

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 30 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21360368

研究課題名（和文） 高温酸化初期過程の皮膜表面における酸素活量の
その場測定用センサーの開発研究課題名（英文） Development of oxygen activity sensor for scale surface
on high temperature oxidation of alloys

研究代表者

河村 憲一（KAWAMURA KENICHI）

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：50270830

研究成果の概要（和文）：金属の高温酸化皮膜は雰囲気中からのガス供給，表面反応，皮膜中のイオンの拡散に依存して成長する。そのため，皮膜表面の酸素ポテンシャルはガス供給と表面反応によって低下する。本研究では，CaO 安定化 ZrO₂ を用いた接触型の酸素センサに多数の電極を設置して得た起電力から 純 Fe の高温酸化における雰囲気から皮膜表面までの酸素ポテンシャルを初めて明らかにした。Ar-1%O₂ 雰囲気中では酸化皮膜に近づくと共に酸素ポテンシャルは低下し，表面反応における酸素ポテンシャルの差は約-300 kJmol⁻¹であった。

研究成果の概要（英文）：In high-temperature oxidation of alloy, a growth of the oxide scale is depends on the gas supply from the atmosphere, surface reaction, and ionic diffusion in the oxide scale. Therefore, the oxygen potential of the scale surface is reduced by surface reaction and gas supply. Present study revealed that the distribution of oxygen potentials on high temperature oxidation of iron from the atmosphere to the scale surface by electromotive forces caused by a stabilized ZrO₂ oxygen sensor with electrodes. In Ar-1% O₂ atmosphere, the oxygen potential decreases with approaching the oxide film, the difference between the oxygen potential in the surface reaction was about -300 kJmol⁻¹.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	9,200,000	2,760,000	11,960,000
2010 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2011 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
総計	13,800,000	4,140,000	17,940,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：組織制御，高温酸化

1. 研究開始当初の背景

高温で使用される金属材料は，その表面に，Cr₂O₃ などの酸化物が形成されるように設計されている。このときの酸化皮膜の成長は，酸化皮膜中の荷電粒子の拡散に律速され，そ

の拡散の駆動力である酸素活量勾配は酸化皮膜中のみ存在するとされる。しかし，酸化初期あるいは低温においては図1に示すように，ガス供給や表面反応に活量勾配が使用され，拡散の駆動力は低下する。この結果，表面の酸素活量は低下する。

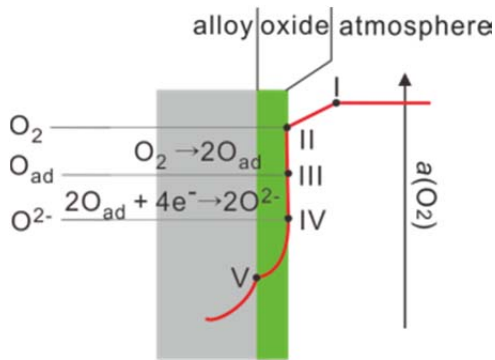


図 1: 金属表面に形成する高温酸化皮膜とそこでの酸素活量 O_2 分布の概略図

例えば、炭化水素を含む雰囲気中で酸化される場合、浸炭の可能性は酸化皮膜表面での酸素活量で判断されるべきであるが皮膜表面の酸素活量を測定する手法は無かった。

また、合金の高温耐酸化性は、第一に、保護性酸化皮膜をいかに迅速に形成できるかに依存し、皮膜表面の酸素活量を測定できれば、保護性酸化皮膜が形成したかどうか判別できるはずである。

申請者は既に、本申請で提案する方法を試行し、その結果以下の問題点が抽出された。

- ◆ 生じている起電力は、どの点の酸素活量を反映しているのか。図 1 中の II の状態 (O_{ad})、それとも IV の状態 (O^{2-}) であるのか。
 - ◆ 図 1 中の各点の酸素活量を求めるにはどうしたらいいのか。
- 一番目の項目は原理から考えれば IV の状態

を測定しているはずと考えられるが、その直接的物証は得ていない。二番目の項目は電解質に多数の電極を形成すれば可能となるはずである。すなわち、測定される起電力が IV の点に依存することを雰囲気中の酸素活量を変化させ、生成物を同定することで明らかにするとともに、多数の電極を有するセンサーを試作し適用することで、雰囲気中から皮膜表面までの酸素活量分布を明らかにし、本センサーを完全なものとするのが当初の本研究の目的であった。

