

技術資料

N₂-20%H₂O雰囲気における19Cr-18Ni系ステンレス鋼の高温酸化挙動

西田 幸寛* 藤村 佳幸** 奥 学***

High-Temperature Oxidation behavior of 19Cr-18Ni Stainless Steel in N₂-20%H₂O atmosphere

Yukihiro Nishida, Yoshitomo Fujimura, Manabu Oku

Synopsis:

In order to clarify the mechanism of accelerated oxidation in H₂O-containing atmosphere of austenitic stainless steel, isothermal oxidation tests at 1073K in N₂-20%H₂O atmosphere and FE-TEM observation of oxide scales formed on 19Cr-18Ni steel were carried out. The main results obtained are as follows:

- (1) The weight gain of 19Cr-18Ni steel with pickled surface oxidized at 1073K for 1.8ks in N₂-20%H₂O atmosphere increases more accelerated than oxidized in air atmosphere. The accelerated oxidation in N₂-20%H₂O atmosphere is caused by the transition from external oxidation to internal oxidation. As the consumption of Cr increase in N₂-20%H₂O atmosphere, Cr depleted zone exists widely on the matrix side of the oxide-matrix interface, results in the accelerated oxidation. It is considered that the consumption of Cr is caused by Cr evaporation in the early stages of oxidation.
- (2) The oxidation resistance of 19Cr-18Ni steel is improved by the grinding finish. It is considered that diffusion of Cr is assisted by dislocations or fine grain boundaries on the matrix side of the oxide-matrix interface.

1. 緒言

オーステナイト系ステンレス鋼は約900K以上での高温強度がフェライト系またはマルテンサイト系ステンレスよりも優れていることから、各種耐熱用途に多用されているが、そのほとんどは酸化性雰囲気に曝される環境で用いられる。そのため、耐熱用途に用いられるオーステナイト系ステンレス鋼は高温強度に優れるのみでなく、酸化に対する耐久性を兼ね備えている必要がある。

一般に、オーステナイト系ステンレス鋼の耐高温酸化性は、大気雰囲気中で1273K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量で評価される。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の大気雰囲気に曝されるとは限らない。例えば、燃料電池の高温改質装置は1073K前後もしくはそれ以下の温度域で、かつ水蒸気を含む雰囲気に曝される¹⁾。

水蒸気を含む雰囲気では、1073K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²⁾、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。

前報では、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ために、1073K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について検討した³⁾。その結果、オーステナイト系ステンレス鋼では973~1073Kで酸化量が大幅に増大すること、Cr、Siの増量および表面研磨が水蒸気含有雰囲気での耐酸化性を改善すること、Siは酸化物直下のCr欠乏を補完することで耐酸化性を改善すること、水蒸気による加速酸化挙動にはO₂およびH₂Oの含有量が大きく影響すること、O₂とH₂Oが共存する雰囲気ではCr蒸発が生じることが明らかになった。

本研究では、前報で推定した加速酸化のメカニズムを

*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

***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

明らかにするために、水蒸気含有雰囲気における酸化試験に加え、FE-TEM (Field Emission - Transmission Electron Microscope : 以下TEMと称す) を用いてナノオーダーレベルでの酸化皮膜の分析を行った。本報ではTEMによる解析結果をもとに、水蒸気による加速酸化の発生メカニズム、および表面研磨による耐高温酸化性の改善メカニズムを考察した結果を述べる。

2. 供試材および実験方法

Table 1 に供試材の化学成分を示す。19mass%Cr-18mass%Ni (以下、19Cr-18Ni鋼と表記する) からなるオーステナイト系ステンレス鋼を30kg真空溶解炉にて溶製後、熱間圧延、焼鈍、冷間圧延および仕上げ焼鈍を施して板厚2mmの冷延焼鈍板を作製し、幅25mm、長さ35mmの酸化試験片を切り出した。その後、表面を#400(端部は#600)まで湿式研磨した後、弗酸と硝酸の比を4:1に調整した酸洗液中に室温で0.3ks浸漬することで研磨による加工歪を除去し、さらにアセトン中で0.6ksの超音波洗浄を施した後86.4ks放置し酸洗処理材とした。一部の試験片は研磨後酸洗せずにアセトン中で0.6ksの超音波洗浄を施して86.4ks放置し比較材に供した。

Table1 Chemical composition of steel (mass%)

Steel	C	Si	Mn	Ni	Cr
19Cr-18Ni	0.04	0.3	0.8	17.6	18.9

試験片の加熱には、炉内が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構造の電気炉を用いた。加熱前に純度99.99vol%のN₂の乾燥ガスを3.3×10⁻⁶m³/sの流量で炉内に導入し雰囲気置換を行った後、系内を露点温度以上に保持した状態で微量定量ポンプによりイオン交換水を一定の流速・流量で系内に導入し、N₂ガスと混合させることで系内をN₂-20vol%H₂O (以下、N₂-20%H₂Oと表記する) 雰囲気に置換した。その後N₂の乾燥ガスおよび微量定量ポンプの流量を保持したまま加熱し、1073Kで最長14.4ksの酸化試験を行った。一部の試験では大気雰囲気中で同様の試験を行い比較に供した。

酸化試験後に外観観察、重量変化の測定を実施した後、FIB (Focused Ion Beam) 加工を施し、TEMを用いて断面観察を行った。一部の試料の断面観察にはHAADF-STEM (High Angle Annular Dark-Field - Scanning Transmission Electron Microscope Image) を用いた。EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) を用いた酸化物の組成分析、NBD (Nano Beam Diffraction) を用いた酸化物の構造解析もあわせて実施した。

3. 結果

3.1 水蒸気含有雰囲気における高温酸化挙動

Fig. 1 に19Cr-18Ni鋼の酸洗処理材を1073K、N₂-20%H₂O雰囲気中で最長14.4ks加熱した際の酸化増量の経時変化を、大気雰囲気の結果と比較して示す。0.3ksの時点ではいずれの雰囲気でも酸化増量に顕著な差異は認められない。N₂-20%H₂O雰囲気では1.8ksの時点で酸化増量が大幅に増大し、14.4ksまで放物線的に酸化が進行しているのに対し、大気雰囲気では14.4ksまでの酸化量の変動は僅かであり、N₂-20%H₂O雰囲気では0.3~1.8ksの間で水蒸気含有雰囲気特有の加速酸化が生じていることが示唆される。

