

第3章 水蒸気酸化特性の支配因子

3.1 緒言

第2章ではアルミナイジング処理材の水蒸気酸化特性および安定性が非常に優れていることがわかった。この優れた耐酸化性は FeAl 皮膜が存在することで維持されるのか、それとも表面の Al 濃度だけが重要なのだろうか。FeAl 皮膜は Al 濃度が低下すればやがて消失することになるが、このような場合の耐酸化性について検討したい。第2章で検討したように FeAl 皮膜が消失するには長期にわたる試験が必要になると予想されるため、この消失するまで実験するのは現実的ではない。これに対し、FeAl 皮膜を薄くするかあるいは除去した場合、さらに表面の Al 濃度が低い場合について酸化特性を調査することで、酸化特性と合金表面の Al 濃度との関係や、アルミナイジング処理材の長時間経過後の水蒸気酸化特性を評価できると考えられる。

第3章では、FeAl 皮膜の有無および表面 Al 濃度と耐酸化性との関係を調査し、水蒸気酸化特性の支配因子を検討する。

3.2 実験方法

3.2.1 供試材

第2章で用いた試料と同様のアルミナイジング処理材を作成した。さらにこのアルミナイジング処理材に対し、Fig. 3-1 に示すようにおよそ 1/200 の緩やかな勾配で表面を斜めに研磨除去することで皮膜断面を広く露出させた。研磨の際には最終的に#600 の SiC 耐水研磨紙を使用し乾式研磨で仕上げた。これにより、図中に示すように FeAl 皮膜の初期表面 (A)、FeAl 皮膜が徐々に薄くなる領域(B)、内層が徐々に薄くなる領域(C) および母材の領域(D) が連続した試料表面を作成した。このとき内層は Al 濃度の勾配があることから、内層が徐々に薄くなる領域(C) においては母材側へ向かって Al 濃度が徐々に低下していく表面となる。

3.2.2 試験方法

第2章と同様の条件で水蒸気酸化試験を実施した。試験時間は比較的短時間の650hとし、ある程度酸化は進行するが皮膜組織の変化は少ない時間とした。

3.3 実験結果

3.3.1 水蒸気酸化試験後の表面状態および生成した酸化物

700°Cで650h水蒸気酸化試験後の試料表面をFig. 3-2に示す。図中にはFeAl皮膜や内層等の4領域(A)～(D)の境界を破線で示す。初期表面(A)、FeAl皮膜断面(B)、内層断面(C)および母材領域(D)にかけて表面の色が変化しているのがわかる。特に(B)と(C)の境界で酸化スケールの色が明確に変化し、さらに(C)の領域内でさらにその様相が変化し(D)へと酸化が激しくなっていく様子が観察される。

水蒸気中で形成した酸化物を特定するために、この試料表面に対してX線回折を実施した。解析にあたり、領域(D)表面の酸化スケール最表層がほとんど剥離していたため、これを分離して試料表面の解析を行った。また、分離された酸化スケールに対しても同様の解析を行った。Fig. 3-3(a), (b)に試料表面および剥離した酸化スケールのX線回折パターンを示す。試料表面(a)で最も強いパターンはFeAlである。酸化物については $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 が同定された。剥離した酸化スケール(b)では Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 が存在するのがわかる。(a)では $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ の量が最も少なくなっており、Fe系酸化物については、(a)では Fe_3O_4 が多く Fe_2O_3 が少ないのに対し、(b)では逆に Fe_2O_3 が多く Fe_3O_4 が少なくなっている。

3.3.2 FeAl皮膜の有無およびAl濃度と酸化スケール厚さの関係

試験後の試料断面の組織解析を実施した。Fig. 3-4(a)～(f)に示すように特徴的であった点の断面組織をFig. 3-5(a)～(f)に示す。断面(a), (b)すなわち初期表面およびFeAl皮膜断面では酸化スケールは目立たないが、内層断面に入った領域(c)および(d)では薄い酸化スケールが形成している。内層断面中の(e)に示す点において急激に酸化スケールが厚くなっており、それ以降で激しい酸化が進行しているのがわかる。

酸化スケールがどの領域でどれだけの厚さであったかを知るために、Fig. 3-6 に示すように初期表面からの深さ l と酸化スケール厚さ x との関係を調べた。その結果をグラフにまとめたのが Fig. 3-7 である。図中には各領域 (A) ~ (D) の境界および Fig. 3-5 の断面写真 (a) ~ (f) との対応を示している。内層断面(C) に入り厚さ数 μm の酸化スケールが形成しており、内層の中央部で急激に厚さを増している。このとき同時に内層スケールの厚さも急激に増加していた。酸化スケール厚さは母材領域(D) との境界付近で外層が約 $80\mu\text{m}$ に、内層が約 $100\mu\text{m}$ に達している。母材の領域については図に示していないが、外層、内層ともに領域(C) と領域(D) の境界部と同程度の酸化スケールが形成していた。Fig. 3-2 に見られるような分離した酸化スケールは領域(C), (D) の境界よりやや (C) に入ったあたりから (D) 全体にわたり形成していた。Fig. 3-8 には酸化スケール厚さを表面の Al 濃度に対応させたグラフで示した。Al 濃度が 15at%程度の場合は厚さ数 μm の酸化スケールが形成し、11at%まで低下した点で急激に酸化スケール厚さが増大していることがわかる。

