



私の論文

／ 今振り返ってみて、行間にこめた思い、エピソード

高純度フェライト系ステンレス鋼の酸化挙動

Oxidation Behavior of High-purity Ferritic Stainless Steels

井上宜治 日本製鉄(株)
八幡技術研究部
Yoshiharu Inoue 首席主幹研究員

1 はじめに

「ふえらむ」に掲載されている「私の論文」への執筆依頼を九州大学の田中先生から受けた時は非常に驚きました。対象となる論文は平成29年度ギマラエス賞受賞の「Nb含有フェライト系ステンレス鋼の酸化挙動に対するSi添加効果」¹⁾であります。受賞できたことが望外であった上に、さらに、それに関する新たな依頼が来たことへの正直な思いだったのでしょうか。満足なものが書ける自信がない中、貴重な機会をいただきましたので、かなり悩んだ末にお引き受けすることとしました。

本稿では、本研究に取り組むきっかけや着眼点、そして本研究を通して思うところを述べたいと思います。

2 フェライト系ステンレス鋼との出会い

私は1990年に入社以来、一貫して研究開発に従事しておりますが、鉄鋼会社にながら、当初は、新規事業と呼ばれていた磁性体や半導体等の研究開発を担当しておりました。2000年になり、突然、鉄鋼、その中でステンレス鋼を担当するように言われ、驚いたことを今でも覚えております。それから、ステンレス鋼とのつきあいが始まりましたが、それでも、もう19年になります。

2000年より始めたステンレス鋼の研究開発ですが、主として自動車用材料を担当してきました。その中でも、自動車排気系材料、特にホットエンドと呼ばれている耐熱材料の開発を担当してきました。開発の傍ら、数ある特性の中で、耐酸化性に興味をひかれ、以下に述べる2つの観点からの知見の充実が必要であると思い、その検討を少しずつ進めてきまし

た。

- 1) 添加元素の真の影響(微量元素の重要性)
- 2) スケールおよびその近傍の組織(組織観察の重要性)

1) に関しては、フェライト系ステンレス鋼は高合金鋼であり、多くの添加元素を含有しているため、各元素の効果が明確に分離できていないことが課題であり、本研究では、着目する元素以外の添加元素をできるだけ低減し、酸化挙動に対する目的元素の効果を明確にできるようにしました。

2) のスケールおよびその近傍組織の解明には、SEMやTEMによる断面観察が必須です。近年、SEMやTEMそのものの発達²⁾の他に、CP³⁾やFIB^{4,5)}といった断面観察用試料作製装置の進歩があり、この技術をステンレス鋼のスケールに応用することにより、これまで十分に調査できなかったスケールとその近傍の組織を詳細に検討できるようになりました。

私は、上記の2つの観点からフェライト系ステンレス鋼の酸化挙動の解明に取り組み、本論文ではNbおよびSiの添加効果を報告しました。これ以外にMn、TiおよびAlの影響についても体系的に取り組みました。

なお、本研究でベースとなるNb含有フェライト系ステンレス鋼は、高温強度向上効果の大きいNbを含有するため、耐熱鋼として使用されることを多い鋼種であり、その耐酸化性は具備すべき特性の1つです。

表1に本研究で用いた供試鋼の成分を示します。ベースとなるNb含有フェライト系ステンレス鋼の鋼成分(Fe, Cr, Nb, C, Nおよび脱酸元素としてのAl)と着目元素であるSi以外の元素はできるだけ低減するようにするとともにSEM、TEMを用いて詳細な組織調査を行いました。

以下ではフェライト系ステンレス鋼の酸化挙動に関し基本的

* [今回の対象論文]

井上宜治, 平出信彦, 潮田浩作: 「Nb含有フェライト系ステンレス鋼の酸化挙動に対するSi添加効果」, 鉄と鋼, Vol.102 (2016), No.12, pp.704-713 (ギマラエス賞受賞論文)

