



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Fe-Ni-Cr合金の700° Cにおける大気中および水蒸気中の高温酸化挙動
Author(s)	林, 重成; 高島, 大; 河内, 礼文 他
Citation	日本金属学会誌, 81(9), 417-426 https://doi.org/10.2320/jinstmet.JB201705
Issue Date	2017-09-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/76563
Type	journal article
File Information	J. Jpn Inst. Met. Mater. 81(9) 417.pdf



Fe-Ni-Cr 合金の700°Cにおける大気中および水蒸気中の高温酸化挙動

林 重成¹ 高島 大^{1,*} 河内礼文² 西山佳孝²

¹北海道大学大学院工学研究院

²新日鐵住金株式会社

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 81, No. 9 (2017), pp. 417-426

Special Issue on Current Progress in Oxidation Mechanisms and Evaluation Method for High Temperature Corrosion-Resistant Materials Applied in Advanced Energy Plants

© 2017 The Japan Institute of Metals and Materials

Oxidation Behavior of Fe-Ni-Cr Alloys at 700°C in Air and Steam

Shigenari Hayashi¹, Dai Takashima^{1,*}, Norifumi Kochi² and Yoshitaka Nishiyama²

¹Division of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

²Nippon Steel & Smitomo Metal Corporation, Amagasaki 660-0891

High-temperature oxidation behavior of Fe-Ni-Cr alloys with different Ni contents in air and steam at 700°C was investigated. Oxidation mass gain in steam was higher than that in air. In both atmospheres oxidation mass gain tended to decrease with increasing Ni content. However, the Ni concentration dependence of oxidation mass gain in air was complex, i.e., oxidation mass gain increased with increase in Ni content up to 35% then decreased with higher Ni content. But oxidation mass gain of binary Ni-20Cr significantly increased. Such a complex oxidation behavior was not observed when alloys were oxidized in steam. The internal oxidation zone was locally formed in air, and a Cr₂O₃ scale was found to develop on the areas without internal oxidation. The size of area, where an internal oxidation zone was developed, changed depending on Ni content. In steam, most of the surface area of alloys was covered by an internal oxidation zone. Cr content, 20%, was considered to be insufficient but close to the critical Cr content for exclusive Cr₂O₃ scale formation in air. The critical Cr content for exclusive Cr₂O₃ scale formation was found to depend on alloy Ni content due to lower oxygen permeability in alloys with higher Ni content and the cross-term effect for Cr outward diffusion. [doi:10.2320/jinstmet.JB201705]

(Received March 23, 2017; Accepted June 3, 2017; Published July 28, 2017)

Keywords: iron-nickel-chromium alloy, high-temperature oxidation, water vapor, chromium diffusion, internal oxidation

1. は じ め に

ボイラーチューブ等に適用されるオーステナイト系耐熱 Fe-Ni-Cr 合金の高温耐酸化性は、表面に緻密な保護性 Cr₂O₃ 皮膜が形成することにより確保される。酸化の初期より保護性 Cr₂O₃ 皮膜を形成するためには、Fe-Ni-Cr 合金中に十分な Cr を含有することが必要であるが、その臨界 Cr 濃度は Ni 濃度および酸化雰囲気依存する。

Fe-Ni-Cr 合金の高温酸化におよぼす Ni 濃度の影響に関しては、Newcom ら^{1,2)}が Fe-20Cr-xNi 合金の600°C、大気中および1%CO-CO₂混合雰囲気中において、また Hobby ら³⁾は、Fe-(7~40)Ni-(14~27)wt.%Cr 合金の1000および1200°C、大気中における酸化挙動を調査しており、どちらの報告においても20%以上のCr添加合金で、表面にCrリッチな酸化皮膜が形成すること、Ni添加は合金の酸化速度を低下させることが示されているが、酸化機構におよぼすNi濃度の影響については詳細な議論がなされておらず、また、用いられた合金種も少なく、酸化におよぼすNi濃度に関する系統的な挙動は明

らかになっていない。

また、ボイラーチューブ用耐熱鋼は、水蒸気環境下に曝されるが、一般に、水蒸気は耐熱合金の保護性を顕著に低下させることが広く知られており、保護性 Cr₂O₃ 皮膜の形成には、より多くのCr添加が必要となる。水蒸気含有下におけるFe-Ni-Cr合金の高温酸化挙動に関しては、例えば Otsuka ら⁴⁾は、15 wt.%Niを含むFe-Ni-Cr合金の500~900°Cまでの水蒸気中における酸化挙動を調査し、Cr₂O₃皮膜の形成には、少なくとも20 wt.%Cr以上のCrが必要であることを報告している。しかしながら、Otsuka らの報告では酸化におよぼすNiの影響は検討されていない。

Fe-Ni-Cr合金は、オーステナイト系耐熱鋼の基本組成であり、その高温水蒸気環境下での高温酸化挙動は蒸気発電プラントに用いられる耐熱合金の寿命に強く影響する。しかしながら、Fe-Ni-Cr合金の水蒸気中における酸化挙動に関する報告は極めて少なく、十分に検討されたとは言えない。特に合金設計に重要な役割を果たすNiが酸化におよぼす影響については不明点が多く残されており、Ni濃度を系統的に変えた合金を用いた酸化挙動の詳細な検討が必要である。

本研究では、Fe-Ni-20 at%Cr合金の700°C、大気中および100%水蒸気中高温酸化挙動に及ぼすNiの影響を明らかにす

* 北海道大学大学院生、現在：JR西日本 (Graduate Student, Hokkaido University, Present address: JR West)

ることを目的として、Cr 濃度を一定とし Ni 濃度を变化させた合金を用いてその酸化挙動を系統的に調査した。

2. 実験方法

本研究で用いた合金は、Cr 濃度を20% (in at%以降同様) で一定とした Fe-xNi-Cr (x=25, 35, 55, 65, 75%) 合金および2元系 Ni-20Cr 合金である。合金インゴット(直径約 12 mm) は、電解 Ni, Fe(99.95%), および高純度 Cr(99.99%) を出発原料として、Ar アーク溶解法により溶製し、その後、真空中 (10^{-3} Pa オーダー)、1200°C にて 48 h の均質化熱処理を施した。酸化試料は、均質化熱処理を施した合金インゴットより厚さ約 1 mm 厚で切り出し、表裏面を 3 μ m のダイヤモンドペーストを用いて鏡面仕上げした後、アセトン中で超音波洗浄して酸化実験に供した。酸化実験は、大気中または100%水蒸気中でそれぞれ最大1000(大気中)または 100 h(水蒸気中)まで行った。

Fig. 1 に本研究で用いた酸化装置の模式図を示す。酸化実験は、電気炉の均熱体に試料をセットした後、石英反応管内を数回 Ar 置換して、その後 Ar 気流中で昇温速度10°C/min で昇温した。電気炉の温度が700°C に到達後、雰囲気ガスを大気または100%水蒸気へと切り替えることにより酸化を開始した。所定時間の酸化後、ガスを再び Ar へと切り替えて試料を Ar 気流中で炉冷した。水蒸気の供給は、300°C で保持した蒸気発生装置に蒸留水を 3 ml/min (H_2O ガス流速: 約 470 cm/min) で連続供給することにより行った。供給する蒸留水中の

溶存酸素濃度は 100 ppb 以下 (700°C, $D_o=100$ ppb の時, $P_{O_2}=1.1 \times 10^{-7}$ atm) とし、酸素濃度は酸素センサーを備えた蒸留水タンク中に Ar または酸素ガスをバブリングすることにより調節した。所定時間酸化後の試料は、その質量を精密天秤で測定し、酸化による質量の時間変化を求めた。また、酸化後の試料の断面組織および元素濃度分布は EPMA を用いて観察・測定した。