以上の結果から、FeAl 皮膜が消失しても合金表面の Al 濃度が 11at%以上であれば非常に薄い $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の保護皮膜が生成すること、合金表面の Al 濃度が 11at%以下になると Fe_3O_4 や Fe_2O_3 の厚いスケールが生成すること、従って、耐酸化性を決定づけているのは FeAl 皮膜の有無よりも表面の Al 濃度であることが明らかとなった。

3.4 考察

3.4.1 Al 濃度が低下した場合の耐酸化性

FeAl 皮膜が消失した内層の領域で Al 濃度が 11at%よりも高い領域ではある程度の耐酸化性が維持されているものの FeAl 皮膜表面寄りには厚い酸化スケールが形成している。この酸化スケールの成長速度がどの程度か、その酸化増量はどの程度に相当するのかについて考察を加える。

Al 濃度が 11at%よりも大きい場合には酸化スケール厚さは $5\mu\text{m}$ 以下であったのに対し、母材領域では外層、内層スケールを合わせれば $180\mu\text{m}$ 以上になる。酸化スケール厚さの比は 1/36 にもなる。厚い酸化スケール中にはボイドが観察されるが、薄い酸化スケールでは

基本的に緻密な酸化スケール層が形成すると考えられる。これは、Pilling – Bedworth 比 (PBR)として知られる以下の式から、

$$PBR = \frac{V_o(\text{金属イオン 1つ当たりの酸化物の体積})}{V_m(\text{金属原子 1つ当たりの金属の体積})} \quad (3-1)$$

酸化物の体積比が大きい場合 ($PBR > 1$)には、酸化物中には圧縮応力が働くために緻密な酸化物層が形成することになる。K, Mg, Na 等の酸化物を除く一般的な金属は、普通 $PBR > 1$ となることが知られており¹⁾、逆に $PBR < 1$ である場合には連続した保護皮膜を保持できなくなる。しかし、Fig.3-5 中の厚い外層酸化スケール内には体積比でおよそ 20%のポイドがある。Fe 系の酸化物も $PBR > 1$ であり、形成する時点では緻密な層であると考えられるが、単一の酸化物ではなく数種類の酸化物による複層構造になる場合には、酸化物間での酸化、還元等によりポイドを形成することが知られている²⁾。

先ず母材部分の酸化スケールのスケール厚さから重量増加を見積もってみる。外層スケールは FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 を含むがこれらの密度は $5.2\sim 5.7\text{g/cm}^3$ であり、およそ 5.5g/cm^3 とする。内層は $FeCr_2O_4$ 等のスピネル型酸化物であればおよそ 4.7g/cm^3 である。 1cm^2 当たり形成する外層および内層の酸化物重量 W_{outer} および W_{inner} は、

$$\begin{aligned} W_{outer} &= [\text{厚さ:}80\mu\text{m}] \times [\text{密度:}5.5\text{g/cm}^3] \times \{1 - [\text{ポイド率:}0.2]\} \\ &= 35.2\text{mg/cm}^2 \end{aligned} \quad (3-2)$$

$$\begin{aligned} W_{inner} &= [\text{厚さ:}100\mu\text{m}] \times [\text{密度:}4.7\text{g/cm}^3] \\ &= 47\text{mg/cm}^2 \end{aligned} \quad (3-3)$$

となる。これらの酸化物を形成する金属元素は合金母材から供給されたものであるため、増加分としては酸化雰囲気から供給される酸素の量を見積もる必要がある。外層スケールの主要生成物は Fe_3O_4 であることから、酸素の重量比はおよそ 28%であり、内層スケールの場合主要生成物を $FeCr_2O_4$ とすれば、酸素の重量比は 29%となる。これをふまえて合計

の重量増加分 ΔW を求めると、

$$\begin{aligned}\Delta W &= [W_{outer} : 35.2\text{mg/cm}^2] \times 0.28 + [W_{inner} : 47\text{mg/cm}^2] \times 0.29 \quad (3-4) \\ &= 23.5\text{mg/cm}^2\end{aligned}$$

となる。非処理材の酸化試験結果、第2章 Fig. 2-9 に示すグラフから 650h における重量増加を読み取れば、およそ 24mg/cm^2 となっており、非常に近い値となっている。なお、スケール厚さには剥離した薄い酸化スケール分を含んでいないためにやや低い値となった可能性がある。

同様に、Al の濃化している内層中で Al 濃度が 11at% 近傍の領域におけるおよそ $5\mu\text{m}$ 以下の酸化スケールについて検討する。第2章 Fig. 2-17 に示す 2,500h 後に表面に形成した Al_2O_3 の厚さが $1\mu\text{m}$ 以下であったこと、2,500h 後の重量増加はおよそ 1.6mg/cm^2 に対し、およそ 650h 後では約 1mg/cm^2 であったことから、650h における Al_2O_3 皮膜厚さを $1/1.6 = 0.625\mu\text{m}$ と見積もる。また Al 濃度 11at% 近傍の $5\mu\text{m}$ のスケールに含まれる Al_2O_3 の比率は $0.625 / 5 = 0.125$ とし、残りの 0.875 が Fe 系酸化物(Fe-O)とするならば、酸化物重量 W_{AlI} は、

$$\begin{aligned}W_{AlI} &= [\text{厚さ} : 5\mu\text{m}] \times (0.125 \times [\text{密度} : 4\text{g/cm}^3] + 0.875 \times [\text{密度} : 5.5\text{g/cm}^3]) \quad (3-5) \\ &= [W_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} : 0.25\text{mg/cm}^2] + [W_{(\text{Fe-O})} : 2.4\text{mg/cm}^2] \\ &= 2.7\text{mg/cm}^2\end{aligned}$$

