The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	ラマン分光およびアコースティックエミッションその場観察によるステンレス鋼の耐高温酸化性評価
Author(s)	來村, 和潔
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/73470
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

博士学位論文

ラマン分光およびアコースティックエミッション その場観察による ステンレス鋼の耐高温酸化性評価

來村　和潔

2018年　3月

大阪大学大学院工学研究科

目次

第 1 章　序論 1
1.1.　緒言（本研究の必要性） 1
1.2.　従来研究 3
1.2.1.　繰り返し酸化 3
1.2.2.　RE添加効果 4
1.2.3.　スケール剥離の観察法 5
1.2.4.　スケール応力測定法 6
1.3.　本研究の目的 9
1.4.　本論文の構成 9
1.5.　参考文献 11
第 2 章　高温ラマンによる応力測定法の開発 15
2.1.　緒言 15
2.2.　実験 17
2.2.1.　供試材 17
2.2.2.　ラマン分光法 18
2.3.　結果および考察 21
2.3.1.　高温ラマン測定 21
2.3.2.　スケール中応力測定のための標準スペクトル 26
2.3.3.　ステンレス鋼表面スケールの成長応力 27
2.3.4.　スケール成長応力 30
2.4.　結言 32
2.5.　参考文献 33
第 3 章　スケール剥離のその場解析手法の開発 35
3.1.　緒言 35
3.2.　実験 36
3.3.　結果 38

3.3.1. AE による剥離観測 38
3.3.2. 酸化皮膜の SEM 観察 42
3.3.3. ラマン分光による内部応力測定 42
3.4. 考察 43
3.5. 結言 48
3.6. 参考文献 49
第 4 章 スケール剥離と内部応力におよぼす板厚の影響 52
4.1. 緒言 52
4.2. 実験 53
4.3. 結果 55
4.3.1. AE 測定によるスケール剥離の観察 55
4.3.2. ラマン分光法によるスケール内部応力の測定 56
4.4. 考察 59
4.4.1. スケールの剥離と応力緩和 59
4.4.2. 母材ステンレス鋼と発生内部応力 60
4.5. 結言 63
4.6. 参考文献 65
第 5 章 繰り返し酸化における RE 添加効果 68
5.1. 緒言 68
5.2. 実験 69
5.2.1. 供試材 69
5.2.2. 繰り返し酸化試験 69
5.2.3. AE 測定法 71
5.2.4. ラマン分光測定 72
5.2.5. スケール性状調査 72
5.3. 結果 73
5.3.1. 繰り返し酸化試験 73
5.3.2. 冷却中その場測定（AE 測定） 74
5.3.3. 冷却中その場測定（ラマン測定） 77
5.4. 考察 81
5.4.1. 繰り返し酸化と breakaway 酸化 81
5.4.2. スケール内部応力とスケール剥離 86

5.5.　結言 91
5.6.　参考文献 93
第 6 章　総括 96
6.1.　総括 96
6.2.　本論文に関係する投稿論文 99
6.3.　謝辞 100

第1章　　序論

1.1. 緒言（本研究の必要性）

人の文明の始まりは，言語・道具とともに，火の使用にあると考えられている．火の利用にともない，耐火材料である石や粘土さらには金属材料が用いられたことから，金属材料の高温酸化の防止や対策は古くから続き，文明の発展とともに進化してきているといえる．したがって，科学技術として理論研究されたのも早く，新居によると「金属の高温酸化がはじめて理論的にとりあつかわれるようになったのは，G. Tammann（1920 年），または N.B.Pilling, R.E.Bedworth（1923 年）らによる放物線速度則の提案，およびその実験的な実証以後のことであろう．」とあり，さらに，「その後，C.Wagner が 1933 年に放物線速度定数 k_p の内容を酸化皮膜中の物質輸送という観点から解析し，金属の高温酸化の理論的基礎を確立した．」と述べている[1]．その後，酸化初期などにおける酸化モデルと速度則，合金への展開，温度域の拡大や，硫化など他の化学反応も関係する高温腐食と呼ばれる多様な雰囲気への拡大など，高温酸化の研究分野は多岐多様に発展してきたといえる．

多くの研究分野と同様に，高温酸化に関する研究の方向性は社会情勢に起因する．日本国では，必要とするエネルギーのほとんどを輸入に頼ることから，特にエネルギー効率の向上に向けた取り組みが早くからなされてきた．例えば，火力発電における効率の向上の手法の一つとして，ボイラー管の作動温度の高温化がある．1945 年ごろでは 450 ℃，4.1 MPa であった蒸気条件は，2000 年には USC 技術（Ultra Super Critical）では 600／620 ℃，25 MPa と上昇し，エネルギー効率が改善されてきた[2]．これを支えてきた技術の一つが，材料開発である．ボイラー管用材料は耐高温酸化性だけでなく，クリープ破断強度などの高温強度の向上も求められており，工業的には材料コストとのバランスも考慮しなければならない．したがって，フェライトステンレス鋼（2Cr，9Cr，12Cr 系），オーステナイトステンレス鋼（18Cr-8Ni，15Cr-15Ni，25Cr-20Ni 系）が規格化されており，最近では，蒸気温度 700℃に対応した高温材料として 23Cr-45Ni 系や 30Cr-50Ni といった高 Ni 合金も提案されている[3]．

上記のようなエネルギー効率向上の方策をもってしても，100％の効率を実現しているわけではない．経済産業省資源エネルギー庁による統計が示すように[4]，国内に供給されたエ

ネルギーと最終的に消費されたエネルギーを比較すると，1／3ものエネルギーが利用されずに排出されていることがわかる．さらに詳細を検討するために，この統計値から Fig.1.1 を作成した．図からわかるように，国内供給の約 68%を最終利用しているにすぎず，特に供給の 26%を使用する発電では，その投入エネルギーの 40%ほどしか最終利用に至っていない．さらにこの傾向は，2010 年よりほとんど変化していない．しかし，世界的には，今後も人口増加と産業発展によりエネルギーの消費総量は増える一方である．これらのエネルギー問題に対する方策の一つとして，分散型エネルギーによるエネルギーの高効率な利用の試みがなされている．

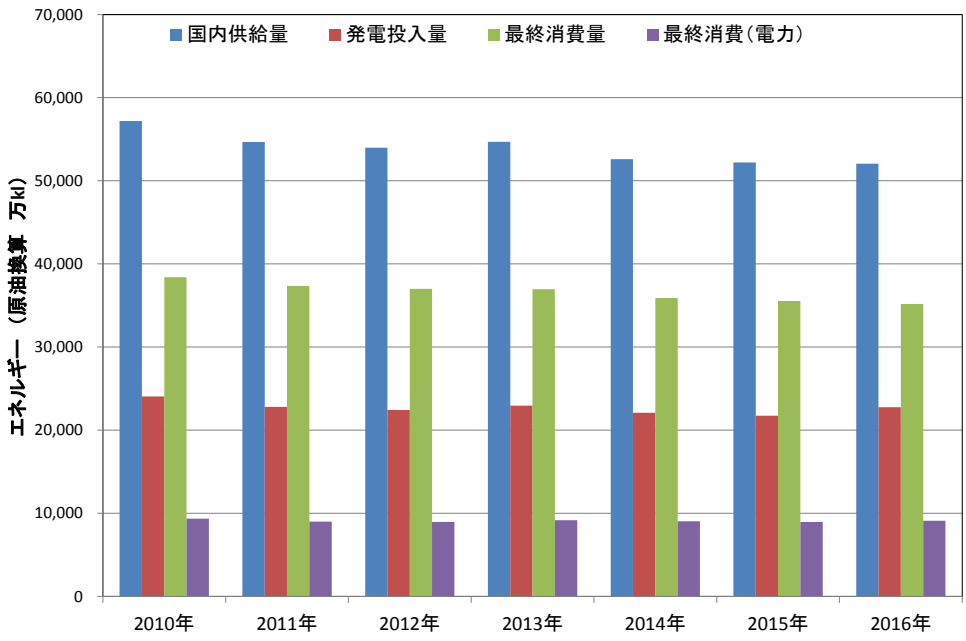


Fig. 1.1　日本国におけるエネルギー需給の推移
（資源エネルギー庁　総合エネルギー統計[4]より作成）

分散型エネルギーは比較的小規模で，かつ様々な地域に分散しているエネルギーの総称であり，従来の大規模・集中型エネルギーに対する相対的な概念である．したがって種々の分類方法がある[5,6]が，文献[5]によると再生可能エネルギー発電（太陽光・風力発電など），コジェネレーション，熱源機（ヒートポンプなど）に大別されている．これらの中でもコジェネレーションは発電により発生する熱利用の拡大を意図したものであり，燃料の持つエネルギーの約 75～80%に達する総合エネルギー効率が実現可能であるといわれている．コジェネレーション設備には，ガスタービンに代表される内燃機関を活用したり，固体酸化物形燃

料電池（SOFC）に代表される燃料電池を活用したシステムなどがある[6]．また，コジェネレーションにより発生させた熱は貯蔵や運搬することが困難なため，コジェネレーション設備は各家庭や各商業施設といった消費地に，いわゆるオンサイトに導入される．オンサイトに導入されることにより，コジェネレーション設備の金属材料に新たな材料問題，研究課題をもたらした．家庭での利用を例にとると，朝起床とともに運転を開始し，就寝により停止する，いわゆる DSS（Daily Start and Stop）運転が特徴となる．すなわち，大規模な発電所が定期補修以外に停止せずに高温の一定温度で運用されることに対し，材料が繰り返し熱履歴を受けることである．DSS 運転を仮定すると，1 年に 365 回，10 年で 3650 回もの熱履歴をもたらすことになる．

この熱履歴は，使用される材料の耐高温酸化特性に新しい問題を提起することになる．すなわち，高温酸化における繰り返し酸化特性の機構解明と対策である．後述するが，繰り返し酸化試験における材料寿命は，等温保持の連続的酸化試験における材料寿命よりも短いことが古くから知られており，これまでにも繰り返し酸化特性に関する研究は，数多く行われてきた．しかし，それらの研究の多くは，長時間連続試験の加速試験であったり，耐酸化コーティングの剥離耐性を調査することが目的であり，繰り返し酸化のメカニズムに関する研究は少ない．したがって，DSS 運転に耐えられる材料開発のためには，繰り返し酸化における耐酸化性向上の手法の検討やそのメカニズム解明について研究が必要である．

本章では，まず繰り返し酸化に関する研究ついて述べ，さらに繰り返し酸化の抑制に顕著な効果を示す RE（reactive elements）添加効果の研究について述べる．さらにこれらに関連してスケール中の内部応力の評価とその応力により引き起こされるスケール剥離を把握することが重要であると考えた．そこで，スケール剥離に関する研究やスケール内部応力測定に関するこれまでの研究について述べる．これらをもとに，1173 K での耐熱ステンレス鋼の繰り返し酸化に関する研究や RE 添加による影響の検討を行う上で問題点と切り口について整理し，最後に本研究の目的および構成を示す．

1.2. 従来研究

1.2.1. 繰り返し酸化

繰り返し酸化に関する研究がいつから始まったかは定かではないが，やはり社会情勢からの要請として商品性能向上のために行われ始めたことが容易に推測できる．すなわち，E.B.Evans は，高純度 Cr とヒーター用発熱体材料として用いられる 80Ni-20Cr 合金の酸化

速度の研究において，繰り返し酸化の影響を言及している[8]．1970 年には，M.J.Fleetwood と J.E.Whittle により Ni 基合金の繰り返し酸化が等温酸化よりもはやく進行することがが報告された[9]．さらに 1973 年には，C.E.Lowell により Ni-Cr 合金の繰り返し酸化と等温酸化について報告がなされた[10]．このように，繰り返し酸化に関する研究は，等温保持の連続酸化との対比として始まった．また，繰り返し酸化によって酸化が促進されて材料寿命が短くなることから，長時間等温保持酸化試験の代わりに用い，寿命予測の加速試験として位置づけられた研究も報告されている．その後，次項で詳細を述べるが， RE の添加が連続酸化のみならず繰り返し酸化の速度を低下させるので，材料寿命の長期化に有効であることが報告されている．また，より高温での利用を目指し母材上に施す耐酸化コーティング（Thermal Barrier Coatings：TBC）の耐剥離特性評価としての繰り返し試験に関する研究もなされている[11-13]．一方，繰り返し酸化に関する理論的研究は多くなく，現状では，現象の整理にとどまっている[14,15]といえる．

1.2.2. RE添加効果

Y，La，Ce といった希土類（rare earth）元素および Th，Hf などの活性金属（reactive elements：RE）の添加による耐酸化性の改善は古くから知られており，すでに 1979 年には解説論文がある[16-18]．これらによると，1930 年代に Hessenbruch が RE を微量添加することによる各種電熱線(ニクロム線，Fe-Cr-Al 線)の著しい寿命伸長が報告されているようである[18]．その後の研究による添加効果を以下にまとめる[1,16,17]．

（1） Cr や Al の優先酸化を促進し，表面にα-Cr_2O_3 やα-Al_2O_3 の均一な皮膜を形成する時期を早める．

（2） 生成した皮膜の密着性を著しく改善する．

（3） 生成した皮膜の定常成長速度が小さくなる．

また，これらの効果を説明するために，以下の酸化機構が提案されている[19]．

（i） RE 酸化物が根のように合金粒界に侵入し，酸化皮膜を金属表面に固着させる（keying 効果）

（ii） 原子半径の大きい RE は空孔の消滅場所として働き，空孔が集まってボイド（空隙）を形成するのを抑制する

（iii） RE 酸化物が酸化皮膜中に分散し，金属イオンの外方拡散を抑制し，Rhines モデル[20]による圧縮応力の発生を減少させ，外層酸化皮膜の密着性を向上させる[21]

（iv）　RE が酸化皮膜中に固溶し，酸化皮膜の塑性変形能を大きくする

（v）　RE 酸化物が皮膜/母材金属界面に集積し応力緩和を誘起する

しかしながら，いずれの解説においても，これらの提案の詳細は明らかでないと結ばれている．

その後，Smeggil らにより，Y は S を固定し，スケール母材界面への S 偏析を防ぎ，さらにスケールー母材の密着力の低下を防ぐことが示唆された[22]．これを受け，谷口は，「硫黄効果説」を考察したが[23]，「さらに，今後進めるべき研究として，スケールの微細構造と変形能およびそれに及ぼす活性元素の影響，活性元素のスケール内での存在形態，等温および繰返し酸化条件下でのスケールの機械的性質，応力発生挙動，スケールの物性，活性元素の複合添加など多数ある．」と結んでいる．同様のことは，Stawbridge ら[24]や Pint[25]によっても提唱されている．しかし，これらの研究では，オージェ電子分光法中での真空中加熱により S が偏析するかどうかを観察している．スケール／母材界面に S が実際に偏析する様子は，Hou らによって，スケールを強制剥離させた表面の観察により示された[26]．

一方，酸化速度の低下に関しては，Pieraggi と Rapp がスケールー母材界面への偏析に起因した説を提唱した[27]が，2003 年に Pint らによる TEM 観察から，Al_2O_3 スケールの粒界に RE イオンが偏析することが示され，この影響によりカチオンの外方拡散が制限されるとの説が提唱された[28]．さらにα-Cr_2O_3 スケールでも同様の現象が観測され[29,30]，酸化物粒界での RE のスケール粒界偏析が実証されつつある．　その後は RE 偏析が，Ti-Al 合金のスケールでも観測される[31]など報告されているが，RE 添加による酸化速度低下の作用機構は，2017 年でもいまだに議論されており[32]，明らかになっているとは言い難い．

1.2.3. スケール剥離の観察法

スケール剥離の普遍的な定量化手法の一つは，重量法であろう．試験片からのスケール脱離による重量減少測定や，脱離したスケールを捕集して重量測定を行う方法である．試験片の重量は，天秤法などにより連続的に測定することが可能であり，冷却中における剥離の観察にも用いられてきた．

一方，高圧水の衝突によって生じる外力によるスケール剥離は，鉄鋼製品の製造プロセスにて製品の表面キズなどの性状を決定することから重要な問題と位置づけられ，種々の研究がなされている[33,34]．さらに，鉄鋼製品の製造プロセスに関係してスケールが自発的に膨れて剥離する現象（ブリスタリング）に着目した研究もなされている[35,36]．これらの研究

におけるスケール剥離を定量化する手法として，重量法や表面観察から剥離面積を算出する方法などが用いられている．

しかし，α-Cr_2O_3 やα-Al_2O_3 に代表される保護的なスケールは薄いので重量法での評価は難しい．そこで TLA（Thin layer activation）法が提案されている[37]．これは，高エネルギー線照射により表層を放射化し，放出される放射線量の減少から，表層の厚さの減少や剥離を評価する手法であり，20%Cr-25%Ni-Nb ステンレス鋼上のスケールの剥離観察に適用された例が報告されている[38]．しかし，放射化された部材すなわち放射性物質の取り扱いは簡便ではなく，一般的とは言い難い．

薄いスケールの剥離を高温その場で簡便に観察するのに適した手法は，アコースティックエミッション（以下，AE）であると考えられる．これは，スケール剥離により生じたひずみエネルギーの開放を固体振動の波としてとらえる手法であり，スケールの脱落を伴わないクラックも観測可能なメリットがある．Coddet らが Ti 上に生成させた酸化物スケールの破壊を観測した[39]研究が最初であると考えられる．AE が用いられ始めた初期においては，板やパイプ状の試料を炉外まで伸ばして直接センサーに接続していた[40]．その後，弾性エネルギー波を伝える wave guide として白金などを用い，炉内の試料と炉外のセンサーとを接続する手法が用いられるようになった[41,42]．この wave guide を用いる手法により，試料全体を均一な温度とすることが可能となり，データの質の向上に寄与したと考えられる．Shores らはオーステナイト鋼を 1073 K の空気中で酸化させた後，冷却中での AE 測定を行った．冷却中に剥離が観測され，さらに冷却途中で一旦定温保持すると剥離が停止するが，冷却を再開すると剥離も再び始まることを観測した[43]．このことから，剥離は酸化皮膜中に発生する応力と関係があるだろうと推測している．しかし，剥離と応力を同時に高温その場で測定する必要があるため，実証した報告は見られない．また，AE 測定によるスケール剥離の観察手法導入の初期では，信号のイベント数の計測のみが行われたが，近年はコンピュータ等の計測技術の発展により，AE 信号波形の取得が可能となってきている．

1.2.4. スケール応力測定法

スケール中の内部応力の測定法の歴史は上記の解析方法と比較するとまだ浅いといえる．H. E. Evans と A-M. Huntz は[44]内部応力計測法を（i）機械的な変形から算出する方法，（ii）X 線回折（以下 XRD）法，（iii）ラマン分光法に大別している．さらに，（i）の変形のさせ方により，Specimen extension tests，Deflection method，Catenary method と分類している．

この機械的な変形から算出する手法のうちDeflection methodは，薄板状試料の片面を酸化させないようにし，酸化させた面側の膨張による試料のそり・たわみをもとに算出する手法であり，たわみ法（bent-strip）とも呼ばれ，多くの報告がなされてきた[45-47]．この手法は，炉内を観察できる場合や光などを用いて変形量を炉外から測定することにより冷却中の測定も可能であるが，応力値の算出にはスケールのヤング率が必要である．しかし，この値には標準物質の値を用いるが，一般にスケール酸化物は化学量論組成ではなく，欠陥を有する場合や，複層など複雑な構造を有する場合など，標準物質の値からのずれが問題となる．また，表面スケール状態でのヤング率測定は非常に困難である．さらに，片面の酸化を完全に防止することも困難であり，定量的な解釈が難しい手法であるといえる．

XRD 法は物質中の応力状態を測定する手法として知られている．その中でも，$\sin^2\Psi$法と呼ばれる，平面方向から角度Ψ方向の面間隔を計測することにより，格子定数の変化から内部応力を算出する方法がよく知られている．この手法を高温その場でのスケール中応力測定に用いた例が報告されている[48-51]．しかし測定対象の厚みが 1μm 以下の場合，実験室レベルでの入射 X 線強度では，回折ピークを検出することは難しく，ビーム径を広げて検出強度を確保している．この場合，得られる応力値はこの測定範囲での平均値となり．スケール中の応力の部分的な解放などは計測できない．このように XRD 法は酸化初期の応力測定には適さない．

ラマン分光法は，物質に光を照射したときに散乱される光に格子振動に起因した情報が含まれることを利用した分析法である．その原理を Fig.1.2 に示す．一般に，レーザー光を入射光として光学顕微鏡を通じて試料に照射し，散乱光を分光して得られたスペクトルを基に，ピーク位置から物質の同定，ピーク半値幅から結晶の乱れ，ピーク位置のシフトから応力状態を判断する手法である．

結晶格子振動準位には，結晶構造だけでなく原子の重さも影響を及ぼすことから，XRD では判別の難しい同型の酸化物の判別が可能であり，コランダム型結晶構造のα-Cr_2O_3とα-Al_2O_3，スピネル型結晶構造のFe_3O_4，$FeCr_2O_4$，$NiCr_2O_4$，$MnCr_2O_4$，など同型の酸化物が多いステンレス鋼表面スケールの分析に適している．さらに，スケールへの透過能は約 1 μm 程度であり，さらに，原理的に金属からのラマン散乱光が生じないことから，表層の極薄なスケールの高感度な測定に適している．これらの利点によりステンレス鋼の表面スケール分析に活用されてきた[52-54]．

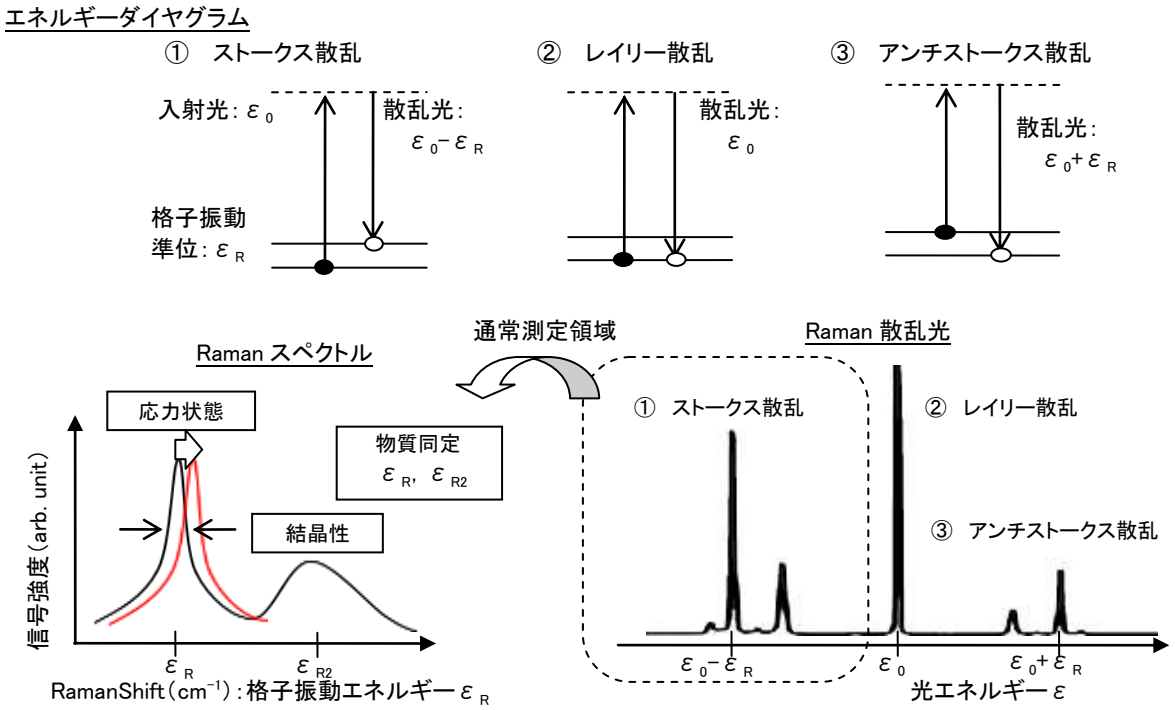


Fig.1.2 ラマン分光法の測定原理

また，励起レーザー光を可視光とすると，ラマン散乱光も可視光領域となり，大気などのガスが測定の支障とならず，さらに通常の光学素子の利用が可能である．すなわち，通常の光学ガラスを対物レンズに用いた顕微鏡や反射ミラー，窓材の利用が可能であり，高温セル中や溶液セル中での測定が可能で，様々なその場測定に活用が図られてきた[55].

近年では，高感度な CCD 検出器や明るい分光器の開発により，スケール内部応力の高温その場測定が実現されるようになってきた[56]. Mougin や Galeri らのグループによる多くの報告があり[57-60]，さらに Kemdehoundja らの報告[61]が続き，これらを Hou らがレビューにまとめている[62]. また，最近でも Guerain らは，Ni-30%Cr と Fe-47%Cr に生成する表層スケールの応力測定から，剥離に関する研究を報告している[63]. しかし，ラマン分光法は，FeO のような対称性の高い結晶構造を持つ物質では，原理的にラマン不活性となり検出できない．また，信号強度も物質に依存して大きく変わるため信号強度を物質量に変換することは難しい．以上のように，分析手法として扱いに難しい点があるため，広く普及した手法ではなく，したがって高温その場測定に応用した報告は必ずしも多くない．

1.3. 本研究の目的

前項に述べた従来研究を踏まえ，耐熱ステンレス鋼の繰り返し酸化に関する研究を行う上で問題点と切り口について整理し，本研究の目的を述べる．

分散型電源の一つであるコジェネレーション設備に利用されるマイクロガスタービン（MGT）の熱交換器や SOFC における熱交換器の一つである再生器に用いられる耐熱ステンレス鋼は，DSS 運転による繰り返し熱履歴を受けることや箔形状であることを特徴とする．繰り返し熱履歴は，冷却中の保護スケールの破壊を促進し，さらなる酸化を引き起こして母材鋼の肉厚減少を促進し，ついには breakaway 酸化と呼ばれる急激な酸化を生じて流路の破壊や閉塞に至る．箔形状の影響を筆者らのグループにより長時間連続酸化試験により検討した[64]．その結果，スケールに用いられる Cr の母材鋼からの供給量が箔であるため限られており，breakaway 酸化は Cr 消費が引き金となることを明らかにした．しかし，繰り返し酸化における箔形状の影響は，よくわかっていない．そこで本研究では，繰り返し酸化のメカニズム解明のために，AE を用いたスケール剥離の高温その場観察法およびラマン分光法を用いたスケール内部応力の高温その場測定法を開発し，スケール内部応力と剥離の相関を検討するとともに，繰り返し酸化およびこれにより引き起こされる breakaway 酸化の発生機構についてスケール破壊挙動から検討した．さらに，箔材料を念頭に板厚の影響や繰り返し酸化に顕著な影響をもたらす RE（reactive elements）添加について検討をおこなった．

AE を用いたスケール剥離の高温その場観察により，剥離面積観察などでは困難な試験片全体の情報を得ることが可能とし，冷却時の全体像を得ることが可能となる．さらに，近年ではコンピュータ等の計測技術の発展により，信号のイベント数の計数のみならず，信号波形の取得が可能となり，スケール剥離に関する高度な情報を得ることが期待される．一方，ラマン分光法を用いたスケール内部応力の高温その場測定は，保護的な役割を示す薄膜のスケールの解析に適している．そこで，これら二つの高温その場観察法を組み合わせることにより，スケール内部応力とそれにより引き起こされるスケール剥離を冷却中の過渡現象として明らかにすることが期待される．さらに，これらをもとにして，長年明確となっていなかった RE 元素による効果を明らかにすることも期待できる．

1.4. 本論文の構成

本論文は，次のような構成となっている．

第2章では，ラマン散乱分光法を用いたスケール皮膜中応力測定法の開発について述べる．他の手法との比較によりその妥当性を検討した．
第3章では，繰り返し酸化挙動の解明に重要なスケール剥離に対し，AE 測定を用いた冷却中スケール剥離解析手法の開発について述べる．さらにラマン分光によるスケール内部応力測定からα-Cr_2O_3 やスケールのヤング率などを算出し既報告との比較によりその妥当性を検討した．
第4章では，前章までで述べた2つのその場解析手法を用いて，冷却中のスケール中の内部応力の発生メカニズムを検討し，母材鋼の板厚による影響を考察した結果を示す．
第5章では，2つのその場解析手法を活用して RE 添加の影響を明らかにし，耐繰り返し酸化性の向上メカニズムを検討した結果を示す．
第6章では，本研究で得られた知見の総括を行う．

1.5. 参考文献

[1] 腐食防食協会:「金属材料の高温酸化と高温腐食」, 腐食防食協会編 丸善株式会社, 東京 日本, (1982)

[2] 村松清貴: 圧力技術 第 34 巻 2 号 (1996) p. 60-71

[3] 仙波潤之, 岡田浩一, 浜口友彰, 石川茂浩, 吉澤満: 新日鐵住金技報 第 397 号 (2013) p. 71-77

[4] 経済産業省資源エネルギー庁: HP, http://www.enecho.meti.go.jp/

[5] 総合資源エネルギー調査会: 長期エネルギー需給見通し小委員会(第6回会合) 資料1, (2015)

[6] 一般社団法人日本電気工業会 HP: https://www.jema-net.or.jp/Japanese/res/dispersed/010.html

[7] コージェネ財団 HP: http://www.ace.or.jp/index.html

[8] E. B. Evans: CORROSION, Vol. 21, No. 8, (1965) p. 274-274.

[9] M. J. Fleetwood and J. E. Whittle: British Corrosion Journal Vol. 5, Issue 3, (1970) p.131-137

[10] C. E. Lowell: Oxidation of Metals, Vol. 7, No. 2, (1973) p.95-115

[11] T. Shimizu, T. Iikubo and S. Isobe: Proceedings of "High Temperature Aluminides and Intermetallics", San Diego, USA, (1991) p. 602–607

[12] V.K. Tolpygo and D.R. Clarke: Surface and Coatings Technology, Vol. 200, Issues 5–6, 21, (2005) p. 1276-1281

[13] J. A. Haynes, B. A. Pint, Y. Zhang and I. G. Wright: Surface and Coatings Technology, Vol. 202, Issues 4–7, 15, (2007) p. 730-734

[14] D. Poquillon and D. Monceau: Oxidation of Metals, Vol. 59, Nos. 3/4, (2003) p.409-431

[15] C. E. Lowell and D. L. Deadmore: Oxidation of Metals, Vol. 14, No. 4, (1980) p.325-336

[16] 斎藤安俊:鉄と鋼 第 65 巻 第 7 号 (1979) p.747-771

[17] 根本力:日本金属学会会報 第 18 巻 第 3 号 (1979) p.192-200

[18] W. Hessenbruch: *"Metalle und Legierungen für Hohe Temperaturen"*, Springer-Verlag, Berlin, Deutschland, (1940)

[19] F. A. Golightly, F. H. Stott and G. C. Wood: Oxidation of Metals, Vol. 10, No.3, (1976) p. 163-187
[20] N. F. Rhines and J. S. Wolf: Metallurgical Transactions, 1, (1970) p. 1701-1710
[21] F. A. Golightly, G. C. Wood and F. H. Stott: Oxidation of Metals, Vol. 14, No.3, (1980) p. 217-234
[22] J. G. Smeggil, A. W. Funkenbusch and N. S. Bornstein: Metallurgical transactions, 17A, (1986) p.923-932
[23] 谷口滋次: 防食技術 第38巻 (1989) p.177-184.
[24] A. Stawbridge and P. Y. Hou: Materials at High Temperatutres, Vol. 12, Issue 2-3, (1994) p. 177-181
[25] B. A. Pint: Oxidation of Metals, Vol. 45, Issue 1-2, (1996) p. 1-37
[26] P. Y. Hou: Materials and Corrosion, Vol. 52, Issue 5, (2000) p. 329-337
[27] B. Pieraggi and R. Rapp: Journal of the Electrochemical Society, Vol. 140, No. 10, (1993) p.2844-2850
[28] B. A. Pint, K. L. More and I. G. Wright: Materials at High Temperatures Vol. 20, Issue3, (2003) p. 375-386
[29] H. Fujikawa, T. Morimoto, Y. Nishiyama and S.B. Newcomb: Oxidation of Metals Vol. 59, Issue 1-2, (2003) p. 23-40
[30] 冨士川尚男: 材料 第 53 巻 第 11 号 (2004) p.1165-1169
[31] Y. Wu,Y. Umakoshi, X. W. Li and T. Narita: Oxidation of Metals Vol. 66, Issue 5-6, (2006) p. 321-348
[32] H. M. Tawancy: Materials at High Temperatures Vol. 34, Issue 1, (2017) p. 22-32
[33] 岡田光, 深川智機, 石原晴彦, 岡本篤樹, 吾妻正敏, 松田行雄:鉄と鋼 第 80 巻 第 11 号 (1994) p.849-854
[34] 岡田光:新日鐵住金技報 第 401 号 (2015) p.75-81
[35] 近藤泰光, 多根井寛志, 潮田浩作, 前田宗之:鉄と鋼 第 100 巻 第 3 号 (2014) p.352-358
[36] 近藤泰光, 多根井寛志, 鈴木規之, 潮田浩作, 前田宗之:新日鐵住金技報 第401号 (2015) p.82-90
[37] M. F. Strossnijder: *"Thin Layer Activation in Materials Technology"*, P. Misaelides ed., Plenum Press, New York, US (1994)

[38] J. Asher, M. J. Bennett, R. W. M. Hawes, J. B. Price, A. T. Tuson, D. J. Savage and S. Sugden: Materials Science and Engineering, Vol. 88, (1987) p. 143-150

[39] C. Coddet, G. Beranger and J. F. Chretienin: *"Materials and Coatings to resist High Temperature Corrosion"*, D. R. Holmes and A. Rahmel, eds. Science Publisher Ltd., London, UK, (1978)

[40] A. S. Khanna, B. B. Jha and Baldevraj: Oxidation of Metals, Vol. 23, (1985) p. 159-176.

