

## Fe-Cr-Al 合金上への初期酸化クロミア皮膜の形成におよぼす 合金中の Al 濃度の影響

### Effect of Al Content on Formation of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Scale on Fe-Cr-Al Alloys during Very Early Stage of High-Temperature Oxidation in Air

林 重成<sup>a</sup>, 米田 鈴枝<sup>a</sup>, 佐伯 功<sup>b</sup>, 山内 啓<sup>c</sup>, 上田 光敏<sup>a</sup>,  
林 篤剛<sup>d</sup>, 河内 礼文<sup>e</sup>, 土岐 隆太郎<sup>e</sup>

Shigenari Hayashi<sup>a</sup>, Suzue Yoneda<sup>a</sup>, Isao Saeki<sup>b</sup>, Akira Yamauchi<sup>c</sup>, Mitsutoshi Ueda<sup>a</sup>,  
Atsutaka Hayashi<sup>d</sup>, Norifumi Kochi<sup>e</sup>, Ryutarō Toki<sup>e</sup>

<sup>a</sup>東京工業大学, <sup>b</sup>室蘭工業大学, <sup>c</sup>群馬工業高等専門学校,  
<sup>d</sup>(株)新日鐵住金ステンレス, <sup>e</sup>(株)新日鐵住金

<sup>a</sup>Tokyo Institute of Technology, <sup>b</sup>Muroran Institute of Technology, <sup>c</sup>National Institute of Technology, Gunma College, <sup>d</sup>Nippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corporation, <sup>e</sup>Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation

Al 濃度の異なる Fe-Cr-Al 合金を用いて、初期酸化皮膜の形成とその後のアルミナ皮膜の形成・遷移に及ぼす Al 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。合金中の Al は酸化のごく初期の Fe の酸化を著しく抑制するだけでなく、Cr 酸化物の生成および成長も抑制することがわかった。また、遷移酸化皮膜形成後のアルミナ皮膜形成挙動は、低 Al 合金および高 Al 合金で異なることがわかった。Cr の添加によるアルミナ皮膜形成促進機構には、Cr だけではなく Cr と Al が相互的に強い影響を与えていることが示唆された。

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

#### 背景と研究目的：

近年の高温機器の稼働温度の上昇により、1000°C 以上でも優れた耐酸性を有するアルミナ皮膜形成耐熱合金の開発が求められている。しかしながら、アルミナ皮膜形成のための合金中への高濃度 Al 添加は、靱性や加工性等の機械的特性を著しく低下させるため、Al の添加量は制限されている。

Fe-低 Al や Ni-低 Al 合金上に Al 濃度を低く維持したままアルミナ皮膜を形成するための手法として Cr の添加が極めて有効であることが広く知られておりこれは Third Element Effect(TEE)と呼ばれる。TEE は酸化のごく初期にクロミアが形成し、これ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 はこれまでに実験的に検証されておらず不明な点が多い。申請者らは、これまでに TEE を実験的に検証し、その機構を明らかにすることが新たなアルミナ形成耐熱鋼の設計に展開に繋がると考え、放射光を用いた In-situ 高温回折実験より、これら合金のごく初期の酸化挙動を検討してきた。

前回を含むこれまでの In-situ 高温 X 線回折実験およびその後の TEM を用いた断面観察等から、合金上には、酸化のごく初期にヘマタイトを主体とする固溶体皮膜(Fe,Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が形成し、それが高 Cr 合金では昇温中にクロミアを主体とする固溶体皮膜(Cr,Fe,Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> へと連続的な組成の変化により遷移すること、一方低 Cr 合金では、初期に形成するヘマタイト層中の Cr 濃度は増加するが、クロミアへの遷移は生じないことが明らかになっている[2]。このようにクロミアの形成は合金の Cr 濃度に依存することがわかった。一方、何れの合金上にも 1000°C、1 時間の酸化後には保護性アルミナ皮膜が形成した。すなわち従来から TEE として説明されるクロミア皮膜の形成による合金表面の酸素分圧の低下は、Cr によるアルミナ皮膜形成促進機構の直接的な説明とはならないことがわかった[2]。

一方、これまでの研究からは Fe-Cr 二元系合金と比較して、Fe-Cr-Al 合金では同一低 Cr 濃度であっても、Al を添加した試料で酸化初期の遷移酸化皮膜の成長速度が低下していることがわかっており、このことから合金中の Al はアルミナ皮膜が形成する前であっても、クロミア皮膜や遷移

