ステンレス鋼の高温酸化挙動に対する LaCrO_3 被覆の効果*

金野 英隆**, 北 崎 聡**, 古市隆三郎**

** 北海道大学工学部

Effect of LaCrO_3 Coating on the High Temperature Oxidation of Stainless Steels*

Hidetaka Konno**, Satoru Kitazaki**, and Ryusaburo Furuichi**

** Faculty of Engineering, Hokkaido University

Formation conditions for lanthanum chromium oxide, LaCrO_3 , coating on SUS 304 and 430 stainless steels were determined and the effects of the coating on high temperature oxidation of the steels were examined. The coated steels showed excellent oxidation resistance at 1273 K in 0.20 atm H_2O -air and under cyclic oxidation in air (20 h at 1173 K/4 h at room temperature). After the oxidation tests, small amounts of Cr_2O_3 and $(\text{Mn, Fe})(\text{Fe, Cr})_2\text{O}_4$ spinels were found under the coating but not on the coating, and the Cr_2O_3 /spinel ratio (by XRD) was smaller than with the uncoated steels oxidized under similar conditions. Voids due to internal oxidation were also found in the outermost part of the coated steels. These findings suggest that the coating functions as a barrier preventing metal ions from migrating outward, resulting in a low oxidation rate.

Key words: electrodeposition, high temperature oxidation, lanthanum chromium oxide, oxide coating, rare earths, stainless steel

1. 緒 言

クロムを含む鉄基あるいはニッケル基合金に希土類などの活性元素を添加すると酸化性雰囲気における高温耐食性が著しく向上することは良く知られている。活性元素の作用機構についてはまだ十分明らかになってはいないが、主な効果は、均一な保護性の Cr_2O_3 皮膜の生成を促進し、しかも一旦この皮膜が形成するとその後の皮膜成長速度を遅くすること、および、 Cr_2O_3 皮膜の密着性を著しく改善することである¹⁾。添加法としては、バルクに加える方法と、表面のみに活性元素を含む層を形成する方法の二つに大別でき、多くの方法が提案されているが、経済性を考慮すると、バルクへの添加量はできるだけ減らし、化学的または電気化学的な手法による表面改質と併用することが望ましいと考えられる。

以上の点から、活性元素とクロムを含む複合酸化物皮

膜で合金を被覆すれば耐高温酸化性を向上できると考え、ステンレス鋼の表面に複合酸化物皮膜を形成する方法を検討した結果、電解クロメート処理法と類似の方法により Zr-Cr または Ti-Cr 複合酸化物皮膜を形成できること^{2),3)}および、 La(III)-Cr(VI) 溶液から電析した皮膜を熱分解することにより比較的低温でペロブスカイト型の LaCrO_3 皮膜を形成できること⁴⁾を見出し、これらによる被覆がステンレス鋼の耐酸化性の向上に、有効であることを報告した²⁾⁻⁴⁾。

本研究においては、高融点 (2750 K)⁵⁾ で電子伝導性 (ca. 4 S/m at 1400 K)⁵⁾ を持ち、化学的に安定な LaCrO_3 被覆によるステンレス鋼の耐酸化性の向上の程度を詳細に検討するとともに、酸化挙動、特に酸化物/合金界面がどのような影響を受けるかを調べた。

2. 実験方法

Table 1 に組成を示した試料 (厚さ 1 mm) を 20×10 または 20×15 (GDS にのみ使用) mm² に切り出し、=

* 第36回腐食防食討論会 (広島, 1989) にて発表

** 〒060 札幌市北区北13条西8丁目 (N 13 W8, Kitaku, Sapporo, 060 Japan)

Table 1 Composition of stainless steels in mass%.

	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	C	P	S
SUS 304	Ba1.	18.37	8.32	0.99	0.62	0.06	0.027	0.011
SUS 430	Ba1.	16.06	0.14	0.38	0.50	0.050	0.027	0.004

メリー紙で No. 500 まで湿式研磨したのち、アセトン中で 20 min 超音波洗浄した。断面観察および分析用の試料は必要に応じて No. 1000 まで湿式研磨したのちダイヤモンドスラリーで鏡面に仕上げた。試料はすべてデシケーター中に一昼夜以上放置してから実験に用いた。

