

論 文

669.14 018.44 : 669.15'24'26'.782-194.56 : 620.193.5

高 Si 含有オーステナイトステンレス鋼の耐高温酸化性

富士川尚男*・村山順一郎*・藤野 允克*²
諸石 大司*³・庄司 雄次*⁴

High Temperature Oxidation Resistance of Austenitic Stainless Steels with High Silicon

Hisao FUJIKAWA, Junichiro MURAYAMA, Nobukatsu FUJINO,
Taishi MOROISHI, and Yuji SHOJI

Synopsis :

As high temperature oxidation resistance of a 19Cr-13Ni-3.5Si steel is usually inferior to that of SUS 310S steel, yttrium, rare earth metals and other active metals are often added in the steels to improve the oxidation resistance.

The authors have experienced that some 19Cr-13Ni-3.5Si steels show excellent resistance to high temperature oxidation. Therefore, high temperature oxidation behaviors of 19Cr-13Ni-3.5Si steels containing 0.0001 to 0.012% sulfur have been investigated by means of isothermal and cyclic heating at temperature up to 1 200°C. It has been found that sulfur existing as an impurity in steels shows very harmful influence on high temperature oxidation resistance of 19Cr-13Ni-3.5Si steels. The steels containing extra low sulfur less than 0.001% show more excellent resistance to high temperature oxidation than SUS 310S steel, and moreover, the addition of calcium in the steels containing sulfur less than 0.001% is beneficial. It has also been found that the nonmetallic compounds containing sulfur consist of the Ca-Al-Mg-O-S in the steels with sulfur less than 0.001%, and transform into MnS with an increase of sulfur content in the steels. It is suggested that MnS compounds have harmful influence on high temperature oxidation resistance of 19Cr-13Ni-3.5Si steels.

Besides, high temperature oxidation behaviors of 19Cr-13Ni-3.5Si steels containing various amounts of sulfur were clarified.

1. 緒 言

自動車排ガス浄化装置をはじめとして、各種の耐熱用途に高 Si 含有オーステナイトステンレス鋼が注目されるようになり¹⁾、1977 年に 3~5%Si を含有する Cr-Ni 系オーステナイトステンレス鋼が SUS XM15JI として規格化された。耐高温酸化性に対して Si の有効なことは Cr, Al などとともに古くから知られているが^{2)~6)}、Si 含有鋼としては AISI 302B あるいは AISI 314 鋼が一部使用されている程度であつた。従来耐高温酸化性を必要とする場合に、高級耐熱ステンレス鋼である SUS 310S (25Cr-20Ni) 鋼が使用されている。SUS 310S 鋼

は耐高温酸化性に有効な Cr 量を高めることによつて、Cr に富んだ酸化スケールを生成させ、その耐高温酸化性を高めたものである。高 Si 含有ステンレス鋼は耐高温酸化性に有効な Si 量を高め、Cr と Si との組み合わせから、その耐高温酸化性を高めたものである。しかしながら、従来 Si 量を単に高めたのみでは 1 000°C 以上で SUS 310S 鋼ほどの耐高温酸化性は得られない。その性能改善のため、Y、希土類元素などの添加が行われている。これらの元素の添加効果のうち、微量添加の場合には精錬強化によつてその耐高温酸化性が改善されるといわれている^{7)~9)}。Si の耐高温酸化性への効果は酸化スケール-地金界面に Si 酸化物が保護層として形成す

昭和 54 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 2 月 22 日受付 (Received Feb. 22, 1980)

- * 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagasuondori Amagasaki 660)
*² 住友金属工業(株)中央技術研究所 理博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)
*³ 住友金属工業(株)中央技術研究所 工博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)
*⁴ 日本ステンレス(株) (Nippon Stainless Steel Co., Ltd.)

ることに起因するとの報告が多いが、その理由は明確でない。Y および希土類元素の効果についても多くの報告があり^{10)~13)}、その効果機構も Cr¹⁴⁾¹⁵⁾あるいは Si の拡散を促進し¹⁶⁾¹⁷⁾、酸化スケール中の Cr および Si の濃度を高めること、酸化スケール-地金界面の空孔を減ずる vacancy sink 作用¹⁸⁾、あるいは Y ないしは希土類元素の酸化物による keying 効果¹⁹⁾²⁰⁾などの多くの説があり、まだ明らかとなっていない。したがって精錬強化効果についてはまったく解明されていないのが現状である。

著者らは Y あるいは希土類元素を添加しない 19Cr-13Ni-3.5Si 鋼を基本組成とする オーステナイトステンレス鋼でも、微量成分の含有量の相違によつてその耐酸化性が著しく異なることを経験した。耐高温酸化性のすぐれた鋼は SUS 310S 鋼に匹敵する性能を有することから、その原因の究明を試みた。その結果、鋼中不純物として通常微量含まれる S の存在が鋼の耐高温酸化性を決定するのに重要な役割を演ずることが明らかとなった。耐高温酸化性とステンレス鋼中の S との関係についての報文は少なく、18Cr-8Ni 鋼あるいは 21Cr-9Ni 鋼を加熱した場合に S が鋼表面に濃縮すること²¹⁾、あるいは CrS を形成する²²⁾との報告があるが、耐高温酸化性との関係を詳細に究明した報告はない。

著者らは 19Cr-13Ni-3.5Si 鋼について鋼中に微量含有する S 量を制御することによつて、SUS 310S 鋼の耐高温酸化性と同等以上の性能を有する鋼を安定して得ることができ、すでに量産体制を確立しているので報告す

る。

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材

19Cr-13Ni-3.5Si を基本組成とする オーステナイトステンレス鋼について、S 量を変化させた鋼および Ca などを添加し、かつ S 量を変化させた鋼を真空溶製した。この場合、S 量は 2 鋼種を除き 0.006% 以下の範囲で変化させた。溶製後は鍛伸および熱延により 3.2mm ないしは 6mm 厚の板とし、さらに冷延により 1.2mm 厚の薄板とした。その後溶体化処理および酸洗を行い実験に供した。現場溶製鋼および比較材に用いた市販材の SUS 310S 鋼も同様に 1.2mm 厚の薄板として用いた。用いた供試鋼は総計 79 鋼種であるが、代表例の化学組成を Table 1 に示す。

