Pb-8%Al₂O₃

$$\dot{\epsilon} = 5.35 \times 10^{-3} \times (\sigma - 55.37)^2 \times \sigma^{-3/2} \quad (\text{min}^{-1})$$

となる。

代表歪(ϵ)として x を試料の初めの高さ($l=5\text{ mm}$)で除した値で定義すれば、 $\dot{\epsilon}(=d\epsilon/dt)=(1/5)\dot{x}$ となる。よって $\dot{\epsilon}$ は Table 1 の右欄に示す式で表わされることになる。本クリープは前述のように応力漸減法によったので応力一定の条件下でみられる、遷移、定常ならびに加速クリープはなく、どの段階までのクリープ挙動を表現するかは明らかではないが、硬さ試験にみられる圧縮クリープ挙動は Pb および Pb-Al₂O₃ 複合材料とも $\dot{\epsilon}=K_1(\sigma-K_2) \cdot \sigma^{-3/2}$ で表わされる。ただし K_1 および K_2 は材料定数である。

IV. 結 論

mechanical alloying 法の基礎的研究として同法により Al₂O₃ 容積率 2, 4, 6 および 8 % の Pb-Al₂O₃ 複合材料を作製し、室温から 513 K の温度範囲でその結晶粒成長および高温硬さを測定し、次のことが判明した。

(1) Pb および Pb-Al₂O₃ 複合材料とも高温保持中の結晶粒成長はほとんどみられなかった。

(2) 高温硬さは Al₂O₃ 容積率の増加とともに高くなり、また粒子間距離の逆数に比例する。硬さと温度との間には $H_v=A_1 \exp(-B_1/T)$ なる関係がある。ただし A_1 , B_1 は材料定数, T は絶対温度である。

(3) 硬さ試験から得られた圧縮クリープ挙動は一般に $\dot{\epsilon}=K_1(\sigma-K_2) \sigma^{-3/2}$ で表わされる。ただし K_1 , K_2 は材料

によって決まる定数である。

終りに本研究の遂行に際し、実験に熱心に協力された当時学生、小山耕一君(現住友溶接棒株式会社)、高温微小硬度計の使用の便宜を与えられた名古屋工業技術試験所第二部、鈴木部長ならびに松原氏に謝意を表します。

文 献

- (1) 上田徹完, 國光誠司, 葉山稔樹: 日本複合材料学会誌, **3**(1977), 3, 115.
- (2) 上田徹完, 國光誠司, 水谷一郎: *ibid.*, **3**(1977), 3, 109.
- (3) 和泉 修: 金属組織写真集(非鉄材料編), 丸善(1972), p. 62.
- (4) C.J. Simpson, K.T. Aust and W.C. Winegard: *Met. Trans.*, **2**(1971), 987.
- (5) C.J. Simpson, K.T. Aust and W.C. Winegard: *ibid.*, **2**(1971), 993.
- (6) H. Hu and B.B. Rath: *Met. Trans.*, **1**(1970), 3181.
- (7) J.W. Rutter and K.T. Aust: *Trans. Met. Soc. AIME*, **218**(1960), 682.
- (8) E.R. Petty and N.O'neil: *Metallurgia*, **63**(1961), 25.
- (9) J.H. Westbrook: *Trans. ASM*, **45**(1953), 22.
- (10) 今井勇之進, 宮崎 亨: 日本金属学会誌, **29**(1965), 6, 642.
- (11) E. Orowan: *Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys*, *Inst. Metals*, (1948), 451.
- (12) W.H. Meiklejohn and R.E. Skoda: *Acta Met.*, **8**(1960), 773.
- (13) M.F. Ashby: *Z. Metallk.*, **55**(1964), 5.
- (14) D. Tabor: *J. Inst. Metals*, **79**(1951), 1.
- (15) B.R. Oliver and J.E. Bowers: *ibid.*, **94**(1966), 223.

Laを微量添加したFe-20 Cr合金の高温酸化挙動*

永井 宏** 村井照幸*** 三谷裕康**

Hiroshi Nagai, Teruyuki Murai and Hiroyasu Mitani: High-Temperature Oxidation Behavior of Fe-20Cr Alloys with Small Additions of Lanthanum. The isothermal oxidation behavior of Fe-20Cr alloys with additions of 0, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0 and 1.3 wt% La was studied in air at 1273 K by weight gain measurements, scanning electron microscopy, X-ray diffraction and electron probe microanalysis.

