

SUS430 ステンレス鋼の高温酸化に対する ランタン水酸化物コーティングの効果

斉藤 昭宏*・佐伯 功*・古市 隆三郎*

Effect of Lanthanum Hydroxide Coating on the High Temperature Oxidation of SUS430 Stainless Steel

Akihiro SAITO, Isao SAEKI and Ryusaburo FURUICHI

Synopsis : Rare earth elements are effective for improving the oxidation resistance of stainless steels and chromia forming alloys at high temperatures. The reasons for the improvement, however, are not well understood and the effect of the content of rare earth elements is not clear. In this study, Type 430 stainless steel covered with a lanthanum hydroxide overlayer with various lanthanum contents was oxidized at 1373K in a 1.671×10^4 Pa O_2 - 2.026×10^4 Pa H_2O -balanced N_2 atmosphere. It was found that the critical amount of lanthanum atoms, at which reduction of the oxidation rate becomes obvious, was about 10^{16} atoms cm^{-2} . This value is similar to published data obtained from studies of Fe-Cr alloys coated with different rare earth elements by surface coating or ion implantation.

Observation of the oxide surfaces at the initial stages of oxidation showed that lanthanum oxide does not provide a physical barrier for oxidant migration through oxide films nor preferential nucleation sites for Cr rich oxides. An explanation for the increased oxidation resistance with lanthanum is a change in the growth mode of the oxide from a predominance of cation to anion diffusion, at the critical amount of lanthanum of 10^{16} atoms cm^{-2} in the surface oxide film.

Key words: stainless steel; oxidation; corrosion resistance; lanthanum coating.

1. 緒言

Fe-Cr合金を高温酸化すると初期に Cr_2O_3 を主体とする保護性の酸化物皮膜が形成し以降の耐高温酸化性を示すが、合金に希土類元素を添加するとさらに耐高温酸化性が向上することが知られており、これは希土類元素効果と呼ばれている¹⁾。希土類元素効果は希土類元素²⁾を合金成分として添加した場合、およびその酸化物を含有する合金³⁻⁹⁾、イオンインプランテーション¹⁰⁻¹⁶⁾やコーティング¹⁷⁻²⁶⁾により希土類化合物を表面に付与した試料を酸化した場合に発現することが報告されている。この効果発現の理由としては、(1) 生成した希土類の酸化物層がイオン輸送に対する物理的なバリアーとして働く、(2) Cr_2O_3 結晶核の生成と成長を促進する、(3) 希土類元素が酸化物の結晶粒界に偏析し、カチオンの外方への拡散を抑制する¹³⁾ことが提案されているが、いずれも未だ確立していない。いずれにせよ希土類元素は、保護性酸化物皮膜中に存在して効果を発現すると考えられる。しかし、これまでの研究の多くは、希土類元素やその酸化物を含む合金を用いて行われており、効果が発現するために必要な酸化物中の希土類元素含有量の下限値は明らかではない。いっぽう、イオンインプランテーションやコーティングによって付与した希土類元素は、その全量が酸化物に含有されるため、下限

値を決定するのに有利であると考えられる。そこで本研究では、電解析出法によってLa化合物をコーティングしたSUS430ステンレス鋼の高温酸化を行い、酸化挙動と生成する酸化物の性質に対するLaの効果を定量的に検討した。また、酸化の最初期に生成した酸化物の性質の検討から、希土類元素効果を発現するメカニズムについて考察した。

2. 実験方法

Table 1にSUS430ステンレス鋼の化学組成を示す。試料は $2 \times 1 \times 0.5$ mm³の大きさに切断し、2000番までのSiC紙で湿式研磨を行った。その後蒸留水およびアセトン中で超音波洗浄を行った後、 0.01 mol dm⁻³ $La(NO_3)_3$ 水溶液中(pH=5)に浸漬し、 -450 mV (vs. Ag/AgCl)にカソード分極することにより試料表面上へランタン化合物の沈澱析出を行った²⁷⁾。その際、分極時間を変えることにより析出量をコントロールした。高温酸化は 1.671×10^4 Pa O_2 - 2.026×10^4 Pa H_2O -balanced N_2 (全圧1 atm) 中、室温から $50K s^{-1}$ で1373Kまで昇温し、等温酸化を行った。酸化時間 t_{ox} は

Table 1. Chemical composition of Type 430 stainless steel in mass %.

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
0.054	0.550	0.090	0.022	0.004	0.130	16.10	bal.

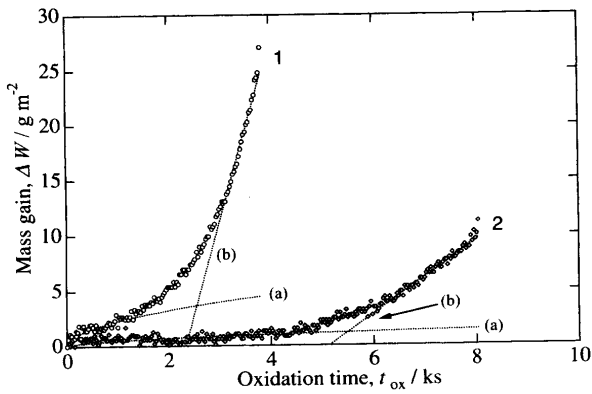


Fig. 1. Oxidation curves of Type 430 stainless steels (1) without and (2) with a La hydroxide coated layer oxidized at 1373K. The amount of coated La of curve 2 was $0.495 \text{ mmol m}^{-2}$.

