V-Cr 合金の低酸素圧高温酸化

山脇道夫* 米岡俊明* 菅野昌義*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 47, No. 5 (1983), pp. 389-397

High Temperature Oxidation of Vanadium-Chromium Alloys by Low Pressure Oxygen

Michio Yamawaki*, Toshiaki Yoneoka* and Masayoshi Kanno*

Oxidation behaviour of vanadium-chromium alloys containing 5 and 10 at% chromium has been investigated at temperatures ranging from 800 to 993 K and at oxygen pressures of 1.33 and 133 Pa by means of a thermo-electrobalance, an X-ray diffractometer, an electron probe microanalyzer, a micro-hardness tester as well as metallographic techniques. Whereas mass gain due to oxidation initially followed the parabolic rate law, it then turned into very slow linear kinetics. Consequently, the oxidation resistance of vanadium was highly improved, especially at lower temperatures, lower oxygen pressures and higher chromium concentrations. Both alloys exhibited similar oxidation kinetics and scale structures. The oxide scale consisted mostly of a monolayer of VO_2 of low chromium content ($\leq 0.65 \text{ mol\% Cr}_2\text{O}_3$) except for the oxidation at 993 K and 133 Pa. A very thin chromium-concentrated layer ($\leq 0.2 \mu\text{m}$) was formed at the oxide scale-alloy substrate interface, to which could be attributed the retarded diffusion of vanadium into the oxide scale as well as that of oxygen into the substrate.

(Received November 29, 1982)

Keywords: *vanadium, vanadium-chromium alloy, high temperature oxidation, low-pressure oxygen, experimental study, kinetics, electron probe micro-analysis, micro-hardness, X-ray diffraction*

I. 緒 言

核融合炉第一壁材料として有望と考えられるバナジウムの低酸素圧下での耐酸化性改善の基礎的研究として、筆者等は、すでに、純バナジウムについての広範囲な条件下での挙動と^{(1)~(3)}、さらに耐酸化性改善効果の大きい V-Ti 合金の耐酸化性改善の機構について⁽⁴⁾報告してきた。

チタンと同様、核的性質がよい上、バナジウムと全率固

溶するクロムの添加効果については、高酸素圧下では、比較的耐酸化性改善の効果が大きい⁽⁵⁾が、液体酸化物 V_2O_5 形成のため約 900 K 以上での使用には困難があるとされている。一方、この V_2O_5 の生じにくい、主として VO_2 被膜を形成する低酸素圧下では、陽イオン欠損型の VO_2 中への低原子価元素のクロムの添加は、この空孔濃度を減少させ、酸化被膜成長速度を減少させることが期待できる。さ

* 東京大学工学部 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)

らに、純Vの酸化において機械的性質を劣化させる金属中への多量の酸素固溶が見出され、この固溶量を減少させることが耐酸化性向上に必須な機械的性質の劣化防止につながる。本研究は、被膜成長並に、酸素固溶にCrがどのように働くかをしらべ、耐酸化性改善の効果と、その機構について検討を行うことを目的とした。

II. 実験方法

1. 合金試料作成

合金作成に用いた純金属は、日本碍子製 99.9% 以上のバナジウムおよび、H.Fleischmann 社製 99.99% 電解クロムを使用した。この分析組成を Table 1 に示す。これ

Table 1 Chemical compositions of starting materials.

V (mass%)		Cr (mass%)	
V	>99.9	metallic impurity	0.01
Fe	<0.05	total	
Al	<0.02	C	0.008
Si	<0.005	S	0.001
Ni	<0.005	N	0.002
Cr	<0.01	H	0.030
O	<0.05	O	0.350
N	<0.005		
H	<0.01		
C	<0.005		

等の金属を所定量ずつ秤量し、プラズマジェット炉により、表裏4回溶解して均質化を図り、5 at% および 10 at% クロム合金 (以後それぞれ 5Cr, 10Cr と表わす) ボタンを製造した。合金組成は溶解による重量損失が 0.1% 程度であったので分析を行わず、原料金属重量より計算される組成を合金組成とした。5Cr ボタンについては、1173 K, 3.6 ks の真空焼鈍後、圧延、また 10Cr ボタンは SUS 304 パイプ中に真空封入 (電子ビーム溶接) し、約 1200 K で 80% 程度の鍛造を行い、2~3 mm の板状とし、1173 K, 3.6 ks の真空焼鈍の後圧延、ともに約 0.5 mm 厚の板とした。この合金板を約 10×25 mm 短冊状に切断し、脱脂の後 20% 硫酸-メタノール溶液を用いて 18 V, 約 10 kA/m², 278 K の条件下で電解研磨を行い、さらに、1123 K, 3.6 ks の真空焼鈍を行った。実験には、直前に更に、電解研磨を行ない試料とした。

