



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Fe-低Al合金の1073 Kにおける内部酸化挙動に及ぼすAl濃度の影響
Author(s)	林, 重成; 成田, 敏夫
Citation	日本金属学会誌, 63(9), 1204-1211 https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.63.9_1204
Issue Date	1999-09
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/76571
Type	journal article
File Information	J. Jpn Inst. Met. Mater. 63(9) 1204.pdf



Fe-低 Al 合金の 1073 K における 内部酸化挙動に及ぼす Al 濃度の影響

林 重成[†] 成田 敏夫

北海道大学大学院工学研究科界面制御工学講座

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 9 (1999), pp. 1204-1211

Effect of Al Content on the Internal Oxidation of Fe-Low Al Alloys at 1073 K

Shigenari Hayashi[†] and Toshio Narita

*Research Group of Interface Control Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University,
Sapporo 060-8628*

Oxidation properties of Fe-3, 5 and 7 mass%Al alloys were investigated at 1073 K in an oxygen gas atmosphere for up to 14.4 ks using thermo-gravimetry, scanning electron microscope, electron probe microanalyzer, and X-ray diffraction analysis. Time dependence of oxidation amounts can be divided into three regions, *i.e.*, an initial stage with very high oxidation rate, a transient stage with a rapid decrease in the rate, and then a steady state oxidation. The critical times among these stages are 0.1 and 3.6 ks. The 7Al alloy oxidized very slowly, due to the formation of a duplex Al_2O_3 and Fe_2O_3 scale, in contrast to rapid oxidation of both 5Al and 3Al alloys. The 5Al alloy oxidized faster than the 3Al alloy during the initial stage, while for longer oxidation the 3Al alloy became faster. The 3Al alloy oxidized to form a thick scale with a triplex structure of Fe_2O_3 , Fe_3O_4 and FeAl_2O_4 , accompanied with an internal oxidation of duplex FeAl_2O_4 and Al_2O_3 zones. These internal oxides grew perpendicular to the alloy/scale interface. Oxidation of the 5Al alloy, close to the internal-external transition composition, is very complex depending on portions and oxidation times. It has a thin scale like the 7Al alloy and a thick scale with internal oxides like the 3Al alloy. Further, a precipitate free zone (PFZ) formed in the internal oxidation, sandwiched in between the FeAl_2O_4 and Al_2O_3 zones, and the formation mechanism of PFZ was proposed.

(Received April 22, 1999; In Final Form June 28, 1999)

Keywords: iron-aluminum alloy, oxidation rate, morphology of internal oxides, aluminum contents, precipitates free zone, transition from internal to external oxidation, internal oxidation zone

I. 緒 言

Fe-Al 合金の高温酸化挙動は Al 濃度に依存して変化する。例えば, Kolarik ら⁽¹⁾(1173 K, 大気中)は X-RD による *in situ* 観察から, 表面スケールは 5%Al 合金では Fe_2O_3 , 10%Al では $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と Fe_2O_3 の両方が, 20%Al 以上では保護的な $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ スケールが観察されることを示した。Ahmed ら⁽²⁾は, Fe-1.5~5 at%Al 合金の 1173 K, 純酸素中における酸化挙動を詳細に調査し, 1.5 と 3 at%Al では内部酸化が観察され, 内部酸化物は棒状または板状の FeAl_2O_4 でその先端に Al_2O_3 が生成し, いずれも合金表面に垂直に成長する事を示した。Al 濃度がさらに増加すると, 内部酸化層先端の Al_2O_3 はフィルム状に変化し, このフィルム状 Al_2O_3 は長時間の酸化で外部酸化スケールになると報告している。同様の内部酸化組織は Ni-低 Al 合金⁽³⁾⁻⁽⁸⁾でも観察されている。

一方, Tomaszewicz ら⁽⁹⁾は 1073 K, 純酸素中での酸化実験から, Al 濃度が 1.9 と 2.4%Al の間で内部酸化から外部酸化に変化し, 6.9 から 7.3%Al でノジュールの発生が見られなくなり, それ以上の Al 濃度では緻密な Al_2O_3 皮膜へ遷移することを報告している。Fe-Al 合金のノジュール状酸化物の形成は, Smith ら⁽¹⁰⁾や Saegusa ら⁽¹¹⁾がそれぞれ Fe-6 at%Al, Fe-5 mass%Al 合金の 1173 K, 純酸素中の酸化実験で, また Boggs⁽¹²⁾が 1073 K, 純酸素および酸素-水蒸気混合ガス中の酸化実験で報告している。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が安定に生成すると言われている 1173 K 以上の温度域での Fe-Al 合金の酸化挙動については, Ahmed らの報告に見られるように, 詳細な研究が行われているのに対して, Fe-Al 合金および Al 拡散処理鋼が実用環境で遭遇する機会が多いと予想される 1173 K 以下での酸化挙動については不明な点が残されている。Tomaszewicz らの研究においても, 内部酸化から外部酸化への遷移機構についてはほとんど述べられていない。従って, 著者らは 1073 K における Fe-Al 合金の高温腐食(純酸素, 空気, およびそれらへの水蒸気添加)挙動を解明するための一連の研究⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾を進めて

[†] 北海道大学大学院生 (Graduate Student, Hokkaido University)

いる。

本研究では、1073 K、純酸素ガス雰囲気、比較的短時間における Fe-低 Al 合金の酸化挙動を調査し、特に、内部酸化から外部酸化への遷移と内部酸化形態に及ぼす Al 濃度と酸化時間の影響について検討した。

II. 実験方法

Fe-3, 5, 7 mass%Al 合金(ここでは、3Al, 5Al, 7Al と呼ぶ)は、電解鉄(99.98 mass%)と電解アルミニウム(99.998 mass%)を出発原料として、Ar アーク溶解炉で溶製(約 40 g インゴット)し、次いで、Ar ガス雰囲気、1473 K, 86.4 ks の条件下で均質化熱処理を行った。

