

討23 低酸化ポテンシャル下でNi-CrとFe-Cr合金上に形成される酸化スケールの形態

金材技研, 武井 厚, 池田雄二, 新居和嘉

1. 緒言

最近, 原子炉のヘリウム冷却伝熱管材の開発に関連して, 低酸化ポテンシャル下での, 耐熱材料の高温酸化挙動を把握することが必要となっており, 多くの研究がなされている。著者らも, Ni-Cr と Fe-Cr 合金を Ar あるいは H_2 中で酸化し, 酸化速度, スケールの形態や密着性が, 大気中などの高酸素分圧の場合と大きく異なっていることを見出ししている。

本研究では, Ni-Cr 合金と Fe-Cr 合金を Ar- O_2 系あるいは H_2 - H_2O 系で, 酸素分圧を調節した雰囲気中で酸化し, 低酸素分圧中で生ずる酸化層の形態を, 高酸素分圧中のものと比較し, その保護性や密着性について検討した。

2. 実験方法

実験に用いた Ni-20Cr 合金と Fe-20Cr 合金は, 電解試料から 1 Kg の真空溶解によって調製した。溶解試料は, 鍛造, 熱間圧延および冷間圧延によって, 0.5 から 1 mm の厚さの板状試料とした。最終的に焼なましを行って, エメリー研磨し, 脱脂洗浄後酸化実験に供した。

Ni-Cr 合金の酸化実験は主として, 雰囲気調整炉によって行った。所定の酸素分圧雰囲気を得るためには, O_2 と Ar ガスをそれぞれの流量計で調節して流した。酸素分圧の非常に低い雰囲気を得るためには Ar ガスを約 $850^\circ C$ に加熱した Ti ゲッターの中を通した。各雰囲気の P_{O_2} は ZrO_2 の酸素濃淡電池を用いて測定した。 P_{O_2} は 10^{-12} から 10^{-1} atm までの 6 段階とし, 各雰囲気のガス流量は 1 l/min に統一した。酸化温度は $1100^\circ C$ とし, $1 \sim 3000\text{ min}$ 酸化した。酸化試料は酸化増量および剥離スケール量を秤量後, 表面および断面の形態, 酸化層の組成や構造を SEM や EPMA で観察した。

Fe-Cr 合金は $900^\circ C$ で, O_2 , Ar または H_2 (露点 $-15^\circ C$) 気流中で $25 \sim 200\text{ h}$ 酸化し, 短時間硫化を行った。その方法は酸化後試料を高温に保ったまま H_2S を 30 sec 位流して軽く硫化する。それから試料を埋込んで, 酸化層断面について S の分布を EPMA で測定する。スケール中に孔あるいは割れ目などがあれば, それに沿って S が侵入しているのが検出される。また SEM で形態の観察も行った。

3. 結果

3.1. Ni-20Cr 合金

酸素分圧を 10^{-12} から 10^{-1} atm までの 6 段階に調整した雰囲気中で, $1100^\circ C$ で 5 h 酸化させた, Ni-20Cr 合金の酸化増量とその他の剥離分を図 1 に示す。 P_{O_2} によって酸化増量には大きな差が見られなかったが, 酸化層の密着性は大きく異なった。すなわち P_{O_2} が 10^{-5} atm 以下では酸化層の剥離は示されないが, 10^{-3} atm 以上では剥離が起こり, P_{O_2} が高くなるにつれてその量は増加している。

このような P_{O_2} によって酸化挙動が異なる原因を追求するために, 酸化層の剥離を起こす高酸素分圧雰囲気の代表として $P_{O_2} = 10^{-1}$ atm を, 密着性の良い酸化層を形成する低酸素分圧雰囲気

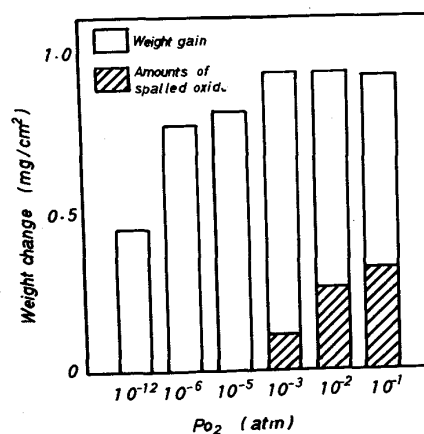


図 1. P_{O_2} を変えた雰囲気中で $1100^\circ C$ で 5 h 酸化した Ni-Cr 合金の酸化増量と剥離量

の代表として $P_{O_2}: 10^{-5}$ atm の2種類の雰囲気を選び、酸化速度を測定した。その結果を図2に示すが、各酸化時間に対する酸化増量を両対数目盛で示してある。低 P_{O_2} での酸化増量は、酸化の初期では高 P_{O_2} 中より非常に小さいが、約300 min 付近で等しくなり、以後は逆に低 P_{O_2} 中の方が多くなっている。これらの両雰囲気での測定結果はほぼ直線に乗っているため、それぞれの直線の勾配を最小二乗法で求めると、高 P_{O_2} では0.47となり、ほぼ1/2で酸化速度が放物線則に従っていると見ることが出来る。一方低 P_{O_2} の場合は勾配が0.71と大きくなり、酸化速度は放物線則と直線則の間に存在する。

