

2013A1824

BL46XU

オーステナイト系 Fe-Ni-Cr-Al 合金上に形成する 保護性アルミナ皮膜形成に及ぼす Cr の効果

Effect of Cr on Formation of Al₂O₃ Scale Formed on Austenitic Fe-Ni-Cr-Al Alloys

林 重成^a, 米田 鈴枝^b, 佐伯 功^c, 土井 教史^d, 工藤 大貴^b, 戸島 勇太^c, 杉谷 浩規^c
Shigenari Hayashi^a, Suzue Yoneda^b, Isao Saeki^c, Takashi Doi^d, Daiki Kudo^b,
Yuta Toshima^c, Hironori Sugitani^c

^a北海道大学大学院工学研究院, ^b北海道大学大学院工学院, ^c室蘭工業大学材料工学科, ^d新日鐵住金(株)
^{a,b}Hokkaido University, ^cMuroran Institute of Technology, ^dNippon Steel & Sumitomo Metal Corporation

アブストラクト :

(Fe, Ni)-Cr-Al 合金表面上に生成する Al₂O₃ 皮膜の生成・成長挙動に及ぼす Cr の影響を構造解析により検討し、Cr 添加による Al₂O₃ 皮膜形成に必要な Al 濃度の低減機構を検証した。本実験では Fe および Cr の両者が Al₂O₃ スケールの形成および相変態に及ぼす影響を区別し、Cr の影響のみを検討するため三元系 Ni-Al-Cr 合金を用いた。Ni-14Al-20Cr 合金表面には酸化の初期に Cr₂O₃ が生成し、その後準安定 Al₂O₃ スケールが形成することなく α -Al₂O₃ スケールが生成した。一方、Ni-14Al 合金に Cr コーティングを施した試料表面には酸化の初期に Cr₂O₃ が生成するが、その後スピネル型 NiCr₂O₄ スケール→NiO が順に生成し、Al₂O₃ スケールは生成しなかった。

キーワード : Al₂O₃ スケール、相変態、Ni-Al 合金、臨界 Al 濃度、in-situ 高温 X 線回折測定

背景と研究目的 :

オーステナイト系合金上への Al₂O₃ スケールの形成には、フェライト系とは異なり高濃度の Al 添加が必要である。しかしながら、耐熱合金中への高 Al 添加は合金の靱性等の機械的特性を著しく低下させる。従って、機械的特性の確保のために合金中の Al 添加量は制限され、その結果 Al₂O₃ スケールの形成・維持が困難になっており、これを解決するためには Al₂O₃ スケール形成のための臨界 Al 濃度を低減させることが求められる。これまでの研究から、合金中への Cr の添加は臨界 Al 濃度を低減することが広く知られており、この機構として Third Element Effect (TEE) 機構が提案されている。TEE 機構では酸化の極初期に Cr₂O₃ スケールが生成し、これがスケール/合金界面の酸素分圧を低下させることで、溶媒金属元素 (Fe や Ni) の酸化を抑制することにより、Al₂O₃ スケールの形成が促進されると説明されている。

一方、著者らのこれまでの研究から Al₂O₃ スケール形成合金上への薄い (~100 nm) Fe や Cr コーティングは、Al₂O₃ スケールの相変態挙動に顕著に影響を及ぼし、特に、準安定 Al₂O₃ 相の生成なしに α -Al₂O₃ スケールの生成を促進することを発見している^[1]。また、Fe コーティングが相変態を促進する機構として、SPRING-8 による In-situ 高温 X 線回折測定より検討を進め、これまでに、酸化の初期に形成する α -Al₂O₃ と同一の結晶構造を有する Fe₂O₃ が α -Al₂O₃ の生成サイトとなる Sympathetic Nucleation (SN) 機構を提案している^[2,3]。

上述した、Cr の添加による Al₂O₃ 皮膜形成に必要な Al 濃度の低減機構には、TEE 機構だけでなく、この SN 機構もまた関連していると考えられることから、本研究では、Cr コーティングおよび合金中の Cr が Al₂O₃ スケールの相変態に及ぼす影響および Al₂O₃ スケール形成のための臨界 Al 濃度に及ぼす影響を区別して検討することを目的とした。

実験 :

本測定は、ビームライン BL46XU で実施し、X 線のエネルギーは 12.39 keV ($\lambda=1.0008 \text{ \AA}$) を用いた。ビームラインに設置された多軸ゴニオメーター (HUBER 社製) に高温ステージ (ANTON PAAR 社製 DHS 1100) を組み合わせ、試料への入射角 $\alpha = 12^\circ$ とした。回折 X 線は一次元検出器 Mythen を中心角度 $2\theta = 25^\circ$ で設置し、カメラ長を 511.84 mm として検出した。カメラ長は、ゴニオメー

