

新日本製鐵(株) 製品技術研究所 門 智○山崎恒友

山中幹雄 吉田耕太郎

1. まえがき

Cr-Al系耐熱鋼は耐酸化性にすぐれた材料であるが、その化学成分および加熱条件(雰囲気、温度、時間)により異常酸化の発生する欠点がある。著者ら¹⁾は先に自動車排気ガス中においては異常酸化の発生が促進されることを報告した。また、Schlutz u. Scheil²⁾は異常酸化発生におよぼすCr/Alの成分の影響を、大森ら³⁾は表面性状の影響を報告している。これらの知見を総合して異常酸化発生の一要因を考察すると、材料の組成が α -Al₂O₃以外の組織構造からなるスケールを生成する場合か、あるいは大気中加熱で窒素を吸収しその部分にAlNを析出するためにAlが欠損しスケールの組織構造が α -Fe₂O₃、Fe₃O₄となる場合のいずれかであることがわかる。しかしながら著者らの一連の研究の結果では、Cr-Al系耐熱鋼が通常の使用条件以外に、例えば製造工程におけるように、更に高温にさらされるときに生成する酸化物が材料表面に残留してそのまま使用される場合に、そこが異常酸化の核になり、発生・成長することが明らかとなった。本報告は成分的に異常酸化の発生の感受性の少ない15Cr-4Al-Ti材をえらび、大気中および自動車排気ガス中で酸化させ、異常酸化発生におよぼす残留鉄酸化物の影響を明らかにしたものである。

表1 供試材の化学組成

C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	Ti	N
0.073	0.58	0.55	0.023	<0.002	15.20	4.28	0.43	0.0106

2. 実験方法

使用した試料の化学組成を表1に示す。

試料表面から高温で生成したスケールを完全に除去せず一部残留するようにして、大気中あるいは自動車排気ガス中で1200℃に連続または断続的に加熱し、異常酸化発生の状況を光学顕微鏡、SEM、EPMAおよび電子顕微鏡で観察した。

3. 実験結果および考察

供試した試料の表面をSEM、EPMAおよび電子顕微鏡抽出レプリカで観察すると、黒色の粒状物が存在することが認められた。黒色粒状物を電子回折で同定すると、(Fe·Cr)₂O₃であり他の健全部は α -Al₂O₃であることが判明した。このような表面状態の試料を1200℃の大気中で加熱すると黒色粒状物の(Fe·Cr)₂O₃が核となり異常酸化が発生し成長することが明らかとなった。排気ガス中においてはこの傾向がより一層つよまる。

Cr-Al系耐熱鋼の耐酸化性はCrおよびAlの含有量によって決まる表面の組織構造によって支配されるが、 α -Al₂O₃からなるときもっともすぐれている。表面組織構造はKornilov等⁴⁾が示すように、加熱雰囲気の酸素ポテンシャルによりAl, Cr, Feが順次酸化されるが、Cr₂O₃、FeOは固溶Alにより生成と同時に還元され、AlはAl₂O₃を生成する。それ故鋼中のAl濃度が十分に高いとスケールには、Cr₂O₃、FeOは存在しないが、もし不十分ならばそれらは材料表面に残留する。また加熱温度が著しく高いと、Cr₂O₃、FeOの生成量が増大するため還元に要するAlが不足している状態と同じになりこれらの酸化物が材料表面に残留するにいたる。この場合材料表面に生成する鉄酸化物は(Fe·Cr)₂O₃であり、したがって保護性に乏しくNの浸透を許すばかりでなく、N₂の解離を助長するためNの吸収がさかんになる。この結果鉄酸化物の下においてはAlNの生成が著しく、これがまた鉄酸化物の生成を促進する。このような過程がくりかえされて異常酸化が進行するものと考えられる。

1) 門, 山崎, 山中, 吉田: 鉄と鋼 58(1972)11, S-590, S-591

2) E. Schlutz u. E. H. Scheil: Archiv f. d. Eisenhüttenwesen, 6(1932)4/okt., 155

3) 大森, 伊藤, 小林, 小松: 鉄と鋼 60(1974)6, 637

4) Kornilov: Aluminium in Iron & Steel, (1953), p.307, N. Y. John Wiley & Sons. Inc.