耐熱ステンレス鋼の高温酸化スケール構造に 及ぼす微量 Y, Zr など活性元素の効果と機構[†]

富士川 尚 男*

Effect of Small Amounts of Reactive Elements Addition Such as Y and Zr to High Temperature Oxidation Behaviour of Stainless Steels and Oxidation Mechanism

by

Hisao FUJIKAWA *

Key words : High temperature oxidation, Oxide scale, Structure analysis, Austenitic stainless steel, Ferritic stainless steel, Superalloy, Continuous oxidation, Cyclic oxidation

1 はじめに

腐食防食の研究に携わって 40 年になる。学生時代には高温酸化と酸化物の結晶構造解析、また会社に入って若い頃には応力腐食割れのような湿食の研究、その後高温酸化・腐食に関する研究を行ない、後半には自動車材料全般に関する業務なども行なったが、多くは高温環境における耐熱・耐食材料の研究を基盤とした研究に従事した。

最初は大学 4 年、大学院修士を通じて、鉄鋼材料に種々元素を添加した材料の酸化挙動と生成酸化物の構造解析ならびに新たに認められた複合酸化物の特性研究に従事した。特にその時期に取り上げた希土類元素を添加した場合のペロプスカイト酸化物の特性について興味ある特性をみいだしていたが、その後出来ないままで過ごしていることから、今でもいつか研究したいと思っている。またこのときの研究で Y および希土類元素には強い興味を持つようになり、Ireland での研究にもつながっている。

その後住友金属工業株式会社に入社し、高温酸化・腐食の研究開発に従事するようになった。当初は応力腐食割れなどの湿食を研究したが、10 年近く経ってからまた高温酸化・腐食の研究をするようになった。この時にステンレス鋼への微量 Y および希土類元素添加による耐酸化性の改善について研究したことがあった。Y および希土類元素の耐酸化性への効果は古くから知られていたが¹⁾その効果機構については多くの説があり、確定できていなかった。その中で、多量に添加した場合には酸化物中にこれらの元素を含む複合酸化物が生成されることは分っていたが、溶湯の脱硫・脱酸程度の微量添加の場合には酸化物中にその存在を当時の技術では検出できなかった。そのため鋼中の酸素分圧を低下させることあるいは結晶粒を微細化することで耐酸化性に有効な Cr および Si の表面への拡散を速やかにする、あるいは Void の吸収能や酸化スケールの可塑性を高めるなどのいろいろの説が提唱されたが、詳細は不明であった。

またフェライトステンレス鋼に Zr などの安定化元素を添加すると耐酸化性が向上したが、これについては Zr などが C および N を高温でも安定な炭窒化物の形で生成し、フェライト組織を安定に存在させるため、耐酸化性を改善することを明らかにした。この場合も Zr などの元素の添加は僅かなため、当時酸化スケール中に存在を確認することが出来なかった。^{2)~5)}

他にもいくつか同じような問題を経験していたが、当時の技術では検出できなかった事柄をいつか明らかにしたいという思いを抱きつづけていた。最近の物理分析技術の進歩は著しく、結晶構造を直接観察し、極微小部分の分析も可能になった。定年の 1 年前、これらの問題を一つでも解明できればとの思いから、1999 年、Cambridge 大学で催された国際会議で、Cambridge 大学にいた電子顕微鏡分野で有名な S. B. Newcomb (当時 Senior Lecturer) に一緒にこのような研究をしないかと相談したところ、翌年から Ireland の University of Limerick の Professor として移るので、ぜひそちらで一緒に研究しようということになった。

2 年余り、そこで一緒に電子顕微鏡による酸化スケールの構造解析を主に研究をしてきた。ここでの研究例を基に、以下に概説し、さらに今までの経験から思っていることを若干述べることによって、若手技術者の今後の活動の参考になればとの思いを追記する。

