

(372) Si添加オーステナイトステンレス鋼の耐酸化性(II)

(Al, Zr, La-Ce などオ3元素添加について)

日本ステンレス(株) 直江津製造所 庄司雄次 秋山俊一郎 永利匡輔
私市 優 ○星 弘充

1. 緒言 前報¹⁾で 18~20Cr-10Ni 合金の耐酸化性に及ぼす Si の影響について検討し、連続酸化では Si が増えると Fe₂O₃ の生成が抑制され改善効果があったが、繰返し酸化の場合 Si の単独添加のみではスケールの剝離を抑制できない事を示した。また、繰返し酸化でのスケール剝離の際の特徴として、(A)重量減少の大きい時期(剝離期)、(B)重量変化の少ない時期(回復期)、がほぼ規則的に交互に現れる事から、単に剝離量の大小を論ずるばかりでなくスケールの回復現象にも注目すべき事を述べた。本報告では、20Cr-10Ni-2.5Si 合金にスケール密着性の改善に有効とされている Al²⁾, LaCe³⁾, Al と同様な挙動を示すと思われる Zr⁴⁾などを単独あるいは複合添加し、酸化挙動に及ぼす影響を調査した結果を報告する。

2. 供試材および試験方法 供試材はいずれも 10kg 高周波大気溶解炉で溶製し、表1. 添加オ3元素表(%) 0.07C-20Cr-10Ni-2.5Si 合金をベースに Al, Zr, La-Ce などを表1のように添加した。酸化試験は、1.5^t×30×40^{mm}(*400エメリー紙研磨)の試験片を用いて、電気炉により大気中 1100°C で行い、200時間連続酸化、30分加熱10分空冷の400サイクル以上の繰返し酸化を行って重量増加あるいは減少を測定した。さらに表面および剝離スケールの X 線回折、酸化表面付近の EPMA による調査等を行った。

略番	Al	Zr	La-Ce
S	-	-	-
A 1	0.23	-	-
A 2	1.20	-	-
Z 1	-	0.10	-
Z 2	-	0.27	-
L 1	-	-	0.06
L 2	-	-	0.22
AL	0.20	-	0.04
ZL	-	0.11	0.03

3. 試験結果および考察 図1には 1100°C×200hr 連続酸化試験後の重量増加および剝離スケール量を、図2には 1100°C での繰返し酸化試験の結果を示した。200時間連続酸化では図1のように Al や Zr を添加しても酸化増量や剝離スケール量に

対して改善効果はないが、LaCe の添加により耐剝離性に対し著しい効果が得られた。これは、Al や Zr 添加材では無添加材 S 合金と同様に表面のスケールが Cr₂O₃, スピネル, Fe₂O₃ の3層から成りスピネル層から剝離し易く¹⁾、また局所的な大きい浸食を伴うのに対し、LaCe 添加材の方は Cr₂O₃ とスピネルの混合した均一な単層スケールから成り Fe₂O₃ が殆ど検出されない事などから、このスケールが保護性に富み剝離しにくい性質を持つ事が一因として考えられる。Zr や LaCe 添加材ではスケール直下のメタル中に網目状に発達した Si の内部酸化物が、また Al 添加材では Al や Cr の窒化物も認められた。また、1100°C 繰返し酸化では、図2のように無添加合金 S や Zr 添加合金で剝離、回復がほぼ規則的に現れたが、Al 添加合金では最初の回復後剝離が急速に進行した。一方、LaCe 添加材は最初の回復によるスケールの安定時間が比較的長く、とくに 0.2% LaCe 添加材では初めに生成した酸化物が保護性、密着性ともに秀れていた。また、Al と LaCe の複合添加材は L1 と同様な剝離挙動を示したが、顕著な改善効果はなかった。

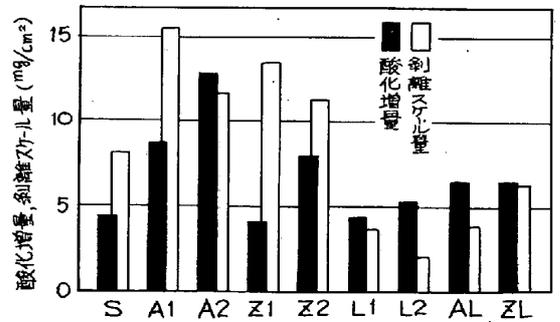


図1 1100°C×200hr 連続酸化試験後の酸化増量および剝離スケール量

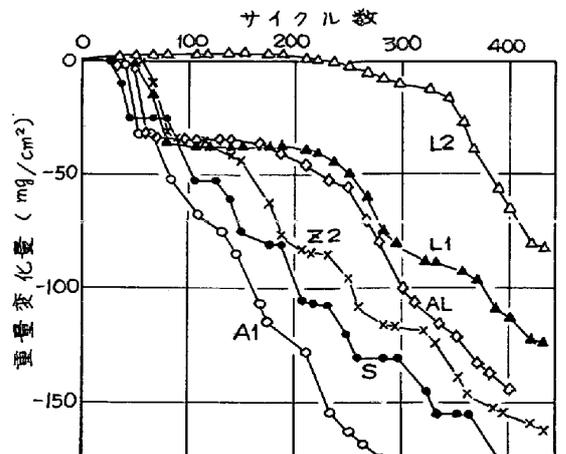


図2 1100°Cにおける繰返し酸化試験後の重量変化

(文献) 1) 庄司ほか, 鉄と鋼 61(1975)S 189 2) 武井, 高石
 金属材料研究報告 12(1969)34 3) 天野, 矢島 防食技術
 24(1975)19 4) 深瀬, 遅沢 学振 123 巻 13(1972)174