



Title	Ni含有鋼に形成する水蒸気酸化スケールの組織形成とその変化に及ぼす要因
Author(s)	原島, 亜弥
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15174号
Issue Date	2022-09-26
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k15174
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/87138
Type	doctoral thesis
File Information	HARASHIMA_Aya.pdf



2022 年度 博士論文

Ni 含有鋼に形成する
水蒸気酸化スケールの組織形成と
その変化に及ぼす要因

北海道大学大学院

工学院 材料科学専攻

原島 亜弥

目次

第 1 章 序論

1.1 本研究の背景	1
1.2 鋼の高温酸化	3
1.3 水蒸気による合金の高温酸化	5
1.4 Fe-Ni 合金の高温酸化に関する研究	8
1.4.1 酸化動力学および酸化スケール組織	8
1.4.2 酸化スケールの特性および添加元素の影響	20
1.5 本研究の目的	27
1.6 本論文の構成	28
参考文献	29

第 2 章 Fe-Ni 合金上に形成する酸化スケール組織への 水蒸気の影響

2.1 緒言	33
2.2 実験方法	35
2.3 実験結果	36
2.3.1 酸化動力学	36
2.3.2 酸化スケールの断面組織	38
2.3.3 内層スケール中の各相の面積割合	45
2.4 考察	48
2.5 結論	55
参考文献	57

第3章 Fe-Ni合金上に形成する酸化スケール組織の 時間変化

3.1 緒言	59
3.2 実験方法	60
3.3 実験結果	61
3.3.1 酸化動力学	61
3.3.2 酸化スケールの断面組織	62
3.3.3 酸化スケール中のボイドおよび金属相の変化	65
3.3.4 酸化スケール中の各元素の濃度分布	69
3.4 考察	72
3.4.1 酸化スケール中のボイドの変化	72
3.4.2 内層スケール中の金属相の粗大化	73
3.5 結論	76
参考文献	78

第4章 Fe-Ni合金上に形成する酸化スケール組織の 低酸素分圧下における時間変化

4.1 緒言	80
4.2 実験方法	81
4.3 実験結果	82
4.3.1 酸化動力学	82
4.3.2 酸化スケールの断面組織	83
4.3.3 酸化スケール中の各元素の濃度分布	88
4.4 考察	91
4.4.1 雰囲気切り替え後の平衡状態への遷移	91
4.4.2 内層スケール中の金属相の粗大化	95

4.5 結論	97
参考文献	99

第 5 章 Fe-Ni 合金上に形成する酸化スケール組織への 添加元素の影響

5.1 緒言	101
5.2 実験方法	102
5.3 実験結果	103
5.3.1 酸化動力学	103
5.3.2 酸化スケールの断面組織	105
5.3.3 内層スケール中の金属相およびボイドと添加元素、添加濃度との 関係	114
5.4 考察	123
5.4.1 金属相の時間変化への添加元素の影響	123
5.4.2 金属相およびボイドの成長抑制への添加元素の役割	132
5.5 結論	141
参考文献	142

第 6 章 総括 143 |

謝辞	146
----------	-----

第 1 章 序論

1.1 本研究の背景

鉄鋼製造プロセスにおける熱間圧延工程は、800~1200℃程度の高温で行われるため、鋼材表面に酸化スケールが形成する。この酸化スケールは、鉄鋼製品の表面品質に大きな影響を及ぼすため、形成や成長過程を適切に制御すること、あるいは剥離や除去を十分に行うことが重要となる。スラブは加熱炉において、燃焼雰囲気中で加熱され、その表面には厚さ数 mm 程度の酸化スケールが形成する。この時、厚さや形態等が不均一な酸化スケールが形成すると、それらは鋼板の表面疵や模様の原因となる。その後、加熱炉から抽出したスラブに対し、搬送時に高圧水の噴射（デスクーリング）が行われ、酸化スケールは剥離・除去される。続いて数回の粗圧延および仕上圧延が行われ、鋼材は成形されていくが、この際にも厚さ数 μm ~数 10 μm 程度の酸化スケールが再形成するため、各圧延パス前にもデスクーリングが行われる。これらのデスクーリングにおいて、酸化スケールの剥離・除去が不十分であると、残存した酸化スケールは圧延時に鋼材に押し込まれ、表面疵が発生する。

酸化スケールに起因した表面品質低下に対して課題がある鋼種の一つとして、Ni 含有鋼が挙げられる。Ni 含有鋼（約 0.5~40 mass%）は、優れた低温靱性や耐腐食性を持ち、例えば LNG タンクや海洋構造物といった構造材料や、IC リードフレームやシャドーマスクといった電子・電磁材料等に広く用いられる。しかし他の鋼種と比較して、デスクーリングにおける酸化スケールの剥離・除去が困難であり、表面疵が発生しやすいことが課題となっている。現状、この解決手段として、加熱前の鋼材に酸化防止剤を塗布する、あるいは表面疵を研削するといった対策が行われているが、これらは

コストの増加や生産性の低下に繋がる。Asai ら¹⁾は、Ni 含有鋼の酸化スケールの剥離性を評価しており、Ni が 0.05 mass%含まれるだけでも酸化スケールが剥離しにくく、合金の Ni 濃度の増加と共に剥離性はさらに低下することを報告している。

Ni 含有鋼における酸化スケールの剥離性の低さは、本鋼種特有の酸化スケール組織が原因である。通常、鋼の酸化時には鉄酸化物のみから成る酸化スケールが形成するが、Ni 含有鋼においては、Ni が Fe より酸化しにくい元素であることから、酸化時には酸化スケール中や酸化スケール／鋼界面に Ni が取り残されて濃化する。その結果、Fig. 1.1 に示すように、鉄酸化物のみから成る外層スケールの内側に、Fe(Ni)金属相の分布した内層スケールが形成し、二層構造の酸化スケールとなる。外層スケールは Fe の外方拡散により形成し、通常、表面側からヘマタイト(Fe_2O_3)、マグネタイト(Fe_3O_4)、ウスタイト(FeO)により構成される。一方、内層スケールは酸素の内方拡散により形成し、FeO 中に Fe(Ni)金属相 (Fig. 1.1(b)の白色の相)が分布する。また、酸化スケール／鋼界面は凹凸が大きく、母材に Fe 酸化物がくさび状に食い込んだような形態の不均一な界面が形成する。Ni 含有鋼における酸化スケール／鋼界面の凹凸形成については、Fukagawa ら²⁾により、以下のような機構が示されている。Ni 含有鋼の酸化時、Ni より安定な酸化物を形成する Fe が選択的に酸化される。これにより、酸化スケール／鋼界面に Ni が取り残されて濃化する。酸化の進行に伴い、酸化スケール／鋼界面近傍での Ni 濃度が高くなると、その領域で Fe の内部酸化物が形成する。この内部酸化物は Ni を排出して成長するため、周囲に Ni が濃化する。その結果、さらなる Ni の濃化と Fe の内部酸化が同時に進行する不均一な酸化が起こる。酸化の進行に伴い、これらの Ni 濃化域や Fe 内部酸化物が内層スケール中に取り込まれることで、界面には凹凸が形成する。

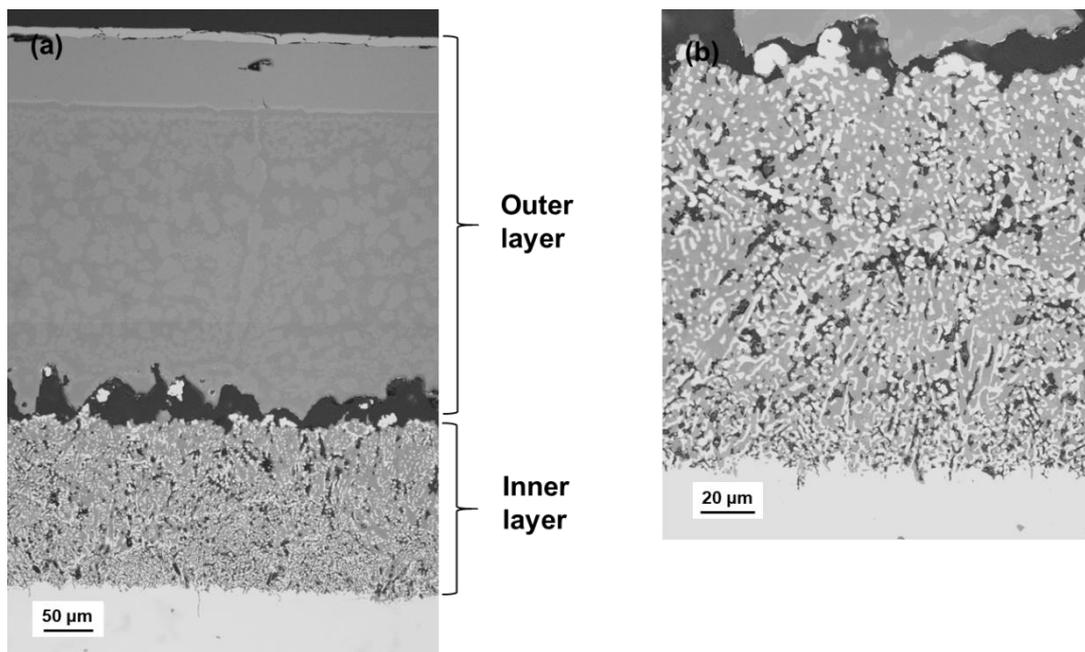


Fig. 1.1 Cross-sectional microstructures of (a) oxide scale and (b) inner layer formed on Fe-Ni alloy.

このように、Ni 含有鋼は複雑な酸化スケール組織を有する鋼種であり、特に金属相が分散した内層スケールを形成することから、酸化スケールのデスケーリングによる剥離・除去が極めて困難であり、酸化スケール起因の表面課題は解決に至っていない。

1.2 鋼の高温酸化

Fig. 1.2 に示す Fe-O 二元系状態図³⁾に示されるように、純鉄を高温酸化すると、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeO の 3 種類の鉄酸化物が形成する⁴⁾。通常、 570°C 以上での酸化時には表面側から Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeO の三層構造の酸化スケールが形成する。これらの厚さの比は、各層内での Fe イオンおよび酸化物イオンの流束の大きさによって決まるが、 FeO 中は多量の Fe イオ

ン空孔が存在するために Fe イオンの拡散が著しく速く、Fe₂O₃、Fe₃O₄、FeO は約 1:4:95 の比の厚さで形成する。一方、FeO は 570°C 以上でのみ安定であることから、570°C 以下での酸化時には表面側から Fe₂O₃、Fe₃O₄ の二層構造の酸化スケールが形成する。

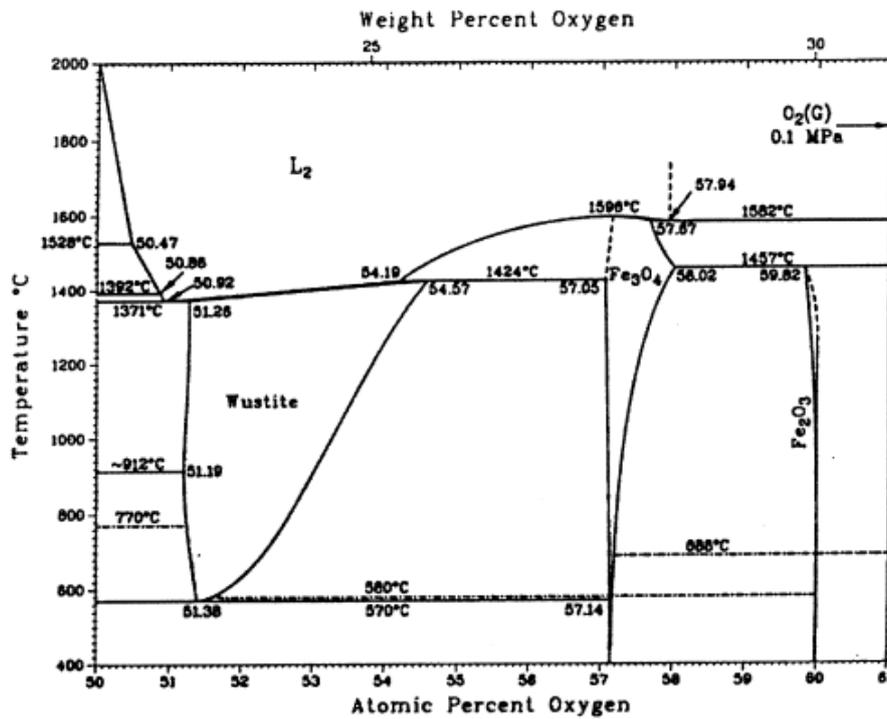


Fig. 1.2 Fe-O binary phase diagram³⁾.

雰囲気中の酸素濃度が十分に高い場合、酸化スケールは放物線則に従って成長する。放物線則は、酸化スケール厚 x 、放物線速度定数 k_p 、時間 t 、定数 k_p^0 、活性化エネルギー Q 、気体定数 R 、温度 T を使い、式(1.1)および式(1.2)により表される⁵⁻⁷⁾。

$$x^2 = k_p t \quad (1.1)$$

$$k_p = k_p^0 \exp(-Q/RT) \quad (1.2)$$

一方、雰囲気中の酸素濃度(分圧)が低い場合や酸化スケールの成長が著しく速い場合、酸化反応に伴う鋼材表面での酸素の消費に対し、鋼

表面への酸素ガスの供給が律速となるため、FeO 単層の酸化スケールが直線則に従って成長する。

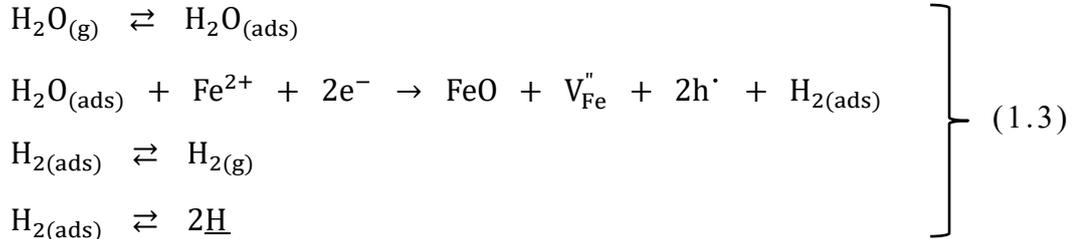
1.3 水蒸気による合金の高温酸化

合金の高温酸化挙動には様々な要因が影響を及ぼすが、特に加熱雰囲気中に含まれる水蒸気の影響については、鋼についてだけでも古くから多くの研究がなされている⁸⁻²⁹⁾。本研究においても、第2章でFe-Ni合金の酸化スケール、特に内層スケールに及ぼす水蒸気の影響を調査することから、合金の水蒸気酸化について取り上げる。

水蒸気中で合金が高温酸化する場合、酸化が加速されることが報告されている。これまでに提案されている代表的なモデルである、“解離機構”についてまずは整理する。Fujii ら^{8,9)}は、Fe-1~25 mass%Cr合金のAr-H₂O雰囲気中、700~1100°Cの酸化実験結果から、水蒸気が酸化スケール/鋼界面への酸素の供給媒体として作用し、内層スケールを成長させる機構を提案している。この機構では、雰囲気中の水蒸気とFeとの反応により酸化スケール表面で生成した水素が酸化スケール中を拡散し、外層スケール中でFeOを還元して水蒸気を生成する。生成した水蒸気は内方に移動し、酸化スケール/合金界面で合金を酸化し、水素を生成する。この水素は再び外方に移動し、外層スケール内のボイド中でFeOを還元し、再度水蒸気を生成する。このように、水蒸気はボイドを通じて酸素を合金へと運ぶ供給媒体として作用する。したがって、“酸素”の内方拡散により、内層スケールが内方に成長することが可能となる。

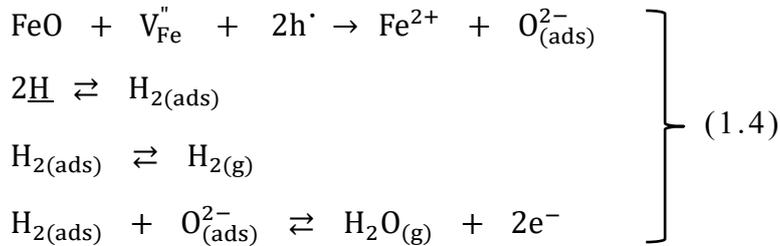
解離機構のモデル図⁹⁾をFig. 1.3に示す。界面(I)(酸化スケール表面)においては、式(1.3)の反応が起こる。雰囲気中のH₂O分子は界面(I)に

吸着し、Fe イオンと反応して FeO を形成すると共に、H⁺は還元されて水素を生成し、酸化スケール中に H を放出する。



ここで、V_{Fe}'', h[·] はそれぞれ、Fe²⁺ の空孔と正孔である。

一方、界面(II)においては、式(1.4)の反応が起こる。解離した酸化物イオンと水素が反応し、H₂O が生成する。



さらに、H₂O はガス分子として多孔質な内層スケール中を移動し、界面(IV) (内層スケール/合金界面) に到達する。この時、内層スケール中の酸素流束と H₂O 流束とを比較すると、後者の方が大きいため、十分な酸素が H₂O として内方に供給され、内層スケールは H₂O と合金との反応により成長する。

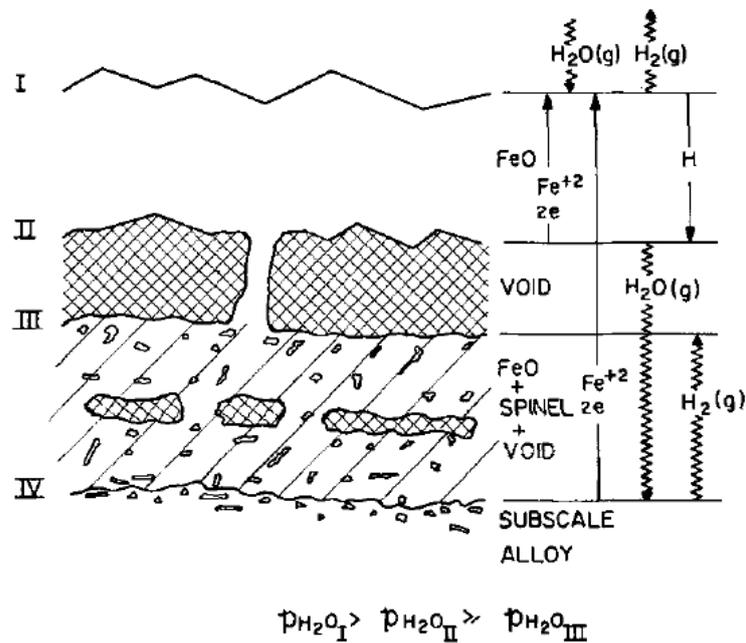


Fig. 1.3 Proposed model for oxidation of Fe-Cr alloys in water vapor⁹⁾.

しかし、この解離機構だけでは水蒸気中における加速酸化を説明できないとの指摘もなされている。Ikeda ら¹⁰⁾は、気体分子運動論によりボイド内の分子衝突数を計算した結果から、解離機構が加速酸化に及ぼす影響は小さいことを報告している。したがって、加速酸化の原因は、水蒸気により酸化スケールにクラックが発生しやすくなると共に、それを塞がりにくくする作用があり、保護性の酸化スケールの形成が阻害されたためであると推定している。ただし村田ら¹⁴⁾は、クラック等のマクロな欠陥は、乾燥雰囲気中でも報告があり、水蒸気含有雰囲気において特に発生しやすい、あるいは修復しにくいという説明はできないと述べており、水蒸気含有雰囲気においては多量の水素が氧化物層に侵入し、これが加速酸化に密接に関与するものと推定している。このように、合金の水蒸気酸化に関する機構は、未だ明確にはなっていないのが現状である。

1.4 Fe-Ni 合金の高温酸化に関する研究

本研究において対象としている Fe-Ni 合金 (Ni 含有鋼) については、種々の Ni 濃度, 酸化温度, 酸化雰囲気, 酸化時間, 添加元素がその高温酸化挙動に及ぼす影響について研究がなされている^{1,27-51)}。それら先行研究について、①酸化動力学および酸化スケール組織、②酸化スケールの特性および添加元素の影響の 2 つに分類してまとめる。

1.4.1 酸化動力学および酸化スケール組織

Foley ら³⁰⁾は、Fe-42 mass%Ni 合金の大気雰囲気中、600~900°C、最大 60 min の酸化実験より、いずれの酸化温度の場合にも酸化は放物線則に従い、試料の表面状態 (圧延まま, 化学洗浄後, サンドブラスト後, 研磨後) によって放物線速度定数が変化することを示した (Fig. 1.4)。また、酸化スケールは NiFe_2O_4 および Fe_2O_3 から構成されることを報告している。

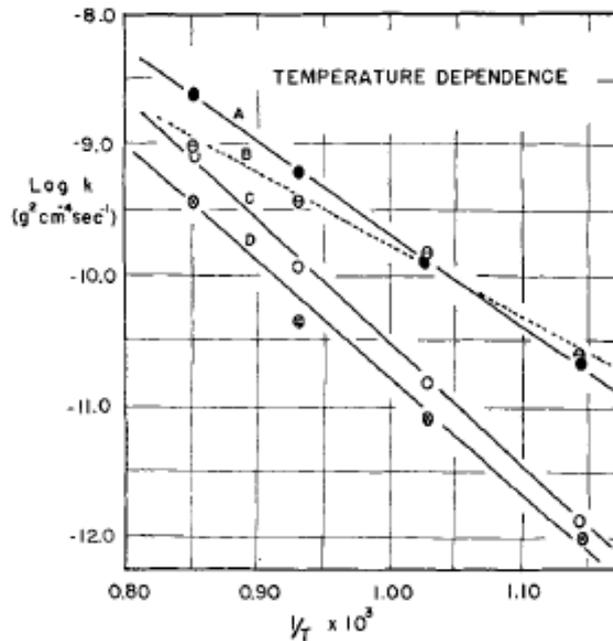


Fig. 1.4 Oxidation rate of Fe-42 mass%Ni alloys³⁰⁾. A = sand-blasted surface; B = polished surface; C = as-rolled surface; D = chemically cleaned surface.

またFoley³¹⁾は、Fe-Ni合金の500~1000℃における酸化挙動について、先行研究を合金のNi濃度で分類して整理し、Fe-Ni合金の酸化スケール組織はFe酸化物、NiO、Ni_xFe_{3-x}O₄の熱力学的安定性により決定されると述べている。

Morrisら³²⁾は、Fe-10~40 mass%Ni合金のCO-CO₂雰囲気中、1000℃、最大30hrの酸化実験より、合金のNi濃度が20~40 mass%の場合には、酸化は直線的に進行することを示し、CO₂の解離がその反応速度を支配すると述べている。また、合金のNi濃度の増加と共に酸化速度は減少するが、雰囲気中のCO₂分圧の増加と共に酸化速度は増加することを示した(Fig. 1.5)。

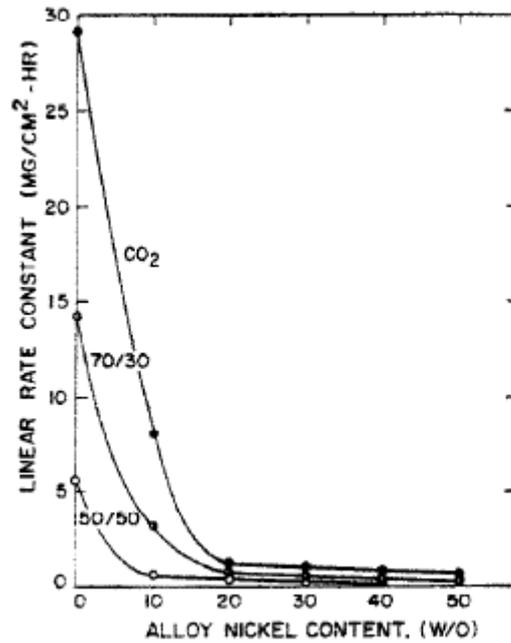


Fig. 1.5 Linear rate constants of Fe-Ni alloys³²⁾.

Menzies ら³³⁾は、Fe-48 mass%Ni 合金の CO₂ 雰囲気中、700~1000°C、最大 1050 hr の酸化実験より、いずれの酸化温度の場合にも酸化は放物線則に従うことを示した (Fig. 1.6)。また、酸化スケールは Ni_xFe_{3-x}O₄ 単層であり、合金中には粒界酸化および Ni の濃化が生じることを明らかにしている。

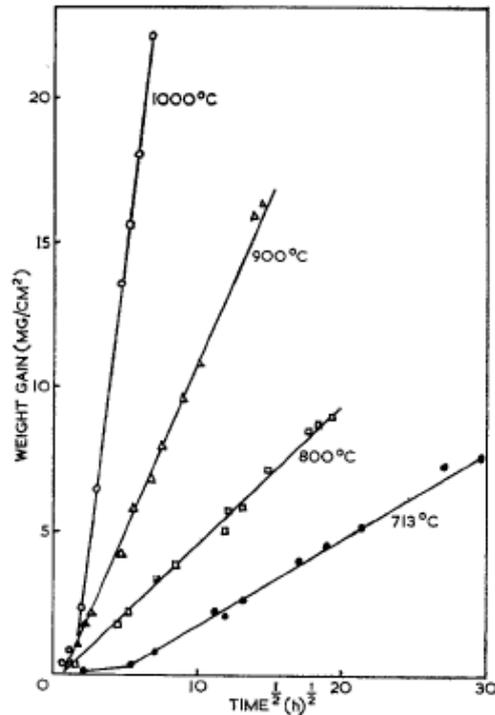


Fig. 1.6 Mass gain of Fe-48 mass%Ni alloys oxidized at 700~1000°C as a function of time in parabolic form³³⁾.

また Menzies ら³⁴⁾は、Fe-30 mass%Ni 合金の酸素雰囲気中、700~1000°C、最大 40 hr の酸化実験より、いずれの酸化温度の場合にも酸化は放物線則に従うことを示した。また、酸化スケールは $Ni_xFe_{3-x}O_4$ および Fe_2O_3 から構成され、合金中では Ni 濃化が生じると共に、酸化温度が高くなるにつれて内部酸化物が形成することを報告している。

さらに Menzies ら³⁵⁾は、Fe-12 mass%Ni 合金の酸素雰囲気中、700~1000°C、最大 90 hr の酸化実験より、酸化温度が 700°C の場合には Fe_2O_3 および Fe_3O_4 から構成される酸化スケールが形成し、酸化スケール／鋼界面には Ni が濃化するが、この Ni 濃度が 50~60 mass% に達すると、Ni がスピネル相中に取り込まれ、 $Ni_xFe_{3-x}O_4$ が形成することを示した。一方、酸化温度が 900~1000°C の場合、酸化初期から Ni がスピネル相中に取り込まれることを明らかにしている。

Wulfら³⁶⁾は、Fe-1~55 mass%Ni合金の酸素雰囲気中、977°Cあるいは1000°C、5 hrの酸化実験より、合金のNi濃度の増加と共に酸化速度が減少することを示した。また、酸化スケール/鋼界面に濃化するNi濃度に依存して4種類の酸化スケールが形成し、合金のNi濃度の増加と共に、合金と接する酸化物の組成がFeO, Fe₃O₄, Ni_xFe_{3-x}O₄, NiOと変化したことを報告している(Fig. 1.7)。

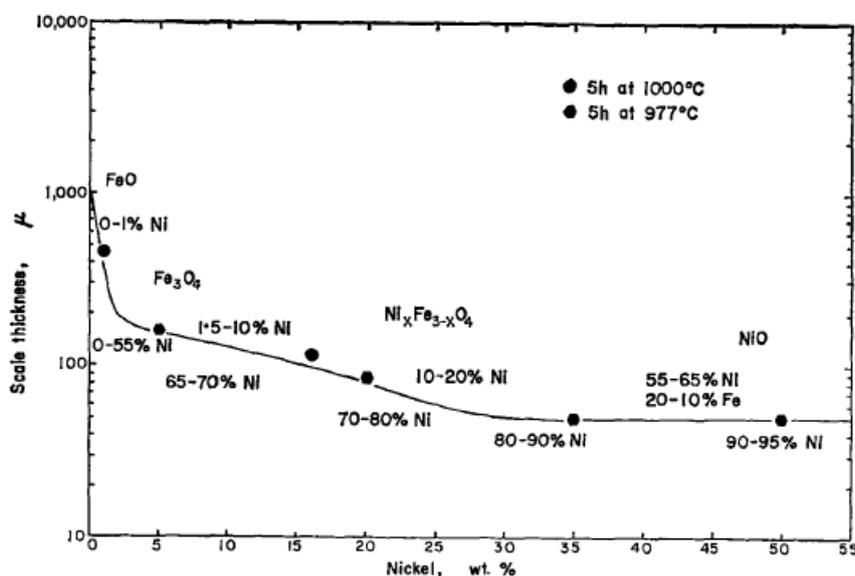


Fig. 1.7 Thickness of oxide scale formed on Fe-Ni alloys oxidized at 977°C and 1000°C³⁶⁾. The figures above the line refer to the oxide composition in contact with the alloy and those below the line to the alloy composition at the scale/alloy interface.

Carterら³⁷⁾は、Fe-1 mass%Ni合金の酸素雰囲気および酸素-窒素雰囲気中、800°C、最大23 hrの酸化実験より、事前処理として水素雰囲気での焼鈍を行った場合を除き、酸化スケールはFe₂O₃およびFe₃O₄から構成されることを示した。また、酸化スケールの密着性は低く、これはNiの存在によって酸化スケール直下に空孔が凝集するためであると述べている。

Dalvi ら³⁸⁾は、Ni-0~25 mass%Fe 合金の酸素雰囲気中、1000°C、最大 100 hr の酸化実験より、酸化は放物線則に従うことを示した。また、その際の酸化速度は、合金の Fe 濃度が 5 mass%までの場合には Fe 濃度の増加と共に増加する一方、それ以上の場合には減少することを報告している。さらに、酸化スケール構造について、合金の Fe 濃度が 2 mass%までは Ni 酸化物単層の酸化スケールが形成するのに対し、それ以上の場合には Ni 酸化物の内層スケールおよび、Ni 酸化物およびスピネルの二相から構成される外層スケールが形成し、また、いずれの Ni 濃度の場合にも合金中では $Ni_xFe_{3-x}O_4$ の内部酸化物が形成することを示した (Fig. 1.8)。彼らはこの酸化スケール構造について、拡散モデルを用いて熱力学的・速度論的な考察を行っている。

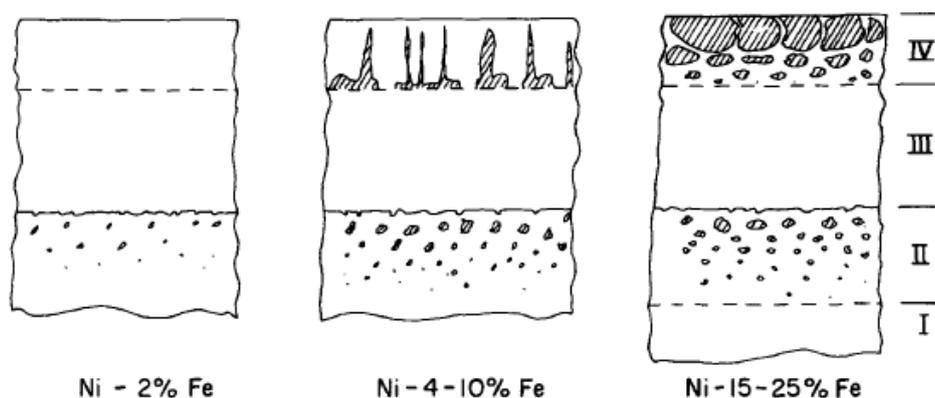


Fig. 1.8 Schematic diagram of oxide scale and internal oxidation zone formed on Ni-Fe alloys³⁸⁾. I: unoxidized alloy; II: internal oxidation zone containing spinel precipitates; III: single-phase nickel oxide layer; IV: two-phase nickel oxide spinel layer.

Tomlinson ら³⁹⁾は、Fe-9 mass%Ni 合金の CO_2 雰囲気中、700~1000°C の酸化実験より、いずれの酸化温度でも酸化は直線的→放物線的→直

線的と変化しながら進行することを示すと共に、それらはそれぞれ、 Fe_3O_4 主体の酸化スケールが形成する段階（酸化スケール／鋼界面には FeO が形成）、酸化スケール／鋼界面において Fe の拡散を阻害する Ni 濃化層が形成する段階、この層が破壊する段階に対応していると述べている。

また Tomlinson ら⁴⁰⁾は、 Fe-19 mass\%Ni 合金を CO_2 雰囲気中、 $700\sim 1000^\circ\text{C}$ で酸化した場合にも、 Fe-9 mass\%Ni 合金と同様、いずれの酸化温度の場合にも酸化は直線的→放物線的→直線的と変化しながら進行することを示した。

松野ら⁴¹⁾は、 $\text{Fe-5}\sim 50 \text{ mass\%Ni}$ 合金の大気雰囲気中、 $800\sim 1300^\circ\text{C}$ 、 $15\sim 120 \text{ min}$ の酸化実験より、酸化温度が 800°C の場合には全ての Ni 濃度で、また合金の Ni 濃度が 50 mass\% の場合には全ての酸化温度で、 Fe_2O_3 および Fe_3O_4 から構成される酸化スケールが形成することを示した。一方、合金の Ni 濃度が $5\sim 30 \text{ mass\%}$ かつ酸化温度が 900°C 以上の場合には、 Fe_2O_3 および Fe_3O_4 の内側に FeO が形成するが、 FeO は合金の Ni 濃度の増加と共に形成しにくくなることを示した。酸化スケール構造は、A: Fe_2O_3 および Fe_3O_4 から構成される薄い酸化スケール、B: FeO がわずかに形成した酸化スケール、C: FeO 粒が柱状に厚く成長した酸化スケール、D: FeO が比較的緻密な層状に厚く成長した酸化スケールという、4つのタイプに分類できると述べている (Figs. 1.9, 1.10)。また、これらの酸化鉄層の内部に形成する金属／酸化物混合相（本研究において内層スケールと呼ぶ領域に相当）および粒界酸化部を併せてサブスケールと呼び、その成長は放物線則に従うことを示しており、酸化物中の Fe イオンの拡散が律速すると推定している。

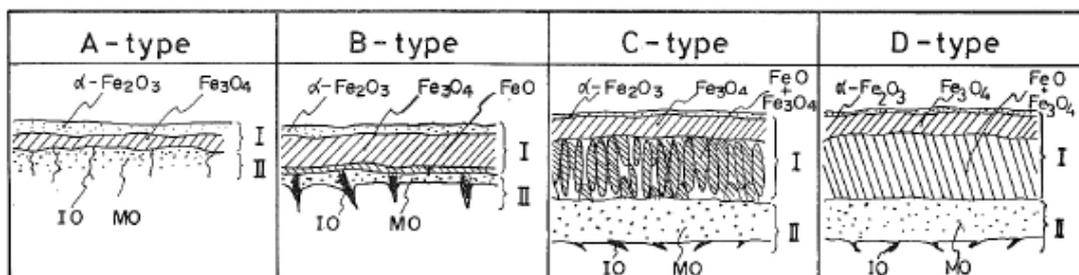


Fig. 1.9 Schematic diagram of oxide scale formed on Fe-Ni alloys oxidized at 800~1300°C⁴¹⁾. I: external scale; II: subscale; IO: intergranular oxidation; MO: metal/oxide mixed zone.

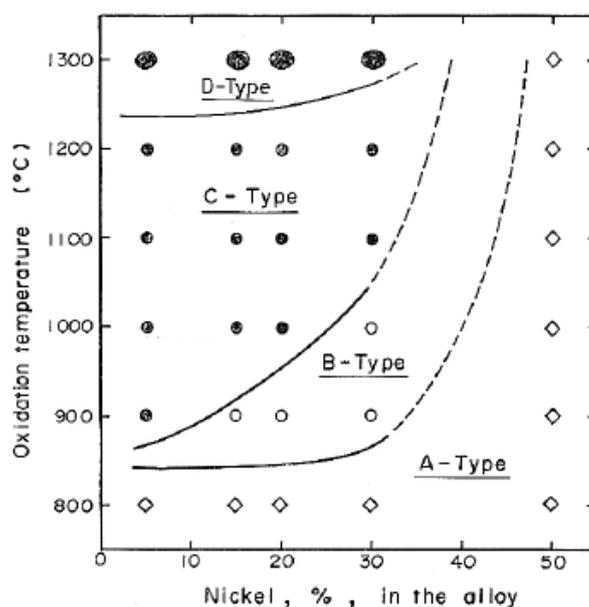


Fig. 1.10 Classification diagram of oxide scale formed on Fe-Ni alloys oxidized at 800~1300°C⁴¹⁾.

草開ら⁴²⁾は、Fe-9, 36 mass%Ni 合金の Ar-1, 5, 10% H_2O 雰囲気中、1000~1400K、最大 180 ks の酸化実験より、外層スケール(FeO)およびサブスケールのいずれも放物線則に従って成長することを示した(Fig. 1.11)。また、合金の Ni 濃度の高い方が全体的な酸化は抑制されるが、サブスケ

ールの厚さ方向の成長が促進されることを示した。また、合金の酸化速度や酸化スケール組織に及ぼす水蒸気分圧の影響は小さいと述べている。

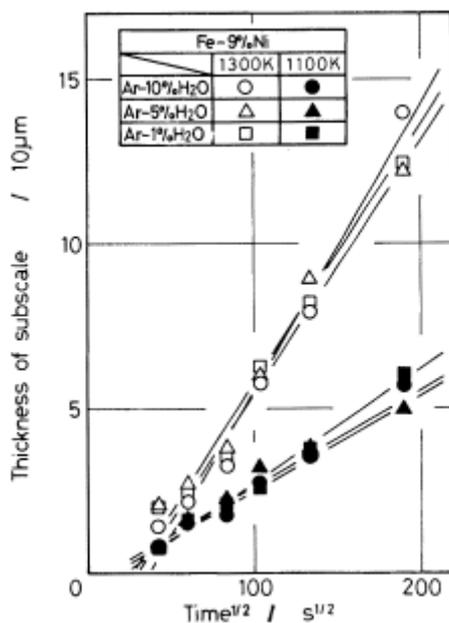


Fig. 1.11 Thickness of subscale formed on Fe-9 mass%Ni alloys oxidized at 1100K and 1300K⁴²⁾.

また草開ら⁴³⁾は、Fe-36 mass%Ni合金の大気雰囲気中、0~14.7 MPaの引張応力下、1000~1300K、最大 288 ksの酸化実験より、FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃から構成される外層スケールおよび、FeOとFe₃O₄から構成されるサブスケール(粒界酸化物と粒内酸化物から成る)が形成すること、合金部ではNi濃化層が形成することを示した。また、1200K以上では粒内酸化に先行して粒界酸化が成長し、これは引張応力の増加と共に顕著となることを報告している(Fig. 1.12)。

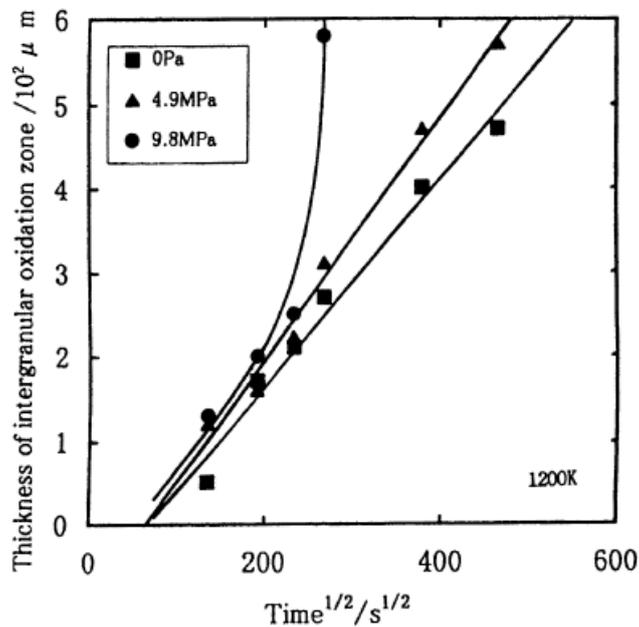


Fig. 1.12 Thickness of intergranular oxidation zone formed on Fe-36 mass%Ni alloys oxidized at 1200K⁴³⁾.

加藤ら⁴⁴⁾は、Fe-0~4.8 mass%Ni 合金の大気雰囲気中、900~1300°C、0.9~7.2 ks の酸化実験より、酸化量および外層スケール厚については、合金の Ni 濃度による差は小さい(ただし純鉄よりはいずれも減少)が、サブスケールは合金の Ni 濃度の増加と共に厚くなることを示した(Figs. 1.13, 1.14)。また、酸化量、外層スケール、サブスケールのいずれも放物線則に従って成長することを報告している。

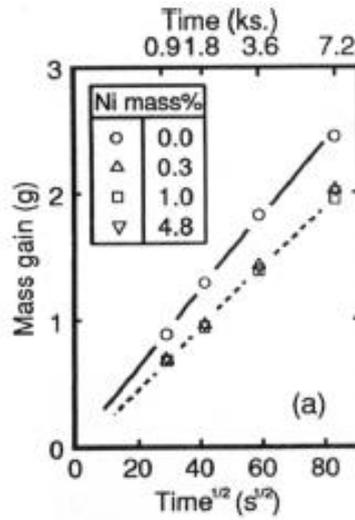


Fig. 1.13 Mass gain of Fe-Ni alloys oxidized at 1300°C as a function of time in parabolic form⁴⁴).

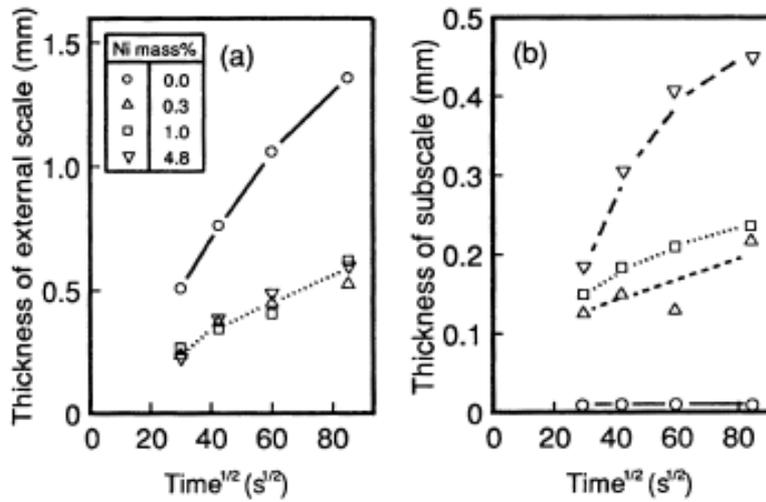


Fig. 1.14 Thickness of (a) external scale and (b) subscale formed on Fe-Ni alloys oxidized at 1300°C as a function of time in parabolic form⁴⁴).

