
溶融塩を媒体とした電析法による
耐高温環境性表面の創製

課題番号：10650702

平成10年度～平成11年度科学研究費補助金(基盤研究(C)(2))研究成果報告書

平成12年3月

研究代表者 原 基
(秋田大学工学資源学部教授)

は し が き

研究組織

研究代表者 : 原 基 (秋田大学工学資源学部教授)

研究発表

- (1) 学会誌等
なし
- (2) 口頭発表
・平出正幸, 原 基, Fe-Cr および Fe-Cr-Al 合金表面へのランタンの高温電気化学注入と耐サイクル酸化性, 日本金属学会秋期講演会, 1999年11月20日.
- (3) 出版物
なし

目 次

| | | |
|---------|---------------------------|------|
| 第 I 章 | はじめに | (1) |
| 第 II 章 | 実験方法 | (4) |
| | (1)試料 | |
| | (2)カソード電析法 | |
| | (3)電析試料の表面および断面観察と電析物質の同定 | |
| | (4)サイクル酸化試験 | |
| 第 III 章 | La イオンのカソード還元挙動 | (14) |
| 第 IV 章 | Fe-Cr 合金表面への La 電析 | (19) |
| | (1) Fe-17Cr 合金 | |
| | (1)-1 定電位カソード分極による電析 | |
| | (1)-2 電析形態および組成 | |
| | (2) Fe-23Cr 合金 | |
| | (2)-1 定電位カソード分極による電析 | |
| | (2)-2 電析形態および組成 | |
| 第 V 章 | Fe-Cr-Al 合金表面への La 電析 | (38) |
| | (1) 定電位カソード分極による電析 | |
| | (2) 電析形態および組成 | |
| 第 VI 章 | La 電析試料のサイクル酸化試験 | (52) |
| | (1) Fe-Cr 合金 | |
| | (1)-1 試料表面の調整および分析 | |
| | (1)-2 酸化増量曲線 | |
| | (2) Fe-Cr-Al 合金 | |
| | (2)-1 試料表面の調整および分析 | |
| | (2)-2 酸化増量曲線 | |
| 第 VII 章 | おわりに | (79) |

第I章 はじめに

自動車排気ガスの浄化装置は 900～1100℃の高温酸化性雰囲気さらされるため、構成材料には Fe-Cr や Fe-Cr-Al 合金などの耐熱ステンレス鋼が用いられている。この耐熱ステンレス鋼では、高温酸化性雰囲気において Cr または Al の選択酸化により、表面酸化物として主に Cr_2O_3 または Al_2O_3 が生成し、これらが保護皮膜として働くために、高温環境での耐酸化性が非常に高くなる。しかしながら、合金表面に生成する Cr_2O_3 または Al_2O_3 皮膜の密着性は必ずしも良好とはいえず、とくに自動車の起動、停止に伴う加熱・冷却の繰り返しにより酸化皮膜の剥離や保護性の低下が起こるために、合金の酸化速度が大きくなり、合金の酸化損失が増大する。このため、合金を長時間安定に使用するためには、サイクル酸化に対する酸化皮膜の安定性や耐剥離性の向上が重要である。

その改善方法として、合金への希土類元素の添加がある。耐熱合金に希土類元素を添加すると、耐熱合金の耐酸化性が著しく改善することは古くから知られている。希土類元素の添加は、元素としては 1%以下、酸化物粒子としては 1～3vol%程度であり、両者とも Cr_2O_3 形成合金、 Al_2O_3 形成合金のいずれの耐酸化性をも改善するが、その効果は Cr_2O_3 形成合金に対しての方が大きいと言われている⁽¹⁾。希土類元素添加の効果として一般的に言えることは、

1. Cr_2O_3 皮膜や Al_2O_3 皮膜の成長速度を小さくする。
2. Cr_2O_3 皮膜や Al_2O_3 皮膜の密着性を著しく改善する。

3. 皮膜の完成時期を早める。

などが挙げられる。また、酸化皮膜の成長に際しては、次のような特徴がある。

1. Ni-Cr 系合金で、 Cr_2O_3 皮膜の成長が酸素の内方拡散によるようになる。
2. Al_2O_3 形成合金で波打った酸化皮膜が生成しなくなる。

このような効果を生ずる機構として、

1. 希土類元素の酸化物が根のように合金の粒界に侵入し、酸化皮膜を固着させる (keying-on 効果)。
2. 希土類元素が酸化皮膜中に固溶して、酸化皮膜の塑性変形能を大きくする。
3. 希土類元素の酸化物が酸化皮膜中に分散して、金属イオンの外方拡散を抑制し、圧縮応力の発生を減少させる。

などのモデルが提案されている。

本研究の特色は、合金表面への希土類元素の添加を熔融塩を媒体とした電析法により行う点にある。合金表面への希土類元素の添加法としてはイオン注入法が試みられている⁽²⁾が、イオン注入装置は極めて高価で、処理面積が小さくなるという問題がある。これに対し、電析法は安価な方法であり、しかも大面積に処理できるという有利性がある。一般的に利用される水溶液を媒体とした電析法では、水の還元反応による水素発生が優先的に起こるため、電析電位の低い希土類元素は電析できない。しかし、熔融塩を媒体とした場合には希土類元素の電析も可能になる。また、高温の熔融塩を媒体とした場合には、電析金属と基板金属の相互拡散により、これらの合金化が電析と同

時に進行するという有利性がある⁽³⁾⁽⁴⁾。

このような背景において本研究では、熔融塩を媒体とした電析法により希土類元素の一つである La を Fe-Cr および Fe-Cr-Al 合金上に析出、合金化させることにより、サイクル酸化に対して高い抵抗性をもつ合金表面の創製を試みた。

参考文献

- (1) 新居和嘉：住友金属, Vol.49, No.4 (1997), 9.
- (2) 天野忠昭ら：日本金属学会講演概要集, 1994 年秋期(第 115 回)大会, 446.
- (3) 原 基, 佐藤芳幸, 中川時子: 日本金属学会誌, Vol.60, No.10 (1996), 962.
- (4) 原 基, 本間 朗, 佐藤芳幸：表面技術, Vol.49, No.5(1998), 507.

第 II 章 実験方法

(1) 試料

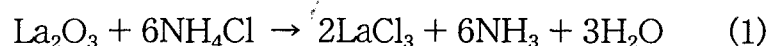
本実験に使用した電析用基板金属試料は、Fe-17mass%Cr、Fe-23mass%Cr および Fe-10mass%Cr-2mass%Al 合金（以下、Fe-17Cr、Fe-23Cr、Fe-10Cr-2Al と称する）である。Fe-Cr および Fe-Cr-Al 合金は、それぞれ、電解 Fe および電解 Cr を調合したものと、電解 Fe、電解 Cr および Fe-50mass%Al 合金を調合したものを高周波真空溶解炉で溶解して作製した。Fe-17Cr 合金は、鍛造および加工により 10 mm×10 mmの角材にした。Fe-23Cr および Fe-10Cr-2Al 合金は、鋳造後切削により 10 mm×10 mmの角材にした。その後、厚さ約 1.5 mmに切断し、試料の偏析を取り除くため均一化熱処理を行った。均一化熱処理は、Ar 雰囲気中、1373K で 1.8ks 加熱した後、空冷することにより行った。

(2) カソード電析法

前節で述べた方法で作製した試料については、耐水研磨紙で 80 番から 800 番まで研磨し、寸法をマイクロメーターで測定し、アセトン中で超音波洗浄をした後、乾燥を行い、直示天秤にて質量を秤量して電析実験に供した。対極のアノード電極試料には、直径 6.0 mmのグラッシーカーボン棒を長さ約 50 mmに切断して電析実験に供した。これらの試料を電極とするため、各々の試料に Pt 線を接続した。試料上部に直径 1.0 mmの穴を開け、Pt 線を通して試料と結ぶことにより電氣的接触をもたせた。カーボン試料については、Pt

線をカーボン棒上部に巻きつけ電氣的接触をもたせた。

本実験における試験塩の基本塩は、等モル組成の KCl-NaCl 混合塩を使用した。KCl、NaCl には特級試薬を使用し、混合する前に 543K で 86.4ks の真空乾燥処理を行った。本実験における La 電析では、この KCl-NaCl 等モル組成の混合塩に La_2O_3 をおよび NH_4Cl を添加し、浴中において 973K で保持することにより、



の反応を起こさせ、La イオンを塩化物の形で電解浴中に添加した。この保持は、 NH_4Cl の昇華温度が 610.8K と低いため、電析温度より低温で基本塩が溶融する 973K で行った。また、式(1)における NH_3 は熱力学的に



の反応により、 N_2 と H_2 に解離することが考えられる。

本実験で用いた電解セルの概略を図 1 に示す。反応セルには、内径 35 mm、高さ 158 mm のアルミナタンマン管を使用した。このセルをさらに外径 63 mm、高さ 300 mm の石英製の容器に入れ、縦型電気炉内に設置した。この容器には、外径 11 mm の雰囲気ガスの流入口、排出口が付いている。この排出口に、ホースを付け室外に排出する場合と、そうではない場合の二通りの方法で行った。雰囲気ガスをホースの付いた排出口から室外に排出する場合には、ガスの流れる抵抗が大きく、式(1)で発生する NH_3 および H_2O ガスのセル中における濃度が高くなることが推察される。電解セル中には試験塩を入れ、これを昇温した。内径約 6 mm の穴を開けたシリコンラバーを電極用の固定栓とし、全ての電極について上下移動を可動にした。照合電極ならびに熱電対用保護

