文 献

の $1/\mu$ 倍することになる。これは ρ_i の系の $g(r)$ を ρ_N の系の $g(\mu r)$ に置き換えることによる。よって

$$a'(K) = 1 + 4\pi \rho_N \int r^2 \{g(\mu r) - 1\} \frac{\sin Kr}{Kr} dr$$

$\mu r = R$ とおけば

$$\begin{aligned} a'(K) &= 1 + 4\pi \rho_N \int \frac{R^2}{\mu^2} \{g(R) - 1\} \frac{\sin K \frac{R}{\mu}}{K \frac{R}{\mu}} d\left(\frac{R}{\mu}\right) \\ &= 1 + 4\pi \rho_i \int R^2 \{g(R) - 1\} \frac{\sin\left(\frac{K}{\mu}\right) R}{\frac{K}{\mu} R} dR \\ &= a\left(\frac{K}{\mu}\right) \end{aligned}$$

- (1) P. Rahlfs : Z. Phys. Chem, **B31** (1936), 157; A. Boettcher et al. : Z. angew. Phys., (1955), 478.
- (2) L. W. Strock : Z. Phys. Chem., **B25** (1934), 441; **B31** (1936), 132.
S. Hoshino : J. Phys. Soc. Japan, **12** (1957), 315.
- (3) C. Tubandt et al. : Z. anorg. Chem., **1** (1921), 117.
- (4) H. Okazaki : J. Phys. Soc. Japan, **23** (1967), 355.
- (5) W. Jost : *Diffusion*, Academic Press, New York, (1952), 87.
- (6) S. Miyatani et al. : J. Phys. Soc. Japan, **23** (1967), 35.
- (7) S. Miyatani : J. Phys. Soc. Japan, **15** (1960), 1586.
- (8) N. C. Halder et al. : J. Chem. Phys., **45** (1966), 1259.
- (9) N. C. Halder and C. N. J. Wagner : J. Chem. Phys., **47** (1967), 4385.

1000~1200°C における Co-Ni 合金の酸化の 動力学とスケール構造

西 田 恵 三* 成 田 敏 夫*

大 谷 憲 夫** 山 内 忠 晴***

Keizo Nishida, Toshio Narita, Norio Ohya and Tadaharu Yamauchi : Oxidation Kinetics and Scale Structures of Co-Ni Alloys in the Temperature Range from 1000 to 1200°C
Co-Ni alloys over the whole composition range were oxidized in the temperature range from 1000 to 1200°C under 1 atm of pure oxygen, and kinetics, internal oxidation, surface morphology, and concentration profiles in the cross-section were clarified by means of thermogravimetry, X-ray diffraction, optical microscopy, and electron probe microanalysis.

Results obtained are as follows :

(1) Oxidation was measured by batch-type measurements of weight gain and scale thickness. Both of the rate constants were exponentially changed with nickel contents in the alloy and the scale. Accordingly, the over-all oxidation rates seemed to be determined by cation diffusivities which decreased with increasing NiO content in the oxide.

(2) The grown oxide was mainly the solid solution of CoO and NiO, except for the precipitation of Co_3O_4 particles in high Co-Ni alloys.

(3) In all cases, NiO and CoO were found to concentrate in the alloy-scale and scale-gas interfaces, respectively.

(4) Concentration profiles in the scale and an alloy substrate were shown by one master curve at a specified temperature when the concentration was plotted against $x/\sqrt{t}$. This result shows that the concentration profiles are determined by the diffusion process in both of the scale and the alloy.

(5) Internal oxidation and Co-depletion in the alloy substrate were found in the nickel-rich alloys, resulting in the enrichment of CoO in the scale. The growth rate of the Co-depletion zone depended not on the alloy composition but on the temperature, and its activation energy was about 72 kcal/mol which is close to those of oxygen- and inter-diffusivities in the Ni-Co alloys.

From the results of the present and other authors' studies, the composition-temperature diagram of the oxidation behaviors was schematically shown.

(Received February 12, 1974)

* 北海道大学工学部附属金属化学研究施設 (Metals Research Institute, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)

** 北海道大学大学院, 現在: 日立電線株式会社土浦工場 (Graduate School, Hokkaido University, Sapporo. Present address: Tsuchiura Works, Hitachi Cable, Ltd., Tsuchiura)

*** 北海道大学大学院, 現在: 株式会社神戸製鋼所名古屋工場 (Graduate School, Hokkaido University, Sapporo. Present address: Nagoya Works, Kobe Steel Ltd., Nagoya)

I. 緒 言

Co-Ni 合金およびその酸化物はすでによく知られているように、次に述べる種々の特色ある性質を有し、これは 2 元合金の高温酸化現象を基礎的に研究するのに好都合である。すなわち、(1) Co-Ni 系⁽¹⁾および Co-NiO 系⁽²⁾は高温ではいずれも全率固溶体を形成する。したがって、形成される酸化物スケールは単相である。(2) Co と Ni の酸素に対する親和力⁽³⁾は互いに良く似ているので内部酸化層の形成が少ないと予想される。(3) 純 Co と純 Ni の高温酸化現象⁽⁴⁾は広く研究されており、それらの酸化機構は互いに類似している。(4) CoO, NiO および (Co, Ni)O 固溶体中の欠陥構造⁽⁵⁾⁽²²⁾が他の酸化物に比較してより明らかにされている。(5) 純 CoO と純 NiO 中の Ni と Co の自己拡散係数⁽⁶⁾が測定されている。

