

論文

UDC 669.14.018.8 : 669.15'24'26-194.56 : 620-193.54

オーステナイトステンレス鋼の高温燃焼雰囲気中
における酸化挙動*

木下 凱雄**・小熊 進**

High Temperature Oxidation of Austenitic Stainless Steels
in Reheating Furnace Atmosphere

Yoshio KINOSHITA and Susumu OGUMA

Synopsis:

The high temperature oxidation of 16~25%Cr austenitic stainless steels including SUS 304 was studied at 1200~1300°C in 16% H₂O-12%CO₂-0~9% O₂-N₂ gases which were the main constituent of reheating furnace atmospheres.

Oxidation of intermediate Cr steels including SUS 304, was much greater in O₂ poor atmosphere than in O₂ rich one. This was explained by the effect of H₂O, CO₂ and O₂ on retardation and acceleration of internal oxidation.

For lower Cr steels accompanying with heavy internal oxidation in either O₂ rich or poor atmosphere, and high Cr steels being prevented internal oxidation in either atmosphere, the difference of oxidation rate with O₂ contents in atmosphere was insignificant. In both cases, oxidation was rather slightly larger in O₂ rich atmosphere than in O₂ poor one.

1. 緒 言

高温燃焼雰囲気中でのステンレス鋼の酸化挙動については、かなり以前から報告されており^{1)~10)}、また最近では自動車の排気ガス浄化装置用材料の開発に関連して検討が行なわれた¹¹⁾¹²⁾。これらの報告では燃焼ガス中に含まれているSの悪影響について多くの論及がなされているが^{1)2)4)~7)9)11)}燃焼生成ガスの主成分であるH₂O, CO₂あるいは過剰O₂の酸化におよぼす影響についてはあまり明確化されていないように思われる。

本報ではオーステナイトステンレス鋼の熱間圧延のためのスラブ加熱で問題となるような1200~1300°Cの高温燃焼雰囲気中での酸化挙動を明らかにする目的で、燃焼生成物のH₂O, CO₂をそれぞれ16%, 12%に一定にし、過剰O₂量を0から9%まで変化させた場合の酸化挙動を、スケール形態の観察と関連させながら検討した。さらに、このような雰囲気下でステンレス鋼母材側の耐酸化性を支配するCr量を変動させた場合の酸化におよぼす影響についても検討を加えた。

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材

実験に供した試料の化学成分をTable 1に示す。SUS 304を基準材として用い、ほかに成分の影響としてCr量を16.4%から20.2%までほぼ1%おきに変化させたNo. 1~No. 5の試料(組織をオーステナイトに保つためNiも変化させている)、SUS 430とSUS 310Sを用いた。SUS 304, 430, 310Sの試料は連铸スラブの表皮直下から切出し、No. 1~No. 5の試料は鉄鉄鑄型に鑄込んだ5kg鑄造試料の表皮近くから切出した。試料は4mm×20mm×50mmに機械加工で切出し、#120に研磨し、脱脂、洗浄、乾燥後酸化実験に供した。430を除いては、いずれもオーステナイト組織のものである。

2.2 実験方法

実験装置の概要をFig. 1に示す。ボンベよりCO₂, O₂, N₂ガスを供給し、H₂Oは蒸留水をミニポンプで一定速度で500°C以上に保持した予備加熱炉へ滴下し、

* 昭和52年4月本会講演大会にて発表 昭和53年10月16日受付 (Received Oct. 16, 1978)

** 日本金属工業(株)相模原製造所 (Sagamihara Works, Nippon Metal Industry Co., Ltd., 1-30 Oyama-cho Sagamihara 229)

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

Steel	C	Si	Mn	Ni	Cr	P	S
SUS 304	0.07	0.60	0.98	8.62	18.41	0.023	0.011
SUS 430	0.05	0.57	0.43	0.27	16.23	0.022	0.015
SUS 310 S	0.07	0.64	1.75	20.38	25.45	0.028	0.002
No. 1	0.06	0.78	1.02	6.13	16.36	0.027	0.004
No. 2	0.06	0.84	1.08	7.51	17.41	0.024	0.003
No. 3	0.07	0.88	1.11	8.78	18.46	0.026	0.003
No. 4	0.07	0.87	1.12	10.11	19.50	0.026	0.004
No. 5	0.06	0.83	1.10	11.41	20.18	0.024	0.004

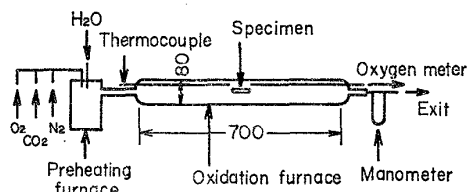


Fig. 1. Schematic illustration of experimental apparatus for the high temperature oxidation in $H_2O-CO_2-O_2-N_2$ mixed gas atmosphere.

$H_2O-CO_2-O_2-N_2$ 混合ガスを合成し、途中径路を十分加熱、保温し、 H_2O を凝縮させることのないようにして本炉へ供給した。予備加熱炉は石英製の容器を、本炉は気密性の高い Mullite 質の磁性管（日本化学陶業製、HB）を用いた。

燃焼ガスの組成は、空燃比を増すと O_2 量と N_2 量が増加するため、燃焼生成物である H_2O 、 CO_2 が減少するのであるが、本実験では雰囲気組成の影響をできるだけ単純化して理解するため、 $H_2O:16\%$ 、 $CO_2:12\%$ に一定にして O_2 量のみ $0\sim9\%$ まで変化させた。ガス流量は 10 l/min. （流速にして 18 cm/s ）で炉内圧は 1 気圧とした。

本炉の炉体と同材質で作成した試料受台上で試料の両端を支持し、炉の中央部に水平に保持した。所定の時間の雰囲気加熱を行った後に炉から取出し、直ちにステンレス鋼製蓋付容器内に入れて室温まで放冷し、冷却中に剥離するスケールを全量補集した。

実験結果は主として酸化増量の測定、光学顕微鏡による断面スケールの観察により整理し、そのほか SEM による生成スケールの観察、X線回折によるスケール層の同定、EPMA によるスケール層の分析なども行った。

