Fe-Cr-Al 合金箔の耐酸化性に及ぼす La, Ce 添加の影響*

石井 和 秀** 川崎 龍 夫***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 7 (1992), pp. 854-862

Effect of Lanthanum or Cerium Addition on High Temperature Oxidation Resistance of Fe-Cr-Al Alloy Foils

Kazuhide Ishii and Tatsuo Kawasaki

Iron & Steel Laboratories, Kawasaki Steel Corp., Chiba

The oxidation behavior of Fe-20~25Cr-5Al alloys of 50 and 500 μm thicknesses and containing up to 0.09%La or up to 0.06%Ce was examined in an isothermal oxidation test at 1423 and 1473 K in air. Mass gain measurements were made, and an investigation of the oxide layer by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, electron probe microanalysis, and chemical analysis was carried out after the test.

The oxidation process proceeds in three stages in the 50 μm foil. In the first stage, an Al_2O_3 layer grows governed by the parabolic rate law, which is the same as the rate law for thicker specimens. In the second stage, a Cr_2O_3 layer grows between the Al_2O_3 layer and the substrate bulk after the exhaustion of the Al in the bulk. The kinetic behavior of the oxidation of the Cr_2O_3 layer follows the linear oxidation law, and the linear rate constant is proportional to the parabolic rate constant in the first stage. In the third stage, Fe in the bulk begins to oxidize after the Cr content of the bulk falls below a critical value as a result of Cr oxidation. The oxidation of Fe then leads to "Breakaway" oxidation.

The addition of La decreases the growth rate of the Cr_2O_3 layer by reducing the growth rate of the Al_2O_3 layer and improves the oxidation resistance of the Cr_2O_3 layer. The duration of the second stage is thereby extended, and the La-containing foil exhibits good oxidation resistance.

The addition of Ce, in contrast, increases the growth rate of the Cr_2O_3 layer by accelerating the growth of the Al_2O_3 layer and thus leads to quick "Breakaway" oxidation.

(Received March 10, 1992)

Keywords: iron-chromium-aluminum foil, foil, oxidation resistance, lanthanum addition, cerium addition, breakaway oxidation

I. 緒 言

3%以上のAlを含有するFe-Cr-Al合金を高温酸化性雰囲気にとすると、合金中のAlが選択酸化されて表面に Al_2O_3 皮膜が生成する。この Al_2O_3 皮膜は高温でも蒸発せず、かつ皮膜中の金属や酸素イオンの拡散が遅いため、Fe-Cr合金に比べFe-Cr-Al合金の酸化速度は著しく小さい。しかし、一般にFe-Cr-Al合金に生成する Al_2O_3 皮膜は下地との密着性に乏しく冷却時に剝離するため、電熱材料や暖房機器等に発熱体や耐酸化鋼として用いられている合金にはY, La, Ceなどの希土類元素やTi, Zrなどの活性元素が微量添加され、 Al_2O_3 皮膜の密着性を改善している⁽¹⁾⁽²⁾。

近年、自動車の排ガス浄化触媒にこのFe-Cr-Al合金の

金属担体が、従来のセラミック担体に替わり使用され始めている。この金属担体は厚さ50 μm 程度の箔をハニカム構造にして組み立てているため、排気抵抗が少なくエンジン性能向上に寄与している⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。

しかし、箔はその体積に対して表面積が大きいため、上記用途のように長時間高温酸化環境で使用する場合、合金中のAlの酸化消耗に伴う耐酸化性の低下を考慮する必要がある。本合金箔の耐酸化性に関しては、Vernon-Parryら⁽⁶⁾はYを添加したFe-20Cr-4Al合金箔の耐酸化性を調べ、合金中のAlが消耗し尽くすと、Al酸化物の合金との界面にCr-Al酸化物が生成し急激な酸化の発生を防止すると述べている。また、Aggen⁽⁷⁾と磯部⁽⁸⁾は通常のFe-Cr-Al合金ではAlが消耗し尽くすと直ちに箔全体が急激に酸化するが、Y, La+Ceを添加したものではこの急激な酸化の開始が遅れ、良好な耐高温酸化性を維持すると述べ

