Fe-10Cr-0.5Al 合金の高温酸化

池 偉夫* 岡部 広文* 辻 栄治*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 5 (1982), pp. 546-550

High Temperature Oxidation of an Fe-10Cr-0.5Al Alloy

Hideo Ike*, Hirobumi Okabe* and Eiji Tsuji*

A study has been made on the oxidation behaviour of Fe-10Cr alloys with and without Al addition (0.5 mass%) in wet as well as dry oxygen of the atmospheric pressure at temperatures between 1073 and 1173 K. Aluminum addition has increased the protection above 1173 K, below which an effect apparently reversed has been observed within the limit of the test period, i.e., ~160 ks (~45 h). The mass gain of the Fe-Cr alloy has been less in the wet than in the dry atmosphere below 1123 K. The Fe-Cr-Al alloy, on the other hand, has not shown such an anomaly under any condition tested. This contrast is not intrinsic one, because the average thickness of the scale on the Fe-Cr-Al alloy in the wet oxygen has not been more than in the dry condition. The excess mass gain in the wet oxygen has been due to the excess in internal oxidation of Al. Further, in the Fe-Cr-Al alloy, two types of scales have been formed at the same time, i.e., a scale composed of outer (Fe,Cr)₂O₃ layer and inner layer of Al oxide, and the one composed of the internal oxidation zone of Al oxide particles in addition to the outer (Fe,Cr)₂O₃ layer. The formation of the inner layer, however, has been largely depressed and the internal oxidation zone has been slightly more developed in the wet oxygen.

(Received December 21, 1981)

I. 緒 言

著者らはこれまで Fe-Cr 合金の高温酸化挙動に及ぼす微量添加元素の影響について一連の実験を行ない報告してきた^{(1)~(6)}。これらの実験では、微量添加元素として Y やその他の希土類 (REM) が優れた効果を有する点に示唆を得て、酸素に対する親和力の大きな Al と Ti を選んだ。しかし、Ti^{(4)~(6)}は内部酸化粒子が粗大化しやすく、また、皮膜に混入すると、これを多孔質化するなどの理由で、添加量が多すぎると高温での耐酸化性には必ずしも効果的ではない。一方、Al は Cr 量が多くなると特に優れた効果はない⁽³⁾が、14 mass% Cr 合金[†]では 0.3Al の添加で著しい改善をもたらす⁽¹⁾⁽²⁾。Al を含有する実用の 405 鋼 (14Cr-0.2Al)⁽⁶⁾の高温酸化挙動は 409 や 410 鋼などと比べて決して優れた結果を示さなかったが、これは Al 量の不足と炭素の有害作用とによるものと推論できる。事実、0.3 Al を含有した 405 鋼ではかなり高い酸化抵抗が認められている⁽⁷⁾。

以上のように、Al は Cr 量があまり高くない場合に効果を発揮するものと思われるので、今回は Fe-10Cr 合金に 0.5Al を添加して溶製し、高温酸化挙動を調べた。さらに、耐熱鋼の高温酸化挙動は雰囲気中の水蒸気によって

影響を受け、考察の項で述べるように必ずしも単純に予測できない面があるのでこれについても併せて調査した。

II. 実験方法

実験に用いた合金は電解鉄、電解クロムおよび Fe-Al 母合金を高周波真空溶解炉により前報^{(1)~(4)}と同様の条件で溶製した。その化学組成を Table 1 に示す。溶解試料は熱間および冷間圧延により約 1 mm 厚とした。酸化試験片の形状は 15 mm × 10 mm × 1 mm とし、これを 1273 K、10.8 ks 真空焼鈍を行ない、さらに、600 grit の SiC 紙で研摩仕上げした後、脱脂洗浄して酸化に供した。酸化実験は PID 制御された縦型炉と自記天秤 (Cahn-1000) を用いて行なった。試験温度は 1073~1173 K の 50 K 間隔とし連続酸化の増量変化を測定した。水蒸気を含有した酸化雰囲気調整は 2 cm³/s の酸素ガスを 299 K に保持された蒸留水の入ったフラスコに導入し約 3 vol% H₂O に加湿した。

Table 1 Chemical composition of the alloys tested (mass%) .

