



(a) Tempered at 600°C for 1000hr (S3)
 (b) " " (S2)
 (c) " " (S4) The tempering process is most delayed

Photo. 2. Electromicrographs of heat treated steels.

も、この炭化物のちがいはによるのであろう)。V, Mo, Nb の順に焼戻組織変化がおきている例を Photo. 2 に示す。そして、この順序で、おくれる原因は、原子の atomic volume と関連していると思われる。Fe, Nb, Mo, V の atomic volume は、それぞれ、7.1, 10.8, 9.4, 8.5 cm³/mole であつて、Nb, Mo, V の順に Fe との差が大きい。すなわち、この順に、溶質原子と転位との相互作用が大きく、転位の上昇運動が妨げられるのが一因と考えられる。

合金元素を複合添加した場合の、焼戻硬度は Fig. 2 に示すごとく、最も高い。このときの焼戻組織を観察すると、その変化は、S1~S4 の変化にくらべてさらにおきている。Table 3 に示された焼戻段階で比較する

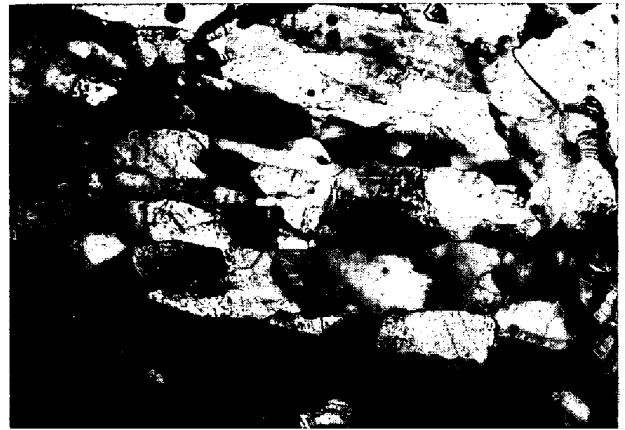


Photo. 3. Electromicrograph of heat treated steel (S6), tempered at 700°C for 1000 hr.

と、S1 の変化より 1.5 段階以上おきているようにみえる。このように合金元素の複合添加により、焼戻組織変化が、おくれることが硬度の高い原因であらう。なお S5 と S6 の組織上のちがいはほとんど見わけられなかつた。それゆえ B の効果については不明である。Photo. 3 に S6 の 700°C×1000 hr の焼戻し組織を示す。

4. 結 言

12%Cr 鋼に、Mo, V, Nb, B 等の合金元素を単独あるいは複合添加し、その焼戻過程におよぼす影響を電子顕微鏡の組織観察により考察した。単独添加の場合、V, Mo, Nb 添加の順に、焼戻組織変化がおくれる。焼戻硬度も高温長時間側を除いてほぼこの順序で高くなる。複合添加の場合、焼戻組織変化は非常におくれ、硬度も他の試料にくらべて高い。

文 献

- 1) T. FUJITA: Problem of Development and Production of Heat-Resistant Metallic Materials, 1 (1964), paper 09
- 2) K. J. IRVINE, D. J. CROWE and F. B. PICKERING: J. Iron & Steel Inst.(U. K.), 195 (1960), p. 386
- 3) B. R. BANERJEE, J. J. HAUSER and J. M. CAPENOS: AIME Meeting, (Fall 1963)
- 4) 芥川, 谷野: 鉄と鋼, 44 (1958) 9, p. 1107
- 5) 藤田, 谷野, 佐野, 増本: 鉄と鋼, 45 (1959) 9, p. 1018

(169) 鉄-クロム系合金の高温酸化挙動

大阪大学, 工学部
 工博 足立 彰・岩本信也・鷹野雅志
 High Temperature Oxidation Behaviours of Fe-Cr System Alloys.

Dr. Akira ADACHI, Nobuya IWAMOTO and Masasi TAKANO.