Guo ら⁴⁵)は、Fe-36 mass%Ni 合金の大気雰囲気中、1100~1250K、5~100 hr の酸化実験より、外層スケールおよびサブスケールは共に放物線則に従って成長することを示した (Fig. 1.15)。

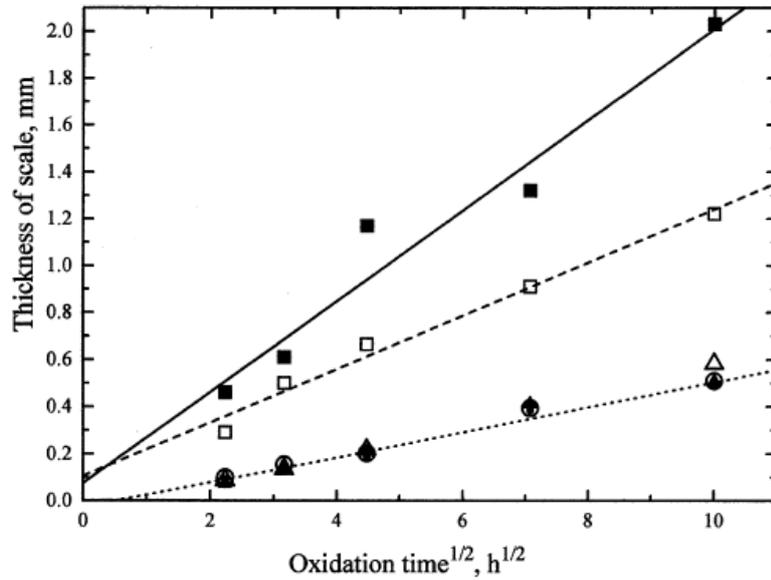


Fig. 1.15 Thickness of oxide scale and subscale formed on Fe-Ni alloys oxidized at 1250K as a function of time in parabolic form⁴⁵⁾. □: intergranular subscales; ○: intragranular subscales; △: external scales. The solid symbols correspond to the data for specimens oxidized with a tensile stress and the open symbols to the specimens without tensile stress.

福本ら²⁸⁾は、Fe-0.5, 5 mass%Ni 合金の大気雰囲気および大気-水蒸気雰囲気中、1000°C、最大 7.2 ks の酸化実験より、合金の Ni 濃度の高い方が酸化量は減少することを示した。また、水蒸気の添加により酸化量および内層スケール厚が増加することを報告している (Fig. 1.16)。さらに、酸化スケール/鋼界面における Ni 濃化に着目し、合金の Ni 濃度が 0.5 mass% の場合には大気-水蒸気雰囲気中の方が濃化量は多いが、5 mass% の場合には大気雰囲気中の方が濃化量は多いと述べている。

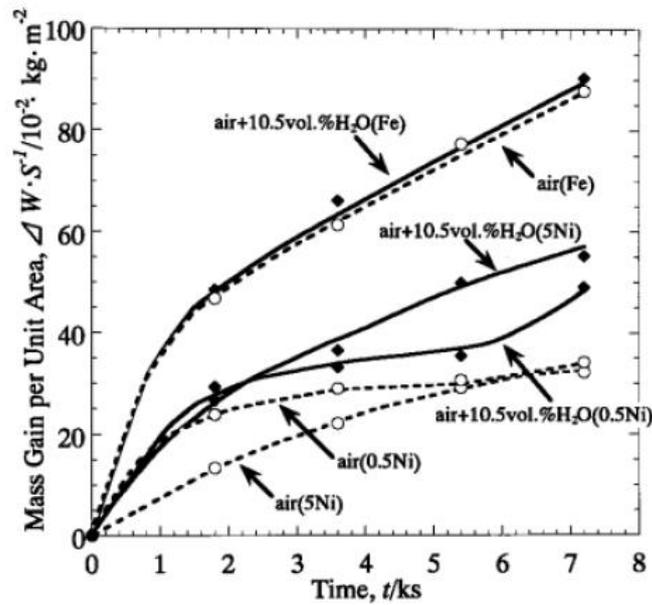


Fig. 1.16 Mass gain of Fe-Ni alloys oxidized at 1000°C²⁸⁾.

これら Fe-Ni 合金の高温酸化に関する先行研究は、一部の例外を除いて酸化は放物線則に従うことを示している。Ni 濃度依存性については、濃度が高くなると全体の酸化は抑制されるが、サブスケールの成長や酸化スケール／鋼界面における Ni の濃化が促進されることが報告されている。一方、水蒸気の影響については、酸化を加速させるという報告と、影響がないという報告があり、十分な理解が得られていない。また、これらの先行研究は、酸化動力学やスケール構造全体に関する報告が中心となっており、Fe-Ni 合金の表面品質の向上のために重要となる、内層スケールやその中に含まれる金属相の組織やその変化には着目していない。

1.4.2 酸化スケールの特性および添加元素の影響

加藤ら⁴⁶⁾は、Fe-0~4.9 mass%Ni 合金を大気雰囲気中、1200°C、300 sec 酸化した後、スプレーあるいはミストにより室温まで冷却することで、合金の冷却特性に及ぼす酸化スケールの影響を調査した。Ni を含む合金

の場合には合金表面に酸化スケールが固着し、固着した酸化スケールの厚さは合金の Ni 濃度の増加と共に増加することを明らかにしている (Fig. 1.17)。この固着した酸化スケールは、Fe-Ni 合金特有のサブスケールが金属と酸化物の入り組んだ構造であるために剥離しなかったものと推定している。また、Ni を含む合金の場合には、厚い酸化スケールによって断熱効果が生じ、表面温度が低下して遷移沸騰化することで、冷却特性が変化すると述べている。

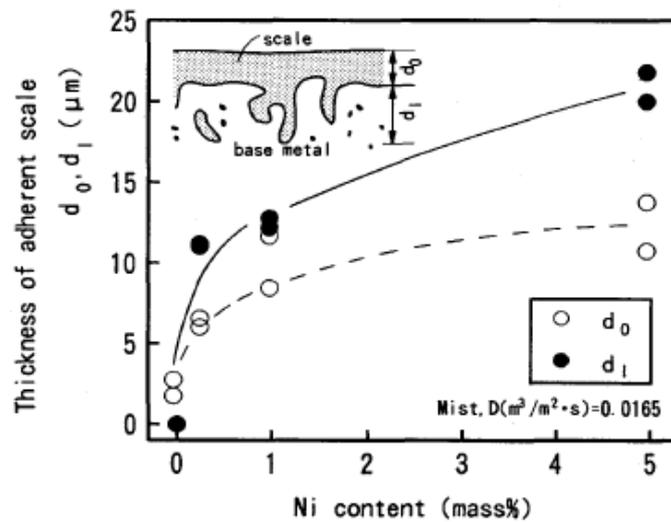


Fig. 1.17 Thickness of adherent oxide scale formed on Fe-Ni alloys oxidized at 1200°C⁴⁶⁾. O: outer scale; I: intergranular oxidation zone.

Fe-Ni 合金の高温酸化に及ぼす添加元素の影響として、井上ら⁴⁷⁾は、Cr を 0.2~6.3 mass% 添加した Fe-42 mass%Ni 合金を、大気雰囲気中、1000~1200°C、15~120 min 酸化し、Cr 無添加の場合とその酸化挙動を比較した。無添加合金と比較して、0.2 mass%Cr 添加合金では約 3 割、6 mass%Cr 添加では約 8 割の酸化抑制効果 (粒内酸化層の厚さベース) があることを示した (Figs. 1.18, 1.19)。また、6 mass%Cr 添加合金の内部酸化部では、Cr 酸化物が多量に形成していることを確認しており、この Cr の

内部酸化による酸化スケール／鋼界面での酸素分圧の低下に加え、外層スケール中の Ni 酸化物の増加が金属イオンの外方拡散を阻害し、Cr 添加により Fe-42 mass%Ni 合金の酸化が抑制されたと推定している (Fig. 1.20)。

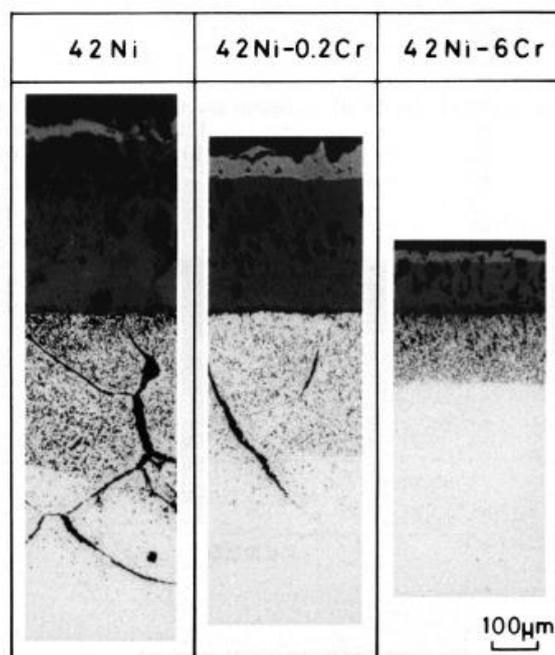


Fig. 1.18 Effects of Cr on oxidation layers formed on Fe-42 mass%Ni alloys oxidized at 1200°C⁴⁷⁾.

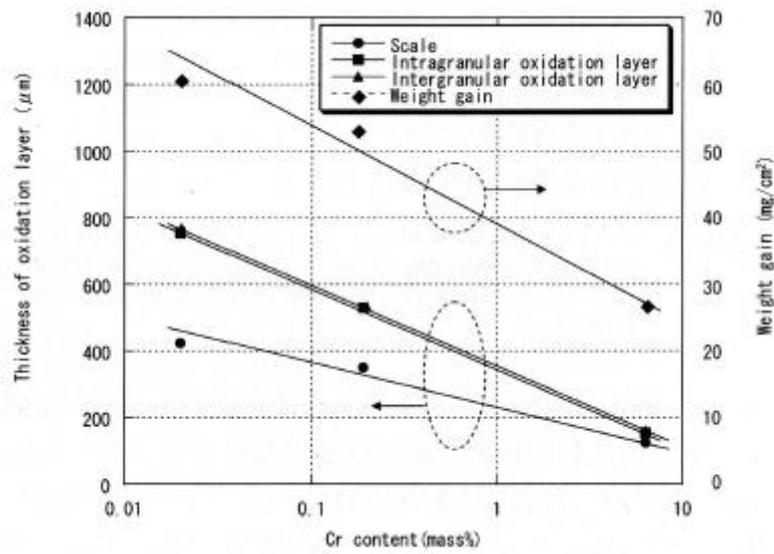


Fig. 1.19 Effects of Cr on thickness of oxidation layers formed on Fe-42 mass%Ni alloys oxidized at 1200°C⁴⁷⁾.

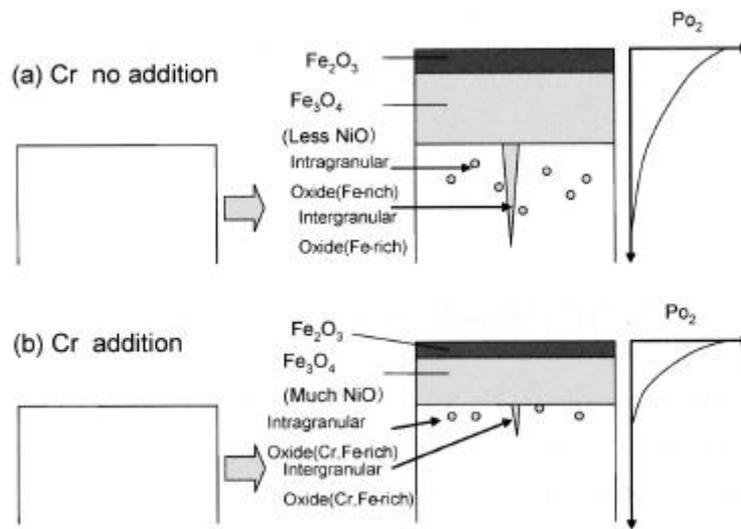


Fig. 1.20 Proposed mechanism of reducing oxide layers formed on Fe-42 mass%Ni alloys by the addition of Cr⁴⁷⁾.

Liu ら⁴⁸⁾は、1.5 mass%Cu を添加した Fe-9 mass%Ni 合金を、大気雰囲気中、1000~1250°C、最大 4 hr 酸化した場合、無添加合金と比較して、酸化速度は増加し、1150°C 以上で酸化スケールが顕著に厚くなることを示した。この理由として、Cu を添加した場合、内層スケール中に形成する $(\text{Fe, Ni, Cu})_x\text{O}_y$ が熱力学的に不安定であり、Fe-Ni-Cu 相へと分解することで、母材に酸素が供給されることとなり、酸化スケールが厚くなったと考察している。また、Cu を添加した場合には、より複雑な内層スケール／鋼界面が形成することが報告されている (Fig. 1.21)。

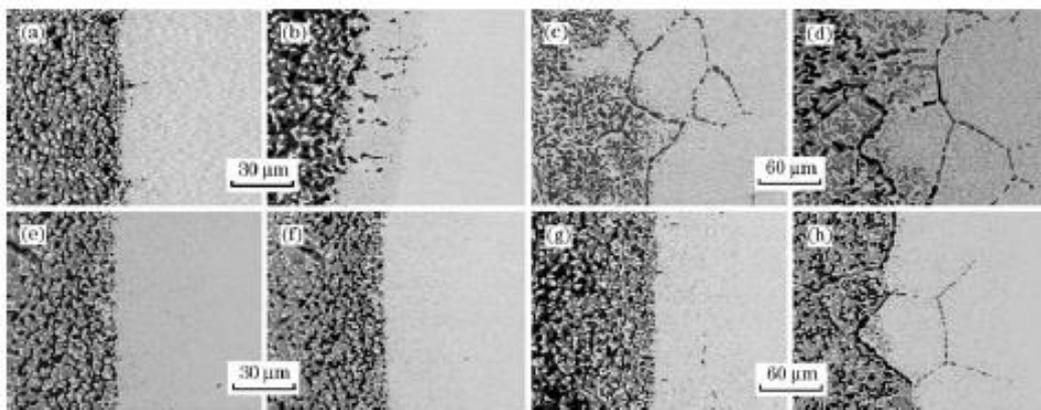


Fig. 1.21 Effect of Cu on microstructure of scale/steel interface formed on Fe-9 mass%Ni alloy⁴⁸⁾. a: with Cu at 1100°C; b: with Cu at 1150°C; c: with Cu at 1200°C; d: with Cu at 1250°C; e: without Cu at 1100°C; f: without Cu at 1150°C; g: without Cu at 1200°C; h: without Cu at 1250°C.

また、Fe-Ni 合金上に形成した酸化スケールの剥離性について、Asai ら¹⁾は、Fe-0.001~0.10 mass%Ni 合金を大気雰囲気中、1100°Cあるいは1200°C、60 min の酸化で形成した酸化スケールについて、高圧水でのデスケーリングを行い、その剥離性を評価した。0.001 mass%Ni の場合と比

較して、0.05, 0.10 mass%Ni の場合は残存する酸化スケールが厚く、酸化スケールの剥離性は低下することを示しており (Fig. 1.22)、これは酸化スケール／鋼界面の凹凸と相関すると述べている。

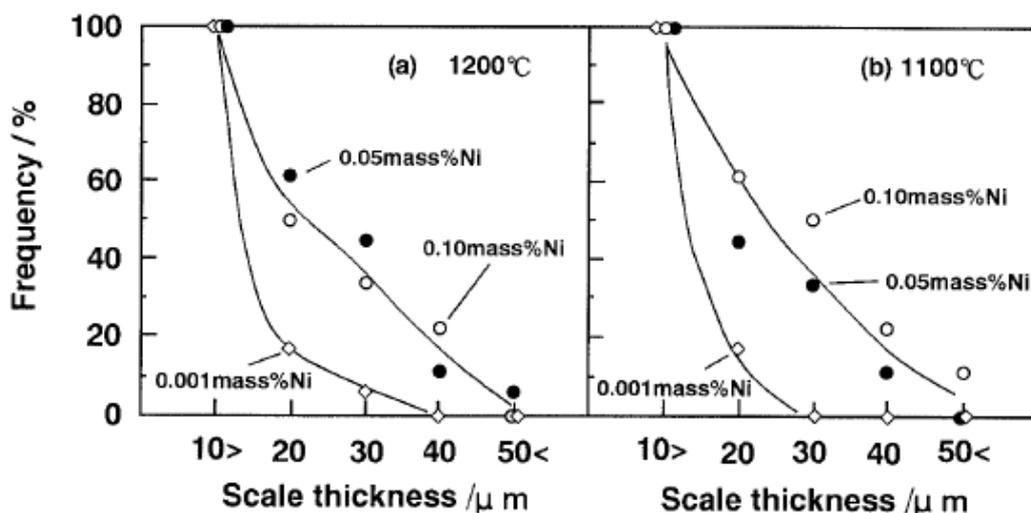


Fig. 1.22 Thickness distributions of the residual oxide scale after hydraulic descaling of Fe-Ni alloys oxidized at (a) 1200°C and (b) 1100°C¹⁾.

Melfo ら⁴⁹⁾は、Si を 0.05, 0.15 mass% 添加した Fe-1.1 mass%Ni 合金 (比較として Fe-0.15 mass%Si 合金の実験も実施) を、燃焼雰囲気 (CO₂, O₂, H₂O, N₂ を含む) 中、最高 1340°C までの温度パターンで最大 145 min 酸化して形成した酸化スケールについて、高圧水によるデスケールリングを行い、酸化スケールの剥離性を評価した。Ni のみを含む合金よりも、Si 添加合金では、酸化スケールの剥離性は低いことを報告している。これは酸化スケール／鋼界面の凹凸 ("entanglement" と呼んでいる) と相関し、Si の添加量が増加すると、あるいは酸化温度が FeO/Fe₂SiO₄ の共晶点 (1177°C) を上回ると、界面はより複雑な構造となるため、剥離性が低下したと考察している (Fig. 1.23)。

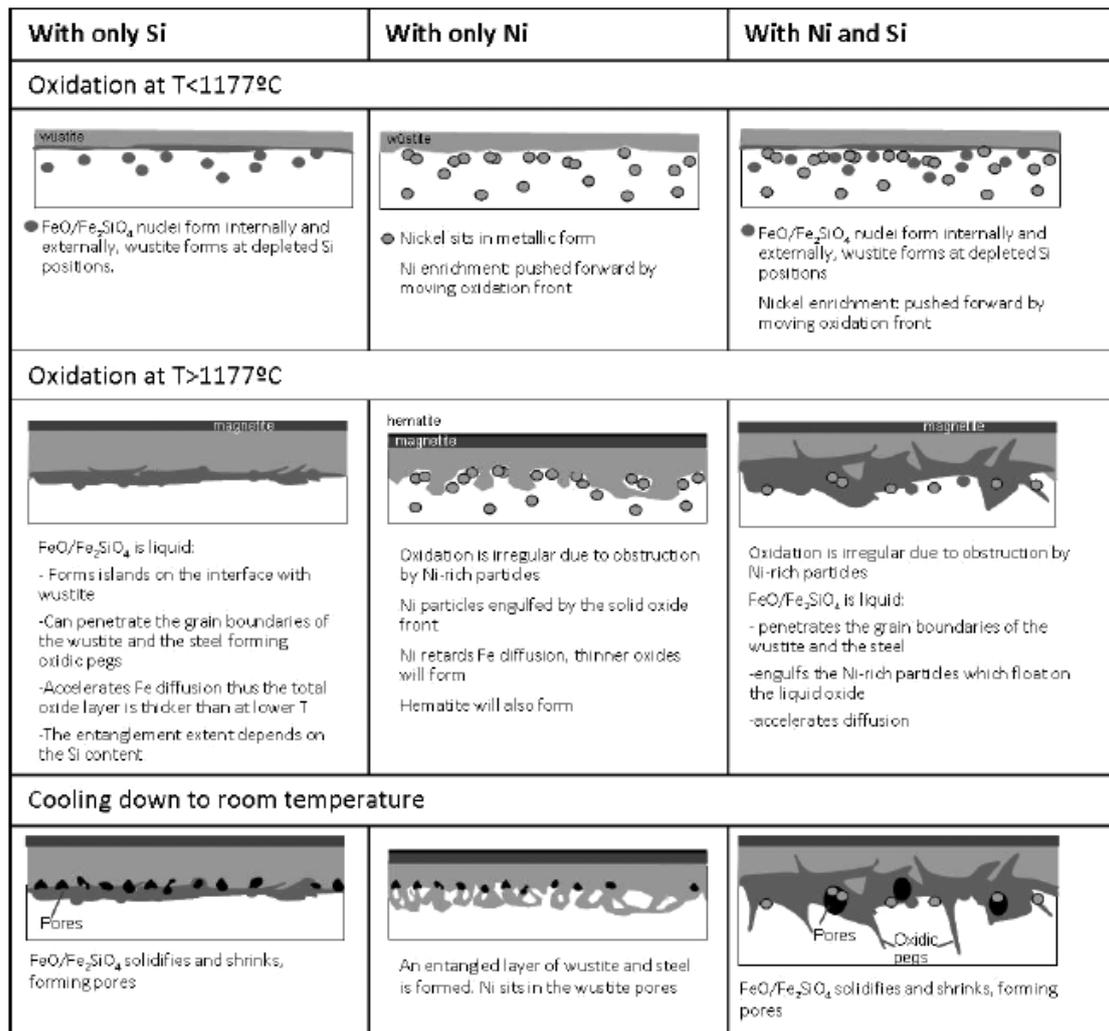


Fig. 1.23 Proposed mechanism of entanglement at scale/steel interface due to Ni and Si⁴⁹⁾.

このように、Fe-Ni 合金の酸化スケールの特性や、それに対する添加元素の影響に関する先行研究は、Cr, Cu, Si 等の元素に限定されており、Cu, Si 添加では、酸化スケール/鋼界面はより複雑となることが示されている。一方、元素添加による複雑な酸化スケール/鋼界面の形成機構や、内層スケール組織の変化については、十分に検討されているとは言えない。

1.5 本研究の目的

前節までに述べたように、Ni 含有鋼は高温酸化により複雑な組織を有する酸化スケール組織を形成する鋼であり、工学的にはこの酸化スケールの剥離性の低さに起因した表面疵の発生が課題となっており、その解決が求められている。また学術的には、Ni 含有鋼を対象として、酸化動力学に対して様々な Ni 濃度，酸化温度，酸化雰囲気，酸化時間，添加元素の影響について研究がなされているが、Ni 含有鋼に形成する内層スケールおよび、その中に分布する金属相の組織に焦点を当てた研究は少なく、これらの形成・成長機構については不明点が多い。Ni 含有鋼特有の酸化スケールに起因した表面疵課題を解決するためには、酸化に伴うこれら内層スケールや金属相の形成・成長挙動を十分に理解し、その組織を適切に制御する必要がある。

本研究は、高温酸化時に Fe-Ni 合金表面に形成する内層スケールと、その中に存在する金属相の組織に着目し、以下の項目について検討する。まず、Fe-Ni 合金の高温酸化挙動と内層スケール組織に及ぼす雰囲気中の水蒸気の影響について調査する。また、内層スケール中の金属相に着目し、酸化や時間変化に伴う成長機構を明らかにする。さらに、金属相をはじめとした内層スケール組織の制御を元素添加により試みると共に、その機構を明らかにすることを目的とする。

1.6 本論文の構成

本論文は、前節において述べた目的に基づいて行った研究を、全 6 章にまとめたものである。各章の研究目的の概要は、以下の通りである。

第 1 章は、本研究の序論であり、本研究に関わる基礎理論として鋼の高温酸化および、合金の水蒸気酸化について述べると共に、Fe-Ni 合金の高温酸化についての先行研究をまとめ、さらに本研究に取り組むに至った背景および目的について述べた。

第 2 章においては、Fe-Ni 合金の高温酸化挙動、特に雰囲気中の水蒸気が内層スケールの組織や成長速度に及ぼす影響を調査すると共に、水蒸気酸化の基礎モデルとなる解離機構の検証を行い、Fe-Ni 合金の水蒸気酸化について明らかにする。

第 3 章においては、Fe-Ni 合金の内層スケール組織の時間変化を詳細に調査する。特に、内層スケール中の金属相の組織に着目し、金属相の成長機構を明らかにする。

第 4 章においては、Fe-Ni 合金上に酸化雰囲気中で形成させた酸化スケールの低酸素分圧下における熱処理により、酸化スケール中の酸素分圧勾配の影響を排除した条件下で内層スケール組織の時間変化を調査し、第 3 章で提案する金属相の粗大化について検証を行う。

第 5 章においては、Fe-Ni 合金上に形成する内層スケール組織に及ぼす Al, Mn, あるいは Cr の影響を調査し、内層スケールの組織制御を行う。

第 6 章は、本研究の総括である。

参考文献

- 1) T. Asai, T. Soshiroda and M. Miyahara: *ISIJ International*, **37** (1997), 272-277.
- 2) T. Fukagawa and H. Fujikawa: *Oxidation of Metals*, **52** (1999), 177-194.
- 3) H. A. Wriedt: *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd edn. Vol. 2, ASM International, Metals Park, OH, (1990), 1739-1744.
- 4) 西田恵三，成田敏夫訳：金属の高温酸化入門，丸善，東京，(1998)，76-79.
- 5) G. Tammann, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **111** (1920), 78.
- 6) J. S. Sheasby, W. E. Boggs and E. T. Turkdogan: *Metal Science*, **18** (1984), 127-136.
- 7) W. W. Smeltzer and D. J. Young: *Progress in Solid-State Chemistry*, **10** (1975), 17-54.
- 8) C. T. Fujii and R. A. Meussner: *Journal of The Electrochemical Society*, **110** (1963), 1195-1204.
- 9) C. T. Fujii and R. A. Meussner: *Journal of The Electrochemical Society*, **111** (1964), 1215-1221.
- 10) Y. Ikeda and K. Nii: *Corrosion Engineering*, **31** (1982), 156-163.
- 11) 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)，863-870.
- 12) 林重成，福本倫久，前田滋，成田敏夫：材料と環境，**51** (2002)，115-122.
- 13) 上田光敏，丸山俊夫：材料と環境，**54** (2005)，175-182.

- 14) 村田純教, 長井健介, 仲井正昭, 國枝知徳, 森永正彦: 日本金属学会誌, **71** (2007), 68-75.
- 15) E. Essuman, G. H. Meier, J. Zurek, M. Hansel and W. J. Quadakkers: *Oxidation of Metals*, **69** (2008), 143-162.
- 16) M. H. B. Ani, T. Kodama, M. Ueda, K. Kawamura and T. Maruyama, *Materials Transactions*, **50** (2009), 2656-2663.
- 17) M. Ueda, Y. Inoue, H. Ochiai, M. Takeyama and T. Maruyama: *Oxidation of Metals*, **79** (2013), 485-494.
- 18) M. Fukumoto, H. Sonobe and H. Kaneko: *Oxidation of Metals*, **87** (2017), 405-416.
- 19) R. Prescott and M. J. Graham: *Oxidation of Metals*, **38** (1992), 73-87.
- 20) S. Hayashi and T. Narita: *Oxidation of Metals*, **56** (2001), 251-270.
- 21) S. Hayashi and T. Narita: *Oxidation of Metals*, **58** (2002), 319-330.
- 22) 林重成, 成田敏夫: 日本金属学会誌, **63** (1999), 1311-1316.
- 23) 草開清志, 杉原俊英, 大岡耕之: 鉄と鋼, **77** (1991), 123-130.
- 24) M. Fukumoto, S. Maeda, S. Hayashi and T. Narita: *Oxidation of Metals*, **55** (2001), 401-422.
- 25) 福本倫久, 前田滋, 林重成, 成田敏夫: 日本金属学会誌, **65** (2001), 115-121.
- 26) 福本倫久, 前田滋, 林重成, 成田敏夫: 鉄と鋼, **86** (2000), 526-533.
- 27) G. G. Brown and K. G. Wold: *Journal of the Iron and Steel Institute*, **11** (1969), 1457-1461.
- 28) 福本倫久, 林重成, 前田滋, 成田敏夫: 日本金属学会誌, **66** (2002), 513-520.

- 29) 草開清志, 杉原俊英, 大岡耕之: 鉄と鋼, **74** (1988), 871-878.
- 30) R. T. Foley, J. U. Druck and R. E. Fryxell: *Journal of The Electrochemical Society*, **102** (1955), 440-445.
- 31) R. T. Foley: *Journal of the Electrochemical Society*, **109** (1962), 1202-1206.
- 32) L. A. Morris and W. W. Smeltzer: *Acta Metallurgica*, **15** (1967), 1591-1596.
- 33) I. A. Menzies and W. J. Tomlinson: *Journal of Materials Science*, **2** (1967), 529-537.
- 34) I. A. Menzies and J. Lubkiewicz: *Journal of The Electrochemical Society*, **117** (1970), 1539-1544.
- 35) I. A. Menzies and J. Lubkiewicz: *Oxidation of Metals*, **3** (1971), 41-58.
- 36) G. L. Wulf, T. J. Carter and G. R. Wallwork: *Corrosion Science*, **9** (1969), 689-701.
- 37) T. J. Carter, G. L. Wulf and G. R. Wallwork: *Corrosion Science*, **9** (1969), 471-478.
- 38) A. D. Dalvi and W. W. Smeltzer: *Journal of The Electrochemical Society*, **118** (1971), 1978-1985.
- 39) W. J. Tomlinson and I. A. Menzies: *Journal of The Electrochemical Society*, **125** (1978), 279-284.
- 40) W. J. Tomlinson and I. A. Menzies: *Oxidation of Metals*, **12** (1978), 215-225.
- 41) 松野二三朗, 錦田俊一, 原田武男: 鉄と鋼, **67** (1981), 2029-2038.
- 42) 草開清志, 土岐浩之, 石黒隆義, 大岡耕之: 鉄と鋼, **74** (1988), 871-878.

- 43) 草開清志, 桜谷賢, 佐治重興: 鉄と鋼, **84** (1998), 291-296.
- 44) 加藤徹, 川本正幸, 渡部忠男: 鉄と鋼, **82** (1996), 564-568.
- 45) X. Guo, K. Kusabiraki and S. Saji: *Oxidation of Metals*, **58** (2002), 589-605.
- 46) 加藤徹, 原口洋一, 川本正幸, 渡部忠男: 鉄と鋼, **83** (1997), 611-616.
- 47) 井上正, 小林聡雄, 山内克久, 細谷佳弘: 鉄と鋼, **93** (2007), 409-415.
- 48) Y. Liu, C. Yang, F. Chai, T. Pan and H. Su: *Journal of Iron and Steel Research*, **21** (2014), 956-963.
- 49) W. Melfo, H. Bolt, M. Rijnders, D. Staalman, C. B. Castro, D. Crowther and B. Jana: *ISIJ International*, **53** (2013), 866.
- 50) I. A. Menzies and W. J. Tomlinson: *Journal of the Iron and Steel Institute*, **204** (1966), 1239-1252.
- 51) 松野二三朗, 錦田俊一: 鉄と鋼, **68** (1982), 301-308.

第 2 章 Fe-Ni 合金上に形成する酸化スケール組織への水蒸気の影響

2.1 緒言

前章において述べたように、鋼材の表面品質を向上させるために、酸化スケール組織を制御することは極めて重要であるが、その支配要因についてはこれまでに十分に明らかとなっていない。酸化雰囲気中の水蒸気は、酸化スケール組織を支配する重要な因子の一つであり、酸化雰囲気中の水蒸気が合金の高温酸化挙動、特に酸化スケール組織に及ぼす影響については、多くの研究がなされている。一般に、水蒸気含有雰囲気においては、Fe 基合金上には外層スケールおよび内層スケールの二層から成る酸化スケールが形成する。Fujii ら^{1,2)}は、水蒸気含有雰囲気における Fe-Cr 合金の高温酸化挙動を調査し、外層スケールの解離反応によって内層スケールが内方成長するモデルを提案した。この機構は、以下のように説明される。酸化スケール表面にて雰囲気中の水蒸気と鉄との反応により生成する水素が酸化スケール中を内方拡散し、外層スケール中の FeO を還元して水蒸気を生成する。生成した水蒸気は内方に移動し、スケール／鋼界面で合金を酸化して水素を生成する。この水素は外方に拡散し、外層スケール中のポイド表面で再び FeO を還元し、水蒸気を生成する。このように、水蒸気は酸化スケール内の酸素分圧勾配を駆動力として、ポイドを通じて酸素を合金へと運ぶ供給媒体として作用する。そして、この水蒸気の内方拡散により、内層スケールは内側に成長する。このような水蒸気を媒体とした酸素の内方拡散による内層スケールの成長は、Fe-Cr 合金³⁻¹¹⁾だけでなく、Fe-Al 合金^{5,12-15)}や、Fe-Si 合金^{5,16-19)}等についても報告されている。これらの研究では、Cr, Al, Si 等の溶質元素が、表面に保護

性の酸化スケールを形成する合金系を対象としており、保護性から非保護性の酸化スケール形成への遷移に及ぼす水蒸気の影響について主に議論されており、水蒸気中で認められる二層スケールの形成・成長機構についてはほとんど報告はなく、Fujii ら^{1,2)}によって提案された解離機構の検証もまた十分には進められていない。

そこで本章においては、Fe-Ni 合金を対象として、水蒸気含有雰囲気における内層スケールの形成および成長挙動を調査した。Fe-Ni 合金の場合、乾燥雰囲気および水蒸気含有雰囲気のいずれにおいても、保護性の酸化スケールは形成せず、外層スケールおよび内層スケールの二層から構成される、Fe 酸化物から成る酸化スケールが形成する。そのため、合金の高温酸化挙動への水蒸気の影響を正確に評価することができる。これまでも、水蒸気含有雰囲気における Fe-Ni 合金の高温酸化挙動については、いくつかの研究がなされており、Brown ら²⁰⁾は、純酸素雰囲気よりも H₂/H₂O 雰囲気の方が内層スケールは厚くなることを報告している。福本ら²¹⁾も、雰囲気中に水蒸気が含まれる場合、酸化速度や内層スケール厚が増加すると報告している。一方、草開ら²²⁾は、雰囲気中の水蒸気分圧が酸化速度に及ぼす影響は小さいと報告している。しかしこれらの研究は、水蒸気が合金の酸化動力学、特に内層スケールの成長速度にどのように作用するかについては着目していない。そこで本章においては、Fe-Ni 合金を対象とし、雰囲気中の水蒸気が酸化スケール、特に内層スケールの組織や成長速度に及ぼす影響を調査すると共に、解離機構の検証を行った。

2.2 実験方法

本実験では、Fe-10 mass%Ni 合金を供試材として用いた。合金インゴットは、電解鉄 (99.95 mass%) および電解 Ni (99.99 mass%) を出発原料とし、アーク溶解により溶製した。その後、 $30 \times 30 \times 3$ mm の板に加工し、SiC ペーパーで表面を #800 まで研磨して用いた。

酸化実験は、Fig. 2.1 に概要を示す赤外線加熱炉を用いて行った。温度は、試料に直接溶接して取り付けられた R タイプ (Pt-13%Pd) の熱電対にて制御した。また、試料の質量変化は、電子天秤にて連続的に測定した。

試料を N_2 雰囲気中、 $1200^\circ C$ まで 5 min で加熱した後、① N_2 -10% O_2 雰囲気 (以降、乾燥雰囲気と呼ぶ) あるいは② N_2 -10% O_2 -20% H_2O 雰囲気 (以降、水蒸気雰囲気と呼ぶ) に切り替え、それぞれ 5, 15, 30, 60, 180 min 酸化して酸化スケールを形成した後、 N_2 雰囲気中で室温まで急冷した。ガスの流量は、3 L/min に調整した。

酸化量を熱重量分析により連続的に測定し、酸化動力学を取得した。酸化後の試料については、光学顕微鏡 (ニコン製) により断面組織を観察すると共に、酸化スケール厚を測定した。また、自製の画像解析ソフトにより、色調から内層スケール中の金属相、ポイド、FeO を識別し、内層スケール中の各相の面積割合を評価した。

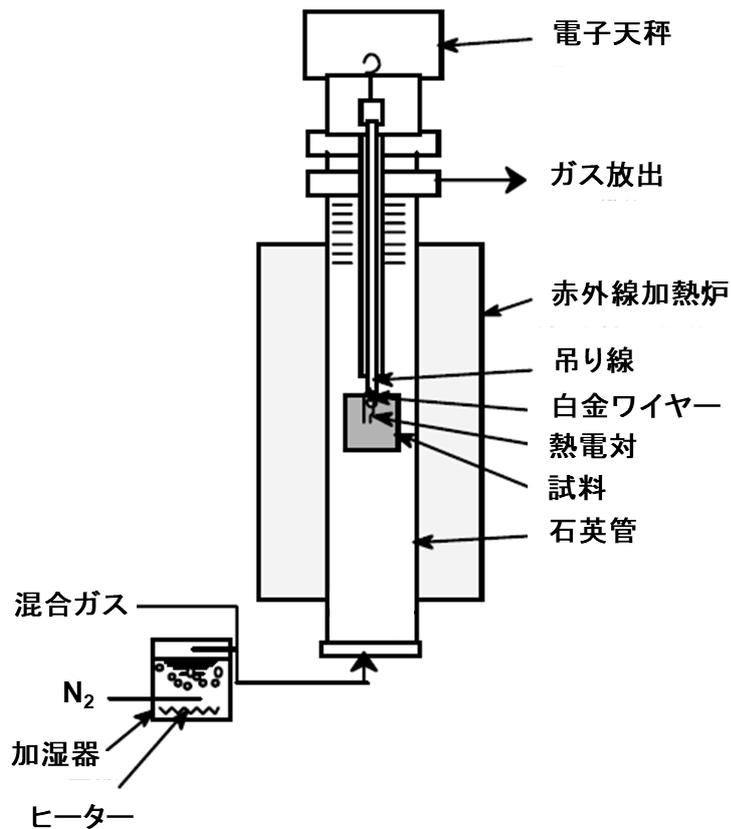


Fig. 2.1 Schematic representation of the oxidation apparatus.

2.3 実験結果

2.3.1 酸化動力学

Fe-10 mass%Ni 合金を乾燥雰囲気および水蒸気雰囲気中、1200°Cで180 min 酸化した際の酸化動力学を Fig. 2.2 に示す。Fig. 2.2(a)は横軸を酸化時間とした場合、Fig. 2.2(b)は酸化時間の平方根とした場合の結果である。乾燥雰囲気中の場合、酸化は準放物線的に進行していることが分かる。水蒸気雰囲気中の場合でも、Fig. 2.2(b)に示すように約 16 min 付近でグラフが凸形状となっているが、概ね直線的になっていることから、

酸化は放物線則に従って進行することが分かる。また、水蒸気雰囲気中の方が乾燥雰囲気中よりも酸化速度は速くなった。

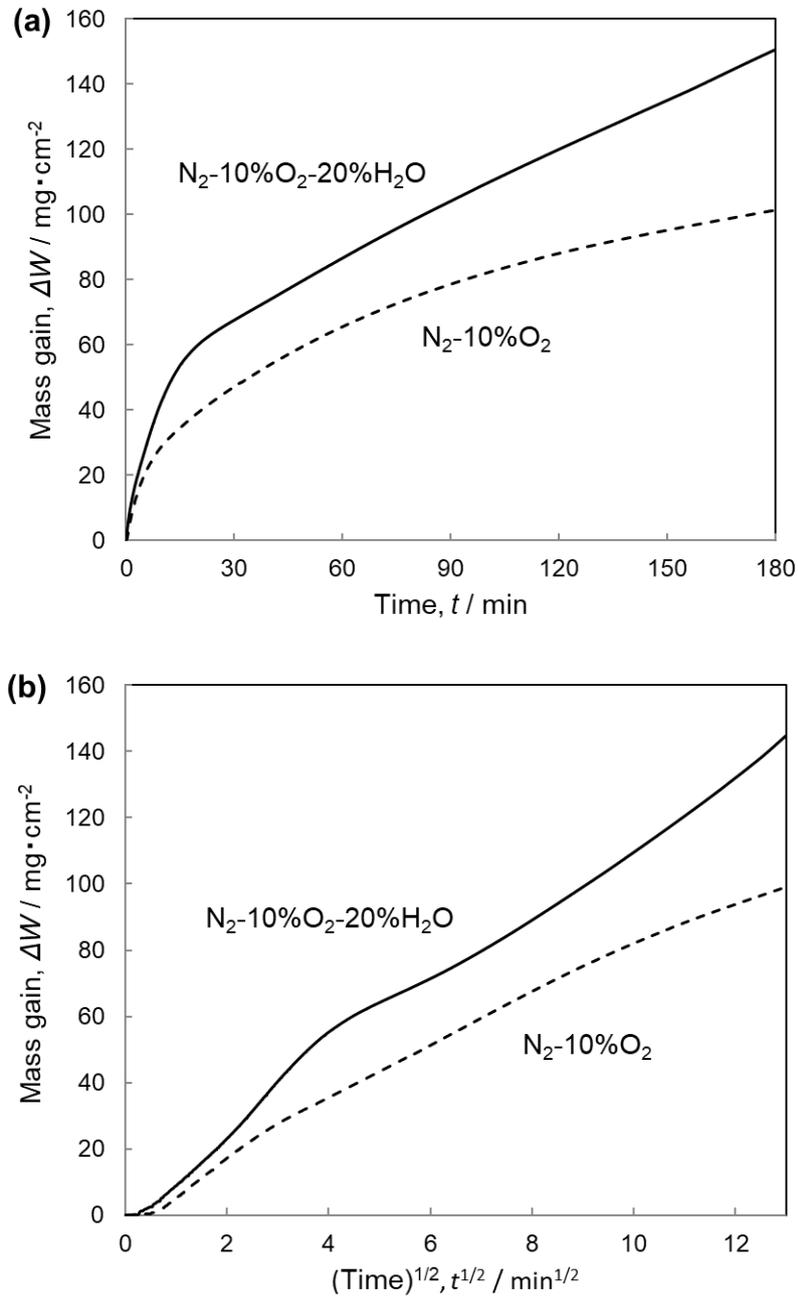


Fig. 2.2 Oxidation kinetics of Fe-10 mass%Ni alloys oxidized in $N_2-10\%O_2$ and in $N_2-10\%O_2-20\%H_2O$ at $1200^\circ C$ for 180 min with (a) oxidation time and (b) square root of oxidation time.