酸化試片は、試料保持用の $\phi 1.5$ 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 $3 \mu\text{m}$ 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(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 cm^2 、厚さ $200 \mu\text{m}$ である。

酸化は純酸素(公称純度: 99.9%)雰囲気、温度 1073 K、最大 14.4 ks、一部の試料においては、比較のために 172.8 ks まで行った。酸化実験装置の概略を Fig. 1 に示す。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(6N 純度)で数回ガス置換した後、Ar ガスを流しながら、先ず、電気炉を 0.17 K/s で昇温した。実験温度に到達後、試料が反応管の均熱部にくるように電気炉を降下させ、試料直近においた熱電対の温度が実験温度に達した時点で純酸素ガスに切り替えた。酸化実験中の反応管内の酸素ガス線速は $6.5 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ である。酸化重量は自記式熱天秤(島津製作所 TGA-40)を用いて連続測定した。所定時間経過後、酸素ガスから Ar ガスに変更し、ただちに電気炉を持ち上げ、試料は Ar ガス流中で冷却した。

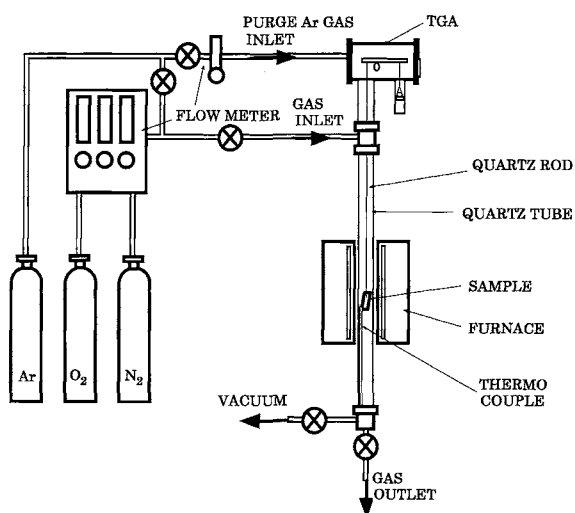


Fig. 1 Schematic representation of an oxidation apparatus used.

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 と EPMA で、また腐食生成物の同定は X-RD を用いて行った。EPMA の加速電圧は 15 kV、吸収電流は $3 \times 10^{-8} \text{ A}$ 、X-RD は Cu ターゲット、30 kV、300 mA、Ni フィルターを使用した。

III. 結果

1. 酸化の動力学

Fig. 2 は 3Al, 5Al, 7Al 合金を、酸素雰囲気中、1073 K で酸化した際の質量変化の時間依存性を示す。これより、いずれの合金でも、酸化の時間依存性は酸化量が急速に増加する初期段階とそれに続く比較的ゆっくりとした酸化を示す後期段階に大別される。14.4 ks 酸化後の腐食量は 3Al, 5Al と

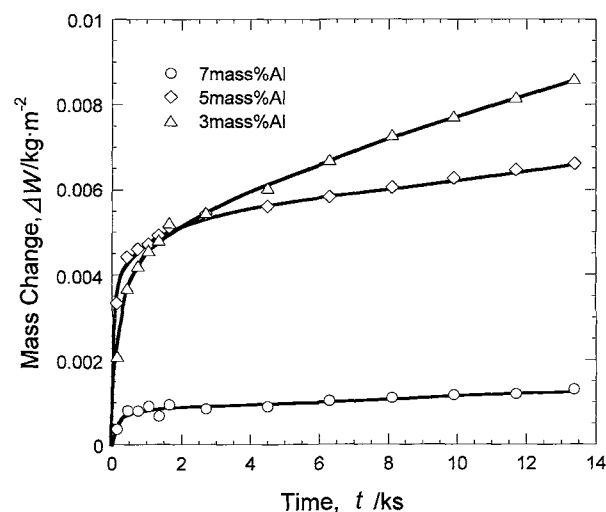


Fig. 2 Change in mass gain with time for Fe-3, 5 and 7 mass%Al alloys, during the oxidation at 1073 K in an O_2 atmosphere.

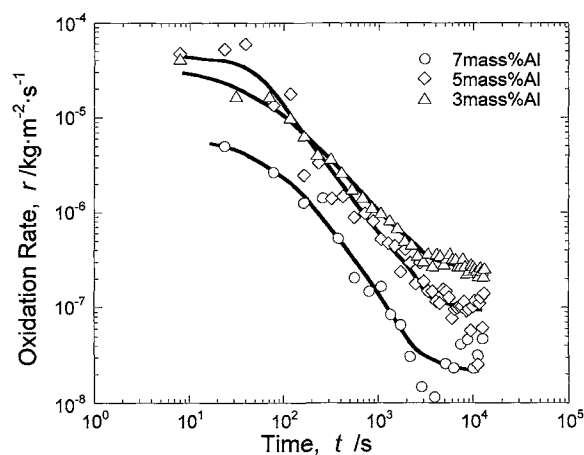


Fig. 3 Change in oxidation rates with time for Fe-3, 5 and 7 mass%Al alloys, during the oxidation at 1073 K in an O_2 atmosphere.

7Al の順に低下するが, 3Al と 5Al は酸化の初期に大きな腐食量を示した後徐々に増加しているのに対して, 7Al 合金は初期酸化量が少なく, その後の酸化もゆっくりと進行していることがわかる.

