Fe-Cr 系合金の耐高温水蒸気酸化性と水素侵入

村田 純 教 長 井 健 介^{*1} 仲 井 正 昭^{*2}
國 枝 知 徳^{*3} 森 永 正 彦

名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 1 (2007), pp. 68-75
Special Issue on Formation and Failure Characteristics of Protective Scales
on High-Temperature Materials and Coatings for Energy Conversion and
Environmental Equipment
© 2007 The Japan Institute of Metals

Relationship between High Temperature Steam Oxidation Resistance of Fe-Cr Alloys and the Dissolved Hydrogen Originated from the Steam

Yoshinori Murata, Kensuke Nagai^{*1}, Masaaki Nakai^{*2},
Tomonori Kunieda^{*3} and Masahiko Morinaga

Department of Materials, Physics and Energy Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603

High-temperature oxidation of a pure iron, Fe-2Cr alloy, Fe-10Cr alloys and an Fe-10Cr-0.08C steel was examined in both air and steam at 923 K. In case of pure iron, the thickness of the oxide scale formed in steam at 923 K for 360 ks was comparable to that of the scale formed in air. On the other hand, in case of the Fe-Cr binary alloys and the ternary martensitic steel, the oxide scale was much thicker in steam than in air. The amount of hydrogen dissolved into the pure iron and the steels during exposure to the high-temperature steam was measured with thermal desorption spectroscopy (TDS). It was found that the amount of the dissolved hydrogen in the oxide scale was much larger in both the binary alloys and the ternary ferritic steel than in pure iron, and then it leads to the more accelerated oxidation rate of the binary alloys and the ternary steel in the steam. Furthermore, the martensite structure of the ternary steel exhibited an excellent oxidation resistance in air compared to the ferrite phase in the same steel. This is probably because the martensite phase has a lot of plane defects such as block boundaries for the fast diffusion path of Cr element.

(Received July 4, 2006; Accepted September 4, 2006)

Keywords: steam oxidation, dissolved hydrogen, ferritic steel, iron, chromium, stainless, high-temperature steam, oxidation

1. 緒 言

火力発電プラントから排出される二酸化炭素は日本の総排出量の 1/4 以上に達し、火力発電プラントの高効率化は二酸化炭素低減の観点からも重要である。その高効率化のためには、発電プラントに用いられる材料の高強度化とともに、耐水蒸気酸化性の向上も必須の課題となっている。現在、火力発電プラントの主要部分は、オーステナイト系に比べ格段に熱膨張係数の小さいフェライト系耐熱鋼が用いられている。特に、高温酸化が問題となる部位には高 Cr (9~12 mass%) フェライト系耐熱鋼が使用されているが、水蒸気酸化雰囲気では高 Cr 系といえども酸化が加速されることが知られている。

Fe-Cr 系合金の酸化速度に対する水蒸気の影響について、

Kvernes らは 2.0% まで水蒸気を混合させた 980℃ の大気中において Fe-13 mass%Cr 合金を酸化させた時の重量増加量に対する水蒸気分圧依存性を調べ、雰囲気の水蒸気分圧が高いほど重量増加量が大きくなると報告している¹⁾。高温水蒸気による加速酸化は、これまで現象としては明らかであるにもかかわらず、その機構に関しては十分な理解が得られていないが、これまでに以下の二つに大別されるモデルが提案されてきた。それらモデルとその問題点を以下に述べる。

ひとつは酸化皮膜中の空隙における酸化物の解離を考えるもの(解離機構)で、もうひとつは酸化皮膜のマクロな欠陥を通しての水蒸気の侵入を考えるものである。

1.1 解離機構による加速酸化²⁾

雰囲気に水蒸気が含まれる場合、酸化皮膜の最表面において水蒸気が金属イオンと直接反応し、その際の反応生成物である水素の一部がプロトンとして酸化皮膜中へ溶解すると考える。溶解したプロトンは外層中を拡散し、やがて外層/内層界面に多数存在する空隙に到達する。このときプロトンは外層を形成する酸化物の解離に関与し、空隙上面において次式で表される反応が生じると考えられる³⁾。

^{*1} 名古屋大学大学院生、現在：新日本製鐵㈱(Graduate Student of Nagoya University, Present address: Nippon Steel Corpo.)

