

NCF800Hの耐繰返し酸化性に及ぼすSi, MnおよびAlの影響

庄 篤史 *1・片山 直樹 *2・磯本 辰郎 *3

Effects of Si, Mn and Al on Oxidation Resistance of NCF800H
 Atsushi Sho, Naoki Katayama and Tatsuro Isomoto

Synopsis: Oxidation behavior of NCF800H has been studied with cyclic oxidation tests at 850°C in order to improve its oxidation resistance by changing amount of additions of Al, Si and Mn. It was found that resistance to cyclic oxidation was improved with increasing Al and Si and with decreasing Mn additions. The Si and Al additions promoted to form internal oxides immediately under Cr₂O₃ oxide layer. These oxides are considered to contribute to increase an adherence of Cr₂O₃ to the matrix. The decrease of Mn was also beneficial to the adherence of a surface oxide layer through suppression of formation of MnCr₂O₄. With the optimization of Si, Al and Mn, oxidation resistance of NCF800H can be enhanced to that comparable to Ni base alloy of NCF600.

Key words: cyclic oxidation test; oxidation resistance; NCF800H; NCF600.

1. 緒言

一般的に、高温度の過酷な環境下で運転される熱交換器や工業炉部品等の用途には、優れた耐繰返し酸化性と良好なクリープ強度を有し、コスト的に有利であるSUS310が使用されている。しかしながら、さらに高いクリープ強度が必要とされる場合には、Ni, TiおよびAlを添加して強度をアップさせたNCF800Hが使用される場合がある。ところが用途によっては、NCF800Hの耐繰返し酸化性は必ずしも十分ではなく、改善が望まれている。

今日までに、著しい高温度の1200°CにおけるNCF800Hの基本成分である30Ni-20Cr鋼の耐繰返し酸化性については、詳細な研究がなされているが^{1,2)}、900°C以下の温度域における耐繰返し酸化性については、ほとんど研究がなされていないのが現状である。そこで、本研究では、NCF800HベースにおいてSi, MnおよびAlの元素の添加量を変化させ、850°Cにおける耐繰返し酸化性向上について調査および検討を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材

Fig.1に本研究における実験のフローチャートを示す。NCF800HをベースにSi, MnおよびAlの成分を変化させた50kg鋼塊を100kg真空誘導溶解炉で溶製後、1200°Cにて幅

60mm、厚さ10mmのサイズに鍛伸し、その後に、1160°C-10min、水冷の固溶化熱処理を行った。さらに切削、研磨を行ってFig.2に示すような幅20mm、長さ30mm、厚さ3.5mm（直径3mmのつり穴あき）の試験片を作製し、繰返し酸化試験に供した。また、比較材として耐繰返し酸化性が良好とされているNi基合金のNCF600をNCF800Hと同様に、溶製後、1200°Cで熱間鍛伸、1050°C-10min、水冷の固溶化熱処理を施し、試験片を作製した。

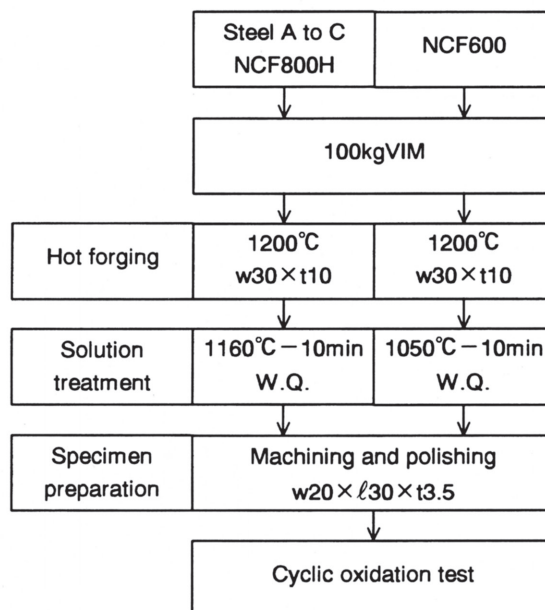


Fig.1. Flow chart of experimental procedures.

