

## 論 文

## Fe-Ni 合金中の酸素の浸透性

松野 二三朗\*・錦田 俊一\*<sup>2</sup>

## Permeability of Oxygen in Fe-Ni Alloy

Fumio MATSUNO and Shunichi NISHIKIDA

## Synopsis:

Si-killed steel and five kinds of Fe-5~50%Ni alloys containing small amounts of Mn and Si were internally oxidized in the temperature range between 1000° and 1300°C, and the permeability of oxygen through the alloys were studied. The results obtained were as follows:

(1) In the temperature range lower than about 1100°C, both the intergranular permeation and the transgranular permeation of oxygen progressed. The rate of the former was larger than that of the latter.

(2) At 1000°C, the rate of the intergranular permeation in the Si-killed steel was smaller than the rates in 5, 15 and 20%Ni alloys. Among the alloys, the permeation rates decreased with increasing the Ni content.

(3) In the temperature range higher than about 1100°C, the transgranular permeation was predominant. The permeation rate in the Si-killed steel was larger than the rates in the Fe-Ni alloys. Among the alloys, the permeation rates decreased with increasing the Ni content.

## 1. 緒 言

Fe-Ni 合金を高温で酸化すると表面には酸化鉄が層状に成長し、その内部には金属/酸化物混合部と粒界酸化部からなるサブスケールが成長する<sup>1)2)3)</sup>。このサブスケールの成長機構として著者ら<sup>1)</sup>は次の考え方を提案した。すなわち Fe の選択的酸化によつて合金の表面部に生成する Ni 富化層は合金中の Fe の拡散を妨げるため、酸化は全体的に進行しにくくなるが、Ni 富化層内でも粒界、亜粒界、転位などでは Fe の拡散が容易であり、そのような場所で局部的に酸化が進行するため Ni 富化層の破壊が起こりサブスケールが成長するという考え方である。しかし、Ni 富化層では酸素の固溶限の増大が期待されるとし、そのため内部酸化が促進され、内部酸化物が成長肥大することによつて Ni 富化層が破壊され、表層スケールへとつながり、このくり返しでサブスケールが成長していくという機構も提案されている<sup>2)3)</sup>。この考え方によると、Fe-Ni 合金では Ni 量が多くなるほど、酸素の浸透性 (permeability) が増大することになる。

ところで Fe<sup>4)~7)</sup> および Ni<sup>8)~14)</sup> への酸素の浸透性については、内部酸化挙動の検討によつて明らかにされているが、Fe-Ni 合金については検討が少なく、十分解明されているとはいえない。そこで本研究では、少量の Mn, Si を含有し、Ni を 5~50% とした 5 種の Fe-Ni 合金について、Ni を含有しない Si キルド鋼と比較しつつ、1000°~1300°C における酸素の浸透挙動を調べた。また、酸素の浸透速度を前報<sup>1)</sup>で報告したサブスケールの成長速度と比較し、サブスケールの成長機構を考察した。

## 2. 供試材および実験方法

供試材は Si キルド鋼および前報<sup>1)</sup>で使用した Ni 濃度の異なる 5 種の Fe-Ni 合金である。Si キルド鋼はホットストリップミルで圧延された熱延鋼板であり、Fe-Ni 合金と比較するために用いた。Fe-Ni 合金は約 15 kg のインゴットから約 20×20 mm の断面を有する角材に鍛伸したものである。Table 1 に各供試材の化学組成を示す。内部酸化は、溶媒となる元素よりも酸素との親和力が大きい元素すなわち本供試材においては Mn, Si の

昭和 51 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 3 月 2 日受付 (Received Mar. 2, 1981)

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

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

Table 1. Chemical compositions of Si-killed steel and Fe-Ni alloys. (wt%)

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni
Si-killed steel	0.06	0.20	0.60	0.015	0.020	<0.01	—
5Ni	0.06	0.23	0.64	0.002	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

酸化物が金属中に析出する現象であるので、Table 1に示すように Mn, Si の濃度は一定にそろえた。それぞれから約  $5 \times 5 \times 3$  mm の鋼片を切り出し試験片とした。試験片の表面を 320 メッシュまでの SiC 研磨紙で順次研磨し、石油ベンジンで洗浄した。

金属を内部酸化させる方法としては、(1) 溶媒となつている金属が酸化されないように酸素ポテンシャルを調整した雰囲気 (例えば  $H_2-H_2O$  ガス) 中で加熱する<sup>4)5)7)</sup>。(2) 溶媒となつている金属の酸化物のうち最も解離酸素圧の低い酸化物とともに加熱する<sup>8)9)</sup>。の二つの方法が知られている。本実験においては、(2)の方法で内部酸化を行つた。すなわち、Fe と Ni の酸化物のうち FeO (wüstite) が最も解離酸素圧が低いので、試験片を FeO 粉末と共存させて所定の温度に加熱し内部酸化を行つた。

実験に用いた FeO は次の手順により作製した。まず  $Fe_3O_4$  試薬と還元鉄粉とをモル比が 1:1 になるよう秤量後よく混合し、次に内径 20 mm, 高さ 25 mm の炭素鋼製の容器に入れ密閉する。それを  $900^\circ C$  に 180 min 保持し水冷する。このようにして作製した FeO 粉末を

