日本金属学会誌 第 49 巻 第 10 号 (1985) 891-898

微量の Zr を添加した Fe-30Cr-4Al 合金の高温酸化挙動

岡 部 廣 文*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 10 (1985), pp. 891-898

High-Temperature Oxidation Behavior of Fe-30Cr-4Al Alloys
with Small Additions of Zirconium

Hirobumi Okabe*

The oxidation behavior of an Fe-30 mass%Cr-4 mass%Al alloy and similar alloys containing 0.05, 0.09, 0.14 and 0.19 mass%Zr in still air over the temperature range of 1273-1573 K for 79.2 ks has been examined. The oxide formed on these alloys was mainly α -Al₂O₃, though the inclusion of ZrO₂ particles in scales increased with an increase in zirconium content in the alloy. Oxidation kinetics and scale adherence were discussed in terms of the morphological details of the scales and the structural change in the scale-alloy interface. The addition of small amount of zirconium lowered the oxidation rate, but further zirconium addition tends to increase the oxidation rate by providing rapid diffusion paths in the form of ZrO₂ stringers. The scale adherence, on the contrary, showed a reverse trend, i.e., the higher the zirconium content, the stronger the adherence in the experimental range tested. The present metallographic study revealed that in the case of alloys with good scale adherence, no voids were formed along the scale-alloy interface and many oxide stringers were formed.

(Received December 15, 1984)

Keywords : iron-chromium-aluminum alloy, scale adherence, oxide stringer,
 α -Al₂O₃ scale, zirconium addition, oxidation kinetics

I. 緒 言

Fe-Cr-Al 合金は Ni-Cr-Al 合金とともに耐熱合金としてよく知られており、適当な Cr/Al 量比で、高温酸化によって α -Al₂O₃ の保護性酸化皮膜を形成する。この皮膜は Cr₂O₃ 皮膜のように高温での蒸発の問題もなく、保護性に優れ、酸化速度も著しく低減させるなどの性質をもっている。

一方、高温で生成した α -Al₂O₃ 皮膜の密着性は必ずしも十分なものではなく、これまで、Sc や Y などの希土類元素をはじめ、他の活性金属や酸化物粒子の添加による皮膜の密着性の改善に多大の努力が払われてきた⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾。たとえば、Wukusick および Collins⁽¹⁾ や Antill および Peakall⁽²⁾ はそれぞれ Fe-Cr-Al 合金に Y を添加して耐酸化性が顕著に向上したことを報告し、Tien および Pettit⁽³⁾ は 0.01~1.0 mass%Y および 0.2Sc を添加した Fe-25Cr-4Al 合金について研究し、皮膜の密着性の向上に関する機構を提出している。また、庄司ら⁽⁴⁾ は Fe-18Cr-3Al 合金の耐酸化性に及ぼす C および Ti 量の影響を調べ、Ti は有効であるが、C は有害としている。さらに、天野ら⁽⁵⁾ は Fe-20Cr-4Al 合金に Ce, Sc, Y および Er を添加して、その機構を検討している。

しかしながら、現時点においては、希土類元素などの添加が広範囲の合金系に有効であることがようやくわかった段階で、まだ、最適元素や最適添加量などを具体的に決定するまでには至っていない⁽⁶⁾。

そこで、希土類元素などと同様に、酸化皮膜の密着性を改善することが期待できる Zr を Fe-30Cr-4Al 合金に微量添加して高温酸化挙動を調べ、酸化機構や密着性などについて検討を加えたので報告する。なお、本研究は、生体組織親和性や耐食性を向上させるために、密着性のよいアルミナ酸化皮膜を形成する生体用インプラント合金の開発を目的として行った研究の一部である。

II. 実験方法

実験に用いた合金は電解鉄、電解クロムにフェロアルミおよびフェロジルコニウム母合金を加えて高周波真空溶解炉により溶解、鋳造した。その化学組成を Table 1 に示す。溶解試料は熱間および冷間圧延により約 2 mm 厚とした。酸化試験片の形状は 20 mm × 15 mm × 1.5 mm とし、これを 1273 K, 10.8 ks で真空焼鈍を行い、さらに、600 grit の SiC 紙で研摩仕上げした後、脱脂洗浄して酸化に供した。酸化実験は PID 制御された縦型炉と自記天秤 (Cahn-1000) を用いて行った。試験温度は 1273~1573 K

