

## 高温湿水素雰囲気における Fe 基, Ni 基耐熱合金の選択酸化

増井 寛二・丸野 重雄

材料開発研究施設

(1982年9月6日受理)

Selective Oxidation Behavior of Fe-base and Ni-base Heat-resisting Alloys  
at high Temperatures in a Wet Hydrogen Atmosphere

Kanji MASUI, Shigeo MARUNO

Materials Research Lab.

(Received September 6, 1982)

The selective oxidation of Incoloy 800, Hastelloy X, Inconel 600 and 30Ni-50Fe-20Cr alloy in wet hydrogen at 800 to 1100 °C were investigated by optical microscope, EPMA, X-ray and electron diffractions. Effects of Si, Mn, Al or Ti addition to 30Ni-50Fe-20Cr alloy on the oxidation behavior were also examined. Some kinetic studies, furthermore, were made through the gravimetric measurements. Results obtained are as follows; (1) A protective layer of stable corundum type  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  is formed on the oxidized alloys in wet hydrogen. (2) The bi-layer oxide structure consisting of  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  spinel (outer part) and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (inner part) is formed for the oxidation of alloys containing small amount of Mn. The large portion of Al and Si are present in the inner part of scale and form internal oxides. The addition of Ti results in the formation of a porous scale. (3) The addition of Si and Mn are effective for decreasing oxidation rate, and whereas that the addition of Al and Ti considerably lead to increase the oxidation rate of the alloy. (4) The rate of selective oxidation obeys parabolic law, but there is little tendency to decrease with the progress of oxidation. The corrected oxidation rate-constant were calculated by considering the temperature dependence of  $\text{O}_2$  partial-pressure in wet hydrogen. The apparent activation energies for the selective oxidation in wet hydrogen are about 32-37 kcal/mol.

## 1. 緒 言

現在開発が進められている高温ガス炉 (HTGR) に使用される熱交換器用耐熱合金には、高温における優れた機械的特性とともに、He や水素などの雰囲気中で高い耐食性が要求される。この様な比較的低酸素ポテンシャル雰囲気では、耐熱合金の腐食挙動は大気中のそれと異なることが予想される。事実、He 雰囲気においてある種の耐熱合金は、大気中と異なった激しい粒界腐食を起こすことが報告されている<sup>1)</sup>。しかしそれよりさらに低酸素ポテンシャル雰囲気である湿水素中での耐熱合金の腐食については、ほとんど報告されていない<sup>(1)</sup>。熱力学的には、湿水素中において耐熱合金の主要成分である Cr や

微量添加元素 (Si, Mn, Al, Ti etc) の選択酸化が予測し得る (追記参照)。

さらに HTGR の熱交換器用耐熱合金では、還元ガス側から金属を透過して He 側への水素拡散が重要な問題となる。すでに報告した様に<sup>2)</sup>、高温での水素透過は、その金属表面に生成する酸化皮膜により大きな影響を受ける。この場合、表面酸化皮膜の厚さの増加と共にその水素透過量が急激に減少することから、表面酸化皮膜は水素拡散に対する有効な障壁になるものと考えられる。それゆえ水素透過減少を意図した安定かつ緻密な酸化皮膜の形成条件を調べることは、極めて重要な課題である。

本論文では、高温湿水素雰囲気中における Fe 基耐熱合金 (インコイ 800)、Ni 基耐熱合金 (ハステロイ X、

注1) 1 気圧、露点 0 °C の水素は 1000 °C で約  $2 \times 10^{-19}$  atm の酸素分圧を示す。また 99.999% He で約  $10^{-6}$  atm の酸素分圧である。

インコネル600), 30Ni-50Fe-20Cr 合金およびそれに Si, Mn, Al, Ti をそれぞれ 1 wt% 単独添加した合金の酸化挙動を, 重量変化, 光学顕微鏡観察, EPMA 分析, X 線回折, 電子線回折などの方法で調べると共に, 合金の選択酸化機構を考察した。

## 2. 実験方法

### 2-1. 試料調製

Table 1 に合金の化学分析結果を示す。実用 3 合金は鍛伸材を 1150°C 1 hr 加熱水冷の溶体化処理し, さらに冷間圧延によって約 0.4mm の薄板にした。他の合金は, Ar アーク炉で溶解した後, 冷間圧延により約 0.3mm の薄板にした。これらの薄板を 10×20mm の大きさに切断し, エメリー研磨紙 (#04) で研磨した後, アセトンで脱脂洗浄して試料とした。

Table 1. Chemical compositions of alloys (wt%).

