

論 文

UDC 669.14.018.8 : 669.15'26-194 : 620.193.54 : 669.296

クロムステンレス鋼の耐酸化性に及ぼすZrの影響*

諸石 大司**・富士川尚男***・牧浦 宏文***

Effect of Zirconium on the Oxidation Resistance of Chromium Stainless Steels

Taishi MOROISHI, Hisao FUJIKAWA, and Hirofumi MAKIURA

Synopsis:

The effect of zirconium alloying on the oxidation resistance of 15% to 18% chromium steels has been investigated by means of isothermal heating at the temperatures up to 1 000°C. Alloying of zirconium the amount of which exceeds its stoichiometric equivalent to the total amount of carbon and nitrogen in steels is found to improve the oxidation resistance of chromium steels. Electron probe microanalysis of the scales formed on the zirconium containing steels can detect no zirconium in the scales and shows prominent chromium enrichment in the inner scales. Extraction analysis of precipitates in the steels after heating up to 1 100°C reveals the zirconium carbonitrides to be stable up to 1 000°C. The stable precipitates prevent the steels from grain growth when heated up to 1 000°C. The beneficial effect of zirconium on the oxidation resistance of chromium steels is considered to be attribute to stable zirconium carbonitride precipitates which prevent the steels from release of carbon and grain growth in the course of oxidation at temperatures up to 1 000°C.

1. 緒 言

Fe-Cr 合金の高温酸化については従来から Fe-Cr-Ni 合金とともに多岐にわたる研究がなされている¹⁾。これらの合金はいずれも表面に Cr₂O₃ 皮膜の形成によつて鉄の酸化を抑制させる。

Fe-Cr 合金の場合、A. V. SEYBOLT²⁾は 13% 以上のクロムを含有することによつて Cr₂O₃ の生成を認めている。D. C. COPLAN および M. COHEN³⁾をはじめとして多くの研究者によつて 16~20% 以上のクロムの含有は著しく耐酸化性が向上することが報告されている。市販 17Cr 鋼 (SUS430 鋼) の耐酸化限界温度は 800°C 程度であるが、1 000°C までのすぐれた耐酸化性を得るために、さらに高クロム化の検討および耐酸化性に有効な元素であるシリコン、アルミニウム、希土類元素などの添加の検討がなされている^{4)~7)}。前者はクロムに富んだ酸化スケールの形成によつて耐酸化性を向上させるものであり、後者は酸化スケール内層に添加元素に富んだ酸化皮膜を形成させ、鉄の酸化を抑制することによつて耐酸化性を高めるが、十分な効果を示すにはいずれも多量の

添加を必要とするので、加工性、溶接性などの実用面で問題がある。

また Cr 鋼は保護皮膜の breakaway によつて耐酸化性が劣化すること^{8)~11)}、あるいは中山ら¹²⁾によつて結晶粒の成長に伴い耐酸化性が劣化することが報告されている。breakaway の一つの原因として鋼中の炭素が CO となつて皮膜を破壊することが考えられ¹³⁾、これを防止する Ti の効果について G. E. COMSTOCK¹⁴⁾がすでに報告している。

本研究において、SUS430 鋼の耐酸化性の改良を目的としてジルコニウムの添加の影響を検討した。I. G. WRIGHT ら⁶⁾は 16Cr-Fe 合金に 0.05%Zr を含有させ、1 100°C および 1 200°C の耐酸化性を調べているが、ジルコニウムの効果はきわめて少ないことを報告している。しかしジルコニウムは酸素、窒素および炭素との親和力が強く、酸化挙動に大きな影響をおよぼすことが考えられることから、18Cr 鋼にジルコニウムを添加し、850~1 000°C までの耐酸化性を系統的に調べ、ジルコニウムの挙動の究明を試みた。その結果、ジルコニウムはきわめて耐酸化性向上に有効な元素であることが判

* 昭和 50 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 9 月 13 日受付 (Received Sep. 13, 1976)

** 住友金属工業(株)中央技術研究所 工博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*** 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, 1-3 Hondori Nishinagasu Amagasaki 660)

Table 1. Chemical composition of alloys (wt%).