ター上に設置した二次元検出器を異なる角度で配置した際のダイレクトスポットの位置を検出し、それらダイレクトスポットの位置から幾何学的に求めた。測定試料は二元系 Ni-40Al および Ni-14Al 上に 50 nm の Cr コーティングを施した試料と施していない試料、および三元系 Ni-40Al-20Cr, Ni-14Al-20Cr 合金試料を用いた。高温酸化は、試料を高温ステージ上に設置して、大気中、室温から 50°C/min で 1000°C まで昇温し、その後 1 時間の等温酸化を行った。測定は 10 秒毎に 1 秒間行った。

結果および考察：

図 1 に Ni-40Al, Cr コーティング Ni-40Al, Ni-40Al-20Cr 合金の加熱時間を含む in-situ X 線回折パターンを示す。二元系 Ni-40Al 合金では、酸化の初期より θ - Al_2O_3 が生成し、実験終了まで α - Al_2O_3

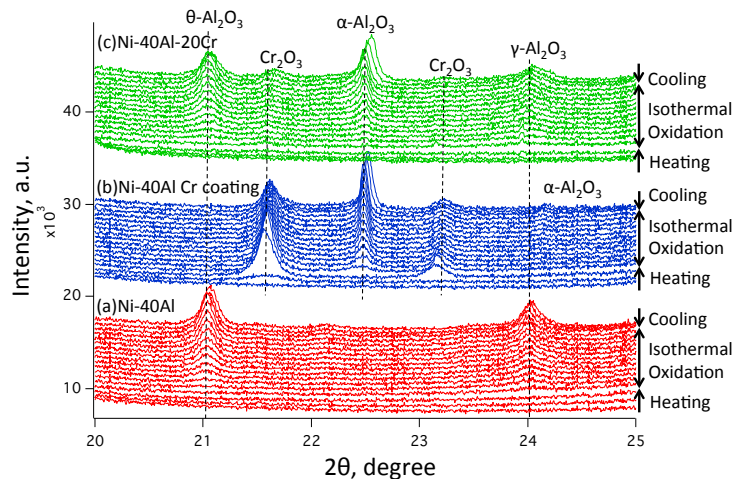


図 1 種々の 40Al 試料の大気中、1000°C における昇温および等温酸化中の X 線回折パターン

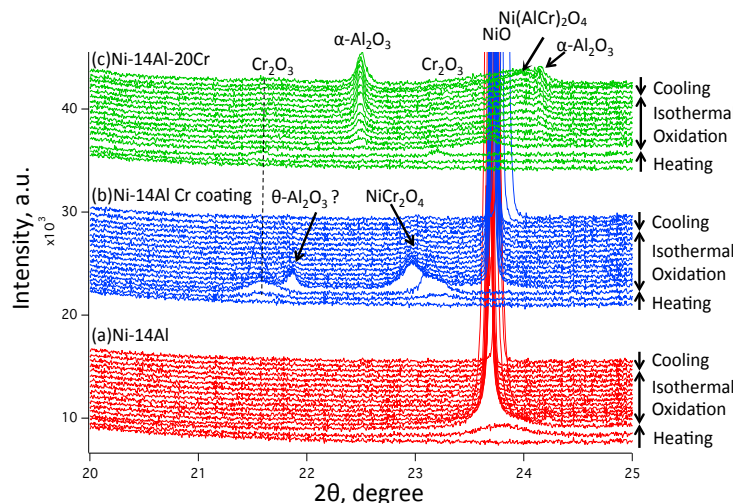


図 2 種々の 14Al 試料の大気中、1000°C における昇温および等温酸化中の X 線回折パターン

α - Al_2O_3 が順に生成する。また Ni-14Al 合金上に Cr コーティングした試料でも生成する酸化物の順は同様であり、酸化の初期に強い Cr_2O_3 の回折信号が検出され、次いで NiO, NiCr_2O_4 が順に生成し、その後 Al_2O_3 が生成する。なお、Cr コーティング試料上に形成する Al_2O_3 は安定相ではなく準安定 θ - Al_2O_3 であった。準安定 θ - Al_2O_3 および NiCr_2O_4 のピークはその後急激に低下し、長時間の酸化では NiO のみが観察されるようになった。

これら Ni-40Al 合金および Ni-14Al 合金における結果を比較すると、試料上に形成する Al_2O_3 スケールの相変態に及ぼす合金中の Cr および Cr コーティングの影響が全く逆となっていること

の生成は認められない。一方、Cr をコーティングした試料では強い Cr_2O_3 からの回折信号が検出された後、直ちに α - Al_2O_3 が生成していることがわかる。しかしながら、この際形成した α - Al_2O_3 からの回折信号は、Fe コーティングや Fe 基合金上で初期に Fe_2O_3 が形成した場合に認められるダブルピーク構成^[2, 3]とは異なり、明瞭なシングルピークで構成されており、上述した SN 機構による α - Al_2O_3 形成メカニズムだけでは説明が付かないことがわかった。

一方、合金中に Cr を含む三元系合金では、酸化の初期に Cr_2O_3 からの微弱な回折信号が検出されるが、 θ - Al_2O_3 が次いで生成し、その後 α - Al_2O_3 が生成することがわかる。これより、酸化の初期に形成する Cr_2O_3 の形成量が十分でない場合には α - Al_2O_3 への相変態促進効果は少ないことがわかる。

