Fe-Cr および Fe-Cr-Al 系合金の高温酸化における Pt の影響

辻 栄治* 水越朋之*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 53, No. 12 (1989), pp. 1248-1254

Effects of Pt on the High-Temperature Oxidation of Fe-Cr and Fe-Cr-Al Base Alloys

Eiji Tsuzi* and Tomoyuki Mizukoshi*

The effects of Pt on the isothermal oxidation of Fe-24Cr alloys, Fe-24Cr alloys containing 0.063 and 0.87 mass% Y, and Fe-24Cr-4Al alloys containing 0.07 and 0.5 mass% Y at high temperature have been examined. Each alloy, after being coated with a Pt thin film by the sputtering method, was oxidized in flowing O_2 gas in the temperature range from 1173 to 1523 K. Pt-coating on the Y-free Fe-24Cr alloy resulted in a marked suppression in oxidation rate, while a significant enhancement in oxidation rate by Pt-coating was observed in the Y-containing Fe-24Cr alloys. Pt-coating had no influence on the isothermal oxidation of the Y-containing Fe-24Cr-4Al alloys. The effects of Pt on the oxidation behavior of Fe-24Cr alloys and the Y-containing Fe-24Cr alloys were discussed in relation to defect structures of Cr_2O_3 scales formed on the alloys. Marker studies using a thin Pt-wire were performed on the Y-containing Fe-24Cr alloys at 1423 K and on the Y-containing Fe-24Cr-4Al alloys at 1523 K. It was observed that Pt reacted aggressively with Cr_2O_3 scales and affected the development of them, while Pt on the $\alpha-Al_2O_3$ scales was inert.

(Received May 1, 1989)

Keywords: effect of platinum, Cr_2O_3 scales, $\alpha-Al_2O_3$ scales, yttrium additon, Pt-marker, defect structures of oxides

I. 緒 言

実用的に重要な高温耐酸化合金は保護膜として Cr_2O_3 または Al_2O_3 を形成する合金であり、合金表面に強固に密着した緻密な Cr_2O_3 や Al_2O_3 皮膜は高温の酸化性ガスに対して優れた保護性を示す事はよく知られている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。Pt は合金の高温酸化実験においてよく使用される材料であり、酸化試料に接近した状態で、または直接接触した状態で使用される。前者は試料を吊り下げるための Pt 線や、Pt-Pt-Rh 熱電対であり、後者は Pt マーカーである⁽⁴⁾⁻⁽⁸⁾。とくにマーカー実験は酸化皮膜の成長機構を調べる上で非常に重要である。酸化前の合金表面にマーカーを付着させて、酸化後生成した酸化皮膜とマーカーの位置を観察することにより皮膜の成長方向を知ることができる。このためマーカーは合金とそれに生成する酸化物に対して高温で不活性である事が重要である。Pt が Cr_2O_3 や Al_2O_3 皮膜の成長方向を調べるために使用されるのは、それらとなんら反応せず、皮膜の成長になんの影響も与えないと考えられているからである。しかしこの事について詳細に研究された報告はなく、Pt がこれらの酸化物に対して高温で不活性である事が明確にされていない。

そこで、 Cr_2O_3 皮膜を生成する合金としては、Fe-24Cr

およびこれに少量の Y を添加した合金、また Al_2O_3 皮膜を生成する合金としては Y を少量添加した Fe-24Cr-4Al 合金を試料とし、これらにスパッタ法により Pt をコーティングした場合と Pt 線を表面に密着させマーカーとして用いた場合について、高温酸化皮膜の成長に対する Pt の影響を詳細に調べた。Pt は高温酸素中で酸化されて PtO_2 となり直ちに蒸発すると言われており⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾、試料の極近くに Pt が存在すれば蒸発した PtO_2 が試料に達し、皮膜中に固溶して何等かの影響を与えるかも知れない。そこで、Y を添加した Fe-24Cr 合金については PtO_2 雰囲気中の影響についても調べた。

