総 説

希土類元素による焼結耐熱合金の 高温耐酸化性改善について*

永 井 宏**

Hiroshi Nagai: Improving Effect of Rare Earth Elements on the High Temperature Oxidation Resistance of Sintered Heat Resisting Alloys.

The effect of various rare earth elements added in various forms, i.e. metallic addition, dispersion of oxide and superficial application of oxide particles, on the high temperature oxidation resistance of Ni-Cr and Fe-Cr alloys was investigated.

Rare earth elements exhibited two excellent improving effects in reducing the oxidation rate and in suppressing the spalling of the scale. The effects of rare earth elements were much stronger than those of the other reactive elements in all additional forms.

In order to understand the mechanism by which the rare earth elements improved the oxidation resistance of the alloys, the oxygen pressure dependence of the electrical conductivity of the Cr_2O_3 doped with NiO and rare earths was measured. It was found that the simultaneous doping of NiO and rare earth elements changed the defect structure of Cr_2O_3 from p-type to n-type semiconductor at very low oxygen pressure, $P_{\text{O}_2} \approx 10^{-9}$ Pa. This result suggested that the formation of an n-type region in the scale adjacent to the alloy might act to improve the oxidation resistance by reducing the diffusion rate of cations in the scale.

(Received July 1, 1987)

1 はじめに

エネルギー効率向上の面から耐熱合金の使用温度は年々高温化に向かっており、高温で優れた機械的性質を有する合金の開発が盛んに行われている。高温になると酸化や腐食速度が急激に増大し、合金の機械的性質を著しく劣化させるので¹⁾、耐熱合金の高温酸化性や耐食性がこれまでにまして重要な課題になってきている。したがって、高温での耐酸化性や耐食性を向上させる手段として、種々の表面処理とともに合金自体の改善に精力的な努力が払われている。

耐熱合金に希土類元素を金属状で微量添加すると、高温耐食性とくに高温耐酸化性が著しく改善されることは古くから知られており²⁾、多くの検討がなされてきたが、いまだ希土類元素の耐酸化性改善機構は明らかにされていない。したがって、耐酸化性改善効果の優れている希土類元素の種類や効果を得るに必要な添加量あるいは添加形態についても明らかでないのが現状である。ここでは希土類元素の添加形態を金属状で添加したもの、酸化物粒子で分散添加したものおよび表面塗布したものに大別して、筆者らがこれまでに得た実験結果を中心に述べる。さらに、希土類元素の高温耐酸化性改善機構を明らかにするため、 Cr_2O_3 のイオン欠陥構造に及ぼす希土類元素の影響について検討した結果についても触れたい。

II 金属状添加の効果

高温耐酸化性に及ぼす希土類金属添加の効果を検討した研究は歴史的にも古く極めて多いが、合金系 (Ni, Fe,

Co 基) および組成によって酸化挙動が大きく異なるのでそれに対応して添加した希土類金属の効果にも大きな相違が見られる。とくに、 Cr_2O_3 保護皮膜を形成する合金と Al_2O_3 保護皮膜を形成する場合とで希土類金属の効果に顕著な差が見られる。本稿では、紙数に制限があるので、 Cr_2O_3 保護皮膜を形成する合金系について述べる。

一例として、Fig. 1 に種々の活性金属を添加した Ni-20 Cr 合金の大気中、1273 K における酸化増量および皮膜剥離量を示す³⁾。図より明らかなように、希土類金属の添加によって、酸化速度の低減と皮膜剥離量の減少の2つの効果が得られ、希土類金属の効果が他の活性金属よりすぐれている。耐熱合金を実際に使用する場合には、加熱、冷却が繰り返され、そのたびに皮膜が剥離して保護性を失うことが多いので、希土類金属添加による皮膜剥離抑制効果は、酸化速度の低減効果に劣らず重要である。

希土類元素添加による酸化速度の低減および皮膜剥離抑制機構には、下記のような説が提唱されている。

(I) 酸化速度低減機構

- (a) 合金-皮膜界面での拡散障壁層の形成^{4~8)}
- (b) 保護皮膜形成元素の合金内拡散促進⁹⁾
- (c) Cr_2O_3 の核形成点としての作用^{10,11)}
- (d) 皮膜中での拡散イオン種の変化^{12~16)}

* 第25回 (昭和61年度) 研究功績賞受賞、昭和62年6月本協会春季大会にて発表、昭和62年7月1日受理。

** 大阪大学工学部金属材料工学科、〒565 吹田市山田丘2-1。

Fig. 1 Isothermal oxidation of Ni-20 Cr alloys with various alloying elements in air at 1273 K.

