総説

制御雰囲気における合金の酸化

山崎 恒友*

Oxidation of Alloys in Controlled Atmospheres

Taketomo YAMAZAKI*

Key Words : Controlled Atmospheres, Transient Oxidation, Selective Oxidation, Internal Oxidation, Steady-State Oxidation

制御雰囲気熱処理の基礎として、最近の合金の酸化に関する理論と H_2 - H_2O 雰囲気におけるCr-Fe, Cr-Ni合金の酸化(Cr_2O_3 生成)の熱力学を記述し、合金の酸化の代表的な事例を示した。特に、遷移酸化の機構および内部酸化から外部酸化への移行におよぼす合金組成と酸化条件すなわち雰囲気の酸素分圧と温度の影響を明らかにした。さらに、酸化皮膜の組成分布を理論的、実験的視点から記した。

1. 緒言

金属・合金の制御雰囲気における酸化は光輝焼なまし(BAと略称)、浸炭、浸硫、および酸窒化などの基礎として重要であり多くの研究者によって研究が行われている。特に、BAに関しては基礎的研究が1910年ごろから盛んに行われ、これまでに数多くの成果が報告されてきた^{1)~9)}。さらに今日では界面分析の手法が著しく進展¹⁰⁾したため表面の結晶構造や組成などの情報が詳細に得られるようになった。BAや浸炭などの無酸化加熱や表面改質の技術は高温での特別に制御した組成雰囲気中で金属・合金を加熱するにあるが、その理論的背景は金属Aおよび合金ABの溶媒元素A(溶質元素をBとする)を酸化させずに加熱するにあり、技術的には気体雰囲気(単に雰囲気と記す)の酸素分圧をAO酸化物の平衡酸素解離圧以下に制御して金属・合金を加熱するにある。制御雰囲気における酸化の特徴は外部酸化、内部酸化および粒界酸化の各層が個別にあるいは混り合って生成されることであり、これらと合金の組成と物性、生成される酸化物の物性と析出挙動との関係が重要である。

本稿では、金属は単一組成であるからここでは合金に限り、最近の雰囲気制御と制御した雰囲気における金属・合金の酸化について記述し、また実用的に多く使われているCr-Fe, Cr-Ni合金について主として述べることにする。また、雰囲気の組成も酸化性成分ガスにはイオ

ウ、ハロゲンなども含まれるが、ここでは酸素に限定する。

2. 弱酸化性雰囲気の制御

BAのような低酸素分圧の雰囲気で行う熱処理は、通常、低露点の H_2 あるいは H_2 - N_2 混合雰囲気中で行われる。浸炭を行うときは CO - CO_2 あるいは CH_4 - H_2 混合雰囲気を使用するが、前者は CO と CO_2 とを調整すると H_2 - H_2O と同じように無酸化加熱に応用できる。それは次のように求められる。

(1)と(2)式の質量作用の法則から、平衡定数、 K_P は、それぞれ、

$$K_{P(1)} = P_{H_2O} / P_{H_2} P_{O_2}^{1/2} \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$K_{P(2)} = P_{CO_2} / P_{CO} P_{O_2}^{1/2} \quad \dots\dots\dots(4)$$

であたえられる。

ここに、例えば、 H_2 - H_2O 混合雰囲気の場合は、 P_{H_2O} , P_{H_2} , P_{O_2} は、雰囲気ガス成分 H_2O , H_2 , O_2 の分圧で、同雰囲気の各ガス成分のモル数、モル分率をそれぞれ、 n_{H_2O} , n_{H_2} , n_{O_2} , x_{H_2O} , x_{H_2} , x_{O_2} とすると、

$$\left. \begin{aligned} P_{H_2O} &= x_{H_2O} P, & x_{H_2O} &= n_{H_2O} / (n_{H_2O} + n_{H_2} + n_{O_2}) \\ P_{H_2} &= x_{H_2} P, & x_{H_2} &= n_{H_2} / (n_{H_2O} + n_{H_2} + n_{O_2}) \\ P_{O_2} &= x_{O_2} P, & x_{O_2} &= n_{O_2} / (n_{H_2O} + n_{H_2} + n_{O_2}) \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots(5)$$

である。 P は全圧で、通常1 atm (101.32kPa)である。さらに、酸素分圧を制御するために不活性ガス i を添加する場合は、当然のことながら(5)式に、 P_i の項が加わる。

熱力学的には、 K_P と標準自由エネルギー(ΔG°_T)との関係は、

$$\Delta G^\circ_T = -RT \ln K_P \quad \dots\dots\dots(6)$$

であるから上記二式の P_{O_2} はそれぞれ次のように与えられる。

$$\begin{aligned} P_{O_2(1)} &= (P_{H_2O} / P_{H_2})^2 K_{P(1)}^{-2} \\ &= (P_{H_2O} / P_{H_2})^2 \exp(2 \Delta G^\circ_{T(1)} / RT) \quad \dots\dots\dots(7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_{O_2(2)} &= (P_{CO_2} / P_{CO})^2 K_{P(2)}^{-2} \\ &= (P_{CO_2} / P_{CO})^2 \exp(2 \Delta G^\circ_{T(2)} / RT) \quad \dots\dots\dots(8) \end{aligned}$$

* 鶴岡工業高等専門学校 (〒997 山形県鶴岡市大字井岡字沢田 104)

Tsuruoka College of Tech. (104, Sawada Inooka, Tsuruoka-shi, Yamagata 997)

また、これら(1)と(2)式の標準自由エネルギーは、それぞれ次のように与えられているから、

$$\Delta G_{T(1)} = -56925 - 8.73T - 2.93T \ln T \\ - 0.64 \times 10^{-3} T^2 - 0.08 \times 10^5 T^{-1} \dots\dots\dots(9)^{(1)}$$

$$\Delta G_{T(2)} = -68328.62 + 23.15T - 0.18T \ln T \\ - 0.64 \times 10^{-3} T^2 + 0.865 \times 10^5 T^{-1} \dots\dots\dots(10)^{(1)}$$

