

論 文

UDC 669.15'26'71-194.3 : 669.14.018.85 : 620.193.5 : 620.195.5 : 620.196

Fe-Cr-Al 合金の異常酸化に及ぼす表面性状の影響*

大林幹男**・伊藤卓雄**・小林孝雄**・小松 登***

Effect of Surface Condition on The Abnormal Oxidation of Fe-Cr-Al Alloys

Mikio OBAYASHI, Takuo ITO, Takao KOBAYASHI, and Noboru KOMATSU

Studies were made to investigate the reason for occurrence of the abnormal oxidation on heat-resistant Fe-Cr-Al alloys. The results are summarized as follows.

(1) This anomalous oxidation was accompanied with nitrogen absorption and proceeded markedly at the temperature above 1000°C. The voluminous oxidation products comprising iron-base oxides (α -Fe₂O₃, Fe₃O₄) were observed on the alloy surface and numerous massive blocks of aluminum nitrides (AlN) in the inner matrix.

(2) It was found that the initiation of the anomalous oxidation depended not only on the chemical composition but also on the surface condition of an alloy, as observed in alloy C (Fe-18.2%Cr-3.7%Al). In this case needle-shaped AlN were observed on the surface of the alloy C before the oxidation test. The nitride formation decreased the contents of aluminum in the matrix (to ca. 0.5%), which was considered to be related in the remarkable deterioration of the oxidation resistance.

(3) The anomalous oxidation of alloy C was able to be prevented by preliminary removal of the surface layer containing AlN or by preannealing at 900°C for the diffusion of Al and Cr.

(Received Sep. 14, 1973)

1. 結 言

Fe-高Cr-Al合金は、オーステナイト系ステンレス鋼に比して1000°C以上における高温強度は約1/2と低い、高温耐酸化性が非常にすぐれているために、近年排気浄化装置などの高温耐食性構造材として注目されている^{1)~4)}。しかし、一部の市販合金板には、しばしば著しい局部酸化が発生し、それが原因と考えられる合金板の湾曲や変形の生ずることが認められた。そして、この酸化が必ずしも耐酸化性向上元素のCrやAl含有量に依存しない場合のあることがわかった。

本報告はこの異常酸化発生の実態調査と、現象の解明を目的として、主として入手材の表面性状の影響を検討したものである。

2. 実験方法

2.1 試料

供試材は4種類の市販Fe-Cr-Al合金板で、その主要成分の分析値はTable 1のようである。

また、異常酸化の発生とCr, Al量との関係を知るために、CrとAl量がそれぞれ10~25%, 0~6%の範

Table 1. Chemical compositions of the alloys (%).

		Cr	Al	C	Si	Ti	N
Alloy	A	20.78	2.79	0.02	0.53	0.40	—
〃	B	14.20	3.09	0.05	0.40	0.24	0.012
〃	C	18.16	3.72	0.07	0.28	0.26	0.024
〃	D	14.78	4.36	0.07	0.66	0.30	0.036

囲内にある約20種類の市販合金および試溶合金を使用した。

合金の組成分析は、主成分の湿式定量分析のほかに、発光分光分析(Jaco Ebert型)による微量元素の検出もあわせて行なった。

2.2 酸化試験

1.5~2.0mm厚さの合金板から採取した58×11mmの短冊状試験片を、圧延面は入手のまま、剪断面は平面研磨盤で研削仕上げをしてから酸化試験に供した。酸化試験炉は内径60mmφのアルミナ管を装着したシリコニット炉で、試験片はアルミナボートに乗せるか、ある

* 昭和48年4月本会講演大会にて発表
昭和48年9月14日受付

** (株)豊田中央研究所

*** (株)豊田中央研究所 工博

いは試験片に穴をあけて治具につるして炉内に装入した。酸化試験は静止空気中酸化を主体とし、一部窒素ガス気流中でも行なつた。酸化試験前後の試験片重量から酸化量を求めた。

2.3 組織観察

試験片断面の組織をオリンパス PMG 型光学顕微鏡で観察した。また、一部の試験片については、電子顕微鏡 (JEM-150 型) によるレプリカ像の観察を行なつた。組織観察は普通研磨面をエッチングすることなしに行なつたが、必要に応じて塩酸+塩化第一銅溶液または王水の稀釈水溶液をエッチング液として使用した。

2.4 X 線回折および EPMA 分析

酸化生成物あるいは合金元素の分布状態を調べるために、X 線回折 (GF-D2, RU-3L 型) と EPMA (EMX-SM 型) による物質同定と元素分析を行なつた。

入手材、および窒化処理後の試験片の表面における母材中の Al 濃度を調べるために、X 線回折による格子常数の測定を行なつた。格子常数は主に α -Fe の {211} の面間距離から算出した。なお、回折角度を補正するための標準試料にはけい素 ({331}, {422}) と純鉄 ({211}) を用いた。

3. 実験結果

3.1 各合金の大気中酸化試験

3.1.1 異常酸化を生じた試験片の外観

Photo. 1 は合金 C, D および SUS 316 (18Cr-12Ni-2.5 Mo 鋼) の試験片を 1100°C で 100hr, 大気中酸化したときの酸化外観を示す。合金 C には、局部的に黒色の結節状酸化物が形成されており、灰白色あるいは

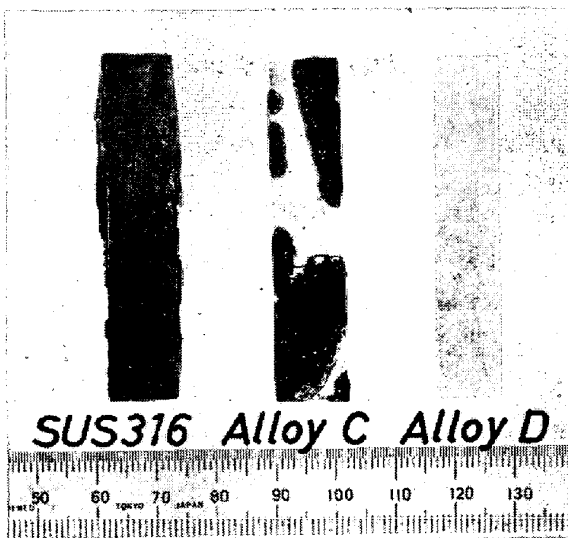


Photo. 1. Appearance of alloys C, D and SUS 316 specimens heated in air at 1100°C for 100 hr.

