微量の硫黄を添加した Fe-20Cr-4Al 合金の 高温酸化

天野 忠昭 渡辺 俊樹[†] 道山 馨^{††}

湘南工科大学工学部材料工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 10 (1997), pp. 1077-1085

High Temperature Oxidation of Fe-20Cr-4Al Alloys with Small Amounts of Sulfur

Tadaaki Amano, Toshiki Watanabe[†] and Kaoru Michiyama^{††}

Department of Materials Science and Ceramic Technology, Faculty of Engineering, Shonan Institute of Technology, Fujisawa 251

High-temperature oxidation behavior of Fe-20Cr-4Al alloys with 3, 35, 53, 104 and 171 ppm of sulfur was studied for 18.0 ks in oxygen at 1273, 1373, 1473, 1573 and 1673 K by mass change measurements, observation of surface appearance of the alloys, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and electron probe microanalysis. The mass changes of the alloys increased roughly with increasing oxidation temperature. However, the mass changes of the alloys with 35 and 53 ppm of sulfur at 1473 K and with 35, 53 and 104 ppm of sulfur at 1573 K showed negative values. This fact was in good agreement with spalling of the oxide on the alloys. The oxides on all the alloys were only α - Al_2O_3 at any oxidation temperature. Oxide morphology on the alloys with 35, 53, 104 and 171 ppm of sulfur changed from convoluted to planar with increasing oxidation temperature. On the other hand, the oxide on the alloy with 3 ppm of sulfur was planar at any oxidation temperature. This result suggested that spalling of the oxide on the alloys was related to the formation of convoluted oxide morphology. After oxidation at 1473 and 1573 K, the spalling of oxide on the alloys with 104 and 171 ppm of sulfur was decreased remarkably as compared with that on the alloys with 35 and 53 ppm of sulfur. The oxide adherence of these alloys with 104 and 171 ppm of sulfur may be attributed to the formation of Cr sulfide at the oxide/alloy interface.

(Received April 7, 1997)

Keywords: iron-chromium-aluminum, sulfur, oxide adherence, spalling of oxide, high purity materials

I. 緒 言

Fe-Cr-Al 系合金は電熱合金として古くから実用に供され、また近年自動車の排ガス浄化装置用触媒担体として注目を浴びている⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾。数%以上の Al を含む Fe-Cr 合金は酸素雰囲気中で 1300 K 以上の高温にさらされると、合金表面に α - Al_2O_3 を形成する。しかしながら、この α - Al_2O_3 は冷却過程でしばしば剥離するので Sc, Y, Ce などの希土類元素やその他の活性元素、さらにはそれらの酸化物による改善の研究がなされている⁽⁸⁾⁻⁽¹⁸⁾。この酸化皮膜の剥離の原因について多くの機構が提案され、最近とくに酸化皮膜/合金界面に偏析する硫黄の影響が注目されている⁽³⁾⁽⁷⁾⁽¹³⁾⁽¹⁷⁾⁻⁽²⁷⁾。池田ら⁽¹⁹⁾は SUS304 ステンレス鋼上に生成する酸化皮膜が硫黄の表

面偏析によって冷却中に著しく剥離すると報告している。彼らはまた Fe-25Cr-20Ni 合金に 0.1% 程度の La を添加すると、硫黄の偏析を低減し、酸化皮膜の密着性を改善するとしている。この理由として彼らは La が硫黄との親和力が強いことによる La 硫化物の生成をあげている。Forest ら⁽⁷⁾は 2 ppm 以下の硫黄含有 Fe-Cr-Al 合金では酸化皮膜の密着性が改善されるものの、4 ppm 硫黄含有 Fe-Cr-Al 合金では酸化皮膜の著しい剥離を示すとしている。Smialek ら⁽²⁷⁾は実用耐熱合金 PWA1480 (Ni-10Cr-5Al-1.3Ti-12Ta-4W-Co) を水素中で焼鈍することによって合金中の硫黄含有量を低減し、酸化皮膜の密着性を改善している。

本研究では、酸化皮膜の密着性におよぼす“硫黄の影響”を明らかにするため微量の硫黄を添加した Fe-20Cr-4Al 合金について酸素中で 1273~1673 K での高温酸化を行った。

II. 実 験 方 法

耐熱合金として高温耐酸化性の優れた Fe-20Cr-4Al (3, 35, 53, 104 および 171 ppm 硫黄を含む) 合金をアーク溶解法に

[†] 湘南工科大学大学院生 (Graduate Student, Shonan Institute of Technology)

^{††} 湘南工科大学大学院生、現在：(株)オーネックス (Graduate Student, Shonan Institute of Technology. Present address: Onex Corp.)