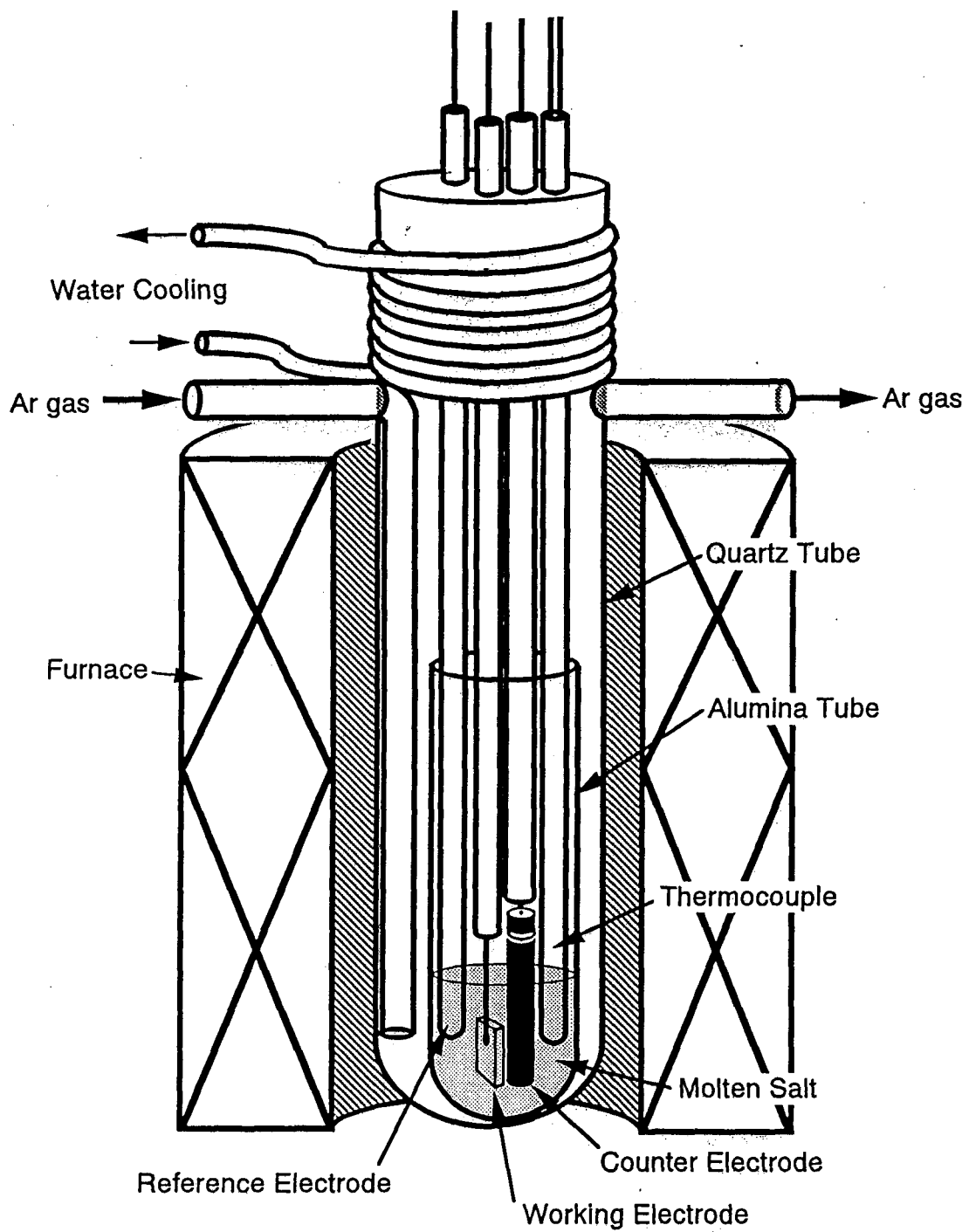


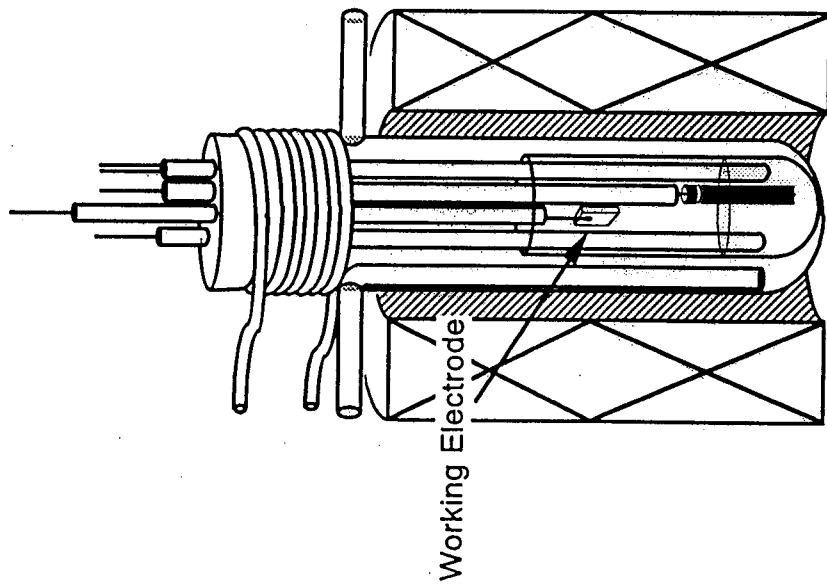
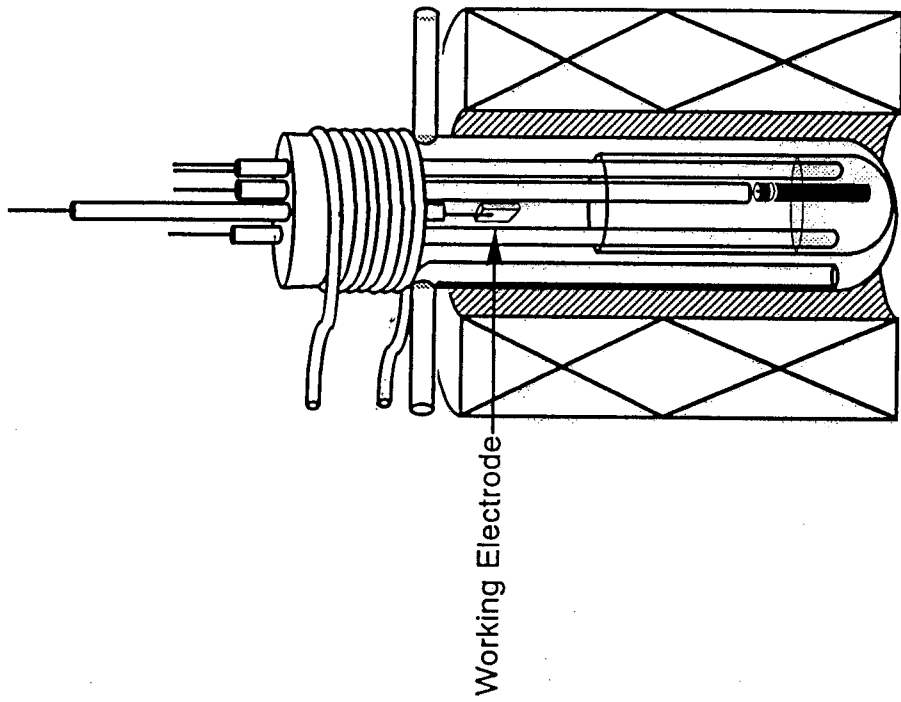
図1 電解セルの概略図

管は、あらかじめ塩の中に設置しておいた。電解塩の量は、電解塩が熔融状態で液面がセル容器であるアルミナタンマン管の底から約 20 mmの高さになるように決定した。昇温時および測定時には、Ar ガスを流速 $3.3 \times 10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ でセル中に流し込んだ。

本実験における昇温中および(1)反応における保持時間中の試料極の設置位置を図 2 に示す。設置位置は、a のように液面から約 130 mmの位置と、b のような液面から約 220 mmの位置の二通り行った。各々の位置で昇温および式(1)の反応を起こさせるための定温保持を行った。保持後再び昇温を開始し、実験温度である 1023K 到達後、それぞれの位置から実験直前に浴中に試料極を浸漬した。式(1)の反応を起こさせるための定温保持時における a および b の温度は、それぞれ 753K および 523K であった。

照合電極には、Na イオン導電体である外径 6 mm、長さ 500 mmのムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)管の中に KCl-NaCl-AgCl(45:45:10mol%)混合塩を入れ、この中に直径 0.5 mmの Ag 線を浸漬したものを使用した。

前述した図 1 の電解セルを用いて分極曲線の測定を行った。電解浴として、等モル組成の KCl-NaCl 混合塩に La_2O_3 を 0mol%、2mol%、4mol%、6mol% および NH_4Cl を 0mol%、12mol%、24mol%、36mol%添加した塩を用いた。また、973K における保持時間を 0、1.8、3.6、7.2、10.8、14.4ks 間として、式(1)の反応により浴中で LaCl_3 を生成し、La イオンの還元挙動を調査した。電極には、試料極に純 Ni、対極にグラッシーカーボン棒を使用した。試料極と照合電極の間の電位制御には、ポテンショスタット(HOKUTO DENKO Ltd.製 HA-303)を用い、その掃引にはファンクションジェネレー



(a)

(b)

図2 昇温中および定温保持中における試料極の設置位置の概略図

ター(HOKUTO DENKO Ltd.製 HB-111)を用いた。分極曲線の測定は、電位掃引速度 $1.7 \times 10^{-3} \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ の動電位法により行った。測定温度は、1023K とした。Ar ガスをセル中に流し込みながら塩の昇温を行い、973K に保持後、1023K 間で昇温して測定を開始した。

図 1 の電解セルを用い、1023K、アルゴン雰囲気下で定電位分極による電析を行った。この電析実験においては、 La_2O_3 を 4mol% および NH_4Cl を 24mol% 添加した等モル組成の KCl-NaCl 電解浴を用いた。 La^{3+} イオンの還元反応が起こっていると思われる電位域の各カソード電位で主に 0.06、0.18 ks 定電位分極することにより電析実験を行った。電析実験後、試験片を浴から引き上げた後、浴上で炉冷した。炉冷後、試料表面に付着した塩を水洗いにより除去し、乾燥後、試料質量の測定、電析物の観察、同定を行った。電析物質の質量を求めるため、電析前後での試料の質量変化を測定した。また、試料極と照合電極の間の電位制御は、ポテンショスタット(HOKUTO DENKO Ltd.製 HA-303)を用い、定電位分極中、カソード電流の時間変化を測定し、カソード反応における電気量を求めた。

(3) 電析試料の表面および断面観察と電析物質の同定

電析実験後、試料表面に生成した物質を SEM および EPMA により観察し、分析した。電極表面に付着した塩を取り除くため試料を十分水洗いした後、その表面形態を SEM によって観察した。また、電析試料の断面を SEM により観察した。生成物については、EPMA により定性および定量分析を行った。

電析実験後、試料表面にできた生成物を調べるためにX線回折による同定を行った。X線回折装置には、島津製作所製 XD-3A を用いた。X線源には CuK α 線(波長 $\lambda=0.15418\text{nm}$)を用いた。加速電圧、加速電流は、それぞれ 30kV、30mA とした。

(4) サイクル酸化試験

本実験に使用した試料は、定電位分極法により La を注入した各合金である。また、比較のために、注入処理をしていない合金も試料として用いた。La 注入試料については、電解後十分に水洗いし、密着性の悪い電着層および皮膜をワイヤブラシによる脱スケールと、800 番の研磨紙を用いた手研磨による除去を行った。塩のみが付着した場合には、イオン交換水中における超音波洗浄を施した。その後、寸法をマイクロメーターで測定し、アセトン中で超音波洗浄をした後、乾燥を行い、直示天秤で質量を秤量してサイクル酸化実験に供した。比較のための未処理試料については、耐水研磨紙で 80 番から 800 番まで研磨し、寸法をマイクロメーターで測定し、アセトン中で超音波洗浄をした後、乾燥を行い、直示天秤で質量を秤量してサイクル酸化実験に供した。

本実験で用いた高温酸化試験反応セルの概略を図 3 に示す。反応セルには、外径 30 mm、高さ 500 mm の石英製の容器を用い、これを縦型電気炉内に設置した。内径約 6 mm の穴を開けたシリコンラバーに熱電対保護用ムライト管、ガス導入口およびガス排出口を設置した。さらに、試料を入れた白金バスケット

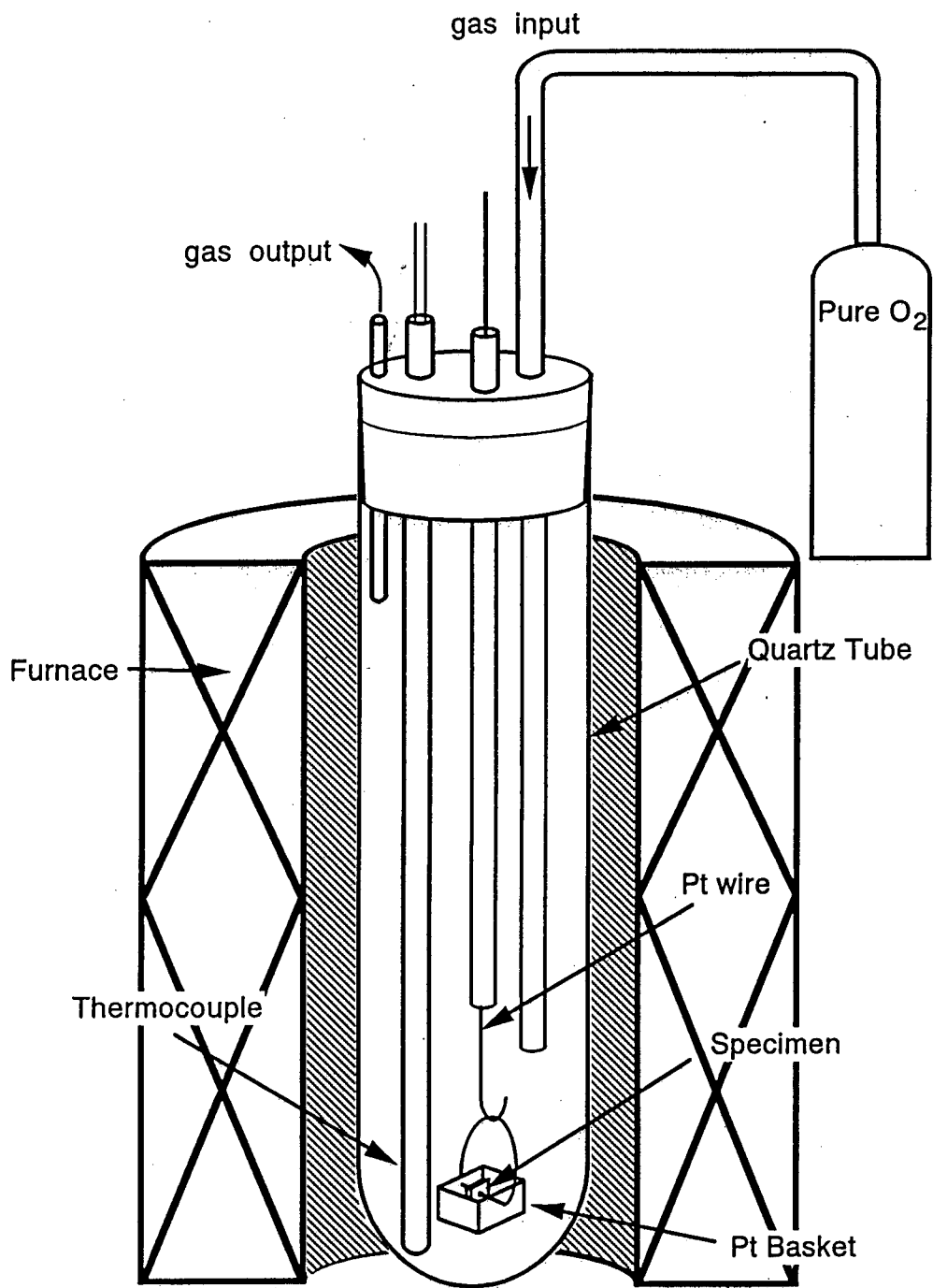


図3 サイクル酸化試験装置の概略図

ットを吊した白金線をムライト管に通し、このムライト管もシリコンラバーに設置した。白金バスケットは、剥離したスケールも合わせた酸化増量を測定するために用いた。試験雰囲気は純 O_2 とし、流速 $3.3 \times 10^{-6} m^3 \cdot s^{-1}$ でセル中に流し込んだ。試験温度は、Fe-Cr 合金については 1273K で行い、Fe-10Cr-2Al 合金については 1373K で行った。試験時間の模式図を図 4 に示す。試験時間は、1 サイクル 36ks とした。あらかじめ昇温した電気炉にセルを入れ、室温から実験温度まで加熱し、実験温度に到達してから 36ks 間酸化試験を行い、その後にセルを大気中に取り出し、室温まで冷却を行った。これを 10 サイクル合計 360ks 間行った。室温から実験温度までの加熱時間は 1.8ks であり、冷却の際の実験温度から室温までの冷却時間は 0.9ks であった。