のように見積もられる。さらにこの酸化物重量から酸素による増加分を求めるなら、酸素の重量比は Al_2O_3 で 47%、Fe 系酸化物をおよそ 28% として次のように計算される。

$$\begin{aligned}\Delta W &= [W_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} : 0.25\text{mg/cm}^2] \times 0.47 + [W_{(\text{Fe系酸化物})} : 2.4\text{mg/cm}^2] \times 0.28 \quad (3-6) \\ &= 0.8\text{mg/cm}^2\end{aligned}$$

この値は非処理材の酸化増量のおよそ 1/30 である。第2章 Fig. 2-9 および Fig. 2-10 に示す非処理材の重量増加および耐酸化性のガイドライン³⁾から考えれば、非処理材の重量増加の 1/2 以下であればガイドラインを満足し、なおかつ現在 600°C で使用されている耐熱鋼 P92 よりも低い値となる。これと比較しても十分な耐酸化性があることがわかる。

3.4.2 耐酸化性を維持する臨界 Al 濃度

臨界 Al 濃度が 11at% であったことについて考察を加える。合金上に形成した酸化被膜が安定に維持される条件について Wagner^{4,5)} は理論的な解析を行っている。Fig. 3-9 に示すように、Fe と元素 X からなる Fe-X 合金表面に X の酸化物皮膜が形成している場合を考える。Fe と X の酸化物の平行酸素分圧 P_{Fe-O} および P_{X-O} は、 $P_{Fe-O} > P_{X-O}$ の関係にあるとする。合金の X 濃度が N_{x0} である場合、X の外方拡散および酸化物形成により消費されることでその濃度は低下し、合金と酸化物の界面である A 点近傍で最小値 N_{min} をとる。この時合金中の X 濃度勾配は最大となり、X の流速 J_X も最大値をとる。それゆえこの流速 J_X が酸化物へ供給される X 量となる。酸化物内の外方への X の流速が J'_X とすれば、酸化物層を安定化するための条件は、 $J_X > J'_X$ という条件を満たさなくてはならない。この条件を満たせない場合には、合金側から酸化物層への X の供給が不足することで、A 点における酸素分圧が上昇し Fe 酸化物が形成可能となり、酸化被膜の安定性は失われる。この理論に基づき Atkinson⁶⁾ は酸化被膜を維持できる臨界濃度 N_{x0} を次のように示した。

$$N_{x0} = \frac{V_{alloy}}{V_{X-O}} \times \left(\frac{\pi k_p}{4 D} \right)^{1/2} \quad (3-7)$$

ここで V_{alloy} および V_{X-O} はそれぞれ合金のモル体積および酸化物のモル体積である。また D は合金中の Fe と X の相互拡散係数、 k_p は酸化物の成長速度に関する放物線速度定数である。この式は拡散係数が大きいほど、また酸化物皮膜の成長が遅いほど、これを維持できる合金中の X の臨界濃度は低くてよいことを示している。

以上の議論は一度形成した保護的な酸化被膜を維持するための条件である。次に初期の合金表面が保護的な酸化被膜を形成できる条件について考える。これについては内部酸化

から外部酸化への移行と酸化物の連続層形成について Wagner により理論的に説明されている。Fig. 3-10 に示すようなモデルを考える。ここでも Fe-X 合金の Fe と X の酸化物の平行酸素分圧 P_{Fe-O} および P_{X-O} は、 $P_{Fe-O} > P_{X-O}$ の関係にあるとする。最表面には主成分である Fe の酸化物である FeO 等の Fe 酸化物が形成していることが多い。この Fe 酸化物を通して酸素が合金側に供給される。合金中の最表面部における酸素濃度が N_{os} とすれば、その合金内部への拡散と X 酸化物(X-O)の形成により酸素濃度は低下し、内部酸化フロントにおいて酸素濃度は N_{omin} となる。これに対して、X 酸化物形成のために X が合金内部から外方へ供給されるため、合金の X 濃度 N_{x0} は内部酸化フロントで N_{xmin} となる。また、この内部酸化層内における酸素の内方への流速は J_o 、内部酸化フロントにおける X の外方への流速は J_x と表すことができる。また内部酸化層厚さ ξ は以下の式で表される。

$$\xi = \left(\frac{2 N_{os} D_o}{v N_{x0}} t \right)^{1/2} \quad (3-8)$$

ここで D_o は合金中の酸素の拡散係数、 v は酸化物中の X 原子一つに対する酸素の数、 t は時間である。内部酸化フロントにおいて X の外方への流速よりも酸素の内方への流速が大きい場合、すなわち $J_x < J_o$ の時には内部酸化フロントは内方へ移動する。その移動速度 v_ξ は、

$$v_\xi = \frac{d\xi}{dt} = \frac{N_{os} D_o}{v N_{x0}} \times \frac{1}{\xi} \quad (3-9)$$

