Fe-Al-Cr-Ti 合金の耐酸化性と機械的性質におよぼす Si 添加の影響

池 田 清 一* 伊 藤 伍 郎*

Seiichi Ikeda and Goro Ito : Effect of Silicon Addition on Oxidation Resistance and Mechanical Properties of Fe-Al-Cr-Ti Alloys. The oxidation resistance of Fe-Al(7%)-Cr(10%)-Ti(0.5%) alloys containing 0~0.59% of silicon, in carbon dioxide gas at the temperature of 600~900°C under a pressure of 10 kg/cm² were studied together with mechanical properties and workability.

The results obtained were summarized as follows :

(1) The oxidation of Fe-Al-Cr-Ti alloy in carbon dioxide gas decreased with increasing silicon content in the alloy. The addition of titanium to Fe-Al-Cr alloy for the purpose of improving the poor mechanical property of the alloy made the alloy less resistant to oxidation. The addition of silicon, together with titanium, brought about the recovery of good oxidation resistance of the Fe-Al-Cr alloy.

(2) Although the existence of silicon in the oxide film formed at 600°C was detected by X-ray microanalysis, SiO₂ could not be found by electron diffraction analysis of the film. These results showed that SiO₂ was existed in the layer as solid solution or in the film as amorphous state.

(3) At the testing temperatures higher than 700°C, silicon was not detected in any of the oxide films. The accelerated formation of Al₂O₃ on the surface of the alloy caused by alloying with silicon may be thought to have contributed to the increased oxidation resistance of the alloy.

(4) The tensile strength of the alloy at room temperature increased and the elongation decreased as its silicon content increased.

(5) The tensile strength and creep rupture strength of the alloys at high temperature increased with increasing content of silicon.

(Received December 20, 1973)

I. 緒 言

Fe-Al-Cr 合金の耐酸化性は極めて優れているが、室温での延性に乏しく、また高温強さも弱い。これに Zr, Ti および Mo を添加すると高温強さの改善に有効で、とくに Zr と Ti は室温の延性もよくするが、それらが 2% をこえると炭酸ガス中で 600°C のときだけに内部酸化および滲炭による炭化物の形成が起こるので有害であることをさきに報告した⁽¹⁾⁽²⁾。2 元 Fe-Al 合金の内部酸化は Al 濃度が 8~10% の範囲で起こるが、それに Cr を添加すると抑制できる。しかし上記添加元素によっては再び内部酸化がおきるようになる。そこでそれらの添加により高温強さを改善しても内部酸化の生じないようにするためには、Al を 7% まで低下させればよい。しかし Al を低下させると耐酸化性がやや劣るようになるので、他の添加元素によってそれを補うことが必要になる。

鋼の酸化抵抗を増大させる元素としては、Al, Cr 以外に Si のあることはすでに知られている。Al を 7% に低下させた場合の耐酸化性を前報までの Al が 10% の合金と同程度にするためには、Cr を 10% 程度添加すると有効で

あることは前に報告したが⁽³⁾、これにさらに Si を添加して、耐酸化性の増大と高温強さの改善を試みた。

従来の報告⁽⁴⁾⁽⁵⁾によると Fe-Al および Fe-Al-Mn 合金は Si の添加によって酸化抵抗は増大するが、Si が 0.5% から 2.5% に増加するとともに強さはまし、延性は低下するといわれている。またシルクロム鋼(Si 2~3%, Cr 8~15%)ではその成分範囲で高温では衝撃脆性を示すといわれている。そこで Si の添加量を 0.6% 以下におさえることにした。

Al を含む鋼では、Fe 炭化物が析出しやすく、これは機械的性質に悪影響をおよぼす。そこで炭化物安定剤として Zr, Nb および Ti などが考えられるが、それらのうちでは Ti がもっとも延性をよくするが、量が多すぎると再び延性は低下することを報告した⁽²⁾。また前述のように Ti は高温強さをよくする。しかし Ti の添加は加工性を低下させるので、その量は 0.5% と定めた。以上のような考えから本研究では、Fe-Al(7%)-Cr(10%)-Ti(0.5%)を基にして Si を 0~0.6% まで添加した合金の炭酸ガス中での耐酸化性と機械的性質におよぼす Si の影響について検討を行なったのである。