純酸素中におけるサイクル酸化の挙動を等温酸化と比較するために、等温酸化試験を行った。試験雰囲気は、純 O_2 とし流速 $3.3 \times 10^{-6} m^3 \cdot s^{-1}$ でセル中に流し込んだ。試験温度は、Fe-Cr 合金については 1273K で行い、Fe-10Cr-2Al 合金については 1373K で行った。試験時間は、180ks および 360ks とした。

サイクル酸化試験後、試料の断面を SEM により観察した。生成物については、EPMA により定性および定量分析を行った。スケールの断面観察用試料は、エポキシ樹脂に埋め込み、研磨によりスケールおよび下地金属断面を表出した。

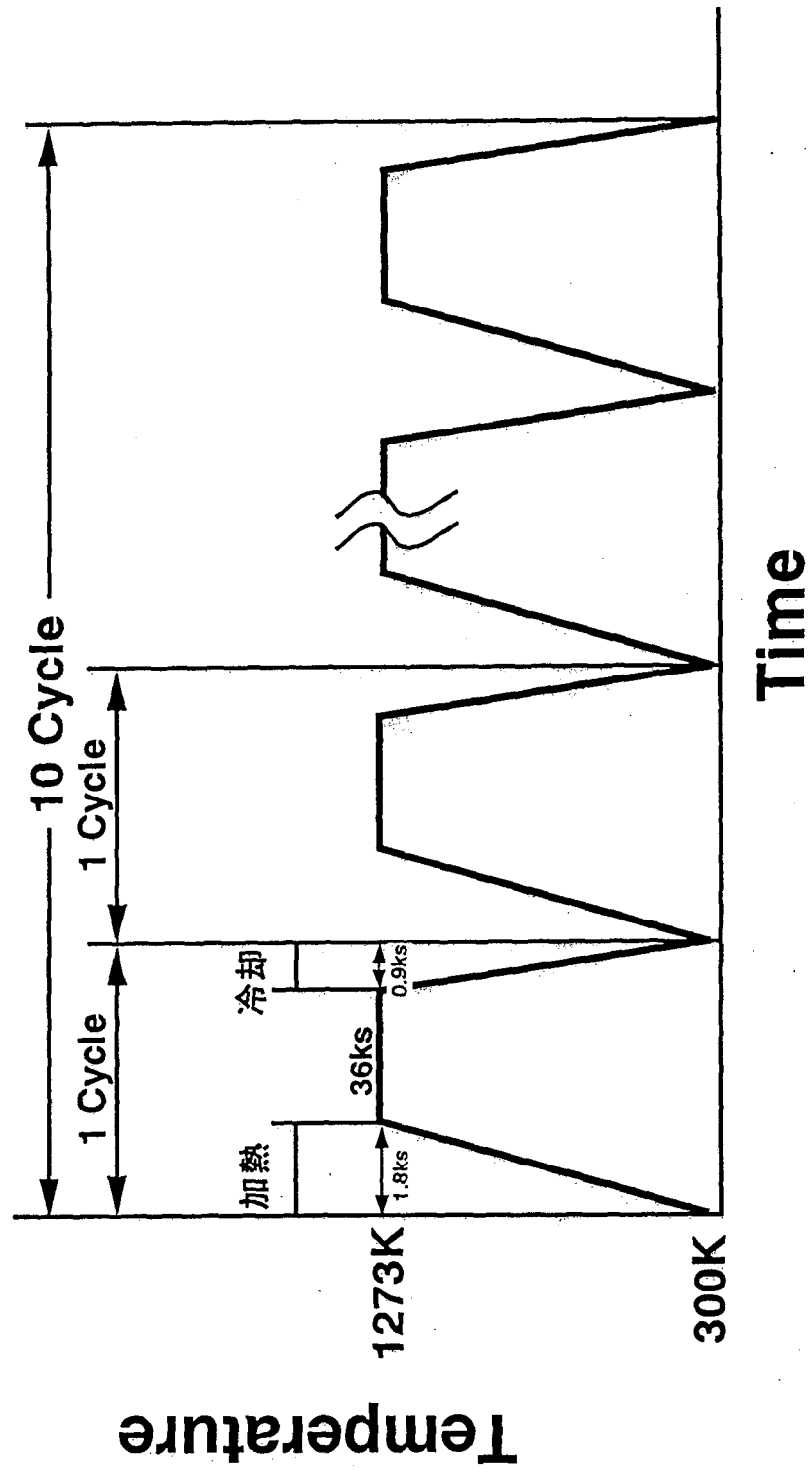


図4 サイクル酸化試験における温度サイクルの模式図

第III章 La イオンのカソード還元挙動

図 5 に、1023K の KCl-NaCl 溶融塩中とこれに 2mol%、4mol%および 6mol%の La_2O_3 を添加した溶融塩中における Ni のカソード分極曲線を示す。無添加の溶融塩中では、 -2.0V 以下の電位域で基本塩の K^+ あるいは Na^+ の還元が起こっていることが考えられる。KCl-NaCl 塩中に La_2O_3 を添加しても、無添加の還元挙動と同様な挙動を示し、La イオンの還元反応によるカソード電流の上昇は認められなかった。したがって、 La_2O_3 を添加した溶融塩では La イオンの還元反応は、起こらないと考えられる。

図 5 の結果より、 La_2O_3 を添加した KCl-NaCl 溶融塩中においては La イオンが関与したカソード還元反応が起こらないと考えられる。そこで、塩中に La_2O_3 と NH_4Cl を添加し、II 章(2)で示した式(1)の反応を浴中で起こし、 LaCl_3 を生成して分極曲線を測定した。図 6 に、1023K の KCl-NaCl 溶融塩中とこれに 2mol%、4mol%および 6mol%の La_2O_3 とそれぞれに 12mol%、24mol%、36mol%の NH_4Cl を添加した溶融塩中における Ni のカソード分極曲線を示す。無添加の溶融塩中では、 -2.0V 以上の電位域では、カソード電流がほとんど流れない。KCl-NaCl 塩中に La_2O_3 と NH_4Cl を添加すると、 -1.4V 付近からカソード電流が上昇し始め、その添加量の増加とともに電位低下に伴うカソード電流の上昇が増大する。したがって、 La_2O_3 と NH_4Cl を添加することによりカソード電流の上昇が認められる -1.5V 以下の電位域では La イオンが関与したカソード還元反応が起こっていると考えられる。また、カソード電流の上昇は、 $-1.4\text{V}\sim-2.0\text{V}$ の電位域と -2.0V 以下の電位

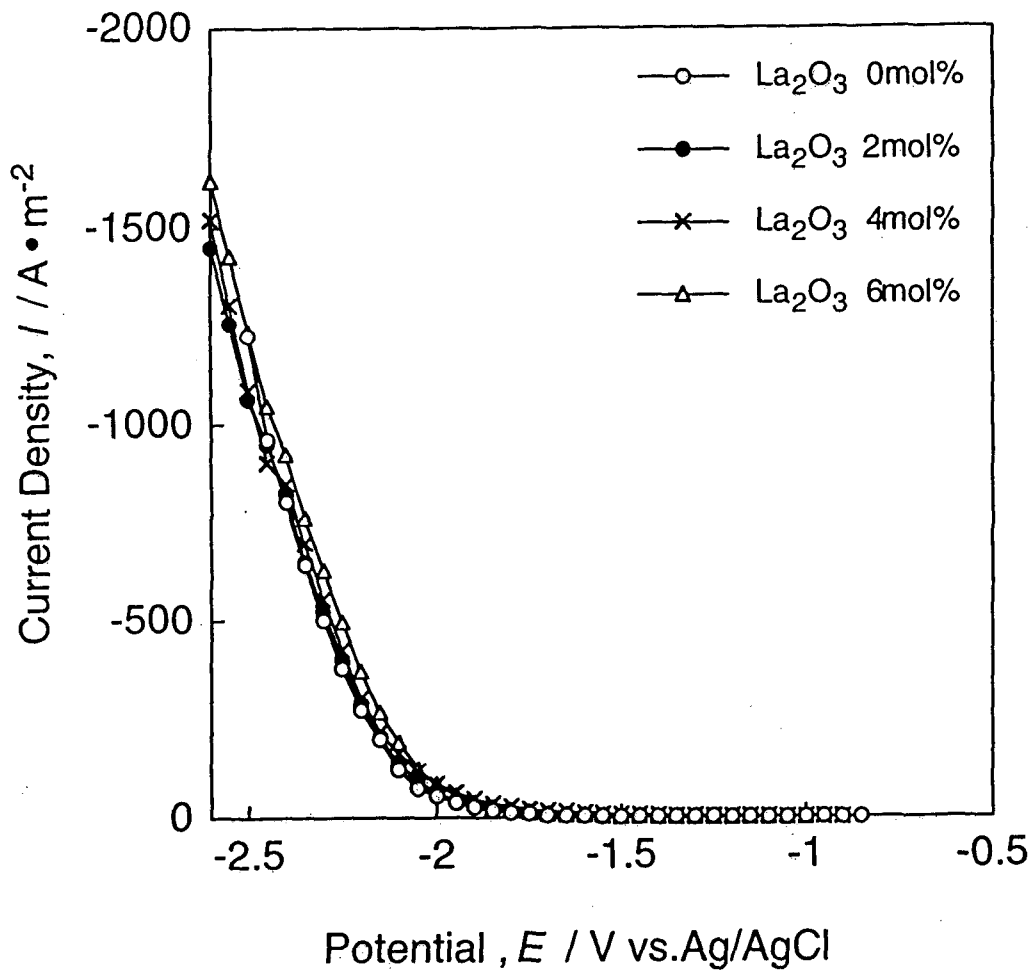


図5 1023K、KCl-NaCl-0~6mol% La_2O_3 熔融塩中
 における Ni 電極のカソード分極曲線

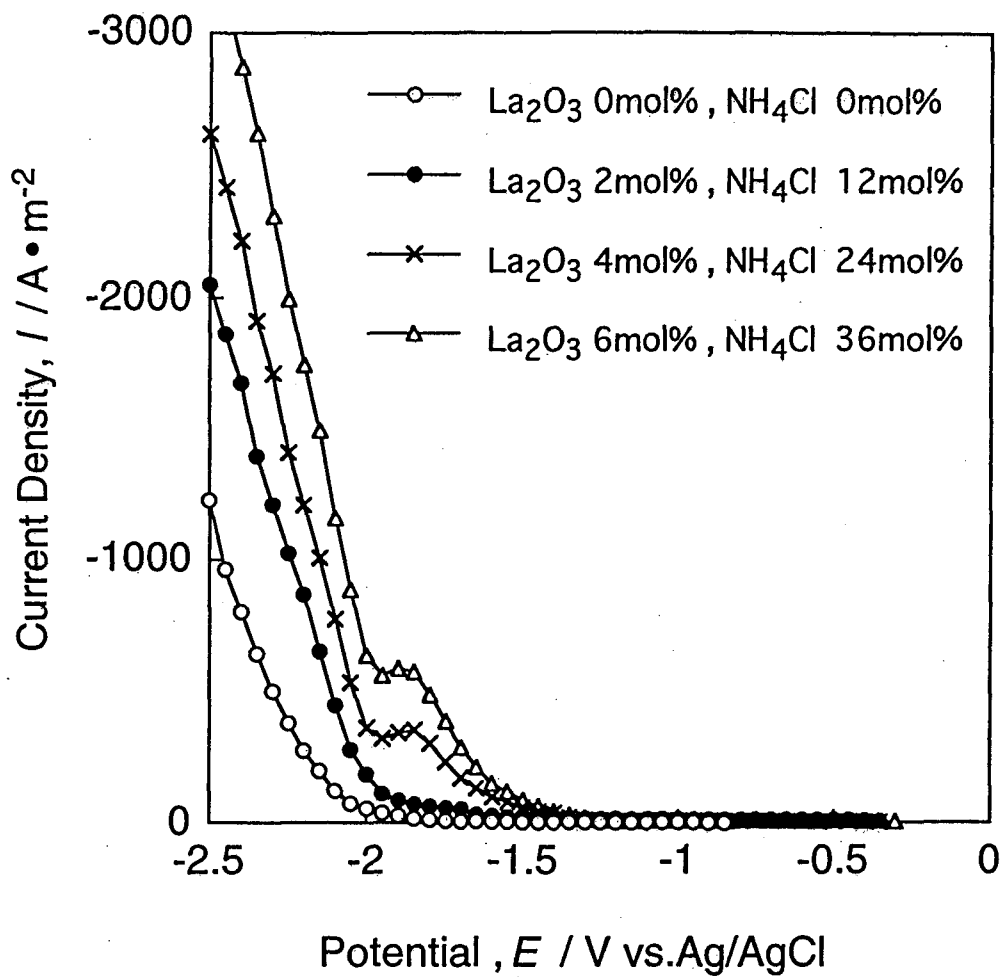


図6 1023K、 $\text{KCl-NaCl-0}\sim 6\text{mol}\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-0}\sim 24\text{mol}\%\text{NH}_4\text{Cl}$
 熔融塩中における Ni 電極のカソード分極曲線

