Si を含む 18Cr-Fe 系合金の高温酸化挙動に およぼす希土類元素の影響*

中山 忠行** 渡 辺 靖***

Tadayuki Nakayama and Yasushi Watanabe: Effects of Rare Earth Elements on High Temperature Oxidation Behaviours of 18Cr-Fe System Alloys containing Si. The authors studied high temperature oxidation behaviours of 18 wt% Cr-Fe system alloys, which contain 0.09~0.98 wt% Si and 0.042~0.894 wt% rare earth elements (added as Ce rich mish metal), in air at high temperatures (1000°, 1100°, 1200°C; 6 or 24 hr). The addition of those small alloying elements resulted in the remarkable improvement of high temperature oxidation resistance. In order to clarify the effects of rare earth elements on the behaviours of Si during oxidation, the distributions of alloying elements and the structures of oxide layers on the alloys were studied with X-ray diffraction and electron probe microanalysis methods. The oxidation resistance of the alloys was improved with increasing amounts of rare earth elements and Si. From the results of electron probe microanalysis and X-ray diffraction, the protective mechanism was explained by the accumulation of Si at the interface between Cr_2O_3 layer and metal substratum. The X-ray diffraction patterns obtained from the oxide layers of the alloy containing 0.42 wt% Si and 0.894 wt% rare earth elements after the oxidation at 1100°C for 24 hr and 1200°C for 6 hr showed the existence of the α -cristobalite phase, besides Cr_2O_3 . However, the accumulation of rare earth elements were not detected at the interface or oxide layers. Therefore, it is concluded that the addition of rare earth elements accelerates the outward the diffusion of Si to the surface, and that the SiO_2 layer thus formed contributes to the oxidation resistance of the alloys.

(Received October 25, 1966)

I. 緒 言

高 Cr 含有の Ni-Cr 系, Fe-Cr 系あるいは Fe-Cr-Al 系など耐熱合金に, Ce など希土類元素を添加すると高温寿命が改善されることはすでによく知られた事実である⁽¹⁾. Felten⁽²⁾は Y あるいは La, Gd など希土類元素を約 1~1.9 wt% 添加した 25 wt% Cr および 37.5 wt% Cr-Fe 合金の酸素中での高温酸化生成物を X 線回折により調べた研究で, Cr_2O_3 から成る皮膜の内層に希土類元素の酸化物 R_2O_3

(R: Y あるいは希土類元素), あるいは希土類元素と Cr の複酸化物 (RCrO_3) を検出し, これら希土類元素を含む酸化物が Cr_2O_3 皮膜の固着性をよくし, 耐高温酸化性の向上に寄与していると推論している. また同じく Francis ら⁽³⁾⁽⁴⁾は, 25 wt% Cr-Fe 合金あるいは 20 wt% Cr-25 wt% Ni-Nb-Fe 合金に 1 wt% Y を添加した合金の CO_2 中での高温酸化の結果, 合金相と酸化物界面に少量の Y_2O_3 を検出し, これが表面に形成した酸化物の固着性を改善すると考察している. さらに, AISI 302 型および AISI 201 型ステンレス鋼にランセランブあるいは希土類元素のフッ化物を添加して, 800°~1140°C で酸化速度を調べた研究では, これら

** 早稲田大学理工学部金属工学科 (Metallurgical Engineering Department, School of Science and Engineering, Waseda University, Tokyo)

*** 早稲田大学大学院学生 (Graduate Student, Waseda University, Tokyo)

* 1966 年 10 月本会尼崎大会に発表

(1) W. Hessenbruch: Metalle und Legierungen für hohe Temperaturen 1. Aufl., Berlin (1940), 105.

(2) E. J. Felten: J. Electrochem. Soc., **108** (1961), 490.

(3) J. M. Francis and W. H. Whitlow: Corr. Sci., **5** (1965), 701.

(4) J. M. Francis and W. H. Whitlow: J. Iron Steel Inst., **204** (1966), 355.

