

令和元年5月22日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14436

研究課題名(和文)高温酸化により形成する保護性アルミナスケールの組織制御による高機能化

研究課題名(英文)Improvement of performance of oxidation resistance of Al₂O₃ scale by microstructural control

研究代表者

林 重成 (Hayashi, Shigenari)

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：10321960

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：Fe-Cr-Al-RE合金上に形成するアルミナスケールの組織に及ぼすCr、AlおよびREの影響を調査し、成長速度が遅く耐酸化性に優れるアルミナスケールの組織制御手法を検討した。

アルミナスケールの結晶粒径は、CrまたはAl濃度の増加より小さくなった。その原因として合金表面におけるアルミナの過飽和度の増加によるアルミナの核生成頻度の増加を提案した。REの添加もアルミナ粒径を微細化する効果があり、これは結晶粒界に偏析したZrイオンにより結晶粒の粗大化が抑制されるためであることが明らかになった。

成長速度の遅いアルミナスケールを形成させるための合金設計指針を提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

耐熱合金を高温過酷環境下から守るためにはアルミナやクロミア等の保護性酸化スケールが必要である。これまでの耐熱合金の耐酸化性向上に関する合金設計は、酸化スケールを早期に形成し、それを長時間安定に維持させることに主眼が置かれていた。

本研究成果は、アルミナスケールの耐酸化性に関する特性を向上させるためにはその組織を制御することが必要であることを示すとともに、合金元素がアルミナスケールの組織に及ぼす影響を材料学的に明らかにした。高温酸化で形成する酸化スケールの特性向上に組織制御を提案した本成果は学術的に高い意義を持つ。本成果は耐熱合金の設計にも直接繋がることから、高温材料分野に対する貢献度は高い。

研究成果の概要(英文)：The effect of Al, Cr and Reactive elements(REs) on the microstructure of alumina scale was investigated in order to enhance the oxidation resistance of an alumina scale by microstructure control.

The grain size of alumina scale became smaller with higher Al and Cr contents in alloys. The effect of those elements on the grain size of alumina is attributed to an increase of rate of nucleation due to higher supersaturation of alumina in the subsurface region. RE addition was also found to decrease the grain size of alumina. It was found that RE, which is segregated at grain boundaries of alumina suppresses the grain coarsening during high-temperature oxidation.

In order to form the alumina scale with lower growth rate, it is proposed that the alloys must have proper composition which allows to form the coarse alumina grains from the very initial oxidation.

研究分野：高温酸化・耐熱合金

キーワード：アルミナスケール 組織制御 活性元素

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

安定アルファアルミナスケールは、高温での熱力学的安定性に優れ、耐熱合金の表面に形成することにより優れた高温耐酸化・耐腐食特性を発揮する。アルミナスケールの耐酸化特性は、その成長速度を低下させることにより向上するが、アルミナスケールの成長速度は、酸化物あるいはアルミニウムイオンの粒界拡散速度により支配されるため、成長速度を低下させるためにはこれらイオンの粒界拡散係数を低下させる、あるいは粗大な結晶粒から構成されるアルミナスケールを形成させる必要がある。アルミナの粒界拡散係数は、Zr 等の活性元素の低下により低下することが知られているが、高温酸化で形成するアルミナスケールの結晶粒径をコントロールする手法については、これまで報告されていない。

熱酸化により形成するアルミナスケールは、酸化初期に準安定アルミナが形成し、それが安定アルファアルミナスケールへと相変態することが知られている。我々のこれまでの研究より、アルミナの準安定-安定相変態挙動は、合金表面へのナノオーダーの Fe や Ni 等のコーティングにより促進あるいは遅延させることが可能であり、この相変態の促進あるいは遅延がアルミナスケールの結晶粒径と強く関係していることが明らかとなっていた。

2. 研究の目的

耐高温酸化性に優れる安定アルファアルミナスケールの微細組織(結晶粒径)を制御することにより、通常の耐熱・耐酸化合金または耐酸化コーティングを高温酸化した際には得ることのできない成長速度が極めて遅く保護性に優れた粗大結晶粒から構成されるアルファアルミナスケールの形成手法(表面改質法)を提案すること、また、本手法により高温酸化における新たな耐酸化性向上手法の指導原理を提案することを目的とした。