Alloy	C	Si	Mn	Cr	Zr	N	Zr/ (C+N)
1	0.026	1.02	0.59	18.00	—	0.008	—
2	0.036	0.69	0.48	17.91	0.18	0.008	4.1
3	0.028	0.69	0.48	17.77	0.21	0.008	5.8
4	0.028	0.97	0.57	18.13	0.29	0.008	8.1
5	0.037	0.73	0.51	18.07	0.37	0.007	8.4
6	0.029	0.70	0.49	18.06	0.34	0.006	9.7
7	0.027	0.96	0.57	18.29	0.43	0.007	12.6
8	0.031	0.89	0.48	17.80	0.58	0.007	15.3
9	0.029	0.98	0.55	18.17	0.67	0.006	19.1
SUS430	0.06	0.47	0.57	16.16	—	0.021	—
SUS304	0.07	0.52	0.92	18.62	—	—	Ni 8.93

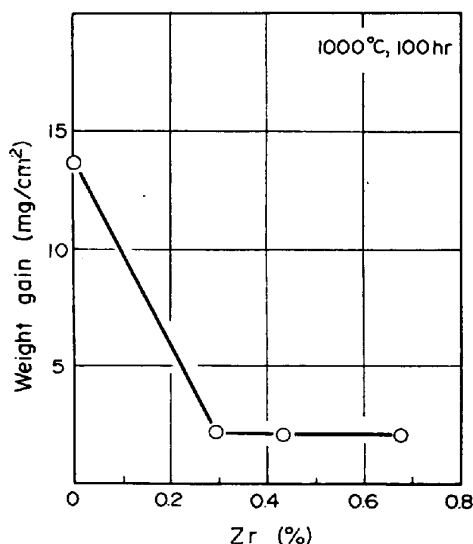


Fig. 1. Effect of Zr content on oxidation resistance of 18Cr steels at 1000°C for 100 h.

明し、実用に供せられる目途がついたので報告する。

2. 供試材および実験方法

電解鉄を用いて 17 kg 真空溶解により 18Cr 鋼に Zr 量の異なる 9 種の合金を溶製し、鍛造および熱延により約 4.5 mm の板とし、熱処理およびスケール剝離のための表面切削の後、冷延により 1.5 mm の板とした。その後 850°C × 15 min A. C. (Ar 中) の仕上焼鈍を行ない、さらにスケール剝離のためのベルト・グラインダ研磨を行なつて所定の試験片を採取した。試験片はエメリー紙 #360 研磨後、脱脂・洗滌して種々の試験に供試した。

供試材の化学組成を Table 1 に示す。なお比較材の SUS430 および 304 鋼は市販品を用いた。

つぎに酸化試験であるが、通常の酸化試験は 20w × 25 l × 1.5 t (mm) の試験片を用い、管状横型電気炉により 850, 900, 950 および 1000°C, 100 ないし 250 h

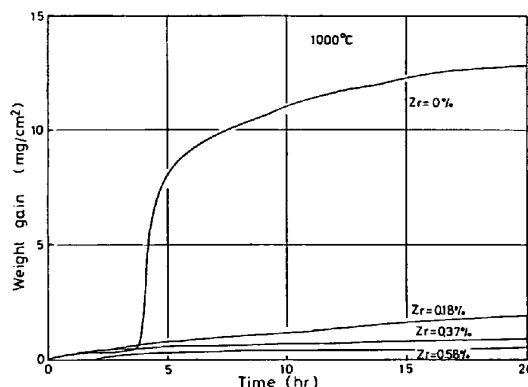


Fig. 2. Changes of oxidation behavior of 18Cr steels with Zr content at 1000°C.

の実験を行なつた。酸化量の評価方法としては酸化増量を用いたので、剝離スケールを捕集できるように蓋付のアルミナツボを使用した。熱天秤は差動トランス型のもので、5w × 10 l × 1.5 t (mm) の試験片を用いて 1000°C の実験を行なつた。なお酸化スケールは X 線回折および E. P. M. A. によつて同定を行なつた。また合金中の炭窒化物について電解抽出により残渣の化学分析および結晶粒の変化についての測定を行なつた。

3. 実験結果および考察

3.1 1000°C 酸化での Zr の影響

まず 1000°C 酸化に対する Zr の影響について検討した。Fig. 1 に 1000°C, 100 h 加熱後の酸化増量と Zr 含有量との関係を示す。実験室的に溶製した Zr を含有しない鋼と比較して、Zr を少量含有することによつて著しく酸化増量が減少することが明らかとなつた。Zr を含有しない鋼は全面厚いスケールで覆われているが、Zr を含有した鋼では薄い緻密な皮膜で覆われている。