2. 研究の目的

安定化ジルコニア固体電解質を用い、高温酸化皮膜表面の実効酸素活量を測定する手法を確立する。

3. 研究の方法

試料には鏡面研磨を施した純 Fe(99.99%) を用いた。

酸素センサーの模式図と外観写真を図 2 に示す。直径 1 mm の CSZ 管の先端から 3, 6, 9, 12, 20 mm の点に Pt 線を巻きつけ、Pt ペーストを焼き付けることで雰囲気用の電極とした。試料との接触時に発生する起電力を E_1 とすると、式(1)を用いて表面酸素ポテンシャル(状態 IV に相当) $\mu(O, dis)$ を求めることが出来る。

$$E_1 = (2\mu(O, dis) - \mu(O_2, air)) / 4F \quad (1)$$

ここで $\mu(O_2, air)$ は大気中の酸素ポテンシャル、 F はファラデー定数である。雰囲気中の酸素ポテンシャルも同様に算出できる。

試料を酸素センサーの直上に設置した後、

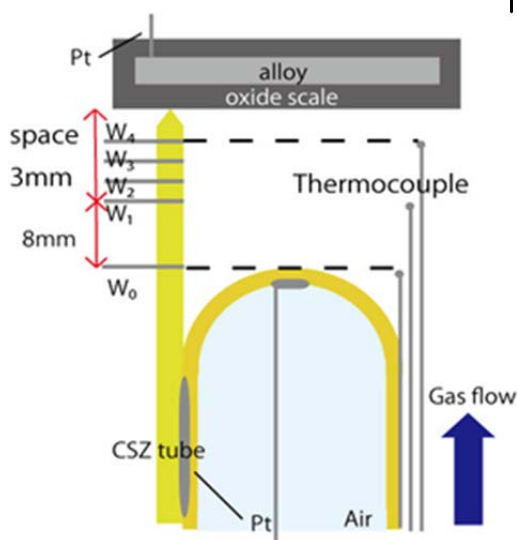


図 2: 酸素センサー模式図(左)と外観写真(右)

雰囲気として Ar-10%CO-1%CO₂ 混合ガス ($P_{O_2} = 10^{-13}$ Pa) として 1123 K まで昇温した。昇温後、流量 150 ml/min の Ar-1%O₂ ガスを導入し、1200 s までは 60 s 毎、1200 s 以降は 300 s 毎に酸素センサーと試料を接触させ起電力を測定した。実験中の温度は設置した 3 本の熱電対によって測定した。酸化後、試料を引き上げ空冷した。酸化皮膜直近の酸素活量 (状態 II に相当) 測定の為、CSZ 管先端部に多孔質 Pt を焼き付けた酸素センサーにおいても同様の実験を行った。実験後、XRD、OM 及び SEM により試料を分析した。

さらに、起電力測定時の雰囲気として流量 150 ml/min の Ar-1%CO-10%CO₂ ガス ($P_{O_2} = 10^{-10}$ Pa) を供給し、ガス種による酸素活量分布の違いを測定した。

4. 研究成果

実験中酸素センサーの温度は 1123 ± 2 K 以内に収まっていた。

図 3 に測定された酸化皮膜表面 (IV) の酸素分圧と雰囲気酸素分圧分布を示す。表面 (IV) の酸素分圧は、雰囲気に対して著しく低下し約 10^{-5} Pa であった。雰囲気酸素分圧は酸化皮膜表面に近づくほど低下し、時間が経過するとともに上昇した。これは酸化の初期段階では表面において酸素の消費が激しく、酸化皮膜が成長するにつれて表面で消費される酸素の量が減っていることを示している。ガス拡散層の厚さが一定で静的な雰囲気であれば距離に対して酸素分圧は直線的に変化するはずである。しかし、測定された雰囲気酸素分圧は曲線的に変化しており、仮定が成立していないことが示唆された。そのため、CSZ 管先端に Pt 粉を付け、直接状態 (II) の酸素分圧を測定することを試みた。

