

高 Si 含有オーステナイト系ステンレス鋼の耐高温酸化性 におよぼす希土類元素および Ca の影響*

飯泉 省三**・衣笠 雅晋**・藤岡外喜夫**

Effects of Rare Earth Elements and Calcium upon High Temperature Oxidation of Austenitic Stainless Steel Containing High Silicon

Shozo IZUMI, Masayuki KINUGASA, and Tokio FUJIOKA

Synopsis:

Recently, austenitic stainless steels containing high Si are considered as material to be used for automobile exhaust-emission-control systems. A study has been made of the effects of rare earth elements and Ca upon the oxidation behavior of 19%Cr-13%Ni-3%Si-Fe system steel in air in the temperature range from 1 000 to 1 200°C.

The addition of suitable amount of rare earth elements improved markedly the scaling resistance and the spalling resistance up to 1 100°C, but did not improve the scaling resistance at 1 200°C. On the contrary, the addition of Ca improved remarkably the scaling resistance up to 1 200°C and spalling resistance at 1 000°C, but did not improve the spalling resistance at 1 100°C so much. The complex addition of suitable amount of rare earth elements and Ca was very effective for both the scaling resistance and the spalling resistance up to high temperature.

1. 結 言

自動車の排気ガス浄化方式には、再燃焼方式、触媒方式およびそれらの併用方式が検討されている。その内、再燃焼方式は、サーマルリアクター、保温型マニホールドリアクターおよびアクターバーナーなどの再燃焼装置を装着するもので、触媒方式と同様、すでに採用されており実績も多いが、いずれもかなりの高温に加熱され、しかも冷熱サイクルを受けるので用いられる材料には比較的すぐれた高温強度特性と耐高温酸化性が必要となる。このため、SUS 310S などのオーステナイト系ステンレス鋼を採用している例が多い。ところが、最近、これに代わる材料として経済性にすぐれた高 Si 含有オーステナイト系ステンレス鋼が注目されている^{1)~4)}。

再燃焼装置の内、サーマルリアクターおよび保温型マニホールドリアクターなどは、当初、燃焼温度が 1 000~1 100°C になるとされ、異常時には 1 200°C もの高温になるとされていた。最近では、エンジンの燃焼方式を改良することによつて、再燃焼装置の使用条件がかなり緩和される傾向にあるが、なお SUS 310S 程度の高温特性が必要とされている。そこで、著者らは AISI 302B

(18Cr-9Ni-2.5Si)、および DIN 4828 (20Cr-12Ni-2Si) などの既製鋼の高温特性を参考にして 19Cr-13Ni-3Si 系鋼の高温特性を調査したところ、SUS 310S に比較して耐高温酸化性の点で劣っていることが明らかとなつたので、その改善を目的として種々の合金元素の影響について調べてきた。

本研究では、従来から耐熱鋼の耐高温酸化性の向上にしばしば用いられてきた希土類元素^{5)~18)}など（以後、REM と略記する）および過去の研究例が少ない Ca の影響¹⁵⁾について調べたところ、きわめて興味ある結果が得られたので、まとめて報告する。

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材

実験に用いた供試材の化学組成を Table 1 に示す。供試材は、市販材の SUS 310S を除いて、すべて 30 kg 大気高周波炉により溶製した。溶製において REM は La および Ce 強化ミッシュメタルで、Ca は Ca-Si 合金でそれぞれ出鋼直前に添加した。得られたインゴットについては、10×110×500 mm の板状に鍛造後、つぎの工程によつて薄板に加工し、以下の実験に供した。

* 昭和 49 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 9 月 8 日受付 (Received Sep. 8, 1976)

** 日新製鋼(株)周南製鋼所 (Syūnan Works, Nisshin Steel Co., Ltd., 4976 Tonda Shinnanyo 746)

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

Specimen	C	Si	Mn	Ni	Cr	T-REM*	Ca
S 1	0.05	3.11	0.82	12.88	18.13	—	—
R 1	0.07	3.40	0.85	13.16	17.98	0.009	—
R 2	0.07	3.30	0.80	13.41	18.11	0.002	—
R 3	0.06	3.23	0.66	12.94	18.07	0.094	—
R 4	0.05	3.11	0.68	12.93	17.98	0.184	—
RC 1	0.06	3.93	0.83	13.27	18.01	0.014	0.0039
RC 2	0.05	4.08	0.85	13.15	19.32	0.035	0.0096
RC 3	0.06	3.13	0.68	13.11	18.19	0.203	0.0077
RC 4	0.07	2.18	0.88	13.05	21.05	0.029	0.0073
C 1	0.07	3.59	0.77	13.02	18.27	—	0.0029
C 2	0.06	3.71	0.78	13.27	18.54	—	0.0076
C 3	0.07	3.55	0.83	13.00	18.39	—	0.0220
SUS310S	0.07	0.79	1.58	19.50	24.85	—	—

* Total amount of rare earth elements.

(1) 鍛造した板に 1100°C で 1h の溶体化処理を施した後、5.0×100×500 mm の板に切削加工した。

(2) つぎに、60%の冷間圧延を行ない、結晶粒度が 7.0~8.0 番になるように 1100°C で溶体化処理を行なった。

2.2 連続酸化試験

本試験では、2.0×25×35 mm に加工した試験片を用い、全面をエメリー紙で #400 まで研摩後、脱脂洗浄して試験に供した。試験方法は、アルミナ磁製ツボに入れた試験片を 1000~1200°C に保持したエレマ電気炉にそう入し、最高 215 h まで加熱後、徐冷して酸化増量を測定した。さらに、一部の鋼については、初期酸化挙動を調べるために熱天秤（真空理工 KK 製 TG-3000-H-SP型）を用いて各温度で短時間の酸化試験を行なった。試験片は 2.0×15×25 mm に加工したものを、前述の前処理を施した後、試験に供した。

