

論 文

UDC 669.14.018.8 : 669.15'24'26'782-194.3 : 620.193.23 : 669.85/.86

19Cr-13Ni-3Si鋼の高温酸化におよぼす希土類元素
添加の影響*

庄司 雄次**・秋山俊一郎***・私市 優*** 永利 匡輔****

Effect of Rare Earth Metals Addition on the High Temperature
Oxidation of 19Cr-13Ni-3Si Steels

Yūji SHŌJI, Shun-ichirō AKIYAMA, Masaru KISAICHI, and Kyōsuke NAGATOSHI

Synopsis:

Effect of addition of rare earth metals (REM) up to 0.06% to Fe-19Cr-13Ni-3Si alloys containing 0.002 to 0.008% sulfur on their oxidation behavior at temperatures from 1 000 to 1 200°C in air has been investigated by thermogravimetry, metallography, X-ray diffraction, EPMA, and chemical analysis.

(1) Good correlation between the oxidation resistance and the REM/S is found. With an increase of the REM/S, the oxidation resistance is improved under both cyclic and continuous oxidizing conditions.

(2) In case of the low REM/S, the oxidation resistance decreases because of early formation of Fe rich oxide and Si internal oxide grows markedly into substrate.

(3) In case of the high REM/S, REM concentrate in the inner scales and the continuous layer of Si oxide is formed beneath Cr_2O_3 layer, and consequently the protective scale is retained much longer.

(4) Effect of REM on the improvement of the oxidation resistance seems that REM concentrate in Cr_2O_3 scales and make Cr_2O_3 scales more protective. REM in solution except fixed REM to sulfide are effective.

1. 緒 言

合金の高温における耐酸化性を向上させるために種々の方法があるが、中でも、YやScを含めて希土類元素の添加は、微量でも著しい効果がある。耐酸化性におよぼす希土類元素の効果について、古くは電熱線の研究¹⁾があり、現在までFe基合金、Ni基合金など広範囲の合金に関して数多く報告されている。また、Siも安価ですぐれた耐酸化性向上元素であるが、さらにSiと希土類元素を複合添加すれば、合金の耐酸化性が格段と向上することが予想され、事実、それに関する報告^{3)~6)}も多い。しかし、希土類元素添加による耐酸化性改善機構については、いまだ定説がない。諸説は大別して、希土類元素自身がスケール中あるいはスケール/地金属界面で酸化物を形成したり、集積したりすることによる直接的効果と、希土類元素がCrやSiの外方拡散を促進

させるなどの間接的効果になる。

また、衆知のごとく、希土類元素は非常に活性な金属元素であつて、溶鋼中でOやSと化合しやすい^{7,8)}。そのため、希土類元素を多量に添加すると、oxisulfide系介在物^{9,10)}として残存し、鋼質を劣化させ、熱間加工性、溶接性、成形性などに悪影響を与えるという弊害もある。従つて、この点からは希土類元素の添加をできるだけ減少させることが望ましい。

耐酸化性におよぼすSの影響に関する報告^{11,12)}は数少なく、さらに、希土類元素とSの関連から耐酸化性を論じた研究はほとんどない。本報告はオーステナイト系ステンレス鋼中のSiを高め、さらに希土類元素を添加して、その耐酸化性を調査した継続研究^{13)~16)}の一環として、19Cr-13Ni-3Si鋼のS量を変え、比較的微量の希土類元素を添加して、Sと相関する希土類元素が耐酸化性に与える影響をまとめたものである。

* 昭和53年4月本会講演大会にて発表 昭和54年8月2日受付 (Received Aug. 2, 1979)

** 日本ステンレス(株) (Nippon Stainless Steel Co., Ltd.)

*** 日本ステンレス(株)直江津研究所 (Naoetsu Laboratory, Nippon Stainless Steel Co., Ltd., 2-12-1 Minatomachi Joetsu 942)

**** 日本ステンレス(株)直江津製造所 (Naoetsu Works, Nippon Stainless Steel Co., Ltd.)

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

Nominal S	Alloy	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	REM	REM/S
0.002	L	0.047	3.24	0.65	0.028	0.002	18.89	12.89	—	—
	LR1	0.041	3.49	0.52	0.022	0.002	19.10	12.68	0.004	2.00
	LR2	0.045	3.24	0.64	0.028	0.002	18.90	12.84	0.061	30.50
0.005	M	0.034	3.10	0.47	0.023	0.006	18.67	13.00	—	—
	MR1	0.034	3.32	0.86	0.017	0.006	18.94	13.10	0.010	1.67
	MR2	0.051	3.60	0.75	0.018	0.005	19.01	13.08	0.018	3.60
0.008	H	0.036	3.38	0.50	0.010	0.010	19.05	12.95	—	—
	HR1	0.052	3.44	0.56	0.014	0.007	18.75	13.05	0.013	1.86
	HR2	0.037	3.32	0.55	0.011	0.008	19.01	13.24	0.059	7.38

2. 試 験 方 法

2.1 供試材

試験に用いた供試材は、基本成分を SUS XM15J1 の範囲におさめた 19Cr-13Ni-3Si 鋼で、S 含有量と希土類元素（以下 REM と称する）添加量を変えた。化学組成は Table 1 に示したとおりで、S 量として 0.002, 0.005, 0.008% の 3 レベルをとり、REM 量を 0 から最高 0.06% まで含有させた。Table 1 中には REM/S (wt% 比) も示した。REM 原料として、La, Ce 強化ミッシュメタル（全 REM 量 96.35%, La 28.90%, Ce 43.36%）を用いた。各供試材は工業的規模で溶解した鋼塊から熱間圧延、冷間圧延を経て、1.2 mm 厚さの板に製造した。

2.2 酸化試験

試験片は 1.2×30×40 mm および 1.2×25×30 mm の寸法のものを用い、表面を #600 エメリー研磨後、脱脂、洗浄処理した。酸化試験は管状電気炉を用いて、すべて静止大気中で行い、1000~1200°C における熱天秤測定および 1100, 1150, 1200°C で 30 min 加熱・10 min 空冷を 1 サイクルとする短時間加熱の繰り返し、同温度で 25 h 加熱・空冷を 1 サイクルとする長時間加熱の繰り返しを行った。