Alloys	Ni	Cr	Fe	Si	Mn	Al	Ti	Mo	C
Incoloy 800	31.59	20.72	Bal.	0.48	0.93	0.45	0.35	-	0.04
Hastelloy X	47.97	21.22	Bal.	0.50	0.60	-	-	8.82	0.09
Inconel 600	73.25	15.95	Bal.	0.41	0.34	-	-	-	0.05
30Ni-50Fe-20Cr	28.70	20.04	Bal.	Tr.	-	-	-	-	<0.01
30Ni-50Fe-20Cr-1Si	28.99	19.95	Bal.	0.97	-	-	-	-	-
30Ni-50Fe-20Cr-1Mn	28.98	20.59	Bal.	-	1.03	-	-	-	-
30Ni-50Fe-20Cr-1Al	27.87	20.34	Bal.	-	-	1.12	-	-	-
30Ni-50Fe-20Cr-1Ti	28.71	20.33	Bal.	-	-	-	0.97	-	-

### 2-2. 実験装置と方法

用いた水素ガス (5 N) は, Pd 黒とゼオライトで精製した後, 加湿器で水蒸気を添加したもので, 露点+4°C, 水素流量 400cm<sup>3</sup>/min の条件で実験に供した。酸化処理温

度は 800, 900, 1000 および 1100°C とし, 酸化処理時間は 18min~30hr とした。酸化後, 光学顕微鏡および EPMA で試料断面の観察を行なった。酸化初期の表面生成物を同定する目的で, 900°C 1 hr 酸化処理した試料について, 反射および透過電子線回折 (加速電圧 50 kV) を行なった。透過回折用の表面酸化物膜の剥離は 5% Br<sub>2</sub> メタノール溶液を用いて行なった。光学顕微鏡, EPMA および X 線回折には比較的厚い皮膜の試料を必要とするので, 1100°C 16hr 酸化処理したものをを用いた。

## 3. 実験結果および考察

### 3-1. 光学顕微鏡観察および EPMA 分析

Photo. 1 に実用合金の断面組織写真を示す。インコロイ 800 (a) の場合, 最外部に黒灰色の緻密な層があり, その内側には舌状にのびた酸化物がみられ, その酸化物の成長により金属相が部分的に取り込まれている所も存在する。内部酸化は他合金に較べて著しく, 粒界に沿って 50μm におよぶ内部酸化物が認められる。ハステロイ X (b) やインコネル 600 (c) では, 表面酸化層が薄く内部酸化も少ない。特にインコネル 600 には球状の内部酸化物がわずかに認められるにすぎない。これら合金の主要合金元素は Fe, Ni, Cr であるが, その酸化物形状は異なっており, 合金の微量元素が酸化物形状に大きな影響を与えているものと考えられる。たとえば, インコロイ 800 とインコネル 600 の成分比較により, 前者に含まれる微量の Al と Ti が著しい内部酸化をもたらす主因と推察される。

Fig 1 にインコロイ 800 の EPMA 分析の結果を示す。Mn は酸化物層の最外部に集中し, 逆に Si, Ti は酸化物と金属相の境界に多くなっている。Al は酸化物層中に含

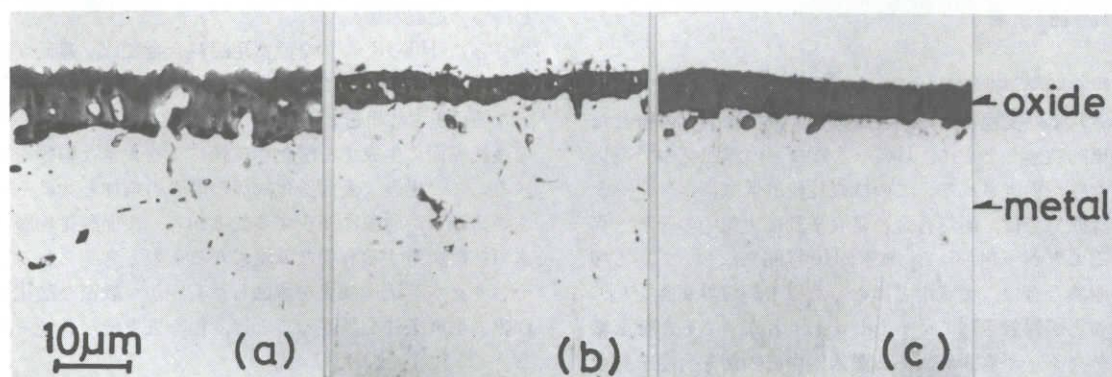


Photo. 1 Optical microphotographs of the oxide film formed on various heat-resisting alloys after oxidation at 1100°C for 16hr in wet hydrogen. (a)Incoloy 800, (b)Hastelloy X, (c)Inconel 600. (× 1,500)

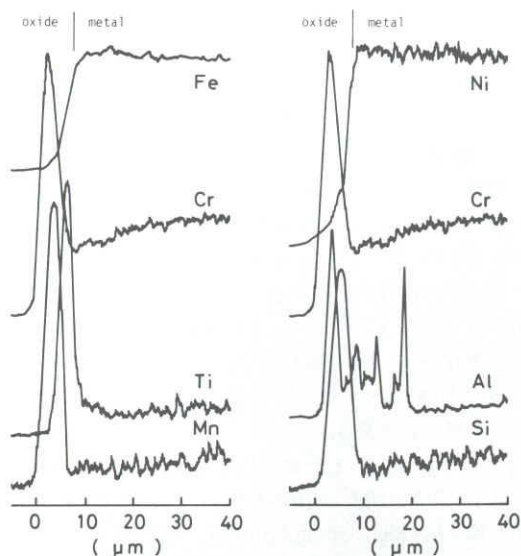


Fig. 1 EPMA traces of Incoloy 800 oxidized in wet hydrogen at 1100°C for 16hr.