* 1988年4月日本金属学会春期大会において一部発表

** 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所

*** 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所、現在：川崎製鉄(株)鉄鋼技術本部

ている。しかし、これらの報告では、希土類元素の種類による効果の差異については言及されていない。一方、天野らは 0.5 mm 厚みの試験片を用いて Fe-20Cr-4Al 合金への希土類元素の添加効果を調べ、Sc, Y, La, Er を添加⁽⁹⁾するとこれらの元素の種類によって、また、Ce を添加⁽¹⁰⁾するとその添加量により酸化速度が異なることを報告している。しかし、特に箔の場合には板と異なり、体積に対する表面積の比が大きく Al の消耗が速いため、希土類元素の種類および添加量によって耐酸化性が大きく異なることが予想される。

そこで、本研究では 0.09% までの La と、0.06% までの Ce を添加した Fe-20~25Cr-5Al 合金を 50 および 500 μm 厚さにして 1423 と 1473 K で酸化実験を行い、箔の耐酸化性に対する La および Ce の影響を検討した。また、これらの酸化挙動と酸化皮膜の分析結果から、酸化機構について考察を行った。

II. 実験方法

供試材の化学分析値を Table 1 に示す。これらは Fe(99.95%), Cr(99.9%), Al(99.99%), La(99%) および Ce(99%) を原料として容量 10 kg の真空高周波溶解炉で溶製した。この銅塊を熱間圧延と冷間圧延で 500 μm 厚にした後、Ar 雰囲気中 1223 K で 300 s 保持して焼きなまし、600 番エメリーペーパーを用いて表面を研磨した。この板を冷間圧延で 50 および 100 μm 厚にした。これらの 500 μm 厚焼鈍研磨板と 50, 100 μm 厚冷延ままの箔から (50, 500 μm) $\times$ 20 mm $\times$ 30 mm の酸化試験片と 100 μm $\times$ 50 mm $\times$ 100 mm の合金成分の湿式分析用片を切り出した。酸化試験片は吊り下げ用として試験片上部に ϕ 1 mm の穴を開けた後、アセトン、メチルアルコールで脱脂洗浄して酸化実験に供した。

酸化実験は石英製の架台に吊した試験片を 1423, 1473 K に保持した横型管状炉に挿入し、所定時間 (86.4~1296

ks) 保持後炉外に取り出し空冷する等温酸化方法で行った。ただし、Fe-Cr 合金は、あまり高温で酸化すると生成する酸化皮膜が揮発性の CrO_3 になり正確な酸化増量が測定できないため⁽¹¹⁾、1273 K で酸化試験を行った。雰囲気は Fe-Cr-Al 合金では大気であるが、Fe-Cr 合金では水蒸気の影響を避けるため⁽¹²⁾露点 273 K 以下にした乾燥大気とした。

酸化試験後これらの試験片を最小表示量 0.1 mg の天秤で重量測定後、走査型電子顕微鏡による表面観察、X 線回折による酸化皮膜の同定、ヨウ素メタノール法による酸化皮膜の湿式分析、湿式分析による下地金属の成分分析、X 線マイクロアナライザー (EPMA) による断面の元素分布測定を行った。

III. 実験結果

1. 500 μm 厚の Fe-20Cr-5Al 合金の酸化挙動

1423 K での 500 μm 厚 Fe-20Cr-5Al 合金板の酸化増量とその二乗の時間変化を Fig. 1 に示す。A, C 合金では、冷却中に酸化皮膜の剥離が生じたので、これらは剥離した酸化皮膜を含めて酸化増量を測定した。酸化速度は $G > F > A > D > C$ の順に小さくなっている。また、各合金とも 86.4 ks 以後は酸化増量の二乗と時間とは直線関係となっており、酸化がいずれも放物線則に従っていることがわかる。

この直線関係の勾配より求めた放物線速度定数と希土類元素添加量との関係を Fig. 2 に示す。La 添加により酸化

Fig. 1 Oxidation behavior of 500 μm thick Fe-20Cr-5Al alloy sheets in air at 1423 K.

Table 1 Chemical compositions of alloys (mass%).

Alloy	Cr	Al	REM
A	20.1	5.0	—
B	24.9	4.6	—
C	19.4	5.0	La 0.04
D	19.6	5.1	La 0.09
E	24.7	5.5	La 0.07
F	19.5	5.3	Ce 0.04
G	20.0	5.2	Ce 0.06
H	24.9	5.5	Ce 0.04
I	19.9	<0.01	—
J	20.5	<0.01	La 0.03
K	19.5	0.01	La 0.08
L	19.8	<0.01	Ce 0.03
M	20.3	0.02	Ce 0.08

C<0.008 Si<0.05 Mn<0.05 P<0.005
S<0.003 N<0.01 O<0.005

Fig. 2 Influence of additions of La or Ce on the parabolic rate constants for the oxidation of 500 μm thick Fe-20Cr-5Al alloy sheets in air at 1423 K.