それゆえ、Co-Ni 合金の酸化については多くの研究者の⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾によって種々報告されている。例えば、Frederick ら⁽⁷⁾は全組成範囲の Co-Ni 合金の酸化速度定数を 800~1400°C の範囲で空气中で測定し、Ni 合金組成の増加とともに酸化速度は著しく減少することを認めた。また、Preece ら⁽⁸⁾は 40 wt% Ni-Co 合金の酸化を行い 1000°C 以上では内部酸化層が形成されることを示した。さらに、笛木ら⁽⁹⁾は 60.7 wt% Co 以下の Ni-Co 合金と純 Ni および純 Co の酸化を $p_{O_2}=10$ mm Hg 下で 650~850°C の温度範囲で行い次のような結果を得た。すなわち、形成された酸化物は純 Co では CoO と Co₃O₄ として 850°C での 60.7 wt% Co-Ni 合金では (Co, Ni)O と Co₃O₄ の混合相であるが、他の合金の酸化物は (Co, Ni)O 単相であった。また、酸化物中の Co 濃度は合金中のそれより多く、この酸化物中への Co の富化は高 Co 合金ほど著しい。Voitvich⁽¹⁰⁾ もまたこの Co の富化現象を認めている。これら研究者ら⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾の結果を総合すると、Co-Ni 合金の酸化速度の組成依存性は酸化温度によって異なり、1000°C 以下では低 Co-Ni 合金の酸化速度はほとんど Co 濃度に依存しない。一方、酸化物スケール中の濃度分布について、Wood ら⁽¹¹⁾は EPMA を用いてまた Preece ら⁽⁸⁾は X 線回折法を用いて NiO がスケール内側に濃縮していることを明らかにした。

以上述べたごとく、Co-Ni 合金の酸化挙動は合金組成や酸化温度に依存して変化しており従来予想されていたようにはその酸化挙動を単純化することはできないように思われる。特に、従来の研究には定性的結果が多い。

著者らは合金の酸化現象について合金および酸化物スケール中の物質移動過程に注目しながら研究を行なっている

が、そのためには、合金内での溶質原子の濃度変化と内部酸化の有無、さらには酸化物スケール中の相および層構造や各元素の濃度分布等を詳細に知る必要がある。一方、もしも Co-Ni 合金の酸化挙動を実験的に明らかにできれば酸化物スケール中の陽イオン分布を解析することが可能となり⁽¹²⁾⁽¹³⁾、陽イオン分布や酸化速度定数さらには酸素活量の分布、酸化物中の格子欠陥とその分布、陽イオンの自己拡散係数など多くの知見を得ることができると思われる。

したがって、本論文においては、酸化物スケール中の陽イオン分布の解析の基礎として、まず全組成範囲の Co-Ni 合金の高温酸化挙動(酸化速度、スケール構造、内部酸化、合金および酸化物スケール中の各元素の濃度分布)について調査した結果を報告する。

II. 実 験

試料：各種組成 Co-Ni 合金は純度 99.52 wt% の電解 Co と 99.97 wt% の電解 Ni からマグネシアルツボを用いて真空高周波炉中で溶製した。得られた合金インゴットをまず 900°C で約 4 日間焼鈍した後切断し厚さ約 1 mm 表面積 2~3 cm² の板状試験片を得た。この試験片をさらに真空石英アンプル (10⁻⁶ mm Hg) 中で 1000°C、2 日間の焼鈍を行い、歪み取りと組成の均質化を行った。試験片の表面はエメリー紙 1000 番まで研摩後、アルコールで脱水、トリクレンで脱脂された。本実験に用いた合金の化学組成を Table 1 に示す。なお、今後合金試料はその合金番号で称することにする。

装置および方法：酸化実験は縦型シリコニット炉中で主に 1000~1200°C の温度範囲で行なった。本実験の酸素圧はすべて純酸素 1 atm である。酸化速度は試験片の重量変化と一部の合金についてはスケール厚さの測定から決定した。酸化の方法は不連続式で、一定時間経過後の重量増加とスケール厚さから、酸化が放物線則に従うと仮定してそれぞれの酸化速度定数を計算した。酸化を終了した試料は空冷し、その表面の光学顕微鏡観察さらには X 線回折を行なった後、試料表面全体に Cr 蒸気処理を行ないつづいてその上に Ni を厚くメッキした。この Ni メッキ層は研摩のさいの酸化物スケールの剥離の防止、さらには EPMA 分析のさいの導電材料や標準用純 Ni として用いられた。Ni メッキした試料を樹脂に埋め込み、ついで、酸化物スケールの成長方向に平行に主に試料の中心部分で切断した。切断面はエメリー紙とバフによる研摩で鏡面仕上げを行ない EPMA 分析と組織観察に供した。

Table 1 Number of Co-Ni alloys and their chemical compositions.