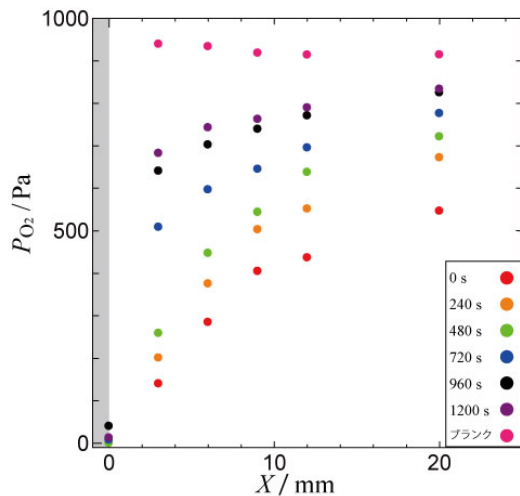


図 3: 酸化皮膜表面の酸素分圧と雰囲気酸素分圧の分布の経時変化

図 4 に酸化皮膜直近の酸素分圧 (II), および雰囲気酸素分圧の経時変化を示す。酸素分圧は酸化皮膜表面に近づくほど低下し、時間が経過するとともに上昇した。これは酸化の初期段階では表面において酸素の消費が激しく、酸化皮膜が成長するにつれて表面で消費される酸素の量が減っていることを示している。

また、CSZ 管先端に Pt 粉を付け測定した酸化皮膜直近の酸素分圧 (II) と考えられる値と雰囲気酸素分圧分布は滑らかに結ぶことができた。したがって、Pt 粉を付け測定された値は酸化皮膜直近の酸素分圧 (II) と見なすことができ、酸素分圧分布から酸化皮膜直近の酸素分圧 (II) の値を予測できる可能性があることを示した。

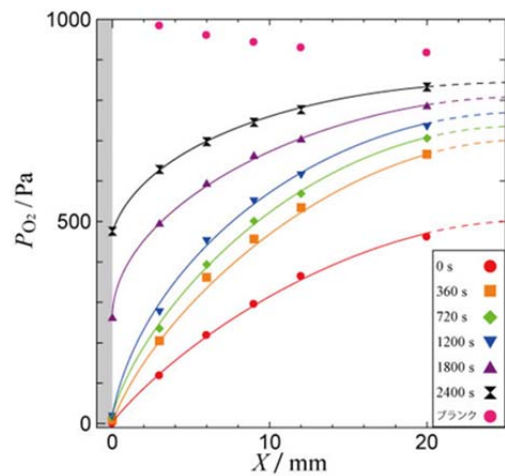


図 4: 雰囲気酸素分圧と酸化皮膜直上の酸素分圧の経時変化

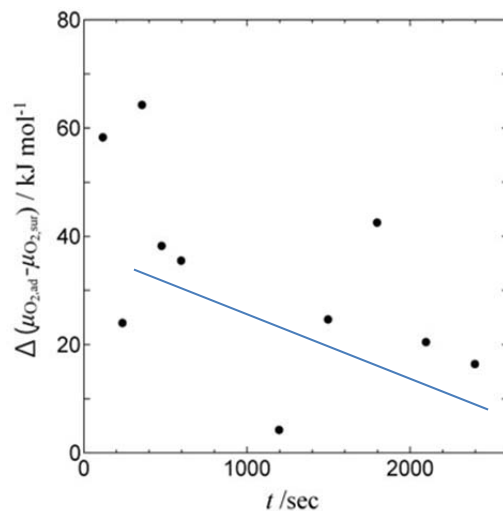


図 5: 表面反応におけるポテンシャル差の経時変化

図 5 に表面反応における酸素ポテンシャル差の経時変化を示す。表面反応における酸素

ポテンシャル差は約 20 ~ 60 kJ mol⁻¹ となり、時間の経過と共に減少傾向にあることがわかった。

雰囲気酸素分圧が等しくてもガス種によって酸化皮膜表面の酸素活量分布は異なる可能性がある。図 6 に CO/CO₂ ガスを供給した場合の測定された酸化皮膜表面 (IV) の酸素分圧と雰囲気酸素活量分布を示す。図中の青い帯の部分に酸素センサーと試料を接触させた期間であり、その期間外は回路を構成していない。接触させた期間内で雰囲気部分の起電力はほぼ一致している。

