

# Ni含有低合金鋼の大気中における高温酸化挙動

加藤 徹\*・川本 正幸\*・渡部 忠男\*

High-Temperature Oxidation of Ni Bearing Low-Alloy Steels in the Air

Toru KATO, Masayuki KAWAMOTO and Tadao WATANABE

**Synopsis :** The oxidation behavior of low-alloy steels with Ni of 0-4.8% has been investigated in the temperature range of 1173-1573K in the Air. The results obtained are summarized as follows.

Scale properties changed remarkably whether the steel contained Ni or not. On the Ni bearing steels, subscales consisting of oxide and Ni enriched metal grew even if the steel contained less than 1.0% Ni.

Total oxidation rate and external scale thickness decreased in the case of Ni bearing steels, but the dependence of the Ni content was small. On the other hand, the subscale thickness increased with an increase in the Ni content. At all temperatures, total oxidation, external scale and the subscale thickness grew according to the parabolic rate law.

At 1573K, the external scale thickness of Ni bearing steels decreased compared with the thickness at 1373K. The subscale thickness, however, increased with the rise in the temperature, and particles of oxide and metal in subscale became coarse. This was because the supply of  $Fe^{2+}$  for the external scale was retarded and the diffusion of  $Fe^{2+}$  in subscale oxide was promoted, according to the formation of liquid  $Fe_2SiO_4$ .

**Key words :** oxidation ; scale property ; high temperature ; Fe-Ni alloy ; low-alloy steel ; subscale ; external scale ; fayalite.

## 1. 緒言

近年、材料特性上の要求によりNiを0~1%程度含有したNi含有低合金鋼の製造機会が増加している。鋼中にNiを含有するFe-Ni合金を高温酸化すると、母材表面部に、粒界酸化部と金属-酸化物混合層とからなるサブスケールが生成することがよく知られている<sup>1-3)</sup>。しかしながら、これらの高温酸化挙動調査はNiを数%~数10%含有する鋼を対象とした例が多く、実用低合金鋼に相当するNiが1%未満での調査例は少ない。また、酸化温度が1400K以下である<sup>2-3)</sup>、Ar-H<sub>2</sub>O<sup>2)</sup>、酸素<sup>3,4,8)</sup>、炭酸ガス<sup>5-7)</sup>雰囲気中で酸化しているなどの問題があり、鋼の製造プロセスに対応する十分な知見が得られていない。そこで、本研究では0~4.8%のNiを含有する鋼について、大気雰囲気中において1173Kから1573Kで酸化したときのスケール生成挙動を調査した。

## 2. 実験方法

供試材は実用厚板用鋼組成を基準にNi含有量のみを0~4.8mass%に変化した。Table 1に化学組成を示す。真空溶解炉で溶製した所定の成分の17kg鋼塊を25×25mmの断面を有する角材に鍛伸の後、切断、表面仕上げを行って20×20×10mmの試験片とした。表面は粗さ25 $\mu$ m以下(フライス

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

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Al
0.08	0.25	1.40	0.002	0.001	0.2	0.0-4.8	0.03

仕上げ)とし、酸化前にアセトンによる脱脂洗浄を行った。

この試料を所定温度に昇温した電気炉中に装入、大気雰囲気中で所定時間保持の後取り出し、放冷した。酸化温度及び時間はそれぞれ1173, 1373, 1573K, 0.9, 1.8, 3.6, 7.2ksである。

酸化前後の試験片の質量変化を電子天秤で測定の後、表面スケールが剥離しないように注意しつつ樹脂に埋め、断面を研磨した。得られたスケールの形態、厚さ、組成を光学顕微鏡、EPMA、SEM-EDXを用いて調査した。スケールを構成する各部組成の定量分析にはEDXを用い、標準試料を用いないZAF(原子番号、吸収、蛍光)補正法により行った。また、X線回折によりスケールの組成分析を実施した。

## 3. 実験結果

### 3.1 スケール生成状況

各試料を1573K, 1373Kで7.2ks酸化した際に生成したスケールの断面形態をFig. 1, Fig. 2に示す。いずれの温度で

平成7年12月14日受付 平成8年4月12日受理 (Received on Dec. 14, 1995; Accepted on Apr. 12, 1996)

