

Fe-Ni 合金の高温酸化

松野二三朗*・錦田 俊一*²・原田 武男*³

Oxidation of Fe-Ni Alloys at High Temperatures

Fumio MATSUNO, Shunichi NISHIKIDA, and Takeo HARADA

Synopsis :

The oxidation of five Ni-Fe alloys with Ni of 5-50% has been studied in air at 800~1 300°C for 15~120 min. The scales consisted of the external scale and the subscale.

The external scales had stratified structures of either α -Fe₂O₃/Fe₃O₄ or α -Fe₂O₃/Fe₃O₄/(FeO+Fe₃O₄), depending on the conditions such as the nickel contents in the alloy, the oxidation temperature and the time of exposure. Their thicknesses decreased with increasing nickel contents in the alloys. FeO grew with a characteristic shape in the scales of the 5~30% Ni alloys oxidized at 1 000~1 200°C.

The subscales consisted of the metal/oxide mixed zone and the intergranular attacked zone. Morphological studies showed that the subscale was formed by the very local oxidation at the grain boundaries and at the alloy/mixed zone interface. Both zones grew according to the parabolic rate law. The effect of nickel contents in the alloy on the subscale growth rate was studied.

On the basis of the above results, the aspects of the oxidation of Fe-Ni alloys were discussed.

1. 緒 言

Fe-Ni 合金を高温で酸化した場合、よく知られているように表層スケールの内部に粒界酸化部と金属酸化物混合層からなる特徴のあるサブスケール (subscale) が生成する^{1)~14)}。サブスケールは、材料を熱間加工するときに疵の原因となることがあるうえに、材料の機械的性質にも悪影響を及ぼすことがあるので、材料製造の立場からもその生成挙動は興味ある問題である。

Fe-Ni 合金の高温酸化は、酸素^{5)~8)}、炭酸ガス^{2)~4)9)}、水素/水蒸気⁶⁾、空気¹¹⁾などの種々の雰囲気中において調べられているが、700~1 100°C で調べられている例が多く、Ni% の異なる多種の Fe-Ni 合金を同一条件で調べた例は少ない。そこで本研究においては、材料製造の立場から必要となる 1 300°C までの酸化挙動を調べることとし、5 種の Fe-(5~50)%Ni 合金について大気中酸化時に生成するスケールの構造を調査した。

2. 供試材および実験方法

Table 1 に化学成分を示す 5 種の合金を供試材とし

た。約 15 kg のインゴットを鍛伸し、20×20 mm の断面を有する角材を作った。それから 20×20×5 mm の試験片を切り出し、それぞれを SiC 研磨紙を用いて 110, 220, 320 メッシュと順次研磨し、更に石油ベンジンで脱脂洗浄した。

所定の温度に昇温した電気炉中に試験片を挿入し酸化を行つた。酸化温度は 800, 900, 1 000, 1 100, 1 200, 1 300°C であり、それぞれの温度で 15, 30, 60, 120 min 間酸化した。

酸化後の試験片について、X線回折により生成した酸化物の同定を行うとともに、断面のマイクロ観察を行つた。一部のものについては EPMA で調査した。また金

Table 1. Chemical compositions of Fe-Ni alloys. (wt%)

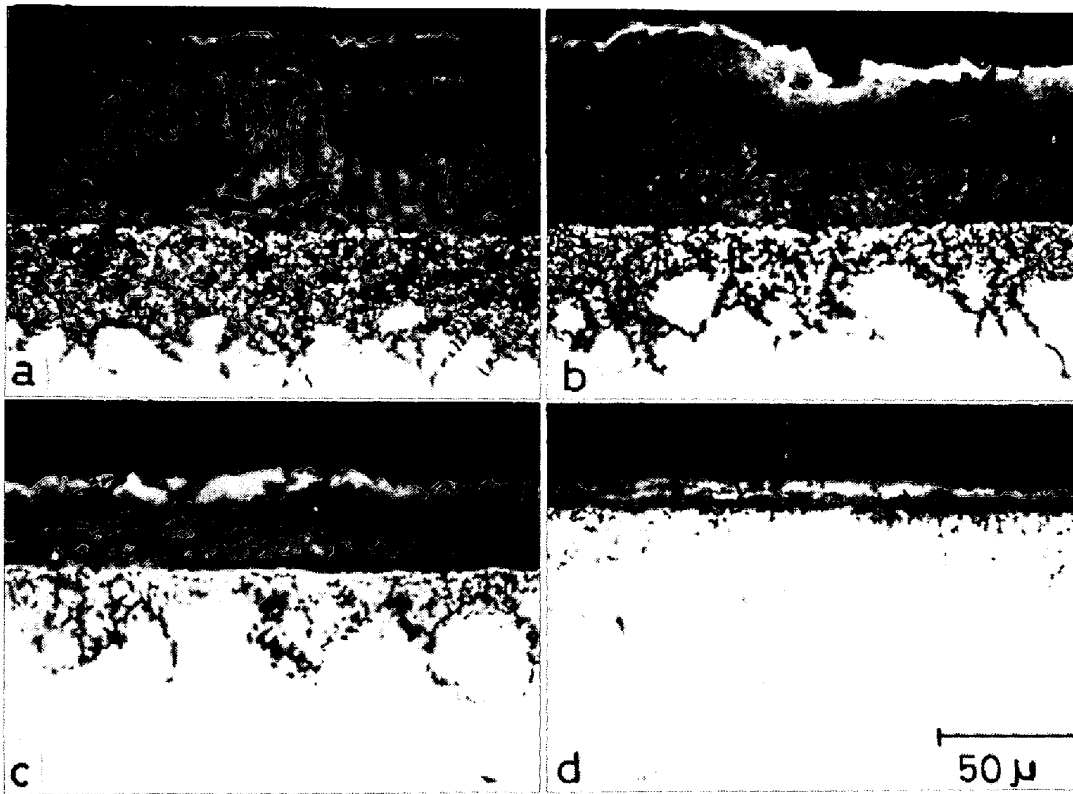
Specimen	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni
5Ni	0.06	0.23	0.64	0.003	0.006	<0.01	5.05
15Ni	0.06	0.24	0.64	0.002	0.005	<0.01	14.91
20Ni	0.07	0.24	0.64	0.002	0.005	<0.01	19.90
30Ni	0.06	0.24	0.64	0.002	0.005	<0.01	29.85
50Ni	0.07	0.22	0.64	0.001	0.003	<0.01	49.77

