



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	フェライト系ステンレス鋼の高温初期酸化反応機構に関する研究
Author(s)	佐伯, 功
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	乙第5345号
Issue Date	1998-06-30
DOI	https://doi.org/10.11501/3142115
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/51559
Type	doctoral thesis
File Information	000000327306.pdf



フェライト系ステンレス鋼の
高温初期酸化反応機構に関する研究

佐 伯 功



フェライト系ステンレス鋼の高温初期酸化反応機構に関する研究

目 次

第1章 緒 論

1. 1 本研究の背景	1
1. 2 従来の研究の概要	2
1. 2. 1 保護性酸化物皮膜の形成過程	2
1. 2. 2 保護性酸化物皮膜の成長過程	3
1. 2. 2. 1 酸化物の性質	3
1. 2. 2. 2 酸化反応の速度論	4
1. 2. 3 保護性酸化物皮膜の破壊	5
1. 3 本研究の目的および基本方針	6
第1章引用文献	8

第2章 等温酸化における保護性酸化物皮膜の生成過程

2. 1 緒 言	2 8
2. 2 保護性酸化物皮膜の性質に対する温度の影響	2 8
2. 2. 1 実験方法	2 8
2. 2. 1. 1 試料と前処理	2 8
2. 2. 1. 2 高温酸化	2 9
2. 2. 1. 3 酸化物皮膜の形態観察	2 9
2. 2. 1. 4 酸化物皮膜の厚さの測定	2 9
2. 2. 1. 5 光電子分光分析 (X P S)	3 0
2. 2. 1. 6 X線回折測定 (X R D)	3 0
2. 2. 1. 7 Fe-Cr 二元系酸化物の調製とX線回折	3 0
2. 2. 2 実験結果	3 1
2. 2. 2. 1 種々の酸化温度において生成した 酸化物皮膜の厚さ	3 1
2. 2. 2. 2 種々の酸化温度において生成した 酸化物皮膜の表面形態	3 1
2. 2. 2. 3 種々の酸化温度において生成した 酸化物皮膜のX P Sによる表面分析	3 2
2. 2. 2. 4 種々の酸化温度において生成した 酸化物皮膜のX線回折	3 2
2. 2. 3 考 察	3 4
2. 2. 3. 1 0.09Mn 鋼の酸化に対する酸化温度の影響	3 4

2. 2. 3. 2	0.9Mn 鋼の酸化に対する酸化温度の影響	3 5
2. 2. 3. 3	1273 K における等温酸化に対する 昇温過程の影響	3 5
2. 2. 4	結 言	3 6
2. 3	保護性酸化物皮膜の生成に対する昇温速度の影響	3 7
2. 3. 1	実験方法	3 7
2. 3. 2	実験結果	3 7
2. 3. 2. 1	酸化物皮膜の表面形態に対する昇温速度の影響	3 7
2. 3. 2. 2	酸化物皮膜の厚さに対する昇温速度の影響	3 8
2. 3. 2. 3	酸化物皮膜の X P S による表面分析	3 8
2. 3. 2. 4	酸化物皮膜の X 線回折	3 8
2. 3. 3	考 察	4 0
2. 3. 3. 1	昇温過程において生成した酸化物皮膜の 性質に対する昇温速度の影響	4 0
2. 3. 3. 2	等温酸化で成長した酸化物皮膜の 性質に対する昇温速度の影響	4 0
2. 3. 4	結 言	4 1
第 2 章	引用文献	4 2
第 3 章	等温酸化に対する合金中のマンガン含有量の影響	
3. 1	緒 言	6 8
3. 2	実験方法	6 8
3. 2. 1	試料と前処理	6 9
3. 2. 2	高温酸化	6 9
3. 2. 3	酸化物皮膜の性質評価	6 9
3. 3	実験結果	6 9
3. 3. 1	酸化物皮膜の表面形態	6 9
3. 3. 2	Mn 含有量の異なる Type430 鋼の酸化挙動	7 0
3. 3. 3	酸化物皮膜の X P S による表面分析	7 0
3. 3. 4	X P S による酸化物皮膜の深さ方向の組成分析	7 1
3. 3. 5	酸化物皮膜の X 線回折	7 2
3. 4	考 察	7 3
3. 4. 1	低 Mn 鋼の酸化機構	7 3
3. 4. 2	高 Mn 鋼の酸化機構	7 4
3. 4. 3	酸化挙動に対する鋼中の Mn の影響	7 6
3. 5	結 言	7 6
第 3 章	引用文献	7 8

第 4 章	保護性酸化物皮膜の性質に対する酸化雰囲気の影響	
4. 1	緒 言	9 7
4. 2	実験方法	9 8
4. 2. 1	試料と前処理	9 8
4. 2. 2	高温酸化	9 8
4. 2. 3	酸化物皮膜の特性評価	9 8
4. 3	実験結果	9 8
4. 3. 1	酸化挙動に対する酸素分圧および水蒸気分圧の影響	9 8
4. 3. 2	酸化物皮膜の X P S による表面分析	9 8
4. 3. 3	0.9Mn 鋼上に生成した酸化物皮膜の 深さ方向の組成分析	9 9
4. 3. 4	酸化物皮膜の X 線回折	1 0 0
4. 3. 5	0.9Mn 鋼に生成する酸化物皮膜の性質 に対する雰囲気の影響	1 0 0
4. 4	考 察	1 0 1
4. 4. 1	0.9Mn 鋼の酸化物皮膜の構造 に対する雰囲気の影響	1 0 1
4. 4. 2	スピネル型酸化物の生成機構と酸化物の性質	1 0 3
4. 5	結 言	1 0 4
第 4 章	引用文献	1 0 5
第 5 章	保護性酸化物皮膜の成長と破壊	
5. 1	緒 言	1 2 3
5. 2	実験方法	1 2 3
5. 2. 1	試料と前処理	1 2 3
5. 2. 2	高温酸化実験	1 2 4
5. 2. 3	試料の特性評価	1 2 4
5. 3	実験結果	1 2 4
5. 3. 1	Type304 鋼上に生成する酸化物皮膜の性質	1 2 4
5. 3. 2	金属相の挙動	1 2 5
5. 4	考 察	1 2 6
5. 4. 1	Type304 および Type430 鋼上に 生成する酸化物皮膜の類似性	1 2 6
5. 4. 2	金属 α 相の由来	1 2 6
5. 4. 3	Type304 鋼上の保護性酸化物成長 とブレイクアウエー	1 2 7

5. 4. 4	Type304 鋼上の保護性酸化物成長 とブレークアウェー	1 2 8
5. 5	結 言	1 2 9
第 6 章 電気化学インピーダンス法による酸化物皮膜の評価		
6. 1	結 言	1 4 7
6. 2	実験方法	1 4 7
6. 2. 1	試 料	1 4 7
6. 2. 2	電気化学インピーダンス測定 (E I S)	1 4 7
6. 3	実験結果	1 4 8
6. 4	考 察	1 4 8
6. 4. 1	酸化物の性質に基づいた等価回路モデル とカーブフィッティング	1 4 8
6. 4. 2	高温初期酸化研究への電気化学 インピーダンス法の適用可能性	1 5 0
6. 5	結 言	1 5 0
第 6 章引用文献		1 5 2
第 7 章 総 括		1 6 3
付 録		1 6 7
謝 辞		1 7 1

第 1 章 緒 論

1. 1 本研究の背景

ステンレス鋼を高温の酸化雰囲気中で用いると、Fig. 1.1 に模式的に示したように初期には酸化反応は速く進行するが (stage 1)、その速度は時間とともに減少し、酸化の進行は非常に遅くなる (stage 2)。これは、初期に生成する Cr を主成分とする酸化物皮膜がステンレス鋼表面を覆って、ステンレス鋼を雰囲気中の酸化性気体から遮断するためである。ステンレス鋼中の Cr がこのような保護的な酸化物を生成し保護機能を示すのは、Cr 酸化物が他のステンレス鋼の構成元素である Fe や Ni の酸化物 (FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 NiO など) と比較して熱力学的に安定であって選択的に生成するからであり、また、Cr 酸化物が緻密で、この層を通しての酸化性ガス、および金属イオンの拡散が遅いことに起因している¹⁾。しかし、Cr 酸化物による保護性は必ずしも永続するわけではなく、ある時点で突然 Fe を主成分とする酸化物の形成をとともない、急速に酸化が進行することがある (stage 3)。このような保護性から非保護性への突発的な遷移はブレークアウェーと呼ばれる²⁾。Cr に富んだ保護性酸化物皮膜の形成は上述のようにステンレス鋼中の Cr の選択酸化によるため、この酸化物に接するステンレス鋼部分はステンレス鋼の内部に比べて Cr が欠乏しており³⁾、ひとたびブレークアウェーが起こると、急速な酸化は Cr 含有量の少ない鋼では止まらず (Fig. 1.1、stage 3 の直線部分)、また、Cr 含有量の高いステンレス鋼であっても、酸化物直下の鋼中での Cr 活量が再び Cr 酸化物の連続層を形成できる値に達するまでは急速な酸化が進行し (Fig. 1.1、stage 3 の破線部分)、結果としてステンレス鋼に多大な損耗をもたらす。

ステンレス鋼の高温における耐酸化性は、上述のように Cr 酸化物皮膜の保護的な性質に起因しているので、鋼中の Cr 含有量は鋼の耐熱性を決定する上で重要である。従来は、高温でステンレス鋼を用いる際の使用限界温度として、たとえばフェライト鋼の Type410 (13 mass% Cr) では 980 K、Type430 (16 mass% Cr) では 1090 K、Type446 (26 mass% Cr) では 1370 K が推奨されてきた⁴⁾。しかし、近年の例として、自動車の排気系統では、排気ガス浄化のために触媒を高温で作動させる必要から、フェライトステンレス鋼の使用温度を上昇させる必要が指摘されている⁵⁻¹⁰⁾。また、一般廃棄物の燃焼処理プラントでは、使用温度が上昇するとともに、酸化以外に硫化、塩素化、水蒸気酸化などが同時に問題になる場合が増加してきており¹¹⁾、上述の限界温度ではステンレス鋼の損傷を避けることは難しくなってきた。このような使用環境の過酷化に対して、合金中の Cr 含有量を高めたステンレス鋼を開発し、Cr 酸化物皮膜の形成による耐高温酸化性の向上をはかるとともに、Al や Si の拡散浸透処理¹²⁾、物理蒸着¹³⁾などの表面処理や Al や Si の合金添加などの手法により Al_2O_3 ^{7,9,14)} や SiO_2 ¹⁹⁾ など Cr 酸化物以外の保護層の形成が試みられ、また、希土類元素による表面処理や希土類元素の合金中への添加¹⁶⁻¹⁸⁾などが行われ一応の成功を収めている。しかし、表面処理では被覆層が破壊した場合には耐

酸化性が失われ、自己修復しないことが問題である。また、ステンレス鋼上に Al_2O_3 の連続膜を生成させて耐酸化性を得ようとする、鋼中に 4 mass% 程度の Al を添加しなければならず、この場合、材料の靱性が低下する^{7,14)}。さらに、Si は高温脆性を回避するためには 2 mass% 以上の鋼中添加は避けなければならないが、この含有量では、耐酸化性を与えるような SiO_2 の連続層は生成しないといった問題点がある¹⁹⁾。したがって、汎用性という面からは Cr 酸化物による耐高温酸化性の付与は今後も耐酸化性のよりどころになると考えられる。しかし、Cr 酸化物の初期酸化機構とブレイクアウェーの発生機構に関しては依然未知の部分が多い。

実用上の観点からは、ステンレス鋼の製造の際に、焼鈍工程で短時間に生成する酸化物薄膜の性質が酸洗工程における脱スケール性に影響を与え、製品の品質を左右することが報告されている^{20,21)}。さらに、ステンレス鋼上に真空中加熱による選択析出現象を利用して薄膜を形成し、ガス放出の少ない表面を創成する試み²²⁾や、熱酸化により選択的に Cr_2O_3 膜を形成したステンレス鋼を半導体製造プロセスにおけるガス配管に用い、半導体中の不純物を低減する²³⁻²⁵⁾といった研究もなされている。

以上のように、ステンレス鋼の高温における初期酸化反応の研究は、基礎研究としてばかりではなく、ステンレス鋼の生産、ステンレス鋼の適切な応用の指針を与えるものとして重要である。世界の高温腐食研究のリーダーによって、今後明らかにすべき高温酸化の課題を討論するワークショップが 1984 年と 1989 年の二度にわたり開かれ、いずれにおいても「初期酸化研究」の重要性が提唱されている^{26,27)}。しかし、特に実用環境である 1073~1273 K の大気圧環境下における初期酸化反応の研究は、現在でも大きな進歩がないのが現状であり、この分野に関する基礎的研究が必要である。

1. 2 従来の研究の概要

1. 2. 1 保護性酸化物皮膜の形成過程

Kofstad によれば²⁸⁾、Cr 酸化物を主体とする保護性酸化物皮膜が形成するまでの過程は (1) ガスの吸着、酸化物核の発生と平面方向への成長による単分子膜形成過程、(2) 引き続いて起こる垂直方向成長による三次元膜形成に分類される。(1) に関しては、まず透過電子顕微鏡を用いて、結晶学的な立場から酸化物の生成過程が研究されてきた。

Howes ら²⁹⁾、Crouch ら³⁰⁾、Cox ら³¹⁾、Kuroda ら³²⁾、Graham ら³³⁾、および Jensen ら³⁴⁾の研究を総括すると、フェライト合金上に最初期に生成する酸化物核は、約 873 K 以上の温度では、下地金属との間のエピタキシャル関係を有する立方晶系酸化物の $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ もしくは $\gamma\text{-(Fe,Cr)}_2\text{O}_3$ であり、これら酸化物層がある程度の厚さにまで成長すると下地金属とのエピタキシャル関係が無くなり、大部分が $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ に変化すると考えられる。Howes ら²⁹⁾は、その厚さを 50 nm 程度と推定している。一方、573~773 K といった低い温度では、常に $\gamma\text{-(Fe,Cr)}_2\text{O}_3$ が観察されるが、これ

は低温では酸化物が厚くならないためと考えられる。

オーステナイト合金に関しても、下地金属とのエピタキシャル関係により、立方晶系酸化物の $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ もしくは $\gamma\text{-(Fe,Cr)}_2\text{O}_3$ が最初に生成する。その際、Shimaoka³⁵⁾によれば、111 面はもっとも不活性であって、これに直交する面が酸化に対して活性であることが示されている。また、Baxter ら³⁶⁾は、 γ 型から α 型に変化する限界厚さは 20 nm と報告している。

このように、主に透過電子顕微鏡を用いた研究によって、酸化物の無い金属表面に酸化物が核生成する過程は明らかにされたが、Crouch ら³⁰⁾が指摘するように、この方法では、酸化物が多結晶体になると電子線回折リングがハローになり、格子定数などの情報が得られなくなることが問題であった。Baxter ら³⁶⁾は、電子線回折から得られた酸化物の格子定数に基づいて、生成する $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ 型の酸化物は大部分が Cr であり、少量の Fe が含まれることを言及しているが、多結晶体になった以降の酸化物の組成は、1970 年ごろから、光電子分光、オージェ電子分光、二次イオン質量分析といった表面分析手法が一般化することによって明らかになってきた。生成した酸化物の表面組成に対する酸素分圧と酸化温度の影響を Table 1.1 および Fig. 1.2 に示す³⁷⁻⁴⁴⁾。一般的に、酸化温度が高く酸素分圧が低いほど、Cr が酸化物最外層に多く含まれることが明らかである。

以上の研究は Table 1.1 および Fig. 1.2 のように、真空容器中で行われ酸素分圧が低いため、酸化速度がきわめて遅く、合金中の金属の拡散速度が相対的に大きい。そのため、合金の大気圧における高温酸化の場合とは異なり、合金側の Cr に濃度勾配が生成しない可能性がある³⁾。また低圧力中の加熱では特定成分の表面偏析が起こることも指摘されている⁴⁵⁾。したがって、大気圧下における保護性酸化物皮膜の形成過程は、上に述べたような研究結果の通りであるか不明である。

1. 2. 2 保護性酸化物皮膜の成長過程

1. 2. 2. 1 酸化物の性質

Table 1.2 には従来の研究に基づき、Cr を 14~95 mass% 含む Fe-Cr 合金を種々の酸素分圧の $\text{O}_2\text{-N}_2$ 雰囲気中で高温酸化した際に生成する酸化物の性質をまとめた⁴⁷⁻⁶¹⁾。ブレイクアウェーが発生する前では酸化物は単層からなり、Fe-17Cr 合金の場合のように Cr 含有量が低く、また酸化時間が短い場合には、 Cr_2O_3 とともにかなりの量の Fe_2O_3 が生成するが、酸化時間が長くなると、 Cr_2O_3 の量が増加することがわかる。合金中の Cr 含有量が高い合金ではいずれの条件でも酸化物はほぼ Cr_2O_3 からなり、場合によっては Mn スピネル ($\text{Mn(Fe,Cr)}_2\text{O}_4$) も生成している。ブレイクアウェー発生後には内層と外層からなる複層酸化物が生成し、外層は Fe_2O_3 、内層は Fe_2O_3 と Fe スピネル ($\text{Fe(Fe,Cr)}_2\text{O}_4$) からなっている。

Fig. 1.3 は Table 1.2 に基づいて、各酸化温度で生成する酸化物のタイプを、合金中の Cr 含有量を縦軸に、酸化時間を横軸にとってプロットした結果である。白抜きの点は、単層酸化物が、黒塗りの点は多層構造を有する酸化物が生成する場合

である。酸化温度によって異なるが、Cr 含有量が 20 mass% 程度のところに単層構造から多層構造への遷移の境界値があると考えられる。

Fig. 1.4 は、各酸化温度において、14~26 mass% Cr を含む合金でブレークアウエーが発生するまでの時間を示した。データのばらつきは大きい、Cr 含有量が少なく酸化温度が高い場合には短時間でブレークアウエーが起こり、また、Cr 含有量が 26 mass% の合金では 1253 K 以上でブレークアウエーが起こることがわかる。

ブレークアウエーが起こる 14~18 mass% Cr を含む Fe-Cr 合金を各酸化温度で酸化した際の質量変化を Fig. 1.5 に示す^{46,52,54,59,62-65}。公表されているデータの数は限られており実験の再現性は良くないが、傾向としては、1073 K 以下の酸化温度では $10^2 \sim 10^3$ ks といった長時間酸化しても酸化物は余り厚くはならず、ブレークアウエーは起こらないが、それ以上の酸化温度では、ある時点から突然酸化物が厚くなってブレークアウエーが発生し、発生までの時間は酸化温度の増加とともに短くなることがわかる。保護性酸化物皮膜の成長段階で生成している酸化物の比重を 5 程度と仮定すると、ブレークアウエーが発生する前の保護性酸化物皮膜の厚さは最高で 2 μ m 程度と見積もられる。

以上のように、従来の研究から保護性酸化物皮膜が安定に存在し、ブレークアウエーを起こさないためには合金中に 26 mass% を超える量の Cr が必要であり、これ以下の量の Cr を含有する合金では、条件によってはブレークアウエーが起こることがわかった。しかし、ブレークアウエーが起こる後者の場合でも、大部分の研究は少なくとも酸化時間が 10^3 ks 以降の酸化反応に主眼がおかれており、初期の保護性酸化物皮膜の成長過程における酸化物の組成と構造に関する情報はほとんど報告されていない。

1. 2. 2. 2 酸化反応の速度論

1952 年に Carl Wagner によって発表された合金の酸化反応に関する速度則の取り扱い、それまで現象論的に知られていた放物線速度則に理論的根拠を与えた³⁾。この理論は以下のような理想的な場合を想定している。すなわち、(1) 酸化反応を定常状態として取り扱えること、(2) 合金上に生成する保護性酸化物皮膜が緻密であり、酸化物を通しての酸化性ガスの透過が阻止され、(3) 酸化物皮膜を通してのイオンの輸送機構は酸化物の成長の際に変化しないこと、さらに(4) 合金のどちらかの成分が選択的に酸化し、もう一方の成分は溶媒として取り扱えること、などが前提となっている。この理論は Pt-Ni 合金など、一方の成分 (Pt) がほとんど酸化しない、特殊な場合にのみ成立することが述べられているが、高温酸化過程を定量的に記述できる利点を有するため、前提はともかくとして、従来から、Fe-Cr 合金上に生成する保護性酸化物皮膜の成長挙動を評価する際に最も広く適用されてきた。

Table 1.3 にこれまでに報告された、種々の条件における Fe-Cr 合金の放物線速

度定数および放物線則的な酸化挙動を示す反応時間範囲を集録した^{51,56-61,66,68}。一般的に、放物線則が酸化反応の全体を通して成立することは非常に希である。放物線則が一番長く成立している純クロムの場合、ブレークアウエーが起こるとする報告はみられないが、長時間の酸化を行った場合には、酸化物/金属界面での Cr イオン空孔の蓄積によってボイドが生成して酸化物/金属界面で剥離が起こること、あるいは酸化物が褶曲・変形することが指摘されており⁶⁹⁻⁷²、限られた時間範囲でのみしか放物線則的な挙動を示さない。さらに、Cr 酸化物は蒸気圧が高く、反応過程で蒸発することも報告されており⁷³⁻⁷⁶、金属の損耗量ではなく、酸化にともなう質量変化を測定し速度論的解析を行う場合には注意が必要である。

Cr 含有量が少ない合金では、上に述べたような酸化物皮膜の褶曲・変形や剥離といった現象の発生に加え、酸化物の組成は酸化の進行とともに変化し、酸化物中のイオンの輸送特性が変化すると考えられるので、酸化の速度論的な解釈はより一層注意が必要と考えられる。Table 1.3 において、明らかに解釈に問題のありそうなデータを棄却し、各酸化温度における放物線酸化速度定数を合金の Cr 含有量に対してプロットした結果を Fig. 1.6 に示す。一般的に、酸化温度が高いほど酸化速度定数が大きくなっている。一方、Cr 酸化物の p 型欠陥濃度は合金中の Cr 含有量が 20 mass% 程度で最小になり、その際、高温酸化の速度が最小になるという報告があるが⁷⁷⁻⁷⁹、Fig. 1.6 を見る限り、速度定数の値は合金中の Cr 含有量に対して一定の傾向は示さず、ばらつきが大きい。

以上のように、Fe-Cr 合金上に生成する酸化物の性質は放物線酸化速度則の前提条件には適合しないため、全酸化時間にわたって酸化挙動を放物線酸化速度則によって解釈するためには、酸化物の組成、形態、構造を考慮した修正式が必要と考えられる。また、速度定数は実験ごとのばらつきが大きく、酸化速度の予測はきわめて難しいといえる。

1. 2. 3 保護性酸化物皮膜の破壊

ブレークアウエーが起こった後では、1. 2. 2. 1 で述べたように、 Fe_2O_3 を主体とする比較的緻密な外層酸化物と Fe スピネルからなる内層酸化物からなる島状の複層酸化物が不均一に表面を覆っている様子が観察され、白金マーカー実験から、外層は金属イオンの外方拡散、内層は酸化物イオン(酸素ガス)の内方拡散によって生成することが知られている⁸⁰。保護性酸化物皮膜が破壊し、ブレークアウエーが起こる機構としては大別して次の 4 つが提案されている。

第一は「chemical model」と呼ばれるものである^{81,82}。Fe-Cr 合金表面に保護性の Cr_2O_3 の連続膜が形成した後に、この酸化物と合金界面で Fe が酸化され、これが Cr_2O_3 と反応して多孔質のスピネル型酸化物に変化する。この反応は酸化物/合金界面で開始して、酸化物の外方に向かって進行し、スピネル型酸化物が表面に到達した時点で酸化物層を通しての物質輸送が速くなり、ブレークアウエーに至る。この機構では緻密な Cr_2O_3 の下で多孔質のスピネルの生成反応が起こることを特

徴としているが、熱力学的には Cr_2O_3 の方がはるかに安定であり⁵⁰⁾、 Cr_2O_3 の連続膜が存在する場合にはそのような反応は考えにくく、Table 1.2 を見てもそのような相は認められない。

第二は「解離機構」と呼ばれ⁸³⁾、もともとは水蒸気雰囲気における酸化反応の加速現象の説明に用いられた。この機構では、まず、金属イオンの外方拡散によって酸化物と合金界面に金属イオン空孔が蓄積し、これがボイドとなって酸化物/合金界面が剥離する。次に、酸化物/雰囲気界面において酸化物の解離により酸化物イオンが生成し、これが酸化物中を拡散してきた水素イオンとボイド内で反応して水蒸気を生成する。さらに、この水蒸気が金属表面に輸送され金属を酸化する。この機構はマーカー実験で示された酸化物の内層が酸素の内方拡散によって生成するという事実を説明できる利点を有しており、Fujii ら⁸³⁾は Fe-14Cr 合金の Ar- H_2O 中の酸化をこのメカニズムによって説明した。一方、池田ら⁶³⁾、Honda ら⁸⁴⁾は水蒸気を含む雰囲気において観測される酸化速度は、この機構によって予想される酸化速度よりも 2 オーダー以上小さいことを指摘しており、さらに、水蒸気を含まない雰囲気におけるブレイクアウェー発生をこの機構で説明することは困難と考えられる。

第三は「dissociation fissure model」と呼ばれるものである⁸⁵⁾。解離機構は外層酸化物が均一であることを仮定していたのに対し、このモデルでは、ボイドは酸化物の結晶粒界で選択的に生成して外側へ延伸し、最終的には酸化物を貫通して雰囲気と通じること、すなわち酸化物に fissure が生成することが特徴的である。このモデルは金属の硫化反応に対して提案されたもので、酸化反応に関する報告はまだなされていない。また、ブレイクアウェー発生前では保護性酸化物皮膜には圧縮応力が加わっていると考えられるが、この状況でも fissure が外界に対して開きうるのかどうかなど、不明な点も多い。

第四は、酸化物/合金界面に生成したボイドを起点として酸化物の機械的な破壊が偶発的に起こり、ガスが侵入して合金を酸化するというもので、ブレイクアウェーが酸化物表面で不均一に発生することを説明できる⁸⁶⁻⁸⁹⁾。ブレイクアウェー発生後に酸化物中にガスが侵入することはサルファーデコレーション法⁶³⁾によって確認されているが、ブレイクアウェーの原因がガス侵入であったかどうかを証明するものではなく、また、本節の冒頭で述べたように、ブレイクアウェー後に生成する 2 層酸化物の外層と内層の生成メカニズムに差異があること、すなわち金属イオンの外方拡散による外層酸化物の生成および酸化物イオンの内方拡散による内層酸化物の生成を説明できない。

以上のように、保護性酸化物皮膜の破壊に関しては種々のメカニズムが提案されているものの、未だ確立されていないのが現状である。

1. 3 本研究の目的および基本方針

本研究は高温におけるステンレス鋼の初期酸化反応について、保護性酸化物皮膜

の形成から破壊（ブレイクアウェー）に至るまでの酸化挙動および酸化物の性質の遷移を、系統的に検討し明らかにすることを目的とした。そこで、初期酸化反応を

(1) 保護性酸化物皮膜が生成するまでの過程、

(2) 保護性酸化物皮膜が成長する過程、

(3) 保護性酸化物皮膜に破壊（ブレイクアウェー）が発生する過程、の 3 つに分割設定し、検討することにした。

従来の研究をみると、それぞれの過程での酸化の挙動を別々の領域の研究者が散発的に研究していたにすぎない。すなわち、(1) の保護性酸化物皮膜の形成までの過程は結晶学、表面科学的な観点からの研究が主であり、酸化物皮膜は二次元的に取り扱うことができるように、その厚さは最大でも数 100 nm の範囲である。しかも、ほとんどの研究は真空容器中で行われている。一方、(2) の保護性酸化物皮膜の成長過程は速度論的な研究が中心で、酸化物の性質に対する配慮は少ない。また、取り扱う厚さは数 μm 以上である。この間には必ず 2 次元的な酸化物から 3 次元的な膜への遷移過程が存在するはずであるが、従来、そのような酸化時間にわたった研究は行われていない。さらに、(3) の保護性酸化物皮膜に破壊（ブレイクアウェー）が発生する過程に関しては、すでにブレイクアウェーが起こった後の酸化物の性質を検討し、ブレイクアウェー機構を提案した報告はあるが、ブレイクアウェー発生以前の保護性酸化物皮膜の性質とブレイクアウェー発生を関連づけた説明はなされていない。

本研究では、ステンレス鋼上に保護性酸化物皮膜が生成し、成長、破壊するまでの過程を、一貫して同じ視点でとらえ、初期酸化現象を酸化物の形態、組成、構造といった性質に重点をおいて把握することを試みた。

以上の目的のため、実用鋼であるが、系としては比較的単純な 2 元系フェライトステンレス鋼の Type 430 鋼を試料として研究を行った。上記の (1) の過程に関しては、1273 K に達するまでの昇温過程で通過する 1073 K、1173 K における等温酸化実験から、酸化温度の影響を考察するとともに、昇温速度を変えた実験から昇温速度の影響を検討する。(2) の過程に関しては、Mn 含有量の異なる Type 430 鋼の等温酸化実験から Mn の影響を検討し、また種々の酸素分圧、水蒸気分圧で等温酸化実験を行って雰囲気の影響を検討する。また (3) の過程に関しては、保護性酸化物皮膜が破壊する過程で (1)、(2) で検討する試料の性質のうち、何が変わるのかを見極めることによって、酸化物の破壊の原因を特定しようと試みた。なお、この検討においては、酸化物中に生成する析出 Fe に起因する金属 α 相と、合金下地に起因する金属 α 相を区別して解析する必要性から試料としてフェライト系ステンレス鋼である Type 430 鋼とともにオーステナイト系ステンレス鋼である Type 304 鋼を用いた。さらに、(1) から (3) の過程に関する検討で得られた結論をもとに、簡便で迅速な電気化学的手法による酸化物の評価ができるかどうかについても検討した。

第1章引用文献

- (1) 新居和嘉, 防食技術, 26, 389(1977).
- (2) ステンレス協会編「ステンレス鋼便覧第3版」, 日刊工業新聞, p.379(1994).
- (3) C. Wagner, J. Electrochem. Soc., 99, 369(1952).
- (4) L. A. Morris, Met. Eng. Q., 8, 30(1968).
- (5) 富士川尚男, 高祖正志, 宮原光雄, 時政勝行, 樋口賢次, 住友金属, 41, 89(1989).
- (6) 中村定幸, 平松直人, 清水勇, 植松美博, 日新製鋼技報, 62, 128(1990).
- (7) 平松直人, 宮楠克久, 植松美博, 日新製鋼技報, 63, 145(1991).
- (8) 中村定幸, 平松直人, 植松美博, 日新製鋼技報, 66, 49(1992).
- (9) 清水寛, 河野雅昭, 吉岡啓一, 川崎製鉄技報, 25, 119(1993).
- (10) 樽谷芳男, 宮原光雄, 橋詰寿伸, 樋口賢次, 富士川尚男, 住友金属, 45, 92(1993).
- (11) 占部武生, 材料と環境, 42, 393(1993).
- (12) 武井厚, 小泉裕, 新居和嘉, 山崎道夫, 防食技術, 31, 208(1982).
- (13) 伊藤叡, 表面技術, 41, 63, (1990).
- (14) F. A. Golightly, G. C. Wood, F. H. Stott, Oxid. Metals, 14, 217(1980).
- (15) 腐食防食協会編「金属材料の高温酸化と高温腐食」, 丸善, p. 16(1982).
- (16) B. Pieraggi, R. A. Rapp, J. Electrochem. Soc., 140, 2844(1993).
- (17) S. K. Mitra, S. K. Roy, S. K. Bose, Oxid. Metals, 34, 101(1990).
- (18) P. Papaicovou, R. J. Hussey, D. F. Mitchell, M. J. Graham, Corros. Sci., 30, 451(1990).
- (19) 財前孝, 乙黒靖男, 伊藤英明, 山中幹雄, 防食技術, 31, 180(1982).
- (20) 蓮野貞夫, 石川正明, 村林実, 山口裕弘, 椎葉末信, 塩川隆, 川崎製鉄技報, 23, 29(1991).
- (21) 大和田哲, 安原英子, 吉岡啓一, 佐藤邦昭, 第38回腐食防食討論会予稿集, p.43(1991).
- (22) 土佐正弘, 板倉明子, 吉原一紘, 日本金属学会会報, 32, 775(1993).
- (23) T. Ohmi, A. Ohki, M. Nakamura, K. Kawada, T. Watanabe, Y. Nakagawa, S. Miyoshi, M. S. K. Chen, J. Electrochem. Soc., 140, 1691(1993).
- (24) 清水重雄, 岩田信秀, 八木崇晴, 澤田英隆, 馬場吉康, 日本金属学会会報, 34, 489(1994).
- (25) H. Tomari, F. Satoh, M. Terada, H. Satoh, T. Ohmi, Y. Nakahara, Corros. Sci., 31, 389(1990).
- (26) A. Rahmel, G. C. Wood, P. Kofstad, D. L. Douglass, Oxid. Metals, 23, 251(1985).
- (27) P. Kofstad, A. Rahmel, R. A. Rapp, D. L. Douglass, Oxid. Metals, 32, 125(1989).
- (28) P. Kofstad, "High Temperature Corrosion", Elsevier, p.132(1988).

- (29) V. R. Howes, Corros. Sci., 7, 735(1967).
- (30) I. G. Crouch, J. C. Scully, Oxid. Metals, 15, 101(1981).
- (31) M. G. C. Cox, B. McEnaney, V. D. Scott, Phil. Mag., 29, 585(1974).
- (32) K. Kuroda, P. A. Labun, G. Welsch, T. E. Mitchell, Oxid. Metals, 19, 117(1983).
- (33) M. J. Graham, Corros. Sci., 37, 1377(1995).
- (34) C. P. Jensen, D. F. Mitchell, M. J. Graham, Corros. Sci., 22, 1125(1982).
- (35) G. Shimaoka, J. Electrochem. Soc., 110, 1177(1963).
- (36) D. J. Baxter, K. Natesan, Oxid. Metals, 24, 331(1985).
- (37) 本間禎一, 表面科学, 9, 684(1988).
- (38) C. Leygraf, G. Hultquist, S. Ekelund, J. C. Eriksson, Surface Science, 46, 157(1974).
- (39) G. Hultquist, C. Leygraf, Corros. Sci., 22, 331(1982).
- (40) C. J. Greyling, J. P. Roux, Corros. Sci., 24, 675(1984).
- (41) R. K. Wild, Corros. Sci., 17, 87(1977).
- (42) J. E. Castle, R. Ke, J. F. Watts, Corros. Sci., 30, 771(1990).
- (43) H. J. Mathieu, D. Landolt, Corros. Sci., 26, 547(1986).
- (44) D. A. Harrington, A. Wieckowski, S. D. Rosasco, B. C. Schardt, G. N. Salaita, A. T. Hubbard, J. B. Lumsden, Corros. Sci., 25, 849(1985).
- (45) 新居和嘉, 防食技術, 31, 664(1982).
- (46) D. Caplan, M. Cohen, Trans. A.I.M.E., 4, 1057(1952).
- (47) H. J. Yearian, E. C. Randell, T. A. Longo, Corrosion, 12, 515t(1956).
- (48) G. C. Wood, Corros. Sci., 2, 255(1962).
- (49) D. Caplan, M. Cohen, J. Electrochem. Soc., 112, 471(1965).
- (50) D. P. Whittle, G. C. Wood, J. Electrochem. Soc., 114, 984(1967).
- (51) I. G. Wright, B. A. Wilcox, Oxid. Metals, 8, 283(1974).
- (52) H. Nagai, Y. Takebayashi, H. Mitani, Metall. Trans., 12A, 435(1981).
- (53) G. C. Wood, D. P. Whittle, Corros. Sci., 7, 763(1967).
- (54) J. Webber, Corros. Sci., 16, 499(1976).
- (55) D. P. Whittle, G. C. Wood, J. Electrochem. Soc., 115, 133(1968).
- (56) E. J. Felten, J. Electrochem. Soc., 108, 490(1961).
- (57) D. Caplan, P. E. Beaubien, M. Cohen, Trans. A.I.M.E., 233, 766(1965).
- (58) G. C. Wood, D. P. Whittle, J. Electrochem. Soc., 115, 126(1968).
- (59) D. Mortimer, B. A. Sharp, Br. Corr. J., 3, 61(1968).
- (60) C. S. Tedmon Jr., J. Electrochem. Soc., 114, 788(1967).
- (61) D. Mortimer, L. Post, Corros. Sci., 8, 499(1968).
- (62) 岡部広文, 池偉夫, 日本金属学会誌, 42, 1053(1978).
- (63) 池田雄二, 新居和嘉, 防食技術, 31, 165(1982).
- (64) 金野英隆, 重國猛太, 田村紘基, 永山政一, 防食技術, 34, 670(1985).

- (65) S. K. Yen, Y. C. Tsai, J. Electrochem. Soc., 143, 2493(1996).
- (66) E. A. Gulbransen, K. F. Andrew, J. Electrochem. Soc., 104, 334(1957).
- (67) J. M. Francis, H. Whitlow, Corros. Sci., 5, 701(1965).
- (68) D. P. Whittle, G. C. Wood, J. Electrochem. Soc., 115, 126(1968).
- (69) D. Caplan, A. Harvey, M. Cohen, Corros. Sci., 3, 161(1963).
- (70) D. Caplan, G. I. Sproule, Oxid. Metals., 9, 459(1975).
- (71) D. J. Young, M. Cohen, J. Electrochem. Soc., 124, 769(1977).
- (72) P. Kofstad, K. P. Lillerud, J. Electrochem. Soc., 127, 2410(1980).
- (73) D. Caplan, M. Cohen, J. Electrochem. Soc., 108, 438(1961).
- (74) H. C. Graham, H. H. Davis, J. Amer. Ceram. Soc., 54, 89(1971).
- (75) Y-W. Kim, G. R. Belton, Metall. Trans., 5, 1811(1974).
- (76) C. A. Stearns, F. J. Kohl, G. C. Fryburg, J. Electrochem. Soc., 121, 945(1974).
- (77) W. C. Hagel, A. U. Seybolt, J. Electrochem. Soc., 108, 1146(1961).
- (78) L. C. Walters, R. E. Grace, J. Appl. Phys., 36, 2331(1965).
- (79) J. H. Park, K. Natesan, Oxid. Metals, 33, 31(1990).
- (80) 腐食防食協会編「金属材料の高温酸化と高温腐食」, 丸善, p. 42(1982).
- (81) J. O. Edstrom, Iron Steel Inst., 185, 450(1957).
- (82) I. A. Menzies, D. Mortimer, Nature, 208, 1307(1965).
- (83) C. T. Fujii, R. A. Neussner, J. Electrochem. Soc., 111, 1215(1964).
- (84) K. Honda, T. Maruyama, T. Atake, Y. Saito, Oxid. Metals, 38, 347(1992).
- (85) S. Mrowec, Corros. Sci., 7, 563(1967).
- (86) G. C. Wood, D. P. Whittle, Corros. Sci., 4, 293(1964).
- (87) D. Caplan, Corros. Sci., 6, 509(1966).
- (88) V. R. Howes, Corros. Sci., 8, 221(1968).
- (89) 金野英隆, 佐伯功, 古市隆三郎, 防食技術, 37, 338(1988).

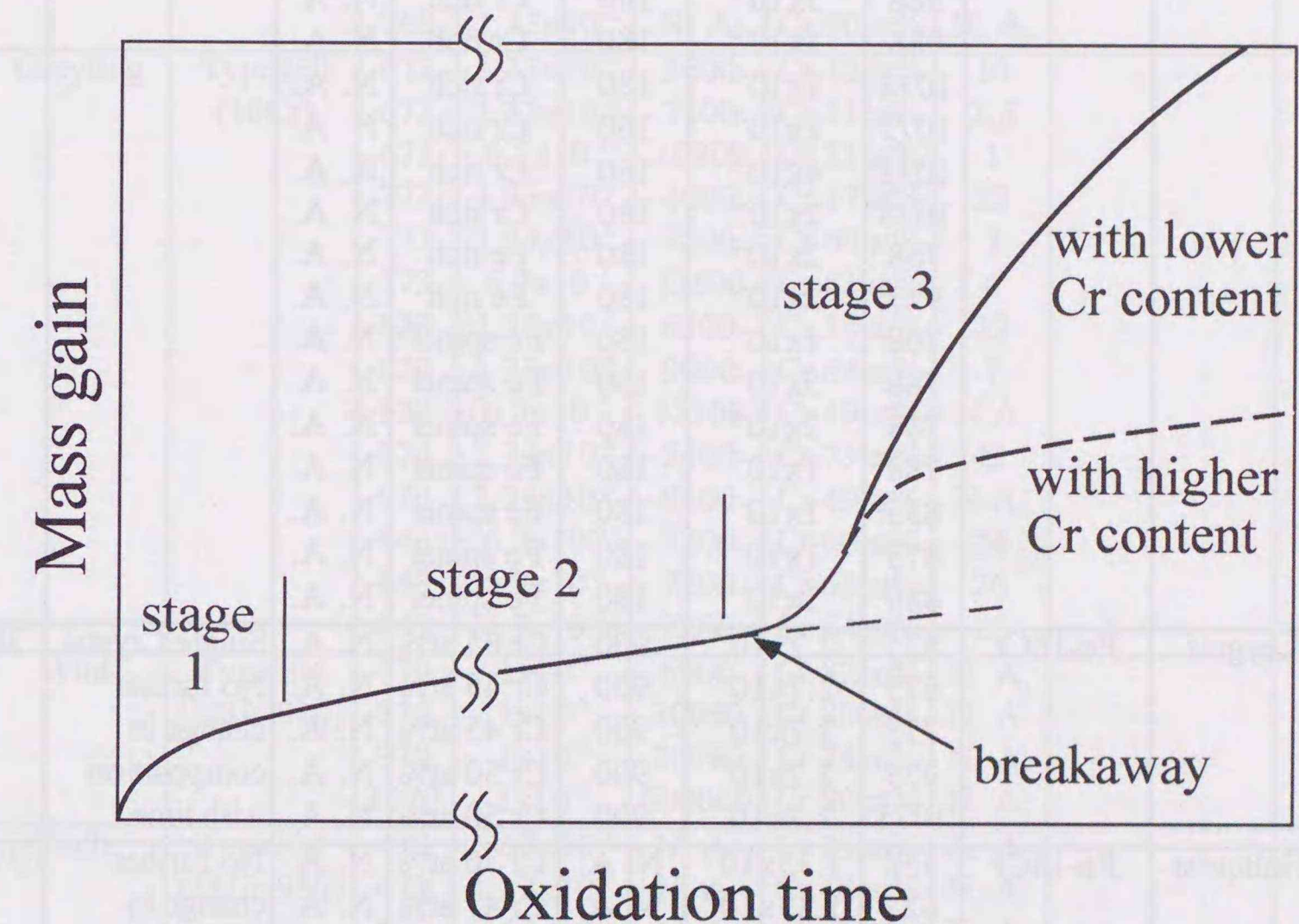


Fig. 1.1 Typical features of high temperature oxidation of Fe-Cr alloys.

Table 1.1 Summary of the surface composition reported for initial oxidation of stainless steels under vacuum. Here, T is the temperature, p_{O_2} oxygen partial pressure, t oxidation time, and d oxide thickness.

Author	Materials	Oxidation condition			Oxide properties		Notes	ref
		T/K	p_{O_2}/Pa	t/s	Type	d/nm		
本間	Fe-18Cr	883	5×10^{-5}	180	Cr rich	N. A.		37
		988	1×10^{-4}	180	Cr rich	N. A.		
		923	2×10^{-4}	180	Cr rich	N. A.		
		988	5×10^{-4}	180	Cr rich	N. A.		
		988	1×10^{-3}	180	Cr rich	N. A.		
		1038	1×10^{-3}	180	Cr rich	N. A.		
		1073	1×10^{-3}	180	Cr rich	N. A.		
		1038	4×10^{-3}	180	Cr rich	N. A.		
		1038	2×10^{-2}	180	Cr rich	N. A.		
		788	2×10^{-2}	180	Fe rich	N. A.		
		923	2×10^{-2}	180	Fe rich	N. A.		
		708	1×10^{-3}	180	Fe spinel	N. A.		
		788	5×10^{-5}	180	Fe spinel	N. A.		
		788	2×10^{-4}	180	Fe spinel	N. A.		
		788	1×10^{-3}	180	Fe spinel	N. A.		
		835	1×10^{-3}	180	Fe spinel	N. A.		
		873	1×10^{-3}	180	Fe spinel	N. A.		
		889	1×10^{-3}	180	Fe spinel	N. A.		
Leygraf	Fe-16Cr	875	2.7×10^{-7}	900	Cr 65 at%	N. A.	Single Crystal No further change in composition with time	38
		675	2.7×10^{-7}	900	Cr 45 at%	N. A.		
		775	2.7×10^{-7}	900	Cr 45 at%	N. A.		
		975	2.7×10^{-7}	900	Cr 50 at%	N. A.		
		1075	2.7×10^{-7}	900	Cr 50 at%	N. A.		
Hultquist	Fe-18Cr	558	1.33×10^{-7}	N. A.	Cr 36 at%	N. A.	No further change in composition with time	39
		623	1.33×10^{-7}	N. A.	Cr 47 at%	N. A.		
		663	1.33×10^{-7}	N. A.	Cr 56 at%	N. A.		
		683	1.33×10^{-7}	N. A.	Cr 67 at%	N. A.		
		708	1.33×10^{-7}	N. A.	Cr 87 at%	N. A.		
		728	1.33×10^{-7}	N. A.	Cr 90 at%	N. A.		
		623	2.67×10^{-7}	N. A.	Cr 44 at%	N. A.		
		663	2.67×10^{-7}	N. A.	Cr 51 at%	N. A.		
		683	2.67×10^{-7}	N. A.	Cr 64 at%	N. A.		
		708	2.67×10^{-7}	N. A.	Cr 72 at%	N. A.		
		728	2.67×10^{-7}	N. A.	Cr 88 at%	N. A.		
		623	6.66×10^{-7}	N. A.	Cr 40 at%	N. A.		
		663	6.66×10^{-7}	N. A.	Cr 47 at%	N. A.		
		683	6.66×10^{-7}	N. A.	Cr 49 at%	N. A.		
		708	6.66×10^{-7}	N. A.	Cr 63 at%	N. A.		
		728	6.66×10^{-7}	N. A.	Cr 82 at%	N. A.		
		623	1.33×10^{-6}	N. A.	Cr 38 at%	N. A.		

N. A. : not available in the reports

Table 1.1 (continued)

Author	Materials	Oxidation condition			Oxide properties		Notes	ref
		T/K	p_{O_2}/Pa	t/s	Type	d/nm		
Hultquist	Fe-18Cr	663	1.33×10^{-6}	N. A.	Cr 42 at%	N. A.		39
		683	1.33×10^{-6}	N. A.	Cr 43 at%	N. A.		
		708	1.33×10^{-6}	N. A.	Cr 50 at%	N. A.		
		728	1.33×10^{-6}	N. A.	Cr 75 at%	N. A.		
		743	1.33×10^{-6}	N. A.	Cr 82 at%	N. A.		
		768	1.33×10^{-6}	N. A.	Cr 90 at%	N. A.		
Greyling	Type430 (16Cr)	673	1.33×10^{-5}	3600	Cr 12 at%	10		40
		673	1.33×10^{-6}	7200	Cr 31 at%	2.5		
		673	6.7×10^{-7}	10800	Cr 21 at%	1		
		773	1.33×10^{-5}	6000	Cr 17 at%	22		
		773	1.33×10^{-6}	7800	Cr 60 at%	7		
		773	6.7×10^{-7}	12600	Cr 63 at%	4		
		823	1.33×10^{-5}	6300	Cr 35 at%	22		
		823	1.33×10^{-6}	9000	Cr 64 at%	7		
		823	6.7×10^{-7}	12300	Cr 49 at%	N.A.		
		873	1.33×10^{-5}	5400	Cr 73 at%	43		
		873	1.33×10^{-6}	8100	Cr 49 at%	N.A.		
		843	6.7×10^{-6}	7200	Cr 60 at%	24		
		843	6.7×10^{-6}	7200	Cr 63 at%	26		
		843	6.7×10^{-6}	7200	Cr 64 at%	26		
Wild	Type304 (18Cr-9Ni)	770	1×10^{-5}	6000	Cr 82 at%	N. A.		41
		870	1×10^{-5}	30000	Cr 80 at%	N. A.		
		970	1×10^{-5}	20000	Cr 74 at%	N. A.		
		1070	1×10^{-5}	600000	Cr 80 at%	N. A.		
Castle	Type304 (18Cr-9Ni)	473	6.67×10^{-2}	N. A.	Cr 25 at%	N. A.		42
		473	1.32×10^{-1}	N. A.	Cr 18 at%	N. A.		
		473	2.63×10^{-1}	N. A.	Cr 7 at%	N. A.		
Mathieu	Fe-24Cr	657	2.4×10^{-2}	N. A.	no Cr	N. A.		43
		657	2.4×10^{-1}	N. A.	no Cr	N. A.		
		657	7.2×10^{-1}	N. A.	no Cr	N. A.		
Jensen	Fe-26Cr	873	3.8×10^{-1}	16200	Cr 22 at%	N. A.		34
Harrington		296	6.66×10^{-5}	N. A.	Cr 24 at%	N. A.		44
		296	1.33×10^{-4}	N. A.	Cr 22 at%	N. A.		
		296	2×10^{-4}	N. A.	Cr 20 at%	N. A.		
		296	6.66×10^{-4}	N. A.	Cr 16 at%	N. A.		
		900	6.66×10^{-5}	N. A.	Cr 30 at%	N. A.		
		900	2×10^{-4}	N. A.	Cr 33 at%	N. A.		
		296	1.33×10^{-3}	N. A.	Cr 17 at%	N. A.		
		296	4.67×10^{-2}	N. A.	Cr 8 at%	N. A.		
		296	9.33×10^{-2}	N. A.	Cr 3 at%	N. A.		
		1000	1.33×10^{-3}	N. A.	Cr 39 at%	N. A.		
		1000	4.67×10^{-2}	N. A.	Cr 37 at%	N. A.		
		1000	9.33×10^{-2}	N. A.	Cr 33 at%	N. A.		

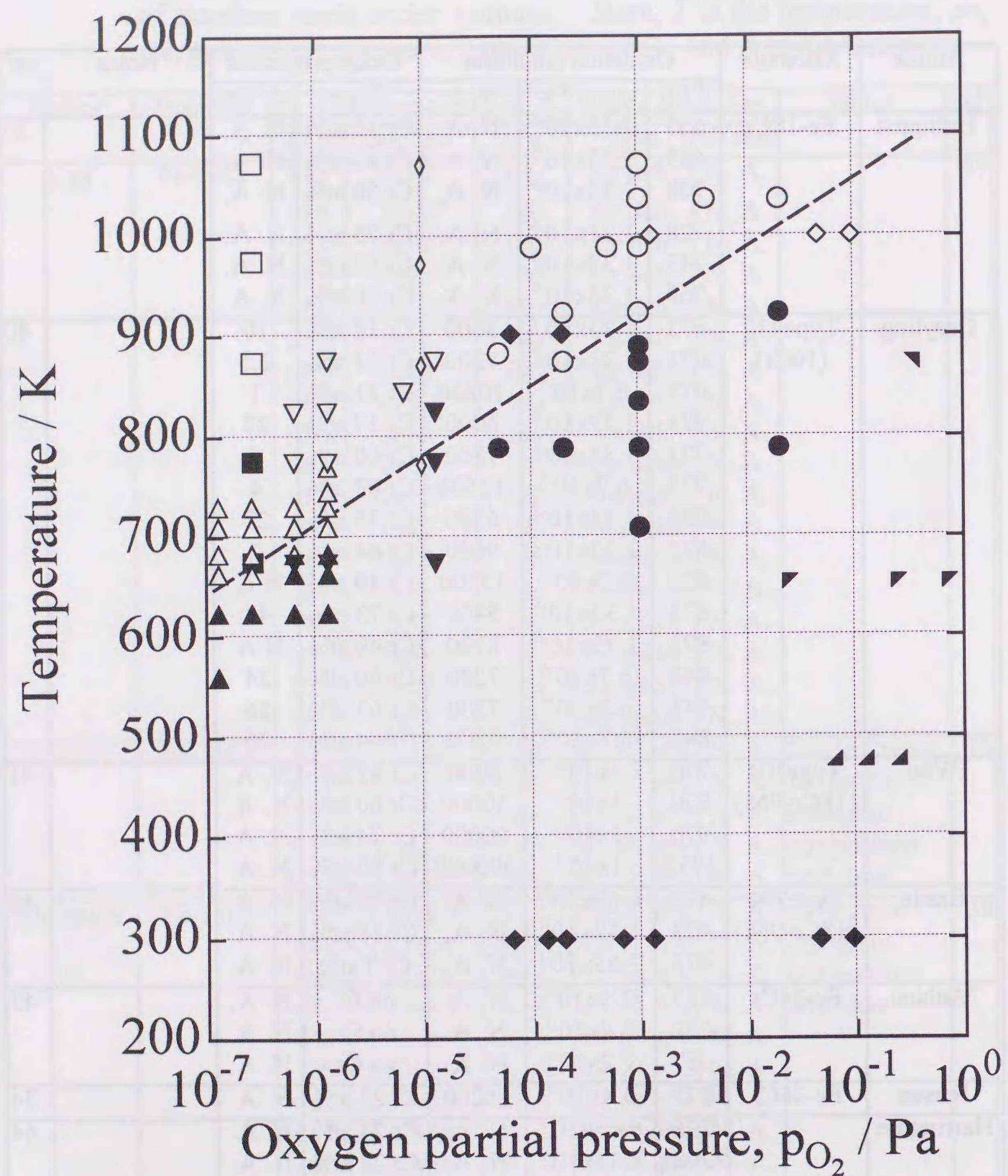


Fig. 1.2 Effect of temperature and oxygen partial pressure on the surface composition of the oxide. Open and filled symbols indicate that the surface is composed of Cr-rich and Fe-rich oxide, respectively. These data are from reference 34(◻), 37(○,●), 38(◻,◼), 39(△,▲), 40(▽,▼), 41(◇), 42(◄), 43(◄), and 44(◆).

Table 1.2 Summary of crystal structure and composition of oxides formed on Fe-Cr alloys at elevated temperatures in O₂-N₂ atmospheres.

Alloy	Temp. / K	Time / ks	break- away	Outer layer (sp; spinel type)				Inner layer (sp; spinel type)				ref	
				Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe sp	Mn sp	FeO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe sp		Mn sp
14Cr	1273	7.2	yes		o	o			o	o	o		48
14Cr	1473	0.6	no	o									53
14Cr	1473	72	yes		o	o			?		o		53
14Cr	1473	90	yes		o	o			?		o		53
14Cr	1473	216	yes		o	o			?		o		53
16Cr	1223	36	yes	100%	small								54
17Cr	973	72	no	50%	50%								47
17Cr	1048	72	no	45%	45%		10%						47
17Cr	1048	72	no	55%	45%								47
17Cr	1098	7.2	no	35%	65%								47
17Cr	1098	72	no	70%			30%						47
17Cr	1098	72	no	30%	70%								47
17Cr	1173	1.8	yes	30%	50%	20%							47
17Cr	1173	18	no	60%	40%								47
17Cr	1173	18	no	70%			30%						47
17Cr	1173	18	yes	25%	60%	15%							47
17Cr	1173	72	no	65%			35%						47
17Cr	1173	72	yes		60%	40%				20%		80%	47
17Cr	1173	72	yes	30%	70%	20%							47
17Cr	1173	360	yes		100%						Fe _{1.5} Cr _{0.5} O ₃		47
17Cr	1173	360	yes		100%				90%	10%			47
17Cr	1173	360	yes		100%				60%	40%			47
17Cr	1198	72	yes		66%	34%							47
17Cr	1198	72	no	35%	65%								47
17Cr	1223	72	yes		70%	30%							47
17Cr	1273	1.8	yes	30%	50%	20%							47
17Cr	1273	18	yes		100%						Fe _{1.5} Cr _{0.5} O ₃ 65%, Fe _{0.5} Cr _{1.5} O ₃ 35%		47
17Cr	1273	36	yes		73%	27%							47
17Cr	1273	36	yes		60%	40%				25%		75%	47
17Cr	1373	36	yes		100%					50%	Fe _{1.5} Cr _{0.5} O ₃ 25%		47
17Cr	1433	18	yes		100%					65%	Fe _{1.7} Cr _{0.3} O ₃ 35%		47
18Cr	1473	18	yes		o	o			o				50
18Cr	1473	36	yes		o	o			o				50
18Cr	1473	180	yes		o	o			o				50
20Cr	1373	3.6	no	94%	6%								52

o: formed but the fraction of amount is not available, ?: reported to be found but doubtful

Table 1.2 (continued)

Alloy	Temp. / K	Time / ks	break- away	Outer layer (sp; spinel type)				Inner layer (sp; spinel type)					ref
				Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe sp	Mn sp	FeO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe sp	Mn sp	
23Cr	1273	3.6	no	90%	10%								55
23Cr	1273	18	no	95%	5%								55
23Cr	1273	180	no	99%	1%								55
25Cr	923	172.8	no	100%									56
25Cr	973	172.8	no	100%									56
25Cr	1023	172.8	no	100%									56
25Cr	1073	172.8	no	100%									56
25Cr	1123	172.8	no	100%									56
25Cr	1173	172.8	no	100%									56
25Cr	1198	172.8	no	100%									56
25Cr	1223	172.8	no	100%									56
25Cr	1373	172.8	no	100%									56
25Cr	1473	172.8	no	100%									56
26Cr	973	72	no	65%	35%								47
26Cr	1048	72	no	70%			30%						47
26Cr	1048	72	no	60%	20%		20%						47
26Cr	1098	7.2	no	65%	35%								47
26Cr	1098	72	no	65%	10%		25%						47
26Cr	1098	72	no	60%	20%		20%						47
26Cr	1143	349.2	no	98%	2%								57
26Cr	1143	349.2	no	97%	<3%								49
26Cr	1173	1.8	no	65%	35%								47
26Cr	1173	18	no	60%			40%						47
26Cr	1173	18	no	55%	30%		15%						47
26Cr	1173	72	no	60%			40%						47
26Cr	1173	72	no	30%	55%		15%						47
26Cr	1173	360	no	60%			40%						47
26Cr	1173	360	no	30%	50%		20%						47
26Cr	1198	72	no	60%			40%						47
26Cr	1223	72	no	60%			40%						47
26Cr	1223	360	no	50%			50%						47
26Cr	1253	14.4	no	97%	<3%								49
26Cr	1253	82.8	no	97%	<3%								49
26Cr	1253	86.4	no	97%	<3%								49
26Cr	1253	104.4	no	97%	<3%								49
26Cr	1253	180	no	97%	<3%								49
26Cr	1253	334.8	no	97%	<3%								49
26Cr	1253	338.4	no	97%	<3%								49
26Cr	1253	1260	yes			o	o			o			46
26Cr	1253	1440	yes			o	o			o			46
26Cr	1253	1440	yes			o	o			o			46
26Cr	1253	1980	yes			o	o			o			46
26Cr	1253	2340	yes			o	o			o			46

Table 1.2 (continued)

Alloy	Temp. / K	Time / ks	break- away	Outer layer (sp; spinel type)				Inner layer (sp; spinel type)					ref
				Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe sp	Mn sp	FeO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe sp	Mn sp	
26Cr	1253	2340	yes			o	o			o			46
26Cr	1253	3780	yes			o	o			o			46
26Cr	1273	1.8	no	100%									47
26Cr	1273	18	no	80%			20%						47
26Cr	1273	36	no	60%			40%						47
26Cr	1273	36	no	60%			40%						47
26Cr	1323	72	no	70%			30%						47
26Cr	1363	72	no	97%	<3%								49
26Cr	1363	82.8	no	97%	<3%								49
26Cr	1363	230.4	no	97%	<3%								49
26Cr	1363	360	no	97%	3%								57
26Cr	1363	360	no	99%	1%								57
26Cr	1363	360	no	97%	<3%								49
26Cr	1363	360	no	97%	<3%								49
26Cr	1363	360	no	97%	<3%								49
26Cr	1363	597.6	no	97%	<3%								49
26Cr	1363	687.6	no	97%	<3%								49
26Cr	1373	36	no	55%	5%		40%						47
26Cr	1433	18	yes		80%		20%		15%	60%		20%	47
26Cr	1473	2.16	no	97%	<3%								47
26Cr	1473	252	no	97%	<3%								47
28Cr	1073	3.6	no	87%	3%								55
28Cr	1073	9	no	94%	6%								55
28Cr	1073	18	no	93%	7%								55
28Cr	1073	36	no	93%	7%								55
28Cr	1073	72	no	98%	2%								55
28Cr	1073	180	no	97%	3%								55
28Cr	1073	180	no	97%	<3%								58
28Cr	1173	3.6	no	85%	5%								55
28Cr	1173	9	no	96%	4%								55
28Cr	1173	18	no	96%	4%								55
28Cr	1173	36	no	96%	4%								55
28Cr	1173	72	no	99%	1%								55
28Cr	1173	180	no	97%	<3%								58
28Cr	1223	3	no	3%	7%								59
28Cr	1223	180	no	99%	2%								59
28Cr	1273	1.8	no	98%	2%								55
28Cr	1273	3.6	no	99%	1%								55
28Cr	1273	9	no	99%	1%								55
28Cr	1273	18	no	99%	1%								55
28Cr	1273	36	no	99%	1%								55
28Cr	1273	72	no	99%	1%								55
28Cr	1273	180	no	99%	1%								55

Table 1.2 (continued)

Alloy	Temp. / K	Time / ks	break- away	Outer layer (sp; spinel type)				Inner layer (sp; spinel type)					ref
				Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe sp	Mn sp	FeO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe sp	Mn sp	
28Cr	1273	180	no	97%	<3%								58
28Cr	1373	18	no	99%	1%								55
28Cr	1373	72	no	99%	1%								55
28Cr	1373	180	no	97%	<3%								58
28Cr	1473	1.8	no	96%	4%								55
28Cr	1473	3.6	no	99%	1%								55
28Cr	1473	9	no	99%	1%								55
28Cr	1473	18	no	99%	1%								55
28Cr	1473	36	no	99%	1%								55
28Cr	1473	72	no	99%	1%								55
28Cr	1473	180	no	99%	1%								55
28Cr	1473	180	no	97%	<3%								58
30Cr	1273	183.6	no	99%	<1%								60
30Cr	1373	183.6	no	99%	<1%								60
30Cr	1473	183.6	no	99%	<1%								60
30Cr	1573	183.6	no	99%	<1%								60
37.5Cr	973	172.8	no	100%									56
37.5Cr	998	172.8	no	100%									56
37.5Cr	1023	172.8	no	100%									56
37.5Cr	1048	172.8	no	100%									56
37.5Cr	1073	172.8	no	100%									56
37.5Cr	1098	172.8	no	100%									56
37.5Cr	1373	172.8	no	100%									56
37.5Cr	1473	172.8	no	100%									56
37Cr	1273	3.6	no	97%	3%								55
37Cr	1273	18	no	97%	3%								55
37Cr	1273	36	no	99%	1%								55
37Cr	1273	180	no	99%	1%								55
38Cr	1223	3	no	97%	3%								59
38Cr	1223	180	no	99%	1%								59
45Cr	1273	183.6	no	99%	<1%								60
45Cr	1373	183.6	no	99%	<1%								60
45Cr	1573	183.6	no	99%	<1%								60
50Cr	1223	2.988	no	98%	2%								61
50Cr	1223	7.2	no	99%	1%								61
50Cr	1223	21.6	no	99%	1%								61
50Cr	1223	64.8	no	99%	1%								61
60Cr	1073	3.6	no	93%	7%								55
60Cr	1073	180	no	99%	1%								55
60Cr	1273	3.6	no	99%	1%								55
60Cr	1273	18	no	99%	1%								55
60Cr	1273	36	no	99%	1%								55
60Cr	1273	180	no	99%	1%								55

Table 1.2 (continued)

Alloy	Temp. / K	Time / ks	break- away	Outer layer (sp; spinel type)				Inner layer (sp; spinel type)					ref
				Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe sp	Mn sp	FeO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe sp	Mn sp	
60Cr	1273	183.6	no	99%	<1%								60
60Cr	1373	183.6	no	99%	<1%								60
60Cr	1473	3.6	no	99%	1%								55
60Cr	1473	18	no	99%	1%								55
60Cr	1473	36	no	99%	1%								55
60Cr	1573	183.6	no	99%	<1%								60
68Cr	1273	3.6	no	99%	1%								55
68Cr	1273	18	no	99%	1%								55
68Cr	1273	36	no	99%	1%								55
68Cr	1273	180	no	95%	5%								55
80Cr	1273	183.6	no	99%	<1%								55
80Cr	1373	183.6	no	99%	<1%								55
80Cr	1473	183.6	no	99%	<1%								55
80Cr	1573	183.6	no	99%	<1%								55
95Cr	1273	183.6	no	99%	<1%								55
95Cr	1373	183.6	no	99%	<1%								55
95Cr	1473	183.6	no	99%	<1%								55
95Cr	1573	183.6	no	99%	<1%								55

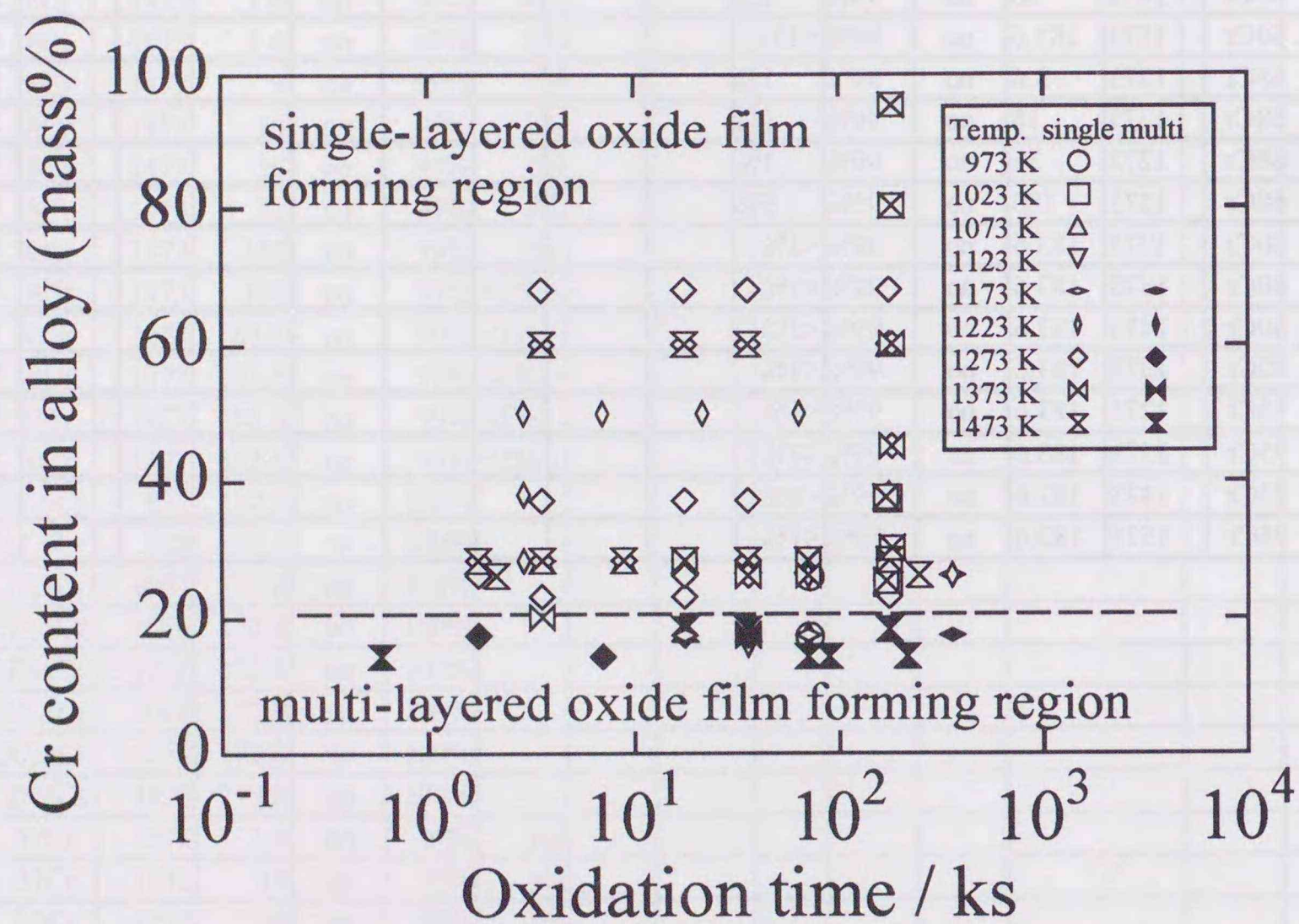


Fig. 1.3 Summary of the layer-type of the formed oxide on Fe-Cr alloys in O_2 - N_2 atmospheres. Open and filled symbols indicate that the oxide films consist of single-layered and multi-layers, respectively.

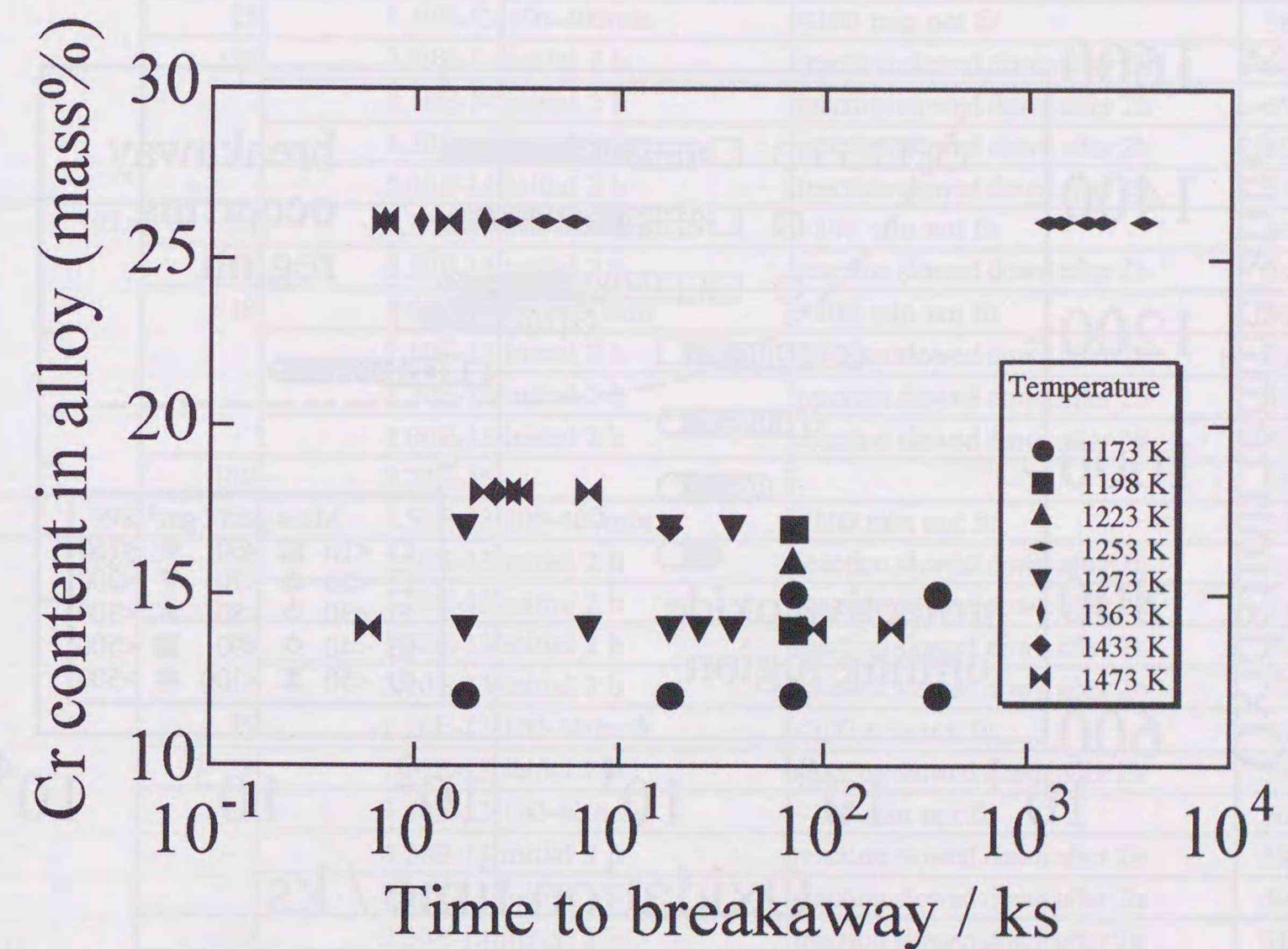


Fig. 1.4 Reported time to breakaway occurred with Fe-Cr alloys in O_2 - N_2 atmospheres.

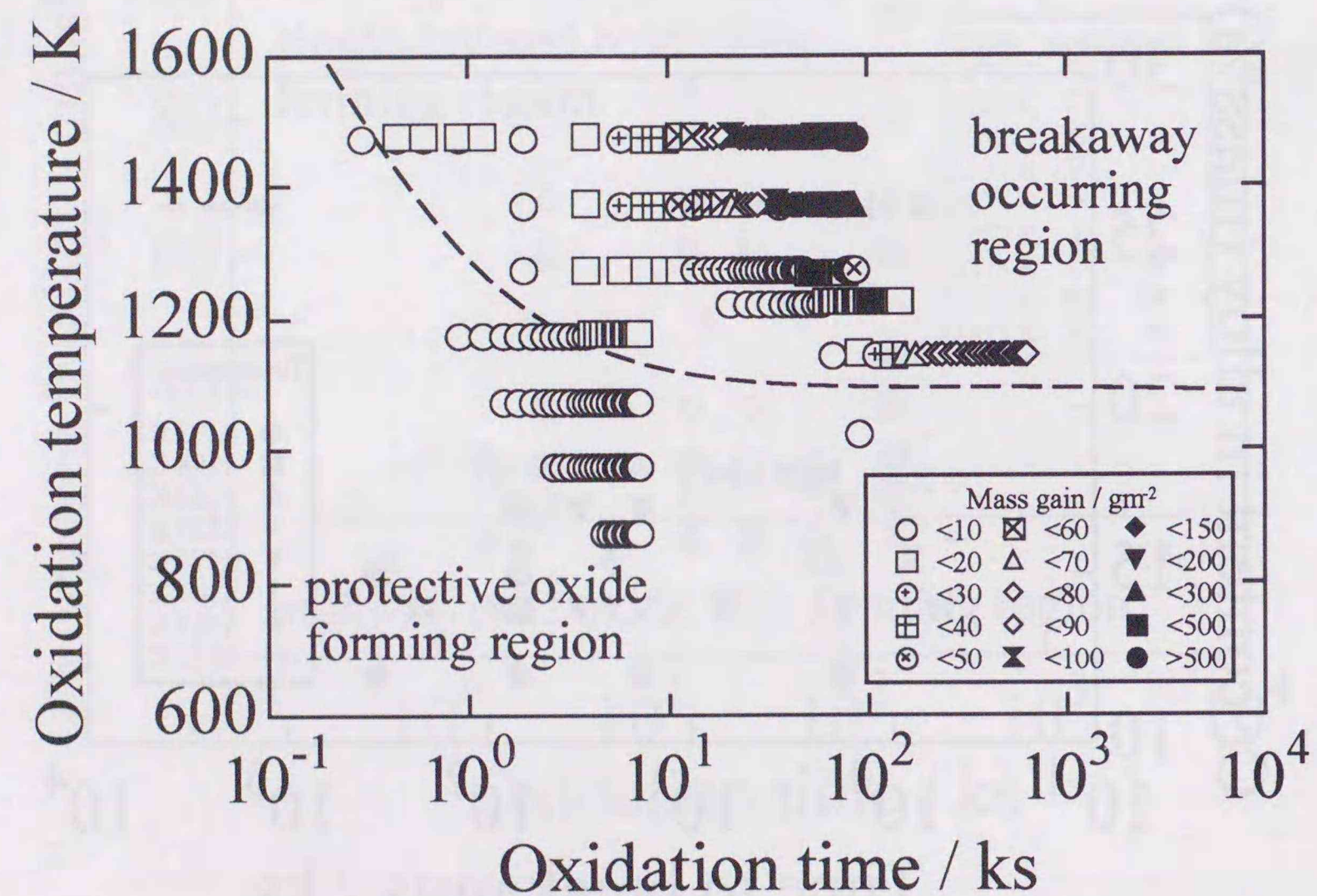


Fig. 1.5 Time variation in the oxide thickness formed on Fe-(14-18)Cr alloys in O_2 - N_2 atmospheres.