前処理した試料を、Pt を対極として 0.1 mol/dm³ (NH₄)₂Cr₂O₇-0.1 mol/dm³ La(NO₃)₃, pH=2.3 の溶液中、いろいろのカソード電位 E_c /V vs. SCE, で 6 min 分極し、ステンレス鋼の表面に電析皮膜を形成した。この電析皮膜は硝酸に可溶なので、ICP 発光分光法により析出量および組成を分析し、LaCrO₃ への前駆体としての化学量論組成 ([La]_f/[Cr]_f=1, 理想的には LaOH (CrO₄)⁴⁾ になっているかを調べた。この前駆体皮膜を空气中で熱処理して LaCrO₃ に転換した⁴⁾。

耐高温酸化性の評価は (a) 加速酸化試験: 0.2 atm の水蒸気を含む空气中、1273 K または 1373 K で酸化増量曲線 ($\Delta W-t$) の測定、および (b) 繰返し酸化試験: 空气中、1173 K/20 h-室温/4 h のサイクルを繰返し、1 サイクルごとに質量増加を測定、により行った。

高温酸化の前後における、皮膜および皮膜/合金界面の構造や組成変化は、光学顕微鏡, SEM, XRD (30 kV-20 mA Cu K α , monochromated detector), GDS (RSV ANALYMAT 2504, Ar 圧 860 Pa, 放電電圧 550 V (定電圧パルス)) によった。

3. 実験結果および考察

3.1 ステンレス鋼上への LaCrO₃ 被覆形成条件と被覆の性状

SUS 304 および SUS 430 鋼に電析した前駆体皮膜の分析結果を Table 2 に示す。上述の溶液および電解時間では、いずれのステンレス鋼の場合も -1.6 V で [La]_f/[Cr]_f モル比がほぼ 1 となり、析出量もほぼ同じであることがわかった。この条件は、必ずしも最適条件とは限

Fig. 1 XRD patterns of the SUS 304 stainless steel coated at -1.6 V (SCE). (A) heat treatment at 873 K for 10 min, (B) sample (A) oxidized at 1273 K for 10 h in 0.20 atm H₂O-air, and (C) heat treatment at 1073 K for 10 min (hereafter, “LaCrO₃ coated” indicates this type).

らず、モル比、析出量ともに溶液および電解条件によって変えられることは既に報告した⁴⁾。モル比が 1 以下の場合には、熱分解によって被覆中に副生成物 (おもに Cr₂O₃) が含まれることになり、LaCrO₃ の導電性が悪くなると推定されるが、耐食性の点ではほとんど違いがなかった (後述)。

電析した前駆体皮膜は、空气中、923 K, 60 min から 1073 K, 10 min 程度の熱処理で LaCrO₃ に転換する⁴⁾。しかし、ほとんど転換しないような低温短時間の熱処理試料でも耐高温酸化性は事実上変わらないことがわかった (後述)。これは、上述の高温酸化試験の条件では、試験中 (おそらく最初期の極めて短時間のうち) に LaCrO₃ への転換が起こり、結果的に LaCrO₃ 被覆を施したのと同じになるためであり、このことは、Fig. 1 の酸化試験前後の XRD の結果から確認できる。

電析物が完全に LaCrO₃ に転換したとすると、-1.6 V での被覆量はおよそ 20 g/m² になる。これは、LaCrO₃ の理論密度 (6770 kg/m³)⁵⁾ から厚さ 3 μ m に相当するが、熱処理によって生成した被覆の表面 (Fig. 2 (A) 中) の入

Table 2 Composition of electrodeposited films.

E_c V vs. SCE	SUS 304		SUS 430	
	[Cr] _f /mmol m ⁻²	[La] _f /[Cr] _f	[Cr] _f /mmol m ⁻²	[La] _f /[Cr] _f
-1.5	60.8 ± 3.0	0.88 ± 0.02	86.6 ± 13.9	0.86 ± 0.01 ₄
-1.6	89.8 ± 8.0	0.97 ± 0.04 ₅	93.2 ± 12.5	0.97 ± 0.01 ₄
-1.7	93.3 ± 13.7	0.92 ± 0.01 ₃	107.9 ± 2.2	0.96 ± 0.02 ₁

Error ranges are ±1 σ .

Fig. 2 Scanning electron micrographs of the LaCrO_3 coated SUS 304 stainless steel. (A) as coated (the upper left is an appearance), and (B) after the oxidation at 1273 K for 10 h in 0.20 atm H_2O -air.