Zr のこの挙動についてさらに熱天秤により 1000°C の酸化増量を経時変化で調べた結果を Fig. 2 に示す。Zr を含有しない鋼は初期の酸化増量は少ないが、数時間後に急激な酸化量の増大を示し、その後ほぼ放物線則に従つてゆるやかに酸化量は増加する。急激に酸化量が增加する付近で異常酸化が発生しはじめ、急速に成長し全面を覆うようになって安定な酸化増量を示すようになる。一方 Zr を 0.18% 以上含有した鋼では 100 h までに急激に酸化量が增加することがなく、きわめて緩やかな勾配で酸化量が增加する。この勾配は Zr 量が多いものほど小さい。0.18% Zr 含有の鋼では 100 h 後試験片端面に一つ小さな異常酸化の発生が認められたが、それ以上の含有鋼には異常酸化の発生は認められなかつた。

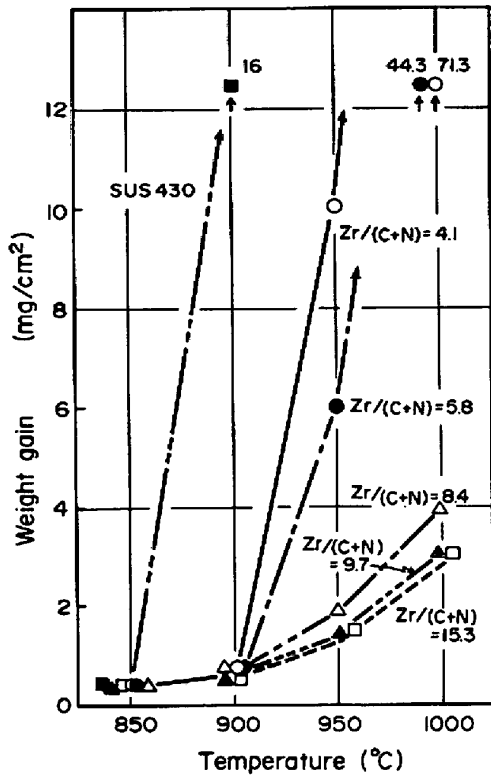


Fig. 3. Changes of allowable oxidation temperature of 18Cr steels with Zr/(C+N) ratio. (in air, 250 h)

3-2 耐酸化限界温度におよぼす Zr の影響

酸化温度 850, 900, 950 および 1000°C において 250 h 加熱後の酸化増量と Zr 含有量との関係を調べた。そのさい Zr は鋼中の C の固定に有効に作用し、しかも N については C 以上に親和力が強いことから Zr(C, N) として存在していると考えられるので、Zr/(C+N) をパラメータとして Fig. 3 に示した。この結果、SUS430 鋼は 900°C ですでに異常酸化により急激な酸化量の増大を示した。一方 Zr/(C+N) が 5.8 以下のものは 950°C で急激な酸化量の増加を示したが、Zr が C および N を固定するのに必要な化学量論当量 (Zr/(C+N) = 7.8) 以上のものは 1000°C でも酸化増量は 4 mg/cm² 以下と少なく、1000°C での耐酸化性を十分備えるようになる。特に Zr/(C+N) が大きくなるにつれて僅かに酸化増量が少なくなることが認められた。この結果、Zr は酸化皮膜の改良以外に C ないしは N の固定の効果が耐酸化性に大きな効果をおよぼすことを示唆しているといえる。

3-3 酸化増量の温度依存性

Zr を含有した鋼が放物線則に従うと予想できたので、Zr/(C+N) = 15.3 (以下 430Zr と称す) の鋼について log(時間) - log(酸化増量) の関係を求め SUS430 鋼の場

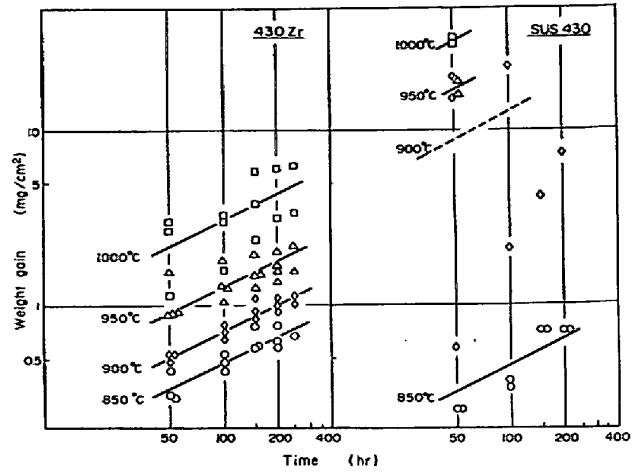


Fig. 4. Weight gain vs time curves of 18Cr-0.5Zr (430Zr) and SUS430.

