

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, Domingo Jullian^a, 米田 鈴枝^b
Shigenari Hayashi^a, Domingo Jullian^a, Suzue Yoneda^b

^a北海道大学, ^b北海道総合研究機構
^a Hokkaido University, ^b Hokkaido Research Organization

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皮膜の初期形成挙動に及ぼす活性元素(Reactive Elements, RE)の影響について、活性元素として用いた 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皮膜の構造変化を 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形成に対する Zr 添加の影響は殆ど認められなかったが、その後形成する Al₂O₃ からの回折ピーク形状には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には顕著な影響を及ぼさないが、形成後の成長段階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、アルミナ皮膜、活性元素効果、アルミナ皮膜の組織形成

背景と研究目的：

アルミナスケール形成耐熱ステンレス鋼(Fe-Cr-Al 系合金)は、その優れた高温耐酸化性により、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。耐熱ステンレス鋼の高温での耐酸化性のさらなる向上を目的として、合金中には Zr や Y 等の活性元素(Reactive Element, RE)が添加される。RE の添加により、アルミナ皮膜の成長速度は低下するとともに、その耐はく離性を著しく向上するため、実用鋼には必須の添加元素となっている。

一般に、アルミナ皮膜の成長はアルミニウムイオンや酸化物イオンのアルミナ結晶粒界における粒界拡散により支配されることが知られており、RE は、このアルミナ粒界に偏析することにより、アルミニウムイオンや酸化物イオンの拡散を阻害してアルミナ皮膜の成長速度を低下させると考えられている。一方、RE の添加は、アルミナ皮膜の形成を促進することが報告されており、これは、酸化初期に形成する RE の酸化物がアルミナの核生成サイトとなるモデルが提案されており、その結果、アルミナ皮膜の組織は微細化するとされている。アルミナ皮膜の組織の微細化は、粒界拡散により支配されるアルミナ皮膜の成長速度の増加に繋がることなるため、耐酸化性の観点からは悪影響となる。しかしながら、この RE によるアルミナ形成促進効果についての検証は進んでいない。

著者らは、これまで三元系 Fe-Cr-Al 合金の初期酸化挙動を検討しており、合金中の Cr および Al 濃度がアルミナ皮膜の組織形成に著しく影響を与える事を明らかにしてきた[1-3]。また、この理由として、これまでに放射光を用いた in-situ 高温 X 線回折実験より、酸化初期のアルミナ皮膜が形成する前に形成する Fe や Cr の酸化物(遷移酸化物)の形成がその後のアルミナ皮膜の核生成、成長に強く影響していることを明らかにしている。今回の測定では、異なる Zr 濃度を含有する Fe-Cr-Al-Zr 合金上に形成する遷移酸化物およびその後のアルミナ皮膜形成挙動を観察し、アルミナ皮膜の組織形成におよぼす Zr 添加の影響を検討した。

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 448.29 mm として回折 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, 0.1) wt.%Zr および Fe-24Cr-3Al-(0, 0.01, 0.03, 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 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 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-24Cr-5Al および Fe-24Cr-5Al-0.1Zr 合金を昇温速度 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ で 1000°C まで昇温し、その後 30 分間の等温酸化した際の in-situ 高温 X 線回折パターンを示す。どちらの合金においても、昇温中のごく初期酸化段階において、 21.5° 付近に回折ピークを持つコランダム構造を有する $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ (0 1 -4) からの微弱な回折信号が検出された。回折が観察される時間(または温度)は、Zr 添加の有無にかかわらずほぼ同一であり、初期の遷移酸化物の形成とその構造に関して、本実験からは Zr 添加の影響は認められなかった。この遷移酸化物からの回折ピークのピーク位置は、昇温中に高角度側へとシフトするとともに、その回折強度は低下して、 22.5° 付近の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0 1 -4) からの回折信号が検出された後に消失することが分かる。このような、初期の遷移酸化物 $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ からの回折とその後の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ への遷移挙動は、これまでの著者らの研究でも認められており、これは、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と同一構造を有する $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 連続的に組成の変化を伴いながら遷移していること示すことが明らかになっている[1, 3]。さらに、5%程度の比較的高濃度で Al を含む合金の場合、遷移酸化物 $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ の直下にアモルファス Al_2O_3 が形成し、これが $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ との界面から徐々に結晶質の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ へと遷移が生じることも明らかになっていること[3]から、アルミナ皮膜は、アモルファス Al_2O_3 からの $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ への遷移に加えて、初期酸化中には、表面に形成した $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ もまた、含まれる Al(イオン)の濃度が増加することで $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ へと遷移すると考えられる。その結果、外層($(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ からの遷移)と内層(アモルファス Al_2O_3 からの遷移)から構成される、一般的に観察される二層構造のアルミナ皮膜が形成したと判断出来る。一方、アルミナ皮膜の形成段階である遷移段階に対する Zr の効果は、本測定からは明確には認められなかった。

