

## 技術報告

UDC 669.14.018.8 : 669.15'24'26'782-194.56 : 620.193.54

高 Si 含有オーステナイトステンレス鋼の  
高温酸化挙動に関する考察\*

深瀬 幸重\*\*・根本 力男\*\*\*

## High Temperature Oxidation Behavior of Austenitic Stainless Steel with High Silicon

Yukishige FUKASE and Rikio NEMOTO

## Synopsis:

An austenitic stainless steel with high silicon, 13Ni-18Cr-3.5Si alloy has recently been developed and recognized as a new alloy resistant to the high temperature oxidation. This alloy has been adopted for a thermal reactor in the automobile field because it has an excellent resistance to oxidation and both the weldability and formability are superior to those of SUS310S. The oxidation mechanism of 13Ni-18Cr-3.5Si alloy, however, is not so clear as those of 35Ni-20Cr and 80Ni-20Cr alloys with high silicon.

In order to clarify the oxidation mechanism and the effect of strong deoxidation process, a cyclic oxidation test at 1000°C in air was carried out on 13Ni-18Cr-3.5Si alloys made through deoxidation process.

The surface morphology, microstructure, and composition of oxide were examined by means of optical microscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and electron probe microanalysis.

No internal oxide was detected by optical microscopy or electron probe microanalysis of sections, while the adherence of the surface oxide was retained in 13Ni-18Cr-3.5Si alloy. The formation of a very thin amorphous SiO<sub>2</sub> film was detected beneath innermost oxide Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by scanning electron microscopy and electron probe microanalysis of the back of oxide chemically stripped from 13Ni-18Cr-3.5Si alloy. It was assumed that this thin SiO<sub>2</sub> film contributed to the improvement of the resistance to oxidation.

Protective and mechanical properties of the SiO<sub>2</sub> film were markedly affected by the strong deoxidation process. The highly convoluted oxide/alloy interface was observed on 13Ni-18Cr-3.5Si alloy made by strong deoxidation with rare earth metals. The good oxide adherence was attributed to the improvement in the plasticity of thin SiO<sub>2</sub> film formed at oxide/alloy interface by rare earth element as an impurity. An optimum combination of Si addition and strong deoxidation process was concluded to further improve the resistance to oxidation at high temperatures.

## 1. 緒 言

近年開発された高 Si 含有オーステナイトステンレス鋼 13Ni-18Cr-3.5Si 合金は SUS310S に劣らぬ耐酸化性と高温強度を有しているため、新しい耐熱耐酸化鋼として脚光を浴びている。事実 VOD-連続铸造-連続熱延-センジマ-冷帯圧延の量産化に成功を契機として、わが国における自動車排ガス浄化装置用材料として、主要な地位を占める SUS310S との置き換えが進められ、すぐれた実績をあげつつある。高 Si 含有オーステナイトステンレス鋼の酸化機構は SUS310S と大きく異なる。すなわち、後者の場合は高 Cr によつて耐酸化性が維持され

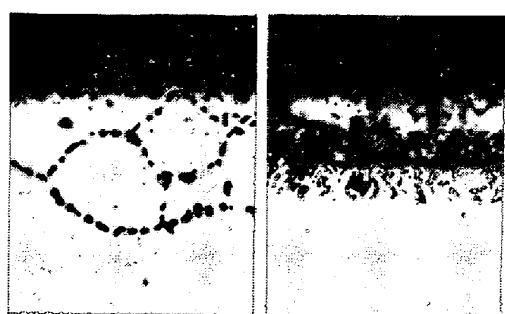
ているが、前者においては高 Si と Cr の組合せにより耐酸化性が確保されている。Fig. 1 に量産市販鋼 13Ni-18Cr-3.5Si, SUS310S, AISI302B および SUS304 の 900~1200°C 大気中における等温酸化試験結果を、また Fig. 2 に 1100°C 大気中でのくり返し酸化試験結果を示す。13Ni-18Cr-3.5Si 合金の耐酸化性は SUS310S と同等またはそれ以上であることが理解される。

Si は Cr や Al とともに耐酸化性を向上させる有効な元素として古くから注目され、機械的性質を損なわない程度に各種耐酸化合金に積極的に利用されている。著者らは Ni 基合金を基盤とし、さらに各種オーステナイト系耐熱耐酸化鋼に Si を積極的に添加し、希土類元素

\* 昭和 51 年 10 月 日本金属学会講演大会にて発表 昭和 51 年 9 月 24 日受付 (Received Sep. 24, 1976)

\*\* 日本冶金工業(株)研究所 工博 (Research Center, Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd., 4-2 Kojima-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

\*\*\* 日本冶金工業(株)研究所 (Research Center, Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd.)



(a) (b) X 400

(a) 35Ni-20Cr-2.5Si with REM

(b) 13Ni-18Cr-3.5Si with REM

Photo. 1. Optical micrograph of section of oxide formed in air at 1200°C for 50 h in isothermal oxidation.

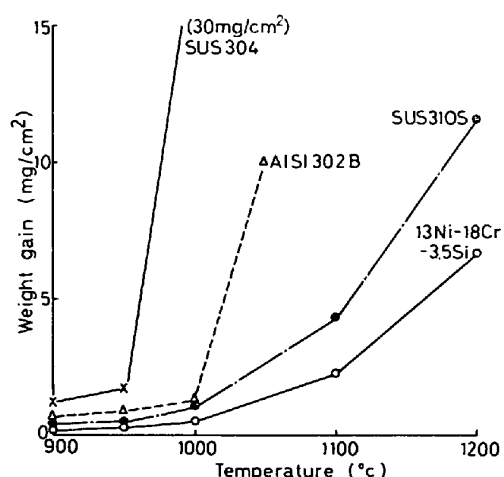


Fig. 1. Isothermal oxidation for 100 h in air.

等との相互作用を利用し耐酸化性の改善をはかり、Si と希土類元素の複合添加による耐酸化性改善機構を追究してきた<sup>1)~3)</sup>。ここ 10 数年間に、Si を積極的に利用し、さらに酸素親和力の大きい強制脱酸素元素を微量添加した場合の Si の挙動に注目した研究が多くなされ、その酸化機構が徐々に明らかにされつつある<sup>4)~13)</sup>。ここに取り上げた 13Ni-18Cr-3.5Si 合金は、Si 含有量が 3.0% 以上と、オーステナイト合金にとっては通常利用される量よりはるかに高い含有量である。この種の合金の耐酸化機構について二、三報告<sup>14)</sup>されているが、不明な点が多く希土類元素などとの相互作用についても、Ni 基合金、または高 Ni 含有合金ほど明らかにされていない。

希土類元素などが微量添加された高 Si 含有 80Ni-20Cr や 35Ni-2.0Cr-2.5Si 合金においては、酸化物/地金界面に一樣なクサビ状の Si 内部酸化物が形成されて、

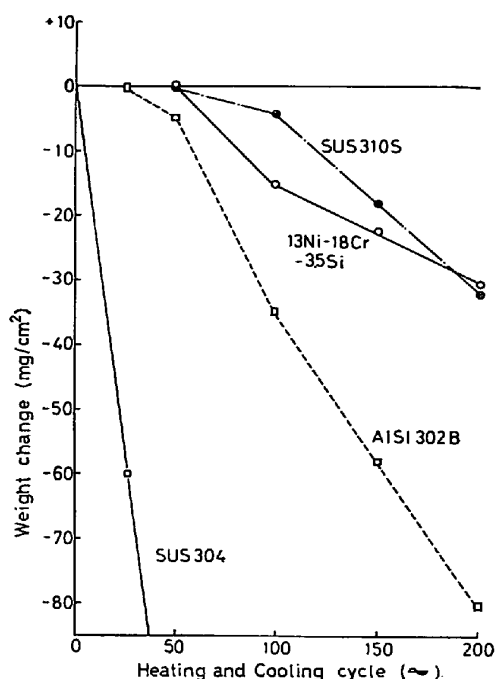


Fig. 2. Cyclic oxidation test at 1100°C in air.