3. 結果

3.1 酸化の動力学

Fig. 2 に700°C、大気中および水蒸気中における各試料の酸化量の時間変化を示す。各合金の酸化量は Ni 濃度に依存して異なるが、100 h 酸化後の酸化量を比較すると、Ni-Cr 合金以外の全ての合金の酸化量は、大気中と比較して水蒸気中で大きくなった。Fig. 2(a) に示すように大気中では、いずれの試料も放物線的に酸化は進行するが、酸化量の Ni 濃度依存性は複雑である。Fe を含まない Ni-20Cr 合金では、短時間側 (<200 h) の酸化速度は大きく、時間の経過に伴って酸化速度が低下する傾向を示す。一方、三元系合金では、短時間側の酸化速度は Ni-Cr 合金と比較して小さいが、長時間側の酸化速度は Ni-Cr 合金よりも大きく、合金中の Ni 濃度の増加に伴って低下する傾向を示す。一方、Fig. 2(b) に示すように、水蒸気中における酸化挙動は、大気中とは異なり、75Ni および Ni-20Cr 合金では短時間では放物線的な挙動が認められるが、長時間側にかけて酸化速度がより大きくなる傾向が認め

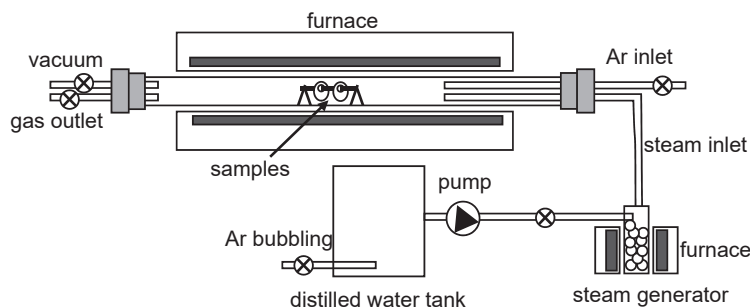


Fig. 1 Oxidation apparatus used in this study.

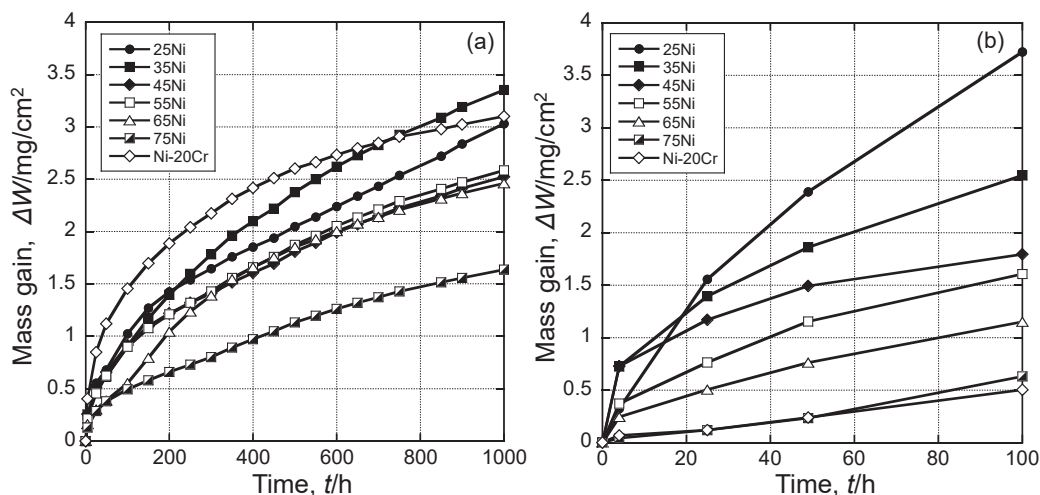


Fig. 2 Oxidation kinetics of Fe-Ni-20at%Cr and Ni-20Cr alloys at 700°C in (a) air and (b) H₂O.

られる。これら高 Ni 合金以外の合金では、酸化は放物線的に進行し、その長時間側での酸化速度は、Ni 濃度の増加に伴って低下することがわかる。

Fig. 3 に、各時間酸化後の酸化量の Ni 濃度依存性を示す。Fig. 3(a)に示すように、大気中における酸化量は複雑な Ni 濃度依存性を示す。すなわち、酸化量は Ni 濃度の増加に伴って 35%Ni までは増加するが、さらなる Ni の添加により減少し、その後、65%Ni まではほぼ一定となる。酸化量は、75%Ni 合金で再び低下した後、Ni-Cr 二元系合金にて急激に増加する。この大気中における複雑な Ni 濃度依存性は、長時間の酸化でより顕著となる。一方、Fig. 3(b)に示すように、水蒸気含有雰囲気中では、4 h 酸化後の酸化量は水蒸気中と類似した Ni

濃度依存性を示すが、25 h 以降の酸化では、Ni 濃度の増加に伴って酸化量は単調に減少し、Ni-20Cr 合金の酸化量が最小となった。

3.2 酸化後の酸化皮膜の断面組織

Fig. 4 に大気中における各合金の 4 h 酸化後の断面組織を示す。合金表面には、Fe および Ni を含むノジュール状の酸化皮膜が形成しており、ノジュールが形成していない部分では、薄い保護性 Cr_2O_3 皮膜が形成した。また、ノジュールが形成した部分の合金側には内層が形成し、高 Ni 合金においては内部酸化層の形成が認められる。Fig. 5 に大気中における 100 h 酸化後の試料の断面組織を示す。なお、100 h 酸化後の

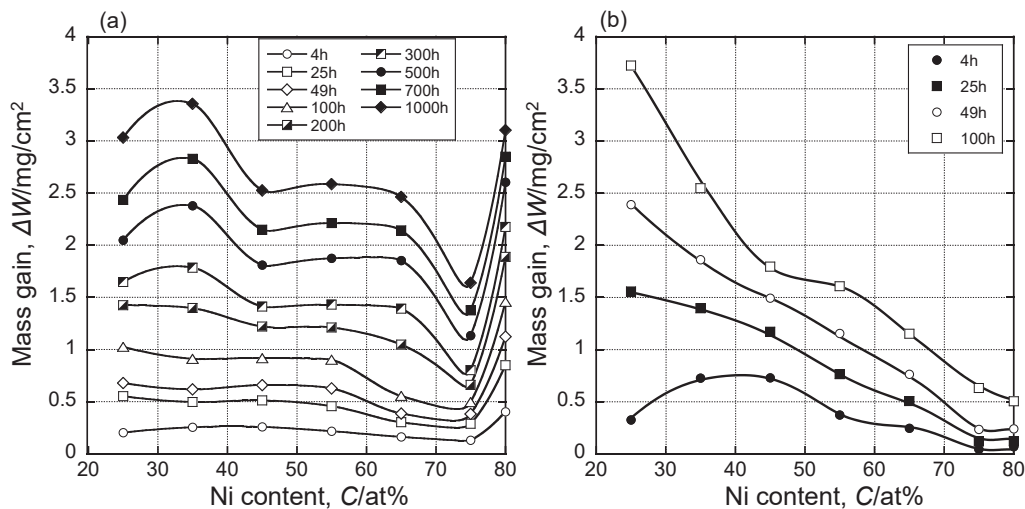


Fig. 3 Oxidation mass gains as a function of alloy Ni content, in (a) air and (b) H_2O .

