

時間分解 X 線回折法による SUS430 鋼の breakaway 現象 *in-situ* 観測
***In-situ* measurement of breakaway oxidation of SUS 430 stainless steel
by time-resolved X-ray diffraction**

佐伯 功^a, 杉山 雄祐^a, 林 重成^b, 山内 啓^b, 西山 佳孝^c, 土井 教史^c, 京 将司^d,
佐藤 眞直^e, 藤本 慎司^f

Isao Saeki^a, Yusuke Sugiyama^a, Shigenari Hayashi^b, Akira Yamauchi^b,
Yoshitaka Nishiyama^c, Takashi Doi^c, Shoji Kyo^d, Masugu Sato^e, Shinji Fujimoto^f

^a室蘭工業大学大学院, ^b北海道大学大学院, ^c住友金属工業 (株),

^d関西電力 (株), ^e(財) 高輝度光科学研究センター, ^f大阪大学大学院

^aMuroran Institute of Technology, ^bHokkaido University, ^cSumitomo Metals Industries, LTD.,

^dKansai Electric Power Co. INC., ^eJapan Synchrotron Radiation Research Institute, ^fOsaka University

SUS430 ステンレス鋼および鋼上に 1373 K で生成した酸化物スケールの構造を SPring-8 の高輝度エックス線を用いて *in-situ* 解析し, breakaway 現象の発生メカニズムを検討した。SUS430 ステンレス鋼を 1373 K に加熱すると数秒のうちに Cr₂O₃ が表面生成し, その後 Cr₂O₃ は消失し FeCr₂O₄ が生成した。さらに酸化時間が増加するとマグネタイト, ヘマタイトが順に表面生成した。これらの結果から SUS430 ステンレス鋼の breakaway 現象はスケールの破壊によって始まるのではなく, 鋼中のクロムが欠乏することによっておこることが示された。

キーワード: ステンレス鋼, 高温酸化物スケール, breakaway, エックス線回折

背景と研究目的:

Fe-Cr 合金やステンレス鋼では初期には Cr₂O₃ からなる保護性酸化物が表面を覆っているが, ある時点から breakaway と呼ばれる加速酸化がおこり, Fe を主体とする厚い酸化物スケールが生成する。breakaway の発生メカニズムは 2 つ提案されており, 一つは「クロム欠乏モデル」である。Fe-Cr 合金やステンレス鋼は高温酸化雰囲気では, 成分元素のクロムが優先的に酸化して Cr₂O₃ が表面に生成し, この層を通してのイオン拡散がきわめて遅いため以後の酸化を抑える。しかし Cr の選択酸化は同時に酸化物直下の基材中に Cr 欠乏層を生成する。もし酸化による Cr 消費速度が基材バルクからの Cr 供給よりも速い場合には, Cr 欠乏層の Cr 分率が漸減し, ある段階で Cr₂O₃ を維持するのに必要な Cr 濃度を下回り, 鉄の酸化による酸化の加速, すなわち breakaway にいたる。もう一つのメカニズムは「破壊メカニズム」である。一般的に酸化物の厚さが増加すると, 酸化物中に必然的に生成する傷のサイズが増大し, それがある限界値を超えると酸化物層を貫通するクラックが発生すると考えられている。本研究では, 生成した Cr₂O₃ に貫通クラックが発生すると, それを通して酸素ガスが酸化物合金界面に侵入するとともに, Cr 活量が低下した合金表面で Fe が急速に酸化し, Fe₂O₃/Fe₃O₄/FeO からなる三層酸化物が生成するが, これら酸化物はいずれも Cr₂O₃ のように酸化を抑制しないため, 酸化の加速が予想される。

いずれのメカニズムが支配的であるかは科学的な興味ばかりでなく, 防食方法を考えるためにも大切であるといえるが, いずれにしても breakaway がおこれば基材あるいは酸化物の組成や構造の変化を伴うので, 高温 *in-situ* でこれら特性の変化を追跡することができれば breakaway メカニズムが解明できる可能性がある。特に高温で生成する酸化物は一般的に結晶性が良好なので, 高温 X 線回折によって構造変化を調べることは可能であると期待される。しかし, 正常酸化から breakaway への変化は急速であり, 通常の実験室で保有するような X 線回折では瞬時の変化は到底捉えることができない。そこで, 著者らは SPring-8 の高輝度 X 線を光源として用いる X 線回折を適用することによって *in-situ* で breakaway を検出することを試みたので報告する。

