

# 20Cr-5Al鋼の高温酸化挙動に及ぼすTiおよびLaの影響

平松 直人\*・植松 美博\*<sup>2</sup>

Effects of Ti and La on High Temperature Oxidation Behavior of 20Cr-5Al Steel

Naoto HIRAMATSU and Yoshihiro UEMATSU

**Synopsis :** An investigation has been undertaken into the oxidation behavior of foils of 20Cr-5Al steel and similar steels containing titanium and lanthanum additions, in air at 1373 and 1423K.

Oxides scales on the 20Cr-5Al steel spalled when the specimen was cooled and breakaway took place immediately due to depletion of aluminium in the metal during oxidation. Titanium lowered the depletion rate of aluminium in the metal. The oxide scales on the steel containing titanium maintained relatively good contact with the specimen and breakaway behavior was retarded compared with that of the base steel. The steel with lanthanum and titanium additions showed excellent oxide scales adherence and the protective oxide scales were retained over long periods.

In addition to depletion of aluminium, the morphology of metal-oxide scales interface influenced the oxidation behavior of the steels. Voids formed at the interface during oxidation. Due to depletion of aluminium, convoluted Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales developed in the voids following breakaway. The 20Cr-5Al steel formed voids in the early stages. However, lanthanum and titanium additions were effective in reducing void formation. These effects can be associated with a cation transport mechanism of oxidation.

**Key words :** oxidation ; surface analysis ; lanthanum ; titanium ; foil ; Fe-Cr-Al ; void.

## 1. 緒言

高Al含有フェライト系ステンレス鋼は優れた耐高温酸化性を活かし、従来から、燃焼機器や暖房機器などの高温用部材として使用されている。最近、本系鋼の板厚0.05mm程度の箔材が自動車排ガス浄化装置のメタル担体用として注目されている<sup>1)</sup>。メタル担体は、排ガス中で加熱と冷却を繰り返して受けるため、箔には酸化皮膜の密着性を含めた優れた耐高温酸化性が要求される。

高Al含有フェライト系ステンレス鋼の耐高温酸化性は、表層に形成されるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜によって維持されている<sup>2)3)</sup>。しかし、箔材になると、重量に対する表面積の比が大きくなり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜の形成に必要なAlが加熱中に枯渇して耐高温酸化性が劣化し、以降、加速的に酸化が進行する現象、すなわち、Breakawayが起きやすいといった問題がある<sup>4)~6)</sup>。

高Al含有フェライト系ステンレス鋼箔にTi, Y, または希土類元素などを微量添加するとBreakawayの発生が遅れること<sup>5)~9)</sup>、Breakawayには、鋼中のAlの消耗が関与するだけではなく、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜下部に形成されるCrを主体とする酸化層の成長速度が影響すること<sup>6)</sup>など、主として微量元素添加による酸化皮膜の改善について検討されている。しかし、Breakaway発生には酸化皮膜の特性だけではなく、酸化皮膜—鋼界面の状態が影響すると考えられるが、Break-

away過程におけるその状態は明らかにされておらず、また、その界面形態の観点からBreakawayに及ぼす合金元素の影響を考察した報告はない。

本研究では、20Cr-5Al鋼箔の耐高温酸化性に及ぼすTiおよびLaの影響について板厚の異なる供試材を用いて検討し、酸化による鋼中のAl量の変化および酸化物—鋼界面の形態を調べることによって、Breakaway発生機構を考察した。

## 2. 供試材および実験方法

### 2.1 供試材

供試材の化学成分をTable 1に示す。供試材はいずれも20Cr-5Alを基本組成とし、Steel BはTiを0.1mass%、Steel CはTiおよびLaをそれぞれ0.1mass%ずつ添加している。

供試材は真空溶解炉で溶製し、得られた300kgの鋼塊を熱間鍛造で板厚60mmのスラブにした。切削後に熱間圧延を行って板厚2.5mmのホットコイルにし、1223Kで焼鈍を行い、

Table 1. Chemical compositions of steels tested. (mass%)

	C	Si	Mn	Cr	Al	Ti	La
SteelA	0.01	0.01	0.04	20.16	5.25	—	—
SteelB	0.01	0.07	0.05	20.05	5.02	0.11	—
SteelC	0.01	0.05	0.06	19.93	5.08	0.10	0.11

平成7年4月17日受付 平成7年7月24日受理 (Received on Apr. 17, 1995; Accepted on July 24, 1995)

\* 日新製鋼(株)技術研究所 (現: University of Manchester Institute of Science and Technology) (Steel & Technology Development Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd.)

