汎用18Cr-8Ni ステンレス鋼の水蒸気酸化によって形成する内層スケールの微細構造における顕微オージェ分光分析

南 口 誠 牛 腸 彰*

長岡技術科学大学大学院工学研究科機械創造工学専攻

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 81, No. 9 (2017), pp. 435-440
Special Issue on Current Progress in Oxidation Mechanisms and Evaluation Method for High Temperature Corrosion-Resistant Materials Applied in Advanced Energy Plants
© 2017 The Japan Institute of Metals and Materials

Auger Electron Microscopic Analysis on Microstructure of Inner Scale Developed with Steam Oxidation of Commercial 18Cr-8Ni Stainless Steels

Makoto Nanko and Akira Gocho*

Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Engineering, Nagaoka University of Technology, Nagaoka 940-2188

High-temperature steam oxidation causes accelerated oxidation damages for stainless steel tubes in boilers. A duplex oxide scale made of the outer scale of mainly Fe_3O_4 , and the inner scale of mainly $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$, was formed on stainless steels in steam oxidation conditions. In this study, microstructure of the inner scale in the oxide scale formed by stream oxidation of 18Cr-8Ni stainless steel was analyzed by using the Auger electron spectroscopy. The inner scale consisted of three areas: Area I made of Cr_2O_3 on the inner scale/ alloy interface, Area II made of $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ neighbor with Area I, and Area III consisted of $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ matrix with dispersed Ni nano-particles. Continuity of Cr_2O_3 scale. Area I, was sometimes lost, resulting in the formation of the interface between $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ and the stainless steel. Graphite is sometimes detected in only Area I, not in Area II and III, even after Ar sputtering for a long time. The existence of graphite is the evidence of permeation of CH_4 gas into the scale/ alloy interface. Formation of fine Ni in Area III can be also explained with gas penetration through the cracks and post-healing of the outer scale. [doi:10.2320/jinstmet.JB201704]

(Received February 21, 2017; Accepted June 22, 2017; Published August 25, 2017)

Keywords: steam oxidation, auger electron spectroscopy, inner scale, stainless steels

1. 緒 言

耐熱鋼の水蒸気酸化は、ボイラーなどにおいて古くから問題になっている^{1,2)}。特に最近では先進超々臨界圧火力発電(A-USC)の過熱器やメタンガスの水蒸気改質水素製造装置など、水蒸気に関与する高温腐食環境がエネルギー分野で注目されている。ステンレス鋼における水蒸気酸化の特徴は、 Fe_3O_4 を主相とする外層スケールと $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ を主相とする内層スケールからなる二層構造を呈する酸化スケールが形成すること、内層スケール/外層スケール界面ではく離が起きることなどが挙げられている¹⁻⁸⁾。一方、大気中では Cr_2O_3 などによる高い保護性が期待される鋼材でも水蒸気含有雰囲気では著しく酸化することがある。そのため、水蒸気が Cr_2O_3 や $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ などからなる保護性酸化スケールに与える影響やその成長機構は盛んに研究されている。Cr成分の蒸発⁹⁻¹¹⁾やマイクロクラックの形成^{3,12,13)}など、多くの議論がなされているが、十分に解明されているとは言えない状況である。

ステンレス鋼の水蒸気酸化における酸化スケールの成長機構を議論するためにはその酸化スケール中の生成相の関係を明らかにする必要がある。ここでは、汎用18Cr-8Ni ステンレス鋼 SUS304を800℃で水蒸気酸化した内層スケールをそのターゲットとした。水蒸気酸化は比較的低い温度で進行するため、非平衡的な化学反応を伴う可能性がある。加えて、酸化スケールの構造が極めて微細であり、相の同定が正確になされていないことが多い。このような場合、透過型電子顕微鏡が利用されるが、本研究では顕微オージェ電子分光を適用し、オージェ電子スペクトルから相の同定を行うこととした。顕微オージェ電子分光法では、いくつかの標準試料を用いて、各元素のオージェ電子信号におけるピーク形状やピークシフトを比較検討することで相同定を行うことが可能である¹⁴⁾。また、空間分解能が高く、透過型電子顕微鏡に比べれば試料準備も容易なため、本研究の目的に適切な分析手法と考えた。

2. 実 験 方 法

試料は厚さ 1 mm の市販 SUS304板を 15 mm×10 mm に切り出した後、900℃で 12 h の真空アニールを施した。その後、表面を #2000まで研磨し、0.3 μm のアルミナペーストを用いてバフ研磨を行い、試料とした。酸化装置は Fig. 1 に示すよ

* 長岡技術科学大学大学院生、現在：社団法人燕三条地場産業振興センター (Graduate Student, Nagaoka University of Technology, Present Address: Tsubame-Sanjo Regional Industries Promotion Center)

Fig. 1 Experimental apparatus.