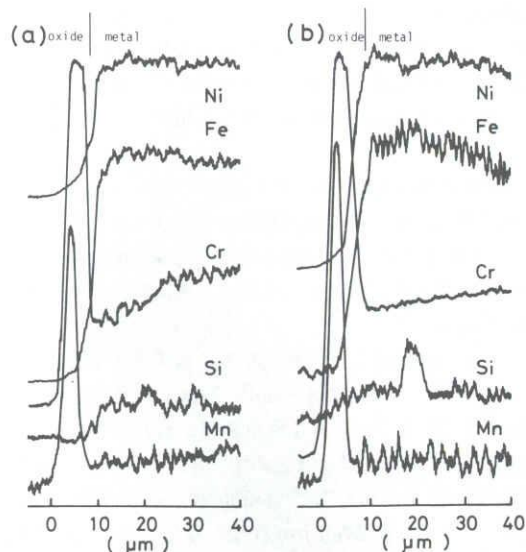


Fig. 2 EPMA traces of Hastelloy X(a) and Inconel 600 (b) oxidized at 1100°C for 16hr in wet hydrogen.

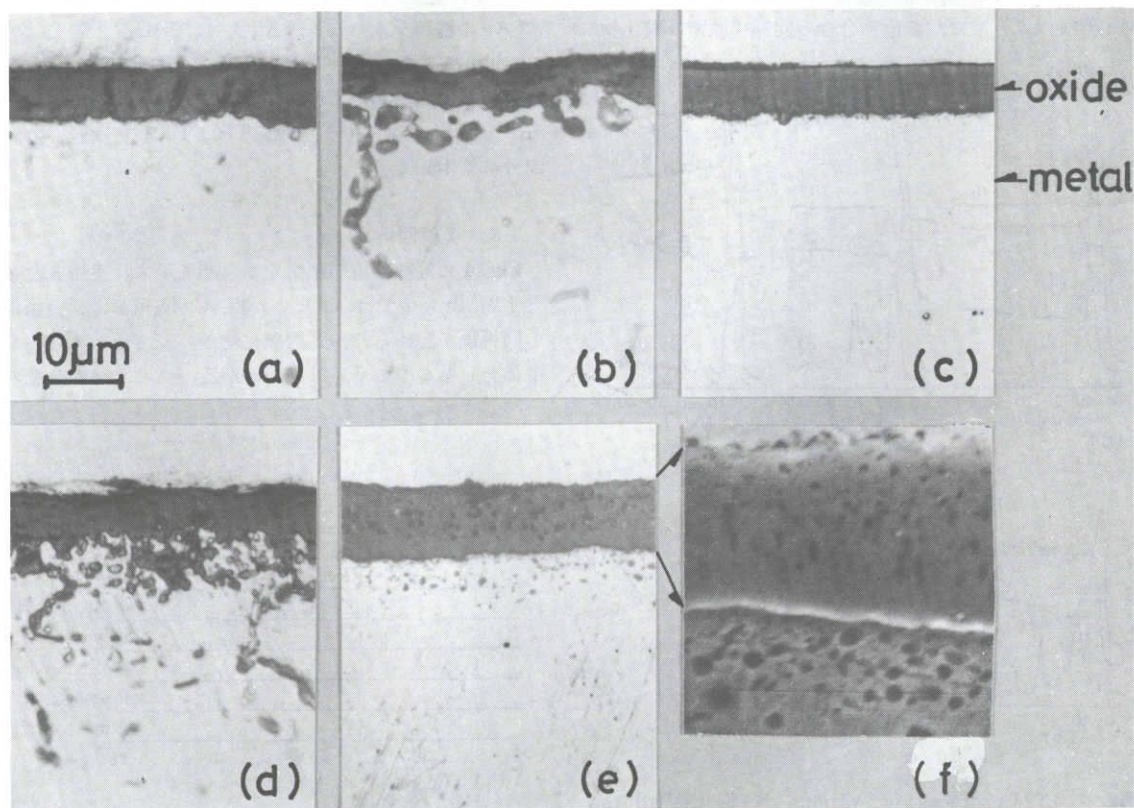


Photo. 2 Optical microphotographs of the oxide film formed on various Ni-Fe-Cr alloys after oxidation at 1100°C for 16hr in wet hydrogen. (a)30Ni-50Fe-20Cr, (b)30Ni-50Fe-20Cr-1Si, (c)30Ni-50Fe-20Cr-1Mn, (d)30Ni-50Fe-20Cr-1Al, (e), (f)30Ni-50Fe-20Cr-1Ti. ( $\times 1,500$ ) (f) is the higher magnification of (e).