\* 2日新製鋼(株)技術研究所 (Steel & Technology Development Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd., 7-1 Koya-shinmachi Ichikawa 272)

以後、冷間圧延と1113Kの中間焼鈍を繰り返すことによって、板厚0.05mm (冷延3回)、0.15mm (冷延2回) および0.30mm (冷延2回) の冷延材を得た。なお、最終圧延率は板厚0.05および0.15mm材が50%、板厚0.30mm材が40%である。また、仕上げは冷延ままとした。

## 2・2 実験方法

### 2・2・1 高温酸化試験

各板厚の冷延材を25mm×35mmの寸法に試験片加工し、面積 ( $A_0$ ) を測定した後、アセトンで脱脂して重量 ( $W_0$ ) を測った。試験片を1枚ずつ入れたアルミナるつぼを1373Kまたは1423Kに設定した電気エレマ炉に挿入して、大気中で酸化させた。所定の時間、酸化した試験片を冷却後、冷却中に剥離した酸化皮膜重量 ( $S_1$ ) と試験片重量 ( $W_1$ ) を測定した後、再度、電気エレマ炉内で酸化させた。測定は試験開始より345.6ksまでは86.4ks毎、それ以後は、適宜、400ks以内に行った。耐高温酸化性は単位面積あたりの酸化増量と剥離量で評価した。剥離量はそれまでの酸化時間に測定した  $S_1$  をすべて積算した値  $S$  を  $A_0$  で除した値とした。酸化増量を次式に示す。

$$\text{酸化増量} = (S + W_1 - W_0) / A_0$$

### 2・2・2 表面酸化物の観察および分析

酸化皮膜の表面、断面、および酸化皮膜が剥離して露出した鋼表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。断面は、酸化皮膜が脱落しないように試験片表面をNiめっきした後に樹脂埋めし、バフ研磨して観察した。また、CoK $\alpha$ を用いたX線ディフラクトメーターによる酸化物の同定を行い、EPMAにて酸化皮膜断面および酸化皮膜が剥離した後の鋼表面の元素分析を行った。

### 2・2・3 酸化による鋼中のAl量の経時変化測定

酸化による鋼中のAl量の経時変化をEPMAにより測定した。Alピーク強度 ( $I_{Al}$ ) とFeのピーク強度 ( $I_{Fe}$ ) を測定し、 $I_{Al}/I_{Fe}$  を算出することによって鋼中のAl量を調べた。この測定においては、試験片は、それぞれ所定時間まで冷却させることなく、連続で酸化させた。

本実験では、Breakawayが認められるまではFeのピーク強度の経時変化がほとんどないこと、鋼中のFeおよびAlのピーク強度は酸化皮膜直下を除き、板厚方向に対してほとんど変化しないことを確認した後、板厚中心部にてピーク強度を測定した。

なお、本論文では、酸化速度が放物線則から外れて急激に上昇し、かつ、局所的に酸化が進み、濃紺色の酸化皮膜が認められ始める時点から、全試験片が酸化されるまでの過程をBreakawayと称す。

## 3. 実験結果

### 3・1 高温酸化試験結果

Steel A~Cの板厚0.05, 0.15, および0.30mm材の1373

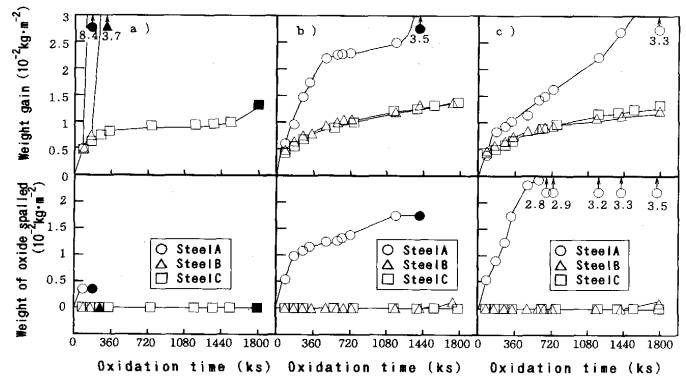


Fig. 1. High temperature oxidation properties of 20Cr-5Al steels in air at 1373K.  
a) 0.05mm thick steels b) 0.15mm thick steels c) 0.30mm thick steels  
Opened symbol: Non-breakaway, Closed symbol: Breakaway