^{*2} 名古屋大学大学院生、現在：東北大学(Graduate Student of Nagoya University, Present address: Tohoku University)

^{*3} 名古屋大学大学院生(Graduate Student of Nagoya University)

この解離反応による Fe イオンの生成および H_2O の生成により外方へも内方へも酸化皮膜の成長が加速されるとするものである。

しかしながらこのモデルにはいくつか問題点が指摘されている。例えば Ikeda ら^{4,5)}や Honda ら⁶⁾は気体分子運動論を用いて、このモデルの妥当性を定量的に議論し、式(1)に示したような解離反応により、水蒸気を含まない場合に比べて、確かに多量の酸化種を内方へ供給し得るが、実際に観察された酸化速度に比べて計算から求められる酸化速度は明らかに小さく、解離機構が加速酸化に及ぼす影響は小さいとも指摘している。また、もし内層の成長が解離機構によるものであれば、内層の体積に対応した分だけ外層が消失しなければならないが、耐熱鋼に形成した水蒸気酸化皮膜の外層と内層の厚さはほぼ同様であり、内層の体積と同体積の空隙があるとは考えられない。以上のような理由から、水蒸気による加速酸化機構を解離機構のみで説明することは困難であるとされている。

1.2 酸化皮膜のマクロな欠陥を通しての水蒸気の侵入による加速酸化

酸化皮膜中のマクロな欠陥を通してガスが侵入する可能性があることは、実験により確かめられている。例えば、Ikeda らは Fe-20 mass%Cr 合金に sulfur decoration 法を適用して、マクロな欠陥と厚く酸化皮膜が成長している部分を関連付けている⁴⁾。ただし、このようなマクロな欠陥は Fe-10 mass%Cr 合金を雰囲気中に水蒸気が含まれない酸素雰囲気中で酸化させた場合の酸化皮膜中においても観察されている⁶⁾。したがってこのモデルの問題点は、水蒸気を含む雰囲気において特にマクロな欠陥(酸化皮膜中の割れや空隙等)が生成しやすいことや、生成された欠陥が水蒸気雰囲気では修復されにくいことの説明ができないことにある。

以上のように、いずれのモデルも水蒸気酸化現象のすべてを矛盾なく説明できるに至っていない。近年、Nakagawa らは、2.25~12 mass%Cr 鋼を用いて、鋼管の内側に水蒸気を流した状態で鋼管外表面の大気酸化試験を行い、鋼管外表面に形成した酸化皮膜の形態やその成長速度が鋼管内表面の水蒸気側に形成した酸化皮膜のそれらと類似した特徴を有する

ようになることを示し、その原因が鋼管内を通る水蒸気から鋼管を透過してきた水素によることを実験的に示した^{7,8)}。

この研究は、酸化皮膜の形成機構に対して水素が大きな影響を及ぼしていることを実験的に証明したものとして興味深い。

以上のことから本研究では、水蒸気酸化では試料に侵入する水素が本質的に重要な役割を果たすものと考え、高 Cr フェライト鋼および Fe-Cr 合金の水蒸気酸化を、それらの材料に水蒸気酸化中に侵入する水素に着目して調べた。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

本研究で用いた材料は純鉄として 99.97%Fe、二元合金として Fe-2Cr, Fe-10Cr 合金および Fe-10.06Cr-0.08C 鋼である。なお、この論文では特に断らない限り以後組成はすべて mass%表示とする。

99.97%Fe と 99.95%Cr を目的の組成となるように秤量し、それらを高純度アルゴン雰囲気下でアーク溶解し、約 30 g の Fe-Cr 二元合金のボタンインゴットを作製した。そのボタンインゴットに冷間圧延を施して 5 mm 厚の板材にした後、石英管にアルゴン封入し 1000°C-20 h の炉冷焼きならし処理を行い実験に供した。この熱処理後の合金組織はフェライト相であった。

一方、三元系鋼については、まず 15 kg の鋼塊を真空誘導溶解法により溶製した後、熱間鍛造した。この鍛造材から熱間圧延により厚さ 7 mm の板材を得た。この板材に 1050°C で 1 h の焼きならし処理および 770°C で 3 h の調質焼戻し処理を施し、各実験に供した。なお、この熱処理後の組織は均一な焼戻しマルテンサイト相であった。この三元系鋼と Fe-10Cr 二元合金のミクロ組織の代表例を Fig. 1 に示す。また供試材のチェック分析組成を Table 1 に示す。

Table 1 Chemical compositions of specimens used in this study (mass%).

