

高温水蒸気雰囲気におけるクロミア皮膜劣化の機構解明

研究代表者 北海道大学エネルギー変換マテリアル研究センター 教授 黒川 一哉
共同研究者 北海道大学エネルギー変換マテリアル研究センター 研究員 山内 啓

1. 緒言

ステンレス鋼の高温酸化においては、水蒸気存在により酸化が加速されることがよく知られている。酸化初期には誘導期が見られ、その期間では保護性 Cr_2O_3 皮膜の形成により質量増加は小さい。しかしながら、時間の経過とともに Cr_2O_3 皮膜の一部にノジュール状酸化物が発生し、保護性の喪失による急激な質量増加を示すとともに二層構造スケールへと変化する [1]。このような保護性 Cr_2O_3 皮膜の劣化は、 Cr_2O_3 皮膜と H_2O の反応 [2-7]、あるいは Cr_2O_3 皮膜中におけるプロトンの固溶によるクラックの発生 [8-10] などに起因していると考えられている。

本研究においては、 Cr_2O_3 皮膜と水蒸気の反応及びその程度について、すなわち、酸素との反応・水蒸気との反応・酸素と水蒸気両方との反応のうちいずれの反応が Cr_2O_3 皮膜の劣化に大きな影響を及ぼすかを調べるため、 Cr_2O_3 焼結体を用いて種々の雰囲気において実験を行った。さらに、 Cr_2O_3 皮膜への水素の固溶の程度を調べるために、TDS(昇温脱離)法を用いて Cr_2O_3 皮膜からの水素放出挙動を測定した。これらの結果に基づいて、 Cr_2O_3 皮膜の劣化機構についての考察を行った。

2. 実験方法

(1) Cr_2O_3 の蒸発挙動

Cr_2O_3 焼結体は、 Cr_2O_3 粉末(粒径 $5\mu\text{m}$ 以下)を出発原料として、SPS(放電プラズマ焼結)法を用いて作製した。ファインカッターにより $5\times 5\times 2(\times 10^{-3}\text{m})$ のサイズに切断し、表面を鏡面研磨した後、脱脂したものを加熱実験に供した。加熱条件は、 $\text{N}_2\text{-O}_2$ 、 $(\text{N}_2\text{-O}_2)\text{-H}_2\text{O}$ と $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$ の三種の雰囲気、1173、1273、1323、1373、1473Kの温度であり、最大360ksまで行った。 $\text{N}_2\text{-O}_2$ 、 $(\text{N}_2\text{-O}_2)\text{-H}_2\text{O}$ 雰囲気を得るために $\text{N}_2\text{-3}\%\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2\text{-10}\%\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2\text{-20}\%\text{O}_2$ の混合ガスをキャリアーガスとして用い、 $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$ 雰囲気に対しては、 N_2 ガスを用いた。これらのガスを所定の温度に保持した蒸留水中でバブリングすることによって水蒸気濃度を制御した。その際の水蒸気濃度は、恒温槽の温度が313、323、333、353Kのときそれぞれ体積%で6.9、12.2、19.7、45.4%と見積もられた。

質量変化は加熱前後の試料の質量変化を化学天秤により測定した。

(2) TDS法による水素の放出挙動測定

試料には、フェライト系ステンレス鋼である SUS430 を使用した。ファインカッターにより切断し、 $15\times 15\times 1.5(\times 10^{-3}\text{m})$ のサイズの試料を酸化実験に供した。酸化条件は

1173K、 N_2 -3% O_2 、 $(N_2$ -3% $O_2)$ -19.7% H_2O 、 N_2 -19.7% H_2O 雰囲気中で、酸化時間は 3.6-21.6ks とした。TDS の昇温パターンは室温から 1023K まで毎秒 0.5K で昇温し、1023K で 300s 保持した。

