 論 文

Fe-Si-Cr 系合金の高温酸化膜およびスケール*

梶山 正孝** 中山 忠行***

Masataka Sugiyama and Tadayuki Nakayama: On Oxide Films and Scales of Fe-Si-Cr System Alloys at High Temperatures. The present authors made observation on oxide films and scales produced on the surface layers of Fe-Si-Cr system alloys (ca. 1~7% Si, 5~19% Cr), when they came into contact with air at high temperatures (700~1200°C) using the transmission electron diffraction, X-ray diffraction and a metallurgical microscope. Thereby the authors verified that ca. 3~7% Si-Cr-Fe system alloys are covered mainly with Cr_2O_3 or $\alpha\text{-(Cr,Fe)}_2\text{O}_3$ crystal films in the earliest stage of oxidation at 700° and 1000°C (Table 1). The authors have already reported that amorphous SiO_2 films were detected on the surfaces of ca. 1~6% Si-Fe system alloys at 700~1000°C oxidation, but this kind of oxide films has not been observed on the surfaces of ca. 1~4% Si-Cr-Fe system alloys heated in air under the same conditions. The present studies also clarified experimentally that the heat-resisting films of Fe-Si-Cr system alloys oxidized in air at 1100° and 1200°C for 7 hrs are composed of fine Cr_2O_3 crystals (Table 1).

(Received October 31, 1959)

I. 緒 言

著者らはさきに Fe に約 1~6% Si を添加した Fe-Si 系合金の、空气中高温酸化(700~1200°)にさいしての初期酸化膜ならびにスケールについて電子回折透過および X 線回折的観察を試み、これらの合金の耐高温酸化性と Si 含量および酸化温度の関係などに関する明確な知見を得た⁽¹⁾。

Fe に Si と同時に Cr 添加した Fe-Si-Cr 系合金も耐高温酸化性がすぐれている。三島、梶山⁽²⁾は約 3~4% Si-5~10% Cr-Fe 系合金について耐高温酸化限界温度を調べた結果、Cr 含量の比較的低い合金では Fe-Si 系合金と同様な耐高温酸化限界温度が見られるが、Cr 含量が増すとその温度が 1275° 附近にまで上昇することを認めている。しかしながら本系合金の耐高温酸化性劣化の原因はいまだ明らかでない。

本研究においては約 1~7% Si と同時に約 5~20% Cr を含んだ Fe-Si-Cr 系合金について、空气中高温酸化で形成した初期酸化膜(700° および 1000°)ならびに酸化スケール(1100° および 1200°)を電子回折、X 線回折あるいは金属顕微鏡により観察し、合金中の成分元素含量および酸化温度と酸化物被覆構造との関係を究明した。なかんずく本系合金の耐高温酸化性ならびにその劣化の原因など高温酸化挙動に関するより明確なる知見を得ようと試みた。

II. 試料および実験

本研究に用いた Fe-Si-Cr 系合金の種類と化学組成は

** 東京大学工学部冶金学教室

*** 早稲田大学第一理工学部金属工学科

* 1959 年 11 月本会大坂大会に発表

(1) 梶山, 中山: 本誌, 23(1959), 534.

(2) 三島, 梶山: 鉄と鋼, 36(1950), 184.

Table 1 に掲げた通りで、いずれも電解 Fe, 99.8% Si ならびに 99.98% Cr を使用して約 10~4mmHg の真空中で高周波加熱によつて溶解したものである。すなわち内径 30 mm の Al_2O_3 系タンマン管中にあらかじめ合金組成に秤量した Cr, Si および Fe を、底部から Cr, Si および Fe の順に総量約 300 g 充填溶解し、溶け落ち後いずれの合金も約 20~30 min 加熱攪拌を行わせ、内径 20 mm, 高さ 150 mm のシエル鑄型中に同じく真空中で鑄込んだ。これら鑄造合金を鑄造歪の除去と組成均質化のために、あらかじめ約 1150° で 2 hr 焼鈍後炉冷した。その後各合金試料から直径約 15 mm, 厚さ 5 mm の酸化用試片を採取し、表面をエメリー紙 0 番まで研摩仕上げし、メタノール、エーテルの順に脱脂洗浄後、乾燥空気中で乾かしてから高温酸化した。すなわち各試片をそれぞれ磁製ボートにのせ、あらかじめ所定の酸化温度に加熱保持した横型エレマ炉中に挿入し空气中加熱により酸化した。初期酸化膜は 700°, 5 min および 1000°, 2 min 加熱で作成したものを、さきに Fe-Si 系あるいは Fe-Si-Al 系合金酸化膜の剥離に用いたと同じく⁽¹⁾, 1 cc 臭素/50 cc メタノールの常温溶液を用いて合金表面から剥離し、Pt ネットに張つて約 80~90 kV の加速電子線で透過観察した。また同じく空气中でさらに高温の 1100° および 1200° に 7 hr 保持した時、試片表面層に形成した酸化スケール断面組織を顕微鏡観察するとともに、これらスケールを合金表面から機械的に剥離し、約 300 メッシュの粉末として X 線ディフラクトメーターによつて酸化物の同定も行なつた。対陰極としては Fe を用い、管球電圧および電流はそれぞれ 30 kV, 8 mA とし、走査範囲(2 θ)を 20~85° にとつて 2°/min の走査速度で日記録させた。