The alloys with additions of 0.2% La or less exhibited severe oxidation with the formation of thick stratified scales of α -Fe₂O₃ and spinel oxide. On the other hand, the alloys with additions of 0.5% La or more exhibited good oxidation resistance. The formation of the protective La₂O₃ or LaCrO₃ layer at the scale base, the convoluted alloy/oxide interface and the enhanced diffusion of any particular element were not observed in this study, although these had been proposed to be main mechanisms by which the improvement of oxidation resistance was enhanced by the rare earth additions. Since additions of

** 大阪大学工学部金属材料工学科(Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

*** 大阪大学大学院(Graduate School, Osaka University, Suita)

* 1977年10月日本金属学会広島大会に一部発表

0.5% La or more completely suppressed the formation of the iron oxides and the Cr_2O_3 scale was maintained stably during the oxidation period, the oxidation behavior of Fe-20 Cr binary alloy and the effect of La addition were discussed thermochemically.

(Received December 26, 1977)

I. 緒 言

Ni-Cr 系あるいは Fe-Cr 系などの耐熱合金に希土類金属および Al, Si などの活性金属を微量添加することにより、高温耐酸化性を改善しようとする試みが、近年盛んに行われている。しかしながら、その酸化抑制機構については下記に要約されるように多くの説が提唱されており、いまだ推測の域を出ていない点が多く残されている。

(1) 表面酸化皮膜と合金素地との界面に希土類金属など活性金属の酸化物あるいは複合酸化物が形成し、それが外表面への合金元素の拡散の障壁となる結果、酸化速度が著しく低下する^{(1)~(10)}。

(2) 合金素地の結晶格子が拡張するなど、微量元素の添加により合金の性質が変化し、特定元素の拡散速度が増大する結果、表面あるいは界面における耐酸化性に富んだ皮膜形成の助長あるいは界面近傍での Cr の著しい濃度低下を阻止して耐酸化性が向上する⁽¹¹⁾。

(3) 合金素地の結晶粒界で希土類金属などの活性金属が選択酸化され、酸化皮膜が合金素地へ複雑に入り込んだ界面を形成する所謂“Keying”効果により、酸化皮膜と合金素地との密着性が著しく増大し、酸化皮膜の剥離による急激な酸化を防止する^{(12)~(13)}。

(4) 添加元素の内部酸化物が空格子点の消滅場所となり、界面近傍でのボイドの形成を抑制する結果、表面酸化皮膜の剥離を防止し、耐酸化性が向上する^{(14)~(16)}。

(5) 添加元素が表面酸化物中に固溶することにより、表面酸化物の性質が変化して耐酸化性に寄与する。例えば酸化物中の陽イオン欠陥濃度の減少による金属イオンの拡散速度の低下あるいは表面酸化物の焼結性、可塑性の改善による酸化皮膜の割れの防止などである^{(6)~(17)}。

上記のように、希土類金属など活性金属の添加、特に複合添加による高温耐酸化性向上の機構に関する説は多岐に渡っており、不明確な点が多く系統的な研究によって明確にする必要がある。

本研究では、Fe-20 wt% Cr 合金を取り上げ、Fe⁽¹⁸⁾および Cr⁽¹⁹⁾と金属間化合物を形成せず、しかも原子半径⁽¹⁸⁾の極めて大きい La を種々の量添加して、高温酸化性に及ぼす La 添加の影響について検討し、耐酸化性向上の機構について考察した。

II. 実験方法

供試合金は、電解研磨した電解 Fe、電解 Cr およびあらかじめ溶製した Fe-La 母合金 (La は日本イットリウム社製 99% のものを使用) を用いて、Fe-20 Cr 合金およびこれに La を 0.2, 0.5, 0.7, 1.0, 1.3 wt% 添加した合金

(以下 L 0 L 02, L 05, L 07, L 10 および L 13 合金と略称する) 約 50 g をアルゴンアーク炉で溶製した。この試料を 1273 K で 72 h 真空焼鈍した後、約 1 mm の厚さまで 873 K で熱間圧延し、板状 10 mm × 10 mm × 1 mm に切断した。この板状試料の粒度を調整するため、1273 K で 24 h 真空焼鈍し、エメリー紙で 0/6 まで研磨した後、アセトン脱脂して酸化実験に供した。実験に供した合金の化学組成を Table 1 に示す。なお La 含有量は原子吸光分析により定量し、また酸化初期における極めて薄い酸化皮膜中の Fe および La の分布は、酸化皮膜を合金素地に附着させたまま、イオンマイクロアナライザー (IMA) によって測定した。

Table 1 Chemical composition of alloys.