で与えられる。合金の X 濃度 N_{x0} が高く X の外方への流速 J_x が大きくなる場合、すなわち $J_x > J_o$ の時、内部酸化フロントにおいて X 酸化物が多く形成し、やがて X 酸化物と合金の体積比がある一定の値に達すると連続層を形成できるに至る。このとき内部酸化の進行が止まり外部酸化に移行することになる。この X 酸化物が連続層を形成可能となる合金中の X 濃度を N''_{x0} とすれば、これは次のように与えられる。

$$N''_{x0} = \left(\frac{V_{alloy}}{V_{x-o}} \right)^{1/2} \times \left(\frac{\pi g^* N_{os} D_o}{2 v D_x} \right)^{1/2} \quad (3-10)$$

ここで g^* は X 酸化物が連続層を形成可能となる合金に対しての体積比である。また D_x は合金中の X 原子の拡散係数である。この式から、合金中の酸素の拡散係数が小さく X の拡散係数が大きいほど、また表面の酸素濃度 N_{os} が小さいほど、X 酸化物の連続層を形成できる臨界 X 濃度 N''_{x0} は小さくて良いことがわかる。

ところで、(3-7)式に示した酸化物皮膜を維持するための臨界 X 濃度 N'_{x0} と連続層を形成できる臨界 X 濃度 N''_{x0} はどちらが大きくなるだろうか。Al₂O₃ や Cr₂O₃ 等の保護的な酸化被膜を形成する場合には、それらの成長速度は非常に遅いため放物線速度定数 k_p は比較的小さくなること、新しく酸化物皮膜を形成するよりも一度形成した酸化物皮膜を維持するだけのほうが Al や Cr の消費量は少ないことは容易に想像でき、 $N'_{x0} < N''_{x0}$ の関係になると考えられる。実際の場合について考えると、700°Cの水蒸気中で耐酸化被膜を一度形成するだけでなく、熱応力等により剥離しても直ちに耐酸化被膜を再生することが求められる。すなわち、 N''_{x0} を維持することが最も重要になる。

実際には酸化雰囲気の影響や Al 以外の合金元素の影響もあるため、正確な値を計算することは困難であるが、合金中の酸素と Al の拡散係数の比および表面の酸素濃度が重要な因子であることが理解できる。Fe-Al 合金に比べ Fe-Cr-Al 合金の方が Al₂O₃ を形成できる臨界 Al 濃度 N''_{x0} が低くなることが知られている¹⁾。Fe, Cr, Al の酸化物の平行酸素分圧は、 $P_{Fe-O} > P_{Cr-O} > P_{Al-O}$ の関係にあり、Cr が酸化物を形成することで合金表面の酸素濃度 N_{os} が低下し、これにより N''_{x0} が低下すると説明されている。本研究での XRD による測定精度では Cr 酸化物の存在を明確に特定できていないが、本合金の場合でも、9%の Cr 添加が N''_{x0} の低下に寄与している可能性がある。

3.5 小括

高温水蒸気酸化中の FeAl 皮膜の安定性および、酸化特性の支配因子について調査した結果以下のことが明らかとなった。

- (1) FeAl 皮膜が消失しても内層のうち Al 濃度が高い領域では、良好な耐酸化性が得られるが、Al 濃度が約 11at%を境に、鉄酸化物からなる外層および内層スケールが急激に形成され、耐酸化性が損なわれる。

- (2) 酸化特性の支配因子は FeAl 皮膜の有無ではなく、表面の Al 濃度に依存していることが明らかとなった。
- (3) Al 濃度が約 11at%以上となる表面において形成していた約 5 μm の酸化スケールは、FeAl 皮膜と比較すれば耐酸化性は劣っているものの、十分な耐酸化性を維持していると推測された。

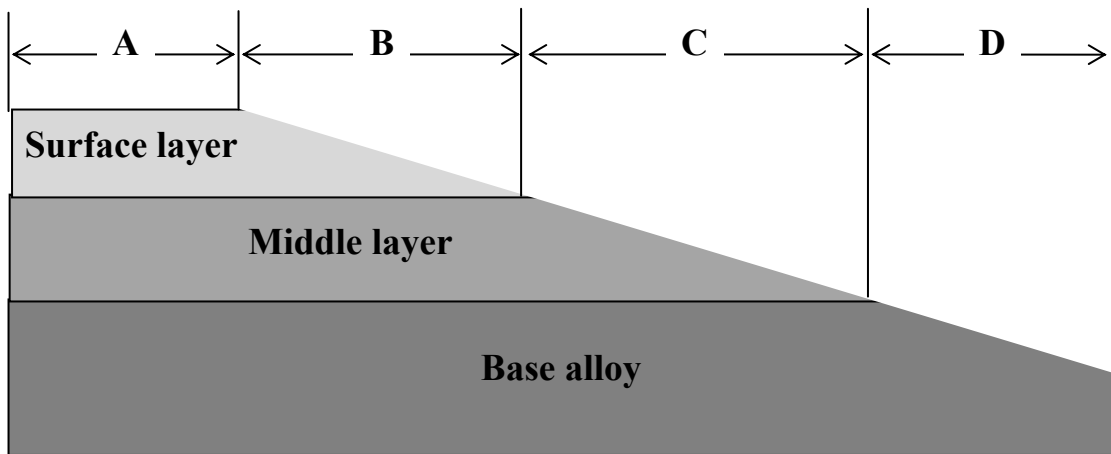


Fig. 3-1 Schematic drawing of the Al gradient specimen.