速度が減少し、天野ら⁽¹⁰⁾の結果と同様に Ce 添加量の増加に従って酸化速度が増加している。

2. 50 μm 厚の Fe-20~25Cr-5Al 合金の酸化挙動

希土類元素を添加していない合金(A, B)の酸化試験結果を Fig. 3 に示す。これらの試験片では酸化皮膜の剝離が生じたので、剝離した酸化皮膜を含めて酸化増量を測定

Fig. 3 Oxidation behavior of 50 μm thick Fe-20~25Cr-5Al alloy foils without rare earth metals in air at 1423 and 1473 K.

した。1423 K では A, B 合金も 172.8 ks までは 500 μm 厚試験片とほぼ同様の酸化増量変化を示しているが、259.2 ks 以後酸化が急激に進行し、345.6 ks の段階では箔全体が酸化物になり酸化増量が $8.2 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ になった。このような急激な酸化は Breakaway と言われているもので、図中では矢印↑で表示した。1473 K では A, B 合金とも 86.4 ks 以内に Breakaway している。

La 添加合金(C~E)の酸化試験結果を Fig. 4 に示す。1423 K では各合金とも 259.2 ks まで 500 μm 厚試験片とほぼ同様の酸化増量変化を示した。その後、酸化速度が低下し 1296 ks 酸化後でも酸化皮膜は健全であった。1473 K では 172.8 ks 後酸化増量変化は時間に対して直線的になり、そして、432 ks 経過後 C, D, E 合金の順で Breakaway した。

Ce 添加合金(F~H)の酸化試験の結果を Fig. 5 に示す。1423 K では 172.8 ks 後酸化増量変化は時間に対して直線的になり、そして、F, G, H 合金の順序で Breakaway した。1473 K でも同様な酸化挙動を示し、Breakaway までの酸化時間は La 添加合金のそれより短かった。このように La と Ce で添加効果の異なること、および Ce 添加合金では、500 μm 厚の場合には F 合金より G 合金が酸化速度が大きいが、50 μm 厚の場合では逆に F 合金より G 合金のほうが Breakaway までの時間が長いことが注目される。

Fig. 4 Oxidation behavior of 50 μm thick Fe-20~25Cr-5Al alloy foils containing La in air at 1423 and 1473 K.

Fig. 5 Oxidation behavior of 50 μm thick Fe-20~25Cr-5Al alloy foils containing Ce in air at 1423 and 1473 K.

3. 酸化皮膜の表面形態

1423 K で 86.4 ks 酸化した 50 μm 厚の Fe-20Cr-5Al 合金の走査型電子顕微鏡による表面観察結果を Fig. 6 に示す。希土類元素を添加していない A 合金では凹凸のある酸化皮膜が著しく剥離を起こしており、その箇所にはボイドの形成が認められる。一方, La を添加した D 合金は粒界に沿って酸化皮膜が凸状になった部分がある。それに対して, Ce を添加した G 合金では粒界単位で凸状の部分と凹状の部分が生じているが、粒界は滑らかである。また, D, G 合金とも酸化皮膜に剥離やクラックは見られない。このような酸化皮膜の表面形態は、同じ組成のものでは、50 μm 厚と 500 μm 厚試験片の間に差はみられなかった。

今回実験に供したすべての 50 μm 厚みの合金で、酸化増量が $0.8 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ 未満では酸化皮膜は灰色であるが、酸化が進行し $0.8 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ を超えると Vernon-Parry⁽⁶⁾ らが述べているように緑色に変化した。ただし、この変化の前後で酸化皮膜表面形態に変化は見られなかった。

4. X 線回折結果

1423 K で生成した酸化皮膜の X 線回折による分析結果を Table 2 に示す。各合金とも、500 μm 厚試験片では

Fig. 6 Scanning electron micrographs of oxides grown on the surfaces of foils of alloys A, D and G oxidized at 1423 K for 86.4 ks in air. (a) alloy A, (b) alloy D, (c) alloy G.

Table 2 The result of X-ray diffraction analyses for the oxides of 50 and 500 μm thick Fe-20Cr-5Al alloys oxidized in air at 1423 K.