Alloy No.	0.5 Ni	3 Ni	7 Ni	20 Ni	50 Ni	70 Ni	95 Ni	99 Ni
Ni wt%	0.45	2.46	7.23	21.78	51.94	69.67	95.25	99.40

本実験に用いたX線回折装置は東芝製 ADG-102型で、測定条件は次の通りである：X線条件，CrK α 30 kV 10 mA V-フィルター；走査速度，1°/min；スリット，1°-0.2 mm -1°，チャート送り速度，10 mm/min. また，EPMA 装置は日本電子製 JXA 304 型で，X線取り出し角度 15°，加速電圧 25 kV，電子ビーム径は約 2 μ m である。

III. 結 果

1. 酸化速度

酸化速度定数 K_{pw} は酸化が放物線則に従うと仮定して試料の重量変化から次式を用いて計算した。

$$K_{pw} = (W_f - W_s)^2 / A^2 \cdot t \quad (1)$$

ここで， W_s と W_f はそれぞれ酸化前後の試料の重さ， A と t は試料の酸化前の表面積と酸化時間である。Fig. 1 は 1000~1200°C における酸化速度定数 K_{pw} の合金組成依存性を示している。ここで，各測定値の縦棒の長さは測定誤差の範囲を示している。これより，中間組成領域では測定誤差範囲は他の合金のそれより大きく，したがって，この組成領域では酸化は放物線則に完全には従っていないもの

と思われる。次に，酸化物スケールの厚さの測定から次式を用いて酸化速度定数 K_{pt} を求めた。

$$K_{pt} = x_s^2 / 2 \cdot t \quad (2)$$

ここで， x_s は酸化物スケールの全厚， t は酸化時間である。この K_{pt} の組成依存性を Fig. 1 に示す。Fig. 1 に示した K_{pw} と K_{pt} の比較から，これら両者の合金組成依存性は測定方法に関係なく同一である。 K_{pw} と K_{pt} はいずれも Ni 合金組成の増加と共に著しく減少し，純 Co と純 Ni のそれらの値は 2~3 オーダー異なる。さらに K_{pw} と K_{pt} の対数は合金組成に対して高温では上側に凸状の曲線を示しているが，温度の低下に伴って直線に近くなっていることがわかる。一方， K_{pw} と K_{pt} はそれぞれかなりの誤差を含んでいるが，その比は大体 2.0~4.5 の間にあり温度の低いほど小さい値になる傾向を有している。

この K_{pt} は次式⁽¹⁴⁾を用いて K_{pw} に関係づけられる。

$$K_{pt} = \frac{1}{2} \cdot (V/16)^2 \cdot K_{pw} \quad (3)$$

ここで， V は酸化物のモル容積で，CoO と NiO の格子定数⁽¹⁵⁾を用いてそれぞれの酸化物のモル容積を計算すると $V_{CoO} = 11.7$ として $V_{NiO} = 10.9$ cm³/mol である。

それゆえ，

純 CoO に対しては $K_{pw}/K_{pt} \cong 3.74$

純 NiO に対しては $K_{pw}/K_{pt} \cong 4.31 \quad (4)$

3 種類の高 Co 合金 (0.5 Ni, 3 Ni と 7 Ni 合金) の K_{pw}/K_{pt} の値は温度に無関係に 3.4~3.8 の間にある。それゆえ，これら高 Co 合金では K_{pt} と K_{pw} は式 (4) を用いて互いに関係づけることがわかる。このことはスケール中には酸化物のモル容積を見かけ大きくすると考えられる空隙や亀裂は少ないことを意味していると思われる。一方，Ni 合金組成が増加すると K_{pw}/K_{pt} の値は温度に依存して変化した。1200°C においては K_{pw}/K_{pt} の値は 3.7~4.3 の間にあるが，温度の低下とともにその比の値は減少した。これは多分酸化物中に空隙や亀裂が存在し，みかけ上酸化物層の厚さを増して K_{pt} を大きくしたためと思われる。温度の低下とともに酸化物の塑性変形能は減少すること，さらに CoO-NiO 固溶体の硬さ⁽¹⁶⁾が NiO 含有量の増加とともに増大することなどからも，スケール中に空隙や亀裂が形成されることは予想されることである。これら空隙や亀裂は後述の組織観察から合金-酸化物スケール界面の近傍に多く存在している。

2. 活性化エネルギー

酸化速度定数 K_{pw} と K_{pt} のアーレニウスプロットから各合金の酸化のための活性化エネルギーを計算し，その結果を Fig. 2 に示した。これより，活性化エネルギーは純 Co の 35 kcal/mol から Ni 合金組成の増加とともに増大し 50 Ni 合金の K_{pw} に対する値を除けば，ほぼ 50 kcal/mol で一定である。本実験で得られた純 Co と純 Ni に対する活性化エネルギーの値は文献値⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾に一致している。

Fig. 1 Relationships between parabolic rate constants and alloy composition, were K_{pw} and K_{pt} were obtained from the measurements of weight gain and scale thickness, respectively.

Fig. 2 Change in activation energies for oxydation with alloy composition, where —○—○—: measured from weight gain, K_{pw} ; —●—●—: measured from scale thickness, K_{pt} .

