

高 Si 含有オーステナイトステンレス鋼の高温酸化機構

富士川尚男*・村山順一郎*・藤野 允克*²・諸石 大司*³

Mechanism of High Temperature Oxidation of Austenitic Stainless Steels with High Silicon

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

Synopsis :

It was published in the previous paper that a small amount of sulfur existing as an impurity in the steels has the harmful effect on the high temperature oxidation resistance of 19Cr-13Ni-3.5Si austenitic stainless steels.

In the present study, the high temperature oxidation behaviors of 19Cr-13Ni-3.5Si steels containing extra low sulfur (0.0004% S) and high sulfur (0.012% S) have been observed from the initial oxidation state in the temperature range of 800° to 1 200°C, and the oxide scales formed on these steels have been studied by means of microscope, EPMA, fluorescent X-ray analyzer, scanning Auger analyzer, IMMA and so on.

The steel containing extra low sulfur uniformly forms the protective oxide scales consisting of corundum-type oxide (mainly Cr₂O₃) and SiO₂ which is accumulated at the metal - Cr₂O₃ interface by heating at high temperatures, and shows the excellent oxidation resistance. On the other hand, in the steel containing high sulfur, MnS compounds near the surface dissolve during heating at higher temperatures than 800°C change into Cr-Mn-O compounds. Therefore, the chromium-depleted zone is formed around the compounds, and sulfur concentrates around the compounds on the steel surface. These portions form the nonprotective spinel-type oxide containing mainly iron, and the other portions form the protective corundum-type oxide. However, the corundum-type oxide is attacked by the rapid growth of the spinel-type oxide formed around MnS compounds, and the oxidation resistance of the steel containing high sulfur is extremely lowered.

From the above results, the mechanism of high temperature oxidation of 19Cr-13Ni-3.5Si steels with extra low sulfur and high sulfur has been discussed.

1. 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対して鋼中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ことを前報¹⁾で報告した。すなわち鋼中の S を極低化することによって耐高温酸化性が著しく向上すること、また鋼中の S の存在形態^{2)~4)}と耐高温酸化性との関係を明らかにした。

高温酸化と鋼中の S との関係についての報文はほとんどなく、特に耐高温酸化性と S との関係を明確に論じた報告は皆無に近い。R. K. WILD は通常の 18Cr-8Ni 鋼を 500°~800°C に真空中で加熱した場合に、加熱のご

く初期に S が表面に濃化することをオージェ分析を用いて報告している⁵⁾。また M. VÝKLICKÝ らは 21Cr-9Ni 鋼を 1 000°C で 6 500 h 加熱した酸化スケール中に Cr S が生成していることを EPMA によつて認めている⁶⁾。オーステナイトステンレス鋼を高温酸化した場合の鋼中の S の挙動については上記の報告があるが、まだ高温酸化機構と鋼中の S の関係は究明されていないのが現状である。

本報では、鋼中の S 量の相違による耐高温酸化性の相違が酸化のごく初期から生じていると推測されたことから¹⁾、まず初期の酸化状態の観察に重点を置いて検討した。その結果、低 S 鋼の場合は加熱により均一な Cr を主体とした酸化スケールが生成する。一方高 S 鋼の場合

昭和 44 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 Nishinagahondori 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.)

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

Alloy	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ca	Mg
1	0.038	3.37	0.77	0.026	0.0004	12.41	19.36	0.0036	0.0013
2	0.08	3.12	0.46	0.014	0.012	11.78	19.91	0.0003	0.0005

は鋼表面近傍の MnS の組成が加熱によつて変化し、その周辺部から異常酸化現象が生ずることが確認された。この事実を基に種々の実験を行い、19Cr-13Ni-3.5Si を基本組成とする鋼の高温酸化機構の究明を試みたので報告する。

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材

供試材は前報の高温酸化挙動の検討で用いた鋼¹⁾のうち、Table 1 に示すように S 量を異にし耐高温酸化性が顕著に異なる鋼を代表的に用いた。実験の都合上前報¹⁾のような薄板を用いず、5 mm 厚の板を作製し、実験に供した。

2.2 実験方法

1) 鋼中硫黄非金属介在物の同定

ごく初期の酸化状態と硫黄非金属介在物との関係を究明するため、試験片は表面をすべてバフ仕上げ研磨した後、十分脱脂・洗滌を行つて実験に供した。試験片は実験前にすべて EPMA により、硫黄非金属介在物を同定し、その位置を明確にするため、介在物の周囲にマイクロビッカース硬さ計で圧痕を打刻した。その後、各実験に供した。

2) 酸化スケールおよび鋼表面の介在物の同定

800°~1200°C 昇温後直ちに冷却した試験片および所定の温度に 2 および 10 min 保持後直ちに冷却した試験片の表面の酸化状態を光学顕微鏡で観察した。その後、酸化スケールおよび鋼表面の硫黄非金属介在物の組成分析を EPMA を用いて行つた。つぎに高 S 鋼の場合、加熱によつて介在物中の S が遊離することが認められたことから、S の表面への濃化現象に重点をおいて、表面の蛍光 X 線分析および走査型オージェ分析を行つた。さらに酸化スケールについては、酸化の様相を異にした部分を解析するため、IMMA を用いて深さ方向の組成変化を調べた。

表面の硫黄非金属介在物についてはさらに大気中および真空中 (~10⁻⁵ mmHg) で 600°~800°C, 1 h 加熱後の組成変化を EPMA を用いて調べた。