Kの酸化試験結果をFig. 1に示す。板厚0.05mmのSteel Aは、86.4ksでの酸化増量は少ないが、冷却中に酸化皮膜が剥離した。172.8ksになると酸化速度が急激に大きくなり、Breakawayが生じている。Breakawayを生じると、酸化皮膜がそれまでのうすい灰色から、濃紺色に急激に変化した。86.4ksと比較して剥離量に変化がないのは、試験片全体が酸化物になってしまったためである。Steel Bは、酸化皮膜の剥離は認められなかったが、259.2ksでBreakawayを起こした。Steel Cは、1548.0ksまでBreakawayが発生せず、酸化皮膜の剥離もない。板厚0.15mm材の結果を見ると、Steel Aは、他鋼と比較して、Breakawayが発生する前でも短時間で酸化増量が増大している。これは、酸化皮膜が冷却中に剥離するため、秤量後に、再び酸化させると、重量増加の多い初期酸化が進行するためであり、Breakawayを起こしたときに認められる、濃紺色の酸化皮膜の生成や、板厚方向の酸化の進行による供試材の部分的欠落はみられなかった。Steel Aは1188.0ksまでBreakawayは認められず、板厚0.05mm材と比較すると、Breakawayが発生しにくくなっている。Steel BおよびSteel Cは1800.0ks経過してもBreakawayが起きず、酸化皮膜の剥離もない。板厚0.30mmでは、Steel Aは他の供試材より酸化増量が多くなっているが、Breakawayは1800.0ks経過しても起きなかった。Steel BおよびSteel Cは板厚0.15mmと同様に良好な酸化挙動を示す。

Fig. 2は同様に1423Kの酸化試験結果を示している。板厚0.05mmでは、Steel Aは172.8ks、Steel Bは259.2ks、Steel Cは558.0ksでBreakawayを起こした。板厚0.15mmではSteel Aは468.0ks、Steel Bは1188.0ksでBreakawayを起こしたが、Steel Cは1800.0ks以上経過してもBreakawayを起こさなかった。Steel Aは初期より酸化皮膜が剥離しており、また、1373Kでは酸化皮膜が剥離しなかったSteel Bも936.0ksになると剥離が認められた。板厚0.30mmでは、Steel Aは540.0ksで供試材の一部がBreakawayを起こした。しか

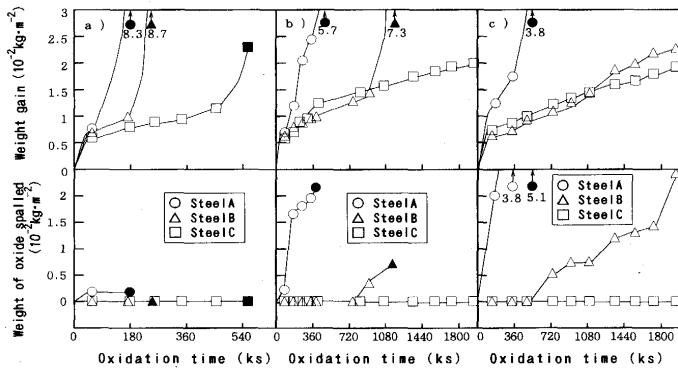


Fig. 2. High temperature oxidation properties of 20Cr-5Al steels in air at 1423K.  
a) 0.05mm thick steels b) 0.15mm thick steels c) 0.30mm thick steels  
Opened symbol: Non-breakaway, Closed symbol: Breakaway

し、Steel BおよびSteel Cは1800.0ks経過してもBreakawayを起こさなかった。

以上の結果が示すように、板厚が薄くなると、Breakawayを発生しやすくなる。また、いずれの供試材も5%のAlを含有しているのにもかかわらず、Breakawayの挙動は著しく異なっている。

### 3・2 X線解析結果

1423Kで板厚0.05mmの各供試材を86.4, 172.8および345.6ks酸化し、X線ディフракトメーターにて酸化物を解析した。その結果をTable 2に示す。いずれの試験片も86.4ksでは $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ しか認められない。172.8ksではSteel Aは試験片が全量酸化されたため、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の強いピークが検出されたが、他の鋼は $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ しか認められなかった。345.6ksではSteel BがBreakawayを起こし、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が検出され、Steel Cは $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の他に $\text{Cr}_2\text{O}_3$ が検出された。345.6ksではSteel Cの外観は緑色を呈しており、これは $\text{Cr}_2\text{O}_3$ によるものと考えられる。