2.2 実験方法

熱天秤の実験以外、 $w20 \times l25 \times t1.2$ (mm) の試験片を用い、いずれもエメリー紙 #400 研摩後、脱脂・洗浄して実験に供した。熱天秤の場合は $w5 \times l10 \times t1.2$ (mm) の試験片を用い、同様の前処理を行った。

実機装置の場合には加熱-冷却の繰り返しが行われることが多いことから、1200°C、50h 加熱-冷却を 6 回繰り返す酸化実験を主として行つた。この場合の耐高温酸化性の評価方法としては 50h ごとにブラッシングにより剝離する酸化スケールを除去した後の重量変化量を採用した。そのほかの酸化試験として、一部の鋼のみ 800°C、1200°C、200h 連続加熱と 1000°C および 1100°C、

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

Alloy	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ca	Mg
1	0.08	3.53	1.12	0.016	0.0001	12.96	19.16	<0.0003	0.0010
2	0.039	3.35	0.75	0.018	0.0002	12.71	19.34	0.0012	0.0013
3	0.029	3.19	0.75	0.011	0.0011	15.39	18.49	0.0011	<0.0005
4	0.034	3.17	0.91	0.014	0.0018	12.67	19.53	<0.0003	<0.0005
5	0.034	3.27	0.97	0.013	0.0022	12.66	18.53	<0.0003	<0.0005
6	0.036	3.21	0.80	0.011	0.0032	15.61	18.63	0.0010	0.0005
7	0.048	3.32	0.52	0.012	0.0038	12.86	19.09	<0.0003	<0.0005
8	0.039	3.30	0.50	0.011	0.0050	13.08	19.07	0.0004	<0.0005
9	0.045	3.28	1.01	0.011	0.0053	13.07	18.98	0.0008	<0.0005
10	0.034	3.10	0.47	0.023	0.006	13.00	18.67	0.0004	<0.0005
11	0.08	3.12	0.46	0.014	0.012	11.78	19.91	<0.0003	<0.0005
12	0.038	3.37	0.77	0.026	0.0004	12.41	19.36	0.0036	0.0013
13	0.07	3.50	1.01	0.020	0.0005	12.91	18.98	0.0051	0.0009
14	0.08	3.38	1.14	0.016	0.0007	13.01	19.17	0.0064	<0.0005
15	0.07	3.43	1.24	0.015	0.0008	12.90	19.10	0.0022	0.0019
16	0.053	3.46	0.76	0.018	0.0012	13.10	19.15	0.0032	0.0031
17	0.038	3.28	0.76	0.013	0.0019	13.03	19.79	0.0048	<0.0005
18	0.043	3.13	0.78	0.011	0.0032	15.53	18.54	0.0039	0.0005
19	0.041	3.30	0.52	0.010	0.0047	12.95	19.11	0.0035	<0.0005
SUS310S	0.04	0.76	0.84	0.013	0.012	19.96	25.74		

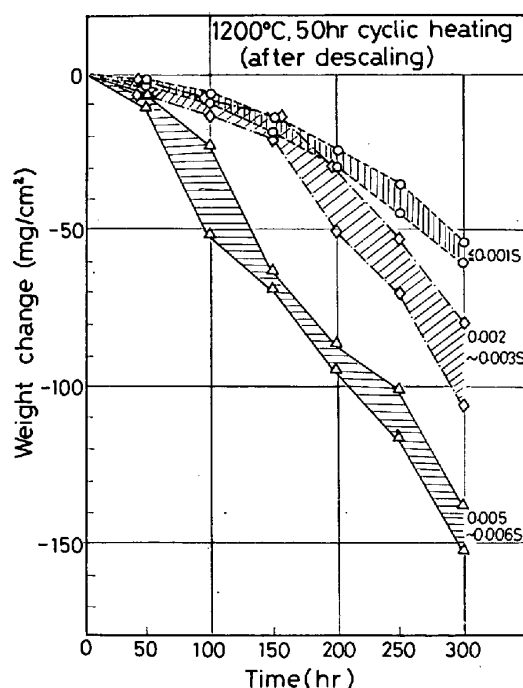


Fig. 1. Resistance of various 19Cr-13Ni-3.5Si steels to cyclic oxidation at 1200°C for 6 cycles (1 cycle is 50 h heating).

600 サイクル (30 min 加熱-冷却) の繰り返し加熱を行った。連続加熱の場合には剥離スケールをアルミナるつぽでうけて酸化増量を、繰り返し加熱の場合には特にブラッシングすることなく重量変化量を測定し、耐高温酸化性の評価に採用した。

このほか酸化挙動の経時変化を調べるため、差動トランス型熱天秤を用い、1000°C~1200°C、24 h の酸化挙動および冷却後繰り返し加熱した場合の酸化挙動を調べた。

さらに代表的な鋼について、鋼中介在物の EPMA による同定および酸化スケールの光学顕微鏡観察、走査型電子顕微鏡観察、X線回折、さらに EPMA による同定を行った。

3. 実験結果

3.1 耐高温酸化性への S, Ca, Cr および Si 量の影響

1) S および Ca 量の影響

19Cr-13Ni-3.5Si を基本組成とする鋼でもその耐高温酸化性を著しく異にすることが Fig. 1 の 1200°C、50 h の 6 回繰り返しの酸化試験によつて見出された。この原因について、化学成分、組織、製造履歴、材質、表面状態などの影響を種々検討した。その結果、図に示すように鋼中に微量不純物として存在する S と関連があることが推定された。そこで S 量を変化させたうえ、Ca を

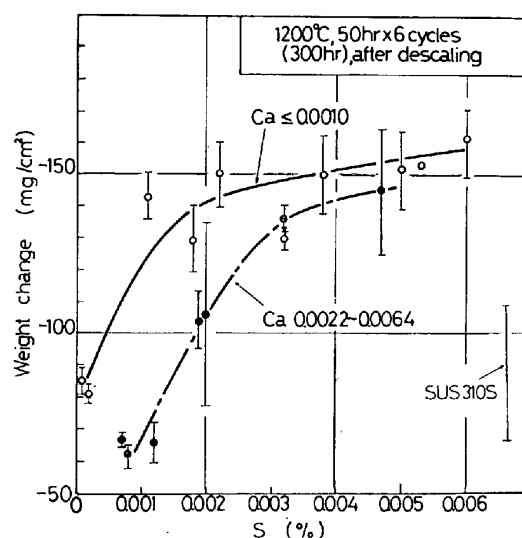


Fig. 2. Effects of S and Ca additions on the resistance of 19Cr-13Ni-3.5Si steels to cyclic oxidation at 1200°C for 6 cycles (1 cycle is 50 h heating).