酸化試験後に表面に生成したスケールの解析は、化学分析のほかに X 線回折と EPMA による同定を行った。化学分析および X 線回折用試料は、試験片冷却時に自然剥離する外層スケールと、試験片に付着したままの内層スケールとを分けて用い、試験片付着の内層スケールは、3% 塩酸-10% クエン酸-残部エチルアルコール溶液による電解法で剥離させた。また、EPMA 用試料は、試験片付着スケールの剥離を防止するため、あらかじめ表面に Cu 蒸着後、Cu めつき処理を施してから供試した。

3. 試 験 結 果

3.1 1100~1200°C の繰り返し酸化

繰り返し酸化試験後の代表的な重量変化曲線を Fig. 1 に示す。Fig. 1 は 1150°C における 0.002%S 系合金と 0.008%S 系合金について、30 min 加熱の繰り返しを 400 回行った時の重量変化の推移である。すでに、20Cr-10Ni-2.5Si 鋼で報告¹⁶⁾したごとく、高 Si オーステナイト鋼の繰り返し酸化においては、スケール剥離の少ない安定期、急激にスケール剥離が起こる剥離期、再び安定する healing 期という階段状変化に従って重量減少していき、剥離期は内層スケール成長期であることを明らかにしている。Fig. 1 においても階段状変化に従って重量減少が進行しているが、重量減少は、REM 量が少ないほど著しい。

繰り返し酸化において S 量の減少、REM 量の増加によつて耐酸化性が向上することが認められた。従つて、S 量と REM 量は相反する効果があるので、耐酸化性を REM と S の比で表せることになる。Fig. 2 と Fig. 3

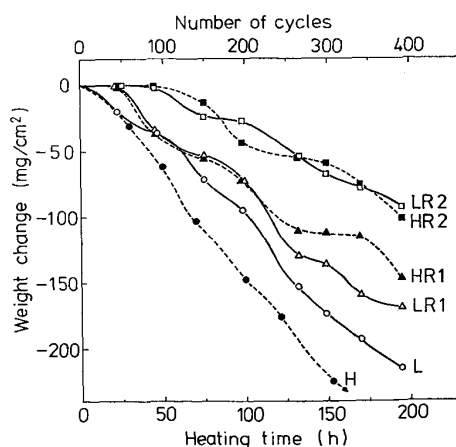


Fig. 1. Weight changes in cyclic oxidation heating for 30 min at 1150°C-cooling for 10 min in air.

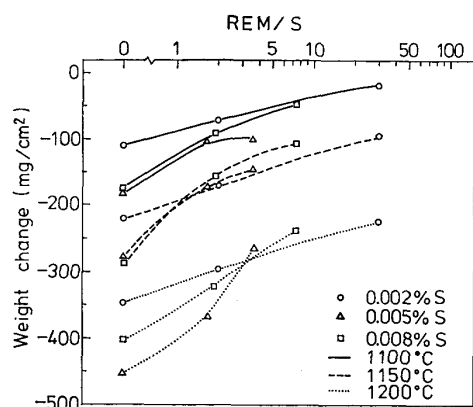


Fig. 2. Effect of REM/S on weight change after 400 cycles in cyclic oxidation heating for 30 min-cooling for 10 min in air.

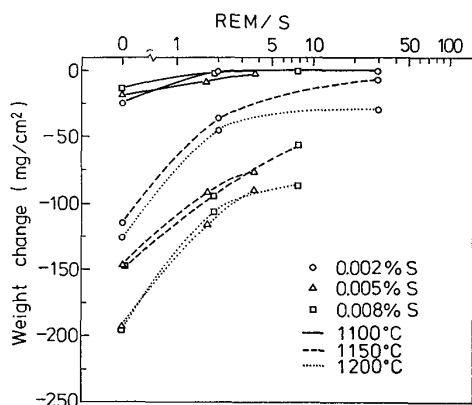


Fig. 3. Effect of REM/S on weight change after 10 cycles in cyclic oxidation heating for 25h-cooling in air.

はそれぞれ 30 min 加熱繰り返し 400 回後および 25 h 加熱繰り返し 10 回後の重量変化を REM/S で整理したものである。1100, 1150, 1200°C のいずれの温度、加熱条件においても、REM/S の増加に応じて耐酸化性が向上する傾向が明白である。0.002% S 系合金は、1150, 1200°C の 25 h 加熱繰り返しにおいて、高 S 合金より重量変化が少なく、S レベルの影響が認められる。30 min 加熱繰り返しにおいても REM 無添加では 0.002% S 合金の重量変化が最も少ないことから、REM/S のみならず S 量の影響も考えられる。

3.2 連続酸化における重量増加曲線

繰り返し酸化は各繰り返しの冷却過程が保護スケールの割れや剥離を促進させるので、スケール成長とスケール剥離の両要素を考慮する必要があるが、次にスケール成長におよぼす REM/S の影響を明らかにするため、連続酸化した時の重量増加曲線を調べた。

熱天秤によつて得られた代表的な重量増加曲線を Fig. 4 に示す。Fig. 4 は 1100°C の重量増加曲線におよぼ

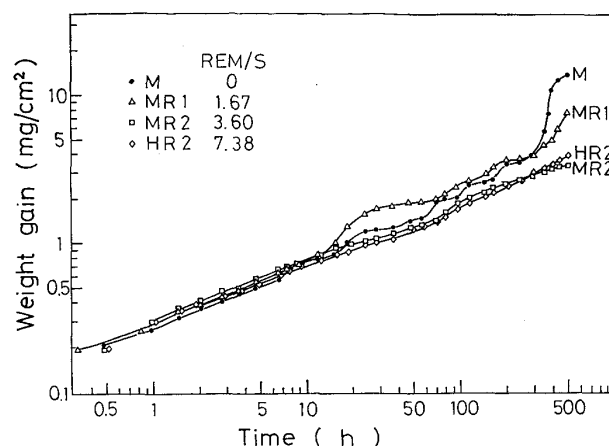


Fig. 4. Weight gain-time curves for continuous oxidation at 1100°C in air.

