

水蒸気含有雰囲気におけるオーステナイト系ステンレス鋼の
高温酸化挙動

西田 幸寛・奥 学

日新製鋼株式会社
日新製鋼技報 No.90 別冊
平成21年12月

技術資料

水蒸気含有雰囲気におけるオーステナイト系ステンレス鋼の高温酸化挙動

西田 幸寛* 奥 学**

 High-Temperature Oxidation Behavior of Austenitic Stainless Steels
 in H₂O-Containing Atmospheres

Yukihiko Nishida, Manabu Oku

Synopsis :

In many cases, the oxidation resistance in H₂O-containing atmosphere is required for austenitic stainless steels used at high temperature environment. In order to clarify the possibility of applying austenitic stainless steels to the high temperature environment, isothermal oxidation test were carried out at 500~900°C in H₂O-containing atmosphere. The main results obtained are as follows ;

- (1) Oxidation rate of austenitic stainless steel was higher in the gases containing water vapor than in the air at 700~800°C.
- (2) Cr and Si were effective in improving the oxidation resistance of austenitic stainless steels in water vapor environment.
- (3) It was confirmed that the volatile chromium-containing species were present exposed to oxidizing environments containing N₂-O₂-H₂O, while no volatile species were found in N₂-H₂O.
- (4) The oxidation resistance was improved by the grinding finish. However, the effect was lost with time in Air-50%H₂O atmosphere.
- (5) The influence of N₂, CO, CO₂, or CH₄ mixture on the oxidation containing H₂O of austenitic stainless steel were very small compared with O₂ mixture.

1. 緒言

各種燃焼機器、内燃機関の排ガス経路部材、発電プラントなど、500~1000°Cで使用される部位は、SUS310S (25Cr-20Ni) に代表されるオーステナイト系耐熱ステンレス鋼の主な用途のひとつである。これらの部位では、高温強度とともに耐高温酸化性が重要な要求特性に挙げられる。

一般に、オーステナイト系ステンレス鋼の耐酸化性は、乾燥空气中で1000°Cを超える温度条件での異常酸化の有無、またはスケール剥離の程度で評価される。一方で、実際に適用される部位は必ずしもそのような高温に曝されるとは限らず、むしろ800°C前後もしくはそれ以下で、かつ水蒸気を含む雰囲気に曝される環境であることが多い。さらに近年では、エネルギー源の多様化にと

もない、より複雑な水蒸気含有雰囲気への適用事例も増加する傾向にある。たとえば次世代の発電方式として脚光を浴びている家庭用燃料電池の改質器には700°C前後でH₂O, CO, CO₂, CH₄およびH₂が混在する雰囲気に曝される部位がある^{1) 2)}。

このような水蒸気を含む雰囲気では、800°C前後あるいはそれ以下の温度域で通常の大気雰囲気よりもステンレス鋼の酸化速度が著しく増大することが知られており^{3)~9)}、適正材料を選定するにあたっては、水蒸気含有雰囲気特有の加速酸化現象の特徴およびメカニズムを把握する必要がある。

本報では、このような環境への当社耐熱ステンレス鋼の適用性を把握する過程で検討してきた、800°C前後におけるオーステナイト系ステンレス鋼の水蒸気含有雰囲気特有の加速酸化現象を報告するとともに、まだ十分には解明されていない水蒸気含有雰囲気における

*技術研究所 ステンレス・高合金研究部 材料第三研究チーム 主任研究員
 **技術研究所 ステンレス・高合金研究部 材料第三研究チーム チームリーダー

加速酸化のメカニズムを考察し、今後の検討課題について述べる。

2. 供試材および実験方法

表1に供試材の化学成分を示す。実験に用いた鋼種はSUS430 (16mass%Cr, 以下mass%を省略し, 16Crと表記する), SUS304 (18Cr-8Ni), SUS310S (25Cr-20Ni), NSS302BN (20Cr-11Ni-1.7Si-Nb, N, REM), NSS302B (18Cr-9.5Ni-2.6Si), NSSER-1 (19Cr-13Ni-3.3Si-Nb)の6鋼種であり, 比較として用いたSUS430, SUS304を除き, いずれも耐酸化性が要求される用途で用いられる。これらの板厚1.0~1.5mm, No.2D仕上げ (SUS430のみNo.2B仕上げ)を原板とし, 切削により25mm×35mm, または15×25mmに加工し, 切削面に#600研磨を施した後, アセトン中で超音波洗浄したものを試験片とした。なお, 表面は原板の仕上げままとしたが, 一部の試験片は表面仕上げの影響を確認するために表面を#400のエメリー紙で研磨し, 超音波洗浄後に室温で24h以上放置して実験に供した。

表1 供試材の化学成分値 (mass%)

Table 1 Chemical compositions of steels (mass%).

