

論 文

DUC 669.15'24'26'782-194.56 : 669.861.86 : 669.26 : 669.782 :
620.193.54 : 669.14.018.8

高 Si オーステナイトステンレス鋼の高温耐酸化性におよぼす Cr, Si 量および希土類元素添加の影響*

庄司 雄次**・秋山俊一郎**・私市 優**
永利 匡輔**・星 弘充**

Effects of Cr and Si Contents and Rare Earth Metal Additions on the High Temperature Oxidation Resistance of High Si Austenitic Stainless Steels

Yūji SHŌJI, Shun-ichirō AKIYAMA, Masaru KISAICHI,
Kyōsuke NAGATOSHI, and Hironobu HOSHI

Synopsis:

The oxidation behavior of Fe-18Cr-10Ni and Fe-20Cr-10Ni steels containing 1 to 3%Si and Fe-20Cr-10Ni-2.5Si steels containing rare earth elements up to 0.22% has been investigated under continuous and cyclic oxidation conditions in air in a temperature range from 800 to 1100°C by a thermogravimetric method, metallography, X-ray diffraction, and EPMA.

In both the continuous and cyclic oxidation conditions, the weight gain curves have steps of the protective stage breakthrough stage (spalling stage in the cyclic condition), and healing stage. The increase of silicon and chromium contents improves the oxidation resistance.

The marked improvement of scale adherence is attained by the addition of rare earth elements, which delay the beginning of the spalling in the cyclic oxidation.

With the addition of rare earth elements, the growth of chromium depleted zone is restrained, consequently the formation of the stratified oxide which causes the spalling in cyclic oxidation is depressed.

In addition, the network of SiO₂ grows deeply into the substrate and prevents the propagation of the stratified oxide along chromium depleted zone, therefore the scale adherence is improved remarkably.

1. 結 言

オーステナイトステンレス鋼の Si を高めると高温における耐酸化性が向上することはよく知られたことであり、実用鋼として規格化されている合金もあるように、Si は Cr などとともに優れた性質を發揮する元素である。この Si の効果としては、一般に次の二とおりの理由が考えられている。すなわち、(1) FRANCIS¹⁾, YEARIAN²⁾, RADAVICH³⁾, SCHMAHL⁴⁾が述べているように主たる保護スケールである Cr₂O₃ 被膜の欠陥を減少させ、より純粋で強固な Cr₂O₃ に改善させる二次的作用として Si が働くとする考えかたであり、他の一つは、(2) CAPLAN⁵⁾, 中山⁶⁾が報告しているようにスケール/地金属界面に SiO₂ としてごく薄い濃縮層を生成し、これが保護壁として金属イオンの外方拡散と酸素の内方拡

散を防止する、という考えかたであつて、酸化時間が長くなると SiO₂ が破壊してスケールの固着性を劣化させるともいわれている。いずれにしても Si が耐酸化性の改善に有効であるが、その理由は明確でない。

この高 Si オーステナイトステンレス鋼に微量元素を添加して耐酸化性を一段と高めることが可能であることは十分に予想される。耐酸化性向上に有効な元素として古くから各種耐熱合金に添加されてきたものに、Al, Ti などの安定な酸化物を形成しやすい元素や、アルカリ土類金属元素および希土類元素があげられよう。なかでも希土類元素の微量添加によつて耐酸化性が向上することは数多く報告されており、FLEETWOOD⁷⁾のように Al + Si + Ce の複合添加が繰返し酸化抵抗性に著しく有効であるとする報告もあるが、いずれにしてもスケールの密着性が顕著に改善されることが述べられているもの

* 昭和50年4月, 10月本会講演大会にて発表 昭和51年9月6日受付 (Received Sep. 6, 1976)

** 日本ステンレス(株)直江津製造所 (Naoetsu Works, Nippon Stainless Steel Co., Ltd., 2-12-1 Minato-machi Jyōetu 942)

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

Specimen	C	Si	Mn	Cr	Ni	REM*
S 1 C18	0.063	1.00	1.37	17.73	9.96	—
S 2 C18	0.054	2.32	1.32	17.52	10.39	—
S 3 C18	0.055	3.28	1.34	17.37	10.45	—
S 1 C20	0.057	1.52	1.40	20.13	10.11	—
S 2 C20	0.052	2.28	1.33	19.88	10.64	—
S 3 C20	0.049	2.92	1.31	20.14	10.81	—
S	0.061	2.60	1.16	20.20	10.20	—
R 1	0.068	2.54	1.31	20.30	10.96	0.06
R 2	0.063	2.56	1.31	20.26	10.22	0.22

* Rare earth metals: Added as La and Ce rich mish metal (Total rare earth 96.35%, La 28.90%, Ce 43.36%).

の、その機構については種々の説が提唱されているのが現状で、不明な点が多い。たとえば、希土類元素の原子半径が大きいので地金属の結晶格子を膨張させて合金中の Cr の拡散を促進し、 Cr_2O_3 の生成を活発にする (HORN⁸⁾, WENDEROTT⁹⁾), 希土類元素が R_2O_3 あるいは $RCrO_3$ (R:希土類元素) のごとく希土類酸化物を生成して Cr^{3+} や cation vacancy の拡散の障壁となる (FELTEN¹⁰⁾, FRANCIS ら¹¹⁾), Si と共存する場合、合金中の Si 拡散が促進されて内層に生成した SiO_2 層が金属イオンの外方拡散を抑制する (深瀬¹²⁾, 中山⁶⁾), 内層酸化物が地金属内に複雑にはいりこむことによる keying 効果 (LUSTMANN¹³⁾, KVERNES¹⁴⁾ ら), あるいはスケール/地金属界面の空孔を減ずる vacancy sink 作用 (TIEN ら¹⁵⁾) など、諸説があげられている。

これらのことから、本報告では、実用的な高 Si オーステナイトステンレス鋼の耐酸化性を改善する目的で、Fe-18, 20Cr-10Ni-1~3Si を基本成分として Cr, Si 量の若干の変動による耐酸化性に与える影響を調べ、さらに希土類元素の添加による酸化挙動の変化を追跡して耐酸化性改善機構の推定を試みた。

2. 供試材と実験方法

2.1 供試材

供試材は Table 1 に示すように、いずれも C, Mn, Ni をそれぞれ 0.06%, 1.3%, 10% 含有し、Cr 量を 18, 20%, Si 量を 1, 2, 3% と変えた 6 鋼種と、Fe-20Cr-10Ni-2.5Si 鋼に希土類元素 (以下 REM と称する) を 0, 0.06, 0.22% 添加したもの 3 鋼種、計 9 種の合金を用いた。

各供試材の溶解には高周波大気溶解炉を用い、おのおの 10 kg 鋼塊を溶製した。REM 添加は、あらかじめ Al 脱酸処理を施したのち La, Ce 強化ミッシュメタル (全希土類元素 96.35%, La 28.90%, Ce 43.36%, Nd 14.45%, Pr 3.85%, Fe 2.72%, その他 0.93%) を用

いて行つた。溶解後、熱間鍛造、冷間圧延によつて 1.5 mm 厚さの板を作製し、1100°C 焼なましによつて結晶粒を 6~7 (JIS による粒度番号) とした。

酸化試験に用いた試料は、1.5×30×40 mm に機械切削し、さらにつり下げ用として 3 mm φ 穴を試料上部にあけ、表面および側面を #1000 エメリー研磨仕上げにしたあと、トリクレンおよびエチルアルコールで十分に脱脂洗浄した。

2.2 実験方法

酸化試験はすべて静止大気中で行い、連続酸化試験として読取限度 0.1 mg の熱天秤を併用した 800~1100°C で 500 h までの試験を、また、繰返し酸化試験として 900~1100°C で 30 min 加熱・10 min 冷却を 1 サイクルとする 600 サイクルまでの試験をそれぞれ行い、重量変化を測定した。なお、繰返し酸化試験における重量測定には自然剝離したスケールは含めなかつた。使用した装置はいずれもニクロム線加熱型管状電気炉で、1 炉につき同時に 10 試料の試験が可能である。熱天秤を使用した連続酸化試験では電気炉が所定温度に到達後試料を挿入し、中心部に達したときをもつて測定開始とした。

試験後の試料は、付着スケール、剝離スケールとも X 線回折による同定を行つたが、一部については 3% 塩酸 + 10% クエン酸 + 残部エチルアルコール溶液を使用し、電解法で地金属部分を溶かし去つて得られた全スケールを用い、化学分析も併用した。また、スケールをできるだけ付着したままの状態で真空中における銅蒸着、銅メッキを施してスケールを固定し、導電性樹脂に埋込んだのち、ダイヤモンドペーストにより酸化物層の断面を研磨して、検鏡および EPMA による調査に供した。

3. 実験結果

3.1 耐酸化性におよぼす Si, Cr 量の影響

3.1.1 連続酸化試験

まず、Si, Cr 量を変化させた場合のおおまかな酸化傾向を知るため、Si および Cr 量を変えた合金を用いて、800~1000°C で 200 h 連続酸化試験を行つた。試験後の重量変化を測定し、結果を試験温度、Si 量で整理しておのおの Fig. 1, Fig. 2 に示した。Si, Cr 量の増加に伴つて酸化増量は減少し、特にこの温度域では、Cr 量が 18% の C18 系合金で Si の増加による酸化増量の低減効果が顕著である。

さらに、代表的な S1C18, S1C20, S3C18 および S3C20 合金については、1100°C における連続酸化挙動を熱天秤によつて 500 h まで詳細に追つてみると Fig. 3 に示すようになる。この結果から、増量曲線を 3 期に分類

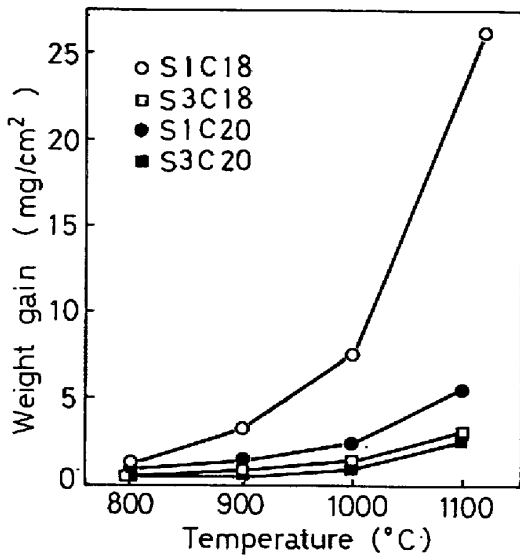


Fig. 1. Weight gain at various temperatures for the 200h oxidation in air.