3. 研究の方法

研究当初の計画では、様々元素のナノコーティングによるアルミナスケールの相変態の促進および遅延によりアルミナの結晶粒径コントロールを検討することとしていた。一方、Fe-Cr-Al-REs(REs: Reactive Elements)を用いた予備実験の結果、Cr や Al 濃度に依存してアルミナスケールの結晶粒径が顕著に変化することが明らかになったことから、当初の計画を変更し、Al および Cr 濃度の異なる Fe-Cr-Al 合金およびそれらに RE として Zr または Y を添加した合金を用いて、それら添加元素およびその濃度がアルミナスケールの組織に及ぼす影響を検討し、母材の組成設計によるアルミナスケールの組織制御法の提案を目指すこととした。

研究に用いた合金は Fe-4~24Cr, Fe-6~10Al および Fe-4~24%Cr-6~10%Cr およびそれらに 0.01~0.1%Zr または Y を含む合金(at.%)である。高温酸化実験では、合金の昇温過程を含む短時間の酸化中に合金表面に形成する遷移酸化物からアルミナスケール形成に伴う酸化スケールの組織と構造の時間変化を TEM および SPring-8 の放射光を用いて詳細に検討するとともに、形成したアルミナスケールの長時間の高温酸化中の組織変化を TEM や STEM-EDS を用いて詳細に検討した。

高温酸化実験は、大気中、1000°C で実施し、熱天秤を用いてアルミナスケールの成長速度を連続的に測定して、成長速度とアルミナスケールの組織の関係を調査した。

また、合金元素がアルミナスケールの組織に及ぼす影響を検討するために、Fe-Cr-Al 合金の 1000°C における拡散実験を行い、Al の拡散に及ぼす Cr の影響を評価した。

4. 研究成果

(1) アルミナスケールの組織に及ぼす Cr および Al 濃度の影響

図 1 に 400 時間酸化後の異なる Cr および Al 濃度を有する Fe-Cr-Al 合金上に形成したアルミナスケールの断面組織を示す。いずれの合金上に形成したアルミナスケールも、外層と内層の二層から構成されている。一方、これらの合金上に形成したアルミナスケールの組織は大きく異なり、Cr 濃度および Al 濃度が高いほど、アルミナスケールを構成する結晶粒径は小さくなること、特にアルミナスケールの組織に及ぼす Al 濃度の影響は顕著であり、結晶粒径は小さくなること、特に、外層のアルミナの結晶粒径が著しく小さくなることが分かった。図 2 に示すアルミナスケールの内層/外層界面(OI: original interface)からの厚さ方向の距離と結晶粒径の関係から、内層のアルミ

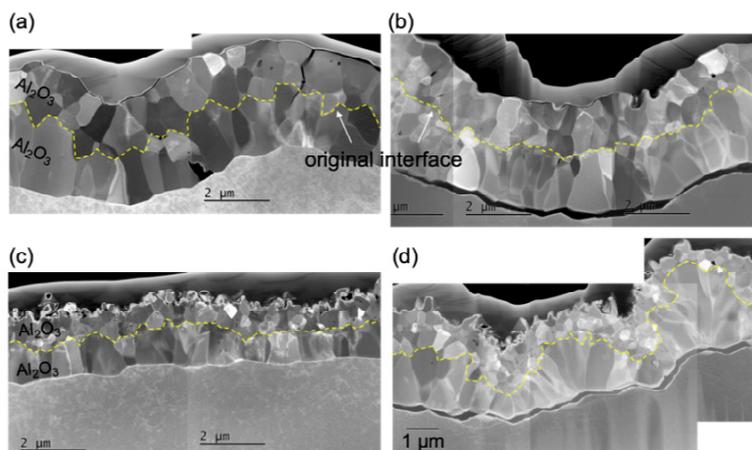


図 1 大気中で 400 時間酸化した試料上に形成したアルミナスケール (a) Fe-4Cr-6Al, (b) Fe-24Cr-6Al, (c) Fe-4Cr-10Al, (d) Fe-24Cr-10Al