実験：

試料は市販の SUS430 ステンレス鋼である。主な組成は C=0.054 mass%, Si=0.55 mass%, Mn=0.09 mass%, S=0.004, Ni=0.13, Cr=16.1 mass%であった。厚さ 0.5 mm の板を 10 x 10 mm² に切り出し、#1000 耐水研磨紙で研磨し、高温ステージの白金ヒーター上に白金線で固定した。*in-situ* X 線測定系の概略図を図 1 に示す。試料は ANTON-PAAR 製 HTK-10 型電気炉の白金ヒーター中央部にスポット溶接し、熱電対を試料表面に溶接した。X 線窓として厚さ 25 μm のポリイミドフィルムが付いた電気炉カバーを取り

付けた。反応ガスは 333 K の恒温槽に保持した蒸留水に純空気を 8.3 cm³ s⁻¹ で通じた気体を結露しないようにテープヒーターで保温して炉中に導いた。この時の酸化雰囲気は 17 kPa O₂-20.2 kPa H₂O-bal. N₂ である。測定は SPring-8 の産業重点化ビームラインに BL46XU を利用して行った。エックス線のエネルギーは 12 keV (0.103317 nm) を用いた。試料への入射角は $\alpha=13^\circ$ とした。ビームサイズは幅 500 μm 高さ 100 μm であり、入射角から計算すると試料表面の 444 x 500 μm^2 からの回折パターンを検出していることになる。回折 X 線は SPring-8 共通利用の二次元検出器 PILATUS 100K (1 ピクセルサイズ 172 x 172 μm^2 , 総ピクセルサイズ 485 x 195=94965, 20 bit) を中心角度 $2\theta=26^\circ$ で設置、カメラ長を 531 mm として Cr₂O₃ の 104 面から α -Fe の 110 面までの範囲をゴニオメーター固定で二次元検出した。室温に保持した蒸留水に通じた合成空気ガスを高温ステージのカバーを介して試料室に導入し、室温から 50 Ks⁻¹ で 1100 $^\circ\text{C}$ まで昇温して酸化を行った。1 s 毎に 997 ms の測定を行い、データは 20 bit の分解能をもつグレースケール TIFF 画像としてストレージした。

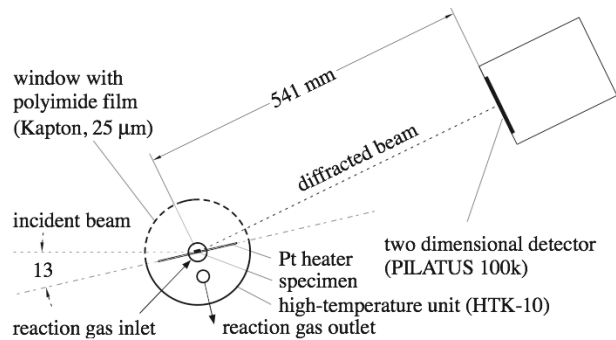


図 1. 実験装置の配置図

結果および考察：

図 2 (a) は加熱前の試料から得られたラウエ像であり、明瞭なリングパターンが一つ観察される。この像の白度を 20 bit のグレースケール階調としてリングの円周方向に積分して得られた X 線回折強度曲線から、このリングは格子面間隔 $d = 0.2039 \text{ nm}$ に相当し、JCPDS カード 6-0696 より α -Fe (100) からの回折であることがわかった。今回の検討は高温、制御雰囲気での局所分析のためにビームサイズを 0.1 x 0.5 mm² と小さくし、さらに入射および出射のために 25 μm ポリイミド窓を透過したにもかかわらず、図 2 (a) に示したように SN 比が高いと認められる回折スペクトルが得られた。これより、SPring-8 の高輝度エックス線を用いれば、少なくとも 1 s の時間分解能で高温酸化環境での *in-situ* 反応追跡が可能であることがわかった。