この SiO<sub>2</sub> が Keying 効果として働き、酸化物の固着性を著しく改善し、耐酸化性の向上に寄与している。一方 13Ni-18Cr-3.5Si 合金の場合は、生成酸化物が強く固着し、剝離現象が認められない間は、クサビ状の内部酸化物 SiO<sub>2</sub> はまったく検出されず、酸化物の剝離が生じたときに、はじめて内部酸化物 SiO<sub>2</sub> が粒界粒内を問わず多量生成される。これらの様相を Photo. 1 に示す。いかなる場合においても 13Ni-18Cr-3.5Si 合金においては、Ni 基合金などのように粒界に沿って優先的に SiO<sub>2</sub> が形成される傾向はない。しかし、どのような形状にする、内部酸化物 SiO<sub>2</sub> が大なり小なりの耐酸化性の向上に寄与していることはいうまでもない。

以上のように、13Ni-18Cr-3.5Si 合金の酸化機構は従来の高 Si 含有合金とはやや異なっているものと考えられ、また Si の挙動が従来の合金と同様、希土類元素などによる強制脱酸素法に強く依存している傾向が認められるので、13Ni-18Cr-3.5Si 合金の耐酸化性におよぼす強制脱酸素法との関係を追究するとともに、酸化機構の解明を試みた。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

上述したように Si を積極的に利用し耐酸化性を改善するためには、希土類元素(以後 REM と称する)などのような酸素親和力の大きい元素を何らかの形で添加しなければならない。すなわちすべての高 Si 含有合金の耐

Table 1. Chemical composition of testing alloys.

Alloy	Elements (wt%)								Strong deoxidation process
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	
Alloy A	0.041	3.51	0.60	0.025	0.007	12.43	18.33	1.46	Without any strong deoxidation
Alloy B	0.048	3.76	0.20	0.022	0.004	12.80	18.43	1.00	With strong deoxidation by REM 0.03 wt% REM addition

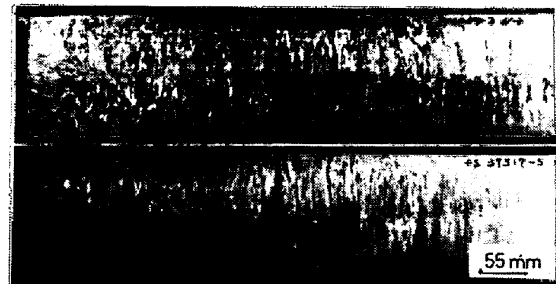
Table 2. Producing process of 13Ni-18Cr-3.5Si as testing materials.

Electric furnace→VOD→Vertical type continuous  
30 145 t × 1030w × 1  
casting→Hot planetary rolling→Cold rolling→Anneal  
5.0 t × 1030w × 1 1.5 t × 1000w × 1  
and pickle→Specimen

酸化性は、不純物（主として酸素親和力の著しく大きい元素）の影響を大きく受けることである。量産市販材 13Ni-18Cr-3.5Si 合金には、鋼塊の清浄性、連続鑄造性、熱間加工性、製品の表面疵および品質特性を考慮して、種々の強制脱酸法が適用されている。しかし実験室と異なり市販材の場合は、単に製品の品質特性ばかりでなくこれを支える安定した製造法の確立が極めて重要な要因であるため、強制脱酸剤の使用量に制限が加えられることは止むを得ない。筆者らは 13Ni-18Cr-3.5Si の耐酸化性におよぼす強制脱酸法の効果を追究するため、現場規模による二つの極端な試料を溶製した。すなわち何らの強制脱酸を施さなかつたもの (Alloy A) と、REM で強制脱酸した試料 (Alloy B) を作製した。いずれも 30 t 電気炉規模で溶製し、VOD精錬、連続鑄造を経てスラブとし、これをプラネタリー熱間圧延により熱帯とし、センチマー 20H 1:2 1.5 mm (板厚) のコイルを作製し供試材とした。供試材の化学組成を Table 1 に、製造工程を Table 2 に示す。参考のため、市販 13Ni-18Cr-3.5Si 合金の連続鑄造スラブの断面マクロ写真を Photo. 2 に示す。比較材として示した SUS304 とほぼ同様な凝固組織を有する市販 13Ni-18Cr-3.5Si 合金は、厳密なフェライト量と冷却速度のコントロールにより極めて健全な安定した連続鑄造スラブが得られている。

## 2.2 実験方法

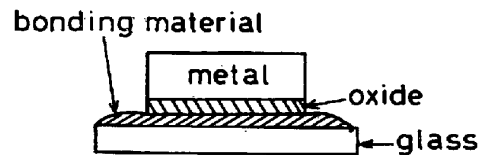
耐酸化性は 1000°C 大気中で、自動くり返し酸化装置 (縦型のエレマ炉に試験片の自動昇降装置を取り付けタイマーにより 30 min 間炉中、10 min 間炉外をくり返す装置) を利用し、30 min 加熱、10 min 冷却を 1 サイクルとするくり返し酸化を行ない、重量変化をもつて評価した。50 d ごとに試料を取り出し、重量変化を測定した場合



(a) 13Ni-18Cr-3.5Si

(b) SUS 304

Photo. 2. Macro structure of continuously casted slab of 13 Ni-18 Cr-3.5 Si alloy and SUS304.

Fig. 3. Stripping method of oxide by Br-CH<sub>3</sub>OH.

と、0~50、0~100 回のように常に新しい試料を用いてくり返し酸化した場合、ほとんど同じ結果が得られたので、このくり返し酸化試験は極めて再現性のよい試験方法であることが確認されている。酸化試験後の試料は、X線回折による酸化物の同定、光学顕微鏡、SEMおよびEPMAによる酸化物生成形態の調査用に供した。特に酸化物/地金界面に注目して調査を行ない、酸化物/地金界面を通常の断面観察に加えて、地金側から酸化物の裏側を平面的に観察することを試み、臭素-メタノール溶液により地金のみを化学的に溶解し、酸化物面を単独に取り出しSEMとEPMAで検鏡した。酸化物の剝離方法を Fig. 3 に示す。すなわち酸化した試料の酸化スケール面をアラルダイト(接着剤)でガラス板に固定し、裏面を研削し僅かに地金を残したまま臭素-メタノール溶液中に浸漬した。約 20 h で地金は完全に溶解し、酸化物/地金界面はほぼ完全な状態に維持されている。ガラス板に密着している酸化物はそのままの状態メタノールで洗浄乾燥後、まず C を蒸着し、その上にさらに Au を蒸着し、SEM および EPMA による観察用試料

Table 3. Results of X-ray diffraction analysis of oxide layers formed in air at 1000°C in cyclic oxidation.

