

アルミナスケール形成オーステナイトステンレス鋼の 高温酸化におよぼす Cu の影響 Effect of Cu on Formation of Al_2O_3 Scale on Austenitic Stainless Steel

林 重成^a, 米田 鈴枝^b, 佐伯 功^c, 上田 光敏^d, 河内 礼文^e
Shigenari Hayashi^a, Suzue Yoneda^b, Isao Saeki^c, Mitsutoshi Ueda^d, Norifumi Kochi^e

^a北海道大学, ^b北海道総合研究機構, ^c室蘭工業大学, ^d東京工業大学, ^e(株)新日鐵住金
^aHokkaido University, ^bHokkaido Research Organization, ^cMuroran Institute of Technology,
^dTokyo Institute of Technology, ^eNippon Steel & Sumitomo Metal Corporation

アルミナスケール形成オーステナイト系耐熱ステンレス鋼のアルミナスケール形成能におよぼす Cu 濃度の影響を調査するため、Cu 濃度の異なる Fe-Ni-Cr-Al、Ni-Cr-Al、Ni-Al 合金を用いて、初期酸化スケールの形成とその後のアルミナスケールの形成・遷移に及ぼす Cu の影響を in-situ 高温 X 線回折を用いた構造解析により検討した。Cu 添加合金では、酸化初期に内部アルミナからアルミナスケール形成への遷移挙動が観察された。しかしながら、今回の実験では Fe や Ni、Cr を主体とする遷移酸化物が長時間残存し、連続的な保護性アルミナスケールの形成に至らなかったため、Cu のアルミナスケール形成促進効果について明確な知見を得ることはできなかった。

キーワード： In-situ 測定、高温 X 線回折、高温初期酸化、アルミナスケール、Cu 添加オーステナイトステンレス鋼

背景と研究目的：

産業界で現在広く使用されている耐熱ステンレス鋼は、表面に保護性クロミアスケールを形成し、これが耐熱鋼を高温環境から遮断することにより耐酸化・腐食性を確保する。しかし、クロミアスケールの高温耐酸化・腐食性は、900°C 以上の高温または還元性の高腐食性環境下等では期待できないため、より高温で安定かつ保護性に優れるアルミナスケールを形成する安価な耐熱鋼の開発が望まれている。

アルミナスケールを形成する耐熱ステンレス鋼としては、フェライト系の Fe-20Cr-10Al(at%)鋼（ベース組成）が実用化されており、電気炉の電熱線や排気ガス浄化用の触媒担持のための金属担体として使用されている。しかしながら、フェライト系耐熱鋼では、800°C を超える高温では機械的特性に劣るため、構造用耐熱合金としてオーステナイト(γ -Fe)系耐熱ステンレス鋼(Fe-Ni-Cr-Al 鋼)が必要である。しかし、アルミナスケールを形成する安価なオーステナイト系耐熱ステンレス鋼の実用化は進んでいない。拡散係数の小さいオーステナイト系耐熱ステンレス鋼上に、アルミナスケールを形成するためにはフェライト系よりも高濃度の Al 添加が必要である。しかし Al を高濃度で含有するステンレス鋼では、硬くて脆い β -NiAl 等の高融点の高 Al 金属間化合物相が形成し、これが鋼の製造性や加工性を著しく低下するため、アルミナスケールを形成するオーステナイト系耐熱鋼の実用化は、困難となっている。

著者らは鋼中への約 5at%Cu の添加がアルミナスケール形成のために必要な臨界 Al 濃度を著しく低減することを発見した[1]。この Cu による臨界 Al 濃度低下機構は現状では全く明らかになっておらず、早急にそのメカニズムを解明することが必要となっている。メカニズムの解明には、まずは Fe-Ni-Cr-Al-Cu 合金上にアルミナスケールが形成するまでの遷移的酸化段階における初期酸化挙動を調査し、アルミナスケールが形成に至るまでの初期酸化段階で生じる現象を実験的に明らかにすることが必要である。