3. 実験結果

3.1 18-8 ステンレス鋼の高温燃焼雰囲気での酸化の進行におよぼす温度、過剰 O_2 量の影響

Fig. 2 は $16\%H_2O-12\%CO_2-0, 3, 9\%O_2$ -残り N_2 の雰囲気中で SUS 304 を $1200, (1250), 1300^\circ C$ に加熱したときの酸化増量の時間的変化を示したもの

で、時間軸は $(\text{min.})^{1/2}$ にとつてある。雰囲気中の O_2 量、温度によつて酸化の進行が著しく異なっている。このような酸化増量の時間的変化の差異は試料表面に生成されるスケール形態の変化と密接な関係が考えられるので、酸化試験後の試料断面のスケール形態を酸化増量と関係づけながら観察を行った。高温で生成される酸化スケールは一般に内層と外層との二層が観察されるが、外層は酸化試験後の冷却過程で剥離しやすい。主に光学顕微鏡下で観察される内層スケールの断面プロフィールと酸化増量との関係を見ると次のようになる。

通常の弱酸化性の高温燃焼雰囲気中相当する $O_2:3\%$ では $1200^\circ C$ と $1250^\circ C$ で酸化の比較的初期から nodule 状のスケールが生成され始め、時間の経過とともに nodule の生成、発達が顕著になる。nodule 状スケールの形態は一様でなく、いくつかの例を示すと Photo. 1 a)~d) に示すように少しずつ形態の異なるものが混合している。概して、低温、短時間側では a~c) に示すような合金との界面が連続したスケール層でおおわれた外部酸化型の nodule が多いが、高温、長時間側では d) あるいは c) の一部に示すような内部酸化型の nodule が発達してくる。外部酸化型の nodule で厚いスケールに発達するものはなく、厚いスケールに発達するのは内部酸化型の nodule に限られている。Fig. 2 で、 $O_2:3\%$ の $1200, 1250^\circ C$ の酸化曲線で途中から立上りが急になつてくるのは内部酸化層の生成、発達の活発化と対応している。 $1300^\circ C$ になると、酸化の初期からスケール内層は内部酸化が全面に進行し、このような場合、酸化増量曲線は $Wt=at^{1/2}$ の放物線則に沿つた酸化の進行を示す。（ただし、 Wt :酸化増量、 t :加熱時間、 a :定数とする。）

$O_2:9\%$ の場合の酸化の進行と内層スケールの形態変化は $O_2:3\%$ の場合とほぼ似ている。 $1200^\circ C$ で $O_2:3\%$ より若干酸化の進行が速いのが観察された。 $O_2:0\%$ では $O_2:3\%, 9\%$ と著しく酸化の進行が異なっている。すなわち、低温側の $1200^\circ C$ でも nodule 状のスケールの生成は見られず、酸化の初期から試料の全面

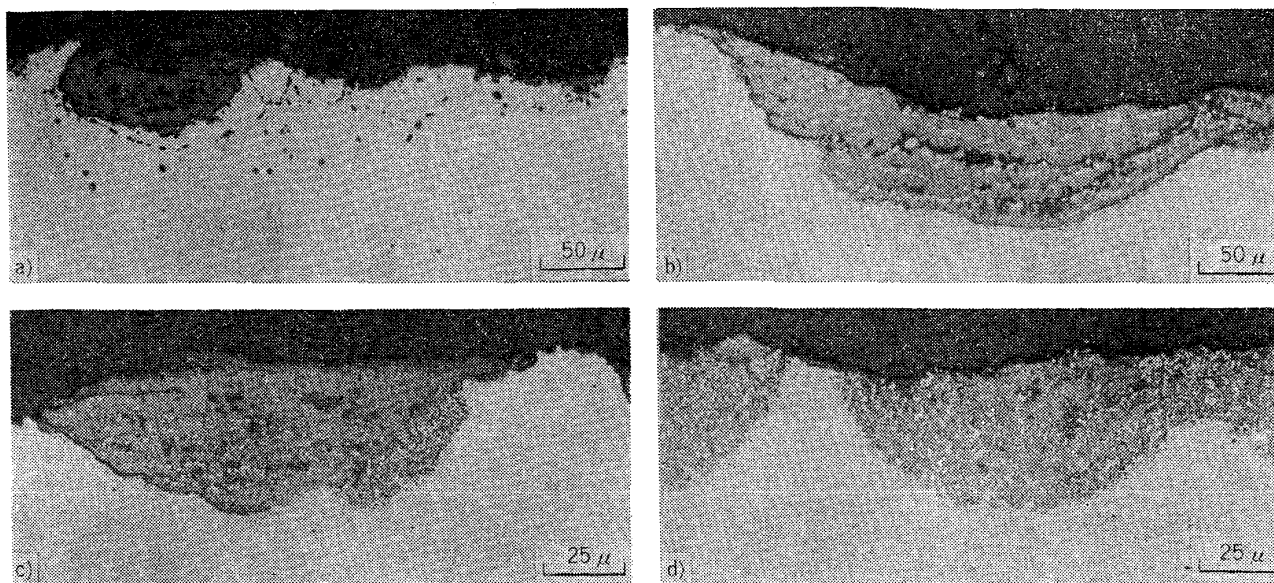


Photo. 1. Nodular oxides of various types after oxidizing at 1200~1250°C in 16% H_2O -12% CO_2 -3~9% O_2 - N_2 atmospheres.

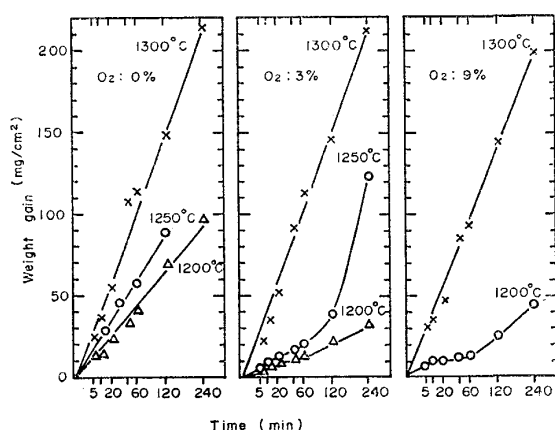


Fig. 2. Relation between the weight gain of SUS 304 and oxidation time in 16% H_2O -12% CO_2 -0, 3, 9% O_2 - N_2 gas atmospheres at 1200~1300°C.