3. 酸化物表面の観察とX線回折

酸化物スケール表面の形態は合金組成に依存して変化した。その一例を **Photo. 1** に示す。これより、Co 基合金 (0.5 Ni, 3 Ni と 7 Ni 合金) の酸化物スケール表面は **Photo. 1(a)** に示すように平らであり、結晶粒界に小さな三角形のピットが形成されている。Ni 合金組成の増加とともにこのピットは成長し数も多くになっている (**Photo. 1(b)**)。50 Ni 合金以上では非常に凸凹の激しい表面に変化しているのが認められる (**Photo. 1(c), (d)**)。一方、**Photo. 1(a)** に見られるように、結晶粒内はもちろん粒界にも析出物が存在しているが、この析出物は Ni 合金組成の増加とともに減少し、20 Ni 合金以上ではほとんど観察されない。この析出物は X 線回折の結果から Co_3O_4 であった。

Fig. 3 は **Photo. 1** に示した酸化物スケール表面の X 線回折図形を示す。ここで、3 Ni と 7 Ni 合金の酸化物スケール表面の X 線回折図形は Fig. 3(a) のそれに類似であり、50 Ni, 95 Ni, 99 Ni 合金並びに純 Ni のそれらはいずれも Fig. 3(c) のそれに類似である。Fig. 3(a) に示した X 線回折図形より、Co 基 Ni 合金の酸化物スケールは (Co, Ni)O の (200) 面がそして Co_3O_4 の (400) 面が合金スケール界面に平

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the surfaces of the oxide scales formed at 1200°C under 1 atm of oxygen, where (a) 0.5 Ni alloy for 20 min; (b) 20 Ni alloy for 60 min; (c) 70 Ni alloy for 180 min.

Photo. 1 Surface microstructures of the oxide scales formed on Co-Ni alloys at 1200°C under 1 atm of oxygen, where polishing and etchant were not used.

(a) 0.5 Ni alloy for 20 min, (b) 20 Ni alloy for 60 min, (c) 50 Ni alloy for 180 min, (d) 60 Ni alloy for 180 min

行に配列した優先方向を有していることがわかる。Ni 合金組成の増加とともに Co_3O_4 のピークは消失し (Fig. 3 (b)), 次いで (Co, Ni)O の他の (hkl) 面が出現している (Fig. 3 (c)). これらの傾向は前述の表面組織の変化と対応している。

X線回折の結果から酸化物スケール表面の (Co, Ni)O の格子定数 a_0^s を計算した。なおこの計算は Co 基合金では (200) 面として Ni 基合金では (200), (220) と (111) 面からの回折ピークを用いて行なった。また, 1200°C , 酸素圧 1 atm 下で約 3 週間加熱-焼鈍し平衡に達せしめた各種組成 CoO-NiO 固溶体の格子定数 a_0^s も決定した。これらの結果を Fig. 4 に示す。これより, 純 CoO と純 NiO の格子定数 (Fig. 4 中の ● 印) は文献値⁽¹⁵⁾ とほぼ一致しており, そして焼鈍試料より得られた a_0^s は NiO 組成に対してほぼ直線的に変化していることがわかる。一方, 酸化物スケール表面から得られた a_0^s は合金組成に対してプロットすると Fig. 4 に破線で示すように曲線となる。これは酸化物スケール表面の NiO 濃度がスケール中の平均の NiO 濃度より著しく小さい事に起因すると思われる。それ故, 後述する EPMA 分析の結果を用いて a_0^s を酸化物表面の真の NiO 濃度に対してプロットすると Fig. 4 の × 印で示したように a_0^s と a_0^s はほぼ一致し, いずれも NiO 組成に対して直線的に変化している。

4. 内部酸化層とスケールの断面組織

酸化後の合金および酸化物スケールの断面組織を光学顕微鏡で観察した。Photo. 2 は合金の断面組織を Photo. 3 は酸化物スケールのそれを示す。高 Co 合金 (0.5 Ni, 3 Ni と 7 Ni 合金) では合金内には何等変化は認められないが Ni 合金組成の増加とともに内部酸化層が明瞭に形成さ

Fig. 4 The variation of the lattice constant of the (Co, Ni)O with NiO content, where —○—○—: obtained from the surface of the oxide scale formed at 1200°C , a_0^s ; —Δ—Δ—: obtained from the equilibrated (Co, Ni)O under 1 atm of oxygen at 1200°C for 3 weeks, a_0^s ; —x—x—: calibrated a_0^s with the mean CoO composition in the oxide scale formed at 1200°C .

れていることがわかる。この内部酸化層の形成は温度が高いほどより顕著である, 内部酸化層に析出した酸化物の形態は Ni 合金組成の増加に伴って微細粒子分散状からより大きな形に変化しており, 特に 95 Ni 合金では酸化物は合金素地の特定結晶面に析出しそして成長しているようであ

Photo. 2 Cross-sectional microstructures of the alloy substrate after oxidation at 1200°C , showing internal oxide particles in the substrate, where (a) 0.5 Ni alloy for 30 min, (b) 20 Ni alloy for 30 min, (c) 50 Ni alloy for 60 min, (d) 95 Ni alloy for 805 min.