(7)~(10)式を使ってH₂-H₂O、CO-CO₂雰囲気の酸素分圧が求められる。

H₂-H₂O-CO-CO₂の混合雰囲気の酸素分圧は、P_{O₂}が一定であるから、

$$(P_{H_2O}/P_{H_2})(P_{CO}/P_{CO_2}) = (K_{F(1)}/K_{F(2)}) \dots\dots\dots(11)$$

によってそれぞれ雰囲気成分の分圧が求められる。

以上のことから明らかなように、(7)から(11)式を用いて求められるP_{O₂}は雰囲気酸化能を表わすので、この酸素分圧を酸素ポテンシャルという。この値が表面に生成された酸化物の平衡酸素解離圧より大きいと酸化は引き続き進行し、この酸素ポテンシャルに応じてより高級な酸化物が生成される。

3. 酸化物の平衡酸素解離圧

はじめに、金属クロム、Cr、の酸化を考える。Crの酸化物は純粋なCr₂O₃だけであって次式によって反応は進行し、

Cr₂O₃、CrおよびO₂の反応平衡が成立する。反応平衡が成立するためには、それぞれの部分モル自由エネルギー（化学ポテンシャル） $\bar{G}_i$ が、

$$\bar{G}_{Cr_2O_3} = 2 \bar{G}_{Cr} + 3/2 \bar{G}_{O_2} \dots\dots\dots(13)$$

でなければならない^{7), 12), 13)}。CrとCr₂O₃は純粋系と仮定したのであるから、これらの $\bar{G}_{Cr}$ および $\bar{G}_{Cr_2O_3}$ は G°_{Cr} および $G^\circ_{Cr_2O_3}$ に等しく、 $\bar{G}_{O_2}$ は

$$\bar{G}_{O_2} = G^\circ_{O_2} + RT \ln P^\circ_{O_2(eq, T)} \dots\dots\dots(14)$$

であるから(13)式は

$$G^\circ_{Cr_2O_3} = 2G^\circ_{Cr} + 3(G^\circ_{O_2} + RT \ln P^\circ_{O_2(eq, T)})/2 \dots\dots(15)$$

のように与えられる。GはTのみに依存するから、温度Tでは唯一の酸素分圧 $P^\circ_{O_2(eq, T)}$ が存在し、この系は平衡が成立する。 $P^\circ_{O_2(eq, T)}$ は次のように与えられる。

$$P^\circ_{O_2(eq, T)} = \exp \{2(G^\circ_{Cr_2O_3} - G^\circ_{Cr} - 3/2 G^\circ_{O_2})/3RT\} \dots\dots\dots(16)$$

同様に、Fe合金その他Ni合金などについても、それらの酸化物の平衡酸素解離圧を求めることができる。平衡酸素解離圧は温度によって定まるから、Cr-O、Fe-O、Fe-M-O系(MはCr, Mn, Al, Niなど)などのP_{O₂}-Tの関係が求められる。

Cr-Fe合金の酸化では、

ここで、{ }, () あるいは < > は化学平衡にある成分の相の区別を表わし、それぞれ合金（固相溶液-固溶体）、気体、あるいは固体の各相を意味する。すなわち、(17)式はCr-Fe合金のクロム、{Cr}、が気体酸素、(O₂)、と反応して純粋の固体の<Cr₂O₃>を生成することを示す。CrはCr-Fe合金の溶液成分（活量、a_{Cr}、18%Cr-Feであるとa_{Cr}=0.33⁽⁴⁾）であるから、それが平衡状態にあると、(17)式は、

$$G^\circ_{Cr_2O_3} = 2 \bar{G}_{Cr} + 3/2 \bar{G}_{O_2} \dots\dots\dots(20)$$

ここに、 $\bar{G}_{Cr}$ はFe-Cr合金のCrの化学ポテンシャルである。それゆえ、

$$\bar{G}_{Cr} = G^\circ_{Cr} + RT \ln a_{Cr} \dots\dots\dots(21)$$

である。(17)式を標準生成自由エネルギーで表わすと、

$$G^\circ_{Cr_2O_3} = 2 G^\circ_{Cr} + 2 RT \ln a_{Cr} + \\ 3 (G^\circ_{O_2} + RT \ln P^\circ_{O_2(eq, T)})/2 \dots\dots\dots(22)$$

となり、与えられたa_{Cr}に対しては、(17)式とは異なる $P^\circ_{O_2(eq, T)}$ が存在する。

(16)式を用いて(22)式を整理すると、

$$P^\circ_{O_2(eq, T)} = P^\circ_{O_2(eq, T)} \cdot a_{Cr}^{-4/3} \dots\dots\dots(23)$$

が得られる。

(23)式はCr-Fe合金が酸素、O₂、と反応してCr₂O₃を生成するときの一定温度における酸化性雰囲気酸素ポテンシャルとCr濃度（a_{Cr}または原子分率x_{Cr}）との関係を表わす。これと同様の手順でFeCr₂O₄などについても求めることができる。このようにして、Fe-Cr-O系状態図のΔG_T-T図(x_i一定)、P_{O₂}-T図(x_i一定)、x_i-T図(P_{O₂}一定)、P_{O₂}-x_i図(T一定)が得られる。これらの図はスケールの酸化物相組成を推定するうえにも重要である。図1はPeltonら¹⁵⁾が行ったFe-Cr-O系のlog P_{O₂}=-21におけるx_{Cr}-T図のコンピュータ支援^{16), 17)}によって求めた図である。このほかに擬相と平衡する雰囲気組成を原子分率で表示する図がGurry¹⁸⁾およびLittlewood¹⁹⁾によって提出されている。これは

図1 Fe-Cr-O系状態図（コンピュータ計算図）、P_{O₂}=1.01×10⁻²¹Pa(10⁻²¹atm)(文献 15, 16)

図2 Ni, Fe, Crおよびその酸化物と平衡する雰囲気組成, 1323K. (Gurry図)(文献19)

