

熱酸化皮膜の破壊と環境効果

Environmental Effect on Fracture of Oxide Films

本 間 禎 一*

Teiichi HOMMA

加熱冷却サイクルを伴う高温酸化環境における金属材料の耐酸化性劣化の問題に関して、酸化皮膜の破壊がもたらす影響を解析する。また酸化皮膜内に発生する成長応力に重畳する熱応力に対して皮膜が動的に応答するモードが酸化皮膜の構造と物性によって記述できる可能性を考察する。

1. はじめに

耐熱金属材料の使用条件のうち温度環境については、MHD 発電用電極の場合の $\sim 3000^{\circ}\text{C}$ 、ジェットエンジン用ガスタービンの動・静翼の場合の $\sim 1400^{\circ}\text{C}$ を除くと、多くの場合は $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 付近の温度が上限とされている。¹⁾このような高温に加熱冷却を繰返すことによってクリープ現象、高温疲労、熱疲労などによる機械的性質の劣化が問題となるが、さらに耐酸化性に関しても劣化の問題が生ずる。

耐酸化性の改善については、酸化の進行を阻止させるとともに下地金属との密着性が高い酸化物(皮膜)を形成させることが基本となっている。 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 は実際に利用されている代表的な耐酸化性酸化物である。しかしこれらの酸化物の熱膨張係数(Al_2O_3 が 8.1×10^{-6} 、 Cr_2O_3 が 8.7×10^{-6})は鉄基またはニッケル基合金の熱膨張係数($1 \sim 2 \times 10^{-5}$)の約半分の値であるため温度変動 ΔT が大きい場合に大きなひずみ発生をもたらす、変動の繰返しの結果、酸化皮膜の劣化、損傷、さらに破壊と剝離を誘発する。

皮膜内には、このほか、一定の温度で酸化中にも成長応力と呼ばれる応力の発生を伴うことがあり、熱応力(athermal stress)との重畳によって破壊、損傷挙動が影響を受けることが最近、明らかになった。また、酸化によって形成した酸化皮膜の機械的性質がバルクの酸化物のそれと異なる場合があることも見出されている。²⁾

関連する研究動向としては、熱変動下で酸下皮膜の動的応答特性を共鳴振動数法で測定することによって破壊ひずみが求められ、³⁾また高温 X 線回折法によって酸化皮膜ひずみ発生挙動が調査され、⁴⁾さらに最近、酸化スケールの割れと剝離の発生を検知するために高温 AE 測定を応用する試みが行われるなど⁵⁾高温における酸化皮膜の破壊と熱効果に関するその場測定が進められている。

本稿では、加熱冷却サイクルを伴う高温酸化環境における酸化皮膜の破壊損傷モードの事例を示し、金属材料の耐酸化性への影響について概観する。さらに、皮膜内に発生する成長応力に重畳する熱応力に対して酸化皮膜が示す動的応答特性が「酸化皮膜、の構造と」「酸化物、の物性によって記述できる可能性を探る。

2. 熱影響下の酸化皮膜の破壊損傷モード

一定温度で酸化中に酸化皮膜内に応力が発生することは多くの実験によって示されている。しかし、このいわゆる成長応力の発生機構についてはいまだに不明な点が残されている。

銅単結晶(100)と(111)面の上に形成した熱酸化皮膜中に発生する成長応力の高温 X 線回折法による調査⁶⁾によれば、図 1 に見られるように $300 \sim 400^{\circ}\text{C}$ の間で酸化皮膜(Cu_2O)内の弾性的ひずみが顕著に変化する。これは曲げ試験⁷⁾によって見出された Cu_2O の破壊ひずみ値の温度依存と傾向が一致しており、降伏ひずみ値の温度依存ともほぼ一致している。 500°C 以下の温度で見出された応力発生は結晶面方位依存を示し、(100)面上に形成した皮膜内の応力値が(111)面上に形成した皮膜内の応力値より高い。金属と酸化物の界面における格子不整合によるエピタキシャル応力は指数関数的に減衰する⁸⁾ので、この場合の応力発生はエピタキシャル効果によるものではないと考えられる。この系で見出されたひずみは皮膜内で厚さ方向に一樣な平面応力分布を示し、ひずみ値は温度変化($\Delta T = 300 \sim 500^{\circ}\text{C}$)に応じて $0.6 \sim 1\%$ にまで増加した。この値は曲げ試験によって求められた破壊ひずみ値を超えて大きな値であった。(111)面上に形成した皮膜の一部はこの温度変化(冷却)に際して剝離を示した。