添加しない鋼と添加した鋼を作製し、同様の酸化試験を行った。Fig. 2 に 1200°C、50 h 加熱を 6 回繰り返した後の重量変化量と鋼中の S 量との関係を Ca 添加の有無で整理して示す。Ca を添加しない鋼 ($\leq 0.0010\%$ Ca) の場合、S 量が 0.003% 以下に低減すると急激に耐高温酸化性は向上し、0.001% 以下の S 量では比較材の SUS 310S 鋼と同等以上の耐高温酸化性となることが明らかとなった。S 量が 0.003% を超えた鋼ではその耐高温酸化性の劣化が著しく、S 量による耐高温酸化性の変化は小さい。また Ca を添加した鋼の場合、0.003% S 以下の鋼の耐高温酸化性は Ca を添加しない鋼よりもさらに改善されることが認められる。0.003% S を超えた鋼では Ca を添加しない場合と同様に耐高温酸化性は劣化し、Ca の添加効果もそれほど認められなくなる。

2) Cr および Si 量の影響

19Cr-13Ni-3.5Si を基本組成とし、かつ同一 S 量でも耐高温酸化性にまだ若干のばらつきが認められたことから、耐高温酸化性に有効な基本成分である Cr および Si 量の影響を Si 量 3.0~3.8%、Cr 量 17.5~22.0% の範囲について検討した。検討した Cr 量の変化量に比較して Si 量の変化量が小さいので、単純に (Cr+Si) 量で耐高温酸化性を整理してみた²³⁾。すなわち (Cr+Si) 量を変数として、Ca を添加しない鋼のうち S 量が約 0.005% の鋼と 0.001% 以下の鋼および Ca を添加し S 量が 0.001% 以下の鋼について、1200°C、50 h、6 回繰り返し加熱後の耐高温酸化性を求めたのが Fig. 3 である。S 量が 0.005% 程度と高い鋼の場合、(Cr+Si)

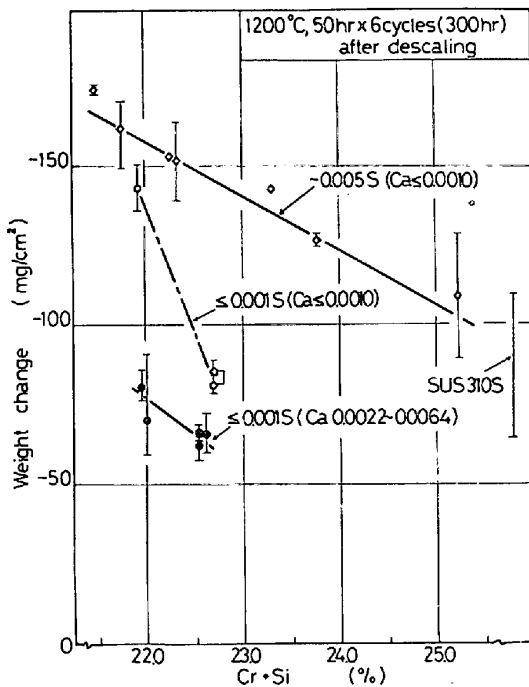


Fig. 3. Effect of (Cr+Si) on the resistance of 19Cr-13Ni-3.5Si steels to cyclic oxidation at 1200°C for 6 cycles (1 cycle is 50 h heating).

量の増加とともに直線的に耐高温酸化性が向上するのがわかる。したがって、この程度のS量(市販のオーステナイトステンレス鋼および SUS 310S 鋼では通常 0.005~0.015% のS量を含有する)で市販の SUS 310S 鋼と同等の耐高温酸化性を与えるには (Cr+Si) を SUS 310S 鋼と等量程度含有する必要があることがわかる。一方、S量を 0.001% 以下に低減した鋼の場合、Ca を添加してなくても、高S鋼に比較して耐高温酸化性が向上している。また (Cr+Si) 量の増加によって高温酸化性はさらに急激に改善される。0.001%S 以下で Ca を添加した鋼の場合、(Cr+Si) 量の増加による耐高温酸化性の向上はより著しく、市販の SUS 310S 鋼と同等以上の高温酸化性を与えるのに 22.5% の (Cr+Si) 量で十分可能であることが明らかとなった。

3.2 連続および繰り返し加熱による耐高温酸化性の検討

耐高温酸化性への S, Ca および (Cr+Si) 量の影響について定量的な知見が得られたことから、0.001%S 以下で Ca を添加した鋼(以下、極低S鋼と呼ぶ)を現場溶製した。これらの鋼のうち、0.0008%S 鋼について 1200°C, 50 h, 6 回繰り返し加熱試験を行った結果を 0.005%S 鋼(以下、高S鋼と呼ぶ)および SUS 310S 鋼と比較して Fig. 4 に示す。極低S鋼の耐高温酸化性は SUS 310S 鋼と同等以上で、高S鋼に比較して著しく

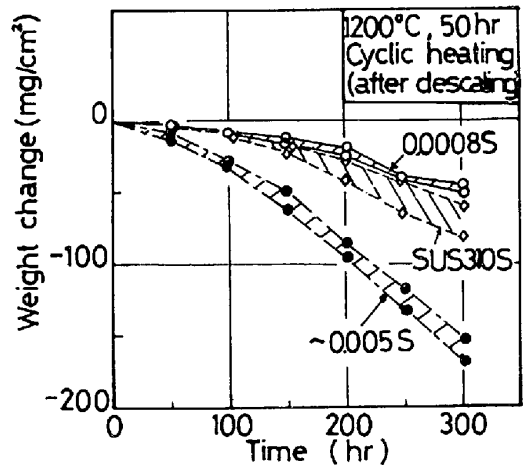


Fig. 4. Cyclic oxidation resistance of 19Cr-13Ni-3.5Si steel containing 0.0008% S at 1200°C for 6 cycles (1 cycle is 50 h heating).