\* 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

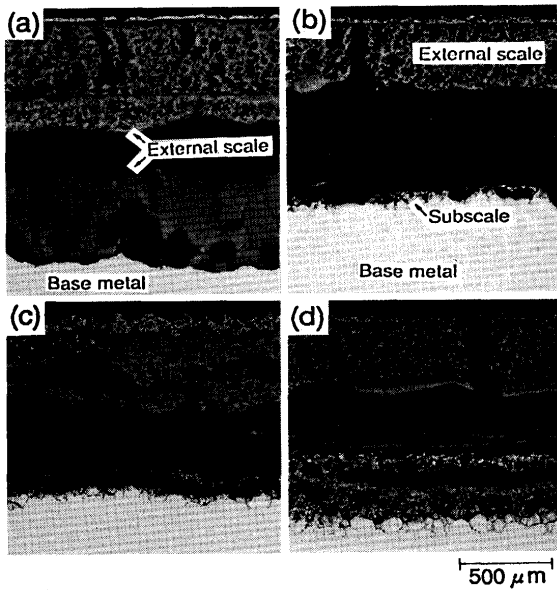


Fig. 1. Structures of scale layer, oxidized at 1573K for 7.2ks.  
(a) Ni=0.0% (b) Ni=0.3% (c) Ni=1.0% (d) Ni=4.8%

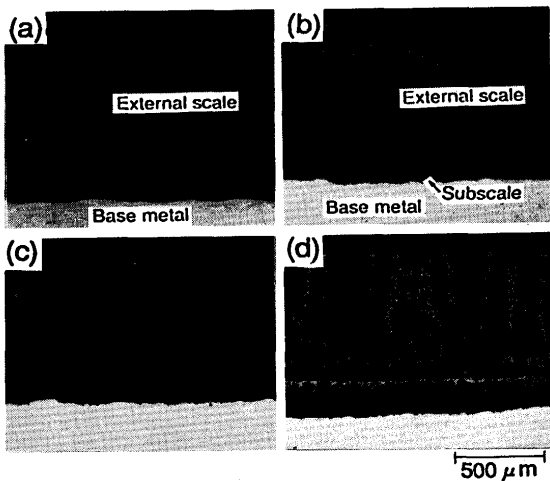


Fig. 2. Structures of scale layer, oxidized at 1373K for 7.2ks.  
(a) Ni=0.0% (b) Ni=0.3% (c) Ni=1.0% (d) Ni=4.8%

もNiの有無によりスケールの形態は大きく変化する。Niを含有しない場合(a)には、試料表面に層状の厚いスケールが生成し、母材表面は平滑であるのに対して、Ni含有時(b)~(d)には、1%未満の微量の含有であっても母材の表面部分にサブスケール層が生成する。1573K酸化時には、Niの含有に伴い表層スケールが顕著に薄くなるが、1373Kで酸化時には、Niの有無による表層スケール厚さの変化は小さく、Ni含有量の増加に伴い表層スケール中の空孔の割合が増加する。

X線回折による分析の結果、表層スケールはFeの高温酸化時に生成するスケールと同様、いずれも表層側より順に $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (ヘマタイト)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (マグネタイト)、 $\text{FeO}$ (ウスタイ

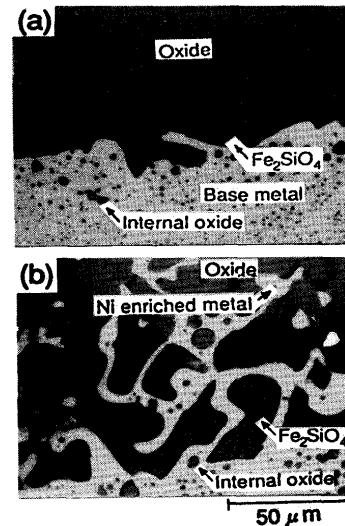


Fig. 3. Microstructures of base metal-scale interface, oxidized at 1573K for 7.2ks.  
(a) Ni=0.0% (b) Ni=0.3%