Alloy	50 cycles	100 cycles	150 cycles	200 cycles	300 cycles
Alloy A	Spinel (s) Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (m)	Spinel (s) Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (w)	Spinel (s) Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (w)	Spinel (s) Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (v.w)	Spinel (s) Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (v.w)
Alloy B	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s) Spinel (v.w)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s) Spinel (w)

s : strong, m : medium, w : weak, v.w : very weak

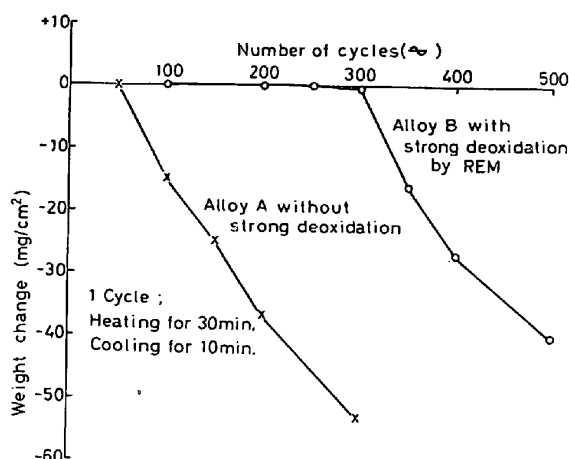


Fig. 4. Effect of strong deoxidation by REM on cyclic oxidation resistance of 13Ni-18Cr-3.5Si at 1000°C in air.

に供した。

なお比較するために、SUS310Sや AISI302Bの酸化試料についても同様の実験を行なった。

### 3. 結 果

#### 3.1 13Ni-18Cr-3.5Si 合金の耐酸化性におよぼす強制脱酸法の影響

なんらの強制脱酸も施さなかつた Alloy Aと、REMで強制脱酸した Alloy Bの1000°C大気中におけるくり返し酸化試験結果を Fig. 4 に示す。強制脱酸法の顕著な差が認められる。なんらの強制脱酸も行なわなかつた合金上に生成される酸化物の固着性は非常に悪く、REMで強制脱酸を実施した合金上に生成される酸化物の固着性は著しく改善されている。Alloy Bでも一度表面酸化物が剝離すると、Alloy Aの酸化に類似した挙動を示すようになる。

#### 3.2 表面生成酸化物の構造

Alloy A および Bを用い、1000°Cでくり返し酸化を行ない、50回ごとに酸化試料を取り出し、表面に生成された酸化物に直接 X線を照射し、回折した結果を Table 3 に示す。Alloy Aには50回のくり返し酸化で

早くも多量のスピネル酸化物が形成されるが、REMで強制脱酸した Alloy Bにおいてはくり返し数150回まではスピネルは全く検出されず、表面酸化物はほぼ純粋な Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>より構成されている。200回のくり返し後はじめて僅かな spinell が生成されるようになり、300回以上になり酸化物が剝離した後は、Alloy Aと同様スピネルが多量生産されるようになる。このように強制脱酸法は初期生成酸化物の構造にも大きく影響していることがわかる。

#### 3.3 酸化物断面の光学顕微鏡による観察結果

1000°Cで50回くり返し酸化後の断面顕微鏡写真を Photo. 3に、250回くり返し酸化後の写真を Photo. 4に示す。50回くり返し後では強制脱酸の有無による差異は酸化物の厚みがやや異なっている以外それ程明瞭ではないが、250回のくり返し酸化後の酸化物断面組織は著しく異なっている。すなわち Alloy Aの場合は外層酸化物はほとんど剝離し、酸化物/地金界面に多量の内部酸化物(おそらく SiO<sub>2</sub>)が認められるが、Alloy Bの酸化物/地金界面には内部酸化物はほとんど認められず、著しく convoluted した界面を呈している。これらの酸化物の断面組織から、REMで強制脱酸した合金上に生成される酸化物の機械的性質は著しく改善され、とくに塑性変形能の大きい酸化物であろうと推察される。無強制脱酸材(Alloy A)上に生成される酸化物は耐クラック性に欠けており、破壊(マクロクラック)が容易に起こりえるものと考えられる。

比較のため、同一条件下で100回くり返し酸化試験した SUS310S(20Ni-25Cr-1Si)および AISI302B(9.5Ni-18Cr-2.5Si)合金の断面顕微鏡写真を Photo. 5に示す。いずれの場合にも粒界などに沿った激しい内部酸化現象が認められる。Alloy A, Bの場合は、内部酸化物が全く観察されないか、あるいは酸化物にクラックが入ったり剝離したときでも粒界などに沿って優先的に内部酸化が進展することはなく、界面全体に形成される。

#### 3.4 酸化物断面の EPMA による観察結果

外層酸化物が剝離することなく強く固着している間、すなわち Alloy Aでは50サイクル、Alloy Bでは300

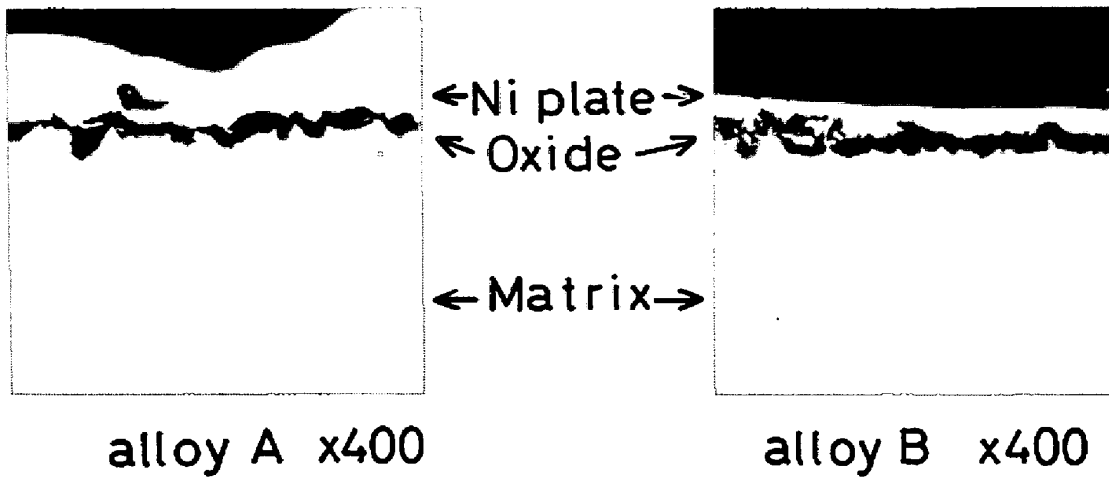


Photo. 3. Optical micrograph of section of oxide formed on 13Ni-18Cr-3.5Si in air at 1000°C for 50 cycles in cyclic oxidation.