域の 2 段階で起こることが認められる。

次に、KCl-NaCl-4mol% La₂O₃-24mol%NH₄Cl 中において La イオンが関与したカソード還元反応が起こっていると考えられるため、式(1)の反応の 973K における反応時間による浴中の La イオン量の変化を調査した。図 7 に、KCl-NaCl-4mol% La₂O₃-24mol%NH₄Cl 熔融塩中において 973K の保持時間を 0、1.8、3.6、7.2、10.8、14.4ks としたときの 1023K の Ni のカソード分極曲線を示す。比較のために、La₂O₃、NH₄Cl を無添加のカソード分極曲線も合わせて示す。0 および 1.8ks 保持では、1 段階目のカソード電流の急激な増大が認められる。3.6~14.4ks 保持では、同様なカソード電流の増大が認められるが、その増大の仕方は小さくなる。3.6~14.4ks 保持で 1 段階目のカソード電流の増大が一定になるのは、式(1)の反応が平衡に達し、浴中への La イオン添加量が一定になるためと考えられる。

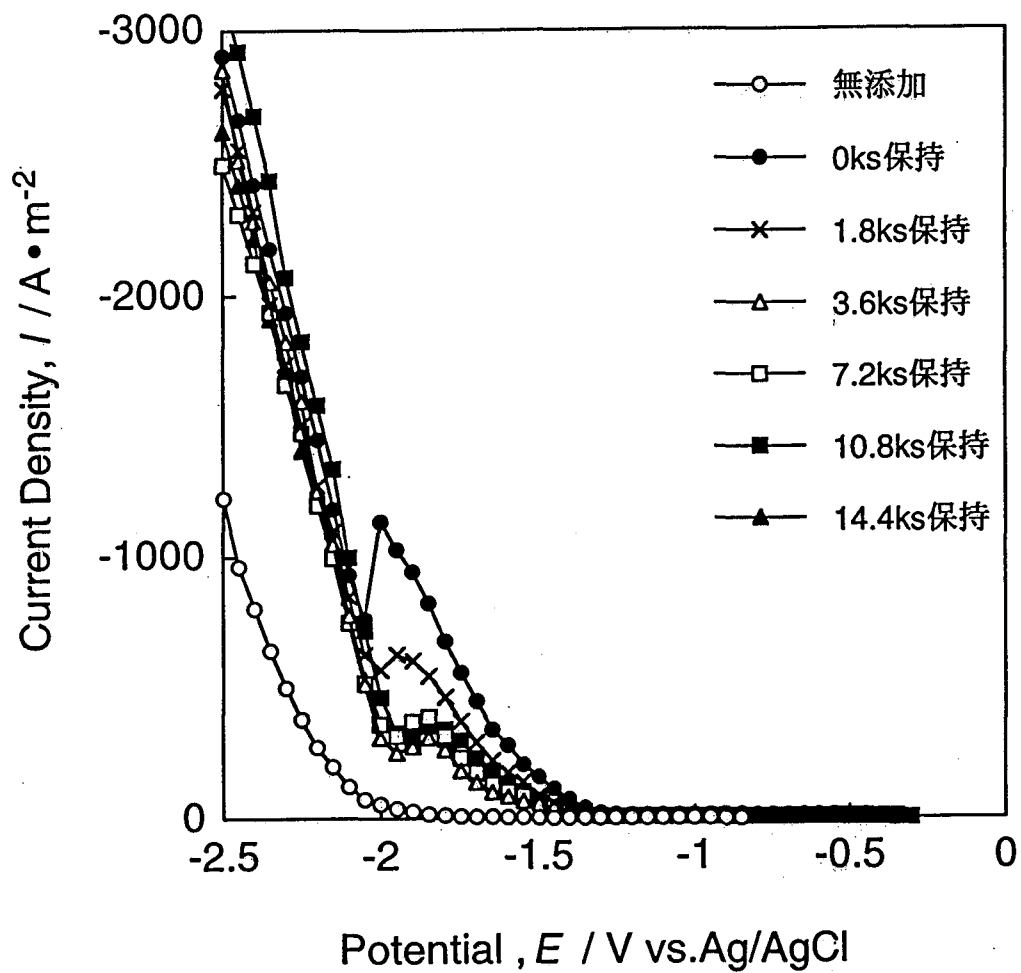


図7 1023K、KCl-NaCl-4mol%La₂O₃-24mol%NH₄Cl 熔融塩
中における Ni 電極のカソード分極曲線の保持時間による変化

第 IV 章 Fe-Cr 合金表面への La 電析

(1) Fe-17Cr 合金

(1)-1 定電位カソード分極による電析

図 6 および 7 の結果から、KCl-NaCl-4mol% La_2O_3 -24mol% NH_4Cl 熔融塩中、973K で 3.6ks の保持時間において、La イオンが関与したカソード還元反応が起こっていると考えられるため、Fe-17Cr 合金試料においては -1.6V および -1.8V の電位で 0.9ks、0.6ks、0.3ks、0.18ks および 0.06ks 定電位カソード分極を行い、合金上に La の電析を試みた。

図 8 に、-1.6V の電位に 0.6ks および 0.18ks、-1.8V の電位に 0.9ks 定電位分極したときの電流密度-時間曲線を示す。この場合の定電位分極は、排出ガスを室外に出すために排出口にホースを付けて行った。この場合にセルの気密性は高くなる。-1.6V の定電位分極では、排出口のホースを取り除いた場合（低気密性）の結果も比較のために示した。各分極電位とも、カソード電流は分極の初期段階で大きく、時間の経過とともに減少する傾向が見られる。分極電位の低下とともにカソード電流が増加する傾向が認められ、カソード電流は分極電位に依存する傾向を示した。排出ガスを室外に出すための排出口のホースを取り除いたものは、取り付けたものに比べカソード電流がわずかに増加した。

図 9 に、セルの排出口にホースを付けた状態（高気密性）で -1.6V の電位に 0.6ks、0.3ks、0.18ks および 0.06ks の定電位分極したときの、また排出口のホースを取り除いた場合（低気密性）には 0.18ks および 0.06ks 間

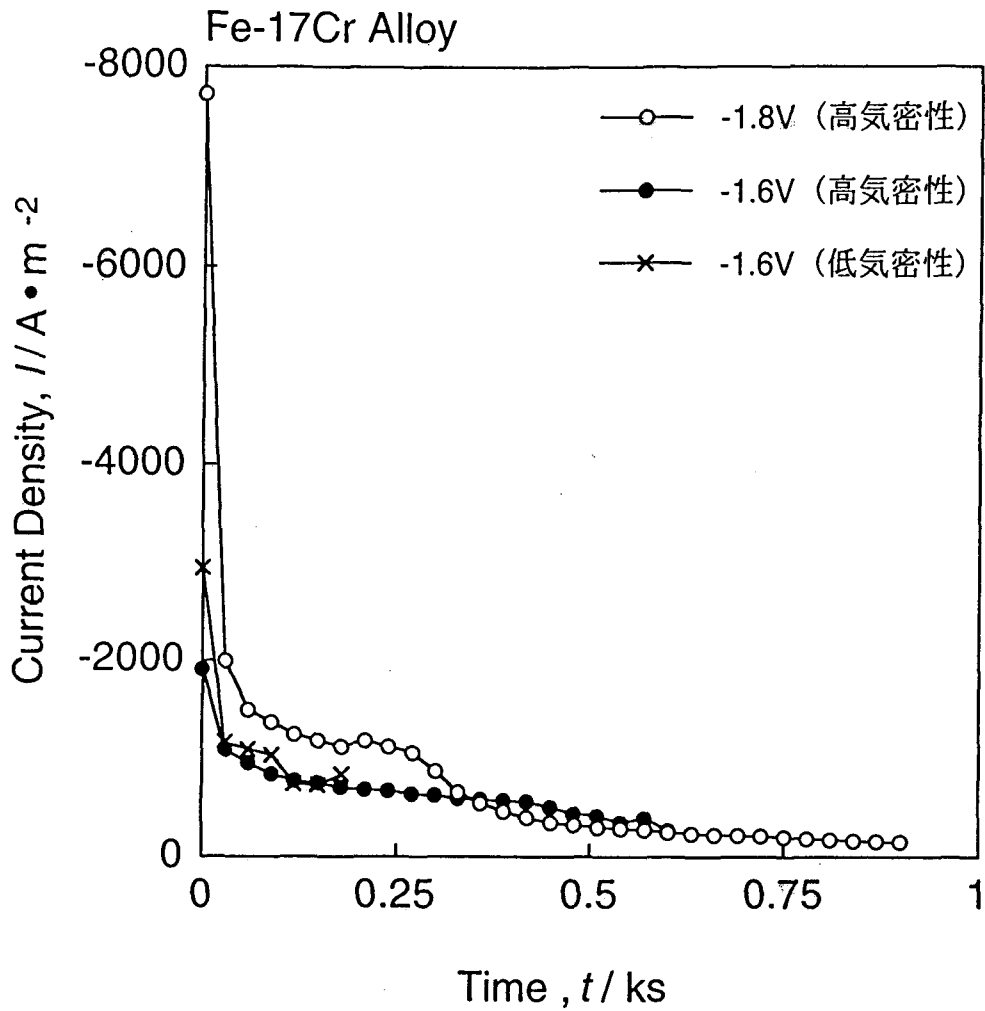


図8 1023K、KCl-NaCl-4mol%La₂O₃-24mol%NH₄Cl 熔融塩
 中において Fe-17Cr 合金に-1.6V および-1.8V に
 0.18~0.9ks 定電位分極したときのカソード電流密度
 -時間曲線

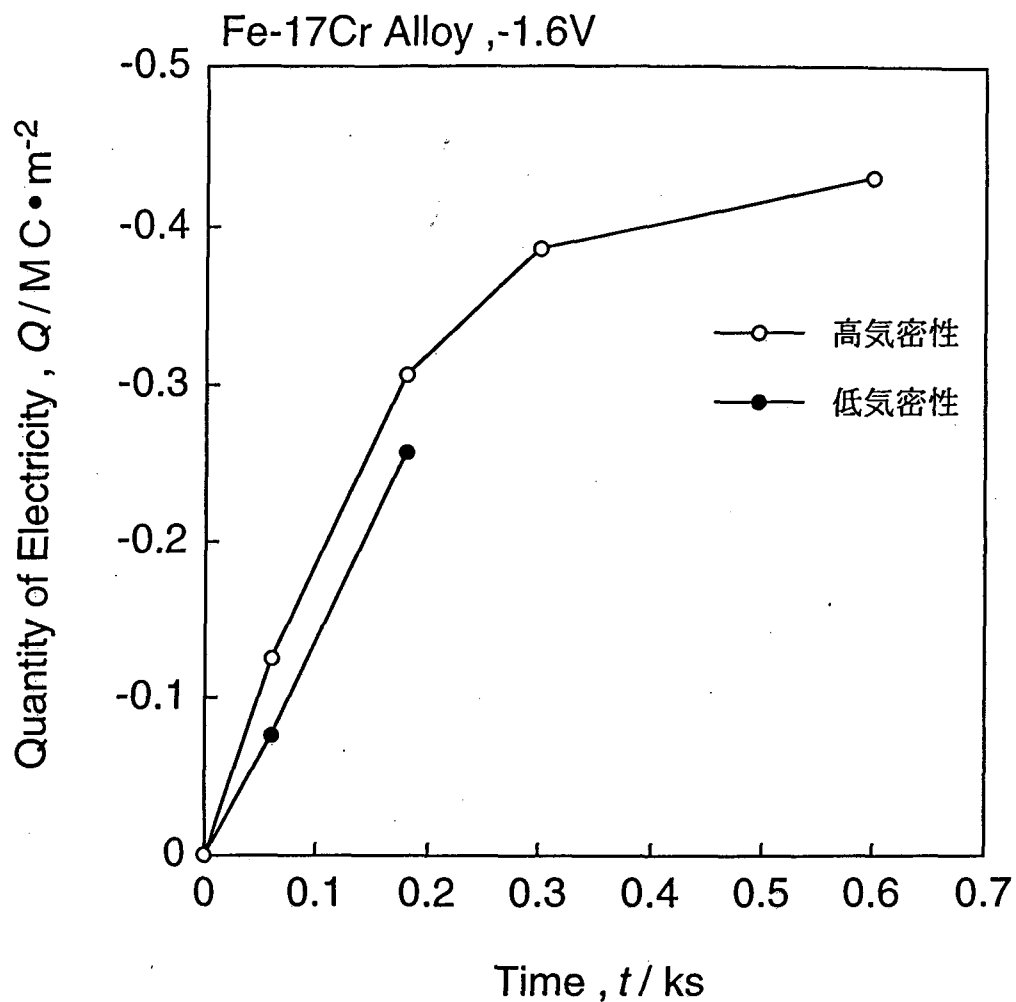


図9 1023K、KCl-NaCl-4mol%La₂O₃-24mol%NH₄Cl 熔融塩
 中において Fe-17Cr 合金に-1.6V に 0.06~0.6ks 定電位
 分極したときのカソード電気量-時間曲線