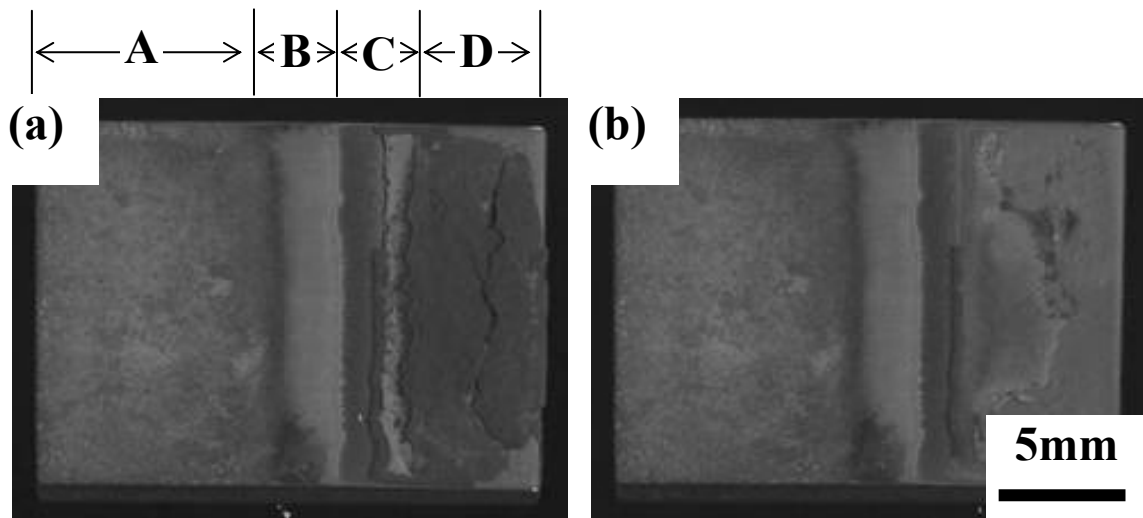


Fig. 3-2 Surface images of the Al gradient specimen before (a) and after (b) the exfoliation of the top scale, after the steam oxidation test at 700°C for 650h.

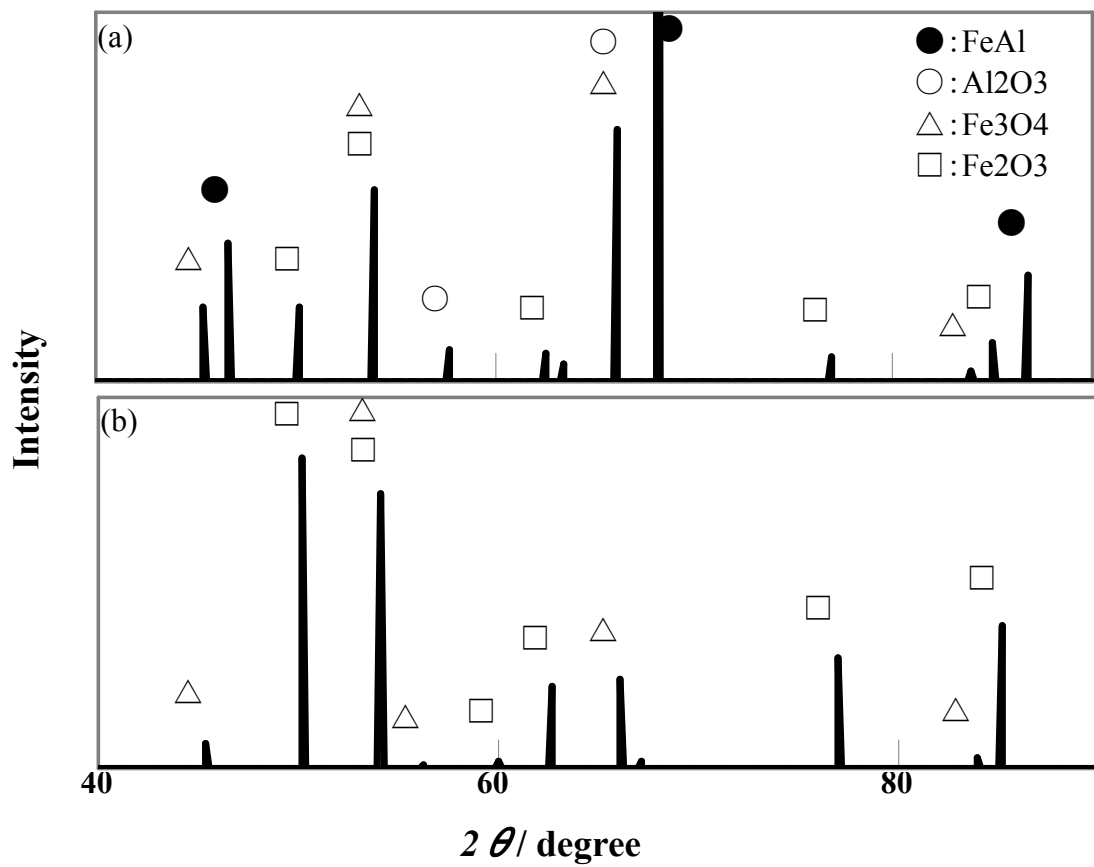


Fig. 3-3 XRD patterns of the surface scale (a) and the exfoliative scale (b) of the Al gradient specimen after steam oxidation at 700°C for 650h.