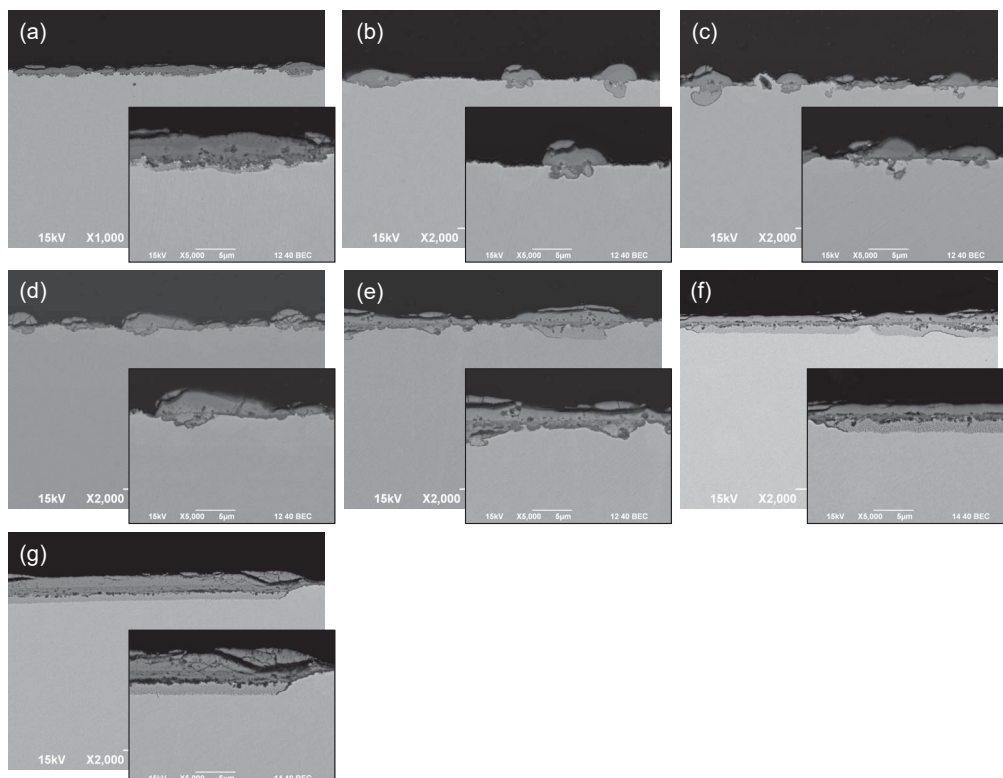


Fig. 4 Cross-sections of alloys after oxidation in air for 4 h, Fe-20Cr- (a) 25Ni, (b) 35Ni, (c) 45Ni, (d) 55Ni, (e) 65Ni, (f) 75Ni, and (g) Ni-20Cr alloys.

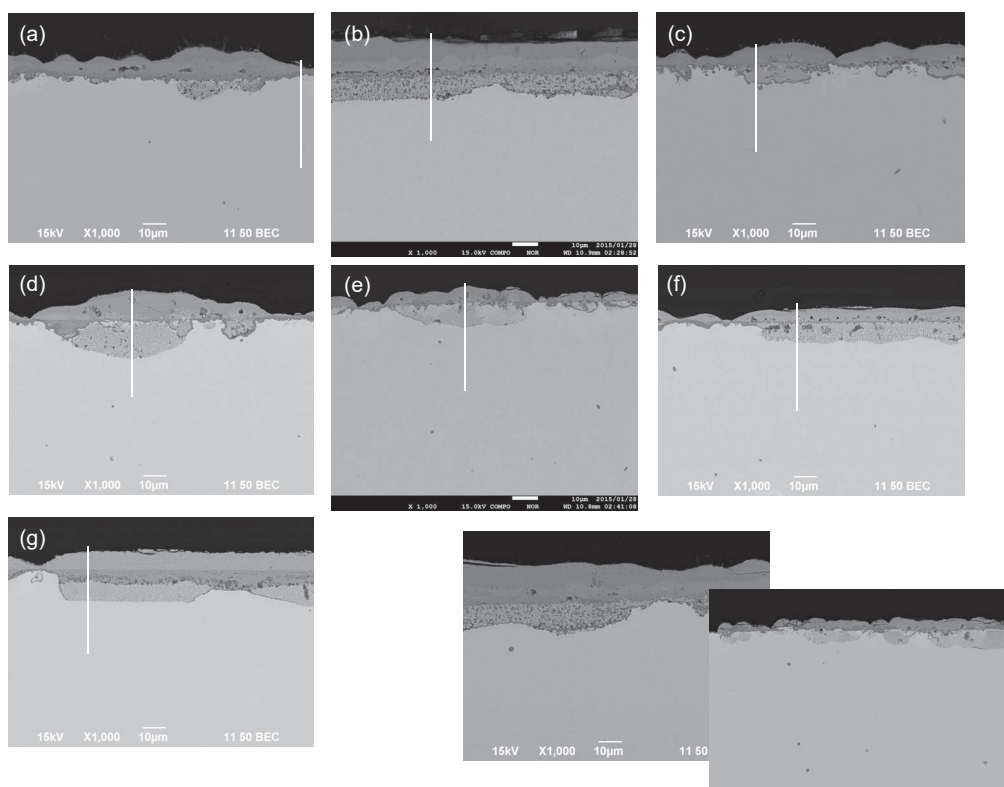


Fig. 5 Cross-sections of alloys after oxidation in air for 100 h, Fe-20Cr- (a) 25Ni, (b) 35Ni, (c) 45Ni, (d) 55Ni, (e) 65Ni, (f) 75Ni, and (g) Ni-20Cr alloys.

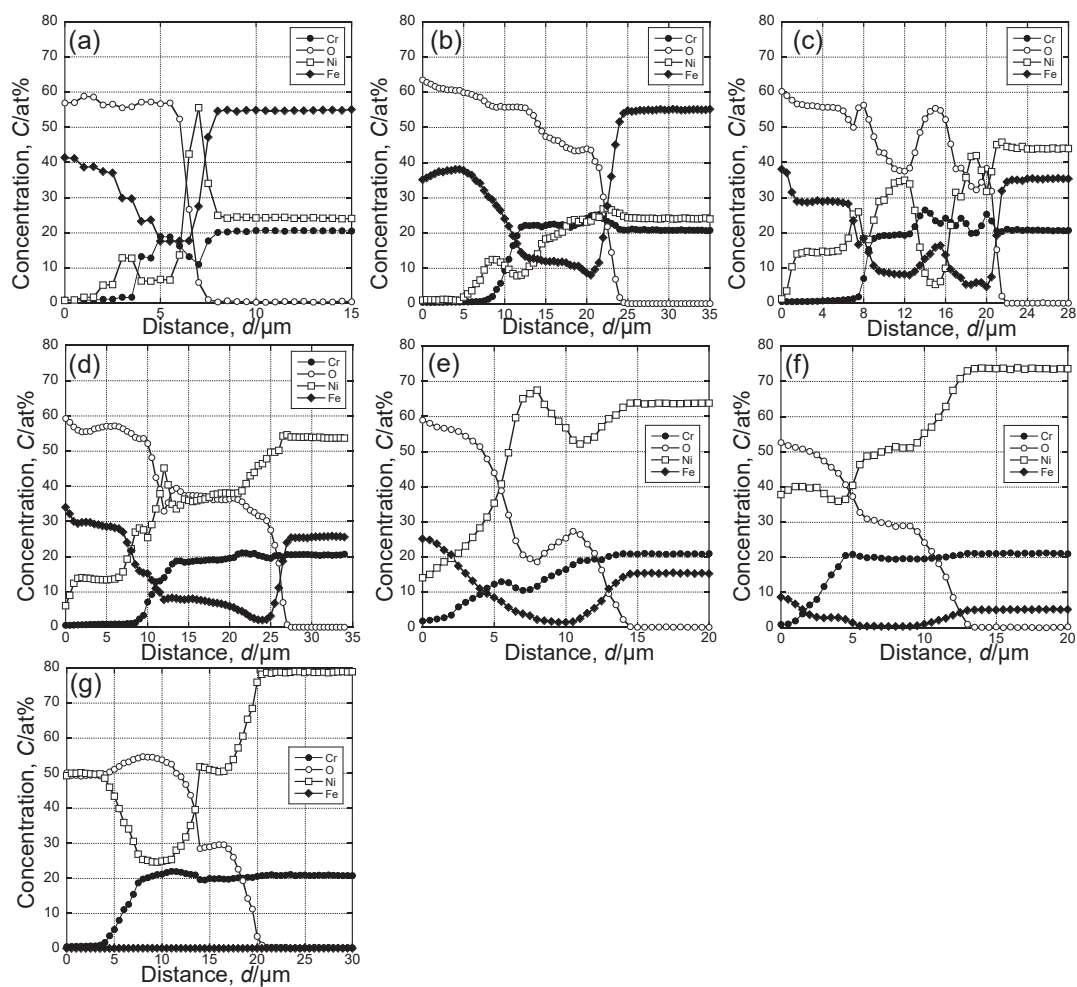


Fig. 6 Distribution of each element after oxidation in air for 100 h in Fe-20Cr- (a) 25Ni, (b) 35Ni, (c) 45Ni, (d) 55Ni, (e) 65Ni, (f) 75Ni, and (g) Ni-20Cr alloys.