Table 1.3 Summary of the reported parabolic rate constants, k_p .

Temp /K	Cr (%)	$k_p / g^2cm^{-4}s^{-1}$	time range obeying	notes	ref
873	38	2.30E-14	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
923	20	3.20E-15	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
		3.90E-15	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
		5.60E-15	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
		8.00E-15	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
		4.60E-14	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
		5.10E-14	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
		5.60E-14	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
	25	1.30E-13	100-400min	<100 min not fit	56
	28	3.20E-14	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
		3.50E-14	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
		4.20E-14	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
		5.60E-14	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
973	25	1.30E-13	100-400min	<100 min not fit	56
	28	2.50E-13	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
	38	4.40E-14	100-400min	<100 min not fit	56
		2.10E-13	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
		2.30E-13	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
		1.00E-13	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
	100	8.22E-15			66
998	37.5	2.50E-13	100-400min	<100 min not fit	56
1023	16	1.60E-13	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
		1.70E-13	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
	20	1.30E-13	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
		2.10E-13	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
	25	1.70E-13	100-400min	<100 min not fit	56
	28	1.00E-12	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
	38	4.50E-13	100-400min	<100 min not fit	56
		4.20E-13	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
		7.30E-13	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
	50	3.20E-13	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	61
	100	3.00E-13	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	61
		3.14E-14			66
1048	37.5	9.20E-13	100-400min	<100 min not fit	56
1073	25	3.00E-13	100-400min	<100 min not fit	56
	28	8.10E-12			58
	38	9.20E-13	100-400min	<100 min not fit	56
		1.60E-12	100-400min	<100 min not fit	56
		2.60E-12	100-400min	<100 min not fit	56
		1.60E-12	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
		1.70E-12	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
	100	6.95E-14			66
1098	37.5	1.70E-11	100-400min	<100 min not fit	56
1123	16	1.00E-12	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59

Table 1.3 (continued)

Temp /K	Cr (%)	$k_p / \text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$	time range obeying	notes	ref
1123	16	1.30E-12	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
	20	5.10E-13	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
		1.40E-12	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
	25	6.70E-13	100-400min	<100 min not fit	56
	28	7.30E-12	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
		8.00E-12	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
	38	6.10E-12	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
	100	1.18E-13			66
1143	26	1.20E-13	initial 40 h		57
1173	25	7.20E-13	100-400min	<100 min not fit	58
	28	1.50E-11	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
		1.00E-11	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
		1.00E-11	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
		1.20E-11	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
		1.30E-11	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
	38	1.60E-11	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
		2.20E-11	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
	100	3.02E-13			66
1198	25	1.30E-12	100-400min	<100 min not fit	56
1223	16	1.10E-11	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
		1.30E-11	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
	20	6.70E-12	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
		7.30E-12	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
		2.30E-11	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
1223	16	2.30E-11	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
		2.40E-11	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
	25	6.30E-12	100-400min	<100 min not fit	56
	28	3.20E-11	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
		3.20E-11	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
	38	3.00E-12	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	59
	50	1.70E-11	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	61
	100	3.00E-11	initial 2 h	reaction slowed down after 2h	61
		5.50E-13			66
1248	100	1.20E-12			66
1273	14	7.60E-11	0-50 h		68
	18	4.30E-11	0-50 h		68
	23	5.10E-11	0-50 h		68
	25	1.50E-11			59
	28	1.10E-10	0-50 h		68
		1.10E-10			58
		5.80E-11	0-50 h		68
	30	2.00E-12			60
	38	5.90E-11	0-50 h		68
	45	3.00E-12			60

Table 1.3 (continued)

Temp /K	Cr (%)	$k_p / \text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$	time range obeying	notes	ref
1273	60	6.80E-11	0-50 h		68
		2.00E-12			60
	80	1.00E-11			60
	95	6.00E-12			60
	100	8.00E-12			60
		4.51E-12			66
		4.93E-12			66
1298	100	1.15E-11			66
1323	100	1.81E-11			66
1348	100	3.08E-11			66
1373	18	2.80E-11	1-25 h	not obey before 1 h	51
		3.00E-11	1-8 h	not obey before 1 h	51
1373	25	2.50E-10	100-400min	<100 min not fit	56
		7.00E-12			60
	28	3.80E-10			58
	30	6.00E-12			60
	38	7.6E-11	100-400min	<100 min not fit	56
	40	8.00E-12			60
	45	2.00E-11			60
	60	1.00E-11			60
	70	1.00E-11			60
	90	4.00E-11			60
	95	2.00E-11			60
		4.00E-11			60
	100	5.00E-11			60
		5.28E-11			66
1473	25	9.50E-10	100-400min	<100 min not fit	56
		4.00E-11			60
		1.00E-10			60
	28	8.30E-10			58
	38	2.40E-10	100-400min	<100 min not fit	56
	40	2.00E-10			60
	50	1.00E-10			60
	70	2.00E-10			60
	80	2.00E-10			60
	90	5.00E-10			60
	95	3.00E-10			60
	100	2.00E-10			60
1573	30	2.00E-10			60
	40	2.00E-10			60
	50	3.00E-10			60
	60	8.00E-10			60
	70	4.00E-10			60
	80	3.00E-10			60
	100	7.00E-10			60

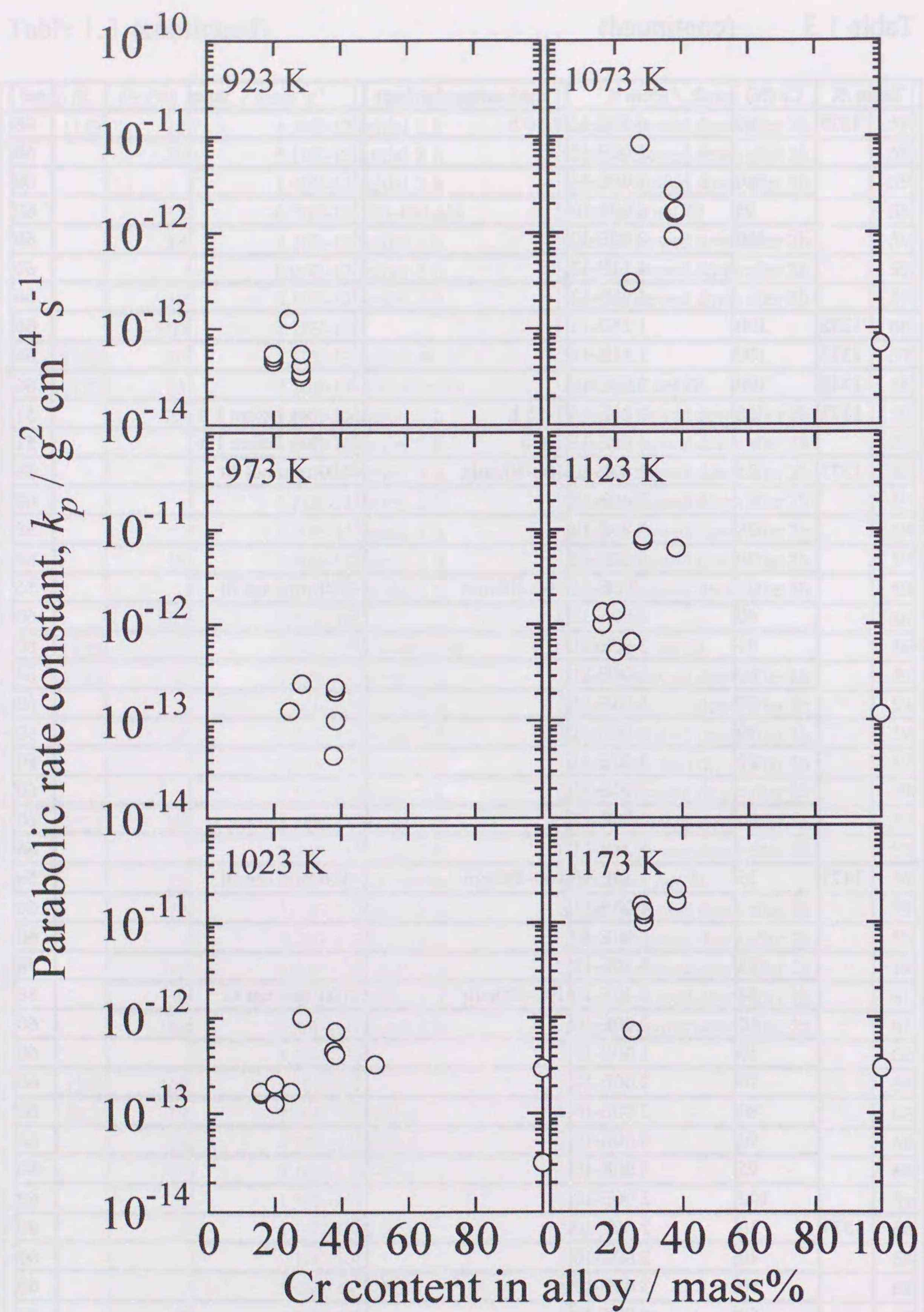


Fig. 1.6 Summary of parabolic rate constants at various temperatures.

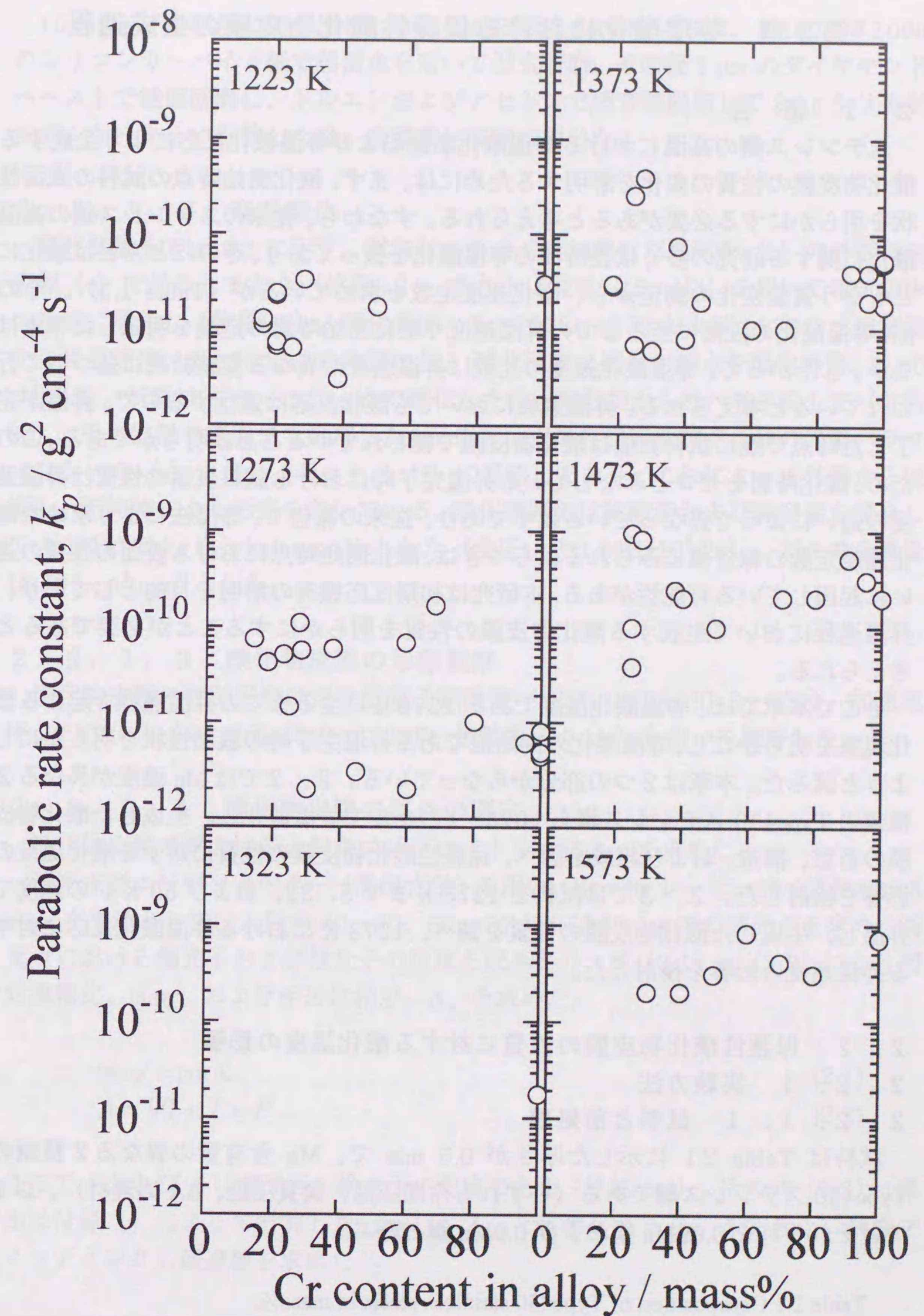


Fig. 1.6 (continued)

第2章 等温酸化における保護性酸化物皮膜の生成過程

2.1 緒言

ステンレス鋼の高温における等温酸化挙動および等温酸化反応により生成する酸化物皮膜の性質の変化を解明するためには、まず、酸化開始時点の試料の表面性状を明らかにする必要があると考えられる。すなわち、従来のステンレス鋼の高温酸化に関する研究の多くは長時間の等温酸化を扱っており、そのほとんどは酸化にともなう質量変化の測定から、酸化速度定数を求めているが (Table 1.3)、その際、等温酸化の段階に至るまでの昇温速度や酸化開始時間の定義を明記した報告はない。したがって、等温酸化速度の比較は昇温履歴の異なる実験結果に基づいて行われていると考えられる。昇温過程においても酸化反応は進行するので、昇温が完了した時点で既に試料表面は酸化物皮膜で覆われていることは明らかである。このため、酸化時間をゼロとみなしている昇温完了時における試料表面の性質は昇温速度の違いによって異なっているはずであり、従来の報告で、等温法により求めた酸化速度定数の報告値にみられるばらつきは、酸化開始時点における表面の性質の違いに起因している可能性がある。本研究は初期反応機構の解明を目的としており、昇温過程において生成する酸化物皮膜の性質を明らかにすることが必要であると考えられる。

そこで本章では、等温酸化温度である 1273 K に至るまでの昇温過程で起こる酸化現象を明らかにし、等温酸化の開始点である昇温完了時の表面性状を明らかにしようとした。本章は2つの部分からなっている。2.2では Mn 濃度が異なる2種類の Type430 ステンレス鋼を 1073~1273 K で等温酸化し、生成した酸化物皮膜の形態、構造、および組成を調べ、保護性酸化物皮膜の性質に対する酸化温度の影響を検討した。2.3では試料を 1273 K まで 5、33、および 50 K s⁻¹ の速度で昇温し、生成した酸化物皮膜の性質を調べ、1273 K における等温酸化反応に対する昇温速度の影響を検討した。

2.2 保護性酸化物皮膜の性質に対する酸化温度の影響

2.2.1 実験方法

2.2.1.1 試料と前処理

試料は Table 2.1 に示した厚さが 0.5 mm で、Mn 含有量の異なる2種類の Type430 ステンレス鋼である (いずれも冷間圧延、調質圧延、BA 処理材)。以下ではそれぞれを 0.09Mn 鋼および 0.9Mn 鋼と呼ぶ。

Table 2.1 Composition of Type430 stainless steels in mass%.

Stainless steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Al	Fe
0.09Mn	0.054	0.55	0.09	0.022	0.004	0.13	16.10	0.15	bal.
0.9 Mn	0.070	0.30	0.90	0.028	0.001	0.08	15.97	0.14	bal.

10x10 mm² の試片に切り出し、#220 から順に #400、#600、#800、#1000 のシリコンカーバイド紙で蒸留水を用いて湿式研磨、その後 1 μm のダイヤモンドペーストで鏡面研磨し、トルエンおよびアセトンで超音波脱脂して 24 h シリカゲルデシケーターに保管した後、高温酸化実験に用いた。

2.2.1.2 高温酸化

酸化装置を Fig. 2.1 に示す。試料はあらかじめ加熱した電気炉 (b) の外部に白金線 (c) で吊るしておき (位置(a))、巻き上げ装置 ((d)、(d')) を用いて電気炉中へ急速に導入し (位置(a'))、酸化温度、 T_{ox} = 1073、1173 および 1273 K まで室温から昇温速度、 R_H = 33 K s⁻¹ で昇温した。酸化温度に達した時点から酸化時間、 t_{ox} = 0 s とした。試料は t_{ox} = 0~300 s まで酸化した後、電気炉から外へ巻き戻して (位置(a))、その位置で室温まで冷却した。反応管はガスの逆流を防ぐための流動パラフィンシール (e)、ドライボックス (f) に連結してあり、これによって外界から遮断し、不純物による汚染を防いでいる。酸化雰囲気は純酸素および純窒素を混合して 1.671x10⁴ Pa O₂-balanced N₂ とした (全圧、 P = 1.013x10⁵ Pa)。ガスの全流量は 200 cm³ min⁻¹ とした。

2.2.1.3 酸化物皮膜の形態観察

酸化物皮膜の表面形態は走査型電子顕微鏡 (SEM、HITACHI S-4000、加速電圧 20 kV もしくは JEOL JSM-6300F、加速電圧 3 kV) を用いて観察した。

2.2.1.4 酸化物皮膜の厚さの測定

酸化物皮膜の厚さは多入射角エリプソメトリーによって求めた。

消光点型エリプソメーター (溝尻光学) を用い、He-Ne レーザー光 (波長 632.8 nm) を光源として、入射角 40、50、60、70 および 80 deg での消光点を求め、消光点における偏光子および検光子の角度を読みとり、式 (2-1)、(2-2) により相対振幅比、 $\tan \psi$ 、および相対位相差、 Δ 、を求めた。

$$\tan \psi = \tan A \quad (2-1)$$

$$\Delta = 90 + 2 \times P \quad (2-2)$$

ここで P および A は偏光子、検光子の角度である (単位 deg)。次の式 (2-3) (導出は付録 1) によって計算した $\tan \psi_{calc}$ 、 Δ_{calc} と実測した $\tan \psi$ 、 Δ を最小二乗法フィッティングし最適値を求めた¹⁾。

$$\tan \Psi_{calc} = \exp \left[\text{Real} \left(\ln \left(\frac{R_{12}P + R_{23}P \times \exp(TX)}{1 + R_{12}P \times R_{23}P \times \exp(TX)} \right) \right) \right] \times \frac{180}{\pi}$$

$$\Delta_{calc} = \text{Imag} \left[\ln \left(\frac{R_{12}P + R_{23}P \times \exp(TX)}{1 + R_{12}P \times R_{23}P \times \exp(TX)} \right) \right] \times \frac{180}{\pi} \quad (2-3)$$

その際、下地金属の屈折率 (n_3)、消衰率 (k_3) は文献値 3.234、4.078 を用いた²⁾。

2. 2. 1. 5 光電子分光分析 (XPS)

試料の表面分析は XPS (VG Scientific ESCALAB MkII, Al K α 15 kV-20 mA) を用いて行い、Table 2.2 に示した感度係数を用いて³⁾、式 (2-4) により表面原子分率、 $f_{M,s}$ 、を計算した⁴⁾。

$$f_{M,s} = \frac{C_M}{\sum C_M + 1} \quad (2-4)$$

ここで C_M は元素 M の酸素に対する相対表面濃度である (導出は付録 2)。

Table 2.2 Relative XPS sensitivity factors of the elements to O 1s.

orbital	sensitivity factor	standard deviation
Fe 2p	7.59	0.44
Cr 2p	4.96	0.29
Mn 2p	6.67	-
Si 2s	0.354	0.034

2. 2. 1. 6 X線回折測定 (XRD)

酸化物皮膜の結晶構造は X線回折装置 (理学電気 RU-300, Cu K α 50 kV-300 mA、日本電子 JDX-3500, Cu K α 30 kV-400 mA、もしくは Philips PW3050, Cu K α 40 kV-55 mA、いずれもモノクロメーター使用) を用いて検討した。

格子定数の精密決定のために、内部標準試料として少量の Si 粉末 (高純度化学研究所製) を試料表面に密着させ測定を行った。

2. 2. 1. 7 Fe-Cr 二元系酸化物の調製と X線回折

種々の組成の Fe-Cr 二元系酸化物粉末を用いてその格子定数の測定を行った。用いた酸化物は硝酸鉄(III)および硝酸クロム(III) (いずれも関東化学製特級試薬) を出発物質としてアルカリ沈殿法により Fe と Cr の含有量が異なる Fe-Cr 水酸化物を生成し、これを 1273 K で 24 h 熱分解して得た。酸化物の Fe と Cr の含有量は加熱前の水酸化物試料を濃塩酸に溶解し、誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES、島津 ICPS-5000 IV) を用いて決定した。

2. 2. 2 実験結果^{5,6)}

2. 2. 2. 1 種々の酸化温度において生成した酸化物皮膜の厚さ

Fig. 2.2 にエリプソメトリーにより求めた酸化物皮膜の平均厚さ、 δ 、と酸化時間、 t_{ox} 、の関係を示す。0.09Mn 鋼の場合、酸化温度 $T_{ox}=1073$ K では (○) $t_{ox}=0$ s において $\delta \approx 20$ nm であり、酸化時間の増加とともに増加して $t_{ox}=300$ s では $\delta \approx 150$ nm に達する。 T_{ox} が増加すると酸化物皮膜はいずれの酸化時間でも厚くなり、 $T_{ox}=1173$ (□)、1273 K (△) ではそれぞれ $\delta \approx 300$ 、450 nm に達する。0.9Mn 鋼の場合にも酸化時間、酸化温度とともに酸化物皮膜は厚くなるが (●、■、▲)、いずれの条件でも 0.09Mn 鋼の場合に比べて薄い。報告されている放物線酸化速度定数、 k_p 、⁷⁻¹⁰⁾を用い、酸化物の密度、 ρ 、を $\rho \approx 5$ g m⁻³、酸化時間ゼロにおける酸化物皮膜の厚さはゼロと仮定して²⁶⁾、式 (2-5)

$$\delta = \sqrt{k_p \cdot t_{ox}} / \rho \quad (2-5)$$

から $T_{ox}=1073$ 、1173、および 1273 K のそれぞれの酸化温度における酸化物皮膜の厚さを計算すると、 $t_{ox}=300$ s では $\delta \approx 50$ 、100~150、および 350 nm であり、本実験で得られた値より小さい。すなわち、酸化初期では放物線速度則から予測されるよりも大きな速度で酸化反応が進行することがわかる。

2. 2. 2. 2 種々の酸化温度において生成した酸化物皮膜の表面形態

Fig. 2.3 に 0.09Mn 鋼の酸化後の表面形態を示す。まず、酸化温度 $T_{ox}=1073$ K の場合、酸化時間 $t_{ox}=0$ s では研磨の傷が見られるが酸化物の形態は明確ではない。目視により試料の外観を観察すると全面に干渉色がみられ、試料表面は酸化物皮膜で覆われていることが明らかである。 $t_{ox}=15$ s になると球形の微細な粒子が所々に観察されるようになる。 $t_{ox}>15$ s では、粒子径は酸化時間の増加とともに大きくなってゆく。次に $T_{ox}=1173$ K の場合、 $t_{ox}=0$ s および $t_{ox}=15$ s における表面形態は $T_{ox}=1073$ K、 $t_{ox}=180$ s での形態と類似しており、粒子径の揃った酸化物粒子が均一に分布している。粒子径は酸化時間の増加とともに大きくなるが、およそ $t_{ox}=60$ s 以降ではあまり変化しなくなる。 $T_{ox}=1273$ K の場合では、昇温直後の $t_{ox}=0$ s から酸化物粒子が明瞭に観察され、外観は $T_{ox}=1173$ K、 $t_{ox}=30$ s の場合と似ている。この酸化温度ではおよそ $t_{ox}=30$ s 以降は外観はあまり変わらなくなる。

Fig. 2.4 に 0.9Mn 鋼の酸化後の表面形態を示す。酸化温度 $T_{ox}=1073$ K では酸化時間 $t_{ox}<60$ s において表面は平滑であり、酸化時間 $t_{ox}=180$ s においても、酸化物粒子は明確に見られない。酸化温度が $T_{ox}=1173$ 、1273 K と高くなると、 $t_{ox}=0$ s において微細な酸化物粒子が観察され、酸化時間の増加とともに粒子径は大きくなる。Mn 含有量の少ない 0.09Mn 鋼の場合と比較して、全ての酸化温度、酸化時間で酸化物の粒子径は小さい。また、0.09Mn 鋼の場合のように、ある酸化時間から酸化物の粒子径が一定になることはない。

0.09Mn 鋼と 0.9Mn 鋼のどちらについても、異なる酸化温度で生成した酸化物粒子の形態を比較すると、厚さが同じ場合（たとえば、0.09Mn 鋼で $T_{ox}=1073$ K、 $t_{ox}=180$ s と $T_{ox}=1273$ K、 $t_{ox}=0$ s）には、酸化温度が低い方が粒子が細かく、粒子径のばらつきも小さいことが特徴的である。

2. 2. 2. 3 種々の酸化温度において生成した酸化物皮膜の XPS による表面分析

Fig. 2.5 に 0.09Mn 鋼を酸化温度 $T_{ox}=1073$ 、1173 および 1273 K で酸化した場合の表面原子分率、 f_{Ms} ($M=O, Cr, Fe, Mn$)、と酸化時間、 t_{ox} 、の関係を示す。いずれの酸化温度で酸化した場合も O の原子分率、 $f_{O,s}$ 、($\diamond$) は酸化時間に関係なく $f_{O,s} \approx 0.6$ と一定であり、試料表面は酸化物皮膜で完全に覆われていることが明らかである。Mn の原子分率、 $f_{Mn,s}$ 、($\triangle$) は酸化温度が低く酸化時間が長いほどわずかに大きくなる傾向を示すが、いずれの条件でも 0.02 以下である。また、Si は (∇) いずれの条件でもほとんど検出されない。Fe の原子分率、 $f_{Fe,s}$ 、($\circ$) と Cr の原子分率、 $f_{Cr,s}$ 、($\square$) には酸化温度の影響が見られる。まず、酸化温度 $T_{ox}=1073$ K では昇温直後には $f_{Fe,s}$ は 0.37 と大きく、一方、 $f_{Cr,s}$ は 0.06 と小さい。その後酸化時間の増加とともに $f_{Cr,s}$ が増加し、 $f_{Fe,s}$ は減少する。 $t_{ox}=300$ s において $f_{Cr,s}$ は約 0.29 に達するが、この酸化時間ではまだ表面組成はわずかに変化している。次に、 $T_{ox}=1173$ 、1273 K では昇温直後における $f_{Cr,s}$ は 0.22、0.28 であり酸化温度とともに増加している。また、 $t_{ox}=300$ s における $f_{Cr,s}$ も 0.31、0.37 と増加している。 $T_{ox}=1173$ K の場合、表面組成は $t_{ox} \approx 60$ s で一定となり $T_{ox}=1273$ K の場合には昇温直後からほぼ一定で、酸化時間による違いはみられない。

Fig. 2.6 に 0.9Mn 鋼の場合の結果を示す。酸化温度 $T_{ox}=1073$ K に昇温した直後では、0.09Mn 鋼の場合と同様に表面には Fe ($\circ$) が多いが、Cr ($\square$) および Mn ($\triangle$) もかなりの量が検出される。酸化時間の増加とともに $f_{Fe,s}$ は減少し、 $f_{Cr,s}$ と $f_{Mn,s}$ は増加する。酸化時間 $t_{ox} > 60$ s では表面組成はほぼ一定になり、 $f_{Fe,s}$ 、 $f_{Cr,s}$ および $f_{Mn,s}$ は同程度となる。次に、 $T_{ox}=1173$ K の場合、昇温直後では $f_{Fe,s}$ 、 $f_{Cr,s}$ および $f_{Mn,s}$ は同程度で、酸化時間の増加とともに $f_{Mn,s}$ が増加し、 $f_{Fe,s}$ と $f_{Cr,s}$ はそれに対応してわずかに減少する。 $t_{ox}=300$ s では $f_{Mn,s}=0.19$ 程度で $f_{Fe,s}$ と $f_{Cr,s}$ はどちらも 0.11 程度となる。さらに高温の $T_{ox}=1273$ K の場合、昇温直後の $t_{ox}=0$ s では $T_{ox}=1173$ K の場合と比べて $f_{Mn,s}$ は大きく、その分 $f_{Cr,s}$ が小さいが、 $f_{Fe,s}$ はあまり変わらない。その後酸化時間の増加とともに $f_{Cr,s}$ が増加して $t_{ox} > 60$ s では約 0.23 と最も多く検出され、 $f_{Mn,s}$ 、 $f_{Fe,s}$ はそれぞれ 0.08、0.03 程度まで減少する。

2. 2. 2. 4 種々の酸化温度において生成した酸化物皮膜の X線回折

Fig. 2.7 に酸化温度 $T_{ox}=1073$ 、1173、および 1273 K で酸化した後の 0.09Mn 鋼の X線回折図を示す。 $T_{ox}=1273$ K の場合(c)、回折角度 $2\theta \approx 33.5$ および 36 deg にピークが見られ、これらはコランダム型酸化物に対応する^{11,12)}。どちらのピーク

強度も酸化時間の増加とともに増加する。酸化温度が低い場合には (a)、(b)、酸化物皮膜が薄いために回折強度は非常に小さいが、コランダム型酸化物のピークが検出され、回折強度は酸化時間の増加とともに増加している。このコランダム型酸化物は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ の固溶体からなるので、格子定数の測定から酸化物皮膜の平均的な組成を推定できると考えられる¹³⁾。しかし、Fe-Cr-O 3 元系の組成と格子定数の関係は詳細に調べられていない¹⁴⁾。そこで、新たに種々の Fe-Cr 酸化物を調製して、格子定数と組成の関係を検討した。

Fig. 2.8 は調製した Fe-Cr 酸化物の X線回折図の一部を拡大したもので、試料はコランダム型酸化物のみからなることが確かめられた。コランダム型酸化物を菱面体 (三方晶) 格子とみなし、Fig. 2.8 にはすべてを示していないが、回折角度 $2\theta = 20 \sim 85$ deg の範囲で得られたコランダム型酸化物の 8 本の回折ピーク (012、104、110、006、113、024、116、214) 角度から計算によって得た格子定数、 a_c 、を組成に対してプロットした結果を Fig. 2.9 に示す。滑らかな曲線関係が得られ、この図から組成を決定できると考えられた。Fig. 2.10 は 0.09Mn 鋼を高温酸化した試料から得られたコランダム型酸化物の格子定数の酸化時間による変化を示している。酸化温度 $T_{ox}=1073$ K ($\circ$) においては、昇温直後の酸化時間 $t_{ox}=0$ s で格子定数は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に近い大きな値を示し、酸化時間の増加とともに減少する。これより、酸化初期には Fe を主とする酸化物皮膜が生成しており、酸化時間の増加とともに酸化物皮膜中の Cr 量は増加するが、 $t_{ox}=300$ s の段階でも酸化物皮膜は Fe を多く含んでおり、Fig. 2.9 の関係からその平均組成はほぼ $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ に相当すると考えられる。酸化温度が高い場合には、格子定数は小さく、酸化物皮膜は Cr を多く含んでおり、また酸化の進行にともなう組成変化は小さくなる。 $t_{ox}=300$ s における酸化物皮膜の平均組成は $T_{ox}=1173$ K ($\square$)、1273 K ($\triangle$) ではどちらも $\text{Fe}_{1.1}\text{Cr}_{0.9}\text{O}_3$ と見積もられた。これらの Cr と Fe の酸化物固溶体の組成は Yearien らの報告値に近いものである¹³⁾。

Fig. 2.11 は 0.9Mn 鋼の X線回折図を示している。0.09Mn 鋼の場合に比べ、いずれの酸化温度でも回折ピーク強度は弱い。コランダム型酸化物のピークのほかに回折角度 $2\theta \approx 35$ deg にピークが検出され、これはスピネル型酸化物に帰属される^{15,16)}。コランダム型酸化物の格子定数と酸化時間の関係を Fig. 2.12 に示す。酸化温度 $T_{ox}=1273$ K の場合には、格子定数は昇温直後に大きく、酸化時間の増加とともに減少する。酸化温度が低い場合にも同様の曲線を示すが、酸化時間 $t_{ox}=300$ s で比較すると酸化温度の減少とともに格子定数は増加している。Fig. 2.11 にはすべてを示していないが、 $2\theta = 20 \sim 85$ deg の範囲で得られた立方晶のスピネル型酸化物に帰属される回折ピーク (220、311、222、400、422、511、440) の角度からスピネル型酸化物の格子定数、 a_{sp} 、を求め、酸化時間、 t_{ox} 、に対してプロットした結果を Fig. 2.13 に示す。スピネル型酸化物は単相化合物が合成できないので、コランダム型酸化物のように格子定数から酸化物の平均組成を定量化することはできないが、コランダム型酸化物の場合と同様に、Fe が多く含まれる場合には格子

定数は大きくなり、Crが増加するとともに格子定数は減少するので、この図より酸化物皮膜の平均的な組成の変化を定性的に述べる事ができる。酸化温度 $T_{ox}=1073$ K の場合 (●)、格子定数は昇温直後に大きく、酸化時間の増加とともに徐々に減少する。酸化温度が高くなるとともに格子定数は減少し、また、酸化時間が増加した場合も同様の傾向を示すが、酸化初期における減少の程度が著しくなり、 $T_{ox}=1273$ K の場合には (▲)、 $t_{ox}=300$ s ではほぼ一定となり、値は $MnCr_2O_4$ のそれに近くなる。酸化温度が低く、酸化時間が短い場合の格子定数は $MnFe_2O_4$ の値よりもかなり大きい。これはスピネル型酸化物として、格子定数の大きい Mn_3O_4 が一部生成していることを示唆している²⁷⁾。

2. 2. 3 考 察

2. 2. 3. 1 0.09Mn 鋼の酸化に対する酸化温度の影響

0.09Mn 鋼の場合、各酸化温度において試料表面に生成する酸化物皮膜の組成は、酸化温度 $T_{ox}=1073$ K では酸化時間 $t_{ox}=180$ s でも変化し続けているのに対して $T_{ox}=1173$ K では $t_{ox}=60$ s、 $T_{ox}=1273$ K では $t_{ox}=30$ s からあまり変化しなくなり、 $T_{ox}=1073$ K、 $t_{ox}=60$ s における表面組成は $T_{ox}=1173$ K、 $t_{ox}=0$ s における表面組成と、さらに、 $T_{ox}=1173$ K、 $t_{ox}=30$ s における表面組成は $T_{ox}=1273$ K、 $t_{ox}=0$ s における組成と類似していることを 2. 2. 2. 3 で述べた (Fig. 2.5、2.6)。Fig. 2.14 は 0.09Mn 鋼の表面組成と酸化物皮膜の厚さ、 δ 、の関係をプロットした結果であり、Fe、Cr の表面原子分率は酸化温度に関係なく、酸化物皮膜の厚さとともに急激に変化し、 $\delta=100$ nm から一定になることがわかった。

真空中における Fe-Cr 合金の初期高温酸化に関するこれまでの研究では、酸化物皮膜が薄く、緻密ではない場合、酸化物皮膜表面の組成 (Fe と Cr の量比) は真空中に導入された酸素の量だけで決定されることが報告されている¹⁷⁻²⁴⁾。酸素の供給律速となる限界厚さは、用いられた合金試料の組成、酸化温度によって異なっているが、1~100 nm と報告されており、本研究で組成があまり変わらない厚さ、 $\delta=100$ nm はこの範囲にある。これ以下の厚さでは、表面組成は酸化物皮膜が緻密になるにしたがって変化し、酸化物皮膜中の Cr が増加することを示している。

Fig. 2.15 に酸化物皮膜の厚さ、 δ 、と Fig. 2.9 から推定した酸化物の平均組成 (コランダム型酸化物中の Cr 酸化物の含有量)、 $f_{Cr,b}$ 、をプロットした結果を示す。 $f_{Cr,b}$ は酸化温度には関係なく、酸化物皮膜の厚さの増加とともに増加して、 $\delta=100$ nm ではほぼ一定になっており、表面組成と厚さの関係 (Fig. 2.14) と同様の傾向を示している。この図からも酸化物皮膜が薄い場合には緻密にはなっていないことが示唆される。

以上より、酸化反応の初期において、0.09Mn 鋼上に生成する酸化物皮膜の性質に対する酸化温度の影響として最も顕著にあらわれるのは酸化物皮膜の厚さであるといえる。厚さの増加とともに酸化物皮膜は緻密になり、結果として他の因子、

すなわち形態、組成が変化すると考えられる。

2. 2. 3. 2 0.9Mn 鋼の酸化に対する酸化温度の影響

0.9Mn 鋼の場合は、昇温直後の酸化時間 $t_{ox}=0$ s では酸化温度が高いほど酸化物皮膜表面の Mn 量が多くなる (Fig. 2.6)。これは、Mn 含有量の多い 0.9Mn 鋼では酸化物/合金界面において Mn が最も酸化されやすく、かつ、酸化物中の拡散が速いためと考えられる。この結果は、低酸素分圧下で 1070 K までの種々の温度で Fe-Cr-Mn 合金を等温酸化した際に、Fe の表面原子分率は Fe-Cr 合金の場合に比べて低下し、Mn の表面原子分率は酸化温度とともに増加して、Cr の表面原子分率は低下するという従来の報告と一致している²⁰⁾。しかし、 $t_{ox}=300$ s では、Mn の表面原子分率は酸化温度が 1073 K から 1173 K に上昇すると増加するが、さらに 1273 K になると減少しており、一方、Cr の表面原子分率は 1073 K に比べ 1173 K の方が低く、1273 K では再び高くなる。このように、0.9Mn 鋼の場合の酸化物皮膜の表面組成に対する酸化温度の影響は複雑である。これを下地合金相の変化から次のように検討してみた。

フェライト系ステンレス鋼は低温では体心立方構造の α 相が安定であるが、高温では面心立方構造の γ 相が安定である。 α 相から γ 相への変態が始まる温度、 $T_{\alpha\gamma}$ 、(単位 deg) は、ステンレス鋼の組成に依存しており、式 (2-6) で与えられる²⁵⁾。

$$T_{\alpha\gamma} = 35 \times (n_{Cr} + 2.09n_{Si} - 7.14n_C - 8.0n_N - 3.28n_{Ni} - 1.89n_{Mn} + 21.4n_{Al}) + 583.15 \quad (2-6)$$

ここで、 n_{Cr} 、 n_{Si} 、 n_C 、 n_N 、 n_{Ni} 、 n_{Mn} 、および n_{Al} はそれぞれステンレス鋼中の Cr、Si、C、N、Ni、Mn および Al の含有量である (単位 mass%)。本研究で用いた 0.09Mn 鋼および 0.9Mn 鋼の組成 (Table 2.1) を用いて、変態温度を求めるとそれぞれ $T_{\alpha\gamma}=1278$ 、1183 K となり、0.9Mn 鋼の場合、1273 K では γ 相が一部存在すると考えられる。一般に、Mn は Fe、Cr と比較して γ 相中に濃縮しやすい²⁵⁾。また、 γ 相中の金属の拡散定数は α 相中での定数よりも 2 桁以上小さいことが報告されている。したがって同一組成の場合、 γ 相の生成量が多いほど酸化反応の起こる合金/酸化物皮膜界面への Mn の供給速度は遅くなり酸化は起こりにくくなる。このため Mn は 1173 K を境に高温側で減少し、Mn の次に酸化しやすい Cr の優先酸化が起こり、表面に濃縮したと考えられる。 $t_{ox}=0$ s での Mn の表面原子分率は酸化温度とともに単調に増加したが、これは、昇温直後では α 相から γ 相への変態がまだ始まっていなかったためと思われる。

2. 2. 3. 3 1273 K における等温酸化に対する昇温過程の影響

2. 2. 3. 1 で述べたように、0.09Mn 鋼の場合、いずれの酸化温度でも酸化物皮膜の組成は、厚さがおよそ 100 nm になるまでの昇温過程において著しく変化し、その後一定となった (Fig. 2.14、2.15)。このことから、1273 K での等温酸

化において、0.09Mn 鋼に生成する酸化物皮膜の組成に対する昇温過程の影響は、酸化のごく初期を除いてはみられないと考えられる。一方、0.9Mn 鋼の場合には、1273 K において、下地合金の α 相から γ 相への変態が起こる。この結果、酸化物／合金界面への合金成分の供給速度が、変態温度よりも低い 1073 および 1173 K の場合とは異なるので、酸化物皮膜の組成に対して酸化温度の影響が生ずると考えられる。相変態は変態温度を超えてから開始するのに対して、酸化反応は変態温度以下でも起こるので、等温酸化温度までの昇温速度が小さい場合には酸化物皮膜が厚く成長してから、また昇温速度が大きい場合には酸化物皮膜が薄いうちに相変態が起こることになる。

0.09Mn 鋼、0.9Mn 鋼のいずれの場合も、酸化物皮膜の厚さが同じでも酸化温度が異なる場合には酸化物皮膜の形態は異なり、酸化温度が低い方が粒子が細かく、酸化物の粒子径のばらつきは小さかった。(Fig. 2.3, 2.4)。すなわち、昇温速度が小さく、酸化温度に達するまでに酸化物皮膜が厚く成長する場合と、逆に、昇温速度が大きい場合とでは、1273 K に達した後の等温酸化過程で酸化物皮膜が同じ厚さまで成長しても、酸化物粒子の形態は同じにならないことを示している。

以上のように、1273 K における等温酸化で生成する酸化物皮膜の性質は、等温酸化温度に達するまでの昇温過程において変化し、特に、低温における滞留時間に依存すると考えられる。そこで、次節の 2. 3 では 1273 K における等温酸化に対する昇温速度の影響を検討する。

2. 2. 4 結 言

1073、1173、および 1273 K、 1.671×10^4 Pa O_2 -balanced N_2 雰囲気（全圧は大気圧）において、0.09 および 0.9 mass%Mn を含有する Type430 ステンレス鋼を短時間酸化し、酸化挙動および生成した酸化物皮膜の厚さ、形態、表面組成、平均組成および結晶構造を検討したところ、次のことが明らかになった。

(1) 0.9 mass%Mn を含有する Type430 ステンレス鋼の場合、同じ酸化物皮膜の厚さで比較すると、いずれの酸化温度でも XPS で求めた表面組成、XRD で求めた平均組成はほぼ同じである。酸化温度の影響が最も顕著にあらわれるのは酸化物皮膜の厚さであり、厚さの増加とともに酸化物皮膜は緻密になり、Cr を多く含む保護性の酸化物皮膜が生成するようになると考えられる。

(2) 0.9 mass%Mn を含む Type430 ステンレス鋼では、下地合金相が α 単相である 1173 K 以下で酸化反応を行った結果、最も酸化されやすい Mn が酸化温度、酸化時間の増加とともに表面で増加するが、 γ 変態温度以上の 1273 K で酸化反応を行った場合には、下地合金相中での Mn の活量が低下し、その結果 Cr が優先的に酸化され、酸化物皮膜表面に濃縮するようになる。このように、Cr よりも酸化されやすく、酸化物中での拡散が速い Mn を含む Type430 ステンレス鋼を高温酸化した場合には、下地合金相中における相変態の影響があらわれる。

(3) 1273 K における等温酸化で生成する酸化物皮膜の性質に対して、等温酸化

温度に至るまでの昇温過程における酸化および下地合金相の挙動が影響を与えると考えられる。

2. 3. 保護性酸化物皮膜の生成に対する昇温速度の影響

2. 3. 1 実験方法

酸化装置、雰囲気調整は 2. 2. 1 に述べた通りである。酸化温度は $T_{ox}=1273$ K とし、Fig. 2.1 の巻き上げ装置 ((d), (d')) の速度を変えることにより、昇温速度を $R_H=5$ 、33、および 50 K s^{-1} とした。

酸化物皮膜の厚さは 2. 2. 1 に述べたエリプソメトリーによる方法に加えて、試料の断面観察からも求めた。ノッチをつけた試料をジグに固定し、液体窒素で冷却して、試料の中心部分を破断した。破断した試料を垂直に保持できる顕微鏡試料台に固定し、電子顕微鏡に装填した。酸化物皮膜の表面は走査型電子顕微鏡 (SEM, HITACHI S-4000、加速電圧 20 kV もしくは JEOL JSM-6300F、加速電圧 3 kV) を用いて観察した。顕微鏡倍率 10000 倍で撮影した数断面について求めた酸化物皮膜の厚さを平均した。

2. 3. 2 実験結果

2. 3. 2. 1 酸化物皮膜の表面形態に対する昇温速度の影響

0.09Mn 鋼を酸化した後の表面 SEM 写真を Fig. 2.16 に示す。昇温速度 $R_H=5 \text{ K s}^{-1}$ で昇温した場合、酸化時間 $t_{ox}=0 \text{ s}$ では酸化物粒子が表面全体に見られる。個々の粒子の形態は角張っており、互いに接触して一部では併合している。併合した粒子同士は重なりあい、表面には凹凸が生じている。 t_{ox} の増加とともに、独立粒子、併合粒子の粒子径はいずれも増加し、併合粒子同士の重なり合いは顕著になる。併合粒子の間にみられる凹の部分では酸化物の成長は抑制され、試料表面は t_{ox} の増加とともに全体的に粗くなる。 $R_H=33 \text{ K s}^{-1}$ の場合、 $t_{ox}=0 \text{ s}$ では、酸化物粒子は小さいが、 $R_H=5 \text{ K s}^{-1}$ の場合と同様に試料全面を覆っており、粒子の併合が一部で見られるが、独立した粒子が多く、また酸化物粒子は丸いのが特徴である。粒子同士の併合は t_{ox} の増加とともに進行し、併合粒子の間の凹になった部分には独立した球形粒子が見られる。最も速度が大きい $R_H=50 \text{ K s}^{-1}$ で昇温した場合、 $t_{ox}=0 \text{ s}$ では、昇温過程で生成した平滑な膜の上にさらに小さな酸化物粒子が少量、不均一に分散している様子が観察される。 $t_{ox}=15 \text{ s}$ では、表面はすべて独立した酸化物粒子で覆われている。酸化時間の増加とともに酸化物粒子は併合するが ($t_{ox}>60 \text{ s}$)、 R_H が小さい場合と比べて、表面全体の凹凸が顕著である。

Fig. 2.17 に 0.9Mn 鋼の表面形態観察の結果を示す。昇温速度 $R_H=33 \text{ K s}^{-1}$ の場合、酸化時間 $t_{ox}=0 \text{ s}$ では表面は独立した、粒子径の均一な球形の酸化物に覆われている。独立した粒子の併合のため、粒子径は t_{ox} の増加とともに大きくなるが、0.09Mn 鋼の場合とは異なり、粒子の形態は球形を保っており、併合粒子の間に凹の部分はみられず、表面全体は平滑である。 $R_H=50 \text{ K s}^{-1}$ の場合、 $t_{ox}=0 \text{ s}$ における表面形態

は 0.09Mn 鋼, $R_H=50 \text{ K s}^{-1}$ の場合と似ており、酸化物粒子はほとんど観察されない。この試料でも $t_{ox}=15 \text{ s}$ までに急速な酸化物成長が起こり、試料表面全体に粒子が観察されるようになる。 $t_{ox}=60 \text{ s}$ では、それまでに均一に表面を覆っていた粒子層上に新たな粒子が不均一に生成しているのがわかる。さらに酸化が進むと不均一な粒子成長が著しくなり、全体的に表面は凹凸になる。

2. 3. 2. 2 酸化物皮膜の厚さに対する昇温速度の影響

酸化物皮膜の厚さ、 δ 、と酸化時間、 t_{ox} 、の関係を Fig. 2.18 に示す。昇温直後の $t_{ox}=0 \text{ s}$ における δ を比較すると、0.09Mn 鋼を昇温速度 $R_H=5$ (○)、 33 K s^{-1} (□) で昇温した場合には $\delta \approx 100 \text{ nm}$ であり差はないが、 $R_H=50 \text{ K s}^{-1}$ の場合 (△、▽) には $\delta \approx 30 \sim 50 \text{ nm}$ と小さい。0.9Mn 鋼の場合も $R_H=33 \text{ K s}^{-1}$ で昇温すると (■) $\delta \approx 90 \text{ nm}$ であり、 $R_H=50 \text{ K s}^{-1}$ では (▲、▼) $\delta \approx 50 \sim 70 \text{ nm}$ となった。 $t_{ox} > 15 \text{ s}$ ではどちらの試料でも δ は同程度で t_{ox} の増加とともに増加しており、 $R_H=50 \text{ K s}^{-1}$ の場合には昇温直後から $t_{ox}=15 \text{ s}$ までの酸化速度がきわめて大きいことを示している。

2. 3. 2. 3 酸化物皮膜の XPS による表面分析

XPS による 0.09Mn 鋼の表面分析結果を Fig. 2.19 に示す。昇温速度 $R_H=5, 33 \text{ K s}^{-1}$ の場合、酸化時間 $t_{ox}=0 \text{ s}$ では表面は Cr (□) に富んだ酸化物皮膜に覆われており、 t_{ox} が増加しても組成は変化しない。しかし、昇温速度の大きい $R_H=50 \text{ K s}^{-1}$ の場合には、 $t_{ox}=0 \text{ s}$ で Fe (○)、Cr の表面原子分率が $f_{Fe,s}=0.35$ 、 $f_{Cr,s}=0.03$ であり、試料表面は主に Fe の酸化物皮膜に覆われていることがわかる。 t_{ox} とともに Cr の選択酸化が起こり、 $t_{ox}=60 \text{ s}$ では $f_{Cr,s}=0.3$ 、 $f_{Fe,s} < 0.05$ となり、それ以降では変化はみられず、昇温速度による表面組成の差がなくなる。

Fig. 2.20 は 0.9Mn 鋼の測定結果である。昇温速度 $R_H=33 \text{ K s}^{-1}$ の場合、酸化時間 $t_{ox}=0 \text{ s}$ では Mn (△)、Fe (○) が多いが酸化時間の増加とともに減少して、Cr (□) は増加し、表面組成は $t_{ox} > 60 \text{ s}$ ではほぼ一定となる。 $R_H=50 \text{ K s}^{-1}$ の場合、 $t_{ox}=0 \text{ s}$ では $f_{Fe,s}=0.25$ であり、 $R_H=33 \text{ K s}^{-1}$ の場合の 0.14 に比べて大きく、これに対応して $f_{Mn,s}$ は 0.16 から 0.06 へと小さくなっている。酸化時間の増加とともに $f_{Fe,s}$ は減少、 $f_{Cr,s}$ は増加し、一方、 $f_{Mn,s}$ は約 $t_{ox}=30 \text{ s}$ まで増加した後再び減少する。 $t_{ox}=180 \text{ s}$ で比較すると、どちらの昇温速度でも表面組成はほぼ等しくなっている。

2. 3. 2. 4 酸化物皮膜の X 線回折

Fig. 2.21 に 0.09Mn 鋼の X 線回折 (XRD) 図を示す。この試料の場合、いずれの昇温速度でもコランダム型酸化物のピーク (回折角度、 $2\theta \approx 33.5, 36 \text{ deg}$) のみが検出される。昇温速度 $R_H=5 \text{ K s}^{-1}$ の場合、回折強度は酸化時間、 t_{ox} 、によって大きな差はみられないが、 $R_H=33, 50 \text{ K s}^{-1}$ の場合には酸化初期では回折強度は弱く、 t_{ox} の増加とともに増加している。Fig. 2.16 および Fig. 2.18 から $R_H=5, 33 \text{ K s}^{-1}$

では酸化物皮膜の形態と厚さに差は見られず、 $R_H=33 \text{ K s}^{-1}$ では初期に生成する酸化物皮膜の結晶性が低いことを示している。 $R_H=50 \text{ K s}^{-1}$ の場合には Fig. 2.18 に示したように、 $t_{ox}=0 \text{ s}$ では他の昇温速度の場合と比べて酸化物皮膜が薄いため、回折強度が弱かったと考えられる。

Fig. 2.22 は 0.9Mn 鋼の XRD 測定の結果である。昇温速度 $R_H=33 \text{ K s}^{-1}$ の場合、コランダム型およびスピネル型酸化物 (回折角度、 $2\theta \approx 35 \text{ deg}$) が生成しており、これらの回折強度は酸化時間 t_{ox} の増加とともに増加する。 $R_H=50 \text{ K s}^{-1}$ の場合には、 $t_{ox}=0 \text{ s}$ ではコランダム型酸化物のピークのみがみられ、その強度は $t_{ox}=15 \text{ s}$ では増加しているが、 $t_{ox}=30 \text{ s}$ で一旦減少し、その際、スピネル型酸化物のピークが見られるようになる。それ以後は、どちらの酸化物皮膜の回折強度も t_{ox} の増加とともに増加する。

コランダム型酸化物の格子定数、 a_c 、を 2. 2. 2. 4 の場合と同様にして求め、酸化時間 t_{ox} に対してプロットした結果を Fig. 2.23(a), (b) に示す。0.09Mn 鋼を昇温速度 $R_H=5 \text{ K s}^{-1}$ (○)、 33 K s^{-1} (□) で昇温した場合 (a)、 a_c は $t_{ox}=0 \text{ s}$ では大きく、 $t_{ox}=30 \text{ s}$ では $a_c \approx 5.38 \text{ Å}$ であり、その後は t_{ox} が増加しても余り変化しない。 $R_H=50 \text{ K s}^{-1}$ の場合は (△)、 $t_{ox}=0 \text{ s}$ で $a_c \approx 5.42 \text{ Å}$ と大きく、Fig. 2.9 の関係から、酸化物皮膜の平均組成は Fe_2O_3 に近いと考えられる。 a_c は t_{ox} の増加とともに急速に減少して、コランダム型酸化物中の Cr 含有量が増加していることを示している。およそ $t_{ox} < 30 \text{ s}$ ではいずれの R_H の場合も、 a_c がほぼ同程度の値 ($a_c \approx 5.385 \text{ Å}$) となる。これは Fig. 2.9 より $\text{Fe}_{1.1}\text{Cr}_{0.9}\text{O}_3$ に相当する。

0.9Mn 鋼については (b)、昇温速度 $R_H=33 \text{ K s}^{-1}$ の場合 (■)、酸化時間 $t_{ox}=0 \text{ s}$ では $a_c \approx 5.4 \text{ Å}$ であり、その後、 t_{ox} の増加とともに減少しておよそ $t_{ox} < 120 \text{ s}$ で 0.09Mn 鋼とはほぼ同じ一定値となる。 $R_H=50 \text{ K s}^{-1}$ の場合 (▲)、 $t_{ox}=0 \text{ s}$ で a_c は他の条件に比べて最も大きく ($a_c \approx 5.425 \text{ Å}$) Fe_2O_3 に相当し、 t_{ox} の増加とともに減少して、0.09Mn 鋼の場合と同じ値になる。

スピネル型酸化物の格子定数、 a_{sp} 、を 2. 2. 2. 4 の場合と同様の方法で求め、酸化時間、 t_{ox} 、に対してプロットした結果を Fig. 2.24 に示す。昇温速度 $R_H=33 \text{ K s}^{-1}$ の場合 (■)、 $t_{ox}=0 \text{ s}$ では $a_{sp} \approx 8.51$ で、 MnFe_2O_4 の格子定数 ($a_{sp}=8.499 \text{ Å}$) に近い値を示す。 a_{sp} は t_{ox} の増加とともに減少して、酸化物皮膜の平均組成は徐々に MnCr_2O_4 ($a_{sp}=8.44 \text{ Å}$) の側へ変化することを示している。 $R_H=50 \text{ K s}^{-1}$ の場合 (▲)、 $t_{ox} \approx 30 \text{ s}$ からスピネル型酸化物が生成し、 $t_{ox} > 30 \text{ s}$ では $R_H=33 \text{ K s}^{-1}$ の場合とはほぼ同様の曲線が得られ、 a_{sp} の変化に対する R_H の影響は見られない。

Fig. 2.25 に酸化物の回折強度の総和に対するスピネル型酸化物の X 線回折強度の分率、 f_{sp} 、を示す。昇温速度 $R_H=33 \text{ K s}^{-1}$ の場合 (■)、 f_{sp} は酸化時間、 t_{ox} 、の増加とともに減少し $t_{ox}=300 \text{ s}$ で 0.5 程度になるのに対して、 $R_H=50 \text{ K s}^{-1}$ の場合 (▲)、 $t_{ox} \approx 30 \text{ s}$ からスピネル型酸化物が生成し、 f_{sp} は $t_{ox} < 120 \text{ s}$ まで一定値を示した後、 t_{ox} の増加とともに緩やかに減少する。いずれの酸化時間でも $R_H=33 \text{ K s}^{-1}$ の場合の方がスピネル型酸化物は多く生成していることが明らかである。

2. 3. 3 考 察

2. 3. 3. 1 昇温過程において生成した酸化物皮膜の性質に対する昇温速度の影響

0.09 Mn 鋼では、昇温直後の酸化時間 $t_{ox}=0$ s において、昇温速度にかかわらずコランダム型の酸化物のみが生成した (Fig. 2.21)。また、0.9Mn 鋼では、 $R_H=50$ K s⁻¹ の場合にはコランダム型の酸化物のみが生成し、昇温速度 $R_H=33$ K s⁻¹ の場合にはスピネル型の酸化物も生成した (Fig. 2.22)。

0.09 Mn 鋼では、昇温速度、 R_H が小さい 5、33 K s⁻¹ の場合には、酸化物皮膜中には Cr が多く含まれ、100 nm 以上の厚さの酸化物皮膜が生成している (Fig. 2.18、2.19、2.23)。一方、 $R_H=50$ K s⁻¹ の場合には Fe が多く、酸化物皮膜の厚さは 40 nm 程度である。2. 2. 3. 1 の結果から、酸化温度 $T_{ox}=1073\sim 1273$ K では、コランダム型酸化物の表面組成および平均組成は主に酸化物皮膜の厚さに依存して変化し、酸化物皮膜が薄い場合には Fe が多く、厚くなるとともに Cr が増加して厚さが約 100 nm 以上では一定になることがわかった (Fig. 2.14、2.15)。0.09 Mn 鋼を昇温速度を変えて 1273 K で等温酸化した際の、昇温直後における組成の違いも、2. 2. 3. 1 の場合と同様に、酸化物皮膜の厚さの違いによって説明できると考えられる。

0.9Mn 鋼を昇温速度 $R_H=33$ K s⁻¹ で昇温した場合には、酸化時間 $t_{ox}=0$ s からスピネル型酸化物が生成し、その後はいずれの酸化時間においても $R_H=50$ K s⁻¹ の場合よりもその生成量は多かった (Fig. 2.25)。スピネル型酸化物が $t_{ox}=0$ s から生成した理由として、 R_H が小さい場合には、昇温過程において下地合金相が α 相安定温度にあった時間が長く、Mn が多く酸化されたため、あるいは $t_{ox}=0$ s において酸化物皮膜が厚く成長していたための 2 つの説明が考えられる。スピネル型酸化物の生成機構についての詳しい議論は第 3、4 章で述べる。

2. 3. 3. 2 等温酸化過程で成長した酸化物皮膜の性質に対する昇温速度の影響

酸化時間 $t_{ox}>60$ s における酸化挙動と酸化物皮膜の性質に対する昇温速度の影響を検討する。この段階では、酸化物皮膜の厚さ (Fig. 2.18) と酸化物皮膜の表面組成 (Fig. 2.19、2.20)、および XRD から求めた酸化物皮膜の平均組成 (Fig. 2.23、2.24) に対する昇温速度の影響はみられなかった。これは、酸化反応が進行し、酸化物皮膜がある一定の厚さに達すると、コランダム型およびスピネル型酸化物の組成は一定となり、その酸化物皮膜を通しての金属イオンの輸送速度が昇温速度、 R_H にかかわらず変わらなくなることを示唆しており、その限界厚さは Fig. 2.18 から 100 nm 程度と見積もられる。

しかし、Fig. 2.16 と Fig. 2.17 に示したように、酸化温度 $T_{ox}=1273$ K で生成した酸化物皮膜表面の粒子形態には酸化時間 $t_{ox}>60$ s でも昇温速度の影響がみられる。0.09Mn 鋼で昇温速度、 R_H の小さい場合には酸化物粒子同士の併合が多くの

場所で起こり、かつ併合は等方的に進行するため、試料表面は全体的に平滑になるが、 R_H の増加とともに粒子の併合が起こる場所の数が減少し、異方的に併合して、酸化の進行とともに試料表面は全体的に粗くなったと考えられる。酸化温度が 1073、1173 K で生成した酸化物粒子の形態を比較すると、厚さが同じ場合には酸化温度が低い方が酸化物粒子が細かく、粒子径のばらつきが小さいことを 2. 2. 2. 2 で示した。本節の結果では (Fig. 2.16、2.17)、 R_H が小さい場合には、昇温途中の低い温度において粒子径の揃った酸化物粒子の生成が、1273K に達した後の等方的な酸化物粒子成長をもたらし、一方、 R_H の大きい場合には、1273K に達した直後から $t_{ox}=15$ s において生成した粒子径の不均等な酸化物粒子が、その後の異方的な酸化物粒子成長を促進したと考えられる。

0.9Mn 鋼上に生成したスピネル型酸化物の相対的な生成量は酸化時間 $t_{ox}>60$ s でも昇温速度 R_H が小さい場合に多かった (Fig. 2.25)。これは酸化初期の $t_{ox}<15$ s でのスピネル型酸化物の生成量の差を反映していると考えられる。すなわち、Fig. 2.18 に示したように、酸化速度は酸化時間の増加とともに小さくなるので、スピネル型酸化物の生成量に対する R_H の影響は、 $t_{ox}>300$ s 以降においても残存すると考えられる。

2. 3. 4 結 言

0.09 および 0.9 mass%Mn を含有する 2 種類の Type430 ステンレス鋼を、 1.671×10^4 Pa O₂-balanced N₂ 雰囲気中、5、33、および 50 K s⁻¹ で昇温し、1273 K に達した後 300 s までの等温酸化を行った。生成した酸化物皮膜の性質を検討して次の結論を得た。

(1) どちらの Type430 鋼の場合も、50 K s⁻¹ で昇温した場合には 1273 K に達した時点で、厚さが 30~50 nm 程度の、Fe の多いコランダム型酸化物が生成した。一方、0.09Mn 鋼を 5、33 K s⁻¹ で昇温した場合には、Cr の多いコランダム型酸化物が生成した。この組成の違いは 1273 K に達した段階での酸化物皮膜の厚さの違いによると考えられる。また、0.9Mn 鋼を 33 K s⁻¹ で昇温した場合、Cr の多いコランダム型酸化物に加え、スピネル型酸化物も生成した。スピネル型酸化物の生成は昇温過程において Mn が多く酸化されたためか、あるいは酸化物皮膜が厚いためかのどちらかによると考えられる。

(2) 酸化物皮膜の厚さ、表面組成、構造はいずれの昇温速度でも酸化時間の増加とともに同様な挙動を示したが、一方、酸化物の形態、コランダム型酸化物とスピネル型酸化物の生成量には昇温速度の影響がみられ、昇温速度が大きいほど表面は粗くなり、スピネル型酸化物の生成量は減少した。これらの相違は昇温過程および 1273 K における等温酸化反応の最初期に生成した酸化物皮膜の形態と組成の差異を遺伝的に継承するためと考えられる。

第2章引用文献

- (1) 大塚俊明, 日本金属学会会報, 20, 614(1981).
- (2) 竹田誠一, 熱処理, 28, 379(1988).
- (3) 金野英隆, 佐伯功, 古市隆三郎, 材料と環境, 44, 30(1995).
- (4) 橋本功二, 浅見勝彦, 防食技術, 26, 375(1977).
- (5) 佐伯功, 金野英隆, 古市隆三郎, 中村恒雄, 馬淵勝美, 伊藤雅彦, 日本金属学会誌, 61, 417 (1997).
- (6) 佐伯功, 金野英隆, 古市隆三郎, 中村恒雄, 馬淵勝美, 伊藤雅彦, 材料と環境, 印刷中.
- (7) E. A. Gulbransen, K. F. Andrew, J. Electrochem. Soc., 104, 334(1957).
- (8) C. S. Tedmon Jr., J. Electrochem., Soc., 114, 788(1967).
- (9) D. Mortimer, B. A. Sharp, Br. Corr. J., 3, 61(1968).
- (10) D. P. Whittle, G. C. Wood, J. Electrochem. Soc., 115, 126(1968).
- (11) JCPDS, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File, 33-664.
- (12) JCPDS, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File, 38-1479.
- (13) H. J. Yearian, E. C. Randell, T. A. Longo, Corrosion, 12, 515t(1956).
- (14) P. E. Wretblad, Z. Anorg. Allg. Chem, 189, 329(1930).
- (15) JCPDS, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File, 10-319.
- (16) D. Caplan, P. E. Beaubien, M. Cohen, Trans. AIME, 233, 766(1965).
- (17) R. K. Wild, Corros. Sci., 17, 87 (1977).
- (18) C. P. Jensen, D. F. Mitchell, M. J. Graham, Corros. Sci., 22, 1125(1987).
- (19) G. Hultquist, C. Leygraf, Corros. Sci., 22, 331(1982).
- (20) C. J. Greyling, J. P. Roux, Corros. Sci., 24, 675(1984).
- (21) D. A. Harrington, A. Wieckowski, S. D. Rosasco, B. C. Schardt, G. N. Salaita, A. T. Hubbard, J. B. Lumsden, Corros. Sci., 25, 849(1985).
- (22) H. J. Mathieu, D. Landolt, Corros. Sci., 26, 547(1986).
- (23) J. C. Langevoort, I. Sutherland, L. J. Hanekamp, P. J. Gellings, Appl. Surf. Sci., 28, 167(1987).
- (24) 本間禎一, 表面科学, 9, 40(1988).
- (25) ステンレス協会編, 「ステンレス鋼便覧第3版」, 日刊工業新聞, pp.103(1994).
- (26) 「理化学辞典第4版」, 岩波書店, (1984).
- (27) JCPDS, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File, 4-0732.

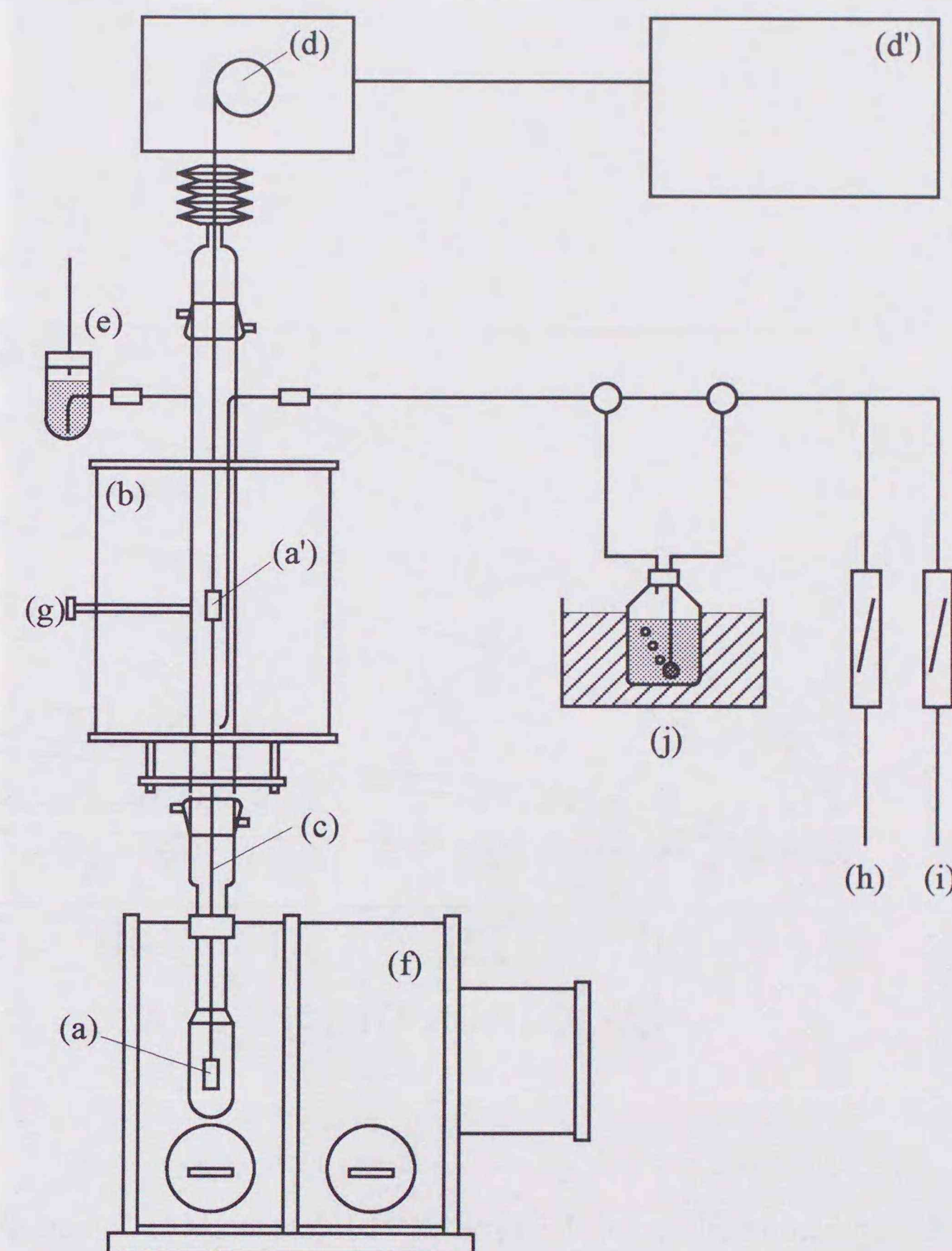


Fig. 2.1 Schematic representation of the oxidation test apparatus: (a) specimen before and after test, (a') specimen under test, (b) electric furnace, (c) platinum wire, (d) pulley, (d') motor controller, (e) liquid paraffine gas seal, (f) glove box, (g) thermocouple, (h) oxygen, (i) nitrogen, and (j) moisture control devices.

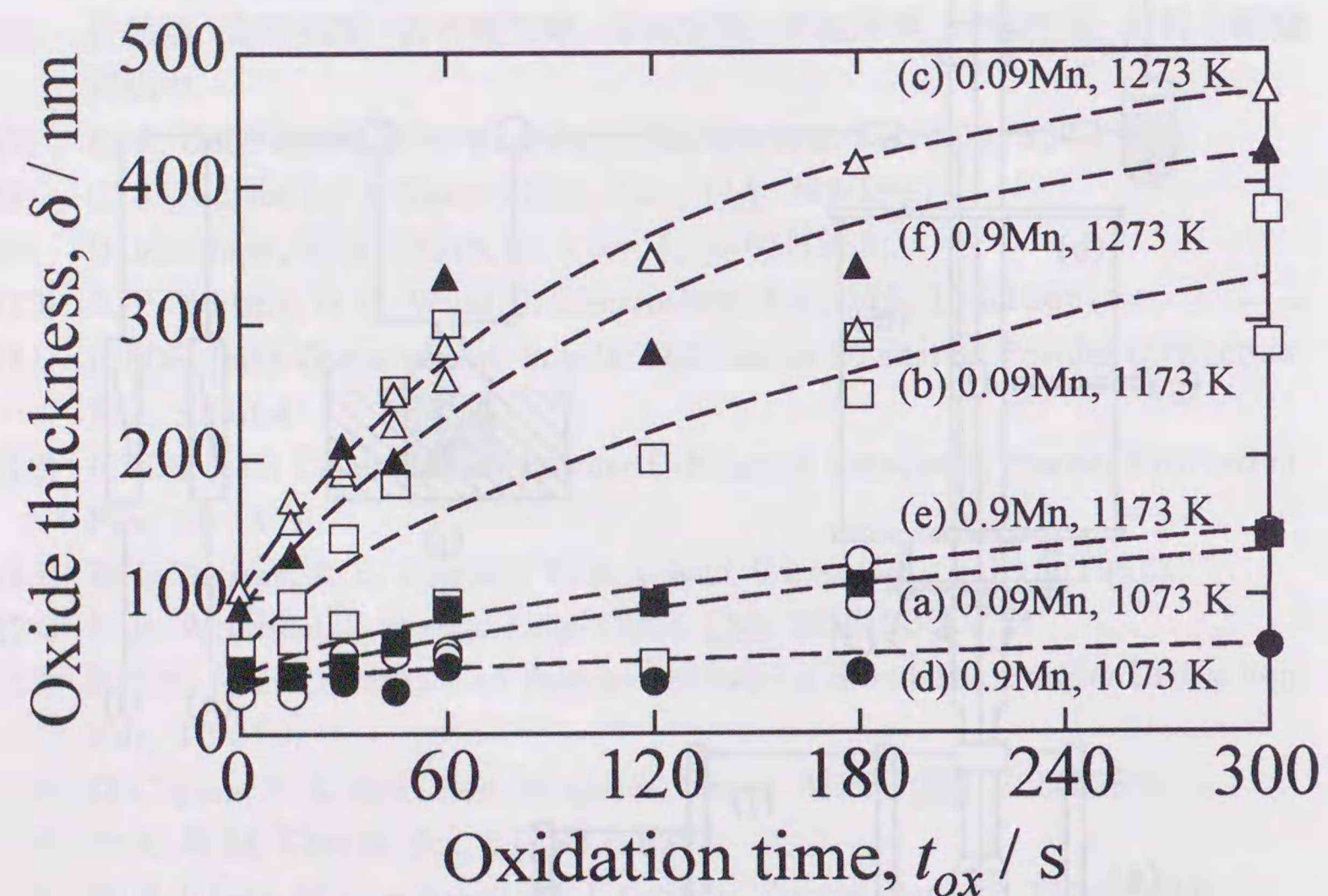


Fig. 2.2 Oxidation curves of the Type430 stainless steels (a,○) with 0.09 mass%Mn at $T_{ox}=1073$ K, (b,□) with 0.09 mass%Mn at $T_{ox}=1173$ K, (c,△) with 0.09 mass%Mn at $T_{ox}=1273$ K, (d,●) with 0.9 mass%Mn at $T_{ox}=1073$ K, (e,■) with 0.9 mass%Mn at $T_{ox}=1173$ K, and (f,▲) with 0.9 mass%Mn at $T_{ox}=1273$ K. The thickness of oxide films was estimated by ellipsometry.

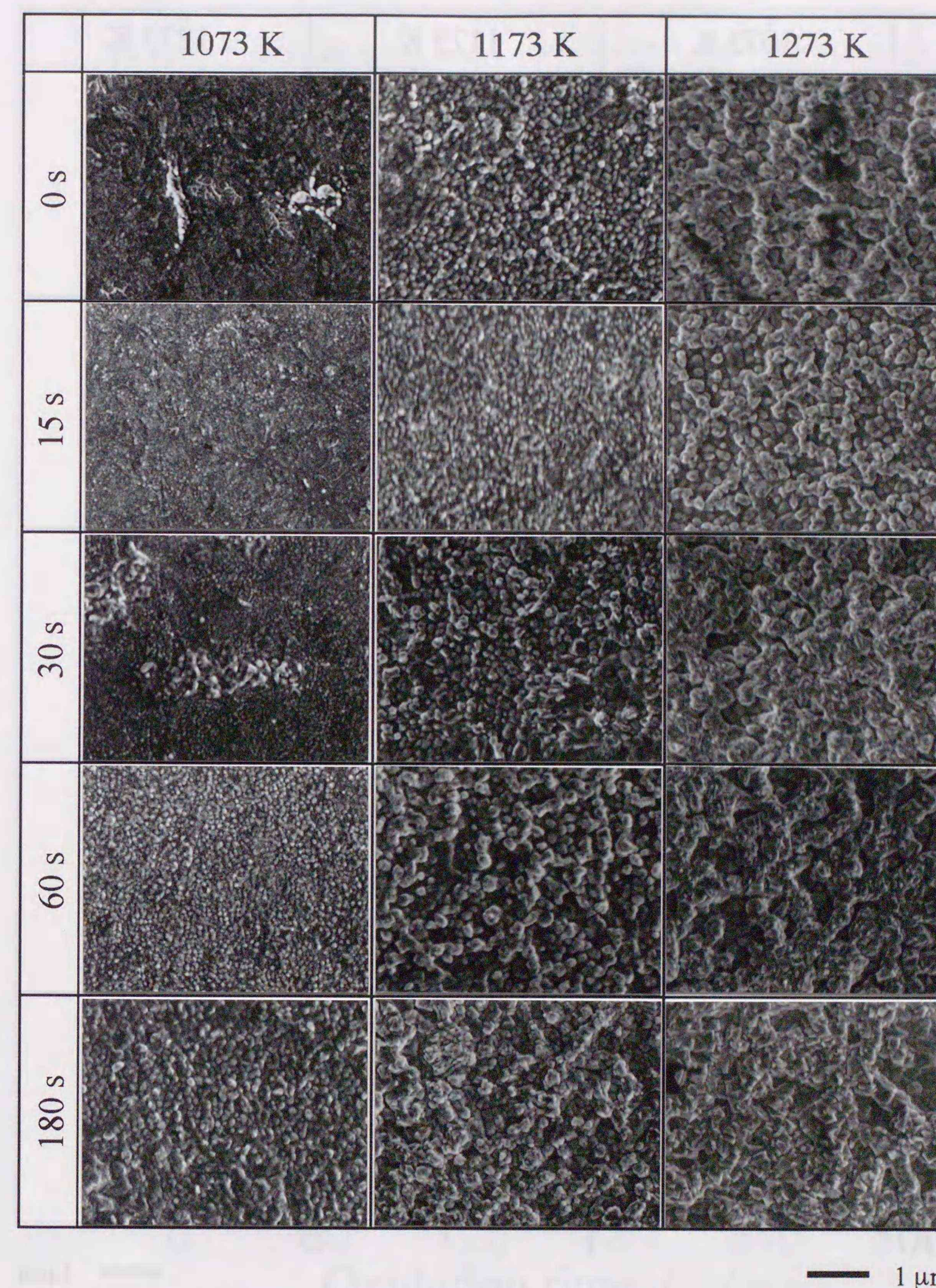


Fig. 2.3 Surface appearance of Type430 stainless steel with 0.09 mass%Mn after oxidation at $T_{ox}=1073$, 1173, and 1273 K observed by SEM. Heating rate up to T_{ox} is $R_H=33$ K s⁻¹.