ナの粒径は OI からスケール合金界面に向かって直線的に増大するのに対して、外層のアルミナの粒径は、ほぼ一定の値を取ることが分かった。また、内層の粒径は Cr 濃度が高いほど小さいが、Al 濃度依存性は認められないこと、一方、外層の粒径は Al および Cr 濃度が高いほど小さくなることが分かった。

図 3 に示す大気中で 650, 900 および 1000°C まで昇温した際に形成したスケールの断面組織から、650°C までの昇温後には、いずれの合金上にも類似したスケールが形成し、スケールと合金の界面に明るいコントラストのアモルファルアルミナ層が形成していることがわかった。その後 900°C まで昇温すると、低 Al 合金ではスケール直下に内部アルミナが形成するが、高 Al 合金ではアモルファスアルミナが安定相であるアルファアルミナへと相転移することがわかった。さらに、1000°C まで昇温すると、いずれの合金上にも連続的なアルミナスケールが形成している。すなわち、低 Al 合金では内部アルミナが繋がって連続的なアルミナスケールが形成すること、一方、高 Al 合金ではアモルファスアルミナ層が相転移することによりアルミナスケールが形成することが明らかになった。

低 Al 合金上に形成した内部アルミナの観察面における単位長さ当たりの数密度 ρ は、4Cr 合金の $\rho_{4Cr} = 10.1$ ppts/ μm に対して、24Cr 合金では $\rho_{24Cr} = 16.2$ ppts/ μm と大きくなっており、高 Cr 合金で内部アルミナの核生成頻度がより高いことが分かった。この内部アルミナの数密度の比 $R_{ppt} = \rho_{4Cr} / \rho_{24Cr} = 0.625$ は、図 2 に示したそれぞれ 4Cr と 24Cr 合金上に形成したアルミナスケールの内層/外層界面における結晶粒径 r の比 $R_{dia} = r_{6Cr} / r_{24Cr} = 0.595$ とほぼ等しいことから、アルミナスケールを構成する結晶粒径（特に内層のアルミナ）は、初期の核生成挙動により支配されることが明らかになった。

Table 1 に Fe-Cr-Al 三元系の拡散実験より得た 1000°C における相互拡散係数の一例を示す。Al の相互拡散に対する Cr の交差係数は正の値を持つことがわかる。図 4 に示す、650°C まで昇温後の Fe-24Cr-6Al 合金における各元素の厚さ方向の濃度分布より、酸化のごく初期には、Fe および Cr が酸化され、遷移酸化物を形成しており、その結果、合金表面近傍では脱 Cr 層が形成している。この脱 Cr 層の影響により、合金表面近傍では Al の外方拡散流束が増加していると考えられ、それは高 Cr 合金でより顕著となる。これらの実験結果より、高 Al 合金および高 Cr 合金上に形成したアルミナスケールの粒径がより細くなった要因は、合金表面近傍におけるアルミナの過飽和度が増大し、アルミナの核生成頻度が増加したためであることが明らかになった。