X線回折で調べると、大部分は FeO であるが  $\alpha$ -Fe がごく少量だけ混入していることがわかつた。原料である  $Fe_3O_4$  は検出されなかつた。wüstite は  $Fe_{1-x}O$  と記されるように、化学量論的組成よりも Fe が不足しているので、加熱時に  $Fe_3O_4 + Fe \rightarrow 4(Fe_{1-x}O + xFe)$  の反応で wüstite と  $\alpha$ -Fe の混合物へ変わつたと考えられる。しかし混入している Fe 粒子はわずかであるため、実験には上記の方法で作製した FeO 粉末をそのまま用いた。

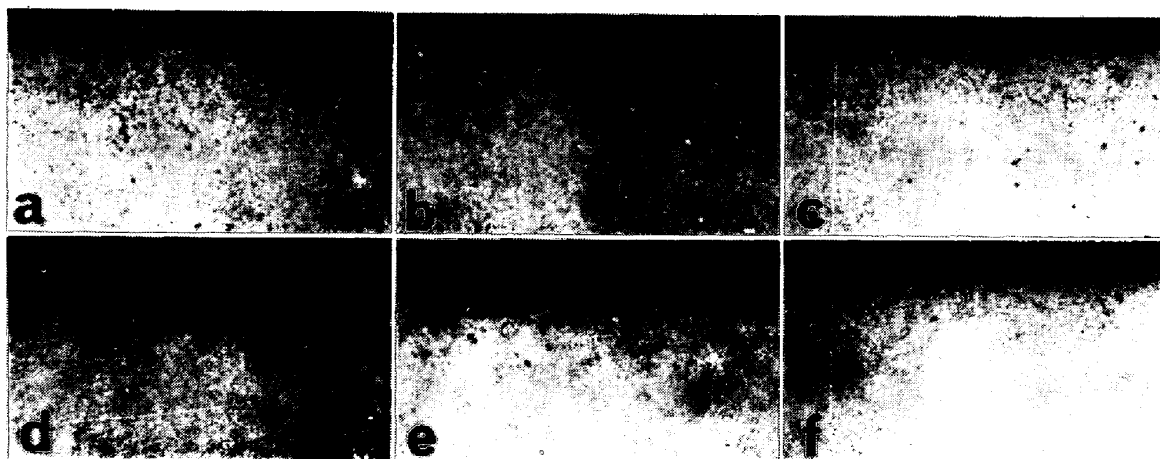
前述の炭素鋼容器中に FeO 粉末、試験片、FeO 粉末という順にそれぞれの供試材の試験片を入れ密閉した。それを所定の温度に昇温した電気炉中に挿入し加熱した。挿入時に炉温はいつたん  $200 \sim 300^\circ C$  だけ低下したが、10~15 min 後には所定の温度まで回復した。その時点から所定の時間保持した後、水冷した。炉温は Pt/Pt-13%Rh 熱電対で測定し、市販の制御装置を用いて  $\pm 5^\circ C$  に制御した。加熱温度は  $1000^\circ$ ,  $1100^\circ$ ,  $1200^\circ$ ,  $1300^\circ C$  であり、保持時間は 15, 30, 60, 120 min とした。

熱処理終了後、容器を切断して試験片を取り出しマイクロ観察による内部酸化の状況から、試験片への酸素の浸透挙動を調べた。

### 3. 実験結果

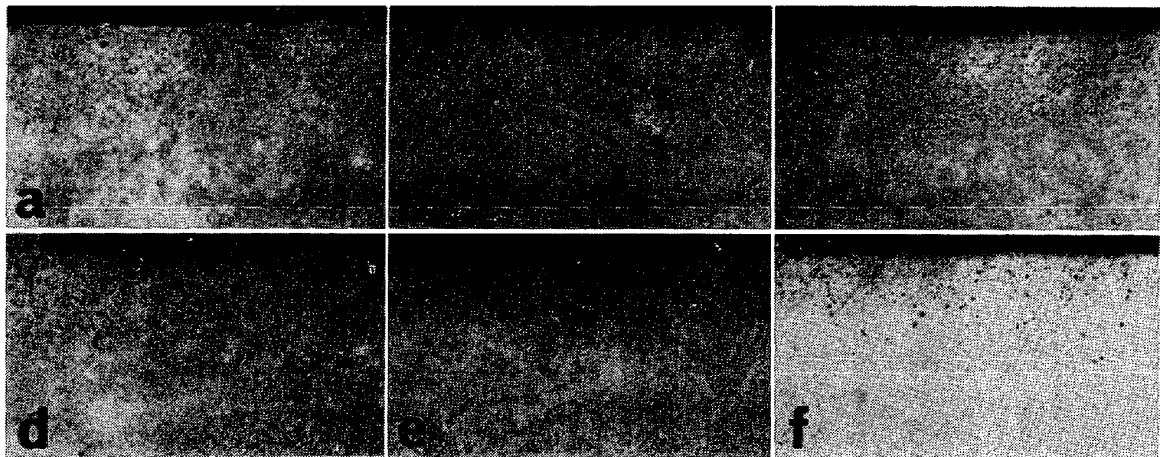
#### 3.1 内部酸化物の析出状況

Photo. 1~3 に、 $1000^\circ$ ,  $1100^\circ$  および  $1200^\circ C$  で内部酸化した各供試材のマイクロ写真を示す。Photo. 1 に示すように、いずれの試験片でも  $1000^\circ C$  では結晶粒界へ



