

Ar-H₂O 雰囲気における Fe-Ni 合金の
高温酸化草開清志*・土岐浩之*²・石黒隆義*・大岡耕之*High Temperature Oxidation of Fe-Ni Alloys in Ar-H₂O Atmospheres

Kiyoshi KUSABIRAKI, Hiroyuki TOKI, Takayoshi ISHIGURO and Takayuki OOKA

Synopsis:

The oxidation of Fe-(9, 36%)Ni alloys at 1 000-1 400 K has been studied in Ar-(1,5,10%)H₂O atmosphere using metallographic and electron probe microanalysis techniques.

The scales consisted of the outer scale and the subscale which had a typical substructure of intergranular oxide zone and a metal/oxide mixed zone. The oxide phase in each scale was identified as FeO. With the increase in Ni content in the alloys the total oxidation rates decreased, but the growth rates of subscale increased.

The oxidation rates and morphologies of the scales did not depend on the partial pressure of H₂O in the range between 1 and 10 percent in Ar gas.

At all the temperatures the subscales grew according to a parabolic rate law, and the apparent activation energies for the processes were estimated to be 129 kJ/mol for Fe-9%Ni alloy at temperature above 1 100K and 111 kJ/mol for Fe-36%Ni alloy at temperature above 1 000 K, respectively. The rate determining diffusion element in these alloys was considered to be Fe in FeO.

Key words: oxidation; Fe-Ni alloy; high temperature; subscale; outer scale; kinetics; activation energy.

1. 結 言

Fe-Ni 合金は高温酸化によつて、表層のスケールの他に、粒界が優先的に酸化されて特徴あるサブスケールを形成する典型的な合金である。サブスケールは材料を高温で使用する場合だけでなく、製造過程で熱間加工する際にも生じ、表層スケールとは異なり剥離しにくく、製品の品質を低下させる原因として、あるいはまたこれを排除する必要性から製造費を上昇させる原因として、材料製造上から生成挙動が重要視されている。

Fe-Ni 合金の高温酸化挙動を調査したものとして、大気¹⁾²⁾、酸素^{3)~5)}、二酸化炭素^{6)~9)}などの雰囲気における結果が報告されている。しかし、水蒸気中でのスケールの生成挙動に関する研究は少なく、BROWN と WOLD による Fe-3%Ni 合金に関する報告¹⁰⁾がある程度で、研究が十分なされているとは言い難い。

本研究は Fe-9, 36%Ni 合金の、挙動が最も注目されているサブスケールについて、Ar-1~10%H₂O 雰囲気、

1 000~1 400 K における最大 180 ks の酸化挙動を系統的に調査して、主にその生成形態と成長速度について考察した。

2. 実験方法

使用した合金は Fe-9, 36%Ni 合金である。化学組成を Table 1 に示す。いずれも素材は厚さ 5 mm の熱延板である。これを Ar ガス中、1 500 K の温度で 10.8 ks 加熱保持して結晶粒度を粒度番号 3 (ASTM) に調整した後、所定の大きさに切断した。その後、エメリー紙およびバフ研磨で鏡面に仕上げ、脱脂、洗浄して実験に供した。

Table 1. Chemical composition of specimens (mass %).

	C	Si	Mn	P	S	Ni
Fe-9%Ni	0.048	0.005	0.002	0.004	0.003	9.0
Fe-36%Ni	0.048	0.005	0.002	0.004	0.003	36.0

昭和 62 年 5 月 19 日受付 (Received May 19, 1987)

* 富山大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Toyama University, 3190 Gofuku Toyama 930)

*² 富山大学大学院 (現: 愛知製鋼(株)) (Graduate School, Toyama University, Now Aichi Steel Works, Ltd.)

組織観察のための酸化実験は Fe-Ni 合金 ($5 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$) を流量 $1.67 \text{ cm}^3/\text{s}$ の Ar-1, 5, 10% H_2O 雰囲気, 1000~1400 K, 1.8~180 ks について実施した. 光学顕微鏡および EPMA を用いて, 得られた試料の断面を観察, 分析した. また, 生成したスケールの厚さを測定した. その際, サブスケール, 金属/酸化物混合層の厚さは表層スケールとサブスケールの境界からそれぞれスケールが最も深く侵入している先端までの 5 か所の平均垂直距離から求めた. 表層スケールについてはき裂, 変形, 剥離が観察されたため, 詳細な検討は行わなかった.

酸化重量を測定する実験は Fe-Ni 合金 ($5 \times 10 \times 20 \text{ mm}^3$) を流量 $1.67 \text{ cm}^3/\text{s}$ の Ar-10% H_2O 雰囲気, 1400 K で 1.8~54 ks について実施した.

