高温の水蒸気/酸素雰囲気における SUS 430 ステンレス鋼の breakaway 挙動

金 野 英 隆*, 佐 伯 功*, 古市隆三郎*

* 北海道大学工学部

Breakaway of Type 430 Stainless Steel in Water Vapor/Oxygen Atmospheres at Elevated Temperatures

Hidetaka Konno*, Isao Saeki* and Ryusaburou Furuichi*

* Faculty of Engineering, Hokkaido University

The oxidation behaviour of type 430 stainless steel was studied in a range of 1223 to 1373 K, in a gas mixture of H_2O ($P_{H_2O}=0.006\sim0.20$ atm), O_2 ($P_{O_2}=0.165$ atm), and N_2 ($P_{N_2}=\text{balance}$) under atmospheric pressure. Breakaway due to water vapor was found to take place in a manner of localized corrosion. It was also found that the lifetime to breakaway, t_L , is not simply determined by the oxidation conditions, but can be evaluated statistically. An exponential distribution explains the scattering of t_L data. Both the transition probability of breakaway, λ , and the apparent parabolic oxidation rate constant before breakaway, k_p'' , increases with an increase in P_{H_2O} , indicating that larger k_p'' in the initial stage leads to earlier breakaway. As the mass gain by oxidation at the breakaway point did not change very much with P_{H_2O} , the accumulation of growth stress in the oxide film will be one of the controlling factors of film breakdown leading to breakaway. The crystalline structure and the surface composition of the oxide film did not change very much with P_{H_2O} before breakaway, suggesting that other structural differences, such as defect concentration, ionic conductivity, or others, can explain the effect of water vapor.

Key words: high temperature oxidation, breakaway, water vapor, statistical evaluation, exponential distribution

1. 緒 言

クロムを含む合金は耐熱材料として広く用いられており、高温では初め表面にクロムを主体とする保護性の酸化物被膜が生成して、酸化速度が時間とともに放物線則的に遅くなる。しかし、クロム濃度及び環境条件によっては、ある時点でこの保護性が失われ加速酸化が始まる。この酸化挙動の移り変わりを breakaway と呼び、その後の急速な酸化を breakaway 酸化と言う。環境中に水蒸気が共存すると breakaway に至るまでの寿命が著しく短くなり、breakaway 酸化の速度も速くなることが知られていて、鉄クロム合金に限っても多くの報告がある^{1)~10)}。しかし、どのような機構によって水蒸気が

breakaway を引き起こすのかはまだ十分明らかではない。われわれは、先に、1100°C における SUS 430 鋼の酸化に対する水蒸気の影響について報告したが¹⁰⁾、ここでは酸化による質量増加を連続的に測定していなかった。また、breakaway 前に生成する酸化物被膜についても調べてはいたが、他の報告と同様、breakaway 前の酸化挙動の検討は十分ではなかった。しかし、水蒸気による breakaway の本質を理解するためには breakaway が起こる以前の酸化挙動に対する水蒸気の影響を、もっと詳細に検討する必要がある。

本研究においては、酸素分圧を一定とし、水蒸気分圧及び温度を変えて SUS 430 鋼の酸化挙動を系統的に調べた。その結果、水蒸気/酸素雰囲気における酸化挙動は水溶液中の不均一腐食と類似した挙動を示すことを見い

* 〒060 札幌市北区北十三条西八丁目 (Kita 13 Nishi 8, Kita-ku, Sapporo, 060 Japan)

Table 1 Surface composition of the specimens before and after the pretreatments determined by XPS. Specimens were kept in a desiccator containing silica gel for 20~24 h before the measurements.