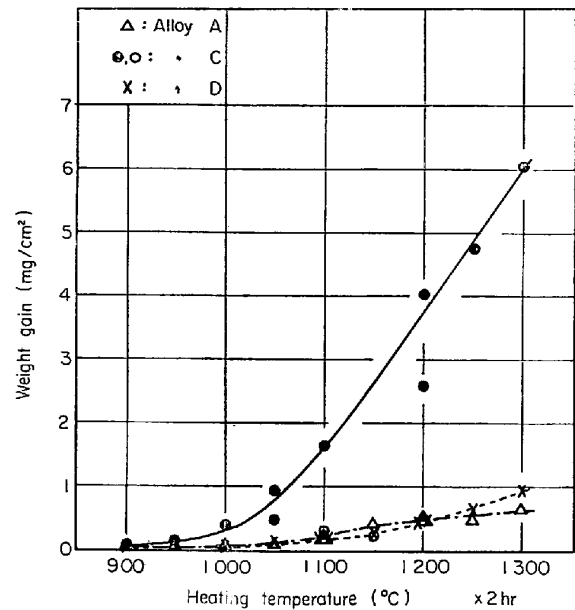


Fig. 1. Effect of heating temperature on weight gain for alloys A, C and D heated in air for 2 hr.

淡褐色の緻密な酸化物が形成された合金 D, あるいは網目状にクラックの連らなつた厚い酸化物層が形成された SUS 316 などとは全く異なつた酸化外観を呈している。そして、合金 C の結節状酸化物が形成されていない部分は、合金 D の酸化層と類似の健全な外観を呈しており、また異常酸化は試験片の端面にとくに発生しやすい傾向があつた。

合金 A~D の 4 種類の合金のうち、この異常酸化は合金 B および合金 C に発生し、合金 A, D には認められなかつた。

3.1.2 酸化増量

合金 A, C および D の各試験片を、900~1300°C の各温度でそれぞれ 2 時間、大気中加熱した後の酸化増量を求めた。Fig. 1 はその結果を示す。合金 A と D は 1300°C x 2hr の加熱後でも、わずかに 1mg/cm² 以下の増量しかなく、きわめてすぐれた耐酸化性を示した。

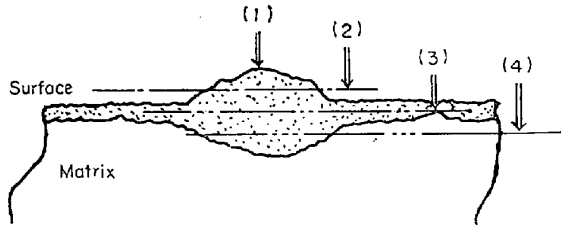
合金 C は 2, 3 の試験片で良好な耐酸化性を示したが、ほとんどの試験片の酸化増量は著しく大きく、1000°C 以上では試験片外観も Photo. 1 に示したような異常酸化特有の形態を示した。

なお、合金 B では、剝離飛散した酸化生成物が多く、また試験温度とは無関係に良好な耐酸化性を示す場合と、異常に大きな酸化増量を示す場合とがあり、各測定値のバラツキが大きくて、Fig. 1 中に図示することは困難であつた。しかし、酸化形態は合金 C と類似していた。

3.1.3 酸化生成物の X 線回折

Table 2. Result of X-ray diffraction analysis for alloy C on each section of the specimen heated in air at 1100°C for 100 hr and abnormally oxidized.

Section	Detected materials
(1)	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
(2)	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$
(3)	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4, \alpha\text{-Fe}$
(4)	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4, \alpha\text{-Fe}, \text{AlN}$



1100°C で 100hr 大気中酸化した時に、異常酸化を起こした合金 C と、良好な耐酸化性を示した合金 D について、各試験片の酸化生成物の X 線回折を行なった。

Table 2 は、合金 C の異常酸化を起こした部分の、最表面から合金母材にいたる各研磨面についての X 線回折結果を示す。最表面では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のみが同定されたが、酸化物層の内部に入るにしたがつて Fe_3O_4 も認められるようになり、さらに深く研磨して一部母材も露出した面では、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4, \alpha\text{-Fe}$ の外に AlN が同定された。また、酸化生成物を削り取って蛍光 X 線

分析した結果、酸化生成物は Fe が主成分で、少量の Cr と Al を含有していることがわかった。このように、異常酸化を生じた部分では、Fe-Cr-Al 合金で耐酸化性保護被膜の役割りを果たす Al_2O_3 ^{5)~7)} や Cr を主体とする酸化物は認められず、Fe を主体とする酸化物が酸化生成物の大部分をしめることが明らかになった。

一方、同一条件で酸化試験を行なった合金 D の酸化面の X 線回折結果は Fig. 2 に示すようで、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ が同定された。また、Ti 化合物の酸化によつて生じたと思われる TiO_2 (rutile) も存在しているようである。

つぎに、合金 C の正常な酸化状態を呈した部分を X 線回折した結果、同定された物質は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, (\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3, \text{TiO}_2$ および $\alpha\text{-Fe}$ であつて、合金 D の場合と同じように Fe 主体の酸化物は認められなかつた。ただし、合金 D に比して酸化物層が薄いためか、合金素地の $\alpha\text{-Fe}$ の回折線が非常に強く認められた。

以上の実験結果から、Fe-Cr-Al 合金の異常酸化は、現象的には何らかの原因で、局部的に Al_2O_3 あるいは Cr_2O_3 を基とした耐酸化性保護被膜の形成が阻害されて、合金の基成分である Fe の酸化が急速に進行するために起こることが明らかになった。

3.1.4 酸化組織

Photo. 2 は、各温度で 2hr の大気中加熱を行なったときに、異常酸化を起こした合金 C の断面組織を示す (エッチングなし)。合金 A や D を大気中酸化した場合に形成される酸化層は緻密で非常に薄いものであつたが、合金 C の 1000°C 以上における酸化組織は 2~3 μ 厚さの外部酸化物層と、針状晶および塊状の化合物が分