3. 実験結果及び考察

(1) Cr_2O_3 の蒸発挙動

Fig. 1 は N_2 -2.4% O_2 -19.7% H_2O 雰囲気、1173、1273、1323、1373、1473K における Cr_2O_3 焼結体の質量変化の時間依存性を示している。 Cr_2O_3 の質量は水蒸気含有雰囲気ですべての温度においても時間とともにほぼ直線的に減少し、その減少速度は温度の上昇とともに大きくなっていることがわかる。 Cr_2O_3 の質量減少の原因が H_2O によるものか O_2 によるものか、あるいは両者が複合した効果であるかについて明らかにするために、1473 K、 N_2 -3% O_2 、 $(N_2$ -3% $O_2)$ -19.7% H_2O 、 N_2 -19.7% H_2O の各雰囲気での Cr_2O_3 の質量減少の比較を行った。その結果を Fig. 2 に示す。酸化剤が酸素単独の場合と水蒸気単独の場合では、両雰囲気での質量減少速度がほぼ同じであり、しかもその値は小さい。それに対し、酸素と水蒸気の複合雰囲気においては、質量減少速度がかなり大きくなっている。このことは Cr_2O_3 の蒸発は、酸素と水蒸気の両者が関与したとき激しくなることがわかる。

Fig.3は各雰囲気における Cr_2O_3 の質量減少速度のアレニウスプロットを示している。酸素単独や水蒸気単独の場合と比較して、水蒸気含有雰囲気においては質量減少速度が約1オーダー高くなっており、水蒸気の存在

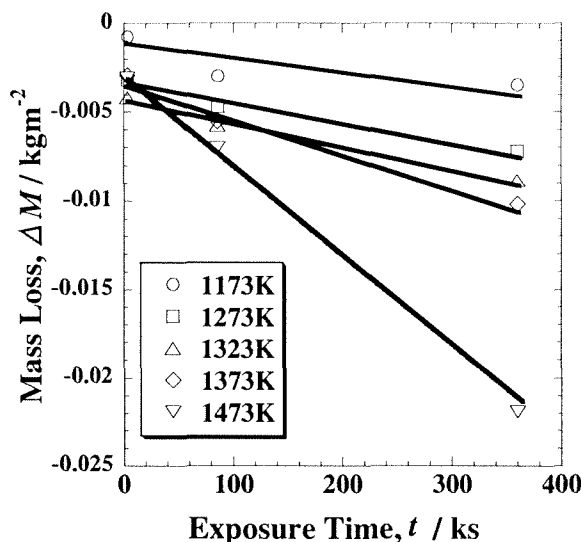


Fig.1 Mass loss kinetics of Cr_2O_3 at various temperatures in N_2 -2.4% O_2 -19.7% H_2O atmospheres.

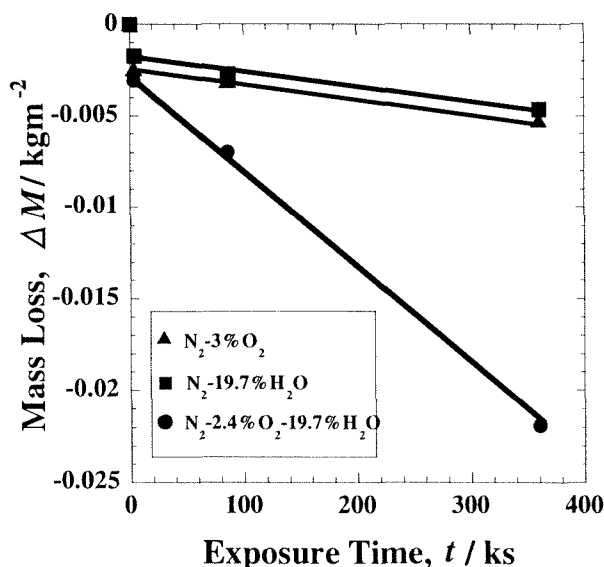
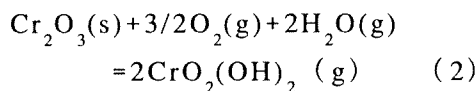
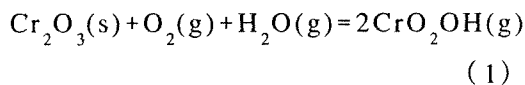


Fig.2 Mass loss kinetics of Cr_2O_3 at 1473 K in N_2 -3% O_2 , N_2 -19.7% H_2O , and N_2 -2.4% O_2 -19.7% H_2O atmospheres.

