

2014A1550

BL19B2

高温酸化により (Fe,Ni)-Cr-Al 合金上に形成するクロミアからアルミナ皮膜への初期遷移挙動におよぼす合金中の Cr および Al の影響
Effect of Cr and Al Content on the Transition of Cr₂O₃ to Al₂O₃ Scale Formed on (Fe,Ni)-Cr-Al Alloys during Early Stage of High-Temperature Oxidation in Air

林 重成^a, 米田 鈴枝^b, 佐伯 功^c, 京 将司^d, 山内 啓^e, 河内 礼文^f, 土岐 隆太郎^f, 水谷 映斗^g
Shigenari Hayashi^a, Suzue Yoneda^b, Isao Saeki^c, Shoji Kyo^d, Akira Yamauchi^e, Norihumi Kochi^f,
Ryutaro Toki^f, Akito Mizutani^g

^a東京工業大学, ^b北海道大学, ^c室蘭工業大学, ^d関西電力(株), ^e群馬工業高等専門学校,
^f新日鐵住金(株), ^gJFE スチール(株)

^aTokyo Institute of Technology, ^bHokkaido University, ^cMuroran Institute of Technology, ^dKansai Electric Power, ^eGunma National College of Technology, ^fNippon Steel & Sumitomo Metal Corporation, ^gJFE Steel Corporation.

アブストラクト：異なる Cr, Al 濃度を含有する Fe-Cr-Al 合金を用いて、初期遷移酸化皮膜からアルミナ皮膜への遷移挙動を構造解析により検討し、アルミナ皮膜形成におよぼす合金中の Cr および Al の影響を調査した。すべての合金上には、昇温中に Fe リッチな初期酸化皮膜(Fe,Cr,Al)₂O₃ が形成した。その後、Cr の選択酸化により初期酸化膜は Cr リッチになり、次いで、Al₂O₃ が形成した。この Al₂O₃ 形成までの酸化皮膜の変化は連続的な変化であった。この連続的な構造変化は、合金中の Cr および Al 濃度に依存した。

キーワード： In-situ 測定、高温 X 線回折、高温酸化、アルミナスケール

背景と研究目的：

高温機器の稼働温度の上昇により 1000℃以上でも優れた耐酸化性を有するアルミナ形成オーステナイト系耐熱合金の開発が求められている。オーステナイト系合金上へのアルミナ皮膜形成にはフェライト系よりも Al を高濃度で添加する必要があるが、靱性や加工性等の機械的特性確保のため Al 添加量は制限され、アルミナ皮膜形成オーステナイト系耐熱合金の実用化が困難となっている。

合金中への Cr 添加は、アルミナ皮膜形成に必要な臨界 Al 濃度を低減することが広く知られている。この Cr の効果は Third Element Effect(TEE)と言われており、酸化のごく初期に形成したクロミアが、合金表面の酸素分圧を低下させ、アルミナ皮膜形成を促進すると説明されている^[1]。しかしながら、TEE はこれまで実験的に検証されておらず不明な点が多い。

著者らがこれまでにを行った Ni-Cr-Al 合金の in-situ 高温 X 線回折実験から、クロミアからアルミナへの遷移には、酸化初期に形成する遷移酸化皮膜の耐酸化性が強く影響することが示唆された^[2]。Cr 添加による臨界 Al 濃度低減機構のさらなる理解のためには、Cr および Al 添加量を広く系統的に変化させた合金を用いた In-situ 酸化実験により、初期酸化皮膜の構造と組成におよぼすこれら元素の影響を明らかにする必要がある。しかしながら、Ni-Cr-Al 三元系の γ 単相領域は狭く、Cr, Al 濃度を広く変化させることが困難であった。

そこで本測定では、異なる Cr, Al 濃度を含有する Fe-Cr-Al 合金上に形成する遷移酸化皮膜の構造および組成におよぼす合金組成の影響と、遷移酸化皮膜のアルミナ皮膜への遷移挙動を検討し、アルミナ皮膜形成におよぼす合金中の Cr および Al の影響を明らかにすることを目的とした。

実験：

本測定は、ビームライン BL19B2 で実施し、X 線のエネルギーは 12.4 keV(1.000 Å)を用いた。多軸ゴニオメーターに高温ステージ(ANTON PARR 社製 DHS110)を組み合わせ、試料への入射角(入射光と試料面法線とのなす角度) $\alpha=78^\circ$ 、ビーム径 550×450 μm で試料へ入射した。二次元検出器 PLATUS300K を中心角度 $2\theta=24^\circ$ で設置し、カメラ長を 418.28 mm とし回折 X 線を二次

元検出した。本測定申請時は、試料はすべてオーステナイト系合金としていたが、放射光測定前に行った予備酸化実験結果から、オーステナイト系合金では合金組成に依存して母相が二相合金となり、それが酸化挙動に強く影響することが明らかになったことから、合金中の Cr および Al の影響を詳細に調査するためには、広い組成範囲で単相領域を有するフェライト系が適していると考え、測定試料として、10 mmφ のダブルレット状 (厚さ 1 mm) の Fe-(4,12,16,20,24)Cr-(5,6)Al および Fe-20Cr-10Al 合金の計 11 試料を用意した。試料は、大気中、室温から 50°C/min で 1000°C まで昇温し、その後最大 1 時間の等温酸化を行った。昇温を含む酸化中に形成する表面酸化皮膜からの回折信号を 10 秒毎に 3 秒間測定した。