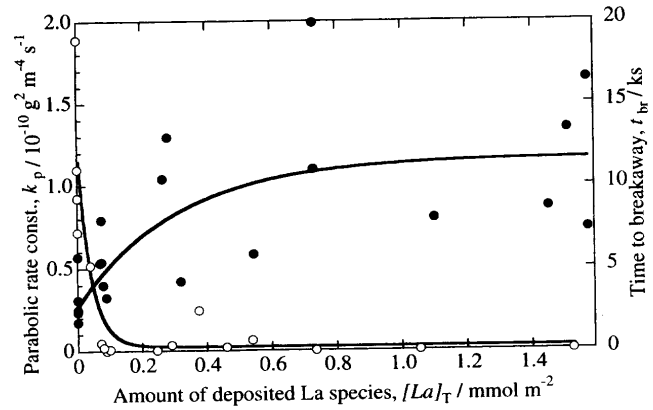


Fig. 2. Relation between the amount of coated La species and parabolic rate constant (open circles), and the time to breakaway (solid circles) for Type 430 stainless steel at 1373K.

1373Kに到達した時間を $t_{ox}=0$ とした。酸化による質量増加 ΔW は電子天秤で連続測定し、試料の表面観察には走査型電子顕微鏡、断面観察には光学顕微鏡を用いた。試料の表面および深さ方向の組成分析は Ar^+ イオン銃を備えたX線光電子分光分析装置(XPS)およびエネルギー分散型X線分析装置を用いて行った。

3. 結果

Fig. 1に、(1) La化合物をコーティングしていない試料と(2) La化合物でコーティングした試料(コーティング量 $[\text{La}]_T=0.49 \text{ mmol m}^{-2}$)を1373Kで等温酸化した際の t_{ox} と ΔW の関係を示す。コーティングなしの試料の場合、酸化速度は初期に大きく、 $t_{ox}=1 \text{ ks}$ までは t_{ox} の増加とともに放物線的に小さくなり、この期間に保護性酸化皮膜が形成したと考えられる。 $t_{ox}>1 \text{ ks}$ では酸化が再び加速して、 ΔW は t_{ox} とともに直線的に増加し、 $t_{ox}=4 \text{ ks}$ では $\Delta W=25 \text{ g m}^{-2}$ になる。このような加速酸化の開始はブレイクアウェーと呼ばれ、一度表面に形成した保護性酸化皮膜の破壊に起因していると考えられる。Laコーティングを行った試料の場合、 $t_{ox}<1 \text{ ks}$ における質量増加はLaコーティングなしの試料と比べて小さい。Fig. 1に示したように放物線(a)と直線(b)を外挿し、その交点からブレイクアウェーに至るまでの酸化時間 t_{br} を見積もると、Laコーティングを行った試料の方が明らかに t_{br} は大きいことがわかる。

Fig. 1において初期の曲線部分から放物線速度定数 k_p を求め t_{br} とともに $[\text{La}]_T$ に対してプロットした結果をFig. 2に示す。 k_p はLaコーティングなしの試料では大きく、 $[\text{La}]_T$ の増加とともに急速に減少し、 $[\text{La}]_T>0.2 \text{ mmol m}^{-2}$ でほぼ一定になる。また t_{br} はコーティングなしの試料では小さく、ばらつきは大きいが $[\text{La}]_T$ の増加とともに増加する傾向がみられる。

LaコーティングはXPS分析の結果 $\text{La}(\text{OH})_3$ と推定されたため、以下ではLaコーティング皮膜を $\text{La}(\text{OH})_3$ 皮膜と記述

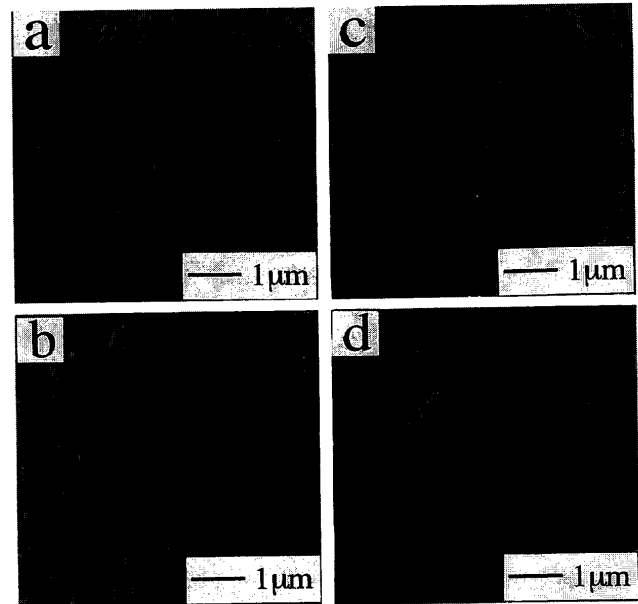


Fig. 3. Surface morphologies of Type 430 stainless steels with (a) 0, (b) 0.08, (c) 0.24, and (d) 1.47 mmol m^{-2} of La hydroxide coated layers oxidized at 1373K to about $\Delta W=1.5 \text{ g m}^{-2}$.