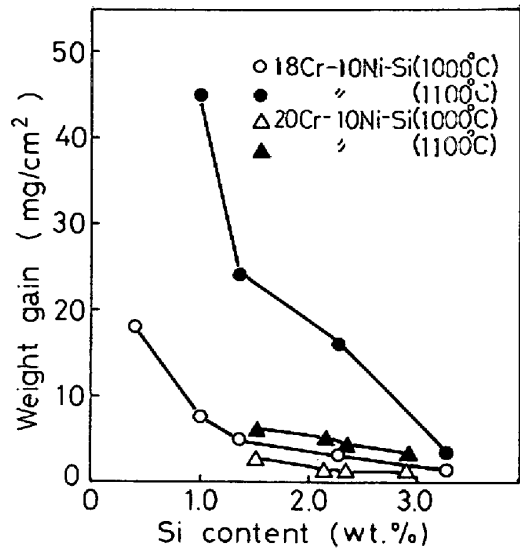


Fig. 2. Relations between weight gain and Si contents for the 200 h oxidation in air at 1000°C and 1100°C.

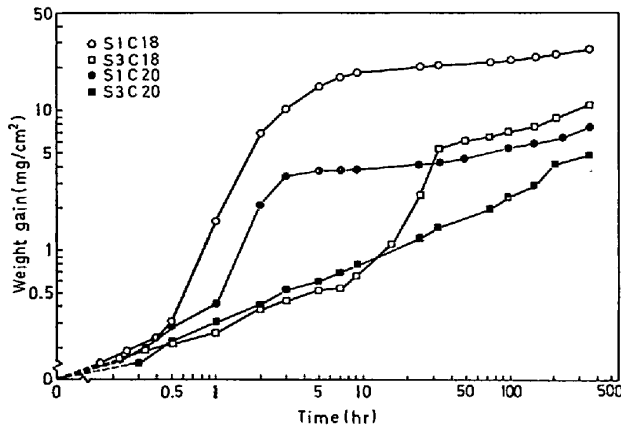


Fig. 3. Weight gain-time curves for the continuous oxidation in air at 1100°C.

できる。すなわち、初めの保護的な低増加期、つぎに酸化増量が急激に上昇する立上り期を経て、再び安定な増加期へと推移する。立上り期の開始時間は、Si, Cr 量が増加するほど長時間側へ遅れる傾向にあり、特に Si 量が大きく影響する。また、立上り期以後の増量も Si, Cr 量が高まるほど低レベルとなり、両成分とも高い S3C20 合金の場合、もはやこれらの推移は不明瞭となっている。

Fig. 3 における各段階に生成したスケールを X線回折によつて同定すると Table 2 のようになる。なお、スケールは空冷時に一部剝離したが、それらは完全に捕集し、Table 2 には総合的結果として示してある。各合金

Table 2. X-ray diffraction analysis of scales formed in the each stage of the continuous oxidation in air at 1100°C.

Specimen	Protective stage	Breakthrough stage	Healing stage
S 1 C18	0.5 h Cr ₂ O ₃ type (S) Spinel type* (S) Fe ₂ O ₃ type (S)	5 h Cr ₂ O ₃ type (W) Spinel type (S) Fe ₂ O ₃ type (S)	50 h, 200 h Cr ₂ O ₃ type (W) Spinel type (S) Fe ₂ O ₃ type (S)
S 3 C18	5 h Cr ₂ O ₃ type (S) Spinel type* (S) Fe ₂ O ₃ type (VW)	—	50 h, 200 h Cr ₂ O ₃ type (S) Spinel type (S) Fe ₂ O ₃ type (S)
S 1 C20	1 h Cr ₂ O ₃ type (S) Spinel type* (S) Fe ₂ O ₃ type (W)	—	5 h, 50 h, 200 h Cr ₂ O ₃ type (W) Spinel type (S) Fe ₂ O ₃ type (S)
S 3 C20	5 h Cr ₂ O ₃ type (S) Spinel type* (S) Fe ₂ O ₃ type (VW)	50 h, 200 h Cr ₂ O ₃ type (S) Spinel type* (S) Fe ₂ O ₃ type (W)	

Spinel type* : MnCr₂O₄ type, Spinel type : Fe₃O₄ type, S : strong, W : weak, VW : very weak.

に生成する酸化物は Fe_2O_3 型, スピネル型および Cr_2O_3 型の 3 種類に大別できるが, 酸化時間によつて Fe_2O_3 と Cr_2O_3 の中間的な構造を示す回折線となつたり, スピネル型酸化物は酸化時間が長くなるにつれてその回折線の

位置が MnCr_2O_4 型から Fe_3O_4 型へ移行して Fe などの含有が増す傾向を示したりする. Table 2 でわかるように, 酸化初期の低増加期では Cr_2O_3 型と MnCr_2O_4 型酸化物が主体であるのに対し, 立上り期以後では Cr_2O_3

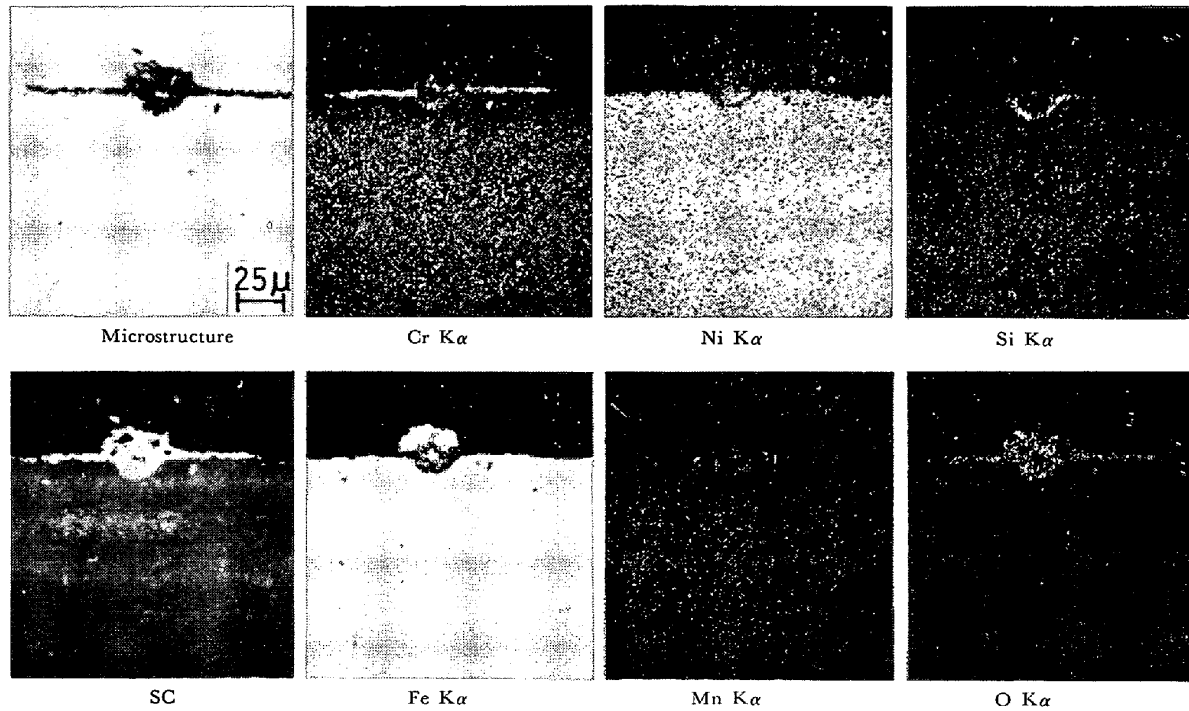


Photo. 1. Microstructure and X-ray images of section of the scale formed on SIC18 Alloy oxidized in air at 1100°C for 5 h (breakthrough stage).