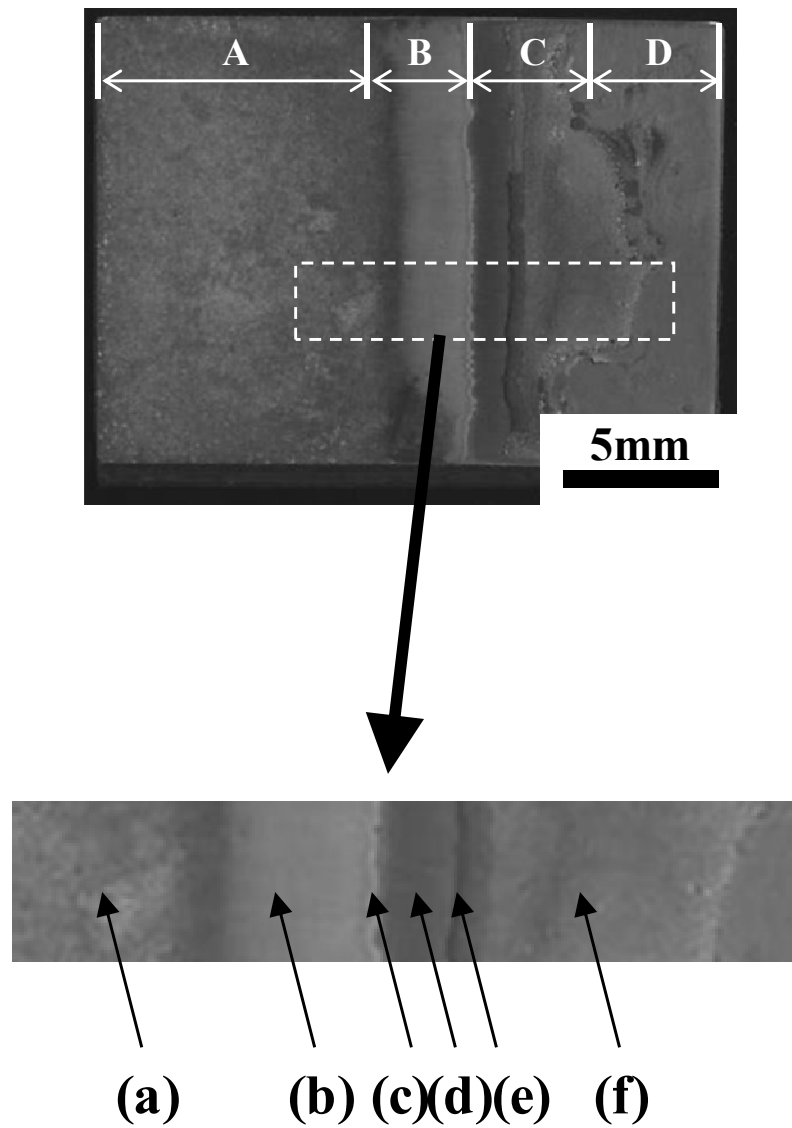


Fig. 3-4 Observation points through the cross section of the Al gradient specimen after steam oxidation at 700°C for 650h.

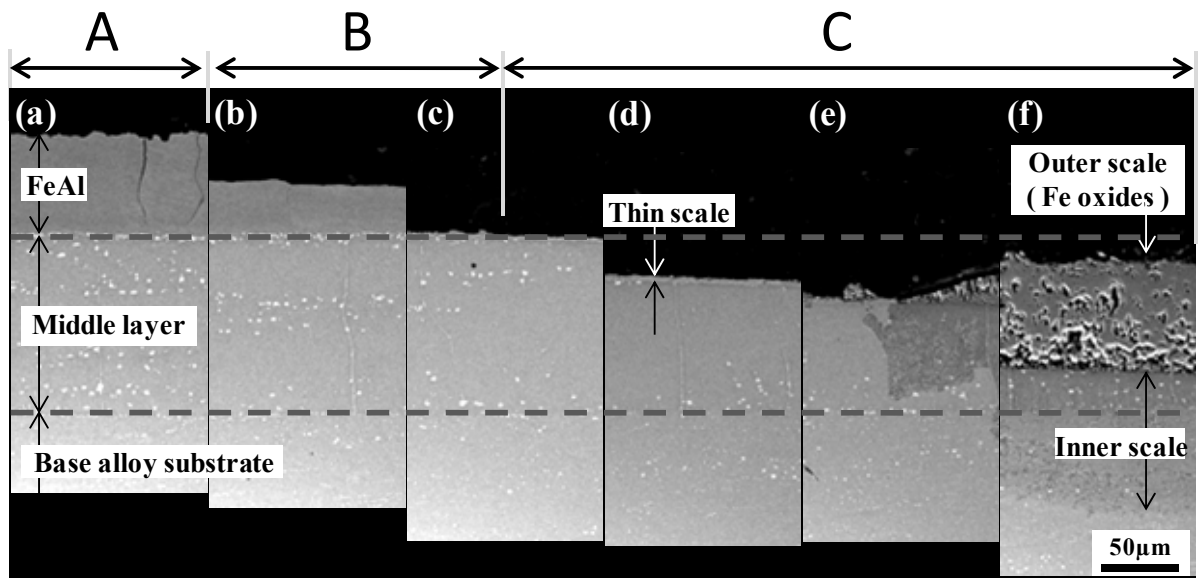


Fig. 3-5 Cross-sectional SEM images of the Al gradient specimen after steam oxidation at 700°C for 650h.

