不銹鋼高溫腐蝕面の電子廻折的觀察*
(NH₃ ガス雰圍氣中の腐蝕)

中山 忠 行*****

Tadayuki Nakayama : Electron Diffraction Examination by Surface Layers of Stainless Steel Attacked by NH₃ Gas at High Temperature. The present authors studied, by electron diffraction, the surface layers of 13-Cr, 25-Cr, 18-8 and high Mo (approximate 7% of Mo) stainless steels attacked by atmosphere containing NH₃ gas and a little amount of air at 700°, and thereby explained the relation between the corrosion-resisting natures

** 早稻田大學第一理工學部金屬工學科

* 1955年4月本會東京大會に發表

and the behaviors of Cr, Ni and Mo contained in these alloys. The present studies verified experimentally that iron nitrides (mainly Fe_3N) and spinel type oxides are formed on the corrosion surfaces of 13-Cr and high Mo steels, and CrN crystals are produced inside these surface layers. It was also clarified by electron diffraction that the corrosion surfaces of 18-8 and 25-Cr steels are covered by protective spinel type oxides, and no nitrides can be observed inside these oxide films. In 18-8 stainless steel, Ni layers (or γ -phase layers containing high % of Ni) were detected inside the spinel type oxides. The compact Ni layers (or γ -phase layers) are considered to retard not only the diffusion of Fe, Cr and Ni from the substrate to the surface, but also the penetration of NH_3 gas towards the substrate.

(Received December 28, 1955)

I. 緒 論

一般に不銹鋼は NH_3 ガス存在雰囲気中で耐蝕性を示し、就中高 Ni 含有の Fe-Ni-Cr 系合金は優秀な高温耐蝕性材料として知られている⁽¹⁾。先に山口、中山および薮⁽²⁾は 13 Cr 鋼の NH_3 ガスによる腐蝕表面の電子廻折—電子顕微鏡的觀察を行い、その結果 13 Cr 鋼が NH_3 ガス密封ガラス管中で約 300~350°, 約 2 気圧に 20 hr 接觸した場合その表面生成被膜は主として六方晶構造の Fe_3N が spinel 型酸化物と混晶を形成していることを明らかにした。著者は Fe-Cr 系および Fe-Ni-Cr 系不銹鋼がさらに高温で NH_3 ガスに接觸する場合、これら合金表面に形成される表面層被膜の電子廻折的觀察から不銹鋼含有成分の Cr, Ni および Mo など元素の挙動と、その高温窒化腐蝕に及ぼす影響を説明し、併せて不銹鋼の NH_3 ガスに対する高温耐蝕性を比較検討した。なお本研究においては NH_3 中の H の影響には關與しなかつた。

II. 試料および實驗

本研究に使用した試料は一般市販の不銹鋼板で、その種類ならびに主成分元素の化學組成の大略は Table 1 に示す。

Table 1 The chemical compositions of specimens.

Specimens	Chem. Comp. (%)	Ni	Cr	Mo	Mn	Si	C	P	S
13-Cr steel	—	14.03	—	0.40	0.45	0.09	0.058	0.033	—
18-8 steel	8.99	18.53	0.28	1.05	0.59	0.06	0.013	0.011	—
25-Cr steel	—	25.73	—	0.41	0.51	0.06	—	—	—
High Mo steel	17.71	9.08	7.42	1.04	0.55	0.06	—	—	—

これら不銹鋼板より大きさ $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ の試片を作し、表面をエメリー紙 0 番研磨の後、メタノール、エーテルの順で洗滌後乾燥した空気で乾かした。かかる試片は次のように高温腐蝕處理された。すなわち 4 種の試片は同一の磁製ボートに觀測表面を上にして並べ、内徑 30 mm の石英管中に挿入して後、その一端に液體 NH_3 ボンベを接続し NH_3 ガスを流量 500cc/min で流通させ、加熱前に豫め石英管中の雰囲気ガスをできるだけ NH_3 ガスと置換させた。その後豫め約 700° に加熱した横型 = クロム線抵抗爐内に、 NH_3 ガスを流通させたままの石英管を挿入し約 5 min か

