

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 その 2

Effect of Cu on Formation of Al₂O₃ Scale on Austenitic Stainless Steel Part 2

林 重成^a, 米田鈴枝^a, 永島涼太^a, 西本 工^b, 京 将司^c
Shigenari Hayashi^a, Suzue Yoneda^a, Ryota Nagasima^a, Takumi Nishimoto^a, Shoji Kyo^c

^a東京工業大学, ^b(株)新日鐵住金, ^c関西電力(株)

^aTokyo Institute of Technology, ^bNippon Steel & Sumitomo Metal Corporation,

^cKansai Electric Power 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におよぼす Cu の影響を検討するため、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た。前回実施した実験では、酸化に供した合金中の Al 濃度が低く、十分なアルミナスケールを形成させることができなかつたことから、今回は Al をより高い濃度で含む Fe 基合金を用いて実験を行った。今回の実験では、Cu 添加合金で α -Al₂O₃ からの回折信号がより強く観察されたが、Fe₂O₃ を主体とする酸化皮膜が形成し完全な保護性アルミナスケールのみの形成には至らなかつたため、Cu 添加によるアルミナスケール形成促進効果について明確な知見は得ることができなかつた。一方、Ni 基のモデル合金を用いた場合には、酸化初期に CuO の明確な回折信号が観察され、それが Ni を含むスピネル層の形成を促進するとともに NiO の酸化が抑制されて、アルミナスケールの形成を促進する事が示唆された。

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：

オーステナイト (γ -Fe) 系耐熱ステンレス鋼上へのアルミナ皮膜の形成には、比較的高濃度の Al 添加が必要であり、これが合金の製造性や機械的特性を低下させる。そのため、現在までに高炉メーカー等が、安価な耐熱材料としてアルミナ皮膜を形成する耐熱オーステナイトステンレス鋼を製造することは非常に困難となっている。申請者らは、これまでの研究より、約 5at%Cu の添加がアルミナ皮膜形成に必要な臨界 Al 濃度を著しく低減することを発見した。一方、この Cu による臨界 Al 濃度の低下機構は現状では不明であり、そのメカニズムの解明が急務である。メカニズムの解明には、先ず、Fe-Ni-Cr-Al-Cu 鋼上にアルミナ皮膜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実験的に理解することが必要である。

申請者らは、課題番号 2015B1635 にて実施した in-situ 高温 X 線回折実験により、Fe-Ni-Cr-Al-Cu、Ni-Cr-Al-Cu および Ni-Al-Cu モデル合金の初期酸化挙動を調査し、Cu がオーステナイト系合金の臨界 Al 濃度を低下させる機構について検討した。その結果から、Ni-Cr-Al 系合金では、アルミナ皮膜形成には、酸化初期に形成する CuO が重要な効果を有することが示唆された。一方、Fe を含むオーステナイト鋼 (Fe-Ni-Cr-Al-Cu) を用いた実験では、いずれの合金表面にもアルミナ皮膜が形成せず、アルミナ皮膜の形成におよぼす Cu の影響については十分な実験結果が得られなかつた[1]。そこで本研究では、Al を比較的高濃度で含む Fe 基合金インゴットを新たに作成し、それら合金試料についての in-situ 高温 X 線回折実験を実施して、Fe 基合金上へのアルミナ皮膜の形成におよぼす Cu の影響について実験的に調査した。

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

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、Fe の効果を排除した Ni-Al-Cr-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 12.39 keV (1.0008 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 446.0 mm として回折 X 線を二次元検出した。測定試料として Cu 濃度を変えた高 Al 含有オーステナイト鋼 Fe-17Ni-17Cr-8Al-(0, 3, 5, 7) at%Cu を新たに作成し実験に供した。比較のために Fe を含まない Ni-17Cr-10Al-(0, 15, 30)Cu および Ni-12Al-(0, 15, 30)Cu 合金を今回の測定でも用意した。試料は、大気中、室温から $50^\circ\text{C}/\text{min}$ で 1000°C まで昇温し、その後最大で 30 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-8Al および Fe-17Ni-17Cr-8Al-7Cu 合金を 1000°C まで昇温後、30 分間の等温酸化を行った際の X 線回折パターンを示す。どちらの合金でも酸化初期に形成する酸化物は Fe_2O_3 であり、その形成は $600\sim 700^\circ\text{C}$ 付近から認められる。 Fe_2O_3 の形成後、約 800°C から Cr_2O_3 からの回折信号が認められる。さらに、その後にスピネル相 (Fe_2CrO_4) からの回折ピークが確認された。従って、このスピネル相は Fe_2O_3 と Cr_2O_3 との固相反応により形成したと考えられる。Cu 添加および無添加合金上の Fe_2O_3 からの回折ピーク強度は、 21° 付近の (014) 面では Cu 添加合金で弱い、 23° 付近の (110) 面では Cu 添加合金でより強くなっている。 Cr_2O_3 からの回折信号強度の比較からも同様の傾向が確認され、 Fe_2O_3 および Cr_2O_3 は同様に配向して形成していることが示唆される。一方、初期の Fe_2O_3 や Cr_2O_3 の形成におよぼす Cu の影響は今回の測定からも明確には確認出来なかった。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ からの回折信号は、どちらの合金上でも昇温完了直前から認められた。 24° 付近の (110) 面からの回折ピークの強度は、Cu 添加合金でより強くなっており、Cu 添加合金では、 22.5° 付近の (014) からの回折信号も確認される。このことは、Cu 添加により $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の形成が促進されたことを示しており、Cu が Al_2O_3 の形成に影響を与えていることを示唆する。また、Cu 添加合金上に形成した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ からのピーク位置は、形成直後からの等温酸化中に高角度側へとシフトしていることが明確に認められ、これは等温酸化の初期に面間隔が急激に低下していることを意味する。一方、このようなピークシフトは、Cu 無添加合金上では認められないことから、この結果は Cu の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ スケール形成におよぼす影響を考えるうえで重要な知見となりうる。しかしながら X 線回折の結果からのみでは、解釈にも限界があることから断面 TEM 観察等の組織観察とあわせて検討する必要がある。