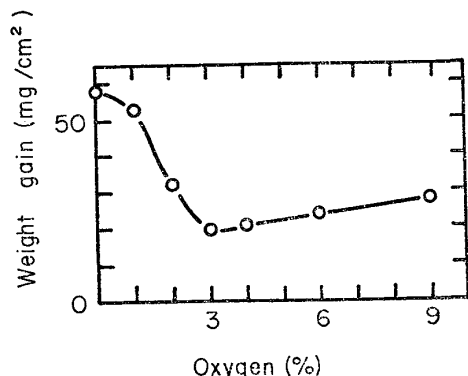


Fig. 3. Relation between the weight gain of SUS 304 and oxygen percent of atmospheres in 16% H_2O -12% CO_2 -0~9% O_2 - N_2 at 1250°C for 60min.

に内部酸化型のスケールが生成し、1200°C~1300°Cでの酸化は放物線則に沿って進行する。

Fig. 3 は低 O_2 側での酸化の進行におよぼす O_2 量の影響をさらに細かく調べるため、1250°C、60 min で O_2 量を 1% づつ 0~4% まで、さらに 6%、9% と変化させたときの O_2 量と酸化増量との関係を示したものである。 O_2 量が 0 から 3% まで酸化量は連続的に低下し、3% 以上では僅かながら増大の傾向を示している。断面のスケール形態も酸化量に沿った変化を示し、酸化量の最も少ない O_2 : 3% で内部酸化の進行が最も抑えられている。

以上、18-8 ステンレス鋼の高温燃焼雰囲気を模した H_2O - CO_2 - O_2 - N_2 混合ガス中の 1200~1300°C での酸化挙動は O_2 量によって著しく影響を受け、これはスケール内層に形成される内部酸化層の生成、進行、抑制と密接に関連していることが示された。

3.2 オーステナイトステンレス鋼の高温酸化挙動におよぼす Cr 量の影響

3.1 で H_2O - CO_2 - O_2 - N_2 混合雰囲気中での酸化挙動が、 O_2 量によって著しく異なることを観察したが、このような酸化挙動は母材側の成分によっても当然異なる筈である。そこで、ステンレス鋼の耐酸化性を支配していると考えられる Cr 量を 18-8 組成を中心に 1% づつ 16~20% に変化させて上記と同じ 16% H_2O -12% CO_2 - O_2 - N_2 混合ガス中の O_2 量を 0% (O_2 不足側の代表値として) と 6% (O_2 過剰側の代表値として) の 2 条件に設定して実験を行なった。なお参考のため SUS 430、310S も同様な条件 (ただし O_2 は 0% と 3%) で実験

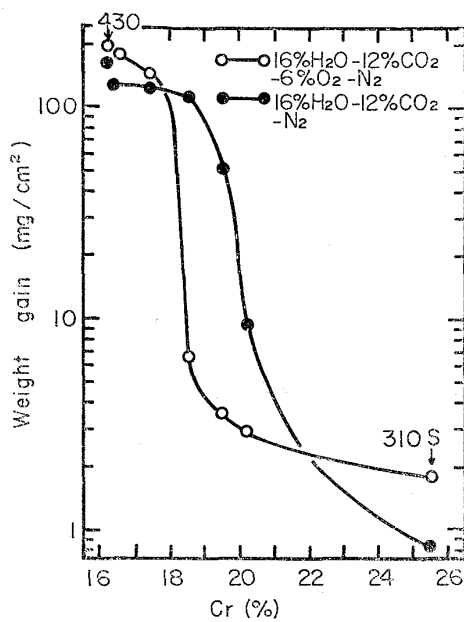


Fig. 4. Relation between the weight gain and Cr content of specimens in 16% H_2O -12% CO_2 -0, 6% O_2 - N_2 at 1250°C for 120 min. (O_2 % of atmosphere is 0 and 3% for 310S and 430 specimens).

を行なった。

各試料の 1250°C で 120 min 保持後の酸化増量の測定結果を Fig. 4 に示す。酸化増量におよぼす雰囲気の影響は Cr 成分によつて異なつていのがわかる。低 Cr 量 (No. 1, No. 2, SUS 430) では O_2 量にかかわらず酸化量が多いが、この場合 O_2 量が多いほうが僅かながら酸化量も多い。SUS 304 を含む中程度の Cr 量では O_2 量によつて酸化増量は著しく異なり、雰囲気中の O_2 量の多いほうが酸化量が著しく少なくなる (10~20 倍の開きがある)。Cr 量がさらに多くなると雰囲気中の O_2 の影響は小さくなり、 O_2 : 0%, 6% いずれも酸化量が著しく少なくなる。このような高 Cr 濃度では、低 Cr の場合と同じように、 O_2 が多いと再び僅かながら酸化量が多くなる。

以上の結果を組織と対応して観察すると、低 Cr の No. 1, 2, SUS 430 では O_2 不足、 O_2 過剰の両条件とも内部酸化層が厚くほぼ一様に発達している。中程度の Cr 量 (No. 3, No. 4) では、 O_2 不足側では内部酸化層が全面に発達しているが、 O_2 過剰側では内部酸化層の発達は著しく抑制され Photo. 1 a) に示すような nodule 状スケールが主体を占めている。さらに Cr 量が多くなると O_2 不足側でも内部酸化層が生成されにくくなり、No. 5 と SUS 310S の試料では O_2 不足、 O_2 過剰いずれの条件でも内部酸化層の生成は見られなくなる。このような条件では、SUS 310S の場合 O_2 過剰の

方が酸化量は若干多くなつている。

以上の結果を総合すると、 H_2O - CO_2 - O_2 - N_2 雰囲気中の O_2 の影響の最も著しい成分領域は SUS 304 を含む中 Cr 領域であるが、これは O_2 量が多いと外部酸化層 (nodule) が生成し内部酸化層の発達が抑制されるためである。これに対し、低 Cr あるいは高 Cr 領域では、酸化量による著しい変化は認められない。これは、スケールの形態が低 Cr では内部酸化層、高 Cr では外部酸化層 (内層) で、各々は O_2 量によつて組織構造が著しく変化しないためである。このような場合には、 O_2 量が増加すると酸化量は若干増大する。

