  $\text{Y}_2\text{O}_3$  や金属間化合物粒子の境界において消滅する。こうして定常状態に達すると、



の反応によつて  $\text{YAlO}_3$  を生成する [図 (d)]。さらに、NiO が完全に  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  に変換すると、つぎの反応



により、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (イットリウム・アルミニウムガーネット, YAG) が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層内に形成される [図 (e)]。格子定数<sup>(114)</sup>より得られる YAG の比容積は  $130.5\text{cm}^3/\text{mol}^{(114)}$  で、生成に際しては正の体積変化を伴うが、冷却中に発生する熱応力は YAG 粒子に集中し、皮膜の割れが進行して [図 (f)]、剥離に至る。

同様な現象は 0.5%Y、ならびに 0.5 および 1.0% Th を添加した Ni-10Cr-5Al 合金上の酸化皮膜でも観察される<sup>(45)</sup>。すなわち、無添加合金では、酸化物が大きな薄片となつて容易に剥離するのに対して、Y または Th 添加合金では、短時間酸化後の皮膜密着性が著しく改善され、また、長時間酸化後は、ある程度の改善効果は認められたものの、酸化物微細片としての剥離もいくぶん起こるようになった。長時間酸化後、Y または Th 添加合金上には、 $1200^\circ\text{C}$  で、 $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  が外層、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  が内層として形成されるが、いくつかの仮定をおき、室温への冷却に際して酸化物中に発生する熱応力を、(5)式から計算した結果では、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の破断をひき起こすのに十分な大きさであつた。それにもかかわらず 3 h 以内では剥離が観測されない理由については、 $\text{Ni}_3\text{Al}$  の場合と同様に、Y や Th を含む金属間化合物またはそれらの酸化物、あるいは両者が、空孔消滅場所となつて、Kirkendall ボイド形成を阻止することによるとして説明されている。

Y 添加合金では、合金粒界に存在する  $\text{Ni}_3\text{Y}$ 、 $\text{Ni}_5\text{Y}$ 、 $\text{Ni}_7\text{Y}_2$  のような金属間化合物として存在し、それらが  $\text{Ni}_3\text{Al}$  の場合の (9) 式のような反応で  $\text{Y}_2\text{O}_3$  に酸化される。酸化時間の経過とともに、(10) および (11) 式によつて表わされる  $\text{YAlO}_3$  および YAG の生成反応が進行する。Y 添加合金の酸化皮膜密着性は、無添加合金の場合に比べれば良好であるが、前述のように比容積の大きい YAG 粒子が形成され、“きのこ (mushroom)” のような形に成長すると、保護性皮膜を局部的に合金素地から持ち上げ、剥離を起こさせる。Th 添加合金では  $\text{ThO}_2$  のみが生成され、 $\text{ThO}_2$  粒子の密度が平均よりもずっと高い領域では、酸化皮膜の小部分が剥離する。また、 $\text{ThO}_2$  粒子が均一に分布しているならば、酸化時間がかなり長くなつて、 $\text{ThO}_2$  粒子がもはや空孔消滅場所を供給できなくなつた後には、剥離が起こるのではないかと思われる。

るといふ。

## 5. 複合的添加効果

これまでは耐熱合金に希土類元素を添加した場合について、できるだけ単独添加の効果に限定して、検討を加えてきた。しかしながら、Ni-20Cr などの電熱合金に対する Si の添加は、寿命値改善に必要であることは古くから認められており<sup>(11)(115)</sup>、耐熱合金の耐酸化性向上に及ぼす微量 Si 添加の効果に関しては、数多くの研究が行なわれている。HICKMAN および GULBRANSEN<sup>(116)</sup> は Ni-20Cr 合金の寿命値が Si の添加によつて改善され、また、そのときの酸化皮膜は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  のみから成ることを認めた。そして、Si 量が少ない場合には  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  も生成することから、Si は酸化物層中の  $\text{Ni}^{2+}$  イオンの外向拡散を阻止すると考えた。その後、GULBRANSEN ら<sup>(63)(117)</sup> はこの考えを訂正し、電熱合金の寿命値に支配的な因子は、応力またはひずみに対する合金/酸化物界面の抵抗であつて、微量 Si などは、合金がこれらに耐えるのを助ける作用があるとしている。楢山および中山<sup>(118)</sup> は数種の耐熱合金の酸化皮膜の電子回折的研究を行ない、酸化初期に合金表面上に形成された非晶質  $\text{SiO}_2$  皮膜が、その後の耐酸化性に寄与すると報告している。