本研究の目的は、これまでの検討からオーステナイト系 Fe-Ni-Cr-Al 合金上へアルミナスケールの形成を促進することが明らかとなった合金中の Cu 添加について、保護性アルミナスケールが形成するまでの初期酸化段階における遷移酸化物の形成挙動を詳細に検討して、アルミナスケールの形成におよぼす Cu の影響について実験的に調査することである。本研究では、Cu 濃度の異なる Fe-Ni-Cr-Al-Cu 合金と、より単純な系として Ni-Cr-Al-Cu 合金、さらに Cr の効果を検討する目

的でCrを含まないFe-Ni-Al-CuおよびNi-Al-Cu合金を用いて、これらの合金表面に酸化の初期に形成する酸化皮膜とその時間変化、アルミナスケールへの遷移挙動をSPRING-8の放射光を用いた時分割in-situ X線回折を用いた構造解析により検討した。

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。図1に示す様に、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(試料表面と入射X線のなす角) $\alpha = 12^\circ$ とした。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450.14 mmとして回折X線を二次元検出した。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。測定試料としてCu濃度を変えたFCC母相のFe-17Ni-17Cr-7.7Al-(0, 3.5, 5, 6)at%Cu合金、より単純な系としてFeを含まないNi-17Cr-10Al-(0, 15, 30)Cu合金を用いた。また、比較のためにCrを含まないFe-17Ni-7.7Al-(0, 3.5, 5, 6)Cu, Ni-12Al-(0, 15, 30)Cu合金を用意した。試料は、大気中、室温から20°C/minで1000°Cまで昇温し、その後最大で10 min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5秒間測定した。

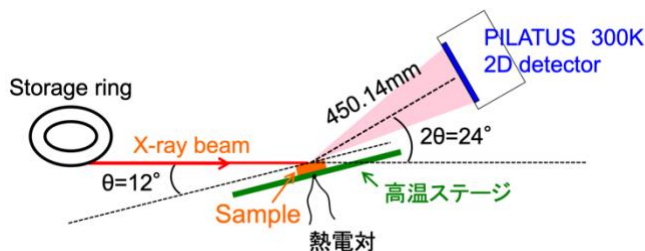


図1. 本実験で用いた高温ステージの測定条件

結果および考察：

図2にFe-17Ni-17Cr-7.7AlおよびFe-17Ni-17Cr-7.7Al-6Cu合金を1000°Cまで昇温後、10分間の等温酸化を行った際のX線回折パターンを示す。どちらの合金上にも650°C付近からFe₂O₃からの回折ピークが認められ、その後、Crを固溶した半値幅の広い(Fe, Cr)₂O₃からの回折ピークが確認された。このCrを固溶した α -Fe₂O₃の生成は、昇温中にCrの酸化が生じていることを示しているが、Cu添加合金では固溶体スケールが形成する前にCr₂O₃からの回折ピークが認められるのに対して、Cu無添加合金ではCr₂O₃からの回折ピークは認められない。また、どちらの試料も酸化温度が700°Cを越えると(Fe, Al)₂O₃と思われるFe₂O₃-Al₂O₃固溶体スケールが形成することがわかる。Cu添加合金では、その後 α -Al₂O₃からの微弱な回折ピークが観察され、それは実験終了まで残存するのに対して、Cu無添加合金ではAl₂O₃からの回折ピークは認められなかった。

昇温中に認められる初期Fe₂O₃($2\theta = 22.6^\circ$ 1 $\bar{2}$ 0)からの回折ピークは、Cu添加合金では形成初期に強度が急激に増加するが、その後1000°Cを越えると低下し、等温酸化中にさらに低下するの