(2) アルミナスケールの組織に及ぼす REs の影響

図 5 に Fe-24Cr-10Al 合金に 0.01~0.1% の Zr を添加

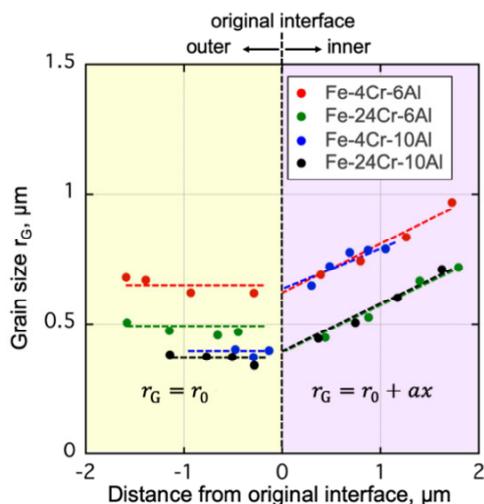


図 2 OI からの距離とアルミナスケールを構成する結晶粒径の関係

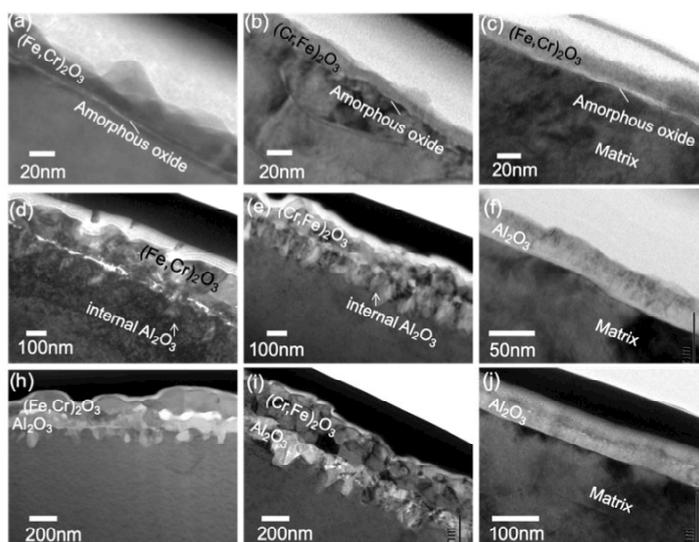


図 3 (a)(b)(c)650°C, (d)(e)(f)900°C, (h)(i)(j)1000°C まで昇温後の各試料の断面組織 (a)(d)(h)Fe-4Cr-6Al, (b)(e)(i)Fe-24Cr-6Al, (c)(f)(j)Fe-4Cr10Al

Table 1 FeCrAl 三元系の 1000°C における相互拡散係数

intersection (at.%)			interdiffusion coefficient (10^{-9} cm ² /sec)			
Fe	Cr	Al	\bar{D}_{AlAl}^{Fe}	\bar{D}_{AlCr}^{Fe}	\bar{D}_{CrCr}^{Fe}	\bar{D}_{CrAl}^{Fe}
88.6	2.9	8.5	1.54	0.19	0.63	0.057
84.5	7.4	8.1	1.44	0.15	0.55	0.13

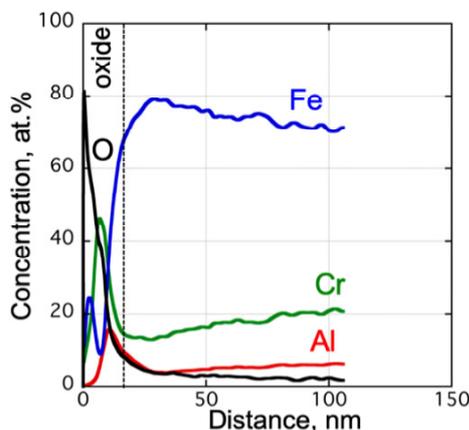


図 4 大気中で 650°C まで昇温した Fe-24Cr-6Al 合金の GD-OES による各元素の厚さ方向の濃度分布

した合金を大気中、100時間酸化した後生成したアルミナスケールの断面組織を示す。Zrの添加量の増加に伴って、アルミナスケールは薄くなることわかる。また、このスケールの厚さの減少は、主に外層スケールの厚さが低下することに起因している。Zr添加による外層スケール厚さの減少は、これまで報告されており、外層スケールはアルミニ

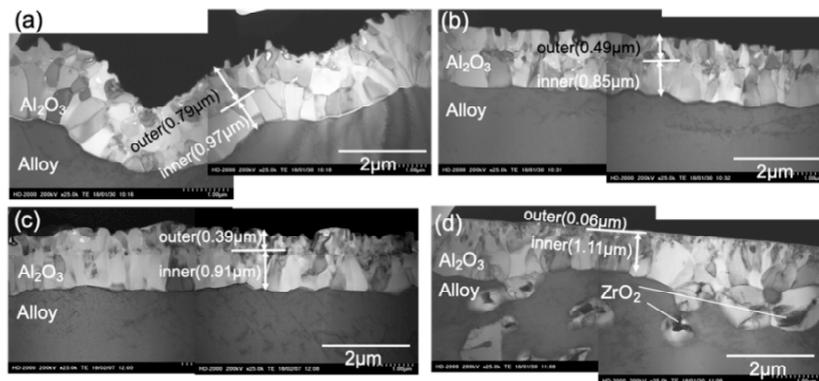


図5 大気中で100時間酸化したFe-24Cr-10Al合金上に形成したアルミナスケール (a)0Zr, (b)0.01Zr, (c)0.03Zr, (d)0.1Zr