Constituent Specimen	Fe(II) Fe(III)	Cr(III)	Mn(II)	Si(IV)	M-Q-M	Bound water	H ₂ O ads.	N-H
As received	0.256	0.057	0.006	0.004	0.345	0.258	0.074	n.d.
Polished	0.189	0.073	0.003	0.019	0.293	0.334	0.089	n.d.
Dipped in HNO ₃	0.166	0.164	n.d.	0.013	0.252	0.309	0.086	0.010

n.d.: not detected

(Mole % excluding protons)

出し, breakaway に至るまでの時間 (寿命に相当) は孔食誘導時間などと同様¹¹⁾に, 確率統計的な評価法が有効であることがわかった。

2. 実験方法

2.1 酸化実験

用いた試料は前報¹⁰⁾と同じ厚さ 1 mm の市販の SUS 430 鋼である。10×20×1 または 10×8×1 (XPS の場合のみ) mm³ の試料に, 前処理として (a) #500 まで湿式エメリー研磨または (b) 研磨後 60°C 10 mass% HNO₃ 水溶液中に 30 min 浸漬の二通りを施した。前処理後, シリカゲル・デシケータ中に 20~24 h 放置したのち実験に用いた。試料の表面組成を XPS により求めた結果を Table 1 に示す。前処理 (b) により, 主に表面被膜中の Cr (III) 量が増加することがわかる¹²⁾。

酸化は, 1223~1373 K の範囲で, 水蒸気分圧 $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.006 \sim 0.20$ atm, 酸素分圧 $P_{\text{O}_2} = 0.165 \pm 0.007$ atm (一定), に窒素を加えて 1 atm としたガスを 200 cm³/min 流しながら行った。いずれの温度へも 5 min で到達するように昇温速度を調節した。酸化曲線の測定その他の詳細についてはすでに報告した^{10,13)}。

2.2 酸化被膜の観察及び分析

生成した酸化被膜の表面及び断面の観察は, 光学顕微鏡と SEM を併用して行った。表面組成は EDX 及び XPS¹⁰⁾ により, また結晶構造は X 線回折により求めた。X 線回折には単色化した Cu K α (40 kV, 20 mA) を用い, 回折強度は試料の単位面積及び酸化による単位質量増加当りに換算して比較した。

3. 結果及び考察

3.1 水蒸気/酸素雰囲気における酸化挙動

前処理 (a) の試料を同じ条件で酸化して得た酸化曲線 ($\Delta W - t_0$) の 4 例を Fig. 1 (A) に示す。ここで, ΔW は酸化による質量増加, t_0 は酸化時間である。また, (A) の * 印の曲線を放物線プロットしたものを Fig. 1 (B) に示した。酸化の初期は放物線則にほぼ従っており, ある時

Fig. 1 (A) Four examples of oxidation curves of the emery polished specimens obtained under the same oxidation conditions, and (B) a parabolic plot of the curve with * in (A).

点から加速酸化が始まって breakaway が起きていることがわかる。図 (A) から明らかなように, 酸化曲線の再現性は良くない。これは, 実験条件や試料の前処理を注意深く再現してもほとんど改善されない。breakaway が起こる前の試料表面は Cr 及び Mn を主体とする黒色の酸化物で均一に覆われている。その組成及び構造の詳細は 3.4 節で述べる。breakaway が起きたあと適当な ΔW のところで酸化を止め, 生成した酸化物を観察すると表面には Fig. 2 のように銀灰色のノジュール状酸化物が不均一に生成している。EDX による定性分析の結果ではこれは Fe の酸化物である。このノジュールの数及びサイズは酸化条件によって異なるが, いずれは合併して全面が銀灰色の厚い酸化物で覆われるようになる。Fig.

Fig. 2 Surface photographs of the emery polished specimen oxidized at 1373 K and $P_{O_2}=0.165$ atm.

- (a) $P_{H_2O}=0.20$ atm, $\Delta W=12.0$ g/m²,
 (b) $P_{H_2O}=0.10$ atm, $\Delta W=17.0$ g/m²,
 (c) $P_{H_2O}=0.05$ atm, $\Delta W=21.7$ g/m²,
 and
 (d) $P_{H_2O}=0.03$ atm, $\Delta W=22.4$ g/m².