うな加湿が可能な雰囲気制御装置を用い、800°Cで12 hおよび14 d間の酸化処理を行った。雰囲気はArないしAr-10%CH₄ガスを用いてH₂O分圧が0.1 atmになるように加湿装置を調整した。ガス流量は室温で100 ml/minとした。加湿器から電気炉までの配管はリボンヒーターで結露しないように加熱した。Ar-10%CH₄に加湿した場合、水蒸気-メタン比は1.1となる。この場合、触媒を用いないと水蒸気改質反応はほとんど起きない。そのため、水蒸気はほぼそのまま試料に供給され、試料の酸化挙動は水蒸気酸化と同様になることが確認されている¹⁵⁾。

酸化した試料は酸化スケール構造や厚さを観察するためにダイヤモンドカッターで切断後に研磨した断面のほかに、試料に切り込みを入れて引張破断することにより得られる酸化スケール破断面を用意した。

その試料に対して、走査型電子顕微鏡(SEM)、電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA)、走査型オージェ電子顕微鏡(SAM)を用いて組織観察を行った。オージェ電子分光(AES)による相同定において、FeとCrはSUS304をNiは純Ni板を標準試料として用いた。NiOは、純Niを1000°C、12 h、大気中で形成した酸化スケールを用いた。黒鉛は市販バルク材を、Cr₂O₃や炭化クロム(主としてCr₃C₂)はそれらの市販粉末をパルス通電焼結法で固化した焼結体を標準試料として用いた。Fe-Crスピネルは、Sunder MurtiとSeshadriの方法^{15,5)}を参考に合成したFeCr₂O₄粉末を1300°C、12 h、Ar気流中で焼結して使用した。SAMは加速電圧10 kV、試料電流1 nA、スポット径10 nmで観察した。オージェ電子スペクトルを得るため、観察する研磨面はスペクトルに大きな変化がなくなるまでArスパッタリングを繰り返し行った。その洗浄時間はおおむね20 min以上であった。酸化スケールの相同定はX線回折(XRD)を用いて行った。

3. 実験結果および考察

Fig. 2に12 h間酸化したSUS304の断面SEM像を示す。典型的な水蒸気酸化による二相構造を示していることがわかる。また、内層スケールでは合金/内層スケール界面近傍にCrが

(a) Steam, 12 h

(b) H₂O-CH₄, 12 h

Fig. 2 Cross-sectional views SUS304 oxidized at 800°C for 12 h.

濃化した部分(濃いグレーの部分: DG)があり, 内層中央に Fe と Cr, Ni と O からなる部分(やや薄いグレー部分, LG)がある. この結果を CH_4 含有水蒸気雰囲気での試験結果としてすでに報告したもの¹⁵⁾と比較して以下に記述する.

Fig. 3 は $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ 混合雰囲気中で酸化した SUS304 の内層スケールの破断面を示す. (a) 右図に示すように, 内層スケールは 3 つの層からなっていることがわかる. 地金(写真下方ならびに左方)に近いところから, 領域 I: やや白い層, 領域 II: 濃いグレーの層, 領域 III: 濃いグレーに微細な白い粒子が分散している領域となっている. (b) の元素マッピングが示すように, 地金に近い領域 I と領域 II は Ni 濃度が低く, Cr 濃度が比較的高い. しかしながら, EPMA の空間分解能を考えれば, それらの相を分析することは不可能である.

Fig. 4 は 12 h および 7 d 間の水蒸気酸化した試料のオージェ電子スペクトル(Ar スパッタなし)を示す. 存在するピークから, 領域 I では主として Cr と O に加え, わずかに Fe が認められる. 領域 II では主として Fe と Cr, O, わずかに Ni, 領域 III では Fe, Cr, Ni と O が認められる. 一方, CH_4 を含

Fig. 4 Typical Auger spectra on inner scale formed at 800°C in steam for 7 d.

(a) SEM image of Fractured Surface

(b) Elemental mapping of Fe, Cr and Ni

Fig. 3 SEM and elemental mapping of inner scale form $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ formed at 800°C in $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ gas mixture for 7 d.