得られた合金のビッカース硬度は 5Cr 合金で $H_V \approx 145$, 10Cr で $H_V \approx 200$ であり、Rostoker⁽⁶⁾ による値に比べて、50~70 程度低く、これは Rostoker よりもより高純度金属を用いた結果と考えられる。

2. 実験条件

酸化条件としては、純バナジウムの酸化挙動に基づいて、酸素圧としては V_2O_5 の熔融酸化物を形成する条件を含む 133 Pa と VO_2 のみの被膜を生じる 1.33 Pa とし、酸化温度は 800, 897, 993 K, 酸化時間を 86.4 ks とした。用いた装置は純バナジウムおよび V-Ti 合金の酸化に用いた

ものと同じであり、Cahn-RG 型の天秤により酸化速度を測定し、反応ガスとしては純酸素ガスをニードルバルブを介して導入し、差動排気により所定圧を得ている。酸化後、X線回折 (グラファイトモノクロメーター使用) により、生成酸化物の同定を行い、試料断面の金属組織、および被膜構造観察、マイクロビッカース硬度測定、および EPMA (日本電子製 JXA-733) による分析を行なった。

III. 実験結果

酸化後いずれの合金も被膜は試料の冷却中に一部分剥離が生じ、また研磨中にも剥離が起る。しかし酸化中および、冷却初期の試料温度の高い時には、この剥離は発生せず、従って Kinetics にも影響を及ぼさない。酸化物は 800 K 酸化の酸化被膜が極く薄い時は干渉色を呈するが、897 K 以上では黒灰色である。993 K, 133 Pa 酸化では液体状 V_2O_5 の溜りが試料下部に黒赤色に見られ、5Cr 合金では、76.5 ks で滴下した。10Cr 合金では滴下しないまでも、滴下の直前と思われる V_2O_5 の溜りがあった。この下部の溜り部分を除いては比較的平坦であり少量の液体が表面を覆っているだけで液体酸化物は極めて流動性の高いことを示している。またこの条件下ではかなりの量の V_2O_5 の蒸発もみられた。

1. 熱質量変化

Fig. 1 に酸化増量と時間の両対数プロットを示す。酸化初期には 993 K, 133 Pa 酸化を除いて放物線的であるが、時間の経過と共に勾配は放物線側から予測されるカーブよりもはるかにゆるやかになり、さらに直線的酸化へと変化するのが一般的であり、その変化は、連続的である。1.33 Pa 酸化では、酸化初期に放物線的でないものもあるが、全体の挙動としては似ている。

酸素圧依存性は、放物線の酸化を示す酸化初期にはむしろ低酸素圧 (1.33 Pa) の方が酸化速度が大きい、その後の酸化増量の停滞が顕著に表われ、また直線的酸化へ変化する時間も大幅に遅れるために最終的には低酸素圧酸化の酸化増量は少くなる。この点については単純な放物線の酸化挙動を示す純バナジウムとはかなり異っている。

純バナジウムと比べると Cr の効果は、高合金程大きく、最終酸化増量として、133 Pa 酸化で $1/3 \sim 1/14$ に、1.33 Pa では $1/2 \sim 1/25$ と減少し、特に、低温程顕著である。また酸素圧についても初期 (25 ks 位まで) を除いて、酸素圧が低い程効果が大きい。純Vでは、殆ど酸素圧依存性を示さないで、Cr の添加によって酸素圧依存性を示すようになったといえよう。

一方、993 K, 133 Pa 酸化では、純Vと同様に 8~15 ks で、放物線の酸化から急激に立上り、直線的酸化へと変化する。また、 V_2O_5 蒸発を示し、最終的には石英反応管上への付着量は、多く見積って 5 mg 以下 (試料面上での損失量に換算すると約 10 g/m²) と考えられ、酸化増量曲線

Fig.1 Double logarithmic plots of mass gain versus time.