昭和 51 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 7 月 30 日受付 (Received July 30, 1980)

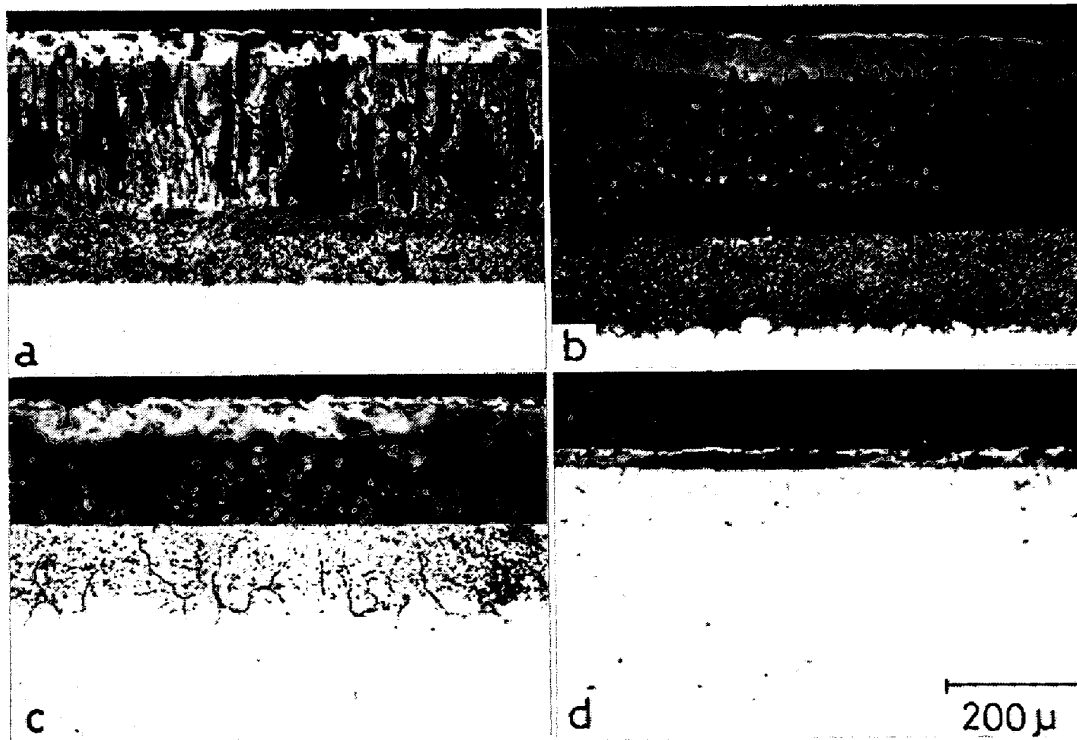
* 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagasuhondori Amagasaki 660)

*² 住友金属工業(株)中央技術研究所 理博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

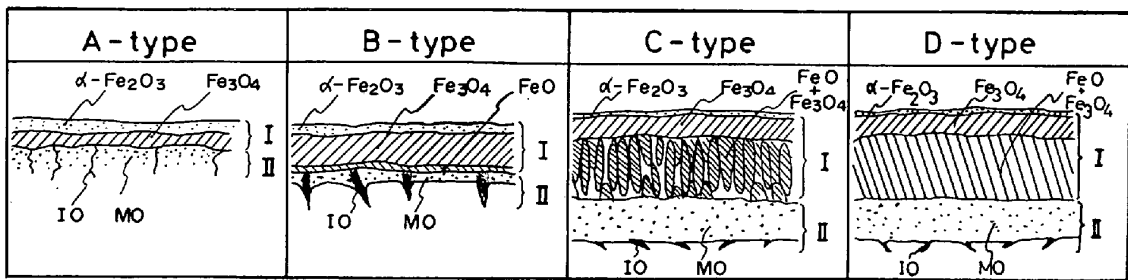
*³ 元住友金属工業(株)中央技術研究所 (Formerly Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)



a : Fe-5%Ni(C-type scale), b : Fe-15%Ni(B-type scale), c : Fe-20%Ni(A-type scale), d : Fe-50%Ni(A-type scale)
 Photo. 1. Cross sections of Fe-Ni alloys oxidized in air at 1000°C for 60min.

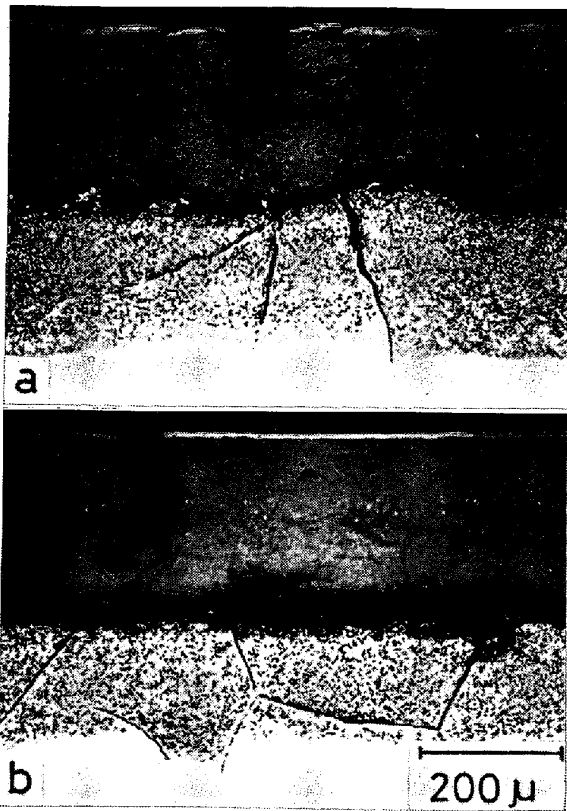


a : Fe-5%Ni (C-type scale), b : Fe-15%Ni(C-type scale), c : Fe-30%Ni(C-type scale), d : Fe-50%Ni(A-type scale)
 Photo. 2. Cross sections of Fe-Ni alloys oxidized in air at 1100°C for 60 min.



I : External scale , II : Subscale
 IO : Intergranular oxidation , MO : Metal/Oxide mixed zone

Fig. 1. Schematic illustration of the scales of Fe-Ni alloys oxidized in air at 800~1 300°C.



a : Fe20%Ni(D-type scale), b : Fe-30%Ni(D-type scale)
 Photo. 3. Cross sections of Fe-Ni alloys oxidized in air at 1 300°C for 15 min.

