

## 論文

© 1983 ISIJ

Cr 系フェライトステンレス鋼の耐高温酸化性と  
高温酸化機構富士川尚男\*・村山順一郎\*・藤野 允克\*<sup>2</sup>High Temperature Oxidation Behavior of Chromium Ferritic  
Stainless Steels

Hisao FUJIKAWA, Junichiro MURAYAMA, and Nobukatsu FUJINO

## Synopsis :

The relation between the effects of C, N, Cr and Si contents on the oxidation resistance and the metallurgical structure of 11~17%Cr steels has been studied at temperatures lower than 1000°C. C and N have very harmful effects, and Cr and Si have very beneficial effects. It has been found, however, that their effects depend on the austenitic phase precipitates at the oxidation temperature, that is, the appearance of the austenitic phase has harmful effect against the oxidation resistance. It is suggested that decreasing C and N contents or adding stabilized elements such as Zr, Ti and Nb is effective against the oxidation resistance. Among the stabilized elements, Zr is beneficial, but Ti and Nb are not very effective. Difference of their behaviors depends on the stability of their carbides and nitrides at 1000°C. Because Zr compound does not decompose at 1000°C, the austenitic phase does not precipitate, whereas Ti or Nb compound decomposes at 1000°C and the austenitic phase precipitates in Ti- or Nb-containing steel. The steel containing high C and the steel containing Nb or Ti have austenitic phases mainly around the grain boundaries at 1000°C. It has been found that the unusual oxidation phenomenon occurs from the precipitation sites of austenitic phase, of which Cr content is less than that of ferritic phase that is determined by means of optical microscope, EPMA, IMMA and so on.

## 1. 緒 言

Cr 系フェライトステンレス鋼の高温酸化については従来から多くの研究がなされ<sup>1)</sup>, Cr 含有量の多い方が耐高温酸化性がすぐれていることはよく知られている<sup>2)~4)</sup>. しかしながら耐熱用鋼としては成形性, 溶接性などの実用面の制約から, 11 Cr ないし 17 Cr 鋼が一般によく使用されている. 市販の 11 Cr 鋼 (SUS 410 鋼) および 17 Cr 鋼 (SUS 430 鋼) は 800°~850°C が耐高温酸化性の限界温度で, これ以上の温度では急激に耐高温酸化性が劣化する<sup>5)6)</sup>. Cr 系フェライトステンレス鋼の耐高温酸化性を向上させるために Al, Si, Y などの添加が一般になされている<sup>7)~10)</sup>. また著者らは Zr の添加がきわめて有効なことをすでに報告した<sup>11)12)</sup>.

市販の多くの 11 Cr および 17 Cr 鋼は種々の添加元素および不純物元素を多く含んでおり, 850°C 前後でフェライト一相組織からフェライト( $\alpha$ )+オーステナイト

( $\gamma$ )二相組織に変化する<sup>13)</sup>. この種の鋼の耐高温酸化性におよぼす成分元素の影響を論ずる場合, 組織変化についても十分注目した研究を行う必要がある. 成分元素のうち, C, N, Cr, Si などは特に組織におよぼす影響が大きいので, 耐高温酸化性の検討のさいにも組織変化には十分な配慮をすべきである. 従来, 耐高温酸化性に対して C は悪影響を及ぼし<sup>14)</sup>, Cr および Si は有効と報告されている<sup>15)</sup>が, 組織変化との関係で耐高温酸化性を論じた報文は少ない.

耐高温酸化性と組織との関係について, W. W. Smeltzer は 12 Cr-Fe 二元合金で変態のさいに発生する応力が酸化スケールを破壊することを報告している<sup>16)</sup>. 著者らも 11 Cr 鋼で Cr 当量と Ni 当量との関係で耐高温酸化性を整理し, Cr 当量が大きくなるほど耐高温酸化性がすぐれることを報告している<sup>17)</sup>. またごく最近, 山本らも 0.3 C-13 Cr 鋼について報告している<sup>18)</sup>. しかしながら, 組織と耐高温酸化性の関係を明確に確認した

昭和 57 年 3 月 15 日受付 (Received Mar. 15, 1982)

\* 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)

\*<sup>2</sup> 住友金属工業(株)中央技術研究所 理博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

報文はないのが現状である。

著者らは C を固定する効果のある Zr, Ti および Nb の影響について、すでに組織との関係を報告している<sup>11)12)</sup>。本報においては従来から効果の知られている元素を含め、C, N, Cr, Si, Ti, Nb および Zr の効果を組織との関係から究明し、組織と耐高温酸化性の関係をできるだけ直接的に証明することを目的としてごく初期の酸化状態からの観察を行つた結果、オーステナイト変態が著しく耐高温酸化性を劣化させる原因となることが明らかとなつたので以下に報告する。また Zr の効果機構についても前報<sup>11)12)</sup>より明らかとなつた事柄もあり、それについても報告する。

## 2. 供試材および実験方法

### 2.1 供試材

供試材の化学組成の代表例を Table 1 に示す。供試材は電解鉄および電解クロムを用いて 17 kg 真空溶解ないしは 50 kg 大気溶製した。すなわち、17Cr 鋼の C および N 量を変化させた鋼 (No. 1~7 鋼)、低 C ベースで Cr 量と 11, 14 および 17% と変化させ、いずれも Si を 2% 含有した鋼 (No. 11~13 鋼)、低 C ベースの 11Cr 鋼の Si 量を 0.33, 0.82 および 1.88% と変化させた鋼 (No. 8~10 鋼)、低 C-17Cr 鋼で  $\alpha$ -相とし、かつ Si 量を 0.3~2% まで変化させた鋼 (No. 1, 13, 14 鋼) および低 C-17Cr 鋼に Zr, Ti および Nb を 0.3 ないし 0.6% 程度添加した鋼 (No. 15~20 鋼)