Ni/NiO 系についても、 1000°C の酸化中に発生する成長応力が測定された。⁹⁾この系は金属と酸化物の熱膨張係数の値がほぼ一致しているため、温度変化($\Delta T = 1000^{\circ}\text{C}$)に伴う応力の発生は認められなかった。

* 東京大学生産技術研究所 第 1 部

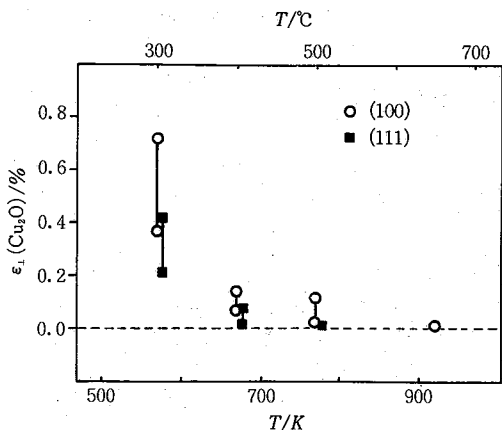


図1 銅単結晶の(100)と(111)面上に熱酸化で形成した厚さ数 μm の Cu_2O 皮膜中に発生する弾性的ひずみ、高温X線 $\text{Sin}^2\psi$ 法による、結晶面方位に依存する擬エピタキシン効果がみられる。

表1 1h酸化、冷却サイクル(<200回)でIN-601合金表面に形成する酸化物(Deadmoreらによる)

酸化温度 $T_{\text{MAX}}/^\circ\text{C}$	温度変化 $\Delta T/^\circ\text{C}$	形成酸化物
1100	0	Cr_2O_3
	400	Cr_2O_3
	700	$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{NiCr}_2\text{O}_4, \text{NiO}$
	1300	$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{NiCr}_2\text{O}_4, \text{NiO}$

合金に関しては、耐熱合金について繰り返し酸化とそれに続く熱変化に伴う酸化皮膜の損傷、剥離に関して興味ある知見がえられている。^{10,11)}ここではニッケル基合金のIN-601の事例を示す。

この合金(Cr 23.04, Al 1.38, Fe 13.41, Si 0.48, Mn 0.27, C 0.04, Ni 残 wt.%)を 1100°C で1 h大気中で酸化を行い次いで冷却する($\Delta T=0\sim 1300^\circ\text{C}$, 液体窒素冷却を含む)サイクルを繰り返して、その間の重量変化を調査した。

表1にこの酸化条件で形成する酸化物を示した。図2には、酸化温度 $T_{\text{max}}=1100^\circ\text{C}$ 、温度変化 $\Delta T=1050^\circ\text{C}$ の条件でサイクル数100回までの結果を示す。この場合に、冷却速度は急冷($240^\circ\text{C}/\text{s}$)と徐冷($1^\circ\text{C}/\text{s}$)の2通りであった。徐冷条件で重量減少が観察されたのは、形成した酸化皮膜の剥離によるもので、その原因は皮膜中の応力発生挙動の違いによって説明されている。すなわち、図3に示したように酸化温度で所定の時間酸化を行う(図中OA)。このような高温条件では酸化皮膜中の成長応力は皮膜の塑性変形によって緩和され、図中右上Aに示したように、試料中の応力は発生していないか無視できるレベルを保つ。高温から急冷することによって試料表面の温度は下がるが試料内部の温度降下は遅れるために、大きな温度勾配が表面近傍に生じて酸化皮膜中に引張応力が、金属中に圧縮応力がそれぞれ発生する(図中