属/酸化物混合層の形態を SEM で観察した。

3. 実験結果

3.1 表層スケールの構造

Fe に Ni が添加されると酸化が進行しにくくなり^{1)~14)}, スケール中の FeO は生成しにくくなる⁵⁾⁷⁾⁸⁾ことが知られている。そこで FeO の生成挙動に着目して表層スケールの構造を調べた。本実験に用いた Ni 合金に生成したスケールの代表的なマイクロ組織を Photo. 1~3 に示す。FeO 生成の有無, FeO が生成する場合にはその形態に着目することによつて, Photo. 1~3 に示すよ

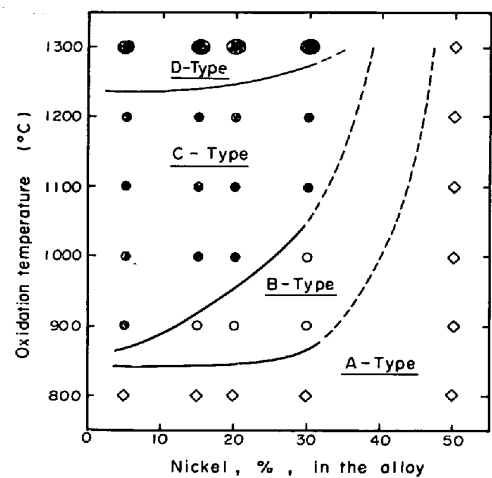


Fig. 2. Classification diagram of scales of Fe-Ni alloys oxidized in air at 800~1 300°C for 120 min.

うにスケールの構造を4種のタイプに分類することができた。4種のスケールを図式的に示すと Fig. 1 のようになった。Fig. 1 においてAタイプは α -Fe₂O₃, Fe₃O₄ から構成されている比較的薄いスケールである。Bタイプは FeO がわずかに生成したスケールである。FeO が図に示すように層状に生成する場合のほか, 断続的に生成する場合も認められたが, このようなスケールも B タイプとした。Cタイプは FeO が棒状に厚く成長したスケール, Dタイプは FeO が比較的緻密な層状に厚く成長したスケールである。

表層スケールの構造と酸化温度, 酸化時間との関係を調べた。120 min 酸化した場合にそれぞれの合金に生成したスケールをタイプ別に分類すると Fig. 2 のようになる。800°C で酸化した場合には, いずれの合金でもスケールはAタイプであつた。また 50%Ni 合金では 800~1 300°C においてAタイプのスケールが生成した。5~30%Ni 合金においては, 温度が高くなるにつれて A から D へとスケールの構造が変化した。Fig. 2 は 120 min 酸化したスケールについての分類結果であるが, 1 000,

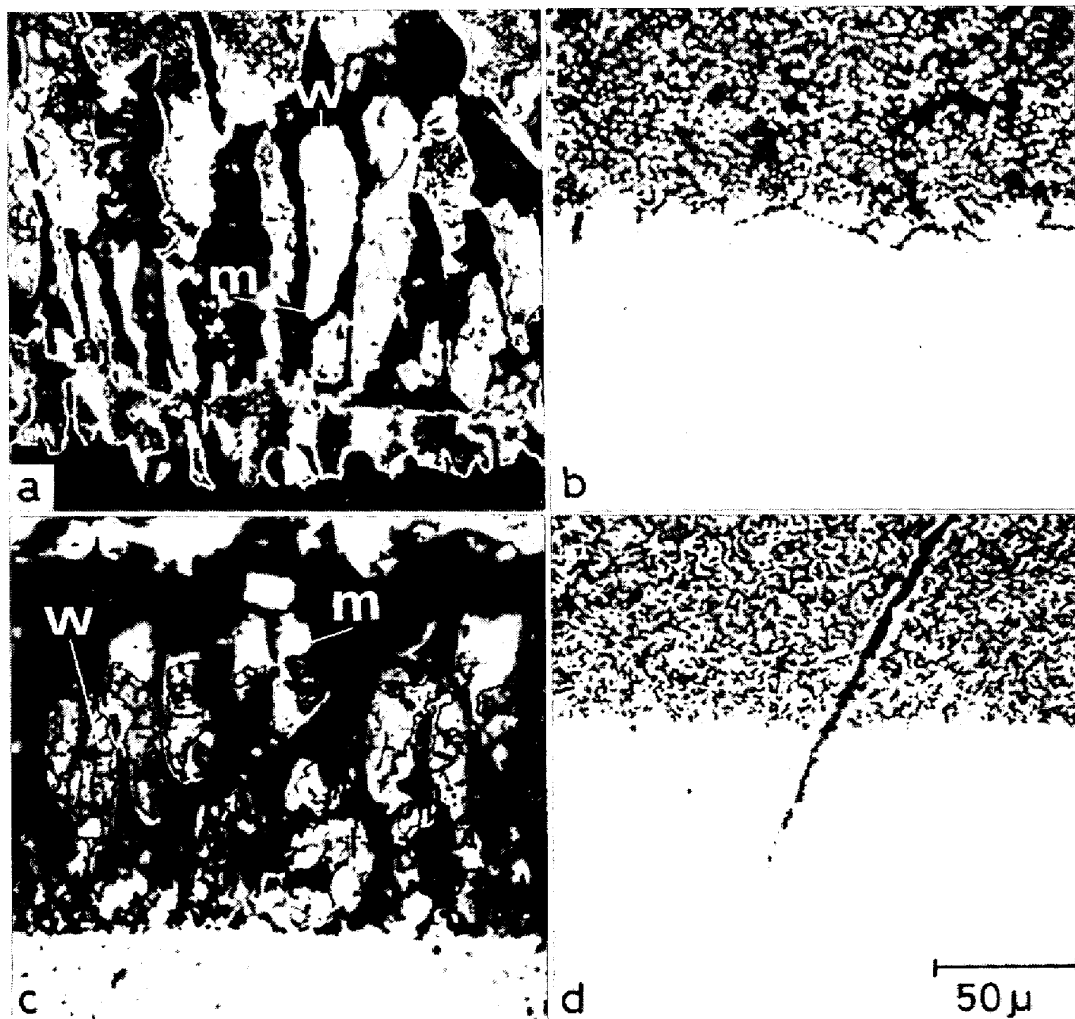
1100°C において短時間の酸化で生成したスケールでは Fig. 2 に示したタイプとは異なり、Bタイプのスケールとなる場合があつた。例えば 20%Ni 合金を 1000°C で酸化したときおよび 30%Ni 合金を 1100°C で酸化したときには、15, 30 min の酸化では両者とも B タイプのスケールであつた。しかし 60 min の酸化ではスケールは両者とも Cタイプとなつていた。