II. 実験方法

酸化試料としての Fe-Cr, Fe-Cr-Al 合金は電解鉄 (99 mass%), 電解クロム (99.9 mass%), イットリウム (98 mass%), および Fe-Al (50-50 mass%) 母合金を高周波真空溶解炉により、 6×10^{-3} Pa の真空中で溶解し、銅製ルツボに铸込んだ。その化学組成を Table 1 に示す。各合金は熱間および冷間により 1 mm の厚みの板に加工し、試験片として 10 mm × 15 mm × 1 mm の寸法に切り出し、真空中 ($\sim 10^{-3}$ Pa), 1273 K で 10 ks の時間、焼鈍した。次に 600 grit の SiC ペーパーで表面を研磨仕上げして、

* 大阪府立産業技術総合研究所 (Osaka Prefectural Industrial Technology Research Institute, Osaka)

Table 1 Chemical composition of alloys (mass%).

Alloy designation	Cr	Al	Y	Fe
0Y	23.7	—	—	Bal.
0.06Y	23.9	—	0.063	Bal.
0.87Y	24.0	—	0.87	Bal.
Al-0.07Y	23.1	3.8	0.07	Bal.
Al-0.5Y	24.3	4.3	0.5	Bal.

アセトン、エチルアルコールで脱脂洗浄後、酸化試料とした。Pt が試料に接触している場合の影響を調べるため、これらの試料の両面に厚み 300 nm の Pt をスパッタ法でコーティングして酸化させた。さらに、Fe-24Cr 合金については Pt を幅 20 μm の線状にコーティングして、酸化後、Pt コーティング部と他の皮膜の形態を比較観察した。PtO₂ 雰囲気の影響については、内側寸法が 15 mm $\times$ 25 mm $\times$ 5 mm の Pt ケースを作製し、ケースの内壁に接触しないように試料をケース内に吊り下げ、ケースごと酸化増量を測定した。Pt ケース自身の減量も増量測定値に含まれるが、この減量分は補正した。Cr₂O₃ は 1273 K 以上の高温で酸化されて蒸発しやすい CrO₃ に変化するが⁽¹¹⁾⁽¹²⁾、流動酸素ガス中の酸化増量測定はこの蒸発による減量を含む。そこで Pt ケース内と同様の酸素ガス流動状態を作るため同じ寸法のアルミナケースを作製し、この中での酸化増量と Pt ケース内での増量を比較することにより、PtO₂ 雰囲気の影響を調べた。

酸化増量は縦型電気炉の上部に設置した自己記録天秤 (Cahn 社製) により連続測定した。炉内には流量が $5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ の酸素ガスを下から上に向けて流した。酸化試料はアルミナ製フックに懸け、フックは直径 100 μm の Pt 線により天秤に吊り下げた。Pt 線の下端と試料はアルミナフックの連結により約 80 mm はなされており、また炉内の均熱帯は約 50 mm であるため、Pt 線の蒸発による増量測定値の誤差は無視できる程度と見なした。

酸化皮膜の成長方向を調べるためのマーカー実験においては、合金を直径 2.5 mm の線材に加工し、板状試料と同様の熱処理、表面仕上げを施した。マーカーとして直径 15 μm の Pt 線を準備し、1273 K に加熱して有機物などの付着物を除去したのち、線材試料に十分密着するように巻き付けた。

生成酸化皮膜の同定、元素分析および観察は X 線回折装置、X 線マイクロアナライザー、走査電子顕微鏡などにより行った。

III. 実験結果

1. 酸化増量

(1) Fe-24Cr 系合金

Fig. 1~3 は Table 1 で示した 0Y, 0.06Y, 0.87Y 合金

Fig. 1 Oxidation of Fe-24Cr alloys with and without Pt-coating at 1173 and 1273 K.

Fig. 2 Oxidation of Fe-24Cr-0.063Y alloys with and without Pt-coating at 1273 and 1373 K.