試料においては、試料表面には Cr_2O_3 皮膜のみが形成した部分は認められず多層からなる酸化皮膜が不均一に形成している。外層皮膜がより厚い部分の合金側では内部酸化層が形成した。この内部酸化層が形成した部分では、その先端に Cr_2O_3 皮膜が形成した部分が存在し、その領域は Ni 濃度の増加に伴って 45%Ni までは増加するが、それ以上の Ni 添加により減少した。内部酸化層が形成していない部分でも、外層皮膜は比較的厚く成長しているが、皮膜/合金界面には Cr リッチな酸化皮膜の形成が認められる。外層皮膜が不均一な厚さとなった理由は、短時間の酸化におけるノジュール状の酸化皮膜の形成と不均一な Cr リッチ層の形成のためであると考えられる。また、外層皮膜の厚さは、Ni 濃度の増加に伴って 65Ni 合金までは減少するが、更なる Ni 濃度の増加により再び厚くなることわかる。Fig. 6 に示した EPMA の分析結果から、外層は、外側が Fe リッチ、内側が Ni リッチな二層から構成され、合金中の Ni 濃度の増加に伴って Fe リッチの最外層は薄くなる。また、皮膜/合金界面または内部酸化層先端部には Ni の濃縮が認められ、この濃縮は低 Ni 合金でより顕著である (Fig. 6a 参照)。

Fig. 7 に水蒸気中で 4 h 酸化した試料の断面組織を示す。25Ni 合金では、大気中で酸化した場合と同様、ノジュール状の酸化物が形成し、ノジュールの形成していない部分では薄い保護性 Cr_2O_3 皮膜が形成した。一方、その他の高 Ni 合金では、大気中とは異なり、外層皮膜は連続的に形成し、その厚さは Ni 濃度の増加に伴って著しく薄くなった。また、合金側には、表面のほぼ全体にわたって内部酸化層が形成しており、その厚さもまた、Ni 濃度の増加に伴って薄くなる傾向を示す。外層皮膜と合金の界面には、明るいコントラストの層が形成

しており、EPMA による分析から、この層は Ni であった。この Ni 層もまた、Fe-Ni-Cr 三元系合金では、Ni 濃度の増加に伴って連続的かつ厚くなる傾向を示す。この様な Ni 金属層の形成は、Ni-Al 合金を内部酸化した際にも観察されており、内部酸化物の形成に伴う体積変化により、内部酸化層中の母材金属がクリープ変形により押し出されて表面に層として形成したと考えられる⁵⁾。

Fig. 8 に水蒸気中で 100 h まで酸化した試料の断面組織を示す。低 Ni 合金上には表面全体に厚い酸化皮膜が形成し、その厚さは比較的均一となった。外層酸化皮膜の厚さは、Ni 濃度の増加に伴って減少し、75Ni および Ni-Cr 合金では殆ど認められなくなった。Fig. 9 に示す EPMA による分析結果から、水蒸気中で形成した外層皮膜は Fe_2O_3 であり、Ni は外層皮膜中には含まれていないことがわかる。700℃における Fe/FeO および Ni/NiO 平衡酸素分圧は、それぞれ、 $P_{\text{O}_2}^{\text{Fe/FeO}} = 2.5 \times 10^{-22}$ atm、 $P_{\text{O}_2}^{\text{Ni/NiO}} = 2 \times 10^{-17}$ atm であり、100 ppb の O_2 を含む水蒸気環境下 ($P_{\text{O}_2} = 1.1 \times 10^{-7}$ atm) では、酸化初期には Fe および Ni のどちらも酸化されることが予想される。しかしながら、Ni の酸化は認められなかったことから、酸化の初期段階において、合金表面の酸素分圧は雰囲気中の平衡酸素分圧よりも低く、Fe のみが選択的に酸化される酸素分圧まで低下していたと考えられる。

また、内部酸化層先端部分では、Ni の濃縮が認められるが、その濃縮量は大気中で酸化した場合と比較して少ない (Fig. 6a と Fig. 9a 参照)。外層皮膜/合金界面の金属 Ni 層は、25Ni 合金では確認されないが、その他の合金では界面全体に均一に形成し、4 h 後の結果と比較して、より連続的かつより厚くなる傾向を示す。合金側に形成した内部酸化層の先端部に

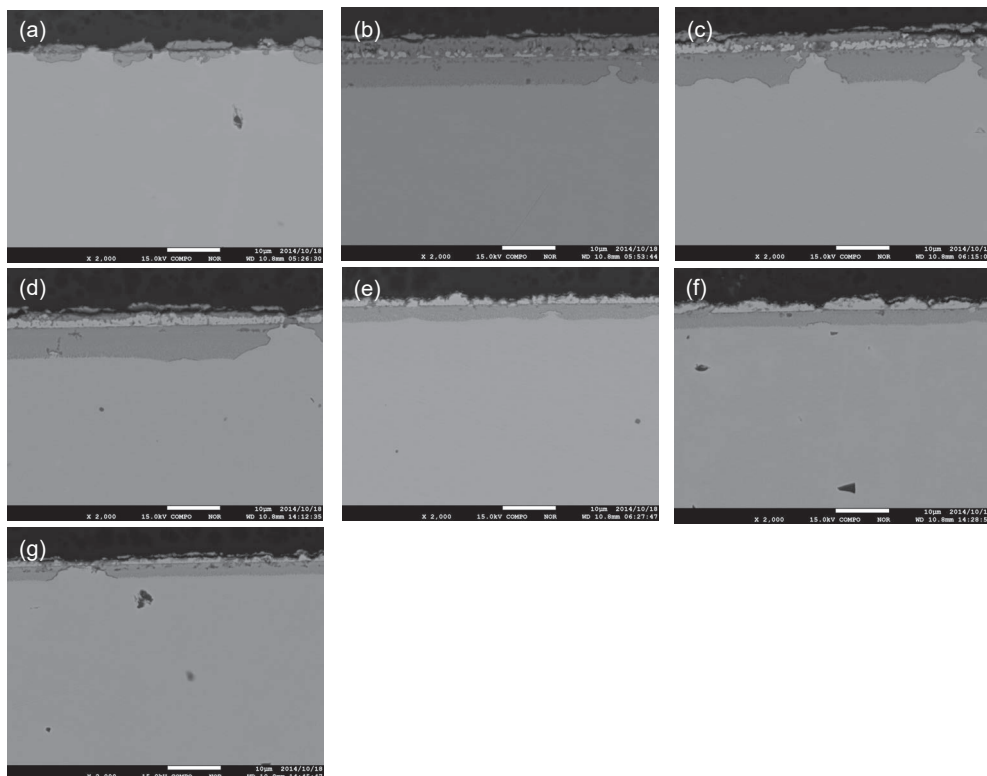


Fig. 7 Cross-sections of alloys after oxidation in H_2O for 4 h, Fe-20Cr- (a) 25Ni, (b) 35Ni, (c) 45Ni, (d) 55Ni, (e) 65Ni, (f) 75Ni, and (g) Ni-20Cr alloys.