かつて内部試片の温度を 700° にした後 700° $\pm$ 10° 内に 3 min 間保持した。石英管内の温度が室温に冷却するまで NH_3 ガスを流通させて後試片は取り出された。なおこの際石英管内の NH_3 ガス雰囲気中に多少の空氣、水分および酸素などの混在はまぬかれなかつた。かかる方法で作製した試片表面及びその表面皮膜下層は電子廻折反射法により觀測された。使用した電子廻折カメラのカメラ距離は 250 mm, 加速電圧は約 70 kV である。

III. 實驗結果および考察

1. 13Cr 鋼の高温腐蝕と Cr の挙動

13 Cr 鋼が NH_3 ガス流通雰囲気中で 700°, 3 min 間加熱された腐蝕表面は灰白色を呈し、その電子廻折反射像は Photo. 1 に示す。表面生成皮膜は Table 2 から判る

Photo. 1 Diffraction pattern obtained from surface of 13-Cr steel attacked by NH_3 gas at 700° for 3 min.

通り主として結晶の發達した Fe_3N (六方晶構造)と少量の spinel 型酸化物からなり、先に著者ら⁽³⁾が 13 Cr 鋼のガラス密封 NH_3 ガス中の 300~350° の腐蝕表面について得た結果とよく一致することが認められた。さらに

この窒化腐蝕表面をエメリー紙 05 番で軽く研磨除去して

Table 2 Lattice spacings observed from surface of 13-Cr steel attacked by NH_3 gas at 700° for 3 min.

Electron diffraction data (obs.)		X-ray diffraction data for Fe_3N and $\text{Fe}_3\text{O}_4(3)$			
d (Å)	I	d (Å)	Fe_3N I	d (Å)	Fe_3O_4 I
2.95	w.	2.97	0.28	2.97	0.28
2.53	m. st.	2.53	1.00	2.53	1.00
2.39	m. st.	2.38	0.20		
2.18	v. w.	2.19	0.25		
2.09	v. st.	2.09	1.00	2.10	0.32
1.61	st.	1.61	0.25	1.61	0.64
1.47	m. st.			1.483	0.80
1.37	m. st.	1.370	0.25		
1.24	m. st.	1.240	0.25		
1.16	st.	1.160	0.20		
		1.140	0.10		
1.093	v. w.	1.095	0.03	1.092	0.32

(1) H. Huhlig, *Corrosion Handbook*, (1948), 657.

(2) 山口, 中山, 薮, 科研報告, 26(1950), 92.

(3) J. D. Handwalt, H. W. Rinn and L. K. Frevel, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 10(1938), 488.

合金地金を露呈せしめ、この面を 5% ピクリン酸アルコール溶液中に約 30 sec 浸漬して腐蝕した。腐蝕表面の電子廻折像は **Photo. 2**

Photo. 2 Diffraction pattern obtained from surface stripped of Fe_3N and spinel type oxides layers in 13-Cr steel.

Table 3 Lattice spacings observed from surface stripped of Fe_3N and spinel type oxides 13-Cr steel.

Electron diffraction data(obs.)		CrN(cal.) NaCl type $a = 4.140 \text{ \AA}$	
$d \text{ (\AA)}$	I	$d \text{ (\AA)}$	I
2.38	st.	2.39	st.
2.07	v. st.	2.07	v. st.
1.47	v. st.	1.47	st.
1.25	m. st.	1.25	m. st.
1.19	w.	1.195	w.
1.03	v. w.	1.035	v. w.
0.927	m. st.	0.926	w.
0.845	m. st.	0.845	m. st.
0.797	v. w.	0.797	v. w.
0.731	v. w.	0.732	v. w.
0.690	w.	0.690	w.

り表面被膜（主として Fe_3N と spinel 型酸化物）の下層地金は Cr 含有量の少い合金と同様になり、5% ピクリン酸アルコール溶液により容易にエッチされたものと思われる。13Cr 鋼は 700° の高温で NH_3 ガス雰囲気中に曝されるとその表面は結晶の発達した多孔性の皮膜により覆われ、これが耐蝕性皮膜として作用せずに地金成分元素の表面への擴散と共に、 NH_3 ガスの地金中への浸透が比較的容易に行われ、窒化腐蝕が進行するように思われる。

2 18-8 不銹鋼の高温腐蝕と Ni の挙動

18-8 不銹鋼について 13Cr 鋼と同様に NH_3 ガス雰囲気中の 700°, 3 min 加熱処理の試片について電子廻折的觀察を行つた。すなわち 18-8 不銹鋼の場合その高温腐蝕面は **Photo. 3**

Photo. 3 Diffraction pattern of spinel type oxides formed on 18-8 stainless steel surface attacked by NH_3 gas at 700° for 3 min.