す REM/S の影響である。REM 量が少なく、REM/S が低いと 10 h 程度までは 2 乗則にのつた平坦な重量増加であるが、その後階段状の変化を示し、300 h 以降急激な上昇となり、いわゆる break away¹⁷⁾を生じている。一方、REM/S が十分に高いと、このような階段状の変化や急激な上昇は認められず、長時間にわたつて安定した重量増加が続く。重量増加の急激な上昇が起きた場合には、その試験片表面に厚い黒色スケールが生成し、異常酸化となつていた。

このように、連続酸化条件下で、REM/S が低いものに重量増加の階段状変化や急激な上昇が認められたが、REM/S がおよぼす影響は、繰り返し酸化条件下ほど大差となつて表れない。

Fig. 4 の重量増加曲線について、重量増加の急激な上昇が起こらない部分を調べると、一般的な $W^2 = K_P \cdot t$ (W : 酸化重量, t : 時間, K_P : 反応速度定数) の 2 乗則に従う変化を示すことから、本系合金の酸化反応は拡散に支配される反応と推定される。さらに 1000~1200°C の重量増加曲線を求め、重量増加の急激な上昇が起こらない安定酸化の範囲、すなわち 10 h 程度までの短時間側の W^2-t 曲線をもとに反応速度定数 K_P を測定し、その温度依存性を調べた結果を Fig. 5 に示した。本試験結果から得られた、安定酸化における K_P の温度依存性は、1000~1200°C の温度範囲で、REM 量の多少にかかわらず直線的な傾向を示した。Fig. 5 の直線の傾きから、酸化反応の活性化エネルギー Q を求め、その結果を Table 2 に示す。活性化エネルギーは、REM 量あるいは REM/S が高くなると多少低下する傾向にはあるが、ほぼ 60 kcal/mol 程度の値を示している。従つて、重量増加曲線が立ち上がらない安定酸化の範囲においては、REM/S が異なつても主たる律速反応は同じであると考

えられる。

3.3 スケール断面の光学顕微鏡組織と EPMA 面分析

Photo. 1 は $1200^{\circ}\text{C} \times 25\text{h}$ 加熱を 10 回繰り返したあとのスケール断面のマイクロ組織である。M 合金と MR 2 合金を比較したが、いずれも残存するスケールはかなり厚い。両者における大きな相違は、スケール直下の地金属内に生成している内部酸化物である。後述の EPMA による同定結果から Si の酸化物であることを確認したが、この Si の内部酸化物は、M 合金では棒状あるいは塊状に点在しているのに対し、MR 2 合金ではよく層状に連続している特徴が認められた。

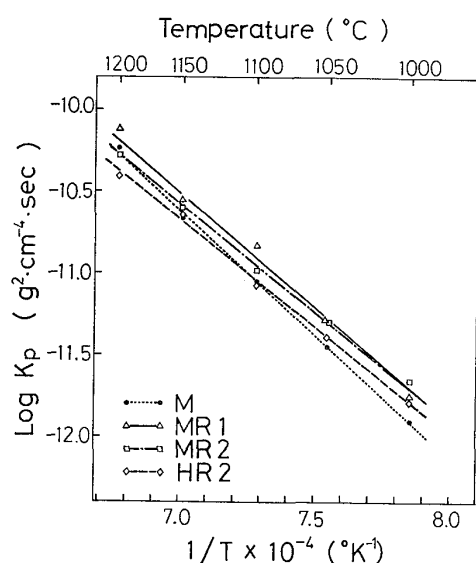


Fig. 5. Temperature dependence of parabolic rate constants (K_p) for oxidation at $1000 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ in air.

Table 2. Activation energies obtained from parabolic rate constants (K_p) for oxidation at $1000 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ in air.

Alloy	REM (%)	REM/S	Activation energy (kcal/mol)
M	—	—	69.0
MR 1	0.010	1.67	62.7
MR 2	0.018	3.60	60.6
HR 2	0.059	7.38	59.9

Photo. 2 は同合金の $1200^{\circ}\text{C} \times 200\text{h}$ 連続酸化後のマイクロ組織である。連続酸化条件下においても、M 合金には厚いスケールの下部に、塊状、棒状の粗大な Si 酸化物が地金属中に深く発達している。一方、MR 2 合金には、Si 酸化物は層状に存在するのみで、地金属内への侵入はほとんど認められない。

酸化試験後の代表的なスケール断面の EPMA 面分析結果を、Photo. 3 と Photo. 4 に示した。これらは $1200^{\circ}\text{C} \times 200\text{h}$ 連続酸化後の生成スケールを M 合金と MR 2 合金について比較して示したものである。Photo. 3 の M 合金において厚い Cr に富んだ酸化物の下部の地金属中に粗大な Si の酸化物が発達しているのに対し、Photo. 4 の MR 2 合金においては、表面側に Fe が濃縮していても、Cr の酸化物の下部のスケール/地金属界面には Si が層状によく連続している。

また、いずれの合金、酸化条件においても、EPMA 面分析では REM の濃縮は認められなかった。

これらの EPMA 面分析およびマイクロ組織から、耐酸化性が悪い REM 無添加あるいは REM/S が低いものでは、Si 酸化物がスケール下部に層状に連続せず、粗大化

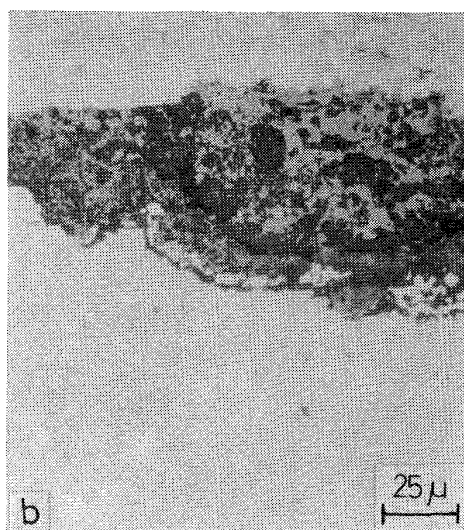


Photo. 1. Microstructures of section of scales formed on M (a) and MR2 (b) alloys after 10 cycles in cyclic oxidation heating for 25h at 1200°C -cooling in air.