2.3.2 酸化スケールの断面組織

Fe-10 mass%Ni 合金を乾燥雰囲気中、1200°Cで 5~180 min 酸化した際の、酸化スケール全体の断面組織を Fig. 2.3 に示す。酸化後、外層スケールおよび内層スケールの二層により構成される酸化スケールが形成している。外層スケールは Fe 酸化物を主体とする酸化スケールであり、表面側から Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{FeO}+\text{Fe}_3\text{O}_4$ 層により構成されると共に、少数のボイド(黒色)が観察される。外層スケールは内層スケールより厚く、また、酸化時間の経過と共に顕著に厚くなっている。Fe-10 mass%Ni 合金を乾燥雰囲気中、1200°Cで 5~180 min 酸化した際の、内層スケール部を拡大した断面組織を Fig. 2.4 に示す。内層スケールは、金属相(白色)と FeO(灰色)により構成され、様々なサイズや形態のボイドあるいはキャビティ(黒色)が観察される。これら金属相やボイドのサイズは、酸化時間の経過と共に増加している。また、内層スケール/鋼界面では、FeO は母材に針状に食い込んでおり、凹凸が生じている。

Fe-10 mass%Ni 合金を水蒸気雰囲気中、1200°Cで 5~180 min 酸化した際の、酸化スケール全体の断面組織を Fig. 2.5 に示す。酸化スケールは、乾燥雰囲気中と同様に、外層スケールおよび内層スケールの二層により構成されており、外層スケールは乾燥雰囲気中よりも薄い傾向にあるが、内層スケールは顕著に厚くなっている。5 min 以上の酸化を行った場合には、外層スケール/内層スケール界面には大きなボイドが多数形成しており、これらのボイドは酸化時間の経過と共に大きくなり、互いに連結して外層スケール/内層スケール界面に大きなギャップを形成している。このギャップが形成した後、外層スケール最表面に形成した Fe_2O_3 はより厚くなっていることから(Fig. 2.5(c))、ギャップの形成により外方への Fe の拡散流束が減少したことが示唆される。また、ギャップ上部の表面には金属相が観

察されたことから (Fig. 2.5(b), (c)の矢印)、外層スケール中のギャップは、外層スケール／内層スケール界面近傍において FeO が還元されることによって生じたことが示唆される。また、酸化時間が長くなると、ギャップ内部では、内層スケールの表面側から新たな FeO が形成していることが確認される (Fig. 2.5(c))。このような新たな FeO およびギャップの形成は、外層スケール／内層スケール界面において繰り返され、外層スケールは多層構造となる (Fig. 2.5(e))。Fe-10 mass%Ni 合金を水蒸気雰囲気中、1200°C で 5~180 min 酸化した際の、内層スケール部を拡大した断面組織を Fig. 2.6 に示す。乾燥雰囲気中と同様に、内層スケールは金属相と FeO により構成される。酸化初期 (5 min)を除き、内層スケール中のボイドは乾燥雰囲気中より少ない。また、乾燥雰囲気中と同様に、金属相やボイドのサイズは酸化時間の経過と共に増加している。

Fe-10 mass%Ni 合金を乾燥雰囲気および水蒸気雰囲気中、1200°C で酸化した際の、酸化スケール厚の時間変化を Fig. 2.7 に示す。60 min までは、乾燥雰囲気中と水蒸気雰囲気中における外層スケールの成長速度は同程度である。その後、乾燥雰囲気中の方が水蒸気雰囲気中よりも、外層スケールは厚くなる。一方、内層スケールの成長速度は、乾燥雰囲気中よりも水蒸気雰囲気中の方が顕著に速い。内層スケールの成長速度が速いために、酸化スケール全厚は、乾燥雰囲気中よりも水蒸気雰囲気中の方が大きくなった。これらの結果より、雰囲気中の水蒸気は外層スケールの成長速度にはあまり影響しないが、内層スケールの成長速度を増加させていることが分かった。これが水蒸気雰囲気中での酸化の場合における酸化速度の増加に繋がっていると考えられる。

Fe-10 mass%Ni 合金を乾燥雰囲気および水蒸気雰囲気中、1200°C で 5~180 min 酸化した際の、内層スケール／外層スケール厚の比を Fig. 2.8 に示す。酸化初期においては、乾燥雰囲気中および水蒸気雰囲気中で

内層スケール／外層スケール厚の比は同程度であるが、その後、乾燥雰囲気中では内層スケール／外層スケール厚の比は減少しており、これは内層スケールの成長速度が減少したことを示唆している。一方、水蒸気雰囲気中では内層スケール／外層スケール厚の比は増加しており、これは内層スケールの成長速度が増加したことを示唆している。

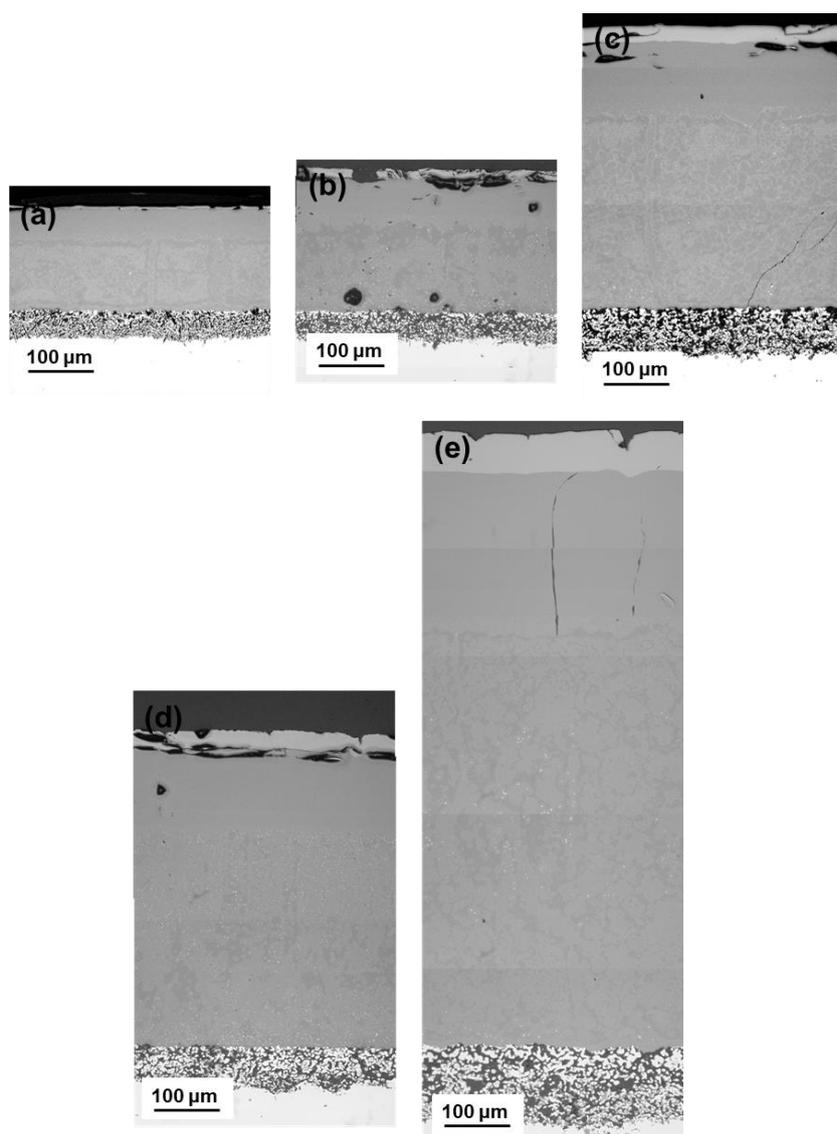


Fig. 2.3 Cross-sectional microstructures of the oxide scale formed on Fe-10 mass%Ni alloys oxidized in N_2 -10% O_2 at 1200°C for (a) 5, (b) 15, (c) 30, (d) 60, and (e) 180 min.

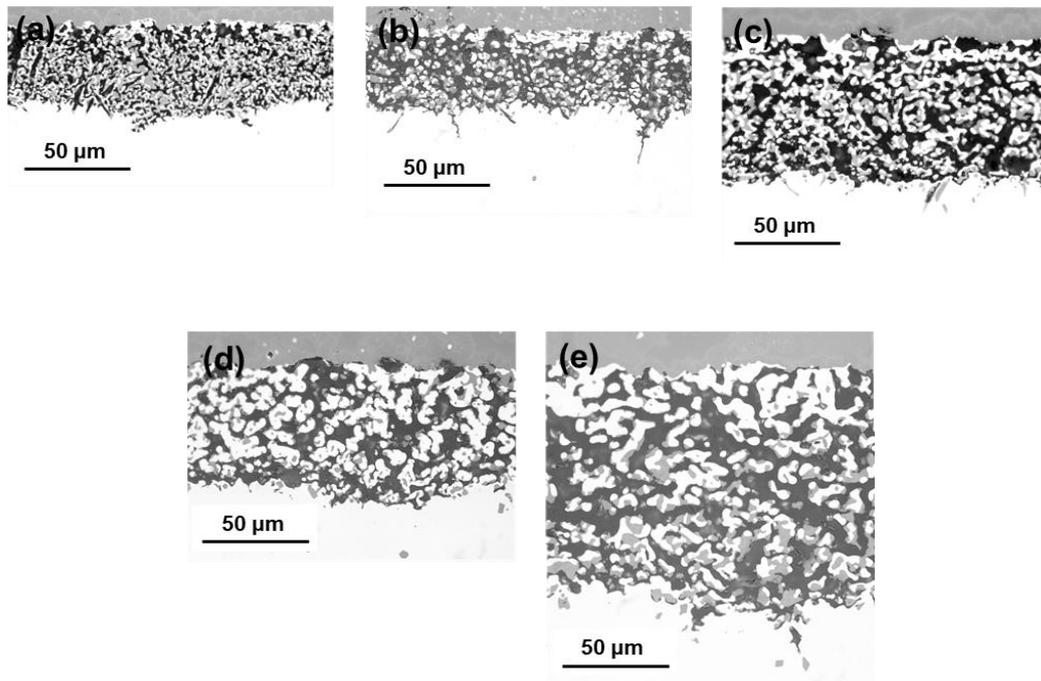


Fig. 2.4 High-magnification images of the inner layer formed on Fe-10 mass%Ni alloys oxidized in N_2 -10% O_2 at 1200°C for (a) 5, (b) 15, (c) 30, (d) 60, and (e) 180 min.

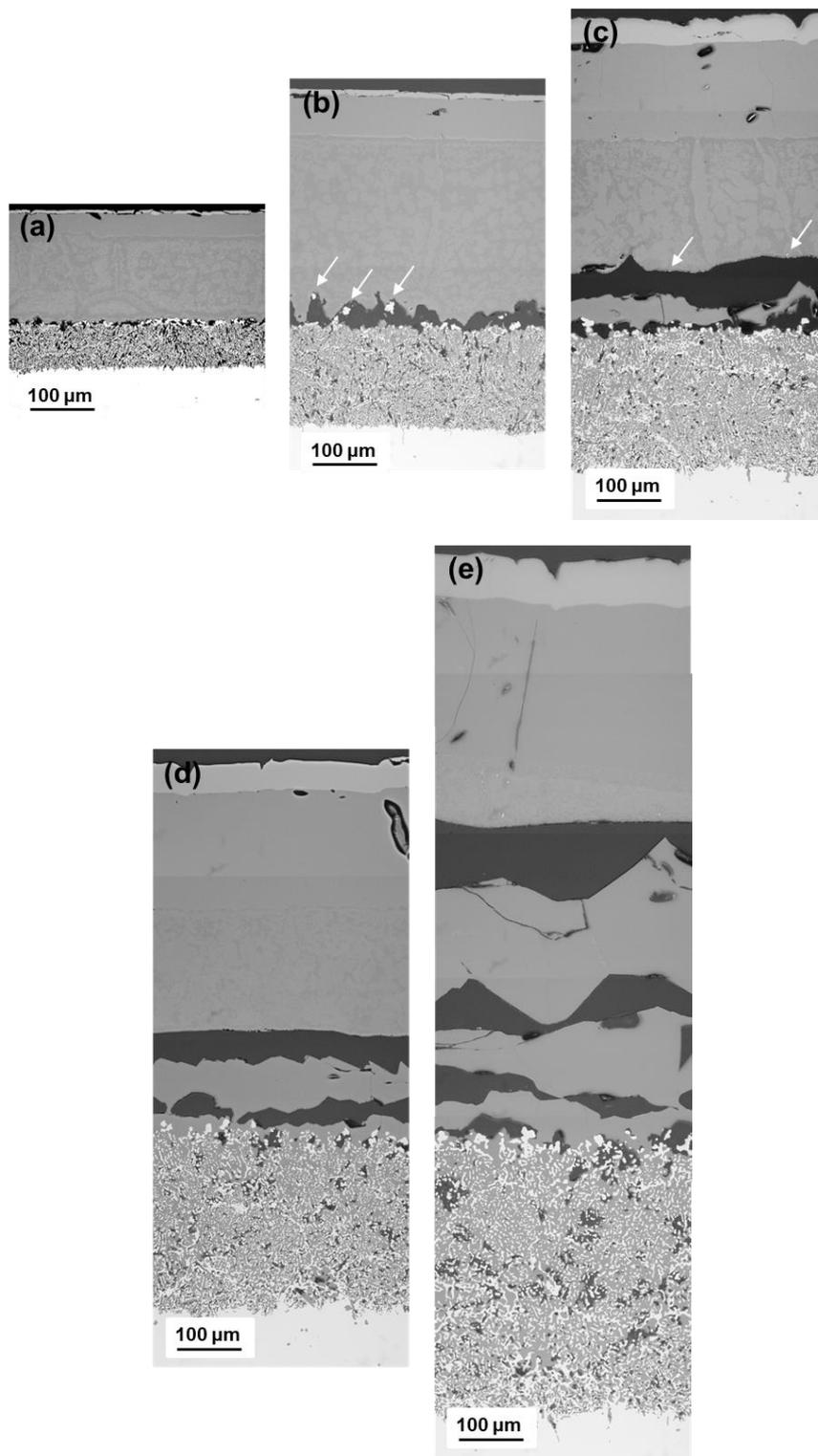


Fig. 2.5 Cross-sectional microstructures of the oxide scale formed on Fe-10 mass%Ni alloys oxidized in N_2 -10% O_2 -20% H_2O at 1200°C for (a) 5, (b) 15, (c) 30, (d) 60, and (e) 180 min.

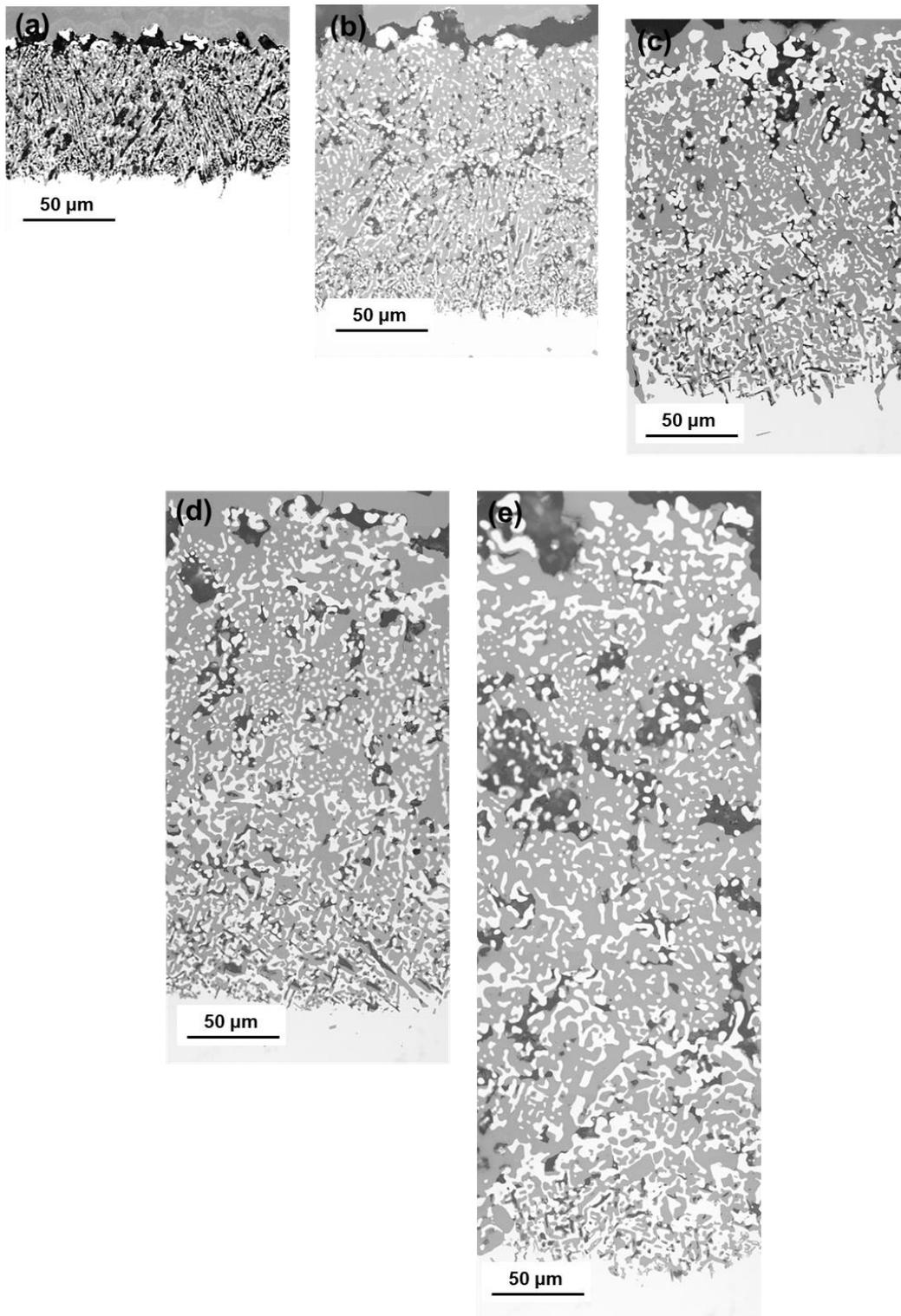


Fig. 2.6 High-magnification images of the inner layer formed on Fe-10 mass%Ni alloys oxidized in N_2 -10% O_2 -20% H_2O at 1200°C for (a) 5, (b) 15, (c) 30, (d) 60, and (e) 180 min.

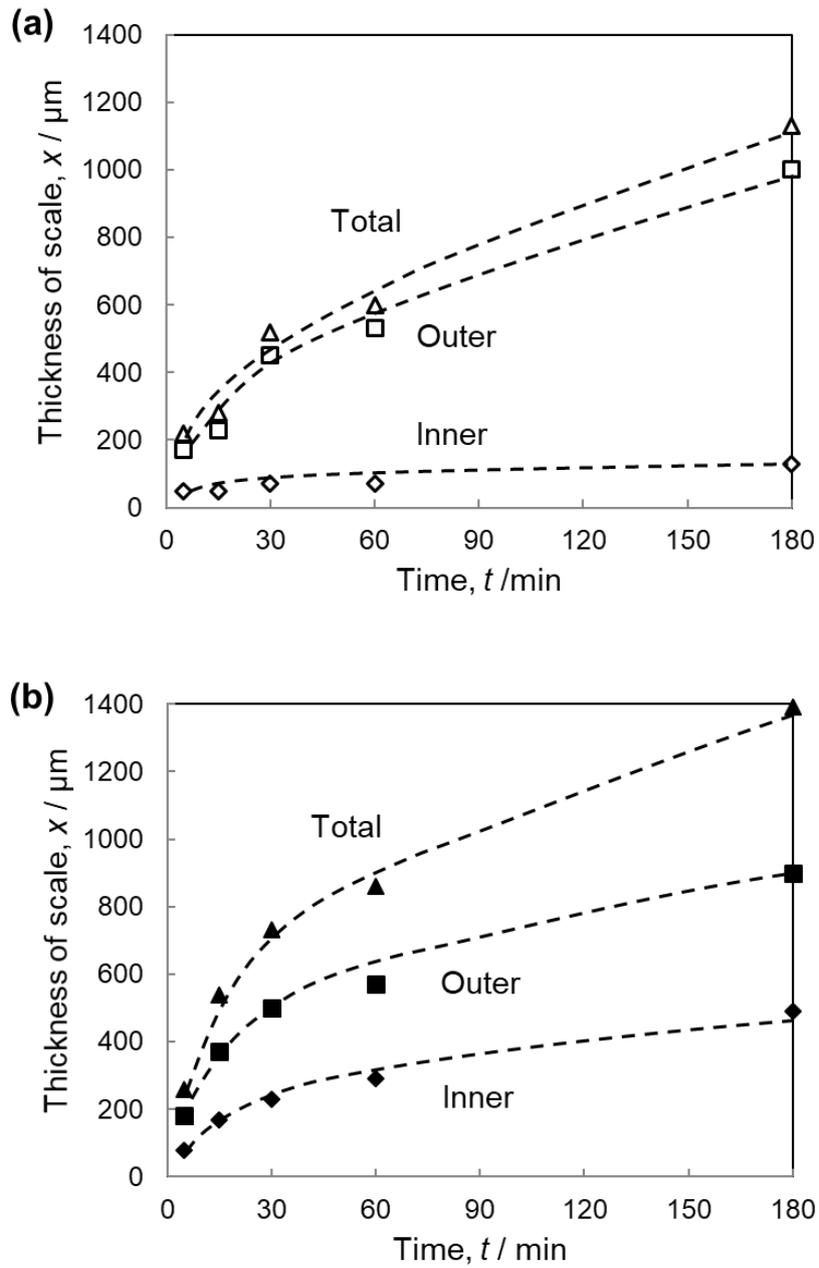


Fig. 2.7 Thickness of the oxide scales formed on Fe-10 mass%Ni alloys oxidized in (a) N₂-10%O₂ and (b) N₂-10%O₂-20%H₂O at 1200°C as a function of oxidation time.

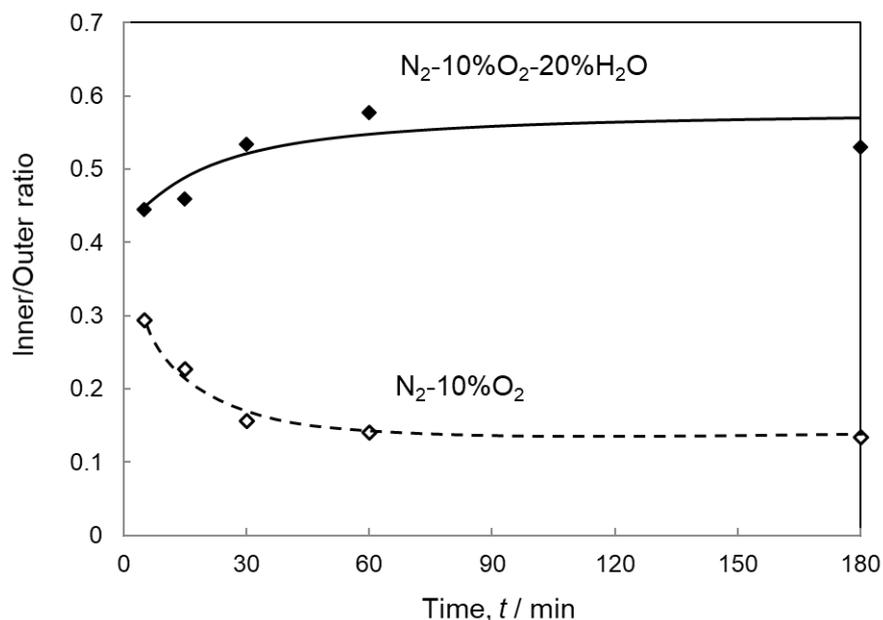


Fig. 2.8 Ratio of the thickness of the inner/outer layer formed on Fe-10 mass%Ni alloys oxidized in N₂-10%O₂ and N₂-10%O₂-20%H₂O at 1200°C as a function of oxidation time.

2.3.3 内層スケール中の各相の面積割合

Fe-10 mass%Ni 合金を乾燥雰囲気および水蒸気雰囲気中、1200°Cで5~180 min 酸化した際に形成した内層スケール中の金属相、ボイド、FeOそれぞれの面積割合の時間変化を Fig. 2.9 に示す。金属相の面積割合は、乾燥雰囲気中および水蒸気雰囲気中で同程度であり、酸化時間の経過と共に増加している。ボイドの面積割合は、酸化初期(5 min)は同程度であるが、酸化時間の経過と共に乾燥雰囲気中ではわずかに増加するが、水蒸気雰囲気中では顕著に減少した。一方、FeO の面積割合は、ボイドとは逆の傾向を示しており、水蒸気雰囲気中では酸化初期に急激に増加し、その後も大きな値で一定となった。この値は、乾燥雰囲気中よりも非常に大きく、内層スケール中のボイドはFeOの形成によって埋められたこ

とを示唆している。酸化スケール組織の観察結果と併せて、雰囲気中に水蒸気が含まれる場合、内層スケール中にも FeO が形成し、それによってポイドの割合が減少し、内層スケールの成長速度が増加することが分かった。

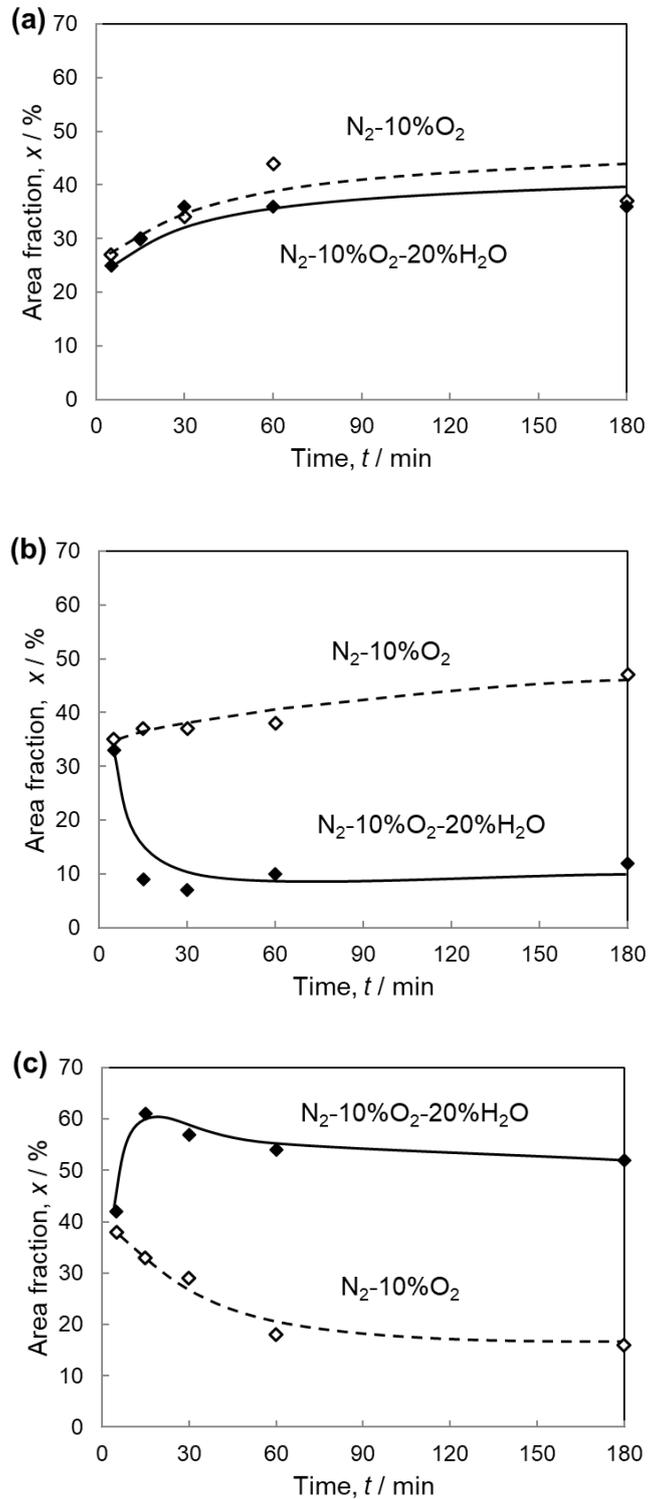


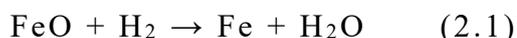
Fig. 2.9 Area fraction of (a) metal phase, (b) voids, and (c) FeO in the inner layer formed on Fe-10 mass%Ni alloys oxidized in $N_2-10\%O_2$ and $N_2-10\%O_2-20\%H_2O$ at 1200°C as a function of oxidation time.

2.4 考察

Fe-10 mass%Ni 合金を乾燥雰囲気および水蒸気雰囲気中、1200°Cで酸化した結果から、水蒸気が外層スケールの成長速度に及ぼす影響はわずかであるが、内層スケールの成長速度を顕著に増加させることが明らかとなった。また、水蒸気雰囲気中で形成した内層スケールは緻密な FeO であるが、乾燥雰囲気中で形成した内層スケール中には多数のボイドが形成しており、FeO の割合は小さかった。

Fe-低 Cr 合金、Fe-低 Si 合金あるいは Fe-低 Al 合金を酸化した場合、内部酸化物が形成する程溶質濃度が低い場合でも、乾燥雰囲気中では通常、内層スケールは形成しない。一方、Fe-Ni 合金においては、乾燥雰囲気中でも内層スケールが形成した。これは、雰囲気中の水蒸気の存在は内層スケールの形成のための必要条件ではないということを示している。FeO は NiO よりも熱力学的に安定な酸化物であるため、Ni は FeO スケール下部では酸化されない。また、Fe-Ni 合金中の Ni の拡散速度は Fe の拡散速度と比較して非常に遅いため²³⁾、Fig. 2.10(a)に示すモデル図のように、FeO の形成に伴って Fe が消費されると、合金の表面領域では Ni が濃化する。FeO スケール中では Fe イオンの外方拡散により、空孔が逆拡散して流れ込むため、内層スケールの合金側は多孔質となる。その結果、ボイド中の酸素分圧は増加すると共に、Ni が濃化した合金表面領域において Fe が内部酸化することとなる。乾燥雰囲気中においては、酸化スケールの成長に伴って Fe が連続的に消費されるが、内層スケール側へと内方に供給される酸素はほぼ無いと考えられることから、内層スケールは多孔質のままとなる。一方、水蒸気雰囲気中では、内方へと供給される水蒸気が、内層スケール内のボイド中で新たに FeO を形成するため、内層スケールは緻密になると共に厚くなったと考えられる。

前述のように、Fujii ら^{1,2)}により提案された解離機構によると、酸化スケール表面に生成する H₂ は酸化スケール中を内方へ拡散し、反応(2.1)に従ってポイド表面において外側の FeO を還元する。



FeO の還元により生成する H₂O は、酸化スケール中を横切る酸素分圧勾配に従って内方へ拡散し、内層スケールを形成する。福本ら²⁴⁾は、酸素・水素センサーを用い、ジルカロイを Ar-H₂O 雰囲気中で酸化した場合に、H₂ が生成することを確認しており、これは高温においては H₂O が酸化剤となり、金属を酸化することが可能であるということを示唆している。

Fig. 2.11 は、Fe-10 mass%Ni 合金について、1200°Cで乾燥雰囲気中 30 min 酸化後に、水蒸気雰囲気中で 30 min 酸化した場合(条件 A)、あるいは 1200°Cで水蒸気雰囲気中 30 min 酸化後に、乾燥雰囲気中で 30 min 酸化した場合(条件 B)の酸化量の時間変化を示している。いずれも酸化前には N₂ 雰囲気中、1200°Cまで 5 min で加熱し、酸化後には N₂ 雰囲気中で室温まで急冷した。条件 A の場合、水蒸気雰囲気に切り替えてから数分後に酸化速度が増加することが分かる。一方、条件 B の場合、乾燥雰囲気に切り替えた直後から酸化速度が減少している。条件 A の場合における酸化スケール断面組織を Fig. 2.12 に示す。内層スケールは、乾燥雰囲気中で 60 min 酸化した場合(Figs. 2.3, 2.4(d))よりも厚いが、水蒸気雰囲気中で 60 min 酸化した場合(Figs. 2.5, 2.6(d))よりも薄いことが分かる。内層スケールは緻密であり、外層スケール／内層スケール界面近傍には大きなギャップが形成しており、ギャップ表面に沿って金属相の形成が確認される。条件 B の場合におけるスケール断面組織を Fig. 2.13 に示す。内層スケール厚は、水蒸気雰囲気中で 60 min 酸化した場合(Figs. 2.5, 2.6(d))と同程度である。しかし、内層スケールは多孔質である。この結果は、水蒸気が酸素の内方拡散を促進し、内層スケールを緻

密にして、成長速度を増加させることを示唆している。これは、水蒸気による酸素の内方への移動を説明する、Fujii ら^{7,8)}の解離機構を支持する結果である。しかしながら、解離機構では、外側の FeO 層の解離により生成した酸素が内方へ水蒸気として供給されることから、内層スケール中で新たな酸化物を形成しても、それは酸化量には寄与しない。したがって、解離機構だけでは水蒸気雰囲気中で酸化量が増加した結果を説明することはできない。

Fig. 2.10(b)は、本研究にて提案する、水蒸気雰囲気における酸化モデルを示す。Fig. 2.5 に示したように、ギャップ中における内層スケール表面には金属 Fe が存在する(界面(I))。これは、反応(2.1)によって FeO が還元され、H₂O が生成したことを示唆している。還元によって生成した Fe は Fe²⁺に酸化され、外層スケール中を表面に拡散し(J_{Fe}③)、表面で雰囲気中の酸素と反応して新たな酸化物を形成する。これは、全体の酸化量に寄与することとなる。反応(2.1)によって生成する H₂O は、ギャップや内層スケールのボイド中を移動し、母材から供給される Fe²⁺(J_{Fe}④, ⑤)と界面(II)や内層スケール内のボイド中で反応し、ギャップやボイド内に新たな酸化物を形成し、内層スケールとの多層構造が形成する。しかし、上述のように、酸素(J_{O₂}⑥, ⑦)は反応(2.1)による外側の FeO の解離によって生成した H₂O として供給されるため、全体の酸化量には寄与しない。したがって、Fe²⁺の外方拡散(J_{Fe}③)が水蒸気雰囲気における酸化速度の増加に寄与するものと考えられる。すなわち、外層スケール中で生じる解離が酸化速度の増加の主たる要因となる。

水蒸気雰囲気中で 30 min 間の酸化中に、内層スケール内のボイド中で FeO が新たに形成することで消費された過剰酸素量(J_{O₂}⑥)を、乾燥雰囲気中および水蒸気雰囲気中それぞれの場合で、内層スケール中に形成した FeO 量の比較により求めると、約 14.0 mg/cm²となった。ギャップ中

での FeO の形成に消費された酸素量 ($J_{O_2⑦}$) は、ギャップ中の FeO の厚さから見積もることができ、約 6.3 mg/cm^2 となった。反応 (2.1) の FeO の解離によって生成した全酸素量は、 $J_{O_2⑥}$ と $J_{O_2⑦}$ の和に相当することから、約 20.3 mg/cm^2 となる。この酸素量は反応 (2.1) によって H_2O として供給されることから、これは外層スケールにおいて還元された FeO から放出された酸素量に等しいはずである。ギャップ領域より、還元された FeO 量に占める全酸素量を求めると、 12.7 mg/cm^2 となり、 $J_{O_2⑥}$ と $J_{O_2⑦}$ の和より少ない。この違いは、ギャップの形態が不均一であることや、断面観察用の試料加工時にギャップを維持しにくいこと等から、ギャップの厚さを正確に評価することが困難であったことから、外層スケール中のギャップ厚さを過小評価したために生じたと考えられる。

乾燥雰囲気中および水蒸気雰囲気中で形成した酸化スケール中に合金から供給された Fe の全流束 $J_{Fe①}$ と $J_{Fe②+④+⑤}$ が、ボイドやギャップの形成にかかわらず等しいものと仮定すると、上述したように、過剰な Fe の供給 $J_{Fe③}$ が酸化量に寄与し、雰囲気中の水蒸気の有無による酸化量の差を生じさせることとなる。この過剰な Fe の供給により形成した酸化物による酸化量は、解離によって還元された FeO における全酸素量、すなわち $J_{O_2⑥}$ と $J_{O_2⑦}$ の和に等しい。乾燥雰囲気中および水蒸気雰囲気中における、30 min 酸化後の酸化量の差は約 20 mg/cm^2 であり (Fig. 2.2 参照)、FeO の解離によって得られた全酸素量 (20.3 mg/cm^2) とよく一致する。したがって、水蒸気含有雰囲気中においては外層スケール中の FeO の解離により、表面に Fe が過剰に供給されることとなり、酸化速度が増加したと考えられる。

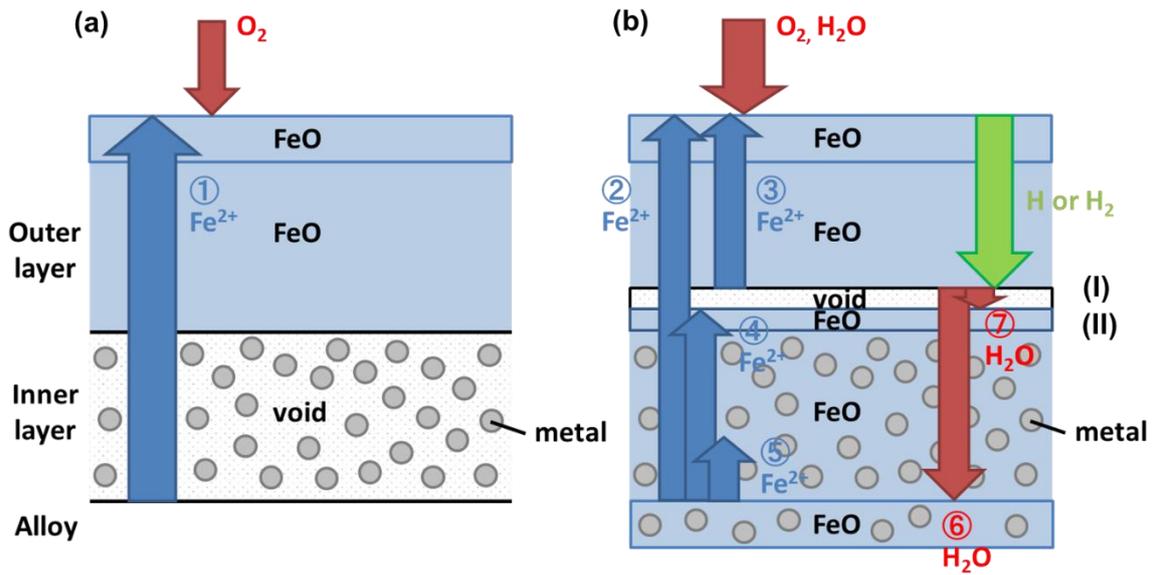


Fig. 2.10 Proposed model for oxidation of Fe-Ni alloy in (a) N₂-10%O₂ and (b) N₂-10%O₂-20%H₂O.

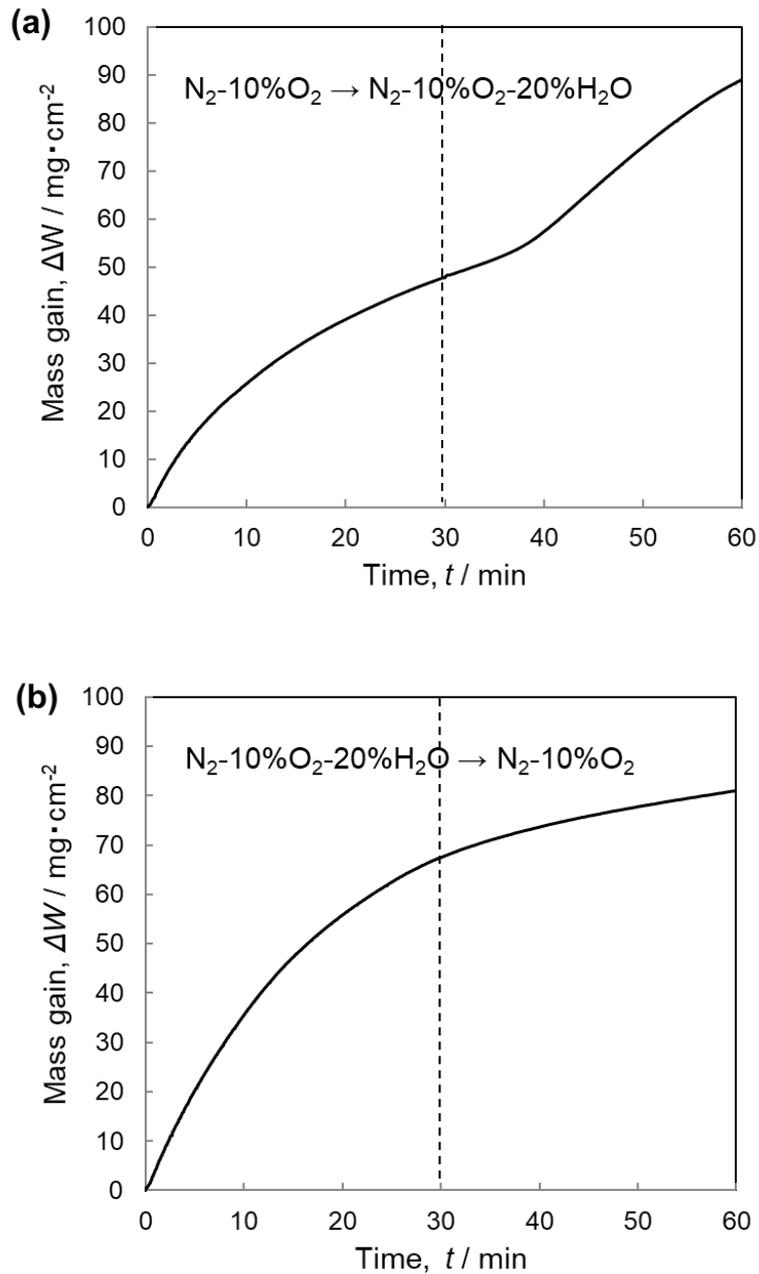


Fig. 2.11 Oxidation kinetics of Fe-10 mass%Ni alloys oxidized for (a) 30 min in $\text{N}_2\text{-}10\%\text{O}_2$ followed by 30 min in $\text{N}_2\text{-}10\%\text{O}_2\text{-}20\%\text{H}_2\text{O}$ (condition A) and (b) 30 min in $\text{N}_2\text{-}10\%\text{O}_2\text{-}20\%\text{H}_2\text{O}$ followed by 30 min in $\text{N}_2\text{-}10\%\text{O}_2$ (condition B).

