

学 位 論 文 題 名

水蒸気含有雰囲気におけるフェライト系
ステンレス鋼の高温酸化挙動に関する研究- Cr_2O_3 皮膜の劣化機構 -

学位論文内容の要旨

水蒸気含有雰囲気におけるステンレス鋼の高温酸化においては、水蒸気存在によって酸化が加速されることが知られている。酸化初期にはステンレス鋼上に保護性の Cr_2O_3 皮膜が形成されるが、時間の経過とともに Cr_2O_3 皮膜の保護性が低下し、急激な質量増加を伴って厚い二層構造酸化皮膜が加速的に形成される。酸化初期に形成される保護性 Cr_2O_3 皮膜の一部が、ノジュール状酸化物へと変化する酸化皮膜劣化については、いくつかの機構が提案されているが、それらは以下の二つに分類することができる。一つは Cr_2O_3 皮膜が元来脆性であるとともに水素固溶によって皮膜の機械的性質が低下することに起因してクラックが発生し、それを通しての水蒸気の侵入によりノジュール状酸化物の形成に至るという機構である。他の一つは Cr_2O_3 皮膜と水蒸気、あるいは酸素との反応により揮発性の Cr 化合物が生成するために、皮膜が局部的に薄くなり、その部分にノジュール状酸化物が生成する機構である。しかし、いずれの機構が Cr_2O_3 皮膜劣化の主因であるかについては十分な理解が得られていない。

本研究は、水蒸気含有雰囲気におけるフェライト系ステンレス鋼の高温酸化挙動及び酸化初期に形成される Cr_2O_3 皮膜の劣化機構を明らかにすることを目的としている。すなわち、(1)水蒸気含有雰囲気におけるフェライト系ステンレス鋼の酸化挙動に関する系統的な把握を行うとともに、(2)誘導期におけるノジュール状酸化物の形成に及ぼす水蒸気濃度・Cr 濃度・温度の影響について調べ、さらに(3) Cr_2O_3 皮膜の劣化に及ぼす皮膜中の水素固溶の影響及び Cr_2O_3 の蒸発の影響について検討した。

本論文は全 6 章から構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第 1 章は序論であり、Fe-Cr 合金及びステンレス鋼の高温酸化の概要とその研究動向について述べるとともに、本研究の工学的背景および目的について述べている。

第 2 章においては、圧延前加熱を模擬した 1473K、水蒸気含有雰囲気におけるフ

フェライト系ステンレス鋼 (SUS430、SUS409) の酸化速度及び酸化皮膜構造を調べるにより、酸化皮膜の成長機構に及ぼす水蒸気の影響について検討している。その結果、水蒸気含有雰囲気におけるフェライト系ステンレス鋼の酸化皮膜成長過程は、保護性 Cr_2O_3 皮膜の形成、およびノジュール状酸化物の形成に続き、Fe 酸化物からなる外層スケールと Fe-Cr スピネルからなる内層スケールの二層構造皮膜が形成されることを見出した。また、上記の外層及び内層スケールの成長速度は直線則として近似できることを見出した。外層スケールの成長は、Fe イオンの外方拡散によるのに対し、内層スケールの成長は水蒸気の内方移動によって引き起こされることを明らかにした。

第3章においては、ステンレス鋼の酸化初期における Cr_2O_3 皮膜形成からノジュール状酸化物への形成に至る過程 (誘導期) に着目し、その誘導期における質量変化及び誘導期間に対する水蒸気濃度・Cr 濃度及び温度の影響を調べた。いずれのステンレス鋼においても、誘導期は質量増加が $0.1\text{--}0.2\text{ kgm}^{-2}$ になるまで続き、その期間は温度の上昇及び水蒸気濃度の増加とともに短くなるのに対し、合金中の Cr 濃度の増加とともに、長くなることを見出した。

第4章においては、 Cr_2O_3 皮膜の劣化に及ぼす水素固溶の影響を明らかにすることを目的とし、TDS(昇温脱離)法を用いて水蒸気含有雰囲気において形成された Cr_2O_3 皮膜中の水素固溶量を測定するとともに、 Cr_2O_3 皮膜の機械的性質との関係について検討している。水蒸気含有雰囲気において、ステンレス鋼上に形成された Cr_2O_3 皮膜中の水素固溶量は水蒸気濃度とともに増大するが、20%以上では約 0.4mol% の定常値を示すことを見出した。GDS 分析により、皮膜中の水素は、皮膜/合金界面付近に濃化していることを明らかにした。マイクロビッカース硬さ試験から、水素固溶による酸化皮膜の脆化は認められず、 Cr_2O_3 皮膜の劣化は水素固溶に起因した脆化によるものでないことを推察している。

第5章においては、 Cr_2O_3 皮膜の保護性の劣化に及ぼす揮発性 Cr 化合物の生成の影響を明らかにするために、水蒸気含有雰囲気における Cr_2O_3 の蒸発挙動を測定した。 Cr_2O_3 の蒸発速度は酸素と水蒸気の混合雰囲気において大きな値を示し、酸素および水蒸気濃度の増加とともに増大することを見出した。また、熱力学的考察により揮発性化合物は $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ であると推論した。 Cr_2O_3 皮膜の減肉速度は、その成長速度に比べ、無視できない程度の値であり、ノジュール状酸化物の形成は Cr_2O_3 の蒸発による、局所的な欠陥形成に起因することを結論づけている。

