

AlおよびSiを含有した10mass%Cr鋳鋼の高温酸化

樋尾 勝也*, 柴田 周治*

High Temperature Oxidation of 10 mass%Cr Cast Steels with Al and Si

by Katsuya HIO and Shuji SHIBATA

10 mass%Cr (10Cr) steels containing Al and Si were produced by casting. The mechanical properties were lowered by the addition of Al and Si to 10Cr cast steels. High temperature oxidation behavior of 10Cr cast steels with Al and Si was evaluated by thermobalance in 50 vol%O₂-50 vol%N₂, 12 vol%H₂O-44 vol%O₂-44 vol%N₂ and 1 vol%HCl-50 vol%O₂-49 vol%N₂ atmospheres in the temperature range between 1173 and 1373 K. A 10Cr with 3 mass%Al cast steel (10Cr-3Al cast steel) was more excellent in oxidation resistance than SCH2 at 1173-1273K. The activation energy of the oxidation of a 10Cr-3Al cast steel was 487 kJ·mol⁻¹, and that was higher than the value, 251 kJ·mol⁻¹ of SCH2. The activation energy of a 10Cr with 3 mass%Si cast steel (10Cr-3Si cast steel) was 174 kJ·mol⁻¹, and the value was lower than that of SCH2. The excellent oxidation resistance of the 10Cr-3Al cast steel was considered to be caused by the formation of protective Al₂O₃ layer on the surface, while the 10Cr-3Si cast steels was protected by Cr₂O₃ layer. The mass gain by oxidation was increased in H₂O-containing atmosphere for every material tested. The oxidation of SCH2 was markedly increased in HCl-containing atmosphere, on the contrary, 10Cr-3Al and 10Cr-3Si cast steels had relatively good oxidation resistance in this atmosphere because of maintaining protective oxide layer.

Key words : iron-chromium cast steel, high temperature oxidation, oxide film, H₂O vapor, hydrogen chloride

1. はじめに

既報^{1, 2)}において、Crを低減して資源的に有利なAlおよびSiを添加した省資源型ステンレス鋼であるFe-10Cr-3AlおよびFe-10Cr-3Si合金の耐食性について検討した。ステンレス鋼は耐食材料としての利用の他に、耐熱材料としての利用が可能である。すなわち、ステンレス鋼中のCrが表面に緻密な酸化皮膜を形成し、Fe主体の酸化スケールの成長を阻止するためである。しかし、Crの含有量に応じて、酸化皮膜の構造は異なっており、Cr主体の皮膜を形成するには、

約18mass%(以下、%で示す)以上のCrが必要とされる³⁾。省資源型ステンレス鋼はCr量が10%であるが、耐酸化性に有利な元素であるAlおよびSiを含有していることから、高Cr鋼に匹敵する耐酸化性を有することが期待できる。

本研究は、省資源型ステンレス鋼を鋳造材として適用することを目指して、本合金と既存の耐熱鋳鋼との耐酸化性について比較検討をした。また、省資源型ステンレス鋼を実用合金としての適用を考慮する場合、焼却炉などの高温に曝される部材としての利用が考えられる。その場合、環境としては空気のみで無く、水蒸気や種々のガス等の雰囲気曝される。そこで、水蒸

* 金属センター研究グループ

気およびHCl雰囲気での酸化についても評価した。

2. 実験方法

実験に用いた10%Cr鋼の合金組成は、AlおよびSiの影響を調べるため、AlおよびSiを1~3%と変化させた。一部、機械的性質に及ぼすCrの影響を見るため、12%Cr-1%Si鋼も溶製した。溶製後の各種鋼の化学組成を表1に示す。鋼の溶解は、全溶解量を約13kgとし、溶解原料にはSUS403を使用し、20kg高周波誘導電気炉にて溶解した。Cr量の調整は電解鉄にて希釈する方法を用い、出湯直前に金属シリコンあるいは純アルミニウムを添加した。JIS G 0307に準拠したフェノールウレタン系有機自硬性鋳型に1913Kで鋳込んだ。また、比較のために、JISの耐熱鋼であるSCH2, SCH3およびステンレス鋼SCS13も溶製した。フェライト系(SCS13以外)においては1163K, 9ks保持後、炉冷による焼鈍を施し、SCS13のみ1373K, 3.6ks保持後、水冷による溶体化処理を行った。

表1 鋳造材の化学組成

試料	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Al
CS1	0.13	1.07	0.31	0.023	0.017	0.23	10.22	<0.01
CS2	0.14	1.07	0.31	0.023	0.019	0.25	11.61	<0.01
CS	0.11	2.93	0.32	0.010	0.018	0.14	10.13	<0.01
CA	0.10	0.38	0.31	0.017	0.018	0.12	10.07	3.20
CAS1	0.10	1.95	0.34	0.018	0.017	0.12	10.08	1.03
CAS2	0.096	1.09	0.38	0.019	0.017	0.12	10.06	2.10
SCH2	0.29	1.01	0.68	0.026	0.010	0.28	25.31	<0.01
SCH3	0.14	0.74	0.64	0.024	0.010	0.22	12.59	<0.01
SCS13	0.057	0.34	0.90	0.033	0.016	9.48	17.71	<0.01

