

論 文

1073K, N₂-20%H₂O雰囲気における19Cr-18Ni系ステンレス鋼の
高温酸化挙動に及ぼすSiの影響

藤村佳幸* 西田幸寛** 今川一成***

Effect of Si addition on High-Temperature Oxidation Behavior of
19Cr-18Ni Stainless Steel at 1073K in N₂-20%H₂O Atmosphere

Yoshitomo Fujimura, Yukihiro Nishida, Kazunari Imakawa

Synopsis:

The oxidation behavior of 19Cr-18Ni-0.3 ~ 5.0Si steel has been investigated at 1073K in N₂-20%H₂O atmosphere, along with the FE-TEM observation of the oxide scales.

The results obtained are as follows:

- (1) The oxidation resistance at 1073K in N₂-20%H₂O atmosphere was significantly improved by the addition of Si. Oxidation mass gain tended to decrease with increasing Si content. Further additions of Si in amounts of 1.9 mass% exhibited excellent oxidation resistance.
- (2) The oxidation behavior varies according to the Si content of the alloys. In the case of 1.0mass% Si addition steel, Si-rich oxide nanoparticles about 10 nm in diameter are formed in the inner oxide scale and alloy substrate below the oxide at the early stage of oxidation. By gettering oxygen with Si, the greatly decreased oxygen concentration at the oxidation front after the formation of Si-rich oxide nanoparticles promotes precipitation and growth of the internal Cr₂O₃ layer, and suppresses oxidation of the alloy substrate by fostering the transition from internal oxidation to external oxidation.
- (3) In the case of 3.3 mass% Si addition steel, the extremely thin layer of deposited silicon oxide (about 50-nm thick) provides a quality reliable barrier for excellent oxidation protection, and greatly enhances the oxidation resistance compared to 1.0 mass% Si steel.

1. 緒言

オーステナイト系ステンレス鋼は、フェライト系およびマルテンサイト系ステンレス鋼よりも873K以上で高温強度に優れることから、種々の耐熱用途に用いられる。そして、そのほとんどが酸化性雰囲気に曝されることが多いため、高温強度とともに耐高温酸化性を兼ね備える必要がある。

一般に、ステンレス鋼の耐高温酸化性は、大気雰囲気中で評価されるが、実使用環境は水蒸気を含む雰囲気である場合が多く、大気雰囲気よりも厳しい酸化環境となることがあるため、水蒸気含有雰囲気におけるステンレス鋼の耐高温酸化性を評価することは重要である。例

えば、燃料電池の改質装置のように、高温で水蒸気と窒素を含む雰囲気に曝される装置もしくは部位の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酸化メカニズムおよびその抑制方法を把握する必要がある^{1) 2)}。

前報^{3) 4)}では、1073K前後における19mass%Cr-18mass%Ni(以下、19Cr-18Ni鋼と表記する)ステンレス鋼の水蒸気含有雰囲気特有の酸化現象について検討した。その結果、N₂-20vol%H₂O(以下、N₂-20%H₂Oと表記する)雰囲気では、酸化皮膜を形成する初期段階でCrとO₂とH₂Oの反応によって生じるCrO₂(OH)₂の蒸発が生じ、保護性の低いCr酸化物が生成するため、内部酸化が進行し、大気雰囲気より酸化が急速に進行することを報告した。

*ステンレス・高合金研究所 材料第二研究チーム 主任研究員

**ステンレス・高合金研究所 材料第一研究チーム 主任研究員

***ステンレス・高合金研究所 材料第二研究チーム チームリーダー

また、鋼中のSiがCr蒸発により欠乏したCrを補完することで耐高温酸化性が改善されることを報告した。しかし、Siが耐高温酸化性を改善するメカニズムについては詳細に検討されていなかった。

本研究では、水蒸気含有雰囲気での高温酸化に及ぼすSiの影響を調査するため、Si含有量を種々に変化させた19Cr-18Ni鋼を用いて、均熱温度1073K、N₂-20%H₂O雰囲気にて酸化試験を行った。また、FE-TEM (Field Emission-Transmission Electron Microscope: 以下TEMと称す)を用いたナノオーダーレベルでの酸化皮膜の分析を行い、皮膜構造を調査した。本報では、TEMによる調査結果をもとに、各Si添加鋼における水蒸気雰囲気中での酸化メカニズムを述べる。

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。供試材はSi量を0.3, 1.0, 1.9, 3.3および5.0mass%の5水準に変化させた19Cr-18Ni鋼(以下、例えば0.3Si鋼と表記する)を用いた。

Table 1 Chemical compositions of steels. (mass%)

Steel	C	Si	Mn	Ni	Cr
0.3Si	0.04	0.3	0.8	17.6	18.9
1.0Si	0.04	1.0	0.8	17.8	19.2
1.9Si	0.04	1.9	0.8	17.9	19.2
3.3Si	0.04	3.3	0.8	18.0	19.3
5.0Si	0.04	5.0	0.8	18.1	19.4

真空溶解炉にて30kgの鋼を鋳造後、熱間圧延、焼鈍および冷間圧延を施して板厚2.0mmの冷間圧延板を作製した。さらに再結晶を目的として1373Kで均熱180sの焼鈍を施し、結晶粒度番号を6.0~7.0番の冷延焼鈍板とした。試験片は、幅25mm、長さ35mmに切り出した後、酸化スケールの除去を目的に表面を#400、端部を#600まで湿式研磨を施した。その後、フッ化水素酸と硝酸の比を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ひずみを除去し、不動態皮膜の安定化を目的として大気中に86.4ks放置後、アセトン中で0.6ksの超音波洗浄による脱脂を施した後、酸化試験に供した。