む雰囲気での結果(Ar スパッタなし)を Fig. 5 に示すが、それぞれの領域での元素構成に大きな差はない。なお、雰囲気や場所によらず、わずかに C のピークが認められることが多かった。

CH₄含有雰囲気中で 7 d 間腐食した試料の領域 I のスペクトルを、Cr₂O₃および Fe-Cr スピネルの標準試料と比較した結果を Fig. 6 に示す。矢印で示す部分のピーク形状は Cr₂O₃の形状とよく一致している。EPMA と XRD の結果を合わせて、領域 I は Cr₂O₃であると考えられる。内層スケールの合金界面層には Cr₂O₃層が形成されることがわかる。この Cr₂O₃層はおおむね連続的ではあるものの、Fig. 2 に示すように、局所的にその連続性が認められない部分がある。SUS304 程度の Cr 量では水蒸気雰囲気中において Cr₂O₃層の連続性が維持できないといえる。

領域 II のオージェ電子スペクトラムについては、Fig. 4 および 5 より、Ni がほとんど認められない。また、Cr₂O₃や Fe-Cr スピネルとの比較から 580 eV 近傍の Cr のピークが Cr₂O₃や領域 I に比べて浅く、Fe-Cr スピネルに近いことを考

えると、Fe-Cr スピネル層が形成していると考えられる。

Fig. 4 および 5 を見ると、領域 III の Fe と Cr、O のピークに関しては領域 II のそれらとよく似ている。しかしながら、領域 III には Ni のピークが強く認められる。Fig. 7 に領域 III における Ni のピークに関する分析結果を示す。標準試料である金属 Ni、SUS304 中にある Ni と標準 NiO 試料を比較すると、矢印で示す 840 から 850 eV にあるピークは金属 Ni や SUS304 では明確に現れるが、一方、NiO では明確なピーク形状になっていない。このような特徴から考えて、領域 III の Ni は金属 Ni と考えるのが妥当であろう。また、Fig. 3 に示すように、領域 III は非常に細かい粒子を分散した構造になっている。母相は領域 II と同じ相であり、内層スケールの主相であるスピネル構造を有していることから、Fe-Cr スピネルであろうと考えられる。すなわち、領域 II は Fe-Cr スピネルの単相、領域 III は Fe-Cr スピネルに微細な Ni 粒子が分散した状況であると考えられる。

一方、各領域に認められた C は、CH₄含有雰囲気中で水蒸気酸化した場合以外は Ar スパッタを施すことにより除去できた。そのため、CH₄含有雰囲気中で形成した Cr₂O₃層にのみ腐食に由来した C が含まれていたといえる。Fig. 8 に領域 I における C のオージェ電子スペクトラムの検討結果を示す。炭化クロムは 260 から 270 eV に凸ピークを有しているが、黒鉛はそのピークがない。このような結果から領域 I の Cr₂O₃に含まれる C は黒鉛に類似したものと考えられる。なお、このような C は本研究で 5 回の分析中に 3 回検出された。

これまでに述べた内層スケールの相同定結果に基づいた内層スケールの模式図を Fig. 9 に示す。

Young ら¹⁶⁾によれば、ステンレス鋼の浸炭雰囲気では Cr₂O₃スケールの粒界に黒鉛状 C が検出された。また、Ito ら¹⁷⁾は、Fe-16Cr 合金を 800°C、CH₄-H₂O 混合雰囲気中で腐食した場合、合金地金で炭化クロムの形成が認められることを報告している。このように CH₄含有水蒸気雰囲気では Cr₂O₃スケール中を C が拡散する可能性が示唆されている。しかし、C が

Fig. 5 Typical Auger spectra on inner scale formed at 800°C in H₂O-CH₄ gas mixture for 7 d.

Fig. 6 Typical Auger spectra on Cr in Area I.

Fig. 7 Typical Auger spectra on Ni in Area III.

Fig. 8 Typical Auger spectra on C in Area I.

Fig. 9 Schematic Illustration of Oxide Scale on Stainless steels formed with steam oxidation.

酸化スケール中を連続的に拡散すれば、領域 II や III においても C の存在が認められるはずであるが、本研究ではそのような痕跡はなかった。一方、Schutze らは水蒸気酸化中にはアコースティックエミッション信号が多数検出されることを報告している¹²⁾。加えて、Maruyama は酸化スケール直上の酸素ポテンシャル測定から、水蒸気酸化における酸化スケールの割れの形成を示唆する報告をしている¹³⁾。Cr₂O₃スケールであっても水蒸気酸化中ではしばしば合金界面まで届くような割れが生じており、CH₄が地金まで直接的に到達することがあると考えた方が自然であろう。このような酸化スケールの割れはかなり頻繁に起きているものの、黒鉛の形成は割れ周辺にのみ限定されるはずである。したがって、黒鉛はCr₂O₃スケール中に一様に存在することは考えづらい。本実験では5回の分析中に3回という頻度もこのような現象に起因するものと考えられる。このとき、CH₄に由来するCが合金中のCrと反応して炭化クロムとなり、酸化された後にCr₂O₃スケール中に黒鉛として残存するのか、直接的に黒鉛としてCr₂O₃中で析出しているかは不明である。

このような状況では領域 III の内層スケールで一時的に酸素分圧が高い雰囲気ガスが導入されるためにNiが酸化するが、再び、外層のFe₃O₄での割れが閉じられると内層スケールのFe-Crスピネル中でも酸素分圧が低下してNiが微細な金属粒子として析出するものと考えられる。