引張試験はJIS Z 2201 14A号試験片に機械加工して、電気油圧式万能試験機で行い、硬さはブリネル硬さを測定した。また、金属シリコンおよび純アルミニウムを添加する前後の溶湯から試料をサンプリングして酸素と窒素の分析を行った。

酸化試験は、試料を10mm×20mm×2mmに切り出し、#1000までエメリー紙で研磨し、アセトン中で超音波洗浄を施し試験片とした。自動記録型の吊下げ式熱重量測定装置を用い、温度は1173~1373Kとし、Ar雰囲気中で昇温し、所定の温度に到達後、20.6ksあるいは10.8ks保持した。酸化雰囲気は、50vol%O₂-50vol%N₂, 12vol%H₂O-44vol%O₂-44vol%N₂および1vol%HCl-50vol%O₂-49vol%N₂の3種類とした。流入するガス流量はすべて毎分4×10⁻⁵m³とした。50vol%O₂-50vol%N₂雰囲気での酸化させた試料

を電子線マイクロアナライザ(EPMA)により断面および表面の分析を行った。分析条件は、加速電圧15kV, 電流1.0×10⁻⁸Aとした。

3. 実験結果および考察

3.1 機械的性質およびガス量

表2に製造した各種鋳造材の機械的性質を示す。CS1(10Cr鋼), CS2(12Cr鋼)およびSCH3(13Cr鋼)より、Crの増加に伴って引張強さは上昇したが、SCH2(25Cr鋼)では逆に低下した。また、CS1, CS2およびSCH3においては、20%以上の伸びが得られたのに対し、SCH2では伸びは検出されなかった。これはCが0.29%で他の材料に比べて高く、多量のCr炭化物の生成によるものと思われる。CS1に3%Siを添加したCSでは、引張強さおよび硬さは低下した。3%Alを添加したCAにおいては、さらに引張強さおよび硬さは低下した。AlとSiを複合添加したCAS1およびCAS2では、引張強さが400N/mm²前後となり、引張強さの低下はAlの添加に起因するものと考えられる。図1にCS1, CSおよびCAの光学顕微鏡組織を示す。これらはの金属組織は、主にフェライトと炭化物で形成されているが、Siを添加したCSは結晶粒が粗大化しており、Alを添加したCAではさらに結晶粒の粗大化が促進された。この結晶粒の粗大化により、引張強さ等の機械的性質の低下を招いたものと考えられる。

表2 鋳造材の機械的性質

試料	引張強さ (N/mm ²)	伸び (%)	硬さ (HB)
CS1(Fe-10Cr-1Si)	593	29.7	202
CS2(Fe-12Cr-1Si)	636	26.4	218
CS(Fe-10Cr-3Si)	494	—	195
CA(Fe-10Cr-3Al)	392	1.8	163
CAS1(Fe-10Cr-1Al-2Si)	399	—	182
CAS2(Fe-10Cr-2Al-1Si)	406	2.7	178
SCH2	368	—	174
SCH3	643	20.9	211

表3にCSおよびCAの酸素および窒素ガスの分析結果を示す。CAは純アルミニウム添加前は約90ppmの酸素量であったのが、添加後は14ppmまで低下し、成分調整に用いたAlが脱酸剤としての効果も発揮したと言える。添加した純アルミニウムの歩留は85%であったが、消耗した約15%のAlが脱酸に寄与したと思われる。また、