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

† 以下、mass% を省略して 1.0Y などと記す。

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

Alloy designation	Nominal composition	Analyzed composition				
		Cr	Al	Zr	C	Fe
A	Fe-30Cr-4Al	29.43	7.73	—	0.004	Bal.
B	Fe-30Cr-4Al-0.05Zr	28.93	7.72	0.05	0.004	Bal.
C	Fe-30Cr-4Al-0.09Zr	28.93	5.90	0.09	0.004	Bal.
D	Fe-30Cr-4Al-0.14Zr	29.33	3.83	0.14	0.003	Bal.
E	Fe-30Cr-4Al-0.19Zr	29.43	3.58	0.19	0.004	Bal.

の範囲で連続酸化の増量変化を測定した。試験温度の設定誤差は ± 3 K, 試験中の温度の変動幅は ± 1 K 以内であった。酸化雰囲気は静止空気中とした。酸化増量曲線の決定は 3~4 個の試料を用いて 79.2 ks (22 h) における酸化増量値が平均に近い値を示すものをそれぞれ採用した。

酸化皮膜の形態の観察, 同定ならびに元素分布は走査型電子顕微鏡 (SEM), X線回折装置 (XRD) および X線マイクロアナライザー (XMA) で行った。

III. 実験結果

1. 酸化増量曲線

Fe-30Cr-4Al 合金をベースとする A 合金 (0Zr), B 合金 (0.05Zr), C 合金 (0.09Zr), D 合金 (0.14Zr) および E 合金 (0.19Zr) について, 1273~1573 K, 79.2 ks† で酸化実験を行った。

Fig. 1~3 は A, B および E 合金の酸化増量曲線を示す。また, 各温度における 79.2 ks 後の酸化増量値と Zr 添加量の関係を表わしたのが **Fig. 4** である。これらから明らかに, 1273 K では各合金の酸化増量値はほぼ等しい。また, 1373 K の B および C 合金は A 合金より僅かに低減するが, D および E 合金は増大する。この傾向は温度の上昇とともに強まり, 1573 K では, B 合金が最小値を示し, D および E 合金は A 合金よりかなり増大する。

各合金の酸化増量曲線を対数プロットすると, 1373 K

Fig. 1 Oxidation of alloy A at 1273-1573 K.

の E 合金が正にずれるのを除いて, 1273 および 1373 K のすべての合金がほぼ放物線則に従う。1473 K においても, C 合金は従うが, A および B 合金は時間の経過とともに負

Fig. 2 Oxidation of alloy B at 1273-1573 K.

Fig. 3 Oxidation of alloy E at 1273-1573 K.

Fig. 4 Effects of Zr addition on oxidation of Fe-30Cr-4Al alloys between 1273 and 1573 K.

† 以下, 79.2 ks は略して温度のみ記す。

に、D および E 合金は正にずれる傾向を示す。1573 K ではすべての合金が 14.4~25.2 ks までの比較的初期のみ放物線則に従い、その後、すべて負にずれる。

各温度において放物線則に従う範囲での A および B 合金の放物線速度定数を求め、これと絶対温度の逆数との関係を示す Arrhenius プロットを行ったのが Fig. 5 である。この図から、A および B 合金はともに直線関係にあるので、回帰分析により、酸化のみかけの活性化エネルギー値を計算すると、それぞれ、282 および 264 kJ/mol が得られる。なお、C, D および E 合金は、後述するように、酸化皮膜への Zr の混入量が増し、また、合金内部への棒状

酸化物(stringer)が成長するなどにより酸化過程がやや変化するのでここでは取扱わないことにする。

2. X 線回折

各合金の表面に生成した皮膜の X 線回折試験はあまり剥離しないものはそのままの状態です、また、大部分剥離するものは酸化直後に皮膜を捕集して行った。その結果、1273~1573 K で、すべての合金に生成した皮膜は α - Al_2O_3 が主体であることがわかった。1373 K まで Zr 酸化物などは殆んど検出されないが、1473 K では E 合金に微量の ZrO_2 が認められるようになり、1573 K では D 合金にも検出された。なお、Zr および Al などによる複酸化物などはすべての場合に認められなかった。