およびこれらに厚み 300 nm の Pt をコーティングした場合の酸化増量と時間の関係である。酸化皮膜として Cr₂O₃ を生成する Fe-Cr 系合金の耐酸化性に対する Y の添加効果については多くの研究報告や解説があり⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁴⁾、ここでは詳細に述べないが本実験においても優れた酸化増量低減の効果が認められた。これらの合金の酸化挙動に対する Pt の影響は Y 添加合金と無添加合金とで正反対となる。Fig. 1 に見られるように、0Y 合金の 1173 K, 1273 K での酸化増量は Pt のコーティングにより明らかに低下する。例えば、1273 K, 144 ks 間の酸化で $1.2 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^2$ の増量が $0.9 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^2$ に低下する。Pt は高温で蒸発するため増量低下の原因と考えられるが、蒸発量を測定し

Fig. 3 Oxidation of Fe-24Cr-0.87Y alloys with and without Pt-coating at 1273 and 1373 K, and oxidation of the alloys placed in alumina and Pt cases at 1373 K.

たところ 1273 K, 144 ks 間で $0.01 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^2$ 以下であり, 1173 K では無視できる程度であった。従って, Pt コーティング試料の増量低下は Pt の蒸発によるものではない。一方, Fig. 2, Fig. 3 にみられるように, Y を添加した 0.06Y, 0.87Y 合金は Pt コーティングにより酸化増量は明らかに増大する。0Y 合金の増量低下の原因を Pt 膜による保護性の効果に求めた場合, 0.06Y, 0.87Y での増大現象を説明できなくなる。以上の結果から Pt は各合金の酸化皮膜に混入して, その成長機構になんらかの変化を与えたものと考えられる。

コーティングした Pt の量的効果について, Y 添加合金で調べたところ, Pt 量が多い程その効果も大きかった。増量曲線は 0.06Y 合金について示しただけであるが (Fig. 2), 0.87Y 合金についても同様の傾向が認められた。

次に PtO_2 による影響については Y 添加合金で調べたが, 影響はほとんど認められなかった。0.87Y 合金の 1373 K における結果を Fig. 3 に示す。Pt ケース内での酸化増量は流動酸素ガス中の場合より明らかに増大しているが, アルミナケース内でのそれとは同じ程度であった。そしてそれぞれのケース内での酸化と流動酸素ガス中での酸化の増量差は酸化時間と共に大きくなるが, この増量差はケース内と流動酸素ガス中での Cr_2O_3 蒸発量の差と考えられる。

Fig. 4 は 0Y 合金, 0.87Y 合金の 1273 K, 1373 K における酸化増量の 2 乗を時間に対してプロットしたものである。酸化温度が合金によって異なっているのは, 酸化挙動を比較, 検討する上において, 酸化皮膜の成長が同程度となるような条件を選んだためである。保護性のよい Cr_2O_3 や Al_2O_3 皮膜の成長は数時間の初期段階 (遷移段階) を経て定常段階に移ると言われている⁽¹⁾。Pt の影響が著しく

Fig. 4 Parabolic plots of mass gain/time data for Fe-24Cr alloys with and without Pt-coating at 1273 K, and for Fe-24Cr-0.87Y alloys with and without Pt-coating at 1373 K.

現れるのは初期段階の皮膜成長においてである。通常, 初期段階は 1 段であるが, Pt の影響により 0.87Y 合金では 2 段階, 0Y 合金では 3 段階に分かれ複雑な酸化挙動を示す。更に定常段階に至るまでの時間も長くなる。定常段階においても各合金の酸化挙動が異なる。定常段階での各合金の放物線速度定数を Table 2 に示す。Fig. 4 または Table 2 の速度定数を比較すれば明らかのように, 0Y 合金は定常段階においても Pt の影響が残り, 速度定数は 1/2 以下である。一方, 0.87Y 合金は初期段階において急激な皮膜成長がみられ, Pt の影響が顕著であるものの定常段階においては, 酸化速度は Pt をコーティングしない場合と同程度になる。