2 Si 含有オーステナイトステンレス鋼の 高温酸化に及ぼす微量 Y の効果機構⁶⁾

ステンレス鋼をはじめ、多くの合金に微量の Y 添加が高温酸化に効果があることは古くから知られている。¹⁾著者も数 10 年前に学会で報告したが、脱酸程度の 0.03mass% 添加以下での効果について、酸化スケール中に Y を検出できず、効果機構を推測する以外になかった。しかし最近の TEM 技術の進歩により、微量 Y ないしは REM の酸化スケール中の存在を検出できるようになり、すでに多くの論文が報告されるようになった。^{7)~11)}1970 年代後半に自動車排ガス装置用材料開発の一環で進めていた材

† 原稿受理 平成 16 年 2 月 18 日 Received Feb. 18, 2004

* エア・ウォーター(株) 〒660-0091 尼崎市中浜町, Air Water Incorporated, Nakahama-cho, Amagasaki, 660-0091

料の一つである 1.5%Si 含有した 19Cr-10Ni オーステナイトステンレス鋼の耐酸化性に対して、図 1 および図 2 に示すように、1000℃の高温でも連続酸化（図 1）および繰返し酸化（図 2）においても微量の Y 添加が極めて有効であった。ほぼ 0.01–0.03% の添加で十分な耐酸化性を有することが知られた。そこで表 I に示す 0.03mass%Y 含有有無材について、高倍率の TEM 観察を行ない酸化スケール構造の違いや Y のスケール中での存在形態について調べた。図 3 に 0.03%Y 含有材の代表的な TEM 観察結果を示す。スケール/地金界面下および結晶粒界には多量の Si の酸化物の形成が認められる。さらに結晶格子を観察できる高倍率の TEM 観察により（図 4）、酸化物中の Y の存在を EDX によって同定した。その結果表 II に示すように、酸化物の結晶粒内には Y は存在しないが、酸化物結晶粒界および地金との界面に明らかに Y が濃化していることを検出した。このことから、酸化物の結晶粒界を通っての金属イオンおよび酸素イオンの拡散を Y が抑制していることが理解された。また当時、微量 Y 添加により脱酸・脱硫され、鋼中の酸素および S 分圧が低下し、Cr および Si の表面への拡散が容易になり、結果として Cr および Si に富んだ酸化スケールが生成されるという推測もなされていたが、これについても酸化スケール中

の Cr および Si の顕著な濃化から確認された。またここでは詳細は示さないが、図 1 および図 2 に示した Y の添加による酸化への効果は、図 5 に示すように鋼中の S および酸素の低下の挙動と非常に合致していることから、上記の鋼中の酸素および S 分圧を低下させ、Cr、Si などの耐酸化性に有効な元素の表面への拡散を速やかにするという説も裏付けられた結果となった。興味のある方は文献 6) を参照されたい。

3 フェライトステンレス鋼への Zr 添加の耐酸化性への効果^{2)~5)}

17%Cr フェライトステンレス鋼^{12)~14)}に Zr を始め、周期律表の IV-a および V-a に存在する安定化元素を微量添加することで鋼の耐酸化性が向上することは文献に示すようにすでに報告した。しかし当時、Ti は酸化スケール表面、内層および地金との界面に存在することが認められたが、Zr などの元素については酸化スケール中には存在せず、単に C および N を固定し、フェライト組織を安定にすることや、鋼中の酸素分圧を低下させることで、Y と同様に Cr や Si の鋼中の拡散を速やかにすることによって効果を発揮していると推定された。しかし Y と同様に高倍率の TEM を用いてさらに詳細に調べるため、表 III に示す成分の供試材を用いて、安定化元素の影響を調べ

表 I Y 含有有無 Fe-19Cr-10Ni 供試合金の化学組成 (mass%)⁶⁾

Fe	C	Si	Al	Mn	Cr	Ni	Y	S
Balance	0.06	1.47	0.015	1.12	19.78	10.07	—	0.002
Balance	0.06	1.47	0.015	1.10	19.64	10.00	0.03	<0.001