Thickness (μm)	500		50		
Oxidation time (ks)	86.4	1296	86.4	345.6	After breakaway oxidation
Alloy A	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (S)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (S)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (S)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (S) Cr_2O_3 (W)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (S) $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ (S)
Alloy D	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (S)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (S)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (S)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (S) Cr_2O_3 (W)	—
Alloy G	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (S)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (S)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (S)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (S) Cr_2O_3 (W)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (S) $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ (S)

(S) : Strong (W) : Weak

1296 ks 酸化後も $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみである。50 μm 厚の場合も酸化増量が $0.8 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ 未満のものでは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみであるが、酸化増量が $0.8 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ を超えたものでは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のほかに微量の Cr_2O_3 が検出された。Breakaway 後では、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が検出された。各試料とも La および Ce 酸化物は検出されなかった。

5. EPMA 結果

1423 K で 86.4 ks と 1296 ks 酸化した 50 μm 厚の D 合金と、86.4 ks と 518.4 ks 酸化した 50 μm 厚の G 合金の EPMA による断面線分析結果を Fig. 7, 8 に示す。86.4 ks の段階では両合金とも酸化皮膜は Al 酸化物だけであるが、1296 ks 酸化した D 合金と、518.4 ks 酸化した G 合金では Al 酸化物と下地金属の間に Cr 酸化物が認められ

る。La, Ce の濃化は観察されなかった。

次に 1423 K で 432 ks 酸化して Breakaway した 50 μm 厚の F 合金の EPMA による断面分析結果を Fig. 9 に示す。Al 酸化物は合金表面にのみ生成しており、この酸化皮膜の内側と外側に Fe 酸化物が生成している。これに対して、Cr 酸化物は主に Al 酸化皮膜の内側にある。

6. 酸化皮膜の湿式分析結果

1423 K で酸化した 50 μm 厚の A, D, G 合金からヨウ素メタノール法で酸化皮膜のみを捕集し、Fe, Cr, Al, La, Ce 量を湿式分析法で測定した。Fe, La, Ce 量はいずれも $0.01 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ 以下であり、明確な経時変化は観察できなかった。

Fig. 10 に測定された Cr, Al 量から計算した Cr_2O_3 ,

Fig. 7 Cross-sectional concentration profiles measured by electron probe microanalyser on the 50 μm thick alloy D foil oxidized at 1423 K for 86.4 ks and 1296 ks in air.

Fig. 8 Cross-sectional concentration profiles measured by electron probe microanalyser on the 50 μm thick alloy G foil oxidized at 1423 K for 86.4 ks and 518.4 ks in air.

Fig. 9 X-ray images of electron probe microanalysis on the cross-section of the 50 μm thick alloy F foil after 'Breakaway' oxidation at 1423 K for 432 ks in air.

Fig. 10 Changes of chemical compositions of oxides grown on the 50 μm thick Fe-20Cr-5Al alloy foils oxidized in air at 1423 K.

Al_2O_3 量の経時変化に示す。各合金とも初期には Al_2O_3 が生成し、 Al_2O_3 が $1.7 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ (酸化増量で $0.8 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ に相当) を超えると Cr_2O_3 の生成が始まる。この Cr_2O_3 の生成速度は A, G 合金が大きく、D 合金は小さい。

7. 酸化による合金中金属元素の濃度変化

酸化による合金元素の消耗の程度を調べるために、1423 K で酸化した D, G 合金の酸化皮膜を研磨により除去した後、湿式分析で Al, La, Ce の濃度を測定した。研磨の都合上、試験片としては厚み 100 μm のものを用いた。

結果を Fig. 11 に示すが、Al が完全に酸化消耗した後、La, Ce はかなりの割合で合金中に残存している。

8. 500 μm 厚の Fe-Cr 合金の酸化挙動

Al を酸化消耗した後の酸化挙動に対する La, Ce の影響を調べるために、La, Ce を添加した Fe-20Cr 合金の酸化試験を 1273 K で行った結果を Fig. 12 に示す。

永井⁽¹³⁾、Rhys-Jones⁽¹⁴⁾ が述べているように、La, Ce 添加量が増えるに従って耐酸化性は向上している。希土類元素を添加していない I 合金は 86.4 ks ですでに Breakaway が始まり酸化増量は $0.1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ を超え、345.6 ks で試験片全体が酸化され $0.8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ の酸化増量値を示した。Ce を添加した L 合金は 172.8 ks で、La を添加した J 合金は 432 ks で Breakaway していた。それに対して La, Ce の添加量の多い K, M 合金は 864 ks 酸化後

Fig. 11 Changes in Al, La or Ce contents in the bulk of the 100 μm thick Fe-20Cr-5Al alloy foils after the oxidation in air at 1423 K.