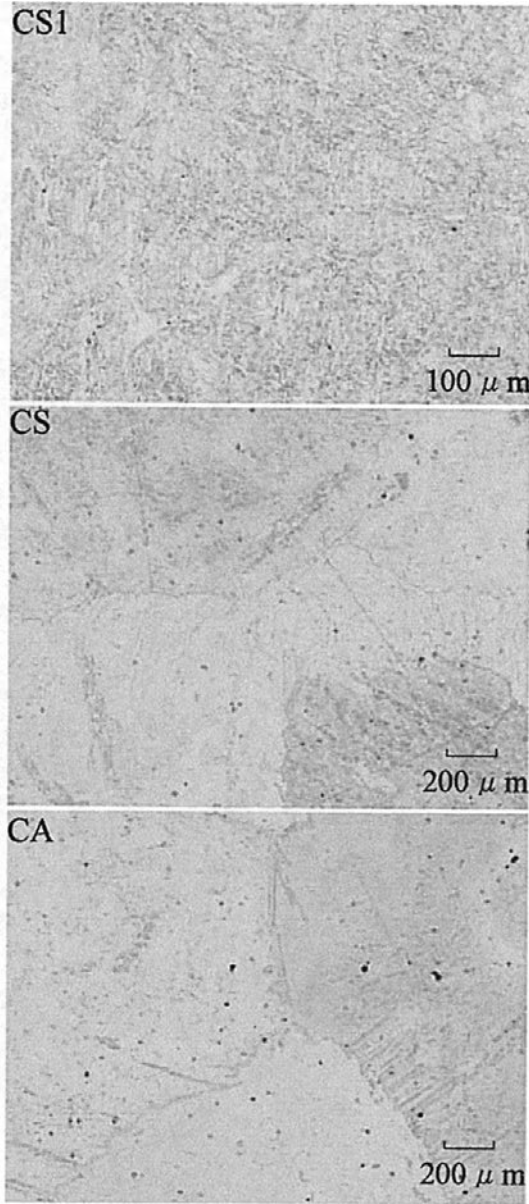


図1 熱処理後(1163K, 9ks)の光学顕微鏡組織 (腐食液：5%酸性ピクリン酸アルコール)

添加前は約240ppmの窒素量が、添加後は115ppmまで低下した。AlはNと窒化物(AIN)を生成するが、スラグとして取り除かれたことにより窒素が低下したものと考えられる。CSにおいては、金属シリコン添加前は酸素量が約90ppmであったが、添加後は65ppmとなり成分調整として添加したSiがAlと同様に脱酸剤として働いた。しかし、添加した金属シリコンの歩留は97%で、Alほどの効果は無かった。窒素量は金属シリコン添加前後ではほとんど変化がなく、Alと異なってSiは脱窒の効果は無いことが判明した。

表3 酸素および窒素の分析結果 (ppm)

元素	CS		CA	
	Si添加前	Si添加後	Al添加前	Al添加後
O	92	65	87	14
N	237	230	243	115

3. 2 酸素雰囲気の高温度酸化

図2に50vol%O₂-50vol%N₂中の1173Kにおける各種鑄造材の酸化増量を示す。すべての試料において、放物線則に従っており、時間の増加に伴い酸化量の増加が認められた。既存の耐熱鑄鋼であるSCH3よりもAlおよびSiを添加した10%Cr鑄鋼の方が酸化増量は低下した。ステンレス鋼の代表的なSUS304に相当するSCS13はCSとほぼ同様な酸化増量を示した。CA, CAS1およびCAS2は、既存のSCH2よりも低い酸化増量を示し、3%Alを添加したCAが最も耐酸化性に優れた結果となった。

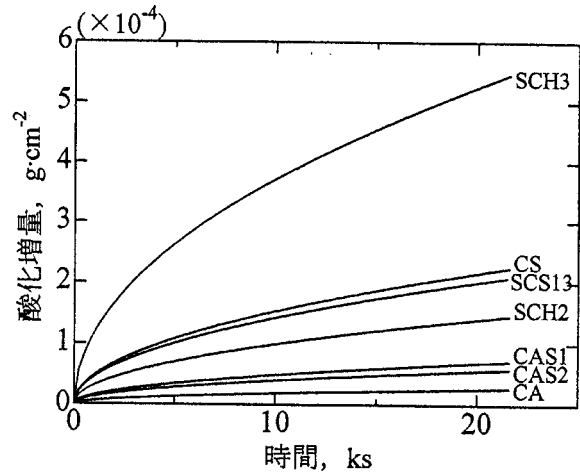


図2 1173Kにおける各種鑄造材の酸化増量

図3に1273Kにおける各種鑄造材の酸化増量を示す。SCH3, CAS1およびSCS13は放物線則に従わず、特にSCH3は初期から著しい酸化増量を示した。CS, SCH2, CAおよびCAS2は放物線則に従い、これらの順に酸化増量が低下した。1173Kの場合と異なって、2%Alと1%Siの複合添加したCAS2が最も良好な耐酸化性を示した。これまでに、Al含有ステンレス鋼はCrが比較的高い合金に関する研究^{4,5)}が行われてきた。しかし、10%Crをベースにした比較的低Cr合金が、3%のAlを添加することによって、25%CrのSCH2よりも1173~1273Kの温度域における

酸化性に優れているということは注目すべき点である。

図4に1373Kにおける各種鋳造材の酸化増量を示す。SCH3は著しく酸化が進行し、数mmにも及ぶ酸化スケールの生成が認められた。

CAS1, SCS13, CAおよびCAS2は放物線則には従わず、著しく酸化が進行した。これに対して、SCH2およびCSは1373Kにおいても放物線則に従っており耐酸化性が維持された。この温度において、CAは酸化量が著しく増加し放物線則に従わなかったため、1323Kにおける酸化増量を測定した。図4には1323KにおけるCAの酸化増量を併せて示している。