鋼種	C	Si	Mn	Ni	Cr	その他
SUS430	0.09	0.5	0.3	0.2	16.1	—
SUS304	0.06	0.5	0.8	8.1	18.3	—
SUS310S	0.04	0.8	1.2	19.2	25.0	—
NSS302BN	0.06	1.7	1.0	10.9	19.8	Nb:0.09, N:0.14, REM:0.04
NSS302B	0.07	2.6	0.8	9.4	17.9	—
NSSER-1	0.04	3.3	0.8	13.1	19.4	Nb:0.10

試験片の加熱には電気炉を用い, 純度99.99%のN₂またはAir (一部の試験ではさらにH₂, CO, CO₂またはCH₄)の乾燥ガスを導入し, 流量計で各々の導入ガスの流量を調節することで, 乾燥状態で得られる混合ガスの組成および流量を制御した。水蒸気濃度の調整は, 所定の温度に加熱したイオン交換水中に上記乾燥混合ガスを導入し, 混合ガス中の水分量を飽和状態にさせることで水蒸気濃度を調整する露点調整方式 (JISZ2281に準拠), または微量定量ポンプを用いイオン交換水を所定の流量で連続的に系内に導入し蒸発させる方式のいずれかでを行った。

このように調整された雰囲気ガスを総流量200または

500ml/minで炉内に導入し, 所定の温度, 時間で酸化試験を行った。なお, 炉内は大気と完全に遮断されており, 導入雰囲気ガスと同量のガスが炉内から配管を經由し系外に排出される。水蒸気含有雰囲気の酸化に特有の現象であるCr蒸発の有無および程度を把握するため, 一部の試験では系外に排出される雰囲気ガス中のH₂Oをコンデンサーで凝縮・捕集し, 採取した凝縮水中のCr濃度をICP発光分析法にて分析した。

試験後は外観観察, 重量変化の測定, 断面観察を行い, さらに一部の試験片では酸化皮膜の構造を確認するためにGDS分析を行った。

3. 結果および考察

3.1 水蒸気による加速酸化の特徴

図1にNSS302BN, No.2D材のN₂-20vol%H₂O (以下vol%を省略し, 20%H₂Oと表記する)雰囲気中で50h加熱した時の酸化増量の温度依存性を, SUS430, No.2B材と比較して示す。SUS430では500℃で酸化増量の値が増大し, 600℃で極大値を示している。一方, NSS302BNの場合は600~800℃で酸化増量の値が増大している。このように, 水蒸気含有雰囲気での酸化における最も特徴的な現象は, ある特定の温度域で乾燥雰囲気よりも酸化増量の値が大幅に増大することである⁴⁾。

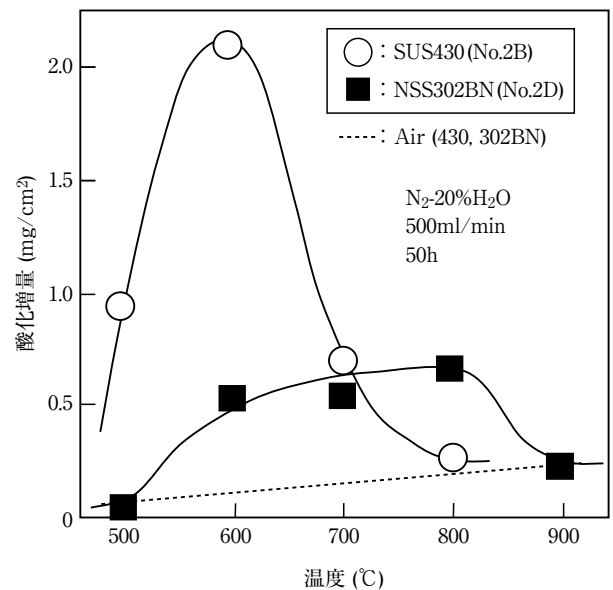


図1 500~900℃, N₂-20% H_2O , 50hの酸化試験後のNSS302BNおよびSUS430の酸化増量

Fig. 1 Weight changes of NSS302BN and SUS430 oxidized in N₂-20% H_2O at 500-900℃ for 50h.

図2(a)に600℃, 50h経過後のSUS430の外観を示す。試験片全面に赤褐色の酸化皮膜が生成している。水蒸気含有雰囲気で生じる酸化皮膜は、特に低O₂雰囲気中で図2(a)のように赤褐色を示すことが多い。生成した酸化皮膜の断面を図2(b)に示す。生成した皮膜は二層になり、外層および外層/内層界面に矢印で示すように多数のポイドが生じていることがわかる。これらは水蒸気による加速酸化によりステンレス鋼に生じる酸化皮膜に共通する特徴である。

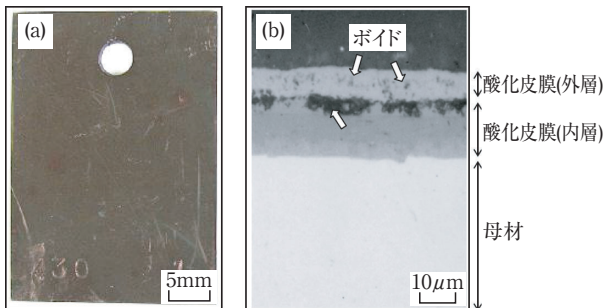


図2 600℃, N₂-20%H₂O, 50h酸化試験後のSUS430(No.2B)の(a)外観, および(b)断面

Fig. 2 (a) Surface view and (b) Cross-section of SUS430 exposed in N₂-20%H₂O at 600℃ for 50h.