2.3 断続酸化試験

本試験では、2.0×30×50 mm に加工した試験片を用い 2.2 節の試験片と同様の前処理を施した後、試験に供した。試験装置は、試験片の加熱および冷却が自動的に行なえるようにした自動昇降装置を有する堅型のエレマ電気炉を用いた。試験方法は、吊り金具に同時に 10 個の試験片を吊り下げ、1000°C および 1100°C で 25 min 加熱、5 min 空冷の断続加熱を行なうもので、1000°C では 1000 サイクルまで、1100°C では 500 サイクルまで行なった。酸化減量の測定は、ほぼ 50 サイクルごとに剝離性の表面酸化物を軽く除去した後に行なった。試験中に試験片が受ける熱サイクルは Fig. 1 に示すものとした。

2.4 組織調査および酸化物の解析

酸化試験後の試料を用いて、まず、表層部断面の組織を観察し、酸化挙動との関係を調べた。つぎに、微量元

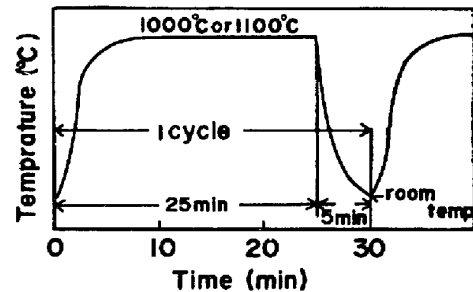


Fig. 1. Thermal curve of cyclic oxidation test.

素の添加効果と酸化挙動との関係を調べる目的で、X線回折による表面酸化物の構造解析およびX線マイクロアナライザーによる合金元素の濃度分布調査を行なった。用いたX線回折装置は理学電機 K.K. 製回転対陰極X線回折装置（ローターフレックス RU-200 PL 型）で、Cr タゲット、V フィルターを使用し、管電流 7 mA、管電圧 30 kV の条件で回折した。またX線マイクロアナライザーはK.K.島津製作所製（EMX-SM型）を用いた。

3. 結果および考察

3.1 連続酸化特性

鋼の高温酸化は、一般に次式のような放物線則に従うとされていることから、本研究においても酸化増量を各温度ごとに加熱時間の平方根に対する関係で整理した。

$$\Delta W = K_p \cdot t^{1/2}$$

ただし、 ΔW : 酸化増量 (mg/cm²)

t : 加熱時間 (h)

K_p : 酸化速度定数

とした。おもな鋼についての結果を Fig. 2 に示す。これらの結果から、まず、RC1, C3 および SUS 310S についてみると、それぞれの酸化速度においては差がみられるものの、いずれの鋼も放物線則に従った酸化挙動を

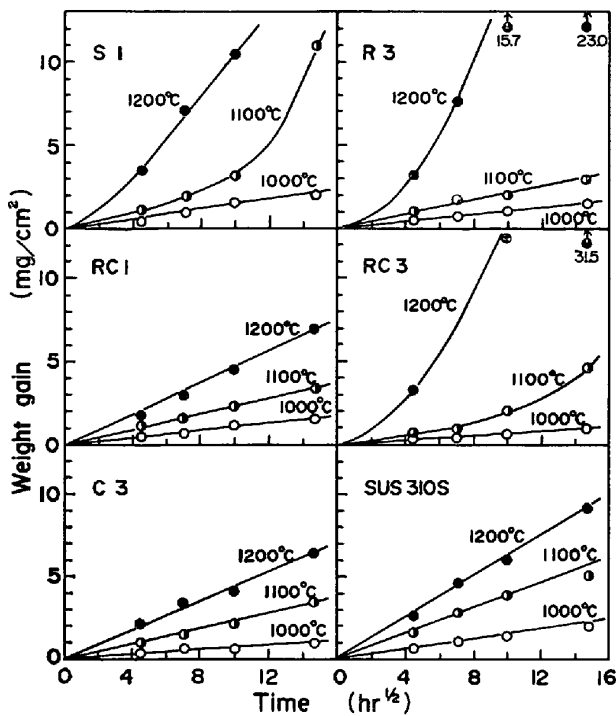


Fig. 2. Parabolic plots of isothermal oxidation data.

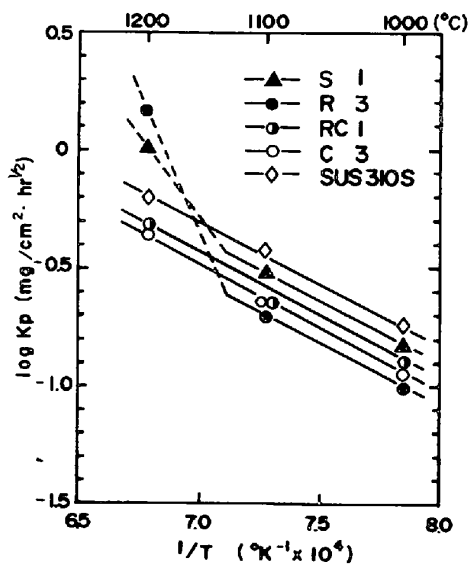


Fig. 3. Temperature dependence of K_p .