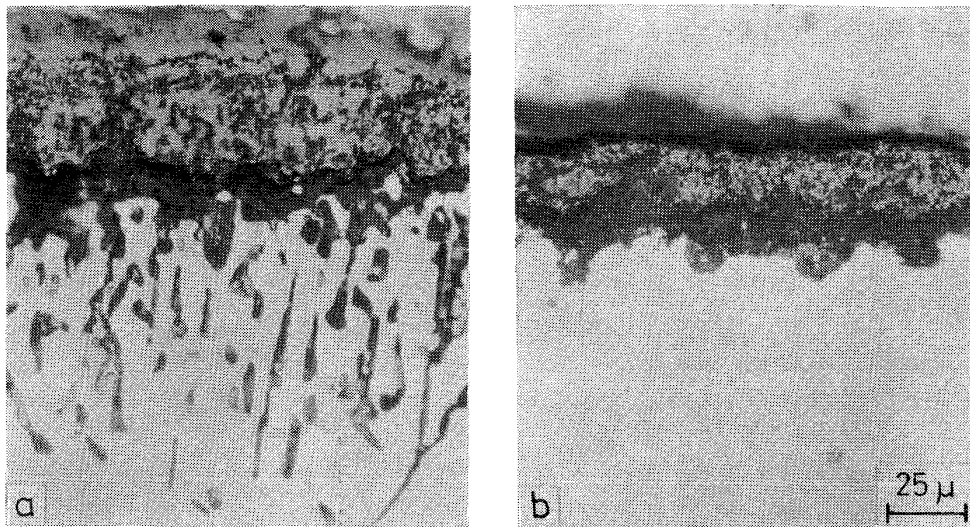
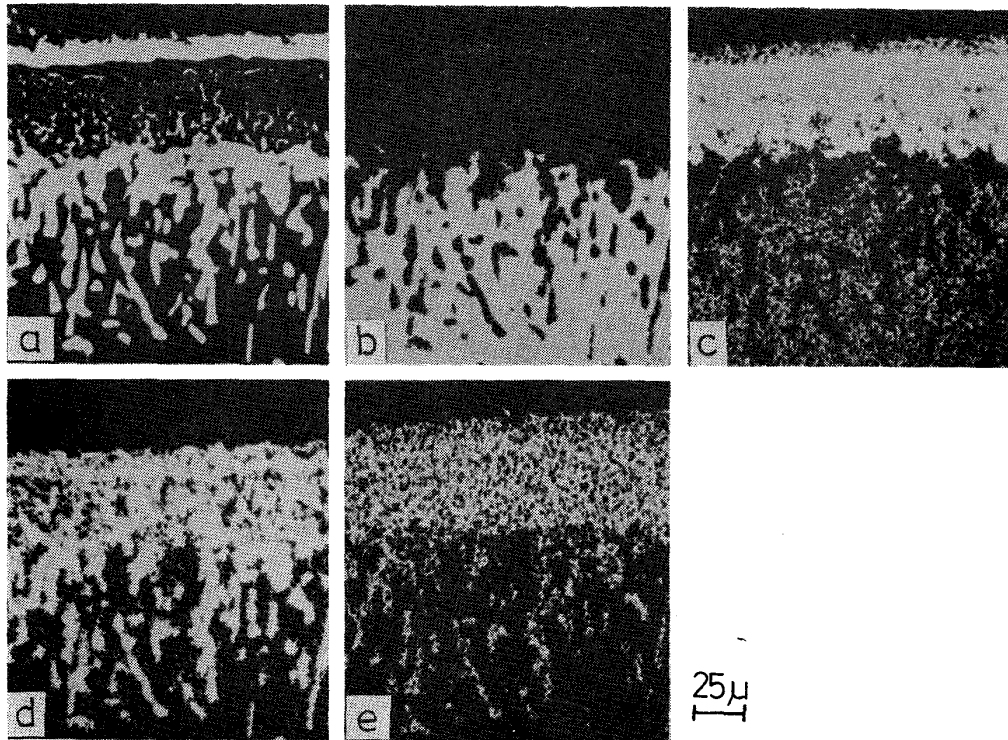


Photo. 2. Microstructures of section of scales formed on M (a) and MR2 (b) alloys after continuous oxidation for 200 h at 1200°C in air.



(a) SC (b) FeKα (c) CrKα (d) SiKα (e) OKα

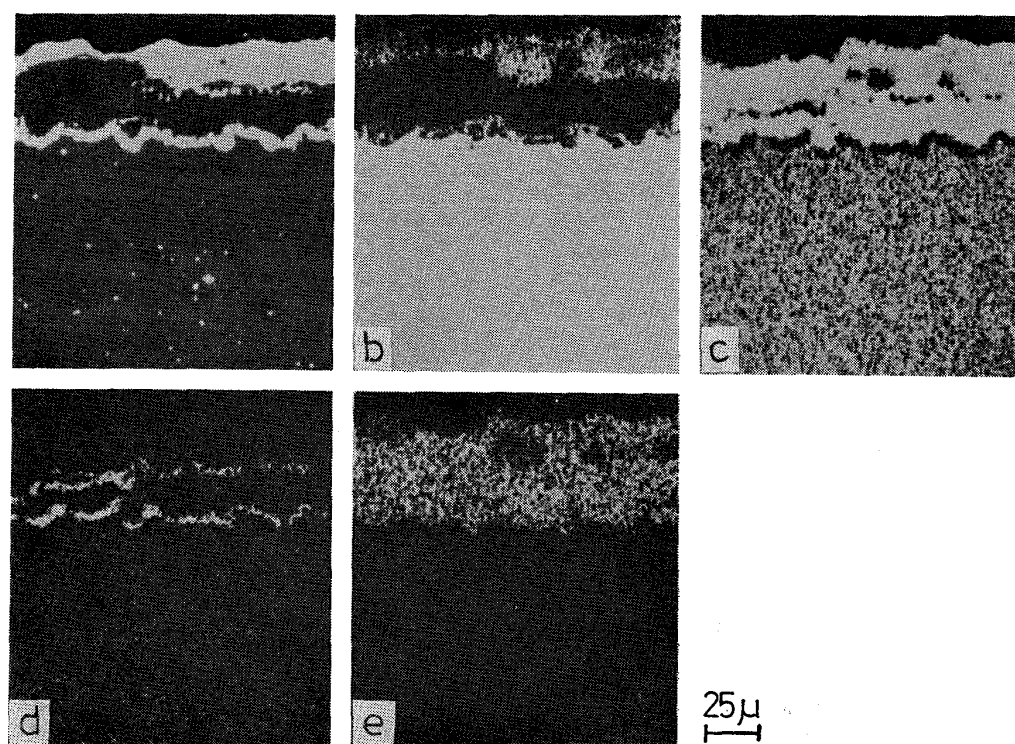
Photo. 3. X-ray images of section of scales formed on M alloy after continuous oxidation for 200h at 1200°C in air.