希土類元素は高温での酸化速度を低下させ、その原因は酸化初期に形成した希土類元素の緻密な酸化物層が Fe および Cr イオンの拡散を抑制することに基づくと推論している⁽⁵⁾。

本研究においては、Ce を主体とした希土類元素を添加した含 Si 18 wt% Cr-Fe 系合金の高温酸化物層の構造、なにかんづく合金中に含有した微量 Si の挙動を解明し、希土類元素添加による耐高温酸化性向上の原因を究明した。

II. 供試合金および実験

供試合金は電解 Fe および電解 Cr (99.4 wt%) を用いて、高周波電気炉により大気中 Ar 吹付雰囲気において溶解し、0.5 wt% の Ca-Si (61.0 wt% Si, 30.7 wt% Ca) を添加して前脱酸ののち、Ce 強化ミッシュメタル (全希土類元素 (以下 T.R.E. と記す) : 95.00 wt%, Ce/T.R.E. : 92.86 wt%) を添加後 40 mmφ×150 mm の金型に鋳造したもので、その化学組成は Table 1 に示すとおりである。なお

Table 1 Chemical composition of samples. (wt%)

Sample No.	Cr	Si	Ca	T.R.E.*
C1	16.79	0.09	0.009	—
C2	17.27	0.14	0.010	0.042
C3	17.87	0.13	0.011	0.203
C4	17.86	0.42	0.037	—
C5	17.95	0.42	0.012	0.894
C6	16.25	0.98	trace	0.08

* Total rare earth elements. Added as Ce rich misch metal (T.R.E. : 95.00 wt%, Ce/T.R.E. : 92.86 wt%)

Table 1 中に C4, C5 および C6 で示した合金は金属 Si (98.92 wt%) を添加して、合金中の Si 含有量を多くしたものである。これら鋳塊を 800°~600°C で熱間鍛造して厚さ 7 mm, 幅 40 mm の板とし、800°C, 1 hr 焼鈍後、約 12 mm×12 mm×7 mm の試片を採取し、エメリー紙 #06 で研磨仕上げ後、アセトンで脱脂洗滌し、乾燥して酸化実験に供した。酸化は空气中で 1000°, 1100° および 1200°C で 6 hr あるいは 24 hr 加熱することにより行なつた。試料表面に生成した酸化物層を、約 10 μ 以下の薄い保護性酸化物層については合金に付着したまま、またそれ以上厚く成長した酸化物層については、機械的に容易に剝離する外層部分と合金に密着した内層部分とに分けて採取し、300 mesh 以下の粉末とした後 X 線回折による同定を行なつた。なお X 線回折はいずれの場合も CoKα 線により、2°/min の走査速度でチャート紙に自記記録させた。また同条件で高温酸化の結果、試料表面に生成した酸化物層の断面構造を光学顕微鏡により観察するとともに、酸化物層から合金相にわたり、主として Si, Cr, Ce および O などの分布を X 線マイクロアナライザにより調べ、X 線回折結果と比較検討した。

III. 実験結果と考察

1. 酸化物層の構造

1000°, 1100°C, 6 hr および 1100°C, 24 hr 大気中で酸化後合金表面に生成した酸化物層の X 線回折による同定結果を Table 2 に総括した。すなわち、Si 含有量が少なく希

Table 2 X-ray diffraction data obtained from oxide layers formed on 18 wt% Cr-Fe system alloys heated in air at high temperatures.

Sample No.	1000°C, 6 hr	1100°C, 6 hr	1100°C, 24 hr
C1	α -Fe ₂ O ₃ , spinel type oxide*	α -Fe ₂ O ₃ , spinel type oxide	α -Fe ₂ O ₃ , spinel type oxide
C2	Cr ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃ , spinel type oxide	α -Fe ₂ O ₃ , spinel type oxide
C3	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃ , spinel type oxide
C4	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃
C5	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ , α -cristobalite
C6	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ , α -Fe ₂ O ₃

