

## PS-27 コバルト基二元合金の高温酸化 — スケール構造の成因について —

北海道大学工学部 工博 成田敏夫, 工博 西田恵三

最近の工業の進展さらには将来の事情を考慮して耐熱合金材料の開発が進められているが、稼働温度が上昇すると酸化速度は指数関数的に増大し、従って高温での機械的強度の外に耐酸化性の付与が一層重要な問題となっている。著者はCo系耐熱合金の高温酸化機構の解明を目的にCo基二元合金の高温酸化を行ない、結果の一部は既に発表したが、これらの研究結果から酸化速度は形成される酸化物相の種類とその分布形態に著しく依存することを明らかにした。この種の結果は他の論文や講演発表にも見られるが、合理的に実験結果を説明できる考え方は少ないように思われる。Rhinesらにより提案され、多くの合金系に適用されたいわゆるDiffusion pathの概念は仮定又は実験的に得られた層構造に基づいて状態図を用いて説明できる。しかし、この考え方のみでは層構造の成因について言及することはできない。本報では合金の酸化物スケール構造を決定する諸因子について考察を試みたものである。なお、実用耐熱合金の酸化挙動は酸化物スケールの組成や構造のみならず、合金内部の組成、合金/スケール界面の密着性、雰囲気ガス組成などに依存して非常に複雑であるが、他方層構造の変化はスケール内に応力を発生し、スケールの破壊を誘因するなど、互に関連した効果を有している。

合金の酸化では純金属の酸化と比較して、当然合金元素の効果をいかに数学的に表現するか問題がある。合金の内部酸化や濃度変化については既に多くの解が得られているが、合金の酸化物スケール中の各元素の拡散流は多元系のそれに属し、取扱いが複雑なため、解明されていなかった。C.Wagnerが、1969年に擬二元系取扱いによってこの拡散流に対する式を導出した。発表された当時、賛否両論があったが、その後の実験的検討により現在その有効性が確認されつつある。本講演もこのWagner理論に立って考察を進める。

A-B(希土)合金に形成される(A,B)O酸化物スケール中ではAとBの自己拡散能( $D_A$ ,  $D_B$ )に依存した濃度分布を形成する(ここで酸素イオンの拡散は無視する)。すなわち図1に示すように自己拡散能の異なる元素がスケール/ガス界面側に濃縮する。従ってこの濃度分布は図2に示すAO-BO系状態図の $\alpha$ 固溶限内にあるときはスケールは(A,B)O単相である。しかし濃度が $C_\alpha$ を超えると、 $C_Z$ の組成の $\beta$ 相(図2参照)が図1のa又はb点で示される位置で析出することになる。それ故、スケール内の濃度分布とその状態図から、単相スケールより異相が析出するための最小合金組成、析出物の種類並びにスケール内の位置を決定することが可能となる。さらに同一合金組成でも温度上昇と共に酸化物系の固溶限が拡大するため、低温で析出した相は高温で消失する。また酸素分圧の減少は一般にその固溶限を拡大するため、温度上昇と類似の効果を示す。一方スケールが単相から多相に変化すると各層

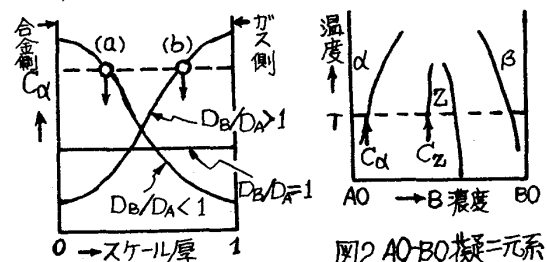


図1 スケール内濃度分布

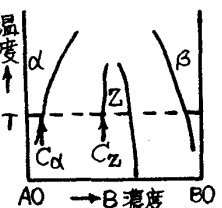


図2 AO-BO擬二元系状態図

で各元素の自己拡散能が異なるため、一度生成した層が消失し他の層に変化することも予想される。これはFe-Cr合金の硫化腐食で見出されている。次に重要な因子は酸化物スケール中の酸素含量の分布である。これはスケール/ガス平衡圧から合金/スケール平衡圧まで著しく変化しており、従来あまり考えられていないように思われる。特に酸化物系状態図は酸素分圧に依存して変化し、固溶限の変化並びに特定相の消失も考えられる。この事はCo-Fe合金とCo-Mn合金の酸化物スケールに典型的実例を見ることができ、上述の考え方がさらに多くの合金系にも適用される。