水素焼鈍した Fe-20Cr-5Al 合金の 高温酸化挙動†

河野 雅 昭 石 井 和 秀
臼 井 幸 夫 佐 藤 進

川崎製鉄株式会社技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 8 (1997), pp. 715-720

Effect of Hydrogen Pre-Annealing on High Temperature Oxidation of Fe-20Cr-5Al Alloy

Masaaki Kohno, Kazuhide Ishii,
Yukio Usui and Susumu Satoh

Technical Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., Chiba 260

The effect of pre-annealing on the oxidation behavior of Fe-20 mass%Cr-5 mass%Al alloys containing up to 0.11 mass%La was examined by a cyclic oxidation test at 1423 K in air. SIMS and chemical analysis were carried out for thin oxide layers formed by pre-annealing and Al_2O_3 scales formed by oxidation. The oxidation rate of La-added Fe-20%Cr-5%Al alloys was decreased markedly by hydrogen annealing, while that of La-free alloy was not changed. La enrichment was found in both the thin oxide layer formed on the alloy annealed in hydrogen and the Al_2O_3 scale formed on that alloy. It is concluded that La enrichment in the oxide film formed during hydrogen annealing suppresses the inward diffusion of oxygen through the Al_2O_3 scale, resulting in a decrease in the oxidation rate.

(Received February 20, 1997)

Keywords: iron-chromium-aluminum alloy, lanthanum, alumina scale, annealing treatment, hydrogen atmosphere, oxidation rate

I. 結 言

Fe-Cr-Al 合金は、高温酸化雰囲気中で保護性に優れた Al_2O_3 皮膜が表面に生成し優れた耐高温酸化性を示すため、燃焼機器などの耐高温部材として使用されている。耐酸化性を維持するためには皮膜が合金表面に密着していることが必要であり、希土類元素や活性元素の添加が密着性の向上に有効であることが報告されている。その理由として、これらの添加元素による酸化皮膜の生成機構の変化や、酸化皮膜/下地合金界面での硫化物生成抑制などの機構が提案されている⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾。

近年、Fe-20 mass%Cr-5 mass%Al 合金の箔が自動車排ガス浄化装置のハニカム担体として利用されている⁽⁸⁾。この担体は排ガス中での加熱・冷却を繰り返し受けるため優れた酸化皮膜密着性が要求される。さらに、板厚が 50 μm 程度と薄くその体積に対する表面積の比が大きくなるため、酸化による合金中の Al の消耗・枯渇が生じやすく、酸化速度の低減も重要となる。著者らは、La⁽⁹⁾や、La とともに Zr⁽¹⁰⁾を

添加することで酸化速度が低減されることを報告した。一方、これらの合金箔が実用に供される場合は、圧延ままか焼鈍後の状態であるが、一般に酸化試験は焼鈍後表面を研磨した試料や圧延ままの状態で行われることが多く、焼鈍の酸化速度への影響を検討した例は少ない⁽¹¹⁾。

本研究では、希土類元素を添加していない Fe-20Cr-5Al 合金および 0.11 mass%までの La を添加した Fe-20Cr-5Al 合金を、水素および大気中で焼鈍して、焼鈍が酸化速度に及ぼす影響を検討した。

II. 実 験 方 法

供試材の化学成分を Table 1 に示す。これらは、容量 10 kg の真空高周波溶解炉で溶製し、Fe-20 mass%Cr-5 mass%Al を基本組成として La 含有量を変化させている。この鋼塊を熱間圧延および冷間圧延して板厚 0.5 mm の板および板厚 50 μm の箔とした。これら圧延まま材の他に、大気中で焼鈍を行った大気焼鈍材、水素雰囲気中で焼鈍を行った水素焼鈍材、および水素焼鈍材を 600 番のエメリーペーパーで表面研磨した焼鈍後研磨材を作製した。なお、焼鈍の条件はいず

† 1994年10月日本金属学会秋期大会において一部発表

Table 1 Chemical composition of alloys.