水蒸気含有雰囲気中で酸化増量の値が大きくなる理由に関しては諸説あるが、基本的には何らかの理由により酸化皮膜直下の母材へのO₂またはH₂Oの侵入量が気中の場合より増大するためと考えられている^{3)~9)}。また、比較的低温域で酸化増量の値が極大を示す理由としては、その温度域ではCrの拡散速度が小さいために、表面で安定にCr酸化物が生成するために必要な母材からのCrの供給が追いつかず酸化皮膜直下の母材中のCrが欠乏するため、保護性に乏しいFe系酸化物の生成・成長を阻止できなくなることが原因とされている⁴⁾。

さらに、図1よりNSS302BNの酸化の加速域はSUS430よりも100~200℃高温側にシフトしていることがわかる。この加速温度域の違いは結晶構造の差異による母材中のCrの拡散速度の違い、すなわち、一般的に最密充填構造であるオーステナイト構造のほうが、フェライト構造よりも母材中の元素の拡散速度が遅くなることに起因するものと考えられる。例えば、900℃以上で測定されたデータをもとにγ-Fe中のCrの拡散係数の値をアレニウスの式を用いて800℃に外挿すると 2.4×10^{-18} (m²/sec)となるが、この値は同じくアレニウスの式を用いて内挿した645℃におけるα-Fe中のCrの拡散係数とほぼ等しい¹⁰⁾。以上の結果を踏まえ、オーステナイト系ステンレス鋼を用いた次節以降の実験は、主に水

蒸気による加速酸化が顕著な800℃で実施した。

3.2 水蒸気による加速酸化挙動におよぼす合金元素の影響

図3に、N₂-20%H₂O雰囲気中で50h加熱した時の酸化増量の温度依存性を示す。図3(a)はCr含有量の異なるSUS304とSUS310Sの比較、図3(b)は、18~20mass%のCrを含有し、Si含有量の異なるSUS304, NSS302BN, NSS302BおよびNSSER-1の比較結果である。図3(a)および図3(b)より、それぞれCr含有量およびSi含有量の増加が耐酸化性の改善に有効であることがわかる。なお、SUS304は700℃でスケール剥離により酸化増量の値が負に転じている。また、NSS302BNはREMを0.04mass%含有するが、今回の試験条件においては以下の議論の内容を左右するほどREMの影響は大きくないことを別の実験で確認している¹³⁾。

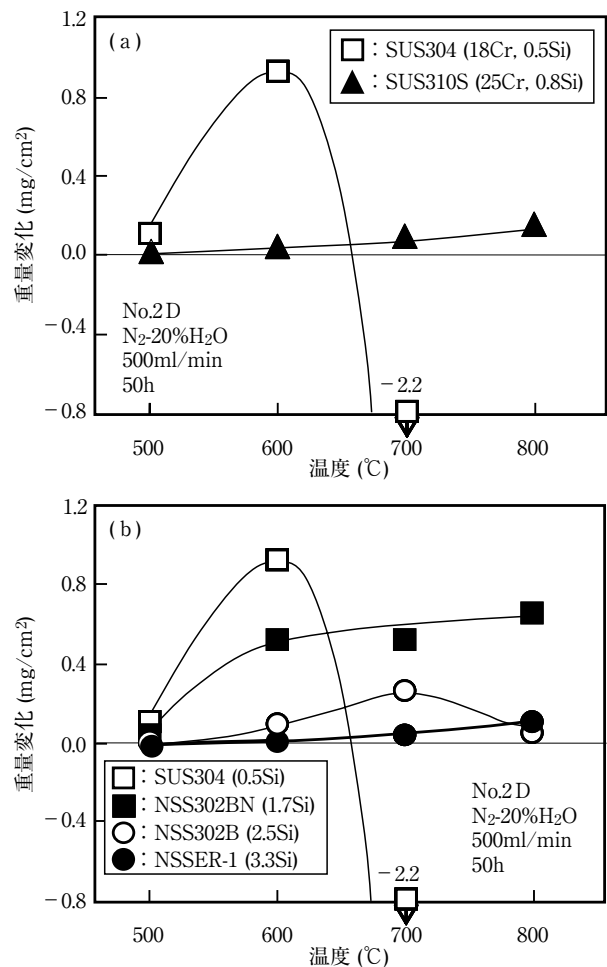


図3 500~800℃, N₂-20%H₂O, 50hの酸化試験前後の供試材(No.2D)の重量変化 (a) Crの影響, (b) Siの影響

Fig. 3 Weight changes of specimens oxidized in N₂-20%H₂O at 500-800℃ for 50h (a) the effect of Cr, (b) the effect of Si.

図4に、800℃、N₂-20%H₂O雰囲気でのSUS310S、NSS302BNおよびNSSER-1の50hまでの酸化増量の経時変化を示す。5hの時点ではいずれの鋼種も酸化増量の値に明瞭な差異は認められない。すなわち、NSS302BNで酸化増量の値が急激に増大したのは5h経過以降であり、この時点までは通常の大気酸化と同様Cr₂O₃主体の健全な酸化皮膜が形成されていることが示唆される。図5に、5h時点で形成された酸化皮膜のGDS分析結果を示す。これらはいずれも酸化皮膜の内側にCrリッチな酸化物が生成している。母材中のCr濃度が25mass%と高いSUS310Sには酸化皮膜直下におけるCrの欠乏域が認められず、母材からのCrの供給が十分に行われていることが示唆される。一方、NSS302BNおよびNSSER-1の酸化皮膜直下にはCrの欠乏域が認められる。前述したとおり、この温度域における加速酸化はCr欠乏域への母材からのCrの供給が追いつかないことが要因と考えられるが、NSS302BNもしくはNSSER-1の場合、このCrの不足分をSiが補完していると推察される。そのような観点からSiの濃度分布に着目すると、1.7mass%のSiを含有するNSS302BNの場合はCr欠乏域の近傍でSiの濃化が認められるものの、Siにもまた濃化域の直下に欠乏域が認められる。他方、3.3mass%のSiを含有するNSSER-1の場合、Siの濃化がNSS302BNほど顕著に認められないものの、Siの欠乏もまた認められない。このことから、1.7mass%のSi含有量ではCrの欠乏を補完するには不十分であり、NSS302BNの場合、Cr、Siともに欠乏した状態で5～