Alloy designation	Nominal composition	Analyzed composition			
		Cr	Al	C	Fe
A	Fe-10Cr	10.2	—	0.002	Bal.
B	Fe-10Cr-0.5Al	9.60	0.45	0.002	Bal.

* 大阪府立工業技術研究所 (Osaka Prefectural Industrial Research Institute, Osaka)

† 以下、mass% は省略して 10Cr などと記す。

これらの含湿酸素ガス(以下, wet O_2 という)と加湿しない酸素ガス(以下, dry O_2 という)を酸化炉下部より流入させ大気圧の酸化雰囲気とした。

酸化試料表面および断面の酸化生成物の観察および同定, 各元素分布の決定はX線回折装置, 光学顕微鏡, 走査型電子顕微鏡およびX線マイクロアナライザーで行なった。

III. 実験結果

1. 酸化増量曲線

Fe-10Cr 合金(以下, A合金という)および Fe-10Cr-0.5Al 合金(以下, B合金という)を dry O_2 および wet O_2 中において 1073~1173 K で高温酸化させ, その酸化増量と時間の関係を Fig.1~3 に示した。これらの酸化増量曲線は3個の試験片を各温度で加熱酸化させ, 加熱終了時における増量が3個の平均値に近い試験片の曲線である。また, CrO_3 として蒸発する可能性もあるが^{(8)~(10)}, これについての補正はしていない。

Fig.1 Oxidation of alloy A in dry O_2 and wet O_2 containing 3 vol% H_2O between 1073 and 1173 K.

Fig.2 Oxidation of alloy B in dry O_2 and wet O_2 containing 3 vol% H_2O between 1073 and 1173 K.

Fig.3 Oxidation of alloys A and B in dry O_2 between 1073 and 1173 K.

Fig.1 から, Al を含有しないA合金の 1073 および 1123 K における増量は, wet O_2 中より, むしろ dry O_2 中の方が高くなっているが 1173 K ではほとんど差がみられない。また, 1123 K 以下での酸化挙動は概して保護性を示したが, 1173 K では初期から急速酸化を起した。

Fig.2 に示すように, Al を含有したB合金では, 全試験温度で wet O_2 中の方が大きい酸化増量を示した。すなわち, Al の添加によって湿度の影響が 1073 および 1123 K において反転した (Fig.1, 2)。また, 1123 K, dry O_2 中の場合, breakaway の兆候が認められる。

Fig.3 は Fig.1 と Fig.2 の dry O_2 中の結果について縦軸を圧縮して重ね合わせたものである。この図からわかるように, 1123 K 以下の温度ではA合金がB合金に比して, 酸化の中期以降はむしろ低い酸化増量を示し, Al の添加効果は 1173 K になってはじめて現われている。

2. 表面形態

Photo.1 はA合金の dry O_2 中で酸化させた試験片の表面の SEM 像である。1123 K まで異常酸化の兆候はみられないが, 1173 K では, 86.4 ks 後に酸化こぶ[†]ですでに全面が覆われ酸化粒子は著しく粗大化している (Photo.1 (c))。Fig.1 の増量曲線からわかるように, 1173 K ではごく初期から急速酸化しているので, 酸化こぶもこれと並行して発生, 成長しているものと思われる。

Photo.2 はB合金の dry O_2 中で酸化させたときの表面の SEM 像である。Photo.2 (a) は 1073 K で酸化した試料であるが, A合金と異なり粒子状の部分と粒子性が薄弱な部分(平滑な部分)とが混在している。平滑部は 1073 K から 1173 K まで温度が高くなるほどその面積率を増し, 1173 K では, 平滑部が主体で粒状部はその中に小さな“島”として点在するにすぎない。この平滑部も拡大観察すると当然

[†] 全面がこれで覆われるので, 特にこぶ状を呈することはない。

Photo.1 SEM photographs of surface appearances of alloy A oxidized in dry O_2 . (a) at 1073 K for 162 ks, (b) at 1123 K for 162 ks, (c) at 1173 K for 86.4 ks.