深瀬ら<sup>(119)</sup> は耐熱合金の酸化に対する Si の影響について、それまでの研究を総括して、つぎの二つに大別している。すなわち、(i) Si は初期生成酸化物 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) の欠陥を減少させ、より純粋な  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  膜の生成を促進して保護性を改善するため、Si の添加により初期酸化速度は著しく減少する。(ii) Si は合金/酸化物層界面に濃縮し、非晶質の  $\text{SiO}_2$  を形成して保護皮膜として働き、金属イオンの外方拡散を阻止するため耐酸化性が向上する。しかしその反面、酸化時間が長くなると  $\text{SiO}_2$  が破壊し、breakaway の原因になる。

DOUGLASS および ARMJO<sup>(120)</sup> によると、Ni-20Cr 合金への Si の添加は、1% では  $\text{SiO}_2$  ( $\alpha\text{-cristobalite}$ ) の連続層を形成しにくく、塊状のものが存在して耐酸化性への効果は少ないが、3% では連続層となり効果的である。ただし、その連続層が形成されるためには、 $1200^\circ\text{C}$  以上の高温が長時間が必要であるが、一方、それによつて外層酸化物  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は熱衝撃に敏感となり、冷却時に剥離するという。また、LOWELL<sup>(121)</sup> は Ni-20Cr 合金への 3%Si の添加は、NiO と  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  の生成を抑制し、 $\text{SiO}_2$  内部酸化物層を伴う保護性酸化物層  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を生成させ、耐酸化性を向上するが、 $\text{SiO}_2$  は連続層ではないので、恐らく効果的な拡散障壁ではないであろうとしている。

一方、希土類元素の効果は Si との複合添加によつて十分に発揮されるといわれている。中山および渡辺<sup>(122)</sup> は Ce を主体とした希土類元素を 0.042~0.894%、Si を 0.09~0.98% 含む Fe-18Cr 合金の酸化挙動を  $1000^\circ$

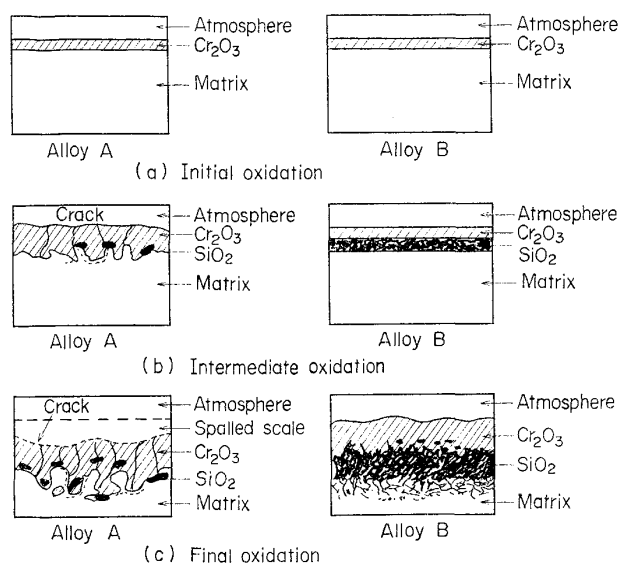


Fig. 27. Schematic representation of the scale formation on Ni-20Cr alloys with or without additions of 0.05% La-Ce mischmetal [After FUKASE, et al.].

~1200°Cで研究したが、希土類元素添加合金はCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>より成る保護性酸化層で覆われ、希土類元素含有量の増加とともに、耐高温酸化性は向上することを見出した。そして、これは、希土類元素の添加によって合金中Siの拡散が促進され、その結果形成されたSiO<sub>2</sub>層がFeやCrの拡散を抑制する効果によるものであるという。深瀬ら<sup>123)</sup>は約1.5%Siを含むNi-20Cr合金の1200°C断続酸化に及ぼすCe-Laミッシュメタル微量(0.125%添加, 0.05%含有)添加の影響を調べ、Fig. 27に示すような酸化模式図を提出した。Siの添加によってCrの優先酸化が起こり、表面はほぼ純粋なCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜に覆われるが、希土類元素無添加合金では、この層の成長が続き、次第にクラックが発生し、ついには剥離して局部的酸化が起こるようになる。これに対して、希土類元素添加合金では、外層酸化物Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と合金との界面にSiが濃縮され、SiO<sub>2</sub>の連続的な内部酸化層の形成が促進される。そして、外層酸化物を保護性ある純粋なCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にするとともに、長時間ではSiO<sub>2</sub>が成長して酸化層や合金の中に木の根のように侵入し、外層酸化物を釘付けにする作用を示す。FLEETWOODおよびWHITTLE<sup>124)</sup>はNi-20Cr合金のサイクル酸化における表面酸化物の密着性は、0.03%Ceおよび1.5%Siの添加によって著しく改善されるが、外層酸化物はCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で、その下にSiO<sub>2</sub>粒子を含む部分が存在することを報告している。

