

オーステナイト系 Fe-Ni-Cr-Al 合金上に形成する  
保護性アルミナ皮膜形成に及ぼす Cr の効果  
Effect of Cr on Formation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Scale Formed on Austenitic Fe-Ni-Cr-Al  
Alloys

林 重成<sup>a</sup>, 米田 鈴枝<sup>b</sup>, 佐伯 功<sup>c</sup>, 土井 教史<sup>d</sup>, 工藤 大貴<sup>b</sup>, 戸島 勇太<sup>c</sup>, 杉谷 浩規<sup>c</sup>  
Shigenari Hayashi<sup>a</sup>, Suzue Yoneda<sup>b</sup>, Isao Saeki<sup>c</sup>, Takashi Doi<sup>d</sup>, Daiki Kudo<sup>b</sup>, Yuta Toshima<sup>c</sup>,  
Hironori Sugitani<sup>c</sup>

<sup>a</sup>北海道大学大学院工学研究院, <sup>b</sup>北海道大学大学院工学院, <sup>c</sup>室蘭工業大学材料工学科,

<sup>d</sup>新日鐵住金(株)

<sup>a,b</sup>Hokkaido University, <sup>c</sup>Muroran Institute of Technology, <sup>d</sup>Nippon Steel & Sumitomo Metal

(Fe, Ni)-Cr-Al 合金表面上に生成する Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 皮膜の生成・成長挙動におよぼす Cr の影響を構造解析により検討し、Cr 添加による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 皮膜形成に必要な Al 濃度の低減機構を検証した。本実験では Fe および Cr の両者が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スケールの形成および相変態におよぼす影響を区別し、Cr の影響のみを検討するため三元系 Ni-Al-Cr 合金を用いた。Ni-14Al-20Cr 合金表面には酸化の初期に Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が生成し、その後準安定 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スケールが形成することなく α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スケールが生成した。一方、Ni-14Al 合金に Cr コーティングを施した試料表面には酸化の初期に Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が生成するが、その後 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> スピネルスケール→NiO が順に生成し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スケールは生成しなかった。

キーワード： 耐熱合金、高温酸化、アルミナスケール、相変態、in-situ 高温 X 線回折測定

#### 背景と研究目的：

オーステナイト系合金上への Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スケールの形成には、フェライト系とは異なり高濃度の Al 添加が必要である。しかしながら、耐熱合金中への高 Al 添加は合金の靱性等の機械的特性を著しく低下させる。従って、機械的特性の確保のために合金中の Al 添加量は制限され、その結果アルミナスケールの形成・維持が困難になっており、これを解決するためには Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スケール形成のための臨界 Al 濃度を低減させることが求められる。これまでの研究から、合金中への Cr の添加は臨界 Al 濃度を低減することが広く知られており、この機構として Third Element Effect, TEE 機構が提案されている。TEE 機構では酸化の極初期に Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スケールが生成し、これがスケール/合金界面の酸素分圧を低下させることで、溶媒金属元素(Fe や Ni)の酸化を抑制することにより、アルミナスケールの形成が促進されると説明されている。

一方、著者らのこれまでの研究から Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スケール形成合金上への薄い(~100nm)Fe や Cr コーティングは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スケールの相変態挙動に顕著に影響をおよぼし、特に、準安定 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相の生成なしに α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スケールの生成を促進することを発見している[1]。また、Fe コーティングが相変態を促進する機構として、SPRING-8 による In-situ 高温 X 線回折実験より検討を進め、これまでに、酸化の初期に形成する α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と同一の結晶構造を有する Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成サイトとなる Sympathetic Nucleation (SN) 機構を提案している[2][3]。

上述した、Cr の添加による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成に必要な Al 濃度の低減機構には、TEE だけでなくこの SN 機構もまた関連していると考えられることから、本研究では、Cr コーティングおよび合金中の Cr が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スケールの相変態におよぼす影響および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スケール形成臨界 Al 濃度に及ぼす影響を区別して検討することを目的とした。

#### 実験：

本測定は、ビームライン BL46XU で実施し、X 線のエネルギーは 12.39keV(λ=1.0008Å)を用いた。ビームラインに設置された多軸ゴニオメーター(HUVER 社製)に高温ステージ(ANTONPARR 社製 DHS 1100)を組み合わせ、試料への入射角 α=12°とした。回折 X 線は一次元検出器 Mythen を中心角度 2θ=25.5°で設置し、カメラ長を 511.84mm として検出した。測定試料は Ni-40Al および