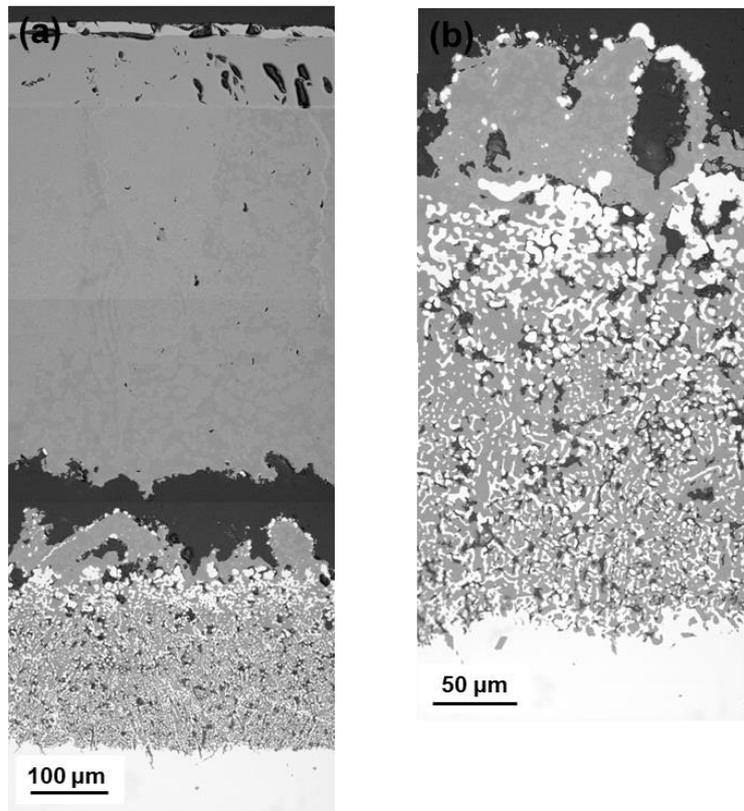


Fig. 2.12 (a) Cross-sectional microstructures and (b) high-magnification images of the inner layer formed on Fe-10 mass%Ni alloy oxidized at 1200°C for 30 min in N₂-10%O₂ and for 30 min in N₂-10%O₂-20%H₂O (condition A).

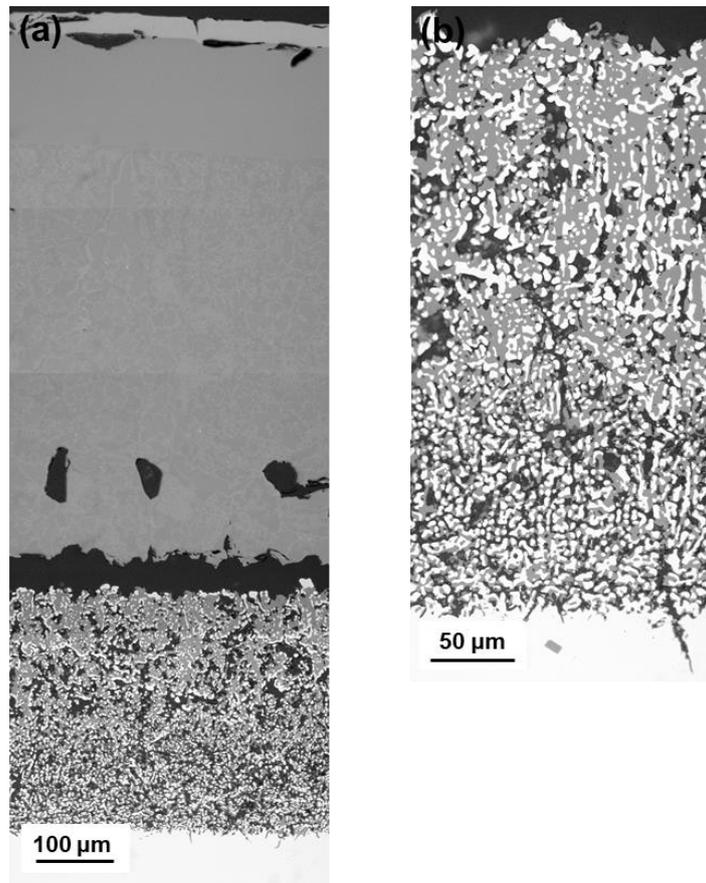


Fig. 2.13 (a) Cross-sectional microstructures and (b) high-magnification images of the inner layer formed on Fe-10 mass%Ni alloy oxidized at 1200°C for 30 min in N₂-10%O₂-20%H₂O and for 30 min in N₂-10%O₂ (condition B).

2.5 結論

本章においては、Fe-10 mass%Ni 合金の N₂-10%O₂ 雰囲気および N₂-10%O₂-20%H₂O 雰囲気中、1200°Cで 5~180 min の酸化挙動を調査し、雰囲気中の水蒸気が酸化スケール、特に内層スケールの組織や成長速度に及ぼす影響を調査すると共に、解離機構の検証を行った。得られた

結果は、以下のようにまとめられる。

- (1) 外層スケールの成長速度は、 $\text{N}_2\text{-}10\%\text{O}_2$ 雰囲気と $\text{N}_2\text{-}10\%\text{O}_2\text{-}20\%\text{H}_2\text{O}$ 雰囲気で変わらなかった。
- (2) 内層スケールの成長速度は、 $\text{N}_2\text{-}10\%\text{O}_2$ 雰囲気よりも $\text{N}_2\text{-}10\%\text{O}_2\text{-}20\%\text{H}_2\text{O}$ 雰囲気で速くなることが明らかとなった。また、 $\text{N}_2\text{-}10\%\text{O}_2$ 雰囲気で形成した内層スケール中には多数のボイドが形成したが、 $\text{N}_2\text{-}10\%\text{O}_2\text{-}20\%\text{H}_2\text{O}$ 雰囲気では比較的緻密な内層スケールが形成した。
- (3) Fujii らが提案した解離機構を、マスバランスの観点から定量的に検証し、水蒸気による酸素の内方供給を確認すると共に、水蒸気が内層スケールの成長や緻密化に影響することを示した。また、外層スケール中の FeO の解離が、 Fe の過剰供給源となり、水蒸気中で酸化速度が増加するモデルを提案した。

参考文献

- 1) C. T. Fujii and R. A. Meussner: *Journal of The Electrochemical Society*, **110** (1963), 1195-1204.
- 2) C. T. Fujii and R. A. Meussner: *Journal of The Electrochemical Society*, **111** (1964), 1215-1221.
- 3) Y. Ikeda and K. Nii: *Corrosion Engineering*, **31** (1982), 156-163.
- 4) 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), 863-870.
- 5) 林重成, 福本倫久, 前田滋, 成田敏夫: 材料と環境, **51** (2002), 115-122.
- 6) 上田光敏, 丸山俊夫: 材料と環境, **54** (2005), 175-182.
- 7) 村田純教, 長井健介, 仲井正昭, 國枝知徳, 森永正彦: 日本金属学会誌, **71** (2007), 68-75.
- 8) E. Essuman, G. H. Meier, J. Zurek, M. Hansel and W. J. Quadackers: *Oxidation of Metals*, **69** (2008), 143-162.
- 9) M. H. B. Ani, T. Kodama, M. Ueda, K. Kawamura and T. Maruyama, *Materials Transactions*, **50** (2009), 2656-2663.
- 10) M. Ueda, Y. Inoue, H. Ochiai, M. Takeyama and T. Maruyama: *Oxidation of Metals*, **79** (2013), 485-494.
- 11) M. Fukumoto, H. Sonobe and H. Kaneko: *Oxidation of Metals*, **87** (2017), 405-416.
- 12) R. Prescott and M. J. Graham: *Oxidation of Metals*, **38** (1992), 73-87.
- 13) S. Hayashi and T. Narita: *Oxidation of Metals*, **56** (2001), 251-270.
- 14) S. Hayashi and T. Narita: *Oxidation of Metals*, **58** (2002), 319-330.

- 15) 林重成, 成田敏夫: 日本金属学会誌, **63** (1999), 1311-1316.
- 16) 草開清志, 杉原俊英, 大岡耕之: 鉄と鋼, **77** (1991), 123-130.
- 17) M. Fukumoto, S. Maeda, S. Hayashi and T. Narita: *Oxidation of Metals*, **55** (2001), 401-422.
- 18) 福本倫久, 前田滋, 林重成, 成田敏夫: 日本金属学会誌, **65** (2001), 115-121.
- 19) 福本倫久, 前田滋, 林重成, 成田敏夫: 鉄と鋼, **86** (2000), 526-533.
- 20) G. G. Brown and K. G. Wold: *Journal of the Iron and Steel Institute*, **11** (1969), 1457-1461.
- 21) 福本倫久, 林重成, 前田滋, 成田敏夫: 日本金属学会誌, **66** (2002), 513-520.
- 22) 草開清志, 杉原俊英, 大岡耕之: 鉄と鋼, **74** (1988), 871-878.
- 23) B. Million, J. Ruzickova, J. Velisek and J. Vrestal: *Materials Science and Engineering*, **50** (1981), 43-52.
- 24) 福本倫久, 櫻庭拓也, 原基, 金児紘征: 日本金属学会誌, **79** (2015), 362-371.

第 3 章 Fe-Ni 合金上に形成する酸化スケール 組織の時間変化

3.1 緒言

前章においては、水蒸気含有雰囲気中で Fe-Ni 合金を高温酸化した際に形成する酸化スケール組織やその成長機構に関する検討を行い、これまでに提案された解離機構のモデルの検証を行うと共に、水蒸気中で酸化速度が速くなる要因を提案した。一方、本研究の最終目的である酸化スケールの剥離性等の特性向上のために特に重要となるのが、内層スケールの組織である。内層スケールは、FeO および金属相により構成されるが、この複合組織が酸化スケールの剥離を阻害する要因と考えられている。Fukagawa ら¹⁾は、Ni 含有鋼の酸化では、複雑で凹凸のある酸化スケール／鋼界面が形成することを認め、その形成モデルを提案している。Ni 含有鋼が酸化する際に形成する外層スケールは、Fe の外方拡散により成長するが、酸素の内方拡散により形成する内層スケール下部の合金表面では、Fe が Ni よりも安定な酸化物を形成するために、Fe が内部酸化して FeO が形成し、その周囲には Ni が濃化する。酸化スケールの形成・成長による Fe の消費によっても、Ni は酸化スケール／鋼界面近傍において濃化するが、酸化時間の経過に伴って、Ni 濃化領域は内層スケール中に取り込まれ、不均一な界面の凹凸が形成する。深川ら²⁾は、Si 含有鋼上の酸化スケール形成に及ぼす Ni の影響を調査し、Ni 濃度が高くなる程、FeO-Fe₂SiO₄ 共晶化合物と母材との界面の凹凸が大きくなると報告している。これらの研究においては、内層スケール／鋼界面の凹凸の形成機構が検討され、凹凸構造を持つ界面の形成がスケールの剥離性を低下させると考えられているが、酸化スケールの剥離性により強く影響すると考えられる内

層スケール組織の時間変化については言及がされていない。

そこで本章においては、Fe-Ni 合金上に形成する内層スケール組織の時間変化について調査を行った。特に、内層スケール中の金属相の組織変化に着目し、金属相が粗大化する機構について考察を行った。

3.2 実験方法

本章においては、各酸化時間での金属相の変化をより明確に評価するため、内層スケール中で形成する金属相の割合が少ない、Fe-5 mass%Ni 合金を供試材として用いた。合金インゴットは、電解鉄 (99.95 mass%) および電解 Ni (99.99 mass%) を出発原料とし、アーク溶解により作製した。30 × 30 × 3 mm の板に加工し、SiC ペーパーで表面を#800 まで研磨して用いた。

酸化実験は、前章で用いたものと同様の赤外線加熱炉により行った。試料を N₂ 雰囲気中、1200°C まで 5 min で加熱した後、N₂-10%O₂-20%H₂O 雰囲気中、1200°C で 1, 5, 15, 30, 60 min 酸化して酸化スケールを形成し、N₂ 雰囲気中で室温まで急冷した。ガスの流量は、3 L/min に調整した。

酸化量を熱重量分析により連続的に測定し、酸化動力学を取得した。酸化後の試料については、光学顕微鏡 (ニコン製) により断面組織を観察すると共に、酸化スケール厚を測定した。また、酸化スケール中の Fe, Ni, O の濃度分布を、EPMA (日本電子製) を用いて分析した。また、自製の画像解析ソフトにより、色調から内層スケール中の金属相を識別し、それを独立した粒子として扱い、内層スケールを厚さ方向に 15 μm 毎に分割した領域中の金属相の数密度、平均サイズ、面積割合をそれぞれ評価した。

3.3 実験結果

3.3.1 酸化動力学

Fe-5 mass%Ni 合金を N_2 -10% O_2 -20% H_2O 雰囲気中、1200°C で 60 min 酸化した際の酸化動力学を Fig. 3.1 に示す。酸化は比較的直線的に進行していることが分かる。

Ni 含有鋼の高温酸化については種々の Ni 濃度、酸化温度、酸化雰囲気に対して研究がなされているが³⁻¹⁷⁾、その多くは 1000°C 以下の実験であり、酸化動力学は放物線則に従う結果が報告されている。1200°C で酸化を行った本実験においては、酸化スケールの成長は著しく速いことから、酸化は酸化スケール中の拡散に加え、ガス境界層中のガス拡散にも影響を受けたと考えられる。

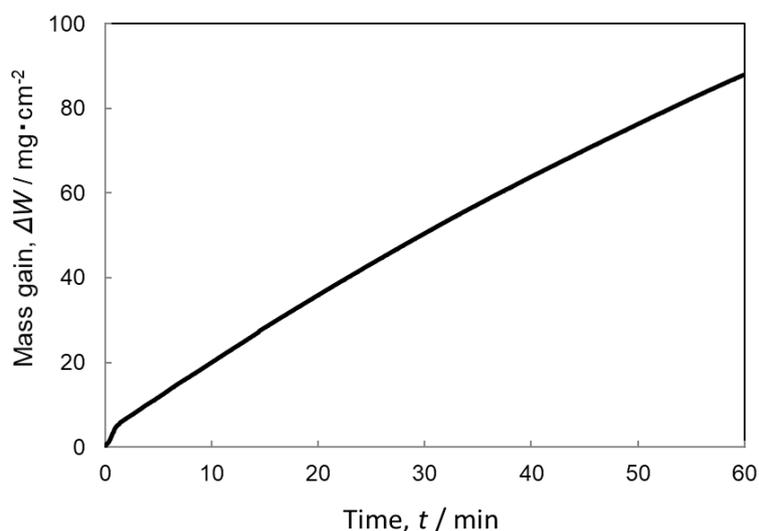


Fig. 3.1 Oxidation kinetics of Fe-5 mass%Ni alloy oxidized in N_2 -10% O_2 -20% H_2O at 1200°C for 60 min.

3.3.2 酸化スケールの断面組織

Fe-5 mass%Ni 合金を N_2 -10% O_2 -20% H_2O 雰囲気中、1200°Cで 1~60 min 酸化した際の、酸化スケール全体の断面組織を Fig. 3.2 に示す。いずれの時間でも、外層スケールおよび内層スケールの二層により構成される酸化スケールが形成していることが分かる。外層スケールは Fe 酸化物を主体とするスケールであり、表面側から Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $FeO+Fe_3O_4$ の多層構造をしている。外層スケール中には、横並びになった比較的大きなボイド（黒色）が観察される。この酸化スケール構造は、前章で述べた Fe-10 mass%Ni 合金と同じであった。また、外層スケールおよび内層スケールのいずれの厚さも、酸化時間の経過と共に、増加している。

Fe-5 mass%Ni 合金を N_2 -10% O_2 -20% H_2O 雰囲気中、1200°Cで 1~60 min 酸化した際の、内層スケール部を拡大した断面組織を Fig. 3.3 に示す。内層スケールは、FeO（灰色）と金属相（白色）により構成される。また、内層スケール中には様々なサイズや形態のボイド（黒色）が観察される。酸化スケール／鋼界面では、FeO が母材に針状に食い込んでおり、界面は凹凸を持つ構造となっている。

Fe-5 mass%Ni 合金を N_2 -10% O_2 -20% H_2O 雰囲気中、1200°Cで 1~60 min 酸化した際の断面組織から、外層スケール、内層スケール、酸化スケール全体それぞれの厚さを測定した結果を Fig. 3.4 に示す。酸化時間に対して、それぞれは直線的に成長していることが分かる。

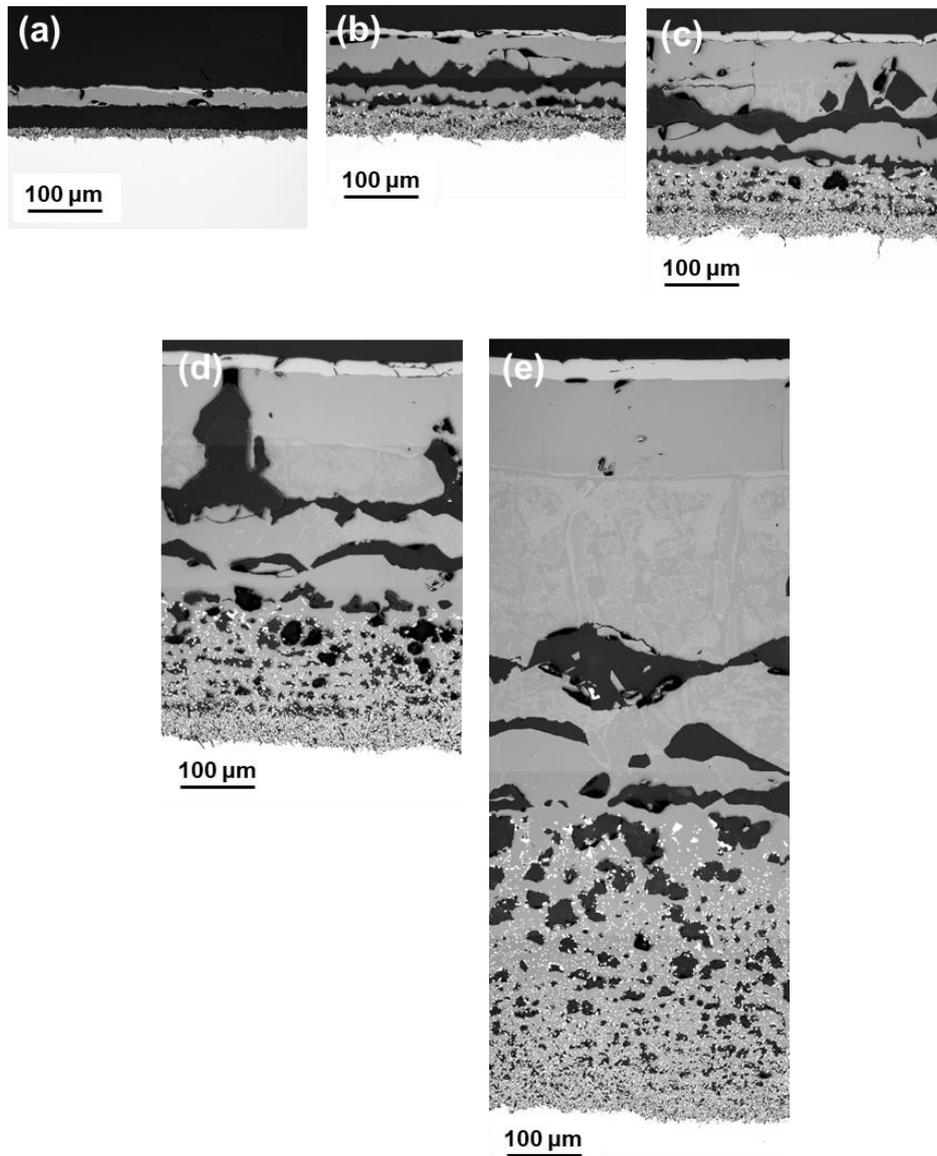


Fig. 3.2 Cross-sectional microstructures of the oxide scale formed on Fe-5 mass%Ni alloy oxidized in N_2 -10% O_2 -20% H_2O at 1200°C for (a) 1, (b) 5, (c) 15, (d) 30, and (e) 60 min.

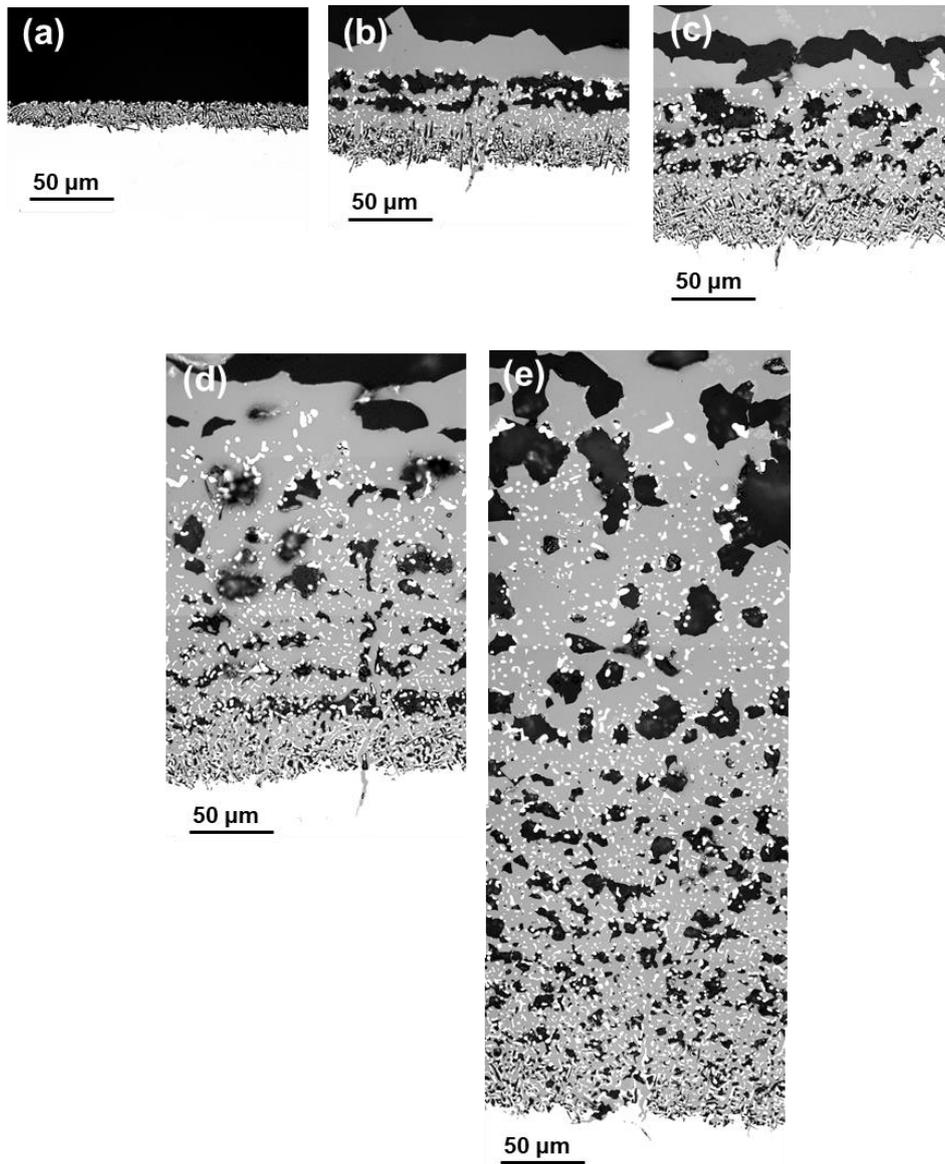


Fig. 3.3 High-magnification images of the inner layer formed on Fe-5 mass%Ni alloy oxidized in N_2 -10% O_2 -20% H_2O at 1200°C for (a) 1, (b) 5, (c) 15, (d) 30, and (e) 60 min.

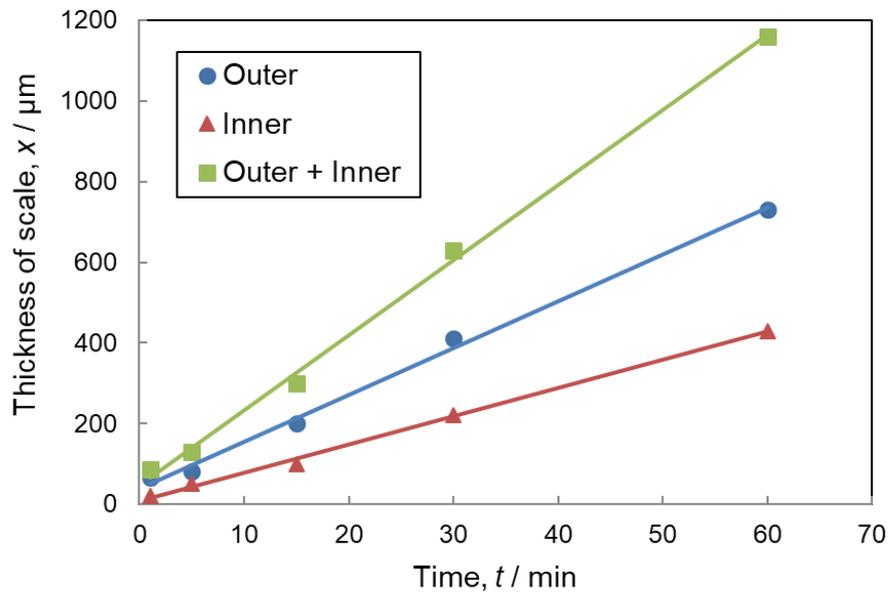


Fig. 3.4 Thickness of each oxide layer formed on Fe-5 mass%Ni alloys oxidized in N₂-10%O₂-20%H₂O at 1200°C.

3.3.3 酸化スケール中のボイドおよび金属相の変化

Fig. 3.3 に示したように、内層スケール中に形成した多数のボイドのサイズは、内層スケール／鋼界面から外層スケール／内層スケール界面に向かって大きくなることが分かる。また、内層スケール／鋼界面近傍に形成したボイドは針状であり、針状の金属相に沿って形成している。金属相の形状は内層スケール／鋼界面から外層スケール／内層スケール界面からに向かって、針状あるいは板状から球状へと変化する。Fe-5 mass%Ni 合金を N₂-10%O₂-20%H₂O 雰囲気中、1200°Cで 1~60 min 酸化した際の、内層スケール中の金属相について、(a)数密度, (b)平均サイズ, (c)面積割合と、外層スケール／内層スケール界面からの距離との関係を Fig. 3.5 に示す。金属相の数密度は外層スケール／内層スケール界面から内層スケール／鋼界面に向かって増加し、酸化時間の経過と共に減少している

(Fig. 3.5(a))。一方、金属相のサイズは、外層スケール／内層スケール近傍で急激に減少した後、内層スケール／鋼界面に向かって徐々に減少している (Fig. 3.5(b))。また、外層スケール／内層スケール界面から等しい距離にある金属相のサイズは、酸化時間の経過と共に増加している。金属相の面積割合は、外層スケール／内層スケール界面から内層スケール／鋼界面に向かって徐々に増加し、内層スケール／鋼界面近傍で急激に増加している (Fig. 3.5(c))。後述するように、内層スケール中で金属相と FeO が平衡していると仮定すると、金属相の面積割合は内層スケール中の $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe})$ 比と酸素分圧により決まる。また、金属相中の Ni 濃度は内層スケールを横切る酸素分圧に依存するため、内層スケール中の深さによって変化する。したがって、酸化時間の異なる試料上に形成した内層スケール中で、酸素分圧が等しい位置に形成した金属相を比較するため、Fig. 3.5 における横軸の外層スケール／内層スケール界面からの距離を、内層スケール全厚に対して規格化して再整理した図を Fig. 3.6 に示す。Fig. 3.6 から、酸化時間の経過と共に、金属相のサイズは外層スケール／内層スケール界面近傍で顕著に増加すると共に、数密度は減少することが分かる。これは、酸化時間の経過と共に金属相の粗大化が起きていることを意味する。

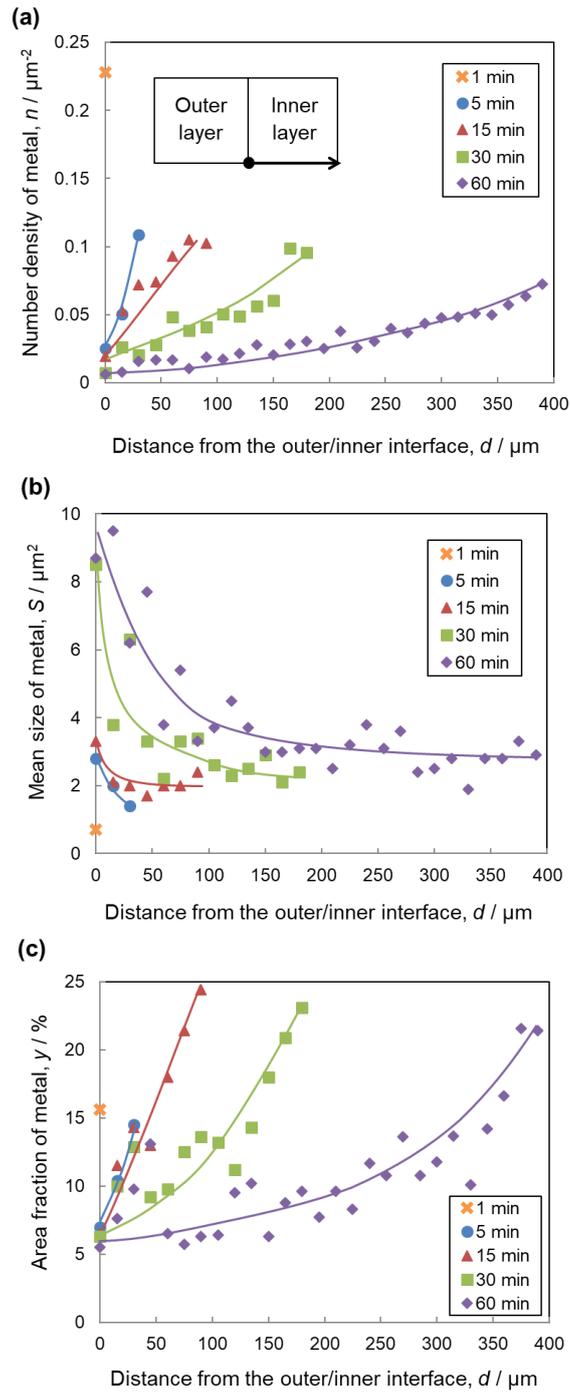


Fig. 3.5 Plots of (a) number density, (b) mean size, and (c) area fraction of metal phase in the inner layer formed on Fe-5 mass%Ni alloys oxidized in $N_2-10\%O_2-20\%H_2O$ at 1200°C with distance from the interface between outer/inner layers.

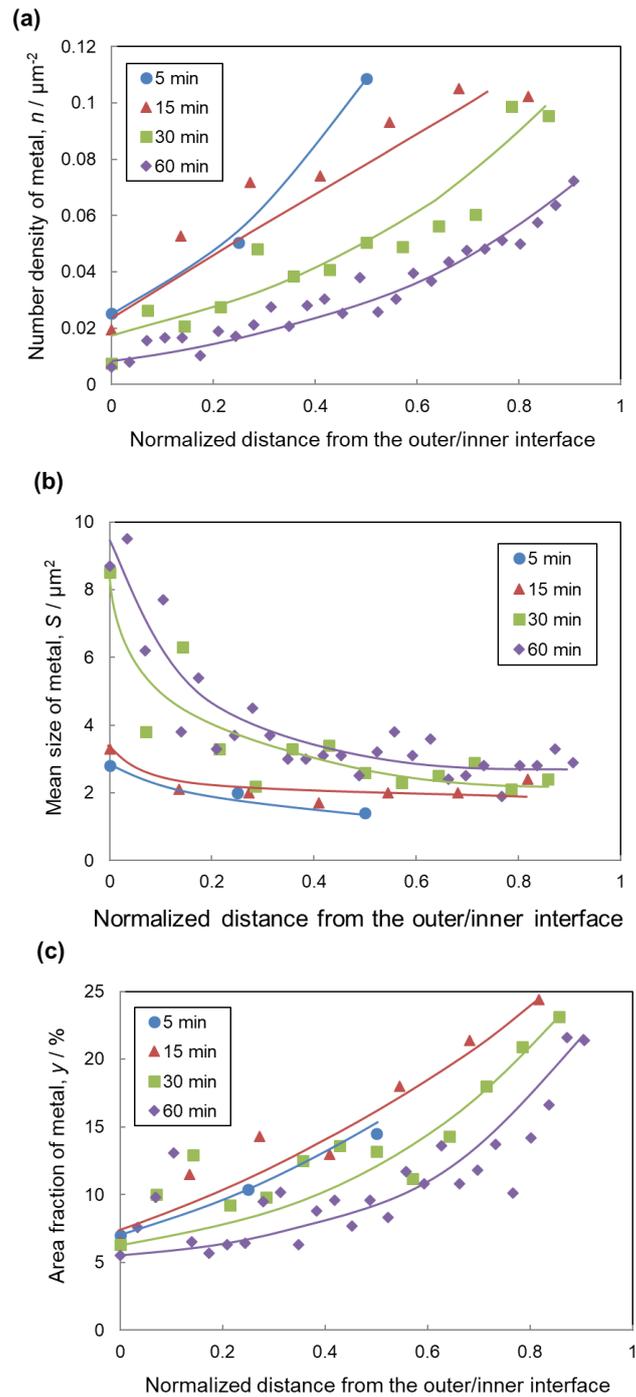


Fig. 3.6 Plots of (a) number density, (b) mean size, and (c) area fraction of metal phase in the inner layer formed on Fe-5 mass%Ni alloys oxidized in $N_2-10\%O_2-20\%H_2O$ at 1200°C with normalized distance from the interface between outer/inner layers.

3.3.4 酸化スケール中の各元素の濃度分布

Fe-5 mass%Ni 合金を N₂-10%O₂-20%H₂O 雰囲気中、1200°Cで(a)30 min および(b)60 min 酸化して形成した酸化スケール中の、各元素の濃度分布をそれぞれ Fig. 3.7 および Fig. 3.8 に示す。外層スケール中の Ni 濃度は非常に低い。また、金属相のサイズは小さく、金属相中の Ni 濃度を正確に測定するのは困難であるが、内層スケール中で認められた測定値が、金属相中の Ni 濃度を示しているとすれば、内層スケール／鋼界面近傍における内層スケール中の Ni 濃度は母材の Ni 濃度に近い値であり、それは外層スケール／内層スケール界面に向かって増加する傾向が確認される。このような Ni 濃度分布の傾向は、福本ら³⁾の Fe- 5 mass%Ni 合金を対象とした研究においても報告されている。本実験において、30 min 酸化後の試料では、外層スケール／内層スケール界面近傍での Ni 濃度は約 50 mass%、60 min 酸化後の試料では約 60 mass%であった。

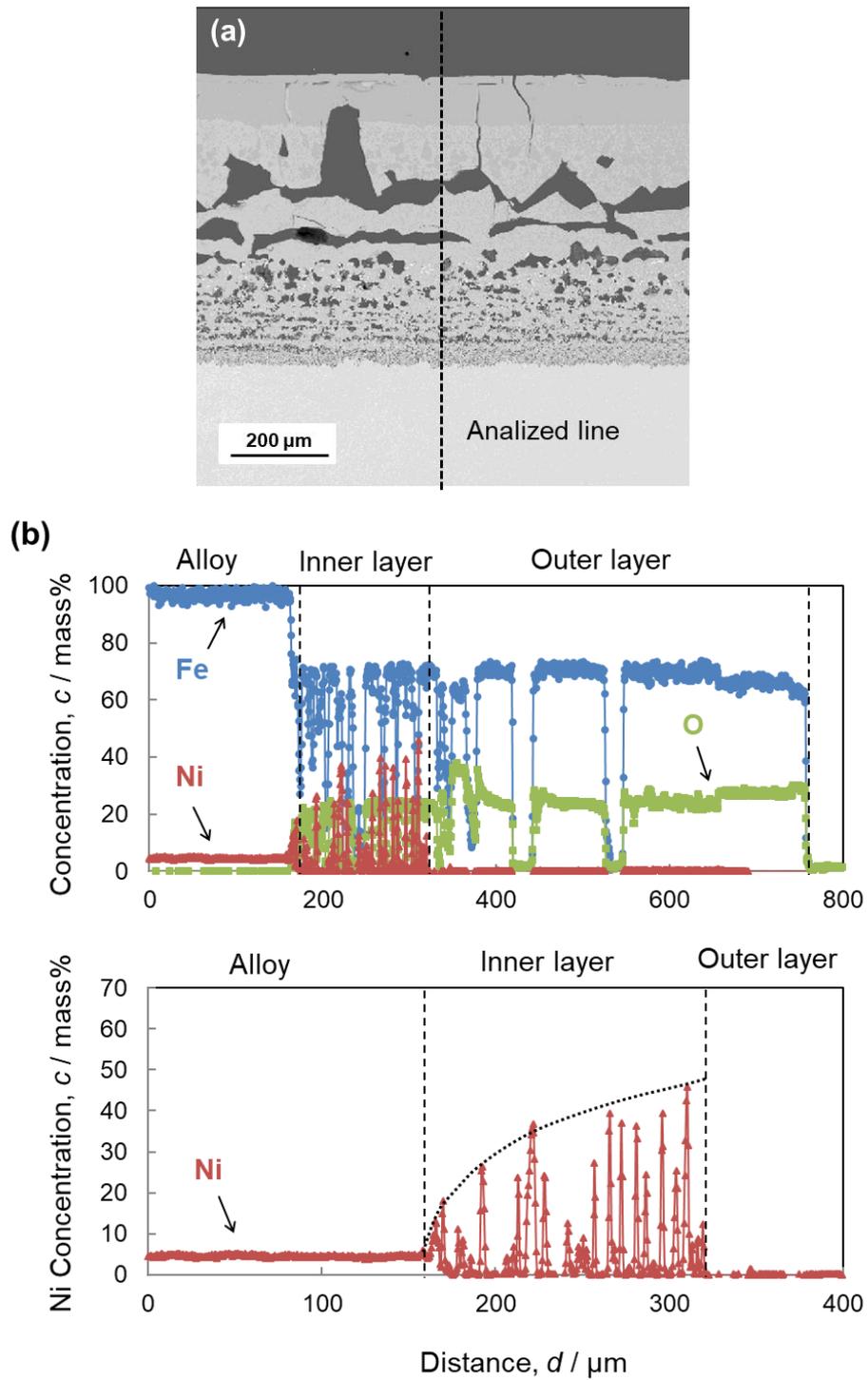


Fig. 3.7 (a) BEI cross-sectional microstructure and (b) concentration profiles of Fe, Ni, and O in the oxide scale formed on Fe-5 mass%Ni alloy oxidized in N_2 -10% O_2 -20% H_2O at 1200°C for 30 min.

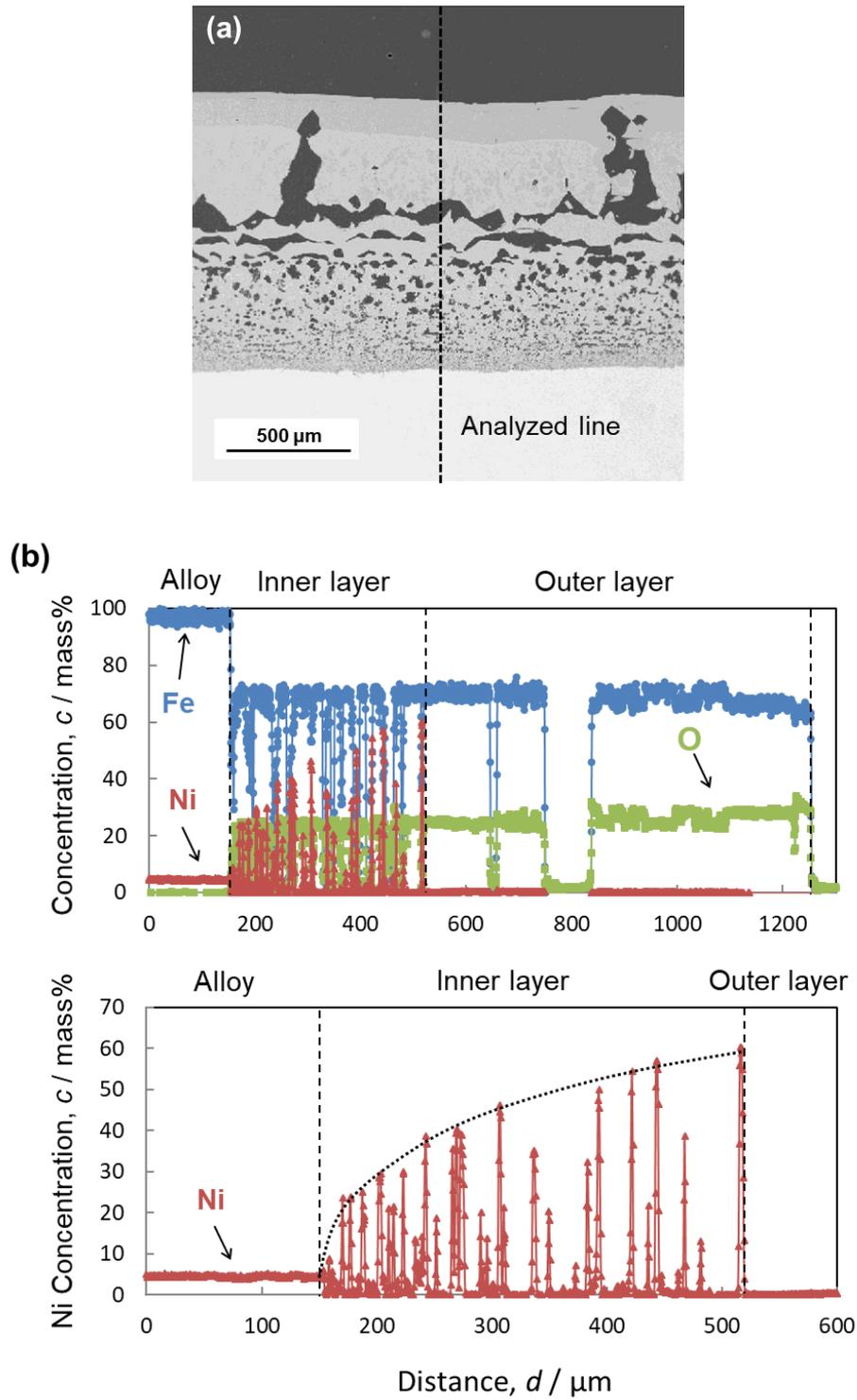


Fig. 3.8 (a) BEI cross-sectional microstructure and (b) concentration profiles of Fe, Ni, and O in the oxide scale formed on Fe-5 mass%Ni alloy oxidized in N_2 -10% O_2 -20% H_2O at 1200°C for 60 min.