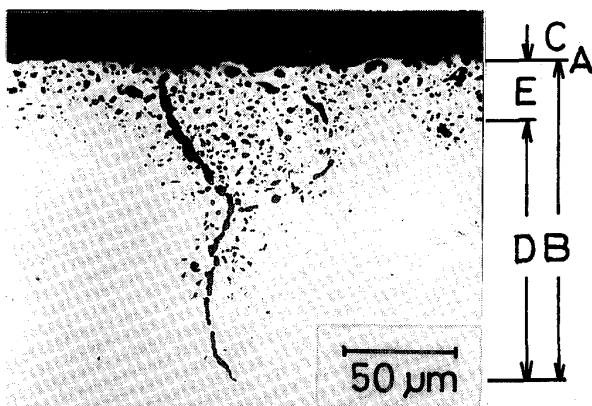
本研究に使用した実験装置および操作は既報の Fe-Cr 合金の場合¹¹⁾ とほとんど同様である.

3. 実験結果および考察

3.1 スケールの形態と名称

Fe-Ni 合金のスケールの典型的な生成形態を Photo. 1 に示す. これは Fe-36%Ni 合金を Ar-10% H_2O 雰囲気, 1400 K で 10.8 ks 酸化した際に生成したスケールの顕微鏡組織である. スケールは表層スケールとサブスケールから構成されており, 従来の知見¹²⁾ と一致している. ここでスケール各部の名称と厚さの定義および特徴を簡単に述べる.

B はサブスケール, C は表層スケールである. A は B と C の境界面であり, 金属部分が残る最も外側の面である. Fe-Ni 合金のサブスケールの特徴は, 成長が粒界に沿って優先的に進行するところにある. サブスケールのうちで粒界に沿ってのみ酸化物が生成している領域 D



A: Surface of sample before oxidation B: Subscale C: Outer scale D: Intergranular oxidation zone E: Metal/Oxide mixed zone

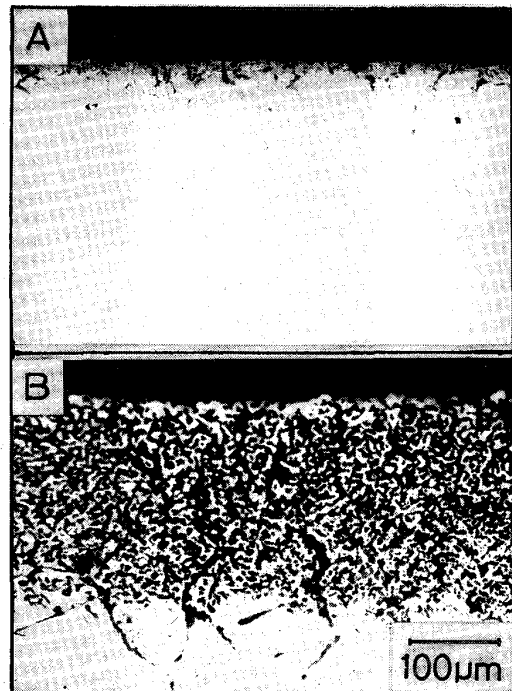
Photo. 1. Cross section of Fe-36%Ni alloy oxidized in Ar-10% H_2O at 1400 K for 10.8 ks.

は粒界酸化部, 粒内にも斑点状の酸化物が生成している領域 E は粒内酸化部 (金属/酸化物混合層) と呼ばれる. これらの B, D, E 領域は A にほぼ平行に成長する. なお, 雰囲気の酸素ポテンシャルの高い O_2 ³⁾⁵⁾, 空気²⁾, CO_2 ⁶⁾⁹⁾ 中の酸化では, スケールは FeO の他に Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 , Fe_2O_3 の生成も確認されている. しかし, 本研究の Ar-1, 5, 10% H_2O 雰囲気得られた表層スケール, サブスケール中の酸化物は X線回折によるといずれも FeO であることが確認された.

3.2 サブスケールの形態

Fe-9%Ni 合金のサブスケールの形態について検討した結果の例を Photo. 2 に示す. これは Ar-10% H_2O 雰囲気, 1400 K でそれぞれ 3.6, 36 ks 酸化処理した結果を示したものである. 酸化時間 3.6 ks で既に粒界に沿って酸化物が生成し始め, 粒内でも酸化物の生成が認められる. 酸化時間の経過と共にスケールの厚さが増加し, 36 ks 後ではサブスケールは極めて厚い層を形成して, 粒界, 粒内に多数の酸化物が認められるようになる.

Photo. 3 は Fe-9%Ni 合金のサブスケールの形成に及ぼす酸化温度の影響を検討した結果の例を示したものである. これは Ar-10% H_2O 雰囲気, 1100, 1300 K でそれぞれ 36 ks 酸化処理したものである. 1000 K ではサブスケールの成長は顕著ではなかったが, 1100 K ではいく分成長している. 高温になるほどサブスケールは



A: 3.6 ks B: 36 ks

Photo. 2. Cross sections of Fe-9%Ni alloy oxidized in Ar-10% H_2O at 1400 K.

