

# Fe-低Si合金の高温初期酸化に対する 温度とSi濃度の影響

福本 倫久\*・林 重成\*・前田 滋\*<sup>2</sup>・成田 敏夫\*

The Effect of Si Concentration and Temperature on Initial Stage  
of High Temperature Oxidation of Fe-low Si Alloys

Michihisa FUKUMOTO, Sigenari HAYASHI, Sigeru MAEDA and Toshio NARITA

**Synopsis** : Effect of Si and temperature on an initial stage of oxidation of Fe-Si (0~1.5 mass%) alloys in air was investigated for up to 150 s at temperatures between 1323 and 1473K. Iron and the Fe-0.1Si alloy formed a triplex oxide layer structure of FeO (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> included)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obeying a parabolic rate law and the temperature dependence of the parabolic rate constants yield activation energies of 101 and 156 kJ/mol for Fe and an Fe-0.1%Si alloy, respectively. The alloys containing 1.0 and 1.5 Si showed very slow oxidation below 1373K due to a formation of duplex Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> layers. These alloys oxidized faster, obeying a linear rate law owing to liquid Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> formation in the triplex-layer structure of FeO (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> included)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 1473K. At temperatures of 1373 and 1423K the alloys containing 0.4, 0.5, and 1.0 Si oxidized slowly during initial periods and then the oxidation rate increased rapidly due to liquid Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> formation. Measurements of sample temperatures showed that this is due to over-heating of the sample by the rapid oxidation. The composite FeO and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> layer between the FeO and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> layers was suppressed in the Fe and Fe-low Si alloys, when oxidized at temperatures below 1173K, while it appeared even in rapidly quenched samples oxidized above 1273K.

**Key words**: Fe-Si alloy; high-temperature oxidation; scale structure; FeO; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>; SiO<sub>2</sub>; liquid phase; over-heating.

## 1. 緒言

Fe-Si合金の高温酸化に関して、Tuck<sup>1)</sup>はFe-1.74%Si合金を1073~1273Kで酸化すると、大気中ではSiO<sub>2</sub>の保護皮膜を形成するが、CO+CO<sub>2</sub>中ではFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の生成によって保護性が低下することを報告している。さらに、Loganiら<sup>2-4)</sup>はFe-1.5%Si合金を1273K、CO+CO<sub>2</sub>雰囲気中で酸化した結果、外層にFeO、内層にFeO+Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>が生成し、このFeO+Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>はFeOの解離反応によって供給される酸素によって成長するため雰囲気中の酸素ポテンシャルに依存しないことを報告している。

一方、鉄鋼の酸化におけるSiの作用については、SiO<sub>2</sub>をまたFeOと反応してFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、さらに液相を生成して酸化速度やスケールの剥離性に影響を与えられている。例えば、岡田ら<sup>5-7)</sup>は0.5%以上のSiを含有する鋼を熱間圧延した際に生成する赤スケールは赤色粉状のα-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ヘマタイト)であり、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の生成によりデスケリング時に取り残されたスケールが付着したまま圧延されるために生じることを報告している。しかし、従来の研究におけるSi濃度と温度は狭い範囲に限られており、特に、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>が液相となる高温での酸化挙動については不明な

点が多い。したがって、本研究では、0.1~1.5mass% Siを含むFe-低Si合金の高温(1323~1473K)における初期酸化に対する温度とSi濃度の影響について検討した。

## 2. 実験方法

純鉄およびFe-0.1~1.5%Si合金(ここでは、例えばFe-0.1mass%Si合金は0.1 Siと呼ぶ)は、再電解鉄(99.98 mass%)と高純度シリコン(99.999 mass%)を出発原料として、Arアーク溶解炉で約40gのインゴットを溶製した。石英真空アンプル中、純鉄は1173K; 172.8 ks, Fe-Si合金は1373K; 86.4 ksで均質化熱処理を行った。

酸化用試験片はφ1.5mmの孔を機械加工により開けた後、耐水研磨紙#1500まで、続いて表裏面を3μmのダイヤモンドペーストで鏡面研磨し、メタノール・ベンゼン(容量比1:1)混合溶液で超音波洗浄を行って酸化実験に供した。試料の表面積は約2cm<sup>2</sup>、厚さ1mmである。

酸化実験は大気中、温度範囲1323~1473K、酸化時間は最長150秒である。電気炉の温度を実験温度に保持し、その電気炉の中に試料を挿入した時を酸化開始とした。所定の時間経過後、試料を電気炉から取りだし空冷した。

平成11年7月13日受付 平成11年9月13日受理 (Received on July 13, 1999; Accepted on Sep. 13, 1999)

\* 北海道大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Hokkaido University, N13 W8 Kita-ku Sapporo 060-8628)