まれる他、内部酸化物に多く認められる。Fe と Ni は酸化物中にほとんど含まれていない。これら成分元素の挙動は、Fe-42Ni-6Cr<sup>3)</sup>および Fe-18Cr 合金<sup>4)</sup>の湿水素雰囲気中の選択酸化挙動と良く類似しているが、Ti のみやや異なり内部酸化物に多く集まる傾向は見られなかった。

Fig 2 にハステロイ X (a) とインコネル 600 (b) の分析結果を示す。両合金の酸化挙動は共に良く類似している。Mn はインコイ 800 の場合と同様に酸化物表面部分に集中するが、Si はそれと異なり内部酸化物に集まる傾向がある。

こういった微量元素の酸化挙動に対する影響をより明らかにするために、30Ni-50Fe-20Cr 合金とそれに Si, Mn, Al, Ti をそれぞれ 1% 単独添加した合金の光学顕微鏡写真を Photo. 2 にまとめて示す。インコイ 800 に基本成分組成が類似している 30Ni-50Fe-20Cr 合金 (a) の場合、緻密な 7  $\mu\text{m}$  程度の酸化物層が形成され、内部酸化は認められない。1%Si 合金 (b) の場合、比較的薄い表面酸化層の下に粒状の内部酸化物があり、また粒界に沿って内部酸化が進んでいる部分もある。1% Mn 合金 (c) では、無添加合金と同様に緻密な酸化物

層が形成され、内部酸化はほとんど見られない。1% Al 合金 (d) では、表面酸化層の内側に激しい内部酸化領域があり、また粒界に沿って内部酸化が進行している。1% Ti 合金の場合 (e) (f)、無添加合金に比べ表面酸化層が厚かつ多孔質であり、その内側にわずかに細かい内部酸化粒が認められる。

Fig. 3 は、写真 2 に示した各試料の酸化物-金属境界の EPMA 分析の結果をまとめたものである。30Ni-50Fe-20Cr 合金 (a) では、表面に Cr の選択酸化物層があり、その内側の金属部分で Cr 濃度の低下領域 (depleted zone) がみられる。Ni は酸化物中にほとんど認められないが、Fe は酸化物中にわずかに固溶している。1%Si 合金 (b) では、Si は表面酸化層内側の内部酸化域に濃縮されており、写真 2 (b) にみられた粒状酸化物が Si を主成分とした酸化物であることを示している。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と SiO<sub>2</sub> は相互に溶解度をもたないので、1100°C 以下で Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と SiO<sub>2</sub> (crystobalite) に分離している<sup>5)</sup>。1% Mn 合金 (c) の場合、Mn は表面酸化物層の外部に多く集中しており、実用合金の結果とよく似た挙動を示す。1% Al 合金 (d) では、表面酸化層内側と内部酸化領域に Al の濃縮がみられる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と同じ corundum 構造であり、平衡状態では全率固溶するが、本実験条件では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が分離して存在する傾向にある。1% Ti 合金 (e) では、Ti は Cr 酸化物層の内側部分に集中している。

### 3-3. X線回折

Fig. 4 に X線回折の結果をまとめて示す。実用 3 合金と 1% Mn 合金では、スピネル相、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相および金属相の回折線が認められ、選択酸化物がスピネルと Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を主体としたものであることがわかる。この 4 種の合金の

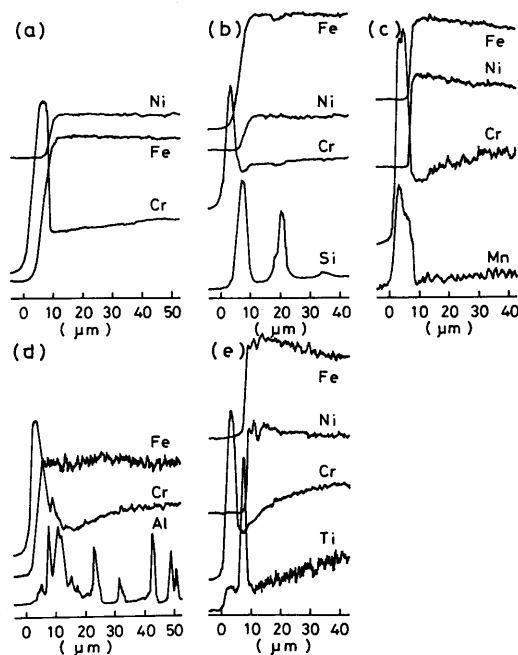


Fig. 3 EPMA traces of various Ni-Fe-Cr alloys oxidized in wet hydrogen at 1100°C for 16hr. (a) 30Ni-50Fe-20Cr, (b) 30Ni-50Fe-20Cr-1Si, (c) 30Ni-50Fe-20Cr-1Mn, (d) 30Ni-50Fe-20Cr-1Al, (e) 30Ni-50Fe-20Cr-1Ti.

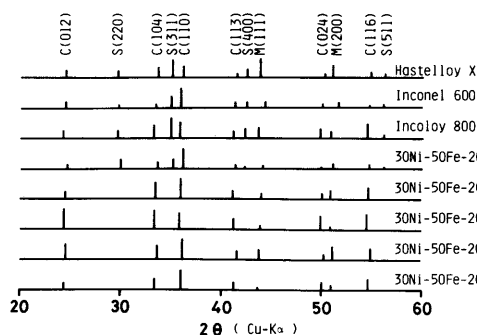


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of oxide film on various alloys oxidized in wet hydrogen at 1100°C for 16hr. C : Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> S : spinel(MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) M : metal(γ).