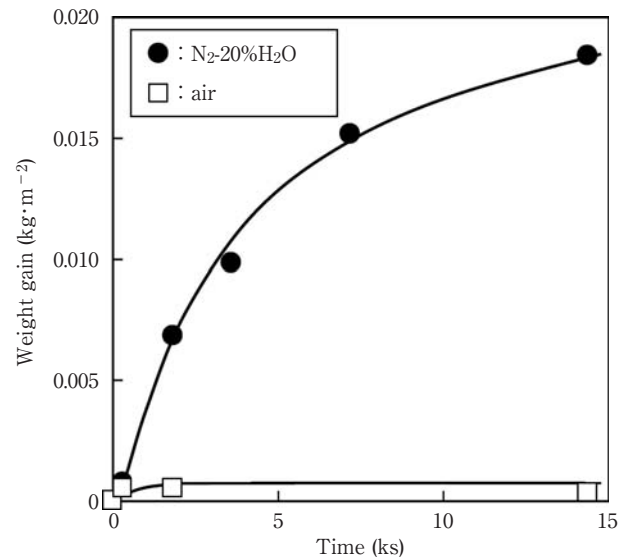


Fig. 1 Oxidation curves of 19Cr-18Ni steel (pickled) at 1073K in air atmosphere and N₂-20%H₂O atmosphere.

Fig. 2 に大気雰囲気中で0.3ksの酸化試験を施した19Cr-18Ni鋼に生成した酸化皮膜の断面TEM観察結果を示す。Fig. 2 (a) および (b) は明視野像である。生成した酸化皮膜は150nm程度の厚みを有し、皮膜と母相の界面にはポイドもしくは熱膨張差により生じたと思われる若干の剥離が認められる。Fig. 2 (c) は生成した酸化皮膜の電子線回折パターンであり、Corundum構造の回折パターンを示している。Fig. 2 (b) α-α'部のEDX線分析結果をFig. 2 (d) に示す。酸化皮膜は外側がFeリッチで、酸化皮膜/母相界面に近づくにつれCrリッチとなり、界面直下の母相側ではわずかにCrの欠乏が認められる。

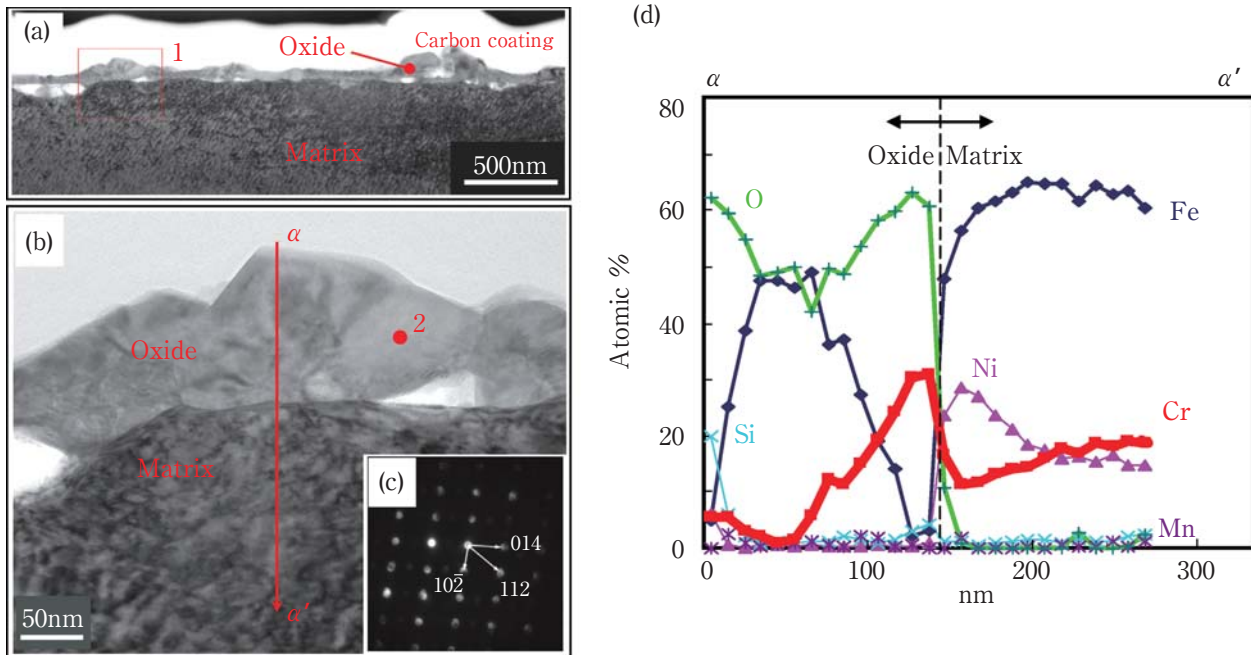


Fig. 2 Cross sections of 19Cr-18Ni steel (pickled) oxidized in air atmosphere at 1073K for 0.3ks;
 (a) TEM bright field image of oxide layer,
 (b) TEM bright field image at area 1 in Fig.2(a),
 (c) NBD pattern obtained from point 2 in Fig.2(b)/Corundum,
 (d) Concentration profiles of Fe, Cr, Ni, Si, Mn and O measured by EDX along line $\alpha - \alpha'$ in Fig.2(b).