より溶製し、その後熱間・冷間圧延により約 0.5 mm の厚さにした。次いで、約 10 mm×20 mm の板状試片を作製した。これらの合金について 1473 K で 18.0 ks 間の真空焼鈍を行い、エメリー紙およびダイヤモンドペーストを用いて合金表面を鏡面仕上げし、アルコール中で超音波洗浄後、供試材とした。酸化は 1273, 1373, 1473, 1573 および 1673 K で 18.0 ks 間、酸素雰囲気中で行った。酸化後の試料について、質量変化量を測定し、次いで外観を観察した。その後、酸化皮膜の結晶相を X 線回折装置を用いて明らかにした。酸化皮膜形態および酸化皮膜が剥離した場合には、その下地形態を SEM(Scanning Electron Microscope)を用いて観察した。酸化皮膜および酸化皮膜/合金界面の組成については EPMA(Electron Probe X-ray Microanalyzer)を用いて試料表面および断面の分析を試みた。

III. 実験結果と考察

1. 質量変化量

Fig. 1 に微量の硫黄を添加した Fe-20Cr-4Al 合金の質量変化量を示す。1273 K 酸化における質量変化量はいずれの合金でもおおむね同様の数値を示し、1373 K 酸化におけるそれらよりもいずれの合金でも小さかった。1373 K 酸化における質量変化量は 3 ppm 硫黄含有合金で最も小さく、他の合金のそれらはおおむね同様の数値を示した。一方、1473 K 酸化における 35 および 53 ppm 硫黄含有合金、並びに 1573 K 酸化における 35, 53 および 104 ppm 硫黄含有合金の質量変化量(剥離酸化物を除去)は負の値を示した。しかしながら、他の合金の質量変化量は正の値を示した。1673 K

Fig. 1 Mass change of Fe-20Cr-4Al alloys with sulfur oxidized for 18.0 ks in oxygen at 1273, 1373, 1473, 1573 and 1673 K.

酸化ではいずれの合金の質量変化量とも正の値を示し、他の酸化温度におけるそれらの数値よりも著しく大きかった。この酸化温度における質量変化量はおおむね 3 ppm<35 ppm<53 ppm<104 ppm=171 ppm 硫黄含有合金の順に増大した。質量増加量(酸化皮膜が剥離しない場合にはその質量変化量は質量増加量に等しい。)と合金中の硫黄含有量との関係は酸化温度が低く質量増加量が小さい場合や、合金上に生成する酸化皮膜の剥離・飛散・蒸発などの場合には明確に述べることはできない。本研究における 1673 K 酸化では酸化皮膜の剥離が 35 および 53 ppm 硫黄含有合金でのみ僅かに認められる程度であった。質量増加量と合金中に含まれる硫黄との関係について考察する。1673 K 酸化では Fig. 1 から明らかなように質量増加量(酸化皮膜が剥離した場合には質量変化量に剥離酸化物量を加える。)はとくに 3 ppm 硫黄含有合金で小さく、硫黄含有量の増加とともに 53 ppm 硫黄含有合金まで僅かに増加する傾向が認められたが、それ以上の硫黄含有合金ではほぼ同様の数値を示した。これらのことから 1673 K 酸化における Fe-20Cr-4Al 合金の質量増加量は 35

15. Fe-20Cr-4Al (35ppmS)
17. Fe-20Cr-4Al (53ppmS)
19. Fe-20Cr-4Al (104ppmS)
21. Fe-20Cr-4Al (171ppmS)

Fig. 2 Surface appearance of Fe-20Cr-4Al alloys with sulfur oxidized for 18.0 ks in oxygen at 1273, 1373, 1473, 1573 and 1673 K.