著者ら<sup>61)</sup>はNi-20Cr合金、ならびにそれに0.5%までのCeおよび1%Siを単独または複合添加した合金(Table 3)について、連続酸化、サイクル酸化、酸化皮膜の剥離過程などを研究した。1000°~1260°Cで500

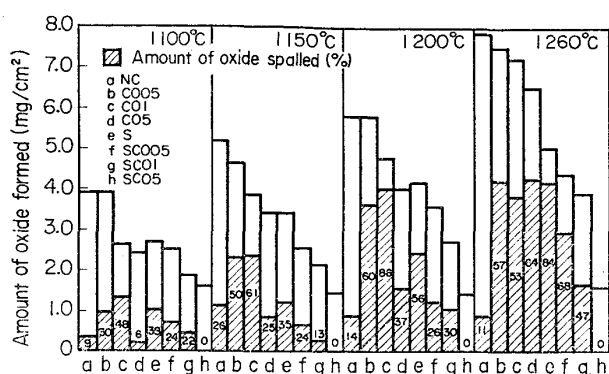


Fig. 28. Amount of oxide formed after 500 min in air and amount of oxide spalled on cooling [After AMANO, et al.]. The numerical values in rectangles indicate percentages of oxide spalled.

min酸化したときの酸化増量と、生成酸化物をすべてCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と仮定して求めた酸化後冷却中の剥離酸化物量とを図示すると、Fig. 28のようになる。図において、斜線の部分が剥離した酸化物量で、数字は生成酸化物に対する割合を示している。Ni-20Cr合金に対する1%Siの添加は、酸化増量を減ずるが、酸化物剥離量を著しく増加させ、その傾向は高温になるにつれて大きくなる。Siを含む合金にCeを添加すると、添加量の増加とともに剥離量は減少し、SCO5合金では全くみられなくなる。Si添加合金の表面酸化物としてはCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が支配的で、Ce量の増加とともにそれは顕著になる。また、冷却後のSi添加合金のX線回折では、α-cristobaliteが微量確認されている。以上の傾向は1250°C, 100h前後という長時間の酸化の場合も同様<sup>125)</sup>で、Ni-20Cr合金に1%Siおよび0.5%Ceを添加すると、酸化速度の著しい減少、ならびに保護性Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層のすぐれた密着性により、耐酸化性は大いに改善されるといえる。

著者ら<sup>126)</sup>はさらに、これらの合金の酸化後の冷却に際して、表面酸化物の剥離による重量減少を測定したが、Siを含まず、表面酸化物がCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>より成る合金では、700°C付近から剥離が観察された。この剥離は、酸化物と合金の熱膨張係数の違いから、収縮に伴って生ずる熱応力が原因と考えられるが、Si添加合金では状況が異なってくる。すなわち、Fig. 29はSC01合金の1250°C, 207hおよび500min酸化後の冷却曲線である。207h試料では700°C付近から徐々に重量減少を示し、これは上記の熱応力による剥離と考えられるが、さらに250°C付近で重量が急激に減少する。S合金やSC01合金では、酸化生成物中にSiO<sub>2</sub>(α-cristobalite)が検出されているが、X線マイクロアナライザーによる観察結果と対応させて得られた酸化進行の模式図をFig. 30(a)に示す。100h以上という長時間酸化の場合、cristobaliteは最外層のCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と合金との

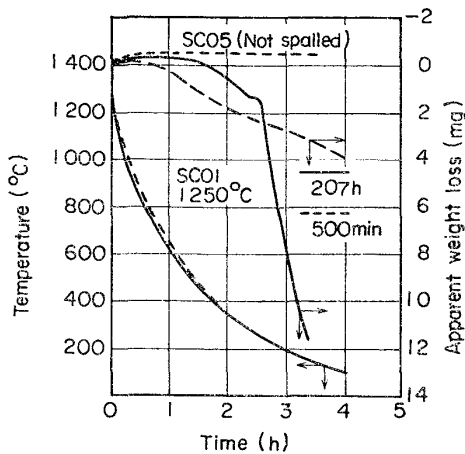


Fig. 29. Oxide spalling on cooling after the isothermal oxidation of SC01 alloys at 1250°C for 500 min and 207h [After SARRO, et al.].