4種のスケールのうち、Cタイプのスケールでは Photo. 2-a, b, c に典型的な例を示すように、FeO の成長形態に特徴がある。FeO層部分の高倍率写真を Photo. 4 に示すが、FeO は試料表面に対し垂直方向に伸びた棒状となつている。それぞれの棒状 FeO の周りには、 Fe_3O_4 が層状に生成していた。この Fe_3O_4 はポア中の雰囲気により FeO が酸化されて生成したものであり、このことはポアがマイクロ試料作製時などで二次的に生じたものでないことを示す。なお Fe_3O_4 は棒状 FeO 中にも微細な粒子として認められるが、これらは FeO か

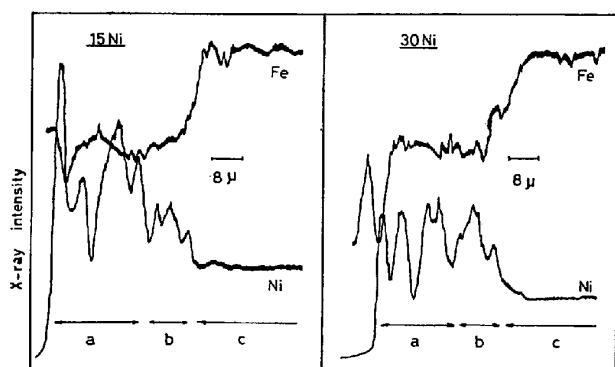
ら冷却時に析出したものである。FeO のこのような成長形態は、それぞれの棒状 FeO が互いに接することなく独立に成長したことを示している。FeO が接している金属/酸化物混合層からの Fe イオンの供給が、表層スケール/混合層の界面において、二次元的に不均一であるためにこのような形態で FeO が成長したものと考えられる。1300°C での酸化では FeO は通常の層状に成長したが、これは温度の上昇とともに Fe イオンの供給が均一化したためと考えられる。

3.2 サブスケールの構造

サブスケールは従来の知見¹¹⁻¹⁴⁾に一致して粒界酸化部と金属/酸化物混合層から構成されていた。酸化の進行とともにまず前者が生じ、次に後者の生じることが認められた。800 および 900°C での酸化の初期 (15 min 酸化後) では、粒界酸化だけが起つている状況を観察することができた。しかし 1000°C 以上では、15 min の酸化時点で両者が共存しており、金属/酸化物混合層の



a, b : Fe-15%Ni, c, d : Fe-30%Ni, w : FeO, m : Fe_3O_4
Photo. 4. Cross sections of Fe-Ni alloys oxidized in air at 1100°C for 60 min.
(large magnification)



a : metal/oxide mixed zone, b : intergranular oxidation zone
c : alloy

Fig. 3. Concentration profiles across the subscales of Fe-15%Ni and Fe-30%Ni alloy oxidized at 1000°C for 60 min in air.

生成時期は、高温ほど早くなっていた。

金属/酸化物混合層中の金属部分の占める割合は Photo. 1~3 からわかるように、高 Ni 合金ほど大きくなっていた。しかし混合層内における金属部分の大きさは、いずれの合金でも全層にわたってほぼ同じ程度であった。この金属部分では母材中に比べ Ni% の高いことが多くの研究^{2)4)5)7)~10)}で認められている。5~50%Ni合金を乾いた酸素中において 1000°C で酸化した場合には、いずれの合金においても Ni は 70~90% まで富化することが報告⁶⁾されている。本実験で行った EPMA 分析の例を Fig. 3 に示すが、金属部分では Ni% が母材中よりも著しく高くなっている。金属部分は精度よく分析できるほど十分大きくないので正確なことはいえないが、母材の 2~4 倍になっていることが認められた。金属部分の Ni% は、Fig. 3 の 15%Ni 合金の例に示すように、混合層内において局所的に高い部分もあるが、

合金の種類が異なっても大きな差はなく 40~70% であつた。また混合層中でも、表面側ほど Ni% が高くなるということは特に認められなかつた。このような金属部分の Ni 富化挙動と前述のミクロ的な特徴から、金属部分は混合層/合金界面の混合層側のごくせまい領域で生成し、その後酸化が進行しても金属部分における Fe の選択的酸化はあまり進行しないことがわかつた。

金属/酸化物混合層中における酸化物の占める割合は、上述の金属部分とは逆に、合金の Ni% が高くなるにつれて減少した。混合層中の酸化物の種類は、ほとんどの合金において表層スケールの最内部に生成する酸化物に一致した。すなわち表層スケールが A タイプのときには、おもに Fe_3O_4 であり、B タイプのときには FeO と Fe_3O_4 が共存していた。C および D タイプのときには、ほとんどが FeO であつたが Fe_3O_4 がわずかに共存した。またすべての合金において 1000°C 以上になると、わずかではあるが、シリケートが生成していた。

金属/酸化物混合層は Photo. 4-b, d に示すように金属部分と酸化物とが入り組んだ複雑な構造となつている。この構造をさらに明らかにするために表層スケールを機械的に剝離し、その後 10% 塩酸水溶液で溶かし、混合層の表層スケール側界面の状況を SEM で観察した。一例として 1100°C で 60 min 酸化した Fe-20%Ni 合金の状況を Photo. 5 に示す。界面には酸化物が溶けることによつて生成した直径 5~10 μ の穴が多数認められる。ミクロ組織からわかつた断面の状況と SEM 観察からわかつた界面の状況をあわせて考えると、混合層は金属中に多数の酸化物が曲りくねつたトンネル状に侵入した状態にあると推定された。