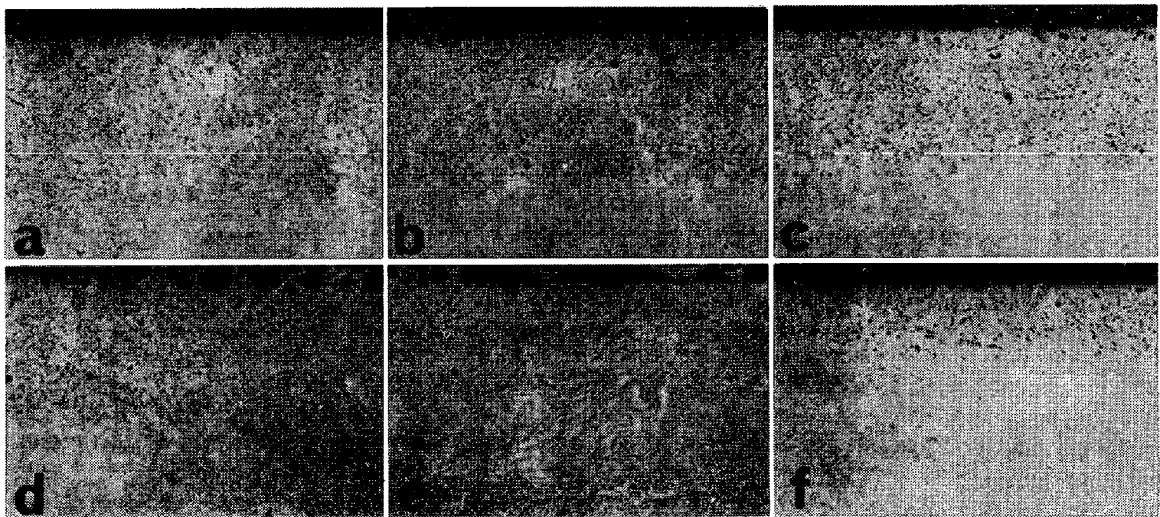
a : Si-killed steel, b : Fe-5%Ni alloy, c : Fe-15%Ni alloy  
d : Fe-20%Ni alloy, e : Fe-30%Ni alloy, f : Fe-50%Ni alloy

Photo. 1. Cross sections of the Si-killed steel and the Fe-Ni alloys internally oxidized at  $1000^\circ C$  for 240 min.

50  $\mu$ 

a : Si-killed steel, b : Fe-5%Ni alloy, c : Fe-15%Ni alloy  
 d : Fe-20%Ni alloy, e : Fe-30%Ni alloy, f : Fe-50%Ni alloy

Photo. 2. Cross sections of the Si-killed steel and the Fe-Ni alloys internally oxidized at 1000°C for 30 min.

50  $\mu$ 

a : Si-killed steel, b : Fe-5%Ni alloy, c : Fe-15%Ni alloy  
 d : Fe-20%Ni alloy, e : Fe-30%Ni alloy, f : Fe-50%Ni alloy

Photo. 3. Cross sections of the Si-killed steel and the Fe-Ni alloys internally oxidized at 1200°C for 30 min.

の顕著な酸化物の析出が生じていた。このほかに結晶粒内には、試験片の表面にはほぼ平行に、微細な酸化物の析出した領域が層状に認められた。結晶粒界では、粒内におけるよりも、内部酸化物はより深くまで析出していた。またその大きさは、粒内に析出したものより著しく大きく、数個が連続して線状になっているものも認められた。

1100°C では Photo. 2 に示すように内部酸化物は 1000°C におけるよりも大きくなっていた。また Si キ

ルド鋼、5%Ni 合金、15%Ni 合金および 20%Ni 合金では、粒界への内部酸化物の析出は顕著でなくなっていたが、30%Ni 合金および 50%Ni 合金では 1000°C の場合と同様に粒内析出に比べ粒界への析出が先行していた。

1200°C では Photo. 3 に示すように、内部酸化物はさらに大きくなり、いずれの試験片でも粒界への析出は一層顕著でなくなった。内部酸化物は試験片の表面にはほぼ平行な層内に析出しているが、30%Ni 合金と 50%

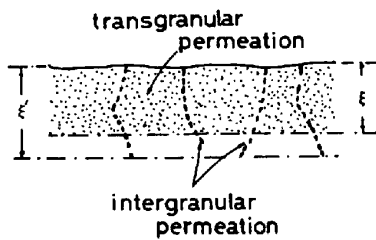


Fig. 1. Definition of the transgranular permeation depth  $\xi$  and the intergranular permeation depth  $\xi'$ .

Ni 合金では析出酸化物の密度がやや小さくなっていた。1300°C では、内部酸化物は1200°Cにおけるよりもさらに大きくなつたが、析出形態は1200°Cの場合と基本的に変わらなかつた。

### 3.2 内部酸化層の成長速度

前述のように結晶粒内では、内部酸化物は試験片の表面にはほぼ平行な層内に析出する。この層の厚さは、同一試験片内では場所によらずほぼ一定であつた。Fig. 1 に示すように内部酸化層の厚さ $\xi$ を定義し、それぞれの試験片について $\xi$ を測定した。ところで本実験において

は、一度 900°C で Fe と平衡させた FeO 粉末を用いている。Fe と平衡する FeO 中の Fe 組成は、Fe-O 状態図<sup>15)</sup>に示されているように温度が高くなるにつれて増加する。このため 900°C 以上に供試材とともに加熱する場合には、供試材から FeO へと Fe の移動が起こる可能性がある。しかし前述のように FeO 粉末には過剰の Fe が加えられており、容器そのものも Fe 源となるので、上述のことは生じたとしてもわずかであると考えられる。そこで $\xi$ の測定においては、上述のことに起因して生じる FeO/供試材界面の移動は無視した。また試験片の中には、Photo. 3 d, e に示すように、FeO 粉末中に過剰に加えた Fe 粉が供試材の表面に固着している部分も認められたが、そのような部分でも $\xi$ は特に変わらなかつた。