雰囲気組成の主成分であるCO, CO₂, H₂, H₂OおよびCH₄から原子モル分率である $\bar{C}$, $\bar{H}$ および $\bar{O}$ を求めその和 $\bar{C} + \bar{H} + \bar{O} = \bar{S}$ で除した値をx, y軸として表示するものである。図2は1323KにおけるFe, Ni, Cr酸化物と平衡する雰囲気組成のGurry図¹⁹⁾である。ここに、

$$\bar{C} = (\text{CO}) + (\text{CO}_2) + (\text{CH}_4)$$

$$\bar{O} = (\text{CO}) + 2(\text{CO}_2) + (\text{H}_2\text{O}) + 2(\text{O}_2)$$

$$\bar{H} = 2(\text{H}_2) + 2(\text{H}_2\text{O}) + 4(\text{CH}_4)$$

$$\bar{N} = 2[1 - (\text{CO}) - (\text{CO}_2) - (\text{CH}_4) - (\text{H}_2) - (\text{H}_2\text{O}) - (\text{O}_2)] = 2(\text{N}_2)$$

である。()はモル分率である。Noda²⁰⁾らはHe中の微量不純物ガスによるステンレス鋼の酸化の理論的考察を行っている。この場合も平衡図はコンピュータ支援の手法を採用している。

4. 合金の酸化

合金ABの酸化を考える。Aは溶媒元素, Bが溶質元素でBがAより卑(酸素に対する親和力が強い)であると、雰囲気は酸素ポテンシャルを制御できるH₂-H₂O混合雰囲気とする。この混合雰囲気の酸素分圧はH₂Oが解離した微量酸素であって、これからの記述では、この量は主としてA/AOの平衡酸素解離圧; Feの場合はP_{O₂} = 4.29Pa以下とする。

4.1 初期酸化(酸素吸着と酸化物の生成)

金属表面の酸素吸着と酸化物の生成について、新居²¹⁾は雰囲気の酸素ポテンシャルの増加にともない①酸素分子がほとんど弾性衝突をしている領域(状態Ⅰ), ②表面の金属原子と酸素原子との間に相互作用が生じ、酸素が滞留するようになる領域(同Ⅱ), ③表面の酸素が金属格子に組み込まれるようになり、金属原子と二次元的な規則的配列を形成するような領域。金属表面の原子は

図3-(1) Feの表面張力におよぼす酸素圧の影響, 1683Kにおける δ -Fe表面の表面張力の変化。

-(2) Fe表面のfacetingの生成領域, 1323Kにおける●印は鉄の表面に屈曲点の現れる位置(文献21, 22, 23)

本来内部原子よりも表面張力だけ高い化学ポテンシャルを有するので、このような状態の酸素ポテンシャルでも二次元的酸化物を生成する。しかし雰囲気の酸素ポテンシャルはまだFe/FeO平衡酸素圧よりもはるかに低い(同Ⅲ), そして、④このFe/FeO平衡酸素圧を越えた状態で、表面は酸化物被覆で覆われその上に酸素が吸着した状態になる領域(同Ⅳ)に分類した。Bénard²²⁾はfacetingにおよぼす酸素吸着の実験から金属表面の状態を①酸素と相互作用のない領域, ②二次元的化学吸着を形成する領域および③三次元的吸着層を形成する領域の3つの領域に分類した。そして、Hondros²³⁾が行ったFeの表面張力と酸素圧の関係(図3-1)^{22), 23)}に現れる曲線の折れ部がfacetingの境界に一致することからその折れ部が彼の領域(1)と(2)の境界としたが(図3-2), しかし、新居²¹⁾はHondrosの折れ部がなお酸素吸着の領域のまん中にあることから、ここをもって酸素と相互作用のない表面とすることはできないとしている。状態Ⅲにおいて金属内部に組み込まれた酸素が金属に溶解すると、金属内部に拡散して固溶する。また、生成される酸化物はエピタキシャルに核成して成長する。金属・合金表面のガス吸着と吸着層の構造については電子回折(HEED)²⁴⁾, 低速電子回折(LEED)²⁵⁾などによる多くの研究結果があるので、ここでは省略する。ただ、Howes²⁶⁾が行った28.4%Cr-Feを1.34~1.34×10⁻³Paの酸素雰囲気中で1273~1373K×5~18000s加熱したときにみとめられる初期酸化物の核成・成長を透過型電子

顕微鏡で観測した結果によれば、この酸化条件(温度・時間)では、酸素圧が 1.43×10^{-2} Pa以下でcubicかhex.の Cr_2O_3 か $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の結晶の核、1.34Pa以上ではcubicな $(\text{Fe} \cdot \text{Cr})_3\text{O}_4$ か $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ の皮膜であり、 $\alpha\text{-Fe}(\text{Cr})$ とエピタキシャルの関係($\{111\}_{\text{ox}} \parallel \{110\}_{\text{all}}$, $\langle 110 \rangle_{\text{ox}} \parallel \langle 100 \rangle_{\text{all}}$; $\{111\}_{\text{cub.}} \parallel \{0001\}_{\text{hex.}}$, $\langle 110 \rangle_{\text{cub.}} \parallel \langle 1120 \rangle_{\text{hex.}}$)にあった。このほか、合金中のイオウが初期酸化皮膜の生成に大きな影響をおよぼすとの報告²⁷⁾もある。また、真空中あるいは低酸素ポテンシャル雰囲気中で加熱した試料表面の偏析および酸素の吸着、例えば、S, N(Nb), P(Fe, Ni), N(Cr), C, などの偏析および共偏析については新居、吉原の論文^{28, 29)}と解説³⁰⁾がある。