スピネルの格子定数はそれぞれ0.849<sub>6</sub>nm (インコロイ800), 0.847<sub>2</sub>nm (ハステロイX), 0.849<sub>6</sub>nm (インコネル600) および0.846<sub>0</sub>nm (1%Mn合金)であった。これらスピネル相がMnを含んだ合金にのみ認められること、得られた格子定数がMnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>スピネル文献値0.845nm<sup>9)</sup>にはほぼ一致すること、さらにEPMAの結果MnとCrが選択酸化物の外層部に集中することなどから、これらのスピネルはMnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と結論できる。30Ni-50Fe-20Cr合金およびそれにAl, Si, Tiを添加した合金では、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と金属相のみが認められた。EPMA分析からはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>などの形成を示唆する結果が得られているが、試料表面からの通常のX

線回折ではこれらの相は検出されなかった。

### 3-4. 電子線回折

X線回折で同定できない初期選択酸化物の同定を目的として、電子線回折を行なった。Photo. 3に、ハステロイXの結果を示す。反射電子線回折では(a), スピネル相のみが検出された。反射電子線回折は、ごく表面層のみ(約1~10nm)が回折に寄与することから、選択酸化物の表面層はほとんどスピネル相であることがわかる。一方、透過電子線回折では(b), 強いCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の回折線、弱いスピネル相の回折線および非常に弱いSiO<sub>2</sub>( $\alpha$ -cristobalite)の回折線が認められた。以上のことから、ハステロイXは、選択酸化初期においても酸化物外層にスピネル相、内層にCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と少量のSiO<sub>2</sub>を形成していることが示された。

### 3-5. 熱重量分析

#### 3-5-1. 酸化速度に及ぼす微量元素の影響

Fig. 5に、合金の1100℃における酸化時間と酸化重量増加の関係を示す。なお、インコロイ800に組成が類似し、かつAl, Tiを含まないHK40の結果も参考として示した。HK40の組成は22.0%Ni, 23.0%Cr, 0.53%Mn, 0.67%Siで残りFeである。実用合金では、インコロイ800が他の3種の合金に較べ著しく酸化増量が多い。HK40がハステロイXやインコネル600と同程度の酸化増量であることから、インコロイ800の酸化増量が多いのは微量のAl, Tiの影響と考えられる。30Ni-50Fe-20Cr合金系では、1%Ti合金の酸化増量が非常に多いこと、ま

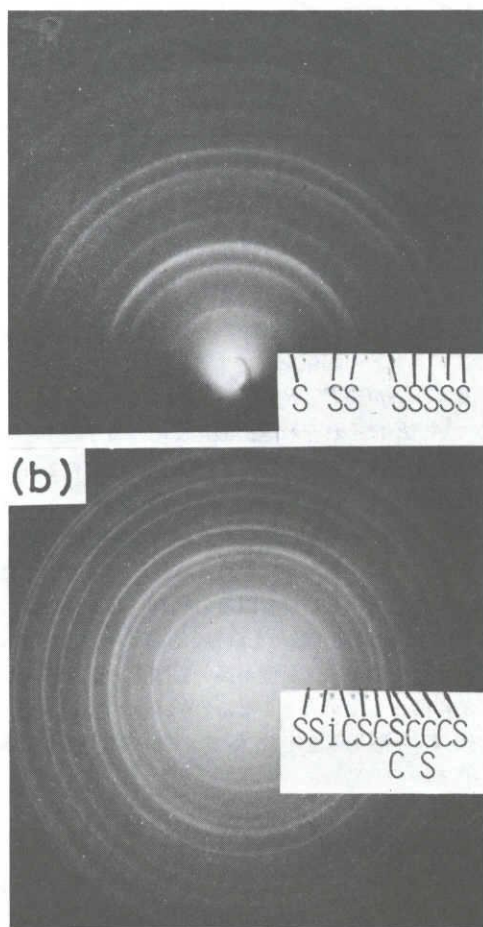


Photo. 3 Electron diffraction patterns of the oxide film formed on Hastelloy X after oxidation for 1hr at 900℃ in wet hydrogen. (a)reflection from the oxide surface (b)transmission through the oxide film. C : Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> S : spinel (MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) Si : SiO<sub>2</sub>

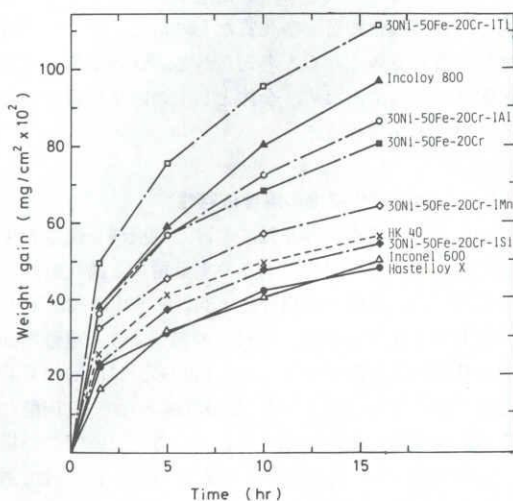


Fig. 5 Weight gain of various alloys due to oxidation at 1100℃ in wet hydrogen.

