- (3) 諸住正太郎, 後藤正治, 塚上八十治, 茅野秀夫: 日本金属学会誌, **39**(1975), 801.
- (4) G.R.Smolik and C.W.Chen: J.Nucl. Mat., **35**(1970), 94.
- (5) J.Venetch, A.A.Johnson and K.Mukherjee: J.Nucl. Mat., **34**(1970), 343.
- (6) F.A.Smidt, Jr.: Rad. Eff., **10**(1971), 205.
- (7) M.Bocek, H.Bohm and W.Schneider: J. Nucl. Mat., **40**(1971), 249.
- (8) M.Eto, K.Fukaya and K.Shiraishi: J.Nucl. Mat., **48**(1973), 365.
- (9) M.S.Wechsler, D.G.Alexander, R.Bajaj and O.N.Carlson: *Proc. Interna. Conf. Defects and Defect Clusters in BCC Metals and Their Alloys*, (R. J. Arsenault ed.), Nuclear Metallurgy, **18**(1973), 127.
- (10) J. M. Williams, W. E. Brundage and J. T. Stanley: *Met. Sci. J.*, **2**(1968), 100.
- (11) J. H. Perepezko, R. F. Murphy and A. A. Johnson: *Phil. Mag.*, **19**(1969), 1.
- (12) J. T. Stanley, J. M. Williams, W. E. Brundage and M. S. Wechsler: *Acta Met.*, **20**(1972), 191.
- (13) A. A. Johnson: *Scripta Met.*, **7**(1973), 1.
- (14) M. S. Wechsler, J. M. Williams and J. T. Stanley: *Scripta Met.*, **7**(1973), 7.
- (15) Y. Adda: *Radiation-Induced Voids in Metals*, (J. W. Corbett and L. C. Ianniello ed.), USAEC, (1972), p.31.

微量の Al を添加した Fe-14Cr 合金の 含湿酸素中における高温酸化

岡 部 広 文* 池 偉 夫*

Hirobumi Okabe and Hideo Ike: High Temperature Oxidation of Fe-14Cr Alloys with Small Additions of Al in Wet Oxygen. A study has been made on the isothermal oxidation behaviour of Fe-14Cr-Al alloys containing up to 2.0%Al in 1 atm O_2/H_2O vapour mixtures in the temperature range 900 to 1200°C. Compared with the previously reported behaviour in dry O_2 , little change has been observed on 0.3%Al alloy at and below 1100°C. The good oxidation resistance of the alloy is explained to be due mainly to the stability against moisture of the scale rich in Cr_2O_3 , the nucleation and growth of which being brought about preferentially by an internal oxidation zone of dispersed $\alpha-Al_2O_3$ particles. At 1200°C water vapour begins to have effects on the alloy in such a way that it accelerates the initiation and growth of warts formed exclusively along the specimen edges. The structure of warts formed on the alloy after breakaway is double-layered and has been characterized by accumulation of Al just beneath the outermost part of the inner layer. This accumulation of Al has been considered to be the result of agglomeration of the dispersed $\alpha-Al_2O_3$ particles during the growth of the warts. Two types of breakaway are found to occur in 0.1 and 0.8%Al alloys. One appears predominantly along the specimen edges at high temperatures, with the Al accumulation as in the case of 0.3%Al alloy, and the other, with no significant accumulation of Al, occurs uniformly on the specimen surface at relatively low temperatures and a high level of water vapour contents. Under the oxidizing condition where the latter type of breakaway occurs, development of the internal oxidation zone of well-developed and dispersed $\alpha-Al_2O_3$ particles is not sufficient in these two alloys so that the preferential formation of the Cr_2O_3 -rich scale cannot be fully established. The alloys are thus subject to an intense effect of moisture as observed. The oxidation resistance of 2.0%Al alloy is high at temperatures below 1000°C, beyond which it decreases more rapidly than in dry O_2 .

