

Fe-Cr-Al 合金上に形成するヘマタイト、クロミアからアルミナ皮膜への 高温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 Contents on the Transition from Fe_2O_3 , Cr_2O_3 to Al_2O_3 Scale Formed on Fe-Cr-Al Alloys during Early Stage of High-temperature Oxidation in Air

林 重成^a, 米田 鈴枝^a, 佐伯 功^b, 山内 啓^c, 上田 光敏^a, 大野 直子^d
Shigenari Hayashi^a, Suzue Yoneda^a, Isao Saeki^b, Akira Yamauchi^c, Mistutoshi Ueda^a, Naoko Oono^d

^a東京工業大学, ^b室蘭工業大学, ^c群馬工業高等専門学校, ^d北海道大学

^aTokyo Institute of Technology, ^bMuroran Institute of Technology,

^cGunma National College of Technology, ^dHokkaido University

異なる Cr, Al 濃度を含有する Fe-Cr-Al 合金を用いて、酸化初期に形成するクロムリッチ固溶体酸化皮膜からアルミナ皮膜への遷移挙動を in-situ 高温 X 線回折を用いた構造解析により検討し、遷移酸化物組成(格子定数)の変化とアルミナ皮膜形成の関係を検討した。Fe-20Cr-6Al(in at%)および Fe-20Cr-10Al 合金上には、昇温のごく初期に Fe リッチなコランダム型初期酸化固溶体皮膜($\text{Fe,Cr,Al})_2\text{O}_3$ が形成した。この皮膜はその後の昇温中にクロムリッチ固溶体へと遷移した後に、アルミナが形成した。クロムリッチ固溶体からアルミナが形成するまでの遷移挙動は、合金中の Al 濃度に依存して異なった。

また、Fe-20Cr-10Al 合金および Fe-20Cr-6Al 合金上に形成したアルミナの半価幅は異なり、20Cr-10Al 合金上に形成したアルミナの半価幅は、Fe-20Cr-6Al 合金上に形成したアルミナと比較して大きく、Fe-20Cr-10Al 合金上に形成したアルミナは広い組成幅を有することが示唆された。

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：

省エネルギー化を目的とした高温機器の稼働温度の上昇により、耐熱ステンレス鋼の耐熱温度は 1000°C を超えることが予想される。しかしながら、クロミア皮膜の耐用温度は、約 900°C であるため、1000°C でも優れた耐酸化性を有するアルミナ形成耐熱ステンレス鋼が求められている。

アルミナ皮膜形成に必要な臨界 Al 濃度は、合金中への Cr 添加により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、Fe の酸化を抑制するとともに、合金中への酸素の内方拡散フラックスを低下させるためであ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、その本質は明らかになっていない。

著者らがこれまでに行った Fe-高 Cr-Al 合金の in-situ 高温 X 線回折実験から、Fe-Cr-Al 合金上に酸化初期に形成する遷移酸化皮膜はヘマタイトに近い格子定数を持つ($\text{Fe,Cr,Al})_2\text{O}_3$ 固溶体皮膜であり、その格子定数は昇温中に連続的に低下しクロミアの格子定数に近づくことがわかった。またアルミナは、この遷移酸化物の格子定数がクロミアの格子定数に近づいた後に形成することが明らかとなった[2]。遷移酸化物の格子定数の低下は、ヘマタイト主体の固溶体酸化皮膜中のクロム濃度が増加したためであると考えられることができるため、これにより皮膜/合金界面の酸素分圧が徐々に低下し、それがアルミナ皮膜の形成を促進したと解釈され、これは、これまで提案された TEE を支持する。一方、クロムリッチ固溶体皮膜からどのようにしてアルミナ皮膜が形成するかについての実験的な知見はこれまで得られていない。

そこで本測定では、異なる Cr, Al 濃度を含有する Fe-Cr-Al 合金上に形成するクロムリッチ固溶体酸化皮膜からアルミナ皮膜への遷移挙動を観察し、アルミナ皮膜形成と遷移酸化物組成(格子定数)の関係を検討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 $\alpha=12^\circ$ 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 429.54 mm とし、回折 X 線を二次元検出した。測定試料として、Fe-(0,4,8,20,24)Cr-6Al および Fe-20Cr-10Al 合金を用意した。試料は、大気中、室温から 10 °C/min、50 °C/min および 100 °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：