ト)となることが判明した。1573Kで酸化した場合には、酸化時間にかかわらず、Ni含有時の $\text{FeO}$ 層の厚さがNiを含有しない時と比較して顕著に薄くなる。なお、 $\text{FeO}$ は広い化学量論組成を持ち、しばしば $\text{Fe}_x\text{O}$ などと記述されるが、本報では簡便のため $\text{FeO}$ と記述する。

### 3・2 サブスケールの構造

Fig. 3にNi=0.0%と0.3%の試料を1573Kで7.2ks酸化した時の母材-酸化スケール界面部分の反射電子線像を示す。Niを含有しないときには母材表面は比較的平滑であり、 $\text{FeO}$ を主とするスケールとの界面部分の随所に $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ (ファイヤライト)が存在する。また、母材中に $\text{MnO-FeO}$ 系の内部酸化物が観察される。

Ni含有鋼の母材表面には激しい凹凸が生じ、サブスケールが生成する。サブスケールは、酸化物中に金属相が取り残された形態の酸化物/金属混合層が表層側に、粒界に酸化物が侵入した形態の粒界酸化物が母材側に存在し、Ni含有量の増加に伴い酸化物/金属混合層と粒界酸化部とを明瞭に区別可能となる。 $\text{Fe-Ni}$ 合金の高温酸化に関する従来の知見<sup>1-8)</sup>と同様、Niは酸化物部分には存在せず、サブスケールの金属部に濃化する。酸化物中には $\text{FeO}$ と共に $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ が生成し、 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ は $\text{FeO}$ と金属相の間に多く存在する。また、Niを含有しない場合と同様、母材中には $\text{MnO-FeO}$ 系の内部酸化物が生成する。

1373Kで7.2ks酸化した時の結果をFig. 4に示す。1573K酸化時と同様、Niの有無で母材表面の形態が大きく変化する。Ni含有時にはNiの濃化した金属相と酸化物相とからなるサブスケールが生成する。サブスケールを構成する金属粒、酸化物粒は微細であり、母材とスケールの界面部分や粒界酸化部分に粗大な $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ は観察されない。1173K酸化時にも類似の形態となる。

酸化物/金属混合層中の金属相のNi濃度をEDXにより分

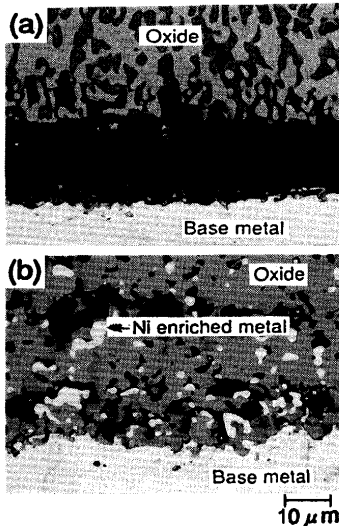


Fig. 4. Microstructures of base metal-scale interface, oxidized at 1373K for 7.2ks. (a) Ni=0.0% (b) Ni=0.3%

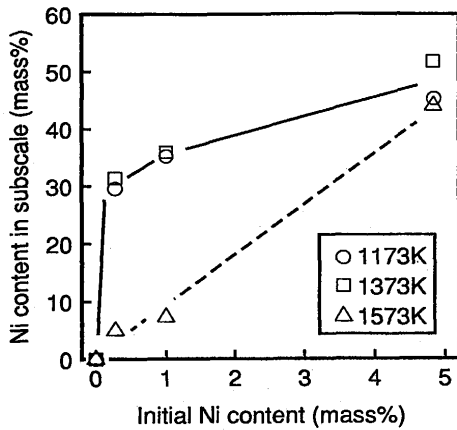


Fig. 5. Concentration of Ni in the subscale after oxidation.