\* 2 新日本製鐵(株)鉄鋼研究所 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

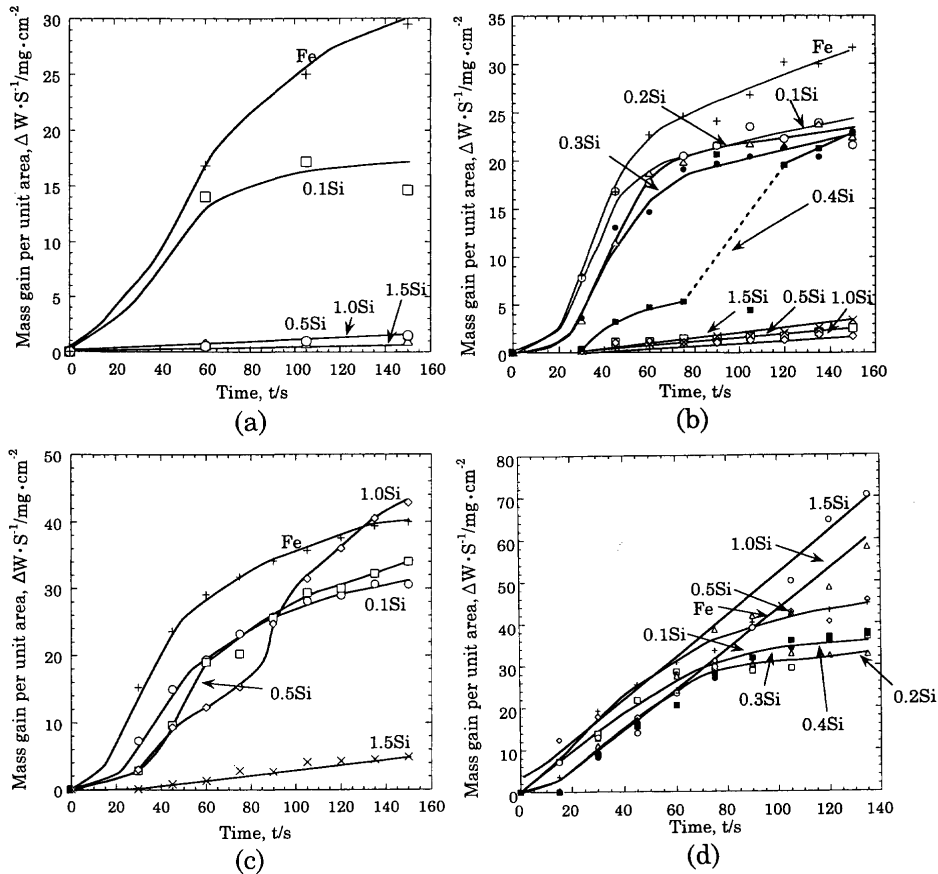


Fig. 1. Change in mass gain per unit area with time for Fe and Fe-(0.1–1.5)Si alloys oxidized at various temperatures. (a) 1323K, (b) 1373K, (c) 1423K, and (d) 1473K

酸化試料の表面スケールと断面組織の観察および元素分析はSEM-EDXとEPMAで、また腐食生成物の同定はXRDを用いて行った。EPMAの加速電圧は15kV、吸収電流は $33 \times 10^{-8}$ A、XRDにはCuターゲット、30kV、300mA、Niフィルターを使用した。

試料表面の温度は熱電対を試験片にスポット溶接し、また、雰囲気温度は試料近傍においた熱電対でそれぞれ測定した。

### 3. 結果

#### 3.1 酸化の動力学

Fig. 1(a)–(d)は1323, 1373, 1423と1473Kでの酸化量の時間依存性を示す。1323と1373Kでは、Fig. 1(a)と(b)に示すように、酸化量は純鉄が最も多く、Si量が増加するに従って減少した。特に、0.1Siから0.5Siの間で急激な酸化量の減少がみられた。なお、0.4Siの1373Kでは、酸化量は初期段階で低い値を示しているが、約80秒経過後に急上昇した。なお、80~120秒の間では測定値がばらついたため破線で示してある。1423Kでは、Fig. 1(c)に示すように、純鉄、0.1Siと1.5Siは1323および1373Kの時と類似の時間依存性を示している。しかし、0.5Siでは45s、1.0Siでは75sを過ぎると急激に酸化量が上昇している。1473K

では、Fig. 1(d)に示すように、Si量の増加に伴い酸化量は増加し、1.0Siと1.5Siでは直線的に上昇する傾向がみられる。

Fig. 2(a)–(d)に各温度における酸化量の放物線プロットを示す。この傾きから放物線速度定数( $k_p$ )を求めた。なお、図中の点線は液相が生成し、放物線則に従わない試料を示す。