それぞれの供試材についてミクロ観察から $\xi$ を測定し、保持時間 $t$ の平方根に対してプロットすると、Fig. 2. a ~ f に示すように、いずれの供試材においても直線関係が得られた。このように内部酸化層は、従来<sup>4)~14)</sup>から明らかにされていることに一致して、放物線則に従

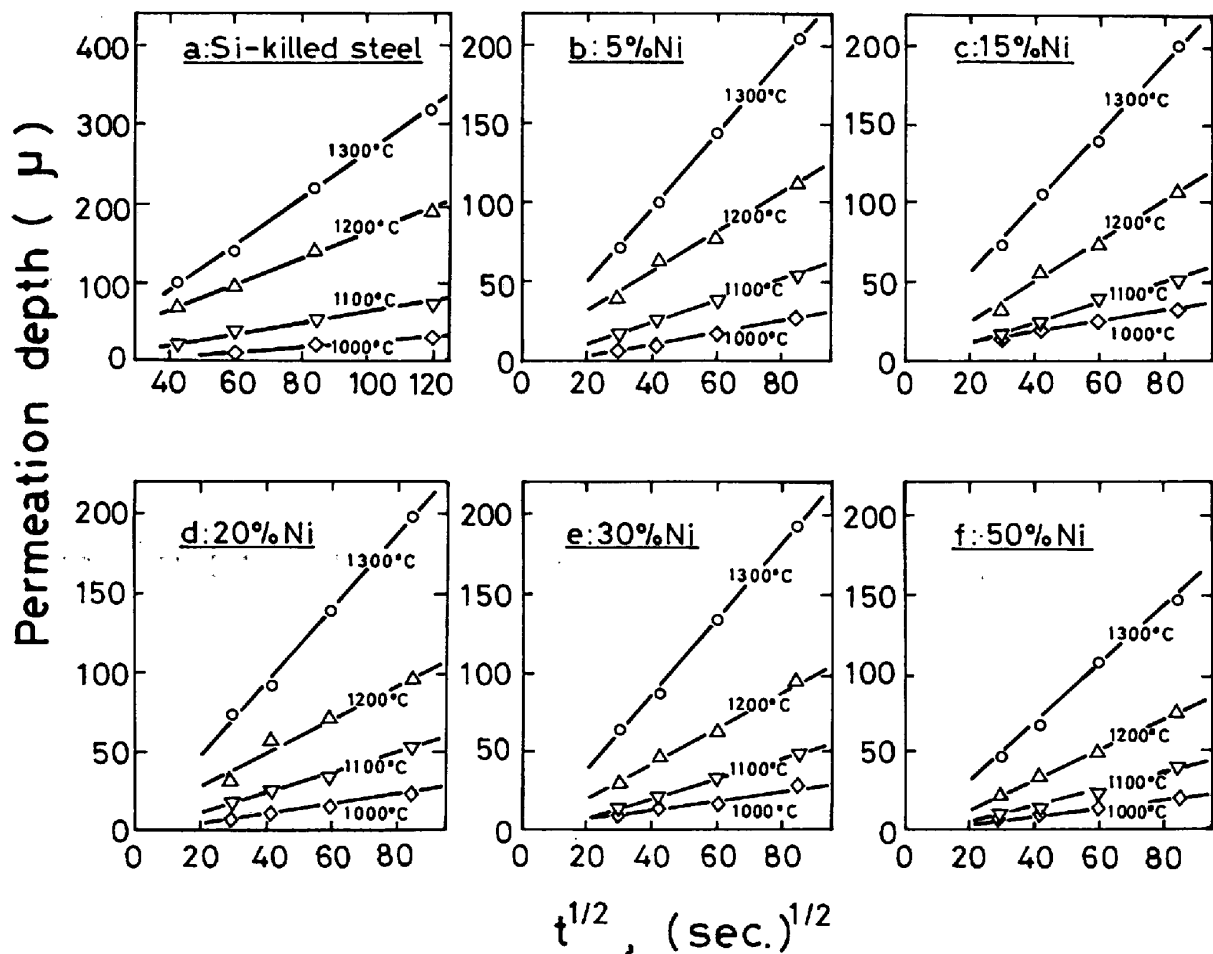


Fig. 2. Oxygen permeation depth vs. time in parabolic form for the Si-killed steel and the Fe-Ni alloys internally oxidized at 1000°C~1300°C.

つて成長している。ところで Fig. 2. a~f に示した直線は、実測値から最小 2 乗法によつて求めたものであるが、保持時間  $t$  の測定開始時点をも所定の温度まで炉温が回復した時点としているので、直線は必ずしも原点を通るとはかぎらない。そこで直線は、 $\xi = \sqrt{kt} + C$  として決定した。ところで 1000°C においては Photo. 1 に示すように 240 min と保持時間を長くしても、酸化粒子が微細であるため粒内に成長する内部酸化層と合金との境界が不鮮明である。短時間の場合にはなお一層わかりにくい。そこで、1000°C では、内部酸化物が明瞭に認められる粒界部分について、Fig. 1 に示すように、その先端部を結ぶことによつて得られる試験片表面にはほぼ平行な部分を、内部酸化の生じた部分と定義し、その厚さ  $\xi'$  を測定した。Fig. 2 に示した 1000°C のデータはこのようにして求めた  $\xi'$  である。図から明らかのように  $\xi'$  も  $\sqrt{t}$  に対し直線関係 ( $\xi' = \sqrt{k't} + c'$ ) にあり、放物線則に従つて増大している。

Fig. 2 に示した直線の勾配から  $K$  (および  $K'$ ) を求めると Table 2 に示すようになる。 $K, K'$  は内部酸化

Table 2. Oxygen permeation rate constant  $K$  for the Si-killed steel and the Fe-Ni alloys. ( $\times 10^8$  cm<sup>2</sup>/s).