* 金属材料技術研究所(National Research Institute for Metals, Tokyo)

II. 試料および実験方法

供試合金の化学組成は Table 1 に示したようであり、これらの合金は、真空誘導炉により 3 kg の鋳塊に溶製した。鋳塊は 1000°C の空气中で 1 hr 加熱した後、熱間圧延により 10 mmφ の丸棒と 2 mm 厚の板とを作成した。酸化試片は板材より 20×20 mm の大きさに切りだし、表面はエメリー紙 600 番まで研磨し、ベンゼンおよびアルコールで脱脂後、蒸留水で洗滌後乾燥して供試した。引張り試片は平行部幅 5 mm、長さ 40 mm とし、鍛造性試験は 9 mmφ×9 mm の試片を用いた。

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

C	Cr	Al	Ti	Si
0.008	9.96	8.19	0.59	0.005
0.004	10.49	7.29	0.64	0.15
0.003	10.24	7.56	0.55	0.38
0.003	10.50	7.30	0.54	0.59

酸化試験は、温度 600~900°C、圧力 10 kg/cm² の炭酸ガスを充たしたオートクレープ中で行ない、100 時間ごとにとりだして試片の重量を測定し、再びオートクレープに戻して 500 時間まで続けた。試片の表面にできた酸化生成物は X 線および電子線回折により同定した。また酸化皮膜中の各元素の濃度分布は、X 線マイクロアナライザーにより測定した。

機械的性質は室温および 600~700°C の温度における引張り試験と 700°C の 100 hr クリープラプチャー試験により調べ、また加工性は 700~1000°C の温度範囲で、衝撃エネルギーを 10 kg-m と一定にして変形抵抗を測定することにより求めた。

III. 実験結果

1. 耐酸性

各供試合金を 600~900°C の温度範囲の炭酸ガス中で 500 時間酸化を行ない、合金の重量増加に及ぼす Si 添加量の影響を求めた結果を Fig. 1 に示した。この図から明らかなように、いずれの試験温度の場合でも酸化増量は、Si の添加量が増すと共に低下する。試験温度が上昇するに従って酸化増量も増すようになるが、900°C でも酸化増量は Fe-Al(10%)-Cr(5%) 合金と同程度で、Al を低下させても、Cr の増量と Si の添加によって、耐酸性は回復したことがわかった。またこれらのどの試験温度の場合でも酸化皮膜の剥離は認められなかった。

つぎに 500 時間酸化後の表面皮膜を調べるため、臭素-メタノール溶液で皮膜を合金表面より剥離して電子線回折を行なった。その結果、Si を添加した合金は、その濃度には関係なく 600~900°C のすべての温度で Al₂O₃ が検出されたが、Si を添加しない場合は、700°C 以上にならない

Fig. 1 The effect of silicon content on the weight gain of Fe-Al-Cr-Ti alloys oxidized in carbon dioxide for 500 hr.

と検出されなかった。すなわち、Si を添加しない合金の 600°C で形成された酸化皮膜は、 α -Fe₂O₃ 型酸化物 (α -Fe₂O₃, Cr₂O₃, α -(Fe,Cr)₂O₃) から成っていたが、それに Si を添加すると α -Fe₂O₃ 型酸化物の他に γ -Al₂O₃ の酸化物が検出され、800°C では α -Al₂O₃ のみによって覆われていた。Si を添加しない合金は 700°C ではじめて γ -Al₂O₃ が検出され、Al₂O₃ の形成温度は、Si の添加により低くなることが明らかになった。しかし温度が上昇して 900°C になると供試合金間の差は全くなり、共に α -Al₂O₃ と FeAl₂O₄ のスピネル型酸化物が形成されていた。なお電子線および X 線回折の結果からだけでは、Si および Ti の酸化物は認められなかった。

つぎに臭素-メタノール溶液で金属表面より剥離した酸

Fig. 2 Pattern of X-ray microanalyzer lines scanned on the surface film of Fe-Al-Cr-Ti alloy (Si: 0.59%) oxidized in carbon dioxide at 600°C for 500 hr.

