アルミニウム拡散被覆ステンレス鋼の高温酸化皮膜

富永博友*・上田重朋**

Oxide Films of Aluminum Diffusion Coated Stainless Steels at High Temperatures

Hiroto Tominaga and Shigetomo Ueda

The authors studied the oxide films of aluminum diffusion coated stainless steels: SUS 430, SUS 304 and SUS 321, which were formed by oxidation of respective diffusion coated layers in the air at high temperatures. The studies were made by transmission electron diffraction, X-ray diffraction, X-ray microanalysis and scanning electron microscopy. The results obtained were as follows. (1) The oxide film formed on aluminum diffusion coated SUS 430 by oxidation at 1,050°C for 2 min. was mainly composed of α - Al_2O_3 , and the oxide films of the other two kinds of steels were mainly composed of α - Al_2O_3 . (2) It was found that the oxide films of aluminum diffusion coated stainless steels, formed by oxidation at 1,050°C for 1 hr., contained a small amount of $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$, which seems to be formed in defective parts of oxide films composed of α - Al_2O_3 or γ - Al_2O_3 . (3) With the decrease of aluminum concentration on the interface, $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ as well as α - Al_2O_3 was formed followed by the formation of $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. (4) When each kind of aluminum diffusion coated stainless steels was oxidized at 1,050°C, the critical aluminum concentration was about 2 wt % on the interface between the matrix (for forming the oxide film mainly composed of α - Al_2O_3) and the oxide film. (5) The oxide film of aluminum diffusion coated SUS 321 was more resistant to thermal shock than that of diffusion coated SUS 430.

1. 緒 言

著者らは、アルミニウム拡散被覆した SUS 321 鋼の耐高温酸化性¹⁾について、既に報告している。

本報では、SUS 430 鋼、SUS 304 鋼、SUS 321 鋼にアルミニウム拡散被覆を施し、その高温酸化皮膜について報告する。酸化皮膜構造と酸化皮膜/金属界面における金属側の組成変化との関連性、および拡散被覆層の表面性状²⁾によって酸化皮膜の生成形態が異なることなどについて検討を行なった。また種々の加熱冷却方法を用いて酸化試験を行ない、酸化皮膜の熱衝撃特性についても検討を加えた。

2. 実験方法

2-1 供試材

供試材としては SUS 430, SUS 304, SUS 321 の 3 種類のステンレス鋼を用いた。化学成分は前報²⁾のとおりである。試料はおもに 15mm × 7mm × 4mm であり表面を 600mesh まで仕上げ、脱脂 (アセトン)、水洗、乾燥後アルミニウム拡散被覆を行なった。

アルミニウム拡散被覆には粉末パック法を用いた。前

報²⁾と同じ拡散剤を用い、水素ふんい気中で 1,050°C-3 h 処理した。

2-2 酸化試験

酸化試験は、静止大気中で、加熱温度を 1,050°C とし、断続酸化法と連続酸化法により行なった。断続酸化法にはシリコニット炉を使用し、試料を磁製ルツボに入れ、つぎのような方法で試験した。炉が所定の温度に到達した後、試料を装入し、所定の時間加熱保持 (酸化) 後、空冷しヒョウ量、を周期的に行なう方法である。加熱保持時間は 1 h, 5 h, 20 h とした。空冷の平均冷却速度は約 250°C/min であった。

連続酸化法には、床下ヒョウ量式直示テンビンから、試料を装入した白金ルツボを縦型電気炉内に、白金線で吊り下げた装置を用いた。なお、炉内空気の対流による重量変化を小さくするために、炉内に 45φ の石英管を装入し、発熱体からの熱の伝達を間接的に受けるようにして管内の空気の安定をはかり、その中に白金ルツボを吊り下げて測定した。この装置全体の測定精度は約 ±0.1 mg であった。

2-3 X線線回折と電子回折

X線回折により、アルミニウム拡散被覆鋼の表面に生成した酸化皮膜の同定を行なった。酸化時間が 1 h と 5 h の試料は連続酸化法により、また酸化時間が 60 h, 120 h, 500 h の試料は、20 h 断続酸化法により作成したものである。またアルミニウム拡散被覆鋼を 1,050°C で 2 min 酸化し、その初期酸化皮膜について電子線回折を