して点在することがわかった。Si 酸化物は Cr 欠乏域のところに生成するが、この場合表層スケールが極端に劣化すると、もはや Cr だけでは侵入酸素を捕えきれないため、地金属中に多量に酸素が侵入し、その結果 Si が粗大酸化物として深く発達するのであろう。やがてこの部分もスピネル化が進行して内層スケールが成長し、これが繰り返されて急速に劣化が進むものと考えられる。一方、REM/S が十分に高いものは、Si 酸化物がス

ケール/地金属界面によく連続して層状生成し、スケールの保護性が維持されていることが確認された。

3.4 スケールの化学分析およびX線回折

連続酸化後に生成したスケールを、試験片冷却時に自然剝離した外層スケールと、本体付着のままのスケールを電解法で強制剝離させた内層スケールとに分け、X線回折と化学分析を併用して酸化物の同定を行った。その結果を Table 3 に示す。この場合、M合金の 1200°C



(a) SiKα (b) FeKα (c) CrKα (d) SiKα (e) OKα

Photo. 4. X-ray images of section of scales formed on MR2 alloy after continuous oxidation for 200h at 1200°C in air.

Table 3. X-ray diffraction and chemical analysis of scales formed on M and MR2 alloys after continuous oxidation for 200h at 1100°C and 1200°C in air.

Oxidizing conditions	Alloy	Scale layer	Chemical composition (%)				Structure				
			Fe	Cr	Si	REM	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	HpSp	Sp	α-SiO ₂
1100°C × 200h	M (REM—)	Outer	7.1	52.2	3.4	—	M	—	—	M	—
		Inner	4.5	34.9	7.7	—	M	—	W	—	W
	MR2 (REM 0.018)	Outer	2.3	56.4	1.8	<0.01	M	—	S	—	—
		Inner	2.0	44.2	4.1	0.03	S	—	M	—	M
1200°C × 200h	M	Outer	—	—	—	—	W	S	—	S	—
		Inner	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	MR2	Outer	5.9	51.0	4.1	0.01	M	—	M	—	VW
		Inner	4.7	40.5	12.1	0.20	M	—	—	W	M

HpSp : MnCr₂O₄ typeSp : MnCr₂O₄ type + Fe₃O₄ typeα-SiO₂ : α-Cristobalite

S : strong M : medium W : weak VW : very weak

×200h 酸化以外は、いずれも重量増加曲線が立ち上がらないところの比較的薄いスケールについて調べている。

1100°C×200h 酸化においては、M合金、MR2合金のいずれも、Cr₂O₃ 主体の酸化物からなっているが、M合金はMR2合金にくらべてFeの混入量が多く、Fe系スピネル酸化物も検出された。

さらに、1200°C×200h 酸化後になると、M合金は完

全にFe系酸化物主体となるのに対し、MR2合金は依然としてFeの混入が少ないCr₂O₃ 主体の酸化物である。

REMの酸化物は、X線回折では検出されなかったが、化学分析によればかなりのREM量が認められた。しかもこのREMは、スケール外層部にはわずかであるのに対し、内層部に多量となっていた。従って、REMが酸化物を形成する可能性は不明であるが、スケールの

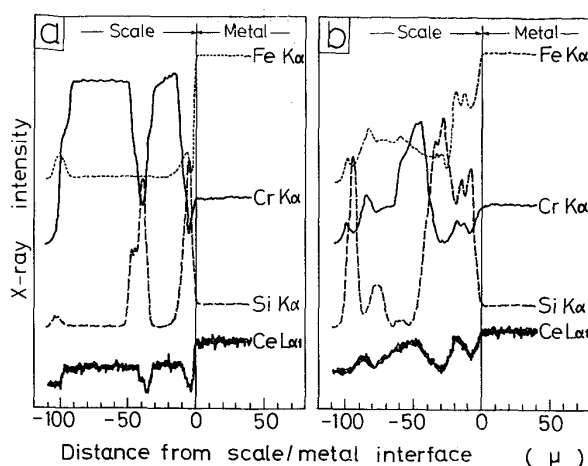


Fig. 6. Concentration profiles through metal and scale layers on MR2 (a) and HR2 (b) alloys after continuous oxidation for 200 h at 1200°C in air.

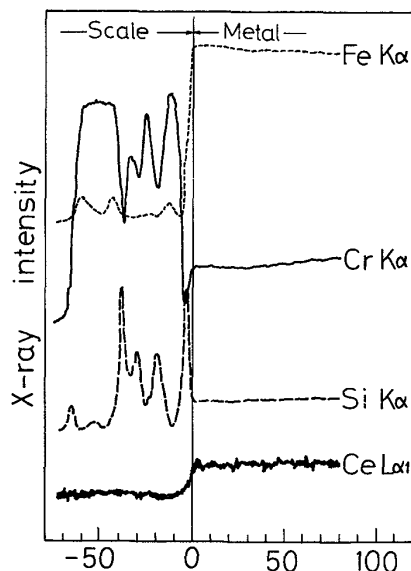


Fig. 7. Concentration profiles through metal and scale layers on M alloy after continuous oxidation for 200h at 1100°C in air.

