

アルミナ形成フェライト系耐熱ステンレス鋼上のアルミナ皮膜形成におよぼす活性元素の影響

Effect of Reactive Elements on Formation of Alumina Scale on Ferritic Heat Resistant Steels

林 重成^a, 前田 透真^a, Domingo Jullian^a, 梅原 健太^a, 内海 春来^a
Shigenari Hayashi^a, Toma Maeda^a, Domingo Jullian^a, Kenta Umehara^a, Haruki Utsumi^a

^a北海道大学

^a Hokkaido University

アルミナ形成フェライト系耐熱ステンレス鋼上に形成するアルミナスケールの初期形成挙動に及ぼす Zr の影響について、Zr 濃度の異なる Fe-24Cr-5Al (in wt.%) 合金を用いて、大気中における 1000°C までの昇温過程およびその後 30 min 間の等温酸化中に合金表面に形成する酸化スケールの構造変化を in-situ 高温 X 線回折を用いて詳細に観察した。酸化初期に形成する遷移酸化物の遷移挙動およびその後形成する α -Al₂O₃ からの回折ピーク形状に明確な違いが認められた。Zr 添加は、アルミナの初期形成段階から顕著な影響を及ぼし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、活性元素効果、アルミナスケールの組織形成

背景と研究目的：

電気炉の電熱線や自動車等の排気ガス浄化用の触媒担体として産業界で広く用いられているフェライト系耐熱ステンレス鋼(Fe-Cr-Al 系合金)は、保護性に優れたアルミナスケールを形成する。この耐熱ステンレス鋼にはアルミナスケールの成長速度の低減およびスケールの耐はく離性向上を目的として Zr や Y 等の活性元素 (Reactive Element, RE) が添加される。この RE はアルミナスケールの結晶粒界に偏析することでアルミニウムイオンや酸化物イオンの拡散を阻害し、アルミナスケールの成長速度を低下させると考えられている。一方、これまでの著者らの研究から RE の添加は、アルミナスケールの結晶粒を微細化することが明らかになってきた。アルミナスケールを構成する結晶粒の微細化はアルミニウムイオンや酸化物イオンの拡散パスを増加し、アルミナスケールの成長速度の増加に繋がるため耐酸化性の観点からは好ましくない。しかしながら、このようなアルミナスケールの組織形成とその後の組織変化に及ぼす RE の影響は明らかになっていない。

著者らは、2017B1923 にて放射光を用いた in-situ 高温 X 線回折実験を実施し、①酸化初期の遷移酸化物(Fe, Cr)₂O₃ の形成挙動に Zr 添加の影響は認められないこと、また②遷移酸化物からアルミナスケールへの遷移は Zr 添加に関わらずほぼ同一の時間から生じることを明らかにした[1]。しかしながら、前回の測定では初期に形成する酸化スケールからの十分な回折信号が得られなかったことから、今回の測定では、より高強度での回折信号が得られる測定条件にて実験を行うことにより、アルミナスケールの組織形成に及ぼす Zr 添加の影響をより詳細に検討した。

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) $\alpha = 5^\circ$ とし、薄い酸化スケールからの回折信号をより高強度で検出することを目指した。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 452.57 mm とし回折 X 線を二次元検出した。測定試料として Zr 濃度を変えたフェライト系耐熱合金 Fe-24Cr-5Al-(0, 0.01, 0.03, 0.06, 0.1) wt.%Zr を Ar アーク溶解法にて作成し実験に供した。試料は、大気中、室温から主に 50°C/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-24Cr-5Al および Fe-24Cr-5Al-0.1Zr 合金を昇温速度 50°C /min で 1000°C まで昇温し、その後 30 分の等温酸化を行った際の in-situ 高温 X 線回折パターンを示す。いずれの合金においても、実験初期から酸化物以外と思われる信号が観察されるが、それらの回折ピークポジションは昇温時に変化しないことから酸化に伴う酸化物の形成、遷移とは関係のないものとして解析では無視した。いずれの合金においても、昇温中に 21.5° 付近に回折ピークを持つコランダム構造を有する Fe_2O_3 (0 1 -4) からの回折信号が検出され、その後 Cr の酸化とその Fe_2O_3 中への固溶により回折ピーク位置が高角度側へとシフトした。この結果は、2017B1923 で得られたものと同様である。また、この回折ピークのシフトは Zr 添加によってより低温で生じる傾向が認められた。