* 早稲田大学大学院 (東京都新宿区西大久保 4 丁目) Graduate School of Waseda Univ. 4, Nishiokubo, Shinjuku-ku, Tokyo

** 早稲田大学理工学部 (東京都新宿区西大久保 4 丁目) Fac. of Science and Engineering, Waseda Univ. 4, Nishiokubo, Shinjuku-ku, Tokyo

行なった。 $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ 常温溶液中に約1日浸セキし皮膜をハク離した後、透過電子回折(加速電圧100kV)を試みた。

3. 実験結果および考察

3-1 酸化重量増加

図1, 図2, 図3に断続酸化および連続酸化した場合の酸化重量増加曲線を示した。いずれの酸化法においても, 同一酸化時間における酸化重量増加を比較すると, アルミニウム拡散被覆 SUS 430鋼が, アルミニウム拡散被覆 SUS 304鋼およびアルミニウム拡散被覆 SUS 321鋼より大きくなっている。また連続酸化した場合, 各鋼とも約20 h経過以後ほとんど酸化重量に変化がない。これは, チ密できわめて安定した保護性酸化皮膜が生成し, 皮膜中の酸素イオンと金属イオンが著しく減少し, 酸化が進行しなくなったものと考えられる。

一方, 各鋼について, 1 h, 5 h, 20 h加熱保持の断続酸化法を比較してみる。アルミニウム拡散被覆 SUS 430鋼は, 加熱保持時間によって, 酸化重量増加に大きな変化があることがわかる。つまり加熱冷却に対してアルミニウム拡散被覆 SUS 430鋼は, スケール損失が大きいことを意味している。アルミニウム拡散被覆 SUS 304鋼は加熱保持時間によって, その増加率にややちがいがわかる。それに対してアルミニウム拡散被覆 SUS 321鋼は, 5 hおよび20 h加熱保持の断続酸化について, 70 h酸化時点より実験酸化時間 300 hまでほぼ同一の酸

化重量増加を示した。また1 hと5 h加熱保持については20 h経過以後, その増加率は同一でった。以上のことより, 加熱冷却に対してアルミニウム拡散被覆 SUS 304鋼はスケール損失傾向がややあることがわかる。しかしアルミニウム拡散被覆 SUS 321鋼は酸化初期においては加熱保持時間によって酸化重量増加が異なっているが, それ以後は加熱冷却サイクルのいかにかわらず同じ増加率であり, スケール損失度が変わらないことがわかる。

図4に連続酸化試験用に考案作製した熱テンビンで, 5 hおよび20 h断続酸化試験を行なった結果を示した。スケール損失の大きいと思われるアルミニウム拡散被覆 SUS 430鋼の酸化重量増加を連続的に測定した。図4より, 冷却して加熱した直後の酸化重量は急激に増加し, その曲線は放物線的に推移している。Andrew Dravnieks³⁾がニッケルおよび鉄の硫化化に関してのべているように, このような曲線は何らかの原因で一時的にクラックの発生, ハク離などスケールに局部的欠陥が生じ, さらに, その欠陥がしだいに heal していくことを示している。すなわち, 今回の試験では温度変化とくに冷却時にかかなり大きなスケール損失が生じていることが明らかとなった。

3-2 酸化皮膜の組成

表1にアルミニウム拡散被覆鋼の表面に生成した酸化皮膜の同定結果を示した。酸化時間の経過に伴う, 酸化皮膜の組成変化を調べてみる。1 h酸化試料では α -

Fig. 1 Aluminum diffusion coated SUS 430 oxidized in air at 1,050°C

Fig. 2 Aluminum diffusion coated SUS 304 oxidized in air at 1,050°C

Fig. 3 Aluminum diffusion coated SUS 321 oxidized in air at 1,050°C

Fig. 4 Weight gain curve of aluminum diffusion coated SUS 430 measured through thermobalance

Al_2O_3 を主体にし少量の $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ が含まれているが、さらに酸化した試料では $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみで $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ は含まれていない。しかし 120 h 以上酸化した試料では再び $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ が含まれるようになる。この傾向は各鋼とも同じである。酸化初期に少量の $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ が含まれることについてはつぎのようなことが考えられる。前報²⁾でのべたように、アルミニウム拡散被覆鋼の表面は純アルミニウムと思われる付着物質が生成し、クラックなどが発生していて不均一である。そのため後述の初期生成酸化物 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ あるいは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に欠陥が生じていて、その部分に $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ が生成しているものと思われる。しかし酸化時間が経過すると、欠陥部に生じた $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ も aluminothermic 反応が進行して、全体が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ で覆われるようになるものと考えられる。