Photo.3 Cross-sectional microstructures of the oxide scales formed at 1200°C, where upper side and lower side in the photograph are plated nickel and alloy substrate, respectively, (a) 0.5 Ni alloy for 30 min, (b) 20 Ni alloy for 30 min, (c) 70 Ni alloy for 124 min, (d) 95 Ni alloy for 805 min.

る。一方、酸化物スケールの断面はPhoto.3に見られるようにいずれの試料においてもかなりの量の空隙や亀裂を含んでいる。これら空隙や亀裂の大部分は速度論の項で述べたように試料研摩のさいに欠け落ちたものであるが、しかし、合金-スケール界面の近傍に存在する微細な孔や亀裂はCoとNiの外方拡散に伴って反対方向に拡散する空孔の集積によって形成されたものと思われる。Photo.3(a)に認められるスケール中の微細な析出物は前述の表面観察によるそれに一致して結晶粒界と粒内に存在しており Co_3O_4 である。この Co_3O_4 の存在は他の研究者⁽¹⁶⁾⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾によっても報告されており、Woodら⁽¹⁶⁾によれば試料の冷却中に(Co, Ni)O固溶体から析出したものと考えられる。それゆえ、本実験の温度範囲では、酸化物スケールはいずれの合金においても(Co, Ni)O単相である。

5. 合金および酸化物スケール中の濃度分布

酸化後の試料断面のNiとCoの濃度分布をEPMA装置を用いて測定した。Co-Ni合金ではEPMAの相対強度は真の濃度にはほぼ比例する⁽²¹⁾ことが知られているが、CoO-NiO固溶体についての同様の関係は得られていない。したがって、まずX線回折の項で述べた通り作製した種々の組成を有するCoO-NiO固溶体を用いて、CoとNiのEPMAの相対強度と濃度の関係を調査した。これらの結果をFig.5に示す。これより、CoO-NiO固溶体でも相対強度と濃度は数%以内で一致していることがわかる。なお、合金および酸化物中の酸素は定量的に測定できなかったが、純CoOと純NiOでは、酸化物中のNiまたはCoと

Fig.5 Standard calibration curves of a CoO-NiO system for X-ray microanalysis, where the X-ray take-off angle of EPMA apparatus used is 15°.

純Niまたは純Coの相対強度は両酸化物中のNiまたはCoの重量%にはほぼ一致した。これらの結果から、本報においては、合金および酸化物いずれにおいてもEPMA強度の補正は行わなかった。

EPMA分析結果の一例として、1200°Cで酸化した50 Ni合金の合金素地と酸化物スケール中のCoとCoOの濃度分布の時間依存性をFig.6に示す。また、これら合金および酸化物スケールの濃度分布を前者は $x/\sqrt{t}$ に対して、後者は x/x_s に対してプロットしたのがFig.7である。ここで t は酸化時間、 x は合金-スケール界面からの距離、

Fig. 6 Variations of the composition with distance from the alloy-scale interface in the alloy substrate and scale formed on a 50 Ni alloy at 1200°C under 1 atm of oxygen, where —●—●—: corrosion time is 60 min, —△—△—: corrosion time is 300 min.

Fig. 7 Master curves for the change of the composition in the same alloy and oxide scale as shown in Fig. 6.

x_s は全酸化物層の厚さである。Fig. 7 より、合金および酸化物スケール中の各元素の濃度分布はそれぞれ酸化時間に無関係に 1 本のマスターカーブで示されることから、合金と酸化物スケール中の濃度変化は各元素の拡散過程によって律速されていると考えられる。他の合金試料および酸化温度においても、合金および酸化物スケール中の濃度分布は $x/\sqrt{t}$ および x/x_s プロットする時マスターカーブで示されることが明らかになった。

Fig. 8 は 1200°C における各合金の酸化物スケール中の CoO の濃度分布をまとめて示してある。これより、すべての試料において、NiO は合金-スケール界面側にそして CoO はスケール-ガス界面側に濃化していることがわかる。高 Co 合金では酸化物スケール表面は純 CoO に近い組成を有している。

一方、合金内の濃度変化は内部酸化層が形成されている試料で顕著に観察された。高 Co 合金 (0.5 Ni, 3 Ni と 7 Ni 合金) では合金内での濃度変化はまったく認められない。また 20 Ni 合金で合金-スケール界面近傍の合金中に Ni の濃化した層が存在しているがその層厚は非常に薄い。

Fig. 8 Summary of CoO concentration profiles in the oxide scales formed at 1200°C.

Fig. 9 Co-concentration profiles in the internal oxidation zone of various alloys at 1200°C, showing the Co-depletion.

