耐熱合金の高温酸化膜に及ぼす Si の影響*

梶 山 正 孝** 中 山 忠 行***

Masataka Sugiyama and Tadayuki Nakayama : Effect of Si on High Temperature Oxide Films in Heat-Resisting Alloys. The present authors studied, by using the transmission-electron diffraction method, the initial oxide films of A.I.S.I. Type 302 B (2.45% Si), 19-9 DL (0.50% Si), Durimet 20 (1.27% Si) and Nichrome (JIS No.1, 0.5~1.5% Si) oxidized in air at 700~900°C. A solution of bromine in methanol (1: 50 by vol.) was satisfactorily used for isolating the oxide films from these alloys. The electron-diffraction patterns obtained from initial oxide films (700~900°C) of the alloys showed the existence of rhombohedral-type (mainly Cr_2O_3 or $\alpha\text{-(Cr,Fe)}_2\text{O}_3$) and spinel-type oxides, and no such special oxides as SiO_2 could be observed in the patterns. However, $\alpha\text{-cristobalite}$ crystals were detected when the films were heated at 1200°C for 1~3 hr. Thereby the authors clarified experimentally that the special heat-resisting films consisting of amorphous SiO_2 are formed on the surfaces of alloys in the earliest stage of oxidation.

(Received February 20, 1960)

I. 結 言

耐熱，耐食性合金中には微量添加成分として Si を含んでいる場合が多々あり，これら微量 Si が合金の高温酸化挙動に及ぼす影響に関してはすでに種々の研究が行われている⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾，なかんずく高温酸化物被覆の構造とその組成に及ぼすこれら微量 Si の効果に関しては一部合金について長時間酸化スケール内層に $\alpha\text{-cristobalite}$ 結晶あるいは非晶質皮膜などの存在を認めているが⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾，微量 Si 含有合金の初期酸化膜中には未だ電子回折的にもかかる特別の耐酸化性皮膜を確認するに至っていない。しかしながらその高温酸化挙動から合金と酸化物薄膜の界面には，酸化初期といえども非晶質の SiO_2 皮膜などの形成が推論されている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。しかもこれら非晶質 SiO_2 薄膜は酸化物と合金の界面のみならず，初期酸化膜中の欠陥などに分散状に形成され，爾後の合金の酸化を有効に抑制していることは推論にかたくない。

著者らは微量の Si を含んだ数種の耐熱，耐食性合金について，これら酸化初期に合金表面に接してその形成が推論される SiO_2 皮膜の電子回折的検出を試みた。すなわち合金表面から剥離した初期酸化膜を高温で長時間加熱し，

非晶質物質の結晶化を試みた後電子回折透過法により観察した。その結果合金中に含有された微量 Si が初期酸化膜の構造と組成に及ぼす影響に関する明確な知見を得た。

II. 供試々料および実験

本研究に用いた合金は約 0.5~2.5% の Si を含んだ一般市販の耐熱，耐食性合金で，その種類と化学組成を **Table 1** に掲げた。Type 302 B は板材，19-9 DL および

Table 1 Chemical composition of alloys (wt%).

	A.I.S.I. Type 302 B	19-9 DL	Durimet 20	Nichrome (JIS No.1)
C	0.09	0.324	0.072	<0.15
Cr	19.23	19.98	21.50	18-19
Ni	9.15	10.35	31.70	75-79
Mn	1.23	1.38	1.63	<2.5
Si	2.45	0.50	1.27	0.5-1.5
Mo		1.53	2.79	
Cb		0.40		
Ti		0.09		
Cu		0.16	3.90	
Fe	Balance	Balance	Balance	<1.5
N ₂		0.38		

Durimet 20 は棒材でいずれも鍛造されたものであり，Nichrome (JIS 1 種) は直径 1.2mm の線条で焼鈍されたものである。これら合金から Type 302B は約 $10 \times 10 \times 1.5$ mm³，19-9DL および Durimet 20 は直径約 10mm，厚さ 5 mm，また Nichrome 線は長さ 30 mm の大きさの試片を切りとつた。これら各合金試片表面をエメリー紙 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して乾燥空気で乾かした。次に各試片をそれぞれ磁製ボートに乗せ，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，500~700°，5 min あるいは 900°，3 min 大気中雰囲気による初期酸化を行った後空冷した。各試片とも表面は干渉色を呈する酸化皮膜により被覆されたが，カミソリ刃で約 1×1 mm² の基盤目状の傷をつけた後，いずれも 1cc 臭素/50cc メタノールの常温溶液中に約 5~

** 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

* 1958 年 10 月本会名古屋大会に一部発表

(1) M.Cohen, D.Caplan: J. Metals, **4** (1952), 1057.(2) J.F.Radavich, H.J. Yearian: *High Temperature oxidation of Some Ferritic Stainless Steels*, Unpublished Paper, Purdue Univ., (1953).

