

# Fe-1.5mass%Si合金の高温初期酸化に対する 温度と水蒸気の影響

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

The Effect of Temperature and Water Vapor on the Initial Stage of  
High Temperature Oxidation of an Fe-1.5mass%Si Alloy

Michihisa FUKUMOTO, Shigeru MAEDA, Shigenari HAYASHI and Toshio NARITA

**Synopsis :** The initial stage of oxidation (up to 600 s) in air and air-H<sub>2</sub>O atmospheres was investigated for Fe and an Fe-1.5mass%Si alloy at 1373 and 1473K. The oxidation kinetics of Fe was parabolic at both 1373 and 1473K and the parabolic rate constants are very similar in both air and air-H<sub>2</sub>O. For the Fe-1.5Si, at 1373K the oxidation amounts increased rapidly after an incubation period (up to 400 s) in air-H<sub>2</sub>O, while at 1473K oxidation obeyed a linear rate law in both air and air-H<sub>2</sub>O, because a liquid phase was formed with FeO and Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. The linear rate constants were very similar both in air and in air-H<sub>2</sub>O. In Pt-marker experiments in air-H<sub>2</sub>O for Fe-1.5Si it was found that the Pt-marker located between external Fe-oxide and inner FeO+Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> layers at 1373K, while at 1473K the Pt-marker located on the alloy surface. The thickness of each layer was measured as a function of time at 1373K in air-H<sub>2</sub>O. It was found that after an Si-rich oxide (SiO<sub>2</sub>+Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) layer at the initial stage of oxidation disappeared, a thick inner FeO+Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> layer formed, accompanied by the formation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> inside the outer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scale. Rapid oxidation after 400 s proceeded with the growth of an FeO layer in the surface scale. The change of the Si-rich oxide layer to an FeO+Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> mixture is due to penetration of water molecules. A combined process of perforating dissociation and transport of water molecules was suggested to be the cause of the rapid growth of the inner layer.

**Key words :** Fe; Fe-Si alloy; high temperature oxidation; effect of water vapor; oxidation kinetics; liquid phase.

## 1. 緒言

著者らは、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<sup>1)</sup>について調査した。その結果、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の液相生成温度(1173°C)より低温では、Si濃化層(SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)が生成し、Feイオンの外方への拡散が抑制されるため酸化量は純鉄のそれよりも減少し、一方、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の液相生成温度(1173°C)以上では、酸化量は純鉄よりも増加することを報告した。

一方、福塚ら<sup>2)</sup>は、スケールの剥離性と酸化実験によるスケール性状との関係を実験条件下で調査し、スケール中に生成する気孔とその状態がスケールの剥離性に大きく影響する事を明らかにしている。また、Svedungら<sup>3)</sup>は、Ar-20vol%O<sub>2</sub>中、773~1273KでFe-(0.06~5.34%)Si合金とステンレス鋼の酸化について比較検討した。その結果、Si量の増加に伴い酸化量が減少し、Fe-Si合金の方がステンレス鋼よりも耐酸化性がよいと報告している。

中村ら<sup>4-6)</sup>は、厚板の高温酸化スケール性状に及ぼす加熱雰囲気中のO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>O濃度の影響について調査した。彼らはAlキルド鋼を基本成分として、Si量のみを変化させた鋼を12%CO<sub>2</sub>-15%H<sub>2</sub>O-5%O<sub>2</sub>-bal.N<sub>2</sub>中、1523Kで酸化させた。その結果、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-FeOが溶融する温度域(≧1170°C)

では鋼中Siは酸化を促進させると共にスケール中での気孔の発生頻度を高め、気孔径を大きくすること、また、雰囲気中のH<sub>2</sub>Oは酸化を促進し、気孔径を大きくすること、さらに、これはH<sub>2</sub>Oの解離機構による酸化のためであると報告している。

Fe-Si合金の高温酸化に対する水蒸気の影響は、Rahmelら<sup>7)</sup>および草開ら<sup>8)</sup>によって詳細な検討が行われている。Rahmelら<sup>7)</sup>は酸素-水蒸気雰囲気におけるFe-(0.35~3.98%)Si合金の高温酸化挙動を1023~1323Kの温度範囲で調査した。その結果、水蒸気を添加すると酸化速度は初期の停滞を経た後急速に増大し、内層(FeO+Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)が顕著に形成されることを報告している。一方、草開ら<sup>8)</sup>は、1%および10% H<sub>2</sub>Oを含むアルゴン雰囲気中におけるFe-1.5と-3%Si合金の高温酸化を1000~1400Kで調査し、スケールは3層構造(表層スケール、内部スケール、サブスケール)を有し、内部スケールとサブスケールは放物線則に従って成長し、内部スケールの成長に対する放物線速度定数はサブスケールの値よりも大きいことを示した。さらに、これら内部スケールとサブスケールの成長に対する放物線速度定数の温度依存性から求めた活性化エネルギーはFeO中のFeの拡散<sup>9)</sup>に対する値に近いことから、これら両層の成長は表層スケールあるいは内部スケールを構成するFeO中のFe

平成12年2月17日受付 平成12年4月24日受理 (Received on Feb. 17, 2000; Accepted on Apr. 24, 2000)

\* 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.)

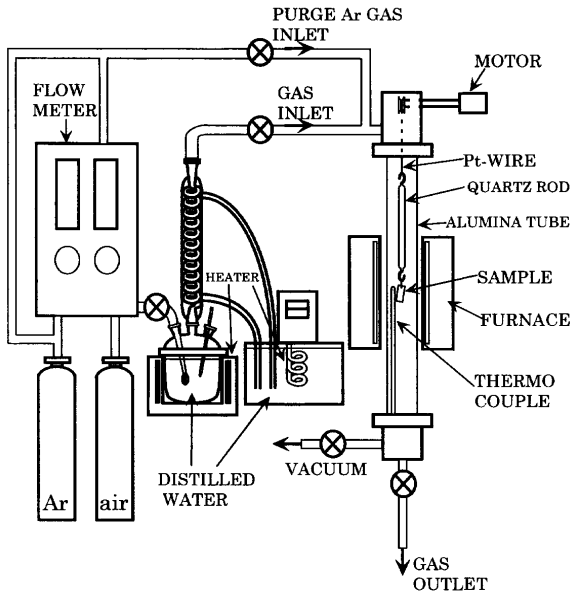


Fig. 1. Schematic drawing of the oxidation apparatus used.