込み写真)は粉吹き状であり, SEM 写真 (Fig. 2 (A))では, 表面は針状の結晶に覆われていて, 一様でなくひび割れのような部分も観察される。従って, 多孔度を考慮に入れるとこれよりかなり大きな値になるものと考えられる。表面の針状結晶は, 容易にこすり取れるが, その下には比較的密着性の良い薄い皮膜が存在しており, このため表面層をこすり落としても耐酸化性の低下はあまり見られなかった。

3.2 LaCrO_3 被覆による耐高温酸化性の向上

LaCrO_3 の被覆を施した試料の 1273 K における加速酸化試験の結果の一例を Fig. 3 に示す。SUS 304, 430 鋼のいずれについても, 被覆のない試料 (Blank) は短時間の内に breakaway 酸化が始まる (この酸化条件での平均寿命は, SUS 304 鋼で 33 min, SUS 430 鋼では 76 min)⁹⁾ が, 被覆した試料は長時間加速酸化が起こらず被覆によって耐酸化性が著しく向上していることがわか

Fig. 3 The $\Delta W-t$ curves measured at 1273 K in 0.20 atm H_2O -air. Here, the specimens coated with LaCrO_3 are the same type with (A) in Fig. 1. Photographs show the surface of coated specimens after 10 h oxidation.

る。Fig. 3 の結果は 600 min で試験を打ち切ったものであるが, 図中の写真のように外観にはまったく変化が見られなかった。被覆した SUS 304 鋼の 600 min 酸化後の SEM 写真 (Fig. 2 (B)) では, 表面の針状結晶が脱落したように見える部分があるが, 全体としては酸化前の表面とほとんど変わっておらず, LaCrO_3 が安定で下地の合金の酸化を抑えている。

Table 2 の 3 条件で形成した皮膜を 873 K または 1073 K で 10 min 熱処理し, 同様の試験を行った結果, いずれも 600 min まで加速酸化は起きなかった。従って, LaCrO_3 単相の被覆でなくても耐高温酸化性はじゅうぶん向上するといえる。

LaCrO_3 被覆 (-1.6 V の皮膜を, 1073 K で 10 min 熱処理) した 20 枚の SUS 304 鋼試料を加速酸化試験した結果は以下の通りであった。なお, breakaway までの寿命の決めかたは前報⁹⁾によった。

1273 K: No breakaway	9 枚 (600 min 打ち)
	1 枚 (1440 min 打ち)
Breakaway	3 枚 (1040, 1140, 1140 min)
1373 K: No breakaway	3 枚 (240 min 打ち)
	1 枚 (420 min 打ち)
Breakaway	3 枚 (385, 501, 742 min)

Fig. 4 Cyclic oxidation of SUS 304 stainless steel in an ambient atmosphere (20 h at 900°C/4 h at room temperature). (A) blank, (B) and (C) LaCrO₃ coated.

Fig. 5 Cyclic oxidation of SUS 430 stainless steel in an ambient atmosphere (20 h at 900°C/4 h at room temperature). (A) blank, (B) and (C) LaCrO₃ coated.

$\Delta W-t$ 曲線に breakaway を起こした試料はいずれもエッジに酸化物が形成してところどころ被覆が脱落していたが、面の部分には異常がなく、blank 試料に加速酸化がおきた場合の表面⁹⁾とはまったく異なっていた。主にエッジから速い酸化が始まるという点は次の繰返し酸化試験でも同様であった。従って、LaCrO₃ を被覆した試料の $\Delta W-t$ 曲線に見られる breakaway はエッジ酸化によるもので全面的な加速酸化による本質的なものではないといえる。

繰返し酸化試験の結果を Fig. 4 および 5 に示した。SUS 304 鋼の blank 試料は冷却中に酸化皮膜の spalling が起こり 3 サイクルで ΔW が負になる (Fig. 4 (A), 写真は 12 サイクル後) が、被覆すると 35 サイクルまで ΔW の増加が抑えられ、外観にも異常はない (Fig. 4 (B))。

試料によっては 30 サイクル付近から ΔW が増加し、最終的に spalling を起こすものもあった (Fig. 4 (C))。SUS 430 鋼では酸化皮膜の spalling が起こらず、blank の寿命は SUS 304 鋼より長い (Fig. 5 (A)) が、 ΔW の推移を見ると、被覆の効果は SUS 304 鋼の方が大きいように見える (Fig. 5 (B), (C))。またいずれの鋼種でも被覆した場合、酸化が起こるのはエッジである (Fig. 4 (C) および Fig. 5 (B), (C)) が、これは、エッジには被覆が均一につきにくいことと、熱応力がかかりやすい部分であるためと考えられる。