[41] M. Schütze: Oxidation of Metals, Vol. 24, (1985) p. 199-232.

[42] S. Taniguchi, T. Furukawa and T. Shibata: ISIJ International, Vol. 37, Issue 3, (1997) p.263-271

[43] D. A. Shores, J. H. Stout and W. W. Gerberich: US DOE Rep. DOE-ER-45337-5, (1992)

[44] H. E. Evans and A-M. Huntz: Materials at High Temperatures, Vol. 12, Issue 2-3, (1994) p.111-117

[45] S. Taniguchi: Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, Vol.25, (1985) p.3-13

[46] D. Delaunay, A. M. Huntz and P. Lacombe: Corrosion Science, Vol.20, (1980) p. 1109-1117

[47] A. Norin: Oxidation of Metals, Vol.9, No.3, (1975) p. 259-274

[48] 片英周, 本間 禎一, 高桑 一雄: 日本金属学会誌, 第 47 巻 第 8 号 (1983) p.663-670

[49] D. Zhu, J.H. Stout and D.A. Shores: Materials Science Forum, Vol. 251-254, (1997) p. 333-340

[50] D. Zhu, J.H. Stout, J. C. Nelson and D. A. Shores: Materials Science Forum, Vol. 251-254, (1997) p. 437-444

[51] E. Schumann, C. Sarioglu, J. R. Blachere, F. S. Pettit, G. H. Meier: Oxidation of Metals, Vol. 53, Nos. 3/4, (2000) p.259-272

[52] 松田恭司: 材料と環境 第 51 巻 (2002) p. 433-438

[53] 山中和夫, 松田恭司: 防食技術 第 39 巻 (1990) p. 254-262

[54] G. Calvarin, A. M. Huntz, A. Hugot Le Goff, S. Joiret, M. C. Bernard: Scripta Materialia, Vol. 38, Issue 11, 5, (1998) p. 1649-1658

[55] 土井教史, 来村和潔, 工藤赳夫, 藤本慎司: 材料と環境 第 60 巻, (2011) p.445–448

[56] J. Birnie, C. Craggs, D. J. Gradiner and P. R. Graves: Corrosion Science, Vol.33, No.1, (1992) p. 1-12

[57] J. Mougin, N. Rosman, G. Lucazeau and A. Galerie: Journal of Raman Spectroscopy, Vol. 32, (2001) p. 739-744

[58] J. Mougin, T. Le Bihan and G. Lucazeau: Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 62, Issue 3, (2001) p. 553-563

[59] J. Mougin, M. Dupeux, L. Antoni and A. Galerie: Materials Science and Engineering A, Vol. 359, Issue 1-2, 25, (2003) p. 44-51

[60] A. Galerie, S. Henry, Y. Wouters, M. Mermoux, J.-P. Petit and L. Antoni: Materials at High Temperatures, Vol. 22, Issue 1-2, (2005) p. 105-112

[61] M. Kemdehoundja, J. L. Grosseau-Poussard, J. F. Dinhut and B. Panicaud: Journal of Applied Physics, Vol. 102, Issue 9, (2007) Article number 093513

[62] P.Y.Hou, J. Ager, J. Mougin and A. Galerie: Oxidation of Metals, Vol. 75, Issue 5-6, (2011) p. 229-245

[63] M. Guerain, F. Rakotovao, S.Y. Brou, G.Bonnet, B. Panicaud, J.L.Grosseau-Poussard and P. Goudeau: Journal of Alloys and Compounds, Vol. 718, (2017) p. 223-230

[64] N. Otsuka, Y. Nishiyama and T. Kudo: Oxidation of Metals, Vol. 62, Issue 1-2, (2004) p. 121-139

第2章　　高温ラマンによる応力測定法の開発

2.1. 緒言

前章で述べたように，耐繰り返し酸化特性の向上やメカニズム解明には，スケール破壊の挙動把握が重要である．耐熱ステンレス鋼では，スケールが表面を覆って保護的に働き，さらなる酸化への物理的障壁の役割を果たす．しかし，冷却過程で母材鋼とスケール層との熱収縮差によりスケールが破壊されると，保護性を示さなくなり，酸化が促進される．したがって，スケール破壊をもたらす直接の原因であるスケール内部に発生する応力を知ることが，スケール破壊のメカニズムを明らかにするために重要である[1-4].

高温酸化で生じる‘マクロな’スケールの内部応力測定法は，数多く報告されているが，もっとも多いのはたわみ法であろう．すなわち，薄片状の試験片の片面のみを酸化させ，発生した試験片のそり・たわみから応力を算出する手法である [5] ．本手法は比較的簡便であるが，測定から得られるのはひずみ変形なので，応力の算出にはスケールのヤング率が必要である[6,7].

一方，物質中の応力状態を測定する手法として XRD 法がよく知られており，高温でのスケール中応力その場測定に用いた例が報告されている[8,9]．実験室レベルでの X 線強度では，厚みが 1 μm 以下の場合，XRD 法で検出することは難しく，ビーム径を広げて広い領域を測定することにより，検出強度を確保している．この場合に得られる応力値は測定領域の平均値となり．スケール内部応力の部分的な解放などは観察できないと指摘されている．したがって XRD 法は酸化初期の薄いスケール中の応力測定には適していない.

さらに，スケールの応力測定に適した手法としてラマン分光法がある．ラマン分光法は格子振動に起因した情報をもたらし，振動モードピークのシフト量から内部応力を算出することができる．近年，高検出感度の CCD 検出器や明るい分光器の開発により，ラマン分光法によるスケール内部応力の高温その場測定がなされるようになってきた[10-14]．励起レーザー光を可視光とすることにより，ラマン散乱光も可視光領域となり，通常の光学素子の利用が可能である．すなわち，光学ガラス製のレンズや反射ミラー，窓材の利用が可能であり，高温環境でのその場測定に適している．さらに，スケールへの透過能は約 1 μm 程度であり，また原理的に金属からはラマン散乱光が生じないので，表層の極薄なスケールの高感度な測定に適している.

なかでも，耐熱ステンレス鋼の主要なスケールであるα-Cr_2O_3 について，Birnie らは微量の O_2 を含む Ar ガス中，1027 K で酸化された純クロム上に形成されたα-Cr_2O_3 の応力状態が酸化スケールの厚さが増加するにつれて減少することを報告した．また，Mouginらは室温でのα-Cr_2O_3 粉末のラマンバンドの圧力依存性を測定し，0.015 atm の酸素圧下 1027 K で純クロム上に形成されたα-Cr_2O_3 スケールの成長応力が 2.1 ～2.4 GPa の高い圧縮応力を有すると報告した[11,12].

スケールの成長応力発生に関する著名な理論として Pilling-Bedworth モデルがある[15]. これは，酸化による体積膨張を基にしたモデルであり，応力発生の目安として式（2.1）に示す Pilling-Bedworth 比（PB 比）が提案されている.

$$\text{PB 比} = \frac{\text{金属イオン1 個当りの酸化物の体積}}{\text{金属原子1 個当りの金属の体積}} \quad \cdots\cdots \quad (2.1)$$

この式を用いると，Cr/ α-Cr_2O_3 における PB 比は 1.99 と計算されるが，このモデルは酸素の内方拡散のみにより酸化皮膜が形成される場合に適用でき，金属原子の外方拡散により酸化皮膜が形成される場合には適用できない．しかし，Rhines らにより提唱された[16]モデルでは，酸化皮膜の粒界を通して酸素が内方に拡散し母材鋼から拡散してきた金属イオンと粒界で反応しそこで酸化物を形成し，体積膨張を起こし酸化物皮膜内に圧縮応力が生じる．このモデルに基づくと，酸化物粒界で新たに生成する酸化物の量に依存し成長応力が決まるが，この量や割合を知ることは難しく，定量的な応力の議論はなされていない.

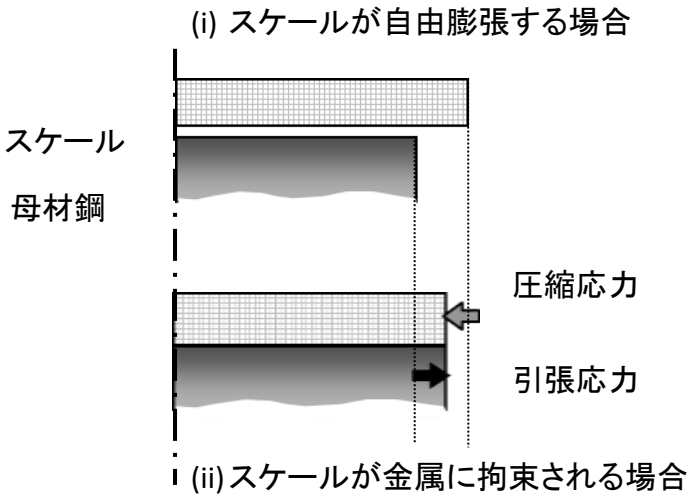


Fig. 2.1 スケールおよび母材鋼における力の働き方模式図

さらに，Fig. 2.1 に示すように，スケールに圧縮応力が発生する場合，その反力として母材鋼には，同時に引張応力が発生している．このことは，母材鋼がこの引張応力に耐えることができなければ，変形して応力が緩和されることを意味する．すなわち，スケール中の内部応力は母材鋼の強度によっても変化する場合がある．母材鋼の強度として，素材そのものの物性値である引張強度と構造体としての強度が考えられる．物性値としての引張強度は金属材料の成分により変化する．耐熱ステンレス鋼は，オーステナイト系とフェライト系に大別でき，引張強度には大きな違いがある．一方，構造体としての強度は厚みなどの形状により変化する．プレート式熱交換器では凹凸形状をプレス加工により作成するため，薄板や箔の形状で用いられる[17]．以上のように，スケール中の内部応力は母材鋼の強度，すなわち耐熱ステンレス鋼の種類および母材鋼の厚みによって変化する可能性が考えられる．

そこで，本研究では，スケール中の内部応力をラマン分光法を用いて高温その場にて測定する手法を開発し，α-Cr_2O_3 スケール内部応力に及ぼす 2 つのステンレス鋼，すなわちオーステナイト系 25%Cr-20%Ni とフェライト系 17%Cr による鋼種の影響および試料板厚による影響を検討した．

2.2. 実験

2.2.1. 供試材

本研究では真空溶解で作製したオーステナイトステンレス鋼 25%Cr-20%Ni とフェライトステンレス鋼 17%Cr を用いた．これらの化学成分を Table 2.1 に示す．

これらを鍛造，熱延さらに冷延することにより厚み 1.2 mm の板材とした．また 25%Cr-20%Ni は，さらに冷延して厚み 0.1 mm の薄板も作製した．これらに 1373 K で 90 s 間の熱処理を施した．これらの平均結晶粒径は，1.2 mm 厚，0.1 mm 厚ともに約 20 μm であった．

これらの材料を 5 mm 四方の試験片に切り出し，表面研磨を施し，さらに粒径 1/4 μm のダイヤモンドペーストによる鏡面仕上げとした．これは，ラマン分光に用いるレーザー光線によるビームスポット径が約 2 μm であるため，このスポット内でスケールが均一であることが望ましいからである．

Table 2.1 **供試材成分** （mass%）

Material	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
25%Cr-20%Ni	0.02	0.3	0.2	0.02	0.001	19.8	25.9
17%Cr	0.01	0.1	0.3	0.03	0.005	0.1	17.5

2.2.2. ラマン分光法

試験に用いたラマン分光装置は日本分光社製 NR-1100 である． Ar イオンレーザーの波長 514.5 nm を励起光として用い，×50 倍の対物レンズの顕微鏡を透過させ，ジャパンハイテック社製の高温ステージに保持された試料表面を照射した．このときのビームスポット径は約 2 μm であり，試料表面でのレーザー照射強度を 2 mW とした．一般にラマン分光法では照射強度に比例して信号強度が得られる．したがって，より高い強度での照射は高S／Nや短時間測定などのメリットをもたらす．しかし，過大な照射強度は試料表面の加熱を引き起こし，測定試料の組成変化や応力状態の変化をもたらすため望ましくない．種々の検討により，この照射強度（2 mW）は取得スペクトルに経時変化が見られない最大限のパワーであることを確認している．

本研究で用いた検出光学系は後方散乱配置としたので，照射されたレーザーにより生じたラマン散乱光は同じ光路をたどり，照射に用いた対物レンズによって収束され，ハーフミラーにより入射光路と分岐されて，分光器へ導かれ，さらに回折格子により分光されて，Princeton Instruments 社製 CCD 検出器にスペクトルとして集積された．

近年，ラマン分光法の検出器に CCD 検出器が用いられている．CCD の利点は高感度であることに加えて2次元検出器として構成できることである．これまでに主に用いられた PM（photomultiplier tube:フォトマル：光電子増倍管）検出器は1次元検出器であることから，分光器を走査させ，各波数（波長の逆数）に対応した信号強度を逐次的に取得する．したがって，各波数での信号は同時刻に測定されてはいない．本研究のような，その場観察の場合，時刻依存の情報が必要であり，一つの取得スペクトルでの同時性が担保されない PM 検出器には大きな欠点がある．一方，二次元 CCD 検出器では波数分解された光を CCD の各素子で受光することから，各素子で検出される信号の同時性が担保されることが利点となっている．一方，CCD 検出器の欠点は，PM 検出器の波数分解能がスリットで決定され，高波数分解能での測定が可能であることに対し，CCD では分光する回折格子のグレーディング刻み数と CCD 画素数に依存して波数分解能が決まり，また素子間での検出感度の一致性が求められることである．しかし，これらの CCD 検出器の欠点は，あらかじめ知ることができるため，容易に検証することができる．本研究では，波数分解能が応力シフトの算出に十分な高さを有すること，素子間の検出感度の差は十分に小さいことを確認し，測定に用いた．得られたスペクトルは，バックグラウンドを一次関数，ピークを Lorentz 関数にてフィッティングした．

Figure2.1 に，測定に用いたラマン分光装置の概略を，Fig. 2.2 に装置外観写真を示す．

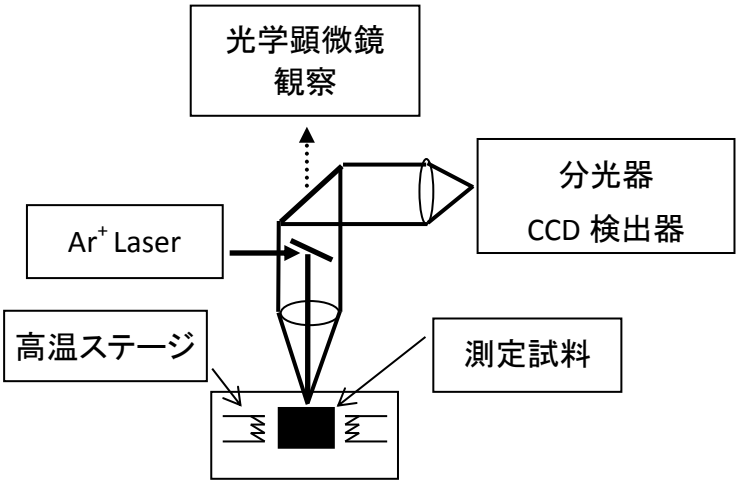


Fig. 2.1 高温ラマン分光システム概略図

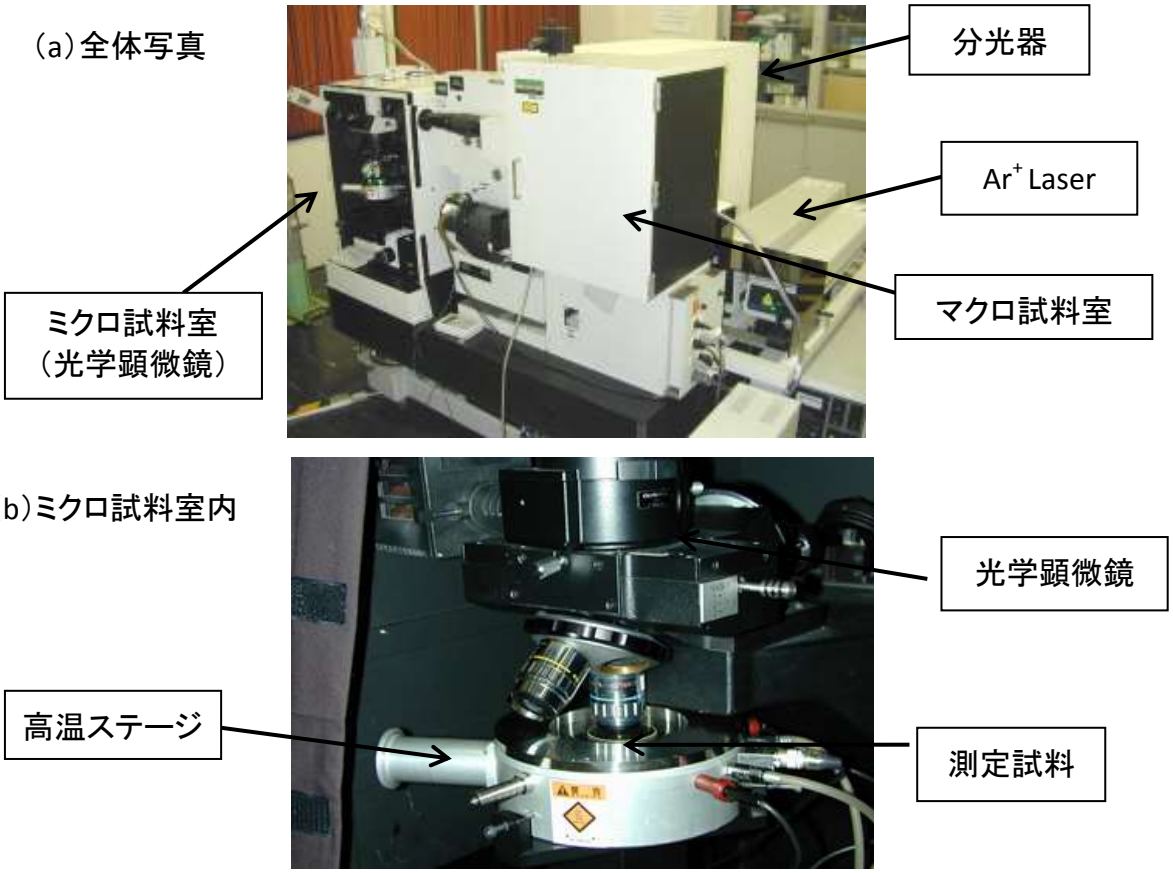


Fig. 2.2 高温ラマンシステム外観写真，(a)全体写真，(b)ミクロ試料室内

後述するように，ラマン分光法を用いた応力の測定には標準状態でのスペクトルが必要である．そこで，α-Cr_2O_3 (purity of 99.99 weight%) の焼結体を標準物質とし，大気中で前述のラマン分光装置を用い，室温（296 K）および 373 K から 1173 K までの 100 K 間隔の測定温度にて，5分から1時間保持中に複数回ラマン分光測定を行った． スペクトルは 30 秒間の露光時間で 2 回測定し平均したものを用い，さらに各温度で複数回の測定で得られたスペクトルに変化がないことを確認し，その温度での標準スペクトルとした．

25%Cr-20%Ni ステンレス鋼と 17%Cr ステンレス鋼の大気中での等温酸化試験中に，同様のラマン分光によるスケール内部応力測定を行った．昇温速度を 50 K/min.とし，1173 K での 24 時間保持中に断続的にラマン分光測定を行った．解析に十分な信号強度を得るために，測定時間は 5 分間とした．

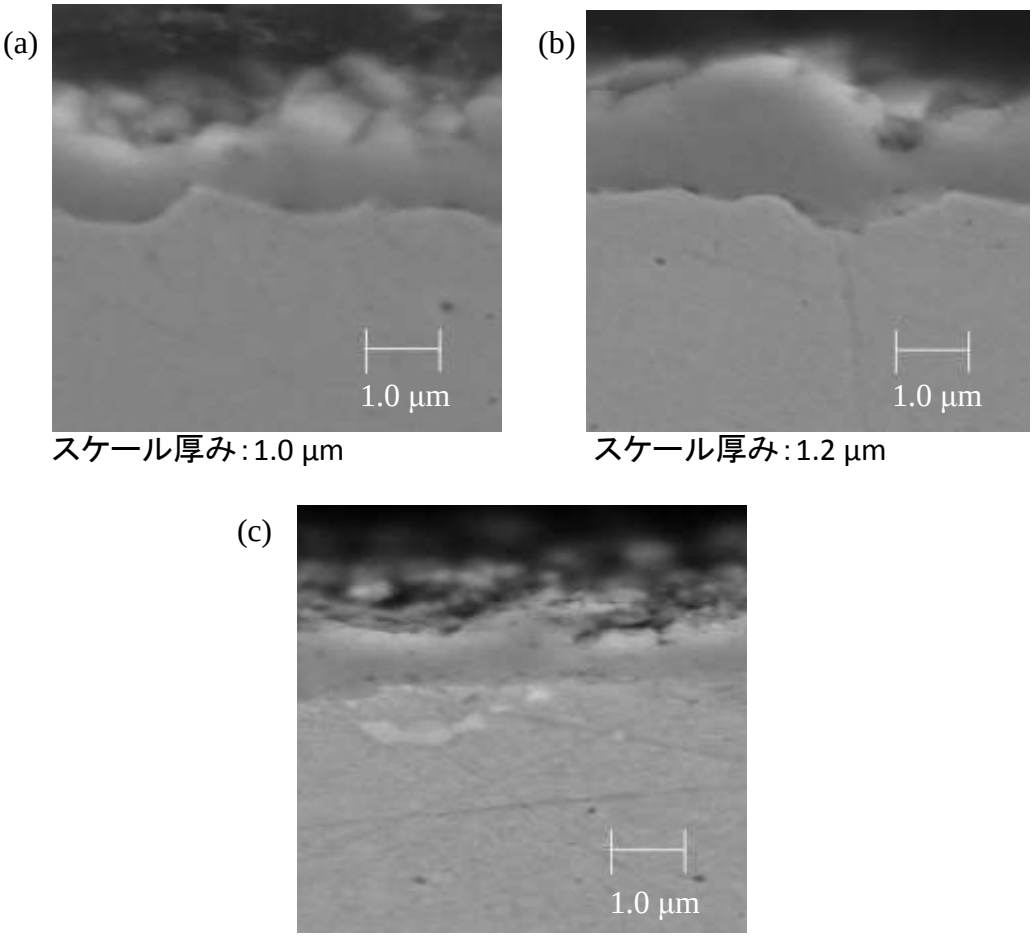


Fig. 2.3 α-Cr_2O_3 スケールの断面 SEM 観察およびスケール厚み，
(a) 25%Cr-20 %Ni ステンレス鋼 1.2 mm 厚， (b) 25 %Cr-20 %Ni ステンレス鋼 0.1 mm 厚，
(c) 17 %Cr ステンレス鋼 1.2 mm 厚

酸化試験によって生じたスケールの断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した．一例を Fig.2.3 に示す．図中に示すスケール厚みは断面観察より求めた複数個所での平均の値であり，本実験における試験片では，0.7～1.2 μm の範囲であった．さらに，SEM-EDS（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy）により，スケールはα-Cr_2O_3 単相であることが分かった．しかしながら，後述するラマン分光法による結果は，α-Cr_2O_3 に加え M_3O_4 （M=Mn,Cr,Fe）スピネル型酸化物を検出しており，この EDS の結果と一致しない．EDS 解析でスピネル型酸化物が検出されなかったのは，この最表層に生成した酸化物が非常に薄く，EDS 分析の検出下限以下であったためである．したがって，この薄い M_3O_4 層はスケール内部応力へは寄与しないと考えられる．一方，スケール厚みは経験的に得られたラマン分光可能な厚みとほぼ等しい．以上から，スケール内部応力の評価は，ラマン分光法により測定したα-Cr_2O_3 の内部応力を用いることにより可能であると考えた．

2.3. 結果および考察

2.3.1. 高温ラマン測定

Fig.2.1 および Fig.2.2 に示す装置により高温その場測定への展開したラマン分光測定に問題がないかを検証するために，各種の標準物質を用いた測定を行った．Fig.2.4 に ZrO_2 (purity of 99.99 weight%) の試薬を用いた大気中の昇温過程において各温度において測定したラマンスペクトルを示す．図が示すように，1373 K から 1473 K の間にスペクトルに大きな変化を示している．佐藤らによると約 1443 K（1170 ℃）において単斜晶から正方晶へと相変態することが知られており[18]，また，ISHIGAME と SAKURAI が示した相変態による高温ラマンスペクトルの変化[19]は，Fig.2.4 が示す変化と一致する．図中に示す試験温度は，装置メーカーにより試料温度として校正された高温ステージ中の炉体内部に埋め込まれた温度計による温度である．したがって，測定対象の試料表面温度との乖離が懸念されたが，大きな問題とはなっていないことが示された．同様にラマン分光のための励起レーザー照射による温度への影響も大きな問題とはならないことがわかった．

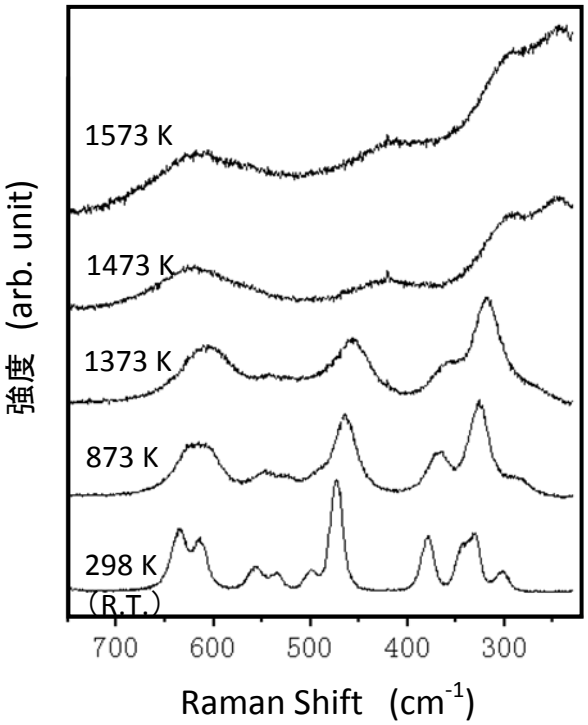


Fig.2.4 ZrO_2 の高温ラマンスペクトル

また，次項 2.3.2 にてα-Cr_2O_3の高温スペクトルについて具体的に後述するように，高温ラマン測定における特徴は熱輻射に起因したバックグラウンドの上昇および半値幅の広がりやピーク強度の低下といったスペクトル形状の変化である．バックグラウンドの上昇はこれに起因するノイズの増大により S/N の悪化を招くため，短波長レーザーによるバックグラウンドの低減を試みた．これは，高温におけるバックグラウンドが式（2.2）に示すプランクの輻射式によりあらわすことができると仮定すると，波長 λ が短い方が熱輻射の強度 I が小さいことを利用するものである．

$$I \propto \frac{1}{\lambda^3\left[e^{hc/kT\lambda}-1\right]} \quad \cdots\cdots \quad (2.2)$$

（h:プランク定数，k:ボルツマン定数，c:光速，T:絶対温度，λ:波長）

Fig.2.5 に Si を試料として Ar イオンレーザーによる励起波長を 514.5，488.0，457.9 nm と変化させた時の高温スペクトルである．図中で各励起波長に対し 2 つのスペクトルを観測しているのは，前章 Fig.1.2 に示すようにストークス散乱およびアンチストークス散乱に起因するピークを測定したためである．図から明らかなように，短波長レーザーの利用は，バックグランドの低減に効果があることが判明した．

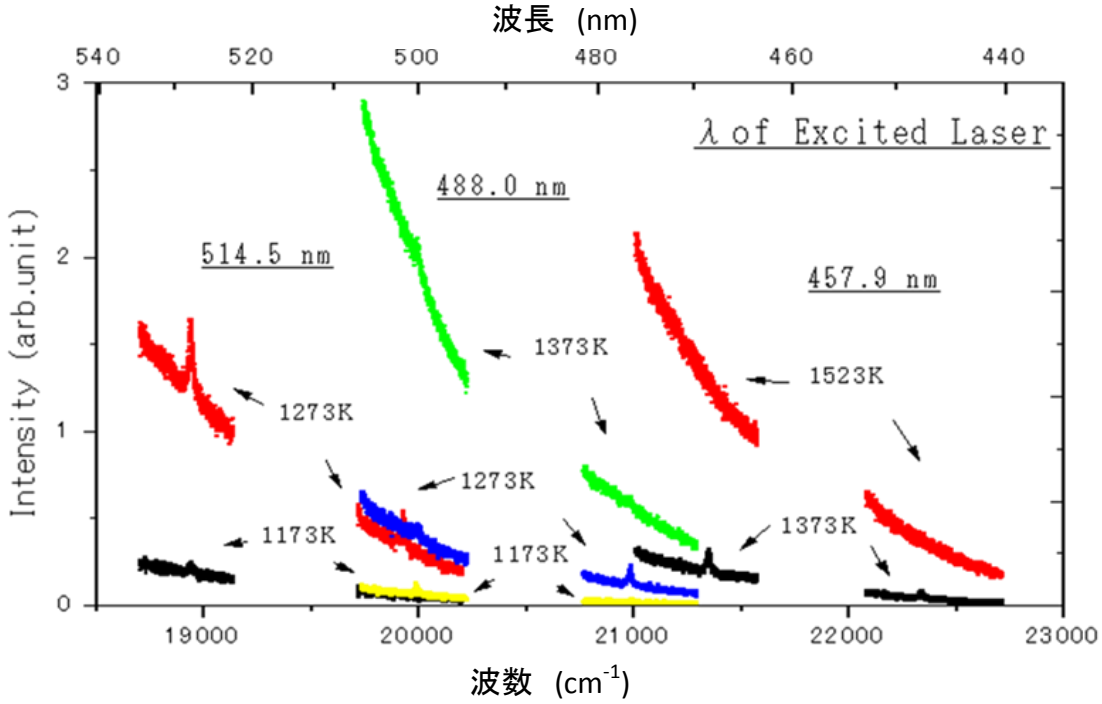


Fig.2.5 励起レーザー波長とバックグラウンド強度（試料：Si，照射強度：2mW）

しかし，短波長レーザーの利用はデメリットももたらすことも分かった．それは，ラマン応答性の悪化である．Fig.2.6 に室温における ZrO_2，Si および α-Fe_2O_3 のピーク強度を示す．ZrO_2，Si は励起波長にあまり依存しない挙動を示したが，α-Fe_2O_3 は波長 457.9 nm 励起において著しい強度の低下がみられた．

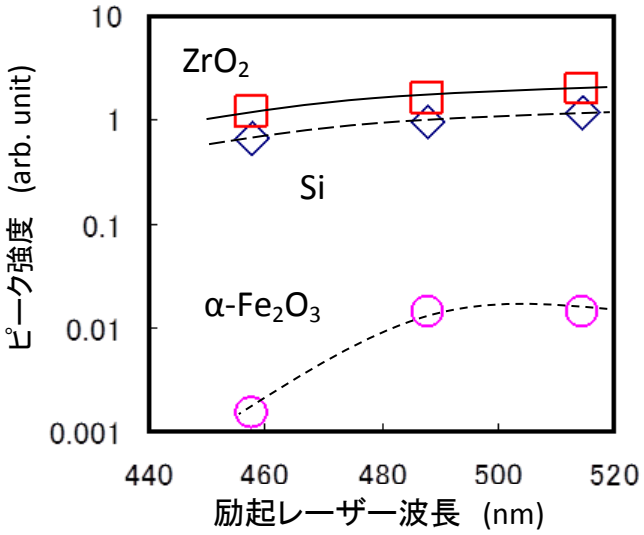


Fig.2.6 励起レーザー波長とピーク強度（室温，照射強度：2mW）

この原因は，励起レーザーのエネルギーが別の吸収遷移過程に使われ，ラマン散乱へは使われなかったことによると考えられるが，詳細は分かっていない．したがってこのラマン応答性の悪化により，Fig.2.7 に示すように，α-Fe_2O_3 は短波長レーザーの利用によるバックグラウンドの低減が S/N 比の向上に結び付かないことが判明した．同様な検討によりα-Cr_2O_3 についてもα-Fe_2O_3 と同様に 457.9 nm 励起においてラマン応答性の低下を示すことが判明した．488.0 nm 励起の場合が最も S/N よく測定できるが，514.5 nm 励起でも十分な S/N 比で測定できており，スペクトルデータベースの豊富な基本波長である 514.5 nm 励起から装置構成を変更する負荷に見合うメリットとは考えられなかったため，本実験においては 514.5 nm 励起とし，測定時間およびレーザー強度による最適化を行い測定条件を設定した．