一方、図 2 に示す回折実験結果から、Ni-14Al 合金上には酸化の初期から NiO が形成し、測定終了まで NiO 以外の酸化物の形成は認められなかったのに対し、Cr を添加した三元系合金上には、酸化の初期に Cr_2O_3 の微弱な回折信号が検出され、その後 NiO 次いで Cr および Al を含むと思われる $\text{Ni(AlCr)}_2\text{O}_4$,

がわかる。すなわち、Ni-40Al 合金では、Cr コーティングは相変態に強く影響を及ぼしたが、Ni-14Al 合金ではその影響は顕著ではないこと、また、Ni-40Al 合金では Cr 添加が相変態に及ぼす影響は小さいが、Ni-14Al 合金では顕著に相変態を促進したことがわかった。

Ni-40Al または Ni-14Al 合金に Cr を添加すると、合金素地は単相合金から二相合金 (Ni-40Al: β -NiAl+ α -Cr 相, Ni-14Al: γ + γ' 相) となる。従って、特に Ni-40Al 合金では、母相 β -NiAl 中の Cr 固溶限が小さいため (~5%以下)、Cr の影響が顕著に認められなかったと考えることが出来る。

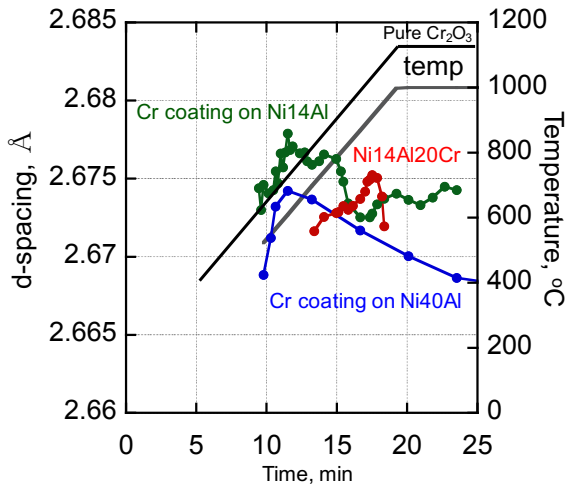


図 3 種々の合金上に形成した Cr_2O_3 の面間隔の時間変化

合金への Cr の添加は Al_2O_3 形成を促進したが、Cr コーティング試料では Al_2O_3 皮膜形成へと至らなかった要因は、酸化の初期に Al_2O_3 が固溶した Cr_2O_3 皮膜の形成にあると言える。言い換えれば、酸化の初期に Cr_2O_3 だけでなく Al_2O_3 もまた形成することが、Ni-低 Al 合金の Al_2O_3 形成のための臨界 Al 濃度を低減させる Cr の効果であると言える。しかしながら、今回の実験からはその詳細を完全に理解するまでには至らなかった。

今後の課題：

今回の実験では、酸化の初期より Al_2O_3 皮膜を形成する十分な Al を含有する Ni-高 Al 合金上への Cr コーティングは、Fe コーティングと同様に準安定 Al_2O_3 相の生成を抑制し α - Al_2O_3 を酸化の初期から形成することが明らかになったが、 α - Al_2O_3 の Cr_2O_3 存在下における直接生成機構は、 Fe_2O_3 存在下とは異なることが示唆された。

Cr による Ni-低 Al 合金への Al_2O_3 皮膜形成のための臨界 Al 濃度低減効果について、これまで提案されている TEE 機構の元となる初期の Cr_2O_3 皮膜の形成については、 Cr_2O_3 皮膜の生成のみが臨界 Al 濃度を下げる直接の理由とは言えないことがわかった。初期に形成する Cr_2O_3 中の Al_2O_3 の固溶等、初期に形成する Cr_2O_3 皮膜の特性が Al_2O_3 皮膜形成のための臨界 Al 濃度低減についての重要な情報を有していると考えられることから、今後、初期形成 Cr_2O_3 皮膜から Al_2O_3 皮膜に至る遷移挙動を詳細に検討することにより、Cr の TEE 機構についての詳細なメカニズムを明らかにすることが出来ると思われる。

また、今回のオーステナイトを用いた検討では、酸化に及ぼす母相中の析出層の影響を無視することが出来ず、結果の解釈が極めて困難となった。今後においては、単相合金を用いた実験にて、析出層の影響を排除した条件下で初期の酸化挙動の詳細を検討すべきであると思われる。

参考文献：

- [1] Y. Kitajima, S. Hayashi, T. Nishimoto, T. Narita, and S. Ukai, *Oxid. Met.*, **73**, 375 (2010).
- [2] S. Hayashi, I. Saeki, Y. Nishiyama, et al., *Mater. Sci. Forum*, **696**, 63 (2011).
- [3] S. Hayashi, Y. Takada, I. Saeki, et al., *Materials and Corrosion*, **63**, 862 (2012).

(Received: September 6, 2016; Early edition: December 2, 2016;
Accepted: December 12, 2016; Published: January 31, 2017)