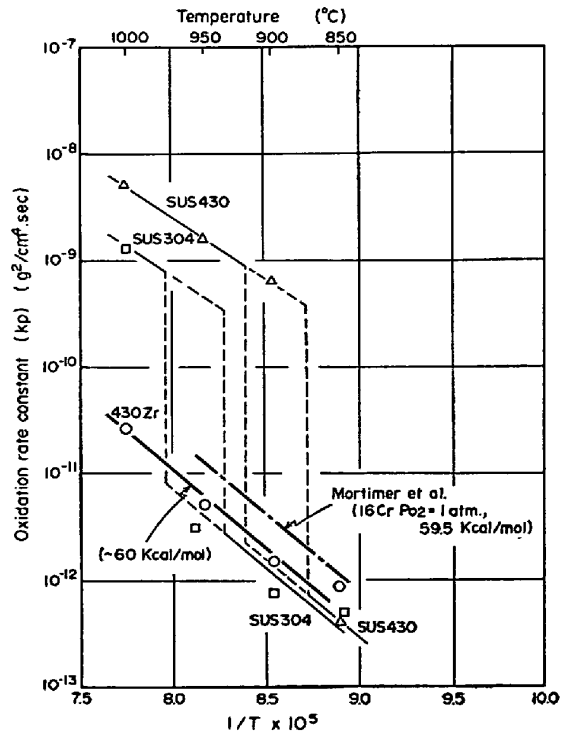
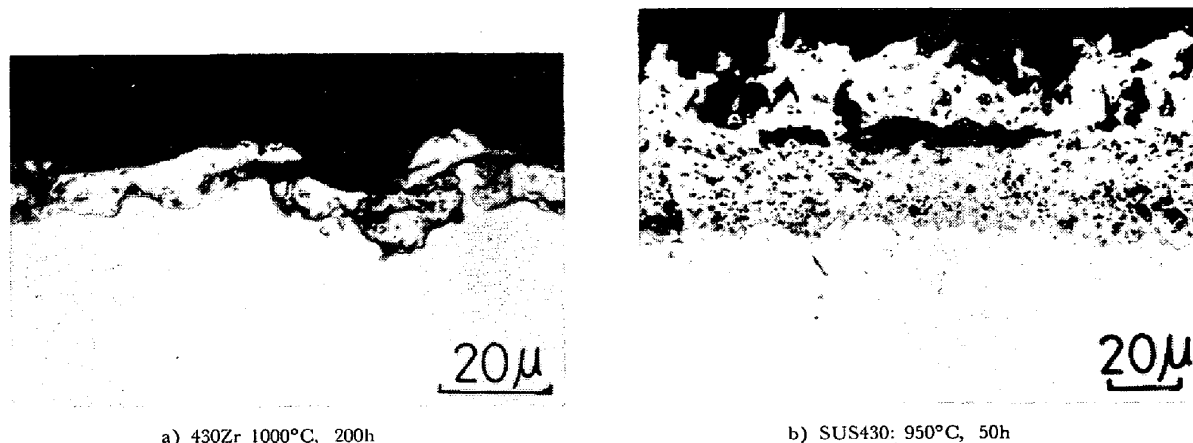


Fig. 5. Arrhenius plots of oxidation rate constants (k_p).