の外方拡散によって律速されることを推定した。しかし、表層スケールは剥離のため、速度論的データは得られていない。

従来の研究では、しかしながら、 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ が液相となる高温でかつ初期酸化に対する水蒸気の影響については、ほとんど検討されていない。したがって、本研究では、Fe-1.5mass%Si合金の高温初期酸化に対する水蒸気と温度の影響について調査した。

## 2. 実験方法

Fe-1.5mass%Si合金（ここでは、1.5Si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。比較のために、純鉄(Fe)も同様に作製した。石英真空アンブル中、Feは1173K; 172.8ksおよび1.5Siは1373K; 86.4ksでそれぞれ均質化熱処理を行った。

酸化用試験片は $\phi 1.5$  mm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0.05  $\mu\text{m}$ のアルミナで鏡面研磨し、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2  $\text{cm}^2$ 、厚さ1 mmである。

Fig. 1は酸化実験に使用した装置の模式図を示す。酸化は空气中、または、その空气に水蒸気を添加した空気-30.8 vol% $\text{H}_2\text{O}$ 中で行い、温度は1373と1473Kである。酸化時間は1373Kでは最長600 s、1473Kでは最長540 sである。試料をPt線で石英フックに取り付け、反応管内を高純度Arガス（公称6N純度）で数回置換した後、Arガスを流しながら、まず電気炉を昇温した。実験温度に到達後、反応ガスに切り替え、反応管の均熱部にくるように試料を

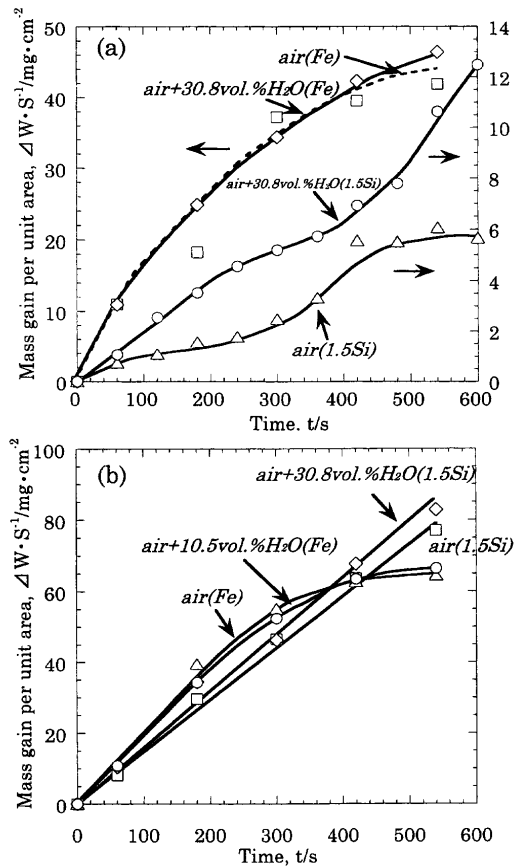


Fig. 2. Changes in mass gain per unit area with time for Fe and Fe-1.5Si alloy oxidized at (a) 1373K and (b) 1473K in air and in air- $\text{H}_2\text{O}$ .

ウインチで上昇させた。酸化実験中の反応管内のガス流量は3  $\text{cm}^3/\text{sec}$ である。所定時間経過後、試料を低温部に下ろして冷却した。

水蒸気の添加は次のようにして行った。Fig. 1に示すように、まず、空気を約363Kに保持した温水中を通過させた後、冷却管を用いて任意の温度に冷却することによってその温度での飽和水蒸気を得た。この飽和水蒸気の凝結を防ぐため、ガス流路はテープヒーターで加温している。

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、また酸化物の同定はX-RDを用いて行った。EPMAの加速電圧は15kV、吸収電流は $3 \times 10^{-8}$  Aで、X-RDにはCuターゲット、30kV、300 mA、Niフィルターを使用した。なお、EPMAで分析した箇所は組織写真にそれぞれ矢印で示してある。

## 3. 結果

### 3.1 酸化の動力学

Fig. 2(a)と(b)は1.5Si、また比較のためにFeの1373Kと1473K、空气中および空気-30.8 vol% $\text{H}_2\text{O}$ 中における酸化量の時間依存性を示す。これよりFeの酸化は、1373Kと1473Kいずれの温度でも、空气中と空気- $\text{H}_2\text{O}$ 中の両者に

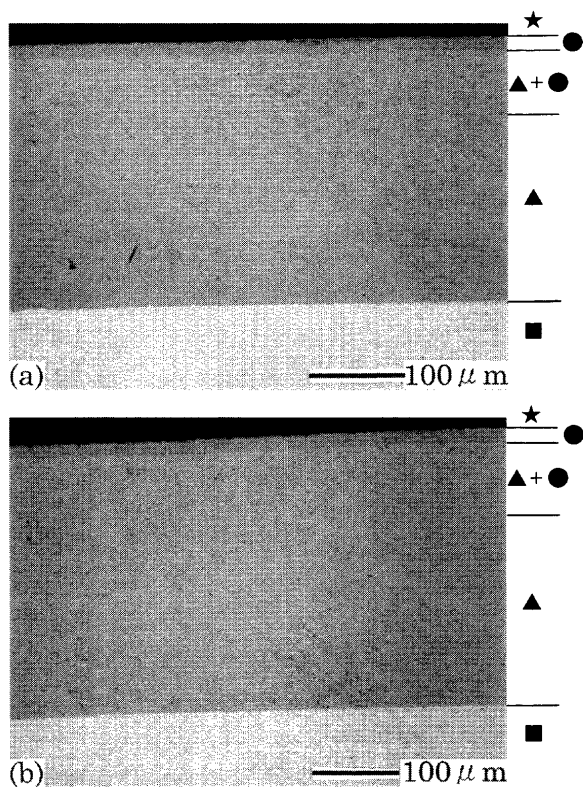


Fig. 3. Cross-sectional microstructure of Fe oxidized at 1373K in (a) air and in (b) air-30.8vol% $H_2O$  for 540 s.  
 ■ alloy ▲ FeO ●  $Fe_3O_4$  ★  $Fe_2O_3$