な事項を概説したのち、本論文の概要を述べたいと思います。

3 フェライト系ステンレス鋼の酸化挙動について

ステンレス鋼が耐酸化性に優れる理由は鋼中に含有されるCrがFeより酸素との親和力が大きいことから鋼表面で選択的に酸化され緻密なCr₂O₃皮膜を形成することによります。この皮膜が鋼表面を覆うことにより保護皮膜として作用し、Feの酸化を抑制し、優れた耐酸化性を示します。

図1に典型的な酸化後の外観およびその断面模式図を示します。図1 (a) および (a') は「正常酸化」と呼んでいる状態であり、Cr₂O₃皮膜はほぼ均一に形成・維持されている状態です。これに対し、図1 (b) および (b') または (c) および (c') は「異常酸化」と呼んでいる状態であり、Cr₂O₃皮膜が保護性を維持できなくなりFeが酸化している状態です。(b) , (b') にはスケール上にノジュールと呼ばれるこぶ状の隆起が見られます。これは、外層がFe酸化物、内層がFe-Cr酸化物で構成されています。図1 (c) , (c') はFeの酸化が進んだ状態であり、外層を厚いFe酸化物が全面を覆う状態となります。また、図1 (d) および (d') は「スケール剥離」と呼んでいる状態で、Cr₂O₃皮膜の一部が母相から剥離している状態です。このスケール剥離は高温から温度が低下する時に起こること

が多く、また、スケール剥離部は保護性が失われている状態であり、正常酸化から異常酸化へ移行する起点になりやすいと言われています。

フェライト系ステンレス鋼が自動車排気系部品等で実際に使用される場合、その部品は酸化環境に曝されますが、その使用期間では保護皮膜が形成され優れた耐酸化性を示し続けることが望めます。したがって、正常酸化から異常酸化へ移行する温度(耐酸化性限界)が高く、スケール剥離を起こしにくい鋼板が優れた耐酸化性を示し、自動車排気系用途に望ましいこととなります。

4 酸化挙動に及ぼす微量Siの影響

ステンレス鋼の酸化挙動に対するSi添加効果はこれまで多くの研究^{6,11)}が行われており、耐酸化性を向上させる元素として認識されています。しかしながら、スケール剥離を助長する元素でもあると報告されています¹¹⁾。

本研究においては、Siが耐酸化性を向上させる元素であることを確認できました。

図2に19Cr-0.5Nb-Si鋼の大気中200h連続酸化試験後のサンプル外観を示します。Si無添加鋼では1223 K以上でサンプル端部にノジュール状のFe系酸化物が生成する異常酸化を示します。しかし、0.1%以上のSi添加により、1273 Kまで

表1 供試鋼成分 (mass%)

Steel	(mass%)									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	Nb	Ti	N
A	0.005	<0.02	<0.01	<0.01	<0.0003	18.5	0.05	0.50	<0.01	0.009
B	0.005	0.1	<0.01	<0.01	<0.0003	18.4	0.05	0.49	<0.01	0.010
C	0.005	0.5	<0.01	<0.01	<0.0003	18.4	0.05	0.49	<0.01	0.010
D	0.007	1.0	<0.01	<0.01	<0.0003	18.4	0.05	0.49	<0.01	0.010

