

## 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Scale on Austenitic Stainless Steel

林 重成<sup>a</sup>, 米田 鈴枝<sup>a</sup>, 佐伯 功<sup>b</sup>, 上田 光敏<sup>a</sup>, 河内 礼文<sup>c</sup>  
Shigenari Hayashi<sup>a</sup>, Suzue Yoneda<sup>a</sup>, Isao Saeki<sup>b</sup>, Mitsutoshi Ueda<sup>a</sup>, Norifumi Kochi<sup>c</sup>

<sup>a</sup>東京工業大学, <sup>b</sup>室蘭工業大学, <sup>c</sup>(株)新日鐵住金  
<sup>a</sup>Tokyo Institute of Technology, <sup>b</sup>Muroran Institute of Technology,  
<sup>c</sup>Nippon 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。今回の実験で使用した合金は実際の Al 濃度が狙い組成よりも低く、何れの試料上にも保護性アルミナスケールは形成せず、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ができなかった。しかしながら、Cu 添加合金では、酸化初期の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スケールの形成が抑制されること、またクロミアスケールの形成が確認され、これらが酸化初期のアルミナスケール形成に影響を与える事が示唆された。

**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、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。

Fe-20Cr-10Al(at%)は、アルミナスケールを形成するフェライト系耐熱ステンレス鋼として実用化されており、広く使用されている。しかしながら、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、これまで実用化が困難となっている。申請者らは鋼中への約 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。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 の影響をより顕著に取得するため、Cu 濃度の異なる Fe-Ni-Cr-Al-Cu 合金、Cr の効果を排除した Fe-Ni-Al-

Cu 合金、Fe, Cr の影響を排除した 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。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。測定試料として Cu 濃度を変えたオーステナイト鋼 Fe-17Ni-17Cr-7.7Al-(0, 3.5, 5, 6)at%Cu, 比較および単純化のために Fe を含まない Ni-17Cr-10Al-(0, 15, 30)Cu および Ni-12Al-(0, 15, 30)Cu 合金を用意した。試料は、大気中、室温から  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $1000^\circ\text{C}$  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。

#### 結果および考察：

図 1 に Fe-17Ni-17Cr-7.7Al および Fe-17Ni-17Cr-7.7Al-6Cu 合金を  $1000^\circ\text{C}$  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。なお、今回の実験で用いた試料は、目標とした公称組成よりも低 Al 組成であった。どちらの合金上にも  $650^\circ\text{C}$  付近から  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  スケールが形成し、その後、Cr を固溶した半値幅の広い  $(\text{Fe, Cr})_2\text{O}_3$  からのピークが認められる。この Cr を固溶した  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  からの回折信号が認められるのに対して、Cu 無添加合金では  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  からの回折信号は認められない。また、どちらの試料も酸化温度が  $700^\circ\text{C}$  を越えると  $(\text{Fe, Al})_2\text{O}_3$  と思われる  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  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  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  からのピークが観察されるのに対して、Cu 無添加合金では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  からの回折信号は認められなかった。Cu 添加合金では  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の回折信号が確認されたが、今回の実験で用いた合金試料上には完全な外層  $\text{Al}_2\text{O}_3$  スケールの形成は確認出来ず、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  スケールが形成するまでの初期酸化挙動を明確に確認することが出来なかった。しかしながら、Cu 添加合金では、酸化初期に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  スケールの形成が抑制されていること、および  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  スケールの形成が確認された。申請者らの他の研究より、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  スケールの形成は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  スケール形成促進の直接的な理由にはならないことが明らかになっている[1]ことから、本研究で得られた結果だけからは、Cu の臨界 Al 低減効果が  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  スケールの形成が促進されたためとは言えないが、合金の初期酸化挙動、特に Fe リッチな酸化物の形成を Cu が抑制していることは明らかである。

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  $1000^\circ\text{C}$  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 2 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の形成は認められるが、Cu 無添加合金では  $800^\circ\text{C}$  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  $650^\circ\text{C}$  付近で微弱な NiO からの回折信号は認められるが、それは  $1000^\circ\text{C}$  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、 $1000^\circ\text{C}$  の等温酸化中には認められなくなる。また、どちらの試料上にも  $1000^\circ\text{C}$  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  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  であるのに対して、Cu 添加合金では  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  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、 $500^\circ\text{C}$  付近から CuO 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。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  からの回折信号は、Cu 無添加合金でより短時間から認められる。これは、Fe 基の合金の場合とは逆の結果であるが、これは Cu 添加合金では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  がより短時間で形成し、その後の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の成長が抑制されたためであると考えられる。今後は、断面組織観察等の解析を行うことで本実験結果との比較検討を行う必要がある。