合と比較して Fig. 4 に示す。430Zr 鋼は 850~1000°C において放物線則が成立つことを示したが、SUS430 鋼は 850°C ではほぼ放物線則に従うが、局部的な異常酸化の発生しはじめる 900°C 以上では酸化は急増し、異なる要因が含まれるようになるため一つの放物線で表わすことが不可能となる。しかし異常酸化が成長し、全面を厚いスツールで覆われると再び放物線に従うことは、Fig. 2 に示したので、これらの場合の酸化速度定数 (k_p) をアレニウスプロットして Fig. 5 に示した。この結果から 430Zr 鋼の活性化エネルギーを求めると約 60kcal/



a) 430Zr 1000°C, 200h

b) SUS430: 950°C, 50h

Photo. 1. Cross-sections of oxide scales of 18Cr-0.5Zr and SUS430.

mol となった。D. MORTIMER ら¹⁵⁾は市販の 17Cr 鋼とは異なり、不純物を極力低下させた純粋な 16Cr-Fe 二元合金について純酸素雰囲気中 (650~950°C) での初期酸化段階で酸化の活性化エネルギーが 59.5kcal/mol であつたことを報告しており、類似した結果となつた。このことは Zr が鋼中に微量含まれる炭素ないしは窒素の鋼中での挙動に影響をおよぼしていると思える。

3.4 酸化スケール構造

Zr 含有の有無により耐酸化性が著しく異なることから酸化スケール構造を調べるため、酸化スケールの断面マイクロ観察、酸化スケールの X 線回折および E.P.M.A. による同定を行なつた。

まず 430 Zr 鋼について 1000°C, 250 h 酸化および SUS430 鋼について 950°C, 50 h 酸化後のスケールの断面観察結果を Photo. 1 に示す。430Zr 鋼は 10μ 程度の薄いスケールが密着性よく付着し、内部酸化の発生も認められない。SUS430 鋼は 950°C, 50 h の酸化でもすでに全面が厚い porous なスケールで覆われている。また

内部酸化の発生も認められる。なお SUS430 鋼では 850°C では約 5μ 程度の薄いスケールであるが、内部酸化はすでに発生していることが認められた。

つぎに 430 Zr 鋼および SUS 430 鋼について 850~1000°C までの酸化スケールの X 線回折を行ない、酸化物の同定を行なつた。その結果を Table 2 に示す。スピネル型酸化物および Cr₂O₃ 型酸化物について特に一つの化学物質名で表記しなかつたのは X 線回折の結果からのみではいずれの物質かを決定すべきではないと考えたからである。430Zr 鋼の場合、外層および内層ともに 850~1000°C でスピネル型酸化物および Cr₂O₃ 型酸化物であり、若干外層はスピネル型酸化物が多く、内層は Cr₂O₃ 型酸化物が多いようである。また 1000°C 酸化になると若干スケール中に α-SiO₂ が認められ、特に内層の方が顕著であつた。一方 SUS430 鋼の場合も X 線回折では酸化スケールに本質的に顕著な相違は認め難かつた。そのため、さらに E. P. M. A. により酸化物中の元素分析を行なつた。その結果を Photo. 2 に示す。430Zr

Table 2. X-ray diffraction analysis of oxide scales.

Alloy	430 Zr								SUS 430								
	Si	Mn	Cr	Zr	Si	Mn	Cr	Zr	Si	Mn	Cr	Zr	Si	Mn	Cr	Zr	
Chemical composition (wt%)	0.96	0.57	18.29	0.43	0.47	0.57	16.16	—	0.47	0.57	16.16	—	0.47	0.57	16.16	—	
Temperature (°C)	850	900	950	1000	850	900	950	1000	850	900	950	1000	850	900	950	1000	
Time (h)	250	200	250	200	250	200	50	50	250	200	50	50	250	200	50	50	
Scale layer	Outer	Inner	Outer	Inner	Outer	Inner	Outer	Inner	Outer	Inner	Outer	Inner	Outer	Inner	Outer	Inner	
Spinel type	S S	S S	S	m S	S S	m S	S S	m W	S	S	—	W W	—	W	—	S S	
Cr ₂ O ₃ type	m S	m S	m S	m S	m	S	m S	m W	m	m	m S	S	S	S	S	S	m W
α-SiO ₂	—	—	—	—	—	—	W W	W	—	—	—	—	—	—	—	—	—
α-Fe	S	S	S	S	m W	S S	—	S S	m	m	—	S	—	S	—	—	—