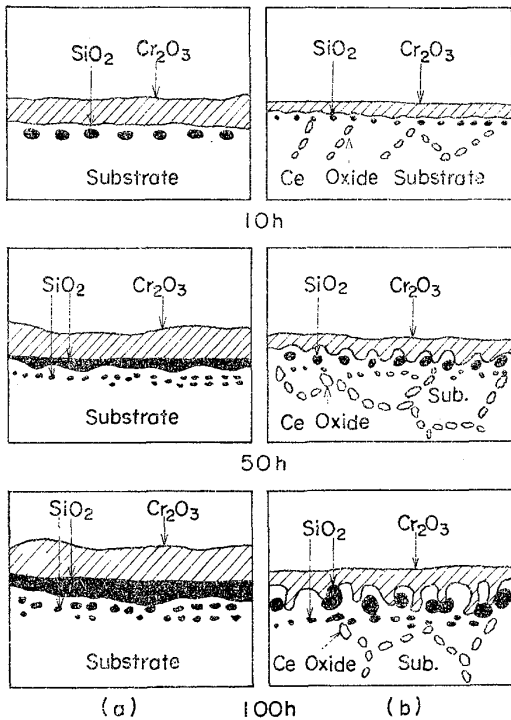


Fig. 30. Schematic representation for the growth of oxide layers formed on (a) SC01 and (b) SC05 alloys oxidized in air at 1250°C [After SARRO, et al.].

界面に、内層酸化物として連続して層状に存在している。cristobalite は 200°~270°C 間に  $\alpha$  (低温, 正方晶)  $\rightleftharpoons$   $\beta$  (高温, 立方晶) の変態があり<sup>127)</sup>, それに伴う大きな体積変化による応力が原因となつて, cristobalite に隣接した  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が剥離するものと考えられる。これに対して, 10 h 程度の酸化では, cristobalite は層状とならず,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と合金との界面に点状または球状で並んでおり, 700°C 付近から徐々に剥離が起こるだけである。

最もすぐれた耐酸化性を示す SC05 合金でも, Fig 30 (b) に示すように, cristobalite が球状に点存しており, 1250°C で長時間酸化後も剥離を示さない。cristobalite が層状であれば, 境界層そのものに対して垂直な方向にかなり大きな応力が集中するが, 球状では応力分布が等方的であるので, cristobalite 変態の影響を受けにくいものと考えられる。cristobalite が同じ球状であつても, 10 h 酸化の SC01 合金では, 700°C 付近から剥離が起こるが, これは合金と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  との界面が比較的平滑なので, 熱応力が界面と垂直な方向に大きく作用するためと解される。一方 SC05 合金では,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が合金素地中に深く入り込んで界面の凹凸が激しく, また Ce の内部酸化物が結晶粒界に沿つて合金中に突き出ているので, key-on effect により, 表面酸化物  $\text{Cr}_3\text{O}_2$  の密着性はきわめて良好である。

Si 1% および Ce 0.5% を複合添加した SC05 合金では, Ce は Ni との金属間化合物第 2 相粒子として合金中に均一に分布しているが, 初期に選択酸化を受けて, 結晶粒界に内部酸化物として析出し, 粒界を通る金属イオンの外向拡散を阻止することが考えられる。さらに Si も選択的に内部酸化を受けて, 外層酸化物と合金との界面に  $\text{SiO}_2$  の粒子を生成し, それらが粒界または亜粒界を通る金属イオンの外向拡散をある程度阻止する作用を示すものと思われる。時間の経過とともに, 界面の凹凸が激しく, 互に入り組むようになり, しかも合金素地に入り組んだ外層酸化物  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の間に粒状の  $\text{SiO}_2$  が存在することは,  $\text{SiO}_2$  が上記のような短回路拡散の阻止に寄与していることを示唆するものであろう。このように金属イオンの外向拡散が抑制されると,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  よりも酸素解離圧の高い  $\text{NiO}$ , そして  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  などは生成しにくくなる。また  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  皮膜の厚さもあまり増大せず, 酸化増量は他の合金に比して減少するものと考えられる。

なお,  $\text{SiO}_2$  が粒状, 層状, あるいは木の根状に形成されること, さらには非晶質か cristobalite のいずれかとして存在することなどは, 合金中での希土類元素の存在状態のほか, 他の添加元素, 合金製造時の条件によつても影響を受け, 特定することは容易でないと思われる。