する。 $[\text{La}]_T=0.2 \text{ mmol m}^{-2}$ の場合、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 皮膜の厚さは $\text{La}(\text{OH})_3$ の比重 6.18 g cm^{-3} を用いると 4 nm と見積もられ、これは $\text{La}(\text{OH})_3$ の約10層分に相当する。また、室温でコーティングした皮膜を1373Kまで加熱すると $\text{La}(\text{OH})_3$ は分解して酸化物になるため、皮膜の厚さはさらに20%程度減少すると考えられる。以上より、酸化初期における酸化速度の低減とブレイクアウェー発生の抑制に対するLaの効果は少量のコーティングで発現することがわかる。

Fig. 3に $[\text{La}]_T=(a) 0, (b) 0.08, (c) 0.24, (d) 1.47 \text{ mmol m}^{-2}$ の試料を $\Delta W=1.5 \text{ g m}^{-2}$ まで酸化した試料の表面形態を示す。コーティングなしの試料(a)では粒径が 300 nm 以下の酸化物粒子が観察され、試料(b)の場合も同様の形態がみられるが、 $[\text{La}]_T>0.24 \text{ mmol m}^{-2}$ Laコーティングした試料(c),

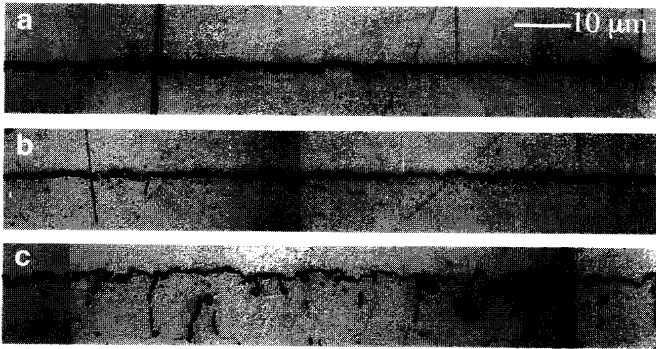


Fig. 4. Cross sections of Type 430 stainless steels with (a) 0, (b) 0.24, and (c) 1.47 mmol m⁻² of La hydroxide coated layers oxidized at 1373K to about ΔW=1.5 g m⁻².

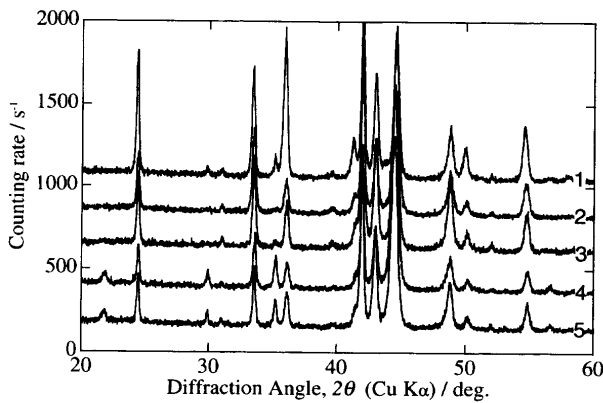


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Type 430 stainless steels with (1) 0, (2) 0.05, (3) 0.12, (4) 0.85, and (5) 1.47 mmol m⁻² of La hydroxide coated layers oxidized at 1373K to about ΔW=1.5 g m⁻².

(d)では粒径の大きい酸化物が観察される。このような粒径の大きい酸化物は、カチオンの短絡拡散経路である酸化物結晶粒界が少ないため、結晶粒径の小さな保護性酸化物皮膜よりも酸化抑制効果が大きいと考えられる。

Fig. 3(a), (b)および(d)の断面観察結果を Fig. 4 に示す。コーティングなしの試料(a)の場合、表面は平滑で、酸化物連続層の厚さ f_{obs} は大体 1 μm と見積もられる。この f_{obs} は ΔW から次式により計算される厚さ f_{calc} とほぼ等しい。

$$f_{calc} = \Delta W / M_{O_2} \times 2/3 \times M_{Fe_2O_3} / \rho_{Fe_2O_3} \dots\dots\dots (1)$$

ここで M_{O_2} は O_2 の質量数、 $\rho_{Fe_2O_3}$ は Fe_2O_3 の比重である。

[La]_T の増加とともに (b), (c), 連続層の厚さは減少し、皮膜の形態は褶曲し、内部酸化物が観察される。試料(c)の場合、 $f_{obs} \approx 0.6 \mu m$ と見積もられるのに対し f_{calc} は ΔW = 1.49 g m⁻² および式(1)を用いると $f_{obs} \approx 0.9 \mu m$ となる。この差は f_{calc} が内部酸化物生成による酸素取込み量を含むためであり、La コーティングした試料の場合、酸化の進行を抑制する酸化物連続層の成長速度は ΔW から見積もられた値よりも小さいことを意味している。

Fig. 5 に [La]_T = (1) 0, (2) 0.05, (3) 0.12, (4) 0.85, (5)

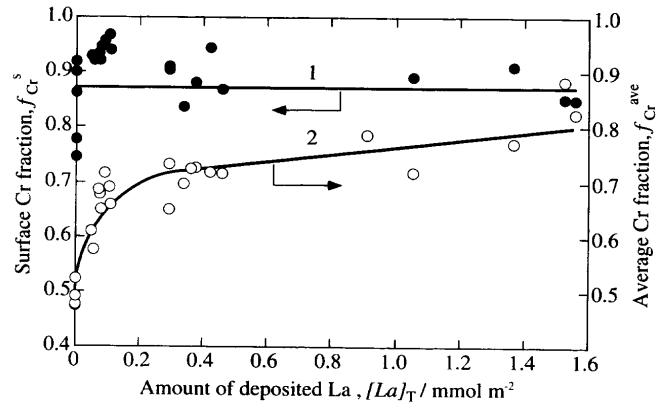


Fig. 6. Relation between the amount of coated La species and (1) surface Cr fraction estimated by XPS (solid circles), and (2) average Cr fraction by XRD (open circles).