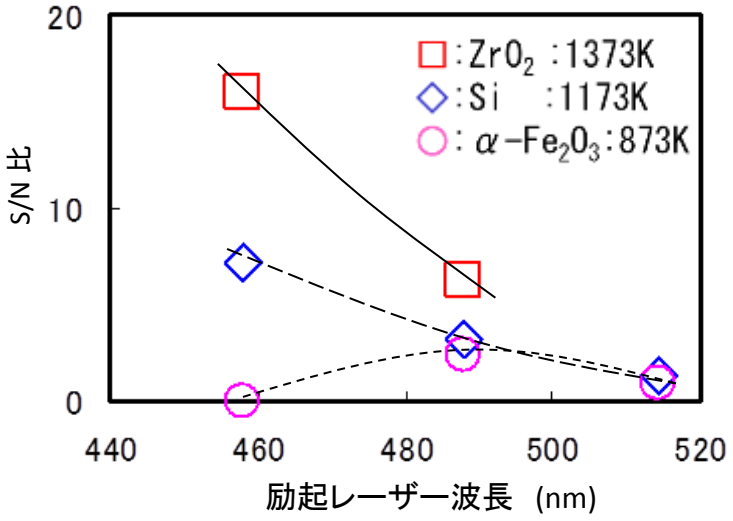


Fig.2.7 励起レーザー波長とピーク強度（室温，照射強度：2mW）

さらに，スケールの高温その場応力測定の予備実験として，17%Cr ステンレス鋼の 1073 K における大気酸化中でのスケールの高温ラマン測定を行った．Fig.2.8 (a) に各保持時間後の 5 min.で取得した高温ラマンスペクトルと，比較のために試験後室温にて取得したラマンスペクトルを示す．得られたスペクトルから，表面に生成したスケールはα-Cr_2O_3 および M_3O_4 （M=Cr, Fe）スピネル型酸化物からなることが分かった．このように高温においても，室温と同様にラマン測定可能であることが判明した．これらのラマンスペクトルからスケールの主成分の保持時間による変化を調べるために，それぞれの酸化物由来のピークを Lorentz 関数にてフィッティングし面積強度を算出し，α-Cr_2O_3 の相対強度として Fig.2.8 (b) に示した．図より保持時間の増加に伴いα-Cr_2O_3 の相対強度が上昇していく様子が観測された．

INOUEらは18.5%Cr-0.5%Nb ステンレス鋼の1073 K，720 ks（200時間）における大気酸化において生成するスケールは Cr_2O_3 および内層の NbO_2 であり，初期には鋼の主成分であるFeとCrが酸化され，形成する Cr_2O_3 層が保護的な役割を果たすようになるとα-Cr_2O_3 の単層として観測された後にNbが酸化し内層を形成すると推論している[20]．著者らが観測したα-Cr_2O_3 の相対強度が上昇していく様子は，このFeとCrが酸化されたのちα-Cr_2O_3 の単層へと変化する過程を観測したものと考えられる．このような皮膜の成長による主成分の変化の追跡は，高温その場での測定が非常に有力であることが分かった．

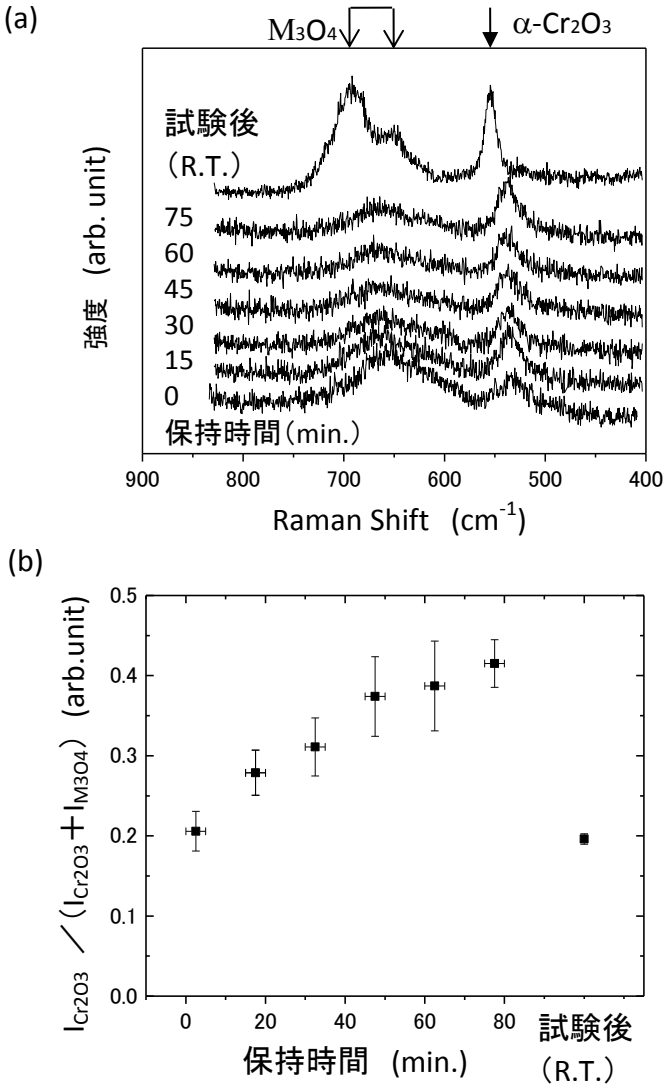


Fig.2.8 スケールの高温ラマンスペクトル（17%Cr ステンレス鋼，1073 K）
(a)高温保持中および試験後のラマンスペクトル，(b) スケール中α-Cr_2O_3 の相対強度

2.3.2. スケール中応力測定のための標準スペクトル

ラマン分光法を用いた物質の内部応力評価では，ラマンスペクトルが応力によりピーク中心波数がシフトすることを用いている．応力とシフト量との関係は実験的に求められている場合が多い．本研究に用いたピークシフト量と応力の相関係数は，室温での実験により求められた値を用いた[11,12]．本研究では高温その場での応力測定を行うので，高温での相関係数の採用が望ましいが，実験的困難のため未だその値は報告されていない．しかし，ラマンピークが結晶格子振動に起因すること，また，物質の融点近傍まで格子定数と応力との相関係数はあまり変わらないことから，α-Cr_2O_3 の 1173 K での相関係数として室温での値を用いても，大きな差にならないと考えた．α-Al_2O_3 については，Repelin らが高温測定を行っており，相関係数が室温と高温では 3 %以下しか変わらないことを報告している[21]．このことは，同じ結晶構造であり，高融点であるα-Cr_2O_3 も相関係数は室温と高温で大きな差にならないことを支持する．さらに，後述するが，測定された応力値が他の実験方法での結果と大きな違いがないことからも，その正しさがうかがえる．

ところで，スケールの内部応力は応力が付加されていないときのスペクトルからのシフト量を用いて算出できる．したがって，高温での応力測定には，各温度における標準スペクトルの集積が必要である．Fig.2.9 に種々温度で測定したα-Cr_2O_3 の標準ラマンピークを示す．図中 (a)にスペクトルの測定例を示し，その主ピークである A_{1g} モードのピークに対しピークフィッティングにより得られた中心波数（xc）の温度依存性を図中 (b)に，強度（A）を図中(c)に，半値幅（w）を(d)に示す．図が示す通り，温度の上昇とともに，物質の熱輻射に起因しバックグラウンドが上昇した．また，α-Cr_2O_3 の A_{1g} モードには，半値幅の広がり，ピーク強度の低下や低波数側へのシフトなどが観測された．温度上昇によるラマンスペクトルの同様な変化は，Si [22]や鉄系酸化物[23]においても観測されている．さらにコンピュータシミュレーションの一つである分子動力学法（MD 法：Molecular Dynamics）によると，それらの変化は，それぞれ以下のように原因付けされている[24]．（1）半値幅の広がりは格子振動準位（フォノンバンド）の広がりに起因する．（2）ピーク強度の低下はストークスーアンチストークス（Stokes，Anti-Stokes）遷移のバランスの変化により，ストークス遷移に相当する信号強度が低下し，ピーク強度が低下する．（3）ピーク位置の低波数側への温度シフトは，熱活性化による非線形振動の増加によって生じる．また，文献 [22]で報告された Si の低波数側へのシフトは，室温から 1173 K の温度領域において，一次式に近似されている．Mouginらは α-Cr_2O_3 のピークシフトの室温から 1073 K における温度依存性を詳細に調査した [11,12]．この結果を

1173K まで外挿すると，α-Cr_2O_3－A_{1g} の室温から 1173 K までの温度シフトは，20 cm^{-1} となり，本研究で得られた 21 cm^{-1} とほぼ一致した．

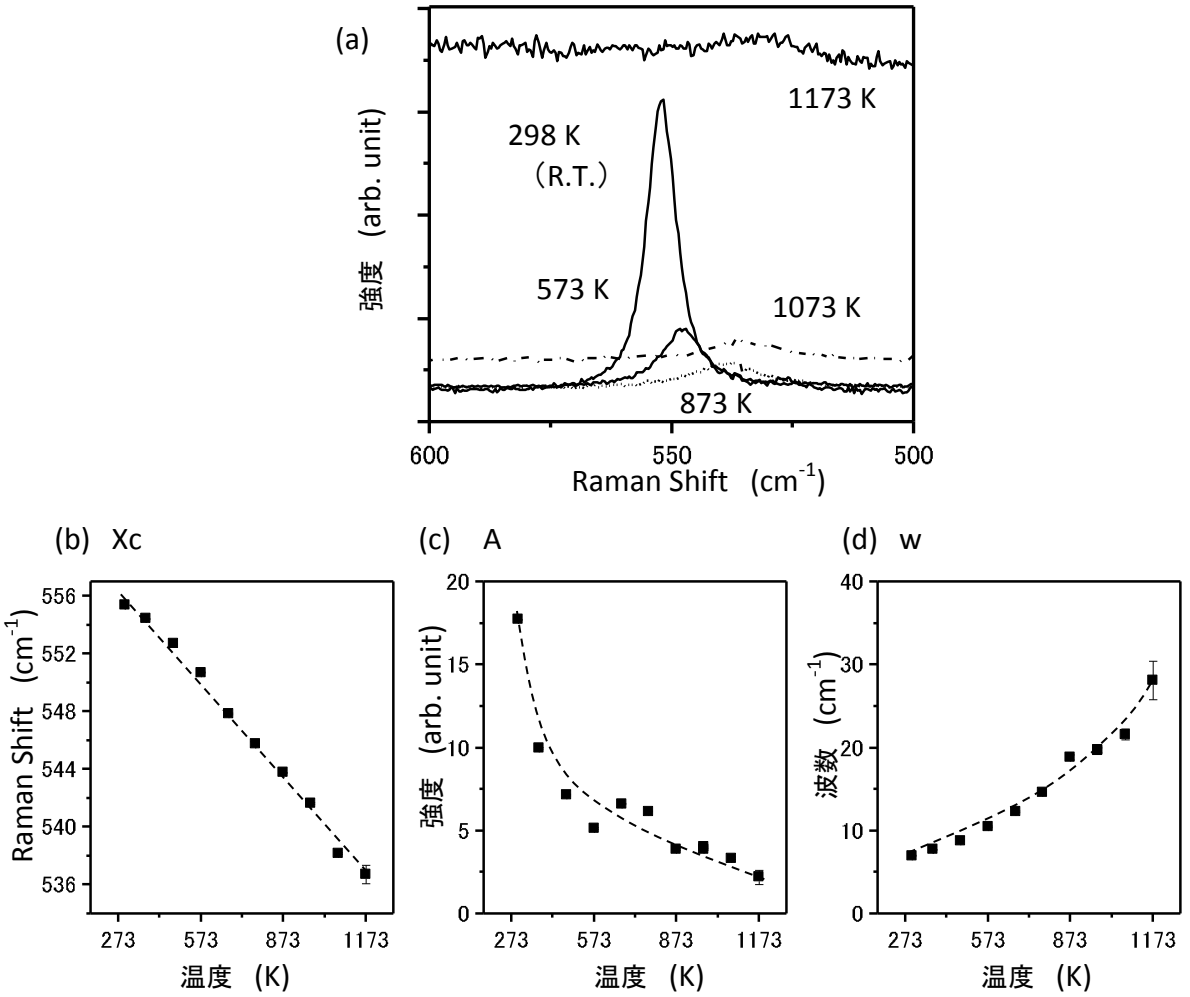


Fig.2.9 α-Cr_2O_3 標準スペクトル

(a)高温でのラマンスペクトル, (b) A_{1g} モードの中心波数（Xc）の温度依存性,

(c) A_{1g} モードの強度（A）の温度依存性，(d)A_{1g} モードの半値幅（w）の温度依存性

2.3.3. ステンレス鋼表面スケールの成長応力

25%Cr-20%Ni および 17%Cr ステンレス鋼の表面に大気中での等温酸化試験中に生じたα-Cr_2O_3 スケールの高温その場応力測定をラマン分光法により行った．Figure 2.10（a）に

25%Cr-20%Ni ステンレス鋼を 1173 K にて 1195 min. 大気酸化させたときに生じた表面 α-Cr_2O_3 スケールを観測した時のラマンスペクトルとピークフィッティングの例を示す. 図中(b)には, Fig. 2.4 に示した 1173 K における標準スペクトルをあわせて示した. Figure 2.5 が示す通り, 得られたスペクトルはピークフィッティングに十分な信号強度, S/N 値, スペクトル解像度を有することがわかる. さらに標準スペクトルからのシフトも十分に判断できることが分かり, このシフト量からスケール中の内部応力が測定可能である.

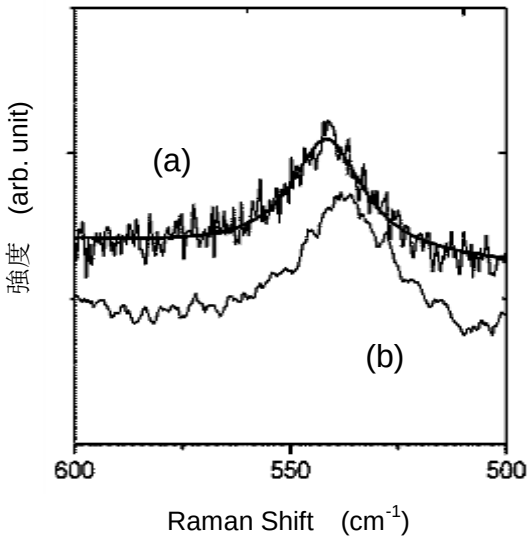


Fig. 2.10 高温その場ラマンスペクトル測定例

(a) 25%Cr-20%Ni ステンレス鋼 1.2mm 厚試験片を 1173 K, 1195 min.酸化により生成した α-Cr_2O_3 スケールのラマンスペクトル , (b) 1173 K における α-Cr_2O_3 標準スペクトル

表面α-Cr_2O_3 スケールの成長に伴う内部応力の変化を評価するために, 25%Cr-20%Ni および 17%Cr ステンレス鋼試験片を1173 Kでの大気中で24 h酸化し, この間に高温その場ラマン測定を行った. α-Cr_2O_3－A_{1g} ピークの中心波数の変化を Fig. 2.11 に示す. 図中の右軸には, 文献[13]に示されたシフト応力相関係数 0.307 GPa/cm^{-1} を利用して, 応力値に変換した値を示す.

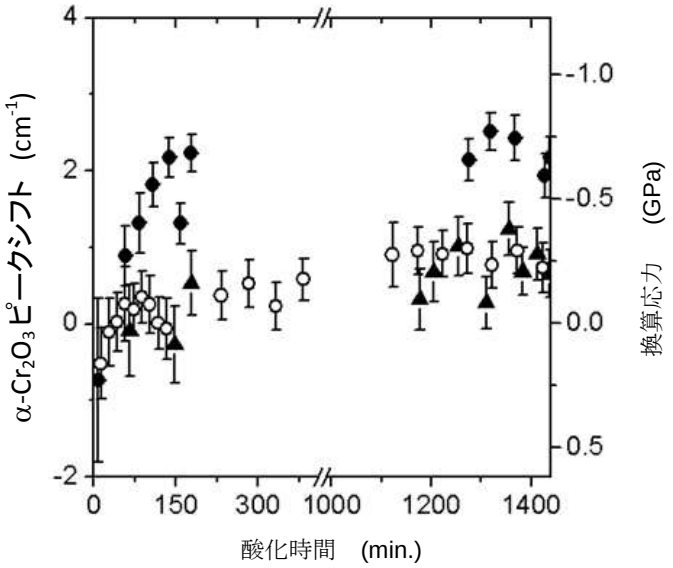


Fig. 2.11 α-Cr_2O_3 スケールの成長応力(負の値は圧縮応力を表す):
● 25mass%Cr-20mass%Ni ステンレス鋼 1.2 mm 厚,
○ 25mass%Cr-20mass%Ni ステンレス鋼 0.1 mm 厚,
▲ 17mass%Cr ステンレス鋼 1.2 mm 厚

25%Cr-20%Ni オーステナイトステンレス鋼の 1.2 mm 厚試験片では, 酸化開始直後から圧縮応力が発生し, 約 3 h の酸化で 0.7 GPa の値を示した後, 24 h まで一定値を示す傾向が観測された. 一方, 17%Cr フェライトステンレス鋼では, 4 h 酸化後より圧縮の応力状態であることが明らかとなったが, その値は 25%Cr-20%Ni オーステナイトステンレス鋼と比較すると小さな値であった. この材質によるスケール内部応力の違いは 1173 K における母材鋼の材料強度の違いによるものと考えた. すなわち, 25%Cr-20%Ni オーステナイトステンレス鋼の 1173 K における引張強度はおよそ 100 MPa 程度であるのに対し, 17%Cr フェライトステンレス鋼では, 約 10 MPa 程度と約 1/10 となっている. 17%Cr フェライトステンレス鋼の強度が小さいので, スケールに発生した内部応力によって母材鋼が変形し, その結果スケール中の内部応力が緩和されたと考えた. 同様な緩和は, 25%Cr -20%Ni オーステナイトステンレス鋼 0.1 mm 厚試験片においても観測された. すなわち, Fig.2.6 が示す通り 25%Cr -20%Ni オーステナイトステンレス鋼 0.1 mm 厚試験片は, 1.2 mm 厚の試験片の場合よりも低い圧縮応力を示している.

2.3.4. スケール成長応力

これまでに報告された，高温その場測定によるα-Cr_2O_3スケールの成長応力をTable 2.2にまとめる．酸化試験条件や鋼種が異なっているが，たわみ法，XRD 法，ラマン分光法によって得られた成長応力の多くは，0.2 GPa から 1 GPa の間の値を示している．本研究でのスケール成長応力の値（0.2～0.7 GPa）もこの範囲に入っており，測定は妥当であったと考えている．

Table 2.2 スケール成長応力の高温その場測定方法による比較

著者	文献	手法	鋼種（mass%）		酸化条件	応力値 (GPa)
本研究	-	ラマン	Fe-25%Cr-20 %Ni	1.2mm 厚	1173 K×24 h / air	0.7
				0.1 mm 厚		0.2～0.3
			Fe-17Cr 1.2mm 厚			0.2～0.3
Delaunay	[6]	たわみ	Ni-34%Cr		1273 K×90 min. /O_2:1atm	0.5
			Fe-45 %Ni-25 %Cr			0.2
Norin	[7]	たわみ	Fe-20 %Cr-35 %Ni		873 K×35 h / CO_2:1atm	0.2
					973 K×3 h / CO_2:1atm	0.2
Zhu	[8,9]	XRD	Ni-25 %Cr		1273 K×20 h /air	0.5～1.0
			Ni-25 %Cr +Y			0.2～1.5
Birnie	[10]	ラマン	Pure-Cr		1273K×400min. / Ar+a trace of O_2	<1 (本研究より推定)
Mougin	[11, 12]	ラマン	Pure-Cr		1023 K×160 min. / 150mbar P_{O2}	2.3
Kemdehoundja	[13]	ラマン	Ni-30%Cr		973,1023,1073,1123,1273K×8 h / air	最終：0.6～1.1（最大 2.4）

たわみ法による報告値は，0.3～0.7 GPa で，本報告と比較して小さな値となっている．XRD 法による値は 0.2-1 GPa であり，本研究で得られた値に近い．これは酸化条件の温度と時間が類似しており，スケール厚みがほぼ同じとなったことが理由として考えられる． ラマン分光法による値は 2.3 GPa や 2.4 GPa と高い値を示す場合も報告されている．しかし，Mougin らの報告値 2.3 GPa は，高強度な純 Cr を母材として用いており，このため高い応力を示したと考えられる．また，Kemdehoundja らの報告では，2～3 h 程度の短い保持時間で最大値 2.4 GPa を示したが，その後減少し，6～8 h では，1 GPa 程度の一定値を示しており，本研究と同程度であった．

Houらは文献[14]においてラマン分光法によるスケール内部応力測定に関してレビューし，以下を定量性を損なう可能性がある欠点と指摘した．

（1）入射光の比較的浅い侵入深さ

（2）標準スペクトルの確かさ

（3）応力による小さなシフトに対し，温度変化や化学量論組成からのずれによる大きなシフト

（4）高温での比較的弱い，ブロードなピーク形状

本研究で観察したスケールの厚さはラマン分析深さの約 1 μm と同程度であった．したがって，スケール厚み全体の応力を評価したことになるので上記（1）の侵入深さの問題は無視できると考えた．また Lorentz 関数によりラマンピークのフィッティングを行い，さらにエラー値も評価したので上記（4）のピーク形状の問題も無視できる．また，温度によるシフトは先述の通り室温から 1173K の温度変化で 21 cm^{-1} なので，1 K では 0.024 cm^{-1} の変化となり，このシフトを応力値に換算すると，0.007 GPa に相当する．今回用いた高温ステージは温度変化が 1 K 以内になるように制御されている．よって，温度変化による応力への誤差は 0.007 GPa と見積もられるので，無視できることが分かった．確かに化学量論組成からのずれは，$(Cr_{2-y},Fe_y)O_3$ において y=1 すなわち Cr:Fe=1:1 となると 30 cm^{-1} のシフトを示すが，今回測定したスケールでは Fe は検出下限以下であり，この化学量論組成からのずれによるピークシフトは無視できる．標準スペクトルの確かさについては，複数回の測定や剥離スケールを用いた測定などを行い，いずれも同じ挙動を示すことを確かめている．したがって，Hou らの指摘は本研究には当てはまらず，定量的な評価を成しえたと考えている．

本研究で示したように，スケールの成長応力は母材鋼の強度に影響される．また，スケール厚みやスケール－母材鋼界面の構造や接着力などにも影響されると考えている．

以上のように，ラマン分光法は高温での保護酸化物スケールに発生する内部応力を調べるための強力な手法であることが判明した．さらに高温材料の保護性能を解明するための強力な手法と考えている．

2.4. 結言

高温その場ラマン分光法を用いて，1173 K におけるα-Cr_2O_3 スケール内部の成長応力の測定を行った．応力の算出の基準となる標準スペクトルを得るために，α-Cr_2O_3 焼結体を用いて 373-1173 K におけるラマン分光測定を行い，A_{1g} モードの中心波数を得た．さらに，標準スペクトルと測定スペクトルの中心波数の差（シフト量）を応力値に変化する相関係数には，Mougin らによる[13]室温での値（0.307 GPa/cm^{-1}）を用いた．

本手法を用い，25%Cr-20%Ni オーステナイトステンレス鋼と 17%Cr フェライトステンレス鋼の 1173 K の大気中で生成するα-Cr_2O_3 スケール内部の成長応力の測定を行った．25%Cr-20%Ni の 1.2mm 厚試験片の場合,初期の約 3 h から圧縮応力が発生し，24 h では 0.7 GPa の飽和傾向を示した．この値は，他の手法により報告された値とほぼ一致した結果であった．一方，17%Cr の 1.2 mm 厚試験片や 25%Cr-20%Ni の 0.1 mm 厚試験片では 25%Cr-20%Ni よりも小さな値である 0.2 MPa で飽和した．

これらの測定結果の違いは母材である母材鋼の高温強度の違いによるものと考えている．すなわち，高温強度の低いフェライトステンレス鋼および板厚の薄い箔状オーステナイトステンレス鋼ではスケール内部に発生する応力により母材が変形し，その結果応力緩和して成長応力が低下したと考えている．

以上のように，ラマン分光法による高温その場での応力測定はスケールの保護性の研究に有力な手法である．

2.5. 参考文献

[1] P. Kofstad: *"High Temperature Corrosion"* , Elsevier Applied Science, London, UK, (1988)

[2] M. Schütze: *"Protective Oxide Scales and Their Breakdown"*, D. R. Holmes ed. John Wiley & Sons, Chichester, UK, (1997)

[3] D. R. Clarke: Acta Materialia Vol. 51, Issue 5, (2003) p. 1393-1407

[4] N. Otsuka, Y. Nishiyama and T. Kudo: Oxidation of Metals, Vol. 62, Nos. 112, (2004) p. 121-139

[5] S. Taniguchi: Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, Vol.25, (1985) p.3-13

[6] D. Delaunay, A. M. Huntz and P. Lacombe: Corrosion Science, Vol.20, (1980) p. 1109-1117

[7] A. Norin: Oxidation of Metals, Vol.9, No.3, (1975) p. 259-274

[8] D. Zhu, J. H. Stout, J. C. Nelson and D. A. Shores: Materials Science Forum, Vol. 251-254, (1997) p. 437-444

[9] D. Zhu, J. H. Stout and D. A. Shores: Materials Science Forum, Vol. 251-254, (1997) p. 333-340

[10] J.Birnie, C. Craggs, D. J. Gradiner and P. R. Graves: Corrosion Science, Vol.33, No.1, (1992) p.1-12

[11] J. Mougin, N. Rosman, G. Lucazeau and A. Galerie: Journal of Raman Spectroscopy, Vol. 32, (2001) p. 739-744

[12] J. Mougin, T. Le Bihan and G. Lucazeau: Journal of Physics and Chemistry of Solids, 62, (2001) p. 553-563

[13] M. Kemdehoundja, J. L. Grosseau-Poussard, J. F. Dinhut and B. Panicaud: Journal of Applied Physics, Vol. 102, Issue 9, (2007), Article number 093513

[14] P. Y. Hou, J. Ager, J. Mougin and A. Galerie: Oxidation of Metals, Vol. 75, Issue 5-6, (2011) p. 229-245

[15] N. B. Pilling and R. E. Bedworth: Journal of the Institute of Metals, Vol. 29, (1923) p. 529-582

[16] N. F. Rhines and J. S. Wolf: Metallurgical transactions, Vol. 1, (1970) p. 1701-1710

[17] B. A. Pint, R. Peraldi, P. F. Tortorelli: NACE Corrosion 2003, paper No. 3499, (2003)
[18] 佐藤次雄, 島田昌彦: 表面科学, 第 10 巻, 第 1 号, (1989) p. 11-17
[19] M. ISHIGAME and T. SAKURAI: Journal of the American Ceramic Society, Vol.60, Issue 7-8, (1977) p. 367-369
[20] Y. INOUE, N. HIRAIDE and K. USHIODA: ISIJ International, Vol. 58, No. 6, (2018) p. 1117-1125
[21] Y. Repelin, E. Husson and C. Proust: Journal of Solid State Chemistry, Vol. 116, (1995) p. 378-384
[22] M. Balkanski, R. F. Wakkis and E. Haro: Physical Review B Vol. 28, (1983) p. 1928-1934
[23] 成島 尚之, 菊池 直樹, 丸山 誠, 嵐 治夫, 仁科 雄一郎, 井口 泰孝: 鉄と鋼, 第 81 巻,第 6 号, (1995) p.607
[24] E. Haro, M. Balkanski, R. F. Wakkis and K. H. Wanser: Physical Review B Vol. 34, No. 8, (1986) p.5358-5367

第3章　　スケール剥離のその場解析手法の開発

3.1. 緒言

第1章にて述べたが，スケールの剥離は高温耐食材料にとって重要な問題のひとつである．スケール剥離はスケールの内部応力の蓄積によって引き起こされる．内部応力は酸化に伴う成長応力，加熱－冷却に伴う熱応力，幾何学的要因による応力，母材の組織変化による応力，さらに外部からの応力が重畳して発生すると言われている[1-3].

第2章にて詳しく述べたが，高温その場にて皮膜内の応力を測定する手法として，たわみ（bent-strip）試験法[4-8]，XRD 法[9-12]，ラマン分光法[13-17]などがある．特にラマン分光法は 1 μm 以下の薄い酸化皮膜の内部応力を測定できる有力な手法である．Mougin ら[16]は，1023 K で純 Cr 上に生成するα-Cr_2O_3皮膜の成長応力を測定し，2.1-2.4 GPa の圧縮応力が発生していると述べている．また，本研究において第2章にて述べたように，17%Cr および 25%Cr-20%Ni ステンレス鋼について大気中 1173 K で 24 h の等温加熱を行い，生成する酸化スケールにそれぞれ 0.2～0.3 GPa および 0.7 GPa の圧縮応力が発生することを明らかにした．

また，酸化皮膜の破壊挙動を高温でその場観測する手法のひとつとして，アコースティックエミッション（以下，AE と表す）測定が知られている．AE 測定は，破壊に伴うエネルギーの解放を弾性波として検出する手法であり，Coddet ら[18]が Ti の高温酸化に伴う酸化皮膜の剥離を観測したのが最初である．以降，鉄系酸化皮膜の剥離に関する報告[18-25]が多く，クロム系酸化皮膜の剥離の観測例は少ない．Ashary ら[27]は，Ni-Cr，Co-Cr および Ni-Cr-Al 合金について 1273 K 以上の高温大気中で加熱後の冷却中に発生するスケール剥離挙動を観測している．Shores ら[28]は，オーステナイト鋼の大気中 1073K 酸化後の冷却中に AE 測定を行い，冷却中にスケール剥離が観測され，さらに冷却中で一旦保持すると剥離が停止するが再開すると剥離も再び始まることを観測した．このことから，剥離は酸化皮膜中に発生する熱応力と関係があるだろうと述べているが，実証はされていない．

以上のように，スケール内部応力測定やスケール剥離のその場観測は，酸化皮膜スケールの破壊現象に関する重要な情報をもたらす．しかし，これらを複合して評価した研究はほとんどない[28]．そこで，本研究ではオーステナイト系ステンレス鋼上に生成するα-Cr_2O_3 スケールの冷却過程における剥離挙動を AE 法とラマン分光法の両者を用いてその場評価す

るとともに，α-Cr_2O_3皮膜／母材鋼界面での剥離を定量的に解析し，スケール破壊挙動の高温その場観察法を確立することを目的とした．

3.2. 実験

第2章にて述べた 25%Cr-20%Ni オーステナイトステンレス鋼を熱処理して結晶粒径を約 20 μm とした板材より AE 測定用 7 mm×10 mm の試験片，高温ラマン分光測定用 5 mm×5 mm の試験片を作成し，これらの表面をダイヤモンドペースト（1/4 μm）研磨による鏡面仕上げとした．

AE 測定装置の概略を Fig.3.1 に外観写真を Fig.3.2 に示す．AE 信号の測定システムは㈱エヌエフ回路設計ブロック社製を用いた．Pt 線(1 mmϕ)を導波路（wave guide）とし，試験片にスポット溶接にて接合し，炉外で広域帯型 AE センサー(AE-900S-WB)と接触させ，高温炉に吊り下げた．wave guide を用いることにより，センサーを高温から守ることができる．センサーで検出した微小信号をプリアンプ（40 dB）およびメインモジュール(ディスクリミネータ)で増幅（40 dB）し，ノイズによると考えられる波形を除去し，AE イベント（AE 波形のひとつを 1 イベントと呼ぶ）を計数した．本研究における AE 測定条件を Table 3.1 に示す．酸化試験は高純度ガスを用いて調製した 20vol.%O_2-bal.N_2 混合ガスを炉下部から供給し，1173 K に昇温し,10.8 ksec（3 h）保持の後，50 K/min.の速度で冷却した．制御が困難となる約 573K 以下は炉冷とした．AE 測定は，冷却開始から約 323 K 付近まで行い，冷却時に発生した AE イベント数および各イベントの AE 波形を収集した．