### 3・3 酸化による鋼中Al量の経時変化

Fig. 3にSteel A~Cの板厚0.05mm材の1423Kの酸化による鋼中Al量の経時変化を示す。酸化初期は供試材間の差はなく、いずれも18.0ksでAl量が半減している。しかし、その後は、Steel Aの減少速度が他より大きく、86.4ksでAlがほぼ枯渇する。一方、Steel BとSteel Cは、ほぼ同じ低下

Table 2. Oxides detected by X-ray diffraction of 0.05mm thick 20Cr-5Al steels oxidized in air at 1423K.

Steel	Oxidation time (ks)		
	86.4	172.8	345.6
SteelA	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (S)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (S)	—
SteelB	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (S)	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (S)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (S)
SteelC	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (S)	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (S)	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (S) $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (W)

S : Strong W : Weak

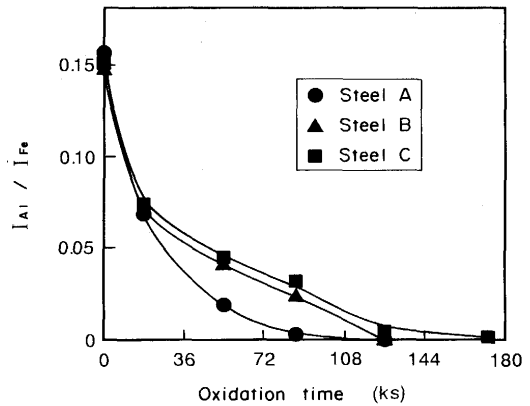


Fig. 3. Relative intensities of X-rays of Al-K $\alpha$  and Fe-K $\alpha$  of the substrates of 0.05mm thick 20Cr-5Al steels oxidized in air at 1423K.

挙動を示し、126.0ksで枯渇している。この結果から、Tiを添加することによって鋼中Al量の低下が抑制されるが、TiとLaを複合添加してもそれ以上の抑制効果はないといえる。酸化試験の結果と比較すると、Alが枯渇することだけではBreakawayにつながらないこと、また、耐高温酸化性に及ぼす合金元素の影響はAl低下速度の抑制だけでは説明できないことがわかる。なお、本測定で用いた試験片は、所定の時間まで冷却させることなく、連続で酸化させているため、鋼中Al量には酸化皮膜の剥離は影響していない。

### 3・4 表面酸化物および鋼表面の観察結果

各供試材の板厚0.05mm材を1423Kで酸化した後の表面形態をFig. 4に示す。86.4ks経過後とAlがほぼ枯渇した126.0ks経過後に観察を行った。

86.4ksではSteel Aは酸化皮膜が剥離して露出した鋼表面にポイドが多数認められる。X線の解析結果から、残存した酸化皮膜は $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ であると考えられる。Steel Bでは酸化皮膜の剥離が認められず、微細な酸化物の結晶が集積して

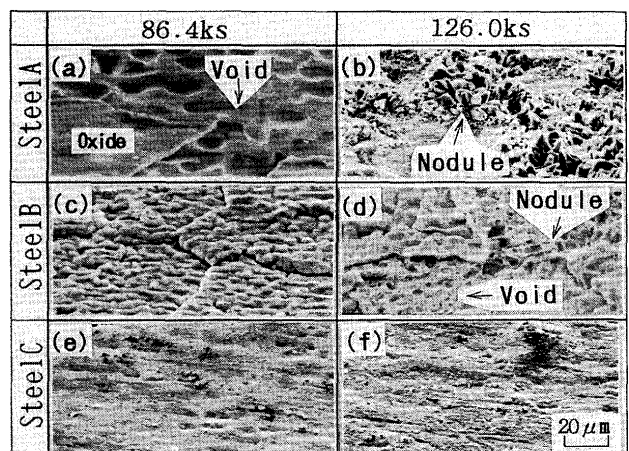


Fig. 4. Scanning electron micrographs of surface of 20Cr-5Al steels oxidized in air at 1423K.  
(a) SteelA, 86.4ks (b) SteelA, 126.0ks  
(c) SteelB, 86.4ks (d) SteelB, 126.0ks  
(e) SteelC, 86.4ks (f) SteelC, 126.0ks