Fig. 3 Pattern of X-ray microanalyzer lines scanned on the surface film of Fe-Al-Cr-Ti alloy (Si: 0.59%) oxidized in carbon dioxide at 700°C for 500 hr.

Fig. 4 Pattern of X-ray microanalyzer lines scanned on the surface film of Fe-Al-Cr-Ti alloy (Si: 0.59%) oxidized in carbon dioxide at 900°C for 500 hr.

化皮膜中の元素の濃度分布と均一性を調べるため、X線マイクロアナライザーによって表層を 70μ の範囲にわたって線走査を試みた結果の一例を Fig. 2~4 に示した。600°C で形成された酸化皮膜中の各元素の濃度分布は Fig. 2 に示したように、非常に不均一で、Al および Fe の場合が特に著しいが、他の添加元素も局部的に濃度の高い部分が認められた。しかし、酸化物スケール中での各元素との相関性は明らかでない。このように X線マイクロアナライザーで同定した結果は、前述の電子線回折の同定結果とはかなり異なり、Si および Ti も皮膜中に存在していることが明らかになった。700°C になると Fig. 3 に示したように Cr および Ti は皮膜中に非常に均一に分布しているが、Al は 600°C の場合と同様に不均一であった。しかし 700°C では皮膜中に Si の存在は認められなくなった。さらに 900°C になると Fig. 4 に示したように酸化皮膜中には Al と Fe 以外の元素は認められなかった。

2. 室温の強さ

本系合金では、800°C で 1 時間加熱後、水焼き入れた場合に室温での延性は最高になることがわかっている⁽¹⁾、本研究の場合も 800°C で熱処理を行なった試片により試験した。Fig. 5 には室温での合金の伸びおよび引張り強さにおよぼす Si 添加の影響を示した。この図から明らかなように、Si の添加によって引張り強さは増すが、添加量の影響はあまり大きくない。一方伸びは Si 0.15% 添加した合金が、23% 程度の最高になったが、それ以上 Si を添加すると、徐々に低下した。破断面を顕微鏡によって観察すると Photo. 1 に示した通りで、Si 0.15% 添加したもののだけは延性破面を示したが、その他の合金はすべてぜい性破面を示した。また Si を添加した事によっても特に結晶粒度の変化は認められなかった。

Fig. 5 Effect of silicon content on the tensile property of Fe-Al-Cr-Ti alloy at room temperature.

3. 高温での強さ

600°C および 700°C で行なった引張り試験結果を Fig. 6 に示した。引張り強さは Si の添加量と共に徐々に増加するが、700°C では 600°C よりその差は少ない。伸びは Si 添加量と共に徐々に減少するが、極くわずかである。

Fig. 7 には 700°C のクリープラプチャー強さに及ぼす Si 添加の影響を示した。これからも明らかなように Si 添加量と共にクリープラプチャー強さは増加した。

4. 加工性

本合金の加工性が Si 添加によってどう影響するかを調べるため、700°C から 1000°C までの間で、衝撃エネルギーを 10 kg-m (一定) にした場合の変形抵抗を検討した結果を Fig. 8 に示した。変形抵抗の値は Si 添加量の増加と共に大きくなるが、試験温度を上昇させるとその差は小さくなる。比較のために SUS 304 ステンレス鋼の値も示したが、900°C 以上では同程度になる。なお各供試合金とも変形試験後の試片の顕微鏡観察の結果、700°C においても割れは認められなかった。

Photo.1 Microstructure of the fractured surface of tensile specimen.

Fig.6 Effect of silicon content on the high temperature tensile property of Fe-Al-Cr-Ti alloy.

Fig.7 The influence of addition of minor elements on the creep rupture strength of Fe-Al and Fe-Al-Cr alloys at 700°C.

Fig.8 Effect of silicon on the working degree and the deformation resistance of Fe-Al-Cr alloy when the impact energy is kept constant (10 kg-m).

