

(297) 18Cr-Fe系合金の高温酸化スケール構造に及ぼす粒成長の影響

早稲田大学 理工学部 工博 中山忠行, 早大大学院<sup>○</sup>佐々和治, 上條至朗  
日立製作所 那珂工場 鈴木 叶

I 緒言 著者の一人はさきにSUS 430鋼の細粒(約20 $\mu$ )および粗粒(約1600 $\mu$ )両試片の大気中高温酸化において、合金素地の再結晶あるいは結晶粒成長により、酸化鉄の生成を伴う酸化速度の急激な増大を認めている<sup>1)</sup>。本研究において著者らはSUS430上に形成した酸化物と酸化物/合金素地界面の組成と形態を詳細に検討すると同時に、高純度の18Cr-Fe合金および18Cr-Si-Fe合金を用い同じく再結晶あるいは粒成長による酸化挙動をSUS430鋼の場合と比較検討した。

II 供試材および実験方法 SUS430鋼は1mm厚の市販板であるが、その他の供試材は高周波溶解後、鍛造、熱間および冷間圧延によって1mmの板にしたものである。これら供試材の化学成分を表1に示す。以上各合金の平均粒径はいずれも約

表1 試料の化学成分(wt%)

試料	Cr	Si	C	Mn	P	S
SUS430	17.11	0.71	0.06	0.71	0.032	0.005
18Cr-Fe	17.34	<0.01	<0.001	<0.01	0.002	0.008
18Cr-Si-Fe	17.32	0.60	0.002	<0.01	0.002	0.005

20 $\mu$ である。さらにこれら細粒試料を1200 $^{\circ}$ Cで5hr, 10<sup>-4</sup>Torrにて真空焼鈍することにより平均粒径としてSUS430鋼は約800 $\mu$ , 18Cr-Fe合金は約350 $\mu$ , また18Cr-Si-Fe合金は約600 $\mu$ の粗粒とし、それぞれ粒度の異なる試料の酸化挙動を比較した。これら試料表面をエメリー紙で研摩後脱脂洗浄して酸化試験に供した。酸化は760Torrの純酸素中あるいは大気中で細粒試料が粒成長を起こす温度領域に5hr加熱することにより行ない、これら試料表面に生成したスケールとくに酸化物/金属素地界面について構造化学的観察を行なった。

表2. 酸化スケールのX線回折

試料	SUS 430		18Cr-Fe		18Cr-Si-Fe	
	粗粒 (約800 $\mu$ )	細粒 (約20 $\mu$ )	粗粒 (約350 $\mu$ )	細粒 (約20 $\mu$ )	粗粒 (約600 $\mu$ )	細粒 (約20 $\mu$ )
1000 $^{\circ}$ C	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1100 $^{\circ}$ C	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fe,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fe,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

III 実験結果および考察 粗粒 SUS 430鋼の酸化にさいし、外層は主としてMnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。また内層としてCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が形成されており、それに対し粗粒18Cr-Fe合金の1000 $^{\circ}$ C酸化ではCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1100 $^{\circ}$ Cではその外層に $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の生成を見た(表2)。一方両合金の細粒試料の同条件酸化にさいしては、粒成長を起こし、いずれの表面も発達した $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>によって被覆され酸化挙動がまったく前者と異なった。なお、細粒のSUS430については酸化初期にすでに表面には鉄の酸化物に富むmoduleが発生し、粒成長に伴う異常酸化を示した。この酸化物/素地界面の形態と組成の観察結果、比較的薄い層状構造のスケールは、外層がFe, CrおよびMnを含み、その内層はCrの富化したスケールとなっており、この酸化層直下でのCrが欠乏しかつ酸素が固溶した金属層を隔てて、Siが富化した内部酸化層が検出された。またmodule部は外層が主として $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から成り、これにつづく合金内部のサブスケール部分は外側からFe, CrおよびMnからなる酸化相、CrとMnに富んだ酸化物相およびSiに富んだ酸化物層がつづいている。また18Cr-Si-Fe合金では細粒、粗粒両試料において、1000 $^{\circ}$ Cあるいは1100 $^{\circ}$ Cでの酸化にさいし、表面がいずれもCrに富んだ主としてコランダム型酸化物によって被覆され、前記二合金で見られた粒成長に伴う異常酸化挙動を示さなかった。なお、Siを含んだ本18Cr-Fe系合金でSUS430鋼あるいは18Cr-Fe二元合金とは異なり、高温での粒成長に伴って酸化鉄の生成を見なかった原因はおそらく合金表面に初期に生成する保護性のSiO<sub>2</sub>被膜の高温での可塑性に寄与するものと思われる。

1). 中山, 堀部: 日本金属学会誌, 37, (1973), 1313.