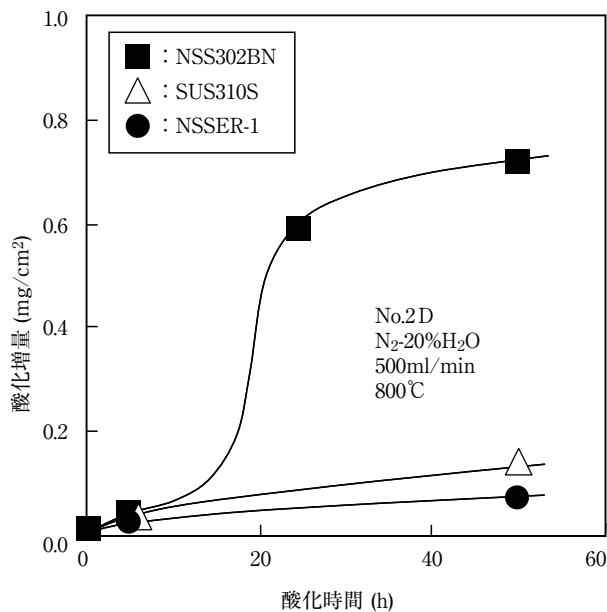


図4 酸化増量の経時変化

Fig. 4 Weight gain curves of specimens in N₂-20%H₂O at 800°C.

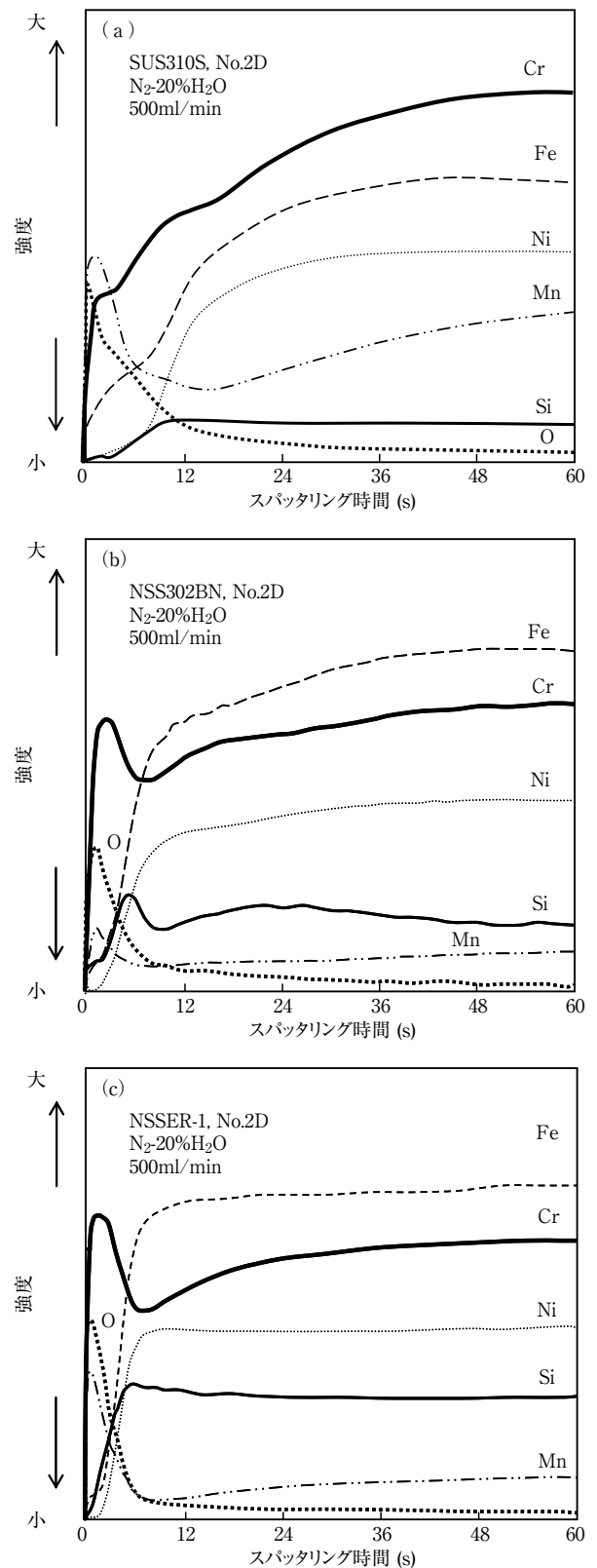


図5 N₂-20%H₂O, 800℃, 5hの酸化試験後に生成した酸化皮膜のGDS分析結果 (スパッタリング速度: 4 μm/min) (a) SUS310S (No.2D), (b) NSS302BN (No.2D), (c) NSSER-1 (No.2D).