うねりを形成している。また、鋼表面の初期粒界と考えられる位置に沿って酸化皮膜が隆起している。これに対して、Steel Cは微細な酸化物が密集しており、剥離および隆起は認められず、非常に緻密かつ平滑な酸化皮膜を維持している。

Alが枯渇した126.0ksになると、Steel Aは酸化皮膜中から粗大結晶粒の酸化物が成長しており、酸化が加速的に進んでいることがわかる。Steel Bは86.4ksと同様の酸化皮膜であるが、皮膜上の一部にやや粗大な酸化物があり、酸化挙動が変化しつつあることを示している。また、局所的に皮膜が剥離して露出した鋼表面にポイドが認められるが、Steel Aの86.4ksで認められたポイドよりも小さい。これに対して、Steel Cは、86.4ksと同様、全体的に緻密かつ平滑な酸化皮膜を維持している。

Fig. 4の結果では、酸化皮膜の表面形態に鋼種間の差が認められた。そこで、各供試材の板厚0.05mm材を1423Kで酸化させて酸化皮膜断面の経時変化を観察した。全供試材が安定な酸化挙動を示す72.0ksと、各供試材の酸化挙動に変化が生じ、酸化増量が大きくなり始める時間にて観察を行った。その結果をFig. 5に示す。Steel Aの72.0ksでは、剥離しかけているAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜が認められ、その下部の鋼表面にポイドが観察される。108.0ks酸化すると、厚い酸化層がポイド内を覆うように成長しているのが認められる。この酸化層は板厚内部方向にも進行しており、Breakawayの過程を示している。Steel Bの72.0ksでは、酸化皮膜がうねりを生じているが、ポイドは認められなかった。しかし、172.8ksになるとポイドが形成されており、内部より酸化が進行しているポイドも認められる。Steel Cの72.0ksでは非常に平滑なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜が形成されている。しかし、504.0ksになると、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜下部に非常に薄い酸化層が形成されており、酸化物-鋼界面にはポイドが認められ、その内部より酸化が進行している。なお、Steel Cは172.8ksおよび345.6ksに

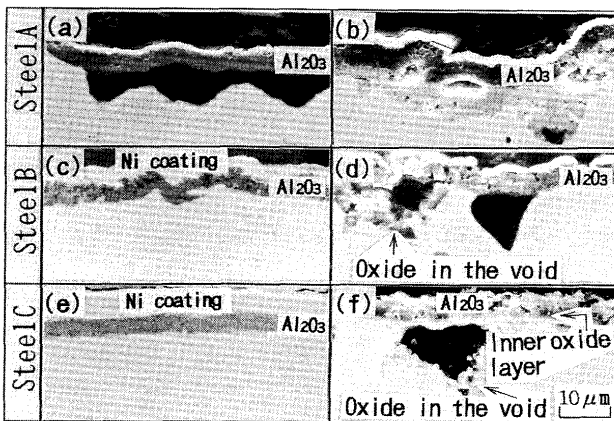


Fig. 5. Scanning electron micrographs of cross sections of oxides of 0.05mm thick steels oxidized in air at 1423K.  
 (a) SteelA, 72.0ks (b) SteelA, 108.0ks  
 (c) SteelB, 72.0ks (d) SteelB, 172.8ks  
 (e) SteelC, 72.0ks (f) SteelC, 504.0ks

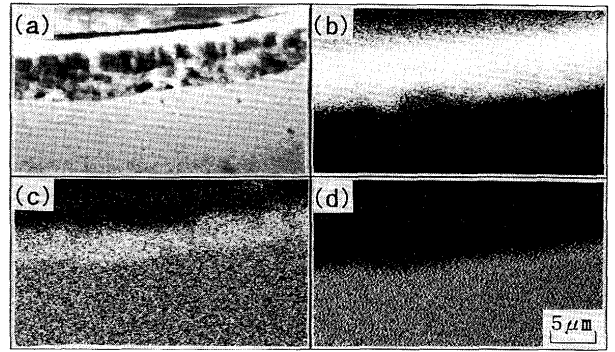


Fig. 6. SEM and X-ray images of the cross section of oxide layer of 0.05mm thick SteelC oxidized in air at 1423K for 345.6ks.  
 (a) SEM (b) Al Kα X-ray  
 (c) Cr Kα X-ray (d) Fe Kα X-ray

