

Ar-H₂O 雰囲気における Fe-Si 合金の
高温酸化草開 清志*・杉原 俊英*²・大岡 耕之*High Temperature Oxidation of Fe-Si Alloys in Ar-H₂O Atmospheres

Kiyoshi KUSABIRAKI, Toshihide SUGIHARA and Takayuki OOKA

Synopsis:

The oxidation of Fe-(1.5, 3%)Si alloys at 1000-1400 K has been investigated in Ar-(1, 10%)H₂O atmosphere using metallographic and electron probe microanalysis techniques.

The scale layers developed consisted in general of the external, the internal and the subscale. Oxides phases in each scale layer were identified as the mixtures of FeO, Fe₂O₃, and small amount of Fe₃O₄, the mixtures of FeO and Fe₂SiO₄, and the mixtures of Fe₂SiO₄ and SiO₂ respectively.

With increase in Si content in the alloys the rate of the total oxidation decreased significantly at 1200-1300 K. The oxidation kinetics of Fe-3%Si alloy and Fe-1.5%Si alloy were irregular and regular with each temperature, respectively. The latter was obeyed a parabolic rate law. The apparent activation energies for the growths of the internal scale and the subscale of Fe-1.5%Si alloy were estimated to be 123-132 kJ/mol and 119-156 kJ/mol, respectively. The rate determining diffusion element for these scale growths was considered to be Fe in FeO in the internal scale and/or in the external scale.

Key words: oxidation; Fe-Si alloy; external scale; internal scale; subscale; kinetics; activation energy; high temperature.

1. 緒 言

ボイラーに使用される耐熱鋼はボイラーの内壁で水蒸気酸化スケールを生じ、装置の起動・停止に伴い、剝離することが知られている。剝離したスケールは管の閉塞や過熱事故を引き起こす危険性があるため、この種の鋼の高温水蒸気酸化挙動は実用上重要視されている。

鉄基二元系合金を用いた高温酸化の基礎的研究となると、従来から数多くの報告¹⁾があり、本研究で対象とする Fe-Si 合金に限定してみても、いくつかの報告がある。例えば、TUCK²⁾ は Fe-1.74%Si 合金を 1073-1273 K で酸化すると、大気中では SiO₂ の保護皮膜を形成するが、CO₂-CO 中では Fe₂SiO₄ の生成により、保護性が低下することを報告した。SMELTZER^{3,4)} らは Fe-1.5%Si 合金を CO₂-CO 中、1273 K で酸化し、酸化速度が直線則に従ったことから、酸化速度は FeO/雰囲気界面での CO₂ の解離と吸着 O の FeO への移動による界面反応に律速されると論じた。

水蒸気を含む雰囲気については、RAHMEL と TOBOLSKI⁵⁾ が Fe-(0.35-3.98%)Si 合金の O₂ による酸化に及ぼす

水蒸気の影響を 1023-1323 K について調査した。彼らは、乾燥した O₂ 中では Si 量の増加は酸化抑制効果が大きいものの、湿潤 O₂ 中ではその効果が十分に現れず、水蒸気が酸化を助長する効果の大きいことを明らかにした。

しかしながら、これまでに報告されているいずれの研究においても、酸化速度は酸化総重量変化から評価している場合がほとんどで、スケールを構成する表層スケール、内部スケール、サブスケールの各部の成長速度を個別に評価し、スケールの組成と形態を速度論的な解析結果と関連付けて、酸化機構を論じた例はほとんど無い。

本研究では、鉄基耐熱合金の高温水蒸気酸化によるスケールの形成機構を基礎的に解明する立場から、Fe-1.5 および 3%Si 合金を Ar-1 および 10%H₂O 中、1000-1400 K で酸化して、主に内部スケールおよびサブスケールの金属組織学的ならびに反応速度論的な解析から、酸化挙動を調査した。そして、Fe-低濃度 Si 合金の高温水蒸気酸化に及ぼす Si 量と水蒸気濃度の影響等を明らかにし、また、これまでに提出されている酸化機構を考慮に入れて、スケールの形成機構を考察した。

平成 2 年 3 月 15 日受付 (Received Mar. 15, 1990)

* 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 (Graduate School, Toyama University)

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

	C	Si	Mn	P	S	Al	N
Fe-1.5%Si	0.048	1.51	<0.01	0.0013	0.003	<0.003	0.0013
Fe-3%Si	0.047	3.09	<0.01	0.0015	0.0028	0.005	0.0012

2. 実験方法

供試材は Table 1 に示した化学組成をもつ Fe-1.5 および 3% Si 合金である。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、1000 K で 3.6 ks 焼きなまして結晶粒径を 20-80 μm に調整した後、 $5 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ の寸法に切断した。その後、表面をエメリー紙およびバフ研磨で鏡面に仕上げ、アセトンで脱脂、洗浄して実験に供した。

使用した実験装置は既報⁶⁾⁷⁾で使用したものと同じである。

酸化実験は供試合金を流速 167 mm^3/s の Ar-1 および 10% H_2O 雰囲気、1000-1400 K で 3.6-72 ks について実施した。得られた試料の断面を光学顕微鏡、EPMA で観察し、生成したスケールの厚さを測定した。また、X線回折、赤外線吸収スペクトルの測定により、スケールの組成を分析した。