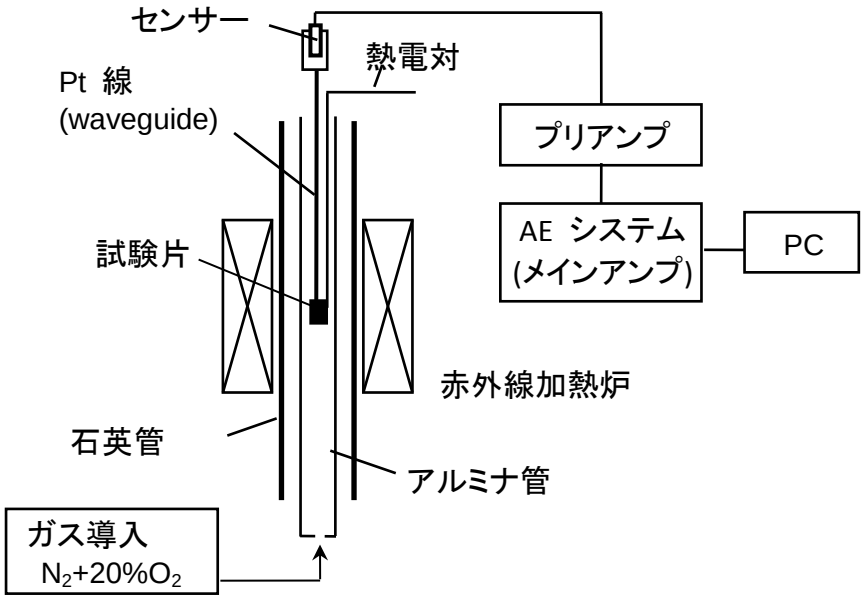


Fig.3.1 AE 測定装置概略図

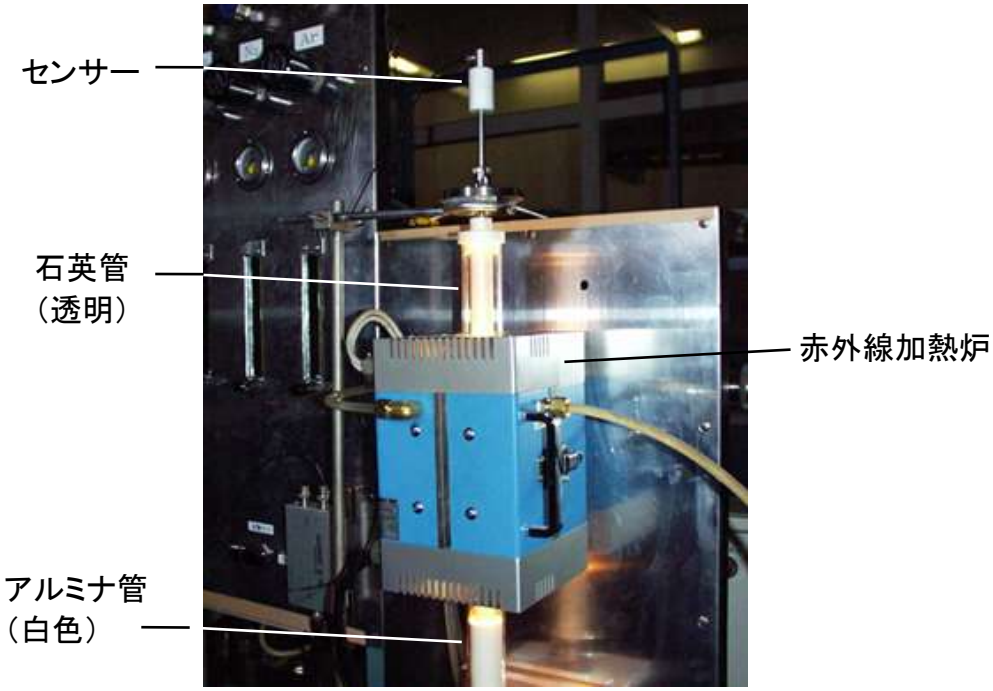


Fig.3.2 AE 測定装置外観写真

Table 3.1 AE 測定条件

項目	条件
プリアンプ利得（ゲイン）	40 dB
メインアンプ利得（ゲイン）	40 dB
プレフィルター	Through
下限イベント信号強度	0.1 V
下限イベント継続時間	50 μsec

ラマン分光測定は第2章で述べた装置を用いて行った．励起光源として波長 514.5 nm の Ar イオンレーザーを用いた．出力 2×10^{-3} W のレーザービームを径 2~3 μm に絞り，顕微鏡下に設置した高温ステージの試験片に照射した．試験片からのラマン散乱光を NR-1100(JASCO Corp.)で分光した後，CCD(Princeton Instruments, Inc)にて検出した．検出されるラマンスペクトルは，物質の温度や付加応力によるエネルギー状態の変化に対応してピーク位置がシフトする．そこで，α-Cr_2O_3 の焼結体を用い，高温において応力を付加していない状態でのピーク位置を測定し，標準スペクトルを得た．標準スペクトルからの波数シフト量から応力への換算係数には，Mougin ら[30]が報告している 0.307 GPa/cm^{-1} を採用した．AE 測定と同様に 1173 K で 3 h 加熱後，冷却速度 50 K/min.で冷却中にラマンスペクトルを取得した．なお，ラマン測定時は冷却を一旦停止し，300 sec 間等温に保持した間に行なった．

上記2種の測定終了後に取り出した試験片表面について，SEM(JEOL JSM-6400)を用いて酸化皮膜の剥離状態を観察した．さらに，断面観察試料を作製し，酸化皮膜の厚さを測定した．

3.3. 結果

3.3.1. AE による剥離観測

25%Cr-20%Ni ステンレス鋼を 1173 K 大気中 3 h 加熱した後の冷却過程において発生した AE イベントの測定結果を Fig.3.3 に示す．横軸は 1173 K からの冷却温度-ΔT(=1173-T)である．発生した AE イベント数を 20 K 間隔で棒グラフに示した．冷却開始後，-ΔT=29.9 K で最初の AE イベントを観測した．その後，少数であるが連続的に発生した． -ΔT=300 K 付

近で一旦減少するが，-ΔT=330 Kから再びAEイベントが発生する．さらに，-ΔT=480 K以上に冷却されるとAE イベントの発生頻度が急増し，-ΔT=850 K すなわち常温近くまで継続して発生している．観測したAEイベントの累積をFig.3.3 中に実線で示す．本試験では，総計約 300 カウントの AE イベントが発生した．累積線の傾きからイベント発生頻度を求めた．AE イベントが緩やかに増大する温度域（0<-ΔT<480）では 0.2 count/K であるのに対し，イベントが急増する480 K 以上では，0.6 count/K である．このように， AE イベントはある温度から急激に増大していることから，温度差により発生する熱応力が Cr_2O_3 スケール中にひずみエネルギーとして蓄積され，ある値に達するとスケール破壊に至ることを示唆している．

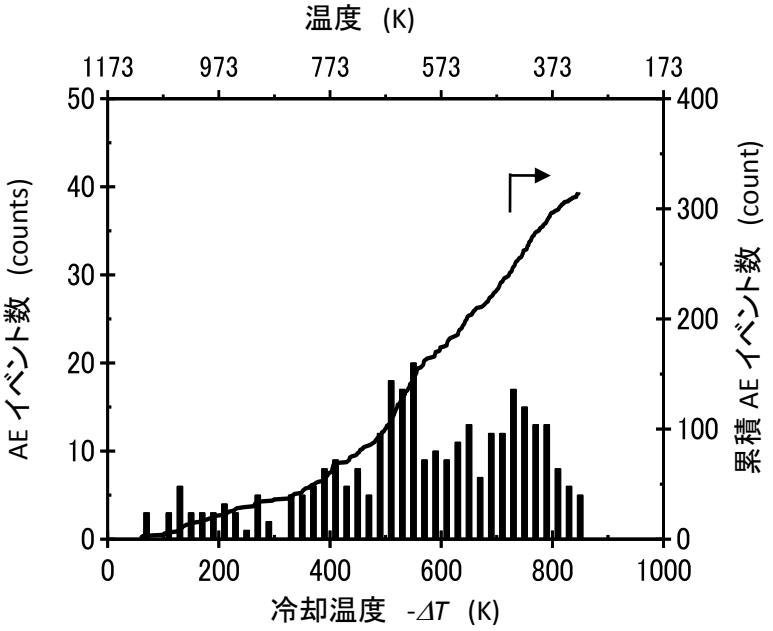


Fig.3.3 冷却中 AE イベント測定結果（1173K，3h 保持後）
（直線は累積のイベント数を示す）

試験後の試験片外観を Fig.3.4(a)に示す．試験片表面は酸化物で覆われ均一な灰色を呈する．目視では明瞭な皮膜破壊は確認できず，良好な耐皮膜剥離性を有することが推定された．しかしながら，SEM 観察では皮膜が剥離している様子が観測され（Fig.3.4 (b)），1173 Kにおける3 h保持で生成した薄いα-Cr_2O_3皮膜でさえ，冷却中に剥離が起こっている．スケール剥離を起こした部分は，直径約 10～60 μm の種々の大きさであり，試験片全体に均一に分布していた．また，断面 SEM 観察から，3 h 加熱後の Cr_2O_3 皮膜の厚みは約 0.6 μm であった．

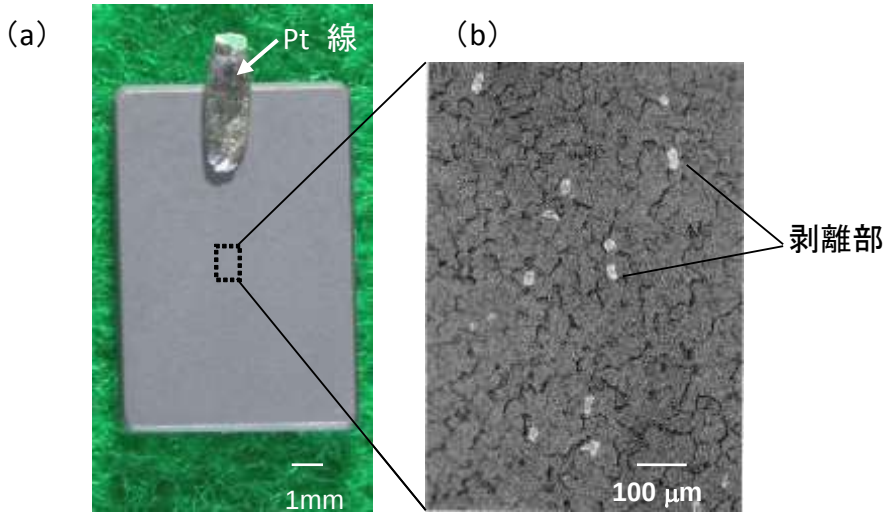


Fig.3.4 試験後 TP 観察（a：外観写真，b:SEM 観察）

Fig. 3.5 に一つのイベントとなる AE 波形の測定例を示す．図のように，試験条件として設定した下限イベント信号強度（0.1 V）よりも高い強度を示し，かつ下限イベント継続時間（50 μsec）よりも長い時間継続する一つの波形信号を一つのイベントと定義した．Fig.3.3 に示す AE イベントは，発生した AE 波形のひとつを 1 イベントと計数するため，波形の大きさは考慮されておらず，したがって酸化皮膜の破壊の大きさに関する情報は含まれない．そこで，AE 波形の最大振幅 V_p と冷却温度の関係を Fig.3.6 に示した．$-\Delta T$=約 400 K までは 0.1～0.5 V 範囲の最大振幅を持つ AE が発生し，さらに冷却が進むと 1 V を超える大きな振幅を持つ AE が検出されるとともに 0.1～0.3 V の比較的小さな AE イベントも多数見られた．このことから，ある温度以下に冷却されると，Cr_2O_3 皮膜に大きな破壊とともに，多数の小規模破壊が発生することがわかった．AE により検出する信号のエネルギーは，皮膜内から解放されたひずみエネルギーに相当する．これは，AE 波形の瞬時値，すなわち $V(t)$の2乗を持続時間 τ まで積分することより得られるが，ここでは簡易的に V_p の2乗を AE エネルギーと仮定し，AE 発生からの累積で整理した．Fig.3.5 中の実線で示した累積 AE エネルギーは$-\Delta T$=500 K で大きく立ち上がっている．また，さらに冷却が進行するのに伴い，AE エネルギーは増加する．このように，エネルギー解放に対応する AE エネルギーの累積変化をその場観測することで，皮膜破壊の挙動を把握することができる．

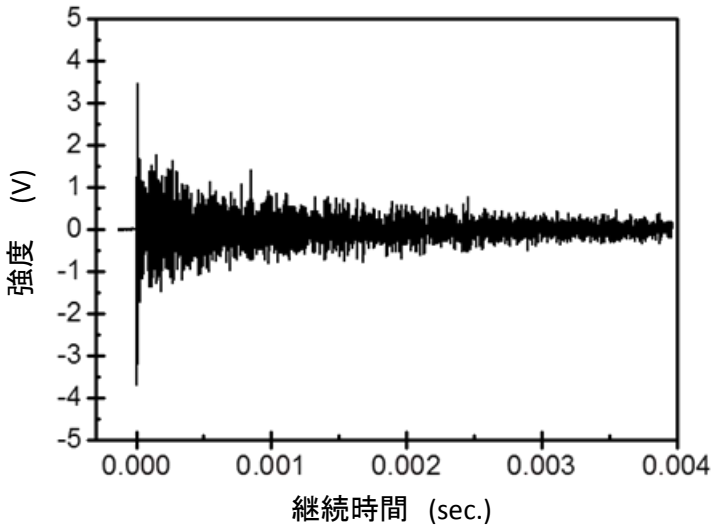


Fig.3.5 1 イベントとなる AE 波形の測定例

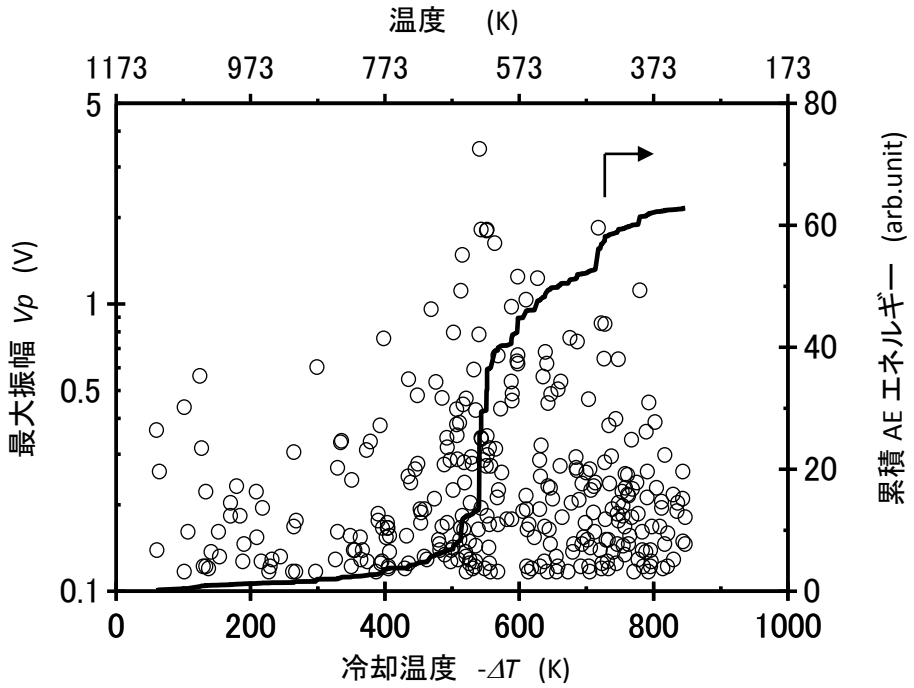


Fig.3.5 AE 波形の最大振幅 V_p の冷却温度による変化
（直線は，最大振幅の 2 乗（V_p^2）の累積）

3.3.2. 酸化皮膜の SEM 観察

試験後の酸化皮膜の破壊状況を SEM を用いて観察した. 代表的な破壊形態の一例を Fig.3.6 に示す. 1173 K で 3 h 加熱した試料では, 母材ステンレス鋼の粒界に対応した筋が観察される. また, 粒界上の一部で盛り上がった酸化物が生成している. EDS により組成分析を行なった結果, この母材ステンレス鋼粒界上に生成している酸化物は粒内上に生成する酸化物と同様に Cr_2O_3 であることを確認した. また, スケールに発生した剥離の多くは, 写真に示すように剥離面の一部が粒界に接する破壊形態を有している. さらに, 粒界近傍のスケールに起伏が見られることから, 粒界は, 応力集中により, クラックの発生点になりやすいと考える. また, 3 h の短時間保持で生成した酸化皮膜表面にクラックがまったく観察されなかったことから, 本研究で観測した皮膜破壊は, クラック発生, 伝播, 皮膜／母材鋼界面での剥離まで一気に進行したと考えている.

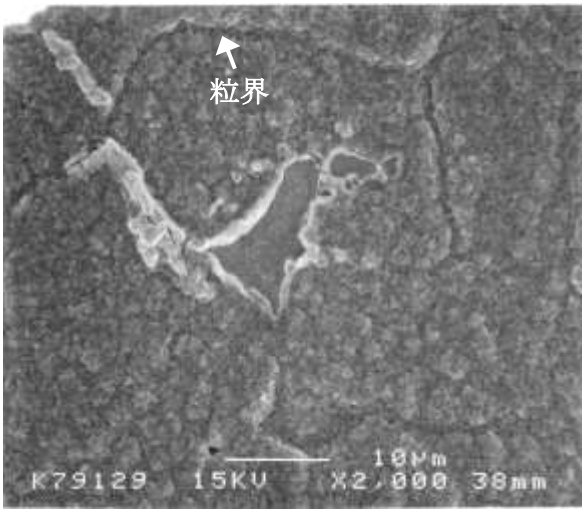


Fig.3.6 SEM によるスケール剥離状況の観察
（1173 K , 3 h 保持）

3.3.3. ラマン分光による内部応力測定

1173 K での 3 h 加熱保持により 25%Cr-20%Ni 鋼上に生成したα-Cr_2O_3スケールの, 冷却過程での内部応力変化をラマン分光により測定した. 冷却開始より 200 K 毎に測定した結果を Fig.3.7 に示す. 左縦軸は, 測定より得られたラマンスペクトルの標準スペクトルからの波数シフトを示している. また, 右縦軸は波数シフトから換算した応力を示し, 圧縮応力を負としている. Fig.3.7 より, 冷却中はα-Cr_2O_3 皮膜内に圧縮応力が働くことがわかる. 応力は温

度低下とともに上昇するが，-ΔT=400 K で 1.7 GPa を示した後，応力の上昇は小さくなり，-ΔT=600 K で 1.75 GPa を示す．その後冷却が進んでも，皮膜内の応力はほとんど変化しなかった．これらのことから，-ΔT=400～600 K の温度域で応力緩和が発生し始めたと推定できる．

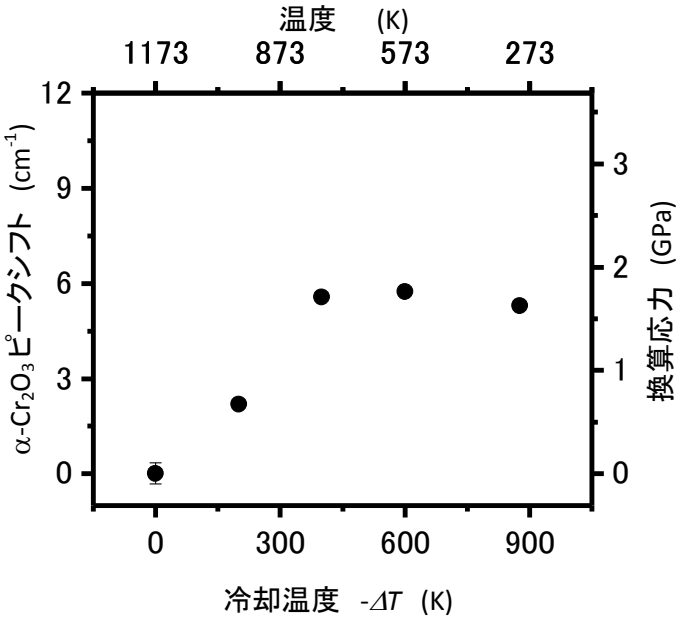


Fig.3.7 ラマン分光法によるスケール内部応力の変化

3.4. 考察

25%Cr-20%Ni ステンレス鋼上に生成したα-Cr_2O_3スケールの剥離挙動について，AE およびラマン分光で得られた結果を Table 3.2 にまとめる．AE イベントは-ΔT=480 K，AE エネルギーは-ΔT=500 K でともに増大しており，スケール破壊が検出された温度はほぼ一致している．冷却過程では，酸化物と母材ステンレス鋼との熱膨張差に起因して応力が発生する．この結果，酸化皮膜内に圧縮応力が発生し，スケール中にはひずみエネルギーが蓄積される．冷却温度差が大きくなるにつれ，ひずみエネルギーは増大し，ある値を超えると破壊に至り，ひずみエネルギーは解放される．観測された AE 波形から求まる AE エネルギーは，この解放エネルギーに対応している．25%Cr-20%Ni ステンレス鋼の 1173 K，3 h 保持により生成したα-Cr_2O_3スケールの場合，蓄積されたひずみエネルギーが，-ΔT=約 500 K で皮膜を健全に維持し得る限界となって，解放される際に AE イベントが観測された．ラマン分光測定から，α-Cr_2O_3 皮膜内の応力は冷却とともに増大するが，400～600 K の間で一定となることがわか

った. この結果は, 上述の AE 測定で得られた破壊限界温度 500 K と良い対応を示しており, スケールが破壊されることでひずみエネルギーが解放され, スケール内部の圧縮応力が緩和される挙動を精度良く追跡できている. また, 本試験条件で生成したα-Cr_2O_3 皮膜の破壊限界応力は, ラマン分光測定から約 1.75 GPa と見積もられた.

Table 3.2　25%Cr-20%Ni ステンレス鋼 1173 K, 3 h 保持後冷却中における AE 測定およびラマン分光法による観察結果

冷却温度, $-\Delta T$ (K)			
AE イベントの開始	AE イベント発生頻度の増大	AE エネルギー* の増大	応力の緩和の発生
29.9	480	500	400 ～ 600

* 最大振幅の2乗により概算

スケール内部応力には, 等温加熱中の酸化に伴う成長応力σ_{gr}と冷却による熱応力σ_{th}が発生するが, 1173 K における 3 h 加熱中に皮膜内に発生する成長応力σ_{gr}は, Fig.3.7($-\Delta T$=0)に示したように, ほぼ 0 GPa であり無視できることが分かった. したがって, スケール内に発生する応力は, 式(3.1)であらわされる熱応力のみであらわすことができる.

$$\sigma_{ox} = \sigma_{gr} + \sigma_{th} \sim [E_{ox}(-\Delta T)(\alpha_{me} - \alpha_{ox})] / \{(1-\nu)[1 + (E_{ox} / E_{me})(\xi_{ox} / \xi_{me})]\} \quad (3.1)$$

E_{me}:母材鋼のヤング率/Pa, α_{ox}, α_{me}:それぞれ酸化物および母材鋼の線膨張係数/K^{-1}, ξ_{me}:母材鋼の厚み/m(試験片両面が酸化される場合, 板厚の 1/2)

本研究では, ラマン分光測定からσ_{ox}を求めているので, 式(3.1)から E_{ox}を見積もることができる. 計算に用いた値を Table 3.3 にまとめる. ξ_{ox}は断面観察から得た値である.

Table 3.3　25%Cr-20%Ni ステンレス鋼に生成する Cr_2O_3 のヤング率算出に用いた種々の定数

		文献
ξ_{me} (m)	6×10^{-4}	-
ξ_{ox} (m)	7×10^{-7}	本研究
α_{me} (K^{-1})	式(3.2)	本研究
α_{ox} (K^{-1})	8.5×10^{-6}	[32]
E_{me} (GPa)	式(3.3)	本研究
ν	0.29	本研究

α_{me}, E_{me} および ν は，本試験で用いた 25%Cr-20%鋼板に対し測定した．得られた値を基に，α_{me} と E_{me} の温度依存性を重回帰した結果を式(3.2)および式(3.3)にそれぞれ示す．また，ν は温度依存性が小さく，0.29 であった．

$$\alpha_{me}/\mathrm{K}^{-1} = (0.004T+14.285)\times 10^{-6}\ (R^2=0.979) \qquad (3.2)$$

$$E_{me}/\mathrm{GPa} = -2.77\times 10^{-5}T^2 - 3.28\times 10^{-2}T + 202.2\ (R^2=0.994) \qquad (3.3)$$

ここで，T は温度（K）を．R^2 は重回帰計算の相関係数を示す．α_{ox} は，Robertson らが報告[30]している 673~1073 K の範囲で得られた 8.5×10^{-6} K^{-1} を用いた．$-\Delta T$=200 K（T=973 K）および 400 K（T=773 K）は，皮膜剥離が増加する温度より高いことが AE 測定から判断でき，これらの温度でラマン分光測定により得られた応力は，ほぼ熱応力による圧縮応力の増加により生じたと考えた．そこで，T=973 K および 773 K におけるα-Cr_2O_3 の E_{ox} をそれぞれ式(3.4)から求め，Fig.3.8（図中の黒丸）に示す．本実験で得られたα-Cr_2O_3 皮膜の E_{ox} は，T=973 K で 248 GPa，T=773 K で 342 GPa と計算された．これまでに報告されているα-Cr_2O_3 の E_{ox} もあわせて Fig.3.8 に示す[32-34]．常温付近および高温側とも値にかなりばらつきがあるが，E_{ox} が高温ほど低下する温度依存性は妥当である．

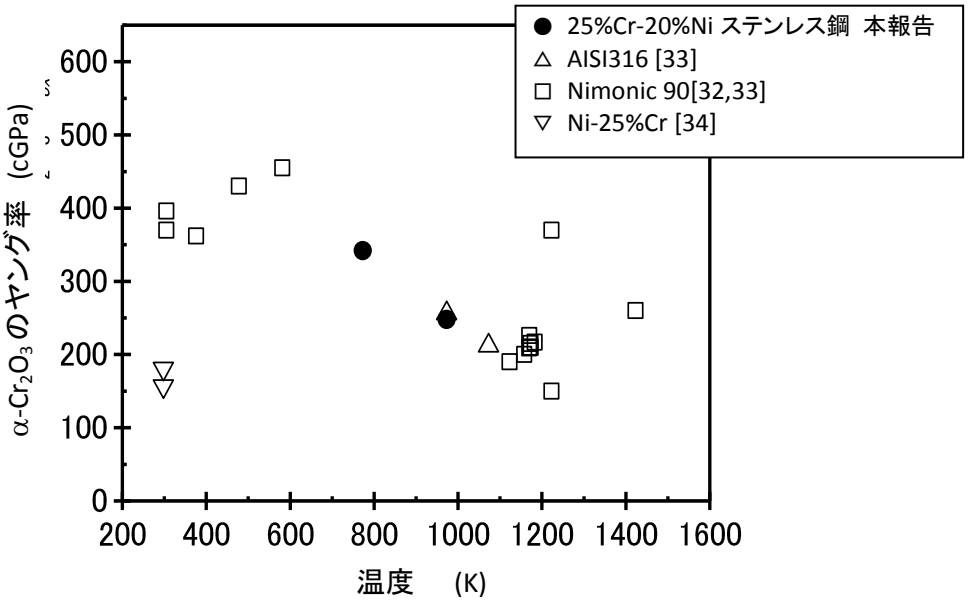


Fig.3.8 金属上 Cr_2O_3 スケールのヤング率

Evans ら[35]は，酸化皮膜内に蓄積するひずみエネルギーが，皮膜にクラックを発生させるために必要なエネルギーに，もしくは酸化皮膜／母材界面を剥離させるために必要なエネルギーに達したとき，クラックもしくは剥離が起こると述べている．酸化皮膜／母材界面の

剥離に関して，蓄積されるひずみエネルギーと剥離に必要なエネルギーは式(3.4)の関係で表すことができる．

$$f\lambda^2 \xi_{ox} W^* = \lambda^2 \gamma_F \qquad (3.4)$$

ここで，λ^2:剥離面積/m^2，ξ_{ox}:酸化皮膜厚み/m，W^*:酸化皮膜の単位体積あたりの弾性ひずみエネルギー/Jm^{-3}，f:皮膜に蓄積されるひずみエネルギーのうち皮膜破壊に使われる割合（無次元）である．γ_F は酸化皮膜／母材界面を剥離するために必要な単位面積当たりのエネルギーJm^{-2}（表面張力/Nm^{-1} に相当）をあらわす．一般的に，スケールの破壊は，スケール／母材界面の剥離のみならず皮膜内にクラックが発生する形態を示すが，本研究において SEM による表面観察からクラックのみの破壊形態は観測されなかったため，剥離のみに着目して解析を進める．一方，スケールの内部応力σ_{ox} が試料表面の平面方向に等方的に働くとしたときの弾性ひずみエネルギーW^*は，式(3.5)で与えられる．

$$W^* = \sigma_1 \varepsilon_1 / 2 + \sigma_2 \varepsilon_2 / 2 = \sigma_{ox}^2 (1-\nu) / E_{ox} \qquad (3.5)$$

ν:ポアソン比，E_{ox}:酸化物のヤング率/Pa

式(3.4)および式(3.5)から，剥離するために必要な単位面積当たりのエネルギーγ_F は式(3.6)であらわすことができる．

$$\gamma_F = f\xi_{ox} \sigma_{ox}^2 (1-\nu) / E_{ox} \qquad (3.6)$$

E_{ox} については，本研究により得られた結果を外挿することで，AE 測定から得られたスケール剥離が増大する冷却温度-ΔT=500 K における値を求め，374 GPa と見積もった．ξ_{ox} およびνには，Table 3.3 の値を用いた．また，皮膜に蓄積されるひずみエネルギーのすべてが破壊に使われるとと仮定し，f=1 とした．計算より，1.2 mm 厚の 25%Cr-20%Ni 鋼を 1173 K で 3 h 加熱したときに生成するα-Cr_2O_3スケールの剥離に必要なエネルギーγ_Fは 4.1Jm^{-2}と見積もられた（Table 3.4）．これまでに報告[29,35,36]されているγ_F を Table 3.4 にあわせて示す．Evans ら[35,36]は，20%Cr-25%Ni-Nb 鋼を 1123 K で加熱後，冷却中の重量変化の挙動から，γ_F (f=1 と仮定)は 5.0~6.0 Jm^{-2} と報告している．また，Zhang ら[29]は AE と高温 X 線回折を用いて皮膜内のひずみ量を基に，1273 K で 7.2 ksec 加熱した Ni-30%Cr 鋼上のα-Cr_2O_3 皮膜のγ_F (f=0.2)は 15.3 Jm^{-2} と報告している．本研究で得られた値は，Zhang らの値よりかなり小さく，Evans らの結果に近い．Zhang らの値は下記に示す式(3.7)を考えると，過大な値と推測される．

Table 3.4　スケールの剥離エネルギー（γ_F）の比較

酸化物 / 母材	手法	測定条件	γ_F (Jm^{-2})	文献
Cr_2O_3 /25Cr-20Ni	AE，ラマン	高温その場	4.1*	本研究
Cr_2O_3 /20Cr-25Ni-Nb	重量変化	高温その場	5.0~6.0*	[35,36]
Cr_2O_3 /Ni-30Cr	AE，XRD	高温その場	15.3**	[29]
Fe-oxides /mild steel	たわみ法	室温	3.4	[37]
NiO /Ni	AE ，たわみ法	室温	0.8	[37]

* f =1 と仮定　** f =0.2 と仮定

酸化皮膜／母材界面の剥離に必要な単位面積あたりのエネルギーγ_F は，式(3.7)に示すように酸化皮膜および母材の表面張力の和から，酸化皮膜／母材の界面張力を減じたものに等しい[31].

$$\gamma_F = (\gamma_{ox} + \gamma_{me} - \gamma_{int}) \tag{3.7}$$

γ_{ox}:酸化皮膜の表面張力，γ_{me}:母材の表面張力，γ_{int}:酸化皮膜／母材の界面張力

酸化皮膜と母材の密着性はγ_F の大きさで評価でき，γ_F が大きいほど密着力が高いといえる．式(3.7)に示すように，剥離に必要なエネルギーγ_F は，酸化物の種類や母材の種類，酸化物と母材の組み合わせに依存することがわかる．したがって，γ_F は，同じ酸化物であっても構成金属元素の違いにより表面張力が変化し，密着性に違いをもたらすと考えられる．Table 3.4 に種々の酸化物スケールの測定例を示す．Fe 系酸化物や NiO の値は[37]は測定を常温で実施しているので直接比較することは難しいが，これらのγ_F は Cr_2O_3 に比べて小さく，密着性に劣ることを意味する．また，例えば Fe の融点での溶融状態の表面張力は 1.86 Nm^{-1} と報告されており[38]，温度依存性[39]から，γ_{Fe} は 2.7~2.8 Nm^{-1} (at 673 K)程度と見積もることができる．一方，Si についても同様計算を行なうと，γ_{Si} は 1.4~1.5 Nm^{-1} (at 673 K)と見積もられた．したがって，Fe への Si の添加には，表面張力を小さくする効果が期待される．さらに，この表面張力の減少は，密着性を低下させる可能性がある．以上のように，表面張力からの剥離に必要なエネルギーγ_F の推測は可能ではあるが，酸化皮膜／母材の界面張力の推測は難しいので，γ_F を測定することは酸化皮膜の密着性を評価する上で重要といえる．

以上のように，酸化皮膜の破壊挙動を AE およびラマン分光を用いて高温でその場評価し，二つの測定結果を基に，酸化皮膜の密着性に関する定量的解析を行った．本研究で得

られた剥離に必要なエネルギーγ_Fのさらなる精度向上には，本研究で1と仮定した，皮膜に蓄積されるひずみエネルギーのうち皮膜破壊に関与する割合 f を明らかにすることなどが必要と考えている.

3.5. 結言

25%Cr-20%Ni ステンレス鋼表面に生成するα-Cr_2O_3 スケールの冷却過程における皮膜破壊挙動を検討するために，アコースティックエミッション(AE)およびラマン分光を用いた高温その場評価を行った．得られた結果を以下にまとめる.

(1) 25%Cr-20%Ni ステンレス鋼は 1173 K にて 3 h の加熱により，表面に約 0.6~0.7 μm の Cr_2O_3 皮膜を生成した．AE を用い，冷却開始からの冷却温度約 500K で皮膜破壊による信号の検出が急増することを観測した．また，SEM 観察結果から，スケール破壊は α-Cr_2O_3 スケール内でのクラック発生とスケール／母材界面の剥離が連続して発生していることが明らかとなった.