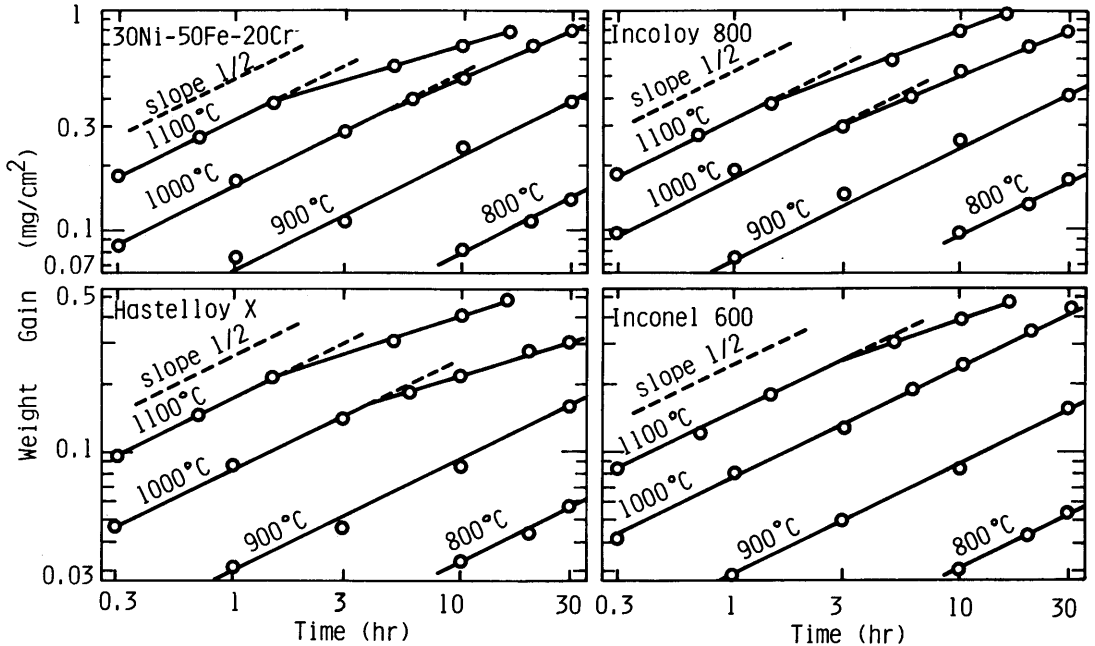


Fig. 6 Log-log plots of weight gain vs oxidation time in wet hydrogen.

た Si, Mn 添加合金は酸化増量が少なく、特に 1% Si 合金はインコネル 600 やハステロイ X と同程度の酸化増量に押えられる。これは Si が  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  酸化物層の内側に緻密な  $\text{SiO}_2$  層を形成し、その層がイオンの拡散に対する障壁となって酸化の進行を遅滞させるためと考えられる。Mn の効果は Si の場合と異なり、選択酸化物外層に緻密なスピネル層を形成して、酸化増量を少なくする。Ti の場合、表面酸化物層を多孔質なものにし、そのため酸化増量が著しく多くなると考えられる。Al は激しい内部酸化領域を形成するため、全体としての酸化増量を多くするものと考えられる。

### 3-5-2. 選択酸化速度の温度依存性

これら合金の湿水素雰囲気における選択酸化速度を求めるため、合金の単位面積当りの重量増加と酸化時間の関係を調べた。3 種の実用合金と 30Ni-50Fe-20Cr 合金の結果を Fig. 6 に示す。これらの結果より、重量増加と酸化時間の両対数プロットは、1000°C, 1100°C の長時間部分を除いては傾きが 1/2 の直線となり、選択酸化反応が放物線則に従うことを示している。よってこの場合、試料面積 (s) 当りの酸化重量増 ( $\Delta w$ ) は次式であらわされる。

$$(\Delta w/s)^2 = k_p t + c \quad (1)$$

ここで  $k_p$  は酸化速度定数、 $t$  は酸化時間、 $c$  は定数であ

る。酸化反応は熱活性化過程であり、酸化速度定数  $k_p$  は次のアレニウスの関係を満足する。

$$k_p = A \exp(-E/RT) \quad (2)$$

ここで  $A$ ,  $E$  はそれぞれ選択酸化反応の頻度因子とみかけの活性化エネルギーである。酸素分圧一定の条件における酸化反応ならば、得られた酸化速度定数  $k_p$  から直接 (2) 式により、その反応の活性化エネルギーを求めることが可能である。しかしながら、本実験では水素の露点一定 (酸素分圧はその場合温度の関数になる) の条件であり、得られた速度定数  $k_p$  を直接 (2) 式に代入できない。露点一定の条件では、温度が高い程酸素分圧は増加し、結果的に酸化速度が大きくなる。Wagner 理論から<sup>7)</sup>、酸素分圧  $P_{\text{O}_2}$  と酸化速度定数  $k_p$  との間に (3) 式の関係が導かれる。

$$(P_{\text{O}_2})^n \propto k_p \quad (3)$$

この場合、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の形成に対しては  $n = 3/16$  が導かれる。Charlot<sup>8)</sup> はハステロイ X の低圧酸素中の酸化に対し  $n = 1/5$  を<sup>8)</sup>、また Abendroth は Fe-42Ni-5.5Cr 合金の水素中酸化に対し  $n = 1/5$  を報告<sup>9)</sup> している。筆者らも 900°C で水素の露点を +4°C, +10°C, +16°C と変化させ、これらの合金の酸化速度定数と酸素分圧の関係を調べた所、 $n$  は 0.15~0.22 が得られた。そこで理論値  $n = 3/16$  を用いて (3) 式から、各合金の酸化速度定数  $k_p$  を、酸素分圧を  $2.9 \times 10^{-19}$  atm 一定とした時の酸化速度定数

