

フェライト系ステンレス鋼の高温初期酸化反応機構に関する研究

学位論文内容の要旨

ステンレス鋼を高温の酸化雰囲気中に曝すと、初期に Cr に富んだ酸化皮膜が生成し、ステンレス鋼を雰囲気から遮断して酸化反応に対する保護性を示す。しかし、その後突然 Fe に富んだ酸化皮膜が生成し酸化が加速されることがあり、この保護性から非保護性への遷移をブレイクアウェーと呼ぶ。保護性皮膜の形成は鋼中の Cr の選択酸化によるので、皮膜直下の鋼中では Cr が不足しており、ブレイクアウェーが起こると鋼中の Cr 活量が再び Cr 酸化物の連続膜を形成できるレベルに増加するまで酸化が急速に進行し、ステンレス鋼の多大な損耗をもたらす。ブレイクアウェーの発生は高温における等温酸化初期に生成する保護性酸化皮膜の性質に依存しており、その性質は鋼種、酸化雰囲気、等温酸化に至る昇温履歴によって変化すると考えられる。しかし、酸化初期からブレイクアウェーが起こるまでの挙動を系統的に研究した例はみられない。本論文は、高温酸化雰囲気下でフェライト系ステンレス鋼上に生成する酸化皮膜の形態、組成、構造を詳細に検討し、保護性酸化皮膜が形成、成長してブレイクアウェーに至るまでの過程を明らかにしたものである。

第 1 章は緒論であり、本研究の背景、従来の研究を解説し、本研究の目的を述べている。

第 2 章では、ステンレス鋼の等温酸化過程における酸化皮膜の性質の変化を解明するため、まず、等温酸化温度以下の温度における酸化挙動、表面性状を検討した。0.09 mass%Mn を含む Type430 鋼 (0.09Mn 鋼) は、1073~1273 K のいずれの温度でも生成する酸化皮膜の組成は同じであった。酸化温度は酸化皮膜の厚さに影響し、厚さの増加とともに酸化皮膜は緻密になって Cr を多く含む保護性酸化皮膜が形成されるようになる。また、0.9 mass%Mn を含む Type430 鋼 (0.9Mn 鋼) では下地合金相が α 単相である 1173 K 以下では、最も酸化されやすい Mn の表面濃度が酸化温度、時間とともに増加するが、 γ 変態が起こっている 1273 K では下地合金相中の Mn の活量が低下して Cr が優先的に酸化され、表面に濃縮することを見出した。これより、Mn を多く含む鋼では、酸化に対する下地合金の相変態の影響を考慮する必要があることがわかった。

次に、等温酸化に対する昇温速度の影響を検討するため、試料を 5、33、および 50 K s⁻¹ で昇温し、1273 K において 300 s までの等温酸化を行い、生成した酸化皮膜の性質を評価した。50 K s⁻¹ で昇温した場合には、1273 K に達した時点で厚さが 40 nm 程度で、Fe の多いコランダム型酸化物 ((Fe,Cr)₂O₃) が生成するが、5、33 K s⁻¹ で昇温した場合は、Cr の多いコランダム型酸化物が生成し、0.9 Mn 鋼ではスピネル型酸化物 (Mn(Fe,Cr)₂O₄) も生成した。コランダム型酸化物の組成の違いは 1273 K に達した段階での酸化皮膜の厚さの違いに起因し、スピネル型酸化物の生成は昇温過程において Mn が多く酸化されたためか、酸

化物皮膜が厚いためかどちらかによると考えられた。また、酸化物皮膜の厚さ、表面組成および構造の酸化時間による変化はいずれの昇温速度の場合でも同様であったが、昇温速度が大きいと表面は粗くなり、スピネル型酸化物の生成量は減少した。これらの相違は昇温過程および1273 Kにおける酸化最初期に生成した皮膜の形態と組成の差異によると考えられた。

第3章では、等温酸化に対するMnの影響を詳細に検討した。0.09 Mn鋼ではコランダム型酸化物のみが生成するのに対して、0.38 mass%Mnを含むType430鋼(0.38Mn鋼)および0.9Mn鋼ではスピネル型酸化物も生成する。0.09 Mn鋼では酸化物皮膜の組成は最初の30 sまでは変化し、それ以後は変化しない。0.38Mn鋼と0.9Mn鋼では、30 sまでの酸化挙動は0.09 Mn鋼と同様であるが、それ以降の挙動は異なり、コランダム型酸化物からスピネル型酸化物の核が発生する。スピネル型酸化物が生成した後では酸化速度に対するMn含有量の影響があり、0.9 Mn鋼で最も酸化速度が大きくなる。