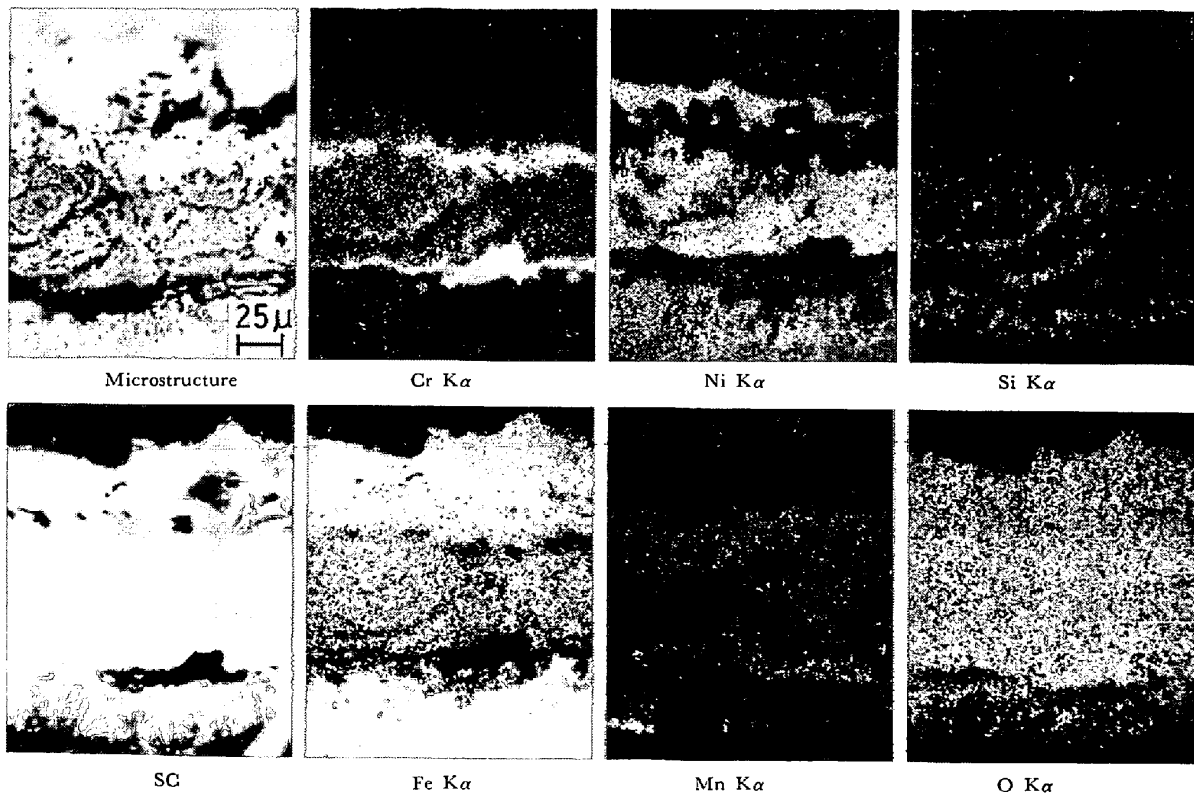


Photo. 2. Microstructure and X-ray images of section of the scale formed on S3C18 Alloy oxidized in air at 1100°C for 200 h (healing stage).

型酸化物の相対量が減少して Fe_2O_3 型酸化物が増加し、スピネル型も Fe_3O_4 型酸化物に変化する。

立上り期は、いわゆる break away 現象の発生する時期であつて、Photo. 1 に SIC18 合金の例を断面の光学顕微鏡写真および EPMA による面分析の結果で示したように、 Cr_2O_3 型と MnCr_2O_4 型酸化物からなる低増加期酸化物層の下地にはすでに Cr 欠乏層が発達しており、

Fe-Cr 合金ではしばしば観察¹⁶⁾¹⁷⁾される nodule が点在している。この nodule 部分は外側から順に Fe_2O_3 型酸化物、 Cr_2O_3 保護被膜の残がい、 Fe_3O_4 型酸化物 (Fe, Cr, Ni, Mn, Si を含む)、 Cr_2O_3 healing 層および Si O_2 と判断される Si の内部酸化物層からなっている。

安定増加期は、この nodule が多発し、個々が成長合体して厚い酸化物となる時期で、Photo. 2 に示した S3

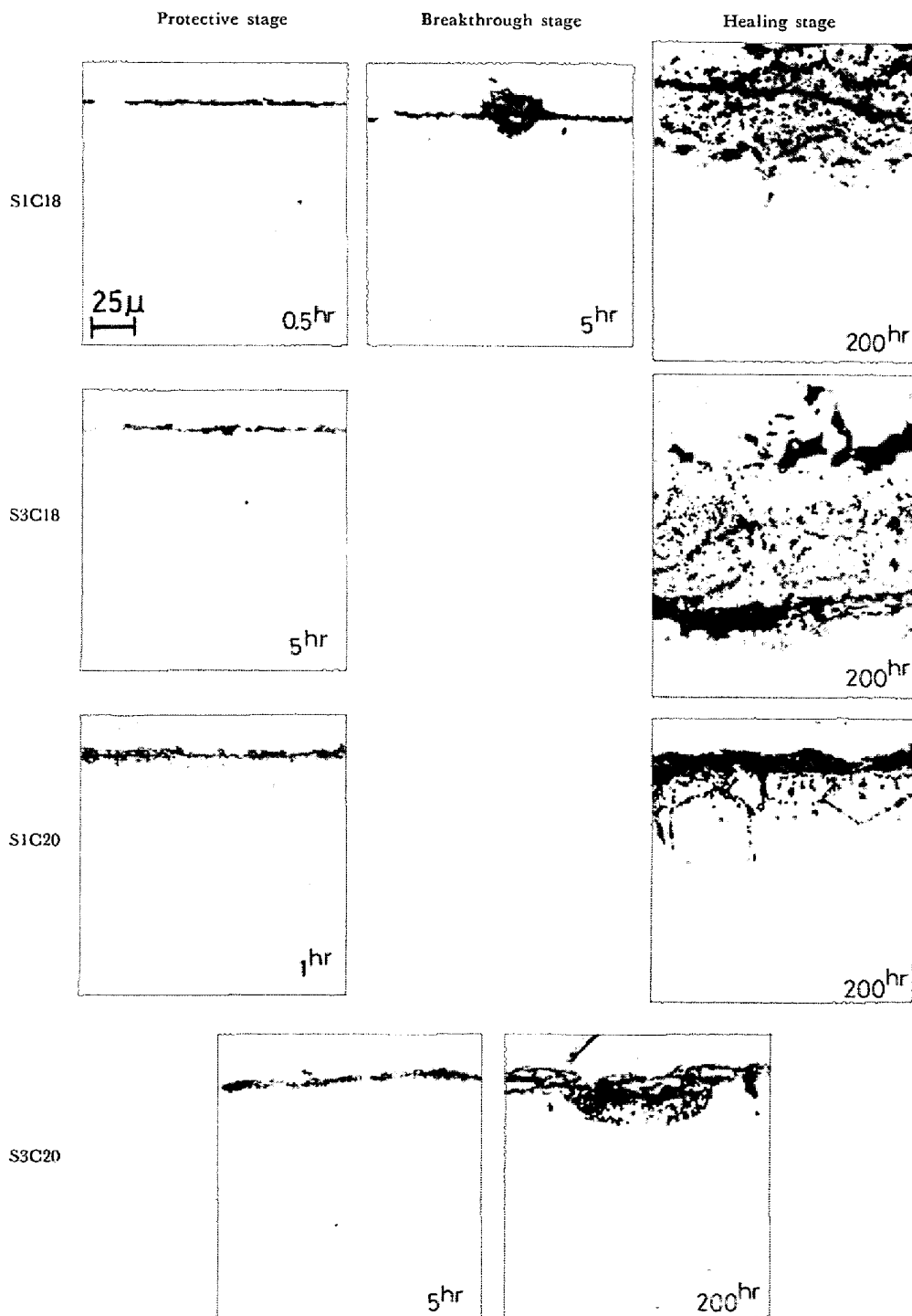


Photo. 3. Microstructure of section of the scale in the each stage of the continuous oxidation in air at 1100°C.

Cl8 合金の例で知られるようにスケールは多層状に成長しており、下層には明らかに Cr_2O_3 からなる healing 層が認められる。

各期のスケール構造は、本質的には Cr および Si 量とほとんど無関係であるが、ただ、Si 量は立上り期以後における Si の内部酸化物の形状に差をもたらすようで、Photo. 3 に示すように、酸化初期ではいずれも内部酸化物はほとんど認められないが、厚いスケールが形成される立上り期以後のスケール直下には Si の内部酸化物が認められ、低 Si 合金では粒界酸化物として間隔を保ちながら木の根状にやや深く侵入しているのに対し、高 Si 合金では虫食状の微細な集合酸化物としてスケール直下に密集している。

3.1.2 繰返し酸化試験

高 Si 合金はスケールの剝離抵抗性が劣るといわれるため、 1100°C における加熱・冷却の繰返しというきびしい酸化条件による Si, Cr の効果を確かめた。

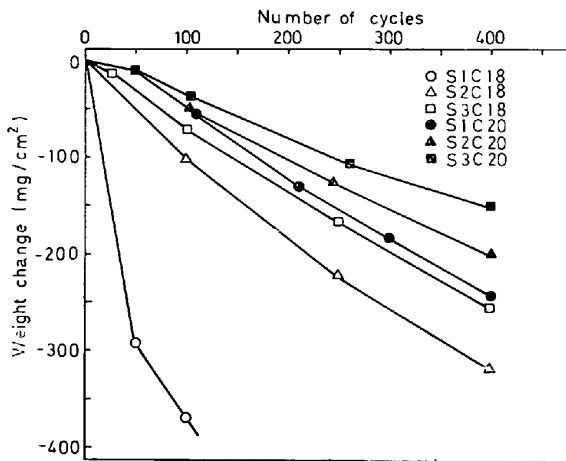


Fig. 4. Weight change in the cyclic oxidation in air at 1100°C (one cycle: heated 30 min in furnace and cooled 10 min in air).

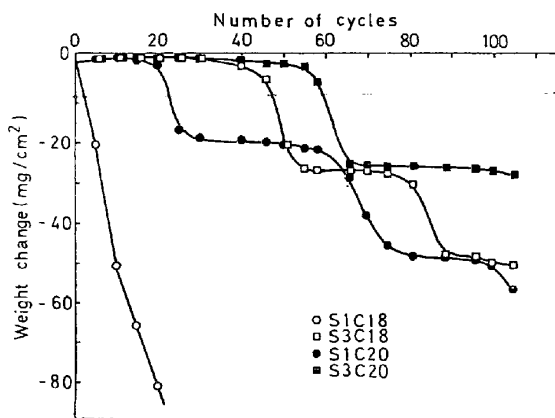


Fig. 5. Weight change in the cyclic oxidation in air at 1100°C .