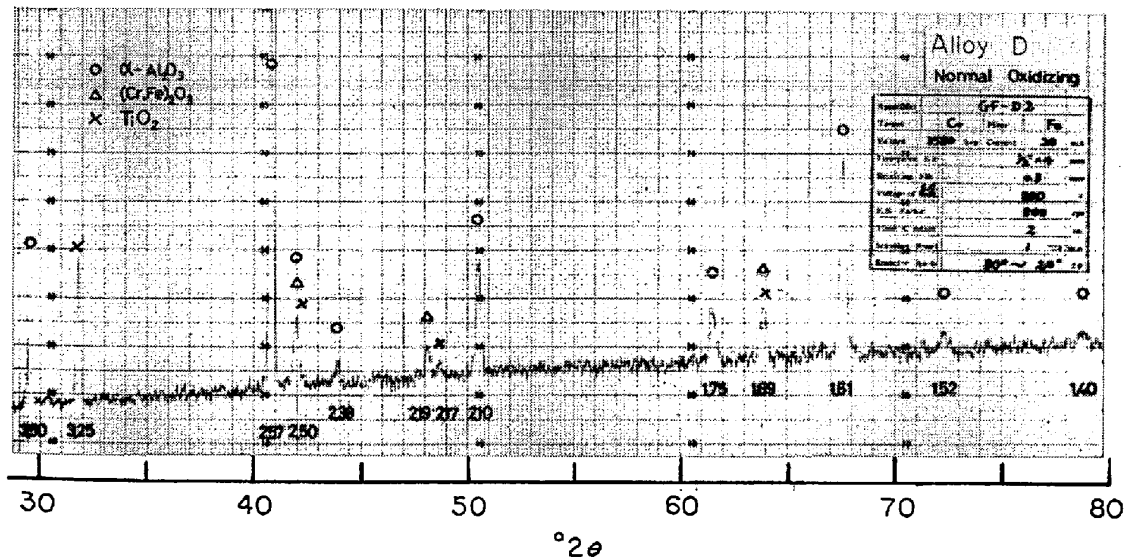


Fig. 2. X-ray diffraction pattern for alloy D on the surface of the specimen heated in air at 1100°C for 100 hr and normally oxidized. (Target : Co, Filter : Fe, Voltage : 35kvp, Current : 20mA, Scanning Speed : 1° 2θ/min)

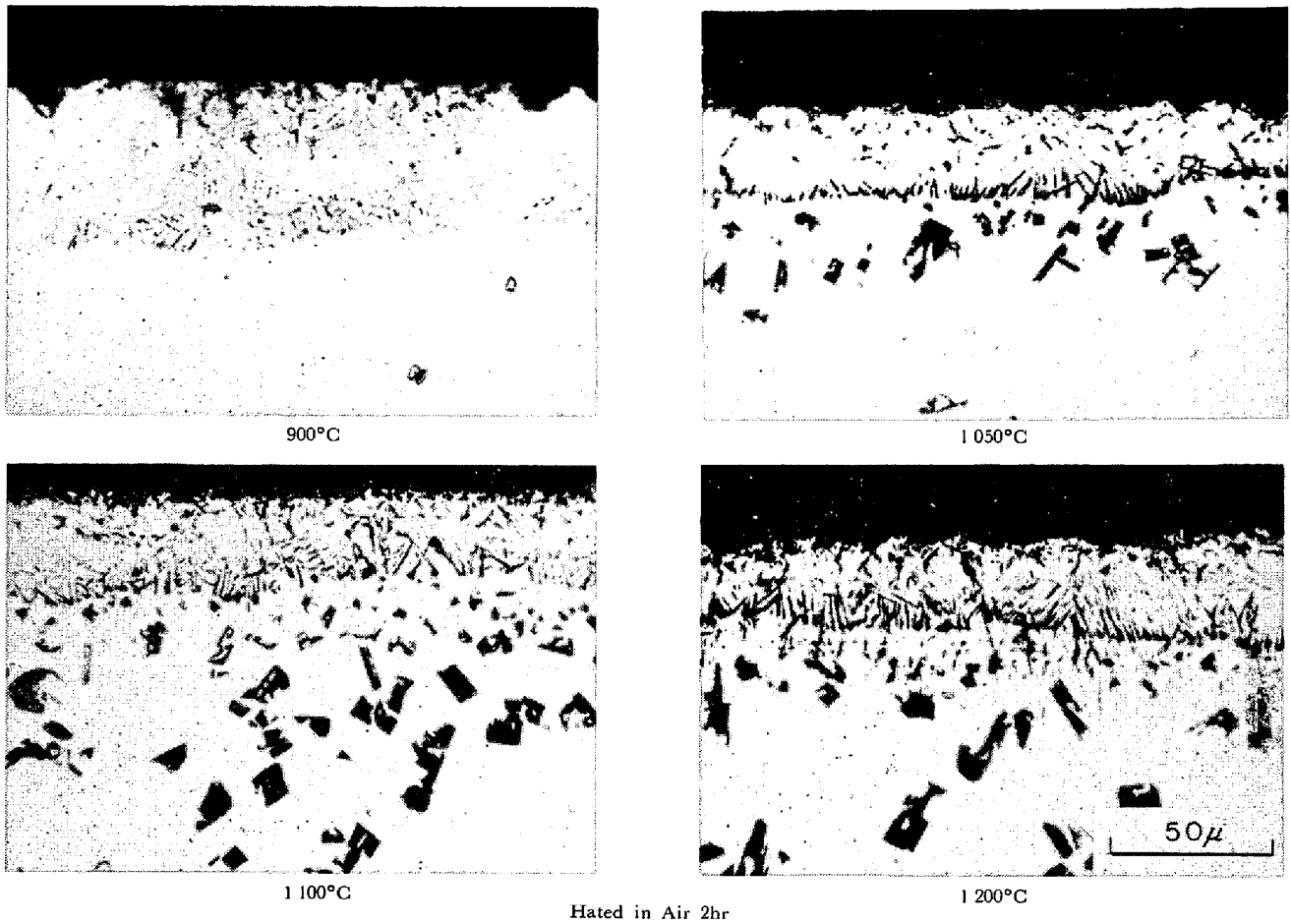


Photo. 2. Microstructures on the transverse section of alloy C specimens heated in air at each temperature for 2 hr.