3.3 スケール層の解析

Fig. 5 に代表的なスケール層 (内層および外層) の断面組織と X 線回折結果、X 線マイクロアナライザーによる成分の分析結果を示す。内部酸化層が十分発達したスケール層では雰囲気中の O_2 量が 0% の場合 (Fig. 5 d)) 外層は数層の間隙を伴つた粗大結晶質からなり、組織構造は主に $FeO+Fe_3O_4$ で、外側では Fe_3O_4 主体で一部 Fe_2O_3 を含み、内側では FeO 主体に Fe_3O_4 を含んでいる。雰囲気中の O_2 量が多い場合 (例えば O_2 : 9% の場合: Fig. 5c)) 外層は外側に薄い Fe_2O_3 の層が、内側に $Fe_3O_4+Fe_2O_3$ の厚い層が大きなポイドとともに発達しており、雰囲気中の O_2 量の高いほど Fe_2O_3 層は厚くなる。

以上のように雰囲気中の O_2 量によつて外層スケールの構造は著しく変化しているが、内層スケールは内部酸化層が十分形成されている場合には O_2 : 0%, 9% いずれの場合でもスケール層はスピネル $FeFe_{(2-x)}Cr_xO_4$ ($0 \leq x \leq 2$) + ヴスタイト FeO 相が主体で O_2 量によつてあまり差異は見られない。すなわち、内部酸化層が十分に形成された段階では、 O_2 過剰でも O_2 不足でもスケール内層の組織構造にあまり差異がないことを示している。

Fig. 5 a) は O_2 過剰の低温側によく見られる内部酸化に至つていない nodule 状のスケールである。EPMA の結果、内層には Cr を富化した Fe, Cr, Ni を含んだスピネル相と $(Fe, Cr)_2O_3$ が、外層は $Fe_2O_3+Fe_3O_4$ であるこのような比較的成長のおそい nodular 酸化物の場合、内層と外層との境界部を除いては内外層ともにポイドの生成が少ないのが走査顕微鏡で明瞭に確認できる。これに対して前述の内部酸化層の発達した内層 (スピネル+ FeO) は多数の小さなポイドが生成しているのが観察された。この 1 例を Photo. 2 に示す。

4. 考 察

高温燃焼雰囲気を模した 16% H_2O -12% CO_2 - O_2 - N_2

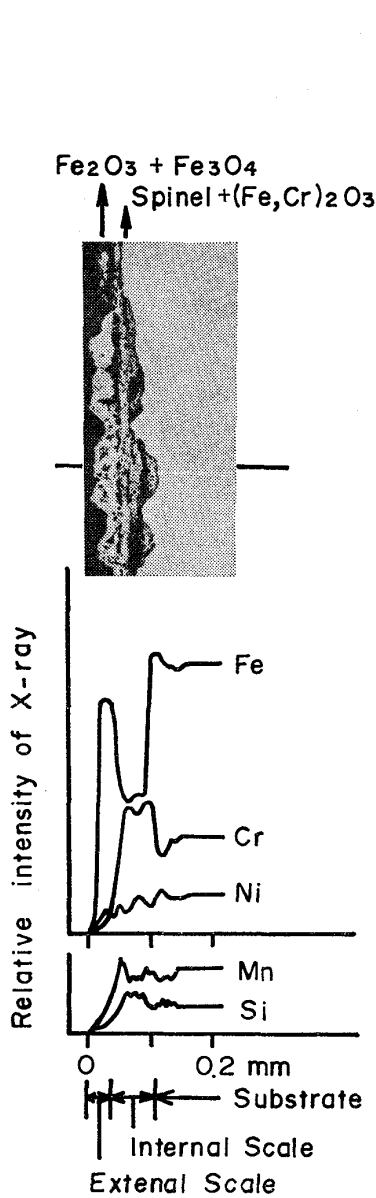


Fig. 5 a) O_2 : 9%, at 1200°C for 60 min.

雰囲気中で、18-8組成を中心としたオーステナイトステンレス鋼の1200~1300°Cの酸化実験を行なった。酸化速度は O_2 量によつて著しく影響を受け、 O_2 不足側で酸化速度が大きくなる。この原因として、低 O_2 側では内部酸化層の発達が酸化初期から全面にわたつて進行するのに対して、高 O_2 側では内部酸化が抑制されるか、あるいは内部酸化の発達が長時間側あるいは高温側へと移行することと直接関係あることが示された。高 O_2 側でも酸化初期から内部酸化が発達する低Cr側、また O_2 量にかかわらず内部酸化層が生成されない高Cr側では O_2 量によつて酸化速度は大きな差異はなく、このような条件ではむしろ高 O_2 側の方が酸化速度は若干大きくなることが示された。