Fig. 9 は 50 Ni, 70 Ni と 95 Ni 合金の Co 濃度分布のマスターカーブを示す。これより、いずれの合金においても合金内部より合金スケール界面に向かって著しい Co 成分の減少が認められる。

6. 合金中の Co 成分減少領域の成長

Co 成分の減少領域の層幅 (合金スケール界面から Co 濃度が合金組成にほぼ等しくなる点までの距離, Z_b) を高 Ni 合金 (50 Ni, 70 Ni と 95 Ni 合金) について測定し、次式を用いて Co 成分減少領域の成長速度定数 K_b^i を求めた。

$$K_b^i = Z_b^2 / 2t \quad (5)$$

この K_b^i の合金組成および温度依存性を Fig. 10 に示す。これより、 K_b^i は合金組成にはほとんど依存しないことがわかる。このことはまた K_b^i が全体の酸化速度にも依存しないことを意味している。これら K_b^i のアーレニウスプロットからいずれの合金においても Co 成分減少領域の成長に対するみかけの活性化エネルギーは約 72 kcal/mol であった。

Fig. 10 The variation of the parabolic rate constant K_p^i for the growth of the Co-depletion zone with alloy composition at various temperatures.

IV. 考 察

Co-Ni 合金に形成される酸化物スケール (Co, Ni)O は純 CoO や純 NiO と同じ結晶構造や欠陥構造を有していることから、従来 Co-Ni 合金の高温酸化機構は純 Co や純 Ni のそれらと同一であると考えられてきた⁽⁴⁾⁽⁷⁾⁽⁹⁾。そして、合金の酸化速度が Ni 添加によって急激に減少するのは合金中の Ni 組成の増加に伴い酸化物スケール中に酸化速度の遅い NiO の含有量が増加するためであると定性的に解釈されてきた。

本報においては、これら合金の酸化速度の組成依存性について次のような半定量的な説明を行った。

Co-Ni 合金の高温酸化物スケールは Ni と Co が酸化物中の空孔を通して外方拡散することによって成長することが明らかである。それゆえ、酸化速度定数 K_p は酸化物中の陽イオンの自己拡散係数 $D_{\text{Oxide}}^{\text{Cation}}$ と空孔濃度 N_V に比例すると考えられる。すなわち、

$$K_p \propto D_{\text{Oxide}}^{\text{Cation}} \propto N_V \quad (6)$$

一方、各種組成 (Co, Ni)O の比電導度 σ は 1000°C では組成 ξ に対してほぼ指数関数的に変化すること⁽²²⁾が報告されており、さらにこの σ は空孔濃度に比例すると仮定できるので次式を得ることができる。

$$N_V \propto N_V^{\text{CoO}} \cdot (N_V^{\text{NiO}} / N_V^{\text{CoO}})^{\xi} \quad (7)$$

式(6)と式(7)から、 K_p は近似的に次式で与えられる。

$$K_p = C_1 \cdot N_V^{\text{CoO}} \cdot \{C_2 \cdot (N_V^{\text{NiO}} / N_V^{\text{CoO}})\}^{\xi} \quad (8)$$

ここで、 C_1 と C_2 は定数、 N_V^{NiO} と N_V^{CoO} は一定酸素圧下

での純 NiO と純 CoO 中の空孔濃度そして ξ は酸化物中の NiO の平均モル分率である。

式(8)の両辺の対数をとると、

$$\log K_p = \log C_1 + \log N_V^{\text{CoO}} + \xi \cdot \log \{C_2 \cdot (N_V^{\text{NiO}} / N_V^{\text{CoO}})\} \quad (9)$$

上式より、 K_p の対数は ξ に対して直線的に変化し、その傾斜は $\log \{C_2 \cdot (N_V^{\text{NiO}} / N_V^{\text{CoO}})\}$ である。Fig. 11 に K_p の対数と合金組成および酸化物スケールの平均組成の関係を示す。この図には Frederick ら⁽⁷⁾と笛木ら⁽⁹⁾のデータも示した。酸化物スケール中の平均組成は EPMA 分析の結果より求めたが、その組成は 20 Ni 合金では 1~3%, 50 Ni 合金では 6~8%, 70 Ni 合金では 5~7% そして 95 Ni 合金では 2~3% それぞれ合金組成より CoO が多い。これは合金から酸化物スケールへの Co の優先放出に起因する。Fig. 11 より、1000°C では $\log K_p$ と ξ は式(9)をほぼ満足するが、しかし、より高温では中間組成の合金で、式(9)で与えられる直線からのかなりのずれが認められる。これは多分内部酸化層の形成に起因していると思われる。

Fig. 11 Relationships between log. of parabolic rate constants and nickel content in the alloy or NiO content in the scale, where
—○—○—: plotted for the Ni contents in the alloy;
—×—×—: plotted for the mean NiO contents in the scale;
—▲—▲—: data after Frederick et al.⁽⁷⁾;
- - - - -: data after Fueki et al.⁽⁹⁾.