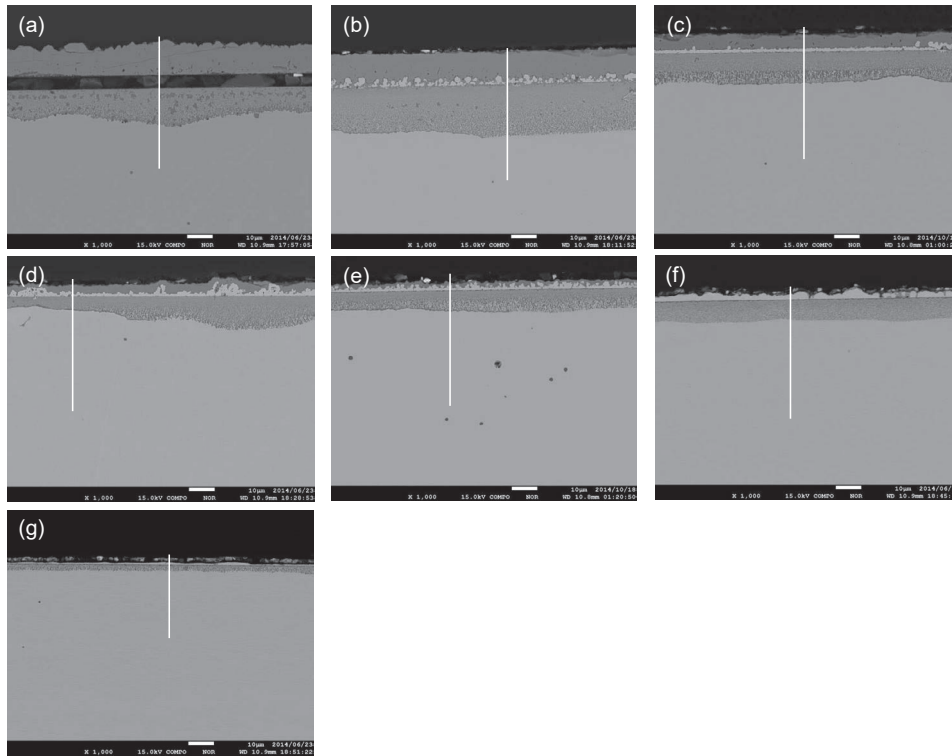


Fig. 8 Cross-sections of alloys after oxidation in H_2O for 100 h, Fe-20Cr- (a) 25Ni, (b) 35Ni, (c) 45Ni, (d) 55Ni, (e) 65Ni, (f) 75Ni, and (g) Ni-20Cr alloys.

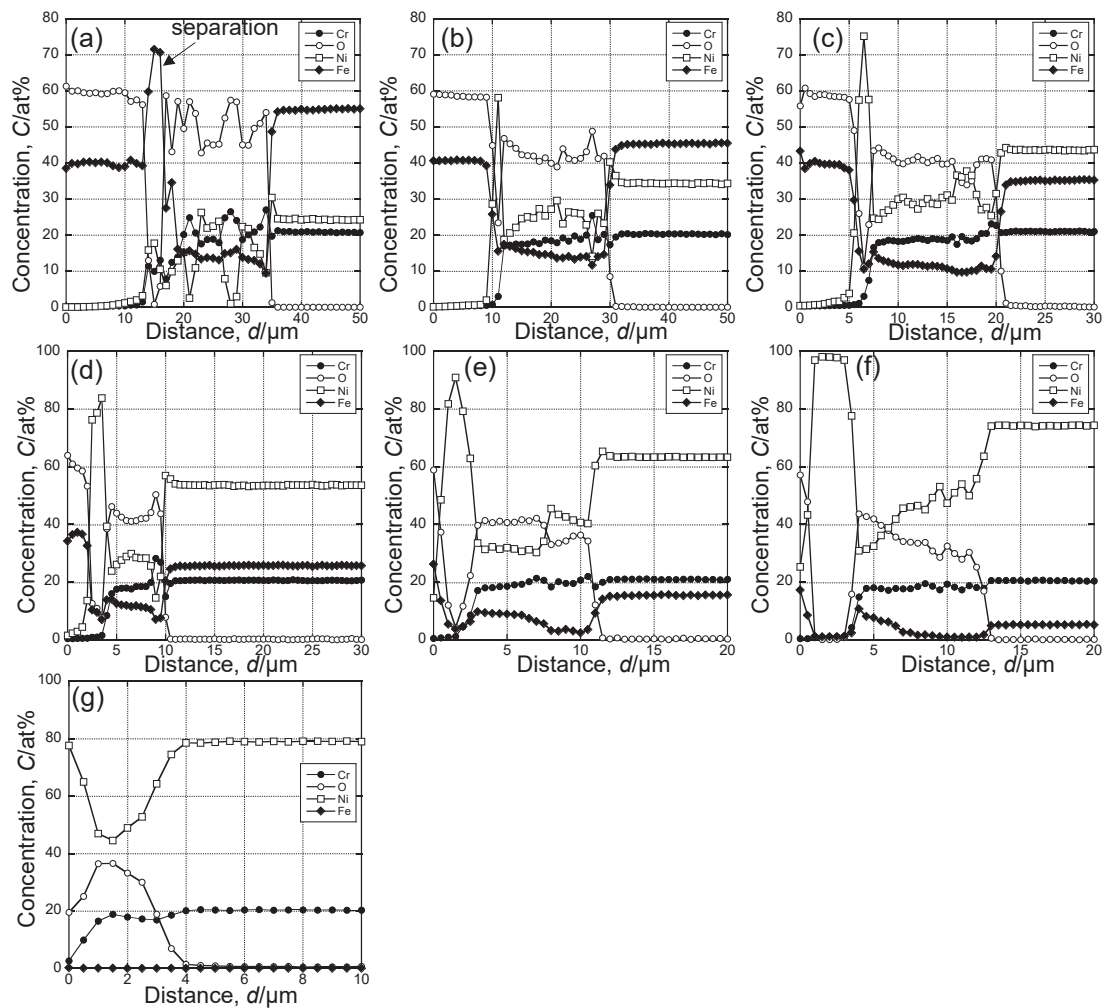


Fig. 9 Distribution of each element after oxidation in H_2O for 100 h in Fe-20Cr- (a) 25Ni, (b) 35Ni, (c) 45Ni, (d) 55Ni, (e) 65Ni, (f) 75Ni, and (g) Ni-20Cr alloys.

は部分的に Cr_2O_3 皮膜が形成しており、それが内部酸化層全体に対して形成する割合は45%Niまでは増加するが、55%Ni以上では低下し、75%Ni以上の合金では、ほとんど認められなくなった。また、内部酸化層の厚さは、先端の Cr_2O_3 皮膜の形成とは無関係に、Ni濃度の増加に伴って35%Ni合金で厚くなるが、さらなるNi濃度の増加により薄くなった。

4. 考 察

20%のCrを含有し、Ni濃度の異なるFe-Ni-Cr オーステナイト合金を700℃、大気中または水蒸気中で酸化した場合、Ni-Cr合金を除くすべての合金で、水蒸気中の酸化量は大気中よりも大きくなった。また、水蒸気中における酸化量は合金中のNi濃度の増加に伴って減少した。大気中でも水蒸気中と同様に、酸化量はNi濃度の増加に伴って低下する傾向を示すが、そのNi濃度依存性は複雑であり、二元系Ni-20Cr合金では酸化量は大きく増加した。

大気中で4hの酸化を行った試料では、Ni濃度が65%までの合金で部分的な Cr_2O_3 皮膜の形成が認められるが、よりNi濃度の高い75Ni、Ni-Cr合金では Cr_2O_3 皮膜の形成は認められない。水蒸気中の酸化においては、4h後には25Ni合金のみで部分的な保護性 Cr_2O_3 皮膜の形成が認められたが、35%以上のNiを含有する合金では、Crは合金内部で内部酸化された。いずれの合金も、100h酸化後には外層皮膜は厚く成長し、大気中の酸化では外側Feおよび内側Niの酸化物から構成される二層皮膜が形成し、合金皮膜界面にはCrリッチな皮膜が形成した。一方、水蒸気中では、外層はFeの酸化物のみで構成され、Niの酸化は認められない。またCrリッチな皮膜の形成も確認されなかった。

