SUS430 および SUS304 鋼表面における Si 拡散層の形成と耐高温腐食性

安田 敬 司* 福本 倫 久 佐藤 芳 幸 原 基

秋田大学工学資源学部材料工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 6 (2007), pp. 528–533
© 2007 The Japan Institute of Metals

Formation of Si Diffusion Layer on SUS430 and SUS304 Steels and High Temperature Corrosion Resistance

Takashi Yasuda*, Michihisa Fukumoto, Yoshiyuki Sato and Motoi Hara

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, Akita 010–8502

Si diffusion layers on SUS430 and SUS304 stainless steel surfaces were formed by the pack-cementation method. Thickness of the Si diffusion layer became nearly constant value after 20 ks of the treatment time. The thickness of the diffusion layer for SUS430 steel was about 200 μm , while that for SUS304 steel was about 100 μm . For both the steels, the Si diffusion layer consisted of α -phase, and the Si concentration in the surface region was about 6 mass%. High temperature corrosion tests of these samples were carried out under a coating of molten NaCl–KCl–Na₂SO₄ in an 18.4 vol% O₂–20 vol% H₂O–1348 vol. ppm HCl–N₂ atmosphere at 1173 K. As a result, it was found that for both the steels the oxidation mass gains for the pack-cementation treated samples were far lower than those for the no treated samples. Corresponding to the results, the thickness of a scale formed on the treated samples was thinner than that on the no treated samples. In the treated samples, further, the formation of SiO₂ layer was observed in the interior side of the scale.

(Received December 20, 2006; Accepted March 23, 2007)

Keywords: stainless steel, silicon, diffusion, pack cementation, hot corrosion, molten salt

1. 緒 言

近年、ごみ焼却炉プラントにおいては、ボイラおよび発電設備が併設され、焼却廃熱の有効利用が図られている。このようなごみ発電においては、発電効率の向上を目的にボイラの高温高压化が推し進められている。しかし、ボイラの高温化によって過熱器管の腐食損傷が問題になってきており、ごみ焼却炉排ガス環境において高耐食性を有する材料の開発が進められている¹⁾。一方、最近、ダイオキシン類の発生抑制に優れたごみ焼却プラントとしてガス化溶融炉が注目され、ガス化溶融方式のプラントが各地で建設されている。ガス化溶融炉では、燃焼溶融炉より発生する高温排ガスは熱交換され、ごみの熱分解や高効率発電に利用される。しかし、熱交換される排ガスは 1173 K 以上であるため、1173 K 以上の高温環境下においても耐食性を有する熱交換器材料の開発が進められている^{2–4)}。

ごみ焼却プラントの過熱器管あるいは熱交換器材料で起こる高温腐食損傷は、多くの場合、塩化物、硫酸塩を含む溶融灰の付着に起因する⁵⁾。溶融塩に起因する高温腐食は、金属材料表面に形成される保護性酸化皮膜の溶融塩への溶解が一因と考えられている。Al₂O₃、Cr₂O₃ については溶融塩の塩基

度に依存して塩基性および酸性溶解を起こす^{6,7)}が、SiO₂ は塩基性および酸性溶解に対して高い抵抗性を示す^{8,9)}ことが報告されている。

本研究では、表面処理法の一つである、パックセメンテーション法を用いてステンレス鋼表面部に Si 拡散層を形成し、高温腐食環境下で SiO₂ の形成を促すことで、ステンレス鋼の耐高温腐食性を改善することを目的とした。試料として、フェライト系の SUS430 鋼およびオーステナイト系の SUS304 鋼を用い、ステンレス鋼における結晶構造および化学組成が Si 拡散層の形成に、どのような影響を及ぼすのかを調べた。さらに、ごみ焼却炉の排ガス環境を模擬した雰囲気において Si 拡散層を形成した両ステンレス鋼について耐高温腐食性を調べた。

2. 実 験 方 法

供試材として、SUS430 鋼および SUS304 鋼を用いた。これらステンレス鋼の化学組成を Table 1 に示す。SUS430 鋼は、1023 K で 3.6 ks 保持後、室温まで炉冷の熱処理後、10 mm × 10 mm × 2 mm に切断したものを実験に用いた。SUS304 鋼は、1323 K で 1.8 ks 保持後、水冷の溶体化処理を施してから、10 mm × 10 mm × 1 mm に切断したものを実験に用いた。試料表面はエメリー紙で 800 番まで研磨し、イオン交換水とアセトンで超音波洗浄して実験に供した。

*秋田大学大学院生 (Graduate Student, Akita University)

Table 1 Chemical composition of the SUS430 and SUS304 steels.