3) 酸化スケールの異常部分の確認

初期酸化実験で認められた酸化の異常な部分と長時間加熱した後に認められた異常酸化の成長部分との対応を

調べるため、初期酸化スケールの異常部を明確にし、さらに 1200°C, 1 h 加熱した後の酸化状態を光学顕微鏡で確認した。

4) Fe および Cr からなるスピネル型酸化物と SiO₂ との融合実験

Fe₂O₃(80~90%) と Cr₂O₃(20~10%) 粉末を真空中 (~10⁻⁵ mmHg) で 1500°C, 1 h 加熱後炉冷してスピネル型酸化物 FeO·(Fe, Cr)₂O₃ (X線回折で確認) を作製し、これに SiO₂(180~420 μm 粒) を重量比で 1:1 に混合し、真空中 1000°~1300°C, 1 h 加熱した場合の酸化物を EPMA で同定した。

3. 実験結果

3.1 初期酸化時の表面状態

19Cr-13Ni-3.5Si を基本組成とする鋼において、S 量を異にする場合は硫黄非金属介在物の種類が異なる。この化合物が鋼の耐高温酸化性に重要な影響をおよぼすことから、あらかじめ硫黄非金属介在物の位置を明確にした試験片の 800°~1200°C でのごく初期の酸化状態を調べた。Photo. 1 にその代表例を示す (保持時間 0 min と記載したのは所定の温度に達した後直ちに冷却したことを意味する)。なお上段の写真にはわかりやすいように模式図を示した。極低 S 鋼はいずれの条件で加熱したのもも表面に一樣な薄い酸化皮膜が密着性よく付着しており、1200°C までの耐高温酸化性がきわめてすぐれていることを示す。一方高 S 鋼は 1000°C に昇温後直ちに冷却した場合でも化合物の周辺に酸化状態を異にする領域が存在する。初め、この部分の酸化皮膜は他の部分に比較して薄く、淡青色を示すが、時間の経過とともに褐色から黒色へと変化し、剥離が生じてくる。1200°C でも同様の傾向であり、剥離は 1000°C の場合より短時間で生ずる。

3.2 酸化スケールおよび表面介在物の組成

Photo. 1 に示したように、鋼中の S 量の相違によつて、ごく初期から酸化挙動を異にすることが認められた。そこで酸化スケールおよび鋼表面の硫黄非金属介在物の組成分析を EPMA を用いて行つた。Photo. 2 に極低 S 鋼、Photo. 3 に高 S 鋼の結果を示す。極低 S 鋼の場合、酸化実験前の鋼表面および鋼内部ともに硫黄非金属介在物は Ca-Al-Mg-O-S 系であつたが、1000°C に加熱後

もほぼ同一の成分構成であつた。一方高 S 鋼の場合、加熱前の介在物は鋼表面、内部ともに MnS であつた。しかし 1000°C に加熱後、鋼内部の MnS は変化が認められなかつたが、表面近傍の MnS は S が遊離し、Cr-Mn-O 系の介在物に変化していることが認められた。

鋼表面の硫黄非金属介在物が大気中で加熱した場合に温度によつてどのように変化するかを調べた結果を Table 2 に示す。高 S 鋼の MnS は 600°C では変化が認められなかつたが、800°C で Mn-S-O、さらに 1000°C で Cr-Mn-O へと組成が変化することが明らかとな

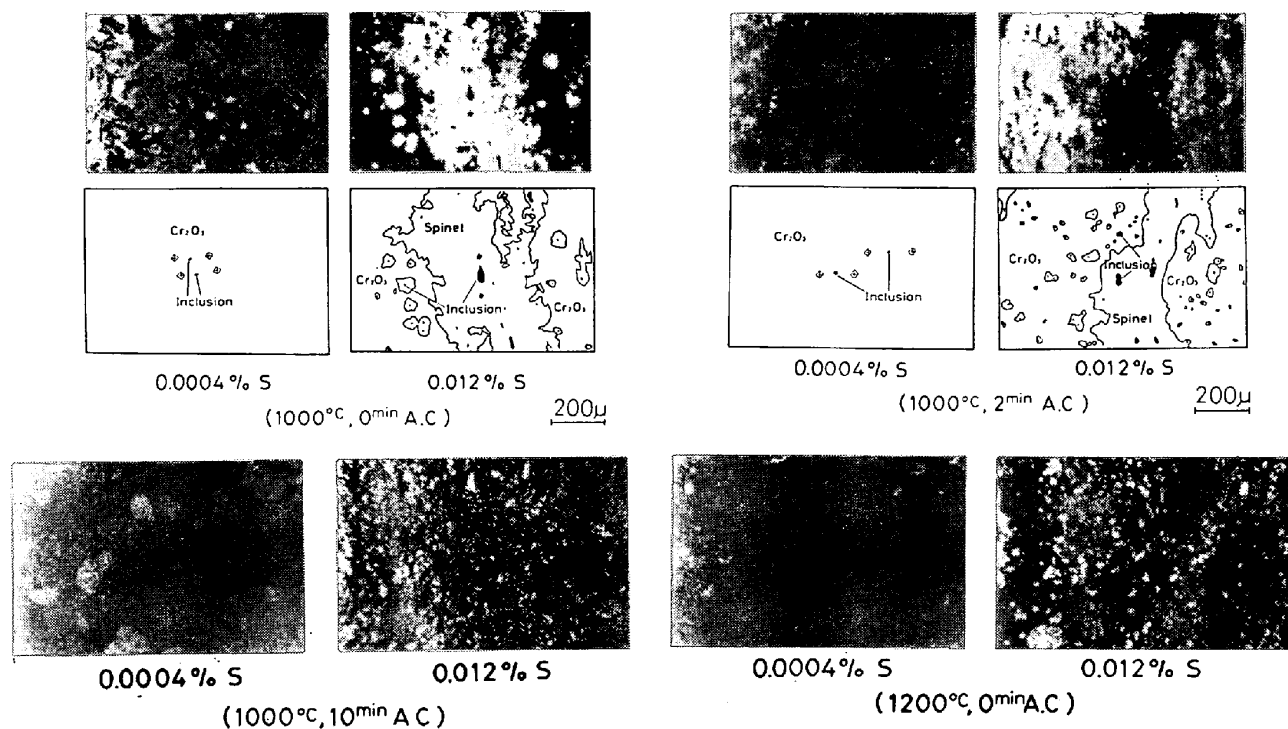


Photo. 1. Microstructures of the surfaces of 19Cr-13Ni-3.5Si steels containing 0.0004 and 0.012% S heated at 1000° to 1200°C for 0 to 10 min.