(Received April 19, 1978)

I. 緒 言

Fe-Cr 合金の高温酸化挙動に及ぼす水蒸気の影響についてはいくつかの研究^{(1)~(4)}が報告されているが, その影響は必ずしも単純ではない. Caplan ら⁽¹⁾⁽²⁾は数種の実用

鋼について 870~1093°C で空気中における高温酸化に及ぼす水分の効果を調べ, 酸化速度は水分の存在によって tp.446(27Cr)ではむしろ減少するが, Cr 含有量の少ない 410(11Cr), 430(17Cr)や 302(19Cr-9Ni)では異常に加速されるという結果を得た. また, Fujii ら⁽³⁾も水蒸気と Ar

* 大阪府立工業技術研究所 (Osaka Prefectural Industrial Research Institute, Osaka)

ガスの混合雰囲気中で高温酸化実験を行ない，低 Cr 合金 (0~15Cr) は 800~1100°C で線型 (急速) 酸化挙動を示すことを見出している．一方，Kvernes ら⁽⁵⁾は 1~4.5%Al を含む Fe-13Cr-Al 合金を 980°C 以下の温度において水分を含む空気中で酸化させた結果，4.5%Al では殆んど水分の影響を受けないが，低 Al 合金の場合は酸化速度が加速されること．また，温度が低い場合は Al 量の増加が酸化抵抗を高めるが，高温になるとこの効果は失なわれると報告している．

著者ら⁽⁶⁾は先に 0.1~2.0%Al を含む Fe-14Cr-Al 合金の 1200°C までの酸素ガス雰囲気中における高温酸化挙動について調べ，1000°C までの低温では 2.0%Al 合金も比較的優れた耐酸化性を示すが，1100°C 以上では 0.3%Al が顕著に優れた酸化抵抗を示すという実験結果を得た．これは Al の内部酸化と密接に関係して Cr_2O_3 の濃度の高い保護性皮膜が優先して形成，安定性が持続するためであると推察されている．

本研究においては，先の報告で用いた Fe-14Cr-Al 合金について，900~1200°C，0.7~2.7 vol% H_2O を含む O_2 ガス中で酸化実験を行ない，水分の影響について検討を加えたので報告する．

II. 実験方法

実験に用いた合金は電解 Fe と電解 Cr および Fe-Al (50~50%) 母合金を 1 kg の真空溶解装置により，アルゴン 10 kN/m² の雰囲気中で溶製した．合金の化学組成を Table 1 に示す．溶解試料は熱間圧延および冷間圧延により約 1 mm 厚の板とした．酸化試験片の形状はほぼ 15×10×1 mm とし，これを 1000°C で 3 h 真空焼なまし (~2.7×10⁻³ N/m²) を行ない，さらに，600 grit の SiC 紙で研磨仕上げした後，アセトン，エチルアルコールで脱脂洗浄し，酸化実験に供した．酸化実験は PID 制御された縦型シリコニット炉と自記天秤 (島津 RL-200) を用いて行なった．

水蒸気を有する酸素雰囲気の調整は流量計により 5 cm³/s に調節した O_2 ガス (純度 99.8% 以上) を一定の温度に保たれた蒸留水の入ったフラスコに導入し，0.7, 1.4 および 2.7 vol% H_2O となるよう自記温度湿度計で監視した．湿度のばらつきはいずれも ±0.1 vol% H_2O 以内に制御した．この水蒸気を含む O_2 ガスを酸化炉下部より流入

させ 1 気圧の酸化雰囲気とした．酸化試験温度は 900~1200°C の 100°C 間隔とし連続酸化の重量変化を測定した．なお，酸化試験片は炉温および O_2 ガス中の水分含有量が所定の条件に達したのち，炉内に吊下げ 1 実験 1 試料とした．酸化した試料の酸化生成物の同定ならびに各元素分布の決定は X 線回折，光学および走査型電顕，ならびにこれに附属した X 線マイクロアナライザー (SMU-DDS) で観察および測定を行なった．

III. 実験結果

1. 酸化増量曲線

A (Al を含有せず)，B (0.1%Al 含有)，C (0.3%Al 含有)，D (0.8%Al 含有) および E (2.0%Al 含有) 合金を 900~1200°C の各温度で，0.7, 1.4 および 2.7 vol% H_2O (以下，%のみ記す) の 3 種類の水分を含む酸素雰囲気 (以下 wet O_2 という) 中で 24 時間 (以下，特記ない場合は 24 時間を省略して温度，湿度のみ記す) 酸化させ，酸化増量と時間の関係を示したのが Fig. 1~5 である．ただし， CrO_3 の形での蒸発量⁽⁷⁾⁽⁸⁾は無視した．