Fig. 4 に 1100°C で 400 サイクルまでの繰返し酸化試験結果を示す。繰返し酸化試験においては、連続酸化試験のような重量増加はあまり見られず、あるサイクルをこえるとスケールの剝離によって重量は減少しはじめる。Si, Cr 量が増加するにつれて重量減少が抑制される傾向は連続酸化試験の重量増加の抑制傾向と同様であるが、繰返し酸化の場合重量変化量が著しく大きいのが特徴である。

繰返し酸化の挙動を明確に知るため、S1C18, S1C20, S3C18 および S3C20 合金について重量変化をさらに詳細に示したのが Fig. 5 であるが、S1C18 合金を除き、いずれの合金の重量変化も、初めの安定期、spalling によって急激な重量減少をみせる剝離期、再び安定する healing 期というように、階段状変化によって進行していることがわかる。Si および Cr 量が増加すると剝離期の開始を遅らせ、安定期を延長させる。両元素とも低い S1C18 合金にとってこの試験条件はきびしすぎ、安定期を経ずほとんど直線的に下降する。

S1C20 合金について、各段階における酸化物を X 線回折によって同定した結果を Table 3 に示した。また、この合金については 22 サイクル目でちょうど安定期から 1 回目の剝離期へ移行する過渡期にあるが、同一試料中に各段階が同時に存在するようすを E PMA による面分析で確認したのが Photo. 4 である。

Table 3 と Photo. 4 から各期のスケール構造の変遷をみるとつぎのようになる。安定期は Cr_2O_3 型と

Table 3. X-ray diffraction analysis of scales formed in the each stage of the cyclic oxidation of S1C20 Alloy in air at 1100°C .

Stage	Number of cycles	Specimen	Results of X-ray diffraction
Protective stage	11	Adherent scale	Cr_2O_3 type (S) Spinel type* (S) Fe_2O_3 type (VW)
Spalling stage (1st)	23~25	Spalled scale	Cr_2O_3 type (W) Spinel type (S) Fe_2O_3 type (S)
Healing stage (early)	30	Adherent scale	Cr_2O_3 type (S) Spinel type* (S) Fe_2O_3 type (W)
Healing stage (final)	51	Adherent scale	Cr_2O_3 type (S) Spinel type (S) Fe_2O_3 type (S)
Spalling stage (2nd)	62	Spalled scale	Cr_2O_3 type (VW) Spinel type (S) Fe_2O_3 type (S)

Spinel type*: MnCr_2O_4 type, Spinel type: Fe_3O_4 type
S: strong, W: weak, VW: very weak

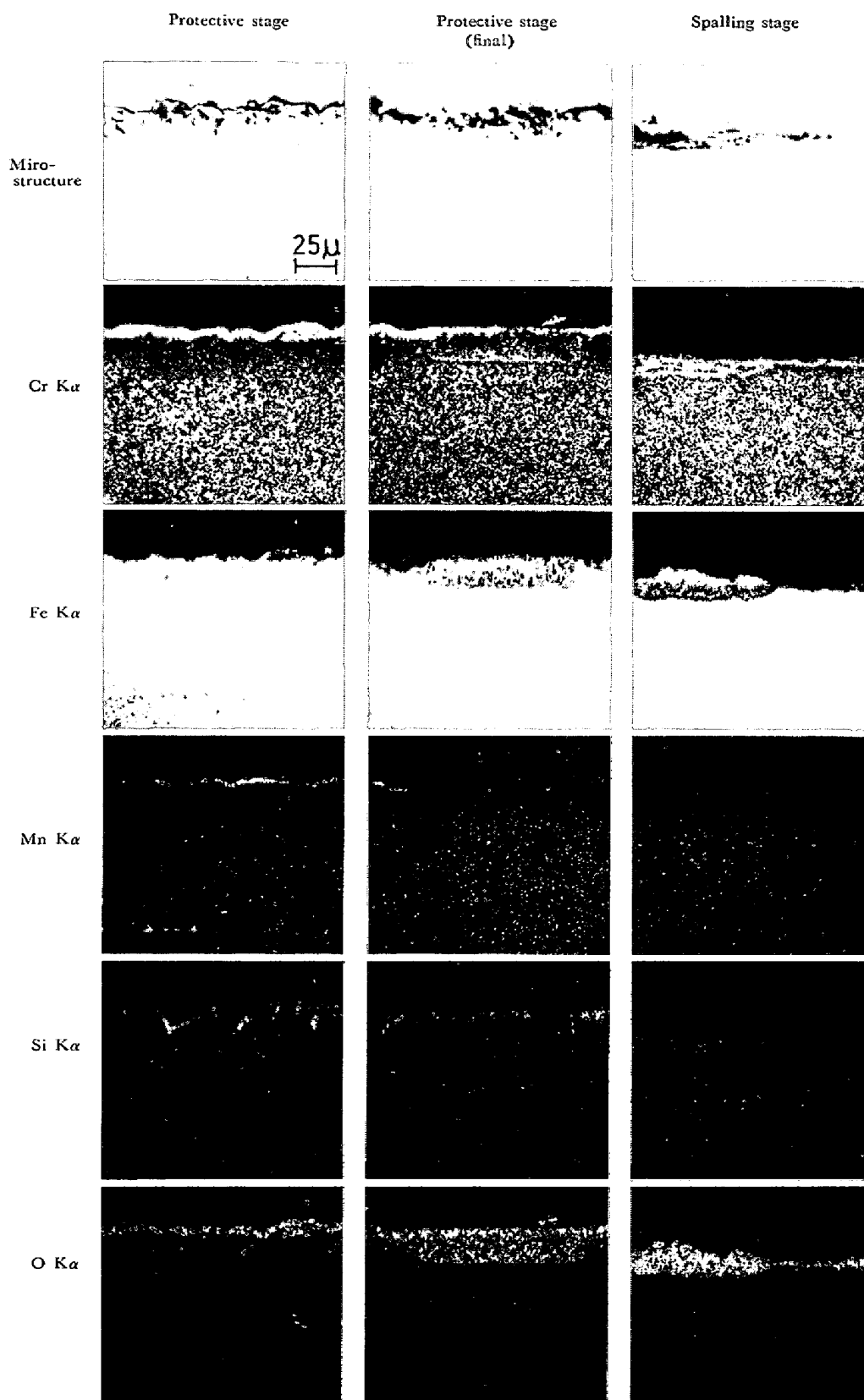


Photo. 4. Microstructure and X-ray images of section of the scale formed in 22 cycles of the cyclic oxidation of S1C20 Alloy in air at 1100°C.

MnCr₂O₄ 型酸化物からなる単層スケールで、その下にはしだいに Si 内部酸化物が発達し、同時にその部分の地金属は Cr と Mn の欠乏層となる。安定期末期になると Cr, Mn 欠乏層内に、Fe 系酸化物と Fe, Ni, Cr, Mn, Si を含むスピネルからなる厚いスケールを形成する。やがてこれらが発達して剝離が起こり始め、厚い層状スケールはほとんど剝離し去るが、その下から新しく Cr₂O₃ healing 層が露出して healing 期にはいる。しかし、この healing 層の下にはすでに Cr 欠乏層が発達し始めており、つぎの段階の兆候が現れている。

この現象の繰返しによつて推移するスケールの構成は、重量減少の階段状変化を示す合金の場合、Cr, Si の多少にかかわらずほぼ一致していたが、Si 量によつて、Si の内部酸化物形状に、連続酸化の場合と同様の差違が認められた。

3.2 高 Si 合金の耐酸化性におよぼす REM 添加の影響

3.2.1 連続酸化試験

S, R1, R2 合金を用いて 900, 1000, 1100°C で連続酸化試験を行い、熱天秤によつて重量変化を測定した。Fig. 6 は 1100°C における例であるが、REM 無添加の S 合金が急激な重量増加を含む階段状変化を示すのに対し、REM 添加合金では初期酸化時の重量増加が大きく、その後はほぼ直線的に推移する。REM 添加量の少ない R1 合金は 200 h 経過後に急激に重量増加が生じているが、添加量の多い R2 合金にはそのような変化は認められず、長時間側まで直線的である。また、S 合金の階段状変化のなかで、安定部分の増加速度は異常に小さく、放物線則から大きくはずれる。Fig. 6 は両対数目盛で表現しており、重量増加曲線が放物線則を示す $W^2 = K_p \cdot t$ (W 重量増加, t 時間, K_p 速度常数) に平行であれば

放物線則に従うことを示す。

しかし、短時間側は各温度とも Fig. 7 に示すように放物線則にほぼ従い、その場合の速度常数 (K_p) と絶対温度 (T) の関係は Fig. 8 のように、ARRHENIUS の式に従つて変化している。同図上にはこれらの直線から得られた活性化エネルギーを示したが、REM 添加によつて活性化エネルギーはやや低くなつている。

酸化時間の経過に伴うスケールの組成変化を調べるため、1100°C 酸化で生成したスケールの X 線回折による同定を行った。結果を Table 4 に示す。さらに、各時間における断面マイクロ組織を Photo. 5 に示し、S と R2 合金については、400 h 酸化後の試料断面の EPMA

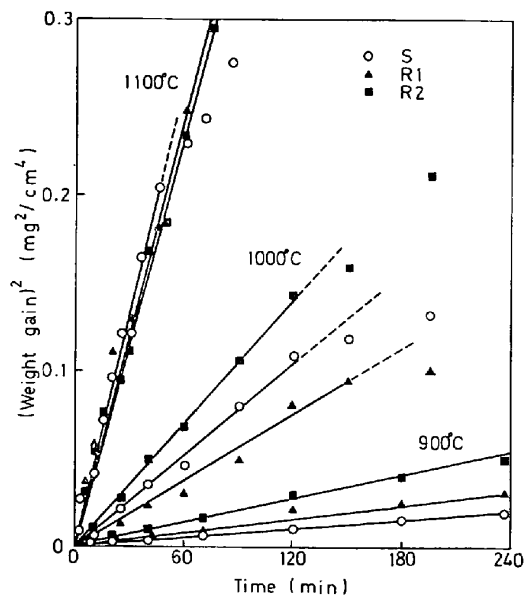


Fig. 7. Parabolic plots for the oxidation of S, R1 and R2 Alloys in air at 900, 1000 and 1100°C.