S S > S > m S > m > W > m W > W W

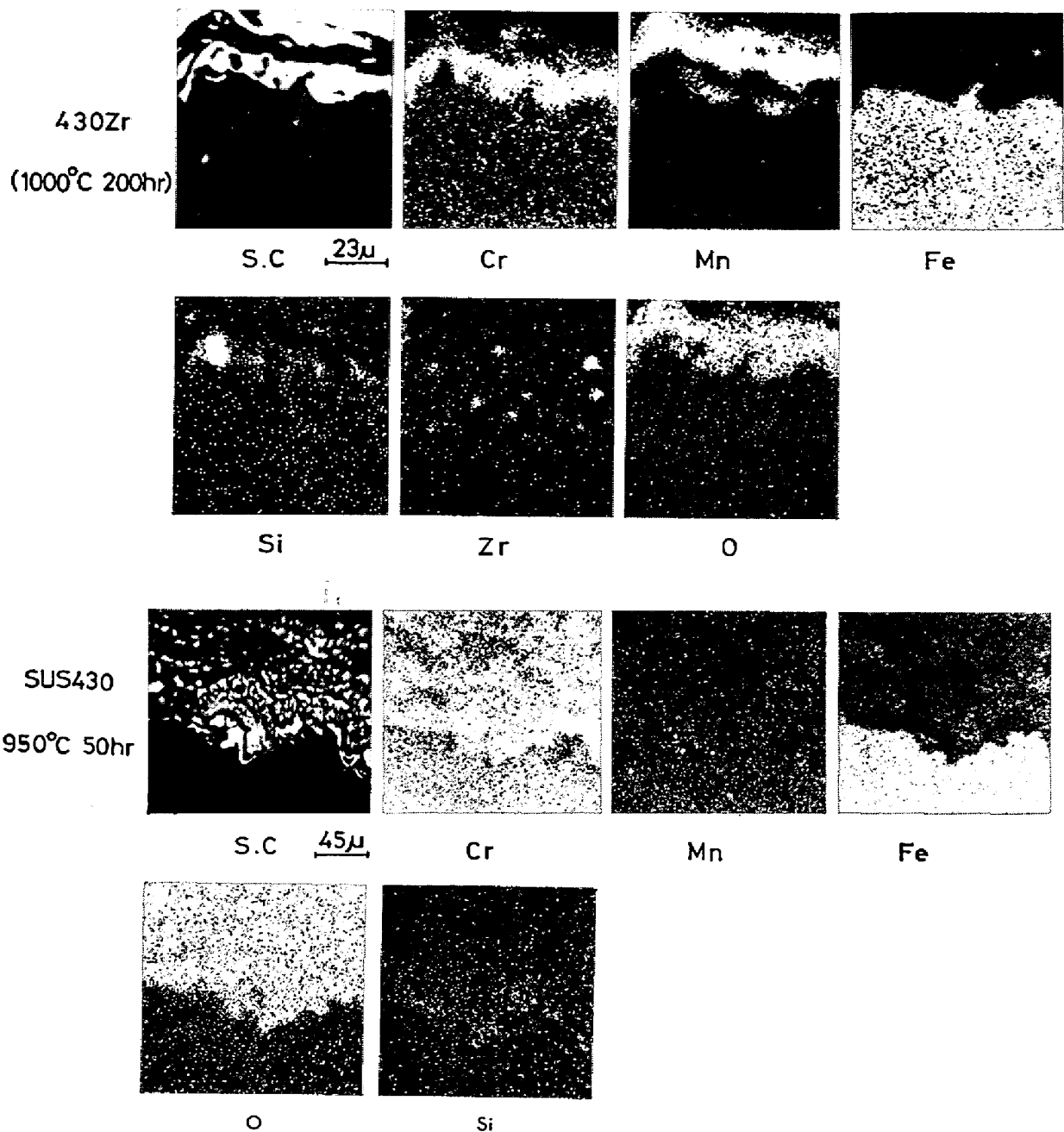


Photo. 2. E.P.M.A. image analysis of oxide scales of 18Cr-0.5Zr and SUS430.