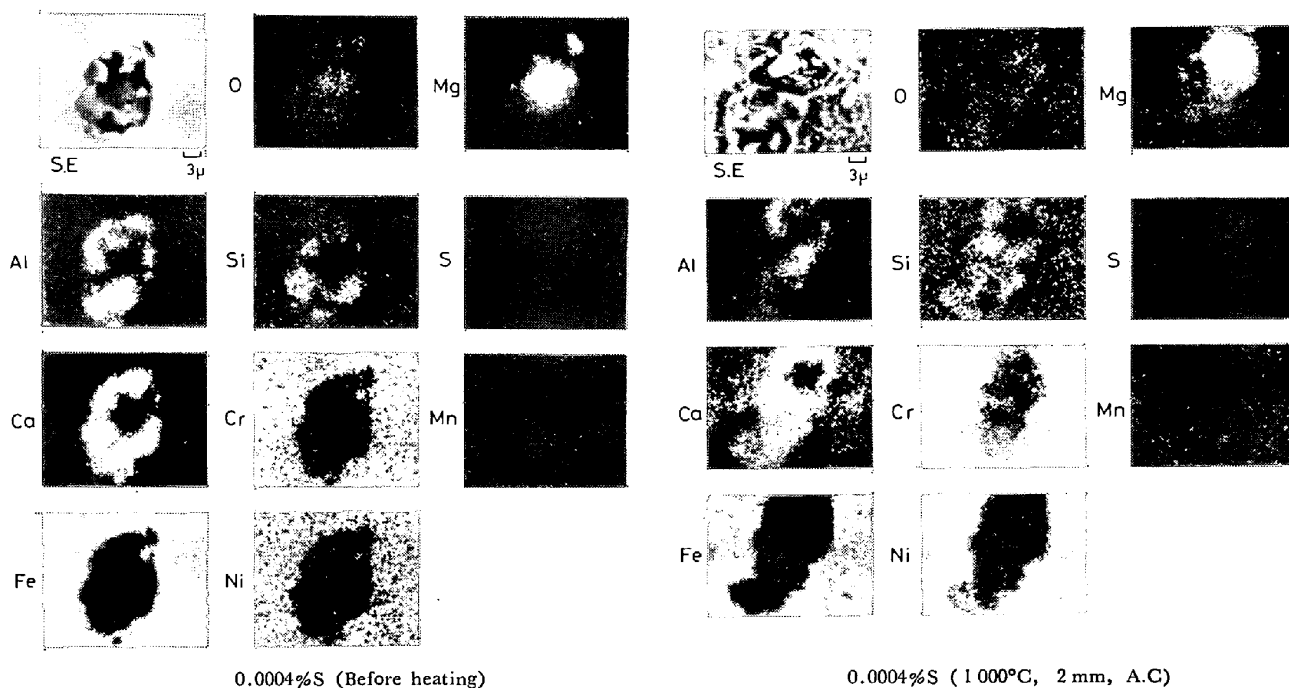


Photo. 2. EPMA image analysis of Ca-Al-Mg-O-S inclusion on the surface of 19Cr-13Ni-3.5Si steel containing 0.0004% S before and after heating at 1000°C for 2 min.

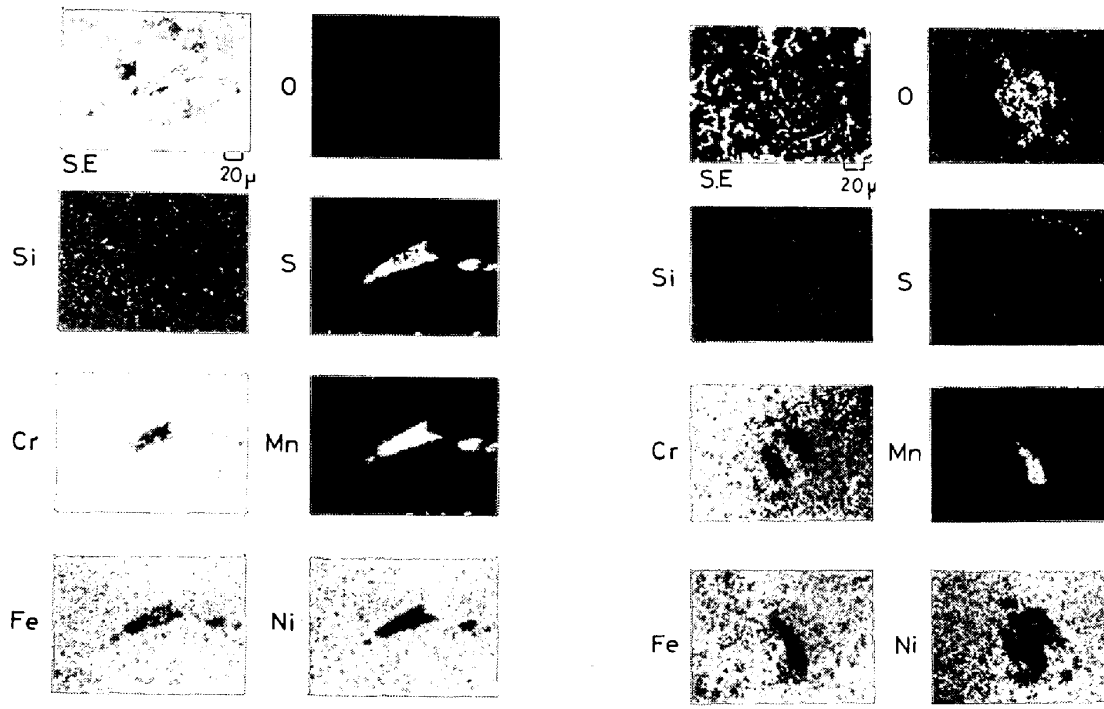


Photo. 3. EPMA image analysis of MnS inclusion on the surface of 19Cr-13Ni-3.5Si steel containing 0.012%S before and after heating at 1000°C for 2 min.