に示すように NaCl 型結晶の存在のみを示し、これは CrN (NaCl 型, $a = 4.140 \text{ \AA}$)⁽⁴⁾ と一致することが判明した (**Table 3**)。すなわち 13Cr 鋼が NH_3 ガス雰囲気中 700° の高温に加熱されると、その表面層は主として窒化鐵が、しかも六方晶構造の Fe_3N が spinel 型酸化物と共に粗い結晶皮膜を形成し、その下層は窒化鐵が認められず CrN のみが地金中に形成されることが明らかになつた。この CrN の形成によ

り表面被膜（主として Fe_3N と spinel 型酸化物）の下層地金は Cr 含有量の少い合金と同様になり、5% ピクリン酸アルコール溶液により容易にエッチされたものと思われる。13Cr 鋼は 700° の高温で NH_3 ガス雰囲気中に曝されるとその表面は結晶の発達した多孔性の皮膜により覆われ、これが耐蝕性皮膜として作用せずに地金成分元素の表面への擴散と共に、 NH_3 ガスの地金中への浸透が比較的容易に行われ、窒化腐蝕が進行するように思われる。

り表面被膜（主として Fe_3N と spinel 型酸化物）の下層地金は Cr 含有量の少い合金と同様になり、5% ピクリン酸アルコール溶液により容易にエッチされたものと思われる。13Cr 鋼は 700° の高温で NH_3 ガス雰囲気中に曝されるとその表面は結晶の発達した多孔性の皮膜により覆われ、これが耐蝕性皮膜として作用せずに地金成分元素の表面への擴散と共に、 NH_3 ガスの地金中への浸透が比較的容易に行われ、窒化腐蝕が進行するように思われる。

り表面被膜（主として Fe_3N と spinel 型酸化物）の下層地金は Cr 含有量の少い合金と同様になり、5% ピクリン酸アルコール溶液により容易にエッチされたものと思われる。13Cr 鋼は 700° の高温で NH_3 ガス雰囲気中に曝されるとその表面は結晶の発達した多孔性の皮膜により覆われ、これが耐蝕性皮膜として作用せずに地金成分元素の表面への擴散と共に、 NH_3 ガスの地金中への浸透が比較的容易に行われ、窒化腐蝕が進行するように思われる。

り表面被膜（主として Fe_3N と spinel 型酸化物）の下層地金は Cr 含有量の少い合金と同様になり、5% ピクリン酸アルコール溶液により容易にエッチされたものと思われる。13Cr 鋼は 700° の高温で NH_3 ガス雰囲気中に曝されるとその表面は結晶の発達した多孔性の皮膜により覆われ、これが耐蝕性皮膜として作用せずに地金成分元素の表面への擴散と共に、 NH_3 ガスの地金中への浸透が比較的容易に行われ、窒化腐蝕が進行するように思われる。

り表面被膜（主として Fe_3N と spinel 型酸化物）の下層地金は Cr 含有量の少い合金と同様になり、5% ピクリン酸アルコール溶液により容易にエッチされたものと思われる。13Cr 鋼は 700° の高温で NH_3 ガス雰囲気中に曝されるとその表面は結晶の発達した多孔性の皮膜により覆われ、これが耐蝕性皮膜として作用せずに地金成分元素の表面への擴散と共に、 NH_3 ガスの地金中への浸透が比較的容易に行われ、窒化腐蝕が進行するように思われる。