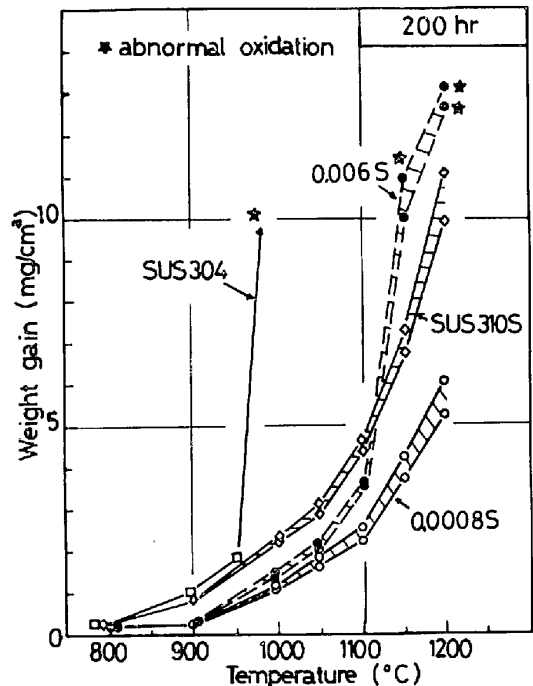


Fig. 5. Isothermal oxidation resistance of 19Cr-13Ni-3.5Si steel containing 0.0008% S at 800°C~1200°C for 200 h.

耐高温酸化性がすぐれている。

つぎに繰り返しを頻繁に行う加熱(30 min 加熱-冷却)により、1000° および 1100°C, 600 サイクルの酸化試験を行った結果を Fig. 5 に示す。極低S鋼は SUS 310S 鋼に十分匹敵するきわめてすぐれた耐高温酸化性を示すことが明らかとなった。

さらに 800°~1200°C, 200 h の連続酸化試験を行った結果を Fig. 6 に示す。極低S鋼はすぐれた耐高温酸化性を示し、SUS 310S 鋼をしのぐほどの性能を有する

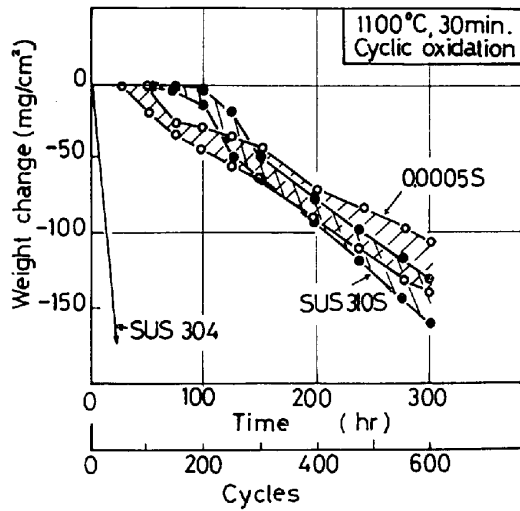


Fig. 6. Cyclic oxidation resistance of 19Cr-13Ni-3.5Si steel containing 0.0005%S at 1100°C for 600 cycles (1 cycle is 30 min heating).

ことが明らかとなつた。なお高S鋼は 1150°C 以上で異常酸化現象を示し、急激な酸化量の増加を示した。

以上 Fig. 4~6 の結果から、極低S鋼の耐酸化性がすぐれていることが明らかである。

3.3 熱天秤による高温酸化挙動の検討

S量を異にする 19Cr-13Ni-3.5Si 鋼および比較鋼である SUS 310S 鋼について、1000°~1200°C、24 h の高温酸化挙動を熱天秤により検討した結果の一例を Fig. 7 に示す。また 24 h 加熱後常温まで冷却し、再び同じ温度で同じ時間加熱し、2回目の加熱時の酸化挙動も比較検討した。極低S鋼はいずれの条件でもごく短時間側を除いてほぼ放物線則に従って酸化が進行しているとみられる。なお2回目の加熱の場合、1回目の加熱時の酸化スケールの保護性が十分維持されているため、2回目の加熱時の酸化増量は1回目と比較してそれぞれ著しく抑制されている。したがって1000°~1200°C の温度範囲で十分すぐれた耐高温酸化性を有することが認められる。一方、高S鋼の場合、1200°C では途中で異常酸化の発生によつて酸化量が急激に増加する。2回目の加熱を行った場合には、酸化スケールの剝離によつて鋼表面に形成された Cr 欠乏層が雰囲気中にさらされるため、急激な酸化量の増加を示し、著しく耐高温酸化性が劣化する。この傾向は 1100°C でも認められ1回目の加熱よりも2回目の方が酸化量が増加している。しかし、加熱温度が 1000°C まで低下すると2回目の酸化増量の方が減少する。このことは少なくとも 1100°C 以上の加熱時に生成する酸化スケールの密着性および構造が極低S鋼と高S鋼とで顕著に異なることを示す。また SUS

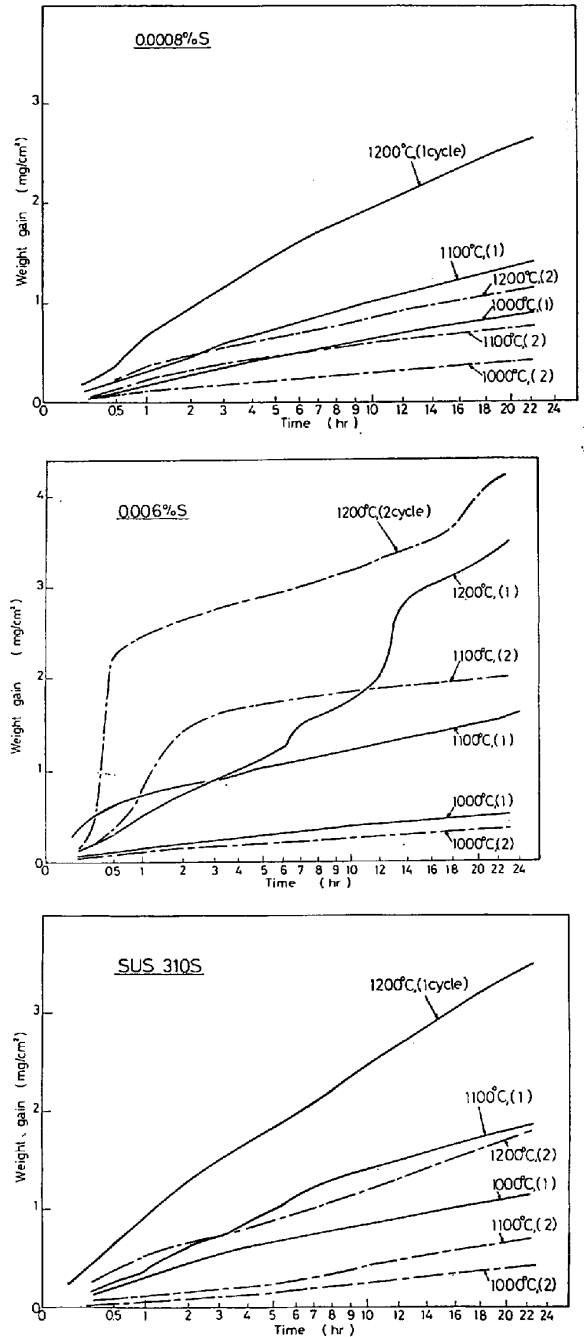


Fig. 7. Changes of oxidation behavior of 19Cr-13Ni-3.5Si steels containing 0.0008 and 0.006%S at 1000°~1200°C. The results of SUS 310S steel are also shown.