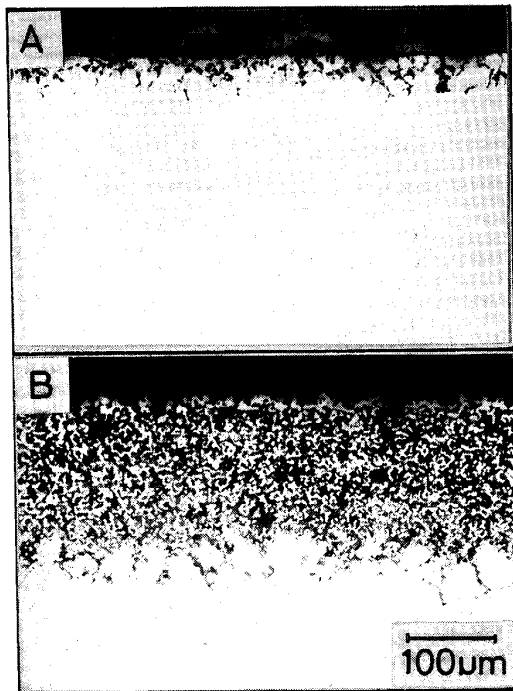
しだいに厚くなり、1300 K 以上では極めて厚く成長する。

Photo. 2, 3 からわかるように、Fe-9%Ni 合金ではいずれの酸化条件でも粒内酸化はサブスケールに比較して遅れて進行するものの比較的速く、両者の成長速度の差は顕著でない。

Fe-36%Ni 合金のサブスケールの形態について検討した例を Photo. 4 に示す。これは Photo. 2 と同様の条件で酸化した結果を示したものである。酸化時間の経

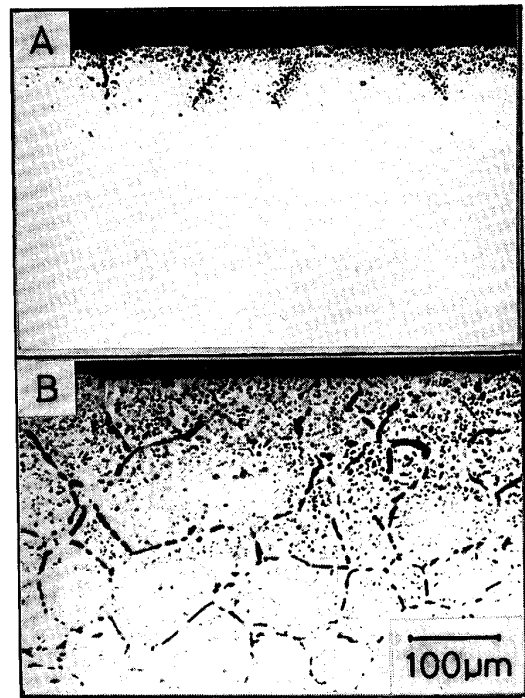
過に伴い、粒界での酸化が先行しつつ、しかも、粒内でも酸化物が斑点状に生成して、サブスケールの厚さは粒界酸化部、粒内酸化部共にしだいに増加することを示している。粒界酸化部では酸化物が連続していることがわかる組織であるが、粒内酸化部では酸化物は孤立しているように観察される。

ここで、1400 K, 18 ks の酸化処理で得られた粒界酸化域の先端部分を EPMA によつて分析した結果を Photo. 5 に示す。反射電子像および Ni, Fe, O の特性



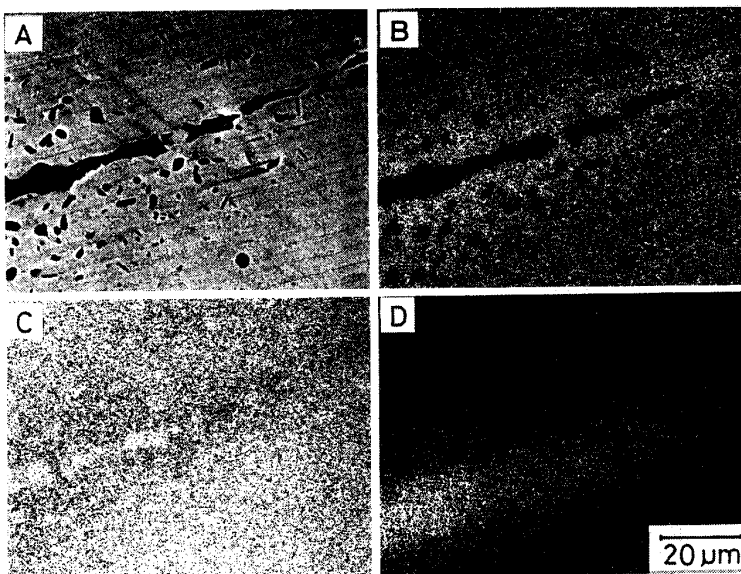
A: 1100 K B: 1300 K

Photo. 3. Cross sections of Fe-9%Ni alloy oxidized in Ar-10% H_2O for 36 ks.