A 合金については 900°C で水分の影響は殆んど認められないが，1000°C 以上になると大きく影響を受ける．すなわち，1000°C，1.4% および 1100°C，0.7% における酸化速度は 1200°C で水蒸気を加えない O_2 ガス (以下，dry O_2 という) 中のそれを大きく上回っている．

B 合金は 1200°C，全試験湿度と 1000°C，1100°C の 2.7% を除いて水分の影響を殆んど受けず dry O_2 中と同じく良い酸化抵抗を示す．しかしながら，1000°C，1100°C

Fig. 1 Oxidation of alloy A between 1000 and 1200°C in 1 atm wet oxygen.

Table 1 Chemical composition of the alloys tested (wt%).

Alloy designation	Nominal composition	Analyzed composition					
		Cr	Al	C	O	N	Fe
A	Fe-14Cr	14.00	—	0.001 2	0.008 2	0.005 6	Bal.
B	Fe-14Cr-0.1Al	14.05	0.13	0.001 4	0.002 4	0.001 0	Bal.
C	Fe-14Cr-0.3Al	14.10	0.28	0.001 3	0.001 9	0.005 0	Bal.
D	Fe-14Cr-0.8Al	14.25	0.75	0.002 3	0.001 4	0.002 5	Bal.
E	Fe-14Cr-2.0Al	14.35	2.04	0.003 2	0.001 5	0.001 6	Bal.

Fig.2 Oxidation of alloy B between 1000 and 1200°C in 1atm wet oxygen.

Fig.3 Oxidation of alloy C at 1100 and 1200°C in 1atm wet oxygen.

Fig.4 Oxidation of alloy D between 1000 and 1200°C in 1atm wet oxygen.

の2.7%についてはA合金のそれと殆んど変らない程度の影響を受け、酸化速度は増し、Al添加の効果は殆んど認められなくなる。

C合金は1100°Cまでの各試験温度における酸化増量はdry O₂中と殆んど変化はなく、水分に対してAl添加が非常に有効に働き、優れた酸化抵抗を示している。

D合金は900°Cで水分の影響は殆んどみられないが、1000°Cで強く影響を受けるようになり、Al添加の効果は僅かしか認められない。水分が増加するとbreakawayの

Fig.5 Oxidation of alloy E at 1100 and 1200°C in 1atm wet oxygen.

時期を早め、温度が高くなると急速に増量する傾向にある。

E合金については、1000°Cの2.7%で僅かに水分の影響を受けるが、それ以下の湿度では酸化増量への影響は認められない。1100°C, 1200°Cになると水分の増加と共に酸化増量も増す。

以上、Al添加量の異なる合金について各温度、湿度における酸化増量曲線をdry O₂中における曲線と比較したが、一般的に、それぞれの酸化挙動を単一の理想的な速度方程式で表現することは困難であり、酸化過程はきわめて複雑である。

2. 酸化後の外観

酸化後の試料外観の特徴は酸化条件(温度、湿度)によって強い影響を受け、また、その受け方はAl量によって異なる。

A合金: dry O₂中では1000°Cまで異常酸化物(noduleまたはwart)の発生は認められない。wet O₂中では1000°C以上で異常酸化が全面にわたって発生し、表面を覆ってしまうが、900°Cではほぼ正常な外観を保っている。ただし、この場合、湿度が高くなるにつれて異常酸化の前兆ともみられる現象が一部に発生する。

B合金: 900°Cでは全試験湿度、1000°Cおよび1100°Cでは1.4%まで異常酸化現象はみられない。Photo.1(a)に示すように1000°C, 1100°C, 2.7%になると異常酸化が発生する。このように異常酸化が全表面においてほぼ同時に発生する型(以下、Type Xという)と、Photo.1(b)に示すように試料周辺で異常酸化が発生し、徐々に全表面を覆いPhoto.1(d)に至る型(以下、Type Yという)の2種がある。1200°Cでは全試験湿度範囲で後者、すなわち、Type Yとなる。なお、Type Xはdry O₂中での全試験温度範囲内でA合金の一部を除いて観察されず、wet O₂中、とくに、高湿度で比較的低温の1000°C, 1100°Cに特有の型である。