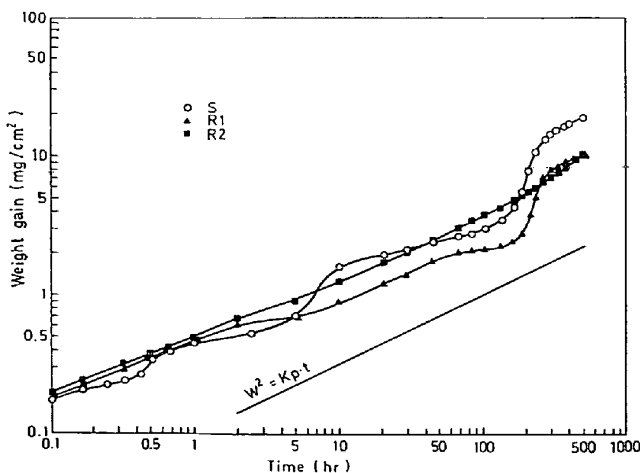


Fig. 6. Weight gain-time curves for the continuous oxidation of S, R1 and R2 Alloys in air at 1100°C.

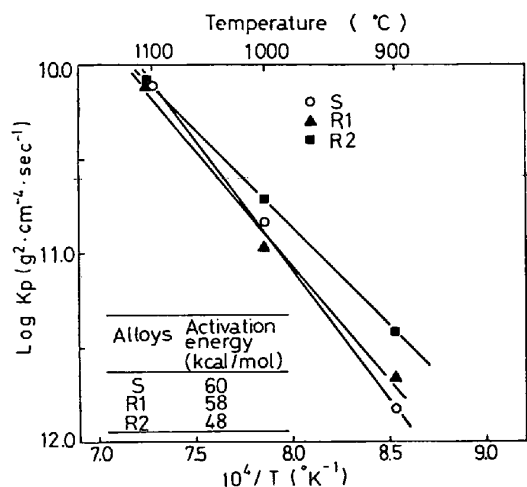


Fig. 8. Temperature dependence of the parabolic rate constants for the oxidation of S, R1 and R2 Alloys.

Table 4. X-ray diffraction analysis of scales formed in the continuous oxidation of S, R1 and R2 Alloys in air at 1100°C.

Time(h)	Specimen S			Specimen R 1			Specimen R 2		
0.4	Cr ₂ O ₃ type Spinel type*	(S) (W)		Cr ₂ O ₃ type Spinel type*	(M) (M)		Cr ₂ O ₃ type Spinel type*	(W) (M)	
4	Cr ₂ O ₃ type Spinel type*	(S) (W)		Cr ₂ O ₃ type Spinel type*	(M) (M)		Cr ₂ O ₃ type Spinel type*	(W) (S)	
40	Cr ₂ O ₃ type Spinel type	(S) (W)		Cr ₂ O ₃ type Spinel type*	(M) (M)		Cr ₂ O ₃ type Spinel type* α-SiO ₂	(S) (VS) (S)	
400	Cr ₂ O ₃ type Spinel type Fe ₂ O ₃ type	(S) (W) (S)		Cr ₂ O ₃ type Spinel type Fe ₂ O ₃ type	(M) (M) (M)		Cr ₂ O ₃ type Spinel type* α-SiO ₂	(W) (VS) (S)	

Spinel type* : MnCr₂O₄ type, Spinel type : Fe₃O₄ type VS : very strong, S : strong, M : medium, W : weak

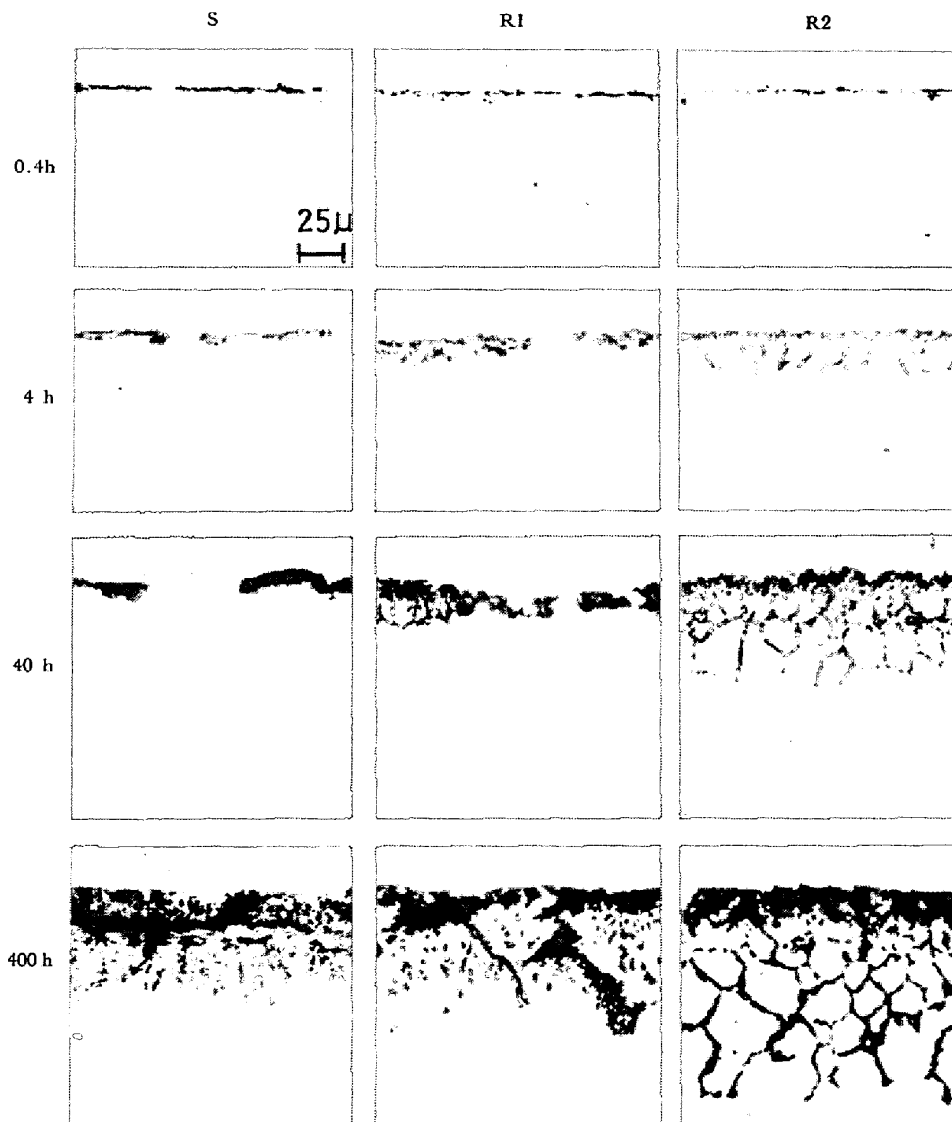


Photo. 5. Microstructure of section of the scale formed in the continuous oxidation of S, R1 and R2 Alloys in air at 1100°C.

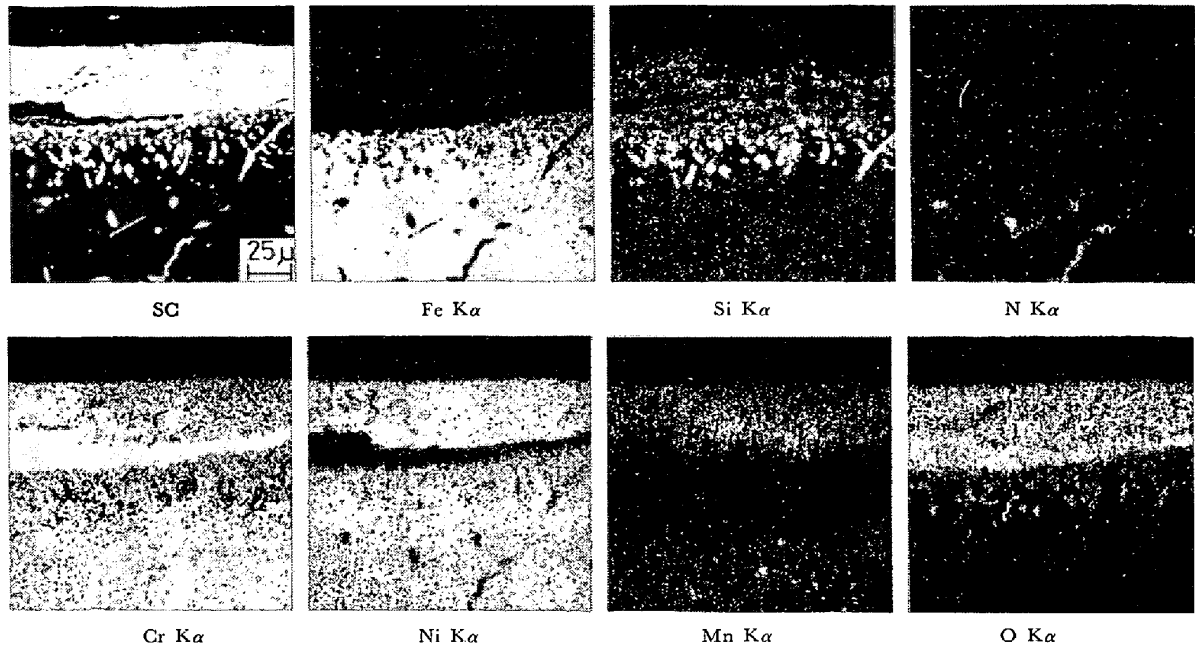


Photo. 6. X-ray images of section of the scale formed in the continuous oxidation of S Alloy in air at 1100°C for 400h.

