405, 409 および 410 系ステンレス鋼の高温酸化

池 偉夫* 岡部 廣文* 辻 栄治*

J. Japan Inst. Metal, Vol. 45, No. 5 (1981), pp. 510~516

High Temperature Oxidation of Type 405, 409's and 410 Stainless Steels

Hideo Ike*, Hirobumi Okabe* and Eiji Tsuji*

High temperature oxidation has been made on four chromium steels, i. e. Fe-13.7Cr-0.2Al (405), Fe-11.9Cr-0.7Ti (409-A), Fe-11.8Cr-0.4Ti (409-B) and Fe-12.2Cr (410), in wet oxygen containing up to 10 vol% H_2O as well as in dry one between 1173 and 1473 K for 86.4 ks (24 h). All steels show protections at 1173 K irrespective of moisture in the atmosphere except for 405 which has shown a slight degree of breakaway in 10 vol% H_2O/O_2 mixture. All but 409-B are affected by water vapour at 1273 K in such a way that the oxidation rates are substantially increased and the induction periods before the beginning of breakaway are accelerated. The same situation is observed at 1373 K for 409-B which contains a higher content of Si than the other steels tested. The scale structures are double-layered and basically similar to each other, i. e. the outer layer being of type $MnCr_2O_4$ and the inner layer is of type $(Fe, Cr)_2O_3$. When the steels contain Ti, the internal oxidation of the element occurs. However, no contribution to the adhesion of the scales due to the dispersed internal particles has been observed.

(Received December 18, 1980)

I. 緒 言

省資源の観点から Ni を多量に含まない Cr 鋼の高温耐食性が見直される傾向にある⁽¹⁾。この見直しは性能改善であり、また、すでに生産されている鋼種のより適切な選択のための性能試験であるといえよう。後者の最終段階は使用環境に即した試験であろうが、より単純な基礎的条件下での挙動を明らかにしておくことも肝要であると思われる。この立場から著者らは先に Cr 鋼の代表的鋼種である 430 系ステンレス鋼の中からいくつかの鋼種を選んで、0~10 vol% H_2O を含む酸素中での高温酸化挙動を調べて報告した⁽²⁾。

本報では、さらに、他の重要な Cr 鋼として 405, 409 (2 種) および 410 の各ステンレス鋼をとりあげ同様の雰囲気中で加熱し、基本的酸化挙動を検討した。

II. 実 験 方 法

実験に用いたステンレス鋼は SUS405, 409 系 (2 種類) および 410 鋼の計 4 種類である。それぞれの鋼の化学組成を Table 1 に示す。これらの鋼は約 1 mm 厚のものをを使用した。前報⁽²⁾と同様、試験片の形状は 15 mm × 10 mm × 1 mm とし、1273 K, 10.8 ks (3 h) で真空焼鈍を行ない、さらに、600 grit の SiC 紙で研磨仕上げした後、脱脂洗浄して酸化に供した。加熱装置も前報と同じものを用い、酸化試験温度は 1173~1373 K の 100 K 間隔とし、86.4 ks (24 h) 間における連続酸化の増量変化を測定した。酸化雰囲気も前報と同様、各温度において 0, 0.6, 3 および 10 vol% H_2O の 4 条件とした。なお、酸化試験片は所定の酸化条件に到達した後、炉内に吊下げた。酸化増量曲線の決定は 3 個の試料をそれぞれの温度、湿度条件で実験し、86.4 ks (24 h) における酸化増量の平均値に近いものを採用した。

Table 1 Chemical composition of steels tested.

Steel	Analytical composition (mass%)								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	Ti	Fe
405	0.040	0.60	0.30	0.022	0.009	13.67	0.16	—	Bal.
409-A	0.023	0.80	0.24	0.030	0.015	11.88	—	0.72	Bal.
409-B	0.005	1.52	0.50	0.023	0.005	11.83	—	0.39	Bal.
410	0.018	0.30	0.49	0.022	0.007	12.18	—	—	Bal.