C合金: 1100°C以下では試料外観に殆んど変化はみられない。1200°CになるとPhoto.1(c)に示したようなType Yの異常酸化が発生し、Photo.1(d)に示したよう

Photo.1 Appearance of specimens of alloys B, C, D and E oxidized in 1 atm wet oxygen.

(a) alloy B, 1000°C, 2.7%, 24 h, (b) B, 1200°C, 0.7%, 8 h, (c) C, 1200°C, 0.7%, 24 h, (d) alloy C, 1200°C, 2.7%, 24 h, (e) D, 1000°C, 0.7%, 24 h, (f) D, 1000°C, 2.7%, 24 h, (g) alloy D, 1100°C, 1.4%, 23 h, (h) E, 1100°C, 2.7%, 24 h, (i) E, 1200°C, 1.4%, 24 h.

に、2.7%においてついに全面が異常酸化で覆われてしまう。

D合金：900°Cを除く全ての温度で異常酸化の発生がみられたが、その形式は複雑である。すなわち、1000°Cでは、異常酸化はPhoto.1(e)に示すように試料の全表面に点在する形で発生し、湿度が高い場合(1.4%)はこれが全表面を覆いType Xの形態をとる(Photo.1(f))。1100°CになるとPhoto.1(g)に示すように、試料の周囲と表面の一般部から同時に wart(または nodule)が発生し、成長する。更に、1200°Cでは表面の一般部での異常酸化の発生はまれにしかなく、殆んど周辺部からの wart のみが認められるようになり、B合金の場合と同様Type Yになる。

E合金：異常酸化の発生は1000°C, 2.7%および1100°C以上のwet O₂中でみられ、形式はPhoto.1(h)に示すようにType Yに類似している。ただし、この場合、Photo.1(b), (c)で示したものと異なり、試料の厚みを貫通して内部へ侵食して行くという特徴をもつ。これはPhoto.1(g)で示したようなD合金の一部でも僅かにみられる傾向である。wartの発生は全周囲からはほぼ同時に発生するとは限らず24 h後でもなお正常な状態を保っている部分が認められることが多い(Photo.1(i))。

3. 酸化皮膜の断面構造

皮膜におけるFeの組成比がやや高くなる傾向にある点を除けば、正常部の断面構造はdry O₂中での酸化による場合と比較して大きな差異は認められない。酸化条件が苛酷になると異常酸化の発生様式や皮膜構造も複雑になる。

特に、試料外観で述べたようにBおよびD合金ではType XとType Yがあり皮膜構造の特性も異なる。以下、これらの点に留意しつつ各合金の代表的皮膜構造について述べる。ただし、A合金については13Crですでに報告⁽⁵⁾されているのでここでは省略する。

B合金：900°Cの全試験湿度、1000°C, 1100°C, 0.7および1.4%においては、いわゆる正常部のみであり、 α -Al₂O₃の内部酸化層を伴う(Fe, Cr)₂O₃皮膜、すなわち、dry O₂中におけるものと同じ構造をとる。一方、1000°C, 1100°C, 2.7%および1200°Cの全試験湿度において形成された異常酸化皮膜の構造は内層、外層の2層からなっている。外層は外側にFe₂O₃、内側にFe₃O₄とからなり、内層は一部(Fe, Cr)スピネル型の複酸化物も認められるが主体は(Fe, Cr)₂O₃である。後述のC, DおよびE合金の異常酸化部の構造も基本的にはB合金と同じである。Fig.6は1000°C, 2.7%における皮膜断面のEPMAによ

Fig.6 Microprobe scans showing the concentration profiles for Fe, Cr and Al along the dark line in Photo.2(a).

Photo.2 Microstructures of alloys B, C, D and E oxidized in 1atm wet oxygen.