(2) Fe-24Cr-4Al 系合金

Al-0.07Y, Al-0.5Y 合金の酸化増量に対する Pt コーティングの影響を Fig. 5 に示す。1423 K, 1523 K の各温度での酸化増量値は Pt をコーティングした場合僅かに小さな値となる。この減少量は Pt の流動酸素ガス中の蒸発量と同程度であり, Al_2O_3 皮膜の成長は Pt によりほとんど

Table 2 Parabolic rate constants of the "steady state" stage in the oxidation of Fe-24Cr and Fe-24Cr-0.87Y alloys ($\text{kg}^2 \text{ m}^{-4} \text{ s}^{-1}$).

1273 K		1373 K	
0Y	0Y + Pt coating	0.87Y	0.87Y + Pt coating
8.7×10^{-10}	3.5×10^{-10}	6.5×10^{-10}	7.5×10^{-10}

Fig. 5 Oxidation of Fe-24Cr-4Al base alloys with and without Pt-coating at 1423 and 1523 K.

影響を受けていない。このことは後で示すマーカー実験の結果からも明らかである。

2. 酸化皮膜

高温酸化で 3 種類の Fe-24Cr 系合金に生成した皮膜は Fe_2O_3 を 1.2~1.5 mol% 程度含んだ Cr_2O_3 からなり、Pt をコーティングしても酸化皮膜に対する X 線回折の結果に変化は認められなかった。ただし、0.06Y、0.87Y 合金においては Pt のコーティングにより Fe_2O_3 濃度が皮膜の表面層側で約 2 mol% に増加していた。皮膜中に混入している Pt は X 線マイクロアナライザーで存在を確認できる程度の極微量であり、X 線回折によってもなんらかの白金化合物の存在は認められなかった。皮膜の密着性に関しても変化はなく、0Y 合金の皮膜は Pt コーティングの有無

に関わらず室温への冷却時に激しく剥離し、また 0.06Y、0.87Y 合金については良好な密着性を示した。

Fig. 6 は 0.06Y 合金に Pt を数本の平行線状にコーティングして、酸化させた皮膜の SEM 像である。Fig. 6(b) に見られるように、Pt をコーティングした部分の酸化皮膜は「うね」のように盛り上がり、またその断面写真から皮膜は他の部分より太く成長している事がわかる。0.87Y 合金についても同様の状態が観察され、これらのことから Pt は Y 添加合金の酸化皮膜成長に効果的であるのは明白である。0Y 合金については皮膜の剥離が激しく同様の観察はできなかった。

Fe-24Cr-4Al 系合金の酸化皮膜は主として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ で構成され、構造や形態に対して Pt の影響は認められなかった。

3. マーカー実験

Fig. 7 は Pt 線を表面に密着させた 0.87Y 合金を 1423 K で 250 ks 間酸化させて生成した皮膜断面の SEM 像と EP-MA 像である。SEM 像から Pt 線周囲での異常酸化は一目瞭然であり、またこの皮膜中の Fe 濃度は極めて高く、Cr と同程度にまで高められた部分も観察された。これらは Pt の周囲で Fe や Cr の陽イオンがガス界面に向かって激しく拡散したことを物語っている。皮膜の中央部に白く見えるのは Pt マーカーであり、酸化前は円形であったものが激しく侵食されて元の形を止めていない。以上のことから、高温では Pt は Cr_2O_3 に対して不活性ではなく、 Cr_2O_3 内に混入して成長機構に大きな影響を与えたものと推察される。同様の現象は 0.06Y 合金にも見られた。従って、Pt は Fe-Cr 系合金にとって最適のマーカー材とは言い難い。異常酸化した皮膜と Pt マーカーの位置関係から皮膜の成長方向を決定するのは無理であるが、Pt の影響を受けていない皮膜とマーカーの位置を比較すれば成長方向を推定することは可能である。この方法によると 0.87Y 合金の皮膜は内向きに成長しており、0.06Y 合金についても