Fig. 3に、Fig. 2と同様の試験をN₂-20%H₂O雰囲気で行った際に19Cr-18Ni鋼に生成した酸化皮膜の断面TEM観察結果を示す。Fig. 3 (a) および (b) は明視野像、Fig. 3

(c) は酸化皮膜の電子線回折パターン、Fig. 3 (d) は $\beta - \beta'$ 部のEDX線分析結果である。N₂-20%H₂O雰囲気で行った酸化皮膜には、外観および結晶構造の点では大気雰

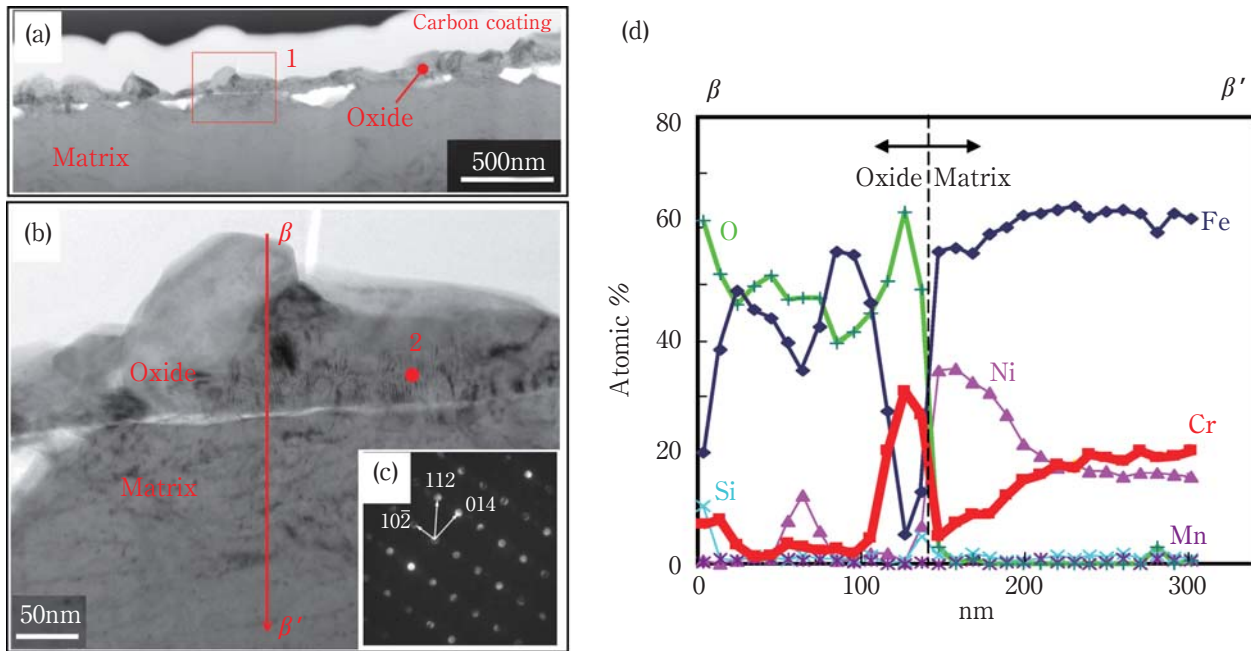


Fig. 3 Cross sections of 19Cr-18Ni steel (pickled) oxidized in N₂-20%H₂O atmosphere at 1073K for 0.3ks;
 (a) TEM bright field image of oxide layer,
 (b) TEM bright field image at area 1 in Fig.3(a),
 (c) NBD pattern obtained from point 2 in Fig.3(b)/Corundum,
 (d) Concentration profiles of Fe, Cr, Ni, Si, Mn and O measured by EDX along line $\beta - \beta'$ in Fig.3(b).

囲気で生成した皮膜との明確な差異は認められない。一方、元素濃度プロファイルと比較すると、N₂-20%H₂O雰囲気生成した酸化皮膜は、大気雰囲気生成した皮膜よりも酸化皮膜内のCr濃化域（酸化皮膜/母相界面から皮膜側20nm幅）におけるFe濃度が高く（大気雰囲気では1～2at%程度であるのに対し、N₂-20%H₂O雰囲気では5～10at%程度）、さらに界面直下の母相側のCr欠乏量が、大気雰囲気よりも大きい、という特徴がある。

Fig. 4に、1073K、N₂-20%H₂O雰囲気にて1.8ks加熱した後の19Cr-18Ni鋼に生成した酸化皮膜の断面TEM観察結果を示す。Fig. 4 (a)は酸化皮膜全体のHAADF-STEM

像である。最外部に2μm程度の酸化スケールが生成しており、その直下には深さ2～3μm程度の内部酸化域が認められる。さらに最外部の酸化スケールには内部酸化域との界面近傍にクラックが認められる。なお、別途実施したGDS分析およびX線回折により最外部の酸化スケールはFe₃O₄主体の酸化物であることを確認している。

Fig.4 (b)は母相近傍の内部酸化域を拡大して示したものであり、図中の点2のNBD回折パターンがFig. 4 (c)、点3、4のEDX半定量分析結果がそれぞれFig. 4 (d)、Fig. 4 (e)である。この結果から、内部酸化域はFeを含むCrリッチな酸化物とFe-Niからなる金属部で構成され