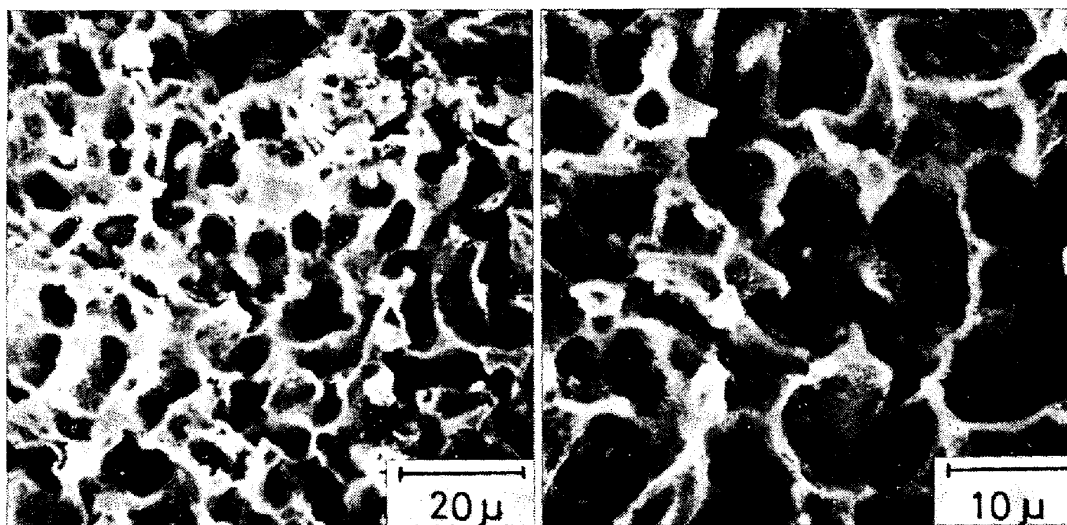


Photo. 5. Scanning electron micrographs of the interface of metal/oxide mixed zone after the removal of the external oxide layer by pickling for an Fe-20%Ni alloy oxidized at 1100°C for 60 min in air.

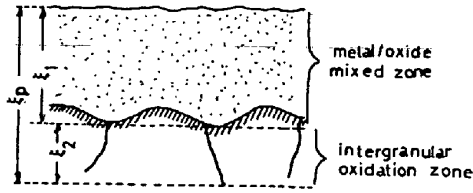


Fig. 4. Schematic illustration for the measurement of the thickness of metal/oxide mixed zone (ξ_1), intergranular oxidation zone (ξ_2) and total subscale (ξ_p).

3.3 サブスケールの成長速度

サブスケール各部の厚さを Fig. 4 に示すように定義した. すなわち金属/酸化物混合層の厚さを ξ_1 , 粒界酸化部のみからなる部分の厚さを ξ_2 とし, 全体の厚さを $\xi_p (= \xi_1 + \xi_2)$ とした. まずそれぞれの試料について ξ_p , ξ_1 をマイクロ写真から測定した. 深く侵入している 3~5 個所の粒界酸化部の先端から, 混合層/表層スケール界面までの垂直方向の距離を測り, その平均値をもつて ξ_p とした. 上記界面は Photo. 1~3 に示すように比較的滑らかであり, またとびぬけて深く侵入している粒界酸化部もなかつたので, ξ_p の測定値にはばらつきは少なかつた. 混合層/合金界面は, 例えば Photo. 1-b, c のように, 同一試料内においても凹凸の大きい場合があつた. そこで ξ_1 の測定においては, 合金中に深く侵入している部分を 3~5 個所選んでその部分の ξ_1 を測り, これらの平均値をその試料の ξ_1 とした. このようにした場合, 測定値のばらつきは少なかつた.

以上のようにして測定した ξ_p , ξ_1 を保持時間の平方根に対してプロットするとほぼ一直線上にのり, ξ_p , ξ_1 は放物線則に従って成長することがわかつた. 例として Fig. 5 に 15%Ni 合金と 30%Ni 合金の ξ_p の時間依存性を示す. 本実験においては, 所定の温度まで昇温するのに約 10~15 min を要しており, 酸化時間の測定を開始した時点においては, 温度にもよるが酸化がかな

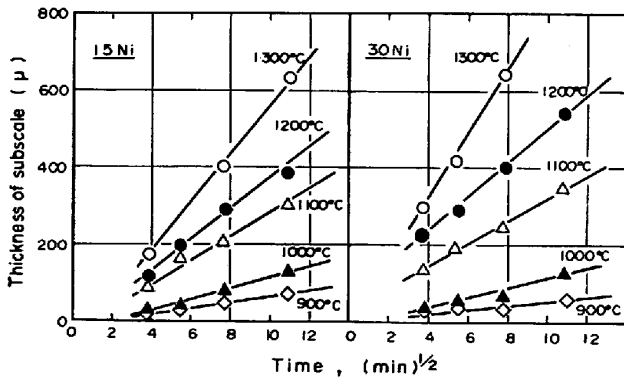


Fig. 5. Subscale thickness ξ_p , vs. time in parabolic form for Fe-Ni alloys oxidized in air at 900 ~1300°C.

り進行している. またよく知られているように^{1)~14)}, ある潜伏期を経過した後にサブスケールの成長が始まる場合もあつた. このため, Fig. 5 に示すように, それぞれの直線は原点を通るとは限らない. しかし, ここで求めたいのは直線の勾配であるので直線を $\xi_p = \sqrt{K \cdot t} \pm \text{const.}$ と仮定し, 最小二乗法で決定した. ξ_p , ξ_1 に対応する直線の勾配からそれぞれの成長速度定数 K_p , K_1 を求め, $K_p - K_1$ から, ξ_2 の成長速度定数 K_2 を求めた.

以上のようにして求めた K_1 , K_2 , K_p をアレニウスプロットすると Fig. 6, 7, 8 のようになった. 図に示した直線は, 最小二乗法により決定した. これらの図から, 金属/酸化物混合層および粒界酸化部の成長は, 15

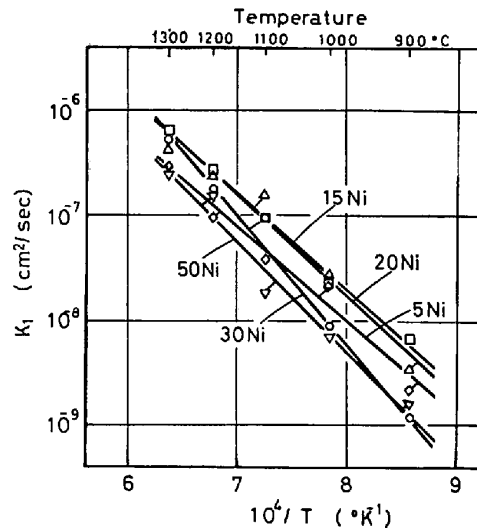


Fig. 6. Parabolic rate constant K_1 of metal/oxide zone vs. reciprocal temperature for Fe-Ni alloys.