1.47 mmol m⁻² コーティングした試料を ΔW ≈ 1.5 g m⁻² まで酸化した試料の XRD パターンを示す。いずれの試料でも、回折ピークはコランダム型の (Fe, Cr)₂O₃、スピネル型の Mn(Fe, Cr)₂O₄ および合金基質に帰属される²⁹⁾。La コーティングした試料の場合、ペロブスカイト型の La(Fe, Cr)O₃ および La₂O₃ が生成すると考えられるが²⁸⁾、XRD の検出限界以内では観測されなかった。

コランダム型酸化物皮膜の7本のピーク位置から酸化物皮膜中の平均Cr分率 f_{Cr}^{ave} を求め²⁹⁾、XPS 分析から求めた表面クロム分率 f_{Cr}^s

$$f_{Cr}^s = A_{Cr} / (A_{Fe} + A_{Cr} + A_{Mn} + A_{La}) \dots\dots\dots (2)$$

ここで A は各元素の相対表面濃度

とともに、[La]_T に対してプロットした結果を Fig. 6 に示す。 f_{Cr}^s は [La]_T に依存せず $f_{Cr}^s \approx 0.87$ であり、酸化物皮膜の最表面にはコーティングの有無にかかわらず Cr が濃縮していることがわかる。いっぽう f_{Cr}^{ave} は [La]_T = 0 では小さく、[La]_T の増加とともに増加し、酸化物全体にわたって Cr 量が増加することを意味している。この結果からコーティングした La 水酸化物は熱分析により La 酸化物皮膜になり、大気中の酸素ガスの浸透を妨害して Fe の酸化を抑制していると仮定できる³⁰⁾。

この仮定を証明するため、昇温段階および 1373K における等温酸化の初期に生成した酸化物皮膜の形態観察および組成分析を行い、保護性酸化物皮膜の形成過程における La の効果を検討した。

Fig. 7 にコーティングを行っていない試料の表面形態を示す。(a)~(c) は 1073, 1173 および 1273K まで加熱し、その後冷却した試料表面であり、また、(d)~(f) は 1373K において t_{ox} = (d) 0, (e) 15, (f) 60 s の等温酸化を行った試料の表面形態である。(a) の試料表面は平坦で直径 100 nm 以下の小さな粒子が点在しているのが観察される。目視によるとこの表面は均一にテンパーカラーを示し、また XPS 分析の結

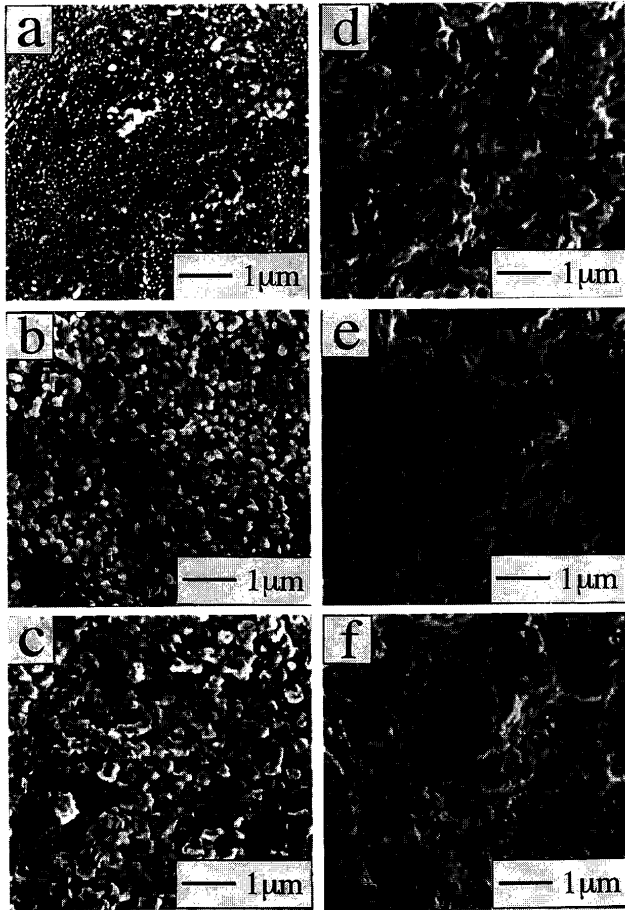


Fig. 7. Surface appearances of Type 430 stainless steels without La hydroxide coating layer. Specimens in (a) to (c) were obtained by stopping heating at (a) 1073K, (b) 1173K, or (c) 1273K and then cooling to room temperature. Specimens (d) to (f) were oxidized at 1373K for t_{ox} =(d) 0, (e) 15, or (f) 60 s before cooling.