図 1 19Cr-10Ni-1.5Si 合金の大気中連続酸化挙動に及ぼす Y 添加の影響 (1000℃, 100 and 250hrs)⁶⁾

図 2 19Cr-10Ni-1.5Si 合金の大気中繰返し酸化挙動に及ぼす Y 添加の影響 (1000℃, 500cycles)⁶⁾

図3 大気中 1000℃, 15mins 酸化した 19Cr-10Ni-1.5Si-0.03Y 合金に生成した酸化スケールの明視野 TEM 観察像⁶⁾

図4 大気中 1000℃, 15mins 酸化した 19Cr-10Ni-1.5Si-0.03Y 合金に生成した酸化スケールの高分解 TEM 観察像⁶⁾

表Ⅱ 1000℃, 100hr 酸化した 19Cr-10Ni-1.5Si-0.03Y 合金に生成した内層酸化スケールの化学組成 (Atom%)⁶⁾

分析領域	Cr	Fe	Si	Y	Al
結晶粒内	95.60	2.15	0.53	ND*	1.13
結晶粒界近傍	93.61	2.43	1.26	ND	1.87
結晶粒界 (1)	93.02	2.59	1.42	1.29	1.09
結晶粒界 (2)	92.32	2.82	1.67	1.23	1.22
地金-酸化スケール界面	91.89	2.32	2.31	0.31	2.26

ND*: Not detected.

図5 19Cr-10Ni-1.5Si 合金中の S, O および (S + O) 含有量に及ぼす添加 Y 量の影響⁶⁾

た結果を図6に示す。いずれの元素も0.3%以上含有すると有効だが、特にZr, TaおよびHfは添加とともに著しく効果を発揮することが分かる。またCおよびNは鋼の耐酸化性に悪影響をおよぼし(図7)、それは酸化温度で組織が一部 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態するため、 γ の析出部から異常酸化が起こることを報告した。したがって、Zrを(C+N)の化学両論当量以上添加することによって、CおよびNの悪影響を取り除き、耐酸化性が向上することが明らかとなっている。しかし、この場合も当時微量Zr添加した鋼の酸化スケール中にZrの存在は検出できず、鋼表面近傍のZr(C, N)がZr酸化物に変わっていることは検出した。そこで、今回、さらに高倍率TEMで同様に観察および分析を行った。図8~10にTEM観察結果を上述のYの場合と同様に示す。この場合Yの場合と同様に酸化スケールおよび地金界面などを詳細に分析したが、Zrはそれらの部分には検出できなかった。地金表面付近のZr(C, N)がZr酸化物に置き換わっていることが認められただけであった。このことから、安定化元素の中でもTiのように鋼中を速やかに拡散してスケールの最外層あるいは地金界面の酸化スケール中に濃化するものもあるが、他の元素はFe元素に比べても大きく、鋼中を容易には拡散できないため、酸化スケール中にはほとんど存在しないことが明らかとなった。したがってこれら安定

表Ⅲ Fe-17Cr 供試合金の化学組成 (masst%)

Fe	Cr	Mn	Si	C	N	Ti	Nb	Zr	Hf	Ta
Bal.	16.0-17.0	0.3-0.6	0.3-0.6	0.005-0.10	0.005-0.05	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8