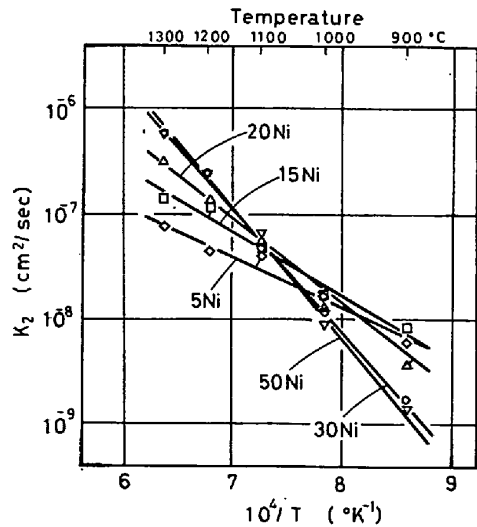


Fig. 7. Parabolic rate constant, K_2 of the intergranular oxidation zone vs. reciprocal temperature for Fe-Ni alloys.

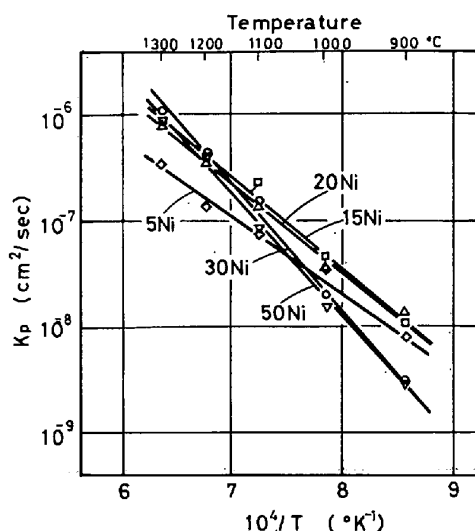


Fig. 8. Parabolic rate constant, K_p , of the sub-scale vs. reciprocal temperature for Fe-Ni alloys.

%Ni 合金と 20%Ni 合金および 30%Ni 合金と 50%Ni 合金とがそれぞれよく似た挙動を示すことがわかる。合金間で K_1 , K_2 , K_p の大きさを比較すると, K_1 は低温側では 15%Ni \approx 20%Ni $>$ 5%Ni $>$ 30%Ni \approx 50% の順であるが, 高温側では 15%Ni \approx 20%Ni $>$ 30%Ni $>$ 5%Ni \geq 50%Ni となつている。 K_2 は低温側では 15%Ni \approx 5%Ni \geq 20%Ni $>$ 30%Ni \approx 50%Ni であり, 高温側では 50%Ni \approx 30%Ni $>$ 20%Ni $>$ 15%Ni $>$ 5%Ni となつている。 K_p は低温側では 15%Ni \approx 20%Ni $>$ 5%Ni $>$ 30%Ni \approx 50% であり, 高温側では 30%Ni \approx 50%Ni \approx 15%Ni \approx 20%Ni $>$ 5%Ni である。

4. 考 察

4.1 表層スケールとサブスケールの成長機構

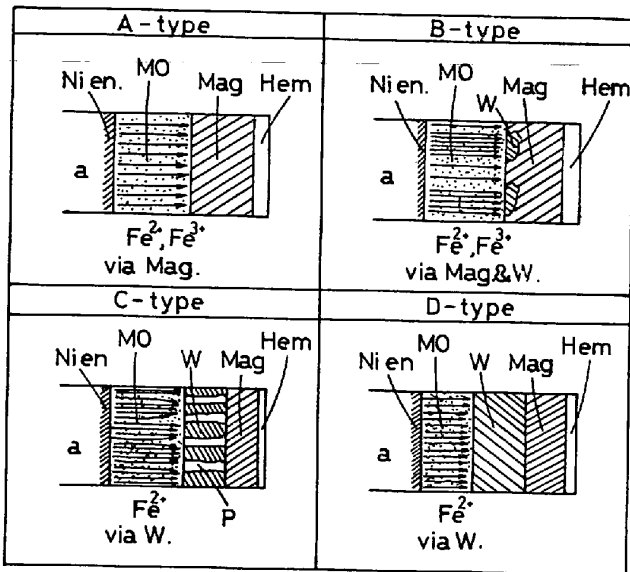
酸化後の Fe-Ni 合金の断面を観察すると, Fig. 1 に示すように合金/金属-酸化物混合層/表層スケールの順となつている。そして混合層および表層スケールの両者とも時間の経過とともに成長している。このような成長がどのようにして進行するのか以下に考察する。

表層スケール中に生成する酸化物は, FeO, Fe₃O₄, α -Fe₂O₃ である。これらはよく知られているように Fe イオンの拡散過程を律速段階として成長すると考えられるが, Fe-Ni 合金の場合, 混合層が表層スケールと合金の間に介在するため, Fe イオンの生成場所についてははっきりしていない。そこでまず混合層について成長機構を考える。

混合層は内部酸化が著しく進行したかのようなマイクロ組織を呈するため, しばしば“内部酸化ゾーン”と記述されることがある。内部酸化は表面から浸透した酸素に

より金属内部に酸化物が析出する現象であるが, Fe から FeO が生成するときには容積が 1.78 倍になることを考えると, Photo. 4-b, d に示すような酸化物の占める比率の高い混合層が内部酸化だけによつて成長するとは考えにくい。混合層が成長するためには余分な Fe を系外へ運び出すことが不可欠である。この Fe の輸送経路としては混合層中の金属部分と酸化物の二通りが考えられる。しかし, γ -Fe¹⁵⁾, Ni¹⁶⁾, FeO¹⁷⁾, Fe₃O₄¹⁷⁾ 中の Fe の拡散係数を比較すると, 例えば 1000°C ではそれぞれ 9.52×10^{-13} , 7.96×10^{-13} , 9.0×10^{-7} , 1.73×10^{-9} (cm²/s) であり, 拡散係数から比較する限り, 金属部分よりも酸化物を經由する方が Fe の輸送は行われやすい。このことから, 混合層内において Fe イオンが生成し, 酸化物を通じて表層スケールへの拡散が進行すると考えられる。ところで混合層内では Photo. 4-b, d に示すように金属部分の占める比率はどこでもほぼ一定である。また金属部分の Ni% もほぼ一定である。このことは金属部分が混合層/合金の界面で生成し, その後時間が経過しても組成や比率が変化しないことを示している。Fe イオンの大部分はこの金属部分の生成時に生じると考えられる。合金/混合層の界面では Photo. 1 および Photo. 4-b, d に示すように, 合金の結晶粒界に沿つて酸化が著しく進行していることに加えて個々の結晶粒との界面でも粒界部のように深くはないが, 酸化物が細い線状に多数浸入していることが認められる。このような場所で Fe イオンが生成し, それが混合層中の酸化物を通つて表層スケールへ拡散することにより混合層の成長が進行すると考えられる。Fe イオンの輸送が酸化物中の拡散により行われるためには, 混合層内において酸化物は連続していることが必要であるが, この前提は前述したように十分に満足されていると考えられる。