果、金属Feや金属Crのピークが検出されなかったことから、したがって表面全体が酸化物皮膜で覆われており、一部が結晶化していると考えられる。酸化物粒子のサイズは酸化温度の増加とともに増加し、1373Kに達すると、粒子同士が互いに接触、さらに酸化が進行すると粒子が併合した形態が観察され、 t_{ox} =60sでは粒子サイズは約300nmになる。

La水酸化物を $[La]_T \approx 0.2 \text{ mmol m}^{-2}$ コーティングし、Fig. 7の場合と同じ条件で酸化した試料の表面観察をFig. 8に示す。1073Kまで昇温し冷却した試料の場合(a)、表面の形態はコーティングなしの試料(Fig. 7(a))と類似で、酸化物の結晶が点在している。酸化の進行とともに結晶粒子サイズは増加するが、粒子の成長はコーティングなしの試料と比べて遅く、粒子どうしの接触および併合は t_{ox} =60sまで酸化した試料でもみられない。1373Kまで昇温し、冷却した試料(d)にみられる粒子と平坦部のEDS分析を行った結果(Fig. 9)、平坦部(1)に比べ、粒子(2)の方がCr, Si, Oの強度が相対的に高いことがわかる。観測される2次X線の脱出深さは酸化物皮膜の厚さよりも大きく、スペクトルは下

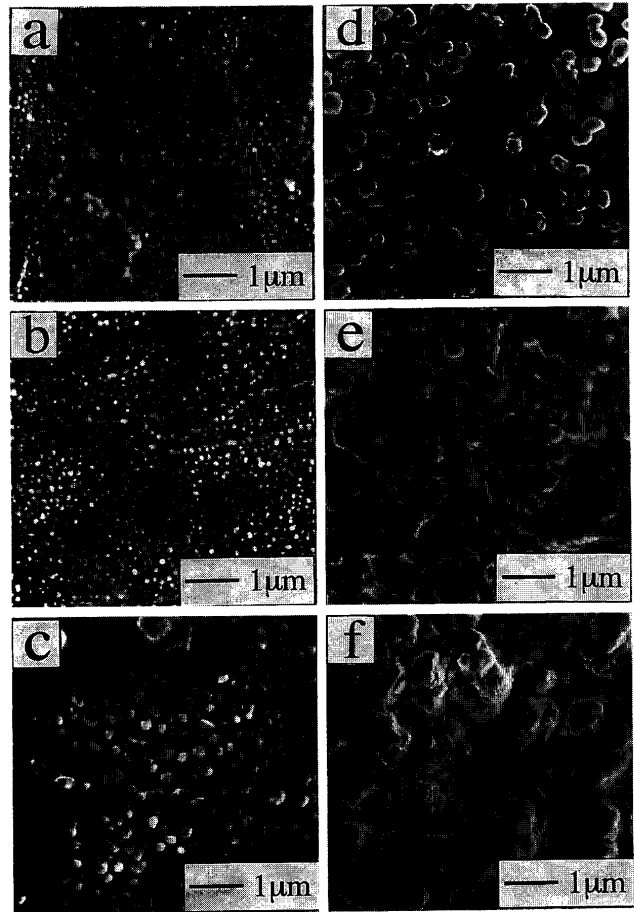


Fig. 8. Surface appearances of Type 430 stainless steels with La hydroxide coating layer of about 0.2 mmol m^{-2} . Specimens in (a) to (c) were obtained by stopping heating at (a) 1073K, (b) 1173K, or (c) 1273K and then cooling to room temperature. Specimens (d) to (f) were oxidized at 1373K for t_{ox} =(d) 0, (e) 15, or (f) 60 s before cooling.

地合金からの情報も含んでいるので、粒子は主にCrとSiの酸化物からなると考えられる。

Fig. 10は(a)XPSにより求めた酸化物表面でのCr分率 f_{Cr}^s 、(b)コランダム型酸化物の(104)面の格子面間隔 d_{104} と加熱時間 t の関係であり³¹⁾、垂直な点線は温度が1373Kに達した時間を示している。温度が低い場合、コーティングなしの試料の表面にはFeが多く、温度の増加とともに f_{Cr}^s が増加し、1373Kに達した後は表面全体がCrリッチな酸化物に覆われる(曲線1)。La水酸化物をコーティングした試料の表面組成変化は(曲線2)、Laコーティングなしの場合と同じ傾向を示すが、 $t < 37$ sでは f_{Cr}^s は曲線1の場合より小さい。この結果は $t < 37$ sではLaコーティングなしの試料の方がLa水酸化物でコーティングした試料と比べ、Crを主体とする酸化物粒子を多く含む結果(Fig. 7, 8)と一致する。 d_{104} 値はどちらの試料でも低い温度では大きく、加熱とともに減少しその後一定となる。この変化の傾向は(a)と同様である。また、 $t < 22$ sではLa水酸化物でコーティングした試料の d_{104} 値はコーティングなしの試料よりも大きく、生成した酸化物の平均組成はFeリッチであること