Sample No.	Intended composition	Fe (wt%)	Cr (wt%)	La (wt%)
L 0	Fe-20 Cr	Bal.	19.23	
L 02	Fe-20 Cr-0.2 La	Bal.	20.57	0.17
L 05	Fe-20 Cr-0.5 La	Bal.	19.82	0.53
L 07	Fe-20 Cr-0.7 La	Bal.	20.30	0.72
L 10	Fe-20 Cr-1.0 La	Bal.	19.48	1.04
L 13	Fe-20 Cr-1.3 La	Bal.	20.60	1.36

酸化実験は、大気中 1273 K で行った。前記試料をアルミナ製容器に入れ、石英製細線で吊してあらかじめ 1273 K に昇温したニクロム炉を速かに上昇させて酸化開始とした。酸化増量は熱天秤により連続的に測定したが、正確を期すため 2, 4, 10 および 20 h 酸化後の重量を化学天秤により測定した。

酸化物の相同定および酸化皮膜表面形状の観察は、酸化皮膜を合金素地に附着させたまま、それぞれ X 線ディフラクトメーターおよび SEM で行った。また試料断面の観察は EPMA および光学顕微鏡を用いたが、この場合研磨時の酸化皮膜の剥離を防ぐため、酸化試料表面上に Cu を真空蒸着した後、Cu の電気メッキを施した。

III. 実験結果

1. 酸化増量

Fig. 1 に L 0~L 13 合金の大気中 1273 K における酸化増量の時間的変化を示す。いずれの合金においても酸化時間 4 h まではほぼ放物線則に従う重量増加を示し、その速度定数 (約 $2.7 \times 10^{-2} \sim 0.3 \times 10^{-2} \text{ g}^2/\text{m}^4$)† には大きな差異が認められないが、L 0 および L 02 合金の場合には、4 h 以降で初期の放物線則よりはるかに急激な重量増加を示す。しかしながら、その重量増加速度は、L 0 合金と L 02 合金とを比較すると、La 添加により明らかに低下してお

† $1 \text{ g}/\text{m}^2 = 0.1 \text{ mg}/\text{cm}^2$, $1 \text{ g}^2/\text{m}^4 = 0.01 \text{ mg}^2/\text{m}^4$

Fig.1 Isothermal oxidation of Fe-20Cr-X La alloys in air at 1273 K.

り, La 添加の効果が見われ始めている. La 添加量 0.5% 以上の場合, その効果はさらに顕著で 4 h 以降での重量増加速度は, L0 および L02 合金の場合とは逆に初期の放物線則より減少しており, 酸化機構に明確な差異があることを示唆している.

2. 酸化皮膜表面形状の変化

L0~L10 合金を大気中 1273 K で 20 h 酸化せしめた場合の酸化皮膜表面形状を SEM により観察した結果を **Photo.1** に示す. 酸化皮膜表面形状の変化は, Fig.1 に示した酸化増量の La 添加量による変化と極めて良く対応しており, La 添加量 0.5% 以上では極めて微細であるのに対して, 酸化増量が極めて大であった L0 および L02 合金では, 極めて粗大な結晶が成長している. 一方表面形状の時間的変化の一例として, L0 と L07 合金とを比較した結果を **Photo.2** に示す. L0 合金の場合, 酸化増量において他の合金とほとんど差異のなかった酸化時間 4 h までは, L07 合金と同様微細な結晶からなっているが, 10 h ではその微細な表面から部分的に大きな結晶が出現し始め, 20 h になると極めて大きな結晶に成長している. 一方 L07 合金の場合には 20 h まで表面皮膜形状には殆んど

La 0% La 0.2% La 0.5% La 0.7% La 1.0%
Photo.1 SEM photographs of surface oxide formed on Fe-20Cr-XLa alloys in air at 1273 K.

Photo.2 SEM photographs of surface oxide of Fe-20Cr alloys in air at 1273 K.
(a) Fe-20Cr alloy, (b) Fe-20Cr-0.7 La alloy

差異が認められない。

上記のように、酸化増量と酸化皮膜表面の形状変化とが極めて良い対応を示し、耐酸化性と酸化皮膜の成長過程とが密接に関係していることが明らかとなったので、La 添加による酸化皮膜の成長過程の変化を知るため、X線ディフラクトメーターによる酸化皮膜の相同定および EPMA、光学顕微鏡による酸化試料の断面観察を行った。