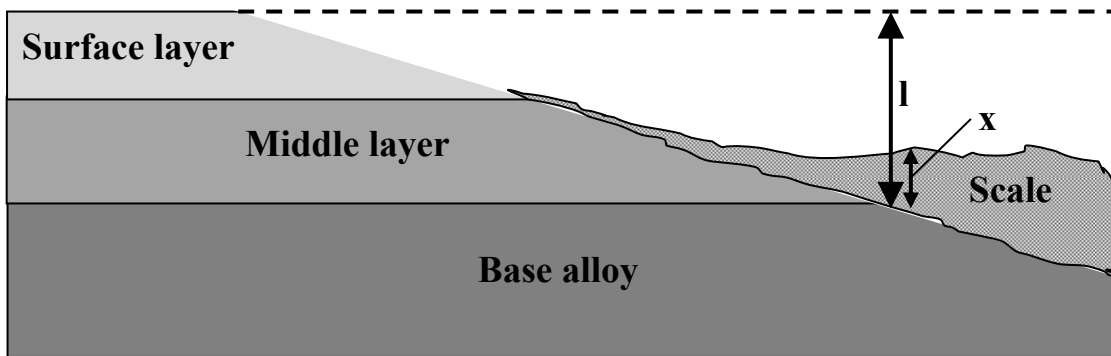


Fig. 3-6 Schematic drawing of measuring thickness of the oxide scale.

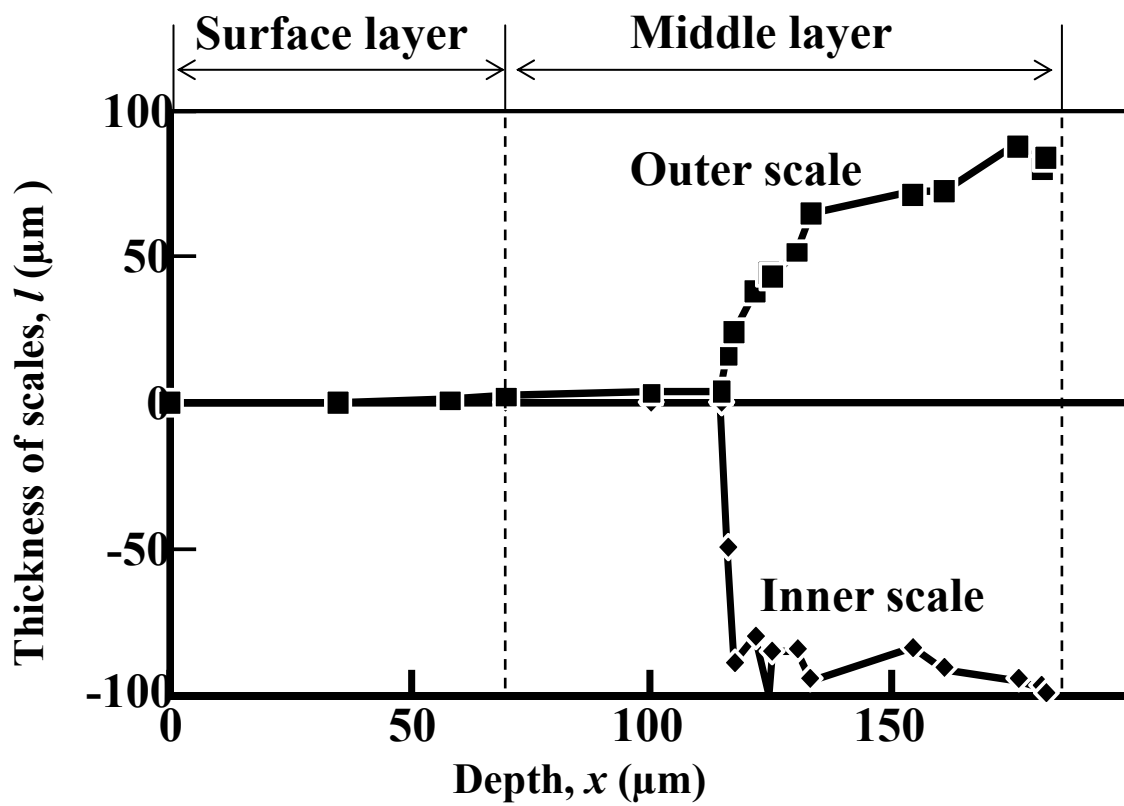


Fig. 3-7 The relationship between thickness of scales and depth from the surface.