3. 実験結果および考察

3.1 スケールの形態と名称

Photo. 1 は、Fe-3% Si 合金を Ar-10% H_2O 雰囲気、1000 K で 54 ks 酸化処理した際に生成したスケールの光顕組織を示したものである。S は酸化実験前の試料表面、A, B, C, および D はそれぞれ表層スケール、内部スケール、サブスケールおよび未酸化の合金部分である。各スケールは Fe-3% Si 合金を 1200-1300 K で酸化した場合を除いては、いずれの条件で酸化した場合でも、実験前の試料表面 S から表層スケールは雰囲気側へ、内部スケール、サブスケールは合金内部へ向かって

成長していた。Fe-3% Si 合金を 1200-1300 K で酸化した場合については後述する。

X線回折によると、Fe-1.5% Si および Fe-3% Si 合金のいずれにおいても、表層スケールは FeO , Fe_2O_3 および少量の Fe_3O_4 から成り、内部スケールおよびサブスケール中の酸化物は FeO と Fe_2SiO_4 から構成されていた。また、赤外線吸収スペクトルの測定によると、後二者のスケール中には、 FeO , Fe_2SiO_4 以外に非晶質 SiO_2 も生成していることが確認された。

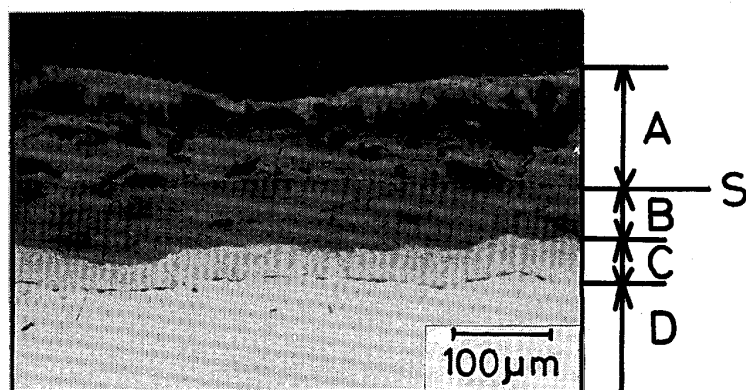
3.2 Fe-3% Si 合金のスケールの形態

Fe-3% Si 合金を 1000, 1200 および 1400 K の Ar-10% H_2O 雰囲気中で酸化した際に生成したスケールの断面光顕写真をそれぞれ Photo. 2, 3 および 4 に示す。

1000 K で 18, 72 ks 酸化した場合、Photo. 2 に示すように、表層スケール、内部スケールは時間の経過に伴って、厚さが漸次増加している。サブスケールは共に 40-50 μm の厚さに達している。内部スケール、サブスケールは微細な酸化物から成り、組織は緻密である。表層スケールは灰色の酸化物と最外部にわずかに認められる灰白色の酸化物から構成されている。X線回折、後述の EPMA および RAHMEI ら⁵⁾の報告等から総合的に判断すると、それぞれの酸化物は FeO , Fe_2O_3 であると考えられる。他に大きな空隙やき裂が認められる。X線回折でわずかに存在が確認された Fe_2O_3 の存在場所は明確ではない。

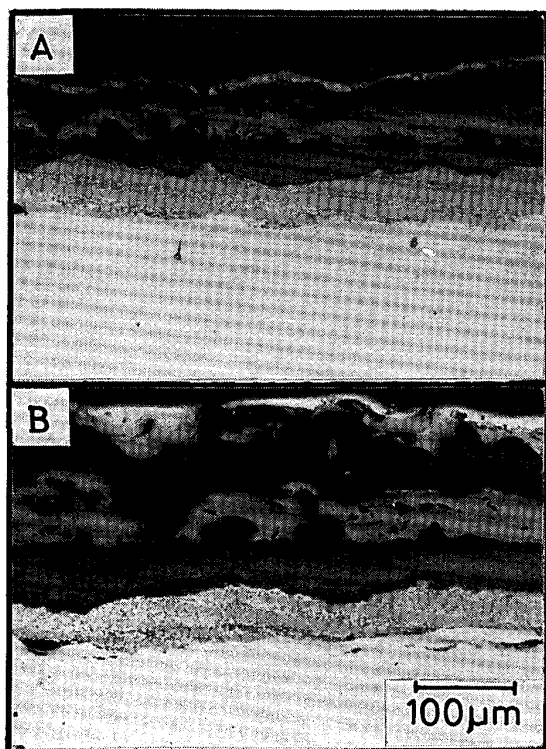
1100 K の酸化では 1000 K の場合と類似のスケール形態を示したが、各スケールの成長は遅くなる傾向があった。

1200 K で 18, 72 ks 酸化した場合、Photo. 3 に示すように、1000-1100 K で酸化した場合とは異なり、酸化物は元の試料面に均一な厚みを持って生成せず、粒界の三重点のような特定の位置から成長し、時間の経過と共にノジュール状に成長することが確認された。ノジュール状スケールは厚い表層スケールと内部スケール