ついても観察を行った結果、172.8ksではポイドはなく、345.6ksではポイドが認められた。

Steel CのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜下部に認められた薄い酸化層についてEPMAで面分析した結果をFig. 6に示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜下部にはCrの濃縮層が認められ、X線解析結果から、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層であると推察される。この結果は、Alが枯渇した後にCrが酸化されたことを示しており、石井ら<sup>9)</sup>の報告と一致する。

#### 4. 考察

酸化物-鋼界面を観察したFig. 5の結果によると、Breakawayを起こしやすい供試材ほど早期にポイドが形成されている。そこで、板厚0.05mmのSteel Aを中心にポイドの挙動を詳細に観察し、Breakawayと関連させて考察を行った。

Steel Aを1423Kで126.0ks連続で酸化し、酸化皮膜が剥離して露出した鋼表面をFig. 7に示す。(a)の鋼表面にはポイドが認められ、矢印で示したポイドでは内面に沿って棒状の酸化物が成長し始めており、(b)の矢印で示したポイド内は棒状酸化物で埋め尽くされている。このポイドについて、EMPAで面分析を行った結果をFig. 8に示す。酸化が進行しているポイドの内部はCrおよび酸素濃度が高く、また、わずかではあるが、Mnも濃縮している。これに対して、酸化物が生成していないポイドにはCrなどの濃縮はない。ポイドが形成されずに酸化皮膜と密着していた部分には酸素の濃縮はなく、酸化の進行は認められない。この結果が

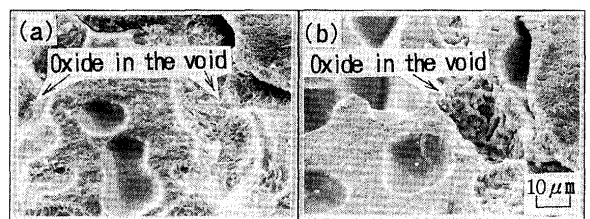


Fig. 7. Morphology of oxides in the voids formed on the surface of the substrate of 0.05mm thick SteelA oxidized in air at 1423K for 126.0ks.

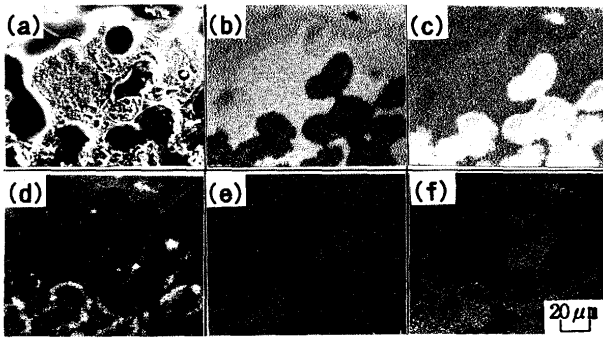


Fig. 8. SEM and X-ray images of the surface of the substrate of 0.05mm thick Steel A oxidized in air at 1423K for 126.0ks. (a) SEM (b) Fe K $\alpha$  X-ray (c) Cr K $\alpha$  X-ray (d) Al K $\alpha$  X-ray (e) Mn K $\alpha$  X-ray (f) O K $\alpha$  X-ray

ら、Fig. 5 (b)の $Al_2O_3$ 皮膜下部に認められた酸化物はポイド内面より生成したCr系酸化物が成長したものであり、Breakawayが進行しているものと考えられる。ポイドが存在すると酸化皮膜と鋼界面間にギャップが生じ、皮膜にクラックが入りやすく、また、ギャップがあると酸化皮膜下部では内方拡散した酸素のアクティビティが高くなるといわれている<sup>10)</sup>。したがって、ポイドは酸化しやすいと考えられる。Fig. 7のSteel Aは、すでにAlが枯渇してFe-Cr合金になっている。Seybolt<sup>11)</sup>はFe-Cr合金に形成されるCrを主体とする酸化物はCrイオンの外方拡散によって成長するとしており、Fig. 7のポイド表面のCr系酸化物も鋼側から外方に向かって成長している。したがって、このCr系酸化物は $Al_2O_3$ 皮膜下部から外方に成長して、Fig. 4 (b)で示したように、 $Al_2O_3$ 皮膜を破って酸化物-大気界面まで達する。また、ポイド周辺部はCrが選択酸化されるので、Cr量が減少して耐高温酸化性が劣化すると考えられる。このような理由によってポイド周辺部より酸化が加速的に進み、Breakawayに到ると推察する。