る line profile である。全表面にわたってほぼ同時に異常酸化が起こる Type X の場合はこれからわかるように、Al の集積が認められない。なお、ここで **Photo.2** は各合金の皮膜断面の 2 次電子像の一例であり、線分析 (Fig.6~9) をした走査部分を黒線で示している。一方、周囲から異常酸化が起こる条件、例えば、1200°C、0.7% で 8 h 酸化した試料の Al 元素分布を調べると、後述の C 合金と同様に内層に Al の集積が認められる。

C 合金：1100°C 以下では湿度に無関係に、皮膜構造は dry O₂ 中のものと同様、 α -Al₂O₃ の内部酸化層を伴う Cr 濃度の非常に高い (Fe, Cr)₂O₃ からなる構造をとる。1200°C においてみられる異常酸化皮膜の構造は **Fig.7** に示すように内層と外層の間に Cr の集積がみられ、その内側に Al の集積が認められる。これは初期に形成された保護性の良い Cr 濃度の高い (Fe, Cr)₂O₃ 皮膜と α -Al₂O₃ 内部酸化粒子が一部移動集団化して残存したものと考えられる。

D 合金：900°C の全試験湿度における皮膜構造は dry O₂ 中の場合と殆んど同じである。1000°C、1.4 および 2.7% では早くも breakaway を起こし、その異常酸化部の構造は B 合金の 1000°C と 1100°C の 2.7% の場合とは

Fig.7 Microprobe scans showing the concentration profiles for Fe, Cr and Al along the dark line in Photo.2(b).

は同じで、内層における Al の集積は認められない。なお、1000°C、0.7% における点状の小さな wart の皮膜構造もこれと同様である。しかし、Type Y をとる異常酸化部の元素分布は **Fig.8** に示すとおり、ここでも内層での Al の集積がみられる。

E 合金：1000°C、1.4% までの試験条件においては dry O₂ 中と同じような皮膜構造をとるが、1000°C、2.7% および 1100°C 以上になると水分の影響を受け Photo.2(d) に

Fig. 8 Microprobe scans showing the concentration profiles for Fe, Cr and Al along the dark line in Photo.2(c).

Fig. 9 Microprobe scans showing the concentration profiles for Fe, Cr and Al along the dark line in Photo.2(d).

示すような異常酸化物を形成する。Fig. 9 からも明らかなように、Al の濃度は内層、外層ともに高く、内層ではかなり集積している所もみられる。この内層はX線回折の結果から他の合金と同様(Fe, Cr) $_2$ O $_3$ と同定されたが、Al の酸化物、たとえば、 α -Al $_2$ O $_3$ あるいはFeO·(Cr, Al) $_2$ O $_3$ としては検出することは出来なかった。

IV. 考 察

wet O $_2$ 中での供試材の高温酸化挙動は非常に複雑であるが、異常酸化発生様式の特徴をⅢの項で述べたように、(1)比較的低温かつ多湿条件でB, D 合金にみられる全面発生型すなわちType X(Photo.1(a), (f))と(2)Photo.1(b), (c), (g)に示されている比較的高温であられる周囲発生型すなわちType Yに大別することができる。Type Xの場合は耐酸化性が悪く、皮膜中にAlの集積がみられず、その挙動がA合金に質的に類似していることからAl添加効果は殆んどあらわれていない。Type Yの場合はType Xに比して発生時期が遅いことに加えて、その後の酸化速度も小さく、皮膜中には内部酸化によるAlが集積している。このように、耐酸化性と内部酸化により形成するAlの集積は密接に関係していることがうかがわれる。ところが、先にdry O $_2$ 中の酸化挙動について報告⁽⁶⁾したように、Alの添加量が少ない場合は α -Al $_2$ O $_3$ が適切に分散した、いわゆる、内部酸化層の形成が酸化速度の

低減化に有効に働くと考えられる。このことから、上に述べた皮膜中のAlの集積が耐酸化性に直接寄与したものであるとするのは妥当でなく、wet O $_2$ 中の場合もdry O $_2$ 中と同様の機構が働いているものと推察される。したがって、皮膜中のAlの集積は異常酸化を起こす前には合金中に分散していた粒子が、異常酸化の進行とともに、おそらくGigginsら⁽⁹⁾がTD NiCについての研究で若干ふれているような機構によって粒子が移動集団化して形成したものと考えられる。

Fig. 10は1100°Cにおける水分の影響を示す。C合金は全試験湿度において、またB合金は1.4%までdry O $_2$ 中と比較して殆んど変化はない。

Fig. 10 Effect of water vapour contents on oxidation of Fe-14Cr-Al alloys oxidized at 1100°C for 24 h in 1 atm wet oxygen.