低、高両酸素分圧雰囲気中で生成した酸化層の表面と断面の形態をSEMで観察したが、その表面の結果を写真1に示す。左側の $P_{O_2}: 10^{-5}$ atm で生成した酸化層の表面は細の目のような形状をしており、無数の孔が見られ多孔質である。それに対して、 10^{-1} atm の高 P_{O_2} で生成した酸化層の表面は、非常にちぎれ岩のような形状を示している。酸化層断面の形状は、 $P_{O_2}: 10^{-1}$ atm の場合は表面の形状と非常に良く類似しておりちぎれである。 $P_{O_2}: 10^{-5}$ atm の場合の無理に破壊した断面はあまり表面との対応は見られないが、酸化層中に孔が見られ多孔質であるようである。

1100°C で300 min 酸化した試料の酸化層-合金界面の形態をSEMで観察した結果を写真2に示す。左の 10^{-5} atm の低 P_{O_2} のものは、酸化層の下合金表面に比較的小さい孔が数多く存在しているが、酸化層と合金の接触面積は比較的大きくなっている。一方、右の 10^{-1} atm の高 P_{O_2} での酸化試料は、合金表面が大きく波打っており、酸化層との界面の孔は大きく接触面積は非常に小さくなっている。

以上述べてきたように、Ni-20Cr 合金は雰囲気中の P_{O_2} が異なることによって、酸化層の形態が大きく異なり、酸化速度や酸化層の密着性に影響していることがわかった。そこで、これらの関連をより詳細に調べるために、酸化中に雰囲気を変化させる実験を行った。すなわち前半は 10^{-1} atm の雰囲気中で酸化し、高温のまま P_{O_2} を 10^{-5} atm に変えて連続的に酸化した。逆に P_{O_2} を 10^{-5} から 10^{-1} atm に変えた実験も行っている。

これらの実験での酸化増量と酸化層の剥離量を図3に示すが、5h、50hともに雰囲気中の P_{O_2} を高から低へ変えたものと、逆に低から高へたものでは酸化増量はほとんど変りなかった。しかし酸化層の