以上述べたように混合層/合金の界面では, 合金の粒内へ酸化物が浸入し, それによつて混合層の金属部分が形成される。このような局所的な酸化は界面近傍の合金表面に, Fig. 3 に示すような Ni 富化層が形成されることが原因であると考えられる。TOMLINSON と MENZIES¹⁰⁾ は Ni 富化層に大量に酸素が固溶し, それが内部へ拡散して FeO 粒子を析出させ, その FeO が成長することによつて表層スケールに続く酸化物とつながり, このくり返して酸化物が合金中へ局所的に浸入し金属/酸化物混合層が成長するという機構を提案している。しかし, 本実験の場合 Photo. 4-b, d などを見ても, 内部酸化により生成した FeO とは関係なく, 酸化物の局所的な浸入が起こつており, Ni 富化層内でも例えば亜粒界など



a : alloy, MO : metal/oxide mixed zone, W : FeO, Mag : Fe₃O₄, Hem : Fe₂O₃, P : pore, Nien : Ni enriched zone

Fig. 9. Schematic illustration of the oxidation mechanism of Fe-Ni alloy.

の格子欠陥が多く Fe の拡散が容易な場所で局部的に酸化が進行したと考えられる。合金の結晶粒界では特に著しく局部酸化が進行しているが、これは粒界では Fe の拡散がきわめて容易なためであり、混合層/合金の界面においても粒界と同様の機構で、Fe の拡散が容易な場所で酸化が局部的に進行すると考えられる。

金属/酸化物混合層の成長機構を上述のように考えると、表層スケールは混合層中の酸化物と連続していると考えられ、その成長機構は Fig. 9 のようにまとめられる。混合層中の酸化物が Fe₃O₄ であるときには、表層スケールとしては Fe₃O₄ と α-Fe₂O₃ だけしか生成せず A タイプとなり、混合層中に FeO が生成し始め、表層スケールへの Fe²⁺ の供給が多くなると B, C, D タイプへ変化すると考えられる。50%Ni 合金では Fig. 2 に示すように実験したすべての温度で、表層スケール中に FeO は生成しなかつたが、これは母材中の Fe がもともと少なく混合層中においても FeO が生成しにくいためである。B タイプのスケールにおいて FeO が局部的に生成することと、C タイプのスケールにおいて FeO が棒状に成長することは、混合層中の Fe²⁺ の拡散が不均一に進行することを示している。混合層中の酸化物は、合金中にトンネル状に入り込んでいることを前述したが、その出口が表層スケールへつながっているため、上述のような不均一な FeO の生成、成長が起こると考えられる。1300°C で酸化したときには混合層中の酸化物の比率が増大し、FeO は通常認められるように層状に成長するものと考えられる。

ところで Fig. 2 からわかるように、5~30%Ni 合金

では、900°C 以上で酸化しないと FeO は生成しない。このように FeO が高温でないと生成しにくいことは、多くの研究⁹⁾⁷⁾⁸⁾において認められており、その機構として次の2つが提案されている

(1) Fe の選択的酸化により Ni 富化層が混合層に接する合金表面に形成され、そこでは Fe の活量が低下するため、FeO が生成しにくくなる¹²⁾。(2) 例えば 800°C では約 2%、1000°C では約 4% と FeO 中への NiO の固溶限が小さいので、酸化により NiO が少量でも生成すると、 $3\text{FeO} + \text{NiO} \text{ dissolved in FeO} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Ni}$ の反応により FeO が消費され、安定に存在できなくなる⁹⁾¹⁰⁾。これら2つの機構のうち、(2)では FeO の生成と成長が 900°C 以上で容易に進行することは説明しにくいので、本実験結果を説明するには(1)の方が適切と考えられる。すなわち低温では Ni 富化層が Fe イオンの拡散を妨げるため Fe₃O₄ だけしか生成しないが、高温になつて前述のように局部的な酸化が進行するようになるとこの Ni 富化層は混合層中に包含されて金属部分となり、Fe²⁺ の生成が活発化して FeO の生成が始まると考えられる。Ni 富化層中には大量の酸素が固溶し得ることを期待し、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{FeO} + \text{O}$ (in the alloy) の反応により酸素の溶解が起こる際に FeO が生成するという機構⁹⁾¹⁰⁾も提案され、このようにして生成した FeO の周囲では著しく内部酸化が進行すると報告⁹⁾¹⁰⁾されている。本実験においても、B タイプのスケール中に局部的に生成した FeO が認められるが、そこでは著しい内部酸化は認められない。したがって本実験の場合、FeO はこのような酸素の固溶に伴つて生成したのではなく、前述した Fig. 9 に示す機構によつて生成したものと考えられる。

4.2 サブスケールの成長速度

金属/酸化物混合層と表層スケールの界面は近似的に、酸化前の合金表面であると考えられる。前述のように、表層スケールはサブスケール中から Fe イオンが移動することによつて成長するといえよう。このように考えると、サブスケールの厚さは、表層スケールの厚さと密接に関係していることになる。サブスケール中の金属部分の Ni% は合金によらずほぼ一定であるので、合金の Ni% が高いほど Fe の選択的酸化により金属部分の Ni% は早期に一定値に到達しやすい。したがって表層スケールの生成量が同じであれば、Ni% の高い合金ほどサブスケールは厚くなることになる。しかし一方、Ni% が高い合金ほど、Fe イオンの拡散が容易な FeO が生成しにくいので、酸化は進行しにくいはずである。以上の2つの要因が関係するので、Fig. 6~8 に示したよう