*1 技術研究所特殊鋼研究室

*2 技術研究所特殊鋼研究室（現：名古屋支店営業技術室）

*3 技術研究所特殊鋼研究室，工博

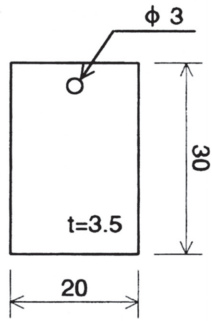


Fig.2. Shape and dimensions of a specimen for cyclic oxidation test.

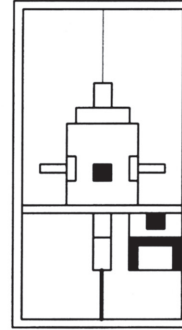


Fig.3. Schematic diagram of cyclic oxidation test apparatus.

このようにして得られた供試材の化学成分をTable 1に示す。Table 1に示されるNCF800Hは一般的に製造されているもので、Si, Mn, Alの添加量はそれぞれ、0.3%, 0.8%, 0.35%レベルである。また鋼種A, B, Cについては、それぞれNCF800HにSi量を増加させたもの、Siを0.9%にしてMn量を減少させたもの、鋼種BのAl量を増加させたものである。

2・2 繰返し酸化試験方法

繰返し酸化試験にはFig.3のようなつり下げ型の繰返し酸化試験装置を用い、大気中にてTable 2に示す条件で試験を実施した。任意のサイクル数経過後、試験を中断し、酸化増量の測定を行った。同時に酸化試験後の試料をベークライト樹脂に埋め込んで研磨した後、金蒸着を施して、酸化スケール-金属マトリックス界面のEPMA定性面分析を行い、スケールの性状を考慮に入れながら、各供試材の耐繰返し酸化性を比較検討・評価した。

3. 実験結果および考察

3・1 NCF800Hの繰返し酸化挙動

NCF800Hと比較材のNCF600の繰返し酸化試験結果をFig.4に示す。NCF800Hは、NCF600のような良好な耐繰返し酸化性を示す指数曲線を描かなかった。NCF800Hの酸化挙動は、300サイクルまでステップ状で、いわゆる明らかなbreak-away酸化挙動を示している。さらに300サイクルを超えるあたりからサイクル数と酸化増量の関係が直線関係に変わり、酸化増量と剥離減量とがある一定の関係に移行したことが窺える。また、初期酸化速度についてもNCF600より大きいことから、NCF800Hの耐繰返し酸化性は、NCF600より数段劣っていることがわかる。試験終了時1000サイクル後のNCF800Hの耐繰返し酸化性は、

Table 1. Chemical compositions of materials used in this experiment.

| Steel | C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Al | Ti |
|---------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A | 0.091 | 1.23 | 0.82 | 0.023 | 0.002 | 33.60 | 21.18 | 0.370 | 0.425 |
| B | 0.067 | 0.83 | 0.22 | 0.021 | 0.001 | 33.98 | 21.46 | 0.350 | 0.419 |
| C | 0.080 | 0.92 | 0.18 | 0.014 | 0.001 | 33.00 | 20.90 | 0.695 | 0.480 |
| NCF800H | 0.080 | 0.29 | 0.80 | 0.018 | 0.004 | 33.32 | 20.92 | 0.340 | 0.420 |
| NCF600 | 0.030 | 0.26 | 0.26 | 0.007 | 0.001 | 76.15 | 15.93 | 0.130 | 0.192 |

Table 2. Testing conditions.

| | |
|------------------------------|---|
| Cyclic condition | (Heating & keeping : 35min, Cooling : 10min) / 1cycle |
| Number of cycles | 1000 |
| Testing temperature(°C) | 850 |
| Dew point during cooling(°C) | 30 |

NCF600のそれよりも見かけ上、約3.6倍程度劣っており、NCF600と同レベルの耐繰返し酸化性を得るためには、約72%の酸化増量の低減が必要である。

次にFig.5に850℃、1000サイクル後のNCF800H試験片断面の酸化スケール-金属マトリックス界面のEPMA定性面分析結果を示す。生成された酸化スケールは非常にポーラ