Fig. 3 は **Fig. 2** に示した酸化量の時間変化から酸化速度を求め, 酸化時間に対してプロットしたものである. これより, 酸化のごく初期(100 s 以内)では, 5Al が 3Al よりも若干大きな速度を示し, 時間の経過とともに, 3Al よりも早く低下する傾向を有する. 一方, 7Al は酸化の初期から約 1 桁小さい速度となっている. いずれの合金も, 100 s から数 ks の間では, 酸化速度は時間に対して両対数プロットするとき直線的に減少し, さらに長時間になると, よりゆっくりと低下する. 酸化後期段階の酸化速度は 3Al, 5Al, 7Al の順に低い. これら酸化速度の時間変化から, 初期から後期への遷移時間は約 3 ks と見積もられる.

2. 断面構造

Fig. 4(a) は, 7Al 合金を 1073 K, 14.4 ks 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. 酸化皮膜の厚さが約 1 μm と薄いため

EPMA の分析精度は劣るが, 外層は Fe_2O_3 , 内層は Al_2O_3 であると推定される. しかし, 合金内部には酸化物の形成は認められない.

Fig. 4(b) は 3Al を 14.4 ks 酸化した試料の断面組織であり, その EPMA 分析結果を **Fig. 5(b)** に示す. 表面スケールはガス側に Fe_2O_3 と内側に FeAl_2O_4 の 2 層構造を有する. さらに, 合金内部には複層の内部酸化物が観察され, 表面側の酸化物は FeAl_2O_4 , 合金内部では Al_2O_3 であり, いずれもスケール/合金界面に対して垂直方向に伸びた繊維状の形態をとっている. 析出物の大きさは合金内側の方がより大きく, また, FeAl_2O_4 は合金内部に行くにつれてより粗になっている. 合金内部から内部酸化物層先端に向かって脱 Al 層が形成し, また, 複層内部酸化物の間に, 酸化物が少ない層が存在していることがわかる.

比較のために, 3Al を 172.8 ks 酸化させた試料の断面組織と EPMA による各元素の線分析結果をそれぞれ **Fig. 4(c)**, **(d)** および **Fig. 6** に示す. これより, 内部酸化層の組織に注目すると, 合金側の層 (Al_2O_3) がより厚く成長していることがわかる. さらに, **Fig. 4(d)** に示すように, 内部酸化層先端にフィルム状の Al_2O_3 酸化物が生成している部分

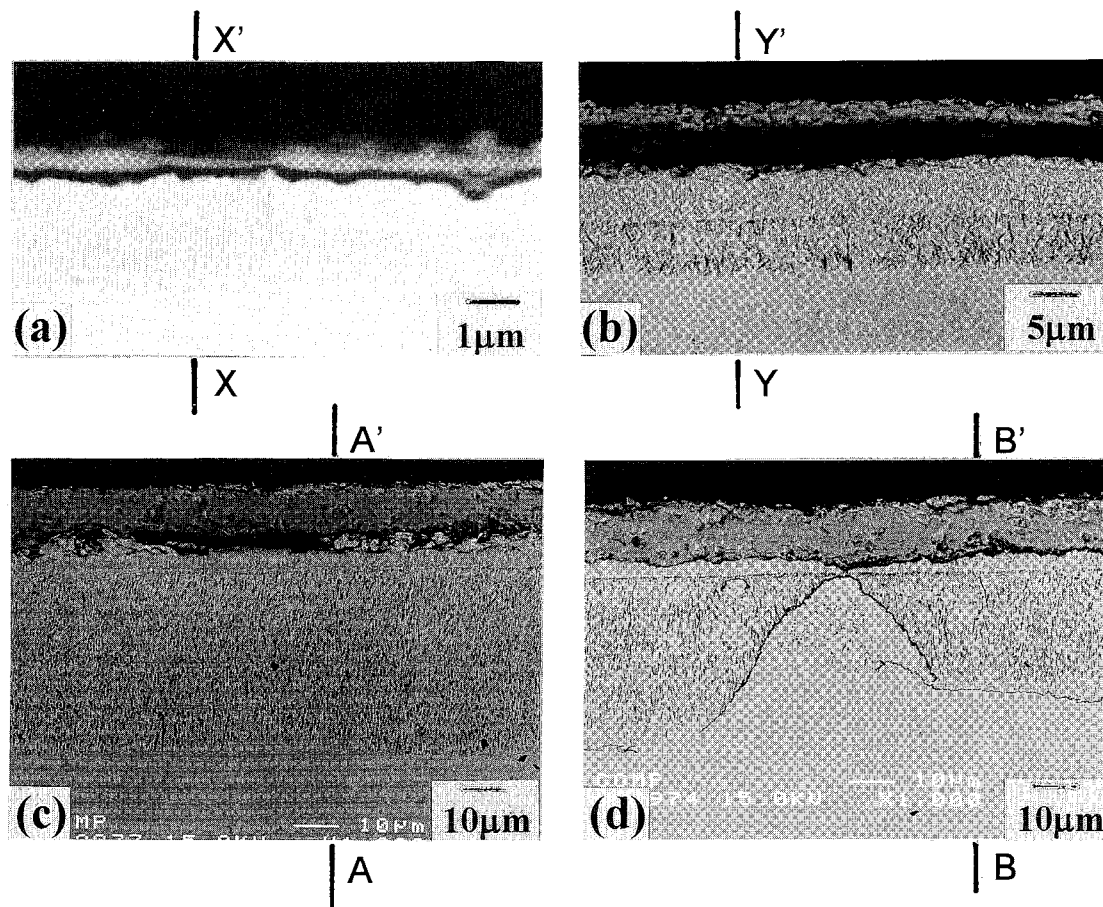


Fig. 4 Cross-sectional microstructures of Fe-low Al alloys oxidized at 1073 K in an O_2 atmosphere. (a) Fe-7Al alloy for 14.4 ks, (b) Fe-3Al alloy for 14.4 ks, and (c), (d) Fe-3Al alloy for 172.8 ks.