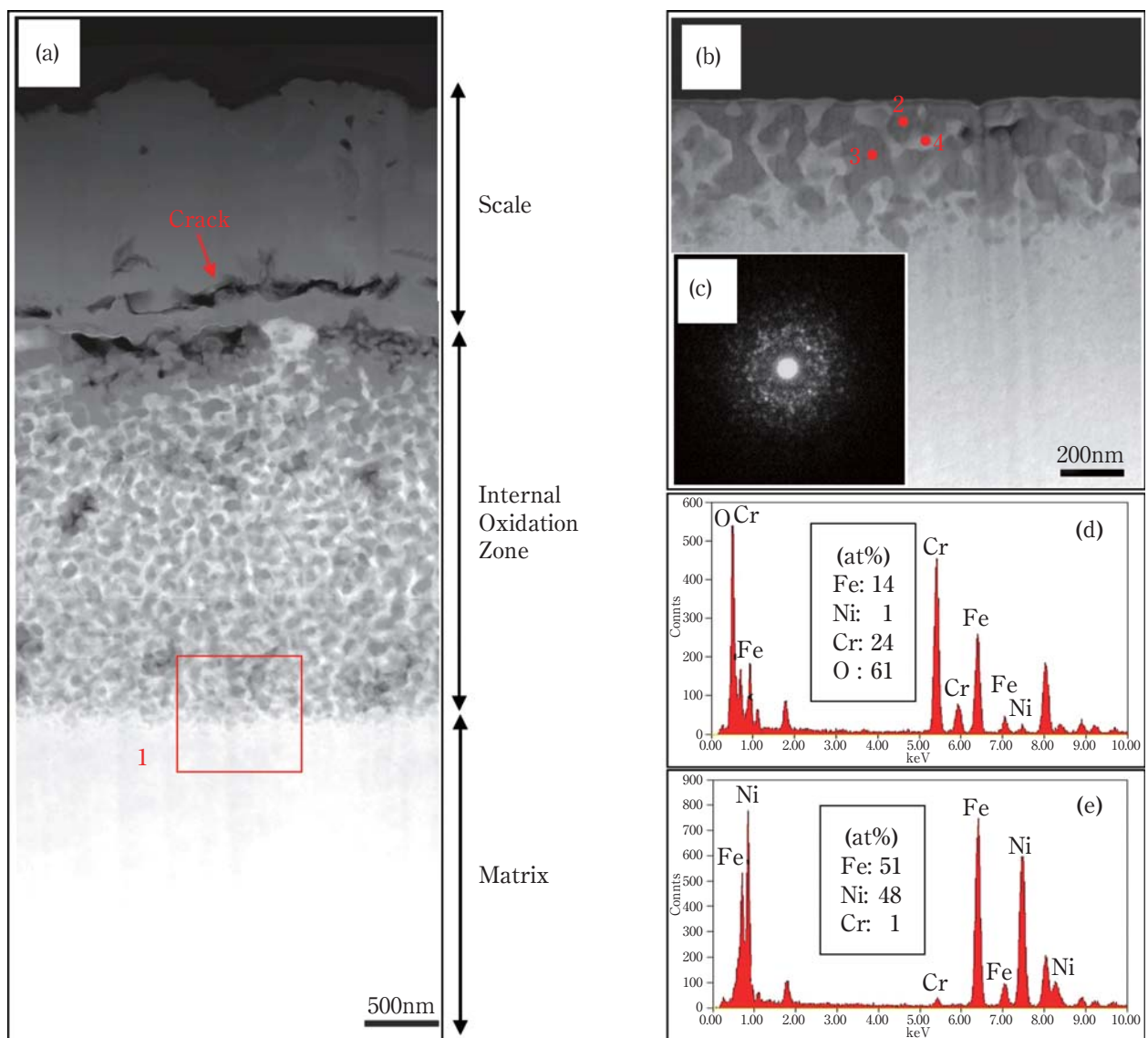


Fig. 4 Cross sections of 19Cr-18Ni steel (pickled) oxidized at 1073K for 1.8ks in N₂-20%H₂O atmosphere; (a) HAADF-STEM image of oxide scale, (b) HAADF-STEM image at area 1 in Fig.4(a), (c) NBD pattern obtained from point 2 in Fig.4(b), (d) EDX spectra obtained from point 3 in Fig.4(b), (e) EDX spectra obtained from point 4 in Fig.4(b).

ていることがわかる。なお、Fig. 4 (c) に示すように母相近傍の内部酸化物は明瞭な回折パターンを示さず、結晶構造の同定はできなかった。

3.2 水蒸気による加速酸化におよぼす表面研磨の影響

Fig. 5 に、19Cr-18Ni鋼に#400研磨処理を施した試験片と酸洗処理を施した試験片にて耐高温酸化性を比較し、水蒸気含有雰囲気中での加速酸化挙動におよぼす表面研磨の影響を確認した結果を示す。表面研磨を施した

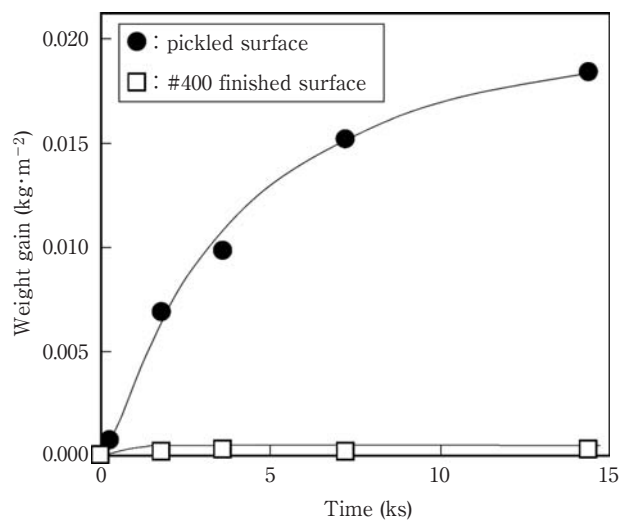


Fig. 5 Effect of surface finishing on the oxidation behavior of 19Cr-18Ni steel at 1073K in N₂-20%H₂O atmosphere.

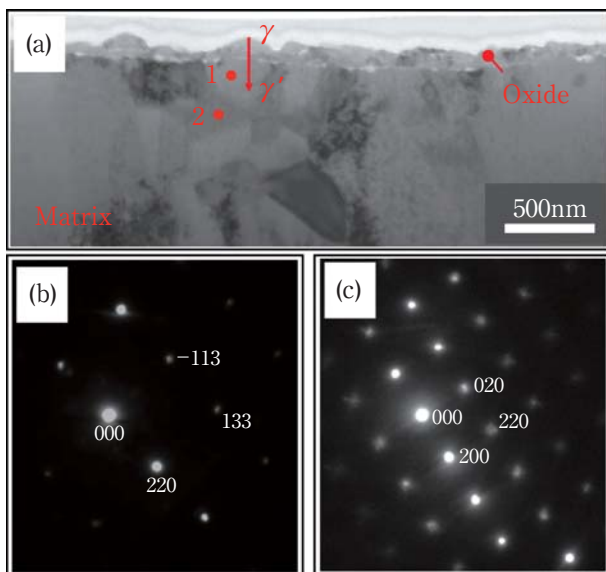


Fig. 6 Cross section of 19Cr-18Ni steel (#400 finished) oxidized at 1073K for 1.8ks in N₂-20%H₂O atmosphere: (a) TEM bright field image of oxide layer, (b) NBD pattern obtained from point 1 in Fig.6(a)/γ-phase, (c) NBD pattern obtained from point 2 in Fig.6(a)/γ-phase, (d) Concentration profiles of Fe, Cr, Ni, Si, Mn and O measured by EDX along line γ-γ' in Fig.6(a).