の定電位分極したときの電気量-時間曲線を示す。この図における電気量は図 8 の電流密度-時間曲線を積分して求めた。この図より、電析時間とともに電気量が増加していることがわかる。一方、排出口のホースを取り除いた場合(低気密性)は、ホースを取り付けたもの(高気密性)に比べわずかに電気量が減少している。

図 10 に、排出口にホースを付けて(高気密性)-1.6V の電位に 0.3ks、0.18ks および 0.06ks 間定電位分極したとき、同条件で 0.3ks および 0.6ks 間電位分極しその後熔融塩中で 3.6ks 間の拡散処理をしたとき、排出口のホースを取り除いて(低気密性)-1.6V に 0.18ks および 0.06ks 間定電位分極したときの質量増加量を分極時間に対して示す。拡散処理は、分極後そのまま熔融塩中に 1023K、3.6ks 間保持し、基板金属と La の相互拡散を起こさせる目的で行った。高気密性のセルで拡散処理をしない場合は、0.18ks の分極時間において質量増加量のピークを示した。拡散処理をした場合には、電析時間とともに電着質量が増加する。低気密性のセルの場合は、測定時間内で電析時間とともに電着質量が増加した。

(1)-2 電析形態および組成

図 11 に、排出口にホースを付けた(高気密性)電解セルを用い、-1.6V の電位で 0.06ks 間の定電位分極した後、水洗いを行った Fe-17Cr 合金の試料表面の二次電子線像(SEI)および同表面について EDS による定性分析の結果を示す。全体的に付着物が付着している形態が認められる。付着物は部分的に針状に成長し、一様な膜状に生成している。EDS 分析の結果から Fe、Cr、

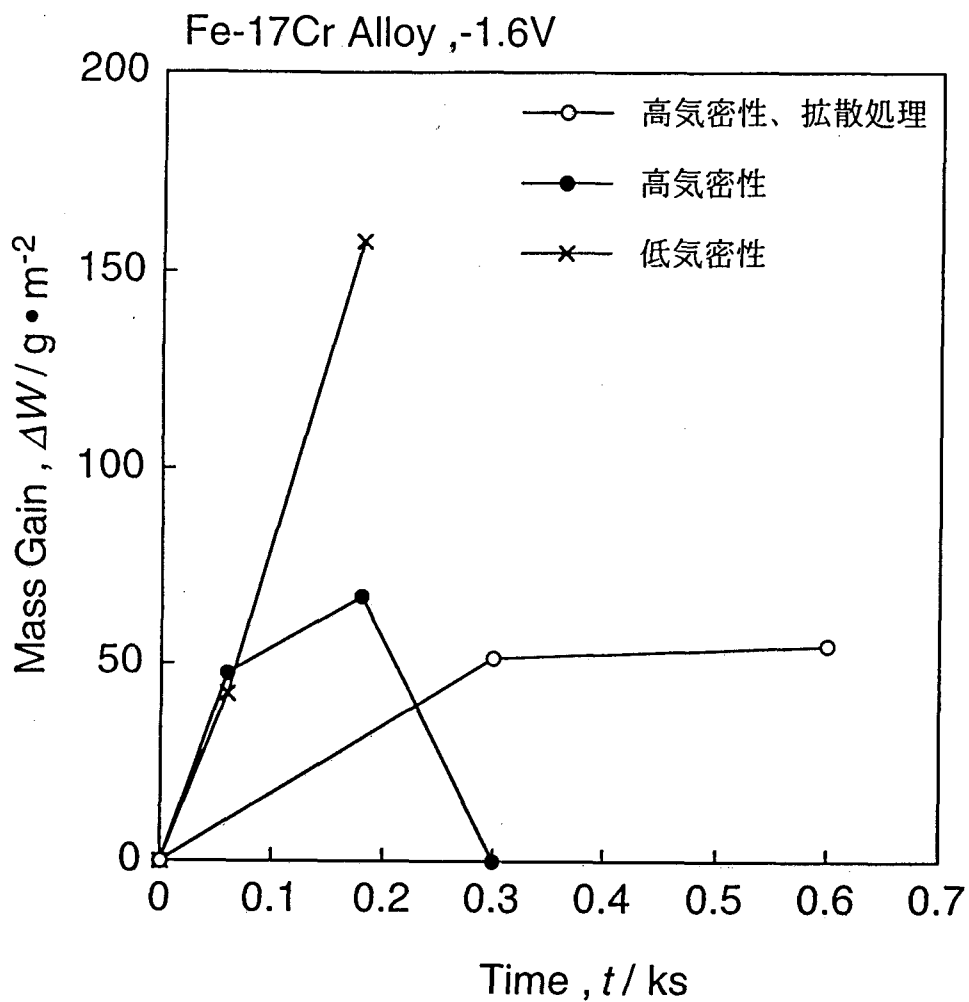


図 10 1023K、KCl-NaCl-4mol%La₂O₃-24mol%NH₄Cl 熔融塩
 中において Fe-17Cr 合金に -1.6V に 0.06~0.6ks 定電位
 分極したときの電着物質量の分極時間による変化

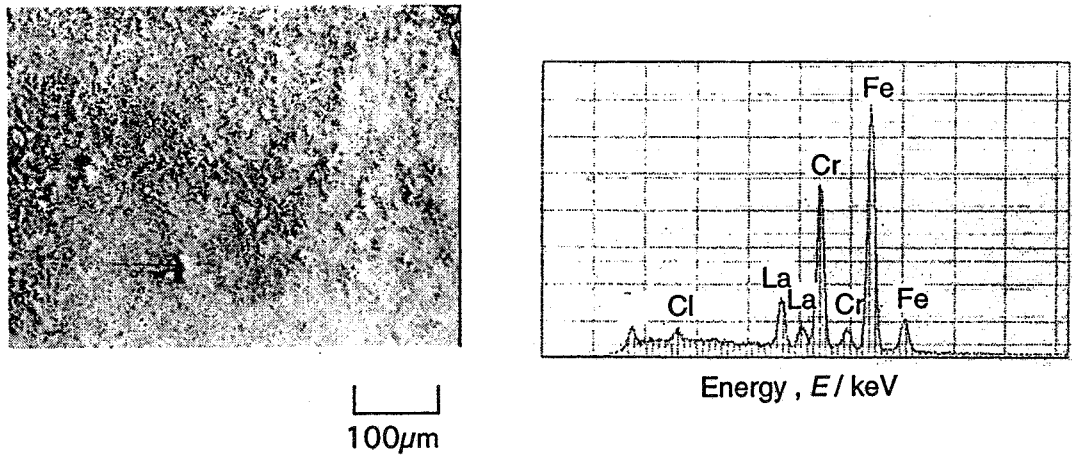


図 11 1023K、KCl-NaCl-4mol%La₂O₃-24mol%NH₄Cl 熔融
 塩中において Fe-17Cr 合金に-1.6V に 0.06ks 定電位分
 極したときの表面形態および EDS による分析結果

La および Cl が確認された。組成に注目すると、Cr 量が下地より多く検出され、La、Cl が少なく検出されることから、Fe-Cr 酸化物上に薄く La 塩化物が析出していることが予想される。

図 12 に、同様の気密性の高い電解セルを用い、 -1.6V の電位に 0.18ks 定電位分極した後、水洗いを行った Fe-17Cr の試料表面の二次電子線像(SEI) および同観察表面の EDS 分析箇所における定性および定量分析の結果を示す。全体的には、付着物が付着しているが、部分的に剥離した部分が認められる。付着物の EDS 分析の結果から Fe、Cr、La および Cl が確認される。前図の 0.06ks よりも La、Cl 強度が高いことから、La 塩化物層が厚いことが推定される。一方、剥離部分の結果は、EDS 分析箇所の結果から Fe および Cr のみが確認された。この組成は下地金属の組成に相当する。定量分析の結果、Cr 量が $12.4\text{wt}\%$ であり、下地金属より Cr 量が減少していることが認められた。

(2) Fe-23Cr 合金

(2)-1 定電位カソード分極による電析

図 13 に、排出口にホースを付けない(低気密性)電解セルを用い、 -1.6V の電位に 0.18ks 間定電位分極したときの電流密度-時間曲線を示す。結果は、昇温および保持時間中における試料の設置位置が高い場合(浴上より 220mm) と低い場合(浴上より 130mm) を比較して示す。電解前にあらかじめ予備酸化を施し、それぞれの設置位置において昇温および保持を行った場合の結果も合わせて示す。予備酸化せず、昇温および保持時間中における設置位

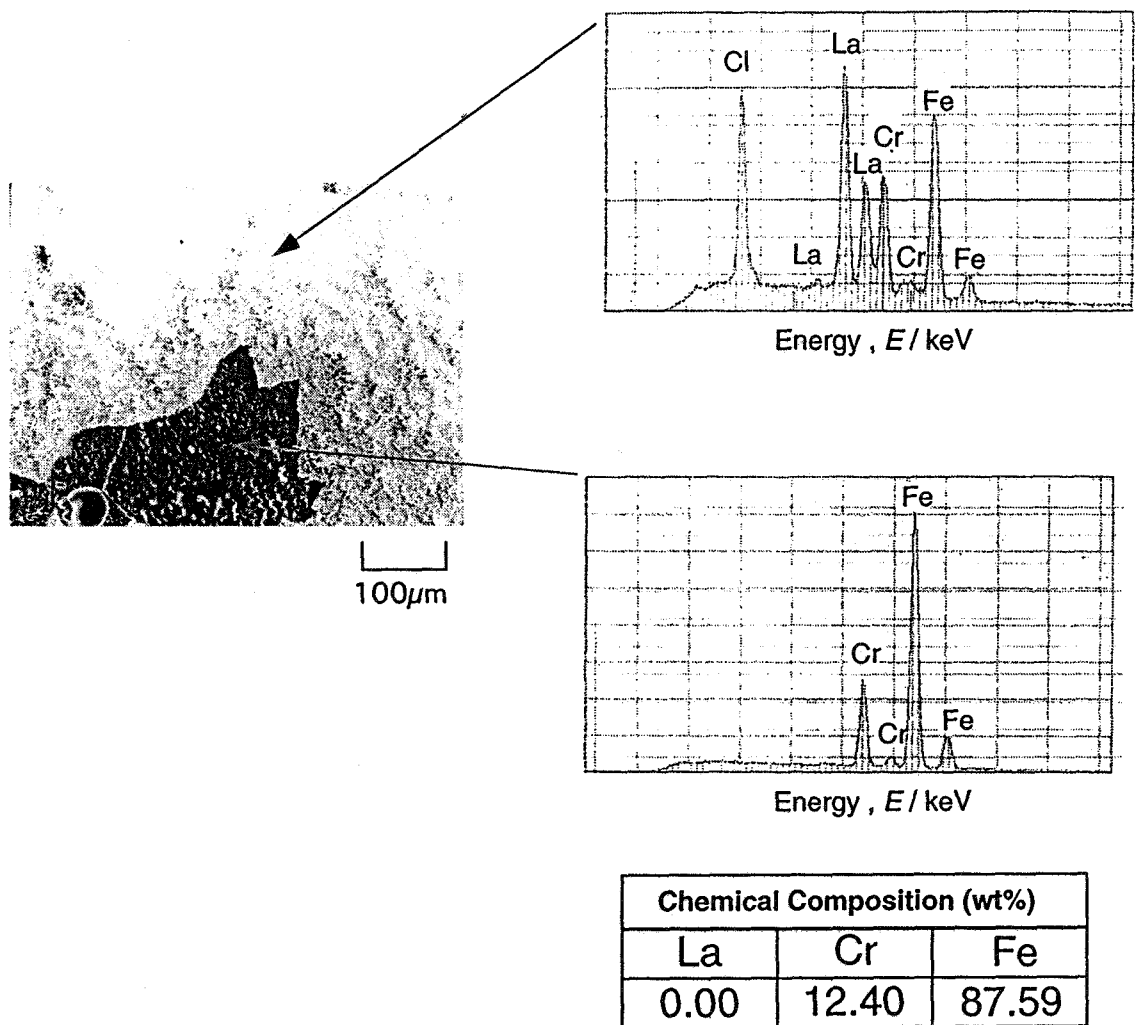


図 12 1023K、KCl-NaCl-4mol%La₂O₃-24mol%NH₄Cl
 熔融塩中において Fe-17Cr 合金に-1.6V に 0.18ks 定電
 位分極したときの表面形態および EDS による分析結果