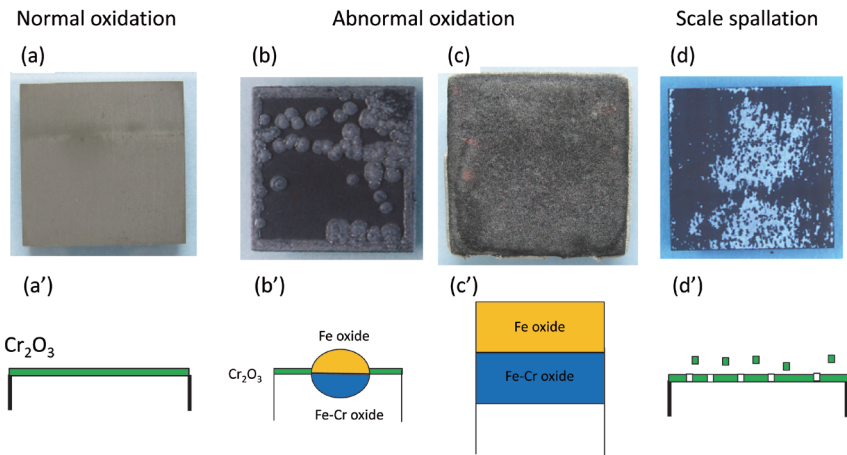


図1 各酸化状態を示す外観写真と模式図
(a) (a') 正常酸化、(b) (b') (ノジュール状) 異常酸化、(c) (c') (全面) 異常酸化、(d) (d') スケール剥離

正常酸化を維持できることが明らかとなりました。

このことは図3に示す各温度に対する酸化増量からも言えます。Si無添加鋼では、温度とともに酸化増量が増加します。特に、1123 K以上で大きな酸化増量を示します。しかし、0.1% Si添加鋼では異常酸化が起こらなくなるだけでなく、全温度域で酸化増量そのものも少なくなります。

以上から微量のSi添加により耐酸化性を非常に向上させることは明かです。

このメカニズムについては、過去、①Siは主たる保護スケールである Cr_2O_3 皮膜の欠陥を減少させ、より純粋で強固な Cr_2O_3 に改善させる二次的作用を持つ説^{6,7)}と、②Siはスケール／母相界面に SiO_2 としてごく薄い濃縮層を形成しこれが保護壁として金属イオンの外方拡散と酸素の内方拡散を防止する説^{8,9)}が提唱されています。本研究ではSiはスケー

ル／母相界面にSiが集積することを確認し、1% Si鋼においては、界面に明確な SiO_2 アモルファス相が形成されていること(図4 (b))から、バリア効果が存在することは間違いないと判断しました。

また、Siはスケール剥離を促進する元素であると考えられていましたが、本研究の範囲ではスケール剥離は起こりませんでした。このことからスケール剥離に対してはSiそのものの効果ではなく、おそらく他の元素との相互作用が原因であると推察しました。これも供試鋼の純度を上げたことにより見出された成果であると考えます。

5 スケールおよびその近傍組織の変化

本研究では、Si添加の有無でスケールおよびその近傍組織が大きく変化することが分かりました。

図4に19Cr-0.5Nb鋼(Si無添加鋼)と1% Si添加鋼のスケールおよびその近傍組織の断面TEM観察結果を示します。主たるスケールはどちらも Cr_2O_3 単相です。また、図5にはSi無添加鋼と1% Si添加鋼のスケールおよびその近傍組織の断面SEM観察結果を示します。

Si無添加鋼では図4 (a)に示すように Cr_2O_3 スケール下に NbO_2 層が形成されています。そして、その下の母相では、図5に示すようにその表層部にLaves相(Fe_2Nb)が析出していない層(Laves消失層)が存在しています。

これに対し、図4 (b)に示す1% Si添加鋼では、 Cr_2O_3 スケール／母相界面にSiが集積し SiO_2 アモルファス層を形成すると、その直下では NbO_2 層は形成されません。その結果、図5 (b)に示すようにLaves相が母相表層まで形成されています。

このLaves相の挙動については以下のように考えています。この温度域では酸化試験中にLaves(Fe_2Nb)相が析出しますが、Si無添加鋼の場合には表層部では NbO_2 層の形成によりNb欠乏となりLaves相が析出できない領域が現れたと