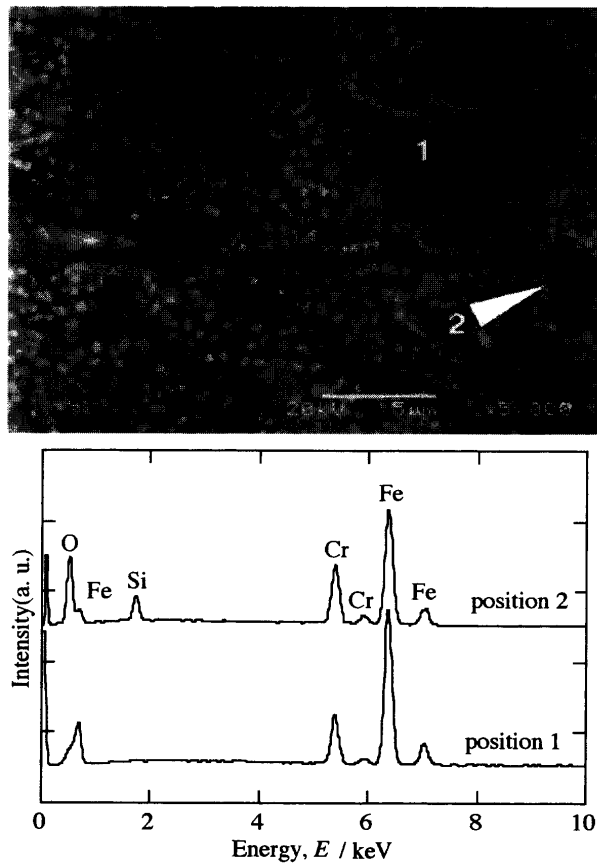


Fig. 9. Surface appearance and EDS spectra for the specimen in Fig. 8(d).

を示している。これも(a)でみられた傾向と一致する。しかし、 $t > 22$ sではコーティングした試料の d_{104} 値はコーティングなしの試料よりも小さく、保護性酸化皮膜中のCr含有量が多くなる。

4. 考察

耐高温酸化性を目的とした希土類元素化合物の表面コーティングは、イオンスパッタリングや、希土類元素化合物の熱分解およびゾルゲル法等の湿式法によって行われている。湿式法の場合、コーティング量の制御が一般的に難しいため^{17-19,22-25)}、これまで高温酸化速度に対する希土類元素の効果を定量的に検討した例はほとんどない。これに対して本研究はカソード析出法を用いてLa水酸化物コーティング量を任意に制御し、放物線速度定数 k_p がLaコーティング量の増加とともに減少し、 $[La]_T = 0.2 \text{ mmol m}^{-2}$ のしきい値以上で一定になることを明らかにした。このしきい値は、約 $10^{16} \text{ atom La cm}^{-2}$ に相当し、イオンインプラネーションによってYを添加^{10,11,13,14,16)}、スパッタリング法で CeO_2 ^{20,21,26)}、 Y_2O_3 ²⁶⁾などをコーティングした、Fe-Cr合金に対して得られた値と同程度である。またRhys-Jonesらは、Ceを含有するFe-Cr合金の高温酸化を研究し、一定量以上にCeを含有する合金で酸化速度が小さいことを見

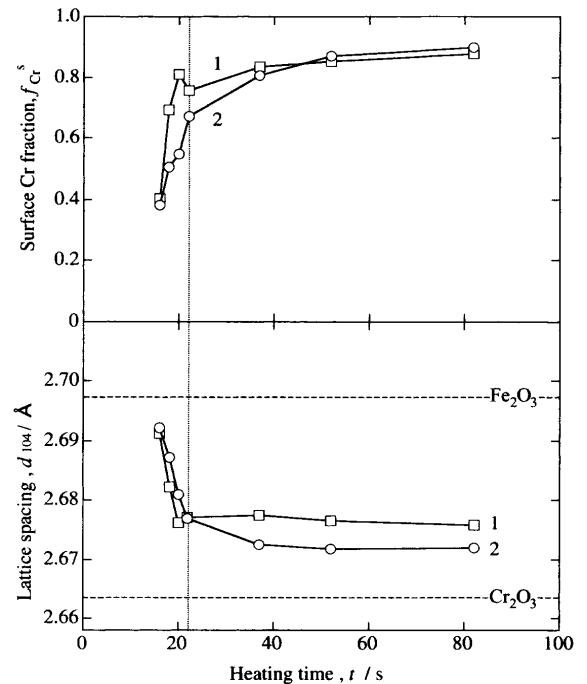


Fig. 10. Relation between heating time and (a) the surface Cr fraction estimated by XPS and (b) the lattice spacing of the (104) plane of corundum type oxide by XRD. Curve 1 is for the La free specimen and curve 2 for the specimen with 0.2 mmol m^{-2} of La hydroxide coating.

い出している²⁾。以上のように耐高温酸化性に対する希土類元素の効果は、あるしきい値以上の添加で発現し、その値は希土類元素の種類、添加方法、希土類元素イオンの原子価に依存しないことは興味深い。

本研究で得られた希土類元素効果の発現に必要なしきい値は過去の研究で得られた値とほぼ一致している。これは、本研究のように湿式法でLaコーティングした試料でも、これまで乾式法で希土類元素を添加あるいはコーティングした試料を高温酸化した場合と同様のメカニズムで希土類元素が酸化を抑制していることを示唆している。したがって、次に、これまでに提案されてきた希土類元素効果の発現メカニズムを検討する。まず最初にいわゆる「バリアメカニズム」の妥当性を検討する。