図6 0.03C-17Cr 鋼の酸化挙動に及ぼす Zr, Ta, Hf, Ti および Nb の影響 (大気中 1000°C, 100hr 酸化)²⁾

図7 Fe-17Cr 鋼の酸化に及ぼす (C + N) 含有量の影響 (1000°C, 100hr, 大気中)³⁾

図8 大気中 1000°C酸化した LC-17Cr-0.3Zr 鋼に生成した内層酸化スケールの高倍率 TEM 観察像⁵⁾

図9 大気中 1000°C酸化した LC-17Cr-0.3Zr 鋼に生成した内層酸化スケールの TEM 観察像⁵⁾

図10 大気中 1000°C酸化した LC-17Cr-0.3Zr 鋼に生成した内層酸化スケールの結晶粒界とその近傍の高分解 TEM 観察像⁵⁾

化元素の効果はオーステナイトフォーマーである C, N などと化合物を形成し固定し, 酸化温度の高温でも安定して存在し, 組織をフェライト単相に維持することおよび酸素との親和力が強い鋼表面の酸素分圧を低下させることによって Cr および Si の表面拡散を速やかにさせることで保護性の優れた酸化スケールを生成し, 耐酸化性を確保したという従来の考えが正しいことが裏付けられた。

4 その他の Ireland での研究テーマ

上記に Ireland で行った研究のうち, 2 例を紹介したが, この他に次のような研究も行ったがここでは省略する。

(1) 次世代ガスタービン用 Ni 基単結晶超合金の水蒸気酸化挙動

(2) Al 含有オーステナイトステンレス鋼の酸化挙動に及ぼす Y および希土類元素の影響

などである。これらについては別途論文を投稿準備中である。

(1) および (2) の研究の結論だけを要約すると,

(1) では, Al を多量に含有する単結晶の超合金であるが, 550°C から 700°C での水蒸気酸化では良好な酸化挙動を示した。^{14)~16)} 生成した酸化スケールは Ni 酸化スケールが主体で, Al などの元素は一部酸化スケール粒界あるいは地

金との界面に存在する程度であった。このさいに生成した酸化スケールについて、上述した場合と同様に高倍率の TEM 観察および EDX による詳細な組成分析を行った。

なお、このような単結晶超合金の水蒸気酸化の検討は未だ報告されておらず、興味のある方は論文掲載時に参照されたい。

(2) では、4% 程度 Al を含有するオーステナイトステンレス鋼の 1000℃での高温酸化スケールについても、高倍率の TEM 観察および EDX による酸化スケールの組成分析を行った。その結果、 α -Al₂O₃ が主体の酸化スケールとなるが、0.01mass% 以下の Y の添加材では Y の存在をスケール中に検出することは出来なかった。しかしスケールの構造には明らかな違いを見出した。Y の存在をさらに明らかにしようと思えば、第 1 章で述べたように少なくとも 0.03% 程度の Y の添加は必要であった。

5 若手技術者への期待

若い時代に抱いた疑問をいつか解明したいという思いをなんとか最低限行うことができたと思っている。現在は立場を変え、また表面硬化処理という、広い意味での同じ分野の表面現象を扱うこととなり、新たな興味を抱いて取り組むことができるのも諸先輩、ご協力いただいた方々のおかげと思い感謝に堪えない。

若い研究者の方への期待としては、与えられた仕事の中に常に興味とそれを行う楽しみを見いだし、取り組んでいただきたい。また研究課程で失敗と思う結果がでて、その結果も真実と理解し、そのような結果がでた原因をよく掘り下げる中に、先人達がよく言うように、また新たな課題が見つかってくる。それらを無視することなく、すなわち、保守的でなく、チャレンジする気持ちを大切にしてほしいと思う。そしてこれらの課題を解明したときの喜びを常に求めてほしい。

ただ実際の腐食はきわめて複雑な要因が絡み合っている。実際に起こっていることを理解するには材料が使われている状況、環境をよく見、よく調べる必要がある。そして実環境で起こっている要因を適切に抽出し、それを再現できる実験環境や方法を考案し、間違いのない研究をする必要がある。一つ間違った情報で行った研究は目的とかけ離れた現象を追っていることになり、結果的に間違った情報を発信することにつながる。したがって、現場百遍というように、使われている状況を熟知して研究に取り組む心構えが必要である。

ボイラチューブの腐食研究を行っていた時にも実情を間違いなく把握するために、あらゆる機会を捉えてボイラの中に少なくとも 50 ~ 60 回は入って、ボイラチューブを観察調査したり、適切な調査用の付着灰の採取や抜管あるいは運転されているときの状態を観察したりして、ボイラチューブがどのように腐食されていくかを実感として理解し、目に見えるような状態になって研究していたものである。