(2)皮膜の剥離抑制機構

(e) 楔どめ (keying) 効果^{17~20)}

(f) 空孔消滅点 (vacancy sink) の形成^{21,22)}

(g) 皮膜形成反応位置の変化^{13,14)}

このように、希土類元素の高温耐酸化性改善機構は多岐にわたっており、いまだ結論は出ていない。希土類元素を金属状態で添加した場合、希土類金属が極めて活性であるため、合金-皮膜界面に緻密な内部酸化層を形成し、拡散障壁(機構(a))および楔どめ効果(機構(e))によって耐酸化性を改善するという説が多く提唱されているが、拡散速度の速い Al や Si の方がより緻密に入り組んだ内部酸化層を形成するにも拘らず、それらの効果は希土類金属より劣るなど、この機構のみでは説明し得ない。金属状態で添加した場合には、酸化反応のみならず合金元素との反応も並行して起こり解釈を複雑にしていると考えられるので、系を単純化して解析を容易にするため、希土類元素を酸化物の形態で添加し、その効果を比較した。

III 希土類酸化物分散添加の効果

希土類酸化物粒子を分散添加した場合には、前述の金属状態添加の場合のように反応や拡散が起こらず、付随的な現象を余りともなわないので、希土類元素の耐酸化性改善機構を解明していく上で有効である。筆者らは、耐酸化性の優れた酸化物分散強化型合金を開発するための基礎的な知見を得ることおよび希土類元素の耐酸化性改善機構を解明することを目的として、Fe-20 Cr²³⁾、Ni-

Fig. 2 (a) (b) Isothermal oxidation of Ni-20 Cr alloys with various dispersed oxides in air at 1373 K.

20 Cr²⁴⁾ および Ni-15 Cr^{25,26)} および IN-100²⁷⁾ 焼結合金の耐酸化性に及ぼす各種活性金属酸化物および希土類酸化物粒子分散添加の効果について検討した。

一例として、Fig. 2(a), (b) に希土類酸化物および種々の活性金属酸化物粒子を分散添加した Ni-20 Cr 焼結合金の大気中、1373 K における酸化挙動を示す²⁴⁾。希土類酸化物を添加した場合、酸化物粒子が合金-皮膜界面に凝集している様子は全く見られないにも拘らず、Fig. 2 に見られるように、酸化速度の低減と皮膜の剥離抑制という2つの効果が得られ、その効果は金属状態添加の効果よりむしろ大である。さらに、興味ある結果は、Fig. 2 に見られるように、MgO、ZrO₂、Cr₂O₃、SiO₂などの添加によって酸化速度および皮膜剥離量が増大するという結果で、これは実用上重要であるばかりでなく、前述の耐酸化性改善機構(1)の(a)-(c)および(2)の(e)-(f)以外のものが主な改善機構であることを示している。す

Fig. 3 Isothermal oxidation of Ni-15Cr alloys with dispersion of various oxides as a function of oxidation time in air at 1473 K.