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

| Alloy No. | C     | Si   | Mn   | P     | S     | Ni   | Cr    | Zr etc. | N     |
|-----------|-------|------|------|-------|-------|------|-------|---------|-------|
| 1         | 0.004 | 0.56 | 0.53 | 0.003 | 0.005 | 0.06 | 18.88 | —       | 0.003 |
| 2         | 0.010 | 0.56 | 0.54 | 0.007 | 0.005 | 0.06 | 18.61 | —       | 0.005 |
| 3         | 0.011 | 0.46 | 0.49 | 0.003 | 0.010 | 0.07 | 16.71 | —       | 0.014 |
| 4         | 0.012 | 0.47 | 0.49 | 0.004 | 0.009 | 0.06 | 17.43 | —       | 0.019 |
| 5         | 0.029 | 0.56 | 0.52 | 0.004 | 0.006 | 0.12 | 17.06 | —       | 0.028 |
| 6         | 0.025 | 0.47 | 0.48 | 0.001 | 0.009 | 0.05 | 16.80 | —       | 0.106 |
| 7         | 0.045 | 0.48 | 0.48 | 0.001 | 0.009 | 0.25 | 16.97 | —       | 0.068 |
| 8         | 0.005 | 0.33 | 0.52 | 0.019 | 0.010 | 0.19 | 10.77 | —       | 0.010 |
| 9         | 0.005 | 0.82 | 0.52 | 0.018 | 0.010 | 0.36 | 11.10 | —       | 0.007 |
| 10        | 0.012 | 1.88 | 0.58 | 0.010 | 0.006 | 0.07 | 11.31 | —       | 0.016 |
| 11        | 0.020 | 2.08 | 0.45 | 0.033 | 0.001 | 0.12 | 10.98 | —       | 0.014 |
| 12        | 0.005 | 1.97 | 0.31 | 0.003 | 0.005 | 0.05 | 14.74 | —       | 0.008 |
| 13        | 0.006 | 2.07 | 0.34 | 0.003 | 0.006 | 0.08 | 17.91 | —       | 0.007 |
| 14        | 0.006 | 3.81 | 0.31 | 0.003 | 0.005 | 0.07 | 18.02 | —       | 0.005 |
| 15        | 0.018 | 0.41 | 0.51 | 0.030 | 0.001 | 0.12 | 16.58 | 0.38*   | 0.010 |
| 16        | 0.019 | 0.53 | 0.50 | 0.028 | 0.001 | 0.15 | 16.97 | 0.48*   | 0.005 |
| 17        | 0.025 | 0.53 | 0.46 | 0.004 | 0.009 | 0.06 | 17.54 | 0.43‡   | 0.006 |
| 18        | 0.025 | 0.53 | 0.45 | 0.005 | 0.009 | 0.06 | 17.38 | 0.64‡   | 0.005 |
| 19        | 0.037 | 0.45 | 0.45 | 0.007 | 0.010 | 0.06 | 16.97 | 0.47‡   | 0.007 |
| 20        | 0.034 | 0.42 | 0.43 | 0.008 | 0.009 | 0.06 | 17.02 | 0.67‡   | 0.006 |
| SUS 430   | 0.055 | 0.61 | 0.53 | 0.022 | 0.008 | 0.10 | 16.43 | —       | 0.019 |

\* Zr, ‡ Ti, † Nb

を溶製した。その後、鍛造および熱延により約 3.2 mm 厚の板とし、熱処理および酸洗後冷延で 1.2 mm 厚の薄板とした。その後、830°C, 15 min A. C. の仕上げ焼鈍を行い、酸洗後、所定の試験片を採取した。試験片はエメリー紙 #320 研磨後、脱脂・洗浄して酸化実験に供した。

また高温酸化挙動をごく初期から観察し、機構の解明を試みた実験には市販の SUS 430 鋼と先に述べた Ti, Nb および Zr 添加鋼を用いた。その場合、実験の都合上、5 mm 厚の熱延板を作製し、その後 830°C, 10 min A. C. の仕上げ焼鈍後、所定の試験片を採取した。試験片はバフ研磨後、脱脂・洗浄して実験に供した。

### 2.2 実験方法

酸化実験は 20×25×1.2 (mm<sup>3</sup>) の試験片を用い、管状横型電気炉により 800°~1000°C, 100 ないし 250 h の連続加熱を行つた。酸化量の評価方法としては酸化増量を用いたので、剝離スケールを捕集できるように蓋付アルミナるつばにより冷却時のスケールの飛散を防いだ。

自動車排ガス浄化装置をはじめ、多くの用途では繰り返し加熱を与えられることから 30 min 加熱 - 30 min 冷却の繰り返し加熱実験も行つた。実験は 1000°C, 500 サイクルで行つた。さらに一部の試験で 50 h, 8 回の繰り返し加熱 (延べ加熱 400 h) も行つた。繰り返し加熱の場合、酸化スケールの捕集が不可能なので重量変化量によつて評価した。

つぎに初期からの酸化状態の観察実験であるが、バフ仕上げした試験片を 1000°C, 0~10 min (0 min は所定温度に到達後直ちに冷却を意味する) 加熱した後、まず表面の酸化スケールの生成状態を光学顕微鏡で観察した。その場合、観察位置を、あらかじめ設定するため、ミクロ・ビッカース硬さ計で圧痕を付した。なお一部の試験片は観察後最表面の酸化スケールを一部除去した後の内層の酸化スケールを EPMA により組成分析し、異常部と正常部の酸化スケールの組成の相違を調べた。また生成酸化スケールについては IMMA による厚さ方向の組成分布および断面スケールの光学顕微鏡観察も行つた。さらに酸化のさいの地金の表面の組成分布も EPMA で調べた。