Fig. 12 Oxidation behavior of 500 μm thick Fe-20Cr alloy sheets in air at 1273 K.

も酸化皮膜は健全であった。K, M 合金で 259.2 ks 以後酸化増量の変化がないのは、Tendmon⁽¹¹⁾ が述べているように Cr_2O_3 として蒸発する速度と酸化速度が一時的に等しくなったためと推定される。

IV. 考 察

5% の Al を含有する 50 μm 厚の箔が酸化し、箔中の Al がすべて Al_2O_3 になった場合、その酸化増量は $0.8 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ と計算される。X 線回折および湿式分析に

よるとすべての供試箔で、酸化増量が $0.8 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ 未満のものでは、 Al_2O_3 のみが検出された。これは、箔中の Al が完全に酸化されるまでは、Cr は酸化されないことを示している。酸化増量が $0.8 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ を越えたものでは Al_2O_3 と Cr_2O_3 が検出された。EPMA によると Al_2O_3 は雰囲気側に、 Cr_2O_3 は Al_2O_3 と下地金属の間にそれぞれ層を成している。 Cr_2O_3 の解離圧は 1423, 1473 K でそれぞれ約 4×10^{-14} , 約 $4 \times 10^{-13} \text{ Pa}$ で、 Al_2O_3 の約 8×10^{-26} , 約 $2 \times 10^{-25} \text{ Pa}$ ⁽¹⁵⁾ よりはるかに高いため、 Cr_2O_3 は Al_2O_3 の解離酸素では生成しない。また、Fig. 6 に示したように La および Ce 添加合金に生成した Al_2O_3 皮膜にはマクロな欠陥は見られない。したがって、この Cr_2O_3 皮膜は Al_2O_3 皮膜を透過する酸素イオンにより生成すると考えられる。Breakaway 前では Fe 酸化物は検出されず、また、Fig. 9 に示したように Breakaway した箔では Fe 酸化物が Al_2O_3 および Cr_2O_3 皮膜を破壊していることから、Fe の酸化の開始が Breakaway の原因と推定される。以上から Fe-Cr-Al 合金箔の酸化は、箔中に金属 Al が存在し Al_2O_3 皮膜のみの成長が続く初期段階、金属 Al が酸化消耗して Al_2O_3 皮膜の成長が止まりこれと下地金属の間に Cr_2O_3 皮膜が成長する中期段階、Fe の酸化が始まり Breakaway する終期段階の 3 段階からなると言える。

このなかで特に中期段階の酸化挙動が La, Ce 添加により大きく異なる。La 添加合金ではこの段階での酸化速度が小さくかつ長時間続き、優れた耐酸化性を示している。これに対して、Ce 添加合金ではこの段階での酸化速度が大きくかつ短時間で Breakaway に至っている。Fig. 4, 5 によると中期段階の酸化挙動は放物線則ではなく直線則に従っている。そこで酸化増量 $0.8 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ 未満では放物線則に、それ以上では直線則に従っているとして求めた酸化速度定数を Table 3 に示す。放物線速度定数は測定数が少なく正確には求められないため、 $(0.8 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2})^2$ を酸化増量が $0.8 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ になった時間で割った値で代用したが、Fig. 2 の板厚 500 μm の試験片の場

合同様に、Ce 添加合金の方が La 添加合金より大きい。中期段階の直線則酸化速度定数は 1423 K で $1 \times 10^{-8} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 以下である。これは、Fig. 11 に示した、より低温での Fe-20Cr 合金の初期酸化速度 ($5 \times 10^{-8} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上) に比較して非常に小さい。中期段階で生成する Cr_2O_3 皮膜は Al_2O_3 皮膜の内側に生成し、蒸発による減量は考えられない。また、 Cr_2O_3 皮膜の生成速度には酸素分圧依存性はないと言われている⁽¹⁶⁾。そこで、中期段階の Cr_2O_3 生成速度が直線則に従い、またその速度定数が小さいのは、この酸化反応が酸素の Al_2O_3 皮膜透過過程で律速されているとして、La と Ce 添加の違いの原因を検討してみる。