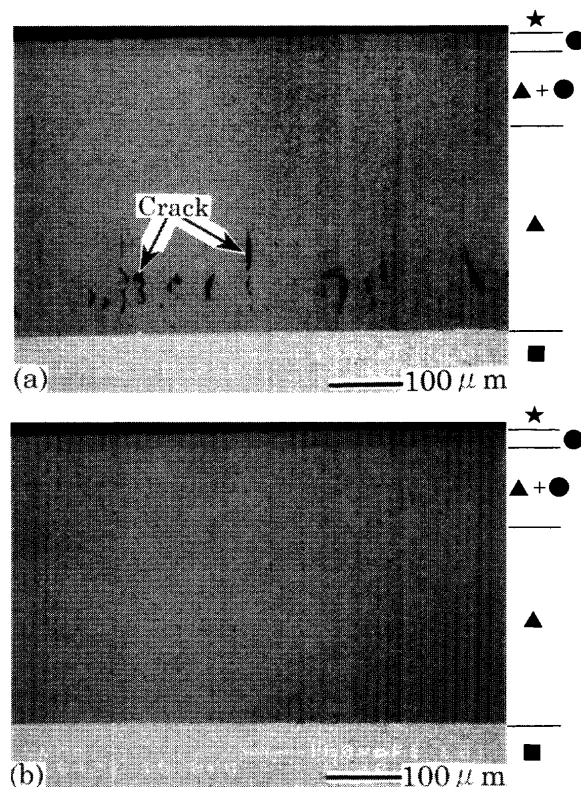


Fig. 4. Cross-sectional microstructure of Fe oxidized at 1473K in (a) air and in (b) air-30.8vol% $H_2O$  for 540 s.  
 ■ alloy ▲ FeO ●  $Fe_3O_4$  ★  $Fe_2O_3$

差はなく、水蒸気の影響は見られなかった。

1.5Siでは、1373K、空気- $H_2O$ 中で酸化すると酸化量は、徐々に増加し、420sを越えると急激に酸化量は増加した。しかし、Feの酸化量と比較すると低い値を示している。空気中では、420sを越えると酸化量は停滞する傾向にある。1473Kでは、空気中および空気- $H_2O$ 中でも酸化曲線は直線的に増加し、水蒸気の影響はほとんど見られなかった

### 3.2 断面構造

Fig. 3(a)と(b)はFeを空気中および空気- $H_2O$ 中、1373Kで540s、それぞれ酸化した試料の断面組織を示す。これより、いずれの雰囲気でも、スケール構造は、合金側からFeO、FeO+ $Fe_3O_4$ の混合相、 $Fe_3O_4$ 、 $Fe_2O_3$  (1 $\mu m$ 程度)の順に生成した。雰囲気による違いは認められなかった。

Fig. 4(a)と(b)はFeを空気中および空気- $H_2O$ 中、1473Kで540s、それぞれ酸化した試料の断面組織を示す。スケール構造は、1373Kと同様である。また、Fig. 4(a)では、スケール中にスケールの成長応力またはスケールと合金の熱膨張係数の違いによるクラックが生じていた。

Fig. 5は1.5Siを空気中、1373Kで600s酸化した試料の断面組織とEPMAによる各元素の定量分析の結果を示す。これらより、外層スケールは複層で、合金側に薄いSi濃化層( $SiO_2$ 、 $Fe_2SiO_4$ )、雰囲気側に $Fe_2O_3$  ( $Fe_3O_4$ 含む)が生成している。また、合金表面には球状の内部酸化物( $SiO_2$ )が

形成し、Si濃化層( $SiO_2$ 、 $Fe_2SiO_4$ )中にはクラックが存在している。

Fig. 6は1.5Siを空気- $H_2O$ 中、1373Kで600s酸化した試料の断面組織とEPMAによる各元素の定量分析の結果を示す。これより、スケールは多層構造を有し、合金側からFeO+ $Fe_2SiO_4$ 内層、FeO+ $Fe_3O_4$ 混合相、 $Fe_3O_4$ 、 $Fe_2O_3$ の順に生成した。なお、FeO中の $Fe_3O_4$ は雰囲気側では細かく、合金側で大きい。合金には球状の内部酸化物( $SiO_2$ )が形成している。FeO+ $Fe_2SiO_4$ 内層とFeO+ $Fe_3O_4$ 混合相の間にはクラックが生じていた。

Fig. 7にFig. 6の内層部分の拡大写真を示す。これより、内層には多くのポイドが見られる。また、ポイドは合金側に多く存在し、内部酸化物として $Fe_2SiO_4$ が合金/スケール界面の近くに生成し、合金内部に行くと $SiO_2$ が生成した。

Fig. 8に1.5Siを空気中、1473Kで540s酸化した試料の断面組織とEPMAによる各元素の定量分析の結果を示す。これよりスケールは、合金側から $Fe_2SiO_4$ 、FeO、FeO+ $Fe_3O_4$ の混合相、 $Fe_3O_4$ 、 $Fe_2O_3$ の順に生成し、 $Fe_2SiO_4$ 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/合金界面近傍にクラックが観察された。

Fig. 9に1.5Siを空気- $H_2O$ 中、1473Kで540s酸化した試料の断面組織とEPMAによる各元素の定量分析の結果を示す。スケール構造は、合金側から $Fe_2SiO_4$ 、FeO、FeO+ $Fe_3O_4$ の混合相、 $Fe_3O_4$ 、 $Fe_2O_3$ の順に生成した。空気中と同様に、