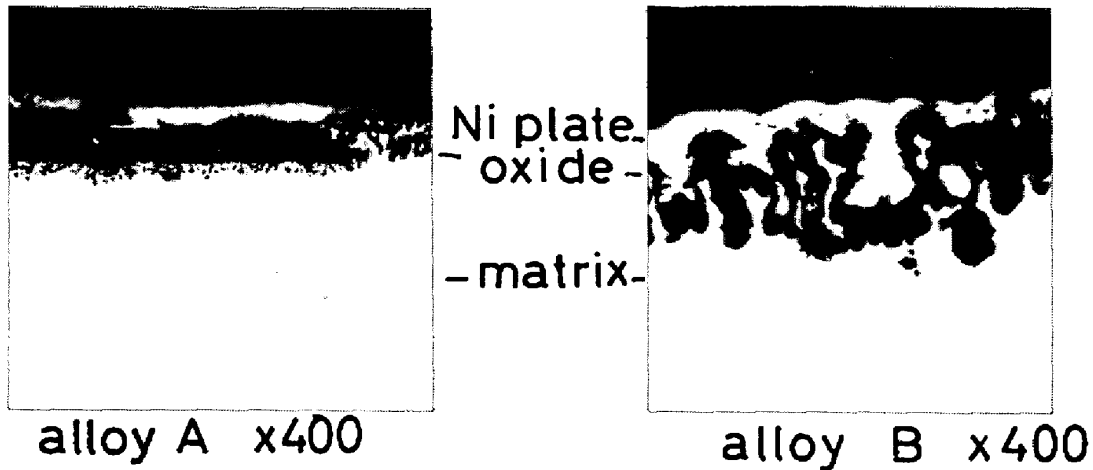


Photo. 4. Optical micrograph of section of oxide formed on 13Ni-18Cr-3.5Si in air at 1000°C for 250 cycles in cyclic oxidation.

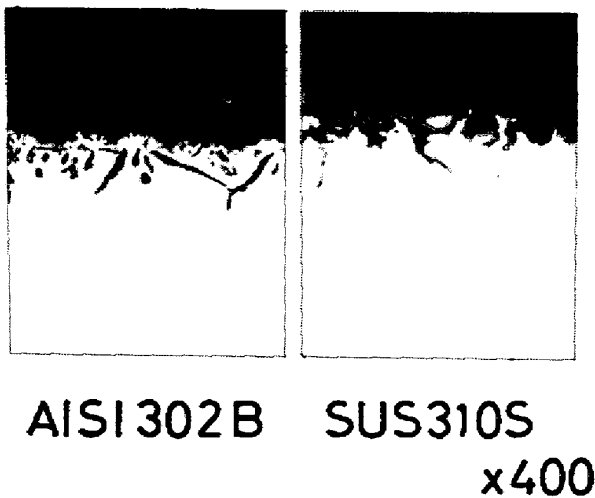
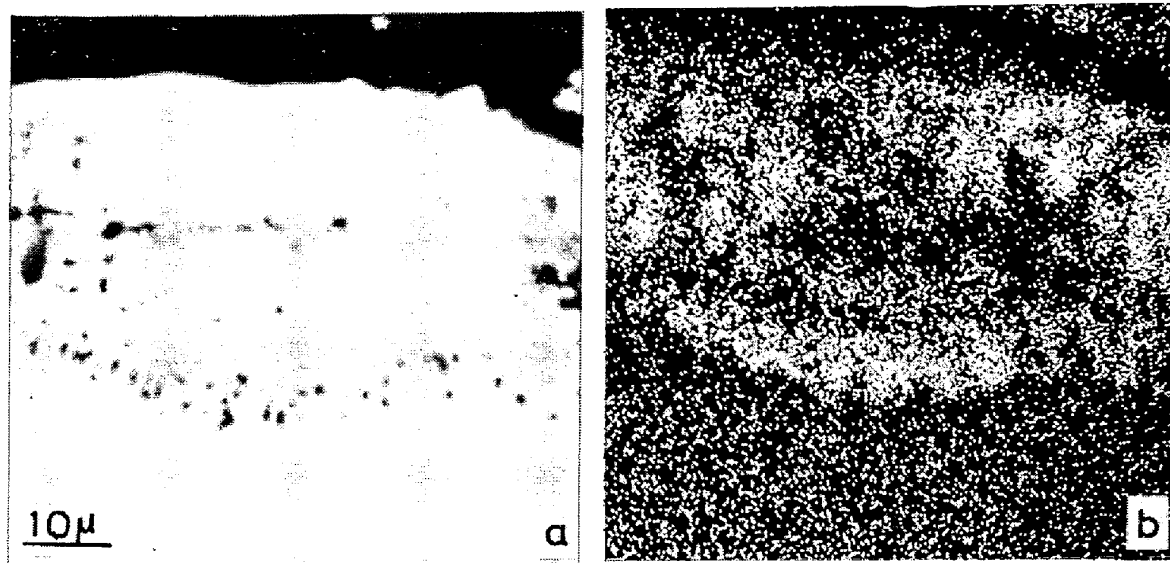


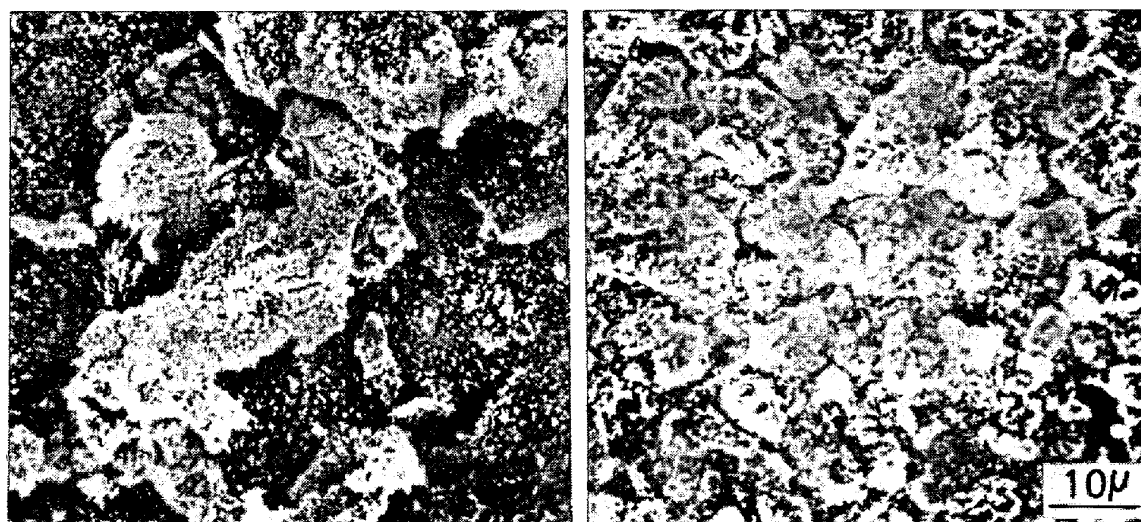
Photo. 5. Optical micrograph of section of oxide formed in air at 1000°C for 100 cycles in cyclic oxidation. (100 cycles)

サイクルまでくり返し酸化試験した試料の断面を（例えば Photo. 3 と同一視野または Photo. 4 の Alloy B と同一視野）EPMA で調査したが、Si の濃縮層は全く検出されなかつた。従来の考え方からすれば<sup>1)~3)</sup>、酸化物/地金界面に Si が非晶質 SiO<sub>2</sub> の形で濃縮していると推定されたが、ビーム径を 0.1 μm まで絞つた EPMA でも検出することはできなかつた。もちろん Photo. 1 や Photo. 4 の Alloy A のように、外層酸化物にクラックが入つたり、剝離した場合には Si の濃縮層は顕著に現われる。一例として、1100°C 大気中で 200 サイクルくり返し酸化で生成された酸化物（大部分は剝離した）Si の特性 X 線像を Photo. 6 に示す。この場合、Si は酸化物/地金界面のみならず、酸化物中にも濃縮していることがわかる。



(a) Composition image (b) Si-K $\alpha$ , X-ray image

Photo. 6. Si-K X-ray image of the oxide formed on 13Ni-18Cr-3.5Si alloys in air at 1100°C for 200 cycles in cyclic oxidation.