#### まとめ：

今回の実験では、Cu の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。得られた結果から、Cu は酸化初期における Fe リッチまたは Ni リッチ

な酸化物の形成を抑制していることは明らかとなった。しかしながら、今回の測定で用いた合金試料は全体的に低 Al 組成であったため、何れの試料上にも酸化中に完全な外層  $\text{Al}_2\text{O}_3$  スケールは形成せず、Cu の臨界 Al 濃度低減機構を完全に理解するまでには至らなかった。今後は、Al 組成を十分に確保した試料を用いた分析および解析を行う必要がある。

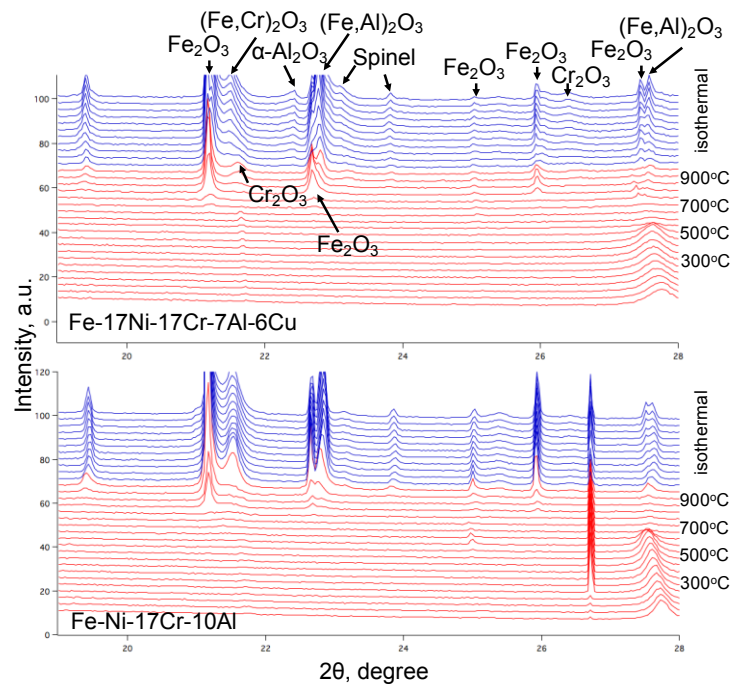


図 1. Fe-17Ni-17Cr-7.7Al および Fe-17Ni-17Cr-7.7Al-6Cu 合金の X 線回折パターン

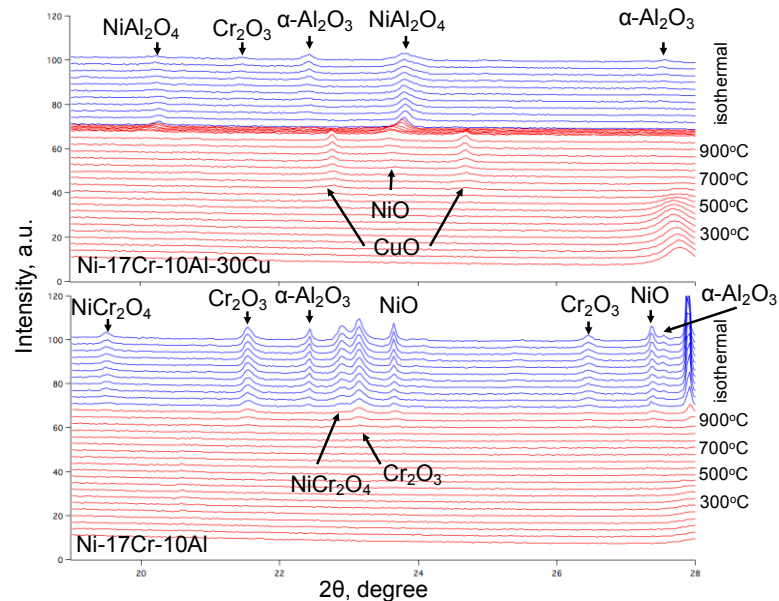


図 2. Ni-17Cr-10Al および Ni-17Cr-10Al-30Cu 合金の X 線回折パターン

参考文献：

- [1] 林重成 他、平成 27 年度 産業新分野支援課題・一般課題(産業分野)実施報告書(2015A), 2015A1727.