- 5) E. Houdremont & H. Schrader: *Archiv Eisenhüttenw.*, **15**, 87 (1941/42)
- 6) C. B. Zapffe & M. E. Haslem: *Trans. AIME*, **167**, 281 (1946)
- 7) R. L. Mills & F. J. Edesuky: *Chem. Eng. Prog.*, **52**, 477 (1956)
- 8) J. D. Hobson & J. Hewitt: *J. Iron and Steel Inst.*, **173**, 131 (1953)
- 9) F. Eisenkolb & G. Ehrich: *Archiv. Eisenhüttenw.*, **25**, 187 (1954)
- 10) H. H. Uhlig: Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture. Interscience (1959)
- 11) L. Kozłowski: *Bull. Acad. Pol. Sci.*, C1, III, 5, 519 (1957)
- 12) W. Barclay: 学位論文, Case Institute of Technology (1964)
- 13) P. Cotterill: *Progress in Materials Science*, **9**, 201. Pergamon Press, New York (1961)
- 14) A. R. Troiano: *Corrosion*, **15**, 207 t~212 t (1959) April
- 15) A. R. Troiano: *Trans. ASM*, **52**, 54 (1960)
- 16) W. Geller & T. H. Sun: *Archiv. Eisenhüttenw.*, **21**, 423 (1950)

過熱水蒸気中で Al 表面に形成した酸化物の形態と構造*

R. K. Hart** & J. K. Maurin**

序 論

近年, 多くの研究者により水蒸気中の Al および Al 合金の腐食について広範囲な研究が行なわれてきた。1929 年に Guillet と Ballay¹⁾ により, 99.8% の Al は 300~350°C の過熱水蒸気中で容易に侵されるのに対し 13% の Si を含む合金はかなりの耐食性を有することが明らかにされた。また Groot と Wilson²⁾ は過熱蒸気中の 2 SA1 の使用限界は 250°C, 28 kg/cm² であると報告した。

Draley と Ruther³⁾ は 290°C, 21 kg/cm² および 450°C, 21 kg/cm² の水蒸気中で純 Al を腐食させたところ, 低い方の温度の試料は 2 日間で完全に酸化物になったのに対し, 高い方の温度の試料は 7 日後もなお非常に薄い保護膜におおわれたままであった。また低温の方の試料の腐食生成物はペーマイトであったが, 高温の方の薄い皮膜については何ら有効な解析が行なわれなかった。そして, 低温の水蒸気は高温のものに比して液相の水を多く含むので, 彼らはこの腐食挙動の相違を酸化物の構造の相違だけでなく, 水蒸気の過熱度に起因するものと考えた。

Coriou ら⁴⁾ は水蒸気中における Al および Al 合金の腐食について包括的な研究を行なった。彼らは A 9 Al (Al=99.99%) は 260°C の水蒸気中において完全にペーマイトになることを見いだした。そしてこの反応生成物のペーマイトは 400°C, 176 kg/cm² の水蒸気中でさらに 25 時間加熱しても変化は認められなかった。

さらに彼らの実験から水の臨界点 (225 kg/cm², 374°C) 以下での反応生成物は常にペーマイトであるのに対し, 臨界点以上 400°C, 176 kg/cm² までは α -Al₂O₃ (コ

ランダム) が生成することが示された。また α -Al₂O₃ に加えて痕跡程度の γ -Al₂O₃ がいくつかの試料に検出されたが, この γ -Al₂O₃ の生成条件は明確にはされなかった。

さらに高い温度 (500~540°C) では, 反応の開始を急速にするならば純 Al (Al=99.999%) は一般にすぐれた耐食性を示すことを Draley, Ruther および Greenberg⁵⁾ が発見した。できるだけ迅速に試料や反応容器を反応条件下にもっていくことがいかに重要であるかということはこれまで多くの研究者により強調されてきたことである⁴⁻⁷⁾。そしてこの実験手順は結果に対しきわめて重要な意味をもち, 反応開始をゆっくりした場合と迅速にした場合の実験結果ではきわめてくいちがった腐食挙動が報告されている。それゆえ, この Al の腐食の問題を取り扱った文献に見られる実験結果の混乱の多くはおそらく反応開始時の実験方法の相違によるものと思われる。

Draley, Ruther および Greenberg⁵⁾ が採用した環境条件下で Al が示した良好な耐食性は初期段階できわめて急速に成長する非常に薄い保護皮膜によるものである。この皮膜は数分以内に数 100 Å に達し, その後はきわめて遅い速度で成長を続ける。この皮膜は非常に薄いので X 線回折法では解析できない。Hart と Ruther⁸⁾ は電子光学的な補助実験により腐食面からの突起物は若干の γ -Al₂O₃ を含む α -Al₂O₃ であることを見いだした。

その後の研究⁹⁾ では高温の条件下で生じた酸化物はコランダム (α -Al₂O₃) であるとされた。しかしながら改良された実験方法によって得られ, そしてさらに正確な回折データに基づいて解析された新しいデータは, この薄い保護皮膜は当初報告されたような α -Al₂O₃ ではなく γ -Al₂O₃ であることを示している。

500°C 以上の空気中で Al 表面に形成された酸化物も過熱水蒸気中で生じたものにきわめて似寄った結晶である¹⁰⁻¹³⁾。空気中で形成されたこの結晶性の酸化物は通常

* 訳者: 小泉達也 (早稲田大学大学院理工学研究科)

** Metallurgy Division, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois
(原文) Morphology and Structure of Oxides Grown on Aluminum in Superheated Steam. *Corrosion*, **21**, No. 7, 222~34 (1965) July