近年, 自動車排ガス浄化装置用材料の開発が進められているが, 希土類元素を添加した耐熱合金が注目され, 研究成果が発表されつつある。その中で, 深瀬および根本<sup>128)</sup> は高 Si 含有オーステナイトステンレス鋼 (13Ni-18Cr-3.5Si 合金) の 1000°C, 大気中, 繰り返し酸化試験を行なつたが, 希土類金属を用いて強制脱酸すると, Fig. 31 に示すように, 酸化皮膜の密着性が著しく改善されることを認めている。この原因は, ごく微量の希土類元素を含む非晶質  $\text{SiO}_2$  薄膜が Fig. 32 のように, 合金/酸化物界面に形成され, 接着剤のような作用をして,

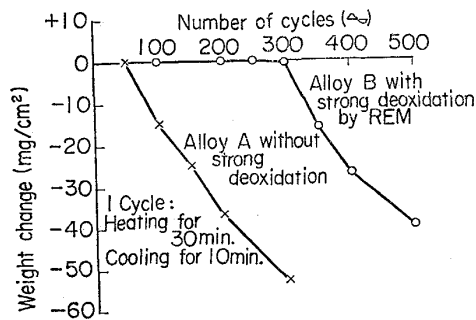


Fig. 31. Effect of strong deoxidation by rare earth metals on cyclic oxidation resistance of 13 Ni-18Cr-3.5Si at 1000°C in air [After FUKASE and NEMOTO].

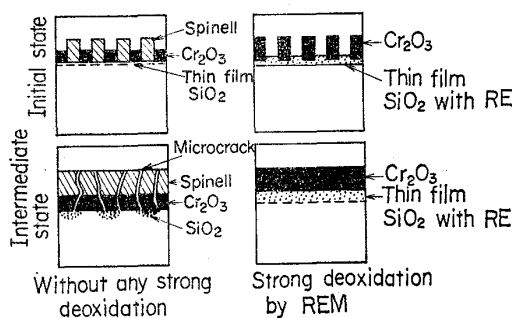


Fig. 32. Initial oxidation model of 13Ni-18Cr-3.5 Si alloys at high temperatures [After FUKASE and NEMOTO].

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  の耐クラック性を向上させることによるというが、 $\text{SiO}_2$  が変態を伴う cristbalite に結晶化していないことの効果もあるものと思われる。そのほか、庄司<sup>129)</sup>ら飯泉<sup>130)</sup>も類似の合金の耐酸化性について、希土類元素などの添加効果を報告している。

希土類元素添加の複合的效果として、合金の結晶粒径の問題もあり、希土類元素や Si の添加によつて粒径が小さくなると、合金中の Cr の拡散が促進されて、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  保護皮膜が形成されやすくなつたり、粒界内部酸化物が十分に形成されて、keying-on effect を増したりして、耐酸化性を向上する可能性も挙げられる。

## 6. 結 言

耐熱合金の高温酸化における希土類元素の役割について、(i) 酸化速度、および (ii) 酸化皮膜の密着性という耐酸化性向上に要求される二つの重要因子を中心に、これまでに提唱された主な機構を紹介した。耐熱合金中の添加希土類元素の効果は極めて複雑で、二つの因子も、またいくつかの機構も、単独にはなく、複合的に機能しているものと思われる。今後、地道な研究と多くのデータ集積により、解明の道が開かれることを期待している。