4. 2 遷移酸化一定常状態酸化への推移

合金AB(AよりもBの方が卑、前述)をBが選択酸化する条件で酸化しても、酸化の初期においては雰囲気酸素ポテンシャルいかにかわらず成分元素A, Bはすべて酸化され合金表面にそれぞれの酸化物AO, BO_vの核を生成する(初期酸化の酸化物)^{27), 31, 32)}。酸化物の核は時間の経過とともに成長し、酸化層(以下、スケールと呼称)を形成するが、スケールが一旦合金表面を覆うと酸化物の核の成長は酸化物中のイオンの拡散と合金中の成分元素の拡散に依存する。もし、Bの含有量が極めて少ないか、AO中のAイオンの拡散速度が大きいときは、優先的にAOが生成される(Bが溶媒元素の場合はBO_v)。BがAよりも卑なのでAOはBによって還元されるが(置換反応)³³⁾、合金/スケール界面の酸素ポテンシャルはBO_vの解離酸素圧に近いか低くなっているから、BO_vの成長は少なくAOが優先的に成長しその厚さを増大していく。AO, BO_vいずれの場合も、AOに対してBが、BO_vに対してAがドーブすることが多い。Bの含有量がこの中間の場合は、AOとBO_vを生成するが、AOとBO_vが互いに溶解度をもつときは各々の一部が全律の固溶体を形成する。

また、AOのBによる置換反応は、AO, BO_vの標準生成自由エネルギー(Ellingham Diagram: 酸素1モルあたりの標準生成ギブズ自由エネルギー、 $\Delta G^\circ_{\text{T-T}}$)の間の差が大きいほど促進される。例えば、

$$\nu/2 \langle \text{AO} \rangle + \langle \text{B} \rangle = \langle \text{BO}_v \rangle + \nu/2 \langle \text{A} \rangle$$
$$K_P = \exp \{ (\Delta G^\circ_{\text{AO}} - \Delta G^\circ_{\text{BO}_v}) / RT \}$$

であって、Cr-Ni, Cr-Fe系で考えられている置換反応は、

図4は高(20~40)Cr-Ni合金と低(5)Cr-Ni合金の遷移酸化の定常酸化への過程を示す³⁴⁾。この全律固溶体合金系で予想される酸化物はNiO(Crイオンをドーブ)、

図4 遷移酸化と定常酸化への移行を示す模式図、(a) 高Cr-Ni合金(Ni-20~40Cr)、(b) 低Cr-Ni合金(Ni-5Cr)；低Cr合金、(文献 34)

Cr_2O_3 および NiCr_2O_4 である。はじめ、NiOと Cr_2O_3 が生成されるが、NiO中の陽イオンの拡散が速いため、 Cr_2O_3 をのこして厚いスケールを形成する。 Cr_2O_3 はスケール内で合金界面に沿って成長し、高Cr-Ni合金では単独の連続層を形成するにいたる(内部酸化の高濃度成長)。これに対して、低Cr-Ni合金ではCr量が少ないので内部酸化層を形成する(次節参照)。両合金ともに、この間にNiOと Cr_2O_3 が固相反応を起こして NiCr_2O_4 を生成する。このようにスケールは雰囲気酸素ポテンシャルに応じて熱力学的に安定な酸化物が層状になって存在し、BO_v, AOおよび(A・B)₃O₄の多層構造の酸化層を形成する。以上のことから、遷移酸化において重要な因子は³⁰⁾、合金組成、関連する酸化物の標準ギブズ自由エネルギー、合金相互拡散係数、合金の酸素溶解度と酸素の拡散係数、イオン・ドーブ酸化物の格子欠陥、成長速度、エピタキシ・トポタキシ効果および温度や酸素ポテンシャルなどの酸化条件であることが分かる。

4. 3 内部酸化と外部酸化

合金に固溶した酸素は合金内部に拡散し、合金内部でBと会合してBO_vを生成する。合金組成Bの濃度が高いと内向拡散の酸素を合金表面近くで捉えるので連続した(外部酸化層)を形成する。しかし、内向拡散する酸素の量が多く(合金中の酸素拡散係数、D_O、が大きい)て、バルク濃度、N_B⁽⁰⁾、が少なく、かつ合金の相互拡散係数、D_{AB}、が小さいと生成したBO_vを残しながら酸素は拡散しその先端でBと会合するので合金内部で酸化物を形成するようになる。これを前述の合金表面に生成される連

続酸化層を形成する外部酸化に対して内部酸化という。内部酸化による生成酸化物はおおむね板状が粒状で多くの場合マイクロヴォイド (microvoids) を伴うことがある。三吉³⁵⁾によればその形態は5種類である。

Wagner³⁶⁾は、外部酸化層を伴わない内部酸化層の成長速度 (動力学) について理論的解析を行った。内部酸化層の厚さ, ξ , は時間, t , の放物線関数であって次のように与えられる。

$$\xi = 2\gamma (D_0 t)^{1/2} \quad (24)$$

$$d\xi/dt = \gamma (D_0/dt)^{1/2} \quad (25)$$

ここに, D_0 は合金における酸素の拡散係数, γ は(29)式から求められる無次元パラメーターである。

酸素とBの拡散をFickの第二法則にあてはめ, $dN_0/dt = D_0(d^2N_0/d^2x)$ と $dN_B/dt = D_{AB}(d^2N_B/d^2x)$ を境界条件 (酸素に対しては, $x=0, t>0$ のとき $N_0 = N_0^{(S)}$, $x \geq \xi, t>0$ のとき $N_0 = 0$, Bについては, $x>0, t=0$ のとき $N_B = N_B^{(0)}$; $x \leq \xi, t>0$ のとき $N_B = 0$) について解くと, 次の解が得られる。

$$N_0 = N_0^{(S)} \left[1 - \frac{\text{erf} \{x/2(D_0 t)^{1/2}\}}{\text{erf} \gamma} \right] \quad (26)$$

$$N_B = N_B^{(0)} \left[1 - \frac{\text{erfc} \{x/2(D_B t)^{1/2}\}}{\text{erfc} \gamma \phi^{1/2}} \right] \quad (27)$$

$\phi = D_0/D_{AB}$, erfは誤差関数, erfcは余誤差関数である。

内部酸化層の先端で外側から拡散してくる酸素と内側から拡散してくるBとは量的に等しくなければならないから,

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left[-D_0(dN_0/dx)_{x=\xi-\epsilon} = \nu D_B(dN_B/dx)_{x=\xi+\epsilon} \right] \quad (28)$$