において優先的に生成したものと考えられる。しかもこの spinel 型酸化物は優れた耐蝕性保護皮膜として働き、爾後の窒化腐蝕の進行を阻止する役割を果たしているものと考えられる。事実この spinel 型酸化物を soldering flux (NaF , KF , ZnCl_2 および H_3BO_3 から成る) で除去した面には窒化物は認められず緻密な Ni 層あるいは Ni 豊富な γ -相が存在することが電子廻折的に認められた (**Photo. 4**)。spinel 型酸化物の下層が Ni 層あるいは Ni 豊富な γ -相となることは、著者ら⁽⁵⁾⁽⁶⁾の 18-8 不銹鋼の高温酸化の電子廻折的觀察からも明らかであるが、この Ni 層（あるいは Ni 豊富な γ -相）は緻密なため Fe, Cr および Ni など成分元素の表面への移行を阻止すると同時に Ni は窒化抑制成分であり、高温における窒化腐蝕の内部への進行を阻止するものと思われる。従つて Fe-Cr 系合金より Fe-Ni-Cr 系合金が、就中高 Ni の不銹鋼が NH_3 ガス雰囲気中で、より良い高温耐蝕性を示すことは容易に推論され、また合理的のようである。

Photo. 4 Diffraction pattern of Ni (or γ -phase containing high % or Ni) formed inside spinel type oxides in 18-8 stainless steel.

3 25Cr 鋼の高温腐蝕 (13Cr 鋼との比較)

13Cr 鋼と同じく Fe-Cr 系合金である 25Cr 鋼は、13Cr 鋼とは全く異つた腐蝕挙動を示した。すなわち前二者と同条件の高温 NH_3 処理した試片表面の電子廻折反射は **Photo. 5** に明らかなように spinel 型酸化物の存在のみを示し、何等窒化物の形成は認められない。18-8 不銹鋼と同様に NH_3 雰囲気中で 700° に加熱されると、腐蝕初期に

Photo. 5 Diffraction pattern of spinel type oxides formed on 25-Cr steel surface attacked by NH_3 gas at 700° for 3 min.

05 番研磨除去面は、5% ピクリン酸アルコール溶液では腐蝕されず、王水による腐蝕面にもまた CrN など窒化物の形成は認められなかつた。換言すれば、Fe-Cr 系合金でも 25Cr 鋼のようにある程度高 Cr 鋼となり、かつ耐熱性のよい合金になると高温において NH_3 ガス雰囲気中に接觸しても Fe_3N あるいは CrN などの形成による窒化腐蝕の進行は容易に行われなことが明らかとなつた。勿論このことは NH_3 雰囲気中混在の多少の空氣あるいは水分など酸化要素存在の影響によることは見逃せない。

(4) R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 1(1948), III, Table p. 19.

4. 高 Mo 鋼の高温腐蝕と Mo の挙動

本実験に使用した合金は約 7% Mo, 約 18% Ni に 9% Cr を含有した Fe-Ni-Cr 系不銹鋼で, 就中 Mo の挙動に注目して電子廻折的觀察を試みたが, MoN あるいは Mo_2N のような窒化モリブデンの存在など Mo 自體の挙動は認められなかつた. すなわち NH_3 ガス雰囲気中の 700° 3 min 間加熱表面の電子廻折反射像は Photo. 6 に示すように 13 Cr 鋼の場合と同様な廻折環から成り, 主として Fe_3N と spinel 型酸化物の混晶の存在を示した. しかも

Photo. 6 Diffraction pattern of Fe_3N and spinel type oxides produced on high Mo stainless steel attacked by NH_3 gas at 700° for 3 min.

Photo. 7 Diffraction pattern obtained from surface stripped of Fe_3N and spinel type oxides layers in high Mo stainless steel.

この高温腐蝕表面層のエメリー紙 05 番研磨除去面は 5% ピクリン酸アルコール溶液中に約 2~3 min 間浸漬することにより比較的に容易に腐蝕された. かかる腐蝕面の電子廻折的觀察は Photo. 7 に示してあるが, 觀察結果 Table 4 から明らかのように地金中には 13 Cr 鋼同様 CrN の形成が認められた. すなわち窒化腐蝕が進行しがたい Fe-Ni-Cr 系合金でも Mo の多量含有により高温耐蝕性が害せられ, その腐蝕挙動は Fe-Cr 系合金中

の 13 Cr 鋼と同様であることが判明した. なお本合金試片の高温酸化にさいして形成される酸化被膜が多孔性で地金

Table 4 Lattice spacings observed from surface stripped of Fe_3N and spinel type oxides in high Mo steel.