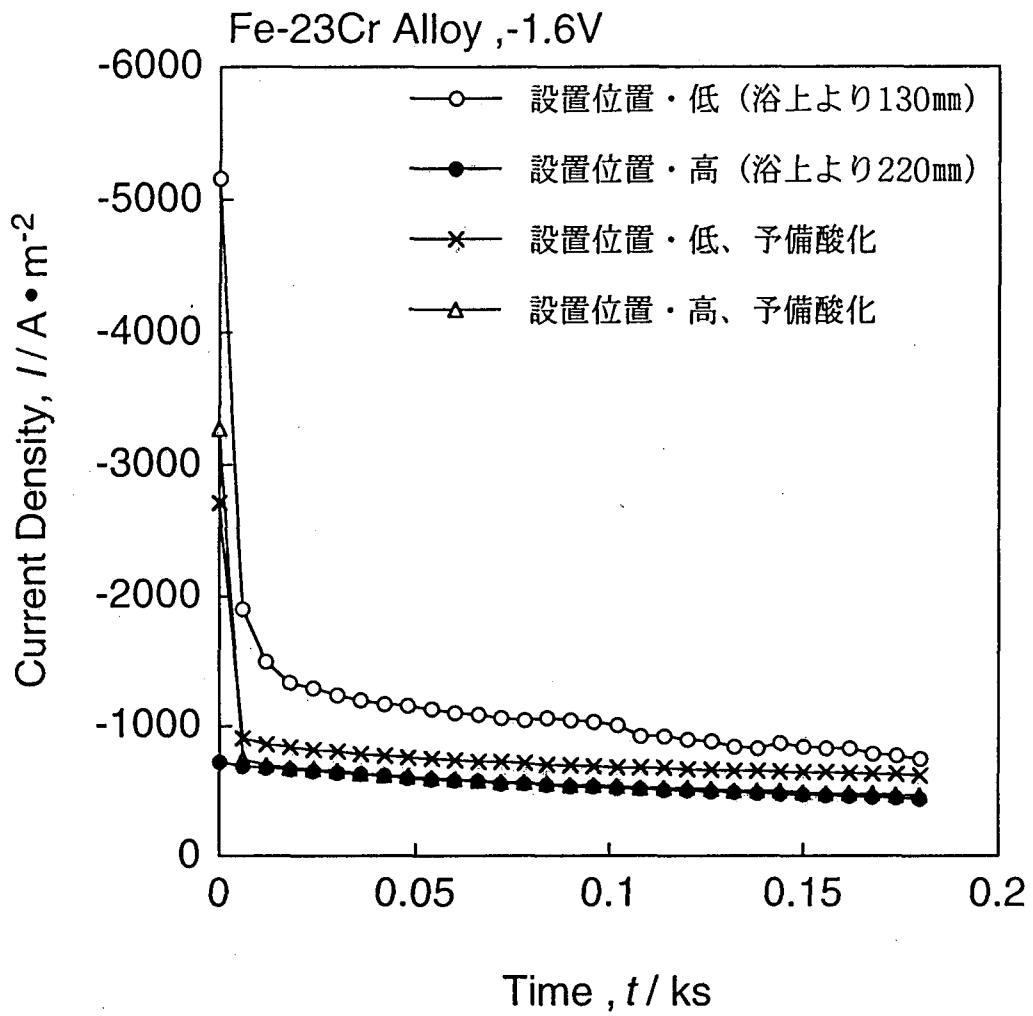


図 13 1023K、KCl-NaCl-4mol%La₂O₃-24mol%NH₄Cl 熔融塩中において Fe-23Cr 合金に-1.6V に 0.18ks 定電位分極したときのカソード電流密度-時間曲線

置が上の試料では分極初期に大きな値のカソード電流は認められない。これ以外の試料では、カソード電流は分極の初期段階で大きく、時間の経過とともに減少する。定常状態になったときの電流密度は、未予備酸化の設置位置下の試料が大きい値を示し、次いで予備酸化した設置位置下の試料が大きい値を示した。設置位置上の場合の電流密度は、予備酸化した試料および未予備酸化の試料とも、同じ値を示した。

図 14 に、図 13 と同じ低気密性の電解セルを用い、 -2.0V の電位で 0.18ks 間定電位分極したときの電流密度-時間曲線を示す。また、昇温および保持時間中における試料の設置位置が高い場合 (浴上より 220 mm) と低い場合 (浴上より 130 mm) の結果を比較して示す。両設置位置とも、カソード電流は分極の初期段階で大きく、時間の経過とともに減少する傾向が見られる。 0.18ks 間の分極時間を通して、設置位置が低い場合の方が高い場合より大きい電流密度を示した。

図 15 に、排出口にホースを付けない(低気密性)電解セルを用い、昇温および保持時間中における試料の設置位置を上・下に変えて -1.6V および -2.0V の電位に 0.18ks および 0.06ks 間の定電位分極したときの Fe-23Cr 合金のカソード電気量および質量増加量を分極時間に対して合わせて示す。ただし、ここでの質量増加量は、{電析前の昇温および保持時間中に生成した酸化物 (の酸素質量)} + {電析物の質量} である。電気量は、設置位置下においては、 -2.0V の方が 0.06 、 0.18ks とともに -1.6V に比べ、小さい値を示している。一方、設置位置上については、逆に -2.0V の方が 0.06 、 0.18ks とともに -1.6V に比べ、大きい値を示している。設置位置下の場合に -1.6V の方が -2.0V

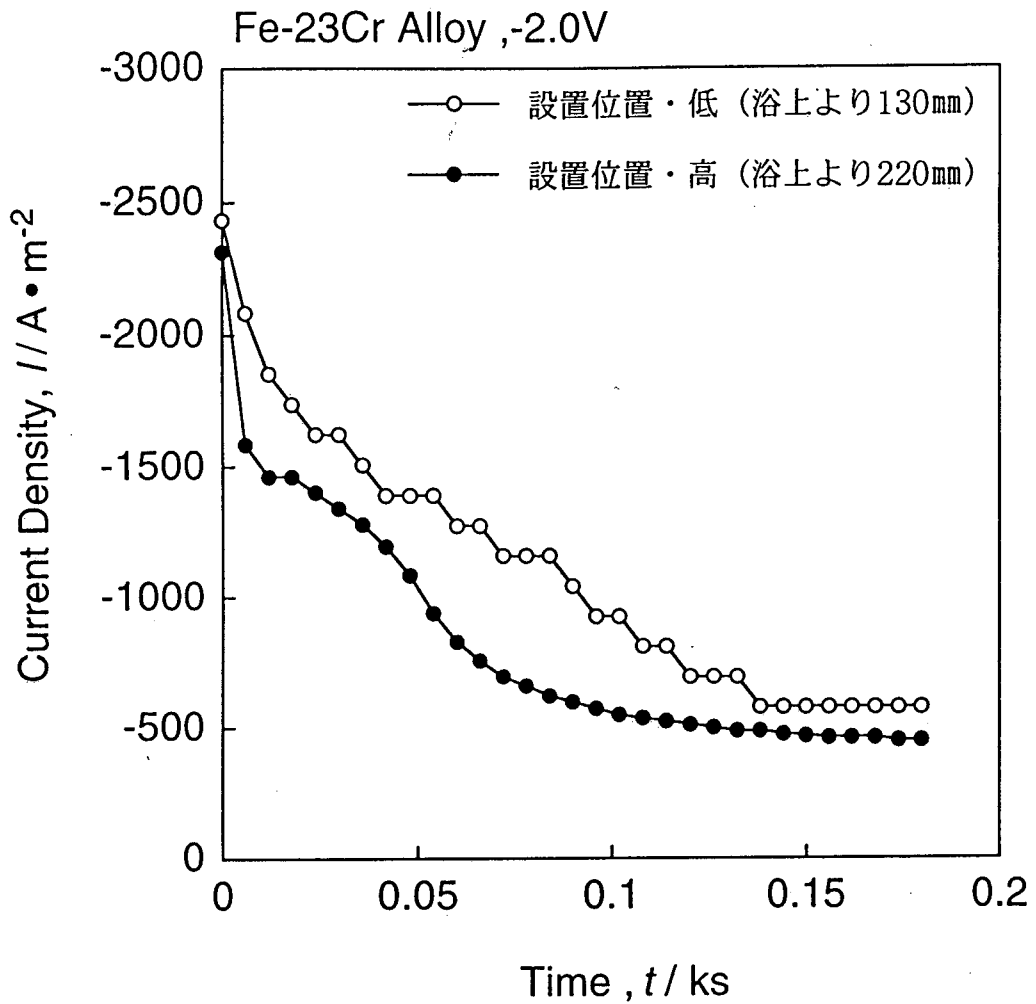


図 14 1023K、KCl-NaCl-4mol%La₂O₃-24mol%NH₄Cl 熔融塩中において Fe-23Cr 合金に -2.0V に 0.18ks 定電位分極したときのカソード電流密度-時間曲線

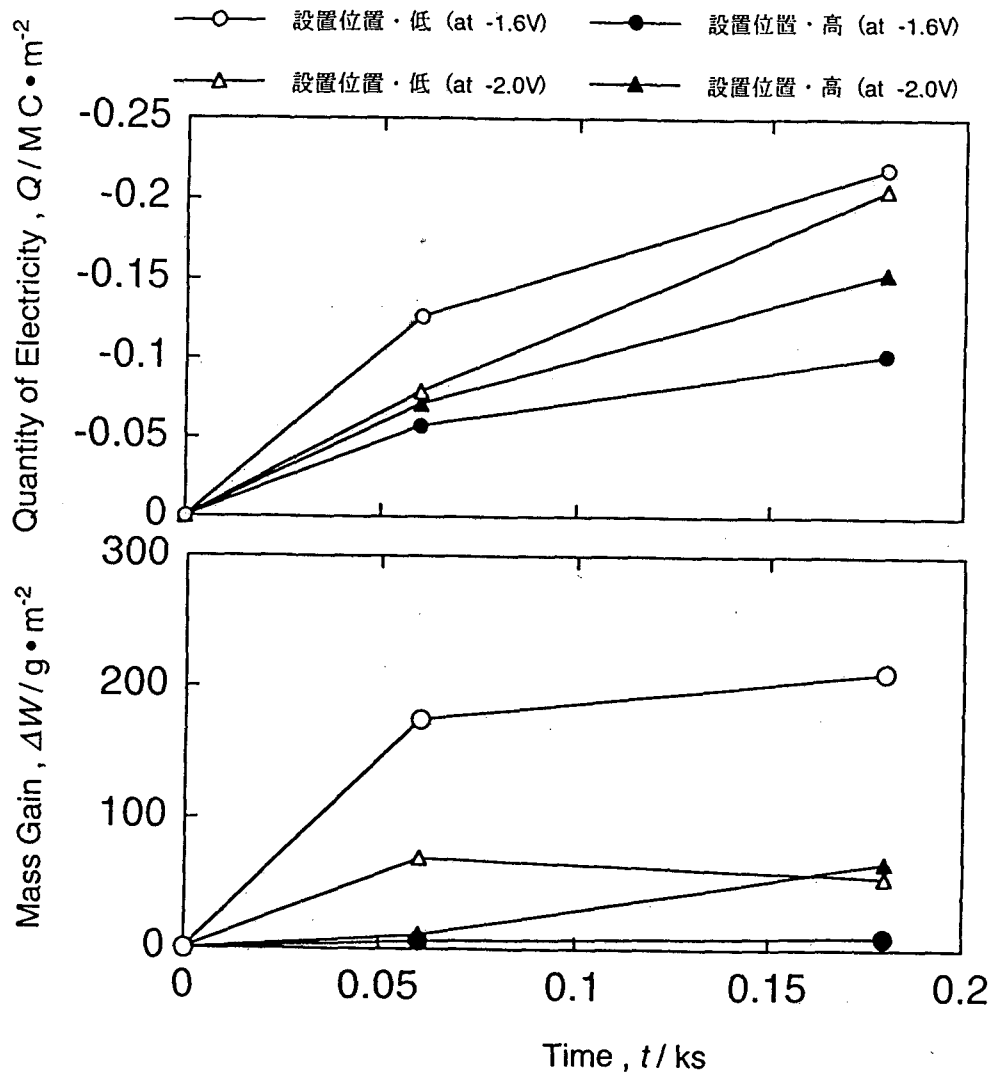


図 15 1023K、KCl-NaCl-4mol%La₂O₃-24mol%NH₄Cl 熔融
 塩中において Fe-23Cr 合金に-1.6V および-2.0V に
 0.18ks 定電位分極したときのカソード電気量-時間曲線
 および電着物質質量-時間曲線