一方、Al量の多いD, E合金では顕著な水分の影響がみられる。ここで、水分の影響を受けないのは α -Al $_2$ O $_3$ 粒子が分散した内部酸化層がよく発達し、Cr $_2$ O $_3$ 濃度の高い皮膜が形成している場合である。

1100°C, 2.7%におけるB合金のように、水分の影響による酸化速度の上昇との相対的な意味で内部酸化層の発達が遅れる場合は試料全面で水分の影響を受ける。他方、Dの一部やE合金におけるように内部酸化層の形成よりもむしろ α -Al $_2$ O $_3$ の集積内層を形成しやすい場合には、水分の影響を試料の周囲部で強く受けている。

さて、内部酸化層の形成とwet O $_2$ 中の酸化抵抗の関係についての以上の状況を明確にするために、次のような追加実験を行なった。まず、B, D合金を1200°C, dry O $_2$ 中で1時間酸化して α -Al $_2$ O $_3$ 粒子の分散した内部酸化層を形成させ、続いて、1000°C, 2.7%で24 h(合計25 h)酸化させた。それぞれの酸化増量曲線はFig. 2のcurve I, Fig. 4のcurve IIに示す。Photo. 3はこれらの外観を示すが、Photo. 1(a), (f)との差異は顕著である。すなわち、Alが内部酸化することによってCr $_2$ O $_3$ を主体とする保護

Alloy B

Alloy D

Photo.3 Appearance of specimens of alloys B and D oxidized at 1000°C for 24 h in 1 atm oxygen with 2.7 vol% H₂O after preoxidation at 1200°C for 1 h in 1 atm dry oxygen.

性のよい皮膜の生成が容易になり、同時にその安定性が増すことによって耐酸化性が向上するという考え方が、wet O₂ 中での酸化についても有効であると推察される。ただし、この場合、 α -Al₂O₃ からなる内部酸化層形成の過程そのものが Cr₂O₃ の発生を助長するのか、あるいは、既に形成された内部酸化粒子が核発生を容易にするのかはまだ明らかではない。Fe-15Cr-REM 合金において Nakamura⁽¹⁰⁾ は Y あるいは La の酸化物が Cr₂O₃ の核発生 site になっているのではないかと考えており、Flower ら⁽¹¹⁾ は Ni-30Cr 合金について比較的低温 (450~700°C) においてではあるが、合金の粒界、非金属 inclusion や slip steps で Cr が優先酸化することを高圧電子顕微鏡中での酸化観察で確認している。一方、各種の酸化物粒子をあらかじめ含有した Ni-Cr 合金の高温酸化において酸化物粒子の Cr₂O₃ の優先形成への効果が報告⁽⁹⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾ されており、また、Hf, Ti や Zr を含む Co-Cr 系でも同様の効果が観察されている⁽¹⁴⁾。Fe-Cr 系についても同様の効果が期待されるところであり、Wright ら⁽¹⁵⁾ は粉末法で作製した Fe-16Cr-Y₂O₃ 合金について報告している。しかし、本実験でも確認されているように内向拡散する O の役割を含めて機構の解明は今後に待たれる。本実験の範囲内において、C 合金が最も優れた耐酸化性を有するのは dry O₂ 中の場合と同様に内部酸化が最も有効に働くためであると考えられる。また、B, D 合金が低温多湿 (例えば 1000°C, 2.7%) 条件で急速に酸化すること、すなわち、Type X の挙動を示すのは水分の影響が強くあらわれた典型例である。1000°C において両合金ともに若干の内部酸化を起こし、初期には (Fe, Cr)₂O₃ からなる保護皮膜が形成される。しかし、dry O₂ 中の場合と比較してこの皮膜中の Fe₂O₃ 濃度は高くなっており異常酸化が発生しやすい状態にある。一方、内部酸化作用からくる修復 Cr₂O₃ 層の形成速度は小さく、保護性皮膜持続のための均衡は容易に失われ急速酸化に至ると考えられる。Al 量の少ない B 合金と多い D 合金を同一に処理しているようである