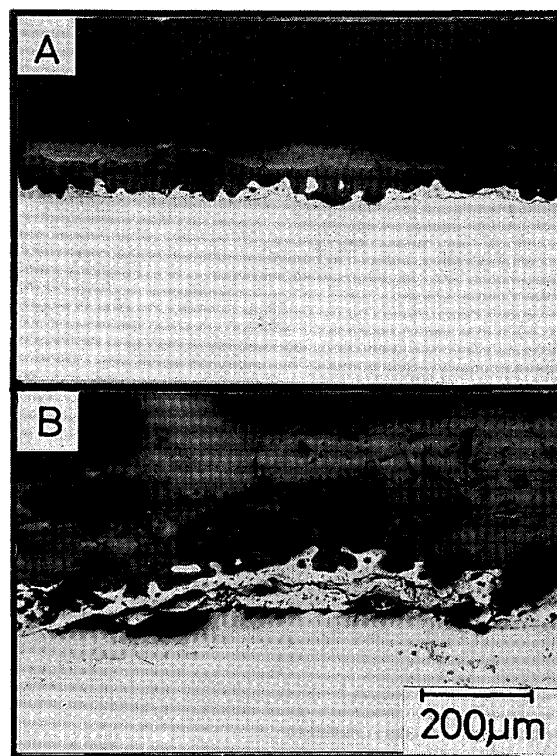
S : Surface of sample before oxidation
A : External scale B : Internal scale
C : Subscale D : Alloy

Photo. 1. Cross section of Fe-3%Si alloy oxidized in Ar-10% H_2O at 1000 K for 54 ks.



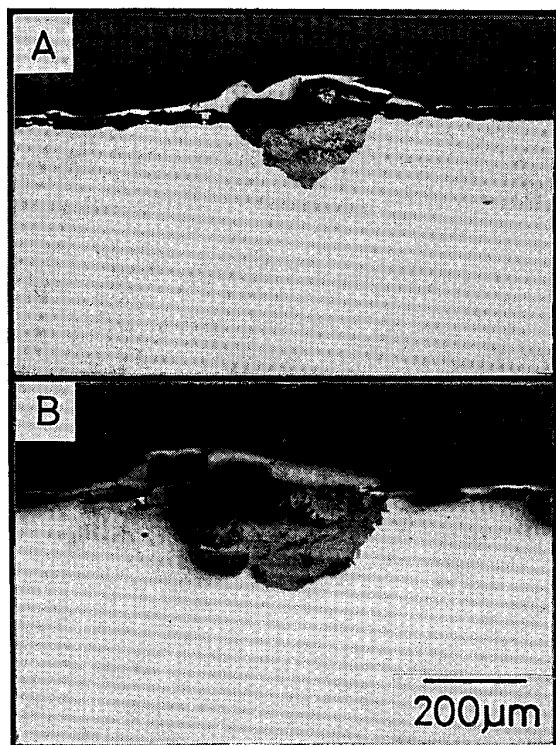
A : 18 ks B : 72 ks

Photo. 2. Cross sections of Fe-3%Si alloy oxidized in Ar-10%H₂O at 1000 K.



A : 10.8 ks B : 36 ks

Photo. 4. Cross sections of Fe-3%Si alloy oxidized in Ar-10%H₂O at 1400 K.



A : 18 ks B : 72 ks

Photo. 3. Cross sections of Fe-3%Si alloy oxidized in Ar-10%H₂O at 1200 K.

から構成されており、この部分のサブスケールは明瞭ではなかった。ノジュール状スケール以外の表面は極めて

薄い表層スケールと内部スケールで覆われていた。

1300 K で酸化した場合には 1200 K の酸化とほぼ同様の形態を示した。このような温度でノジュール状スケールが生成することは CO₂ による高温酸化でも報告^{2)~4)} されている。

1400 K で 10.8, 36 ks 酸化した場合は、Photo. 4 に示すように、前述の 1200-1300 K の場合と異なり、スケールは試料面に垂直に、ほぼ均等な厚さで成長し、ノジュール状の成長形態は示さない。スケールは表層、内部、サブの各層から構成されているが、1000-1100 K で生成するものとは異なり、大きな結晶粒から成り、構成する酸化物相の相違が色調の差から明確に識別できる。表層の灰色の酸化物相は FeO、内部スケール中の暗灰色の相は Fe₂SiO₄、所々に認められる灰色の島状の相が FeO であると考えられる。サブスケール中の酸化物はほぼ球状であり、Fe₂SiO₄ ないしは SiO₂ である。

スケールを含む試料断面の EPMA による 2 次電子像の観察と特性 X 線による線分析を行った結果を Photo. 5 および 6 に示す。Photo. 5 は Fe-3% Si 合金を Ar-10%H₂O 中、1000 K で 54 ks 酸化した試料の解析結果である。表層スケールには表面近くの Fe₂O₃ および内部側の FeO と判断される両組織の境界付近ならびに内部スケール近傍の表層スケール内部に大きなき裂が

あり、サブスケールと合金部の境界にも幅の狭い連続したき裂がある。いずれも試料を取り出す際の高温からの冷却時に発生したものと考えられる。内部スケールは複数の微細な相から成る混合組織になっている。中央の水平白線部、すなわちスケールの厚さ方向を O, Si および Fe について線分析した結果, O 濃度は表層, 内部スケールで高く, サブスケールでは低い。Fe 濃度は表層, 内部スケールである程度高い濃度を示し, サブスケールでは一段と高くなり, 合金部で最も高い。Si は表層スケールにはほとんど検出されず, 内部スケールより内側で検出される。内部スケールは 3 相より成るが, 黒みを帯びた色調を示す酸化物の多い領域で Si 濃度が高い。したがって, 暗灰色の領域には Fe_2SiO_4 および SiO_2 があり, 残りの灰色の相は FeO であると考えられる。