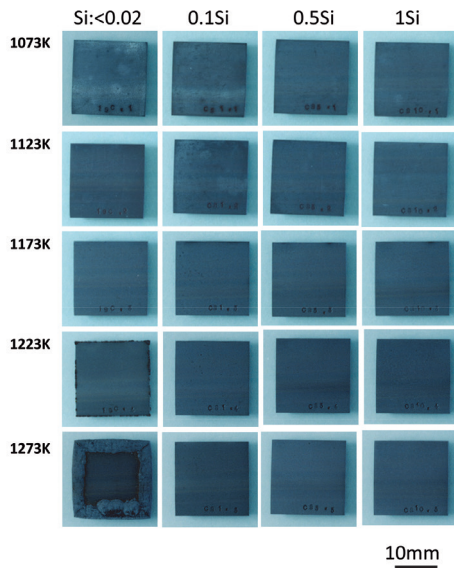


図2 酸化試験後外観 (1073-1273 K, 720 ks)

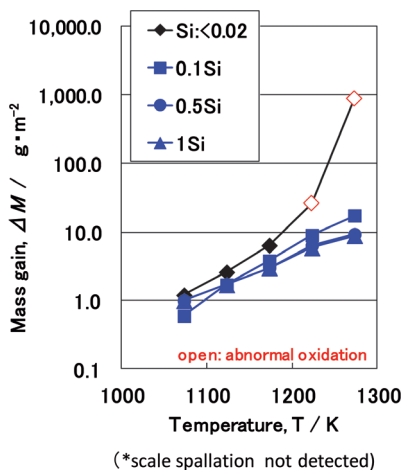


図3 酸化試験後酸化増量 (1073-1273 K, 720 ks)

(a) Steel A (Si:<0.02%) (b) Steel D (Si:1%)

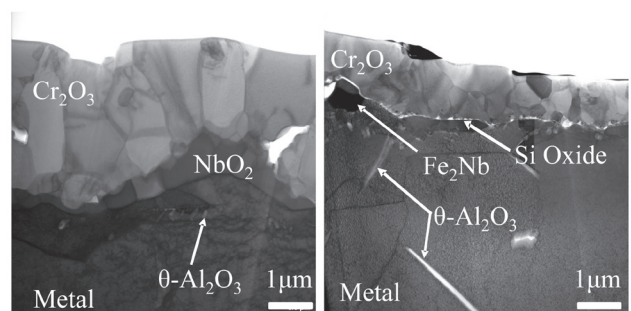


図4 (a) Si無添加鋼と (b) 1% Si鋼の断面TEM観察結果 (1173 K, 720 ks酸化試験後)

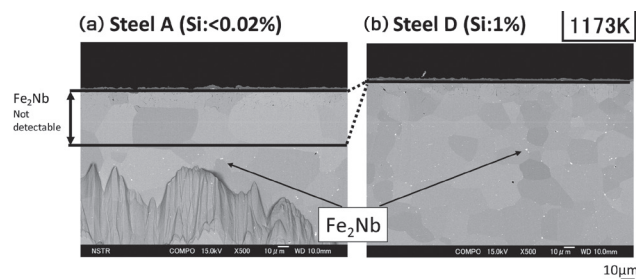


図5 (a) Si無添加鋼と(b) 1% Si鋼の断面SEM観察結果(1173 K, 720 ks酸化試験後)

考えました。

これまで、実用鋼においてはこのようなNbO₂層の形成およびLaves相の無析出帯の存在は観察されていませんでした。おそらくは実用鋼には0.1%以上のSiが含まれているため、図4および5の(b)が通常の状態であったためと考えられます。

また、スケール中においても興味深い事象が観察されました。図6に示すように1% Si添加鋼においては、Cr₂O₃スケール中にFe粒子が存在する結果を得ています。このFe粒子の存在から、初期酸化で酸化されたスケール中のFeイオンが、スケール中のボイドに吸い寄せられる結果、Fe酸化物としてボイドを埋め、P_oが低下すると、CrによってFe酸化物が還元されFe粒子になったと推定しています。SiO₂層が地鉄への拡散をバリアしている可能性もあると考えています。