3. 酸化皮膜の相同定

酸化皮膜の X線ディフラクトメーターによる相同定の結果を Table 2 および 3 に示す。Table 2 は Photo.1 に対応しており、L0~L10 合金を大気中 1273 K で 20 h 酸化させた場合の結果である。L0 および L02 合金では α -Fe₂O₃ およびスピネル相のみであり、Photo.1 で見られるような粗大な表面形状を示す場合には、Cr₂O₃ 相は存在せず α -Fe₂O₃ およびスピネル相のみであることが分かる。 α -Fe₂O₃ およびスピネル相のピーク高さは、La 添加量の増大に伴って急激に減少し、それに伴って Cr₂O₃ 相のピーク高さが増大する。酸化増量の極めて少なかった La 添加量 0.5% 以上の場合には、表面酸化物層に Cr₂O₃ 相が存在しており、Cr₂O₃ 相の存否と酸化増量との間に深い関係があることを示している。Table 3 は一例として L02 合金を大気中 1273 K で 2, 4, 10 および 20 h 酸化させた場合の相同定の結果を示す。酸化時間 2 h では、スピネルおよび α -Fe₂O₃ 相も僅かに出現しているが、ほとんどが Cr₂O₃ 相である。一方急激な酸化増量を示す直前の 4 h では、Cr₂O₃ 相がかなり残存しているのであるが、スピネルおよび α -Fe₂O₃ 相のピークが大きくなり始め、著しい酸化増

Table 2 Oxides determined by X-ray diffraction of Fe-20Cr-XLa alloys oxidized in air at 1273 K for 20 h.

Alloy	Oxides
L 0	α -Fe ₂ O ₃ (s), spinel*(m)
L 02	α -Fe ₂ O ₃ (s), spinel(m)
L 05	spinel(s), Cr ₂ O ₃ (s), α -Fe ₂ O ₃ (m)
L 07	Cr ₂ O ₃ (m), α -Fe ₂ O ₃ (w)
L 10	Cr ₂ O ₃ (m), α -Fe ₂ O ₃ (w)
L 13	Cr ₂ O ₃ (m), α -Fe ₂ O ₃ (w)

*: Fe₃O₄ and FeCr₂O₄

(s) strong, (m) medium, (w) weak

Table 3 Oxides determined by X-ray diffraction of Fe-20Cr-0.2La alloy oxidized in air at 1273 K.

Oxidation time	Oxides
2 h	Cr ₂ O ₃ (m), spinel*(w), α -Fe ₂ O ₃ (w)
4 h	spinel(s), Cr ₂ O ₃ (m), α -Fe ₂ O ₃ (m)
10 h	α -Fe ₂ O ₃ (s), spinel(m)
20 h	α -Fe ₂ O ₃ (s), spinel(m)

* Fe₃O₄ and FeCr₂O₄

(s) strong, (m) medium, (w) weak

量を示した 10 および 20 h ではもはや Cr₂O₃ 相は認められず、 α -Fe₂O₃ とスピネル相の大きなピークのみとなる。すなわち Cr₂O₃ 相が存在している間は重量増加は極めて小さいが、Cr₂O₃ 相が消失すると急激な重量増加を示すことが分かる。また本実験では、Table 2 および 3 で明らかのように、良好な耐酸化性を示した L05~L13 合金の場合にも、従来報告されているような希土類金属の関与した酸化物の存在は検出されなかった。

4. 断面観察

相同定の結果、La 添加量および酸化時間の変化に伴って存在する酸化物相が種々変化することが明らかとなったので、光学顕微鏡および EPMA によって、各酸化物層の成長過程を観察した。Photo.3 に特徴的な酸化挙動を示した L0, L02 および L07 合金の酸化試料断面の光学顕微鏡写真を示す。酸化時間 2 h では、L0, L02 および L07 合金の間にほとんど差異は見られず、X 線による相同定の結果より、酸化物層は Cr₂O₃ 相であることが分かる。著しく大きな酸化増量を示した L0 および L02 合金では、4 h ですでに数種の相からなる皮膜が形成しており、10 および 20 h ではそれが極めて厚く成長している。一方 L07 合金では皮膜の成長が著しく抑えられており、酸化時間 20 h においても僅か 10 μ m 程度である。酸化時間 20 h における酸化試料断面の EPMA 写真を Photo.4 に示す。L0 および L02 合金ともに最外層に Cr を含有しない層が成長し、その内層に Fe および Cr を含有した層が形成しており、X 線による相同定の結果と総合して考えると、最外層は α -Fe₂O₃ であり、その内層にスピネル相が成長していることが分かる。一方いずれの試料においても La の凝縮した部分は全く検出されないにもかかわらず、L07 合金に見られるように La 添加量 0.5% 以上の試料では、酸化時間 20 h においても依然として薄い Cr₂O₃ 層が残存しており、La 添加が何らかの機構で Cr₂O₃ 相を安定化していることを示している。

IV. 考 察

Table 2, 3 に示した相同定の結果、いずれの酸化試料においても La₂O₃ および LaCrO₃ は検出されず、一方 EPMA および光学顕微鏡観察において明らかのように、酸化皮膜と合金素地との界面に拡散や反応の障壁となり得るような層あるいは酸化皮膜と合金素地との密着性を改善するような相の存在は全く認められなかった。また EPMA による線分析の結果、合金表面の Cr 濃度の低下傾向は、La 添加量によりほとんど変化せず、原子半径が極めて大きい La 添加により Cr の拡散が促進されている様子は全く見られなかった。合金-皮膜界面の形状も La 添加により殆んど変化なく平滑であり、Keying 効果が期待されるような複雑な形状は、むしろ L0 や L02 合金を 10 h 以上酸化させた場合に観察される。しかも La 添加の

Photo.3
Microphotograph of
the cross-section of
oxidized Fe-20Cr-XLa
alloy in air at 1273 K.