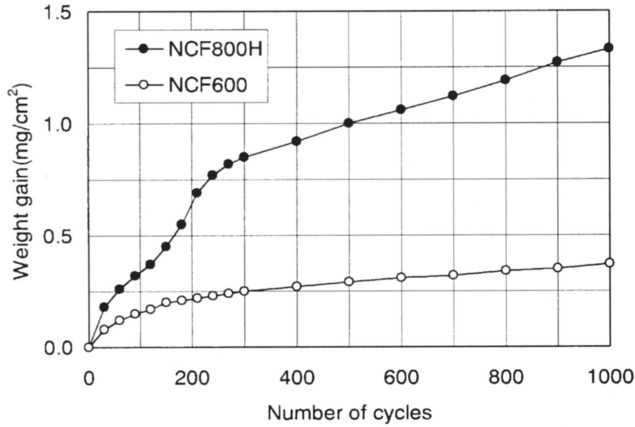


Fig.4. Results of cyclic oxidation tests at 850℃ on NCF800H and NCF600.

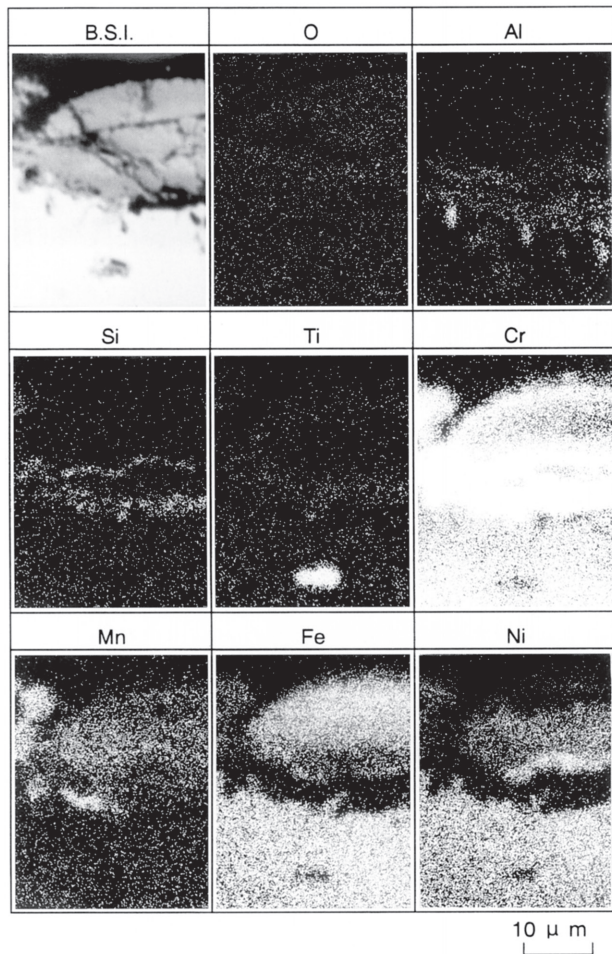


Fig.5. EPMA analytical results on cross section of scales formed on NCF800H after 1000 cycles of oxidation test.

スで、所々にき裂、剥離が認められ、耐繰返し酸化性に有効な保護皮膜としての働きを失っている。また、酸化スケールは多層構造をとり、最外層から金属マトリックスに向かって、Mn-Ti-Cr系酸化物層、Mn-Fe-Ni系酸化物層、Ni-Cr系酸化物層、Cr酸化物層、Si酸化物層、木の根状のAl酸化物層の順で形成されている。簡単にいえば、NCF800Hのスケールは、緻密なSi酸化物、Al酸化物およびCr酸化物の外側に厚いMn系の酸化物層を形成する構造をとっている。これらの構造は、ほぼ深瀬らの実験結果²⁾に一致している。