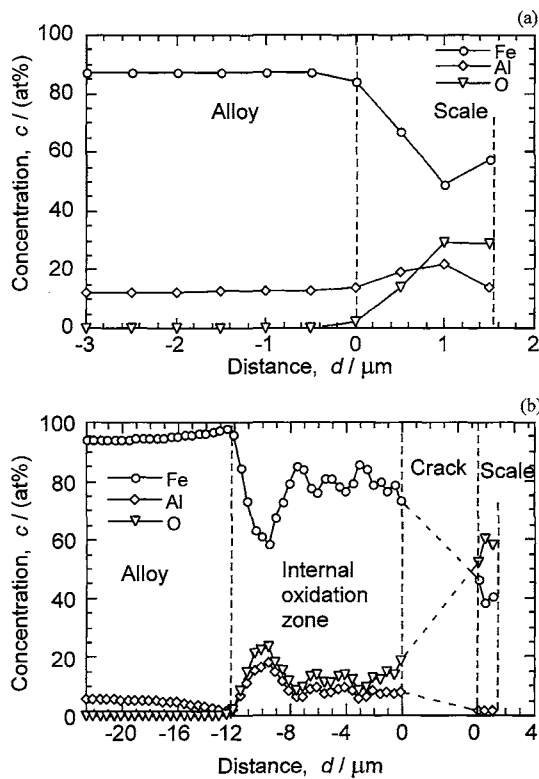


Fig. 5 Concentration profiles of Fe, Al and O measured by EPMA along lines X-X' and Y-Y' in Figs. 4(a) and 4(b) respectively.

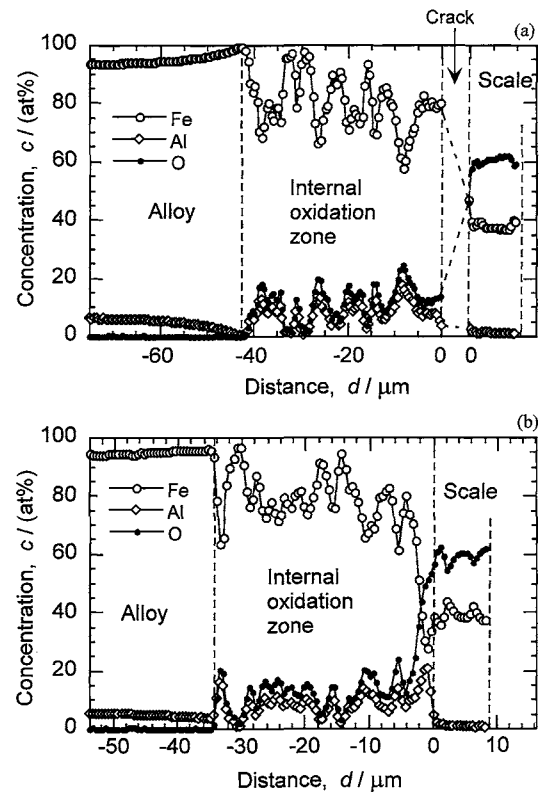


Fig. 6 Concentration profiles of Fe, Al and O measured by EPMA along lines A-A' and B-B' in Figs. 4(c) and 4(d) respectively.

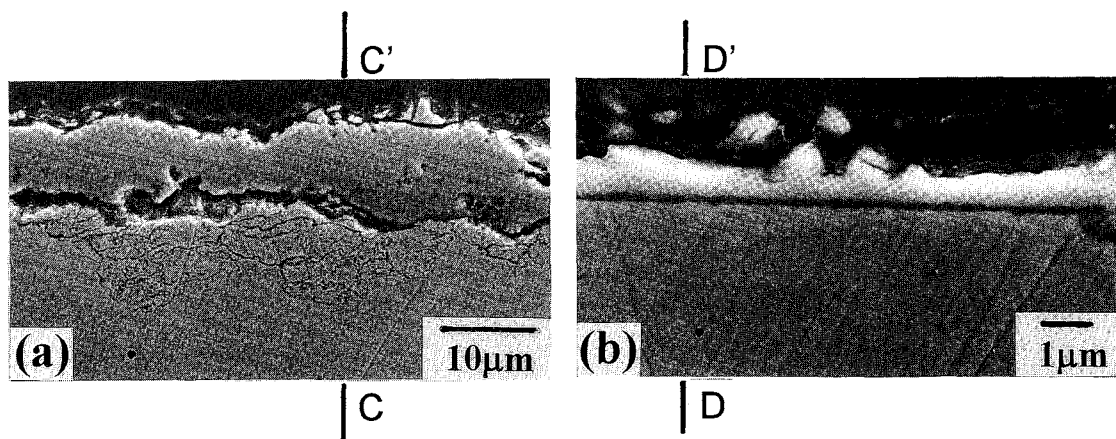


Fig. 7 Cross-sectional microstructures of Fe-5Al alloys oxidized at 1073 K for 14.4 ks in an O_2 atmosphere. Part (a) is for a thick iron oxides scale with internal oxidation, and part (b) for a thin surface scale without internal oxidation.