に約5%の影響を与えていよう。純Vにおける酸化に比べて、放物線的酸化領域では1/4~1/6と、大幅に減少し、また直線的酸化に変化する時間もかなり遅延され、この効果は高Cr合金程大きい。最終酸化増量としては、両合金共に同程度であり、純Vの約400 g/m²から約5%程度に減少したと考えられる。

2. 生成酸化物

Fig.2に酸化試料のX線回折図形を示す。VO₂中に3価金属酸化物(Cr₂O₃^{(7)~(9)}, Al₂O₃⁽¹⁰⁾, Fe₂O₃⁽¹¹⁾, Ga₂O₃⁽¹²⁾)が固溶した場合、高温の正方晶(ルチル型)から冷却する時、純VO₂とは異なる特徴的な構造変化を示すことが知られている。図中に示すM₁は純VO₂の低温型の単斜晶と同じ結晶形を示し、室温での存在領域は、Cr₂O₃として、0.1~0.15 mol%以下である。一方、T型は高温の正方晶より、純VO₂の低温型とは少し異なった単斜晶(M₂)を経由し出現するが、極く低温でM₁に変化する。室温でのT相およびM₂相の存在領域は、それぞれ0.15~0.65 mol%および0.65~4 mol%であり、これ以上ではルチル相より

Fig.2 X-ray diffraction profiles of oxidized vanadium-chromium alloy surfaces. CuK α , 15 mA, Graphite monochromator.

(a) 5 at%Cr-V alloy, (b) 10 at%Cr-V alloy

直接M₄相が出現するといわれている⁽⁷⁾⁽⁸⁾。従って、この結晶型から大雑把ではあるが、Cr濃度を知ることができる。

897 K以下ではM₁のみあるいは、T相とが混合した形となっており、993 K酸化について1.33 Pa酸化では低温での酸化と同様であるが、両合金共に更にCr₂O₃が見出される。133 Pa, 993 Kの5Cr合金はM₂相とV₂O₅, 10CrではM₄およびV₂O₅である。この場合酸化被膜裏面および金属面のいずれからもCr₂O₃は見出されなかった。

また、金属相は、897 K以下の酸化では両合金とも比較的鋭い α 相のみの回折図形となり、酸素の固溶量が少いことを暗示する。純Vでの α , α' および β の多数の相と、また幅広い回折線とは対照的である。993 K, 1.33 Pa酸化では、5Crで $\alpha+\alpha'$, 10Cr合金の場合 α 相のみであった。一方993 K, 133 Pa酸化では、純Vと同様 β 相のみであっ

た。また、酸化物の結晶方位の異常が、純Vと同様に認められる。897 K 以下では正方晶格子として(110)面が主として下地金属表面と平行となり、993 K ではこの異常は消失するかあるいは不明瞭となる。純Vよりも100 K 程度高温側に、この(110) // 下地面の領域が広がっている。

3. 光学顕微鏡観察および EPMA 分析

光学顕微鏡観察では、993 K, 133 Pa 酸化を除いて、酸化被膜は極めて薄く、後に表で示すように、最大で3 μm 弱の単層被膜として柱状晶的に成長したのが見られる。Fig. 3 に 10Cr 合金、993 K, 1.33 Pa 酸化試料断面の EPMA 像を示し、組成像では、光学顕微鏡で見られなかった、極めて薄い0.2 μm 以下の中間層が存在することを示している。CrK α 像で明らかに、この中間層はCrの濃度が高く、Cr₂O₃ の薄層であることがX線回折結果より推定される。この中間層は、897 K 以下および993 K, 1.33 Pa, 5Cr 試料では、被膜が薄いこともあろうが、見出すことはできなかった。また、VO₂[†]被膜は明らかに合金組

成よりもはるかにCr濃度は低く、VK β と CrK α が近いために、分離不十分であることを考慮すれば、VO₂ 中のCr濃度はかなり低いことになろう。Fig. 4 に、この濃縮層より明瞭に示すために線分析結果を示す。

993 K, 133 Pa 酸化被膜は冷却時に、下地より完全に剥

Fig. 4 EPMA line analysis over cross section of 10 at% Cr-V alloy oxidized at 993 K and 1.33 Pa oxygen.

Fig. 3 Scanning electron micrographs of 10 at% Cr-V alloy oxidized at 993 K and 1.33 Pa oxygen.

(a) Composition image, (b) V K α image, (c) Cr K α image

† 特に断わらなければ室温での結晶形の相違は問わずCrを含む酸化物を含めるものとする。

Fig. 5 Optical micrographs of cross sections of oxide scales of V-Cr alloys oxidized at 993 K and 133 Pa oxygen. (a) 5 at% Cr-V alloy, (b) 10 at% Cr-V alloy