Fig. 5 GDS depth profiles of oxide scales exposed in N₂-20%H₂O at 800°C for 5h (sputtering rate: 4 μm/min). (a) SUS310S (No.2D), (b) NSS302BN (No.2D), (c) NSSER-1 (No.2D).

24hの間に酸化皮膜/母材界面の酸素分圧が増大し、保護性に乏しいFe主体の酸化物の生成・成長を抑止できなくなった結果、24h後の酸化増量の値が急激に増大したものと推察される。一方、3.3mass%Siを含有するNSSER-1の場合は絶えず供給されるSiがCr欠乏を補完し、5h以降もCr₂O₃主体の酸化皮膜が成長していくものと考えられる。

3～3.5mass%Si含有オーステナイト系ステンレス鋼の場合、1000℃を超える温度域ではCr₂O₃皮膜の直下に均一かつ層状に生成するSiO₂皮膜が保護皮膜として作用し、耐酸化性を向上させることが知られている¹¹⁾¹²⁾。一方、富士川ら³⁾は、Ar-0.3%O₂-20%H₂O雰囲気中で酸化試験を実施した1～2mass%Si含有フェライト系ステンレス鋼にはSiO₂皮膜の形成を示唆するようなSi単独の濃化層は観測されなかったと報告している。彼らはこの温度域でのSi添加による耐酸化性改善効果について、SiO₂の保護皮膜形成によるものではなく、母材に侵入する酸素をSiが優先的にGetteringすることで酸素分圧の上昇を抑制し、周辺のCr₂O₃の形成を助長することによるものと考察している。今回の図5の結果から、Siを3.3mass%含有するNSSER-1においては酸化皮膜中にSi単独の濃化層が観測されておらず、少なくともμmオーダーの厚みを有するSiO₂皮膜は形成されていないことが示唆される。しかし、著者らは800℃の水蒸気含有雰囲気中で酸化試験を施したSi含有オーステナイト系ステンレス鋼の断面をTEM観察し、Cr₂O₃皮膜の直下に厚さ10～数10nm程度の極めて薄いSiO₂皮膜が形成されていることを別の実験で確認しており¹³⁾、800℃においても1000℃を超える温度域と同様の作用、すなわちSiO₂の保護皮膜形成による加速酸化の抑制作用があるものと推察している。

3.3 水蒸気による加速酸化挙動におよぼす雰囲気ガス中のH₂O含有量およびO₂の影響

図6に、NSS302BNのNo.2D材にて水蒸気濃度および酸素濃度を変化させ、800℃、最長300hまでの酸化試験を実施した結果を示す。20%H₂Oの場合、N₂雰囲気(○)の方がAir雰囲気(●)より酸化増量の値が大きいのに対し、50%H₂O雰囲気では逆にAir雰囲気(▲)の方がN₂雰囲気(△)よりも酸化増量の値が大きい。また、酸素を含まないN₂雰囲気では20%H₂O(○)と50%H₂O(△)とでは酸化増量の差はわずかであるが、酸素を含むAir雰囲気では、50%H₂O(▲)は20%H₂O(●)の約5倍の酸化増量を示す。

このように、水蒸気雰囲気での酸化は、O₂の有無で挙動が大きく異なっている。このことは、O₂のある場

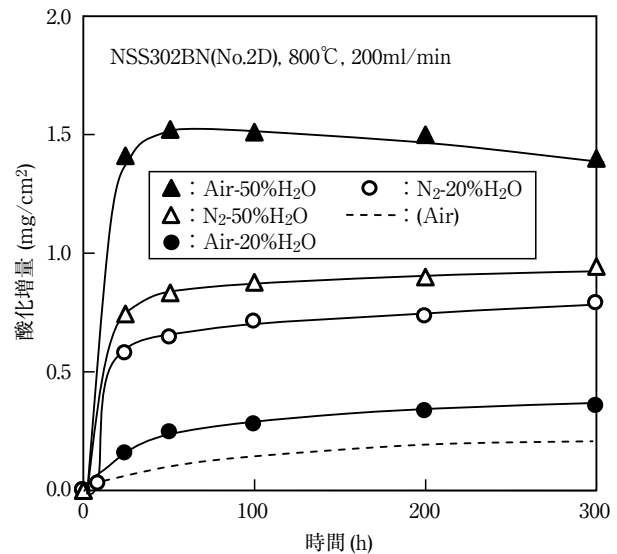


図6 各種雰囲気中でのNSS302BN(No.2D材)の酸化挙動

Fig. 6 Oxidation behavior of NSS302BN (No.2D) in Air, Air-H₂O, and N₂-H₂O at 800°C.