(2) ラマン分光を用いて，冷却過程のα-Cr_2O_3 スケール内部応力を評価した．冷却の開始に伴って圧縮応力が発生し，冷却開始からの冷却温度 400 K まで増加するが，冷却温度 400 K~室温の温度域では 1.75 GPa 一定の値となった．この応力の挙動は AE で観測した皮膜破壊の挙動と良く対応しており，α-Cr_2O_3 スケールの破壊による応力緩和を観測したと考えている.

(3) AE およびラマン分光から得られた結果を基に，α-Cr_2O_3 のヤング率として 248 GPa (973 K)，342 GPa (773 K) を得た．また，スケールに蓄積されるひずみエネルギーと皮膜／母材鋼界面の剥離に要するエネルギーのつりあいから，Cr_2O_3 スケール／母材鋼界面の剥離に要するエネルギーγ_Fを 4.1 Jm^{-2} と見積もった．これらの値は，既報告とほぼ一致する結果であり，本手法の妥当性を示すと考えている.

3.6. 参考文献

[1] 本間禎一: 防食技術, 第 25 巻 (1976) p.251-265

[2] M. Schütze: *"Protective Oxide Scales and Their Breakdown"*, D. R. Holmes ed. John Wiley & Sons, Chichester, UK, (1997)

[3] D. R. Clarke: Acta Materialia Vol. 51(2003) p.1393-1407

[4] R. E. Pawel, J. V. Catccart and J. J. Cambell: Journal of The Electrochemical Society, Vol. 110(1963) p.551-556

[5] A. Norin: Oxidation of Metals, Vol. 9, (1975) p.259-274

[6] D. Delaunay, A. M. Huntz and P. Lacombe: Corroson Science, Vol. 20, (1980) p.1109-1117

[7] J. G. Zhao and A. M. Huntz: Journal of Materials Science, Vol. 19, (1984) p.3166-3172

[8] S. Taniguchi: Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, Vol. 25, (1985) p.3-13

[9] K. R. Lawless and A. T. Gwathmey: Acta Metallurgica, Vol. 4, (1956) p.153-163

[10] 片英周, 本間禎一, 高桑一雄: 日本金属学会誌, 第 47 巻 第 8 号 (1983) p.663-670

[11] D. Zhu, J. H. Stout and D. A. Shores: Materials Science Forum, Vol. 251-254, (1997) p.333-340

[12] D. Zhu, J. H. Stout, J. C. Nelson and D. A. Shores: Materials Science Forum, Vol. 251-254, (1997) p. 437-444

[13] J.Birnie, C. Craggs, D.J. Gradiner and P.R. Graves: Corrosion Science, Vol. 33, (1992) p.1-12

[14] V. R. Vosberg, D. Clemens, M. G. Berger, W. J. Quadakkers, W. Fischer and H. Nickel: Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, Vol. 358, (1997) p.127-130

[15] V. K. Tolpygo and D. R. Clarke: Materials Science and Engineering: A Vol. 278, (2000) p.142-150

[16] J. Mougin, N. Rosman, G. Lucazeau and A. Galerie: Journal of Raman Spectroscopy, Vol. 32, (2001) p.739-744

[17] K. Kitamura, Y. Nishiyama, N Otsuka and T. Kudo: Materials Science Forum, Vol. 522-523, (2006) p.489-496

[18] C. Coddet, G. Beranger and J. F. Chretienin: *"Materials and Coatings to resist High Temperature Corrosion"*, D. R. Holmes and A. Rahmel, eds. Science Publisher Ltd., London, UK, (1978) p.175

[19] A. S. Khanna, B. B. Jha and Baldevraj: Oxidation of Metals, Vol. 23, (1985) p.159-176

[20] M. Schütze: Oxidation of Metals, Vol. 24, (1985) p.199-232

[21] A.S. Khanna, B. B. Jha and Baldevraj: Proceedings of "10th Int. Congress on Metallic Corrosion (ICMC)", Madras, India, (1987) p.3443-3451

[22] W. Christl, A. Rhamel and M. Schütze: Oxidation of Metals, Vol. 31, (1989) p.1-34

[23] W. Christl, A. Rhamel and M. Schütze: Oxidation of Metals, Vol. 31, (1989) p.35-69

[24] B. B. Jha, Baldevraj, A. S. Khanna and D. K. Bhattacharya: Journal of Materials Science, Vol. 26, (1991) p.4455-4460

[25] H. J. Schmutzler and H. J. Grabke: Oxidation of Metals, Vol. 39, (1993) p.15-29

[26] S. Taniguchi, T. Furukawa and T. Shibata: ISIJ International, Vol. 37, Issue 3, (1997) p.263-271

[27] A. Ashary, G. H. Meier and F. S. Pettit: Proceedings of "High-temperature Protective Coating", Atranta, USA, (1983) p.105-119

[28] D. A. Shores, J. H. Stout and W. W. Gerberich: US DOE Rep. DOE-ER-45337-5, (1992)

[29] Y. Zhang, D. Zhu and D. A. Shores: Acta Metallurgica et Materialia, Vol. 43, (1995) p.4015-4025

[30] J. Mougin, T. Le Bihan and G. Lucazeau: Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 62, (2001) p.553-563

[31] J. Robertson and M.I. Manning: Materials Science and Technology, Vol. 6, (1990) p.81-91

[32] R.C. Hurst and P. Hancock: Werkst. u. Korros., Vol. 23, (1972) p.773-776

[33] P. Hancock: Proceedings of "Materials Science Symposium on Stress Effects and the Oxidation of Metals", Dallas, USA, (1974)

[34] D. Zhu, J.H. Stout, J. C. Nelson and D. A. Shores: Materials Science Forum, vol. Vol. 251-254, (1997) p.437-444

[35] H. E. Evans and R. C. Lobb: Corrosion Science, Vol. 24, (1984) p.209-222

[36] H. E. Evans: Materials Science and Technology, Vol. 4(1988) p.415-420

[37] M.M. Nagl: *"Identification of the mechanisms of oxide scale fracture, and its correlation with strain using AE"*, PhD Thesis, Univ. Glamorgan, UK, (1992)

[38] B. J. Keene: International Materials Reviews, Vol. 38, (1993) p.157-192

[39] J. M. Howe: *"Interface in Metals"*, John Wiley & Sons, Chichester, UK, (1997)

第4章　　スケール剥離と内部応力におよぼす板厚の影響

4.1. 緒言

第1章で述べたように，分散型発電設備であるマイクロガスタービン（MGT）における熱交換器や固体酸化物形燃料電池（SOFC）における熱交換器の一種である再生器においては，厚み0.1mmほどの箔形状の耐熱ステンレス鋼が用いられる[1]．これは，箔形状のほうが，熱交換器に必要とされる形状に成形しやすいことや熱交換の効率が良いためである．さらに，これらの機器ではDSS（Daily Start　and Stop）運転等による繰り返し熱履歴が金属材料の耐久性に様々な影響を及ぼす．これらの用途に用いられる金属材料では，表面酸化物スケールが保護的な役割を果たす[2-4]が，冷却時に熱収縮の違いからスケールが割れ，剥離を起こす．保護スケールの破壊はさらなる酸化を引き起こして母材鋼の肉厚減少を促進し，ついには，breakaway 酸化と呼ばれる急激な酸化を生じて，流路の破壊や閉塞などに至る[5-14]．したがって，これらの用途の材料開発には繰り返し酸化機構の理解と対策が必須であり，さらに，スケール剥離とその原因となるスケール内部応力[15-17]の挙動を把握する必要がある．

スケール剥離の観察に関する多くの研究が報告されているが，高温状態での挙動については室温での観察結果から推定する場合が多く[18-20]，その際には，多くの仮定が含まれている．しかし，アコースティックエミッション（AE）法の活用により，高温その場でのスケール破壊の観測が可能となった[21-23]．第3章に示すように，本研究においてもAE信号波形の解析を高度化することなどにより，冷却中のスケール剥離を定量的に検討することが可能となった．

一方，第2章で述べたようにスケール内部応力の測定においては，たわみ法[24-26]や X 線回折法[16, 27-29]が報告されているが，換算にスケールのヤング率が必要であるとともに酸化初期の薄膜のスケール内部応力測定には適していない．そこで，本研究ではスケール内部応力の高温その場測定をラマン分光法により実現した．この手法では，既報告[30-35]と同様にラマン分光法が極薄なα-Cr_2O_3 スケールの評価に適していることを活用している．粉末のα-Cr_2O_3 を標準物質とし，各種温度にて精密に測定した標準スペクトルとスケールから測定されたスペクトルとを比較し，主ピークである A_{1g} モードのシフトの量から応力値を算出することができる．

本章では，スケール剥離とスケール内部応力との相関を明らかにする．さらに，箔試料の場合にどのような応力状態やスケール剥離が生じるのかを明らかにすることによって，スケール剥離に及ぼす板厚の影響を検討した．

4.2. 実験

第2章および第3章にて述べた 25%Cr-20%Ni オーステナイトステンレス鋼を，溶解，鍛造，熱延さらに冷延することにより厚み 1.2mm の板材を作製した．さらに冷延して厚み 0.1 mm の箔も準備した．これらの材料に 1373 K，90 s の熱処理を施したところ，平均結晶粒径は，1.2 mm 厚，0.1 mm 厚ともに約 20μm であった．微量元素成分は，0.02% C, 0.3% Si, 0.2% Mn, 0.02% P, 0.001% S（mass%）であった．これらの材料から AE 測定用 7mm×10mm の試験片，高温ラマン分光測定用の 5mm×5mm 試験片を切り出し，表面研磨を施し，粒径 1/4μm のダイヤモンドペーストによる鏡面仕上げとした．鏡面仕上げとした理由は，ラマン分光に用いるレーザー光線によるビームスポット径が約 2μm であるため，このスポット内ではスケールが均一であることが望ましいためである．

スケール剥離のその場観察は，第3章に記載した AE 測定装置を用いた．すなわち，赤外線加熱炉中の試験片に接続した Pt 製の導波路（wave Guide，1mmΦ）を炉外のセンサーに接続し，検出された AE 信号を㈱エヌエフ回路設計ブロック社製のプリアンプ（40dB）およびメインモジュール(ディスクリミネータ)にて増幅（40dB）し，ノイズによると考えられる AE 波形を除去し，AE イベント（AE 波形のひとつを 1 イベントと呼ぶ）を計数した．酸化試験では大気を模擬した高純度 20vo.%O_2-bal.N_2 混合ガスを炉下部から供給し，1173 K に昇温後 10.8 ksec（3h）保持した後，0.83 Ksec^{-1}（50 ℃/min.）の速度で冷却し，冷却時に発生した AE イベント数および各イベントの AE 波形を収集した．

スケール内部応力のその場測定には，第2章に記述したラマン分光法を用いた[21]．すなわち，Ar イオンレーザーの波長 514.5 nm の励起光を，顕微鏡下に置かれた石英ガラス製の窓材を有する高温ステージ（ジャパンハイテック社製）中の試験片に照射し，得られた散乱光を日本分光社製 NR-1100 にて分光し，Princeton Instruments 社製 CCD 検出器にてスペクトルを得た．試験片を，高温ステージにて大気中で 1173 K にて 3 h 保持の後，AE 測定と同じ冷却速度 50 K/min.にて冷却し，温度 973, 773, 573 K（冷却温度-ΔT =0, 200, 400, 600, 876 K）にて，5 min.保持を行い，ラマン測定を行った．得られたスペクトルに対し，バッ

クグラウンドは線形，ピークはローレンツ関数にてフィッティングを行い，中心波数などを得，さらにこれらの値を用いてスケール中の応力値を得た．

これらその場観察測定の後，外観観察や SEM 観察やエネルギー分散型特性 X 線分析（energy dispersive X-ray spectroscopy ：EDS)）を行った．解析の結果，生成しているスケールは，ほぼα-Cr_2O_3 単層で，厚みが 0.7 (± 0.3) μm 程度あることが判明した．しかしながら，EDS による解析結果と後述するラマン分光法により検出された M_3O_4 （M=Mn,Cr,Fe）スピネル型酸化物とは一致しない．EDS 解析でスピネル型酸化物が検出されなかったのは，この最表層に生成した酸化物が非常に薄く，EDS 分析の検出下限以下であったためである．したがって，この薄い M_3O_4 層はスケール内部応力へは寄与しないと考えられる．一方，スケール厚みは経験的に得られたラマン分光可能な厚みとほぼ等しい．以上から，スケール内部応力の評価は，ラマン分光法により測定したα-Cr_2O_3 の内部応力を用いることにより可能であると考えた．

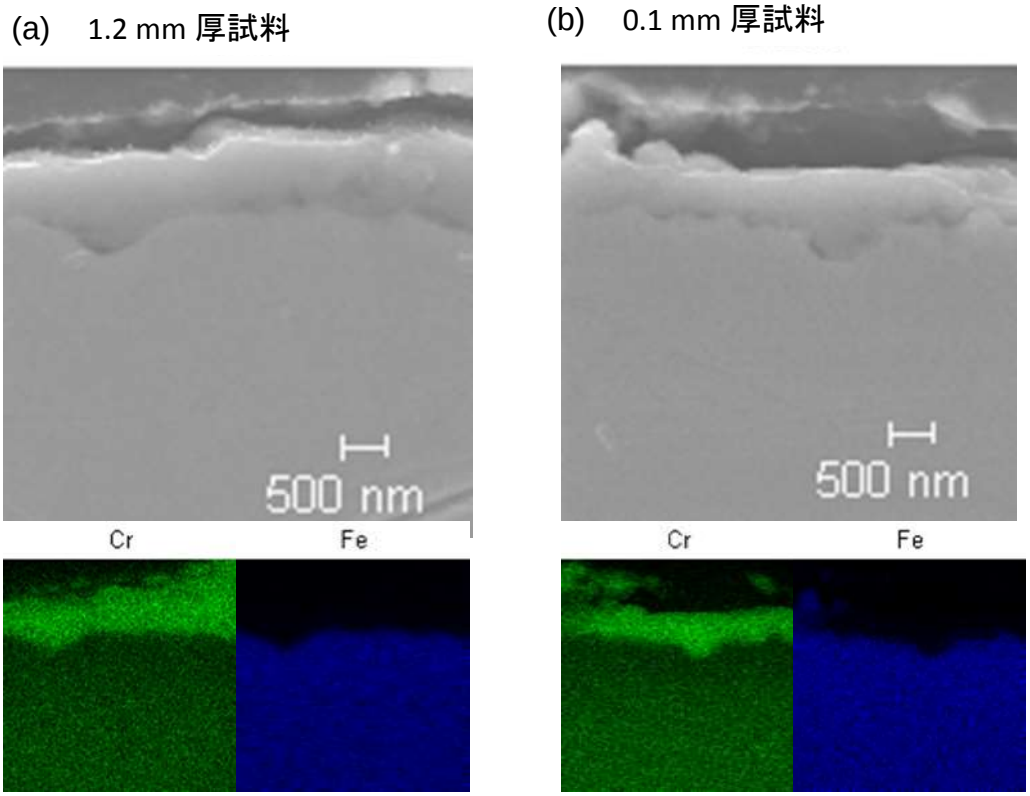


Fig. 4.1 試験後スケール断面の SEM-EDS 観察（1173 K，20 h 保持）
（a）1.2 mm 厚試料，（b）0.1 mm 厚試料，上段：SEM 像，下段：EDS 元素マッピング

4.3. 結果

4.3.1. AE 測定によるスケール剥離の観察

25%Cr-20%Niステンレス鋼を1173 K, 3 h大気模擬ガス中保持後, 冷却過程におけるスケール剥離のその場観察を AE 法にて行った. AE 信号の発生より, 3 h の短時間で生成した酸化皮膜が剥離を生じることが判明した. また, AE 波形の取得により, 第3章に示したように, 波形の時間積分ではなく最大振幅の2乗として算出した累積 AE エネルギーをスケール剥離により解放されたエネルギーと定義した. Fig4.2 に冷却にともなう累積 AE エネルギーの変化を示す.

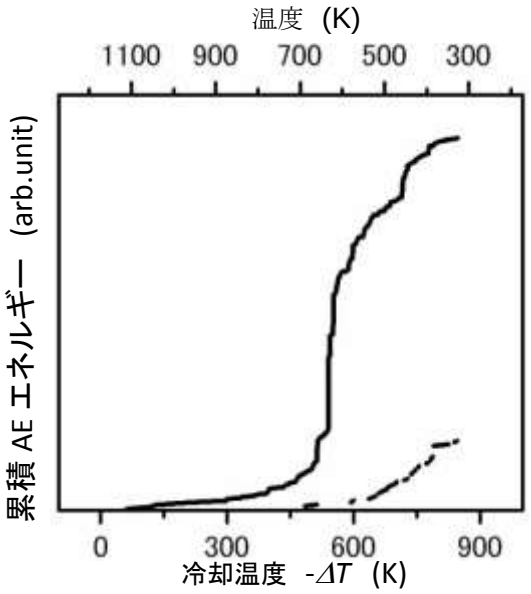


Fig4.2 25%Cr-20%Ni ステンレス鋼 1173 K, 3 h 保持後冷却中の累積 AE エネルギー
（実線：試験片厚み 1.2 mm, 破線：試験片厚み 0.1 mm）

Figure 4.2に示すように, 25%Cr-20%Ni ステンレス鋼にわずか3 hの酸化で生じた薄いスケールであっても, 冷却中に剥離に伴うAE信号を検出した. このような薄膜スケールでの剥離に関する研究は少なく, 厳密な比較はできないが, 本実験に用いた試料の表面が鏡面研磨であったために, スケール剥離が起こりやすかったと考えている.

1.2 mm厚の試験片では，AE信号は冷却温度 $-\Delta T$ =30 Kで初めて検出され，その後$-\Delta T$ =500 Kまでの検出は少ない．さらに冷却され，$-\Delta T$ =500 K（T =673 K）以下になると急激な累積AEエネルギーの増加を示した．母材鋼とスケール層の熱膨張係数が違いから冷却による収縮がスケール層より母材鋼のほうが大きいため，スケール中に圧縮応力が生じる．この圧縮応力が一定値を超えるとスケール破壊にともなうAE信号の発生を誘起したと考えられる．さらに，$-\Delta T$ =500 K（T =673 K）以下の温度域で，連続的に多数のスケール破壊が生じ，大量のAE信号が発生したと考えられる．

一方，0.1mm厚試験片では，AE信号は冷却温度 $-\Delta T$ =480 Kから検出され，$-\Delta T$ =600 Kまでは徐々に増加し，さらに$-\Delta T$ =600 K（T =573 K）からは急激に増加した．

以上より，0.1 mm厚試験片では，1.2 mm厚試験片よりもスケール剥離は少なかったことが分かった．急激なAEエネルギーの増加を考察するために，累積AEエネルギーの急激な増加が生じた温度を“$-\Delta T_{AE}$”と定義し，後述の$-\Delta T_R$とともにTable 4.1に示しす．

Table 4.1 AE **およびラマンにより得られた遷移温度のまとめ**（$-\Delta T_{AE}$, $-\Delta T_R$）

試験片厚み (mm)	$-\Delta T_{AE}$ (K)	$-\Delta T_R$ (K)
1.2	500	400
0.1	600	200, 600

4.3.2. ラマン分光法によるスケール内部応力の測定

スケール剥離の原因となるスケール内部応力の挙動を知るために，第2章にて開発の経緯を述べたラマン分光法による冷却中その場測定を行った．1.2 mm 厚試料のラマンスペクトル測定例をFig.4.3に示す．スペクトルはスケールがα-Cr_2O_3 および M_3O_4 (M=Mn, Cr, Fe, Ni) スピネル型酸化物から構成されることを示している．しかし，Fig. 4.1 に示した酸化試験後断面SEM-EDX分析から，M_3O_4スピネル型酸化物層は検出できないほど薄いことが判明しており，α-Cr_2O_3 の内部応力をスケール内部応力として評価可能であると考えた．

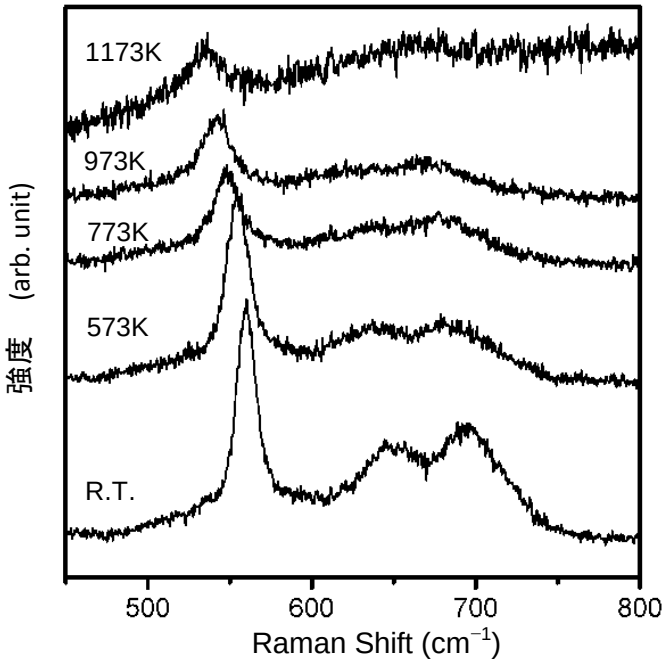


Fig.4.3 冷却中ラマン測定例（1.2 mm 厚，冷却温度-ΔT =500 K）

得られたスペクトルに対し，バックグラウンドは線形，各ピークに対してはローレンツ関数を用いてにてフィッティングし，中心波数のシフトからスケールの内部応力値を得た．すなわち，式（4.1）をもちいて，α-Cr_2O_3 スケールの内部応力を算出できる．

$$\sigma = k \cdot (\chi_{ref} - \chi_{meas}) \tag{4.1}$$

k:換算係数，χ : A_{1g} モード中心波数，添字 ref : 標準スペクトル中心波数，
添字 meas:測定スペクトルの中心波数

得られた，α-Cr_2O_3のA_{1g} モードピークの標準スペクトルからのシフト量と冷却温度との関係をFig.4.4に示す．各測定点の誤差は，フィッティングにおける誤差を用いたが，2%以下と見積もられ，ほぼ無視できることが判明した．また，図の右縦軸の応力は，式（4.1）の換算係数，k，として文献[31, 32]の値0.307 GPa/cm^{-1} を用いて算出したスケール内部応力を示す．マイナスの値は圧縮状態であることを示す．さらに，熱膨張係数の違いから酸化物スケール中の応力を式（4.2）を用いて算出することができる．得られた内部応力の計算値を図中の実線で示す．

$$\sigma_{th} = \frac{E_{ox} \cdot \Delta T \cdot (\alpha_{Me} - \alpha_{ox})}{(1-\nu) \cdot \{1 + 2(E_{ox} / E_{Me})(h_{ox} / h_{Me})\}} \tag{4.2}$$

α:熱膨張係数，E:ヤング率，□:ポワソン比，h: 厚み，添字 "ox" :酸化物スケール，添字 "Me" :母材鋼　（具体的な値は，文献[23]を用いた）

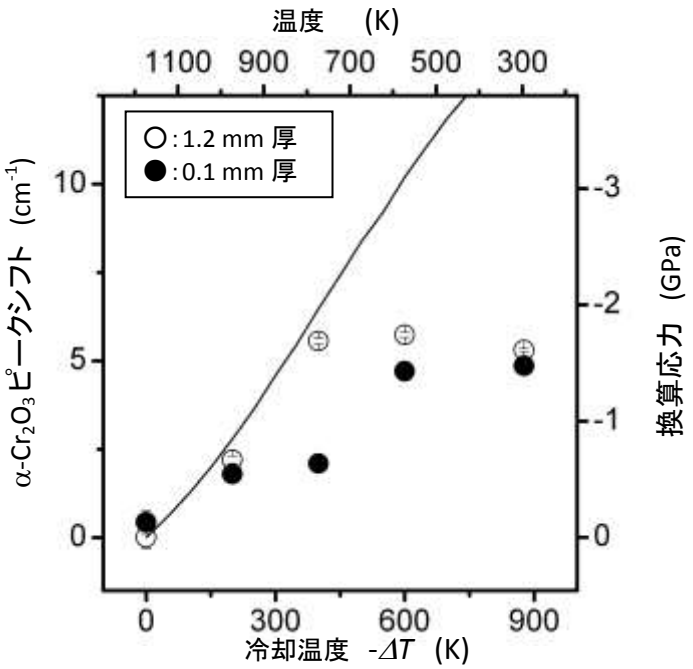


Fig.4.4　25%Cr-20%Ni ステンレス鋼の 1173 K，3 h 酸化後スケール内部応力の変化
（実線は，式（4.2）を用いて算出した内部応力の計算値）

1.2 mm厚試験片におけるスケール内部応力は，冷却温度（-ΔT）が0 Kから400 Kでは，冷却とともに上昇し，冷却温度-ΔT =400 K以上では，一定値を示している．一方，0.1 mm厚の試験片では，冷却温度-ΔT =200 Kまでは冷却とともに上昇するが，冷却温度-ΔT =200～400 Kの温度域では一定値を示し，その後，再び上昇し冷却温度-ΔT =600 Kから再び一定の値となった．どちらの厚みの試験片においても，応力増加の傾きは，図中に実線で示す熱膨張係数の違いから算出した応力変化の直線とほぼ同じである．このことは，応力が一定値を示す温度域においては，何らかの応力緩和により，冷却が進展しても応力が付加されないと考えられる．そこで，応力緩和の始まりの温度について検討するために，応力が増加から一定値に変化する温度を“-ΔT_R”と定義し（たとえば1.2 mm厚試験片においては-ΔT_R =400 K），スケール剥離観察での累積AEエネルギーの増加温度“-ΔT_{AE}”とともにTable 4.1にまとめる．

4.4. 考察

4.4.1. スケールの剥離と応力緩和

二つのその場測定から，スケール内部応力とスケール剥離について考察する．Table 4.1 に示したように，1.2 mm 厚試験片においては，AE およびラマン測定から得た遷移温度 $-\Delta T_{AE}$，$-\Delta T_R$ は，それぞれ 500 K と 400 K である．ラマン測定が 200 K 毎に実施されたことを考えると，両者はほぼ一致していると考えられる．同様に，0.1 mm 厚試験片では，Table 4.1 に示すように $-\Delta T_{AE}=-\Delta T_R=600$ K と一致している．$-\Delta T_{AE}$ は累積 AE エネルギーが顕著に増加し始める温度であるので，これらの温度の一致は遷移温度以下でのスケール内部応力の緩和がスケール剥離に起因することを実証したと考えている．

しかし，$-\Delta T_{AE}$よりも高い温度域でAE信号は検出されているが，ラマン分光法では応力緩和が観測されていない．これは，AE測定とラマン分光法により評価できる領域の違い，すなわちマクロか局所的かの問題であると考えている．AE測定では試験片全体のスケール剥離により生じた信号を検出している．一方，ラマン分光法では入射レーザースポット径である直径約2 μmの領域のみを測定している．スケール剥離部での応力変化は剥離部周囲の未剥離スケールにより保持されることによって発生していることを考慮しても，ラマン分光法ではある一定の面積しか内部応力評価できないと考えられる．したがって，ラマン分光法での検出範囲の外でスケール剥離が起こった場合，AE測定では検出可能であるのに対し，ラマン分光法では応力緩和を検出できなかったと考えられる．これが，$-\Delta T_{AE}$よりも高い温度でAE信号が発生してもラマン分光法により応力緩和が観測されない理由であると考えている．今後，技術が発展し，二つの測定の評価領域が同じにできれば，スケール破壊の検出と応力緩和を完全に一致した測定とできると考えられる．

さらに，累積AEエネルギーの立ち上がり温度とラマン分光法で得られた応力緩和の開始温度が一致した理由を考察する．AE信号の発生をすべて剥離によるものと仮定すると，スケール厚みは一定と考えられるので，解放されるひずみエネルギーは，剥離の面積に比例すると仮定できる．したがって，累積AEエネルギーは，剥離面積に比例すると考えられるので，累積AEエネルギーが一定の値，すなわち剥離面積が一定の値に達した時にスケールの応力緩和が生じ，同時にラマン分光法により検出されたと考えられる．

以上からラマン分光法およびAE測定によるスケール内部応力とスケール破壊の挙動をまとめる．①冷却が開始され熱膨張係数の違いにより生じた応力はスケール内部のみに付加される．②局所的な応力集中などによりスケールが破壊されAE信号が発生するが，応力緩和が発生しても局所的なためラマン分光法での検出範囲外となり応力緩和を検出しない．

③さらに冷却されて応力が増大し，ある閾値に達するとスケール剥離が頻発し，累積AEエネルギーすなわち剥離面積が一定の値に達し，スケールの応力緩和が生じ，同時にラマン分光法により検出される．

次に，$-\Delta T_{AE}$や$-\Delta T_R$よりも大きい冷却温度領域，すなわちにおけるスケール内部応力ついて考察する．この温度域では，冷却により応力が付加されるが，応力緩和が開始した時の応力値に変化する．すなわち，応力緩和が開始したときの応力値以上の応力が加わると，スケール剥離が起こり，その付加された応力は緩和される．したがって，この応力値を，スケール剥離への抵抗力の指標のひとつであると考え，最大許容応力値(σ_{max})と定義する．Fig. 4.3より，1.2 mm厚試験片上のスケールでは温度域T=723 K～R.T ($-\Delta T$ =400～900 K) において，0.1 mm厚試験片上のスケールでは温度域T=523 K～R.T ($-\Delta T$ =600～900 K) において，最大許容応力値(σ_{max})は，ほぼ同じ値，1.7± 0.2 GPa を示した．この指標σ_{max}を用いて，スケールの剥離への耐性を定量的に評価することが可能になると考えている．

4.4.2. 母材ステンレス鋼と発生内部応力

前項では，$-\Delta T_{AE}$と$-\Delta T_R$との比較について考察したが，0.1 mm 厚試験片での$-\Delta T_R$ =200 K はΔT_{AE} と一致しない．これは，第2章に述べた高温保持中のスケール成長応力の測定において応力緩和が観測されたのと同様に，母材鋼強度が低いため，母材鋼のクリープ変形によりスケールの内部応力が緩和されたと考えている．

この検証するために，Fig. 4.5 に示す模式図をもとに母材鋼中の応力に関して考察する．ここでは，スケールと母材ステンレス鋼に一様な応力が付加されるとする．この仮定のもとでは，スケール中の圧縮応力から生じる力と母材鋼に生じる反力とは等しい．したがって，式(4.3)が得られる．

$$2\times \sigma ox \times Sox = \sigma met \times Smet \qquad (4.3)$$

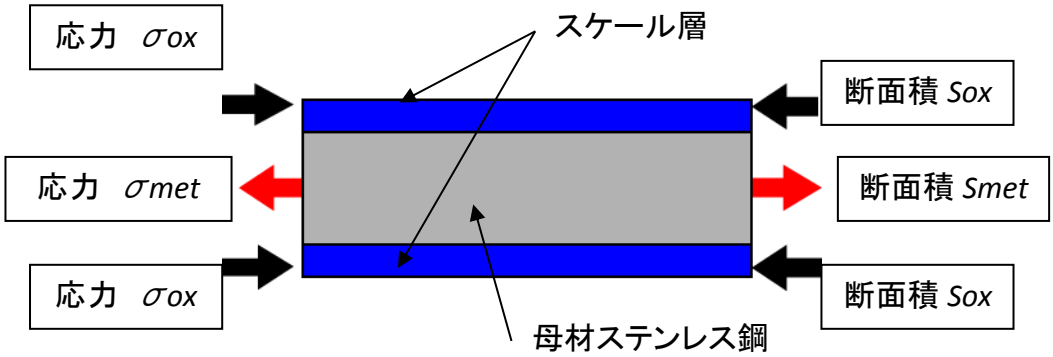


Fig. 4.5 母材ステンレス鋼中応力の推定

母材鋼厚みが 0.1 mm, 酸化物スケール厚みが 0.7 μm のときにスケール内部に-ΔT_R =200 K (973 K) で観測された 0.6 GPa の圧縮応力が発生しているとすると, 0.1 mm 厚みのステンレス鋼母材全体に 8.4 MPa の引張り応力が付加されていることになる. この値は, 本実験で検討している 25%Cr-20%Ni オーステナイトステンレス鋼の 973 K における引張り強度（0.2%耐力）の値 65 MPa と比較すると小さい. しかし, 8.4 MPa の応力は, 0.1 mm の厚み全体に一様に付加される場合の値であり, 実際にはスケール／母材鋼界面での応力が最も高く, 母材鋼の内方に向って減少する応力分布となっていると考えられる. Bames らは有限要素（FEM）解析により[15], また Zhu らは XRD 法により[15,16]応力勾配を検討した. これらの結果, 板厚に対し一様に応力が付加されるという簡易的な解析より数倍もの応力が皮膜直下に付加されていると報告している. したがって, 本研究においても, 皮膜直下には, 母材鋼強度に匹敵する応力が付加され, その引張り応力に耐えられずに, 母材鋼が変形し, その結果, スケール内部応力が緩和されたと考えられる. 以上により考察した 0.1 mm 厚試験片における応力緩和機構の模式図を Fig.4.6 にまとめる.