内層部に存在してスケールの保護性に強く影響することが推定される。

3.5 スケール断面の EPMA 線分析

EPMA 面分析あるいはX線回折では、生成スケール中に REM の濃縮や、REM の酸化物が検出されなかったが、化学分析によれば、スケール内層部に REM が存在することが確認された。この場合、スケール中の REM 含有量はたかだか 0.20% と微量であつて、EPMA 面分析やX線回折では検出限界以下の量と推定されるので、さらに EPMA による線分析を行った。

Fig. 6 は REM 0.018% 含有の MR 2 合金と 0.059% 含有の HR 2 合金の、1200°C×200 h 連続

酸化後の内層スケール断面における線分析結果である。MR 2 合金においては、Cr が二重ピークの分布を示し、Cr 減少の部分には Si のピークが現れている。Ce は Si ピークで低下し、Cr ピークで上昇する傾向があるが、スケール中での Ce のレベルは地金属中のレベルよりも低い。同様な傾向は HR 2 合金についても認められ、Cr に対応して Ce が上昇している。

スケール中での Ce レベルが低下するのは、バックグラウンドの影響が考えられる。すなわち、地金属中に比べると、スケール中では軽元素の割合が高まるため、バックグラウンドそのものが変化することが考えられる。また、Si, Cr, Fe などの構成元素の量によつても影響される可能性があるので、REM を添加していないM合金でバックグラウンドの変化を確認した結果が Fig. 7 である。Ce のバックグラウンドは地金属中よりもスケール中で明らかに低下するが、Cr や Si, Fe の分布とは対応しない。従つて、これらの結果から、REM が確実にスケール中に存在し、しかも Cr 酸化物中に濃縮すると推定される。

4. 考 察

4.1 耐酸化性におよぼす REM および S 量の影響

以上の試験結果より、REM の添加効果は鋼中 S 量と関連することが判明した。酸化試験前の素材中に存在する sulfide 系介在物を EPMA によつて定性分析すると、REM 添加合金では REM sulfide あるいは REM oxisulfide を形成していることを確認している。REM の化合物粒子が耐酸化性の改善に有効であるとする報告¹⁸⁾¹⁹⁾もみられるが、むしろ REM が S によつて sulfide として固定され、有効な REM の効果が減少させられることが推定される。

このような考えに従つて、例えば REM/S という値によつて耐酸化性を整理すれば、前述したごとく比較的良好な傾向が得られる。Fig. 8 は今回の試験材も含めて、REM 量と S 量が広く異なる Fe-19Cr-13Ni-3Si 合金について、1100°C×30 min 加熱を 600 回繰り返したあとの重量変化を REM/S で整理した図である。REM として La, Ce のみならず Y を添加した合金まで含めたが、Y 添加合金の場合の REM 量は、La, Ce と Y の原子量差を考慮して、La, Ce 添加の 0.64 倍とした。Fig. 8 から明らかなように、REM/S で耐酸化性を整理すると、その影響が明瞭に現れており、REM/S の増加によつて耐酸化性が向上することがわかる。しかもこの結果から、REM の効果は、鋼中で S と結合して非金属介在物となつた残りが有効に働くと考えられる。固溶

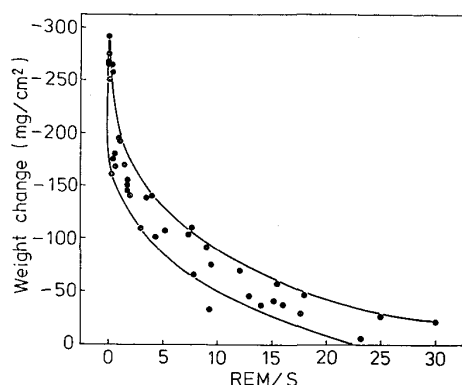


Fig. 8. Effect of REM/S on weight change for Fe-19Cr-13Ni-3Si alloys after 600 cycles in cyclic oxidation heating for 30min at 1100°C-cooling for 10min in air.

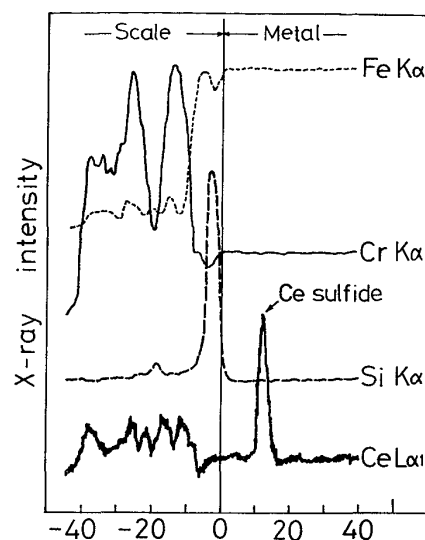


Fig. 9. Concentration profiles through metal and scale layers on 0.19 REM-0.002S alloy after 12 cycles in cyclic oxidation heated for 25h at 1150°C-cooled in air.

の REM が効果をもつという考えは、HILLINGER²⁰⁾ も 80Ni-20Cr 合金で述べている。

なお、Fig. 8 における曲線の範囲は酸化試験値の偏差だけでなく、REM 以外の微量不純物の影響も現れていると考えるべきであろう。例えば、素材中の介在物には oxisulfide も認められることから、O量の相違が考えられる。また、炉体から混入する Ca や Mg などが影響する可能性もあり、このような種々の微量元素の存在も耐酸化性の幅に関係すると考えられる。

鋼中の S そのものが耐酸化性におよぼす影響については、その報告が数少ないが、VYKLYCKÝ ら¹¹⁾によれば、Fe-21Cr-9Ni 合金の 1000°C 長時間酸化において、S が界面地金属に増加して Cr sulfide を形成し、有効な Cr を減ずるため耐酸化性を劣化させると報告した。WILD¹²⁾ も Fe-18Cr-9Ni 合金について S の挙動を調べ、酸化初期には Cr や Mn の拡散より先に S が表面に拡散することを報告している。また、藤野ら²¹⁾は sulfide 系介在物の挙動に着目し、極低 S にすることによる耐酸化性改善機構について報告している。本試験結果からも、0.002%S 系合金の耐酸化性レベルが向上する傾向を見だし、S 自身の影響が考えられたが、その効果の原因は明瞭にできなかった。

4.2 REMの効果機構について

耐酸化性におよぼす REM の効果機構について、従来種々の合金を用いて検討されているが、いまだ確実な結論は得られていない。本研究においては、試験に用いた供試材中の REM 含有量が最高 0.06% と少量のためか、REM がスケール中に著しく濃縮したり、REM 酸化物を作るといったような明瞭な結果を得るには至らなかった。ただし、Table 3 で明らかなごとく、生成スケールを外層と内層とに分けておのおの化学分析すると、内