Photo. 6 は高温の 1400 K で 36 ks 酸化処理した場合

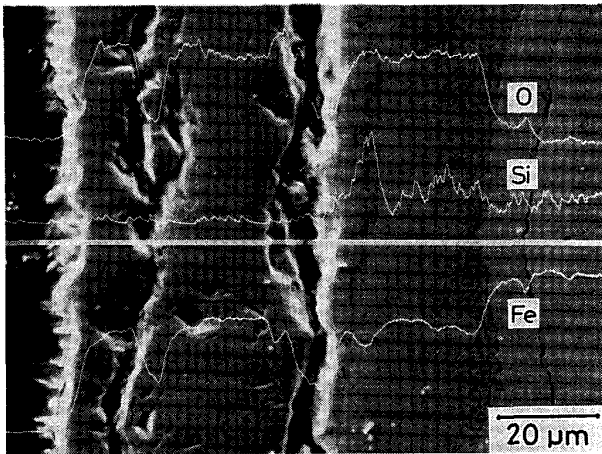


Photo. 5. Concentration profiles of O, Si, and Fe across an Fe-3%Si alloy oxidized in Ar-10% H_2O at 1000 K for 54 ks.

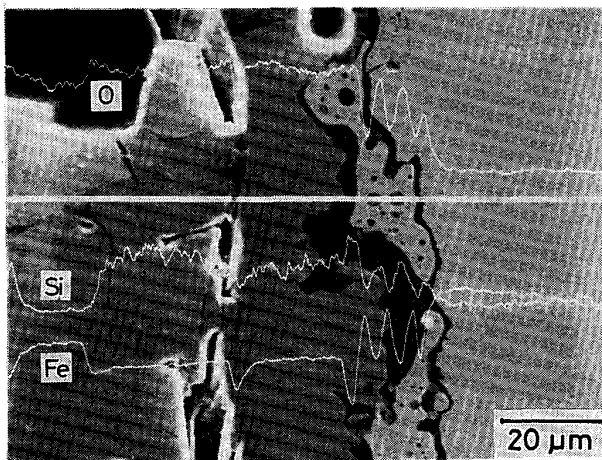


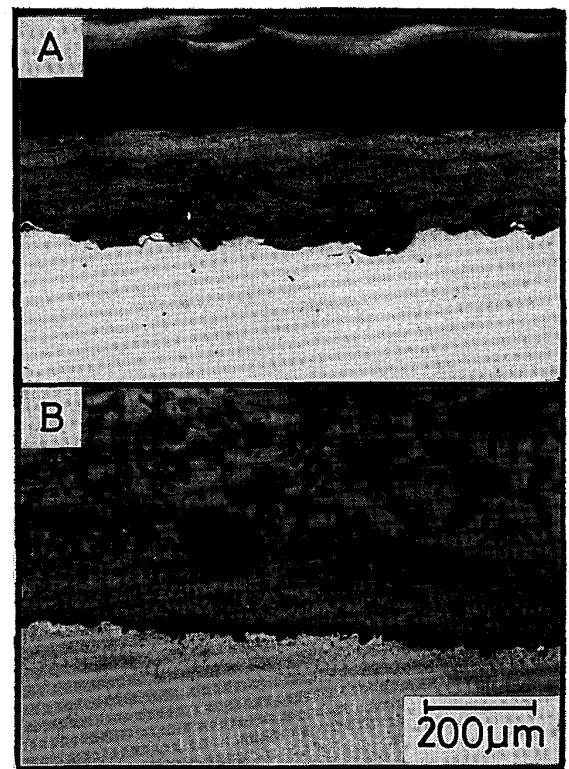
Photo. 6. Concentration profiles of O, Si, and Fe across an Fe-3%Si alloy oxidized in Ar-10% H_2O at 1400 K for 36 ks.

の解析結果である。ほぼ左端半分が内部スケール, その右がサブスケール, 右端約 1/3 が合金部である。高温で酸化したため, Photo. 5 に比較して酸化物は大きく成長している。中央白線部を線分析した結果から判断すると, 左端空隙部近傍の帯白色の相は FeO , 中央き裂をはさんで, 両側の灰色の相は Fe_2SiO_4 , サブスケール近傍の暗黒色の相は SiO_2 , サブスケール中の灰白色の相は未酸化の合金部で, 内部に点在する球状の相は灰色と暗黒色の 2 種類の相から成り, それぞれ Fe_2SiO_4 と SiO_2 であると考えられる。