γ - Al_2O_3 であるとされているが, Hunter と Fowle¹⁰⁾ は乾燥空気中では η - Al_2O_3 が生成すると報告している。この η - Al_2O_3 は γ - Al_2O_3 にきわめて似かよったもので、この両者は電子回折法ではほとんど区別がつけられない。本論文では見かけ上異なった環境条件下で生じたこれらの酸化皮膜の形成について論じる。

実験方法

本実験に用いられた材料は AIAG Co. (Neuhausen, Switzerland) より得た 3.8 cm の小さいピレット状の帯域精製された Al である。分析試験の結果 0.3 ppm Fe, 0.5 ppm Cu および 0.2 ppm Mg を含むことが示された。また Si, Ti, Zn, Ba および Co の存在は認められたが、計量できるほどではなかった。このピレットは冷間で 3 mm の板に圧延した。さらに、この板からある種の実験に用いるために 1.6 mm の板と 0.12 mm の箔がつくられた。すべて試料は圧延されたままの条件で保存された。

種々の実験に用いられた試料は 2 種類あり、ひとつは長さ 1.6 cm, 幅 0.95 cm の長方形のブロックで、これを原材から切り出し、二つある広い面の片方を粒度 6μ のダイヤモンドで研磨した後 1: 9 の過塩素酸-酢酸浴中 $10\sim 13^\circ\text{C}$, 15 V で電解研磨を行なった。また重量増加実験に用いるためのこれより大きい試料 (表面積約 40 cm^2) もこれと同じ方法で調整された。

もうひとつの試料は円盤で、0.12 mm の箔から 2.3 mm の直径のものに打ち抜いたものである。各円盤とも中心に直径 0.24 mm の穴をあけ、バリを落した後 Wenol 金属研磨材¹⁾を用いて先細の柔い木製の差込み棒で研磨した。250 倍の光学顕微鏡で穴が平滑になったことを確かめてから上に述べたのと同じ条件で円盤を電解研磨した。なお腐食試験を行なう前に、各円盤にくり抜いた穴の平滑さを確かめるために電子顕微鏡でそのシルエットを観察した。

また電子顕微鏡直接透過観察を行なうために、0.12 mm の箔を 1: 4 過塩素酸-エタノール浴中 10 V で電解研磨を行ない、多数の試料を作製した。この電解液もやはり $10\sim 13^\circ\text{C}$ に冷却した。透過電子顕微鏡に適した金属-酸化物の混合薄膜もやはり同じようにして作製されたが、観察しようとする酸化膜はあらかじめ適当なプラスチックで被覆した。この保護皮膜は電顕観察を行なう際に除去した。

腐食試験はよく洗浄したオートクレーブ中で行なったが、これについてはすでに別報で詳しく述べた。この実験に用いた水蒸気ボイラの補給水は室温であらかじめ真空沸騰により脱気した後ヘリウムで加圧した。次に試料は迅速反応開始法⁵⁾により所定の反応条件までもっていった。そして各試料は $400\sim 540^\circ\text{C}$, 水蒸気圧 $7\sim 70\text{ kg/cm}^2$

図 1 540°C , 42 kg/cm^2 の水蒸気中で 24 時間腐食した試料面

80 Pt-20 Pd 合金を用いて $\tan^{-1/3}$ からシャドウをかけ、突出した結晶を浮き彫りにした。×5,000

cm^2 の範囲で最長 48 時間まで試験した。

試料とそれらの腐食生成物は光学および電子顕微鏡により観察した。また可能な場合には電子回折法も用いたが、反応生成物が多量の場合には X 線回折法を用いた。

実験結果

概論

この環境に耐えた試料表面の腐食生成物には 3 種類の型のものが存在することが見いだされた。そのひとつは表面を急速におおい、1 時間以内に反応速度を著しく低下させる薄い耐食性のよい皮膜であり、この皮膜から $0.1\sim 1.0\mu$ の大きさの無数の酸化物結晶片が突き出し、またそれとともに表面から 10μ ほどの薄い板状結晶が成長した。これらの皮膜に見られるごく一般的組織を図 1 の陰影をつけた光学顕微鏡写真に示した。

ある特定の条件下、たとえば低温高圧あるいは反応開始が十分に迅速でないような場合には、いくつかの試料に部分的あるいは全体に保護皮膜とは異なった構造の白色の結晶性酸化物が生じた。

主要表面皮膜

重量増加測定⁵⁾からこの皮膜は約 $300\text{ \AA}$ ($5\mu\text{g/cm}^2$) まではきわめて急速に成長し、その後は非常に遅い速度で厚さを増していくことが示されている。オートクレーブ中では短時間の反応を行なうのはむずかしいので重量増加-時間曲線の初期の部分の形を知ることとは不可能であるが、有効な実験データによればこの皮膜は 1 時間以内にすでに約 $300\text{ \AA}$ に達することが示されているが、おそらく数分以内の短時間でもすでにその厚さまで達するものと考えられる。

これらの皮膜は光学顕微鏡により調べ、次いでレプリカ法と直接観察法により電子顕微鏡で観察した。腐食表面の観察には二段カーボンレプリカ法を用いたが、これによるとこの皮膜は図 2 に示すようなウロコ状の、およ

図 2 540°C, 42 kg/cm² の水蒸気中で 30 時間腐食した Al 試料面のレプリカ写真
主要皮膜面の大きい方の結晶を示している。×16,000

図 3 540°C, 42 kg/cm² の水蒸気中で 1 時間腐食した Al 試料面の剝離皮膜
飽和 HgCl₂ で剝離。×20,000

らくは重なり合っていると考えられる非常に小さい結晶からなっていることが明らかになった。初期の皮膜の結晶の大きさはきわめて小さく、このことは後に図 3 のような剝離皮膜の観察で確認された。またこの結晶は反応時間とともにいくぶん成長した。