1. 緒 言

鉄鋼の高温酸化におよぼす他種合金元素の影響に関する研究はこれまで多数の文献に見られる。純鉄が高温において酸化されるとき、その酸化膜の構造は表面から

Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO の 3 重構造を呈する。しかしながら合金の場合、合金元素に富む酸化層が FeO 層と金属との間に形成される。相山, 三島の報告によれば¹⁾, クロムは FeCr₂O₄ あるいは Cr₂O₃ の形で FeO 層と金属との間に形成される。また G. C. Wood の報告では²⁾, 酸化膜を 2 つにわけ、塊状酸化膜と保護膜からなるとしている。その外層は鉄イオンに富むが、内層は合金元素イオンに富んだ酸化膜からなることを Electron Probe X-ray Microanalyser によつて認めている。一方, J. D. Edstrom によれば³⁾, Fe₂O₃ と Cr₂O₃ の全域固溶性, Fe₃O₄ と FeCr₂O₄ の全域固溶性を有することから熱力学的に、クロム鋼の酸化挙動を説明している。さらに酸化挙動に対する動力学的解釈として、近似的にはつぎのような基本式に従うものと認めている。

Linear law $dx/dt = K \dots \dots \dots (1)$
 Parabolic law $dx/dt = K/x \dots \dots \dots (2)$
 Exponential law $dx/dt = K_1 \cdot e^{-K_2 x} \dots (3)$

ただし K, K_1, K_2 : rate constant
 x : weight gain or thickness of oxide film
 t : time

(2) 式は, Pilling-Bedworth 比⁴⁾が 1 より大きいときによく成立し、鉄クロム合金の場合もこの式の関係にうまく近似している。しかし、鉄クロム合金の場合、その酸化機構を説明することはいまだ不明の点が多い。塊状あるいは羽毛状、針状酸化膜の発達原因もいまだ十分に理解されていない。

本実験の目的は単純な低クロム鋼の耐酸化性、および高温において形成される種々の酸化膜の構造を調べる点にあるが、特にクロム鋼の耐酸化性に重要な影響をおよぼす spinel 型酸化物の格子常数の変化を詳細に検討することから、合金元素および加熱温度の影響を調べる点である。

2. 試料および実験方法

試料はクロムを 1 wt%, 8 wt%, 13 wt% 含む、1600°C 溶製後急冷した鉄クロム合金を使用した。各試料は金鋸で切断し、グラインダーおよびヤスリで荒研磨し、エメリー紙で 5/0 まで研磨後、アセトンあるいはエタノールで試料表面を脱脂、洗条した。試料は円盤状では直径 10~20 mm, 厚さ 1~1.5 mm である。実験方法は各試料を熱天秤に接続して、加熱時の重量測定を行なう。その際に形成された酸化膜は空冷後光学顕微鏡による観察と X 線回折を行なうことによつて調べた。重量測定は 1~2 hr にわたつて実施した。加熱温度は 720°C, 820°C, 920°C, 温度制御は手動で ±10°C, 温度測定は熱電対 (アルメルクロメル, および白金-白金ロジウム) を用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 重量増加-時間曲線

720°C, 820°C, 920°C, における 1 wt%, 8 wt%, 13 wt% クロム合金鋼の熱天秤を用いて測定した酸化膜形成に伴う重量増加の結果を Fig. 1 に示す。1 wt%, 8 wt% クロム合金鋼においてはその重量増加 1 hr 曲線はほぼなめらかな

放物線となつているが、13 wt% クロム鋼においては 920°C で 10 min 後および 70 min 後に急激な酸化増量が認められる。この現象は酸化膜の割れにより、界面反応 (一般に一次反応で前述 (1) 式に従う) が律速段階となつたことによる結果と推定される。Fig. 1 より酸化開始後 10 min ないし 20 min の間における酸化反応は複雑で、再現性は良くないが、その後の反応では酸化増量は、ほぼ放物線則に従い、律速段階として、拡散が支配的となるものと考えられる。以上の結果より一般に高温における反応であればあるほど、結果の再現性は良く、酸化膜形成反応の律速段階としては金属イオンおよび酸素イオンの酸化膜内における拡散がより支配的になるものと考えられ、つぎのような放物線則に従う。