III. 実験結果および考察

1000° 初期酸化膜の電子回折透過結果は、Table 1 に示した通り FSC 1~8 の同条件酸化膜と同じく酸化膜が主とし

Table 1 Electron diffraction and X-ray diffraction data obtained from oxide films and scales formed on Fe-Si-Cr system alloys at high temperatures.

Specimens			Oxide films (electron diffraction)		Oxide scales (X-ray diffraction)	
No.	Si (wt %)	Cr. (wt %)	700°, 5 min	1000°, 2 min	1100°, 7 hr	1200°, 7 hr
FSC 1	1.19	4.91	α -Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃ +Fe ₃ O ₄ +FeO+Fe ₂ SiO ₄	α -Fe ₂ O ₃ +Fe ₃ O ₄ +FeO+Fe ₂ SiO ₄
FSC 2	1.46	9.83	α -Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃ +Fe ₃ O ₄ +FeO+Cr ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃ +Fe ₃ O ₄ +FeO
FSC 3	1.43	14.58	α -(Fe,Cr) ₂ O ₃	α -(Fe,Cr) ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃ +Fe ₃ O ₄ +FeO	α -Fe ₂ O ₃ +Fe ₃ O ₄ +FeO
FSC 4	1.91	18.88	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃ +Cr ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃ +Cr ₂ O ₃
FSC 5	3.19	5.03	α -(Fe,Cr) ₂ O ₃	α -(Fe,Cr) ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃ +Fe ₃ O ₄ +Cr ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃ +Fe ₃ O ₄ +FeO+Fe ₂ SiO ₄
FSC 6	3.79	9.34	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄ +FeO+Fe ₂ SiO ₄
FSC 7	3.64	13.91	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃ +Cr ₂ O ₃
FSC 8	3.73	15.51	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
FSC 9	6.66	5.34	α -(Fe,Cr) ₂ O ₃ +SiO ₂	α -(Fe,Cr) ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃ +Cr ₂ O ₃
FSC 10	6.37	9.28	α -(Fe,Cr) ₂ O ₃ +SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃ +Cr ₂ O ₃
FSC 11	7.09	14.75	Cr ₂ O ₃ +SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
FSC 12	6.72	17.56	Cr ₂ O ₃ +SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃

1. 初期酸化膜の観察

約1~2% Si-Cr-Fe 系 (FSC 1~4), 約3~4% Si-Cr-Fe 系 (FSC 5~8), および約6~7% Si-Cr-Fe 系 (FSC 9~12) の各合金の空气中 700°, 5 min および 1000°, 2 min 加熱面は干渉色皮膜で被覆された。これら皮膜の電子回折透過結果を Table 1 に総括したが、初期酸化膜はいずれも菱面体型酸化物結晶を主体としていた。すなわち FSC 1~4 など約1~2% Si を含んだ合金の700~1000° 初期酸化膜は Fe-Cr 系合金の同条件酸化膜の電子回折透過観察⁽³⁾ と類似の回折像を与え、約10% Cr 含量までの合金 (FSC 1 および 2) では主として α -Fe₂O₃, 約15% Cr 含有合金 (FSC 3) では α -Fe₂O₃ と少量の Cr₂O₃ 混晶か、あるいは α -(Fe,Cr)₂O₃, また約19% Cr 含有合金 (FSC 4) では主として Cr₂O₃ の結晶面間隔に相当した回折環を示した。さらに約1% Si-Fe 合金の同条件酸化にさいして、 α -Fe₂O₃ など酸化鉄皮膜の内層に検出された非晶質 SiO₂ 皮膜の形成⁽⁴⁾ は、FSC 1~4 初期酸化膜中には認めることができなかった。