Fig. 3にFe、0.1Si、0.5Si、1.0Siと1.5Siで得られた放物線速度定数のアレニウスプロットを示す。これより、Feと0.1Siの酸化に対する活性化エネルギー( $Q$ )は、それぞれ101と156kJ/molである。これらの値はFeO中のFeの拡散に対する活性化エネルギー(124kJ/mol)<sup>8)</sup>に近い。しかし、0.1Siでは後述するように合金/スケール界面に微量のSiの濃縮が生じるため、Feに比較してより小さい $k_p$ と大きい $Q$ の値を示している。なお、1423Kと1473Kでは、0.5以上のSi含有合金は放物線則に従わないため、 $k_p$ の値を求めることができなかった。なお、1323と1373Kの結果から、Si量の増加とともに $k_p$ は減少し、 $Q$ は増大することが推定される。

#### 3.2 断面構造

Fig. 4(a)は1.5Siを1373K、150s酸化した試料の断面組織、またFig. 5(a)は、EPMAによる各元素の定量分析の結果を示す。これらより、生成したスケールは複層で、合金

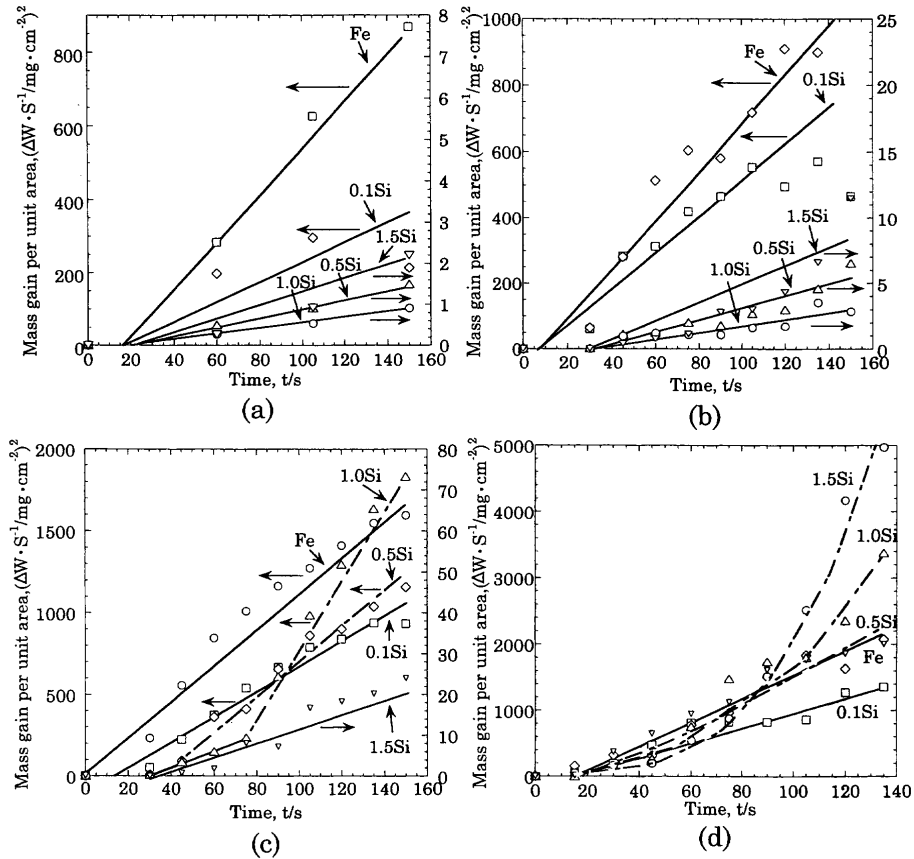


Fig. 2. Parabolic plots of oxidation amounts for Fe and Fe-(0.1-1.5)Si alloys at (a) 1323K, (b) 1373K, (c) 1423K, and (d) 1473K.

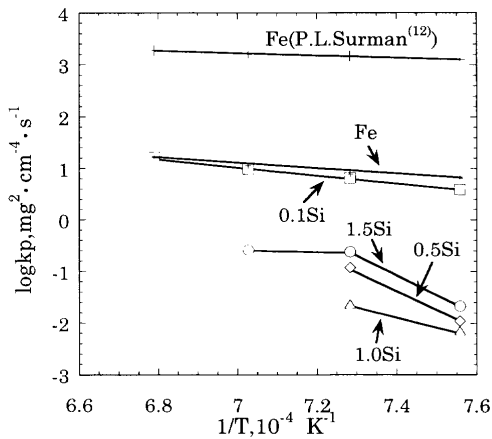


Fig. 3. Arrhenius plots of parabolic rate constants.