および 53 ppm の硫黄を含有すると僅かに大きくなるが、それ以上の硫黄の添加は質量増加量の大小にはあまり影響をおよぼさないことがわかった。

2. 外観および X 線回折

Fig. 2 に 35, 53, 104 および 171 ppm 硫黄含有合金の酸化後の外観観察の結果を示す。1273 および 1373 K 酸化では、いずれの合金においても酸化皮膜の剥離は認められなかった。一方、1473 K 酸化における 35 および 53 ppm 硫黄含有合金、並びに 1573 K 酸化における 35, 53 および 104 ppm 硫黄含有合金では、酸化皮膜が著しく剥離しており、Fig. 1 のこれらの合金の質量変化量が負であることと良い一致を示した。1673 K 酸化では、35 および 53 ppm 硫黄含有合金の表面から酸化皮膜の剥離の跡が僅かに認められるものの、いずれの合金においても 1473 および 1573 K 酸化と比べて酸化皮

膜の密着性が改善された。この結果については後述する。X 線回折の結果より、合金表面に生成した酸化皮膜はいずれの合金でも、またいずれの酸化温度においても $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみであった。

3. SEM および EPMA 観察

Fig. 3 に 3 ppm 硫黄含有合金の 1473, 1573 および 1673 K 酸化後のスケール表面形態を示す。この合金の表面スケールは平滑であり、いずれの酸化温度でも酸化皮膜の剥離は認められなかった。1473 K 酸化後では緻密で微細な粒状組織を示すが、酸化温度の上昇とともに粒状から網状組織へと変化した。上述したように 3 ppm 硫黄含有合金では他の合金と同様に 1273 および 1373 K 酸化後においても酸化皮膜の剥離は認められず、3 ppm 硫黄含有合金が本研究で用いた合金の中で最も酸化皮膜の密着性の優れた合金であった。Forest

Fig. 3 Scanning electron micrographs of oxide on Fe-20Cr-4Al alloy with 3 ppm of sulfur oxidized for 18.0 ks in oxygen at 1473, 1573 and 1673 K. (a) 1473 K, (b) magnification of (a), (c) 1573 K, (d) magnification of (c), (e) 1673 K, (f) magnification of (e).

ら⁽⁷⁾によると、硫黄含有量が2 ppm以下のFe-23Cr-5Al合金では、1573 K酸化で酸化皮膜中に大きな成長応力を発生し、合金に大きな引張り歪を導くものの、酸化皮膜の密着性は良いとしている。このことから本研究の3 ppm硫黄含有合金にも酸化皮膜中に発生する応力に耐え得るに十分な密着性が酸化皮膜/合金界面にあることを意味している。

3 ppm硫黄含有合金以外のすべての合金上に生成する酸化皮膜の形態はいずれの酸化温度においてもおおむね同様であった。Fig. 4に一例として35 ppm硫黄含有合金の1273, 1373, 1473, 1573および1673 K酸化後のスケール表面形態を示す。1273 K酸化後の酸化皮膜形態は波状組織を示し、酸化温度の上昇とともに成長し、1573および1673 K酸化では平滑になった。この波状組織の生成は酸化皮膜中で酸素の内方拡散とAlの外方拡散により新しい酸化物を生成し、これが横方向に成長することに帰される⁽²⁸⁾。この波状組織はFig. 4に示したように1473, 1573および1673 K酸化と酸化温度の上昇とともに横方向に成長し、そして平滑な網状組織

へと変化した。酸化皮膜中に発生した応力により生じる波状組織は酸化温度の上昇とともに酸化物、合金あるいはこの両者の塑性変形能が増大することにより平滑な表面へと移行したと考えられる。

Al₂O₃スケールの成長は酸素の内方拡散あるいはAlの外方拡散により生ずるが、どちらが支配的であるかについては意見が分かれている。最近のO¹⁸をトレーサとして用いた研究⁽²⁹⁾⁻⁽³²⁾によると、活性元素を添加しない α -Al₂O₃形成合金では酸素の内方拡散が支配的であるものの、Alの外方拡散も生じているとの考え方が有力である。このことは本研究における35 ppm以上の硫黄含有合金において酸素とAlの両方の拡散により波状組織を示すことを示唆している。一方、活性元素を添加した α -Al₂O₃形成合金ではAlの外方拡散が阻止され、酸化皮膜表面は波状形態を示さず、平滑であるとしている。Pintら⁽³²⁾はYやZrが酸化物粒界に偏析し、これがAl₂O₃中の陽イオンの拡散を阻止し、結果として酸化機構を変化させると述べている。活性元素をFe-Cr-Al合金に