(3) H.J. Yearian: Summary Technical Report, Purdue Research Foundation, Purdue Univ., Jun., (1954).

(4) J.F.Radavich: ASTM Spec. Tech. Publ., No. 171 (1955), 89~114; No. 171 (1955), 14~31.

(5) H.J. Yearian, W.D.Derbyshire & J.F.Radavich: Corrosion, **13** (1957), 597t~607t.(6) J.F.Radavich: Corrosion, **15** (1959), 613t~617t.

10hr 浸漬して、これら初期酸化膜を合金表面から遊離させた。これら酸化膜を再びメタノールで洗浄し約 60 メッシュの Pt ネットに張り電子回折透過観察後、酸化膜中の非晶質物質の結晶化のため 1200° に加熱保持したエレマ炉中に約 1~3 hr 保持後空冷し、再び電子回折透過観察を試みた。なおこの際用いた電子回折カメラのカメラ距離は 250 mm で、電子の加速電圧は約 80kV である。

III. 実験結果とその考察

1. Type 302 B

18-8 オーステナイト 耐熱鋼 (Type 302) に Si を加え耐酸化抵抗の増大をはかった本合金の 700~900° 初期酸化膜の与えた電子回折透過像 (Photo.1) は、無方位配列したと

Photo.1 Diffraction pattern of rhombohedral type (Cr_2O_3 or $\alpha\text{-(Cr,Fe)}_2\text{O}_3$) and spinel type oxides formed on Type 302 B oxidized in air at 900° for 3 min.

ころの rhombohedral 型と多少の spinel 型酸化物結晶の存在のみを示し、 SiO_2 結晶はもとより非晶質物質よりなる特別な耐酸化性皮膜の形成を示さなかった。ただこのさい rhombohedral 型酸化物からの回折環の与える結晶面間隔は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 結晶のものより明らかに Cr_2O_3 結晶のものと類似し、酸化膜中の rhombohedral 結晶が主として多量の Cr_2O_3 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ との固溶体がまたは Cr_2O_3 からなることを示した。また酸化膜中に含まれる spinel 型酸化物は微量かつ結晶の成長が充分でないためか回折環も強度が弱く、しかも少数でその格子常数を正確に求めることは困難であつた。一般に 18-8 ステンレス鋼の初期酸化面の電子回折的観察結果が、主として多量の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を固溶した rhombohedral 型酸化物と spinel と型酸化物の混在を示しているのと異なつて、本合金の初期酸化で形成された rhombohedral 型酸化物皮膜が主として Cr_2O_3 結晶から形成された原因は合金中に含まれる Si の影響によるものと推論される。すなわち本合金のように Si を含んだものは、その空気中 700~900° 酸化初期にすでに合金表面に接して非晶質ながら SiO_2 の薄膜が形成され、この低伝導度の皮膜を通してわずかに外面に拡散した Cr がさらに選択的に緻密な耐酸化性酸化物の皮膜を形成し、しかもこの酸化膜の欠陥を SiO_2 皮膜が補填して合金中よりの Fe の表面への拡散はもとより、空気中の酸素の合金中への移行を緩慢とし、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ など酸化鉄の形成を抑制したのであろう。たとえば

本合金初期酸化面 (900°, 3 min) から剥離し、Pt ネットに張られた薄膜を 1200° の高温で 3 hr 加熱保持冷却後、直

Photo.2 Diffraction pattern obtained from α -cristobalite crystals which were produced by heating the initial oxide film formed on Type 302 B (900°, 3 min) at 1200° for 3 hr.

ちに電子回折透過観察すると Photo.1 と全く異なり、Photo. 2 に示した通り SiO_2 中の α -cristobalite (tetragonal; $a_0 = 4.973 \text{ \AA}$, $c_0 = 6.96 \text{ \AA}$) の結晶からの明瞭な回折像を示した (Table 2)。

このことから約 2.5% Si を含んだ本合金の 700~900° 初期酸化膜中には Cr_2O_3 に富んだ rhombohedral 型酸化物および spinel 型酸化物とともに、非晶質の SiO_2 が生成して耐酸化性に

Table 2 Lattice spacings observed from film produced by heating the initial oxide film (900°, 3 min) of Type 302 B at 1200° for 3 hr.