終りに臨み、平素ご鞭達を賜わり、また本稿執筆の機

会を与えられた本学工学部金属工学科田中良平教授に深く感謝の意を表す。

## 文 献

- 1) 田中良平: 防食技術, 25 (1976) 4, p. 233
- 2) 田中良平: 高温学会誌, 2 (1976) 6, p. 294
- 3) 田中良平: 機械の研究, 30 (1978) 10, p. 1149
- 4) 西 義澈: 日本学術振興会耐熱金属材料第 123 委員会研究報告, 18 (1977) 3, 20周年記念特別号, p. 347
- 5) 大林幹男, 伊藤卓雄: 鉄と鋼, 63 (1977) 10, p. 130
- 6) 山崎恒友: 防食技術, 27 (1978) 2, p. 77
- 7) 深瀬幸重: 日本金属学会会報, 17 (1978) 11, p. 928
- 8) 西 義澈: 新金属工業, (1970) 3, p. 30
- 9) A. RAMAN: Z. Metallk., 67 (1976) 11, p. 780
- 10) A. RAMAN: Z. Metallk., 68 (1977) 3, p. 163
- 11) W. HESSENBRUCH: Metalle und Legierungen für hohe Temperaturen, 1 Aufl., (1940), p. 105 [Julius Springer]
- 12) 理化学辞典, 第 3 版(玉虫文一他編), (1971), [岩波書店]
- 13) O. KUBASCHEWSKI, E. LL. EVANS and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry, 4th ed., (1967), p. 421 [Pergamon Press]
- 14) C. E. HOLLEY, JR., E. J. HUBER, JR., and F. B. BAKER: Progress in the Science and Technology of the Rare Earths, Vol. 3, ed. by L. EYRING, (1968), p. 343 [Pergamon Press]
- 15) N. B. PILLING and R. E. BEDWORTH: J. Inst. Metals, 29 (1923), p. 529
- 16) K. HAUFFE: Metalloberfläche, 8 (1954) 7, p. A97
- 17) C. WAGNER: Z. Phys. Chem., 821 (1933) 1/2, p. 25
- 18) K. HAUFFE: Oxidation von Metallen und Metallegierungen, (1952), [Springer]
- 19) K. HAUFFE: Oxidation of Metals, (1965), [Plenum Press], Based on the German Edition of 18).
- 20) K. HAUFFE: Progress in Metal Physics, Vol. 4, ed. by B. CHALMERS, (1953), p. 71 [Pergamon Press]
- 21) O. KUBASCHEWSKI and B. E. HOPKINS: Oxidation of Metals and Alloys, 2nd ed., (1962) [Butterworths]
- 22) P. KORSTAD: High-Temperature Oxidation of Metals, (1966), [John Wiley & Sons]
- 23) 井垣謙三: 金属物理, 2 (1956) 6, p. 213
- 24) 笛木和雄: 電気化学, 37 (1969) 5, p. 312
- 25) 笛木和雄, 栗原清一: 日本金属学会会報, 8 (1969) 1, p. 20
- 26) 西田恵三: 防食技術, 23 (1974) 10, p. 507
- 27) J. MOREAU and J. BENARD: Compt. Rend., 237 (1953) 22, p. 1417
- 28) N. BIRKS and H. RICKERT: J. Inst. Metals, 91