すなわち (2) 式より $x^2 = Kt$ ただし $K: (g/cm^2)^2/sec$
 $x: g/cm^2$
 $t: sec$

K は Arrhenius の式より

$\log K = \log A - Q/4 \cdot 576 t$

ただし Q : 拡散の活性化エネルギー (cal/mol)

A : 定数 (g/cm²)²/sec)

縦軸に (g/cm²)², 横軸に min をとつて図示すると Fig. 2 のようになり、 x^2 と t がほぼ一定の直線関係を示していることがわかる。Fig. 2 より、各々の速度定数 K , 拡散の活性化エネルギー Q , 定数 A を求め、その結果を総括して Table 1 に示す。

3.2 光学顕微鏡による酸化膜の観察

3.2.1 1 wt% クロム鋼に生成する酸化膜の構造

Photo. 1 は 1 wt% クロム鋼を 920°C, 150 min 間酸化させたとき形成された酸化膜の断面を 10% ナイターで腐食したものである。写真より、酸化膜は 4 重構造をなしていることがわかる。X 線回折結果より、表面

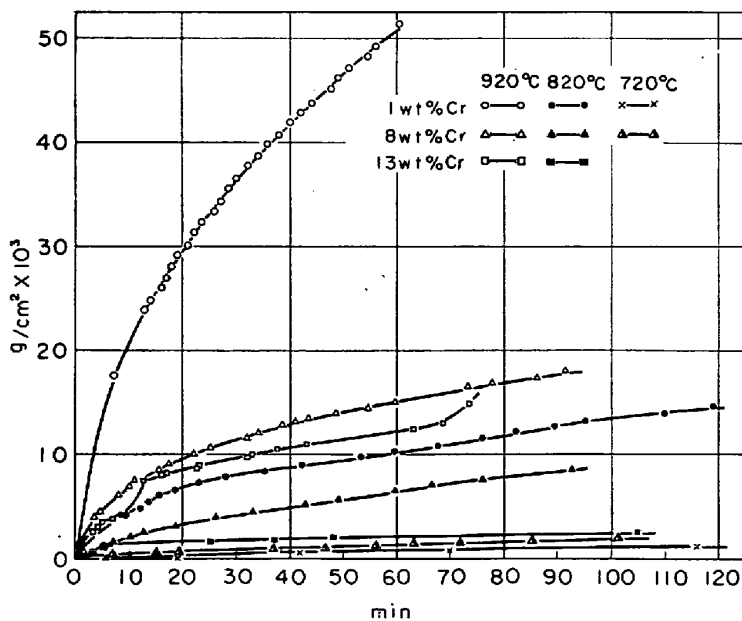


Fig. 1. Course of the oxidation of Fe-Cr alloys with time in air between 720 and 920°C.

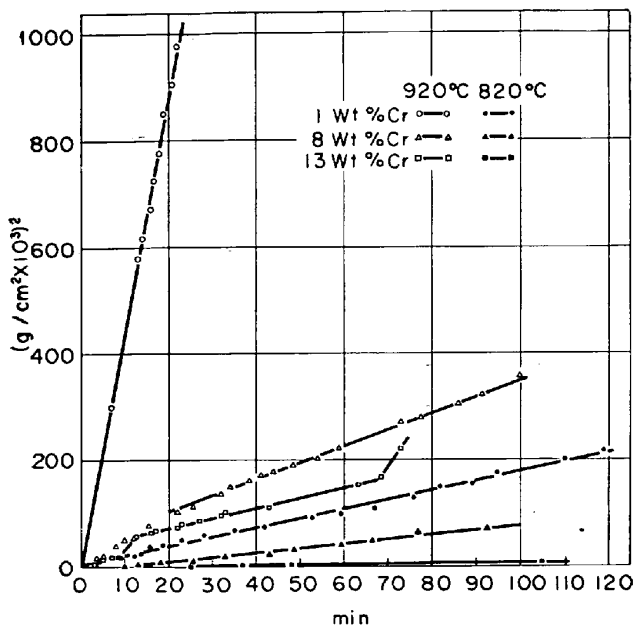


Fig. 2. Parabolic course of oxidation of Fe-Cr alloys in air at 920° and 820°C.