* 大阪府立工業技術研究所 (Osaka Prefectural Industrial Research Institute, Osaka)

酸化試料表面に生成した酸化物の同定ならびに各元素分布の決定には X 線回折装置, 光学顕微鏡, 走査型電顕 (SEM) ならびに X 線マイクロアナライザー (XMA) を使用した。

III. 実験結果

1. 酸化増量曲線

以下に述べる結果は原則として 86.4 ks (24 h) の範囲内であり, 特に必要とされる場合以外は言及しない。また, 温度と水蒸気量 (vol% H_2O で表わす) を同時に記述する場合は前報⁽²⁾と同様, たとえば, 1273 K, 10 vol% H_2O を 1273 K (10) と記す。また, この記法をとるときは加湿しない酸素雰囲気の水蒸気量は 0 vol% H_2O とする。

405 鋼: Fig. 1 は酸化増量曲線の結果を示す。1173 K では 3 vol% H_2O まで水蒸気の影響は認められず, 正常な, すなわち, 放物線則に近い酸化挙動を示す。しかし, 10 vol% H_2O では水蒸気の影響を強く受けるようになり, 酸化増量は 1273 K (0) におけるよりはるかに大きい。1273 K になると水蒸気量が増すにつれてその影響も大きくなっている。しかし, この場合は温度そのものの効果が大きく, 0 vol% H_2O においてさえ約 20 ks (5.5 h) 後に breakaway が発生する。

Fig.1 Oxidation of steel 405 between 1173 and 1373 K in dry and wet oxygen.

409-A 鋼: Fig. 2 からわかるように, 1173 K では全試験温度で正常な酸化挙動を示している。1273 K では 405 鋼と同様に温度, 湿度の両効果が同時に強くあらわれる。1373 K (0) でも 1273 K (3) と同程度の酸化増量が得られたが, ここにも湿度の影響が現われている。1273 K (0.6) では正常に近い増量曲線が得られた。

409-B 鋼: Fig. 3 に結果を示す。この図からはよくわからないが, 放物線プロットをしてみると, 1273 K ではほぼ 14.4~18.0 ks (4~5 h) 以後は放物線則にはほぼ従っているが, 1173 K ではごく初期から勾配がやや高く, 放物線

則と直線則の中間的挙動を示すことがわかった。これは 1273 K の初期段階でもみられた傾向と同質のもので, 次第に正常な挙動に移行していくものと思われる。つまり,

Fig.2 Oxidation of steel 409-A between 1173 and 1373 K in dry and wet oxygen.

Fig.3 Oxidation of steel 409-B between 1173 and 1373 K in dry and wet oxygen.

Fig.4 Oxidation of steel 410 between 1173 and 1373 K in dry and wet oxygen.

これを breakaway の前駆現象と受けとるのは必ずしも妥当ではない。

410 鋼: 1173 K では湿度に関係なく安定な挙動を示していることが **Fig. 4** からわかる。この鋼の場合、特に注意すべき点は温度の影響が非常に大きいことである。したがって、1273 K における湿度の影響を論じるのは無意味である。

2. 表面形態

酸化挙動が正常である場合は表面形態について特に述べる点はないが、異常酸化発生とその成長にはそれぞれ特徴がある。**Photo. 1** は 1273 K (0) および 1273 K (10) の酸化試料の実体写真である。**Photo. 2** は **Photo. 1** のそれぞれに対応する表面皮膜の 2 次電子像 (以下、SEI という) である。

405 鋼: 増量曲線と対応して、1173 K (0) から 1173 K (3) まで異常は認められないが、1173 K (10) および 1273 K

以上では **Photo. 1** (a), (e) にみられるように主として試料 edge 部から warts が発生する。冷却後の剥離 (以下、単に剥離という) は SEM による観察でも認められなかった。