* Fe₃O₄ and FeCr₂O₄

土類元素含量の異なる C1 (0.09 wt% Si), C2 (0.14 wt% Si, 0.042 wt% T.R.E.) および C3 (0.13 wt% Si, 0.203 wt% T.R.E.) の各合金では、Ce を添加しない C1 は 1000°C, 6 hr の酸化で約 100 μ の厚く成長した α -Fe₂O₃ およびスピネル型酸化物 (Fe₃O₄ および Cr を固溶したスピネル相) から成る酸化物層を生じたが、Ce を添加した C2 および C3 合金はともに 10 μ 以下の薄い保護性の Cr₂O₃ のみから成る酸化物層で被覆され、よい耐酸化性を示した。また 1100°C, 6 hr の酸化においては、C3 合金に比して希土類元素含有量の少ない C2 合金は C1 合金と同様の α -Fe₂O₃ およびスピネル型酸化物から成る約 600 μ の厚い酸化物層を生じたが、C3 合金は Cr₂O₃ のみから成る 10 μ 以下の薄い酸化物層で被覆され、希土類元素含有量を増すにつれて、耐高温酸化性も増すことを示した。しかし本合金も 1100°C, 24 hr の酸化後は約 500 μ の酸化物層で表面が覆われた。この厚く成長した酸化物層は X 線回折による同定の結果では、C1 および C2 合金と同様 α -Fe₂O₃ とスピネル型酸化物の存在を示したが、断面組織の顕微鏡観察では、これら厚い酸化物層はいずれも 3 層構造から成っていた。これら 3 層酸化物層は、X 線マイクロアナライザによる観察の結果、外層から α -Fe₂O₃ 層、Fe₃O₄ 層および Fe 以外に Cr を固溶した FeCr₂O₄ などのスピネル型酸化物層から成ることが判つた。前述の各合金よりも Si 含有量が多く希土元素含有量の異なる C4 (0.42 wt% Si), C5 (0.42 wt% Si, 0.894 wt% T.R.E.) および C6 (0.98 wt% Si, 0.08 wt% T.R.E.) の各合金においては、1000°C, 6 hr および 1100°C, 6 hr 酸化でともに 10 μ 以下の薄い保護性の酸化物層で被覆され、

(5) S.D. Sehgal and D. Swarup : Trans. Indian Inst. Metals, 15 (1962), 177.

これら酸化物層の X 線回折結果はいずれも Cr_2O_3 のみからの回折線を示した。なお希土類元素を含まず Si をそれぞれ 0.09 wt% および 0.42 wt% 含んだ C1 および C4 の各合金の 1000°C および 1100°C, 6 hr 酸化後の酸化物層の X 線回折によれば, Si 含有量の多い C4 は Cr_2O_3 のみから成る回折線を与えたが, C1 は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ およびスピネル型酸化物からの回折像を示し, Si 含有量の多い合金の方がよい耐高温酸化性を示した。また 0.42 wt% Si を含有した C4 および C5 の各合金の 1100°C, 24 hr 酸化後の生成酸化物を比較すると, 希土類元素を含まない C4 合金は約 200 μ の厚い酸化鉄で被覆されたが, 希土類元素を 0.894 wt% と多量に含んだ C5 合金では約 10 μ の薄い保護性の酸化物で被覆され, この酸化物層からは Cr_2O_3 とともに α -クリストバライト結晶 (Tetragonal, $a_0=4.971 \text{ \AA}$, $c_0=6.918 \text{ \AA}$) の最強強度を示す面間隔 $d=4.05 \text{ \AA}$ に相当した回折線が認められ, 希土類元素添加により合金表面に Si が濃縮されやすいことを暗示した。なお C5 合金は 1200°C, 6 hr の酸化においても保護性の 10 μ 以下の薄い酸化物層で被覆され, この層も 1100°C, 24 hr 酸化の場合と同じく, Fig. 1 に示すように Cr_2O_3 とともに α -クリストバライト結晶か

Fig.1 X-ray diffraction pattern of the surface oxide layer formed on C5 alloy heated in air at 1200°C for 6 hr (CoK α).