これら 2 種類の合金上に形成した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ からの回折ピークの形状を比較すると、Zr 無添加合金上に形成した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ からの回折ピークは、より半値幅の大きいピークであり、これは、上述したように、外層と内層で Fe および Cr 濃度が異なるアルミナ皮膜が形成したことを示唆している。一方、Zr 添加合金上の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ からの回折ピークは、形成初期は半値幅が広いが、その後の等温酸化中に半値幅が明らかに減少する傾向を示した。これは、Zr 添加合金では、より純粋な Al_2O_3 が形成していることを示唆していると考えられる。

Zr 添加合金では、 ZrO_2 からの回折信号は等温酸化開始からおおよそ 15 分程度経過後から認められた。これらの結果は、酸化の初期に形成する遷移酸化物に対する Zr 添加の影響は顕著には認められないが、Zr は形成したアルミナ皮膜の組織に影響を及ぼしていることを示唆している。

今後の課題：

本測定では、著者らのこれまでの実験結果との比較を行うために、同一の測定条件にて実験を行った。本測定からは、初期遷移酸化物の形成に関する明確な Zr 添加の影響は認められなかったが、形成したアルミナ皮膜の構造は Zr 添加により明確に変化する事が分かった。今後は、このアルミナ皮膜の構造の違いを TEM 等により観察すると共に、その違いが生まれる要因を明らかにする実験条件の探索をする必要がある。

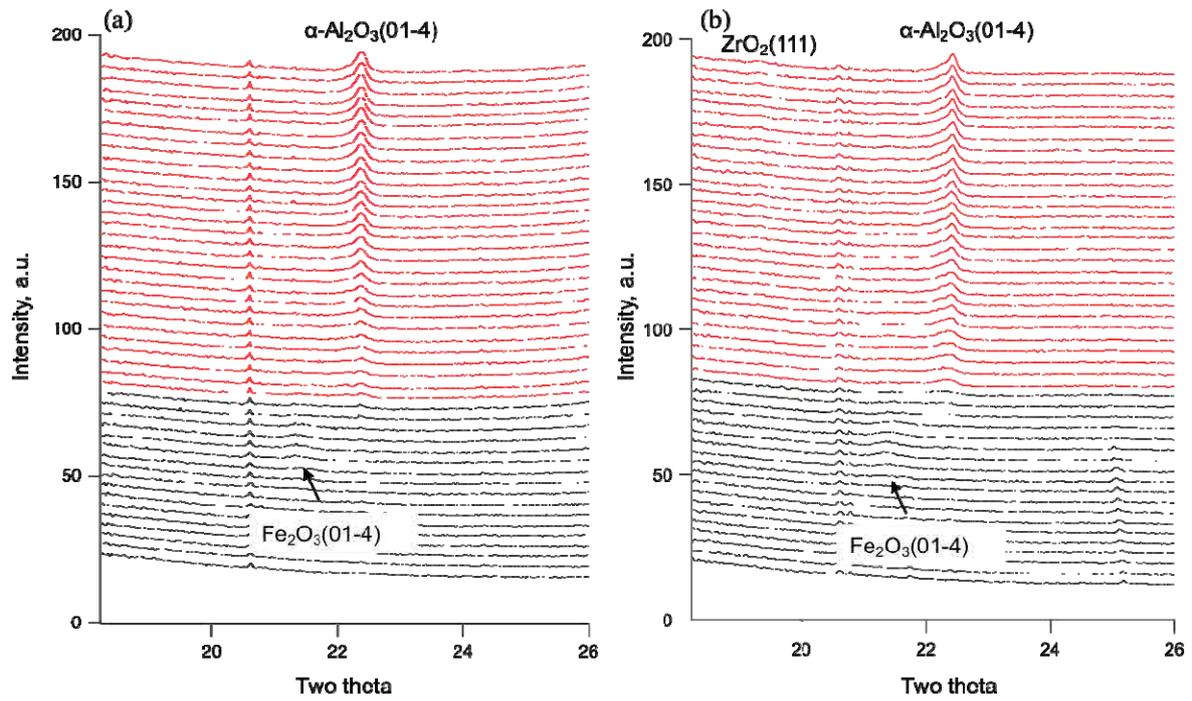


図 1. Fe-Cr-Al 合金の in-situ X 線回折パターン (a) Zr 無添加, (b) 0.1Zr 合金

参考文献：

- [1] S. Yoneda, S. Hayashi, I. Saeki, and S. Ukai, *Oxid. Met.*, **86**, 357 (2016).
- [2] S. Yoneda, S. Hayashi, I. Saeki, and S. Ukai, *Oxid. Met.*, **88**, 669 (2017).
- [3] S. Yoneda, S. Hayashi, and S. Ukai, *Oxid. Met.*, **89**, 81 (2018).