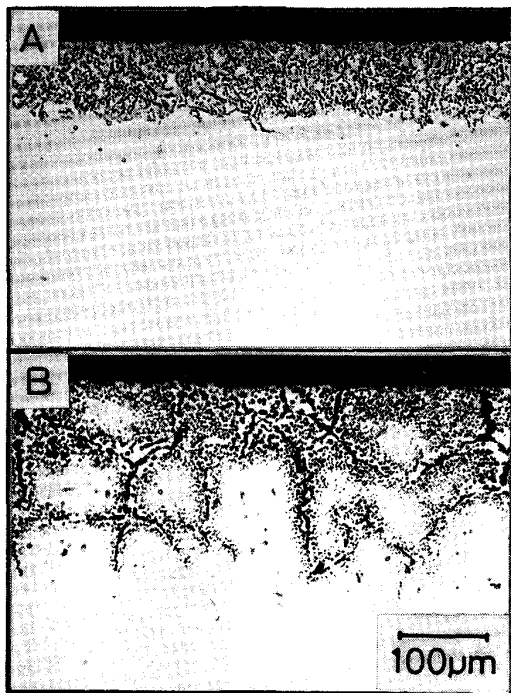
A: 3.6 ks B: 36 ks

Photo. 4. Cross sections of Fe-36%Ni alloy oxidized in Ar-10% H_2O at 1400 K.



A: Reflective electron image B: Ni- K_{α} X-ray image C: Fe- K_{α} X-ray image D: O- K_{α} X-ray image

Photo. 5. Distributions of Fe, Ni and O observed by EPMA on the cross section of Fe-36%Ni alloy oxidized in Ar-10% H_2O at 1400 K for 18 ks.



A:1100 K B:1300 K

Photo. 6. Cross sections of Fe-36%Ni alloy oxidized in Ar-10% H_2O for 36 ks.

X線像はいずれも互いによく対応している。すなわち、酸化物の存在する部分で Fe, O 濃度は高く, Ni 濃度は低いことを示しており, それぞれの元素の分布が良く現れている。また酸化物近傍の合金部分では Fe 濃度が低く, Ni 濃度が高いことを示しており, 多くの報告¹²⁾でいわれているように, Ni の富化が起きていることを明瞭に示している。

Photo. 6 は Fe-36%Ni 合金について酸化温度の影響を検討した結果を示したものである。この結果からもわかるように, 1100 K 以下では粒界酸化と粒内酸化が同程度に起きており, 両者の識別は明確ではなかつた。1200 K 以上の高温では粒界での選択酸化が優先して起こるようになり, また, 生成する酸化物は高温になるほど大きく成長する傾向があつた。

各スケールは次のような過程を経て成長すると考えられる。すなわち, 酸化の極く初期において, 合金表面の Fe が O に対する Fe と Ni の親和力の違いから, 選択的に酸化され, 極めて薄い表層スケールを形成する。このため合金表面では Ni 成分の富化した領域が生じ, しかも表層スケールの存在することとあいまつて, 酸化はしだいに進行しにくくなる。サブスケールはまだ生成していない。しかし, 酸化時間の経過とともに, Ni 富化領域でも原子の拡散の容易な結晶粒界や各種格子欠陥を

経て, O はしだいに合金内部に浸透し, まず粒界で局部的な酸化が起こり, 粒界酸化物の優先的な生成が起こるようになる。さらに酸化を継続すると, 粒内でも O 濃度はしだいに高くなり, ついに FeO の核形成が起こり, 成長し始める。その結果, Photo. 5 で確認されたように残存する合金部では Ni の富化が起こるようになる。WULF らによると³⁾, この Ni 富化層の Ni 濃度は初期の Ni 含有量にかかわらず, 70~90% に達するといわれている。一方, サブスケール中で Fe は FeO と成る以外に, 合金母相や拡散の容易な粒界, 特に粒界酸化部 (FeO) や連続した酸化物相 (FeO) を経て外部へ拡散し, 表面で表層スケールを形成するようになる。

ところで, サブスケール中の粒界酸化物は先に示した組織写真から見てわかるように, いずれの条件で酸化した場合でもほとんど連続した成長形態を取っていると見ることができる。一方, 金属/酸化物混合層の粒内酸化物については, Fe-9%Ni 合金と Fe-36%Ni 合金 (1100 K 以上) では挙動に幾分相違が認められる。すなわち, Photo. 2, 3 に見られるように, Fe-9%Ni 合金の酸化物は断続的な成長形態を示しているが, 3次元的にはある程度連続して成長していると見ることができる。松野ら²⁾は混合層において, 合金中の多数の酸化物は曲がりくねつたトンネル状に連なつた状態にあると論じており, 本研究の Fe-9%Ni 合金の場合も酸化物はある程度3次元的に連続していることをうかがわせる組織を示している。これは酸化に伴つて混合層中の合金内で Ni が富化する訳であるが, Fe-9%Ni 合金では Ni 濃度が比較的低いため Ni 富化層の形成が遅く, 酸化物の成長に必要な Fe の供給が比較的容易に行われ, その結果, 酸化物は連続して成長し続けることができるためであると考えられる。一方, Fe-36%Ni 合金 (1100 K 以上) の場合では, O は同様に合金中の粒内を拡散し, Fe と反応して FeO の核生成を起し, 酸化物を生成する訳である。しかし, この場合は Fe-9%Ni 合金に比較して, 粒内の Fe は早期に消費されることから Ni 富化層の形成が速く, 酸化物の成長に伴つて Fe の供給がしだいに困難になる。さらに O の浸透によつて O 濃度が上昇しても FeO の成長が起こりにくく, O は酸化物より内部の Ni 濃度の低い領域に達し, ここで始めて Fe と反応して核生成し, 酸化物を生成するようになる。以上の繰返しによつて, Fe-36%Ni 合金 (1100 K 以上) の酸化物は斑点状に生成するものと考えられる。