3. 酸化皮膜の形態

1273 K では、すべての合金で、冷却後の皮膜に剥離は認められない。Fig. 6 は A, B, C および D 合金の表面形態を SEM による 2 次電子像で示したもので、A 合金は典型的な横方向の皮膜成長を示す巻込状(convoluted)皮膜であるのに対し、Zr 添加合金は平滑な表面形態を示す。ここで、Fig. 6(d) の白い塊状(矢印)の部分は Zr の酸化物(おそらく、 ZrO_2)である。これは、XMA によって確認されるが、合金中に析出している約 0.5~1 μm 大の Zr-Fe 金属間化合物のうち表面付近にあったものが酸化したと考えられる。

1373 K では、B 合金にのみ小単位の剥離がみられるほか、あまり変化は認められない。

1473 K における各合金の特徴的な表面形態を Fig. 7 および Fig. 8 に示す。A 合金は殆んど皮膜全面が剥離するようになるが、皮膜表面に針状結晶も顕著になっている。B 合金の皮膜形態は巻込状となり、局所的な剥離も、1373 K

Fig. 5 Arrhenius plots for the oxidation of the alloys.

Fig. 6 SEM photographs of surface appearances of alloys. (a) Alloy A, (b) Alloy B, (c) Alloy C and (d) Alloy D oxidized at 1273 K for 79.2 ks.

Fig.7 SEM photographs of surface appearances of alloys. (a) Alloy A, (b) Alloy B, (c) Alloy C and (d) Alloy D oxidized at 1473 K for 79.2 ks.

と比べて、やや増加する。また、A合金には生じない割れが ridge 部にみられる (Fig.7(b))。しかし、Zr 量の多い C, D および E 合金には B 合金のような剥離は認められない。

1573 K では、A 合金は全面、B 合金は殆んど全面、剥離するが、B 合金の剥離単位は小さい。C 合金は、Fig.8(c) に示すように、合金面を露出する剥離と露出しない、いわゆる皮膜内剥離を引き起こす。また、D 合金では、Fig.8(d) および (d') に示すような皮膜内剥離のみになるが、E 合金にはいずれのタイプの剥離も認められない。

さらに、これらの酸化皮膜の剥離部を詳細に調べると、それぞれの合金に形成される皮膜の成長機構や密着性を理解するのに有用な情報が得られる。A 合金の皮膜破断面は全試験温度範囲で等軸またはそれに近い結晶からなっている。これに対して、1273 および 1373 K で、B 合金は、皮膜の表層部を除いて、柱状化した結晶を示すが、1473 K 以上では等軸化の兆しが認められるようになる。また、1573 K では、皮膜結晶はかなり粗大化し、等軸か柱状の区別が困難になる。加えて、A および B 合金の間に大きな差異も認められなくなる。Fig.8(a) は 1473 K で酸化した A 合金の剥離部であるが、皮膜・合金界面には熱的にエッチングされた底の滑らかなボイド (矢印) が観察される。しかし、B 合金の皮膜・合金界面にみられるボイドは少なく、Fig.8(b) および (b') に示すように、合金が塑性変形して皮膜と分離せずに盛上っている。また、1573 K における C 合金の剥離後の界面にはほぼ円形の酸化物の破断面 (矢印) がみられる (Fig.8(c))。これは、後にも述べるが、合金表面付近に分散していた Zr-Fe 金属間化合物が選択酸化することによって合金内部に成長した棒状酸化物が皮膜・合金界面で破断したものである。また、Fig.8(c') に示すように、棒状酸化物の成長していない皮膜破断面には柱状結晶がみられる。