Table 1. Summary of rate constants, activation energy of diffusion and diffusion coefficients of various chromium containing steels.

Temp. (°C)	Specimen		
	1wt% Cr	8wt% Cr	13wt% Cr
Rate const. K (g/cm^2) ² /sec	720 8.825×10^{-10} 820 6.271×10^{-10} 920	2.855×10^{-8} 1.401×10^{-8} 9.767×10^{-10}	6.938×10^{-6} 5.405×10^{-8} 3.335×10^{-8}
Activation energy of diff. Q cal/mol	10360	5680	11400
Const. A (g/cm^2) ² /sec	1.8×10^{-5}	2.5×10^{-7}	2.0×10^{-7}

から、 $(FeCr)_2O_3$ 、 $FeO(FeCr)_2O_3$ 、wustite、 $FeO-(FeCr)_2O_3$ 、となつてゐることが判明した。また針状酸化膜は初期の酸化膜の表面に認められるものであるが、これは Fe_2O_3 粉末と同じ色を呈しており、X 線回折結果より、 Fe_2O_3 であることが判明した。

3.2.2 8 wt% クロム鋼に生成する酸化膜の構造

1 wt% クロム鋼にくらべ、第 IV 層の発達が著しく、逆に第 III 層は非常に減少している。また酸化膜の表面は 1 wt% クロム鋼にくらべ、非常に緻密で微細である。

3.2.3 13 wt% クロム鋼の酸化膜の構造

wustite 層はもはや認められず、酸化膜の全域にわたり、緑色を呈した細かい粒子が認められるが、X 線回折結果から、 Cr_2O_3 であるものと思われる。

3.3 X 線回折による酸化膜の解析

酸化膜の解析方法としては、剝離しやすい層を外層、金属地に密着した層を内層として、それぞれ、Debye-Scherrer 法を用いて解析を行なつた。その結果を Table

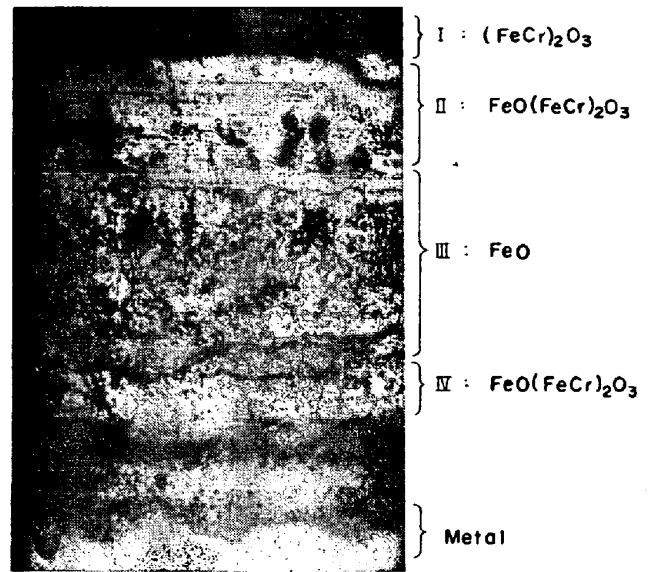


Photo. 1. Cross section of oxide film formed at the case of 1 wt %Cr steel heat treated at 920°C. (etched by 10% nital) ×200.

Table 2. Structure of oxide scales formed.

Temp. (°C)		Specimen		
		1wt% Cr	8wt% Cr	13wt% Cr
720	Outer layer	sesq + sp + wu	sesq + sp + wu + c	sesq
	Inner layer	sesq + sp + wu	sesq + sp + wu + c	sesq
820	Outer layer	sesq + sp + wu	sesq + sp + wu + c	sesq
	Inner layer	sesq + sp + wu	sesq + sp + wu + c	sesq
920	Outer layer	sp + wu	sesq + sp + c	sesq + sp + c
	Inner layer	sp + wu	sp	sesq + sp + c

sesq: sesquioxide, sp: spinel, wu: wustite, c: chromic oxide

Table 3. Lattice parameter of spinel type oxides formed. (A)