により Cr_2O_3 の蒸発が加速されていることがわかる。また、1323K 付近で水蒸気・酸素混合雰囲気の直線の傾きが変化しており、これはこの温度を境に反応機構が変化していることを示している。

以上の結果から、 Cr_2O_3 の蒸発は酸素と水蒸気の両方が関与した混合雰囲気中で著しく促進されることが認められる。したがって、 Cr_2O_3 の蒸発は次式で示されるいずれかの反応によって起きていると考えられる。



Ebbinghaus [11] は $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ が O_2 と H_2O の存在する雰囲気において優位な蒸発種であることを計算と熱力学データより示した。従って、酸素・水蒸気混合雰囲気においては(2)式による Cr_2O_3 の蒸発が妥当であると考えられる。

さらに、 Cr_2O_3 は1300Kを超える温度で CrO_3 として蒸発が激しくなるため、Johnson and Panas [12-13] らは次のような反応式による蒸発機構を提案している。

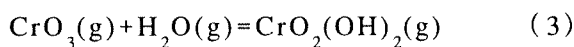


Fig.3で示されたように、酸素・水蒸気混合雰囲気での Cr_2O_3 の蒸発機構は約1323Kを境に変化している。すなわち、この温度よりも低い温度側での蒸発は上記(2)式に従う反応が支配しているのに対し、高温側では(3)式に従う CrO_3 の生成も Cr_2O_3 の蒸発に強く関与していると推察される。

(2)TDS法による水素の放出挙動測定

Fig.4は N_2 -3% O_2 、 N_2 -2.4% O_2 -19.7% H_2O 及び N_2 -19.7% H_2O それぞれの雰囲気中で21.6ks酸化したSUS430をTDS測定した結果得られたQMSにおける水素の信号強度あるいは水素脱離速度と時間、温度の関係を示す。Fig.4 (a)は酸素単独酸化試料からの水素放出の有無を調べた結果を示している。 N_2 -3% O_2 雰囲気において21.6ks酸化した試

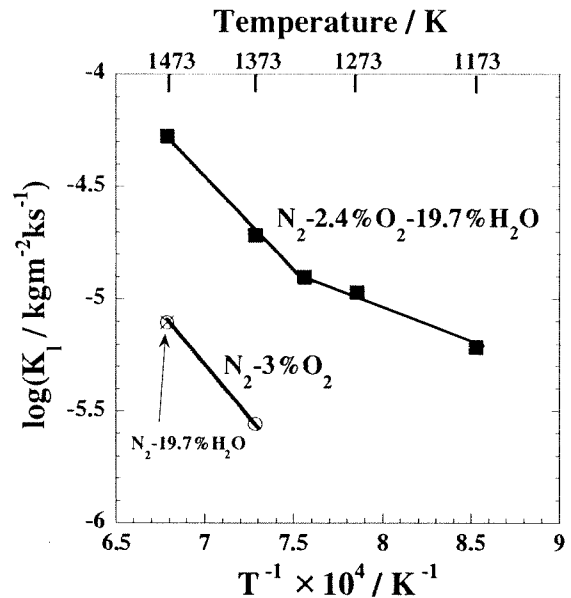


Fig.3 Arrhenius plots of evaporation rates of Cr_2O_3 in N_2 -3% O_2 , N_2 -2.4% O_2 -19.7% H_2O , and N_2 -19.7% H_2O atmospheres.