3.4 考察

3.4.1 酸化スケール中のボイドの変化

Fe-5 mass%Ni 合金を 1 min 酸化した場合、多層構造のスケールの形成が確認された (Fig. 3.2(a))。この短時間で形成した外層スケールおよび内層スケール中には、大きなボイドあるいはキャビティが観察された。Ueda ら¹⁸⁻²²⁾は、酸素分圧勾配下でのイオンの拡散に伴って逆拡散するボイドの形成速度を定量的に見積もり、成長する酸化スケール中のボイドの形成挙動について評価している。彼らの報告では、Fe-Cr 合金について、外層スケール／内層スケール界面においてボイドが形成しやすいことを示している。本実験の断面観察結果 (Fig. 3.2(a)) から、ボイドの核生成は外層スケール／内層スケール界面で起こり、その後それらが横方向に成長することで、互いに連結し、界面でのギャップが形成したことが分かる。同様の横並びのボイドは、内層スケール中にも観察される。これら内層スケール中に形成したボイドは、外層スケール中と比較して個数が多いが、サイズは小さい。また、ボイドのサイズは外層スケール／内層スケール界面で大きく、内層スケール／鋼界面に向かって減少する。さらに、ボイドのサイズは酸化時間の経過と共に増加した。内層スケールの内方への成長に伴い^{3,23,24)}、ボイドが酸化スケール／鋼界面近傍で核生成し、それらが酸化時間の経過と共に成長したと考えられる。

3.4.2 内層スケール中の金属相の粗大化

Fig. 3.5(b)に示したように、酸化時間の経過に伴う金属相のサイズは内層スケール／鋼界面近傍では非常に小さいが、外層スケール／内層スケール界面に向かって顕著に大きくなる。内層スケールは内方に成長するため、内層スケール／鋼界面は内層スケール成長の先端であり、金属相は酸化スケール／鋼界面で形成する。その後、酸化時間の経過と共に、内層スケール中に取り込まれた金属相のサイズは増加し、その個数は減少する。したがって金属相は、酸化中に粗大化していると言える。この金属相の粗大化については、以下の2つのモデルが考えられる。1つ目は、内層スケール中の酸素分圧勾配に従い、金属相の個数、サイズ、面積割合が変化した可能性である。酸化スケールの成長に伴って酸素分圧は変化するが、局所平衡に従うことにより、金属相の個数、サイズ、面積割合が変化し、金属相の分布が変化したと考えられる。2つ目に、金属相のOstwald成長による粗大化の可能性である。

FeO-Ni(Fe)の二相からなる内層スケール領域では、Fig. 3.9に示すFe-Ni-O三元系状態図²⁵⁾から、FeOと平衡する金属相(Fe(Ni))中のNi濃度は、酸素分圧の増加と共に増加する。そのため、Figs. 3.7, 3.8に示したように、内層スケールにおいて形成する金属相中のNi濃度は、外層スケール／内層スケール界面に向かって増加する。また、Figs. 3.7, 3.8より、合金表面にNiの濃化がほぼ観察されないことから、Niは合金内部へ逆拡散せず、Ni/(Ni+Fe)比が一定に保たれたと考え、Fig. 3.9に示した状態図より、内層スケールのFeO中の金属相の面積割合は、内層スケール／鋼界面から外層スケール／内層スケール界面に向かって、酸素分圧の増加に伴い減少することとなる。また、Fig. 3.6に示した規格化したプロットから、外層スケール／内層スケール界面からの規格化距離が等しい、す

なわち酸素分圧が等しい位置を比較すると、酸化時間の経過と共にサイズは増加し、数密度は減少している。これらの結果は、金属相のサイズ変化は Ostwald 成長による粗大化であることを強く示唆している。

合金中の析出物の粗大化に関する Ostwald 成長の関係式は、式(3.1)で表される^{26,27)}。

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = K \times t \quad (3.1)$$

ここで、 \bar{r} および \bar{r}_0 は、それぞれ時間 t ($t > 0$)および $t = 0$ における析出物の平均半径であり、 K は定数である。簡単のために、 $\bar{r} \gg \bar{r}_0$ であると仮定し、式(3.1)の両辺の対数を取ると、式(3.2)となる。

$$\ln(\bar{r}) = \frac{1}{3}\ln(t) + K' \quad (3.2)$$

ここで、 K' は定数である。本実験において得られた外層スケール／内層スケール界面近傍の金属相のサイズに着目すると、金属相の形態が球状であるという仮定の下、酸化時間の経過に伴う金属相の半径の変化を評価することができる。酸化時間の経過に伴う金属相の半径の変化を対数プロットした結果を Fig. 3.10 に示す。十分なデータ数を取るため、外層スケール／内層スケール界面からの位置 $x = 0, 15, 30 \mu\text{m}$ における結果のみを評価した。データにはばらつきがあるものの、外層スケール／内層スケール界面からの位置 $x = 0, 15, 30 \mu\text{m}$ におけるグラフの傾きは、それぞれ0.31, 0.30, 0.34 となり、式(3.2)で示される $1/3$ に極めて近い値を取る。これは、金属相が Ostwald 成長によって粗大化したことを示唆している。なお、Ostwald 成長に伴い粗大化している場合、内層スケール中の金属相の面積割合は一定であるはずであるのに対し、Fig. 3.6(c)に示したように、面積割合は内層スケール／鋼界面に向かって増加していた。これは、酸化スケールの成長に伴う酸素分圧勾配の変化により、相平衡で決まる金属相の割合が変化したためであると考えられる。この酸素分圧の影響を排除した場合の結果は、次章において検討する。

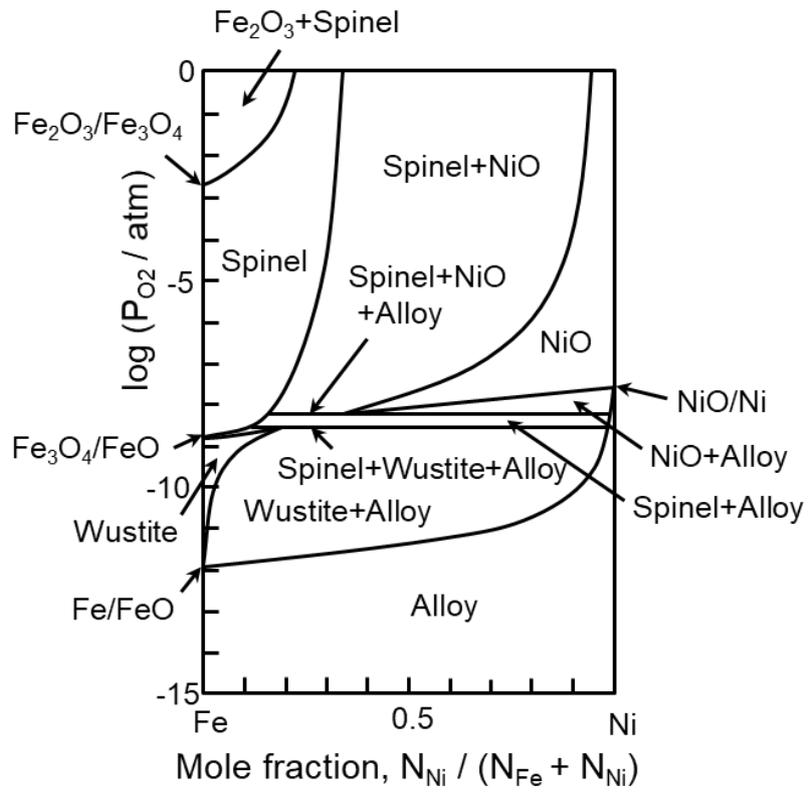


Fig. 3.9 The Fe-Ni-O ternary system at 1200°C²⁵).

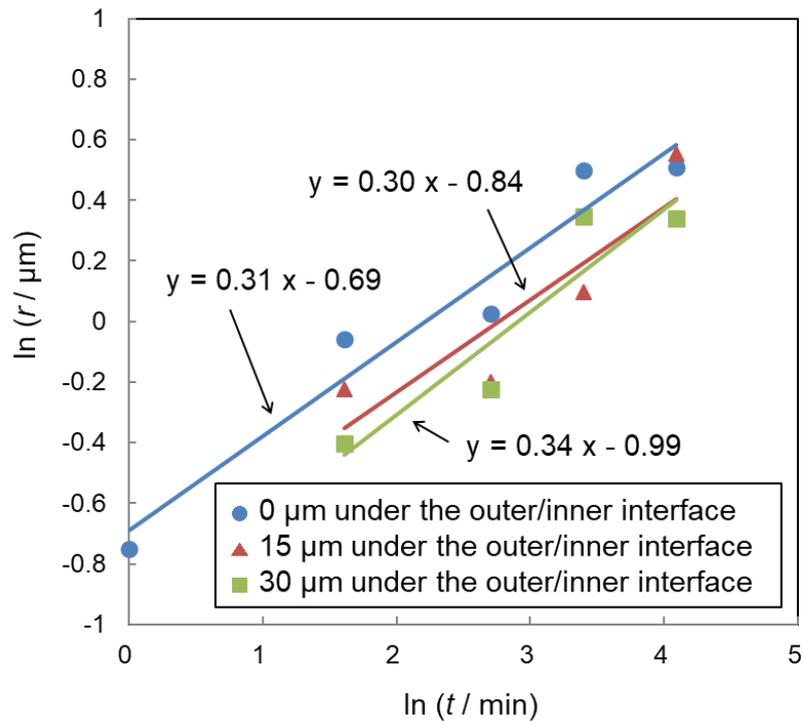


Fig. 3.10 Logarithmic plots of radius of metal phase in the inner layer formed on Fe-5 mass%Ni alloy oxidized in N₂-10%O₂-20%H₂O at 1200°C with oxidation time.

3.5 結論

本章においては、Fe-5 mass%Ni 合金の N₂-10%O₂-20%H₂O 雰囲気中、1200°Cで 1~60 min 酸化した際の、酸化スケール組織の時間変化について調査した。得られた結果は、以下のようにまとめられる。

- (1) いずれの酸化時間においても、外層スケールおよび内層スケールの二層から構成される酸化スケールが形成した。内層スケールにおいては、FeO、金属相、ボイドが観察された。
- (2) 酸化スケール中のボイドは、鋼材表面に対して平行に、互いに横並び

に形成していた。また、ボイドのサイズは、外層スケール／内層スケール界面から内層スケール／鋼界面に向かって減少した。

(3) 金属相中の Ni 濃度は、内層スケールを横切る酸素分圧勾配に対応し、内層スケール／鋼界面から外層スケール／内層スケール界面に向かって増加した。

(4) 酸化時間の経過と共に、金属相の個数および面積割合は減少したが、サイズは増加した。この金属相のサイズ変化は、Ostwald 成長による粗大化であることが明らかとなった。

参考文献

- 1) T. Fukagawa and H. Fujikawa: *Oxidation of Metals*, **52** (1999), 177-194.
- 2) 深川智機, 岡田光, 前原泰裕, 富士川尚男: 鉄と鋼, **82** (1996), 63-68.
- 3) 福本倫久, 林重成, 前田滋, 成田敏夫: 日本金属学会誌, **66** (2002), 513-520.
- 4) R. T. Foley, J. U. Druck and R. E. Fryxell: *Journal of The Electrochemical Society*, **102** (1955), 440-445.
- 5) I. A. Menzies and W. J. Tomlinson: *Journal of the Iron and Steel Institute*, **204** (1966), 1239-1252.
- 6) L. A. Morris and W. W. Smeltzer: *Acta Metallurgica*, **15** (1967), 1591-1596.
- 7) G. G. Brown and K. G. Wold: *Journal of the Iron and Steel Institute*, **207** (1969), 1457-1462.
- 8) T. J. Carter, G. L. Wulf and G. R. Wallwork: *Corrosion Science*, **9** (1969), 471-478.
- 9) A. D. Dalvi and W. W. Smeltzer: *Journal of The Electrochemical Society*, **118** (1971), 1978-1985.
- 10) 松野二三朗, 錦田俊一, 原田武男: 鉄と鋼, **67** (1981), 2029-2038.
- 11) 松野二三朗, 錦田俊一: 鉄と鋼, **68** (1982), 301-308.
- 12) 草開清志, 土岐浩之, 石黒隆義, 大岡耕之: 鉄と鋼, **74** (1988), 871-878.
- 13) S. Ando and H. Kimura: *Metallurgical and Materials Transactions A*, **22A** (1991), 2393-2399.

- 14) 加藤徹, 川本正幸, 渡部忠男: 鉄と鋼, **82** (1996), 564-568.
- 15) 草開清志, 桜谷賢, 佐治重興: 鉄と鋼, **84** (1998), 291-296.
- 16) X. Guo, K. Kusabiraki and S. Saji: *Oxidation of Metals*, **58** (2002), 589-605.
- 17) 井上正, 小林聡雄, 山内克久, 細谷佳弘: 鉄と鋼, **93** (2007), 409-415.
- 18) M. Ueda, K. Kawamura and T. Maruyama: *Materials Science Forum*, **522-523** (2006), 37-44.
- 19) T. Maruyama, K. Akiba, M. Ueda and K. Kawamura: *Materials Science Forum*, **595-598** (2008), 1039-1046.
- 20) T. Maruyama, M. Ueda and K. Kawamura: *Defect and Diffusion Forum*, **289-292** (2009), 1-13.
- 21) T. Maruyama and M. Ueda: *Journal of the Korean Ceramic Society*, **47** (2010), 8-18.
- 22) M. Ueda, K. Kawamura and T. Maruyama: *Materials Science Forum*, **696** (2011), 34-38.
- 23) 福本倫久, 前田滋, 林重成, 成田敏夫: 鉄と鋼, **86** (2000), 526-533.
- 24) M. Fukumoto, S. Maeda, S. Hayashi and T. Narita: *Oxidation of Metals*, **55** (2001), 401-422.
- 25) M. A. Rhamdhani, P. C. Hayes and E. Jak: *Metallurgical and Materials Transactions B*, **39** (2008), 690-701.
- 26) I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov: *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **19** (1961), 35-50.
- 27) C. Wagner: *Zeitschrift für Elektrochemie*, **65** (1961), 581-591.

第 4 章 Fe-Ni 合金上に形成する酸化スケール 組織の低酸素分圧下における時間変化

4.1 緒言

前章までに、Ni 含有鋼の高温酸化挙動に及ぼす Ni 濃度¹⁻⁸⁾、酸化温度^{4-7,9-18)}、酸化雰囲気^{1,6,8,12,13)}、酸化時間^{1-4,9-11,13-17)}の影響については、多くの研究がなされていること、一方、酸化に伴う酸化スケールの組織変化、特に内層スケール中の金属相のサイズや分布については着目されていないことを述べた。また、前章において、Fe-Ni 合金の N₂-10%O₂-20%H₂O 雰囲気中、1200℃にて形成する内層スケール中の金属相に着目し、その時間変化を調査した。その結果、酸化時間の経過に伴って、金属相の個数は減少すると共にサイズが増加することが明らかとなった。さらに、この変化が Ostwald 成長による粗大化であることを提案した。一方、前章においても述べたように、酸化スケールが成長する場合には、酸化スケール中の酸素分圧は酸化時間の経過と共に変化するため、平衡論に従えば、金属相の割合は変化し、これがそのサイズにも影響を与えたことは無視できない。したがって、Ostwald 成長による金属相の粗大化についての確証を得るためには、内層スケールの組織変化に対する酸素分圧変化の影響を排除する必要がある。

そこで本章においては、酸化雰囲気で形成した酸化スケールを低酸素分圧下にて熱処理し、酸化スケールを横切る酸素分圧勾配を低下させることにより、酸素分圧の影響をできるだけ排除した状態で酸化スケール組織の時間変化の調査を行うことにより、金属相の Ostwald 成長に関するさらなる検討を行った。

4.2 実験方法

本実験では、前章と同様に Fe-5 mass%Ni 合金を供試材として用いた。合金インゴットは、電解鉄 (99.95 mass%) および電解 Ni (99.99 mass%) を出発原料とし、アーク溶解により作製した。30 × 30 × 3 mm の板に加工し、SiC ペーパーで表面を #800 まで研磨して用いた。

酸化実験は、前章までに用いたものと同様の赤外線加熱炉により行った。試料を N₂ 雰囲気中、1200°C まで 5 min で加熱した後、N₂-10%O₂-20%H₂O 雰囲気中、1200°C で 5 min 酸化し、酸化スケールを形成した。その後、等温で保持したままで雰囲気を N₂ 雰囲気へと切り替え、1200°C で 1, 5, 15, 30, 60 min 等温保持した後、N₂ 雰囲気中で室温まで急冷した。なお、N₂ 雰囲気中での 1~60 min の加熱を“熱処理”として定義した。ガスの流量は、3 L/min に調整した。

酸化量を熱重量分析により連続的に測定し、酸化動力学を取得した。熱処理後の試料については、光学顕微鏡 (ニコン製) により断面組織を観察すると共に、酸化スケール厚を測定した。また、自製の画像解析ソフトにより、色調から内層スケール中の金属相を識別し、それを独立した粒子として扱い、内層スケールを厚さ方向に 10 μm 毎に分割した領域中の面積割合、平均サイズ、数密度をそれぞれ評価した。

4.3 実験結果

4.3.1 酸化動力学

Fe-5 mass%Ni 合金を N_2 -10% O_2 -20% H_2O 雰囲気中、1200°Cで 5 min 酸化した後、 N_2 雰囲気中、1200°Cで 60 min 熱処理した際の酸化動力学を Fig. 4.1 に示す。なおグラフでは、 N_2 雰囲気に切り替えた時間を 0 min として定義している。酸化量は、5 min の酸化時には時間に対してほぼ直線的に増加し、 N_2 雰囲気に切り替え後は約 30 mg/cm^2 でほぼ一定となった。5 min 後の酸化量は、前章での値の約 2 倍となっているが、この差が生じた理由は明確ではない。

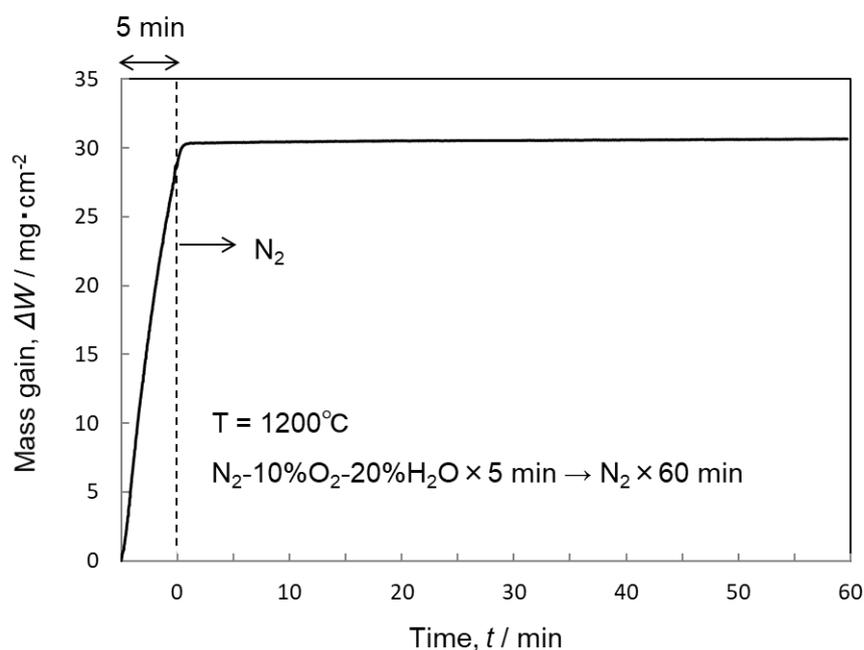


Fig. 4.1 Oxidation kinetics of Fe-5 mass%Ni alloy oxidized in N_2 -10% O_2 -20% H_2O at 1200°C for 5 min and subsequently held in N_2 at 1200°C for 60 min.

4.3.2 酸化スケールの断面組織

Fe-5 mass%Ni 合金を N₂-10%O₂-20%H₂O 雰囲気中、1200°Cで 5 min 酸化した後、N₂ 雰囲気中、1200°Cで各時間熱処理した際の酸化スケール全体の断面組織を Fig. 4.2 に、内層スケール部を拡大した断面組織を Fig. 4.3 に示す。Fig. 4.1 に示した酸化動力学から予測されるように、N₂ 雰囲気での熱処理時の酸化スケール厚はほぼ一定であり、熱処理時に酸化スケールの成長は起きていないことを示している。5 min の酸化直後(熱処理時間 0 min)には、前章と同様の外層スケールおよび内層スケールの二層により構成される酸化スケールが形成している。外層スケールは、約 40 μm の Fe₃O₄ および約 200 μm の FeO により構成されている。FeO 中には、冷却時に析出したと考えられる Fe₃O₄ が析出している。今回の酸化条件下では、最表面には Fe₂O₃ が形成していると考えられるが、厚さが薄く光学顕微鏡観察では確認できなかった。内層スケールは、多孔質な FeO (灰色) および金属相(白色)により構成されている。外層スケール/内層スケール界面においては、サイズの大きなボイド(黒色)が横並びに形成しており、それらのボイド表面においては比較的サイズの大きな金属相が観察される。内層スケール/鋼界面においては、FeO が母材に針状に食い込んでいる。いずれの熱処理時間においても、横並びのボイドが形成し、外層スケール/内層スケール界面において酸化スケールが剥離している。また、熱処理時間 1 min 以上では、5 min の酸化直後(熱処理時間 0 min)に外層スケール中に認められた Fe₃O₄ 層および Fe₃O₄ の析出物(FeO 層中)が消失しており、これは熱処理中に酸化スケール表面の酸素分圧が Fe₃O₄/FeO の平衡酸素分圧以下まで低下したことを示唆している。熱処理時間 1 min では、金属相が内層スケール中だけでなく、外層スケール中においても確認され、それは FeO の粒界に沿って析出している。この金属相の析出は、

熱処理時間 5 min 以上で顕著となった。また、5 min の酸化直後（熱処理時間 0 min）に Fe_3O_4 層が形成していた領域では、この金属相のサイズは小さく密集しており、 FeO 層においてはサイズが大きい。なお、外層スケール中に形成した金属相の熱処理時間の経過に伴うサイズや分布の変化は、明瞭には確認できなかった。一方、Fig. 4.3 に示したように、内層スケールの組織は熱処理時間の経過と共に変化している。熱処理時間の経過と共にボイドのサイズは大きくなっており、特に内層スケール／鋼界面においてそれは顕著である。金属相は熱処理時間の経過と共に、球状かつ大きく成長する傾向が確認される。特に、外層スケール／内層スケール界面の金属相のサイズは顕著に大きくなっており、熱処理時間 60 min では、それらは互いに連結して層状になっている。内層スケール中の金属相について、(a)面積割合、(b)平均サイズ、(c)数密度と熱処理時間との関係を Fig. 4.4 に示す。金属相の面積割合は、熱処理時間 15 min まで顕著に増加し、約 40% で一定となる。これは約 15 min で内層スケールが $\text{FeO}/\text{Fe}(\text{Ni})$ の平衡状態に到達したことを示唆している。一方、金属相のサイズおよび数密度は、熱処理時間の経過と共に、それぞれ増加および減少している。

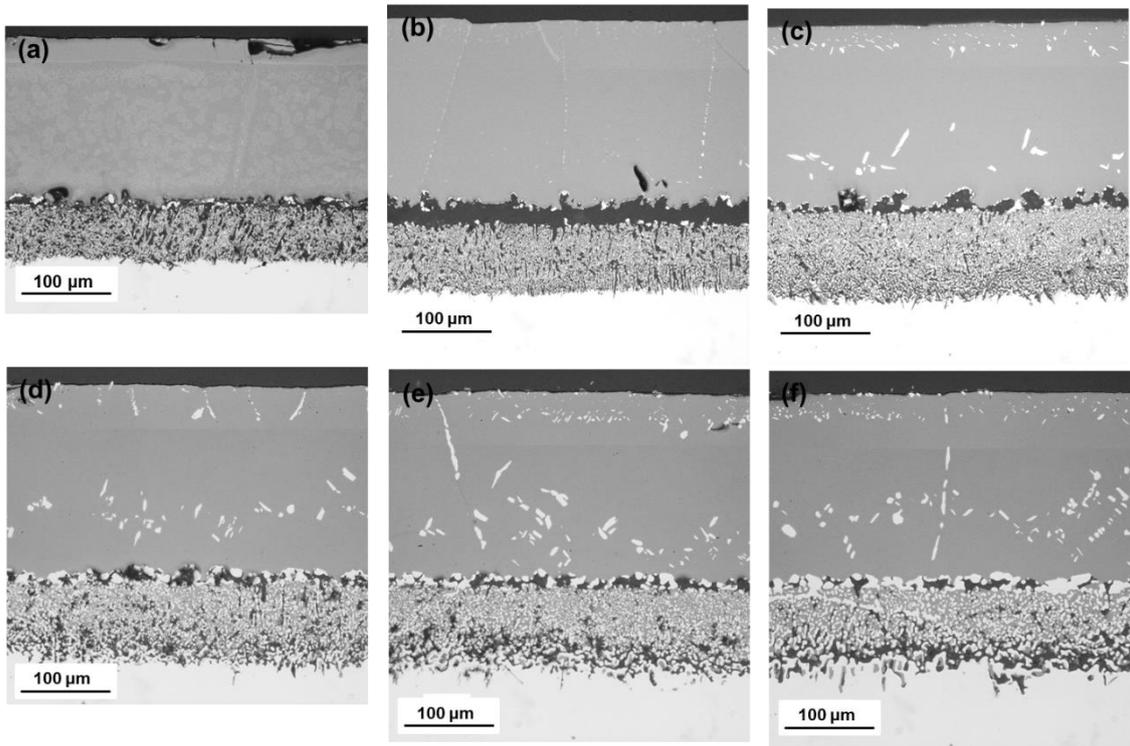


Fig. 4.2 Cross-sectional microstructures of the oxide scale formed on Fe-5 mass%Ni alloys oxidized in N_2 -10% O_2 -20% H_2O at 1200°C and subsequently held in N_2 for (a) 0, (b) 1, (c) 5, (d) 15, (e) 30, and (f) 60 min.

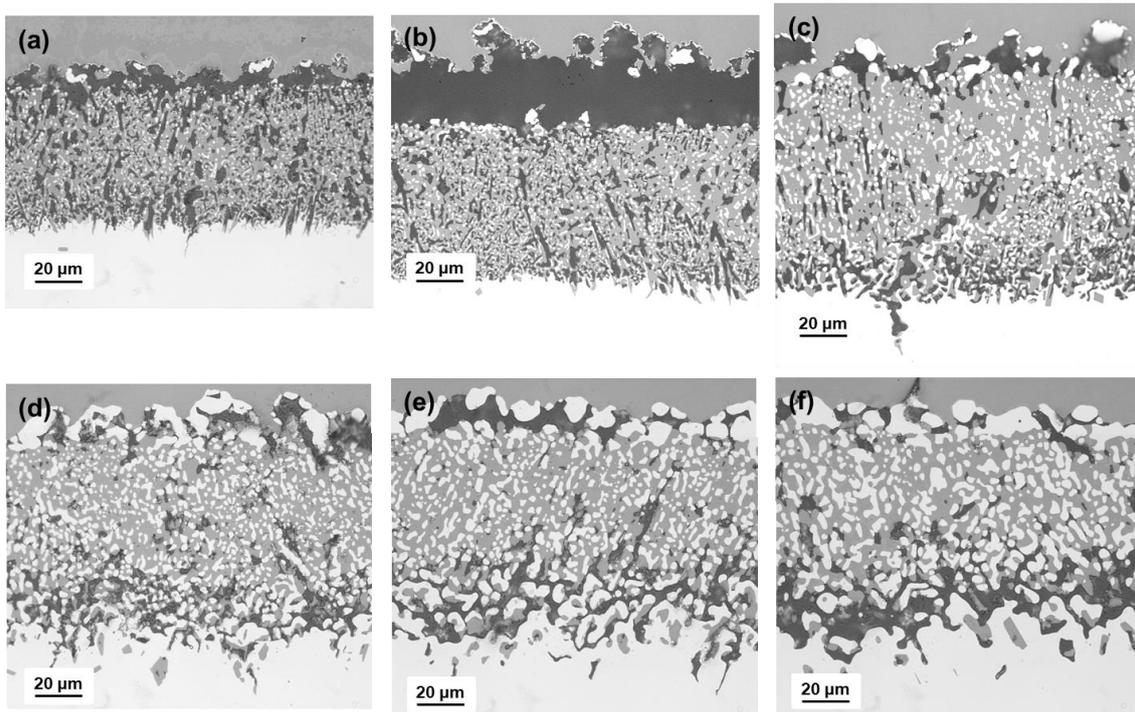


Fig. 4.3 High-magnification images of the inner layer formed on Fe-5 mass%Ni alloys oxidized in N_2 -10% O_2 -20% H_2O at 1200°C and subsequently held in N_2 for (a) 0, (b) 1, (c) 5, (d) 15, (e) 30, and (f) 60 min.

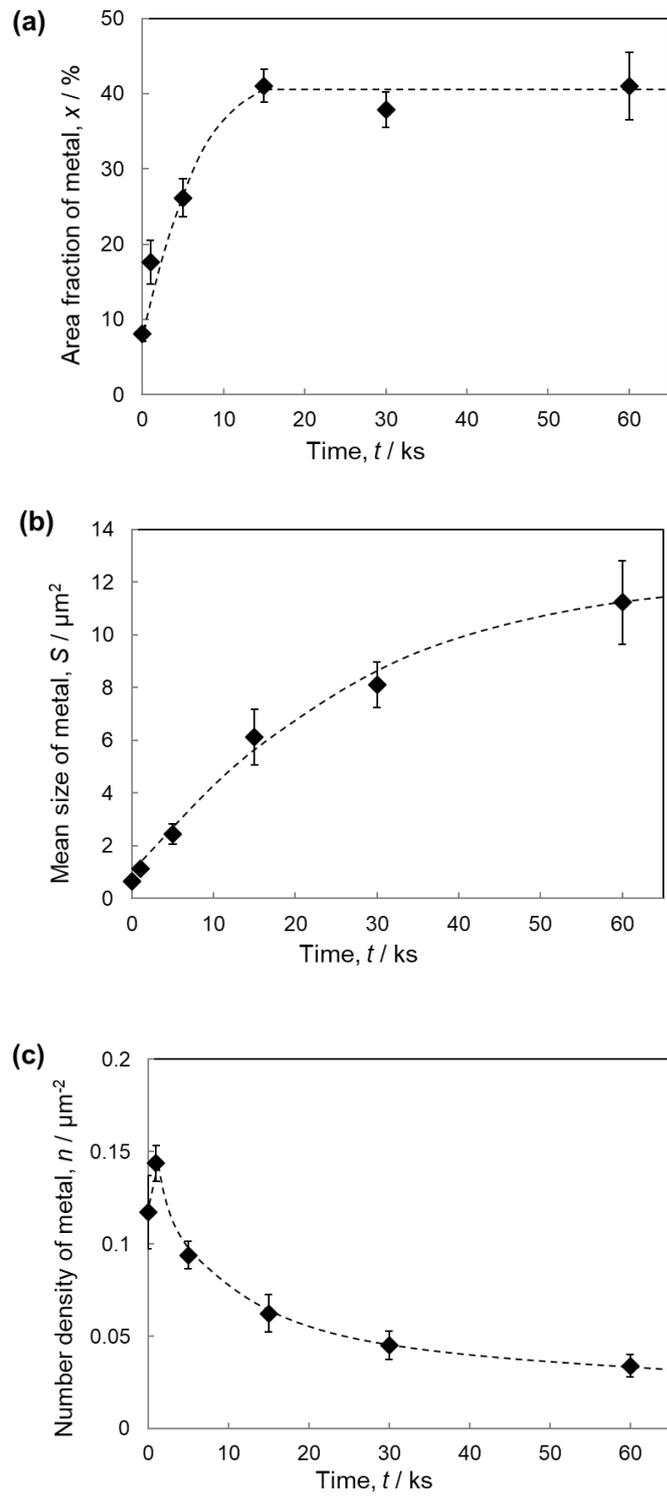


Fig. 4.4 Plots of (a) area fraction, (b) mean size, and (c) number density of metal phase in the inner layer formed on Fe-5 mass%Ni alloys with time of heat treatment in N₂ at 1200°C.

4.3.3 酸化スケール中の各元素の濃度分布

Fe-5 mass%Ni 合金を N₂-10%O₂-20%H₂O 雰囲気中、5 min 酸化した後、N₂ 雰囲気中、0, 5, 15, 60 min 熱処理した後に形成した酸化スケール中の、Ni および O の濃度分布を Fig. 4.5 に示す。5 min の酸化直後（熱処理時間 0 min）の外層スケール中では、Fe₃O₄ 層および Fe₃O₄ 析出物が形成した領域の O 濃度は高くなっているが（Fig. 4.5(a)）、このような高 O 濃度領域は熱処理後の試料では確認されず、熱処理時間 5 min 以上の外層スケールにおける FeO 層中の O 濃度はほぼ一定である（Fig. 4.5(b), (c), (d)）。また、5 min の酸化直後（熱処理時間 0 min）の外層スケール中の Ni 濃度は、FeO 層中で約 1 mass% であり、Fe₃O₄ 層中ではより低くなっている（Fig. 4.5(a)）。一方、5 min 以上の熱処理を行った外層スケール中の FeO 層からは、Ni はほとんど検出されなかった（Fig. 4.5(b), (c), (d)）。外層スケール中に析出した金属相中の Ni の濃度は、熱処理時間 5 min では約 40 mass%、15 min では約 30 mass%、60 min では約 20 mass% となり、熱処理時間の経過と共に低下している（Fig. 4.5(b), (c), (d)）。内層スケール中の金属相についてはサイズが小さく、EPMA では Ni 濃度を正確に測定するのは困難であるが、外層スケールと同様に、熱処理時間の経過と共に Ni 濃度は低下する傾向が確認された。また、外層スケール中と内層スケール中の金属相中の Ni 濃度は、熱処理時間が長くなるとほぼ等しくなった。

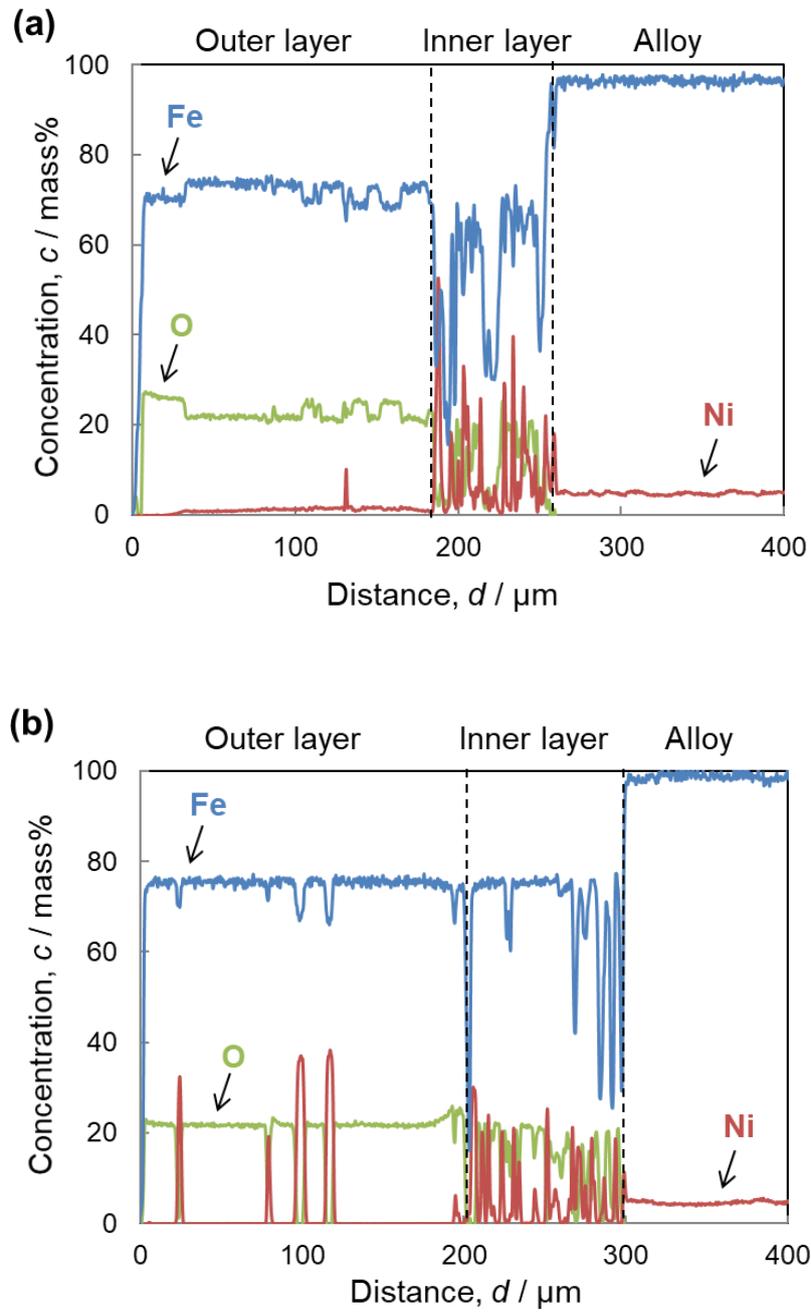


Fig. 4.5 (Continue to next page)

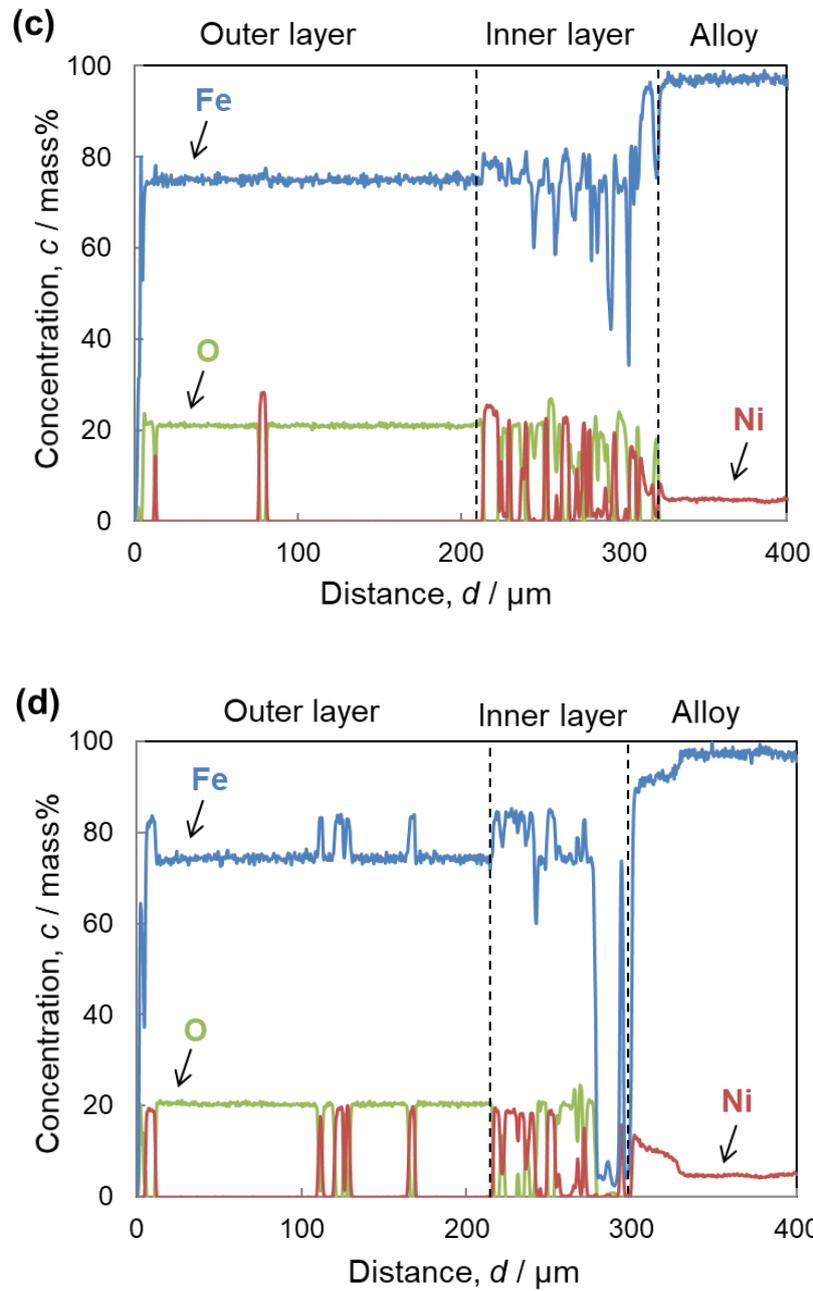


Fig. 4.5 Concentration profiles of Fe, Ni, and O in the oxide scale formed on Fe-5 mass%Ni alloys oxidized in N_2 -10% O_2 -20% H_2O at 1200°C for 5 min and subsequently held in N_2 at 1200°C for (a) 0, (b) 5, (c) 15, and (d) 60 min.