IV. 考 察

酸化増量の測定結果では、Si 添加による耐酸化性の増加は高温になるに従って大きくなっており、Si はたしかに合金の耐酸化性に寄与していると考えられる。しかし酸化皮膜の電子線回折の同定結果では、いずれの試験温度の場合でも Si 酸化物は検出できなかった。

文献⁽⁶⁾によれば Fe-Si(3.3%) 合金では、800°C から 1000°C の低酸素ポテンシャル下では α -cristobalite または α -tridymite の SiO_2 皮膜が認められており、また Fe-Si(1.25%) 合金でも空气中酸化ではヘマタイト型酸化物と SiO_2 皮膜ができるとされている⁽⁷⁾⁽⁸⁾。しかし炭酸ガス中ではマグネタイト、wüstite および fayalite ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) が生成するとの報告⁽⁷⁾もある。本供試合金は Si 添加によって 600°C でも α - Fe_2O_3 型酸化物の他に γ - Al_2O_3 が検出されるようになった。このように低温ですでに Al_2O_3 の皮膜が形成されたのは、Si によって Fe の酸化物の生成が減少し、Al の選択酸化が盛んになったためと考えられる。Fe に Al と Si を同時に添加すれば Si を含む酸化物ができなくなり、 Al_2O_3 ができやすくなることは他にも報告されている⁽⁹⁾。また Si を添加した事による効果はステンレス鋼にもみられ、Fe の酸化物をおさえるという報告もなされている⁽¹⁰⁾。この研究の場合、X線マイクロアナライザーによる測定結果では、皮膜中に約 1% 程度の Ti および Si が測定された。皮膜中の Si は固溶体として微量存在するか、または Fe および Al の酸化物が多量であるため電子線回折では同定できなかったものと思われる。しかしこの程度の温度で生成する Si 酸化物は非晶質の SiO_2 であるため電子線回折によっては検出されなかったと考えた方がよさそうである。800°C の炭酸ガス中で 1 hr の酸化を行なって酸化皮膜中の Si 濃度を調べると、極くわずか局部的に濃度の高い部分が測定されたが、さらに 100 および 500 hr と、酸化時間がながくなると皮膜中に Si は測定できなくなってしまった。しかし Si によって形成されやすくなった密な Al_2O_3 の皮膜が合金表面を覆うようになるので耐酸化性は向上する。Si は酸化物と接する合金界面に集まると考えられるが、それをたしかめることはできなかった。Si を添加した耐熱合金の 700~900°C の空气中酸化で、非晶質の SiO_2 が存在すると保護皮膜とともに初期酸化皮膜中の欠陥などに分散し、Fe の酸化物を抑制するとの報告⁽¹¹⁾もある。

700°C 以下の温度で形成した皮膜中には Ti が検出されたが、Ti の酸化物の役割は明らかでない。しかし Ti を多量に添加した場合には、耐酸化性に著しい悪影響を与えることは事実⁽²⁾である。

室温の引張り試験では、Si 0.15% 添加した合金のみ延性破面を示した。それ以外の合金はすべてぜい性破面を示したが、フェライト中に固溶する Si 量が多量になるためと考えられる。しかしいずれの合金も室温での伸びは 10% 以上あった。

高温引張り強さを前報までの合金と比較すると Fig. 9

のようで、Al 10%-Cr 5% 基を Al 7% にさげて Cr を 10% に増しても、それぞれの合金に Ti を添加したことによって等しい強さが得られている。また Al 10%-Cr 5% 基に Mo 2% 添加した合金は、Al 7%-Cr 10% 基に Si 0.59% 添加した合金と等しい高温強さが得られている。このように高温で強くなるのは、Si によって素地が固溶強化されたものと思われる。しかし Al 10%-Cr 5% 基で最も強かった Ti 2%-Mo 0.5% および Nb 2%-Mo 0.5% 添加合金とくらべると同図に示したように、まだかなり低い値であった。

Fig. 9 High temperature tensile strength of Fe-Al-Cr alloy as affected by the addition of minor elements.