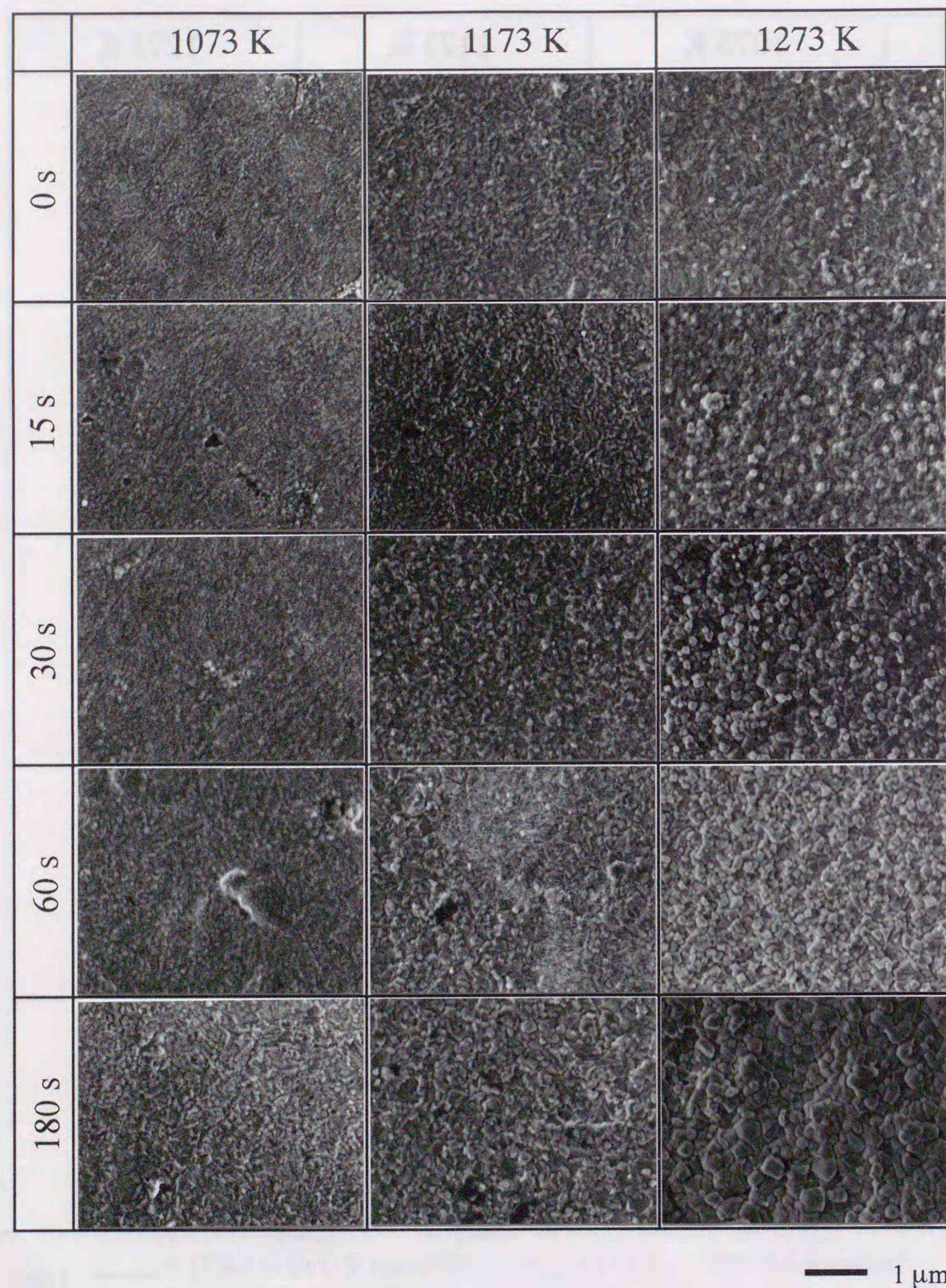


Fig. 2.4 Surface appearance of Type430 stainless steel with 0.9 mass%Mn after oxidation at $T_{ox}=1073, 1173$, and 1273 K observed by SEM. Heating rate up to T_{ox} is $R_H=33$ K s^{-1} .

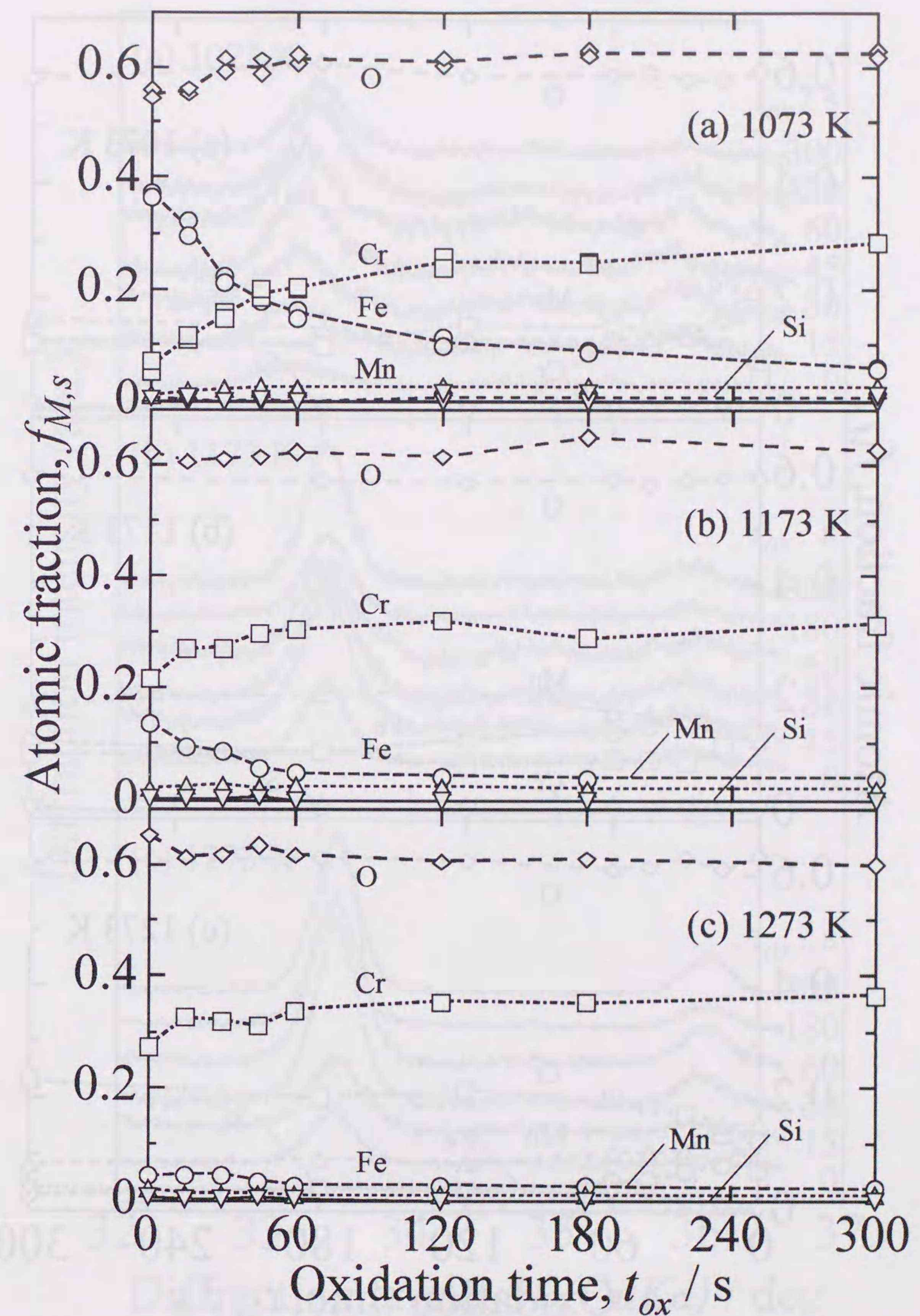


Fig. 2.5 Time variation of atomic fractions, $f_{O,S}$ ($\diamond$), $f_{Cr,S}$ ($\square$), $f_{Fe,S}$ ($\circ$), $f_{Mn,S}$ ($\triangle$), and $f_{Si,S}$ (∇) at the surface of Type430 stainless steel with 0.09 mass%Mn oxidized at $T_{ox}=(a)$ 1073, (b) 1173, and (c) 1273 K. Heating rate up to T_{ox} is $R_H=33$ K s^{-1} .

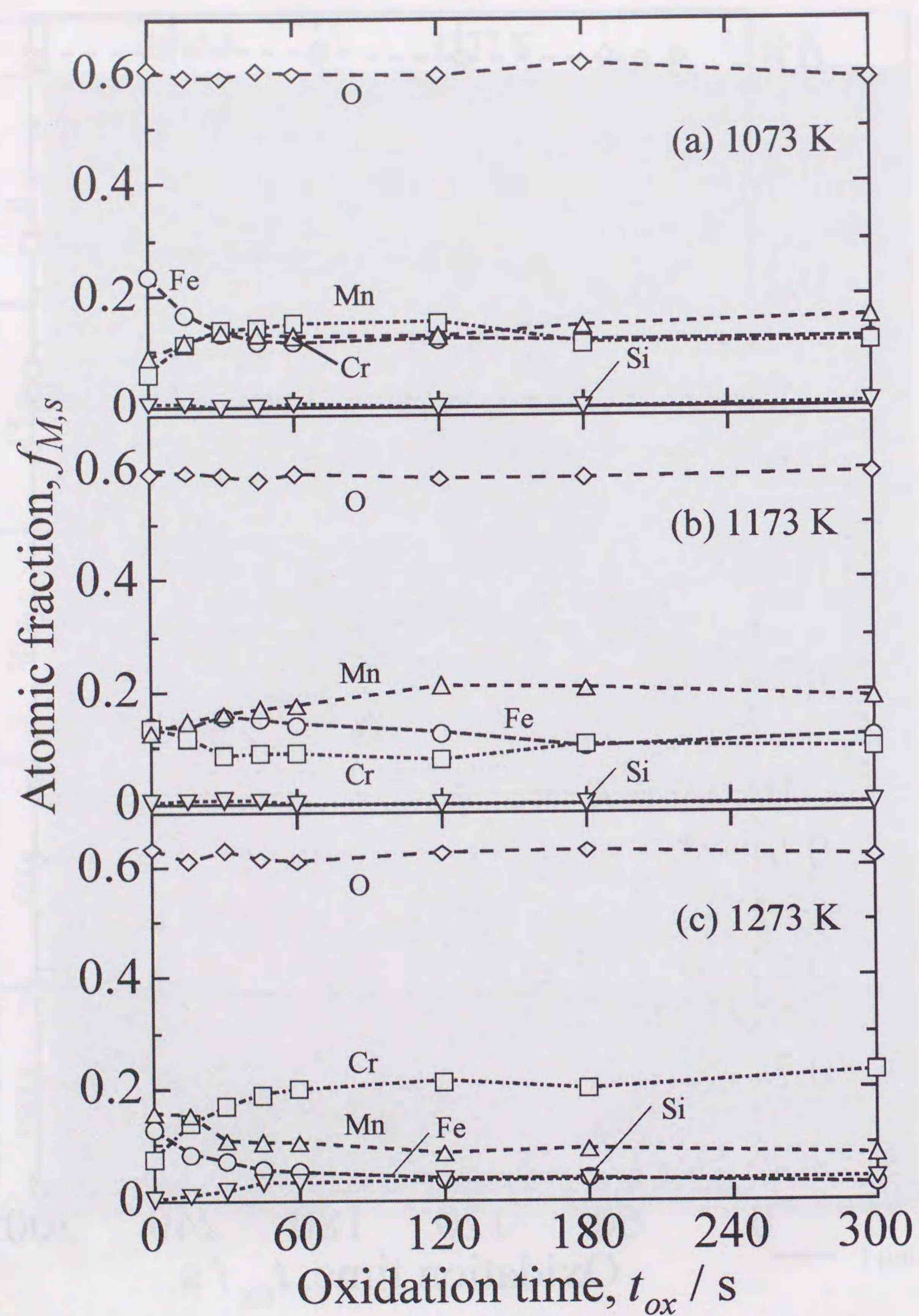


Fig. 2.6 Time variation of atomic fractions, $f_{O,S}$ ($\diamond$), $f_{Cr,S}$ ($\square$), $f_{Fe,S}$ ($\circ$), $f_{Mn,S}$ ($\triangle$), and $f_{Si,S}$ (∇) at the surface of Type430 stainless steel with 0.09 mass%Mn oxidized at T_{ox} =(a) 1073, (b) 1173, and (c) 1273 K. Heating rate up to T_{ox} is $R_H=33$ K s $^{-1}$.

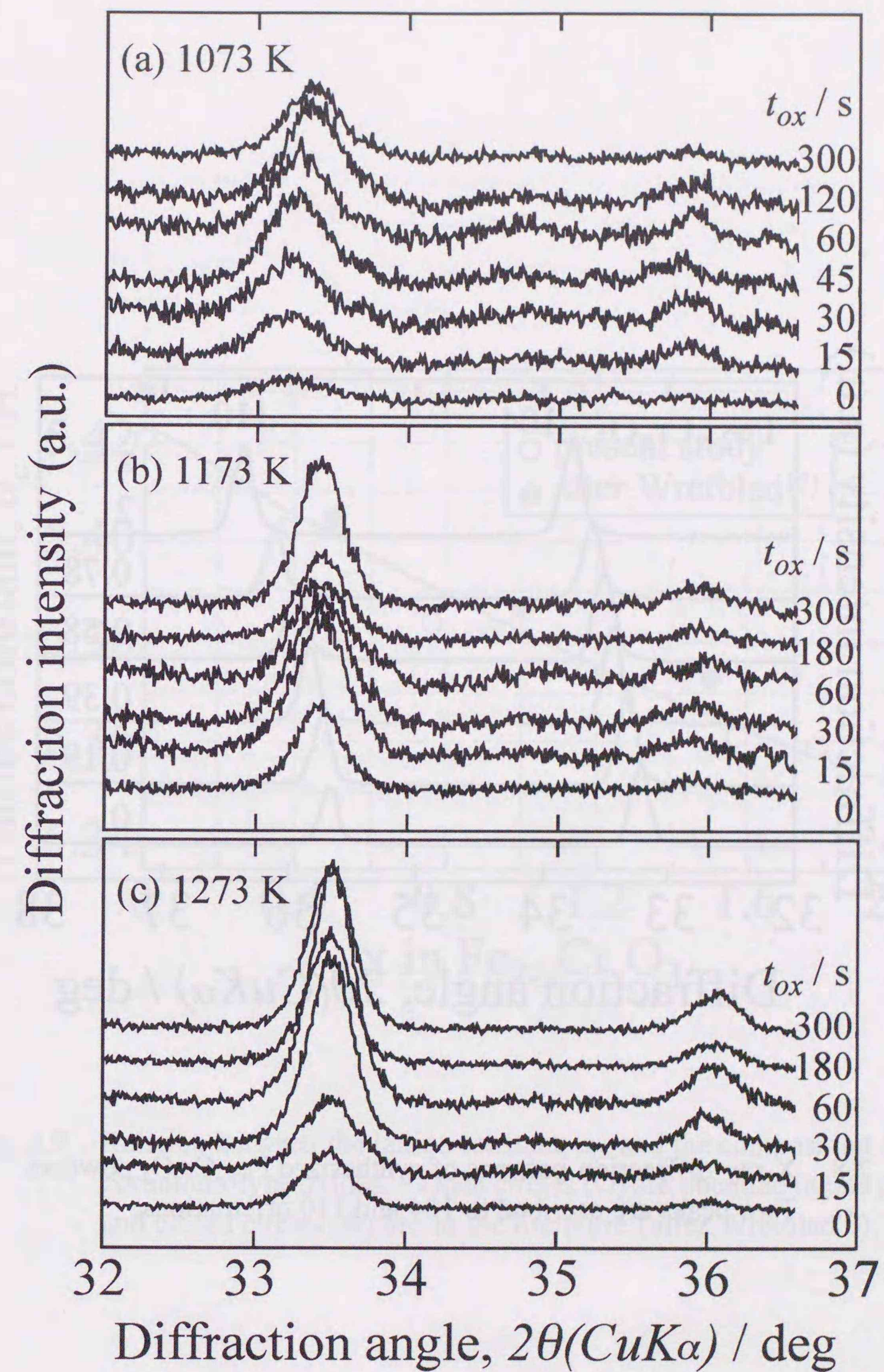


Fig. 2.7 X-ray diffraction patterns of the Type430 stainless steel with 0.09 mass%Mn oxidized at T_{ox} =(a) 1073, (b) 1173, and (c) 1273 K for up to 300 s. Heating rate up to T_{ox} is $R_H=33$ K s $^{-1}$.

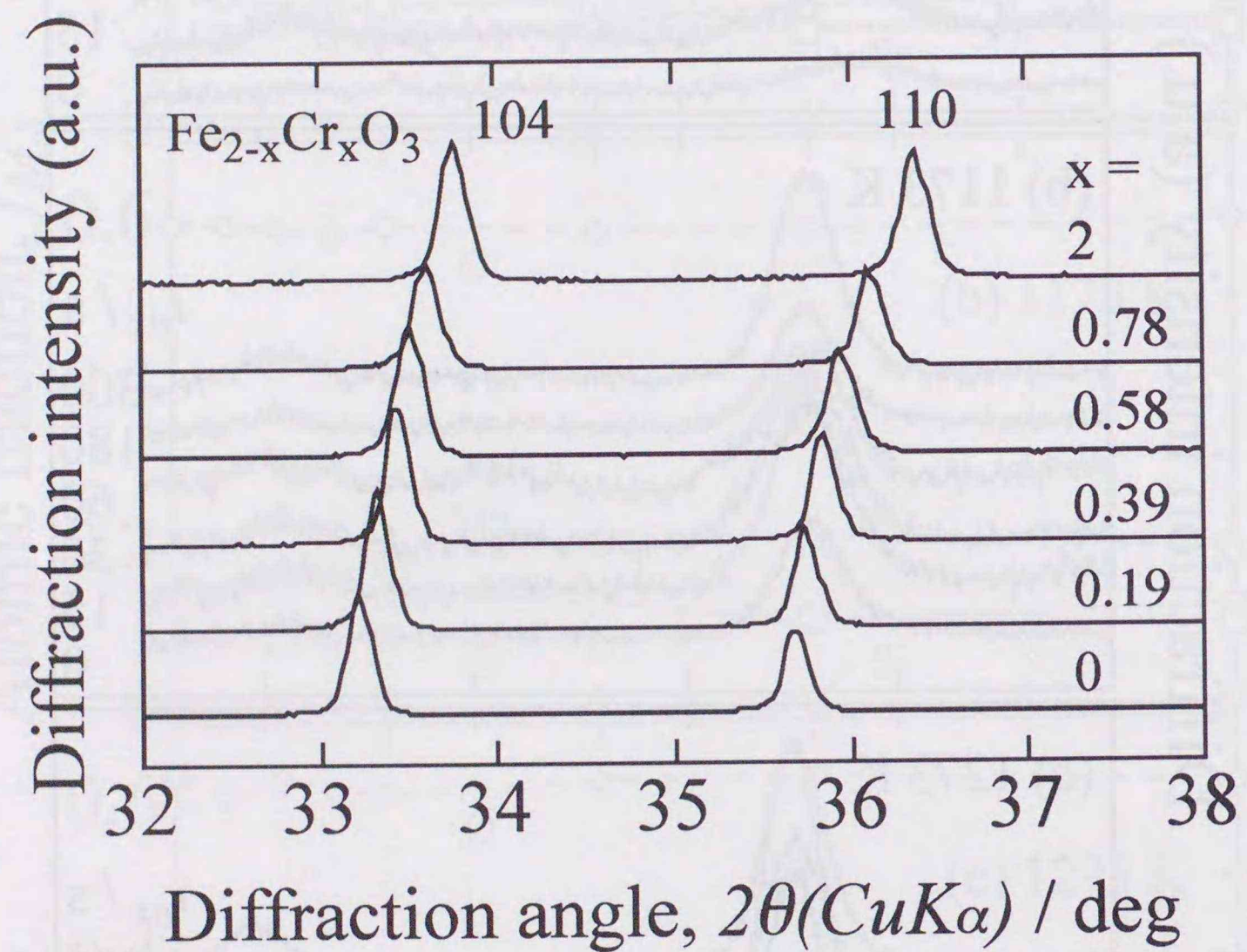


Fig. 2.8 X-ray diffraction patterns of synthesized $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ powders. Two peaks are ascribed to 104 and 110 orientations.

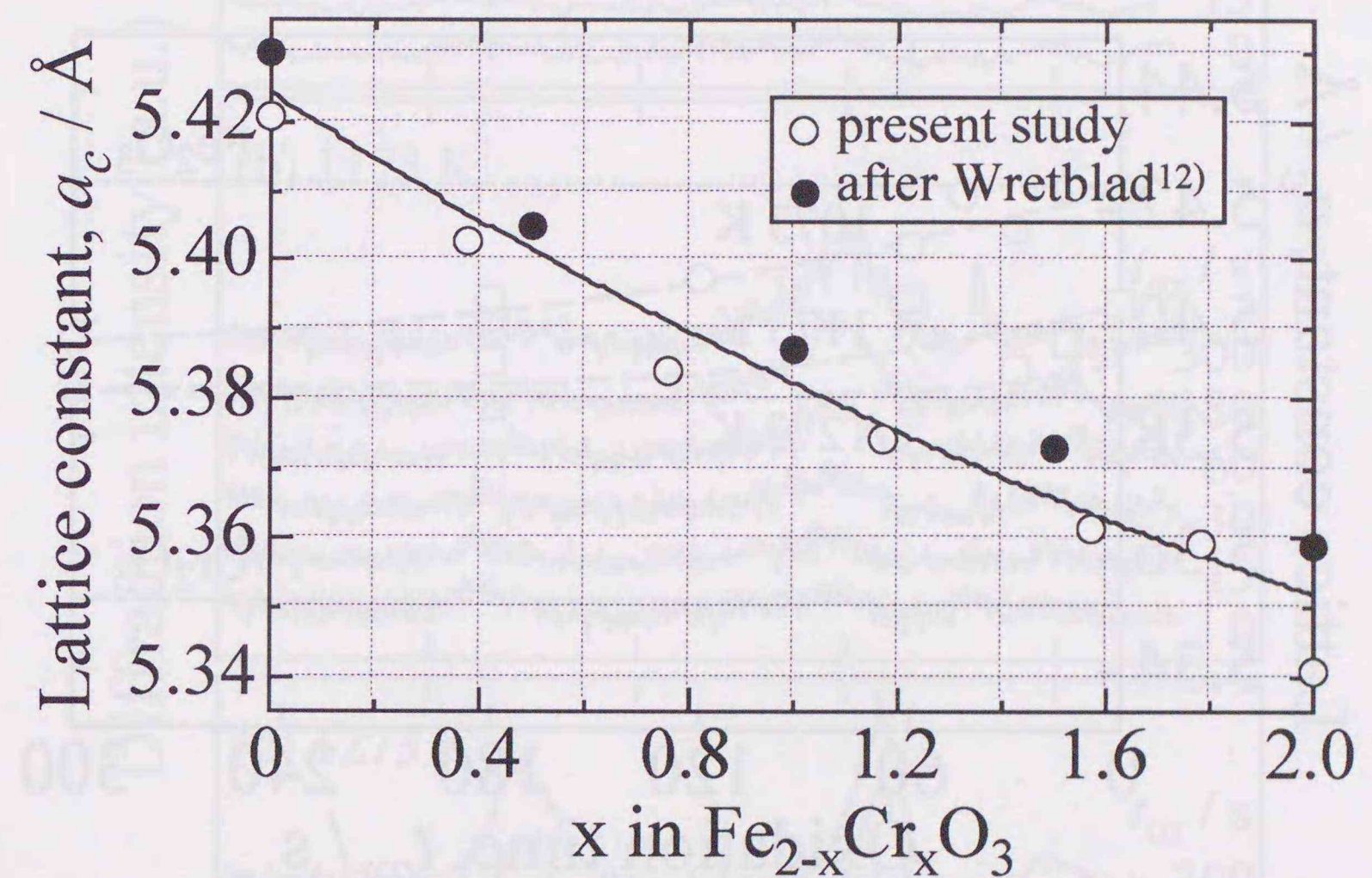


Fig. 2.9 Relation between the lattice constant, a_c , and the composition of corundum type oxides. Open circles ($\circ$) are obtained in this study and closed circles ($\bullet$) are in the literature (after Wretblad¹²⁾).

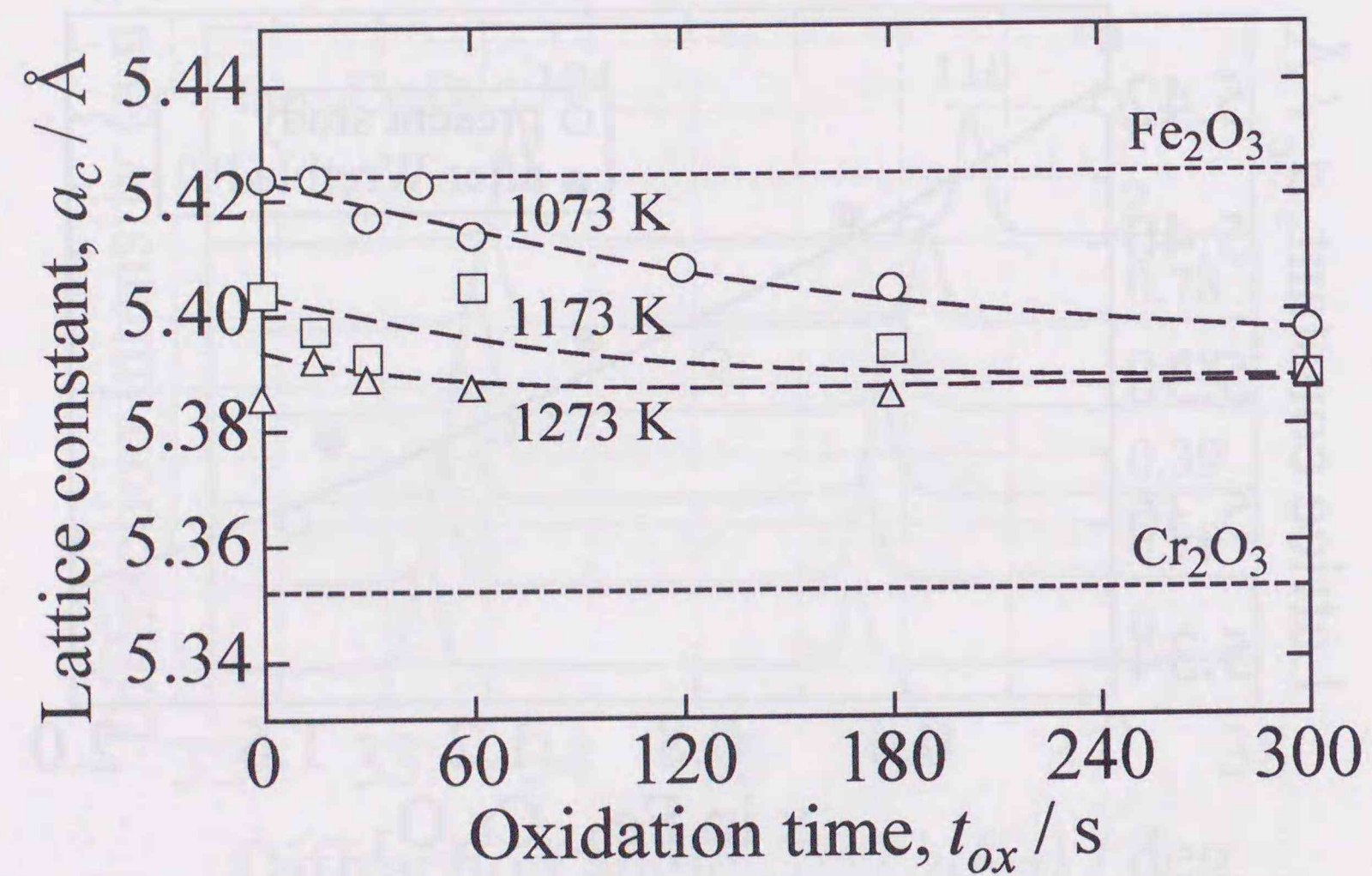


Fig. 2.10 Time variation in the lattice constant of corundum type oxide, a_c , formed at T_{ox} =1073 (○), 1173 (□), and 1273 K (△) on Type430 stainless steel with 0.09 mass%Mn. Heating rate up to T_{ox} is $R_H=33 \text{ K s}^{-1}$.

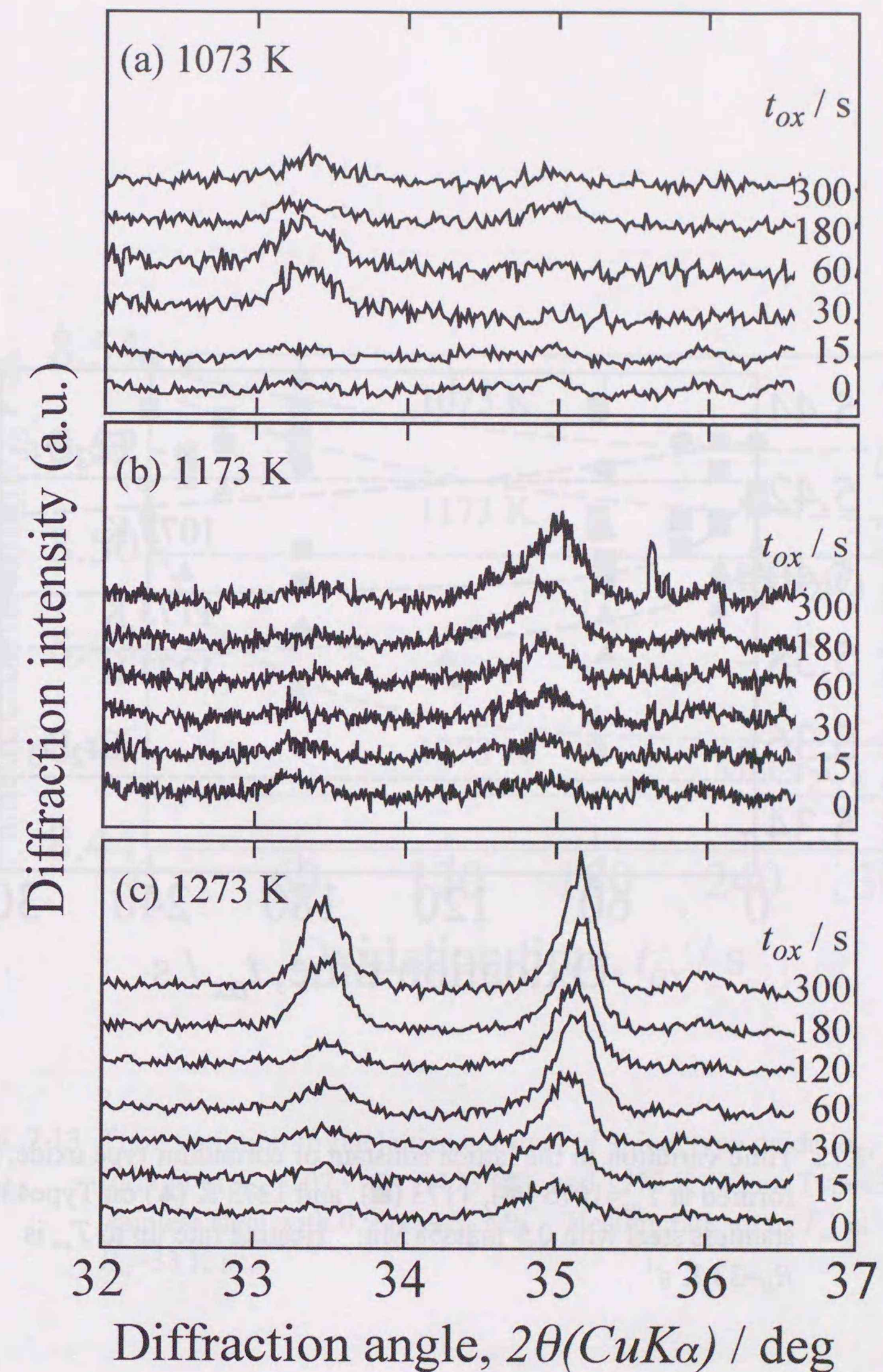


Fig. 2.11 X-ray diffraction patterns of the Type430 stainless steel with 0.9 mass%Mn oxidized at T_{ox} =(a) 1073, (b) 1173, and (c) 1273 K for up to 300 s. Heating rate up to T_{ox} is $R_H=33 \text{ K s}^{-1}$.

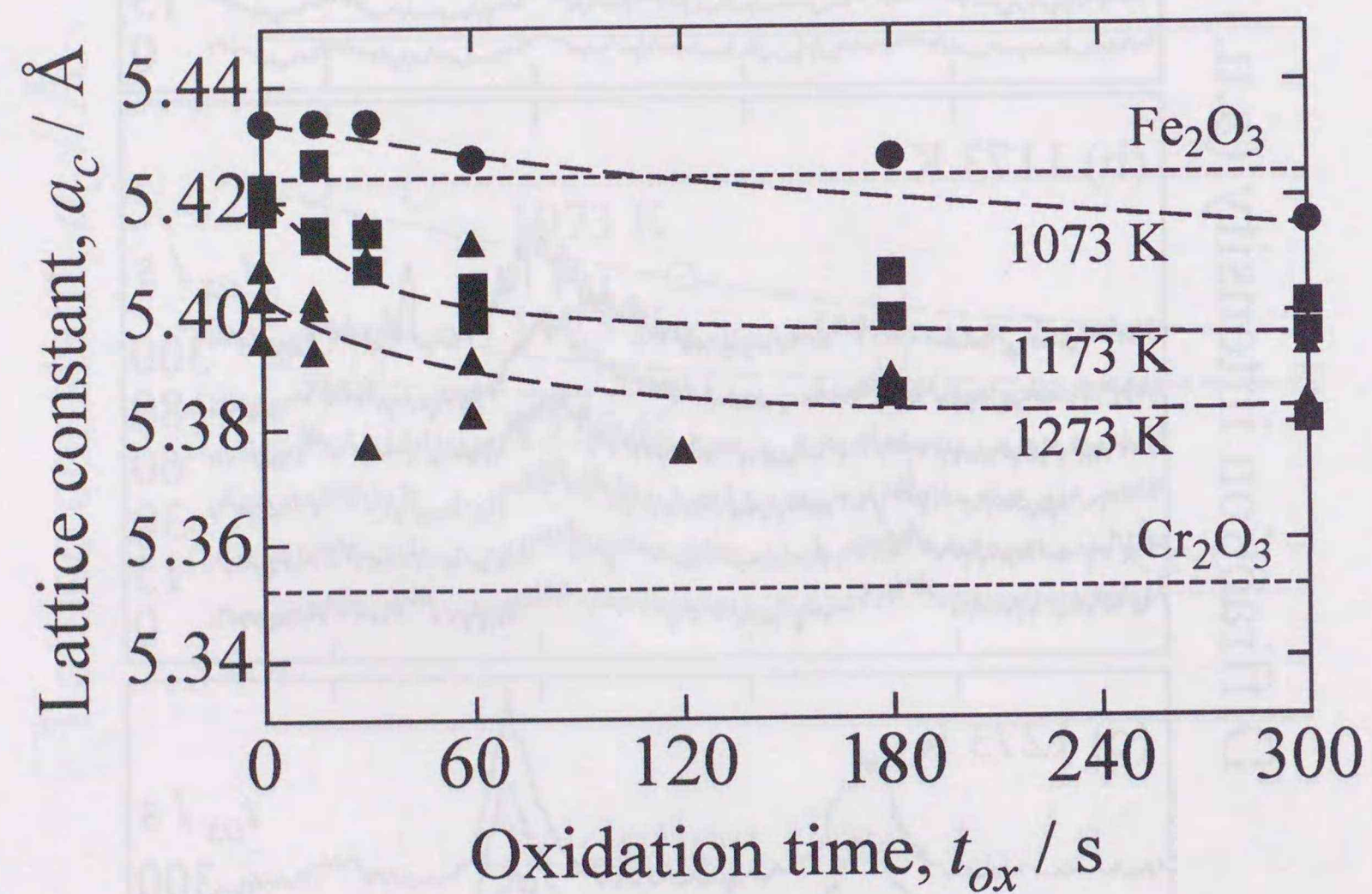


Fig. 2.12 Time variation in the lattice constant of corundum type oxide, a_c , formed at T_{ox} =1073 (●), 1173 (■), and 1273 K (▲) on Type430 stainless steel with 0.9 mass% Mn. Heating rate up to T_{ox} is $R_H=33$ K s⁻¹.

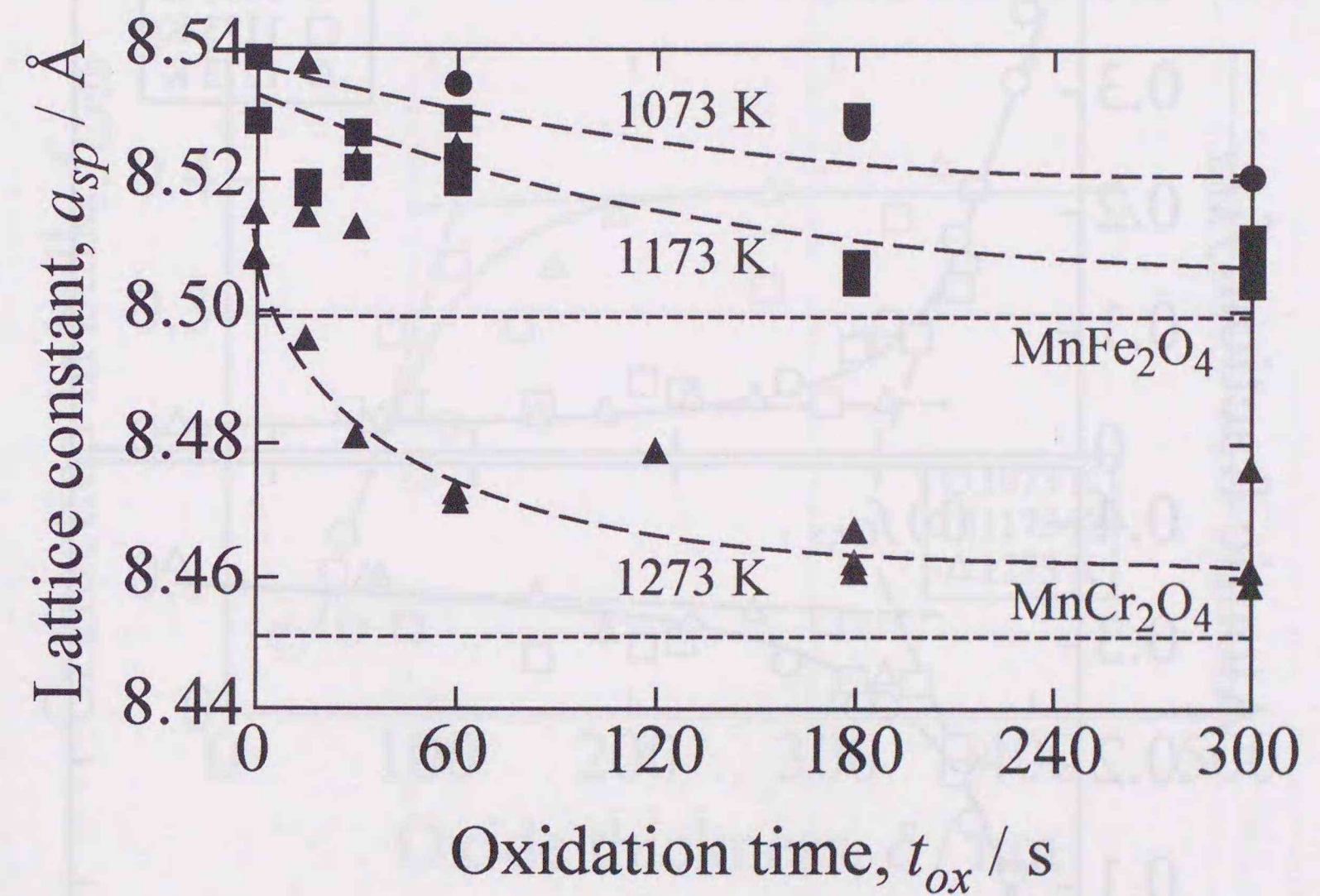


Fig. 2.13 Time variation in the lattice constant of spinel type oxide, a_{sp} , formed at T_{ox} =1073 (●), 1173 (■), and 1273 K (▲) on Type430 stainless steel with 0.9 mass% Mn. Heating rate up to T_{ox} is $R_H=33$ K s⁻¹.

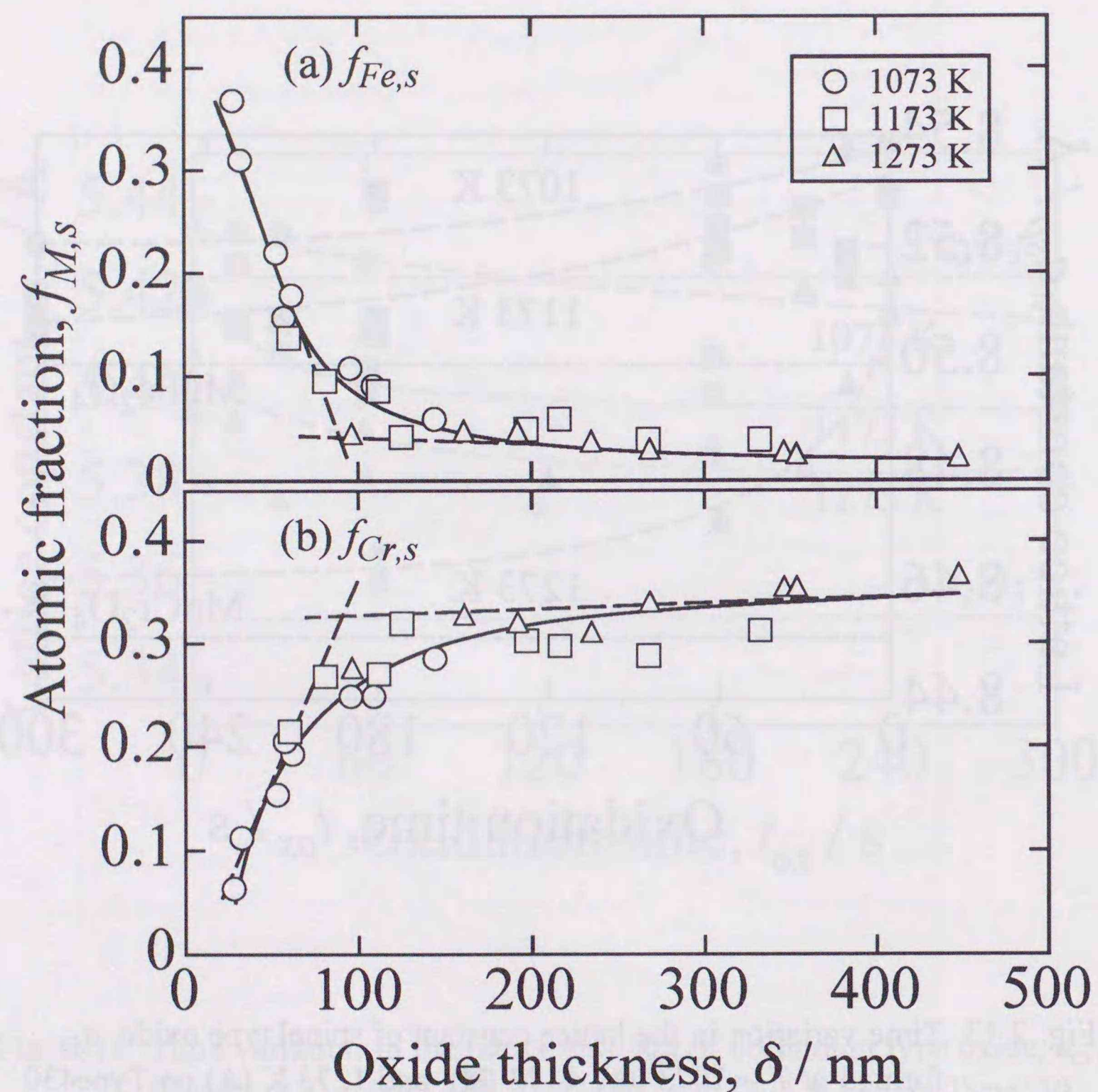


Fig. 2.14 Relation between atomic fraction, (a) $f_{Fe,s}$, (b) $f_{Cr,s}$ at the surface and oxide thickness, δ , formed on Type 430 stainless steel with 0.09 mass% Mn at $T_{ox}=1073$ (○), 1173 (□), and 1273 K (△). Heating rate up to T_{ox} is $R_H=33$ K s⁻¹.

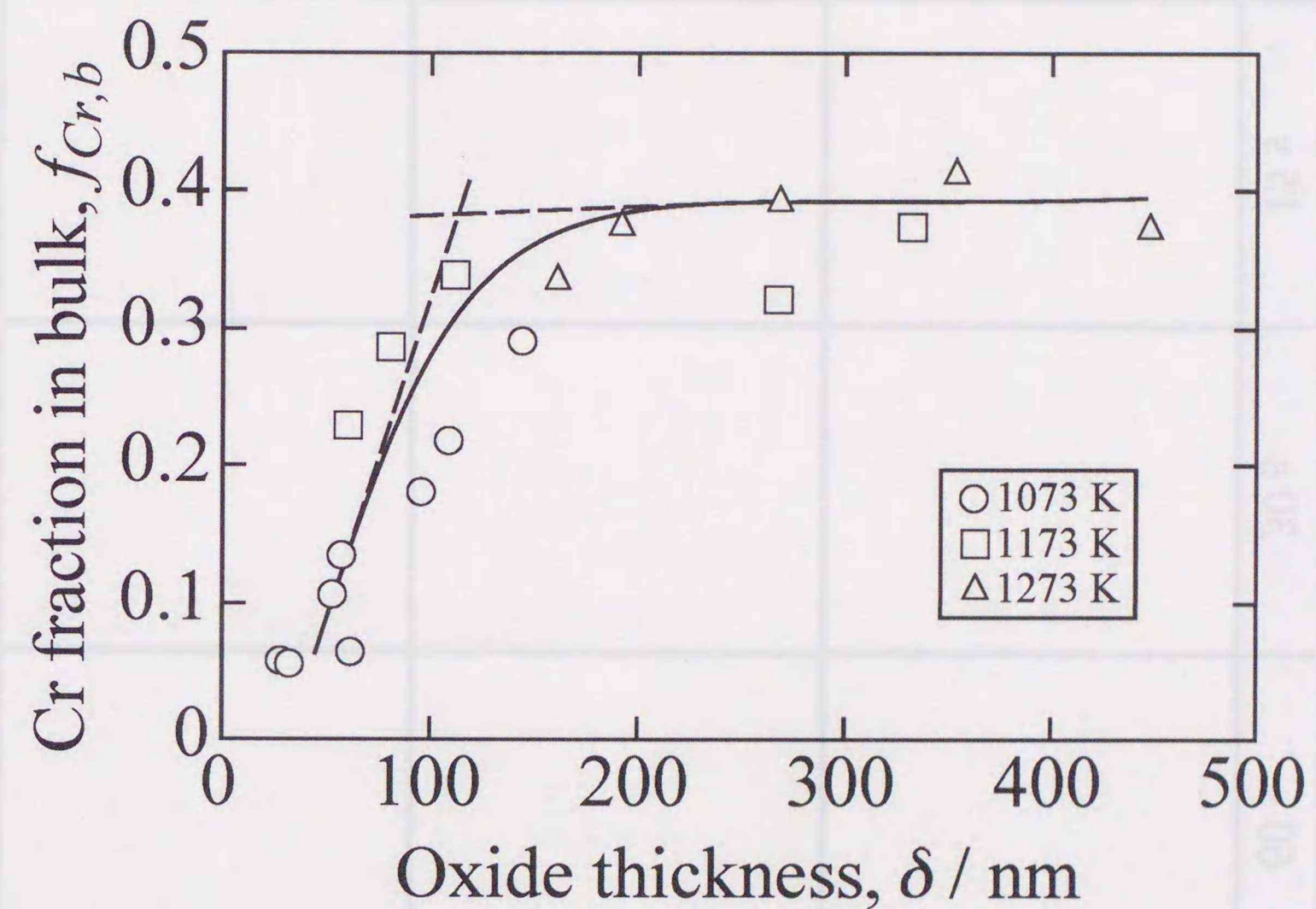
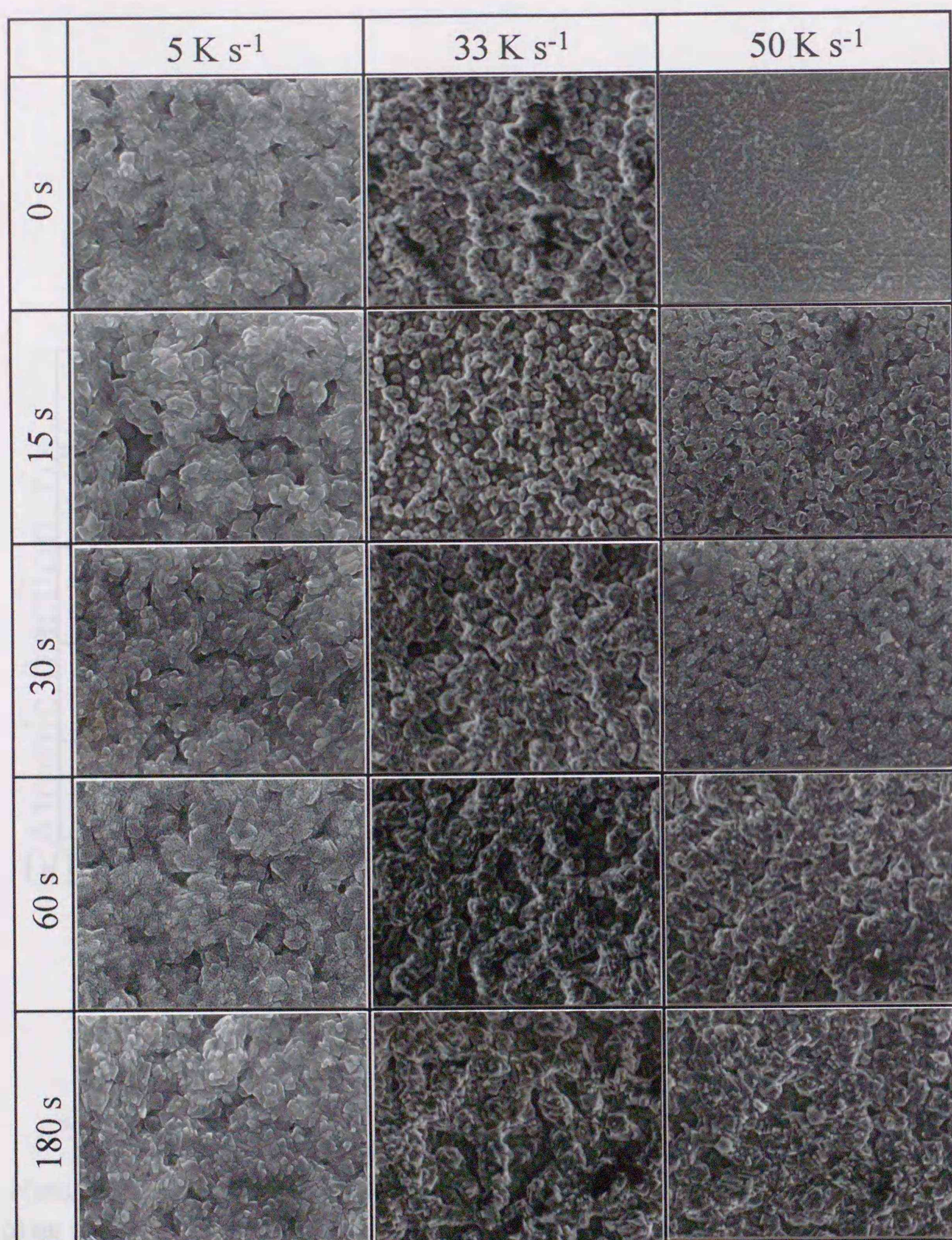
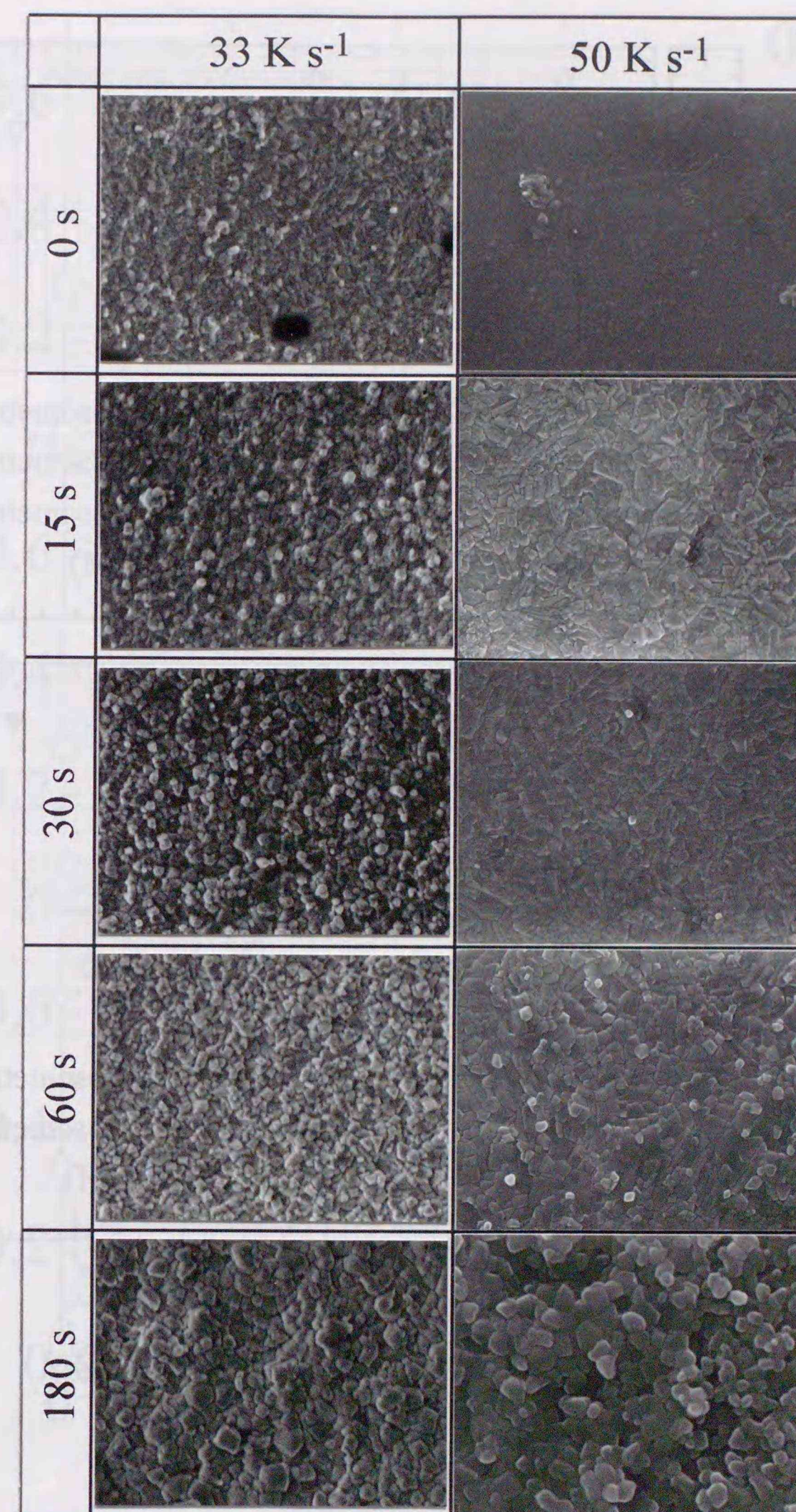


Fig. 2.15 Relation between atomic fraction of Cr in the oxide bulk, $f_{Cr,b}$, estimated by lattice constant measurement in XRD and oxide thickness, δ , formed on Type 430 stainless steel with 0.09 mass% Mn at $T_{ox}=1073$ (○), 1173 (□), and 1273 K (△). Heating rate up to T_{ox} is $R_H=33$ K s⁻¹.



— 1 μm

Fig. 2.16 Surface appearance of steel with 0.09 mass% Mn after oxidation at $T_{ox}=1273$ K with heating rate, $R_H=5, 33$, and 50 K s⁻¹.



— 1 μm

Fig. 2.17 Surface appearance of Type430 stainless steel with 0.9 mass% Mn after oxidation at $T_{ox}=1273$ K with heating rate, $R_H=33$ and 50 K s⁻¹.

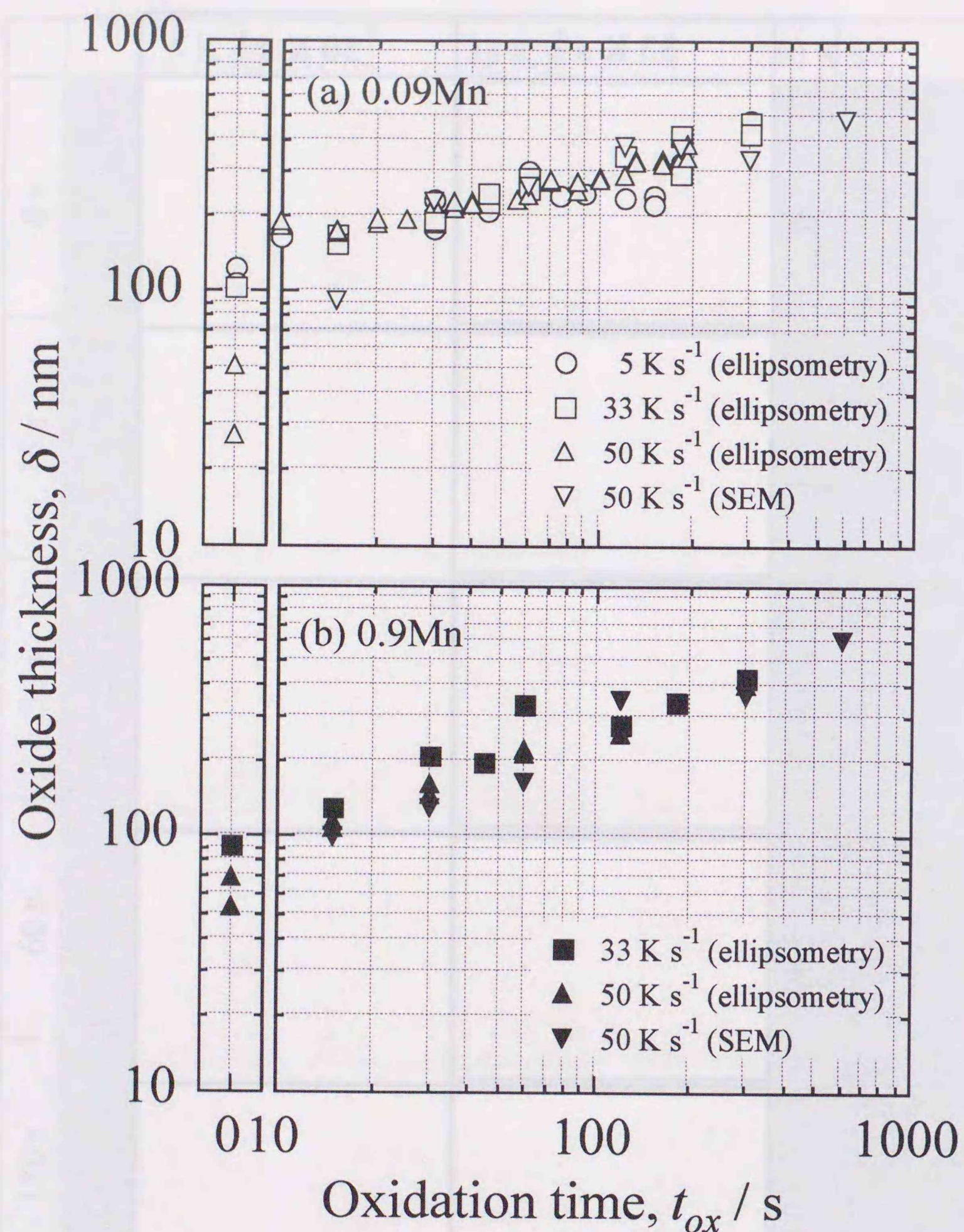


Fig. 2.18 Time variation in the oxide film thickness, δ , formed on Type430 stainless steels with (a) 0.09 mass% Mn and (b) 0.9 mass% Mn oxidized at $T_{ox}=1273$ K with heating rate, $R_H=5$ ($\circ$), 33 ($\square$, $\blacksquare$), and 50 K s⁻¹ ($\triangle$, ∇ , $\blacktriangle$, $\blacktriangledown$).

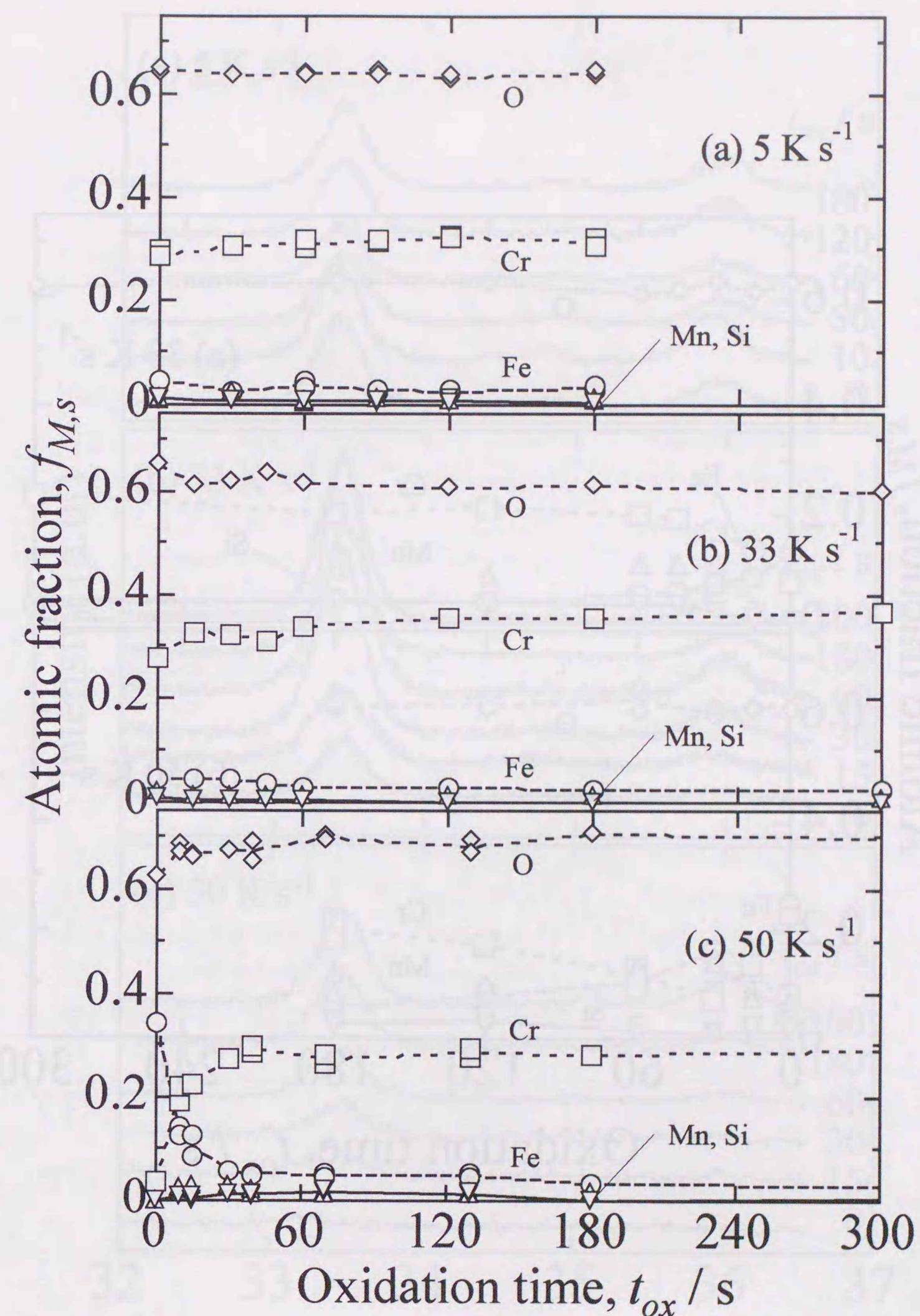


Fig. 2.19 Time variation in atomic fraction $f_{O,S}$ ($\diamond$), $f_{Cr,S}$ ($\square$), $f_{Fe,S}$ ($\circ$), $f_{Mn,S}$ ($\triangle$), and $f_{Si,S}$ (∇) at the surface of Type430 stainless steel with 0.09 mass% Mn oxidized at $T_{ox}=1273$ K with heating rate, R_H =(a) 5, (b) 33, and (c) 50 K s⁻¹.

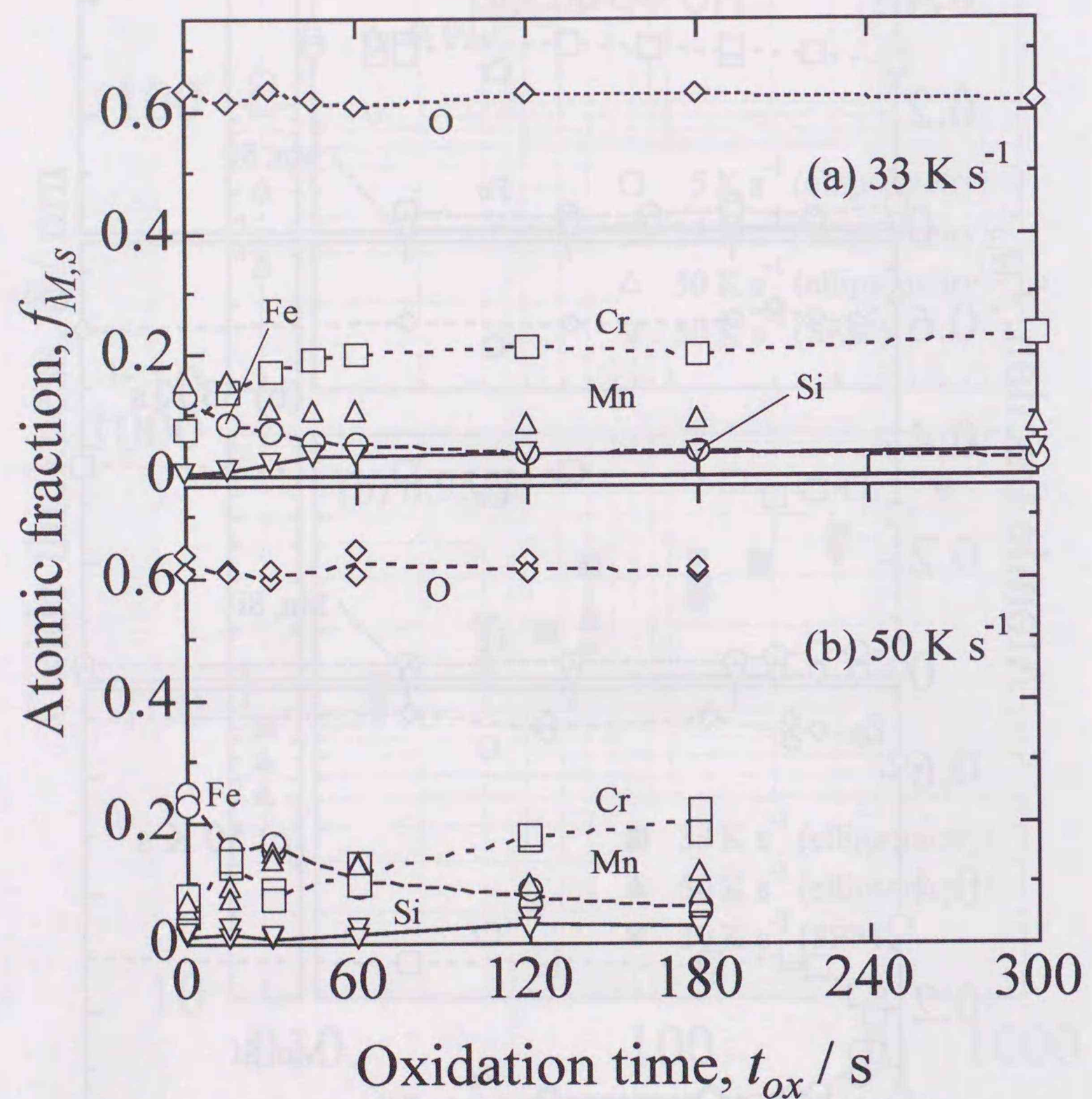


Fig. 2.20 Time variation in atomic fraction $f_{O,s}$ ($\diamond$), $f_{Cr,s}$ ($\square$), $f_{Fe,s}$ ($\circ$), $f_{Mn,s}$ ($\triangle$), and $f_{Si,s}$ (∇) at the surface of Type430 stainless steel with 0.9 mass% Mn oxidized at $T_{ox}=1273$ K with heating rate, R_H =(a) 33 and (b) 50 K s⁻¹.

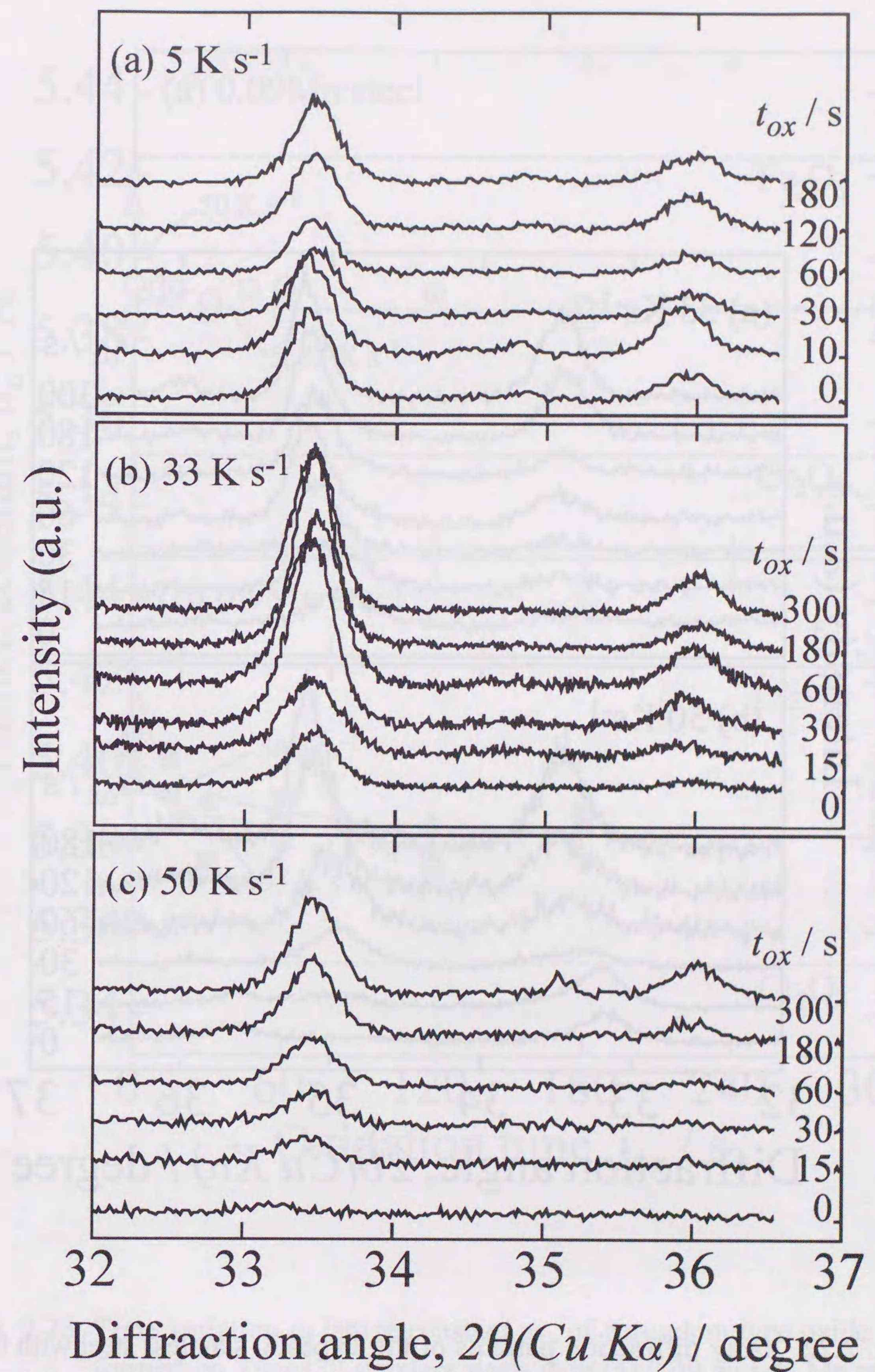


Fig. 2.21 X-ray diffraction patterns of the Type430 stainless steel with 0.09 mass% Mn oxidized at $T_{ox}=1273$ K with heating rate, R_H =(a) 5, (b) 33, and (c) 50 K s⁻¹.