ここに, ν は BO_ν のB当たりの酸素の数である。(28)に(26)と(27)を入れて整理すると,

$$\frac{N_0^{(S)}}{\nu N_B^{(0)}} = \frac{\exp(\gamma^2) \text{erf} \gamma}{\phi^{1/2} \exp(\gamma^2 \phi) \text{erfc}(\gamma \phi^{1/2})} \quad (29)$$

が得られる。

γ は図式解法か数値計算で解く。 γ は(30)および(33)式から明らかなように時間に無関係であって, このことは実験的に確かめられている。 γ が求められれば, 内部酸化層の厚さおよび内部酸化層の先端の移動速度 (内部酸化速度) も計算によって求めることができる。次に2つの事例において得られた値を示す。

[I] $\gamma \ll 1$ と $\gamma \phi^{1/2} \gg 1$, すなわち $D_B/D_0 \ll N_0^{(S)}/N_B^{(0)} \ll 1$ の場合は, (29), (24)と(25)式は次のようになる。

$$\gamma = \left(\frac{N_0^{(S)}}{2\nu N_B^{(0)}} \right)^{1/2} \quad (30)$$

$$\xi = \left(\frac{2N_0^{(S)}D_0t}{\nu N_B^{(0)}} \right)^{1/2} \quad (31)$$

$$\frac{d\xi}{dt} = \left(\frac{N_0^{(S)}D_0}{2\nu N_B^{(0)}t} \right)^{1/2} \quad (32)$$

また,

[II] $\gamma \ll 1$ と $\gamma \phi^{1/2} \ll 1$, すなわち $N_0^{(S)}/N_B^{(0)} \ll D_B/D_0 \ll 1$ の場合は,

$$\gamma = (\pi \phi)^{1/2} N_0^{(S)} / 2\nu N_B^{(0)} \quad (33)$$

$$\xi = (\pi \phi)^{1/2} N_0^{(S)} (D_0 t)^{1/2} / \nu N_B^{(0)} \quad (34)$$

この二つの事例で内部酸化層の濃度分布を求めると図5と6のようになる。すなわち, [I]の場合は内部酸化の過程ではBの拡散は少なく内部酸化層にはBの富化はない。これに対して[II]はBの拡散が大きく, したがって内部酸化層内のBの富化が見られ内部酸化層と合金界面にはBの欠乏層がある。

内部酸化層と外部酸化層が同時に起こる場合は, (29)式の関係はMaak³⁷⁾によって次のように与えられている。

$$\frac{N_0^{(S)}}{\nu N_B^{(0)}} = \frac{\exp(\gamma^2) [\text{erf}(\gamma) - \text{erfc}(k_B/2D_0)^{1/2}]}{\phi^{1/2} \exp(\gamma^2 \phi) \text{erfc}(\gamma \phi^{1/2})} \quad (35)$$

内部酸化層に流入するBの量はFickの第一法則によれば $D_{AB} \frac{\partial N_B}{\partial x}$ のオーダーであるから D_{AB} および $N_B^{(0)}$ が大きければ外部酸化層に移行することが推測され, スケールの組織はバルクのB濃度に依存することが知られる。Atkinson³⁸⁾はこれらの関係を図7のように総括した。図に示すスケールの形態を見るとBだけが酸化して BO_ν を生成する場合, AもBも酸化し AO と BO_ν を生成するが, その各々が全く固溶しないか, あるいは固溶するが完全であるか不完全であるかによってスケールの組

図5 $\gamma \ll 1$, $\gamma \phi^{1/2} \gg 1$ において生成された外部酸化を伴わない内部酸化層の組成分布 (文献 33, 40, 54)

図6 $\gamma \ll 1$, $\gamma \phi^{1/2} \ll 1$ において生成された外部酸化を伴わない内部酸化層の組成分布 (文献 33, 40, 54)

織は著しくことなる。この相関図についてはBastowら³⁹⁾が二元系スケール形態図として詳しく総括しているので参照されたい。ここではAtkinson³⁸⁾によるBのみ、あるいはAもBも酸化したときの形態図を示した。図7の上段がBのみが酸化してBO_vを、下段がAOとBO_vを生成する場合である。大別すると3つの組成領域(外部酸化層をいれると4つ)に分かれることが知られる。そして、その境界は合金組成に依存し、それぞれの境界濃度はN_B⁽⁰⁾(I, II), N_B⁽⁰⁾(OX), およびN_B⁽⁰⁾(II, III)で与えられ、その値は次のようである。

$$N_B^{(0)}(I, II) = 0.3 \frac{V_{AB}}{V_{BO_v}} F(\gamma \phi^{1/2}) \dots\dots\dots (36)$$

$$N_B^{(0)}(OX) = F \left\{ \frac{V_{AB}}{V_{BO_v}} \left(\frac{K_P}{4D_{AB}} \right)^{1/2} \right\} \dots\dots\dots (37)$$

$$N_B^{(0)}(II, III) = \frac{\nu F(u) + \pi^{1/2} u \phi^{1/2}}{\nu + \pi^{1/2} u \phi^{1/2}} \dots\dots\dots (38)$$

V_{AB}は合金ABのモル体積、V_{BO_v}は酸化物BO_vのモル体積、k_pは外部酸化層の放物線則酸化速度定数(X²=k_p・t)である。uは(k₁/4D_{AB})^{1/2}、k₁はk_F(V_{AB}/V_{BO_v})²、F[u]は次のとおりである。
$$F(u) = \pi^{1/2} u \exp(u^2) \operatorname{erfc}(u) \dots\dots\dots (39)$$

図において、第四の領域は、外部酸化層だけの領域である。第二、第三は、外部酸化層と内部酸化層とが共存する領域である。第一の領域は、外部酸化層が全くない領域で内部酸化層だけの領域である。
内部酸化層が事例(II)で生成される場合は、内部酸化層内にBが富化する⁴⁰⁾。このときの内部酸化層内の富