Specimen	C	Si	S	Cr
pure Fe	0.003	0.01	<0.001	<0.01
Fe-2Cr	0.002	0.01	<0.001	2.03
Fe-10Cr	0.004	0.01	<0.001	9.91
Fe-10Cr-0.08C	0.081	0.05	<0.001	10.06

Fig. 1 Optical microstructures of (a) Fe-10Cr-0.08C steel and (b) Fe-10Cr binary alloy.

それぞれ熱処理後の板材から酸化皮膜観察用として $20 \times 15 \times 2$ mm の試片を、水素分析用として $4.5 \times 4.5 \times 30$ mm の試片を切出し、表面を #600 までエメリー紙で乾式研磨を行った後、超音波洗浄器にてエタノール洗浄を行い、高温酸化試験に供した。

2.2 高温水蒸気中酸化試験

Fig. 2 の模式図に示したようなシステムを用いて、 650°C 、1 気圧の飽和水蒸気中で各試片の水蒸気酸化試験を 100 h 行った。その際、水蒸気の発生には、イオン交換後アルゴンガス脱気により溶存酸素量を 3 ppb 以下とした純水を用いた。水蒸気酸化試験では、まずステンレスチャンバーに試料をセットし、真空引き後アルゴン置換した。その雰囲気中で昇温し、 200°C に達したところでアルゴンを止め、高温水蒸気に切替えた。その後 650°C に達した時点の水蒸気酸化試験開始時間とした。なお、 200°C から試験温度の 650°C に達するまでに要した時間は 1.5 h であった。

酸化試験終了後は 250°C になるまでチャンバー内を冷却し、 250°C になったところで高純度アルゴンガスに切り替えるとともに、試料を速やかに取出し、そのまま昇温脱離試験に供した。なお、チャンバーから取出してから直ちに昇温脱離試験を行った試料と、取出してから数日乾燥大気中で保持してから昇温脱離試験を行った試料で、スペクトルの変化がないことを確認している。

2.3 高温大気中酸化試験

水蒸気酸化試験と同じ 650°C にて大気酸化試験をシリコン坩堝を用いて行った。昇温条件を水蒸気酸化試験と同じにするため、試料を 200°C の炉に入れ、そこから 1.5 h で 650°C まで昇温し、 650°C に達した後、所定の時間試料を大気中に曝露した。試験終了後は 3 h かけて 250°C まで試料を炉中で冷却し、その後炉内から取出した。

Fig. 2 Schematic illustration showing the system for steam oxidation test used in this study.

2.4 酸化皮膜観察

酸化試験後の試料をエポキシ樹脂中に固定した後、試料断面をエメリー紙研磨および $0.3 \mu\text{m}$ までのアルミナ粒子を用いたバフ研磨を行って鏡面に仕上げたのち、エネルギー分散型 X 線分光器 (EDX) を備えた走査電子顕微鏡 (SEM) により観察を行った。さらに純鉄および Fe-Cr 二元系合金に形成した酸化皮膜の層構造の最上層から順次エメリー紙を用いた乾式研磨により除去しながら、Fe-K α 線を用いた X 線回折 (X-ray Diffraction; XRD) 測定を、鋼母相が露出するまでを行い、上述の EDX 測定結果と併せて、酸化層構造を形成している深さ方向の相の同定を行った。