	Fe	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
SUS430	Bal.	0.04	0.22	0.60	0.027	0.006	0.14	16.37
SUS304	Bal.	0.01	0.52	0.97	0.030	0.002	9.58	18.15

(mass%)

パックセメンテーション法における原料粉末には、拡散剤としての Si、活性剤としての NaF、充填剤としての SiO₂ の各粉末を 3 : 1 : 96 mass% の割合で混合したものを用いた。これを、直径 18.5 mm、高さ 28 mm、内容量 1.477×10^4 mm³ の軟鋼製の容器に試料とともに入れ、ねじ付きふたにより密閉した。原料粉末と試料を入れた軟鋼製容器を内径 21 mm、高さ 124 mm のアルミナ管の中に入れた。さらにこれを内径 29 mm、高さ 475 mm の石英管に入れ、縦型電気炉内の均熱部に設置した。設置後、石英管内を 0.9 ks 間、高純度アルゴンガスで置換後、処理温度である 1223 K まで昇温し、7.2~86.4 ks 保持することによりパックセメンテーション処理を行った。処理後、473 K まで炉冷した後に試料を取り出した。

高温腐食試験には、パックセメンテーション処理により Si 拡散層を形成した SUS430 および SUS304 鋼を用いた。パックセメンテーション処理時に試料表面部に入り込んだ充填剤の SiO₂ 粒子をエメリー紙による表面研磨により除去した後に実験に供した。比較のために、未処理の両ステンレス鋼についても高温腐食試験を行った。Fig. 1 に高温腐食実験装置の概略図を示す。試料表面には NaCl, KCl, Na₂SO₄ を等モル組成になるように混合した塩を塗布量が $0.05 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ となるように塗布した。これを石英管内に設置した後、石英管内に試験用の腐食ガス (18.4 vol% O₂-20 vol% H₂O-1350 vol. ppmHCl-N₂) を流した。腐食ガスは、N₂-O₂ ガスを 363 K に保持した温水中に通過させた後、冷却管を用いて冷却することによって目標の水蒸気量を添加し、その後 N₂-HCl ガスを添加してから石英管内に送り込んだ。腐食ガス流量は $3.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ とした。ガス流路間の水蒸気の凝結を防ぐため、ガス流路はテープヒーターで加熱した。試料を吊した石英製ポートは、実験温度である 1173 K に昇温しておいた横型電気炉内に設置し、10~50 ks の各時間保持し、高温腐食試験を行った。

パックセメンテーション処理後および腐食試験後の試料の表面近傍の断面は SEM により観察し、その一部について EPMA を用いて元素分析を行った。また、Si 拡散層および腐食試験後に生成したスケールは XRD を用い、構成物質の同定を行った。XRD の測定の際には、パックセメンテーション後の試料には X 線源に CoK_α 線、腐食試験後の生成スケールには CuK_α 線をそれぞれ用いた。

3. 結果および考察

3.1 Si 拡散層の形態および組成

Fig. 2 に、1223 K で 86.4 ks のパックセメンテーション処理を行った SUS430 鋼および SUS304 鋼の表面近傍断面

Fig. 1 Schematic drawing of the corrosion apparatus.

の反射電子線像とライン分析の結果を示す。両鋼とも試料表面部に Si 拡散層の形成が観察される。これら拡散層は下地鋼との密着性が高いことがわかる。両拡散層とも表面部近傍には粒子状の黒く見える物質が観察される。この物質は EPMA 分析により SiO₂ と同定された。この SiO₂ 粒子は、パックセメンテーションにおける充填材の SiO₂ 粉末が粒子状に固まって鋼表面に付着し、Si 拡散層を形成する時に鋼を構成する元素の外方拡散によって Si 拡散層内に取り込まれたものと推察される。Si 拡散層における Si 濃度は、SUS430 鋼 (a) においては、表面部から中間部にかけて約 6 mass% であった。この鋼の Si 拡散層中における Si 濃度は一定ではなく、Si 拡散層の中間部から Si 拡散層/下地界面に向かって徐々に低下した。一方、304 鋼 (b) では Si 拡散層中における Si 濃度はほぼ一定であり、その値は約 6 mass% であった。また、この層中では、Cr 濃度がわずかに増加し、Ni 濃度はわずかに低下した。Fig. 2 の写真は腐食液によるエッチング後のものであるが、SUS304 鋼では Si 拡散層下の鋼において結晶粒界がエッチングされ明確に観察された。SUS304 鋼において下地鋼の結晶粒界がエッチングされたのは、1323 K、1.8 ks のパックセメンテーション処理の過程で鋼の粒界に Cr 炭化物が生成し、粒界近傍に Cr 欠乏域が生成したことによると考えられる。