化率をα(=f/N_B⁽⁰⁾)とすると、
$$\alpha = \{ \pi^{1/2} \gamma \phi^{1/2} \exp(\gamma^2 \phi) \operatorname{erfc}(\gamma \phi^{1/2}) \}^{-1} \dots\dots\dots (40)$$

fは内部酸化層のBO_vとしてのBの原子分率である。
外部酸化層を伴う場合は、すなわち、第二、第三領域のスケールの成長では、生成される内部酸化層の厚さは、外部酸化層の成長が放物線則に従う場合と、直線則に従うときとでことなる^{40), 41)}。
外部酸化層が放物線則(k_p=X²/2t)に従って成長するときは、通常のγ≪1、X≪ξの場合は、

$$\frac{\xi(\xi-X)}{F[\xi/2(D_B t)^{1/2}]} = \frac{2N_0^{(S)} D_O t}{\nu N_B^{(0)}} \dots\dots\dots (41)$$

があたえられる。
ここでは、N₀^(S)は合金/酸化物層の界面における酸素のモル分率とする。ξは時間tにおける内部酸化層先端の位置(バルク合金表面が基準)、Xは同様に時間tにおける合金/スケール界面の位置(同上)、F[u]は補助関数で(41)式のようなものである。
次に、外部酸化層が直線則に従って成長するときの内部酸化層の厚さは、

$$(\xi-X)^* = (D_O/b) \ln \{ (N_0^{(S)} + \nu N_B^{(0)}) / \nu N_B^{(0)} \} \dots\dots\dots (42)$$

のように与えられる。(ξ-X)*は酸化が進行して内部酸化が定常状態になったときの(ξ-X)の厚さでその後の酸化においては一定となる。
外部酸化層の成長速度はそれぞれdX/dt=k_p/XおよびdX/dt=bである。

4. 4 粒界酸化

合金が内部酸化を起こすと、合金元素の種類(例えば、

図7 単金属元素Bを含む合金ABの定常酸化スケールの顕微鏡組織におよぼす組成の影響、(a)Bの選択酸化、(b)AもBも酸化される条件(文献38)

図8 粒界酸化の模式図 (文献 34)

Alなど)と酸化条件(低温酸化)によっては内部酸化が促進されると同時に合金の結晶粒界に沿って酸化が優先的に進行する(粒界酸化)⁴²⁾。これは内部酸化物と合金マトリックスとの間に不整合(incoherent)な界面が形成され酸素の拡散が助長されるためと考えられている^{35), 43)}。結晶粒界は析出物/マトリックス界面と同じように不整合であって、酸化物の核成サイトも多く過飽和度が低くても核成するため優先的に酸化物を生成し合金内部に深く侵入する⁴⁴⁾。また、内部酸化層では酸化物のモル容積(V_{BO} , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: 25.6cm^3)⁴⁵⁾が合金バルクの原子容積(V_{AB} , Ni-Al合金: 6.67cm^3)⁴⁶⁾よりも大きいので内部酸化層先端の結晶粒界には応力誘起マイクロヴォイドが発生し酸化物の核生成を促進する。同じような現象が粒界酸化層でも発生する。粒界酸化層に沿って合金元素の欠乏層が生成されると、酸素はこの欠乏層を通して合金素地(バルク濃度の位置)に到達し、そこで内部酸化物粒子を析出する。図8は代表的な粒界酸化層の模式図³⁴⁾である。

Whittleら⁴³⁾は内部酸化が $D_B/D_O \ll N_B^{(0)}/N_B^{(s)} \ll 1$ (図5参照)の条件で進行したとし、内部酸化層の析出物の形態が板状であるとして酸素の格子拡散に対する内部酸化層中の有効拡散係数の比、 $D_{O, \text{eff}}/D_{O, 1}$ を求めた。板状析出物の深さを z 、幅を d 、長さを ω とし、内部酸化層の BO_x のモル分率を N_{BO} 、酸化物と合金のモル容積をそれぞれ V_{BO} および V_{AB} 、酸化物/合金界面における酸素の拡散係数と合金中の格子拡散係数を $D_{O, 1}$ および $D_{O, 1}$ とすると次のとおりである。(図9参照)。

$$\frac{D_{O, \text{eff}}}{D_{O, 1}} = 1 + \left[\frac{D_{O, 1} \epsilon_1}{D_{O, 1}} \frac{2}{d} - 1 \right] \frac{V_{OX}}{V_{AB}} N_{BO} \dots \dots (43)$$

この式から比、 $D_{O, \text{eff}}/D_{O, 1}$ は N_{BO} に比例し、したがって N_B に比例することが知られる。

内部酸化および粒界酸化の促進は酸化物が合金相および結晶粒界で析出するときに発生する高い内部応力によるマイクロヴォイドなどの格子欠陥が原因で酸素の拡散が助長されて起こるものである。したがって、モル容積

図9 粒界酸化モデルの模式図 (文献 43)

の大きい析出物が発生しても高温のように塑性変形を起こし応力を吸収することができればその要因は減少する。この応力除去は内部酸化物のサイズが大きく、しかも析出物間の間隔が広いときに起こりやすい。Ni-Al合金でも $1,100^\circ\text{C}$ 以上の温度では粒界酸化は起こらない⁴²⁾。また、モル容積の小さい酸化物の析出であれば粒界酸化の可能性は小さい。Ni-Cr合金がよい例⁴²⁾である。

4.5 酸化スケールのイオン分布

合金ABの外部酸化層は雰囲気中の酸素ポテンシャルに応じてスケール表面から順に酸素解離圧の大きい酸化物から低い酸化物への多層構造を形成する。しかも、スケール/合金界面に近く卑金属の酸化物が優先的に生成(選択酸化)され、スケール中の陽イオンAとBの拡散速度がことなるときはスケール中の陽イオンの濃度比、 A/B がスケール/合金界面からスケール最表面に向かって変化する。

Wagner⁴⁶⁾はこのような2元系合金のスケール(monoxides)の陽イオン分布に関する理論を提出している。その後Coates&Dalvi⁴⁷⁾およびWhittle⁴⁸⁾らによって拡張された。図10はBastowら⁴⁹⁾がこれまでの理論式を用いて外部酸化層内の陽イオン分布、同内の酸化物のモル数、溶質元素Bのモル分率、析出酸化物中のBのモル分率、析出物と平衡する合金素地における酸素のモル分率などを総括した図である。(記号の意味は原著による)。