2.5 水素分析

水蒸気酸化試験後の試料について、ガスクロマトグラフを用いた昇温脱離法 (TDS)⁹⁾ により試料中の水素量を測定した。Fig. 3 に分析装置の系統図を示す。石英管内に試料を設置した後、キャリアガスとしての高純度アルゴンガスを一定流量 $R_{\text{flow}} = 3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ ($20 \text{ mL}/\text{min}$) で流しながら、室温から 900°C まで一定の昇温速度 $5.6 \times 10^{-2} \text{ K}/\text{s}$ ($200 \text{ K}/\text{h}$) で加熱した。この加熱の間、キャリアガス中の水素ガス濃度 x_{H_2} (vol ppm) は 2.5 分間隔で自動的に記録された。この水素ガス濃度を用いて水素放出速度 R_{des} (mol/s) は次式より求められる。

$$R_{\text{des}} = \left(\frac{R_{\text{flow}} x_{\text{H}_2}}{V_{\text{ideal}}} \right) \cdot M_{\text{H}_2} \quad (2)$$

ここで、 M_{H_2} (kg/mol) は水素の分子量、 V_{ideal} (m^3/mol) は標準状態 (標準温度および標準圧力) における理想ガスの単位体積である。本研究では標準状態を 273 K (0°C)、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ (1 atm) として、 $V_{\text{ideal}} = 2.24 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{mol}$ を採用した。試料中の水素含有量 x_{total} (mass ppm) は R_{des} と測定間隔から次式により求められる。

Fig. 3 Schematic illustration showing the system for thermal desorption spectroscopy used in this study.

$$x_{\text{total}} = \int R_{\text{des}} dt. \quad (3)$$

ただし結果の項では、慣例に従い水素放出速度 R_{des} (mol/s) を温度に対してプロットしている。

なお、本研究で用いたキャリアガスとしての高純度アルゴンガスには、不純物ガスとして $\text{N}_2 < 0.3 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 0.1 \text{ ppm}$, $\text{CO} < 0.1 \text{ ppm}$, $\text{CO}_2 < 0.1 \text{ ppm}$, $\text{THC}(\text{total hydrocarbon}) < 0.1 \text{ ppm}$ および $\text{H}_2 < 0.1 \text{ ppm}$ が含まれる。

3. 実験結果および考察

3.1 酸化試験後の酸化皮膜組織

Fig. 4 に 650°C , 100 h の大気酸化および水蒸気酸化試験後の純鉄, Fe-Cr 二元合金および Fe-Cr-C 三元系鋼に生成した酸化皮膜の断面 SEM 像を示す。純鉄に形成した酸化皮膜は、酸化試験の雰囲気に関わらず、ほぼ同様の厚さの皮膜を生成していることがわかる。これに対して Fe-Cr 二元合金の場合、酸化皮膜の厚さは水蒸気中で生成した皮膜の方が、大気中のそれに比べ厚くなっていることがわかる。さら

に、Fe-Cr-C 三元系鋼の場合、大気酸化ではほとんど酸化皮膜が観察されないのに対し、水蒸気酸化では厚い酸化皮膜を生成しており、大気中と水蒸気中で形成される酸化皮膜厚さの差は二元合金よりさらに大きくなっていることがわかる。これについては、3.4 節で詳述する。

3.2 X 線回折による酸化物の同定

Fig. 5 に大気酸化で純鉄に生成した皮膜から得られた XRD 測定結果を示す。図は 2.4 節で述べたように、酸化皮膜を外層から順次除去しながら測定した結果を示しており、図中、Gas side は雰囲気側の最外層を示し、Metal side は酸化層内層の金属母材側を示す。最もガス側では Fe_3O_4 の大きな回折ピークの他に Fe_2O_3 および FeO の回折ピークも認められるが、最も金属側ではほとんど FeO と金属母材となっている。この結果から、純鉄に生成した酸化皮膜は、これまでよく知られているように、外層から Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO の順で酸化物層を形成している事がわかる。この層構造は雰囲気に依らず同じであった。

一方、Fe-2Cr 二元合金における水蒸気中酸化試験後の

Fig. 4 SEM microstructures taken from the cross section of pure iron, Fe-Cr binary alloys and Fe-Cr-C ternary steel after oxidized at 650°C for 100 h in air or in steam.