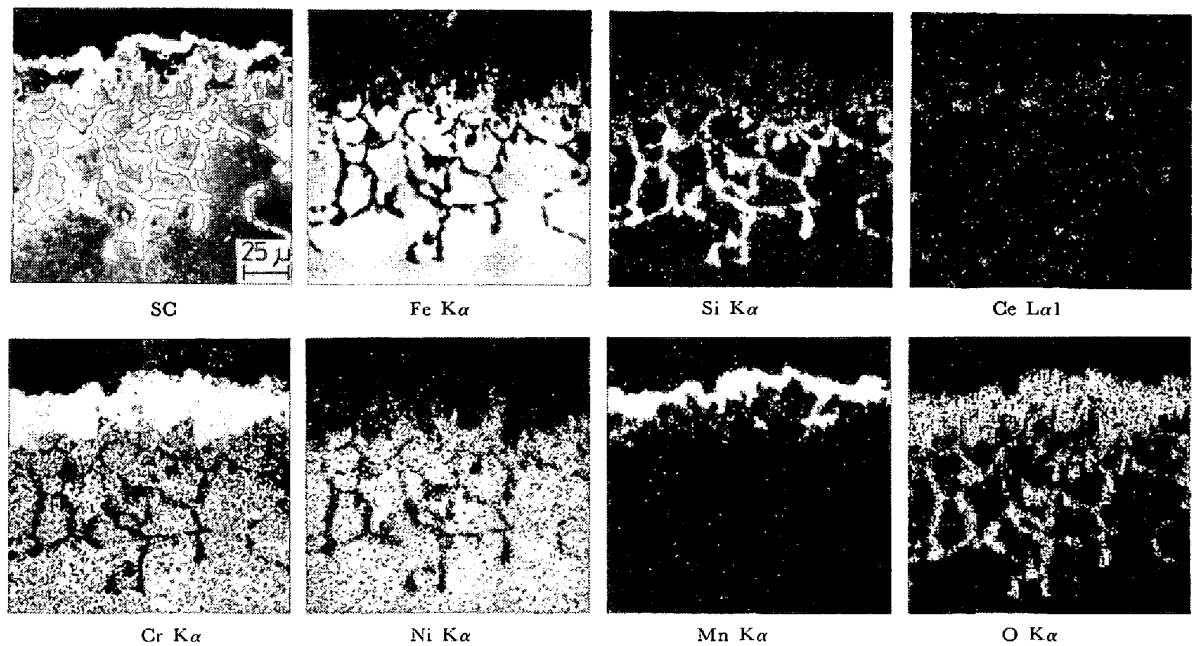


Photo. 7. X-ray images of section of the scale formed in the continuous oxidation of R2 Alloy in air at 1100°C for 400 h.

による面分析の結果を Photo. 6, 7 に示した。

Table 4 でわかるように、S 合金では、40 h 酸化までは Cr_2O_3 型主体のスケールであるが、長時間側で Fe_2O_3 型酸化物や Fe 系スピネルが出現するのに対し、REM 添加量を増すほど酸化初期から長時間まで安定して Mn Cr_2O_4 型酸化物が存在し、R2 合金の 40 h 酸化以後では SiO_2 (α -cristobalite) も検出された。

S 合金の場合、短時間の酸化でも冷却中の剝離量が多いため、Photo. 5 はスケール全体の姿を示しているわけ

ではないが、400 h 酸化後の付着スケールには Photo. 6 でわかるように、急速酸化で生じたと推定される Cr, Ni, Mn, Si, Fe が混在したスケール層が残っており、 Cr_2O_3 healing 層、虫食状 Si 酸化物も内側に認められる。さらに、地金属中には N と Cr の濃縮部が検出され、Cr 窒化物の存在を確認した。本系合金は Si が高いために長時間の加熱によつて容易にフェライト相が出現するが、Cr がフェライト中で濃化し、浸入窒素と反応して Cr 窒化物を形成したものである。このような窒化

現象は Fe-Cr-Al 合金にも検出されており¹⁸⁾、正常スケールの場合には酸化反応が先行して Cr や Al の窒化物は全く生成しなかつたのに対し、Fe 系酸化物が生成してスケールの保護性が低下し、酸素の浸入が活発になるような状態で初めて窒化反応も起こることを確認している。

REM を添加するとスケールの性状は大きく変し、R2 合金では 400 h 酸化後の剝離もわずかであり、Photo. 7 でわかるようにスケールはほとんど Cr と Mn の酸化物で占められ、Mn は表層部に濃化している。また、Si の網目状酸化物は Photo. 5 で明らかなように、短時間から著しく発達し、REM 添加量の多い R2 合金でその傾向が顕著である。

なお、一部の試料については電解法で地金属部分を溶かし去つてスケールの捕集を行つたが、40 h 酸化後のスケールは比較的厚いために細片化せず、膜状で得られた。このスケールの表面は暗色を呈し、裏面は灰白色であつたが、灰白色部分は比較的薄膜として分離しやすかつた。灰白色部分の EPMA による元素分析の結果、S, R1, R2 合金のいずれも純粋に近い Si 酸化物であつた。通常、1200°C 以下の酸化で生成する SiO₂ は非晶質である¹⁹⁾と言われているが、X 線回折で R2 合金にのみ α-cristobalite が検出され、S, R1 合金で検出されなかつたのは、中山²⁰⁾が触れているように Ce の存在が SiO₂ の構造に影響を与えるためであらうと考えられ、R2 合金

に含まれる多量の REM の影響であらう。

3.2.2 繰返し酸化試験

繰返し酸化試験は 900, 1000, 1100°C で行つた。Fig. 9 に 900°C と 1100°C の例を示したが、S 合金は剝離と回復が頻繁に生じて重量減少していくのに対し、REM を添加すると剝離期の開始が遅れ (R2 合金)、また、1 回目の剝離後回復期間が延長され (R1 合金)、その後の重量減少も S 合金のように急激ではない。REM 添加による剝離抵抗性の改善効果は低温でも著しく、R2 合金では 1000°C 以下では 600 サイクルでも剝離期に至らない。

Photo. 8 に、S および R2 合金の 1100°C 繰返し酸化における 1 回目剝離期の EPMA による面分析結果を示した。繰返し数はそれぞれ異なるが、いずれも初めの安定期が過ぎて 1 回目の剝離が始まつたところである。S 合金においては、画面右側で内層スケールが成長中であることを示し、Si, Ni, Cr を含有した Fe 系スピネル酸化物が残っているが、左側はすでにその表層スケールが剝離して、Cr₂O₃ healing 層が成長しつつある状態がわかる。地金属中には虫食状の Si 酸化物が認められる。いつぼう、R2 合金においては、Si 酸化物が地金属内に網目状に著しく発達し、一部に生成し始めた Fe 系内層酸化物をそこでしつかり食止めている。また、本報告で用いた REM の主要成分である Ce の特性 X 線像をみても、地金属中に一部濃縮している以外は、特にスケールへの濃化は検出されなかつた。

このように、REM 添加合金の剝離抵抗性向上の原因は、Fe 系酸化物の生成する時期が著しくおそいこと、および、網目状に発達した Si 酸化物が Fe 系酸化物の近隣への成長を妨げることにあるといえよう。

4. 考 察

4.1 Si, Cr の影響

連続酸化による酸化挙動が、保護的低増加期→立上り期→安定増加期で推移し、また、繰返し酸化による挙動は、安定期→内層スケール成長期→剝離期→healing 期という階段状変化によつて進行することが知られた。両者の挙動は、いずれも、一様な進行ではなく段階的变化を生じ、各時期における酸化スケールの構造変化は、

(1) 保護的な Cr₂O₃, MnCr₂O₄ 型酸化物生成の安定時期

連続酸化: 低増加期

繰返し酸化: 安定期

(2) Cr 欠乏層の急速酸化による Fe 系酸化物生成時期

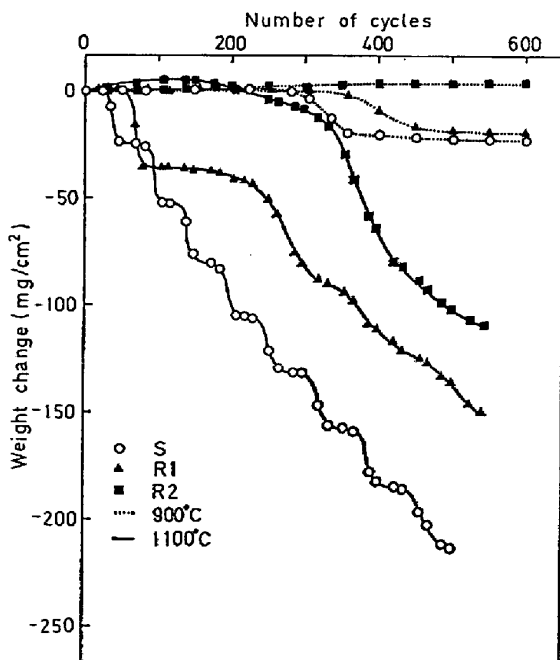


Fig. 9. Weight change in the cyclic oxidation of S, R1 and R2 Alloys in air at 900 and 1100°C.