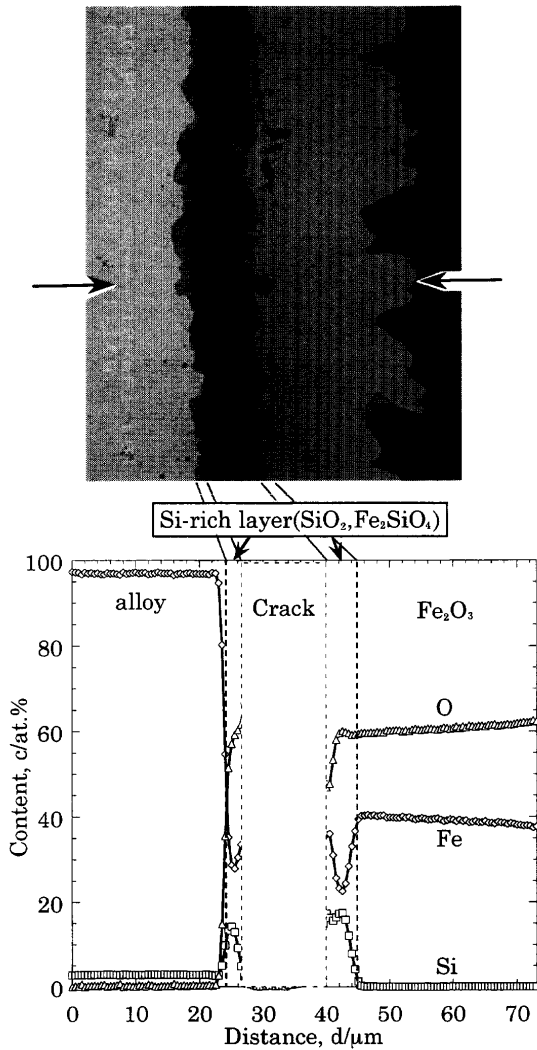


Fig. 5. Cross-sectional microstructure and concentration profiles of Fe, Si, and O across an Fe-1.5Si alloy oxidized at 1373K in air for 600 s.

$\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ が液相となりスケール中に入り込んでいた。しかし、スケール中には中村<sup>4,6)</sup>の報告する気孔は見られなかった。

Fig.10(a)と(b)にPt-マーカ実験の結果を示す。(a)は1.5Siを空気-H<sub>2</sub>O中、1373Kで600s酸化した試料、(b)は1.5Siを空気-H<sub>2</sub>O中、1473Kで540s酸化した試料のPt-マーカ実験の結果である。これより、Pt-マーカは、1373Kでは $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ と $\text{FeO}+\text{Fe}_3\text{O}_4$ 混合相の界面に存在するのに対して、1473Kでは合金/スケール界面に存在していた。

#### 4. 考察

純鉄では、酸化速度およびスケール構造のいずれに対しても水蒸気の影響は観察されなかった。同様の結果は、Baudら<sup>10)</sup>によっても報告されている。一方、1.5Siでは、1373Kでは水蒸気を添加することによって酸化量は増加することが明らかとなった。しかし、 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ が液相となる1473Kでは水蒸気の影響は見られなかった。これら空気-

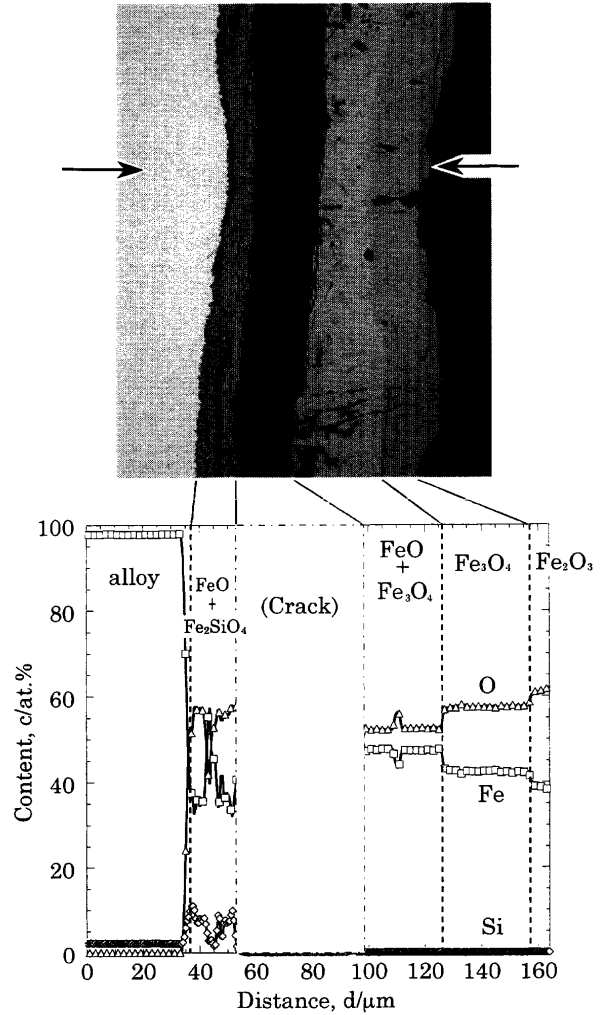


Fig. 6. Cross-sectional microstructure and concentration profiles of Fe, Si, and O across an Fe-1.5Si alloy oxidized at 1373K in air-30.8vol% $\text{H}_2\text{O}$  for 600 s.

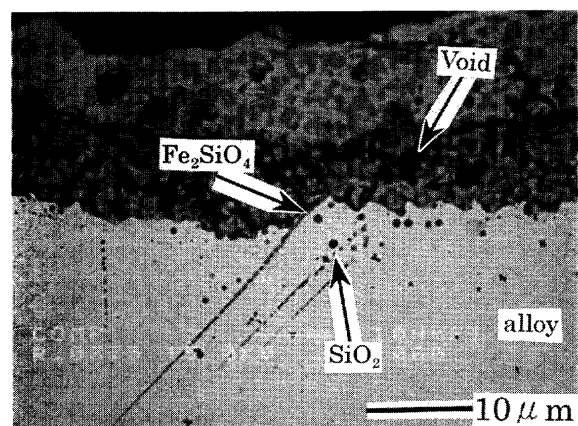


Fig. 7. Enlargement of the internal oxidation zone in Fig. 6.