料から放出される水素強度とバックグラウンドの水素強度はほぼ同程度であり、酸素

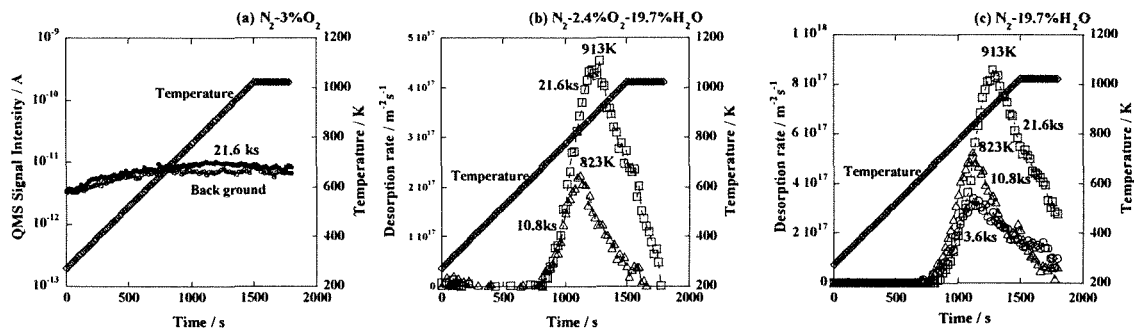


Fig.4 QMS signal intensity and thermal desorption spectra of Type 430 oxidized for various times at 1173 K in $N_2-3\%O_2$ (a), $N_2-2.4\%O_2-19.7\%H_2O$ (b), and $N_2-19.7\%H_2O$ (c) atmospheres.

雰囲気酸化した試料からの水素の放出は全く認められない。一方、水蒸気を含む雰囲気酸化した試料からは明確に水素放出が認められ、Fig.4 (b) および (c) で見られるように、その水素脱離速度は酸化時間の増加とともに大きくなり、ピークを経た後減少している。水素脱離速度のピーク位置は酸化時間が長いほど高温側へとシフトしていることがわかる。しかしながら、このような試料からの水素の放出が皮膜あるいは合金内部等、どの部分から起こっているかについてはわかっていない。そこで次に、水素が皮膜のみから放出されているのか、あるいは合金内部から放出されているのかを調べるために、下記に記した条件で作製した試料の TDS 測定を行った。

試料①：未酸化の SUS430

試料②：1173 K、 $N_2-2.4\%O_2-19.7\%H_2O$ 雰囲気中で 21.6 ks 酸化した SUS430

試料③：TDS 測定を行った試料②の酸化皮膜を研磨で取り除き、再度 TDS を行った試料

試料④：1173 K、 $N_2-2.4\%O_2-19.7\%H_2O$ 雰囲気中で 21.6 ks 酸化した SUS430 の酸化皮膜を研磨で取り除いた試料

このような試料に関して TDS 測定を行った結果を示したのが Fig.5 である。水素脱離速度のピークは3つに分類できる。このうち、693 K と 1023 K は試料③および④における水素脱離速度スペクトルであり、皮膜を取り除いた試料から得られた水素脱離速度スペクトルである。これに対して、823 K でのスペクトルはすべての試料においてみられる。試料①、③及び④はすべて同程度の