示していることがわかる。S1, R3 および RC3 の酸化は、1100°C までは放物線則に従っているが、1200°C では異なっている。しかも、S1 と RC3 については、1100°C においても長時間側では放物線則からずれて酸化増量が著しく増加している。

つぎに、Fig. 2 の結果から、各温度での酸化速度定数を求め、各鋼の酸化速度の温度依存性および相対的な酸化抵抗の差を調べるために Fig. 3 にアレニウスプロットで示した。ただし、1100°C で S1 の速度定数は 100

h までの結果から求めた。また、1200°C での S1 および R3 の速度定数は概略値をプロットした。この結果よりわかるように、いずれの鋼でも酸化挙動が放物線則に従っている温度範囲では、酸化速度定数の温度依存性はほぼ同一である。しかも、REM および Ca をそれぞれ単独または複合で添加することにより本系鋼の酸化抵抗は著しく改善されることがわかる。しかし、R3 のように REM 単独添加の場合、1100°C までは酸化速度を著しく小さくする効果があるが、1200°C ではその効果が得られない。これに対して、C3 のように、Ca 単独添加の場合、添加効果が 1200°C まで得られる。REM と Ca を複合添加した場合は、RC1 にみられるように Ca 単独添加鋼と同程度の添加効果が得られるが、REM の含有量が多すぎると RC3 のように 1100°C の長時間側および 1200°C において、酸化速度が著しく増大している。

つぎに、REM および Ca の含有量の影響をみるためそれらを単独添加した鋼の試験結果をそれぞれ Fig. 4, 5 に示す。Fig. 4 から本系鋼の 1100°C での酸化速度は REM 含有量が約 0.1% まではその量が多いほど小さくなっていることがわかる。しかし、その量が 0.184% と多すぎると先に述べた RC3 の例のように 1100°C でも長時間側では酸化速度が著しく大きくなっている。1200°C では、REM 含有量の多いものほど酸化速度が大きくなり、いずれの鋼も直線則に従った酸化挙動を示しているように思われる。一方、Fig. 5 の結果からわかるように、Ca の添加は 1200°C においても本系鋼の酸化速度を小さくする効果がある。ただし、この結果から Ca の含有量の影響については十分明らかにできない。

これまでは比較的長時間の試験結果にもとづいて、本

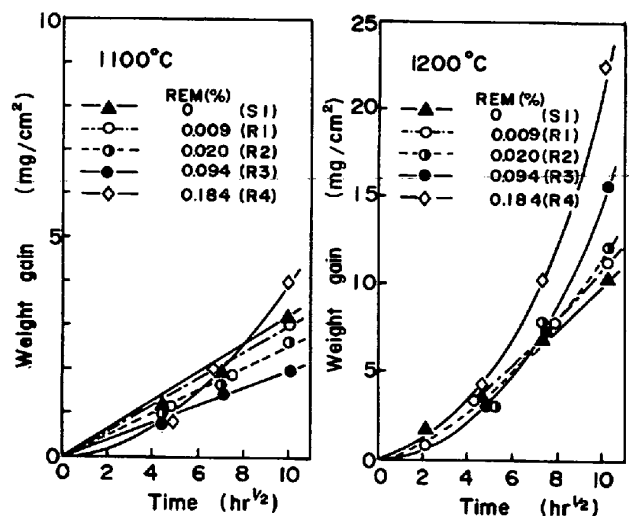


Fig. 4. Effect of REM content upon scaling resistance.

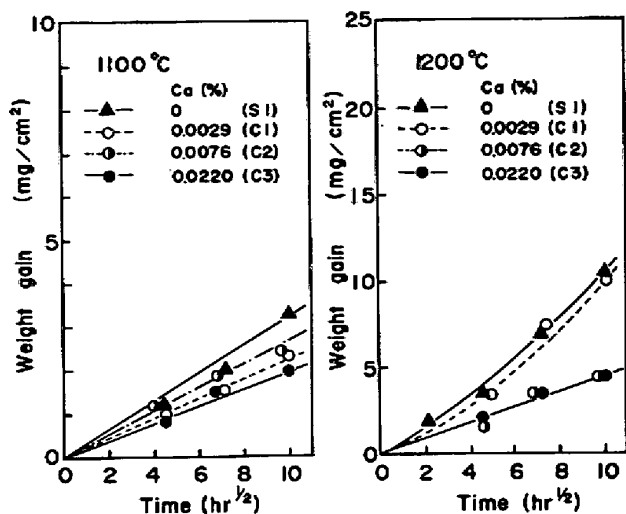


Fig. 5. Effect of Ca content upon scaling resistance.

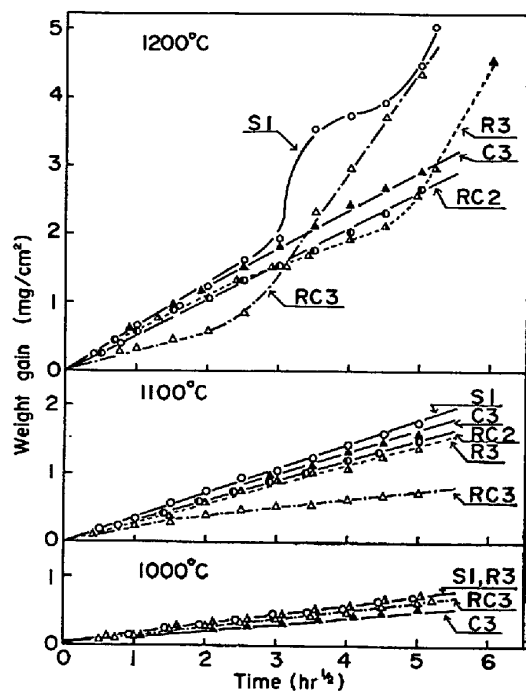


Fig. 6. Parabolic plots of isothermal oxidation data obtained by thermal balance.