析し、初期Ni含有量との関係をFig. 5に示す。各条件とも5か所以上の分析を実施したが、Niは同一の試料では多くの場所で同程度まで濃化しており、これらの値を平均し代表値とした。1173、1373Kで酸化時には初期Ni濃度0.3%の場合でも金属相中には30%程度まで濃化し、初期Ni濃度の増加に伴いさらに濃化する。1573Kで酸化時にはNiの濃化は緩和され、初期Ni濃度に比例するように濃化する。なお、この金属相中には、Niと同様に酸素との親和力の低いCuの濃化も認められた。従来5~50%Ni合金を、乾燥した酸素中で1273Kで酸化した場合には、サブスケール中のNiは母材中の濃度によらず70~90%程度まで濃化するとの報告がある<sup>9)</sup>が、本実験条件ではそれほど著しい濃化は認められなかった。

### 3・3 スケール成長挙動

1573Kで酸化時間を変化したとき、及び種々の温度で7.2ks酸化した際の質量増加をFig. 6に示す。いずれの温度、酸

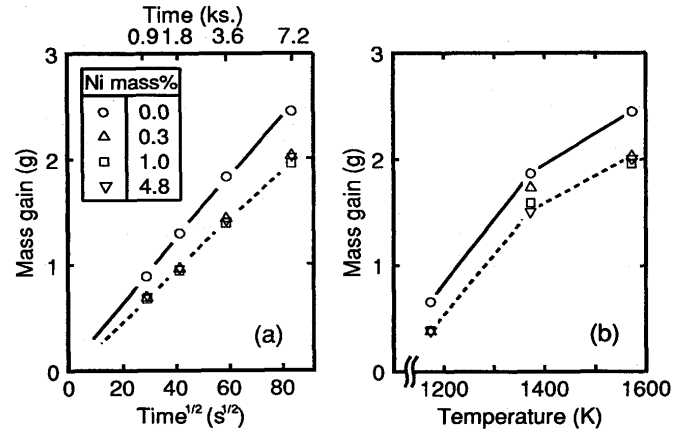


Fig. 6. Mass increase as a function of (a) heating time in parabolic form at 1573K and (b) heating temperature for 7.2ks.

化時間でもNi含有時には酸化が抑制される。Niの有無で酸化速度が大きく変化する、Ni含有量による差は少ない。いずれの鋼種についても、質量増加量と酸化時間の平方根には、よい直線関係が得られた。一般に鋼の高温酸化速度は拡散が律速し、放物線則に従うことが知られており、よく一致する。

一方、酸化温度の上昇に伴い質量増加も増大するが、1573Kで酸化時の質量増加は、Fig. 6 (b)に示すようにいずれも1173Kと1373Kのデータより得られる外挿値より下にある。これに対して、鋼を12%CO<sub>2</sub>-15%H<sub>2</sub>O-5%O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>bal.雰囲気中で酸化した場合にはFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の融点以上で酸化が促進することが報告されている<sup>9)</sup>。これは、酸化温度の上昇に伴い気孔径が増大<sup>9)</sup>、雰囲気中に含有するCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oによる解離機構<sup>10)</sup>が生じ、酸化が促進されたことが原因と考えられ、本実験のように大気中では、高温時に酸化が抑制される傾向となった。

試料断面より表層スケール、サブスケールの厚さを測定した。種々の温度で7.2ks酸化時の表層スケール、サブスケールの厚さをFig. 7に示す。各温度とも表層スケールはNi含有時に厚さが減少し、Ni含有量による差は小さい。1573Kで酸化時には、Ni含有に伴う表層スケール厚さの減少が大きく、Ni含有鋼では1373K酸化時より薄くなる。サブスケールはNiを含有しない場合は生成せず、Ni含有量の増加、酸化温度の上昇と共に厚くなる。

1573Kで酸化時の表層スケール、サブスケール厚さの酸化時間による変化をFig. 8に示す。いずれの酸化時間でも、表層スケールの厚さはNi含有時に減少するが、Ni濃度による差は小さい。一方、サブスケールはNi含有量の増加に伴い厚くなる。また、表層スケール、サブスケールとも放物線則に従い、いずれも拡散律速により成長することを示唆している。