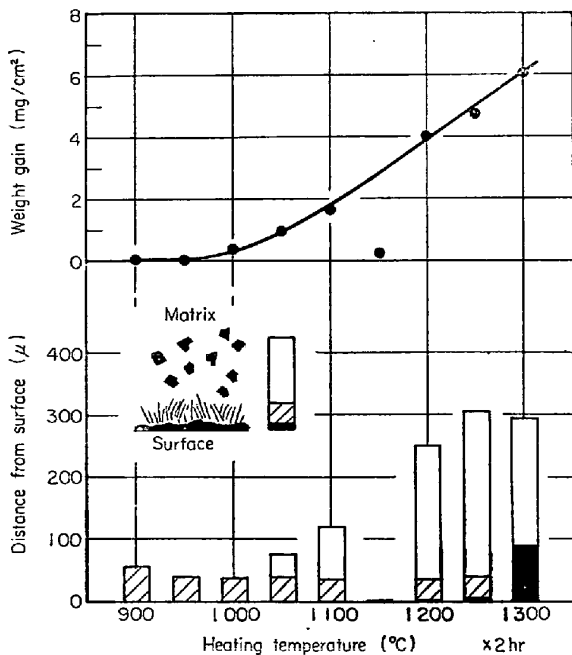


Fig. 3. Effect of heating temperature on weight gain and structural change for alloy C heated air for 2 hr.

散した厚い変質層とからなっている。Fig. 3は、酸化物層の表面からこれら針状晶や塊状化合物の存在する領域までの深さが、加熱温度とともにどのように変化するかを示したものである。針状組織の深さは加熱温度が高くなってもほとんど変化しないが、塊状化合物の存在領域は1050°C以上で急激に増大しており、1200°Cでは約300 μ の深さにまで達している。なお、針状組織は900°Cというような低温加熱の場合も含めてほとんどの試験片に認められたが、反面1150°Cの酸化試験片のように、加熱温度が高くても、酸化増量の小さい試験片には観察されなかつた。また、耐酸化性の良好な合金A、Dの酸化組織には、このような針状化合物はまったく認められなかつたことを考慮すると、合金Cの異常酸化の発生と針状化合物の存在とは強い関係があるように思われる。

3.2 異常酸化と合金組織との関係

上述のように、1000°C以上の高温での大気中加熱によつて異常酸化を起こした合金は、Table 1に示した4種類の合金の中でも合金B、Cの2種で、合金AとDは良好な耐酸化性を示した。

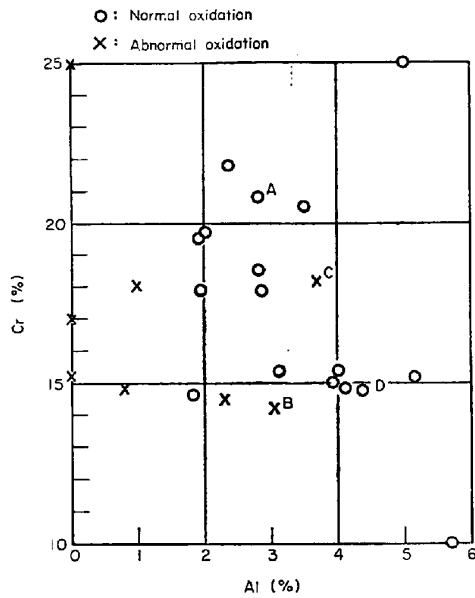


Fig. 4. Effect of Cr and Al contents on the oxidation of commercial and experimental Fe-Cr-Al alloys heated in air at 1200°C for 100 hr. Points A, B, C, and D indicate the results for alloy A, B, C, and D respectively.

Table 3. Result of emission spectrographic analysis for the alloys.

	Alloy A	Alloy B	Alloy C	Alloy D
Al	+++	+++	+++	+++
B	+	+	+	+
Ca	+	+	+	+
Cr	+++	+++	+++	+++
Cu	+	+	+	+
Fe	+++	+++	+++	+++
Mg	+	+	+	+
Mn	+~+++	+~+++	+~+++	+~+++
Ni	+	+	+	+
Pb	+	+	+	+
Si	+~+++	+~+++	+~+++	+~+++
Sn	+	+	+	+
Ti	++	++	++	++
V	+	+	+	+
Zr	+	+	+	+

一般に、Fe-Cr-Al 合金の耐酸化性は Al および Cr 量、とくに Al 量によつて強く影響されることが知られている³⁾。そこで、合金 A~D を含めた約 20 種類の市販および試溶 Fe-Cr-Al 合金を 1200°C で 100hr、大気中酸化したときの異常酸化の発生状況を調べた。Fig. 4 はその結果を示す。一部の合金には、微量の Ti, Nb などが添加されているので、これら各元素の耐酸化性におよぼす影響も無視できないが、全般的には Cr, Al 量が増加するほど耐酸化性は良好になる。しかし、合金 C に着目してみると、異常酸化と Cr, Al 量との間に必ずしも一義的な関係は見い出されない。

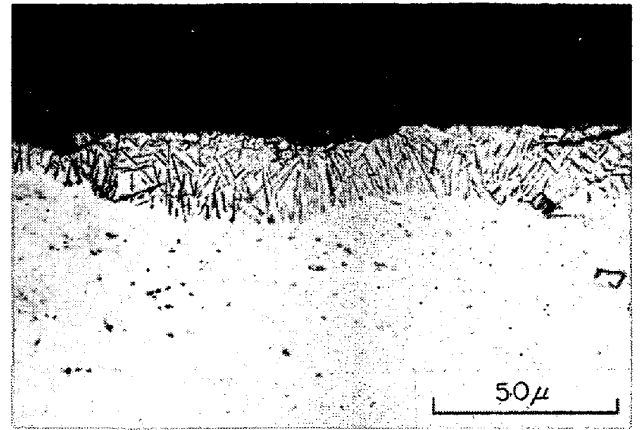
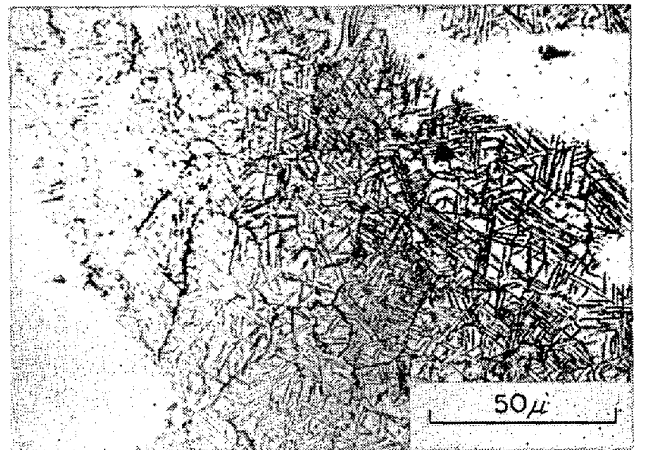
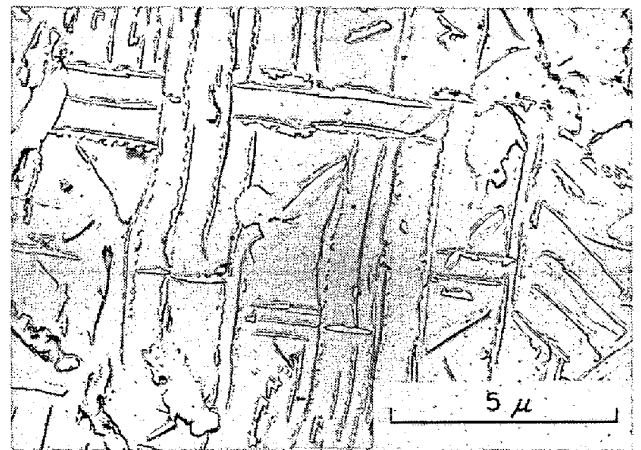