希土類元素を添加した Fe-Cr-Al 合金に生成する Al_2O_3 皮膜は、主に酸素イオンの内方拡散で成長する⁽¹⁰⁾⁽¹⁷⁾と言われているので、ある酸化時間 t/s において単位時間当たりこの酸化皮膜を透過し下地金属に到達する酸素透過量 $J_0(t)/\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ は、その時間の単位時間当たりの酸化増量に等しいと近似できる。初期段階の放物線速度定数を $k_{p, \text{Al}}/\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 、酸化増量を $\Delta M(t)/\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$ とすると、

$$J_0(t) = \frac{d\Delta M(t)}{dt} = \frac{1}{2} (k_{p, \text{Al}}/t)^{1/2} \quad (1)$$

となる。50 μm 厚の 5%Al 含有合金での中期段階開始時間 t'/s は $6.4 \times 10^{-5}/k_{p, \text{Al}}$ で、その直前の J_0 は $62.5 k_{p, \text{Al}}$ となる。Table 3 に示した実験結果から求めた中期段階の直線速度定数 $k_{l, \text{Cr}}/\text{kgm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ は、この値よりかなり小さい値である。 Al_2O_3 皮膜では、酸素イオンは粒界を拡散する⁽¹⁸⁾とも言われているが、その具体的な機構は不明である。そこで、粒界拡散が起こっているとしても、粒内拡散と同様に 2 個の酸素イオン空孔を媒介として拡散が進行し、放物線速度定数 k_p に対する下記の Wagner の式⁽¹⁹⁾が適用できると仮定する。

$$k_{p, \text{Al}} = a D P'_{\text{O}_2}{}^{-1/6} \quad (2)$$

ここで、 $P'_{\text{O}_2}/\text{Pa}$ は酸化皮膜と下地金属界面の酸素分圧、 a は定数、 D は酸素分圧が 101325 Pa の時の酸化皮膜中の

Table 3 Oxidation rates and calculated Cr contents in the bulk, just before "Breakaway" oxidation took place, of 50 μm thick Fe-20~25 Cr-5Al alloy foils.

Alloy	1423 K				1473 K			
	$k_{p, \text{Al}}$ ($10^{-10} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)	$k_{l, \text{Cr}}$ ($10^{-10} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	$\frac{k_{l, \text{Cr}}}{k_{p, \text{Al}}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	N_{Cr} (mass%)	$k_{p, \text{Al}}$ ($10^{-10} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)	$k_{l, \text{Cr}}$ ($10^{-10} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	$\frac{k_{l, \text{Cr}}}{k_{p, \text{Al}}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	N_{Cr} (mass%)
C	2.4	24	10	<17	7.4	120	16	15
D	2.4	24	10	<17	7.4	62	8	15
E	2.4	24	10	<22	7.4	81	11	16
F	7.4	87	12	19	15	—	—	>20
G	7.4	52	7	18	15	170	11	17
H	7.4	77	10	19	15	200	13	18

$k_{p, \text{Al}}$: Parabolic rate constants for the growth of Al_2O_3 before mass gain exceeded $0.8 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$.

$k_{l, \text{Cr}}$: Linear rate constants for the growth of Cr_2O_3 growing after mass gain exceeded $0.8 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$.

N_{Cr} : Cr content in the bulk, just before "Breakaway" oxidation took place.

酸素イオンの拡散係数である。式(2)を式(1)に代入すると、

$$J_0(t) = \frac{1}{2} (aDP_{O_2}'^{-1/6}/t)^{1/2} \quad (3)$$

となる。初期段階では Al_2O_3 の生成が続き、 P_{O_2}' は Al_2O_3 の解離圧 $P_{O_2}(Al_2O_3)$ であるが、 Cr_2O_3 が生成する中期段階になると、 P_{O_2}' は Al_2O_3 - Cr_2O_3 界面の酸素分圧となる。この値は、 Cr_2O_3 の解離圧 $P_{O_2}(Cr_2O_3)$ 程度と考えられる。中期段階では、 t は中期段階開始時間 t' で固定されている。 Al_2O_3 - Cr_2O_3 界面の酸素分圧を $P_{O_2}(Cr_2O_3)$ で代用し、式(2)を用いて aD を $k_{p, Al}$ と $P_{O_2}(Al_2O_3)$ に置き換えると、中期段階では、 J_0 は時間に依存せず、下記のように表される。