酸化皮膜の形成とその成長に影響を与えていることが示唆される。そこで、本測定では、Al 濃度をパラメータとして変化させた Fe-Cr-Al 合金上に初期に形成する(Fe,Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶体皮膜の形成とその後のアルミナ皮膜の形成・遷移に及ぼす Al の影響を、SPring-8 の放射光を用いた時分割 in-situ X 線回折による構造解析により検討することとした。

#### 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 X 線と試料面方線とのなす角) $\alpha=78^\circ$ 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 438.31 mm として回折 X 線を二次元検出した。測定試料として、Fe-(0, 4, 12, 20, 24)at%Cr-(0, 6, 10)at%Al 合金を用意した。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 6 秒間測定した。

#### 結果および考察：

図 1 に Fe-4Cr、Fe-4Cr-6Al および Fe-4Cr-10Al 合金を 1000°C まで昇温後、10 分の等温酸化を行った際の X 線回折パターンを示す。Fe-4Cr 合金上には約 350°C 昇温後から、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の Fe 酸化物が形成し、その後の 1000°C、10 分等温保持後にも Cr 酸化物からの回折は認められなかった。一方、Fe-4Cr 合金に Al を添加した Fe-4Cr-6Al 合金では、昇温中に認められる Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のピーク強度が、Fe-4Cr 合金と比較して低下しており、また、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の形成は認められなかった。この結果は、6%の Al 添加により Fe の酸化が著しく抑制されると共に、酸化初期の遷移酸化皮膜の成長速度が顕著に低下したことを意味している。約 900°C への昇温後、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からの回折ピークが認められ、これとほぼ同時期に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のピーク強度が急激に増加した。より高濃度で Al を含む Fe-4Cr-10Al 合金では、酸化初期に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からの回折ピークは検出されるが、それは極めて微弱であり、その後の昇温中に、ピーク位置は高角度側へとシフトした後 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からの回折が認められた。また、6Al 合金で認められた Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成開始時の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の急激なピーク強度上昇は認められないことがわかった。

図 2 に Fe-24Cr、Fe-24Cr-6Al および Fe-24Cr-10Al 合金を 1000°C まで昇温後、10 分の等温酸化を行った際の X 線回折パターンを示す。Fe-24Cr 合金上には、昇温中から Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の形成が認められ、Fe 酸化物の形成は認められなかった。一方、Fe-24Cr 合金に Al を添加した Fe-24Cr-6Al 合金では、Fe-24Cr 合金と同様に昇温中から Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からの回折ピークが観察されたが、その強度は Fe-24Cr 合金と比較して著しく低下した。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の形成後、約 900°C 昇温後から Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のピークが認められた。また、Fe-4Cr-6Al 合金と同様に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からの回折ピークの検出とほぼ同時期に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からの回折ピークが観察された。より高濃度 Al 合金の Fe-24Cr-10Al 合金では、初期遷移酸化物からの回折ピークは極めて弱く、その後、ピーク位置は高角度側へとシフトし Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が形成した。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からの回折ピークは認められなかった。

これらの結果は、合金中の Al は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が形成する前から遷移酸化皮膜の成長を抑制する効果を有していること、また遷移酸化皮膜からの Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の形成挙動は、低 Al 合金と高 Al 合金で異なることを強く示唆している。

#### まとめ：

今回の実験から、以下のことが明らかとなった。

- 合金中への Al 添加は酸化のごく初期の Fe および Cr 酸化を抑制する。
- 低 Al 合金および高 Al 合金では遷移酸化皮膜形成後の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 皮膜の形成挙動が異なる。
- Cr の添加によるアルミナ皮膜形成促進機構には、Cr だけではなく Al が相互的に強い影響を与えていることが示唆された。

#### 参考文献：

- [1] C. Wagner : Corr. Sci., 751, 5 (1965).
- [2] 林重成 他、SPring-8 利用研究成果集, 2014A1550.