- (1962-63)9, p. 308
- 29) A. RAHMEL: Z. Elektrochem., 66(1962)4, p. 363
- 30) C. WAGNER: Z. Elektrochem., 63(1959)7, p. 772
- 31) R. A. RAPP: Acta Met., 9(1961)8, p. 730
- 32) W. W. SMELTZER and D. P. WHITTLE: J. Electrochem. Soc., 125(1978)7, p. 1116
- 33) 西田恵三, 成田敏夫: 日本金属学会会報, 11(1972)9, p. 659
- 34) G. R. WALLWORK: Rep. Prog. Phys., 39(1976)5, p. 401
- 35) C. GENSCHE and K. HAUFFE: Z. Phys. Chem., 196(1950)5/6, p. 427
- 36) H. PFEIFFER and K. HAUFFE: Z. Metallk., 43(1952)10, p. 364
- 37) W. C. HAGEL: Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965)6, p. 1184
- 38) 高村仁一: 金属物理, 3(1957)6, p. 238
- 39) 高村仁一, 佐々木靖男: 日本金属学会誌, 22(1958)12, p. 663
- 40) 佐野忠雄, 井本正介, 姜文圭: 日本金属学会誌 23(1959)8, p. 486
- 41) 佐野忠雄, 井本正介, 姜文圭: 日本金属学会誌 24(1960)9, p. 604
- 42) 新居和嘉: 防食技術, 26(1977)7, p. 389
- 43) G. D. OXX: Prod. Eng. (N.Y.), 29(1958)3, p. 61
- 44) D. L. DEADMORE and C. E. LOWELL: Oxid. Metals, 11(1977)2, p. 91
- 45) A. KUMAR, M. NASRALLAH and D. L. DOUGLASS: Oxid. Metals, 8(1974)4, p. 227
- 46) R. F. TYLECOTE: JISI, 196(1960)2, p. 135
- 47) D. L. DOUGLASS: Oxidation of Metals and Alloys, ed. by D. L. DOUGLASS, (1971), p. 137 [American Society for Metals]
- 48) 本間禎一: 防食技術, 25(1976)4, p. 251
- 49) 本間禎一: 日本金属学会会報, 15(1976)12, p. 763
- 50) R. F. TYLECOTE: JISI, 195(1960)4, p. 380
- 51) D. R. HOLMES and W. H. WHITLOW: Werkstoffe Korrosion, 23(1972)9, p. 741
- 52) J. STRINGER: Werkstoffe Korrosion, 23(1972)9, p. 747
- 53) K. N. STRAFFORD: Werkstoffe Korrosion, 23(1972)9, p. 755
- 54) J. F. LAURENT and J. BENARD: J. Phys. Chem. Solids, 7(1958)2/3, p. 218
- 55) L. CZERSKI and F. FRANIK: Arch. Hutn., 3(1955)1, p. 43
- 56) 三島徳七, 梶山正孝: 鉄と鋼, 36(1950)5, p. 263
- 57) G. C. WOOD and T. HODGKISS: J. Electrochem. Soc., 113(1966)4, p. 319
- 58) G. C. WOOD and T. HODGKISS: Nature, 211(1966)5056, p. 1358
- 59) B. CHATTOPADHAY and G. C. WOOD: J. Electrochem. Soc. 117(1970)9, p. 1163
- 60) C. S. GIGGINS and F. S. PETTIT: Trans. Met. Soc. AIME, 245(1969)12, p. 2495
- 61) 天野忠昭, 矢島聖使, 木村孝, 斎藤安俊: 防食技術, 24(1975)1, p. 19
- 62) S. K. RHEE and A. R. SPENCER: Met. Trans., 1(1970)7, p. 2021
- 63) E. A. GULBRANSEN and K. F. ANDREW: J. Electrochem. Soc., 104(1957)6, p. 334
- 64) W. C. HAGEL and A. U. SEYBOLT: J. Electrochem. Soc., 108(1961)12, p. 1146
- 65) A. U. SEYBOLT: J. Electrochem. Soc., 107(1960)3, p. 147
- 66) P. KOFSTAD: Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides, (1972), [Wiley-Interscience]
- 67) 中山忠行, 富士川尚男: 日本金属学会誌, 29(1965)10, p. 990
- 68) E. J. FELTEN: J. Electrochem. Soc., 108(1961)6, p. 490
- 69) 須永寿夫: ステンレス鋼・耐熱合金(松永編), 応用金属学大系 6, (1963), p. 278 [誠文堂新光社]
- 70) J. M. FRANCIS and W. H. WHITLOW: Corros. Sci., 5(1965) p. 701
- 71) D. CAPLAN and M. COHEN: J. Electrochem. Soc., 108(1961)5, p. 438
- 72) W. C. HAGEL: Trans. ASM, 56(1963)3, p. 583
- 73) C. S. TEDMON, JR.: J. Electrochem. Soc., 113(1966)8, p. 766
- 74) H. LEWIS: Metallurgia, 83(1971)1, p. 3
- 75) G. M. EGER and G. H. MEIER: Script. Met., 7(1973)11, p. 1189
- 76) I. ZAPLATYNSKY: Oxid. Metals, 11(1977)6, p. 289
- 77) I. KVERNES and P. KOFSTAD: Tech. Rep. AFML-TR-70-103, (1970), 文献75) より引用
- 78) J. K. TIEN and F. S. PETTIT: Met. Trans., 3(1972)6, p. 1587
- 79) 天野忠昭, 矢島聖使, 斎藤安俊: 日本金属学会誌, 41(1977)10, p. 1074
- 80) J. PAPPIS and W. D. KINGERY: J. Amer. Ceram. Soc., 40(1961)9, p. 459
- 81) F. S. PETTIT: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967)9, p. 1296
- 82) C. S. WUKUSICK and J. F. COLLINS: Mat. Res. Stand., 4(1964)12, p. 637
- 83) J. D. KUENZLY and D. L. DOUGLASS: Oxid. Metals, 8(1974)3, p. 139
- 84) A. E. PALADINO and W. D. KINGERY: J. Chem. Phys., 37(1962)5, p. 957
- 85) Y. OISHI and W. D. KINGERY: J. Chem. Phys., 33(1960)2, p. 480
- 86) I. M. ALLAM, D. P. WHITTLE and J. STRINGER: Oxid. Metals, 12(1978)1, p. 35
- 87) D. P. WHITTLE, I. M. ALLAM and J. STRINGER: Materials and Coatings to Resist High Temperature Corrosion, ed. by D. R.