AlおよびSiを添加した10%Cr鋳鋼は、Al添加とSi添加では酸化温度によって酸化挙動が異なる。そこで、実験したすべての温度において、

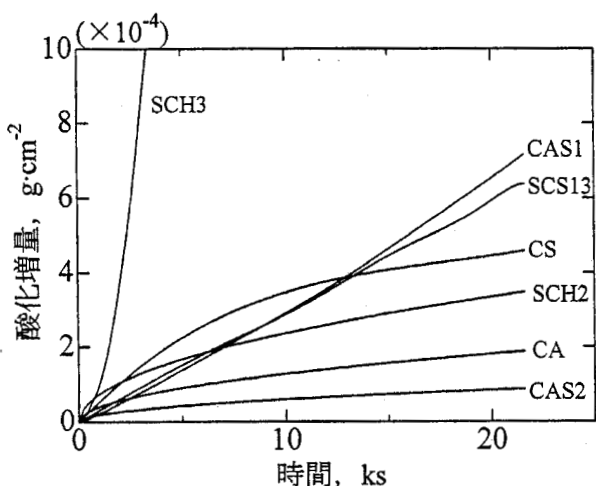


図3 1273Kにおける各種鋳造材の酸化増量

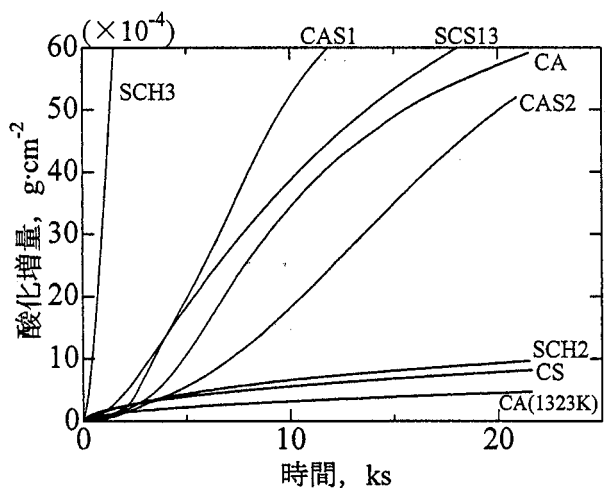


図4 1373Kにおける各種鋳造材の酸化増量

放物線則に従っていたCA (ただし、1323Kにおける測定を採用), CSおよびSCH2の温度依存性について検討した。放物線則に従う場合、酸化重量Wは以下の式で表される⁶⁾。

$$W^2 = k t \quad (1)$$

ここで、kは酸化速度定数、tは酸化時間である。また、kはアレニウスの式に従うことが知られている⁷⁾。

$$k = A \exp(-E_a / RT) \quad (2)$$

ここで、Aは頻度因子、E_aは酸化の活性化エネルギー、Rは気体定数、Tは絶対温度である。

(2)式の両辺の自然対数を取ると、

$$\ln k = \ln A - E_a / RT \quad (3)$$

で表される。実験結果より(3)式をグラフ化すると図5に示される。図5の傾きからE_aが求められ、CA, CSおよびSCH2の酸化の活性化エネルギーE_aは、それぞれ487, 174, 251 kJ·mol⁻¹となった。活性化エネルギーは、SCH2よりもCAは大きく、CSは小さい結果となった。Alを添加したCAは、酸化温度の上昇に伴って反応速度が増大する。しかし、Siを添加したCSは、1173, 1273KではCAよりも酸化量が増加したが、1373Kでは逆に低下した。

図6に1273Kで21.6ks酸化後のCAおよびCSの表面断面のEPMA分析結果を示す。CAにおいて、表面にはAl酸化物、すなわちAl₂O₃皮膜が形成⁸⁾しており、Crの濃化は一部検出されただけであった。Al₂O₃皮膜を一樣に形成させるAl量は4%以上必要である⁹⁾とされるが、3%Al含有したCAではAl₂O₃皮膜は一樣には形成されていないことがわかる。一方CSにおいて、SEM(走査型電子顕微鏡)から表面に緻密な皮膜の形成が認められ、Crは検出されたがSiの濃化は認め

