高温酸化スケールの割れ検出法

池田 雄二*

金属の耐高温酸化性は、保護スケールに割れが発生したり、open pore が生じたりすると劣化する。このようなマクロな欠陥を検出する手段として、これまで試みられてきた方法を概観して見たい。

1. 高温顕微鏡

試料を酸化しながら表面状態を追跡しようというものである。Howes¹⁾ は高温顕微鏡を用い Fe-Cr 合金を 950°C で酸化したが、酸化初期に合金粒界上で酸化物が山脈状にふくれ上がり、そこが冷却過程で剝離しやすいことを観察した。この方法はスケールの成長を追跡し、剝離やノジュールの発生などを時間的にも場所的にも正確にとらえることができるが、報告例は少ない。

2. 高温 SEM

試料を SEM 装置内で酸化すれば、スケールの成長過程や、割れなどの発生場所、発生時点、形状を観察できる。光学顕微鏡より倍率はるかに高く、焦点深度もはるかに深い SEM は酸化研究の有力な手段であって、マイクロクラックやマイクロポアも観察されている²⁾。その反面、反応ガスの圧力を上げられないことは大きな欠点である。真空ポンプで引きながら、ノズルから試料表面へガスを吹きつけて反応させるのであるが、ガス流速から計算した試料表面の圧力として数十 Pa 程度までは報告されている。もっとも、大気圧近くまでガス圧を上げて反応させては、真空に戻して測定するという可能性もある。そのほか、ディテクタ劣化、熱電子放射、温度変化による試料や試料ホルダの移動と変形、反応条件(温度、ガス圧など)が正確に分からないこと、などの欠点がある。しかし、これらの欠点は徐々に解決されているので、今後の発展が期待される。

3. A. E.

スケールが割れた時に発生する音波を検出することにより、割れ挙動を推定しようというものである。酸化中あるいは冷却中に割れが発生した瞬間をとらえることができるし、2 個のセンサーを用いれば、割れから各センサーまでシグナルが到達する時間差より割れの位置をあ

る程度推定することもできる。また試料のどの部分に発生した割れでも全部とらえることができる。この方法により、Cu の繰返し酸化の際 10 サイクル目に割れが最も激しくなったこと、室温になってからも割れが発生すること³⁾ などが認められた。しかし AE シグナルは弱いので、ノイズやスケールの割れ以外の変化によるシグナルを分離することがむずかしい。

4. 共鳴振動数法

どんな試料でも固有の共鳴振動数をもっているが、それが酸化されるとともに、重量、形状、密度、弾性率などが変化するので、共鳴振動数も徐々に変化する。しかし、スケールに割れが発生すれば、その時点で共鳴振動数は急激に変化する。したがって、酸化しながら共鳴振動数を連続的に測定すれば、割れの発生を検出できる。

Bruce ら⁴⁾ は、柱状試料を 2 本のアスベスト糸で炉内に水平につるして酸化したが、その際、1 本の糸は振動子につないで試料に振動を与え、他方の糸を検出器につないで共鳴振動数の変化を追跡した。その結果、激しく酸化されるアコム鉄などは酸化中の振動数変化が複雑で、スケールに割れが発生したことを示していたが、耐酸化性の良い Ni は振動数変化が滑らかであった。また、この手法は耐熱合金の耐食性試験にも応用された⁵⁾。それによると、空気中で酸化した時共鳴振動数が複雑に変化する合金は、 Na_2SO_4 を塗布して酸化した時激しく加速酸化された。この結果は、割れの重大さを示している。一方、共鳴振動数測定のためにデリケートな装置を作らなければならないことは大きな欠点である。

5. O^{18} トレーサ法

通常の $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ 比をもった雰囲気中で所定時間酸化した後、 O^{18} を濃縮した雰囲気中で置換してからまたある時間酸化する。もし、通常の雰囲気中で生じたスケールに割れ等があれば、 O^{18} 濃縮雰囲気はその欠陥を通して金属面に達し、 O^{18} 酸化層の下に O^{18} 酸化物が生ずるはずである。これは酸素の侵入を検出する方法として、最も直接的なものである。しかし O^{18} は放射性をもたないので、核反応か SIMS を使う必要がある。

$\text{O}^{18}(\text{p}, \alpha)\text{N}^{15}$ 反応法

酸化物にプロトンビームを照射し、発生した α 線の強度やエネルギーから O^{18} の分布を測定する⁶⁾。酸化層が厚い場合は試料を樹脂に埋め込んで、その断面の分析を行う。また酸化層が薄い場合は、酸化層表面にプロトンを照射し、発生した α 線のエネルギーと強度から O^{18} 分布を求めるが、解析はやや面倒である。