Electron diffraction data (obs.)		X-ray diffraction data for α -cristobalite (7)	
$d (\text{\AA})$	I	$d (\text{\AA})$	I
4.04	v.st.	4.04	1.00
3.14	m.st.	3.138	0.12
2.84	m.st.	2.845	0.14
2.49	st.	2.489	0.18
2.12	w.	2.121	0.04
2.03	w.	2.024	0.03
1.93	w.	1.939	0.04
1.87	w.	1.874	0.04

寄与していることが明確となつた。なお初期酸化膜 (700~900°) の電子回折結果認められた Cr_2O_3 を主体とした rhombohedral 型酸化物および spinel 型酸化物の存在は、これら酸化膜の 1200° 加熱後には電子回折的に明瞭に検出されなかつた。この原因はこれら高温加熱前後の初期酸化膜の光学顕微鏡観察によれば 1200° 加熱後には Cr_2O_3 を主体とした回折像を与えた数 100 $\text{\AA}$ の薄膜が認められず、それに代りきわめて porous な、しかも塊状および枝状物質の存在が認められたところから、おそらく加熱により初期酸化膜中の Cr_2O_3 を主体とした酸化膜が凝集し、その結果電子線を透過しがたくなつたためと考えられる。

2. 19-9 DL

18-8 オーステナイト鋼に改良を施して高温強度の増大をはがった本合金中にも微量添加成分として Mo, Cd あるいは

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

は Ti とともに 0.5% ほどの Si を含んでいる。その空气中 初期酸化膜 (700°, 5 min; 900°, 3 min) はいずれも Type 302 B の同条件酸化膜と類似した電子回折透過像を与え、700° 酸化膜の場合は rhombohedral 型酸化物を主体とし、900° の場合は rhombohedral 型酸化物以外に spinel 型酸化物からの回折像も比較的顕著であつた。しかしながらいずれの初期酸化膜とも Si その他微量添加成分よりなる酸化物の存在を全く示さなかつた。また Type 302B 合金の初期酸化膜と同様 rhombohedral 型酸化物の示した回折環から得られた結晶面間隔の多くは Cr_2O_3 結晶のものと同様とところから、合金表面には多量の Cr_2O_3 を固溶した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ か、もしくは Cr_2O_3 からなる耐酸化性皮膜の形成が明らかとなつた。また Radavich⁽⁴⁾ による本合金の 600° および 815° 酸化膜の電子回折透過結果では観察されていない spinel 型酸化物の混在を、700° のみならず 900° 初期酸化膜中に認めたが、微量かつ結晶の発達も顕著でないためか得られた二三の強度の弱い回折環のみからその組成を判定することは困難であつた。次に本合金の 700° 初期酸化膜を空气中で 1200° に 1 hr 加熱保持後空冷し、再び電子回折透過観察したところ Photo.3 に示す通り Type 302B 合金の場合と同様 $\alpha\text{-cristobalite}$ 結晶の存在を示す回折像を与えた。すなわち 0.5% というきわめて微量の Si を含んだ本合金も 700° 初期酸化膜の高温長時間加熱によつて、酸化膜中に形成されていた非晶質 SiO_2 が結晶化し、はじめてその存在が電子回折的に検出されたわけである。なお本合金の場合も Type 302 B の場合と同様、初期酸化膜の

Photo.3 Diffraction pattern obtained from $\alpha\text{-cristobalite}$ crystals which were produced by heating the initial oxide film formed on 19-9DL (700°, 5 min) at 1200° for 1 hr.

1200° 加熱後の電子回折透過結果 Cr_2O_3 を主体とした rhombohedral 型酸化物などからの回折環が不明確となつたが、その原因は Type 302 B の場合と同様と思われる再説を避ける。

3. Durimet 20

本合金は耐酸性金属材料であるが、前二者に比し Ni と Cr の含量がさらに多く、すぐれた耐高温酸化性を有することはいふまでもない。なお本合金中の Si 含量は Table 1 に示した通り 1.27% である。本合金の空气中 700°, 5 min および 900°, 3 min 酸化膜の電子回折透過像は、いずれも rhombohedral 型酸化物と spinel 型酸化物の混在を示し

た (Photo.4)。しかも rhombohedral 型酸化物の主体は、結晶面間隔の測定から Cr_2O_3 結晶であることが判明した

Photo.4 Diffraction pattern of spinel type and rhombohedral type oxides (Cr_2O_3) formed on Durimet 20 oxidized in air at 900° for 3 min.

DL などと同じ高 Cr-Ni オーステナイト系鋼に属する本合金は、Ni および Cr 含量がともに高いためか、初期酸化膜の主体が spinel 型酸化物であつた。本合金の初期酸化膜 (700~900°) を 1200° で 2 hr 加熱保持後冷却して電子回折透過すると、前述二合金と同様 $\alpha\text{-cristobalite}$ 結晶の存在を示す回折像が得られ、微量の Si を含んだかゝる高

Cr かつ高 Ni オーステナイト系鋼においても、700~900° 酸化初期に合金表面に接してすでに非晶質 SiO_2 薄膜の形成を見ることが判つた。

Photo.5 Diffraction pattern of Cr_2O_3 and NiCr_2O_4 formed on Nichrome (JIS No.1) oxidized in air at 700° for 5 min.