加熱開始後 18 s 経過し試料の温度が約 1173 K に達すると (図 2 (b)) , (a) でみられた α -Fe (100) からの回折リングは左側にシフトするとともにリングは間欠的になった。さらにこの左側に新たに間欠的なリングが現れた。これは JCPDS カード 33-997 と比較すると γ -Fe (111) に帰属されることがわかった。用いた SUS430 鋼の組成 (Cr 16.1 mass%) では 1173 K では α 相のみが検出されるはずだが、ここでは γ 相が現れている [1]。これは表面の Cr 濃度が 13 mass % 程度まで減少し相変態したためと思われる。すなわち γ 相出現は昇温過程における Cr の選択酸化皮膜の生成により皮膜直下の Cr 欠乏層が生成したためと考えられる。昇温が完了した時点 (図 2 (c)) では、強度は低い Cr₂O₃ と考えられる 4 本のリングが現れた。このラウエ像の積分で得られた回折強度曲線と JCPDS カード 38-1479 のピーク位置を比較するといずれのピークに関しても得られた d 値はカードの値と比べて大きい。このカードとの差を Cr₂O₃ 結晶の熱膨張によるものと仮定すると、求められた熱膨張係数はおよそ 10×10^{-6} で文献値 $7.3 - 8.5 \times 10^{-6}$ と類似であった。よって現れたラウエリングは Cr₂O₃ に帰属できると考えた。等温酸化が 5 s 経過すると (図 2 (d)) , Cr₂O₃ の他に FeCr₂O₄ に帰属されると考えられるリング、および強度は弱い Fe₃O₄ と考えられるリングが 2 本ずつ検出された。これらも積分して得られた X 線回折強度曲線のピーク位置を JCPDS カード 34-140, 19-629 と比較し、熱膨張を考慮すると、仮定した FeCr₂O₄ および Fe₃O₄ が実際に生成していることが確認できた。さらに 2 s が経過し、等温酸化時間が 7 s となると (図 2 (e)) , Cr₂O₃ および Fe₃O₄ の回折リングは消失し、FeCr₂O₄ と γ -Fe (111) からの回折リングだけが明瞭に