3に酸化物の断面を示したが、 P_{H_2O} が高いほどノジュールは薄くて早く合併し、低いほど厚くて孤立している傾向がある。したがって、低い P_{H_2O} では ΔW が500 g/m²を越えても均一な酸化物スケールに成らないことがしばしばある。これらの結果は、高温の水蒸気/酸素雰囲気における SUS 430 鋼の breakaway が本質的に不均一腐食の過程を経て起こることを示している。

breakaway に至るまでの寿命, t_L , の取り方はいろいろ考えられるが、ここでは Fig. 1 (B) に示したように酸化曲線の初期の放物線則にのる直線部分と breakaway 酸化の直線部分の延長線上の交点までを寿命とした。いろいろの酸化条件で得た t_L の一部を P_{H_2O} に対してプロットしたのが Fig. 4 である。この結果からも、寿命は、酸化条件によって一義的には決まらず、確率統計的な評価が有効であることがわかる。

3.2 寿命 t_L の統計的取扱い

先に、 t_L のばらつきをワイブル分布で説明できることを報告した¹³⁾が、その後測定したさらに多数の実験データについて検討した結果、いずれの実験条件におけるデータをも統一的に説明するには指数分布が最も適していることを見出した。

breakaway は正常な酸化 (例えば放物線の挙動) から加速酸化 (例えば直線則的挙動) への遷移であるから、遷

Fig. 3 SEM photographs of cross sections of the emery polished specimen oxidized at 1373 K and $P_{O_2}=0.165$ atm. The lower part of each photograph is the substrate alloy and the upper part is electrodeposited Ni to protect the oxide scale.

- (a) $P_{H_2O}=0.20$ atm, $\Delta W=22.6$ g/m²,
 (b) $P_{H_2O}=0.10$ atm, $\Delta W=22.1$ g/m²,
 (c) the same specimen with (b) but different part, and
 (d) $P_{H_2O}=0.03$ atm, $\Delta W=22.4$ g/m².

移が単一の過程から成っているならば、breakaway を起こさずに生き延びている確率 (残存確率), P , と t_L の関係は指数分布に従って次式で表される¹⁴⁾。

$$P = \exp\{-\lambda(t_L - t_i)\} \quad (1)$$

ここで、 λ は遷移確率 (時間的に変化しないと仮定)、 t_i は潜伏期間である。また、 P の値は、同一条件で得た N 個の t_L データを短い方から順に並べ、平均ランク法により i 番目の残存確率を $P_i = 1 - i/(1 + N)$ として求められる。(1) 式は、 $\log P$ を t_L に対してプロットした時直線になることを意味する。しかし、Figs. 5~7 に示したように、観測された寿命データは (1) 式には従わず、ほとんどの場合上に凸の曲線となっている。これは、柴田の分類による孔食発生の場合の A3 タイプに相当し¹⁴⁾、並列の m 個の確率過程が breakaway 状態になること

Fig. 4 Lifetime data obtained under various oxidation conditions.

Fig. 5 Time dependence of the survival probability. Solid curves are calculated ones according to Eq. (2) by using a best fit of parameters, except for the one at 1223 K.

により起こるとした並列結合の式

$$P = 1 - [1 - \exp\{-\lambda(t_L - t_1)\}]^m \quad (2)$$

に良くあう。ここで、Fig. 5 において、1223 K のデータのみは (2) 式に従わず、もうひとつ独立の過程を考慮しなければならない (A3+A4 タイプ¹⁴⁾) が、この条件では加速酸化が試料釣り下げ用の穴の回りで優先的に起きていることがわかったので、 λ の値はとらないことにした。

(2) 式の λ , t_1 及び m に適当な値を与えてコンピュータによりカーブ・フィッティングを行い、ベスト・フィットの結果を Figs. 5~7 に実線で示した。また、得られた 1373 K における λ 及び t_1 を P_{H_2O} の関数として Fig.

Fig. 6 Time dependence of the survival probability. Solid curves are calculated ones according to Eq. (2) by using a best fit of parameters.

Fig. 7 Time dependence of the survival probability. Solid curves are calculated ones according to Eq. (2) by using a best fit of parameters.