長時間酸化した場合、アルミニウム拡散被覆 SUS 430 鋼およびアルミニウム拡散被覆 SUS 304 鋼について、表示以外の拡散被覆量の少ない各種試料を用いて、界面アルミニウム濃度と生成酸化物の関係について調べてみた。その結果、前報¹⁾でのべたアルミニウム拡散被覆 SUS 321 鋼と同じく、界面アルミニウム濃度が約 7% 以上の場合には $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみで、それ以下になるにしたがって $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ が生成してくる。そして約 2% より低くなると、 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の生成が主になり、酸化皮膜の保護性が悪くなり、break-away 現象がおきる。すなわち、各鋼とも $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を主体とした保護性酸化皮膜を生成する臨界面アルミニウム濃度は約 2% であった。

一方、図 5 に 1,050°C で 2 min 酸化した初期酸化皮膜の透過電子回折像を示した。なお分析に用いた酸化皮膜は拡散被覆鋼表面の付着物質のないところに生成したものである。アルミニウム拡散被覆 SUS 430 鋼の初期酸化皮膜はほぼ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ より成り立っていた。しかしアルミニウム拡散被覆 SUS 304 鋼とアルミニウム拡散被覆 SUS 321 鋼はともに $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を主体として、その他 2, 3 の Corundum 型酸化物をわずかに含むものと思われる。拡散被覆した各鋼の表面組成は、SUS 430 鋼-31%Al, 8%Cr, SUS 304 鋼-40%Al, 10%Cr, 5%Ni, SUS 321

Table 1 Summary of X-ray diffraction analysis of oxide films formed in air at 1,050°C

Steel	Oxidation time (h)				
	1	5	60	120	500
SUS430	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ((Cr, Fe) ₂ O ₃)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ((Cr, Fe) ₂ O ₃)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ((Cr, Fe) ₂ O ₃)
SUS304	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ((Cr, Fe) ₂ O ₃)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ((Cr, Fe) ₂ O ₃)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ((Cr, Fe) ₂ O ₃)
SUS321	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ((Cr, Fe) ₂ O ₃)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (((Cr, Fe) ₂ O ₃))	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ((Cr, Fe) ₂ O ₃)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ((Cr, Fe) ₂ O ₃)

() : a little (()) : a trace

Fig. 5 Electron diffraction patterns obtained from oxide film of aluminum diffusion coated stainless steel oxidized in air

鋼-41%Al, 10%Cr, 5%Ni である。Fe-Al 合金⁴⁾および Fe-Cr-Al 合金⁵⁾の電子回折的研究で、Fe-Cr-Al 系合金を 1,200°C 以下で高温酸化した場合、Al を多量に含んでいると、Al の直接選択酸化による $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成し、合金表面を緻密に覆って Cr および Fe イオンなどの拡散を抑制する。そのため $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Cr_2O_3 などの形成がすまず aluminothermic 反応による $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ はほとんどみられない。一方 Al の含有量が減少してくると、直接酸化による $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ より、aluminothermic 反応による $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が主体になってくるといわれている。今回の実験では、表面組成より、30数% Al をさかいにして、それ以上 Al を含有する SUS 304 鋼および SUS 321 鋼においては $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を主体に、それ以下の SUS 430 鋼においては $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が主体になったものと思われる。このように表面組成によって、初期酸化皮膜に大きな差異があることがわかった。

3-3 酸化皮膜のクラックと耐高温酸化性

アルミニウム拡散被覆 SUS 430 鋼とアルミニウム拡散被覆 SUS 321 鋼の酸化皮膜表面を走査型電子顕微鏡で観察した。その結果を図 6, 図 7 に示す。図 6 (a) の SUS 430 鋼を 1 h 酸化した試料にみられる大きなクラックは拡散被覆処理した時点で素地に発生していた大きなクラック²⁾が酸化皮膜に覆われることなく残ったものと思われる。