Fig. 3 に、Fig. 2 で示した試料の深さ方向の相同定を行うため、試料表面から研磨しながら測定した XRD 回折パターンを示す。両鋼とも Si 拡散層は α-Fe 相により構成されていることがわかった。SUS304 鋼における Si 拡散層が α-Fe 相により構成されたのは、フェライト安定化元素である Si が含有され、フェライト安定化元素である Cr の含有量が増加し、さらにオーステナイト安定化元素の Ni の含有量が減少したことによると考えられる。

Fig. 4 に、両鋼に形成された Si 拡散層の厚さを処理時間

Fig. 2 Cross-sectional micrographs and concentration profiles of Fe, Cr, Si and Ni across SUS430 and SUS304 steels siliconized at 1223 K for 86.4 ks.

Fig. 3 Change in X-ray diffraction profile obtained from the surface of SUS430 and SUS304 steels siliconized at 1223 K for 86.4 ks, with polishing from the surface.

Fig. 4 Change in thickness of Si diffusion layer for SUS430 and SUS304 steels with siliconizing time.

に対して示す。Si 拡散層の厚さは、一つの試料について 10 箇所測定したときの最大値と最小値とともに、平均値を○と□で示した。両鋼とも処理の初期過程で Si 拡散層が成長し、20 ks 以降ではほとんど成長しない挙動を示した。20 ks 以降での Si 拡散層の厚さは、SUS430 鋼で約 200 μm 、

SUS304 鋼で約 100 μm となっており SUS430 鋼の方が SUS304 鋼よりも約 2 倍厚く形成された。このような Si 拡散層の厚さの違いは、初期過程での Si 拡散層の成長速度の違いによるものであり、SUS430 鋼の方が SUS304 鋼よりも Si 拡散層の成長速度が速かった。このような成長速度の

違いは、鋼の結晶構造の違いに起因すると考えられる。各元素の鋼中における拡散係数は結晶構造によって大きく異なり、 α 相中での拡散係数は、 γ 相中でのそれよりも 1~2 桁大きい¹⁰⁾。したがって、Si の拡散が γ 相中よりも α 相中で速いために、SUS430 鋼の方が SUS304 鋼よりも速い速度で Si 拡散層が形成されたと推察される。

Fig. 5 に、両鋼に形成された Si 拡散層中における Si 濃度を処理時間に対して示す。次節で述べる高温腐食試験では、腐食試験の前に Si 拡散層表面部に生成した SiO_2 粒子 (Fig. 2) を取り除くまで拡散層表面を研磨し、 SiO_2 粒子を取り除いたときの表面を腐食試験の試料表面とした。このため、Fig. 5 には Si 拡散層中の SiO_2 粒子の生成箇所よりもわずかに内側の部位における Si 濃度を 10 ヶ所測定した際の平均値を示している。両鋼とも処理時間の経過によって Si 濃度はほとんど変化せず、Si 濃度は約 6 mass% であった。このような Si 濃度は、パックスセメンテーション処理の温度、パックス中における Si 粉末の割合、活性化剤である NaF の割合に

Fig. 5 Change in Si concentration for Si diffusion layer for SUS430 and SUS304 steels with siliconizing time. □: SUS430, ○: SUS304.

Fig. 6 Mass gain-time curves for SUS430 and SUS304 steels with and without siliconizing under coating of molten NaCl-KCl-Na₂SO₄ in 18.4% O₂-20% H₂O-1348 ppm HCl-N₂ atmosphere at 1173 K.