3.3 Fe-1.5%Si 合金のスケールの形態

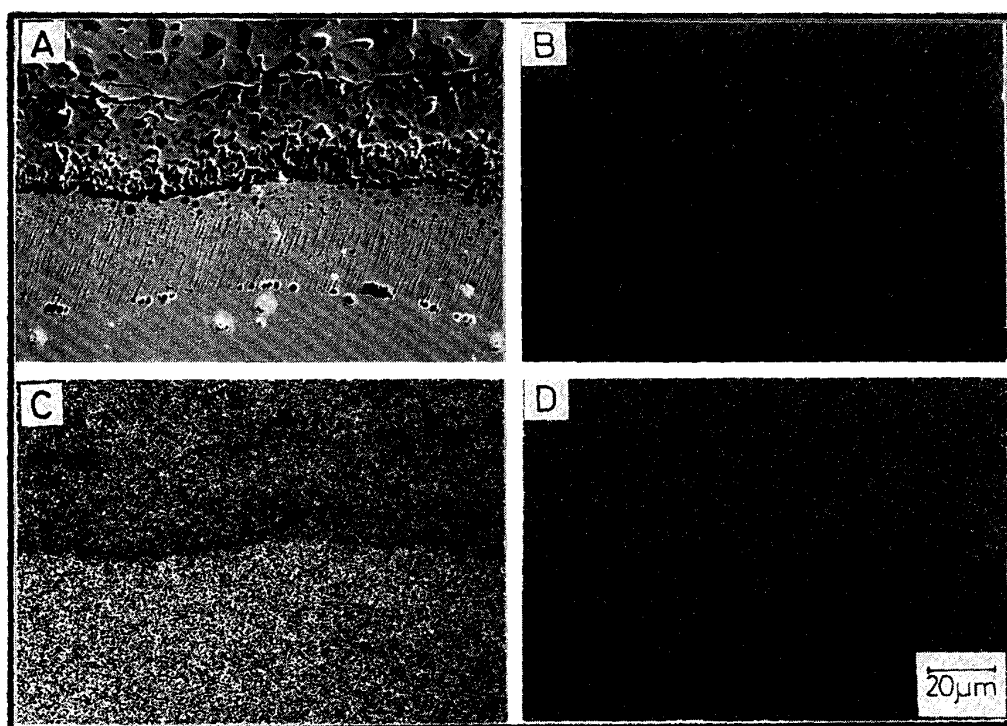
Fe-1.5%Si 合金で生成するスケールの代表例を Photo. 7 に示す。A 及び B は Ar-10% H_2O 中, それぞれ 1200 及び 1400 K で 54 ks 酸化した場合の結果である。Fe-1.5%Si 合金の場合には, Fe-3%Si 合金と異なり, 1200-1300 K で酸化してもスケールはノジュール状に生成することではなく, 元の試料面にはほぼ平行に成長する。Fe-3%Si 合金と比較して Si 含有量が少ないことから, B の組織によると内部スケール中の Fe_2SiO_4 (暗灰色) の生成は少ない。

Photo. 8 は Fe-1.5%Si 合金を 1400 K で 54 ks 酸化した試料断面の EPMA による面分析の結果を示したものである。A, B, C 及び D はそれぞれ同一場所の反射電



A: 1200 K B: 1400 K

Photo. 7. Cross sections of Fe-1.5%Si alloy oxidized in Ar-10% H_2O for 54 ks.



A: Reflective electron image B: Si-K α X-ray image C: Fe-K α X-ray image D: O-K α X-ray image
 Photo. 8. Distributions of Fe, Si and O observed by EPMA on cross section of Fe-1.5%Si alloy oxidized in Ar-10%H₂O at 1400 K for 54 ks.

子像, Si, Fe 及び O の特性 X 線像である。視野の上半分に内部スケール, 下半分にサブスケール, 合金部が示されている。特性 X 線像によると Si は含有量が少なく明瞭ではないが, O はスケール中に多く検出される。A によると内部スケールは 2 種類の相より成るが, これは Photo. 7 の光顕組織 B と一致している。暗灰色の酸化物相が Fe₂SiO₄, 灰色の基底は FeO であると考えられる。サブスケールの先端は針状であるが, 内部スケール近傍では球状化している。

以上, 各合金の Ar-10%H₂O 雰囲気による高温酸化を主体に説明したが, Ar-1%H₂O 雰囲気についても同様な実験を行っている。その結果, 生成するスケールの厚みには相違が現れたものの, 形態には著しい違いは認められなかった。

なお, ここで行われた酸化物構成相の同定は主に EPMA の結果に基づいたものであるが, 得られた結果はこれまでの報告^{3)~5)}と矛盾しないことを確認している。

3.4 内部スケール, サブスケールの成長速度と活性化エネルギー

Fig. 1 は Ar-10%H₂O 雰囲気で酸化した際の Fe-3%Si 合金の内部スケールの厚さと酸化時間の平方根との間の関係を酸化温度別に示したものである。この合金の場合, 内部スケールの生成量は 1000 K よりも 1100 K

で成長速度が遅くなる傾向がある。1200-1300 K では酸化が極端に抑制され, しかも所々にノジュール状スケールが形成されて均一な厚さの成長が起こらないため, ここでは示していない。1400 K で酸化すると酸化の抑制効果は減少し, 内部スケールは再び均一に, 厚く成長する。ただし, この温度では Break away 現象を起こすためか, 測定値は直線に載らず, 下に凸の曲線を描く。

Fig. 2 は Fe-1.5%Si 合金の同様な解析結果である。この場合, 1400 K の短時間側を除いて, 高温になるほど成長速度がしだいに大きくなる。いずれの温度の内部スケールでも, 厚さと時間の平方根の間には直線関係がある。同一温度で Fe-3%Si 合金の結果と比較すると, Fe-1.5%Si 合金の方が酸化速度が大きい。これは Si 含有量が少ないために, 酸化抑制効果が十分に現れなかったことを示唆している。

Ar-1%H₂O 雰囲気についても, Ar-10%H₂O 雰囲気と類似の傾向があった。

Fe-1.5%Si 合金の内部スケールの成長が拡散律速を示唆する放物線側に従ったことから, 内部スケールが, $\xi = \sqrt{k \cdot t} + \text{定数}$ (ξ : 内部スケールの厚さ, k : 成長速度定数, t : 酸化時間) で表されるとし, 各直線の勾配から k を求め, Arrhenius プロットしたところ, Fig. 3