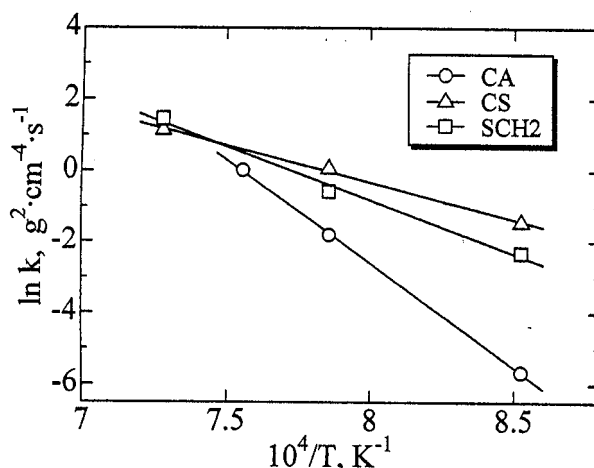


図5 各種鋳造材の酸化速度定数の温度依存性

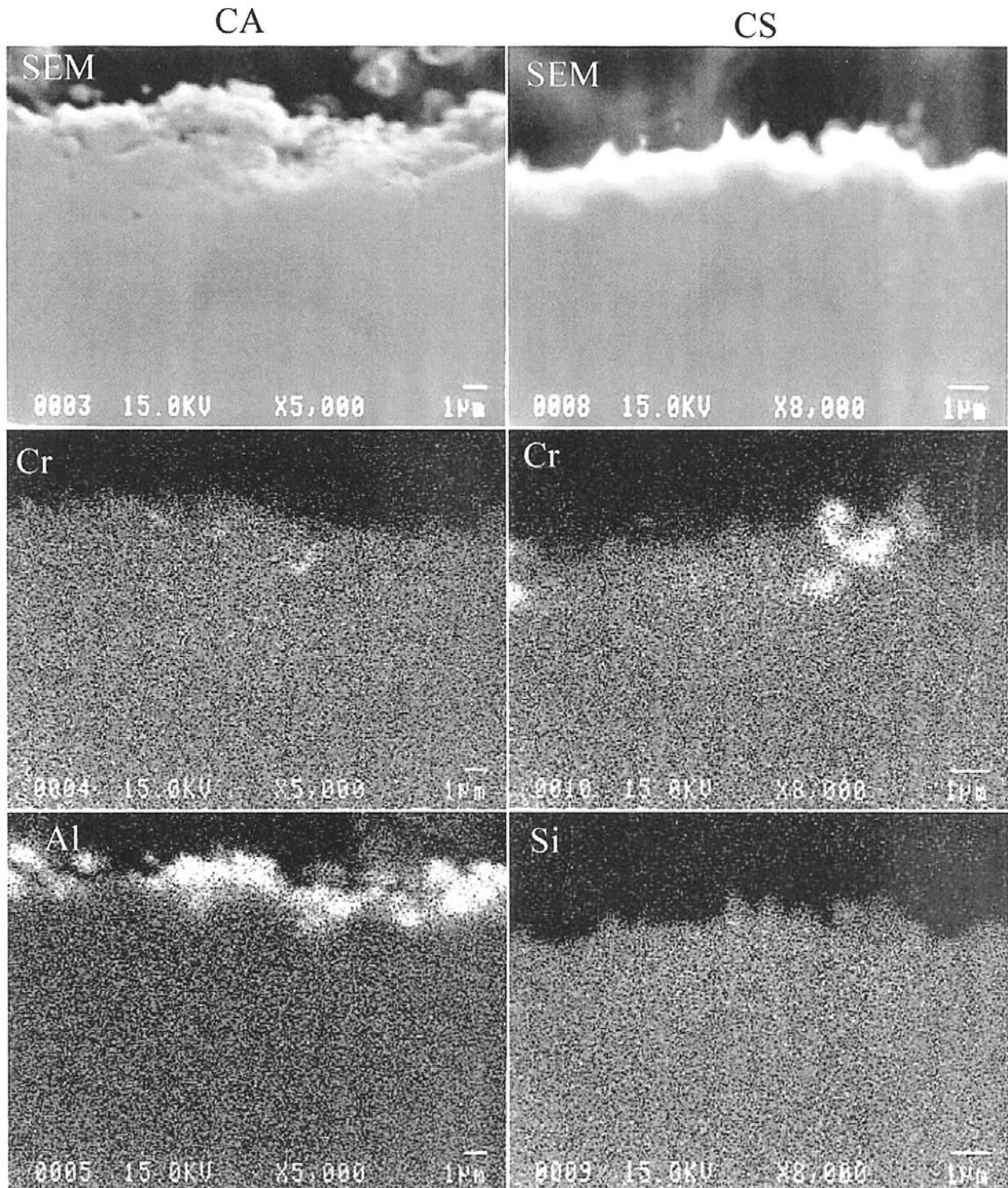


図6 CAおよびCSのEPMA観察結果(1273K, 21.6ks酸化後)

られなかった。すなわち,CSの耐酸化性は Cr_2O_3 の保護層により維持される¹⁰⁾と考えられる。

図7に1273Kで21.6ks酸化後のCAおよびCSの表面のSEM観察結果を示す。CAおよびCS共に表面が酸化されて凸凹な状態であることが観察される。CSは非常に細かく,より緻密な皮膜