側に Si-rich 層 (SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), 空気側に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が生成している。しかし, FeO と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は見られなかった。また, 合金中には球状の内部酸化物 (SiO<sub>2</sub>) が存在している。

Fig. 4(b) は 1.5 Si を 1473K, 135 s 酸化した試料の断面組織, また Fig. 5(b) は EPMA による各元素の定量分析の結果を示す。スケールは多層構造を有し, 合金側から Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, FeO, FeO+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の混合相, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の順に生成し, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> が液相となりスケール中に分布している様子が見られる。また, スケール/合金界面に空隙が観察された。

Fig. 6(a) は 0.4 Si を 1373K; 75 s 酸化した試料の断面組織,

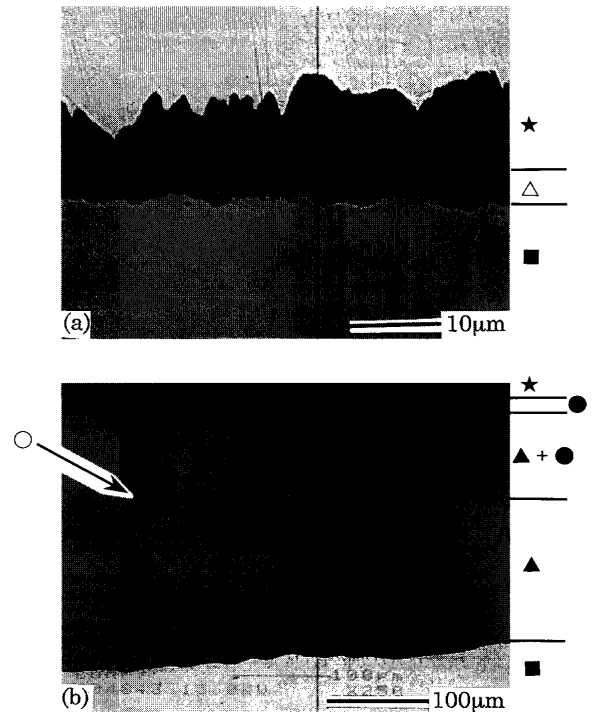


Fig. 4. Cross-sectional microstructure of Fe-1.5mass%Si alloys oxidized at (a) 1373K for 150 s and at (b) 1473K for 135 s. ■ alloy ▲ FeO ● Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ★ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ○ Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> △ Si-rich layer (SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>).

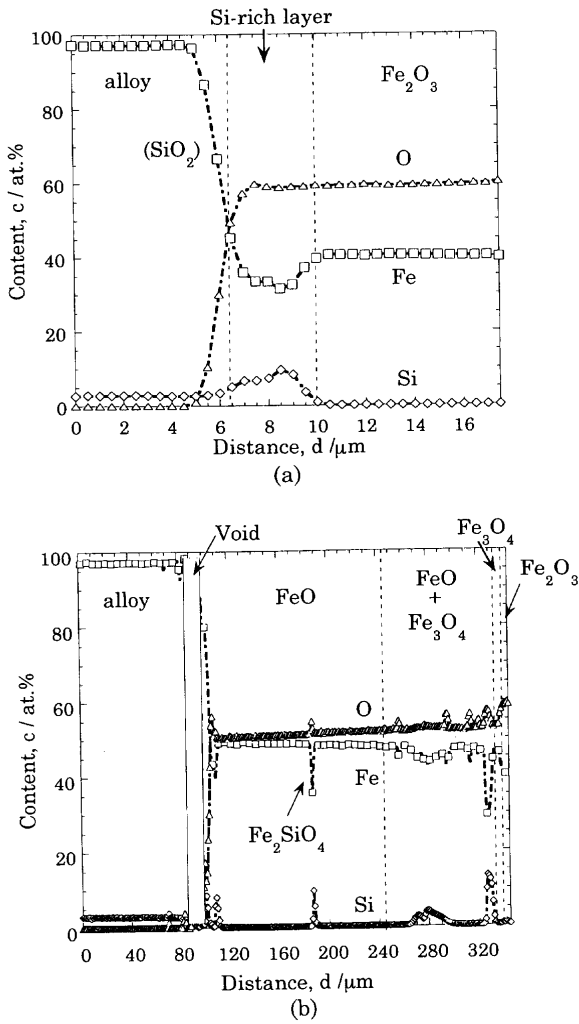


Fig. 5. Concentration profiles of Fe, Si, and O across the Fe-1.5Si alloy oxidized at different temperatures in air. (a) at 1373K for 150 s and (b) at 1473K for 135 s.

また、Fig. 7(a) はEPMAによる各元素の定量分析の結果を示す。合金側から、Si-rich相 ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ),  $\text{FeO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ の混合相,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の順に生成している。特に、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が  $\text{FeO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ 相と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 相に比べて厚く生成している。

Fig. 6(b) は 0.4 Si を 1373K; 150 s 酸化した試料の断面組織, また、Fig. 7(b) は EPMA による各元素の定量分析の結果を示す。合金側から  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{FeO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ の混合相,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の順に生成している。また、 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ が液相となりスケール中に入り込んでいることがわかる。Fig. 6(a) の断面組織と比較すると、 $\text{FeO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ の混合相がより厚く生成していることがわかる。

Fig. 8(a) は 0.5 Si を 1423K; 30 s 酸化した試料の断面組織を、Fig. 8(b) は 0.5 Si を 1423K; 150 s 酸化した試料の断面組織を示す。これより、0.5 Si の 1423K; 30 s 酸化では合金/スケール界面に Si 濃化層が存在し、液相は生成していないが、150 s になると液相が生成してスケール中に入りこんでいることがわかる。