Specimen	1000°C*	1100°C**	1200°C**	1300°C**
Si-killed steel	0.09	0.55	2.40	8.31
5Ni	0.13	0.53	1.66	5.70
15Ni	0.12	0.45	1.69	4.93
20Ni	0.10	0.41	1.35	4.32
30Ni	0.09	0.38	1.20	4.16
50Ni	0.06	0.23	0.85	3.41

\*: Intergranular permeation

\*\* : Transgranular permeation

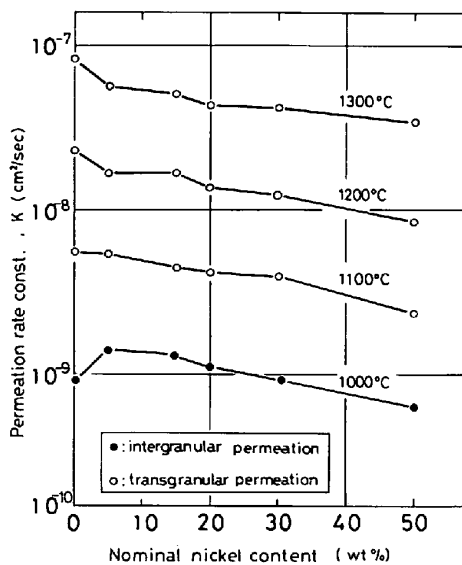


Fig. 3. Oxygen permeation rate constant vs. nominal nickel contents for the Si-killed steel and the Fe-Ni alloys internally oxidized at 1000~1300°C.

Table 3. Apparent activation energy  $Q$  for the transgranular permeation.

	Si-killed steel	5Ni	15Ni	20Ni	30Ni	50Ni
$Q$ (kcal/mol)	59	50	50	50	50	56

層の放物線速度定数 (parabolic rate constant) である。 $K$  (および  $K'$ ) を合金の Ni 濃度に対してプロットすると Fig. 3 のようになる。1100~1300°C における粒内への内部酸化層の成長速度定数は、合金の Ni 濃度の増大とともに減少することがわかる。このことは、Photo. 2, Photo. 3 において、高 Ni 合金ほど、内部酸化層が薄くなっていることに対応する。1000°C における粒界析出型の場合には、Si キルド鋼よりも 5~20% Ni 合金の方が放物線速度定数は大であり、Ni 量が 30%、50% と増大すると、Si キルド鋼よりも小さくなる。ことがわかる。

$K$  の対数を  $1/T(K^{-1})$  に対してプロットすると Fig. 4 のようになる。図中の直線は最小 2 乗法により決定した。図には、SWISHER らが Fe-0.125%Al 合金を H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 雰囲気中で内部酸化したときの  $K$  値をもプロットしている。それぞれの実験は Arrhenius の式によく適合することがわかる。Fig. 4 から、Si キルド鋼は Fe-Al 合金とよく似た挙動を示すことがわかり、本実験方法によつても金属中への酸素の浸透挙動を十分検討できると考えられた。Arrhenius の式に従い  $K = K_0 \exp(-\frac{Q}{RT})$  ( $R$ : 気体定数,  $T$ : 絶対温度,  $K_0$ : 定数,

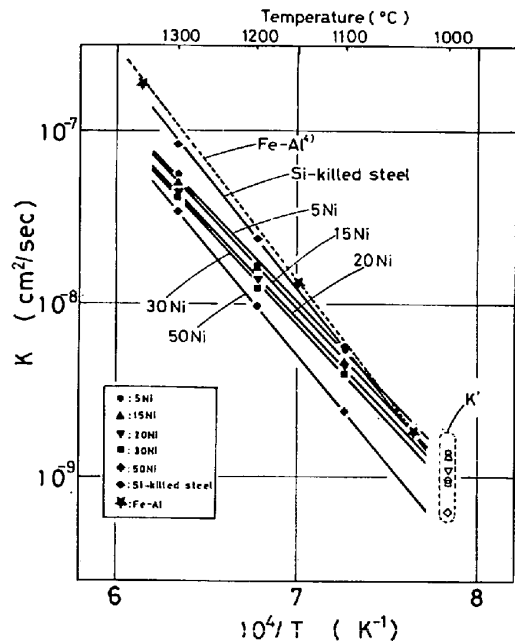


Fig. 4. Oxygen permeation rate constants vs. reciprocal temperature for the Si-killed steel, the Fe-Ni alloys and the Fe-0.125%Al alloy<sup>(4)</sup>

Q: 見かけの活性化エネルギー) としたとき, Fig. 4 に示した直線の勾配より得られる Q の値を Table 3 に示す. Fe-Al 合金および Si キルド鋼では Q は約 60 kcal/mol であり, 5~30%Ni 合金では約 50 kcal/mol であつた. 50%Ni 合金の Q は約 56 kcal/mol であり, 低 Ni 合金に比べやや大きい値であつた.