が形成されていることが,この図からも伺える。さらに,CSを拡大するとCAとは異なる酸化皮膜が形成されている。表面のEPMA分析より各元素のカウント数を表4に示す。CAの場合,合金内部の元素に対してFeおよびCrが減少しており,それに反してAlが増加している。このこと

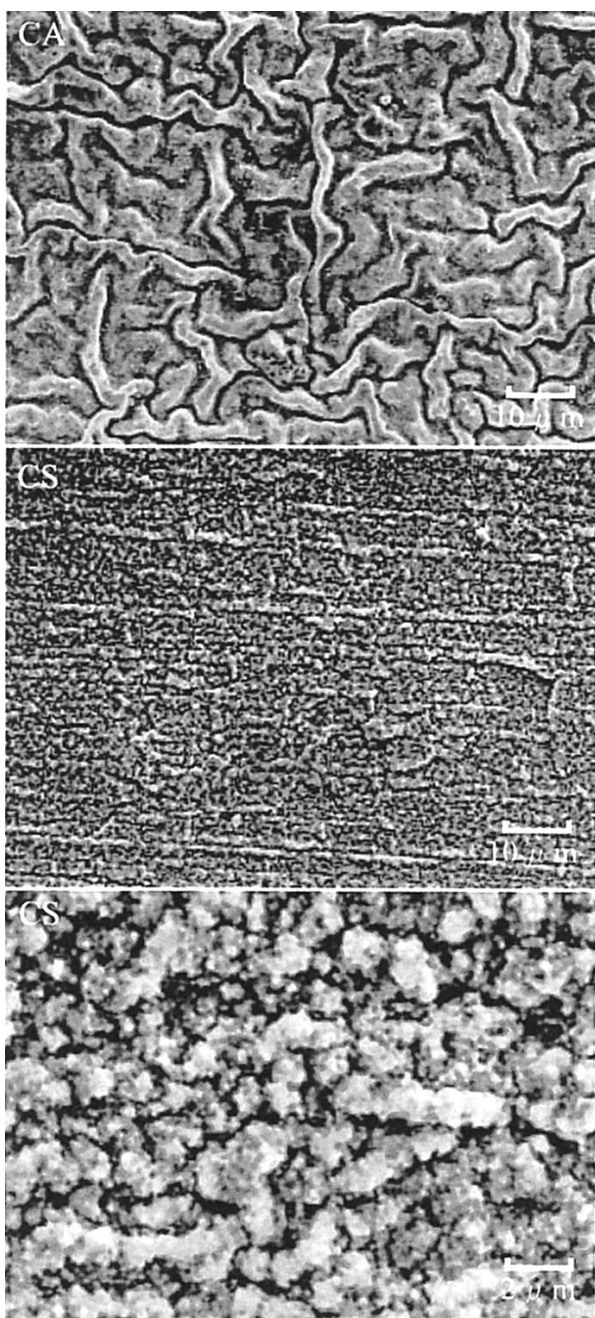


図7 CAおよびCSの表面のSEM写真 (1273K, 21.6ks酸化後)

は断面観察結果と一致しており、表面に Al_2O_3 皮膜が形成されていることを裏付けている。一方CSの場合、合金内部に比べてCrが多く検出され、表面に Cr_2O_3 皮膜が形成されたと考えられる。SiはAlと異なり、 Cr_2O_3 皮膜のさらに内層にSi酸化物層(SiO_2)を形成する¹¹⁾ことによって、耐酸化性に効果を示すと言われている。しかし、本研究においてSi酸化物層は検出することができなかった。Siを添加することによって、表面の

表4 EPMA分析の元素カウント数 (CPS)

元素	CA		CS	
	内部	表面	内部	表面
Fe	1800	360	1800	210
Cr	1400	410	1400	4500
Al	750	4200	—	—
Si	—	—	1200	690

Crの濃縮を促進し、 Cr_2O_3 皮膜の形成を促進したものと考えられる。

3. 3 水蒸気およびHCl含有雰囲気での高温酸化
水蒸気およびHClを含んだ雰囲気での酸化挙動を検討した。図8に1273K, 水蒸気含有雰囲気における各種鋳造材の酸化増量を示す。一般的に水蒸気含有雰囲気でのFe-Cr合金およびステンレス鋼の酸化では、外層スケールだけでなく、内層スケールの形成も見られ、酸化が加速されることが知られている¹²⁾。本実験において、SCH3は初期より異常酸化を生じ、SCS13は約7ksより急激に酸化が加速された。しかし、CS, SCH2およびCAはほぼ放物線則に従って増加し、10.8ksまでにおいては、特に急激な酸化量の増加は認められなかった。次に、HCl含有雰囲気も含めた、1273K, 各種雰囲気でのSCH2, CAおよびCSの酸化増量をそれぞれ図9, 図10, 図11に示す。SCH2の場合、HCl含有雰囲気では初期から急激な酸化増量が見られたが、約7ksからは逆に減量が認められた。これは激しい酸化によりスケールが剥離したことによるものである。

