

高温におけるステンレス鋼上の保護性クロミア皮膜の生成・成長・
破壊プロセスの高輝度エックス線回折を用いた「その場」測定
In-situ measurement of crystal structure change of chromia film formed on
stainless steels by X-ray diffraction with brilliant source and estimation of
formation to breakdown mechanism of the film

佐伯 功^a, 林 重成^b, 鈴木 茂^c, 土井 教史^d, 西山 佳孝^d, 小西啓之^e, 藤本 慎司^f
Isao Saeki^a, Shigenari Hayashi^b, Shigeru Suzuki^c, Takashi Doi^d, Yoshitaka Nishiyama^d,
Hiroyuki Konishi^e, Shinji Fujimoto^f

^a室蘭工業大学, ^b北海道大学, ^c東北大学, ^d住友金属工業株式会社, ^e日本原子力研究開発機構, ^f大阪大学
^aMuroran Institute of Technology, ^bHokkaido University, ^cTohoku University, ^dSumitomo Metals Co. Ltd.,
^eJapan Atomic Energy Agency, ^fOsaka University

SUS430 ステンレス鋼を 1100℃で高温酸化し、そのさい表面に生成する酸化物スケールの構造を SPring-8 の高輝度 X 線回折により時間分割測定した。その結果酸化開始直後から Cr が選択酸化してクロミアを生成するとともに金属層には Cr 欠乏相が生成することを確認できた。また、クロミアが破壊した（ブレイクアウェー）結果と疑われるスピネル型酸化物の生成がみられた。以上のように今回高温において酸化物スケールの性質変化をその場観測出来ることが実証された。

キーワード： ステンレス鋼、高温酸化、ブレイクアウェー、XRD その場測定

背景と研究目的：

ステンレス鋼に代表される鉄基合金を酸化雰囲気中で高温腐食すると、クロムの選択腐食により表面にクロムを多く含む保護性酸化物皮膜が生成し、雰囲気と合金素地との接触が遮断されることにより酸化腐食が抑制される。しかし、保護性酸化物皮膜が劣化することにより保護性が失われ、突然腐食が加速されることがある。この現象はブレイクアウェーといわれており、ブレイクアウェーが発生すると急速に金属が損耗し問題であり、ブレイクアウェーメカニズムの解明と防止手段の考案が切望されている[1]。産業における問題の例として、製鉄業ではブレイクアウェーの発生が鋼材表面の傷をひきおこし鋼材品質の低下や歩留まりの低下を引き起こしている。また、火力発電所ではブレイクアウェー後に生成する厚い酸化物スケールが剥離、堆積して蒸気流通を損ない、ひどい場合には 過熱管の破壊を引き起こすので、その防止対策が必要とされている。ブレイクアウェー発生メカニズムに関しては従来次の二つが提案されている。

(1) 限界応力メカニズム

酸化物皮膜が厚くなると合金・酸化物界面にはたらく応力が増加し、限界値を超過した場合に皮膜が破壊し、応力を開放する。破壊した部位から酸素が侵入し腐食が加速する。

(2) クロム枯渇メカニズム

酸化物皮膜が厚くなると皮膜直下の合金におけるCr含有量が減少し、枯渇するとFeが酸化されるた

め腐食が加速する。

この2つのメカニズムの妥当性はおおよそ40年にわたって種々説明が試みられたが、いまだに黒白がついていない。この理由として従来の研究ではほぼ全てが腐食試験後室温に冷却した試料の酸化物皮膜形態、構造から議論されており、実際に酸化腐食やブレイクアウェーが起こっている高温での挙動を推論はできても証明は出来ないためである。したがって、この問題に対する明確な解答を得るためには、何としても酸化物皮膜および合金母層の特性を高温の「その場」で測定する必要がある[2]。本研究では代表的なステンレス鋼であるSUS430鋼上の酸化物スケールの生成・破壊・修復および酸化物スケール中の熱応力の蓄積と放出挙動を「その場計測」することにより、ブレイクアウェーメカニズムの解明を目的としており、今回の測定ではまずSUS430鋼上の酸化物スケールの生成における構造変化を「その場観測」することを実証すべく実験を行った。

実験：

測定は SPring-8 の産業利用ビームライン BL46XU を利用して行った。エックス線のエネルギーは 12 keV(1.03317 Å)を用いた。このラインに設置されている多軸ゴニオメーター(ドイツ HUBER 社製)に著者らが改造して持ち込んだ高温ステージ(オーストリア ANTON PARR 社製 HTK10)を組み合わせ、試料への入射角 $\alpha=13^\circ$ とした、回