以上のような $H_2O-CO_2-O_2-N_2$ 系雰囲気での酸化挙

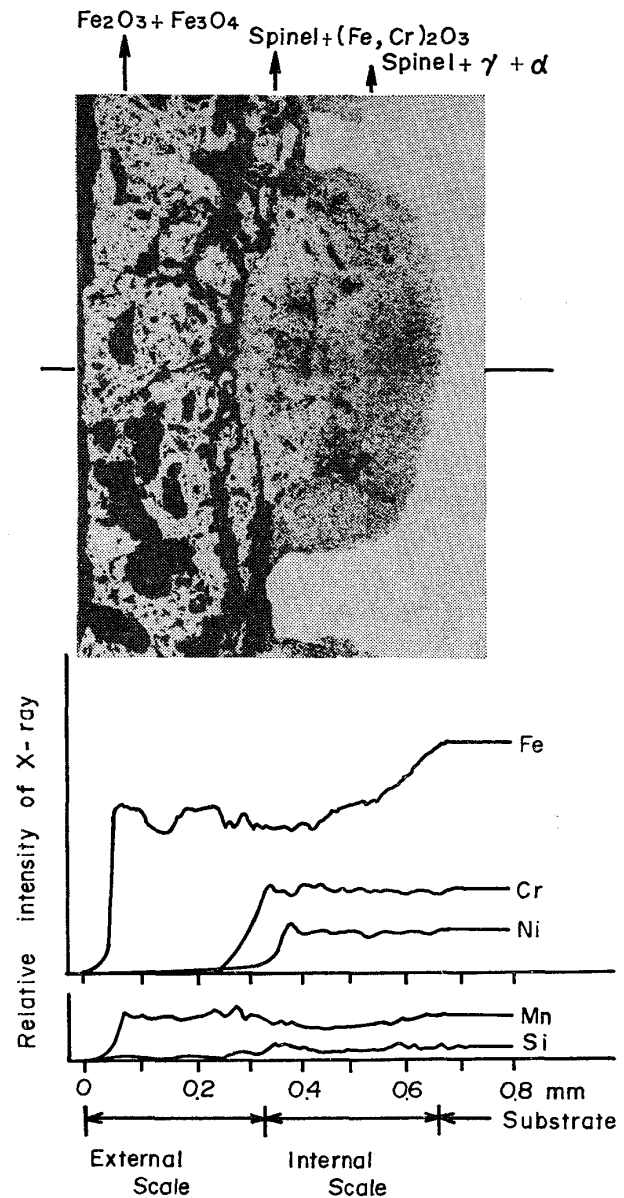


Fig. 5 b) O_2 : 3%, at 1250°C for 120 min.

動について以下若干の考察を行なつた。

まず、初期酸化の段階あるいは酸化進行中スケール層に割れその他の欠陥により、合金層が直接外部雰囲気ガスにさらされ酸化される場合の熱力学的条件を考えて見る。

KUBASHEWSKIら¹³⁾¹⁴⁾の集録した熱力学的データにより、 O_2 、 H_2O 、 CO_2 などの各ガスによつてFe、Cr、Niが酸化される反応の ΔG° と平衡定数 K は、(1)~(12)式により1000°C、1300°CについてTable 2のように計算される。合金と直接接する雰囲気ガス中に O_2 が少量でもあると、ステンレス鋼母材のCr、Fe、Niいずれも酸化される条件にある。一方 $H_2O-H_2(H_2O > H_2)$ あるいは $CO_2-CO(CO_2 > CO)$ 雰囲気ガスが合金側へ接すると、Crは常に酸化される条件にあり、また、Ni

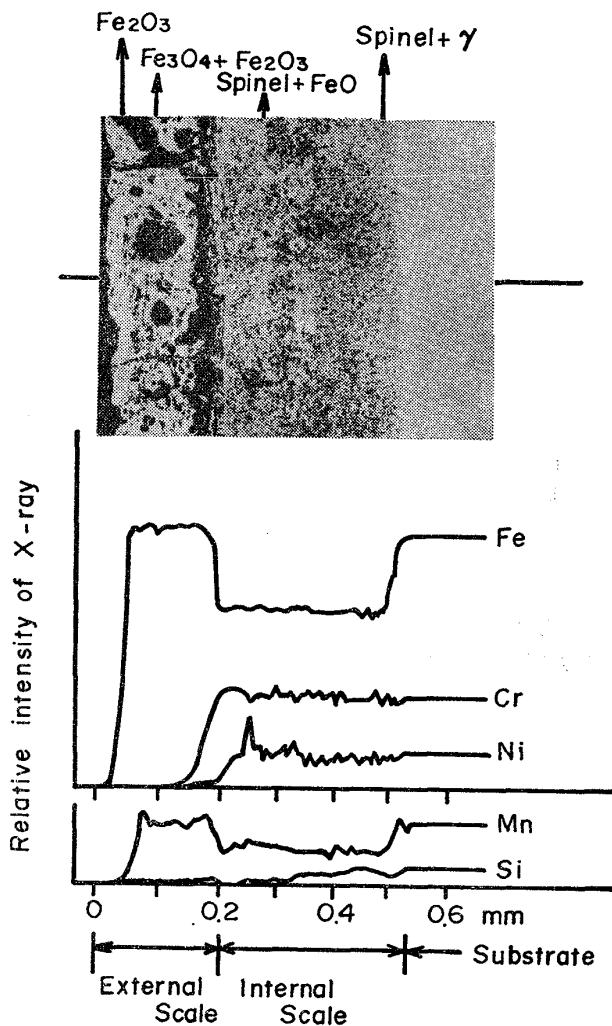


Fig. 5 c) O₂: 9%, at 1300°C for 20 min.

は酸化されにくい条件で、Feはその中間で選択酸化の条件にある。すなわち、O₂が数%含まれる雰囲気では合金の主成分が全て酸化され外部酸化型の内層となり内部酸化は起りにくく、H₂O、CO₂雰囲気(酸化反応が起っている段階ではH₂O-H₂、CO₂-CO雰囲気になつてい)では選択酸化され条件によつては(Crが低い場合)内部酸化を誘起することになる。