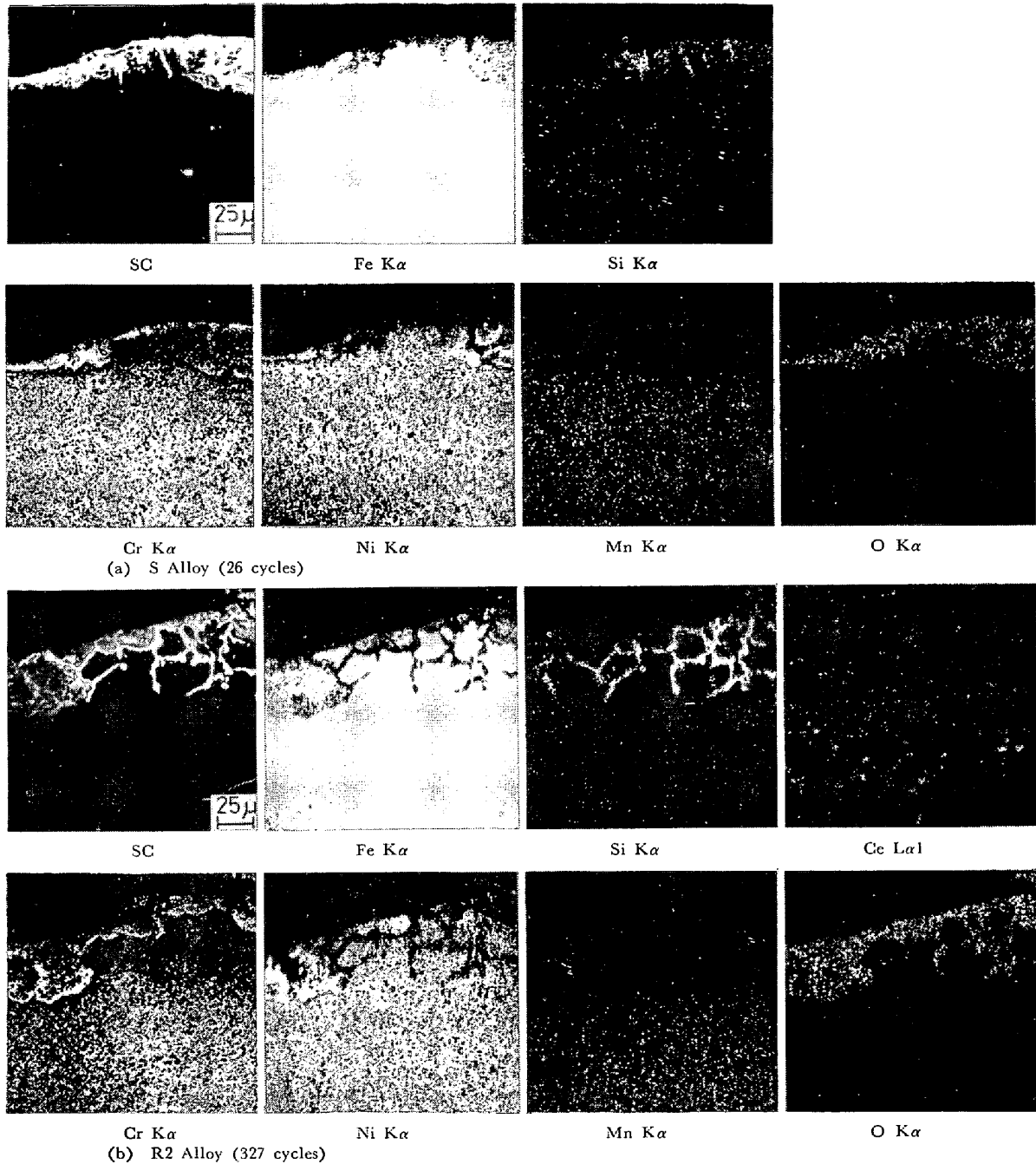


Photo. 8. X-ray images of section of the scale formed in the spalling stage of the cyclic oxidation of S and R2 Alloys in air at 1100°C.

連続酸化:立上り期

繰返し酸化:内層スケール成長期・剝離期

(3) Cr₂O₃ healing 層により保護性を発揮する時期

連続酸化:安定増加期

繰返し酸化:healing 期

という遷移を示す点で本質的には同種のとみてよいであろう。

Si および Cr 量は連続酸化, 繰返し酸化のいずれに対しても影響を与え, それらの増加とともに性質は向上した. Cr は, 主たる保護被膜を形成して Cr₂O₃ を安定に

し, Cr の欠乏層を補う成分元素として重要な役割を果たすことは, 本実験の結果からも明白である.

いつぼう, Si については, 連続酸化の立上り期を長時間側へ移行させるが, このことは, 保護スケールからなる酸化初期の段階ですでに Si がなんらかの影響をおよぼしていることを示唆している. しかしこの段階では, Si 量の違いによるスケールの構造的な差は認められず, 高 Si 合金でも, CAPLAN ら⁵⁾, 中山ら⁶⁾ が提唱するような拡散障壁としての Si 濃縮層 (SiO₂) は確認できなかったが, 通常的手段では検出不可能なほどごく薄い層とし

て存在することは十分考えられる。

連続酸化において、Siに富む層を明瞭にとらえることができるのは、酸化が急速に進行してFe系酸化物が生成する段階以後においてである。高Si合金の場合、比較的均一にスケール直下にSiO₂の虫食状の微細な集合酸化物が生成するのに対し、低Si合金では、SiO₂の木根状粒界酸化物となる。これは、前者の場合、地金属中のSi量が多いため浸入酸素をとらえる能力が高いのに対し、後者では、低Siのため酸素を十分とらえられず、酸素の通過が優先する粒界付近で反応することによるためであろう。このことから、保護スケール段階でも同様な差違があるものと推定され、このために高Si合金の保護的スケールの時期が長くなるものと考えられる。なお、SiがCr₂O₃型酸化物の欠陥を減少させるために、その保護性が改善される効果¹⁾²⁾³⁾⁴⁾については、本実験では確認できなかった。

繰返し酸化において、高Si合金の安定期およびhealing期が長いことも連続酸化の場合と同様の効果によるものと思われる。

4.2 REMの影響

Fe-20Cr-10Ni-2.5Si合金に対してREMを添加することにより、スケールの剝離抵抗性は著しく改善され、いくつかの特徴的な現象が認められた。

まず、連続酸化において、REM添加合金の初期酸化速度がS合金にくらべて大きいことである。R2合金では途中で急激な重量増加がなく、長時間にわたって放物線則に従うかわりに、もつとも酸化速度が大きい。REMの添加による酸化速度常数を詳しく調べた報告は多く²¹⁾²²⁾²³⁾²⁴⁾²⁵⁾、一般にREM添加によつて酸化速度は減少すると報告されているが、FRANCISら²⁶⁾はCO₂雰囲気における含Y 20Cr-25Ni-Nb鋼の750~950°C酸化で、Yの添加により、酸化速度の大きいことを確認しており、活性化エネルギー40~50kcal/molを得ているが、これは本実験結果とほぼ一致している。

つぎに、生成するスケールの構造、組成に着目すると、先にTable 4に示したように、S合金では、Cr₂O₃主体の保護スケールが酸化の進行とともにしだいにFe系酸化物に変化するのに対し、R2合金では、酸化初期からCr₂O₃よりはむしろMnCr₂O₄型の酸化物が主体をなし、この構造が長時間にわたって維持されている。さらに、内部酸化物として生成されるSiO₂は、S合金ではスケール直下に虫食状の微細な集合酸化物を形成するのに対し、R2合金では、スケール直下よりはむしろ地金属内に深く網目状に発達している。1100°Cで0.4hと40hの連続酸化で生成したS、R1、R2合金のスケール

Table 5. Chemical analysis of the scale extracted electrolytically from S, R1 and R2 Alloys oxidized for 0.4 h and 40 h in air at 1100°C.

Specimen	Time (h)	Chemical analysis (wt%)				
		Cr	Si	Mn	Fe	Ni
S	0.4	31.2	11.9	2.2	21.8	2.7
	40	48.9	4.6	5.3	6.9	1.1
R 1	0.4	28.0	13.8	4.2	20.4	1.9
	40	48.2	5.3	6.7	6.1	0.5
R 2	0.4	18.5	16.5	4.9	20.7	1.6
	40	25.5	17.7	9.6	3.9	0.1

ールを電解法により捕集して化学分析を行うと、Table 5に示すように、REM添加合金は酸化初期からS合金にくらべてCrの割合が少なく、Siが非常に多くなつており、Mnも多い。この傾向は40h酸化後も明確に現れ、前述のスケール構成の違いと一致する。REM添加合金で酸化初期から長時間にわたって安定して存在するMnCr₂O₄型酸化物は、Cr₂O₃にくらべて保護性が低い¹⁾²⁷⁾ことから、酸化速度を増す一因と考えられ、それによつて多量に浸入した酸素は、スケール/地金属界面付近ではとらえきれず、粒界反応の形態をとりながら網目状に深くSiO₂を発達させるのであろう。

地金属内の特徴としては、Fig. 10に1100°Cで40h連続酸化試験を行つたSおよびR2合金のスケール近傍のEPMAによる線分析結果を示したが、S合金では、地金属中のCrはかなり深くまで濃度低下してCr欠乏層を形成しているのに対し、R2合金では、スケール/地金属界面近くまでCr濃度はほとんど低下せず、網目状Si酸化物の発達により界面近傍の地金属中のSi濃度が減少している。この、REMの添加によつてCr欠乏層が生じにくくなる現象は、中山ら²⁸⁾がSiを含むFe-Cr系で、また、矢島ら²⁹⁾がNi-20Cr-0.5Al系でとらえており、REMの添加によつて、前者ではCr₂O₃層の内層にSiO₂層が発達するため、また、後者ではNiOが減少し、保護性のあるNiCr₂O₄の生成が早められるため、それぞれCrの拡散が抑制されることをその原因としてあげている。本実験に用いた合金はSiを多量に含有し、しかもREM添加合金におけるSiO₂内部酸化物の成長が著しいことから、このSiO₂内部酸化物はCr欠乏層成長の抑制になんらかの影響をもたらすものと推定される。