酸化前後の母材寸法を測定の結果、いずれの条件についてもNiを含有しない場合には母材に固着したスケールの表

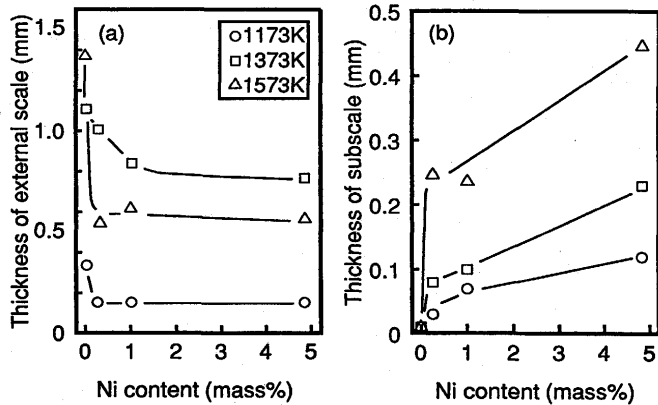


Fig. 7. Effect of Ni content on thickness of (a) external scale and (b) subscale, oxidized for 7.2 ks.

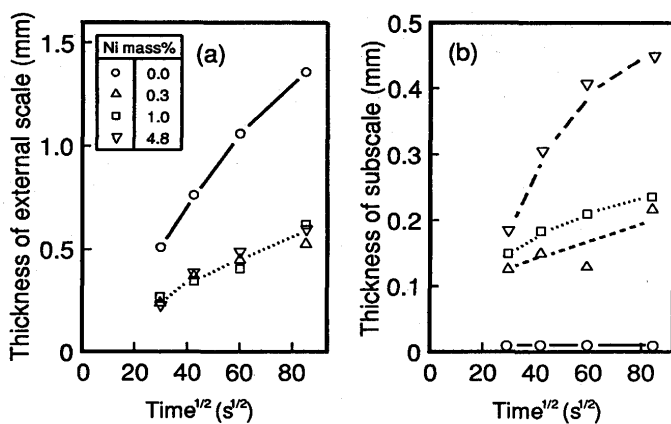


Fig. 8. Thickness of (a) external scale and (b) subscale, as a function of time in parabolic form, oxidized at 1573K.

面部分が<sup>3</sup>, Ni含有時にはサブスケール表面が<sup>3</sup>, 酸化前の試料表面位置とほぼ一致することが判明した。このことは, Niを含有しない場合には酸化スケールが内方及び外方に成長し, Ni含有時には外方に表層スケール, 内方にはサブスケールが成長したことを示唆している。

#### 4. 考察

Fe-Ni合金の高温酸化時には, 酸素との親和力の違いからFeのみが選択的に酸化され, 金属相中にはNiが濃化し, 酸化物相とNiの濃化した金属相とが複雑に入り組んだ形態のサブスケールを生成することが知られている。また, Fe-Ni合金も含め, 鋼の高温酸化時のスケール成長は,  $Fe^{2+}$ の拡散挙動が支配するとの考えられている。

本実験の結果, 酸化スケール生成挙動はNiの有無により変化し, Niが1%未満のNi含有低合金鋼についても酸化物とNiの濃化した金属とからなるサブスケールを生成することが判明した。また, Niの含有に伴い酸化速度が減少し, 表層スケールの厚さが薄くなるのに対して, サブスケール

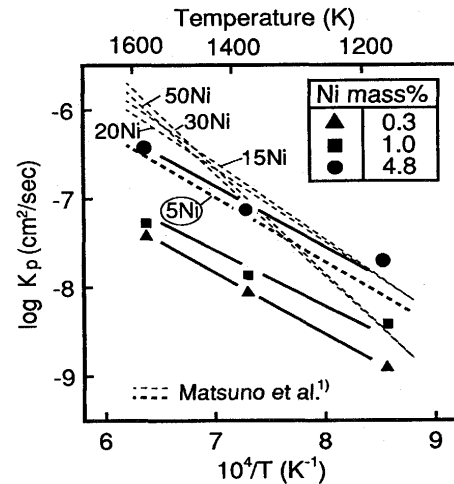


Fig. 9. Arrhenius functions of parabolic rate constants  $K_p$  for subscale formation.