ウムの外方拡散により成長することから、Zrがアルミナスケールの結晶粒界に偏析することにより、スケール中のアルミニウムイオンの外方拡散を抑制するためであると説明されている。

一方、内層スケールの厚さは、Zr添加量の増加に伴って増加していることがわかった。0.1Zr合金では、合金内部にZrの内部酸化物が形成し、その部分ではアルミナスケールがZr内部酸化物と繋がることにより、内層スケールの厚さは増加しているが、その他の部分では、0.1Zr添加合金の内層スケール厚さは一番厚くなった。図6に100時間および400時間酸化後のアルミナスケールの結晶粒径とOIからの距離の関係について示す。図2と同様に、内層スケールの厚さは、OIから直線的に増加し、その傾きはZr添加量には依存しない。一方、100時間酸化後と400時間酸化後の結晶粒径を比較すると、0.01Zr添加合金およびZr無添加合金では、結晶粒サイズは大きくなっているのに対して、0.1Zr合金では殆ど変化していないことがわかった。すなわち、アルミナスケールの結晶粒径はいずれの合金においても、OIから内方への成長に伴ってそのサイズが増大するが、高温酸化中にその結晶粒サイズが粗大化していること、またその粗大化は、Zr添加によって抑制されていることが明らかになった。図7に示すように、各合金上に形成したアルミナスケールのOIにおける結晶粒径を時間に対して整理すると、Zr無添加合金では結晶粒径は約1/3の傾きで増大するのに対し、0.1Zr添加合金ではその傾きは小さくなる。0.01Zr添加合金では、約1時間までは、0.1Zr合金とほぼ同じ傾きを示すが、その後は無添加合金とほぼ同様に1/3の傾きで粗大化していることがわかった。この結果は、アルミナスケールを構成する結晶粒は、高温酸化中に粗大化を生じており、それは拡散成長であること、Zr添加はそれを抑制するが、その抑制効果は高Zr添加でより顕著であることを示している。

背景で述べた様に、アルミナスケールの成長は結晶粒界を移動するイオンの拡散により支配されるため、粗大な結晶粒から構成されるアルミナスケールは成長速度が遅く、耐酸化性に優れるといえる。Zr添加は、特にアルミニウムイオンの粒界拡散係数を低下させることにより、アルミナスケールの成長速度を低下させるが、本研究からは、結晶粒径の粗大化を阻害し、逆にアルミナスケールの耐酸化性を低下させる効果があることが明らかになった。従って、耐酸化性に優れるアルミナスケールを形成させるためには、酸化の初期より粒径の大きなアルミナスケールを形成させる合金組成(例えば低Alかつ低Cr合金)を用い、かつ活性元素による粒界拡散係数の低減を図ることが必要であることが明らかになった。