レプリカ法は図 2 に見られるような大きい結晶粒の分布や大きさを調べるのにきわめて有効であった。

電子顕微鏡直接観察用の薄膜作成には二通りの方法を用いたが、いずれもこれらの薄膜の細かい部分の観察を行なうのに最も適した方法であった。第一の方法は飽和塩化水銀溶液でもって腐食金属面から皮膜を剝離するもので、これら剝離した皮膜は 5% HCl で数回洗浄し、さらに蒸留水で洗浄したのち電子顕微鏡直接観察および制限視野回折をするために試料支持グリッドにのせた。

この皮膜は γ -Al₂O₃ ただ 1 種類だけからなることが判明した。そしてこの酸化物は Al 表面で 4 通りの優先方位配列を生ずることが明らかになった。すなわち、これらは表面に垂直に [001], [110], [111] 方位のものお

よび規則方位の多結晶酸化物であったが、とくに (110) および (111) にしばしば方位配列が認められた。

(100) 酸化物表面: 1 時間程度の短い反応時間では皮膜は約 500 Å 位のきわめて小さい結晶からなる (図 3)。これらの皮膜からの制限視野回折像は 440 に異常強度をもつ連続した回折環からなっており、結晶は [001] 方向に関しての集合組織を形成していることが示唆された。またこれらの皮膜中の結晶粒は 6 時間の反応の後には約 1500 Å まで成長した。さらに長時間の反応の後には図 4 a に示すように個々の結晶は互いに併合し、その境界は不明瞭になる。図 4 b のような連続した回折環の中に回折斑点があるのは膜面に垂直に [001] 方位をもつ優先方位配列がある程度生じていることを示している。

(110) 酸化物表面: これらの皮膜も初期の段階では微細結晶粒より、なっておりその結晶粒の大きさは 1 時間の反応で 500~1000 Å 程度である。これらの微細な結晶はさらにまたずっと薄い切れ目のない膜の上ののっているように見える。そしてこの薄い方の膜は明らかに回折像のバックグラウンドに寄与する。またこれらの生成皮膜は回折環と回折斑点からなる回折像を与え、膜面に

図 4 540°C, 42 kg/cm² の水蒸気中で 30 時間腐食した Al

- a) 飽和 HgCl₂ で剝離した酸化物; 左方の正方形のビットに注目せよ ×40,000
b) 4 a に対応した [001] 晶帯からの制限視野回折像 ×2

垂直に〔110〕の方位配列をなすもの以外に不規則配列の結晶が存在することを示した。

皮膜が十分成長した後は図5aに示すような組織を呈する。この透過写真でも先のレプリカ法により認められたウロコ状のものが観察される。またこの皮膜は図5b

の回折像で示されるように明瞭な方位配列をなす。

(111) 酸化物表面：膜面に対し垂直に〔111〕方位の配列をなす皮膜の組織は、図5aと図6bを比較するとわかるように、見たところ(110)皮膜にきわめて類似しており、これらを見わけるためには回折像をとらねばなら

ない。これらの皮膜も初め微細結晶粒からなっているが、図6aに示すようなウロコ状の皮膜に変わっていく。個々の結晶粒は部分的に六角形をなしているように見えるが、その結晶学的方位は(110)皮膜のものとは異なる。

不規則配列酸化物表面：特定の方位に配列しているもののほかに図7aと図7bに示すような不規則配列の部分も観察された。さらに詳細に調べたところ、長時間の反応後でも多結晶のままであることが判明し、これは高次指数方位の下地Al結晶粒の上に生じたものと考えられた。

第2の直接観察用試料の作製法は電解研磨によるものである。この方法で作製した薄膜の写真を図8aに示す。この写真に見られる金属特有の組織は歪模様(extinction contour)であって、これはあらゆる方向に写真を横切る黒い帯として観察される。図8bと図8cからわかるように回折像はこの方位配列をなす酸化皮膜が下地の金属薄膜の結晶粒とエピタキシャルな関係にあることを示している。この図に示された111方位配列薄膜以外に、110および001方位配列のものもエピタキシーを示すことが認められた。なお電解研磨により作製した試料には不規則配列の多結晶酸化物は生じなかった。したがって不規則配列の酸化物はAlの高次指数面に生ずるものかどうかは確認で

図5 540°C, 42 kg/cm²の水蒸気中で24時間腐食したAl

a) 飽和 HgCl₂ により剝離した酸化物。×20,000
b) 5a に対応した〔110〕晶帯からの制限視野回折像。×2

図6 540°C, 42 kg/cm²の水蒸気中で24時間腐食したAl

a) 飽和 HgCl₂ により剝離した酸化物。×40,000
b) 6a に対応した〔111〕晶帯からの制限視野回折像。×2

図7 540°C, 42 kg/cm²の水蒸気中で6時間腐食したAl

a) 飽和 HgCl₂ により剝離した酸化物。×20,000
b) 7a に対応した制限視野回折像で不規則方位の多結晶酸化物の成長を示す。×2

図 8 540°C, 42 kg/cm² の水蒸気中で 24 時間腐食した Al

- a) 電解研磨後の金属-酸化物の混合皮膜。
×20,000
b) 8a に対応した制限視野回折像で Al の [111] 面と [110] 方向が γ -Al₂O₃ の [111] 面と [110] 方向に平行になっている。
×2
c) 8b に示した γ -Al₂O₃+Al の回折像の面指数。

きなかった。

酸化物結晶片 (oxide crystallites)