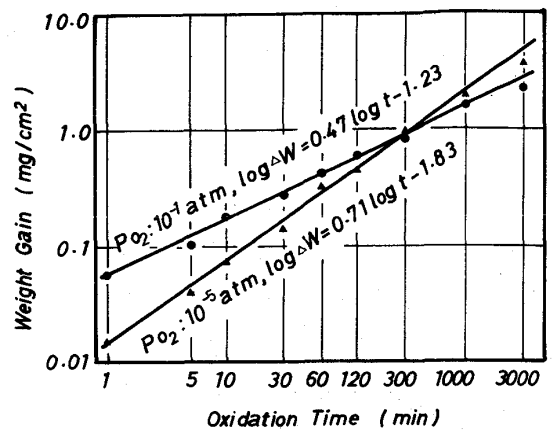


図2. 1100°C・ $P_{O_2}: 10^{-1}$ と 10^{-5} atm 中のNi-20Cr合金の酸化速度

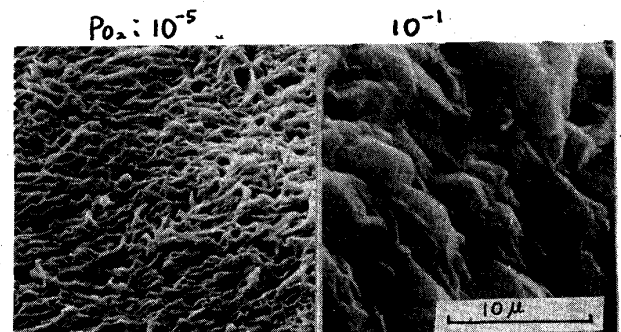


写真1 1100°Cで1000 min 酸化したNi-20Cr合金表面のSEM像

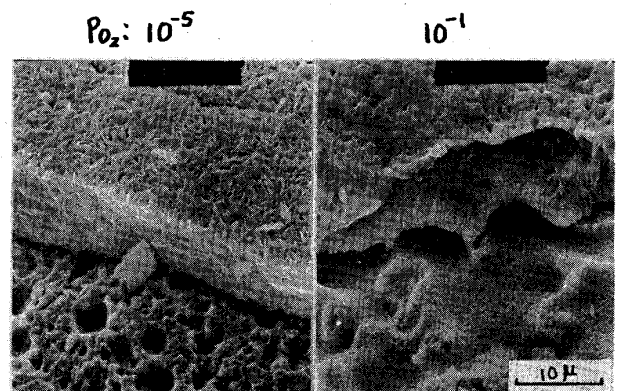


写真2. 1100°Cで300 min 酸化した試料の酸化層-合金界面のSEM像

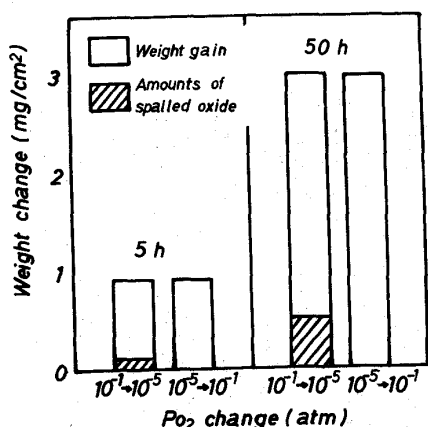


図3 酸化中に P_{O_2} を変化させた場合の酸化増量とスケールの剥離量

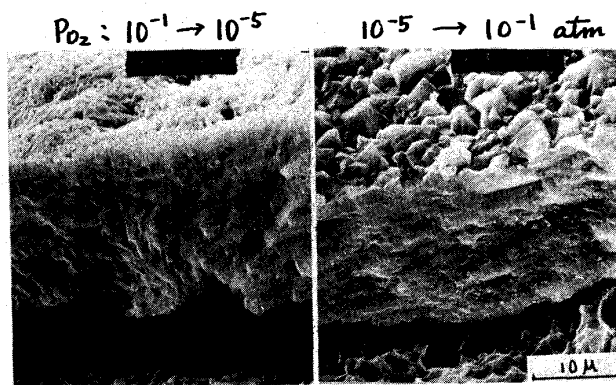


写真3. 酸化中に P_{O_2} を変化させ、1100°Cで50h酸化させた試料のSEM像

剥離は、 P_{O_2} を高から低に変えた場合に示され、低から高に変えた場合は起こらなかった。

酸化中に P_{O_2} を変化させ1100°Cで50h酸化した試料の酸化層表面および断面の形態を写真3に示す。左の P_{O_2} : $10^{-1} \rightarrow 10^{-5}$ atm で酸化した試料は、表面が 10^{-5} atmでの試料に似ており、酸化層の下の合金表面はほぼ 10^{-1} atmでのものに似ている。逆に、 P_{O_2} : $10^{-5} \rightarrow 10^{-1}$ atmで酸化した試料は、表面が 10^{-1} atmで酸化した試料の表面に似て、合金表面は 10^{-5} atmでのものに似ている。酸化層の断面についても左の写真は外層に孔が多く見られ、右の写真は内層に孔が多く見られる。すなわち、酸化層表面と外層は後半の雰囲気のものに、酸化層の下の合金表面と内層は前半の雰囲気で生成した酸化層の形態にほぼ類似している。このことから、Ni-20Cr合金の酸化は酸素分圧にかかわらず、反応は金属イオンの外向への拡散によって、酸化層-ガス界面で起こることがわかる。また酸化層の密着性は前半で生成された内層によって決定されることがわかる。

3.2 Fe-20Cr合金

Fe-20Cr合金を900°Cで75h、Ar中とO₂中で酸化したところ酸化増量は同程度であったが、酸化層の密着性はO₂中の方が悪かった。

その酸化層の形態をSEMで観察した結果を写真4に示す。左のAr中のものは均一な皮膜であるが、酸化層中に多くの孔が見られる。一方O₂中で酸化したものは酸化層は凹凸が激しく、結晶粒が大きくち密であるように見られる。これらの酸化層の形態は、Ni-20Cr合金の場合と良く類似している。

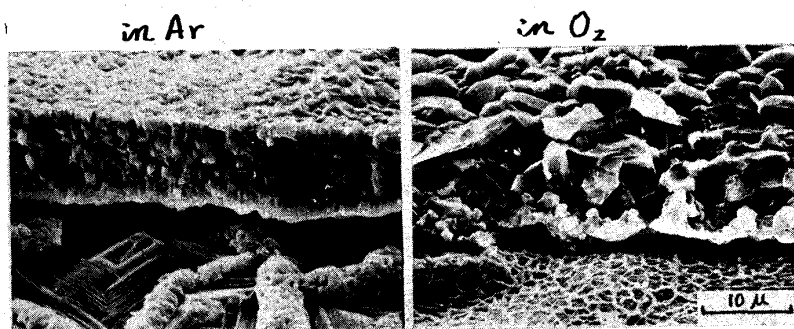


写真4. 900°Cで75h、Ar中とO₂中で酸化したFe-20Cr合金の酸化層のSEM像

写真5に短時間硫化法での結果を示す。上の写真が反射電子像で、下がSについてのEPMAの特性X線像である。右のO₂中での写真の白い線は酸化層-合金界面をはっきりさせるために書き加えたものである。この結果から、左の低 P_{O_2} 中のものは、酸化層中に合金との界面まで達している孔がいくつかあることがわかる。一方、右の高 P_{O_2} 下で生じたスケールではSが比較的表面でのみ観察され、界