Fig. 1 に水蒸気酸化試験装置の概略を示す。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配管を経由して炉内から炉

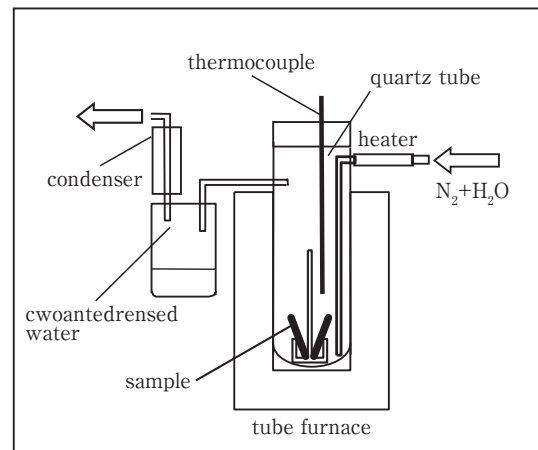


Fig. 1 Schematic diagram of test apparatus.

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%の乾燥N₂ガスを $3.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ の流量でガス導入配管および電気炉内に導入して雰囲気置換を行った。その後、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・流量で導入しN₂ガスと混合させることで炉内をN₂-20%H₂O雰囲気に置換した。その後、乾燥N₂ガスおよび微量定量ポンプの流速・流量を保持したまま1073Kで最長14.4ks加熱した。なお、導入した水蒸気量を確認することを目的に、装置出口側にコンデンサおよび凝縮水採取容器を設置した。

酸化試験後の質量変化の測定は、所定の酸化時間前後の質量をマイクロ天秤を用いて測定することにより算出した。また、FIB (Focused Ion Beam) 加工を施した後、TEMを用いて断面観察を行った。なお、一部の試料については断面観察の際にHAADF-STEM (High angle annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscope)を用いた。さらに必要に応じてEDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometry)を用いた酸化物の組成分析、NBD (Nano Beam Electron Diffraction)を用いた酸化物の構造解析をそれぞれ行った。

3. 結果

3.1 酸化増量におよぼすSi添加量の影響

Fig. 2 に1073K、N₂-20%H₂O雰囲気中で加熱した際の酸化増量に及ぼすSi添加量の影響を示す。酸化増量はSi含有量の増加にともない著しく小さくなっており、1.9%以上では、酸化増量はほとんど確認されず優れた耐高温酸化性を示した。

3.2 各Si添加鋼の酸化皮膜構造

Fig. 3 に1073K, N₂-20%H₂O雰囲気中で1.8ks加熱した後の0.3Si鋼, 1.0Si鋼および3.3Si鋼に生成した酸化皮膜の

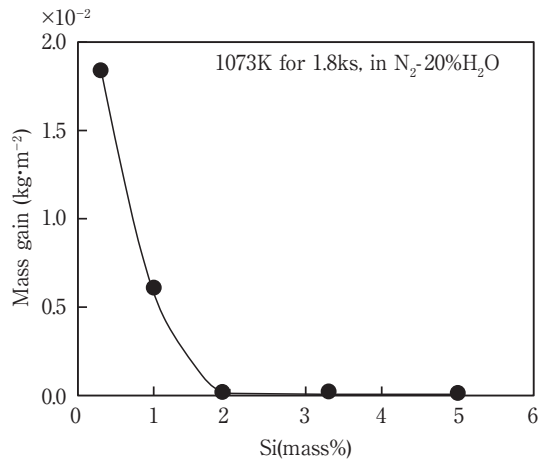


Fig. 2 Effect of Si contents on mass gain of 19Cr-18Ni steel at 1073K for 1.8ks in N₂-20%H₂O atmosphere.

断面TEM像を示す。0.3Si鋼は、最外部に2μm程度の酸化スケールが生成しており、その直下に深さ2~3μm程度の内部酸化域が認められる。また、最外層の酸化スケールと内部酸化域との界面近傍にはクラックが認められる。1.0Si鋼では、内部酸化域上の酸化スケールが一部剥離している。また、0.3Si鋼と同様に最外層の酸化スケール(外層スケール)直下で内部酸化域が認められる部分と、内部酸化域が生じた後に生成したと思われる内層スケールが混在している部分が認められる。一方、3.3Si鋼では、外層スケールの厚さが100nm程度と0.3Si鋼, 1.0Si鋼と比較すると非常に薄く、また、内部酸化域が3.3Si鋼には全く認められない。

Fig. 4 に1.0Si鋼におけるEDX面分析結果およびEDX半定量分析結果を示す。外側にFeリッチな酸化スケールが生成しており、その内側にCrリッチな酸化物からなる内層スケールおよび内部酸化物が生成している。酸化スケール/母相界面では、母相側、内層スケール側の