試験片は1073K, N₂-20%H₂O雰囲気中で14.4ks加熱した後も水蒸気による加速酸化が認められず、酸洗処理を施した試験片よりも良好な耐高温酸化性を維持している。

Fig. 6 に、1073K, N₂-20%H₂O雰囲気、1.8ksの加熱により#400研磨処理材に生成した酸化皮膜の断面TEM観察結果を示す。皮膜の膜厚は100nm程度と、より短時間(0.3ks)の酸化試験を施した酸洗処理材の酸化皮膜(Fig. 2, Fig. 3)と同等以下であり、その形態はFig. 2の大気雰囲気中で生成した酸化皮膜と類似している。Fig. 6(a)中の点1, 2の回折パターンをそれぞれFig. 6(b), Fig. 6(c)に示す。いずれも面心立方構造の回折パターンであるが、点1と点2とは結晶方位が異なっており、この領域ではサブミクロンオーダーの微細な結晶粒が形成されている。Fig. 6(a) γ-γ'部のEDX線分析結果をFig. 6(d)に示す。酸化皮膜は外側ではCr, MnおよびFeを含む組成となっており、酸化皮膜/母相界面に近づくにつれCrリッチとなり、Cr濃化域ではFeおよびMn濃度がいずれも1~2at%程度以下となる。界面直下の母相側におけるCr欠乏は認められない。

4. 考察

4.1 水蒸気による加速酸化のメカニズム

水蒸気によるステンレス鋼の加速酸化に関しては、下記に示すように様々なメカニズムが提唱されている。

- (1) 酸化皮膜中の置換反応により、酸化皮膜/母相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、酸化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（以下、解離説と称する）⁴⁾⁵⁾。
- (2) 酸化皮膜のマクロな欠陥を介して直接H₂Oが皮膜/母相界面に侵入し反応する（以下、欠陥説と称する）⁶⁾⁷⁾。
- (3) 皮膜中のCr酸化物が蒸発することにより皮膜の保護性が低下する（以下、Cr蒸発説と称する）⁸⁾⁹⁾。
- (4) 前述の解離説に加え、酸化皮膜中へのH₂Oの優先吸着がO₂の皮膜内部への侵入を阻害する競争吸着プロセスと、蒸発によるFeの輸送現象をともなったFe系酸化皮膜の形成・成長プロセスの複合効果により酸化が増大する（以下、複合説と称する）¹⁰⁾。
- (5) 酸化反応により生成する水素が酸化皮膜または母相中に侵入することで酸化が加速される（以下、水素固溶説と称する）¹¹⁾¹²⁾。

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、加速酸化の主要因としては否定されつつある¹³⁾。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、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されている¹²⁾。Cr蒸発説に関しては、これまで主にO₂とH₂Oが共存する雰囲気中での加速酸化現象を取り扱う際に議論されており、今回のようなO₂を含まない雰囲気においては必ずしも支持されているわけではない¹⁴⁾¹⁵⁾。複合説はFe-9Cr鋼の酸化挙動についての考察をベースとしており、Cr₂O₃の保護皮膜が形成される系の酸化挙動については必ずしも実験結果を十分に説明できていない¹¹⁾。水素固溶説に関しては、酸化挙動におよぼす水素の役割を明確にすることが課題と考えられる。例えばEssumanらは水素が母相中に固溶することで、母相中への酸素の透過係数または拡散係数が増大し内部酸化が促進されると説明している¹¹⁾。しかし、侵入した水素が透過係数および拡散係数の値を増大させるメカニズムについて現時点では明確にされていない。また、水素の挙動と透過係数および拡散係数を定量的に関連付けることができるデータの蓄積も現時点では不十分と考えられる。

このように、O₂を含まない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加速酸化のメカニ

ズムに関しては統一的な見解が得られていなかった。その理由は様々であるが、従来の報告の大部分が、加速酸化が生じた後の酸化スケールの観察結果をもとに加速酸化挙動を議論してきたことも理由の一つと考えられる。

そこで本節では、Fig. 1の結果をもとに、①異なる雰囲気条件で生成した加速酸化直前（0.3ks加熱後）の酸化皮膜の比較、および②加速酸化直後（1.8ks加熱後）の酸化皮膜との比較、をそれぞれTEM観察により行うことで、加速酸化に至るまでの水蒸気含有雰囲気における酸化メカニズムを考察した。

4.1.1 加速酸化直前（0.3ks加熱後）の酸化挙動

加速酸化直前（0.3ks加熱後）の酸化皮膜を水蒸気含有雰囲気と大気雰囲気で比較した場合、Fig. 2 および Fig. 3 に示したとおり酸化皮膜の厚さ、結晶構造、ポイド、クラック等の発生状況に関しては大気雰囲気と水蒸気含有雰囲気とで明確な差異が認められず、欠陥説を加速酸化の発生要因とすることは難しい。一方、EDX断面観察結果（Fig. 2 (d), Fig. 3 (d)）に着目すると、ほぼ同程度の皮膜厚みを有する分析箇所において、水蒸気含有雰囲気中で加熱したほうが明らかに酸化皮膜/母相界面近傍における母相側のCr欠乏が著しい。しかし、酸化皮膜中のCrの総量は水蒸気含有雰囲気中で加熱した方が少なく、水蒸気含有雰囲気中で生成した酸化皮膜には母相のCr欠乏量に対応するCrが存在していない。この理由としては皮膜の剥離とCrの蒸発が考えられるが、Fig. 2 と Fig. 3 のTEM写真を比較する限りでは水蒸気含有雰囲気のみで皮膜の剥離が生じていたとは考えにくく、水蒸気含有雰囲気内で生成した皮膜中のCr量と母相中のCr量との関係をCr蒸発以外のメカニズムで合理的に説明することは困難である。

O₂を含まない水蒸気含有雰囲気における加速酸化の要因がCr蒸発によるものであれば、以下の理由によりこの蒸発がどの段階で生じているかを考察する必要がある。まず、Cr蒸発に関する検討は主にO₂とH₂Oがいずれも10%程度もしくはそれ以上存在する雰囲気においてなされており、そのメカニズムは下記(1)の反応式で説明されている⁸⁾。