4.1 外層皮膜と内部酸化層の厚さおよび内部酸化層が形成した領域に及ぼすNiの影響

Fig. 10に、大気中および水蒸気中で4h酸化後の試料の内部酸化層が形成した部分の皮膜/合金界面全体に対する割合とNi濃度の関係を示す。上述したように、内部酸化が生じた領域の割合は水蒸気中でより大きい。どちらの雰囲気においても類似したNi濃度依存性を示すことがわかる。すなわち、内部酸化層が形成した領域は、35%Ni合金で一度増加するが、Ni濃度の増加により55%Ni合金まで低下し、さらなるNi濃度の増加に伴って再び増加する。なお、Fig. 10に示した内部酸化層が形成した領域(=ノジュール状外層皮膜の形成領域)と合金中のNi濃度の関係は、大気中においてはFig. 3に示した酸化量とNi濃度との関係に類似している。これらの結果から、大気中の酸化では、合金中のCr濃度(20%)は合金表面に完全な保護性 Cr_2O_3 皮膜を形成するためには不十分ではあるが、短時間で部分的な Cr_2O_3 皮膜の形成が認められたことから、臨界Cr濃度に近かったことが示唆される。従って、Fe-Ni-Cr合金の Cr_2O_3 皮膜形成のための臨界Cr濃度は複雑なNi濃度依存性を有することが示唆される。大気中、100h酸化後の試料でも、内部酸化層の形成が認められない部分では、外層皮膜の厚さは薄く、外層/合金界面にはCrリッチな酸化皮膜が形成している。このようなCrリッチ

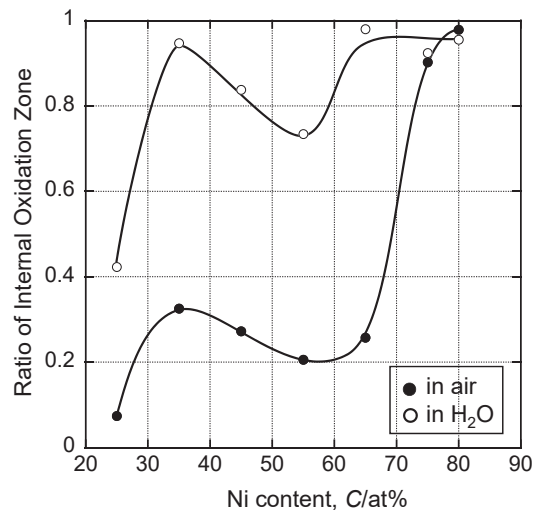


Fig. 10 The ratio of areas of internal oxide formation and alloy surface as a function of alloy Ni content.

な酸化皮膜が形成した部分は4h酸化後に保護性 Cr_2O_3 皮膜が形成した部分であると考えられる。

上述したように、水蒸気含有雰囲気中における耐熱合金の酸化速度は、水蒸気を含まない雰囲気と比較して顕著に増加することが広く知られており、保護性皮膜を形成するためには、より高濃度のCrの添加が必要となる⁴⁾。水蒸気中の酸化で、合金表面には25Ni合金を除いて、内部酸化層が形成した領域の割合が大きくなったのは、この水蒸気の影響であると考えられる。その結果、水蒸気中での酸化は主として内部酸化モードで進行したと言える。

4.2 外層皮膜と内部酸化層の厚さに及ぼすNiの影響

合金の高温酸化による酸化量は、外層および内部酸化層中に酸化物として取り込まれた酸素の重さである。従って、Fig. 3に示した酸化量のNi濃度依存性は、外層皮膜の成長速度、内部酸化層の成長速度とそれらが合金表面上または合金内部で形成した領域の表面全体に対する割合によって決まることとなる。Fig. 11は、大気中および水蒸気中で4h酸化後に内部酸化領域上に形成した外層皮膜の厚さと合金中のNi濃度の関係を示す。外層皮膜の厚さは、酸化量がより大きかった水蒸気中の方がむしろ薄く、また、どちらの雰囲気中においても、外層はNi濃度の増加に伴って薄くなる。Fe-Ni合金の酸化において、同様の外層皮膜の成長に及ぼすNiの影響は、Dalviら⁶⁾やWulfら⁷⁾により報告されており、これは、外層Fe酸化物の成長速度が、酸化物中を通るイオンの拡散支配から、Fe-Ni母材中から供給されるFeの供給速度、すなわち母材中におけるFeの拡散支配へと変わるためであると説明される。従って、Niが酸化せず酸化皮膜がFeのみの酸化物で構成された水蒸気中では、合金母材中のFe拡散がより強く影響し、外層皮膜の成長速度は大気中よりも小さくなったと考えられる。

一方、Fig. 12に示す4h酸化後の試料の内部酸化層厚さのNi濃度依存性から、水蒸気中では、大気中と比較して内部酸化層の成長は速くなること、成長速度のNi濃度依存性は両雰囲気間で類似していることがわかる。従って、外層および内

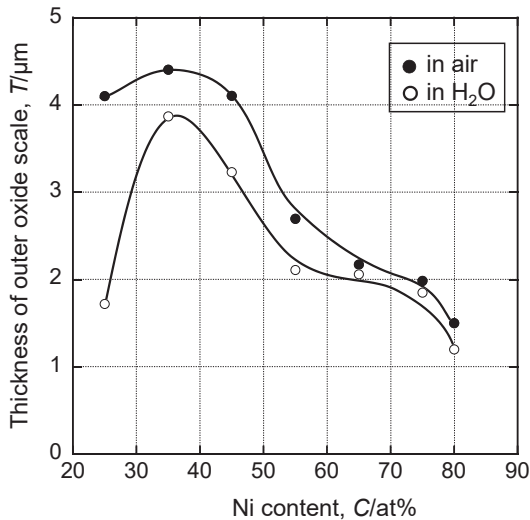


Fig. 11 Thickness of outer oxide scale as a function of alloy Ni content.

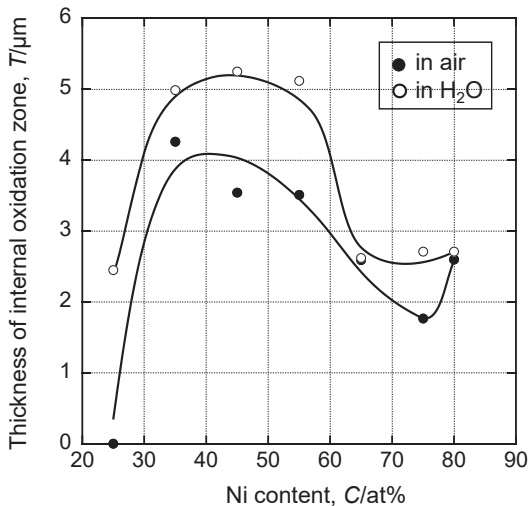


Fig. 12 Thickness of internal oxidation zone as a function of alloy Ni content.

部酸化層の成長速度のみから、Fig. 3 に示したそれぞれの雰囲気中における合金の酸化量の Ni 濃度依存性を評価することは困難であり、合金の酸化量は、Fig. 10 に示した内部酸化が生じた領域を含めて評価する必要がある。

<内部酸化層の成長動力学におよぼす Ni の影響>

臨界 Cr 濃度は、合金中の Cr または O の拡散係数、 D_{Cr} 、 D_O と濃度、 N_{Cr} 、 N_O の積で表される Cr または O の透過能、 $N_{Cr}D_{Cr}$ 、 N_OD_O を用いて式 (1) にて表される⁸⁾。本研究では Cr 濃度が一定の合金 (20 at%Cr) を使用したことから、Cr の拡散係数および酸素の透過能が臨界 Cr 濃度に影響を与えることとなる。

$$N_{Cr}^{(0)} > \left[\frac{\pi g^*}{2\nu} N_O^{(s)} \frac{D_O V_m}{D_{Cr} V_{ox}} \right]^{1/2} \quad (1)$$

ここで、 $N_{Cr}^{(0)}$ は合金の初期 Cr モル分率、 $N_O^{(s)}$ は合金表面における酸素のモル分率、 V_m と V_{ox} はそれぞれ合金と酸化物のモル体積、 g^* は、内部酸化物の臨界体積割合であり内部酸化層が連続皮膜へと遷移する際の体積割合である。また、 ν は Cr 原子 1 個当たりと反応する酸素原子数であり、 Cr_2O_3 が形

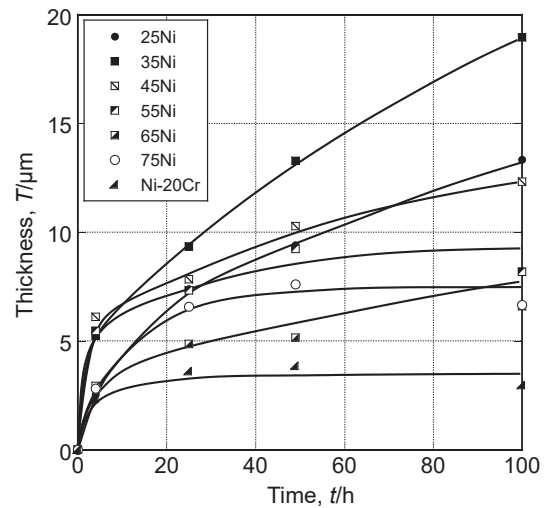


Fig. 13 Growth kinetics of internal oxidation zone.