図 2 に示したような酸化物結晶片は一般に六角形をなしており、どの腐食時間のものにも認められた。

これらの六角形の結晶片は 100, 110 および 111 に方位配列をもつ皮膜には認められたが、不規則配列の多結晶皮膜には認められなかった。この結晶片の特異方位は決定されなかったが、その形状から考えて 110 または 111 型成長晶癖によって生じたもの、すなわち、これらの結晶学的な面が表面に平行に成長したものと考えるのが最も妥当のようである。

これらの結晶の大きさは約 0.1~1.0 μm で高さは 0.25 μm までである。腐食面に存在する数は反応時間には比較的關係のようであり、10⁶/cm² から 10⁸/cm² にわたっていたが、10⁷/cm² のものが最も多かった。これらの平均値をとれば、この六角形の結晶片は生成した全酸化物の約 0.1% にあたると計算された。

板状酸化物 (oxide platelets)

腐食させた円盤状試料を電子線にするシルエットで観察したところ表面から無数の板状結晶が突出しているのが認められた。個々の板状結晶は厚さが大体 150 Å 程度で高さは平均 3 μm 程度であるが、10 μm に達するものも認められた。また光学顕微鏡を用いて、図 1 に示すようなシャドーをつけた試料から腐食面の板状結晶の数を求めたところ反応時間に関係なく平均 10⁵/cm² 程度であった。

この板状結晶は先の酸化物結晶片のように表面に一樣に分布しているのではなく、ピット、ブリストアあるいは結晶粒界のような表面の物理的な欠陥部分付近が最も密度が高かった。しかし他の結晶片などはこのような欠陥部分に関係なく全面にわたって分布していた。腐食試料面には確かにこのような顕著な板状結晶が数多く存在するけれども、これらは生成酸化物の総量にはほとんど寄与しないほどわずかなもので、計算によれば、全体の酸化物のわずかに 0.05% にしかあたらない。このように腐食表面にある酸化物のうちで主要酸化物皮膜以外の形で存在するものは全体でわずかに 0.2% 程度にすぎない。

この板状結晶上の微細な位相幾何学的な組織はそのままでは電子顕微鏡で観察できないので、これを浮彫りにする方法として Pt-Pd 合金の蒸着によるシャドーを利用した。この方法により図 9 に示すような無数の点状の組織が観察できるようになった。これらの微細な点状のものは大体球状であり、直径が 300~700 Å であった。そしてこれらは板状結晶のふちの部分あるいは図 10 に示すような成長ステップのような組織の部分ではくつき合うほど密集していた。

これらの板状結晶には一般に結晶の基部から放射状に伸びた多くの extinction contour が認められたが、この contour はこの結晶中の格子面の弾性的な彎曲に相

図 9 腐食した Al 円盤状試料に生じた板状結晶の電子線のシルエット像

80 Pt-20 Pd で $\tan^{-1/3}$ でシャドウイング。×35,000

図 10 板状結晶の外側のエッジに生じた成長ステップにおける結節
観察前に $\tan^{-1/3}$ でシャドウイング。

図 11 カーボン支持膜上の (100) 酸化皮膜から抽出した板状酸化物結晶
 $\times 13,000$

当するものであり、回折コントラストによって見られる。またこの contour は電子顕微鏡の電子線による加熱によって容易に動かすことができた。Contour は図 11 に示すような表面から剝離した板状結晶にもまた認められた。この contour line のうちのあるものはカーボン支持膜によって生じたものであるかも知れないが、他のものは剝離前に存在していた contour と全く同じように見える。このような contour の存在を説明づける解釈としては、まずこれらの板状結晶が基部の部分でかなりの圧縮力あるいは張力の下で成長しはじめ、基部から離れるにしたがってその圧縮力あるいは張力が減少していったためであるというのが最も妥当であると思われる。

これらの板状結晶の表面は必ずしも平坦ではなく図 1 に示すように往々にして彎曲していたりあるいは波打っていた。さらにまた試料表面に対しても必ずしも垂直ではなく、しばしば表面に対して種々の角度で傾斜していた。

この板状結晶の構造と成長品癖は、図 11 のような剝離した板状結晶および図 12 のような剝離皮膜の制限視

図 12 (111) 剝離皮膜中の板状酸化物結晶
 $\times 13,000$

野回折により決められた。これらの二つの方法は円盤状試料を用いてその部分の板状結晶から回折データを得る方法よりも好都合であることがわかった。

板状結晶は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ からなり、図 11 および図 12 から見られるようにその形は異なっているが板状結晶の面は常に 111 面であった。図 11 に示したような形の板状結晶は 100 酸化物表面に成長したが、図 12 に示したような形状のものは 110 および 111 酸化物表面に認められた。また不規則方位の多結晶剝離皮膜にはこのような板状結晶は認められなかった。

100 方位の皮膜では板状結晶は、その皮膜との交線が酸化皮膜の $\langle 110 \rangle$ 方向に平行になるように配向した。またこの板状結晶の底面は $(\bar{2}11)$ であったが、110 あるいは 111 酸化皮膜上に形成した板状結晶はその底面に (101) 面をもつように配向した。しかし 110 酸化皮膜面上の板状結晶の底面は酸化皮膜の $\langle 111 \rangle$ 方向に平行にまた 111 皮膜上の板状結晶の底面は酸化皮膜の $\langle 211 \rangle$ に平行であった。

腐食生成物の構造

レプリカ膜の剝離の際に腐食面から抽出した酸化物の板上結晶ばかりでなく剝離皮膜も透過電子回折により調べた。大抵の場合標準試料として Au の蒸着膜を用いたが、図 8b に示したような電解研磨によって作製した金属と酸化物の混合膜の場合のように Al の回折像を与える場合には、それを回折の標準試料とした。