4. 皮膜の断面構造

各酸化温度を通じて A および B 合金の皮膜はほぼ等しい膜厚をもつ単層の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ からなっていて、内部酸化物や棒状酸化物の形成が認められない。Fig.9 は 1473 K における C および D 合金の断面構造を反射電子像 (BEI) で示したもので、Zr 量の増加と酸化温度の上昇につれて、皮膜への ZrO_2 の混入や合金内部への棒状酸化物の発達が顕著になる。Fig.9(a) から明らかに、C 合金には内部酸化物や棒状酸化物の形成しない部分が多くみられる。これらの平滑な合金界面で、Fig.8(c) および (c') に示すような、剥離を引き起こしている。D 合金は温度の上昇とともに棒状酸化物がかなり発達する。しかし、これらの棒状酸化物は皮膜直下の全面に成長せず、1473 K においてもまだ偏在する傾向を示す。Fig.10 は 1473 K での E 合金の断面構造を X 線像とともに示したものである。棒状酸化物はよく発達して約 $50\text{ }\mu\text{m}$ の深さに達し、皮膜・合金界面は非常に不規則に入り組むようになる。また、皮膜には少量の Fe や Cr の混入が認められるが偏析はみられない。Fig.11 は 1573 K における E 合金の断面構造を示したものである。これは 1473 K で合金内部に細長く伸びている棒状酸化物が 1573 K では Al の選択酸化がさらに進んで、やがて、合体して厚い皮膜になることを示している。しかし、皮膜・合金界面はまだ複雑で、皮膜の密着性はまだ保たれている。なお、皮膜への Fe および Cr の混入は、1473 K と比べて、殆んど変化はない。1573 K での D 合金は、1473 K にみられるような、棒状酸化物の偏在はなくなり、E 合金に似てくる。Fig.12 は Fig.10 に示した試料をさらに $4\text{ vol}\%\text{Br}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$, 300 K, で合金部を溶解し、皮膜から合金内部に伸びる棒状酸化物の形態を明らかにしたものである。

Fig.8 SEM photographs of surface appearances of alloys.

- (a) and (a') Alloy A oxidized at 1473 K for 79.2 ks.
 (b) and (b') Alloy B oxidized at 1473 K for 79.2 ks.
 (c) and (c') Alloy C oxidized at 1573 K for 79.2 ks.
 (d) and (d') Alloy D oxidized at 1573 K for 79.2 ks.

IV. 考 察

1. 酸化速度

Fig.4 から、B 合金の酸化増量値は A 合金より小さく、Zr 添加が酸化速度の低減に有効であることがわかる。A および B 合金は選択酸化によって合金表面に緻密な α - Al_2O_3 単層の皮膜を形成する。このタイプの皮膜は皮膜中の酸素拡散が酸化反応の律速段階になっているとする報告⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾が多く、いくつかの活性化エネルギー値⁽¹⁾⁽⁵⁾⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾が求められている。A および B 合金について求めた酸化増量曲線を

もとに、放物線則に従う範囲内で、みかけの活性化エネルギー値を計算した。A および B 合金に対して得た値、282 および 264 kJ/mol, は著者⁽¹¹⁾の Fe-14Cr-4Al 合金の 284 kJ/mol, Wukusick および Collins⁽¹⁾の Fe-25Cr-4Al-1Y 合金の 210 (酸化時間 720 ks まで) および 290 (720~2520 ks) kJ/mol, あるいは、天野ら⁽⁵⁾の Fe-20Cr-4Al 合金の 239 および 264 (0.04Ce 添加) kJ/mol などとほぼ一致したオーダーにある。一方、Oishi および Kingery⁽¹⁴⁾は 1633~2053 K の温度範囲で Al_2O_3 単結晶中の酸素イオンの自己拡散係数について調べ、1923 K 以上では 636 kJ/mol の活性化エネルギーで固有の拡散係数をもつことを示し、1923 K 以下では、不純物濃度や構造に敏感になるため値は変動するが、一例として 241 kJ/mol を得ている。さらに、多結晶の Al_2O_3 中の酸素イオンの自己拡散係数は単結晶のそれより 2 ケタ近く大きく、活性化エネルギーはかなり小さくなるとしている。すなわち、約 1723 K 以上で 461 kJ/mol, 1723 K 以下で、不純物濃度や構造に敏感になるため値は変動するが、より低い値になると報告している。

このように、 Al_2O_3 中の酸素拡散係数が単結晶より多結

晶の方が大きくなることに加えて、皮膜の形態などの実験結果を考慮に入れると、A および B 合金の皮膜成長も酸素イオンの粒界拡散が支配的で、律速段階になっているものと考えられる。なお、A 合金の活性化エネルギー値は B 合金よりやや大きい値であるが、現段階で詳細な考察をするのには問題もあり、今後にゆずることとする。

つぎに、各合金の酸化増量曲線は酸化温度が高くなるにつれて、または、時間経過とともに、放物線則からずれる傾向を示す。負にずれる要因は皮膜・合金界面に形成したボイドによって皮膜と合金が分離されることなどによると

Fig.9 SEM photographs on the cross-section of alloy C and D oxidized 1473 K for 79.2 ks. (a) Alloy C and (b) alloy D.