22.5° 付近に観察される $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0 1 -4) からの回折ピークは、Zr 無添加合金では初めに低角度側に現れ、その後高角度側で新たなピークが観察された。この低角度側の回折ピークは、昇温中に現れた遷移酸化物のピークが遷移することで形成されたと考えられる。一方、Zr 添加合金では昇温中に現れた遷移酸化物からの回折ピークがより高角度側にシフトして、強度が高く半価幅の小さな 1 つの回折ピークを形成することがわかった。いずれの合金においてもアルミナからの回折ピークは等温酸化中にわずかに高角度側へシフトするが、そのシフトは 20 分の等温酸化後には認められなくなった。これらのアルミナスケールの初期形成挙動の違いは、Zr の添加がアルミナの初期形成に強い影響を与えたことを示唆している。特に、高角度側でより強度の強いピークのみが観察された Zr 添加合金では、酸化の初期より高純度のアルミナスケールが形成したことを示していると考えられ、Zr 添加は、Fe や Cr を含む遷移酸化物のアルミナスケールへの取り込みを抑制している可能性がある。

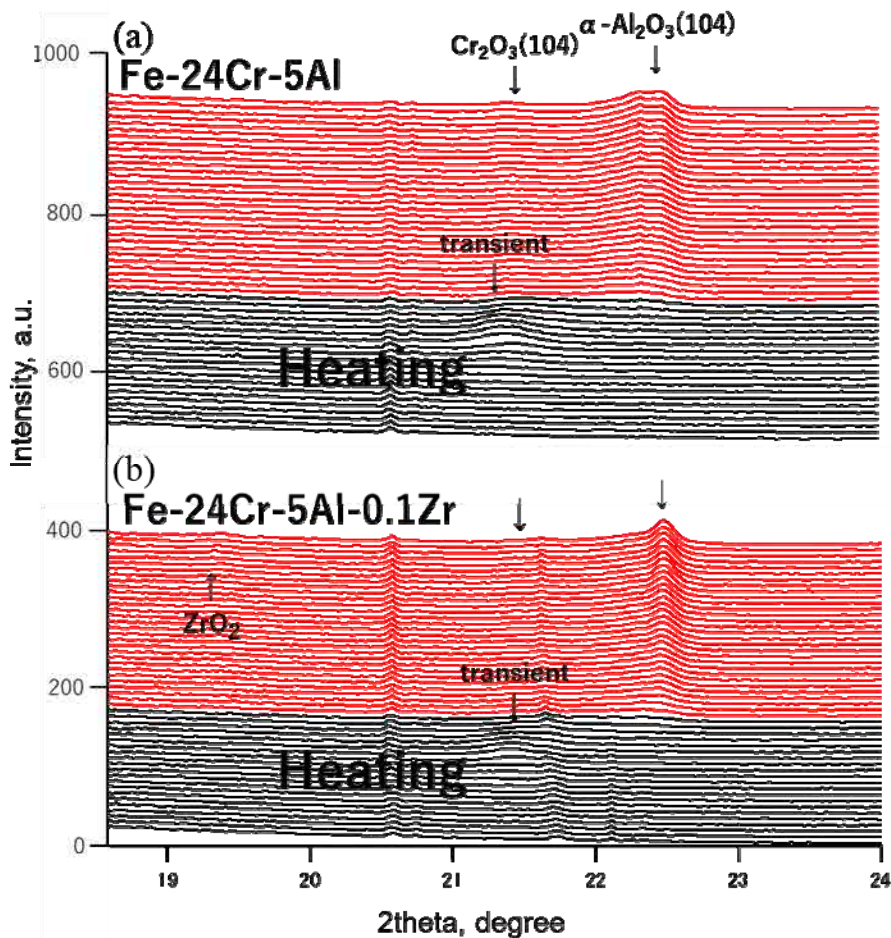


図1 Fe-Cr-Al 合金の in-situ X 線回折パターン (a) Zr 無添加, (b) 0.1Zr 合金

なお、等温酸化中には、 $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ からのピークが常に検出されており、この回折ピークは前回の測定では観察されなかったことから、今回の実験条件が表面の極めて薄い酸化物の検出に適していたことを示唆する。前回の実験と同様に、Zr 添加合金では 10 分の等温酸化後に ZrO_2 からの回折ピークが観察された。

今後の課題：

本実験では、入射角を 5° として実施し、極めて薄い酸化物からの回折信号を測定した。その結果、前回は観察されなかった等温酸化中の $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ の残存が認められた。また、Zr 無添加合金では、アルミナスケールの回折ピークは明確な 2つのピークから構成されたが、Zr 添加合金では高角度側に高強度のピークが観察された。また、Zr 添加によって、遷移酸化物 $(\text{Fe, Cr})_2\text{O}_3$ の高角度側への遷移の開始が低温側にずれる傾向が認められた。これらの結果から、Zr はアルミナ形成直後から強い影響を及ぼしている考えられる。この影響をより詳細に検討するため、今後は、これらの合金上に形成した酸化物の構造や組織の違いを TEM 等により観察することで、Zr 添加の有無による遷移酸化物からやアルミナスケール形成への遷移メカニズムの違いを調査する。

参考文献：

- [1] 林重成 他, 平成 29 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 (2017B), 2017B1923.