Fig. 6 SEM photographs (a, b) and optical micrograph (c) of the Fe-24Cr-0.063Y alloy coated with 300 nm thick Pt like parallel slits and oxidized at 1373 K for 200 ks.
(a) before oxidation, (b) after oxidation, (c) cross section of (b)

Fig. 7 Cross sections of Fe-24Cr-0.87Y alloy and Pt-marker oxidized at 1423 K for 250 ks. (a) back scattered electron image, showing the cross section of Pt-marker prior to oxidation at the upper corner of the right side, (b) Fe-K α X-ray image, (c) Cr-K α X-ray image.

Fig. 8 Back scattered electron image of cross sections of Fe-24Cr-4Al-0.5Y alloy and Pt-marker oxidized at 1523 K for 144 ks.

同様の成長方向が認められた。Fig. 8 は Al-0.5Y 合金を 1523 K で 144 ks 間酸化させた皮膜断面と Pt マーカーである。Pt と接触している皮膜に何の異常も認められず、また Pt 自身の形状も酸化前と同じである。従って、Pt は高温においても α -Al $_2$ O $_3$ に対して不活性であり、マーカーとして十分機能している。Fig. 8 によると Al-0.5Y 合金の皮膜成長は内向きである。Al-0.07Y 合金についても同様の結果が得られた。

IV. 考 察

高温酸化で Cr $_2$ O $_3$ を主成分とする皮膜を生成する合金への活性元素の微量添加は酸化速度低減に著しい効果を発揮するという現象は、従来よりよく知られている。しかし、その低減機構については諸説があり、統一の見解が示

されていない⁽¹⁾⁽³⁾。その内で比較的説得力があると思われる説明に「皮膜内に拡散するイオン種の変化」がある。その根拠は、Ni-Cr 合金のマーカー実験により、活性元素の効果として皮膜に成長方向が外向きから内向きに変化する事を見いだしたことによる⁽⁶⁾⁽¹³⁾。成長方向が外向きの場合、Cr イオンの拡散が、内向きの場合、酸素イオンの拡散が皮膜成長に対してそれぞれ支配的となる。酸素イオンの拡散速度は Cr イオンより小さいので⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾、成長方向が内向きに変化した場合、当然、酸化速度は低下する。しかし、この説明においても活性元素が Cr $_2$ O $_3$ 皮膜のどの性質にどのような変化を与えたかについては、不明な点が多く推論の域をでていない。このように説明を困難にしている要因の 1 つに、Cr $_2$ O $_3$ 皮膜のイオン欠陥構造の不明確さが考えられる。

Fe-Cr 系合金においてはマーカー実験は比較的少ないが、Fe-20Cr, Fe-30Cr では皮膜は外向きに成長すると報告されている⁽⁵⁾。本実験では Y 添加合金の皮膜成長方向は内向きである事が認められた。従って、Fe-24Cr 合金においても Y 添加による酸化速度低減効果は皮膜中の拡散イオン種の変化によると考えられ、また、その変化をもたらした要因は Cr $_2$ O $_3$ 皮膜のイオン欠陥構造の変化にあると推察できる。さらに実験結果で述べたように Pt 膜は Y 添加および無添加の Fe-24Cr 系合金の酸化増量に対し正反対の影響を与える。すなわち、Y 添加合金に対しては増大効果、無添加合金に対しては低減効果が現れる。これらの現象がどのような機構に基づいているのかを考察する上で Cr $_2$ O $_3$ 内に含まれる Pt の状態を明らかにする必要がある。

Pt は金属として Cr $_2$ O $_3$ 内に混在する状態と固溶する状態とが考えられる。金属状態で混在する場合、触媒としての効果が考えられるが、この場合は Y 添加、無添加合金に対して同様の影響をおよぼすはずである。酸化前にスパッタした Pt 膜が Cr $_2$ O $_3$ スケールが成長する間、そのままの状態 で存在する場合、保護膜としての効果が考えられる