Photo. 3. Microstructure on the transverse section of alloy C specimen as received.



(a)



(b)

Photo. 4. Microstructures on the section about 5 μ below the surface of alloy C specimens as received.

(a) Optical microphotograph

(b) Electron microphotograph

つぎに、合金 C の異常酸化と微量元素との関係を調べるために、合金 A~D について発光分光分析を行なった。得られた結果は Table 3 のようで、各合金間に

差は認められなかった。

以上の実験結果から、合金 C に見られた異常酸化は主要合金元素の Cr, Al 量はもちろん、微量元素も含めた合金の化学組成だけに依存する現象ではないことが明らかになった。

3.3 入手材の表面性状の検討

実験結果 3.1 および 3.2 から、合金 C の異常酸化は化学組成に基づく合金個々の耐酸化性に依存する現象ではなく、Photo. 2 で認められた針状化合物が入手状態ですでに存在しており、これが異常酸化の発生に重要な役割りを果たしているのではないかと示唆された。そこで、入手材の表面性状について詳細な検討を行なった。

合金 C の入手材の断面を光学顕微鏡で観察すると、合金板表面部に Photo. 3 に示すような針状組織が認められた。これは Photo. 2 に見られた針状組織と非常に類似している。耐酸化性の良好な合金 A, D については、このような針状組織はまったく認められなかった。

合金 C の入手材の表面を約 20 μ 研磨した後に顕微鏡観察すると、Photo. 4 (a)(b) に示すように、針状化合物は入手材の全面にわたって存在するのではなく、局所的に存在し、また母材と一定の方位関係を有するように見受けられた。そして、針状組織内に存在する粒界は、針状化合物の存在しない領域での粒界よりもやや太く、一見クラックのように観察された。

この針状化合物を調べるために、入手材表面および Photo. 4 に相当する試料面を X 線回折した結果、Table 4 に示すように、母材の α -Fe のほかに炭化物、酸化物、窒化物などが同定された。また、Photo. 3 に示した針状化合物の部分の EPMA 分析の結果は Fig. 5 に示すように、これらの結果から針状化合物は AlN であること

Table 4. Result of X-ray diffraction analysis for alloy C on the surface of the specimens as received and polished.

	As received	Polished
Normal	α -Fe α -Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ Cr ₂₃ C ₆ TiC	—
Abnormal	α -Fe AlN Fe ₃ O ₄ CrN Cr ₂ N Cr ₂₃ C ₆ TiC	α -Fe AlN Cr ₂₃ C ₆

が明らかになった。そこで、この AlN の存在の有無を判別した試験片および AlN を研削除去した試験片について酸化試験を行なったところ、AlN が存在するときのみ、異常酸化が必ず発生した。このことから、針状 AlN の存在が異常酸化の主原因であること、また合金 C の異常酸化が局部的に発生するのは、Photo. 4 に示したように、この AlN が合金板の全面に均一に形成されているのではなく、局所的に存在するためであることが確認された。

3.4 異常酸化を起こした合金の内部組織

異常酸化を起こした試験片の断面組織はすでに Photo. 2 で示したように、

- (i) 最表面の酸化物層
- (ii) 入手時の AlN に相当する針状組織と、その直下に見られる微細な粒状化合物
- (iii) 母材内部の大きな塊状化合物

がそれぞれ存在する領域に識別される。

最表面の酸化物層については、すでに 3.1.1 で X 線回折および蛍光 X 線分析によつて、これが α -Fe₂O₃, Fe₃O₄ など Fe を主成分とする酸化物であることを明らかにした。そのため、ここでは (ii), (iii) について検討を加えることにした。

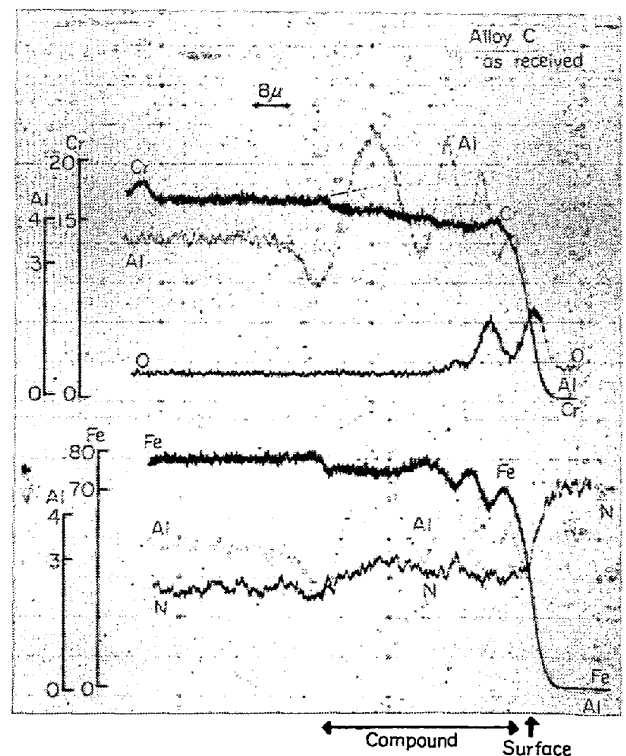
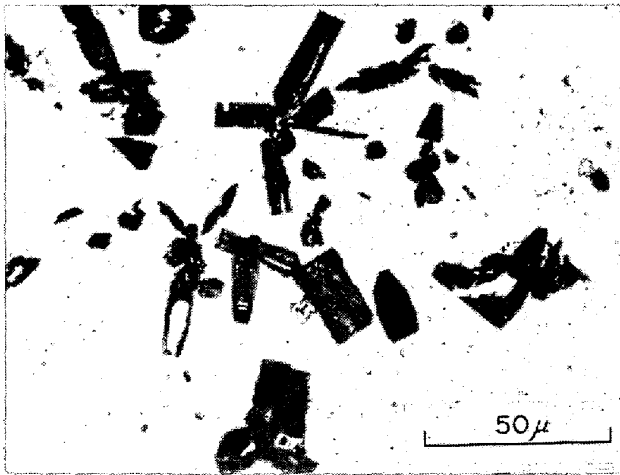