XRD 測定結果を Fig. 6 に、大気中酸化試験後のそれを Fig. 7 に示す。純鉄の場合と同様に酸化皮膜を外層から順次除去しながら測定した結果である。ガス側から Fe_2O_3 のピークと Fe_3O_4 および $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ のピークが認められ、順次研磨するに従って Fe_2O_3 ピークがなくなると共に、 Fe_3O_4 および $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ からのピークが強くなっていることから、外層から Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ の順で酸化物層を形成して

Fig. 5 Results of X-ray diffraction taken from the surface of pure iron oxidized in air at 650°C for 100 h.

Fig. 6 Results of X-ray diffraction taken from the surface of Fe-2Cr binary alloy oxidized in steam at 650°C for 100 h.

いる事がわかる。この Fe_3O_4 と $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ の同定については、SEM による Cr 濃度の差により判定した。XRD の測定では、Fe-2Cr 二元合金では FeO は認められなかった。この二元合金の場合も大気中と水蒸気中に依らず生成した酸化皮膜構造はいずれも同じであった。

以上述べた酸化物の種類および酸化層構造は Fe-10Cr 二元合金および Fe-Cr-C 三元系鋼の水蒸気酸化試験後の試料においても全く同様であった。なお、Fig. 5~7 の図中、「u」あるいは「Al」と記したピークは試料保持の際の粘土物質あるいは Al ホルダーからのものと考えられる。

3.3 水蒸気酸化試験後の試料における水素分析

Fig. 8 に水蒸気酸化試験後の純鉄、Fe-Cr 二元合金および Fe-Cr-C 三元系鋼から得られた水素放出スペクトルを示す。純鉄の場合、180°C 付近と 350°C 付近にわずかに水素放出が認められるが、顕著な水素放出ピークは検出されない。これに対し、Fe-Cr 二元合金および Fe-Cr-C 三元系鋼ではそれぞれ大きな水素放出ピークが認められる。すなわち、Fe-2Cr では 150°C 付近に一つ、Fe-10Cr では 200°C 付近に一つの大きなピークが認められる。一方、Fe-Cr-C 三元系鋼では 200°C 付近と 350°C 付近に 2 つの大きなピークが観察された。Cr を含む Fe-Cr 二元合金および Fe-Cr-C 三元系鋼では水蒸気酸化試験後の試料が比較的多くの水素を含んでいるが、これらの水素のほとんどが酸化物層中に多くトラップされている事はすでに明らかとなっている¹⁰⁾。一方、Fig. 8 に示すように、比較的厚い酸化物層を形成する純鉄では、水素放出量が Cr を含む合金に比べ極端に少ない。この

Fig. 7 Results of X-ray diffraction taken from the surface of Fe-2Cr binary alloy oxidized in air at 650°C for 100 h.

事実は、純鉄では $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ スピネルが存在しないことと関連するものと考えられる¹¹⁾。

ここで同じ 10Cr 量でも、Fig. 8 に示したように Fe-10Cr 二元合金と Fe-10Cr-0.08C 三元系鋼では水蒸気酸化試験後の試料で観察された水素放出スペクトルの数が異なっていた。すなわち、Fe-10Cr 二元合金では 200°C 付近にピークが 1 つしか認められていないのに対し、Fe-10Cr-0.08C 三元系鋼では 200°C 付近と 350°C 付近の 2 つのピークが認められた。昇温脱離測定において水素放出ピークが 2 つ得られる事は、水素のトラップサイトが 2 種類存在する事を意味する。