30.8 vol% $\text{H}_2\text{O}$ 中における1373Kおよび1473Kのスケールの成長機構を明らかにするために行ったPt-マーカ実験から、Fig.10に示したように、Pt-マーカは1373Kでは $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ と $\text{FeO}+\text{Fe}_3\text{O}_4$ の混合相との界面に存在する。これより、厚い内層スケールを形成するために、多量の酸素が

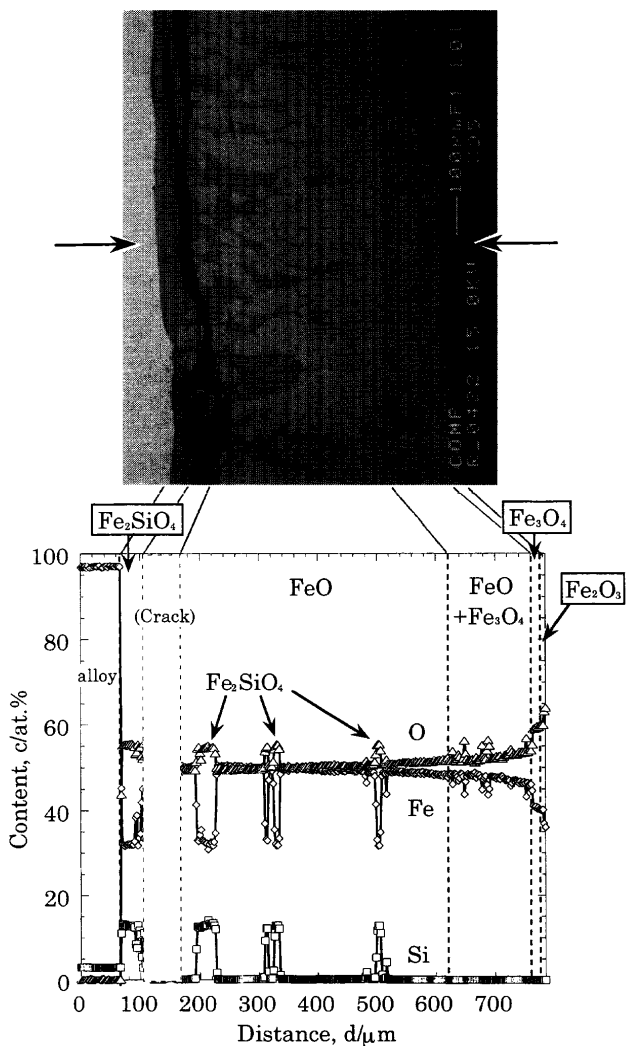


Fig. 8. Cross-sectional microstructure and concentration profiles of Fe, Si, and O across an Fe-1.5Si alloy oxidized at 1473K in air for 540 s.

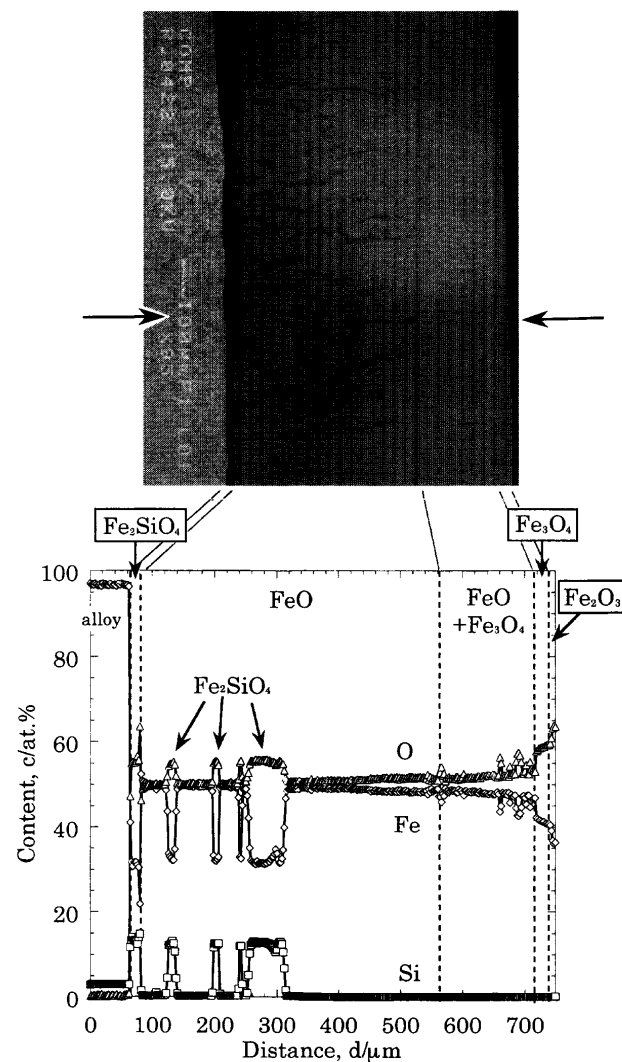


Fig. 9. Cross-sectional microstructure and concentration profiles of Fe, Si, and O across an Fe-1.5Si alloy oxidized at 1473K in air-30.8vol% $H_2O$  for 540 s.