Ni-14Al 上に 50nm の Cr コーティングを施した試料と施していない試料、および Ni-40Al-20Cr, Ni-14Al-20Cr 合金試料を用いた。高温酸化は、試料を高温ステージの窒化ケイ素製ヒーター上に設置して、大気中、室温から 50°C/min で 1000°C まで昇温し、その後 1 時間の等温酸化を行った。測定は 10 秒毎に 1 秒間行った。

### 結果および考察：

図 1 に Ni-40Al, Cr コーティング Ni-40Al, Ni-40Al-20Cr 合金の加熱時間を含む in-situ X 線回折パターンを示す。二元系 Ni-40Al 合金では、酸化初期より  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  が生成し、実験終了まで  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  の生成は認められない。一方、Cr を

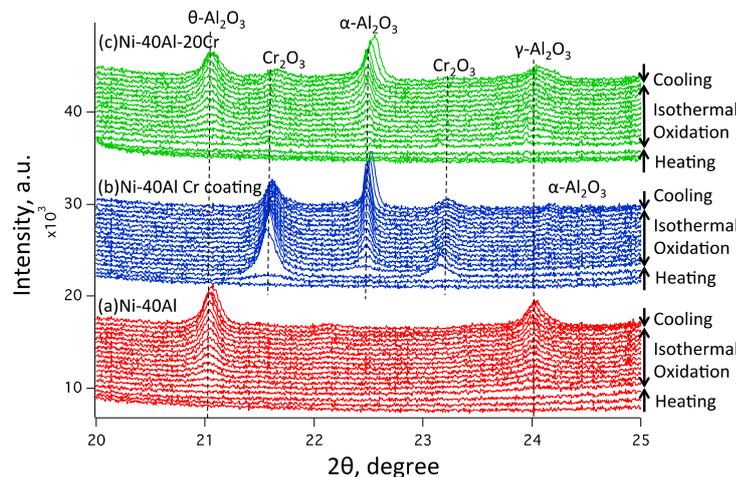


図 1. 種々の 40Al 試料の大気中、1000°C における昇温および等温酸化中の X 線回折パターン

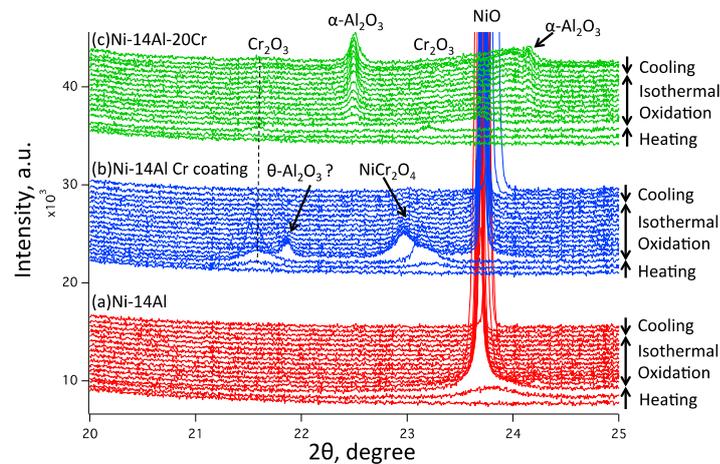


図 2. 種々の 14Al 試料の大気中、1000°C における昇温および等温酸化中の X 線回折パターン

化物の順は同様であり、酸化の初期に強い  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の回折信号が検出され、ついで  $\text{NiO}$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  が順に生成し、その後  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が生成する。一方、Cr コーティング試料上に形成する  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は安定相ではなく準安定  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  であった。準安定  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  のピークはその後急激に低下し、長時間の酸化では  $\text{NiO}$  のみとなった。

これら Ni-40Al 合金および Ni-14Al 合金における結果を比較すると、試料上に形成する  $\text{Al}_2\text{O}_3$  スケールの相変態に及ぼす合金中の Cr および Cr コーティングの影響が全く逆となっていることが分かる。すなわち、Ni-40Al 合金では、Cr コーティングは相変態に強く影響をおよぼしたが、Ni-14Al 合金ではその影響は観察されないこと、また、Ni-40Al 合金では Cr 添加が相変態に及ぼす影響は小さいが、Ni-14Al 合金では顕著に相変態を促進したことが分かった。