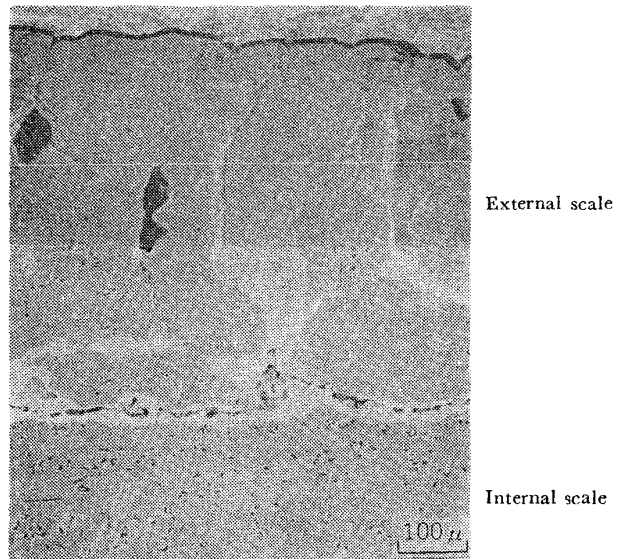
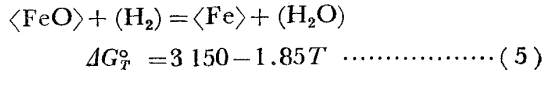
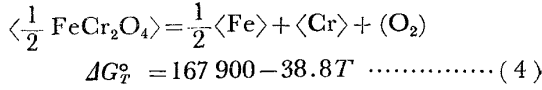
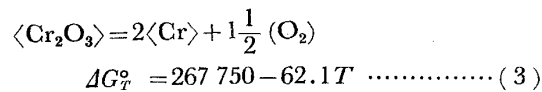
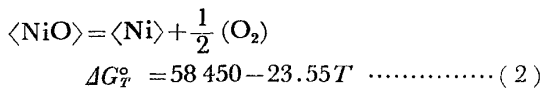
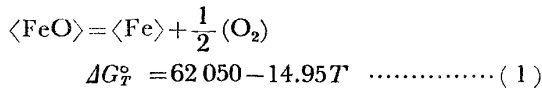
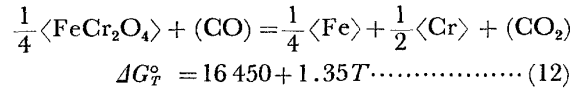
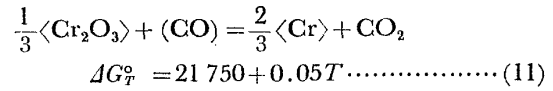
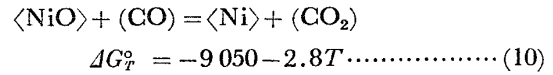
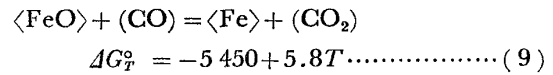
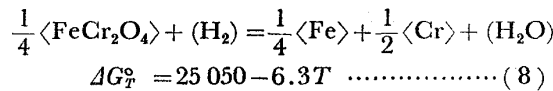
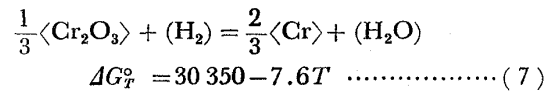
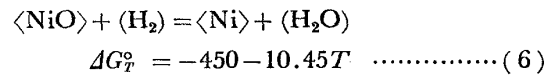


Photo. 2. Outerscale of fully developed internal oxidation observed by SEM(304, 16% H₂O-12%CO₂-3%O₂-N₂, at 1300°C for 120 min.



いま、H₂O-CO₂-O₂-N₂ガスが酸化層に生じた割れその他の欠陥から内層の方へ侵入し、合金界面に達して内部の合金を酸化し、nodular scaleを形成する場合を想定してみる。Fig. 6にこの場合の模式図を示す。割れに侵入したO₂ガスは、割れの途中経路のスケール層へO²⁻として供給されたり、合金との既反応ガスで薄められたりして、割れ先端の合金界面に到達するときは、外部のH₂O-CO₂-O₂-N₂混合ガスの組成割合よりO₂が少なくなつている筈である。しかし、上の熱力学的条件の(1)~(4)式を満足するほどのO₂量が残つていれば、割れの先端の合金のCr、Fe、Ni各成分を酸化し、

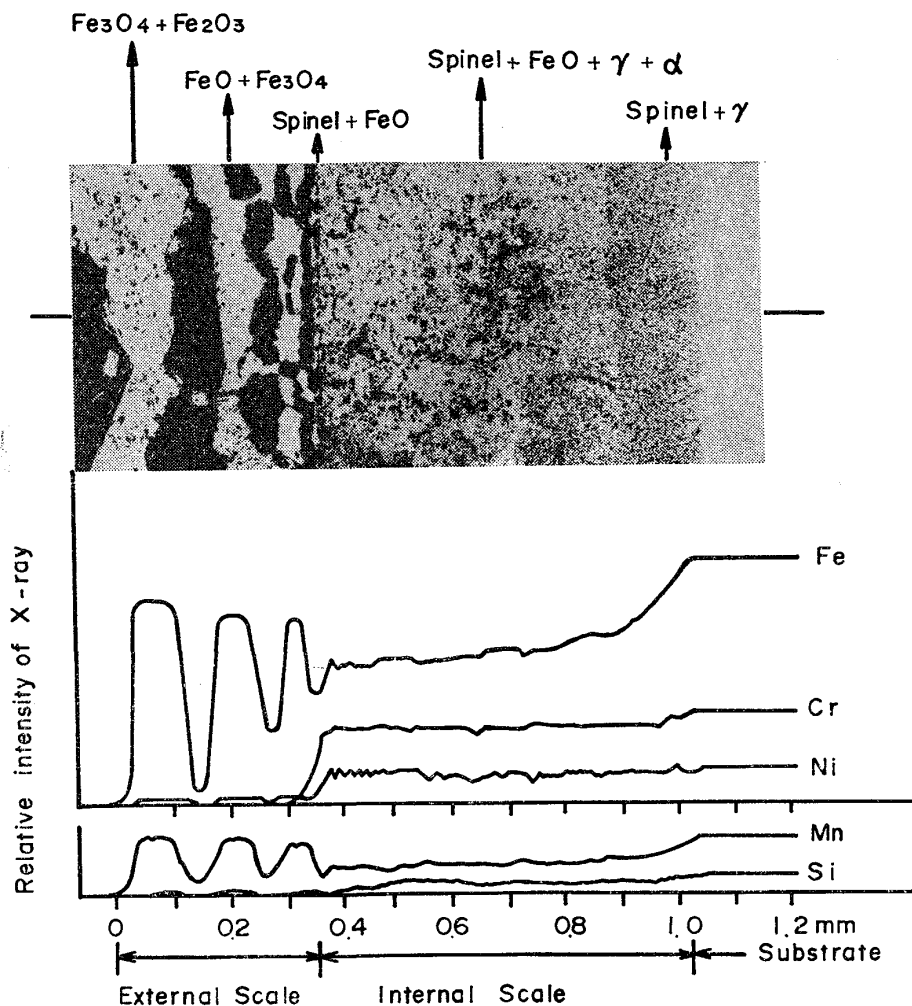


Fig. 5 d) O_2 : 0%, at 1250°C for 120 min.

Fig. 5. X-ray diffraction, microstructure and EPMA results at cross-section of nodular oxides and fully developed internal oxidation layers formed on SUS 304 after oxidizing for 16% H_2O -12% CO_2 - O_2 - N_2 atmospheres.