内層スケール側に供給されていることがわかる。一方、外層スケールは、Feイオンの外方拡散によって成長している。特に、1473Kでは、Fig.10(b)に示すように、Ptマーカーは合金/スケール界面に存在し、スケール成長はFeイオンの外方拡散によって成長していると結論される。

1.5Siの空气中における酸化量の時間依存性は、Fig. 2(a)に示すように、420sまでは徐々に酸化量は増加し、420sを過ぎると酸化量は停滞する傾向にある。この上昇期間において成長するスケールの一例として、1.5Siを1373K、空气中、240sの条件で酸化した試料の断面組織をFig.11(a)に示す。これより、合金側から、Si濃化層( $SiO_2$ ,  $Fe_2SiO_4$ )と $Fe_2O_3$ がこの順に生成し、このスケール構造はFig. 5に示したスケール構造と類似しているが、 $Fe_2O_3$ 層はFig. 5の方が厚く生成していることがわかる。また、 $Fe_2O_3$ 中には少量の $Fe_3O_4$ の存在が認められる。したがって、酸化の初期に、Si濃化層( $SiO_2$ ,  $Fe_2SiO_4$ )は保護的に作用しているが、420sを過ぎると若干保護性が失われることが推定される。一方、1.5Siを1373K、240s、空気- $H_2O$ 中で酸化した試料の断面組

織をFig.11(b)に示す。Fig.11(a)と比較するとSi濃化層( $SiO_2$ ,  $Fe_2SiO_4$ )が消失しており、 $FeO+Fe_2SiO_4$ の内層が成長するとともに、外層スケール中には $Fe_2O_3$ とともに $Fe_3O_4$ も生成していた。酸化初期( $\leq 420s$ )に見られる空气中と空気- $H_2O$ 中による酸化量の違いは、Si濃化層( $SiO_2$ ,  $Fe_2SiO_4$ )の消失と関係していると思われる。

Fig. 2(a)に示すように、1.5Siを空気- $H_2O$ 中で腐食すると、腐食量はs字型の時間依存性を示す。この時間変化をより詳細に考察するため、スケール厚さの時間変化を測定した。これらの結果をまとめてFig.12に示す。図中の点線は酸化量を示している。また、Fig.12中の(a), (b), (c)の点における各試料の断面組織をFig.13に示す。これより、(a)の段階では、Si濃化層( $SiO_2$ ,  $Fe_2SiO_4$ )と $Fe_2O_3$ からなる複層構造を有することがわかる。しかし、(b)の段階になると、Si濃化層( $SiO_2$ ,  $Fe_2SiO_4$ )は消失し、 $FeO$ と $Fe_2SiO_4$ および $Fe_3O_4$ が生成するようになる。Fig.12に示すように、内層の成長と同時に $Fe_3O_4$ もまた成長している。

Fig.12に示した酸化曲線は四つの領域に区分できる。す

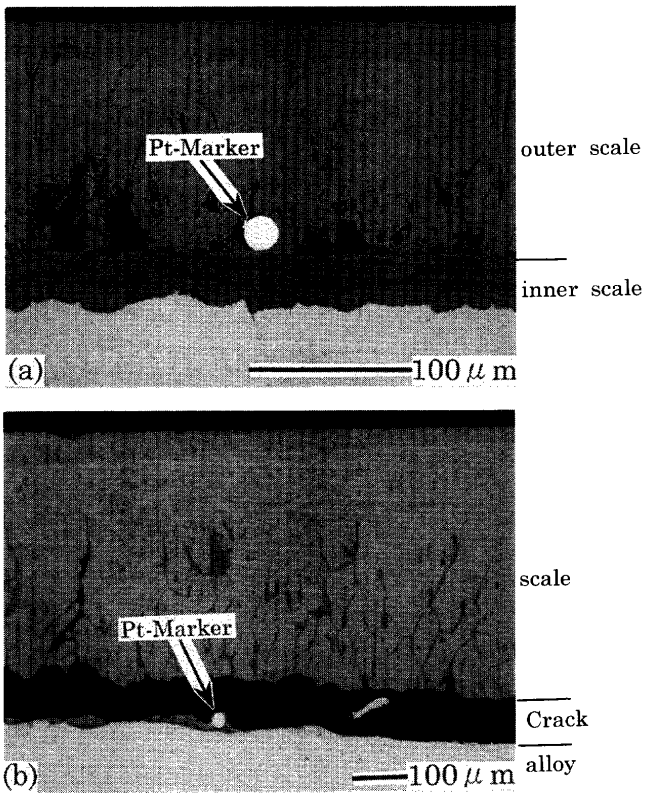


Fig. 10. Pt-marker positions for an Fe-1.5Si alloy oxidized at (a) 1373K for 600 s and (b) 1473K for 540 s in air-30.8vol%H<sub>2</sub>O.

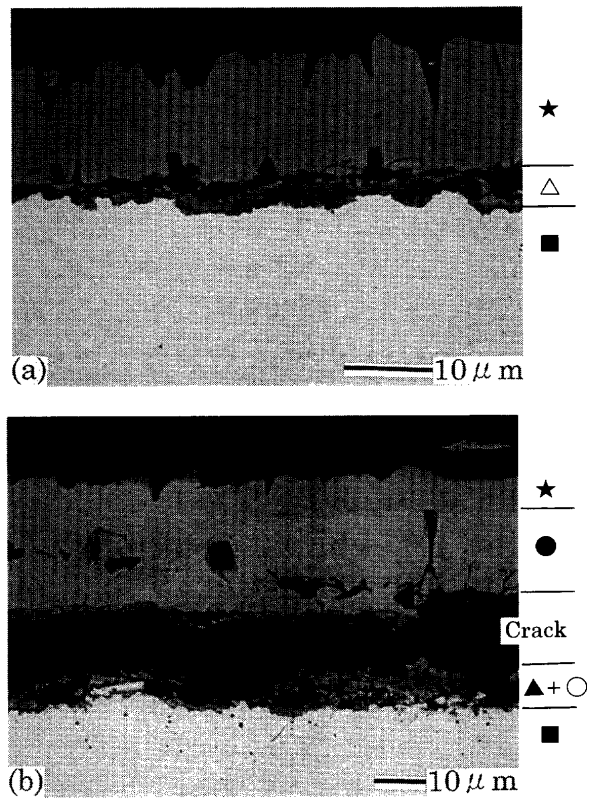


Fig. 11. Cross-sectional microstructure of an Fe-1.5Si alloy oxidized at 1373K in (a) air and (b) air-30.8 vol%H<sub>2</sub>O for 240 s.