これに対し、Si無添加鋼ではボイドが大きく、さらにSiO₂層のバリアがないため、ボイドがFe酸化物で埋まらない結果、Fe粒子は存在できなくなったと推定されます。

私は本論文において、微量元素と組織形成に着目してフェライト系ステンレス鋼の酸化挙動に対するNbとSiの効果を報告しました。定性的内容に留まり、今後検討する余地もありますが、ある程度その機構を明確に出来たと考えています。

同様の視点から、Mn⁽¹²⁾、Ti⁽¹³⁾、Al⁽¹⁴⁾の効果も別に報告しており、併せて、ご覧いただけると幸いです。

6 今後への期待

添加元素による組織および特性への影響に関する基礎的知見がさらに蓄積されていくことにより、引き続き新しい鉄鋼材料が開発されることを期待しています。

今後の鉄鋼業を取り巻く環境変化の中で、最大のものは自動車の電動化だと考えています。動力機関がこれまでのエンジンからモータに替わることにより使用される材料も大きく変わります。まだ先だとは思っていますが、完全に電気自動車(EV)になると排気系部品は不要となるのでステンレス鋼

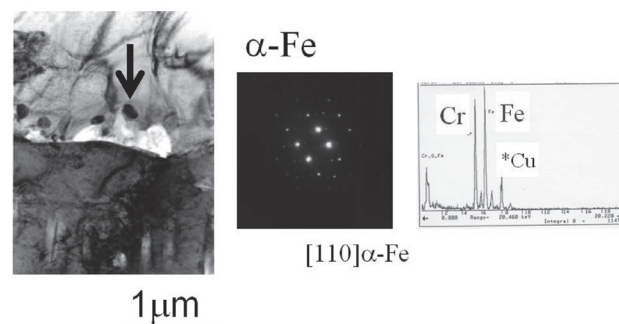


図6 スケール中のFe粒子(1% Si鋼、1173 K, 720 ks酸化試験後)

にとっては一大事です。一方では、ステンレス鋼に対する新たなニーズも現れています。

このような転換期に材料開発に関われることは大きなチャンスでもあります。特に若手の材料研究開発者には、非常に面白い時期に仕事をしているのだという前向きな実感を持ってもらいたいと思います。私自身も、さらに研鑽を積み、新たなニーズに答えて行きたいと思っています。

参考文献

- 1) 井上宜治, 平出信彦, 潮田浩作: 鉄と鋼, 102 (2016), 704.
- 2) 第5版鉄鋼便覧, 第4巻, 分析・試験, 日本鉄鋼協会, 東京, (2014), 55.
- 3) 中村佳澄, 網田仁, 高橋早苗, 松本志磨子: Journal of Surface Analysis, 15 (2008), 50.
- 4) 杉山昌章: 塗装工学, 41 (2006), 79.
- 5) 河野崇史, 野呂寿人, 佐藤馨: 表面技術, 59 (2008), 797.
- 6) J.M.Francis: J. Iron Steel Inst., 204 (1966), 910.
- 7) J.F.Radavich: Corrosion, 15 (1959), 613 t.
- 8) D.Caplan and M.Cohen: J. Met., 4 (1952), 1057.
- 9) 中山忠行, 押田良機: 日本金属学会誌, 35 (1971), 358.
- 10) 庄司雄次, 秋山俊一郎, 私市優, 永利匡輔, 星弘充: 鉄と鋼, 63 (1977), 700.
- 11) G.C.Wood, J.A.Richardson, M.G.Hobby and J.Boustead: Corros. Sci., 9 (1969), 659.
- 12) 井上宜治, 平出信彦, 林篤剛, 潮田浩作: 鉄と鋼, 103 (2017), 184.
- 13) 井上宜治, 平出信彦, 林篤剛, 潮田浩作: 日本金属学会誌, 82 (2018), 130.
- 14) 井上宜治, 菊池正夫, 天藤雅之, 梶村治彦: 日本金属学会誌, 70 (2006), 880.

(2019年1月30日受付)