前述のように外部酸化型の nodular scale になる筈である。最初から O_2 が少なく、あるいは割れの途中経路で O_2 を消費し尽くして、雰囲気が $(H_2O-H_2)-(CO_2-CO)-N_2$ の混合ガスになっていると、(5)~(12)の反応によって合金成分が選択酸化の状態になり、条件によつては内部酸化を起すことになる。なお、スケール層が厚くなる長時間側、また反応速度の大きくなる高温側では、割れ途中経路の O_2 消費も大きくなるものと考えられ、いずれの場合も外部雰囲気は O_2 過剰でも割れの先端は O_2 不足になりやすく、前述の Cr, Fe, Ni 各成分を酸化する外部酸化型の nodule はできにくいことになる。

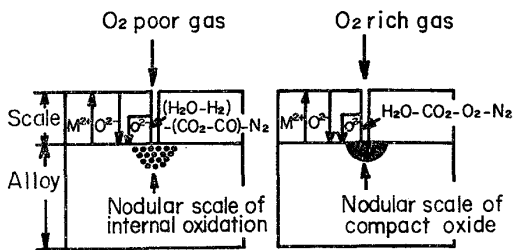
次に、雰囲気ガス組成とスケールの酸化物の組織構造との関係について若干考察する。Fe-Cr 合金については、雰囲気中の O_2 分圧と合金、酸化物の組成、組織構造との関係が、直接実験であるいは熱力学データより計算で求められている¹⁵⁾⁻¹⁷⁾。1300°C で求められた A.

U. SEYBOLT¹⁶⁾ の結果を Fig. 7 に示す。スケール内の割れその他欠陥部に侵入してくるガスが先端で合金と反応して生成される酸化物は、十分酸素が多い場合 (Fe, Cr) $_2O_3$ であるが、 p_{O_2} が下つてくると (O_2 不足の $(H_2O-H_2)-(CO_2CO)-N_2$ 雰囲気になつてくると) スピネル酸化物 $FeFe_{(2-x)}Cr_xO_4$ となり、さらにヴスタイト FeO が混つてくることになる。

Fig. 5 c), d) に O_2 : 0%, O_2 : 9% の高温での内部酸化層が発達した場合のスケール組成を示してある。外層は O_2 : 0% で外側から $Fe_2O_3+Fe_3O_4$, Fe_3O_4+FeO , O_2 : 9% では外側から Fe_2O_3 , $Fe_3O_4+Fe_2O_3$ と差があるのに対して、内層はスピネル $FeFe_{(2-x)}Cr_xO_4$ ($0 \leq x \leq 2$) + ヴスタイト FeO のスケール層がかなり一様な範囲に存在する。そして、Photo. 2 に示すようにこのような層ではポイドが多数見られて (Fe^{2+} の外層への拡散のためできたものと思われる)、前述のスケール

Table 2. ΔG_T° and K values calculated from KÜBASCHEWSKI'S^{13) 14)} thermochemical data.

	ΔG_T° (cal/mol)		K	
	1 000°C	1 300°C	1 000°C	1 300°C
$\text{FeO} = \text{Fe} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	43 000	38 500	1.7×10^{-15}	2.0×10^{-11}
$\text{NiO} = \text{Ni} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	28 500	21 400	1.7×10^{-10}	1.1×10^{-6}
$\text{Cr}_2\text{O}_3 = 2\text{Cr} + \frac{3}{2}\text{O}_2$	188 700	170 100	2.5×10^{-22}	1.7×10^{-16}
$\frac{1}{2}\text{FeCr}_2\text{O}_4 = \frac{1}{2}\text{Fe} + \text{Cr} + \text{O}_2$	118 500	106 900	4.5×10^{-21}	1.4×10^{-15}
$\text{FeO} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$	800	240	0.7×10^0	0.9×10^0
$\text{NiO} + \text{H}_2 = \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$	-13 800	-16 900	2.3×10^2	2.2×10^2
$\frac{1}{3}\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 = \frac{2}{3}\text{Cr} + \text{H}_2\text{O}$	20 700	18 400	2.9×10^{-4}	2.8×10^{-3}
$\frac{1}{4}\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{H}_2 = \frac{1}{4}\text{Fe} + \frac{1}{2}\text{Cr} + \text{H}_2\text{O}$	17 000	15 100	1.2×10^{-3}	8.0×10^{-3}
$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$	1 930	3 670	4.7×10^{-1}	3.1×10^{-1}
$\text{NiO} + \text{CO} = \text{Ni} + \text{CO}_2$	-12 600	-13 500	1.5×10^2	7.4×10^1
$\frac{1}{3}\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CO} = \frac{2}{3}\text{Cr} + \text{CO}_2$	21 800	21 800	1.8×10^{-4}	9.3×10^{-4}
$\frac{1}{4}\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{CO} = \frac{1}{4}\text{Fe} + \frac{1}{2}\text{Cr} + \text{CO}_2$	18 200	18 600	7.5×10^{-4}	2.6×10^{-3}

Fig. 6. Formation model of nodular scales in O_2 poor and O_2 rich $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{O}_2-\text{N}_2$ atmospheres.

層の割れのほかこのようなボイドを通して外部からの雰囲気ガスが合金との界面まで達している可能性も考えられる。

以上、主として熱力学的観点から合金の酸化スケールの組織、構造におよぼす成分および雰囲気などの酸化条件の影響を見たが、次に WAGNER¹⁸⁾ の理論により外部酸化および内部酸化の可能性を検討してみる。WAGNERによれば、合金 AB で $N_0^{(S)}D_0 \gg N_B^{(O)}D_B$ の条件ならば内部酸化が起りやすく、逆に $N_0^{(S)}D_0 \ll N_B^{(O)}D_B$ ならば起りにくい。(ただし、 $N_0^{(S)}$: 合金層と連続スケール層との界面の酸素モル分率、 $N_B^{(O)}$: 合金バルク中の溶質 B 原子のモル分率、 D_0 : 合金中の酸素の拡散係数、 D_B : 合金中の溶質 B 原子の拡散係数)