に比べ大きい電気量を示したのは、電析前の昇温および保持時間中での酸化物の生成量が大きいことから、 -2.0V に比べ -1.6V の方が酸化物の還元反応が起こりやすいことによると考えられる。一方、電析前の昇温および保持時間中では酸化物が生成しない設置位置上の場合に -2.0V の方が -1.6V に比べ電気量が大きい値を示したのは、 -2.0V の方が -1.6V に比べ電析反応が起こりやすいことを示している。したがって、図 6(III 章)のカソード分極曲線に見られた $-1.6\text{V}\sim-1.9\text{V}$ に見られた電流ピークは、電析前の昇温および保持時間中で生成した酸化物の還元反応に寄ると考えられ、 -2.0V 以下の電位域でのカソード電流の立ち上がりは La の電析反応に対応すると考えられる。質量増加量については、設置位置下の方が上よりも大きい値を示している。これは、設置位置下では、電析前の昇温および保持時間中で酸化物が生成し、これが還元されずに残っていることによると考えられる。設置位置上での質量増加は、 -2.0V の方が -1.6V に比べ大きい値を示している。これは、 -2.0V の方が -1.6V に比べ電析反応速度が大きいことに寄ると考えられる。

(2)-2 電析形態および組成

図 16 に、昇温および保持時間中における試料の設置位置が下の状態で、 -1.6V の電位に 0.18ks 定電位分極した後、水洗いを行った Fe-23Cr 合金の試料表面の二次電子線像(SEI) および同観察表面の EDS による定性分析の結果を示す。上図が低倍率の写真、下図 (a)、(b)がそれぞれ皮膜部とその剥離部の高倍率の写真を示したものである。低倍率の写真より、全体的に付着物が付着している部分と剥離した部分があることがわかる。高倍率の写真よ

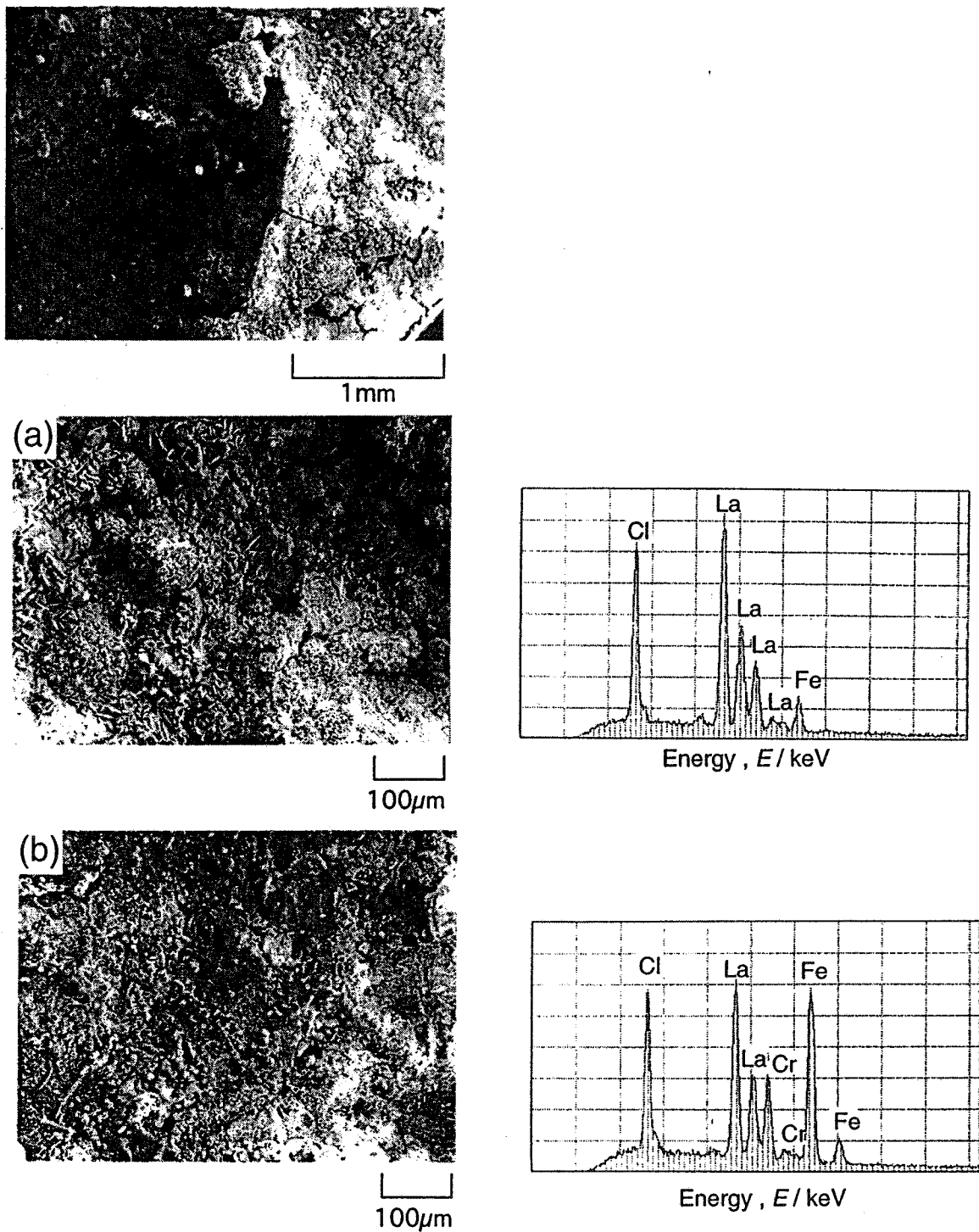


図 16 1023K、KCl-NaCl-4mol%La₂O₃-24mol%NH₄Cl
 熔融塩中において Fe-23Cr 合金に-1.6V に 0.18ks 定電
 位分極したときの表面形態および EDS による分析結果
 (保持時における設置位置；下)

り、皮膜部には部分的に針状に成長した膜が生成していることがわかる。EDS 分析の結果から、少量の Fe と La および Cl が確認された。Fe をわずかに含んだ La 塩化物が析出していることが推定される。一方、剥離部は、皮膜部に比べ部分的に針状に成長した膜が少なくなっている。EDS 分析の結果から Fe、Cr、La および Cl が確認された。これより、剥離部では Fe-Cr 酸化物上に La 塩化物が析出していることが予想される。

図 17 に、昇温および保持時間中における試料の設置位置が上の状態で、 -2.0V の電位に 0.18ks 定電位分極した後、水洗いを行った Fe-23Cr 合金の試料表面の二次電子線像(SEI) および同観察表面の EDS による定性分析の結果を示す。上図写真が全体的に試料を覆っている皮膜、下図写真が部分的に剥離した部分と剥離部の高倍率写真である。上図写真は、全体的に針状に成長した膜が一様に付着している形態を示している。EDS 分析の結果から、Fe、Cr、La および Cl が確認された。これは、一方、剥離部には、試料の設置位置が下の状態では認められた酸化物が観察されない。したがって、試料の設置位置が上の場合には合金上に直接 La 塩化物が付着していることが推察される。したがって、EDS 分析の結果において、La、Cl の他に Fe、Cr が検出されたのは、合金上に生成した La 塩化物が薄いために、La 塩化物とともに下地合金成分が検出されたものと思われる。剥離部分の組成を定量分析すると、下地組成と同様の組成であることがわかった。

図 18 に、保持時における試料の設置位置が下で、 -1.6V の電位に 0.18ks 間定電位分極した後、水洗いを行った Fe-23Cr 合金の試料断面の二次電子線像(SEI) および電析層断面の EDS 分析箇所での定量分析の結果を示す。表面

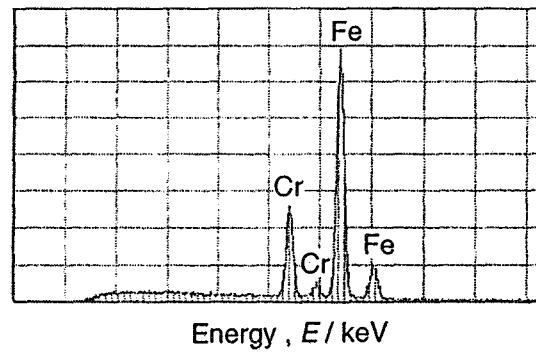
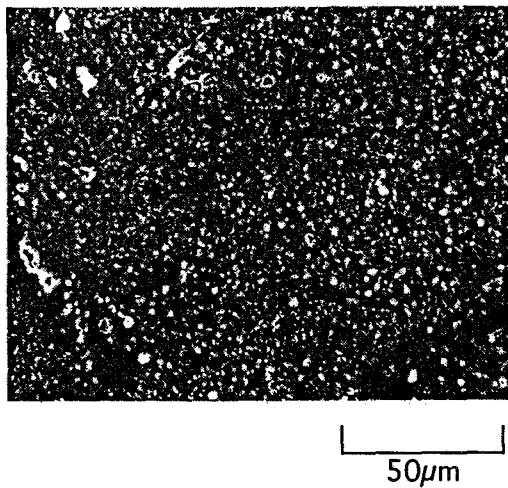
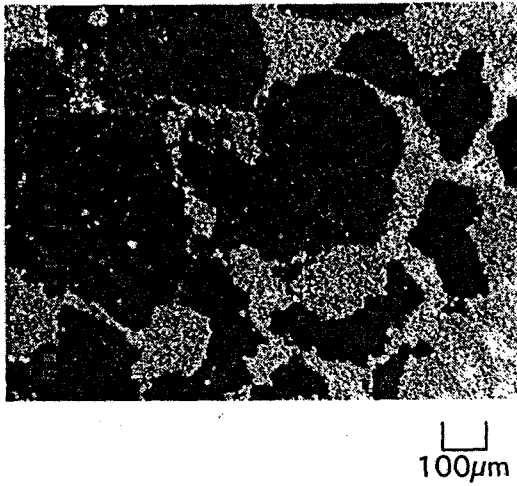
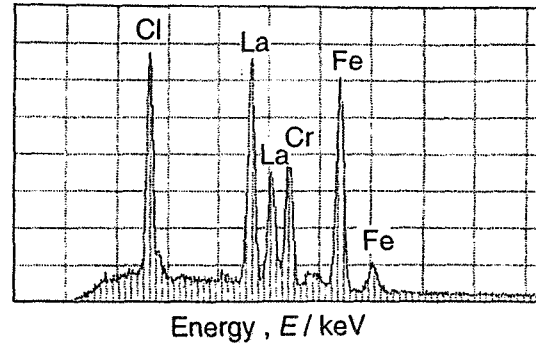
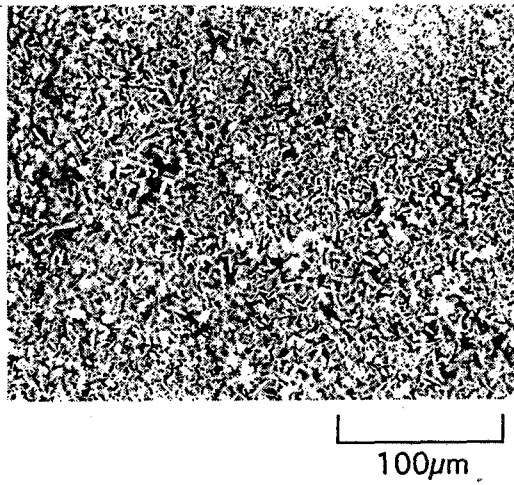


図 17 1023K、KCl-NaCl-4mol%La₂O₃-24mol%NH₄Cl
 熔融塩中において Fe-23Cr 合金に-2.0V に 0.18ks 定電
 位分極したときの表面形態および EDS による分析結果
 (保持時における設置位置；上)