なわち、希土類元素が Cr₂O₃ 皮膜中に固溶あるいは混入して、Cr₂O₃ のイオン欠陥構造を変化させる結果、皮膜中での拡散イオン種が金属イオンから酸素イオンに変化し、皮膜形成反応が皮膜表面から合金-皮膜界面へ変化するという機構 (d), (g) が有力であることを示唆している。

希土類元素は互いによく似た性質を有しており、しかも種々の性質が原子番号の順に連続して変化している。(イオン半径、電子数など) したがって、希土類元素のどの性質が耐酸化性に影響を及ぼすかを明確にするため、希土類酸化物の種類を変えて分散添加の効果を比較した。Fig. 3(a)(b) に、種々の希土類酸化物を分散添加した Ni-15Cr 焼結合金の大気中、1473 K における酸化挙動を示す。また、Fig. 4(a), (b) に 1473 K, 20 h 酸化後の酸化増量および皮膜剥離量を原子番号の順にプロットした。図より明らかなように、期待に反して、原子番号の順に対応するような変化は見られなかったが、希土類酸化物の種類によって効果が著しく異なることが明らかとなった。すなわち La₂O₃, Gd₂O₃, Sm₂O₃ 添加の効果は、酸化速度の低減および皮膜の剥離抑制に極めて有効であるのに対して、CeO₂, Eu₂O₃ は皮膜の剥離を抑制する効果は有するが、酸化速度にはむしろ有害であることが明らかとなった。

分散酸化物の耐酸化性改善効果は、従来主に酸化物粒子の添加によって合金の結晶粒が微細になり、その結果増大した結晶粒界や試料表面に顔を出した分散粒子が酸化皮膜形成の核となり保護性の高い皮膜 (Cr₂O₃, Al₂O₃)

Fig. 4(a) Mass gain of Ni-15Cr alloys with various rare earth oxides after 72 ks oxidation in air at 1473 and 1523 K.

Fig. 4(b) Mass of spalled scale of Ni-15Cr alloys with various rare earth oxides after 72 ks oxidation in air at 1473 and 1523 K.

が早期に形成されるため、酸化速度が低減するという機構 (c) で説明されてきた。また、皮膜の密着性の改善には分散酸化物粒子が空洞消滅点として作用し皮膜剥離の原因となるボイドの形成を抑制するという機構 (f) で説明されてきた。しかしながら、この機構では、上記の酸化物の種類による酸化速度の大きな差を説明し得ない。とくに、耐酸化性を劣化させる現象を全く説明し得ない。上記の結果より、希土類元素は、合金の性質ではなく、皮膜酸化物の性質を変えることによって、耐酸化性を改善すると考えられるが、酸化物粒子を分散添加した場合にも、酸化物粒子と合金との反応等酸化物粒子が合金の性質を変化させる可能性がある。したがって、次に合金の酸化挙動に及ぼす酸化物粒子表面塗布の影響について検討した。

IV 酸化物粒子表面塗布の影響

希土類酸化物が Cr₂O₃ 皮膜中に固溶あるいは混入することによって、耐酸化性が改善するという機構であれば、合金試料表面に希土類酸化物粒子を塗布した場合にも、その効果が期待されるはずである。

Fig. 5 に各種希土類酸化物を表面塗布した Fe-20Cr 焼結合金の大気中、1373 K, 20 h 酸化後の酸化増量を単位面積当たりの酸化物粒子塗布量に対してプロットし

Fig. 5 Mass gain after 72 ks oxidation of Fe-20Cr sintered alloys with superficial application of various rare earth oxides in air at 1373 K.

た²⁸⁾。図中の破線は、それぞれ各希土類酸化物粒子を分散添加した Fe-20 Cr 焼結合金の大気中、1373 K、20 h 酸化後の酸化増量を示したものである。比較のために Al_2O_3 粒子を表面塗布した場合の結果も示した。表面塗布試料は、各種酸化物粒子をアセトン中に懸濁しその中に無添加の Fe-20 Cr 焼結合金試料を浸漬したのち、空气中で乾燥させたもので、乾燥後そのまま酸化実験に供した。酸化物粒子は、Photo.1 に見られるように、試料表面に疎らに軽く乗っている状態にあるので、実験結果にバラツキが見られるが、 Gd_2O_3 以外の希土類酸化物粒

Photo. 1 SEM photograph of the surface of CeO_2 -applied Fe-20 Cr sintered alloy before oxidation.