## 3. 実験結果

### 3.1 耐高温酸化性と成分元素の関係

#### 1) C および N の影響

まず市販の 17Cr 鋼に含まれる成分のうち、C 単独の耐高温酸化性におよぼす影響についてはすでに報告し

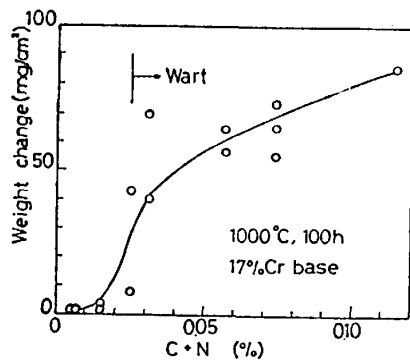


Fig. 1. Effect of (C+N) content on the oxidation resistance of 17%Cr steel heated at 1000°C for 100h in air.

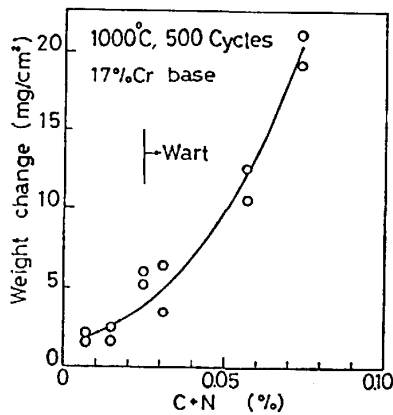


Fig. 2. Effect of (C+N) content on the oxidation resistance of 17%Cr steel heated at 1000°C for 500 thermal cycles in air.

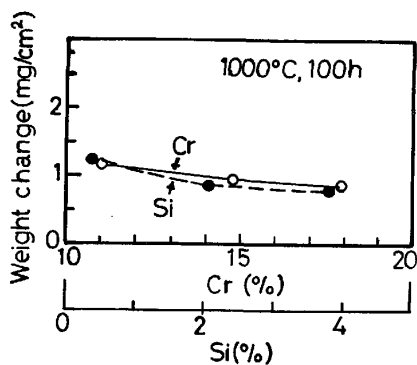


Fig. 3. Effect of Cr and Si contents on the oxidation resistance of  $\alpha$ -phase low C-2%Si and low C-17%Cr steels, respectively, heated at 1000°C for 100h in air.

たので省略するが<sup>12)</sup>, Cと同様の挙動を鋼中で示すNについても考慮する必要があることから, N量も大幅に異なつた鋼も含めて (C+N) 量との関係で 1000°C, 100 hの耐高温酸化性を調べたのが Fig. 1である。(C+N) 量が 0.015% 以下ではすぐれた耐高温酸化性を示すが,

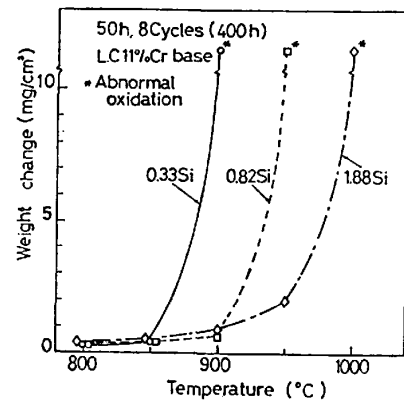


Fig. 4. Effect of Si content on the oxidation resistance of low C-11%Cr steels heated at 800°C to 1000°C for 50h  $\times$  8 thermal cycles (400h) in air.

(C+N) 量が増加すると急激に耐高温酸化性が劣化することが認められる。この現象は Fig. 2 の 1000°C, 500 サイクルの繰り返し酸化でも同様であることがわかる。なお図中の Wart とは局部的な瘤状の異常酸化の発生を意味する。

## 2) Cr および Si の影響

1000°C でフェライト相である鋼において, Cr 量が 11 から 17% まで増加することによって Cr がどの程度の効果を示すかを調べた。1000°C, 100 h の連続酸化の結果を Fig. 3 に示す。鋼はいずれも Si を 2% 含有しているが, 11%Cr でも異常酸化現象を示さずすぐれた耐高温酸化性を示し, 18% に Cr 量が増加しても良好な耐高温酸化性の範囲内にありその効果はわずかであることがわかる。一般に Cr 量の増加によって耐高温酸化性が向上するとされているが, 11% 以上の Cr 含有鋼であれば, 鋼の組織を一定に保てばすぐれた耐高温酸化性が得られ, かつ Cr 量に耐高温酸化性がそれほど依存しなくなることが明らかとなつた。

さらに Si の効果について, 11%Cr 鋼で Si 量を変化させた鋼を用いてまず調べた。Si 量を 0.33, 0.82 および 1.88% と変化させた鋼はそれぞれ 900°, 950° および 1000°C では 確実に一部オーステナイト変態することが確認されている。これらの鋼について 800°~1000°C, 50 h, 8 回繰り返し (計 400 h) 酸化した結果を Fig. 4 に示す。Si 量の増加によって耐高温酸化性の限界温度が高くなることから, Si がきわめて有効であるとの結果とみなせる。しかしいずれの鋼も一部オーステナイト変態を確実に起こす温度から異常酸化を起こしているため, 組織変化との関係が示唆される。そこで 1000°C でもフェライト相である極低 C の 17Cr 鋼で Si の影響を調べてみた。その結果, Fig. 3 に示すよ