に合金によつて異なつたサブスケールの成長速度を示すと考えられる。

Fe-Ni 合金を大気中で酸化したとき、酸化は放物線則に従つて進行することが知られている^{5)~8)11)}。本実験においても、サブスケールの成長は放物線則に従うことが認められた。このことは、成長の律速段階が酸化物を通じて行われる Fe イオンの拡散であることを示唆し、酸化物が FeO, Fe₃O₄ のいずれであるかがサブスケールの成長に大きく影響すると考えられる。Fig. 6~8 に示すように K_1 , K_2 , K_p の温度依存性は 15%Ni 合金と 20%Ni 合金および 30%Ni 合金と 50%Ni 合金とがそれぞれよく似た挙動を示すが、これは混合層内の酸化物相がよく似ているためと考えられる。

さて、金属/酸化物混合層の成長速度定数 K_1 は Fig. 6 に示すように、合金の Ni% の順にはならんでいない。このことは、前述したように、単位酸化量当たり生成するサブスケールの厚さが異なることと、混合層内の酸化物の種類が異なることの 2 つの要因によつて説明できる。すなわち、30%Ni 合金と 50%Ni 合金では、Fe イオンの拡散が容易な FeO が低温では生成しないため、低温では混合層の発達がおくれるが、高温になると混合層内に FeO が生成し始めるため成長速度は低 Ni 合金に近づくと考えられる。前述した 2 つの要因のバランスのよい 15%Ni 合金と 20%Ni 合金は、いずれの温度でも最も速く混合層が発達するものと考えられる。

粒界酸化部の成長速度定数 K_2 についても同様に説明できる。すなわち K_2 は Fig. 7 に示すように、高温では Ni% の高い合金ほど大きくなつていく。これは高温では 50%Ni 合金でも FeO が生成し始めるので、高 Ni 合金と低 Ni 合金とで Fe イオンの拡散の差が少なくなるため、単位酸化量当たりのサブスケールが厚くなる高 Ni 合金ほど、 K_2 が大きくなるものと考えられる。

5. 結 言

Ni を 5~50% 含有する 5 種の Fe-Ni 合金について、大気中における酸化挙動を調べた。それぞれの合金を 800~1300°C において 15~120 min 酸化した場合、表面に Fe の酸化物が層状に成長するとともに、内部には金属/酸化物混合層および粒界酸化部からなるサブスケールが成長した。それぞれの合金について表層スケールとサブスケールの状況を観察し、次の結果を得た。

(1) 表層スケール

(i) 800°C ではすべての合金において、また 50%Ni 合金ではすべての温度において、 α -Fe₂O₃, Fe₃O₄ からなる層状スケールが生成した。(ii) 5~30%Ni 合金を

900°C 以上で酸化した場合、上記酸化物のほかに FeO が生成した。FeO は表層スケールの最内部に生成し、1200°C 以下では棒状に成長することが認められた。(iii) 棒状 FeO の間にはポアが介在し、それぞれの棒状 FeO を隔離していた。(iv) FeO が棒状に成長するのは、表層スケールに接するサブスケールからの Fe イオンの供給が平面的に不均一に行われるためと考えられた。(v) 合金の Ni% が高くなるほど、FeO は生成しにくく、表層スケールも薄い。

(2) サブスケール

(i) 金属/酸化物混合層中の金属部分では Ni 富化が生じており、合金の種類によらず約 40~70%Ni となつていた。(ii) 金属部分と共存する酸化物の種類は、表層スケールの最内部に生成する酸化物にほぼ一致した。(iii) 混合層では金属と酸化物が複雑な形態で共存するが、この中の酸化物は連続しており、混合層の最内部まで達していると考えられた。(iv) サブスケールの成長は放物線則に従つており、このことから、Fe イオンの拡散が成長の律速段階であると推論された。(v) サブスケール成長速度におよぼす合金の Ni% の影響はサブスケール内に生成する酸化物の種類と、単位酸化量当たり生成するサブスケールの厚さを考慮することにより説明することができる。

おわりに、本研究の発表を許可された住友金属工業(株)取締役、中央技術研究所所長西岡邦夫博士ならびに同研究所、副所長邦武立郎博士に感謝いたします。またいろいろな御助言と御指導をいただいた研究所次長寺崎富久長博士に感謝いたします。

文 献

- 1) R. T. FOLEY: J. Electrochem. Soc, 109(1962), p. 1202
- 2) I. A. MENZIES and W. J. TOMLINSON: JISI (1966) 12, p. 1239
- 3) L. A. MORRIS and W. W. SMELTZER: Acta. Met., 15 (1967), p. 1591
- 4) I. A. MENZIES and W. J. TOMLINSON: Brit. Corros. J., 2 (1967), p. 235
- 5) G. L. WULF, J. J. CARTER, and G. P. WALLWORTH: Corros. Sci, 9 (1969), p. 689
- 6) G. G. BROWN and K. G. WOLD: JISI (1969), p. 1457
- 7) I. A. MENZIES and J. LUBKIEWIEZ: J. Electrochem. Soc., 117 (1970), p. 1539
- 8) I. A. MENZIES and J. LUBKIEWIEZ: Oxid. Metals, 3 (1971), p. 41
- 9) W. J. TOMLINSON and I. A. MENZIES: Oxid. Metals, 12 (1978), p. 215
- 10) W. J. TOMLINSON and I. A. MENZIES: J. Electrochem. Soc, 125 (1978), p. 279

-
- 11) J. BENARD and J. MOREAU: *Rev Mét*, 47 (1950), p. 317
 - 12) E. BRAUNS, A. RAHMEL, and H. CHRISTMANN: *Arch Eisenhüttenw.*, 30 (1959), p. 553
 - 13) A. D. DALVI and W. W. SMELTZER: *J. Electrochem Soc.*, 117 (1970), p. 1431
 - 14) K. HAUFFE: *Oxidation of Metals*, (1965), p. 310 [Plenum Press, New York]
 - 15) C. E. BIRCHENALL and R. F. MEHL: *Trans. AIME*, 188 (1950), p. 144
 - 16) R. H. MOORE: *Trans. AIME*, 233 (1965), p. 1064
 - 17) L. HIMMEL, R. F. MEHL, and C. E. BIRCHENALL: *J. Metals*, 5 (1953), p. 827
-