が、基本的には dry O₂ 中での挙動についてさきに報告したような差異が介在しているであろうことは十分考えられる。Fe-Cr 合金の高温酸化挙動についての一連の報告の中で Caplan ら⁽¹⁾⁽²⁾ は水分の影響について次のように説明している。tp. 446 (27Cr) におけるように皮膜中の Cr₂O₃ 濃度が高い場合には、H⁺ イオンが陽イオンの空格子点を占拠して Cr 拡散量を低減させ、酸化速度が低下する。一方、低 Cr 合金のように Fe₂O₃ 濃度が高い場合は OH⁻ イオンが O²⁻ イオンを置換することによって陽イオンの空格子点の濃度を高める結果、酸化速度が加速される。しかし、彼ら⁽⁴⁾ は後に、高純度の Fe-26Cr 合金について調べ、酸化速度は水分の影響を殆んど受けないという結果を得ている。この場合は、Cr₂O₃ 濃度の高い皮膜を形成する C 合金についての結果とよく一致する。水分によって酸化速度が加速される場合についての彼らの推論は Type X で代表される急速酸化の一つの説明となり得るものであろう。急速酸化持続の説明として、Fujii ら⁽³⁾ が提案した “dissociative mode” に代表されるガスの transport mechanism は Kvernes ら⁽⁵⁾ の場合と同様、本実験の結果と矛盾しないものと考えられる。しかしながら、B, D 合金の酸化増量曲線にもみられるように、Type X の異常酸化挙動を示す場合、その影響が酸化の初期段階から現われて Cr の優先酸化が抑制されるなど水分の基本的作用については不明な点が多い。また、水分の量が増すにつれて異常酸化すなわち breakaway が容易になるのは酸化皮膜中における Fe の富化に伴う多孔性の増加や、主たる要因と思われる皮膜の割れが “dissociative reaction”⁽³⁾ もしくは類似の反応によって、ごく小規模にはあるが、すでに存在していると思われる皮膜内の微小空隙中で発生する H₂ ガスによって促進されるなどの原因が考えられるが詳細は解明されていない。

Al 量の多い E 合金で dry O₂ 中での挙動と質的な相違は認められないが、Photo.1 (h), (i) にみられるような周囲からの wart 発生までの時間が短縮されること、およびその成長を加速するなど水分の影響が観察される。これは Fe-Si-Al 合金⁽¹⁶⁾ における wart についても同様の報告があり、Fe 基合金に共通の現象であるものと考えられる。

V. 結 言

少量の Al (0.1, 0.3, 0.8 および 2.0%) を含む Fe-14Cr-Al 合金について、900~1200°C、水蒸気 (0.7, 1.4 および 2.7 vol% H₂O) を含有した 1 気圧酸素中で 24 h 酸化を行ない、酸化挙動への水分の影響を重量変化測定、X 線回折、EPMA および走査電顕観察により研究した。

温度と湿度が共に低い場合は酸素中で酸化挙動と殆んど変化は認められないが、低温でも湿度が増すと酸化速度が急増し、また高温では少量の水分でも強く影響を受ける。0.3% Al 合金は最も優れた耐酸化性を示した。これ