合とない場合とでそれぞれ個別にメカニズムを検証する必要があることを示唆している。

まず、N₂雰囲気(O₂なし)の場合を考えると、その際の金属表面(以下、Crを例に検討する)は、金属または酸化物の表面でH₂Oが解離することにより生成したO₂と反応し酸化される。反応式で表すと、



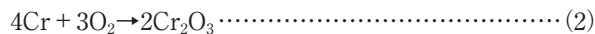
となる。すなわち、O₂を含まない水蒸気雰囲気中では必然的に多量のH₂が発生する。

O₂を含まない雰囲気中でのH₂Oによる酸化の加速に関しては大別して2つのメカニズムが提唱されている。ひとつは酸化皮膜中の置換反応により、酸化皮膜/母材界面に生じるポイドにおける酸化物の解離反応を考えるもので、具体的には(1)式のような反応により生成したH₂が酸化皮膜中を拡散し、ポイド表面で酸化物を還元し再度H₂Oを形成することで酸化反応を進行させる、という説である(以下、解離説と称する)¹⁴⁾。もうひとつは、酸化皮膜のマクロな欠陥を介して直接H₂Oが皮膜/母材界面に侵入し反応する、という説である(以下、欠陥説と称する)⁵⁾。このうち、解離説に関しては計算で予測される酸化速度が実測値より明らかに小さいこと、解離説から予測される酸化皮膜の構造と実際に形成される皮膜の構造が異なることなどから⁶⁾、酸化の加速要因としては否定されつつある。また、欠陥説に関しても、マクロな欠陥自体はH₂Oを含まないO₂雰囲気でも存在することが確認されており¹⁵⁾、水蒸気を含む雰囲気中で特に

マクロな欠陥が生成しやすい理由、もしくは形成された欠陥が水蒸気雰囲気では修復されにくいことの説明が十分でないことが課題となっている。

村田ら⁶⁾は、650℃、1気圧の飽和水蒸気中で100hの酸化試験を施したFe-2mass%CrおよびFe-10mass%Crの酸化皮膜中にH₂が残存することを昇温脱離法により確認した。また、一方でCrを含まない純鉄の酸化皮膜からはH₂が確認されなかったことから、(1)式の反応で生成するH₂は(Fe, Cr)₃O₄のスピネル系酸化物中にトラップされると考察している。この文献ではトラップされたH₂が酸化におよぼす影響については考察されていないものの、H₂をトラップした酸化皮膜は内部応力が增大すると考えられ、大気雰囲気で生成した皮膜よりもクラックなどの欠陥が発生しやすいのではないかとと思われる。欠陥説の妥当性および加速酸化におよぼすH₂の影響を明確にするためには、今後、大気中および水蒸気雰囲気中で生成した酸化皮膜の欠陥濃度もしくは内部応力の比較・検証を行う必要があると考える。

次に、O₂を含む雰囲気について検討する。この場合、(1)式の反応の他に、大気雰囲気で想定される通常の酸化反応、



が生じると考えられる。どちらの反応が律速するかは、H₂OとO₂の濃度により異なるものと推定される。Air-20% H₂O雰囲気の酸化増量の値はN₂-20% H₂O雰囲気と比較すると小さく、むしろ大気雰囲気(H₂Oなし)での値に近いことを考慮すると、この雰囲気では主に(2)式の反応が律速し、相対的に(1)式の反応および後述する(3)式の反応が抑制されているものと考えられる。しかし、Air-50% H₂O雰囲気の場合、(1)式、(2)式のいずれの反応が律速したとしても、酸化増量の値がN₂-20% H₂O雰囲気およびN₂-50% H₂O雰囲気よりも著しく増大するとは考えにくい。

H₂OとO₂が共存する雰囲気特有の現象として、Cr蒸発が報告される例がある。Cr蒸発に関しては、従来はCrO₃(g)が生成する高温側での報告が多いが⁷⁾、本研究で行った温度域でも発生し得るとの報告がある⁸⁾。代表的な反応として、下記(3)式により、揮発性のCrO₂(OH)₂が生成すると考えられている。



このような反応が生じた場合、保護皮膜として作用するCr₂O₃が蒸発によりその保護性を失うことが容易に推察できる。また、(3)式は、この反応がH₂OとO₂が共存することではじめて生じる現象であることも示唆している。図7に、SUS310Sを用いてCr蒸発性を確認した結果を示す。この実験では、CrO₂(OH)₂が水溶性である

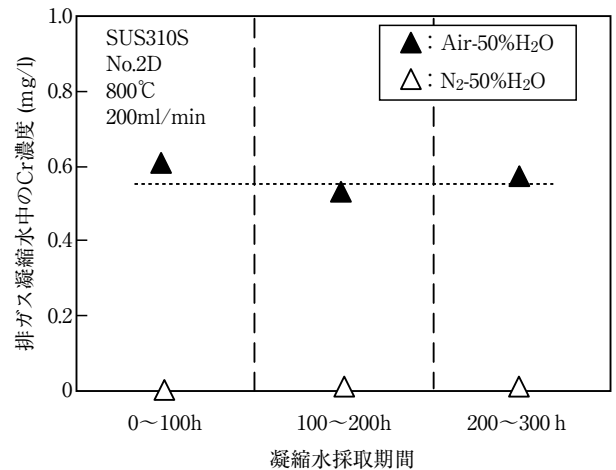


図7 SUS310S(No.2D)/排ガス凝縮水中のCr濃度測定結果
Fig.7 Effects of H₂O and O₂ mixture on the Cr vaporization of SUS310S at 800°C.