Fig.12 Section through the scale formed on alloy E oxidized at 1473 K for 79.2 ks.

Fig.10 SEM photograph and X-ray images on the cross-section of alloy E oxidized at 1473 K for 79.2 ks. (a) BEI, (b) Zr-K α and (c) Al-K α .

Fig.11 SEM photograph and X-ray images on the cross-section of alloy E oxidized at 1573 K for 79.2 ks. (a) BEI, (b) Zr-K α and (c) Al-K α .

考えられ、また、正にずれる要因は、Zr 添加量の増加とともに、Zr 酸化物の皮膜への混入が増加し、棒状酸化物の生成が促進されることなどが考えられる。しかしながら、放物線則からずれる現象は、いろいろな因子が複雑にからみ合っており、解明されていない点も多くある。

2. 皮膜の成長機構と密着性

(1) 内部酸化しない場合

A 合金は酸化初期の遷移段階を除いて、巻込状の皮膜形態を示し、酸化温度の上昇や時間の経過とともに剝離しや

すくなる。皮膜・合金界面には多数のボイド、皮膜破断面には等軸結晶、皮膜表面には針状結晶⁽¹⁶⁾などが認められる。これらの実験結果をもとにして皮膜の成長機構や密着性について若干検討を試みる。

A 合金の皮膜の成長機構は、不明な点もあるが、酸化が定常段階に入ると著しい巻込状皮膜形態となり、Rhines ら⁽¹⁵⁾や Golightly ら⁽⁶⁾が提案しているように、酸素イオンの粒界による内向拡散のみによらず、皮膜結晶粒を通しての Al の外向拡散が加わるものと考えられる。しかしながら、この Al の外向拡散は、皮膜形態には影響を与える

が、酸化速度には殆んど寄与しないものと考察される。また、巻込状皮膜直下に形成されたボイドは Al の選択酸化によってできた空孔が凝集したものと推察される。このような形態をもつ皮膜は冷却過程で発生する熱応力のため容易に剝離する。

つぎに、Fig.6(b) に示すように、B 合金の 1273 および 1373 K における皮膜は、平滑な表面形態を有し、柱状化した結晶からなっている。これは皮膜中への Al の外向拡散が Zr によって抑制されたため酸素の内向拡散による皮膜・合金界面での内向成長を示唆しているものと考えられる。1373 K でみられる小単位の剝離については、高温での合金結晶粒の粗大化により生じた step に少しは関係しているものとみられる。1473 K では、Fig.7(b) に示すように、巻込状の皮膜形態となり、皮膜結晶粒も等軸化のきざしがあらわれ、同時に、A 合金より数は少ないが、皮膜・合金界面にボイドもみられるようになる。これは酸化温度が上昇したために Zr による Al の外向拡散の抑制効果が低下したものと考えられる。また、Fig.8(b) および (b') に示すように、皮膜剝離後にみられる合金面の起伏は皮膜が巻込状に成長する際に隆起したものとみられ、ボイドの形成が少ないこともこれを容易にしたものと考えられる。