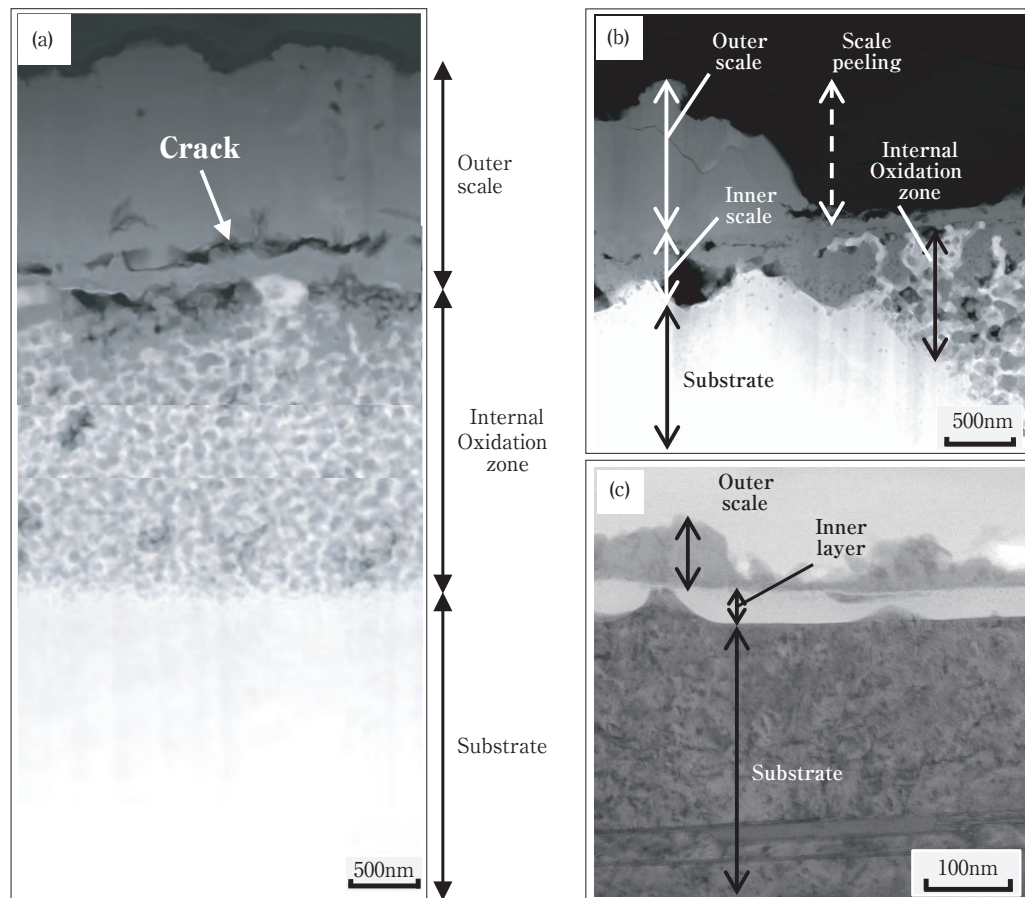


Fig. 3 HAADF-STEM images showing cross sections of 19Cr-18Ni-0.3Si, 1.0Si and 3.3Si steels oxidized at 1073K for 1.8ks in N₂-20%H₂O atmosphere;

- (a) HAADF-STEM image of 0.3Si.
- (b) HAADF-STEM image of 1.0Si.
- (c) TEM bright field image of 3.3Si.