鋼はスケール全面にわたって Mn および Cr が顕著に存在し、特に外層は Mn、内層は Cr 濃度が高い。また内層の地金界面付近に Si が認められ、Fe および Zr はほとんどスケール中に認められなかつた。この結果をX線回折の結果と合わせて考えると、酸化スケールは Mn および Cr からなるスピネル型酸化物および Cr_2O_3 型酸化物が主体であり、特に外層はスピネル型酸化物が若干多く、内層は Cr_2O_3 型酸化物および $\alpha\text{-SiO}_2$ が存在したもので、保護性が高い。一方 SUS430 鋼は Mn、Cr および Si については 430Zr 鋼と分布にそれほど相

違は認められないが、スケール全体に Fe が認められる。恐らく、 Cr_2O_3 型酸化物への Fe の量が多くなり、 p -type から n -type へと変わり、内部酸化を起こしているものと思える。したがって、スケール中の Fe の存在量の相違が耐酸化性の相違に関連するものと思われる。

3.5 加熱後の炭窒化物の変化

SUS430 鋼の場合、900°C で異常酸化するのに対し、430Zr 鋼は 1000°C でもすぐれた耐酸化性を示すのに、スケール中に Zr がX線回折あるいは E. P. M. A. の検出できる範囲に濃縮が認められない。また Fig. 3 のよう

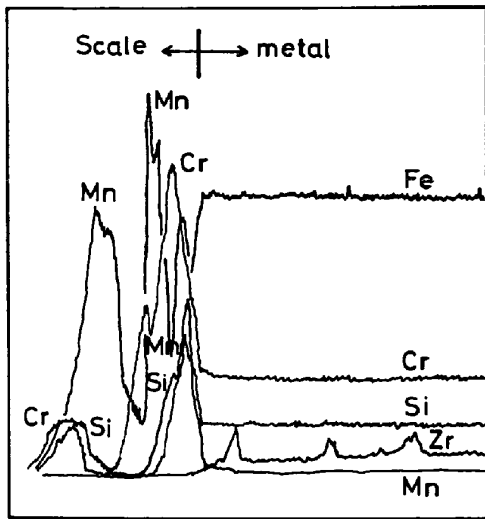


Fig. 6. E. P. M. A. line analysis of scales on 18Cr steel containing Zr heated at 1000°C for 200 h.

にCおよびNの固定が耐酸化性に効果をj示していることが考えられることから、430Zr鋼およびSUS430鋼について各温度で15min加熱した試験片から電解抽出法で採取した残渣を化学分析で定量し、炭窒化物の量を求めた。その結果をFig. 7に示す。Zrの場合、炭窒化物の分離が困難であるので総量として分析した。一方SUS430鋼の場合はX線回折を併用し、 $M_{23}C_6$ としてその量的変化を求めた。430Zr鋼は1000°Cまでは鋼中のCおよびN量の総和から化学量論的に計算した炭窒化物と一致しており、CおよびNの安定化がなされている。SUS430鋼は900°Cより高温側で $M_{23}C_6$ の分解が生じ、1000°Cまでに分解が終了している。これらの変化をFig. 7に硬度変化で示したが、430Zr鋼の硬度の変化はこの温度範囲で認められず、フェライト相であることを示すが、SUS430鋼は950°C以上で硬度が温度とともに増加している。これは $M_{23}C_6$ の分解につれてマルテンサイトの析出による。

3.6 加熱による結晶粒の変化

上述のように炭窒化物の安定な存在を示す実験としてさらに加熱による結晶粒の変化をFig. 8に示した。各温度で15min保持した場合の結晶粒であるが、430Zr鋼は1000°Cまでほとんど結晶粒は変化せず、1050°C以上で多少粒成長が認められた。一方SUS430鋼は900°C以上で粒成長ははじめており1000°Cでは著しく粗大化した。この結果は耐酸化性の変化とも類似していることから粒成長による酸化スケールの破壊も影響するものと考えられる。

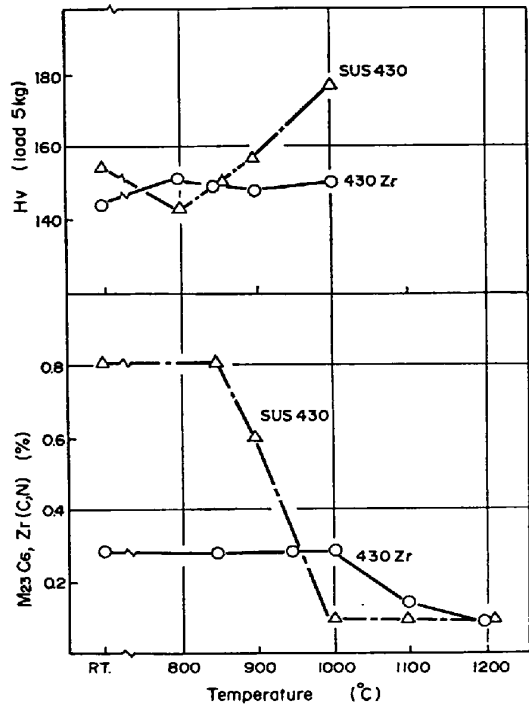


Fig. 7. Changes of the amount of carbides and nitride and hardness of the steels by heating for 15 min.