子の表面塗布によって、酸化増量は著しく低下することがわかる。とくに、 Eu_2O_3 、 CeO_2 の場合には表面塗布した方が、分散添加した場合よりも優れた効果を示した。 Gd_2O_3 は分散添加した場合には、優れた耐酸化性改善効果を示したが、表面塗布した場合には、 Al_2O_3 の表面塗布と同様ほとんど効果を示さなかった。

酸化した表面塗布試料の断面を EPMA で観察すると、塗布粒子のほとんどは、酸化皮膜の外側に見られ、皮膜内に顕著に取り込まれた様子や合金-皮膜界面に凝集している様子は全く見られなかった。しかしながら、効果のあった La_2O_3 や CeO_2 塗布試料の場合には、主に Cr_2O_3 酸化皮膜が安定に保持されているのに対して、効果のなかった Gd_2O_3 塗布試料の場合には、 Cr_2O_3 の外側に Fe_2O_3 皮膜が厚く成長しており、 Cr_2O_3 皮膜を通しての Fe イオンの外向拡散が急速に起こっていることを示している。また、 Eu_2O_3 や CeO_2 は分散添加した場合よりも、表面塗布した場合に優れた効果を示すという結果は、これらの希土類酸化物の価数が変化し易いことを考慮すると、希土類元素が皮膜中に固溶あるいは混入することによって、皮膜酸化物の性質を変化させて、耐酸化性の改善に寄与していることを暗示している。

酸化物の種類による酸化速度および皮膜剝離抑制効果の大きな差を説明するには、合金に分散添加した酸化物粒子が皮膜中に固溶あるいは混入して皮膜酸化物のイオン欠陥構造等の物性を大きく変化させる結果、皮膜中で

Fig. 6 Electrical conductivity of Cr_2O_3 as a function of the reciprocal absolute temperature. Results by Hauffe and Block (30), Fischer and Lorenz (31), Hay et al. (32), Hagel and Seybolt (33), and Crawford and Vest (34) are also included.

の拡散イオン種が金属イオンの外向拡散から酸素イオンの内向拡散へ変化して、皮膜形成反応位置が皮膜表面から合金-皮膜界面へ変化するという機構 (d) および (g) が有力である。しかしながら、希土類元素の固溶あるいは混入によって皮膜酸化物のイオン欠陥構造等の物性が変化したことを実測した報告はいまだない。したがって、著者らは、 Cr_2O_3 のイオン欠陥構造に及ぼす添加元素の影響を明確にするため、各種元素を添加した Cr_2O_3 の電気伝導度を温度および酸素分圧を変化させて測定した。

V Cr_2O_3 の電気伝導度に及ぼす希土類元素の影響

上述のように、希土類元素の耐酸化性改善機構として希土類元素が Cr_2O_3 皮膜のイオン欠陥構造を変化させ

Fig. 7 (a) (b) (c) (d) Oxygen pressure dependence of the electrical conductivity of (a) undoped, (b) doped with 1% Gd_2O_3 , (c) doped with 1% Sm_2O_3 and (d) doped with 1% CeO_2 .

るという説が有力であることをのべたが、 Cr_2O_3 の欠陥構造に及ぼす希土類元素の影響を検討した結果は全くなく、無添加の Cr_2O_3 のイオン欠陥構造も未だ明らかではない。

Fig. 6 に、無添加 Cr_2O_3 の大気中における電気伝導度の温度依存性を示す^{29~34)}。図より明らかなように、1473 K 以上の高温域のデータは比較的一致しているが、低温域の値には大きな差異がみられる。高温域での電気伝導度は固有 (intrinsic) なものであり、低温域での電気

Fig. 8(a) Oxygen pressure dependence of the electrical conductivity of Cr_2O_3 doped with 1% CeO_2 and 1% NiO at 1473 K.

Fig. 8(b) Oxygen pressure dependence of the electrical conductivity of Cr_2O_3 doped with 1% Sm_2O_3 and 1% NiO at 1473 K.