Electron diffraction data (obs.)		X-ray diffraction data for CrN(4) and $\text{Fe}_3\text{O}_4(3)$			
d (Å)	I	d (Å) CrN	I	d (Å) Fe_3O_4	I
2.93	w.			2.97	0.28
2.53	st.			2.53	1.00
2.39	st.	2.39	st.		
2.07	v. st.	2.07	v. st.	2.10	0.32
1.61	w.			1.61	0.64
1.47	v. st.	1.47	st.	1.483	0.80
1.26	m. st.	1.25	m. st.		
1.19	w.	1.195	w.		
1.094	v. w.			1.092	0.32
1.032	v. w.	1.035	v. w.		
0.927	m. st.	0.926	w.		
0.844	w.	0.845	m. st.		

との固着性が悪いことは先に著者ら⁽⁵⁾⁽⁶⁾の研究により認められているが, かかる事実と本合金の NH_3 ガスによる高温腐蝕挙動とは関連があるように思われる.

IV. 結 括

(1) 13 Cr 鋼と 25 Cr 鋼は同じ Fe-Cr 系合金に属するにもかかわらず, その NH_3 ガス雰囲気中, 700° における腐蝕挙動を異にした. すなわち 13 Cr 鋼は腐蝕表面層に結晶の粗大化した Fe_3N が spinel 型酸化物と混在して形成され, しかもこれら腐蝕表面下層の地金中に CrN が混在し, この侵入型結晶 CrN の形成をともなつて窒化腐蝕が内部に進行することが判明した. 13 Cr 鋼と異り耐熱性のよい 25 Cr 鋼の NH_3 ガス高温腐蝕面は緻密な spinel 型酸化物のみにより被覆され, これが窒化腐蝕の進行を抑制することが認められた.

(2) 18-8 不銹鋼の高温腐蝕面は 25 Cr 鋼と同じく緻密な spinel 型酸化物のみにより覆われ, NH_3 ガス雰囲気中で優れた高温耐蝕性を示すものと考えられる. その原因の一部は, 表面皮膜の spinel 型酸化物が保護膜となるのみならず, その下層に認められた Ni あるいは Ni 含有量の多いと考えられる γ 相の層が緻密で地金中より表面への Fe, Cr 等成分元素の擴散および NH_3 ガスの地金中への侵透を阻止し, また Ni 元素が窒化抑制元素であるため窒化を伴つた高温腐蝕を抑制するものと推論された.

(3) Fe-Ni-Cr 系合金でも本研究に使用したような高 Mo 鋼 (約 7% Mo) は NH_3 ガス雰囲気中の高温耐蝕性を有しないことが明らかとなつた. すなわち Mo 自體の直接の挙動は未だ明らかでないが, Mo が相當多量に含まれることにより, Fe-Ni-Cr 系合金は殆ど 13 Cr 鋼と類似な高温腐蝕挙動を示すことが判明した. NH_3 ガス雰囲気中の腐蝕表面は主として Fe_3N と spinel 型酸化物の混晶から成り, その下層には CrN が地金中に混在することが判つた. 従つて窒化高温腐蝕は Cr と N の選擇的結合により内部へ進行することが推察された.

(4) 本研究の NH_3 ガス雰囲気中には多少の空氣, 水分などの酸化要素の混在をまぬがれなかつたが, 一般に工業的條件下で NH_3 ガスが金属材料と接觸する場合その雰囲気中の空氣, 水分など多少の酸化要素が合金の高温腐蝕挙動に大きな影響を與えることが判明した. すなわち不銹鋼中比較的耐熱性のよい合金 (例えば 18-8 不銹鋼, 25 Cr 鋼等) は高温腐蝕初期に雰囲気中の酸化要素により優先的に耐蝕性のある緻密な spinel 型酸化物で被覆され, 爾後の窒化腐蝕を抑制することが明らかになつた.

終りに臨み本研究を行うにあたり, 有益な御指導を賜つた早稻田大學教授飯高一郎博士に深く感謝する.

(5) I. Iitaka, T. Nakayama and K. Sekiguchi, J. Sci. Res. Inst., **45** (1951), 57.

(6) O. Kubaschewski, B. E. Hopkins, *Oxidation of Metals and Alloys*, New York, (1953), 194.