(a) alloy A , 50 cycles (b) alloy B , 150 cycles

Photo. 7. SEM micrograph at external surface of oxide formed on 13Ni-18Cr-3.5Si in air at 1000°C in cyclic oxidation.

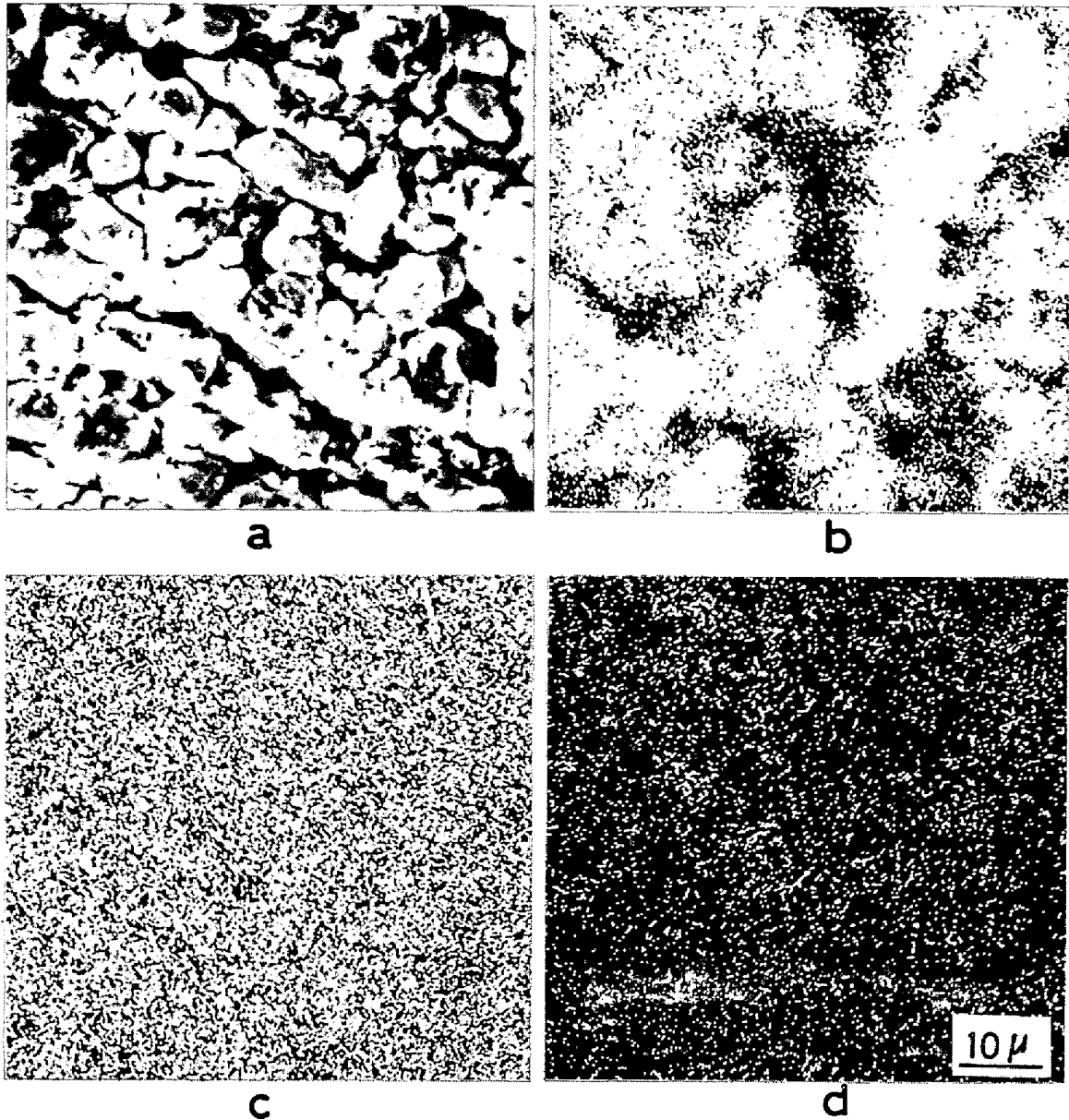
### 3.5 SEM による酸化物表面からの観察結果

Alloy A および B の 1000°C で 50 サイクル酸化試験で形成された酸化物表面の SEM 像を Photo. 7 に示す。いずれの試料においても見かけ上剝離した様相は認められなかったが、この写真のように Alloy A 上に生成された酸化物には数多くのクラックが入っており、最表面層の一部に剝離が生じた形跡が認められる。一方 Alloy B の酸化物はやや丸味を帯び、クラックも検出されず剝離が起こった様相も認められない。すなわち、REM による強制脱酸材に生成される酸化物は非常に緻密である

ことをものがたっている。酸化物自体の構造が異なっているためこのような差異が生じているものと考えられる。すなわちスピネル酸化物と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  酸化物の違いかも知れない。

### 3.6 酸化物裏側、すなわち酸化物/地金界面からの観察結果

Fig. 3 に示した方法で酸化物を剝離し、酸化物の最内面（酸化物/地金界面に相当）を SEM および EPMA で検鏡観察した。50 サイクル酸化試験後の Alloy A および 150 サイクル試験後の Alloy B の観察結果を、そ