離したので両合金の被膜のみの断面を Fig. 5 に示す。共に偏光をかけ、凹凸、組織を強調しており、粒界および表面での黒いあるいは輝く様に見える部分は、 V_2O_5 等の液体酸化物であった領域(以後、液体酸化物という)である。丸みを帯びた VO_2 結晶粒内に多数の平行な直線が見られた。Kawada 等によれば正方晶から単斜あるいは三斜晶への変化は双晶を伴うことが報告されており⁽¹³⁾、この模様は双晶によると思われる。10Cr 合金に比べて 5Cr では VO_2 結晶粒界間の幅が広く粒界面に沿って平面的に、10Cr 合金では粒界の三重点に沿い、線状に液体酸化物が形成されたことを示している。また、この液体酸化物は殆ど金属-酸化物界面近くにまで達しており、10Cr 合金でその界面より $3\sim 5\mu\text{m}$ と幾分大きい。また VO_2 粒内に濃淡の模様と、多数のポイドが 5Cr 合金において顕著に見出される。Fig. 6 に、5Cr 合金の EPMA 像を示す。組成像 (Fig. 6(a)) において粒間および被膜外側部分に短柵様のものが積み重なったように見える部分が液体酸化物であった領域である。CrK α

Fig. 6 Scanning electron micrographs of cross sections of oxide scales of 5 at%Cr-V alloy oxidized at 993 K and 133 Pa oxygen. (a) Composition image, (b) V K α image, (c) Cr K α image.

像から、粒界および表面近傍のこの液体酸化物中の Cr 濃度はかなり低いことが明らかである。また VO_2 中での Cr 分布に明瞭な濃淡が見られ、光学顕微鏡像および組成像の濃淡とはほぼ一致する。Fig. 7 に同試料の線分析を示す。液体酸化物領域は、極く表面のみであるため、 VO_2 中の Cr 濃度変化が大きいことを示し、また酸化物表面に近い側で Cr 濃度が高い。

Fig. 8 に代表的な酸化断面についてのヌープ微小硬度測定結果を示す。純 V に比べて全般的にはるかに硬度は低く後述するように、酸素濃度の大幅な減少を暗示する。993 K, 133 Pa 酸化における 5Cr 試料は純 V の 993 K 試料と、また 10Cr 試料は純 V の 897 K 酸化の硬度曲線と良く似ており、その他の試料は極めてなだらかな変化となる。

Fig. 7 EPMA line analysis over cross section of oxide scale of 5 at%Cr-V alloy oxidized at 993 K and 133 Pa oxygen.

Fig. 8 Typical depth profiles of Knoop hardness number through the oxidized test pieces. Filled triangles show half thickness positions of specimens.

IV. 考 察

1. 酸化層および下地金属相

V 中の Cr について、熱力学的には、 Cr_2O_3 の解離圧⁽¹⁴⁾ が 6 at% 以下の酸素を含む V-O 合金 α 相の平衡圧⁽¹⁵⁾ よりも高く、また酸化時に見出される低次の V_2O_3 と $\text{VO}_{1.26}$ の間の平衡圧⁽¹⁶⁾ よりも低い。従って、V-Cr 合金中で、Cr は内部酸化しない。993 K, 133 Pa 酸化を除いて Cr をほとんど、あるいは少量しか含まない VO_2 被膜の成長は、Cr が Cr_2O_3 に酸化し、 VO_2 中に固溶しない限りは直接 VO_2 中には入り難いことを示していると思われる。この純 VO_2 に近い被膜の成長の結果、Cr は合金相中に排除され、V 中の Cr の拡散は極めて遅い⁽¹⁷⁾ ために (例えば、993 K において $D=5.7 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$ であるので、86.4 ks として $\sqrt{Dt}$ は、 $0.02 \mu\text{m}$ と極めて小さい) ほとんど金属-酸化物界面 (以後、単に界面という) に濃縮することになる。この濃縮された Cr は界面で Cr_2O_3 に酸化することが熱力学的に可能となる。この例としては 993 K, 1.33 Pa 酸化の 5Cr および 10Cr 合金試料で X 線回折により見出された Cr_2O_3 であり、また 10Cr 試料については走査電顕によっても $0.2 \mu\text{m}$ 程度の極めて薄い中間層として認められるものが相当している。一方、897 K 以下の酸化試料では Cr_2O_3 は見出されなかった。 Cr_2O_3 生成の有無の原因については後述する M_2 あるいは M_4 相の VO_2 の混晶形成の議論の中でふれる。