Fig. 5 (d)および(f)に示したようにSteel B, Steel Cにおいても、ポイドが形成され、その内面より、酸化物が成長しているのが認められた。Steel BおよびSteel Cもこの酸化物を起点にしてBreakawayに到るものと考えられる。また、酸素の内方拡散速度などの酸化皮膜の特性が、ポイド内の酸化に影響すると考えられる。したがって、Breakawayに及ぼす合金元素の影響としては、ポイドの抑制効果および酸化皮膜の改善効果をあわせて考慮する必要がある。Tiを添加すると酸化皮膜の密着性が良くなるとともに、Fig. 3に示したように、鋼中のAlの減少速度が小さくなり、Alの枯渇が遅くなることの他に、ポイドの形成が抑制されるため、耐高温酸化性が改善されたものと考えられる。

Steel CはAl枯渇後も、すぐにはBreakawayに到らなかった。これは、Laを添加すると $Cr_2O_3$ 皮膜の成長速度が抑制されるため<sup>9)</sup>と、ポイドの形成が著しく遅れるため、Breakawayが起きにくくなったためと考える。



Fig. 9. Morphology of the surface of the substrate of 0.15mm thick Steel B oxidized in air at 1373K for 1800ks.

一方、Alが枯渇していない鋼に形成されたポイドの酸化挙動をFig. 9に示す。板厚0.15mmのSteel Bを1373Kで1800.0ks酸化した鋼表面では、矢印で示したポイド表面に薄い酸化層が形成されている。この鋼についてEMPAで $I_{Al}/I_{Fe}$ を測定した結果、0.03であった。Fig. 3の結果と比較すると、まだ、Alは鋼中に存在しているといえる。したがって、ポイドが生成されても、Alが残存しており、その表面に $Al_2O_3$ 皮膜ができて酸化の進行を抑制したものと考えられる。

ポイドの生成機構の報告は多数あり、Tienら<sup>12)</sup>は、Fe-25Cr-4Al合金を酸化すると、カーケンダル効果によってポイドが生じるとしている。また、酸化皮膜が金属イオンの外方拡散による場合では、酸化皮膜中の空孔が酸化物-鋼界面に移動し、過剰になると凝集してポイドになるといわれている<sup>13)14)</sup>。

Steel Aでは $Al_2O_3$ 層が生成される時にポイドが認められ、Steel Cでは、 $Al_2O_3$ 層の生成時ではなく $Cr_2O_3$ 層生成時にポイドが認められる。これは、Steel AとSteel Cでは酸化皮膜の成長機構が異なり、これがポイドの生成に影響しているためと考えられる。

希土類元素を添加していないFe-Cr-Al合金では、Alイオンが $Al_2O_3$ 中を外方拡散するといわれている<sup>3)7)</sup>。一方、マーカ実験などによって、希土類元素やYを添加したFe-Cr-Al合金では酸化皮膜が鋼側に成長することが確認され、酸素の内方拡散によって酸化が進むことが示されている<sup>3)7)15)</sup>。したがって、Steel Aでは、 $Al_2O_3$ 中をAlイオンが外方拡散することによってポイドが生成されるが、Steel Cでは酸素の内方拡散によって $Al_2O_3$ が成長するため、酸化初期にはポイドが生成されなかったものと考えられる。Steel Cも鋼中のAlが枯渇し、 $Al_2O_3$ 皮膜下部に $Cr_2O_3$ 層が生成されるときにポイドが認められる。 $Cr_2O_3$ の成長は酸化物中の金属イオンの外方拡散が支配的であるといわれており<sup>11)14)</sup>、酸化物-鋼界面にポイドが集積する。この理由により、Steel CはAl枯渇後、 $Cr_2O_3$ が成長するときにポイドが形成されたものと推察される。

Steel BはSteel Aよりもポイドの生成が遅い。Fig. 3で示したように、Steel Bは酸化による鋼中Al量の低減速度がSteel Aと比較して遅い。したがって、Tiは、 $Al_2O_3$ 皮膜中の金属イオンの外方拡散を抑制する効果があり、この結果、