$$J_0 = 62.5k_{p, Al} \{P_{O_2}(Cr_2O_3)/P_{O_2}(Al_2O_3)\}^{-1/12} \quad (4)$$

この値が、 $k_{l, Cr}$ に等しいとする。合金中の Cr, Al の活量係数を 1 と仮定し、Kubaschewski⁽¹⁵⁾ の自由エネルギー変化値 ΔG を用いて計算した $P_{O_2}(Cr_2O_3)$, $P_{O_2}(Al_2O_3)$ の値を式(4)に代入すると、 $T=1423\sim 1473$ K, $Cr=20\sim 25\%$ の範囲で、

$$k_{l, Cr} \doteq 7k_{p, Al} \quad (5)$$

となる。本式の比例係数と Table 3 の実験結果は概ね一致し、式の妥当性を示している。この式は中期段階の Cr_2O_3 皮膜の生成速度が初期段階の Al_2O_3 皮膜の生成速度に比例することを示している。したがって、Ce 添加合金箔に比較して、La 添加合金箔において中期段階の酸化速度が小さいのは、初期段階に生成速度の小さい、すなわち酸素イオンの拡散が遅い Al_2O_3 が生成したためと言える。

一般に、 Cr_2O_3 皮膜の耐酸化性が維持され続けるためには、酸化で消費される金属表面の Cr を金属内部からの拡散で補わなければならない。この拡散量は下地金属の Cr 濃度に比例する。酸化消耗により Cr 濃度が低下すると、拡散で供給される Cr 量が減少して Fe の酸化が始まり、酸化速度が急激に増加し Breakaway に至る⁽²⁰⁾。Fe の酸化が始まる段階になると、式(3)の P_{O_2}' は $P_{O_2}(Cr_2O_3)$ より高い Fe-Cr 酸化物の解離圧以上に上昇し、 J_0 は減少し酸化速度は低下すると推定される。しかし、Fig. 9 に示したようにこの Fe 酸化物は Cr 酸化物と異なり Al_2O_3 皮膜に混入する。これにより酸素の高速拡散路が生じて、酸素が急速に下地金属表面に拡散し始め合金中の Fe, Cr が急激に酸化し Breakaway に至ると考えられる。

Table 3 に、酸化増量から逆算した Breakaway 直前の Cr 濃度 N_{Cr} を示す。La 添加合金の場合、1423 K では Cr 濃度が 17% に低下しても Breakaway は起こらず、また、1473 K では Cr 含有量によらず N_{Cr} は 15~16% である。これに対して、Ce 添加合金では、1423, 1473 K ともに N_{Cr} は 18~19% 以上である。前述のように Cr_2O_3 皮膜の耐酸化性は、酸化で消費される Cr を金属内部からの拡散で補うことで維持される。したがって、中期段階の Cr_2O_3 皮膜の生成速度が小さい La 添加合金では、より少ない Cr 拡散量で Cr_2O_3 皮膜が維持され、Breakaway が開始す

る Cr 濃度が低下することになると考えられる。

また、Fig. 11 に示されたように、大半の La, Ce は Al 酸化消耗後も金属中に残存している。本実験の供試材は $S<0.03\%$, $O<0.005\%$ であり、硫化物、酸化物として固定されている La, Ce 量は 0.03% 以下で、残は合金として固溶している。したがって、Fe-Cr-Al 合金箔でも Fig. 12 の Fe-Cr 合金と同様に La, Ce が中期段階の Cr_2O_3 皮膜の耐酸化性改善に寄与していると考えられる。これが、G 合金箔が F 合金箔より耐酸化性がよい原因と考えられる。また、Fe-20Cr 合金の場合、同じ 0.03% 添加でも La 添加材に比較して Ce 添加材の耐酸化性が劣っている。Fe-Cr-Al 合金箔においても同様であり、それが Ce 添加合金箔で Breakaway が開始する Cr 濃度が La 添加合金箔より高い一因となっていると推定される。