Si 0.59% 添加した供試合金の 700°C、100 hr クリープラプチャー強さは 4.6 kg/mm² である。本合金のクリープラプチャー強さを前報までの Al 10%-Cr 5% 基と比較すると、Zr 2% の単独添加および Ti 0.5%-Mo 2% の複合添加したものと同程度の強さが得られた。しかし前掲 Fig. 7 に示したように Ti 2%-Mo 0.5% 添加合金には及ばなかった。しかしこの合金は耐酸化性が悪いので Ti はもっとさげねばならない。同様に Ti の多いフェラール合金⁽¹²⁾ (8% Al, 3% Ti) は 8 kg/mm² で強さは大きい耐酸化性が悪い。Ti を含まないものとしては、Al 7%-Si 0.5% 合金⁽⁴⁾ について報告があるが、この合金は 650°C、100 hr クリープラプチャー強さが約 3.5 kg/mm² で本研究の合金より弱い。またフェライト系合金の 9Cr-1Mo, 5Cr-0.5Mo および 1.25Cr-0.5Mo 鋼⁽¹³⁾ などの 704°C の値は 4.2 kg/mm² から 3.9 kg/mm² 程度であるのとくらべると、強さは同程度であるが、優れた耐酸化性を持っているだけに本系合金は有利であると考えられる。

変形抵抗の値は Si 濃度と共に増し、700°C での値は SUS 304 ステンレス鋼より大きい、高温では同程度の値になる。変形後の試片断面の顕微鏡観察の結果では、いずれの温度でも割れは認められなかった、変形抵抗の減少は前報⁽²⁾の場合のように割れ発生によるものではない。以上のことから本系合金の熱間加工性は良いものと考えられる。

V. 結 論

Si を 0~0.59% 含有する Fe-Al(7%)-Cr(10%)-Ti(0.5%) 合金の炭酸ガス中での耐酸化性と機械的性質に関する研究結果を要約すると下記の通りである。

(1) 炭酸ガス中での Fe-Al(7%)-Cr(10%)-Ti(0.5%) 合金の 600~900°C における酸化増量は Si の添加量と共に低下し、600°C でも Zr, Ti および Mo 添加の場合のように内部酸化および滲炭による炭化物の形成を起こすこともなかった。

(2) 600°C で酸化した皮膜中の元素の濃度分布を X 線マイクロアナライザーで調べた結果、電子線回折で同定できなかった Si が検出された。このことから酸化皮膜中の Si は固溶体または非晶質の SiO_2 として存在するものと考えられる。

(3) 700°C 以上で酸化した皮膜中には Si の存在は認め

られなかった。耐酸化性の向上は、Si 添加によって Fe の酸化物の形成が抑えられ、 Al_2O_3 が比較的低温から形成されやすくなったためと思われる。

(4) 室温の引張り強さは、Si 量の増加とともに増し、伸びは減少する。

(5) 高温の引張り強さおよびクリーププラブチャー強さは、Si 添加量の増加とともに増した。

文 献

- (1) 池田清一, 大橋重雄, 伊藤伍郎: 金属学会誌, **34** (1970), 1140.
- (2) 池田清一, 大橋重雄, 伊藤伍郎: 金属学会誌, **36** (1972), 144.
- (3) 伊藤伍郎, 池田清一: 金属学会誌, **31** (1967), 1036.
- (4) D.J.Schmatz and V.F.Zackay: Trans. ASM, **51** (1959), 299.
- (5) D.J.Schmatz: Trans. ASM, **52** (1960), 898.
- (6) A.U.Seybolt and E.E.Alessandrini: Trans. Met. Soc. AIME, **212** (1958), 507.
- (7) C.W. Tuck: Corros. Sci., **5** (1965), 631.
- (8) 中山忠行: 金属学会誌, **22** (1958), 332.
- (9) 相山正孝, 中山忠行: 金属学会誌, **23** (1959), 534.
- (10) J.F.Radavick: Corrosion, **15** (1959), 613.
- (11) 相山正孝, 中山忠行: 金属学会誌, **24** (1960), 541.
- (12) E.R.Morgan and V.F.Zackay: Metal Progr., **68** (1955), 126.
- (13) 特殊鋼倶楽部編: 耐熱鋼データ集, (1965).