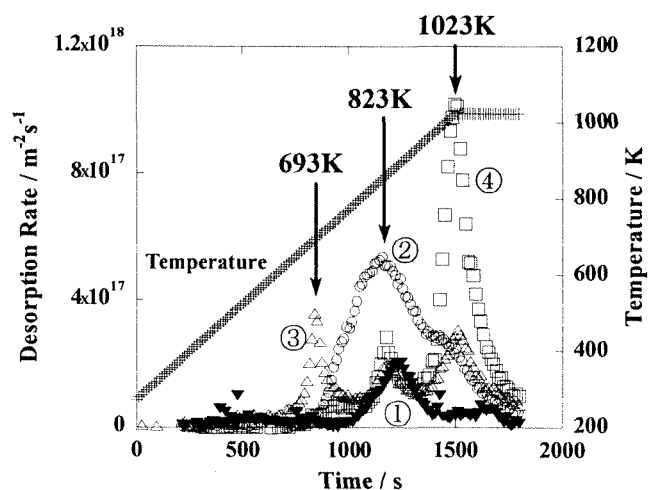


Fig. 5 Thermal desorption spectra of hydrogen in Type 430 treated under various conditions

水素脱離速度スペクトルであるが、皮膜が残存している試料②はこれらと比較して非常に強い水素脱離速度スペクトルを示す。以上の測定結果から 823 K 付近でのスペクトルにおける試料②と他の試料との水素放出の差は酸化皮膜から生じていることがわかった。

また、TDS測定によって得られた水素脱離速度スペクトルを時間積分することにより、単位面積あたりの水素mol量を算出した。それに加え、SUS430ステンレス鋼の酸化による重量増加量を用いて、ステンレス鋼上に形成されている Cr_2O_3 皮膜のmol量を推定した。これらの値を用いて、 Cr_2O_3 皮膜に含まれている水素量を推定した。この際、ステンレス鋼上には Cr_2O_3 のみが形成され、TDSによって放出された水素がすべて Cr_2O_3 皮膜に固溶していると仮定している。Fig.6は上記の計算に基づいた Cr_2O_3 皮膜に固溶している水素のmol%と水蒸気濃度の関係を示している。水蒸気濃度の増加とともに水素固溶量は増加し、水蒸気濃度20%以上でほぼ一定になっていることがわかる。 $\text{N}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 雰囲気における Cr_2O_3 皮膜中の水素固溶量は水蒸気濃度20%以上で約0.32mol%と見積もられた。また、 $\text{N}_2\text{-3}\%\text{O}_2$ と $(\text{N}_2\text{-3}\%\text{O}_2)\text{-19.7}\%\text{H}_2\text{O}$ 雰囲気中で酸化したSUS430試料表面に対してマイクロピッカース試験を行った結果 (Fig.7参照)、水蒸気酸化することによる皮膜の硬さの増加や脆化する傾向は全く認められなかった。

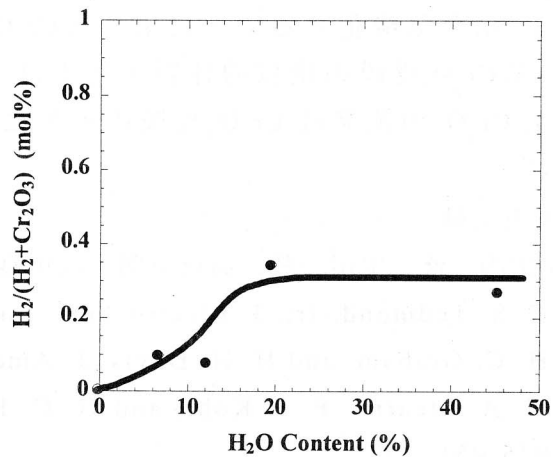
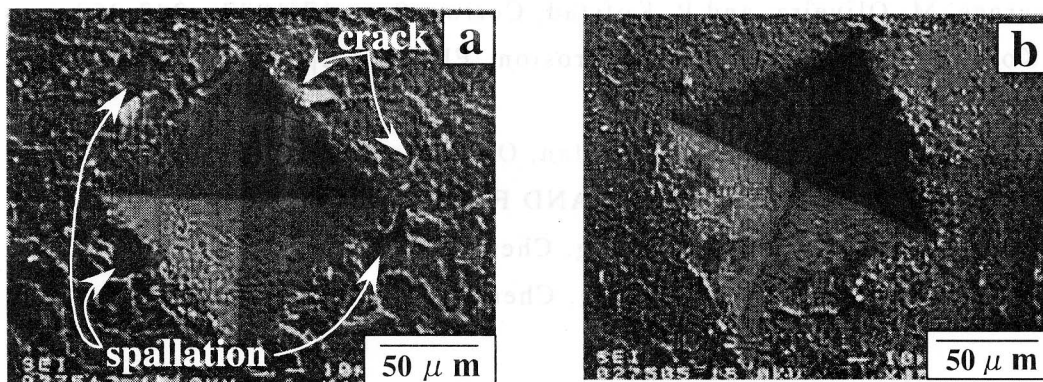