Fig. 5. Profiles of Fe, Cr, Al, O, and N concentrations measured by EPMA for alloy C on the transverse section of the specimen as received.



(a) 60μ



(b) 150μ

Photo. 5. Microstructures on each section 60μ and 150μ below the surface of alloy C specimen abnormally oxidized. (1 200°C × 2hr, in air)

Photo. 5 (a) (b) は、合金 C の異常酸化試験片 (1 200°C × 2hr 大気中酸化) を表面からそれぞれ約 60 μ, 150 μ の厚さだけ研磨した面の組織で、上述の(ii),

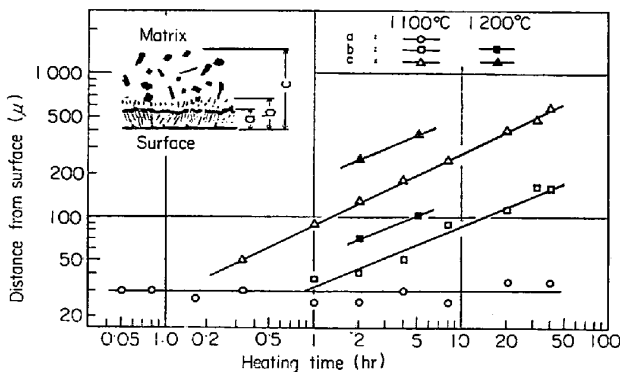


Fig. 6. Change in depth of each structural layer of alloy C specimens after heating in air at 1 100°C and 1 200°C.

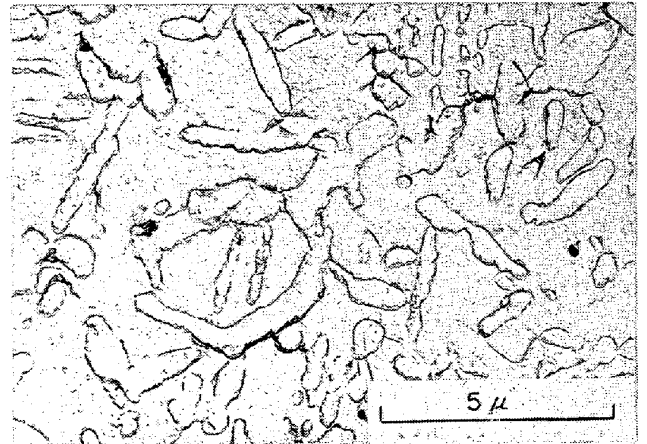
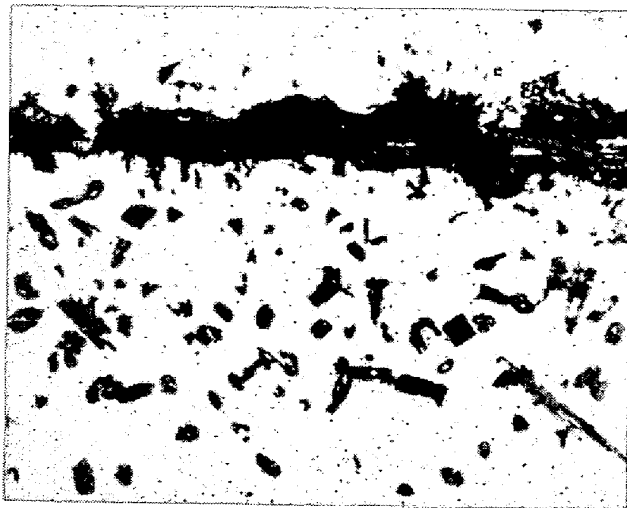


Photo. 6. Change in shape of needle-like compound after heating alloy C specimen in air at 1 200°C for 10 min.

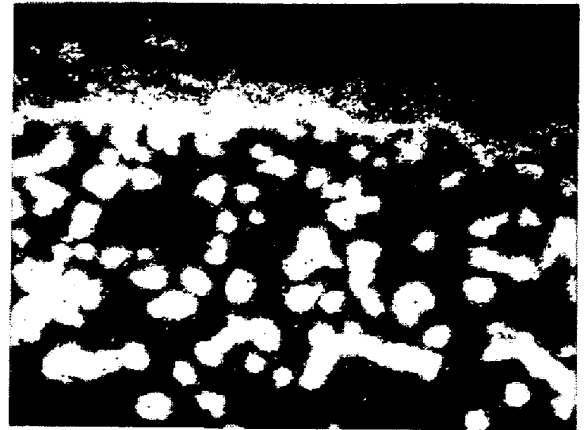
(iii) に相当する. 両面を X 線回折した結果, (a) では母材の α -Fe のほかに AlN と α -Al₂O₃ が同定されたが, (b) では α -Fe と AlN のみが同定された. したがって, 微細な粒状化合物は α -Al₂O₃ であり, また母材内部に存在する塊状化合物は AlN であると考えられる.

Fig. 6 は、入手時に針状 AlN を有する合金 C 試験片を 1 100°C および 1 200°C で大気中加熱したときの、加熱時間に伴う各組織層の厚さの変化を示す. 図中の a, b, c は酸化物層の表面からそれぞれ針状晶, 粒状の α -Al₂O₃, あるいは塊状の AlN の存在する各領域までの深さを示す. また, Photo. 6 は 1 200°C × 10 min 大気中酸化した試験片表面のレプリカ像を示す. Photo. 6 と Photo. 4 (b) とを対比することによつて明らかのように、わずか 10 min の加熱によつてすでに針状化合物の形状変化が認められるが、これは AlN が酸化して α -Al₂O₃ に変化したためと思われる. 加熱時間が 20 min になると、母材中に塊状 AlN の生成が観察されるようになり、さらに加熱時間が増すと、粒状 Al₂O₃ あるいは塊状 AlN 分散層の厚さは log-log スケール上で、加熱時間とともに直線的に増大している. そして、その勾配が約 1/2 であることから、異常酸化は外部から侵入した窒素、および針状 AlN の酸化によつて生じた窒素の内部への拡散によつて進行するものと考えられる.