B 合金には、内部酸化物や棒状酸化物が形成しないにもかかわらず、ボイドが少ないのは Zr 添加によって空格子点が消滅できる場所を合金内に得たためと考えられる。Tien および Pettit⁽³⁾ は 0.01Y 添加の Fe-25Cr-4Al 合金における同様の現象をつぎのように説明している。すなわち、合金中に固溶している Y 原子が過剰空孔との間で複合体を形成して、大きな原子半径をもつ Y 原子によってできた歪エネルギーを消滅させるためにボイドが発生しないとしている。Zr の原子半径は 1.60 (Å) で、Y の 1.80 より若干小さいが、Fe および Cr のそれぞれ 1.26 および 1.27 より大きいことを考慮すると、Zr も Y と同様の効果をもつのではないかと考えられる。なお、B 合金の Zr の固溶状態を XMA で詳細に調べると、数そのものは非常に少ないが Zr-Fe 金属間化合物が検出されるので、0.05 Zr は固溶限を少し上回っているものと判断される⁽¹⁷⁾。Golightly ら⁽⁶⁾ も 0.023Y 含有の Fe-27Cr-4Al 合金の 1473 K での酸化で内部酸化物の形成がなかったことを報告しており、固溶している Y がなぜ内部酸化しないかは熱力学的観点から説明できないとしている。

(2) 内部酸化する場合

C および D 合金は 1473 K まで、E 合金は 1573 K まで、剝離が認められない。これらの合金は Zr-Fe 金属間化合物 (XMA によれば 10 mass% 以下の Fe を含有) が第 2 相粒子として結晶粒界に無関係に析出している。この合金を酸化させると、まず、皮膜・合金界面直下付近で Zr が酸化または内部酸化して、 ZrO_2 を生成する。つぎに、 ZrO_2 は

酸素拡散の短回路⁽¹⁸⁾にもなるが、核ともなり、 $\alpha-Al_2O_3$ の生成を促進して、 ZrO_2 をとり囲むようなかたちの棒状酸化物を成長させるものと推察される。この棒状酸化物は温度の上昇や時間の経過とともに合金内に高密度、かつ、深く発達する。

E 合金にみられる皮膜の密着性は、主として、(1) 皮膜・合金界面の固着性、(2) 皮膜の焼結特性と塑性変形能、および、(3) 皮膜と合金の間に生じる熱応力の緩和、が Zr の添加によって向上したものと考えられる。すなわち、(1) については (i) 内向成長の促進によって平滑な皮膜が形成、(ii) 内部酸化物および棒状酸化物の粒界が空孔の消滅場所⁽¹⁸⁾となり、皮膜・合金界面でのボイド形成を抑制、(iii) 皮膜・合金界面が不規則になることに加えて、棒状酸化物が皮膜と合金を楔どめ (keying)、または、釘づけ (pegging)⁽¹⁾、することによるものとみられる。(2) については、関連データが不足しており詳細は不明であるが、皮膜中への Zr の混入が皮膜の塑性変形能などを向上させたものと考えられる。Nowok⁽¹⁹⁾ ならびに Stringer⁽¹⁸⁾ は $\alpha-Al_2O_3$ 皮膜に Y が混入すると、欠陥濃度の化学変化か、もしくは、転位源として作用する皮膜中の酸化物粒子、のいずれかによって皮膜の塑性変形能が向上すると報告している。また、Wukusick および Collins⁽¹⁾ も Fe-25Cr-4Al-1Y 合金で $\alpha-Al_2O_3$ 皮膜に Y_2O_3 粒子が混入すると、焼結を促進し、皮膜の強度、耐衝撃性および塑性変形能を増大させるとしている。なお、D および E 合金の皮膜には Fe および Cr の混入も認められるが、これらが皮膜の性質にどのような影響をもたらすかは明らかではない。終りに、(3) については、皮膜・合金間に生じる約 2% の熱収縮の差⁽¹⁸⁾の大部分を吸収するとみられるのが、Fig.12 に例示する棒状酸化物層である。この層が深く、高密度に成長すると、(i) 皮膜と合金の距離が大きくなる、(ii) 合金と棒状酸化物との接触面積が広がる、(iii) 棒状酸化物層に入り組んでいる合金が塑性変形しやすくなる、ことなどが皮膜の割れの伝播を抑制し、熱応力を緩和するものと推察される。

V. 結 論

Fe-30Cr-4Al 合金への Zr の微量 (0.05, 0.09, 0.14 および 0.19 mass%) 添加効果を調べるため、1273~1573 K, 79.2 ks, 静止空気中で酸化実験を行った。その結果、つぎの基礎的知見を得ることができた。