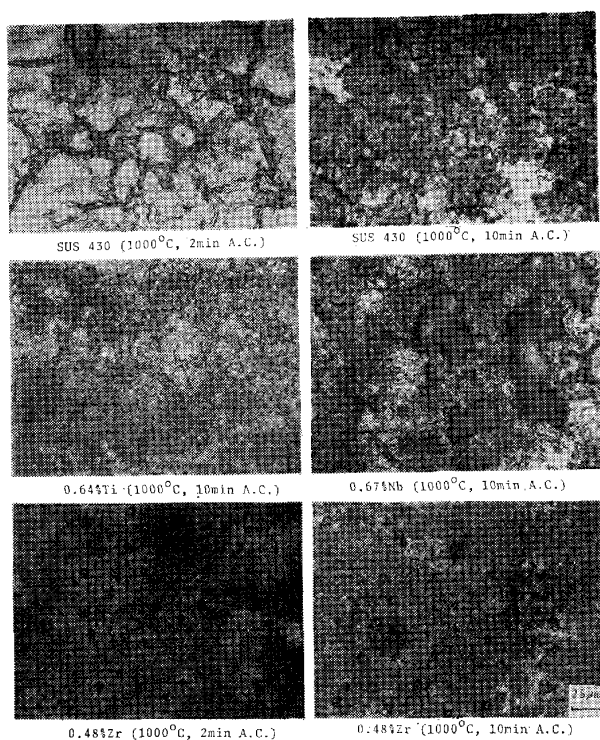


Photo. 1. Microstructure of the surfaces of SUS 430 steel, and 17%Cr steels containing 0.64%Ti, 0.67%Nb and 0.48%Zr, respectively, heated at 1000°C for 2 to 10 min in air.

うに、Cr の場合と同様にフェライト相の鋼においては Si の効果はわずかであることが明らかとなった。

### 3.2 高温酸化機構の検討

#### 1) 初期酸化時の酸化スケールの観察

Table 1 の供試材のうち、SUS 430, Zr, Ti および Nb 含有鋼について、実験方法で述べたように表面をバフ研磨後、マイクロ・ピッカース硬さ計で観察位置を一定にするための圧痕を打刻した後、1000°C、0、2 および 10 min 加熱したときの生成する酸化スケールをまず観察した。その一例を Photo. 1 に示す。

Zr 含有鋼の場合、表面全体をほぼ一様な酸化スケールが覆い、異常酸化の起点も認められない。しかし、SUS 430 鋼、Ti および Nb 含有鋼の場合、いずれも粒界部の酸化スケールが盛り上がり、厚く生成し、この部分が異常酸化の起点となることを示唆している。

#### 2) 初期酸化スケールの EPMA 組成分析

SUS 430, Ti および Nb 含有鋼の初期酸化時に粒界部に厚く酸化スケールが生成したが、この酸化スケールの外層をバフ研磨で取り除いた後、表面から EPMA により組成分析した。外層を取り除いたのは内層酸化スケールが耐高温酸化性を支配することから、内層の酸化スケール組成をより明らかにするためである。一例として、Nb 含有鋼の結果を Photo. 2 に示す。粒内部には Cr に富

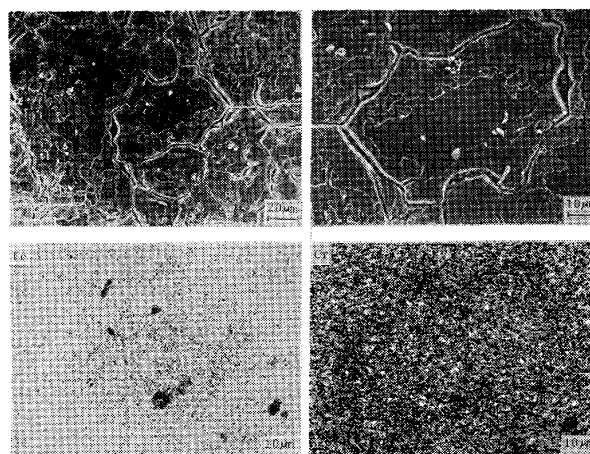


Photo. 2. EPMA image analysis through the surface of inner oxide scale produced on 17%Cr steel containing 0.67%Nb heated at 1000°C for 10 min in air.

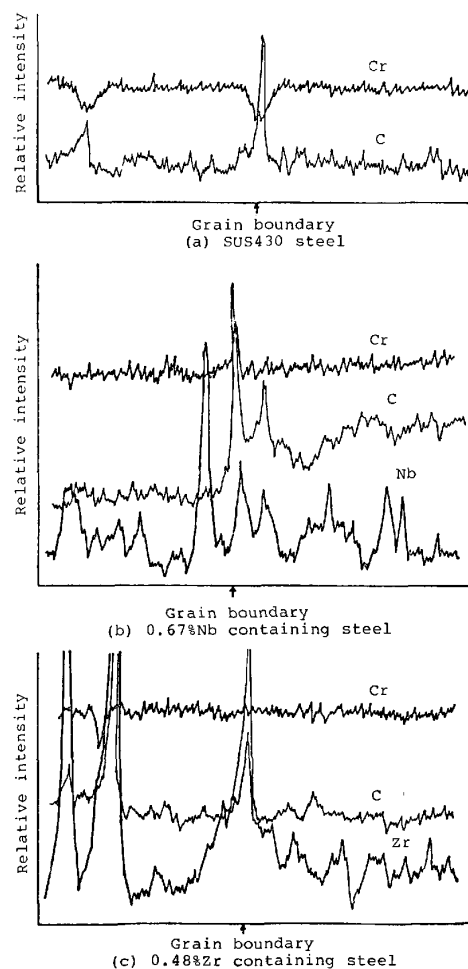


Fig. 5. EPMA line analysis across the grain boundary on the surface of SUS 430, 17%Cr-0.67%Nb, and 17%Cr-0.48%Zr steels heated at 1000°C for 2 min in air.