が認められる。その部分では内部酸化の成長は抑制されており、一部は表面スケールに繋がっている。また、EPMA 分析の結果から、フィルム状の酸化物が生成している部分では母材の Al 濃度の低下はほとんど認められないのに対して、それらが存在しない部分では脱 Al が生じ、Al 濃度はほぼ 0 となっていることがわかる (Fig. 6(a), (b) 参照)。

5Al 合金を 1073 K, 14.4 ks 酸化すると、Fig. 7(a) と (b)

に示すように、表面スケールの厚さは不均一であり、薄い酸化物スケール (Fig. 7(b)) は Fe_2O_3 と Al_2O_3 の複層構造を有し、Fig. 8(b) に示すように合金内部には濃度変化は見られない。この結果は、Fig. 4(a) に示した 7Al のそれに類似している。一方、比較的厚い表面スケールが形成した部分では内部酸化層も同時に見られる。この部分 (Fig. 7(a)) での表面スケールは Fe_2O_3 と Fe_3O_4 の複層とその下に $FeAl_2O_4$ 、

さらに合金内部には Al_2O_3 を主体とする酸化物がネットワーク状に形成している。Fig. 8(a) より内部酸化層が存在する合金部分では、Al 濃度の低下が見られる。

5Al 合金を短時間(0.36 ks)酸化した試料では、Fig. 9(a) に示すように、約 $2\text{ }\mu\text{m}$ 程度の厚さの鉄酸化皮膜と $5\text{ }\mu\text{m}$ 程度の内部酸化層が生成していることがわかる。この内部酸化物の主体は FeAl_2O_4 であり、表面に垂直に配向した繊維状の形態を有し、合金表面側では細かく密に、合金内部に行

くにつれ、長く伸びた粗な形態となっている。また、その先端には塊状の Al_2O_3 が薄く形成されている。酸化時間が 3.6 ks になると、Fig. 9(b) に示すように、内部酸化層は、表面側から、粒状酸化物、繊維状酸化物、粒状+ロッド状酸化物を含む 3 層からなることがわかる。最内層と繊維状酸化物層の間には酸化物の少ない層が存在する。これら内部酸化層の構造は 3Al (Fig. 5) に観察されたそれに類似している。

IV. 考 察

3, 5, 7 mass% Al を含む Fe-Al 合金を純酸素中、1073 K で酸化した結果、7Al 合金では、酸化速度 ($\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$) は酸化初期の 5×10^{-6} から、後期段階の 2×10^{-8} に低下し、それ以降は非常にゆっくりと低下する。これは、断面組織観察と EPMA 分析の結果から、初期段階では Fe と Al が同時に酸化されるが、数 ks で Al_2O_3 を主体とする内層が緻密に形成され、保護性を発揮することによる。一方、3Al では酸化速度は 4×10^{-5} から、数 ks でおよそ 4×10^{-7} に低下した後、徐々に低下した。これは、酸化初期から表面スケール (Fe_2O_3) と同時に FeAl_2O_4 を主体とする内部酸化層が成長し、時間の経過とともに内部酸化層は FeAl_2O_4 の先端に Al_2O_3 を主とする酸化層が形成するため、後期段階では酸化速度は徐々に低下するものと考えられる。

5Al 合金の酸化物は不均質であり、かつ複雑な時間変化を示す。すなわち、薄い表面スケールのみを形成している箇所は 7Al のそれと類似の機構によって説明される。一方、内部酸化を伴った厚い表面スケールが形成している場所も観察され、このような部分の内部酸化は、酸化の初期には FeAl_2O_4 が主体で、時間の経過とともに、それより内部に Al_2O_3 からなる内部酸化層が成長した。このような内部酸化層の複層構造は 3Al のそれと類似の機構によって説明される。しかし、Fig. 3 に示したように、酸化の初期では、5Al は 3Al よりも大きい酸化速度を有する。これは、後述するように、内部酸化層の成長は酸化物と母材との界面を通る酸

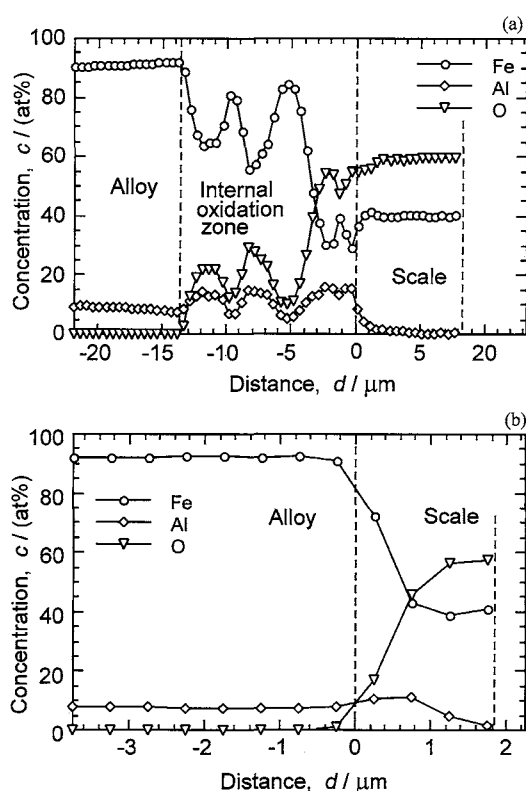


Fig. 8 Concentration profiles of Fe, Al and O measured by EPMA along lines C-C' and D-D' in Fig. 7(a) and 7(b) respectively.

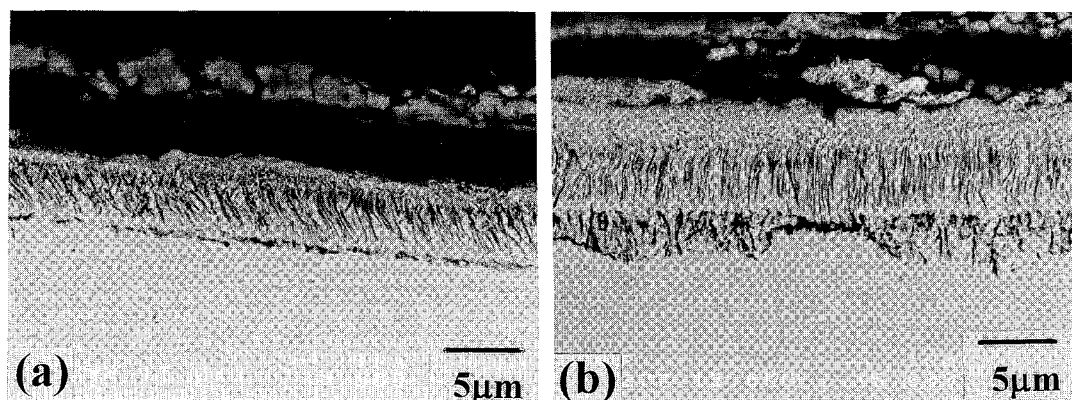


Fig. 9 Cross-sectional microstructures of an Fe-5Al alloy oxidized at 1073 K in an O_2 atmosphere for 300 s (a) and for 3.6 ks (b).