約3~4% Si を含んだ Fe-Si-Cr 系合金 (FSC 5~8) は、約5% Cr 含有の FSC 5 を除き、700° および 1000° 初期酸化膜が多量の Cr₂O₃ と α -Fe₂O₃ の混晶か、多量の Cr を含んだ α -(Cr,Fe)₂O₃, あるいは Cr₂O₃ を主体とした酸化物からなりたっていた (Table 1)。このように約3~4% Si を Cr と同時に Fe に添加した本系合金が、高温酸化初期に低 Cr 含有合金領域ですでに耐酸化性のすぐれた Cr₂O₃ を主体とした皮膜で被覆された原因は、いまだ明らかでないが興味ある現象である。またさらに約3% Si-Fe 合金の同条件酸化面に検出されたような非晶質 SiO₂ 皮膜⁽⁴⁾ は、約3~4% Si を含んだ FSC 5~8 の各合金酸化面にも明らかに認めることができなかった。

さらに約6~7% Si を含んだ FSC 9~12 の 700° および

菱面体型酸化物結晶からなることを示した。しかも約5% Cr 含有の FSC 9 以外の高 Cr 含有合金 (FSC 10~12) は、FSC 6~8 と同様酸化初期の Cr の選択酸化が活発に行われ、いずれも当該 Cr 含量の Fe-Cr 系合金の同条件酸化の場合⁽³⁾ に比して多量の Cr₂O₃ か、多くの Cr を固溶した α -(Cr,Fe)₂O₃, もしくは Cr₂O₃ を主体とした酸化物皮膜により被覆された。ただ FSC 9~12 のように約6~7% Si を含んだ Fe-Si-Cr 系合金の 700° 酸化初期には、これら菱面体型酸化物皮膜の内層の合金表面に接して、FSC 1~8 の各合金の場合明らかに認められなかった非晶質皮膜の形成が見られた。しかもこれらの皮膜は、たとえば FSC 9 の 700° 初期酸化膜内層の透明薄膜を 1200° で 1 hr 再加熱結晶化後電子回折透過すると SiO₂ 中の α -cristobalite (正方晶; $a_0=4.973 \text{ \AA}$, $c_0=6.96 \text{ \AA}$)⁽⁴⁾ 結晶のものに相当する回折像を示したことから、非晶質の SiO₂ からなることが判った (Photo.1)。

2. 高温酸化スケールとその構造

(1) 約1~2% Si-Cr-Fe 系合金 (FSC 1~4)

1.19% Si-4.91% Cr-Fe 合金 (FSC 1) 空气中で 1100° に 7 hr 加熱保持すると、合金表面に相当厚化した酸化スケール層が形成され、良い耐高温酸化性を示さなかつた。これらスケール層は X線回折および顕微鏡観察結果 (Table 1, Photo.2), 外層からそれぞれ α -Fe₂O₃ 相, Fe₃O₄ 相および FeO と Fe₂SiO₄ の共晶相を主体とした三層構造からなることが判った。1200°, 7 hr 酸化ではさらに合金は著しく侵食されたが、スケール構造は 1100° の酸化の場合と類似し、いずれもその高温酸化挙動は約1% Si-Fe 合金の同条件酸化⁽¹⁾ の場合と類似であつた。これらスケール内層に認められた FeO と Fe₂SiO₄ 両相の共晶点は約1170° 附近にあり⁽⁵⁾, したがって本合金が 1200° での酸化でとく

(4) Swanson, Tatge: JC Fel Reports, NBS, (1949).

(5) N.L. Bowen, J.F. Schairer: Amer. Jour. Sci., 5th. Ser., 24 (1932), 177.

に耐酸化性が劣化したのは、スケール内層の融解に基づくことが明らかとなった。FSC 2~4 のように約 1~2 % Si

た。また約 3 % Si-Fe 合金の同条件酸化スケール内層に認められた SiO_2 皮膜の形成を検出することができなかった。

Photo.1 Electron diffraction pattern obtained from α -cristobalite crystals which were produced by heating the amorphous film formed on 6.66% Si-5.34% Cr-Fe alloy (700°, 5 min) at 1200° for 1hr.

Photo.2 Cross section structure of oxide scale formed on 1.19 % Si-4.91 % Cr-Fe alloy heated in air at 1100° for 7 hrs.