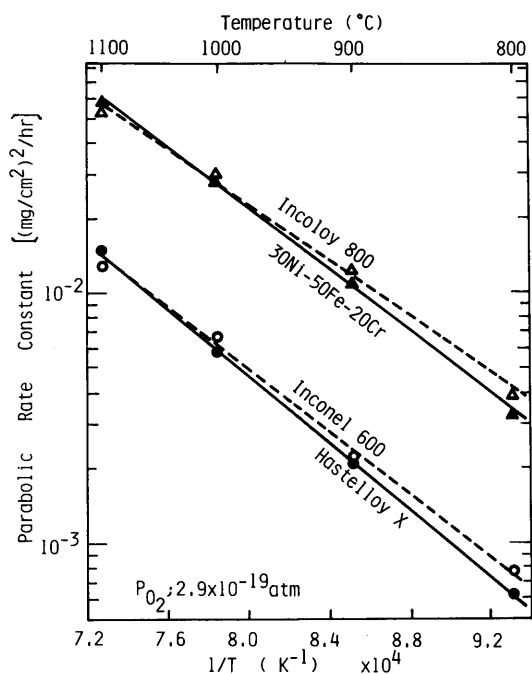


Fig. 7 Plot of corrected parabolic rate constants vs. reciprocal absolute temperature.

$k'_p$ に補正した。この補正された $k'_p$ は酸素分圧一定の条件が成立し、(2)式を適用することが可能になる。各合金について、補正された $k'_p$ と温度の関係をFig. 7に示す。各合金の結果は直線となり、アレニウスの関係を満足している。得られた選択酸化反応のみかけの活性化エネルギーは、それぞれ31.9kcal/mol(インコイロイ800)、37.4kcal/mol(ハステロイX)、35.6kcal/mol(インコネル600)および34.7kcal/mol(30Ni-50Fe-20Cr合金)であった。純Crの酸素中における $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 形成反応の活性化エネルギーに対し、37.5kcal/mol<sup>10)</sup>および37.0kcal/mol<sup>11)</sup>との結果の報告がある。このことと、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ のみを形成する30Ni-50Fe-20Cr合金の活性化エネルギーが実用合金のそれとはほぼ等しいことから、湿水素中での合金の選択酸化反応の律速過程は $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 層の形成と考えることができる。なお、湿水素中での選択酸化反応の活性化エネルギーとしてかなり大きい値(60~70kcal/mol)の報告がみられるが<sup>49)</sup>、これは明らかに露点一定の条件で得られた酸化速度定数 $k_p$ から直接反応の活性化エネルギーを導出したことによる誤差である<sup>12)</sup>。

なおFig. 6にみられる様に、1100℃で1~2時間後、1000℃で5~6時間後から合金の酸化反応速度が小さく

なり、放物線則を満足しなくなる。900℃では30時間以内にこの様な現象はみられなかった。Abendroth<sup>9)</sup>や山脇<sup>12)</sup>も、Crを含んだ合金の低酸素分圧雰囲気中での酸化において同様の現象を報告しているが、その原因については何ら考察していない。この現象について、筆者らは(1)1000℃以上の温度でCrの蒸気圧が高くなること、(2) $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 層の内側にCrの少ない領域(depleted zone)が形成され、Crの表面への拡散、供給が遅れること、(3) $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 以外の酸化層が形成され、拡散の障害となることなどの原因を考えている。

#### 4. 結 論

高温湿水素雰囲気における実用耐熱合金(インコイロイ800、ハステロイX、インコネル600)および30Ni-50Fe-20Cr合金の選択酸化挙動と、微量のSi、Mn、Al、Tiの酸化に及ぼす影響を調べた。その結果、

- (1) これらの合金は、高温湿水素雰囲気(800~1100℃、露点+4℃)において緻密な $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 皮膜を形成する。
- (2) Mnを含む合金では、酸化皮膜の外層部に $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ スピネルを形成する。SiやAlは酸化皮膜の内側に多く集まり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{SiO}_2$ を形成する。Tiは酸化皮膜内層部に多く集まり、酸化物を多孔質なものにする。
- (3) SiおよびMnの添加は、湿水素中での酸化速度減少に効果がある。一方、TiおよびAlの添加は、湿水素中での合金の酸化速度を著しく大きくする。
- (4) インコイロイ800は湿水素中における酸化増量が大きい。ハステロイX、インコネル600、HK40は高温、湿水素雰囲気での耐酸化性が優れている。
- (5) 合金の湿水素中選択酸化による重量増加速度は、高温長時間領域を除いて放物線則を満足する。露点一定の条件で得られた酸化速度定数に対し、酸素分圧一定の条件となる様に補正した。その結果、湿水素雰囲気におけるこれら合金の選択酸化反応のみかけの活性化エネルギーは約32~37kcal/molであった。

本実験は金属材料技術研究所で遂行された。実験に協力いただいた野田頭正和君(東京理科大・学生)、また種々考察していただいた吉田平太郎博士、新居和嘉博士、武井厚博士に厚く謝意を表します。