、第6章は、本論文の総括である。

学位論文審査の要旨

主査	教授	高橋英明
副査	教授	瀬尾眞浩
副査	教授	成田敏夫
副査	教授	大塚俊明
副査	助教授	黒川一哉

学位論文題名

水蒸気含有雰囲気におけるフェライト系 ステンレス鋼の高温酸化挙動に関する研究

－ Cr_2O_3 皮膜の劣化機構 －

ステンレス鋼の高温酸化において、雰囲気中に水蒸気が存在すると、酸化が大きく加速される。これは、水蒸気含有雰囲気中では、初期にはステンレス鋼上に保護性の Cr_2O_3 皮膜が形成されるが、時間の経過とともに Cr_2O_3 皮膜の保護性が低下し、ノジュール状酸化物の形成を経て厚い二層構造酸化皮膜が加速的に成長するためである。酸化初期に形成される保護性 Cr_2O_3 皮膜の一部が、ノジュール状酸化物へと変化する酸化皮膜劣化については、いくつかの機構が提案されているが、それらは以下の二つに大別することができる。一つは、水素固溶によって Cr_2O_3 皮膜の機械的性質が低下することに起因してクラックが発生し、それを通しての水蒸気の侵入によりノジュール状酸化物の形成に至るという機構である。他の一つは、 Cr_2O_3 皮膜と水蒸気、あるいは酸素との反応により揮発性の Cr 化合物が生成するために、皮膜が局部的に薄くなり、ノジュール状酸化物が生成する機構である。しかし、いずれの機構が Cr_2O_3 皮膜劣化の主因であるかについては十分な理解が得られていない。

本研究は、水蒸気含有雰囲気におけるフェライト系ステンレス鋼の高温酸化挙動および酸化初期に形成される Cr_2O_3 皮膜の劣化機構を明らかにすることを目的としている。すなわち、(1) 水蒸気含有雰囲気におけるステンレス鋼の酸化挙動に関する系統的な把握を行うとともに、(2) ノジュール状酸化物の形成に及ぼす水蒸気濃度・Cr 濃度・温度の影響について調べ、(3) Cr_2O_3 皮膜の劣化に及ぼす皮膜中の水素固溶の影響及び Cr_2O_3 の蒸発の影響について検討した。

本論文は全 6 章から構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第 1 章は序論であり、Fe-Cr 合金及びステンレス鋼の高温酸化の概要とその研究動向について述べるとともに、本研究の工学的背景および目的について述べている。

第 2 章においては、1473K、水蒸気含有雰囲気におけるフェライト系ステンレス鋼の酸化速度及び酸化皮膜構造を調べることにより、酸化皮膜の成長機構に及ぼす水蒸気の影響について検討している。その結果、ステンレス鋼の酸化皮膜の成長は、1)保護性 Cr_2O_3 皮膜の形成、2) ノジュール状酸化物の形成に続き、3) Fe 酸化物からなる外層と Fe-Cr スピネルからなる内層の二層構造皮膜が形成される過程からなることを見出している。また、上記の外層及び内層の成長速度は直線則として近似できることを見出すとともに、外層の成長は、Fe イオンの外方拡散によるのに対し、内層の成長は水蒸気の内方移動によって引き起こされることを明らかにしている。

第 3 章においては、ステンレス鋼の酸化初期における Cr_2O_3 皮膜形成からノジュール状酸化物への形成に至る過程（誘導期）に着目し、誘導期における質量変化および誘導期間に対する水蒸気濃度・Cr 濃度及び温度の影響を調べている。いずれのステンレス鋼においても、誘導期は質量増加が $0.1\text{--}0.2\text{ kgm}^{-2}$ になるまで続き、その期間は温度の上昇及び水蒸気濃度の増加とともに短くなるのに対し、合金中の Cr 濃度の増加とともに、長くなることを見出している。

第 4 章においては、 Cr_2O_3 皮膜の劣化に及ぼす水素固溶の影響を明らかにすることを目的とし、昇温脱離法を用いて Cr_2O_3 皮膜中の水素固溶量を測定するとともに、 Cr_2O_3 皮膜の機械的性質との関係について検討している。 Cr_2O_3 皮膜中の水素固溶量は水蒸気濃度とともに増大するが、20%以上では約 0.4mol% の定常値を示すことを見出している。また、グロー放電分光分析により、水素は、皮膜／合金界面付近に濃化していることを見出すとともに、マイクロビッカース硬さ試験より、水素固溶により酸化皮膜の脆化は進行しないことを明らかにし、 Cr_2O_3 皮膜の劣化は水素固溶に起因した脆化によるものでないことを推察している。

第 5 章においては、 Cr_2O_3 皮膜の保護性の劣化に及ぼす揮発性 Cr 化合物の生成の影響を明らかにするために、水蒸気含有雰囲気における Cr_2O_3 の蒸発挙動を測定している。 Cr_2O_3 の蒸発速度は、酸素および水蒸気濃度の増加とともに増大することを見出すとともに、熱力学的考察により揮発性化合物は $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ であると推論している。 Cr_2O_3 皮膜の減肉速度は、その成長速度に比べ、無視できない程度の大きな値であり、ノジュール状酸化物の形成は Cr_2O_3 の蒸発による欠陥形成に起因することを結論づけている。

第 6 章は、本論文の総括である。

これを要するに、著者は、水蒸気含有雰囲気におけるステンレス鋼の高温酸化は、初期に形成される緻密な Cr_2O_3 皮膜が、水蒸気と反応して揮発性の $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ を形成することにより、加速的に進行することの新知見を得たものであり、金属の腐食科学および防食技術の発展に貢献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。