ただし, Fe-36%Ni 合金でも 1100 K 以下の場合については次のように解釈すべきであろう。すなわち, この場合には温度が低いため, 合金中の O の溶解度は小さい。

しかし熱力学的には高温におけるよりも低い濃度で FeO の生成し得ることが期待できる。したがって粒内での O の供給は高温ほど十分ではないものの、FeO の生成が容易でしかも細かく生成するために、酸化物近傍の合金中では Ni 富化は高温の場合ほど進行せず、Fe の供給が比較的容易で、FeO は連続して成長し続けるものと解釈される。したがって Fe-36%Ni 合金においても 1100 K 以下では粒内酸化物は Fe-9%Ni 合金に類似の形態を示し、酸化物はある程度 3 次元的に連続していることをうかがわせる組織を呈するものと考えられる。また、Fe-9%Ni 合金あるいは Fe-36%Ni 合金を 1100 K 以下で酸化した際のサブスケールにおいて、粒界酸化と粒内酸化の差が明瞭ではない理由は、粒界および粒内の酸化物が連続した FeO であることにより、両者の形態と酸化速度が類似しているためであると解釈できる。

ところで本研究によると、既に述べたように Fe-9, 36%Ni 合金のいずれにおいても、高温で酸化処理した場合ほど粒内酸化層よりも粒界酸化層の成長が顕著であった。松野らの大気中での酸化²⁾によると、高温域よりも低温域における方が粒界酸化層の成長が著しい結果を得て、本研究とは逆の結果を報告している。しかしこの原因については単に雰囲気の違いに基づくものなのか、別な原因によるものか現在検討中であり、明確な結論を得るまでには至っていない。

なお、著者らは既に Fe-9%Cr 合金の Ar-10%H₂O 雰囲気中での高温酸化で、サブスケールに Liesegang 現象に基づくと考えられる周期的層状構造が見出されることを報告した¹¹⁾が、本研究の Fe-Ni 合金ではこの種の現象は全く検出されなかった。

3.3 サブスケールの成長速度

3.3.1 Ni 含有量, 温度, 水蒸気分圧の影響

Fe-Ni 合金の酸化では、酸化速度は放物線則に従って進行することが知られている¹⁾⁻⁶⁾⁹⁾。本研究において、各種の条件で酸化処理した Fe-9, 36%Ni 合金のサブスケールの厚さを測定した結果をそれぞれ Fig. 1, Fig. 2 に示す。サブスケールの厚さを酸化処理時間の平方根に対してプロットすると、いずれの場合においても直線関係が成立している。本実験においてもサブスケールの厚さは拡散律速を示唆する放物線則に従って成長していることが確認できる。

Fig. 1, 2 は酸化温度が高いほど、サブスケールの厚さが増加することを示している。また Fe-9%Ni 合金と Fe-36%Ni 合金を比較すると、いずれの温度においても Ni 濃度の高い後の方がサブスケールの厚さ方向の

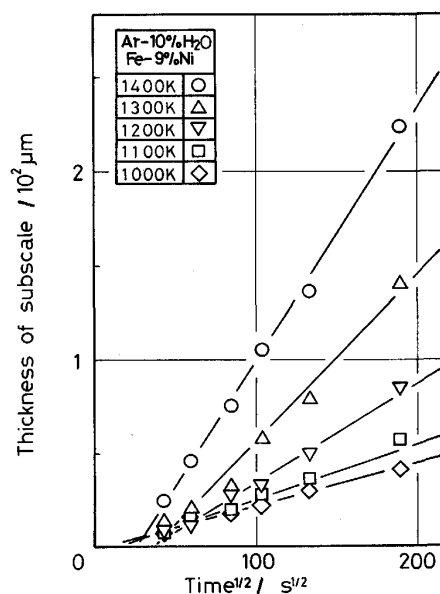


Fig. 1. Effects of temperature on the thickness of subscale on Fe-9%Ni alloy.

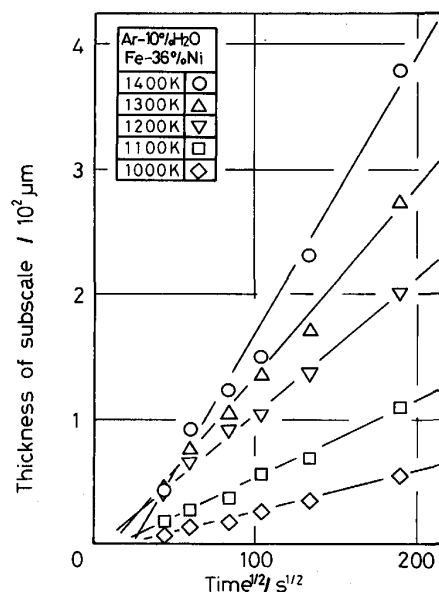


Fig. 2. Effects of temperature on the thickness of subscale on Fe-36%Ni alloy.