8 及び 9 に示した。Fig. 8 中に示した m の値及び Fig. 9 の t_1 には幅があるが、この範囲で同程度にフィットした。

Fig. 8 から明らかなように、 $\log \lambda$ と $\log P_{H_2O}$ の間には比例関係があり、breakaway の遷移確率は P_{H_2O} とともに著しく高くなる。また、その依存性は試料の前処理によって異なることもわかり、以上のような解析により breakaway に対する水蒸気の効果を定量的に評価することができる。現在のところ、 m に明確な物理的意味を与えることは難しいが、この値も P_{H_2O} とともに増加することから、保護性の酸化物被膜が水蒸気によって breakdown を起こす際に関与する被膜の欠陥の数と関連していることも考えられる。すなわち、 P_{H_2O} が高い場合には被膜の多くの弱点が同時に breakaway 状態になることにより遷移を早め、breakaway 後のノジュール状酸化物の合併も早く起こる (Fig. 3) のではないか。

Fig. 8 Dependence of the transition probability of breakaway on the partial pressure of water vapor.

Fig. 9 Dependence of the incubation time to breakaway on the partial pressure of water vapor.

潜伏期間 t_i は P_{H_2O} に反比例して長くなり、また酸化前に存在する表面被膜中の Cr 濃度が高い方が長い。これは、前処理によってある程度寿命を延ばせることを意味するが、必ずしも breakaway の遷移確率を低下させるものではないことがわかる (Fig. 8)。

3.3 酸化速度に対する P_{H_2O} の影響

Fig. 1 (B) に見られるように、酸化の初期はおおむね放物線則に従っているので直線の傾きから見かけの速度定数 k_p'' を求めることができる。これは、真の速度定数

ではないが、酸化速度の尺度として用いることはできる。酸化速度と寿命との間に何らかの相関があるかを調べるために、前処理 (a) の試料について k_p'' と t_L との相関係数を計算したところ、1373 K, $P_{H_2O}=0.03-0.20$ atm における 76 組のデータから -0.464 という値を得た。この値は有意水準 1% で相関がある、すなわち、統計的には酸化の初期の速度が大きい場合ほど breakaway は早く起こることを示している。そこで、酸化条件による k_p'' の変化について調べてみた。同一酸化条件でも k_p'' の値はばらつくが、これは正規分布に従うとみなせる。 k_p'' の分散は温度及び P_{H_2O} が高いほど大きくなる傾向があったが、変動係数を取るといずれの条件においても 0.5~0.7 となり、あまり変わらなかった。正規プロットの結果にはひずみのあるものもあったので、以下のまとめでは平均値ではなく中央値を代表値とすることにした。

Fig. 10 は $P_{H_2O}=0.20$ atm における k_p'' の値をアレニウス・プロットしたもので、良い直線関係が得られ、見かけの活性化エネルギーは 240 kJ/mol となった。これは、1173~1473 K におけるクロムの酸化の場合と同等な値である¹⁰⁾。 k_p'' を P_{H_2O} に対してプロットしたものを Fig. 11 に示す。 λ と同様に $\log k_p''$ も $\log P_{H_2O}$ に比例するが前処理による違いはこの範囲ではみられなかった。 k_p'' と t_L との間に相関があることから、 λ と k_p'' との関係をプロットしたのが Fig. 12 である。前処理 (b) の試料についてはデータ不足であるが、エメリー研磨の試料では、明確に λ と k_p'' との間に相関があるといえる。すなわち、一定温度では、水蒸気分圧が上がるとともに酸化速度が速くなり breakaway の遷移確率が高く

Fig. 10 An Arrhenius plot of apparent parabolic oxidation rate constants (see Fig. 1 (B)) obtained with the polished specimens. The k_p'' value is a median of the data for each set of conditions.

Fig. 11 Dependence of the rate constant on the partial pressure of water vapor. The k_p'' value is a median of the data for each set of conditions.