Photo.2 SEM photographs of surface appearances of alloy B oxidized in dry O_2 . (a) and (b) at 1073 K for 169 ks, (c) at 1123 K for 166 ks, (d) at 1173 K for 169 ks.

Photo.3 SEM photographs of surface appearances of alloys oxidized in wet O_2 (3 vol% H_2O). (a) alloy A at 1073 K for 176 ks, (b) alloy A at 1123 K for 169 ks, (c) alloy A at 1173 K for 18 ks, (d) alloy B at 1073 K for 173 ks, (e) alloy B at 1123 K for 173 ks, (f) alloy B at 1173 K for 83 ks.

ながら粒子からなり、温度が高くなるにつれてそのサイズは大きくなる (Photo.2 (b) ~ (d)).

Photo.3 は wet O_2 中における酸化試料の表面の SEM 像である。Photo.1 との比較から明かなように、A 合金の場合は雰囲気による差は小さい。わずかに粒子の形状が変化し wet O_2 中の方がいくらか一方向に長く、稜線が明瞭化しているにすぎない。しかし、B 合金の表面形態に及ぼす湿度の影響は必ずしも小さくない。すなわち、dry O_2 中でみられた平滑部 (Photo.2) の割合は著しく減少した。

なお、1173 K, wet O_2 中で A および B 合金ともに酸化こぶが急速に形成、成長した。

3. 断面構造

Photo.4 (a) および (b) はそれぞれ A 合金の 1123 K, dry O_2 中および 1173 K, wet O_2 中で酸化させた試験片の断面組織である。Photo.4 (a) はほぼ一層であり、X線回折では $(Fe, Cr)_2O_3$ のみが検出されている。Photo.4 (b) では、保護性が完全に失われた場合の急速酸化の進行の様子が

Photo.4 Cross sections of alloy A. (a) in dry O_2 at 1123 K for 162 ks, (b), (c) in wet O_2 (3 vol% H_2O) at 1173 K for 18 ks.

Photo.5 Cross sections of alloy B oxidized at 1123 K [(a)~(e)].

(a), (b) in dry O_2 for 166 ks, (c)~(e) in wet O_2 (3 vol% H_2O) for 173 ks, (d) at 1173 K in wet O_2 (3 vol% H_2O) for 169 ks.

みられる。すなわち、合金地の結晶粒界(または亜粒界)と思われる部分がごくわずかに先行酸化するが(Photo.4 (c)), これに殆んど遅れずに全面酸化が続いている。Photo.5 (a) および (b) は B 合金の 1123 K, dry O_2 中で酸化した試験片の断面である。同じく, Photo.5 (c), (d) および (e) は 1123 K, wet O_2 中で同じ程度の時間, 酸化させた試験片のそれである。Photo.5 (a) と (b) および (c)~(e) の比較から一つの傾向を読みとることができる。すなわち, 内部酸化粒子の分散度が高く, かつ, その層が深いほど表面酸化皮膜が薄い。また, wet O_2 中(Photo.5 (c)~(e))の方が dry O_2 中(Photo.5 (a), (b))よりわずかではあるが内部酸化がよく発達している。1173 K になると内部酸化が粒子状に分散せず, 断続的に集積内層が形成している(Photo.5 (f))。Photo.5 (f)を除いた場合, 酸化皮膜は X 線回折から $(Fe, Cr)_2O_3$ と同定されたが, Photo.5 (a) および (e) にみられる厚い皮膜の上層には明るいコントラストを示す部分が存在する。これは X 線回折のピークから Fe_2O_3 であることがわかった。また, Photo.5 (f) は Fe_2O_3 の層が厚くなっている。