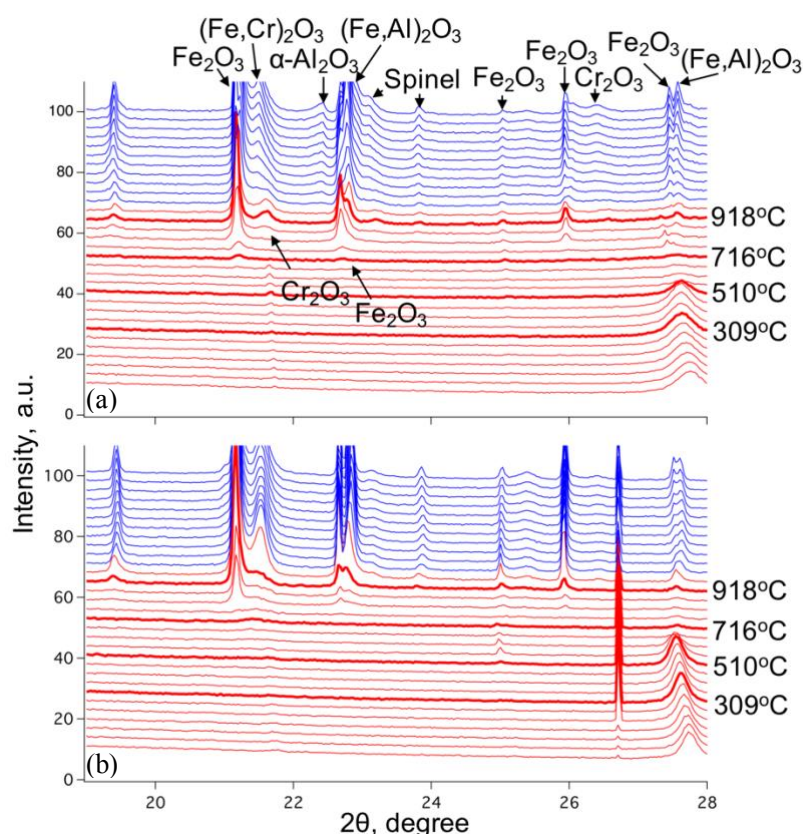


図2. Fe-17Ni-17Cr-7.7Al (a)-6Cu, (b)-0Cu 合金の高温 X 線回折プロファイル

に対して、Cu 無添加合金では、強度は徐々に増加して 1000°C に到達後に急激に増加後、実験終了まで強い強度が継続することがわかる。Cu 添加合金で認められた Fe_2O_3 の形成挙動は、内部 Al_2O_3 の形成に伴って合金表面近傍に導入される圧縮応力により、母材中の Fe 基材が表面に押し出され、それが酸化されて Fe_2O_3 が形成したことを示唆しており、その後、内部 Al_2O_3 が連続的になり、保護性を発揮することにより Fe の供給が絶たれて、ピーク強度が低下したと考えられる。一方、Cu 無添加合金では、同様の挙動は観察されず、等温酸化中に Fe_2O_3 の強度が増加したことから、Cu 添加はアルミナスケールの形成を促進していることが示唆された。

より単純な Ni-Cr-Al-Cu 合金系を用いた Ni-17Cr-10Al および Ni-17Cr-10Al-30Cu 合金を 1000°C まで昇温後、10 分の等温酸化を行った際の X 線回折パターンを図 3 に示す。用いた Ni 基合金では、Cu 添加の有無に関わらず、どちらの合金上にも Al_2O_3 の形成は認められるが、Cu 無添加合金では 800°C 付近より NiO の生成が認められ、NiO からの回折強度は酸化時間の経過に伴って強くなるのに対して、Cu 添加合金