310S 鋼は極低S鋼とほぼ同様の酸化挙動を示す。SUS 310S 鋼では 1200°C で多少酸化増量曲線に凹凸が生じているが、試験後異常酸化の発生は肉眼的には認められない。しかし初期の酸化速度は極低鋼と比較して著しく大きい。

上記の結果から酸化速度定数 (K_p) と温度の関係をアレニウスプロットしたのが Fig. 8 である。なお K_p は Fig. 7 の放物線則に従うとみられる部分から求めた。

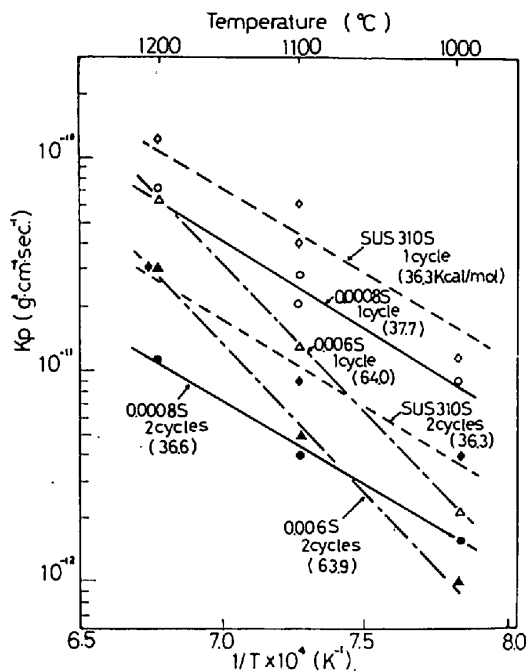


Fig. 8. Arrhenius plots of oxidation rate constants (K_p).

特に高S鋼で異常酸化を示した場合は安定した酸化状態を示す部分から求めた。

極低S鋼は1回目加熱と2回目加熱のプロットがほぼ平行であり、酸化スケールの保護効果によつて酸化速度定数はいずれも小さい。特に2回目加熱の方が小さい。活性化エネルギーはいずれも約37 kcal/molとなる。一方高S鋼は1回目加熱および2回目加熱とも直線の勾配が大きく、活性化エネルギーは約64 kcal/molとなる。SUS 310S鋼のプロットは極低S鋼のそれをほぼ平行移動したもので、活性化エネルギーも極低S鋼と等しく約36 kcal/molである。しかし酸化速度定数はSUS 310S鋼の方がはるかに大きい。

3.4 酸化スケールの構造

1) ミクロ観察

極低S鋼および高S鋼を1000~1200°Cで50h連

続加熱した場合の酸化スケールの断面構造をPhoto. 1に示す。極低S鋼は1200°Cでも表面酸化スケールが固着しており、かつ内部酸化が起きていない。一方、高S鋼は1100°Cないしは1150°Cから内部酸化の成長が認められ、1200°Cでは厚い酸化スケールの発達と内部酸化の著しい成長が認められ、耐高温酸化性がきわめて劣化している。

2) 走査型電子顕微鏡観察

極低S鋼および高S鋼の1200°C、50h加熱後の断面酸化スケールを走査型電子顕微鏡により観察した。この結果をPhoto. 2に示す。極低S鋼は酸化スケール-地金界面に十分結晶化していると思われる層が緻密に生成している。一方高S鋼の酸化スケール-地金界面はきわめて不規則な状態で、熔融したと思える様相を示した。この熔融したと思える層の存在によつて内部酸化も著しく進行したものと考えられる。界面に熔融層が存在すれば、当然酸化は加速的に進行するので、現象面からも耐高温酸化性の相違が明らかである。

3) X線回折による同定

1200°C、24h加熱した極低S鋼および高S鋼の酸化スケールについて、X線回折によつて同定した結果をTable 2に示す。両鋼の酸化物ともコランダム型およびスピネル型酸化物から成っている。ただ高S鋼の場合、内層にきわめてわずかであるが、 Fe_2SiO_4 ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$)の生成が認められた。この酸化物の存在が高S鋼の耐高温酸化性の劣化にきわめて関係があり、Photo. 2の熔融層に対応すると思える。なおコランダム型およびスピネル型酸化物中のCr濃度についてはX線回折では明らかとならない。

4) EPMAによる同定

極低S鋼および高S鋼の1200°C、50h加熱後の酸化スケールについて、EPMAにより同定した結果とその模式図をPhoto. 3に示す。極低S鋼の酸化スケールはほとんどCrからなり、酸化スケール-地金界面はSi

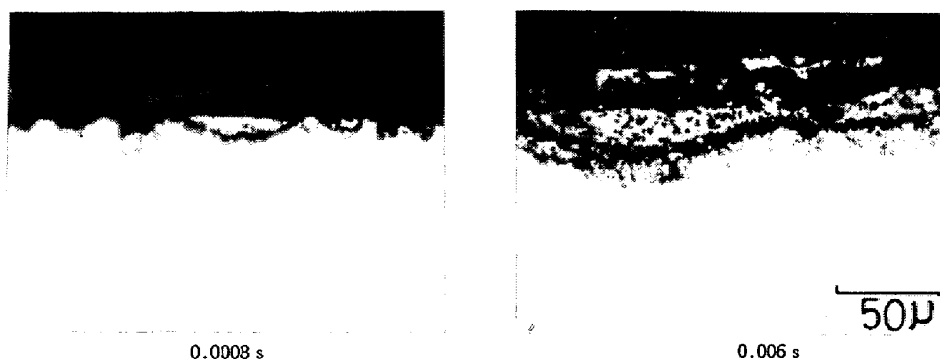


Photo. 1. Cross sections of oxide scales of 19Cr-13Ni-3.5Si steels containing 0.0008 and 0.006% S continuously heated at 1200°C for 50h.