系鋼の酸化挙動を述べてきたが、つぎに、熱天秤を用いて調べた初期酸化挙動について述べる。おもな鋼についての試験結果を Fig. 6 に示す。この結果より 1000°C では、いずれの鋼もほぼ同一直線上にプロットすることができ、放物線則に従っていることがわかる。1100°C では、RC3 を除いていずれの鋼も放物線則に従っている。それらの酸化速度は $S1 > C3 > RC2 > R3$ の順に後者ほど小さく、前述の長時間の結果とほぼ一致している。ここで、RC3 は酸化速度が小さい上に、放物線則からやや負に移行する特異な挙動を示していた。一方、1200

°C では、RC2 および C3 が放物線則に従っているが、他の鋼は極く初期には放物線則に従っているものの、途中から急激に酸化が進行している。この内、S1 の挙動は一般に認められているものであるが、R3 および RC3 のように一時期、酸化速度が緩慢になり、その後、著しく増大する挙動については言及された例がみられない。したがって、このような挙動については不明な点が多いが、REM の添加により Cr_2O_3 の生成が促進され、生成した比較的純度の良い Cr_2O_3 が CrO_3 として蒸発する^{19)~22)}ため、表面酸化物の保護性が消失し、同時に地金の表層部で Cr 貧化層が生じ、Cr の補給が不足するため、酸化が急激に進むものと推察される。Ca の添加は表面酸化物の保護性を維持する上で重要な役割をしているものと思われる。

以上の結果から、19Cr-13Ni-3Si 系鋼の酸化抵抗を高温まで SUS 310S と同程度またはそれ以上に改善するには適量の Ca、または Ca と REM の複合添加が有効であることがわかった。

3.2 断続酸化特性

Fig. 7, 8 におもな鋼の断続酸化試験結果を示す。また、Fig. 9 には 1000°C、1000 サイクル試験後の酸化減量値と REM および Ca の含有量の関係を、Fig. 10 には 1100°C、500 サイクル試験後の同様の関係をそれ

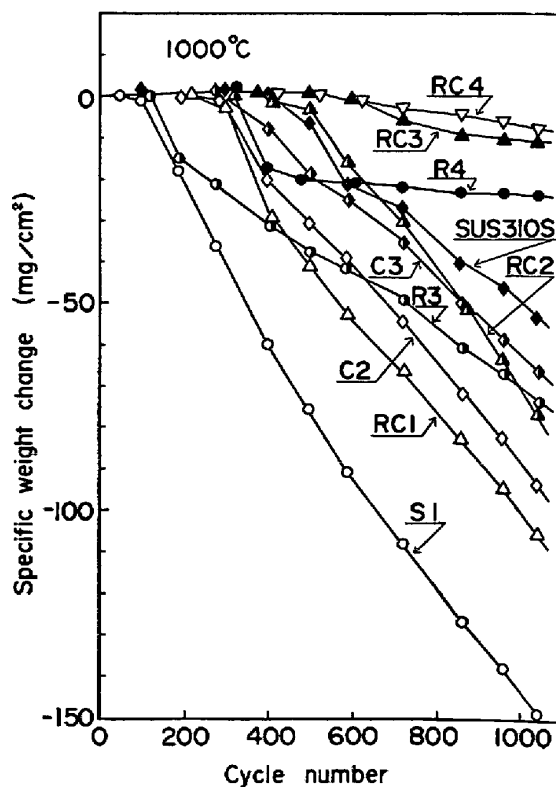


Fig. 7. Specific weight change in cyclic oxidation at 1000°C.

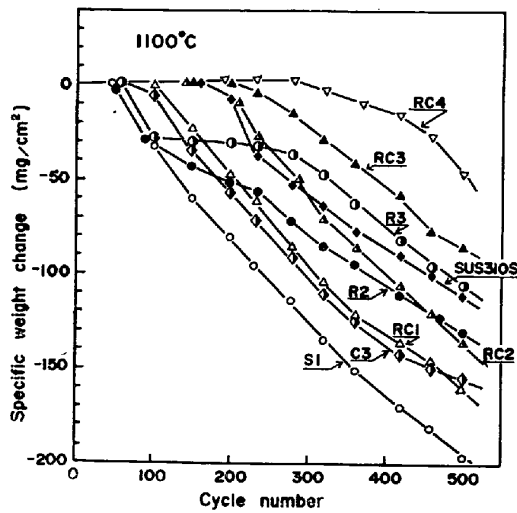


Fig. 8. Specific weight change in cyclic oxidation at 1100°C.

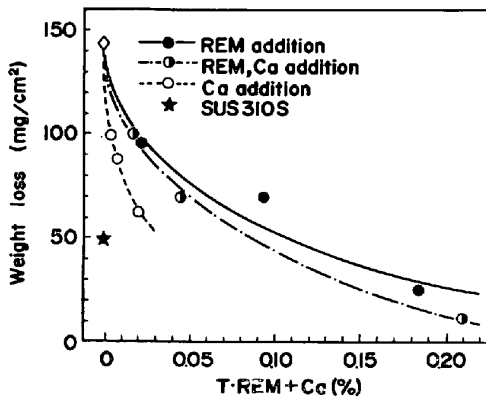


Fig. 9. Effect of REM and Ca content upon spalling resistance at 1000°C (Weight loss was obtained after cyclic oxidation of 1000 cycles.).

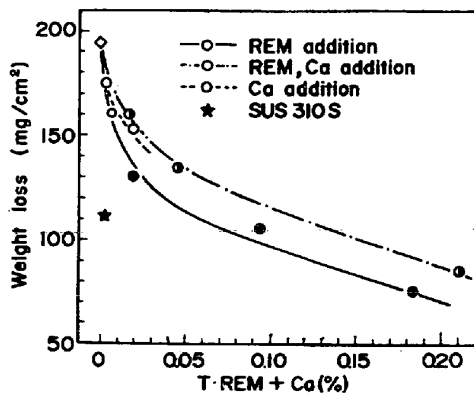


Fig. 10. Effect of REM and Ca content upon spalling resistance at 1100°C (Weight loss was obtained after cyclic oxidation of 500 cycles.).