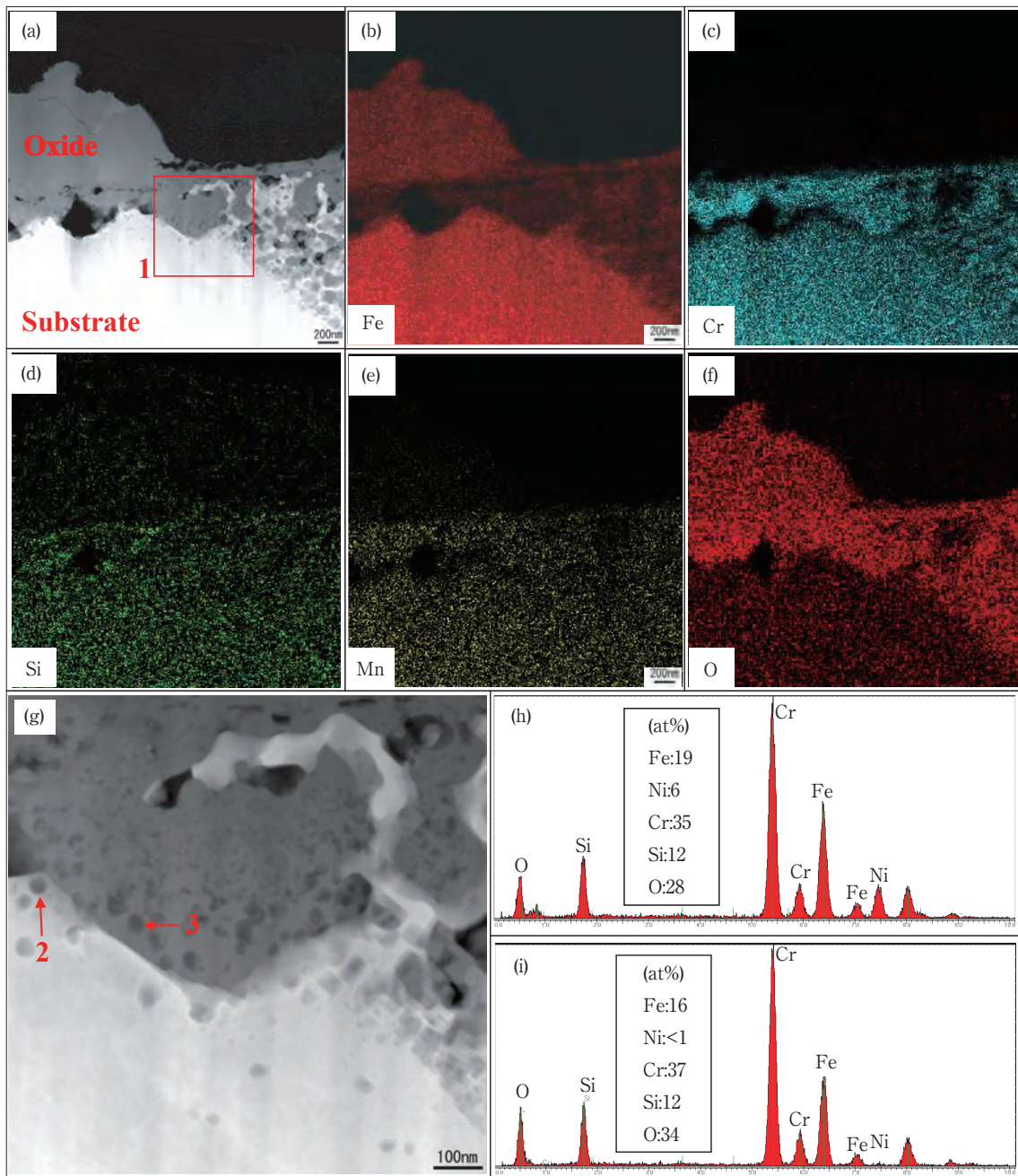


Fig. 4 Cross sections of 19Cr-18Ni-1.0Si steel oxidized at 1073K for 1.8ks in N₂-20%H₂O atmosphere;

- (a) HAADF-STEM image of oxide scale.
- (b) EDX map of Fe at whole area in Fig.4(a).
- (c) EDX map of Cr at whole area in Fig.4(a).
- (d) EDX map of Si at whole area in Fig.4(a).
- (e) EDX map of Mn at whole area in Fig.4(a).
- (f) EDX map of O at whole area in Fig.4(a).
- (g) HAADF-STEM image for area 1 indicated on Fig.4(a).
- (h) EDX spectra obtained at point 2 marked in Fig.4(g).
- (i) EDX spectra obtained at point 3 marked in Fig.4(g).

両側に、直径10～数十nm程度の斑点(点2および点3)が認められ、それぞれEDXで半定量分析した結果、いずれも母相成分よりCrおよびSi量が高く、CrおよびSiリ