素の拡散に支配されていることから、5Al に形成された FeAl_2O_4 の数密度が 3Al のそれよりも多いために、酸化速度が大きくなったものと理解される。酸化がさらに進行して後期段階になると、5Al ではロッドまたは粒状の Al_2O_3 がネットワーク状に変化するため、3Al よりも酸化速度は低下することになる。

本実験の酸化条件下では、内部酸化から外部酸化に遷移するときの Al 濃度は 5 mass% である。

内部酸化から外部酸化への遷移⁽¹⁵⁾は、式(1)で与えられる。

$$N_{\text{Al}}^{(0)} > \left[\frac{\pi g^*}{2\nu} N_{\text{O}}^{(S)} \frac{D_{\text{O}} V_{\text{metal}}}{D_{\text{Al}} V_{\text{oxide}}} \right]^{1/2} \quad (1)$$

ここで $N_{\text{Al}}^{(0)}$, $N_{\text{O}}^{(S)}$ は合金の Al 濃度およびスケール/合金界面の金属中の酸素濃度であり、 D_{O} , D_{Al} はそれぞれ酸素、アルミの鉄中の拡散係数、また、 V_{metal} , V_{oxide} はそれぞれ合金とアルミナ ($\text{AlO}_{1.5}$) のモル容積である。 ν は、化学量論数でありここでは 1.5 である。式(1)は、内部酸化層における合金素地と酸化物の容積割合が臨界値 g^* に達すると、内部酸化から外部酸化への遷移が起こることを意味する。現在、Fe-Al 合金の酸化に対する g^* の値は明らかでないため、本実験条件下での Al の遷移濃度を式(1)を使用して求めることは出来ない。従って、使用した 3 種類の合金の Al 濃度を用いて g^* 値を計算し実験結果との比較を行った。なお、計算に使用した数値⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾を纏めて **Table 1** に示す。その結果、 g^* の値は、7Al, 5Al, 3Al に対してそれぞれ 0.32, 0.16, 0.05 となった。これら g^* 値について、例えば、Rapp⁽¹⁸⁾は、Ag-In 合金の酸化では $g^*=0.3$ のときに内部酸化から外部酸化への遷移が起こることを示した。この Rapp の値を採用すると、3Al と 7Al はそれぞれ内部酸化と外部酸化になり、5Al はその中間にあることが推定され、実験結果とほぼ一致する。

繊維状酸化物を含む内部酸化層の形態は、Ahmed ら⁽²⁾による 1173 K、酸素中における酸化においても観察されており、彼らは **Fig. 10** に示すモデルを提案している。このモデルによると、表面スケールは Fe_2O_3 と $(\text{Fe}, \text{Al})_3\text{O}_4$ であり、この $(\text{Fe}, \text{Al})_3\text{O}_4$ の分解により供給された酸素(O)が内部酸化物と合金素地の界面を拡散し、 FeAl_2O_4 の先端で Al_2O_3 を生成する。なお Fig. 10 中に示した $(\text{Fe}, \text{Al})_3\text{O}_4$ が直接 (Fe, Al) と O に分解する反応は、より低級酸化物を経由すると思われるが原文のまま記載した。一方、本実験で 3Al に観察された内部酸化物層は FeAl_2O_4 と Al_2O_3 層間に酸化物の少

ない層が存在し、長時間酸化では内側の Al_2O_3 層が成長している等、Ahmed らの提案したモデルでは説明することができない。

3Al 合金に観察された内部酸化物の形成機構を模式的に **Fig. 11** に示す。酸化初期には鉄酸化物と Al_2O_3 を形成するが、拡散速度の大きい鉄酸化物が表面スケールを構成するようになり合金表面の酸素分圧が低下し、式(1)から推定されたように、3Al では内部酸化物が形成されることになる (**Fig. 11(a), (b)**)。このとき、**Fig. 12** に示す Fe-Al-O 系状態図⁽¹⁹⁾から予測されるように、 FeAl_2O_4 が内部酸化物として形成されることになる。酸化初期では、この FeAl_2O_4 先端の酸素分圧は FeAl_2O_4 の安定領域にあるため、Al と Fe は酸素(O)と反応して FeAl_2O_4 を形成する。Fe-Al 合金中の Al の拡散のための活性化エネルギーが酸素のそれよりも大きい⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾、Ahmed らの 1173 K に比較して、本実験の 1073 K では、 FeAl_2O_4 層の先端に形成されている Al 欠乏層では、合金内部からの Al の拡散よりも酸素の内部への拡散が有利になると考えられる。従って、 FeAl_2O_4 層の先端から少し離れた場所で Al_2O_3 を生成・成長し、その結果として、 FeAl_2O_4 層と Al_2O_3 層の間に内部酸化物の少ない層が形成されたものと考えられる (**Fig. 11(c), (d)** 参照)。