Table 2. Changes of MnS and Ca-Al-Mg-O-S near the surface of 19Cr-13Ni-3.5Si steels by heating at 600° to 1200°C in air.

S (%)	20°C	600°C	800°C	1000°C	1200°C
0.012	MnS	MnS	Mn-S-O	Cr-Mn-O	—
0.0004	Ca-Al-Mg-O-S	Ca-Al-Mg-O-S	—	Ca-Al-Mg-O-S	Ca-Al-Mg-O

つた. 一方極低S鋼の場合の Ca-Al-Mg-O-S は 1000°C でもほぼ同様の組成を示した. 1200°C では表面に生成した酸化スケールが厚いため, 微量のSの存在は明確でないが, 主体は Ca-Al-Mg-O で, 特にCrの濃縮は起きていない.

介在物が MnS である場合, Cr が介在物中に濃縮してくるため, 介在物周辺に Cr の欠乏領域が顕著に認められる. この現象は Photo. 3 で明らかであるが, さらに MnS の分解の途中段階を EPMA で線分析した結果を Fig. 1 に示す. Cr の欠乏領域の形成と S の遊離していく過程を明瞭に示している.

なお真空中で加熱した場合の鋼表面の MnS の変化は Table 3 に示すように大気中で加熱した場合の変化と異なる. 加熱すなわち 600°C で Mn-Cr-S, 800°C で Cr-S へと変化し, 1000°C 以上では消失する. 大気中および真空中加熱による MnS の組成変化の相違は酸素

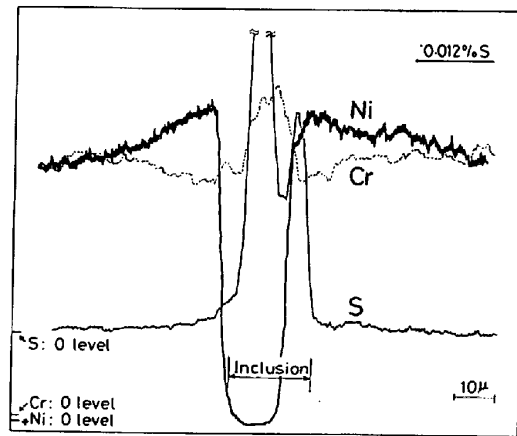


Fig. 1. EPMA line analysis carried out across MnS inclusion on the surface of 19Cr-13Ni-3.5Si containing 0.012%S heated at 1000°C for 2 min.

Table 3. Changes of MnS inclusions near the surface of 19Cr-13Ni-3.5Si steel containing 0.012%S by heating at 600° to 1000°C in vacuum.

S (%)	20°C	600°C	800°C	1000°C
0.012	MnS	Mn-Cr-S	Cr-S	disappear

分圧の相違によって生成する酸化スケールが異なるため, 酸化スケール-地金界面, すなわち鋼表面の酸素分

圧が異なることに関係する。この鋼表面の酸素分圧の相違によつて MnS が大気中加熱の場合に Cr-Mn-O あるいは真空中加熱の場合に Cr-S に変化するものと考えられる。また大気中、真空中いずれの場合も Cr が化合物中に濃化する現象を生ずる。この MnS の変化と耐高温酸化性との関係については後述する。

つぎに大気加熱の場合に鋼表面の MnS から遊離した S の挙動を調べるため、800°C~1200°C、2 min の加熱した高 S 鋼の表面の S 濃度を蛍光 X 線分析を用いて調べた。この結果を Fig. 2 に示す。800°C では S の濃化は検出が十分できるほど認められないが、1000°C では顕著に検出された。1200°C で低下しているのは R. K. WILD²⁾ が述べているように SO₂ となつて放散した分も多いと思われるが、酸化スケールが厚くなるため、鋼表面からの検出がしにくくなつたことにもよるとと思われる。さらに鋼表面の S の濃化を確認するために、走査型

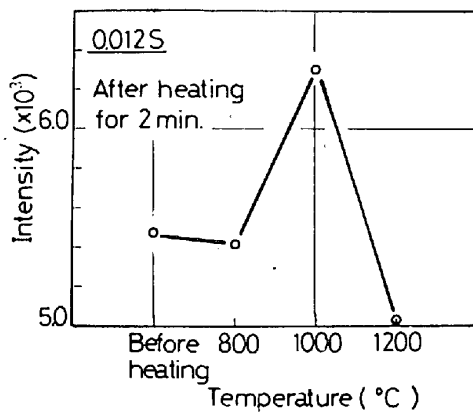


Fig. 2. Fluorescent X-ray analysis of S content concentrated on the surface of 19Cr-13Ni-3.5Si steel containing 0.012% S heated at 800° to 1200°C for 2 min.