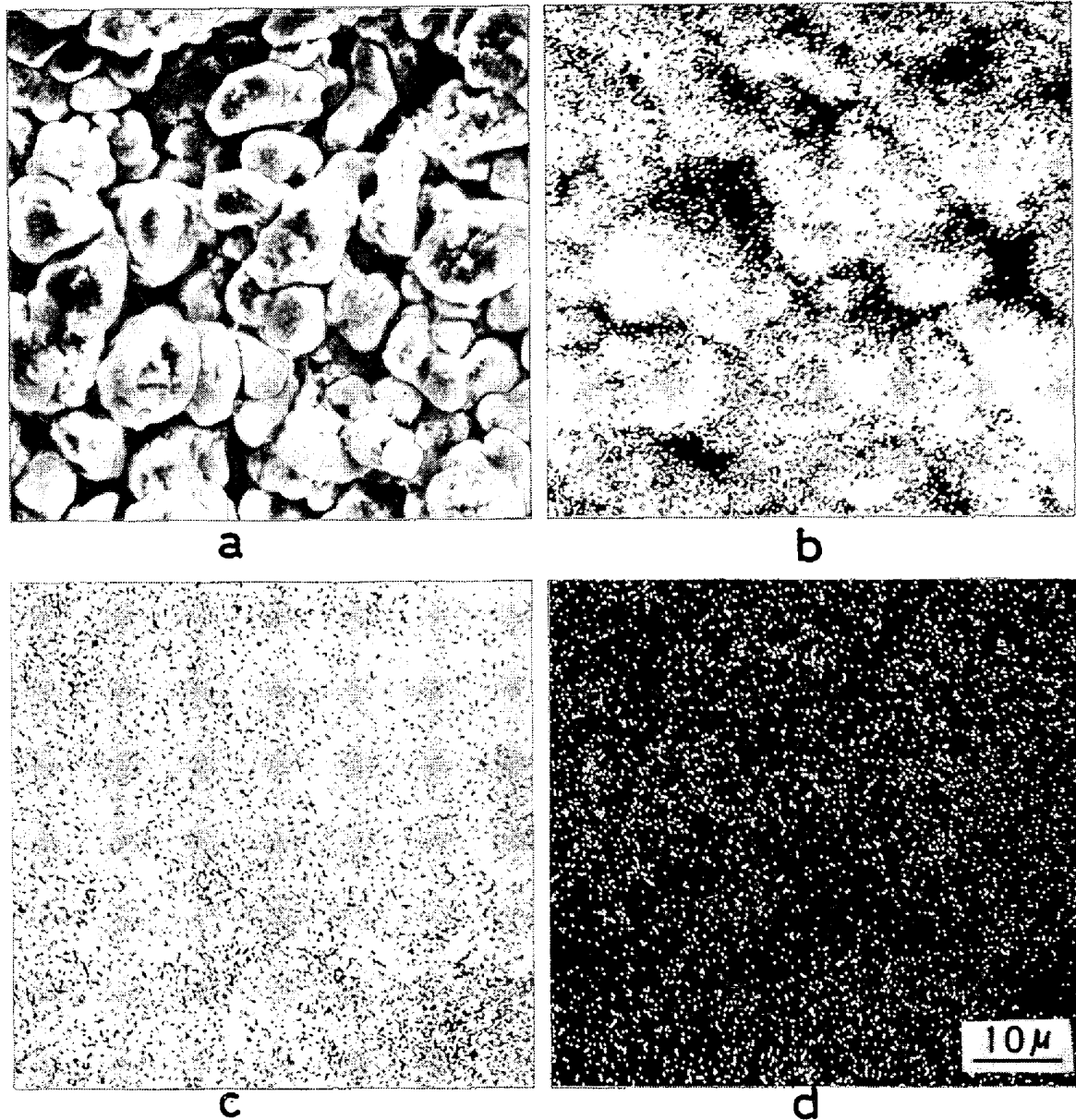


(a) Secondary electron image  
 (b) Si- $K\alpha$ , X-ray image  
 (c) Cr- $K\alpha$ , X-ray image  
 (d) Fe- $K\alpha$ , X-ray image

Photo. 8. SEM micrograph and X-ray image at internal surface of innermost oxide formed on alloy A in air at 1000°C in cyclic oxidation. (50 cycles)

れぞれ Photo. 8 および Photo. 9 に示す。上述した酸化物最表面の SEM 像とは著しく異なっていることが認められる。Alloy A および Alloy B いずれの試料も、大きさが 4~10  $\mu$  程度の押つぶされたゆがんだ球、または円筒状の酸化物の集合体からなっている。個々の酸化物粒子は、Alloy A の場合やや規則的な配列を示すが、Alloy

B の場合は全く規則性が認められない。これは Alloy A と B の酸化物の厚み（酸化時間が異なる）に関係していると思われる。この SEM 像からも、Alloy B は高度に convoluted した界面、すなわち凹凸の激しい界面を有していることがわかる。REM で強制脱酸した Alloy B 上に形成された最内側の酸化物は非常に延性に富んだ様相



(a) Secondary electron image  
 (b) Si-K $\alpha$  X-ray image  
 (c) Cr-K $\alpha$  X-ray image  
 (d) Fe-K $\alpha$  X-ray image

Photo. 9. SEM micrograph and X-ray image at internal surface of the innermost oxide formed alloy B in air at 1000°C in cyclic oxidation. (150 cycles)

を呈し、個々の粒子はかなり伸縮を受け、多くのしわ状をもつ構造になっているものの亀裂が入っている形跡はあまり見られない。

Photo. 8 および Photo. 9 の X 線像から明らかなように、最内側の酸化物はほぼ純粋な Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> よりなり、この Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が薄膜状 SiO<sub>2</sub> で被覆されているものと考えられ

る。Si の line profile の一例を Photo. 10 に示した。これからも酸化物/地金界面には薄膜状の SiO<sub>2</sub> が生成されていることが示唆される。酸化物/地金界面全領域は薄い SiO<sub>2</sub> 膜で被われていると推察されるが、化学的に剝離した酸化物の最内側表面における Si-K $\alpha$  線像および Si の line profile で場所により Si の検出強度に差





Photo. 10. Line-profile of Si-K $\alpha$  at internal surface of the innermost oxide formed on alloy B in air at 1000°C in cyclic oxidation. (150 cycles)

異が生じているのは、個々の酸化物が立体的（球形）形状を呈していること、SiO<sub>2</sub>膜が非常に薄いことや、酸化物の化学的剝離中に局部的にSiO<sub>2</sub>皮膜の一部が破壊または脱落しているためと考えられる。

以上のように Br-メタノール溶液で酸化物を化学的に剝離したとき、酸化物/地金界面を確実に再現しているかどうかは次に述べる比較材として用いた SUS310S や AISI 302B の試験結果から明らかである。1000°C で 100 サイクル酸化試験後同様な方法で酸化物を取り出し SEM ならびに EPMA で観察した結果を Photo. 11 および Photo. 12（断面顕微鏡組織については Photo. 5 参照のこと）に示す。粒界に沿つての内部酸化物が明瞭に検出される。SUS 310S の場合は、断面光学顕微鏡観察からも明らかなように内部酸化は粒界のみに生じており、最内側酸化物の表面は激しいアバタ状を呈している。一方、AISI 302S の場合は SUS 310S と同様粒界に沿つて激しい内部酸化が進行しているが、同時に粒内にも表面が針状になつて発展している様子がこれらの像からはつきり認められる。いずれの場合も内部酸化物はほぼ純粋な SiO<sub>2</sub> よりなつている。内部酸化現象は 13Ni-18Cr-3.5Si 合金と著しく異つていることが理解される。13Ni-18Cr-3.5Si の場合はすでに述べたように最内層酸化物はほぼ純粋な Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> よりなるか、SUS310S および AISI302S の場合は高含有鋼であるため、主として MnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のスピネル酸化物から構成されている。

### 3.7 酸化モデル

以上の実験結果より、次のような事実が明らかになつた。

(1) 非常に早い段階で、酸化物/地金界面に断面から

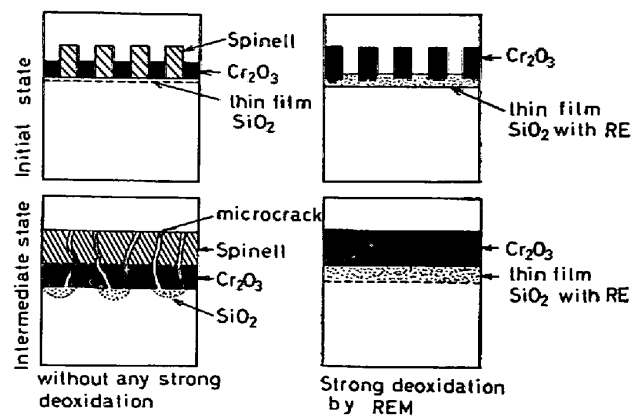


Fig. 5. Initial oxidation model of 13Ni-18Cr-3.5Si alloys at high temperature.