伝導度には、微量の不純物が影響していると考えられている³⁵⁾。低温域での測定値の大きな差は、測定者ごとで用いた Cr_2O_3 の純度の相違によるものと考えられる。Fig. 7(a)(b)(c)(d) に無添加 Cr_2O_3 および Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , CeO_2 を 1% 添加した Cr_2O_3 の電気伝導度の酸素分圧依存性を示す³⁶⁾。高酸素分圧側で若干の差異は見られるが、いずれも酸素分圧の減少にともなって、電気伝導度が単調に減少しており、p-型半導体特性を示している。予想に反して、希土類元素の添加によって Cr_2O_3 のイオン欠陥構造が p-型から n-型へ変化していない。しかしながら、無添加および希土類元素を添加した Ni-Cr や Fe-Cr 合金の酸化初期に形成した Cr_2O_3 皮膜を IMA によって分析した結果、皮膜は純粋な Cr_2O_3 ではなく、微量の希土類元素および NiO あるいは Fe_2O_3 を含有していることが、明らかとなった。したがって、次に NiO あるいは Fe_2O_3 と希土類元素が共存した場合について検討した。

一例として、Fig. 8(a)(b) に Cr_2O_3 -1%NiO-1% R_2O_3 (R: Sm, Ce) の電気伝導度の酸素分圧依存性を示す³⁷⁾。図より明らかなように、先に示した Ni-15Cr 焼結合金で耐酸化性改善効果の優れていた Sm_2O_3 , Gd_2O_3 と、逆に劣化させた CeO_2 とでは、低酸素圧において差異がみられる。すなわち、 Sm_2O_3 , Gd_2O_3 を添加した場合には、低酸素圧下で p 型→n 型への変化が見られるのに対して、 CeO_2 添加の場合には p 型→n 型への変化が見られない。

EPMA 分析、X線回折、磁気測定の結果、ほとんどの希土類酸化物はそのままの状態で存在し、NiO は高酸素圧下では固溶しているが、低酸素圧下では還元されて Ni 粒子として Cr_2O_3 中に分散している。酸化物中に金属粒子や母相と異なる電荷数を持つ酸化物粒子が分散している場合、母相酸化物の電気伝導度やイオン欠陥構造およびイオン拡散速度が変化する (charged particle theory)³⁷⁾。p-型の Cr_2O_3 中に、Ni 粒子および酸素との親和力の強い希土類酸化物が分散している場合、母相の n-型導電性が増大することが考えられるので、 CeO_2 より酸素との親和力の強い Sm_2O_3 , Gd_2O_3 添加の場合に、n-型に変化したことが考えられる。このことは、酸化皮膜中の合金-皮膜界面近傍の極めて酸素圧の低い部分に n-型の欠陥構造を有する領域が形成される可能性を示しており、その領域の存在が耐酸化性の改善に寄与するものと考えられる。しかしながら、無添加の Cr_2O_3 の欠陥構造も未だ明らかでないので、さらにデータの蓄積が必要である。

VI おわりに

希土類元素は、金属状に添加した場合にも、酸化物粒子を分散添加および表面塗布した場合にも、他の活性金属やそれらの酸化物よりも、はるかに優れた耐酸化性改

善効果を示し、耐熱合金の酸化速度の低減効果と酸化皮膜の密着性を著しく向上させる、2つの効果があることを示した。

これらの結果より、希土類元素の耐酸化性改善機構は合金の性質を変化させることによるのではなく、皮膜酸化物の性質を変化させることによるものであることが、明らかとなった。

希土類元素によって皮膜酸化物の性質がどのようにに変化するかを明らかにするため、 Cr_2O_3 焼結体の電気伝導度および熱起電力の酸素分圧依存性に及ぼす希土類元素添加の影響を検討した結果、p-型半導体特性を示す Cr_2O_3 に希土類酸化物のみ添加した場合には、殆ど変化が見られなかったが、希土類酸化物と NiO とを同時添加した場合には 10^{-9} Pa 以下の低酸素圧下で n-型に変化することが明らかとなった。このことは Cr_2O_3 皮膜内の合金-皮膜界面に近い酸素ポテンシャルが極めて低い部分に、n-型のイオン欠陥構造を有する領域が形成し、それが金属イオンの外向拡散を抑制し、酸化速度および皮膜の剝離を抑制するものと考えられる。しかしながら、種々の現象を定量的に説明するには、いまだデータも充分ではないので、さらに詳細なデータの蓄積が必要と考える。