が、この場合でも両種類の合金の酸化増量に同様の影響が現れるはずである。そして酸化後の Cr_2O_3 皮膜中に Pt の濃縮層が観察されると思われるが、実験結果で述べたように皮膜中の Pt は極微量しか検出されずそのような濃縮層は認められなかった。

Cr_2O_3 内への Pt 固溶に関連した研究報告はこれまでなされておらず、本実験においても直接的な方法で明確にすることはできなかった。しかし Fig. 7 で示したように Pt マーカーは元の形状が変わるほど侵食されており、これは高温において Pt と Cr_2O_3 の間には何らかの反応が起こっていることを物語っている。そしてこのような高温では Pt は Cr_2O_3 内に固溶することが十分期待できる。さらに Pt が固溶すると仮定した場合、Y 添加合金および無添加合金の酸化挙動に対する Pt の影響がそれぞれの合金で正反対となる現象をうまく説明できる。以下に Pt は高温では Cr_2O_3 に固溶するものとして Y 添加合金および無添加合金の高温酸化に対する Pt の影響を Cr_2O_3 の欠陥構造と関連づけて説明する。

Pt は高温で酸化されて PtO_2 となり、 Cr_2O_3 皮膜内に固溶すれば +4 価のイオンとなる。Pt⁴⁺ のイオン半径は Cr³⁺ と同等で、イオン寸法の違いによる影響はないものと考えられる。Fig. 1, 4 で示したように、Pt コーティングによる Fe-24Cr (0Y) 合金の酸化速度低減効果は Cr³⁺ より高原子価の Pt⁴⁺ の固溶により皮膜中のイオン欠陥濃度が減少した結果と考えられる。これは n 型欠陥構造の特徴であり、Fe-24Cr 合金に生成する Cr_2O_3 皮膜の欠陥構造は n 型であることを示している。ただし、皮膜は純粋な Cr_2O_3 でなく、1.5 mol% 程度の Fe_2O_3 を固溶している。一方、Fig. 2, 3, 4 で示したように、Y 添加合金に対しては、Pt は酸化速度増大効果を持ち、時間にして 60 ks の初期段階においてその効果が著しい。定常段階においては Pt コーティングのない場合と同じ程度の酸化速度となるが、その理由については後ほど述べる。Y 無添加合金の場合と同様に考えれば、酸化速度の増大は Pt⁴⁺ イオンの固溶による皮膜中のイオン欠陥濃度の増加が原因であると考えられ、これは皮膜の欠陥構造が p 型の場合にみられる特徴である。以上を要約すると、Fe-24Cr 合金に生成する Cr_2O_3 皮膜のイオン欠陥構造は金属イオン過剰の n 型の特徴を示し、欠陥濃度も大きい。従って、皮膜成長を支配するのは Cr イオンの外向き拡散である。この合金に Y を添加すると p 型の特徴を示す。そして金属イオン濃度は極めて小さく、Cr イオンの拡散はほとんど起こらない。そして皮膜の成長は酸素イオンが内向きに拡散し合金/皮膜の界面で新たな酸化物を形成することにより進行する。しかしここで、添加された Y がどのように作用して欠陥構造を変化させたのかという問題が残る。Y を始め希土類元素のイオン半径は Cr イオンより大きく、このイオン寸法の違いが重要な意味を持つように思われるがこの点に関しては明らかでない。