Alloy	(mass%)						
	Al	Cr	La	Si	Mn	P	S
A	5.02	20.1	—	0.06	0.01	0.003	0.002
B	5.08	19.8	0.025	0.03	0.01	0.006	<0.001
C	5.05	20.0	0.043	0.05	0.01	0.006	<0.001
D	5.10	20.1	0.079	0.03	0.01	0.007	<0.001
E	5.05	20.2	0.110	0.13	0.11	0.025	0.001

れの雰囲気においても 1223 K, 60 s とした。光学顕微鏡観察によると、圧延まま材では圧延組織であったのに対し、焼鈍を施した試料では粒径 20~30 μm 程度の再結晶粒組織であった。

これらの試料から 20 mm $\times$ 30 mm の短冊状試験片を切り出し、試験片上部に吊り下げ用として $\phi 1$ mm の穴を開けた後、アセトン、エチルアルコールで脱脂洗浄して酸化試験に供した。酸化試験は、大気雰囲気中で 1423 K に保持した電気炉に装入し、所定時間保持後炉外に取り出し空冷した後、重量を測定する繰り返し式で行った。ただし、La 無添加の合金 A では冷却中に酸化皮膜が剥離したため、熱天秤により連続的に重量変化を測定する方法を採用した。

さらに合金 E に対して下記の組織観察および分析を行った。水素中および大気中焼鈍後の表面については、オーグ電子分光法 (AES: Auger Electron Spectroscopy) および二次イオン質量分析法 (SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry) による表面からの深さ方向分析⁽¹²⁾を行った。SIMS 分析では一次イオンとして金属元素の二次イオン収率の高い O_2^+ イオンを用いた。圧延ままおよび水素焼鈍した後に所定時間大気酸化した試料については、液体窒素中で破断し酸化皮膜断面の走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) による観察と、10% 臭素メタノール溶液抽出法による酸化皮膜の湿式分析を行った。なお、AES, SIMS による分析および SEM による組織観察には板材を用いたが、酸化皮膜の抽出分析には地鉄の溶解を容易にするため箔材を用いた。

III. 実験結果

1. 酸化挙動に及ぼす La 含有量、焼鈍条件の影響

Fig. 1 に La を 0.11 mass% 添加した合金 E の各種の前処理試料の大気中 1423 K における酸化試験結果を示す。これらの試料の表面ではいずれも酸化皮膜の剥離は観察されなかった。圧延まま材、大気焼鈍材および焼鈍後研磨材の酸化による質量変化はほぼ同じ傾向を示しており、酸化前の母材の結晶粒径および圧延による加工歪が耐酸化性に及ぼす影響は小さいと考えられる。一方、水素焼鈍材の酸化増量値は大幅に減少した。Fig. 1(b) にこれらの結果を両対数表示で示す。直線の傾きは各処理条件ともほぼ 0.4 であり同程度の値をとったことから、酸化機構自体は大気酸化前の焼鈍雰囲気や表

Fig. 1 Effect of annealing treatment on oxidation behavior of 0.5 mm thick sheets of alloy E at 1423 K in air.

面研磨の有無によらず同一であり、酸化は近似的に放物線則に従っていると考えられる。

Fig. 2 に La 無添加の合金 A の大気中 1423 K における酸化増量の時間変化を熱天秤により測定した結果を示す。Fig. 1 の結果と異なり、圧延まま材および水素焼鈍材ともほぼ同様の重量変化を示しており、焼鈍による酸化挙動の違いは見られなかった。

Fig. 3 に、La 添加量が異なる合金 A, B, C, D, および E の圧延まま材および水素焼鈍材の、大気中 1423 K で 86.4 ks の連続酸化後の重量変化を示す。圧延まま材では 0.04 mass% までは La 添加量の増加に伴い酸化増量は減少したのに対し、それ以上の La 添加量では酸化増量は $0.55 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ 程度でほぼ一定であった。一方、水素焼鈍材では 0.04 mass% 以上の La を添加した試料においても、La 添加量の増加に伴い酸化増量が減少していた。Fig. 2 および 3 から、水素雰囲気中での焼鈍による酸化速度の低減は、La 含有量が多いほど顕著になることがわかった。