ことを利用し、試験中に系内から排出される排ガスをコンデンサーで凝縮させ、100h毎に凝縮水をサンプリングし、凝縮水中のCr量を測定した。図7に示すとおり、H₂OとO₂が共存するAir-50% H₂O雰囲気では凝縮水中にCrが含有されていたのに対し、H₂Oのみが存在するN₂-50% H₂O雰囲気ではCrの含有量は定量下限(0.02mg/l)以下であり、Cr蒸発は認められなかった。また、Air-50% H₂O雰囲気中で蒸発したCr量は、0~100h、100~200h、200~300hの間、ほぼ一定量を示した。この結果はYamauchiらの報告、すなわち900~1100℃、N₂-0~20% O₂-0~19.7% H₂O雰囲気でのCr₂O₃の粉末原料を用いた酸化試験において、O₂とH₂Oがともに存在する条件下でCr₂O₃からのCrの蒸発量が増大し、Cr蒸発の経時変化は直線則に従う、との報告と一致する⁷⁾。

Astemanら⁸⁾は、乾燥O₂雰囲気とO₂-40% H₂O雰囲気中で600℃、168hの酸化試験を施したSUS310Sの表層をAESで分析し、H₂OとO₂が共存する場合、生成した酸化皮膜表層のCr濃度が著しく低下することを明らかにしている。図6のAir-50% H₂O雰囲気においてもCr蒸発により酸化皮膜中のCr濃度が希薄になり、皮膜の保護性が著しく低下したことで、他の雰囲気よりも酸化が著しく加速されたものと考えられる。なお、酸化速度は時間の経過とともに放物線側に従い減少することを考慮に入れると、図6のAir-50% H₂O雰囲気中で酸化増量が50hを過ぎて減少に転じた理由もCr蒸発が原因である可能性があるが、これについては現時点ではスケール剥離とCr蒸発との区別がつかず、今後の検討課題のひとつに挙げられる。

3.4 水蒸気による加速酸化挙動におよぼす表面仕上げの影響

図8に、図6で実施した実験を#400研磨材で同様に実施した結果を示す。図6と比較すると、研磨仕上げを施すことにより明らかに酸化増量の値が小さくなっており、Air-50% H_2O 雰囲気を除き大気中での酸化増量とほぼ同程度であることがわかる。Air-50% H_2O 雰囲気では200h以降で酸化増量が急激に増大し、300h後の酸化増量の値は同条件のNo.2D材の酸化増量と同程度まで上昇している。

研磨により水蒸気含有雰囲気での耐酸化性が改善されることはよく知られており、その理由は表層に多数の格子欠陥を導入することでCrの表層への拡散速度を増大させ、早期にCrの保護皮膜を形成させることによるものと考えられている⁴⁾⁹⁾。今回の結果もこれと同じ理由によるものと考えられるが、Air-50% H_2O 雰囲気では200h以降でその効果が失われていた。その理由としては、初期に生成した皮膜が時間の経過とともにCrの蒸発により保護性を失ったこと、それに加え800℃での長期保持で格子欠陥が拡散により減少し表層へのCrの供給速度が低下したこと、などが考えられる。

3.5 水蒸気による加速酸化挙動におよぼす雰囲気ガス組成の影響

燃料電池の改質器では、都市ガスなどの炭化水素系燃料を700℃前後の水蒸気で改質し水素を生成する。この

ような雰囲気中では、 H_2O 、 H_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 が混在するため、これらのガスが酸化を加速する、もしくは浸炭などの異なる反応が優先的に生じるような事態が想定される。そこで、 N_2 -50% H_2O 雰囲気を基本組成とし、 N_2 の一部または全部を H_2O 、 H_2 、 CH_4 、 CO または CO_2 で置換し、改質器用材料としての実績があるSUS310Sに#400研磨仕上げを施し、800℃、50hの酸化試験を実施した。結果を図9に示す。参考データであるAir-50% H_2O 雰囲気を除き、いずれの雰囲気ガスも酸化増量の値が基本組成と同程度であった。

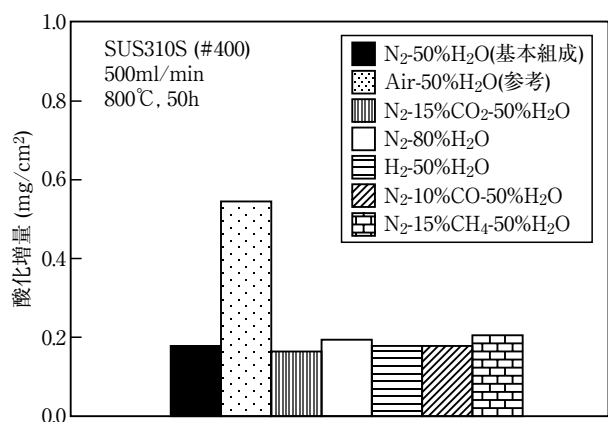


図9 SUS310Sの耐酸化性におよぼす雰囲気の影響

Fig. 9 Effect of mixture gas on the oxidation of SUS310S at 800°C for 50h.