卑金属元素Bの濃度が高い合金では、スケール中の陽イオンの拡散係数が酸化物組成と酸素活量に大きく依存するので図10に示した j_i の二つの微分方程式を解くには数値計算を必要とする。これまでに行われた研究でいろいろと試みられた方法をBastowら⁴⁹⁾が総括しているので、詳細を知りたい方は原著を参照されたい。通常、スケール/合金界面からスケール/雰囲気界面に向かって BO_x 当量濃度が増大するが、合金元素の種類によってはB濃度および雰囲気中の酸素ポテンシャルによって D_A/D_B が変化するので BO_x 等量濃度は極大を示す(Co-Fe

図10 二元系合金の表面に生成された固溶体スケールの金属および酸素濃度の分布と酸化過程に関する理論式 (文献 49)

合金、図11)⁵⁰⁾ ことがある。図12はSUS 430の光輝焼なまし材(H₂-H₂O, d.p.=221K, 1033K×0と600sec)の酸化皮膜(759nm)の濃度分布をSIMSによって測定した結果⁵¹⁾である。設定した雰囲気中のP_{H₂}とd.p.とから18%Cr-Fe合金の酸化皮膜はCr₂O₃であるが、(18式)によるFeCr₂O₄生成反応のP_{O₂}(Fe-Cr/ FeCr₂O₄)が(17式)によるCr₂O₃生成反応のそれ(Fe-Cr/ Cr₂O₃)に近いので雰囲気中のd.p.の僅かな変化によってはFeCr₂O₄を生成することがある。この場合においても、初期酸化と遷移酸化の節で記述したようにスケール最表面にFeCr₂O₄を生成しスケール/合金界面に近くCr₂O₃を生成することがX-線回折の結果確かめられている⁵²⁾。SUS 430の光輝焼なまし材(1133K×100sec, P_{H₂}0.3-d.p.233K, P_{O₂}=4.78×10⁻¹⁹atm)のX-線回折では熱力学的にはCr₂O₃安定生成領域であるがMnAl₂O₄が確認されている⁵¹⁾。SUS 430のようにSi, Mnなど不純物元素を含む場合はこれらの元素の影響を大きく受けることが知られた。図13に安原ら⁵³⁾のSUS 430光輝焼なまし材の酸化皮膜の相組成および結晶構造におよぼす酸素ポテンシャルと昇温過程の影響を示す。図中の丸の中の黒めり、斜線および白めきはそれぞれCr₂O₃、Fe₂O₃およびFeCr₂O₄を示しその面積の多寡で量の大小を示した。雰囲気は主として①N₂-5% H₂で、なお比較のために②N₂-1%

図11 一酸化物スケールの陽イオン分布におよぼす酸素分圧の影響、2.2, 5.8および10.1原子%Feを含むCo合金を1473Kに加熱、低P_{O₂}ではD_{Fe}/D_{Co}>1, 高P_{O₂}ではD_{Fe}/D_{Co}<1に変化した結果を示す。(文献 49)

図12 SUS 430光輝焼なまし材の表面酸化皮膜の金属濃度分布、BA条件: Ar-30%H₂, d.p. 223K, 1033K × 0(a)および600sec(b)(文献 51)

図13 SUS 430光輝焼なまし材の表面酸化皮膜の相組成と結晶構造におよぼす酸素分圧の影響 (文献 53)

H₂, d.p.303Kの混合気体および③大気を選んでいる。③では823~1123Kにおいて酸化皮膜はすべてFe₂O₃であるのに対して②では823KにおいてFe₂O₃であるが、873K以上ではCr₂O₃およびFeCr₂O₄の混合組織となる。しかし、温度の上昇とともにCr₂O₃の量が増大している。これに対して、①ではd.p.が303Kのとき②と同じとなるもののd.p.が下がるにつれてCr₂O₃の量が増えた。d.p.が243Kにおいては1123Kの温度においてほとんどCr₂O₃であることが知られる。しかし、皮膜の構造は層構造をとらず、モザイク状であるとしている。これは山崎ら⁵¹⁾の結果とことなる。

5. 結 言

制御雰囲気における合金の酸化について記述した。制御雰囲気における金属・合金の加熱はBAのみならず表面改質への応用面が極めて多い。本稿は実用的視点から制御雰囲気における合金の酸化を展望し使用目的に応じた合金組成および雰囲気組成を選定するために必要な理論背景を総括したつもりである。

金属・合金の酸化の理論については多くの研究者が優れた業績を残しているが、実用材料に適用するにはまだ多くのデータが必要である。遷移酸化、内部酸化、外部酸化および相互の関係、多層外部酸化層、スケール/合金面の組成・構造およびスケールの密着性を理論的に推定するにはまだ充分ではない。不均一系反応の熱力学、拡散などの動力学に関するデータの収集が必要である。これまで得られている知見からでも与えられた合金を制御雰囲気中で熱処理して所望の特性を発揮させることはある程度可能であるが、なお得られたスケールとその使用特性との関係、例えば耐食性などとの関係（キャラクター化）を把握することが大切であり、今後の研究が期待される。

(1989-3-6 受理)

文 献

- 1) J. F. F. Rheed & R. V. Wheeler ; *J. Chem. Soc.*, **101**, 846 (1912)
- 2) J. K. Clement, L. H. Adams & C. N. Haskins ; *Bureau of Mines*, **7** (1911)
- 3) C. Benedicks u. H. Lofquit ; *Z. V. D. I.*, **71**, 1576 (1927)
- 4) H. Schenck ; *Physikalischechem. u. Eisenhüttenprozesse*, Bd. 1 u. 2, Berlin (1934)
- 5) 内田荘祐 ; 日本金属学会誌, **16**, (3), 15 (1951)
- 6) 内田荘祐 ; 日本金属学会誌, **16**, (8), 468 (1952)
- 7) L. S. Darken & R. W. Gurry ; *Phys. Chem. of Metals*, (McGraw-Hill, N. Y., 1953)
- 8) R. G. Bowes ; *Heat Treatment of Met.*, **4**, 117 (1975)
- 9) N. Birks & G. H. Meier ; *Introd. to High Temp. Oxid of Met.* (Edward Arnold, London, 1983)
- 10) 西山誼行, 林 俊雄, 小宮宗次, 永田文男, 市の川竹男, 堤 和男 ; 日本化学会編, 化学総論, No44 (1984)