成長が顕著であることがわかる。したがって、Ni 含有量が高いほど、サブスケールの厚さ方向の成長が助長される傾向のあることは明白である。

ところで Fig. 3 は雰囲気中の H₂O 分圧の影響について検討した結果の 1 例を示したものである。これは Fe-9%Ni 合金を Ar-1, 5, 10%H₂O 雰囲気中、1100 および 1300 K で酸化処理した結果である。Fig. 3 によるいずれの水蒸気分圧の場合でもサブスケールの厚さは

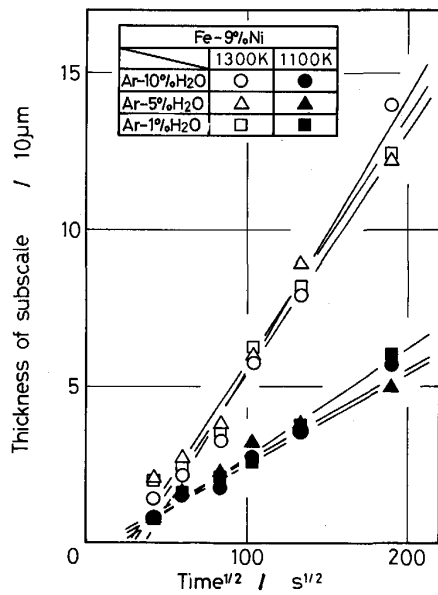


Fig. 3. Effects of temperature and H₂O concentration on the thickness of subscale.

酸化時間と温度のみに依存しており、1~10% H₂O の範囲内では水蒸気分圧の違いがサブスケールの成長にほとんど影響しないことがわかる。この結果はサブスケールの成長が拡散律速を示した結果と矛盾しない。またスケールの形態に関しても水蒸気分圧の違いによる差は認められていない。Fe-36%Ni 合金の場合でも全く同様の傾向を示すことが確認されている。したがって、以後は Ar-10% H₂O 雰囲気中で酸化処理した結果を用いて解析を進めることにする。

3.3.2 活性化エネルギーの評価

Fig. 1, 2 の結果から、サブスケールの厚さ ξ が $\xi = \sqrt{kt} + \text{定数}$ (k : 成長速度定数, t : 酸化時間) で表されるとし、その勾配から各温度におけるサブスケールの成長速度定数を求め、これを ARRHENIUS プロットすると、Fig. 4 が得られた。Fig. 4 によると Fe-36%Ni 合金の各点はほぼ直線上に載ることがわかる。一方、Fe-9%Ni 合金では各点は約 1100 K を境にして、高温側と低温側で 1 本の直線上に載らないことを示しており、約 1100 K を境にしてサブスケールの成長挙動が異なることを暗示している。従来の研究⁹⁾¹²⁾によると、Ni 濃度の低い Fe-Ni 合金では低温側で FeO 以外に Fe₃O₄ あるいは Fe₂O₃ の生成する結果が報告されている。本研究で X 線回析によつて検出されなかつたものの、これらのわずかの生成があつたため、その影響が現れたのかもしれない。

ARRHENIUS プロットで得られた直線関係を $\log k =$

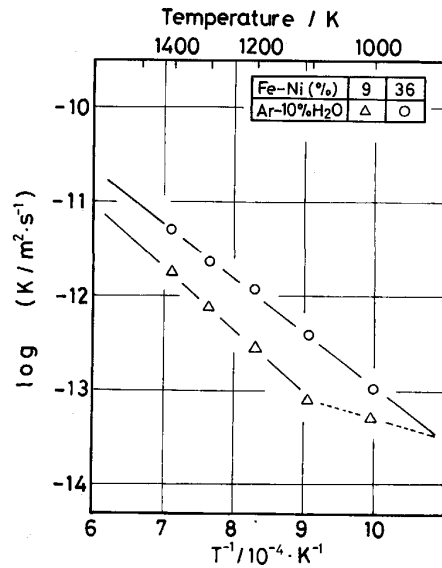


Fig. 4. Arrhenius plots of parabolic rate constants for subscale formation.

Table 2. Apparent activation energies of the scale growth obtained in Fe-9, 36%Ni alloys.