4.4 考察

4.4.1 雰囲気切り替え後の平衡状態への遷移

1200°Cにおける Fe-Ni-O 三元系状態図を Fig. 4.6 に示す。状態図中には、(a)5 min の酸化直後(熱処理時間 0 min)および(b)熱処理時間 15 min に対応する拡散パスを、それぞれ Fig. 4.5 に示した EPMA の結果から見積もってプロットしている。内層スケールにおけるタイライン上の平均 Ni 組成(緑色)は、EPMA の結果について酸化スケールの厚さ方向に 20 μm 毎に区切って求めた移動平均値である。また、各タイラインに対応する酸素分圧は、EPMA により取得した金属相の組成から決定している。ただし、内層スケール中の金属相のサイズは EPMA のプローブ径よりも小さいため、Fig. 4.5 により得られる組成は正確でなく、周囲の FeO の影響により、Fe リッチとなっていると推定される。高酸素分圧領域において、FeO およびスピネル(Fe_3O_4)中の NiO の固溶限は比較的大きいが、それは酸素分圧の低下と共に低下することが分かる。EPMA の結果より、酸化直後(熱処理時間 0 min)の外層スケール中の FeO 層中には約 1 mass%の Ni を含有することが確認されている(Fig. 4.5(a))。N₂ 雰囲気中での熱処理により、この FeO 層中の酸素分圧が低下することで、FeO 層中に金属相が析出したと考えられる。Fig. 4.5 に示したように、熱処理時間 5 min では、FeO 層中の金属相は Ni リッチであるが、熱処理時間の経過と共に Ni 濃度は低下する。Fig. 4.6 に示すように、酸素分圧の低下に伴い、FeO と平衡する金属相中の Ni 濃度は低下することから、この Ni 濃度の低下は熱処理時間の経過と共に酸化スケール中の酸素分圧が低下していることを示している。熱処理時間 15 min では、外層スケール中の FeO 層に析出している金属相中の Ni 濃度は約 30 mass%であり(Fig. 4.5(c))、外層スケールの FeO

層の酸素分圧は、Fig. 4.6 に基づけば、 10^{-12} のオーダーまで低下していることとなる。

外層スケールと同様、内層スケール中の金属相中の Ni 濃度についても熱処理時間の経過と共に低下する。これは、スケール中の酸素分圧勾配の低下に伴い、内層スケール中の酸素分圧も低下したことを示唆している。酸化直後（熱処理時間 0 min）の内層スケールの Ni 割合（Ni/(Ni+Fe)）は、EPMA 結果から算出すると約 0.10~0.14 であり、初期の合金組成より高い。これは、外層スケールとして Fe 酸化物が形成し、Fe が消費されたためである。一方、熱処理時間 15 min の内層スケールにおける Ni/(Ni+Fe) は約 0.05~0.10 であり、酸化直後（熱処理時間 0 min）よりも低い。熱処理時間 15 min と酸化直後（熱処理時間 0 min）の内層スケールを比較すると、後者の方がボイドの割合が多かったことから、EPMA 分析において、金属相の分析結果に周囲の FeO がより強く影響したことにより、金属相中の Ni 濃度が実際よりも低くなった可能性も考えられるが、状態図からは、内層スケール中で酸素分圧が低下したことにより、金属相中の Ni 濃度が低下したと考えることが妥当である。状態図から、酸化直後（熱処理時間 0 min）と熱処理時間 15 min の内層スケールにおける Ni/(Ni+Fe) から得られる金属相の割合を比較すると、後者の方がその占める割合は増加しており、FeO に対する金属相の面積割合は酸素分圧の低下に伴って増加すると考えられる。これは、Fig. 4.4(a) に示した熱処理時間 15 min まで金属相の面積割合が増加する結果と一致する。

各熱処理時間後に形成した内層スケール中の金属相のサイズ分布を Fig. 4.7 に示す。短時間の熱処理では、サイズの小さな金属相の個数が多いが、熱処理時間の経過と共にサイズの大きな金属相の個数が増加する。一方、特に $1 \mu\text{m}^2$ を下回る小さな金属相については、熱処理時間が 15 min 以降では個数が顕著に減少する。これらの結果は、雰囲気切り替

え後の初期には酸素分圧の低下に伴い、金属相の析出・成長および粗大化が同時に進行するが、約 15 min で内層スケールが平衡状態に到達した後は、粗大化のみが進行していることを示している。初期における金属相の析出は、N₂ ガスが反応管内に導入されたことにより FeO 中の酸素分圧が急激に低下し、FeO 中で金属相が過飽和となって析出したと考えられる。

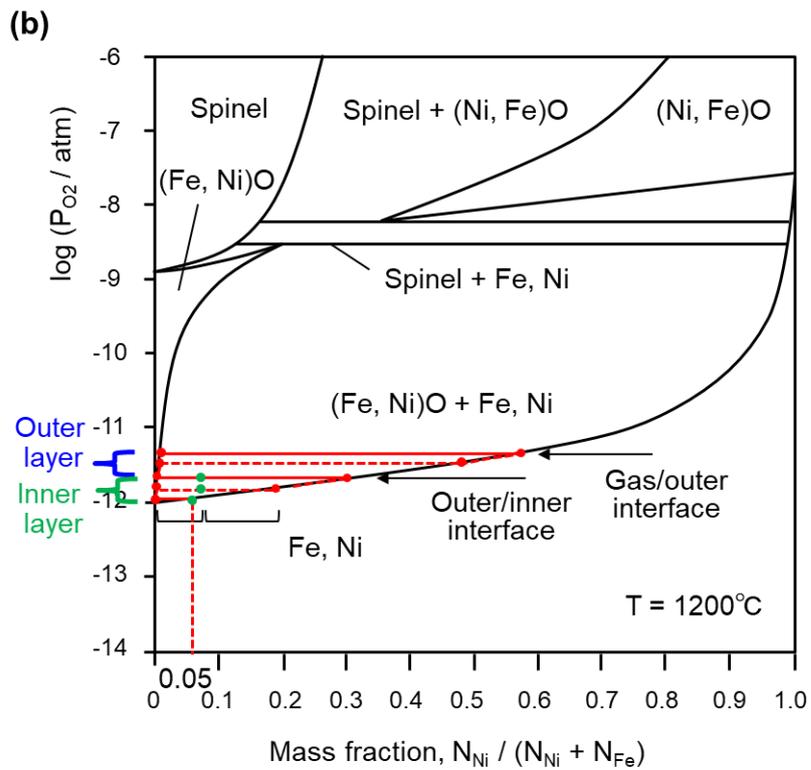
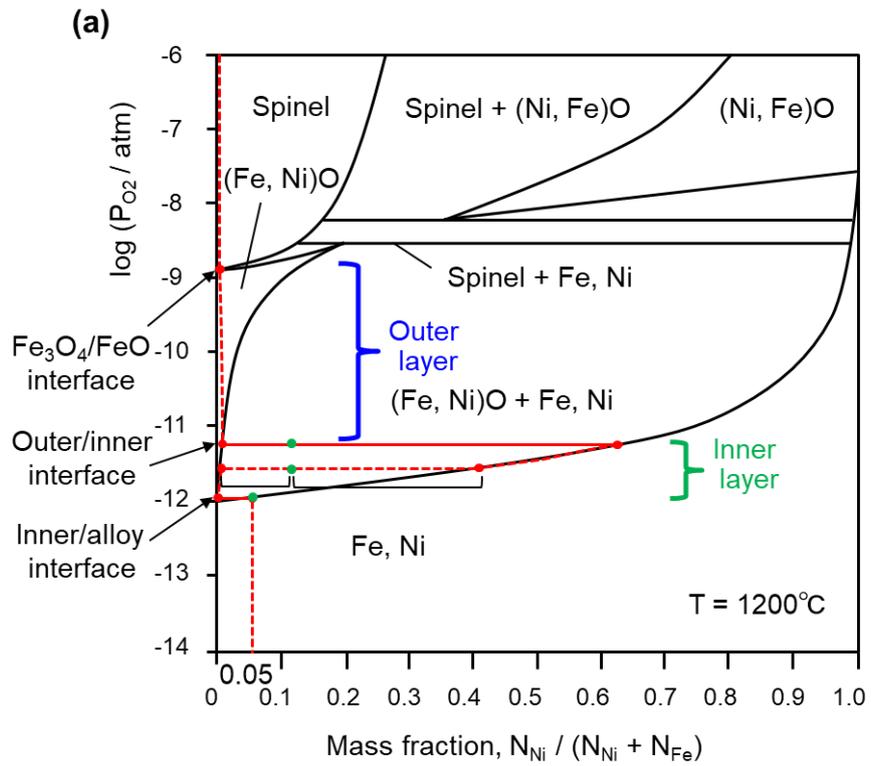


Fig. 4.6 Fe-Ni-O ternary phase diagrams at 1200°C for (a) oxidation in N_2 -10% O_2 -20% H_2O for 5 min and (b) heat treatment in N_2 for 15 min.

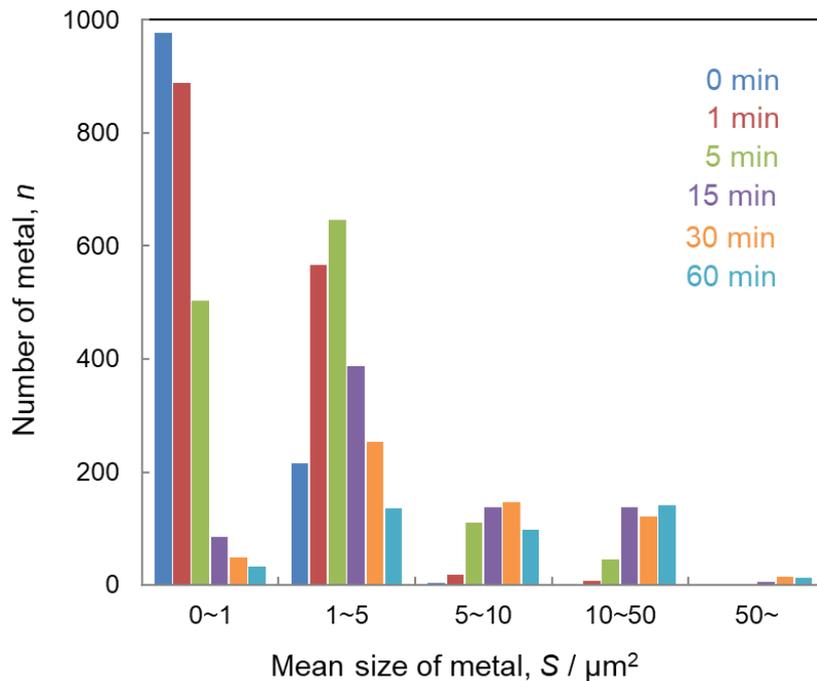


Fig. 4.7 Size distribution of metal phase in the inner layer formed on Fe-5 mass%Ni alloys at 1200°C for different heat treatment times.

4.4.2 内層スケール中の金属相の粗大化

Fig. 4.4 に示したように、内層スケール中の金属相の面積割合が一定となる熱処理時間 15 min 以降も、金属相のサイズは増加し続け、数密度は減少し続ける。前章において論じたように、金属相の粗大化は式(4.1)および式(4.2)^{19,20)}に示す Ostwald 成長であると考えられる。

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = K \times t \quad (4.1)$$

$$\ln(\bar{r}) = \frac{1}{3}\ln(t) + K' \quad (4.2)$$

本章の結果について、金属相の形態が球状であるという仮定の下、金属相のサイズから半径を算出し、熱処理時間と金属相の半径との関係について対数プロットを取った結果を Fig. 4.8 に示す。熱処理時間 15 min までのグラフの傾きは、約 0.24 であったが、熱処理時間 15 min 以降では

約 0.36 となった。前述のように、雰囲気切り替え後、酸化スケールが平衡状態に到達するまでに、約 15 min を要すると考えられることから、それまでの遷移状態においては、酸素分圧の低下に伴い、内層スケール中では金属相の析出が生じていると考えられる。したがって、熱処理時間 15 min までは、平均のサイズは小さく見積もられることとなる。一方、熱処理時間が 15 min 以降では、グラフの傾きは約 0.36 と、1/3 に近い値を取ることから、金属相は Ostwald 成長により粗大化したと言える。Ostwald 成長に必要な Ni あるいは Fe の供給については、FeO 中に形成する金属相がネットワーク構造を有し、互いに連結している場合²¹⁾には、そのネットワークを介することが考えられるが、内層スケール中で FeO と Fe(Ni)の二相が平衡する酸素分圧の範囲では、FeO 中に十分な NiO の固溶度を持つことから、FeO 中を Ni あるいは Fe イオンが拡散することで進行した可能性が高い。

以上のように、前章における検討から酸素分圧の影響を排除し、厳密に金属相の粗大化のみを検討した結果、内層スケール中では金属相が Ostwald 成長により粗大化することが明らかとなった。

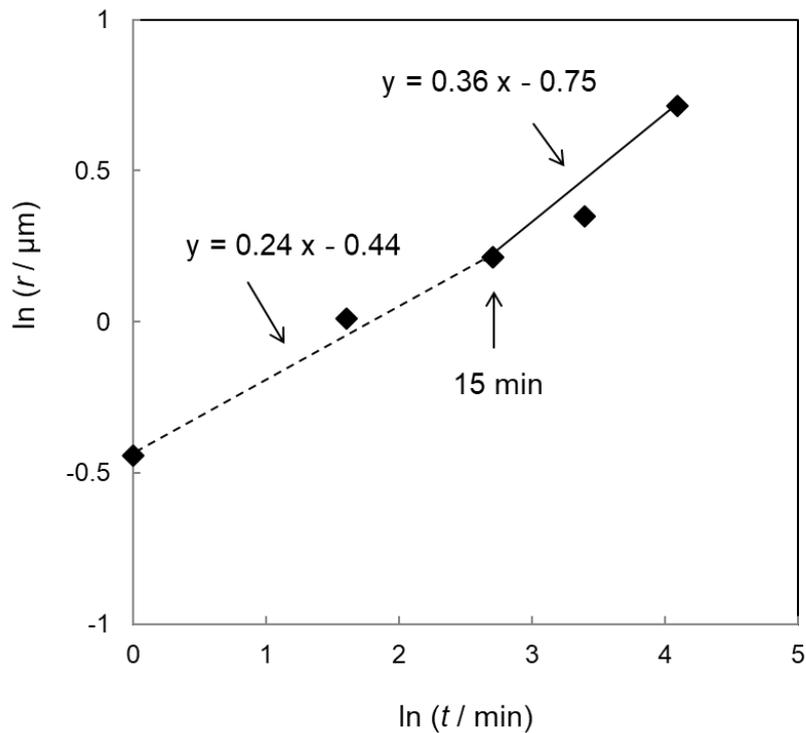


Fig. 4.8 Logarithmic plots of radius of metal phase in the inner layer formed on Fe-5 mass%Ni alloys at 1200°C with heat treatment time in N₂.

4.5 結論

本章においては、Fe-5 mass%Ni 合金を、N₂-10%O₂-20%H₂O 雰囲気中、1200°Cで 5 min 酸化して形成した酸化スケールを、低酸素分圧下となる N₂ 雰囲気中、1200°Cで 1~60 min 熱処理することで、酸素分圧の影響を排除して金属相の粗大化挙動を調査した。得られた結果は、以下のようにまとめられる。

- (1) N₂ 雰囲気中での熱処理により、酸化スケール中の酸素分圧が低下し、外層スケールおよび内層スケール中に金属相が析出した。

- (2) 雰囲気切り替え後に酸化スケールが平衡状態に到達するまでの遷移期間中には、内層スケール中にも新たな金属相が析出していたと考えられる。
- (3) 平衡状態に到達後、内層スケール中の金属相は Ostwald 成長により粗大化することが明らかとなった。

参考文献

- 1) L. A. Morris and W. W. Smeltzer: *Acta Metallurgica*, **15** (1967), 1591-1596.
- 2) G. L. Wulf, T. J. Carter and G. R. Wallwork: *Corrosion Science*, **9** (1969), 689-701.
- 3) A. D. Dalvi and W. W. Smeltzer: *Journal of The Electrochemical Society*, **118** (1971), 1978-1985.
- 4) 松野二三朗, 錦田俊一, 原田武男: 鉄と鋼, **67** (1981), 2029-2038.
- 5) 松野二三朗, 錦田俊一: 鉄と鋼, **68** (1982), 301-308.
- 6) 草開清志, 土岐浩之, 石黒隆義, 大岡耕之: 鉄と鋼, **74** (1988), 871-878.
- 7) 加藤徹, 川本正幸, 渡部忠男: 鉄と鋼, **82** (1996), 564-568.
- 8) 福本倫久, 林重成, 前田滋, 成田敏夫: 日本金属学会誌, **66** (2002), 513-520.
- 9) R. T. Foley, J. U. Druck and R. E. Fryxell: *Journal of The Electrochemical Society*, **102** (1955), 440-445.
- 10) I. A. Menzies and W. J. Tomlinson: *Journal of the Iron and Steel Institute*, **204** (1966), 1239-1252.
- 11) I. A. Menzies and W. J. Tomlinson: *Journal of Materials Science*, **2** (1967), 529-537.
- 12) G. G. Brown and K. G. Wold: *Journal of the Iron and Steel Institute*, **207** (1969), 1457-1462.
- 13) T. J. Carter, G. L. Wulf and G. R. Wallwork: *Corrosion Science*, **9** (1969), 471-478.
- 14) I. A. Menzies and J. Lubkiewicz: *Journal of The Electrochemical*

- Society*, **117** (1970), 1539-1544.
- 15) I. A. Menzies and J. Lubkiewicz: *Oxidation of Metals*, **3** (1971), 41-58.
- 16) W. J. Tomlinson and I. A. Menzies: *Journal of The Electrochemical Society*, **125** (1978), 279-284.
- 17) W. J. Tomlinson and I. A. Menzies: *Oxidation of Metals*, **12** (1978), 215-225.
- 18) X. Guo, K. Kusabiraki and S. Saji: *Oxidation of Metals*, **58** (2002), 589-605.
- 19) I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov: *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **19** (1961), 35-50.
- 20) C. Wagner: *Zeitschrift für Elektrochemie*, **65** (1961), 581-591.
- 21) Y. Kondo, A. Harashima and M. Kikuzuki: Abstracts of International Symposium on High-temperature Oxidation and Corrosion (ISHOC 2018), (Matsue), ISIJ, Tokyo, (2018), 171-174.

第 5 章 Fe-Ni 合金上に形成する酸化スケール組織への添加元素の影響

5.1 緒言

前章までの検討では、Fe-Ni 合金上に形成する酸化スケールについて、特に内層スケールおよび、その中に形成する金属相のサイズや分布に着目し、その時間変化や、雰囲気中の水蒸気が及ぼす影響を調査した。その結果、水蒸気含有雰囲気中で形成する内層スケールは比較的緻密で成長速度が速いこと、内層スケール中の金属相は Ostwald 成長により粗大化することが明らかとなった。これまでも述べたが、Ni 含有鋼の表面品質を向上させるためには、酸化スケール、特にこの内層スケール組織を制御し、剥離性等の特性を適切にコントロールする必要がある。酸化スケール組織を制御する手法として、温度，雰囲気，酸化時間といった加熱条件を変えることが挙げられるが、製造工程を考慮すると、鋼材への元素添加により酸化スケール組織が制御可能であれば、それはより容易な手法となる。Ni 含有鋼の酸化スケールに及ぼす添加元素の影響については、Cr¹⁾、Cu²⁾、Si^{3,4)}等が報告されているが、その他の元素に関する知見はほとんどない。

そこで本章においては、金属相を含む内層スケール組織の制御を目的とし、Al, Mn, Cr を添加した Fe-Ni 合金上に形成する酸化スケール組織を調査し、それら添加元素が内層スケール組織に及ぼす影響を調査した。

5.2 実験方法

本実験では、Fe-2.4 at%Ni 合金および、Fe-2.4 at%Ni に 0.6, 1.0, 1.5, 2.5 at%の Al, Mn, または Cr を含む合金を供試材として用いた。添加元素は、鋼材に添加されることが一般的で、材質への影響の懸念も少ない元素を選択した。また、本章においては、各添加元素の影響度をより正しく比較評価するために、添加元素濃度は mass%ではなく at%で統一した。合金インゴットは、電解鉄 (99.95 mass%) および電解 Ni (99.99 mass%) を出発原料とし、アーク溶解により作製した。30 × 30 × 3 mm の板に加工し、SiC ペーパーで表面を#800 まで研磨して用いた。

酸化実験は、前章までに用いたものと同様の赤外線加熱炉により行った。試料を Ar 雰囲気中、1200°Cまで 5 min で加熱した後、Ar-10%O₂-20%H₂O 雰囲気中、1200°Cで 15 min 酸化して酸化スケールを形成し、Ar 雰囲気中で室温まで急冷した。本章においては、内部窒化物の形成を防ぐため、非酸化性ガスとして N₂ ガスではなく Ar ガスを用いた。ガスの流量は、3 L/min に調整した。

酸化量を熱重量分析により連続的に測定し、酸化動力学を取得した。酸化後の試料については、光学顕微鏡 (ニコン製) および FE-SEM (日本電子製) により断面組織を観察した。また、酸化スケール中の各元素マップを、EPMA (日本電子製) を用いて分析した。一部の試料については、FE-TEM (日本電子製) による観察および、EDS (日本電子製) による元素マップの分析も行った。また、自製の画像解析ソフトにより、色調から内層スケール中の金属相およびボイドを識別し、内層スケールを所定の面積に分割した領域中の平均サイズ、数密度、面積割合をそれぞれ評価した。

5.3 実験結果

5.3.1 酸化動力学

Fe-2.4 at%Ni 合金および、Al, Mn, または Cr を含む Fe-2.4 at%Ni 合金を、Ar-10%O₂-20%H₂O 雰囲気中、1200°C で 15 min 酸化した際の酸化動力学を Fig. 5.1 に示す。いずれの合金についても、酸化量は放物線的に増加するが、酸化挙動は、約 3 min までの比較的速い速度の酸化段階および、その後の緩やかな酸化段階に分かれる傾向が確認された。また、Fe-2.4 at%Ni 合金の酸化と比較し、Al 添加合金ではいずれも Al 添加により酸化量が増加し、また、Cr 添加合金では 1.5, 2.5 at% 添加で、長時間側の酸化速度が増加する傾向が確認された。

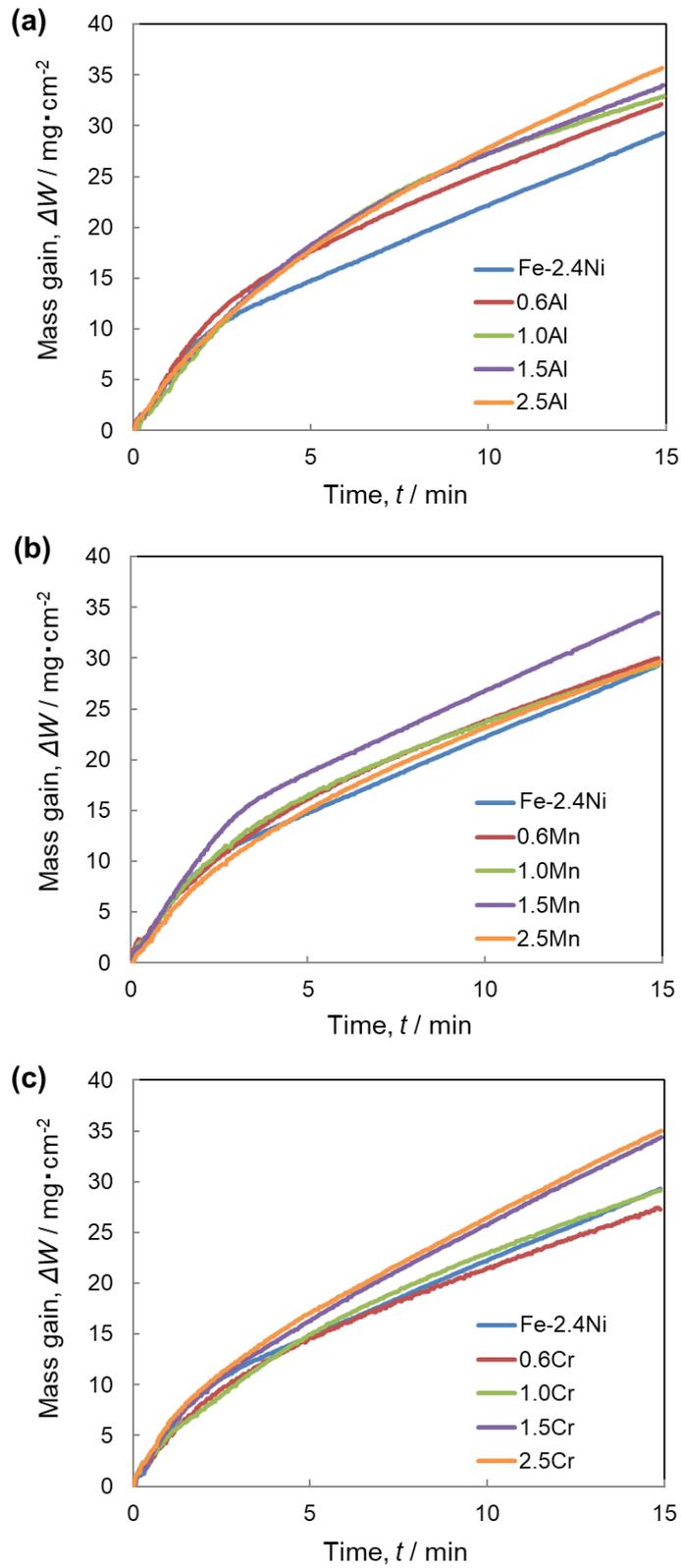


Fig. 5.1 Oxidation kinetics of Fe-2.4 at%Ni with (a) Al, (b) Mn, and (c) Cr in Ar-10%O₂-20%H₂O at 1200°C for 15 min.

5.3.2 酸化スケールの断面組織

Fe-2.4 at%Ni 合金および、Al, Mn, または Cr を含む Fe-2.4 at%Ni 合金を、Ar-10%O₂-20%H₂O 雰囲気中、1200°Cで 15 min 酸化した際の、酸化スケール全体の断面組織をそれぞれ Figs. 5.2~5.5 に示す。いずれの合金においても、前章までと同様、外層スケールおよび内層スケールの二層により構成される酸化スケールが形成している。外層スケール中には多数の粗大な空隙(黒色)が観察されるが、このような粗大な空隙は、前章まででは顕著には確認されておらず、研磨が不十分であったことが理由として考えられるが、詳細は不明である。また、酸化スケール厚は添加元素やその濃度によって比較的大きくばらついており、Fig. 5.1 に示した動力学曲線で認められるばらつきを考えると大きい。この理由についても詳細は不明であるが、低合金鋼を 1200°Cで酸化した際の酸化速度は極めて速いことから、15 min の短時間の酸化では、保持時間が数秒違うだけでも酸化スケール厚は大きくばらつく可能性がある。

内層スケール部を拡大した断面組織をそれぞれ Figs. 5.6~5.9 に示す。Al, Mn, Cr 濃度の低い合金では、Fe-2.4 at%Ni 合金と類似した組織となっている。内層スケール中の金属相(白色)は、各元素濃度の増加と共にサイズが小さくなり、より均一に分布している。また、Al 添加合金では、0.6 at%Al 添加を除き、金属相のサイズは小さく、内層スケール全体でほぼ等しい。一方、Mn, Cr 添加合金では、内層スケール/鋼界面近傍の金属相は、サイズが小さく均一に分布しているが、外層スケール/内層スケール界面に向かって、サイズが大きくなると共に、粗に分布するように変化している。この傾向は、Mn 添加合金でより顕著に確認される。

ボイドのサイズや分布も金属相と同様の傾向が確認され、Al 添加合金では、0.6 at%Al 添加を除き、ボイドのサイズは小さく均一に分布している。

一方、Mn 添加合金では、ボイドは主に内層スケールの中間部から下部に存在し、内層スケール／鋼界面から中間部に向かってサイズは増加する。内層スケール上部ではボイドは粗大な空隙へと変化し、空隙以外の部分では内層スケールは比較的緻密となっている。Cr 添加合金でも Mn 添加合金と同様の傾向が確認されるが、その変化は比較的緩やかである。また、内層スケール／鋼界面に形成したボイドの形態は板状あるいは針状であるが、それらは上部に向かって粗大化しながら球状へと変化している。Fe-Ni 合金の内層スケールの内方成長は、内層スケール／鋼界面における合金表面近傍の Ni 濃化域にて、板状あるいは針状の Fe 内部酸化物が形成し、それが連続的に繋がることで進行することがこれまでの検討から明らかとなっており、ボイドはこの Fe 内部酸化物と合金界面に沿って形成し、成長していることが Fig. 5.6 から確認される。すなわち、板状あるいは針状形態を持つ Fe の内部酸化物の形成が起因となり、このような特徴的な形態のボイドが形成したと考えられる。

Fig. 5.7 に示した Al 添加合金では、内層スケール／鋼界面近傍の合金表面側には内部酸化物が形成している。また、内層スケール／鋼界面は、Fe-2.4 at%Ni 合金と比較して平滑である。さらに、Fe-2.4 at%Ni 合金で確認された板状あるいは針状の Fe 内部酸化物およびボイドは観察されない。また、内層スケール／鋼界面のごく近傍における金属相およびボイドのサイズは、Al 濃度の高い方が小さくなることが確認された。Fig. 5.8 に示した Mn 添加合金でも、合金表面側には Mn 内部酸化物の形成が確認され、内層スケール／鋼界面も Fe-2.4 at%Ni 合金と比較して平滑であり、板状あるいは針状の Fe 内部酸化物の形成は確認されない。一方、Al 添加合金との比較では、内層スケール／鋼界面はより凹凸が多い構造となっており、金属相およびボイドのサイズは、Fe-2.4 at%Ni 合金との比較では小さいが、Al 添加合金よりも大きい。このような内層スケール／鋼界面の組織

の変化は、Fig. 5.9 に示した Cr 添加合金でも同様の傾向を示し、界面の形状は Fe-2.4 at%Ni 合金および Mn 添加合金と比較すると平滑であるが、Al 添加合金よりはより凹凸のある界面となっている。また、金属相およびボイドのサイズも、Fe-2.4 at%Ni 合金よりは小さいが、Mn 添加合金とほぼ同じであり、Al 添加合金よりも大きい。さらに、Al 添加合金では、内層スケール／鋼界面近傍における内層スケール中のボイドの量は多くなっていることが分かる。

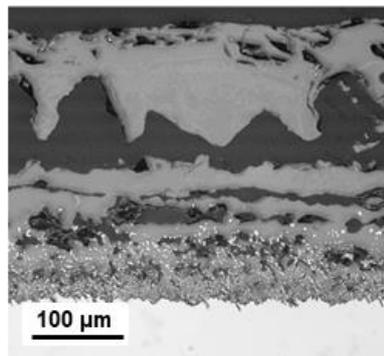


Fig. 5.2 Cross-sectional microstructures of the oxide scale formed on Fe-2.4 at%Ni alloy oxidized in Ar-10%O₂-20%H₂O at 1200°C for 15 min.

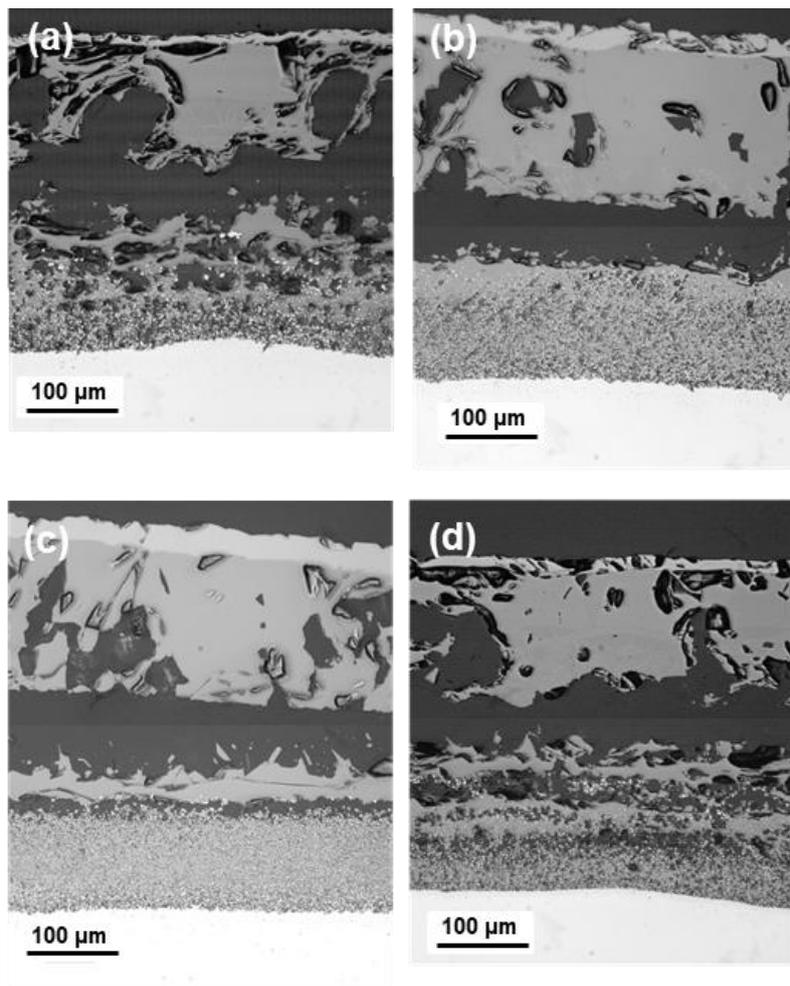


Fig. 5.3 Cross-sectional microstructures of the oxide scale formed on Fe-2.4 at%Ni alloys oxidized in Ar-10%O₂-20%H₂O at 1200°C for 15 min, with (a) 0.6 at%Al, (b) 1.0 at%Al, (c) 1.5 at%Al, and (d) 2.5 at%Al.

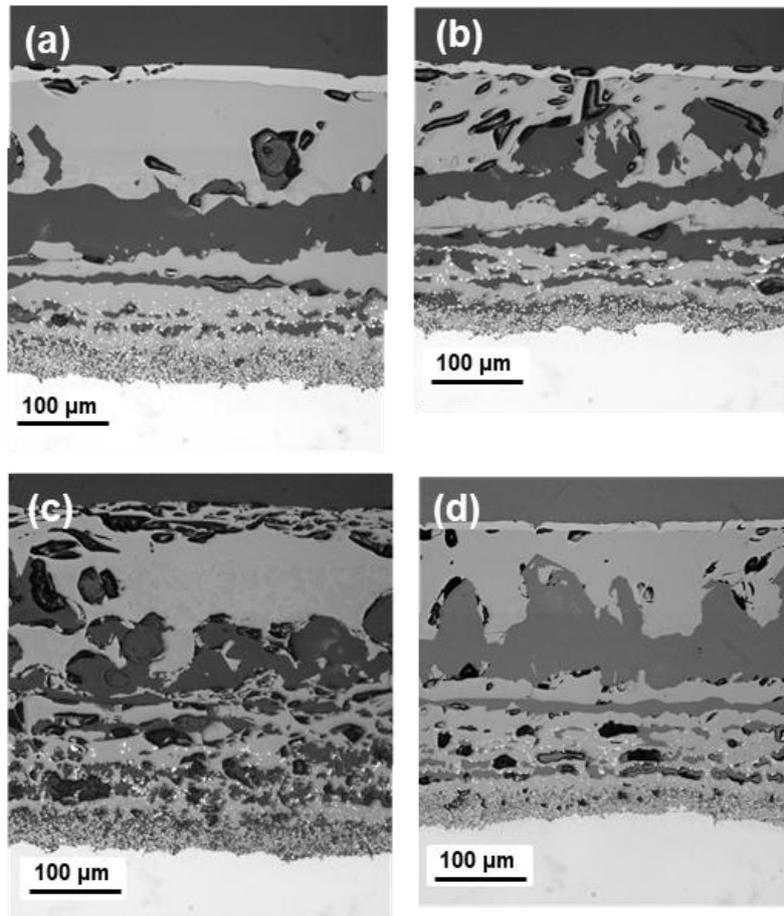


Fig. 5.4 Cross-sectional microstructures of the oxide scale formed on Fe-2.4 at%Ni alloys oxidized in Ar-10%O₂-20%H₂O at 1200°C for 15 min, with (a) 0.6 at%Mn, (b) 1.0 at%Mn, (c) 1.5 at%Mn, and (d) 2.5 at%Mn.

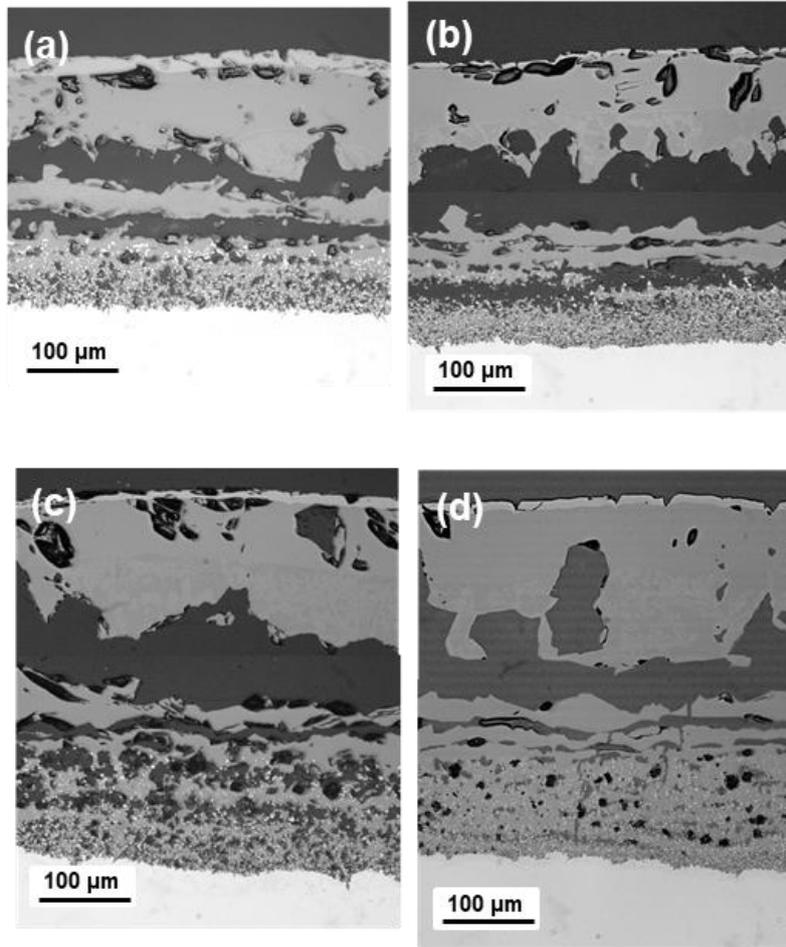


Fig. 5.5 Cross-sectional microstructures of the oxide scale formed on Fe-2.4 at%Ni alloys oxidized in Ar-10%O₂-20%H₂O at 1200°C for 15 min, with (a) 0.6 at%Cr, (b) 1.0 at%Cr, (c) 1.5 at%Cr, and (d) 2.5 at%Cr.

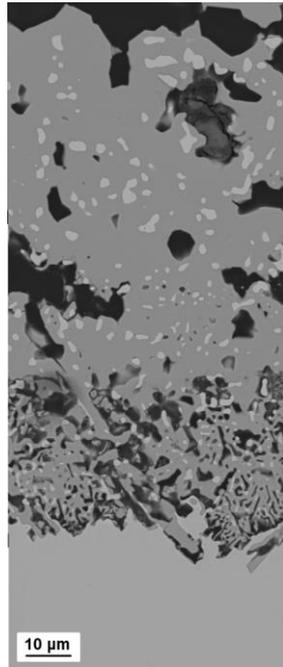


Fig. 5.6 High-magnification images of the inner layer formed on Fe-2.4 at%Ni alloy oxidized in Ar-10%O₂-20%H₂O at 1200°C for 15 min.

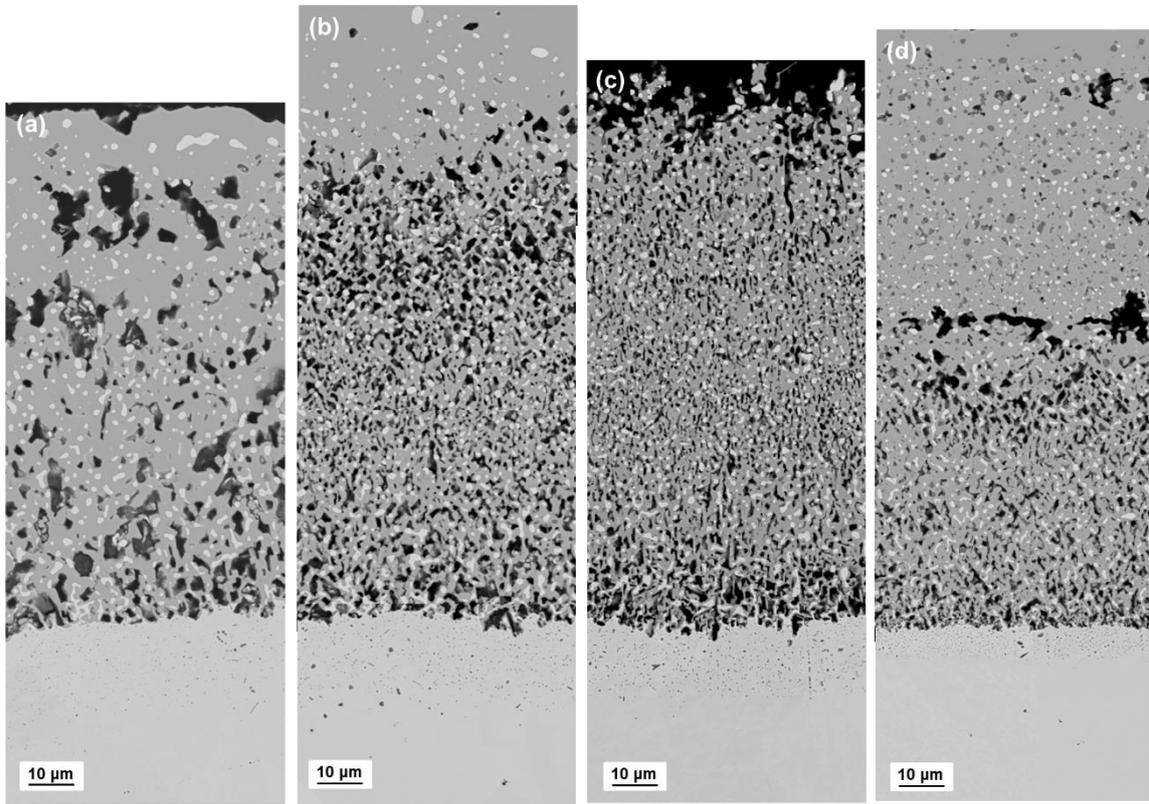


Fig. 5.7 High-magnification images of the inner layer formed on Fe-2.4 at%Ni alloys oxidized in Ar-10%O₂-20%H₂O at 1200°C for 15 min, with (a) 0.6 at%Al, (b) 1.0 at%Al, (c) 1.5 at%Al, and (d) 2.5 at%Al.