主要な保護皮膜およびそこから成長した生成物はすべて $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (cubic, $a=7.90 \text{ \AA}$: ASTM X-ray Card No. 10-425) であった。この単位胞の大きさは実験結果から $7.91 \pm 0.04 \text{ \AA}$ と計算された。Lippens¹⁴⁾ によれば $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ は実際には tetragonal に変形したスピネルで格子常数は $a=b=7.96 \text{ \AA}$, $c=7.82 \text{ \AA}$ であり、これは Saalfeld¹⁵⁾ あるいは Brindley と Nakahira¹⁶⁾ により得られた値と一致している。

γ アルミナは強い結合水を含み、赤外線吸収スペクトルにより O-H 群としてその存在が認められることが明

らかになっている¹⁷⁾。Lippens はこの O-H 群は格子あるいは格子欠陥を形成するのに何んらかの役割をはたすことを示唆した。

(111) γ - Al_2O_3 からの電子回折像は異常反射を生じてきわめて複雑になっている。この異常反射は図 6b, 図 8b および図 8c に見られるように回折像の中の六方形の網状回折像の頂点に現われている。一番内側の異常反射はそれぞれ面間隔が 4.88, 2.44 および 1.84 Å の回折環に現われており、整数でない指数をもっているもので、これらはおそらく {111} 面すなわち酸化物表面に平行な面上の不規則配列に起因するものと思われる。そしてこの不規則配列として考えられるのは積層欠陥である。これと同じような不規則構造が Ogilvie と Thomson¹⁸⁾ により Ag の単結晶の 111 面に認められている。また彼らは 110 および 001 優先方位の Ag の結晶からの回折像の中に図 5b と図 4b に示したのと類似した縞状および弱い十字形の回折像を観察している。なおこれらの回折像から表面に垂直な面に不規則配列があることが示唆される。110 皮膜の場合にはこの面は {100} と {111} であり、001 皮膜の場合には回折強度の最大の部分に弱い十字形を生ずるのは {111} に積層欠陥があるためと説明される。

分解した試料から得た白色の粉末状の生成物は図 13 に示すように光学顕微鏡観察により粒状であることが明らかになったが、場合によってはこの粉末の中に小さい金属粒子が認められた。そして後にこれは Al であることが判明した。これらの粉末を細かくひいた後 X 線および電子回折したところ α - Al_2O_3 および γ - Al_2O_3 からの

回折像が常に認められ、ときには Al からの回折像も検出された。この Al 粒子はおそらく腐食の進行に伴って表面から離脱し、そして保護皮膜におおわれたまま残ったものであろうと思われる。

回折像の相対的な強度差から判断すると、この 2 種類の酸化物の相対的な量比は試料によってかなり異なることが判明した。たとえば、ほとんど全部 α - Al_2O_3 の試料もいくつか認められたが、一方 γ - Al_2O_3 を主体とするものもあり、さらにまた両者とも大体等量にあるものも見いだされた。

γ - Al_2O_3 の格子面間隔は文献にのっているデータ^{14,19)} とよく一致した。また Lippens¹⁴⁾ により報告されたデータによれば、 γ - Al_2O_3 と η - Al_2O_3 の面間隔はほとんど等しく、ただこれら両者の回折像の相違は 111, 400 および 440 面反射の輪郭の形に見いだされる。本実験で得られたこれらの面からの反射の輪郭の形を粉末回折写真のマイクロフォトメーターによるトレースから測定したところ、いずれの場合も 4.58 Å の反射は γ - Al_2O_3 について報告されている¹⁴⁾ ようなきわめて diffuse なものであった。400 および 440 面反射の増強 (doubling) は α - Al_2O_3 からの回折に邪魔されてははっきりと確認できなかった。しかしながら 111 面反射の輪郭の形だけはこの物質が γ - Al_2O_3 であって η - Al_2O_3 でないという確かな証拠になった。

温度と圧力の影響

水蒸気の温度および圧力の腐食挙動におよぼす影響を 400°C および 540°C, 24 時間の試験により調べた。また圧力の影響を調べるために用いた圧力範囲は 2.8 kg/cm² から 70 kg/cm² までである。これ以上の圧力は装置の限界のため試験できなかった。

2.8 kg/cm² から 70 kg/cm² の圧力下での腐食後の表面皮膜に認められた代表的な組織は図 1, 図 14 および図 15 に示すようなものである。これらの写真に見られる組織で興味深いのは 2.8 kg/cm² の試料面に板状結晶のような突出物が認められないことである。このことは電子顕微鏡によるさらに詳細な観察により確かめられた。

なお板状結晶は 42 kg/cm² および 70 kg/cm² で腐食した試料に認められ、この条件下で形成された結晶の密度はそれぞれ 10⁶/cm² および 10⁴/cm² であった。また 42 kg/cm² で腐食した試料面上の板状結晶は表面全体に広く分散し、大きさもまた 70 kg/cm² のものに比してかなり大きかった。これは図 1 と図 15 から直ちに理解できる。70 kg/cm² の試料面の板状結晶は図 15 に示すような特有な表面組織を伴うようである。このような板状結晶の cluster は比較的狭い部分に形成され、周囲の皮膜とは異なった形状を示し、試料表面の各所に散在し

図 13 540°C, 70 kg/cm² の水蒸気中で 24 時間腐食した Al 試料

粒子を Schillaber's Certified Index of Reflection Liquid (反射率=1,700, 25°C) に分散させて観察したもの。大抵の結晶粒は大体 100 μ であった。 $\times 200$