Fe の影響を排除したより単純な Ni 基合金、Ni-Cr-Al-Cu 系を用いた結果からは、酸化挙動には、図 2 の回折パターンに示すように Cu 添加の有無による明確な違いが認められた。図 2 は、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 線回折パターンである。前回の測定と同様に、Cu 添加合金では酸化の初期に CuO からの回折ピークが認められる。この CuO からの回折信号の強度は、前回の測定と比較してより強く、明瞭に観察された [1]。CuO は 500°C 程度の比較的低温域から形成し、その後、昇温に伴ってピーク強度はより強くなる。次いで、NiO からの回折ピークが $600\sim 700^\circ\text{C}$ 付近から確認されるようになる。これら CuO および NiO からの回折ピーク強度は、昇温完了とともに急速に低下して、等温酸化の初期段階で消失する。これらの初期酸化物からの回折信号強度の低下後に、Spinel 相からの回折信号が認められるようになる。Spinel 相からの回折ピーク位置は、等温酸化中の時間経過に伴って極めて複雑な変化を示す。形成直後は、酸化時間の経過に伴って、より低角度側へとシフトするが、約 10 min の酸化後には逆に高角度側へとシフトし、約 20 min の酸化後には、ほぼ一定の値を取るようになる。Cu 無添加合金上にも Spinel 相からの回折信号が観察されるが、そのピーク位

置は Cu 添加合金のような複雑な変化は示さず、また、その回折ピーク位置もより低角度側である。また、Cu 無添加合金では、Spinel 相の形成後も NiO は酸化終了時まで存在している。これらの結果は、それぞれの合金上には異なる Spinel 相が形成したことを意味しており、Cu 無添加合金では NiO および Cr₂O₃ からの強い回折信号が Spinel 相の形成前に認められることから、Ni, Cr を主体とする Spinel 相が、一方、Cu 添加合金では Ni, Cu を主体とする Spinel 相が形成したことが示唆される。

α -Al₂O₃ は、どちらの合金上でも形成が確認された。また、Cu 添加の有無にかかわらず、その回折強度に顕著な差は認められない。また、Cu 添加合金では、Cr₂O₃ からの回折信号は酸化期間を通じて確認されなかった。これらの結果は、Cu の添加は、Ni, Cu を主体とする Spinel 相を形成しこれが更なる NiO の成長を抑制したことを意味している。このような NiO の成長抑制が Al₂O₃ 皮膜の形成を促進したことが考えられるが、X 線回折実験のみの結果からは、これ以上の議論は困難であり、上述した様に詳細な酸化皮膜の断面組織観察が必要である。

まとめ

今回の実験では、課題番号 2015B1635 で前回実施し、十分な結果が得られなかった Fe 基合金上へのアルミナ皮膜形成におよぼす Cu 添加の影響について、新たに高 Al 組成の合金を作成し、その初期酸化挙動を調査することにより検討した。得られた結果は、Fe 基合金では、前回と同様アルミナ皮膜の形成が促進されることまでは確認されたが、Cu の役割についての機構の提案に繋がる明確な結果を得ることはできなかった。一方、Ni 基の合金では、Cu が酸化初期に形成する Spinel 相の形成に影響し、これがアルミナ皮膜の形成を促進している可能性が考えられた。アルミナ皮膜形成におよぼす Cu の影響を明らかにするためには、今後、TEM 等を用いた断面観察を行い、X 線回折結果とあわせて議論することが必須であり、その結果を十分に検討した上で、次回 *in-situ* 高温 X 線回折測定を行う必要がある。

