20 Cr/30 Ni/Fe 合金の高温酸化スケールの固着性におよぼす Si, Mn および希土類元素の影響*

深瀬 幸重** 遅沢浩一郎** 根本力男**

Yukishige Fukase, Koichiro Osozawa and Rikio Nemoto : Effects of Si, Mn and Rare Earth Elements on the Tenacity of High Temperature Oxide-Scale of 20 Cr/30 Ni/Fe Alloys. 20 Cr/30 Ni/Fe alloys with various amounts of Si, Mn and rare earth elements were oxidized for twenty hours at 1200°C in air. The tenacity of the surface scale was estimated and the internal oxidation was investigated by means of the electron-probe microanalyzer.

The internal oxide, SiO_2 , of the alloy without rare earth is formed irregularly and at random, while on the rare earth-containing alloy it is formed uniformly at the scale/matrix interface and extends into the grain boundaries of matrix. Mn lowers the tenacity of surface oxide scale to the matrix, but the influence of Si is different if the rare earth is present; the tenacity of the surface scale of rare earth-containing alloy increases, while that of the alloy containing no rare earth decreases, with increasing Si content. The tenacity of the scale is dependent on the mode of internal oxidation of Si. It is concluded, as reported in our earlier paper on 80 Ni/20 Cr alloys, that rare earth addition improves the oxidation resistance through indirect effects, i.e. by accelerating internal oxidation of Si and by making the surface chromium oxide more protective and tenacious.

(Received June 28, 1968)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾で述べたように 20 Cr/30 Ni/Fe 合金の酸化寿命

に対する Si, Mn の影響は希土類元素 (以下 R.E. と称する) の有無に大きく左右され, Mn の悪影響および Si の効果は R.E. が添加されてはじめて顕著に現われる。しかし表面酸化スケールの組成や構造には R.E. の有無によつてそれほど大きな差異はない。この事実は繰返し酸化のごとき苛酷な条件下では, 酸化寿命はスケールの組成および構造よりはむしろスケールの固着性や均一性のごとき物理

** 日本冶金工業株式会社川崎製造所 (Nippon Yakin Kogyo Co. Ltd. Kawasaki Factory, Kawasaki)

* 1967 年 10 月本会札幌大会に発表; 20 Cr/30 Ni/Fe 合金の高温酸化の研究 (第 2 報)

(1) 深瀬, 遅沢, 根本: 本誌, **33** (1969), 40.

的因子に左右されることを示唆している。そこで本報では、Si および Mn の影響が、なぜ R.E. が添加されてはじめて

顕著に現われるかを、スケールの固着性の面から考察した。

Fig.1 Effect of Si on the adherence of the scale

Fig.2 Effect of Mn on the adherence of the scale

Photo.1 Microstructure and X-ray image of section of the scale formed on specimen No.5 (1.3 Si/1 Mn/no R.E.) heated in air at 1200°C for 20 hr

II. 供試材および実験方法

1. 供試材

前報⁽¹⁾と同一試料を用いたので詳細は省略する。

2. 試験方法

酸化試験は、1200°C の大気中において 20 時間エレマ炉による連続酸化を実施し酸化増量の測定、検鏡および X 線マイクロ・アナリシスに供した。酸化物の重量は熱衝撃や簡単な機械的衝撃で容易に剥離する外層スケールと地金と密着している内層スケールに分けて測定し両スケールを合計して全酸化物の重量とした。なお内層スケールは 10% I_2 アルコール溶液中で化学的に剥離した。また酸化試験後の試料断面につき光学顕微鏡ならびに X 線マイクロ・アナライザーを用いてスケール/地金界面を詳細に調査した。

III. 試験結果

1. スケールの固着性

スケールの固着性を定量的に示す適当な方法がないので、ここでは全スケール中で占める外層スケール(剥離性スケール)の割合(α)で示し、 α が大きいものは固着性が低く、小さいものは固着性が優れていると仮定した。 α によらず Si および Mn の影響を Fig.1 および Fig.2 に示す。これより明かなように α は R.E. の有無により著しく異なる。R.E. 無添加鋼では、いずれも 50% 以上で、Si または Mn 量の増加に伴ない増大し多いものは約 90% に達する。一方 R.E. 添加鋼においては少ないものは零、高いもので 20% 前後である。この場合 Mn 量が低いと Si 量の増加とともに α は減少する。Mn 量の増加は、R.E. 無添加と同様固着性を劣化させる傾向があるが、R.E. 無添加鋼のときほど顕著ではない。

2. 光学顕微鏡ならびに X 線マイクロ・アナライザーによるスケールの観察結果

代表的なスケールの断面の光学顕微鏡組織ならびに X 線

Photo.2 Microstructure and X-ray image of section of the scale formed on specimen No.14 (1.3 Si/1 Mn/0.09 R.E.) heated in air at 1200°C for 20 hr