ッチな微細な粒状酸化物と推定される。

Fig. 5 に3.3Si鋼に生成した酸化皮膜のEDX線分析結果を示す。3.3Si鋼では、厚さ50nm程度の外層スケールの

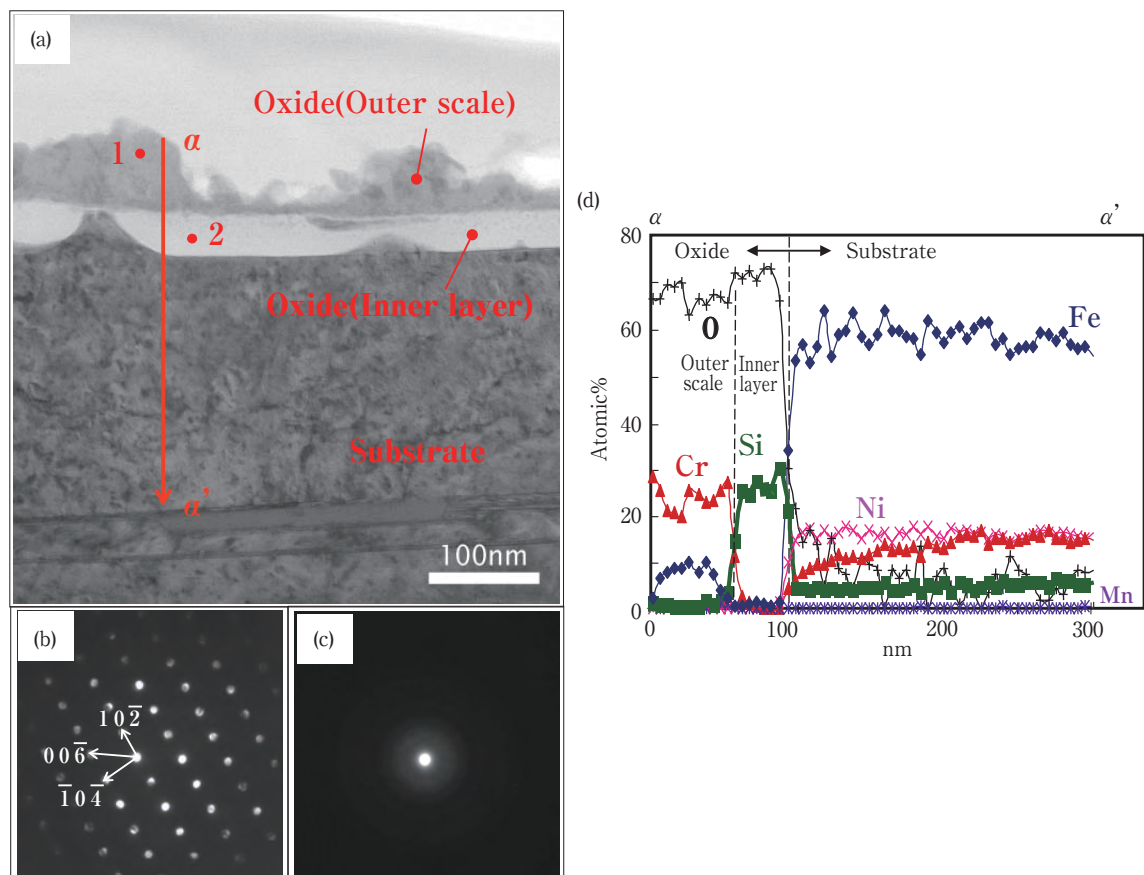


Fig. 5 Cross sections of 19Cr-18Ni-3.3Si steel oxidized at 1073K for 1.8ks in N₂-20%H₂O atmosphere; (a) TEM bright field image of cross section, (b) NBD pattern obtained at point 1 marked in Fig.5(a) /corundum, (c) NBD pattern obtained from point 2 in Fig.5(a) /no crystalline diffraction pattern, (d) Concentration profiles of Fe, Cr, Ni, Si, Mn and O measured by EDX along line α - α' in Fig.5(a).

内側に厚さ50nm程度のシリッチな酸化皮膜が生成している。このシリッチな層状の酸化皮膜は、結晶構造解析から非晶質のSiO₂と考えられる。また、シリッチな層状の酸化皮膜直下の母相側にはCr欠乏層が認められる。

以上の結果より、N₂-20%H₂O雰囲気での酸化挙動は、2mass%程度のSi添加量を境に生成される酸化皮膜構造も大きく変化していることが明らかとなった。

4. 考察

4.1 水蒸気含有雰囲気における耐高温酸化性におよぼすSiの影響

ステンレス鋼のような合金の高温酸化挙動については、Wagnerにより理論的に説明されている。Wagnerによると、酸化物の格子欠陥等を金属および酸素イオンと電子が移動することで酸化が進行し、生成する酸化増量は時間の平方根に比例する⁵⁾。また、Crを含むFe基ま

たはNi基合金における内部酸化は、酸化皮膜/母相界面における酸化皮膜側から母相側への酸素の流束 J_O と、母相における母相側から酸化皮膜側へのCrの流束 J_{Cr} との間に、 $|J_O| > |J_{Cr}|$ の関係が成立する場合には、酸化皮膜側から母相側への酸素の内方拡散により酸化が進む。一方、この逆の関係が成り立つ場合は、母相側から酸化皮膜側へCrが外方拡散し、保護性の高いCr₂O₃の層が形成される⁶⁾⁷⁾。

Fig. 6に1073K, N₂-20%H₂O雰囲気では1.8~14.4ksで加熱した各鋼種の酸化増量を時間の平方根で整理した結果を示す。いずれのSi添加量においても、酸化増量は直線的に増加し、拡散律速で酸化が進行しており、Wagnerの理論に一致していると言える。

前報⁴⁾で報告した0.3%Si鋼の酸化皮膜を調査した結果より、加熱初期は、Cr蒸発により酸化皮膜/母相界面近傍においてCr₂O₃の一部がFeと置換した(Cr,Fe)₂O₃となり皮膜の保護性が低下するため、酸化皮膜/母相界面の酸素分圧 P_{O_2} が上昇し J_O が大きくなる。加えて皮膜直下

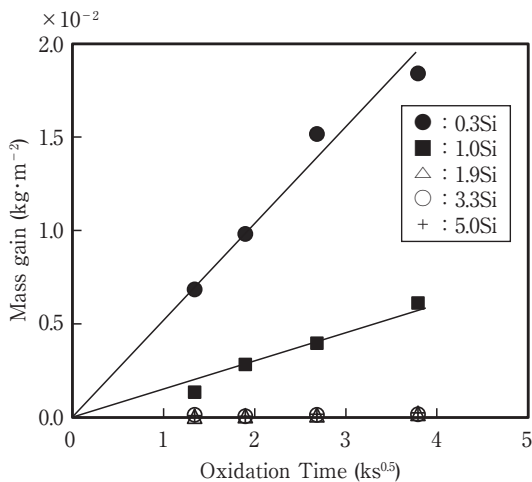


Fig. 6 Influence of heating time on mass gain of 19Cr-18Ni steels contained 0.3 to 5.0Si at 1073K, N₂-20% H₂O.

の母相部のCr欠乏量も多いため、 J_{Cr} が小さくなっている。加熱時間が長くなると J_0 の増大および J_{Cr} の減少が助長され、 $|J_0| > |J_{Cr}|$ の関係が成立することで外部酸化から内部酸化に移行し、酸化が加速すると推測された。

本研究で用いた1.0Si鋼では、上田らが高Crフェライト鋼 (Fe-9Cr-0.26Si鋼) で報告している⁸⁾ ようなSiO₂の保護皮膜が確認されていないにもかかわらず、酸化増量は0.3Si鋼に比べ抑制されている。また、3.3Si鋼では、SiO₂皮膜直下にはCr欠乏層が存在しているものの、14.4ksまで加熱してもほとんど酸化増量はなく優れた耐高温酸化性を示している。

N₂-20%H₂O雰囲気下での加速酸化抑制メカニズムは、Si添加量によって異なる可能性がある。以下そのメカニズムについて考察する。

4.2. 1.0Si鋼における加速酸化抑制メカニズム

Fig. 7に1.0Si鋼の酸化メカニズムの推定模式図を示す。1.0Si鋼においては、Fig. 4で示したとおり酸化皮膜の内層スケールおよびその直下で細かい粒状の酸化物を形成しており、SiO₂皮膜の存在は認められない。