Fig. 12 Correlation between the transition probability and the rate constant at a constant temperature or a constant partial pressure of water vapor.

なる。また、水蒸気分圧が一定の場合には温度が高くなるとともに同様の变化を示す。

速度定数が大きくなるほど breakaway が早く起こる理由としては、被膜厚さがある一定の範囲になると応力が蓄積し、これによって被膜の breakdown が起こるためという説明が考えられる。breakaway が起こった時点での被膜厚さを客観的に求めることは難しいので、ここでは Fig. 1(B) の breakaway point における ΔW_L の値を比較することにした。これは、いわば架空の値であ

Fig. 13 The mass gain at a breakaway point (see Fig. 1 (B)) plotted against partial pressure of water vapor.

るが、クリティカルな被膜厚さの目安とみなせるであろう。 ΔW_L の値も k_p'' と同様なばらつきを示すので、中央値を P_{H_2O} に対してプロットしたのが Fig. 13 である。 ΔW_L は P_{H_2O} とともにわずかに減少する傾向はみられるが、中央値を採用していることを考慮すると被膜厚さはほぼ一定とみなせる。このことは、被膜中の応力の蓄積が breakaway を引き起こす要因のひとつに成っていることを示唆している。前処理によって、 t_1 は変化する (Fig. 9) が、 k_p'' (Fig. 11) や ΔW_L はほとんど変わらないことも応力の重要性を暗示するものと言えよう。ただ、前処理の影響についてはさらにデータを積み重ねる必要がある。

3.4 breakaway 以前の酸化被膜の組成と構造

breakaway の遷移確率及び酸化速度が P_{H_2O} に依存することから、初めに生成する酸化被膜の組成及び構造が P_{H_2O} とともにどのように変化するかを調べた。前処理 (a) の試料を ΔW が約 3 g/m^2 になるまで酸化し、breakaway 酸化が起きていないことを確認してから分析を行った。

XPS による表面分析の結果を Fig. 14 に示す。ここではプロトンを除く元素の mol% を P_{H_2O} に対して取っているが、表面組成は水蒸気分圧によって変わらないことがわかる。Fig. 15 は酸素化学種についての存在割合を P_{H_2O} に対して示したもので、実線は表面のまた破線は 2 kV の Ar^+ イオンビームで 10 min スパッタリングした後の結果である。 $P_{H_2O} = 0 \text{ atm}$ の条件で、スパッタリング後も結合水 (Metal-OH または Metal-OH₂) が検出されたが、これは前処理によって生成した被膜中に存在したもの (Table 1) と分析装置に入れる前に付着した大気中の水分に由来するものであろう。いずれにしても酸化被膜表面近傍のプロトンの含量が P_{H_2O} とともに変わる傾向はみられない。

Fig. 16 は X 線回折の結果である。被膜はクロム酸化物及びスピネル (回折ピークの位置及び Fig. 14 の結果

Fig. 14 Surface compositions of the oxide film formed before breakaway as measured by XPS. Emery polished specimens oxidized to $\Delta W \sim 3 \text{ g/m}^2$ were measured.

Fig. 15 Fraction of oxygen species shown in Fig. 14 before (open symbols) and after (solid symbols) Ar ion sputtering at 2 kV for 10 min.

から $\text{MnCr}_2\text{-Fe}_x\text{O}_4$ と推定される) からなっており、回折ピークのうち強いものの強度をそれぞれ Fig. 16 (A) 及び (B) に示した。 $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03 \text{ atm}$ のところに不規則な変化がみられるものの、ここでも $P_{\text{H}_2\text{O}}$ による系統的な変化はない。

以上の結果は、マクロ的には breakaway 以前の表面被膜の結晶構造、化学組成及び表面近傍の結合水量は水

Fig. 16 Summary of X-ray diffraction of the oxide film formed before breakaway. Emery polished specimens oxidized to $\Delta W \sim 3 \text{ g/m}^2$ were measured.