Fig.6 H₂O content dependence of hydrogen dissolution in Type 430 oxidized for 21.6 ks at 1173 K in (N₂-3%O₂)-X%H₂O (X=6.9, 12.2, 19.7, 45.4%) atmospheres.



Load : 2kg

Fig.7 SEM images showing surfaces of chromia scales with indentation by a Vickers hardness tester. Specimens (Type 430) were oxidized for 21.6 ks at 1173 K in $\text{N}_2\text{-3}\%\text{O}_2$ and $\text{N}_2\text{-2.4}\%\text{O}_2\text{-19.7}\%\text{H}_2\text{O}$.

以上の結果から、高温水蒸気雰囲気化における Cr_2O_3 皮膜の劣化は、 Cr_2O_3 皮膜中に固溶した水素が主原因ではなく、雰囲気の水蒸気と Cr_2O_3 皮膜の反応により、 Cr_2O_3 皮膜の劣化（保護性の低下）が進行するためと考えられる。

4. 結言

高温水蒸気雰囲気下における Cr_2O_3 皮膜の劣化に及ぼす水蒸気の影響に関して以下のことがわかった。

1. Cr_2O_3 の蒸発は酸素と水蒸気の混合雰囲気において顕著になる。
2. 約1323Kで Cr_2O_3 の蒸発機構が変化する。
3. 水蒸気酸化することによって Cr_2O_3 皮膜中に水素が固溶するが、それによる Cr_2O_3 皮膜の機械的性質の低下は小さい。
4. Cr_2O_3 の蒸発は Cr_2O_3 皮膜の劣化に強い影響を与える。

5. 参考文献

- 1) 山内 啓、黒川一哉、高橋英明、高田良久、*日本金属学会誌*、64(2000)、359-362.
- 2) C. S. Tedmond, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, 113(1966)、766-768.
- 3) H. C. Graham, and H. H. Davis, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 54(1971)、89-93.
- 4) C. A. Stearns, F. J. Kohl, and G. C. Fryburg, *J. Electrochem. Soc.*, 121(1974)、945-951.
- 5) Y-W Kim, and G. R. Belton, *Met. Trans.*, 5(1974)、1811-1816.
- 6) H. Asteman, J. -E. Svensson, L. -G. Johansson, and M. Norell, *Oxid. Met.*, 52(1999)、95-111
- 7) H. Asteman, J. -E. Svensson, M. Norell, and L. -G. Johansson, *Oxid. Met.*, 54(2000)、11-26.
- 8) I. Kvernes, M. Oliveira, and P. Kofstad, *Corros. Sci.*, 17(1977)、237-252.
- 9) Per Kofstad, *High-Temperature Corrosion*, Elsevier Applied Science, Chap.11, 382, (1988)
- 10) S. Jianian, Z. Longjiang and L. Tiefan, *Oxid. Met.*, 48(1997)、347-356.
- 11) B. B. Ebbinghaus, *COMBUSTION AND FLAME*, 93(1993)、119-137.
- 12) J. R. T. Johnson and I. Panas, *Inorg. Chem.*, 39(2000)、3181-3191.
- 13) J. R. T. Johnson and I. Panas, *Inorg. Chem.*, 39(2000)、3192-3204.