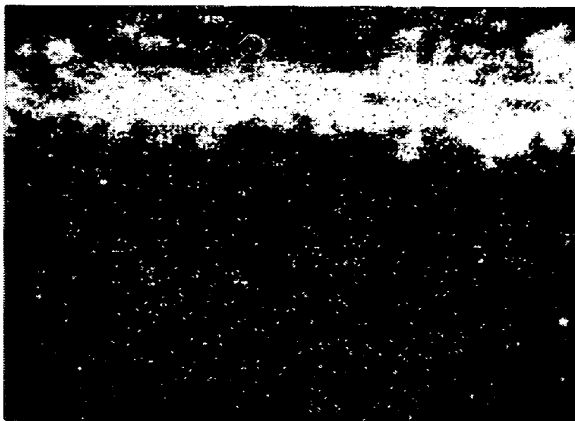
Photo. 7 は、合金 C の試験片を 1 200°C × 63hr の大気中加熱を行なつて、異常酸化が著しく進行したときの断面組織および EBS 像を示す. 針状組織は完全に消滅してしまい、表面は Fe を主体とする酸化物層に変化しているが、母材内部の塊状化合物は依然として AlN であることがわかる.



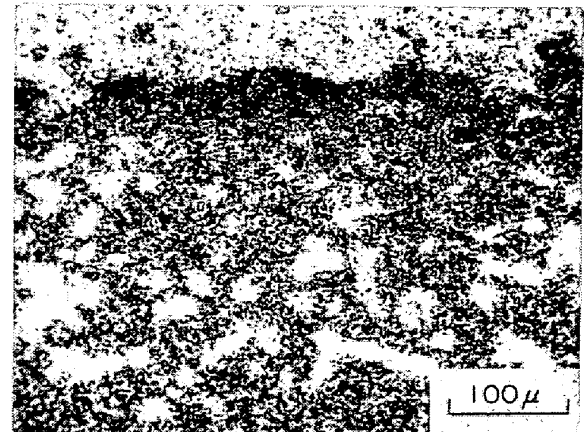
Microstructure



Al



O



N

Photo. 7. EBS images on the transverse section of alloy C specimen heated in air at 1 200°C for 63 hr.

以上の結果から、異常酸化によつて形成される酸化生成物は比較的初期には、

- (i) 最表面は Fe を主体とする酸化物
- (ii) その下の針状および粒状組織は AlN の酸化、および母材中の Al の内部酸化によつて生じた $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

(iii) 母材内に分散する塊状化合物は AlN であることが確認された。また、酸化がさらに進行すると、針状組織の部分までも Fe を主体とする酸化物に変化していくことが明らかとなった。

4. 考 察

上述のように、Fe-Cr-Al 合金を大気中加熱したときに生ずる異常酸化は、窒素吸収を伴う酸化現象であることが明らかとなった。

Fe-Cr-Al 合金の窒素吸収に関しては、電熱線の高温度腐食の問題と関連して古くから知られているが⁹⁾¹⁰⁾、大気中加熱の場合には 4% 程度の Al を含む合金であれば、このような異常酸化は認められないといわれている⁹⁾。

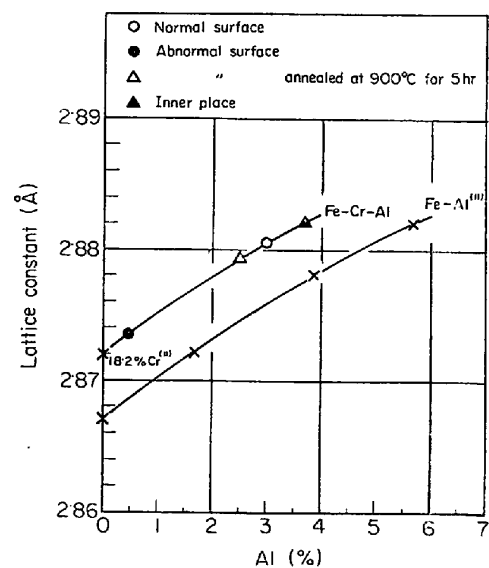


Fig. 7. Relation between Al content and lattice constant for Fe-Al alloys and Fe-Cr-Al alloys.

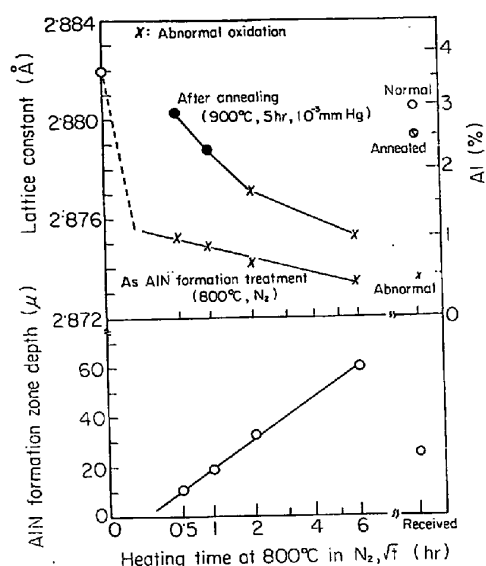


Fig. 8. Effect of heating time at 800°C in N_2 on the depth of needle-like AlN formation zone and the lattice constant (Al %) of substrate of alloy C.