より変化すると考えられる。今後、Si 拡散層中における Si 濃度がこれら実験条件によりどのように変化するかを調べる予定である。

3.2 耐高温腐食性

Fig. 6 に、未処理ならびにパックスセメンテーション処理後の両鋼を 1173 K の 18.4% O₂-20% H₂O-1348 ppm HCl-N₂ 雰囲気中、NaCl-KCl-Na₂SO₄ 塗布下での高温腐食試験を行ったときの酸化増量と試験時間の関係を示す。未処理試料においては、両鋼ともに酸化増量は試験時間とともに大きく増大した。一方、パックスセメンテーション処理した試料では、両鋼とも 10 ks までわずかに酸化増量は増加するが、10 ks 以降はほとんど酸化増量は増加しなかった。これより、両鋼とも Si 拡散層の形成により耐高温腐食性が向上したことがわかった。SUS430 鋼と SUS304 鋼を比較すると、未処理試料、パックスセメンテーション処理した試料とも耐食性に鋼種による差は認められなかった。未処理試料においては 430 鋼と 304 鋼では化学組成に違いがあり、430 鋼では Ni が 0.14 mass% しか含まれないのに対し、304 鋼では 9.58 mass% 含まれている。未処理試料の耐食性に鋼種による差が認められないという結果は、本腐食環境では上述の化学組成の違いが腐食挙動に影響を及ぼさないことを示している。パックスセメンテーション処理した試料も、Fig. 2 に示したように、Si 拡散層での Ni 含有量に鋼種による違いが認められるが、このことはパックスセメンテーション処理した試料の耐食性に影響を与えていない。

Fig. 7 に、50 ks 腐食試験後の SUS430 鋼表面近傍における断面の反射電子線像、Si, Cr, Fe および O の特性 X 線像を示す。未処理の試料(a)では、2 層から成る厚いスケールが観察された。これらのスケールは内層が主に Cr₂O₃ であり、外層が主に Fe₃O₄ および FeO から成る Fe 酸化物であることが EPMA および XRD によって確認された。これに対し、パックスセメンテーション処理した試料(b)では、生成したスケールは未処理試料に比べて薄く、スケールの最内層に SiO₂ 層の形成が認められた。したがって、SUS430 鋼における Si 拡散層形成による耐食性の向上は、スケール内層における SiO₂ 層の形成が関与しているものと考えられる。また、両試料とも、スケールが下地から剥離しているのが認められる。これらの剥離は、腐食試験終了後に試料を電気炉から取り出すときの冷却過程で生じたものと考えられる。

Fig. 8 に、50 ks の腐食試験後の SUS304 鋼に生成したスケール断面の反射電子線像、Si, Cr, Fe, Ni, O, および Na の特性 X 線像を示す。未処理の試料(a)に生成したスケールは非常に厚い。また、この試料でもスケールの剥離が観察される。この剥離は、Fig. 7 に示した SUS430 鋼と同様に、腐食試験終了後に試料を電気炉から取り出すときの冷却過程で生じたものと考えられる。スケールは Fe 酸化物と Cr 酸化物の 2 層により構成されていることが特性 X 線像より明らかになった。さらに、XRD 分析によって、外層は Fe₂O₃、Fe₃O₄ および FeO、内層は Cr₂O₃ で構成されていることが確認された。スケール直下の下地金属表面部には内部酸化物の生成が観察された。この内部酸化物は EPMA 分析によ

SUS430

Fig. 7 Cross-sectional micrographs and characteristic X-ray images of surface vicinity for (a) no treated SUS430 steel and (b) siliconized SUS430 steel after corrosion test for 50 ks under coating of molten NaCl-KCl-Na₂SO₄ in 18.4%O₂-20%H₂O-1348 ppmHCl-N₂ atmosphere at 1173 K.

て、Si 酸化物であることが確認された。未処理 SUS304 鋼には 0.52 mass% の Si が含まれており、この Si が内部酸化物を形成したものと考えられる。一方、パックセメンテーション処理試料(b)においては、未処理試料に比べ薄いスケールの生成が観察された。スケール外層には Na, Si, O より成る針状の結晶が観察された。このような結晶はスケール上部に局部的に生成していた。XRD 分析によって、この結晶は Na₂SiO₃ であることが確認された。スケールの中間層には Cr₂O₃ および Fe 酸化物が生成し、スケール最内層には、SUS430 鋼と同様に、SiO₂ 層が生成していた。緒言で述べたように、SiO₂ は熔融塩に対する化学的安定性が高く、熔融塩腐食の保護スケールとして働くと考えられる。したがって、Si 拡散層の形成は SiO₂ 層の生成を導き、耐高温腐食性を向上させたと考えられる。