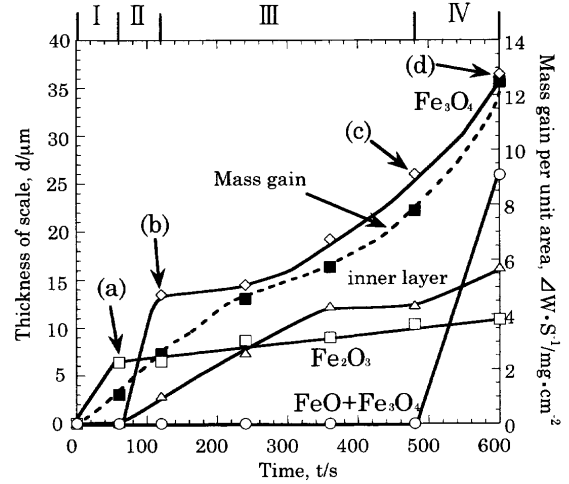


Fig. 12. Changes in thickness with time of an Fe-1.5Si alloy oxidized at 1373K in air-30.8vol%H<sub>2</sub>O.

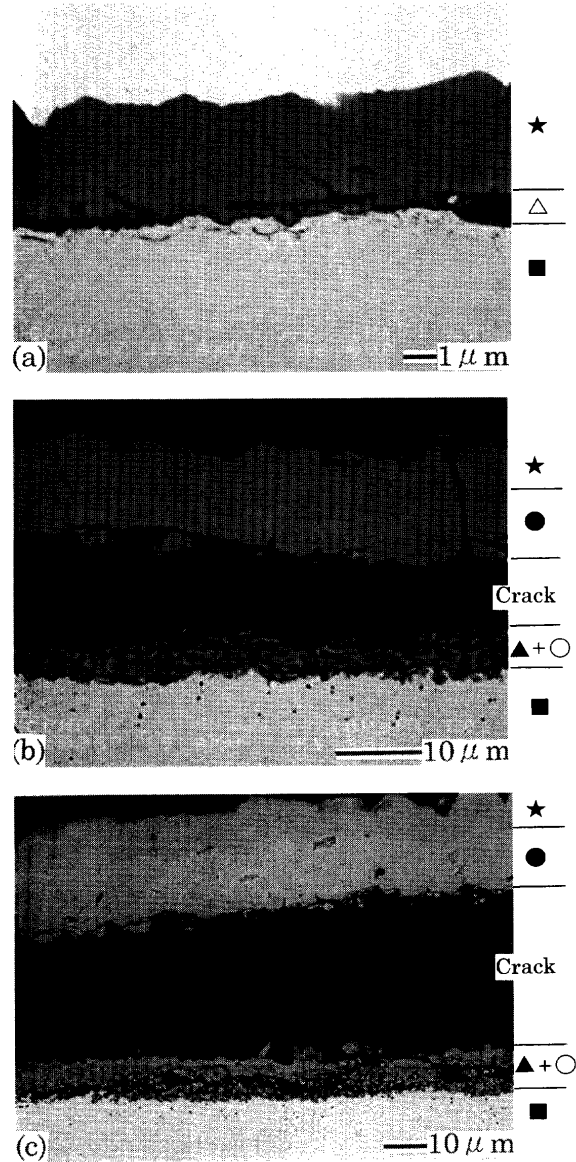


Fig. 13. Cross-sectional microstructure of an Fe-1.5Si alloy oxidized at 1373K in air-30.8vol%H<sub>2</sub>O for (a) 60s, (b) 120s, and (c) 480s.  
 ■ alloy ▲ FeO ● Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ★ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 ○ Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> △ Si-rich layer (SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)

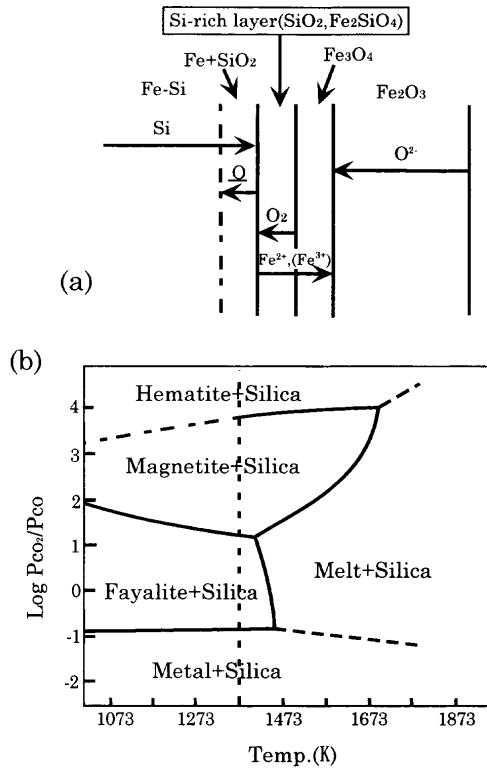


Fig. 14. Schematic representation of the structure of the scale formed in air (a) and a phase diagram for an Fe-(high) Si-O system (b).

なわち、酸化初期(I)は、Si濃化層( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ )が生成して酸化を抑制し、領域(II)ではFig.13に示すように、Si濃化層( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ )が消失し、FeOと $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ の内層となる。その後、領域(III)では内層が成長するとともに $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が生成する。領域(IV)では、(d)点に示すように、FeOが生成し始める。(I)から(II)への変化は、Fig.11に示すように、水蒸気によりSi濃化層( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ )が消失したためと考えられる。(II)から(III)への変化は、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の厚さの変化からわかるように、内層( $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ )はある程度の保護性は持っているが、完全ではないためFeイオンが外方拡散して $\text{Fe}_2\text{O}_3$ と反応して $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が成長したと思われる。しかし、(III)から(IV)になるとFeOが生成している。このFeOはFeイオンが $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と反応して生成する<sup>11)</sup>と考えられることから、Feイオンの内層を通る外方拡散が速くなったことを意味する。この理由として、内層中のボイドがFeOと $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ との焼結によって消滅し、内層を通るFeイオンの拡散路(FeO相)を作る。結果としてFeイオンの拡散断面積が増大したことが考えられる。しかし、このような内層の組織と構造およびその時間変化については今後、より詳細な研究が必要である。