409-A 鋼: 1273 K で水蒸気量の増加とともに急速酸化を起こしたが、この鋼は局部的にではなく全面がほぼ同時に異常酸化した。**Photo. 2** (f) から明らかに、局部的に発生した異常酸化と比して大きな差異はない。1173 K の全試験湿度と 1273 K (0 および 0.6) で比較的正常的な挙動を示すとき、しばしば剥離がみられたが 1273 K (3) 以上の酸化増量が多い場合は見かけ上の剥離はなかった。

409-B 鋼: 1273 K までは水蒸気および温度の影響によって酸化増量が大きくなるほど剥離しやすい。1373 K (0) ではさらにこの傾向が増し、ほぼ全面が剥離するか、または容易に剥離しやすい状態になる。1373 K (0.6) 以上になると、全面あるいは edge 部から、さらに強く異常酸化が成長し見かけ上剥離は起らない。**Photo. 1** (g) から、このよ

Photo.1 Appearance of specimens oxidised in dry and wet oxygen at 1273 K for 86.4 ks (24 h).

Photo.2 SEM photographs of surface appearances of specimens oxidised in dry and wet oxygen at 1273 K for 86.4 ks (24 h)

うな剥離性は 10 vol% H_2O の実体写真でいくらか認められるが、0 vol% H_2O における場合も少しの外力で容易に剥離を起こすようになる。Photo.2(c), (g)に示すように皮膜の微視的形態に水蒸気の影響はみられない。

410 鋼: 1273 K 以上では edge 部よりむしろ中央部で異常酸化が起こりやすい。Photo.1(d), (h)でわかるように含湿雰囲気の場合はすでに全面が異常酸化で覆われているが、0 vol% H_2O では、周辺部にいくらか正常部が残っており、しかもその境界をはっきりしている。その上、実体写真にみられるように異常酸化を起こした部分が一枚岩、すなわち、一体の状態で剥離する例があった。Photo.3はこの剥離していない部分の皮膜と剥離した部分の SEI である。突起状酸化物の内部構造が示唆されている。

3. 断面構造

皮膜構造は表面から行なったX線回折と断面に対する光学顕微鏡、XMA によって調べた。なお、いずれの鋼についても Si の集積は明瞭には認められなかった。

405 鋼: Photo.4(a)は 1273 K (0)における正常部の断面をあらわす光学顕微鏡写真である。1273 K (0)における酸化挙動は Photo.1(a)にみられるように、主として edge 部から異常酸化が起こり、中央部は殆んど正常である。X 線回折では $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ と MnCr_2O_4 系の酸化物が検出され、また、断面について行なった XMA による観察では皮膜の最外層に Mn の集積が認められた。さらに、微弱ではあるが、母地中に Al の集積が点在していることが認め

られた。Photo.4 の母地中の粒状物は多分 Al の内部酸化粒子と考えられる。Mn の表面集積層は 1373 K (0)で光学顕微鏡により明瞭に判別できるまでに成長していることが認められた。Photo.4(a)で皮膜直下に分布している濃い線状物は、Photo.4(b)に示すように、皮膜除去後の面上に networks の形で現われているが、酸化が粒界に沿って侵食したものと考えられる。これは Al とは関係がないことが確認された。なお、このことについては 410 鋼の項でふれる。

409-A 鋼: Photo.5 は 1373 K (0)の正常部断面についての SEI と X 線像である。この鋼の断面構造も基本的には 405 鋼と同じであるが、Fe, Ti が最外層部に Mn と共存し、さらに、合金中に Ti が内部酸化物になって分布していることが相違点である。なお、 TiO_2 がわずかに検出されるので最外層は $(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ti}) (\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ とわずかの TiO_2 の混合層から成っているものと考えられる。

409-B 鋼: Photo.6 と X 線回折との結果から、 $(\text{Mn}, \text{Ti}) \text{Cr}_2\text{O}_4$ が最外層を形成し、Cr 主体の $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ がその内側にあつて皮膜の大部分を構成するという基本形に TiO_2 が最外層にわずかに混入し、Ti の微弱な内部酸化が形成していることがわかる。なお、1.5 mass% と比較的多量の Si を含有しているが XMA では Si の集積は認められなかった。

410 鋼: Photo.7 は 1273 K (0)における皮膜の正常部分の断面と皮膜除去後の皮膜直下面を示す。皮膜構造は

Photo.3 SEM photographs of steel 410 oxidised in dry oxygen at 1273 K for 86.4 ks (24 h).
(a) outer surface of spalled-off layer
(b) bottom surface after spallation.