とともに約 10~19 % Cr を含有した合金の 1100°, 7 hr 空气中酸化では スケール構造は当該 Cr 含有の Fe-Cr 系合金の場合と類似し、FSC 1 のスケール内層中に認められた Fe_2SiO_4 相の生成は X 線回折的にも検出されなかった。ただ 1200°, 7 hr 酸化では FSC 3 などにもわずかに Fe_2SiO_4 相の存在を示す回折像が検出されたが、約 19 % Cr を含んだ FSC 4 では 1200° 酸化の場合にもすぐれた耐酸化性を示し、その合金表面に接して Cr_2O_3 皮膜の形成が認められた。

(2) 約 3~4 % Si-Cr-Fe 系合金 (FSC 5~8)

FSC 5 (3.19 % Si, 5.03 % Cr) は 1100°, 7 hr の空气中加熱にさいしても、合金表面には密着した皮膜が形成され、FSC 1 に比しすぐれた耐高温酸化性を示した。これら表面皮膜を粉末化後 X 線回折した結果 Fig.1(a) に掲げた回折図形が得られ、 α - Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 などの酸化鉄以外に合金表面には Cr_2O_3 からなる耐酸化性保護層の形成を認め

Fig.1 Spectrometer recording, using iron radiation, of oxide scales formed on Fe-Si-Cr system alloys heated in air at 1100° or 1200° for 7hrs. Interplanar spacings were written in the above reflection on the chart.

しかしながら本合金も 1200°, 7 hr 空气中加熱にさいしてはきわめて著しく酸化し、スケール層も溶融の痕跡を示した。これらスケールの X 線回折結果、Fig.1(b) の通り外層部分からも Fe_3O_4 、 FeO など酸化鉄とともに Fe_2SiO_4 の存在が検出され、1100° 酸化にさいしてその形成を見た Cr_2O_3 皮膜は内層部分にも認められなかった。FeO と Fe_2SiO_4 両相の共晶点は約 1170° にあるところから、本合

金は約 3% Si-Fe 合金同様かかる温度では耐酸化性が劣化するので使用は避けるべきである。

FSC 6 (3.79 % Si-9.34 % Cr) は 1100°, 7 hr 空气中加熱しても、表面には灰色の薄い皮膜が形成されきわめて良い耐酸化性を示した。この皮膜は Fig. 1 (c) から判る通りきわめて微細な Cr_2O_3 結晶のみから成り、約 9 % Cr 含有でも Si が約 4% ほど同時に含有されると、同 Cr 含量の Fe-Cr 系合金を高温酸化した場合よりも、Cr の選択酸化が著しく促進され Cr_2O_3 により緻密に保護されることが判る。しかし 1200° での長時間酸化では、FSC 5 と同様スケール層中には FeO と同時に Fe_2SiO_4 の生成を見⁽¹⁾、スケール層が融解して耐酸化性が劣化した。FSC 7 (3.64 % Si-13.91 % Cr) および FSC 8 (3.73 % Si-15.51 % Cr) になると 1100°, 7 hr では合金表面は Cr_2O_3 のみから成る保護層で被覆され、1200°, 7 hr 酸化でもすぐれた耐酸化性を示した。すなわち FSC 3 と同程度の Cr 含量にかかわらず、Si 含量が約 2 % ほど増加したこれら合金の 1200° 酸化面には明らかに Cr_2O_3 から成る耐酸化性保護層が検出され、酸化鉄の形成も抑制あるいは阻止された。

(3) 約 6~7 % Si-Cr-Fe 系合金 (FSC 9~12)

次に Si 含量の多い FSC 9~12 ではさらに高温酸化にさいしての Cr の選択酸化の促進が見られ、たとえば FSC 9 のように Cr 含量が約 5 % ほどであるにもかかわらず、Si 含量が約 7 % と高くなると、きわめてすぐれた耐酸化性を示すようになった。本合金の 1100°, 7 hr 酸化で合金表面には主として微細な Cr_2O_3 結晶からなる皮膜が認められた (Fig. 1(d))。また 1200°, 7 hr 酸化でもスケール皮膜内層には微細な Cr_2O_3 結晶から成る耐酸化性皮膜の形成が認められ、酸化鉄の形成は抑制された。すなわち本合金の高温酸化スケール中には約 6 % Si-Fe 合金の 1200°, 7 hr 酸化スケール内層中に X 線回折的に認められたとき Fe_2SiO_4 相の生成が認められないのみならず、その構造は約 5 % Cr-Fe 合金の 1200° 酸化スケール構造が外層より $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , FeO および $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ からなる四層構造⁽⁶⁾であるのと全く異なつた。約 6~7 % Si と同時にさらに高 Cr 含有の FSC 10~12 も一段とすぐれた耐高温酸化性を示したが、その原因も SiO_2 皮膜によるのではなく FSC 9 同様耐熱性 Cr_2O_3 皮膜の保護作用に基づくことが明らかとなつた (Photo. 3)。このように Fe に Cr と同時に Si を約 3~6 % 程度添加した合金の高温酸化挙動が当該 Cr 含量の Fe-Cr 系合金よりもむしろ高 Cr 含有の Fe-Cr 系合金と類似し、しかも同 Si 含有の Fe-Si 系合金と全く異なつた原因はいまだ明らかでないが、今後研究すべき興味ある問題のようである。