Houらは、Co-Cr合金に種々の希土類元素をコーティングした表面を観察し、Hf, Ce酸化物を厚くコーティングした場合には多くのクラックが表面にみられるが、Y, La酸化物をコーティングした表面は滑らかであることを報告した¹⁹⁾。この結果は、本研究で用いたLa水酸化物もしくはLa酸化物皮膜が酸化剤の透過バリアーとして作用していることを示唆している。効果が発現したLaコーティング量のしきい値 $[La]_T = 0.2 \text{ mmol m}^{-2}$ を $\text{La}(\text{OH})_3$ の厚さに換算すると、単位胞約10層と見積もられ、合金表面を完全に覆うことが可能である。しかし、表面観察と表面分析の結果、酸化の最初期においてもFeとCrを含む酸化物が表面に生成しており(Fig. 5, 9), XRD測定の結果からも、La酸化物

は検出されなかった。この結果は従来の透過型電子顕微鏡観察の結果と一致する^{12,26)}。さらにLa酸化物層中における酸素イオンの拡散定数はCr酸化物中での値よりも大きく¹²⁾、La酸化物連続層が酸素イオンの透過に対するバリアーとして作用することはできないと考えられる。以上の検討の結果、いわゆる「バリアメカニズム」では希土類効果は説明できないことが明らかである。

2番目にいわゆる「不均一核生成サイトモデル」の妥当性を検証する。Stringerらは、合金中に分散した希土類酸化物がCr酸化物の優先核生成サイトとなり、Cr₂O₃粒子の平面方向への成長、連続層の形成を促進することを提案している⁴⁾。さらに、Ecerらは希土類化合物をコーティングしたFe-25Cr合金を高温酸化した場合、コーティングなしの試料に比べてサイズの小さいCr酸化物粒子が生成することを報告している¹⁷⁾。いっぽう、PrzybylskiらはYをインプラントしたCo-45Cr合金とYを含まない合金上に生成する酸化物粒子のサイズは同程度であることを報告している¹⁴⁾。これらの報告の後、希土類元素化合物がCr酸化物の優先核生成サイトになるという提案はWrightらによって支持されているが⁵⁾、他の論文では支持されていない^{6,8)}。これらの不一致は「核生成」という用語の使い方のあいまいさから生じている可能性がある。例えばいくつかの論文は、50時間の酸化後に希土類元素添加合金上にCrリッチな酸化物が生成したという結果に基づいて、「不均一核生成モデルサイト」を支持しているが、このような酸化時間が核生成段階に相当するとは考えにくい。したがって、Crの優先核生成が起こったかどうかは高温酸化の最初期に生成した酸化物の性質を検討し議論すべきである。本研究の結果、加熱過程および等温酸化の初期段階において、La水酸化物をコーティングした試料の場合、Crリッチな酸化物粒子の数はコーティングなしの試料に比べて少なく、また、Crリッチな酸化物粒子の横方向の成長は遅いことが明らかである(Fig. 7, 8)。この結果から、「不均一核生成モデルサイト」では希土類元素効果を説明できないことが明らかである。

3番目にPrzybylskiらによって提案された酸化物中のイオン拡散特性に対する希土類元素の効果を検討する¹³⁾。このメカニズムにおいて、希土類元素は生成しているコランダム型(Fe, Cr)₂O₃に余り溶解せず、酸化物結晶粒界に偏析して結晶粒界に沿ったカチオンの外方拡散を妨害する。酸化物中のイオン拡散はほとんどが粒界に沿って進行すると考えられるので²⁾、結果として酸化物層を通過のカチオン拡散よりもアニオン拡散が優先的になり、新たな酸化物は酸化物/合金界面で生成する。このメカニズムはPtマーカ^{3,4)}、および表面上にコーティングした希土類元素自身が不活性マーカとして酸化物/ガス界面近傍に分布していること^{9,10,19-21)}から、支持されている。本研究でも、XPS分析の結果、同様なLaの深さ方向での元素分布が得

られており、表面にコーティングしたLa水酸化物は酸化物層中のイオン移動特性を変化させていると考えられる。Husseyらはまた、希土類元素をコーティングしたFe-Cr合金を1h酸化し、希土類元素が酸化物/ガス界面近傍に濃化し、その際生成した酸化物はコーティングなしの試料に比べてCrを多く含むことを報告している²⁰⁾。本研究の結果、La水酸化物をコーティングした試料上に生成した酸化物は約 $t=20$ s以降ではコーティングなしの試料よりもCr含有量が高くなっており(Fig.10)、上述の報告と一致する。しかし約 $t=20$ s以前では酸化物中のCr含有量はFe含有量よりも低かった。これは、はじめ表面にコーティングしたLa水酸化物が加熱過程において熱分解して酸化物になり、さらに新たに下地の酸化によって生成した酸化物と混合して希土類元素効果を発現するまでの誘導時間に相当すると考えられる。Houらはこのようなカチオン優先拡散からアニオン優先拡散への遷移を研究し、酸化初期には合金/酸化物界面にあったPtマーカが、一定の時間酸化した後、酸化物/ガス界面に移動することを見出した¹¹⁾。この結果は希土類元素効果が発現するまでに誘導時間が存在することを示唆している。