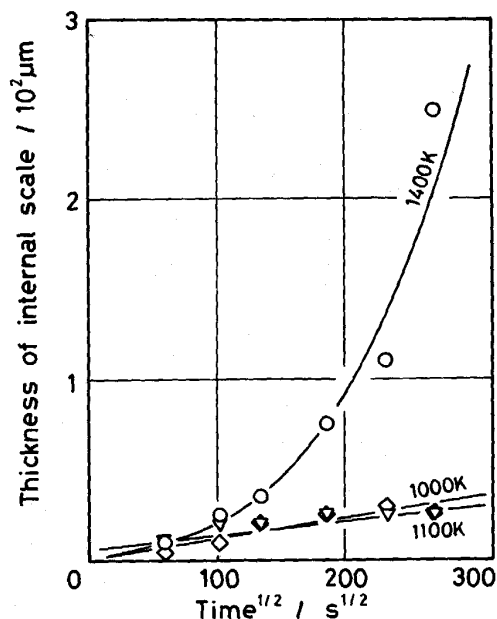


Fig. 1. Effects of temperature on the thickness of internal scale on Fe-3%Si alloy oxidized in Ar-10% H_2O .

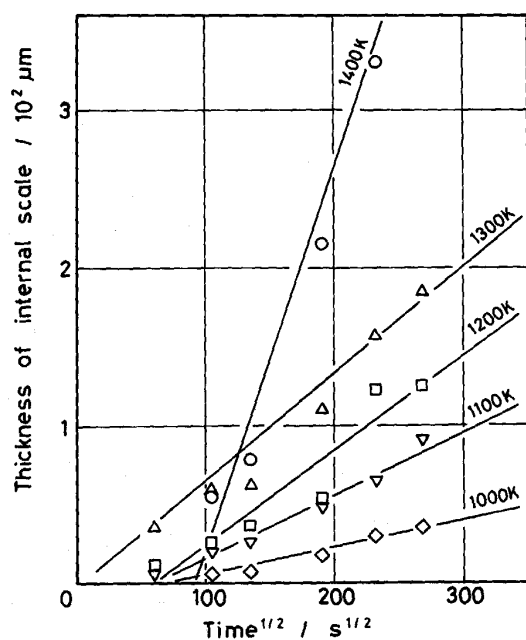


Fig. 2. Effects of temperature on the thickness of internal scale on Fe-1.5%Si alloy oxidized in Ar-10% H_2O .

で示される結果を得た。Fe-3%Si合金についてはFig. 1に示したように、酸化温度によってスケールの成長速度が不規則に変化し、温度によりスケールの成長機構が異なることが推定されたことから、Fig. 3には表示しなかった。

サブスケールについても同様な解析を行った。結果を併せてFig. 3に示す。ただし、1000 Kのスケールの成

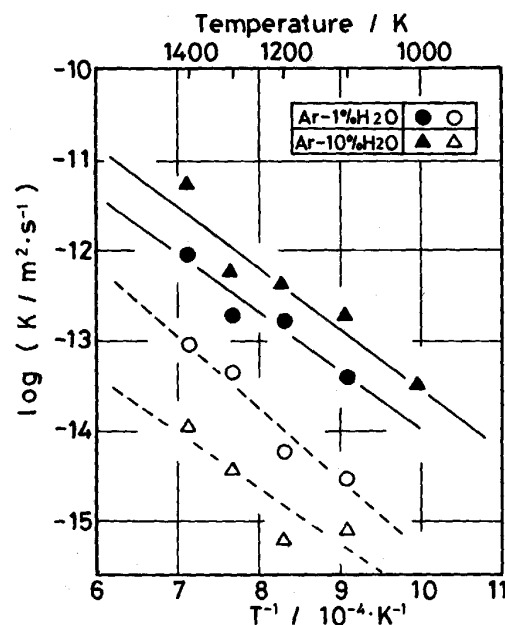


Fig. 3. Arrhenius plots of parabolic rate constants for internal scale (—) and subscale (---) formations in Fe-1.5%Si alloy.

長が極めて遅く、解析精度が十分でないおそれのあるものは表示していない。

Fig. 3によると、Fe-1.5%Si合金ではAr-1% H_2O およびAr-10% H_2O のいずれの雰囲気においても、内部スケール、サブスケールの成長速度はARRHENIUSの式($k = k_0 \exp(-E/RT)$, k_0 ; 定数, R ; 気体定数, T ; 絶対温度, E ; 活性化エネルギー)に合うことがわかる。Ar-1% H_2O 雰囲気ではAr-10% H_2O に比較して、内部スケールの成長速度は小さい。サブスケールのそれは大きい。

両スケールの成長がARRHENIUSの式に従うものと判断して、直線の勾配から両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。結果を一括してTable 2に示す。

既述のように、Fe-1.5%Si合金の内部スケール、サブスケールの厚さと酸化時間の間には放物線則が成立し、両スケールの成長が拡散律速であることを示唆している。そこで既に報告されているFe, Fe-Si合金およびFeO, Fe_2O_3 等酸化物中の主要元素の拡散に関するデータ⁸⁾⁹⁾と比較することによって、両スケールの成長を律速する拡散種を推定してみる。Table 2によると、活性化エネルギー E は内部スケールで123-132, サブスケールで119-156 kJ/molであるが、この値はいずれもFeO中のFeの拡散の活性化エネルギー(124 kJ/mol⁹⁾)に近い。したがって、Fe-1.5%Si合金の内部スケール、サブスケールの成長は表層スケールあるい

Table 2. Apparent activation energies of internal scale and subscale growths obtained in Fe-1.5% Si alloy.