空气中で酸化した1.5Siの断面組織を模式的にFig.14(a)に示す。Siは酸素との親和力が強く、かつSi-酸化物( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ )とFe-酸化物( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )中の拡散は非常に遅いと考えられることから、Siは $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ または $\text{SiO}_2$ として合金表面に濃化し、Feイオンの外方拡散と酸素の侵入

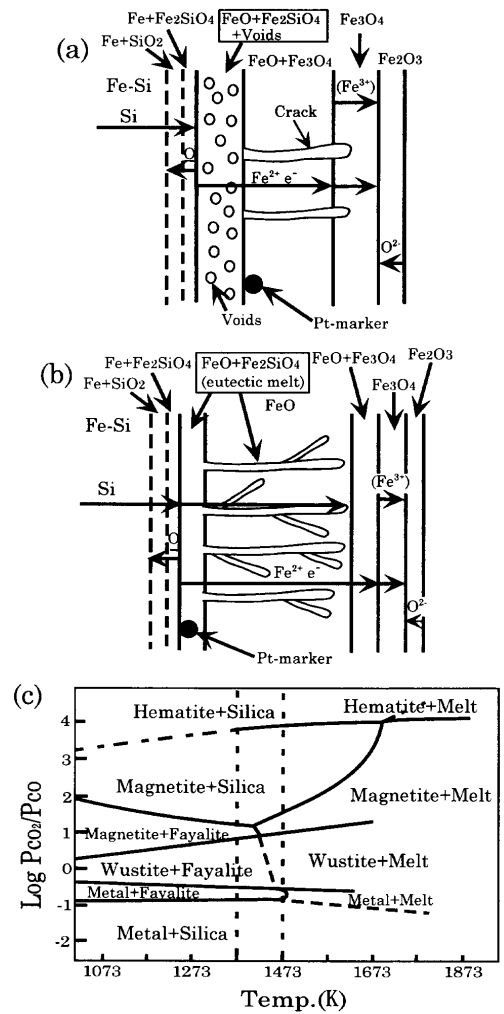


Fig. 15. Schematic representation of the structure of the scale formed on an Fe-1.5Si alloy at (a)1373K and (b)1473K, and a phase diagram for an Fe-(low) Si-O system (c).

を阻止する保護膜として作用している。その結果、合金表面の酸素活量は低下し、内部酸化物は $\text{SiO}_2$ となる。一方、外層は逆に酸素活量が増大する結果、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ も若干生成する)主体のスケールとなると考えられる。この構造はFig.14(b)に示すFe-Si-O系状態図<sup>12)</sup>(Siを多く含むFe-Si-O系)から予想される構造と一致する。なお、状態図には $\text{Fe}_3\text{O}_4$ または $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が $\text{SiO}_2$ と共存する領域が存在するが、Fe酸化物中でのSiの拡散が非常に遅いため、動力学的には出現せず、外層スケールはFe-酸化物主体となる。

Fig.15(a)は1.5Siを1373K、空気-H<sub>2</sub>O中で酸化したときのスケール構造、Fig.15(b)に1.5Siを1473K、空気および空気-H<sub>2</sub>O中で酸化した試料のスケール構造のそれぞれの模式図、および低Siを含むFe-Si-O系状態図<sup>12)</sup>を示す。これより、(a)の模式的相構造は(c)の状態図から予想される構造と一致している。合金/スケール界面では保護的なSi濃化層( $\text{SiO}_2+\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ )が消失し、酸素が侵入するため、 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ とFeOを形成する。したがって、空气中と比較して、合金/スケール界面のSi濃度は低下し、その結果とし

て水蒸気による加速酸化が起こったと思われる。また、模式図(b)と状態図(c)に示すように、さらに、Ptマーカー実験からもわかるように、1473Kでは $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ が液相となる結果として、内層は消失し、水蒸気の影響は見られなかったものと思われる。さらに、液相であるためスケール中のイオンの拡散が速く直線則に従ったと思われる。

上述の酸化物スケールにはFeOと $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の混合相が観察された。著者ら<sup>1)</sup>が報告したように、この混合相の形成は、冷却時にこの酸素を多く含む $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$ から $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が析出するためと思われる。

## 5. 結論

FeおよびFe-1.5mass%Si合金の1373および1473K、空気中、空気-30.8vol%H<sub>2</sub>O中における初期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) Feでは1373K、1473Kいずれの温度でも水蒸気の影響は見られない。
- (2) 1.5Siの酸化量は1373Kでは水蒸気を添加することによって増加した。しかし、1473Kでは水蒸気の影響は見られなかった

(3) 1.5Siを1373K、空気-H<sub>2</sub>O中で酸化すると内層の成長とともに酸化量が増加する傾向が見られた。

(4) Ptマーカー実験より、内層は酸素の内方拡散によって成長していることがわかった。1473Kでは、 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ が液相となるため内層は生成せず、Ptマーカーは合金/スケール界面に存在した。

## 文 献

- 1) M.Fukumoto, S.Hayashi, S.Maeda and T.Narita: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 878.
- 2) T.Fukutsuka, T.Nakamura, M.Sato, I.Kokubo and R.Ishida: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 1512.
- 3) I.Svedung and N.G.Vannerberg: *Corros. Sci.*, **14** (1974), 391.
- 4) T.Nakamura and M.Sato: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 597.
- 5) T.Nakamura and M.Sato: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 692.
- 6) T.Nakamura and M.Sato: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 237.
- 7) A.Rahmel and J.Tobolski: *Werkst. Korros.*, **16** (1965), 662.
- 8) K.Kusabiraki, T.Sugihara and T.Ooka: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 123.
- 9) P.Kofstad: *Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides*, Wiley-Interscience, New York, (1972), 228.
- 10) J.Baud, A.Ferrier, J.Manenc and J.Benard: *Oxid. Met.*, **9** (1975), 69.
- 11) N.Birks and G.H.Meier 著, 西田恵三, 成田敏夫訳: *金属の高温酸化入門*, 丸善, 東京(1988), 77.
- 12) L.S.Darken: *J. Am. Chem. Soc.*, **70** (1948), 2051.