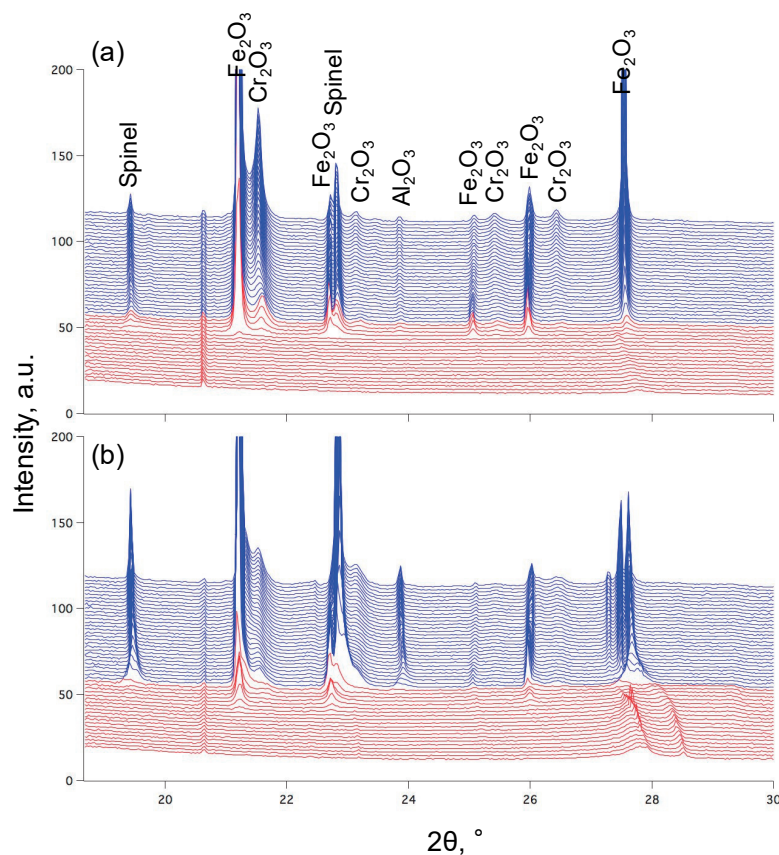


図1 Fe 基合金の *in-situ* X 線回折パターン (a) Fe-17Ni-17Cr-8Al, (b) Fe-17Ni-17Cr-8Al-7Cu 合金

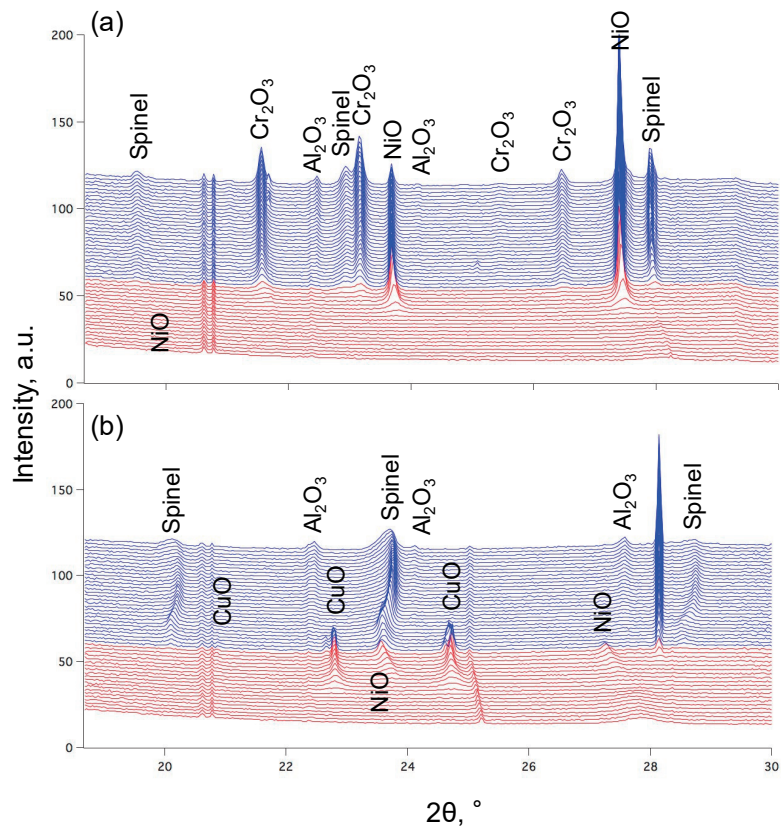


図2 Ni 基合金の in-situ X 線回折パターン (a)Ni-17Cr-10Al, (b)Ni-17Cr-10Al-30Cu 合金

参考文献：

- [1] 林 重成 他、平成 27 年度 SPring-8 産業新分野支援課題・一般課題（産業分野）実施報告書 (2015B), 2015B1635.