(a) Fe-20Cr
(b) Fe-20Cr-0.2 La
(c) Fe-20Cr-0.7 La

効果は、酸化時間 4 h という極く短時間から明確に現われており、L0 および L02 合金で見られるような激しい酸化現象 (Break-away) を完全に抑制している。上記のように、La 添加による耐酸化性向上の機構は、従来より提唱されてきたものとは異なることが予想されるので、Break-away 現象抑制の観点から La 添加の効果について考察する。

Fe-Cr 合金の高温酸化において生じる Break-away 現象は、合金表面を被っている酸化皮膜が、耐酸化性に優れた Cr_2O_3 相から、金属イオンの拡散速度が極めて大きいスピネル相へ、何らかの過程を経て変化する結果、生じるものといわれている⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。Whittle ら⁽²²⁾は Cr_2O_3 相からスピネル相への化学的な変化過程として、下記のような反応を考え、たとえば 1273 K において

$$\Delta G_f^\circ = 101250 - 40.58 T \text{ (J/mol)} \quad (22)$$

この反応により FeCr_2O_4 が形成するには、合金表面での Cr 濃度が約 5×10^{-1} wt% 以下に低下しなければならないが、実測の結果 Cr 濃度はこの値よりはるかに高い値を示しているので、 Cr_2O_3 相は化学的な過程を経てスピネル相に変化することではなく、 Cr_2O_3 皮膜の機械的な割れや剥離により、Cr 濃度の低下した合金表面が酸化雰囲気から

される結果、スピネル相が形成されるとしている。しかしながら、Whittle らの計算した式(1)の反応は、 Cr_2O_3 相から直接スピネル相への変化を表わす反応式であり、極めて起り難いのであるが、下記に示すような拡散を伴う反応を考慮した場合、安定な Cr_2O_3 相が化学的な過程を経てスピネル相へ変化し得ることが熱化学的に理解される。

すなわち、Fe-20Cr 合金を酸化させた場合、直ちに形成される酸化皮膜は Fe を極く微量含有した Cr_2O_3 相であるが、その場合、合金表面の Cr 濃度は酸化に伴って著しく減少しているから、合金と表面酸化物とは平衡状態ではなく⁽²³⁾⁽²⁴⁾、Cr 濃度の低下した Fe-Cr 合金と Cr_2O_3 皮膜とからなる拡散対を構成した状態にあるものと考えられる。したがって、合金側から Cr_2O_3 中に Fe を供給しながら、式(2)で表わされる反応を経て互いに平衡状態へ向おうとする。

いま、 Fe_2O_3 を微量含有した $(\text{Cr}_2\text{O}_3) (\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 固溶体相の標準生成自由エネルギー $\Delta G_f^\circ (\text{Cr}_2\text{O}_3) (\text{Fe}_2\text{O}_3)$ を式(3)のように仮定すると、その分解酸素圧 $p_{\text{O}_2} (\text{Cr}_2\text{O}_3) (\text{Fe}_2\text{O}_3)$ は式(4)で表わされる。

$$\Delta G_f^\circ (\text{Cr}_2\text{O}_3) (\text{Fe}_2\text{O}_3) = N_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \Delta G_f^\circ \text{Fe}_2\text{O}_3 + (1 - N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}) \Delta G_f^\circ \text{Cr}_2\text{O}_3 \quad (3)$$

Photo.4 Microstructures and X-ray images on the cross-section of oxide layers formed on (a) Fe-20Cr alloy, (b) Fe-20Cr-0.2La, (c) Fe-20Cr-0.7La alloy oxidized for 20 h in air at 1273 K. (→)marks show the position of oxide surface.

$$p_{O_2}(Cr_2O_3)(Fe_2O_3) = p_{O_2(Fe_2O_3)}^{N_{Fe_2O_3}} \cdot p_{O_2(Cr_2O_3)}^{(1-N_{Fe_2O_3})} \quad (4)$$

ここで $\Delta G_{Fe_2O_3}$, $\Delta G_{Cr_2O_3}$ および $p_{O_2(Fe_2O_3)}$, $p_{O_2(Cr_2O_3)}$ は, それぞれ純粋な Fe_2O_3 , Cr_2O_3 の標準生成自由エネルギーおよび平衡分解酸素圧である.