Temp. (°C)		Specimen		
		1 wt% Cr	8 wt% Cr	13 wt% Cr
720	Outer layer	8.396	8.399, 8.396	
	Inner layer	8.396	8.399, 8.397	
820	Outer layer	8.399, 8.396	8.399, 8.397	
	Inner layer	8.400	8.409	
920	Outer layer	8.398	8.404	8.389, 8.398
	Inner layer	8.405		8.362

2 に示す。

Table 2 より 1 wt% クロム鋼では $(\text{FeCr})_2\text{O}_3$, $\text{FeO}(\text{FeCr})_2\text{O}_3$, wustite が認められた。しかしながら, 920°C においては, $(\text{FeCr})_2\text{O}_3$ はほとんど認められなかつた。8 wt% クロム鋼では $\text{Fe}(\text{Cr})_2\text{O}_3$, $\text{FeO}(\text{FeCr})_2\text{O}_3$ と少量の wustite, Cr_2O_3 が認められたが多くの場合, $\text{Fe}(\text{Cr})_2\text{O}_3$, $\text{FeO}(\text{FeCr})_2\text{O}_3$ のみが認められた。13 wt% クロム鋼では 720°C , 820°C において酸化膜は非常に薄く, $(\text{FeCr})_2\text{O}_3$ のみ認められたにすぎない。 920°C においては $(\text{FeCr})_2\text{O}_3$, $\text{FeO}(\text{FeCr})_2\text{O}_3$, および Cr_2O_3 が認められた。つぎに各酸化膜に存在する spinel の格子常数を Table 3 に示す。

形成酸化層の格子常数と, Yearian によつて与えられた⁵⁾, Fe_3O_4 - FeCr_2O_4 固溶体の格子常数の変化データに対比して考えてみると, つぎのように説明できる。spinel の固溶体, $\text{FeO}(\text{FeCr})_2\text{O}_3$ を $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ と表わした場合, 各クロム鋼の酸化膜に認められる spinel のクロム固溶量を表わしてみると Fig. 3 のようになる。すなわち, 720°C ではほぼ Fe_2CrO_4 であるが, 820°C では外層は Fe_2CrO_4 , 内層は試料のクロム含有量増加とともに, $\text{Fe}_{1.9}\text{Cr}_{1.1}\text{O}_4$ から $\text{Fe}_{1.8}\text{Cr}_{1.2}\text{O}_4$ となる。また 920°C では外層は Fe_2CrO_4 から $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$, 内層は $\text{Fe}_{1.8}\text{Cr}_{1.2}\text{O}_4$ から FeCr_2O_4 に変化する。

4. 結 言

各クロム鋼を高温処理した場合, 形成される酸化膜に関して, 8% クロム鋼では wustite 層の著しい減少とともに微量の Cr_2O_3 が認められた。13% クロム鋼では wustite は認められなかつたが, Cr_2O_3 は常に認められた。またクロム鋼において, 外層および内層に認められる spinel については, Fe_3O_4 および $\text{FeO}(\text{FeCr})_2\text{O}_3$ ではなく, 本実験から考察すると, 両者の固溶体であると考えたほうが妥当であり, 処理温度の上昇ならびに合金のクロム含有量増加に伴ない spinel のクロム固溶量は増大するものと考えられる。さらにクロム鋼の耐酸化性におよぼす因子として, 生成される spinel 層が重大な役割をはたすが, とくに spinel 中のクロム量が大きい影響を有しているものと考えられる。ただし, これらの生成 spinel の構造は, 鉄イオンおよびクロムイオンの拡散を許しうる格子欠損を有しているものと考えられる。一方, Cr_2O_3 層は, 13% クロム鋼の場合, いまだ発達不十分であり, 割れをおこしやすい状況にある。もしわれわれがクロム鋼使用に際して, 十分な耐酸化性を要するならば, Cr_2O_3 の厚い層を形成するに十分な添加クロムを必要とするものと考えられる。