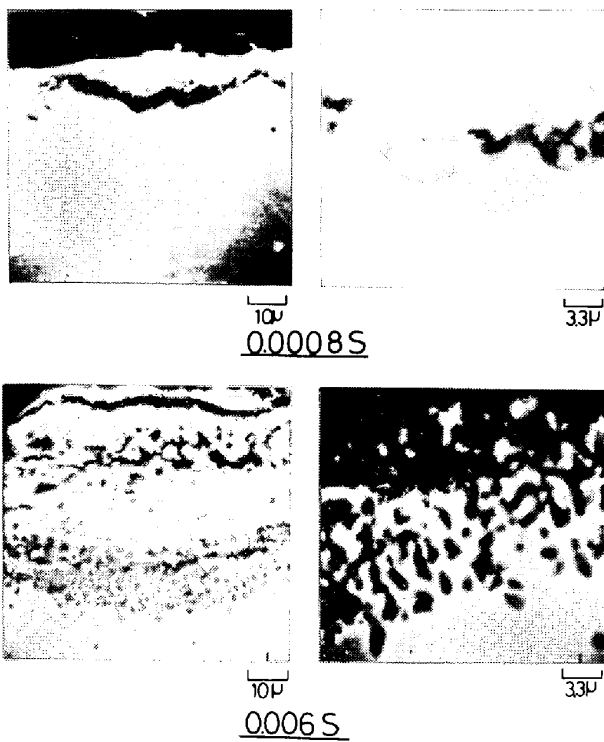


Photo. 2. SEM observations of cross sections of oxide scales of 19Cr-13Ni-3.5Si steels containing 0.0008 and 0.006% S continuously heated at 1200°C for 50h.

Table 2. X-ray diffraction analysis of oxide scales formed on 19Cr-13Ni-3.5Si steels by continuous heating at 1200°C for 24h.

S (%)	Spinel type	Cr ₂ O ₃ type	Fe ₂ SiO ₄
0.0008	S	S	—
0.006	S	S	(VW)

からなる酸化物で構成されている。また酸化スケール中には Fe および Ni はほとんど含まれていない。したがって模式図に示すように耐高温酸化性のすぐれた酸化スケール構造となつてゐることが認められる。一方高 S 鋼の酸化スケールの外層は Si, Fe, Ni および Mn, またその内層は Si を多く含んだ酸化物からなつてゐる。Si は極低 S 鋼の場合に比較して内層全体に拡散しているのが認められる。さらに地金界面から地金側に内部酸化が著しく発達している。この層は主に Fe および Si の酸化物からなつており、X線回折で検出された Fe₂SiO₄ (2FeO·SiO₂) 層と推定される。高 S 鋼の酸化スケール構造は模式図のように構成されてゐることが明らかとなつた。

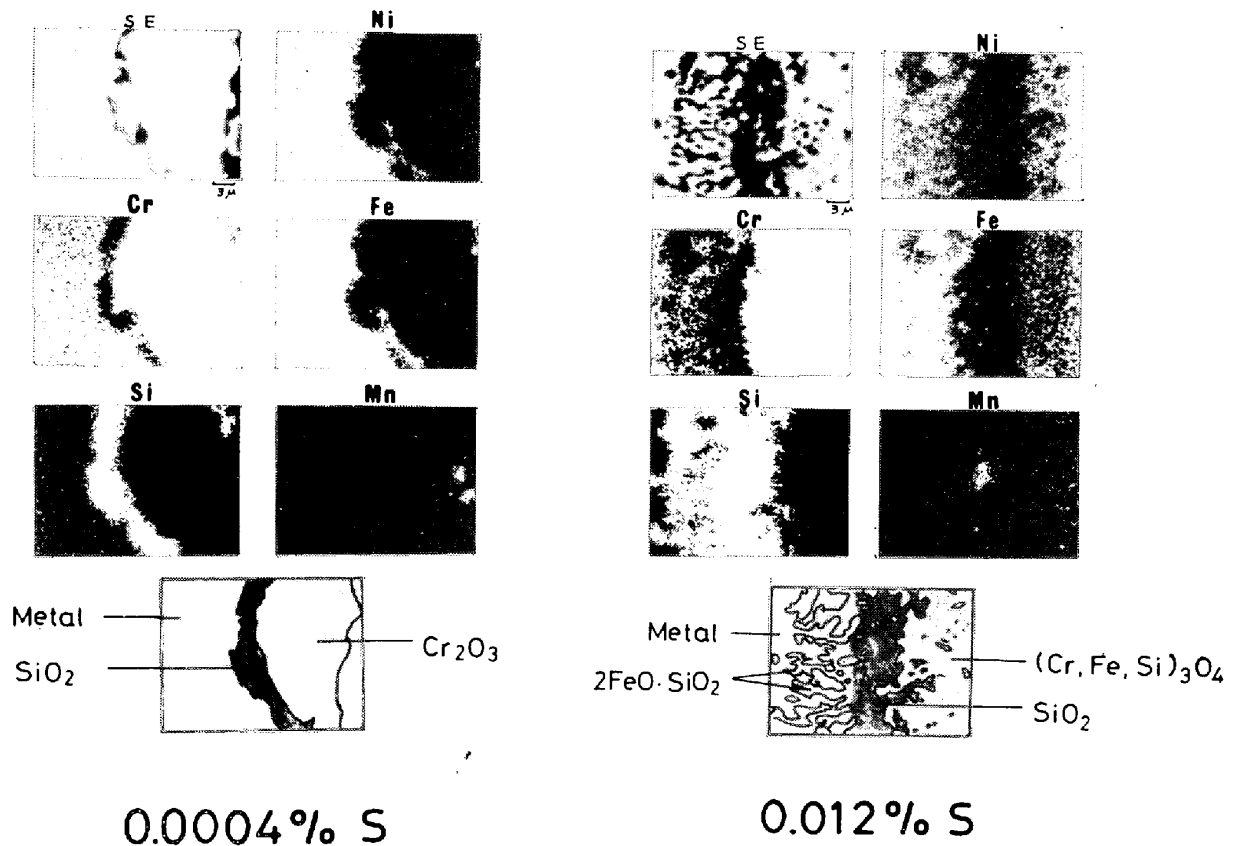


Photo. 3. EPMA image analysis of oxide scales formed on 19Cr-13Ni-3.5Si steels containing 0.0004 and 0.012% S by continuous heating at 1200°C for 50h.