Photo.4 Microstructure of steel 405 oxidised in dry oxygen at 1273 K for 86.4 ks (24 h).
(a) cross-section
(b) surface beneath the oxide layer

Photo.5 SEM photograph and X-ray images on the cross-section of steel 409-A oxidised in dry oxygen at 1373 K for 86.4 ks (24 h).

Photo.6 SEM photograph and X-ray images on the cross-section of steel 409-B oxidised in dry oxygen at 1273 K for 86.4 ks (24 h).

Photo.7 Microstructure of steel 410 oxidised in dry oxygen at 1273 K for 86.4 ks (24 h).
(a) cross-section
(b) surface beneath the oxide layer

Photo.8 SEM photograph and X-ray images on cross-section after oxide spallation of steel 410 oxidised in dry oxygen at 1273 K for 86.4 ks (24 h).
(a) SEI (b) Fe-K α (c) Cr-K α

MnCr₂O₄ 系の最外層とその下に (Fe,Cr)₂O₃ 層からなっているが、Photo.7 (a) からは最外層はきわめて薄く、識別が困難である。405 鋼でみられた濃い線状の酸化物 (Photo.4) がこの鋼にもみられる。したがって、粒界での酸素分圧が高くなる要因が存在するといえる。Photo.8 は Photo.1 (d) に示した試料の異常酸化物が剥離した部分の断面の SEI と X 線像である。異常酸化した部分の直下は Cr 主体の内部酸化が深く侵食しており、保護皮膜の修復はもはや不可能であると推察される。ここで注意されるのは Photo.7 (a) と Photo.8 (a) の同質性であり、外見上、正常を保っている部分も異常酸化の前駆現象が発生している可能性が大きい。

IV. 考 察

酸化増量曲線の結果を要約すると次の通りである。1173 K では全ての鋼種が概して安定した放物線則に近い挙動を示し、酸化増量や breakaway の発生に対する水蒸気の影響は認められない。ただし、405 鋼は 1173 K (10) で少しではあるが breakaway する。1273 K になると、409-B 鋼を除けば、水蒸気の影響が強く酸化速度が増大すると同時に breakaway も早まる。409-B 鋼は 1373 K で同様の現象が起こる。すなわち、この鋼は実験範囲内で最も安定した酸化抵抗を示す。また、高湿度になると、酸化のごく初期段階において、低湿度の時よりむしろ酸化速度が減少する傾向がある。これは Fig.1 に示した 405 によく現

われている。さらに、410 鋼は 409-A 鋼および 409-B 鋼に比べて、1173 K では酸化抵抗が大きい、1273 K では breakaway を起こして急速酸化する。

Fe 基合金の高温酸化におよぼす水蒸気の影響については、たとえば、Caplan と Cohen⁽⁴⁾⁽⁵⁾ や Boggs⁽⁶⁾⁽⁷⁾ の研究がある。多くの場合、水蒸気存在によって酸化が促進されるか、あるいは、あまり影響を受けない⁽²⁾⁽³⁾⁽⁸⁾ が、446 鋼⁽⁴⁾ では逆に酸化速度が低下するという結果が報告されている。一方で Webber⁽⁸⁾ は 28Cr 合金でこの結果を確認できなかった。これらの実験結果は一般に Fe 系の酸化物が多く形成するようになると酸化速度は増加する、また、breakaway の時期を早めることを示している。