式(4)は Cr_2O_3 相中の Fe_2O_3 濃度が増大するに伴って, その分解酸素圧が増大することを示しており, 換言すれば酸化皮膜中酸素活量の大きい外表面に近づく程, Fe_2O_3 濃度が増大することを示している. したがって酸化初期ではほぼ均一であったと考えられる皮膜中の Fe_2O_3 濃度分布は, Fe イオンの外方向への拡散によって外表面に近づく程濃縮した分布を示すようになる. 外表面に近づく程 Fe_2O_3 濃度は増大するのであるが, Fe_2O_3 濃度がある値に達すると, 式(5)のスピンル形成反応の自由エネルギー ΔG の値が負の値を取り, スピンルが形成される.

$$\Delta G_{sp}^\circ = -275310 + 50.63 T^{(25)} \text{ (J)}$$

$$\Delta G_{Fe_2O_3}^\circ = -809140 + 255.4 T^{(26)} \text{ (J)}$$

$$\Delta G_5^\circ = 2\Delta G_{sp}^\circ - \Delta G_{Fe_2O_3}^\circ$$

$$\Delta G_5 = \Delta G_5^\circ + RT \ln K_5$$

$$= 2\Delta G_{sp}^\circ - \Delta G_{Fe_2O_3}^\circ + RT \ln (p_{O_2}^{1/2} a_{FeCr_2O_4}^2 / a_{Cr_2O_3}^2 a_{Fe_2O_3})$$

$$\Delta G_{5(1273K)} = 62300 + 4.184 RT \ln (p_{O_2}^{1/2} / a_{Fe_2O_3}) \text{ (J)}$$

スピネル相を $FeFe_xCr_{2-2x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) で表わすと, スピネル相中においても, 酸素活量の大きい外表面に近づく程 Fe 濃度 (x) は増大するから, スピネルの最外層では $x=1$ すなわち Fe_3O_4 となり, さらにその外側すなわち外表面では Fe_2O_3 が形成される. 上記の結果, 表面酸化皮膜中深さ方向の相および Fe 濃度は Fig.2 に示すような分布を呈するものと考えられる. Cr_2O_3 層が存在する間は, Cr_2O_3 中の金属イオンの拡散速度が極めて小さいので酸化が著しく抑制されており, 酸化皮膜が極めて薄いために, これまで皮膜中の濃度および相分布は明確にされていない. しかしながら, IMA により表面皮膜の深さ方向における Fe の分布を測定した結果, 外表面に近づく程 Fe 濃度が急激に高くなっており, この考え方の妥当性を裏付けるものと考えられるが, 定量的な情報が得られなかったため, 今後詳細な検討を要するものとする.

Fig.2 Schematic diagram of Fe concentration profile in scale.

Fe イオンの外方への拡散に伴って、 Fe_2O_3 およびスピネル層は次第に成長し、 Fe_2O_3 とスピネル層との界面およびスピネル層と Cr_2O_3 との界面は、Fig.2 の矢印で示したように、合金表面方向へ移動する。 Cr_2O_3 層が存在する間は、上述のように酸化が著しく抑制されるが、スピネル層が成長して合金表面に到達すると、スピネル相中の金属イオン特に Fe イオンの拡散速度が極めて大であるため、急激な酸化現象 (Break-away) を起すものと考えられる。

一方、0.5% 以上の La 添加により、上記の Break-away 現象は完全に抑制されている。IMA による酸化皮膜の表面分析の結果、良好な耐酸化性を示した L 05~L 13 合金の酸化皮膜中には La の存在が検出されており、La が表面酸化物中に固溶することによって、Break-away への反応過程である Cr_2O_3 からスピネルへの反応過程あるいはスピネル層の成長過程が著しく抑制されるものと考えられる。

いま式 (3) と同様、 La_2O_3 および Fe_2O_3 を固溶した $(\text{Cr}_2\text{O}_3)(\text{Fe}_2\text{O}_3)(\text{La}_2\text{O}_3)$ 固溶体の標準生成自由エネルギー $\Delta G^\circ_{(\text{Cr}_2\text{O}_3)(\text{Fe}_2\text{O}_3)(\text{La}_2\text{O}_3)}$ を式 (7) のように仮定すると、その分解酸素圧は式 (8) のように表わされる。

$$\Delta G^\circ_{(\text{Cr}_2\text{O}_3)(\text{Fe}_2\text{O}_3)(\text{La}_2\text{O}_3)} = N_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \Delta G^\circ_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + N_{\text{La}_2\text{O}_3} \Delta G^\circ_{\text{La}_2\text{O}_3} + (1 - N_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - N_{\text{La}_2\text{O}_3}) \Delta G^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \quad (7)$$

$$p_{\text{O}_2}(\text{Cr}_2\text{O}_3)(\text{Fe}_2\text{O}_3)(\text{La}_2\text{O}_3) = \frac{p_{\text{O}_2}^{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot p_{\text{O}_2}^{\text{La}_2\text{O}_3} \cdot p_{\text{O}_2}^{(1-N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}-N_{\text{La}_2\text{O}_3})}}{p_{\text{O}_2}(\text{Fe}_2\text{O}_3)} \quad (8)$$