ぞれ示す。ただし、Fig. 9, 10 には Fig. 7, 8 に示した鋼以外のものの結果もプロットした。まず、Fig. 7, 9 から 1000°C の結果をみると、本系鋼の耐スポーリン

グ性は REM および Ca の添加でかなり改善されることがわかる。しかし、表面酸化物の剝離挙動の点で REM 添加と Ca 添加との間に差異が認められる。R3, R4 のように REM 単独添加鋼は比較的初期にスポーリングを開始するが、試験中の酸化減量がきわめて少ない。これに対して、C2, C3 のように Ca 単独添加鋼は、その含有量がきわめて少ないにもかかわらず、初期に生成した表面酸化物が密着性にすぐれ、スポーリング開始時期が長時間側に移行し、試験中の酸化減量も少なくなっている。また、RC1, RC2 および RC3 のように REM と Ca の複合添加鋼は Ca 単独添加鋼と類似の挙動を示している。この場合、REM と Ca の合計量が多いほど表面酸化物の密着性が改善され、試験中の酸化減量も少なくなる傾向がみられる。

つぎに、Fig. 8, 10 から 1100°C の結果をみると、REM の添加効果は 1000°C におけるとほぼ同様であるが、Ca の添加効果は顕著には認められない。これに対して、REM と Ca を複合で添加すると、それぞれ単独で添加した場合の効果以上の効果が得られる。すなわち RC1, RC2 および RC3 のように複合添加鋼は、1100°C でも表面酸化物の密着性が改善され、スポーリング開始時期が長時間側に移行している。この場合も REM と Ca の含有量の多いものほどその効果が大きい。REM と Ca のこのような効果はそれらのいかなる作用によるものか明らかにできないが、GULBRANSEN および ANDREW¹⁵⁾ が Ni-20Cr 合金に対する微量の Si, Ca, Ce などの添加は、酸化物と合金相との界面における応力または歪の影響に対して合金が抵抗するのを助けるように思われるとしていることと同一の効果と考えられる。

ところで Fig. 7, 8 に示した RC4 は他の鋼に比較して Si の含有量が低く Cr 含有量が高い鋼であるが、本研究の結果では耐スポーリング性に最もすぐれていた。このことは Cr の含有量が大きく影響しているものと思われる。

以上の結果から、本系鋼の耐スポーリング性は、適量の REM と Ca の添加で SUS 310S と同程度またはそれ以上に改善されることがわかった。

3.3 組織変化および酸化物の解析

3.3.1 組織変化

まず、連続酸化試験後の試料について、表層部断面を光学顕微鏡を用いて検鏡した結果、放物線側に従った酸化挙動を示したものでは、特に変化は認められなかったが、1200°C での試験でみられたように、酸化抵抗の劣っているものでは、母材に木の根状に深く喰い込んだ内

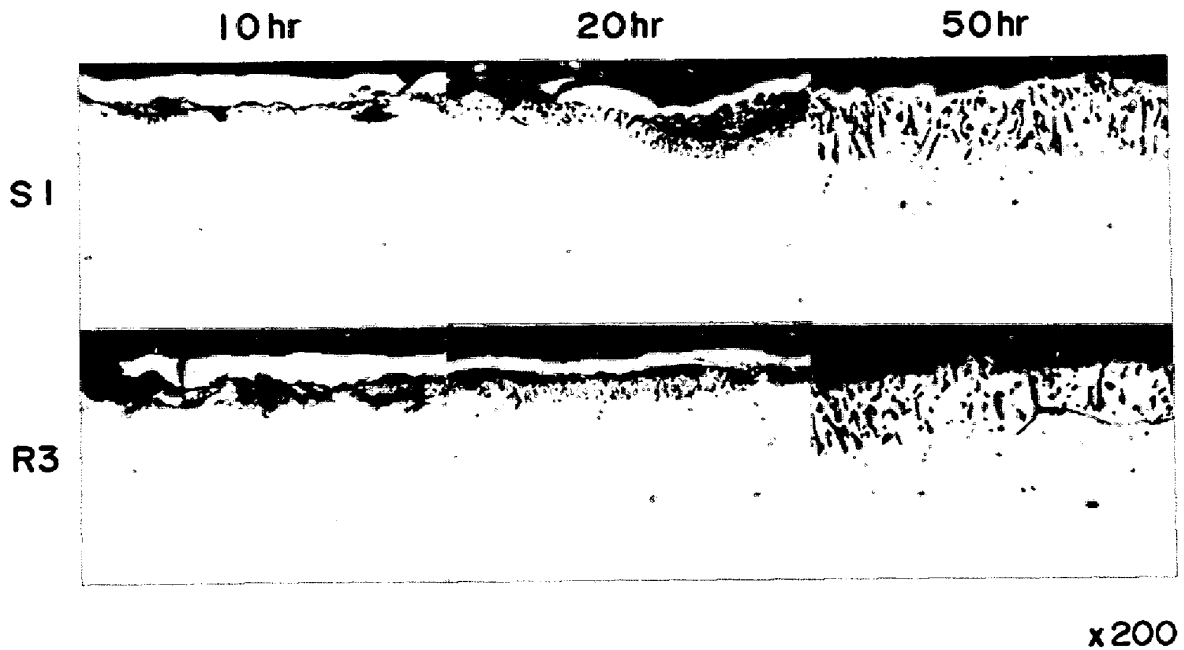


Photo. 1. Cross-section of specimens oxidized at 1200°C.