Table 3. Inclusions in the 19Cr-13Ni-3.5Si steel used.

Oxidation resistance	S (%)	Addition	Inclusion
Good	0.0002	—	Ca-Al-O, Ca-Mg-Al-O
	0.0012	Ca	Ca-Mg-O
	0.0007	Mg	Mg-O
	0.0004	—	Ca-Mg-O-S
	0.0013	Ca	Ca-Mg-O-S
	0.0017	Ca, Mg, R.E.	Ca-Ce-S
Moderate	0.0020	Ca, Mg, R.E.	Mg-Al-Ca-O-S, MnS, Ca-O-S
Poor	0.006	—	MnS, Mg-Al-O
	0.008	R.E.	MnS, Mg-Al-Ce-O-S
	0.010	—	MnS, Mg-Al-O

これら酸化スケール構造の調査結果からも、極低S鋼と高S鋼の耐高温酸化性が著しく異なることが明らかである。

3.5 鋼中非金属化合物の形態

鋼中のS量の相違によつて、鋼の耐高温酸化性が顕著に異なることが明らかとなつたことから、鋼中におけるSの存在形態と耐高温酸化性との関係を調べた。極低S鋼の清浄度はきわめて良好で、かつS系の介在物を見出すのは容易ではない。Table 3に示すように、極低S鋼で耐高温酸化性の良好な鋼の介在物は主としてCa-Al-Mg-O-S系の化合物となつている。AlおよびMgは特に添加しない鋼にも認められているが、溶製過程で炉壁などから混入したものである。またMgあるいは希土類元素を添加した場合にはそれらの化合物となつている。耐高温酸化性の劣化につれてMnSの存在が認められ、高S鋼になると介在物は表中下線を引いたMnS主体の硫化物となつているのが認められる。

この結果は耐高温酸化性の劣化とMnSとが関係あることを示唆しており、この点についてはさらに詳細に調査して次報に示す。

4. 考 察

高Si含有オーステナイトステンレス鋼において、鋼中に不純物として存在するSが1000°C以上の耐高温酸化性に著しい悪影響をおよぼすことが明らかとなつた。特にS量を0.001%以下とすることによつて著しく耐高温酸化性が向上し、また極低S鋼にCaなどを添加することはさらにその性能を向上させる。

そこで19Cr-13Ni-3.5Siを基本成分とし、S量を異にする鋼の高温酸化挙動、酸化スケール構造および鋼中非金属化合物の相違について考察する。

4.1 高温酸化挙動

極低S鋼、高S鋼およびSUS 310S鋼の高温酸化挙

動を検討した結果、極低S鋼では密着性のよい酸化スケールが生成し、ごく初期を除いて放物線則にはほぼ従つて酸化が進行している。一方高S鋼は異常酸化の発生によつて階段状の酸化量-時間曲線を示す。しかし酸化量が急増する各階段の間では酸化挙動はほぼ放物線則に従つていているといえる。酸化が確実に放物線則に従つていている部分から求めた活性化エネルギーは極低S鋼およびSUS 310S鋼の場合に36~37 kcal/mol、高S鋼の場合に約64 kcal/molであつた。これらの活性化エネルギー値はG. C. WOOD²³⁾らおよびD. CAPLAN²⁴⁾の求めた値、すなわちCrの拡散律速の場合の約36 kcal/mol、Feの拡散律速の場合の約64 kcal/molとそれぞれよく一致している。したがつて極低S鋼あるいはSUS 310S鋼では酸化スケール中のCrの拡散が酸化を支配するため、すぐれた耐高温酸化性を示すのに対し、高S鋼では酸化スケール中のFeの拡散が酸化を支配するため、耐高温酸化性が劣ることが容易に理解できる。またSUS 310S鋼は極低S鋼に比べて初期の酸化速度が著しく大きいことが認められる。この相違は内層に生成するSi酸化物の量が両者で顕著に異なることに起因すると考えられる。すなわちSi酸化物層が金属イオンあるいは酸素イオンの拡散の障壁となるため、この層が十分に生成するかどうかによつて酸化速度に差を生じたものと考えられる。このSi酸化物層の生成量の相違は繰り返し数が多い場合の両者の耐高温酸化性の相違にも関係している。

4.2 高温酸化スケール構造

極低S鋼の場合、酸化スケール中にほとんどFeが含まれず、特に内層はCr₂O₃型の酸化物、さらに地金との界面にはSi酸化物の存在が顕著である。酸化スケールのX線回折ではSi酸化物は検出できないが、EPMAによつてその存在が顕著であることから、中山ら²⁵⁾のように酸化スケールのみを再度1200°C、2h加熱したと

ころ、 SiO_2 の存在が認められた。 SiO_2 は地金界面に緻密に存在していて、Photo. 2 の走査型電子顕微鏡で認められる内層の酸化物と対応しているものと思える。このような Si 酸化物の存在は金属イオンあるいは酸素イオンの拡散の障壁となつていることが明らかである。一方高 S 鋼の場合、 1100°C 以上では異常酸化現象を起こす。また酸化スケールの密着性も悪い。酸化スケールの X 線回折および EPMA による同定の結果から Fe の酸化物が多く認められ、さらに地金界面には Fe_2SiO_4 の生成も認められる。内部酸化も認められ、特に 1200°C では酸化物が熔融した様相を呈し、激しい内部酸化を示す。これらの現象は Fe_2SiO_4 の生成によるもので、 Fe_2SiO_4 は 1140°C 以上で熔融相となり²⁶⁾、また熔融相とならぬ場合でもきわめて保護性のない酸化物であるため、Fe イオンおよび酸素イオンの拡散を促進し、酸化スケールの異常な成長および内部酸化の発達を引き起こすことは容易に推測できる。