はよく発達した α - Al_2O_3 からなる内部酸化層によって優先形成する Cr_2O_3 皮膜の保護性によるものであると考えられる。

0.1%Al 合金は 2.7 vol% H_2O を除いて 1000°C, 1100°C では dry O_2 中と比較して酸化増量, 生成皮膜構造とともに殆んど水分の影響を受けない。0.3%Al 合金については 1100°C 以下では 2.7 vol% H_2O においてさきも殆んど変化がみられない。0.8%Al 合金では 1000°C 以上の温度, 湿度で影響を受けるようになる。2.0%Al 合金に対しては 1000°C, 2.7 vol% H_2O で僅かに変化がみられ, 1100°C 以上になると水分の増加と共に試料周辺から異常酸化が発生し, 酸化増量も増すようになる。異常酸化皮膜の構造は内層, 外層からなっており, 外層は外側に Fe_2O_3 , 内側に Fe_3O_4 , 内層は一部(Fe, Cr)スピネル型の複酸化物も認められるが主体は(Fe, Cr) $_2\text{O}_3$ と同定された。1000°C, 2.7 vol% H_2O のように比較的低温, 多湿条件において, 0.1 および 0.8%Al 合金では異常酸化が全表面ではほぼ一様に発生し, 皮膜の内層中に Al の集積がみられない。これに対して, 0.3%Al 合金の 1200°C, 全試験湿度, 0.1%Al 合金の例えば 1200°C, 1.4 vol% H_2O および 0.8%Al 合金の例えば 1100°C, 1.4 vol% H_2O では異常酸化は試料周辺部から起こり, この皮膜内層には共通して, Al の集積がみられた。この集積 Al は異常酸化が発生するまでにすでに形成している α - Al_2O_3 の内部酸化層が異常酸化の進行と共に集合したものと推察された。後者の異常酸化様式をとる典型例は 0.3%Al 合金である。

本研究の遂行にあたり, 終始協力いただいた当研究所研

究員 太田 隆, 辻 栄治 両氏に心から感謝の意を表します。

文 献

- (1) D. Caplan and M. Cohen : J. Metals, **4**(1952), 1057.
- (2) D. Caplan and M. Cohen : Corrosion, **15**(1959), 141 t.
- (3) C. T. Fujii and R. A. Meussner : J. Electrochem. Soc., **111**(1964), 1215.
- (4) D. Caplan and M. Cohen : J. Electrochem. Soc., **112**(1965), 471.
- (5) I. Kvernes, M. Oliveira and P. Kofstad : Corros. Sci., **17**(1977), 237.
- (6) 池 偉夫, 岡部広文, 辻 栄治 : 日本金属学会誌, **42**(1978), 509.
- (7) C. S. Tedmon, Jr. : J. Electrochem. Soc., **113**(1966), 766.
- (8) D. Caplan and M. Cohen : J. Electrochem. Soc., **108**(1961), 438.
- (9) C. S. Giggins and F. S. Pettit : Met. Trans., **2**(1971), 1071.
- (10) Y. Nakamura : Met. Trans., **5**(1974), 909.
- (11) H. M. Flower and B. A. Wilcox : Corros. Sci., **17**(1977), 253.
- (12) M. S. Seltzer, B. A. Wilcox and J. Stringer : Met. Trans., **3**(1972), 2391.
- (13) I. G. Wright, B. A. Wilcox and R. I. Jaffee : Oxid. Met., **9**(1975), 275.
- (14) D. P. Whittle, M. E. El-Dahshan and J. Stringer : Corros. Sci., **17**(1977), 879.
- (15) I. G. Wright and B. A. Wilcox : Met. Trans., **5**(1974), 957.
- (16) W. E. Boggs : Oxid. Met., **10**(1976), 277.

純チタン板の Cup and Cone 型破壊過程における 剪断変形集中帯について*

丹 羽 直 毅**

Naotake Niwa : Shear Bands in the "Cup and Cone" Fracture Process of Pure Titanium Plate. The process of "cup and cone" fracture was examined in commercial pure titanium plate pulled in uniaxial tension. Direct and continuous observation of the fracture process was possible because the fracture process of titanium plate used in this experiment was completed almost in two-dimensional state like plane strain state.

The fracture process is summarized as follows: the formation of shear bands which intersect in the center of the necked portion of a specimen occurs prior to the onset of fracture. These macroscopic shear bands are composed of a number of highly localized fine bands of intense shear deformation in layers and along the direction of the macroscopic shear bands.

** 東京大学工学部総合試験所 (Engineering Research Institute, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo)

* 1978 年 4 月日本金属学会東京大会に一部発表