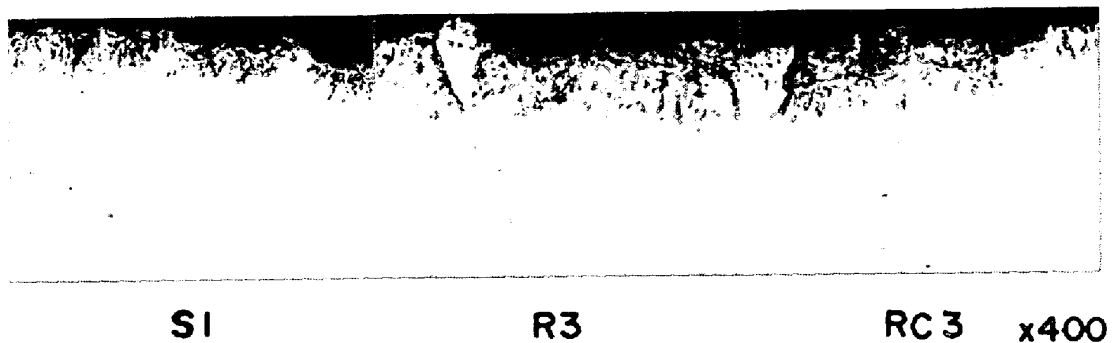


Photo. 2. Cross-section of specimens after cyclic oxidation test at 1100°C.

部の酸化物が生成していた。それらの代表例をPhoto. 1に示す。ここで、50 h加熱された試料は表面酸化物がほとんど剝離していた。Photo. 1の結果と3.1節の結果を比較すると、内部酸化物の成長時期は酸化が急激に進行し始める時期にほぼ一致している。このような組織変化はR4およびRC3にも認められているものであるが、表面酸化物の保護性と内部酸化物の生成との間には密接な関係があることを示している。

つぎに、断続酸化試験した後の試料について検鏡した結果の一例をPhoto. 2に示す。ここでは1100°Cで試験されたものを示しているが、1000°Cで試験されたものもほぼ同様に、木の根状に成長した内部酸化物の生成がみられた。これは、保護性のある初期酸化物が剝離した後に生成する酸化物が保護性に欠けるためと思われる。R3およびRC3は内部酸化物の成長が著しかったが、これは、REM含有量が多いために初期に生成した

表面酸化物が剝離した後も、他の鋼よりは保護性に富んだ酸化物が生成し、剝離しやすい表面酸化物の生成を抑えるとともに内部酸化物の成長を促進することによるものと思われる。このようにして生成した内部酸化物は表面酸化物と母材のバインダーとしての役割をはたしていると同時に、表面酸化物と母材との間に発生する熱応力を分散させる効果^{14)~16)}を有するため、耐スポーリング性に対して有効に作用しているものと考えられる。

なお、表面酸化物の剝離挙動については、表層部組織の経時変化を調べることによっても有益な情報²³⁾が得られるが、本研究では省略した。

3.3.2 酸化物の解析

おもな鋼について、各温度で連続酸化試験した後の剝離性の酸化物および1100°C断続酸化試験した後の表面酸化物をX線回折して同定した。結果をTable 2に示す。この結果から、各鋼とも1000, 1100°Cで連続加

Table 2. X-ray diffraction results.

Specimen	1 000°C × 50 h	1 100°C × 50 h	1 200°C × 50 h	1 200°C × 215 h	1 100°C × 500 cycles
S 1	Cr ₂ O ₃ s. SP. m.	Cr ₂ O ₃ s. SP. m.	SP. s., (Fe, Cr) ₂ O ₃ m. Cr ₂ O ₃ w.	SP. s., (Fe, Cr) ₂ O ₃ m. Cr ₂ O ₃ w.	SP. s. (Fe, Cr) ₂ O ₃ w.
R 3	Cr ₂ O ₃ s. SP. m.	Cr ₂ O ₃ s. SP. m.	Cr ₂ O ₃ s. SP. s. (Fe, Cr) ₂ O ₃ w.	Sp. s., Fe ₂ O ₃ m. (Fe, Cr) ₂ O ₃ w.	SP. s. (Fe, Cr) ₂ O ₃ w.
RC 1	Cr ₂ O ₃ s. SP. m.	Cr ₂ O ₃ s. SP. m.	Cr ₂ O ₃ s. SP. s.	SP. s. Cr ₂ O ₃ m.	SP. s. (Fe, Cr) ₂ O ₃ w.
RC 3	Cr ₂ O ₃ s. SP. w.	Cr ₂ O ₃ s. SP. m.	Cr ₂ O ₃ s., SP. s. (Fe, Cr) ₂ O ₃ w.	SP. vs., Fe ₂ O ₃ s. (Fe, Cr) ₂ O ₃ m.	SP. s. (Fe, Cr) ₂ O ₃ w.
C 2	Cr ₂ O ₃ s. SP. m.	Cr ₂ O ₃ s. SP. m.	Cr ₂ O ₃ s. SP. s.	SP. s. Cr ₂ O ₃ m.	SP. s. (Fe, Cr) ₂ O ₃ w.
C 3	Cr ₂ O ₃ s. SP. m.	Cr ₂ O ₃ s. SP. m.	Cr ₂ O ₃ s. SP. s.	SP. s. Cr ₂ O ₃ m.	SP. s. (Fe, Cr) ₂ O ₃ w.
SUS 310S	SP. s. Cr ₂ O ₃ m.	Cr ₂ O ₃ s. SP. m.	Cr ₂ O ₃ s., SP. m. (Fe, Cr) ₂ O ₃ w.	—	SP. s. (Fe, Cr) ₂ O ₃ w.