一般的にMn²⁺はCr, Ti等の原子と結合し、スピネル型構造のMnCr₂O₄, MnTi₂O₄層を形成するが、深瀬らの実験によると、特にMnCr₂O₄層は、密着性が悪く、物理的性質の違いからbreak-awayを引き起こし易いので、MnCr₂O₄層の形成が、耐繰返し酸化性を低下させる主要因であるという報告²⁾がなされている。先のFig.5においてもMn-Ti-Cr系酸化物層が最外層に認められることから、おそらくMnCr₂O₄の形成により、NCF800Hが良好な耐繰返し酸化性を示さなかったものと推定される。したがって、MnCr₂O₄の形成を阻止し、NCF800Hの耐繰返し酸化性を向上させるには、(1) 内部酸化被膜の形成によるMn²⁺イオンの外方拡散防止、(2) 金属マトリックス中におけるMn量の低減、という2つの手段が考えられるので、NCF800HベースにてSi, AlおよびMn量を変化させ、850℃の繰返し酸化挙動について調査した。

3・2 Siの影響

Fig.6にNCF800HベースでSiを1.2%添加した鋼種Aについての850℃における繰返し酸化試験結果を示す。Siの添加によりNCF800Hの耐繰返し酸化性が大幅に向上し、1000サイクル後の鋼種Aの酸化増量は、NCF800Hと比較して約55%減少したことがわかる。

Fig.7に1000サイクル後の鋼種Aにおける酸化スケール-金属マトリックス界面のEPMA定性面分析写真を示す。スケール最外層のポーラスなMn-Ti-Cr系の酸化物の形成は阻

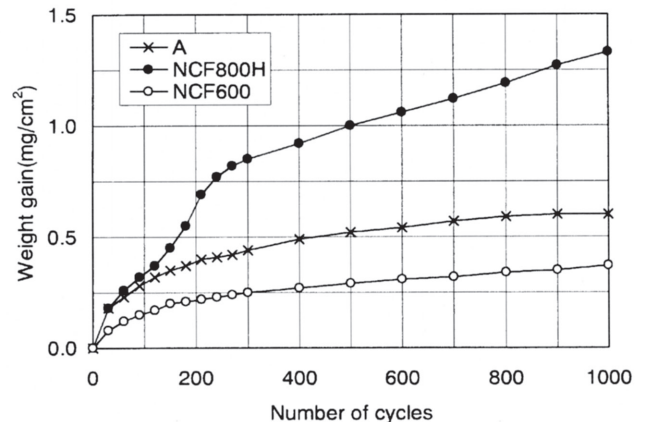


Fig.6. Results of cyclic oxidation tests at 850℃ on steel A, NCF800H and NCF600.

止できなかったが、NCF800Hよりも保護被膜が薄く、表面性状も平滑であるため、耐繰返し酸化性が向上していることがわかる。なお酸化スケールは多層構造をとっており、スケールの最外層から順にMn-Ti-Cr系酸化物、Cr酸化物、木の根状のSi酸化物、Al酸化物のスケール層が形成されている。

一般的に木の根状に現れる保護皮膜は、“keying-on effect”と呼ばれる効果によって Cr_2O_3 の保護性皮膜を楔止め、釘付けして酸化スケールと金属マトリックスとの密着性を向上させるといわれ、特に内部酸化で生じた SiO_2 は、 Cr_2O_3 との密着性を高め、さらに粒界、亜粒界を通る金属イオンの外方拡散をある程度阻止するとされている³⁾。したがって、Siの添加によって、酸化スケールと金属マトリックスとの密着性が向上し、さらに金属イオンの外方拡散が抑制されることによって、耐繰返し酸化性が向上したものと推定される。なお、初期酸化速度については、Si酸化物、Al酸化物の保護膜の形成にある程度の時間がかかり、拡散係数が大きいMnやTi等⁴⁾の拡散を防止できなかったことによるものと考えられる。

3・3 Mnの影響

NCF800HベースでSiを0.9%とし、Mnを0.2%に低減した鋼種Bについて850℃にて繰返し酸化試験を行った。Fig.8に鋼種Bの繰返し酸化試験結果を示す。初期酸化速度は、NCF600並みまでには改善されなかったが、Mnの低下によ