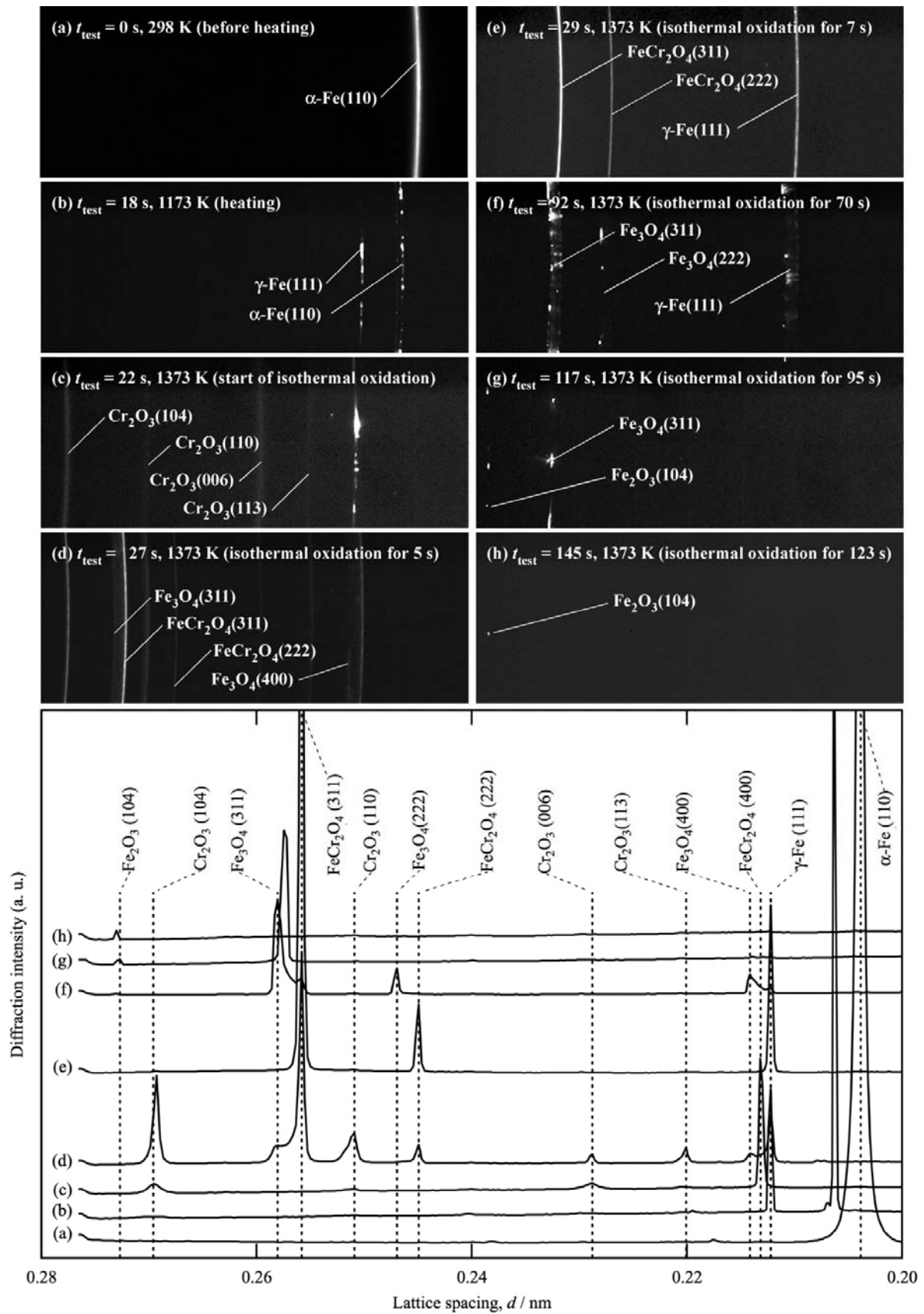


図2. 1373 Kにおける SUS430 鋼高温酸化時の *in-situ*X 線回折測定結果

見られるようになる。同様のラウエ像はこれから先 60 s 以上の時間継続して見られた。しかし等温酸化時間が 70 s になると (図 2 (f)), ラウエ像は一変し今度は FeCr_2O_4 からの回折リングが消

失するか、あるいは弱いスポットに変化し、 Fe_3O_4 と思われる位置に弱いスポットが現れた。また同時に、それまで明瞭に現れていた $\gamma\text{-Fe}$ (111) からの回折リングも、間欠的なスポットに変化した。等温酸化 95 s になると (図 2 (g)), $\text{FeCr}_2\text{O}_4, \gamma\text{-Fe}$ (111) からの回折は完全に見られなくなり、試料からは Fe_3O_4 とさらに Fe_2O_3 からの回折スポットが見られた。ここで $\gamma\text{-Fe}$ からの回折が見られなくなったのは、この間で酸化物が数 100 ミクロンまで厚くなり、基材からの回折 X 線が酸化物を透過して脱出できなくなったことを示唆している。また、Cr が還元されることは考えられず、必ず酸化物皮膜中にカチオンとして存在するはずだが、 FeCr_2O_4 としても検出されていない。これは FeCr_2O_4 の上に $\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{Fe}_2\text{O}_3$ が生成したことを示唆している。最後に、等温酸化時間 123 s では (図 2 (h)) Fe_3O_4