2. 酸化皮膜の組織観察および分析

Fig. 4 に合金 E の水素および大気焼鈍後の試料表面を

AES により深さ方向分析した結果を示す。両試料とも焼鈍により表面に Al を主体とする酸化皮膜が生成していた。また、水素焼鈍材の方が皮膜厚さが薄かった。なお、皮膜構造を薄膜 X 線回折法により同定したところ、いずれも $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のピークが検出された。これらの試料を SIMS により深さ方向分析した結果を Fig. 5 に示す。大気焼鈍材では皮膜中で La 強度が低くなったのに対し、水素焼鈍材の皮膜中では La 強度が高く La が濃化していた。

Fig. 6 に合金 E の圧延まま材および水素焼鈍材を 1423 K で所定時間大気酸化して形成された酸化皮膜断面の SEM 観察結果を示す。水素焼鈍材の酸化皮膜の厚さは圧延まま材のものより薄く、Fig. 1 の酸化増量にはほぼ対応するものであった。酸化皮膜の構造は両条件とも Golightly らの報告⁽¹³⁾と

Fig. 2 Effect of annealing treatment on oxidation behavior of 0.5 mm thick sheets of alloy A (La-free Fe-20Cr-5Al alloy) at 1423 K in air.

Fig. 3 Effect of La content and hydrogen annealing on mass gain after oxidation at 1423 K for 86.4 ks in air.

類似であった。すなわち、酸化初期に形成される皮膜は等軸晶粒であり、酸化の進行に伴って等軸晶粒と下地合金の間に形成される柱状晶粒の成長が支配的となった。また、酸化皮膜と下地合金の界面は平滑であり、ポイドや内部酸化物などは観察されなかった。

Fig. 7 に La 添加合金 E の圧延まま箔および水素焼鈍箔に 1423 K で 3.6 ks, 28.8 ks, 86.4 ks, 172.8 ks, 345.6 ks, および 691.2 ks の大気酸化を施して生成した酸化皮膜を、臭素メタノール法により抽出分析した結果を示す。抽出した残さ中の金属元素はほとんどが Al であった。ほかに微量の Fe, Cr および La が検出された。皮膜厚さが同じと推定される同一酸化増量で比較すると、圧延まま材より水素焼鈍材の方が酸化皮膜中の La 濃度が高く、かつこの La 濃化量の差は酸化の進行に伴い顕著になった。一方、皮膜中の Fe 濃度は圧延まま材、水素焼鈍材ともに酸化の進行に伴い低下する傾向を示したが、La の場合と異なり圧延まま材より水素焼鈍材の方が Fe 濃度は低くなった。皮膜中 Cr の分析値は、0.5~1.0 mass% の範囲でばらついており、明確な傾向は認められなかった。

Fig. 4 Depth profiles of 0.5 mm thick sheets of alloy E after annealing at 1223 K for 60 s, (a) in H_2 and (b) in air, obtained by AES.

Fig. 5 Depth profiles of 0.5 mm thick sheets of alloy E after annealing at 1223 K for 60 s, (a) in H_2 and (b) in air, obtained by SIMS.

Fig. 6 Cross-sectional SEM images of Al_2O_3 scales formed on alloy E after oxidation at 1423 K in air. (a), (b), and (c) were as rolled. (d), (e), and (f) were annealed in hydrogen at 1223 K for 60s before oxidizing.

IV. 考 察

La を含有する Fe-20Cr-5Al 合金を大気酸化処理前に水素雰囲気中で焼鈍することにより酸化速度が低減し、その程度は La 含有量が高い合金中ほど顕著であることが明らかになった。また、水素焼鈍材では焼鈍皮膜に La が濃化していることと酸化皮膜中の La 濃度が圧延まま材より高いことが見いだされた。本節では La を添加した Fe-20Cr-5Al 合金の耐酸化性が水素焼鈍により向上した理由について考察する。

Golightly ら⁽¹³⁾は SEM による酸化皮膜の断面観察から、希土類元素を添加した Fe-Cr-Al 合金の Al_2O_3 酸化皮膜は主に酸素イオンの内方拡散により Al_2O_3 /合金界面で新たな酸化物が生成することにより成長すると報告している。また、Quadackers ら⁽¹⁴⁾や Pint ら⁽¹⁵⁾は O^{18} トレーサーを用いた実験から、Fe-Cr-Al 合金の Al_2O_3 皮膜の成長は皮膜中の酸素の粒界拡散によると報告している。本研究で用いた La を添加した Fe-20Cr-5Al 合金でも、Fig. 6 で示したように酸化皮膜の形態は Golightly らの結果に類似しており、皮膜表面側は等軸粒でその内側が柱状晶粒であり、また皮膜と下地合金の界面にポイドが観察されないことから、酸化は皮膜中を酸素が短絡拡散することにより進行したものと考えられる。さらに、水素焼鈍材の酸化も近似的に放物線則に従っていること、および酸化皮膜の構造自体は圧延まま材と違いが見られないことから、水素焼鈍は酸化機構そのものを変化させるも