Golightly⁽¹⁷⁾ は、希土類元素無添加の Fe-Cr-Al 合金では、 Al_2O_3 皮膜は酸素イオンの内方拡散と Al イオンの外方拡散で成長し、両者は同じ程度であると推定している。これと酸化速度自体も Ce 添加合金より小さいことから、希土類元素無添加合金箔において、中期段階の酸素供給速度は Ce 添加合金箔のそれよりも小さくなり、Breakaway 開始は遅れるはずである。しかし、実際には Fig. 3 に示したように希土類元素無添加合金は、Al 消耗後ただちに Breakaway している。これは、Fig. 10 に示されたように希土類元素無添加合金では、生成する Cr_2O_3 皮膜に、Fe の急激な酸化を防ぐ耐酸化性が著しく不足しているためと、Fig. 6 に示したように Al_2O_3 皮膜にクラックやボイドのようなマクロな欠陥があるためと考えられる。

V. 結 論

0.09% までの La, 0.06% までの Ce を添加した 50 および 500 μm 厚の Fe-20~25Cr-5Al 合金を 1423, 1473 K で酸化実験を行い、La, Ce の耐高温酸化性に対する影響を検討し、50 μm 厚の本合金箔の酸化について次のことが明らかになった。

(1) 50 μm 厚の Fe-20~25Cr-5Al 合金の酸化は、合金中に Al が残存し Al_2O_3 皮膜のみの成長が続く初期段階、Al が酸化消耗した後 Al_2O_3 皮膜と下地金属の間に Cr_2O_3 皮膜が成長する中期段階、Fe の急激な酸化が始まり Breakaway する終期段階の 3 段階からなる。

(2) 中期段階の Cr_2O_3 生成速度は初期段階に生成した Al_2O_3 皮膜を透過する酸素の供給量で律速され、酸化時間に対して直線則で表される。そしてその速度定数は初期酸化段階の放物線速度定数に比例する。

(3) La 添加合金では、初期段階に生成速度の小さい Al_2O_3 皮膜が生成するため、中期段階の Cr_2O_3 皮膜生成速度が小さい。さらに、La 添加による Cr_2O_3 皮膜の耐酸化性改善効果により、この合金では中期段階が長時間続き優れた耐酸化性を示す。

(4) Ce 添加合金では、初期段階に生成速度の大きな Al_2O_3 皮膜が生成するため、中期段階の Cr_2O_3 皮膜生成速度が大きくなる。そのため、この合金の耐酸化性は低い。

(5) 希土類元素無添加合金では、 Cr_2O_3 皮膜に Fe の急激な酸化を防ぐ耐酸化性がなく、この合金は Al 消耗後短時間に Breakaway する。

文 献

- (1) 根本力男：日本金属学会会報，**18**(1979)，192.
- (2) 齋藤安俊：鉄と鋼，**65**(1979)，747.
- (3) C. D. Dulieu *et al.*: SAE paper 770299(1977).
- (4) M. Nonnenmann: *ibid.*, 850131(1985).
- (5) 増田剛司，他：日産技報，**24**(1988)，62.
- (6) K. D. Vernon-Parry, C. R. M. Grovenor, N. Needham and T. English: *Mater. Sci. Tech.*, **4**(1988)，46.
- (7) G. Aggen *et al.*: US PAT. 4414023(1982).
- (8) 磯部 晋：電気製鋼，**58**(1987)，104.
- (9) T. Amano, S. Yajima and Y. Saito: *Proc. 3rd JIM Int. Symp. on High Temperature Corrosion of Metals and Alloys*, The Japan Institute of Metals, Supplement to *Trans. JIM*, Vol 24 (1983), p. 247.
- (10) 天野忠昭，矢島聖史，齋藤安俊：日本金属学会誌，**41**(1977)，1074.
- (11) F. S. Tendmon, Jr.: *J. Electrochem. Soc.*, **113**(1966)，766.
- (12) 池田雄二，新居和嘉：防食技術，**31**(1982)，156.
- (13) 永井 宏，村井照幸，三谷裕康：日本金属学会誌，**42**(1978)，756.
- (14) T. N. Rhys-Johnes, H. J. Grace and H. Kudielka: *Corros. Sci.*, **27**(1987)，49.
- (15) O. Kubaschewski and C. B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, 5th edition, Pergamon Press, Oxford, (1979)，254.
- (16) K. Ikeda and K. Nii: *Trans. JIM*, **18**(1977)，471.
- (17) F. A. Golightly, F. H. Stott and G. C. Wood: *Oxid. Met.*, **10**(1976)，163.
- (18) 齋藤安俊，阿竹 徹，丸山俊夫編訳：金属の高温酸化，内田老鶴圃，(1986)，107.
- (19) *ibid.*, 44.
- (20) 腐食防食協会編：高温酸化と高温腐食，丸善，(1982)，63.