Fig. 11 において、内部酸化層の形成が少ない高 Co 合金の K_p の変化から、その傾斜を求め、 $C_2 \cdot (N_V^{\text{NiO}} / N_V^{\text{CoO}})$ の値を決定した。この値は 1200°C では 1/60, 1100°C では 1/100 そして 1000°C では 1/650 である。Frederick ら⁽⁷⁾のデータからは 1400°C では 1/95 そして 1200°C では 1/86 である。また、Zintle の測定⁽²²⁾では $N_V^{\text{NiO}} / N_V^{\text{CoO}}$ の値は 1000°C では約 1/62 である。

本実験の結果から得られた $C_2(N_V^{NiO}/N_V^{CoO})$ の値は温度の低下とともに減少しているが、この変化には温度による N_V^{NiO}/N_V^{CoO} の変化とさらに C_2 の変化も含まれていると考えられる。すなわち、より低温になるほど陽イオンの自己拡散能に対する有効空孔濃度は減少していることを意味している。

次に、純 CoO と純 NiO 中の Co と Ni の自己拡散係数⁽⁶⁾、 D_{CoO}^{Co} 、 D_{CoO}^{Ni} および D_{NiO}^{Co} 、 D_{NiO}^{Ni} を用いて $D_{NiO}^{Co}/D_{CoO}^{Co}(=R^{Co})$ と $D_{NiO}^{Ni}/D_{CoO}^{Co}(=R^{Ni})$ の値を求めた。その結果、1000°C では $R^{Co}=1/320$ 、 $R^{Ni}=1/180$ であり、また 1200°C では $R^{Co}=1/140$ 、 $R^{Ni}=1/30$ であった。これより、 R^{Co} および R^{Ni} はいずれも温度の低下とともに減少しており、CoO-NiO 固溶体においても同様の関係が予想される。したがって、本実験で得られた酸化速度に対する NiO 組成依存性は妥当でありかつそれは式(9)で近似的に与えられると思われる。しかしながら、CoO-NiO 固溶体中の各陽イオンの自己拡散係数は現在明らかでないで、上述の結果についてさらに詳細に論ずることはできない。

800°C で酸化された高 Co 合金では酸化物スケールは (Co, Ni)O と Co_3O_4 の混合相であり、一方、高 Ni 合金では酸化速度は合金組成に依存しないので⁽⁷⁾⁽⁹⁾、上述の考え方をそのまま適用することはできない。したがって、これらの点については今後さらに検討を要すると考えられる⁽²³⁾。

次に、従来、その可能性が少なくと予想されていた内部酸化は高温になるほどより顕著になることが明らかになった。これは CoO と NiO の生成自由エネルギー⁽³⁾が高温になるほど互いに離れるためと合金中の酸素の拡散速度⁽²⁴⁾が著しく増大するためである。

Co-Ni 合金における内部酸化層と Co 成分減少領域に対する成長速度定数(K_p^0 と K_p^i)は次のように考えられる。一般に、 K_p^0 は合金中の酸素の拡散係数 D_{Alloy}^O が大きいほど、相互拡散係数 $\tilde{D}_{Alloy}$ 、合金濃度および K_p の値の小さいほど大きくなると思われる⁽²⁵⁾。Co-Ni 合金系の D_{Alloy}^O ⁽²⁴⁾、 $\tilde{D}_{Alloy}$ ⁽²¹⁾ と K_p の温度依存性を Fig. 12 に示す。これより、内部酸化層が Co 基 Ni 合金にではなく Ni 基 Co 合金に形成されていることは容易に理解できる。

一方、合金内の Co 成分の減少は内部酸化によって形成された酸化物と外部酸化物スケール中への Co の優先放出によって生ずると考えられる。すなわち、内部酸化によって合金内に CoO を多く含む内部酸化物が形成され (EPMA 分析で確認した)、その結果、合金素地中の Co 濃度は合金組成より減少し内部酸化層内の酸化物または外部酸化物層と合金中に Co の濃度勾配を形成するに至る。この勾配が合金内部から外部酸化物中への Co の優先放出の駆動力になっていると思われる。本実験で得られた K_p^i に対する活性化エネルギー 72 kcal/mol は Co-Ni 合金中の $\tilde{D}_{Alloy}$ ⁽²¹⁾

Fig. 12 Arrhenius presentations of the rate constants and diffusion coefficients, where D_{Ni}^O and $\tilde{D}_{Alloy}$ are oxygen-(24) and inter-(21) diffusivities in Co-Ni alloys, respectively. K_{Ni-Al}^i is a rate constant for the growth of the internal oxidation zone⁽²⁴⁾ in Ni-Al alloys.

と Ni 中の D_{Ni}^O ⁽²⁴⁾ に対するそれらとほぼ等しい。このことはこの Co 成分の減少は合金内の酸素、Ni と Co の拡散過程によって支配されていることを示している。一方、 K_p^i は K_p に依存し、 K_p が大きくなると K_p^i は逆に小さくなると考えられる⁽²⁶⁾。しかし、Fig. 10 に示したように、 K_p が合金組成に依存して著しく変化しているにもかかわらず、 K_p^i はほとんど変化しない。この理由は現在明らかでないが、Photo. 2 に見られるように、Co 合金組成の増加とともに内部酸化物粒子は微細で数も多くなっているため、この析出酸化物粒子と合金素地界面が酸素に対する優先拡散通路となり内部酸化層の成長を促進したこともその一因と考えられる。