の厚さはNi含有量の増加に伴い厚くなる。これは, Fe-5~50 mass%Ni合金を高温酸化した場合<sup>1)</sup>と同様, 酸化の進行に伴い金属相中へNiが濃化し,  $Fe^{2+}$ の供給が妨げられることが原因と考えられる。

サブスケールの成長速度定数 $K_p$ を求め, アレニウスプロットした結果をFig. 9に示す。いずれの鋼種についても $K_p = K_0 \exp(-E/RT)$  ( $K_0$ : 定数,  $R$ : 気体定数,  $T$ : 絶対温度,  $E$ : 活性化エネルギー)で表されるアレニウス式にほぼ従う。図中の破線は, 本報と同様の実験を行った松野らのFe-5~50 mass%Ni合金における高温酸化試験結果<sup>1)</sup>を示すが, 今回の4.8%Ni鋼の結果は松野らの5%Ni鋼の結果とよく一致する。Ni含有量が5%未満ではNi含有量の増加に伴いサブスケールの成長速度が増加するが, 5~50%では余り変化しない。サブスケールの成長について活性化エネルギーを計算すると約100~130 kJ/molとなり, Fe-9, 36 mass% Ni合金<sup>2)</sup>と一致してFeO中の $Fe^{2+}$ の拡散の活性化エネルギー, 124.3<sup>11)</sup>, 93.3 kJ/mol<sup>12)</sup>にほぼ等しい。すなわち, Ni含有鋼のサブスケールの成長はFeO中の $Fe^{2+}$ の拡散が律速しているものと推察される。

前述のように, サブスケールはFeOを中心とする酸化物と, Niが数10%に濃化した合金相が複雑に入り組んだ構造となる。一方, Fe-Ni-O<sub>3</sub>成分系の1273Kにおける平衡状態図<sup>13,14)</sup>をFig. 10に示す。Fe-Ni合金中の酸素溶解度が極めて小さく, FeO中のNi溶解度も小さいことから, FeOとNiが約80%以下のFe-Ni合金が平衡する。Ni含有量の少ないFe-Ni合金の酸化時には, FeOとNiの濃化したFe-Ni合金が生成することが推察でき, 本実験の結果と一致する。

1573Kで酸化時には, スケール成長挙動が変化する。Fig. 7に示したように, Ni含有時に表層スケールの成長が抑制される一方, サブスケールは厚く成長する。 $Fe_2SiO_4$ とFeOの共晶点が約1450Kであることが知られており, スケール中の $Fe_2SiO_4$ の溶融が原因と考えられる。

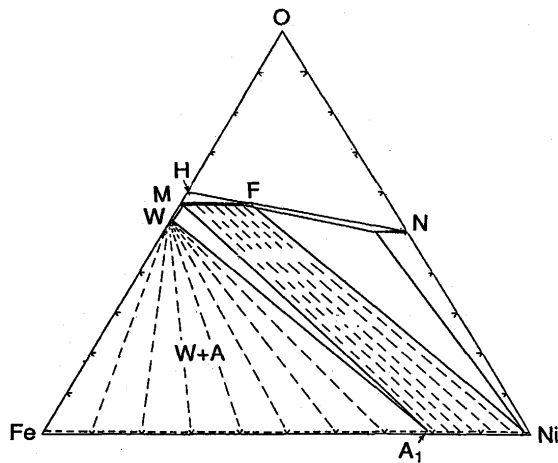


Fig. 10. Fe-Ni-O phase diagram at 1273K.<sup>13,14)</sup>  
 A: Fe-Ni alloy W: FeO M: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> H:  
 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> N: NiO F: NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

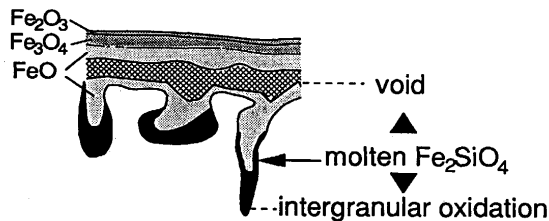


Fig. 11. Schematic illustration of oxidation for Ni bearing steel above 1450K.

Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の溶融に伴うNi含有鋼のスケール成長への影響を模式的にFig.11に示す。FeOとの平衡酸素ポテンシャルの差が原因となり、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>は酸化物と母材との界面部分に生成する。Niの濃化に伴い、金属相表面からのFe<sup>2+</sup>の供給が減少しFeOの生成を妨げることに加え、溶融したFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>がスケール中の気孔の凝集を促進する<sup>9)</sup>ため、気孔が肥大化し、表層スケールとサブスケールの間に空隙が生成したものと考えられる。Fig. 1に示したように表層スケール内面、サブスケール表面は滑らかな性状を示しており、高温酸化時の空隙の生成を裏づけている。空隙が生成するため母材側から表層スケールへのFe<sup>2+</sup>の供給がさらに減少し、Ni含有鋼を1573Kで酸化時のスケールが薄くなる。Niを含有しない場合には十分なFe<sup>2+</sup>の供給があり、厚い表層スケールが生成したものと考えられる。

一方、サブスケール内では酸化物と母材との界面部分に溶融したFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>が存在するため酸化物中でのFe<sup>2+</sup>の拡散が促進される。このため、Niの濃化した金属相より粒界酸化先端部の酸化が容易になる。その結果、Fig. 5に示したように1373K以下での酸化時と比較してサブスケール中の金属相

へのNiの濃化が緩和され、サブスケールが厚く成長する。初期Ni濃度の増加すると金属相中へのNi濃化速度が速くなるため、粒界酸化が促進され、厚いサブスケールがさらに厚くなる。

## 5. 結論

Ni含有低合金鋼の高温酸化挙動解明を目的に、実用厚板材組成を基準にNi含有量を0~4.8mass%に変化させた鋼を使用して、大気中、1173~1573Kで酸化し、スケールの形態、及び構造を調査した。得られた結果は以下のとおりである。

(1) 1173~1573Kのいずれの温度においてもスケール生成挙動はNiの有無で大きく変化し、Niを1%未満含有する場合にもNiの濃化した金属相と酸化物相とからなるサブスケールが生成する。

(2) Niの含有により全酸化量及び表層スケール厚さは減少するが、Ni含有量による差は少ない。一方、サブスケール厚さはNi含有量の増加に伴い厚くなる。全酸化量、表層スケール、サブスケール厚さとも放物線則に従い成長する。

(3) Ni含有鋼を1573Kで酸化時には、スケール形態及び成長挙動が変化する。表層スケール厚さは1373K酸化時より減少し、サブスケールが厚く成長し、1373K以下で酸化した場合と比較してサブスケールを構成する金属粒、酸化物粒が粗大化する。これらは、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の溶融に伴い、表層スケールが剥離し表層スケールへのFe<sup>2+</sup>供給が抑制されたこと、及びサブスケールの酸化物中でFe<sup>2+</sup>の拡散が促進されたことが原因と考えられる。

## 文 献

- 1) 松野二三郎, 錦田俊一, 原田武男: 鉄と鋼, **67** (1981), 2029.
- 2) 草間清志, 土岐浩之, 石黒隆義, 大岡耕之: 鉄と鋼, **74** (1988), 871.
- 3) I.A.Menzies and J.Lubkiewicz: J.Electrochem Soc., **117** (1970), 1539.
- 4) I.A.Menzies and J.Lubkiewicz: Oxid.Metals, **3** (1971), 41.
- 5) W.J.Tomlinson and I.A.Menzies: Oxid.Metals, **12** (1978), 215.
- 6) W.J.Tomlinson and I.A.Menzies: J.Electrochem Soc., **125** (1978), 279.
- 7) I.A.Menzies and W.J.Tomlinson: J.Iron and Steel Inst., **204** (1966), 1239.
- 8) G.L.Wulf, T.J.Carter and G.R.Wallwork: Corros. Sci., **9** (1969), 689.
- 9) 中村峻之, 佐藤始夫: 鉄と鋼, **79** (1993), 597.
- 10) C.T.Fujii and R.A.Meussner: J.Electrochem.Soc., **111** (1964), 1215.
- 11) 鉄鋼便覧 I, 日本鉄鋼協会編, (1981), 586.
- 12) K.Hauffe: Metalloberflache, **8** (1954), 97.
- 13) A.D.Dalvi and W.W.Smeltzer: J.Electrochem.Soc., **117** (1970), 1431.
- 14) 小野勝敏, 横川清志, 山口昭雄, 森山徐一郎: 日本金属学会誌, **35** (1971), 750.