著者らも同様に、O₂とH₂Oが共存する雰囲気でのCrの蒸発を、1073K、Air-50%H₂O雰囲気にてSUS310Sを用いて確認し前報で報告している³⁾。この方法ではO₂を含まない水蒸気含有雰囲気（N₂-50%H₂O）におけるCrの蒸発を確認することができず、少なくとも酸化皮膜形成後、皮膜が成長していく段階でのCr蒸発はO₂とH₂Oが共存する雰囲気特有の現象であるとの結論に至っている。さらに、O₂を180ppb含む常圧の水蒸気雰囲気

にてCr₂O₃から蒸発するCrO₂(OH)₂の分圧についてはHolcombらにより計算されており、773~1573Kでは大気雰囲気よりもCrO₂(OH)₂の分圧が低いという結果が得られている¹⁷⁾。以上の理由により、従来の蒸発説、すなわち表層に保護性を有するCorundum型の酸化皮膜が完全に形成された後に酸化皮膜中のCrが蒸発したことが原因で酸化が加速された、とは考えにくい。

次に、0.3ksまでに生成した酸化皮膜の安定性を確認するために、19Cr-18Ni鋼の酸洗処理材を用いて1073Kで14.4ks加熱した際の酸化挙動におよぼす予備酸化処理の影響を確認した結果をFig. 7に示す。図中Sample No. (a)では(以下、Sample No.を省略して表記する)大気雰囲気中で1073K、0.3ksの予備酸化を施した後にN₂-20%H₂O雰囲気中で1073K、14.4ksの酸化試験を実施し、(b)では予備酸化なしで(a)と同様の試験を行った。(c)ではN₂-20%H₂O雰囲気中で1073K、0.3ksの予備酸化を施した後に大気雰囲気中で1073K、14.4ksの酸化試験を実施し、(d)では予備酸化なしで(c)と同様の試験を行った。(a)、(d)の結果より、大気雰囲気中で0.3ks加熱された場合には、その後大気、N₂-20%H₂O雰囲気のいずれに曝されても良好な耐酸化性を維持している。一方、(b)、(c)の結果より0.3ksまでN₂-20%H₂O雰囲気に曝された場合、その後引き続きN₂-20%H₂O雰囲気に曝されると酸化量の急激な増大を伴い、大気に曝されるとスケール剥離を伴う加速酸化をそれぞれ生じる。

この結果は、酸化の初期段階(0.3ks)で生成した酸化皮膜中のCr濃度および母相側のCr欠乏層が耐高温酸化性に対し非常に強い影響をおよぼすことを意味する。

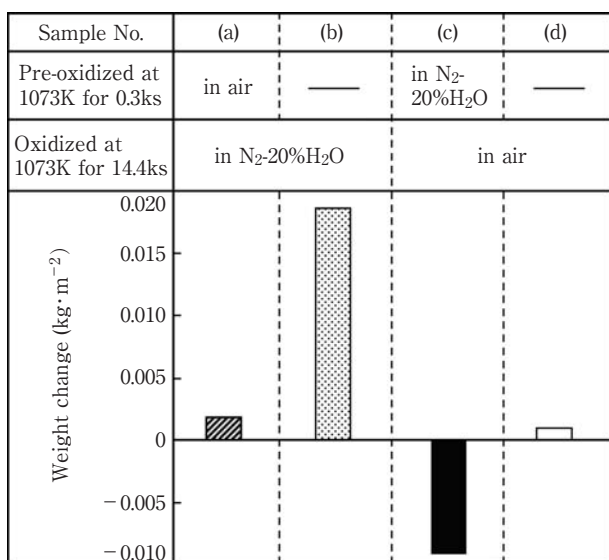


Fig. 7 Effects of pre-oxidation treatment on the oxidation behavior of 19Cr-18Ni steel (pickled) at 1073K for 14.4ks.

加速酸化の主要因が解離説、複合説または水素固溶説で説明される機構によるものであれば、予備酸化の有無および方法にかかわらず水蒸気含有雰囲気((a)、(b))では解離反応または水素の影響により酸化が加速され、反対に大気雰囲気((c)、(d))では酸化が加速されないか、もしくは加速された場合でもその程度は小さい、という結果が予想される。このため、Fig. 7の結果から解離説、複合説または水素説を加速酸化発生の主要因とすることは困難である。

以上の結果からO₂を含まない水蒸気含有雰囲気中で加速酸化が生じる理由を矛盾なく説明するためには、表層に保護性を有するCorundum型の酸化皮膜が完全に形成されるまでの極めて初期の段階でCrの蒸発が生じる、と仮定することが最も妥当なように思われる。すなわち、Crの蒸発をともない生成した酸化皮膜のCr濃化域が薄く皮膜の保護性が低いこと、Cr消費にともない母相側のCr欠乏層が広範囲にわたり内部酸化を助長しやすくすることにより、その後の加熱によって酸化が加速されると推察される。

今後この仮説を立証するためには、理論的には例えば、常温で不動態皮膜の表層にH₂Oが吸着した状態のほうが、O₂が吸着した状態よりも、昇温過程で酸化皮膜が形成されるまでのCr蒸発量が多くなることを熱力学的に証明する必要がある。実験室的には、例えば高精度の質量分析計等を用いて¹⁸⁾ N₂-H₂O雰囲気中で生じる微量のCr蒸発を検知・定量化する等の方法で、酸化初期の皮膜の形成過程におけるCrの蒸発挙動を確認する必要があるものと考えられる。

4.1.2 加速酸化直後(1.8ks加熱後)の酸化挙動

水蒸気含有雰囲気での加速酸化で生じたステンレス鋼の酸化皮膜は通常二層構造であり、外側にFeリッチな酸化物、内側にCrリッチな酸化物がそれぞれ生成している³⁾¹⁹⁾。しかし、Fig. 4に示すとおり加速酸化が生じた直後(1.8ks加熱)は二層構造ではなく、Fe主体の厚い皮膜の内側にはCrリッチな粒状の酸化物とFe-Niの組成を有する金属部が混在する内部酸化域が存在していた。