文 献

- 1) 梶山, 三島: 鉄と鋼, 36 (1950), p. 263
- 2) G. C. WOOD: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 202 (1964), p. 685
- 3) J. D. EDSTÖRM: J. Iron & Steel Inst. (U. K.) 195 (1957), p. 450
- 4) J. H. BROPHY: "The Structure and Properties of Materials", Vol. II (1964)
- 5) 近角聡信: 「磁性物理の進歩」, 東京アグネ社 (1964)

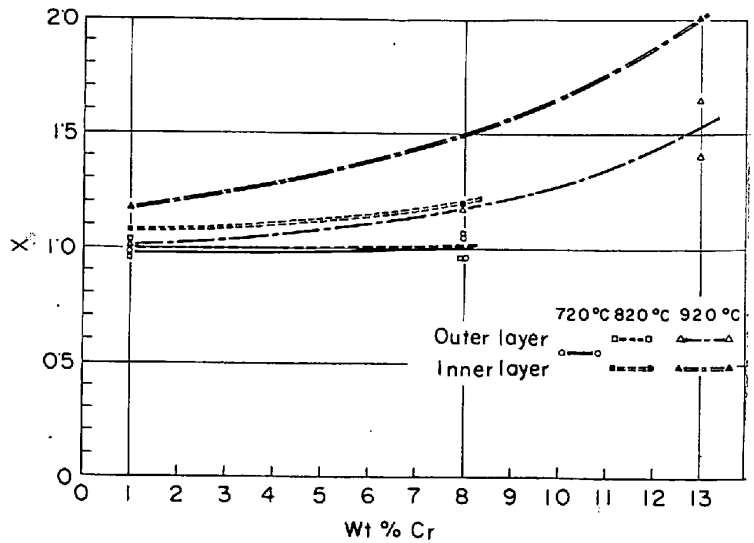


Fig. 3. Cr content in a spinel as a function of wt%Cr.

(170) 17Cr-10Ni-1.5Mo 鋼のクリープ 破断強度におよぼす Cu, Nb および V の影響

(オーステナイト耐熱鋼の研究—Ⅳ)

日立製作所, 日立研究所

佐々木良一・○幡谷 文男

The Effect of Cu, Nb and V on Creep Rupture Properties of 17Cr-10Ni-1.5Mo Steel.

(Study on austenitic heat resisting steels—Ⅳ)

Ryoichi SASAKI and Humio HATAYA.

1. 緒 言

火力発電プラントは年々大容量化し, 超臨界圧プラントも建設されているが, ここ数年蒸気温度の上昇は停止している。したがって高温強度が高く, しかも加工性, 溶接性および耐酸化性などのすぐれた経済的なオーステナイト鋼が望まれている。われわれはかかる観点から, 合金元素量が少なく, クリープ破断強度が高く, 実用化が容易なボイラー過熱管用オーステナイト耐熱鋼を目標に研究を行なった。316 鋼を改良し, これに少量の Nb, V さらに Cu を添加し, 316 鋼の 1.4~1.8 倍の強度を有し, 加工性および対 V_2O_5 耐食性のすぐれた新鋼種が得られたので, これらの結果について報告する。

2. 試料および実験方法

Table 1 は試料の化学組成を示す。0.12C-17Cr-10Ni-1.5Mo-0.3Nb-0.3V を基にし, さらに一部のものには 2.5Cu を添加した。実際製造時の組成のばらつきを考慮し, Si, Mn を一定とし, その他の元素は上の基鋼を中心にして変化させた。以下 17Cr-10Ni-1.5Mo-0.3Nb-0.3V 鋼を HN 13, 17Cr-10Ni-1.5Mo-2.5Cu-0.3Nb-0.3V 鋼を HN 913 という。No. 31 および 32 は 60 kg, No. 41~58 は 25 kg 溶解し, 鍛造後 $1100^\circ\text{C} \times 30 \text{ min} \rightarrow$ 水冷の熱処理を行なった。振り試験は No. 31 および 32 を用い, 平行部 $8\phi \times 32 l$ の試片を $900 \sim 1250^\circ\text{C}$ で 500 rpm の速度で行なった。クリープ破断試験