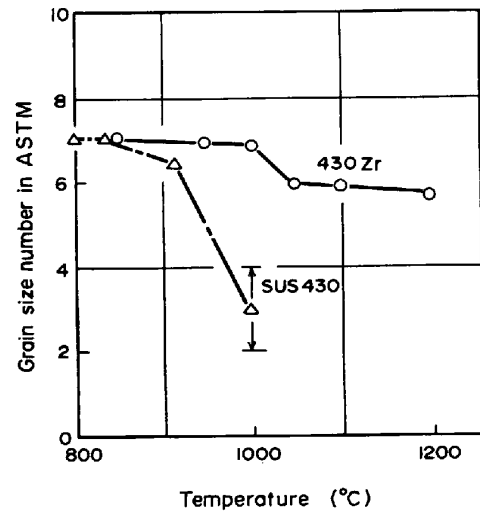


Fig. 8. Grain size changes by heating for 15 min.

4. 結 言

SUS430鋼の耐酸化限界温度は800°C付近なので、この耐酸化性を改善することを目的として、18Cr鋼にZrを含有した場合の850°C~1000°Cまでの耐酸化性を検討した。

この結果、Zrの含有は耐酸化性を著しく向上させ、しかもC量を安定化するのに十分なZr量を含有することで耐酸化性能は十分なものになる。この場合、NがCに

比べて Zr との親和力が強く、先きに Zr を固定することから、N 量も Zr 量の制約に関与し、Zr/(C+N) の化学量論当量の 7.8 以上を含有する必要がある。その場合の酸化スケールは Cr および Mn に富んだスピネル型酸化物および Cr₂O₃ 型酸化物で、Fe はきわめて少なく、Zr もスケール中に検出できなかつた。また一部 α-SiO₂ の生成も認められる。C の同定については 1000°C まで Zr/(C, N) は分解せず存在し、これは結晶粒成長を抑制しており、これらの要因が酸化皮膜の破壊を防ぎ、耐酸化性向上に大きな寄与をしているものと考えられる。

なお、終わりに本研究の遂行にあたりご助力下さいました住友金属工業株式会社中央技術研究所基礎研究室・松野副主任研究員および化学研究室 渋谷副主任研究員に深甚なる謝意を表します。

文 献

- 1) O. KUBASCHEWSKI: Oxidation of Metals and Alloys
- 2) A. V. SEYBOLT: J. Electrochem. Soc., 107(1960), p. 147
- 3) D. COPLAN and M. COHEN: Trans. AIME, 160

- (1952), p. 1057
- 4) H. J. YEARIAN, E. C. RANDELL and T. A. LONGO: Corrosion, 12(1956)10, 515 t
- 5) D. MORTIMER, W. B. A. SHARP and D. R. HOLMES: Proceeding of the 3rd International Congress on Metallic Corrosion, Moscow, 4(1969), p. 382, Ed. Y. A. Kolotyrkin
- 6) I. G. WRIGHT and B. A. WILCOX: Oxidation of Metals, 8(1974) 5, p. 283~301
- 7) E. J. FELTEN: J. Electrochem. Soc., 108(1961), p. 490
- 8) G. C. WOOD and D. P. WHITTLE: Corrosion Sci., 7(1967), p. 763
- 9) G. L. WULF, M. B. MCGIRR and G. R. WALLWORK: ibid, 9(1969), p. 739
- 10) D. MORTIMER and M. L. POST: ibid, 8 (1968), p. 499
- 11) V. R. HOWES and C. N. RICHARDSON: ibid, 9 (1969), p. 389
- 12) 中山忠行, 堀部進: 日本金属学会誌, 37 (1973), p. 1313
- 13) W. E. BOGGS: J. Electrochem. Sci., 118(1971) 6, p. 906
- 14) G. F. COMSTOCK and C. L. CLARK: Metals and Alloys, 8(1937), p. 142
- 15) D. MORTIMER and W. B. A. SHARP: Brit. Corrosion J., 3(1968), p. 61