んだ酸化スケールの生成が認められる。一方厚く酸化スケールの生成した粒界部には Cr 濃度が低く、逆に Fe 濃度の高い酸化スケールが生成している。したがって粒

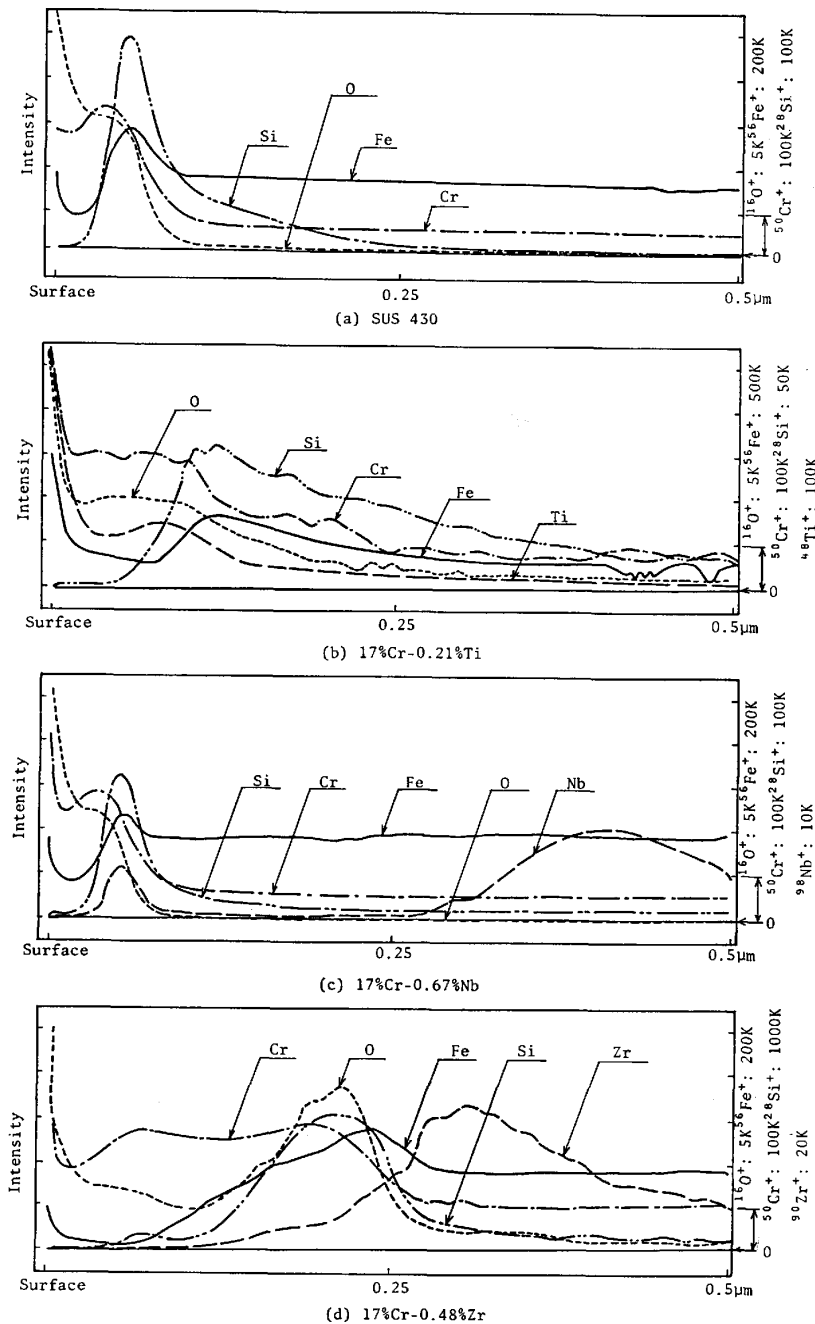


Fig. 6. IMMA depth analysis of oxide scales formed on SUS 430 and 17%Cr steel containing 0.21%Ti, 0.6%Nb and 0.48%Zr, respectively, heated at 1000°C for 2 min in air.

界面から異常酸化が発達することが考えられる

つぎに SUS 430, Ti および Nb 含有鋼の粒界部に Fe 濃度の高い酸化スケールが生成したことから, 鋼表面の粒界部の組成を調べた. 1000°C, 2 min 加熱したときの粒界部の組成について, SUS 430, Zr および Nb 含有鋼を例に Fig. 5 に示す. SUS 430 鋼の場合, 粒界は C 濃度がきわめて高く, Cr 濃度が減少しており, 明らかにオーステナイトに変態したことを示している. また Nb 含有鋼の場合, 粒内の Nb 炭化物が一部分解し,

粒界に C が濃縮している. また Cr も高くなっていることから, 冷却中に Cr 炭化物が一部析出したことを示す. なお Nb 炭化物の分解が進んだ結晶粒は粒界に C が移行し, 粒が粗大化しているのが認められた. SUS 430 鋼の場合, オーステナイト変態した領域が粒界から粒内に若干広がっているが, Nb 含有鋼ではオーステナイト変態量が少なく, ごく粒界部に限られている. しかしオーステナイト変態量に相違があつても粒界部への C の濃縮によるオーステナイト変態が起こることを示す. 上記の結果からもオーステナイト変態部に Fe に富んだ酸化スケールが生成することが明らかとなった.

一方, Zr 含有鋼の場合, Zr (C, N) が温度に対してきわめて安定で 1000°C では分解しないことが明らかである. すなわち特に粒界部の C 濃縮あるいは Cr 欠乏などの現象は認められない. また Zr と C の存在位置が合致したことから, Zr 炭化物が安定に存在していることがわかる. さらに Zr 炭化物の存在により結晶粒の粗大化も起こしていない. この結果からも Photo. 1 に示したような均一な酸化スケールが一樣に生成することが理解できる.