本実験で 409-A 鋼と 409-B 鋼が水蒸気量によって酸化速度が段階的に増している状況を特によく示しているが、これは、たとえば、TiC の形で C が固定されていることにより、C の影響⁽⁶⁾ による皮膜の割れ発生が低減化されるためであると考えられる。これによって、Fe 系酸化物の形成が少しでも抑制されると、水蒸気の影響が急激にではなく段階的に現われたと推察される。

410 鋼が 1173 K で酸化増量が小さいことは Caplan と Cohen⁽⁴⁾ の 1143 K での結果にも出ている。皮膜の主体は (Fe,Cr)₂O₃ でこの中の Cr, Fe の組成に関係していると考えられる^{(8)~(11)}。1273 K で酸化抵抗が急激に低下するのは C の有害作用⁽⁶⁾ による皮膜の割れと母地中の Cr の枯渇が主要因であると考えられる。水蒸気が酸化速度を低下する

という結果は 446 鋼についての Caplan らの報告のほかあまりみられないが、本実験では 405 鋼 (Fig.1) の 1173 K (10) において典型的にみられるように、ごく初期にこのような傾向がある。また、Fe-10Cr 系合金⁽¹²⁾を 86.4 ks (24 h) 酸化した結果、全試験時間にわたって水蒸気雰囲気の方が低い増量を示す例がみられた。

以上、水蒸気の存在が酸化速度を低下するのは単なる偶発的現象ではないと思われる。409-B 鋼が同程度の Ti 量、すなわち、0.3~0.9 mass% Ti を含む 18Cr-Ti 鋼⁽¹³⁾と比して内部酸化の進行の程度はやや小さいようであるが、前者では遊離 Ti が少ないためであると考えられる。Ti が TiC または TiN の形で存在する場合は遊離している Si がむしろ優先的に内部酸化するといえる⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。また 0.16 mass% Al を含有する 405 鋼における Al の内部酸化が、0.1~0.3 mass% Al を含む Fe-14Cr-Al 鋼⁽¹⁶⁾の場合と比して、少ないのも同様に Al が AlN を形成して遊離 Al 量が少ないためであろう。したがって、もう少し添加量を増すことによって耐酸化性を大きく向上させることができると考えられる⁽¹⁶⁾。409-A 鋼および 409-B 鋼の皮膜が剥離しやすいのは、Ti の内部酸化粒子の分布特性と寸法に密接に関係していると考えられる。すなわち、Ti の内部酸化粒子は、Photo.5 および Photo.6 から明らかに、皮膜直下に比較的多く集積している。さらに、安定分散粒子による密着性の改善は主として 0.1 μm 以下の微細な粒子である場合^{(17)~(20)}が多い。0.35 mass% Ti を含有する 430 鋼⁽²⁾でもやや粗大化した Ti の酸化物が皮膜直下に比較的多く集積しており、耐剥離性は 409-A 鋼および 409-B 鋼と同様あまりよくない。したがって、皮膜の密着性に関する限り遊離 Ti が多いことの効果は期待できない。全試験鋼は Mn を含有しており、これが MnCr₂O₄ の形で皮膜の最外層を形成する。これは酸化増量を大きくし⁽²¹⁾、耐酸化性を低下⁽²⁾させるように見えるが、形成する保護性皮膜 (Fe,Cr)₂O₃ の本質には影響しないものと考えられる。

V. 結 言

Fe-Cr 系ステンレス鋼のうち、Fe-13.7 mass% Cr-0.2 mass% Al (405) 鋼、Fe-11.9 mass% Cr-0.7 mass% Ti (409-A) 鋼、Fe-11.8 mass% Cr-0.4 mass% Ti (409-B) 鋼および Fe-12.2 mass% Cr (410) 鋼について 1173~1373 K における水蒸気を含まない、いわゆる、乾燥酸素と水蒸気 (0.6, 3 および 10 vol% H₂O) を含有した酸素雰囲気中で 86.4 ks (24 h) 酸化実験を行なった結果、次のことが明らかになった。