5Al 合金は内部酸化と外部酸化の臨界組成に近い⁽¹⁶⁾ため、場所により内部酸化と外部酸化がそれぞれ観察されている。この外部酸化が観察された部分は 7Al と類似の機構で説明される。しかし、内部酸化の挙動は時間的に複雑な変化を示した。すなわち、短時間では FeAl_2O_4 と Al_2O_3 の複層の内部酸化物を形成し、3Al のそれと同様に考えられる。しかし、時間の経過とともに、相対的に Al_2O_3 層が成長し、さらにはロッド状からネットワーク状に変化した。これは、内部酸

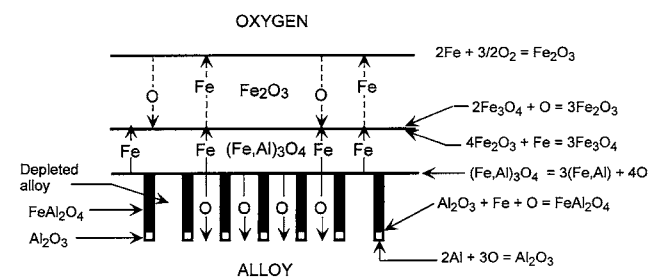


Fig. 10 A model proposed by Ahmed *et al.*⁽²⁾ for growth of the surface scale and internal oxidation for Fe-1.5, 3 at% Al alloys at 1173 K.

Table 1 Solubility and diffusion coefficients of oxygen and aluminum in Fe-7, 5, 3 Al alloys⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾, and molar volume of metal (Fe) and oxide ($\text{AlO}_{1.5}$) used for calculations.

	$N_{\text{O}}^{(S)(16)}$ (mole fraction)	$N_{\text{Al}}^{(0)}$ (mole fraction)	$D_{\text{O}}^{(16)}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$D_{\text{Al}}^{(17)}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	V_{metal} ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_{oxide} ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
Fe-7 mass% Al	3.28×10^{-6}	0.135	1.20×10^{-11}	3.69×10^{-16}		
Fe-5 mass% Al	"	0.0982	"	3.46×10^{-16}	7.095×10^{-6}	13.9×10^{-6}
Fe-3 mass% Al	"	0.0602	"	3.03×10^{-16}		

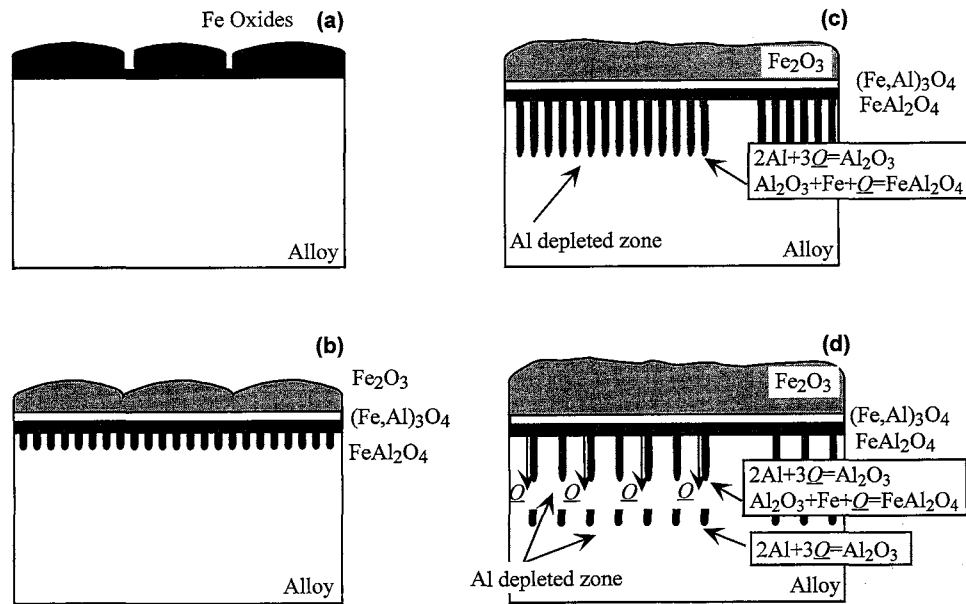
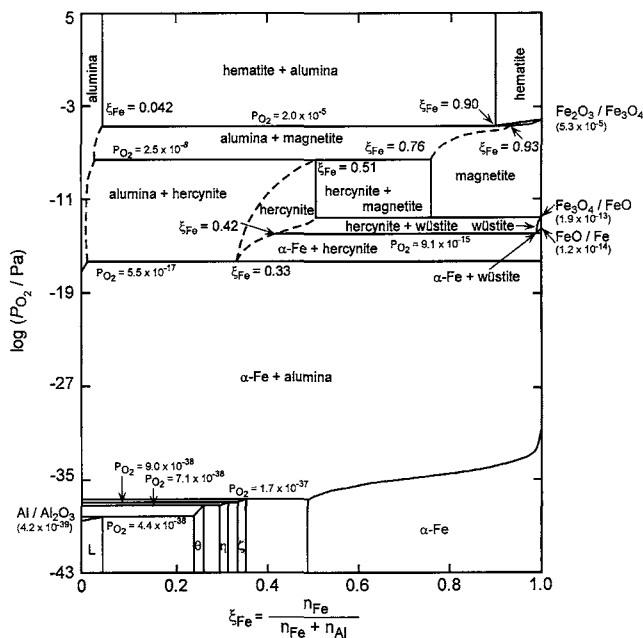


Fig. 11 Models for growth of the scale and internal oxidation of Fe-3Al alloy as a function of time.

Fig. 12 A phase diagram for an Fe-Al-O system at 1073 K⁽¹⁹⁾.