極低 S 鋼と高 S 鋼とでは酸化スケールの構造にも上記のように大きな相違があり、耐酸化性の優劣を明らかに示している。

4.3 鋼中非金属化合物

Table 3 から鋼中介在物、特に硫黄非金属介在物の組成の相違が鋼の耐高温酸化性と関係が深いことが理解される。特に MnS の存在が鋼の耐高温酸化性に悪影響をおよぼしていることが推察される。現象的には鋼中の S 濃度を MnS が存在しないような量まで低減させることが耐高温酸化性に有効であることは明らかである。さらにごく微量存在する S もより安定な化合物である Ca 系の硫化物ないしは酸硫化物などに転換させることが耐高温酸化性により有効となる。さらに硫黄非金属化合物が鋼の耐高温酸化性に影響するのは酸化の初期段階での Cr の表面への供給の難易となんらかの関係があるものと思われる。これらの点についてはさらに詳細に調べ次第で明らかにする。

5. 結 言

19Cr-13Ni-3.5Si を基本組成とする高 Si 含有オーステナイトステンレス鋼の耐高温酸化性について種々究明した結果、以下の事実が明らかとなつた。

1) 19Cr-13Ni-3.5Si 鋼の耐高温酸化性に対しては、鋼中に微量不純物として存在する S が著しく悪影響をおよぼす。0.003% S 以下では耐高温酸化性がよくなり、特に S 量を 0.001% 以下に低減することによつて 1200°C でも SUS 310S 鋼と同等以上の耐高温酸化性を有するようになる。また極低 S 鋼に Ca を添加するとさら

に耐高温酸化性が向上する。

2) 極低 S 鋼の酸化は初期を除いて放物線則にほぼ従つて進行する。繰り返し加熱を行つても酸化スケールは密着性が良好で、保護性がある。活性化エネルギーは約 36 kcal/mol で極低 S 鋼の酸化が Cr の拡散支配であることを示す。一方高 S 鋼は 1100°C 以上で異常酸化現象を示し酸化量は時間とともに階段状に増加する。特に 1200°C ではこの傾向が顕著である。また繰り返し加熱の場合、酸化スケールが剝離しやすいため、耐高温酸化性は著しく劣化する。高 S 鋼では活性化エネルギーが約 64 kcal/mol であることから酸化は Fe の拡散支配であると考えられる。SUS 310S 鋼は極低 S 鋼とほぼ同様の酸化挙動を示すが、ごく初期の酸化速度は極低 S 鋼に比べて著しく大きい。

3) 極低 S 鋼の酸化スケールは Fe がほとんど含まれず、 Cr_2O_3 型酸化物層が主体であり、また地金との界面には SiO_2 層が顕著に認められ、耐高温酸化性がすぐれている。一方高 S 鋼の酸化スケールは Fe を多く含み、地金界面には 1200°C で Fe_2SiO_4 の生成が認められ、これが熔融した様相を呈する。したがつて内部酸化が著しく発達し、耐高温酸化性が劣る。

4) 耐高温酸化性は鋼中の硫黄非金属化合物の種類と密接な関係を示す。すなわち、耐高温酸化性のすぐれた極低 S 鋼の場合、Ca 系の硫化物ないしは酸硫化物などの安定な化合物が存在するが、高 S 鋼では MnS が主体の化合物となつている。

おわりに、本研究の遂行にあたり、ご協力ご指導いただきました株式会社本田技術研究所 大沢恂次席研究員 萩原好敏主任研究員殿ならびに住友金属工業株式会社 高橋守雄主席部員および牧野芳久副主任部員殿に深甚なる謝意を表します。

文 献

- 1) 大沢 恂: 日本金属学会報, 16 (1977) 1, p. 31
- 2) D. CAPLAN and M. COHEN: J. Metals, 4 (1952), p. 1057
- 3) J. M. FRANCIS: JISI, 204 (1966), p. 204
- 4) D. L. DOUGLASS and J. S. ARMIJO: Oxidation of Metals, 2 (1970) 2, p. 207
- 5) J. F. RADAVICH: Corrosion, 15 (1959) Nov., 613 t
- 6) A. KUMAR and D. L. DOUGLASS: Oxidation of Metals, 10 (1976) 1, p. 1
- 7) 深瀬幸重, 根本力男: 鉄と鋼, 63 (1977) 5, p. 688
- 8) 庄司雄次, 秋山俊一郎, 私市 優, 永利匡輔, 星 弘充: 鉄と鋼, 63 (1977) 5, p. 700
- 9) 飯泉省三, 衣笠雅晋, 藤岡外喜夫: 鉄と鋼, 63

- (1977) 5, p. 715
- 10) G. C. WOOD, J. A. RICHARDSON, M. G. HOBBY, and J. BOUSTEAD: *Corrosion Sci.*, 9 (1969), p. 659
- 11) G. C. WOOD: *Oxidation of Metals*, 2 (1970), p. 11
- 12) 天野忠昭, 矢島聖使, 木村 孝, 斎藤安俊: *防食技術*, 24 (1975), p. 19
- 13) 永井 宏, 村井照幸, 三谷裕康: *日本金属学会誌*, 42 (1978) p. 1138
- 14) L. HORN: *Z. Metallk.*, 40 (1949), p. 73
- 15) B. WENDEROTT: *Z. Metallk.*, 56 (1965), p. 63
- 16) 中山忠行, 押田良機: *日本金属学会誌*, 35 (1971) p. 358
- 17) 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
- 18) J. K. TIEN and F. S. PETTIT: *Met. Trans.*, 3 (1972), p. 1587
- 19) B. LUSTMANN: *Trans. Met. Soc. AIME*, 188 (1950), p. 995
- 20) J. A. KVERNES: *Oxidation of Metals*, 6 (1973), p. 45
- 21) R. K. WILD: *Corrosion Sci.*, 17 (1977), p. 87
- 22) M. VÝCKLICKÝ and V. KABICKÝ: *Werkstoffe u. Korrosion*, 22 (1971), p. 403
- 23) G. C. WOOD, T. HODGKIESS, and D. P. WHITTLE: *Corrosion Sci.*, 6 (1966), p. 129
- 24) D. CAPLAN, A. HARVEY, and M. COHEN: *Corrosion Sci.*, 3 (1963), p. 161
- 25) T. NAKAYAMA, K. KANEKO, and S. HIGASHI: *Corrosion Sci.*, 10 (1970), p. 545
- 26) E. M. LEVIN, C. R. ROBBINSON, and H. F. McMURDIE: *Phase Diagram of Ceramists*, the American Ceramic Soc. Inc., (1964)