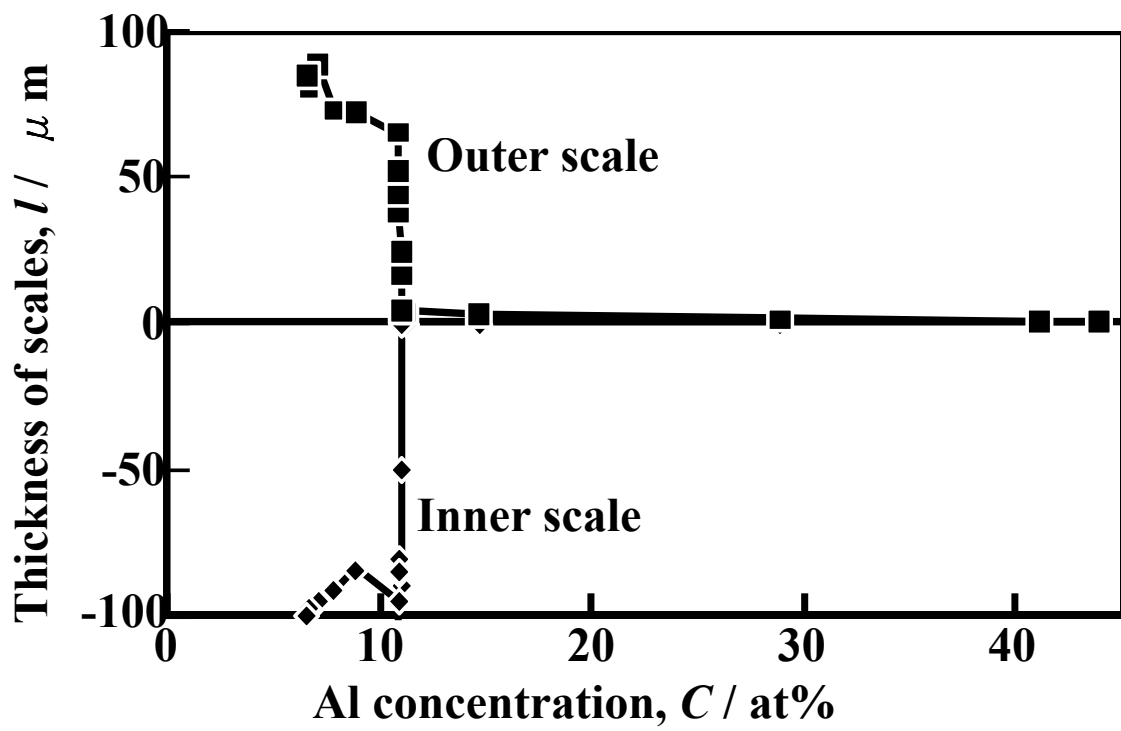


Fig. 3-8 The relationship between thickness of scales and Al concentration.

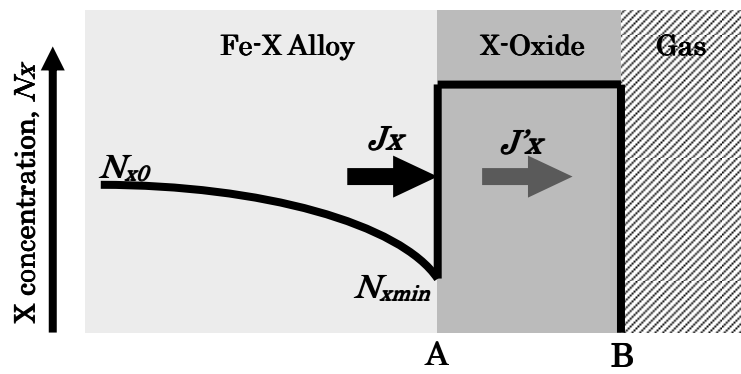


Fig. 3-9 The schematic model of maintaining the oxide layer.

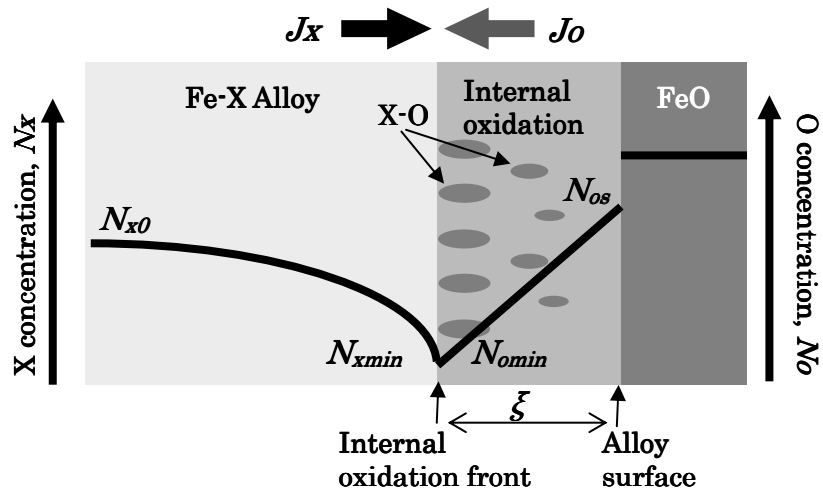


Fig. 3-10 The schematic model of forming the oxide layer.

第3章の文献

- [1] 西田恵三, 成田敏夫 : 金属の高温酸化入門, 丸善株式会社, (1988) pp.123-124
- [2] 新居和嘉 : 金属材料の高温酸化と高温腐食, 丸善株式会社, (1982) pp.21-24
- [3] P.J. Ennis, W.J. Quadackers : International Journal of Pressure Vessels and Piping, 84 (2007) 82-87
- [4] C. Wagner : Journal of The Electrochemical Society, 99, (1952) 369-380
- [5] C. Wagner : Corrosion Science, 9, (1969) 91-109
- [6] A. Atkinson : Corrosion Science, 22, (1982) 87-102