SP. Spinel type oxide; vs. very strong; s. strong; m. medium; w. weak

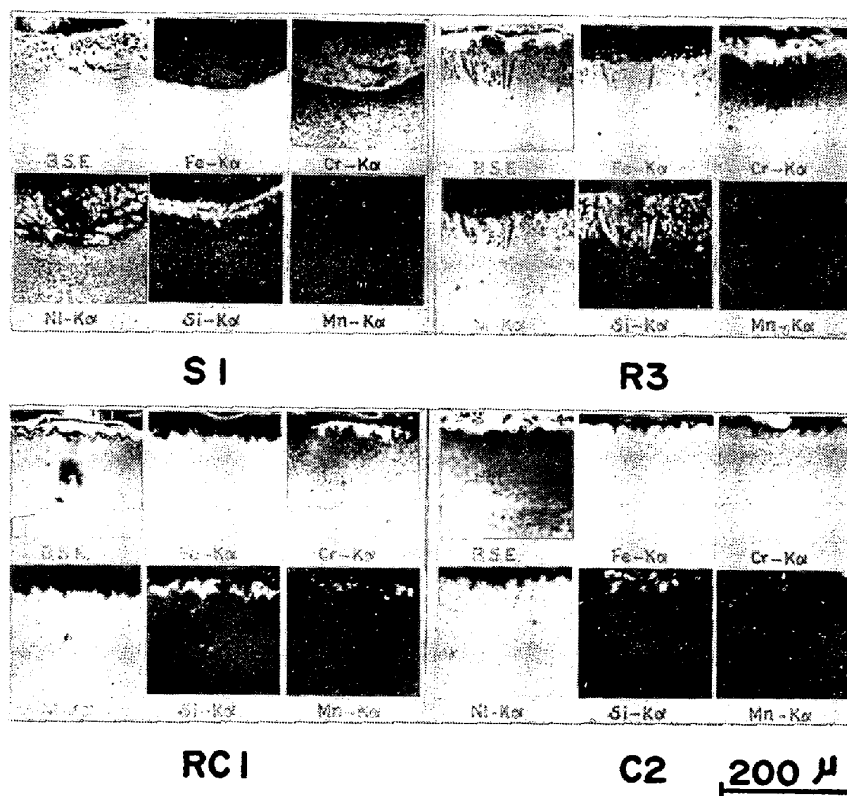


Photo. 3. X-ray scanning images obtained from oxide layer (1 200°C, 50h).

熱された場合、表面酸化物は Cr₂O₃ とスピネル型酸化物からなっていることがわかる。1 200°C で連続加熱されたものでは、RC1, C2 および C3 は 1 100°C 以下のものと同様であるのに対し、S1, R3, RC3 および SUS 310S に生成した酸化物は (Fe, Cr)₂O₃ を含んでいる。また、R3 および RC3 では、長時間側で Fe₂O₃ も検出されている。したがって、すぐれた酸化抵抗を示した試料は Cr₂O₃ とスピネル型酸化物からなる表面酸化物でおおわれていたものと思われる。ただし、SUS 310S は 1 200°C においても放物線則に従った酸化挙動

を示しており、本系鋼と異なっている。これは、表面酸化物の保護性が不十分であつても Cr 含有量が高いので酸化物の内層に Cr に富んだヒーリング層が生成し、これが有効に作用して急激な酸化を抑制しているためである。

一方、断続酸化試験後の表面酸化物は、いずれもスピネル型酸化物と (Fe, Cr)₂O₃ からなっていることがわかった。これは、1 サイクル当りの加熱時間が 25 min と短いため、初期に生成した保護性の表面酸化物が剝離した後には、保護性のある酸化物が生成しにくいことを示

しているものと思われる。このため、鋼の耐スポーリング性に対しては、初期に生成した表面酸化物の密着性がかなり重要になる。

なお、今回の結果では、REM や Ca からなる酸化物は検出されなかつた。また、 α -クリストパライトは1200°Cで215h加熱したもののみ検出された。

つぎに、1200°Cで50h加熱した試料について、表面層断面をX線マイクロアナライザーにより分析した。おもな鋼についての結果をPhoto. 3に示す。結果より、まず、S1およびR3をみると両鋼とも表面酸化物中にCr, FeおよびNiが認められ、その直下の地金にはCr貧化層が幅広く認められる。ただし、S1では、表面酸化物中のFe, Ni濃度が高く、Cr濃度が低いうえに、SiO₂からなる内部酸化物は表面酸化物と分離して比較的一様な層状をなしている例が多い。R3では表面酸化物のCr濃度がかなり高く、Fe, Niはむしろ少ない。また、表面酸化物の直下にS1よりもかなり幅の広いCr貧化層がみられる。しかも、R3で生成した内部酸化物は表面酸化物と混合しており、地金に深く喰いこんでいる。この事実、R3の場合、REMの作用により初期にCr₂O₃の生成が促進され、同時に地金の表面層部に幅広い貧化層が生成し、時間の経過とともに、Cr₂O₃の蒸発などにより表面酸化物の保護性不足が生じ、Crの補給不足も加わってSiO₂からなる内部酸化物の成長が始まったことを示している。また、さらに長時間加熱されると後藤ら²⁴⁾が報告しているように内部酸化物と地金との界面が酸素および金属元素の拡散経路となり、酸化速度が大きくなるものと思われる。一方、RC1およびC2についてみると、いずれも表面酸化物中にはFe, Niはほとんど検出されず、Mnを多く含むCr主体の酸化物でなっている。したがって、これらの表面酸化物は、X線回折結果と合せて判断するとCr₂O₃とMnO·Cr₂O₃からなっているといえる。また、内部酸化物は、表面酸化物と地金の界面に層状に生成し、S1およびR3でみられたような木の根状に成長したものは認められなかつた。しかも、RC1およびC2の地金表面層部にはCr貧化層はほとんど認められなかつた。

断続加熱した試料についての分析結果は特に示さなかつたが、いずれも表面酸化物中にNi, FeおよびMnが多く含まれていた。したがって、X線回折結果と合わせると、表面酸化物はスピネル型の(Mn, Ni, Fe)O·Cr₂O₃と(Fe, Cr)₂O₃からなっていると思われる。また、SiO₂からなる内部酸化物の形態は、いずれの試料でも地金に木の根状に喰い込んだ形をなしている。この傾向はR3, RC3のように耐スポーリング性にすぐれたもので顕著