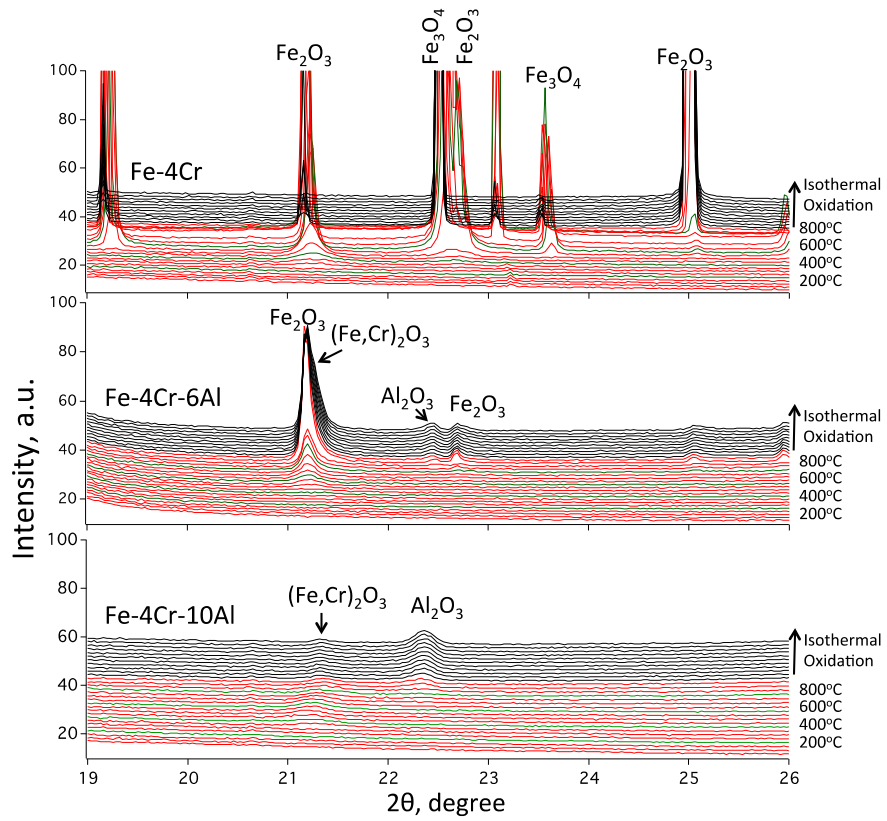


図 1. Fe-4Cr、Fe-4Cr-6Al および Fe-4Cr-10Al 合金の X 線回折パターン

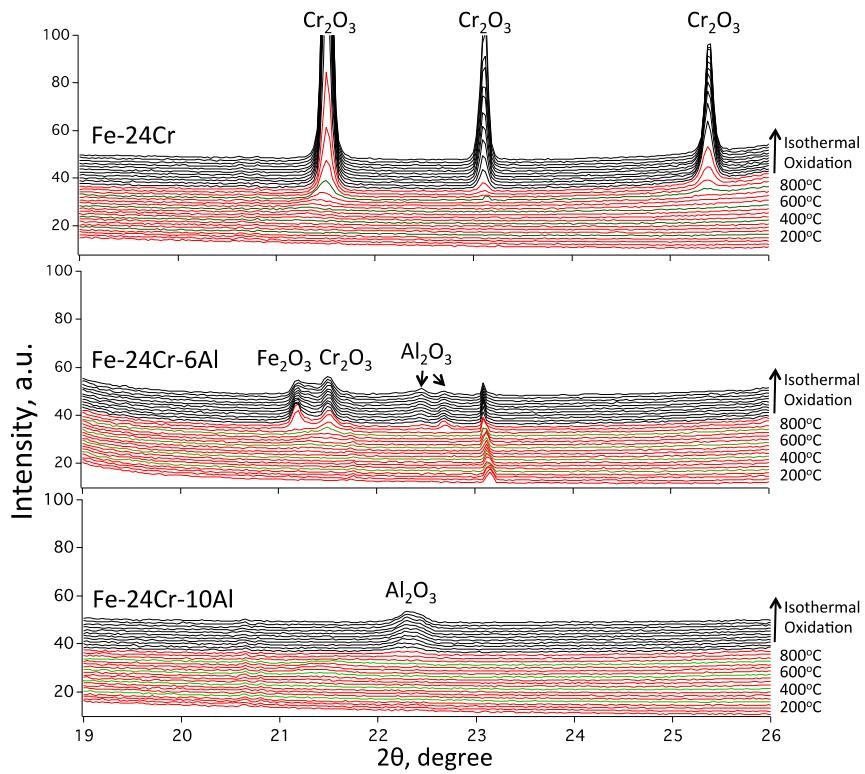


図 2. Fe-24Cr、Fe-24Cr-6Al および Fe-24Cr-10Al 合金の X 線回折パターン