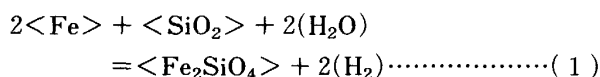
Atmosphere	Apparent activation energy (kJ/mol)	
	Internal scale	subscale
Ar-1% H ₂ O	123	156
Ar-10% H ₂ O	132	119

は内部スケールを構成する FeO 中の Fe の外方拡散によって律速されているものと推定できる。

なお、表層スケールについては冷却時にスケールの剥離やき裂が頻発したため、成長速度を解析することはできなかった。

3.5 スケールの形成と成長過程

2% 以上の Si を含有する Fe-Si 合金を乾燥雰囲気中で高温酸化すると、表面に SiO₂ 被膜が形成され、酸化が抑制されることが知られている。湿潤雰囲気中では式(1)の



反応によって SiO₂ は Fe₂SiO₄ となり、酸化速度が著しく加速されると言われている⁵⁾。

本研究において、スケールが主に Fe₂O₃、Fe₃O₄、FeO、Fe₂SiO₄、SiO₂ から構成されていたことから、スケールは次のような過程を経て、生成、成長するものと考えられる。

Fe-3%Si 合金を高温酸化した場合には、まず、酸化初期には合金表面の Si が選択的に酸化され、表面に保護性のある SiO₂ 皮膜が形成されて、酸化はしだいに抑制されるようになる。例えば、1200-1300 K で酸化したものは Photo. 3 のように特定のノジュール状スケールが発生する領域を除いて、保護性のある皮膜が形成されていることをうかがわせている。この部分でのスケールの成長は實際上、極めて遅い。しかし、1400 K のような高温では生成した SiO₂ は式(1)によって容易に Fe₂SiO₄ となる。生成した Fe₂SiO₄ は SiO₂ より保護性が弱く、O は Fe₂SiO₄ 層を内方に拡散し、合金中に浸入する。合金中に浸入した O は酸素ポテンシャルの上昇に伴って、合金内の Si と反応して、SiO₂ を生成するようになる。O の供給が続くと SiO₂ 近傍の酸素ポテンシャルは高まり、母相から FeO が生成し始め、SiO₂ と反応して Fe₂SiO₄ を形成する。このようにしてサブスケールが形成される。サブスケール中の Si が Fe₂SiO₄ として消費され尽くした後は、合金中の酸素ポテンシャルは一段と上昇し、FeO を生成し続け、内部スケールを形成する。このような過程を経て、サブス

ケール、内部スケールはしだいに合金内方へと成長すると考えられる。一方、一部の Fe は Fe²⁺ として内部スケール内を外方に拡散し、表面で O と反応して FeO を形成し、表層スケールを形成する。雰囲気中の酸素分圧が高ければ、FeO はさらに酸化の進んだ Fe₃O₄、Fe₂O₃ になる。

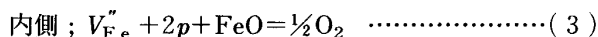
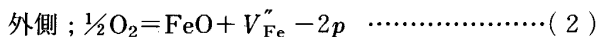
ただし、1200-1300 K で酸化した場合、SiO₂ 保護皮膜が形成されるものの、局部的にき裂等のマクロな欠陥が存在するのであろう。ここから O の浸入が容易に起こり、1400 K の酸化と同様な機構で酸化が進行し、ノジュール状にスケールが成長するようになる。ノジュール状スケール部では組織的にも 1400 K の酸化と同様に FeO、Fe₂SiO₄ を主体にした内部スケールと、FeO、Fe₂O₃ を主体にした表層スケールから成ることが確認されている。

ところで、Fe-3%Si 合金を 1000 K で酸化した場合には、表面に生成しているべき SiO₂ による保護皮膜の効果が明瞭に現れていない。低温の 1000 K でスケールの成長が抑制されないのは、Photo. 5 で示されているように、スケール中の酸化物相の粒径が極めて微細で、おそらく、生成する SiO₂ 皮膜が微細な粒子あるいは結晶粒⁴⁾¹⁰⁾ から成るために、これらの粒界から O の拡散が活発に起こり、保護皮膜の効果が十分に発揮されないためと考えられる。

一方、Fe-1.5%Si 合金では保護性皮膜が形成された形跡は認められない。このことはこれまでにも指摘されている⁵⁾ が、安定な SiO₂ 皮膜が試料面全体を皮覆するに十分な Si 量が合金中に含まれていないためと考えられる。酸化は酸化初期に形成される不完全な SiO₂ 皮膜の間隙をぬって、O の供給が活発に起こり、合金内部にはサブスケール、内部スケール、外表には表層スケールが形成されるものと考えられる。

ところで、スケールが表層スケール、内部スケール、サブスケールの3層を形成して成長した場合、前者は金属の外方拡散により、後二者は酸素の内方拡散により成長したことになる。ところが 3.4 では、Fe-1.5%Si 合金の内部およびサブスケールの成長は表層ないしは内部スケールを構成する FeO 中の Fe の拡散が律速すると推定される結果を得ている。しかも FeO は金属イオン不足型の P 型半導体で、この中では空孔を通しての Fe²⁺ の拡散が支配的で、O²⁻ の拡散は極めて遅いことが知られている。したがって、Fe-1.5%Si 合金の内部あるいはサブスケールの成長は酸化物層あるいは合金中の酸素の格子拡散によるものとは考えられず、酸化機構を説明するためには、Fujii らが提唱した解離機構¹¹⁾ あるいは

はこれを発展させた Mrowec の解離機構¹²⁾ が有用と考えられる。すなわち、酸化物層内での Fe^{2+} の外方拡散により、表面では FeO のスケールが形成されるが、この時、酸化物層の外側と内側ではそれぞれ、(2)と(3)のような反応が起こると考えられる。酸化物層の外側では式