のではなく、酸化皮膜における粒界での酸素の拡散係数を低下させたものと推定される。

前報⁽⁹⁾で Fe-20Cr-5Al 合金において、次に述べるように箔の酸化挙動を検討することにより Al_2O_3 皮膜生成時の酸素の拡散挙動を推定できることを示した。この合金箔の酸化は、まず放物線則に従って Al_2O_3 皮膜が生成し(酸化の第 1 段階)、箔中の Al が完全に酸化消耗した後に Al_2O_3 皮膜と下地合金の界面で直線則に従って Cr_2O_3 層が生成(酸化の第 2 段階)することにより進行する。このとき、 Cr_2O_3 皮膜の成長速度は Al_2O_3 皮膜を通して供給される酸素の拡散量に律速される。したがって、 Cr_2O_3 皮膜の成長速度が小さいものは、その外層の Al_2O_3 皮膜中での酸素の拡散量が少ないと推定するものである。そこでこの方法を用いて、水素焼鈍が酸化皮膜中の酸素拡散に及ぼす影響を検討してみる。Fig. 8 に圧延ままおよび水素焼鈍を行った合金 E の 50 μm 厚箔について、大気中 1473 K における酸化増量の時間変化を示す。板厚 50 μm の場合、箔中の Al がすべて Al_2O_3 となったときの質量増加の値は $0.8 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ であるので、酸化をこの値で分けて、 Al_2O_3 皮膜生成段階の放物線酸化速度定数 $k_{p, \text{Al}}$ と Cr_2O_3 皮膜生成段階の直線酸化速度定数 $k_{l, \text{Cr}}$ を求めたものを Table 2 に示す。圧延まま箔に比較して、水素焼鈍箔では、 $k_{p, \text{Al}}$ とともに $k_{l, \text{Cr}}$ も低下している。この結果は、水素焼鈍材では Al_2O_3 皮膜中での酸素拡散量が減少し酸化速度が低下したとの前述の推定を支持するものである。また、著者らは透過型電子顕微鏡(TEM)観察により La が

Fig. 7 Effect of hydrogen annealing on the relationship between mass gain and (a) La, (b) Fe, and (c) Cr concentrations in Al_2O_3 scale grown on 50 μm thick foils of alloy E oxidized at 1423 K in air.

Al_2O_3 皮膜の結晶粒界に濃化していることを見だし、これが酸化速度を低減する可能性を示した⁽¹⁶⁾。本実験においても水素焼鈍材では焼鈍皮膜で La が濃化しており、つづく大気酸化により生成した酸化皮膜中でも La 濃度が圧延まま材より高いことが見いだされたことから、水素焼鈍により酸化皮膜粒界での La の濃化が推進され、これが酸素拡散を抑制したものと推定される。

次に、水素焼鈍により焼鈍および酸化皮膜中の La 濃度が高くなる原因は以下のように考えられる。Fe, Cr, Al および La がそれぞれ独自の酸化物を生成する場合の平衡解離酸素圧 P_{O_2} を、本実験の焼鈍温度である 1223 K について酸化物の熱力学データベース MALT2⁽¹⁷⁾により計算すると Table 3 に示す値となる。大気焼鈍の場合の酸素分圧は約 2×10^4 Pa であるので、Fe, Cr, Al および La はいずれも熱力学的に酸化しうる条件である。それに対して、水素焼鈍の場合の酸素分圧は使用したガスの純度および露点から約 1×10^{-20} Pa

Fig. 8 Effect of hydrogen annealing on oxidation behavior of 50 μm thick foils of alloy E at 1473 K in air. Open and closed marks indicate Al_2O_3 growth stage and Cr_2O_3 growth stage, respectively.