蒸気分圧によってほとんど変化しないことを示しているが、酸化物被膜の構造や組成が水蒸気分圧によって本当に変わらないのかを明確にするためにはプロトンを含めた被膜内のイオンの分布を明らかにする必要がある。見かけの放物線酸化速度定数が水蒸気分圧の増加とともに大きくなるのは、水分子またはプロトンによって金属イオンの拡散のための short circuit path のようなものが増加する、被膜中の欠陥濃度、イオン伝導性などが変化するなどいろいろ考えられる。少なくとも、単純な被膜組成の違いによるものでないことは確かであるが、現在の結果から水蒸気の共存が酸化速度を増大させる理由を説明するのは困難である。

4. 結 論

高温の水蒸気/酸素雰囲気における SUS 430 鋼の breakaway について、次のことがわかった。

(1) breakaway は本質的に不均一腐食の過程を経て起こり、breakaway に至るまでの寿命は酸化条件によって一義的には決まらず、確率統計的な評価が有効である。

(2) breakaway を起こさずにいる試料の残存確率と寿命との関係は、複数の並列出生確率過程による指数分布で良く説明できる。

(3) breakaway の遷移確率は、水蒸気分圧が高いほど高くなり、試料の前処理によってその依存性は異なる。

(4) 潜伏期間は、水蒸気分圧の減少とともに長くな

り、また酸化前の表面被膜中のクロム含量の多い方が長い。

(5) breakaway 前の見かけの放物線酸化速度定数は水蒸気分圧の増加とともに大きくなる。

(6) 速度定数と寿命との間には相関関係があり、これに対応して速度定数が増大するとともに breakaway の遷移確率が高くなる。

(7) breakaway point における酸化増量は水蒸気分圧によってほとんど変わらず、被膜がある厚さの範囲に到達すると breakaway が起こることから、応力の蓄積による保護被膜の breakdown が要因のひとつであることが考えられる。

(8) breakaway 前の酸化物被膜の結晶構造、表面近傍の結合水量及び化学組成は水蒸気分圧によってほとんど変化しない。したがって、水蒸気による酸化速度の増大を説明するには他の要因を考えなければならない。

本研究の端緒を開いていただいた北海道大学名誉教授 永山政一先生に感謝致します。また、試料を提供していただいた新日本製鐵株式会社に感謝致します。

(Received November 20, 1987)

文 献

- 1) D. Caplan, & M. Cohen: *J. Met.*, **4**, 1057 (1952); *Corrs.*, **15**, 141 t (1959); *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 438 (1961).
- 2) R. E. Ruther & S. Greenburg: *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 1116 (1964).
- 3) A. Rahmel & J. Tobolski: *Werks. Korrs.*, **16**, 662 (1965).
- 4) W. E. Boggs: *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 906 (1971).
- 5) C. E. Lowell & D. L. Deadmore: *Oxid. Met.*, **7**, 55 (1973).
- 6) I. Kvernes, M. Oliveira & M. Kofstad: *Corrs. Sci.*, **17**, 237 (1977).
- 7) 池田雄二, 新居和嘉: 防食技術, **31**, 172 (1982).
- 8) 富士川尚男, 志田善明, 藤野允克, 村山順一郎: 防食技術, **31**, 164 (1982).
- 9) 川崎龍夫, 佐藤信二, 小野 寛: 防食技術, **31**, 172 (1982).
- 10) 金野英隆, 重国猛太, 田村紘基, 永山政一: 防食技術, **34**, 670 (1985).
- 11) たとえば, 柴田俊夫: 防食技術, **27**, 23 (1978).
- 12) 腐食防食協会編: ステンレス鋼の前処理表面と腐食試験 (1979).
- 13) 佐伯 功, 金野英隆: 第 33 回腐食防食討論会予稿集, p. 184 (1986).
- 14) T. Shibata: Ext. Abstr. 172nd Meeting of the Electrochem. Soc., Abstr. No. 235, p. 338 (1987).
- 15) K. P. Lillerud & P. Kofstad: *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2397 (1980).

1) D. Caplan, & M. Cohen: *J. Met.*, **4**, 1057