図 1 に昇温速度 10 °C/min で加熱中の Fe-20Cr-6Al および Fe-20Cr-10Al 合金上に形成した酸化物からの in-situ X 線回折パターンを示す。昇温のごく初期、約 360°C において、どちらの合金からも (Fe,Cr,Al)₂O₃ 固溶体からの微弱な回折ピークが認められた。この回折ピークは、昇温中にもかかわらず高角度側へとシフトした。このようなピークシフトは、イオン半径の小さな Cr³⁺ や Al³⁺ イオンが固溶体皮膜中に固溶したためであると考えられ、すなわち、固溶体皮膜中の固溶体皮膜中の特に Cr 濃度が増加したことを意味している。その後、20Cr-10Al 合金では、固溶体皮膜の格子定数は、クロミアの格子定数よりもさらに小さい値まで低下し、その後約 800°C でアルミナからの回折ピークが検出された。このとき検出されたアルミナの格子定数は、純粋なアルミナの格子定数と比較して極めて大きな値であり、Fe または Cr 濃度の高いアルミナが形成したと考えられる。その後の昇温中にアルミナの格子定数は徐々に低下したが、純粋なアルミナの格子定数までは低下しなかった。また、アルミナの形成後、固溶体皮膜の格子定数は徐々に増加する傾向が認められた。一方、20Cr-6Al 合金では、固溶体皮膜の格子定数は、770°C 付近まで低下したのちクロミアの格子定数に近い値でほぼ一定となった。さらに、ほぼ同じ温度で、アルミナからの回折ピークが観察され、その後ヘマタイトからの回折ピークが検出された。このとき検出されたアルミナの格子定数は、純粋なアルミナの格子定数に近い値であった。これらの結果は、同一 Cr を含む合金であっても、Al 濃度に依存して、初期酸化固溶体皮膜の遷移挙動が異なること、その後形成するアルミナの組成が異なることを明確に示しており、これは、アルミナの核生成挙動が、初期酸化固溶体皮膜、特にその組成に影響を受けていることを示していると考えられる。このことは、20Cr-10Al 合金上に形成したアルミナ皮膜からの回折ピークの半価幅が、20Cr-6Al 合金上に形成したアルミナと比較して半価幅が大きいことから言える。

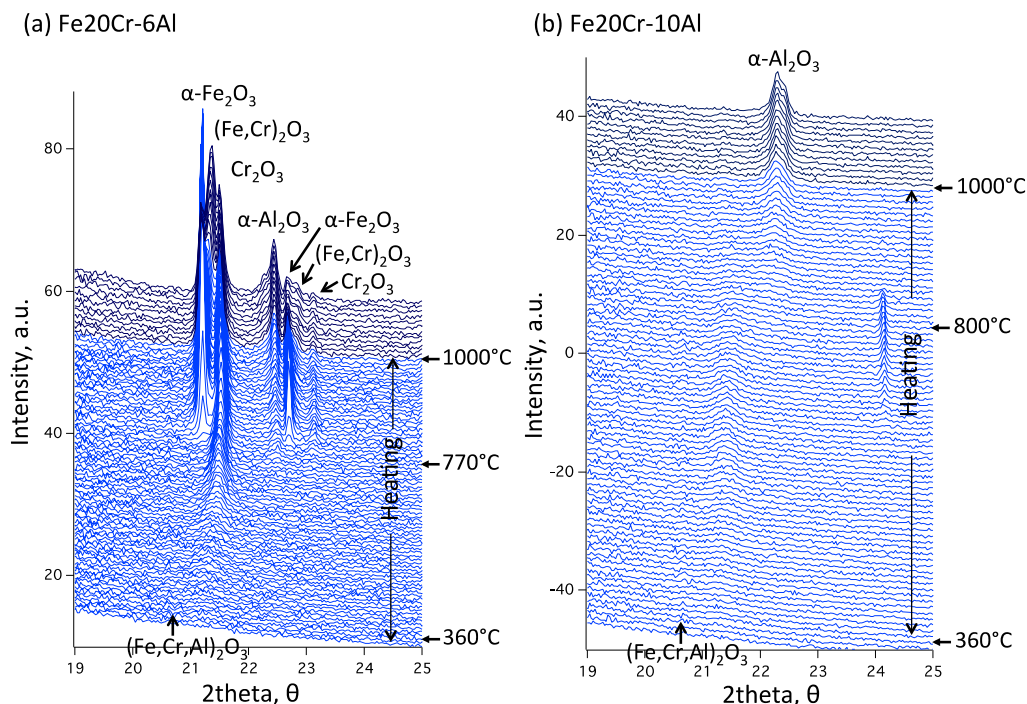


図 1. 昇温速度 10 °C/min の in-situ X 線回折パターン(a)Fe-20Cr-6Al, (b)Fe-20Cr-10Al

まとめ：

今回の実験から、以下のことが明らかとなった。

- Fe-20Cr-xAl 合金上に酸化の極初期に形成する固溶体酸化皮膜(Fe,Cr,Al)₂O₃ の格子定数は、合金中の Al 濃度には依存しない。
- 初期酸化皮膜(Fe,Cr,Al)₂O₃ の遷移挙動は合金中の Al 濃度に依存し、またその後のアルミナ皮膜形成挙動に強く影響する。
- 酸化の初期に形成したアルミナ皮膜の格子定数は、合金中の Al 濃度に強く依存し、低 Al 合金上に形成するアルミナ皮膜の方が、より純粋なアルミナの格子定数に近い値となることがわかった。

今後の課題：

アルミナ形成におよぼす Al 濃度の影響について、より詳細な Al 濃度依存性を検討する。また、ヘマタイト形成の影響を排除するため、Pt-Cr-Al 合金を用いた実験も検討している。

参考文献：

[1] C.Wagner, *Corro. Sci.*, **5**, 751 (1965).

[2] 林重成 他、平成 26 年度 産業新分野支援課題・一般課題(産業分野)実施報告書(2014A), 2014A1550.