結果および考察：

今回の測定では測定中に高温ステージが断線したため、11 試料のうち Fe-(4,12,16,20,24)Cr-6Al および Fe-20Cr-10Al の 6 試料しか測定できなかった。

酸化挙動は、合金の Cr および Al の濃度に依存して 3 つの異なる挙動に分けられることがわかった。図 1 に、それぞれの挙動の代表例として、Fe-4Cr-6Al、Fe-24Cr-6Al および Fe-20Cr-10Al 合金の加熱時を含む in-situ X 線回折パターンを示す。なお、昇温のごく初期の回折パターンをそれぞれ図中に拡大して示す。すべての合金上には昇温のごく初期に $2\theta = 21^\circ$ 付近に初期酸化皮膜からの微弱なピークが検出された。いずれの合金に形成した初期酸化皮膜は、 Fe_2O_3 に近い面間隔を有するコランダム構造の $(\text{Fe,Cr,Al})_2\text{O}_3$ 固溶体であった。

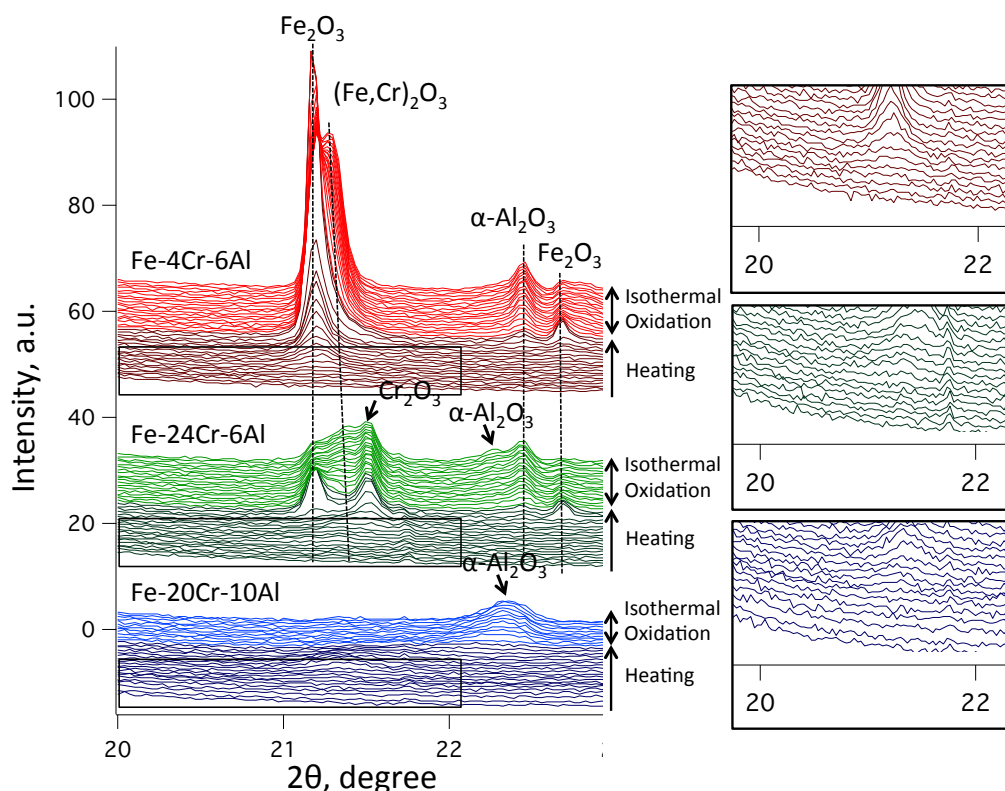


図 1 Fe-4Cr-6Al, Fe-24Cr-6Al および Fe-20Cr-10Al 合金の高温 X 線回折パターン

図 2 にこれら初期酸化皮膜とその後形成する Al_2O_3 皮膜の面間隔の時間変化を示す。高 Cr 組成の Fe-24Cr-6Al 合金では昇温中にも関わらず初期酸化皮膜の面間隔は急激に低下し、 Cr_2O_3 の面間隔と近い値で一定となった。この初期酸化皮膜の面間隔の低下は、Fe イオンと比較してイオン半径の小さな Cr イオンが初期酸化皮膜中に固溶した、すなわち、昇温中に Cr の選択酸化が生じたことを意味している。Cr の選択酸化により初期酸化皮膜中の Cr 濃度が増加するため、合金表面の酸素分圧は低下する。したがって、この昇温期間中の酸素分圧の低下が、低 Al 合金上への Al_2O_3 皮膜の形成を促進したことが示唆される。低 Cr 組成の Fe-4Cr-6Al 合金では、Fe-24Cr-6Al 合金で認められた初期酸化皮膜の面間隔の急激な低下は認められなかったが、昇温中に一定の値をとった。これは、この合金においても Cr の選択酸化が生じたためであると考えられる。したがって、合金表面の酸素分圧が低下し、その結果、その後 Al_2O_3 形成に至ったと言える。