#### 文 献

- 1) 榊原, 番野, 関根; 鉄と鋼, 60(1974)1655
- 2) K. Masui, H. Yoshida and R. Watanabe; Trans. ISIJ, 19 (1979)547

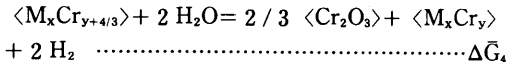
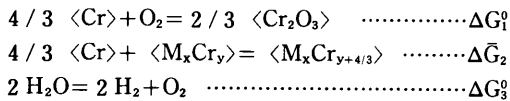
注2) 本実験結果も、もし得られる $k_p$ から直接酸化反応の活性化エネルギーを導出すると、57.5~66.4kcal/molとなる。

- 3) 久世, 岩井, 幕内; 日本金属学会誌, **37**(1973)272
- 4) 久世, 岩井, 幕内; 日本金属学会誌, **37**(1973)278
- 5) A. Muan and E. F. Osborn; *Phase Equilibria among Oxide in Steelmaking*, Addison-Wesley (1964)33, 47
- 6) 日本化学会; 化学便覧, 基礎編II, 丸善(1966)1253
- 7) C. Wagner; *Corrosion Sci.*, **9**(1969)91
- 8) L. A. Charlot and R. E. Westerman; *Corrosion*, **23** (1967)50
- 9) R. P. Abendroth; *Trans. Met. Soc. AIME*, **230** (1964)1735
- 10) E. A. Gulbransen and K. F. Andrew; *J. Electrochem. Soc.*, **104**(1957)334
- 11) D. Caplan, A. Harvey and M. Cohen; *Corrosion Sci.*, **3**(1963)161
- 12) 山脇, 水戸, 菅野; 日本金属学会誌, **39**(1975)1105

### 追 記

Fig. 8 に, Fe, Ni, Cr, Ti, Al, Mn, Si の酸化物における酸素分圧と温度の関係を示す。これから, 露点+4℃の水素中では Fe, Ni は単独の酸化物を形成しないことがわかる。純 Cr は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を形成する。しかしながら, Fe, Ni などに固溶している Cr の選択酸化の可能性について, 熱力学的に考察する必要がある。

選択酸化反応を次の様に考える。



従って  $\Delta \bar{G}_4 = \Delta G_1^0 - \Delta \bar{G}_2 + G_3^0$

$$\Delta G_1^0 = 2/3 (-267,750 + 62.1T)$$

$$\Delta G_3^0 = 2 (58,900 - 13.1T)$$

$$\Delta \bar{G}_2 = \Delta \bar{H} - T\Delta \bar{S}$$

今80Ni-20Cr 合金を考え, その反応の自由エネルギー

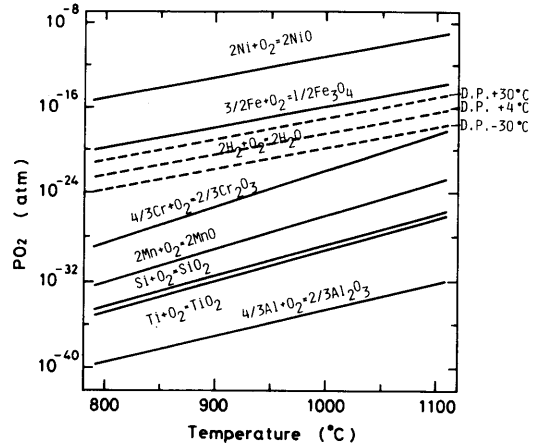


Fig. 8 Ellingham's diagram of several metals and hydrogen.

を求めてみる。この合金では, Cr のモル分率は0.181であるから0.2とする。その場合,  $\Delta \bar{G}_2 = 1,190 - 1.14T$  となる。故に  $\Delta \bar{G}_4 = -59,510 + 16.34T$  である。1100℃では  $\Delta \bar{G}_4 = -37,075 \text{ cal}$  であるから,

$$\Delta \bar{G}_4 = -37,075 = RT \ln \{ a_{\text{M}_x\text{Cr}_{y+4/3}} \cdot (P_{\text{H}_2\text{O}})^2 / (a_{\text{Cr}_2\text{O}_3})^{2/3} \cdot a_{\text{M}_x\text{Cr}_y} \cdot (P_{\text{H}_2})^2 \}$$

$$\begin{cases} a_{\text{M}_x\text{Cr}_{y+4/3}} \approx a_{\text{M}_x\text{Cr}_y} \\ a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 1 \end{cases}$$

と規定し得るから

$$\log P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} = -2.961$$

$P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.832 \text{ mmHg}$  となる。

$P_{\text{H}_2\text{O}}$  が0.832mmHgの時の露点は-19℃であり, 従って80Ni-20Cr 合金は1100℃において露点-19℃以上の水素雰囲気中でCrの選択酸化が起きて $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を生成し得る。この事情は30Ni-50Fe-20Cr合金においても, Crの活量とNiおよびFeの関係を見る限り十分満足する。Si, Mn, Al, Tiの選択酸化の可能性も, その活量に対しRaoult基準を仮定すれば, 同様に証明し得る。