富士川らは、1～2 mass%Si含有フェライト系ステンレス鋼を用いて、Ar-20%H₂O雰囲気中で酸化試験を実施し、SiO₂皮膜が形成されない場合においても、耐高温酸化性はSi添加により改善されることを報告している⁹⁾。彼らはこの原因について、SiO₂の保護皮膜形成によるものではなく、母相に侵入する酸素をSiが優先的にGetteringすることで酸化皮膜/母相界面の酸素分圧P_Oの上昇を抑制し、周辺のCr₂O₃の形成を助長するためであると考察している。本研究の1.0Si鋼においても同様

に、Siが酸素を優先的にGetteringすることでFig. 4で観察されたCr-Si-Oの粒子状酸化物を形成し、酸素の内方拡散を抑制していると推察される。

また、上田らは、Fe-9Cr-0.26Si鋼の水蒸気酸化挙動を詳細に検討し、本報の結果と同様、酸化スケールの直下に内部酸化域を有する二層構造が認められることを報告^{10)~12)}しており、酸化メカニズムを以下のように推察している。すなわち、内部酸化域が生成すると酸化が急激に進行するが、時間の経過とともに合金内部からのSiの拡散により内部酸化域/母相界面近傍にSiO₂の皮膜が形成され、SiO₂皮膜中における酸素の拡散は非常に遅いことで内部酸化域のP_Oが上昇し、やがて内部酸化域の金属部が酸化される。最終的には外側にFeリッチな酸化皮膜層 (Fe-9Cr-0.26Si鋼の場合、主にFe₃O₄)、内側にCrリッチな酸化皮膜層 (Fe-9Cr-0.26Si鋼の場合、主に(Fe,Cr)₃O₄)を有する二層構造の酸化皮膜が形成され、内部酸化域は消失する。(Fe,Cr)₃O₄の皮膜が形成されて以降の酸化速度は緩やかになり、皮膜は安定成長を続けていくと考えられる。

本研究の供試材は、上田らの検討鋼よりCr濃度が高く、Si濃度も高い。このため上田らの報告とは若干異なる酸化挙動を示すと考えられる。Fig. 7に示すように、酸化初期においては極短時間の外部酸化期間を経て内部酸化に移行し酸化が加速される。この際、Siが酸素をGetteringし、Cr, Siリッチの粒状酸化物を形成することで J_0 を低減させ、局所的に $|J_{Cr}| > |J_0|$ となり、外部酸化に移行する部分が生じると考えられる。さらに酸化が進んだ1.8ksでは部分的に内部酸化が進行している状態と考えられるが、時間の経過とともに内部酸化域が消失し、水蒸気含有雰囲気特有の外層および内層スケールの二層構造を形成する³⁾と考えられる。二層構造を形成した後は、内層のCrリッチな酸化物が酸化を律速すると推察される。

すなわち、1.0Si鋼の場合は、SiのGetteringにより内部酸化から外部酸化への移行を促進することで耐高温酸化性が向上すると考えられる。

4.3 3.3Si鋼における加速酸化抑制メカニズム

Fig. 8に3.3Si鋼の高温酸化性メカニズムの推定模式図を示す。3.3Si鋼では1.0Si鋼と異なり、Crリッチな皮膜の内側に50nm程度のきわめて薄いSiO₂の層を形成しており、内部酸化域が存在しない。一方、Crリッチな皮膜は全域にわたり10at%程度のFeを含んでいるため、酸素遮断性は低いと考えられる。また、酸化皮膜/母相界面のCr欠乏層の分布状態は、前報⁴⁾で報告した0.3Si鋼の大気雰囲気の挙動よりも、加熱直後に内部酸化が生じ