### 3) 初期酸化スケールの厚み方向の IMMA 分析

SUS 430, Ti, Nb および Zr 含有鋼を 1000°C, 2 min 加熱後生成した初期酸化スケールについて, 厚み方向の組成分布を IMMA で調べた結果を Fig. 6 に示す.

SUS 430 鋼の場合, 外層は Fe および Cr が主体で内層には他に Si も含まれている. なお Fe は最外層は勿論, 外層, 内層ともに相当含まれている. Ti および Nb 含有鋼の場合, Fe, Cr および Si については SUS 430 鋼とほぼ同様の分布である. しかし Ti 含有鋼では Ti が酸化スケールのほぼ全域に認められる. 特に最外層および内層に濃度が高い. 一方 Nb 含有鋼の場合, Nb は最内層に若干の存在が認められる. Nb の量から判断して均一な Nb 酸化物の層としては恐らく存在していないものと思える.



Photo. 3 Cross sections of oxide scales formed on SUS 430 steel heated at 1000°C for 50 and 100 h, respectively in air.

つぎに耐高温酸化性のすぐれた Zr 含有鋼についてであるが、酸化スケールはほとんど Cr 主体で、最内層は Si からなる酸化物層が生成し、他の鋼に比較して Fe はスケール中にわずかしこ含まれていないことがわかる。また Zr 濃度が酸化スケール/地金界面で高くなっているが、ここでは O がほとんど認められないことから、Zr 化合物ないしは一部酸化した析出物の存在を示すものと思える。酸化スケールはほとんど Cr 酸化物と Si 酸化物とからなるきわめて耐高温酸化性のすぐれたスケール構造となっている。

#### 4) 異常酸化の成長過程

SUS 430 鋼について、1000°C、50 および 100 h 酸化後の異常酸化の成長過程を Photo. 3 に示す。50 h の場合、初期酸化時の異常部が幅および深さ方向に大きく成長し、局部的で発達した異常酸化の様相を顕著に示す。さらに 100 h では異常酸化スケールが全面を覆い、試験片は膨潤した様相を示す。

Zr, Ti および Nb 含有鋼について、すでに 1000°C、250 h 酸化後の酸化スケールの断面構造を報告したが<sup>12)</sup>、Zr 含有鋼は酸化スケールが均一で薄く、密着性もよく、全面にわたって生成している。一方 Ti および Nb 含有鋼は SUS 430 鋼とほぼ類似の様相となる。

## 4. 考 察

17% 以下の Cr 系フェライトステンレス鋼は鋼中に微量含有する成分元素によつて、耐高温酸化性が著しく異なることが明らかとなつたが、成分元素によつては酸化温度で鋼の組織が変化する。耐高温酸化性の相違は酸化スケールの性状に起因するが、基本的には鋼の組織変化が酸化スケールの形成に相違を起こさせることに関係すると考えた方が妥当であるという結果が得られた。

以下に、耐高温酸化性と組織変化の関係および Zr, Ti および Nb の添加効果について、初期酸化からの観察結果に重点をおいて考察する。

### 4.1 耐高温酸化性と組織変化の関係

著者らは 17%Cr 鋼は 1000°C 付近でオーステナイト相が一部析出し、オーステナイト部での Cr の拡散速度が遅くなることおよび熱膨脹係数の相違によつて酸化

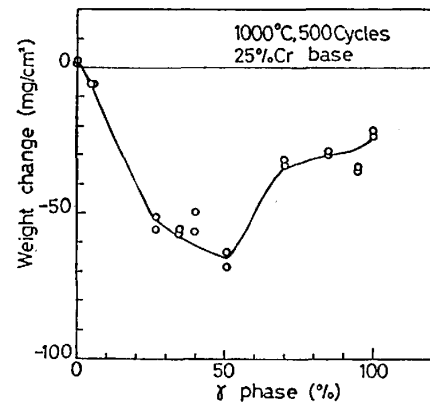


Fig. 7. Effect of austenitic phase on the oxidation resistance of low C-25%Cr steels heated at 1000°C for 500 thermal cycles in air.

スケールが剥離することについてはすでに報告したので省略する<sup>12)</sup>。

今回、さらにフェライト地にオーステナイトが析出してくると耐高温酸化性が劣化することについて、オーステナイトの析出量との関係で定量的に調べたのが Fig. 7 である。この場合、組織の判別の容易な低 C-25%-(0~20)% Ni 鋼によつて調べた。この結果、 $\alpha/\gamma$  の比がほぼ 1 の付近で耐高温酸化性もつとも劣化する。このようにオーステナイトの析出によつて酸化減量が大きくなることはスケールの破壊に対しても組織変化が影響していることを示す。したがつて 17%Cr 鋼の場合も耐高温酸化性の C および N による劣化は組織変化の影響によることが示唆される。

以上のように 17%Cr フェライトステンレス鋼の耐高温酸化性に対して、C および N が著しい悪影響をおよぼすことが明らかとなつた。しかしこの現象は C や N の直接効果ではなく、オーステナイト生成能の大きい C および N の添加により高温でオーステナイトが生成することによつて耐高温酸化性が劣化するものと推察された。11~25% の Cr および 3% までの Si についても、オーステナイトの生成を抑制することによる 1000°C までの耐高温酸化性の向上がそれらの元素の直接的効果よりも大きいことが明らかとなつた。

### 4.2 Zr, Ti および Nb の添加効果機構

17%Cr 鋼に Zr を含有した場合にフェライト単相組

織となることについては, Fig. 8 の熱膨張係数の測定結果からも明らかである. 一方 SUS 430 鋼では 900°C 付近で明らかに変態が一部生じている.