第4章では、Type430鋼の初期酸化で生成する酸化物皮膜の性質に対する水蒸気分圧と酸素分圧の影響を検討した。1273 K、 O_2 - H_2O - N_2 雰囲気において、0.09 Mn鋼では、酸化物皮膜の性質に対する雰囲気の影響はみられなかった。一方、0.9 Mn鋼では、酸化初期に生成する主にFeを含むコランダム型酸化物の組成に対する雰囲気の影響はみられないが、一定酸化時間を経過した後生成するスピネル型酸化物の組成は、雰囲気の酸素分圧が低いとFeが多く、高いとCrが多くなった。これらのことから、スピネル型酸化物は、コランダム型酸化物の外層に多く存在し、多孔質であり、 Mn_2O_3 の還元反応で生成したMnOとコランダム型酸化物の固相反応によって生成するとする酸化物皮膜の成長機構を提案した。スピネル型酸化物生成反応の律速過程は Mn_2O_3 からMnOへの還元反応であり、雰囲気中の酸素分圧の増加とともに反応は遅くなることわかった。

第5章では、Type430(0.9Mn鋼)および304鋼について、保護性酸化物皮膜の成長段階からブレイクアウエー発生までの酸化物皮膜の性質の変化を調べ、保護性から非保護性に遷移する機構を明らかにした。Type304鋼上に酸化初期において生成する酸化物皮膜はFeを多く含むコランダム型酸化物であり、酸化時間とともにCrが多くなるが長時間酸化の後でも Cr_2O_3 にはならずFeを多く含むコランダム型酸化物が生成した。これは第2章から第4章で明らかにしたType430鋼(0.09、0.9Mn鋼)上の酸化物皮膜の特徴と同様であった。また、スピネル型酸化物も生成し、その組成はType430鋼(0.9Mn鋼)上に生成するスピネル型酸化物と似ており、Mn含有量の多いType304およびType430鋼は酸化挙動が同じであることがわかった。さらに、Type304鋼上の保護性酸化物皮膜の成長は、主に Cr_2O_3 からなる酸化物皮膜の生成、皮膜の破壊およびFeの酸化による破壊の補修のサイクルを繰り返しながら進行すると考えられ、このサイクルが崩壊し、破壊の補修が不可能になることによってブレイクアウエーが起こることを金属 α 相の生成挙動から推定した。Type430鋼についても生成する酸化物皮膜の類似性、金属 α 相のX線回折図の類似性からType304鋼の場合と同様な機構で保護性酸化物皮膜が成長し、ブレイクアウエーが発生すると推定された。

第6章では、高温酸化で生成した酸化物皮膜の電気化学インピーダンスをホウ酸緩衝溶液中で測定し、これまでの各章で明らかにした酸化物皮膜のSEM、XPS、XRDによる解析結果と比較することにより、電気化学インピーダンス法によってどのような情報が得られるか、また、高温酸化で生成する酸化物皮膜の評価法として、適用できるかどうかを検討した。その結果、酸化初期に生成する多孔質の酸化物皮膜は酸化時間とともに緻密になるが、完全には緻密にならないことを示し、第5章までに得られた結果と一致した。これは、高温におい

て酸化初期に生成する 100 nm 以下の薄い酸化物皮膜の緻密さの評価に電気化学インピーダンス法が適用できることを示している。

第 7 章は研究の総括であり、本論文の結論を述べた。

学位論文審査の要旨

主査 教授 古市 隆三郎
副査 教授 成田 敏夫
副査 教授 瀬尾 眞浩
副査 教授 高橋 英明
副査 助教授 金野 英隆

学位論文題名

フェライト系ステンレス鋼の高温初期酸化反応機構に関する研究

鉄とクロムを主要成分とする合金であるステンレス鋼は今世紀の初頭に見いだされ、爾来、錆びない金属材料として、工業的にも、一般家庭でも広く使われている。近年は、高温下で使用できる耐熱鋼として、発電用ボイラーチューブや焼却炉構造材に用いられ注目されている。高温下におけるステンレス鋼の耐酸化性の発現は、初期にクロム含量の多い保護性の酸化皮膜が生成して下地の合金層を雰囲気から遮断することに由来する。しかし、高温下で使用中に突発的に鉄含量の多い酸化物が生成し酸化反応が加速されることが屡々起こる。これはブレイクアウェーと呼ばれる保護性が喪失する現象で、その解明が望まれている。

本論文は、ブレイクアウェー発生の有無は高温において酸化初期に生成する保護性酸化皮膜の性質に依存しており、その性質は合金組成、酸化雰囲気、高温に至るまでの昇温履歴が決定するとの視点に基づき、高温酸化雰囲気下でフェライト系ステンレス鋼上に生成する酸化皮膜の形態、組成、構造をSEM、XPS、XRDを駆使して系統的に検討し、ブレイクアウェー発生に至るまでの過程を明らかにしたものであり、以下の7章から構成されている。

第1章は、緒論であり、本研究の背景、既往の研究の解説及び本研究の目的を述べている。

第2章では、最速 55Ks^{-1} で昇温できる酸化反応装置を自作し、マンガン含量の異なるType 430鋼 (0.09及び0.9mass%Mn) の1073~1273Kにおける等温酸化により生成した酸化皮膜について、0.09Mn鋼の場合は、1)皮膜組成は酸化温度によらず同じであり、2)酸化温度の上昇に伴う皮膜厚さの増大はクロム含量の多い緻密な保護性酸化物の形成をもたらすが、0.9Mn鋼の場合は、1)1173K以下の温度では下地合金相が α 単相で、最も酸化されやすい成分であるマンガンの表面濃度が酸化温度、酸化時間とともに増加するが、2) 1273Kでは α 相から γ 相への相変態が起こり、合金相中のマンガンの活量が小さくなり、クロムが優先酸化され、表面濃縮し、皮膜組成に対する合金相変態の影響を考慮する必要があることを明らかにしている。