図 14 540°C, 2.8 kg/cm² の水蒸気中で 24 時間腐食した試料面
表面にはシャドウをつけた。×800

図 15 540°C, 70 kg/cm² の水蒸気中で 24 時間腐食した試料面
表面にはシャドウをつけた。×800

た。

電子顕微鏡による観察では 2.8 kg/cm² の試料には 42 kg/cm² および 70 kg/cm² の試料に多数認められた六角形の結晶片は見いだされなかった。なおこの六角形の結晶片は圧力の増加とともに急激にその数を増した。図 14 に見られるような 2.4 kg/cm² の試料表面に点状に存在しているものは、著しい方位配列をなす皮膜の表層に形成された不規則方位の多結晶 γ -Al₂O₃ の小さい cluster であることが判明した。

70 kg/cm² で腐食した試料をオートクレープからとり出したところ、いくつかの試料は部分的にくずれていた。これらの試料のくずれた部分は白色の粉末状になっており、X 線による解析を行なったところ、先に述べたような結果が得られた。

540°C で、それぞれ 2.8 kg/cm², 42 kg/cm² および

70 kg/cm² の圧力下で腐食した試料の重量増加の測定も行なったが、70 kg/cm² の試料のうちで部分的に表面のくずれたものは測定試料から除いた。その結果皮膜の厚さはごくわずかではあるが圧力とともに増加し、その値は 24 時間の試験後 2.8 kg/cm² で 240 Å, 42 kg/cm² で 260 Å および 70 kg/cm² で 310 Å であった。

約 450°C 以上の温度では保護皮膜の成長速度にはほとんどわずかな変化しか認められないが、これに対し臨界温度 (374°C) 以上の 50° の温度範囲で 42 kg/cm² および 70 kg/cm² の圧力下で腐食した試料はすべて崩壊した。このような比較的低い方の温度で認められる腐食速度の増大は水蒸気の湿性によるものと考えられる。Wanklyn と Wilkins²⁰⁾ は水蒸気のかき度は腐食速度を支配する重要な因子であると仮定したが、この因子がおそらく先に述べた圧力の効果より勝っているのであろうと思われる。

試料の温度上昇

激しい腐食を受ける試料の温度変化を次の方法を用いて測定した。長さ 1.24 cm × 幅 1.14 cm × 厚さ 0.3 cm で一端に深さ 0.7 cm の穴をあけた試料を被覆熱電対でオートクレープ中につるした。400°C, 圧力 42 および 70 kg/cm² の水蒸気中では、腐食される試料の温度は周囲の水蒸気の温度よりも約 20°C 上昇した。反応開始後約 2 時間で腐食試験中の温度上昇が最高に達した。各試料が粉末状の生成物になるのに要する時間は 6 時間以内というだけで、個々のものについての正確な時間は測定できなかったが、6 時間経過するころには試料温度はすでに 400°C に戻っていた。

ピットとプリスターの形成

腐食表面を光学顕微鏡で調べたところ、腐食反応中に多数のプリスターと半球形のピットが形成されることが判明した。図 16 に示すようなピットは主として粒界に見いだされたが、まれには粒内にも発生し、これらの試料には密着性のない反応生成物は生じなかった。これらのピットの大きさはそれぞれかなり異なっており、大きいものは 300 μm にも達した。このほか図 17 に示すような表面に明瞭な突起を形成するプリスターも数多く観察された。2.8 kg/cm² の水蒸気で腐食した試料に形成されたピットとプリスターは 42 および 70 kg/cm² の試料に形成されたものよりも大きく、また数も多かった。

このようなピットとプリスターの形成は反応の副生成物である水素によるものであるといわれているが^{5,11)}、試料を分析したところ試料中に含まれる水素量は明らかに純 Al の固溶限以上であった。

大きな半球のピットのほかに多数の小さい表面ピットが見いだされた。これらのピットはさしわたし 2 μm 以下と測定されたが、形は正方形のものも三角形のものもあ

った。この小さいピットは粒内にも粒界にも存在し、どの圧力で腐食した試料にも見いだされた。なおこのピットは主として 100 と 111 方位の Al の結晶粒上に現われる傾向があった。

図 16 540°C, 42 kg/cm² の水蒸気中で 24 時間腐食した試料面の粒界に生じた大きなピット
×128

図 17 540°C, 42 kg/cm² の水蒸気中で 24 時間腐食した試料面に生じたブリストアの断面
×384

図 18 540°C, 42 kg/cm² の水蒸気中で 24 時間腐食した試料表面のカーボン 2 段レプリカ写真
正方形のピットを示す。×8,000

これらのピットは電解研磨した試料面には認められなかったので、Doherty と Davis^{13,21)} の報告からみて熱エッチング (thermal etching) の可能性も考えられたため、この点を明らかにするための実験を行なった。電解研磨した棒状の試料を 540°C で 24 時間真空焼鈍後室温まで炉冷し、その前後の試料面を観察したところ、結晶粒の成長は認められたがエッチピットは観察できなかった。また図 4a の剝離皮膜および図 18 の表面レプリカから、上に述べたようなピットは表面では開口しており、しかも酸化物におおわれていないことがわかる。この種のピッチングがもし水蒸気との化学反応によって生ずるならば、この部分に腐食生成物の沈積が認められないのは驚くべきことである。

考 察

実験結果をまとめると下記の通りである。

- 1) 水の臨界温度以上に、 γ -Al₂O₃ と α -Al₂O₃ を生ずる激しい腐食反応を起こすある温度範囲がある。
- 2) これより高い温度では γ -Al₂O₃ からなる保護皮膜が形成されるが、この皮膜の成長速度と組織は同じ温度範囲の電気中で形成される皮膜ときわめて類似している。
- 3) γ -Al₂O₃ の皮膜の方位は下地金属によって異なり、これらの皮膜から数種の形態をもつ突起物が成長する。