4. Nichrome (JIS 1 種)

Nichrome

合金はさきに三宅⁽⁸⁾の研究によれば、酸化面が NiCr_2O_4 により被覆されたと報告され、その後 Hickman と Gulbransen⁽⁹⁾ の研究によれば 400~700° という比較的低温では Cr_2O_3 皮膜により被覆されたと報告されている。著者らは Nichrome (JIS 1 種) 電熱線の 500°, 5 min および 700°, 5 min ならびに 900°, 3 min 空气中酸化膜の電子回折透過観察を試みたが、500° では NiO の微細結晶、700°

(8) S. Miyake: Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., 29 (1936), 167; 31 (1937), 161.

(9) J. W. Hickman, E. A. Gulbransen: Trans. AIMME, Inst. Min. (Metall) Engrs., 171 (1947), 344.

および 900° では主として Cr_2O_3 と NiCr_2O_4 の混在を認めた (Photo.5). 本供試合金中には約 1% ほどの Si を含有し, このように Nichrome 合金へ微量 Si を添加すると一般に耐高温酸化性が改善されるといわれるが, 初期酸化膜の電子回折像から Si の影響を明確にすることはできなかった. しかしながら, Photo.6 に例示したように本合金の

Photo.6 Diffraction pattern obtained from α -cristobalite crystals which were produced by heating the initial oxide film formed on Nichrome (700° , 5 min) at 1200° for 1 hr.

700 $^{\circ}$ 初期酸化膜を 1200° , 1 hr 加熱空冷後に再び電子回折透過観察すると α -cristobalite 結晶からの回折像が検出され, 酸化初期に含 Si Nichrome 電熱合金表面には Cr_2O_3 および NiCr_2O_3 結晶とともに非晶質の SiO_2 からなる皮膜が形成されることが明らかとなった. したがって Si を含んだ Nichrome 電熱線が高温で優れた耐酸化性を示すようになる原因の一部は, Cr_2O_3 など耐熱性酸化物被覆とともに酸化初期にすでに合金表面に接してか初期酸化膜欠陥を補填して SiO_2 皮膜が形成され, 爾後の酸化進行を有効に抑制することに基づくものと考えられる.

IV. 総 括

Type 302B (2.45% Si), 19-9 DL (0.5% Si), Durimet 20 (1.27% Si) および Nichrome JIS 1 種 (0.5~1.5% Si) の各合金初期酸化膜 (空气中, $500\sim 900^{\circ}$) を 1cc 臭素 /50cc

メタノール溶液で合金表面から剥離し電子回折透過観察するとともに, これら酸化膜を高温長時間 (1200° , 1~3 hr) 加熱保持後再び電子回折透過して合金中の微量 Si の初期酸化膜に及ぼす影響を究明した. その結果次の事実が判明した.

(1) Type 302 B および 19-9DL の $700\sim 900^{\circ}$ 初期酸化膜の電子回折透過結果, 回折像は酸化膜が主として多量の Cr_2O_3 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ との固溶体, もしくは Cr_2O_3 結晶からなる rhombohedral 型酸化物と spinel 型酸化物からなることを示したが, Si など他の微量添加成分による特別な耐酸化性皮膜の形成を回折像中に検出することはできなかった. しかしながらこれら初期酸化膜を 1200° で 1~3 hr 加熱後, 再び電子回折透過すると Type 302 B のみならず 0.5% Si を含んだ 19-9 DL の場合にも α -cristobalite 結晶からの回折像が得られた. すなわちこれら合金の $700\sim 900^{\circ}$ 酸化初期に合金中の微量 Si は合金表面に接するか, 酸化膜の欠陥を補填した SiO_2 非晶質皮膜を形成し, 爾後の合金の耐酸化性に寄与することが明確となった.

(2) Durimet 20 の $700\sim 900^{\circ}$ 初期酸化膜は主として spinel 型酸化物とともに Cr_2O_3 を主体とした rhombohedral 型酸化物の存在を示す回折像を与えた. また本合金においても前二者の場合と同様, 初期酸化膜の 1200° , 2hr 加熱後の電子回折像は酸化初期に合金表面に形成した非晶質 SiO_2 皮膜の結晶化に基づく α -cristobalite 結晶の存在を示した.

(3) Nichrome (JIS 1 種) 電熱合金は 500° 酸化初期には NiO の微細結晶により, また $700\sim 900^{\circ}$ 酸化初期には主として Cr_2O_3 と NiCr_2O_3 結晶により被覆されることが, これら酸化膜の電子回折透過結果判明した. また本合金においても $700\sim 900^{\circ}$ 初期酸化膜の 1200° , 1 hr 加熱後の回折像が α -cristobalite 結晶の存在を明瞭に示したことから, その優れた耐高温酸化性の一部は SiO_2 皮膜の保護作用に基づくものと考えられた.