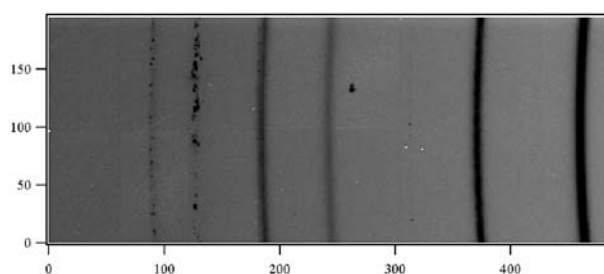


図1 得られた二次元回折図形の例

折 X 線は SPring-8 共通利用の二次元検出器 PILATUS 100K (スイス SLS 社製、ピクセルサイズチップ当たり $172\mu\text{m} \times 172\mu\text{m}$, 総ピクセルサイズ 94965) を中心角度 $2\theta=26^\circ$ で設置、カメラ長を 531mm とし、 Cr_2O_3 の 104 面から αFe の 110 面までの範囲をゴニオメーター固定で二次元検出した。試料は SUS430 ステンレス鋼で主な組成は $\text{C}=0.054\%$, $\text{Si}=0.55\%$, $\text{Mn}=0.09\%$, $\text{Cr}=16.1\%$ であった。試料を #1200 耐水研磨紙で研磨し、高温ステージの白金ヒーター上に白金線で固定した。室温に保持した蒸留水に通じた合成空気ガスを高温ステージのカバーを介して試料室に導入し、室温から 20 Ks^{-1} で 1100°C まで昇温し、酸化を行った。1 s 毎に 100 ms の測定を行い、データは 32 bit の分解能をもつ TIFF 画像としてストレージした(例を図1に示す)。図のようにデータはダイレクトビーム中心から投影された画像であるので、これをソフトウェア igor.pro[3]で読み取り 32 bit の数値データに変換した後、円周方向に数値積分して一次元回折図を得た。今回二次元検出器の利用により、SN 比を向上できたこと、図1の左から2番目のリングのように、かなり結晶性が良くなり、間欠的なスポットになっている場合、通常的位置敏感型検出器ではちょうど検出器のライン上に結晶回折パターンがないと数え落とすが、二次元検出器ではそういった危険性がないことは大変優れた機能と言える。

結果および考察：

(1) 合金相の変化

図 2 に SUS430 鋼を室温から 1100 まで 20 Ks^{-1} で昇温したさいの α および γ 相の格子定数変化および強度の変化を示す。昇温開始前には α 相のみであるが 1000 °C 到達直前から γ 相がみられ、1000 °C になると α 相は著しく弱くなる。

α 相の格子定数は室温では 2.874 Å 程度、昇温後は 2.906 程度であり、この変化を 1 K あたりに換算すると（室温は 25°C とする） 11.4×10^{-6} であり、おおむね α 相の熱膨張係数と一致しており、測定が正確であることを示唆している。この SUS430 鋼は高温まで α 相が安定であり、合金バルクでは確かに相であると考えられるが、酸化物・合金界面付近で

はおそらく Cr の選択酸化のために Cr の分率が低下して γ 相が安定になったと思われる。

従来型のゴニオメーターをスキャンするタイプの回折計では、今回の測定範囲を正しくスキャンしようとするとなんとも 5 min 程度の時間が必要となるはずで、ここで示した昇温過程におけるダイナミックな結晶の性質変化の測定は SPring-8 の高輝度エックス線と高感度な PIALATUS 二次元検出器の組み合わせが有ってこそと思われる。なお、実際にはデータは 1 s 間隔で 100 ms ずつ積算し測定したが、現在解析を手作業で行っているため、図には 10 s おきのデータのみ示している。今後解析の自動化が必要である。

(2) 酸化物相の変化

図 3 に生成したコランダム型酸化物 $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ の格子定数および、コランダム型酸化物の 104 ピークとスピネル型酸化物の 110