まず、SUS 304 を含む中程度の Cr 領域では、雰囲気中の O_2 分圧が十分高いと前述のように合金成分を全部酸化して連続した外部スケールを形成し、さらに合金界面に保護的な Cr_2O_3 が形成されると $N_0^{(S)}$ は著しく低くなる。既に、内部酸化は起らないことになる。この場合、保護的な Cr_2O_3 からなる連続した外部スケールが形成されないと $N_0^{(S)}$ が上り内部酸化が誘起されることになる。すなわち、酸化初期に外部酸化型の nodule が生成されるが、時間の経過と共に内部酸化に移行することになる。 Cr_2O_3 からなる連続した外部スケールを作らない状態で、雰囲気中の O_2 分圧が下がると、スピネルまたはヴスタイトの酸化物が合金界面に存在するようになり、 $N_0^{(S)}$ は高くなる。すなわち、このような場合酸化の初期から内部酸化が進行することになる。

ある限度より Cr が低い場合には、 $N_0^{(S)}$ は低く、また Cr_2O_3 からなる外部スケールの内層が形成しなくなりスピネル、ヴスタイトが合金界面に接するようになるので $N_0^{(S)}$ も上り、 O_2 分圧が高い場合でも $N_0^{(S)}D_0 \gg N_B^{(O)}D_B$ の条件となる。すなわち、雰囲気組成にかかわらず酸化初期から内部酸化が全面的に一様に進むことになる。

母材側の Cr が高いと、合金界面に Cr_2O_3 が形成され、 Cr_2O_3 は Fig. 7 からわかるように低酸素分圧の雰

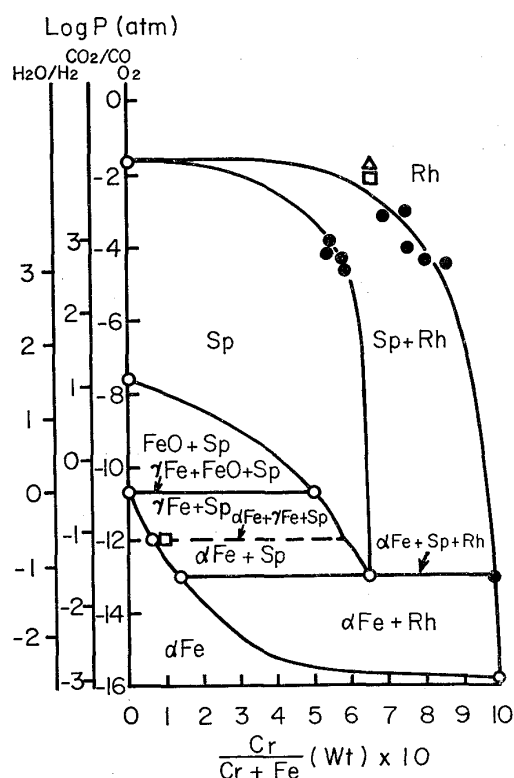


Fig. 7. Stabilities of Fe-Cr oxides at 1300°C in various oxygen pressures according to A. U. SEYBOLT¹⁶⁾ Sp: spinel (based on FeCr₂O₄), Rh: rhombohedral (Fe₂O₃-Cr₂O₃) solid solution.

雰囲気に対しても安定に存在し得るので、雰囲気にかかわらず $N_2^{(9)}$ 大, $N_2^{(8)}$ 小の条件となり、内部酸化は起らず酸化速度は著しくおそい。そしてこのような条件では酸素分圧が高い方が酸化速度は大きくなる。

5. 結 言

高温燃焼雰囲気を模した 16%H₂O-12%CO₂-O₂-N₂ 雰囲気中で 18-8 組成を中心とし、Cr 量の異なったオーステナイトステンレス鋼の 1200~1300°C の高温酸化挙動を過剰 O₂ 量の影響を主に検討し、熱力学的立場と WAGNER の拡散理論から考察を行った。

(1) 18-8 組成を中心とした中程度の Cr 量では、O₂ 量によつて著しく酸化量が異なり、O₂ 不足側では酸化量が著しく大きくなる。これは内部酸化の生成と抑制に直接関係あることが示された。

(2) 高 O₂ 側でも内部酸化が抑制されず、酸化初期から生成される低 Cr 側、また O₂ 量にかかわらず内部酸化層が生成されない高 Cr 側では過剰 O₂ 量による酸化量の差は少なく、O₂ 量の多い方が酸化速度が若干大きい傾向が見られた。

おわりに本研究に関して有益な御教示をいただいた東京大学生産技術研究所本間禎一助教授に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) J. O. EDSTRÖM : JISI, 185 (1957), p. 450
- 2) A. NICHOLSON and T. W. MOORE : ISI Publication 111, Reheating for Hot Working, (1968), p. 46
- 3) A. M. EDWARDS and A. NICHOLSON : JISI, 207 (1969), p. 1067
- 4) 岡本豊彦, 近藤 豊, 井上守: 学振 123 委員会研究報告, 8 (1967), p. 545
- 5) 内田荘祐, 百瀬 治: 金属表面技術, 25(1974), p. 329
- 6) W. O. BINDER : Corrosion Handbook, ed. by H. H. UHLIG, (1948), p. 640
- 7) 中野弘一, 先浜 昭, 荒川 要: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 292
- 8) 大幸三郎, 岡本一生, 江口直記, 富永治朗: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1627
- 9) 杉本正勝, 新井 宏: 鉄と鋼, 54 (1968), S 597, S 598
- 10) A. LEUTGÖB and H. TRENKLER : Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973) 7, p. 565
- 11) 門 智, 山崎桓友, 山中幹雄, 吉田耕太郎, 矢部克彦, 小林 尚: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 736
- 12) 衣笠雅普, 飯泉省三, 手嶋鎮博: 日新製鋼技報 34 (1976) 5, p. 22
- 13) O. KUBASHEWSKI, E. L. EVANS, and C. B. ALCOCK : Metallurgical Thermochemistry, (1967), [Pergamon Press]
- 14) G. R. WALLWORK : Reports on Progress in Physics, 39 (1976) 5, p. 458
- 15) T. KATSURA and A. MUAN : Trans. AIME, 230 (1964), p. 77
- 16) A. U. SEYBOLT : J. Electrochem. Soc., 107 (1960), p. 147
- 17) 池田雄二, 新居和嘉: 金属材料技術研究所研究報告, 19 (1976) 1, p. 18
- 18) C. WAGNER : Z. Electrochem., 63 (1959), p. 772