IV. 考 察

Al 無添加の A 合金の場合, 1073 K と 1123 K において水蒸気存在が酸化増量を減少させたことは必ずしも実験に内在するバラツキによるとはいえない。Caplan と Cohen⁽⁶⁾ は 446 鋼(26Cr)と酸化の初期のみにおいてであるが 410 鋼(12Cr)とにおいて, さらに, 著者ら⁽⁶⁾は 405 鋼(14Cr) および 409 鋼(12Cr)において, 酸化のごく初期に水蒸気をより多く含む雰囲気中のほうが少ない酸化増量を示した例を報告した。Fe 基合金の高温酸化は水蒸気存在によ

って, 多くの場合, 加速されるか, または, あまり影響を受けない^{(2)(8)~(12)}ようである。しかし, 先にも述べたように, 酸化が減速する場合もあって, やはり微妙な問題である。

水蒸気存在によって少しでも, また, 一時期でも酸化の減速が観察されたのは著者らの知る限り, Caplan らの 446 鋼を除いて, Cr 量が 10~14 mass% の鋼種に限られている。この場合でも, 温度があまり高くなければ比較的保护性の良い $(Fe, Cr)_2O_3$ 皮膜が単独か, または, 他の酸化物と共存の形で生成する。しかも, 合金中の Cr 量があまり高くないので $(Fe, Cr)_2O_3$ 中の Fe の割合はかなり高いものになっていると考えられる。このことは, 例えば, Fe_2O_3 と Cr_2O_3 は完全固溶しうることおよび本実験の場合, X 線回折のピーク位置が純 Cr_2O_3 と純 Fe_2O_3 の間にあって, しかも, Fe_2O_3 側にかなり近づいていることから粗い推定は可能であろう。このように, $(Fe, Cr)_2O_3$ 皮膜中の Cr/Fe 比が次第に小さくなると, 水蒸気の酸化速度への影響がより微妙になる可能性がある。微妙というのは必ずしも再現性に優れていないということも意味している。ここに一つの傾向がある。すなわち, 水蒸気による酸化速度の低減化は, それが起こる場合, 必ず酸化の初期からである。その後, それが急速酸化へと変化していくことはあっても, 逆に酸化速度の減少が酸化の後期に現われることはなく, 急速酸化を起さない程度の Cr 濃度が $(Fe, Cr)_2O_3$ 中に保持されている状況でのみ水蒸気が酸化速度の低減化に寄与することがあるようである。Cr 濃度がこれ以上減ずると当然 breakaway が起こることになる。以上は一つの可能なごく粗い推論にすぎない。

なお、B合金では dry O_2 中での酸化増量がより小さい値を示し、A合金と逆の結果が得られたが、Photo.5 からわかるように、wet O_2 中の方が内部酸化量が多く、必ずしも酸化皮膜の厚みが大きいとはいえない。したがって、皮膜の厚さからみる限り、A合金とB合金に対する水蒸気の影響が反転しているわけではない。

1123 K 以下ではA合金の酸化増量がB合金のそれより小さいのはなぜか、Photo.4(a)とPhoto.5(a)を比較すると、酸化皮膜はA合金の方が厚いのに対してB合金は内部酸化が起っている。この両者からはどちらの酸化増量が大きいかは明らかではないが、Photo.5(b)をみると、Photo.4(a)のA合金より酸化増量が大きいたことが認められる。この酸化皮膜の厚い部分はPhoto.2(c)などで示した平滑部に相当する部分の断面であり、これは1123 Kで表面積のかなりの割合を占める。B合金の大きい酸化増量は主としてこのためである。この部分は、Photo.5(b)にみられるように、内部酸化は分散度が低く、むしろ、集積した内層に近い。Alの内部酸化がこのように集積してしまうと、その部分の皮膜の厚みが増加するという例はFe-14Cr-0.8Al合金⁽⁴⁾にもみられる。その場合も集積内層部分の酸化皮膜はPhoto.2(c)と殆んど同じ平滑部の特徴を示した。

これら2種の合金について断面構造を要約すると次のようになる。

(1) B合金では1073~1123 Kまで平滑部と粒状部が混在し、温度が高くなるにつれて前者がその面積率を増す。これと対応して内部酸化は集積部分と分散性のよい部分が共存し、温度とともに後者の割合が増す。