(2)に従い FeO が生成し、 Fe^{2+} 空孔 (V_{Fe}'') と電子空孔 ($2p$) が導入される。空孔は内方へ拡散する一方、物質としては Fe^{2+} と $2e$ が外方へ拡散する。酸化物層の内側では内方拡散した空孔のために、酸化物層に十分な塑性変形能が無い場合には、酸化物層と合金の接触は断たれ、界面に空孔の集合体であるボイドが形成される。このボイドの表面では式(3)に従い、 Fe^{2+} 空孔と電子空孔が FeO と反応して酸素ガスを生成する。Mrowec の機構によると、解離機構によって生じたボイドでは酸化物粒界で引き続き起こる解離反応のために、ついには酸化物層に雰囲気まで通じる細孔があげられる。酸素はこの細孔を通して気体として侵入するようになり、酸素の供給は促進される。酸素はボイド内をガス拡散して合金表面に達し、合金を酸化して内部スケールを形成し、一部は合金内を原子状態でさらに内方へ拡散し、サブスケールを形成する。酸化物層を外方へ拡散した Fe^{2+} は外表面で酸素と反応し、 FeO を形成して外部スケールを形成する。すなわち、外部スケールの酸化物/ガス界面の成長は当然 Fe^{2+} の外方拡散が律速となり得るし、また、内部スケール、サブスケールの成長も Fe^{2+} の外方拡散に伴う酸化物内側での空孔の集積すなわち、ボイドの形成速度が律速となり得る。したがって、内部およびサブスケールの成長が酸化物中のボイドの形成速度に律速される場合には、両スケールの成長が見掛け上、 FeO 中の Fe の拡散に律速されるという結果が得られても、矛盾は生じないことになる。

組織写真で認められるように、実際の酸化物層中には多くのボイドや空隙が観察され、これらが酸化物層の形成に何らかの機能を果たしている可能性は十分に考えられる。ただし、上述した解離機構で Fe-Si 合金の高温酸化の諸現象がすべて説明され得るか否かは今後さらに検討される必要があろう。

4. 結 言

$\text{Fe-1.5, 3\% Si}$ 合金の酸化挙動を明白にするため、 Ar-1 および $10\% \text{H}_2\text{O}$ 雰囲気中、 $1000-1400 \text{ K}$ で高温酸化を行い、表層スケール、内部スケール、サブスケールの形態と組織、厚さの観察、測定を行った。本研究で得

られた知見を要約すると次のようになる。

(1) $\text{Fe-3\% Si}$ 合金を $1200-1300 \text{ K}$ で酸化した場合を除き、 Fe-1.5 および $3\% \text{Si}$ 合金を高温酸化すると表層スケール、内部スケール、サブスケールから成る層構造のスケールが形成される。 Ar ガス中の H_2O 分圧が $1-10\%$ ではスケールの形態への影響はほとんど無い。

(2) Si 含有量の高い $\text{Fe-3\% Si}$ 合金を $1200-1300 \text{ K}$ で酸化した場合、酸化物は局所的にジュール状に成長し、均一な厚さのスケールは形成されない。酸化は全体的にかなり抑制される。

(3) いずれの合金においても、表層スケールは主に FeO , Fe_2O_3 から成り、内部スケールは FeO , Fe_2SiO_4 , サブスケールは FeO , Fe_2SiO_4 および非晶質 SiO_2 の混在した組織から成る。

(4) $\text{Fe-1.5\% Si}$ 合金の内部スケールおよびサブスケールは拡散律速を示唆する放物線則に従って成長する。両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 $123-132 \text{ kJ/mol}$ および $119-156 \text{ kJ/mol}$ と見積もられた。成長を律速する拡散種はいずれも表層スケール、内部スケールを構成する FeO 中の Fe と推定された。両スケールの成長は FeO の解離機構で定性的な説明が可能である。

最後に、研究試料の作成に御協力いただいた新日本製鉄(株)第一技術研究所に深甚なる謝意を表します。また、本研究の一部が田村科学技術振興財団昭和 63 年度研究助成金により実施されたことを記し、感謝の意を表します。

文 献

- 1) 金属材料の高温酸化と高温腐食(腐食防食協会編)(1982) [丸善]
- 2) C. W. TUCK: Corros. Sci., **5** (1965), p. 631
- 3) W. W. SMELTZER, L. A. MORRIS and R. C. LOGANI: Can. Metall. Quart., **9** (1970), p. 513
- 4) R. C. LOGANI and W. W. SMELTZER: Oxid. Met., **3** (1971), p. 15
- 5) A. RAHMEL and J. TOBOLSKI: Werkstoffe u. Korros., **16** (1965), p. 662
- 6) 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
- 7) 草開清志, 土岐浩之, 石黒隆義, 大岡耕之: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 871
- 8) 金属データブック(日本金属学会編)(1974), p. 25 [丸善]
- 9) 鉄鋼便覧 I (日本鉄鋼協会編)(1981), p. 349, p. 586 [丸善]
- 10) A. V. SEYBOLT and E. I. ALESSANDRINI: Trans. Metall. Soc. AIME, **212** (1958), p. 507
- 11) C. T. FUJII and R. A. MEUSSNER: J. Electrochem. Soc., **111** (1964), p. 1215
- 12) S. MROWEC: Corros. Sci., **7** (1967), p. 563