酸化した Cr_2O_3 は VO_2 中に固溶し混晶を形成する。 VO_2 中の Cr_2O_3 の固溶限は 10 mol% であることが知られている⁽¹⁸⁾。従って、合金組成とほぼ同組成の VO_2 すなわち合金組成に応じて室温では M_2 あるいは M_4 相を形成することは可能であり、実際に 993 K, 133 Pa 酸化では両合金ともその被膜の VO_2 中に合金中とほぼ同比率で、V および Cr の特性 X 線強度が観察される。しかしながら、この強度比が必ずしも VO_2 中で一定ではなく、特に 5Cr 合金試料では混晶中の Cr 濃度が大きく変動している。この現象は被膜成長時に界面での Cr 濃縮が起きることを暗示している。すなわち、合金組成よりもはるかに低濃度の Cr しかなかった VO_2 の成長に伴い、素地と VO_2 層との界面に Cr の濃縮層が形成され、Cr 濃度がある程度以上になると Cr_2O_3 が核生成し、 Cr_2O_3 層へと転換されると推定される。この Cr_2O_3 層は VO_2 中へ比較的容易に固溶すると考えられる。これらの過程の繰返しの結果上述の濃度変動が生じたと推定される。一方、p 型半導体である VO_2 中では陽イオン空孔の酸化物表面から金属側の界面への拡散によって、被膜は成長し、被膜中の不純物濃度は一般的には均質化されると考えられる。しかしながら、この 5Cr の挙動は、この VO_2 成長が界面よりほぼ液体酸化物の見出されるまでの領域 (数 μm 以内、以後、成長領域と呼ぶ) で起こる……液体酸化物と共存する VO_2 中の酸素ポテンシャルは一定であり、実質上成長に寄与しない……ためと考えら

れる。すなわち、前述の酸化の周期が、この成長領域よりも十分に長いならば、Cr 濃度変化は十分に起こり得よう。10 Cr 合金では 5Cr に比べて、成長域は広く、また酸化の周期も短いと考えられるために、均質な被膜となったのであろう。前述した 993 K, 1.33 Pa 酸化において見出された Cr_2O_3 層は、 VO_2 被膜中に固溶する直前のもの、すなわち酸化終了直前に Cr 濃縮層から Cr_2O_3 への転換が起きたと推定される。一方、 Cr_2O_3 の見出されなかった 897 K 以下の酸化では、 Cr_2O_3 の核生成が起こる程の Cr の濃縮が起きなかったと推定される。

ポイド形成は純 V においても見られたが、その成因は、 VO_2 の成長が、先述の成長領域だけで起こることにあると思われる。成長は陽イオンの拡散および逆方向への陽イオン空孔の拡散によって起こるが、この空孔の消滅場所が酸化層にある成長端 (液体酸化物の先端付近) となり、この場所で空孔が集合してポイドを形成するものと考えられる。5Cr 合金で見られるポイドは 10Cr におけるよりもかなり大きく、この原因としてまず第 1 に Cr 濃度の差をあげることができる。すなわち、Cr の増大は空孔濃度を下げるために、10Cr では被膜の成長速度が遅く、また void も形成され難いであろう。第 2 に 5Cr では Cr 濃度変動が大きく、Cr 濃度の低い所でより大きなポイドを形成する可能性がある。実際に 5Cr では、ポイドの大きさと、Cr 濃度に関係があるように思われる。

993 K, 133 Pa 酸化における液体酸化物中の Cr 濃度が低いことは、 Cr_2O_3 と V_2O_5 の状態図⁽¹⁹⁾ からでも妥当な結果と思われる。また、酸化物層内部の液体酸化物は V_6O_{13} を含むと考えられるがやはり、Cr 濃度は低く、 V_6O_{13} 中への Cr_2O_3 の固溶限も小さいと考えられる。低 Cr 濃度の V_2O_5 を形成する結果として VO_2 中に Cr 成分が濃縮されるが、X 線回折によっても、組織観察によっても Cr_2O_3 と V_2O_5 の等モル化合物である CrVO_4 は見出されなかった。 VO_2 中での Cr 濃度は、酸化物表面に向ってゆるやかに増大し、 VO_2 中での Cr の比較的速い拡散を示しており、これが CrVO_4 が形成されない原因と考えられる。

硬度測定から、合金中での硬度は一般的に、純 V よりも大きく低下することが明らかとなった。合金中の酸素濃度と硬度の関係は知られていないため、これより直ちに酸素濃度低下を導くことはできない。純 V については 1~11 at% の範囲内で硬度は酸素濃度にほぼ比例する。この関係が V-Cr 合金にあてはまるかどうか、まず検討してみよう。

まず、第 1 次近似として、酸素固溶体の硬度から母材の硬度を差し引いて得られる関係、すなわち、酸素のみの効果が合金にもあてはまるとする。この硬度-酸素濃度の関係を純 V, 897 K 試料および 10Cr, 993 K, 1.33 Pa 酸化試料にあてはめ試料中心まで積分して固溶酸素量を求めると (V および 10Cr 合金の密度を酸素濃度にかかわらず 6.1 Mg/m^3 とした) それぞれ 24 g/m^2 , 13 g/m^2 が得られる。実際には後に示すように 21 g/m^2 および 11 g/m^2 である