3.3 酸化物/合金界面の構造と組成

Blank および被覆試料について、breakaway が起こらない (Fig. 3 に例示した $\Delta W-t$ 曲線の立ち上がらない) 定常酸化が進行している色々な時点で酸化を止め、XRD 測定を行った結果の一部を Figs. 6, 7 に示す。合金上に生成する酸化物からの回折強度が微弱なため、酸化後の被覆試料の測定の際には外側の LaCrO₃ 被覆をこすり落としてから、エタノール中で 10 min 超音波洗浄した。従って、図中の LaCrO₃ ピーク強度に再現性はない。被覆試料からの酸化生成物の回折強度は LaCrO₃ 被覆をこすり落としても非常に小さいが、いずれの鋼種でも生成する酸化物は Cr₂O₃ とスピネル (組成は特定し

Fig. 6 XRD patterns of the SUS 304 stainless steel after the oxidation at 1273 K for (A) 30, (B) 30, (C) 240, and (D) 600 min in 0.20 atm H₂O-air. Coatings were removed as much as possible before the measurements to enhance the intensities from oxides formed under the coatings.

Fig. 7 XRD patterns of the SUS 430 stainless steel after the oxidation at 1273 K for (A) 60, (B) 60, (C) 120, and (D) 240 min in 0.20 atm H_2O -air. Coatings were removed as much as possible before the measurements to enhance the intensities from oxides formed under the coatings.

Fig. 8 The relative intensities of XRD peaks, $I[\text{Cr}_2\text{O}_3(104)]/I[\text{Spinel}(311)]$, after the oxidation at 1273 K for different periods in 0.20 atm H_2O -air.

がたいが $(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ と推定) であり, blank と同じであった。しかし, 相対強度は著しく異なり, 被覆によって, Cr_2O_3 の相対強度が低下した。回折ピークが最も強く, また隣り合っている Cr_2O_3 の (104) [$2\theta = 33.6^\circ$] とスピネルの (311) [$2\theta = 35.3^\circ$] ピーク強度比を酸化時間に対してプロットすると Fig. 8 のようになる。

Fig. 9 Scanning electron micrographs of the cross-section of LaCrO_3 coated stainless steel (A) before and (B) after the oxidation at 1273 K for 10 h in 0.20 atm H_2O -air.

Blank のデータはいずれも 1 時間以内しか無いが, Fig. 3 に示したように, これ以後は breakaway 酸化が起こり, Fe_3O_4 および FeCr_2O_4 からなる厚いスケールが生成する⁷⁾ので比較の対象にならない。SUS 304 鋼では Cr_2O_3 の強度が被覆によって半分以下になり, また, SUS 430 鋼では最初期を除いて強度が逆転していることがわかる。いずれも, 強度比は酸化時間によってほとんど変化しない。このような Fe^{2+} を含むスピネルの相対強度の増大は, 合金近傍の酸素ポテンシャルが被覆によって低下したことを示唆するものと考えられる。

被覆した SUS 304 および 430 鋼の酸化前および 10 h 加速酸化試験後の断面 SEM 写真を Fig. 9 に示す。酸化後の合金界面にはポイドが生成しており, 明らかに内部酸化が起きていることを示している。これは SUS 304 鋼よりも SUS 430 鋼で著しく, ポイドが互いに横方向につながっているのが見られる。このように, 内部酸化によって少量ではあるが(おそらく粒界から) Cr が抜けて酸化されているにもかかわらず, エッジがやられない限り酸化による ΔW の増加は極めて小さい(SUS 304 鋼の場合, 24 h 加速酸化試験後で 0.5 g/m^2 以下)。 LaCrO_3 は本実験の酸化条件では安定であり, 分解することは考えられないので, 定量的な関係は把握できないが, 生成した Cr_2O_3 の一部が $\text{CrO}_2(\text{OH})^9$, $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ などの形で蒸発することが, ΔW があまり変化しない理由の一つになっているのではないかと推察される。水蒸気を含む雰囲気ではこのような化学種の形成による Cr の蒸発が著しいことが知られている⁹⁾。このことは, 例えば, 酸化中に生成した被覆の割れ目のような部分を Cr_2O_3 が補修している可能性も示唆する。これは, 以下に述べる GDS の結果とも矛盾しない。

被覆した SUS 304 鋼の酸化前後の GDS による深さ

Fig. 10 Results of GDS analysis of the LaCrO_3 coated SUS 304 stainless steel (A) before and (B) after the oxidation at 1273 K for 10 h in 0.20 atm H_2O -air. Intensities are not proportional to concentrations.