マイクロ・アナライザー分析結果を **Photo.1~Photo.5** に示す。なお同写真にはそれぞれの酸化模式図を右最下段に加えた。

R.E. の有無により酸化スケールの構成元素の分布状態や内部酸化の進展状況が著しく異なることが明白に認められる。R.E. 無添加の場合はいずれの試料も最外層に Cr 以外にかなりの Fe, Ni および Mn を含有している。その上内層を占める Cr_2O_3 は局部的に濃縮し、ところによつてふくれや割れを起こした形跡がみられる。ともかく、スケールを構成する Cr, Fe, Mn および Si の分布は不均一である。Si による内部酸化はいずれの試料にも発生しているがスケール/地金界面に均一に濃縮することなく、不規則に分布する。Si 量が高いときは層状に形成される傾向にある。内部酸化物の大部分は非晶質の SiO_2 であるが Cr や Mn を含むこともある

一方 R.E. を添加するといずれの試料においても Cr, Mn, Fe および Ni はスケール全面にわたり均一に分布し、あたかも単一相よりなるかの観を呈している。内部酸化物

は R.E. 無添加と異なりスケール/地金界面に均一に連続的に生成されると同時に一部は粒界などに沿つて地金中に深く侵入している。生成量も R.E. 無添加鋼に比較してかなり多い。また内部酸化物中に Mn および Cr を含むことはほとんどない。なお R.E. の濃縮層は検出されなかつた。

スケールの構成順序は Si および Mn 量によつては影響されず、前報⁽¹⁾で述べたように Cr_2O_3 、スピネル酸化物および SiO_2 の生成量が異なるだけである。

IV. 考 察

以上のごとく、本系合金の表面酸化スケールの固着性は、Si, Mn および R.E. とくに R.E. によつて著しい影響を受けることがわかつた。以下に個々の元素の影響を考察する。

1. Si の 影 響

Si はスケール/地金界面に濃縮し、非晶質の SiO_2 を形

Photo.3 Microstructure and X-ray image of section of the scale formed on specimen No.18 (2.5 Si/1 Mn/no R.E.) heated in air at 1200°C for 20 hr

成して、保護皮膜として働き、一時的には耐酸化性を向上させる。しかし酸化時間が長くなると SiO_2 が破壊を起こしスケールの固着性を劣化させ break away の原因になるということもいわれている⁽²⁾。

本実験結果からも、R.E. 無添加の場合は、Si 量の増加はスケールの固着性を劣化させることが確認されたが、R.E. を添加すると逆に Si 量の増加とともにスケールの固着性は改善された。この Si の挙動の相違は Si の内部酸化の機構によつて説明される。すなわち、R.E. の添加により Si の内部酸化が促進され SiO_2 はスケール/地金界面に様に濃縮され地金中には粒界などに沿つて木の根のごとく侵入する。このようにして生成された SiO_2 は保護作用として働き、金属イオンの外方拡散を阻止し、外層スケール

する。一方 R.E. 無添加の場合は R.E. 添加と同様 Si の内部酸化によりスケール/地金界面などに SiO_2 は生成されるが一様性がなく局部的に濃縮し、スケール、地金を問わず不規則に侵入するため保護作用も表面スケールのくぎ付け作用もほとんど持たない。

2. Mn の 影 響

R.E. の有無にかかわらず Mn はスケールの固着性を劣化させる元素である。しかし剥離スケールの割合は R.E. 添加の方がはるかに少ない。多くの研究者^{(3)~(5)} が指摘しているように、Mn は Cr_2O_3 とスピネル酸化物を形成しやすく、しかも Cr_2O_3 の外側(すなわち最外層)に生成される。われわれの実験でも前報⁽¹⁾で述べたように、R.E. 無添加

Photo.4 Microstructure and X-ray image of section of the scale formed on specimen No.11 (2.5 Si/1Mn/0.14 R.E.) heated in air at 1200°C 20 hr

ルの成長を止めると同時に、表面スケールを地金にくぎ付けにして固着性を改善する。Si 含有量が高いほど生成される SiO_2 も増加し保護作用とくぎ付け作用を強固なものに

(2) M.Cohen : J.Metals, 4(1952), 1057.

(3) D.Caplan and M.Cohen : Corrosion, 15(1959), 141 t.

(4) H.J.Yearian and T.A.Longo : Corrosion, 12(1956), 515 t.

(5) H.Pfeiffer : Z.Metallk., 51(1960), 790.