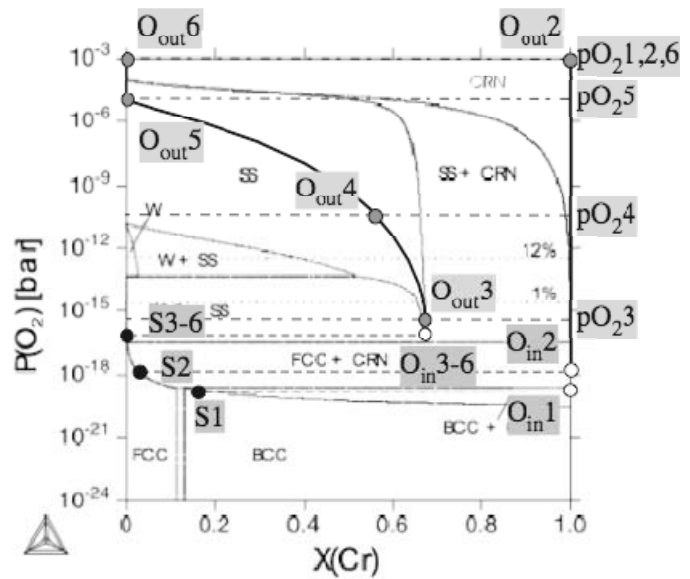


図 3. 1373K における Fe-Cr 酸化物の等酸素ポテンシャル計算平衡状態図

からの回折スポットもみられなくなり、 Fe_2O_3 (104) からの弱い回折のみが検出され、この 1 s 後からは一切の回折スポットが消失した。試料表面は常に結晶性の酸化物でおおわれ、また、表面下の酸化物層および基材も結晶性と考えられるので、そのような部位からの回折が得られなくなる理由として、表面が凹凸になり回折 X 線のパスが酸化物によって遮られ検出器に届かなかったと考えるのが妥当と思われる。

以上の X 線回折結果と平衡状態図 (図 3) に基づいて、SUS430 鋼基材から酸化物さらに気相までの構造と組成を考察する。まず昇温開始では基材表面組成は S1 でこの上に自然酸化膜が存在しその組成は O_{in1} と考えられる。 γ 相生成後基材はラインに沿って例えば S2 の組成へ変化するが、酸化物組成は O_{in2} である。このとき気相の酸素ポテンシャルは $p\text{O}_2_{1,2,6}$ であり、酸化物は全体にわたって Cr_2O_3 からなる。基材表面直下のクロム欠乏が進行し組成が S3-6 になると、タイラインで結ばれる酸化物組成は O_{in3-6} 、すなわち FeCr_2O_4 になる。この時点が breakaway 発生時間である。この際、酸化物が局部的に破壊してガスが侵入したとするなら、少なくとも FeCr_2O_4 の生成の際 Cr_2O_3 が共存するはずだが、図 2 からは Cr_2O_3 の残存が全く認められない。このことは「破壊メカニズム」が成立しないことを意味しており、逆に「クロム欠乏モデル」が breakaway の説明として妥当であることを支持する。なお breakaway 発生の際、気相の酸素分圧が高ければ FeCr_2O_4 の外側にはコランダム型酸化物が存在するはずであるが、X 線回折の結果では FeCr_2O_4 のみが検出された。これは、breakaway 発生直後には FeCr_2O_4 生成速度が気相における酸素輸送速度より大きく、酸化物直上の酸素ポテンシャルが $p\text{O}_2_3$ の様に低下したためと推定される。 FeCr_2O_4 が成長するとこの層が酸化抵抗を示すので酸化速度は低下し、気相の酸素ポテンシャルは $p\text{O}_2_4, p\text{O}_2_5, p\text{O}_2_{1,2,6}$ の順に増加し、最外層の酸化物は Fe_3O_4 が Fe_2O_3 と変遷すると考えられる。

今後の課題：

今回の測定の結果、1373 K における SUS430 鋼の breakaway は「クロム欠乏メカニズム」によって生じることがわかった。このような知見は Spring-8 の利用なくして決して得られなかった。課題の採択に心より感謝するとともに、今後この知見が耐食材料設計に活かされることを期待する。ただし、「クロム欠乏メカニズム」が今回の諸条件においてのみ作用したのか、一般論としてこのメカニズムが breakaway の説明として妥当か、再現実験の実行を含めさらに慎重な検討を継続する必要がある。

参考文献：

[1] 長崎誠三, 平林眞編著, 二元合金状態図集, アグネ技術センター, 119 (2008).