約 360°C 以下の温度で純 Al が水あるいは水蒸気と反応したときにはペーマイト皮膜の形成が認められる。また、もし 300°C 以上の中中で非常に長い期間腐食試験を続けると外層にジアスポアの層がしばしば見いだされる。ペーマイトを形成する条件の下では Al は強い粒界腐食を受け、またペーマイト皮膜はたとえ水の沸点以下であっても良好な保護性を示さない。

これより高い温度、すなわち約 375~450°C では、42~70 kg/cm² の圧力下で生じた酸化物は γ -Al₂O₃ と α -Al₂O₃ の混合物であった。そして初期の皮膜の形成は粒界腐食による試料の崩壊を防ぐことはできず、多くの場合金属は短時間内に腐食生成物に変わった。

Ervin と Osborn²²⁾ は、水和アルミナを本実験で採用した圧力範囲 (42~70 kg/cm²) の水蒸気中で 380°C に加熱すると安定相として α -Al₂O₃ が得られることを報告している。そこで 260°C の水蒸気中で Al を腐食して得られたペーマイトおよび 400°C で生成した α と γ の混合酸化物を 42 kg/cm² の水蒸気中で 450~540°C で加熱した後 X 線により解析したところ、ペーマイトは完全に α -Al₂O₃ になり一方混合酸化物は不変のままであった。このことは α および γ -Al₂O₃ がこの環境の下では比較的安定であることを示しているけれども、おそらく γ -Al₂O₃ をきわめて長時間加熱すればアルミ

ナの中で最も安定な $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に変わってしまうであろうと思われる。

これらのことから、もし表面皮膜が脱水反応を経るならば 380°C 以上で腐食した Al には $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 皮膜だけが見いだされることが期待される。しかし実際にはそうではないので、下地の Al の存在が形成される酸化物の型に対し顕著な影響を与え、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の形成に優先性をもたしているものと思われる。

約 $380\sim 450^\circ\text{C}$ の温度範囲において $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の形成が認められたのは水蒸気が完全に乾燥していなかったためであると説明され、またこの影響によって激しい腐食が起きたものと考えられる。さらにこの激しい腐食は、本実験および Coriou ら⁴⁾ によって示されたような試料の温度上昇を生ずるほどの激しい局部過熱を引き起こすのである。

水蒸気中および酸素中における重量測定データを比較すると、 $540\sim 550^\circ\text{C}$ では水蒸気中⁵⁾ および酸素中での純 Al の腐食速度には実質的に何ら差異はなく、さらにこれらの環境で生じた表面皮膜もまた驚くほど類似した構造および形態を示す。 $500\sim 600^\circ\text{C}$ の温度範囲の水蒸気中反応あるいは酸素中反応の間に認められるただひとつの相違は酸素中で酸化した試料面にはプリスターがないことである¹¹⁾。しかしプリスターの形成は一般に金属中への水素の浸透によって起こるのであるからこれは当然のことであり、したがってプリスターは水蒸気反応の方だけに生ずるのである。

これら二つの反応系における類似性から、水蒸気中においても酸素と Al との間に直接反応が行なわれるのではないかと考えられる。水蒸気中には常にいくぶんかの酸素が不純物として存在しており、さらに水の分解によっても少量の酸素が発生する。たとえば、 540°C 、 42 kg/cm^2 における水の解離による酸素の平衡分圧は $4 \times 10^{-7}\text{ torr}$ である。また反応速度から、皮膜の成長は初期の段階ではきわめて速いことが示されたが、このことから反応開始時に存在していた少量の酸素が急激に消費されるのであろうと考えられた。ことに本実験の中での最低温度 (400°C) においては水の解離による有効酸素濃度がきわめて小さいので、酸素はすぐに消費されつくす。その結果、おそらく反応の大部分は水と Al の間で行なわれることになると考えられる。もし酸化皮膜の中のかんりの量が次式の反応、

によって生成するならば、反応速度が酸素中におけるのと同じであるという事実から、水蒸気中で酸素と金属の間に直接反応が行なわれるということを提唱することはもはやできない。水蒸気との直接反応による酸化物の成長と breakdown が、時間の関数として反応速度を支配

するのであると考えられる。

著しい保護性をもった $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 皮膜上での突起物の形成は本実験において認められた興味ある特色であったが、多くの観察結果からこの突起物の形成は次の三つの事がらに依存するものと思われる。すなわち、主要酸化皮膜における最適な方位の結晶、Al の適当な補給源および十分に高い圧力である。

板状結晶は 100, 110 あるいは 111 方位に配向した酸化皮膜から成長し、また板状結晶の表面は常に 111 面をなしているので、これらの結晶の発生はただ酸化皮膜の表面に最適な場所があるかどうかによってきまり、さらにまたこれらが成長していくのは、ただこの最適な場所がつつぎに上に延ばしていくだけのことである。原子あるいはイオンの移動は 111 面の最稠密原子を横切っていくのが最も容易であることから考えればこの板状結晶がこのような成長方位をもつのは当然のことである。また 110 面はこの板状結晶と下地の皮膜を継ぎあわせている面であるが、これは 111 面より稠密ではないので、原子やイオンがこの面に到達した後に移動してしまう確率はきわめて高いと考えられる。

たとえこの板状結晶が酸化物の格子中の拡散によって生ずるとしても、この方位は優先性を有するであろう。結晶格子の模型¹⁴⁾ から Al は板状結晶の成長方位である [110] においては [001] におけるよりも容易に動き得ることがわかる。これは [001] においては密着した酸素の列を横切らなければならないからである。

板状結晶の成長に必要な金属の補給は板状結晶の直下の金属-酸化物界面から行なわれるという証拠はないので、金属原子は周囲の部分から成長しつつある板状結晶の面まで移動するのではないかと考えられる。またある場合には (たとえば図 15 のような)、板状結晶が金属表面の欠陥部分に密集することもあり、一方そのような欠陥構造とはなんら明瞭な関連性をもたぬ場合もあった。