一方、高 Al 組成の Fe-20Cr-10Al 合金では、Fe-24Cr-6Al 合金と同様に初期酸化皮膜の面間隔の急激な低下が認められた。しかし、Fe-24Cr-6Al 合金とは異なり Cr_2O_3 の面間隔よりもさらに低下し、 Al_2O_3 の面間隔に近い値で一定となった。これは、合金中の Al 濃度が高いため、合金表面への Al の供給が多く、Al の選択酸化も生じ、Cr リッチにはなるもののそのまま Al_2O_3 へと遷移したためであると考えられる。

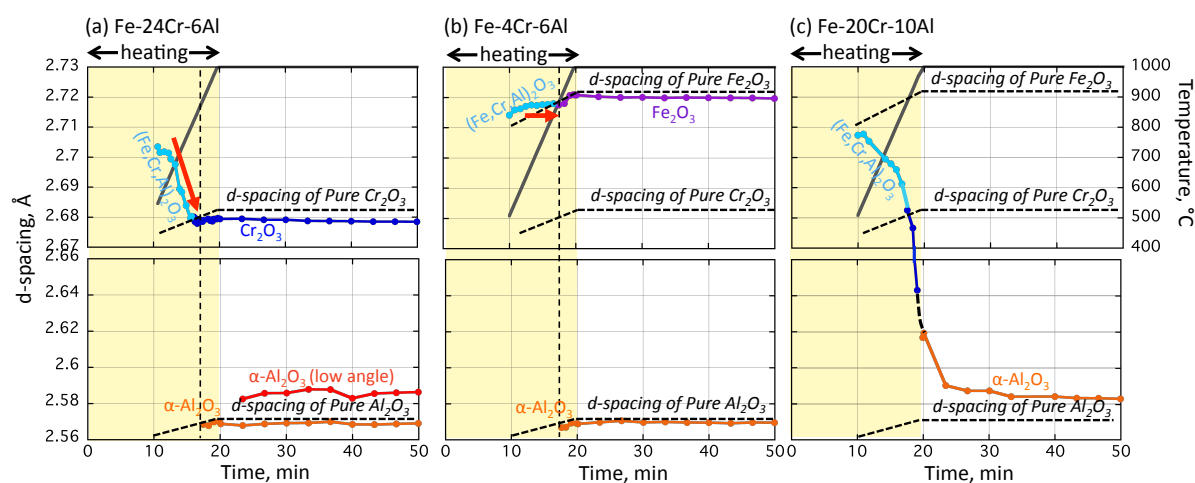


図2 初期酸化皮膜および Al_2O_3 の面間隔の時間変化
(a)Fe-24Cr-6Al (b)Fe-4Cr-6Al (c)Fe-20Cr-10Al

まとめ：

今回の実験から、以下のことが明らかとなった。

- ・ 酸化初期に形成する初期酸化皮膜は Fe リッチなコランダム型の $(\text{Fe,Cr,Al})_2\text{O}_3$ であり、その後 Cr リッチとなり、 Al_2O_3 が形成した。
- ・ 初期酸化皮膜から Al_2O_3 形成までの構造変化は、すべての合金で連続的な変化であったが、この変化は合金中の Cr および Al 濃度に依存した。
- ・ これまで提案されていた TEE の Cr_2O_3 形成による合金表面の酸素分圧低下ではなく、Cr の選択酸化により連続的に酸素分圧が低下するため、 Al_2O_3 形成が促進されることがわかった。

今後の課題：

Al_2O_3 形成は、初期酸化皮膜から連続的に遷移することがわかったので、初期酸化皮膜が変わると遷移挙動がどう変化するのか、その遷移に合金組成はどう影響しているのかを調査し、種々の合金元素の影響を検討する。特に Fe 基の場合は、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 および Al_2O_3 が同じ結晶構造を有しており、Cr だけではなく Fe も Al_2O_3 の形成に強く影響していることが予想されるため、まずは、 $(\text{Fe,Ni})\text{-Cr-Al}$ 合金を用いて Fe と Cr の比を変化させ、Fe と Cr の影響を調査する。

また、昇温速度を変化させ、Cr リッチな酸化皮膜から Al_2O_3 形成まで詳細な構造変化を観察し、それに対する合金組成の依存性を検討する。

謝辞：

本研究の一部は、公益財団法人 JKA, Ring-Ring プロジェクト（研究補助）および、JST 国家課題対応型研究開発推進事業（原子力システム研究開発事業）からの補助を受けた。

参考文献：

- [1] C.Wagner, *Corro. Sci.*, **5** (1965), 751.
- [2] 林重成 他、平成 25 年度 SPring-8 重点産業化促進課題・一般課題（産業分野）実施報告書 (2013A), 2013A1824.

©JASRI

(Received: January 23, 2015; Early edition: March 25, 2015; Accepted: June 29, 2015;
Published: July 21, 2015)