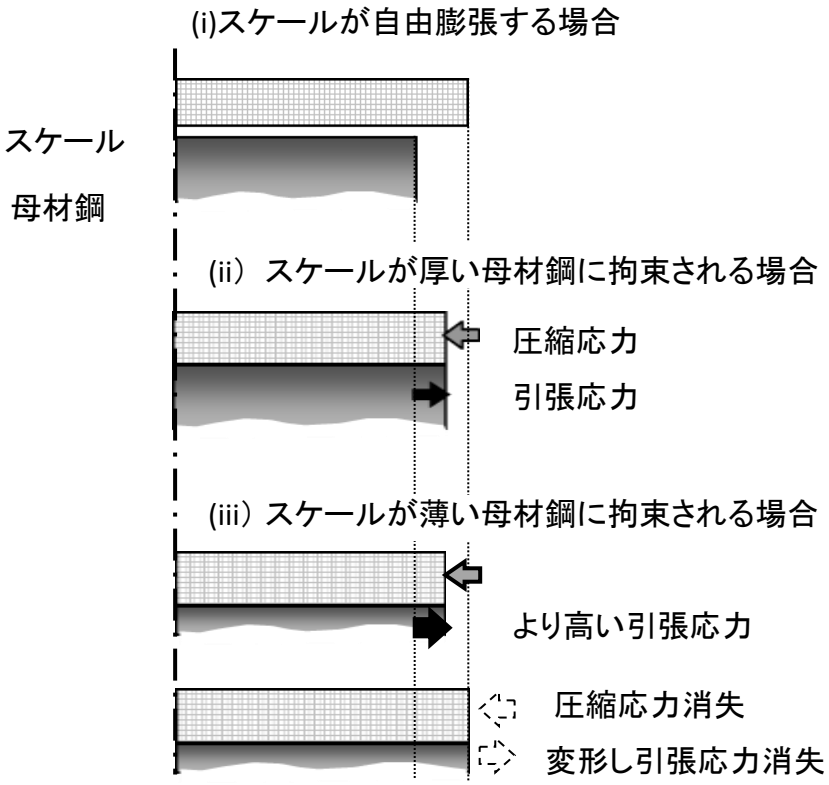


Fig. 4.6 25%Cr-20%Ni ステンレス鋼 0.1mm 厚試験片における応力緩和機構の模式図

次に，スケール中の内部応力と破壊の挙動について，板厚の影響を Fig. 4.7 にもとづいて考察する．試験片が十分に厚い場合，冷却が開始したとき(1)では熱膨張係数の違いにより生じた応力はスケール内部のみに付加された状態となる(2)．さらに冷却されて応力が像だし，σ_{max} に到達するとスケールは剥離する(3)．一方，板厚が十分に薄い場合，付加された応力は母材鋼を変形し，スケール中の応力は緩和される(3-1)．冷却が進行して，低温域になると，母材鋼は強度が大きくなって変形しなくなり，スケールに応力が付加される(3-2)．さらに冷却されとスケールに付加された応力がσ_{max}に到達し，スケール剥離が生じる(3-3)．

以上のように，ラマン分光法と AE 測定を併用して，スケール内部応力とスケール破壊を冷却中にその場観測することにより，スケール内部応力と剥離の挙動を明らかにすることができた．特に，薄肉材の高温での変形にともなう応力緩和は，二つのその場観察により始めて捉えられた現象であると考えている．

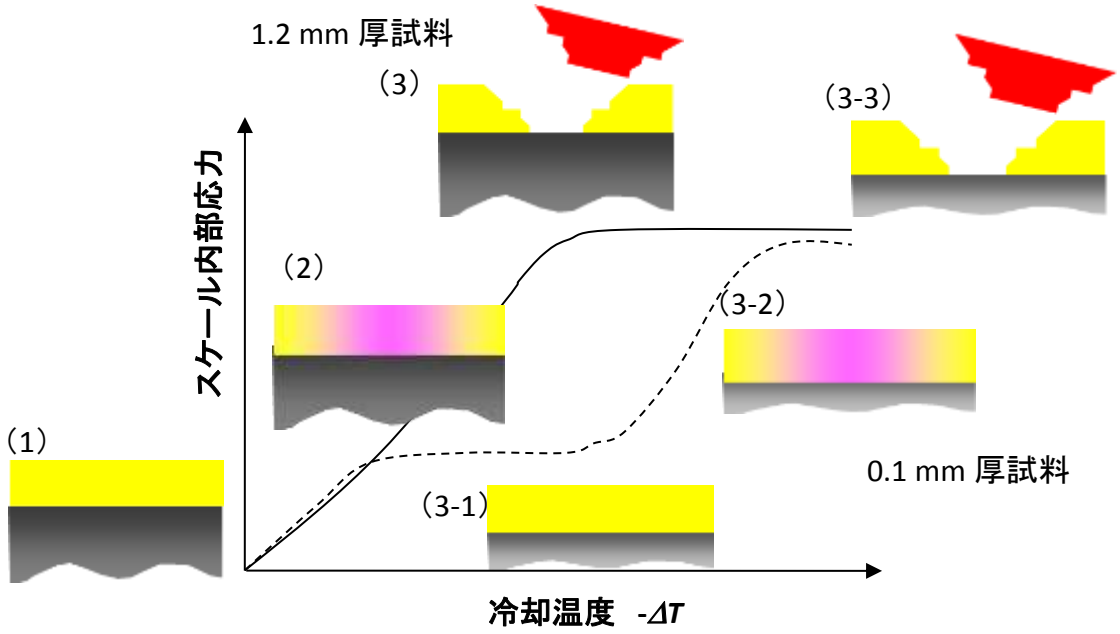


Fig. 4.7 25%Cr-20%Ni ステンレス鋼におけるスケール内部応力と破壊の挙動

4.5. 結言

繰り返し酸化でのスケール剥離現象を考察するために，AE 法とラマン分光法を用いてスケール剥離とスケール内部応力との高温その場測定を行い，スケール剥離と応力の相関，さらに板厚による影響を調査した．得られた結果を以下にまとめる．

- 1173 K 大気中 3 h 保持で生じた薄膜スケールでは冷却中に剥離が発生することが明らかとなった．
- 0.1 mm 厚試験片では 1.2 mm 厚試験片と比べてより低温まで剥離は発生せず，最終の剥離量も少なかった．
- 累積 AE エネルギーの立ち上がり温度から低温ではスケール内部応力が一定値を示すことを観測した．これは，スケール剥離によりスケール内部応力が緩和される挙動を捉えたと考えている．
- 板厚 0.1 mm 試験片では，スケールに発生する内部応力に対応した反力に母材鋼が耐えられず変形し，その結果スケール中の内部応力が緩和されることを捉えた．

・ スケール剥離への抵抗力の指標のひとつとして最大許容応力値(σ_{max})を提唱した. 25%Cr-20%Ni オーステナイトステンレス鋼の 1173 K 大気中 3 h 保持により生成したスケールのσ_{max}として温度範囲 T =573 K～R.T.において, 1.7± 0.2 GPa を得た.

4.6. 参考文献

[1] B. A. Pint, R. Peraldi, P. F. Tortorelli: NACE Corrosion 2003, paper No. 3499, (2003)

[2] P. Kofstad: *"High Temperature Corrosion"* , Elsevier Applied Science, London, UK, (1988)

[3] N. Otsuka, Y. Nishiyama, and T. Kudo: Oxidation of Metals, 2004, 62(1), 121-139.

[4] 西山 佳孝, 大塚 伸夫, 來村 和潔, 阿部 賢: 材料と環境, 第60巻 第7号, (2011) p. 342-346

[5] M. Schütze: *"Protective Oxide Scales and Their Breakdown"*, D. R. Holmes ed. John Wiley & Sons, Chichester, UK, (1997)

[6] H. E. Evans, A. T. Donaldson and T. C. Gilmour: Oxidation of Metals: Vol.52, No.5-6, (1999) p.379-402

[7] B. A. Pint, L. R. Walker and I. G. Wright: Materials at High Temperatures Vol. 21 No. 3, (2004) p.175-185

[8] H. E. Evans: Oxidation of Metals, Vol. 79, No.1, (2013) p. 3-14

[9] B. Li and B. Gleeson: Oxidation of Metals, Vol.62, No. 1, (2004) p. 45-69

[10] I. Saeki, Y. Sugiyama, S. Hayashi, A. Yamauchi, T. Doi, Y. Nishiyama, S. Kyo, S. Suzuki, M. Sato and S. Fujimoto: Corrosion Science, Vol. 55, (2012) p. 219-225.

[11] 鈴木 隆志, 川端 紀雄: 鉄と鋼, 第63巻 第5号, (1977) p. 681-687.

[12] 庄司 雄次, 秋山 俊一郎, 私市 優, 永利 匡輔, 星 弘充: 鉄と鋼, 第63巻 第5号, (1977) p. 700-714.

[13] 深瀬 幸重, 根本 力男: 鉄と鋼, 第63巻 第5号, (1977) p. 688-699.

[14] 冨士川 尚男, 村山 順一郎, 藤野 允克, 諸石 大司, 庄司 雄次: 鉄と鋼, 第67巻 第1号, (1981) p. 159-168.

[15] J. J. Barnes, J. G. Goedjen and D. A. Shores: Oxidation of Metals, Vol. 32, No. 5/6, (1989) p.449-469

[16] D. Zhu, J. H. Stout and D. A. Shores: Materials Science Forum, Vols. 251-254, (1997) p.333-340

[17] Z. Tao, F. Rakotovao, J.-L. Grosseau-Poussard, B. Panicaud, G. Geandier, P.-O. Renault, P. Goudeau, N. Boudet, and N. Blanc: Oxidation of Metals, Vol. 88, No.1, (2017) p. 15-27

[18] V. K. Tolpygo and D. R. Clarke: Materials Science and Engineering: A Vol. 278, (2000) p.142-150

[19] B. R. Barnard, T. R. Watkins and P. K. Liaw: Oxidation of Metals, Vol. 74, No. 5, (2010) p. 305-318

[20] A. Hayashi, N. Hiraide and Y. Inoue: Oxidation of Metals, Vol. 85, No. 1, (2016) p. 87-101

[21] S. Becker, M. Schütze and A. Rahmel: Oxidation of Metals, Vol. 39, No. 1-2, (1985) p.93-106

[22] S. Taniguchi, T. Furukawa and T. Shibata: ISIJ International, Vol.37, No.3, (1997) p.263-271

[23] 西山佳孝, 來村和潔, 工藤赳夫, 大塚伸夫: 日本金属学会誌, 第71巻 第1号, (2007) p.55-60

[24] S. Taniguchi: Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, Vol. 25, (1985) p.3-13

[25] D. Delaunay, A. M. Huntz and P. Lacombe: Corrosion Science, Vol. 20, (1980) p. 1109-1117

[26] A. Norin: Oxidation of Metals, Vol. 9, No.3, (1975) p. 259-274

[27] 片英周, 本間禎一, 高桑一雄: 日本金属学会誌, 第47巻 第8号 (1983) p.663-670

[28] D. Zhu, J. H. Stout, J. C. Nelson and D. A. Shores: Materials Science Forum, Vol. 251-254, (1997) p. 437-444

[29] E. Schumann, C. Sarioglu, J. R. Blachere, F. S. Pettit and G. H. Meier: Oxidation of Metals, Vol. 53, Nos. 3/4, (2000) p.259-272

[30] J. Birnie, C. Craggs, D. J. Gradiner and P. R. Graves: Corrosion Science, Vol.33, No.1, (1992) p.1-12

[31] J. Mougin, N. Rosman, G. Lucazeau and A. Galerie: Journal of Raman Spectroscopy, Vol. 32, (2001) p.739-744

[32] J. Mougin, T. Le Bihan and G. Lucazeau: Journal of Physics and Chemistry of Solids, 62, (2001) p.553-563

[33] K. Kitamura, Y. Nishiyama, N. Otsuka and T. Kudo: Materials Science Forum, Vol. 522-523, (2006) p.489-496

[34] A. Galerie, F. Toscan, M. Dupeux, J. Mougin, G. Lucazeau, C. Valot, A.-M. Huntz and L. Antoni: Materials Research, Vol.7, No. 1, (2004) p. 81-88

[35] 西山佳孝, 來村和潔, 工藤赳夫, 大塚伸夫: 日本金属学会誌, 第71巻 第1号, (2007) p.55-60

第5章　　繰り返し酸化における RE 添加効果

5.1. 緒言

これまでに述べたように，分散型発電設備であるマイクロガスタービン（MGT）の熱交換器や固体酸化物形燃料電池（SOFC）の熱交換器の一種である再生器では，厚み 0.1 mm ほどの箔形状の耐熱ステンレス鋼が用いられる[1]．一方，これらの機器では DSS（Daily Start and Stop）運転等による繰り返し熱履歴が金属材料の耐久性に様々な影響を及ぼす．すなわち，これらの用途に用いられる金属材料では表面酸化物スケールが保護的な役割を果たす[2-4]が，冷却時に熱収縮の違いからスケールが割れ，剥離を起こす．繰り返し熱履歴は保護スケールの破壊を促進し，さらなる酸化の原因となり母材鋼の肉厚減少を誘起し，ついには，breakaway 酸化と呼ばれる急激な酸化を生じて，材料寿命を短時間化させ流路の破壊や閉塞などに至る[5-14]．したがって，これらの用途の材料開発には繰り返し酸化機構の理解と対策が必須であり，さらに，繰り返し酸化挙動を明らかにするためにはスケール剥離とその原因となるスケール内部応力[15-17]の挙動を把握する必要がある．

スケール剥離の観察に関する多くの研究が報告されているが，高温状態での挙動については室温での観察結果から推定する場合が多く[18-20]，その際に多くの仮定が含まれている．しかし，アコースティックエミッション（AE）法の活用により，高温その場でのスケール剥離の観測が可能となった[21-23]．第3章と第4章に示すように，本研究においてもAE信号波形の解析を高度化することなどにより，冷却中のスケール剥離を定量的に検討することが可能となった．

一方，第2章で述べたように，本研究ではスケール内部応力の高温その場測定をラマン分光法により実現した．この手法では，既報告[24-30]と同様に，ラマン分光法が極薄な α-Cr_2O_3 スケールの測定に適していることを活用している．粉末の α-Cr_2O_3 を標準物質とし，各種温度にて精密に測定した標準スペクトルとスケールから測定されたスペクトルとを比較し，主ピークである A_{1g} モードのシフトの量から応力値を算出することができる．

第4章では，箔形状による影響すなわち板厚による影響を検討し，薄肉材ではスケールに発生する内部応力により母材鋼が変形し，その結果内部応力が緩和される現象を見出した．本章では，繰り返し酸化試験において顕著な効果を示すことが報告されている[11-14, 23, 29, 31-37]．RE（reactive elements）添加効果を明らかにするために，繰り返し酸化挙動の

調査を行い，冷却中のスケール破壊とスケール内部応力の挙動把握から繰り返し酸化挙動の検討を行った．さらに，スケール破壊と内部応力の相関からスケール密着性に関する検討を行った．また，これらに基づきRE添加によるbreakaway酸化の抑制機構を検討した．

5.2. 実験

5.2.1. 供試材

第2章，第3章および第4章にて述べた 25%Cr-20%Ni オーステナイトステンレス鋼を，溶解，鍛造，熱延さらに冷延することにより厚み 1.2 mm の板材を作製した．また，RE 元素として希土類元素の Y, La, Ce を含有するメッシュメタルを 0.04 mass％含有させたステンレス鋼（以下，RE 添加鋼）の厚み 1.2 mm の板材を作製した．これらをさらに冷延して厚み 0.1 mm の箔も作製した．これらの材料に 1373 K，90 s の熱処理を施した．平均結晶粒径は，25%Cr-20%Ni オーステナイトステンレス鋼 1.2 mm 厚，0.1 mm 厚，RE 添加鋼 1.2 mm 厚，いずれも約 20 μm であった．また，微量元素成分は，0.02% C, 0.3% Si, 0.2% Mn, 0.02% P, 0.001% S（mass%）であった．これらの材料から繰り返し酸化試験用の 10 mm×20 mm 試験片，AE 測定用 7 mm×10 mm の試験片，高温ラマン分光測定用の 5 mm×5 mm 試験片を切り出し，表面研磨を施し，粒径 1/4 μm のダイヤモンドペーストによる鏡面仕上げとした．鏡面仕上げとした理由は，ラマン分光に用いるレーザー光線によるビームスポット径が約 2 μm であるため，このスポット内ではスケールが均一であることが望ましいためである．

5.2.2. 繰り返し酸化試験

繰り返し酸化試験は，Fig. 5.1 に概略図および Fig. 5.2 に外観写真を示す試験設備にて行った．冶具により吊るされた試験片は管状炉内に挿入されることにより加熱され 1273 K での 25 min.保持により酸化される．その後，炉を動かし，試験片を炉外の室温大気に 10 min.保持し，冷却する．これを 1 cycle とし，最大 600 cycle 繰り返した．同じ大きさの試験片に熱電対を取り付けて試料温度を測定した．1 cycle における熱履歴結果を Fig. 5.3 に示す．図より 1273 K と室温との熱履歴が繰り返されていたことがわかる．酸化時間は，25 min.に cycle 数を乗じることにより定義した．50 cycle ごとに$\pm 10^{-4}$ g の精度で試験片の重さを計量し，試験

前からの重量変化を算出した．試験片は冶具により吊るされているので，この重量変化には，酸化による増加とスケール脱落による減少が含まれる．また，繰り返し酸化の特徴をとらえるために，1.2 mm 厚 25%Cr-20%Ni オーステナイトステンレス鋼の 1273 K における大気中酸化試験を 20, 80, および 170 h 行い，同様に重量変化を得た．

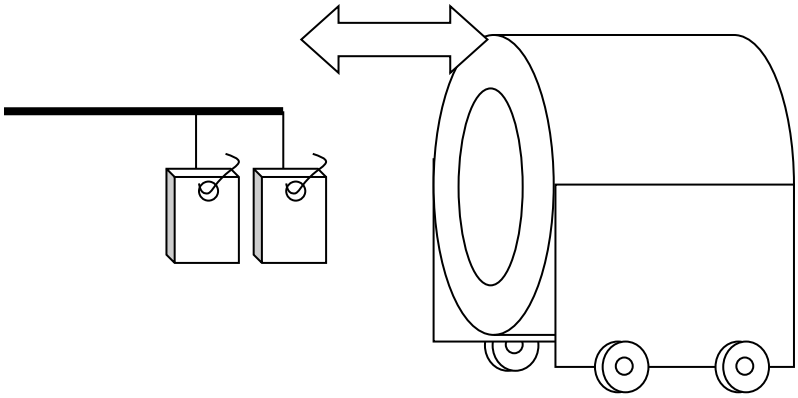


Fig. 5.1 繰り返し酸化試験概要

Fig. 5.2 繰り返し酸化試験装置 外観写真

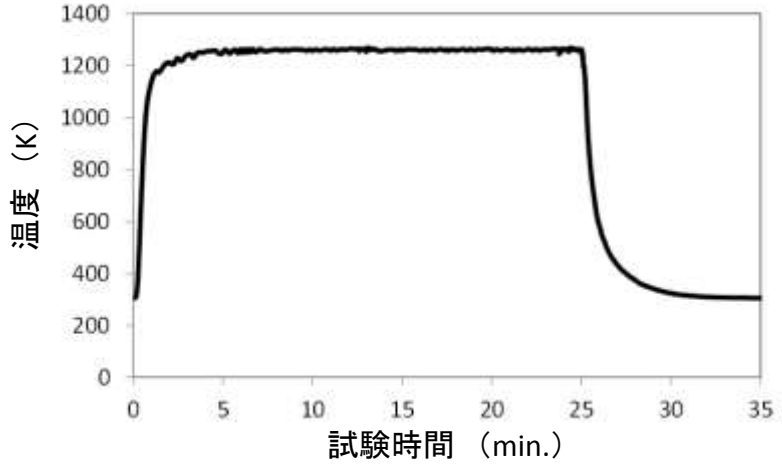


Fig. 5.3 繰り返し試験における 1 cycle の熱履歴

後述するように AE やラマン分光法を用いた高温その場測定は 1173 K で行ったが，繰り返し酸化試験は，繰り返しによる影響を明確化するために酸化速度が促進されるより高温 1273 K で行った．この酸化温度の違いによる影響は，酸化速度の上昇にとどまりメカニズムへの影響は無視できると考えた．その理由は，我々のグループで行った酸化試験において酸化速度すなわち拡散の様子に違いがなく酸化のモードが同じであることが示され[3,4]，また鈴木ら[11]によるオーステナイトステンレス鋼の繰り返し酸化試験において，温度に対し同じ理論によることが示されているからである．

5.2.3. AE 測定法

スケール剥離のその場観察には，第3章および第4章に記載した AE 測定装置を用いた．すなわち，赤外線加熱炉中の試験片に接続した Pt 製の導波路（wave Guide，1 mmΦ）を炉外のセンサーに接続し，検出された AE 信号を㈱エヌエフ回路設計ブロック社製のプリアンプ（40 dB）およびメインモジュール(ディスクリミネータ)にて増幅（40 dB）し，ノイズによると考えられる AE 波形を除去し，AE イベント（AE 波形のひとつを 1 イベントと呼ぶ）を計数した．酸化試験では大気を模擬した高純度 20vo.%O_2-bal.N_2 混合ガスを炉下部から供給し，1173 K に昇温後 3 h および 20 h 等温保持した後，0.83 Ksec^{-1}（50 ℃/min.）の速度で冷却し，冷却時に発生した AE イベント数および各イベントの AE 波形を収集した．

5.2.4. ラマン分光測定

スケール内部応力のその場測定は，これまでに述べたラマン分光法を用いた．すなわち，Ar イオンレーザーの波長 514.5 nm の励起光を，顕微鏡下に置かれた石英ガラス製の窓材を有する高温ステージ（ジャパンハイテック社製）の試験片に照射し，得られた散乱光を日本分光社製 NR-1100 にて分光し，Princeton Instruments 社製 CCD 検出器にてスペクトルを得た．顕微鏡の対物レンズは 50 倍とし，この時の励起レーザースポット径は約 2 μm であった．また照射強度は，試料表面に影響にない 2 mW とした．試験片を，高温ステージにて大気中で 1173 K にて 3 h および 20 h 等温保持の後，AE 測定と同じ冷却速度 50 K/min.にて冷却し，温度 973, 773, 573 K（冷却温度-ΔT =0, 200, 400, 600, 876 K）にて 5 min.温度保持を行い，ラマン測定を実施した．得られたスペクトルに対し，バックグラウンドは線形，ピークはローレンツ関数にてフィッティングを行い，中心波数などを得，さらにこれらの値を用いてスケール中の応力を得た．

5.2.5. スケール性状調査

試験終了後に，スケールを走査型電子顕微鏡（scanning electron microscopy ：SEM）により観察するとともに，エネルギー分散型特性 X 線分析（energy dispersive X-ray spectroscopy ：EDS）による元素分析を行った．その結果，本研究におけるスケールは α-Cr_2O_3 単層である判断したが，ラマン分光法では M_3O_4 (M=Mn, Cr, Fe, Ni) スピネル型酸化物も検出されている．これは，スケール表層に存在する M_3O_4 が非常に薄かったため，EDS では検出できなかったと考えている．したがって，この薄い M_3O_4 層は，スケール内部応力へは寄与せず，α-Cr_2O_3 からの情報をもちいてスケール内部応力を評価することが妥当であると考えている．

また，断面試料を作製し，SEM 観察からスケール厚みを得た．その結果，1.2 mm 厚 25%Cr-20%Ni オーステナイトステンレス鋼 1173 K, 3h 等温保持の試験片では 0.7 μm，0.1 mm 厚試験片では 1.6 μm，RE 添加ステンレス鋼 1.2 mm 厚試験片では 0.6 μm であった．

5.3. 結果

5.3.1. 繰り返し酸化試験

Figure 5.3 に繰り返し酸化試験における酸化時間の経過に対する重量変化を示す．前述のとおり，酸化時間は炉内の加熱時間 25 min.に cycle 数を乗じた値である．また，繰り返し酸化試験の特徴をとらえるために，等温保持による試験結果も合わせて Fig. 5.3 に示す．

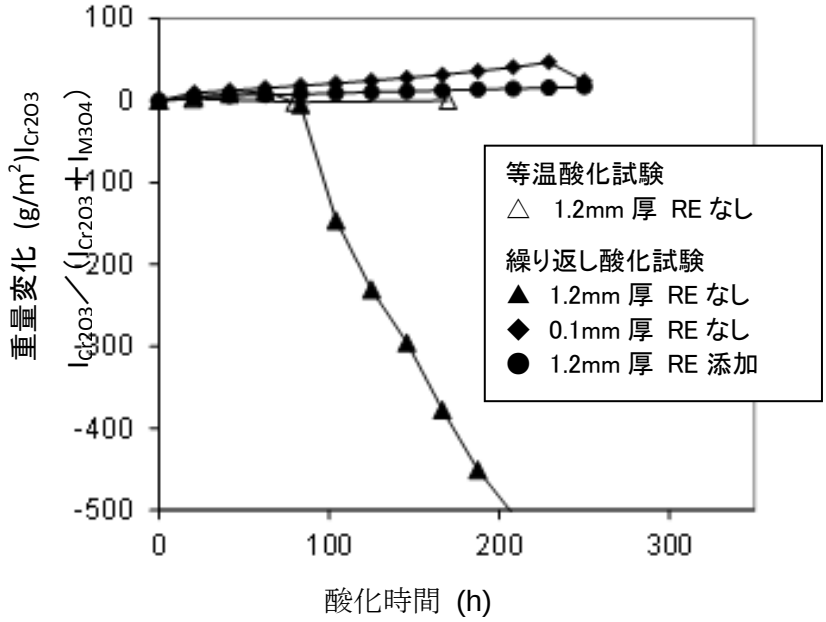


Fig. 5.3 繰り返し酸化試験および等温酸化試験結果

重量の増加は，酸化により生じ，重量の減少はスケールの脱落によりもたらされる．図に示すように，25%Cr-20%Ni オーステナイトステンレス鋼 1.2 mm 厚試験片での等温酸化試験（図中△）においては，重量変化はほぼ 0 g/m^2 となった．これは，酸化による重量増加とスケール脱落による重量減少が釣り合ったためと考えている．その一方，繰り返し酸化試験（図中▲）では，酸化時間がおよそ 80 h まではわずかに増加しているが，その後は急激に減少しており，これは breakaway 酸化が生じたと考えている．この繰り返し酸化試験でのみ breakaway 酸化を示したことは，繰り返し酸化での材料寿命が等温酸化での材料寿命よりも著しく短時間化することを示している．この繰り返し酸化による材料寿命の短時間化は，スケールの破壊によるものである．したがって，繰り返し酸化挙動を明らかにするためには，冷却

中に生じるスケールの剥離について明らかにすることが必要である．さらに，スケール剥離に対する耐性，すなわちスケールの密着力について検討することが必要である．

次に試験片板厚の影響の検討のために，1.2 mm 厚試験片と 0.1 mm 厚試験片での重量変化の挙動を比較する．25%Cr-20%Ni オーステナイトステンレス鋼 0.1 mm 厚試験片での重量変化は，酸化時間がおよそ 220 h までは増加した後，減少した（図中◆）．したがって，0.1mm 厚試験片では，重量変化が減少に転ずる時間は，1.2 mm 厚試験片での 80 h から 220 h へと長くなった．

これまでの多くの研究が指摘するように，冷却中のスケール剥離は，母材鋼とスケールの熱膨張係数の違いによりスケール内部に生じた応力に起因すると考えられる．第4章で詳しく述べたように，このスケール内部応力は，スケールの機械的強度だけでなく母材鋼の機械強度にも依存する．したがって，板厚が減少すると母材鋼の機械強度に影響を及ぼし，その結果スケール剥離を抑制し，さらに繰り返し酸化において材料寿命の長時間化をもたらしたと推測できる．

次に，25%Cr-20%Ni オーステナイトステンレス鋼への RE 添加の影響について検討する．RE 添加ステンレス鋼の 1.2 mm 厚試験片では，本研究で検討した酸化試験時間 250 h の間で重量減少を示さなかった（Fig. 5.3 図中●）．また，RE 無添加の場合よりも少ない重量増加を示している．重量増加が少ないことは，スケール剥離による重量減少が多い場合と酸化による重量増加が少ない場合の 2 つが考えられる．しかし，RE 無添加では，重量の顕著な減少が 220 h まで起きないことを考慮すると，スケール剥離が多かったとは考えられない．したがって，酸化が少なかったため，小さな重量増加を示したと考えられる．一方，RE 無添加鋼の等温保持試験（Fig. 5.3 図中△）での重量増加は，RE 添加鋼の繰り返し試験よりさらに少なかった．RE 添加でも，繰り返し熱履歴による保護スケールの破壊が促進され，等温酸化よりも酸化が促進されたと推測される．以上より，RE 添加材ではスケール剥離による酸化速度の増加が RE 無添加材よりも少なかったことが明らかとなった．

このように，板厚の減少や RE 添加は繰り返し酸化での材料寿命を長時間にする．また，原因はスケール剥離の減少に起因すると考えられるが，その詳細の解明には，スケール内部応力と剥離の相関を得ることが必要である．

5.3.2. 冷却中その場測定（AE 測定）

前述のように，繰り返し酸化挙動を明らかにするためには，スケール内部応力と剥離の相関を得る必要がある．まずスケール剥離挙動を把握するために，第3章，第4章と同様に AE

測定によるスケール剥離のその場観察を行った．これまでの研究から，25%Cr-20%Ni ステンレス鋼では，1173 K での 3 h 等温保持により生じたスケールが冷却中にてスケール剥離が生じることが判明している．したがって，繰り返し酸化試験中のスケールについて応力と剥離を検討するのではなく，1173 K での 3 h 保持などの等温酸化により生じたスケールの冷却中の挙動を検討し，その結果を用いて繰り返し酸化挙動を検討することとした．

25%Cr-20%Ni オーステナイトステンレス鋼 1.2 mm 厚試験片を 1173 K にて 3 h 等温保持して生成したスケールについて，冷却中の AE 測定を行った．また，試験片板厚の影響を検討するために 0.1 mm 厚試験片を 1173 K にて 3 h 保持，スケール厚みの影響の検討のために 1.2 mm 厚試験片 1173 K にて 20 h 保持，さらに RE 添加の影響の検討として RE 添加鋼 1.2 mm 厚試験片の 1173 K にて 20 h 保持を行い，それぞれの冷却過程での AE 測定を行った．取得した AE 信号波形から第3章，第4章で述べたように AE エネルギーを振幅の時間積分ではなく最大振幅の2乗を用いて簡易評価した．

冷却温度に対する累積の AE エネルギーを Fig. 5.4 に示す．Fig. 5.4(a) に示されるように 1.2 mm 厚試験片を 1173 K にて 3 h 等温保持することによって生成したスケールの冷却過程では，冷却温度（$-\Delta T$）が 30 K に達したときに AE 信号が初めて検出された（図中白矢印）．その後，$-\Delta T$ が 500 K までは検出回数は少なく，$-\Delta T$ >500 K（温度 673 K 以下）の温度領域にて累積 AE エネルギーが急激に上昇した（図中黒矢印）．一方，試験片厚みを 0.1 mm とした試験では，AE 信号は冷却温度$-\Delta T$ が 480 K （温度 693 K）まではほとんど検出されず，その後は，$-\Delta T$ が 600 K までわずかに検出され，さらに$-\Delta T$ >600 K（温度 573 K）の温度領域で，急激に増加し続けた．ただし，累積 AE エネルギーの値はどの冷却温度域でも，1.2 mm 厚試料より小さかった．

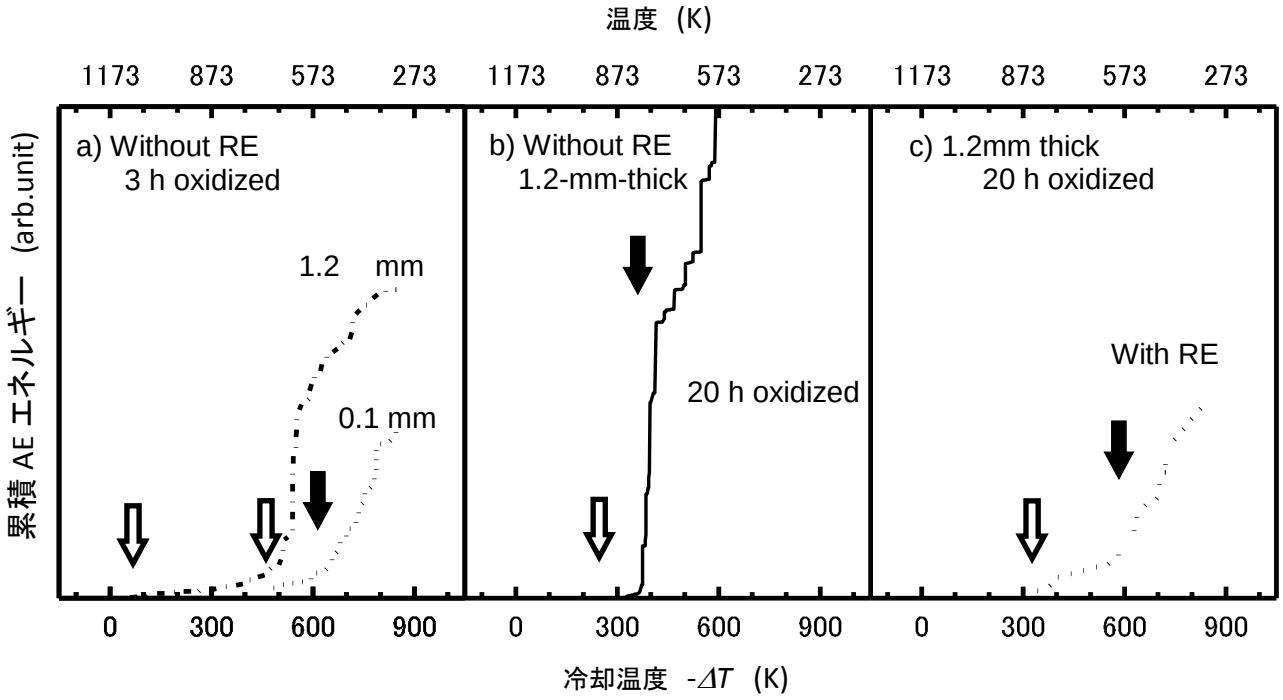


Fig. 5.4 AE 測定による累積 AE エネルギーの変化

スケールと母材鋼との熱膨張係数の違いにより，冷却過程でスケール層に圧縮の内部応力が生じる．さらに冷却され，この内部応力により蓄積されたひずみエネルギーがある閾値に達すると，スケール剥離が生じて，累積 AE エネルギーが急激な増加を示したと考えられる．この考えに基づくと，急激な累積 AE エネルギーの増加を示す温度がより低温（冷却温度が大きい）でありかつ最終的な累積 AE エネルギーが少なかった 0.1 mm 厚試料では，蓄積するひずみエネルギーが少なかったと推測できる．