Cr欠乏層が生成するとFe系酸化物が急速に成長して、連続酸化における立上り期を早めることはすでに述べたとおりである。REMを添加することによつて、Cr

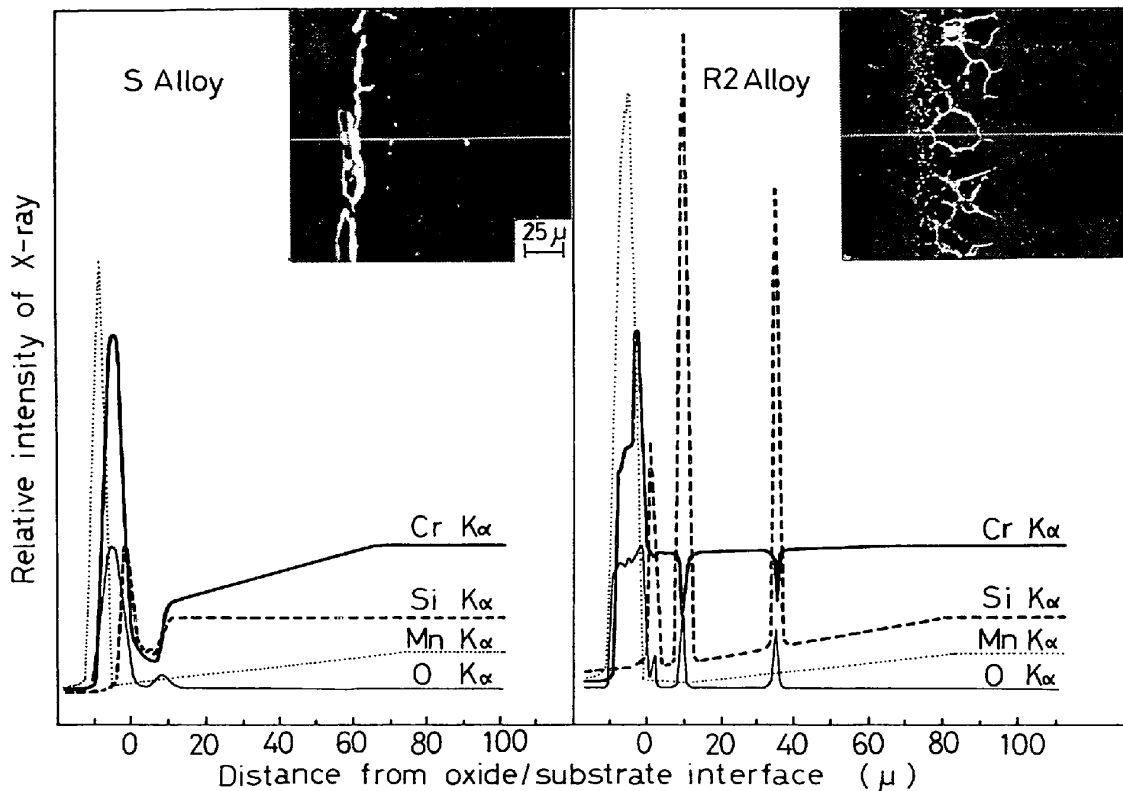


Fig. 10. EPMA line scans across the scale and the substrate of S and R2 Alloys oxidized continuously for 40 h in air at 1100°C.

欠乏層の生成は抑制されるために、先に Fig. 6 に示した酸化増量曲線の例でわかるように立上り期は遅れるが酸化速度はかならずしも減少していない。これは、REMを添加することでCrの消費が少なくなるかわりに、Siの内部酸化反応が著しくなるためであろうと考えられる。緒言でも触れたが、HORN⁸⁾、WENDEROTT⁹⁾らが指摘するように原子半径の大きいREMが地金属の格子を膨張させてCrの拡散を促進するとすれば、生成スケール中でCr₂O₃型酸化物の占める割合が多くなることが予想されるが、本実験においてTable 4, 5に示したスケールのX線回折および化学分析の結果はかならずしもそれと合致しない。本系合金に関してこの種の検討を行う余地は残されよう。

このように、REM添加による効果は、剝離を伴わない連続酸化では重量変化に顕著に現れないが、繰返し酸化においてスケールの剝離抵抗性向上となつて現れる。生成するスケールの特徴は、連続酸化の場合と同様、REMの添加によつて、MnCr₂O₄型酸化物が長期にわたつて持続され、また酸化初期からSiO₂の網目状酸化物が発達し、Cr欠乏層は生じにくくなることである。そのためFe系内層酸化物の生成時期は長時間側へ移行し、また、いつたんそれが生成し始めても、網目状SiO₂はその近隣への成長を抑止することで、剝離抵抗性の改

善がもたらされる。

一般に、剝離性を問題にする場合にしばしばあげられるkeying効果は、本実験の場合、主要な働きを示してはいないようである。

なお、FRANCISら¹¹⁾、FELTEN¹⁰⁾、NAKAMURA²²⁾、矢島ら²⁵⁾などかなり多くの報告で発見されているREMの酸化物は、本実験では、地金属中の介在物と区別できないなど、特定位置における検出はできなかつた。

5. 結 言

高Siオーステナイトステンレス鋼の高温耐酸化性におよぼすSi, Cr, REMの挙動を知るためFe-18, 20Cr-10Ni合金のSi量を1~3%に変動させ、さらに、Fe-20Cr-10Ni-2.5Si合金にREMを0.22%まで添加した合金を用いて、大気中800~1100°Cにおける連続および繰返し酸化試験を行った。

得られた結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) 連続酸化試験

重量増加は、保護被膜の安定な低増加期、Fe系酸化物が急速に成長する立上り期、healing Cr₂O₃が下層に成長する安定増加期のような階段状の過程をたどる。Crは主たる保護被膜形成とCr欠乏層を補う元素として、また、Siは浸入酸素をとらえてスケール直下にSiO₂層

を形成することで、重要な役割をもち、いずれも含有量を増すと立上り期を長時間側へ移行させる。REM を添加すると、初期酸化速度を増し、階段状変化は消失する傾向を示す。

(2) 繰返し酸化試験

重量変化は、酸化初期の保護被膜からなる安定期、Cr 欠乏層が酸化して Fe 系酸化物を生成する内層スケール成長期、剝離期、healing Cr_2O_3 が安定な healing 期の過程が繰返され、階段状の重量減少を示しながら進行する。Cr, Si は、連続酸化の場合と同様の挙動を示し、それらの増加によつて繰返し酸化抵抗性を向上させる。REM 添加による効果は剝離抵抗性に対して著しく、剝離の開始を遅らせ、回復期間を延長させる。

(3) REM 添加による剝離抵抗性の改善

REM は、Cr 欠乏層の生成を抑制することにより、繰返し酸化において剝離の原因となる Fe 系酸化物が生成してもその近隣への伝播を阻止することにより、剝離速度をおさえる。

文 献

- 1) J. M. FRANCIS: JISI, 204 (1966), p. 910
- 2) H. J. YEARIAN, H. E. BOREN, Jr. and R. E. WARR: Corrosion, 12 (1956), p. 561 t
- 3) J. E. RADAVICH: Corrosion, 15 (1959), p. 613 t
- 4) N. G. SCHMAHL and H. BAUMANN: Arch. Eisenhüttenw., 30 (1959), p. 267
- 5) D. CAPLAN and M. COHEN: J. Metals, 4 (1952), p. 1057
- 6) 中山忠行, 押田良機: 日本金属学会誌, 35 (1971), p. 358
- 7) M. J. FLEETWOOD and J. E. WHITTLE: Brit

- Corros. J., 5 (1970), p. 131
- 8) L. HORN: Z. Metallk., 40 (1949), p. 73
- 9) B. WENDEROTT: Z. Metallk., 56 (1965), p. 63
- 10) F. J. FELTEN: J. Electrochem. Soc., 108 (1961), p. 490
- 11) J. M. FRANCIS and W. H. WHITLOW: Corros. Sci., 5 (1965), p. 701
- 12) 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
- 13) B. LUSTMANN: Trans. Met. Soc. AIME, 188 (1950), p. 995
- 14) I. A. KVERNES: Oxid. Metals, 6 (1973), p. 45
- 15) J. K. TIEN and F. S. PETTIT: Met. Trans., 3 (1972), p. 1587
- 16) D. MORTIMER and W. B. A. SHARP: Brit. Corros. J., 3 (1968), p. 61
- 17) G. C. WOOD and D. P. WHITTLE: Corros. Sci., 4 (1964), p. 263
- 18) 庄司雄次ら: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 108
- 19) 相山正孝, 中山忠行: 日本金属学会誌, 24 (1960), p. 541
- 20) 中山忠行: 金属学会セミナーテキスト, 金属表面の化学, (1971), p. 127 [日本金属学会]
- 21) 藤岡外喜夫, 衣笠雅晋, 飯泉省三: 学振 123 委研究報告, 16 (1975), p. 89
- 22) Y. NAKAMURA: Met. Trans., 5 (1974), p. 909
- 23) 天野忠昭, 矢島聖使, 木村孝, 斎藤安俊: 防食技術, 24 (1975), p. 19
- 24) 甘粕知一郎: 三菱製鋼技報, 8 (1974), p. 86
- 25) 矢島聖使, 斎藤安俊, 天野忠昭: 電気製鋼, 45 (1974), p. 144
- 26) J. M. FRANCIS and W. H. WHITLOW: JISI, 204 (1966), p. 355
- 27) 深瀬幸重, 遅沢浩一郎, 根本力男: 日本金属学会誌, 33 (1969), p. 40
- 28) 中山忠行, 渡辺靖: 日本金属学会誌, 31 (1967), p. 387