Ni-40Al または Ni-14Al 合金に Cr を添加すると、合金素地は単相合金から二相合金

の生成は認められない。一方、Cr をコーティングした試料では強い  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  からの回折信号が検出された後、直ちに  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  が生成していることがわかる。しかしながら、この際形成した  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  からの回折信号は、明瞭な 1 本のピークから構成されており、著者らが以前から進めて来た  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が形成した場合に認められる 2 本のピーク [2][3] からは構成されておらず、上述した SN 機構による  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  形成メカニズムでは説明が付かないことがわかった。

一方、合金中に Cr を含む三元系合金では、酸化の初期に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  からの微弱な回折信号が検出されるが、 $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  が次いで生成し、その後  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  が生成することがわかる。これより、酸化の初期に形成する  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の形成量が十分でない場合には  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  への相変態促進効果は少ないことがわかる。

一方、図 2 に示す回折結果から、Ni-14Al 合金上には酸化の初期から  $\text{NiO}$  が形成し、測定終了まで  $\text{NiO}$  以外の酸化物の形成は認められなかったのに対し、Cr を添加した三元系合金上には、酸化の初期に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の微弱な回折信号が検出され、その後  $\text{NiO}$  次いで Cr および Al を含むと思われる  $\text{Ni}(\text{AlCr})_2\text{O}_4$ ,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  が順に生成する。また Ni-14Al 合金上に Cr コーティングした試料でも生成する酸

(Ni-40Al: $\beta$ -NiAl+ $\alpha$ -Cr 相, Ni-14Al: $\gamma$ + $\gamma$  相)となる。従って、特に Ni-40Al 合金では、母相  $\beta$ -NiAl 中の Cr 固溶限が小さいため(~5%以下)、Cr の影響が顕著に認められなかったと考えることが出来る。一方、Cr コーティングで異なる結果が得られた理由については今回の実験からは明らかにすることが出来ていない。

Cr コーティングを施した Ni-40Al 合金上に酸化の初期に形成した  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  皮膜の格子定数は、Ni-14Al 合金上に形成した  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と比較して小さく、これは、Ni-40Al 合金上に形成した  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中には微量の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が固溶していることを示唆しているのに対して、Ni-14Al 上の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  皮膜の格子定数は、純粋な  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  とほぼ同じ値であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が殆ど固溶していないことが示唆される。一方、合金中に Cr を含有した Ni-14Al-20Cr 合金上に初期に生成した  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  皮膜の格子定数は小さく、すなわち、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が固溶していることを意味している。従って、Ni-低 Al 合金への Cr の添加は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  形成を促進したが、Cr コーティング試料では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜形成へと至らなかった要因は、酸化初期に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が固溶した  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  皮膜の形成にあると言える。言い換えれば酸化の初期に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  だけでなく  $\text{Al}_2\text{O}_3$  もまた形成することが、Ni-低 Al 合金の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  形成臨界 Al 濃度を低減させる Cr の効果であると言える。しかしながら、今回の実験からはその詳細を完全に理解するまでには至らなかった。

#### まとめと今後の課題：

今回の実験では、酸化の初期より  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜を形成する十分な Al を含有する Ni-高 Al 合金上への Cr コーティングは、Fe コーティングと同様に準安定  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相の生成を抑制し  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  を酸化初期から形成することが明らかになったが、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  存在下における直接生成機構は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  存在下とは異なる事が示唆された。

Cr による Ni-低 Al 合金への  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜形成のための臨界 Al 濃度低減効果については、これまで提案されている TEE 機構としての  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の生成は、その要因の必要条件であることは確認されたが、その要因は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の生成のみでは説明出来ないことがわかった。また、初期に形成する  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の固溶等、初期に形成する  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  皮膜の特性が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜形成のための臨界 Al 濃度低減についての重要な情報を有していると考えられることから、今後、初期形成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  皮膜から  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜に至る遷移挙動を詳細に検討することにより、Cr の TEE 機構についての詳細なメカニズムを明らかにすることが出来ると考えられる。

#### 参考文献：

- [1] Y. Kitajima, et al, *Oxid. Met.*, **73**, 375 (2010).
- [2] S. Hayashi, et al., *Mater. Sci. Forum*, **696**, 63 (2011).
- [3] S. Hayashi, et al., *Materials and Corrosion*, **63**, 862 (2012).