Fig. 4 の説明で述べたように、Y を添加しない Fe-24Cr 合金の酸化速度は定常段階に至っても Pt の影響は残るが、Y 添加合金ではそれがみられなくなる。この理由は次のように考えられる。両合金とも酸化の初期段階において Pt 固溶皮膜を形成するが、Y 無添加合金では酸化の進行に伴って Cr イオンの外向き拡散により Pt 固溶皮膜の外側に新たな皮膜を形成する。この皮膜形成のためには Cr は合金素地から供給されねばならず、この Cr イオンが外向きに拡散するとき、必ず Pt 固溶皮膜を通過せねばならない。この Pt 固溶皮膜内の拡散速度が酸化速度を支配することになり、定常段階においても影響が残る。一方、Y 添加合金の酸化皮膜の成長方向は内向きである。初期段階で形成される皮膜は Pt の固溶によりイオン欠陥濃度が高められ、Cr イオンの拡散速度も増すが、皮膜の成長を支配するまでには至らない。やはり酸素イオンの内向き拡散が支配的である。酸化が進行するに伴って新たに形成される皮膜は Pt 固溶皮膜の内側である。この新たに成長した皮膜はもはや Pt を固溶せず、Cr イオンの拡散速度は Pt をコーティングしない場合と同様極めて低い。これ以後の皮膜成長は新たな皮膜内の酸素イオン拡散速度によって支配される。従って、初期段階が過ぎた皮膜の成長速度は Pt コーティングをしていない試料と同程度になる。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 皮膜を生成する Fe-Cr-Al 系合金の酸化増量測定やマーカー実験において Pt の影響は認められず、Pt は高温においても $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に対して不活性であることが確認された。

V. 結 論

Y を少量添加した Fe-24Cr, Fe-24Cr-4Al 系合金の高温酸化において、皮膜成長に及ぼす Pt の影響を調べるため、Pt を合金表面にコーティングした場合の酸化増量測定、Pt 線を用いたマーカー実験、および Fe-24Cr 系合金の PtO_2 雰囲気中での酸化増量測定などを行い次のような知見を得た。

(1) Y を含有しない Fe-24Cr 合金は Pt コーティングにより、酸化初期および定常段階において、酸化速度が大幅に低減した。一方、Y 添加合金は Pt コーティングにより初期段階での酸化速度の著しい増大がみられたが、定常段階では Pt の影響は現れなくなった。Pt O_2 雰囲気による影響は認められなかった。

(2) Y を添加した Fe-24Cr 合金にマーカーとして Pt 線を適用した場合、 Cr_2O_3 皮膜は Pt の影響により異常成長し、Pt 線自身も侵食されて原形を止めなかった。故に、Pt はこれらの合金に対して最適のマーカー材とは言えない。

(3) Pt は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 皮膜が生成する Fe-24Cr-4Al 系合金に対して皮膜の成長に何ら影響せず、マーカーとして十分機能する。

文 献

- (1) H. Hindam and D. P. Whittle: *Oxid. Met.*, **18**(1982), 245.
- (2) 斉藤安俊: 鉄と鋼, **65**(1979), 747.
- (3) 永井 宏: 日本金属学会会報, **21**(1982), 973.
- (4) E. Tsuji: *Met. Trans.*, **11A**(1980), 1965.
- (5) A. U. Seybolt: *J. Electrochem. Soc.*, **107**(1960), 147.
- (6) C. S. Giggins and F. S. Pettit: *Met. Trans.*, **2**(1971), 1071.
- (7) J. K. Tien and F. S. Pettit: *Met. Trans.*, **3**(1972), 1587.
- (8) 天野忠昭, 矢島聖使, 斉藤安俊: 日本金属学会誌, **41**(1977), 1074.
- (9) G. C. Fryburg and H. M. Petrus: *J. Electrochem. Soc.*, **108**(1961), 496.
- (10) J. C. Chaston: *Plutonium Met. Rev.*, **19**(1975), 135.
- (11) D. Caplan and M. Cohen: *J. Electrochem. Soc.*, **108**(1961), 438.
- (12) H. C. Graham and H. H. Davis: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **54**(1971), 89.
- (13) H. T. Michels: *Met. Trans.*, **7A**(1976), 379.
- (14) L. C. Walters and R. E. Grace: *J. Appl. Phys.*, **36**(1965), 2331.
- (15) W. C. Hagel: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **48**(1965), 70.
- (16) W. C. Hagel and A. U. Seybolt: *J. Electrochem. Soc.*, **108**(1961), 1146.