Crを含むFe基またはNi基合金におけるCrの内部酸化は、酸化皮膜/母相界面における酸化物側から母相側への酸素の流束 J_0 が、母相におけるCrの母相側から酸化物側への流束 J_{Cr} に対し、

$$|J_0| > |J_{Cr}| \dots\dots\dots (2)$$

という関係が成立する場合に、酸素の酸化物側から母相側への内方拡散律速となることで生じる。一方、この逆の関係が成り立つ場合はCrの母相側から酸化物側への外方拡散律速となり、安定なCr₂O₃の層が形成され外部

酸化の形態となる²⁰⁾²¹⁾。

N₂-20%H₂O雰囲気における19Cr-18Ni鋼の加速酸化発生挙動について上記の原則および前節の仮説に基づき考察した結果を、大気雰囲気における挙動と比較してFig. 8に模式的に示す。0.3ksの時点ではいずれの雰囲気でも外部酸化により安定な皮膜が形成されている。ただし、N₂-20%H₂O雰囲気では酸化皮膜が形成される過程において表層のCrの一部が蒸発していると仮定する。大気雰囲気においてはCrの蒸発が生じないかもしくは軽微なため、常時|J_o| < |J_{cr}|の関係が成立し外部酸化によるCr酸化物の安定成長が続く。一方、N₂-20%H₂O雰囲気中で0.3ks加熱時に形成した酸化皮膜は、Cr蒸発により

酸化物/母相界面近傍においても大気雰囲気のようなCr濃度の高いCr₂O₃ではなく、一部がFeと置換した(Cr, Fe)₂O₃となり大気雰囲気と比較すると皮膜の保護性が若干低下するため、N₂-20%H₂O雰囲気の方が酸化物/母相界面の酸素分圧P_{O₂}が上昇しJ_oが大きくなる。加えて皮膜直下の母相部のCr欠乏量もN₂-20%H₂O雰囲気の方が大気雰囲気より多いため、大気雰囲気よりもJ_{cr}が小さくなる。さらにN₂-20%H₂O雰囲気では時間の経過とともにJ_oの増大およびJ_{cr}の減少が助長され、0.3ks~1.8ksの間にJ_oとJ_{cr}の関係が式(2)を満足することで酸化の形態が外部酸化から内部酸化に移行し、酸化が一気に加速する。

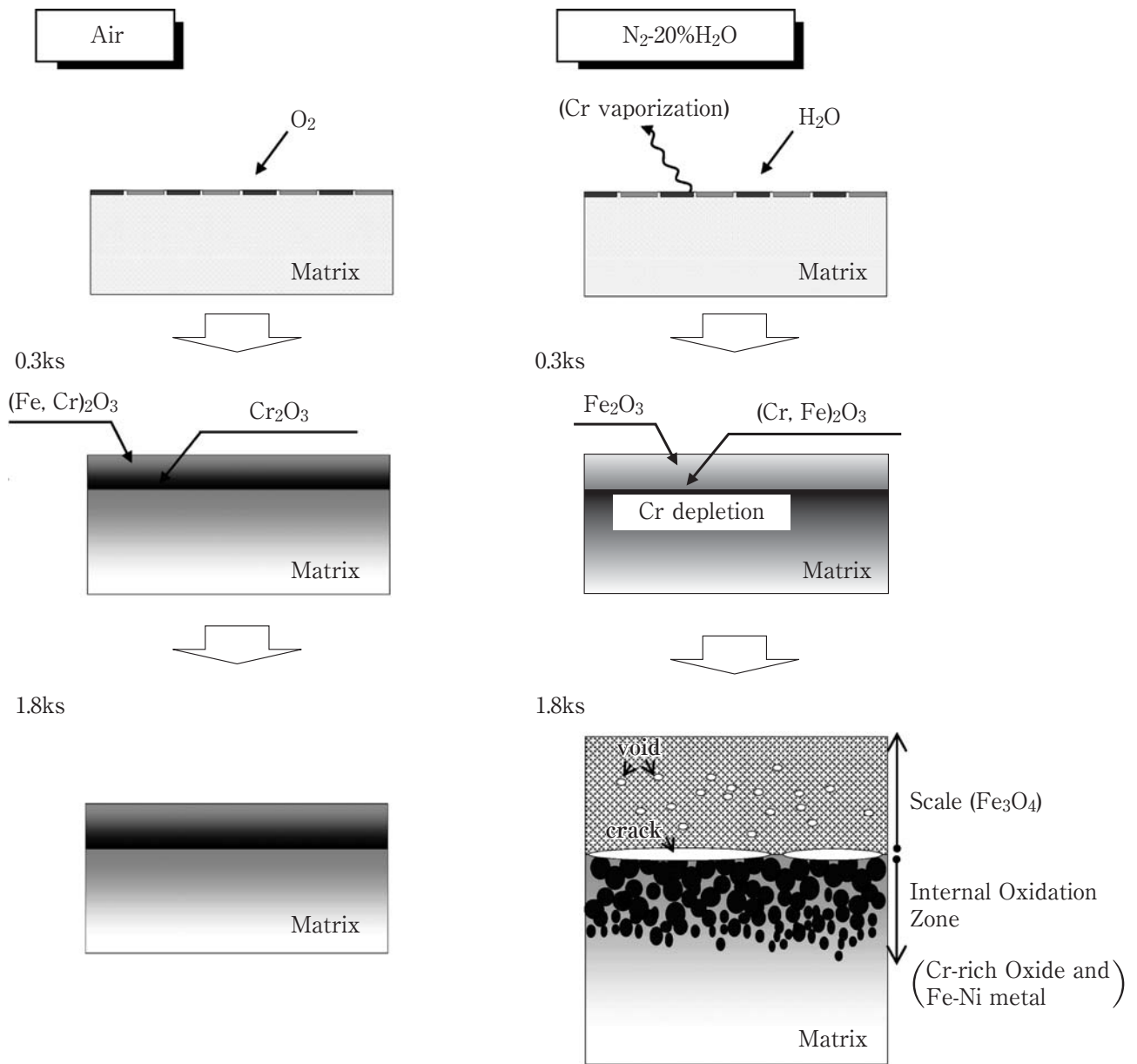


Fig. 8 Schematic illustration of transient oxidation process of 19Cr-18Ni steel (pickled) at 1073K in air atmosphere and N₂-20%H₂O atmosphere.