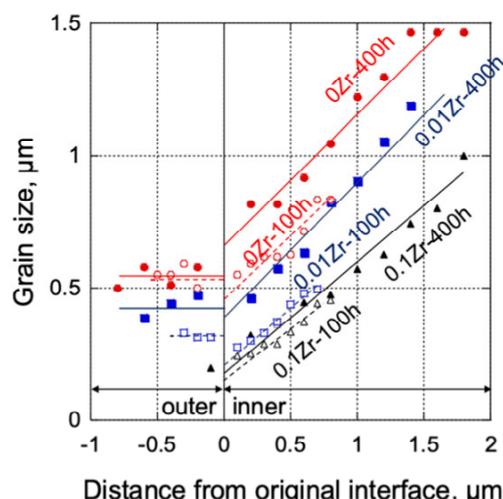


図6 異なる時間酸化したアルミナスケールのOIからの距離と結晶粒径の関係

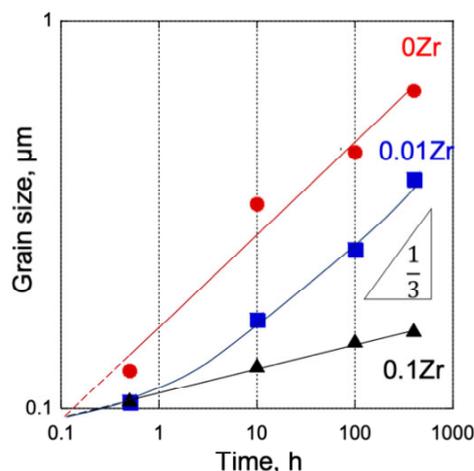


図7 アルミナスケールの結晶粒径と時間の関係

〔雑誌論文〕（計 4 件）

1. S. Yoneda, S. Hayashi, and S. Ukai, The Transition from Transient Oxidation to Protective Al₂O₃ Scale on Fe-Cr-Al Alloys During Heating to 1000°C, Oxidation of Metals, vol.89, No.1/2, 81-97, (2018). 査読有
2. S. Yoneda, S. Hayashi, I. Saeki, and S. Ukai, The Effect of Cr on the Lifetime of Al-Rich Amorphous Oxide layer Formed on Fe-Cr-Al Alloys at 650°C, Oxidation of Metals, vol.88, no.5/6, 669-686, (2017). 査読有
3. S. Yoneda, S. Hayashi, I. Saeki, and S. Ukai, Investigation of Initial Transient Oxidation of Fe-xCr-6at.%Al Alloys Using Synchrotron Radiation During Heating to 1000°C in Air, Oxidation of Metals, vol.86, No.3/4, 357-370, (2016). 査読有
4. S. Hayashi, Y. Takada, S. Yoneda, and S. Ukai, Metastable-Stable Phase Transformation Behavior of Al₂O₃ Scale Formed on Fe-Ni-Al Alloys, Oxidation of Metals, vol.86, No.1/2, 151-164, (2016). 査読有

〔学会発表〕（計 8 件）

1. S. Hayashi, “Factors affecting the microstructure of thermally grown Al₂O₃ scale”, Gordon Research Conference High temperature corrosion (invited), (2019).
2. 前田透真, 林 重成, 鶴飼重治, “アルミナ皮膜の組織に及ぼす Zr 添加の影響”, 日本金属学会秋期講演大会, (2018).
3. T. Maeda, S. Hayashi, S. Ukai, “Effect of Zr addition on microstructural development of Alumina scale formed on FeCrAl alloys”, International Symposium on High-Temperature Oxidation and Corrosion, 2018, Japan, (2018).
4. 前田透真, 林 重成, 鶴飼重治, “FeCrAl 合金の遷移酸化挙動に及ぼす Zr の影響”, 日本金属学会春期講演大会, (2018).
5. 林 重成, “放射光を用いた in-situ 高温 X 線回折の高温酸化研究への適用”, 日本金属学会春期講演大会, (2018).
6. 米田鈴枝, 林重成, 鶴飼重治, “Fe-Cr-Al 合金上の保護性アルミナ皮膜の成長と初期酸化挙動の関係”, 日本金属学会秋期講演大会, (2016).
7. 米田鈴枝, 林重成, 鶴飼重治, “Al-rich アモルファス酸化物層から保護性アルミナ皮膜への遷移挙動”, 日本金属学会春期講演大会, (2016).
8. S. Yoneda, S. Hayashi, “The effect of Cr on oxidation of Fe-Cr-Al alloys at lower temperatures”, 9th International Symposium on High-Temperature Corrosion and Protection of Materials, Les Embiez Island, France, (2016).

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：米田 鈴枝

ローマ字氏名：Yoneda Suzue

所属研究機関名：地方独立行政法人北海道立総合研究機構

部局名：産業技術研究本部工業試験場

職名：研究職員

研究者番号（8 桁）：30806005

(2)研究協力者
なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。