地金に到達するような割れが生じると、領域 I 直下の地金ではCr欠乏層が形成され、Cr₂O₃再生能は低下していると考えられる。したがって、Fig. 2 に示したように、しばしば、Cr₂O₃層の連続性が失われた領域が形成されることが考えられる。

4. 結 論

汎用18Cr-8Ni ステンレス鋼である SUS304 は 800℃ での水蒸気酸化において保護性を示す Cr₂O₃ スケールが安定に形成せず、Fe₃O₄ を主成分とする外層と (Fe, Cr)₃O₄ を主成分とする内層スケールからなる二相構造を呈する。本研究では、走査型オージェ電子顕微鏡を用いて詳細な組織観察を行い、この内層スケールの相関係を明らかにした。この結果、合金/内層スケール界面近傍の内層スケールには薄い Cr₂O₃ 層があり、その連続性が保てない現象が明らかになった。その Cr₂O₃ 層の内側に (Fe, Cr)₃O₄ 単相領域があった。その内側にある (Fe, Cr)₃O₄ からなる内層スケールの大部分には、金属 Ni の微細粒子が分散していることがわかった。

加えて、CH₄ を加えた水蒸気含有雰囲気では、Cr₂O₃ 層の中に黒鉛が認められ、(Fe, Cr)₃O₄ 領域や微細な Ni 粒子が分散した (Fe, Cr)₃O₄ 領域には C は認められなかった。この点から、CH₄ が合金/内層スケール界面まで、直接、到達している可能性が示唆された。このことは、酸化スケールはしばしば成長中にクラックが生じ、雰囲気ガスが合金/内層スケール界面まで到達しているものと推察される。その際、内層スケールであっても雰囲気ガスの導入により酸素分圧が高くなるため、Ni が酸化され、(Fe, Cr, Ni)₃O₄ が形成される可能性がある。しかし、外層スケールの保護性修復によって内層スケールの酸素分圧は直ちに低くなり、(Fe, Cr, Ni)₃O₄ から金属 Ni が析出すると考えられる。

文 献

- 1) T. Moroishi: Corros. Eng. **25**(1976) 97-104.
- 2) Y. Harada: J. Soc. Mat. Sci. Jpn. **25**(1976) 1086-1098.
- 3) Y. Ikeda and K. Nii: Corros. Eng. **31**(1982) 156-163.
- 4) T. Sumida, T. Ikuno, N. Otsuka and T. Saburi: J. Japan Inst. Metals **59**(1985) 1147-1156.
- 5) N. Otsuka, Y. Shida, and H. Fujikawa: Oxid. Met. **32**(1989) 13-45.
- 6) S. Jianian, Z. Longjiang and L. Tiefan: Oxid. Met. **48**(1997) 347-356.
- 7) A. Morita and N. Otsuka: Zairyo-to-Kankyo **51**(2002) 392-397.
- 8) S. Y. Cheng, S. L. Kuan and W. T. Sai: Corros. Sci. **48**(2006) 634-649.
- 9) H. Asteman, J.-E. Svensson, L.-G. Johansson and M. Norell: Oxid. Met. **52**(1999) 95-111.
- 10) S. R. J. Saunders, M. Monteiro and E. Rizzo: Prog. Mater. Sci. **53**(2008) 775-837.
- 11) N. Mu, K. Y. Jung, N. M. Yanar, G. H. Meie, F. S. Pettit and G. R. Hocom: Oxid. Met. **78**(2012) 221-237.
- 12) M. Schutze, D. Renusch and M. Schorr: Corros. Eng. Sci. Technol. **39**(2004) 157-166.
- 13) T. Maruyama: Report on JFE 21st Century Foundation (2009),

- pp. 113-122.
- 14) Y. Sakai: *J. Surf. Analysis* **13**(2006) 239-244.
- 15) M. Nanko and T. Matsumoto: *High Temperature Corrosion and Materials Chemistry 7*, ECS Trans. Vol. 16(Issue 44), ed. by E. Wuchina, J. Fergus, D. Shifler, E. Opila and T. Maruyama, (ECS, Pennington, 2009) pp. 27-34.
- 15.5) N. S. Sunder Murti and V. Seshadri: *Trans. ISIJ* **22**(1982) 925-931.
- 16) D. Young, T. D. Nguyen, P. Felfer, J. Zhang and J. M. Cairney: *Scr. Mater.* **77**(2014) 29-32.
- 17) T. Ito, M. Ueda, K. Kawamura and T. Maruyama: *Solid Oxide Fuel Cells 10 (SOFC-X)*, ECS Trans. Vol. 7(Issue 1), ed. by K. Eguchi, S. C. Singhal, H. Yokokawa and J. Mizusaki, (ECS, Pennington, 2007) pp. 2371-2377.