以上述べたように、Co-Ni 合金の高温酸化挙動(酸化物相、内部酸化と Co 成分の減少)は合金組成と温度に依存して変化するので、本実験および笛木ら⁽⁹⁾によって得られた結果を用いて、それらの分布の模式図を作製し Fig. 13 に示した。これより、合金中の Co 成分の減少領域と内部酸化は相当に広い合金組成および温度範囲にわたって形成されることがわかる。Ni 基合金の 900°C 以下の酸化においては、Co 成分の減少領域は存在するが内部酸化層は形成されない組成および温度範囲が予想される。しかし、これらの点についてはさらに詳細な検討が必要である。

最後に、2 元系合金の高温酸化の基礎的研究のために Co-Ni 合金を用いる場合には Fig. 13 の結果を参照して研究目的に合致した合金組成と酸化温度を選択すべきである。

Fig. 13 Schematic presentations of oxidation behaviors of Ni-Co alloys, showing the internal oxidation, Co-depletion, and phases of the oxide scale, where ● : data after Wood et al.⁽⁴⁾; ⊕ : data after Fueki et al.⁽⁹⁾.

V. 結 論

1000~1200°Cにおいて、全組成範囲のCo-Ni合金の高温酸化を行ない、その酸化速度、スケール構造、内部酸化さらには合金と酸化物スケール中の各元素の濃度分布をX線回折、光学顕微鏡とEPMAを用いて測定し、それらに関する定量的結果を得ることができた。

外部酸化物スケール中の濃度分布はいずれの合金試料においてもCoOがスケール-ガス界面側に濃縮する傾向を示した。一方、内部酸化層さらにCo成分減少領域が広い組成範囲にわたって合金のスケール-合金界面近傍に形成されていることが判明した。

本実験で得られた酸化速度の合金組成依存性はCoO-NiO固体の欠陥構造と陽イオンの自己拡散に関する結果からNiO濃度の関数として示された。したがって、Co-Ni合金の酸化速度は酸化物スケール中の空孔濃度と各陽イオンの自己拡散能に支配されていると考えられる。

2元合金の高温酸化挙動を基礎的に解明するための研究としてCo-Ni合金系を用いる場合には、その研究目的に

合致した合金組成と温度を選択するならばこの合金系は非常に好都合であると思われる。

文 献

- (1) M. Hansen and K. Anderko : *Constitution of Binary Alloys*, McGraw Hill Book Co., New York, (1958), 485.
- (2) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie : *Phase Diagrams for Ceramists*, The Amer. Ceramic Soc., (1964), 52.
- (3) O. Kubaschewski, E. L. Evans and C. B. Alcock : *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, New York, (1967) 337, 341.
- (4) G. C. Wood, I. G. Wright and J. M. Ferguson : *Corrosion Sci.*, **5** (1965), 645.
- (5) B. Fischer and D. S. Tannhauser : *J. Electrochem. Soc.*, **111** (1964), 1194 ; *J. Chem. Phys.*, **44** (1966), 1663 ; S. P. Mitoff : *J. Chem. Phys.*, **35** (1961), 882.
- (6) W. B. Crow : Ph.D. Thesis in the Ohio State Univ., (1969).
- (7) S. F. Frederick and I. Cornet : *J. Electrochem. Soc.*, **102** (1955), 285.
- (8) A. Preece and G. Lucas : *J. Inst. Metals*, **81** (1952~53), 219.
- (9) 笛木和雄, 吉川晶久 : *工業化学雑誌*, **63** (1960), 724.
- (10) R. F. Voitvich : *Zh. Prikl. Khim.*, **38** (1965), 1608.
- (11) G. C. Wood and J. M. Ferguson : *Nature*, **208** (1965), 369.
- (12) C. Wagner : *Corrosion Sci.*, **9** (1969), 91.
- (13) D. E. Coates and A. D. Dalvi : *Oxidation of Metals*, **2** (1970), 331 ; **3** (1971), 203.
- (14) K. Hauffe : *Oxidation of Metals*, Plenum Press, New York, (1965), 147.
- (15) ASTA card No. 9-402 and 4-0835.
- (16) G. C. Wood, J. M. Ferguson, B. Vaszko and D. P. Whittle : *J. Electrochem. Soc.*, **114** (1967), 535.
- (17) F. R. Moral : *Proc. of NACE Conf.* 25 th., (1969), 260.
- (18) J. P. Baur, E. S. Bartlet, J. N. Ong and W. M. Fassell : *J. Electrochem. Soc.*, **110** (1963), 185.
- (19) R. E. Carter and F. D. Richardson : *J. Metals*, **7** (1955), 336.
- (20) C. A. Phalnikar, E. B. Evans and W. M. Baldwin : *J. Electrochem. Soc.*, **103** (1956), 429.
- (21) 飯島嘉明, 平野賢一 : *金属学会誌*, **35** (1971), 511.
- (22) G. Zintle : *Z. Phys. Chem.*, **48** (1966), 340 ; **54** (1967), 110.
- (23) 成田敏夫, 西田恵三 : 未発表.
- (24) 後藤正治, 幸田成康 : *金属学会誌*, **31** (1967), 600, 1278, 1336 ; **32** (1968), 334.
- (25) J. H. Swisher : *Oxidation of Metals and Alloys* (1970), ASM, 235.
- (26) C. Wagner : *J. Electrochem. Soc.*, **99** (1952), 369.