最後に、La水酸化物コーティングがCrリッチな酸化物の生成を促進する理由を検討する。Wagnerは、保護性酸化物皮膜が成長する際の酸化物/合金界面におけるCr活量が放物線酸化速度定数の平方根に比例することを理論的に導出した³²⁾。本研究の結果(Fig. 2)、放物線酸化速度定数はLaコーティングによって減少しており、その結果酸化物/合金界面でCrが多くイオン化し、酸化物中のコーティングなしの材料に比べ高くなったと考えられる。

5. 結論

ランタン水酸化物でコーティングしたSUS430ステンレス鋼を 1.671×10^4 Pa O₂- 2.026×10^4 Pa H₂O-balanced N₂ (全圧1 atm)中、1373Kで等温酸化し、酸化物の組成、構造、形態を詳細に検討した結果次のような結論を得た。

- (1) 酸化抑制に対するランタン水酸化物コーティングの効果は 10^{16} atm cm⁻²というしきい値以上で発現する。
- (2) ランタン化合物は、酸化物スケール中、結晶粒界に偏析してカチオンの外方拡散を妨害し、酸化物の成長過程をカチオン優先拡散優先からアニオン優先拡散へと変化させていると考えられる。
- (3) ランタンの効果発現に要した時間的遅れは、ランタンが酸化物粒界に偏析するために必要な時間に相当していると考えられる。

本研究の一部は文部省科学研究費補助金(10750522)により行われた。ここに記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) D.P.Moon: *Mater. Sci. Technol.*, **5** (1989), 754.
- 2) T.N.Rhys-Jones, H.J.Grabke and H.Kudielka: *Corros. Sci.*, **27** (1987), 49.
- 3) C.S.Giggins and F.S.Pettit: *Metall. Trans.*, **2** (1971), 1071.
- 4) J.Stringer, B.A.Wilcox and R.I.Jaffee: *Oxid. Met.*, **5** (1972), 11.
- 5) L.G.Wright and B.A.Wilcox: *Oxid. Met.*, **8** (1974), 283.
- 6) D.N.Braski, P.D.Goodell, J.V.Cathcart and R.H.Kane: *Oxid. Met.*, **25** (1986), 29.
- 7) G.J.Yurek, K.Przybylski and A.J.Garratt-Reed: *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987), 2643.
- 8) T.N.Rhys-Jones and H.J.Grabke: *Mater. Sci. Technol.*, **4** (1988), 446.
- 9) T.A.Ramanarayanan, R.Ayer, R.Petkovic-Luton and D.P.Leta: *Oxid. Met.*, **29** (1988), 445.
- 10) C.M.Cotell, G.J.Yurek, R.J.Hussey, D.F.Mitchell and M.J.Graham: *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987), 1871.
- 11) P.Y.Hou and J.Stringer: *Oxid. Met.*, **29** (1988), 45.
- 12) M.J.Benett, J.A.Desport, M.R.Houlton, P.A.Labun and J.M.Titchmarsh: *Mater. Sci. Technol.*, **4** (1988), 1107.
- 13) K.Przybylski, A.J.Garratt-Reed and G.J.Yurek: *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1988), 509.
- 14) K.Przybylski and G.J.Yurek: *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1988), 517.
- 15) N.Patibandla, T.A.Ramanarayanan and F.Cosandey: *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991), 2176.
- 16) J.M.Hampikian and D.I.Potter: *Oxid. Met.*, **38** (1992), 139.
- 17) G.M.Ecer, R.B.Singh and G.H.Meier: *Oxid. Met.*, **18** (1982), 55.
- 18) M.Landkof, A.V.Levy, D.H.Boone, R.Gray and E.Yaniv: *Corrosion*, **41** (1985), 344.
- 19) P.Y.Hou and J.Stringer: *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987), 1836.
- 20) R.J.Hussey, P.Papaiacovou, J.Shen, D.F.Mitchell and M.J.Graham: *Mater. Sci. Eng.*, **A120** (1989), 147.
- 21) P.Papaiacovou, R.J.Hussey, D.F.Mitchell and M.J.Graham: *Corros. Sci.*, **30** (1990), 451.
- 22) L.V.Ramanathan: *Corros. Sci.*, **35** (1993), 871.
- 23) G.Bonnet, G.Aguilar, J.C.Colson and J.P.Larpin: *Corros. Sci.*, **35** (1993), 893.
- 24) H.Yedong and F.H.Stott: *Corros. Sci.*, **36** (1994), 1869.
- 25) S.Roure, F.Czerwinski and A.Petic: *Oxid. Met.*, **42** (1994), 75.
- 26) D.A.Downham and S.B.Shendye: *Oxid. Met.*, **43** (1995), 411.
- 27) H.Konno, R.Segawa, R.Hata, I.Saeki and R.Furuichi: Proc. Symp. Corrosion Protection by Coating and Surface Modification, The Electrochemical Society, Inc., America, (1993), 66.
- 28) R.S.Roth, T.Negas and L.P.Cook: Phase Diagrams For Ceramists (IV), The American Ceramic Society, Inc., Ohio, (1981), 120.
- 29) I.Saeki, H.Konno and R.Furuichi: *Corros. Sci.*, **38** (1996), 1595.
- 30) B.Pieraggi and R.A.Rapp: *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993), 2844.
- 31) I.Saeki, H.Konno and R.Furuichi: *Corros. Sci.*, **38** (1996), 19.
- 32) C.Wagner: *J. Electrochem. Soc.*, **99** (1952), 369.