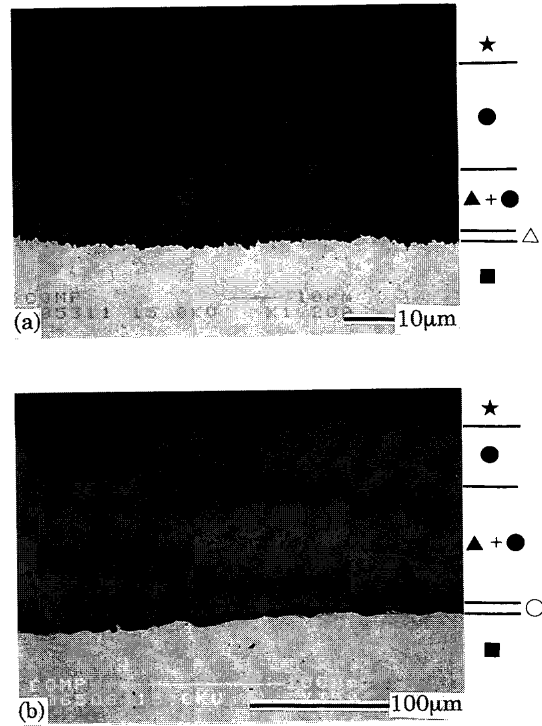


Fig. 6. Cross-sectional microstructures of the Fe-0.4Si alloy oxidized at 1373K for (a) 75 s and (b) 150 s.  $\blacksquare$  alloy  $\blacktriangle$  FeO  $\bullet$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$   $\star$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $\circ$   $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$   $\triangle$  Si-rich layer ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ).

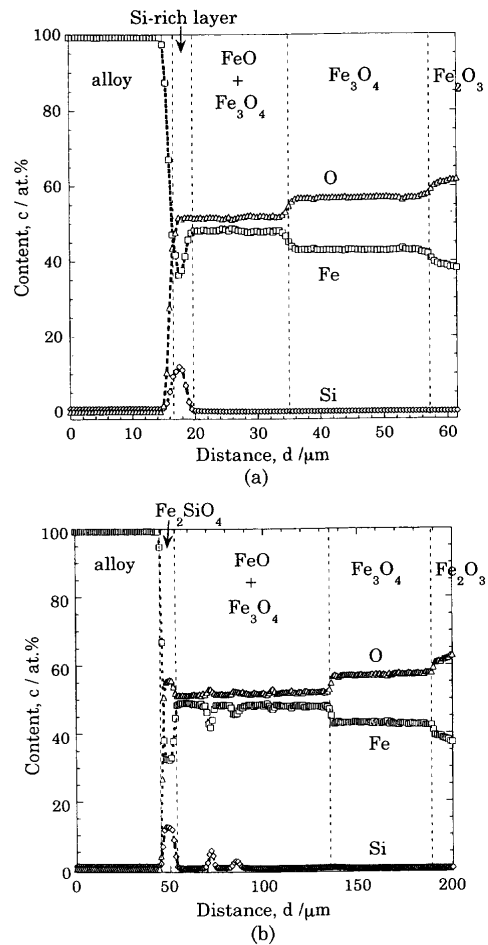


Fig. 7. Concentration profiles of Fe, Si, and O across the Fe-0.4Si alloy layer oxidized at 1373K in air for (a) 75 s and (b) 150 s.

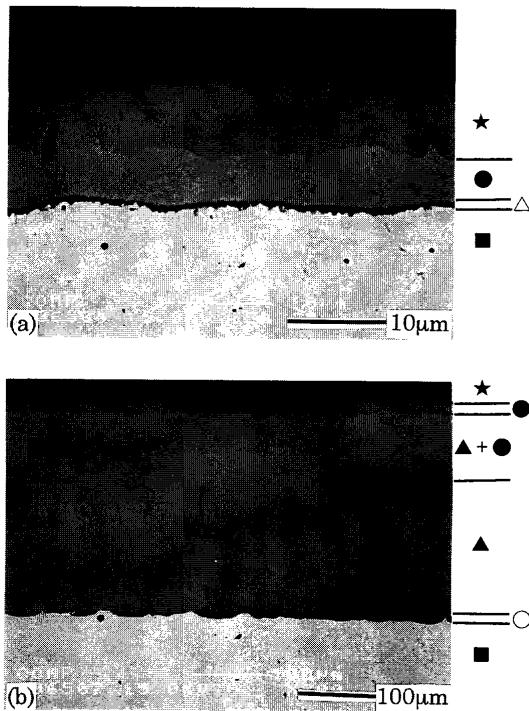


Fig. 8. Cross-sectional microstructures of the Fe-0.5Si alloy oxidized at 1423K for (a) 30 s, (b) 150 s.  
 ■ alloy ▲ FeO ● Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ★ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ○ Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>  
 △ Si-rich layer (SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>).