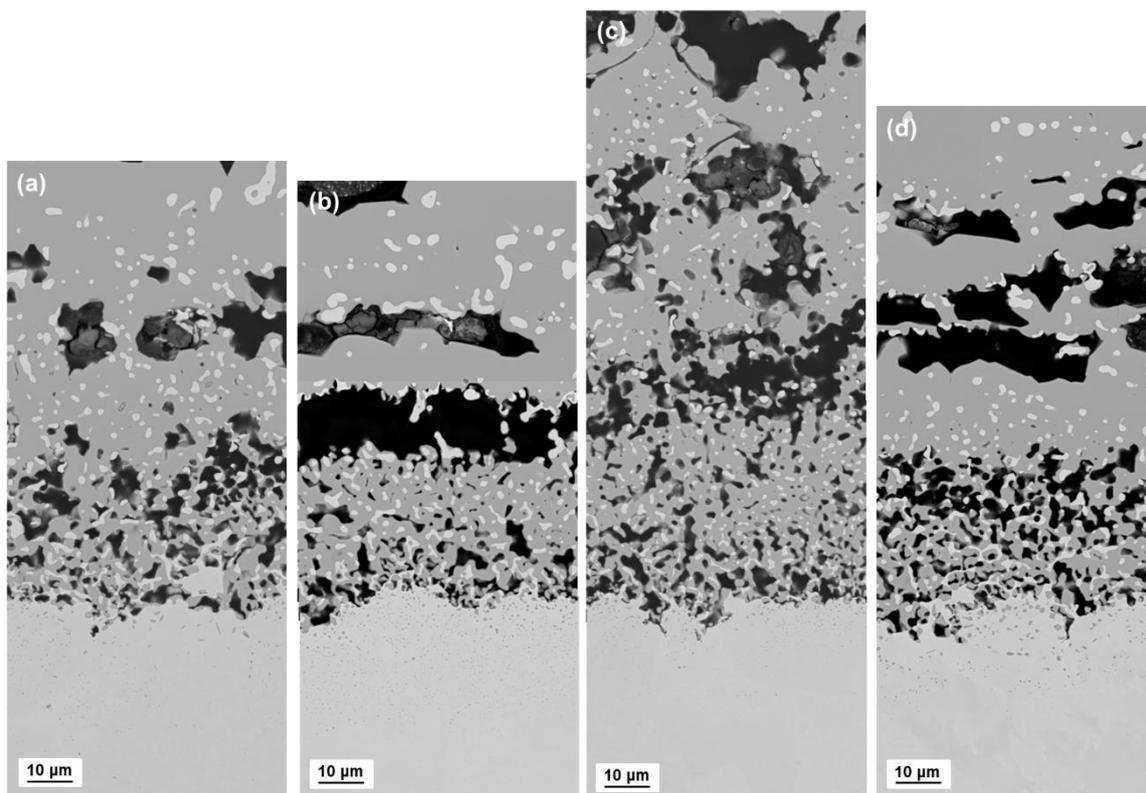


Fig. 5.8 High-magnification images of the inner layer formed on Fe-2.4 at%Ni alloys oxidized in Ar-10%O₂-20%H₂O at 1200°C for 15 min, with (a) 0.6 at%Mn, (b) 1.0 at%Mn, (c) 1.5 at%Mn, and (d) 2.5 at%Mn.

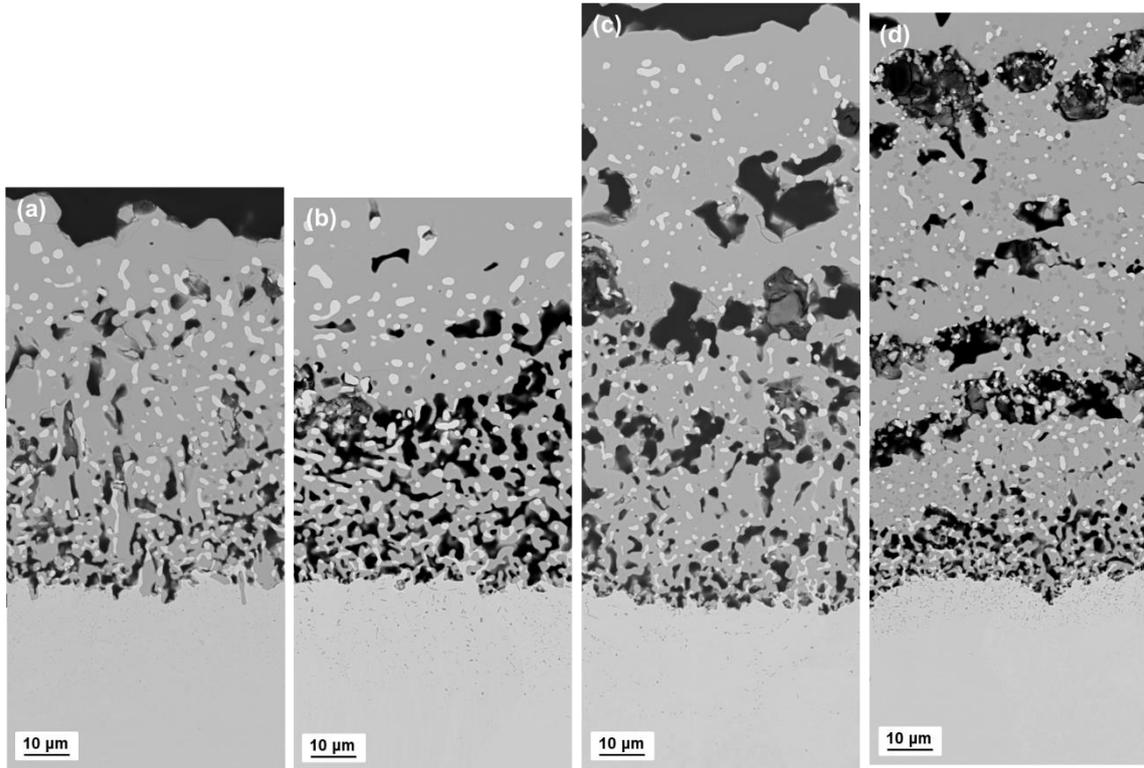


Fig. 5.9 High-magnification images of the inner layer formed on Fe-2.4 at%Ni alloys oxidized in Ar-10%O₂-20%H₂O at 1200°C for 15 min, with (a) 0.6 at%Cr, (b) 1.0 at%Cr, (c) 1.5 at%Cr, and (d) 2.5 at%Cr.

5.3.3 内層スケール中の金属相およびボイドと添加元素、添加濃度との関係

Al, Mn, または Cr を含む Fe-2.4 at%Ni 合金を、Ar-10%O₂-20%H₂O 雰囲気中、1200°Cで 15 min 酸化した際の、各添加元素濃度と内層スケール中の金属相の平均サイズ、数密度、面積割合との関係を Figs. 5.10~5.12 にそれぞれ示す。なお、これらの図は内層スケールの上部(外層スケール/内層スケール界面近傍)および下部(内層スケール/鋼界面近傍)領域(SEM 断面組織写真の 30 × 120 μm²)から取得したデータの平均値を示す。いずれの添加元素合金についても、金属相のサイズおよ

び数密度は、1.0 at%添加までは添加元素濃度の増加に伴い急激に変化し、それ以上では変化が小さくなる。上部領域と下部領域とを比較すると、Fe-2.4 at%Ni 合金では上部領域でのサイズは顕著に大きいですが、元素の添加によりその差は小さくなることが分かる。特に Al 添加合金では、上部領域および下部領域のサイズはほぼ等しい。Cr 添加合金でも Al 添加合金と同様の傾向を示すが、Mn 添加合金では高濃度の添加を行っても、上部領域のサイズは下部領域よりも明らかに大きくなっている。数密度についてはばらつきが大きいいため、明確な添加元素濃度依存性を示すことは難しいが、サイズと逆の傾向を示す。Al 添加合金では上部領域の数密度が増加するが、Mn, Cr 添加合金では、上部領域が下部領域よりも数密度は小さくなる傾向が確認される。この理由については明らかではないが、上部領域は酸化の短時間側、下部領域は酸化の長時間側で形成した領域を観察していることとなるため、酸化速度が速い短時間側（上部領域）で形成した金属相は、より微細となる可能性が考えられる。面積割合についてもばらつきが大きく、添加元素濃度依存性については明確には分からないが、いずれの添加元素合金でも、面積割合は添加元素濃度の増加と共に減少する傾向が確認される。また、下部領域は上部領域よりも大きい。これは、前章までに述べた通り、酸化物と平衡する金属相の割合には酸素分圧依存性があり、酸素分圧が高い内層スケールの上部領域では金属相の割合が減少するためであると考えられる。

各添加元素濃度と内層スケール中のボイドの平均サイズ、数密度、面積割合との関係を Figs. 5.13~ 5.15 に示す。ボイドのサイズと数密度は、金属相と類似した添加元素濃度依存性を示す。ボイドのサイズは、Al 添加合金では 1.0 at%以上の添加により上部領域と下部領域でほぼ等しく、Al 添加は金属相の成長だけでなく、ボイドの成長も抑制していることが分かる。Mn や Cr 添加合金でも同様の傾向を示し、1.0 at%以上の添加によりボイ

ドの成長は抑制されているが、その効果は A1 添加に比べると弱い。

以上の組織の定量化による検討から、添加元素とその濃度は、金属相およびボイドのサイズ、数密度、面積割合に強く影響を及ぼすことが分かった。また、これら添加元素のうち、A1 は特にその効果が強いことが明らかとなった。

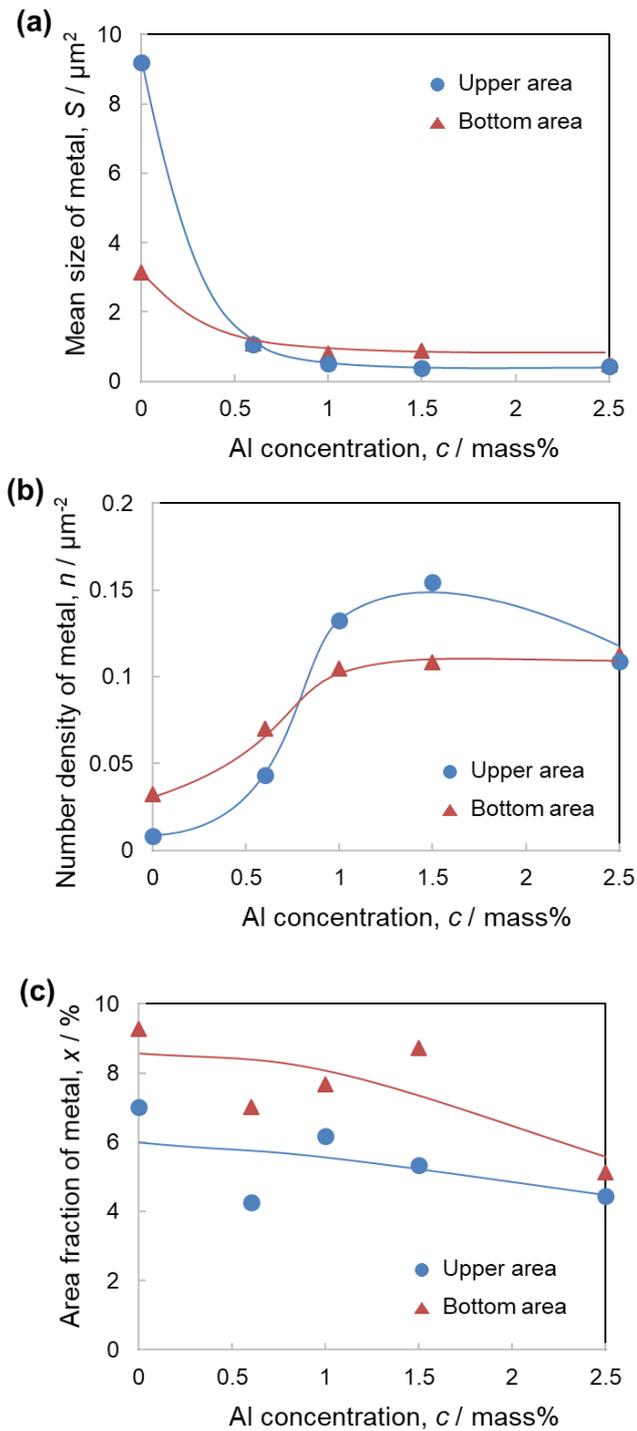


Fig. 5.10 Plots of (a) mean size, (b) number density, and (c) area fraction of metal phase in the inner layer formed on Fe-2.4 at%Ni alloys oxidized in Ar-10%O₂-20%H₂O at 1200°C for 15 min as a function of Al concentration.

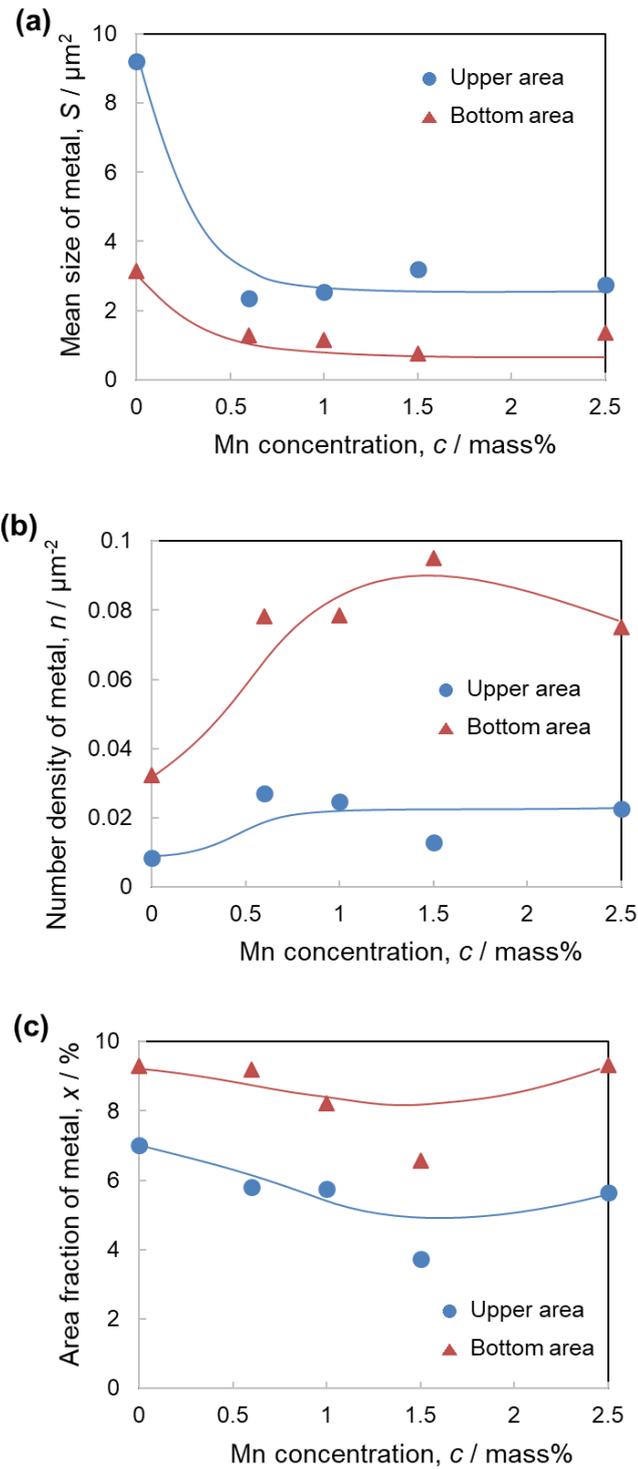


Fig. 5.11 Plots of (a) mean size, (b) number density, and (c) area fraction of metal phase in the inner layer formed on Fe-2.4 at%Ni alloys oxidized in Ar-10%O₂-20%H₂O at 1200°C for 15 min as a function of Mn concentration.

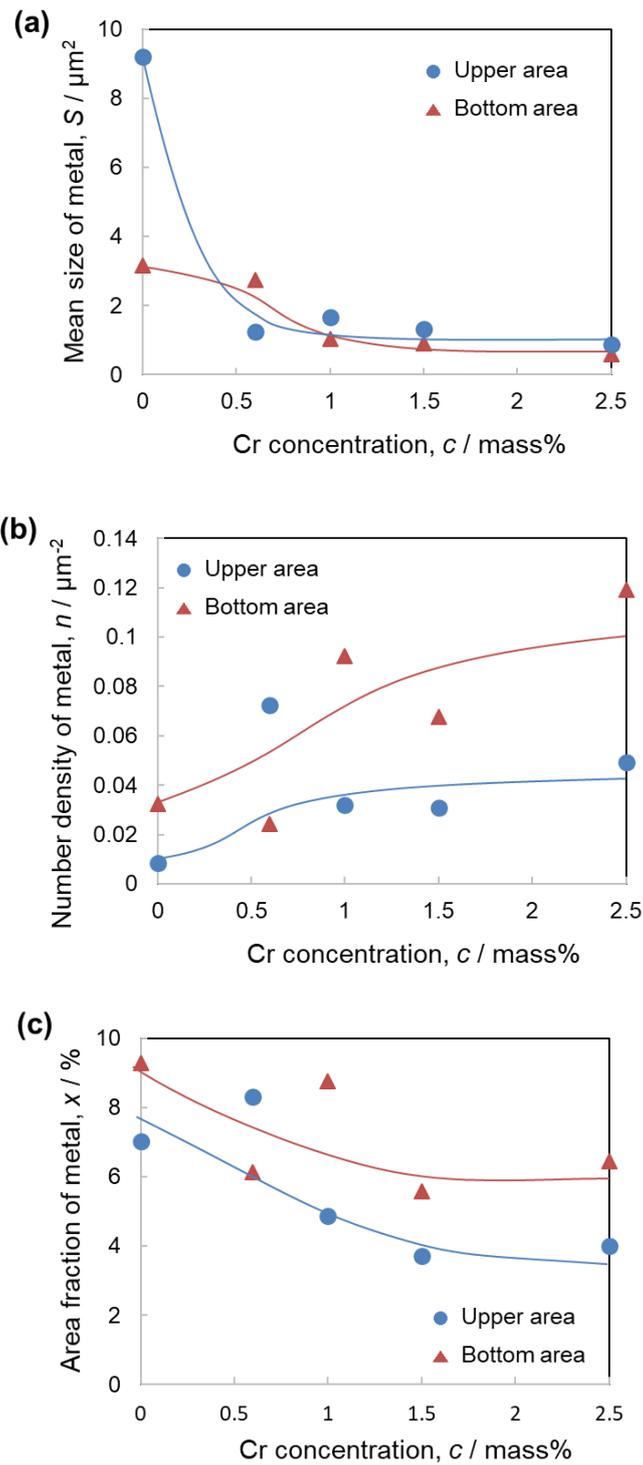


Fig. 5.12 Plots of (a) mean size, (b) number density, and (c) area fraction of metal phase in the inner layer formed on Fe-2.4 at%Ni alloys oxidized in Ar-10%O₂-20%H₂O at 1200°C for 15 min as a function of Cr concentration.

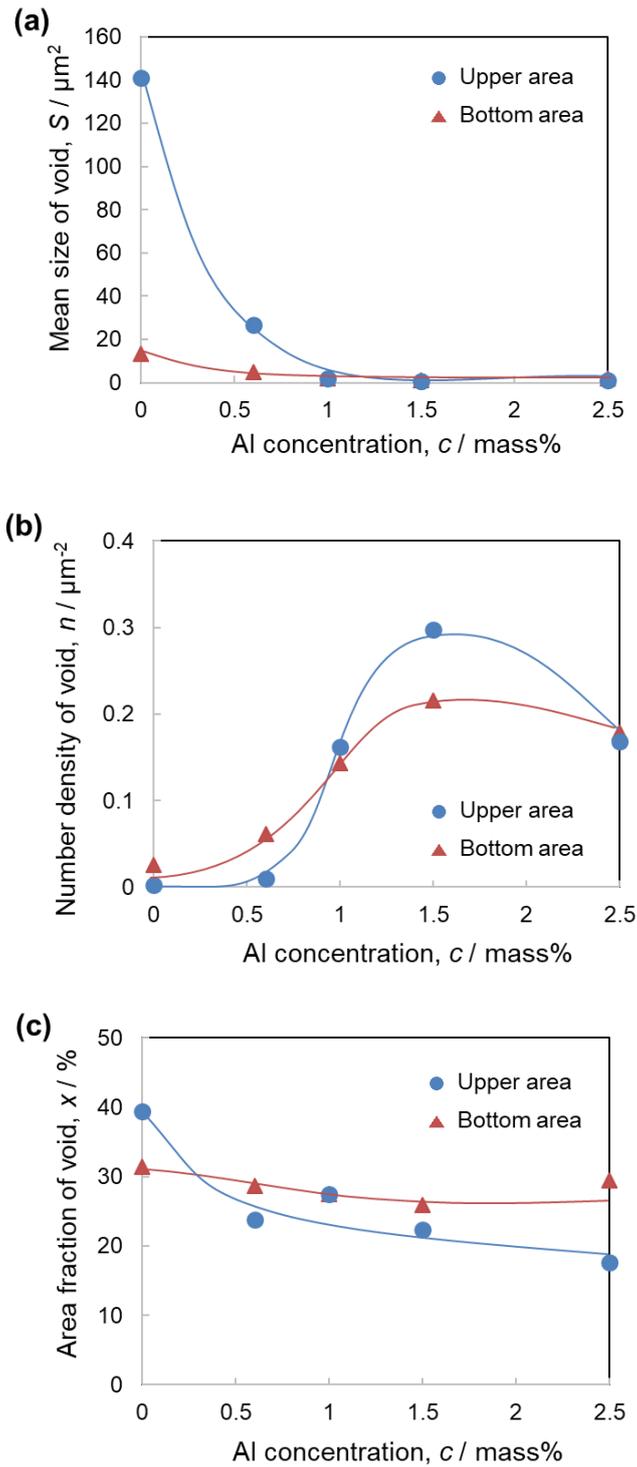


Fig. 5.13 Plots of (a) mean size, (b) number density, and (c) area fraction of void in the inner layer formed on Fe-2.4 at%Ni alloys oxidized in Ar-10%O₂-20%H₂O at 1200°C for 15 min as a function of Al concentration.

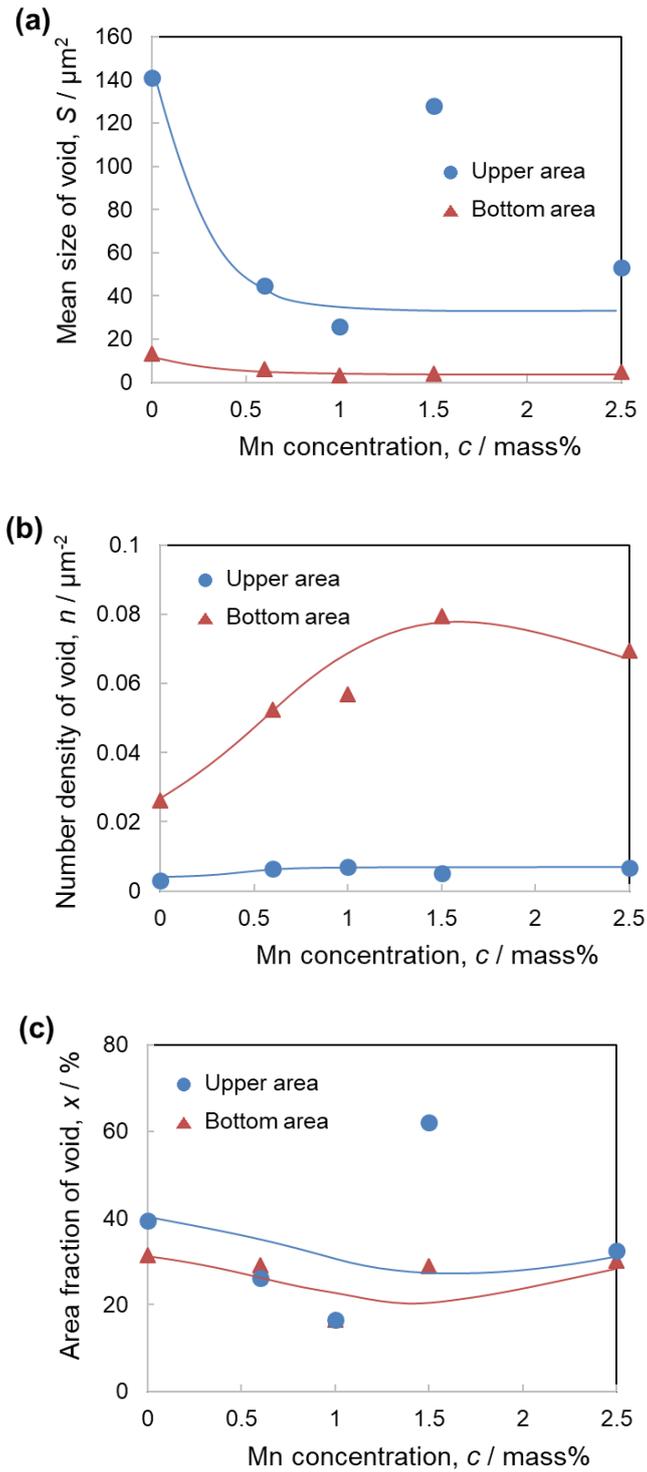


Fig. 5.14 Plots of (a) mean size, (b) number density, and (c) area fraction of void in the inner layer formed on Fe-2.4 at%Ni alloys oxidized in Ar-10%O₂-20%H₂O at 1200°C for 15 min as a function of Mn concentration.

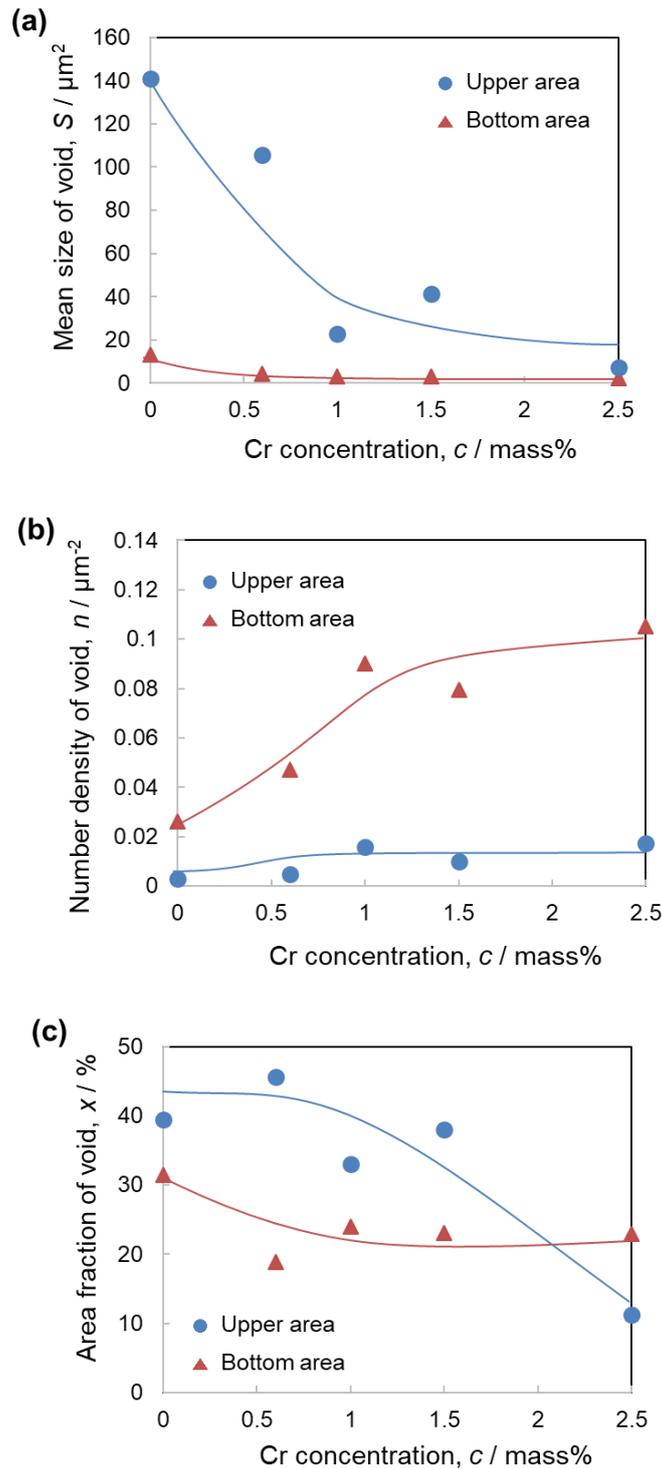


Fig. 5.15 Plots of (a) mean size, (b) number density, and (c) area fraction of void in the inner layer formed on Fe-2.4 at%Ni alloys oxidized in Ar-10%O₂-20%H₂O at 1200°C for 15 min as a function of Cr concentration.

5.4 考察

5.4.1 金属相の時間変化への添加元素の影響

Al, Mn, または Cr を含む Fe-2.4 at%Ni 合金を、Ar-10%O₂-20%H₂O 雰囲気中、1200°Cで種々の時間酸化した際の、内層スケール中の金属相の平均サイズ、数密度、面積割合の時間変化に及ぼす添加元素とその濃度の影響を Figs. 5.16~5.18 にそれぞれ示す。本実験においては、15 min の等温酸化のみ実施したため、時間依存性は厳密には評価できない。一方、15 min 酸化後の内層スケールでは、外層スケール／内層スケール界面近傍(上部)の組織は、形成してから約 15 min 経過した組織を示しているのに対し、内層スケール／鋼界面近傍(下部)の組織は、形成直後の組織を示していることとなる。そこで、Figs. 5.16~5.18 では、内層スケール中の上部、中間部、下部において、前節での評価よりも狭い領域(SEM 断面組織写真の 15 × 60 μm²)中の金属相について、内層スケールが放物線則に従って成長したとの仮定の下、上部、中間部、下部がそれぞれ形成から 15, 3.75, 1 min 後の組織であるとし、金属相の平均サイズ、数密度、面積割合の時間変化を評価した。Fe-2.4 at%Ni 合金では、金属相のサイズは酸化時間の経過と共に緩やかに増加する。また、その増加に伴って数密度は減少する。一方、面積割合はほぼ一定の割合を保っていることが分かる。Fe-2.4 at%Ni 合金の内層スケール中に形成した金属相を球状と仮定し、サイズから半径を求め、酸化時間との関係について、対数プロットを取った結果を Fig. 5.19 に示す。グラフの傾きは約 0.28 であり、1/3 に近い値を取ることから、前章までと同様、Fe-2.4 at%Ni 合金上に形成した内層スケール中の金属相は Ostwald 成長により粗大化したと評価することができる。一方、Fig. 5.16 に示したように、Al 添加合金の内層スケール

中の金属相のサイズは、1 min 後には Fe-2.4 at%Ni 合金と同程度であるが、その後、時間が経過しても変化せずほぼ一定である。また、数密度および面積割合は緩やかに減少する傾向を示すが、その変化は極めて小さい。Mn, Cr 添加合金では、データのばらつきが大きい、長時間側でサイズは大きくなる傾向を示す。一方、それは Fe-2.4 at%Ni 合金と比較すると小さい。数密度は、短時間で急激に低下し、その後は緩やかに低下する。

Al, Mn, または Cr を含む Fe-2.4 at%Ni 合金を、Ar-10%O₂-20%H₂O 雰囲気中、1200°Cで種々の時間酸化した際の、内層スケール中のボイドの平均サイズ、数密度、面積割合の時間変化に及ぼす添加元素とその濃度の影響を Figs. 5.20~5.22 にそれぞれ示す。ボイドのサイズについても、金属相と同様の時間変化の傾向を示しており、Fe-2.4 at%Ni 合金と比較して、特に Al 添加合金では成長の抑制効果が強いことが分かる。数密度は、Fe-2.4 at%Ni 合金と比較して大きく、Al 添加合金では、多数の微細なボイドが内層スケール中に分布していることが分かる。

以上の結果から、Al, Mn, Cr 添加は、内層スケール中に金属相あるいはボイドが形成した直後のそれらのサイズへの影響は小さいが、酸化時間の経過に伴う成長を抑制していると考えられる。また、これら添加元素のうち Al については、他の元素と比較して、その抑制効果が強いことが明らかとなった。

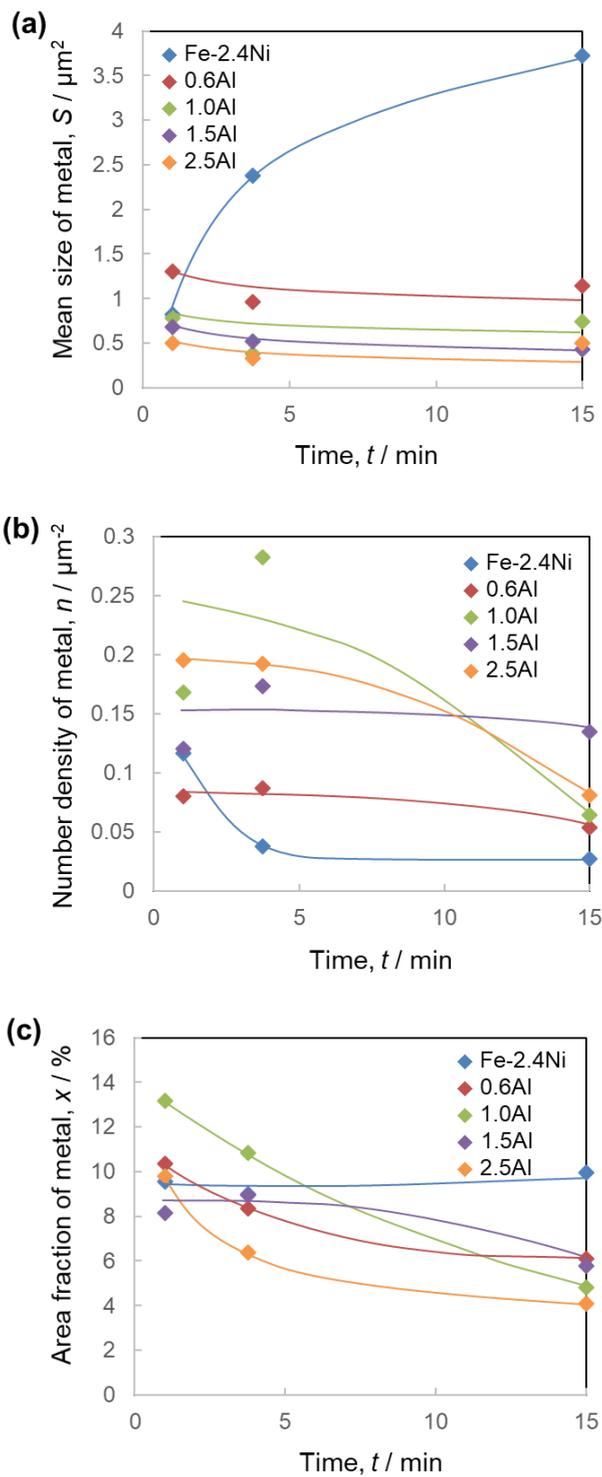


Fig. 5.16 Plots of (a) mean size, (b) number density, and (c) area fraction of metal phase in the inner layer formed on Fe-2.4 at%Ni alloys with Al oxidized in Ar-10%O₂-20%H₂O at 1200°C for 15 min as a function of oxidation time.

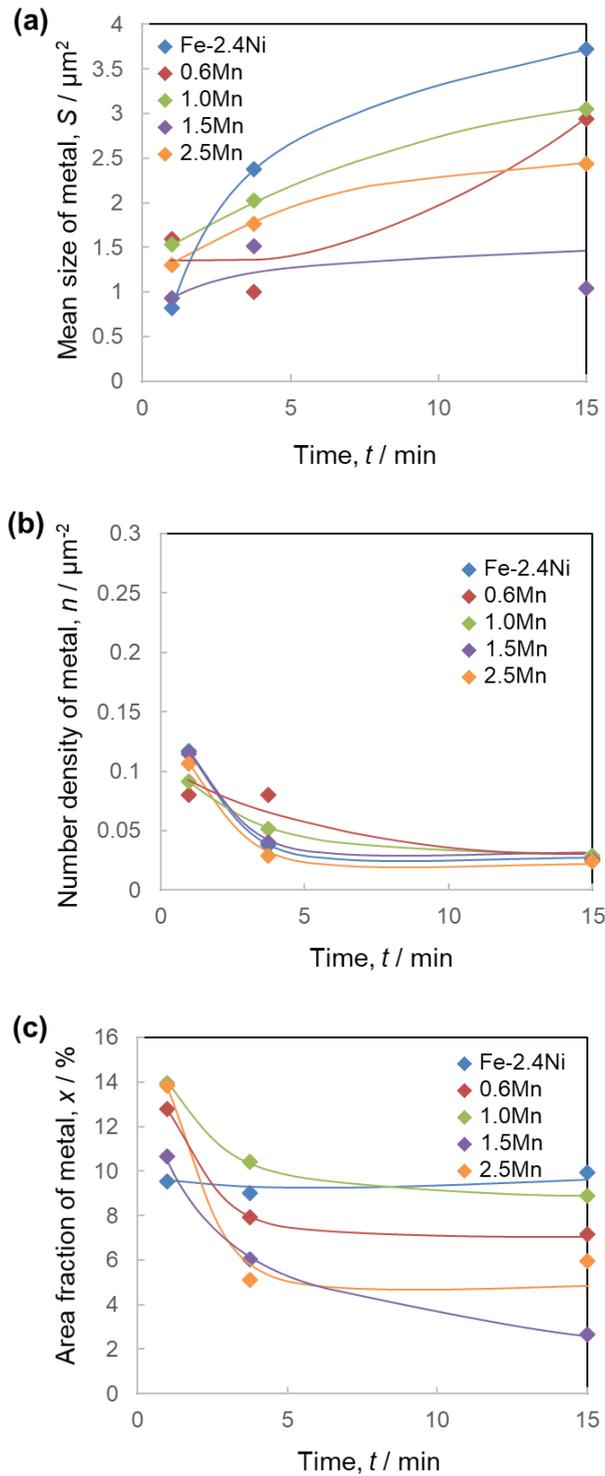


Fig. 5.17 Plots of (a) mean size, (b) number density, and (c) area fraction of metal phase in the inner layer formed on Fe-2.4 at%Ni alloys with Mn oxidized in Ar-10%O₂-20%H₂O at 1200°C for 15 min as a function of oxidation time.

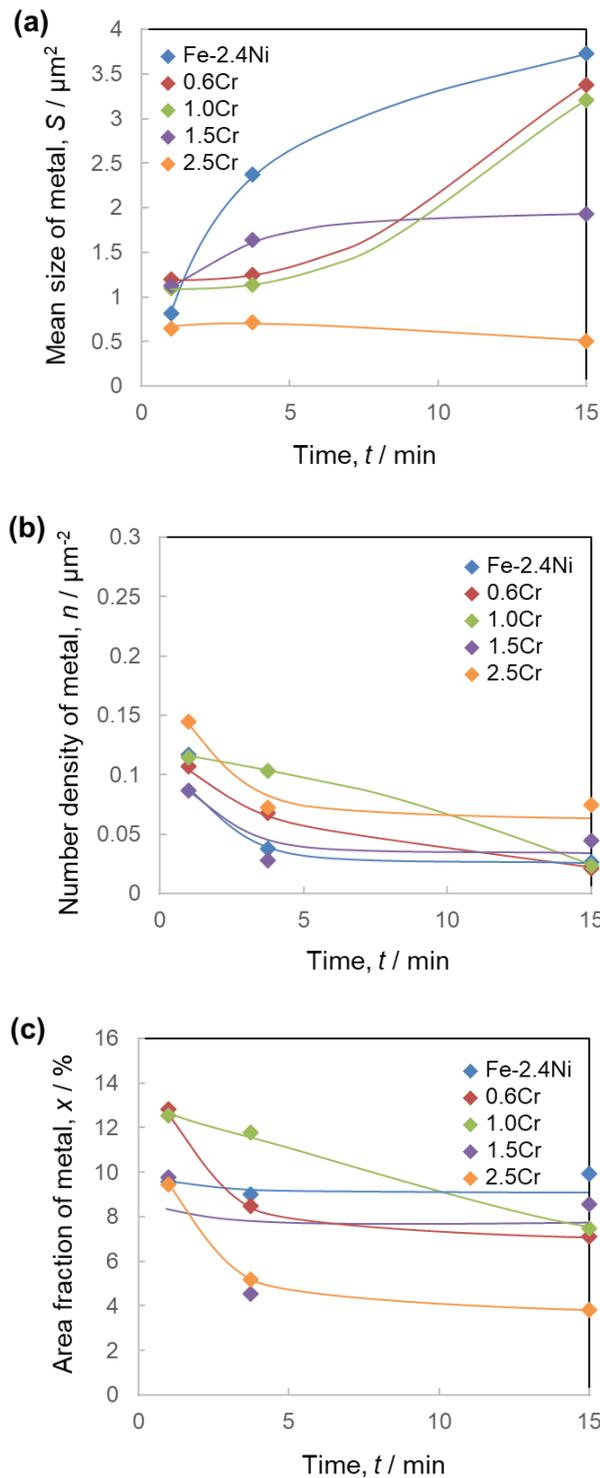


Fig. 5.18 Plots of (a) mean size, (b) number density, and (c) area fraction of metal phase in the inner layer formed on Fe-2.4 at%Ni alloys with Cr oxidized in Ar-10%O₂-20%H₂O at 1200°C for 15 min as a function of oxidation time.

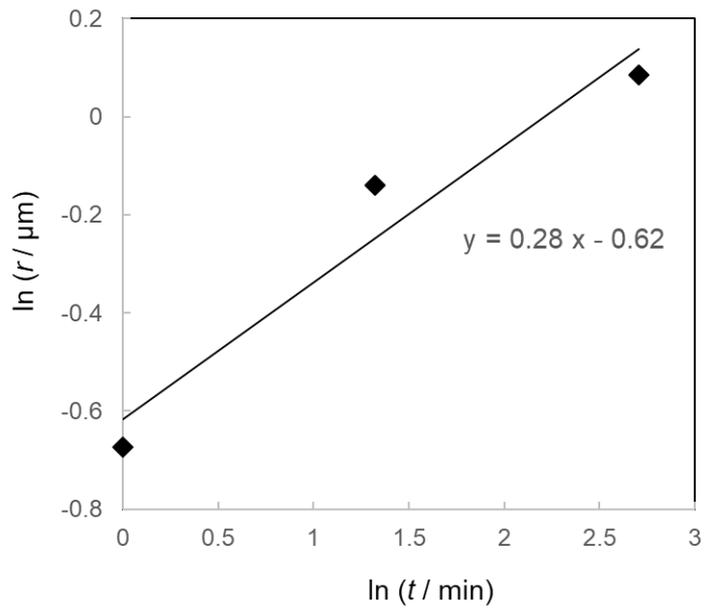


Fig. 5.19 Logarithmic plots of radius of metal phase in the inner layer formed on Fe-2.4 at%Ni alloy in Ar-10%O₂-20%H₂O at 1200°C with oxidation time.