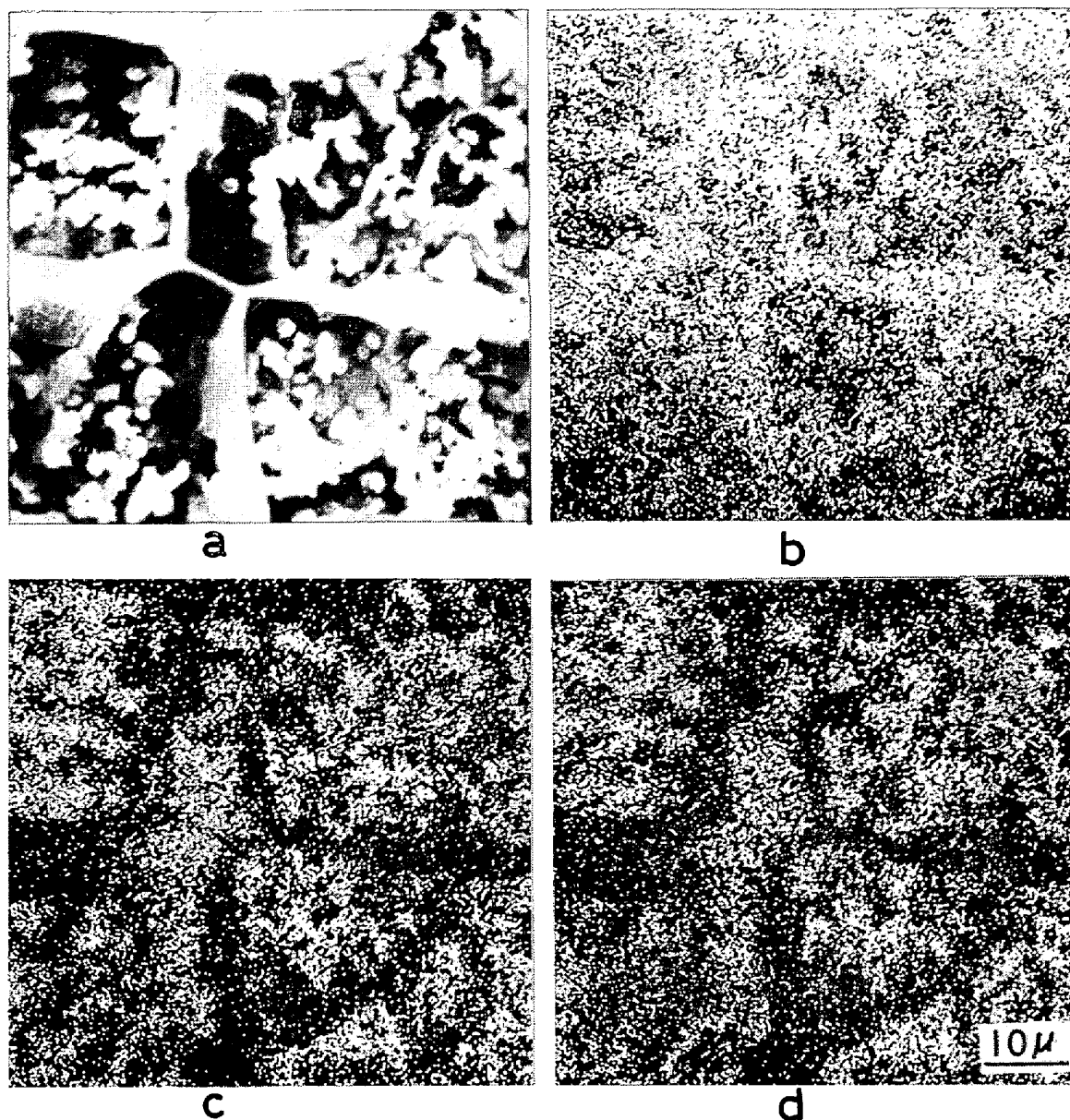
の検鏡では観察されない程薄い非晶質の SiO<sub>2</sub> が形成され、界面全体を一様に被覆する。

(2) 生成酸化物の固着性は強制脱酸法の影響を受け、REM で強制脱酸すると固着性は著しく向上し、耐くり返し酸化性が改善される。初期生成酸化物の組成や構造も影響を受け、REM 使用材に生成される初期酸化物は Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> でありスピネルは形成されない。

(3) 強制脱酸の有無にかかわらず、酸化物が一度剝離すると、光学顕微鏡でも十分検出できる程多量の SiO<sub>2</sub> が形成され、界面全体に進展する。粒界に沿つてとくに優先的に進展する傾向はない。

これらの事実をもとに一つの初期酸化モデルを Fig. 5 に示す。酸化初期に酸化物/地金界面に形成される薄膜状非晶質 SiO<sub>2</sub> の保護性ならびに機械的性質は REM などの強制脱酸法の影響を強く受ける。REM で強制脱酸した場合、推定ではあるが極く微量の REM が共存するため、SiO<sub>2</sub> の機械的性質とくに塑性変形能が改善され、耐クラック性の強いものが生成されるものと考えられる。酸化物/地金界面に生成された非晶質 SiO<sub>2</sub> 皮膜にマイクロクラックなどの欠陥が発生しない限り、表面酸化物は SiO<sub>2</sub> を通しての金属イオンの外方拡散に、SiO<sub>2</sub> は Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> またはスピネル酸化物中の酸素の内方拡散に支配される。SiO<sub>2</sub> にマイクロクラックが発生すると、酸化が促進されると同時に酸化物の剝離が助長されるものと考えられる。この非晶質薄膜状 SiO<sub>2</sub> が最内層 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を包みこむようにして機械的欠陥を補うと同時に、接着剤のような役割を果たし、全酸化物の保護性と固着性の改善に寄与しているものと考えられる。

なお 1200°C 以上の高温または 1100°C 以上の温度で苛酷なくり返し酸化を行なうと、X線回折チャートに結晶質の SiO<sub>2</sub> や silicate と思われる不明ピークが現われてくる。1200°C 以上では Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> に類似した silicate