(2) Fe-14Cr-0.8Al合金では1273~1373 Kで、表面皮膜と内部酸化の特徴はともにB合金と同じ挙動をするが、さらに、温度を上げて1473 Kになると、表面皮膜は粒状部のみとなり、内部酸化はこれに対応して分散型のみになる。

つまり、これは母地中でのAlの拡散能と活性化エネルギーで表わされる温度依存性、皮膜の内向拡散酸素に対する障壁としての作用、ならびに、その温度変化など様々な因子の複雑な係り合いで決まる現象であろう。

ところで、wet O_2 中で酸化させた場合には平滑部が著しく減少するという結果は内部酸化の形態と関連しているようである。すなわち、結果の項でも述べたように、wet O_2 中では分散性のよい内部酸化層がdry O_2 中に比べていく分よく発達する。そして、このような形態の内部酸化層が生成すれば平滑部は出現しない。

Alの添加効果が1173 Kになつてはじめて現われることは先に述べたが、これは162 ks程度の時間内でのことであり、最終的にどちらが早くbreakawayを起して急速酸

化に至るかはわからない。Fe-10Cr系でのAlの最適添加量は集積内層を形成しないような0.5 mass%より低いところにあると思われる。それはPhoto.5からもわかるように、Alの内部酸化が集積すると酸化皮膜が厚みを増し、Fe系の酸化物の形成が早まる傾向があるのに対し、分散粒子層を形成している場所では酸化皮膜が非常に薄く、耐酸化性が優れているからである。

V. 結 言

Fe-10Cr(A合金)およびFe-10Cr-0.5Al(B合金)の両合金を1073~1173 Kの温度範囲において乾燥酸素(dry O_2)および3 vol% H_2O を含む酸素(wet O_2)中で加熱して酸化挙動を調べた結果の要約は次の通りである。

(1) 1123 K以下におけるA合金の酸化増量はwet O_2 中の方がdry O_2 中よりも小さい値を示した。同じ温度範囲でB合金はこれとは逆の結果が得られた。しかし、B合金の場合はAlが内部酸化して酸化増量に寄与しており、酸化皮膜そのものを比較すると必ずしもwet O_2 中の方が厚いわけではない。

(2) B合金のAlの内部酸化は微細粒子がよく分散した形態と表面皮膜直下に形成する集積内層の二つの形態が同一試料に認められる。しかも、それぞれの形態に対応する表面皮膜のmorphologyには全く類似性がない。

(3) 耐酸化性に対するAl添加の効果は1173 Kになつてはじめて現われる。これより低い温度では無添加合金の方が150 ks以内では小さい酸化増量を示した。Fe-10Cr系ではAl添加量は0.5 mass%より少ない方が集積内層が現われず、より優れた耐酸化性を示すものと思われる。

文 献

- (1) H.Ike and H.Okabe: Trans. JIM, **20**(1979), 186.
- (2) H.Okabe and H.Ike: Trans. JIM, **20**(1979), 197.
- (3) 池 偉夫, 岡部広文: 日本金属学会誌, **43**(1979), 1120.
- (4) 岡部広文, 池 偉夫: 日本金属学会誌, **44**(1980), 254.
- (5) 池 偉夫, 岡部広文, 太田 隆: 日本金属学会誌, **45**(1981), 503.
- (6) 池 偉夫, 岡部広文, 辻 栄治: 日本金属学会誌, **45**(1981), 510.
- (7) 門 智, 山崎恒友, 山中幹雄, 吉田耕太郎, 矢部克彦, 小林 尚: 鉄と鋼, **63**(1977), 176.
- (8) D.Caplan and M.Cohen: J.Metals, **4**(1952), 1057.
- (9) D.Caplan and M.Cohen: Corrosion, **15**(1959), 141t.
- (10) W.E.Boggs: J. Electrochem. Soc., **118**(1971), 906.
- (11) W.E.Boggs: Oxid. Met., **10**(1976), 277.
- (12) J.Webber: Corros. Sci., **16**(1976), 499.