次に、昇温速度を5, 33および 50Ks^{-1} とし、1273Kまで昇温して300sの等温酸化後の生成酸化皮膜について、1) 50Ks^{-1} 昇温では、1273Kに達した時の皮膜厚さは40nm程度で、鉄含量の多いコランダム型酸化物 ($(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$) が生成するが、5, 33Ks^{-1} 昇温ではクロム含量の多

いコランダム型酸化物が生成し、2)このコランダム型酸化物の組成(Fe, Crの含量比)の違いは皮膜厚さの相違に起因し、3)マンガン含量の多い0.9Mn鋼の場合は、スピネル型酸化物($Mn(Fe, Cr)_2O_4$)も生成する、また、4)皮膜厚さ及び表面組成と構造の等温酸化時間の増大に伴う変化への昇温速度の影響は認められないが、大きな昇温速度では酸化物層表面が粗くなり、スピネル型酸化物の生成量は減少することを明らかにしている。

第3章では、0.09M及び0.9Mn鋼に加え、0.38mass%Mnを含むType430鋼の酸化を、 $50Ks^{-1}$ の昇温速度、等温酸化温度1273Kで行い、マンガン含量の影響を検討し、1)0.09Mn鋼は酸化されるとコランダム型酸化物のみを生成するが、0.38及び0.9Mn鋼はコランダム型酸化物とスピネル型酸化物を生成する、2)0.09Mn鋼では、酸化時間の増大に伴い皮膜組成は30sまでは変化するが以後は変化しない、3)0.38及び0.9Mn鋼も30sまでは同様な組成変化を示すが、以後はコランダム型酸化物からスピネル型酸化物核が発生し、4)スピネル型酸化物が生成すると酸化速度が大きくなることを明らかにしている。

第4章では、Type430鋼の等温酸化を水蒸気を含む酸化雰囲気下、1273Kで行い、1)0.09Mn鋼上に生成するコランダム型酸化物の組成は水蒸気分圧及び酸素分圧の影響はない、2)0.9Mn鋼の場合も短い酸化時間で生成するコランダム型酸化物の組成には影響がないが、一定酸化時間以後に生成するスピネル型酸化物の組成は酸素分圧が低いと鉄含量が多く、高いとクロム含量が多くなることを見出し、4)これらの事実を説明する反応機構として、外層に存在する多孔質スピネル型酸化物は、コランダム型酸化物中での酸素発生を伴う3価マンガンの2価マンガンへの固相還元反応により生成するとするモデルを提案している。

第5章では、Type430鋼及び酸化物皮膜中に生成する金属 α 相の定量がより容易なType304鋼について、保護性酸化物皮膜の生成・成長段階からブレイクアウェー発生に至る過程における酸化物皮膜の性質を検討し、Type304鋼もType430鋼の場合と同様に、1)酸化反応の初期に鉄含量の多いコランダム型酸化物を生成し、後期はクロム含量が増加するが、2)スピネル型酸化物も生成する、また、3)金属 α 相の生成挙動を検討し、Type304鋼上の保護性酸化物皮膜の成長過程では主に Cr_2O_3 からなる酸化物皮膜の生成、皮膜の破壊及び下地合金中の鉄の酸化による破壊部分の補修と言うサイクルの繰り返しが起こっており、このサイクルが崩壊し、何らかの理由により皮膜破壊の補修が不可能になるとブレイクアウェー発生に至るとするモデルを提案し、5)Type430鋼についても同じモデルが適用できること推定している。

第6章では、水溶液系の腐食反応で生成した酸化物皮膜の評価法である、電気化学インピーダンス法をホウ酸緩衝溶液を用いて、本研究での高温酸化反応で生成した酸化物皮膜に適用することを試み、等価回路解析により高温酸化反応初期に生成する多孔質酸化物皮膜は酸化時間の増大とともに緻密化するという情報が得られることを確認し、酸化反応初期に生成する100nm以下の薄い酸化物皮膜の緻密さの評価に電気化学インピーダンス法が応用できるという新しい知見を得ている。

第7章は本論文の総括である。

これを要するに、著者は耐熱合金として近年ますますその重要性が高くなっているフェライト系ステンレス鋼上に高温酸化雰囲気において生成する酸化物皮膜の形態、組成、構造をSEM, XPS, XRD等の各種分析手法を駆使して詳細に追跡し、ステンレス鋼に特徴的な保護性酸化物皮膜の生成、成長、ブレイクアウェー発生に至る反応過程を系統的に明らかにしており、高温腐食科学、材料表面化学に寄与するところ大である。

よって、著者は北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。