るところが5 h酸化した試料については、もはや大きなクラックはみられず、微小クラックのみが生じている。これは5 h酸化で酸化皮膜が厚くなり素地のクラックが覆われたためと考えられる。図6の1 h酸化および5 h酸化試料にみられる微小クラックは冷却時に酸化皮膜に生じたものと思われる。このようにアルミニウム拡散被覆 SUS 430鋼は酸化時間によって表面状態が大きく異なることがわかる。これは図1のアルミニウム拡散被覆 SUS 430鋼が、とくに酸化初期において、加熱保持時間によって酸化重量増加が著しく異なり、加熱冷却に対してスケール損失が大きいことと密接に関係がある。

これに対して図7より、アルミニウム拡散被覆 SUS 321鋼は1 h酸化試料と5 h酸化試料ともに微小クラックのみでありあまり変わらない。なおアルミニウム拡散被覆 SUS 304鋼も、微小クラックのみで酸化時間による差異は認められなかった。

つぎにアルミニウム拡散被覆 SUS 430鋼の酸化皮膜の成長形態についてのべる。酸化試料のタテ断面をXMA面分析したところ、高Al部と0とがよく対応しており、その部分が酸化皮膜であり、Fe, Crがほとんど存在しないことから、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ よりなることが確認された。酸化皮膜の厚さが部分的に著しく異なり、局部酸化がおきていることが明らかである。これは素地のクラックなどによる欠陥にそって、酸化が内部にすすんだもの

(a) oxidized for 1 hr (b) oxidized for 5 hrs
Fig. 6 Scanning electron micrographs of surface of oxide films formed on aluminum diffusion coated SUS 430

(a) oxidized for 1 hr (b) oxidized for 5 hrs
Fig. 7 Scanning electron micrographs of surface of oxide films formed on aluminum diffusion coated SUS 321

と考えられる。また長時間酸化試料について調べたところ、このような内部酸化は被覆層のみにみられ、拡散層にはいたっていないことが判明した。これに対してアルミニウム拡散被覆 SUS 321鋼は、この傾向がなく、全面酸化であった。

4. 結 論

著者らは、SUS 430, SUS 304, SUS 321の3種ステンレス鋼にアルミニウム拡散被覆を施し、その高温酸化皮膜について検討を行なった。結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) 透過電子回折より、初期酸化皮膜はアルミニウム拡散被覆 SUS 430鋼では $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を主体に、またアルミニウム拡散被覆を施したSUS 304鋼とSUS 321鋼では $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を主体に構成されている。

(2) X線回折より、各鋼とも1 h酸化の酸化皮膜には少量の $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ が含まれている。これはアルミニウム拡散被覆鋼の表面が不均一であるため、初期生成酸化物 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ あるいは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に欠陥が生じていて、その部分に $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ が生成したものと思われる。

(3) 各鋼とも酸化時間が増すと、酸化初期に生成した $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ も alumino-thermic 反応が進行して $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ になる。しかしさらに長時間酸化すると、界面アルミニウム濃度の低下とともに $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ が、つづいて $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ が生成する。

(4) 1,050°C酸化においては、各鋼とも $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を主体とした保護性酸化皮膜を生成する臨界面アルミニウム濃度は約2%であった。

(5) 種々の加熱冷却方式を用いての、酸化重量増加曲線の解析およびSEMによるクラック発生などの観察を行なった。その結果、酸化皮膜の熱衝撃特性を中心に考えた場合、素材としては比較3鋼種の中では、SUS 321鋼が最もすぐれ、SUS 430鋼が劣ることがわかった。

(1975—2—1 受理)

(昭和49年11月、本協会第50回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) 上田重朋, 富永博友, 光田章一; アルミニウム拡散被覆ステンレス鋼の高温酸化, 本誌, **24**, 681(1973)
- 2) 富永博友, 上田重朋; ステンレス鋼のアルミニウム拡散被覆層について, 本誌, **26**, 320 (1975)
- 3) A. Dravnieke; Kinetics of Nickel-Sulfur and Steel-Sulfur Reactions, J. Electrochem. Soc., **102**, 435 (1955)
- 4) 中山忠行; Fe-Al合金の高温酸化の電子回折的研究(第一報)耐酸化性皮膜について, 日本金属学会誌, **21**, 716 (1957)
- 5) 梶山正孝, 中山忠行; Fe-Cr-Al合金の高温酸化被膜, 日本金属学会誌, **23**, 530 (1959)