17%Cr 鋼および Zr, Ti ないしは Nb を含有した鋼で, 850°~1000°C の間で異常酸化を起こす場合とすぐれた耐高温酸化性を示す場合の高温酸化機構について, 上記の実験結果から推察された挙動にもとづいて高温酸化過程を模式的に示したのが Fig. 9 である.

まず SUS 430 鋼の場合, 酸化温度で粒界部を主体にオーステナイト相が析出し, その部分には Fe を多く含んだ酸化スケールが生成する. 一方, 粒内は Cr に富ん

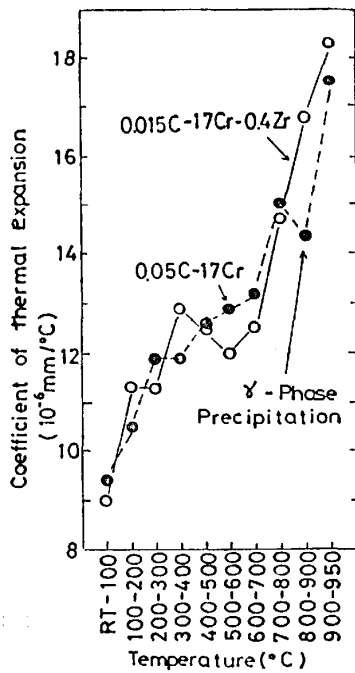


Fig. 8. Coefficient of thermal expansion of 0.05 %C-17%Cr and 0.015%C-17%Cr-0.4%Zr steels.

だ酸化スケールが生成するが, 粒界部の Fe に富んだ酸化スケールは保護性が乏しい. また G. C. Wood らが述べているように<sup>10)15)</sup>酸化スケールは convolute して破壊しやすく, 酸素の侵入が容易となり, さらに酸化は進行して異常酸化の起点となる. この部分が時間の進行とともにさらに発達し, 酸化スケール全体を覆い, 耐高温酸化性の劣化を示すものと考えられる.

一方, Ti ないしは Nb 含有鋼の場合, Ti(C, N) あるいは Nb (C, N) は 1000°C 付近で分解し, 素地中に固溶するが, Ti および Nb はともにフェライト生成元素のため, 成分バランスによつては粒界部のごく限られた領域にのみオーステナイト相が析出し, SUS 430 鋼と同様の酸化の様相を示す. しかし, Ti 含有鋼の場合, Ti は酸素との親和がきわめて強く, かつ鋼中を容易に拡散するため酸化スケール中に入る. TiO<sub>2</sub> で鋼表面が一樣に覆われれば耐高温酸化性は改善されると考えられるが, Ti 添加量が少ない場合は均一な層状を形成するよりもむしろ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中に固溶する. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中への TiO<sub>2</sub> の固溶は陽イオン欠陥濃度を増大し保護性を劣化させ, さらに Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · TiO<sub>2</sub> の生成は酸化スケールの密着性も劣化させるといわれることから<sup>1)</sup>, 本鋼のように変態する鋼のフェライト部の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> も同様に Ti の侵入によつて劣化し, オーステナイト部から発生した異常酸化の成長を助長するものと推察される. Nb 含有鋼の場合, Nb は Ti ほどではないにしても, 酸素との親和力はかなり強いが, 原子寸法が Fe, Cr などよりもはるかに大きいため, 鋼中を拡散して表面までくることは少ない. したがって初めから鋼中に含まれていた程度の Nb が酸化物となつて酸化スケールの最内層に点在している程度である. しかし, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> も酸化スケールの密着性を

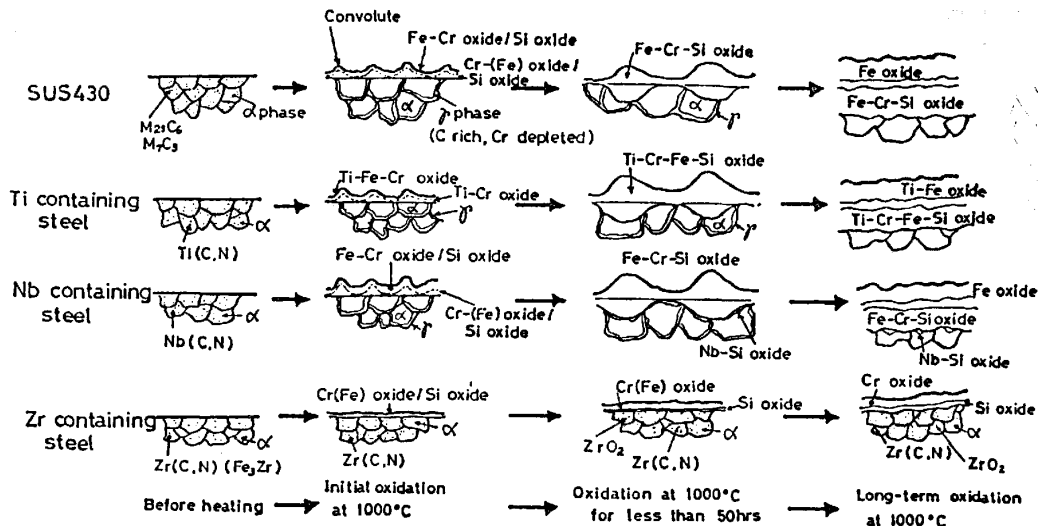


Fig. 9. Schematic oxidation model of 17%Cr steels.