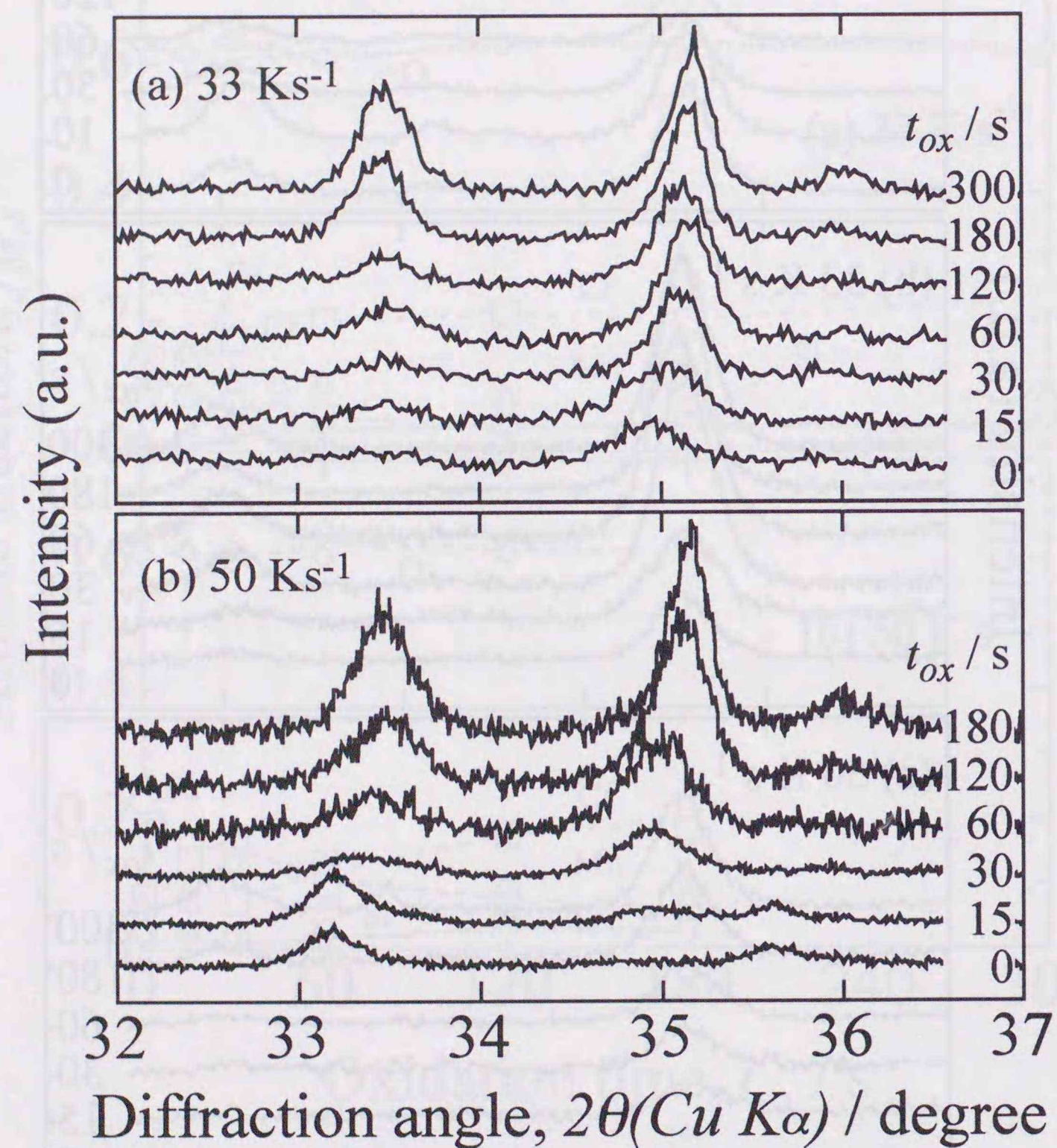


Fig. 2.22 X-ray diffraction patterns of the Type 430 stainless steel with 0.9 mass% Mn oxidized at $T_{ox}=1273$ K with heating rate, R_H =(a) 33, and (b) 50 K s⁻¹.

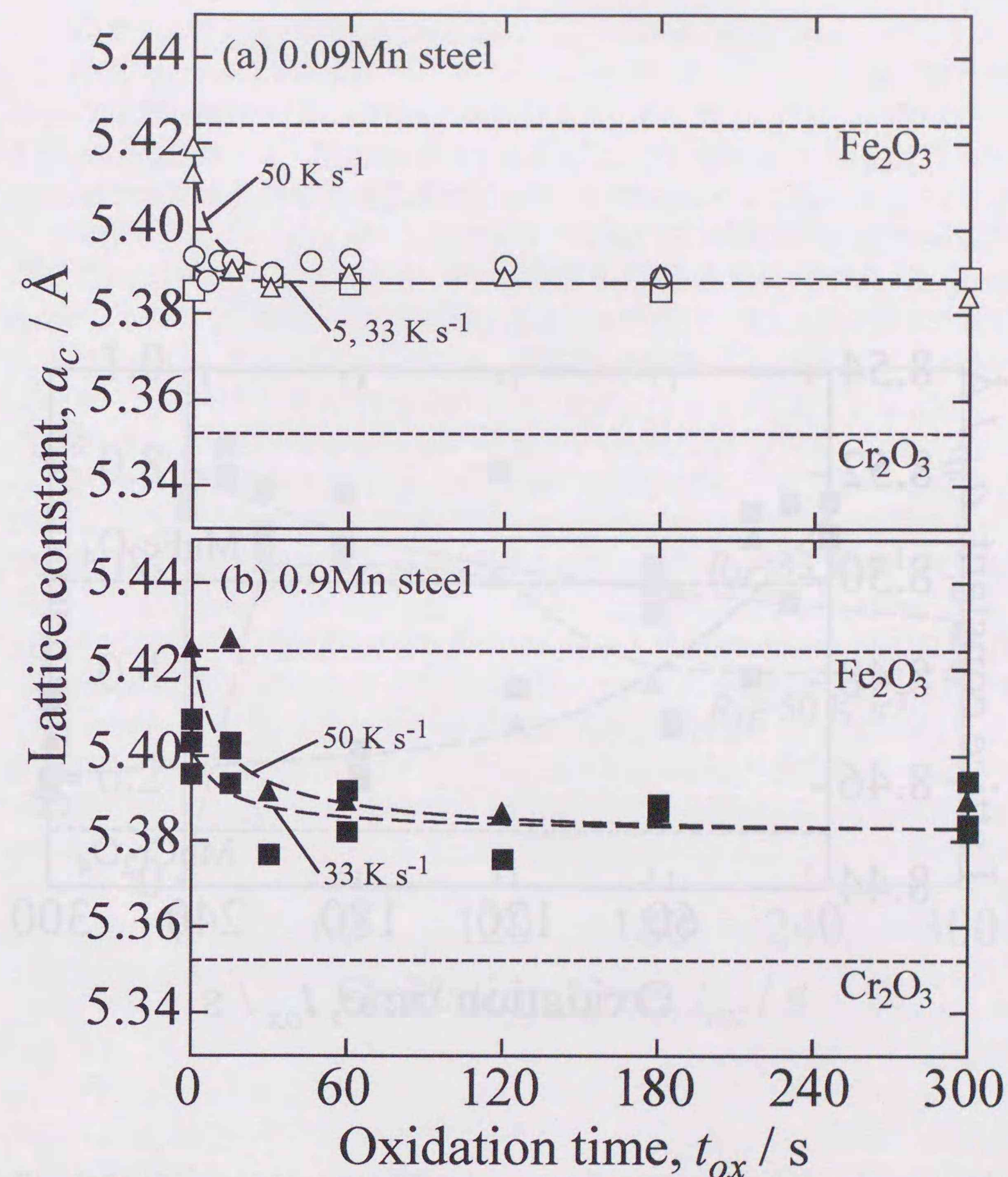


Fig. 2.23 Time variation in lattice constant, a_c , of corundum type oxide formed on Type 430 stainless steels with (a) 0.09 mass% Mn and (b) 0.9 mass% Mn oxidized at $T_{ox}=1273$ K with heating rate, $R_H=5$ (○), 33 (□, ■), and 50 K s⁻¹ (△, ▲).

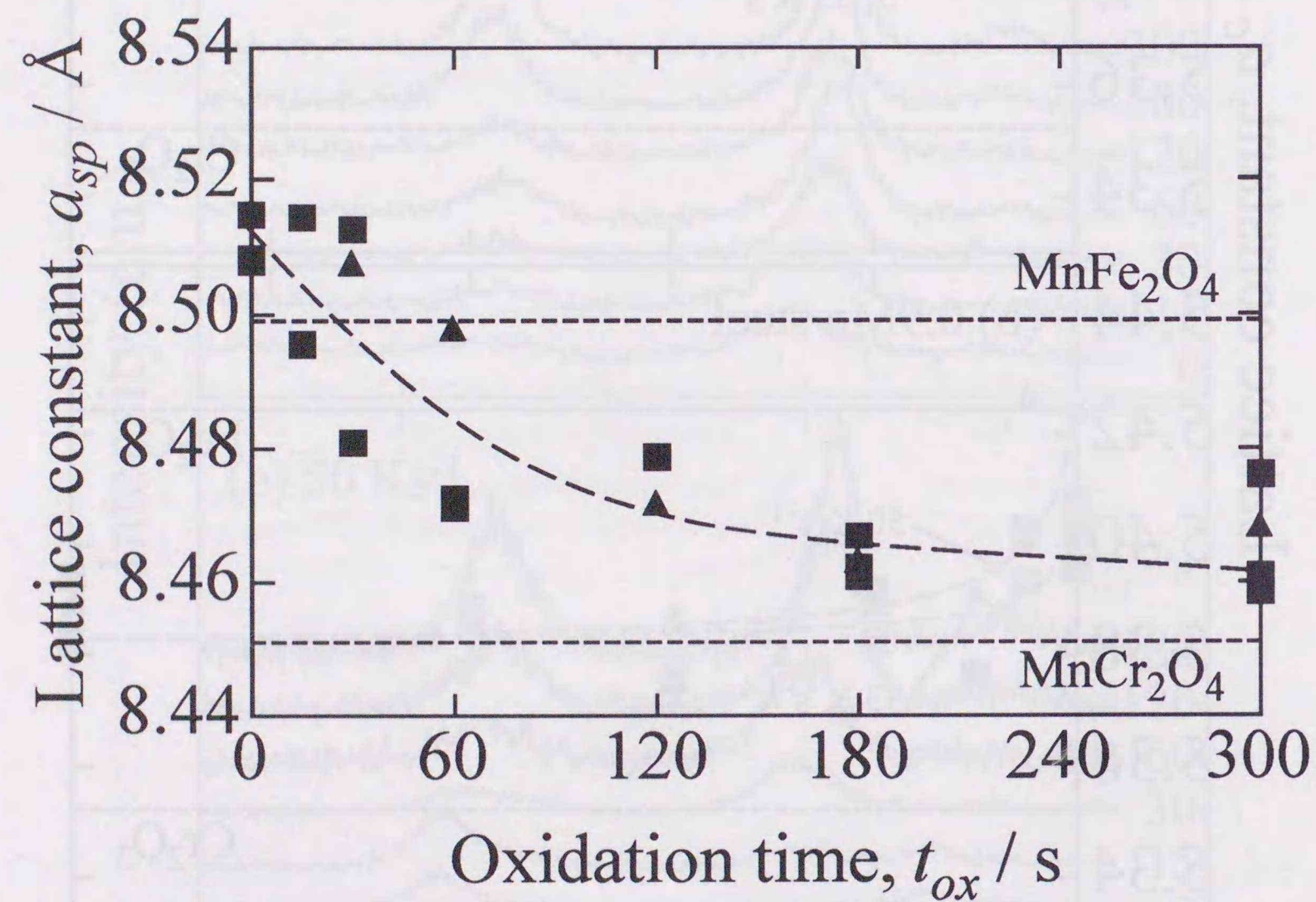


Fig. 2.24 Time variation in lattice constant, a_{sp} , of spinel type oxide formed on Type430 stainless steel with 0.9 mass% Mn oxidized at $T_{ox}=1273$ K with heating rate, $R_H=33$ (■), and 50 K s^{-1} (▲).

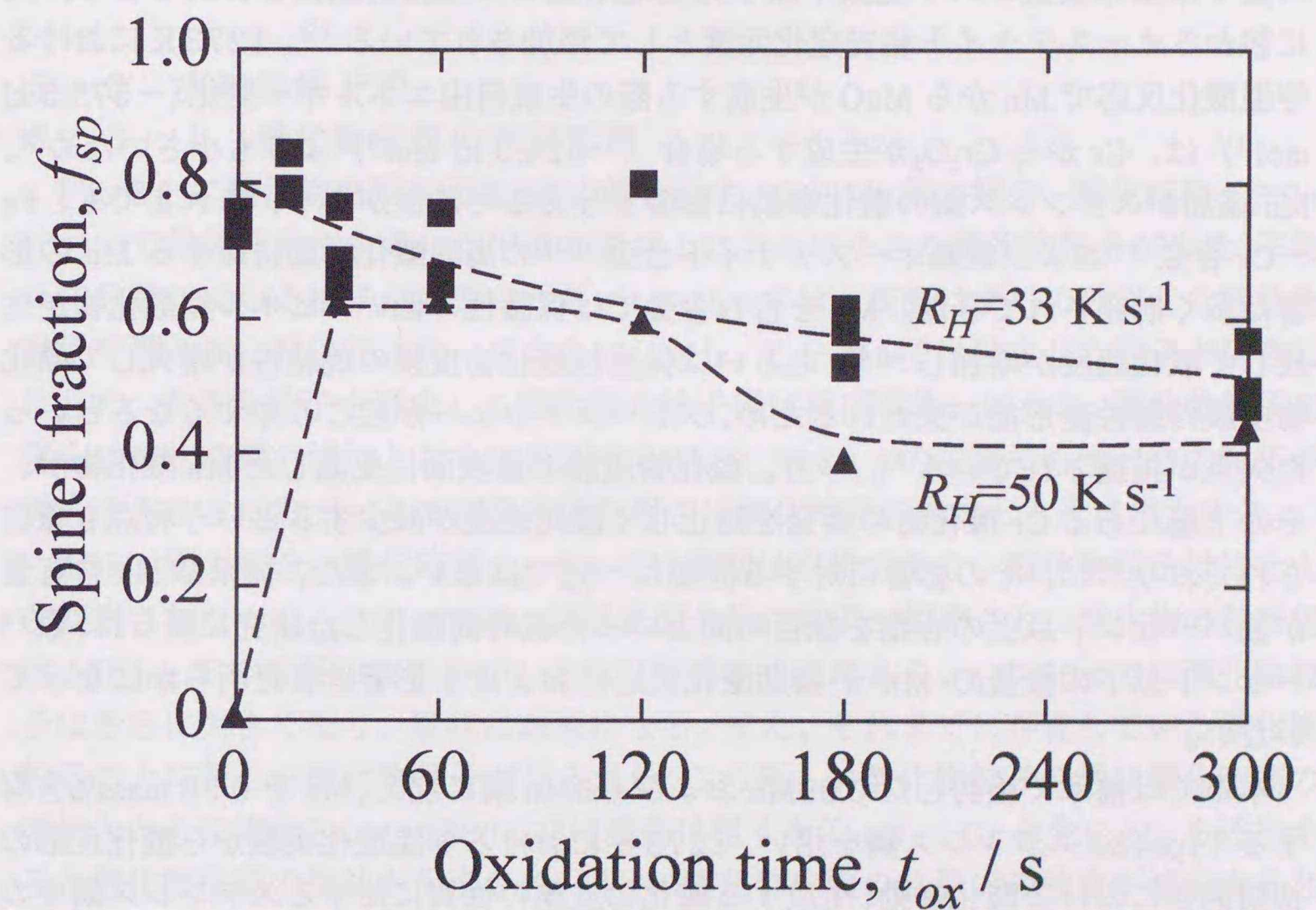


Fig. 2.25 Time variation in XRD intensity fraction, f_{sp} , of spinel type oxide formed on Type430 stainless steel with 0.9 mass% Mn oxidized at $T_{ox}=1273$ K with heating rate, $R_H=33$ (■), and 50 K s^{-1} (▲).

第3章 等温酸化に対する合金中のマンガン含有量の影響

3.1 緒言

第2章では1273 Kに至るまでの昇温過程で生成する酸化物皮膜の性質が、その後の1273 Kにおける等温酸化反応で生成する酸化物皮膜の性質に影響することを明らかにした。その中で、酸化温度、昇温速度の影響はステンレス鋼中のMn含有量によって異なることがわかった。

Mnはステンレス鋼に普遍的な不純物として、あるいはオーステナイトステンレス鋼では鋼の製造コスト低減や原子力発電用途での低放射能化を目的として、Niに替わるオーステナイト相安定化元素として添加されている^{1,2)}。1273 Kにおける等温酸化反応でMnからMnOが生成する際の生成自由エネルギー変化($-579.5 \text{ kJ mol}^{-1}$)は、Crから Cr_2O_3 が生成する場合($-524.3 \text{ kJ mol}^{-1}$)よりも小さいため³⁾、Mn添加がステンレス鋼の酸化挙動に影響を与える可能性があり、これまでも、Fe-Cr合金^{4,9)}および鉄基オーステナイト合金^{10,11)}の高温酸化挙動に対するMnの影響は多く研究されてきた。Mnを含む合金では保護性の低いスピネル型酸化物が生成して酸化速度が増加し^{4,6,8)}、あるいは保護性酸化物皮膜の焼結性が增大して酸化物皮膜の塑性変形能力が失われるため、ブレークアウェーが起りやすくなるといった欠点が指摘されている⁶⁾。一方、酸化物皮膜の最表面に生成したMn酸化物が、その下層にあるCr酸化物の蒸発を防止して酸化速度が減少するという利点も報告されており^{5,6,11)}、その影響に対する評価は一定ではない。また、従来はMn含有量が数パーセント以上の合金を数百時間といった長時間酸化した研究に限られ、数パーセント以下の微量のMnが初期酸化反応におよぼす影響はまだ明らかになっていない。

本章では前章で検討した0.09Mnおよび0.9Mn鋼に加え、Mnを0.38 mass%含有するType430ステンレス鋼を用い、1273 Kにおける等温酸化実験から酸化反応の初期過程における酸化挙動、生成する酸化物皮膜の性質に対するステンレス鋼中の微量Mnの影響を検討する。

3.2 実験方法

3.2.1 試料と前処理

試料は第2章と同じ0.09Mn鋼および0.9Mn鋼に加え、0.38 mass%Mnを含むType430鋼(0.38Mn鋼と呼ぶ)を用いた。化学組成をTable 3.1に示す。試料の前処理は第2章と同じである。

Table 3.1 Composition of Type430 stainless steels in mass%.

Stainless steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Al	Fe
0.09Mn	0.054	0.55	0.09	0.022	0.004	0.13	16.10	0.15	bal.
0.38Mn	0.050	0.50	0.38	0.027	0.004	0.15	16.06	0.14	bal.
0.9 Mn	0.070	0.30	0.90	0.028	0.001	0.08	15.97	0.14	bal.

3.2.2 高温酸化

高温酸化に用いた装置は第2章の場合と同じである(Fig. 2.1)。昇温速度は $R_H=50 \text{ K s}^{-1}$ 、等温酸化温度は1273 Kである。雰囲気は $1.671 \times 10^4 \text{ Pa O}_2$ -balanced N_2 とし、ガス流量は $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ で一定とした。

3.2.3 酸化物皮膜の性質評価

第2章と同じく、SEM、XPS、XRDを用いて、酸化物皮膜の厚さ、表面組成分析、構造解析を行うとともに、XPSにArイオン銃を併用して深さ方向の組成分析を行った。Arイオン銃の操作条件は加速電圧を3 kVとした。

3.3 実験結果^{12,13)}

3.3.1 酸化物皮膜の表面形態

Fig. 3.1に酸化物皮膜表面のSEM像を示す。0.09Mn鋼の場合、酸化時間 $t_{ox}=0 \text{ s}$ において昇温過程で生成した平滑な膜の上にさらに小さな酸化物粒子が少量、不均一に分散している様子が観察される。 $t_{ox}=15 \text{ s}$ では、表面はすべて独立した酸化物粒子で覆われ、粒子径は均一である。しかし、 $t_{ox}=60 \text{ s}$ では独立した粒子が併合しはじめ、大きな粒子を形成して酸化物の粒子径は再び不均一になる。酸化物粒子の併合は酸化時間の増加とともに進行するが、 $t_{ox}=180 \text{ s}$ の段階でもすべての粒子が併合することなく、その結果表面の粗さは酸化時間の増加とともに増大する。

0.9Mn鋼の場合、酸化時間 $t_{ox}=0 \text{ s}$ では表面は平滑であり、酸化物粒子はほとんど観察されない。 $t_{ox}=15 \text{ s}$ では、試料表面全体に粒子が観察され、酸化物の粒子径は150 nmまで成長しているが、表面は平滑なままである。 $t_{ox}>60 \text{ s}$ では酸化物粒子はさらに大きくなり、形状は球形になる。また、それまでに存在していた酸化物粒子の上に新しい酸化物粒子が見られる。この新しい酸化物粒子の数は酸化時間の増加とともに増加し、 $t_{ox}=180 \text{ s}$ では表面は粗くなる。Fe-Cr合金にMnを添加すると酸化物皮膜の焼結が促進され、同時に酸化物皮膜の高温での強度が減少すると報告されている⁶⁾。本研究では0.9Mn鋼上に $t_{ox}<60 \text{ s}$ で生成した酸化物皮膜は0.09Mn鋼よりも平滑であったが、これはMn添加による焼結性の向上のためと思われる。一方、長時間の酸化では粒状の粒子からなり²⁾、あるいは褶曲した酸化物皮膜^{2,11)}が観察されることが報告されており、 $t_{ox}>60 \text{ s}$ で生成した粒状の酸化物生成はこれら報告の結果と一致する。

0.38Mn鋼では、酸化時間 $t_{ox}=0 \sim 15 \text{ s}$ では球形の酸化物粒子が表面を覆っており、その粒子径は酸化時間の増加とともに増大する。酸化物粒子の併合は $t_{ox}=15 \text{ s}$ では観察されず、このとき酸化物の粒子径は0.9Mn鋼の場合と同様に均一である。酸化物粒子の併合は $t_{ox}=60 \text{ s}$ で観測され、これは0.09Mn鋼の場合と似ている。外観が球状の粒子もまたこの段階で観測され、こちらは0.9Mn鋼の $t_{ox}=180 \text{ s}$ の場合に似ている。このように、0.38Mn鋼の表面形態及びその変化は0.09Mn鋼と0.9Mn鋼の中間的な特徴を示す。

3. 3. 2 Mn 含有量の異なる Type430 鋼の酸化挙動

Fig. 3.2 に酸化物皮膜の厚さ、 δ 、と酸化時間、 t_{ox} 、の関係を示す。0.09Mn 鋼 (○) では昇温直後の酸化時間 $t_{ox}=0$ s では厚さ $\delta \approx 40$ nm の酸化物皮膜が生成しており、その後厚さは酸化時間の増加とともに増加して $t_{ox}=1800$ s では $\delta \approx 600$ nm に達する。酸化速度は初期には大きく、その後酸化時間の増加とともに減少するが、酸化挙動は放物線速度則には従わない。 $t_{ox} > 120$ s では 0.09 および 0.9Mn 鋼 (△) 上に生成した酸化物皮膜は 0.38Mn 鋼 (□) の場合よりも厚い。Fe-Cr 合金に Mn を添加すると酸化速度が増加する^{1,2,8)}という報告があり、一方、初期 (15-20 min 以内) ではあまり影響がないという報告もあるが^{6,7)}、本研究では合金中の Mn 含有量の増加に伴って酸化物皮膜の厚さは一定の増加傾向を示さなかった。

3. 3. 3 酸化物皮膜の XPS による表面分析

酸化後の試料の表面分析の結果、Mn 含有量の異なるいずれの Type430 鋼でも、Fe、Cr、Mn、Si および O が検出された。はじめに、それぞれの元素の化学状態について述べる。

Fig. 3.3 に種々の時間酸化した 0.09Mn 鋼の Fe 2p と Cr 2p の XPS スペクトルを示す。Fe のスペクトル(a)は、いずれの酸化時間でも Fe 2p_{3/2} (結合エネルギー、 $E_B \approx 711$ eV) および Fe 2p_{1/2} ($E_B \approx 723$ eV) の他に、 $E_B \approx 720$ および 735 eV に 3 価の Fe に由来するサテライトピークが検出され、酸化物皮膜表面の Fe は 3 価で存在することを示している。Cr のスペクトル(b)もまた、酸化時間に関係なく Cr の酸化数が 3 であることを示している。0.38Mn および 0.9Mn 鋼の場合も同様のスペクトルが得られ、これら二つの元素は常に 3 価の状態が存在することが明らかになった。

Fig. 3.4 は(a) 0.09Mn 鋼、(b) 0.38Mn 鋼および(c) 0.9Mn 鋼の Mn 2p スペクトルを示している。0.09Mn 鋼の場合、いずれの酸化時間でも結合エネルギー $E_B \approx 641$ および 654 eV に 3 価の Mn に由来する Mn 2p_{3/2}、Mn 2p_{1/2} が検出され、表面に存在する Mn は酸化時間にかかわらず常に 3 価であることがわかる。0.38Mn 鋼および 0.9Mn 鋼の場合、酸化時間 $t_{ox}=0 \sim 15$ s では 0.09Mn 鋼の場合と同様に、3 価の Mn に由来するピークが検出されるが、 $t_{ox} > 30$ s では、これらに加えて $E_B \approx 649$ 、660 eV に 2 価の Mn に由来するサテライトピークが検出される。この結果は Mn が酸化初期には Mn₂O₃ のような形で存在し、その後 2 価の Mn を含む低級酸化物に変化することを示している。Si は検出量が少なく、ピークの SN 比が低いため、化学状態を正確に推定することはできなかった。

Fig. 3.5 は(a) 0.09 Mn 鋼、(b) 0.38Mn 鋼、および(c) 0.9Mn 鋼上に生成した酸化物皮膜の表面組成の酸化時間による変化を示している。0.09Mn 鋼では、Fe の表面原子分率 (○) は酸化時間 $t_{ox}=0$ s では高く、急激に減少した後 $t_{ox} > 60$ s で一定となる。Cr の表面原子分率 (□) は逆にはじめ低く、急に増加した後 $t_{ox} > 60$ s で一定になる。Mn (△) と Si (▽) は Fe や Cr に比べて少なく、酸化時間による変化は

みられない。O の表面原子分率 (◇) は酸化時間にかかわらず一定で、約 0.6 である。この値は格子の酸化物イオンの他に、酸化反応の終了後に表面に吸着したと考えられる表面水酸基と吸着水に由来する分が含まれている。0.38Mn 鋼では Fe と Cr の原子分率の変化の傾向は 0.09Mn 鋼の場合と同様であるが、その程度は異なっている。すなわち $t_{ox}=0$ s において Cr は 0.09Mn 鋼よりも多く、一方、 $t_{ox} > 60$ s では Fe が多い。 $t_{ox}=0$ s における Mn の表面原子分率は 0.09Mn 鋼の場合よりも高く、酸化時間の増加とともに増加して $t_{ox} > 60$ s では一定になる。Si と O の原子分率は 0.09Mn 鋼の場合と同様な値である。0.9Mn 鋼では Cr の表面原子分率は 0.38Mn 鋼の場合と同程度であるが、Fe の表面原子分率は低く、その分 Mn の表面原子分率は高い。

3. 3. 4 XPS による酸化物皮膜の深さ方向の組成分析

Fig. 3.6、3.7 および 3.8 に 0.09Mn 鋼、0.38Mn 鋼および 0.9Mn 鋼の XPS による深さ方向の組成分析の結果を示す。なお、Ar⁺イオンで試料をスパッタリングする際にイオン電流は変動するため、スパッタリング時間はスパッタリングされた酸化物皮膜の厚さに比例しないと考えられた。そこで、図の横軸はスパッタリング時間とイオン電流の積から求めたスパッタリングに用いられた Ar⁺イオン量、 Q_{Ar^+} (単位 kC m⁻²)、で表示した。0.09Mn 鋼で酸化時間 $t_{ox}=0$ s の場合 (Fig. 3.6(a))、Fe の原子分率、 f_{FeS} 、(○) は表面で大きく、深さ方向に向かって減少して最小を示した後再び増加し、最終的には一定値になる。Cr の原子分率、 f_{CrS} 、の曲線 (□) は Fe の曲線と対照的である。すなわち、 f_{CrS} は表面で小さく、内側に向かって増加し、 f_{FeS} が最小となる位置で最大となり、その後減少し下地合金の値になる。O の原子分率、 f_{OS} 、(●) は表面で大きく、わずかにスパッタリングすることで表面水酸基と吸着水の放出により減少する。その後 $f_{OS} \approx 0.5$ のプラトーを示した後、深さ方向に向かって減少する。 f_{OS} がプラトーの値の 1/2 である $f_{OS} \approx 0.25$ になる場所までが酸化物皮膜であると仮定すると ($Q_{Ar^+} \approx 1$ kC m⁻²)、酸化物皮膜の外側では Fe が多く Cr は少ないが、内側では Cr が多いことがわかる。この段階では Si (▲) と Mn (△) は酸化物皮膜からはほとんど検出されない。同様な原子分率の曲線が高純度 Fe-Cr 合金上に 873K で酸化初期に生成した酸化物皮膜¹⁴⁾、および Fe-18Cr-0.15Mn 鋼上に 873K で酸化初期に生成した酸化物皮膜について報告されており¹⁵⁾、このような原子分率の曲線は低 Mn 鋼の初期酸化に特徴的なものと考えられる。 $t_{ox}=15$ s では (Fig. 3.6(b))、酸化物皮膜の外側での f_{CrS} が増加し、それに対応して f_{FeS} が減少している。このことは、 $t_{ox}=0$ s までの昇温過程では主に Fe が酸化されるが $t_{ox}=15$ s では Cr の選択酸化と酸化物皮膜中の選択拡散が起こっていることを示している。この段階では Si が酸化物皮膜/合金界面 ($Q_{Ar^+} \approx 5$ kC m⁻²) に濃縮している。 $t_{ox} > 15$ s では酸化物皮膜の厚さは酸化時間の増加とともに増加するが (Fig. 3.2)、酸化物皮膜中の Fe と Cr の分布には変化がなくなり、酸化物皮膜は一定比の Fe と Cr からなっていると考えられる。このことは、酸化の機

構が $t_{ox} \approx 15$ s で変化することを示している。

0.9Mn 鋼で酸化時間 $t_{ox}=0$ s の場合 (Fig. 3.8(a))、Fe (○) と Cr (□) の原子分率の曲線は 0.09Mn 鋼の場合と同じである。 $t_{ox}=15$ s では、酸化物皮膜の外側部分での $f_{Cr,S}$ は増大しているが、その値は同じ条件での 0.09Mn 鋼の場合に比べて小さい。対照的に、酸化物皮膜の外側部分での $f_{Fe,S}$ は減少しているが、0.09Mn 鋼に比べて大きく、 $f_{Cr,S}$ が最大値を示す部分で同様に最小値を示す。Mn の原子分率、 $f_{Mn,S}$ (△) は表面で大きく、酸化物皮膜の内側に向かって減少し、Si (▲) は酸化物皮膜/金属界面と考えられる部分 ($Q_{Ar} \approx 1 \text{ kC m}^{-2}$) に濃縮している。 $t_{ox}=60$ s では $f_{Cr,S}$ の曲線は $t_{ox}=15$ s の場合と同様であるが、 $f_{Fe,S}$ および $f_{Mn,S}$ は $t_{ox}=15$ s の場合に比べて表面では小さくなっている。 $f_{Fe,S}$ および $f_{Mn,S}$ は酸化物皮膜の内側に向かって減少し、Mn は酸化物皮膜の内側ではほとんど検出されない。これらの結果は、酸化物皮膜の外側は Fe と Mn を多く含んでおり、内側は少量の Fe を含む Cr の酸化物からなることを示している。このような原子分率の曲線は 873K において Fe-17Cr-8Ni-0.92Mn 合金を短時間酸化して生成した酸化物皮膜で示されており²⁾、Mn を多く含むステンレス鋼の初期酸化で特徴的なものと考えられる。 $t_{ox}=180$ s の場合、 $t_{ox}=60$ s の場合と比べて酸化物皮膜の厚さは増加しているが (Fig. 3.2)、それぞれの原子分率の曲線は同様である。

0.38Mn 鋼の各酸化時間における深さ方向の組成分析の結果は 0.9Mn 鋼の場合と同様である。これは 0.09Mn と 0.38Mn 鋼の間で酸化挙動が変わっていることを示している。

3. 3. 5 酸化物皮膜の X 線回折

Fig. 3.9 に 0.09、0.38 および 0.9Mn 鋼を酸化温度 $T_{ox}=1273$ K で酸化して生成した酸化物皮膜の X 線回折図を示す。0.09Mn 鋼の場合 (Fig. 3.9(a))、2. 3. 2. 4 で述べたように、コランダム型酸化物の回折ピーク (回折角度、 $2\theta \approx 33.5$ 、36 deg) のみが検出され、回折強度は酸化時間、 t_{ox} 、とともに増加している。0.9Mn 鋼の場合、(Fig. 3.9(c))、 $t_{ox}=0 \sim 15$ s では 0.09Mn 鋼の場合と同様に、コランダム型酸化物のピークのみが検出され、回折強度は $t_{ox}=15$ s の方が強い。しかし、 $t_{ox}=30$ s では、コランダム型酸化物の回折強度は減少し、 $2\theta \approx 35$ deg にスピネル型酸化物のピークが検出されるようになる。これ以降の酸化時間では、どちらの型の酸化物の回折強度も、酸化時間の増加とともに増加している。0.38Mn 鋼の場合には (Fig. 3.9(b))、0.9Mn 鋼の場合と同様に、 $t_{ox} < 15$ s ではコランダム型酸化物のみが検出され、それ以降ではスピネル型酸化物の回折線もみられるようになる。

Fig. 3.10 にコランダム型酸化物の格子定数の酸化時間による変化を示す。0.09Mn 鋼の場合 (○)、格子定数は酸化時間 $t_{ox}=0$ s では Fe_2O_3 に相当する値を示し、酸化時間の増加とともに急速に減少して、およそ $t_{ox} > 60$ s では一定になる。その値は Fig. 2.9 から $\text{Fe}_{1.1}\text{Cr}_{0.9}\text{O}_3$ に相当すると推定される。0.38Mn 鋼の場合には (□)、コランダム型酸化物の格子定数が一定になるまでの酸化時間は少し長くな

るが、同様の傾向を示し、最終的には 0.09Mn 鋼の場合 (△) と同じ値になる。

スピネル型酸化物の格子定数の酸化時間による変化を Fig. 3.11 に示す。0.38Mn 鋼 (□)、0.9Mn 鋼 (△) のどちらでも、スピネル型酸化物が検出されはじめる $t_{ox}=30$ s では格子定数は MnFe_2O_3 の値に相当している。スピネル型酸化物の格子定数は、コランダム型酸化物の場合ほど急速ではないが、酸化時間の増加とともに減少して、 $t_{ox} > 300$ s で MnCr_2O_3 の値に近い一定値になる。

Fig. 3.12 に酸化物の回折強度の総和に対するスピネル型酸化物の X 線回折強度の分率、 f_{sp} 、と酸化時間の関係を示す。0.9Mn 鋼の場合、 f_{sp} の値 (△) は $t_{ox}=30 \sim 120$ s で大きな値を示した後、減少して $t_{ox} > 180$ s ではほぼ一定値となる。0.38Mn 鋼の場合には (□)、0.9Mn 鋼の場合ほどではないが、 $t_{ox} < 180$ s では大きな値を示し、それ以降では 0.9Mn 鋼の場合とほぼ同じ一定値になる。

X 線回折図の半値幅から Sherrer の式 (3-1)¹⁶⁾により結晶子径を求めることができる。

$$d = K \times \lambda / \beta \cos \theta \quad (3-1)$$

ここで d は結晶子径 (単位 Å)、 K は定数で 0.9、 λ は入射 X 線の波長で 1.5406 Å (Cu K α)、 β は回折線の半値幅 (単位 rad^{-1})、 θ は回折角度 (単位 deg) である。

Fig. 3.13 にコランダム型酸化物の結晶子径、 d_c 、およびスピネル型酸化物の結晶子径、 d_{sp} 、を酸化時間、 t_{ox} 、に対してプロットした結果を示す。0.09Mn 鋼の場合 (○)、コランダム型の結晶子径は $t_{ox}=0$ s では $d_c \approx 15 \text{ nm}$ であり、酸化時間の増加とともに増加して、 $t_{ox} > 120$ s ではほぼ一定となる。0.38Mn 鋼 (□)、0.9Mn 鋼 (△) の場合には、 $t_{ox}=0$ s における値は大きく、その後減少して、 $t_{ox}=60 \sim 120$ s で最小になった後、再び増加して一定となる。一方、スピネル型酸化物の結晶子径は d_{sp} が最小値を示す酸化時間で検出されはじめ、酸化時間の増加とともに増加している。

3. 4 考 察

3. 4. 1 低 Mn 鋼の酸化機構

Mn 含有量が少ない 0.09Mn 鋼の酸化挙動は大きく 2 つの段階からなると考えられる。すなわち、酸化時間が $t_{ox}=0 \sim 30$ s の段階 I とそれ以降の段階 II である。それぞれの段階はさらに 2 つの小段階からなると考えられる。これらの各段階における酸化挙動、酸化物の性質、および酸化物の断面の模式図を Fig. 3.14 に示す。

段階 I は酸化物皮膜の形態、組成の急激な変化によって特徴づけられる。

最初期 (段階 I-1) において、平滑な試料表面上に少量の酸化物粒子が観察される。この酸化物粒子の直径はおよそ 30 nm であり (Fig. 3.1)、これは酸化物皮膜の厚さと同程度である (Fig. 3.2)。酸化時間 $t_{ox}=0$ s では酸化物はコランダム型の Fe_2O_3 からなっている (Fig. 3.10)。これは昇温過程で生成した酸化物皮膜である。

1273 K 以下の温度においても Cr の酸化物の方が Fe の酸化物よりも熱力学的には安定であるが³⁾、実際には Fe を多く含んだ酸化物皮膜が Fe-26Cr 合金や Fe-17Cr 合金の 827 K における酸化でも確認されている^{12,13)}。これらの報告では酸化物皮膜の厚さはおよそ 30 nm となっており、本研究の $t_{ox}=0$ s における酸化物皮膜の厚さに相当している。2. 2. 3. 1 で明らかにしたように、昇温過程で生成している酸化物皮膜は薄く、マクロ欠陥を多く含んでおり、Fe が酸化されやすいことは明らかである。

酸化時間 $t_{ox}=15$ s (段階 I-2) において、試料表面では酸化物粒子が多くみられるようになり (Fig. 3.1)、その直径および酸化物皮膜の厚さ (Fig. 3.2) は $t_{ox}=0 \sim 15$ s で増加しているが、一方、結晶子径はわずかに増加していない (Fig. 3.13)。このことは、コランダム型酸化物の核発生は 1273 K までの昇温過程で完了し、 $t_{ox}=0 \sim 15$ s では酸化物核が成長して、大きな粒子からなる酸化物皮膜が生成することを示している。 $t_{ox}=0$ s ではコランダム型酸化物は Fe を多く含んでいたのに対して、 $t_{ox}=15$ s では Cr が多くなっている (Fig. 3.10)。これは $t_{ox}=0 \sim 15$ s の間に酸化物皮膜が緻密になったことを示している。

段階 II において、コランダム型酸化物の組成は酸化時間にかかわらず $Fe_{1.1}Cr_{0.9}O_3$ で一定になる。このことは Fe と Cr が同じ速度で酸化されることを意味しており、酸化物皮膜は酸化時間の増加とともに緻密になるが、 Cr_2O_3 のみが生成するような緻密な皮膜にはならないことを示している。Caplan ら^{6,7)}は、Fe-26Cr 合金を長時間酸化した場合、生成する酸化物には Fe が含まれることを報告しており、本研究の結果と同様である。なお、Fe を含んだコランダム型酸化物の生成機構に関しては第 5 章で詳細に議論する。

段階 II-1 では、酸化物皮膜の厚さが増加するとともに、酸化物の粒子径が増加する (Fig. 3.1、3.2)。これは個々の酸化物粒子が表面近傍で併合 (焼結あるいは再結晶化によると考えられる) するためと考えられる。しかし、すべての酸化物粒子が併合することではなく、併合した酸化物粒子の間に凹の部分が形成する。この結果、表面の粗さは酸化時間の増加とともに増加する。

さらに酸化が進行すると (段階 II-2)、併合して大きく成長した酸化物粒子の上に小さな酸化物粒子が新たに観察されるようになる (Fig. 3.1)。その際、コランダム型酸化物の結晶子径の変化はみられないことから (Fig. 3.13)、この小さな酸化物粒子は新たに発生したコランダム型酸化物の核ではなく、既に生成しているコランダム型酸化物粒子が表面近傍で焼結あるいは再結晶化することによって生成したものと考えられる。

3. 4. 2 高 Mn 鋼の酸化機構

Mn 含有量が多い 0.38Mn 鋼および 0.9Mn 鋼の酸化挙動は Fig. 3.15 に模式的に示したように、大きく分けて 3 つの段階からなると考えられる。

最初期 (段階 I-1) で生成する酸化物皮膜の表面組成、深さ方向の組成分布およ

び生成する酸化物の種類は、Mn 含有量が低い Type430 鋼の段階 I-1 で生成する酸化物皮膜と同様である。しかし、酸化物粒子の形態が明確に識別できる点が低 Mn 鋼の場合とは異なっており (Fig. 3.1)、鋼中の Mn 含有量が増加すると酸化物皮膜の結晶性が良くなると考えられる。

酸化時間が長くなると (段階 I-2)、酸化物皮膜表面における Mn の酸化数は 3 価から 2 価へ変化し、組成がほぼ $MnFe_2O_4$ に近いスピネル型酸化物が生成する (Fig. 3.4、3.12)。スピネル型酸化物が発生するまでの誘導時間を正確に決定することは困難であるが、おそらく酸化時間 $t_{ox} < 30$ s であろうと思われる。 $t_{ox}=15 \sim 30$ s で酸化物皮膜の厚さは 100 nm 程度に達し、これは 2. 2. 3. 1 で述べた、酸化物皮膜が緻密になる際の限界厚さに相当する。このことは、酸化物皮膜の緻密さと Mn の酸化数に相関関係があることを示唆している。(これに関する詳細な検討は 4. 4. 2 で述べる。) 3. 3. 4 において、スピネル型酸化物が生成するために必要な Type430 ステンレス鋼の Mn 含有量は 0.09 mass% と 0.38 mass% の間にあることを示した。これは Fe-26Cr 合金に関して報告されている 0~0.4 mass% および Fe-17Cr 合金の 0.46~0.68 mass% と同程度であり^{4,5,9)}、この程度の Mn 含有量でスピネル型酸化物の核発生が可能であると考えられる。

次に、段階 II は、結晶子サイズの複雑な変化とスピネル型酸化物の生成によって特徴づけられる。

段階 II-1 では、コランダム型酸化物の結晶子径は酸化時間の増加とともに減少し、一方、スピネル型酸化物の結晶子径は増加する (Fig. 3.13)。また、これと同時にスピネル型酸化物の X 線回折強度分率は減少する (Fig. 3.12)。これらの現象はコランダム型酸化物を消費することによってスピネル型酸化物の核が急速に生成するために起こると考えられる^{2,18,19)}。Ni-Cr 合金および Co-Cr 合金において、スピネル型酸化物の成長速度はコランダム型酸化物の成長速度よりも 2 桁大きいことが報告されており^{17,18)}、上に述べた観察結果と一致する。なお、スピネル型酸化物が酸化反応の初期から生成しない理由については 4. 4. 2 において述べる。

段階 II-2 では、コランダム型酸化物の結晶子径は増加し (Fig. 3.13)、同時にスピネル型酸化物の X 線回折強度分率は減少する (Fig. 3.12)。これはスピネル型酸化物の生成機構が変化するためと考えられる。すなわち、段階 II-1 においてスピネル型酸化物はコランダム型酸化物を消費しながら核発生したが、この段階におけるスピネル型酸化物の生成は段階 II-1 で生成した核の成長による考えられる。

段階 III では、コランダム型、スピネル型のどちらの酸化物も、その組成および結晶子径はあまり変化しなくなる (Fig. 3.10、3.11、3.13)。コランダム型酸化物の組成は Fig. 2.9 より $Fe_{1.1}Cr_{0.9}O_3$ であり、低 Mn 鋼に生成するコランダム型酸化物の段階 II における組成と同じである。このことは、高 Mn 鋼の段階 III ではコランダム型酸化物の成長挙動が、その外側に存在するスピネル型酸化物によって影響を受けないことを示している。スピネル型酸化物の組成は $MnCr_2O_4$ であり (Fig. 3.11)、Fe はスピネル型酸化物に含まれない。この段階では、スピネル型酸化物の X 線回

折強度分率は変化しなくなり、コランダム型およびスピネル型酸化物の成長速度が同程度であることを示している。Tempest ら^{19,20)}は、コランダム型酸化物は直線速度則に従って成長し、スピネル型酸化物は放物線速度則に従って成長すると報告しているが、本研究の結果からはそのような速度則の違いは認められなかった。段階Ⅱにおけるスピネル型酸化物のX線回折強度分率は0.38Mn鋼と0.9Mn鋼で異なっていたが(Fig. 3.12)、段階Ⅲではあまり差はみられなくなる。これは段階Ⅲでは、それまでの段階において合金中のMnが急速に消費された結果、酸化物皮膜/合金界面直下でのMn活量が低下したためと考えられる。

3. 4. 3 酸化挙動に対する鋼中のMnの影響

Fe-Cr合金にMnを添加すると長い時間高温酸化した際の酸化速度が増加することが報告されている^{1,2,8)}。一方、15ないし20minといった比較的短い時間の酸化においてはMnの影響は無いと報告されている^{6,7)}。本章の結果は酸化物皮膜の厚さは初期の120sまではMnの影響を受けないが、それ以降では酸化物皮膜の厚さの序列は0.9Mn鋼>0.09Mn鋼>0.38Mn鋼であることを示した(Fig. 3.2)。酸化反応の初期には、ステンレス鋼中のMn含有量にかかわらずコランダム型酸化物のみが生成するので、酸化物皮膜の厚さがどの鋼の場合でも同じ程度であることは妥当な結果である。一方、スピネル型酸化物が生成すると、この酸化物層を通しての金属イオンの輸送速度は一般的にコランダム型酸化物を通しての輸送よりも速いため、最終的にはスピネル型酸化物を生成する合金の方が酸化物皮膜は厚くなると思われる。このことは0.9Mn鋼の酸化挙動に適合するが、0.38Mn鋼の挙動にはあてはまらない。スピネル型酸化物がコランダム型酸化物の外側に生成すると、コランダム型酸化物の成分である Cr_2O_3 の蒸発を防ぎ、酸化速度が低下することが報告されている^{5,6,11)}。このような効果が0.38Mn鋼では強く影響し、この鋼の酸化速度が最小になったと推定される。

3. 5 結 言

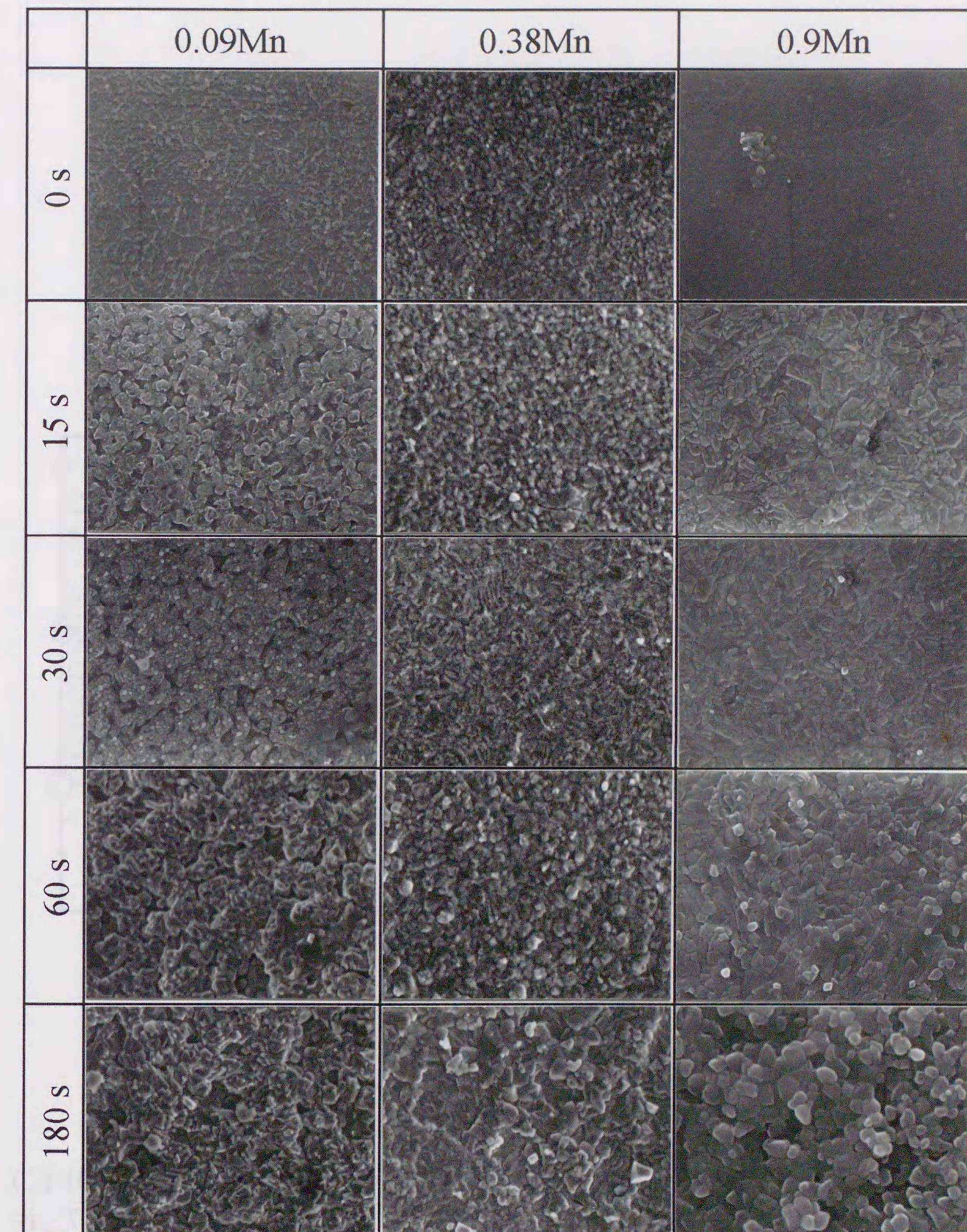
Type430鋼の1273Kにおける等温酸化に対する合金中のMnの影響を検討した結果、次の結論が得られた。

- (1) 0.09 mass%Mn鋼と0.38 mass%以上のMnを含む鋼では生成する酸化物は異なる。すなわち、0.09 mass%Mn鋼ではコランダム型酸化物のみが生成するのに対して、0.38 mass%以上のMnを含む鋼ではスピネル型酸化物も生成する。
- (2) 0.09 mass%Mn鋼では初期の30sでは酸化物皮膜の構造と組成が変化するが、それ以降では変化がみられなくなる。
- (3) 0.38 mass%以上のMnを含む鋼では、初期の30sまでの酸化挙動は0.09 mass%Mn鋼の場合と類似であるが、それ以降はコランダム型酸化物からスピネル型酸化物が核発生し、それが成長する点が異なっている。
- (4) 初期の酸化速度は合金のMn含有量の影響を受けないが、スピネル型酸化物

が発生した以降では影響を受け、0.9 mass%Mn鋼では最も酸化速度が大きくなる。

第3章引用文献

- (1) F. Gesmundo, C. de Asmundis, G. Battilana, E. Ruedl, *Werkst. Korros.*, **38**, 367(1987).
- (2) F. H. Stott, F. I. Wei, C. A. Enahoro, *Werkst. Korros.*, **40**, 198(1989).
- (3) O. Kubaschewski, ed., *Materials Thermochemistry* 6th ed., Pergamon Press, (1993).
- (4) D. Caplan, M. Cohen, *Trans. AIME*, **183**, 1057(1952).
- (5) H. J. Yearien, E. C. Randell, T. A. Longo, *Corrosion*, **12**, 515(1956).
- (6) D. Caplan, P. E. Beaubien, M. Cohen, *Trans. AIME*, **233**, 766(1965).
- (7) D. Caplan, M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 471(1965).
- (8) A. L. Marasco, D. J. Young, *Oxid. Met.*, **36**, 157(1991).
- (9) 中村定幸, 平松直人, 植松美博, *日新製鋼技報*, **66**, 49(1992).
- (10) H. J. Yearien, H. E. Boren, R. E. Warr, *Corrosion*, **12**, 561t(1956).
- (11) A. F. Smith, R. Hales, *Werkst. Korros.*, **29**, 246(1978).
- (12) I. Saeki, H. Konno, R. Furuichi, *Mat. Sci. Forum*, **192-194**, 535(1995).
- (13) I. Saeki, H. Konno, R. Furuichi, *Corros. Sci.*, **38**, 1595(1996).
- (14) C. P. Jensen, D. F. Mitchell, M. J. Graham, *Corros. Sci.*, **22**, 1125(1982).
- (15) S. Suzuki, K. Suzuki, *Surf. Interface. Sci.*, **17**, 551(1992).
- (16) 齊藤喜彦編, 回折結晶学 (実験化学講座8), 丸善, (1965).
- (17) D. L. Douglass and J. S. Armijo, *Oxid Met.*, **2**, 207(1970).
- (18) D. L. Douglass and J. S. Armijo, *Oxid Met.*, **3**, 185(1971).
- (19) P. A. Tempest, R. K. Wild, *Oxid Met.*, **17**, 345(1982).
- (20) P. A. Tempest, R. K. Wild, *Oxid. Met.*, **23**, 207(1985).



— 1 μm

Fig. 3.1 Surface appearance of Type430 stainless steels with 0.09, 0.38, and 0.9 mass% Mn after oxidation at $T_{ox}=1273$ K for $t_{ox}=0 - 180$ s. Heating rate, R_H , to T_{ox} is $R_H=50$ K s^{-1} .

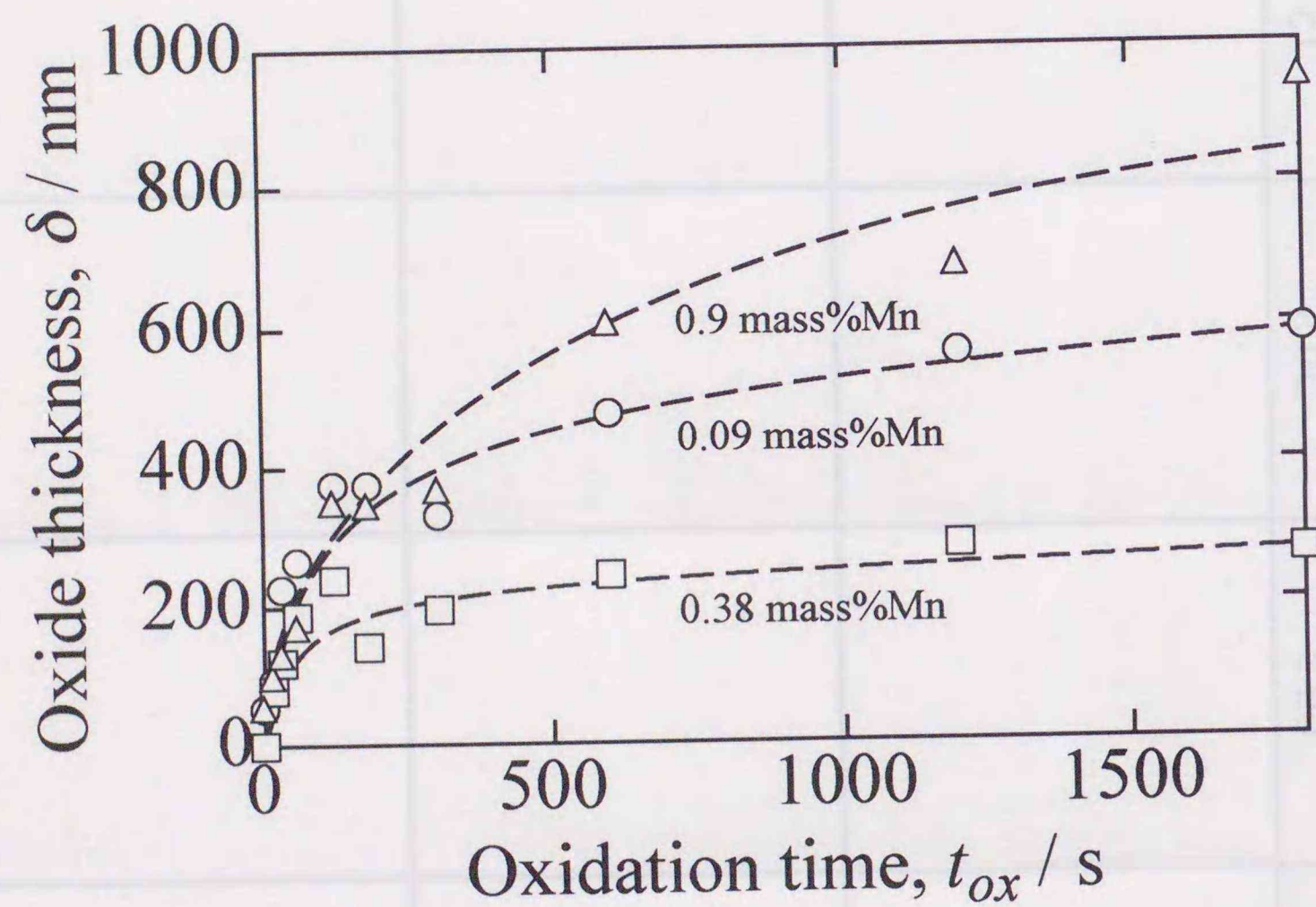


Fig. 3.2 Oxidation curves of Type 430 stainless steels with 0.09 (○), 0.38 (□), and 0.9 mass% Mn (△) at $T_{ox}=1273$ K. Heating rate, R_H , to T_{ox} is $R_H=50$ K s^{-1} .

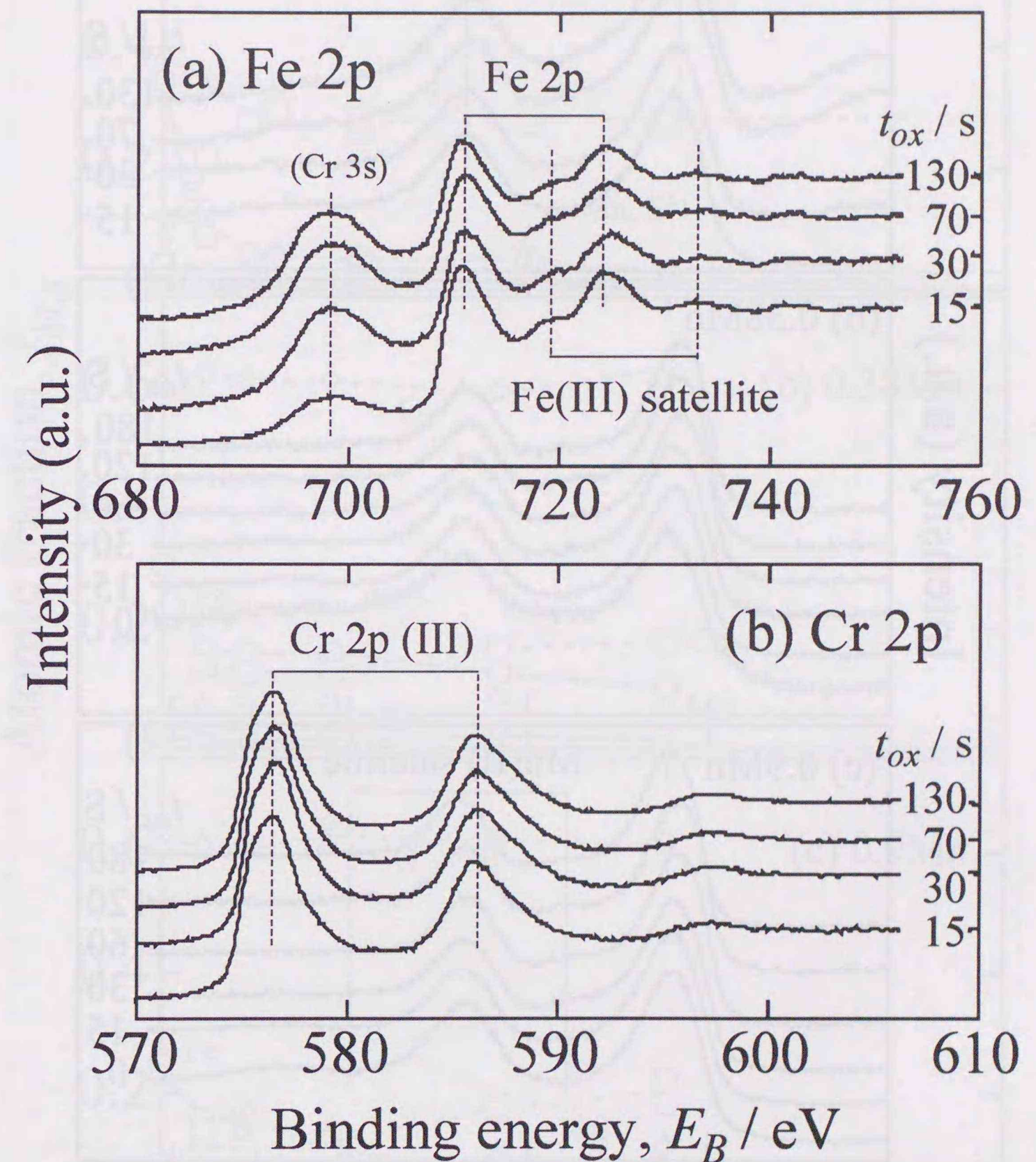


Fig. 3.3 XPS spectra of (a) Fe 2p and (b) Cr 2p region for Type 430 stainless steel with 0.09 mass%Mn oxidized at $T_{ox}=1273$ K for $t_{ox}=0-130$ s. Heating rate, R_H , to T_{ox} is $R_H=50$ K s^{-1} .

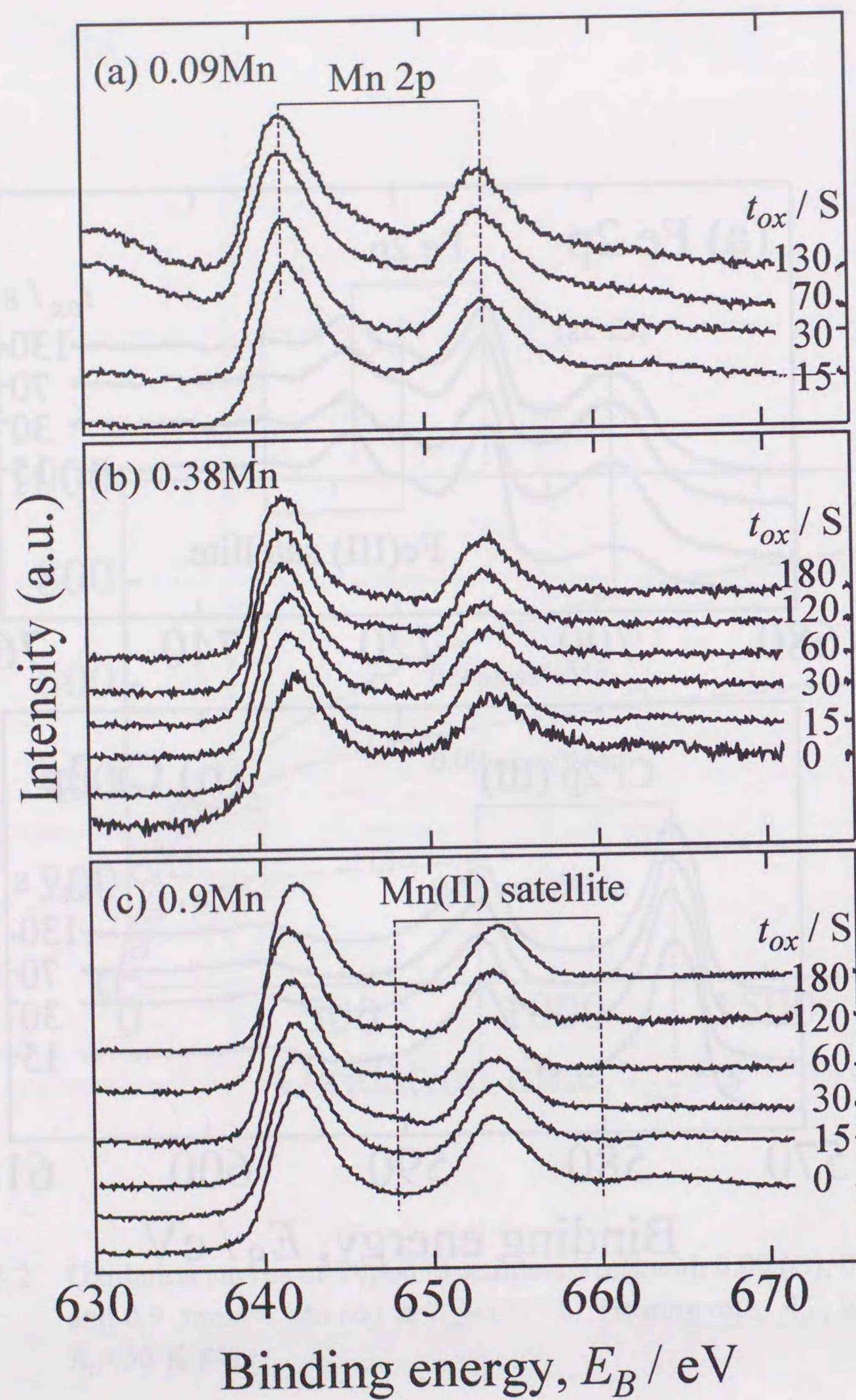


Fig. 3.4 XPS Mn 2p spectra of Type430 stainless steels with (a) 0.09, (b) 0.38, and (c) 0.9 mass% Mn oxidized at $T_{ox}=1273$ K. Heating rate, R_H , to T_{ox} is $R_H=50$ K s^{-1} .

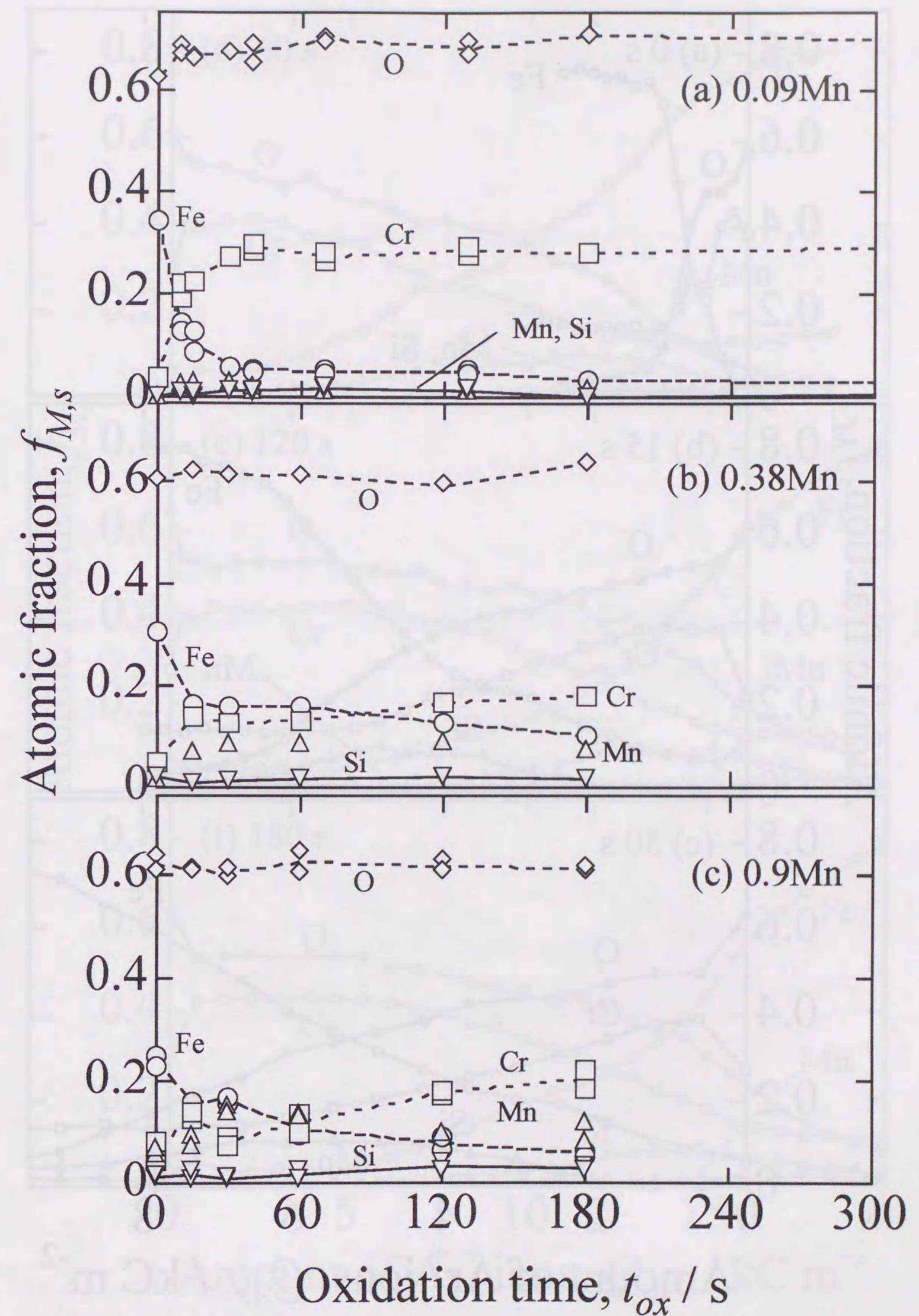


Fig. 3.5 Time variation in atomic fraction of O ($\diamond$), Cr ($\square$), Fe ($\circ$), Mn ($\triangle$), and Si (∇) at the surface of Type430 stainless steels with (a) 0.09, (b) 0.38, and (c) 0.9 mass% Mn oxidized at $T_{ox}=1273$ K.

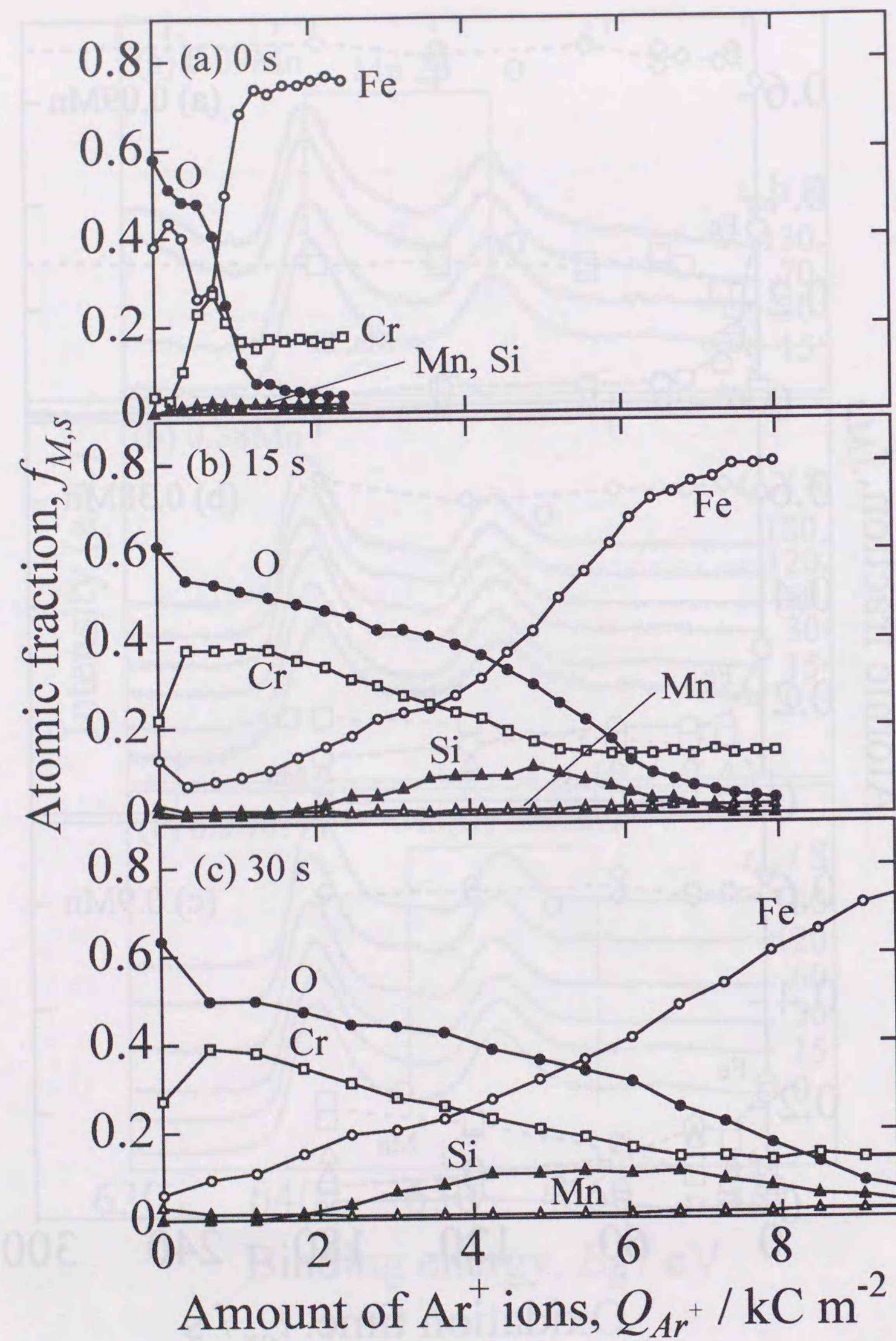


Fig. 3.6 Compositional depth profile of Type430 stainless steel with 0.09 mass% Mn after oxidation for (a) 0 s, (b) 15s, (c) 30 s, (d) 60 s, (e) 120 s, and (f) 180 s at $T_{\text{ox}}=1273 \text{ K}$.

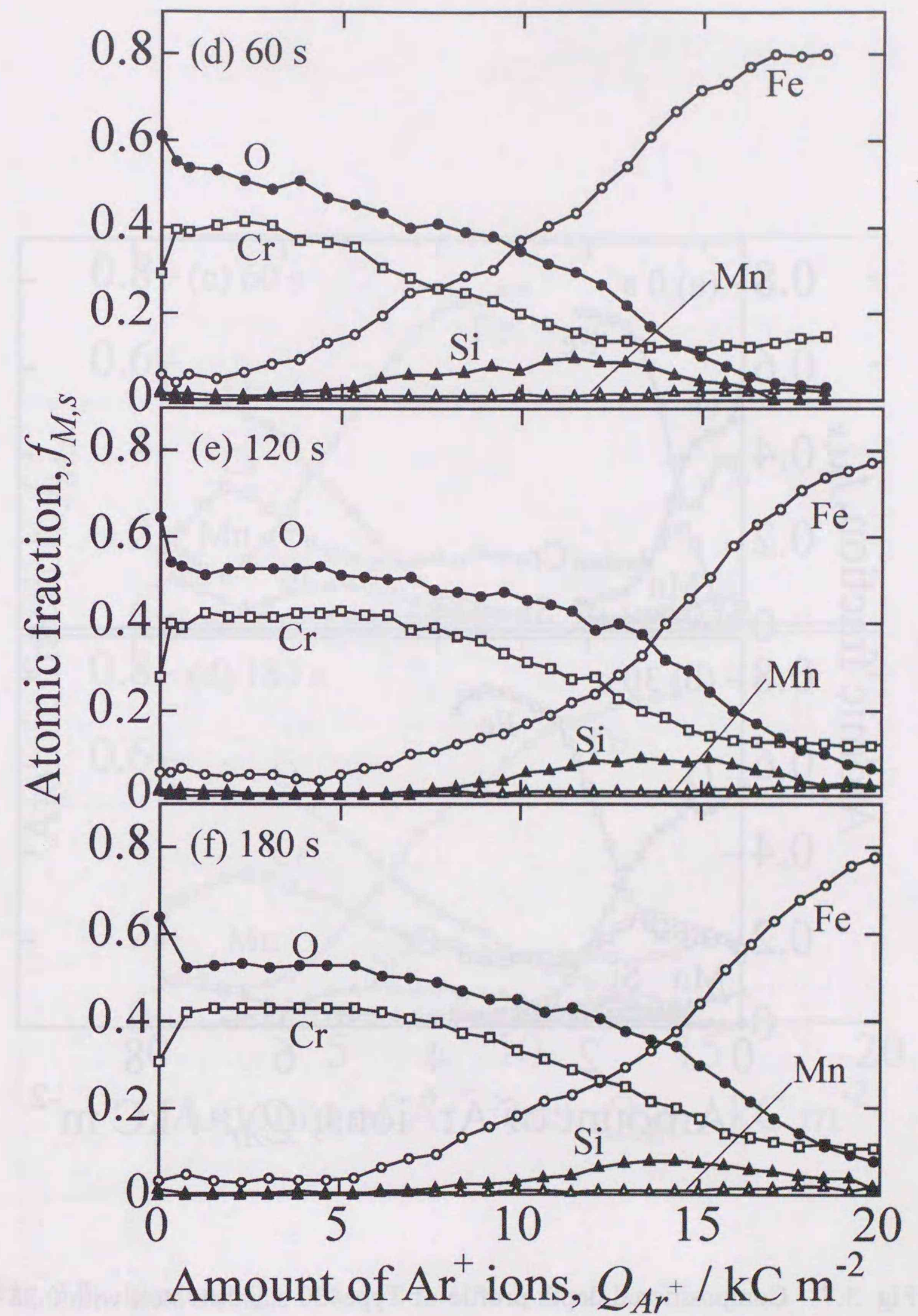


Fig. 3.6 (continued)

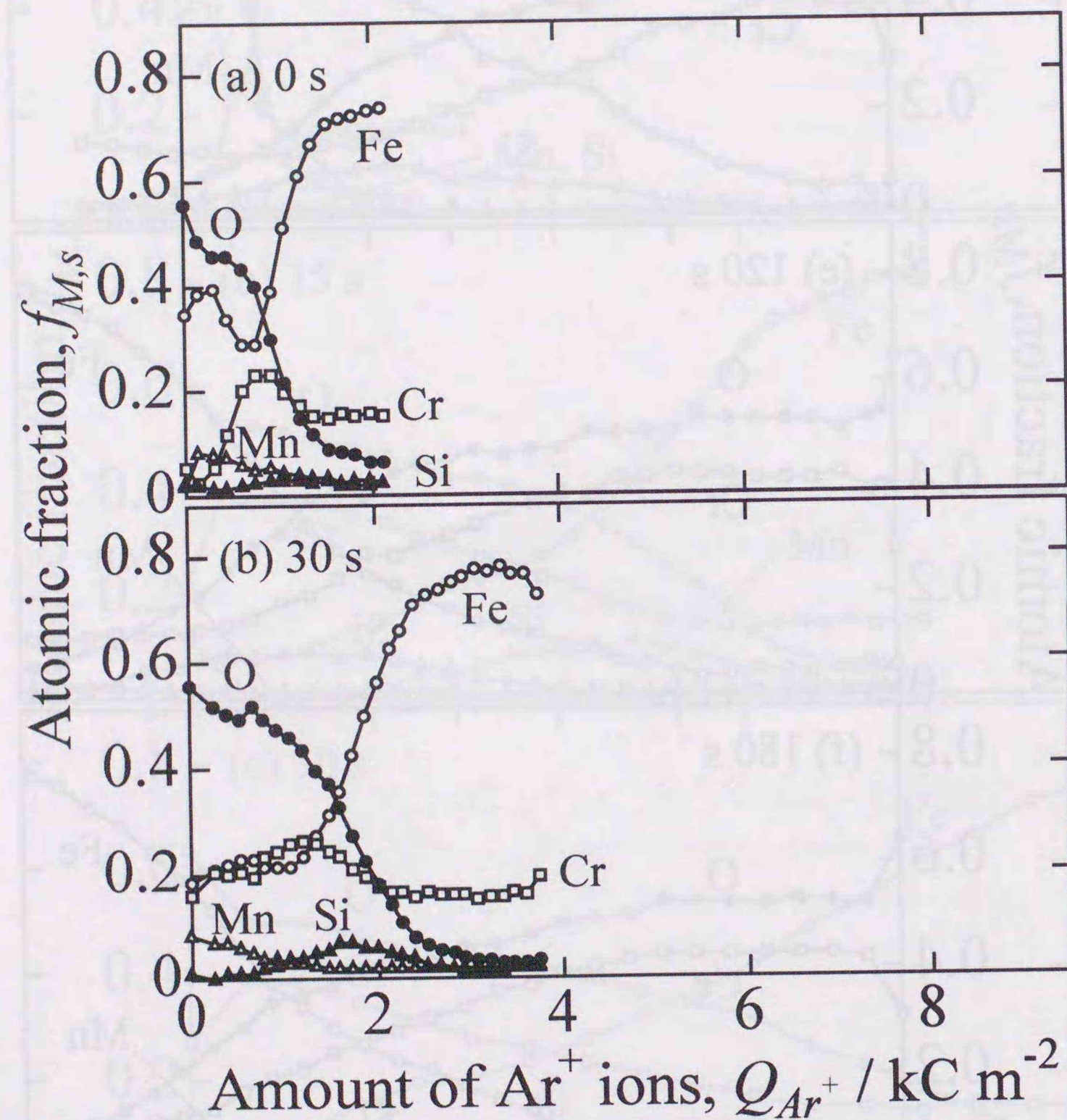


Fig. 3.7 Compositional depth profile of Type430 stainless steel with 0.38 mass% Mn after oxidation for (a) 0 s, (b) 30 s, (c) 60 s, and (d) 180 s at $T_{\text{ox}}=1273 \text{ K}$. Heating rate, R_H , to T_{ox} is $R_H=50 \text{ K s}^{-1}$.