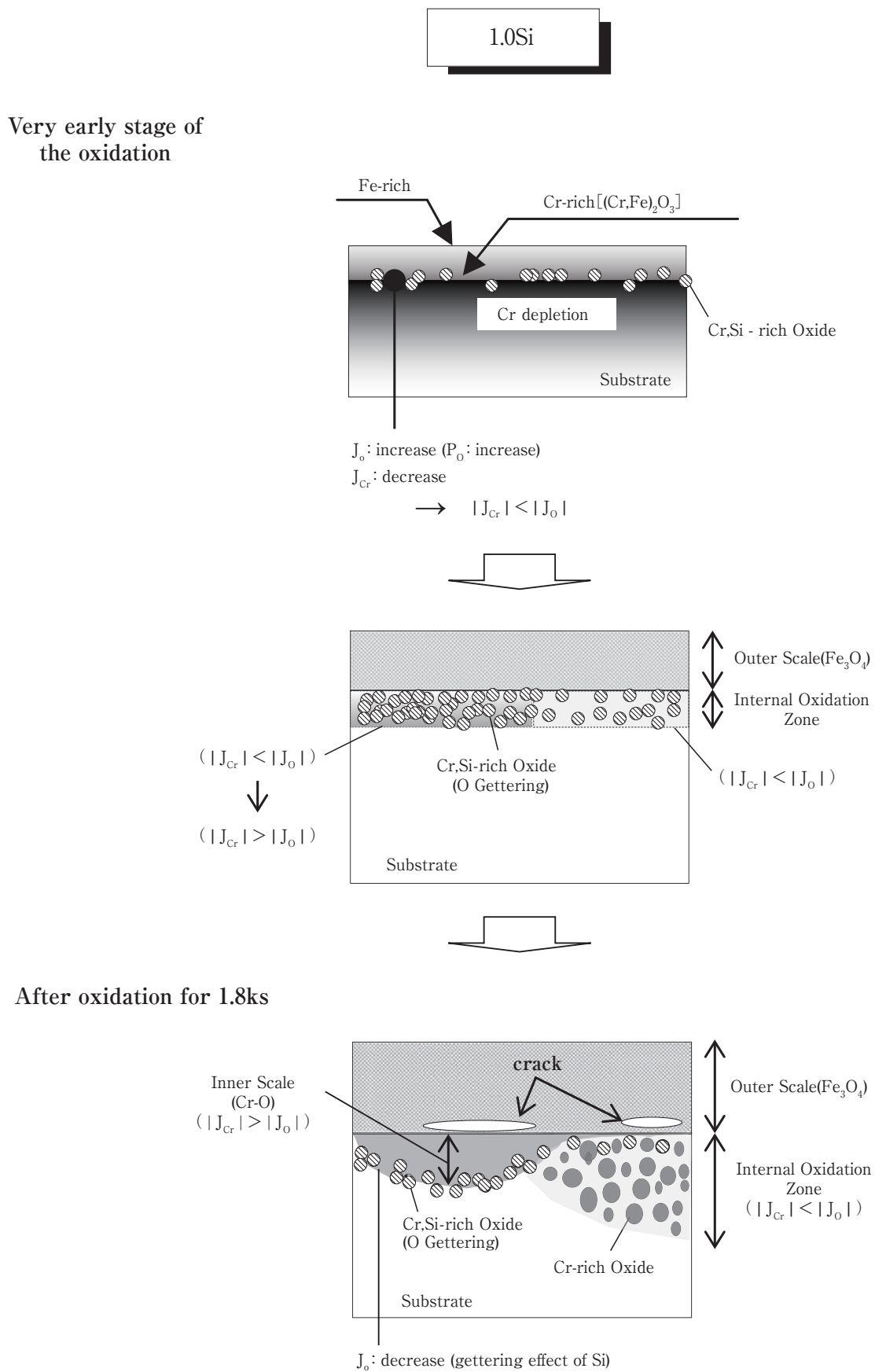


Fig. 7 Schematic illustration of oxidation behavior of 1.0Si steel at 1073K in N₂-20%H₂O atmosphere.

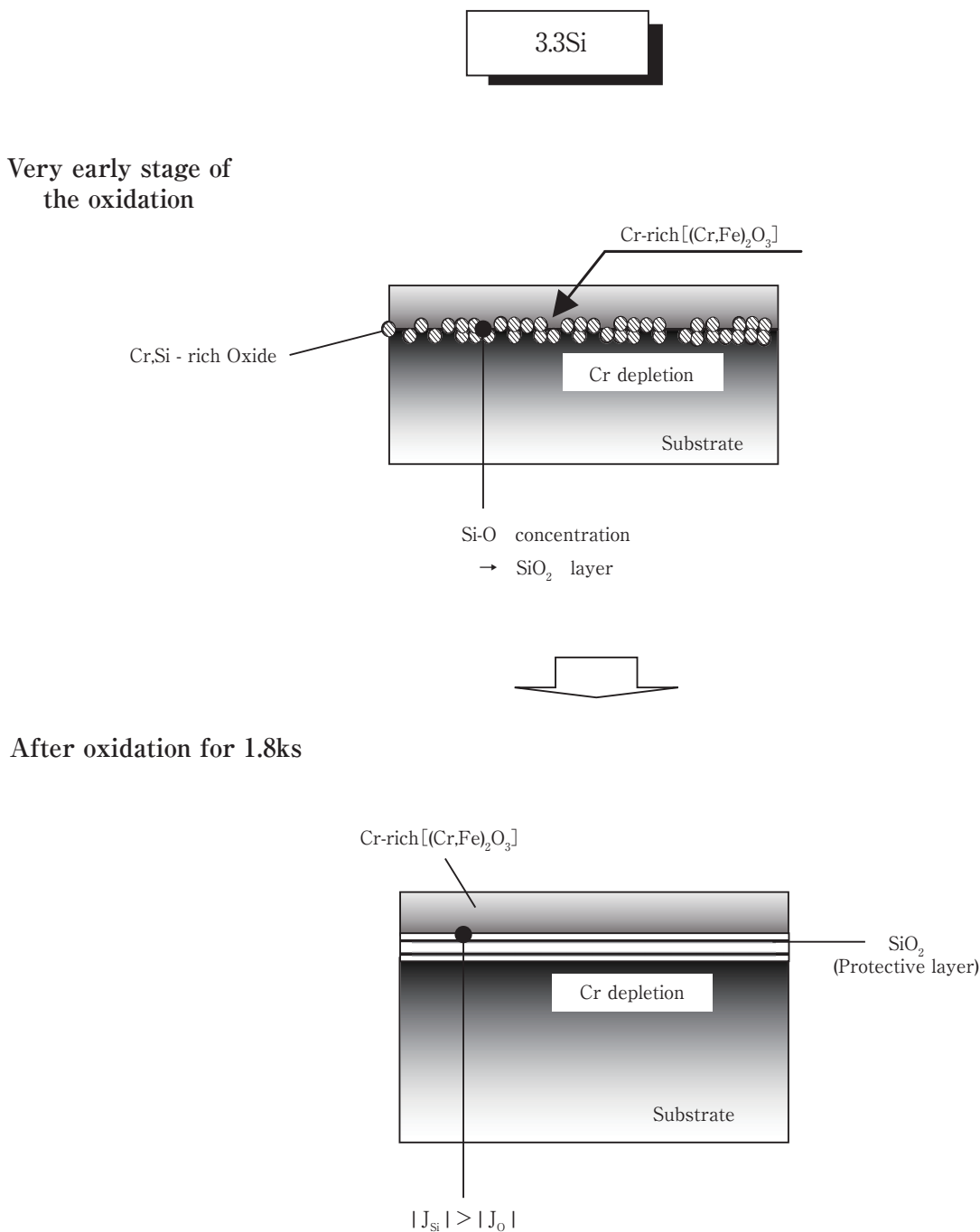


Fig. 8 Schematic illustration of oxidation behavior of 3.3Si steel at 1073K in N₂-20%H₂O atmosphere.