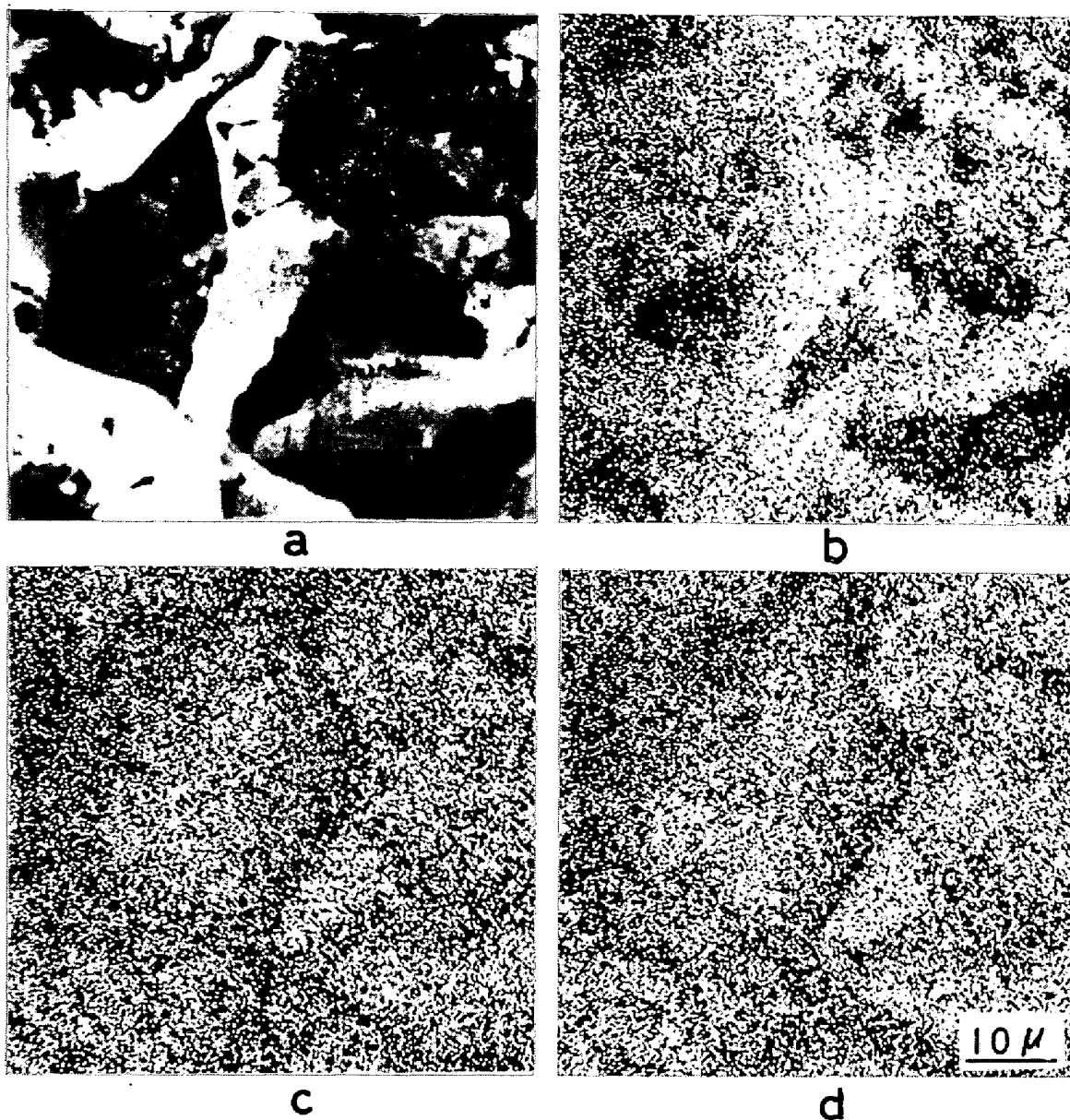
(a) Secondary electron image  
 (b) Si- $K\alpha$ , X-ray image  
 (c) Cr- $K\alpha$ , X-ray image  
 (d) Mn- $K\alpha$ , X-ray image

Photo. 11. SEM micrograph and X-ray image at internal surface of the innermost oxide formed on AISI 302 B in air at 1000°C in cyclic oxidation. (100 cycles)

が形成される可能性もあり、現在 1200°C 以上における酸化機構を追究している段階なので、今回は 1200°C 以上では silicate らしき構造不明の酸化物が形成されることの報告のみに止め、詳細は今後の検討に待ちたい。

#### 4. 結 論

高 Si 含有オーステナイトステンレス鋼 (13Ni-18Cr-3.5Si 合金) の酸化機構は従来の Si 含有オーステナイト系耐熱耐酸化鋼 (例えば 35Ni-20Cr-2.5Si) などとはか



(a) Secondary electron image  
 (b) Si-K $\alpha$ , X-ray image  
 (c) Cr-K $\alpha$ , X-ray image  
 (d) Mn-K $\alpha$ , X-ray image

Photo. 12. SEM micrograph and X-ray image at internal surface of the innermost oxide formed on SUS 310 S in air at 1000°C in cyclic oxidation. (100 cycles)

なり異なつた挙動を示す。すなわち 13Ni-18Cr-3.5Si 合金は、酸化初期段階で外層酸化物  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  またはスピネルが形成されると、ほとんど同時に酸化物/地金界面に非晶質の  $\text{SiO}_2$  が薄膜状に形成され、界面を一様に被覆し、粒界などに沿つて内部酸化現象を阻止する。最内層の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を包みこむように形成される。この薄膜状の

$\text{SiO}_2$  が接着剤のような作用をし、酸化物の保護性と固着性を改善している。この薄膜状  $\text{SiO}_2$  の保護性と機械的性質が極めて重要な役割を演ずる。またこれらの性質、とくに塑性変形能は強制脱酸法の影響、すなわち不純物の影響を強く受ける REM で強制脱酸した材料に生成される  $\text{SiO}_2$  の機械的性質は著しく改善され、外層酸化物

の固着性を向上させている。おそらく REM が微量歩留り、何らかの作用を呈していると考えられる。すなわち酸化物/地金界面に形成された極微量の REM を含む非晶質  $\text{SiO}_2$  が、最内層である  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の機械的欠陥を補って耐クラック性を向上させるため、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の保護性と固着性の改善に大きく寄与しているものと考えられる。しかし REM の濃縮層はどこにも検出されなかった。

ともかく酸化物/地金界面に生成される薄膜状  $\text{SiO}_2$  の特性を改善する方法、例えば最適な強制脱酸方法などを講ずれば、13Ni-18Cr-3.5Si 合金の耐酸化性を更に向上させることができる。

以上の研究を行なうに当たり、試料調製などに御協力をいただいた日本冶金工業(株)川崎製造所・仙石陽治氏に深謝する。

#### 文 献

- 1) 深瀬幸重, 西間勤, 遅沢浩一郎, 根本力男: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 33
- 2) 深瀬幸重, 遅沢浩一郎, 根本力男: 日本金属学会誌, 33(1969), p. 40

- 3) 深瀬幸重, 遅沢浩一郎, 根本力男: 日本金属学会誌, 33(1969), p. 46
- 4) 中山忠行, 渡辺靖: 日本金属学会誌, 31(1967), p. 385
- 5) 天野忠昭, 矢島聖使, 木村孝, 斎藤安俊: 防食技術, 24(1975), p. 19
- 6) M. J. FLEETWOOD and J. E. WHITTLE: Brit. Corros. J., 5(1970), p. 131
- 7) 斎藤安俊, 桐生堅, 木村孝, 天野忠昭, 矢島聖使: 日本金属学会誌, 39(1975), p. 1110
- 8) 中山忠行, 押田良機: 日本金属学会誌, 35(1971), p. 358
- 9) G. C. WOOD, J. A. RICHARDSON, M. G. HOBBY and J. BOUSTEAD: Corros. Sci., 9(1969), p. 659
- 10) T. NAKAYAMA, K. KANEKO, and S. HIGASHI: Corros. Sci., 10(1970), p. 545
- 11) W. BETTERIDGE and H. LEWIS: Brit. Corros. J., 3(1968), p. 197
- 12) G. C. WOOD: Oxidation of Metals, 2 (1970), p. 11
- 13) A. KUMAR and D. L. DOUGLOS: Oxidation of Metals, 10(1976), p. 5
- 14) 例えば, 藤岡外喜夫, 衣笠雅晋, 飯泉省三: 学振 123 委員会, 16(1975) 1, p. 89