一般に、水素は空孔、転位、粒界、自由表面、析出物界面など多くのサイトにトラップされることが知られている。特

に、析出物の界面へトラップされる水素は大きな結合エネルギーを持つことが知られている。例えば Fe_3C 炭化物界面であればおよそ 84 kJ/mol¹²⁾、 TiC 炭化物界面では 94.6 kJ/mol 程度¹³⁾であると報告されている。Fe-10Cr-0.08C 三元系鋼は 770°C で調質焼戻し処理されたマルテンサイト組織であり、 Cr_{23}C_6 炭化物を含んでいる。したがって、Fe-10Cr-0.08C 三元系鋼に見られた 350°C 付近の放出スペクトルはこの炭化物の界面にトラップされた水素に起因する可能性がある。そこで、これを検証するために、Fe-10Cr-0.08C 三元系鋼に調質焼戻し処理を施さず焼入れマルテンサイト相として Cr_{23}C_6 炭化物の生成を抑制した試料について、2.2 節で述べた方法で水蒸気酸化をした後水素分析を行った。なお、この焼入れ熱処理では試料をアルゴンガスとともに石英管に封入して行った。この焼入れ試料の水素放出スペクトルを Fig. 9 に示す。図より、200°C 付近に明瞭に放出スペクトルが認められるものの、調質焼戻し処理を施した鋼に認められた 350~400°C 付近には明瞭な放出スペクトルは観察されない。この結果は Fig. 8 に示した Fe-10Cr-0.08C 三元系鋼から放出された 350°C のスペクトルは Cr_{23}C_6 炭化物にトラップされた水素に起因するものであることを示している。なお、350~400°C 付近にごくわずかに見られる放出スペクトルは 650°C、100 h の水蒸気酸化中にわずかに析出した

Fig. 8 Thermal desorption spectra taken from pure iron, Fe-Cr binary alloys and the Fe-Cr-C ternary steel after the steam oxidation test.

Fig. 9 Thermal desorption spectra taken from the Fe-Cr-C ternary steel after quenching followed by the steam oxidation test.

Fig. 10 Optical microstructures of Fe-10Cr-0.08C steel showing (a) the martensite-phase structure and (b) the ferrite-phase structure.

Fig. 11 SEM microstructures showing the thickness of the oxide scales of Fe-10Cr-0.08C steel oxidized in air or steam at 650°C for 100 h. A similar thickness was obtained in the ferrite phase in both air and steam, but in the tempered martensite phase the thickness was much smaller in air than in steam.

Cr_{23}C_6 炭化物によるものと考えられる。

3.4 Fe-10Cr 二元合金と Fe-10Cr-0.08C 三元合金における大気酸化と水蒸気酸化

Fig. 4 に見られたように、Fe-10Cr 二元合金と Fe-10Cr-0.08C 三元合金では 650°C、100 h の大気酸化で形成される酸化皮膜層厚さに大きな差があり、Fe-10Cr 二元合金ではほぼ 80 μm であるのに対し、Fe-10Cr-0.08C 三元合金ではほとんど観察できないほどの厚さであった。Fe-10Cr-0.08C 三元合金では Cr_{23}C_6 炭化物を形成しており、合金母相の Cr 濃度は二元合金より低いと考えられるにもかかわらず、三元合金の酸化は二元合金に比べ極めて少ない。この差は Fig. 1 に示したように、Fe-10Cr 二元合金は粗大なフェライト粒で構成されているのに対し、Fe-10Cr-0.08C 三元系鋼はマルテンサイト相であることによると考えられる。

マルテンサイト相はラス、ブロック、パケット、旧オーステナイト粒界などの面欠陥が多く存在する。一般的に金属の拡散は粒界拡散と粒内拡散が存在し、拡散係数で言えば前者は後者と比べて 3~4 桁程度大きい事が知られている¹⁴⁾。すなわち、マルテンサイト組織を持つ合金では、フェライト組織を持つ合金と比較して単位体積あたりの界面積が大きく、その結果、表面あるいは酸化物/合金界面への Cr の流束が大きくなっていることが予想される。そこで、これを検討するために、Fe-10Cr-0.08C 三元系鋼のマルテンサイト組織の試料と、この鋼を 1000°C で 2 h 保持後炉冷により徐冷してフェライト組織とした試料の酸化試験を行い比較した。ま

ず、フェライト組織をマルテンサイト組織と比較して Fig. 10 に示す。図より、徐冷により等軸粒のフェライト組織となっていることがわかる。これらの試料の酸化試験後の試料の皮膜断面 SEM 像を Fig. 11 に示す。図より、フェライト組織では Fe-10Cr-0.08C 三元系鋼の大気酸化でも保護性の酸化皮膜を生成せず、Fe-10Cr 二元合金と同じ厚い酸化皮膜を生成していることがわかる。これらの結果から、Fig. 4 に示した Fe-10Cr 二元合金と Fe-10Cr-0.08C 三元系鋼に見られた著しい大気酸化挙動の違いは組織の差に基づいた Cr の供給能力の差による結果であると結論された。