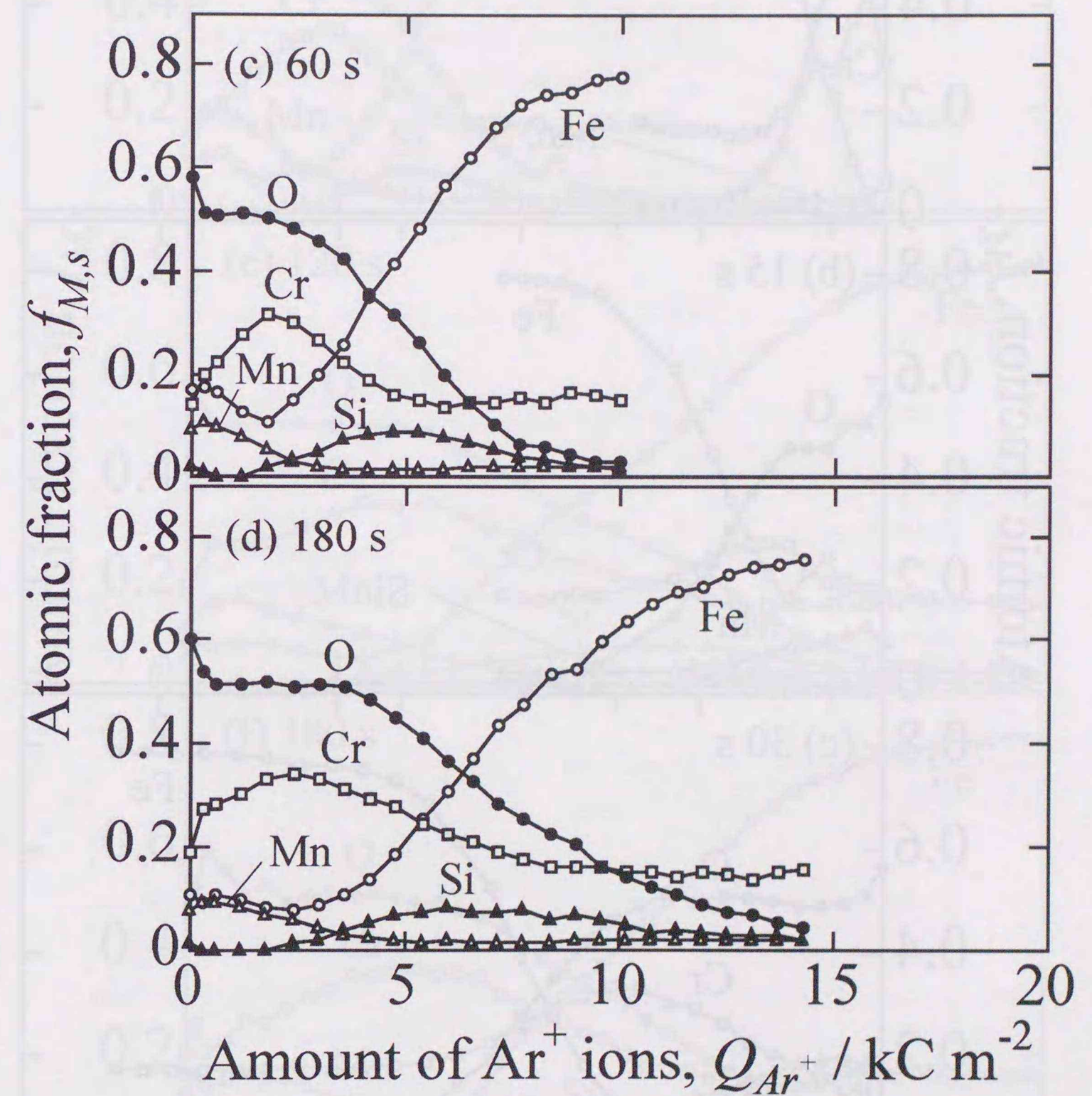


Fig. 3.7 (continued)

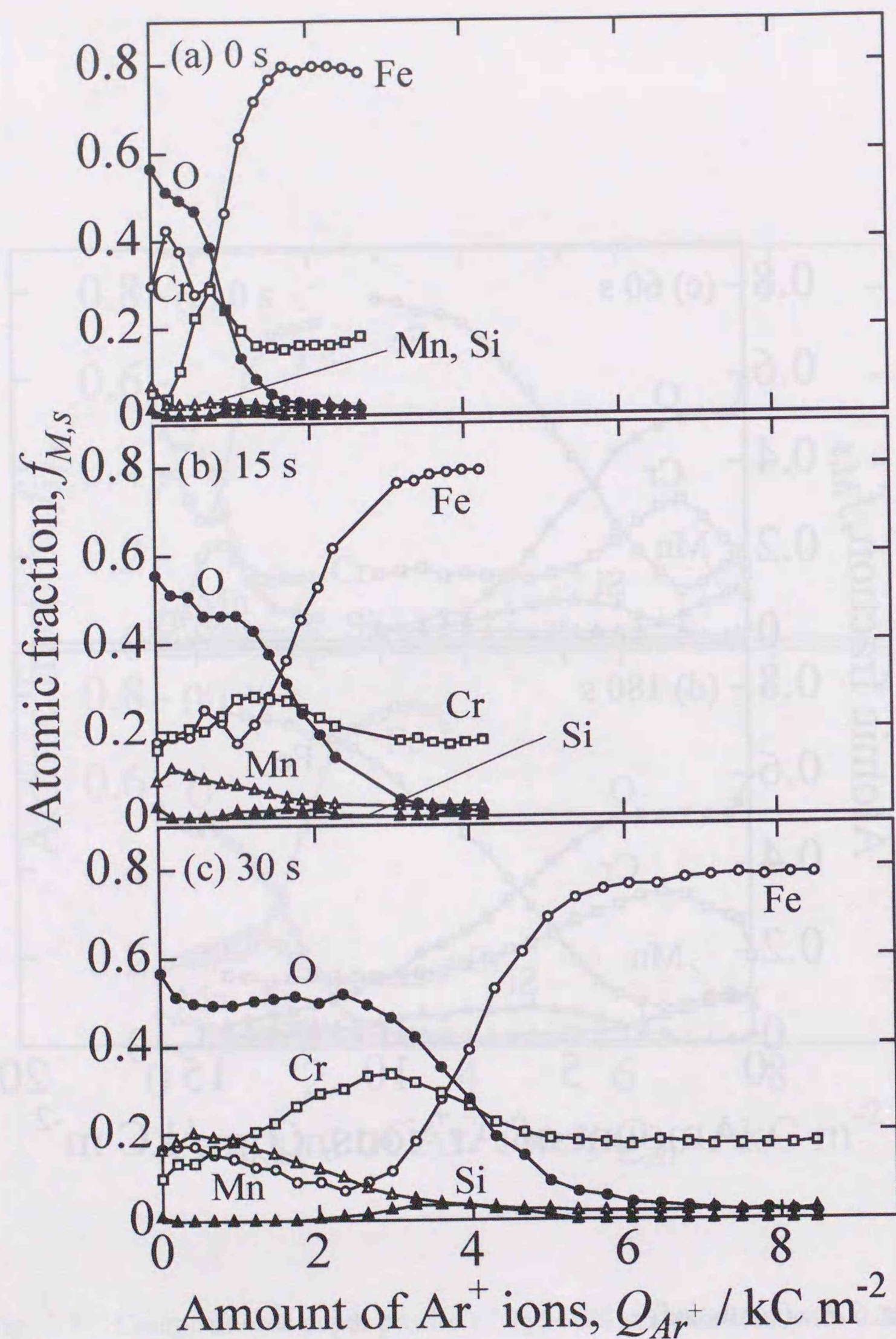


Fig. 3.8 Compositional depth profile of Type430 stainless steel with 0.9 mass% Mn after oxidation for (a) 0 s, (b), 15 s, (c) 30 s, (d) 60 s, (e) 120 s, and (f) 180 s at $T_{ox}=1273$ K. Heating rate, R_H , to T_{ox} is $R_H=50$ K s^{-1} .

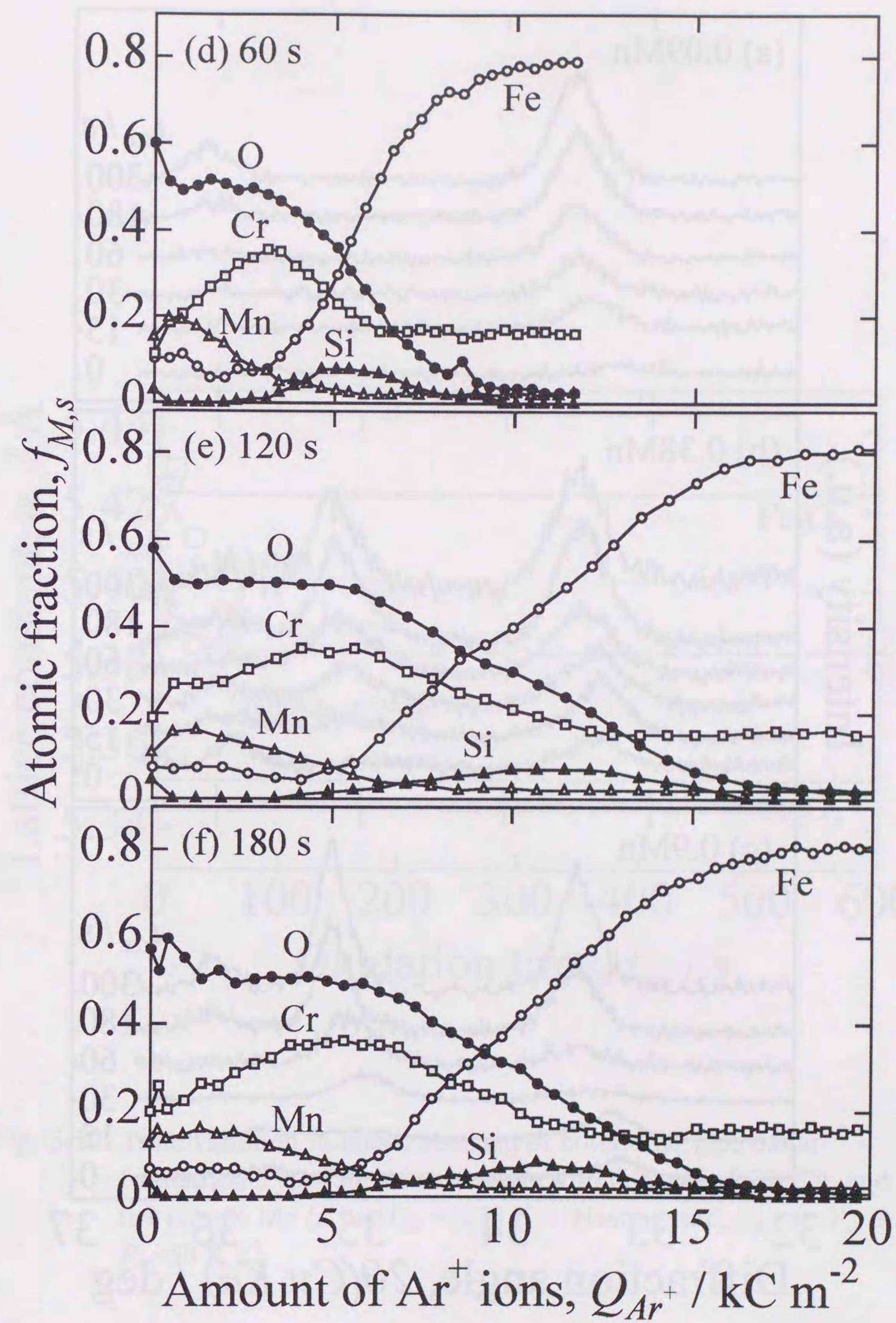


Fig. 3.8 (continued)

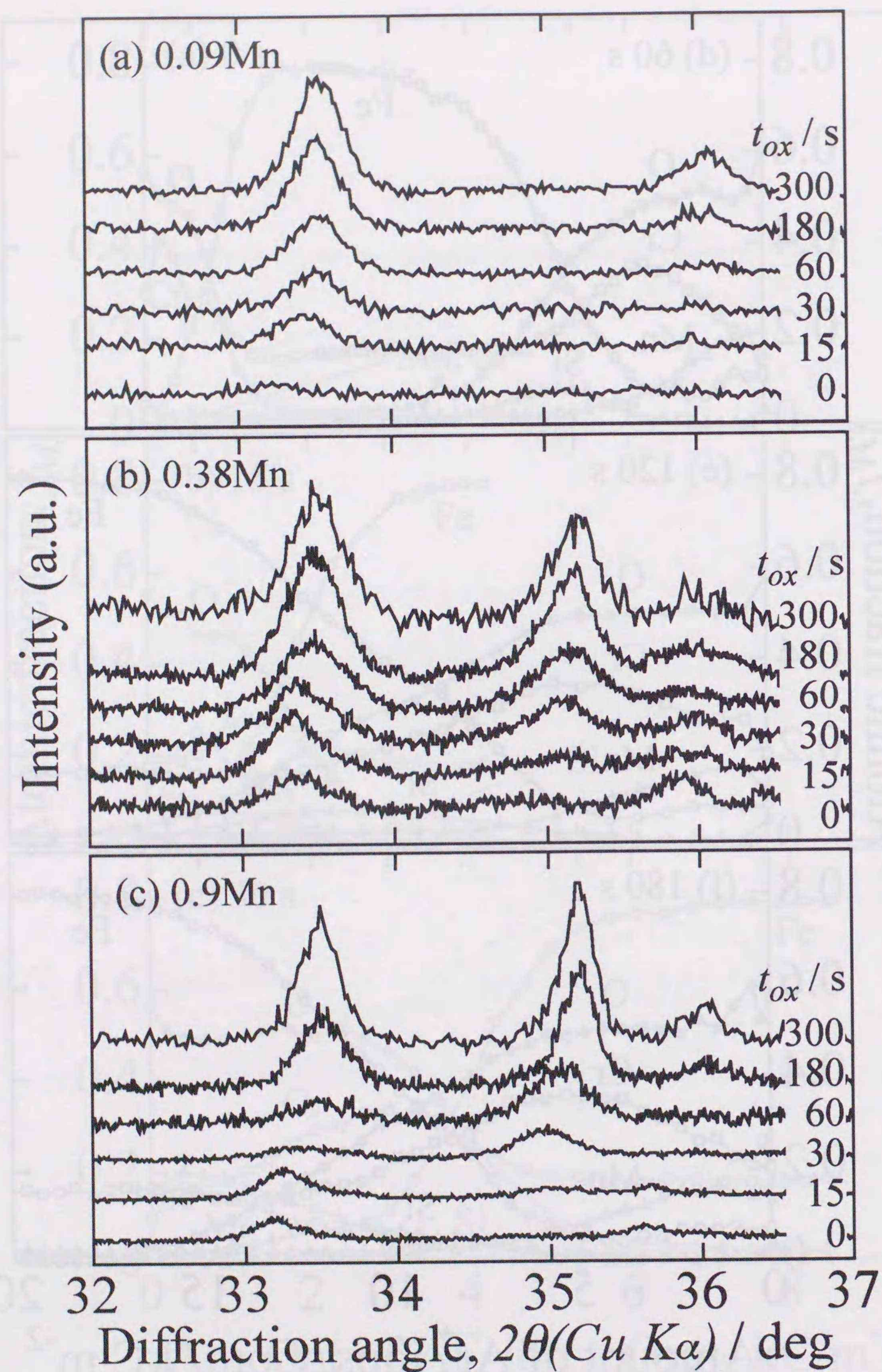


Fig. 3.9 X-ray diffraction patterns of Type430 stainless steels with (a) 0.09, (b), and (c) 0.9 mass%Mn at $T_{ox} = 1273$ K for $t_{ox} = 0-300$ s. Heating rate, R_H , to T_{ox} is $R_H = 50$ K s^{-1} .

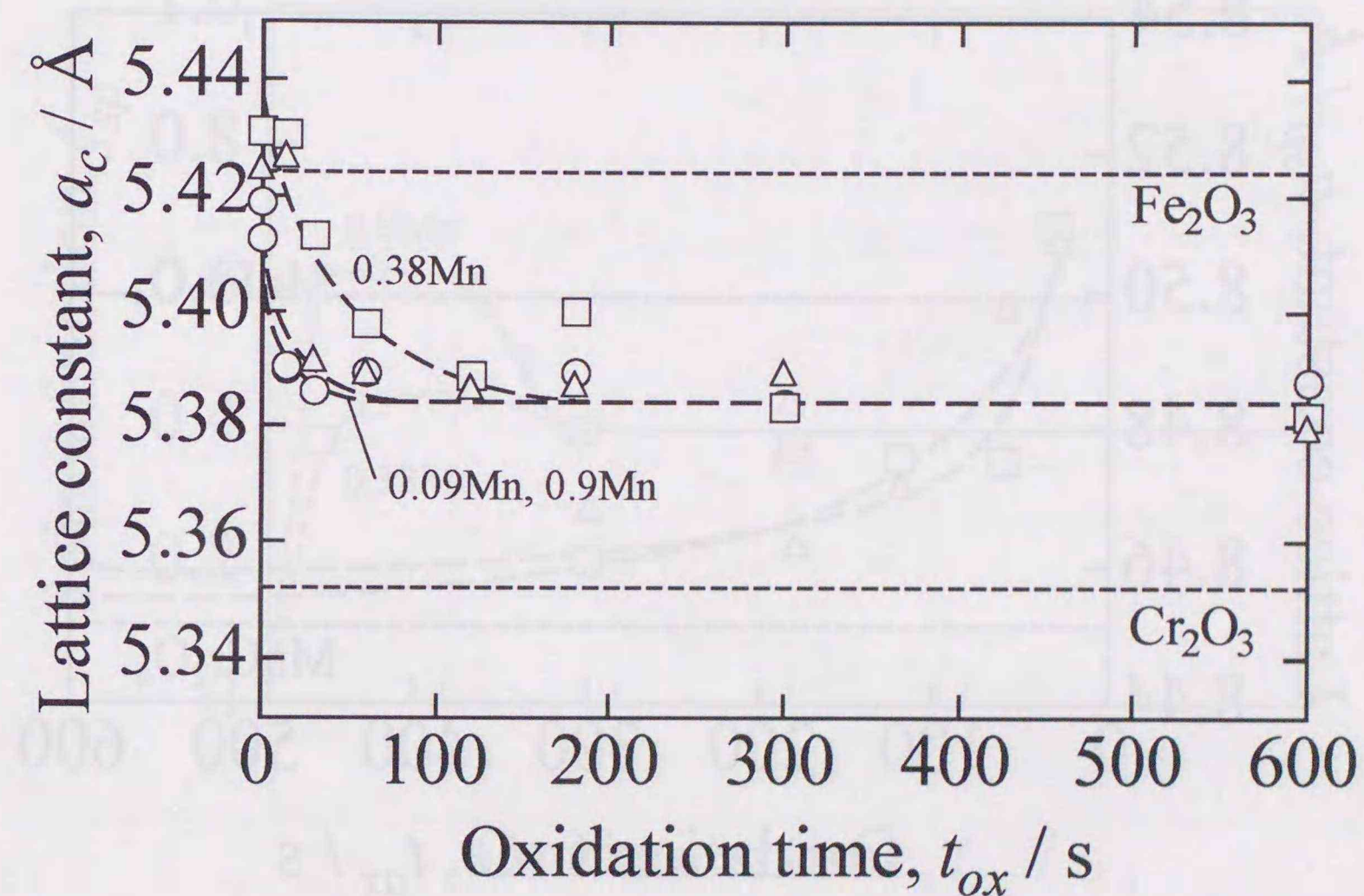


Fig. 3.10 Time variation in lattice constant of corundum type oxide formed on Type430 stainless steels with 0.09 (○), 0.38 (□), and 0.9 mass% Mn (Δ) at $T_{ox} = 1273$ K. Heating rate, R_H , to T_{ox} is $R_H = 50$ K s^{-1} .

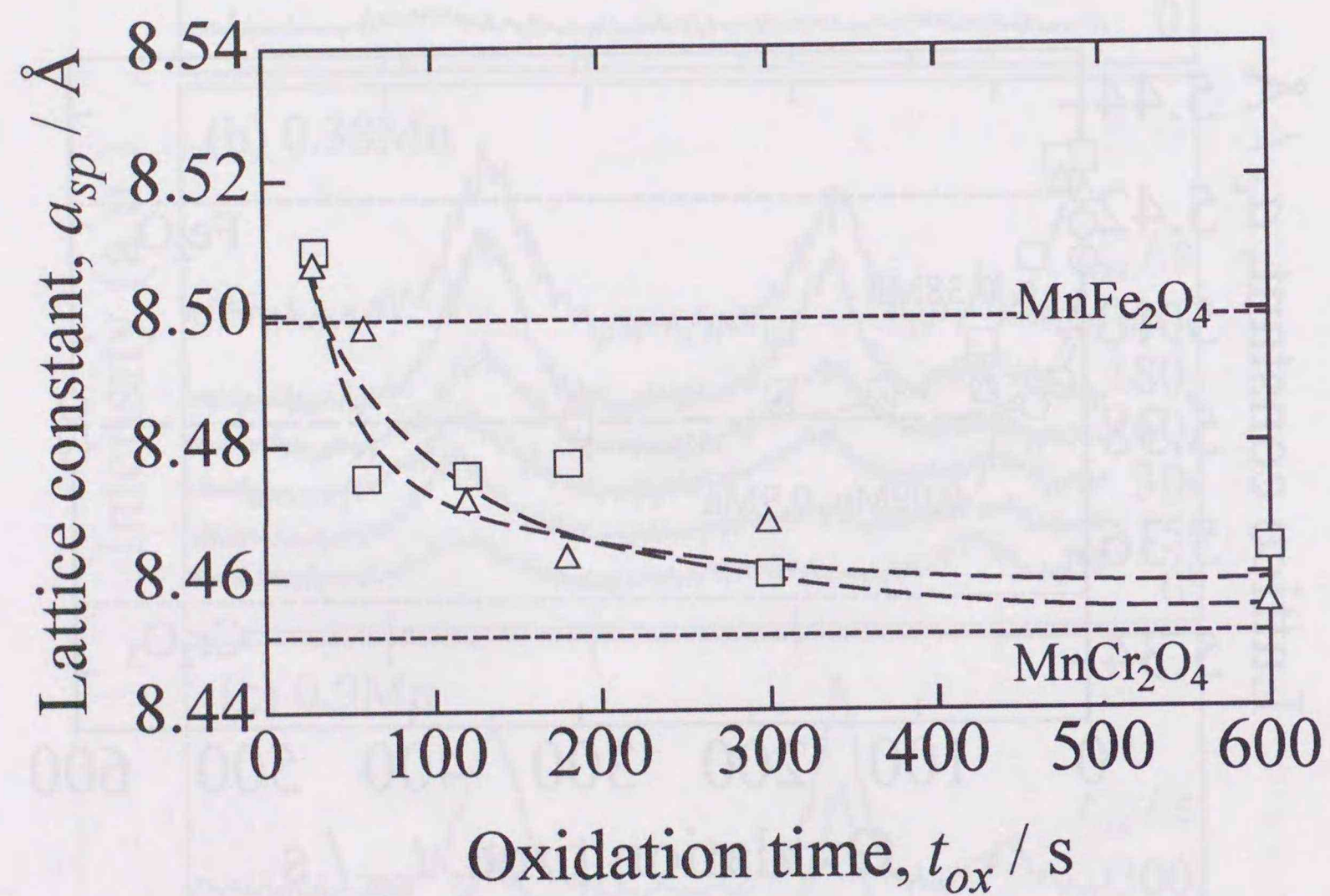


Fig. 3.11 Time variation in lattice constant of spinel type oxide formed on Type430 stainless steels with 0.38 ($\square$) and 0.9 mass% Mn (Δ) at $T_{ox}=1273$ K. Heating rate, R_H , to T_{ox} is $R_H=50$ K s^{-1} .

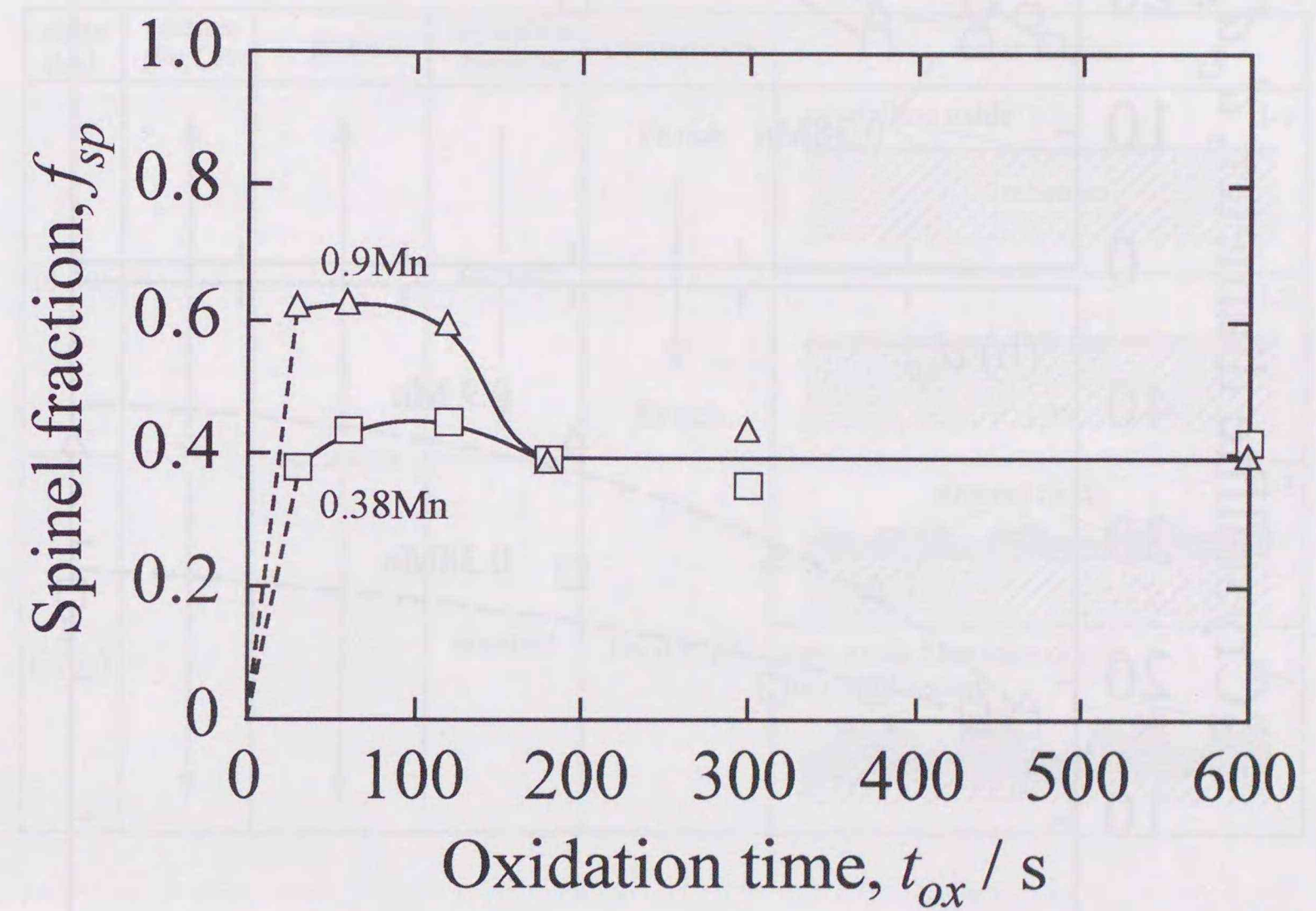


Fig. 3.12 Time variation in XRD intensity fraction of spinel type oxide formed on Type430 stainless steels with 0.38 ($\square$) and 0.9 mass% Mn (Δ) at 1273 K. Heating rate, R_H , to T_{ox} is $R_H=50$ K s^{-1} .

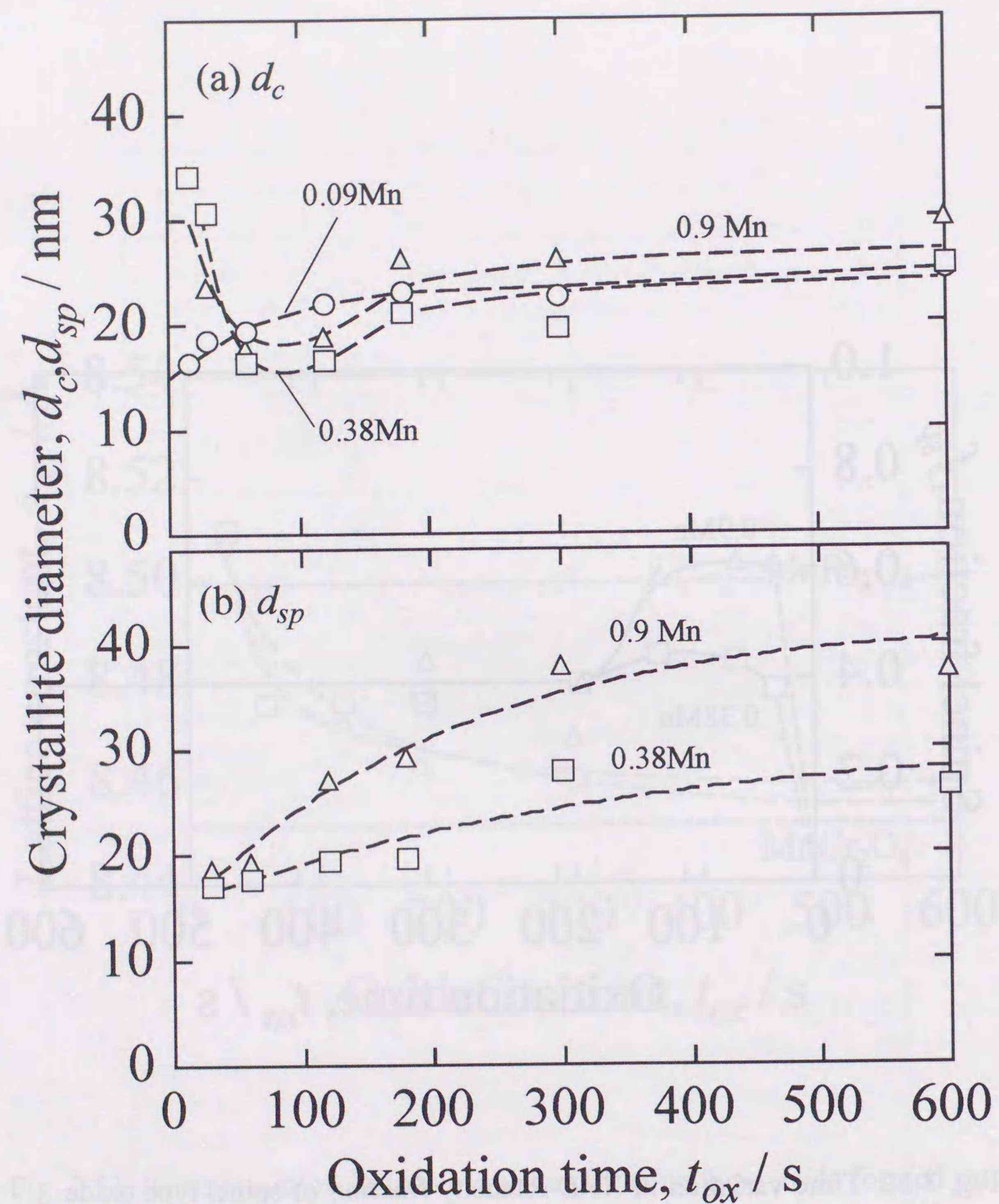


Fig. 3.13 Changes in the crystallite diameters of (a) corundum and (b) spinel type oxides formed on Type430 stainless steels with 0.09 (○), 0.38 (□), and 0.9 mass% Mn (△) oxidized at $T_{ox}=1273$ K. Heating rate, R_H , to T_{ox} is $R_H=50$ K s^{-1} .

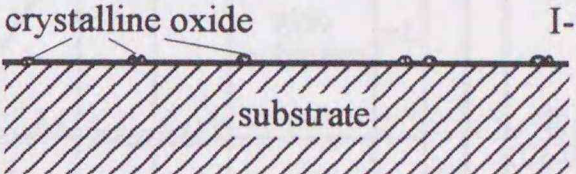
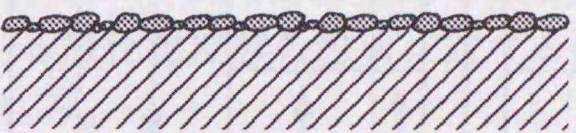
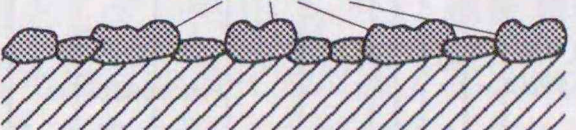
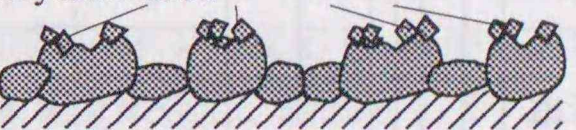
stage (t_{ox})	valence (Fe,Cr)	phase	crystallite diameter	composition	cross section		
I (0-30)	↑ 3+ ↓	↑ corundum ↓	↑ increase ↓	Fe rich	 crystalline oxide I-1 substrate		
				Cr rich	 I-2		
II (30-)			constant	$Fe_{1.1}Cr_{0.9}O_3$	 sintered oxide II-1		
					 new oxide formation due to recrystallization II-2		

Fig. 3.14 Summary of the initial oxidation behavior of Type430 stainless steels with lower Mn content at 1273 K.

第4章 保護性酸化物皮膜の性質に対する酸化雰囲気の影響

4.1 緒言

Cr を 16 mass% 程度含有する Fe-Cr 合金を長時間酸化した場合、平衡論によって予想される酸化物皮膜の積層構造、すなわち酸化物皮膜の外側から内側に向かって次のような構造になることが報告されており¹⁻⁵⁾、外界の酸素分圧が低下すると外層のコランダム型酸化物の生成量が減少することが知られている⁶⁾。

外層：コランダム型(Fe,Cr)₂O₃ 酸化物
 内層：スピネル型(Fe,Cr)₃O₄ 酸化物
 内部酸化層：コランダム型酸化物

しかし、短時間の酸化では、たとえば第3章で明らかにしたように、スピネル型酸化物がコランダム型酸化物層の外側に生成し、必ずしも平衡論で予測されるような構造にはなっておらず、酸素分圧の影響も平衡論によって予測されたとおりになるとは限らない。従って、短時間の等温酸化で生成する酸化物皮膜の性質に対する酸素分圧の影響を明らかにすることは重要と考えられる。

また、雰囲気中に水蒸気が含まれると酸化速度が大きくなり⁷⁾、直線酸化則に従うという報告もある⁸⁾。水蒸気が酸化を加速する理由として、Fujii ら⁷⁾は、解離機構を提案している。この機構では、まず、雰囲気中の水蒸気が酸化物皮膜/雰囲気界面で金属イオンと反応して酸化物を生成するとともに格子間に水素イオンを生成する。次に、この水素イオンが酸化物皮膜中を内方に拡散し、酸化物皮膜/金属界面において酸化物皮膜の解離によって生成した酸化物イオンと反応し、界面において水蒸気を生成する、最終的に生成した水蒸気が金属を酸化し、結果として、水蒸気を含まない雰囲気よりも大きな速度で酸化反応が進行する。この機構は水素イオンが酸化物皮膜中を拡散することを特徴としているが、一方、Hultquist ら⁹⁾は、水蒸気から生成した水素イオンは酸化物皮膜中の酸化物イオンと再結合して再び水蒸気を生成し、内方には拡散しないことを示しており、さらに新居ら¹⁰⁾、Honda ら¹¹⁾の気体分子運動論に基づいた計算によれば、解離機構で予想される酸化速度は、実測の速度よりも数オーダー小さく、合理的ではないことが指摘されている。一方、これらの報告^{7,8,10,11)}は、いずれの場合もブレークアウェー、すなわち保護性酸化物皮膜の破壊が既に起こった後の、長時間にわたる質量増加-酸化時間曲線から水蒸気による加速酸化を提案しており、短時間の保護性酸化物皮膜の成長過程において、実際に水蒸気による加速酸化が起こるのかどうかは明らかではない。

以上のような背景に基づき、本章では 0.09Mn および 0.9Mn 鋼の 1273 K における短時間の等温酸化反応を行い、水蒸気分圧と酸素分圧が酸化物皮膜の組成、積層構造に対してどのような影響を及ぼすのかを明らかにする。さらに、酸化物皮膜の表面組成の酸素分圧依存性から、酸化物皮膜の成長機構について考察する。

stage (tox)	valence Fe,Cr,Mn	phase	crystallite diameter		composition		spinel fraction	cross section
			corundum	spinel	corundum	spinel		
I (0-30)	3+ 2+ ?	only corundum	decrease		Fe (Mn) rich			crystalline oxide substrate I-1
		corundum + spinel?						spinel nucleation from corundum I-2
II (30-300)	3+ 2+	corundum + spinel	minimum	increase	Cr rich	B site: Fe rich	increase	spinel nucleation rates balanced with corundum growth rate II-1
			increase			B site: Cr rich	decrease	spinel starts to grow corundum grow again II-2
III (300-)			constant	constant	Fe _{1.1} Cr _{0.9} O ₃	MnCr ₂ O ₄	constant	both phases grow with time

Fig. 3.15 Summary of the initial oxidation behavior of Type430 stainless steels with higher Mn content at 1273 K.

4. 2 実験方法

4. 2. 1 試料と前処理

試料は前章までと同じ 0.09Mn 鋼および 0.9Mn 鋼である。化学組成は Table 2.1 に示した。

4. 2. 2 高温酸化

高温酸化に用いた装置は前章までと同じである (Fig. 2.1)。酸素分圧が $p_{O_2}=0 \sim 1.671 \times 10^4$ Pa の範囲の一定値になるように酸素ガス、窒素ガスの流量を調整し、また、水蒸気分圧が $p_{H_2O}=0 \sim 2.026 \times 10^4$ Pa の範囲の一定値になるように恒温槽の温度を調節した (全圧は 1.013×10^5 Pa)。なお、ガス流量は $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ とした。試料を $R_H=50 \text{ K s}^{-1}$ で昇温し、1273 K において等温酸化反応を行った。

4. 2. 3 酸化物皮膜の特性評価

前章までと同じく、SEM、XPS、XRD を用いて、表面および深さ方向の組成分析、構造解析を行った。酸化物皮膜の厚さは SEM を用いた試料の断面観察から求めた (2. 3. 1 を参照)。

4. 3 実験結果^{12,13)}

4. 3. 1 酸化挙動に対する酸素分圧および水蒸気分圧の影響

酸化物皮膜の厚さ、 δ 、と酸化時間、 t_{ox} 、の関係を Fig. 4.1 に示す。(a) の 0.09Mn 鋼および (b) の 0.9Mn 鋼のどちらの場合でも、酸化物皮膜の厚さは酸化時間の増加とともに増加する。以下の各節において議論の中心となる $t_{ox} < 300 \text{ s}$ では、どちらの試料でも同じ酸化時間で比較すると、酸化物皮膜の厚さは同じ程度 (400 nm 以下) であるが、酸化時間が長くなると、0.09Mn 鋼に比べて 0.9Mn 鋼の方が酸化物皮膜は厚くなっている。また、0.09Mn 鋼と 0.9Mn 鋼のどちらの場合にも、酸化物皮膜の厚さに対する酸素分圧および水蒸気分圧の影響はみられない。

4. 3. 2 酸化物皮膜の XPS による表面分析

Fig. 4.2 に (a) $1.671 \times 10^4 \text{ Pa O}_2\text{-N}_2$ 、(b) $1.671 \times 10^4 \text{ Pa O}_2\text{-}2.026 \times 10^4 \text{ Pa H}_2\text{O-N}_2$ 、および (c) $2.026 \times 10^4 \text{ Pa H}_2\text{O-N}_2$ (水蒸気の解離による平衡酸素分圧は $p_{O_2}=2.975 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ と見積もられる¹⁹⁾) 雰囲気中で酸化した 0.09Mn 鋼の Mn 2p の XPS スペクトルを示す。第 3 章で述べたように、0.09Mn 鋼を $1.671 \times 10^4 \text{ Pa O}_2\text{-N}_2$ 雰囲気 (a) で酸化した場合には、2 価の Mn に基づくサテライトピークは観察されず、試料表面の Mn はすべて 3 価で存在する。他の 2 つの雰囲気中で酸化した場合にも (b)、(c) スペクトルの形状は (a) と同様であり、酸化時間にかかわらず Mn は常に 3 価であることがわかる。なお、ここには示していないが、Fe と Cr はすべて 3 価であった。

0.9Mn 鋼の場合 (Fig. 4.3)、酸化反応の初期には 3 価の Mn のみが表面に存在

し、酸化時間 $t_{ox} > 30 \text{ s}$ で 2 価の Mn も検出される。しかし、Mn の化学状態に対する酸素分圧および水蒸気分圧の影響はみられない。0.9Mn 鋼の場合も、いずれの雰囲気でも Fe と Cr は 3 価であった。

Fig. 4.4 に 0.09Mn 鋼の表面組成と酸化時間の関係を示す。 $1.671 \times 10^4 \text{ Pa O}_2\text{-N}_2$ 雰囲気中で酸化した場合 (Fig. 4.4(a)) は、前章で述べたとおり、Fe (○) は酸化反応の初期に表面に濃縮して酸化時間の増加とともに減少し、一方、Cr (□) はその逆の傾向を示す。Fig. 4.4(a)~Fig. 4.4(c) を比較すると、雰囲気中の酸素分圧および水蒸気分圧が変化しても表面組成の酸化時間による変化はほぼ同じである。

一方、0.9Mn 鋼を $1.671 \times 10^4 \text{ Pa O}_2\text{-N}_2$ 雰囲気中で酸化した場合には (Fig. 4.5(a))、前章で述べたように、昇温直後の酸化時間 $t_{ox}=0 \text{ s}$ では鉄の原子分率、 $f_{Fe,S}$ 、が約 0.25 と高く (○)、Cr の原子分率、 $f_{Cr,S}$ 、(□) と Mn の原子分率、 $f_{Mn,S}$ 、(△) はそれぞれ 0.05 程度であり、Si の原子分率、 $f_{Si,S}$ 、(▽) は 0.02 以下で小さい。また、 $f_{Fe,S}$ は t_{ox} とともに減少、 $f_{Cr,S}$ は増加し、一方、 $f_{Mn,S}$ は一度増加して、 $t_{ox}=30 \text{ s}$ で $f_{Mn,S} \approx 0.15$ になった後に再び減少している。 $1.671 \times 10^4 \text{ Pa O}_2\text{-}2.026 \times 10^4 \text{ Pa H}_2\text{O-N}_2$ で酸化した場合には (Fig. 4.5(b))、Fig. 4.5(a) の場合とほぼ同様の傾向を示すのに対して、 $2.026 \times 10^4 \text{ Pa H}_2\text{O-N}_2$ 雰囲気 (Fig. 4.5(c)) の場合には、表面組成の酸化時間による変化は他の 2 つの雰囲気の場合と異なっている。すなわち、 $t_{ox}=0 \sim 30 \text{ s}$ での挙動は他の 2 つの雰囲気中で酸化した場合とあまり変わらないが、それ以降で Fe が減少せず、Cr の原子分率は変わらず、Mn は増加して表面で最も多くなる。

以上のように、表面組成に対する雰囲気の影響は、0.9Mn 鋼を酸素分圧を変えて酸化した場合にのみあらわれる。その際、主に変化するのは Cr と Mn の表面原子分率であることがわかった。このような組成に対する雰囲気の影響は表面のみに限定されるとは考えられないので、以下の 4. 3. 3 では 0.9Mn 鋼を種々の雰囲気中で酸化して得た試料の深さ方向への組成分布を測定した結果を述べる。

4. 3. 3 0.9Mn 鋼上に生成した酸化物皮膜の深さ方向の組成分析

Fig. 4.6 に (a) $1.671 \times 10^4 \text{ Pa O}_2\text{-N}_2$ 、(b) $1.671 \times 10^4 \text{ Pa O}_2\text{-}2.026 \times 10^4 \text{ Pa H}_2\text{O-N}_2$ 、および (c) $2.026 \times 10^4 \text{ Pa H}_2\text{O-N}_2$ 雰囲気中で $t_{ox}=15 \text{ s}$ 酸化した 0.9Mn 鋼の深さ方向の組成分析の結果を示す。なお、 Ar^+ イオンで試料をスパッタリングする際にイオン電流は変動するため、スパッタリング時間はスパッタリングされた酸化物皮膜の厚さとは一致しないと考えられた。そこで、図の横軸はスパッタリング時間とイオン電流の積から求めたスパッタリングに用いられた Ar^+ イオン量、 Q_{Ar} 、(単位 kC m^{-2})、で表示した。(a) $1.671 \times 10^4 \text{ Pa O}_2\text{-N}_2$ 雰囲気の場合、酸化物皮膜全体にわたって Fe (○) と Cr (□) が多く検出され、Mn (△) は表面にもっとも多く、酸化物皮膜の内側に向かって減少している。(b) $1.671 \times 10^4 \text{ Pa O}_2\text{-}2.026 \times 10^4 \text{ Pa H}_2\text{O-N}_2$ 、(c) $2.026 \times 10^4 \text{ Pa H}_2\text{O-N}_2$ 雰囲気の場合も (a) と類似した原子分率の曲線が得られており、この酸化時間 ($t_{ox}=15 \text{ s}$) では雰囲気の影響はあまりみられない。

Fig. 4.7 にそれぞれの雰囲気中で $t_{ox}=180$ s 酸化した試料の分析結果を示す。Fig. 4.6 の $t_{ox}=15$ s の場合と比較すると、(a) 1.671×10^4 Pa O_2-N_2 、(b) 1.671×10^4 Pa $O_2-2.026 \times 10^4$ Pa H_2O-N_2 雰囲気中で酸化した場合には、酸化物皮膜全体にわたって $f_{Cr,S}$ が増加し (○) $f_{Mn,S}$ は減少している (△) のに対して、(c) 2.026×10^4 Pa H_2O-N_2 雰囲気の場合には $f_{Mn,S}$ は $t_{ox}=15$ s の場合の値よりも大きくなっており、この傾向は Fig. 4.5 に示した表面分析の結果と一致している。

4. 3. 4 酸化物皮膜の X 線回折

Fig. 4.8 は 0.09Mn 鋼を種々の時間酸化した後の X 線回折図である。いずれの雰囲気でも検出されるのは、これまでの章で示してきたように (たとえば Fig. 2.21)、コランダム型酸化物であり雰囲気の影響はみられない。

Fig. 4.9 には 0.9Mn 鋼の結果を示す。前章までの結果 (たとえば Fig. 2.22) と同様に、生成物はコランダム型およびスピネル型の酸化物である。さらに、全酸化物の回折強度の総和に対するスピネル型酸化物の回折強度の分率、 f_{sp} 、を酸化時間に対してプロットした結果を Fig. 4.10 に示す。 1.671×10^4 Pa O_2-N_2 雰囲気 (●) で酸化した場合、昇温直後では f_{sp} は小さく、酸化時間の増加とともに増加して酸化時間、 $t_{ox}=30 \sim 60$ s で最大値を示したのち再び減少している。酸素分圧の低い 2.026×10^4 Pa H_2O-N_2 雰囲気 (▲) で酸化した場合も同様の挙動を示したが、 $t_{ox} > 30$ s ではいずれの酸化時間でも f_{sp} は大きい。

Fig. 4.11 に 2. 2. 2. 4 の場合と同様の方法により、X 線回折ピーク位置から求めたコランダム型酸化物の格子定数、 a_c 、を酸化時間に対してプロットした結果を示す。0.09Mn 鋼と 0.9Mn 鋼のどちらの場合も、コランダム型酸化物の格子定数は昇温直後の酸化時間 $t_{ox}=0$ s では大きく、酸化時間の増加とともに減少して $a_c \approx 5.38$ Å の一定値になる。値が一定になるまでの酸化時間は鋼によって異なるが、どちらの鋼でもコランダム型酸化物の格子定数の酸化時間による変化に対する雰囲気の影響はみられない。

Fig. 4.12 は 0.9Mn 鋼に生成したスピネル型酸化物の格子定数、 a_{sp} 、の酸化時間による変化を示している。スピネル型酸化物は第 3 章で述べたように (Fig. 3.9)、酸化時間 $t_{ox} \approx 30$ s で検出される。その際、格子定数はいずれの雰囲気でも $MnFe_2O_4$ の値 ($a_{sp}=8.499$ Å²⁰⁾) に近いが、あるいはそれよりも大きい。これは、スピネル型酸化物が $MnFe_2O_4$ と Mn_3O_4 ($a_{sp}=8.7$ Å²¹⁾) の固溶体からなることを示している。 1.671×10^4 Pa O_2-N_2 雰囲気中で酸化した場合 (●)、格子定数は酸化時間の増加とともに減少し、 $t_{ox}=180$ s では $MnCr_2O_4$ に近い値になるのに対して、酸素分圧の低い 2.026×10^4 Pa H_2O-N_2 雰囲気中で酸化した場合は (▲)、酸化時間が長くなっても a_s の値はあまり変化せず、 $t_{ox}=180$ s においても $MnFe_2O_4$ の格子定数値に近い。

4. 3. 5 0.9Mn 鋼上に生成する酸化物皮膜の性質に対する雰囲気の影響

以上の結果から、0.9Mn 鋼の酸化反応の初期、特に酸化時間 $t_{ox} > 30$ s において、

酸化物皮膜の表面組成および平均組成の指標であるコランダム型およびスピネル型酸化物の格子定数に対する雰囲気の影響がみられたので、次に $t_{ox}=180$ s 酸化した試料について、酸化物皮膜の表面組成と平均組成に対する酸素分圧および水蒸気分圧の影響を詳細に検討した。

Fig. 4.13 に (a) 水蒸気無添加雰囲気、および (b) 2.026×10^4 Pa 水蒸気添加雰囲気において酸化した試料の表面組成に対する酸素分圧、 p_{O_2} 、の影響を示す。水蒸気の有無に関係なく、酸素分圧が低い場合には表面には Fe (○) と Mn (△) が多い。酸素分圧の増加とともに Cr (□) の原子分率は増加し、一方、Fe、Mn および Si (▽) の原子分率は減少する。Fig. 4.14 は異なる水蒸気分圧下において生成した酸化物皮膜の格子定数に対する酸素分圧の影響を示している。いずれの水蒸気分圧の場合でも、コランダム型酸化物の格子定数、 a_c 、は $a_c \approx 5.38$ Å となり、 p_{O_2} の影響はみられない。一方、スピネル型酸化物の格子定数、 a_{sp} 、はいずれの水蒸気分圧でも酸素を含まない場合には $a_{sp} \approx 8.51$ Å と大きく、スピネル型酸化物は $Mn(Fe,Mn)_2O_4$ として存在する。酸素分圧の増加とともに a_{sp} は減少し、酸化物皮膜の Cr 含有量が増加する。以上より、雰囲気中の酸素分圧は酸化物皮膜の表面組成とスピネル型酸化物の平均組成に影響することが明らかである。

Fig. 4.15 に水蒸気のみ雰囲気中で酸化した場合の、試料の表面原子分率に対する水蒸気分圧の影響を示す。水蒸気分圧が変化しても、原子分率の変化はみられない。なお、水蒸気分圧の増加とともに、水蒸気の解離によって平衡酸素分圧は文献によれば¹⁹⁾、 $p_{O_2}=6.410 \times 10^{-5}$ Pa ($p_{H_2O}=2.026 \times 10^3$ Pa の場合) から $p_{O_2}=2.975 \times 10^{-4}$ Pa ($p_{H_2O}=2.026 \times 10^4$ Pa の場合) へ増加するが、このような低い酸素分圧では表面組成は変化しないことがわかる。Fig. 4.16 に格子定数に対する水蒸気分圧の影響を示す。いずれの酸素分圧の場合にも、 a_c および a_{sp} に対する水蒸気分圧の影響はみられない。以上より、雰囲気中の水蒸気は酸化物皮膜の表面組成および平均組成に影響を与えないことが明らかである。

Fig. 4.17 にスピネル型酸化物の格子定数を XPS によって測定した (a) Fe と (b) Cr の表面原子分率に対してプロットした結果を示す。表面の Fe の増加とともに、また、Cr の減少とともに格子定数は増加している。これより、スピネル型酸化物の平均組成は酸化物皮膜の表面組成と対応していることがわかる。

4. 4 考 察

0.09Mn 鋼の場合は、検討した全ての酸化物皮膜の性質に対して雰囲気の影響はみられなかったもので、以下の考察は 0.9Mn 鋼に関してのみ行う。

4. 4. 1 0.9Mn 鋼の酸化物皮膜の構造に対する雰囲気の影響

0.9Mn 鋼の酸化反応の最初期、すなわち昇温直後では、酸化物皮膜の表面 (Fig. 4.5) と深さ方向の組成 (Fig. 4.7) は雰囲気による違いがほとんどみられない。昇温直後の生成物はコランダム型酸化物の単相であり、格子定数から Fe_2O_3 に少量の

Mn₂O₃を雇用していると考えられる (Fig. 4.9、4.11)。これは第2章で述べたように、昇温直後においては酸化物皮膜はきわめて薄く、昇温過程では、ほぼ下地合金の組成に対応する量のCr(III)、Fe(III)およびMn(III)を含む酸化物皮膜が生成するためと考えられる。酸化時間、 t_{ox} 、の増加とともに酸化物皮膜は厚く緻密になり、コランダム型酸化物の格子定数はCrの選択酸化によって急速に減少し $t_{ox} > 30$ sではほぼ一定となるが、Cr₂O₃の値にはならない (Fig. 4.11)。これは、酸化物皮膜/下地合金界面における酸素の活量が $t_{ox} > 30$ sで一定になり、Cr₂O₃の平衡解離分圧よりも高いことを示している。一方、 $t_{ox} > 15$ sで生成するスピネル型酸化物の平均組成は酸素分圧に依存する。すなわち、H₂O-N₂ 雰囲気では酸化時間にかかわらずFeを多く含むスピネル型酸化物が生成するのに対して、O₂-N₂ 雰囲気ではスピネル型酸化物のCr含有量は酸化時間の増加とともに増加する (Fig. 4.12)。

Mn(II)、Cr(III)、Mn(III)およびFe(III)からなるスピネル型酸化物は限られた酸素分圧においてのみ生成することができる。これより、酸化物皮膜/下地合金界面近傍では酸素活量の勾配が存在するので、スピネル型酸化物の厚い層がこの界面で生成することは考えられない。

また、酸化物皮膜の最下層がコランダム型酸化物とスピネル型酸化物からなる混合酸化物層であると仮定すると、スピネル型酸化物の平均組成は雰囲気の酸素分圧とともに変化したので (Fig. 4.14(b))、スピネル型酸化物の平衡解離分圧もまた雰囲気の酸素分圧の変化とともに変化するはずである。この場合、酸化物皮膜/下地合金界面近傍の酸素活量は変化し、結果としてコランダム型酸化物の平均組成は雰囲気の酸素分圧の変化とともに変化するはずであるが、実際にはコランダム型酸化物の平均組成は一定であった (Fig. 4.14(a))。したがって、酸化物皮膜の最下層はコランダム型酸化物の単一層であると考えられる。

コランダム型とスピネル型では酸素含有量が異なるが、深さ方向組成分析の結果、酸素の原子分率は酸化物皮膜全体にわたってほぼ一定であった (Fig. 4.6、4.7)。これは、酸化物皮膜の最下部に生成しているコランダム型酸化物単一層の外側はコランダム型とスピネル型酸化物の混合相であることを示している^{14,15)}。

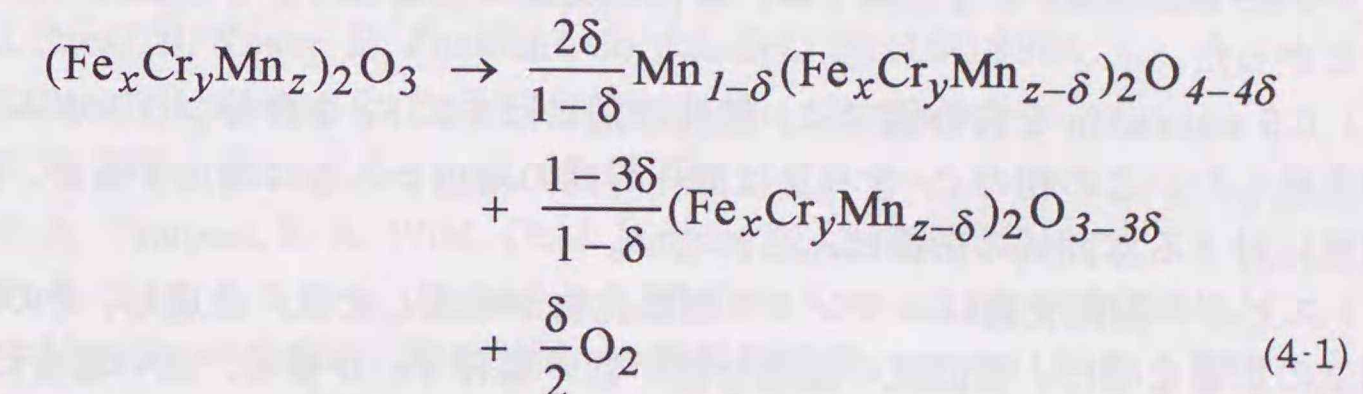
さらに、XPSで測定した表面組成とXRDから推定したスピネル型酸化物の格子定数は良い相関を示したので (Fig. 4.17)、酸化物皮膜の最外層は少なくとも光電子の脱出深さである2~3 nm程度の所まではスピネル型酸化物の単一層であると考えられる。

Crを16~26 mass%含有するステンレス鋼を高温酸化する際に雰囲気に水蒸気が含まれるとブレイクアウェーが発生するまでの時間が短くなることが報告されているが^{5,7,8,10,11)}、本研究の結果、0.9 Mn鋼のブレイクアウェー発生以前における酸化反応速度、生成した酸化物皮膜の表面組成、平均組成および構造に対して水蒸気は影響を及ぼさないことがわかった。したがって、0.9 Mn鋼の高温酸化機構は、酸化物皮膜の成長は水蒸気存在によって酸化速度が増加することに基づいて提案されている解離機構⁸⁾によって説明できないことは明らかである。

4. 4. 2 スピネル型酸化物の生成機構と酸化物皮膜の性質

スピネル型酸化物中の金属イオンの平均酸化数はコランダム型酸化物の場合よりも小さいので、スピネル型酸化物はコランダム型酸化物よりも内側で生成すると考えることは自然であり、これまで、スピネル型酸化物が酸化物皮膜/下地金属界面で生成し、酸化物皮膜の外方へ移動すると提案されている^{16,17)}。しかし、本研究の結果ではスピネル型酸化物は酸化物皮膜の最内層では検出されず、コランダム型酸化物層の外側においてのみ検出された。したがって、スピネル型酸化物はコランダム型酸化物/ガス界面において生成すると考えられる。そこで、この界面におけるスピネル型酸化物の生成機構を考察する。

第3章で述べたように、スピネル型酸化物はコランダム型酸化物がはじめに生成した後に、コランダム型酸化物を消費することによって発生する。このようなスピネル型酸化物生成反応は次の反応式(4-1)のように記述できる。



ここで $(\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_z)_2\text{O}_3$ および $(\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{z-\delta})_2\text{O}_{3-3\delta}$ はコランダム型酸化物 (反応物および生成物)、 $\text{Mn}_{1-\delta}(\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{z-\delta})_2\text{O}_{4-4\delta}$ はスピネル型酸化物である。

熱力学的な見地からは、式(4-1)の反応の生成自由エネルギーは負であり (約-30 kJ mol⁻¹)、この反応が自発的に進行するのは合理的である¹⁹⁾。また、Fig. 4.10に示したように、0.9 Mn鋼の場合、雰囲気の酸素分圧の増加とともにスピネル型酸化物の生成量が増加することもまた、この反応が妥当であることを支持している。さらに、スピネル型酸化物は緻密なコランダム型酸化物皮膜が生成するまでは生成しない。これはFig. 4.5に示したように、酸化反応の初期には表面におけるMnの原子分率が低く、式(4-1)の反応が右側に進まないためと説明できる。

Fig. 4.13および4.14に示したように、雰囲気の酸素分圧の増加とともに、酸化物表面のMnおよびFeの原子分率は減少してCrの原子分率が増加し、また、スピネル型酸化物の平均組成も同様にCrが多くなる。このようなスピネル型酸化物の組成に対する酸素分圧の影響はコランダム型酸化物を通して金属イオンの拡散速度の違いから説明可能である。すなわち、Coxら¹⁸⁾は3価の金属イオンが最密充填のコランダム型酸化物中を拡散する速度は $\text{Fe}^{3+} > \text{Mn}^{3+} > \text{Cr}^{3+}$ であることを結晶場安定化エネルギーから算出した。酸素分圧が高く、式(4-1)の反応の速度が大きくなると、反応位置であるコランダム型酸化物/ガス界面近傍におけるCr³⁺イオン

の活量は、コランダム型酸化物からの遅い供給のために低下する。その結果、Fig. 4.14 でみられたように、酸素分圧が低い場合には、スピネル型酸化物の Fe(III) および Mn(III) 含有量が増加すると考えられる。

式 (4-1) の反応の生成物は酸素ガスであり、酸化物皮膜の厚さがどのような場合にも、生成速度は外界の酸素分圧と直接関係づけられることがわかった (Fig. 4.14(b))。このことから、スピネル型酸化物を含む酸化物皮膜の外側の部分は多孔質であり、酸素ガスの通過に対して何ら抵抗性を持たないことが明らかである。

4. 5 結 言

1273 K、 $O_2-H_2O-N_2$ 雰囲気において Mn を 0.09 あるいは 0.9 mass% 含む Type430 ステンレス鋼の等温酸化実験を行い、保護性酸化物皮膜の性質に対する雰囲気の影響を検討したところ、以下のことが明らかになった。

(1) 0.09 mass%Mn を含む鋼では、酸化物皮膜の性質に対する雰囲気の影響はみられなかった。

(2) 0.9 mass%Mn を含む鋼では、酸化初期には主に Fe を含むコランダム型酸化物が生成した。この相の Cr 含有量は酸化時間の増加とともに増加するが、酸化物の組成に対する雰囲気の影響はみられない。

(3) スピネル型酸化物はコランダム型酸化物が生成した後に生成し、その組成は雰囲気の影響を受け、雰囲気の酸素分圧が低い場合 Fe が多く、高い場合には Cr が多くなる。

(4) スピネル型酸化物は、コランダム型酸化物層の外側に多く存在するが、この部分は両方の酸化物が混合した、多孔質な酸化物層であると思われる。

(5) スピネル型酸化物はコランダム型酸化物の固相還元反応によってのみ生成する。この反応の速度は雰囲気酸素分圧の増加とともに遅くなり、スピネル型酸化物の相対的な生成量は少なくなる。

第 4 章引用文献

- (1) H. J. Yearian, E. C. Randell, T. A. Longo, Corrosion, 12, 515t(1956).
- (2) I. G. Wright, B. A. Wilcox, Oxid. Metals., 8, 283(1974).
- (3) G. C. Wood, D. P. Whittle, Corros. Sci., 7, 763(1967).
- (4) D. Mortimer, B. A. Sharp, Br. Corr. J., 3, 61(1968).
- (5) 金野英隆, 重國猛太, 田村紘基, 永山政一, 防食技術, 34, 670(1985).
- (6) 腐食防食協会編「金属材料の高温酸化と高温腐食」, 丸善, p. 24(1982).
- (7) I. Kvernes, M. Oliveira, P. Kofstad, Corros. Sci., 17, 237(1977).
- (8) C. T. Fujii, R. A. Meussner, J. Electrochem. Soc., 111, 1215(1964).
- (9) C. Leygraf, G. Hultquist, S. Ekelund, Surf. Sci., 46, 157(1974).
- (10) 池田雄二, 新居和嘉, 防食技術, 31, 165(1982).
- (11) K. Honda, T. Maruyama, T. Atake, Y. Saito, Oxid. Metals, 38, 347(1992).
- (12) I. Saeki, H. Konno, R. Furuichi, Corros. Sci., 38, 19(1996).
- (13) I. Saeki, H. Konno, R. Furuichi, Corros. Sci., in press.
- (14) R. K. Wild, Corros. Sci., 17, 87(1977).
- (15) P. A. Tempest, R. K. Wild, Oxid. Metals, 17, 345(1982).
- (16) F. H. Stott, F. I. Wei, A. Enahoro, Werkst. Korros., 40, 198(1989).
- (17) 中村定幸, 平松直人, 植松美博, 日新製鋼技報, 66, 49(1992).
- (18) M. G. C. Cox, B. McEnaney, V. D. Scott, Phil. Mag., 26, 839(1972).
- (19) O. Kubaschewski, ed., Materials Thermochemistry 6th. ed., Pergamon Press, (1993).
- (20) JCPDS, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File, 10-319.
- (21) JCPDS, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File, 4-0732.

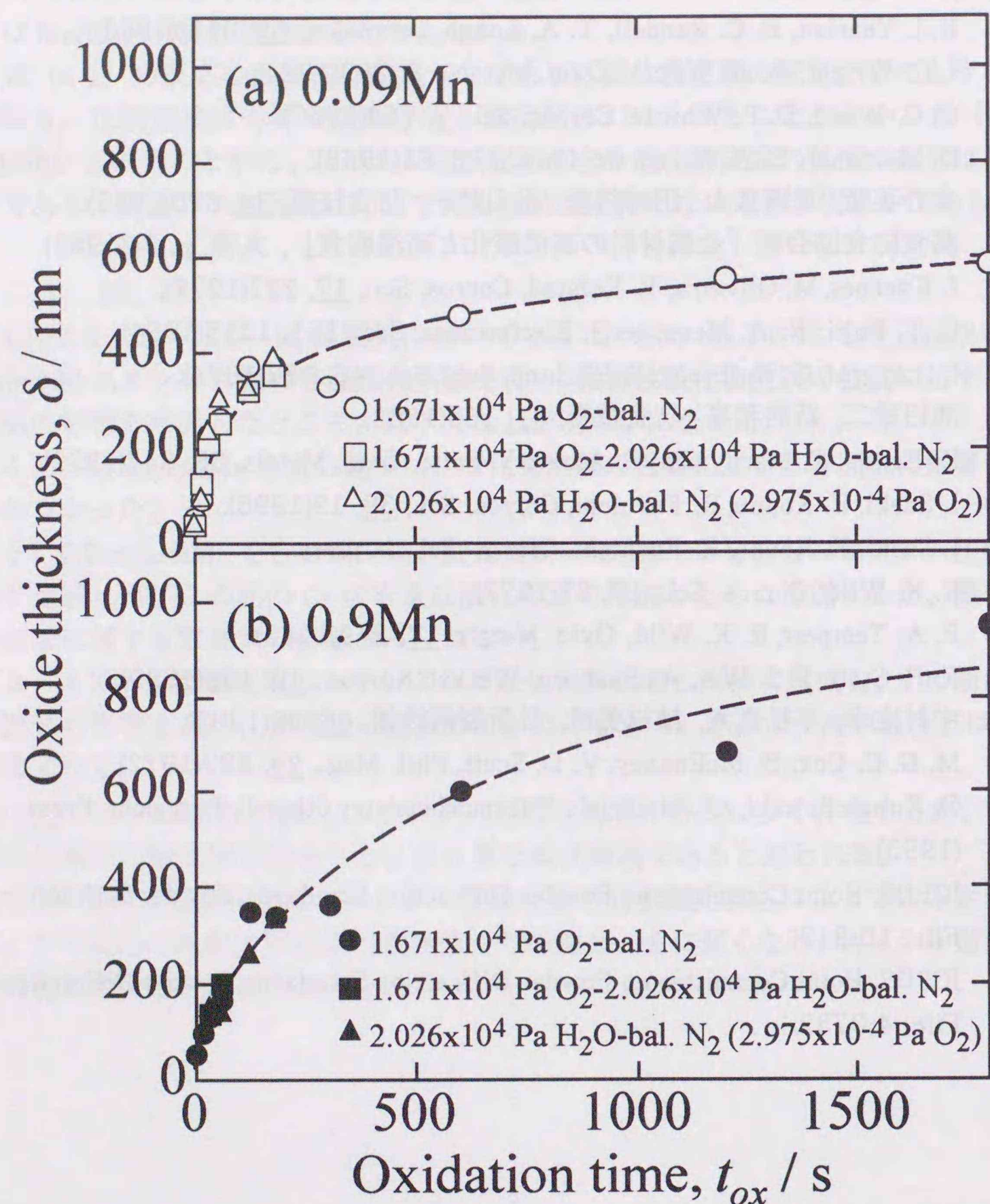


Fig. 4.1 Oxidation curves of Type430 stainless steels with (a) 0.09 and (b) 0.9 mass% Mn at 1273 K in 1.671×10^4 Pa O_2 -bal. N_2 ($\circ, \bullet$), 1.671×10^4 Pa O_2 - 2.026×10^4 Pa H_2O -bal. N_2 ($\square, \blacksquare$), and 2.026×10^4 Pa H_2O -bal. N_2 ($\triangle, \blacktriangle$). Equilibrium oxygen partial pressure for the last case is estimated at 2.975×10^{-4} Pa¹⁹⁾.

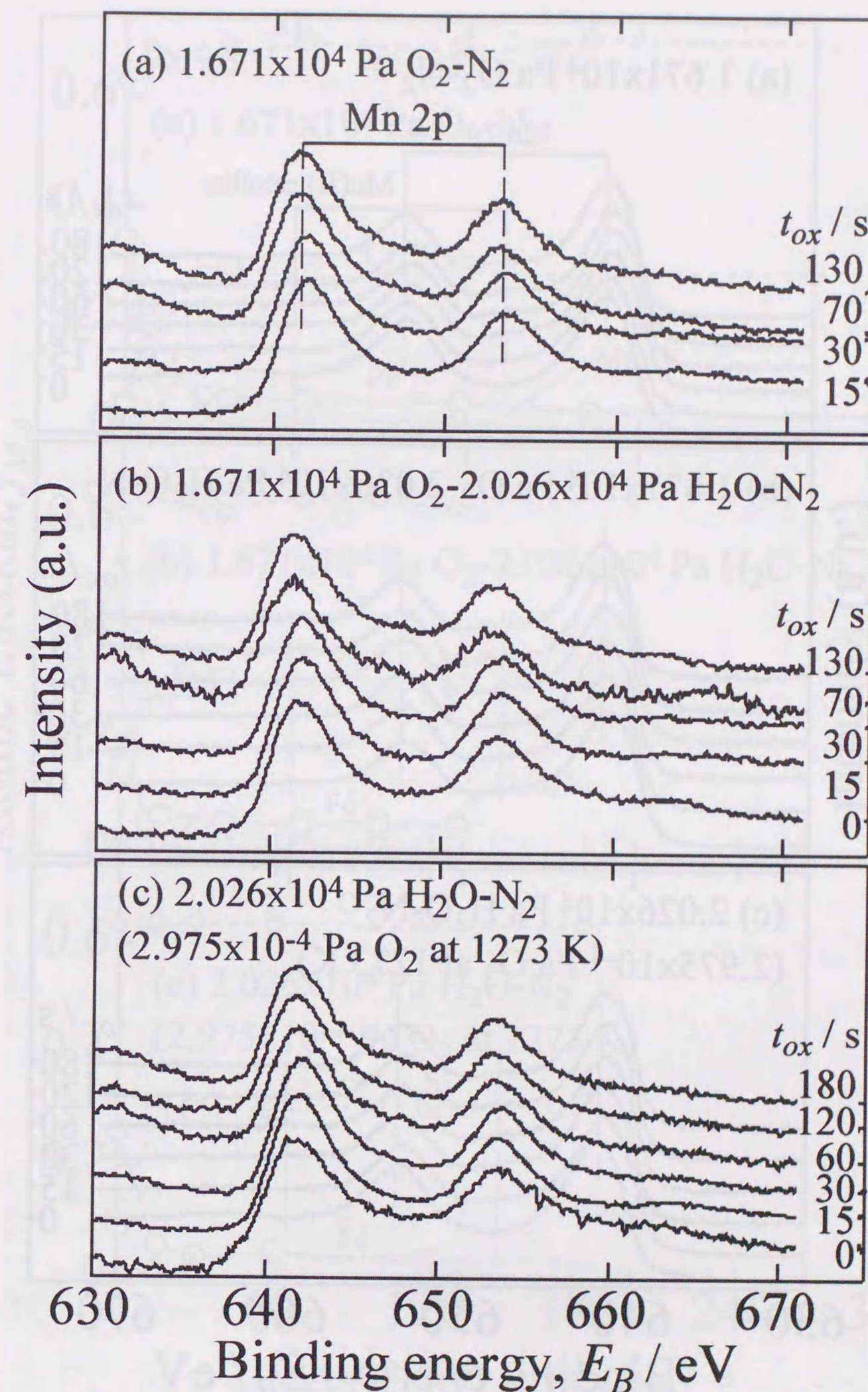


Fig. 4.2 XPS Mn 2p spectra of Type430 stainless steel with 0.09 mass% Mn oxidized at 1273 K in (a) 1.671×10^4 Pa O_2 -balanced N_2 , (b) 1.671×10^4 Pa O_2 - 2.026×10^4 Pa H_2O -balanced N_2 , and (c) 2.026×10^4 Pa H_2O -balanced N_2 . Equilibrium oxygen partial pressure under the condition (c) is estimated at 2.975×10^{-4} Pa¹⁹⁾.