に認められた。また、R3およびRC3のようにREMを含有する鋼では、表面酸化物中のMn濃度が高いことも特徴として挙げられる。

以上に述べた結果を総合すると、本系鋼の高温における酸化抵抗は、Cr₂O₃とスピネル型のMnO·Cr₂O₃を主体とする保護性の表面酸化物とその内側に均一に生成したSiO₂からなる内部酸化物に強く依存している。このため、表面酸化物の保護性が失われると、酸化が急激に進行する傾向がある。この点でCaの添加はREMの添加より高温まで有効に作用する。一方、耐スポーリング性は密着性にすぐれた表面酸化物と地金に深く喰い込んだSiO₂からなる内部酸化物の生成に依存している。表面酸化物の密着性を改善するにはCa添加が有効であるが、単独添加ではその効果も高温まで得られない。ところが、REMとの複合添加によつてその効果が高温まで得られる。したがって、耐高温酸化性を酸化抵抗と耐スポーリング性の両面から改善するには適量のREMとCaの複合添加が有効である。

ところで、これまで述べてきたREMおよびCaの添加効果がそれらのいかなる作用によつて得られるものかについては、現在のところ十分明らかにすることができない。ただ、REMやCaはCr₂O₃とMnO·Cr₂O₃からなる保護性のある表面酸化物を生成させるうえで、それらの酸化物が極く初期に核としての作用をなすなどの間接的な促進作用^{6)~9)17)18)}をなし、かつ、生成した酸化物の保護性および密着性の維持に強く影響を及ぼしているものと推察している。

4. 結 言

19Cr-13Ni-3Si系鋼について、1000~1200°Cの大気中で連続酸化試験および断続酸化試験を行ない、微量のREMおよびCaの添加効果を調べた。得られた結果はつぎのごとく要約できる。

(1) 本系鋼の耐高温酸化性はREMおよび(または)Caの添加で著しく改善される。しかも、REMおよびCaを適量複合で添加することによりSUS 310Sにひつてきする特性を得ることも可能であることがわかつた。

(2) REMとCaの間には添加効果の点で差異が認められた。すなわち、REMの添加は1100°Cまでの酸化抵抗と耐スポーリング性を改善する効果がある。これに対してCaの添加は、酸化抵抗の改善において1200°Cまで効果を示す。また、初期に生成した表面酸化物の密着性にも改善効果を示す。この効果は1000°Cで得られ、1100°Cではほとんど得られない。しかし、CaとREMを複合添加すると、1100°Cにおいても表面

酸化物の密着性が改善され、同時に、酸化抵抗の改善効果が 1200°C まで得られる。

(3) 本系鋼の酸化抵抗は、 Cr_2O_3 とスピネル型酸化物の $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ などを主体とした表面酸化物とその内部に均一に層状をなして生成した SiO_2 に強く依存している。耐スポーリング性は、初期に生成した表面酸化物の密着性と地金に深く喰い込んだ SiO_2 からなる内部酸化物の生成に依存しているものと思われる。REM および Ca の添加効果はこのような依存関係を満たすことによつて得られたものと思われるが、それらのいかなる作用によつて得られるかについては、今後の研究成果が待たれる。

文 献

- 1) 藤岡外喜夫, 衣笠雅晋, 飯泉省三: 鉄と鋼, 60 (1974), S 271
- 2) 庄司雄次, 秋山俊一郎, 永利匡輔, 私市優, 星弘充: 鉄と鋼, 61 (1975), S 189
- 3) 深瀬幸重, 加藤正一, 相山今朝男: 鉄と鋼, 61 (1975), S 329
- 4) 岩田徳重, 北条信良, 浅野謙一: 鉄と鋼, 61 (1975), S 725
- 5) E. J. FELTEN: J. Electrochem. Soc., 108(1961), p. 490
- 6) 中山忠行, 渡辺靖: 日本金属学会誌, 31(1967), p. 385
- 7) 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
- 8) 深瀬幸重, 遅沢浩一郎, 根本力男: 日本金属学会誌, 33(1969), p. 40
- 9) 深瀬幸重, 遅沢浩一郎, 根本力男: 日本金属学会誌, 33(1969), p. 40
- 10) J. M. FRANCIS and W. H. WHITLOW: Corros. Sci., 5(1965), p. 701
- 11) G. C. WOOD, J. A. RICHARDSON, M. G. HOFFY, and J. BOUSTEAD: Corros. Sci., 9(1969), p. 659
- 12) 矢島聖使, 斎藤安俊, 天野忠昭: 電気製鋼, 45 (1974), p. 144
- 13) 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
- 14) G. C. WOOD: Werkst. Korros., 22(1971), p. 491
- 15) E. A. GULBRANSEN and K. F. ANDREW: J. Electrochem. Soc., 106(1959), p. 941
- 16) B. LUSTMAN: Trans. AIME, 188(1950), p. 995
- 17) L. HORN: Z. Metallk., 40(1949), p. 73
- 18) Y. NAKAMURA: Met. Trans., 5(1974), p. 909
- 19) C. S. TEDOM, Jr.: J. Electrochem. Soc., 113 (1966), p. 766
- 20) D. CAPLAN and M. COHEN: J. Electrochem. Soc., 108(1961), p. 438
- 21) C. A. BARRETT and C. E. LOWELL: Oxid. Metals, 9(1975), p. 307
- 22) C. E. LOWELL, D. L. DEADMORE, S. T. GRISAFFE, and I. L. DRELL: NASA TND-6290, 1971
- 23) 衣笠雅晋, 飯泉省三, 手嶋鎮博: 日新製鋼技報, (1976) 34, p. 22
- 24) 後藤正治, 幸田成康: 日本金属学会誌, 34 (1970), p. 319