以上で述べたように，累積 AE エネルギーが急激な増加を示す温度は，AE 測定において大きな意味を持つ．したがってこの遷移温度を-$\Delta T_{\mathrm{AE\text{-}ac}}$ と定義する．後述するラマン分光法から得た遷移温度-ΔT_{R} と比較するために，AE 信号が初めて検出された温度を-$\Delta T_{\mathrm{AE\text{-}ini}}$ と定義し，これらの特徴的な温度を他の試験条件とともに，Table 5.1 にまとめる．

同様に，25%Cr-20%Ni オーステナイトステンレス鋼 1.2 mm 厚試験片と RE 添加ステンレス鋼 1.2 mm 厚試験片を用いて 1173 K での 20 h 等温酸化により生成したスケールの冷却中 AE 測定を行った．冷却中の累積 AE エネルギーと温度との関係を Fig. 5.4(b) に示す．

酸化時間 20 h の場合，AE 信号の発生や累積 AE エネルギーの増加は，3 h 酸化のときと比較して，より小さな冷却温度（より高温）で開始し，すなわち-$\Delta T_{\mathrm{AE\text{-}ini}}$ や-$\Delta T_{\mathrm{AE\text{-}ac}}$ は小さいこ

とが判明した．また，最終の累積 AE エネルギーは，より大きな値に到達した．このことは，スケールが厚くなるとスケール剥離が生じやすくなることを示している．
一方，RE 添加鋼では，$-\Delta T_{\mathrm{AE\text{-}ini}}$ や$-\Delta T_{\mathrm{AE\text{-}ac}}$は同じ 20 h 等温酸化 1.2 mm 厚試料よりも顕著に大きく，最終の累積 AE エネルギーも顕著に小さな値となることが判明した（Fig. 5.4(c)）．

Table 5.1 その場測定による遷移温度： $-\Delta T_{AE}$ および $-\Delta T_{R}$

試験材		1173K での酸化時間 (h)	遷移温度 (K)			試験後スケール厚み (μm)
鋼種	試験片厚み (mm)		$-\Delta T_{\mathrm{AE\text{-}ini}}$	$-\Delta T_{\mathrm{AE\text{-}ac}}$	$-\Delta T_{\mathrm{R}}$	
25%Cr-20%Ni ステンレス鋼	1.2	3	30	500	400	0.6
	0.1	3	480	600	200, 600	1.6
	1.2	20	240	350	200	1.5
RE 添加 ステンレス鋼	1.2	20	350	600	0, 600	0.8

5.3.3. 冷却中その場測定（ラマン測定）

前項でも述べたように，繰り返し酸化特性を明らかにするためには，冷却中のスケール内部応力とスケール剥離の相関を得る必要がある．そこでつぎに，スケール内部応力評価をラマン分光その場測定により行った．

Figure 5.5 に冷却中のラマンスペクトル測定例を示す．図中のスペクトルで，500～600 cm^{-1} にみられるピークはα-Cr_2O_3 の A1g モードであり，600～750 cm^{-1} にみられるピークは M_3O_4（M=Mn, Fe, Cr）スピネル型酸化物に由来している．このように，本実験におけるスケールは，α-Cr_2O_3 と M_3O_4（M=Mn, Fe, Cr）スピネル型酸化物から成り立っていた．一方，5.2.5 項にて述べたが，SEM-EDX 観察では，α-Cr_2O_3 単層のみが同定された．これは，M_3O_4 が表層に薄く存在することから，ラマン分光法では鋭敏に捉えたためと考えている．

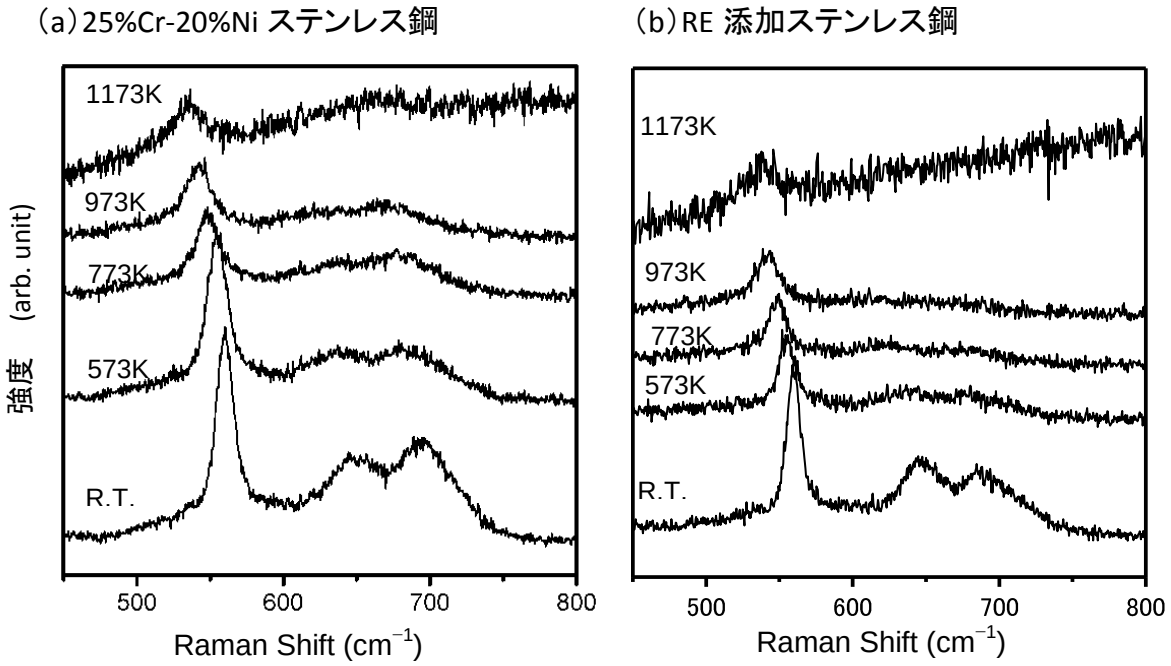


Fig. 5.5 冷却中のラマンスペクトル測定例(1.2 mm 厚, 1173 K, 3 h 保持後)
(a)RE 無添加 25%Cr-20Ni ステンレス鋼, (b)RE 添加ステンレス鋼

以上のように, スケール表面には非常に薄い M_3O_4 が存在すると考えられるが, α-Cr_2O_3 層と比較して十分に薄いので, M_3O_4 層に生じる応力はスケール内部応力に寄与しないと考えられる. そこで, スケール内部応力をα-Cr_2O_3 の主ピークである A_{1g} モードを用いて算出することにした. 第2章で詳しく述べたように, 得られたスペクトルに対し, 熱輻射に起因するバックグラウンドを直線で, A_{1g} モードのピークをローレンツ関数でフィッティングを行ってから, 中心波数χ_{meas} を得, さらに式(5.2)を用いて, 応力値σを算出した.

$$\sigma = k\cdot(\chi_{ref} - \chi_{meas}) \qquad (5.2)$$

k: 換算係数, χ: α-Cr_2O_3 の A_{1g} モード中心波数, 添え字"ref": α-Cr_2O_3 粉末から得られた標準スペクトル, "meas": 測定により得られたスペクトル

換算係数 k は, 圧力下その場ラマン分光法で実験的に取得されるが, これまでにα-Cr_2O_3 の A_{1g} モードの高温下で換算係数を求めた報告は見られないため, 縦軸(左)にピークは数のシフト量($\Delta\chi=\chi_{ref} - \chi_{meas}$)を冷却温度に対して Fig. 5.6 に示した. さらに, 応力値の目安として, 室温で測定された換算係数[28]を用いて式(5.2)から得た値を右軸に示した.

さらに，酸化物スケール中の応力（σ）は，等温酸化中に金属が酸化されることによる成長応力（σ_{gr}）と冷却中の温度変化により発生する熱応力（σ_{th}）とに分けられ，式（5.3）で示すことができる[6].

$$\sigma = \sigma_{gr} + \sigma_{th} \qquad (5.3)$$

温度変化により発生する熱応力（σ_{th}）は，熱膨張係数の違いから式（5.5）を用いて算出することができる.

$$\sigma_{th} = \frac{E_{ox} \cdot \Delta T \cdot (\alpha_{Me} - \alpha_{ox})}{(1-\nu) \cdot \{1 + 2(E_{ox} / E_{Me})(h_{ox} / h_{Me})\}} \qquad (5.4),$$

ここで，各記号は以下を意味する.

α: 線膨張係数， *E*: ヤング率 *ν*: ポワソン比， *h*: 厚み，添え字“*ox*” ：α-Cr_2O_3 ，
添え字“*Me*”: 母材鋼（25%Cr-20%Ni オーステナイトステンレス鋼）

今回のように，1173 K において酸化しその後冷却する試験において冷却中の応力について考察する場合は，冷却直前の応力値すなわち σ（-*ΔT*=0）を用いて，

$$\sigma(-\Delta T) = \sigma(-\Delta T = 0) + \sigma_{th}(-\Delta T) \qquad (5.5)$$

と表すことができる．式（5.5）により得られたスケール中の応力を図中の点線で示す．式中の値には，文献[23]に記す値と実験後断面試料の SEM 観察により測定したスケール厚みを用いた.

板厚の影響の検討のために，Figure 5.6 (a)に RE 無添加 25%Cr-20%Ni ステンレス鋼 1.2 mm 厚および 0.1 mm 厚試験片を 1173 K で大気中 3 h 等温保持した後の冷却過程での応力シフトの変化を示す．この図については，すでに第4章にて詳しく述べたように，以下の結果を得ている.

- 1.2 mm 厚試験片では，スケール中の圧縮応力は冷却温度-*ΔT*=400 K まで増大し，その後一定値を示した.
- 0.1 mm 厚試験片では，冷却温度-*ΔT* =200 K までは冷却とともに上昇するが，冷却温度-*ΔT* =200～400 K の温度域では一定値を示した．その後再び上昇し，冷却温度-*ΔT* =600 K から再び一定の値となった.
- いずれの試料でも冷却温度の変化に対する圧縮応力の上昇（直線の傾き）は，式（5.3）による計算結果と一致している．したがって，応力の増加は，母材鋼とスケールの膨張係数の違いにより生じると推定できる.

・応力が一定値を示す温度域では，応力緩和が起こっていると推測できる．

次に酸化時間の影響の検討として，RE 無添加 1.2 mm 厚試験片を 1173 K の大気中で 3 h および 20 h 等温保持後の冷却過程における応力変化を Fig. 5.6 (b)に示す．冷却温度-ΔT=0 K（温度 1173 K），すなわち 20 h 保持中の最終の 5 min.で測定した応力は約 0.7 GPa であり，3h 保持の場合のほぼ無応力状態とは異なる挙動を示した．これは酸化の進行に伴う応力増加すなわち成長応力を捉えたものと考えている．その後，冷却の開始にともない，スケールの内部応力は，室温まで単調に増加した．しかし，応力増加の傾きは，式（5.5）に基づく計算の結果と一致しなかった．この理由として，スケール破壊により一部のみ応力が緩和された場合と生成したスケールの厚さがラマン分光法を用いた応力評価可能な厚みを超え，スケール内部応力を正確に評価できなかった場合が考えられる．第4章 4.4.2 項に述べたように，Bames らは有限要素（FEM）解析により[6]，また Zhu らは XRD 法により[7]応力勾配を検討した．応力分布はスケール／母材鋼界面が最も高く，母材鋼の内方に向って減少すると報告している．一方，破壊が観測されなかったスケール中では，ほぼ一様な応力分布であると報告している．これに基づくと，ラマン測定による表層の応力測定でも，厚いスケールの内部応力を評価できると考えられる．これらの理由により，20 h 保持により生成したスケールの応力増加の傾きが式（5.3）に基づく計算の結果と一致しなかった理由は，スケール破壊により応力の一部のみがが緩和されたためであると推定できる．3 h および 20 h 保持により生成したスケールのどちらにおいても，スケール破壊を起因とする応力の挙動が観測されたと考えられるが，付加される応力がすべて緩和され一定値を示す場合（3 h 保持スケール）と付加される応力の一部のみ緩和され一定値を示さない場合（20 h 保持スケール）とがあり，応力緩和の挙動に違いがある．この違いの理由は，スケール破壊の形態の違いなどが考えられるが，詳細はわからなかった．

さらに， RE 添加の影響の検討として行った，25%Cr-20%Ni ステンレス鋼および RE 添加ステンレス鋼の 1.2 mm 厚試験片を 1173 K で大気中 20 h 等温保持後の冷却過程における応力変化の測定結果を Fig. 5.6 (c)に示す．冷却温度-ΔT=0 K（温度 1173 K）にて，RE 添加鋼は，RE 無添加よりもさらに高い成長応力を示した．スケール中の応力は，冷却開始から-ΔT =200 K までは，一定の値を示したが，冷却温度-ΔT =200～600 K の温度領域までは冷却とともに上昇し，冷却温度-ΔT=600 K 以下の温度域では一定値を示した．冷却に伴って応力が増加する温度領域での応力変化の傾きは，式（5.5）による計算の結果とほぼ一致した．

前章にて述べたのと同様に，応力が一定値を示す温度域やラマン分光から得た応力増加と熱膨張係数の違いから算出した応力増加とが異なる温度域では応力緩和が起こっている

と推測できる．応力が増加から一定へと変化する温度やラマン分光から得た応力と熱膨張係数の相違から得た応力とが同等の値から差異を生じはじめる温度は，応力緩和が起こり始める重要な遷移温度と考えた．したがって，この遷移冷却温度を“$-\Delta T_R$”と定義し，図中に矢印で示すとともに AE 測定で得られた遷移温度とともに Table 5.1 にまとめた．

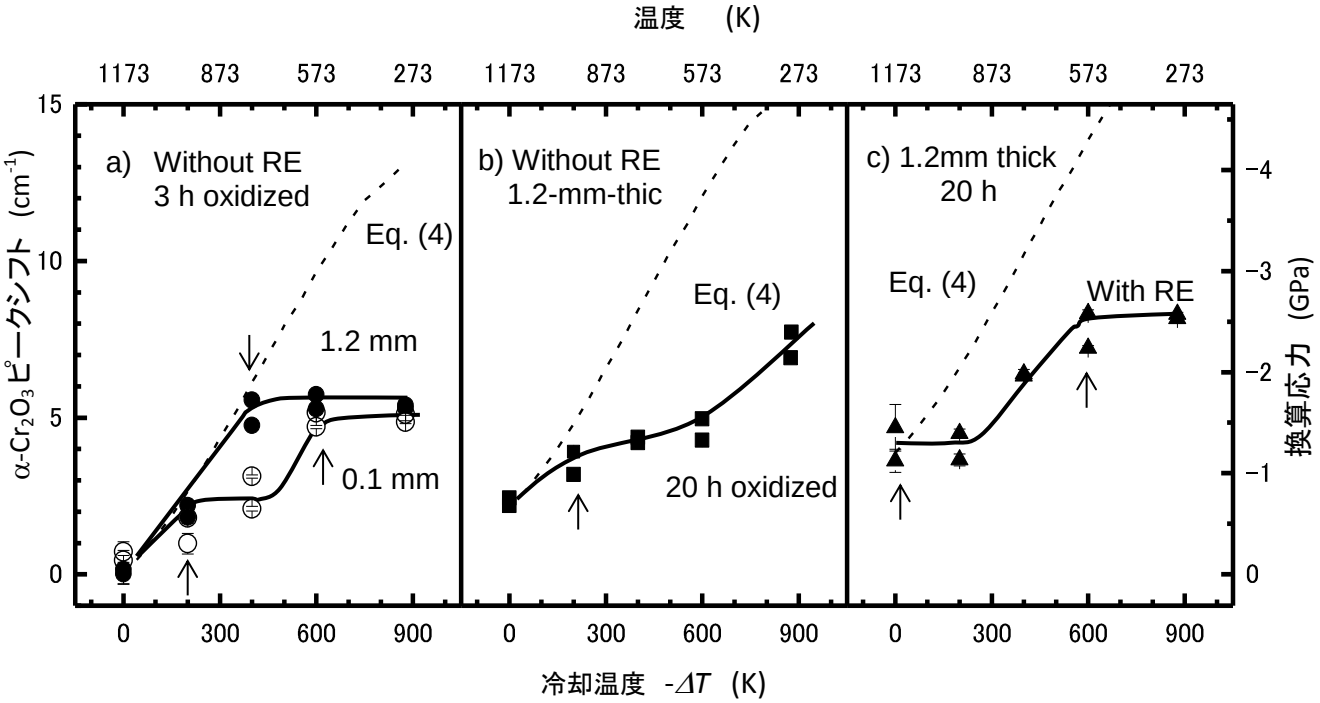


Fig. 5.6 冷却中におけるα-Cr_2O_3応力シフトの変化
(a)：板厚の影響（共通条件：RE 無添加，1173 K，3 h 保持後），(b)：酸化時間の影響（RE 無添加，1.2 mm 厚），(c)：RE 添加効果（1.2 mm 厚，1173 K，20 h 保持後）

5.4. 考察

5.4.1. 繰り返し酸化と breakaway 酸化

二つの冷却中その場測定の結果に基づき，スケールの内部応力と剥離挙動から，繰り返し酸化が，どのように breakaway 酸化に至るのかを考察する．

これまでに述べてきたように，25%Cr-20%Ni ステンレス鋼表層に保護的な α-Cr_2O_3 スケールができるが，1173 K にて 3 h の等温酸化で生じた薄いスケールでも冷却中に剥離する．

一方，繰り返し酸化試験の結果である Fig. 5.3 からわかるように，最も短時間で breakaway 酸化に至った 25%Cr-20%Ni ステンレス鋼 1.2 mm 厚の試験片でも酸化時間はおよそ 80 h を有した．このことは，スケール剥離の発生そのものが，breakaway 酸化の始まりではないことを示す．ステンレス鋼は耐熱材料として用いられるが，多くの研究者が報告するように，保護的な α-Cr_2O_3 スケールを形成するためには，スケール直下の母材に一定以上の濃度の Cr が必要である [3-5]．母材鋼の Cr濃度がこの値を下回るとステンレス鋼中の Fe が優先的に酸化される．Fe が多く含まれる酸化物スケールは保護的な役割を果たすことができず，高温において急激な酸化を示す．すなわち，スケール直下母材鋼中の Cr が重要な役割を果たす．したがって，スケール破壊そのものよりもスケール破壊がもたらす Cr 消費の増加が繰り返し酸化における breakaway 酸化の直接の原因であると考えられる．

上述の breakaway 酸化のプロセスを確かめるために，連続酸化および繰り返し酸化後の試験片に生じたスケールを XRD および SEM-EDS により調査した．

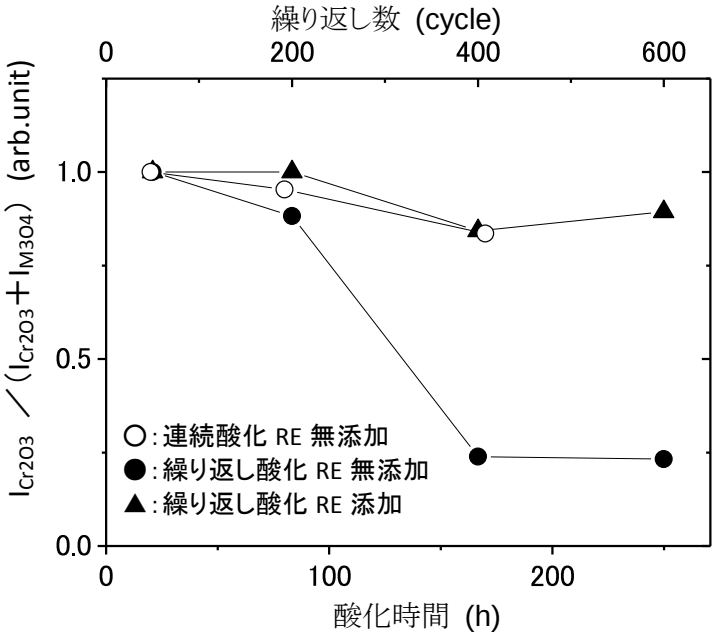


Fig.5.7 XRD による酸化物スケール構成の変化

Figure 5.7 に XRD により評価した酸化物スケール構成の変化を示す．一般に鋼板上のスケールは結晶方向が配向する場合が多いため，XRD による定量では，特定の面指数のみのピーク強度を用いると物質量を正しく評価できない場合がある．したがって，検出されたピークすべての強度を足し合わせることとした．すなわち α-Cr_2O_3 の回折ピークとして，(012)，

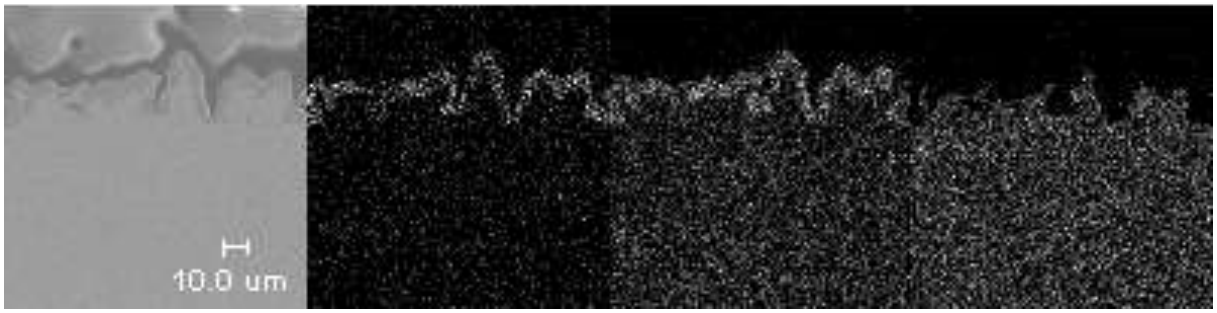
(104),(110),(006),(113),(202),(024),(116)面に関する強度を足し合わせ I_{Cr2O3} とし，同様にスピネル型酸化物(M_3O_4 (M=Mn, Cr, Fe, Ni およびこれらの混合物))の回折ピークとして，(111),(220),(311),(222),(400),(422),(511),(440)面に関する強度を足し合わせ I_{M3O4} とした．酸化物スケール構成として規格化した α-Cr_2O_3 の割合，I_{Cr2O3}／(I_{Cr2O3}＋I_{M3O4})，を図中の縦軸に示した．図からわかるように，breakaway 酸化を示した RE 無添加ステンレス鋼の繰り返し酸化試験の 170 h(400 cycle)および 250 h(600 cycle)試験片では，スピネル型酸化物が主体のスケールとなっている．一方，breakaway 酸化を示さなかった試験片では，高い α-Cr_2O_3 の割合を示している．したがって，breakaway 酸化を示さなかった試料では α-Cr_2O_3 により母材鋼が保護され，breakaway 酸化を示した試料では Fe が酸化して保護性の低いスピネル酸化物を形成することが分かった．

(a) 25Cr-20Ni 繰り返し酸化時間約 80 h（200 cyc.）: breakaway 酸化前

SEM O Cr Fe

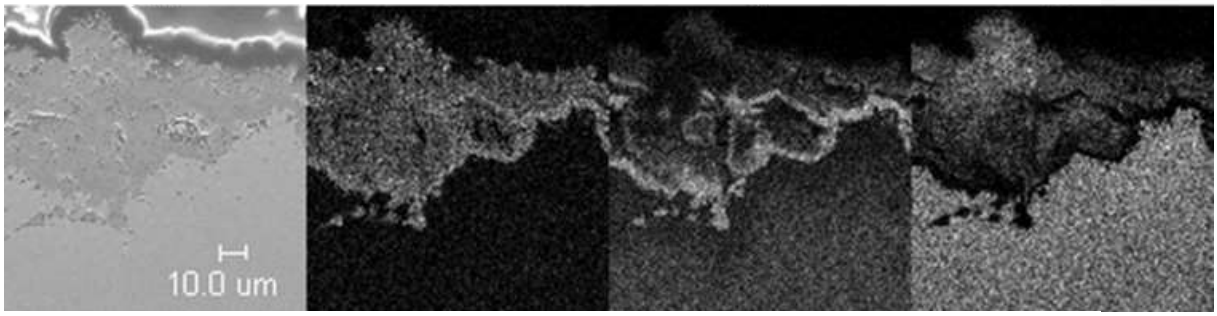
(b) 25Cr-20Ni-RE 繰り返し酸化時間約 80 h（200 cyc.）: breakaway 酸化前

SEM O Cr Fe



(c) 25Cr-20Ni 繰り返し酸化時間約 250 h（600 cyc.）: breakaway 酸化後

SEM O Cr Fe



(d) 25Cr-20Ni-RE 繰り返し酸化時間約 250 h（600 cyc.）: breakaway 酸化前

SEM O Cr Fe

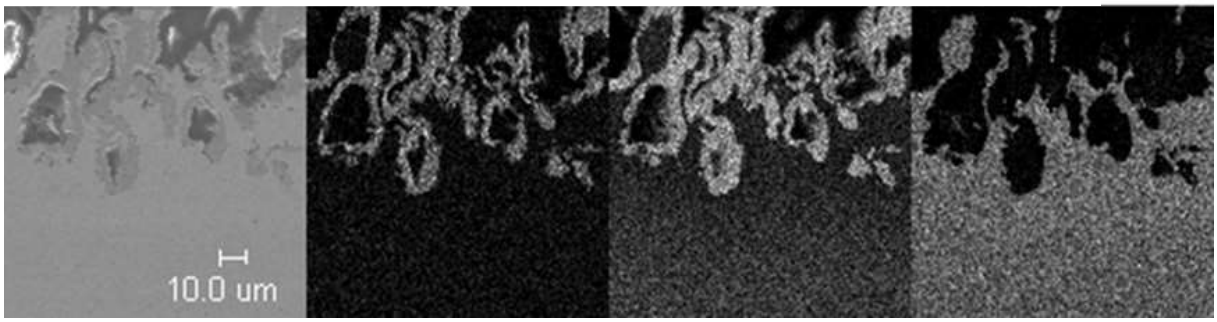


Fig.5.8 SEM-EDS による酸化物の調査 （斜め研磨法により縦方向サイズはx2）

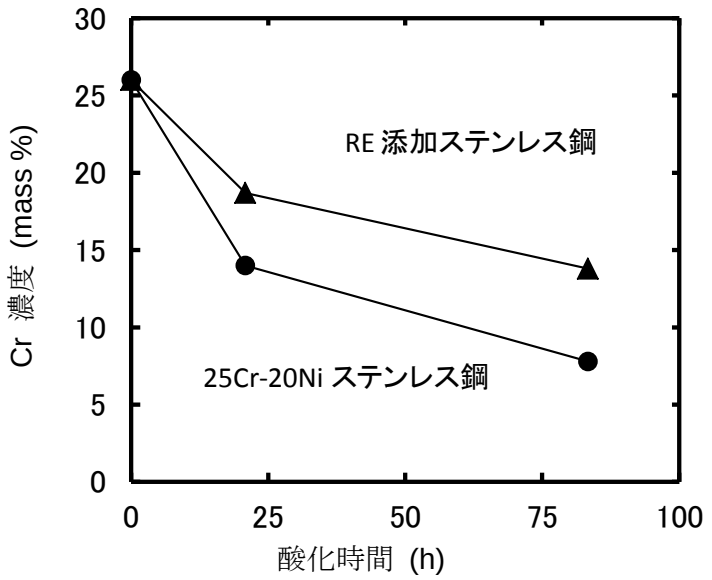


Fig.5.9 SEM-EDS による皮膜直下 Cr 濃度の変化（1.2 mm 厚試験片）

1.2 mm 厚試料の繰り返し酸化試験後の断面試料を斜め研磨法により作成し，SEM-EDS 観察した（Fig. 5.8）．斜め研磨法は，試料の表面を30° 傾け埋め込み，研磨することにより，通常の埋め込み（表面を 90° 傾ける場合に相当）の断面試料作製よりも，試料表面方向の様子など詳細な情報を得ることができる．Fig. 5.8 (a), (b)および(d)に示すが，breakaway 酸化を示していない試験片では α-Cr_2O_3 が母材鋼の凹凸に沿って存在しているが，Fe の酸化物は確認できなかった．一方，breakaway 酸化を生じた RE 無添加ステンレス鋼の繰り返し試験酸化時間 250 h（600 cycle）試験片では Fig. 5.8 (c)に示すように，Fe の酸化物が確認でき，Cr 酸化物が層状にスケール層内に存在する様子も観測できる．また，スケール直下の母材鋼の Cr 濃度を EDS により測定した結果を Fig. 5.9 に示す．EDS 分析の分析深さが約 1 μm であるため，断面試料の表面から深さ 1 μm の領域が一様でない分析点では信頼性の低い分析となる．したがって，比較的単層で，またスケール／母材鋼界面が湾曲していない 80 h 程度（200 cycle）までは信用できる値であるが，複層でスケール／母材鋼界面が湾曲する 250 h（600 cycle）の試料では信用できる値とは言えないため図視していない．Fig. 5.9 から，スケール直下母材鋼の Cr 濃度は，酸化時間の増加とともに減少していく様子が測定された．また，25%Cr-20%Ni ステンレス鋼の酸化時間 80 h（繰り返し数 200 cycle）でのスケール直下の Cr 濃度は約 8 wt%であった．この後，重量変化が減少に転じることから，この Cr 濃度では，保護的な役割を果たす α-Cr_2O_3 が形成できなかったことを示すと考えられる．

また，RE 添加鋼の 200 cycle 酸化後のスケールの SEM-EDS 観察（Fig. 5.8 (b)）からわかるように，Cr 酸化物を含むスケールの厚みは RE 無添加鋼（Fig. 5.8 (a)）と比べて薄い．このことは，25%Cr-20%Ni ステンレス鋼への RE の添加により酸化物皮膜の成長が遅くなることや酸化スケールと母材鋼との密着性が上がって，スケール剥離が抑制された結果，酸化によるスケール直下の鋼表面での Cr 消費が抑えられ，breakaway 酸化に至る時間が長時間化されたことを示唆する結果である．酸化スケールと母材鋼との密着性については，次項で考察する．

5.4.2. スケール内部応力とスケール剥離

前項で述べたように，繰り返し酸化特性を明らかにするためには，スケール内部応力と剥離挙動の相関を得る必要がある．以下では，AE 測定およびラマン分光法による冷却中その場測定の結果に基づきこの相関を考察する．

Table 5.1 に示した$-\Delta T_{\mathrm{AE\text{-}ini}}$，$-\Delta T_{\mathrm{AE\text{-}ac}}$ と $-\Delta T_{\mathrm{R}}$ を比較し，スケール破壊について考察する．まず，0.1mm 厚試験片 3 時間酸化材における$-\Delta T_R$= 200 K および RE 添加 1.2 mm 厚試験片 20 時間酸化材における$-\Delta T_R$= 0 K は，$-\Delta T_{\mathrm{AE\text{-}ini}}$や$-\Delta T_{\mathrm{AE\text{-}ac}}$よりも高い温度を示している．したがって，スケール破壊が発生していないにも関わらず応力が緩和している．0.1mm 厚試験片 3 時間酸化材については，第4章にて述べたが，冷却中にスケールに発生する応力に耐えられず母材鋼が変形をおこし，付加される引張応力が緩和し，その結果スケール側に付加される圧縮応力も緩和され，応力値が一定値を示すようになったと考えている．RE 添加 0.1mm 厚試験片 3 時間酸化材においては，等温保持中にすでに高い応力状態を示しており，この高い温度では鋼材強度が低下していることや後述するが，RE 添加によりスケール強度が上昇したことにより，スケール剥離ではなく母材鋼が変形し，付加される引張応力が緩和し，その結果スケール側に付加される圧縮応力も緩和され，応力値が一定値を示すようになったと考えている．

一方，$-\Delta T_{\mathrm{AE\text{-}ac}}$ と $-\Delta T_{\mathrm{R}}$ が，その違いが 150 K 以内でほぼ一致している場合は，スケール内部応力の緩和が剥離などのスケール破壊によって生じたことを実証していると考えている．