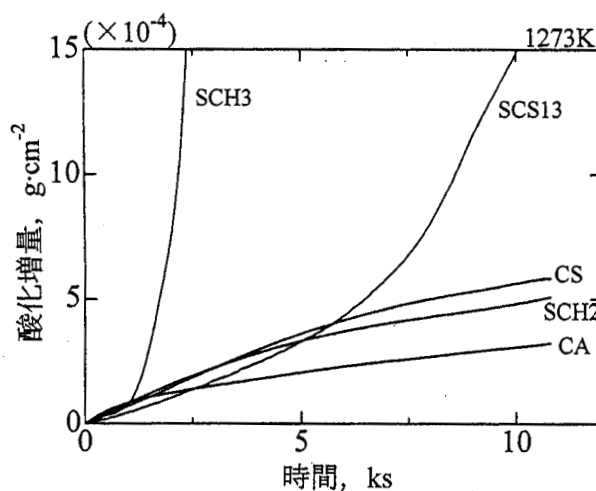


図8 水蒸気雰囲気における各種鋳造材の酸化増量

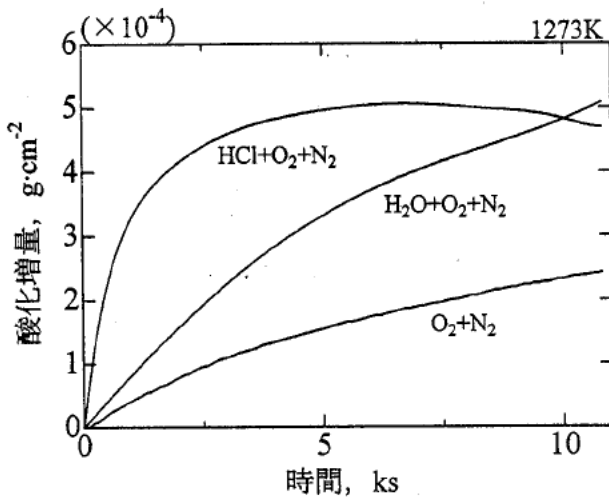


図9 各種雰囲気におけるSCH2の酸化増量

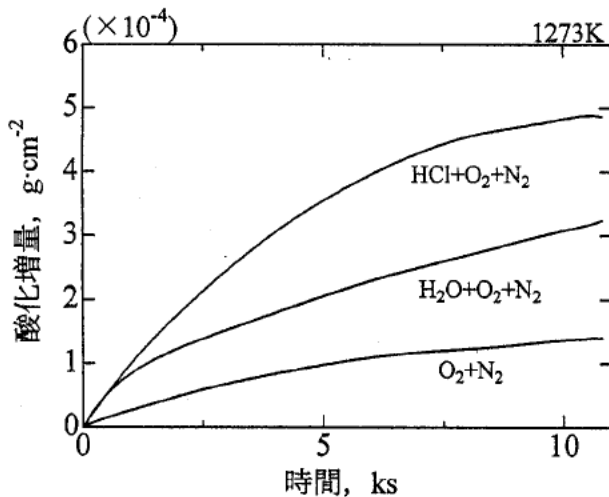


図10 各種雰囲気における試料CAの酸化増量

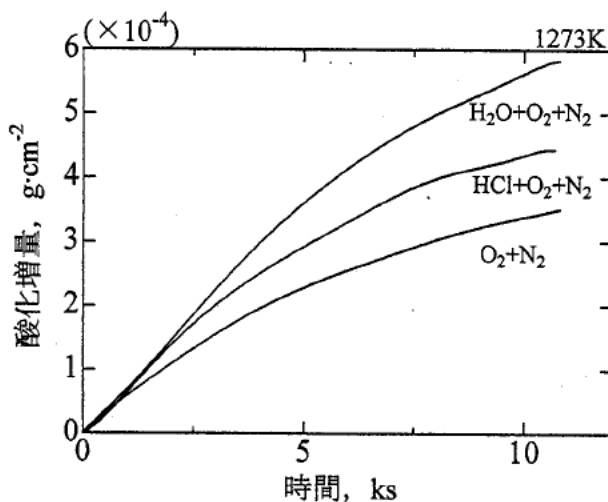
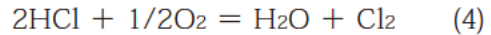