4.2 水蒸気による加速酸化におよぼす表面研磨の影響

3.2節で示したとおり、19Cr-18Ni鋼に研磨処理を施すことで水蒸気含有雰囲気における加速酸化を抑制することができる。表面に加工歪を付与することで水蒸気含有雰囲気での耐酸化性が改善されることは従来より知られており、その理由はCrの高速拡散の経路となる線欠陥を表層に多数導入することで J_{Cr} が増大し、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³⁾¹⁹⁾。

酸洗処理材においては、Fig. 2 (d) に示すとおり大気雰囲気中で生成した良好な酸化皮膜においても皮膜の最外部はFeリッチであり、また酸化皮膜/母相界面直下ではCrの欠乏が軽微ではあるが認められる。これに対し研磨処理材の酸化皮膜は、Fig. 6 (d) に示すとおり皮膜の外部でもCrリッチであり、また酸化皮膜/母相界面におけるCrの欠乏が認められない。これらの差異は従来報告のとおり、研磨処理材では加工歪の付与により J_{Cr} が増大し、初期酸化の段階で酸洗処理材よりも早期に安定なCr酸化物層が形成されたことにより生じると考えることができる。また、研磨処理材では皮膜の表層側でもCr濃度が高いため皮膜中のP_{o2}が低下し、皮膜の表層側にはFeではなく、より酸素との親和力が高いMnがCrとともに濃化するものと推察される。

また、Fig. 6 では研磨処理を施して酸化試験に供した19Cr-18Ni鋼の酸化物/母相直下の母相側に、粒径500nm程度もしくはそれ以下の微細結晶粒が複数観察されている。一方で酸洗処理を施して酸化試験に供した19Cr-18Ni鋼の断面ではこのような微細結晶粒は確認されていない (Fig. 2, Fig. 3)。つまり、研磨処理材の微細結晶粒は、研磨による加工歪が付与され、かつ1073K、1.8ksの加熱を施したことで再結晶により生成したものと考えられる。これらの現象より、研磨処理にはCrリッチな酸化物を早期に生成させる効果に加え、皮膜形成後も微細結晶粒の粒界を経路とするCrの高速拡散により、表層の皮膜の保護性を長期にわたり保持させる効果があることが示唆される。

5. 結 言

水蒸気含有雰囲気における加速酸化の発生メカニズム解明を目的として、1073K、N₂-20%H₂O雰囲気中で19Cr-18Ni鋼の酸化試験を実施し、生成した酸化皮膜についてFE-TEM等を用いたナノオーダーレベルの解析を行った。得られた主な知見を下記に示す。

(1) 19Cr-18Ni鋼の酸洗処理材は、N₂-20%H₂O雰囲気中で1.8ks保持することで内部酸化により大気雰囲気よりも酸化増量が大幅に増大する。N₂-20%H₂O雰囲気におけるこのような加速酸化は、酸化皮膜直下の母相部に形成されるCr欠乏層により酸化の形態が外部酸化か

ら内部酸化に移行することで生じる。N₂-20%H₂O雰囲気では初期酸化皮膜を形成する段階でCr蒸発が生じるために、加速酸化の原因となるCr欠乏層が形成されるものと推察される。

(2) 19Cr-18Ni鋼に研磨処理を施すことで、N₂-20%H₂O雰囲気における加速酸化が抑制される。この理由は、表層に多数導入される線欠陥、もしくはその後の加熱により形成される微細結晶粒の粒界がCrの高速拡散の経路となり、酸洗処理材よりもCrリッチで緻密な酸化物皮膜をより早期に形成し保持させることによるものと推察される。

参考文献

- 1) 燃料電池開発最前線, 日経メカニカル編, 日経BP社, 東京, (2001), 82.
- 2) 川崎龍夫, 佐藤信二, 小野寛: 防食技術, 31 (1982), 172.
- 3) 西田幸寛, 奥学: 日新製鋼技報, 90 (2009), 40.
- 4) A.Rahmel and J.Tobolsky: Corros. Sci., 5 (1965), 333.
- 5) C.T.Fujii and R.A.Meussner: J.Electrochem. Soc., 111 (1964), 1215.
- 6) Y.Ikeda and K.Nii: Oxid.Met., 12 (1978), 487.
- 7) S.Jianian, Z.Longjiang and L.Tiefan: Oxi.Met., 48 (1997), 347.
- 8) H.Asteman, J.E.Svensson, L.G.Johansson and M.Norell: Oxid.Met., 52 (1999), 95.
- 9) F.Liu, J.E.Tang, H.Asteman, J.E.Svensson and L.E.Johansson: Oxid. Met., 71 (2009), 77
- 10) J.Ehlers, D.J.Young, E.J.Smaardijk, A.K.Tyagi, H.J.Penkalla, L.Singheiser and W.J.Quadakkers: Corros.Sci., 48 (2006), 3428.
- 11) E.Essuman, G.H.Meier, J.Zurek, M.Hansel, L.Singheiser and W.J.Quadakkers: Scr.Mater., 57 (2007), 845.
- 12) 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.
- 13) 池田雄二, 新居和嘉: 防食技術, 31 (1982), 156.
- 14) N.K.Othman, J.Zhang, and D.J. Young: Oxid.Met., 73 (2010), 337.
- 15) N.K.Othman, J.Zhang, and D.J.Young: Corros. Sci., 52 (2010), 2827.
- 16) A.Yamauchi, K.Kurokawa and H.Takahashi: Oxid. Met., 59 (2003), 517.
- 17) G.R.Holcomb: Oxid.Met., 69 (2008), 163.
- 18) F.J.Perez-Trujillo and S.I.Castaneda: Oxid. Met., 66 (2006), 231.
- 19) 小若正倫, 永田三郎: 日本金属学会誌, 36 (1972), 486.
- 20) C.Wagneer: Z.Electrochem., 63 (1959), 772.
- 21) 丸山俊夫: 金属, 73 (2003), 1069.