すなわち、La と酸素との親和力が極めて強いこと ($\Delta G^\circ_{\text{La}_2\text{O}_3} = -955 \text{ kJ/mol}$, at 1273 K) ⁽²⁷⁾, Cr_2O_3 中に固溶する La_2O_3 量の増大に伴って、その分解酸素圧は著しく低下する。分解酸素圧の低下に伴って、式 (6) の反応が左側に移行するから、 Cr_2O_3 への Fe_2O_3 の供給量が減少し、それに伴って式 (5) の反応によるスピネルの生成も抑制される結果、Break-away を阻止するものと考えられる。また式 (8) より、添加元素の耐酸化性に及ぼす効果は、添加元素と酸素との親和力が強い程、大となることが予想さ

れるので、現在添加元素の種類を変えて、耐酸化性に及ぼす効果について、種々の面から詳細に検討中である。

一方、 Cr_2O_3 中に La が固溶することにより、 Cr_2O_3 皮膜の機械的強度あるいはイオン欠陥構造が改善される結果、耐酸化性が向上することも考えられるのであるが、これらに関する報告は殆んどなく、今後詳細な検討が必要であると考えられる。

V. 結 言

Fe-20Cr 合金およびこれに La を 0.2, 0.5, 0.7, 1.0 および 1.3 wt% 添加した合金について、大気中 1273 K での酸化実験を行い、重量増加測定、SEM、X 線回折、EPMA および光学顕微鏡観察により、耐酸化性におよぼす La 添加の効果について検討した。

La 添加量 0 および 0.2% の場合、酸化時間 4 h 以降 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ およびスピネルからなる厚い酸化皮膜の形成を伴う、極めて激しい酸化挙動を示す。一方、La 0.5% 以上添加の場合には、合金-皮膜界面に拡散あるいは反応の障壁となり得るような層、皮膜の剥離を防止するような複雑な界面形状あるいはポイドの形成等、従来報告されているような明確な現象が認められないにも拘らず、長時間酸化においても Cr_2O_3 相が存在しており、上記の激しい現象が抑制されている。

このような耐酸化性向上に及ぼす La 添加の効果は、酸素との親和力が大きい La が Cr_2O_3 相中に固溶することにより、 Cr_2O_3 相が安定化し、 Cr_2O_3 相からスピネル相への反応過程を抑制する結果であると考察した。

文 献

- (1) E. A. Gulbransen and K. F. Andrew: J. Electrochem. Soc., **106** (1959), 941.
- (2) E. J. Felten: ibid., **108** (1961), 490.
- (3) J. M. Francis and W. H. Whitlow: Corros. Sci., **5** (1965), 701.
- (4) 中山忠行, 渡辺 靖: 日本金属学会誌, **31** (1967), 385.
- (5) 深瀬幸重, 西岡 勤, 遅沢浩一郎, 根本力男: ibid., **32** (1968), 33.
- (6) 深瀬幸重, 遅沢浩一郎, 根本力男: ibid., **33** (1969), 40, 46.
- (7) B. H. Kear, F. S. Pettit, D. F. Fornwalt and L. P. Lemaire: Oxid. Met., **3** (1971), 557.
- (8) F. H. Stott and G. C. Wood: Corros. Sci., **11** (1971), 799.
- (9) C. G. Giggins and F. S. Pettit: J. Electrochem. Soc., **118** (1971), 1782.
- (10) I. A. Kvernes and P. Kofstad: Met. Trans., **3** (1972), 1511.
- (11) I. A. Kvernes: Oxid. Met., **6** (1973), 45.
- (12) B. Lustman: Trans. AIME, **188** (1950), 995.
- (13) 矢島聖使, 斎藤安俊, 天野忠昭: 電気製鋼, **45** (1974), 144.
- (14) J. K. Tien and F. S. Pettit: Met. Trans., **3** (1972), 1587.
- (15) J. Stringer, A. Z. Hed, G. R. Wallwork and B. A. Wilcox: Corros. Sci., **12** (1972), 625.
- (16) 天野忠昭, 矢島聖使, 斎藤安俊: 日本金属学会誌, **41** (1977), 1074.