阻害するので、SUS 430 鋼と同様の過程で発生した異常酸化の成長をフェライト部の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の密着性の劣化が加速し、耐高温酸化性は劣化する。

一方、耐高温酸化性のすぐれた Zr 含有鋼の場合、Zr (C, N) の分解、固溶は  $1000^\circ\text{C}$  でも起こらず、酸化温度でもフェライト単相組織となり、それによつて特に粒界に Fe を多く含んだ保護性のない酸化スケールを生せず、粒界も粒内と同様に Cr に富んだ酸化スケールで覆われ、外層に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、内層に  $\text{SiO}_2$  の保護性のすぐれた酸化スケールを形成する。ただ鋼表面部の Zr (C, N) および金属間化合物は一部  $\text{ZrO}_2$  へと変化している可能性もある。しかし、むしろ酸化物となることによつて酸化物/地金界面近傍の地金中の酸素のゲッターの役割を果たし、地金中の酸素分圧をきわめて低下させ、これによつて、さらに Cr および Si の表面への拡散を促進し耐高温酸化性のすぐれた酸化スケールの形成を容易にしていることも推察される。

## 5. 結 言

17%Cr フェライトステンレス鋼の高温酸化におよぼす C および N ならびに組織、とくに  $\gamma$  相生成の影響を研究し、次いで、C, N を固定して安定な  $\alpha$  単相組織を確保するために強炭窒化物生成元素である Zr, Ti および Nb の添加効果機構について研究した。それらの結果は以下のように要約される。

(1) 17Cr 鋼の C および N の含有量が増加すると耐高温酸化性は劣化する。

(2) 17Cr 鋼の Cr および Si の添加量を増加しても  $1000^\circ\text{C}$  までの耐高温酸化性は必ずしもこれら元素の直接的効果によつて著しく改善されるとはいえない。むしろ組織との関係の方が影響が大きい。

(3) (1) および (2) の結果は C, N, Cr および Si の直接の影響というよりは、高温で  $\gamma$  相が生成するかどうかと密接に関係していることを見出した。すなわち、高温で  $\gamma$  相が生成すると、 $\gamma$  相中の Cr の拡散が遅く、酸化スケールへの Cr の供給が不十分となることおよび酸化スケールが部分的な熱膨脹係数の相違により割れを起こしやすくなることによつて耐高温酸化性が劣化するものと推論された。

(4) 17Cr 鋼に Zr, Ti および Nb と添加した場合の耐高温酸化性の改善効果は  $\text{Zr} \gg \text{Ti} > \text{Nb}$  の順である。Zr の場合 Zr (C, N) が  $1000^\circ\text{C}$  でも安定に存在し、フェライト単相組織が得られることが関係する。

(5) SUS 430, Ti および Nb 含有鋼は量的な相違はあつても粒界に  $\gamma$  相を析出し、その部分に Fe に富ん

だ酸化スケールを生成し、異常酸化の起点となることが明らかとなつた。またこの異常部が成長して鋼表面全体を覆うようになる。その際 Ti 含有鋼では酸化スケールのほぼ全域に Ti が分布して存在し、Nb 含有鋼でも地金界面に若干 Nb 酸化物が散在するだけで、いずれの元素も酸化スケールの密着性を劣化し、酸化スケール ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) の陽イオン欠陥濃度を高め、Fe の酸化を促進することが明らかとなつた。

(6) 耐高温酸化性のすぐれた Zr 含有鋼の場合は、Zr (C, N) が  $1000^\circ\text{C}$  でも安定で、フェライト単相組織を保ち、Cr および Si の酸化物からなる保護性のすぐれた酸化スケール構造となる。さらに地金界面直下の Zr が界面にまで拡散してきた酸素を固定し、地金の酸素分圧を低下させ、Cr および Si の拡散を促進し、耐高温酸化性を長時間安定して保つことが明らかとなつた。

## 文 献

- 1) たとえば, O. KUBASHEWSKI and B. E. HOPKINS: Oxidation of Metals and Alloys (1962)
- 2) A. V. SEYBOLT: J. Electrochem. Soc., 107 (1960), p. 147
- 3) D. CAPLAN and M. COHEN: Trans. Metall. Soc. AIME, 160 (1952), p. 1057
- 4) P. K. FOOTNER, D. R. HOLMES, and D. MORTIMER: Nature, London, 216 (1967), p. 54
- 5) 大沢 恂: 日本金属学会会報, 16 (1977) 1, p. 31
- 6) E. J. FELTEN: J. Electrochem. Soc., 108 (1961), p. 490
- 7) D. MORTIMER, W. B. A. SHARP, and D. R. HOLMES: Proc. 3rd Int. Congr. on Metallic Corrosion, Moscow, ed. by Y. A. KOLOTYLNIN, 4 (1969), p. 382
- 8) I. G. WRIGHT and B. A. WILCOX: Oxid. Met., 8 (1974) 5, p. 283
- 9) H. J. YEARIAN, E. C. RANDELL, and T. A. LONGO: Corrosion, 12 (1956) 10, p. 515 t
- 10) G. C. WOOD, I. G. WRIGHT, T. HODGKISS, and D. P. WHITTLE: Werkstoffe u. Korrosion, 21 (1970) 11, p. 900
- 11) 諸石大司, 富士川尚男, 牧浦宏文: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 674
- 12) T. MOROISHI, H. FUJIKAWA, and H. MAKIURA: J. Electrochem. Soc., 126 (1979), p. 2173
- 13) E. BAERLECKEN: Stahl Eisen, 81 (1961), p. 768
- 14) W. E. BOGGS: J. Electrochem. Soc., 118 (1971), p. 506
- 15) G. C. WOOD and D. P. WHITTLE: Corros. Sci., 7 (1967), p. 763
- 16) W. W. SMELTZER: Acta Metall., 8 (1960), p. 268
- 17) 牧浦宏文, 富士川尚男, 松野二三朗, 諸石大司: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 21 (1980) 1, p. 83
- 18) 山本章夫, 泉 総一, 菅原克俊, 伊藤幸良: 防食技術, 30 (1981) 9, p. 508
- 19) A. L. SHAEFFLER: Met. Prog., 56 (1949), p. 680