Fig. 4 Scanning electron micrographs of oxide on Fe-20Cr-4Al alloy with 35 ppm of sulfur oxidized for 18.0 ks in oxygen at (a) 1273 K, (b) 1373 K, (c) 1473 K, (d) 1573 K and (e) 1673 K.

添加すると、その酸化皮膜表面は波状から平滑な形態に変化することについては多くの報告がなされ⁽³⁾⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽²⁸⁾⁽³³⁾, これらの活性元素添加合金では酸化皮膜がしばしば合金内に突き出した形態を示す⁽³⁾⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽²⁸⁾⁽³³⁾. この酸化皮膜の合金内へ突き出す形態は Al_2O_3 粒界に偏析した活性元素酸化物が Al の外方拡散を阻止し、酸素の内方拡散が支配的になることにより生じるのであろう.

3 ppm 硫黄含有合金では酸化皮膜形態はいずれの酸化温度でも平滑であった. このことは硫黄が 3 ppm 程度の微量硫黄含有合金の酸化では新しい酸化物の生成が酸化皮膜/合金界面で生じ、その結果酸化皮膜に起伏を生じなかったとも考えられる.

上述したように、35 および 53 ppm 硫黄含有合金では 1473 および 1573 K 酸化において酸化皮膜の著しい剥離が認められた. 一例として Fig. 5 に 35 ppm 硫黄含有合金の 1473 K 酸化後の酸化皮膜の剥離した合金表面を示す. 合金粒界に沿って酸化皮膜が盛り上がり、波状を呈し、その中央部でクラックが発生していた. この酸化皮膜の下地合金表面では合金粒界に沿ってクレータが観察された. 酸化皮膜の盛り上がった領域は合金粒界上ばかりでなく粒内上でも多く認められた. 酸化皮膜の剥離は、酸化皮膜が合金素地に付着せず、かつ盛り上がった領域の中央部で酸化皮膜と合金の冷却過程における熱膨張係数の差異によりクラックが発生し、そこを起点として冷却過程で生じた. クレータは酸化皮膜が酸化保持時間中に酸化皮膜中に発生する圧縮応力により盛り上がり、その下地合金から離れることにより生成するのであろう. 酸化皮膜として波状形態を示した合金では、酸化皮膜/合金界面で多くのクレータの生成が認められている⁽²¹⁾⁽²⁶⁾⁽²⁸⁾⁽³³⁾. クレータの生成は酸化皮膜/合金界面の接触面積を小さくすることから酸化皮膜の剥離を助長していると考えられる.

35 および 53 ppm 硫黄含有合金の 1273 および 1373 K 酸化

Fig. 5 Scanning electron micrograph of spalled area of oxide on Fe-20Cr-4Al alloy with 35 ppm of sulfur, oxidized for 18.0 ks in oxygen at 1473 K.

では酸化皮膜の剥離がほとんど認められなかった. このことは酸化温度が低いことから、これらの合金上に生成する酸化皮膜は 1473 および 1573 K 酸化で生成したそれらより薄く、したがって酸化皮膜中に生じる応力が小さいことにより、酸化皮膜の剥離には至らなかったものと考えられる. 一方、1673 K 酸化では 35 および 53 ppm 硫黄含有合金においても合金上に生成する酸化皮膜は厚くなり、酸化皮膜中に生じる応力が大きくなるものと考えられる. しかしながら、1673 K という高温であるため酸化皮膜 Al_2O_3 および合金の塑性変形能の増大などにより酸化皮膜中の応力が緩和され、酸化皮膜の剥離が防止されたものと思われる.

Tien および Pettit⁽⁸⁾によると、Fe-25Cr-4Al 合金の高温酸化で生成した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の剥離は酸化皮膜/合金界面におけるボイドの生成によるとしている. しかしながら、本研究では酸化時間が 18.0 ks と短いこともあって、ボイドはほとんど認められず、ボイドの生成による酸化皮膜の剥離への影響は小さいものと考えられる.