- (17) J.M.Francis and W.H.Whitlow : J.Iron Steel Inst., **204**(1966), 355.
- (18) K. A. Gschneidner, Jr. : *Rare Earth Alloys*, Van Nostland, Princeton, N. J., (1961), pp. 188.
- (19) E. M. Savitski, V. F. Terekhova and A. V. Kholopov : Zhur.Neorg.Khim., **5**(1960), 754.
- (20) G. C. Wood and D. P. Whittle : Corros. Sci., **7**(1967), 763.
- (21) D. P. Whittle and G. C. Wood : J. Electrochem. Soc., **114**(1967), 986.
- (22) D. P. Whittle, G. C. Wood, D. J. Evans and D. B. Scully : Acta Met., **15**(1967), 1747.
- (23) A. U. Seybolt : J. Electrochem. Soc., **107**(1960), 147.
- (24) H. J. Yearian, E. C. Randell and T. A. Longo : Corrosion, **12**(1956), 55.
- (25) F. D. Richardson, J. H. E. Jeffes and G. Withers : J. Iron Steel Inst., **166**(1950), 213.
- (26) O. Kubaschewski and E. LL. Evans : *Metalurgical Thermochemistry*, Pergamon, N. Y., (1958).
- (27) K. A. Gschneidner, Jr., N. Kippenhan and O. D. McMasters : *Thermochemistry of the Rare Earths*, Rare-Earth Information Center Report IS-RIC-6(1973).

低温変形による時効性アルミニウム合金の電気抵抗変化*

小松 伸也** 秦 孝芳*** 杉本 隆史**
赤松 勝也** 亀井 清**

Shinya Komatsu, Takayoshi Hata, Takashi Sugimoto, Katsuya Akamatsu and Kiyoshi Kamei : Resistivity Change of Age-Hardening Aluminium Alloys by Low Temperature Deformation. The change in electrical resistivity of age-hardening aluminium alloys deformed at 78 K was carefully measured by the method of tracing the size factor change after deformation using file-finished specimens. A resistivity minimum with tensile strain was observed in Al-2.64 at% Zn-1.40 at% Mg and Al-4.5 at% Zn alloys aged at room temperature, while such a decrease was not seen in Al-1.7 at% Cu alloy. The initial rate of resistivity change by aging after low temperature deformation was increased with increasing amount of tensile strain. The resistivity minimum was explained by the resistivity decrease due to the reduction in size of the spherical G. P. zone cut by dislocations and the resistivity increase due to the multiplication of lattice defects by deformation.

The ratio of the zone number cut by dislocations was roughly estimated to be more than 30% when the Al-4.5 at% Zn alloy was deformed upto 10%.

(Received January 6, 1978)

I. 緒 言

Al 合金の時効析出現象については従来より多数の理論的、実験的研究が行なわれ、そのアウトラインは一応明らかにされてきたが未解決の問題もまだ多い。また塑性変形との関係についても研究が行なわれ、Federighi⁽¹⁾が Al-10 wt% Zn 合金を 78K で圧縮変形、また Roberge ら⁽²⁾は Al-4 wt% Cu 合金で繰返しめげを行ない低温冷間加工後の Pre-precipitation 過程の検討を行なった。村上ら⁽³⁾は抵抗法と X 線小角散乱法を行ない、変形後の時効に対する影響として“塑性変形はゾーン内部の溶質濃度を上げ、ゾーン数を減少させる”と結論した。ところで、Federighi⁽¹⁾、Roberge⁽²⁾、村上ら⁽³⁾の結果、また Leya-

rovski⁽⁴⁾が格子欠陥の比抵抗への寄与を検討するためにジュラルミンで行なった研究結果を検討すると、塑性変形直後の電気比抵抗変化はいずれも従来の研究(純金属、合金)に見られるように、ひずみの増加に対して増加の傾向のみが認められている。

著者らは、Al-Zn-Mg 3 元合金を液体窒素温度で引張塑性変形した場合に電気比抵抗変化がひずみに対して減少傾向を示すという現象を認めたため、ゾーン形状が異なる Al-Zn、Al-Cu 2 元合金を加えた実験を行ない、比抵抗変化に対してゾーン形状がおよぼす影響と、ゾーンのサイズ変化による比抵抗減少に対する実験式の決定および塑性変形がその後の時効における比抵抗変化に対しておよぼす影響について検討を行なったので報告する。

** 関西大学工学部(Faculty of Engineering, Kansai University, Suita)

*** 関西大学大学院(Graduate School, Kansai University, Suita)

* 1977 年 4 月日本金属学会東京大会に一部発表