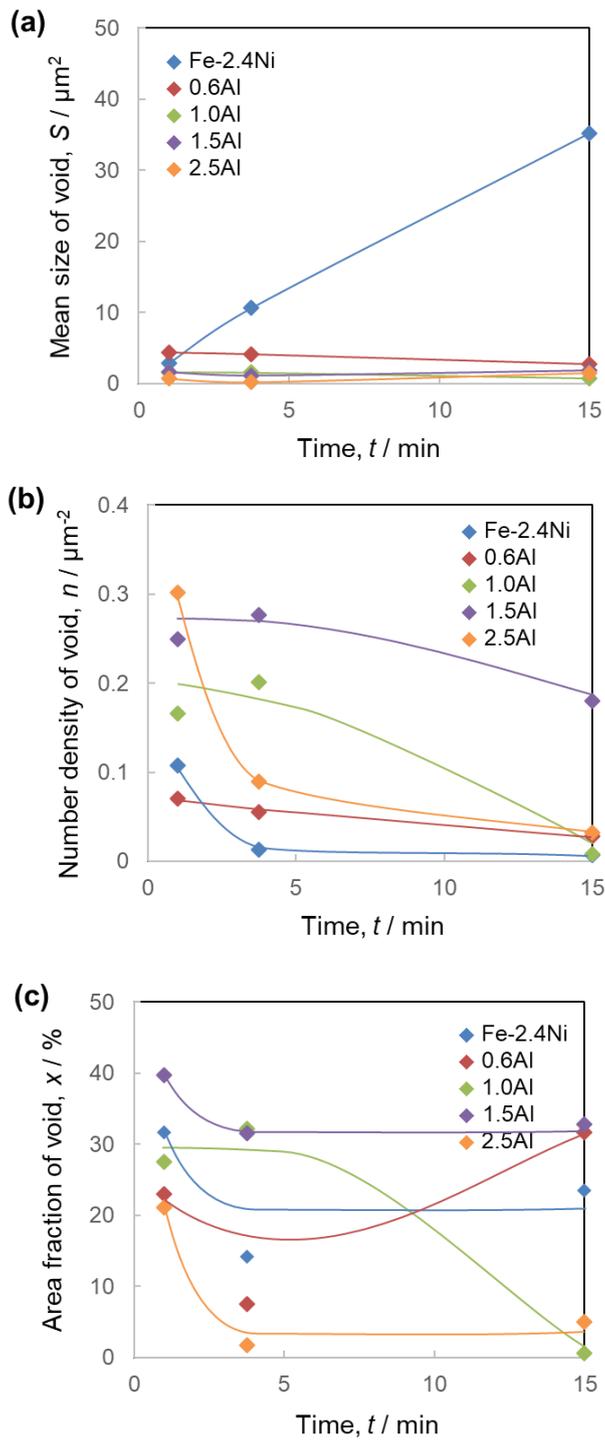


Fig. 5.20 Plots of (a) mean size, (b) number density, and (c) area fraction of void in the inner layer formed on Fe-2.4 at%Ni alloys with Al oxidized in Ar-10%O₂-20%H₂O at 1200°C for 15 min as a function of oxidation time.

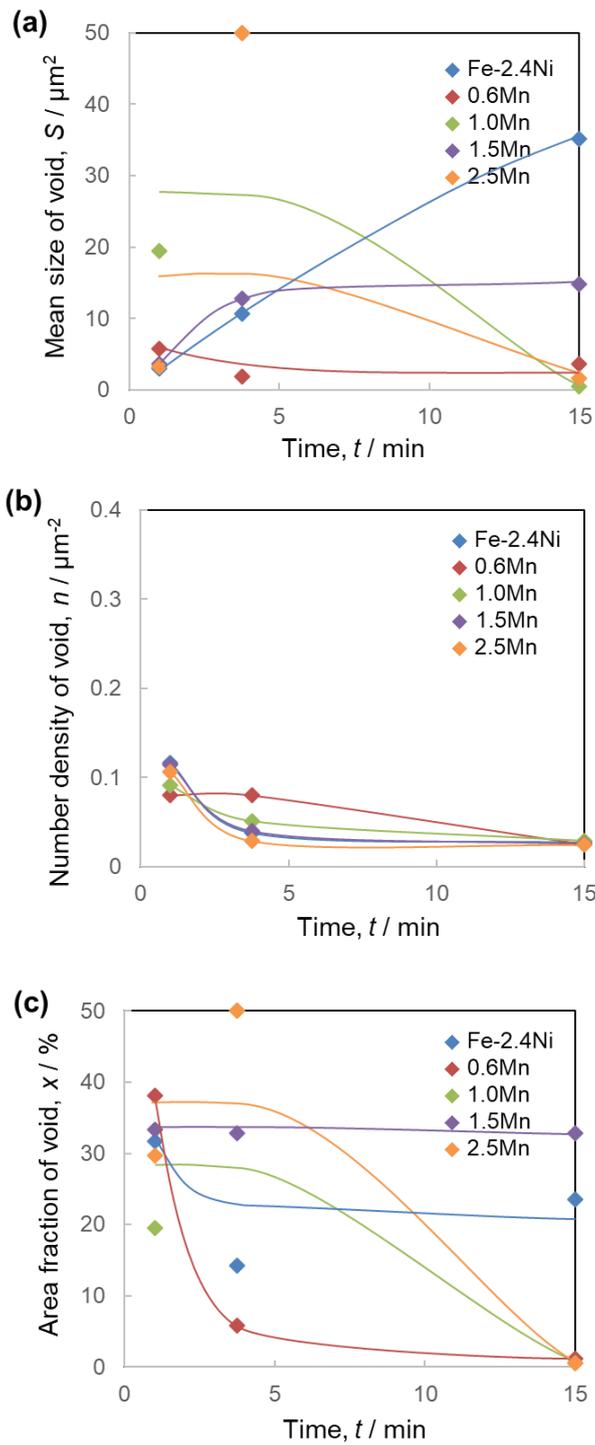


Fig. 5.21 Plots of (a) mean size, (b) number density, and (c) area fraction of void in the inner layer formed on Fe-2.4 at%Ni alloys with Mn oxidized in Ar-10%O₂-20%H₂O at 1200°C for 15 min as a function of oxidation time.

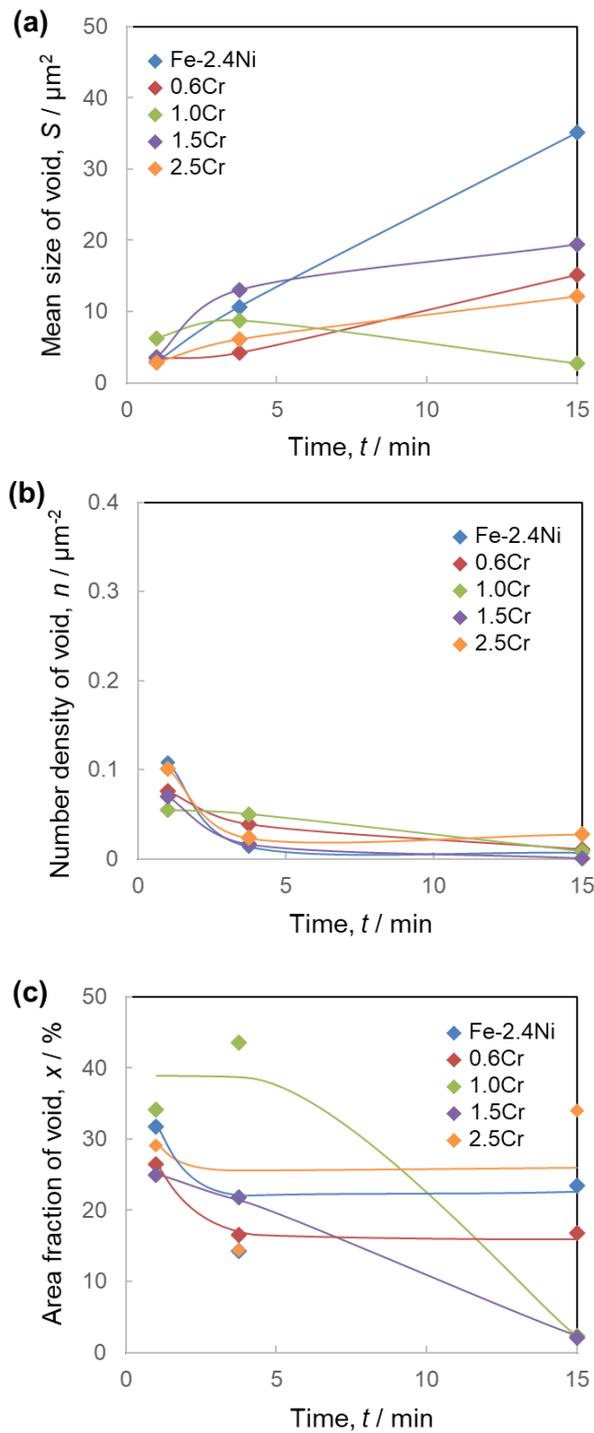


Fig. 5.22 Plots of (a) mean size, (b) number density, and (c) area fraction of void in the inner layer formed on Fe-2.4 at%Ni alloys with Cr oxidized in Ar-10%O₂-20%H₂O at 1200°C for 15 min as a function of oxidation time.

5.4.2 金属相およびボイドの成長抑制への添加元素の役割

Fe-2.4 at%Ni 合金および、Al, Mn, または Cr を含む Fe-2.4 at%Ni 合金を、Ar-10%O₂-20%H₂O 雰囲気中、1200°Cで 15 min 酸化した際に形成した酸化スケールについて、EPMA により測定した内層スケール／鋼界面近傍の元素マップを Figs. 5.23~5.26 にそれぞれ示す。Al 添加合金では合金表面側に Al の内部酸化物が形成しており、Al 酸化物は 0.6 at% 添加では合金内部のみに、1.0 at%以上の添加では内層スケール内部まで分布していることが分かる。0.6 at%Al で内層スケール中に明確な Al 酸化物粒子の分布が認められない理由は、Al 酸化物が内層スケールの Fe 酸化物中に固溶したためであると考えられる。Mn, Cr 添加合金でも、合金表面近傍にはこれら添加元素の内部酸化物が粒状に分布していることが分かる。これら元素は内層スケール中からもその分布は認められるが、Al 添加合金と比較すると、明確な酸化物粒子としての分布は少ない。

元素添加時の金属相の微細化の機構の一つとして、合金内部に形成する各元素の内部酸化物が Fe 酸化物の核生成サイトとなり、微細な Fe 酸化物が形成することで、内層スケールが内方成長して取り込まれる際に、残部の金属相も微細化することが考えられる。しかし今回、形成直後の金属相のサイズに元素添加の影響が認められないことから、このモデルでは金属相の微細化について説明することができない。

内層スケールは主に FeO から構成される。Fig. 5.27 に示す Fe-Mn-O 三元系状態図から、MnO は FeO 中に全率固溶する。また、Figs. 5.28, 5.29 に示す Fe-Cr-O 三元系状態図および Fe-Al-O 三元系状態図⁵⁾から、酸素分圧に依存するが、FeO 中の Cr₂O₃ の固溶限は Cr のモル濃度として最大で約 7%であるが、Al₂O₃ の場合は約 2%と少ない。このように、FeO 中

への各酸化物の固溶限には違いがあり、 Al_2O_3 は固溶限が少ないために、比較的低濃度の Al 添加合金においても、内層スケール中に Al 酸化物粒子が分散する結果となったと考えられる。これまでに述べたように、Al 添加は金属相およびボイドの成長を抑制し、高濃度でその効果は強くなる。一方、Mn, Cr 添加は抑制効果が弱く、抑制効果を得るためにはさらに高濃度の添加が必要である。これらの実験結果は、内層スケール中に添加元素の酸化物粒子が分散して存在している場合、金属相およびボイドの成長が抑制されることを強く示唆している。2.5 at%Al を含む Fe-2.4 at%Ni 合金を、Ar-10% O_2 -20% H_2O 雰囲気中、1200°C で 15 min 酸化した際に形成した酸化スケールについて、TEM により観察した内層スケール/鋼界面近傍の断面組織および、EPMA により測定した元素マップを Fig. 5.30 に示す。Al 添加合金の場合、内層スケール中に存在する Al 酸化物粒子はボイド表面への分布が認められる。Fe-2.4 at%Ni 合金では、内層スケール中のボイドは酸化時間の経過と共に粗大化する(外層スケール/内層スケール界面近傍では粗大なボイドへと成長する)ことが確認されていることから、ボイドの粗大化が生じなかった Al 添加合金では、内層スケール中に残存した Al 酸化物粒子は、ボイドの成長に伴うボイド表面の移動の障害として働いたことが予想される。さらに、Fe-2.4 at%Ni 合金では、FeO 領域は比較的緻密であることが確認された。金属相の Ostwald 成長では、Ni あるいは Fe は、基材である FeO 中を微細粒子から粗大粒子方向へと拡散することとなるため、FeO の緻密化は Ni や Fe の拡散に対して有利に働くこととなる。一方、微細なボイドが多数残存した Al 添加合金では、それら残存するボイドが Ni や Fe の拡散の有効断面積を減少させることにより、Ostwald 成長を抑制したと考えられる。すなわち、Al 添加合金で内層スケール中の金属相が微細に残存した要因は、内層スケール中のボイドが微細な状態で長時間維持されたためであると考えられ、微細なボイドが残存

した要因は、Al の酸化物粒子がボイド表面の移動をピン止めしたためであると考えられる。

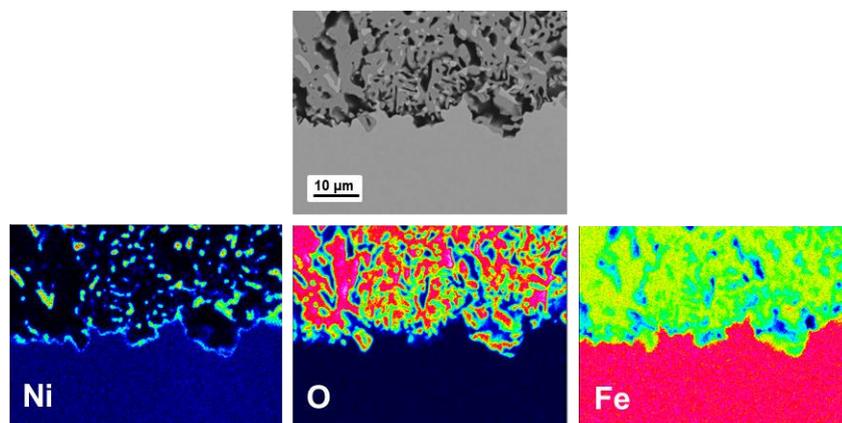


Fig. 5.23 EPMA mappings of bottom area of the inner layer formed on Fe-2.4 at%Ni alloy oxidized in Ar-10%O₂-20%H₂O at 1200°C for 15 min.

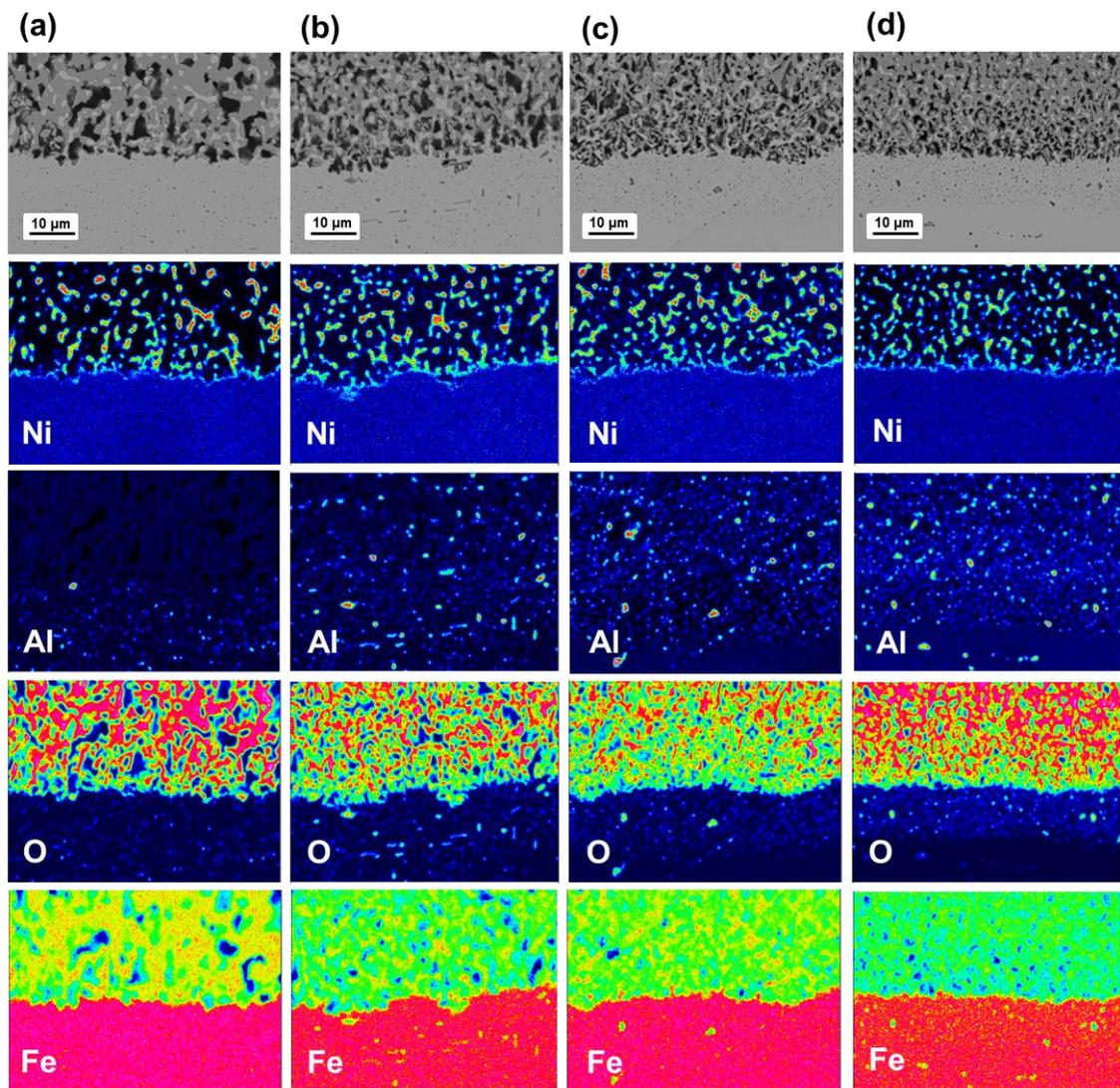


Fig. 5.24 EPMA mappings of bottom region of the inner layer formed on Fe-2.4 at%Ni alloys oxidized in Ar-10%O₂-20%H₂O at 1200°C for 15 min, with (a) 0.6 at%Al, (b) 1.0 at%Al, (c) 1.5 at%Al, and (d) 2.5 at%Al.

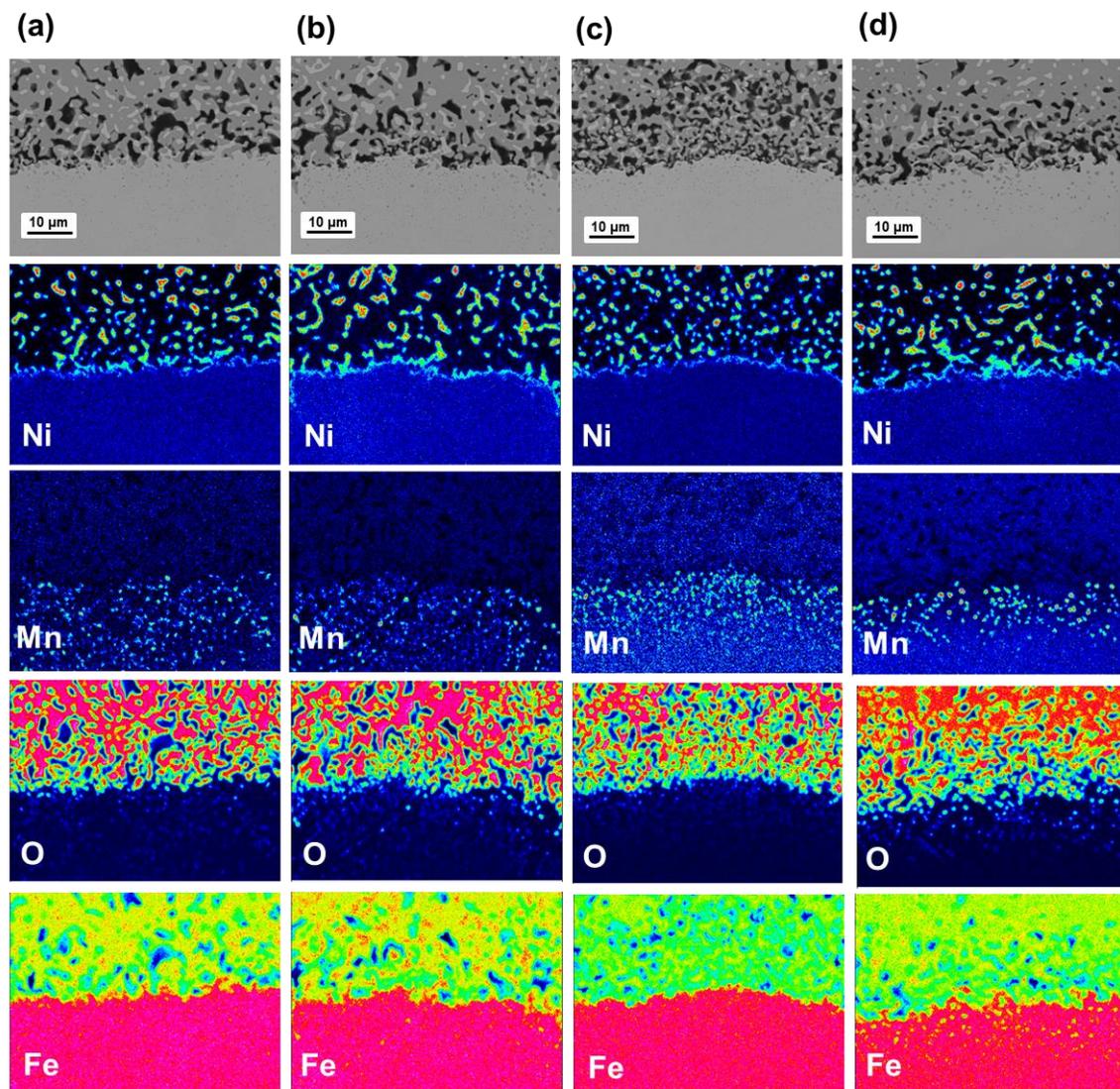


Fig. 5.25 EPMA mappings of bottom region of the inner layer formed on Fe-2.4 at%Ni alloys oxidized in Ar-10%O₂-20%H₂O at 1200°C for 15 min, with (a) 0.6 at%Mn, (b) 1.0 at%Mn, (c) 1.5 at%Mn, and (d) 2.5 at%Mn.

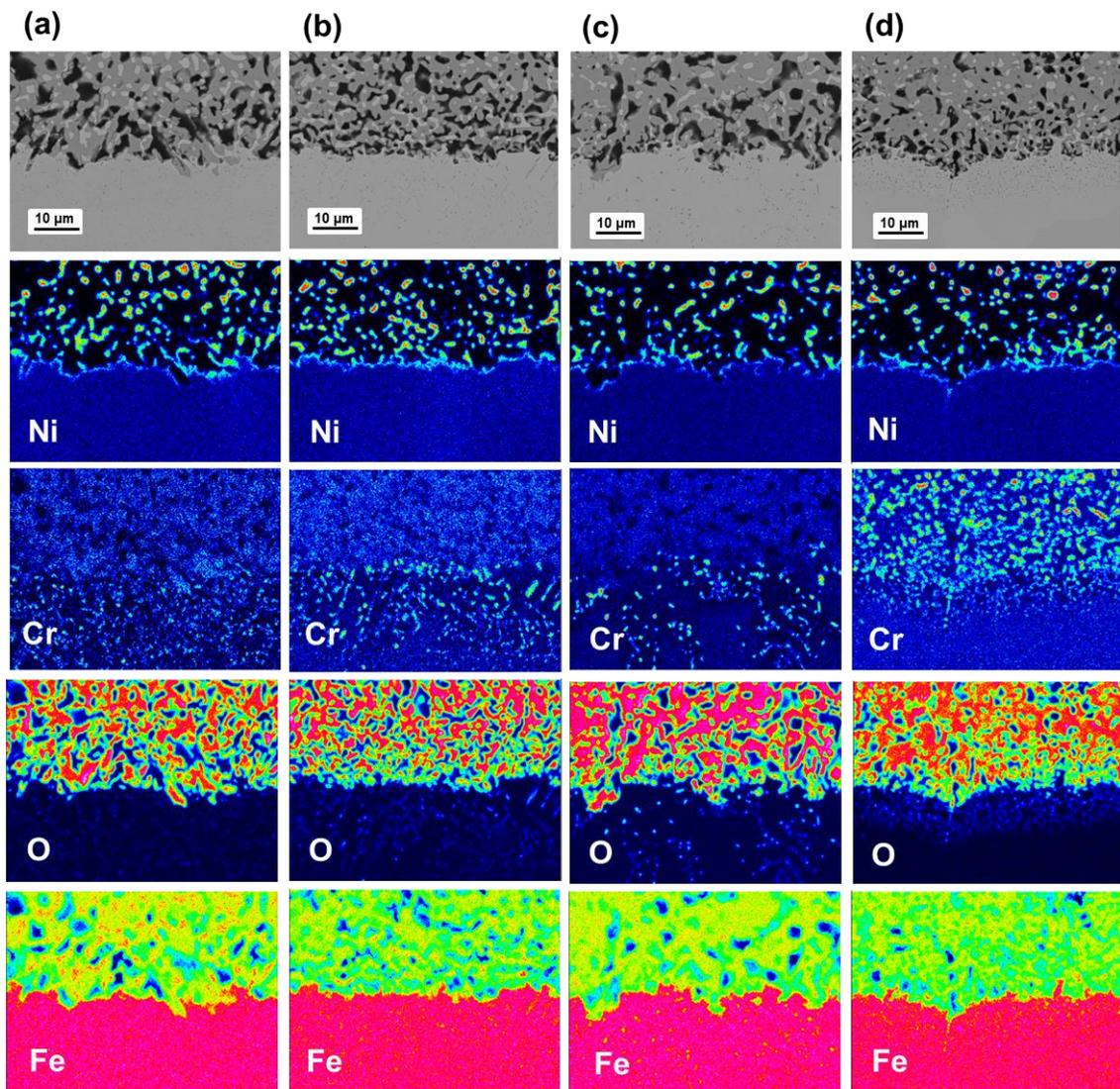


Fig. 5.26 EPMA mappings of bottom region of the inner layer formed on Fe-2.4 at%Ni alloys oxidized in Ar-10%O₂-20%H₂O at 1200°C for 15 min, with (a) 0.6 at%Cr, (b) 1.0 at%Cr, (c) 1.5 at%Cr, and (d) 2.5 at%Cr.

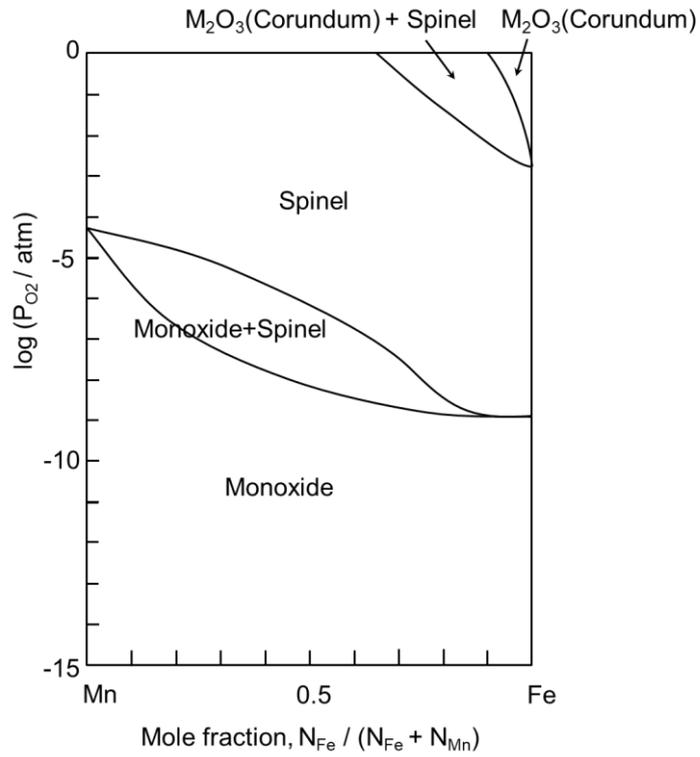


Fig. 5.27 Fe-Mn-O phase diagram calculated by FactSage software.

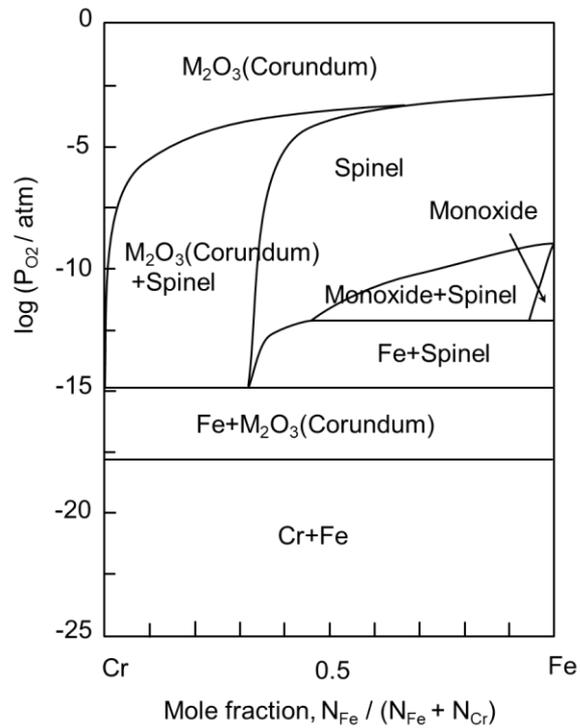


Fig. 5.28 Fe-Cr-O phase diagram calculated by FactSage software.

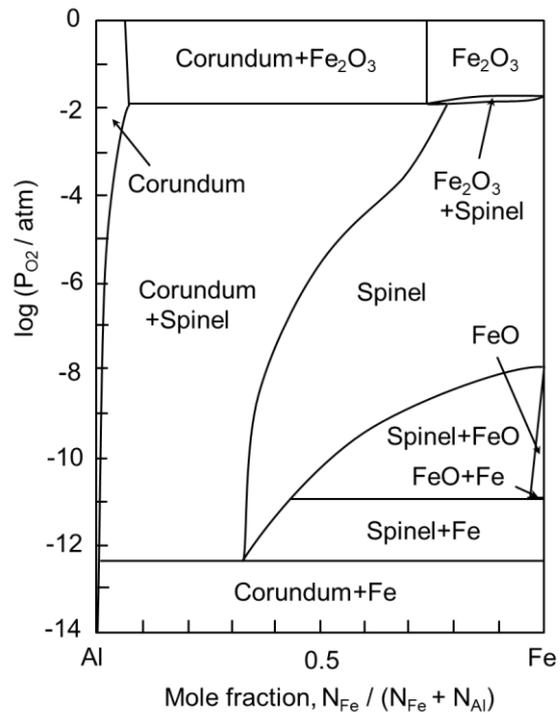


Fig. 5.29 Fe-Al-O phase diagram⁵⁾.

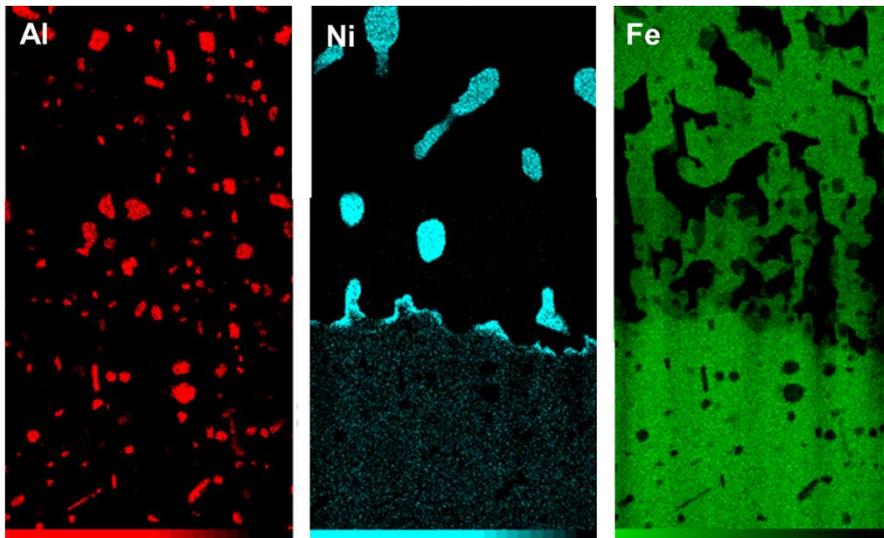
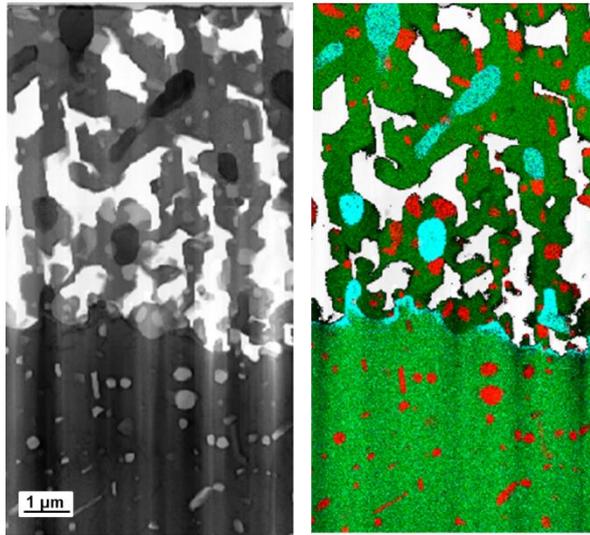


Fig. 5.30 EDS mappings of bottom region of the inner layer formed on Fe-2.4 at%Ni alloy with 2.5 at%Al oxidized in Ar-10%O₂-20%H₂O at 1200°C for 15 min.

5.5 結論

本章においては、Fe-2.4 at%Ni 合金および、Al, Mn, または Cr を含む Fe-2.4 at%Ni 合金を、Ar-10%O₂-20%H₂O 雰囲気中、1200°Cで 15 min 酸化した際の内層スケール組織に及ぼす元素添加の影響を調査した。得られた結果は、以下のようにまとめられる。

- (1) Al, Mn, Cr 添加は、内層スケール中の金属相を微細化する効果が認められた。これら添加元素のうち、Al の効果が一番強く、Mn, Cr 添加では、十分な効果を得るためには、より高濃度の添加が必要であることが明らかとなった。
- (2) いずれの元素添加合金でも、添加元素は合金表面側で内部酸化物として析出した。これらの内部酸化物が内層スケール中に取り込まれる際、酸化物粒子として残存する場合に金属相の微細化に強い効果が得られることが明らかとなった。酸化物粒子として残存させるためには、FeO 中の固溶限以上の内部酸化物を形成させる必要がある。
- (3) 酸化物粒子が内層スケール中に残存する場合の金属相の微細化は、残存する酸化物がボイドの成長を抑制し、微細なボイドを内層スケール中に多数均一に分散させることにより、内層スケールを構成する FeO の緻密化を阻害し、これが、金属相の Ostwald 成長に必要な Ni や Fe の拡散の有効断面積を減少させるためであると考えられる。

参考文献

- 1) 加藤徹, 原口洋一, 川本正幸, 渡部忠男: 鉄と鋼, **83** (1997), 611-616.
- 2) Y. Liu, C. Yang, F. Chai, T. Pan and H. Su: *Journal of Iron and Steel Research*, **21** (2014), 956-963.
- 3) T. Asai, T. Soshiroda and M. Miyahara: *ISIJ International*, **37** (1997), 272-277.
- 4) W. Melfo, H. Bolt, M. Rijnders, D. Staalman, C. B. Castro, D. Crowther and B. Jana: *ISIJ International*, **53** (2013), 866.
- 5) C. E. Meyers, T. O. Mason, W. T. Petuskey, J. W. Halloran, and H. K. Bowen: *Journal of the American Ceramic Society*, **63** (1980), 659-663.

第 6 章 総括

本研究は、構造材料や電子・電磁材料等に用いられる、Niを高濃度で含む鋼材上に、熱間圧延工程において形成する酸化スケールの、剥離・除去不良に伴う表面疵課題を解決することを目標とし、本鋼材特有の酸化スケールの形成・成長挙動について明確化するため、Fe-Ni合金の、水蒸気含有雰囲気中、1200℃における高温酸化により形成する酸化スケール、特に金属相を含む内層スケールを構成する組織の時間変化を調査し、組織変化が生じる原理を明らかにすると共に、元素添加による内層スケールの組織制御の可能性を検討した。得られた成果は以下のように要約される。

第 1 章「序論」においては、本研究に関わる基礎理論として鋼の高温酸化および、合金の水蒸気酸化について述べると共に、本研究において対象とする Fe-Ni合金の高温酸化について、酸化動力学および酸化スケール組織、酸化スケールの特性および添加元素の影響についての先行研究をまとめた。さらに、本研究に取り組むに至った工学的・学術的背景および目的について述べた。

第 2 章「Fe-Ni合金上に形成する酸化スケール組織への水蒸気の影響」においては、雰囲気中の水蒸気が酸化スケール、特に内層スケールの組織や成長速度に及ぼす影響を調査すると共に、これまでに提案されていた解離機構の検証を行うことを目的とし、Fe-10 mass%Ni合金について、N₂-10%O₂雰囲気およびN₂-10%O₂-20%H₂O雰囲気中、1200℃で5~180 minの酸化実験を行った。その結果、外層スケールの成長速度は、N₂-10%O₂雰囲気とN₂-10%O₂-20%H₂O雰囲気で変わらないが、内層スケール

ルの成長速度は、 N_2 -10% O_2 雰囲気よりも N_2 -10% O_2 -20% H_2O 雰囲気ですくなることが明らかとなった。酸化スケール組織については、 N_2 -10% O_2 雰囲気で形成した内層スケール中には多数のボイドが形成したが、 N_2 -10% O_2 -20% H_2O 雰囲気では比較的緻密な内層スケールが形成することが明らかとなった。また、解離機構をマスバランスの観点から定量的に検証し、水蒸気による酸素の内方への供給を確認した上で、外層スケール中の FeO の解離により生じた Fe が、 Fe の過剰供給源となり、保護性の酸化スケールが形成しない Fe - Ni 合金においても水蒸気中で酸化速度が増加するモデルを新たに提案した。

第 3 章「 Fe - Ni 合金上に形成する酸化スケール組織の時間変化」においては、酸化スケールの組織、特に Fe -5 mass% Ni 合金上に N_2 -10% O_2 -20% H_2O 雰囲気中、1200°C で 1~60 min の酸化により形成する内層スケール中の金属析出物の時間変化に着目して調査を行った。その結果、酸化時間の経過と共に、金属析出物のサイズが増加すると共に、個数および面積割合は減少することが明らかとなった。また、金属析出物の時間変化から、金属析出物は Ostwald 成長により粗大化することを明らかにした。

第 4 章「 Fe - Ni 合金上に形成する酸化スケール組織の低酸素分圧下における時間変化」においては、第 3 章において明らかとなった金属析出物の粗大化挙動について、酸化スケール中の酸素分圧の変化を排除した状態で調査することを目的とし、 Fe -5 mass% Ni 合金について、 N_2 -10% O_2 -20% H_2O 雰囲気中、1200°C で 5 min の酸化による形成した酸化スケールを、 N_2 雰囲気中、1200°C で 1~60 min の熱処理を行い、金属析出物の粗大化挙動を調査した。その結果、 N_2 雰囲気への切り替え後の遷移段階には、酸素分圧の低下に伴い、外層スケールおよび内層スケール中に新た

な金属析出物が析出することが確認された。また、平衡状態に到達後の内層スケール中の金属析出物の粗大化は、Ostwald 成長に従っていることを明らかにした。

第 5 章「Fe-Ni 合金上に形成する酸化スケール組織への添加元素の影響」においては、金属析出物を含む内層スケールの組織制御を目的に、内層スケール組織に及ぼす元素添加の影響を調査した。Fe-2.4 at%Ni 合金および、Al, Mn, または Cr を含む Fe-2.4 at%Ni 合金について、Ar-10%O₂-20%H₂O 雰囲気中、1200°Cで 15 min の酸化実験を行った。その結果、Al, Mn, Cr 添加は、いずれも金属析出物を微細化する効果が認められた。また、これら添加元素のうち、Al は強い効果を示すが、Mn や Cr の効果は弱く、十分な効果を得るためには、より高濃度の添加が必要であることを明らかにした。いずれの元素を添加した場合でも、添加元素は合金表面側で内部酸化物として析出するが、これらの内部酸化物が内層スケール中に取り込まれる際、酸化物粒子として残存する場合に金属析出物の微細化に強い効果が得られることが明らかとなった。内層スケール中で、これら酸化物粒子が残存するか否かは、FeO 中の Al, Mn, Cr 酸化物の固溶限により決まることから、より固溶限の低い酸化物を形成する添加元素が金属析出物の微細化に効果的であることを提案した。さらに、酸化物粒子が内層スケール中に残存する場合の金属析出物の微細化は、残存する酸化物がボイドの成長を抑制し、微細なボイドを内層スケール中に多数均一に分散させることにより、内層スケールを構成する FeO の緻密化を阻害し、これが、金属析出物の Ostwald 成長に必要な Ni や Fe の拡散の有効断面積を減少させるためであることを提案した。

第 6 章「総括」においては、本研究で得られた結果を総括した。

謝辞

北海道大学 林重成教授には、本研究の遂行および本論文の作成にあたり、温かく懇切丁寧なご指導を賜り、深甚なる感謝の意を表します。共同研究から始まり、5年以上にわたって何度も議論を繰り返す中で、理解や知見を深めるだけでなく、研究者としての姿勢や考え方を、存分に教えていただきました。

北海道大学 先端高温材料工学研究室の皆様には、往訪やゼミの際にいつも温かく迎え入れていただき、深く感謝致します。皆様が研究に励まれ、活発に議論されている様子に、大変良い刺激を受けておりました。

金沢工業大学 近藤泰光教授には、日本製鉄株式会社にご在職中、Ni含有鋼の酸化スケールの研究開発に共に取り組ませていただき、心より感謝しております。現象の本質やメカニズムを追究することの大切さ、研究のやりがいや面白さを教えていただいたことは、研究者としての礎となっております。

日本製鉄株式会社技術開発本部圧延研究部 多根井寛志博士には、研究開発において上司として適切かつ有益なご助言を多く賜り、心より御礼申し上げます。本テーマを任せていただくと共に、学位取得を勧めていただいたからこそ、ここまでやり遂げることができました。

日本製鉄株式会社技術開発本部圧延研究部長 中村洋二氏、圧延研究部トライボロジー研究室長 飯田純生博士には、研究開発のご指導はもとより、本論文作成の機会とご配慮を賜り、厚く御礼申し上げます。

日本製鉄株式会社 技術開発本部および各製鉄所の方々には、研究開発において多くの議論をさせていただくと共に、多くのご助言やご協力を賜り、感謝の意を表します。

日鉄テクノロジー株式会社 小田崎拓真氏、渡邊怜央氏には、本研究

における実験を遂行していただき、心より感謝しております。実験方法や装置等、工夫しながら取り組んでいただいたことで、多くの有益なデータを得ることができました。

最後に、博士課程進学の我が儘を受け止め、常に温かく見守り、支えてくれた家族に、深く感謝します。