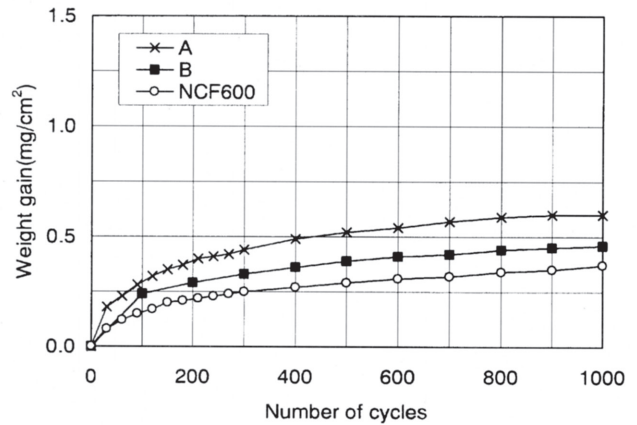


Fig.8. Results of cyclic oxidation tests at 850°C on steel A, B and NCF600.

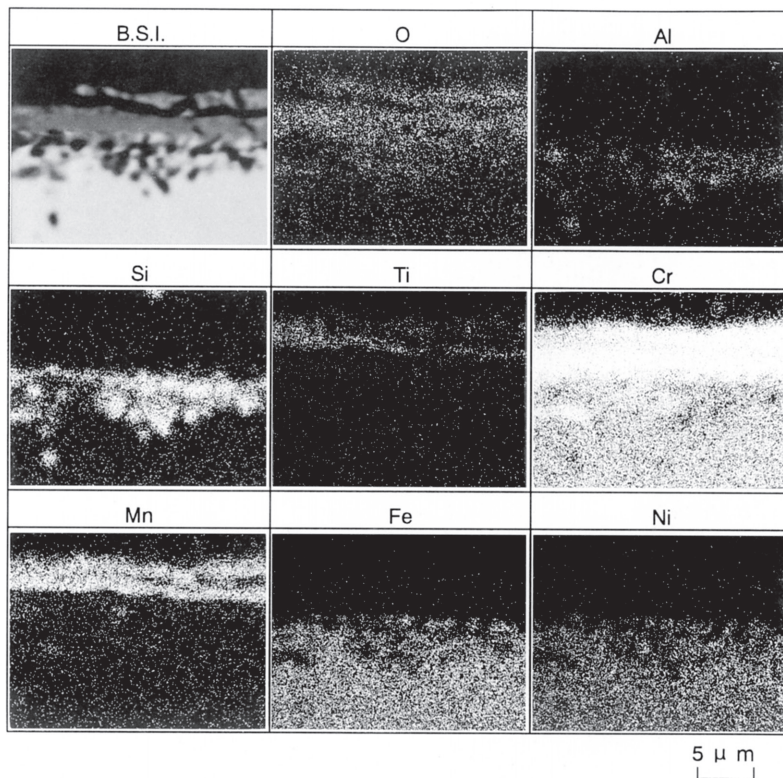


Fig.7. EPMA analytical results on cross section of scales formed on steel A after 1000 cycles of oxidation test.

って耐繰返し酸化性が向上し、鋼種Bの1000サイクル後の酸化増量は、NCF800Hのそれと比較して約65%低減する結果となった。

Fig.9に1000サイクル後の鋼種Bにおける酸化スケール-金属マトリックス界面のEPMA定性面分析写真を示す。Mnの低減により、NCF800Hや鋼種Aで見られたようなポーラスなMn-Ti-Cr系酸化物層は認められず、最外層のNi酸化物直下にあるCr酸化物中にMnが一様に分散していた。このことは当然、NCF800Hや鋼種Aのスケールのように、異なる2つ以上の酸化物が存在する場合よりも、鋼種Bのように単一の酸化物層を形成する方が、熱膨張係数等の物理的性質の差の点からbreak-awayの発生が減少すると考えられるので、NCF800Hにおける耐繰返し酸化性の向上には、Mnの低減が非常に有効であると考えられる。またMnの低減は、外方拡散する Mn^{2+} の絶対量の低下にもつながり、このことが耐繰返し酸化性を向上させる一因であるとも考えられる。