(1) 1173 K では全鋼種が概して安定な挙動を示し、酸化増量や異常酸化の誘発に対する水蒸気の影響は認められなかった。ただし、405 鋼は 1173 K、10 vol% H₂O の条件下でわずかに breakaway を示した。1273 K では 409-B

鋼を除いて、水蒸気の影響を強く受け、酸化速度も増大し、異常酸化の発生も促進された。409-B 鋼では 1373 K で同様の挙動がみられた。1273 K では 409-B 鋼を除いて、酸化の初期段階で 10 vol% H₂O 中の酸化速度がそれより低湿度雰囲気中のそれを上まわる傾向があり、特に 405 鋼で典型的に現われた。この原因は今のところ不明である。

(2) 正常皮膜の構造は最外層に MnCr₂O₄ 系が、その内側に保護性を担う (Fe,Cr)₂O₃ が形成するという基本型を示し、Ti を含む鋼の場合は Ti が内部酸化して subscale を形成する。しかし、Si 含有量の多い 409-B 鋼では Ti の内部酸化はかなり抑制される。Ti は TiC を形成して耐酸化性に寄与していると考えられるが、内部酸化するとその粒子は粗大化しやすく、一般に考えられている微細分散粒子の有する密着性への寄与はない。むしろ、409-A 鋼および 409-B 鋼は共に剥離しやすい傾向にあった。405 鋼でも Al の内部酸化が含有量に比して少ないが、添加量をもう少し増加すれば耐酸化性の向上が期待できる。

文 献

- (1) 門 智, 山崎恒友, 山中幹雄, 吉田耕太郎, 矢部克彦, 坂本 徹, 中川恭弘, 中村治方, 小川忠雄: 鉄と鋼, **63**(1977), 724.
- (2) 池 偉夫, 岡部広文, 太田 隆: 日本金属学会誌, **45**(1981), 503.
- (3) 岡部広文, 池 偉夫: 日本金属学会誌, **42**(1978), 1053.
- (4) D.Caplan and M.Cohen: J. Metals, **4**(1952), 1057.
- (5) D.Caplan and M.Cohen: Corrosion, **15**(1959), 141t.
- (6) W.E.Boggs: J. Electrochem. Soc., **118**(1971), 903.
- (7) W.E.Boggs: Oxid. Met., **10**(1976), 277.
- (8) J. Webber: Corros. Sci., **16**(1976), 499.
- (9) P.K. Footner, D.R. Holmes and D. Mortimer: Nature, **216**(1967), 54.
- (10) D. Mortimer and W.B.A. Sharp: Br. Corros. J., **3**(1968), 61.
- (11) K.A. Hay, F.G. Hicks and D.R. Holmes: Werkst. Korros., **21**(1970), 917.
- (12) 池 偉夫: 日本金属学会誌投稿準備中.
- (13) 岡部広文, 池 偉夫: 日本金属学会誌, **44**(1980), 254.
- (14) H.E. Evans, D.A. Hilton and R.A. Holm: Oxid. Met., **10**(1976), 149.
- (15) H.E. Evans, D.A. Hilton and R.A. Holm: Oxid. Met., **11**(1977), 1.
- (16) 池 偉夫, 岡部広文, 辻 栄治: 日本金属学会誌, **5**(1978), 509.
- (17) O.T. Goncel, J. Stringer and D.P. Whittle: Corros. Sci., **18**(1978), 701.
- (18) I.G. Wright, B.A. Wilcox and R.I. Jaffee: Oxid. Met., **9**(1975), 275.
- (19) H.T. Michels: Met. Trans., **8A**(1977), 273.
- (20) H.T. Michels: Met. Trans., **9A**(1978), 873.
- (21) D. Caplan, P.E. Beaubien and M. Cohen: Trans. Met. Soc. AIME, **233**(1965), 766.