オージェ分析で調べた。1000°C 加熱後直ちに冷却したものの結果を Photo. 4 に示す。MnS 周辺部で S 濃度が顕著に高くなり、しかも MnS の位置に Cr が濃縮していることも認められる。また MnS の周辺は Fe がきわめて多い酸化スケールとなつており、他の部分に比較して Cr 濃度の低い酸化スケールとなつているのが認められる。

極低 S 鋼の酸化スケールと高 S 鋼において酸化状態を異にした部分の酸化スケールとの組成の相違を詳細に調べるために、酸化スケール表面から深さ方向への組成変化を IMMA を用いて調べた。その結果を Photo. 5 に示す。極低 S 鋼の場合、酸化スケールは Photo. 1 からわかるように全体に一様である。外層は Cr 濃度がきわめて高い酸化物、内層は Si が十分濃縮した酸化物からなつており Fe はきわめて少ない。この酸化スケールは前報¹⁾ の X 線回折結果から判断して Cr₂O₃ 型酸化物と SiO₂ とからなつていることが明らかである。したがつてきわめて耐高温酸化性のすぐれたスケール構造である。一方高 S 鋼の場合、一様に生成した酸化スケールは極低 S 鋼の場合とはほぼ同様の構造である（以下、正常部と呼ぶ）。しかし酸化の様相を異にする MnS 周辺部分は Fe の濃度が高くなつており、Fe および Cr を主体とした酸化スケールである（以下、異常部と呼ぶ）。Si は内層に濃縮するというより、むしろスケール全体（内層側に多いが）に分散して存在しているのが認められる。また、このような初期の酸化スケールの厚みは異常部の方が正常部に比べて薄い。これはごく初期は酸化スケールが全体に生成される段階であり、Cr の方が Fe よりも活性なため、正常部の方が酸化速度がむしろ大きくなるためと考えられる。

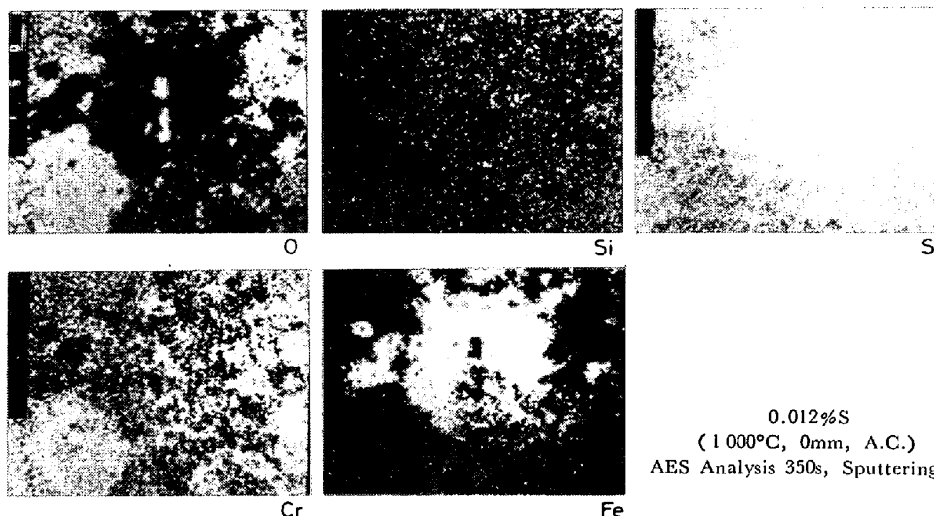


Photo. 4. Scanning Auger analysis of MnS inclusion on the surface of 19Cr-13Ni-3.5Si steel containing 0.012% S heated at 1000°C.

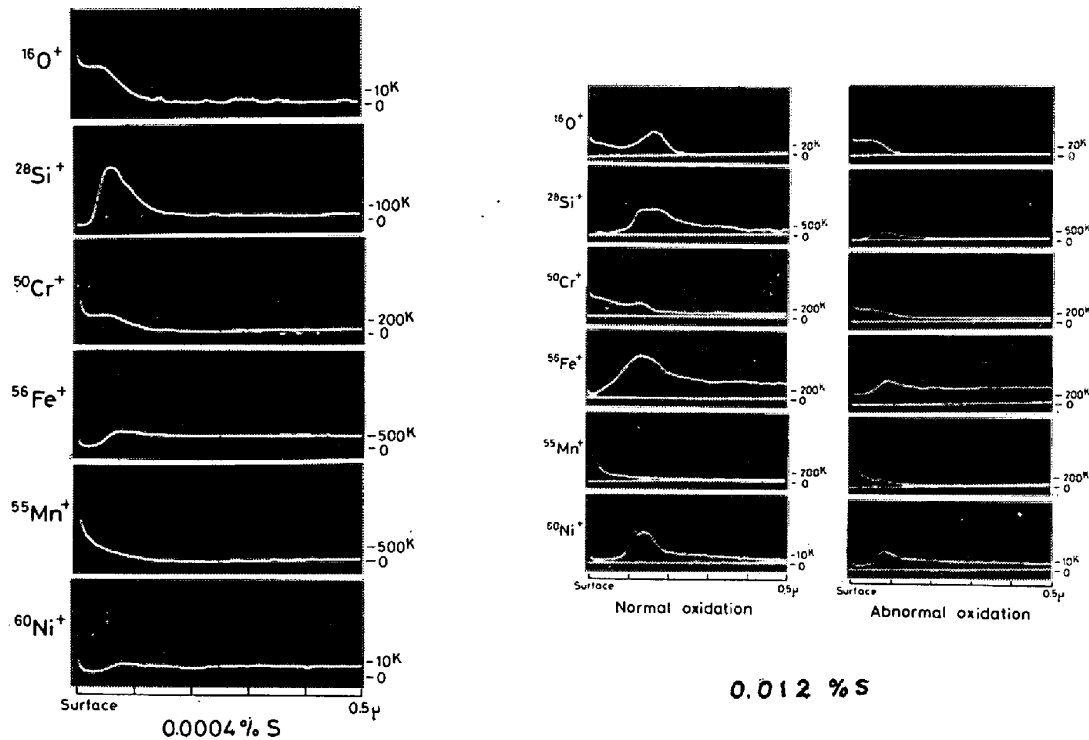


Photo. 5. IMMA depth analysis of the oxide scales formed on 19Cr-13Ni-3.5Si steels containing 0.0004 and 0.012%S heated at 1000°C for 10 min.