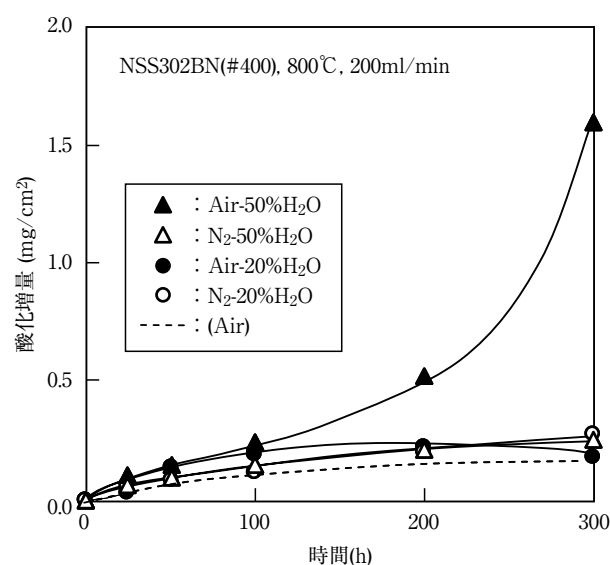


図8 各種雰囲気中でのNSS302BN (#400研磨材) の酸化挙動

Fig. 8 Oxidation behavior of NSS302BN (#400) in Air, Air- H_2O , and N_2 - H_2O at 800°C.

この結果から、水蒸気含有雰囲気において、 N_2 、 CO 、 CO_2 、および CH_4 がオーステナイト系ステンレス鋼の酸化におよぼす影響は、 O_2 と比較すると非常に小さいことが示唆される。従い、 O_2 を含まない燃料電池の水蒸気改質雰囲気における酸化挙動に関しては、 N_2 - H_2O 雰囲気での酸化挙動を把握することで、ある程度予測することが可能と考えられる。

4. 結 言

種々の燃焼機器、内燃機関の排ガス経路部位、プラントなどで使用されるオーステナイト系耐熱ステンレス鋼には多くの場合、水蒸気を含む雰囲気中での耐高温酸化性が要求される。そのような環境での当社耐熱ステンレス鋼の適用性を検討する過程において得られた、水蒸気含有雰囲気におけるオーステナイト系ステンレス鋼の酸化挙動に関する主な知見を下記に示す。

- (1) 水蒸気含有雰囲気において、オーステナイト系ステンレス鋼は700~800℃前後で乾燥大気雰囲気よりも酸化量が大幅に増大する。これはフェライト系ステンレス鋼と同様な現象が生じる温度域よりも100~200℃高い。
- (2) CrまたはSiの増量はいずれもオーステナイト系ステンレス鋼の水蒸気含有雰囲気での耐酸化性を改善する。Crの増量により酸化皮膜直下でのCr欠乏が生じなくなる。Siは酸化物直下のCr欠乏を補完することで水蒸気含有雰囲気での耐酸化性を改善する。
- (3) No.2D材の場合、水蒸気による加速酸化の挙動は水蒸気量およびO₂の有無により異なる。N₂雰囲気(O₂なし)の場合、20%H₂Oと50%H₂Oとでは酸化増量の差はわずかであるが、Air雰囲気(O₂あり)では、50%H₂Oは20%H₂Oの約5倍の酸化増量を示す。
- (4) Cr蒸発はH₂OとO₂が共存する雰囲気特有の現象であり、N₂-H₂O雰囲気では生じない。また、SUS310S、No.2D材の場合、300hまでのCrの蒸発速度は時間によらず一定である。
- (5) 研磨仕上げにより水蒸気含有雰囲気での耐酸化性は大幅に改善される。ただし、Air-50%H₂O雰囲気では時間の経過とともにその効果は失われ、NSS302BNの場合、研磨材の酸化増量は300hでNo.2D材と同程度となる。
- (6) 水蒸気含有雰囲気において、N₂、CO、CO₂、およびCH₄がオーステナイト系ステンレス鋼の酸化におよぼす影響は、O₂と比較すると非常に小さい。従い、N₂-H₂O雰囲気での酸化挙動を把握することで、燃料電池の水蒸気改質雰囲気における酸化挙動をある程度予測することが可能である。

参考文献

- 1) 井上修一, 野中英正, 齋藤禎: 表面技術, 54 (2003), 222
- 2) 燃料電池開発最前線, 日経メカニカル編, 日経BP社, (2001), 82
- 3) 富士川尚男, 志田善明, 藤野允克, 村山順一郎: 防食技術, 31 (1982), 164
- 4) 川崎龍夫, 佐藤信二, 小野寛: 防食技術, 31 (1982), 172
- 5) 池田雄二, 新居和嘉: 防食技術, 31 (1982), 156
- 6) 村田純教, 長井健介, 中井正昭, 國枝知徳, 森永正彦: 日本金属学会誌, 71 (2007), 68
- 7) A.Yamauchi, K.Kurokawa, H.Takahashi: Oxid.Met., 59 (2003), 517
- 8) H.Asteman, J.E.Svensson, L.G.Johansson: Corros. Sci., 44 (2002), 2635
- 9) 木下和久, 柴田正宣: 耐熱金属材料委員会研究報告, 14 (1973), 195
- 10) 改定4版金属データブック, 日本金属学会編, 丸善, (2004), 20
- 11) 富士川尚男, 志田善明, 藤野允克, 諸石大司, 庄司雄次: 鉄と鋼, 67 (1981), 159
- 12) 衣笠雅普, 飯泉省三, 手嶋鎮博: 日新製鋼技報, 34 (1976), 22
- 13) 西田幸寛: 未発表
- 14) C.T.Fujii, R.A.Meussner: J.electrochem.soc., 111 (1964), 1215
- 15) Y.Ikeda, K.Nii: Oxid.Met., 12 (1978), 487