Fig. 6 に 35 および 171 ppm 硫黄含有合金の 1473 および 1673 K 酸化後の酸化スケールを取り除いた合金表面の形態および X 線像を示す. 35 ppm 硫黄含有合金の 1473 K 酸化後の合金表面では Fig. 6(a) より明らかなように、粒径 1 μm 以下の微細な $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の跡、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の付着していなかった 10~30 μm のクレータ部およびクレータ以外の領域に点在する粒径 5 μm 以下の Cr 硫化物が認められた. 35 ppm 硫黄含有合金の 1673 K 酸化後の合金表面では Fig. 6(b) より明らかなように、粒径 5 μm 程度に成長した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の跡および残留 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の付着していなかった 10~80 μm のクレータおよび主としてクレータ以外の領域に点在する粒径 10 μm 以下の Cr 硫化物が認められた. この Cr 硫化物の数は 1473 K 酸化の場合のそれより少ないように思われる. これらのことから 35 ppm 硫黄含有合金では酸化温度の上昇とともに $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は成長することがわかる. 一方、Cr 硫化物の低減の一因としては、酸化温度が 1673 K と高温であるため、酸化皮膜/合金界面における Cr 硫化物の酸化・分解も考えられる. 171 ppm 硫黄含有合金の 1473 および 1673 K 酸化後の合金表面では Fig. 6(c) および (d) に示したように 35 ppm 硫黄含有合金とおおむね同様の形態を示した. しかしながら、171 ppm 硫黄含有合金では Cr 硫化物の数は 35 ppm 硫黄含有合金の場合のそれより多く、1473 K 酸化では 10 μm 程度のものも点在し、そして 1673 K 酸化ではその大きさが 15 μm 程度に成長した Cr 硫化物も観察された.

Fig. 7 に 171 ppm 硫黄含有合金の酸化前の試料断面の X 線像を示す. 合金中に硫黄の濃縮した 2 μm 以下の微細な第二相粒子が点在し、これは Al および Cr 硫化物と考えられる⁽²⁶⁾. Fig. 8 および 9 に 171 ppm 硫黄含有合金の 1473 および 1673 K 酸化後の酸化皮膜/合金界面の X 線像をそれぞれ示す. 1473 K 酸化後では Fig. 8 から明らかなように Cr 硫化物が酸化皮膜/合金界面および合金中で点在していた. その大きさは約 5 μm 程度であり、おおむね粒状の形態を示

Fig. 6 Scanning electron micrographs and X-ray images of Fe-20Cr-4Al alloys with 35 and 171 ppm of sulfur oxidized for 18.0 ks in oxygen at 1473 and 1673 K. (a) Fe-20Cr-4Al (35 ppmS), 1473 K, (b) Fe-20Cr-4Al (35 ppmS), 1673 K, (c) Fe-20Cr-4Al (171 ppmS), 1473 K, (d) Fe-20Cr-4Al (171 ppmS), 1673 K.

した。一方、1673 K 酸化では Cr 硫化物は酸化皮膜/合金界面のみで点在し、その大きさは $7\sim 8\ \mu\text{m}$ に成長していた。これらのことから、合金中に固溶していた硫黄、並びに合金中に点在した微細な Al および Cr 硫化物粒子は酸化中に Cr 硫化物として成長し、酸化温度の上昇とともに酸化皮膜/合金界面へと移動した。この Cr 硫化物の熱膨張係数は明らかでないが、例えば Cr_2S_3 の熱膨張係数 $12.3 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$ を用

いて考察してみる。Fe-Cr および $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の熱膨張係数はそれぞれ 15.8×10^{-6} および $8.1 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$ であり、 Cr_2S_3 の熱膨張係数は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と合金のそれらの中間の値を示した。このことは、Cr 硫化物の熱膨張係数は明らかでないが、この値が Cr_2S_3 の熱膨張係数のそれに近いと仮定するならば、酸化皮膜/合金界面における Cr 硫化物の多量の生成は酸化皮膜 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と合金の熱膨張係数の差により発生する応力を緩

Fig. 7 Microstructure and X-ray images of Fe-20Cr-4Al alloy with 171 ppm of sulfur before oxidation. (a) Microstructure, (b) Fe X-ray image, (c) Cr X-ray image, (d) Al X-ray image, (e) S X-ray image, (f) O X-ray image.