$-\Delta T_{\mathrm{AE\text{-}ac}}$ が $-\Delta T_{\mathrm{R}}$と一致する理油について考察する．$-\Delta T_{\mathrm{AE\text{-}ac}}$ は累積AEエネルギーが急増し始める温度であり，$-\Delta T_{\mathrm{AE\text{-}ini}}$ からAEイベントが発生する，すなわちスケール破壊は起こっているが，応力緩和は検出されていない．この応力緩和を検出できない理由は，AE測定とラマン分光測定での検出可能領域の違いにより生じたと考えている．AE測定では，試

料全域が検出可能領域であるのに対し，ラマン分光測定では励起レーザーを照射した直径約2 μmの領域とその領域の応力を支える周辺領域，すなわち試料のごく一部が検出可能領域である．したがって，ラマン分光測定の検出可能領域外でスケール破壊が起り応力緩和が起こったとしても，ラマン分光による応力緩和は検出できないが，AE測定ではイベントの発生として検出されることになる．以上に述べた理由により，$-\Delta T_{\mathrm{AE\text{-}ini}}$よりも低い温度で応力緩和が検出されたと考えている．さらに，AE測定で検出されるスケール破壊がすべてスケール剥離であると仮定すると，AEイベント数はスケール剥離の発生数に関係し，AEエネルギーは解放されるエネルギーなので剥離面積に比例する．したがって，応力緩和がラマン分光法によって検出されるかどうかは，スケール剥離の数よりもむしろスケール剥離の面積に強く依存すると考えられる． したがって，累積AEエネルギーと応力変化の遷移温度が一致する結果を，スケール剥離により応力緩和が生じると結論づけた．以上からラマン分光法およびAE測定によるスケール内部応力とスケール破壊の挙動をまとめる．①冷却が開始され熱膨張係数の違いにより生じた応力はスケール内部のみに付加される．②局所的な応力集中などによりスケールが破壊されAE信号が発生するが，応力緩和が発生しても局所的なためラマン分光法での検出範囲外となり応力緩和を検出しない．③さらに冷却されて応力が増大し，ある閾値に達するとスケール剥離が頻発し，累積AEエネルギーすなわち剥離面積が一定の値に達し，スケールの応力緩和が生じ，同時にラマン分光法により検出される．

$-\Delta T_{\mathrm{AE\text{-}ac}}$ と $-\Delta T_{\mathrm{R}}$ が，その違いが 150 K 以内でほぼ一致している場合を詳しく見てみると，$-\Delta T_{\mathrm{R}}$ の方が高い温度である傾向を示している．この傾向は，ラマン分光は 200 K ごとのデータであることや測定のために 5 min.等温保持を行ったため実質的な冷却速度が遅くなったことなどが考えられる．また，これまでに述べてきたように，AE 測定とラマン分光測定での検出可能領域の違う問題もある．したがって，検出可能領域を同じにし同時に測定が可能となれば，AE イベントの発生すなわちスケール破壊を直接応力緩和に関連づけられると考えられる．現在において，AE 試験片の表面（7 mm×10 mm）全域の応力を評価し，さらにそこで起きるわずかな応力緩和を評価する手法は報告されていない．また，複数 AE センサーを用い破壊の発生場所を特定する解析手法はあるが，ラマン分光法での検出領域と同程度の正確性は実現されていない．したがって，スケール破壊を直接応力緩和に関連づけるためには，今後の分析技術，解析技術の発展が必要であると考えている．

次に，Fig. 5.6 (a)に示す 25%Cr-20%Ni ステンレス鋼 1.2 mm 厚試験片の冷却温度 $-\Delta T$>600 K の温度域，すなわち，$-\Delta T_{AE}$ よりも低温度域においてスケール内部応力が一定になる現象を考察する．この領域においても膨張係数の違いによりスケール中に新たに応力が付加されているはずである，しかし，実測された応力は一定値を示している．新たに付加

された応力はスケール破壊により緩和され，一定の応力になったと考えている．したがって，この応力は，スケール破壊に対する最大許容応力(σ_{max})であると考えられる．すなわち，冷却中にスケール内部応力がσ_{max}を超えるとスケール破壊が発生すると考えられる．

一方，Fig. 5.6 (b)に示すように 25%Cr-20%Ni ステンレス鋼 1.2 mm 厚試験片の 20 h 等温保持により生成したスケールの冷却では，スケール内部応力が一定になる現象は観察されなかった．後述するようにスケール剥離の形態が複雑であることなどが原因として考えられるが，その詳細は不明である．しかし，5.3.3 項に述べたように，20 h 保持により生成したスケールの応力増加の傾きが式（5.3）に基づく計算の結果と一致しない温度領域では，スケール剥離により応力緩和が起こっていると推定できる．したがって，この温度域で測定されたスケール内部応力もスケール剥離に対する最大許容応力(σ_{max})であると考えられる．

以上のように，スケール剥離が起こっている温度域で測定された応力を最大許容応力(σ_{max})と考え，σ_{max}を温度に対して Fig. 5.7 に示す．例えば，RE 無添加 25%Cr-20%Ni ステンレス鋼 1.2 mm 厚および 0.1 mm 厚試験片を大気中 1173 K で 3 h 等温保持により生成したスケールは 573 K（冷却温度-ΔT = 600 K）以下の温度領域において，1.7 ± 0.2 GPa の最大許容応力を持つ．この最大許容応力は，スケール剥離に対する抵抗力の指標であると考えられる．すなわち，高い最大許容応力を持つスケールは，破壊されにくい．さらに，この最大許容応力は，スケールの機械強度とスケールの母材鋼に対する密着力の両方によって決定されると考えられる．したがって，これらの機械強度や密着力は温度に依存すると考えられるので，Fig. 5.7 ではσ_{max}を冷却温度ではなく温度に対して示した．

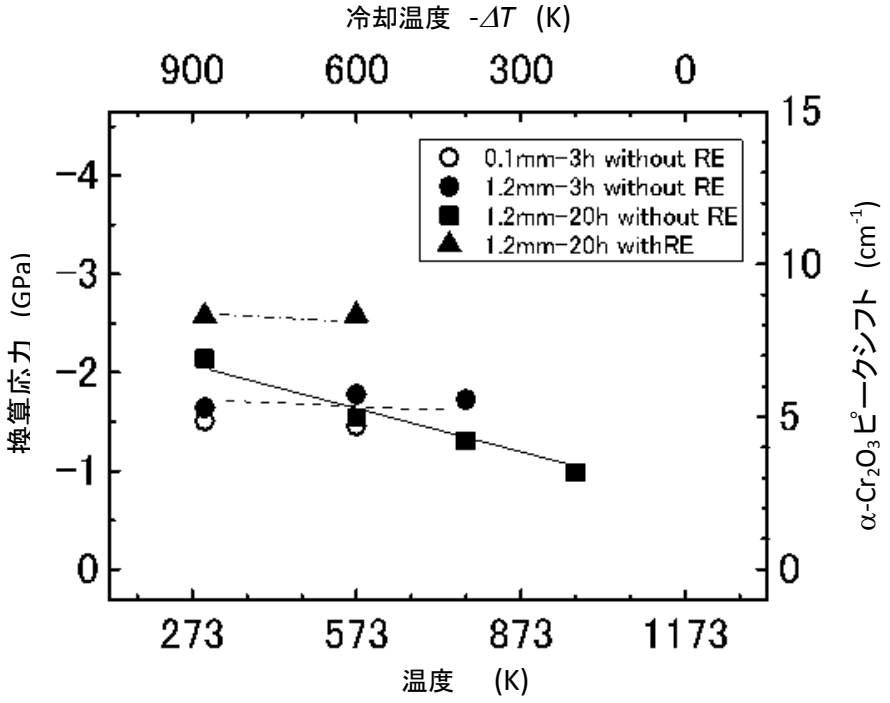


Fig. 5.7 25%Cr-20%Ni ステンレス鋼におけるスケールの最大許容応力

次にσ_{max} の値の変化に基づきスケール剥離のメカニズムについて考察する. RE 無添加 25%Cr-20%Ni ステンレス鋼 1.2 mm 厚試験片を 1173 K にて 3 h または 20 h 等温酸化し, その後の冷却過程に AE 測定を行った後の試験片表面 SEM 観察を Fig. 5.8 に示す. 3 h 酸化試験片では, 母材鋼のγ相粒界に対応した筋が観察され, スケール剥離部分の縁の一部が母材鋼のγ相粒界に接する破壊形態を示していた. 一方, 20 h 酸化試験片では, スケール剥離部はγ相粒界に接するものだけでなく母材鋼粒内にも観測された. さらに, 白矢印①および②と示すように, スケールが剥離した部位(①)の中に母材鋼の露出部(②)が観測された. このような複雑な剥離形態を示すことが, 5.3.3 項で述べたスケール内部応力が剥離開始後に一定値とならず増加した原因の一つであると考えられたが, その詳細は不明である.

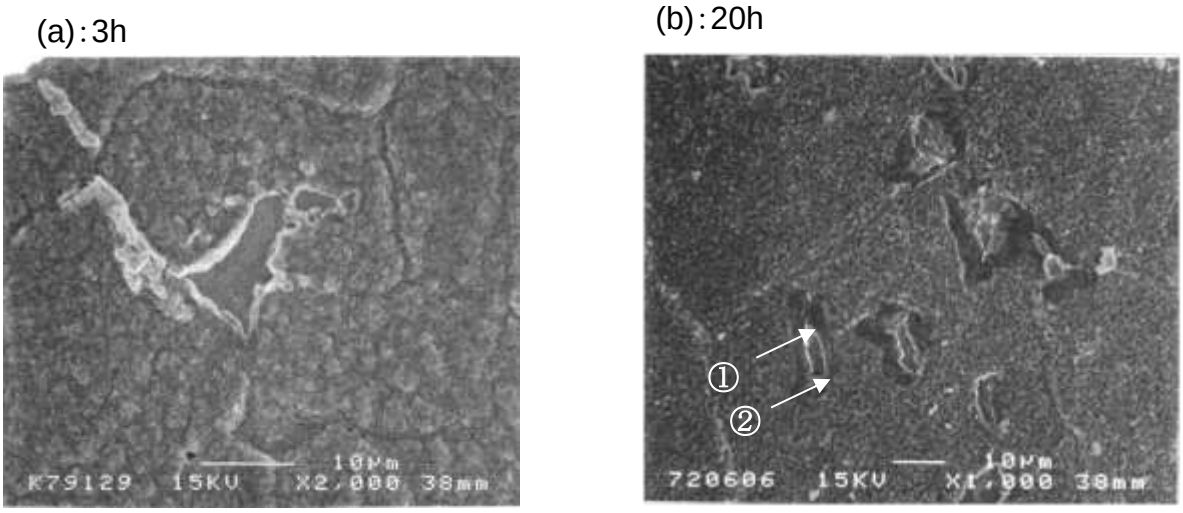


Fig. 5.8　25%Cr-20%Ni ステンレス鋼のスケール破壊の観察（1173 K）
(a)：3 h 等温保持スケール，(b)　：20 h 等温保持スケール

Fig. 5.7 が示すように，20 h 等温酸化試験材のスケールは，3 h 等温酸化試験材スケールよりも高いσ_{max} を示す．これらの結果から，3 h の酸化で生成したスケールでは，母材鋼γ粒界近傍のスケールの機械強度が弱く，すなわちσ_{max} は小さいが，酸化が進みスケール厚くなるとγ粒界近傍のスケールの強度が増大し，より高いσ_{max} を示すようになったと考えられる．一方，先述のようにσ_{max} は，スケールの機械強度とスケールの母材鋼に対する密着力の両方によって決定されると考えている．したがって，密着力について考察する．第3章 3.4 項に述べたように，酸化皮膜／母材鋼の剥離に必要な単位面積あたりのエネルギーγ_F は，式(5.7)に示すように酸化皮膜および母材鋼の表面張力の和から，酸化皮膜／母材鋼の界面張力を減じたものに等しい[22].

$$\gamma_F = (\gamma_{ox} + \gamma_{me} - \gamma_{int}) \qquad (5.7)$$

γ_{ox}：酸化皮膜の表面張力，γ_{me}：母材鋼の表面張力，γ_{int}：酸化皮膜／母材鋼の界面張力

ここで 20 h 酸化試験材のスケールと 3 h 酸化試験材スケールとを比べると，酸化物や母材鋼に大きな組成変化はないことなどから，γ_{ox}，γ_{me} およびγ_{int} のいずれも大きく変化しないと予想される．したがって，剥離に必要なエネルギーすなわち密着力は変化がないと考えてよい．以上から，酸化時間が 3 h から 20 h へ長時間になるとともないσ_{max} が向上したのは，スケールの機械強度増大の影響が大きいと考えている．

一方，RE 添加のスケール剥離に対する効果については多くの研究がある．初期の報告では，RE 添加ステンレス鋼のスケールは欠陥が少なく緻密であるために高い機械強度を示す

ことが明らかにされている．ついで，RE がスケールと母材鋼との界面での剥離を抑制し，スケールの密着力を高めるとの報告がある．Smeggil らは，RE 添加によりスケール／母材鋼界面への S の偏析が妨げられる可能性があることを示した[19]．さらに，Cr の消費を抑える効果も報告されている．これらの知見にもとづき，RE はスケールの密着力を改善すると広く認識されるようになってきている．以上に述べた理由により，RE 添加鋼のスケールでは，スケールの機械強度とスケールの母材鋼に対する密着力の両方の向上により高いσ_{max} を示すようになったと考えられる．

上述のように，σ_{max} で示されるスケールの耐剥離性は，スケールの機械強度と母材鋼への密着力の両方よって決定されると考えている．クラック発生，伝播，皮膜／母材鋼界面での剥離の段階を経て皮膜剥離に至ると考えられており，クラック発生，伝播にスケールの機械強度が影響し，皮膜／母材鋼界面での剥離に密着力が影響すると考えられるためである．本研究において，σ_{max} をスケールの機械強度と母材鋼への密着力へ分離することはできなかったが，σ_{max} はスケールの耐剥離性を表す指標の一つである．したがって，σ_{max} を用いて breakaway 酸化現象への挙動を議論できる．すなわち，酸化によるスケール成長や冷却中における熱膨張係数の違いにより付加されるスケール内部応力がσ_{max}を超えるとスケール剥離が生じる．剥離によってスケールは母材鋼の保護の役割を果たさなくなり，Cr の消費が促進されて，breakaway 酸化に至ると考えている．RE 添加鋼では，生成するスケールが高いσ_{max}を持つことから，スケール剥離が起こりにくく，その結果Cr の消費が抑えられ，breakaway 酸化の開始が抑制されたと結論づけた．

5.5. 結言

繰り返し酸化の過程で起きる異常酸化とも呼ばれる breakaway 酸化について検討するために，保護的な役割を果たす α-Cr_2O_3 スケールの破壊過程および内部応力に着目し，冷却中その場での AE 観察およびラマン測定を行った．二つのその場観察の結果から，スケール剥離による応力緩和を観測した．応力緩和が開始するときの応力値σ_{max} をスケール剥離に対する抵抗力の指標として提唱し，25%Cr-20%Ni ステンレス鋼を 1173 K にて 3 h および 20 h 等温酸化した際に生じるスケールおよび RE 添加ステンレス鋼の 1173 K での 20 h 等温酸化で生じるスケールについて具体的な値を明らかにした．
さらに，σ_{max} に基づき breakaway 酸化へのプロセスを示した．

・冷却中にスケールと母材鋼の熱膨張の違いにより，スケール中に圧縮の内部応力が付加される．
・付加されたスケールの内部応力がσ_{max} を超えるとスケールは剥離し，保護性を失う．
・スケールの保護性が失われることにより，酸化が促進され，母材鋼中の Cr の消費が増加する．
・Cr 量が一定値を下回ると，保護的な α-Cr_2O_3 スケールが形成されず，Fe を主体とする保護性に乏しい酸化物が形成され，急激な酸化すなわち breakaway 酸化に至る．
・さらに，RE を添加した鋼に生成する α-Cr_2O_3 スケールは，母材鋼へ密着性が高く，また高い機械強度を有することから，高いσ_{max} を有し，スケール破壊が発生しにくくなり，スケール剥離によって引き起こされる Cr 消費の増大を抑制することにより breakaway 酸化を抑制する．

5.6. 参考文献

[1] B. A. Pint, R. Peraldi, P. F. Tortorelli: NACE Corrosion 2003, paper No. 3499, (2003)

[2] P. Kofstad: *"High Temperature Corrosion"* , Elsevier Applied Science, London, UK, (1988)

[3] N. Otsuka, Y. Nishiyama, and T. Kudo: Oxidation of Metals, 2004, 62(1), 121-139.

[4] 西山 佳孝, 大塚 伸夫, 來村 和潔, 阿部 賢: 材料と環境, 第60巻 第7号, (2011) p. 342-346

[5] M. Schütze: *"Protective Oxide Scales and Their Breakdown"*, D. R. Holmes ed. John Wiley & Sons, Chichester, UK, (1997)

[6] H. E. Evans, A. T. Donaldson and T. C. Gilmour: Oxidation of Metals: Vol.52, No.5-6, (1999) p.379-402

[7] B. A. Pint, L. R. Walker and I. G. Wright: Materials at High Temperatures Vol. 21 No. 3, (2004) p.175-185

[8] H. E. Evans: Oxidation of Metals, Vol. 79, No.1, (2013) p. 3-14

[9] B. Li and B. Gleeson: Oxidation of Metals, Vol.62, No. 1, (2004) p. 45-69

[10] I. Saeki, Y. Sugiyama, S. Hayashi, A. Yamauchi, T. Doi, Y. Nishiyama, S. Kyo, S. Suzuki, M. Sato and S. Fujimoto: Corrosion Science, Vol. 55, (2012) p. 219-225.

[11] 鈴木 隆志, 川端 紀雄: 鉄と鋼, 第63巻 第5号, (1977) p. 681-687.

[12] 庄司 雄次, 秋山 俊一郎, 私市 優, 永利 匡輔, 星 弘充: 鉄と鋼, 第63巻 第5号, (1977) p. 700-714.

[13] 深瀬 幸重, 根本 力男: 鉄と鋼, 第63巻 第5号, (1977) p. 688-699.

[14] 冨士川 尚男, 村山 順一郎, 藤野 允克, 諸石 大司, 庄司 雄次: 鉄と鋼, 第67巻 第1号, (1981) p. 159-168.

[15] J. J. Barnes, J. G. Goedjen and D. A. Shores: Oxidation of Metals, Vol. 32, No. 5/6, (1989) p.449-469

[16] D. Zhu, J. H. Stout and D. A. Shores: Materials Science Forum, Vols. 251-254, (1997) p.333-340

[17] Z. Tao, F. Rakotovao, J.-L. Grosseau-Poussard, B. Panicaud, G. Geandier, P.-O. Renault, P. Goudeau, N. Boudet, and N. Blanc: Oxidation of Metals, Vol. 88, No.1, (2017) p. 15-27

[18] V. K. Tolpygo and D. R. Clarke: Materials Science and Engineering: A Vol. 278, (2000) p.142-150

[19] B. R. Barnard, T. R. Watkins and P. K. Liaw: Oxidation of Metals, Vol. 74, No. 5, (2010) p. 305-318

[20] A. Hayashi, N. Hiraide and Y. Inoue: Oxidation of Metals, Vol. 85, No. 1, (2016) p. 87-101

[21] S. Becker, M. Schütze and A. Rahmel: Oxidation of Metals, Vol. 39, No. 1-2, (1985) p.93-106

[22] S. Taniguchi, T. Furukawa and T. Shibata: ISIJ International, Vol.37, No.3, (1997) p.263-271

[23] 西山佳孝, 來村和潔, 工藤赳夫, 大塚伸夫: 日本金属学会誌, 第71巻 第1号, (2007) p.55-60

[24] J. Birnie, C. Craggs, D. J. Gradiner and P. R. Graves: Corrosion Science, Vol.33, No.1, (1992) p.1-12

[25] J. Mougin, N. Rosman, G. Lucazeau and A. Galerie: Journal of Raman Spectroscopy, Vol. 32, (2001) p.739-744

[26] A. Galerie, F. Toscan, M. Dupeux, J. Mougin, G. Lucazeau, C. Valot, A.-M. Huntz and L. Antoni: Materials Research, Vol.7, No. 1, (2004) p. 81-88

[27] K. Kitamura, Y. Nishiyama, N. Otsuka and T. Kudo: Materials Science Forum, Vols. 522-523, (2006) p.489-496

[28] K. Kitamura, Y. Nishiyama, N. Otsuka and T. Kudo: NACE Corrosion 2007, paper No. 07466, (2007)

[29] P. Y. Hou, J. Ager, J. Mougin, A. Galerie: Oxidation of Metals, Vol.75, (2011) p.229-245

[30] M. Kemdehoundja, J. Grosseau-Poussard and J. Dinhut: Applied Surface Science, Vol. 256 No. 9, (2010) p. 2719-2725

[31] B. Pieraggi and R. Rapp: Journal of the Electrochemical Society, Vol. 140, No. 10, (1993) p.2844-2850

[32] 谷口滋次: 防食技術 Vol. 38, (1989) p.177-184

[33] J. G. Smeggil, A. W. Funkenbusch and N. S. Bornstein: Metallurgical transactions, 17A, (1986) p.923-932

[34] A. Stawbridge and P. Y. Hou: Materials at High Temperatutres, Vol. 12, Issue 2-3, (1994) p.177-181

[35] B. A. Pint, K. L. More and I. G. Wright: Materials at High Temperatures, Vol. 20, Issue3, (2003) p.375-386

[36] J. Robertson and M.I. Manning: Materials Science and Technology, Vol. 6, (1990) p.81-91

[37] Y. Ikeda, M. Tosa, K. Yoshihar, and K. Nii: ISIJ International, Vol. 29 Issue 11, (1989) p. 966-972

第6章　　総括

6.1. 総括

本研究では，ステンレス鋼の繰り返し酸化機構の理解と対策を目指し，スケール破壊の挙動を検討しながら，測定，解析を行った．特に，ラマン分光法を用いたスケール内部応力の評価およびアコースティックエミッション（AE）測定を用いたスケール破壊の観測から，冷却中その場でのスケール破壊挙動解析をするための研究を展開し，以下の結論を得た．

第２章　高温ラマン分光法による応力測定法の開発

スケール内部応力は，酸化による体積膨張に起因し付加される成長応力とスケール層と母材鋼の熱膨張係数違いに起因して温度変化により付加される熱応力とが考えられている．したがって，スケール内部応力の測定は高温その場での測定が必須である．高温その場ラマン分光法を用いて，1173 Kにおけるα-Cr_2O_3 スケール内部の成長応力の測定を行った．ラマン分光法が極薄なα-Cr_2O_3 スケールの測定に適していることを活用している．粉末のα-Cr_2O_3 を標準物質とし，各種温度にて精密に測定した標準スペクトルとスケールから測定されたスペクトルとを比較し，主ピークであるA_{1g} モードのシフトの量から応力値を算出することができる．本手法を用い，25%Cr-20%Niオーステナイトステンレス鋼と17%Cr フェライトステンレス鋼の1173 Kの大気中で生成するα-Cr_2O_3 スケール内部の成長応力の測定を行った． 25%Cr-20%Niの1.2 mm厚試験片の場合,初期の約3 hから圧縮応力が発生し，24 hでは0.7 GPaの飽和傾向を示した．この値は，他の手法により報告された値とほぼ一致する結果であった．一方，17%Crの1.2 mm厚試験片や25%Cr-20%Niの0.1 mm厚試験片では25%Cr-20%Niよりも小さな値である0.2 MPaで飽和した．

これらの測定結果の違いは母材鋼の高温での機械的強度の違いによるものと考えている．すなわち，高温強度の低いフェライトステンレス鋼や板厚の薄い箔状オーステナイトステンレス鋼ではスケール内部に発生する応力により母材鋼が変形し，その結果応力緩和して成長応力が低下することを見出した．

第３章　スケール剥離のその場解析手法の開発

スケール破壊現象を理解するためには，スケール剥離とその原因となるスケール内部応力の挙動を高温その場にて把握する必要がある．本章では，スケール剥離の高温その場観

察をアコースティックエミッション（AE）法の活用により，可能とした．さらに AE 信号波形の解析を高度化することなどにより，冷却中のスケール剥離を定量的に検討することが可能となった．25%Cr-20%Ni ステンレス鋼は 1173 K にて 3 h 保持により生成したスケールの冷却中の AE 測定によるスケール破壊の観測を行った．冷却開始からの冷却温度約 500 K で皮膜破壊による AE 信号の検出が急増することを観測した．同様に，第2章で述べたラマン分光を用い，冷却過程のα-Cr_2O_3 スケール内部応力を評価した．冷却の開始に伴って圧縮応力が発生し，冷却開始からの冷却温度 400 K まで増加するが，冷却温度 400 K～室温の温度域では 1.75 GPa 一定の値となった．この応力の挙動は AE で観測した皮膜破壊の挙動と良く対応しており，α-Cr_2O_3 スケールの破壊による応力緩和を観測したと考えている．以上の結果を基に，α-Cr_2O_3 のヤング率として 248 GPa (973 K)，342 GPa (773 K) を得た．また，スケールに蓄積されるひずみエネルギーと皮膜／母材鋼界面の剥離に要するエネルギーのつりあいから，Cr_2O_3 スケール／母材鋼界面の剥離に要するエネルギーγ_Fを 4.1 Jm^{-2} と見積もった．これらの値は，既報告とほぼ一致する結果であり，本手法の妥当性を示すと考えている．

第４章　スケール剥離と応力における板厚の影響

繰り返し酸化でのスケール剥離現象を考察するために，AE 法とラマン分光法を用いてスケール剥離とスケール内部応力との高温その場測定を行い，スケール剥離と応力の相関，さらに板厚による影響を調査した．25%Cr-20%Ni オーステナイトステンレス鋼の 1173 K 大気中 3 h 等温保持で生じた薄膜スケールは，0.1 mm 厚試験片では 1.2 mm 厚試験片と比べてより低温まで剥離は発生せず，最終の剥離量も少なかった．応力値の定量的考察から，板厚 0.1 mm 試験片ではスケールに発生する内部応力に対応した反力に母材鋼が耐えられず変形した結果，スケール中の内部応力が緩和されるとともに，剥離量を減少させたと推測した．累積 AE エネルギーの立ち上がり温度から低温の温度域では，スケール剥離によりスケール内部応力が緩和され内部応力が一定値を示すことを観測した．これらのスケール剥離が発生する応力値から最大許容応力値(σ_{max})をスケール剥離への抵抗力の指標のひとつとして定義し，25%Cr-20%Ni オーステナイトステンレス鋼の 1173 K 大気中 3 h 保持により生成したスケールのσ_{max}を温度範囲 T =573 K～R.T.において，1.7± 0.2 GPa と見積もった．

第５章　繰り返し酸化におけるRE添加効果

スケールの破壊過程および内部応力に着目し，繰り返し酸化の過程で起きる異常酸化とも呼ばれる breakaway 酸化と，それに対する RE の合金添加の影響を検討した．第4章と同

様に二つのその場観察の結果から，スケール剥離による応力緩和が発生する温度域での応力値σ_{max} をスケール剥離に対する抵抗力の指標と定義し，25%Cr-20%Ni ステンレス鋼を1173 Kにて3 hおよび20 h酸化した際に生じるスケールおよびRE添加ステンレス鋼の1173 K での 20 h 酸化で生じるスケールについて具体的な値を明らかにした．さらに，breakaway酸化を生じる過程をσ_{max} に基づき考察した．

- 冷却中にスケールと母材鋼の熱膨張の違いにより，スケール中に圧縮の内部応力が付加される．
- 付加されたスケールの内部応力がσ_{max} を超えるとスケールは破壊され，保護性を失う．
- スケールの保護性が失われることにより，酸化が促進され，母材鋼中の Cr の消費が増加する．
- Cr 量が一定値を下回ると，保護的な α-Cr_2O_3 スケールが形成されず，Fe を主体とする保護性に乏しい酸化物が形成され，急激な酸化すなわち breakaway 酸化に至る．
- さらに，REを添加した鋼に生成するα-Cr_2O_3 スケールは，母材鋼へ密着性が高く，また高い機械強度を有することから，高いσ_{max} を有し，スケール破壊が発生しにくくなり，スケール剥離によって引き起こされるCr消費の増大を抑制することによりbreakaway酸化を抑制する．

本論文で用いた手法は，幅広く多くの材料評価に応用でき， 材料開発に貢献できる．今後本研究成果を生かした，研究開発により材料開発が加速されることが期待できる．

6.2. 本論文に関係する投稿論文

1. K.Kitamura, Y. Nishiyama, N. Otsuka and T. Kudo
   "In-situ Groth-Stress Mesurement of Cr_2O_3 Scale Formed on Stainless Steels by Raman Spectroscopy"
   Materials Science Forum, vol. 522-523, (2006) p.489
2. 西山佳孝, 來村和潔, 工藤赳夫, 大塚伸夫
   「AEおよびラマン分光によるCr_2O_3皮膜のその場剥離評価」
   金属学会誌　第71巻　第1号, (2007), p55-60
3. K. Kitamura, Y. Nishiyama, N. Otsuka and T. Kudo
   ”Stress and Adhesion of Protective Oxide Scales on a Stainless Steel”
   NACE Corrosion 2007　paper No. 07466, (2007)
4. K. Kitamura, Y. Nishiyama, N. Otsuka and　S. Fujimoto
   “Stress and Adhesion of Protective Oxide Scales on Stainless Steels and RE effects”
   ISIJ International, in press (2019)

本研究に関して以下を受賞している.

2010 年 10 月　日本金属学会　技術開発賞
「高温再生器用耐熱ステンレス鋼板「NAR-AH-7」の開発」

2013 年 5 月　腐食防食学会　技術賞
「高温熱交換器用耐熱ステンレス鋼板 NSSMC-NAR-AH-7」

その他，関連論文

1. 西山　佳孝, 大塚　伸夫, 來村　和潔, 阿部　賢:　まてりあ　Vol.49 No.2, (2010) p.72
2. 西山　佳孝, 大塚　伸夫, 來村　和潔, 阿部　賢:　材料と環境　Vol.60　No.7,　(2011）p.342
3. 來村和潔, 土井教史, 西山佳孝, 日高康善, 東田泰斗, 正木康浩, 大塚伸夫:新日鉄住金技報, Vol.404, (2016), p89

6.3. 謝辞

本論文は，大阪大学大学院工学研究科教授藤本慎司先生より全体の構成から個々の記述にいたるまで詳細なご教示をいただいて完成を見たものであり，ご指導に対し心より感謝申し上げます．また，本論文をまとめるにあたり，大阪大学大学院工学研究科教授山下弘巳先生，大阪大学大学院工学研究科教授宇都宮裕先生には格別のご教授をいただき厚く御礼申し上げます．

本研究は，住友金属工業株式会社総合技術研究所および新日鐵住金株式会社技術開発本部において行った研究を基としており，社会人ドクターとして大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻博士後期課程に入学し研究を深める機会を与えてくださいました元住友金属工業株式会社総合技術研究所所長赤羽裕氏（現新日鐵住金ステンレス株式会社代表取締役副社長執行役員），元新日鐵住金株式会社技術開発本部先端技術研究所所長五十嵐正晃博士（現新日鉄住金化株式会社学常務執行役員）ならびに新日鐵住金株式会社技術開発本部先端技術研究所所長林俊一博士に感謝し御礼申し上げます．また，本研究の遂行及び論文の発表に対して御理解，御承認賜りました元新日鐵住金株式会社技術開発本部上席主幹研究員大塚伸夫博士（現日鉄住金テクノロジー株式会社専門主幹），元住友金属工業株式会社総合技術研究所物性・分析研究開発部部長香月太博士（現新日鐵住金株式会社技術開発本部研究推進室室長）ならびに新日鐵住金株式会社技術開発本部先端技術研究所基盤メタラジー研究部部長河野香織博士に感謝いたします．

元住友金属工業株式会社総合技術研究所松田恭司氏（現日鉄住金テクノロジー株式会社関西営業所所長）には，高温酸化研究のきっかけを作っていただくとともに御指導いただいたこと深く感謝いたします．また，入社以来長年直接の上司として御指導，御鞭撻いただくとともに，多くの有益なコメントをいただいた元住友金属工業株式会社総合技術研究所日野谷重晴博士（現日鉄住金テクノロジー株式会社），元同研究所薄木智亮博士（現日鉄住金テクノロジー株式会社），元同研究所蔵保博文氏（現日鉄住金テクノロジー株式会社専門主幹）ならびに新日鐵住金株式会社技術開発本部先端技術研究所基盤メタラジー研究部松本圭司博士に感謝いたします．

社会人ドクターとして入学の後押しをしてくださるとともに，本研究の推進にあたり，幅広く終始多大なる御指導，御教示賜りました元住友金属工業株式会社総合技術研究所主監部長研究員工藤赳夫博士に深く感謝します．研究の遂行に際して，数々の助言，助力を賜りま

した新日鐵住金株式会社技術開発本部鉄鋼研究所水素エネルギー材料研究部部長西山佳孝博士，元新日鐵住金株式会社技術開発本部先端技術研究所高山透博士（現日鉄住金テクノロジー株式会社上席主幹），神田修氏（現日鉄住金総研株式会社）には，ここに深く感謝の意を表します．また，日常の議論を通じて多くの知識や示唆を頂いた新日鐵住金株式会社技術開発本部先端技術研究所基盤メタラジー研究部の皆様に感謝します．
最後に，社会人ドクターとして大阪大学に入学することを理解し，支援してくれた妻緩子，長男颯樹，二男陽斗，に心より感謝します．