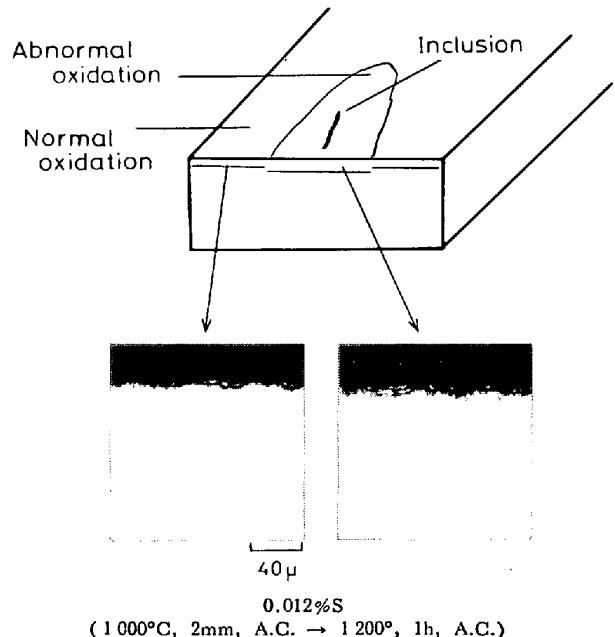
3.3 初期酸化の異常部と異常酸化との関係

高S鋼の初期酸化時に MnS 周辺部で酸化の様相を異にしたが、この部分が長時間加熱時の異常酸化の起点となるかどうかを確認することは本研究において重要な問題の一つである。

高S鋼について、1000°C, 2 min 加熱して Photo. 1 と同様の現象を確認した試験片をさらに 1200°C, 1 h 加熱した。この結果、Photo. 6 に示すように MnS の周辺の酸化の様相を異にした部分 (異常部) から、前報に示した異常酸化が発生しているのが認められた。

高S鋼の表面近傍に存在する MnS の部分に加熱によって Cr と O が濃化し、MnS は Cr-Mn-O 系の化合物へと変化する。一方遊離した S は表面に濃縮する。また介在物周辺には Cr の欠乏領域が形成される。S が濃化した領域と Cr が欠乏した領域とは重複しているが、この領域には Fe を多量に含んだ酸化スケールができる。この酸化スケールは他の部分に生成した酸化スケールと比較して初期の成長速度は遅い。しかし保護性が劣るため、時間の経過とともにこの部分から異常酸化が発生することが明らかとなった。

なお Fe を多量に含んだ酸化スケールができる原因としては Cr 欠乏層の形成による耐高温酸化性の劣化だけでなく、表面に濃化した S が Cr と結合しているため酸化に有効な Cr 量を低下させることも関係しているもの



0.012%S
(1000°C, 2mm, A.C. → 1200°, 1h, A.C.)

Photo. 6. Development of abnormal oxidation from area surrounding MnS.

と考える。

3.4 Fe および Cr からなるスピネル型酸化物と SiO₂ との融合性の検討

前報¹⁾において、極低S鋼と高S鋼の耐高温酸化性の相違は 1100°C 以上で特に大きいことを報告した。また 1200°C で酸化した場合、酸化スケールの走査型電子顕

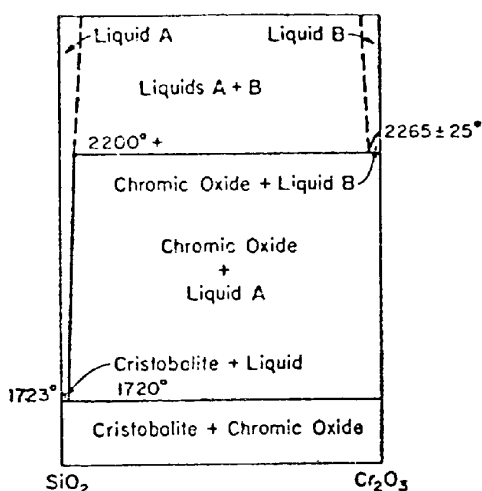


Fig. 3. Phase diagram of $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system⁷⁾.

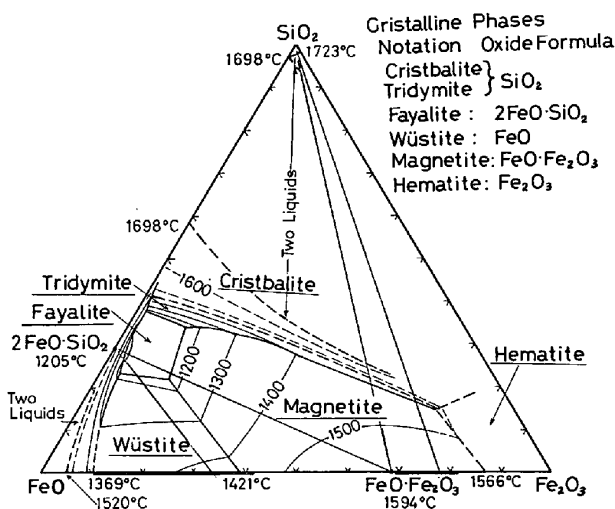


Fig. 4. Phase diagram of Fe-Si-O system⁷⁾.