和し、その結果酸化皮膜の密着性が改善されたとも考えられる。しかしながら、詳細については今後検討されなければならない。

Fe-Cr-Al 合金の高温酸化におよぼす硫黄の影響について考察する。Sigler⁽³⁾は Ca, Mg, Y, Ce, Ti および Zr などの硫化物生成元素を含む Fe-20Cr-5Al 合金の空気および合成排気ガス中における高温酸化を行い、活性元素の添加が硫黄を安定な硫化物にすることによって酸化皮膜の密着性を改善するとしている。一方、Ca や Mg のような蒸気圧の高い元素は他の活性元素よりも酸化皮膜の密着性改善効果は弱いと報告している。Sigler⁽²¹⁾はまた硫黄含有量の異なる Fe-20Cr-5Al 合金箔を高温で真空焼鈍し、高温酸化による Al_2O_3 スケールの密着性について研究を行い、長時間の真空焼鈍が合金中の硫黄を除去し、酸化皮膜の密着性を著しく改善するとしている。このことは合金中に Y のような活性元素が存在し

なくても Al_2O_3 /合金界面の結合が本質的に強いということを示唆している。本研究における 3 ppm 硫黄含有合金についてもこのことがいえよう。Hou および Stringer ら⁽²⁴⁾は Fe-18Cr-5Al 合金を 1173 および 1373 K の間で酸化させ、約 20% の硫黄を合金表面で見出している。硫黄は酸化皮膜/合金界面のポイド上ばかりでなく、スケールが合金と接触していた領域でも観察された。一方、Grabke ら⁽²⁶⁾は硫黄の偏析をスケールが接触していなかった領域で生じるとしている。しかしながら、本研究では上述のような硫黄の偏析は認められなかった。

IV. 結 言

硫黄含有量の異なる Fe-20Cr-4Al (3, 35, 53, 104 および 171 ppm 硫黄) 合金について酸素中 1273, 1373, 1473, 1573

Fig. 8 Microstructure and X-ray images of Fe-20Cr-4Al alloy with 171 ppm of sulfur oxidized for 18.0 ks in oxygen at 1473 K. (a) Microstructure, (b) Fe X-ray image, (c) Cr X-ray image, (d) Al X-ray image, (e) S X-ray image, (f) O X-ray image.

および 1673 K で 18.0 ks の高温酸化を行い、酸化皮膜の密着性と硫黄含有量との関連性について以下のことが明らかになった。

(1) 1273 および 1373 K 酸化ではいずれの合金でも酸化皮膜の剥離は認められなかった。

(2) 酸化皮膜の合金表面全体からの剥離は 1473 K 酸化における 35 および 53 ppm 硫黄含有合金、1573 K 酸化における 35, 53 および 104 ppm 硫黄含有合金で生じた。一方、3 ppm 硫黄含有合金では 1473 および 1573 K 酸化でも酸化皮膜の剥離は認められなかった。171 ppm 硫黄含有合金の 1473 K 酸化では酸化皮膜の剥離は認められなかったが、1573 K 酸化では酸化皮膜の剥離が合金表面の所々で観察された。

(3) 1673 K 酸化ではいずれの合金でも酸化皮膜の剥離はほとんど認められなかった。

試料の作製にあたり東北大学金属材料研究所結晶作製室の佐々木 香助手に、また SEM 観察については湘南工科大学の大竹優人氏(現坂本工業㈱)に感謝致します。当研究に対して平成 8 年度池谷科学技術振興財団より助成金を受けた。ここに感謝の意を表します。