本実験で検討した異常酸化も、現象的にはこれまでに報告されている窒素吸収による酸化と類似のものであり、とくに合金 B の場合には、Fig. 4 で示したように、組成的にもその可能性が認められる。しかし、合金 C の異常酸化は合金組成によつて生ずるものではなく、合金の表面性状に起因するものと考えられる。すなわち、入手状態ですでに針状の AlN の存在する合金 C は、AlN が生成されたために多量の Al が消費され、合金板表面部の母材中の Al 濃度が低下しているものと考えられる。そこで、合金 C の入手材、および研磨面に実験的に針状 AlN を形成させた試験片について、母材中の Al 濃度の概算を試みた。

Fig. 7 は文献¹¹⁾から求めた Fe-Al 系と Fe-Cr 系合金、および本実験でえた合金 C (中心部) の α -Fe の格子常数を、横軸 Al 濃度で整理したものである。合金 C と Fe-Cr 合金 (18.2% Cr) の両方の格子常数値を結ぶと、Fe-Al 系合金の曲線とほぼ平行になった。また、本実験範囲内では、Cr 濃度の変化に伴う α -Fe の格子常数の変化は Al 量のそれに比して 1/10 と非常に小さいために¹¹⁾、窒化処理による α -Fe の格子常数の変化量はいずれも Al 濃度の変化に基づくものと仮定して、Fig. 7 の Fe-Cr-Al 系合金の仮想線から Al 量を推定することにした。Fig. 8 は合金 C の入手材表面、および針状 AlN の形成処理(注)を行なった試験片表面で求めた α -Fe の格子常数 (Al 濃度) と針状 AlN 生成帯の深さに対する窒化処理時間の影響を示したものである。合金表面の Al 濃度は 0.5hr の処理で約 1% にまで低下し

Table 5. Diffusion coefficient of the elements in Fe.

Temp. (°C)	$D \times 10^6 \text{ cm}^2, \text{ sec}^{-1}$						
	900	950	1 000	1 050	1 100	1 150	1 200
C	648	1 020	1 730	2 420	3 880	—	—
N	520	930	1 170	2 160	3 460	—	—
O	—	—	6.5	—	—	—	—
Al	33	—	—	—	—	170	—
Cr	—	—	—	—	—	5.9	15-20

ており、6hr の処理では約 0.5% となつた。一方、入手材の異常部の表面では約 0.5% の Al 量を示した。

つぎに、針状 AlN が形成されたために、合金表面の母材中の Al 濃度が低下した試験片を 900°C で 5hr 真空焼鈍すると、Al 濃度は中心部から拡散によつて補われるが、AlN 生成帯の浅いものほど回復が大きく、0.5hr の窒化処理材では約 2.7% Al までに増加した。このような窒化処理試験片、あるいはその後真空焼鈍をほどとした試験片を 1 200°C で 20hr 大気中酸化した結果、Fig. 8 に示したように窒化処理試験片のすべて、および一部の焼鈍試験片は著しい酸化を示したが、約 2.5% 以上の Al 量にまで回復した焼鈍試験片では、異常酸化は認められなかつた。参考のために、Fe-18Cr, Fe-18Cr-1 Al 合金を 1 200°C で酸化試験した結果、両合金とも窒化処理材と同様に十分な耐酸化性は示さなかつた。

以上の実験結果に基づき、合金 C の異常酸化の機構はつぎのように考えられる。すなわち、針状 AlN の生成によつて合金板表面の母材中の Al 濃度が著しく減少しているために、大気中加熱に際して均一な保護性酸化物 Al_2O_3 の形成が妨げられる。また、AlN は 700°C 位より徐々に酸化しはじめるので¹²⁾、異常酸化の発生を認めた 1 000°C 以上の温度では、針状 AlN は完全に酸化物に変化するために容積変化を引き起こし、緻密な保護性酸化物の形成を阻止して、窒素の吸収を促すものと考えられる。N の Fe 中における拡散速度は、Table 5¹³⁾ に示すように、Al, Cr や O に比べて著しく大きいので、窒素の吸収が起これば、内部窒化物の生成は内部酸化による Al_2O_3 の形成に先立つて中心部まで進行するものと考えられる。このようにして、母材中の Al の潤滑化が起これば、Fe-Cr-Al 合金自体の耐酸化性が著しく劣化して、遂には合金の基元素である Fe の酸化が起こり、激しい異常酸化へと進展するものと考えられる。

5. 結 言

高温耐酸化性のすぐれた Fe-Cr-Al 合金の一部の市販材に認められる異常酸化現象の解明と、発生原因を検討して、つぎのような結果を得た。

(1) この異常酸化は窒素吸収を伴う酸化現象で、約 1000°C 以上の温度で著しく進行し、異常酸化部には Fe を主成分とする酸化物 (α -Fe₂O₃, Fe₃O₄) が形成されていた。また、母材内部には多量の塊状 AlN が検出された。

(2) 異常酸化発生の有無は、合金の化学分析値のような平均的な組成によつてのみ定まるものではなく、合金 C の場合のように合金の表面状によつても強く影響される。すなわち、合金 C (Fe-18.2% Cr-3.7% Al) では、入手時にすでに合金表面に針状の AlN が存在しており、母材中の Al 量が著しく減少しているために (約 0.5%)、異常酸化が発生したものである。

(3) 合金 C の異常酸化は、あらかじめ針状 AlN の生成された表面層を除去したり、あるいは 900°C で拡散焼鈍をすることによつて発生が抑えられた。

(注) 合金試験片の表面を約 500 μ 研磨して針状 AlN を完全に除去した後、数枚重ねて窒素中で 800°C に加熱すると、重ね面に針状の AlN が形成される。

文 献

1) J. W. SJOBERG and A. I. ROZMANITH: Mat.

- Protect. & Performance, 10 (1971) 9, p. 31
- 2) D. L. CHALK: Automotive Eng., 78 (1971) 8, p. 28
- 3) D. L. CHALK: Metal Prog., 101 (1972) 2, p. 57
- 4) 門, 山崎ほか: 鉄と鋼, 58 (1972) 11, S-590, S-591
- 5) 三島, 相山: 鉄と鋼, 36 (1950) 7, p. 317
- 6) 相山, 中山: 日本金属学会誌, 23 (1959) 9, p. 530
- 7) E. W. GULBRANSEN, and K. F. ANDREW: J. Electrochem. Soc., 106 (1959) 4, p. 294
- 8) 例えば三島, 川勝ほか: 鉄と鋼, 28 (1942) 5, p. 563
- 9) 岡本, 宮川: 日本金属学会誌, 25 (1961) 8, p. 520
- 10) 友成: 熱処理, 7 (1967) 1, p. 24
- 11) W. B. PEARSON: A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, (1958), p. 343, p. 532 [Pergamon Press]
- 12) 牟田, 真中: 耐熱材料ハンドブック, (今井, 河嶋編), (1965), p. 757 [朝倉書店]
- 13) 佐野: 金属便覧, (日本金属学会編), (1952), p. 415, [丸善]