の場合は MnCr_2O_4 などのスピネル酸化物は最外層の剥離性スケールの主成分をなし Cr_2O_3 と明白に分離しているこ

スケールにわたり一様に分布していることが認められた。長時間酸化ではじめて、これらの酸化物が分離し MnCr_2O_4 は Cr_2O_3 の外側に位置するようになり前者が剥離するようになる。これらは、Mn 量が高いほど早い時期に分離しスケールの剥離を誘発するようになる。

3. R.E. の 影 響

R.E. は酸化機構に最も大きな影響を与える。R.E. 添加鋼および無添加鋼に生成される酸化スケールの模式図を Fig. 3 に示す。これから明らかなように R.E. の有無により表

面スケールの構成状態ならびに内部酸化物 SiO_2 の生成状態が著しく異なる。スケールの固着性は物理的性質、たとえば熱膨張係数が異なる二つ以上の酸化物が互いに分離し不規則に形成され

面スケールの構成状態ならびに内部酸化物 SiO_2 の生成状態が著しく異なる。

スケールの固着性は物理的性質、たとえば熱膨張係数が異なる二つ以上の酸化物が互いに分離し不規則に形成され

Fig. 3 Schematic representation of the structure of scale-layer

Photo. 5 Microstructure and X-ray image of section of the scale formed on specimen No. 4 (1.3 Si/2 Mn/no R.E.) heated in air at 1200°C for 20hr

ている場合よりも、均一に混合して単一層を構成している場合の方が優れていることはいうまでもない。R.E. は前述のごとく Si の内部酸化挙動に著しい影響を与えると同時に、表面スケールを均一混合体の単一層にすることによって、表面スケールの固着性を著しく向上させ、耐酸化性を改善することが理解される。R.E. の濃縮層はどこにも検出されなかつたことから Lustmann⁽⁶⁾, Felten⁽⁷⁾ および Collins⁽⁸⁾ らのいうように R.E. 自体の内部酸化物によってスケールの固着性が改善されたとは考えられない。

R.E. はなんらかの作用、たとえば格子を拡げる⁽⁹⁾ ことにより Cr, Mn, Si, Fe および Ni などの金属イオンの外方拡散を促進させるものと考えられる。Horn によると添加元素によって Cr の拡散、したがって保護皮膜の形成が助長されるといわれているが⁽⁹⁾, Cr 以外の元素の拡散が助長されることも酸化寿命向上に寄与していると考えられる。すなわち、R.E. は Cr の優先酸化を促進させると同時に Mn, Ni および Fe イオンの拡散を速めるため、これら金属イオンの一部は初期酸化皮膜 Cr_2O_3 中に固溶し (一部はスピネル酸化物を形成する) Cr_2O_3 膜の陽イオン欠陥を減少させ保護性を改善するものと考えられる。なおスケールの固着性はスケールの組成や構造にはあまり影響されず、表面スケールの均一性と内部酸化機構に大きく左右されることが理解される。

V. 総 括

前報⁽¹⁾と本報の実験結果を総括するとつぎのとおりである。

(6) B. Lustmann : Trans. AIME, 188 (1950), 995.

(1) R.E. の添加は本系合金の酸化寿命を著しく向上させる。

(2) Si および Mn の耐酸化性への影響は R.E. が添加されてはじめて顕著に現われ、このとき Si 量の増加あるいは Mn 量の減少とともに耐酸化性は著しく向上する。

(3) 表面酸化スケールの組成および構造は R.E., Si および Mn, とくに R.E. によって著しい影響を受ける。R.E. 無添加鋼では Cr_2O_3 とスピネル酸化物に分離し、R.E. 添加鋼の表面スケールはこれらが混合した単一層を形成し保護性のよい皮膜になっている。

(4) Si の内部酸化物の分布は R.E. の有無により異なる。R.E. 無添加鋼においては不規則に生成され濃縮に一樣性はないが、R.E. 添加鋼においてはスケール/地金界面に一樣に多量生成される。Si と R.E. は最も密接な関係にある。

(5) スケールの固着性は Si の内部酸化状態に左右されるが、R.E. 無添加の場合は Si 量の増加とともに劣化し、R.E. 添加の場合は逆に Si 量の増加とともに改善される。Mn 量の増加は R.E. の有無にかかわらず固着性を劣化させる。

(6) R.E. は既報⁽¹⁰⁾の 80 Ni/20 Cr の場合と同様直接それ自体の酸化物を生成して耐酸化性の向上に寄与するのではなく、なんらかの作用で金属イオンの外方拡散を促進させ、Si の内部酸化を著しく促進させると同時に初期酸化皮膜 Cr_2O_3 の保護性と固着性を改善することによって、耐酸化性の改善に間接的に寄与しているものと結論される。

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

(8) C. S. Wukusick and J. F. Collins : Material Research Standards., December (1964), 637.

(9) L. Horn : Z. Metallk., 40 (1949), 73.

(10) 深瀬, 西間, 遅沢, 根本 : 本誌, 32 (1968), 33.