文 献

- (1) D. R. Sigler: *Oxid. Met.*, **36**(1991), 57.
- (2) 石井和秀, 川崎龍夫: 日本金属学会誌, **56**(1992), 854.
- (3) D. R. Sigler: *Oxid. Met.*, **40**(1991), 555.
- (4) 山中幹雄: 材料科学, **31**(1994), 187.
- (5) 田中浩司, 斎藤 卓: 鉄と鋼, **81**(1995), 79.
- (6) 平松直人, 植松美博: 鉄と鋼, **81**(1995), 59.
- (7) C. Forest and J. H. Davidson: *Oxid. Met.*, **43**(1995), 479.
- (8) J. K. Tien and F. S. Pettit: *Met. Trans.*, **3**(1972), 1587.
- (9) 天野忠昭, 矢島聖使, 斎藤安俊: 日本金属学会誌, **41**(1977), 1074.
- (10) T. Amano, S. Yajima and Y. Saito: *Proc. 3rd JIM Int. Symp.*

Fig. 9 Microstructure and X-ray images of Fe-20Cr-4Al alloy with 171 ppm of sulfur oxidized for 18.0 ks in oxygen at 1673 K. (a) Microstructure, (b) Fe X-ray image, (c) Cr X-ray image, (d) Al X-ray image, (e) S X-ray image, (f) O X-ray image.

- on High Temperature Corrosion of Metals and Alloys, The Japan Inst. Metals, Supplement to Trans JIM, Vol. 24 (1983), 247.
- (11) D. P. Moon and M. J. Bennett: Mater. Sci. Forum, **43**(1989), 269.
  - (12) R. Prescott and M. J. Graham: Oxid. Met., **38**(1992), 233.
  - (13) B. A. Pint: MRS Bulletin, (1994), 26.
  - (14) T. Amano, K. Michiyama, A. Ohosawa and K. Okazaki: Proc. the First Mexican Symposium on Metallic Corrosion, Ed. by L. Maldonado and M. Pech, Facultad de Quimica Press, (1995), 119.
  - (15) T. Amano, K. Michiyama and K. Okazaki: Proc. the First Mexican Symposium on Metallic Corrosion, Ed. by L. Maldonado and M. Pech, Facultad de Quimica Press, (1995), 258.
  - (16) T. Amano, K. Michiyama and S. Takehana: Proc. of the 3rd ISSP, Ed. by K. Hirata, Y. Egami, S. Daikuhara and A. Yuhara, H. Kojima, (1995), 399.
  - (17) F. H. Stott, G. C. Wood and J. Stringer: Oxid. Met., **44**(1995), 113.
  - (18) B. A. Pint: Oxid. Met., **45**(1996), 1.
  - (19) Y. Ikeda, K. Nii and K. Yoshihara: Trans. of the Japan Inst. Met, Suppl., (1993), 207.
  - (20) A. W. Funkenbusch, J. G. Smeggil and N. S. Bornstein: Met. Trans., **16A**(1985), 1164.
  - (21) D. R. Sigler: Oxid. Met., **29**(1988), 23.
  - (22) J. G. Smeggil and G. G. Peterson: Oxid. Met., **29**(1988), 103.
  - (23) J. G. Smeggil, N. S. Bornstein and M. A. DeCrescente: Oxid. Met., **29**(1988), 259.
  - (24) P. Y. Hou and J. Stringer: Oxid. Met., **38**(1992), 323.
  - (25) J. C. Schaeffer, W. H. Murphy and J. L. Smialek: Oxid. Met., **43**(1995), 1.
  - (26) H. J. Grabke, G. Kurbatov and H. J. Schmutzler: Oxid. Met., **43**(1995), 97.
  - (27) J. L. Smialek and K. Tubbs: Metallurgical and Materials Trans., **26A**(1995), 427.
  - (28) F. A. Golightly, F. H. Stott and G. C. Wood: Oxid. Met., **10**(1976), 163.
  - (29) K. P. R. Reddy, J. L. Smialek and A. R. Cooper: Oxid. Met., **17**(1982), 429.
  - (30) G. B. Abderrazik, G. Moulin and A. M. Huntz: Solid State Ionics, **22**(1987), 285.
  - (31) D. F. Mitchell, R. Prescott, M. J. Graham and J. Doychak: 3rd Int. SAMPE Metals Conf., Ed. by F. H. Froes, Covina, (1992), M78.
  - (32) B. A. Pint, J. R. Martin and L. W. Hobbs: Oxid. Met., **39**(1993), 167.
  - (33) V. K. Tolpygo and H. J. Grabke: Oxid. Met., **41**(1994), 343.