層スケール中に REM が存在することが確認されている。この場合、スケール中と地金属中の量比だけでは、REM がスケール中に濃縮したとは断言できないが、地金属中の割合よりもスケール中の REM の割合が 10 倍程度まで上昇しており、少なくともスケール内層部には REM がかなり存在することを示している。さらに、内層スケールの断面を EPMA によつて線分析した結果は Fig. 6 に示したように、Cr の酸化物層に REM が存在することを確認できた。

そこで、スケール中での REM の存在のしかたをさらに確認するために、同一基本成分で S 0.002%, REM 0.19% と有効 REM 量を著しく高めた実験室的試料を用いて、1150°C×25h 加熱を 12 回繰り返して、生成スケールの断面について EPMA 線分析を行った。その結果は、Fig. 9 に示したごとくで、スケール中に明瞭な REM の濃縮が認められた。地金属中の Ce ピークは介在物である Ce sulfide を示しているが、Ce が特にスケール/地金属界面あるいはスケール中の局所的な位置に強いピークを示すことはなく、Cr 酸化物層中に比較的散在していることがわかる。また、この場合も X 線回折では REM 酸化物は検出されなかった。

REM の酸化物を認めた報告は数多いが、FELTEN²²⁾、WOOD ら²³⁾、KVERNES²⁴⁾、斎藤ら²⁵⁾²⁶⁾、FRANCIS ら²⁷⁾²⁸⁾ は REM 酸化物が内部酸化物として粒界などに生成して、keying on 効果をもたらす、あるいは、GULBRANSEN ら²⁹⁾、中村³⁰⁾、SEYBOLT³¹⁾ は REM の酸化物がスケール中やスケール/地金属界面に生成して拡散の障壁

となつたり Cr_2O_3 の核生成位置になつたりする、などの効果について述べている。これら REM の酸化物を認めた例は、いずれも合金中の REM 含有量がかなり多量となつているものであり、本研究に用いた供試材中の REM 含有量が少ないために REM 酸化物が検出できなかったことも考えられた。しかし、S 0.002%, REM 0.19% と有効 REM 量を高めた合金においても、特に REM の酸化物が生成したり、スケール/地金属界面に濃縮したりする結果が得られなかつたことから、二次的な REM の効果の可能性が十分考えられる。

REM が酸化物を形成せずに、二次的な効果をおよぼす説には、Si の内部酸化の促進^{3) 6) 32) 33)}、Cr の外方拡散の促進^{2) 19)}、表面皮膜の保護性強化^{34) 35) 36)}、あるいはまた、界面 void の生成を抑制するという vacancy sink 作用³⁷⁾、などがある。Table 2 に示したように、Fe 系酸化物が多量に生成して、重量増加曲線が立ち上がる前の安定酸化の範囲で、REM 無添加合金と REM 添加合金の活性化エネルギーを比較すると、REM の量の多少にかかわらずほぼ 60 kcal/mol の値が得られ、類似の拡散支配の酸化反応であることを述べた。この値は、純 Cr の酸化データ^{38) 39) 40) 41)}や Fe-Cr 合金の酸化データ^{42) 43)}と近似しており、 Cr_2O_3 中の Cr イオン、O イオンの拡散支配の反応であることを示している。3.3 項で REM の多少によつてスケール/地金属界面の Si 酸化物の生成状況が異なることを述べたが、Si 酸化物の層状生成は拡散障壁作用を発揮して、酸化反応速度の低下を導くと思われる。Fig. 5 の結果からは反応速度定数、活性化エネルギーのいずれも REM 量によつて大差が認められなかつたが、これは酸化時間が 10h 程度までの短時間側で測定したためであつて、さらに長時間側で Si 酸化物の層状生成の有無が明瞭となれば、反応速度定数に差を生ずると考えられる。

さらに、Si 酸化物の生成形態が異なる原因を考察すると、Photo. 1, 2 のミクロ組織から明らかなように、Si の内部酸化物が顕著に生成するのは REM 無添加の耐酸化性が悪い合金においてであつて、耐酸化性がよい REM 添加合金にはスケール/地金属界面の層状生成しか認められない。このような現象からは、O の侵入経路の差あるいは O の侵入量の増大によつて、Si の内部酸化物のできかたに差異を生ずるとする方が妥当であろう。武井ら⁴⁴⁾は、80Ni-20Cr-Si 合金に生成する Si 内部酸化物の形態が表面皮膜の保護性の差に起因し、表面皮膜の保護性が劣る場合は O の内部侵入を増大させて、 SiO_2 の内部酸化物が形成されると述べている。本試験結果からも同様に考えられ、 Cr_2O_3 皮膜の保護性がすぐれた REM

添加合金においては、O の内部侵入が減少するために、地金属内に深く成長するような Si の内部酸化物が生成されないと思われる。

また、20Cr-10Ni-2.5Si 鋼に REM 添加した時の繰返し酸化と連続酸化の相異についてすでに報告¹⁶⁾したが、いずれの酸化条件でも、安定期→急激な重量変化期→再安定期という階段状変化をとり、安定期においては表面に保護的な Cr_2O_3 生成、急激な重量変化期においては Cr 欠乏層の急速酸化による Fe 系酸化物生成、再安定期においては Cr_2O_3 healing 層の生成という本質的には同種の遷移過程であることを明らかにした。このことは、繰返し酸化、連続酸化のいずれの場合に対しても、スケールの成長過程が重要であることを示しており、本系合金についても同様に考えられる。本試験結果においては、さらに、 Cr_2O_3 中に REM の濃縮を確認したことから、連続酸化の場合は表面の Cr_2O_3 皮膜の、繰返し酸化においては特に healing Cr_2O_3 層の保護性が REM によつて強化され、その結果、スケールの内方成長を抑止して耐酸化性が向上すると考えられる。

従つて、以上の考察から、耐酸化性の向上に有効な REM は地金属中で安定な sulfide や oxisulfide として固定されない固溶の REM であつて、この REM は初期生成の Cr_2O_3 皮膜あるいは healing Cr_2O_3 層中に濃縮し、 Cr_2O_3 を緻密にして欠陥を減少させ、O の内方拡散を抑止することによつて Cr_2O_3 皮膜の保護性を強化するものと考えられる。さらにその結果、Cr 欠乏域に生成する Si 酸化物を連続的な層状にして、Si 酸化物層の拡散障壁作用を副次的効果にしながら耐酸化性を向上させるものと推定される。