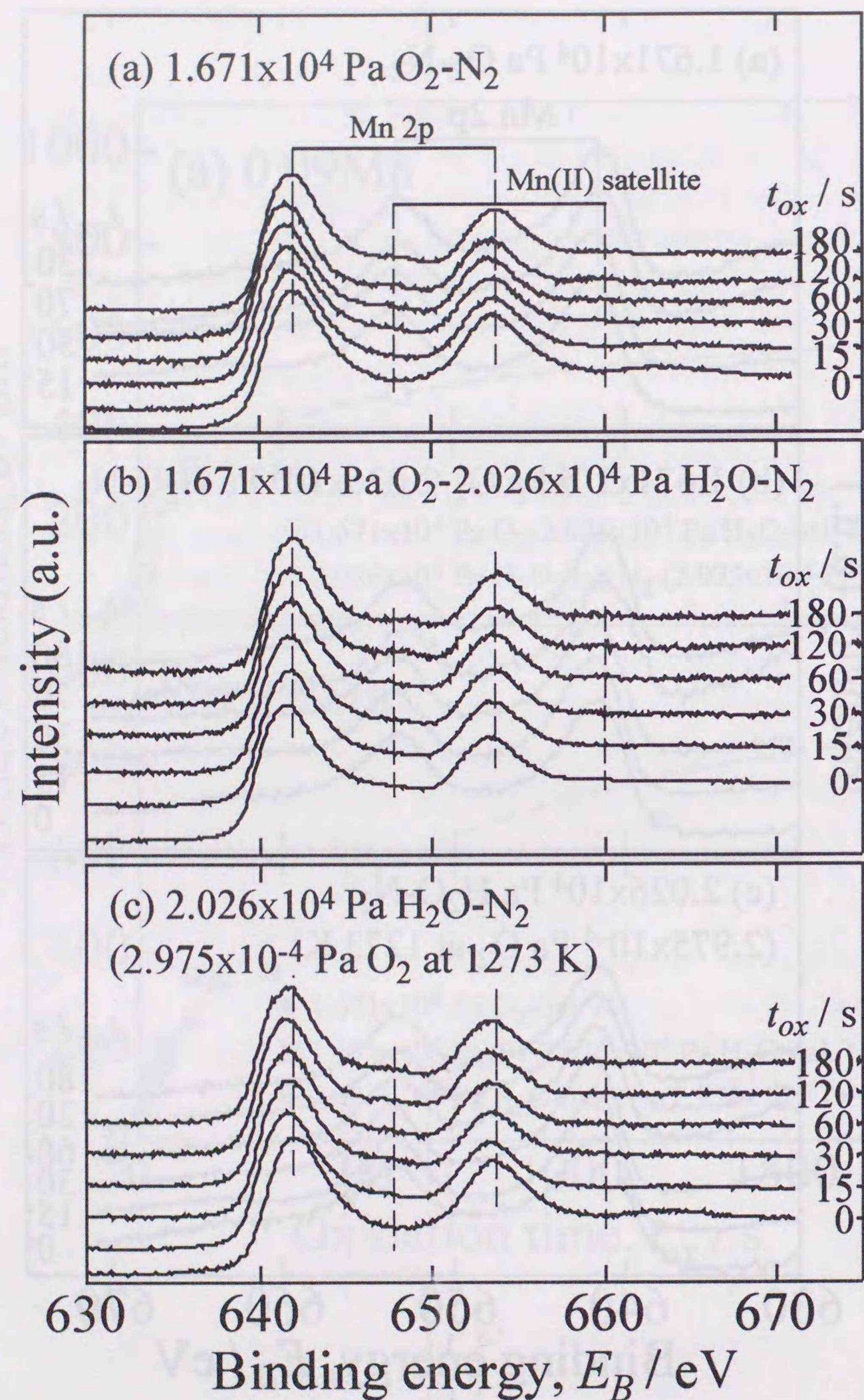


Fig 4.3 XPS Mn 2p spectra of Type430 stainless steel with 0.9 mass% Mn oxidized at 1273 K in (a) 1.671×10^4 Pa O_2 -balanced N_2 , (b) 1.671×10^4 Pa O_2 - 2.026×10^4 Pa H_2O -balanced N_2 , and (c) 2.026×10^4 Pa H_2O -balanced N_2 . Equilibrium oxygen partial pressure under the condition (c) is estimated at 2.975×10^{-4} Pa¹⁹⁾.

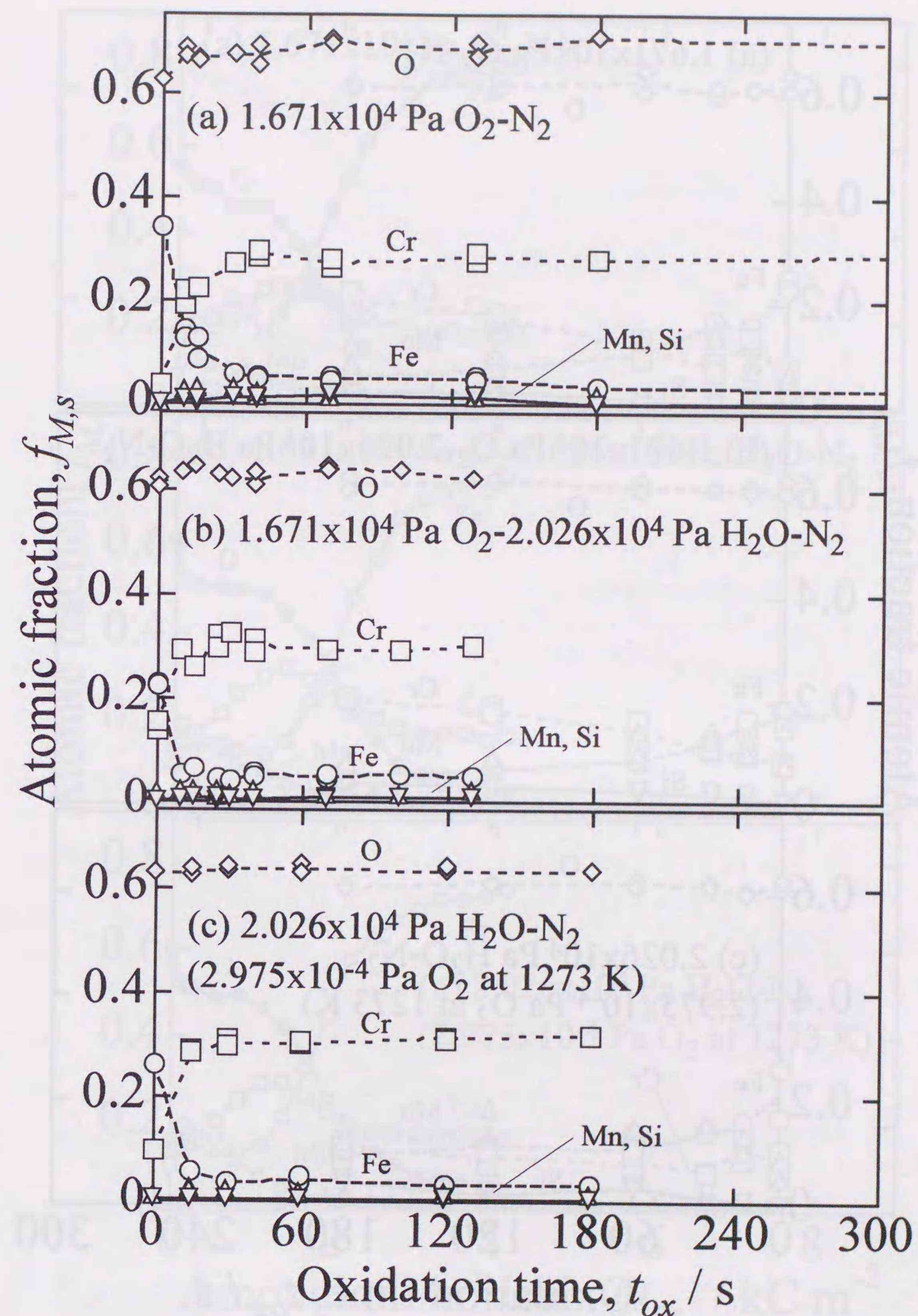


Fig. 4.4 Time variation in atomic fractions, $f_{O,S}$ ($\diamond$), $f_{Cr,S}$ ($\square$), $f_{Fe,S}$ ($\circ$), $f_{Mn,S}$ ($\triangle$), and $f_{Si,S}$ (∇) at the surface of Type430 stainless steel with 0.09 mass% Mn oxidized at 1273 K in (a) 1.671×10^4 Pa O_2 -balanced N_2 , (b) 1.671×10^4 Pa O_2 - 2.026×10^4 Pa H_2O -balanced N_2 , and (c) 2.026×10^4 Pa H_2O -balanced N_2 .

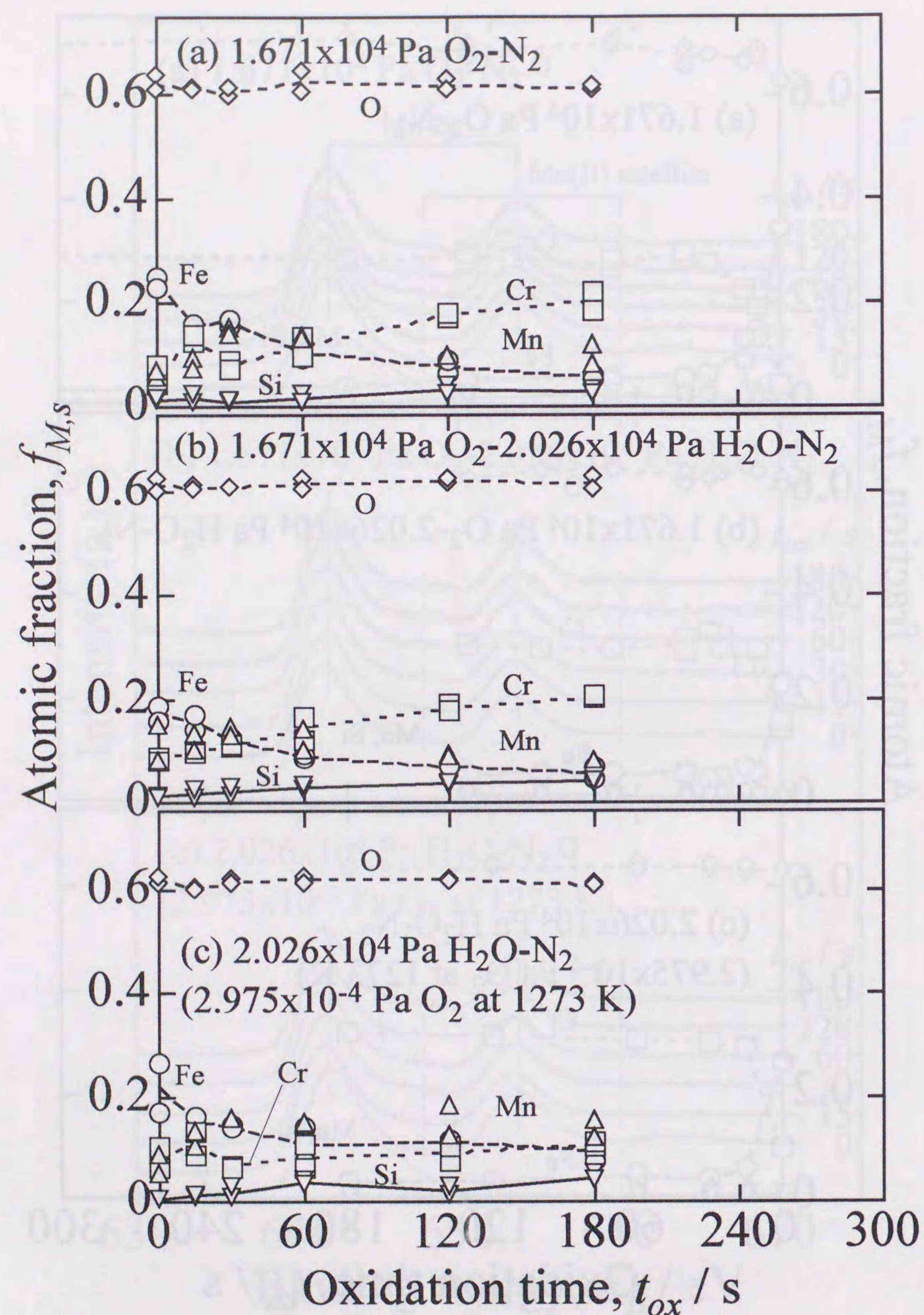


Fig. 4.5 Time variation in atomic fractions, $f_{O,S}$ ($\diamond$), $f_{Cr,S}$ ($\square$), $f_{Fe,S}$ ($\circ$), $f_{Mn,S}$ ($\triangle$), and $f_{Si,S}$ (∇) at the surface of Type 430 stainless steel with 0.9 mass% Mn oxidized at 1273 K in (a) 1.671×10^4 Pa O_2 -balanced N_2 , (b) 1.671×10^4 Pa O_2 - 2.026×10^4 Pa H_2O -balanced N_2 , and (c) 2.026×10^4 Pa H_2O -balanced N_2 .

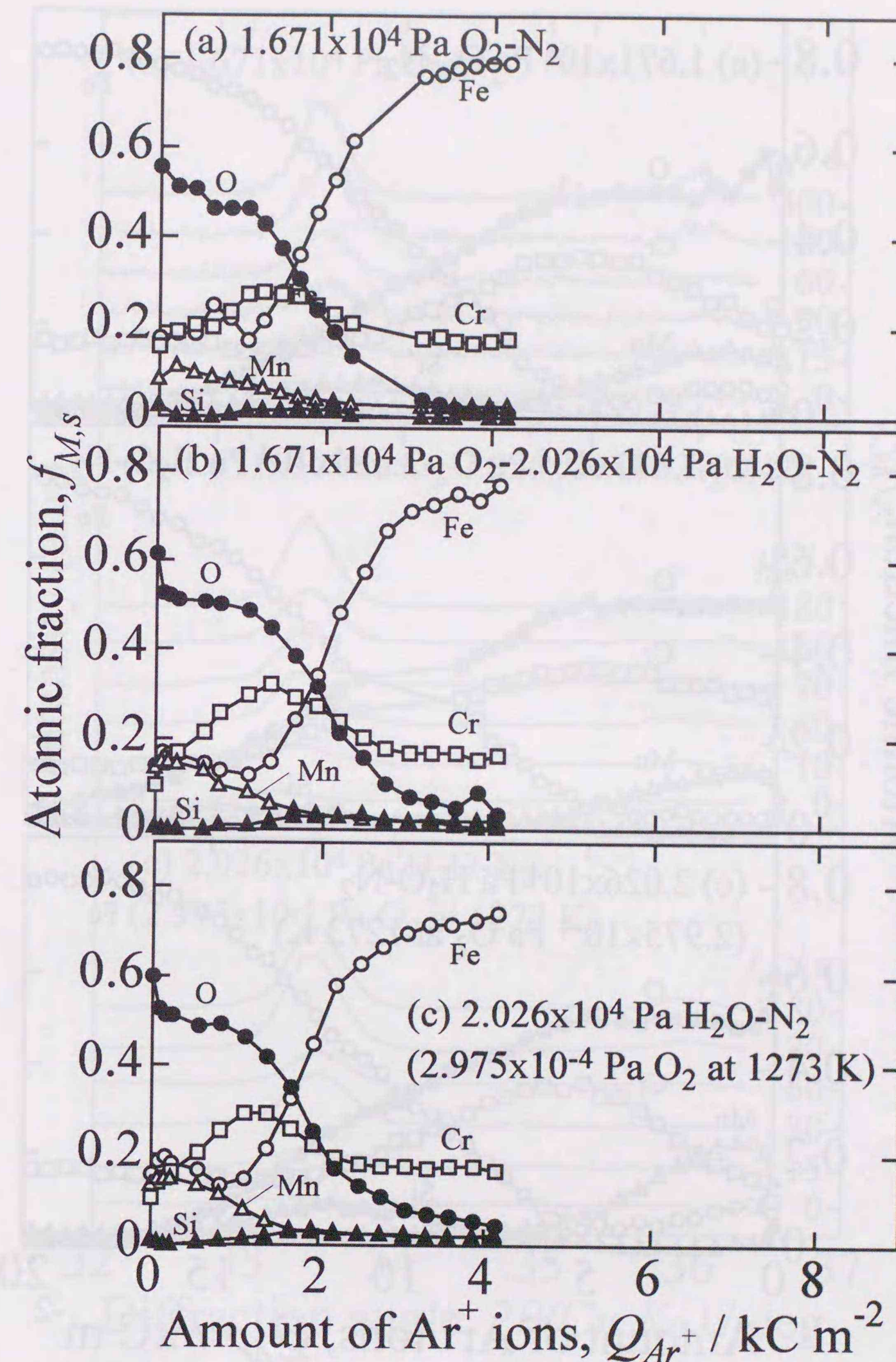


Fig. 4.6 Compositional depth profiles of O ($\circ$), Cr ($\square$), Fe ($\bullet$), Mn ($\triangle$), and Si ($\blacktriangle$) on the surface of Type 430 stainless steel with 0.9 mass% Mn oxidized at 1273 K for 15 s in (a) 1.671×10^4 Pa O_2 -balanced N_2 , (b) 1.671×10^4 Pa O_2 - 2.026×10^4 Pa H_2O -balanced N_2 , and (c) 2.026×10^4 Pa H_2O -balanced N_2 .

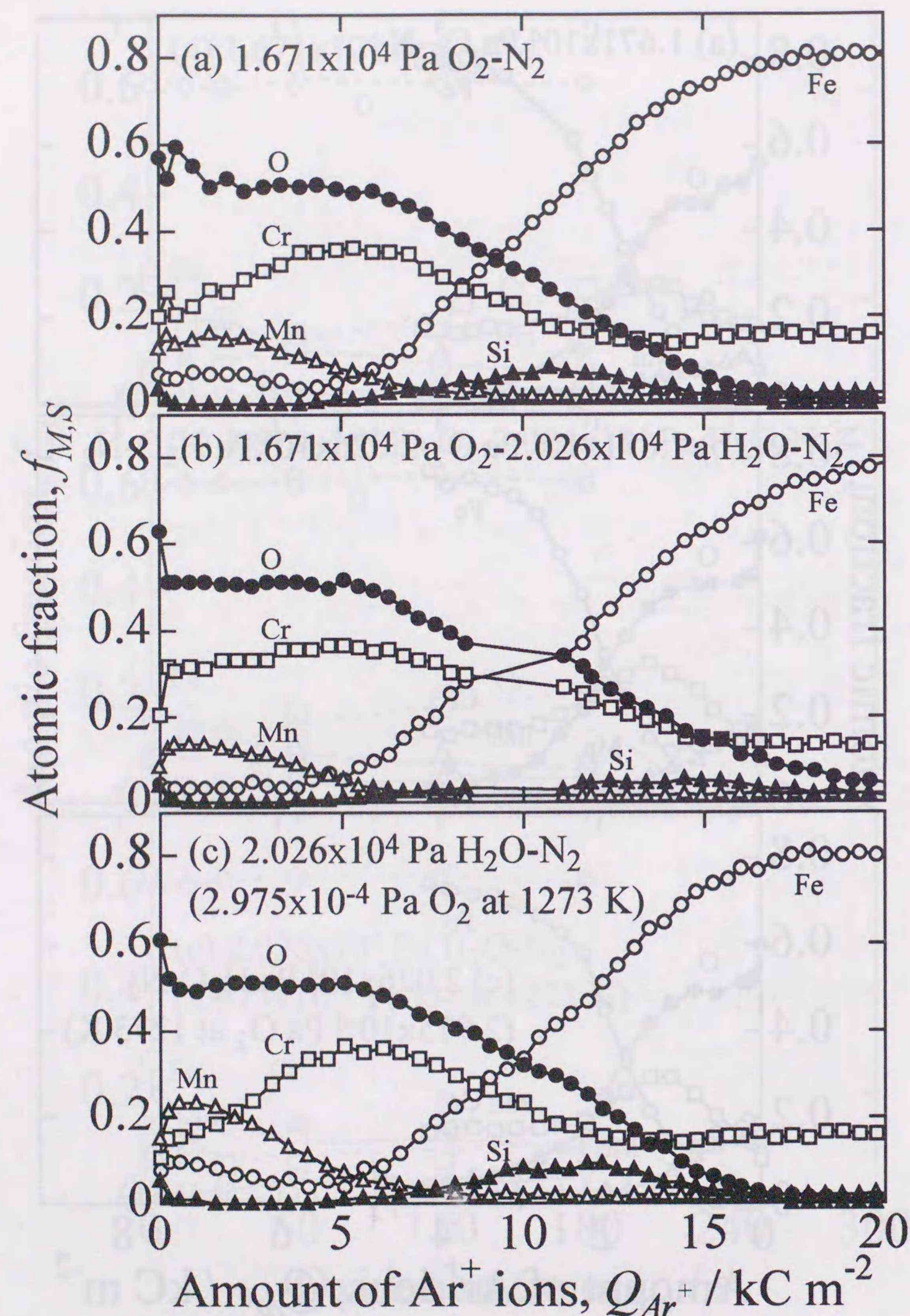


Fig. 4.7 Compositional depth profiles of O (○), Cr (□), Fe (●), Mn (△), and Si (▲) on the surface of Type 430 stainless steel with 0.9 mass% Mn oxidized at 1273 K for 180 s in (a) 1.671×10^4 Pa O_2 -balanced N_2 , (b) 1.671×10^4 Pa O_2 - 2.026×10^4 Pa H_2O -balanced N_2 , and (c) 2.026×10^4 Pa H_2O -balanced N_2 .

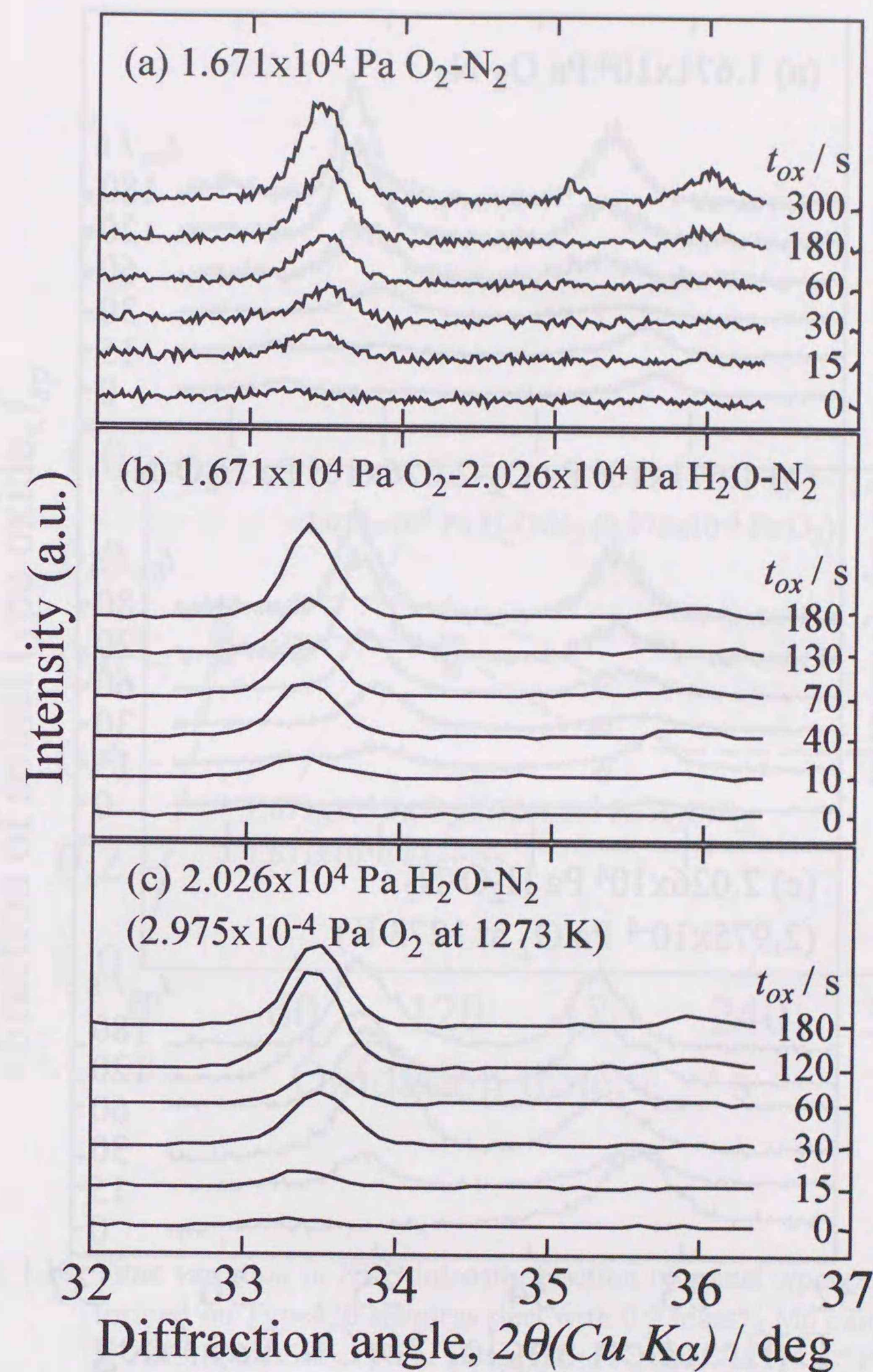


Fig. 4.8 X-ray diffraction patterns of 0.09Mn steel oxidized at 1273 K in (a) 1.671×10^4 Pa O_2 -balanced N_2 , (b) 1.671×10^4 Pa O_2 - 2.026×10^4 Pa H_2O -balanced N_2 , and (c) 2.026×10^4 Pa H_2O -balanced N_2 . Equilibrium oxygen partial pressure under the condition (c) is estimated at 2.975×10^{-4} Pa¹⁹⁾.

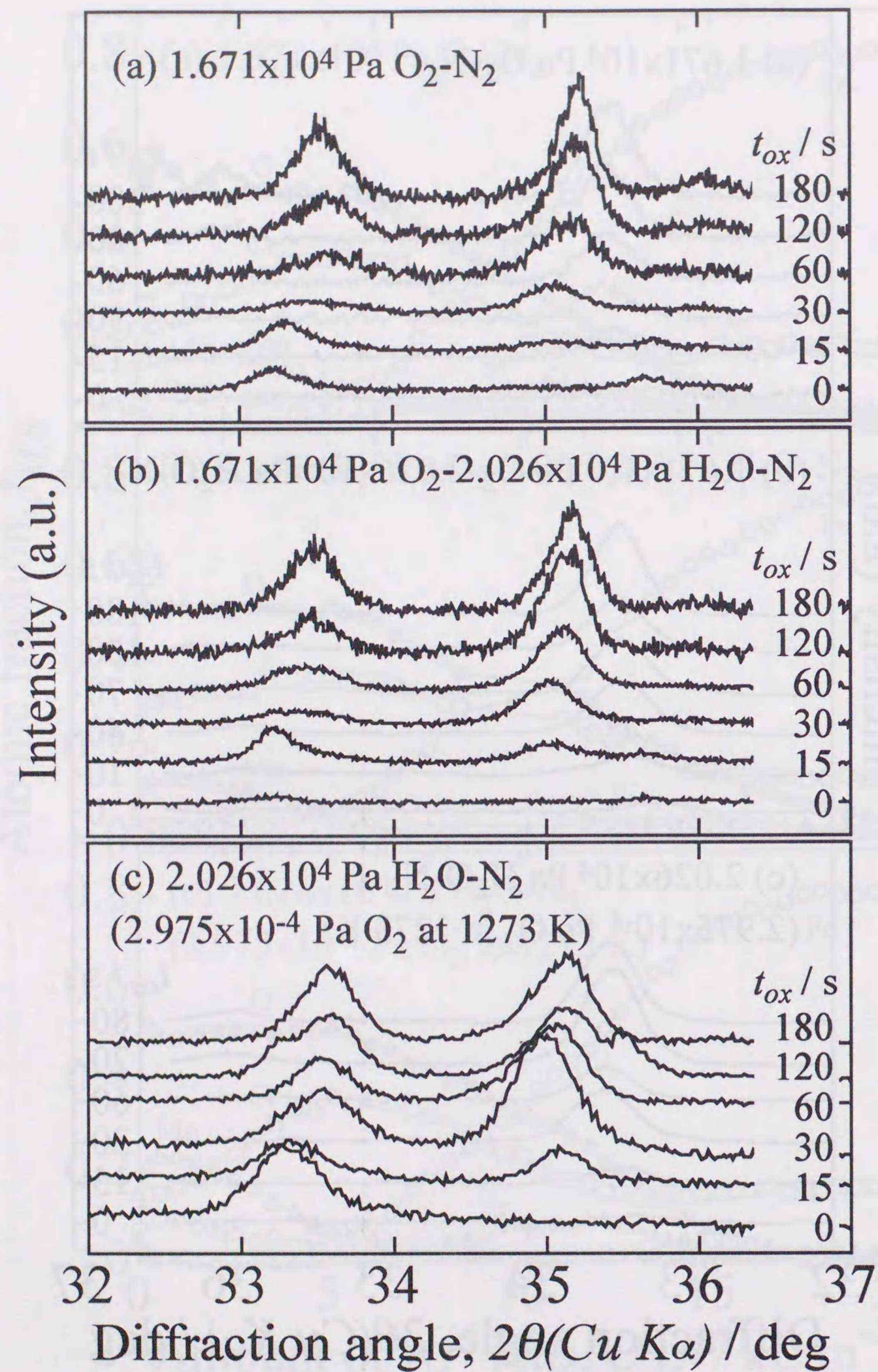


Fig. 4.9 X-ray diffraction patterns of 0.9Mn steel oxidized at 1273 K in (a) 1.671×10^4 Pa O_2 -balanced N_2 , (b) 1.671×10^4 Pa O_2 - 2.026×10^4 Pa H_2O -balanced N_2 , and (c) 2.026×10^4 Pa H_2O -balanced N_2 . Equilibrium oxygen partial pressure under the condition (c) is estimated at 2.975×10^{-4} Pa¹⁹⁾.

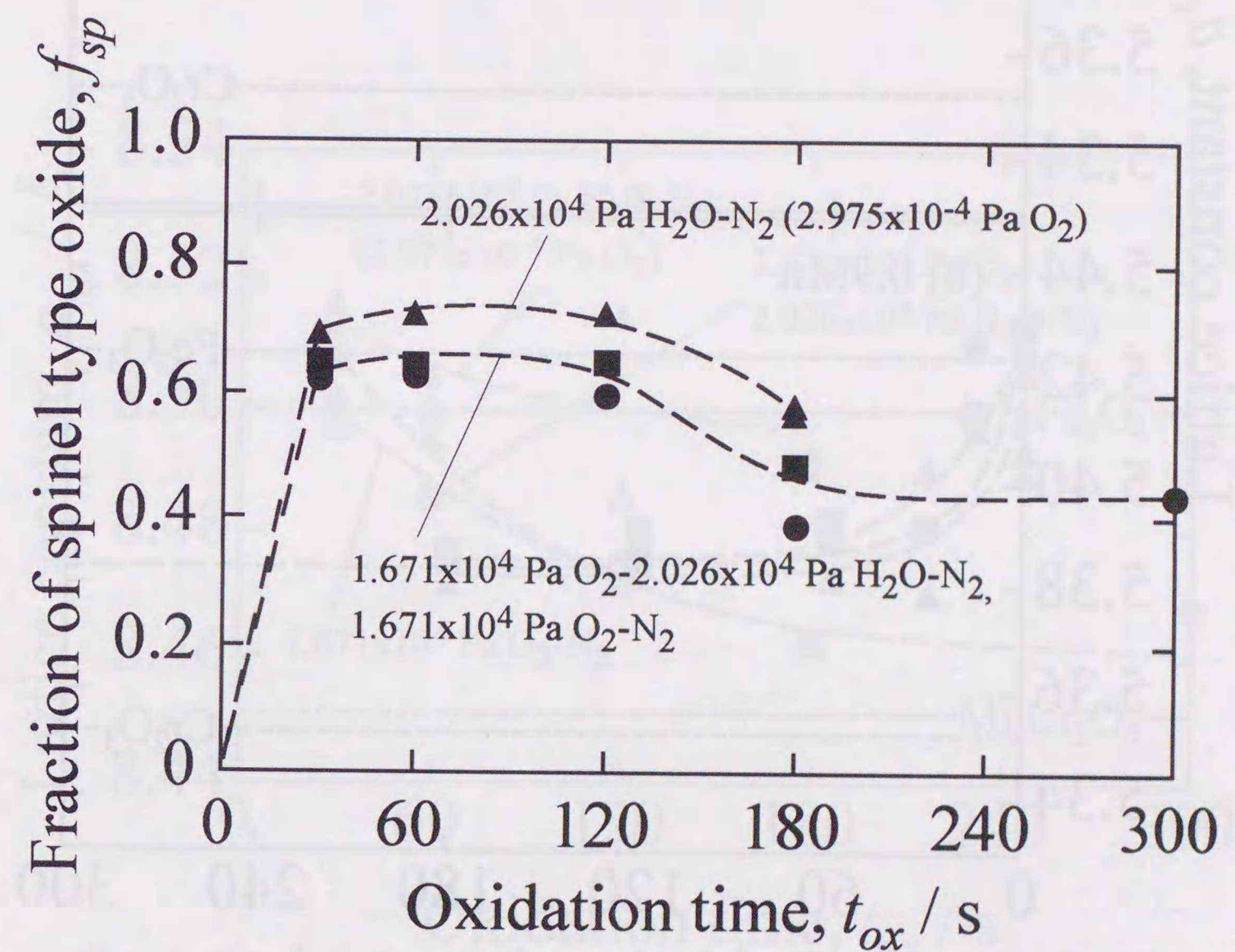


Fig. 4.10 Time variation in XRD intensity fraction of spinel type oxide formed on Type430 stainless steel with 0.9 mass% Mn oxidized at 1273 K in 1.671×10^4 Pa O_2 -balanced N_2 (●), 1.671×10^4 Pa O_2 - 2.026×10^4 Pa H_2O -balanced N_2 (■), and (c) 2.026×10^4 Pa H_2O -balanced N_2 (▲). Equilibrium oxygen partial pressure for the latter case is estimated at 2.975×10^{-4} Pa¹⁹⁾.

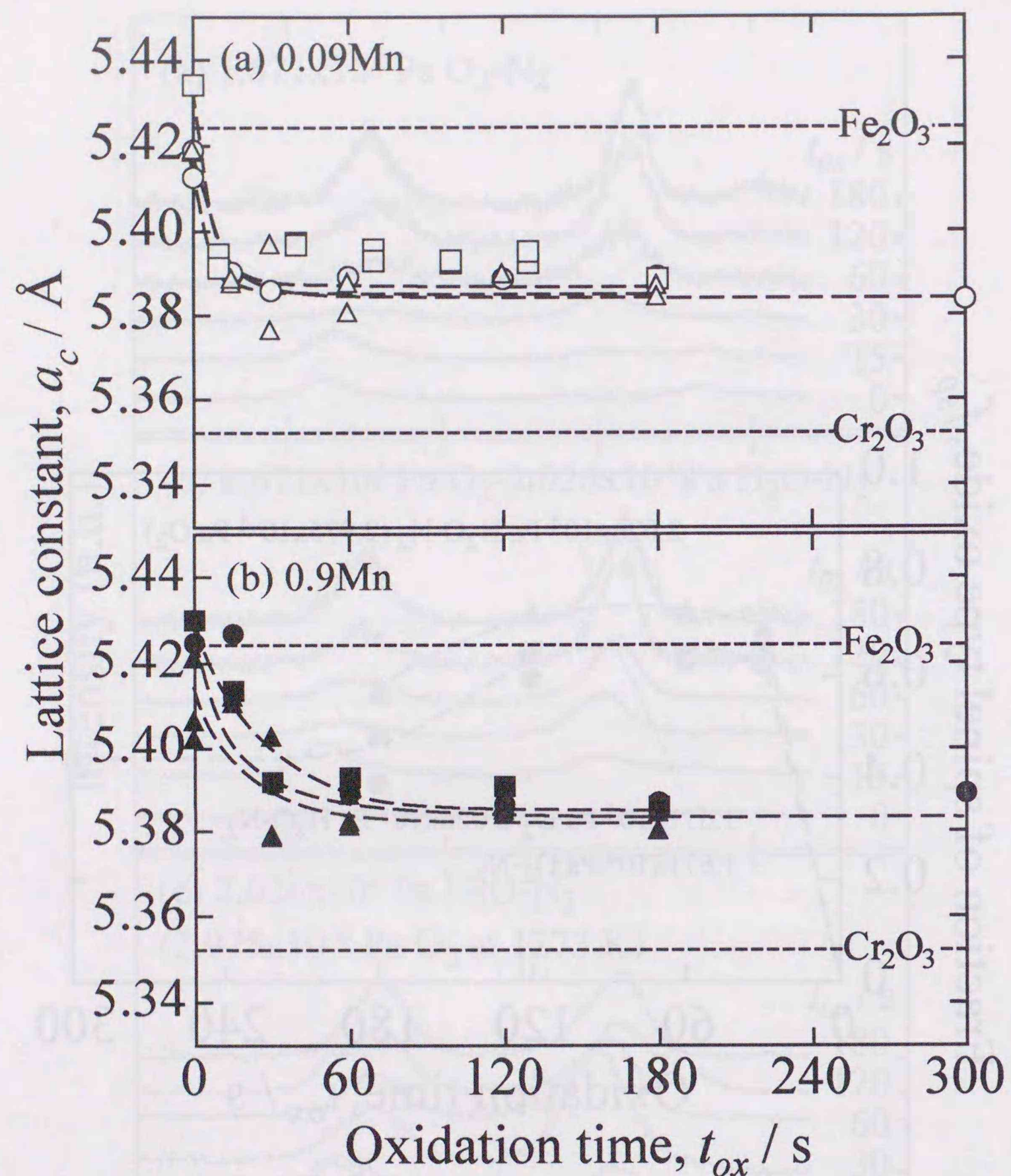


Fig. 4.11 Time variation in lattice constant of corundum type oxide formed on Type 430 stainless steels with (a) 0.09 and (b) 0.9 mass% Mn oxidized at 1273 K in 1.671×10^4 Pa O_2 -balanced N_2 (○, ●), 1.671×10^4 Pa O_2 - 2.026×10^4 Pa H_2O -balanced N_2 (□, ■), and (c) 2.026×10^4 Pa H_2O -balanced N_2 (△, ▲). Equilibrium oxygen partial pressure for the latter case is estimated at 2.975×10^{-4} Pa¹⁹⁾.

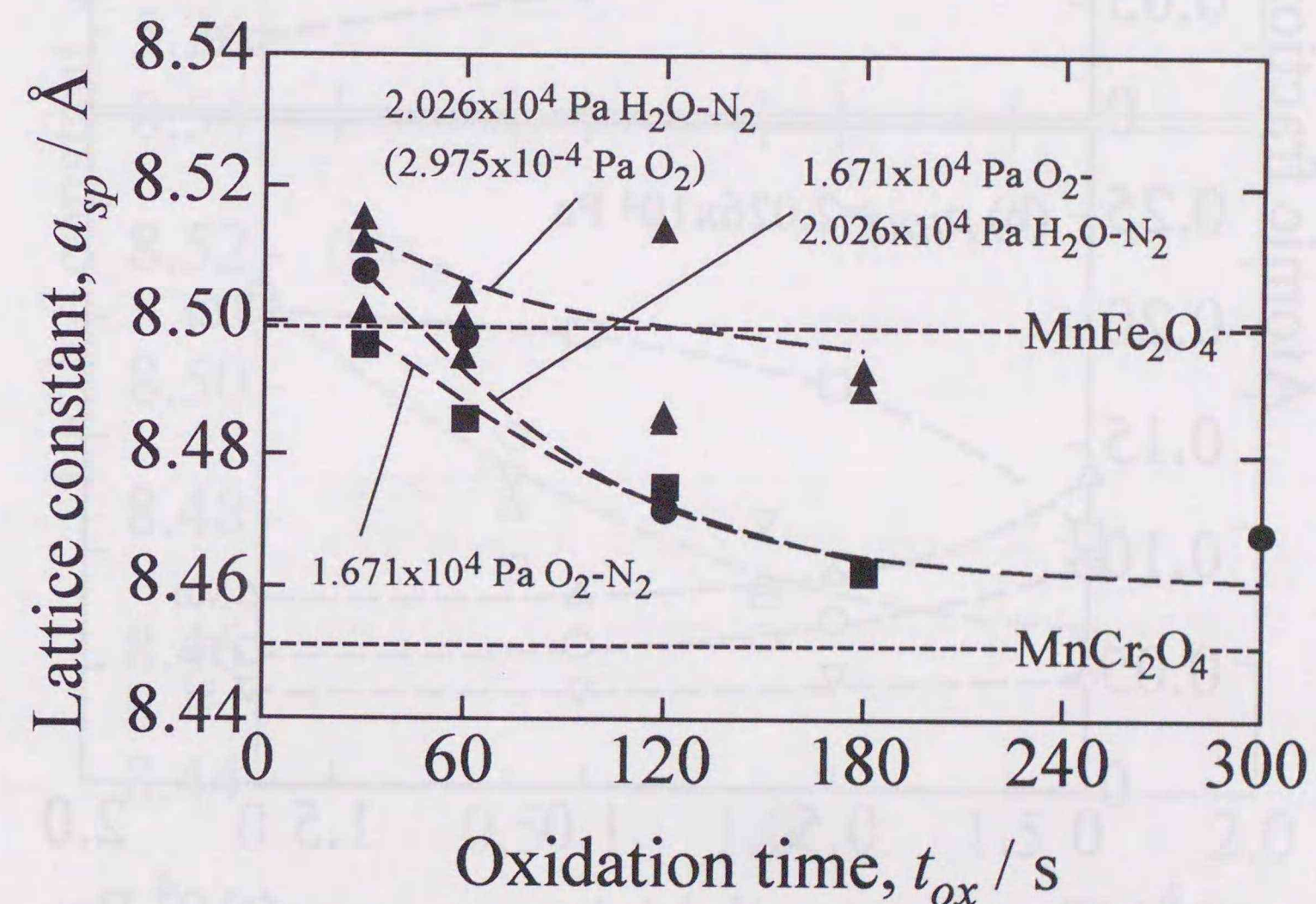


Fig. 4.12 Time variation in lattice constant of spinel type oxide formed on Type 430 stainless steel with 0.9 mass% Mn oxidized at 1273 K in 1.671×10^4 Pa O_2 -balanced N_2 (●), 1.671×10^4 Pa O_2 - 2.026×10^4 Pa H_2O -balanced N_2 (■), and (c) 2.026×10^4 Pa H_2O -balanced N_2 (▲). Equilibrium oxygen partial pressure for (c) is estimated at 2.975×10^{-4} Pa¹⁹⁾.

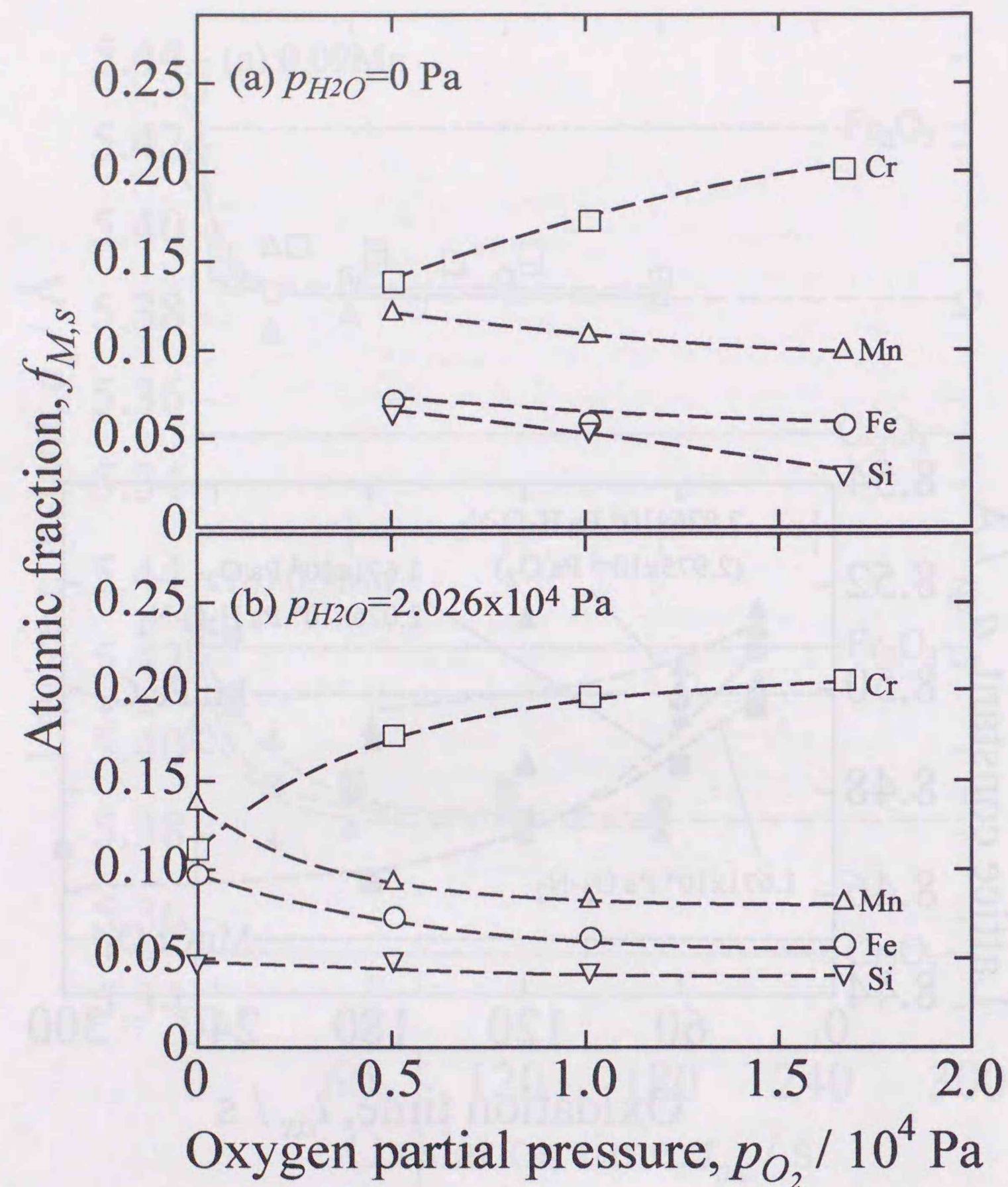


Fig. 4.13 Effect of oxygen partial pressure on the surface atomic fraction of Fe (○), Cr (□), Mn (Δ), and Si (▽) on Type430 stainless steel with 0.9 mass% Mn oxidized at 1273 K for 180 s in the atmospheres (a) without H_2O and (b) with $2.026 \times 10^4 \text{ Pa } H_2O$. Equilibrium oxygen partial pressure at $p_{O_2} = 0 \text{ Pa}$ in (b) is estimated at $2.975 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{19)}$.

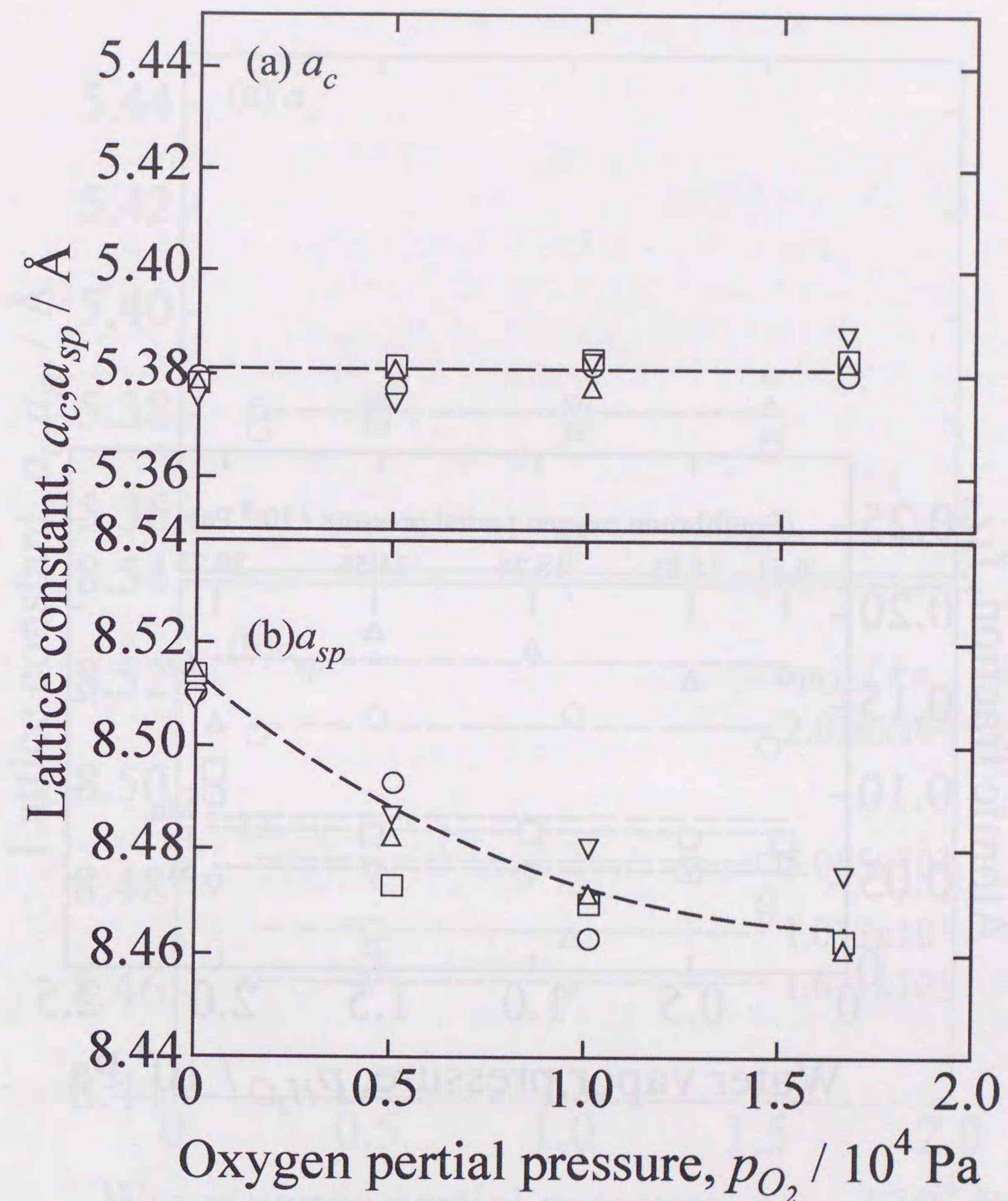


Fig. 4.14 Effect of oxygen partial pressure on the lattice constant of (a) corundum and (b) spinel type oxide formed on Type430 stainless steel with 0.9 mass% Mn oxidized at 1273 K for 180 s in the atmosphere containing 2.026×10^3 (○), 5.065×10^3 (□), 1.013×10^4 (Δ), and 1.516×10^4 (▽) $\text{Pa } H_2O$. Equilibrium oxygen partial pressure at $p_{O_2} = 0 \text{ Pa}$ in (b) is estimated at $2.975 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{19)}$.

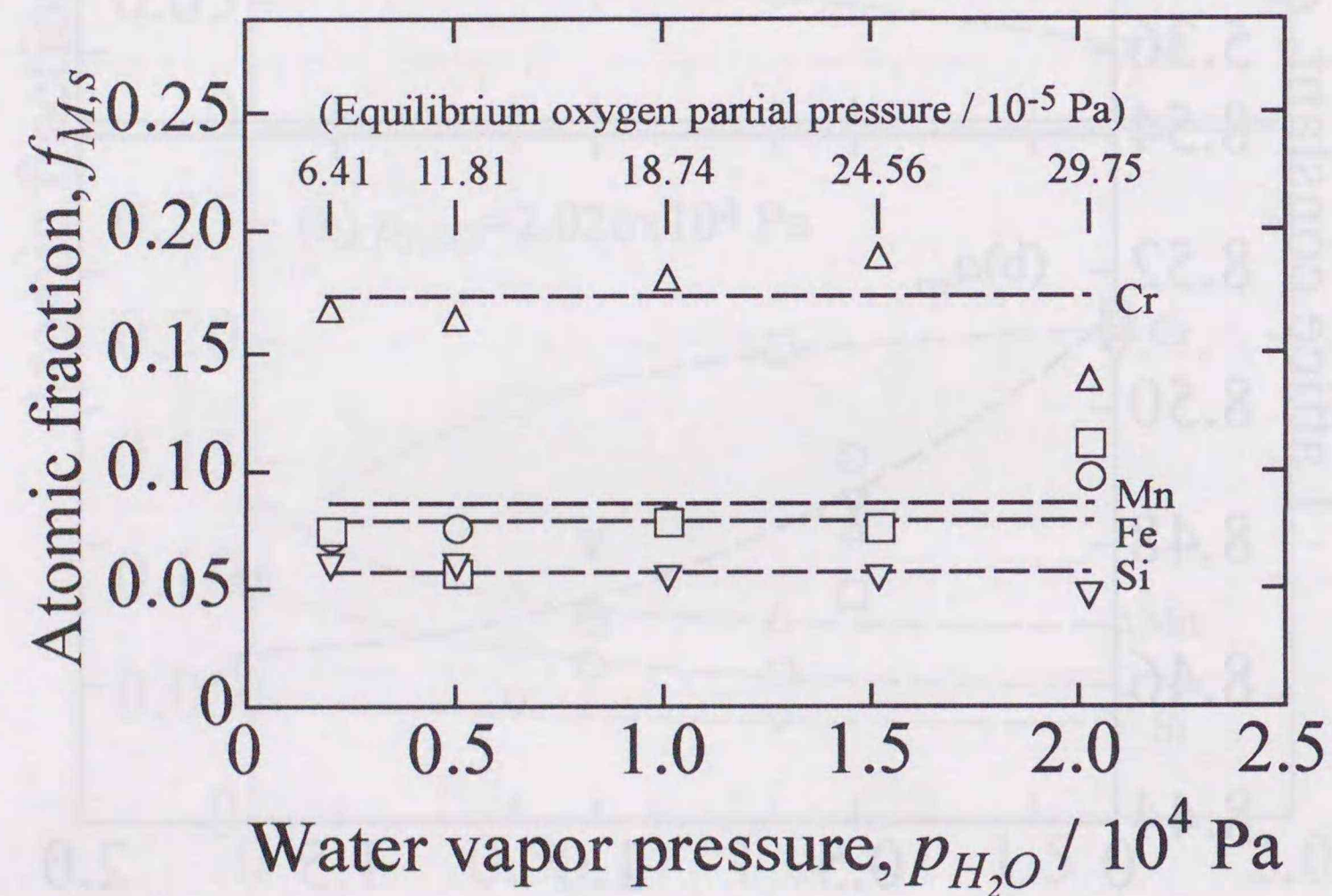


Fig. 4.15 Effect of water vapor partial pressure on the surface atomic fraction of Fe ($\circ$), Cr ($\square$), Mn (Δ), and Si (∇) on Type430 stainless steel with 0.9 mass% Mn oxidized in H_2O-N_2 atmosphere at 1273 K for 180 s. Equilibrium oxygen partial pressures estimated¹⁹⁾ are shown in the figure.

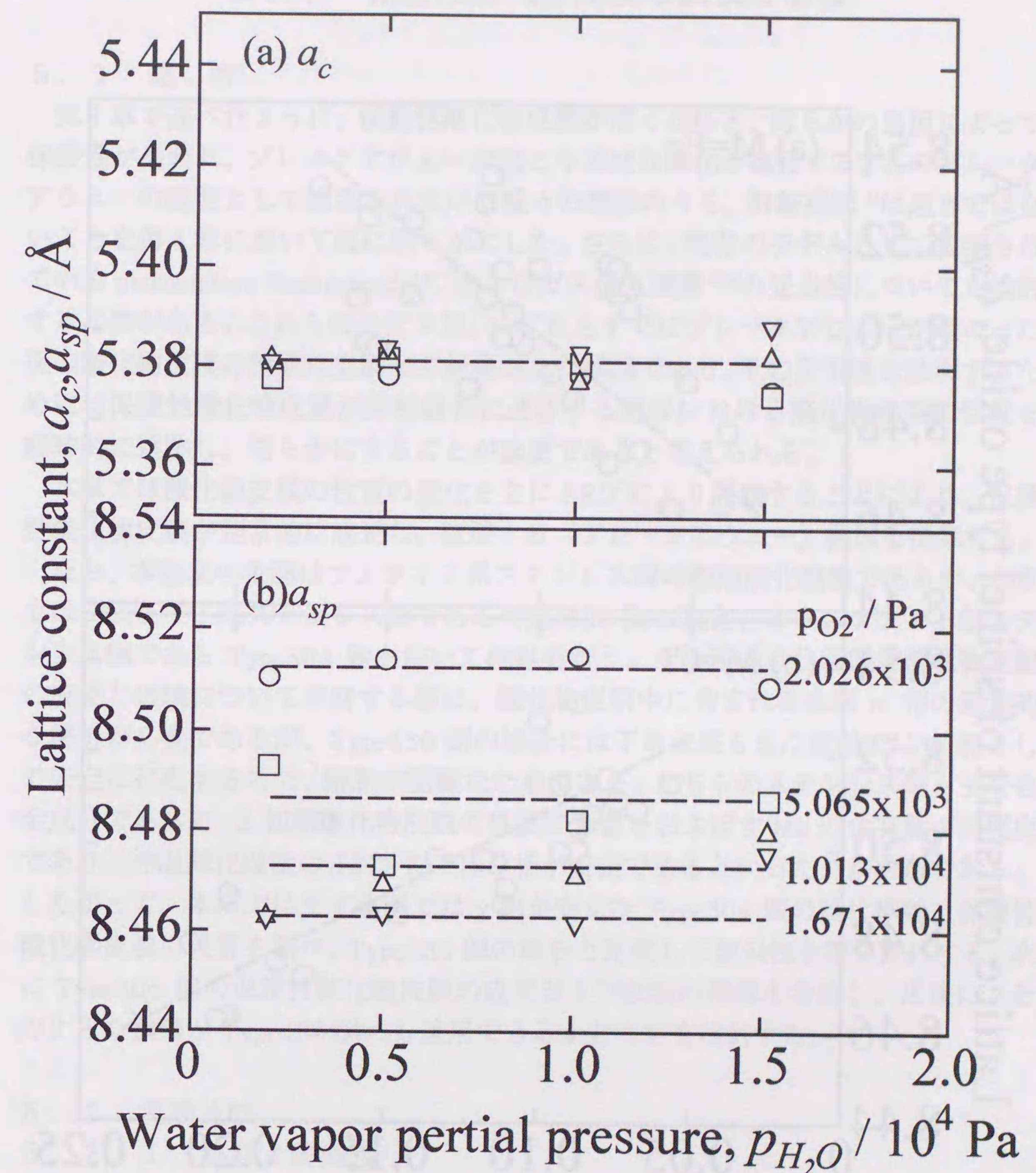


Fig. 4.16 Effect of water vapor partial pressure on the lattice constant of (a) corundum and (b) spinel type oxide formed on Type430 stainless steel with 0.9 mass% Mn oxidized at 1273 K for 180 s in the atmosphere containing 2.026×10^3 ($\circ$), 5.065×10^3 ($\square$), 1.013×10^4 (Δ), and 1.671×10^4 (∇) Pa O_2 .

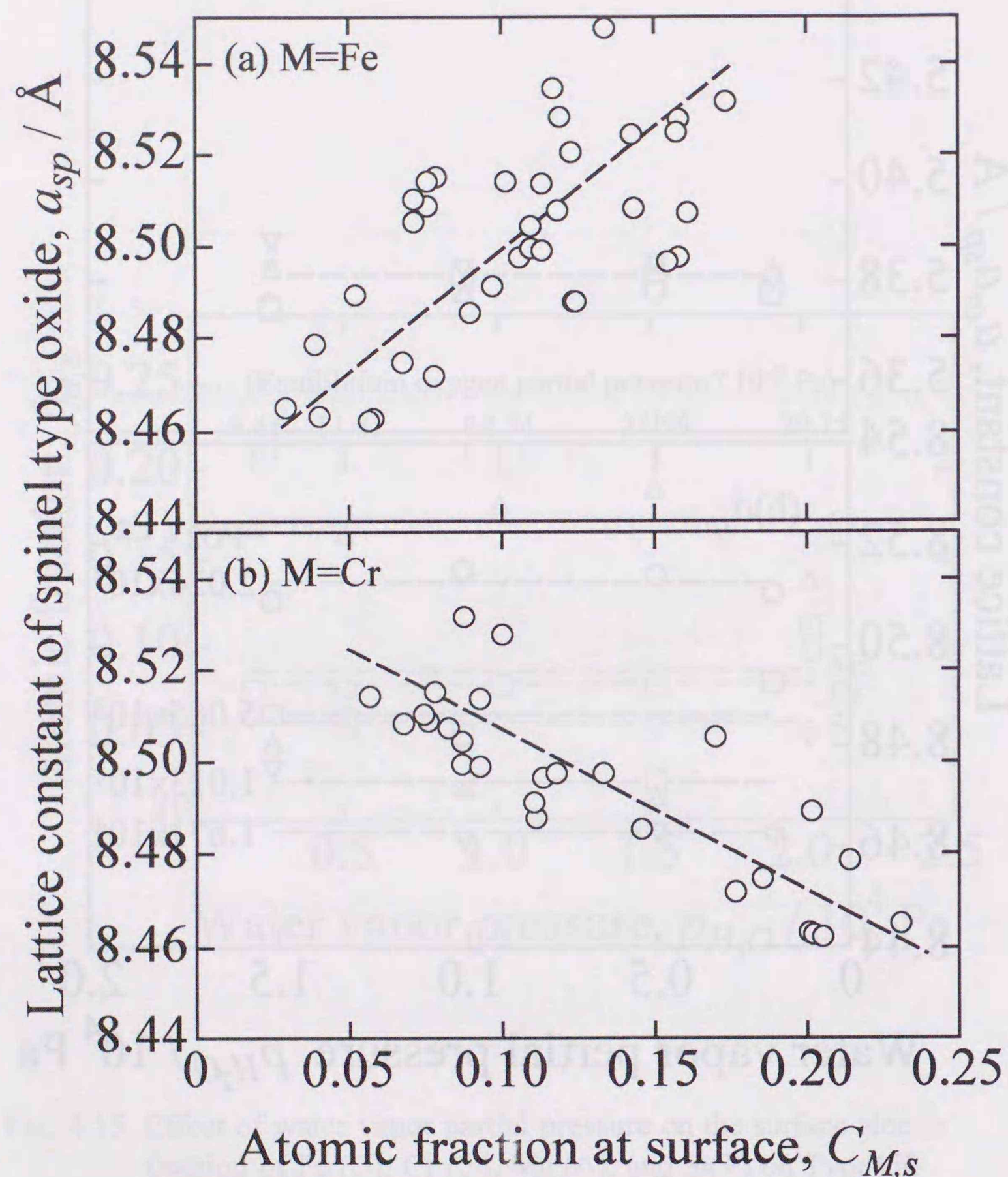


Fig. 4.17 Relation between atomic fractions of (a) Fe or (b) Cr and lattice constant of spinel type oxide formed on Type430 stainless steel with 0.9 mass% Mn oxidized at 1273 K more than 60 s.

第5章 保護性酸化皮膜の成長と破壊

5.1 緒言

第1章で述べたように、保護性酸化皮膜が厚くなると、何らかの原因によって保護性が失われ、ブレークアウェーが起こり急速な酸化が進行する。このブレークアウェーの説明として提案されている種々の機構のうち、解離機構¹⁾は適当ではないことを第4章において既に明らかにした。さらに、既存のモデルとして提案されている dissociation fissure model²⁾、およびガス侵入機構³⁻⁶⁾の妥当性についても検討する必要がある。これらのモデルは、いずれもすでにブレークアウェーが起こった後の酸化皮膜の性質に立脚して提案された機構であり、その妥当性を証明するためには保護性酸化皮膜が非保護性に遷移する過程における酸化皮膜の性質を経時的に追跡し、明らかにすることが重要であると考えられる。

本章では酸化皮膜の性質の変化を主に XRD により評価することにより、保護性酸化皮膜が定常的に成長し、破壊する（ブレークアウェー）機構を提案する。

なお、本論文の主題はフェライト系ステンレス鋼の初期酸化機構であるが、本章ではフェライト系ステンレス鋼である Type430 鋼に加え、オーステナイト系ステンレス鋼である Type304 鋼を用いて検討を行う。その理由は、保護性酸化皮膜の成長と破壊について考察する際に、酸化皮膜中に含まれる金属 α 相の定量的な解析が必要であるが、Type430 鋼の場合には下地金属もまた室温では α 相として安定に存在するので、解釈が困難なためである。どちらのステンレス鋼も主な合金成分である Cr と初期酸化皮膜の性質に影響をおよぼす Mn の含有量が同程度であり、等温酸化温度の 1273 K では γ 相が安定であるといった点が共通である。したがって、本章ではまず室温では γ 相が安定な Type304 鋼の酸化挙動、保護性酸化皮膜の性質を調べ、Type430 鋼の場合と比較して類似性を明らかにする。次に Type304 鋼の保護性酸化皮膜の成長および破壊の機構を考察し、最後に、そのような機構が Type430 鋼にも適用できるかどうかを検討する。

5.2 実験方法

5.2.1 試料と前処理

用いた試料は Table 5.1 に示した Type304 および Type430 ステンレス鋼 (0.9Mn 鋼) である。試料の前処理は第2章に述べたとおりである。

Table 5.1 Composition of Type 304 and 430 stainless steels (mass%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Al	Fe
Type 304	0.080	0.49	0.82	0.028	0.007	8.65	18.02		bal.
Type 430	0.070	0.30	0.90	0.028	0.001	0.08	15.97	0.14	bal.

