

(212) 純酸素による溶融鉄-クロム, 鉄-ニッケル合金の酸化速度

東北大学工学部 萬谷志郎 井口秀孝
韓国科学技術研 沈載東 汪金慶 島口而俊 屋道則

- 1. 緒言 : 溶融鉄合金の酸化速度に関しては, その反応機構をも含め未だ不明な点が多い。著者らは既に溶鉄の純酸素による酸化速度について報告¹⁾したが, 今回は溶融鉄-クロム, 鉄-ニッケル系について測定し, その律速機構について検討を行った。
- 2. 実験方法 : 装置および方法は前報と同様改良 Sieverts法を用いた。すなわち容積既知の酸素がスを真空に排気した反応管に導入し, 溶融鉄合金と反応する際の反応系の酸素圧の変化を歪ゲージにより連続的に測定記録する定容法である。所定の組成に配合した試料約5gをアルミナ管のつばに装入し, 高真空誘導炉により加熱溶解した。温度測定は二重高温計で行い, 実験温度は1600~1650°Cである。
- 3. 実験結果および考察 : 溶融鉄合金の純酸素による酸化は初期の極めて速い反応と表面に酸化物生成後の比較的ゆっくりとした再現性のある酸化反応とに分けられる。この後者のガス/酸化物/メタル共存下での酸化速度の律速段階について検討する。クロムあるいはニッケルを含む鉄合金では合金組成に応じて生成する酸化物の組成および性状(固体あるいは液体)が変化し, その結果律速段階も異なる。

クロム濃度5%以下では酸化物層は均一な液相であり, その酸素吸収速度はFig.1に示すように酸素圧の平方根に比例し, ガス/酸化物界面の酸化物側境界層における物質移動律速を表わす(1)式を満足する。

$$2(\sqrt{P_{O_2}^*} - \sqrt{P_{O_2}}) = k_m (ART/V) \cdot t \dots (1)$$

ここで, $P_{O_2}^*$, P_{O_2} ; $t=0, t=t$ における酸素圧(atm), k_m ; 見かけの速度定数(mol/cm²·atm^{1/2}·sec), A ; 反応界面積(cm²), R ; 気体定数(cm³·atm/K·mol), T ; 反応系のガス温度(K), V ; 反応系の容積(cm³), t ; 反応時間(sec)。

ニッケル濃度80%以下においても酸化物層は液相であり, (1)式が満足し, ガス/酸化物界面の酸化物側境界層での物質移動によって律速されるものと推論している。

クロム濃度17~40%の範囲では, 酸化物層は固相であり酸化速度はFig.2に示すように酸素圧に無関係であり時間の平方根に比例する。すなわち(2)式で示す, 酸化物層における反応物質の拡散過程が律速であるという放物線則に従うものと考えられる。純ニッケルについても酸化物層が固相であり同様の関係が認められる。

$$P_{O_2}^* - P_{O_2} = (ART/VM_0) \cdot \sqrt{k_p} \sqrt{t} \dots (2)$$

ここで, M_0 ; 酸素の分子量, k_p ; parabolic速度定数(g/sec cm²)

以上溶融鉄-クロム, 鉄-ニッケル合金の純酸素による酸化速度は, 生成酸化物が液体か固体かにより大きく影響を受ける。液体の場合は, ガス/酸化物界面の酸化物側境界層での物質移動, 固体の場合は酸化物層中の拡散によることが明らかになった。

文献; 1) 萬谷志郎, 沈載東: 鉄と鋼 66(1980)P1631

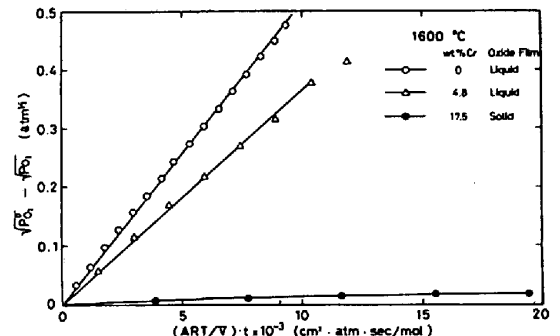


Fig. 1 Correlation of experimental results on the basis of mass transport model through the oxide phase boundary layer adjacent to gas/oxide interface.

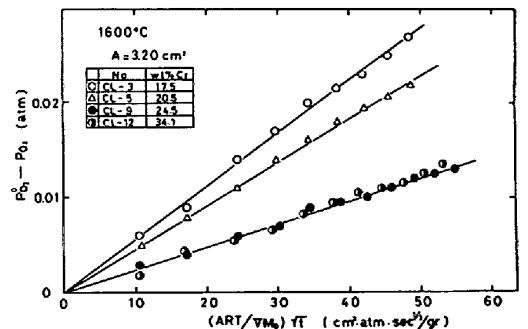


Fig. 2 Correlation experimental results on the basis of parabolic oxidation model.