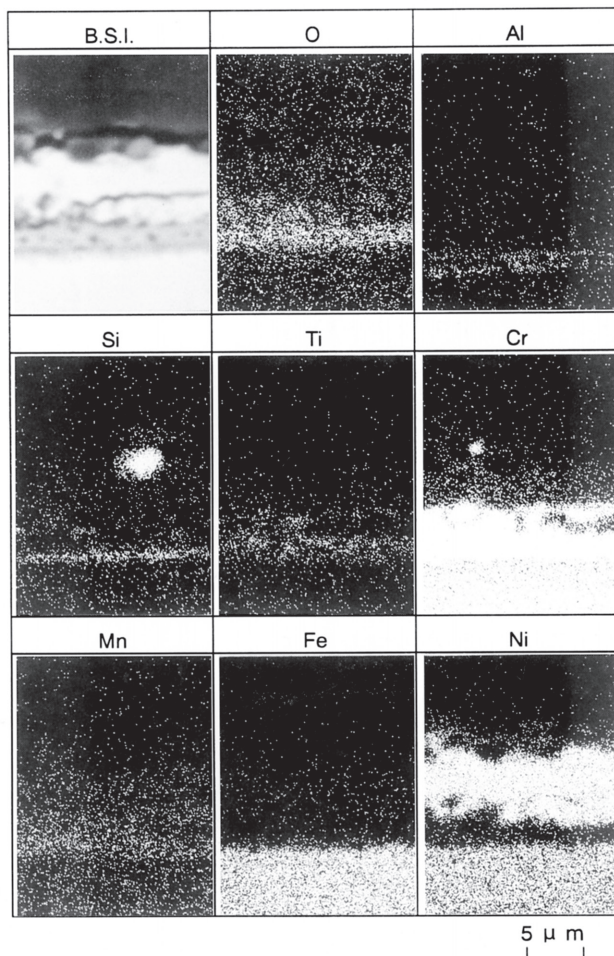


Fig.9. EPMA analytical results on cross section of scales formed on steel B after 1000 cycles of oxidation test.

3・4 Alの影響

NCF800HベースでSiを0.9%、Mnを0.2%とし、Alを0.7%添加した鋼種Cについて850℃で繰返し酸化試験を行い、耐繰返し酸化性に及ぼすAlの影響について検討した。その結果をFig.10に示す。Alの添加により、NCF800Hの酸化増量を約62%減少させ、鋼種Bと同等の耐繰返し酸化性を示した。

Fig.11に1000サイクル後の鋼種Cにおける酸化スケール-金属マトリックス界面のEPMA定性面分析写真を示す。酸化スケールの厚さは鋼種Bよりも薄く、さらにSi酸化物およびAl酸化物が、Cr酸化物の直下で木の根状に濃化して形成されているため、鋼種Bよりもさらに長期間における耐繰返し酸化性の向上が期待される。なお、スケールの構造は、鋼種Bと同様の形態と配置をとっていた。

以上のことから、Alの添加はSiの添加の効果と同様に木の根状の保護皮膜を生成させ、Siを単独で添加するよりも、酸化スケールと金属マトリックスとの密着性を向上させ、金属イオンの外方拡散を阻止するものと推定される。したがって鋼種Cは鋼種Bよりもさらに酸化スケールの密着性が増し、長期にわたって耐繰返し酸化性が維持されるものと期待される。

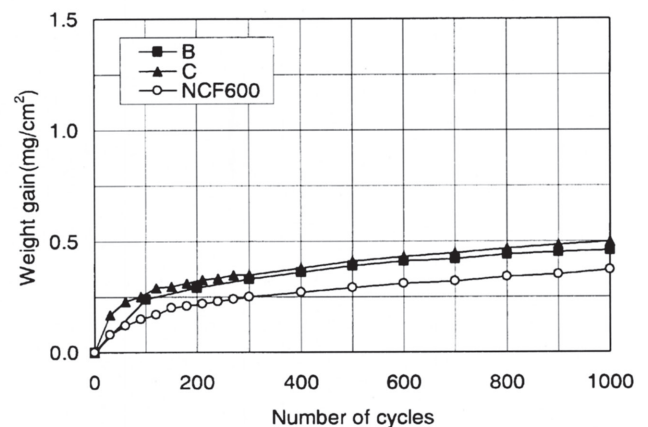


Fig.10. Results of cyclic oxidation tests at 850°C on steel B, C and NCF600.

