

(408) Fe-Ni合金の大気中高温酸化に及ぼすLa添加の影響

防衛大機械工学教室

中村義一

1. 緒言 鉄鋼に少量の希土類元素を添加することにより、大気中での耐酸化性が改善されることはよく知られている。本実験では耐熱鋼の基本元素であり、Feより貴であるNiを1.5%、25%、35%添加したFe-Niニ元合金の大気中での酸化挙動に及ぼすLaの影響について報告する。

2. 実験方法 供試材は真空溶解、真空鋳造したFe-Ni合金で、その化学組成を表1に示す。高温型熱天秤を用い、 $4\text{ mm}\phi \times 2\text{ mm}$ の試験片を大気中で $800\sim 1200^\circ\text{C}$ の温度範囲を逐ぐる酸化試験を行なった。また生成酸化被膜は走査電顕により観察した。

表1 供試材の化学組成

Specimen	Element, WtPct								
	Ni	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	La
Fe-15Ni	1.86	0.003	0.02	0.04	0.004	0.011	<0.02	0.002	—
Fe-15Ni-La	1.52	0.004	0.02	0.04	0.010	0.011	<0.02	0.003	0.35
Fe-25Ni	24.89	0.004	<0.02	0.04	0.005	0.012	<0.02	0.002	—
Fe-25Ni-La	24.85	0.002	<0.02	0.04	0.009	0.010	<0.02	0.003	0.11
Fe-35Ni	34.95	0.003	0.02	0.04	0.004	0.011	<0.02	0.002	—
Fe-35Ni-La	34.70	0.004	<0.02	0.04	0.006	0.013	<0.02	0.004	0.32

3. 実験結果 図1に酸化増量-時間曲線の代表例を示す。酸化初期における酸化速度はLa添加材ではいずれも大きい。これはLaの選択酸化によるものと思われる。またLa添加材は長時間側で無添加材より酸化増量が少なくなる。無添加材とLa添加材との関係が逆転する時間は高温ほど短時間側に移行する。La添加により酸化増量が減少するのはFeOを基底とする領域にNi濃度の高い領域がLa添加により生成され、Fe原子の酸化被膜側への拡散が抑制されるためと思われる。

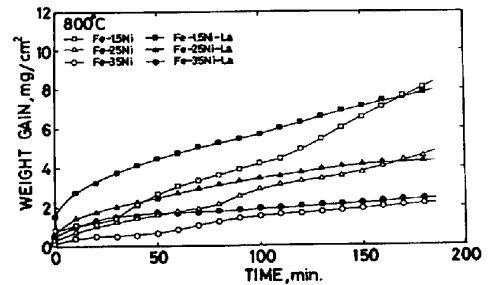


図1 代表的な酸化増量曲線

一般に合金の大気中での酸化増量の自乗は酸化時間に比例するとするほうの線則に従うとされている。しかしながら生成酸化被膜が一定の厚さに達したのちに成立するのが通常である。図2に酸化時間の自乗根と酸化増量との関係を示す。図中実線は無添加材の、破線はLa添加材の各温度においてほうの線則が成立する時間を経んだものである。明らかにLa添加材は各温度とも無添加材よりも短時間側でほうの線則が成立する。

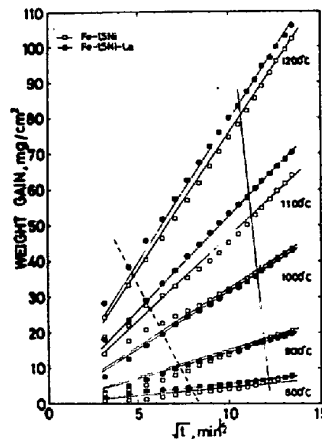


図2 酸化時間の自乗根と酸化増量の関係

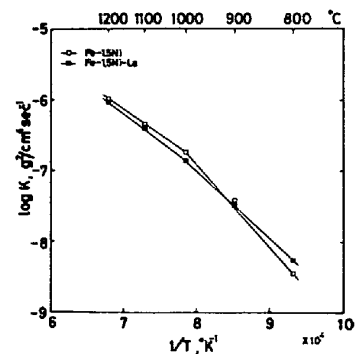


図3 酸化速度定数と絶対温度の逆数との関係

800°Cから1200°C間での酸化の律速過程を酸化速度定数Kと絶対温度の逆数の関係より調べた。図3に代表例を示す。直線の勾配が見かけの活性化エネルギーを与える。実験の範囲では低温領域と高温領域とでは律速過程が異なり、各試料とも高温領域で約35 Kcal/mol、低温領域では約52 Kcal/molの値が得られK。これらの値はFeイオンのFeO中またはFe₃O₄中での自己拡散の活性化エネルギーの値30 Kcal/mol、55 Kcal/molに近い値である。

生成酸化被膜の走査電顕観察では、La添加により低温で被膜の気相側に生成されるγ結晶状のFe₂O₃の量が少なくなることに被膜の合金側にはLaの酸化物が関係すると思われるくさび状の突起物が認められた。