現在ガス窒化などの表面硬化の仕事に携わっており、これも環境と材料の間の表面反応を基本とし、さらに材料中の拡散を扱うもので、今までの経験を生かすことができ、かつ新鮮な気持ちで取り組むことができ、研究を楽しみながら若い技術者と一緒に議論しながら進めている。

若手技術者に負けない澁刺さと気概を持ってしばらくこの研究活動を深めていく予定である。

6 おわりに

アイルランドの Limerick 大学で、客員教授として 2 年間、自分が Life work として興味をもっている高温酸化と表面構造解析の研究に従事してきたが、その研究の一部として、Si 含有オーステナイトステンレス鋼の高温酸化に及ぼす微量 Y の影響について TEM を用い、結晶格子レベルでの観察と分析を行い、Y の酸化物粒界およびスケール/地金界面での濃化を確認し、酸化挙動に及ぼす Y の効果機構を明らかにした。またフェライトステンレス鋼への微量 Zr などの安定化元素の酸化挙動への影響についても同様の手法を用いて調べ、Zr などの大きな元素は酸化スケール中には存在せず、フェライト組織の安定性および鋼表面の酸素分圧を低下させることによる酸化に有効な Cr および Si の表面への拡散を速やかにさせているとの説を裏付けた。これらの研究について概括した。

また若手技術者への今後への期待と自分自身の今後の取り組みについて若干述べた。

若手技術者に幾分でも参考になることがあれば幸甚である。

参 考 文 献

- 1) For example, O. Kubaschewski and B. E. Hopkins, "Oxidation of Metals and Alloys" (1962) Butterworths London.
- 2) T. Moroishi, H. Fujikawa and H. Makiura, J. Electrochem. Soc., **126**, 2173 (1979).
- 3) 富士川尚男, 村山順一郎, 藤野允克, 鉄と鋼, **69**, 678 (1983).
- 4) 富士川尚男, 鉄と鋼, **70**, 1541 (1984).
- 5) H. Fujikawa and S. B. Newcomb, Proc. EUROCORR2001 Italy (2002)
- 6) H. Fujikawa, T. Morimoto, Y. Nishiyama and S. B. Newcomb, Oxidation of Metals, **59**, 23 (2003).
- 7) B. A. Pint, Oxidation of Metals, **45**, 1 (1996).
- 8) B. A. Pint, J. R. Martin and T. L. W. Hobbs, Oxidation of Metals, **39**, 167 (1993).
- 9) 石川 伸, 河野雅昭, 前田千寿子, 石井和秀, 下村順一, 吉岡啓一, 日本金属学会誌, **60**, 463 (1996).
- 10) N. Hiramatsu and F. H. Stott, Oxidation of Metals, **51**, 479 (1999).
- 11) 安藤敦司, 谷口滋次, 柴田俊夫, 鉄と鋼, **84**, 285 (1998).
- 12) D. C. Caplan and M. Cohen, trans. AIME, **160**, 147 (1952).
- 13) D. Mortimer, W. B. A. Sharp and D. R. Holmes, Proc. 3rd Int. Congr. on Metallic Corrosion, Moscow, ed. by Y. A. Kolotyrkin, **4**, 382 (1969).
- 14) F. H. Yuan, E. H. Han, C. Y. Jo, T. F. Li and Z. Q. Hu, Oxidation of Metals, **60**, 211 (2003).
- 15) M. H. Li, X. F. Sun, Z. Y. Zhang, T. Jin, H. R. Guan and Z. Q. Hu, Oxidation of Metals, **59**, 591 (2003).
- 16) M. H. Li, X. F. Sun, T. Jin, H. R. Guan and Z. Q. Hu, Oxidation of Metals, **60**, 195 (2003).