化層が厚くなるにつれて酸素の供給速度に対して母材からの Al の供給が相対的に増大するため、合金内部で内部酸化から外部酸化への遷移が生じていると考えることができる。

内部酸化物はネットワーク状の他に、繊維状、塊状、ロッド状、フィルム状、などの多くの形態をとることが明らかとなった。これら内部酸化物の成長機構は定性的に次のように考察される。

合金内部の溶質元素の拡散が非常に遅いとき、界面は不安

定となり、酸化物はスパイク状に合金内部へ刺さった形態をとることが報告されている⁽²⁰⁾⁻⁽²³⁾。このことから、Fe-低 Al 合金の Al の拡散は酸素 O の拡散に比較して非常に遅い⁽¹⁷⁾と考えられることから、スケール/合金界面は不安定になり、さらに、内部酸化物と母材の界面が酸素の高速拡散路となりうることから、繊維状の酸化物が合金表面に垂直に成長したものである。

一方、内部酸化物粒子の寸法は核生成速度と粒子の成長速度との競合により決定⁽²¹⁾⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾されるので、内部酸化層の成長速度が大きいくほど粒子は小さくなる。内部酸化層の成長が放物線則に従い、層内の各元素の濃度分布は直線的であると仮定すれば、成長速度は次式で与えられる。

$$v = \frac{dX}{dt} = \frac{N_0^{(S)} D_0}{v N_{Al}^{(0)} X} \quad (2)$$

本実験で使用した合金の Al 濃度と Table 1 の値を式(2)に代入すると、内部酸化層の成長速度はそれぞれ

$$v^{5 \text{ mass\% Al}} = 2.7 \times 10^{-12} \frac{1}{X}$$

$$v^{3 \text{ mass\% Al}} = 4.4 \times 10^{-12} \frac{1}{X}$$

となり、3Al では酸化物はより早く合金内部へ成長するのに対して、5Al では横方向へ成長しやすい傾向にあり、フィルム状の Al_2O_3 の形成が可能であったことが理解される。

V. 結 論

Fe-3, 5, 7 mass% Al 合金の純酸素、1073 K における酸化挙動を調査し、以下の結論が得られた。

(1) 3 mass% Al では内部酸化が観察され、7 mass% Al で

は均一な外部スケールが生成した。

(2) 3 mass%Al においては、内部酸化組織は試料表面に垂直であるのに対して、5 mass%Al では、ネットワーク状のコロニーとその内部にロッド状の内部酸化物が分散した形態をとった。

(3) 内部酸化から外部酸化への遷移濃度は本実験条件下では、5 mass%Al であり、遷移領域では内部酸化物は部分的なフィルム状の形態をとる。

文 献

- (1) V. Kolarik, H. Fietzek, W. Engel, B. Eltester and H. J. Grabke: *Mat. Sci. For.*, **251-254**(1997), 251-258.
- (2) H. A. Ahmed and W. W. Smeltzer: *J. Electrochem. Soc.*, **133**(1986), 212-216.
- (3) F. H. Stott and G. C. Wood: *Corros. Sci.*, **17**(1977), 647-670.
- (4) Y. Shida, F. H. Stott, B. D. Bastow, D. P. Whittle and G. C. Wood: *Oxid. Met.*, **18**(1982), 93-113.
- (5) H. M. Hindam and W. W. Smeltzer: *J. Electrochem. Soc.*, **127**(1980), 1622-1630.
- (6) F. A. Elrefaie and W. W. Smeltzer: *Oxid. Met.*, **17**(1982), 407-413.
- (7) F. H. Stott, Y. Shida, D. P. Whittle, G. C. Wood and B. D. Bastow: *Oxid. Met.*, **18**(1982), 127-146.
- (8) J. S. Wolf and E. B. Evans: *Corrosion*, **18**(1962), 129t-136t.
- (9) P. Tomaszewicz and G. R. Wallwork: *Oxid. Met.*, **19**(1983), 165-185.
- (10) P. J. Smith, R. M. Beuprie, W. W. Smeltzer, D. V. Stevanovic and D. A. Thompson: *Oxid. Met.*, **28**(1987), 259-276.
- (11) F. Saegusa and L. Lee: *Corrosion*, **22**(1966), 168-177.
- (12) William E. Boggs: *J. Electrochem. Soc.*, **118**(1971), 906-913.
- (13) S. Hayashi and T. Narita: *Collected Abstracts of the 1998 Autumn Meeting of the Japan Inst. Metals*, p. 99.
- (14) S. Hayashi and T. Narita: *Collected Abstracts of the 1999 Spring Meeting of the Japan Inst. Metals*, p. 128.
- (15) C. Wagner: *Z. Elektrochem.*, **63**(1959), 772-782.
- (16) J. Tanaka, S. Yamamoto, S. Kikuchi and M. Adachi: *Oxid. Met.*, **25**(1986), 93-105.
- (17) K. Nishida, T. Yamamoto and T. Nagata: *J. Japan Inst. Metals*, **34**(1970), 591-596.
- (18) R. A. Rapp: *Acta Metall.*, **9**(1961), 730-741.
- (19) F. A. Elrefaie and W. W. Smeltzer: *Met. Trans. B*, **14**(1983), 85-93.
- (20) G. Böhm and M. Kahlweit: *Acta Metall.*, **12**(1964), 641-648.
- (21) C. Wagner: *J. Electrochem. Soc.*, **103**(1956), 627-633.
- (22) C. Wagner: *J. Electrochem. Soc.*, **103**(1956), 571-580.
- (23) P. Kofstad: *HIGH TEMPERATURE CORROSION*, Elsevier Applied Science, (1988), pp. 352.
- (24) K. Nishida and T. Narita: *collaboration Kinzokuno Kouon-sanka Nyuumon*, Maruzen, (1988), pp. 99.
- (25) D. P. Whittle, Y. Shida, G. C. Wood, F. H. Stott and B. D. Bastow: *Philos. Mag. A*, **46**(1982), 931-949.