IV. 総 括

約 1~7 % Si-5~19 % Cr-Fe 系合金について、空気中での初期酸化膜 (700° および 1000°) を 1 cc 臭素/50 cc メタ

ノール溶液を用いて合金表面から剥離して電子回折透過観察するとともに、同じく空气中で 1100° および 1200° に 7

Photo. 3 Cross section structure of oxide scale formed on 6.72% Si-17.56% Cr-Fe alloy heated in air at 1200° for 7 hrs.

hr 加熱したとき合金表面を被覆した酸化スケール層を X 線回折あるいは顕微鏡観察して、本系合金の高温酸化挙動の究明を試みた。その結果判明した事項を列挙すると次の通りである。

(1) 約 5~19 % Cr とともに約 1~2 % Si を添加した合金 (FSC 1~4) は、その 700° および 1000° での初期酸化膜がそれぞれ当該 Cr 含量の Fe-Cr 系合金の同条件酸化膜と類似して、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Cr_2O_3 あるいはこれらの混晶など菱面体型酸化物から成りたつていた。しかしながら 1100°, なかんずく 1200°, 7 hr 酸化にさいしては、約 5~15 % Cr とともに約 1~2 % Si を含有した FSC 1~3 は当該 Cr 含有の Fe-Cr 系合金と酸化挙動が異なり、耐高温酸化性が劣化した。すなわちこれらの合金は高温での長時間酸化にさいし、スケール層内部に FeO および Fe_2SiO_4 の共晶層を形成し、1200° など共晶点以上での加熱にさいしてはスケール層の融解を導くため酸化が著しく進行した。したがって約 1~2 % Si を約 5~19 % Cr 鋼に添加することは、その耐高温酸化性の観点から見ればむしろ害こそあれ益するところがないようである。

(2) 約 5~16 % Cr とともに約 3~4 % Si を含有した合金 (FSC 5~8) は、その空气中 700° および 1000° での初期酸化挙動が当該 Cr 含量よりも高 Cr 含有の Fe-Cr 系合金と類似していた。すなわち Cr 含量が約 9 % の FSC 6 の初期酸化面が、すでに Cr_2O_3 を主体とした耐酸化性皮膜により被覆された。また約 5~9 % Cr とともに約 3~4 % Si を含有した FSC 5 および 6 は 1100°, 約 14~16 % Cr とともに約 3~4 % Si を含有した FSC 7 および 8 は 1200° での酸化にさいしすぐれた耐酸化性を示したが、これら合金の酸化面にはいずれも耐酸化性 Cr_2O_3 皮膜の形成が見られた。ただし FSC 5 および 6 は 1200° での長時間酸化では、同 Si 含量の Fe-Si 系合金と類似した酸化挙動⁽¹⁾を示し酸化が進行した。

(3) 比較的少量の Cr 含有 (5~9 %) でも同時に約 6~7

% Si を含んだ合金(FSC 9 および 10)は 700° および 1000° での初期酸化はもとより, 1100° あるいは 1200° での長時間酸化でも当該 Cr 含量より高 Cr の Fe-Cr 系合金と同様に表面には緻密な耐酸化性 Cr_2O_3 皮膜の形成を見た. このように約 5~18% Cr と同時に Si を約 3~7% 含有した

Fe-Si-Cr 系合金は, いずれも 1100° あるいは 1200° での長時間酸化に対してすぐれた耐酸化性を示し, それぞれ当該 Cr 含量よりも高 Cr 含有の Fe-Cr 系合金と類似の高温酸化挙動を示すに至った原因ははまだ明らかでないが, 今後研究すべき興味ある問題である.