方向の分析結果を Fig. 10 に示す。酸化物相と合金相のスパッター速度に著しい違いがあったため相対感度の補正ができず、各元素の濃縮の程度などについて正確な考察をすることはできなかった。また、測定に際して、真空度を保つため被覆の外側をこすり落としているので、La のプロファイルの幅は被覆相の厚さに対応してはいない。以上の制約はあるものの、La プロファイルを基準にすると、酸化前と酸化後とは明らかに被覆/合金界面の金属イオンレベル、特に、Cr, Mn, Si が変わっており、酸化によって界面に新たな層が形成したことが分かる。被覆層内に入り込んでいる成分もあるが、被覆を突き抜けて最表面に新たな酸化物が形成している形跡はない。これは、Fig. 2 (B) に示した SEM 観察の結果からも明らかである。被覆/合金界面側の Cr および La のプロファイルが tailing を起こしているが、これは Fig. 9 に見られた内部酸化を反映するものと考えられる。

以上、被覆層の外側での Cr_2O_3 などの酸化物形成がなく、内部酸化が起こるということは、 LaCrO_3 被覆が通常生成する保護性の Cr_2O_3 被膜に代って、金属イオンの外方拡散による酸化を妨げるバリアーとして働いていることを示している。これらの結果からは、La イオンが活性元素特有の役割¹⁾を果たしている証拠はつかめなかったが、 LaCrO_3 は Cr_2O_3 よりも熱的、化学的に遙かに

安定であり、耐熱被覆として優れているといえる。

4. 結 言

LaCrO_3 被覆によるステンレス鋼の耐酸化性の向上ならびに被覆による酸化挙動（特に酸化物/合金界面）の変化について調べた結果、以下の点が明らかになった。

(1) 水蒸気/酸素雰囲気における加速酸化試験および大気開放下の繰返し酸化試験のいずれの場合にも、被覆によりステンレス鋼の耐酸化性が著しく向上することが明らかとなった。

(2) 被覆による耐酸化性の向上は SUS 304 鋼の方がやや顕著である。

(3) 加速酸化試験によって生成する酸化被膜はおもに Cr_2O_3 とスピネルからなり、XRD による Cr_2O_3 /スピネル相対強度は、被覆試料の方が小さくなる。これは、被覆により酸化中の合金表面における酸素ポテンシャルが低下することを示唆する。

(4) 被覆試料について、酸化による質量増加が極めて少ない場合でも内部酸化は起こっている。

(5) 加速酸化が起こらないかぎり LaCrO_3 被覆層の外側には、他の酸化物層は形成されない。

以上より、 LaCrO_3 被覆は保護性の Cr_2O_3 被膜に代って金属イオンの外方拡散による酸化を妨げるより安定なバリアーとして働くと考えられる。

謝 辞

GDS の測定をしていただいた日新製鋼株式会社に感謝致します。

(Received April 20, 1990)

文 献

- 1) 例えば、谷口滋次：防食技術，**38**，177 (1989)；永井 宏：金属学会会報，**21**，973 (1982)。
- 2) H. Konno: *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1034 (1987)。
- 3) 金野英隆，古市隆三郎：金属表面技術，**39**，29 (1988)。
- 4) 金野英隆，北崎 聡，常田昌広，古市隆三郎：表面技術，**40**，825 (1989)。
- 5) D. B. Meadowcroft: *Energy Conversion*, **8**, 185 (1968)。
- 6) 金野英隆，佐伯 功，古市隆三郎：防食技術，**37**，338 (1988)。
- 7) 金野英隆，重国猛太，田村紘基，永山政一：防食技術，**34**，670 (1985)。
- 8) 例えば、松本和順，佐多敏之：窯業協会誌，**89**，26 (1981)。
- 9) P. Kofstad: "High Temperature Corrosion," p. 418, Elsevier Applied Science (1988)。