* 〒153 東京都目黒区中目黒 2-3-12 金属材料技術研究所

オートラジオグラフ

$O^{18}(p,n)F^{18}$ 反応により放射化してオートラジオグラフをとる。先に生じた O^{18} の酸化層を通り抜けて、その下に O^{18} 酸化層が形成された様子が報告されているが⁷⁾、直観的によく分かる。

以上述べた核反応を利用する方法は、加速器を使わなければならないのが大きな欠点である。

SIMS

核反応の場合と似ているが、プロトンの代りに Ar イオンビームなどで照射し、スパッタされた O^{18} と O^{18} を質量分析計で分析する。酸化層が厚い場合は、やはり断面の分析を行う。酸化層が薄い場合は、試料表面から掘りながら分析するが、本来 Ar イオンでスパッタしているので、自然に掘られて深さ方向の分析になる。SIMS を高温酸化に利用した例はまだ少なく、その結果もにわかには信じ難いが⁸⁾、酸化物中の O^{18} の拡散の測定はうまく行われているので⁹⁾ 今後期待される方法である。

6. Sulfur Decoration 法

O^{18} の代りに S を用いた方法である。通常の方法で酸化した後、試料を酸化温度に保ったまま Ar によって反応管中の酸化性ガスを置換し、次に Ar をキャリアガスとして H_2S を 1 min 程度流す。もし酸化層にマクロな欠陥がなければ、表面が硫化されるだけであるが、割れなどがあるとそこから H_2S (または H_2S が分解して生じた S_2) が侵入し、侵入経路が硫化される。そこで直ちに試料を炉から取り出し、XMA で断面の S 分布

を測定すればよい。その例を図 1～3 に示す。図 1¹⁰⁾ は Fe-10 Cr 合金を O_2 中、1023 K で 90 ks (25 h) 酸化した時生じた酸化物ノジュールである。S の分布を見ると、右の方に外層を貫通する S の帯があるがこれはガスの侵入経路であろう。また内層全体に S が分布しているから、内層は極めて多孔質であることが分かる。図 2¹¹⁾ は Fe-20 Cr 合金を O_2 -10% H_2O 中、1173 K で 90 ks 酸化した時の酸化層である。ち密な保護性酸化層が形成されたように見えるが、S は酸化層/合金界面に沿って広がっており、ガスの侵入があったことが分かる。したがって、湿潤雰囲気による加速酸化の大きな原因はガスの侵入であると考えられる。また図 3¹²⁾ は Fe-5 Cr 合金を O_2 中、1023 K で 90 ks 酸化した時のものである。酸化層の一部が剥落しているが、割れ目に沿って S の侵入は見られない。このことは酸化層の剥落が試料冷却過程以後に起こったことを示している。

このように、この方法はガス侵入の様子を極めて直観的にとらえることができる。しかも実験手法は非常に簡単であり、特殊な装置も一切必要としないことが本法の大きな長所である。一方、硫化物は融点の低いものが多い。したがって、硫化したために融けて孔があき、ガスが侵入するおそれがある。特に Ni の場合は 910 K という低温に Ni-Ni₃S₂ の共晶点があるので、融体を生ずる危険が大きい。

文 献

- 1) V. R. Howes: *Corros. Sci.*, **8**, 729 (1968).
- 2) S. K. Verma, G. M. Raynaud and R. A. Rapp: *Oxid. Met.*, **15**, 471 (1981).
- 3) C. Coddet, G. de Barros and G. Béranger: "Corrosion and Mechanical Stress at High Temperatures", Ed. by V. Guttman and M. Merz, p. 417, Applied Science Publishers Ltd. (1980).
- 4) D. Bruce and P. Hancock: *J. Inst. Met.*, **97**, 140, 148 (1969).
- 5) J. B. Johnson, J. R. Nicholis, R. C. Hurst and P. Hancock: *Corros. Sci.*, **18**, 527, 543 (1978).
- 6) D. G. Lees and J. M. Calvert: *Corros. Sci.*, **16**, 767 (1976).
- 7) A. Brückman, R. Emmerich and S. Mrowec: *Oxid. Met.*, **5**, 137 (1972).
- 8) J. S. Sheasby and J. D. Brown: *Oxid. Met.*, **12**, 405 (1978).
- 9) M. Arita, M. Hosoya, M. Kobayashi and M. Someno: *J. Am. Cer. Soc.*, **62**, 443 (1979).
- 10) Y. Ikeda and K. Nii: *Trans. JIM*, **17**, 680 (1976).
- 11) 池田雄二, 新居和嘉: 防食技術, **31**, 156 (1982).
- 12) Y. Ikeda and K. Nii: *Oxid. Met.*, **12**, 487, (1978).

図 1 酸化後 H_2S にさらした Fe-10 Cr の XMA 像

図 2 酸化後 H_2S にさらした Fe-20 Cr の XMA 像

図 3 酸化後 H_2S にさらした Fe-5 Cr の XMA 像