では 650°C 付近で微弱な NiO からの回折信号は認められるが、それは 1000°C まで昇温後には消失、またはスピネル型酸化物へと遷移し、1000°C の等温酸化中には認められなくなる。また、どちらの試料上も 1000°C に昇温後には、スピネル型の酸化物が形成するが、Cu 無添加合金上では、形成した酸化物は NiCr_2O_4 であるのに対して、Cu 添加合金では NiAl_2O_4 が形成しており、Cu 添加により形成する酸化スケールは、より Al リッチとなることがわかった。なお、Cu 添加合金では、500°C 付近から CuO からの回折信号が認められ、それはスピネル型酸化物の形成とほぼ同時に消失することから、CuO はスピネル型酸化物中に固溶していることが示唆される。なお、 Cr_2O_3 からの回折ピークは、Cu 無添加合金でより短時間から認められる。これは、Fe 基合金の場合とは逆の結果であるが、Cu 無添加合金では Al_2O_3 は内部酸化物として形成し、表面に Cr_2O_3 主体の酸化物が形成したと考えれば、Cu 添加合金では連続的な Al_2O_3 が形成したことが示唆される。しかしながら、所為に形成した NiO と Al_2O_3 の反応により比較的厚い NiAl_2O_4 が形成したため、 Al_2O_3 からの回折信号が検出されなかったと思われる。これらの結果から、Ni-Cr-Al 系合金においても、Cu によりアルミナスケールの形成が促進されていると考えら