が、測定精度および近似の程度を考えると良く一致したといえよう。また、同様に、他の条件下の試料においても実測値との差が 10~20% 以内で一致する。この結果は、V-Cr 合金にも純 V の酸素濃度 - 硬度の関係をその合金化による硬度上昇分を考慮することによってあてはめることが可能であるといえよう。従って、10Cr および 5Cr 合金の 30 μm 程度の深さでの屈曲およびプラトーは、 α 相の固溶限および β 相の低濃度側の固溶限を示すものと考えられ、それぞれ約 7 at% および 11 at% と推定される。この結果から、993 K, 133 Pa 酸化を除いては、すべて金属表面付近の濃度は α 固溶限以下であることが明らかとなる。

2. 酸化速度

質量増加が Cr の添加によって大幅に減少することは、両対数プロットからも明らかであるが、800 K では純 V の 1/25~1/7 に、897 K で 1/8~1/3, 993 K で 1/4~1/2 程度へと減少する。この原因は被膜厚さおよび金属中の固溶酸素量とに分離して考察することによって明らかとなる。

Table 2 に純 V, 5Cr および 10Cr 合金の 86.4 ks 後の酸化増量、生成酸化物、酸化被膜厚さ、金属中に固溶した酸素量および、酸化被膜中の酸素量/酸化増量= r を示す、金属中へ固溶した酸素量は被膜の厚さから、 VO_2 の密度を 4.65 Mg/m^3 として酸化被膜中の酸素量を求め、酸化増量からこれを差し引いたものである。 VO_2 中の Cr の効果は小さいと思われるので、無視して計算を行なった。また 993 K, 133 Pa 酸化については下部に V_2O_5 の溜りおよび滴下が見られ、被膜厚さの正確な把握は困難であるため示していない。金属中の固溶量の純 V との比較には V-Ti 合金と同様純 V の 1.33 Pa 酸化の値を用いる。

被膜厚さおよび金属中への固溶量共に大きく減少するが、一般的にみて、Cr の添加により、幾分 r 値の低下が見られ、相対的に被膜中の酸素量の減少、すなわち、被膜厚さの減少の効果が大きいことを示している。この点では Nb-Cr 合金でも酸化被膜成長の減少に比べ、素地中への酸素固溶量の低下が十分でないと報告されており⁽²⁰⁾ 共通性があるようである。

被膜の減少効果について、p 型半導体である VO_2 への Cr の添加効果は、Cr が 3 価であるため酸化被膜中の陽イオン空孔濃度を減少させ、結果として酸化被膜成長速度を減少させることが期待できる。しかしながら VO_{2+x} の不定比性は、 $0 \leq x \leq 0.07$ ⁽²¹⁾ と大きく、高酸素圧下の x の大きい場合には X 線回折で推定される被膜中の Cr 量 (T 相で最大 0.65 mol.% Cr_2O_3) 程度の添加では大きく改善することは期待できない。一方、低酸素圧下の x の小さい場合には不純物効果が働くと考えられ、純 V よりも大きい酸素圧依存性を示す原因と考えられる。また 993 K, 133 Pa 酸化において酸化初期の放物線の酸化速度に Cr 添加効果が見られてはいるが、直線域での酸化速度は、前述したように VO_2 成長領域が狭く高々数 μm 程度と考えられ、この領域の成長速度が、被膜中の Cr 濃度が高いにもかかわらずなお極めて速いことを示している。一方 1.33 Pa 酸化被膜中の Cr 濃度は低いにもかかわらず、被膜は極めて薄く……すなわち、成長速度が遅い……133 Pa 酸化と対照的な挙動を示す。従って酸化被膜厚さが減少した理由は、被膜中への Cr の添加によるのではなく、主として金属 - 酸化物界面に生じた Cr 濃縮層が V の合金相から被膜への拡散を阻害することによると考えられる。

Table 2 Summary of results of oxidation experiments of V-Cr alloys.