5. 結 言

含有 S 量が 0.002% から 0.008% まで異なる Fe-19Cr-13Ni-3Si 鋼に REM (La, Ce) を 0 から 0.06% 添加し、大気中 1100~1200°C における耐酸化性を調べ、次の結論を得た。

(1) 繰返し加熱時の耐酸化性は、含有 S 量が減少し、REM 量が増加するほど向上する。耐酸化性と REM/S はよい相関関係にあり、REM/S の増加に従つて耐酸化性が改善する傾向がある。

(2) REM/S が低く、繰返し耐酸化性が劣るものは、連続酸化条件においても早期に Fe 系酸化物が生成して、スケールの保護性が低下する。しかし、比較的初期の Fe 系酸化物が少ない安定酸化時期においては、REM の多少にかかわらず、 Cr_2O_3 生成に支配される類似の酸化反応である。

(3) REM/S が低く耐酸化性が劣るものは、Si の酸化物が棒状あるいは塊状に粗大化して地金属内に深く侵入、成長するのに対し、REM/S が高く耐酸化性がすぐれるものは、 Cr_2O_3 層の下部に連続した層状生成を示す。

(4) REM はスケール内層部に濃縮し、 Cr_2O_3 層中に存在する。

(5) REM が耐酸化性改善におよぼす効果は、鋼中で sulfide として固定されない分が、 Cr_2O_3 中に混在して Cr_2O_3 層の保護性を強化することによると推定される。

文 献

- 1) W. HESSENBRUCH: Metalle und Legierungen für hohe Temperaturen, (1940), p. 110 [Julius Springer]
- 2) L. HORN: Z. Metallk., 40 (1949), p. 73
- 3) 深瀬幸重, 遅沢浩一郎, 根本力男: 日本金属学会誌, 33 (1969), p. 46
- 4) M. J. FLEETWOOD and J. E. WHITTLE: Brit. Corros. J., 5 (1970), p. 131
- 5) T. NAKAYAMA, K. KANEKO, and S. HIGASHI: Corros. Sci., 10 (1970), p. 545
- 6) 天野忠昭, 矢島聖使, 木村 孝, 斎藤安俊: 防食技術, 24 (1975) 1, p. 19
- 7) W. G. WILSON, D. A. R. KAY, and A. VAHED: J. Metals, 26 (1974) 5, p. 14
- 8) W-K. LU and A. McLEAN: Ironmaking and Steelmaking, 1 (1974), p. 228
- 9) W. G. WILSON and R. G. WELLS: Metal Prog., 104 (1973) 7, p. 75
- 10) I. G. DAVIES, M. RANDLE, and R. WIDDOWSON: Metals Technology, 1 (1974), p. 241
- 11) M. VYKLIČKÝ and V. KABICKÝ: Werkstoffe Korrosion, 22 (1971), p. 403
- 12) R. K. WILD: Corros. Sci., 17 (1977), p. 87
- 13) 庄司雄次, 秋山俊一郎, 永利匡輔, 私市 優, 星弘充: 鉄と鋼, 61 (1975), p. S 189
- 14) 庄司雄次, 秋山俊一郎, 永利匡輔, 私市 優, 星弘充: 鉄と鋼, 61 (1975), p. S 723
- 15) 庄司雄次, 秋山俊一郎, 永利匡輔, 私市 優, 星弘充: 鉄と鋼, 62 (1976), p. S 755
- 16) 庄司雄次, 秋山俊一郎, 私市 優, 永利匡輔, 星弘充: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 700
- 17) G. C. WOOD: Corros. Sci., 2 (1962), p. 173
- 18) P. ELLIOT and T. K. ROSS: Werkstoffe Korrosion, 22 (1971), p. 531
- 19) B. WENDEROTT: Z. Metallk., 56 (1965) 2, p. 63
- 20) H. HILLINGER: Werkstoffe Korrosion, 22 (1971), p. 504
- 21) 藤野允克, 富士川尚男, 村山順一郎, 諸石大司: 鉄と鋼, 65 (1979), p. S 342
- 22) E. J. FELTEN: Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962), p. 202
- 23) G. C. WOOD and J. BOUSTEAD: Corros. Sci., 8 (1968), p. 719
- 24) I. A. KVERNES: Oxid. Metals, 6 (1973), p. 45
- 25) 斎藤安俊, 桐生 堅, 木村 孝, 天野忠昭, 矢島聖使: 日本金属学会誌, 39 (1975), p. 1110
- 26) 矢島聖使, 斎藤安俊, 天野忠昭: 電気製鋼, 45 (1974) 3, p. 144
- 27) J. M. FRANCIS and W. H. WHITLOW: Corros. Sci., 5 (1965), p. 701
- 28) J. M. FRANCIS and J. A. JUTSON: JISI, 207 (1969), p. 639
- 29) J. HICKMANN and E. GULBRANSEN: Trans. Met. Soc. AIME, 180 (1949), p. 519
- 30) Y. NAKAMURA: Met. Trans., 5 (1974), p. 909
- 31) A. U. SEYBOLT: Corros. Sci., 6 (1966), p. 263
- 32) 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
- 33) 中山忠行, 渡辺 靖: 日本金属学会誌, 31 (1967), p. 385
- 34) 深瀬幸重, 根本力男: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 688
- 35) 甘粕知一郎: 三菱製鋼技報, 8 (1974) 2, p. 86
- 36) 永井 宏, 村井照幸, 三谷裕康: 日本金属学会誌, 42 (1978), p. 756
- 37) J. K. TIEN and F. S. PETTIT: Met. Trans., 3 (1972), p. 1587
- 38) D. MORTIMER and M. L. POST: Corros. Sci., 8 (1968), p. 499
- 39) E. A. GULBRANSEN and K. F. ANDREW: J. Electrochem. Soc., 104 (1957), p. 334
- 40) W. C. HAGEL: Trans. ASM, 56 (1963), p. 583
- 41) W. C. HAGEL and A. U. SEYBOLT: J. Electrochem. Soc., 108 (1961), p. 1146
- 42) D. MORTIMER and W. B. A. SHARP: Brit. Corros. J., 3 (1968), p. 61
- 43) C. S. TEDMON JR.: J. Electrochem. Soc., 114 (1967), p. 788
- 44) 武井 厚, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 40 (1976), p. 32