Table 2 Oxidation rate constants of 50 μm thick foils of alloy E oxidized at 1473 K.

	$k_{p,\text{Al}} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	$k_{l,\text{Cr}} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
As rolled foil	10×10^{-10}	33×10^{-10}
Annealed in H_2	3×10^{-10}	11×10^{-10}

$k_{p,\text{Al}}$: Parabolic rate constants for 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 growth of Cr_2O_3 after mass gain exceeded $0.8 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$.

Table 3 Equilibrium dissociation pressure of various oxides at 1223 K.

Oxide	Equilibrium dissociation pressure, P_{O_2}/Pa
Fe_2O_3	5×10^{-10}
Fe_3O_4	3×10^{-11}
FeO	1×10^{-11}
Cr_2O_3	2×10^{-18}
Al_2O_3	2×10^{-31}
La_2O_3	1×10^{-35}

と見積もられる。このような低い酸素分圧中での焼鈍では Fe や Cr は酸化されず、解離圧の最も低い La が優先的に酸化されて、焼鈍皮膜中に La の濃化が生じたものと考えられる。この濃化した La がつづく大気酸化時に皮膜粒界での酸素拡散係数を低減し、 Al_2O_3 皮膜/合金界面に供給される酸素量を抑制するため酸化速度が低下し、さらに La 濃度が高い酸化皮膜の成長が続いたと考えられる。

V. 結 言

0.11%までの La を含有した Fe-20Cr-5Al 合金について、圧延まま、水素および大気雰囲気中で焼鈍したものおよび水

素焼鈍後研磨したものをを用いて酸化試験を行い、高温酸化挙動に及ぼす焼鈍の影響を検討した。

(1) La を含有した Fe-20Cr-5Al 合金に水素雰囲気中で焼鈍処理を施すと、その後の酸化での酸化速度が低下する。その程度は合金中の La 含有量が多いものほど顕著である。

(2) 水素焼鈍材では、焼鈍皮膜中に La が濃化している。また、その後の大気酸化による酸化皮膜中の La 濃度も高い。

(3) 水素中での焼鈍により La 濃度が高く酸素拡散能が低い焼鈍皮膜が形成されると、その後の大気酸化においても La 濃度が高く酸素拡散能が低い酸化皮膜の生成が続き、 Al_2O_3 皮膜/合金界面に供給される酸素量が抑制されるため酸化速度が低下するものと考えられる。

文 献

- (1) 根本力男：日本金属学会会報，**18**(1979)，192。
(2) 斎藤安俊：鉄と鋼，**65**(1979)，747。

- (3) 本間禎一：日本金属学会会報，**24**(1985)，126。
(4) 谷口滋次：防食技術，**38**(1989)，177。
(5) 谷口滋次：高温学会誌，**15**(1989)，125。
(6) Y. Saito and B. Öney: Surf. Coatings Tech., **43/44**(1990)，336。
(7) F. H. Stott, G. C. Wood and J. Stringer: Oxid. Met., **44**(1995)，113。
(8) 川崎龍夫，石井和秀，松崎 実，三田裕弘，広橋順一郎：日本金属学会会報，**32**(1993)，426。
(9) 石井和秀，川崎龍夫：日本金属学会誌，**56**(1992)，854。
(10) 河野雅昭，清水 寛，吉岡啓一：材料とプロセス，**5**(1992)，854。
(11) 池上雄二，岡登信義：材料とプロセス，**6**(1993)，1736。
(12) 臼井幸夫，山本 公，下村順一，河野雅昭，石井和秀，吉岡啓一：分析化学，**45**(1996)，625。
(13) F. A. Golightly, F. H. Stott and G. C. Wood: J. Electrochem. Soc., **126**(1979)，1035。
(14) W. J. Quadakkers, H. Holzbrecher, K. G. Briets and H. Beske: Oxid. Metals, **32**(1989)，67。
(15) B. A. Pint, J. R. Martin and L. W. Hobbs: Oxid. Metals, **39**(1993)，167。
(16) 石川 伸，河野雅昭，前田千寿子，石井和秀，下村順一，吉岡啓一：日本金属学会誌，**60**(1996)，463。
(17) 日本熱測定学会編：熱力学データベース MALT2，科学技術社，(1993)。