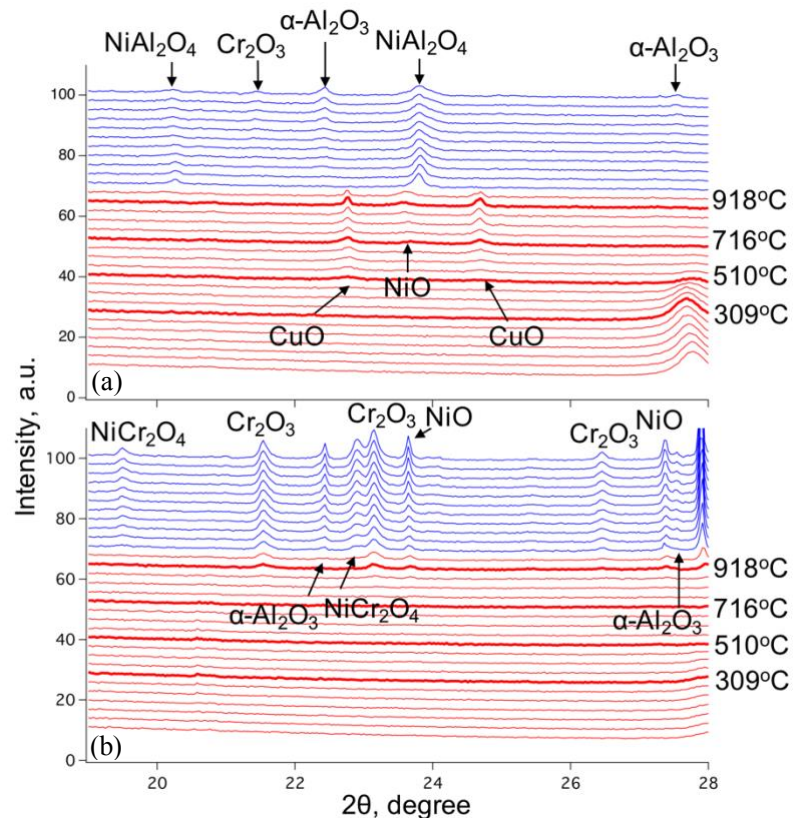


図 3. Ni-17Cr-10Al (a)-30Cu, (b)-0Cu 合金の高温 X 線回折プロファイル

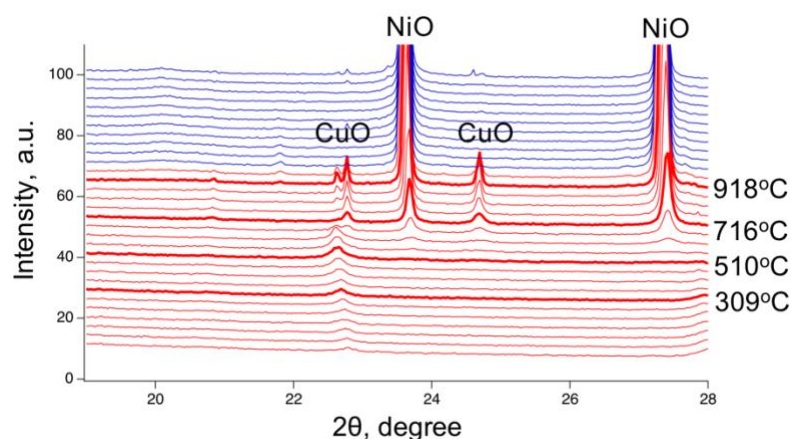


図 4. Ni-12Al-30Cu 合金の高温 X 線回折プロファイル

れる。

図4にCrを含まないNi-12Al-30Cu合金の測定結果を示す。図3に示したNi-Cr-Al-Cu添加合金と同様に、初期にCuOとNiOが形成するがCuOは約1000℃で消失し、その後はNiOの回折信号のみが観察される。一方、 Al_2O_3 および NiAl_2O_4 相からの回折信号は全く観察されなかった。Al濃度の高い合金でもCr無添加では Al_2O_3 は検出されなかったことから、Cr添加はアルミナスケール形成を促進していると言えるが、Cuの効果を確認することは出来なかった。

本実験で得られた結果からは、Cu添加はアルミナスケール形成の促進効果を示すことが確認された。一方、いずれの合金でも、完全な外層アルミナスケール形成には至らず、 Fe_2O_3 やNiO、 NiAl_2O_4 、 NiCr_2O_4 等の遷移酸化物が長時間残存する結果となったためアルミナスケール形成機構に及ぼすCu添加の影響を明らかにするには至らなかった。

今後の課題：

本測定では、Cu添加の有無による初期酸化挙動を解析し、異なる遷移酸化物の形成挙動を観察することが出来た。Cuは Al_2O_3 の形成を促進していることが本実験から確認されたが、一方、今回の測定では、高Cu添加合金でも完全な外層アルミナスケール形成には至らなかった。実験後の組成分析から、今回の測定で用いた合金試料は目標組成よりも低Alであることが明らかになっており、外層アルミナスケール形成は、合金中のAl濃度に極めて敏感であり、0.5%の違いが結果を大きく左右することから、今回用いた合金組成が低Al組成であったことが、完全なアルミナスケールが形成しなかった最大の理由と考えられる。今後は、Cu添加によるアルミナスケール形成機構を明確に理解するためには、Cu濃度の増加に伴って、酸化モードが外層アルミナスケール形成へと明確に遷移する合金組成を用いるとともに、事前の予備実験を実施して酸化挙動を把握しておく必要がある。

また、今回の実験では、Al組成の少ない6%Al合金も測定予定として申請を行ったが、事前の予備実験結果から、約8%Al組成が、本合金系のアルミナスケール形成のための臨界Al濃度であることが明らかとなったため、6%Al合金シリーズの測定は実施しなかった。また、Cr無添加合金については、Ni基合金の測定からCr無添加材上にはアルミナスケールが形成しないことが確認されたことに加え、測定時間が十分ではなかったことから、Cr無添加のFe基合金の測定は実施しなかった。

Crはアルミナスケール形成の臨界Al濃度を下げることが知られているが、CuとCrとの相互的な効果については、現状では明らかになっておらず、今後、適切な合金系および組成を用いた検討が必要である。

参考文献：

- [1] S. Hayashi, et al., *Proc. Adv. High-Temp. Mater. Tech. for Sustainable and Reliable Power Engineering*, (2015) 371.

(Received: March 7, 2019; Early edition: May 9, 2019,

Accepted: July 16, 2019; Published: August 29, 2019