- 11) O. Kubaschewski & C. B. Alcock ; *Metall. Thermochem.* 5th ed. (Pergampn Press, London, 1979)
- 12) G. N. Lewis & M. Randall ; *Thermodynamics* (McGraw-Hill, N. Y., 1961)
- 13) D. R. Gaskell ; *Introd. to Metall. Thermdy.* (McGraw-Hill, N. Y., 1940)
- 14) Y. Jeannin, C. Manneskante & F. D. Richardson ; *Trans. AIME*, **227**, 300 (1963)
- 15) A. D. Pelton, 私信
- 16) A. D. Pelton, H. Schmarzreid & J. Stricher ; *J. Phys. Chem. Solids*, **40**, 1103 (1979)
- 17) W. T. Thompson, A. D. Pelton & C. W. Bale ; *Proc. of AIChE Summer National Meeting* (Denver, Colorado, USA, Aug. 28-31, 1976)
- 18) R. W. Gurry ; *Trans. AIME*, **188**, 671 (1950)
- 19) R. Littlewood ; *JISI*, **202**, 143 (1964)
- 20) T. Noda, M. Okada, T. Hirano & R. Watanabe ; *Bou-shoku Gijutsu*, **28**, 3 (1979)
- 21) 新居和嘉 ; *DENKI KAGAKU*, **41**, (11), 808 (1973)
- 22) J. Bénard ; *Oxid of Metals*, **118**, ASM, (1971)
- 23) E. D. Hondros ; *Acta Metall.*, **16**, 1377 (1968)
- 24) P. B. Sewell & M. Cohen ; *J. Electrochem. Soc.*, **111**, (5), 508 (1964)
- 25) A. J. Pignocco & G. E. Pellissier ; *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 1188 (1965)
- 26) V. R. Howes ; *Corro. Sci.*, **7**, 735 (1967)
- 27) 本間楨一 ; 表面科学, **9**, (9), 40 (1988)
- 28) 吉原一紘, 新居和嘉 ; 日本金属学会誌, **45**, (3), 283 (1981)
- 29) 吉原一紘, 新居和嘉 ; 日本金属学会誌, **46**, (5), 494 (1982)
- 30) 新居和嘉, 吉原一紘 ; 日本金属学会会報, **19**, (12), 857 (1980)
- 31) G. C. Wood ; *Oxid. Met.*, **2**, 11 (1970)
- 32) B. Chattopahyay & G. C. Wood ; *Oxid. Met.*, **2**, 373 (1970)
- 33) G. R. Wallwork ; *Rept. on Prog. in Phys.*, **39**, 401 (1976)
- 34) G. C. Wood & F. H. Scott ; *Mat. Sci. & Technology*, **3**, 519 (1987)
- 35) 三吉康彦, 門 智 ; 日本金属学会誌, **31**, (4), 481 (1967)
- 36) C. Wagner ; *Z. Elektrochem.*, **63**, 772 (1959)
- 37) F. Maak ; *J. Electrochem. Soc.*, **52**, (8), 545 (1961)
- 38) A. Atkinson ; *Corro. Sci.*, **22**, 87 (1982)
- 39) B. D. Bastow, G. C. Wood & D. P. Whittle ; *Oxid. of Met.*, **16**, 1 (1981)
- 40) R. A. Rapp ; *Corro.*, **21**, (12), 382 (1965)
- 41) A. F Rhines, A. A. Johnson & W. A. Anderson ; *Trans. AI ME*, **147**, 205 (1942)
- 42) Y. Shida, F. H. Scott, B. D. Bastow, D. P. Whittle & G. C. Wood ; *Oxid. of Met.*, **18** (3/4), 93 (1982)
- 43) D. P. Whittle, Y. Shida, G. C. Wood, F. H. Scott & B. D. Bastow ; *Phil. Mag.*, **46**, (6), 931 (1982)
- 44) Y. Shida, G. C. Wood, F. H. Scott, D. P. Whittle & B. D. Bastow ; *Corro. Sci.*, **21**, (8), 581 (1981)
- 45) O. Kubaschewski & B. E. Hokins ; *Oxid. of Met. & Alloys*, 2nd ed. (Butterworths, London, 1967)
- 46) C. Wagner ; *Corro. Sci.*, **9**, 91 (1969)
- 47) D. E. Coates & A. D. Dalvi ; *Oxid. of Met.*, **2**, 331 (1970)
- 48) D. P. Whittle, B. D. Bastow & G. C. Wood ; *Oxid. of Met.*, **9**, 215 (1975)
- 49) B. D. Bastow, G. C. Wood & D. P. Whittle ; *Corro. Sci.*, **25**, (4), 253 (1985)

50) T. Narita, K. Nishida & W. W. Smelzer ; *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 209 (1982)

51) 山崎桓友, 八代利之, 寺島慶一, 井上泰宜 ; 熱処理, **28**, (6), 366 (1988)

52) 山崎桓友, 八代利之, 寺島慶一 ; 未発表

53) 安原英子, 川崎龍夫, 井 莞爾, 鈴木重治 ; 熱処理, **28**, (6), 373 (1988)

54) 新居和嘉 ; 金属材料の高温酸化と高温腐食 (腐食防食協会編, 丸善, 1984)

以上参考文献を掲げたが, 一般的な合金の酸化については Wallwork (33), Wood&Scott(34), Rapp(40), Kubaschewski & Hopkins(45), Birks&Meier(9), 新居(54), および Bastow ら(49), の解説, 著書または論文を参照されたい。