(1) すべての合金表面に生成した酸化皮膜は $\alpha-Al_2O_3$ 主体であった。酸化増量値は 0.05 mass% Zr 添加で最小を示すが、その後、Zr 量の増加とともに増大し、0.14 mass% Zr 添加で無添加のそれを上回った。

(2) 無添加と 0.05 mass% Zr 添加で得られた酸化のみかけの活性化エネルギー値は $\alpha-Al_2O_3$ の成長に対して与えられた値とほぼ同じオーダーにあり、酸化皮膜の表面形態や破断面などの観察結果とから、皮膜の成長機構は酸素イ

オンの粒界による内向拡散のみによらず、皮膜結晶粒を通しての Al の外向拡散が加わるものと推察された。

(3) 無添加は巻込状皮膜になるが、0.05 mass%Zr 添加の 1473 および 1573 K を除いて、Zr 添加で平滑な皮膜形態を示した。また、0.19 mass%Zr 添加で 1573 K, 79.2 ks まで皮膜の剥離は認められなかった。

(4) 0.05 mass%Zr 添加では内部酸化物や棒状酸化物が形成されないのに、無添加よりも皮膜・合金界面のボイドが少ないのは、Zr 原子そのものが空格子点の消滅場所になるためと推察された。

(5) 0.09 mass%Zr 以上の添加で、 ZrO_2 の内部酸化粒子を生成し、これを取り囲むように $\alpha-Al_2O_3$ の棒状酸化物が合金内部に深く成長した。

(6) 0.19 mass%Zr 添加などにみられる密着性のよい皮膜は、主として、つぎの機構によるものと推察された。

(i) 棒状酸化物と不規則な皮膜・合金界面が皮膜と合金を機械的に固着させる。(ii) 皮膜への Zr の混入が皮膜の塑性変形能を向上させる。(iii) 棒状酸化物の粒界が過剰空孔の消滅場所になるために皮膜・合金界面にボイドが形成しない。(iv) 合金内部に形成した棒状酸化物層が熱応力を緩和する。

文 献

- (1) C.S.Wukusick and J.F.Collins: Mater. Res. & Stand., **12**(1964), 637.
- (2) J.E.Antill and K.A.Peakall: J.Iron and Steel Inst., **11**(1967), 1136.
- (3) J.K.Tien and F.S.Pettit: Met. Trans., **3**(1972), 1587.
- (4) 庄司雄次, 秋山俊一郎, 私市 優, 永利匡輔, 星弘充: 鉄と鋼, **62**(1976), 108.
- (5) 天野忠昭, 矢島聖使, 斎藤安俊: 日本金属学会誌, **41**(1977), 1074.
- (6) F.A.Golightly, F.H.Stott and G.C.Wood: Oxid. Met., **10**(1976), 163.
- (7) F.A.Golightly, F.H.Stott and G.C.Wood: J. Electrochem. Soc., **126**(1979), 1035.
- (8) D.P.Whittle and J.Stringer: Phil. Trans. R.Soc., **A295**(1980), 309.
- (9) O.Kubaschewski and B.E.Hopkins: *Oxidation of Metals and Alloys*, 2nd Ed., Butterworths, (1962), 82.
- (10) P.Kofstad: *High-Temperature Oxidation of Metals*, John Wiley & Sons., (1966), 112.
- (11) H.Okabe: Jpn.J.Appl. Phys., **20**(1981), 543.
- (12) E.A.Gulbransen and K.F.Andrew: J.Electrochem. Soc., **106**(1959), 294.
- (13) W.C.Hagel: Corrosion, **21**(1965), 316.
- (14) Y.Oishi and W.D.Kingery: J.Chem. Phys., **33**(1960), 480.
- (15) F.N.Rhines and J.S.Wolf: Met. Trans., **1**(1970), 1700.
- (16) J.Stringer, I.M.Allam and D.P.Whittle: Thin Solid Films, **45**(1977), 377.
- (17) I.M.Allam, D.P.Whittle and J.Stringer: Oxid. Met., **12**(1978), 1.
- (18) H.Hindam and D.P.Whittle: *Proc. 3rd JIM Int. Symp. on High Temperature Corrosion of Metals and Alloys*, Supplement to Trans. JIM, Vol.24 (1983), 261.
- (19) J.Nowok: Oxid. Met., **18**(1982), 1.