Alloy	Apparent activation energy (kJ/mol)		
	Subscale		Metal/Oxide mixed zone
	<1100 K	>1100 K	
Fe-9%Ni	—	129	261
Fe-36%Ni	111		254

$-E/RT + \text{定数}$ (E : 見掛けの活性化エネルギー, R : 気体定数, T : 絶対温度) で表されるとして、サブスケールの成長速度に関する見掛けの活性化エネルギー E を求めた。解析結果を一括して Table 2 に示す。なお、金属/酸化物混合層の成長もサブスケールと同様に拡散律速であつたことから、同様な解析によつて得られた結果も合わせて Table 2 に示す。

既に述べたように本研究で得られた Fe-Ni 合金のサブスケール、金属/酸化物混合層の成長は拡散律速であることが示唆されている。そこで、それぞれの成長速度を律する拡散種を推定してみることにする。

Table 2 によると、Fe-9%Ni (1100 K 以上) および Fe-36%Ni のサブスケールの成長速度の見掛けの活性化エネルギー E はそれぞれ 129, 111 kJ/mol であつた。これらが HIMMEL らの報告した FeO 中の Fe の拡散の活性化エネルギー、124 kJ/mol¹⁴⁾ に近いことから判断すると、サブスケールの成長速度はいずれも FeO 中の Fe の拡散が律速しているものと推定される。サブスケールの成長を律する拡散種が、このようにいずれの

場合も FeO 中の Fe と推定され、また、3・2 で述べたように、いずれの合金も粒界酸化物は連続した形態を取っていると推察されることから、サブスケールの成長速度は連続した粒界酸化物を経由した Fe の拡散が律速されていると考えられる。これは松野らの報告²⁾とも矛盾しない。

一方、金属/酸化物混合層の成長については、Fe-9, 36%Ni 合金でそれぞれ 261, 254 kJ/mol が得られたが、同様の推定を行うと、Fe-9%Ni, Fe-36%Ni(1100 K 以下) 合金で成長速度は Ni 富化層内の Fe の拡散 (253~284 kJ/mol 程度¹³⁾¹⁴⁾ と予想される) が律速している可能性がある。この場合、スケールの形態は酸化物への Fe の供給が比較的容易であるために、生成する粒内酸化物はいずれも連続した形態をとっていると考えられることと矛盾しない。なお E には明瞭な違いは現れなかったが、Fe-36%Ni 合金 (1100 K 以上) の場合には生成する粒内酸化物が互いに孤立した形態を示すことから、前二者の場合とは異なつた機構で成長していることが推察される。この場合には、Ni 富化層の形成が早期に起こり、Fe の供給が困難になるに伴い、O が合金のより内側に拡散して初めて、FeO の核生成、析出が生じるものと予想されることを考慮すると、Ni 富化層中の O の拡散が律速している可能性が挙げられる。Ni 中の O の拡散の活性化エネルギーは 311 kJ/mol と報告¹⁴⁾されているが、Fe の共存する Ni 富化層中ではこの値は幾分小さくなることが予想され、活性化エネルギーの値では大きな矛盾は生じない。

3・3・3 サブスケールと表層スケールの比率

本研究ではスケールを物理的に剥離することにより、表層スケールを試料から分離して、その重量変化から表層スケールとサブスケールの成長挙動を比較してみることにした。

Fig. 5 は Fe-9%Ni 合金を Ar-10% H₂O 雰囲気、1400 K で 1.8~54 ks 酸化処理した際の表層スケールならびにサブスケールの重量変化を示したものである。Fig. 5 によると、Fe-9%Ni 合金の酸化初期における重量変化は表層スケールが主であり、時間の経過に伴ってサブスケール、表層スケール共にしだいに増加することを示している。全酸化時間を通して、表層スケールの方がサブスケールよりも多い傾向がある。この傾向は Fe-36%Ni 合金でもほぼ同様であった。ただし、Fe-9%Ni と Fe-36%Ni 合金の結果を比較すると、Ni 含有量の高い後の方が全酸化量、表層スケール、サブスケール共にその生成が抑制される傾向があつた。これは Ni 含有量が高いほどサブスケールの成長が助長される傾向

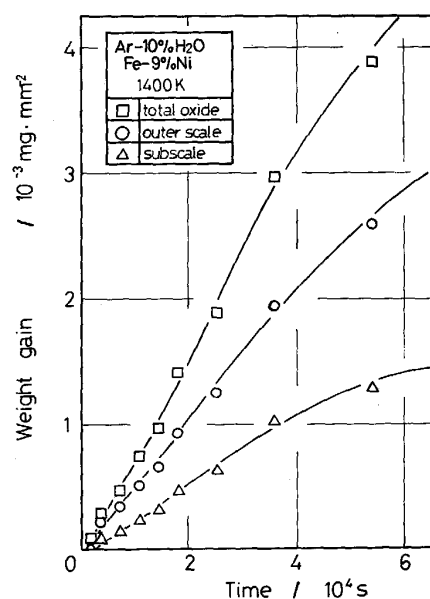


Fig. 5. Oxidation of Fe-9%Ni alloy in Ar-10% H₂O at 1400 K.

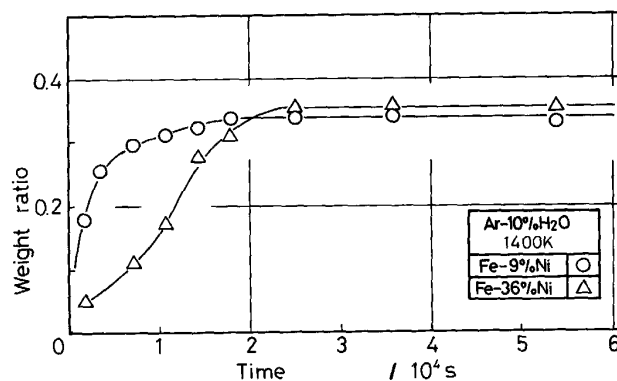


Fig. 6. Weight ratios of a subscale to a total scale of Fe-Ni alloys oxidized in Ar-10% H₂O at 1400 K.