図11 各種雰囲気における試料CSの酸化増量

HClを含む酸素雰囲気では次の式に示すような平衡状態にある¹³⁾。



したがって、Cl₂ガスが腐食反応を促進しているものと思われる。佐藤ら¹⁴⁾はFe-Cr合金の塩化反応ではCrCl₂は生成しにくいとしている。すなわち、SCH2では、金属/スケール界面近傍でFeCl₂が生成し、そのためスケールの剥離をもたらしたものと考えられる。しかし、CAおよびCSの場合、SCH2のような挙動は見られず、保護性の酸化皮膜の形成が認められ、添加したAlおよびSiが寄与しているものと推察される。CAの場合、最も耐酸化性を悪くした雰囲気はHCl含有雰囲気であるのに対し、CSでは水蒸気含有雰囲気であった。これはCAの表面に拡散したAlとCl₂との塩化反応に起因するものと思われるが、このことについては今後さらに検討が必要とされる。

4. まとめ

AlおよびSiを含有した10%Cr鋳鋼を溶製して、機械的性質、溶湯中のガス量および各種雰囲気(O₂、水蒸気、HCl)での高温酸化について検討した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 10%Cr鋳鋼にAlおよびSiを添加すると機械的性質が低下する。これは結晶粒が粗大化したためである。
- (2) 10%Cr鋳鋼にAlおよびSiを添加すると溶湯中の脱酸効果があり、Alはこの効果が大きい。また、Alは溶湯中の窒素を除去する効果もあるが、Siは脱窒の効果は無い。
- (3) Al含有10%Cr鋳鋼は、1173~1273Kの温度域においてはSCH2よりも耐酸化性に優れる。
- (4) Al含有10%Cr鋳鋼は、表面のAl₂O₃皮膜により耐酸化性を維持するのに対し、Si含有10%Cr鋳鋼は表面に形成するCr₂O₃皮膜による。
- (5) 水蒸気含有雰囲気では酸化量が増大する。また、HCl含有雰囲気では、SCH2は異常酸化を起こすのに対し、AlおよびSiを含有した10%Cr鋳鋼は、10.8ksまで保護性の酸化皮膜が形成する。

参考文献

- 1) 樋尾勝也. Fe-10Cr合金の電気化学的特性に及ぼす合金元素の影響. 平成8年度三重

- 県金属試験場業務報告 . 46-51(1997)
- 2) 樋尾勝也, 柴田周治, 家城 悌 . AlおよびSiを含有したFe-10Cr合金の腐食特性に及ぼすCの影響 . 平成10年度三重県工業技術総合研究所研究報告 . No.23 ,79-85(1999)
 - 3) 齋藤安俊, 阿竹 徹, 丸山俊夫編訳 . JME材料科学 金属の高温酸化 . 東京, 内田老鶴圃, 1986, 101p.
 - 4) 平松直人, 植松美博 . 20Cr-5Al鋼の高温酸化挙に及ぼすTiおよびLaの影響 . 鉄と鋼 . 81(10), 1001-1006(1995)
 - 5) 庄司雄次, 秋山俊一郎, 私市 優, 永利匡輔, 星 弘充 . Fe-Cr-Al合金の高温酸化性におよぼすC, Ti 量の影響 . 鉄と鋼 . 62(1), 108-125(1976)
 - 6) 渡邊慈朗, 齋藤安俊 . 基礎金属材料 . 東京, 共立出版, 1979, 222p.
 - 7) 隅田武男, 生野 健, 大塚伸夫, 佐分利敏雄 . 長期間加熱蒸気に曝されたSUS321HおよびSUS347Hボイラ鋼管の高温酸化挙動 . 日本金属学会誌, 59(11), 1149-1156(1995)
 - 8) F. A. Golightly, F. H. Stott and G. C. Wood. The Influence of Yttrium Additions on the Oxide-Scale Adhesion to an Iron-Chromium-Aluminum Alloy , Oxid. Met., 10(3), 163-187(1976)
 - 9) 富士川尚男 . フェライトステンレス鋼の高温酸化 . 鉄と鋼 . 70(11) ,1541-1550(1984)
 - 10) H. J. Yearian, E. C. Randell and T. A. Longo. The Structure of Oxide Scales on Chromium Steels. Corrosion, 12(10), 515t-525t(1956)
 - 11) 富士川尚男, 村山順一郎, 藤野允克, 諸石大司, 庄司雄次 . 高Si含有オーステナイトステンレス鋼の耐高温酸化性 . 鉄と鋼, 67(1), 159-168(1981)
 - 12) 山内 啓, 黒川一哉, 高橋英明, 高田良久 . 1473Kの水蒸気含有雰囲気におけるSUS430ステンレス鋼の高温酸化 . 日本金属学会誌, 64(5), 359-362(2000)
 - 13) 佐藤芳幸, 原 基, 品田 豊 . 純鉄の高温酸化に及ぼす微量の塩化水素の影響 . 日本金属学会誌, 58(6), 654-659(1994)
 - 14) 佐藤芳幸, 原 基, 品田 豊, 成田敏夫 . 鉄 - クロム合金の高温酸化に及ぼす微量の塩化水素の影響 . 日本金属学会誌, 60(9), 841-847(1996)