#### 4. 考 察

##### 4.1 酸素の浸透挙動

一般に粒界や転位に沿つての原子の拡散は, 結晶格子中での拡散 (体拡散) に比べ著しく速いため短回路拡散 (short circuit diffusion) とよばれており, 低温領域ほど, 粒界や転位に沿つての拡散の寄与が著しくなるとされている<sup>10)</sup>. Fe および Ni 中への酸素の浸透も, 低温領域では粒界においてより速く進行することが明らかにされている<sup>4)~14)</sup>. 本実験においても 1000°C では粒界に沿つての酸素の浸透が粒内におけるよりも速いことが認められた. また, 1100°C においても Photo. 2 に示すように 30%Ni 合金および 50%Ni 合金では粒界に沿つての浸透が速いことが認められた. これらのことから, 温度の上昇とともに Fe-Ni 合金においても  $\alpha$ -Fe や Ni と同様の浸透挙動を示すが, Ni 濃度が高くなると粒界に沿つての浸透が著しい温度領域が高温側へ広がると考えられる.

ところで, 酸素の浸透に伴つて内部酸化物が析出するためには, 母金属よりも酸素との親和力の大きい元素が必要である. 本実験で用いた供試材の場合には Mn, Si がそのような役割を果たすので, Table 1 に示すように各供試材中の濃度はほぼ一定にそろえている. それにもかかわらず粒界に析出した酸化物は, Fe-Ni 合金の方が Si キルド鋼より大きく成長していた. このことは Photo. 1 からもうかがい知ることができよう. その機構は明確ではないが, Ni に析出酸化物の成長を促進する効果があると考えられる.

粒内に酸化物が析出する場合, Fe や Ni では析出が生じた領域と母金属との界面は, 表面に平行であるとされている<sup>4)~14)</sup>. 本実験においても, Photo. 2, Photo. 3 に示すように, 内部酸化層と母材との界面は表面にほぼ平行であり, 表面から界面までの距離  $\xi$  は, 位置によらずほぼ一定であつた. 析出する酸化物は高温ほど大きいことが知られている<sup>4)~14)</sup>, 本実験においても Photo. 1~3 に示すように, 高温ほど大きくなつていた. また合金の Ni 濃度によつて酸化物の大きさが著しく異なることも認められなかつた.

以上のことをまとめると次のようになる.

(1) Ni 濃度が 30%, 50% と高くなると, 粒界に沿つての酸素の浸透の速い温度領域が高温側へ移行する.

(2) 粒界に沿つての酸素の浸透が優勢なときには, Fe-Ni 合金では粒界析出酸化物が Si キルド鋼よりも成長しやすい.

(3) 粒内への酸化物の析出は, 従来の知見<sup>4)~14)</sup> に一致して表面に平行な一定深さの領域で起こり, 析出酸化物は高温ほど大きくなる.

##### 4.2 合金中への酸素の浸透性

各供試材における内部酸化層の放物線速度定数  $K$ , したがつて酸素の浸透性は Fig. 3 および Fig. 4 のようになる. Fig. 4 からわかるように, SWISHER ら<sup>4)</sup> が  $H_2$ - $H_2O$  ガスを用いて測定した  $\gamma$ -Fe への酸素の浸透性を本実験における Si キルド鋼の場合と比較すると両者は比較的良好に一致する. 本実験では FeO 粉末とともに供試材を加熱することにより酸素を浸透させているが, 以上のことからいずれの方法でも結果は同じになることがわかる. Fe-Ni 合金では, Fig. 3 に示すように Ni 濃度の増加とともに粒内への酸素の浸透性が減少する. また粒界に沿つての酸素の浸透性についても, 5%Ni 合金および 15%Ni 合金では Si キルド鋼より浸透性がわずかに大きいものの, Ni 濃度の増加に伴い減少する傾向が明らかである. このような挙動を示す理由について以下に考えてみる.

金属中における溶質元素の拡散が酸素に比べ無視できるほど小さいとき, 酸素の浸透深さ  $\xi$  (内部酸化層の厚さ) は次のように表される<sup>17)~20)</sup>.

$$\xi = \left[ \frac{2N_0^{(S)}D_0t}{\nu N_B^0} \right]^{1/2} \dots \dots \dots (1)$$

ただし,  $N_0^{(S)}$ : 金属中の酸素の溶解度 (at%),  
 $N_B^0$ : 溶質元素の濃度 (at%),  
 $D_0$ : 金属中における酸素の拡散係数 (cm<sup>2</sup>/s)

$\nu$ : 溶質原子 1 個当たり消費する酸素原子の数,  
 $t$ : 時間 (s)

(1)式は多くの研究により, 少量の溶質元素 (Mn, Al, Si, Cr など) を含有する Fe や Ni などを含めた多くの金属に対し十分適用できることが明らかにされている<sup>17)</sup>. 酸素の浸透性は (1) 式から次のように定義される.

$$K = \xi^2/t = 2N_0^{(S)}D_0/\nu N_B^0 \dots \dots \dots (2)$$

本実験においては  $N_B^0$  を一定にしているのので, 酸素の浸透性はそれぞれの供試材における  $N_0^{(S)}$  と  $D_0$  により定まることになる.