物質の移動はやはり酸化皮膜あるいは板状結晶上での表面拡散によって行なわれると考えられるであろう…。後者の方の面上での表面拡散の起こり得る証拠の一部として、皮膜の面から速く離れるほど板状結晶の contour fringe が減少することがあげられる。本実験においては高温を用いたので、表面拡散はこの板状結晶の成長速度を説明するのに十分なほど速いであろう。

板状結晶の成長は少なくとも本実験で用いられた程度の範囲においては圧力に依存することが実験により明らかにされたが、板状結晶は 2.8 kg/cm^2 の場合には形式されず、中間および高圧力の範囲で腐食された試料にのみ形成が認められた。また板状結晶は中間圧力において最も数が多く、最高圧力において減少したことは注目すべき興味あることである。 70 kg/cm^2 においては板状結

品よりもはるかに多くの結晶片が形成されたが、このことから板状結晶の密度の減少が説明されるかもしれない。

現在のところ板状結晶の成長速度に圧力を導入するような考え方は、適用し得る証拠がきわめて限られているので単なる推論に止るにすぎない。

謝 辞

本研究を行なう間に終始有益なご討論をいただいた J. E. Draley 博士および W. E. Ruther 氏に感謝する。また Ruther 氏にはオートクレーブ実験に際してご助力いただいたことを重ねて感謝する。

文 献

- 1) L. Guillet & M. Ballay: *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 189, 551 (1929)
- 2) C. Groot & R. E. Wilson: Intergranular Corrosion of Al in Superheated Steam. HW-41797 (1956) May
- 3) J. E. Draley & W. E. Ruther: Experiments in Corrosion Mechanism. ANL-5658 (1957) April
- 4) H. Coriou, R. Fournier, L. Grall, J. Herenguel, J. Hure & P. Lelong. *Proc. Sec. Geneva Conf.*, 5, 128 (1958)
- 5) J. E. Draley, W. E. Ruther & S. Greenberg: Corrosion of Al and its Alloys in Superheated Steam. ANL-6207 (1961) April
- 6) J. N. Wanklyn & N. J. M. Wilkins: *J. Inst. Met.*, 9, 289 (1960~61)
- 7) T. Kondo, C. Akutsu & M. Kawasaki: *Japan Inst. Met.*, 3, 110 (1962)
- 8) R. K. Hart & W. E. Ruther: *J. Nuclear Materials*, 4, 272 (1961)
- 9) R. K. Hart: Fifth Internat. Congr. Electron Microscopy. C-10 (1962)
- 10) M. S. Hunter & P. Fowle: *J. Electrochem. Soc.*, 103, 482 (1956)
- 11) P. E. Blackburn & E. A. Gulbransen: *ibid.*, 107, 944 (1960)
- 12) K. Thomas & M. W. Roberts: *J. Appl. Phys.*, 32, 70 (1961)
- 13) P. E. Doherty & R. S. Davis: *ibid.*, 34, 619 (1963)
- 14) B. C. Lippens: Structure and Texture of Aluminas. Ultgevery Waltman-Delft (1961)
- 15) H. Saalfeld: *Clay-Miner. Bull.*, 3, 249 (1958)
- 16) G. W. Brindley & M. Nakahira: *Z. Krist.*, 112, 136 (1959)
- 17) O. Glemser & G. Rieck: *Z. Angew. Chem.*, 67, 652 (1955); 68, 182 (1956)
- 18) G. J. Ogilvie & A. A. Thomson: *J. Phys. Chem. Solids*, 17, 203 (1961)
- 19) R. Tertian & D. Papee: *J. Chem. Phys.*, 55, 341 (1953)
- 20) J. N. Wanklyn & N. J. M. Wilkins: Some Further Observations on the Uniform Corrosion of Al Alloys in High-Pressure Steam, AERE-R 3541 (1960) Nov.
- 21) P. E. Doherty & R. S. Davis: *Acta Met.*, 7, 118 (1959)
- 22) G. Ervin & E. F. Osborn: *J. Geol.*, 59, 381 (1951)

Glossary of Terms used in Maintenance Painting (7)

E

edging—striping.

efflorescence—deposit of soluble white salts on surface of brick and other masonry.

eggshell—semi-gloss; dull.

elasticity—degree of recovery from stretching.

Elcometer—a two-prong proprietary magnetic direct reading dry film thickness gauge.

electrolysis—decomposition by means of an electrical current.

electrolyte—a substance which disassociates into ions when in solution or a fused state and which will then conduct an electric current. Sodium chloride and sulfuric acid are common examples.

electrostatic spray—spraying in which electric charge attracts paint to surface.

elongation—stretch.

emulsion paint—water base paint with an emulsified resin vehicle.

enamel—pigmented varnish; any hard, glossy coating.

endothermic—a change or process which takes place with absorption of heat.

epoxy resins—film formers usually made from bisphenol and epichlorohydrin.

epoxy amine—amine cured epoxy resin.

epoxy adduct—epoxy resin having all of the required amine incorporated by requiring additional epoxy resin for curing.

epoxy ester—epoxy modified oil; single package epoxy.

erosion—wearing away of paint films; heavy chalking tends to accelerate erosion.

ester—reaction product of alcohol and acid; an organic salt.

estimate—compute; calculated cost of a job.

etch—surface attack by chemical means.

evaporation rate—rate of solvent release.

evaporation rate, final—time interval for complete evaporation of all solvents.

evaporation rate, initial—time interval during which low boiling solvent evaporates completely. *Mater. Prot.*, 4, No. 1, 73~78 (1965) Jan.