4. 結言

一般的に用いられているNCF800Hの850℃付近における耐繰返し酸化性の向上を目的に、Si, MnおよびAlの影響を調査した結果、以下に示す結論が得られた。

- (1) NCF800HにSi, Alをそれぞれ適当量添加し、同時にMn添加量を制限することによって、850℃における耐繰返し酸化性は、大幅に向上し、NCF600に匹敵するレベルにまで達した。
- (2) Siの添加は、有効保護皮膜であるCr酸化物の直下に木の根状のSi酸化物を生成させて、金属イオンの拡散を抑制すると同時に、酸化スケール-金属マトリックス間の密着性を向上させ、耐繰返し酸化性を向上させる。

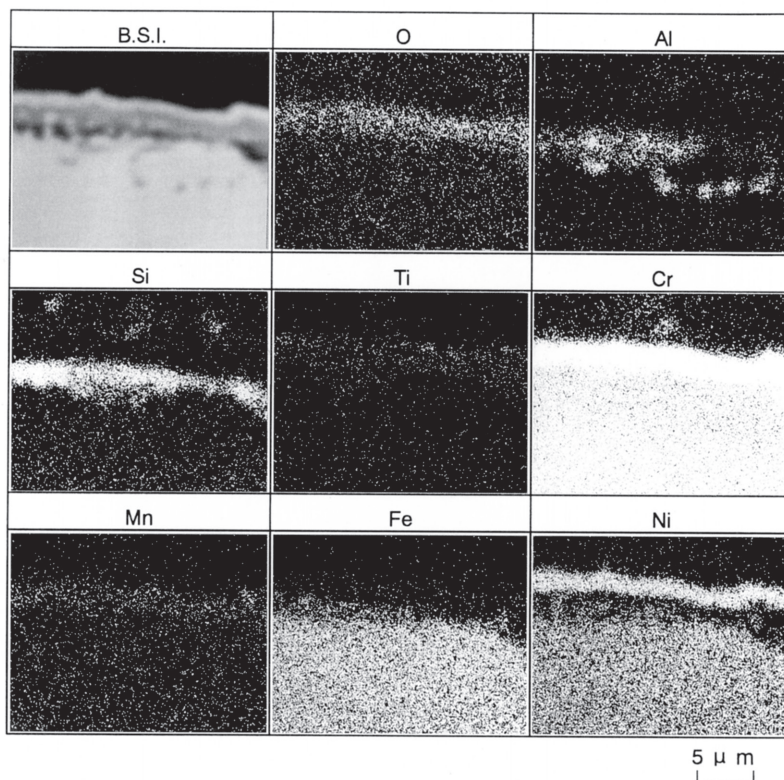


Fig.11. EPMA analytical results on cross section of scales formed on steel C after 1000 cycles of oxidation test.

- (3) Mnの低減は、金属の耐繰返し酸化性を低下させるMn-Ti-Cr系酸化物の形成を抑制し、耐繰返し酸化性を向上させる。
- (4) Alの添加は、Siと同様の働きを示し、有効保護皮膜であるCr酸化物直下に木の根状のAl酸化物を形成させて酸化スケール-金属マトリックス間の密着性を向上させ、耐繰返し酸化性を向上させる。

文献

- 1) 深瀬幸重, 遅沢浩一郎, 根本力男: 日本金属学会誌, 33 (1969), 40.
- 2) 深瀬幸重, 遅沢浩一郎, 根本力男: 日本金属学会誌, 33 (1969), 46.
- 3) 斎藤安俊・阿竹徹・丸山俊夫編訳: JME材料科学 金属の高温酸化, 内田老鶴圃, (1991), 114.
- 4) 金属材料の高温酸化と高温腐食, 腐食防食協会編, 丸善, (1982), 63.