ポイドの生成が遅くなるものと推察される。ポイドの生成原因は上述のように酸化皮膜中の空孔の内方拡散によるものと推察される。しかし、Steel CのポイドはCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の厚みと比較して著しく大きい。これは、ポイド表面からの金属原子の蒸発<sup>16)</sup>、あるいはポイド表面にて揮発性の高いCrO<sub>3</sub>が形成されることによって、ポイドがさらに成長することが考えられる。しかし、この点については不明な点が多く、Breakawayへの影響の観点からポイドの成長機構をさらに詳細に検討する必要がある。

以上に述べたように、TiまたはLaを添加するとポイドが形成されにくくなる。Laはとくにその効果が著しい。これがBreakawayの抑制に影響しているものと推察される。

## 5. 結言

板厚0.05, 0.15, および0.30mmの20Cr-5Al鋼の1373Kおよび1423Kにおける耐高温酸化性に及ぼすTiおよびLaの影響について研究し、また、酸化皮膜の断面および鋼表面の観察を行うことによって、Breakaway発生機構を考察した。以下にその結果を要約して記す。

(1) 20Cr-5Al鋼は板厚が薄くなるほど耐高温酸化性が劣化して、Breakawayを起こしやすい。また、酸化皮膜が冷却中に著しく剥離し、露出した鋼表面には多数のポイドが認められる。Tiを添加するとBreakawayを起こしにくくなり、酸化皮膜の剥離も抑制される。TiおよびLaを複合で添加すると、breakaway抑制に著しい効果があり、酸化皮膜の剥離も全く認められない。

(2) 表層にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜が形成されると、鋼中のAl量が低下する。Tiを添加することによって、酸化による鋼中Al量の低下が抑制されるが、TiとLaを複合添加しても、それ以上の抑制効果はない。Laを添加していない鋼は、Alが枯渇するとすぐにBreakawayを起こすが、La添加鋼は、Alが枯渇

しても、すぐにはBreakawayを発生せず、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層が形成される。

(3) Laを添加していない鋼は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜の成長にともなう酸化物-鋼界面にポイドが形成される。La添加鋼は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜の生成時にはポイドはなく、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の生成過程になるとポイドが形成される。酸化が進むと、このポイドを起点としてBreakawayが発生する。Alが枯渇していると、ポイド内面よりCr系酸化物が成長し、これがAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜を破って酸化物-大気界面に到達し、酸化が加速的に進み、Breakawayに到る。

終わりに、本研究をまとめるにあたり、貴重な御助言をいただいた北海道大学工学部成田敏夫教授ならびに東北大学木村宏名誉教授に深く感謝いたします。

## 文 献

- 1) C.Hendriks, E.Schüls and S.Robert : Thyssen Tech. Bericht., 18 (1986), p.139
- 2) J.M.Francis and J.A.Juston : Corr. Sci., 8 (1968), p.445
- 3) F.A.Golightly, F.H.Stott and G.C.Wood : Oxid. Met., 10 (1976), p.163
- 4) 平松直人, 宮楠克久, 植松美博 : 日新製鋼技報, 63 (1990), p.145
- 5) 石井和秀, 川崎龍夫 : 日本金属学会誌, 56 (1992), p.854
- 6) 磯部 晋 : 電気製鋼, 58 (1987), p.104
- 7) K.Ohmura, M.Fukaya, M.Yamanaka, H.Abo and F.Fudano : Proceedings of International Conference on Stainless Steels '91, (1991), p.1212
- 8) T.Kawasaki and K.Ishii : Proceedings of International Conference on Stainless Steels '91, (1991), p.1205
- 9) N.Hiramatsu, K.Miyakusu and Y.Uematsu : Proceedings of International Conference on Stainless Steels '91, (1991), p.1227
- 10) N.Birks and G.H.Meier : Introduction to High Temperature oxidation of Metals, ed. by E. Arnold, London, (1983), p.68
- 11) A.U.Seybolt : J.Electron. Soc., 107 (1960), p.147
- 12) J.K.Tien and F.S.Pettit : Met. Trans., 3 (1972), p.1587
- 13) 齋藤安俊 : 鉄と鋼, 65 (1979), p.747
- 14) 本間禎一 : 日本金属学会報, 24 (1985), p.126
- 15) 天野忠昭, 矢島聖使, 齋藤安俊 : 日本金属学会誌, 41 (1977), p.1074
- 16) H.Hindam and W.W.Smeltzer : Oxid. Met., 14 (1980), p.337