ところで  $\gamma$ -Fe と Ni については  $N_0^{(S)}$  と  $D_0$  が明ら

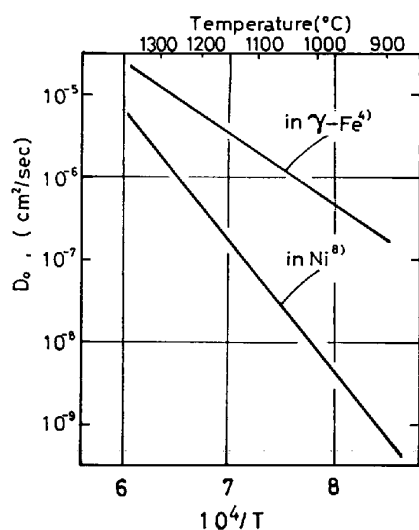


Fig. 5. Oxygen diffusivity in  $\gamma$ -iron<sup>4)</sup> and nickel<sup>8)</sup>.

かにされている。 $\gamma$ -Fe の  $N^{(S)}$  は  $911^\circ\text{C}$  で 2 ppm であり温度の上昇とともに増加し  $1392^\circ\text{C}$  では 28 ppm である<sup>4)</sup>。一方 Ni の  $N^{(S)}$  は温度の上昇とともに減少し、 $600^\circ$ ,  $800^\circ$ ,  $1000^\circ$ ,  $1200^\circ\text{C}$  ではそれぞれ 200, 190, 140, 120 ppm である<sup>21)</sup>。酸素固溶限についてのこれらのデータを用いて  $\gamma$ -Fe および Ni では  $D_0$  が決定されている。多くの測定がなされているが、金属データブック<sup>22)</sup>に集録されている  $D$ <sup>4)8)</sup>を示すと次のようになる。

$$D_0(\text{in } \gamma\text{-Fe}) = 5.8 \exp(-40500/RT) \quad \dots (3)$$

$$D_0(\text{in Ni}) = 1.82 \times 10^4 \exp(-72000/RT) \quad \dots (4)$$

わかりやすくするため(3), (4)式を図示すると Fig. 5 のようになる。 $\gamma$ -Fe 中における  $D$  の方が Ni 中におけるよりも大きく、温度が低くなるほどその差は大きくなる。

$\gamma$ -Fe および Ni 中における酸素の溶解度および拡散係数については以上のように明らかにされているが、Fe-Ni 系合金については検討がほとんどなく、十分解明されていない。しかし、Fe-Ni 合金は理想固溶体を形成する<sup>23)</sup>とされているので、 $\gamma$ -Fe および Ni におけるデータから、Ni 濃度の増大とともに  $N^{(S)}$  は増大し  $D_0$  は減少する傾向にあると考えられる。このように考えると、本実験で認められた酸素の浸透性におよぼす Ni 濃度の影響は次のように説明されよう。すなわち、Ni 濃度の増大に伴い  $N^{(S)}$  は増大し  $D_0$  は減少するが、 $N^{(S)}$  の増大によってもたらされる  $K$  の増加分が、 $D_0$  の減少によりもたらされる  $K$  の減少分よりも小さく、このため Ni 濃度に伴って  $K$  が減少する。

酸素の浸透の活性化エネルギーは、Table 3 に示すよ

うに、Si キルド鋼および Fe-Ni 合金において  $50 \sim 60$  kcal/mol であり、数 kcal/mol のばらつきはあるもののいずれの供試材においても同程度であるとみなすことができよう。このことから、合金への酸素の浸透も Fe の場合と同じ機構によつて進行すると考えられる。

$K$ ,  $D_0$ ,  $N^{(S)}$  の間には(2)式の関係があるので、これらのうち少なくとも2つを解明することにより残りが決定される。種々の金属への酸素の浸透挙動は、多くの場合、 $K$  および  $N^{(S)}$  をそれぞれ独立に解明することにより、明らかにされてきた<sup>17)</sup>が、Fe-Ni 合金では  $D_0$ ,  $N^{(S)}$  両者とも検討がほとんどなされていない。したがつて、本報では  $K$  についての測定値を示し、それから Ni 濃度の変化に伴つて  $D_0$ ,  $N^{(S)}$  がどのように変化するか予想したところで議論を中断せざるを得ない。 $D_0$  または  $N^{(S)}$  についての解明が今後進展することを切望するものである。

#### 4.3 酸素の浸透速度とサブスケールの成長速度との比較

本実験において使用した Fe-Ni 合金を大気中で高温酸化した場合には、酸化鉄層の内部に金属/酸化物混合部と粒界酸化部からなるサブスケールが形成する<sup>1)</sup>。このサブスケールの成長は、サブスケール/合金の界面に形成される Ni 富化層中の Fe の拡散が容易な場所において局部的に酸化が進行することによつて起こると著者ら<sup>1)</sup>は考えたが、内部酸化が重要であるという機構<sup>24)</sup>も提案されている。これは前述のように  $\gamma$ -Fe よりも Ni の方が酸素の溶解度が著しく大きいことから、Ni 富化層では酸素が大量に固溶し、それが内部へ拡散することによつて FeO が内部に析出し、その成長肥大により Ni 富化層が破壊されサブスケールが成長するという機構である。前報<sup>1)</sup>において、報告したようにサブスケールは放物線則に従つて成長し、放物線速度定数  $K_p$  は Fig. 6 のような温度依存性を示す。本実験において明らかにした Fig. 4 に示す内部酸化層の成長速度定数  $K$  と比較すると、サブスケールの成長速度定数の方がおよそ1桁だけ大きいことがわかる。 $1000^\circ\text{C}$  においては粒界に沿つての内部酸化が速く進行するが、それでもサブスケールに比べれば成長は遅い。高温酸化時には、合金の表面は Ni 富化層の形成により表面近傍だけが Ni 濃度の高い状態となり本実験の場合とは合金の状態が異なるが、Ni 濃度の増大により酸素の溶解度が増大するとしても拡散性は小さくなり、Fig. 4 に示すように酸素の浸透速度は小さくなるので、上述のサブスケールの成長を内部への酸素の浸透だけによつて説明することは困難である。以上のことから、大気中における高温酸