面まで達している孔は少ないことがわかる。

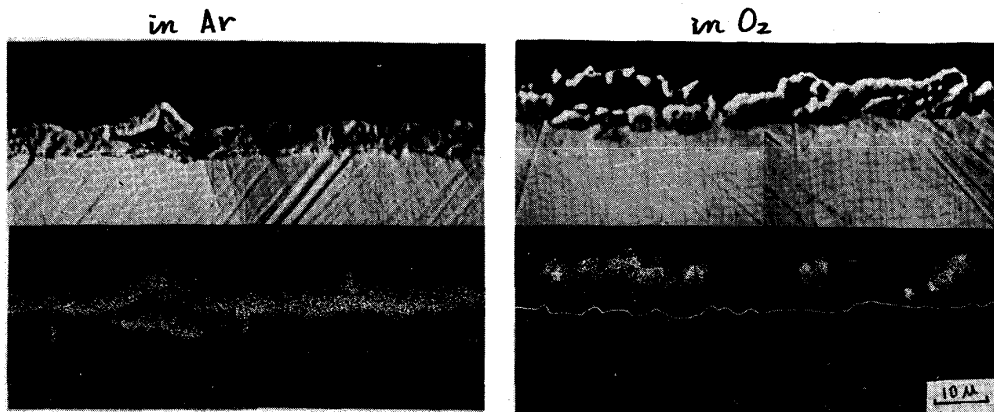


写真5 Fe-20Cr合金の短時間酸化法で検出した酸化スケールの欠陥
(900°C, 75h 酸化)

4. 考 察

以上の実験結果をもとに、雰囲気中の酸素分圧が異なることによる高温酸化挙動の差を、Ni-20Cr合金を中心に考察する。高 P_{O_2} では、酸化速度は放物線則に従ったが、酸化層の密着性は悪かった。酸化層の形態はち密で厚さが不均一であり、酸化層-合金界面に比較的大きな穴が存在し、接触面積を小さくしている。一方、低 P_{O_2} では酸化速度が大きく、酸化層の保護性は劣化しているが、密着性は良好である。酸化層の形態は多孔質で厚さが均一であり、酸化層-合金界面に比較的小さな孔が存在し、接触面積は大きい。

このような酸化層の成因として、図4に示すような機構を考えた。低 P_{O_2} では酸素が酸化層の表面近傍で消費されるのに対して、高 P_{O_2} では酸化層の内部まで酸素が侵入し得るものと考えられる。その結果、前者は多孔質な酸化層となり、後者はち密な応力を内蔵した酸化層となる。このような高 P_{O_2} での酸化層は、生成過程ですでに応力が発生しているため、酸化層-合金界面での金属イオン空孔が集まってできたボイドを起爆点として隆起する。その結果、酸化層-合金界面の孔が大きくなり、酸化層の厚さが不均一になる。

酸化後の冷却過程で生ずる熱応力に対して、低 P_{O_2} での酸化層は多孔質であるために緩和することができ、かつ酸化層-合金の接触面積が大きいため密着性を保持する。しかし高 P_{O_2} 中で形成された酸化層は、すでに酸化過程で応力を発生しており、そこに冷却過程での熱応力が加わる。この酸化層はち密であるため、応力を緩和する場所を持たず、また酸化層と合金の接触面積が小さいため、酸化層は剥離するものと考えられる。

Fe-20Cr合金についても、酸化挙動および酸化層の形態が類似しているため、上記の考察と同様に考えることができる。

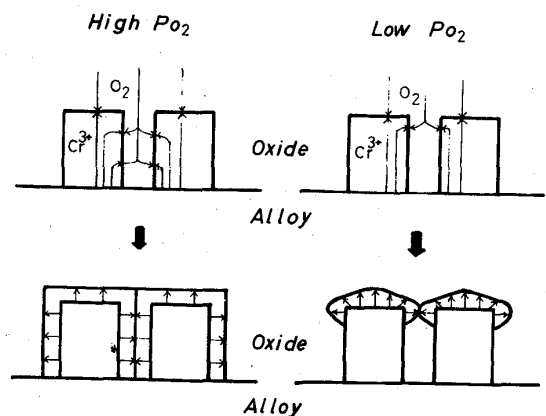


図4 酸化物の成長機構図