- HOLMES and A. RAHMEL, (1978), p. 55  
[Applied Science Publishers]
- 88) F. A. GOLIGHTLY, F. H. STOTT and G. C. WOOD: *Oxid. Metals*, 10(1976)3, p. 163
- 89) G. R. WALLWORK and A. Z. HED: *Oxid. Metals*, 3(1971)3, p. 229
- 90) J. STRINGER, B. A. WILCOX and R. I. JAFFEE: *Oxid. Metals*, 5(1972)1, p. 11
- 91) C. S. GIGGINS and F. S. PETTIT: *Met. Trans.*, 2(1971)4, p. 1071
- 92) E. W. ROBERTS and J. P. ROBERTS: *Bull. Soc. France Ceram.*, (1967)77, p. 3
- 93) R. L. TALLMAN and E. A. GULBRANSEN: *Nature*, 218(1968)5146, p. 1046
- 94) L. HORN: *Z. Metallk.*, 40(1949)2, p. 73
- 95) B. WENDEROTT: *Z. Metallk.*, 56(1965)2, p. 63
- 96) M. J. FLEETWOOD: *J. Inst. Metals*, 94(1966), p. 218
- 97) M. S. SELTZER and B. A. WILCOX: *Met. Trans.*, 3(1972)9, p. 2357
- 98) I. A. KVERNES: *Oxid. Metals*, 6(1973)1, p. 45
- 99) Y. NAKAMURA: *Met. Trans.*, 5(1974)4, p. 909
- 100) 天野忠昭, 矢島聖使, 斎藤安俊: 投稿中
- 101) L. PAULING: *J. Amer. Chem. Soc.*, 69(1947)3, p. 542
- 102) F. H. SPEDDING, B. J. BEADRY, J. J. CROAT and P. E. PALMER: *Materials Technology—An Interamerican Approach*, ed. by R. D. WYLIE, (1968), p. 151 [The American Society of Mechanical Engineers]
- 103) A. H. SEYBOLT: *Corros. Sci.*, 6(1966), p. 263
- 104) 永井 宏, 村井照幸, 三谷裕康: *日本金属学会誌* 42 (1978) 8, p. 756
- 105) 永井 宏, 村井照幸, 三谷裕康: *日本金属学会誌* 42 (1978) 12, p. 1138
- 106) B. LUSTMAN: *Trans. AIME*, 188(1950)8, p.995
- 107) J. M. FRANCIS and W. H. WHITLOW: *JISI*, 204 (1966)4, p. 355
- 108) J. E. ANTILL and K. A. PEAKALL: *JISI*, 205 (1967)11, p. 1136
- 109) J. E. ANTILL: *Werkstoffe Korrosion*, 22(1971)6, p. 513
- 110) J. K. TIEN and W. H. RAND: *Script. Met.*, 6 (1972)1, p. 55
- 111) H. PFEIFFER: *Werkstoffe Korrosion*, 8(1957)10, p. 574
- 112) H. T. MICHELS: *Met. Trans.*, 8A(1977)2, p. 273
- 113) I. G. WRIGHT and B. A. WILCOX: *Oxid. Metals*, 8(1974)5, p. 283
- 114) R. W. G. WYCKOFF: *Crystal Structures*, Vol. 3 (1964), p. 225[Interscience Publ.]
- 115) C. J. SMITHELLS, S. V. WILLIAMS and E. J. GRIMWOOD: *J. Inst. Metals*, 46(1931), p. 443
- 116) W. HICKMAN and E. A. GULBRANSEN: *Trans. AIME*, 180(1969), p. 519
- 117) E. A. GULBRANSEN and W. R. MCMILLAN: *Indust. Eng. Chem.*, 45(1953)8, p. 1734
- 118) 梶山正孝, 中山忠行: *日本金属学会誌*, 24 (1960) 8, p. 541
- 119) 深瀬幸重, 遅沢浩一郎, 根本力男: *日本金属学会誌*, 33 (1969) 1, p. 40
- 120) D. L. DOUGLASS and J. S. ARMIGO: *Oxid. Metals*, 2(1970)2, p. 207
- 121) C. E. LOWELL: *Oxid. Metals*, 7(1973)2, p. 95
- 122) 中山忠行, 渡辺 靖: *日本金属学会誌*, 31 (1967) 4, p. 385
- 123) 深瀬幸重, 西間 勤, 遅沢浩一郎, 根本力男: *日本金属学会誌*, 32 (1968) 1, p. 33
- 124) M. J. FLEETWOOD and J. E. WHITTLE: *Brit. Corros. J.*, 5(1970)5, p. 131
- 125) 斎藤安俊, 桐生 堅, 田辺 堪, 天野忠昭, 矢島聖使: *高温学雑誌*, 1 (1975) 1, p. 46
- 126) 斎藤安俊, 桐生 堅, 木村 孝, 天野忠昭, 矢島聖使: *日本金属学会誌*, 39 (1975) 11, p. 1110
- 127) W. D. KINGERY: *Introduction to Ceramics*, (1960), p. 137, p. 468 [John-Wiley and Sons]
- 128) 深瀬幸男, 根本力男: *鉄と鋼*, 63 (1977) 5, p. 688
- 129) 庄司雄次, 秋山俊一郎, 私市 優, 永利匡輔, 星弘充: *鉄と鋼*, 63 (1977) 5, p. 700
- 130) 飯泉省三, 衣笠雅晋, 藤岡外喜夫: *鉄と鋼*, 63 (1977) 5, p. 715