を示す Fig. 4 の結果と矛盾しているかに見えるが、Fig. 4 の結果はサブスケールの厚さ方向の成長に関する傾向についていえることであり、酸化物重量を比較したものでないためである。すなわち、たとえば Photo. 2, Photo. 4 を比較すると明らかなように、Fe-9%Ni 合金のサブスケール中の酸化物の生成は極めて緻密であるのに比較して、Fe-36%Ni 合金 (1100 K 以上) では粒界の析出は顕著であるが粒内酸化は多くなく、サブスケール全体として酸化物の生成密度は高くないことに起因している。

ところで、全酸化物に対するサブスケールの重量比率を求めた結果を Fig. 6 に示す。酸化初期では、Fe-9%Ni 合金のサブスケールの比率が急激に増加するのに対

して、Fe-36%Ni合金では比較的緩やかに増加している。25 ks以上の長時間経過した場合には、その比率はFe-9%Ni合金およびFe-36%Ni合金でそれぞれ0.34, 0.35でほぼ一定となる傾向がある。

4. 結 言

Ar-1, 5, 10% H_2O 雰囲気におけるFe-9, 36%Ni合金の高温酸化挙動を明らかにするために、1000~1400 Kで酸化を行い、主にサブスケールの形態、厚さの観察、測定を行った。

本研究で得られた結果を要約すると次のようになる。

(1) Fe-Ni合金を高温酸化させるとFeOから成る表層スケールとサブスケールが生成し、サブスケールは粒界酸化物と粒内酸化物(金属/酸化物混合層)から構成される。これらはいずれも放物線則に従って成長する。

(2) 合金中のNi含有量が多いほど、全体的な酸化を抑制する反面、サブスケールの厚さ方向の成長を促進する傾向がある。

(3) 酸化温度が高温であるほど、粒界酸化が顕著に現れる。

(4) Arガス中の水蒸気分圧が1~10%に変化しても、酸化速度ならびにスケールの形態への影響は顕著でない。

(5) Fe-9%Ni(1100 K以上)およびFe-36%Ni合金のサブスケールの成長速度の見掛けの活性化エネルギーは、それぞれ129, 111 kJ/molと見積もられた。サブスケールの成長速度を律速する拡散種はFeO中のFeと推定された。また、粒内酸化物層については、それぞれ261, 254 kJ/molと見積もられた。見掛けの活性化エネルギーとスケール形態の特徴から、それぞれの成長速度を律速する拡散種が推定された。

(6) Fe-Ni合金の表層スケールとサブスケールの重

量比率は、酸化初期においては前者が極めて大きい。酸化の進行に伴い後者の比率は増加し、最終的にその比率は一定(65:35)に達する。

(7) Fe-9, 36%Ni合金の場合には、Fe-9%Cr合金で確認されたサブスケールの周期的層状構造は認められない。

本研究の一部を昭和60年度文部省科学研究費補助金(60750699)および同年度日本鉄鋼協会石原・浅田研究助成金によつたことを記し、感謝の意を表します。

文 献

- 1) J. BENARD and J. MOREAU: *Rev. Métall.*, **47** (1950), p. 317
- 2) 松野二三郎, 錦田俊一, 原田武男: *鉄と鋼*, **67** (1981), p. 2029
- 3) G. L. WULF, J. J. CARTER and G. P. WALLWORK: *Corros. Sci.*, **9** (1969), p. 689
- 4) I. A. MENZIES and J. LUBKIEWIEZ: *J. Electrochem. Soc.*, **117** (1970), p. 1539
- 5) I. A. MENZIES and J. LUBKIEWIEZ: *Oxid. Met.*, **3** (1971), p. 41
- 6) I. A. MENZIES and W. J. TOMLINSON: *J. Iron Steel Inst.*, **12** (1966), p. 1239
- 7) L. A. MORRIS and W. W. SMELTZER: *Acta Metall.*, **15** (1967), p. 1591
- 8) I. A. MENZIES and W. J. TOMLINSON: *Brit. Corros. J.*, **2** (1967), p. 235
- 9) W. J. TOMLINSON and I. A. MENZIES: *Oxid. Met.*, **12** (1978), p. 215
- 10) G. G. BROWN and K. G. WOLD: *J. Iron Steel Inst.*, (1969), p. 1457
- 11) 草開清志, 土岐浩之, 朝見浩治, 石黒隆義, 大岡耕之: *鉄と鋼*, **74** (1988), p. 863
- 12) 金属材料の高温酸化と高温腐食(腐食防食協会編)(1982) [丸善]
- 13) 金属データブック(日本金属学会編)(1974), p. 25 [丸善]
- 14) 鉄鋼便覧I(日本鉄鋼協会編)(1981), p. 349, 586 [丸善]