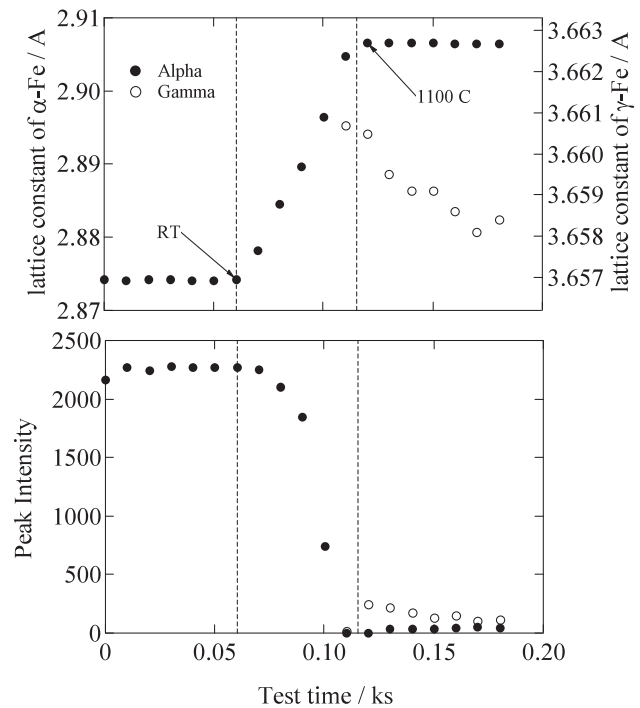


図2 昇温前後における SUS430 ステンレス鋼の α および γ 格子定数と強度の変化

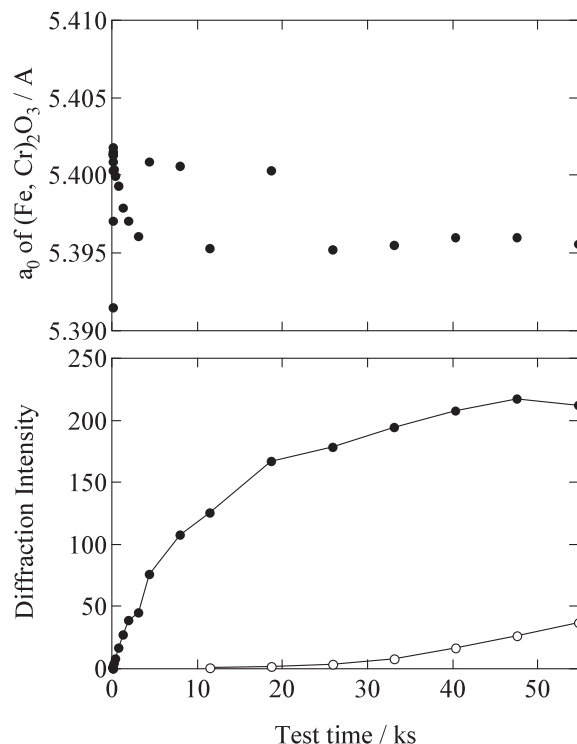


図 3 昇温生成したコランダム型酸化物の格子定数およびコランダム (●) 104、およびスピネル型酸化物 110 (○) の回折強度変化

ピークの強度変化を示す。コランダム型酸化物は最初期に格子定数が大きく、時間とともに減少しておおよそ 20 ks では一定となった。Wretbratd[4]によるとコランダム型酸化物の格子定数は Fe のモル分率が大きいほど大きいことから、酸化初期には Fe リッチだが、後に Cr リッチになり、今回の検討時間内では以後安定な Cr₂O₃ が維持されていると推定される。初期の Fe リッチから Cr リッチに転じるまでの時間はおおよそ 1 h 程度であり、最初期には Fe もかなり酸化されていることを示唆している。このようなデータはこれまで得られておらず、貴重ではないかと考えている。強度の変化をみると、Cr₂O₃ は（黒丸）見かけ上放物線的に強度が増加しており保護性の酸化物が成長してこの時間範囲ではブレイクアウェーが起こっていないように見える。しかしいっぽうスピネル型酸化物も（白丸）10 ks で検出されており、これはブレイクアウェーが部分的に始まり Fe が酸化されたことに対応するとも思われる。このことを踏まえてコランダム型酸化物の格子定数を再び見てみると、10 ks から 20 ks あたりで不連続に変化しているようにみられ、やはりブレイクアウェーが疑われる。格子定数の定量的な評価のためには、まだ残置しているデータを全部検討するとともに、標準酸化物の高温 X 線回折測定を行い、Wretbratd[4]が作成したようなモル分率と格子定数の関係を調べる必要がある。

今後の課題：

- 今回 SUS430 ステンレス鋼を 1100°C で高温酸化し同時に X 線回折をその場測定したところ、
- (1) Cr の選択酸化は酸化開始直後から急速に進行しクロム欠乏相が生成することを確認できた。
 - (2) ブレイクアウェーの発生と疑われるスピネル型酸化物の生成がみられた。

今後さしあたり必要となることは、高温における酸化物の格子定数を定量的に評価するために、ラボにおいて標準酸化物の高温 X 線回折測定を行い、Fe-Cr 系のモル分率と格子定数の関係を調べる必要がある。加えて SPring-8 における継続実験を、種々の材料、環境（温度、雰囲気）で継続し、これまで知られているブレイクアウェーに対する温度や水蒸気分圧の影響と一致する事象および一致しない事象を丁寧に分類してゆくことによって、ブレイクアウェーメカニズムの解明に近づいてゆけると期待される。

参考文献：

- [1] たとえば 西田、成田訳 金属の高温酸化入門, p.95, 丸善, (1988)
- [2] P. Hou, A. P. Paulikas, and B. W. Veal, Mater. Sci. Forum, 522-523, 433 (2006)
- [3] igor pro については開発販売元 wavemetrics (www.wavemetrics.com) を参照
- [4] Wretbratd, Z. Anorg. u. Allg. Chem., 189, 331(1930)