微鏡観察から、高 S 鋼は酸化スケール内層が溶融した様相を示し、内部酸化が著しく進行することを報告した。

酸化物が Fe, Cr および Si を主体として構成されていることから、まず酸化物がどのような場合に溶融するかを状態図⁷⁾ によつて調べた。 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の場合、Fig. 3 に示すように、相互の溶融反応は 2200°C と引きわけて高温にならなければ起こらない。しかし Fig. 4 に示す $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-}2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ 系では $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ (Fe_2SiO_4 : Fayalite) が生成すると組成比によつては 1140°C で溶融することがわかる。一般に $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ は保護性に乏しく、Si 含有鋼を高温に加熱した場合に FeO と SiO_2 との反応によつて生成することがよく知られている¹⁰⁾ が、高温酸化実験でスピネル型酸化物と SiO_2 の反応に言及したものはほとんどない。そこで Fe_2O_3 (80~90%) と Cr_2O_3 (20~10%) の粉末をよく混合し、真空中で 1500°C , 1h 加熱し冷却後、X線回折により $\text{FeO}\cdot(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ のスピネル型酸化物の生成を確

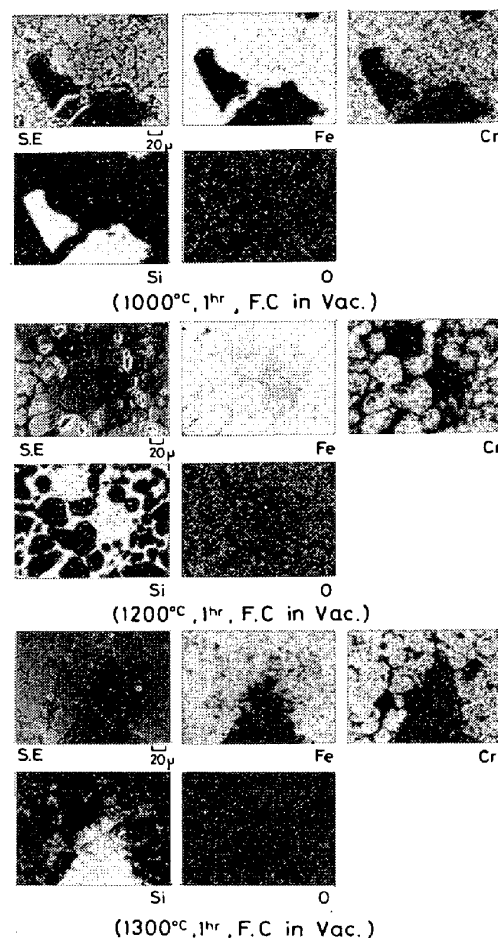


Photo. 7. EPMA image analysis of synthetic compounds consisting of $\text{FeO}\cdot(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ and SiO_2 heated at 1000° to 1200°C for 1h in vacuum.

認した。 $\text{FeO}\cdot(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ と SiO_2 ($180\sim 420\ \mu\text{m}$) を重量比で 1:1 に混合して真空中で $1000^\circ\text{C}\sim 1300^\circ\text{C}$, 1h 加熱し、X線回折および EPMA による分析を行った。Photo. 7 に EPMA の分析結果を示す。 1000°C , 1h 加熱では混合物になら変化が認められず、したがつて $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ の生成は検出されなかつた。 1200°C , 1h 加熱した場合、明らかにスピネル型酸化物と SiO_2 の間に反応が起きている。すなわちスピネル型酸化物と SiO_2 との反応の起きた部分は Fe と Si の混合した部分と Cr からなる部分とに分かれている。したがつて反応した部分のスピネル型酸化物は $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ と Cr_2O_3 型酸化物とに変化しているのが認められる。この反応は 1300°C , 1h 加熱したものでも顕著に認められる。したがつて $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ はスピネル型酸化物と SiO_2 との反応によつても生成されることが明らかとなり、高 S 鋼が異常酸化を起こし、耐高温酸化性の劣化をきたすことが裏付けられた。

4. 考 察

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の耐高温酸化性に対して鋼中に不純物として微量存在する S が悪影響をおよぼすことを見出し、その原因の解明を行った。まず初期の酸化状態に着目し、生成したスケールと硫黄非金属介在物の関係を明らかにした。その後高 S 鋼がどのようにして異常酸化を起こし、耐高温酸化性の劣化をきたすかについて明らかにした。

なお、極低 S 鋼と高 S 鋼の耐高温酸化性の相違とそれらの鋼の高温酸化機構について以下に考察する。

極低 S 鋼の場合、生成する酸化スケールは全体に一樣であり、Cr を主体とする酸化物からなっている。また地金との界面には SiO_2 からなる酸化物が均一かつ層状に存在する。したがって耐高温酸化性がきわめてすぐれ、長時間安定した性能が得られる。鋼中にごく微量存在する S も Ca-Al-Mg-O-S 系の介在物として安定に存在し、Cr の欠乏領域なども形成されない。

一方、高 S 鋼の場合の高温酸化挙動の経時変化を模式的に Fig. 5 に示す。高 S 鋼の場合の硫黄非金属介在物は MnS で、酸化前には鋼表面にも MnS が点在している。800°C 以上に加熱した場合、鋼表面の MnS は分解し、S が遊離して表面に濃縮する。R. K. WILD の述べるように⁹⁾、酸化スケールが全体に生成する以前に S は一部 SO_2 として放散するが、酸化スケールが全体に生成すると、その内面の酸素分圧は低いから S は SO_2 とはなり得ず、おそらく Cr と化合しないしは Cr にトラップされた状態となつて存在すると考えられる⁹⁾⁹⁾。また MnS は鋼表面の酸素分圧ではそのままの形態を維持できず、Cr および O が濃化し、最終的に Cr-Mn-O 介在物へと変化する方が安定となる。したがってこの化合物の周辺には Cr の欠乏領域が形成される。介在物から離れた部分では Cr_2O_3 型の酸化スケールが生成するが、介在物周辺では S の存在および Cr 欠乏領域の形成のため、初期酸化が遅れ、かつ Fe と多量に含んだスピネル型酸化物が生成する。