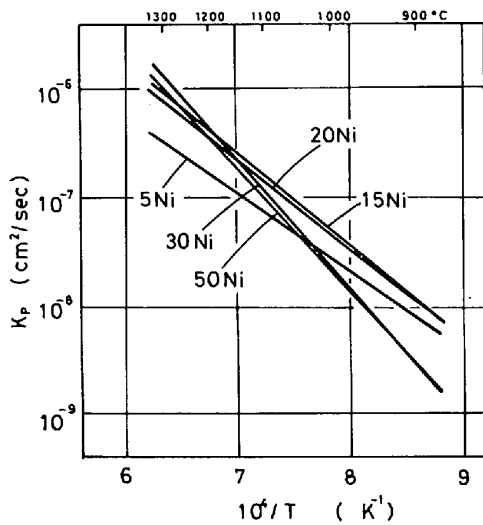


Fig. 6. Parabolic rate constant  $K_p$  for the subscale formation vs. reciprocal temperature for the Fe-Ni alloys oxidized in air at  $900^\circ\sim 1300^\circ\text{C}$ .

化では、内部酸化はサブスケール成長の先駆的現象として生じているだけであり、サブスケールの成長に対して直接的に影響することはないと考えられる。

## 5. 結 言

少量の Mn, Si を含有する Si キルド鋼と Ni を 5~50% 含有する 5 種の Fe-Ni 合金について、FeO 粉末とともに加熱することにより  $1000^\circ\sim 1300^\circ\text{C}$  における酸素の浸透挙動を調べ次の結果を得た。

(1) Si キルド鋼および 5 種の Fe-Ni 合金のいずれにおいても低温領域では結晶粒内におけるよりも粒界に沿つての酸素の浸透速度が大きい。高温領域では粒界に沿つての酸素の浸透は顕著でなくなり、粒内における浸透が主体となる。

(2) 低温領域と高温領域の境界は、Si キルド鋼および 5~20%Ni 合金では  $1000^\circ\text{C}$  と  $1100^\circ\text{C}$  の中間であり、30%Ni 合金および 50%Ni 合金では  $1100^\circ\text{C}$  以上である。

(3) Si キルド鋼に比べ Ni 合金では低温領域における粒界析出酸化物の成長が著しい。

(4) 粒内への酸化物の析出形態はいずれの供試材においても同様である。

(5) 粒内への酸素の浸透速度は、Si キルド鋼では従来検討されている  $\gamma\text{-Fe}$  とほぼ一致するが、Fe-Ni 合金では  $\gamma\text{-Fe}$  よりも小さく、Ni 濃度が高くなるほど小さくなる。

(6) 粒界への酸素の浸透速度は、5~15%Ni 合金で

は Si キルド鋼より大きい、高 Ni 合金になると小さくなる。

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、中央技術研究所長、西岡邦夫博士ならびに同副所長、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同研究所次長、寺崎富久長博士に感謝いたします。

## 文 献

- 1) 松野二三朗, 錦田俊一, 原田武男: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 2029
- 2) W. J. TOMLINSON and I. A. MENZIES: Oxid. Metals, 12 (1978), p. 215
- 3) W. J. TOMLINSON and I. A. MENZIES: J. Electrochem. Soc. 125 (1978), p. 279
- 4) J. H. SWISHER and E. T. TURKDOGAN: Trans. AIME, 239 (1967), p. 426
- 5) H. SCHENCK, E. SCHMIDTMANN, and H. MÜLLER: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 121
- 6) S. A. BRADFORD: Trans. AIME, 230 (1964), p. 1400
- 7) M. T. HEPWORTH, R. P. SMITH, and E. T. TURKDOGAN: Trans. AIME, 236 (1966), p. 1278
- 8) 後藤正治, 野牧耕二, 幸田成康: 日本金属学会誌, 31 (1967), p. 600
- 9) 後藤正治, 幸田成康: 同上, 31 (1967), p. 1278
- 10) 後藤正治, 幸田成康: 同上, 31 (1967), p. 1336
- 11) 後藤正治, 幸田成康: 同上, 32 (1968), p. 334
- 12) 後藤正治, 幸田成康: 同上, 34 (1970), p. 319
- 13) L. J. BONIS and N. J. GRANT: Trans. AIME, 224 (1962), p. 308
- 14) J. S. WOLF and E. B. EVANS: Corrosion, 18 (1962), p. 129
- 15) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: J. Am. Chem. Soc., 68 (1946), p. 799
- 16) 金属便覧 (日本金属学会編), (1971) p. 64 [丸善]
- 17) K. HAUFFE: "Oxidation of Metals" (1965), p. 335 [Plenum Press] New York
- 18) F. N. RHINES: Trans. AIME, 137 (1940), p. 246
- 19) L. S. DARKEN: Trans. AIME, 150 (1942), p. 157
- 20) C. WAGNER: Z. Elektrochem., 63 (1959), p. 772
- 21) M. HANSEN: "Constitution of Binary Alloys" (1958), p. 1024 [McGraw-Hill] New York
- 22) 金属データブック (日本金属学会編), (1974), p. 24 [丸善]
- 23) R. A. ORIANI: Acta Met., 1 (1953), p. 448