なお、Fe-Cr 合金の組成と金属 α 相の格子定数の関係を求めるために、高純度金

属を溶解、鋳造、圧延して調製したCrを1、1.5、3、5、6、7、9、11、13、15、20、25、および30 mass%含有するFe-Cr合金を用いた。

5. 2. 2 高温酸化実験

高温酸化実験に用いた装置の詳細は第2章で述べた。試料は昇温速度 $R_H=50\text{ K s}^{-1}$ で昇温し、酸化温度 $T_{ox}=1273\text{ K}$ で等温酸化を行った。酸化雰囲気は $1.671\times 10^4\text{ Pa O}_2$ -balanced N_2 (全圧 $1.013\times 10^5\text{ Pa}$) とした。

5. 2. 3 試料の特性評価

XPS、XRDを用い試料の表面組成、酸化物皮膜と合金相の構造解析を行った。詳細は第2章に述べたとおりである。

5. 3 実験結果⁷⁾

5. 3. 1 Type304 鋼上に生成する酸化物皮膜の性質

Fig. 5.1 にType304 鋼を最高3600 sまで酸化した際の、酸化時間、 t_{ox} 、と質量増加、 ΔW 、の関係を示す。 ΔW は t_{ox} の増加とともに増加するが、酸化速度は t_{ox} とともに減少しており、これまでの章で示してきたType430 鋼を酸化した場合と同様の傾向である。試料表面は $t_{ox}<3600\text{ s}$ では均一な酸化物皮膜に覆われ、3600 sでは少数の島状酸化物が観察された。したがって、この段階でブレイクアウェーが起こっていることがわかる。なお、Type304 鋼の場合には液体窒素で冷却しても試料が脆化せず、試料の破断ができなかったため ΔW と t_{ox} の関係を示した。生成していると考えられる酸化物皮膜の密度を 5 g cm^{-3} と仮定し⁸⁾ ΔW を酸化物皮膜の厚さに換算すると $\Delta W=1\text{ g m}^{-2}$ はおよそ600~700 nmに相当する。したがって、Type304 鋼上に生成する酸化物皮膜の厚さは0.9 mass% Mnを含有するType430 鋼と同程度であると考えられる (Fig. 3.2 参照)。

Fig. 5.2 に酸化時間 $t_{ox}=0\sim 180\text{ s}$ において生成した酸化物皮膜のXPSによる深さ方向の組成分析の結果を示す。なお、 Ar^+ イオンで試料をスパッタリングする際にイオン電流は変動するため、スパッタリング時間はスパッタリングされた酸化物皮膜の厚さに比例しないと考えられた。そこで、図の横軸はスパッタリング時間とイオン電流の積から求めたスパッタリングに用いられた Ar^+ イオン量、 Q_{Ar^+} (単位 kC m^{-2})、で表示した。 $t_{ox}=0\text{ s}$ においては酸化物皮膜の最外層にはFe (○) が濃縮しており、酸化物皮膜の内層からはCr (□) が多く検出される。酸化時間の増加とともに酸化物皮膜に含まれるCr量は増加し、最外層におけるFeの濃縮はみられなくなる。Mn (△) は表面に濃縮し、酸化時間の増加とともに増加する。また、少量のSi (▲) は酸化物皮膜と金属の界面と考えられる部分 (Ar^+ イオン量、 $Q_{Ar^+}\approx 1\text{ kC m}^{-2}$) に最も濃縮しており、Niは酸化物皮膜からは検出されない。この結果はFig. 3.8に示した0.9 mass% Mnを含むType430 鋼に生成した酸化物皮膜の分析結果と同様である。

Type304 鋼の典型的なX線回折図をFig. 5.3に示す。検出されるのはコランダム型酸化物およびスピネル型酸化物のピークであり、酸化反応初期の酸化時間 $t_{ox}=0\text{ s}$ にはコランダム型酸化物のみが生成するという挙動は、0.9 mass% Mnを含むType430 鋼と同様である (Fig. 3.9)。コランダム型およびスピネル型酸化物の格子定数を酸化時間に対してプロットした結果をFig. 5.4に示す。コランダム型酸化物の格子定数は酸化反応の初期には大きく酸化時間の増加とともに減少して、最終的には $a_c\approx 5.38\text{ Å}$ の一定値になる。スピネル型酸化物の格子定数も同様に酸化反応の初期には大きく、酸化時間の増加とともに減少する。格子定数がほぼ一定になるまでの酸化時間は0.9 mass% Mnを含むType430 鋼の場合に比べて長い⁹⁾、変化の傾向および最終的に到達する格子定数の値は同程度であり (Fig. 3.10、3.11)、Type304 鋼上に生成する酸化物皮膜の性質は0.9 mass% Mnを含むType430 鋼の場合と類似していると考えられる。

5. 3. 2 金属相の挙動

Fig. 5.5 に金属相のX線回折図を示す。回折角度、 $2\theta\approx 43.8\text{ deg}$ に金属 γ 相の111面に帰属される回折ピークがみられる。この回折ピークの強度は酸化時間の増加とともに減少し、一方、 $2\theta\approx 44.5\text{ deg}$ に金属 α 相の110面に帰属される回折ピークが検出されるようになる。この α 相の回折ピークの半値幅は γ 相の回折のピーク半値幅よりも大きく、結晶子が小さいことを示している⁹⁾。

金属 α 相の格子定数、 a_α 、はFig. 5.6に示すように酸化時間に関係なくほぼ一定であり、平均値を求めると $a_\alpha=2.8720\text{ Å}$ である。この相はFeとCrからなり、これらの元素は酸化温度 $T_{ox}=1273\text{ K}$ においては全率固溶体を形成する。この $a_\alpha=2.8720\text{ Å}$ に相当する組成を推定するために組成の異なる一連のFe-Cr合金の格子定数をXRDにより決定し、組成に対してプロットした結果をFig. 5.7に示す。この図を用いて検出された金属 α 相の組成を見積もるとCrは6 mass%程度であり、用いた試料に比べてFeの含有量が高いことがわかる。

酸化試料からの金属 γ 相の最も強い111面の回折面積強度と金属 α 相の110面の回折強度を酸化時間に対してプロットした結果をFig. 5.8に示す。金属 γ 相の回折面積強度 (○) は酸化反応の初期には酸化時間の増加とともに急速に減少し、酸化時間が長くなると徐々に減少する。一方、金属 α 相の回折面積強度 (△) は酸化反応の初期には酸化時間の増加とともに急速に増加し、酸化時間が長くなると徐々に増加する。どちらの値も酸化時間の増加とともに変化が小さくなるが、これはFig. 5.1に示したように、酸化反応の速度が酸化時間の増加とともに減少し、酸化時間が長い場合には酸化物の厚さの酸化時間による変化が小さいことと対応する。そこで、Fig. 5.9に金属 γ 相および金属 α 相の回折面積強度を酸化による質量増加、 ΔW 、に対してプロットした。その結果、質量増加、すなわち酸化物皮膜の厚さの増加とともに金属 γ 相の回折面積強度は直線的に減少し、一方、金属 α 相の回折面積強度は ΔW の小さい場合には急速に増加し、 $\Delta W>0.4\text{ g m}^{-2}$ 以上では直線

的に増加することがわかった。

5. 4 考 察

5. 4. 1 Type304 および Type430 鋼上に生成する酸化物皮膜の類似性

4. 4. 1 で述べたように、0.9 mass%Mn を含有する Type430 ステンレス鋼上に生成する酸化物皮膜は、酸化初期の数 10 s を除いては、コランダム型酸化物からなる内層とコランダム型およびスピネル型酸化物が混合した中間層、およびスピネル型酸化物のみからなる薄い外層の 3 層構造になっていることがわかっている。Type304 鋼の XPS による深さ方向の組成分析 (Fig. 5.2) と X 線回折によって求めた格子定数の酸化時間による変化 (Fig. 5.4) の傾向から、本研究で用いた 0.82 mass%Mn を含有する Type304 ステンレス鋼の場合も、酸化物皮膜の層構造は Type430 鋼の場合と同様であると考えられる。

5. 4. 2 金属 α 相の由来

Fig. 5.8、5.9 に示したように、酸化時間の増加とともに酸化物皮膜が厚くなり、これに対応して金属 γ 相の X 線回折ピークの面積強度は減少していることから、この相は下地の合金相に起因すると考えられる。一方、金属 α 相の X 線回折ピークの面積強度は酸化物皮膜が厚くなるとともに増加している。この金属 α 相の回折強度が増加する理由としては次の三つのことが考えられる。

- (a) 下地合金中の金属 γ 相が酸化反応の進行とともに α 相へ変態する。
- (b) Wüstite (FeO) が 1273 K からの冷却の際に Magnetite (Fe_3O_4) と Fe に不均化分解する。
- (c) 酸化物皮膜中で金属 α 相が生成し、酸化反応の進行とともにその生成量が増加する。

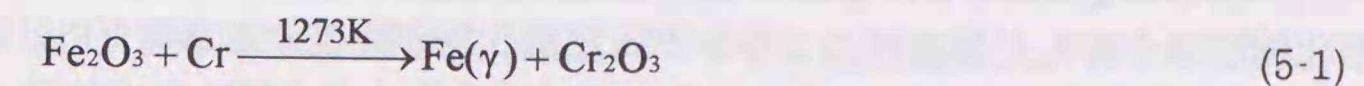
以下では、これら三つの説明のいずれが妥当であるかを検討する。

まず (a) について検討する。酸化物皮膜/合金界面直下の合金相の組成はバルクの合金組成と等しいか、あるいは、Cr の選択酸化と Ni が酸化物皮膜に含まれないことにより (Fig. 5.2)、Fe と Ni の原子分率が増加しているかのいずれかであると考えられる¹⁰⁾。後者のような組成の変化は、金属 γ 相をより安定化することが報告されている¹¹⁾。したがって、1273 K で酸化反応が進行している際に下地合金中に金属 α 相が生成することは考えにくい。金属 α 相は、Type304 鋼の場合には室温で準安定相であり、酸化後の冷却の間、合金中に金属 α 相が生成する可能性もある¹¹⁾。しかし、検討した全ての試料で冷却条件が同じであったにもかかわらず、極めて短時間酸化した場合には金属 α 相は検出されなかったことから、この可能性はないと考えられる。結論として、上の説明 (a) は金属 α 相の生成の理由にはなり得ない。

次に (b) に関しては、Fig. 5.3 に示したように、X 線回折図に Magnetite に帰属されるピーク (回折角度、 $2\theta=33$ deg.) は検出されておらず、この説明も金属 α

相生成の理由にはなり得ない。

最後に (c) について検討する。金属 α 相は式 (5-1) に示す Fe_2O_3 と Cr の置換反応と、それに引き続く冷却過程における相変態反応、式 (5-1') によって生成することが可能である。



もし、反応が酸化物皮膜/合金界面層で起こるならば、式 (5-1) の反応の結果生成した Fe は合金層に固溶して金属 γ 相を安定化するため、冷却によって金属 α 相を生成しない。従って、式 (5-1) の反応のおこる位置は酸化物皮膜/合金界面層ではない。

酸化反応の初期に生成する酸化物皮膜は Fe を多く含んでおり (Fig. 5.4)、 $t_{ox} < 1200$ s では、この酸化物皮膜が式 (5-1) および式 (5-1') の反応物となって Cr_2O_3 と Fe を生成し¹²⁾、その結果、酸化時間の増加とともに酸化物皮膜の Fe 含有量が減少して、Cr 含有量が増加すると考えられ、Fig. 5.8 の結果と一致する。

しかし、 $t_{ox} > 1,200$ s では酸化物皮膜の Fe 含有量は減少しなくなるにもかかわらず (Fig. 5.4)、酸化物皮膜中の金属 α 相の X 線回折面積強度は酸化時間の増加とともに徐々に増加している (Fig. 5.8)。このような酸化時間では、式 (5-1) および式 (5-1') の反応は進行するが、反応物は酸化反応の初期に生成する酸化物皮膜中の Fe_2O_3 ではなく、下地合金中の Fe が 1273 K において新たに酸化されて生成した Fe_2O_3 と考えられる。緻密な酸化物皮膜が合金表面を覆っていると考えられる酸化時間でも Fe が酸化する理由に関しては以下の 5. 4. 3 で検討する。

5. 4. 3 Type304 鋼上の保護性酸化物皮膜成長とブレイクアウェー

式 (5-1) の反応が起こることは、コランダム型酸化物/合金界面近傍のコランダム型酸化物中における酸素分圧 (酸化物イオンの活量) は Fe 酸化物の 1273 K における平衡解離分圧よりも低いことを示している¹⁰⁾。しかし、下地合金中で Fe をイオン化し、Fe の酸化が進行するためには界面近傍における酸素分圧は Fe 酸化物の平衡解離分圧よりも高くなければならない。この矛盾する二つの要求を同時に満足することはできないので、保護性酸化物の成長機構モデルとして Fig. 5.10 に示したように、3 つの過程からなる逐次反応を考えた。

過程 1 : Cr の選択酸化が起こり、酸化物皮膜/合金界面の酸素分圧が Cr_2O_3 の平衡解離分圧まで減少する。

過程 2 : 保護性酸化物皮膜の内層を形成するコランダム型酸化物に圧縮応力が作用した結果、酸素ガスを通しうる微細な割れが生成し、その部分で酸素分圧が上昇して Fe が酸化される。

過程3：酸化物皮膜中の微細な割れは新しく生成したFeの酸化物によって補修され閉じる。これによって界面酸素分圧は再び減少し、式(5-1)の反応が起こって酸化物皮膜中にFeが析出する。

これらの過程が短時間の周期で繰り返し、かつ表面上で局所的に起こることによって、酸化時間の増加とともに金属 α 相のX線回折強度が増加し(Fig. 5.8)、また、Fe酸化物を多く含んだ保護性のコランダム型酸化物が成長する事実(Fig. 5.4)を説明できる。

5. 3. 1で述べたように、Type304鋼を酸化時間 $t_{ox}=3600$ sまで酸化すると、島状の酸化物が局部的に観察され、ブレイクアウエーは $1800 < t_{ox} < 3600$ sで起きていることがわかる。この間、保護性酸化物皮膜部分の平均的な組成は変化していない(Fig. 5.4)。これより、ブレイクアウエーは保護性酸化物皮膜が化学的に変性することによって起こるのではなく、保護性酸化物皮膜が例えば成長応力の蓄積によって力学的に破壊することによって起こると考えられる。このような現象を説明する機構として、従来 dissociation fissure model²⁾、あるいはガス侵入機構^{3,6)}が提案されており、池田ら⁶⁾は、ブレイクアウエーが発生した後に保護性酸化物皮膜に割れが生じており、酸化性気体が下地合金と酸化物皮膜の界面で検出されることを見出した。しかし、これらの機構では、ブレイクアウエーの発生と保護性酸化物皮膜の性質との因果関係については検討されていなかった。

本研究の結果は、保護性酸化物皮膜の成長過程においてもその破壊は起こっていると考えの方が妥当であることをはじめて示した。すなわち、酸化物皮膜が力学的に割れ、酸化性気体が下地と反応した時点でブレイクアウエーが起こるのではなく、保護性酸化物皮膜の成長段階でも酸化物皮膜は破壊と補修を高い頻度で繰り返しており、補修可能な限界の大きさ以上の破壊が、空間的あるいは時間的に偶然に発生することによりブレイクアウエーが起こると考えられる(Fig. 5.10)。ステンレス鋼を高温酸化した際にブレイクアウエーが発生するまでの酸化時間にはばらつきがあり、確率統計的な評価が有効であることが報告されているが¹³⁾、この事実は上に述べた機構の妥当性を支持している。

5. 4. 4 Type430鋼上の保護性酸化物皮膜成長とブレイクアウエー

次に、本論文の主題であるType430鋼上の保護性酸化物皮膜の成長機構およびブレイクアウエー機構を明らかにするため、酸化反応を行った試料の金属相のX線回折結果を検討した結果を以下に述べる。

0.09Mnを異なる速度で昇温し酸化温度 $T_{ox}=1273$ Kで等温酸化した場合の酸化物皮膜の金属 α 相(111)の回折図をFig. 5.11に示す。 33 K s^{-1} で昇温し(Fig. 5.11(a))、 $T_{ox}=1273$ Kに達した直後の酸化時間 $t_{ox}=0$ sでは、回折ピークの幅は小さく、 $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ のX線による2本に分離していることから、金属 α 相の結晶子径は大きいと推測される。一方、 $t_{ox}=300$ sでは回折ピークの幅は大きく、 $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ X線の2本のピークが重なって1本のブロードなピークのみが観測され、金属

α 相の結晶子径は小さいと推定される。これらの中間的な酸化時間、たとえば $t_{ox}=30$ sでは回折図は底部がブロードで頂部が2つに分離しており、 $t_{ox}=0$ sと $t_{ox}=300$ sでみられた両方の特徴を有している。Type430鋼を1273 Kに保持した場合、下地金属の金属 α 相の再結晶化が進行して結晶子径は増大し、X線回折ピークの幅は酸化時間の増加とともに減少すると考えられる。しかし、観測されたX線回折ピーク幅の変化の傾向はこれと逆であり、 $t_{ox}=0$ sと $t_{ox}=300$ sで検出される金属 α 相は由来が異なると考えられる。すなわち、 $t_{ox}=0$ sで検出される金属 α 相は下地金属に由来し、 $t_{ox}=300$ sで検出される金属 α 相は半値幅がType304鋼の場合の金属 α 相の半値幅と同程度であることから、コランダム型酸化物中に析出したFeに由来すると考えられる。さらに、 $t_{ox}=30$ sで検出される金属 α 相は2つのタイプの金属 α 相が同程度に共存した状態と考えられる。昇温速度が異なるFig. 5.11(b)の場合にもX線回折ピークの形状の時間変化はFig. 5.11(a)の場合と同様である。

Fig. 5.12に0.9Mn鋼を異なる速度で昇温し $T_{ox}=1273$ Kで等温酸化した場合の酸化物皮膜の金属 α 相(111)のX線回折図を、Fig. 5.13にMn含有量が異なるType430鋼を1273 Kで酸化した場合の酸化物皮膜の金属 α 相(111)のX線回折図を、そしてFig. 5.14に異なる酸化雰囲気において $T_{ox}=1273$ Kで酸化した場合のX線回折図を示す。いずれの図でも、X線回折図の時間変化はFig. 5.11の場合と同様であり、酸化時間が短い場合にはピークは2本に分離しており、酸化時間が長い場合にはブロードな1本のピークのみが観測され、その中間的な酸化時間では回折ピークはシャープな部分とブロードな部分とからなっている。

以上のことより、Type430鋼の場合、合金自体が金属 α 相からなるため、直接確証することはできないが、この鋼の場合にも、5. 4. 3に述べたType304鋼の場合と同様のメカニズムで酸化物皮膜が成長し、ブレイクアウエー発生に至ると考えられる。

5. 5 結 言

1273 Kにおける等温酸化反応によりType430およびType304鋼上に生成した酸化物皮膜の性質を主にX線回折測定により調べ、以下の結論を得た。

(1) Type304鋼上に酸化初期に生成する酸化物皮膜はFeを多く含むコランダム型酸化物であり、酸化時間の増加とともにCrが多くなるが長時間の酸化後でも Cr_2O_3 にはならずFeを多く含むコランダム型酸化物が生成する。この結果は第2章から第4章で明らかにしたType430鋼上に生成する酸化物皮膜の特徴と同じである。また、スピネル型酸化物も生成し、その組成は0.9 mass% Mnを含むType430鋼上に生成するスピネル型酸化物と類似であった。これらにより、Type304とType430鋼では酸化挙動は同様であることが明らかになった。

(2) 酸化物皮膜の平均組成と金属 α 相の生成挙動から、Type304鋼上に保護性酸化物皮膜が成長する際には、主に Cr_2O_3 からなる酸化物皮膜の生成と破壊、Fe

の酸化による補修の周期が高い頻度で繰り返されているが、空間的あるいは時間的に偶然、破壊が限界の大きさを越えた場合、この周期が崩壊してブレイクアウェーが起こると推定された。

(3) Type430 鋼に関しても、生成する酸化皮膜の性質および金属 α 相の X 線回折図の形状の変化の類似性から、Type304 鋼の場合と同様な機構で保護性酸化皮膜が成長し、ブレイクアウェーに至ると推定された。

第 5 章 参考文献

- (1) C. T. Fujii, R. A. Meussner, J. Electrochem. Soc., 111, 1215(1964).
- (2) S. Mrowec, Corros. Sci., 7, 563(1967).
- (3) G. C. Wood, D. P. Whittle, Corros. Sci., 4, 293(1964).
- (4) D. Caplan, Corros. Sci., 6, 509(1966).
- (5) V. R. Howes, Corros. Sci., 8, 221(1968).
- (6) 池田雄二, 新居和嘉, 防食技術, 31, 165(1982).
- (7) I. Saeki, T. Saito, R. Furuichi, H. Konno, Corros. Sci., in press.
- (8) 「理化学辞典第 4 版」, 岩波書店, (1984).
- (9) 齊藤喜彦編「回折結晶学 (実験化学講座 8)」, 丸善, (1965).
- (10) P. Kofstad, High temperature Corrosion, Elsevier, N.Y. (1988).
- (11) ステンレス協会編「ステンレス鋼便覧第 3 版」, 日刊工業新聞, (1994).
- (12) G. Betz, G. K. Wehner and L. Toth, J. Appl. Phys., 45, 5312(1974).
- (13) 金野英隆, 佐伯功, 古市隆三郎, 防食技術, 37, 338(1988).
- (14) O. Kubaschewski, ed., Materials Thermochemistry 6th ed., Pergamon Press, (1993).

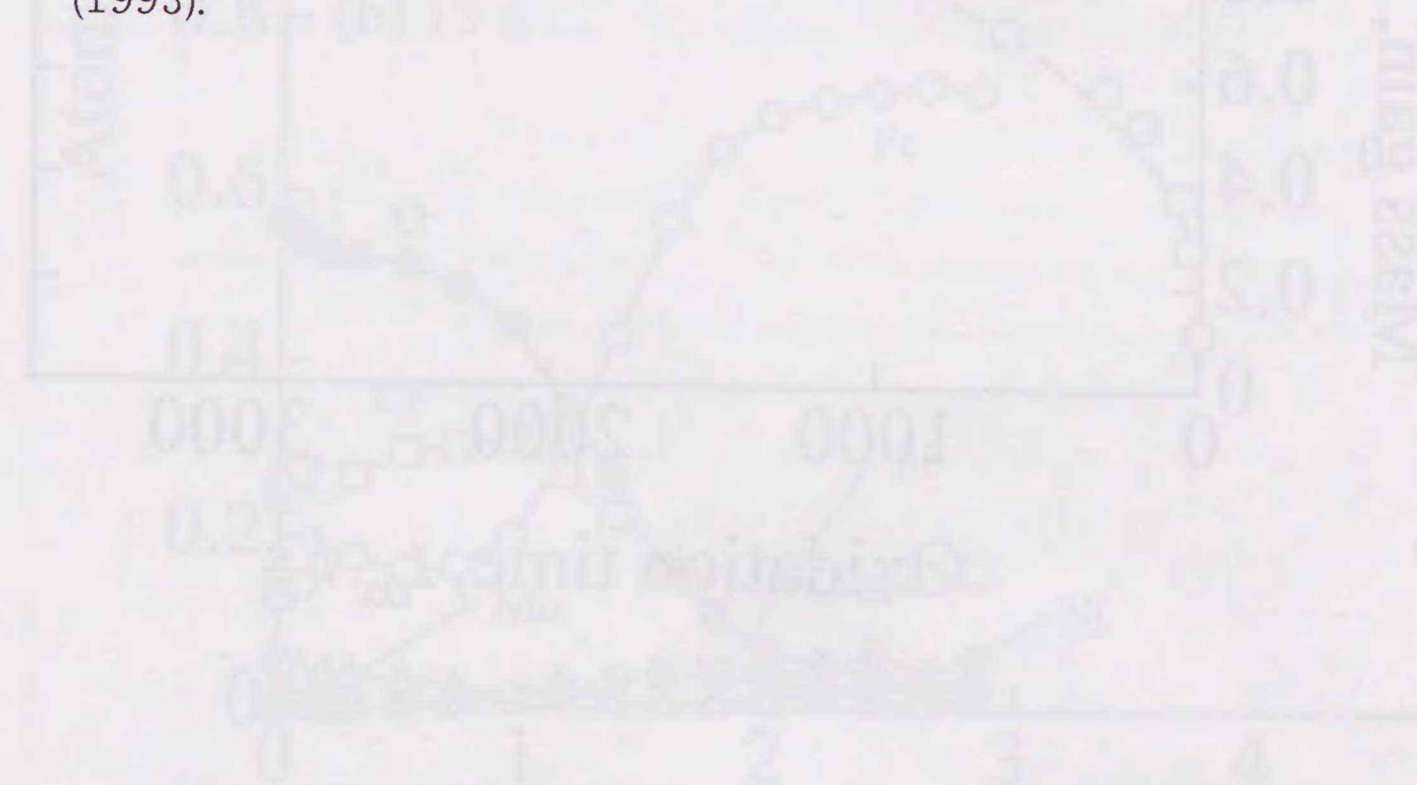


Fig. 5.2 Compositional depth profile of Fe (○), Cr (□), Mn (△), Si (◇), and Ni (●) in Type 304 stainless steel oxidized at 1273 K for (a) 0 h, (b) 15 h, (c) 60 h, and (d) 180 h.

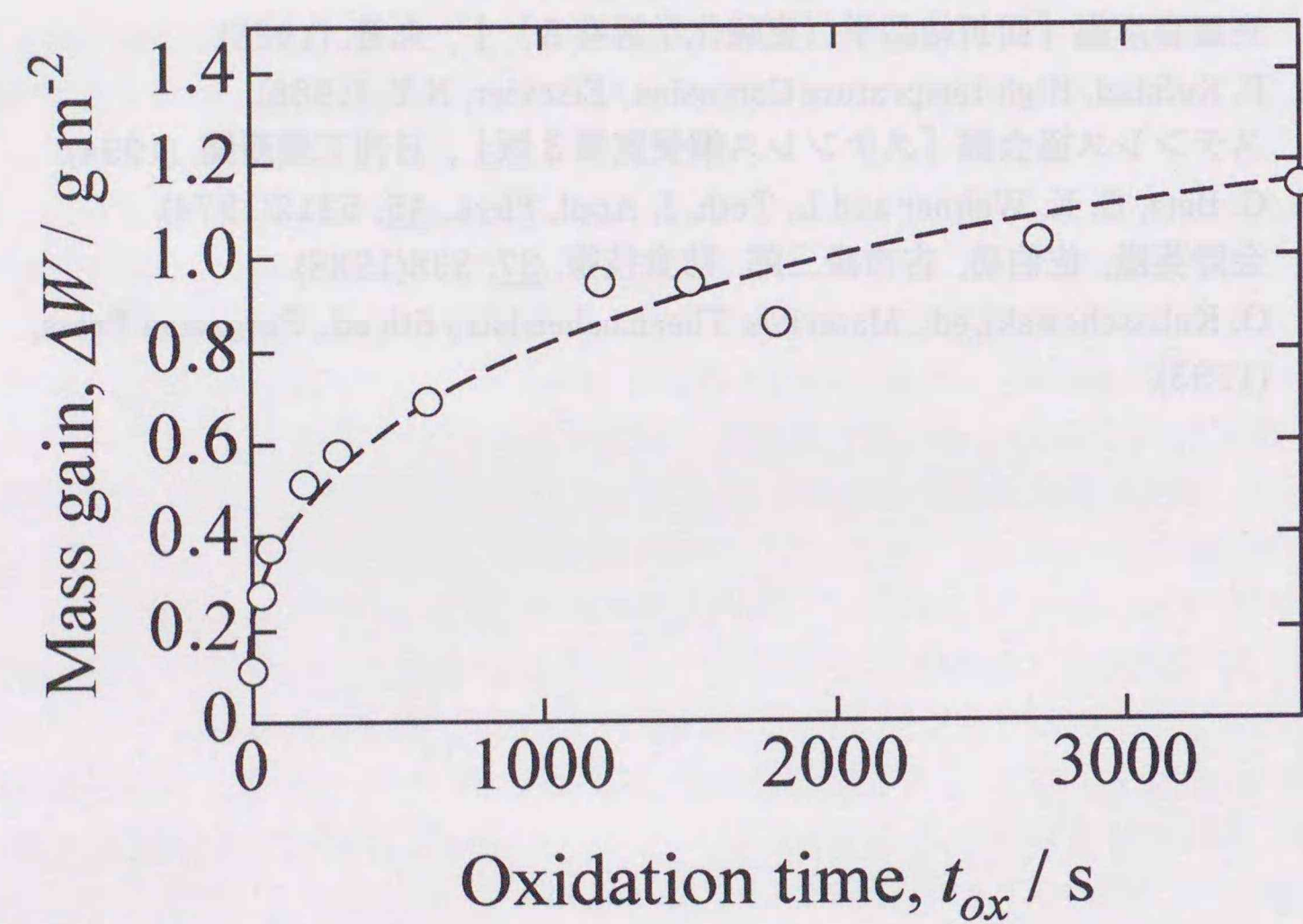


Fig. 5.1 Oxidation curve of Type 304 stainless steel at $T_{ox}=1273$ K. Heating rate to T_{ox} is $R_H=50$ K s⁻¹.

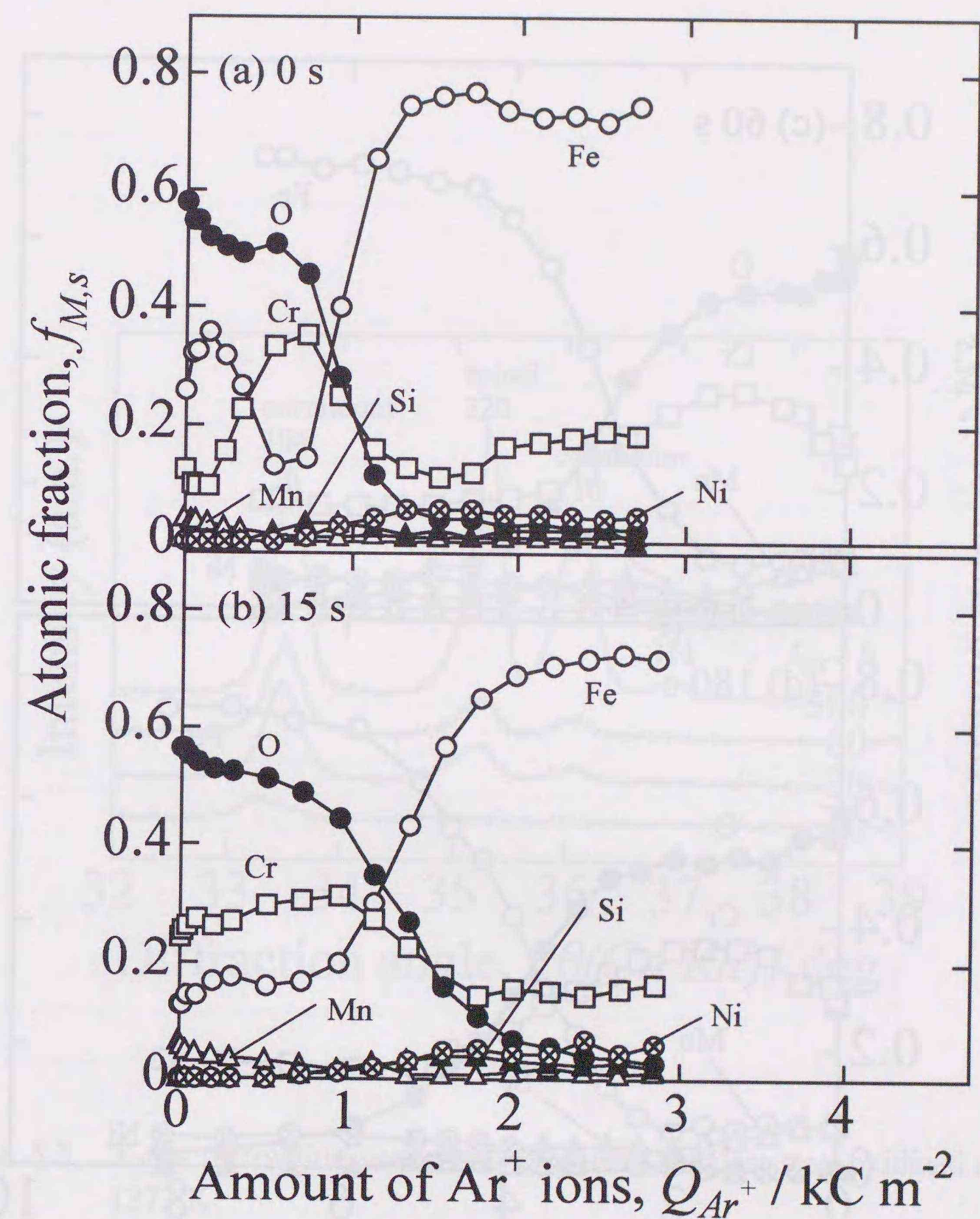


Fig. 5.2 Compositional depth profile of Fe (○), Cr (□), Mn (Δ), Si (▲), O (●), and Ni (⊗) on Type 304 stainless steel oxidized at 1273 K for (a) 0 s, (b) 15 s, (c) 60 s, and (d) 180 s.

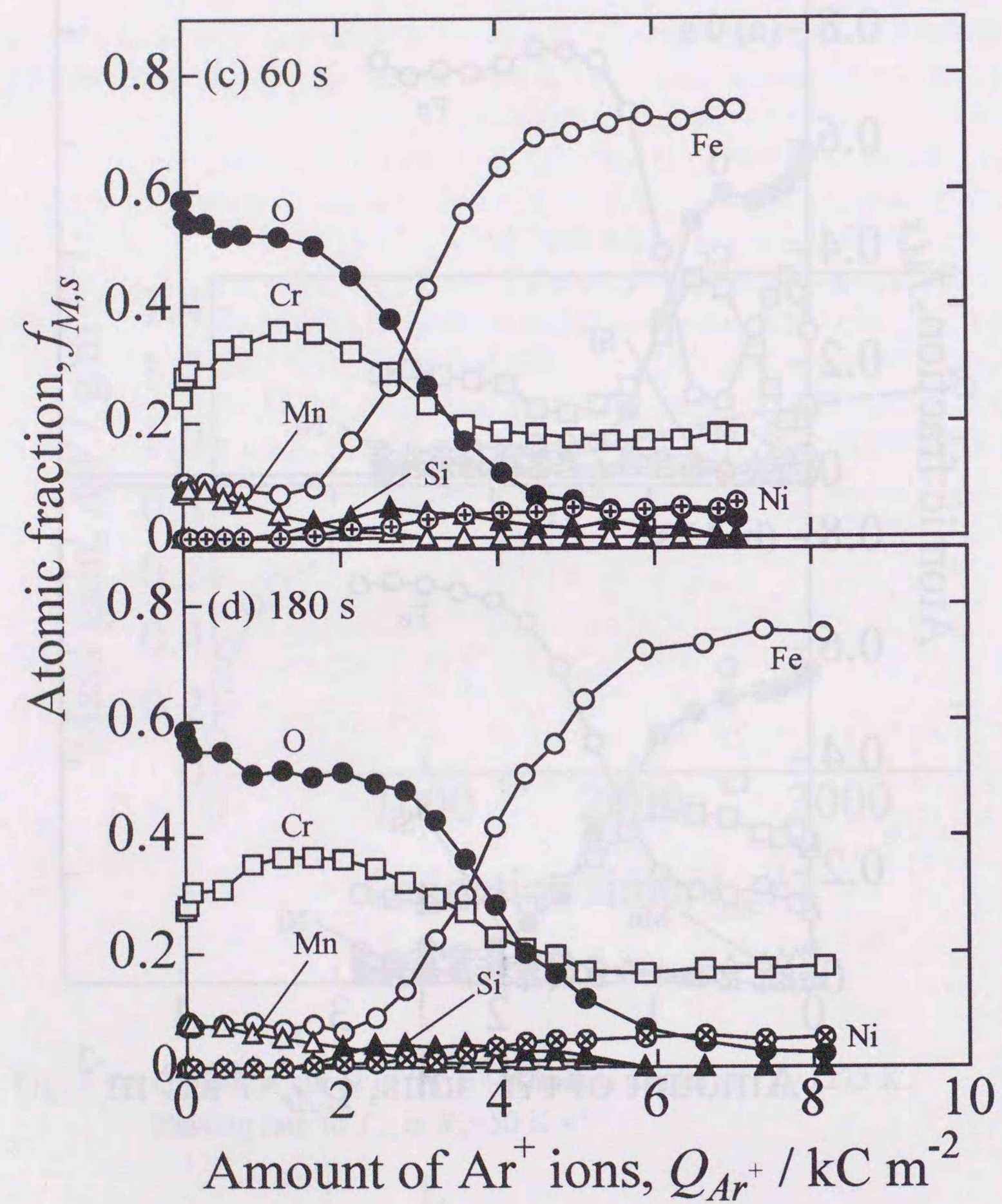


Fig. 5.2 (continued)

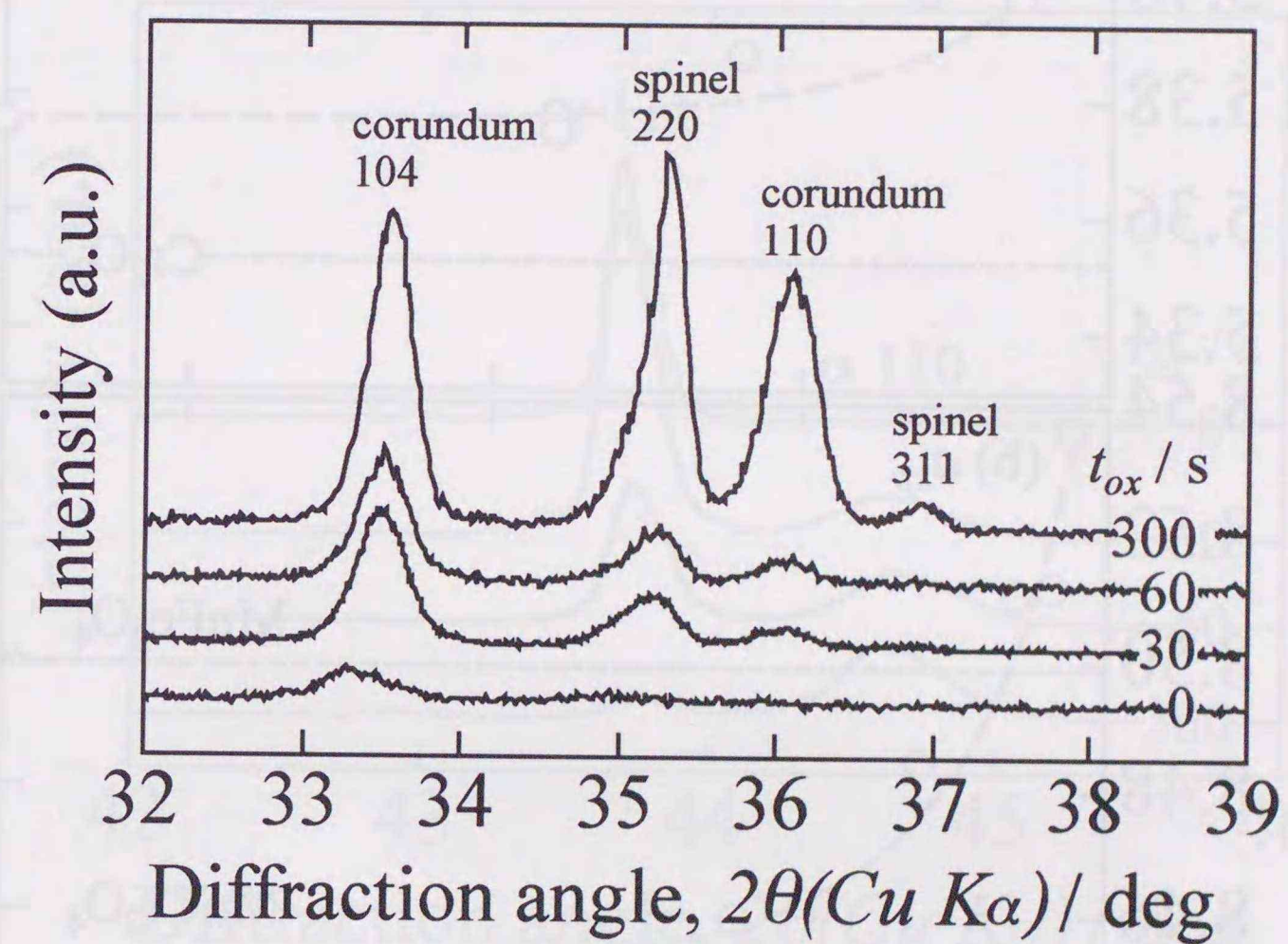


Fig. 5.3 X-ray diffraction patterns of Type 304 stainless steel oxidized at 1273 K.

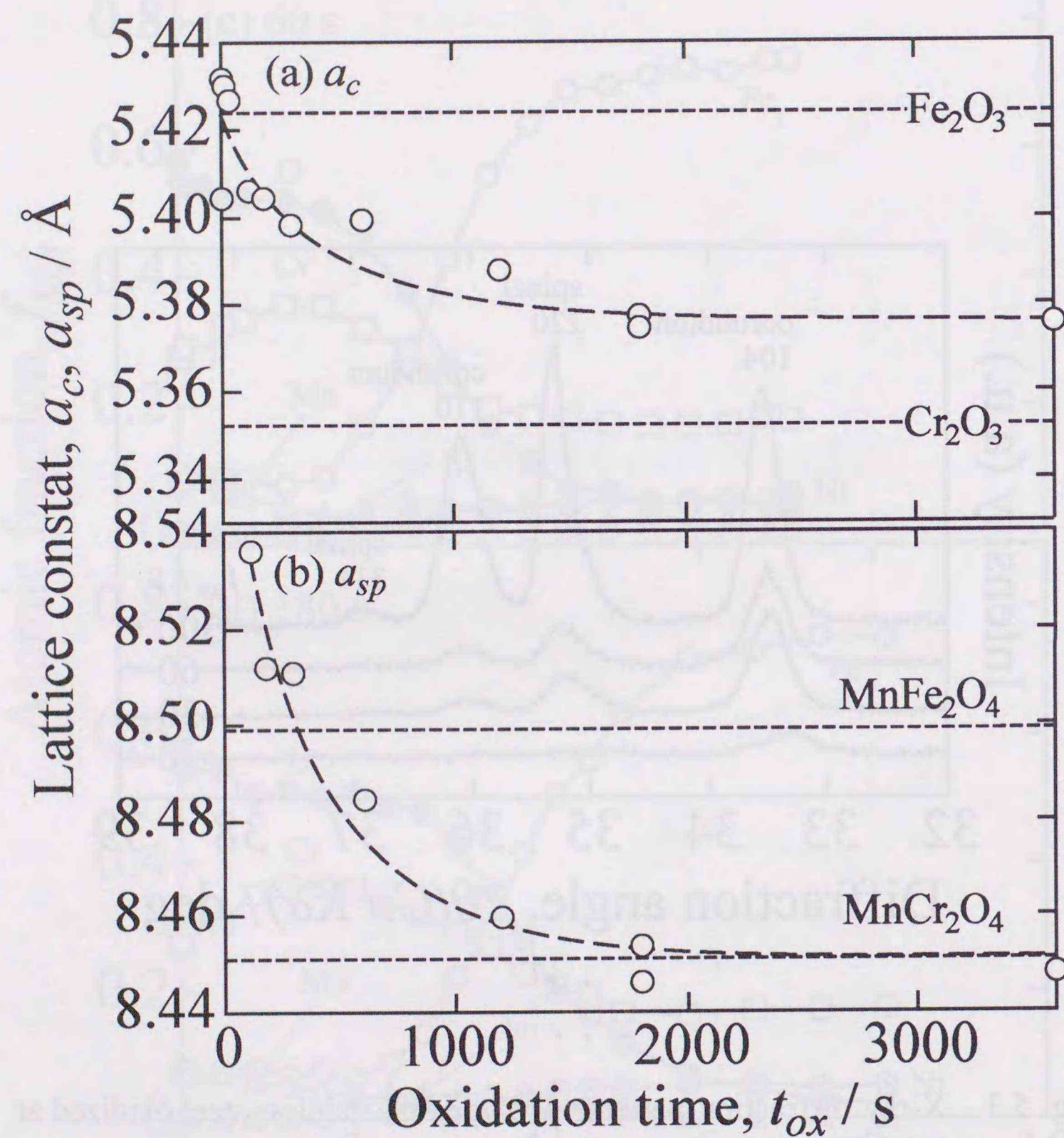


Fig. 5.4 Time variation in the lattice constants of (a) corundum and (b) spinel type oxides formed on Type304 stainless steel oxidized at 1273 K.

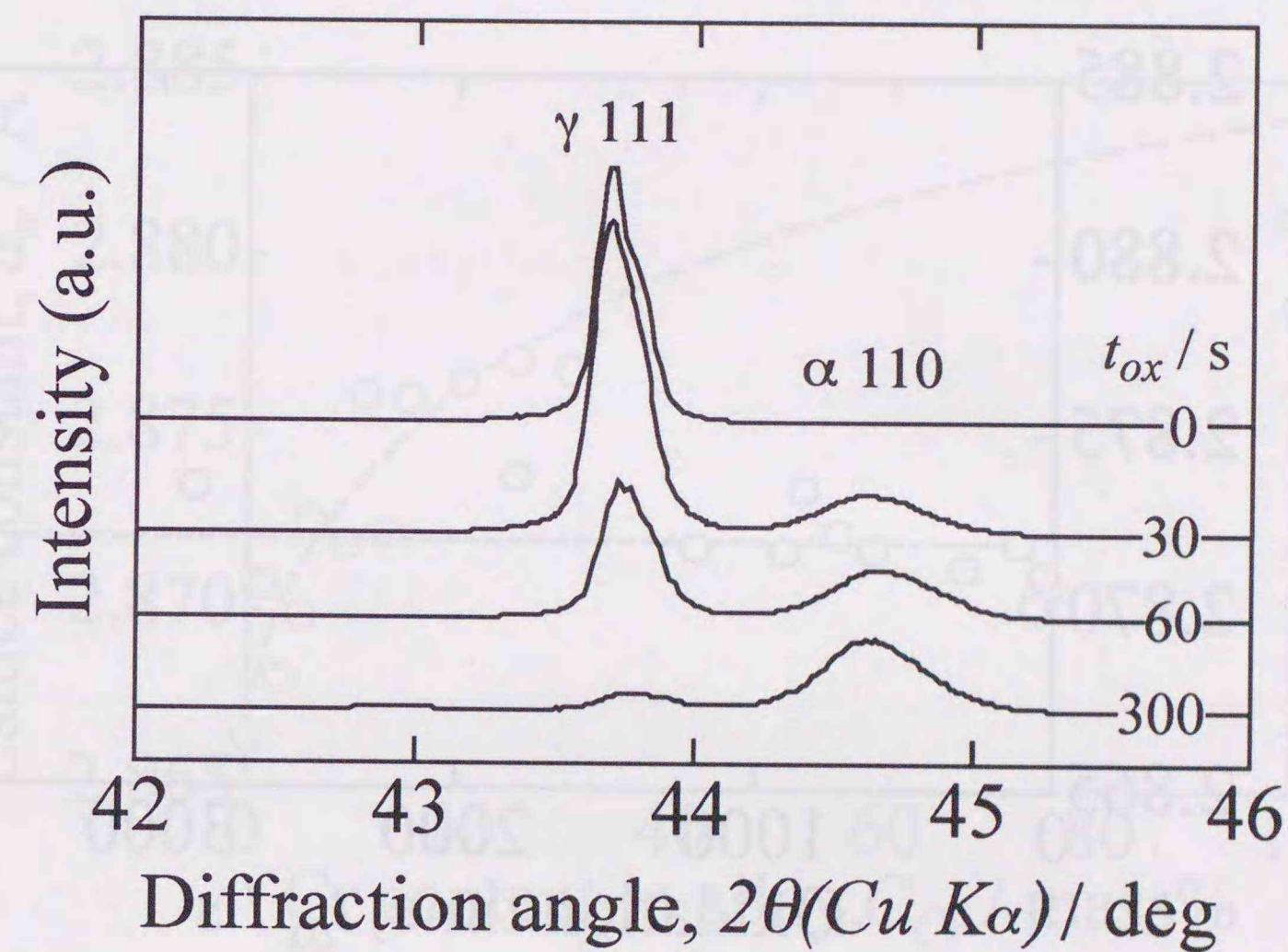


Fig. 5.5 X-ray diffraction patterns of metallic phases for Type304 stainless steel oxidized at 1273 K.

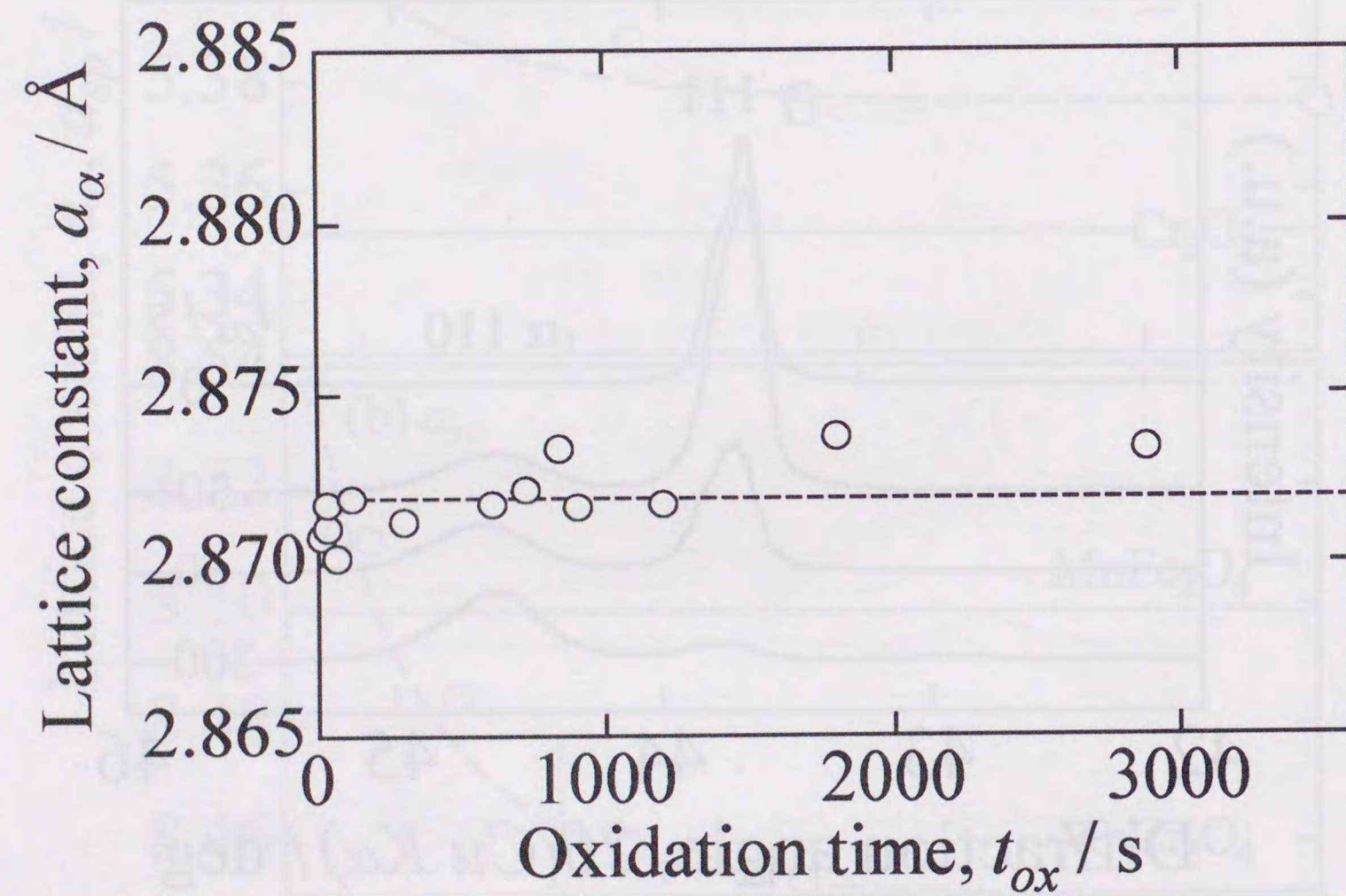


Fig. 5.6 Time variation in the lattice constant of metallic α phase from Type304 stainless steel oxidized at 1273 K.

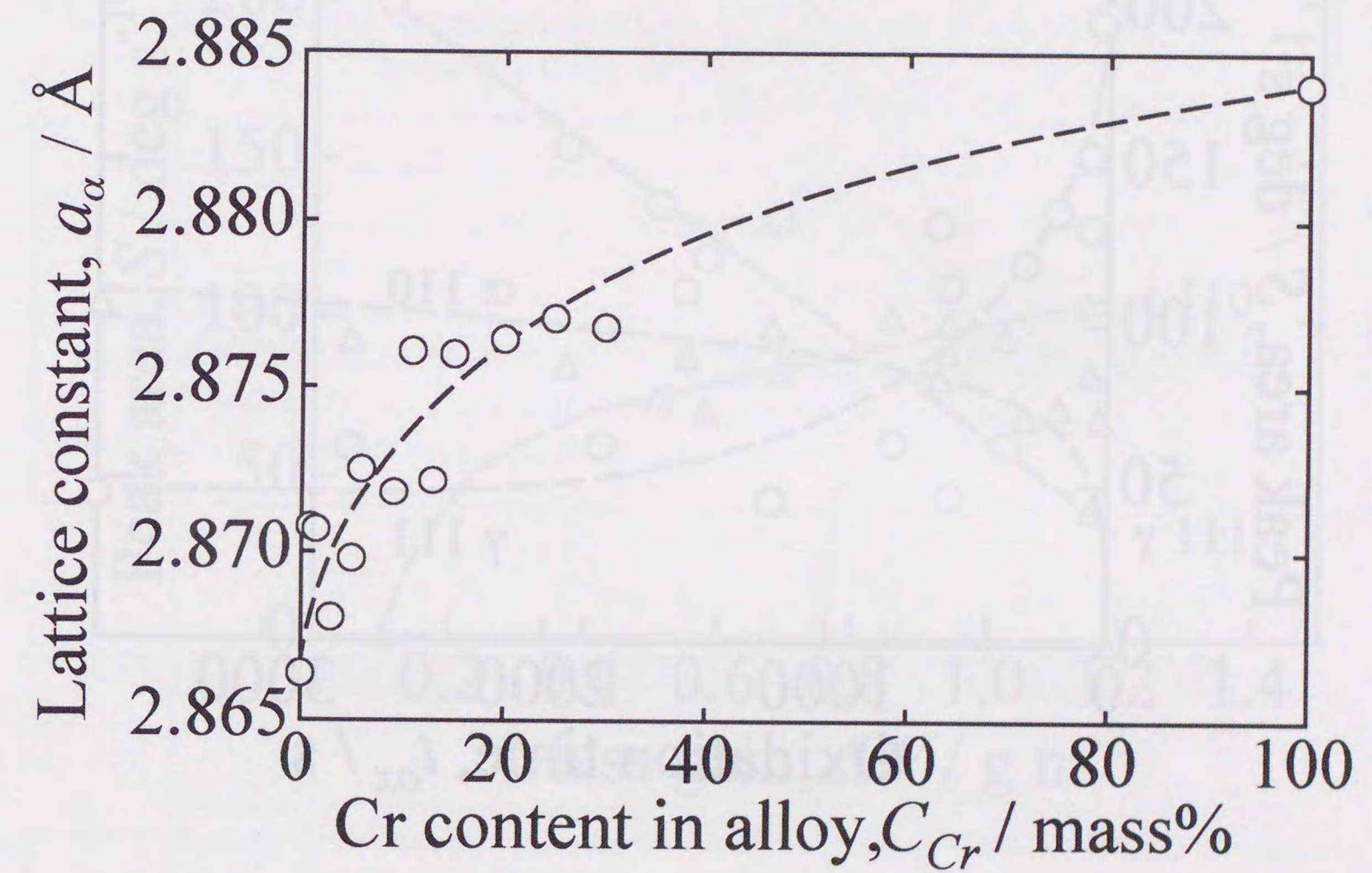


Fig. 5.7 Relation between Cr content of Fe-Cr alloys and the lattice constants of the metallic α phase.

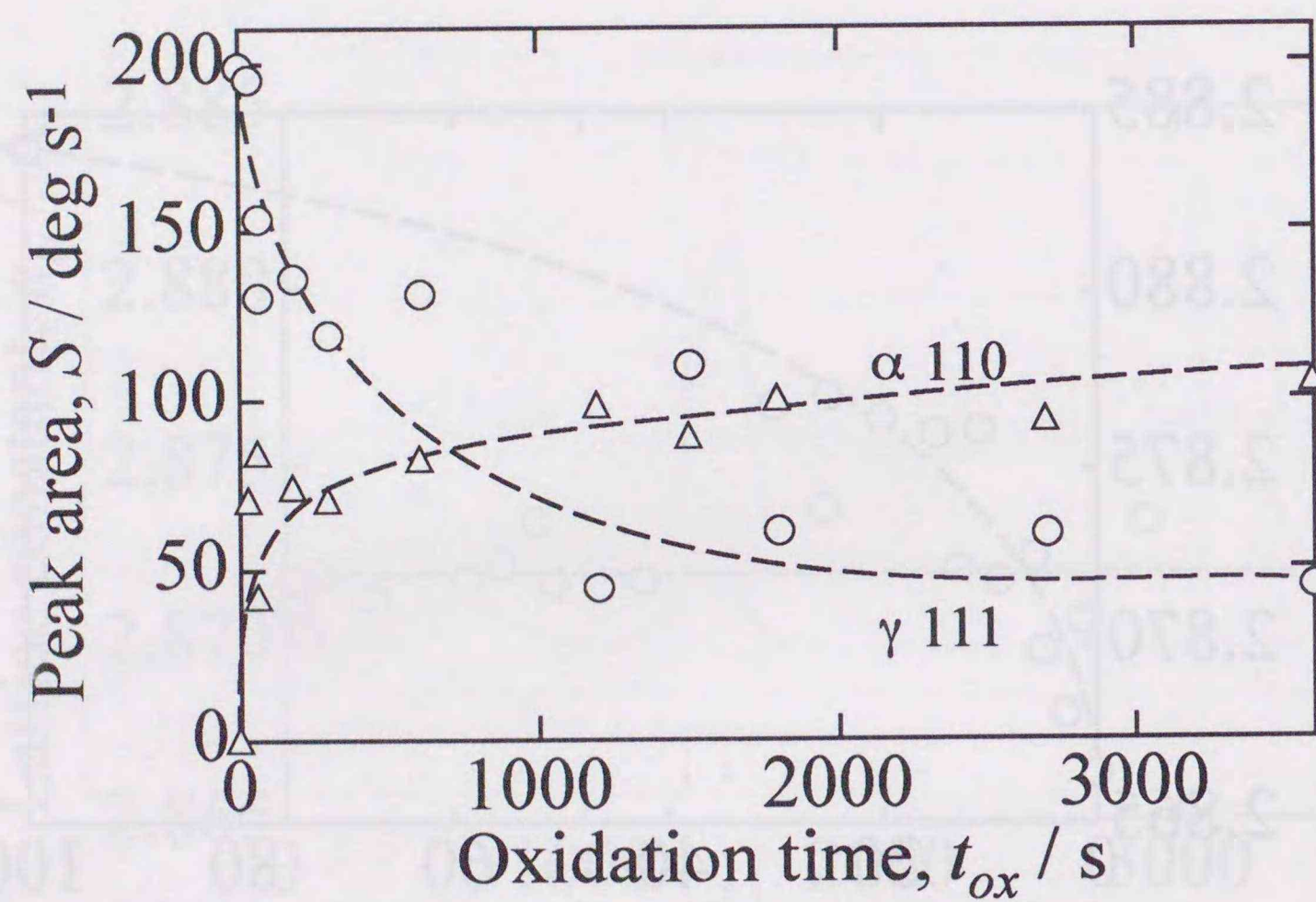


Fig. 5.8 Time variation in diffraction peak area of metallic α 110 (Δ) and γ 111 ($\circ$) phases from Type304 stainless steel oxidized at 1273 K.

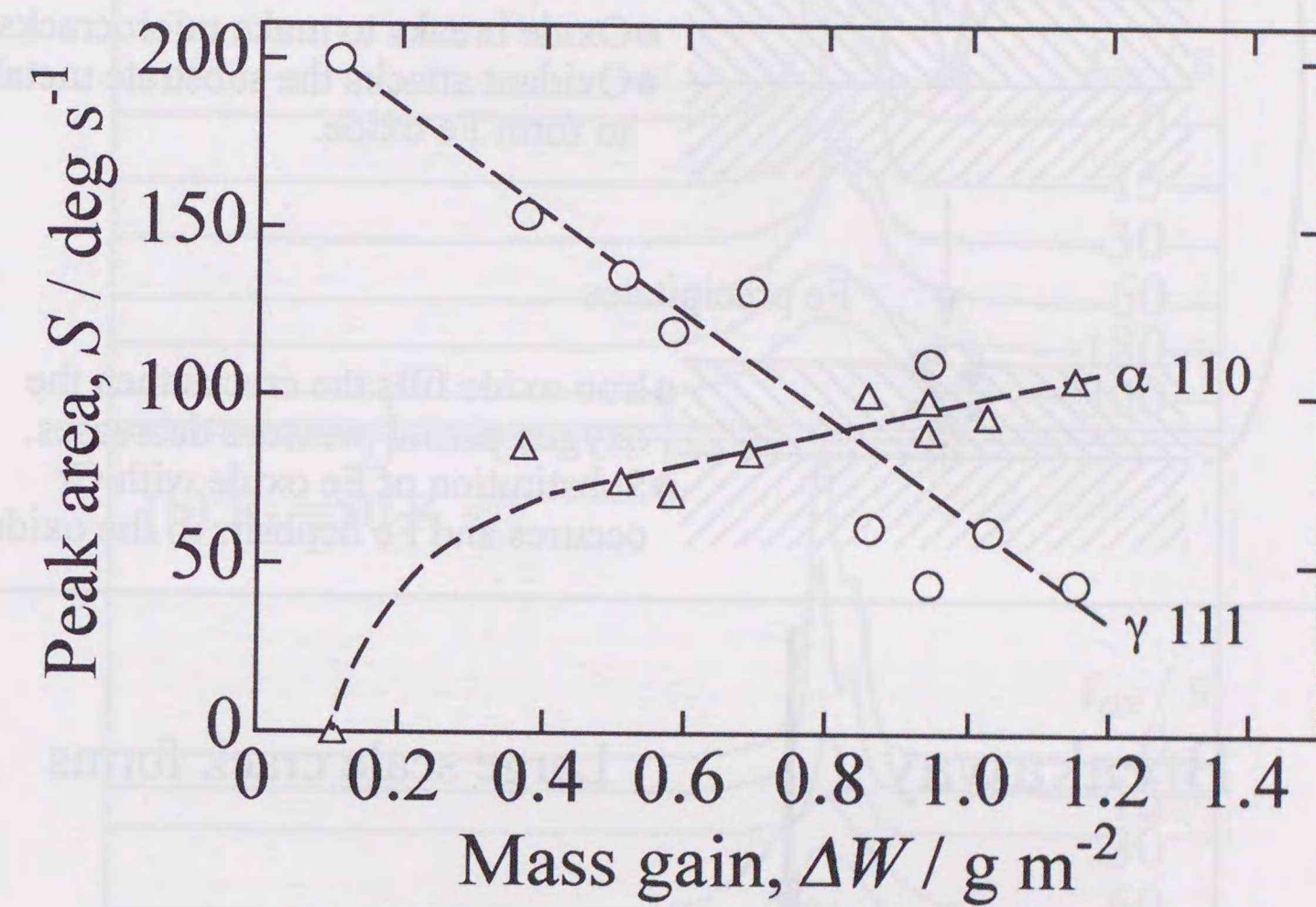


Fig. 5.9 Relation between mass gain and diffraction peak area of metallic α 110 (Δ) and γ 111 ($\circ$) phases on Type304 stainless steel oxidized at 1273 K.

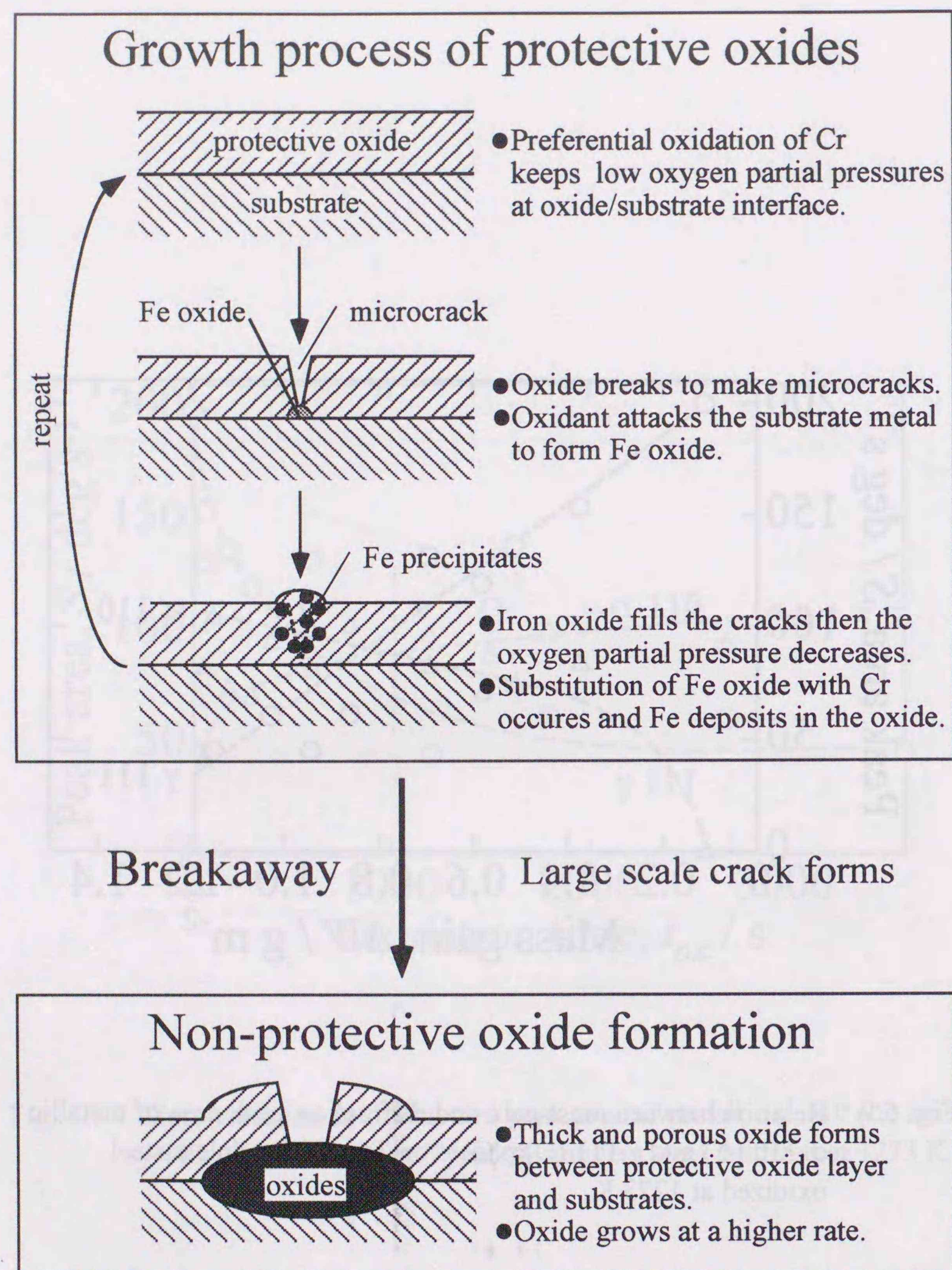


Fig. 5.10 A proposed mechanism of the transient from protective oxide formation process to non-protective oxide formation process.

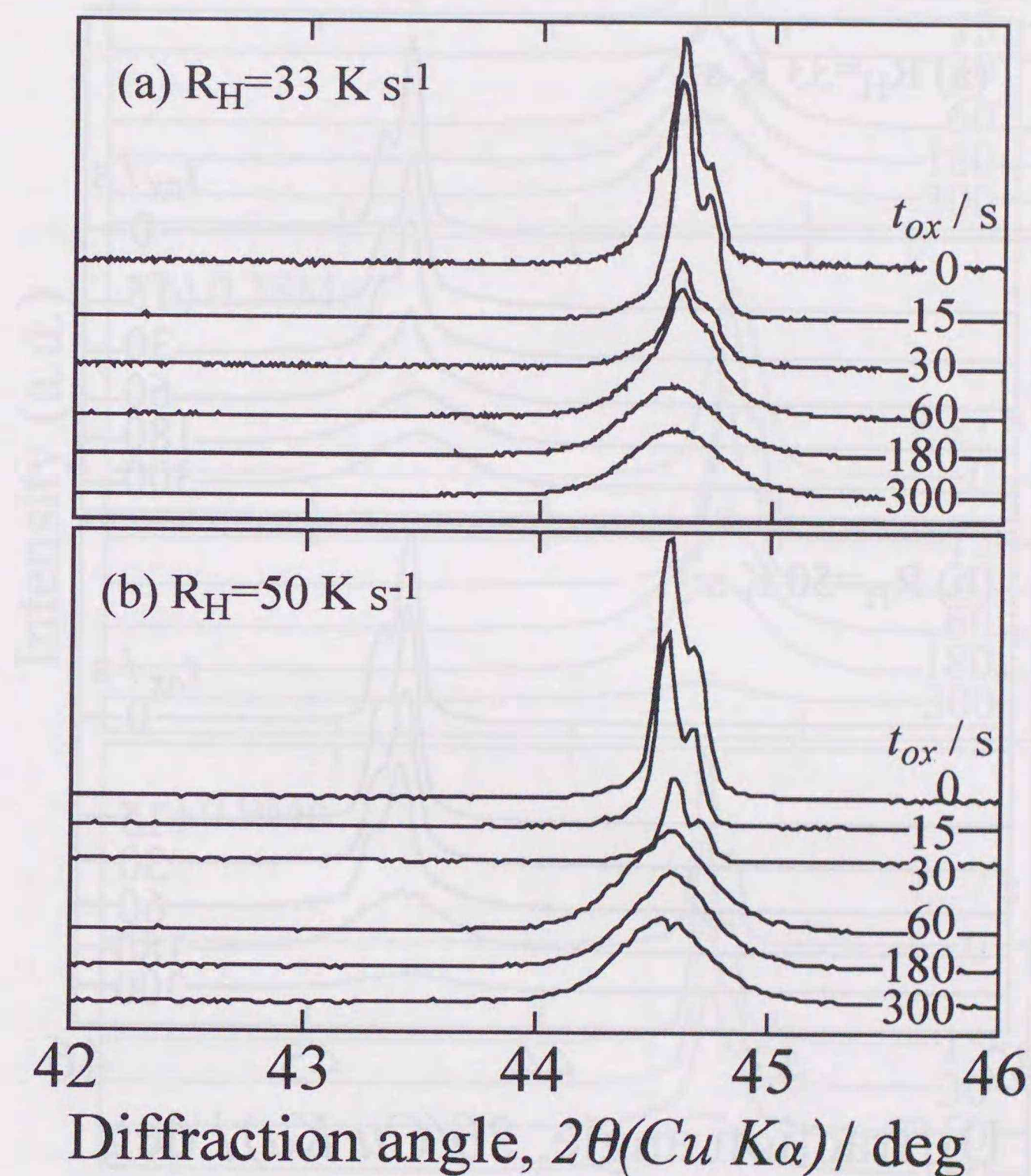


Fig. 5.11 X-ray diffraction patterns of metallic α phase for Type 430 stainless steel with 0.09 mass% Mn oxidized at 1273 K in $1.671 \times 10^4 \text{ Pa}$ O_2 -balanced N_2 atmosphere with heating rate of (a) 33 and (b) 50 K s^{-1} .

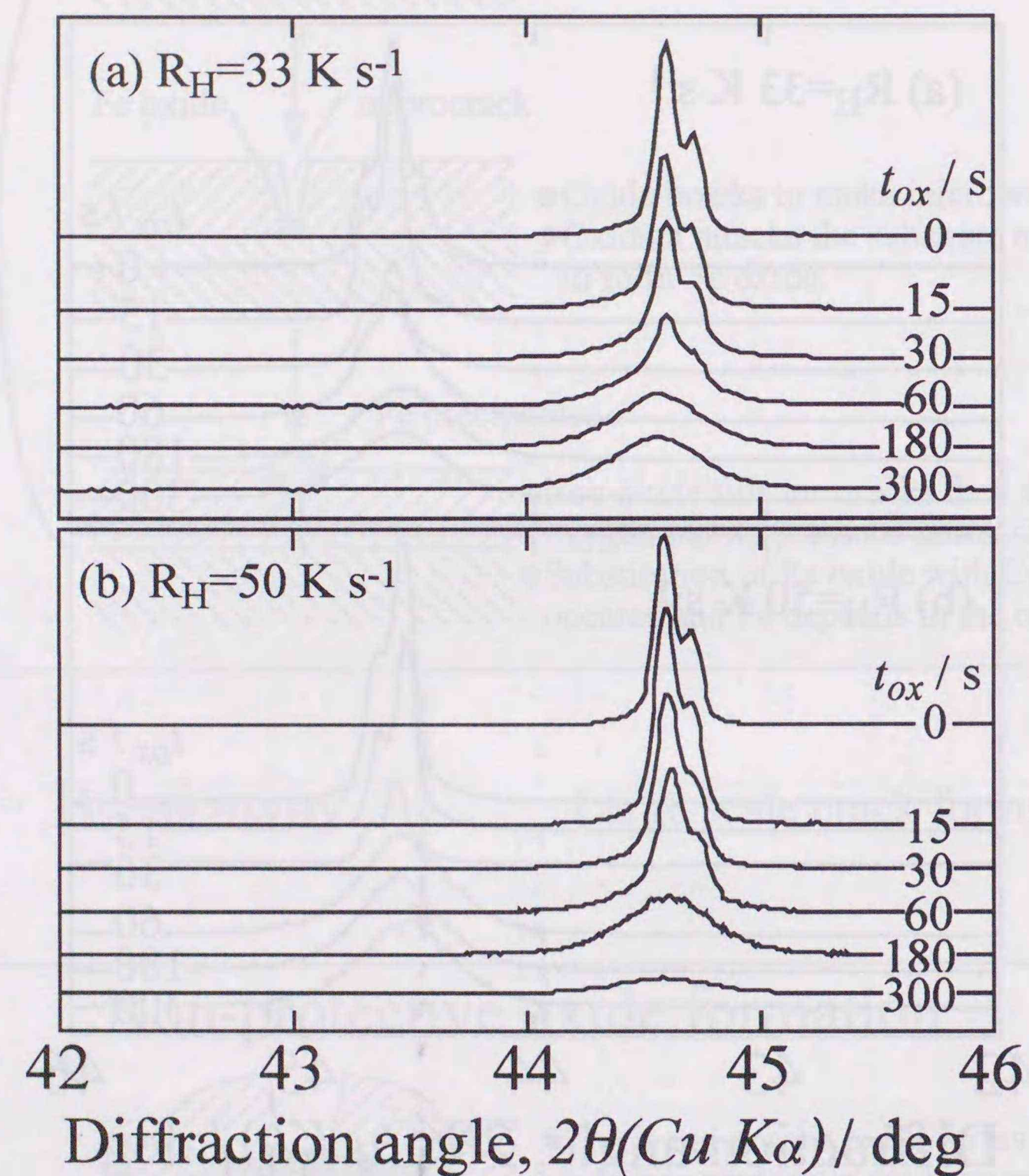


Fig. 5.12 X-ray diffraction patterns of metallic α phase for Type430 stainless steel with 0.9 mass%Mn oxidized at 1273 K in 1.671×10^4 Pa O_2 -balanced N_2 atmosphere with heating rate of (a) 33 and (b) 50 K s^{-1} .

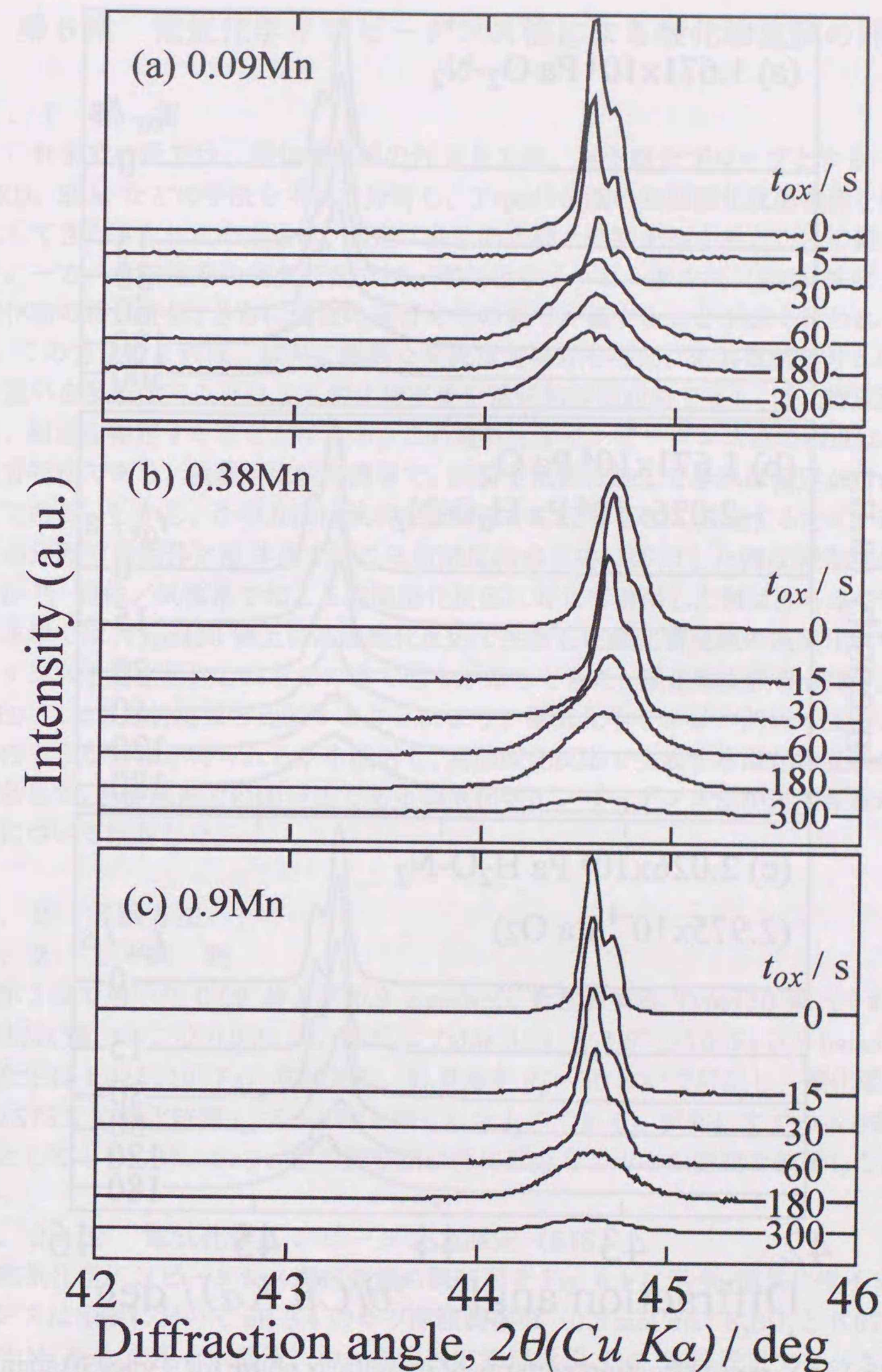


Fig. 5.13 X-ray diffraction patterns of metallic α phase for Type430 stainless steels with (a) 0.09, (b) 0.38, and (c) 0.9 mass%Mn oxidized at 1273 K in 1.671×10^4 Pa O_2 -balanced N_2 atmosphere. Heating rate to 1273 K is 50 K s^{-1} .

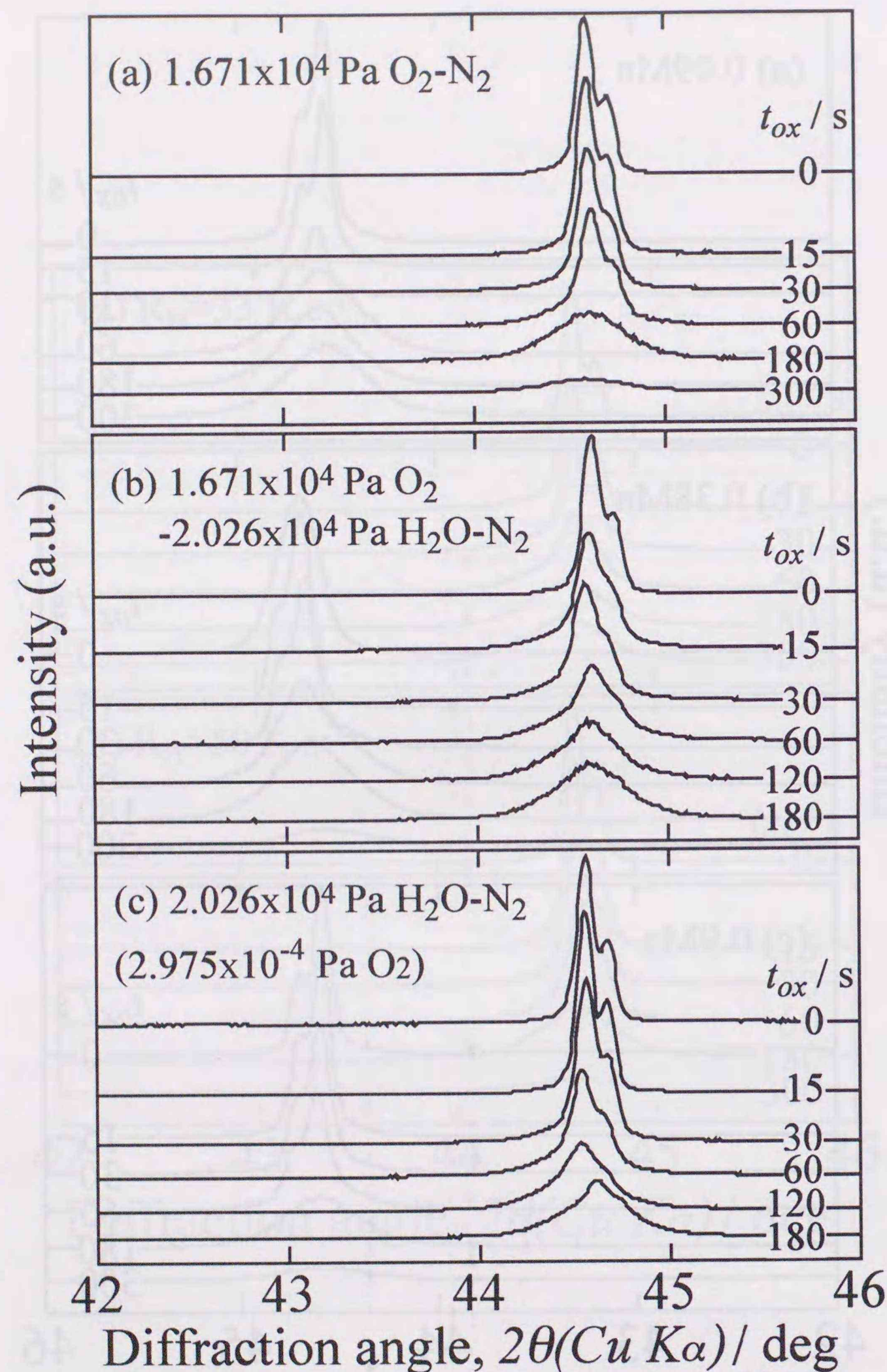


Fig. 5.14 X-ray diffraction patterns of metallic α phase for Type430 stainless steel with 0.9 mass%Mn oxidized at 1273 K in (a) 1.671×10^4 Pa O_2 -balanced N_2 , (b) 1.671×10^4 Pa O_2 - 2.026×10^4 Pa H_2O -balanced N_2 , and (c) 2.026×10^4 Pa H_2O -balanced N_2 . Equilibrium oxygen pressure in (c) at 1273 K is estimated at 2.975×10^{-4} Pa¹⁴⁾.