これまで、連続した Cr_2O_3 皮膜が生成する臨界 Cr 量は 650°C でおよそ 15%、生成した Cr_2O_3 の連続皮膜が安定に存在するためにはおよそ 5% の Cr が必要であると報告されている³⁾。すなわち、計算上では Fe-10Cr 二元合金および Fe-10Cr-0.08C 三元系鋼では Cr_2O_3 の連続皮膜は生成しない事がわかる。しかしながら、Fe-10Cr-0.08C 三元系鋼では Cr_2O_3 の連続層が生成し、ほとんど酸化していない。これは Fe-10Cr-0.08C 三元系鋼では微細な階層構造をもつマルテンサイト組織により、表面あるいは Cr_2O_3 界面に流入する Cr の流束が二元合金に比べ桁違いに大きくなった結果であると考えられる。

4. 結 言

純鉄と Fe-Cr 系合金について、水蒸気酸化後の試料の水素分析を基に、水蒸気酸化と大気酸化を比較検討した結果以

下の知見を得た。

(1) 水蒸気により酸化が加速される系では、水蒸気酸化中に多量の水素が酸化物層に侵入しており、その水素の侵入と水蒸気による加速酸化が密接に関係している事がわかった。

(2) Fe-10Cr 二元合金と Fe-10Cr-0.08C 三元系鋼の水素放出スペクトルの違いについて検討した結果、Fe-10Cr-0.08C 三元系鋼で見られた 350°C 付近のピークは炭化物にトラップされた水素の放出ピークであると結論された。

(3) Fe-10Cr 二元合金では大気酸化により多層構造の厚い酸化皮膜を生成していたのに対し、Fe-10Cr-0.08C 三元系鋼ではほとんど酸化スケールが認められなかった。これは、金属母相の組織の差により Cr 供給能力に差が出た結果である事がわかった。

本研究に用いた三元系鋼は住友金属工業㈱から提供を受けたものであり、ここに謝意を表します。また、本研究の一部は科学研究費補助金(日本学術振興会)により行われたことを記し謝意を表します。さらに、一部の化学組成分析については大同特殊鋼㈱のご協力を得たことを記して謝意を表します。

文 献

- 1) I. Kvernes, M. Oliveira and P. Kofstad: Corros. Sci. **17**(1977) 237.
- 2) C. T. Fujii and R. A. Meussner: J. Electrochem. Soc. **111**(1964) 1215.
- 3) M. Ueda: Doctoral Thesis, Tokyo Institute of Technology (2004).
- 4) Y. Ikeda and K. Nii: Trans. Natl. Res. Inst. Met. **26**(1984) 52.
- 5) K. Honda, T. Maruyama, T. Atake and Y. Saito: Oxid. Met. **38**(1992) 347.
- 6) Y. Ikeda and K. Nii: Oxid. Met. **12**(1978) 487.
- 7) K. Nakagawa, Y. Matsunaga and T. Yanagisawa: Mater. High Temp. **18**(2001) 51.
- 8) K. Nakagawa, Y. Matsunaga and T. Yanagisawa: Mater. High Temp. **20**(2003) 67.
- 9) W. Y. Choo and J. Y. Lee: Metall. Trans. A **13A**(1982) 135.
- 10) M. Nakai, N. Nagai, Y. Murata and M. Morinaga: Corrosion Sci. **48**(2006) in press(Available on line 30 March 2006).
- 11) Y. Murata, N. Nagai, M. Nakai and M. Morinaga: to be published.
- 12) K. Takai, Y. Honma, K. Izutsu and M. Nagumo: J. Japan Inst. Metals **60**(1996) 1152.
- 13) Y. Fukai, K. Tanaka and H. Uchida: *Suiso to Kinzoku*, (Uchida-Rokakuho, Tokyo, Japan, 1998) 195.
- 14) P. G. Shewmon: *Diffusion in Solid*, (McGraw-Hill Book Co., New York, 1963) 164.