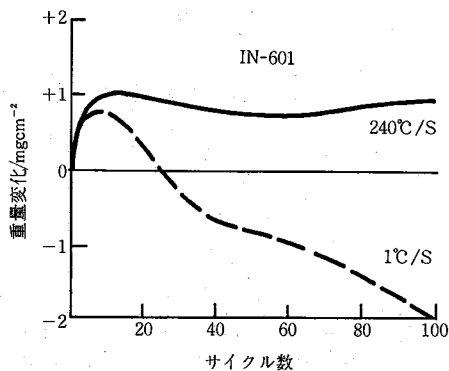


図2 ニッケル基耐熱合金IN-601の繰返し加熱酸化冷却サイクルに伴う試料の重量変化。大気中、 1100°C で1時間酸化後、 50°C に冷却して30分保持するサイクルを繰返した。冷却速度の影響がみられる(Lowellらによる)。

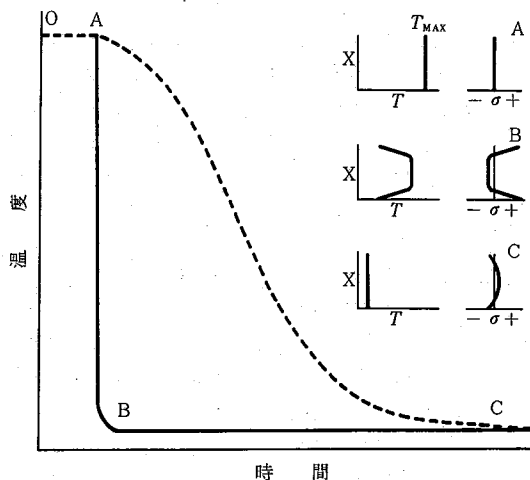


図3 加熱冷却サイクルに伴う試料中の温度と応力の分布を示す模式図、急冷Cの状態では分布が変化する。

B)。一方、徐冷の際には熱膨張係数の差によって、冷却の後に試料内に応力が発生する。この場合には熱膨張係数の大きい金属の収縮に対して酸化物が拘束となるので、金属中に引張り応力が生じ、酸化物中に圧縮応力が生ずる(図中C)。酸化皮膜に発生する応力は引張りのときには皮膜の割れ発生で緩和され、圧縮のときには皮膜の圧縮破壊と剥離をもたらす。もし酸化皮膜の破壊応力レベルが高く、金属が延性であると発生した応力は金属の塑性変形によって緩和される。実際に多数回の繰返しによってHOS 825合金(Cr 22.15, Al 5.39, Fe 残 wt.%)は顕著な変形を示し、脆性なTD NiCrAlは割れを示した。

熱ショックによる酸化皮膜の剥離は金属の機械的性質に依存するが、急冷よりも徐冷の場合に剥離が生じ易いので、皮膜の密着性改善と合わせて機械的性質を制御することが必要である。

3. 熱酸化皮膜の機械的性質に及ぼす環境効果

応力の作用下で酸化物が破壊する際に、安定な原子間距離と結合の方向からずれることによって結合が切断されて、破壊に至る変形が進行する。そのとき酸化物を構成する原子や分子に対して反応作用をもつ気体が存在すると、結合の切断が促進されることがある。このような環境効果はセラミックスの応力腐食と呼ばれている。¹²⁾

とくに水蒸気は酸化物の表面に吸着し易く、たとえばアルミナは高い水の吸着能をもっている。¹³⁾セラミックスのクラックの進展速度と応力拡大係数の関係が水蒸気分圧の影響をうけることが知られており、雰囲気の種類によっても変化する。¹⁴⁾

前節で述べた、熱影響下の酸化皮膜の破壊損傷に及ぼす雰囲気の効果について定量的な評価と機構の解明が今後の重要な研究課題の一つである。

別の雰囲気効果として、酸化物の化学量論的組成の酸素圧依存性がある。酸化物の機械的性質が組成によって変化する場合には、変形挙動の解析に際してこの効果を考慮しなければならない。⁵⁾