第6章 電気化学インピーダンス法による酸化物皮膜の評価

6.1 緒言

これまでの章では、酸化物皮膜の性質をX線、電子線をプローブとするXPS、XRD、SEMなどの手法を用いて分析し、Type430鋼の初期酸化反応機構を明らかにしてきた。これらの方法は、測定に多くの手順と時間を要するところに難点がある。一方、水溶液系の腐食研究では、電気化学インピーダンス(EIS)法によって酸化物の特性評価、さらに腐食の進行をその場で評価することが広く行われている¹⁾。この方法によれば、試料に微弱な交流電気信号を与え、応答電気信号との波形の違いを解析することにより酸化物皮膜を電気的等価回路で表し、酸化物皮膜の構造、組成を推定することができる。この電気化学インピーダンス法の利点は、非破壊分析法であり、機器が比較的簡単で、試料を電極に加工できれば測定が行えることである。しかし、この方法は試料を電解液中に浸せきして測定するため、高温腐食の分野では固体/液体系で起こる熔融塩腐食反応に応用した例は報告されているが²⁾、固体/気体系で起こる高温酸化反応に対して適用した例はみられない。

本章では、Type430鋼上に高温酸化反応で生成した酸化物皮膜の電気化学インピーダンスを測定し、これまでの章で明らかにしてきた、酸化物皮膜のSEM、XPS、XRDによる解析結果と比較することにより、電気化学インピーダンス法によってどのような情報が得られるかを検討し、高温酸化反応で生成する酸化物皮膜の評価法として、水溶液系での測定法である電気化学インピーダンス法が適用可能かどうかについて検討した。

6.2 実験方法

6.2.1 試料

第3章で用いた0.09および0.9 mass%Mnを含有するType430鋼(それぞれ0.09Mn鋼、および0.9Mn鋼、組成はTable 3.1)を 1.671×10^4 Pa O_2 -balanced N_2 (全圧は 1.013×10^5 Pa)雰囲気中、昇温速度 $R_H = 50$ K s⁻¹で昇温し、酸化温度 $T_{ox} = 1273$ Kで酸化時間 $t_{ox} = 0 \sim 180$ s酸化したものである。試料にすずめき線を導線としてとりつけ、 3×3 mm²の測定面以外の部分をエポキシ樹脂で被覆した。

6.2.2 電気化学インピーダンス測定(EIS)

電気化学インピーダンス測定装置の概略図をFig. 6.1に示す。電気化学インピーダンスは室温においてpH 8.4のホウ酸緩衝溶液(0.3 mol dm⁻³ H_3BO_3 と 0.075 mol dm⁻³ $Na_2B_4O_7$ の混合水溶液)中、周波数応答解析器(NF回路設計ブロック、S-5720C)を用い、試料極と対極間に振幅20 mV、周波数 $f = 10^{-3} \sim 10^5$ Hzの正弦波交流を印加して測定した。応答電圧は印加正弦波を解析器に入力し、応答電流は試料回路と直列に配置した抵抗から分流した電圧を解析器に入力した。これらの入力波形の比較・解析からインピーダンスの絶対値、 $|Z|$ 、と位相差、 θ 、を得た(付録3)。

6. 3 実験結果³⁾

0.09Mn 鋼を酸化温度 $T_{ox}=1273\text{ K}$ で酸化した試料のインピーダンスの絶対値、 $|Z|$ 、と位相差、 θ 、を酸化時間、 t_{ox} 、に対してプロットした結果を Fig. 6.2 に示す。酸化時間 $t_{ox}=0\sim 30\text{ s}$ では、インピーダンスの絶対値は周波数 $f<10^2\text{ Hz}$ の低周波側で大きな一定値を示し、 $f=10^3\text{ Hz}$ において位相差は $\theta=0\text{ deg}$ であることから、この周波数範囲での応答は主に抵抗成分によるものであることがわかる。 $f=10^2\sim 10^1\text{ Hz}$ では周波数の増加とともに $|Z|$ の値は直線的に減少し、周波数 $f=10^1\sim 10^0\text{ Hz}$ において位相差は $\theta=-90\text{ deg}$ であることから、この周波数範囲でのインピーダンス応答は主に容量成分によることがわかる。周波数が高くなると、 $f=10^1\sim 10^3\text{ Hz}$ の範囲で抵抗成分、 $f=10^3\sim 10^4\text{ Hz}$ の範囲で容量成分、さらに $f>10^4$ で抵抗成分による応答がみられる。酸化時間 $t_{ox}>60\text{ s}$ では、 $f=10^0\sim 10^4\text{ Hz}$ の周波数範囲の応答が、 $t_{ox}<60\text{ s}$ の場合とは異なっている。すなわち、 $|Z|$ の曲線上で $f=10^1\sim 10^3\text{ Hz}$ の範囲にみられた抵抗成分によるプラトーは $f=10^0\sim 10^2\text{ Hz}$ の低周波領域にシフトし大きな値を示す。また、これに対応して $f=10^0\sim 10^1\text{ Hz}$ の周波数領域での位相差は $\theta=0\text{ deg}$ になっている。さらに、 $|Z|$ の曲線上で $f=10^3\sim 10^4\text{ Hz}$ の範囲にみられた容量成分による応答は $f=10^2\sim 10^4\text{ Hz}$ に拡大しており、これに対応して $f=10^3\text{ Hz}$ での位相差は大きな負の値となっている。以上の結果から、0.09Mn 鋼上に生成した酸化物皮膜の電気的な特性は、 $t_{ox}=30\sim 60\text{ s}$ で急速に変化し、 $t_{ox}<30\text{ s}$ と $t_{ox}>60\text{ s}$ ではそれぞれ同様であることがわかる。

0.9Mn 鋼の EIS スペクトルを Fig. 6.3 に示す。酸化時間 $t_{ox}<15\text{ s}$ では 0.09Mn の場合と似た曲線が得られ、生成した酸化物皮膜の電気的な特性は鋼中の Mn 含有量にかかわらず同様であることを示している。 $t_{ox}=30\text{ s}$ の場合、 $|Z|$ の曲線は $f>10^0\text{ Hz}$ の周波数範囲で $t_{ox}<15\text{ s}$ の場合の曲線から上方に乖離しているが、乖離した部分は抵抗成分による応答の場合にみられるプラトーにはならず、容量成分による応答の場合の傾き -1 の直線にもならない。これに対応して位相差の値は $f=10^1\sim 10^3\text{ Hz}$ の周波数範囲で $\theta=45\text{ deg}$ という、抵抗成分と容量成分の応答の中間的な値を示す。さらに酸化時間が増加すると、 $f=10^0\sim 10^4\text{ Hz}$ の周波数領域における応答は容量成分の応答に近づくが、一方、 $f=10^2\sim 10^0\text{ Hz}$ の周波数領域における応答は抵抗成分によるものか容量成分によるものかの区別が難しくなる。以上の結果から、0.9Mn 鋼上に生成した酸化物皮膜の電気的な特性は、 $t_{ox}<15\text{ s}$ では 0.09Mn 鋼上に生成した酸化物皮膜と同様であるが、それ以後では酸化時間の増加とともに徐々に変化することがわかる。

6. 4 考 察

6. 4. 1 酸化物の性質に基づいた等価回路モデルとカーブフィッティング

第5章までに明らかにしてきた Type430 鋼に生成する酸化物皮膜の性質をまとめると次のようになる。

- (1) 0.09Mn 鋼および 0.9Mn 鋼のどちらでも、昇温直後から表面は酸化物皮膜におおわれているが、厚さが約 100 nm に達するまでは酸化物は緻密ではない(第2、3、4章)。
- (2) 0.09Mn 鋼の場合には、生成する酸化物皮膜の厚さが 100 nm 以上に達すると、コランダム型酸化物の組成は一定となるが、完全な Cr_2O_3 の連続膜が生成するのではなく、酸化物皮膜は微細な欠陥を含む(第2、3、5章)。
- (3) 0.9Mn 鋼の場合には、酸化物皮膜はコランダム型酸化物からなる緻密な内層とコランダム型とスピネル型酸化物が混合した中間層、およびスピネル型酸化物からなる薄い外層で構成されているが、内層酸化物の組成と構造は(2)に述べた 0.09Mn 鋼の場合と同様であり、中間層および外層酸化物は酸化性気体の通過に対する抵抗性が無く、多孔質であると考えられる(第4章)。

上に述べたような酸化物皮膜の特徴から、その断面構造を Fig. 6.4 に模式的に示した。ここで、0.09Mn 鋼と 0.9Mn 鋼では酸化物皮膜の構成は異なっているが、(3)に述べたように、コランダム型およびスピネル型酸化物が混合している外層は多孔質であるため、電流の通過に対して障害にならないと考え、どちらの鋼の場合にも同一の断面構造を仮定した。図中に示した等価回路モデルは、断面構造が類似な多孔質アルミニウムアノード酸化物皮膜の解析に用いられたものである⁴⁾。この等価回路モデルで、 C_{base} および R_{base} は酸化物/下地合金界面に生成していると考えられる緻密な内層酸化物の電気容量および抵抗であり、 C_{wall} と R_{wall} は外層の多孔質酸化物の緻密な部分の電気容量および孔内における溶液抵抗を示している。また、 R_{sol} はバルクの溶液抵抗である。

Fig. 6.4 の等価回路モデルを用い、0.09Mn 鋼上に生成した酸化物の EIS 応答曲線のカーブフィッティングを行った結果を Fig. 6.5 に示す。位相差、 θ 、の曲線は必ずしも実測点とは一致しないが、インピーダンスの絶対値、 $|Z|$ 、の曲線に関しては、ほぼ実測のデータに適合している。Fig. 6.6 は 0.9Mn 鋼のカーブフィッティングの結果である。 $t_{ox}<15\text{ s}$ ではほぼ実測のデータに適合している。 $t_{ox}>30\text{ s}$ では周波数 $f=10^2\sim 10^4\text{ Hz}$ の範囲で θ の曲線のカーブフィッティングの結果と測定データとの対応は若干悪くなるが、 $|Z|$ の曲線は実測値に対応しており、以後の議論では得られた結果はすべて用いることにする。実測値とカーブフィッティングの結果がずれる原因としては、仮定した酸化物皮膜の断面構造および等価回路モデル(Fig. 6.4)が実際の酸化物皮膜の性質と完全には一致していないことが考えられ、0.9Mn 鋼を $t_{ox}>30\text{ s}$ 酸化して生成した酸化物皮膜に対してはスピネル型酸化物を含む多孔質の外層酸化物部分に対応する別のモデルを考えるべきかもしれない。これまでにも水溶液系での腐食の研究では、多層酸化物の解析には、より複雑な等価回路モデルが用いられてきた⁵⁻⁸⁾。しかし、そのような等価回路モデルではカーブフィッティングの際のパラメーターの数が増え、解析に任意性が生じるため、本論文ではこれ以上の検討は行わない。

6. 4. 2 高温初期酸化研究への電気化学インピーダンス法の適用可能性

Fig. 6.7 にカーブフィッティングの結果得られた各抵抗要素の酸化時間による変化、および Fig. 6.8 に各容量成分の変化を示す。まず、バルクの電解質溶液の抵抗、 R_{sol} は 0.09Mn 鋼、0.9Mn 鋼のどちらの場合でも、酸化時間にかかわらず一定で同じ値を示し、妥当な結果である。また、酸化物皮膜の内層の抵抗、 R_{base} 、と電気容量、 C_{base} 、は酸化時間によらずほぼ一定である。これは酸化物の最内層の緻密な部分の厚さが一定であり、かつ比抵抗、比容量が一定であることを示している。一方、多孔質酸化物層の孔の部分の抵抗、 R_{wall} 、は酸化時間の増加とともに増加し、酸化時間 $t_{ox} \div 60$ s で一定になる。また、多孔質酸化物層の電気容量、 C_{wall} 、は逆に酸化時間の増加とともに減少して、 $t_{ox} > 60$ s で一定となる。

R_{wall} の増加は、多孔質酸化物層の孔の部分の幅が酸化時間の増加とともに狭くなり、深さ（酸化物の厚さ）が増加することに対応すると考えられる。これは 6. 4. 1 の (1)、(2) に対応しており、Fig. 6.4 の酸化物皮膜断面の模式図および等価回路モデルがほぼ妥当であったことを示唆している。

酸化物皮膜の外層部分に孔が無くなり、酸化物皮膜全体が緻密になると、インピーダンスの絶対値、 $|Z|$ 、の曲線の中間周波数領域 ($f=10^0 \sim 10^3$ Hz) にみられたプラトーは無くなり、これに対応して位相差、 θ 、の曲線はこの周波数範囲で $\theta \div 0$ deg となるはずである。しかし、Fig. 6.2、6.3 において、酸化時間 $t_{ox}=180$ s でも 2 つの曲線の形状は上に述べたようではなく、中間周波数領域において $|Z|$ の曲線にはプラトーがみられ、位相差曲線は下に凸のピークを示した。このことは、多孔質酸化物層に存在する孔の数は酸化時間の増加とともに減少するが、酸化物は完全には緻密にならず、孔は残存し続けることを示しており、第 5 章の結論と一致する。

0.09Mn 鋼と 0.9Mn 鋼で R_{wall} の値を比較すると、いずれの酸化時間でも 0.9Mn 鋼の方が大きな値を示している (Fig. 6.7)。これは Fig. 4.1 において、 $t_{ox} < 180$ s では 0.9Mn 鋼の方が酸化物が薄かったことに対応していると考えられる。一方、 C_{wall} の挙動は、Fig. 4.1 に示した酸化時間と酸化物の厚さの関係と逆になっている。電気容量は厚さに反比例するので、この結果から、 C_{wall} を多孔質酸化物層の緻密な部分の電気容量と考えた Fig. 6.4 の等価回路モデルは妥当であると考えられる。

以上より、Type430 鋼の高温酸化で生成する酸化物皮膜を電気化学インピーダンス法によって評価する際、Fig. 6.4 に示した等価回路モデルが適当であり、抵抗及び電気容量の解析により、多孔質酸化物層の緻密さを評価できると考えられる。

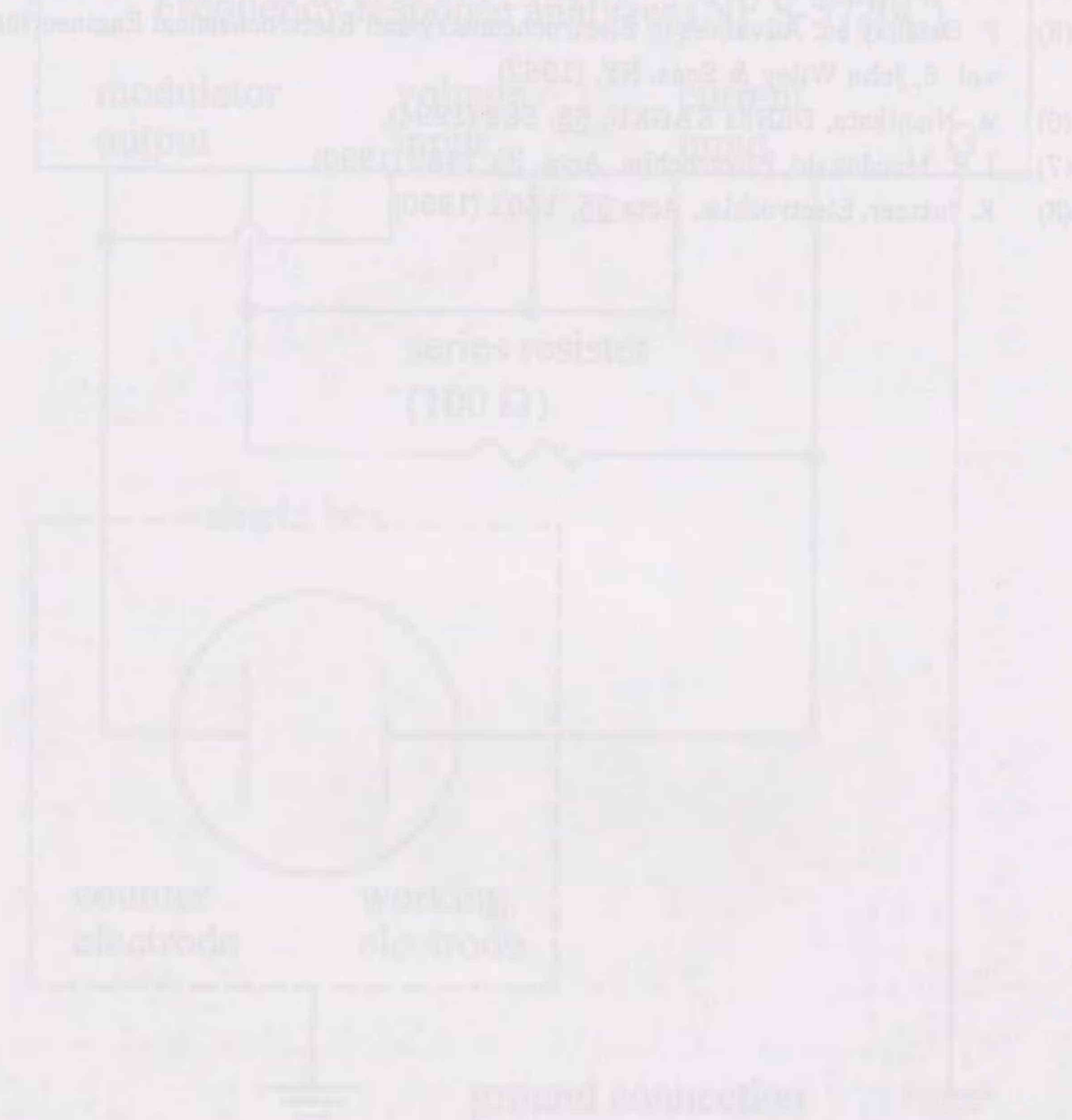
6. 5 結 言

Mn を 0.09 および 0.9 mass% 含有する Type430 ステンレス鋼に生成した酸化物の性質を pH 8.4 のホウ酸緩衝溶液中、電気化学インピーダンス法によって評価したところ、次のことが明らかになった。

(1) これまでの第 2 章から第 5 章までで得た知見に基づき、Type430 鋼上に生成する酸化物皮膜の構造を仮定した。この構造に適合する等価回路モデルを用い、電

気化学インピーダンスの測定結果の解析を行った。その結果、酸化反応の初期において生成する、孔を多く含んだ多孔質酸化物皮膜は酸化時間の増加とともに緻密になってゆくが、完全には緻密にはならず、酸化物皮膜は常に孔を有していることが、電気化学インピーダンス法によって明らかになった。

(2) 電気化学インピーダンス法は高温において酸化反応の初期に生成する 100 nm 以下の薄い酸化物の緻密さの評価に適用できる。



第 6 章引用文献

- (1) J. R. Macdonald, ed., Impedance Spectroscopy, John Wiley & Sons, NY, (1987).
- (2) 張弓, 西方篤, 水流徹, 日本金属学会誌, 60, 970(1996).
- (3) I. Saeki, H. Konno, R. Furuichi, Matl. Sci. Forum, 192-194, 535(1995).
- (4) F. Mansfeld, Electrochim. Acta, 35, 1533 (1990).
- (5) P. Delahay ed. Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, vol. 6, John Wiley & Sons, NY, (1967).
- (6) A. Nishikata, DENKI KAGKU, 62, 582 (1994).
- (7) J. R. Macdonald, Electrochim. Acta, 35 1483 (1990).
- (8) K. Juttner, Electrochim. Acta 35, 1501 (1990).

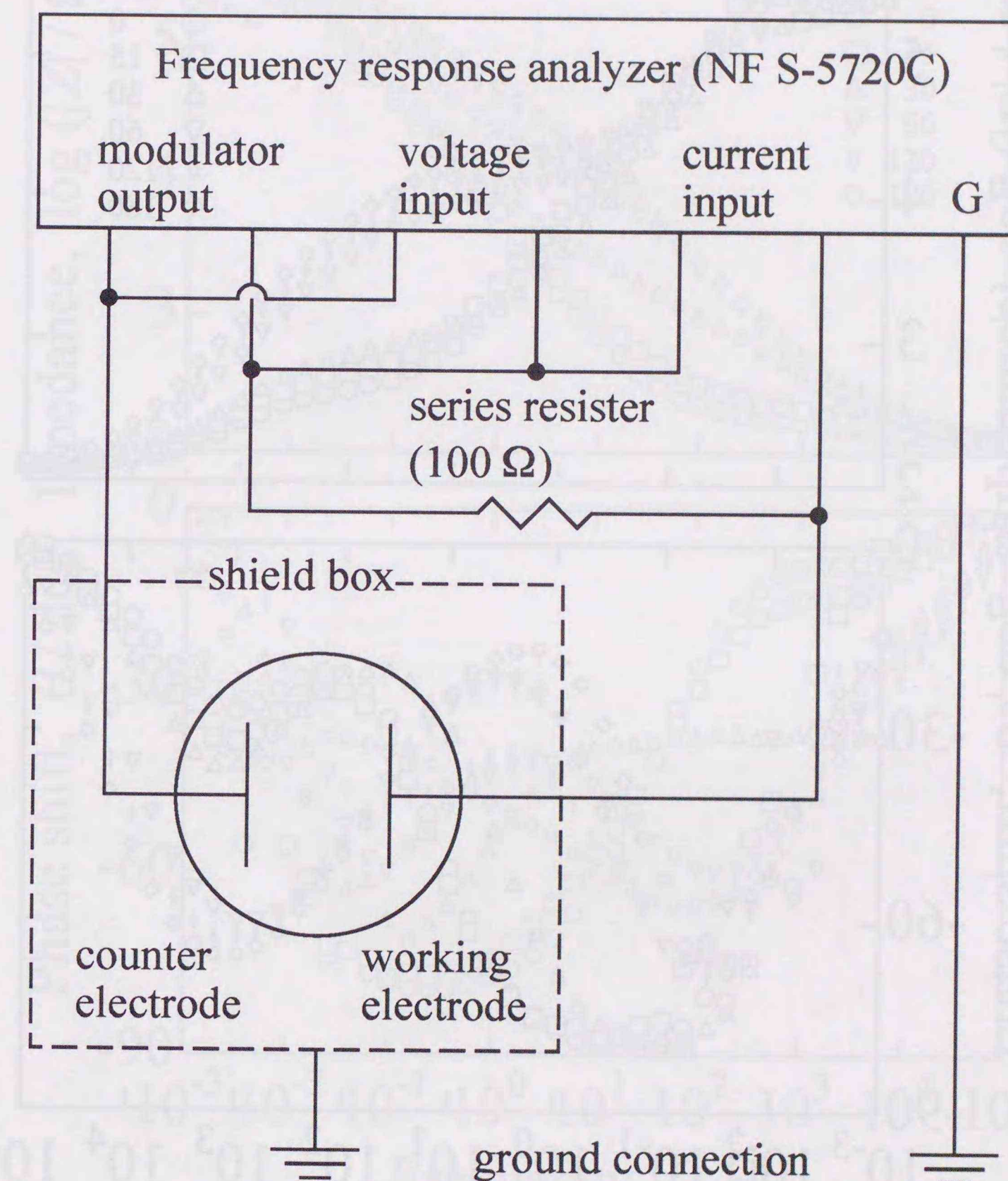


Fig. 6.1 Block diagram for electrochemical impedance measurement setup.

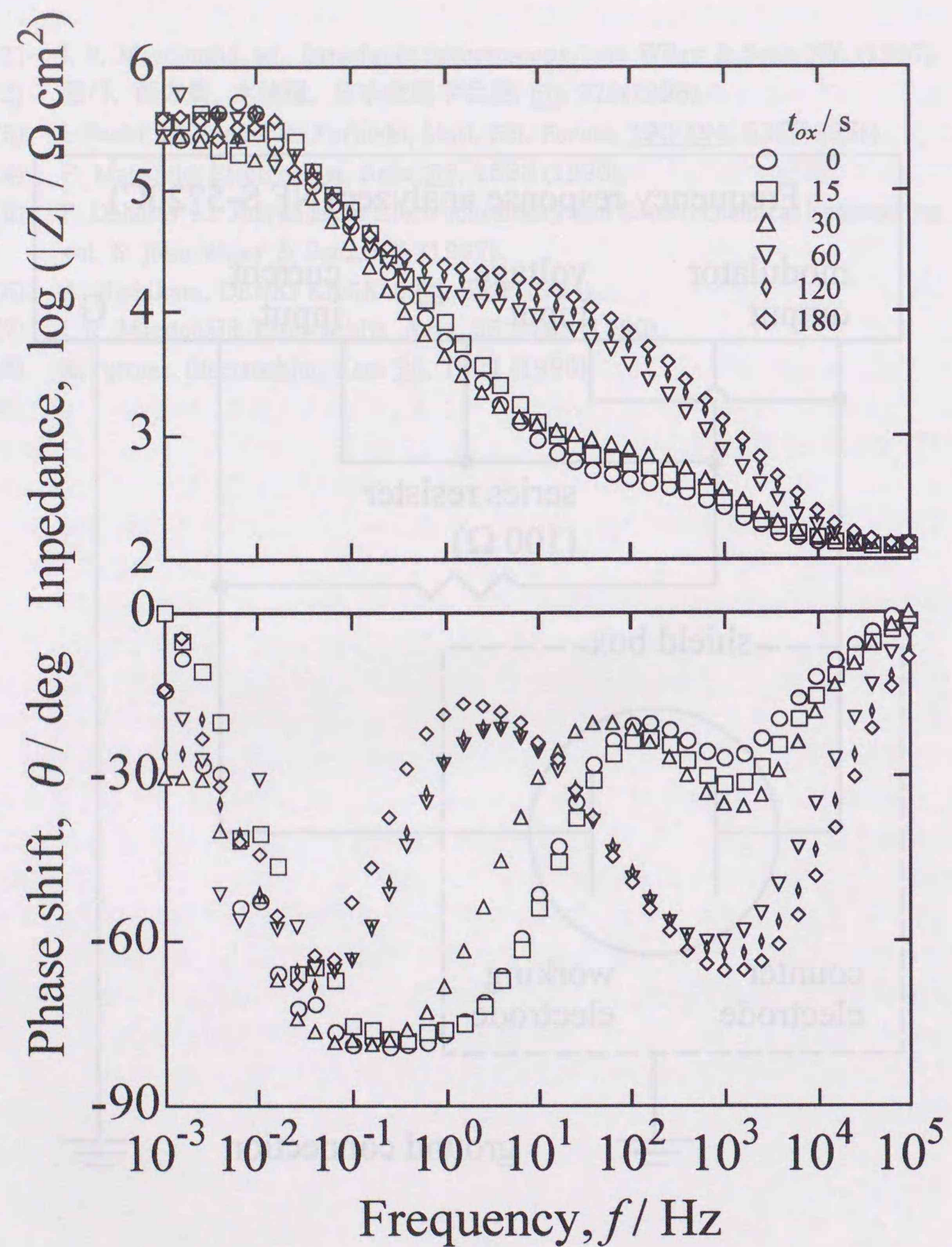


Fig. 6.2 Electrochemical impedance spectra of Type430 stainless steel with 0.09 mass% Mn oxidized at 1273K for 0-180 s.

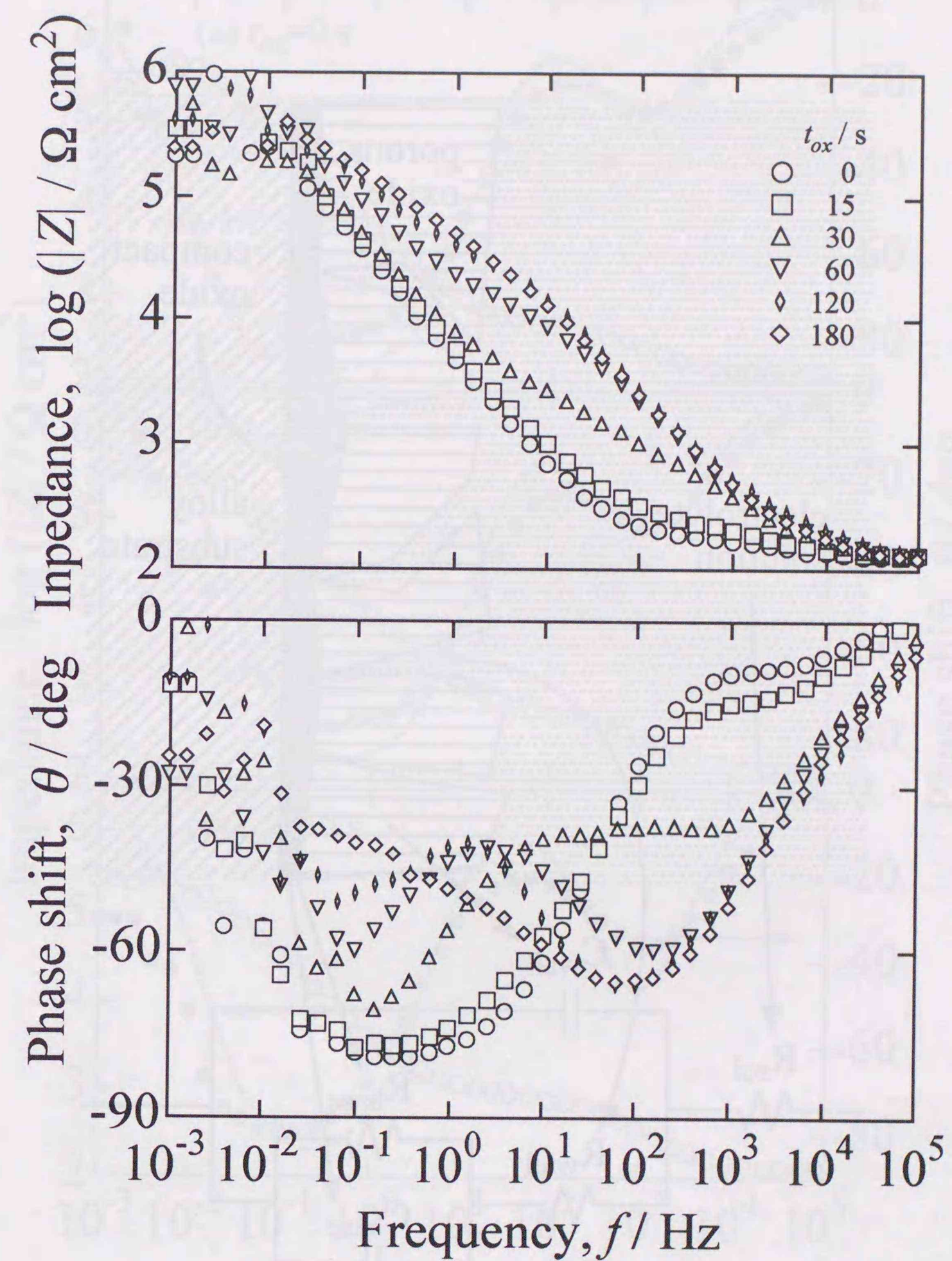


Fig. 6.3 Electrochemical impedance spectra of Type430 stainless steel with 0.9 mass% Mn oxidized at 1273K for 0-180 s.

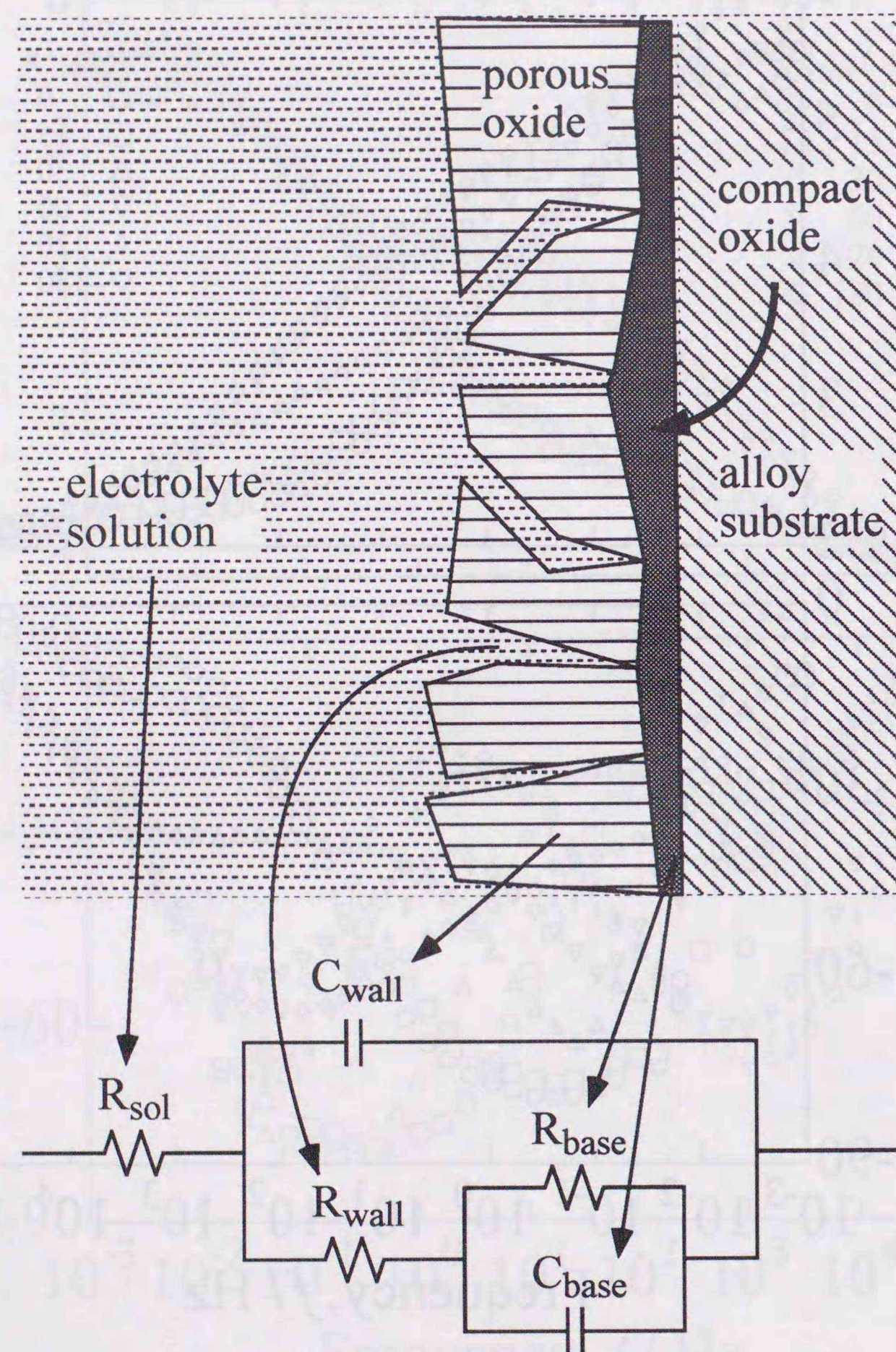


Fig. 6.4 Model for oxide surface on Type430 stainless steels and a proposed equivalent circuit.

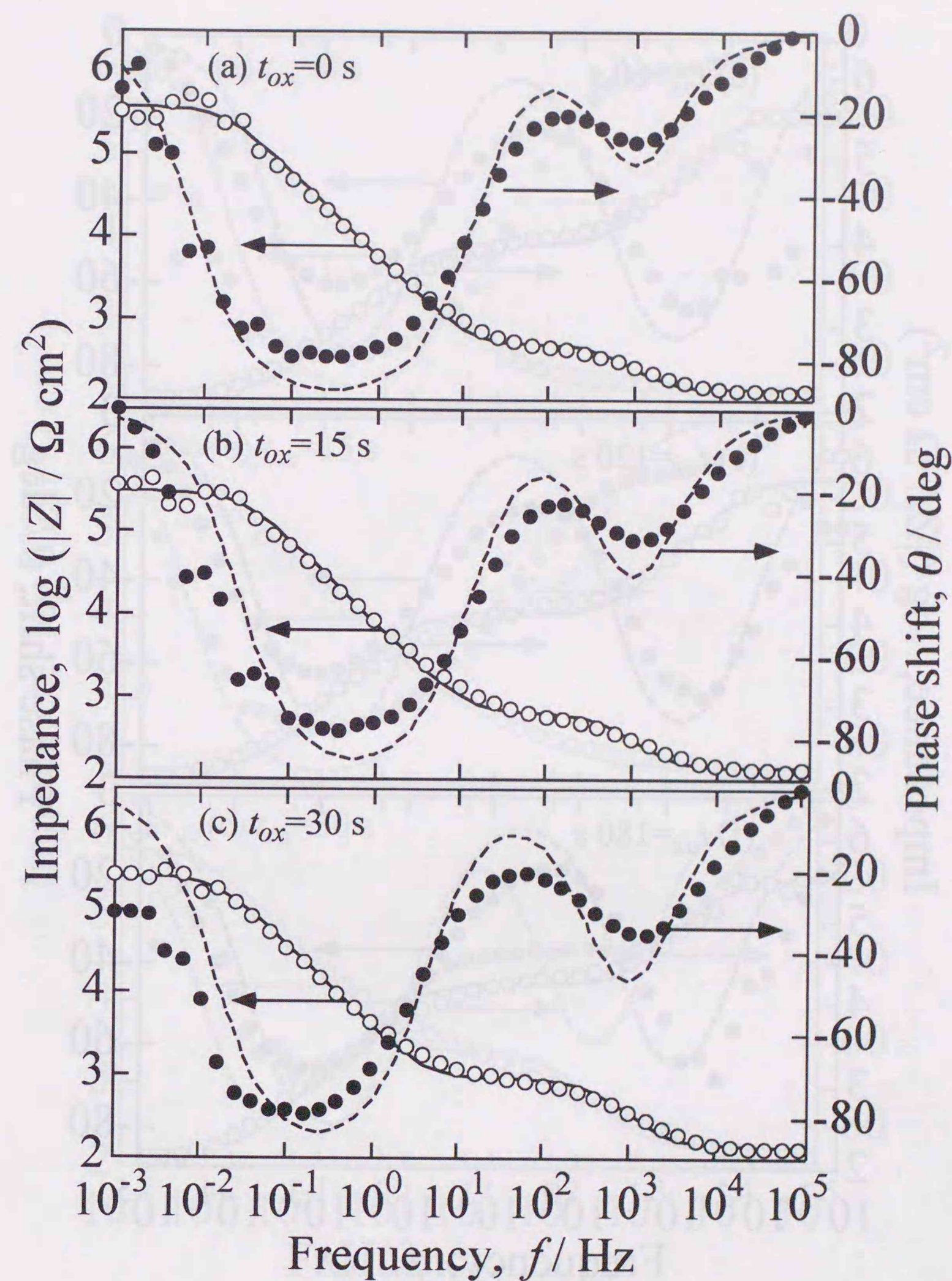


Fig. 6.5 Fitting results for the oxides formed on Type430 stainless steel with 0.09 mass%Mn oxidized at 1273 K for (a) $t_{ox} = 0$, (b) 15, (c) 30, (d) 60, (e) 120, and (f) 180 s.

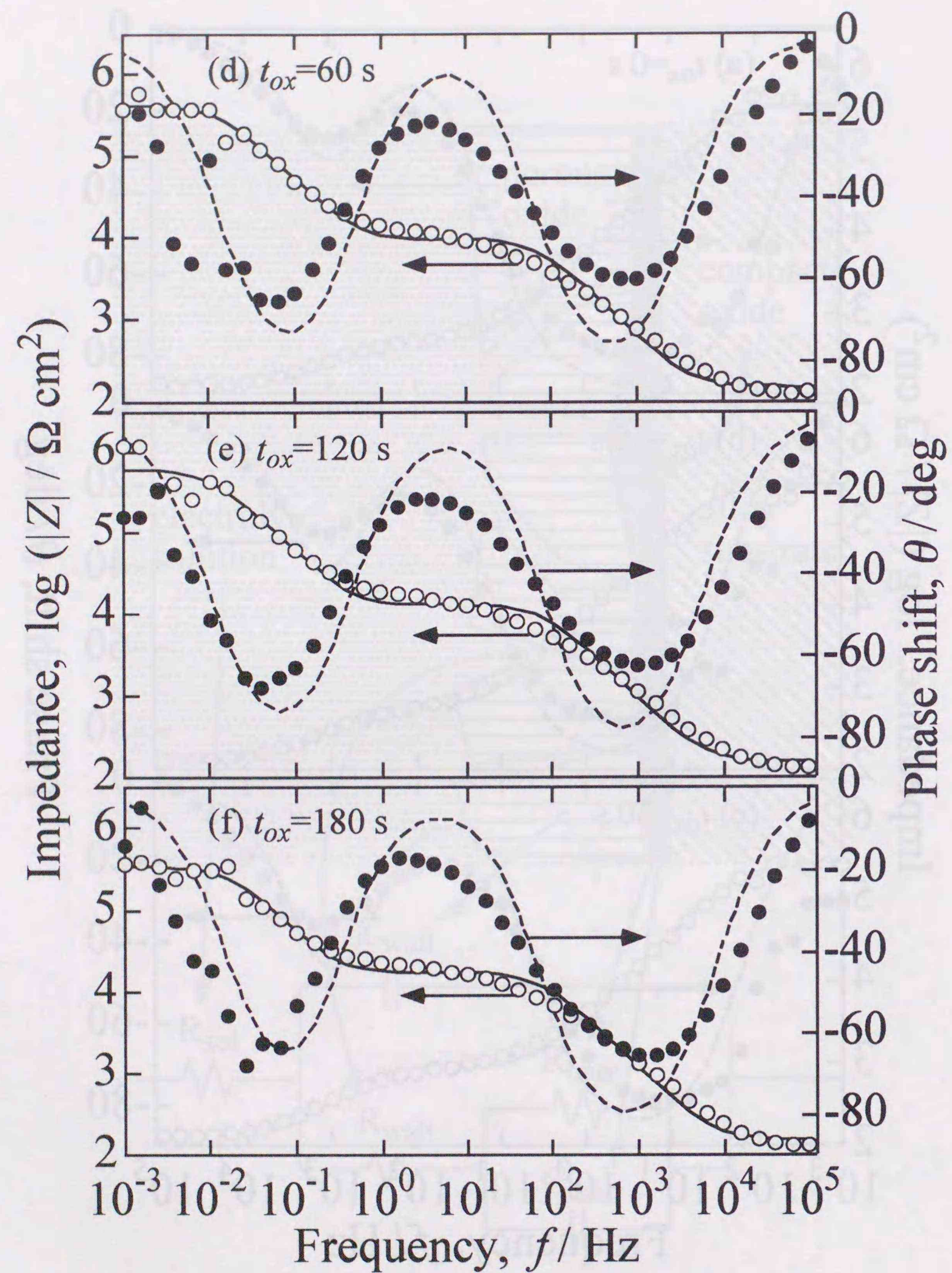


Fig. 6.5 (continued)

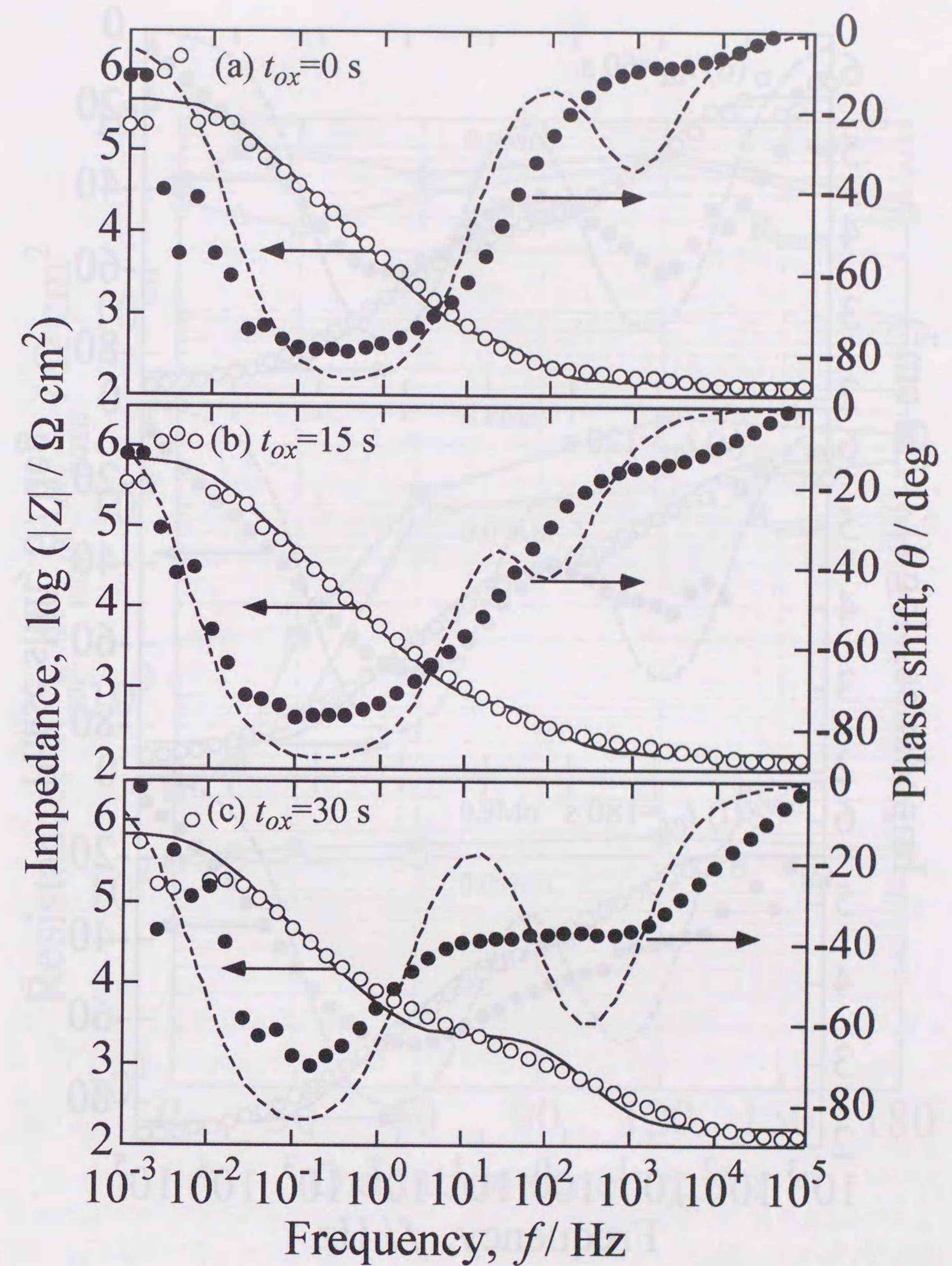


Fig. 6.6 Fitting results for the oxides formed on Type 430 stainless steel with 0.9 mass% Mn steel oxidized at 1273 K for (a) $t_{ox} = 0$, (b) 15, (c) 30, (d) 60, (e) 120, and (f) 180 s.

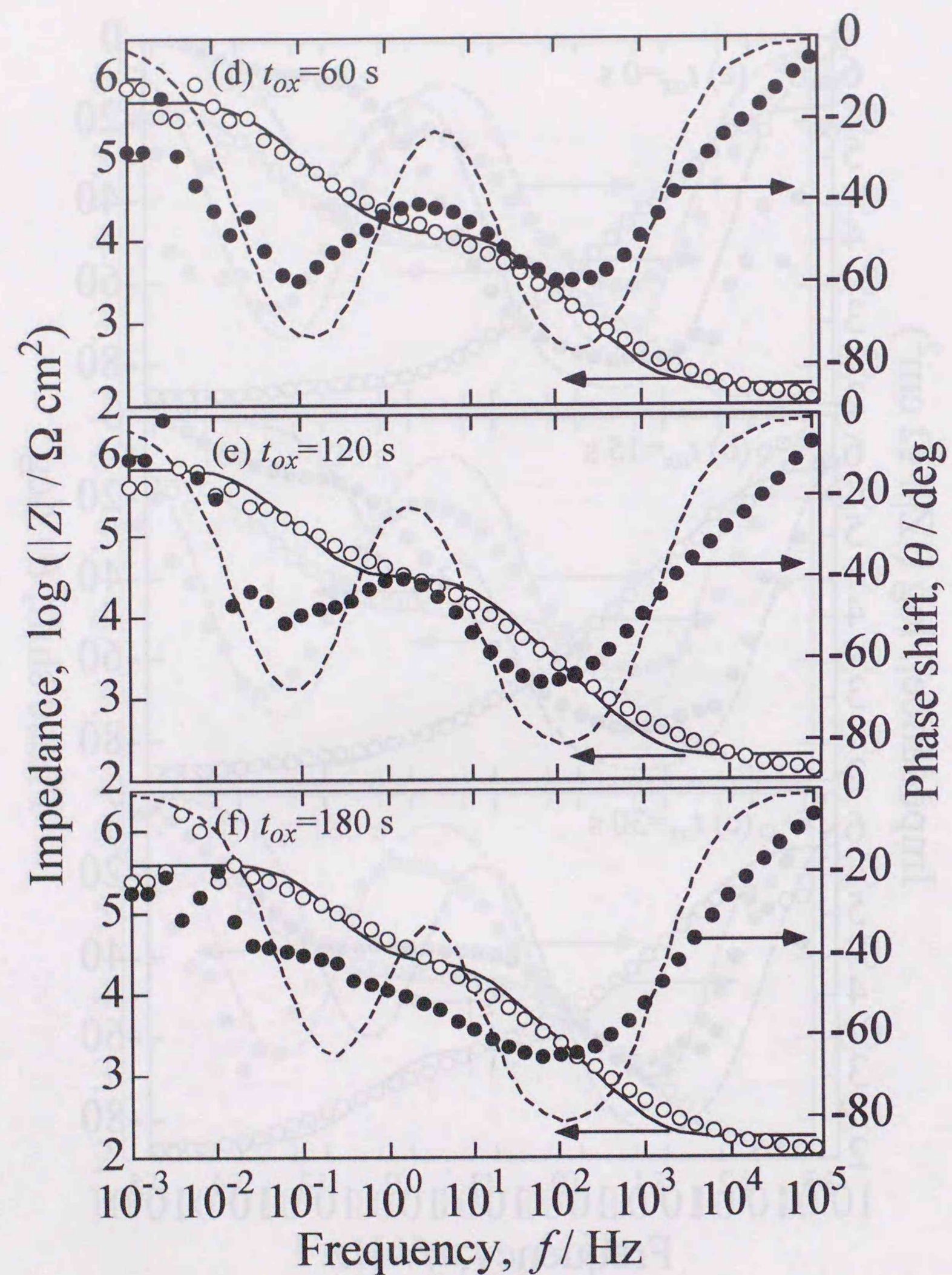


Fig. 6.6 (continued)

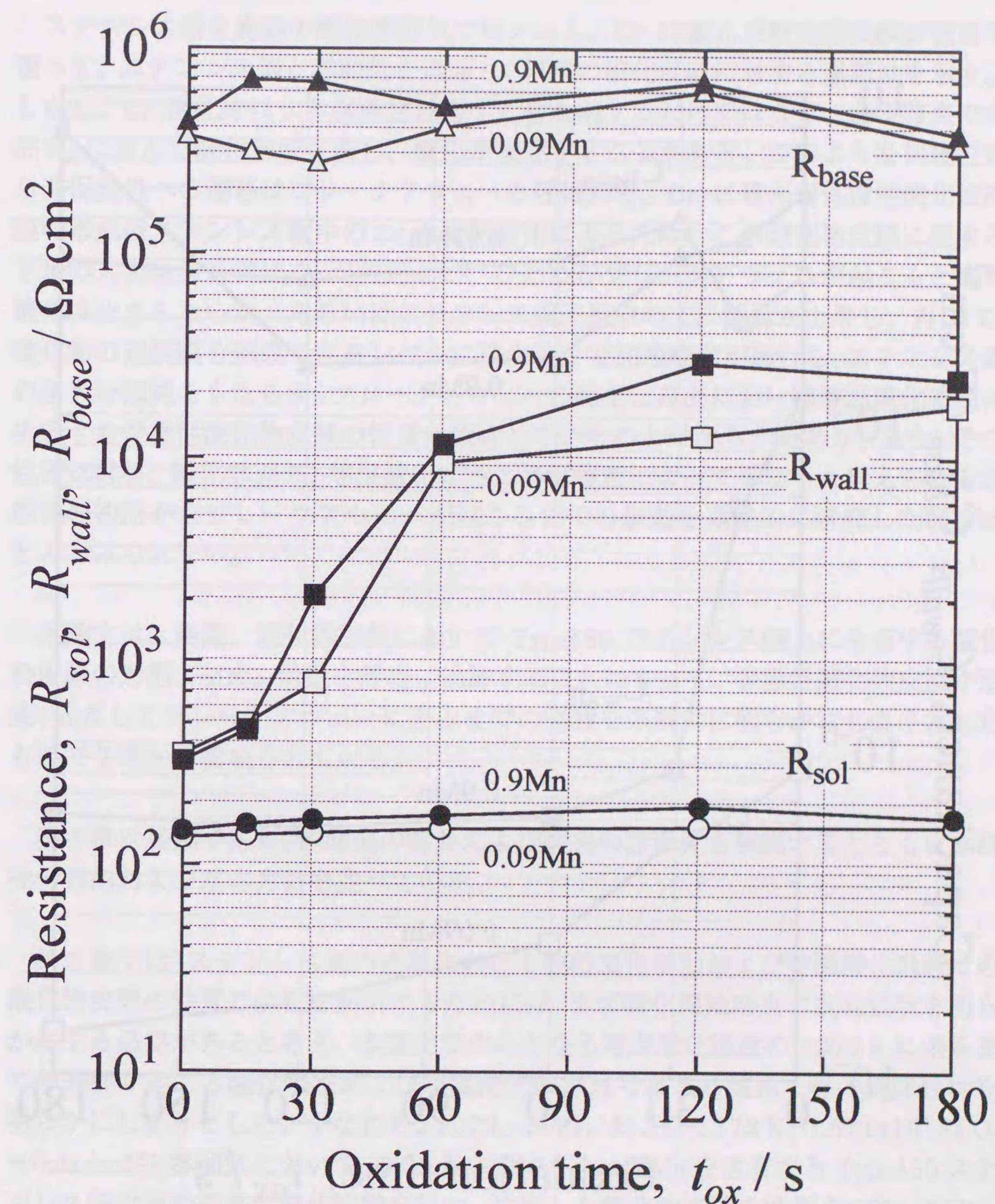


Fig. 6.7 Time variation in the estimated values of R_{sol} , R_{wall} , and R_{base} for Type 430 stainless steels with 0.09 mass% Mn ($\circ, \square, \triangle$) and 0.9 mass% Mn ($\bullet, \blacksquare, \blacktriangle$).

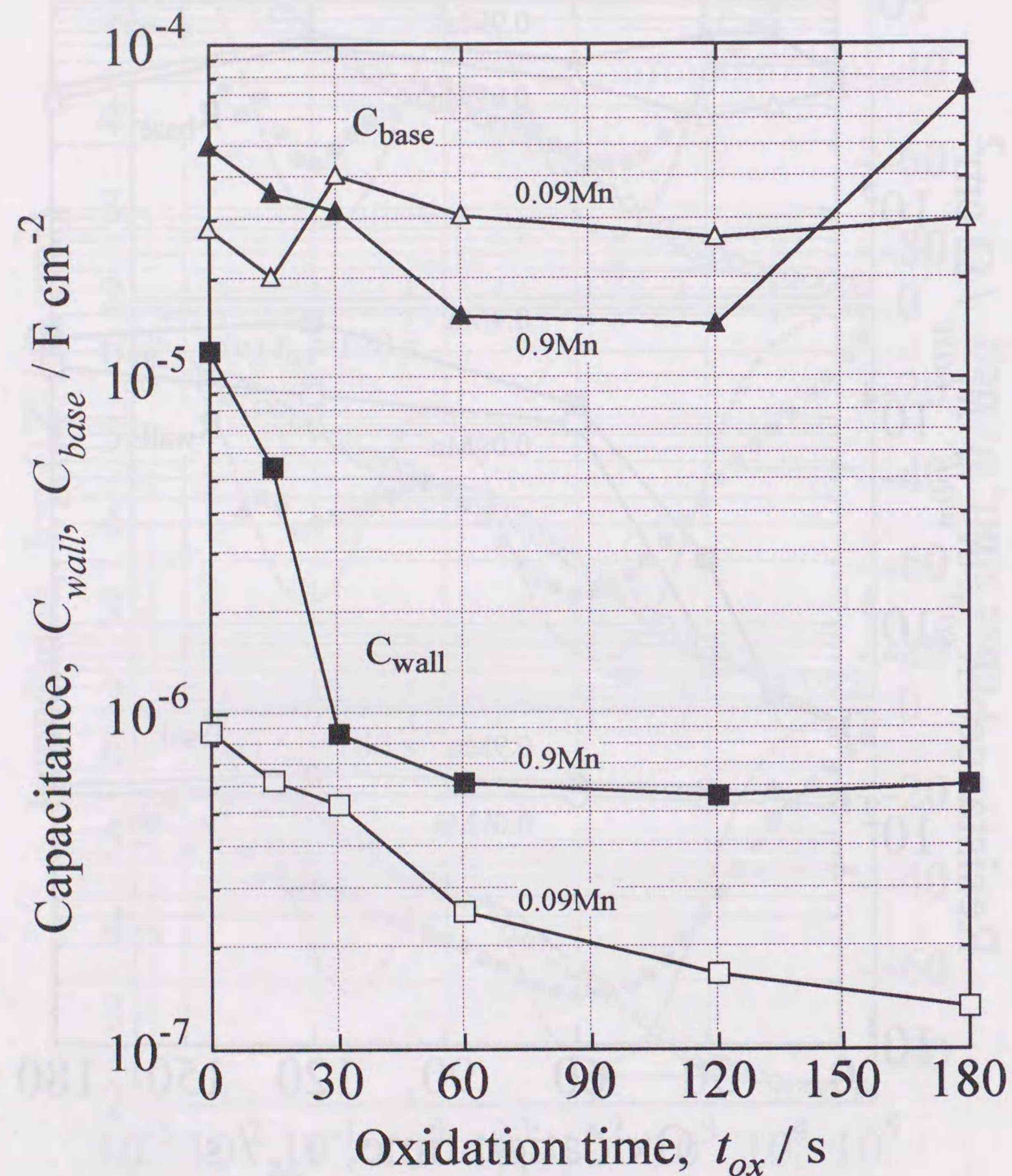


Fig. 6.8 Time variation in the estimated values of C_{wall} and C_{base} for Type430 stainless steels with 0.09 mass% Mn (□, △) and 0.9 mass% Mn (■, ▲).

第7章 総括

ステンレス鋼を高温の酸化雰囲気を用いると、Cr に富んだ酸化物皮膜が表面を覆って、ステンレス鋼と雰囲気とを遮断し、以後の酸化反応に対する保護性を示す。しかし、Cr 酸化物による保護性は必ずしも永続するわけではなく、ある時点で突然 Fe に富んだ酸化物が生成し、酸化が加速することがある。このような保護性から非保護性への遷移はブレイクアウェーと呼ばれる。Cr に富んだ保護性酸化物皮膜の形成はステンレス鋼中の Cr の選択酸化によるため、この酸化物皮膜に接する下地のステンレス鋼は Cr が欠乏して、ひとたびブレイクアウェーが起これば加速酸化は止まらないか、あるいはステンレス鋼下地中の Cr 活量が上昇し、再び Cr 酸化物の連続膜を形成できるレベルに達するまで加速酸化が進行し、ステンレス鋼の多大な損耗をもたらす。ブレイクアウェーの発生は高温における等温酸化初期に生成する保護性酸化物皮膜の性質に依存していることは明らかであり、また、その性質は材料、酸化雰囲気、等温酸化に至る昇温履歴によって異なると考えられるが、酸化の初期からブレイクアウェーが起これるまでの挙動を系統的に研究した例はほとんどみられない。

本論文は、高温、酸化雰囲気において Type430 ステンレス鋼上に生成する酸化物皮膜の形態、組成、構造を詳細に追跡することによって、保護性酸化物皮膜が形成、成長してブレイクアウェーに至るまでの過程を系統的に明らかにしようとしたもので7章から構成されている。

第1章は緒論であり、本研究の背景および従来の諸研究を解説するとともに本研究の目的および基本方針を述べている。

第2章では、ステンレス鋼の高温における等温酸化挙動および等温酸化過程での酸化物皮膜の性質の変化を解明するためには、まず酸化開始時点の表面性状を明らかにする必要があると考え、本論文で中心となる等温酸化温度の 1273 K に至るまでの過程で起こる酸化現象および等温酸化の原点である昇温完了時の表面性状を明らかにしようとした。すなわち、1073、1173、および 1273 K、 1.671×10^4 Pa O_2 - balanced N_2 雰囲気において、0.09 および 0.9 mass%Mn を含有する Type430 ステンレス鋼の短時間高温酸化実験を行い、生成した酸化物皮膜の性質を SEM、XPS、XRD により調べた。その結果、0.9 mass%Mn を含有する Type430 ステンレス鋼の場合、同じ酸化物皮膜の厚さで比較すると、いずれの酸化温度でも表面組成、平均組成はほぼ同じで、酸化温度の影響は酸化物皮膜の厚さに最も顕著に現れ、厚さとともに酸化物皮膜は緻密になって Cr を多く含む保護性の酸化物皮膜が形成されるようになることがわかった。また、0.9 mass%Mn を含む Type430 ステンレス鋼では下地合金相が α 単相である 1173 K 以下では、酸化温度、酸化時間の増加とともに

に最も酸化されやすい Mn の量が酸化物皮膜表面で増加するが、合金相の α 相から γ 相への変態が起こる 1273 K では下地合金相中での Mn の活量が低下し、その結果 Cr が優先的に酸化されて、酸化物皮膜表面に濃縮する。このように、Cr よりも酸化されやすく、酸化物皮膜中での拡散が速い Mn を含む場合には、下地合金の相変態の影響を考慮する必要がある。さらに、1273 K における等温酸化で生成する酸化物皮膜の性質は、昇温過程における酸化の進行および下地合金の変質により影響をうけることが明らかになった。

次に、1273 K における等温酸化反応に対する 1273 K までの昇温速度の影響を検討するために、0.09 および 0.9 mass%Mn を含有する Type430 ステンレス鋼を 5、33、および 50 K s⁻¹ で昇温し、さらに、1273 K において 1.671x10⁴ Pa O₂-balanced N₂ 雰囲気中、300 s までの等温酸化を行い、生成した酸化物皮膜の厚さ、形態、組成、および構造を検討した。その結果、1273 K に達した時点で、50 K s⁻¹ で昇温した場合には厚さが 40 nm 程度で、Fe 含有量の多いコランダム型酸化物 ((Fe,Cr)₂O₃) のみが生成するが、5、33 K s⁻¹ で昇温した場合は、Cr の多いコランダム型酸化物が生成し、0.9 mass% Mn を含有する Type430 鋼ではスピネル型酸化物 (Mn(Fe,Cr,Mn)₂O₄) も生成することを見出した。コランダム型酸化物の組成の違いは 1273 K に達した段階での酸化物皮膜の厚さの違いによると考えられ、スピネル型酸化物の生成は昇温過程において Mn が多く酸化されたため、あるいは酸化物皮膜が厚いためのどちらかによると考えられる。また、酸化物皮膜の厚さ、表面組成および構造の時間変化はいずれの昇温速度の場合でも同様であったが、酸化物皮膜の形態、コランダム型酸化物とスピネル型酸化物の生成量には昇温速度の影響がみられ、昇温速度が大きいほど表面は粗くなって、スピネル型酸化物の生成量は減少していた。これらの相違は昇温過程および 1273 K における等温酸化の最初期に生成した酸化物皮膜の形態と組成の差異によるものであると考えられる。

第 3 章では、Type430 ステンレス鋼の酸化挙動および保護性酸化物の性質に対する酸化温度、昇温速度の影響がステンレス鋼中の Mn 含有量によって異なることに基き、Mn を 0.09、0.38、および 0.9 mass% 含有する Type430 ステンレス鋼の 1273 K における等温酸化実験を行い、酸化挙動および保護性酸化物の性質に対する Mn の影響を詳細に検討した。0.09 mass%Mn 鋼ではコランダム型酸化物のみが生成するのに対して、0.38 mass% 以上 Mn を含む鋼ではスピネル型酸化物も生成することがわかった。0.09 mass% Mn を含有する Type430 鋼では反応初期の 30 s には構造と組成が変化し、それ以降では変化がみられなくなった。0.38 mass% 以上 Mn を含む鋼では、30 s までの酸化挙動は 0.09 mass% Mn を含有する Type430 鋼の場合と同様であるが、それ以降の挙動は異なり、コランダム型酸化物からスピネル型酸化物の核が発生し、成長する。初期の酸化速度は合金の Mn 含有量の影響を受けないが、スピネル型酸化物が発生した後では影響を受け、0.9 mass% Mn を含有する Type430 鋼で最も酸化速度が大きくなることがわかった。

第 4 章では、Type430 ステンレス鋼の初期酸化反応の際に水蒸気分圧と酸素分圧が酸化物皮膜の組成、積層構造に対してどのような影響を及ぼすのかを明らかにし、さらに、酸化物皮膜の表面組成の酸素分圧依存性から、酸化物皮膜の成長メカニズムを説明した。1273 K、O₂-H₂O-N₂ 雰囲気においては、0.09 mass%Mn を含有する Type430 鋼では、酸化物皮膜の性質に対する雰囲気の影響はみられなかった。一方、0.9 mass% Mn を含有する Type430 鋼では、酸化反応の初期には主に Fe を含むコランダム型酸化物のみが生成し、この酸化物皮膜の組成に対する雰囲気の影響はみられなかったが、一定酸化時間を経過した後に生成するスピネル型酸化物の組成は雰囲気によって変化することを見出した。すなわち、雰囲気の酸素分圧が低い場合はスピネル型酸化物には Fe が多く含まれ、高い場合には Cr が多く含まれる。このスピネル型酸化物は、コランダム型酸化物の外層に多く生成して多孔質であると考えられ、酸化性気体と合金の直接反応では生成せず、コランダム型酸化物の固相還元反応によって生成すると推定した。さらに、雰囲気の酸素分圧の増加とともにスピネル型酸化物の相対的な生成量が少なくなる事実から、この推定が確かであることを議論した。

第 5 章では、保護性酸化物皮膜の組成が変わらなくなった後、ブレイクアウェーが起こるまでの過程における酸化物皮膜の性質の変化を主に XRD により解析し、保護性から非保護性に遷移する機構を明らかにした。なお、本論文の主題はフェライト系ステンレス鋼の初期酸化反応機構の解明であるが、ブレイクアウェー機構の解明のためにはフェライト系以外のステンレス鋼を用いた検討が必要であり、本章においては Type430 鋼とともに、Ni 以外の合金成分の組成は Type430 鋼と同等なオーステナイト系ステンレス鋼の Type304 鋼を用いた。酸化反応の初期において Type304 鋼上に生成する酸化物皮膜は Fe を多く含むコランダム型酸化物であり、酸化時間の増加とともに Cr が多くなるが、長時間の酸化反応を行った後でも Cr₂O₃ にはならず、Fe を多く含むコランダム型酸化物が生成した。これは、第 2 章から第 4 章で明らかにした Type430 鋼上の酸化物皮膜の特徴と同様であった。また、スピネル型酸化物も生成し、その組成は 0.9 mass%Mn を含有する Type430 鋼上に生成するスピネル型酸化物と類似であり、したがって、同程度の比較的高い量の Mn を含有する Type304 および Type430 鋼では酸化挙動が同じであることがわかった。さらに、Type304 鋼上に保護性酸化物皮膜が成長する際には、主に Cr₂O₃ からなる酸化物皮膜の生成と破壊、Fe の酸化による補修のサイクルが繰り返され、このサイクルが崩壊してブレイクアウェーが起こることを金属 α 相の生成挙動から推定した。Type430 鋼に関しても生成する酸化物皮膜の類似性、金属 α 相の X 線回折図の類似性から Type304 鋼の場合と同様な機構で保護性酸化物皮膜が成長し、ブレイクアウェーに至ると推定される。

第6章では、高温酸化反応により生成した酸化物皮膜の電気化学インピーダンスを、ホウ酸塩水溶液中で測定し、第5章までに明らかにしてきた酸化物皮膜のSEM、XPS、XRDによる解析結果と比較することにより、電気化学インピーダンス法によってどのような情報が得られるか、また、高温酸化で生成する酸化物皮膜の評価法として、適用できるかどうかを検討した。得られた結果は、酸化反応の初期に生成する欠陥を多く含んだ酸化物皮膜は酸化時間の増加とともに緻密になるが、完全には緻密にならず、保護性酸化物皮膜には常に欠陥部分が存在し、第5章までに得られた結果と一致することを示した。このことから、電気化学インピーダンス法が高温において、酸化反応の初期に生成する100 nm以下の薄い酸化物皮膜の緻密さの評価に適用できることを提案した。

第7章では、本論文で得られた結果を総括し、結論を述べた。

付 録

付録1 エリプソメトリーによる酸化物皮膜の厚さの測定

光学的に平滑な基板の上に平滑で均一な膜が存在する場合、大気を通して照射された光は大気-膜界面、膜-基板界面でそれぞれ屈折し、膜と基板で消費する。大気-膜界面における光の入射面に平行な成分と直行する成分の屈折率はそれぞれ次の $R_{12}P$ 、 $R_{12}S$ で表せる。

$$R_{12}P = \frac{(n_2 - k_2i) \times \cos(\theta \times \pi/180) - \sqrt{1 - \left(\frac{\sin(\theta \times \pi/180)}{n_2 - k_2i}\right)^2}}{(n_2 - k_2i) \times \cos(\theta \times \pi/180) + \sqrt{1 - \left(\frac{\sin(\theta \times \pi/180)}{n_2 - k_2i}\right)^2}}$$

$$R_{12}S = \frac{\cos(\theta \times \pi/180) - (n_2 - k_2i) \times \sqrt{1 - \left(\frac{\sin(\theta \times \pi/180)}{n_2 - k_2i}\right)^2}}{\cos(\theta \times \pi/180) + (n_2 - k_2i) \times \sqrt{1 - \left(\frac{\sin(\theta \times \pi/180)}{n_2 - k_2i}\right)^2}}$$

ここで θ は光の入射角、 n_2 、 k_2 は膜の屈折率と消衰率、 j は虚数単位である。同様に膜-基板界面では次の2つの式が成立する。

$$R_{23}P = \frac{(n_3 - k_3i) \times \sqrt{1 - \left(\frac{\sin(\theta \times \pi/180)}{n_2 - k_2i}\right)^2} - (n_2 - k_2i) \times \sqrt{1 - \left(\frac{\sin(\theta \times \pi/180)}{n_3 - k_3i}\right)^2}}{(n_3 - k_3i) \times \sqrt{1 - \left(\frac{\sin(\theta \times \pi/180)}{n_2 - k_2i}\right)^2} + (n_2 - k_2i) \times \sqrt{1 - \left(\frac{\sin(\theta \times \pi/180)}{n_3 - k_3i}\right)^2}}$$

$$R_{23}S = \frac{(n_2 - k_2i) \times \sqrt{1 - \left(\frac{\sin(\theta \times \pi/180)}{n_3 - k_3i}\right)^2} - (n_3 - k_3i) \times \sqrt{1 - \left(\frac{\sin(\theta \times \pi/180)}{n_2 - k_2i}\right)^2}}{(n_2 - k_2i) \times \sqrt{1 - \left(\frac{\sin(\theta \times \pi/180)}{n_3 - k_3i}\right)^2} + (n_3 - k_3i) \times \sqrt{1 - \left(\frac{\sin(\theta \times \pi/180)}{n_2 - k_2i}\right)^2}}$$

ここで、 n_3 、 k_3 は膜の屈折率と消衰率である。つぎに膜を光が通過する際の複素消衰率、 TX 、は次の式により計算される。

$$TX = \text{Imag} \left[4 \times \pi \times (n_2 - k_2 i) \times \sqrt{1 - \left(\frac{\sin(\theta \times \pi/180)}{n_2 - k_2 i} \right)^2} \times \frac{d_2}{\lambda} \right] \\ - \text{Real} \left[4 \times \pi \times (n_2 - k_2 i) \times \sqrt{1 - \left(\frac{\sin(\theta \times \pi/180)}{n_2 - k_2 i} \right)^2} \times \frac{d_2}{\lambda} \right] \times i$$

ここで d_2 は膜の厚さ、 λ は光の波長であり Real および Imag は複素数の実部と虚部を表す演算子である。

以上のパラメーターを組み合わせて、 $\tan \Psi_{calc}$ と Δ_{calc} は次のようになる。

$$\tan \Psi_{calc} = \exp \left[\text{Real} \left[\ln \left(\frac{\frac{R_{12}P + R_{23}P \times \exp(TX)}{1 + R_{12}P \times R_{23}P \times \exp(TX)}}{\frac{R_{12}S \times R_{23}S \times \exp(TX)}{1 + R_{12}S \times R_{23}S \times \exp(TX)}} \right) \right] \right] \times \frac{180}{\pi} \\ \Delta_{calc} = \text{Imag} \left[\ln \left(\frac{\frac{R_{12}P + R_{23}P \times \exp(TX)}{1 + R_{12}P \times R_{23}P \times \exp(TX)}}{\frac{R_{12}S \times R_{23}S \times \exp(TX)}{1 + R_{12}S \times R_{23}S \times \exp(TX)}} \right) \right] \times \frac{180}{\pi} \quad (2-3)$$

付録2 XPS による組成決定

物質表面での元素 M の酸素に対する相対濃度 C_M は次の式で与えられる。

$$C_M = \frac{I_M}{I_O \times \sigma(M/O)} \times \frac{1 - \exp(-\delta/L_O)}{1 - \exp(-\delta_c)/\exp(-T_c/(1/L_M - 1/L_O))}$$

ここで I_M 、 I_O は M および酸素のスペクトルの積分強度、 $\sigma(M/O)$ は酸素に対する M の感度である。 d_c は表面に炭素による汚染がある場合（通常存在している）の汚染層の厚さで、1000 Å としている。 T_c は炭素汚染層による信号強度の低下を、 L_C 、 L_O 、 L_M はそれぞれ炭素、酸素、M のピークエネルギーがスペクトル強度に与える影響を補正する要素で、次のように与えられる。

$$L_O = \exp(3.648 - 0.9318 \times \log(h\nu - E_O)) = 0.1196 \times \log(h\nu - E_O)^2 \\ L_C = \exp(3.648 - 0.9318 \times \log(h\nu - E_C)) = 0.1196 \times \log(h\nu - E_C)^2 \\ L_M = \exp(3.648 - 0.9318 \times \log(h\nu - E_M)) = 0.1196 \times \log(h\nu - E_M)^2 \\ T_c = L_C \times \sin(\alpha \times \pi/180) \times \log(1 - I_C/I_{C_{Max}})$$

ここで $h\nu$ は入射 X 線波長で 1486.6 eV、 E_O 、 E_C 、 E_M はそれぞれ酸素、炭素、M のピークエネルギー、 I_C 、 $I_{C_{Max}}$ は炭素の強度と炭素汚染層が無限厚さの場合の炭素スペクトル強度で、実験的に 78.6 keV s^{-1} と求められている。また α は光電子の取り出し角度で 75 deg である。各元素の相対濃度、 C_M を求め、最終的に式(2-4)によって表面原子分率、 f_s を求める。

$$f_s = \frac{C_M}{\sum C_{M+1}} \quad (2-4)$$

付録3 電気化学インピーダンス応答解析

伝達関数 G が $G = A + Bj$ である系に振幅が a 、角周波数が $\omega (=f/2\pi, f$ は周波数) の正弦波、 $y(t) = a \sin(\omega t)$ を入力すると、その出力は

$$x(t) = a \sqrt{A^2 + B^2} \sin \omega \{t + \tan^{-1}(B/A)\} \quad (6-1)$$

となり、 $\sqrt{A^2 + B^2}$ 、 $\tan^{-1}(B/A)$ の部分はそれぞれ振幅比、位相遅れと呼ばれる。ここで A 、 B は複素数の実部および虚部である。電気化学インピーダンス応答においては、入力電圧に対する出力電流を測定している。したがって、オームの法則から振幅比は系のインピーダンスに対応することが明らかである。

系の要素である抵抗、 R 、および容量、 C 、の周波数応答はそれぞれ $Z_R = R$ 、 $Z_C = 1/C\omega j$ であり、Fig. 6.4 に示した等価回路のインピーダンス Z は重ね合わせの原理によって次のようになる。

$$Z = R_{ser} + R_{sol} + \frac{\frac{1}{C_{wall}\omega j} \times \left(R_{wall} + \frac{R_{base} \times \frac{1}{C_{base}\omega j}}{R_{base} + \frac{1}{C_{base}\omega j}} \right)}{\frac{1}{C_{wall}\omega j} + R_{wall} + \frac{R_{base} \times \frac{1}{C_{base}\omega j}}{R_{base} + \frac{1}{C_{base}\omega j}}} \quad (6-2)$$

ここで、 R_{ser} は Fig. 6.1 に示したように、電流出力を得るために測定系と直列に導入された抵抗のインピーダンスである。式(6-1)へ式(6-2)を代入することによって、インピーダンスの絶対値、 $|Z|$ 、および位相差、 θ 、は式(6-3)および(6-4)のように与えられる。

$$|Z| = \sqrt{A^2 + B^2} = \sqrt{\text{Real}(Z)^2 + \text{Imag}(Z)^2} \quad (6-3)$$

$$\theta = \tan^{-1} \{ \text{Imag}(Z) / \text{Real}(Z) \} \quad (6-4)$$

ただし、Real および Imag は複素数の実部および虚部を意味する演算子である。

上に示したように、一つの周波数値に対して、一組の $|Z|$ および θ が得られるが、測定値をカーブフィッティングし各要素の抵抗値および容量を求める際には、それぞれの実測値からのずれの和が最小になるように計算を行った。

謝 辞

本論文の作成にあたり、終始懇切なるご指導とご援助を賜った北海道大学大学院工学研究科教授古市隆三郎博士に深く感謝します。

本研究は北海道大学助手金野英隆博士（現在、北海道大学大学院助教授）のご提案により研究の機会が与えられ、北海道大学工学部工業分析化学第一講座（現在、北海道大学大学院工学研究科機能材料化学講座材料評価化学分野）において行われた。古市博士並びに金野博士には本論文にかかわる研究を実施した全期間を通じてご指導を賜った。厚く御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、北海道大学の関係各位には多大のご協力とあたたかい励ましの言葉をいただいた。歯学部中央研究部技官野田坂佳伸氏、工学部応用化学科助手古崎毅博士（現在、苫小牧工業高等専門学校助教授）には当時最新鋭設備であった FE-SEM の使用を、工学部応用物理学科 X 線粒子線応用講座諸氏、全学共同利用施設微少部解析研究室技官宮崎宣幸氏には X 線回折装置の使用を快く承諾いただき、技術的な援助をいただいた。また、斉藤貴広君（現在、富士ダイス株式会社）および斉藤昭宏君は卒業研究、大学院特別研究として本実験の一部を担当していただいた。さらに、株式会社日立製作所日立工場中村恒雄氏、日立研究所伊藤雅彦氏（現在、日立協和エンジニアリング株式会社）には有益な議論と経済的な支援をいただいた。ここに記して深謝の意を表します。