#### 4. 考察

Fe-低Si合金の空气中、高温における初期酸化挙動は温度と時間に依存して変化することが明らかとなった。すなわち、1323と1373Kでは、Si量の増加に伴い酸化量は減少した。これは、Fig. 4(a)のスケール構造とFig. 5(a)のEPMAの元素分析から、合金表面に形成したSi-rich層(SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)がFeの外方への拡散<sup>9)</sup>を抑制していることによる。一方、1473Kでは、Fig. 1(d)と2(d)に示すようにSi量の増加と共に酸化量が増加し、また液相の形成が認められた。

Fig. 9に示したFe-Si-O系状態図<sup>10)</sup>から、1473Kでは液相が生成し、Feの高速拡散路となるため酸化量が増加し、特に、1.0Siと1.5Siは直線的に酸化量が増加した。この直線的な酸化挙動については、次のように考えられる。Fig. 4(b)の断面組織に見られるように、スケール内部の液相は最外層のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に達している。したがって、直線的酸化反応は、スケール中の拡散ではなく、スケール/ガス界面での反応、ガス境膜層中の物質移動、さらには、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が液相に溶解およびFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>に分解する過程が律速となっていることが推定される。しかし、現在、これらのいずれが支配的であるかについては明らかでない。今後、詳細な検討が必要である。なお、スケール/合金界面に見られた空隙は液相が冷却時に凝固収縮することによって形成したものと推定される。

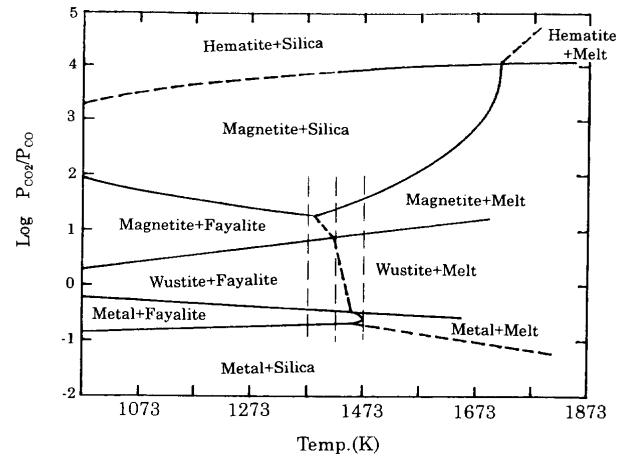


Fig. 9. Phase relationships in a Fe-Si system (low amounts of Si)-O<sup>10)</sup> as functions of temperature and the  $P_{CO_2}/P_{CO}$  ratio.

上述の酸化スケールにはFeOとFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の混合相が観察された。この混合相の形成は水冷等の冷却速度では阻止することはできなかった。そこで、純鉄を用いて混合相の形成条件について検討した。

Fig. 10(a)-(c)は純鉄を1323K; (a), 1273K; (b), と1173K; (c)でそれぞれ150s酸化した後、空冷した試料の断面組織を示す。これより、(a)と(b)ではFeO+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の混合相が見られたが、(c)ではFeO単相となることがわかる。Fe-O系状態図<sup>11)</sup>に見られるように、Fe<sub>1-δ</sub>O相の組成幅は高温になるほどは酸素リッチ側に拡大しており、冷却時にこの酸素を多く含むFe<sub>1-δ</sub>OからFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が析出するためと思われる。

1373K; 0.4Siの酸化では、酸化量は75sまでは低い値を示すが、その後、急激に上昇した。これは、Fig. 6とFig. 7に示した0.4Siの酸化初期と最終段階の断面組織とEPMAの結果から、初期段階(Fig. 6(a))では液相は生成していないのに対して最終段階(Fig. 6(b))では液相が生成してスケール中に入りこんでいることに起因する。同様の理由により、1423Kでも、0.5Siで45s過ぎから、また1.0Siでは75sを過ぎると急激に酸化量は上昇した。

Fig. 9に示したFe-Si-O系状態図では、1373では液相が存在せず、また1423KでもFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の一部で液層が存在するに過ぎない。しかし、Fig. 8(b)の断面組織に見られるように、1423K, 0.5Si, 150sではFe<sub>1-δ</sub>O層中に液相が観察された。この挙動を明らかにするために、0.5Si表面に熱電対をスポット溶接し、試料表面の温度変化を測定した。同時に、雰囲気温度も測定している。その結果をFig. 11(a)-(b)に示す。Fig. 11(a)と(b)に示すように、1423Kでは45s付近で、1473Kでは初期の段階から急激な温度上昇が見られ、その後、炉温に収斂している。この過熱には二つの可能性が考えられる。すなわち、酸化初期に形成したSi-rich層(SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)は保護的被膜として作用しているが、酸化の進行に伴って酸化皮膜に応力(成長応力、ス