Specimen	P_{O_2}/Pa	T/K	Mass gain $/\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$	Oxide	Scale thickness/ μm	Dissolved oxygen in metal/ $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$	r
Pure V	1.33	800	12.7	VO_2	2.3	8.5	0.33
		897	29.9	VO_2	4.8	21	0.29
		993	57.7	VO_2	12	36	0.37
	133	800	14.7	VO_2	3.2	8.8	0.40
		897	31.5	$\text{VO}_2, \text{V}_2\text{O}_5$	9.2	15	0.38
		993	—	$\text{VO}_2, \text{V}_6\text{O}_{13}, \text{V}_2\text{O}_5 \uparrow$	—	—	—
V-5Cr alloy	1.33	800	1.83	VO_2	—	—	—
		897	11.7	VO_2	0.3	11	0.05
		993	21.0	$\text{VO}_2, \text{Cr}_2\text{O}_3$	2.5	17	0.21
	133	800	2.92	VO_2	0.6	1.8	0.37
		897	9.91	VO_2	1.4	7.4	0.25
		993	>131	$\text{M}_2\text{-VO}_2, \text{V}_2\text{O}_5 \uparrow$	65	—	—
V-10Cr alloy	1.33	800	0.539	VO_2	<0.2	>0.17	—
		897	3.82	$\text{VO}_2, \text{T-VO}_2$	0.3	3.3	0.14
		993	15.1	$\text{T-VO}_2, \text{Cr}_2\text{O}_3$	2.1	11	0.25
	133	800	0.975	VO_2	0.2	0.62	0.37
		897	5.95	$\text{VO}_2, \text{T-VO}_2$	0.6	4.87	0.18
		993	161	$\text{M}_4\text{-VO}_2, \text{V}_2\text{O}_5 \uparrow$	60	—	—

$\uparrow$: vapourization $r = \frac{\text{oxygen uptake as oxide}}{\text{total oxygen uptake}}$

金属中への酸素の固容量の減少の原因については、被膜成長についてと同様、Cr の濃縮層の酸素の内方向への拡散に対する障壁効果と、Cr の添加によって金属相中における酸素固溶限および酸素の拡散速度の低下が考えられる。固溶限減少はすでに硬度測定結果より否定された。拡散速度の低下は表面近傍での濃度、すなわち硬度変化が急激となり、中心部では濃度が低いことを意味するが、これも硬度測定結果からあり得そうにない。また酸素の拡散速度への Cr 添加の効果は小さいことが報告されている⁽²²⁾⁽²³⁾。従って固容量減少も被膜成長と同様に、Cr 濃縮層、あるいは Cr_2O_3 層によると考えられる。この金属中への酸素固容量減少の効果は、V の酸素による脆化を防止する上で有効と考えられる。

このような被膜成長および金属中への酸素固溶に対する障壁層としての Cr 濃縮層は、EPMA 分析により最大で $0.2\mu\text{m}$ 程度の極く薄い金属 Cr あるいは Cr_2O_3 層である。前者では V および酸素濃度の減少によって、V および酸素のこの層を通しての透過量が制限されることにより、後者の場合 V 濃度および格子欠陥が少いか、または拡散係数が小さいことにより、それぞれ障壁効果が生じるものと考えられる。

この障壁層は VO_2 被膜の薄い酸化初期にはまだ完成されておらず、放物線的に酸化が進行するが、この層が完成されるとこの層を通しての拡散が律速となって、極めて速度の遅い直線的酸化へと遷移する原因となると考えられる。

液体酸化物を生じる 993 K, 133 Pa 酸化において、全体としての酸化増量は純 V の $\frac{1}{2}$ 以下に減少したと推定された。この条件下では金属中への固容量は少く、Cr 添加の効果は大きい相対的にこの割合は小さく $r \approx 1$ であるために、耐酸化性改善の効果は、主として被膜厚さの減少による。被膜の断面組織は VO_2 柱状晶間の粒界部分に、純 V では $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{V}_6\text{O}_{13}$ の液体酸化物の領域がひろがっており、一方 V-Cr 合金では、この領域は狭いか、あるいは局部的に存在するのみである。また純 V では初期から液体酸化物が滴下するが、Cr 添加によってこの滴下は大幅に遅れる、あるいは、終了時まで起こらないところから、Cr の添加によって VO_2 が安定化され、 V_6O_{13} あるいは V_2O_5 への次の酸化速度が、大幅に減少すると思われる。また V_2O_5 中に Cr 成分を殆ど溶解しない結果として、液体酸化物に接した領域では Cr が濃縮されることも VO_2 の安定化に寄与していると考えられる。

V. 結 論

バナジウムの耐酸化性改善のため、5 および 10 at%Cr を含むバナジウム合金を $P_{\text{O}_2} = 1.33$ および 133 Pa, 800 K, 897 K, 993 K において 86.4 ks の酸化を行い、被膜成長および金属中への酸素固溶に及ぼす合金化の効果をしらべ、次の結果を得た

(1) 酸化は両合金共に、液体酸化物を形成する場合 (993 K, 133 Pa) を除いて、一般的には、初期に放物線則に従うが、次第に傾斜のゆるやかな直線的酸化へと変化する。一方、993 K, 133 Pa 酸化では初期の放物線の酸化から、液体酸化物形成に伴う急激な直線的酸化へと変化する。