成する場合には 1.5 となる。上述した透過能が臨界 Cr 濃度を与える影響は、酸化時間を t として、次式 (2) で示す Cr の内部酸化の成長動力学を検討することにより評価できる。

$$x^2 = \frac{\pi}{D_{Cr}} \left(\frac{N_O^{(s)} D_O}{\nu N_{Cr}^{(0)}} \right)^2 t \quad (2)$$

上述した様に内部酸化層の形成は水蒸気中でより顕著であり、水蒸気中で形成した内部酸化層の厚さもより均一であった。従って、以降の考察では、より均一でバラツキが少ないと考えられる水蒸気中で形成した内部酸化層の成長動力学を評価する。

Fig. 13 に水蒸気中における内部酸化層の成長動力学を示す。水蒸気中においても内部酸化層の厚さには比較的大きなバラツキが認められるが、内部酸化層の成長が放物線則に従っているとして、内部酸化層の放物線速度定数 k_p を Fig. 13 から求めて Table 1 に示す。700℃ における三元系 Fe-Cr-Ni 合金中の酸素透過能 $N_O^{(s)} D_O$ は報告されていないことから、Otsuka ら⁴⁾ が用いた Fe-14Ni-22Cr 合金の 700℃ における値と純 Ni の文献値⁹⁾ を 700℃ まで外挿して求め、酸素の透過能は合金中の Ni 濃度に比例すると仮定して、異なる Ni 濃度における酸素の透過能を求めた。Table 2 に、Fe-22Cr-14Ni と Ni の 700℃ における $N_O^{(s)}$ および D_O を示す。また、700℃ における Fe-Ni-Cr 合金中の Cr 拡散係数もまた、文献値¹⁰⁾ を 700℃ まで外挿して求めた。それらを Table 3 に示す。

Fig. 14 に、実験および計算で得た放物線速度定数の Ni 濃度依存性を示す。35Ni 合金および 75Ni 合金を除いて、計算で求めた放物線速度定数は、実験値と良く一致しており、内部酸化層の成長は、Ni 濃度の増加に伴って緩やかに低下する。これは、Table 2 より、Ni 濃度の増加に伴って合金中の酸素の拡散が低下するためであると思われるが、この結果は、高 Ni 合金では Cr_2O_3 皮膜を形成するために必要な臨界 Cr 濃度が低下することを意味する。しかしながら、Fig. 10 に示したように、実際の酸化では内部酸化層が形成した領域は高 Ni 合金でむしろ増加しており、実際の酸化結果とは矛盾する。

4.3 Cr の拡散におよぼす Ni の影響

三元系 Fe-Ni-Cr 合金中での Cr の拡散フラックスは、式

(3)で示されるように, Cr の濃度勾配だけでなく Ni の濃度勾配にも影響を受ける.

$$\tilde{J}_{Cr}^{Fe} = -D_{Cr}^{Fe} \frac{\partial C_{Cr}}{\partial x} - D_{Cr}^{Ni} \frac{\partial C_{Ni}}{\partial x} \quad (3)$$

Fig. 15 に, 700℃における Fe-Ni-Cr 系合金の Cr の相互拡散主係数および交差係数の Ni 濃度依存性¹¹⁾を示す. データ数が少なく, また, 低 Ni 側のデータが無いためにそれぞれの拡散係数の Ni 濃度依存性を議論すること難しいが, どちらの拡散係数も, 明確な Ni 濃度依存性を示さず, また, 公差係数は負の値である. これは, 合金表面に向かって Ni の正の勾配が存在すれば, Cr の合金表面への拡散フラックスは増加すること

Table 1 Parabolic rate constants of internal oxidation in H₂O.

Ni content, at%	k_p , m ² /s
25	5.0E-16
35	1.0E-15
45	4.7E-16
55	2.6E-16
65	1.3E-16
75	1.7E-16
80 (Ni-20Cr)	4.2E-17

Table 2 Initial oxygen content and oxygen diffusion coefficients at 700℃ in Fe-22Cr-14Ni and Ni.

	Fe-22Cr-14Ni	Ni
N_0 (s)	5.0×10^{-6}	9.3×10^{-5}
D_0 (m ² /s)	5.0×10^{-13}	7.7×10^{-15}

Table 3 Diffusion coefficients of Cr in Fe-Ni-Cr alloys with different Ni content.

Ni content (at%)	Diffusion Coefficient D_{Cr} (m ² /s)
18.1	3.2×10^{-19}
33.3	2.2×10^{-19}
41.2	3.0×10^{-19}
53.1	3.0×10^{-20}
61.4	5.0×10^{-19}
76.4 (Ni-23.6Cr)	2.0×10^{-19}

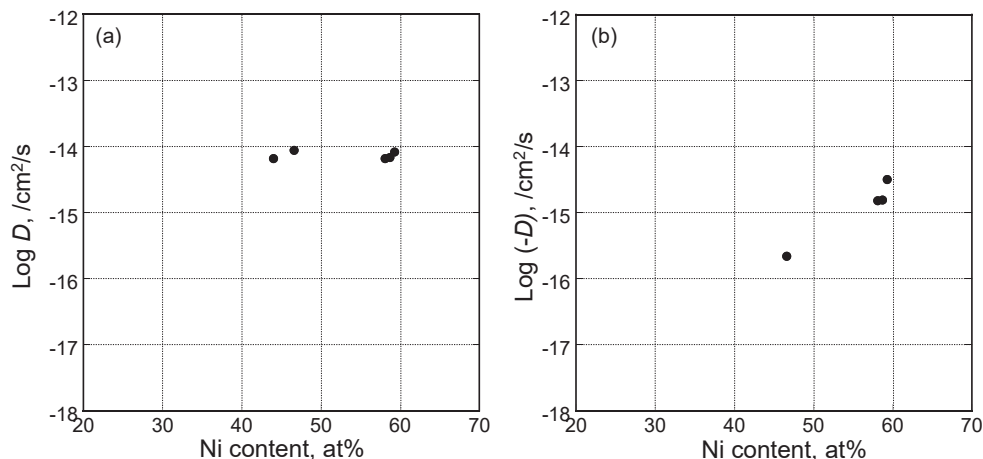


Fig. 15 Interdiffusion coefficients of Cr, (a) main-term coefficient and (b) cross-term coefficient.

を意味する.