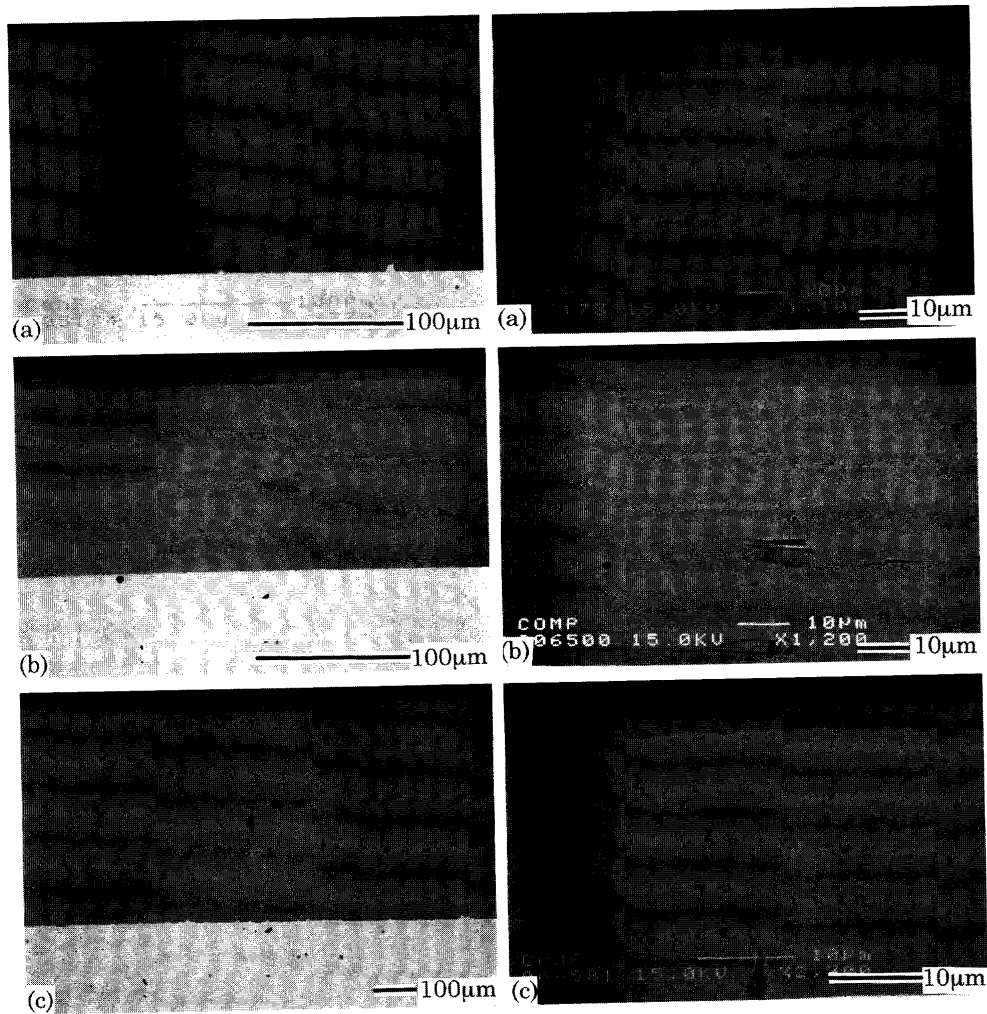


Fig. 10. Cross-sectional microstructures of Fe oxidized at (a) 1323K for 150 s, (b) 1273K for 150 s, and (c) 1173K for 150 s.

ケールと合金の熱膨張係数の違いから熱応力)が生じて亀裂が入り、合金と雰囲気が直接接触して急速に酸化が進行した結果生じる反応熱によって温度が上昇した。一方、酸素分圧を考慮した状態図 (Fig. 9) から、中間の酸素分圧 (図では、CO/CO<sub>2</sub>比) では液相の形成が1423K以下に低下していることから、スケール内部の低酸素分圧の部分に液相が形成して酸化反応が急速に進行し、その反応熱によって温度が急上昇したことが考えられる。これらの可能性のうち、前者では酸化物の生成はスケール/合金界面で、また後者ではスケール/ガス界面でそれぞれ行われることになる。これらを確認するために、Pt線をを使用してマーカー実験を行った。その結果を Fig.12 に示す。これより、Ptマーカーはスケール/合金界面に位置していることが確認された。したがって、酸化過程における急激な温度上昇は液相が高速拡散路となり酸化反応が急激に進行するためであることが明らかとなった。ちなみに、FeとO<sub>2</sub>の反応によりFeOが形成される際の反応熱と比熱から、その反応熱が断熱的に温度上昇に寄与すると考えると、1323Kの反応では1000K以上の過熱が可能である。

## 5. 結論

FeおよびFe-Si (0.1~1.5 mass%) 合金の、空气中; 1323~1473Kにおける初期 (~150秒) 酸化挙動を調査した。得られた結果は以下のように要約される。