Cr_2O_3 型酸化物を生成した部分の内層は Cr_2O_3 の解離平衡 ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{Cr} + 3/2\text{O}_2$) で定まるきわめて低い酸素分圧下にあるため、 SiO_2 のみが生成する。しかし MnS 周辺に生成した Fe を主体とするスピネル型酸化物は Cr_2O_3 型酸化物に比較して、金属イオンおよび酸素イオンの拡散が著しく速い。また地金界面の酸素分圧も Cr_2O_3 型酸化物よりはるかに高く、Fe も酸化し得る。したがってこの部分の酸化はきわめて速く進行し、 Cr_2O_3 型酸化物の生成している部分を侵食し、また覆う

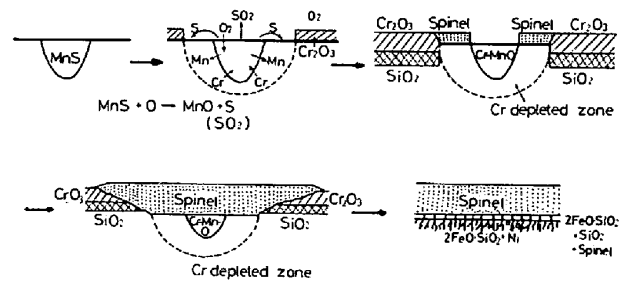


Fig. 5. Schematic oxidation model of 19Cr-13Ni-3.5Si steel containing MnS inclusion.

ようにして拡がっていく¹⁰⁾。このように酸化が急速に進行してくると、スピネル型酸化物と SiO_2 とが反応し、 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ を形成する。これは特に 1140°C 以上では熔融層として存在する。 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ は酸化に対する保護性がないため、酸化はさらに急速に進行する。最終的には酸化スケール全体を侵食し、全体に異常酸化状態となる。すなわち酸化スケール全体が Fe を主体としたスピネル型酸化物と内層の $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ および SiO_2 からなるようになる。特に $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ が熔融する温度以上では異常酸化現象が著しく、また内部酸化現象も著しくなる。

繰り返し酸化の場合、異常酸化スケールは著しい剝離を起こし、新たな鋼表面を露呈する。この鋼表面は Cr 濃度も著しく低下しているため、繰り返し加熱によつて加速的に耐高温酸化性の劣化をきたす。

5. 結 言

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の耐高温酸化性が鋼中に不純物として存在する微量の S によつて悪影響を受けることを前報で報告した。本報では高温酸化挙動に S がどのように関与しているかを究明し、高温酸化機構の解明を試みた。得られた結果をまとめて以下に示す。

1) 極低 S 鋼は初期酸化時から Cr_2O_3 型酸化物と内層の SiO_2 からなる耐高温酸化性のすぐれた酸化スケールを均一に生成する。鋼中にごく微量存在する S は Ca-Al-Mg-O-S 系の介在物として存在し、加熱によつてほとんど組成変化がなく、特に介在物中に Cr が濃縮するということはない。

2) 高 S 鋼の場合、鋼中に存在する S は MnS となつており、加熱によつて鋼表面の MnS の周辺に酸化の様相を異にした部分が生ずる。そのとき鋼表面の MnS は分解し、Cr-Mn-O 系の介在物へと変化する。S は遊離して鋼表面に濃縮する。また介在物中に Cr が濃縮するため、介在物周辺に Cr の欠乏領域が形成される。MnS

の分解は大気中では 800°C から起こる。介在物周辺に生成した酸化スケールは他の部分と異なり、Fe を主体としたスピネル型酸化物である。ごく初期の酸化速度は Cr_2O_3 型酸化物の場合より遅いが、保護性が劣るため、その後の成長速度は著しく速い。そのため、均一な Cr_2O_3 型酸化物が生成している部分を侵食、かつ覆うように成長していく。さらに、スピネル型酸化物と SiO_2 との反応によつて $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ が生成する。 $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ は酸化に対する保護スケールとはならず、特に 1140°C 以上の高温で熔融し、著しい耐高温酸化性の劣化をもたらし、かつ内部酸化をも進行させる。このような機構によつて高 S 鋼の耐高温酸化性は極低 S 鋼に比べ著しく劣ることが明らかとなった。

なお、 $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ の生成については酸化物を用いた合成実験によつて確認され、初期酸化時に Fe を主体としたスピネル型酸化物が生成した部分から長時間加熱の場合の異常酸化が起こることも確認された。

以上の高温酸化機構について、光学顕微鏡、EPMA、蛍光 X 線、走査型オージェ、IMMA を用いた実験および酸化物の合成実験から実証した。

おわりに、本研究の遂行にあたり、ご指導ご協力いただいた株式会社本田技術研究所大沢恂次席研究員および

萩原好敏主任研究員、住友金属工業株式会社高橋守雄主席部員および日本ステンレス株式会社庄司雄次主任部員の各位に深甚なる謝意を表します。

文 献

- 1) 富士川尚男, 村山順一郎, 藤野允克, 諸石大司, 庄司雄次: 鉄と鋼, 67 (1981) 1, p. 159
- 2) G. S. EKLUND: J. Electrochem. Soc., 121 (1974), p. 467
- 3) C. E. SIMS: Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1959), p. 367
- 4) T. J. BAKER and J. A. CHARLES: JISI, (1972), p. 702
- 5) R. K. WILD: Corrosion Sci., 17(1977), p. 87
- 6) M. VÝKLICKÝ and V. KABICKÝ: Werkstoffe u. Korrosion, 27 (1971), p. 403
- 7) E. M. LEVIN, C. R. ROBINSON, and H. F. McMURDIE: Phase Diagram of Ceramists, the American Ceramic Soc. Inc., (1964)
- 8) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: Physical Chemistry of Metals, (1953)
- 9) O. KUBASHEWSKI and E. LL. EVANS: Metallurgical Thermochemistry, (1958)
- 10) O. KUBASHEWSKI and B. E. HOPKINS: Oxidation of Metals and Alloys. (1962)