Fig. 16 に大気中, 600℃, 30 min 酸化した試料の, GD-OES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) による試料の厚さ方向の各元素の分布を示す. なお, 実験温度を 600℃としたのは, 昇温中を含めた酸化初期に形成する酸化皮膜をより明確に観察するためである. 合金表面には, Fe および Ni の酸化物が形成し, その直下に Cr の酸化物の形成が認められる. Fe-Ni-Cr 合金表面には Ni の濃化が認められ, 濃化量は 55Ni でより顕著となった後に, さらなる Ni 濃度の増加に伴って減少する. また, 二元系の Ni-Cr 合金では, この様な Ni の濃化は認められない. Fe-Ni-Cr 系における Cr の相互拡散の交差係数は負であることから, 酸化の初期には合金表面に Ni が濃縮することにより表面近傍では Ni の正の濃度勾配が存在し, 従って, 合金表面への Cr の外方拡散フラックスは増加することとなる. その結果, 定性的には内部酸化層の生成領域は Ni 濃度が中程度の合金で低下する. Ni 濃度の増加に伴い, 表面近傍における Ni の濃縮量が低下する, または濃度差が小さくなり, 濃度勾配が低下するため, 内部酸化領域は増加して, Ni の濃縮が全く生じない Ni-Cr 合金にて最大になったと考えられる. 上述した様に, 内部酸化が生じる領域の割合は酸化量により強く影響を与えていることから, 大気中における酸化量の Ni 濃度依存性は, 合金表面における

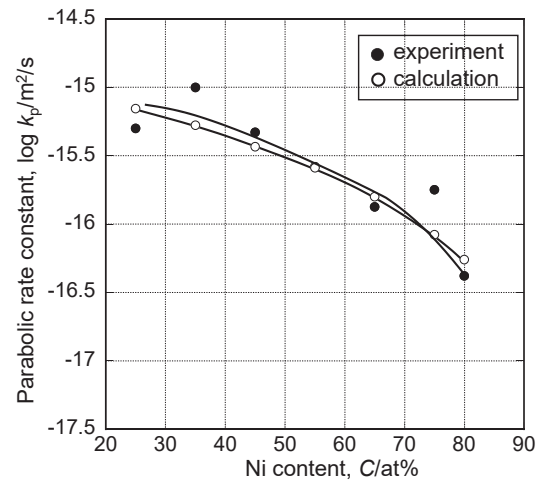


Fig. 14 Parabolic rate constants as a function of alloy Ni content.

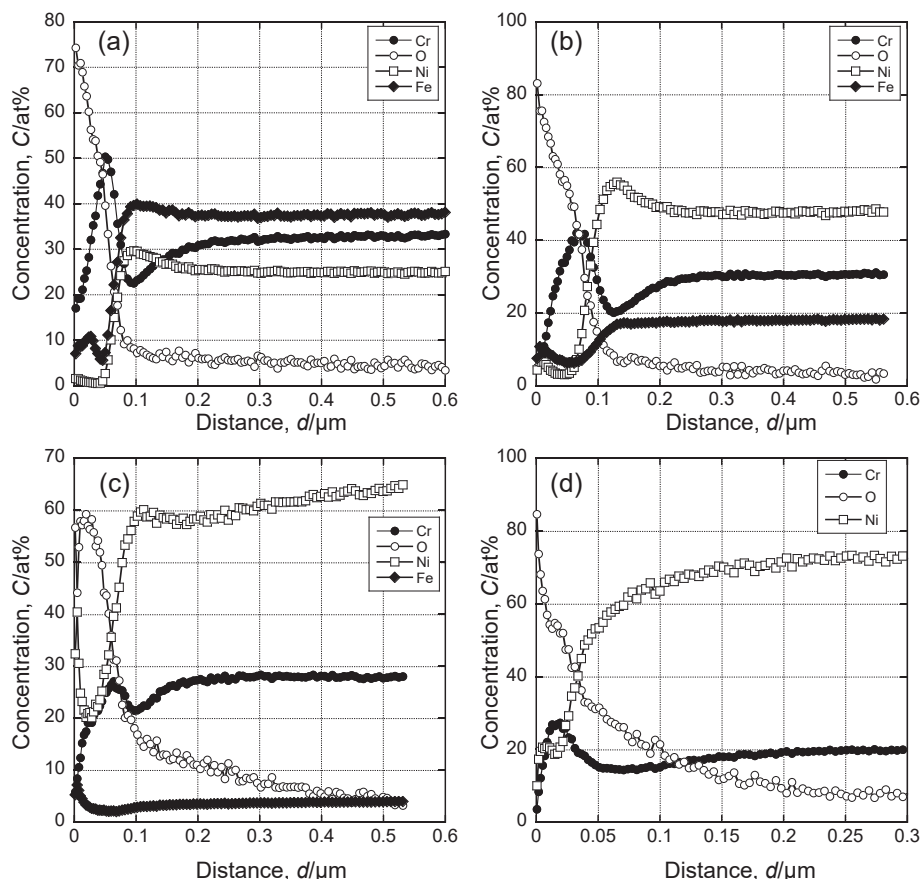


Fig. 16 Depth profiles of each element after oxidation in air at 600°C for 30 min, Fe-Cr- (a) 25Ni, (b) 65Ni, and (c) Ni-20Cr alloys.

Niの濃縮に強く影響されたと言える。一方、水蒸気中における酸化では、内部酸化層は、合金表面の広い割合で形成し、Crリッチ層の形成が認められなかったことから、大気中で認められた複雑なNi濃度依存性が生じなかったと考えられる。

5. 結 論

700°C、大気中および水蒸気中において異なるNi濃度を有するオーステナイト系Fe-Ni-20 at%Cr合金を酸化し、両雰囲気下における酸化挙動におよぼすNiの影響について検討した。得られた結果は以下にまとめられる。

- ・大気中での酸化量はNi濃度の増加に伴って75Niまで減少するが、Ni-20Cr合金で再び急激に増加した。合金内部には、内部酸化層が部分的に形成し、内部酸化層が形成した部分では、ガス側からFe、Niの酸化物で構成される厚い二層酸化皮膜が形成した。

- ・水蒸気中における酸化では、酸化量はNi濃度の増加に伴って単調に減少し、Ni-20Cr合金で最小となった。また水蒸気中における酸化では80Niを除いていずれの合金においても酸化量は大気中よりも大きくなった。合金内部の内部酸化層領域はより広くなり、外層皮膜が厚く形成した領域も広くなった。また外層皮膜はFeを主体とする酸化物から構成され、Niの酸化は認められなかった。また、外層/合金界面近傍におけるCrリッチ酸化皮膜の形成も観察されなかった。

- ・大気中では酸化量は複雑なNi濃度依存性を示した。大気中で形成した内部酸化層の形成領域は複雑なNi濃度依存性を示し、これは酸化量のNi濃度依存性に類似しており、内部酸化層の形成割合が全体の酸化量を支配することが示唆された。この内部酸化層のNi濃度依存性は、合金表面近傍でのNiの濃縮量が合金中のNi濃度に依存して変化する、勾配の異なる正のNi濃度勾配が生じた結果、負の相互拡散差係数を有する合金系で、Crの外方への拡散フラックスが変化したためであると説明される。

文 献

- 1) S. B. Newcom, W. M. Sobbs, and E. Metcalfe: Philos. Trans. R. Soc. London **A319**(1986) 191-218.
- 2) S. B. Newcom, W. M. Sobbs and E. Metcalfe: Philos. Trans. R. Soc. London **A319**(1986) 219-247.
- 3) M. G. Hobby and G. C. Wood: Oxid. Met. **1**(1969) 23-54.
- 4) N. Otsuka, T. Shida and H. Fujikawa: Oxid. Met. **32**(1989) 13-45.
- 5) F. H. Stott, Y. Shida, D. P. Whittle, G. C. Wood, and B. D. Bastow: Oxid. Met. **18**(1982) 127-139.
- 6) A. D. Dalvi and W. W. Smeltzer, J. Electrochem. Soc. **121**(1974) 386-394.
- 7) G. L. Wulf, T. J. Carter and G. R. Wallwork, Corr. Sci. **9**(1969) 689-690.
- 8) C. Wagner: Z. Elektrochem. **63**(1959) 772-782.
- 9) J-W. Park and C. J. Altstetter: Metall. Trans. A **18A**(1987) 43-50.
- 10) B. Million, J. Ruzickova and J. Vrestal: Mater. Sci. Eng. **72**(1985) 85-100.
- 11) J. Ohbayashi and S. Hayashi: unpublished research.