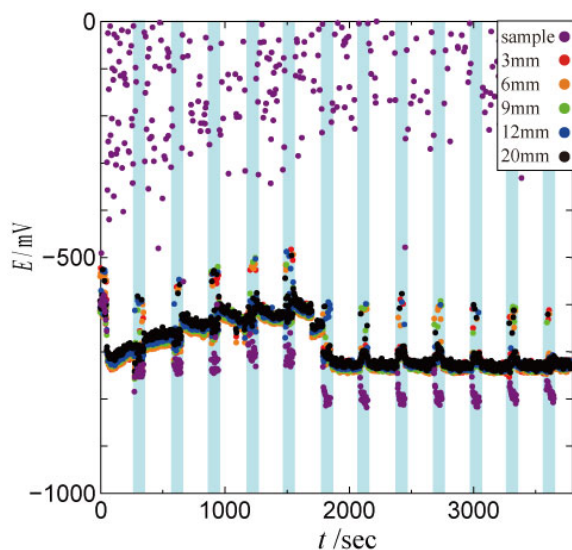


図 6: 酸化皮膜表面の酸素分圧と雰囲気酸素分圧から生じる起電力分布の経時変化

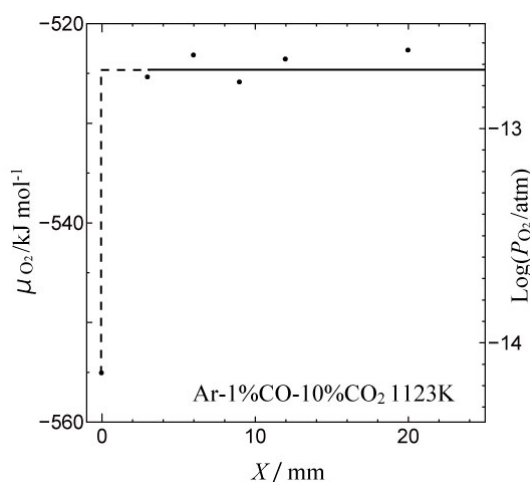


図 7: 試料からの距離に対する酸素ポテンシャル

CO/CO₂ ガスを供給した場合の代表的な酸素分圧分布を図 7 に示す。Ar-O₂ 系の場合と同様に酸化皮膜表面 (IV) の酸素分圧は雰囲気酸素分圧より 1 桁以上小さい値を示している。一方雰囲気酸素分圧分布は、CO/CO₂

系の場合、試料から 3cm の距離から雰囲気と等しい値となっている。すなわち、CO/CO₂ 系などの干渉性を持つガスの場合、試料の表面近傍まで雰囲気酸素分圧が広がっており、II の状態の酸素活量を推定することが困難であることが分かった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

河村憲一, Mohd Hanafi Bin Ani, 上田光敏, 丸山俊夫, 「合金の高温酸化皮膜表面における酸素ポテンシャル」, 熱測定, 38, (2011)54-57, 査読有

河村憲一, 藤田紘司, 田中厚生, 上田光敏, 丸山俊夫, 「1123K における Fe-1mass%Si と Fe-1.5mass%Mn の酸化皮膜表面の酸素ポテンシャル」, 日本学術振興会耐熱金属材料第 123 委員会研究報告, 52(2011)307-312, 査読無

[学会発表](計 3 件)

其田 聖史, 河村 憲一, 上田 光敏, 丸山 俊夫, 「純 Fe の高温酸化時の酸素ポテンシャル分布」, 電気化学会第 79 回大会, 2012.3.30, 浜松

其田 聖史, 河村 憲一, 上田 光敏, 丸山 俊夫, 「純 Fe の高温酸化皮膜表面近傍における酸素ポテンシャル分布」, 第 37 回固体イオニクス討論会, 2011.12.9, 鳥取

其田 聖史, 河村 憲一, 上田 光敏, 丸山 俊夫, 「1123 K における Fe の酸化皮膜近傍の酸素ポテンシャル分布測定」, 第 149 回日本金属学会講演大会, 2011.11.7, 沖縄

6. 研究組織

(1) 研究代表者

河村憲一 (KAWAMURA KENICHI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号: 50270830