文 献

- 1) 吉葉, 宮川, 坂本, 藤代: 鉄と鋼, **68** (1982), 120.
- 2) L. B. Pfeil: U.K. Patent, No. 459848, (1937).
- 3) H. Nagai, M. Okabayashi and H. Mitani: Trans. JIM, **21** (1980), 341.
- 4) 中山, 富士川: 日本金属学会誌, **29** (1965), 990.
- 5) 深瀬, 遅沢, 根本: 日本金属学会誌, **33** (1969), 46.
- 6) F. H. Stott and G. C. Wood: Corros. Sci., **11** (1971), 799.
- 7) C. G. Giggins and F. S. Pettit: J. Electrochem. Soc., **118** (1971), 1782.
- 8) I. A. Kvernes and P. Kofstad: Met. Trans., **3** (1972), 1511.
- 9) I. A. Kvernes: Oxid. Met., **6** (1973), 45.
- 10) M. J. Fleetwood: J. Inst. Met., **94** (1966), 218.
- 11) C. S. Giggins and F. S. Pettit: Trans. AIME., **245** (1969), 2509.
- 12) J. Stringer, B. A. Wilcox and R. I. Jaffee: Oxid. Met., **5** (1972), 11.
- 13) C. S. Giggins and F. S. Pettit: Met. Trans., **2** (1971), 1071.
- 14) H. T. Michels: Met. Trans., **7A** (1976), 379.
- 15) F. A. Golightly, F. H. Stott and G. C. Wood: Oxid. Met., **10** (1976), 163.
- 16) J. Stringer and I. G. Wright: Oxid. Met., **5** (1972), 59.
- 17) 天野, 矢島, 斎藤: 日本金属学会誌, **41** (1977), 1074.
- 18) J. K. Tien and F. S. Pettit: Met. Trans., **3** (1972), 1582.
- 19) C. S. Giggins, B. H. Kear, F. S. Pettit and J. K. Tien: Met. Trans., **5** (1974), 1685.
- 20) I. A. Allam, D. P. Whittle and J. Stringer: Oxid. Met., **13** (1978), 38.
- 21) A. Tsuji: Met. Trans., **11A** (1980), 1965.
- 22) J. Stringer, A. Z. Hed, G. R. Wallwork and B. A. Wilcox: Corros. Sci., **12** (1972), 625.

- 23) H. Nagai, Y. Takebayashi and H. Mitani: Met. Trans., **12A** (1981), 435.
- 24) H. Nagai and M. Okabayashi: Trans. JIM., **22** (1981) 101.
- 25) H. Nagai, F. Koshi-ishi, S. Ishikawa and K. Shoji: Trans. JIM., **24** (1983), 839.
- 26) 永井, 興石, 岡田, 庄司: 粉体および粉末冶金, **32** (1985), 14.
- 27) 永井, 森下, 三木, 庄司: 粉体および粉末冶金, **32** (1985), 318.
- 28) 永井, 澤山, 庄司: 粉体および粉末冶金, **34** (1987), 22.
- 29) H. Nagai, T. Fujikawa and K. Shoji: Trans. JIM., **24** (1983), 581.
- 30) K. Hauße and J. Block: Z. Phys. Chem., **198** (1961), 232.
- 31) W. A. Fischer and G. Lorenz: Arch. Eisenhüttenw., **28** (1957), 497.
- 32) K. A. Hay, F. G. Hicks and D. R. Holmes: Werkst. Korros., **21** (1970), 917.
- 33) W. C. Hagel and A. U. Seybolt: J. Electrochem. Soc., **108** (1961), 1146.
- 34) J. A. Crawford and R. W. Vest: J. Appl. Phys., **35** (1964), 2413.
- 35) P. Kofstad: Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides. Wiley-Interscience, N.Y. (1972), p. 204.
- 36) H. Nagai, S. Ishikawa, N. Amano and K. Shoji: Trans. JIM., **26** (1985), 753.
- 37) C. Wagner: J. Phys. Chem. Solid, **33** (1972), 1051.