らの回折線が明瞭に検出された。また希土類元素含量が C5 合金に比して少ないが, Si 含有量が約 1 wt% の C6 合金は 1100°C, 24 hr 酸化後も耐酸化性保護層により被覆された。

本実験結果から比較的微量の Si 含量にもかかわらず希土類元素を含んだ合金がよい耐高温酸化性を示した原因の一部は, おそらく Cr_2O_3 などから成る酸化物層と合金相界面に濃縮された Si が α -クリストバライト結晶あるいは非晶質の SiO_2 を生成し, Cr_2O_3 層とともに合金表面を被覆した結果と推論される。しかし 0.894 wt% の希土類元素を含む C5 合金においても, Feltenら^{(2)~(4)}が多量の希土類元素を含有した合金で酸化物内層中に, X 線回折的

に認めた希土類元素から成る酸化物は本研究結果検出することはできなかった。すなわち著者らの用いた合金程度の希土類元素含有量では, 従来いわれているような希土類酸化物が Cr_2O_3 保護層の固着性を増すことによって, 耐高温酸化性に寄与しているとの主張を確かめることはできなかった。

2. 酸化物層中の Si, Cr および O の分布

比較的微量の Si を含んだ 18 wt% Cr-Fe 系合金の高温酸化物層中における主として Si, Cr の分布におよぼす希土類元素の影響を知るために, X 線マイクロアナライザにより酸化物層ならびに合金層にわたつてのこれら元素の分布状態を観察したが, その例を Fig. 2 に掲げる。すなわちともに 0.42 wt% Si 含有の C4 および C5 合金の 1000°C, 24 hr 酸化後の表面はいずれも X 線回折的に Cr_2O_3 のみから成る酸化物層で覆われるが, 希土類元素を 0.894 wt% 含んだ C5 合金の X 線マイクロアナライザによる線分析の結果, Cr_2O_3 の内層の合金表面に接して, Si が濃縮された部分が明瞭に認められた。それに反して希土類元素を含まない C4 合金では, 酸化物層から合金相にわたつて顕著な Si の濃縮は認め得なかつた。C5 合金では 1100°C, 24 hr あるいは 1200°C, 6 hr 酸化後の酸化物層中に, Cr_2O_3 とともに α -クリストバライト結晶が X 線回折的に検出されたが (Fig. 1), 本実験の結果この α -クリストバライト結晶など SiO_2 は主に Cr_2O_3 の内層に存在することを暗示した。また Photo. 1 および 2 に示す SiK α および CrK α の X 線像からも明らかなように C5 合金においては, SiO_2 相は Cr_2O_3 結晶より成る酸化物層の内層に層状に緻密に生成していることが明らかとなった。希土類元素を含まない C4 の同条件酸化物層中の SiK α 像はそれに反して明瞭な層状

Fig.2 Distributions of Si, Cr and O contained in oxide layers and substrata of C4 and C5 alloys by using the electron probe X-ray microanalyser (1000°C, 24 hr).

(6) A.S.T.M. X-ray Diffraction Data Card, No. 11-695.

の分布を示さなかつた。すなわち Ce を主体とした希土類元素が含 Si 18 wt% Cr-Fe 系合金に添加されると, 耐高温

酸化性の増大を見る原因の一部は、 Cr_2O_3 を主体とした酸化物層の内層に α -クリストバライトなど SiO_2 から成る層

IV. 総 括

Ce を主体とした希土類元素を 0.042~0.894 wt% 含有した含 Si 18 wt% Cr-Fe 系合金 (0.09~0.98 wt% Si) の空気中 1000°, 1100° および 1200°C, 6 hr あるいは 24 hr 酸化を行ない、生成酸化物層の構造、なにかんづく合金中に含有した微量 Si の挙動を主として X 線回折および X 線マイクロアナライザにより解明し、希土類元素添加による含 Si 18 wt% Cr-Fe 系合金の耐高温酸化性向上の原因を究明した。本実験により得られた結果を列挙するとつぎのとおりである。

(1) 微量の Si を含有した C1 (0.09 wt% Si), C2 (0.14 wt% Si, 0.042 wt% T.R.E.) および C3 (0.13 wt% Si, 0.203 wt% T.R.E.) の各合金を 1000°, 1100°C, 6 hr 酸化すると酸化物層の構造は、C1 合金が厚く成長した α - Fe_2O_3 および Fe_3O_4 ならびに Cr を固溶した FeCr_2O_4 などのスピネル型酸化物から成る 3 層構造を示したのに対し、希土類元素を添加した C2 および C3 合金は Cr_2O_3 より成る保護性の酸化物層で被覆された。しかも希土類元素含有量を増すにつれて、耐高温酸化性の向上を認めた。