4. 熱酸化皮膜の破壊と熱効果における皮膜の構造と物性の役割

高温酸化への引張り荷重の影響について調査した結果¹⁰⁾によれば、900°Cの大気中酸化についてフェライト系 Fe-Cr 合金は伸び速度 1.3%/h まで酸化速度への加速効果は認められず、オーステナイト系 Fe-Cr-Ni 合金は伸び速度 0.7%/h でわずかに加速の兆候が現れ始め、1%/h で明らかな加速が認められている。この差異の原因としてスケールのヒーリング特性の違いを挙げている。このヒーリング特性は酸化皮膜の物性として単一に評価するよりも、むしろ複数の因子と機構が関与しているものなので、その実体を把握することは困難である。熱サイクルによる皮膜の破壊は、剝離による重量減少をもたらすが、図 2 に見られるように減少が継続しており、このことは皮膜が絶えず剝離を続けながら成長を継続していることを示す。このような場合の水蒸気の影響については未知であり、引張り荷重下の影響のようにメカニカルな作用と区別できるか否かは不明である。

Sulfur Decoration 法^{17,18)}によって示されるように、酸化皮膜中の H₂S が侵入した位置は判明するが侵入の原因、機構については明確ではないようである。ヒーリング機構とともに明らかにされることが望まれる。

加熱冷却を伴う場合の、酸化皮膜の破壊と熱効果における皮膜の物性の役割としては機械的性質の役割が主役を果たすものと思われる。応力に対する動的応答特性として皮膜の構造が関与するであろう。

Ni-Cr 合金の場合に、合金中での Cr の拡散速度が小さく、スケールとの界面に Cr 欠乏層を生ずるにもかか

わらず耐酸化性が良い事実¹⁹⁾とニッケル基合金が示した皮膜内に引張り応力が発生する急冷時に剝離が生じない事実(図 2)は酸化機構と皮膜損傷機構の複雑さを示唆しており今後の研究が必要である。

5. ま と め

加熱冷却サイクルを伴う高温酸化環境における金属材料の耐酸化性劣化の問題は形成酸化皮膜の機械的損傷に対する抵抗性の問題と結びつけられ、雰囲気の影響を通して高温応力腐食の問題とも結びつけられる。高温の酸化物表面で進行する吸着気体と表面との相互作用は表面物性計測の新しい手法を適用するのに格好の魅力ある研究テーマである。そしてえられる成果は、高温で使用される金属材料の信頼性を向上させるための基礎データとなることが期待されるものである。

(1984 年 4 月 6 日受理)

参 考 文 献

- 1) 田中良平: 材料, 31 (1982), 21
- 2) 本間禎一: 日本金属学会会報, 15 (1976), 763
- 3) P. Hancock: "Stress Effects and the Oxidation of Metals, J. V. Cathcart Ed., AIME, New York (1975), 155
- 4) 本間禎一: 高温酸化皮膜内の応力発生挙動に関する研究, 文部省科学研究費一般研究(B)研究成果報告, 昭和 53 年度課題番号 247056
- 5) F. S. Pettit, A. Ashary, G. H. Meier: Advance Program of 40th Annual Conf. on Corrosion 84, NACE, Houston (1984-4), 20
- 6) 片英周, 本間禎一, 高桑一雄: 日本金属学会誌, 47 (1983), 663
- 7) I. A. Menzies and P. Aldred: J. Electrochem. Soc., 116 (1969), 1414
- 8) A. T. Fromhold, Jr.: Surface Sci., 22 (1972), 396
- 9) T. Homma and Y. J. Pyun: Supplement of Trans. JIM, 24 (1983) 161
- 10) D. L. Deadmore and C. E. Lowell: Oxidation of Metals, 11 (1977), 91
- 11) C. E. Lowell and D. L. Deadmore: Oxidation of Metals, 14 (1980) 325
- 12) 曾我直弘: 機械の研究, 33 (1981), 1236
- 13) 田部浩三, 清山哲郎, 笹木和雄編: 金属酸化物と複合酸化物, 講談社 (1978)
- 14) J. L. Henshall and D. J. Rowcliffe: J. Am. Ceram. Soc., 62 (1979), 36
- 15) たとえば J. L. Routbort: Acta Metall., 30 (1982), 663
- 16) 池田雄二: Fe-Cr 合金の高温酸化スケールの保護性に関する研究, 東京大学学位論文
- 17) 池田雄二, 新居和嘉: 防食技術, 31 (1982), 156
- 18) Y. Ikeda and K. Nii: Oxid. Metals, 12 (1978), 487
- 19) Y. Ikeda and K. Nii: Trans. Japan Inst. Met., 18 (1977), 471