(2) Cr 添加の耐酸化性改善の効果は、低温程、また高 Cr 合金程大きい。さらに、酸素圧依存性は低圧で、より効果的であり、ほとんど圧力依存性を示さない純 V と対照的挙動を示す。

(3) 生成酸化物は両合金間でほとんど差はなく、液体酸化物を生じない条件下では微量の Cr 成分 (最大 0.65 mol% Cr_2O_3) を含む VO_2 被膜を形成し、この結果として、酸化物-金属界面に極めて薄い ($\ll 1\mu\text{m}$) Cr 濃縮層が形成されるという特異な現象が見出された。

(4) Cr 添加は被膜成長および金属中への酸素固溶のいずれに対しても改善効果が大きい。

(5) この耐酸化性改善の効果は、主として金属-酸化物界面に生じた薄い Cr 濃縮層 (金属 Cr, あるいは Cr_2O_3 層) が V の金属から酸化物方向への、および酸素の逆方向への拡散に対する障壁として働くためと推定される。

(6) Cr 添加は V 素地金属中への多量の酸素固容量を大幅に減少させることから、酸素固溶による機械的性質の劣化を著しく防止する上で有効である。

最後に、本研究は東京大学原子力研究総合センターの実験室および実験設備に負うところが少なかったことを記し、関係者に謝意を表します。

文 献

- (1) 山脇道夫, 五十嵐孝雄, 米岡俊明, 菅野昌義: 日本金属学会誌, **44** (1980), 425.
- (2) 米岡俊明, 五十嵐孝雄, 山脇道夫, 菅野昌義: 日本金属学会誌, **44** (1980), 1251.
- (3) 米岡俊明, 山脇道夫, 菅野昌義: 日本金属学会誌, **44** (1980), 1384.
- (4) 菅野昌義, 山脇道夫, 米岡俊明: 防食技術, **31** (1982), 116.
- (5) J.D.Klicker and H.B.Bomberger: Wright Air Development Division Technical Report, 60-405 (1961), Project No.7351.
- (6) W.Rostoker: *The Metallurgy of Vanadium*, John Wiley & Sons, New York, (1958), 83.
- (7) G.Villeneuve, A.Bordet, A.Casalot and P.Hagenmuller: Mater. Res. Bull., **6** (1971), 119.
- (8) G.Villeneuve, M.Drillon and P.Hagenmuller: *ibid.*, **8** (1973), 1111.
- (9) M.Marezio, D.B.McWhan, J.P.Remeika and P.D.Dernier: Phys. Rev. B, **5** (1971), 2541.
- (10) W.Brückner, U.Gerlach and B.Thuss: Phys. Status Solidi, **a40** (1977), K131.
- (11) K.Kosuge and S.Kachi: Mater. Res. Bull., **11** (1976), 255; *idem* Erratum: *ibid.*, **11** (1976), 772.
- (12) W.Brückner, H.-P.Brückner, U.Gerlach, B.Thuss and G.Försterling: Phys. Status Solidi, **a38** (1976), K13.
- (13) I.Kawada, N.Kimizuka and M.Nakahira: J. Appl. Cryst., **4** (1971), 343.

-
- (14) O.Kubaschewski and C.B.Alcock : *Metallurgical Thermochemistry*, 5th Ed., Pergamon Press, New York, (1979), 378.
- (15) G.L.Steckel and C.J.Altstetter : *Acta Met.*, **24** (1976), 1131.
- (16) H.Okinaka, K.Kosuge and S.Kachi : *Trans.JIM*, **12** (1971), 44.
- (17) 日本金属学会編 : *金属データブック*, 丸善, (1974), 28.
- (18) J.Galy, A.Casalot, J.Darriet and P.Hagenmuller : *Bull. Soc. Chem. Fr.*, **1** (1967), 227.
- (19) E.M.Levin and H.F.McMurdie : *Phase Diagrams for Ceramists 1975 Supplement*, M.K.Reser ed., The American Ceramic Society, Columbus, (1975), 146.
- (20) 山脇道夫 : *新金属工業*, **11** (1966), 191.
- (21) N.Kimizuka, M.Ishii, I.Kawada, M.Saeki and M.Nakahira : *J.Solid State Chem.*, **9** (1974), 69.
- (22) T.Shikama, S.Ishino and Y.Mishima : *J.Nucl. Mater.*, **68** (1977), 315.
- (23) R.R.De Avillez : Report DOE-ER-01198-1338, (1981).
-