(2) とともに 0.42 wt% Si を含有した C4 および C5 (0.894 wt% T.R.E.) の各合金は 1000°C および 1100°C, 6 hr の酸化にさいしてい

ずれも Cr_2O_3 のみから成る酸化物層により被覆された。しかし 1100°C, 24 hr 酸化後には希土類元素を添加しない C4 合金は厚く成長した酸化鉄層により被覆されたが、C5 合金では 1200°C, 6 hr 酸化でも薄い耐酸化性保護層により被覆され、しかも X 線回折像中には Cr_2O_3 以外に α -クリストバライトからの回折線が明瞭に検出された。すなわち比較的微量の Si 含量にもかかわらず、希土類元素添加により合金表面層に Si が濃縮されやすくなることを暗示した。

(3) C4 および C5 合金の 1000°C, 24 hr 酸化後の酸化物層から合金相にわたつての X 線マイクロアナライザによる Si および Cr の濃度分布観察の結果、希土類元素を添加した C5 合金においては α -クリストバライトなど SiO_2 結晶あるいは非晶質の SiO_2 が Cr_2O_3 より成る酸化物層の内層の合金表面に接して層状にかつ緻密に被覆していた。このことから含 Si の本系合金が Ce を主体とした希土類元素添加により耐高温酸化性の向上を見た原因の一部は、 Cr_2O_3 を主体とした酸化物層の内層に α -クリストバライトなど SiO_2 から成る層が形成されこれが Fe, Cr など成分元

Photo.1 $\text{CrK}\alpha$ and $\text{SiK}\alpha$ X-ray images obtained from substrate and oxide layer formed on C5 alloy heated in air at 1000°C for 24 hr.

Photo.2 $\text{CrK}\alpha$ and $\text{SiK}\alpha$ X-ray images obtained from substrate and oxide layer formed on C4 alloy heated in air at 1000°C for 24 hr.

が形成され、これが Fe, Cr など成分元素の拡散を抑制する結果であることが明らかとなった。

また合金相中における Cr の濃度分布は、C4 合金においては酸化物層に近づくにしたがって減少したが、C5 では合金相中における Cr 濃度の減少を認めなかつた。希土類元素を添加した合金 (C5) で合金中の Cr 濃度の減少を認めなかつた原因は、おそらく合金表面に接して形成を認めた SiO_2 層が Fe, Cr の拡散を抑制した結果と考えられる。なお Ce など希土類元素の酸化物層と合金相との界面における富化は X 線マイクロアナライザによつても認められなかつた。したがって含 Si 18 wt% Cr-Fe 系合金に希土類元素を添加した供試合金の耐高温酸化性の向上は従来の報告 (2)~(5) にあるように Cr_2O_3 など耐高温酸化性保護層の希土類元素酸化物による Keying あるいは、選択酸化により生成した希土類元素酸化物層の保護性に起因すると考えるよりも、むしろ脱酸あるいはその他の原因によるかは明瞭ではないが、希土類元素添加により合金中の Si の拡散が促進されその結果形成された SiO_2 層が Fe, Cr の拡散を抑制した効果によることが判明した。

素の拡散を抑制したことによることが明らかとなつた。

(4) 希土類元素を添加した本系合金の高温酸化物層あるいは酸化物層と合金相の界面に Ce など希土類元素またはその酸化物は、X線マイクロアナライザあるいはX線回折により検出されなかつた。このことから、Si を含有した 18 wt% Cr-Fe 系合金に 希土類元素を 添加することにより耐高温酸化性が改善されたのは、希土類元素酸化物の直接

の寄与と考えるよりも、むしろ脱酸あるいはその他の原因によるかは明確ではないが、希土類元素添加により合金中の Si の拡散が促進され、その結果形成された SiO_2 層が Fe, Cr の拡散を抑制した効果によることが判明した。

終りにX線マイクロアナライザによる研究にさいし御協力いただいた島津製作所の方々に深甚なる謝意を表します。