たN₂-20%H₂O雰囲気の方に類似している。したがって、SiO₂皮膜の保護性が不十分であれば3.3Si鋼は1.8ks加熱後に内部酸化をともなう加速酸化が生じると予想されるが、実際にはFig. 6に示すとおり14.4ks加熱後も加速酸化は生じていない。つまり、3.3Si鋼で形成されたSiO₂皮膜は高い保護性を有していると考えられる。

3~3.5mass%Si含有オーステナイト系ステンレス鋼の場合、1273Kを超える大気環境下では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、耐高温酸化性を向上させることが知られている¹³⁾¹⁴⁾。本報で評価した3.3Si鋼もFig. 8に示すとおり、N₂-20%H₂O雰囲気下においてもCorundum構造の酸化皮膜が形成される初期段階においてSiが濃化し、SiO₂の酸化皮膜が形成される。この生成したSiO₂の皮膜はきわめて保護性に富むために酸化皮膜/母相界面にて $|J_{Cr}| > |J_0|$ の関係が常時成立し、3.3Si鋼の耐高温酸化性を大幅

に向上させているものと考えられる。

3.3Si鋼で層状のSiO₂が形成された理由は、酸化初期において0.3Si鋼および1.0Si鋼よりもSi濃度の高い粒状酸化物が多数生成することによるものと推定される。その結果、0.3Si鋼および1.0Si鋼よりも酸素の流束が低下することで、酸化皮膜直下で $|J_{Si}| > |J_{O}|$ となりSiO₂のみが層状に生成すると考えられる。また、Cr欠乏域は初期のCorundum構造の酸化皮膜生成時に生成されたものであり、Corundum構造の酸化物直下にSiO₂の保護皮膜が生成することで、SiO₂の皮膜から母相内部への酸素の拡散が著しく抑制される。その結果、Cr欠乏域でも内部酸化が生じることなく安定した耐高温酸化性が維持されるものと推察される。なお、Fig. 5で示した1.8ksでの線分析では、全体に10%程度のFeの存在は認められるものの、Cr濃度が減少したFe-rich相の領域は認められなかった。この理由は不明であるが、SiのGetteringの効果により、蒸発によるCr濃度の低減が抑制された可能性が考えられる。

以上のとおり、3.3Si鋼は、1.0Si鋼で認められたSiのGetteringの効果に加え、SiO₂の保護皮膜の生成が耐高温酸化性の向上に対し、極めて有効に作用していると考えられる。

5. 結 言

19Cr-18Ni-0.3~5.0Si鋼を用いて、1073K, N₂-20%H₂O雰囲気中で酸化試験を実施し、生成した酸化皮膜についてFE-TEMを用いて解析を行った結果、得られた主な知見を下記に示す。

(1) 1073K, N₂-20%H₂O雰囲気での酸化増量は、Si含有量の増加にともない小さくなり、1.9mass%以上のSiを添加すると良好な耐高温酸化性を示す。ただし、Si含有量の違いにより高温酸化メカニズムは異なる。

(2) 1.0Si鋼の場合、酸化初期において、酸化皮膜の内層スケールおよびその直下の母材部で直径10~数10nm程度のCr, Siリッチな粒子状の酸化物が生成する。このことから、Siは酸素を優先的にGetteringすることで周辺のCr₂O₃形成を助長し、内部酸化から外部酸化への移行を促進することで酸化を抑制していると考えられる。

(3) 3.3Si鋼の場合、Crリッチな酸化物層の内側に形成される50nm程度のきわめて薄いSiO₂皮膜が保護皮膜として作用することで耐高温酸化性が1.0Si鋼より大幅に向上する。

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, (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) 西田幸寛, 藤村佳幸, 奥学: 日新製鋼技報, 91 (2010), 16.
- 5) C.Wagner, Z.physik.chem. B21, 25 (1933).
- 6) C.Wagner: Z.Electrochem., 63 (1959), 772.
- 7) 丸山俊夫: 金属, 73 (2003), 1069.
- 8) 上田光敏, 丸山俊夫: 材料と環境, 54 (2005), 175.
- 9) 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.
- 10) 上田光敏, 南口誠, 尾山由紀子, 河村憲一, 丸山俊夫: 耐熱金属材料委員会研究報告, 44 (2003), 37.
- 11) M.Ueda, M.Nanko, K.Kawamura, T.Maruyama: Mater. at High Temp., 18 (S) (2001), 37.
- 12) M.Ueda, M.Nanko, K.Kawamura, T.Maruyama: Mater. at High Temp., 20 (2) (2003), 109.
- 13) 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.
- 14) 衣笠雅普, 飯泉省三, 手嶋鎮博: 日新製鋼技報, 34 (1976), 22.