- (1) 1373Kでは、Siの濃化層が保護性皮膜として作用し、Si量の増加によって酸化量は減少した。1473Kでは、液相の形成により、Si量の増加と共に酸化量は増大した。
- (2) 1.5 Si合金のスケール構造は、1373KでSi-rich相 (SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) とFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であり、一方、1473KではFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, FeO, FeO+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の混合相, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の構造を有する。Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>は液相を形成しスケール中に入り込んでいた。
- (3) Feと0.1 Siは放物線則に従い、それぞれの放物線速度定数から得られた活性化エネルギーは101と156 kJ/molであった。しかし、0.5 Siと1.0 Siでは1423と1473K, 1.5 Siでは1473K, で直線則に従う酸化挙動が観察された。これは液相生成のため、スケール/ガス界面での反応が律速となることによる。
- (4) スケール中に見られたFeOとFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の混合相は、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が空冷時にFeOから析出したものである。

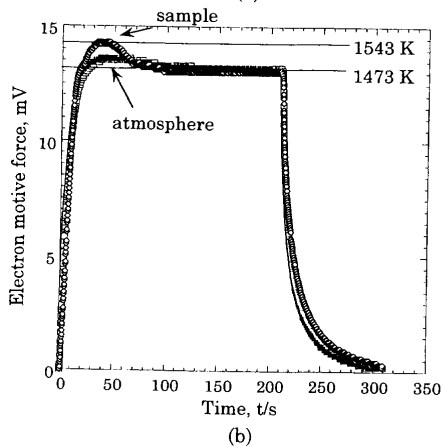
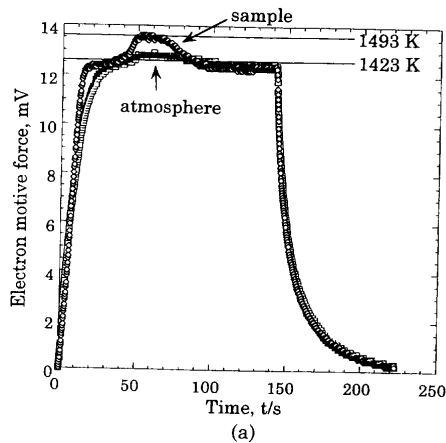


Fig. 11. Changes in sample temperature and atmosphere temperature with time for the Fe-0.5Si alloy oxidized at (a) 1423K and (b) 1473K.

(5) 酸化量の不連続な時間依存性 (1373K; 0.4 Si, 1423K; 0.5 と 1.0 Si) が観察された。これは酸化反応熱による過熱 (試料表面の温度測定から確認) と液相形成による

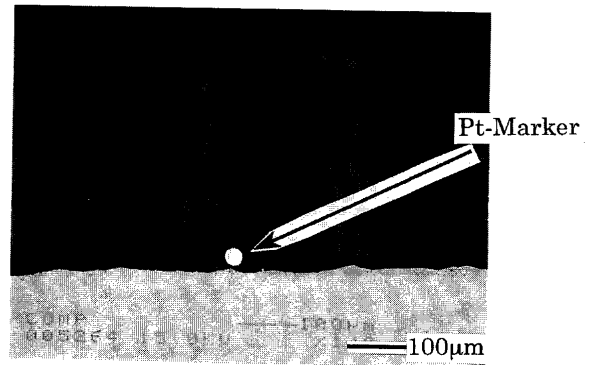


Fig. 12. Pt-marker experiment for the Fe-1.5Si alloy oxidized in air at 1473K for 135 s.

急速酸化に起因する。

## 文 献

- 1) C.W.Tuck: *Corros. Sci.*, **5** (1965), 631.
- 2) R.Logani and W.W.Smeltzer: *Oxid. Met.*, **1** (1969), 3.
- 3) R.C.Logani and W.W.Smeltzer: *Oxid. Met.*, **3** (1971), 15.
- 4) R.C.Logani and W.W.Smeltzer: *Oxid. Met.*, **3** (1971), 279.
- 5) H.Okada, T.Fukagawa, H.Ishihara, A.Okamoto, M.Azuma and Y.Matsuda: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 849.
- 6) T.Fukagawa, H.Okada and Y.Maehara: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 559.
- 7) T.Fukagawa, H.Okada, Y.Maehara and H.Fujikawa: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 63.
- 8) 第3版鉄鋼便覧Ⅰ, 日本鉄鋼協会編, 丸善, 東京, (1981), 349, 586.
- 9) 西田恵三, 成田敏夫訳: 金属の高温酸化入門, 丸善, 東京, (1988), 77.
- 10) L.S.Darken: *J. Am. Chem. Soc.*, **70** (1948), 2051.
- 11) T.B.Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, The Materials Information Society, Materials Park, Ohio, (1990), 1740.
- 12) P.L.Surman: *Corros. Sci.*, **13** (1973), 113.