Fig. 6 において、Si 拡散層を形成した試料においては、酸化増量が 10 ks まで増大し、その後ほとんど増加しなかった。この挙動にはスケール内層での SiO₂ 層の生成が関与していると推察される。この SiO₂ 層は、外層スケールの Fe 酸化物および Cr 酸化物が生成した後、スケール内側で酸素分圧が低下したときに生成したと考えられる。したがって、酸化試験後 10 ks までは SiO₂ 層が生成するまでの期間であり、この間に Fe 酸化物および Cr 酸化物が成長するために酸化増量が増大した。その後、SiO₂ 層が生成してからはス

ケール成長がほとんど起こらなくなり、酸化増量も大きくならなかったと考えられる。

Fig. 7(a) と Fig. 8(a) を比較すると、未処理試料のスケール厚さに鋼種による差が認められ、Fig. 6 に示した酸化増量の測定結果と対応していない。これは以下の理由による。腐食試験の際に、試料表面に塩を塗布したが、その量は試料表面全体に均一でなく、試料表面の部位により多いところと少ないところがあった。生成するスケールの厚さは塗布した塩量に依存し、塩量の多い部位で厚くなり、塩量の少ない部位では薄くなる傾向にあった。Fig. 7(a) と Fig. 8(a) はそれぞれスケールの薄い箇所と厚い箇所を撮影したものであり、試料全体を観察すると平均のスケール厚さには鋼種による差はほとんど認められなかった。

Si 拡散層を形成した SUS430, SUS304 両鋼において、50 ks の腐食試験前後における Si 拡散層の厚さの変化を調べた。その結果、Si 拡散層の厚さに変化は認められなかった。しかし、腐食試験後、スケール直下の Si 拡散層において、若干の Si および Cr 濃度の低下が認められた。これは、スケール中に Si および Cr が多く含まれたことによると推察される。この部分よりも内方側においては、腐食試験前後で Si 濃度に変化は認められなかった。この結果は、さらに長い腐食試験を行ったとしても処理試料の耐食性が維持されることを示唆している。

SUS304

(a) No treatment

(b) Siliconized

Fig. 8 Cross-sectional micrographs and characteristic X-ray images of surface vicinity for (a) no treated SUS304 steel and (b) siliconized SUS430 steel after corrosion test for 50 ks under coating of molten NaCl-KCl-Na₂SO₄ in 18.4%O₂-20%H₂O-1348 ppmHCl-N₂ atmosphere at 1173 K.

4. 結 言

SUS430 および SUS304 鋼の表面部に Si 拡散層を形成し、ごみ焼却炉排ガス環境を模擬した 18.4%O₂-20%H₂O-1348 ppmHCl-N₂ 雰囲気にて高温腐食試験を行った。得られた結果は以下の通りである。

(1) 1223 K の処理により、鋼種にかかわらず、それぞれ約 6 mass% の Si を含む α 相から成る Si 拡散層が下地鋼と密着性が良く形成された。一方、Si 拡散層の厚さは鋼種により異なり、SUS430 鋼における Si 拡散層の厚さは SUS304 鋼に比べ約 2 倍厚くなった。

(2) 高温腐食試験の結果、両鋼ともパックスメンテーション処理した試料は、未処理試料に比べ高い耐食性を示した。この場合、処理試料に生成したスケールの内層に SiO₂ 層が認められた。

文 献

- 1) M. Yoshida: *Materia Japan* **38**(1999) 203-211.
- 2) M. Noguchi, K. Matsuoka and H. Fujimura: *Zairyo-to-Kankyo* **51**(2002) 67-74.
- 3) M. Noguchi, K. Matsuoka, H. Fujimura, Y. Sawada and U. Shigeki: *Zairyo-to-Kankyo* **51**(2002) 75-80.
- 4) Y. Oshima, M. Fukumoto, Y. Sato and M. Hara: *Zairyo-to-Kankyo* **53**(2004) 451-458.
- 5) K. Yukawa: *Zairyo-to-Kankyo* **46**(1997) 3-7.
- 6) P. D. Jose, D. K. Gupta and R. A. Rapp: *J. Electrochem. Soc.* **132**(1985) 735-737.
- 7) Y. S. Zhang: *J. Electrochem. Soc.* **133**(1986) 655-657.
- 8) D. Z. Shi and R. A. Rapp: *J. Electrochem. Soc.* **133**(1986) 849-850.
- 9) M. Fukumoto, T. Suzuki, M. Sano, M. Hirade and M. Hara: *Mater. Trans.* **45**(2004) 2994-2998.
- 10) K. Hirano: *Sutenreskou Binran 3rd ed.*, (Japan Stainless Steel Association ed., Nikkankougyo, Tokyo, 1995) 157.