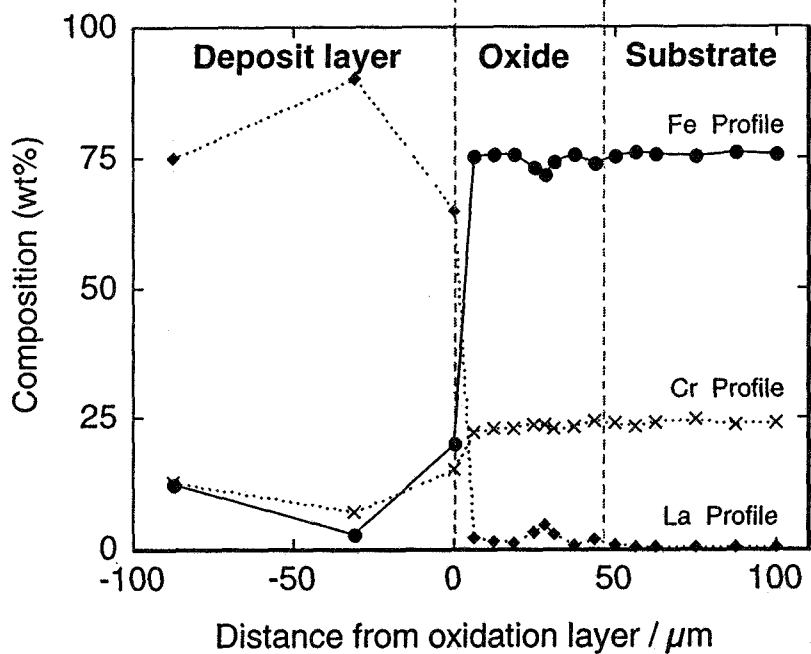
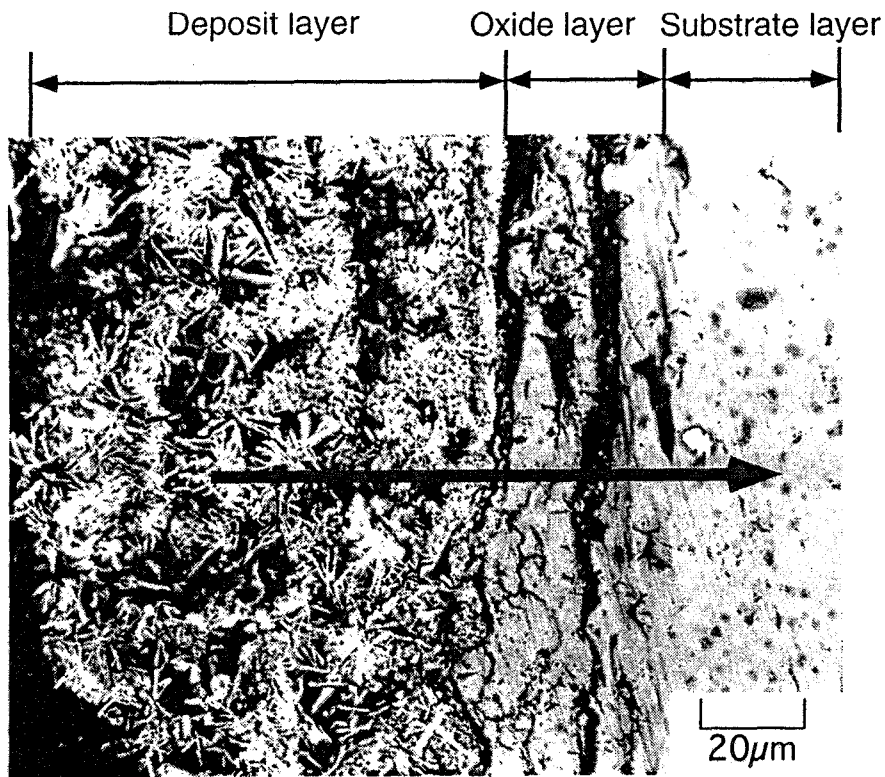


図 18 1023K、KCl-NaCl-4mol%La₂O₃-24mol%NH₄Cl
 熔融塩中において Fe-23Cr 合金に -1.6V に 0.18ks 定電
 位分極したときの断面形態および EDS による分析結果
 (保持時における設置位置；下)

近傍において表面側から付着層、酸化物層、基板金属の順になっていることが確認される。この酸化物層は、973K での LaCl_3 を得る反応過程で同時に発生する水蒸気により合金表面が酸化することにより形成されたものと考えられる。EDS 分析の結果から、最外層の付着層は La 塩化物であることが確認された。この断面について深さ方向に EDS 分析した結果を下図に示す。この図の横軸の数値は、試料表面に生成した酸化物表面を基準とした深さである。酸化物中のクラック間および酸化物/下地金属界面で La 量が多くなり、基板金属中にも La が少量含まれることがわかる。基板金属の最表面における La 含有量は、2.80mass%であった。

図 19 に、保持時における設置位置が上で、 -2.0V の電位に 0.18ks 間定電位分極した後、水洗いを行った Fe-23Cr 合金の試料断面の二次電子像(SEI) および表面近傍の断面の EDS による定量分析の結果を示す。表面近傍においては、表面側から付着層、基板金属の順になっていることが確認される。EDS 分析の結果から、付着層は La 塩化物であることが確認された。この断面について深さ方向に EDS 分析した結果を下図に示す。この図の横軸の数値は、試料表面に電着した付着層/下地金属界面を基準とした深さである。付着層/下地金属界面で La 量が多くなり、基板金属中にも La が少量含まれることがわかる。基板金属の最表面における La 含有量は、1.91mass%であった。

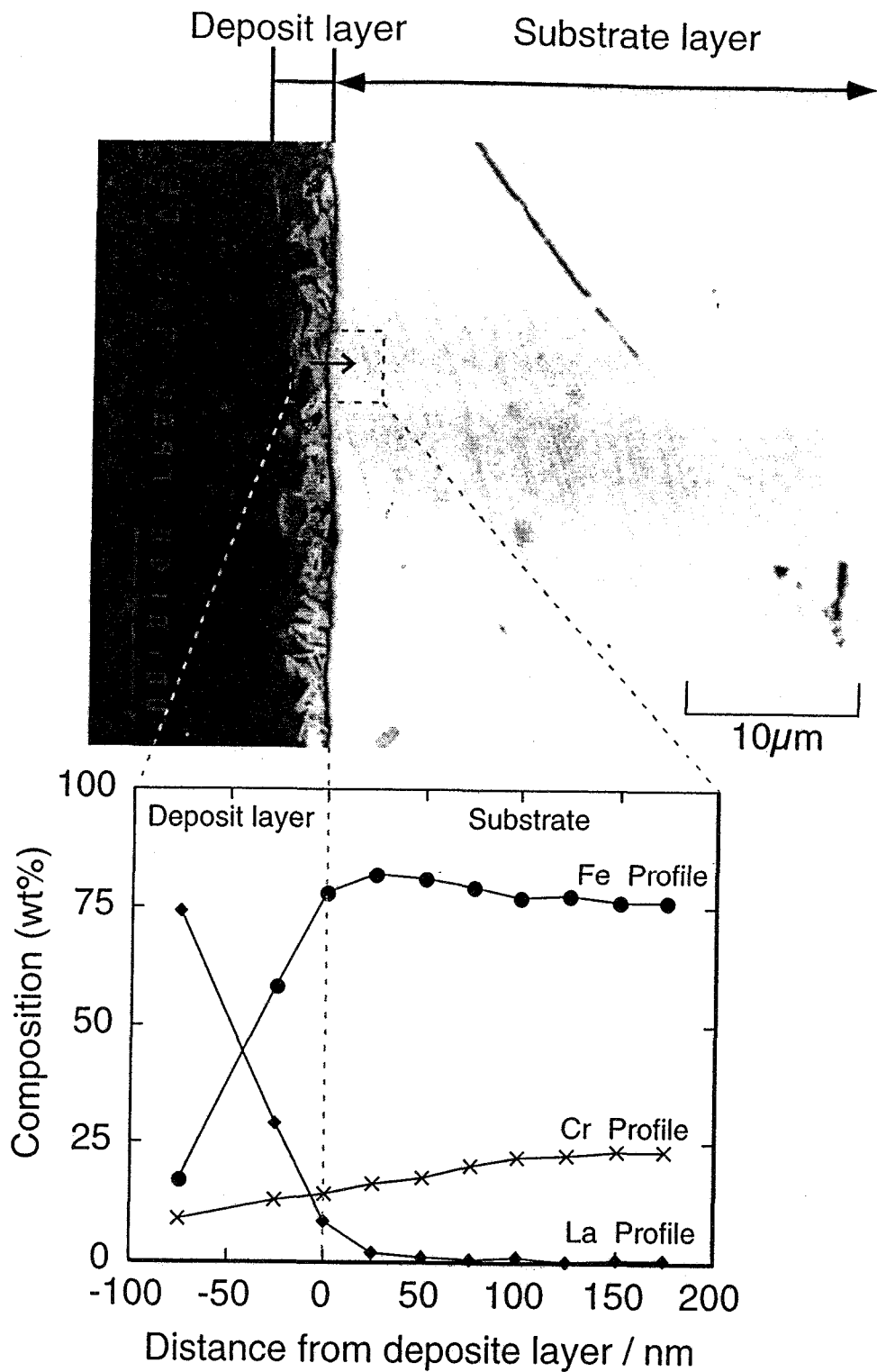


図 19 1023K、KCl-NaCl-4mol%La₂O₃-24mol%NH₄Cl
 熔融塩中において Fe-23Cr 合金に-2.0V に 0.18ks 定電
 位分極したときの断面形態および EDS による分析結果
 (保持時における設置位置；上)

(1) 定電位カソード分極による電析

図 20 に、排出口にホースを付けない(低気密性)電解セルを用い、Fe-10Cr-2Al 合金を-1.6V の電位に 0.18 および 0.06ks 定電位分極したときの電流密度-時間曲線を示す。また、昇温および保持時間中における試料の設置位置を上下に変えた場合の結果を比較して示す。カソード電流は分極の初期段階で大きく、時間の経過とともに減少する。その後の分極挙動は、設置位置が低い場合の方が大きい電流密度を示し、設置位置が高い場合に小さい電流密度を示した。

図 21 に、同合金を-2.0V の電位に 0.18ks 間定電位分極したときの電流密度-時間曲線を示す。同様に、昇温および保持時間中における試料の設置位置を上下に変えた結果を比較して示す。両結果とも、カソード電流は分極の初期段階で大きく、時間の経過とともに減少する。分極時間を通して、設置位置の低い方が大きな電流密度を示した。これは、後述するように、設置位置の低い方が 973K 保持における水蒸気酸化の傾向が強く、試料表面に生成する酸化物が厚いことから、酸化物のカソード還元電流が電析電流に重畳することによると考えられる。

図 22 および 23 に、昇温および保持時間中における設置位置を上下に変えて-1.6V および-2.0V の電位に 0.18ks および 0.06ks 間の定電位分極したときの電気量-時間曲線を示す。これらの図における電気量は図 20 および 21 の電流密度-時間曲線を積分して求めた。これらの図より、電析時間に

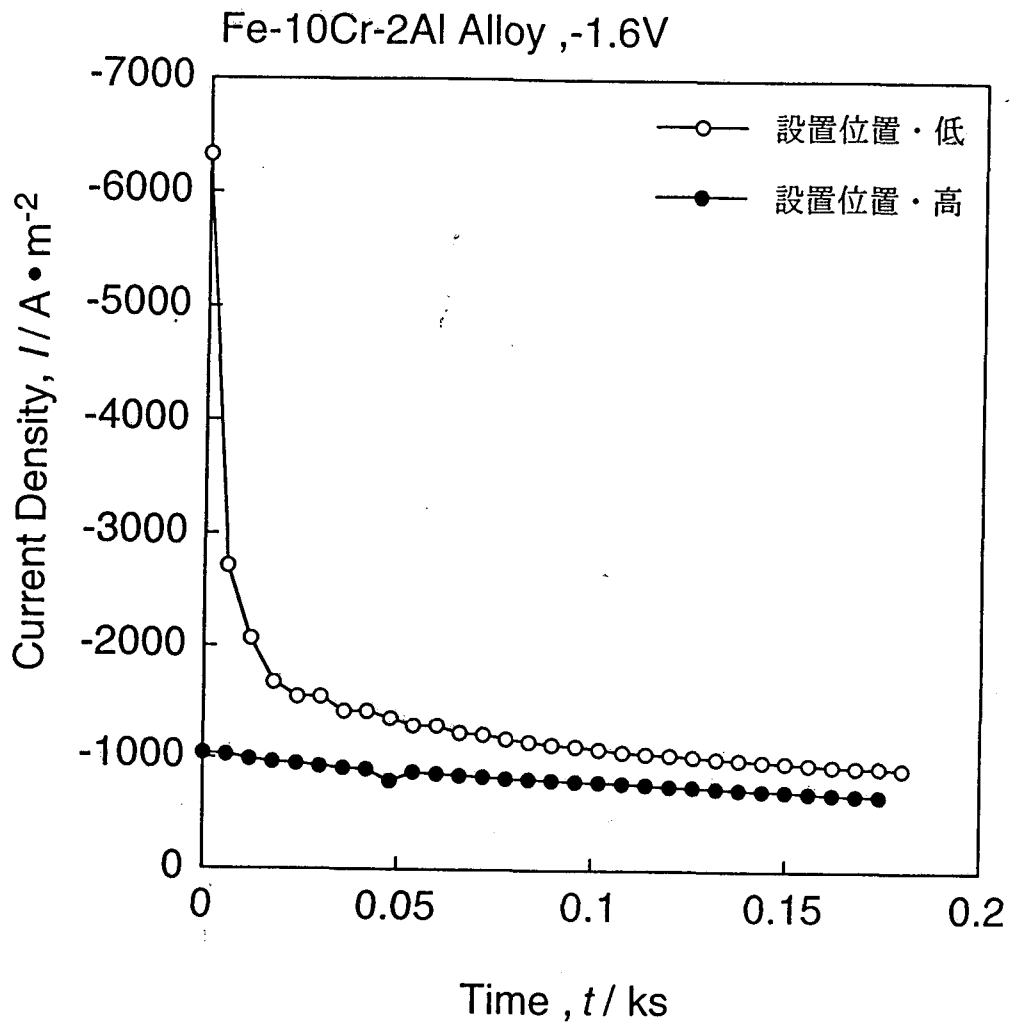


図 20 1023K、KCl-NaCl-4mol%La₂O₃-24mol%NH₄Cl 熔融塩中において Fe-10Cr-2Al 合金に-1.6V に 0.18ks 定電位分極したときのカソード電流密度-時間曲線

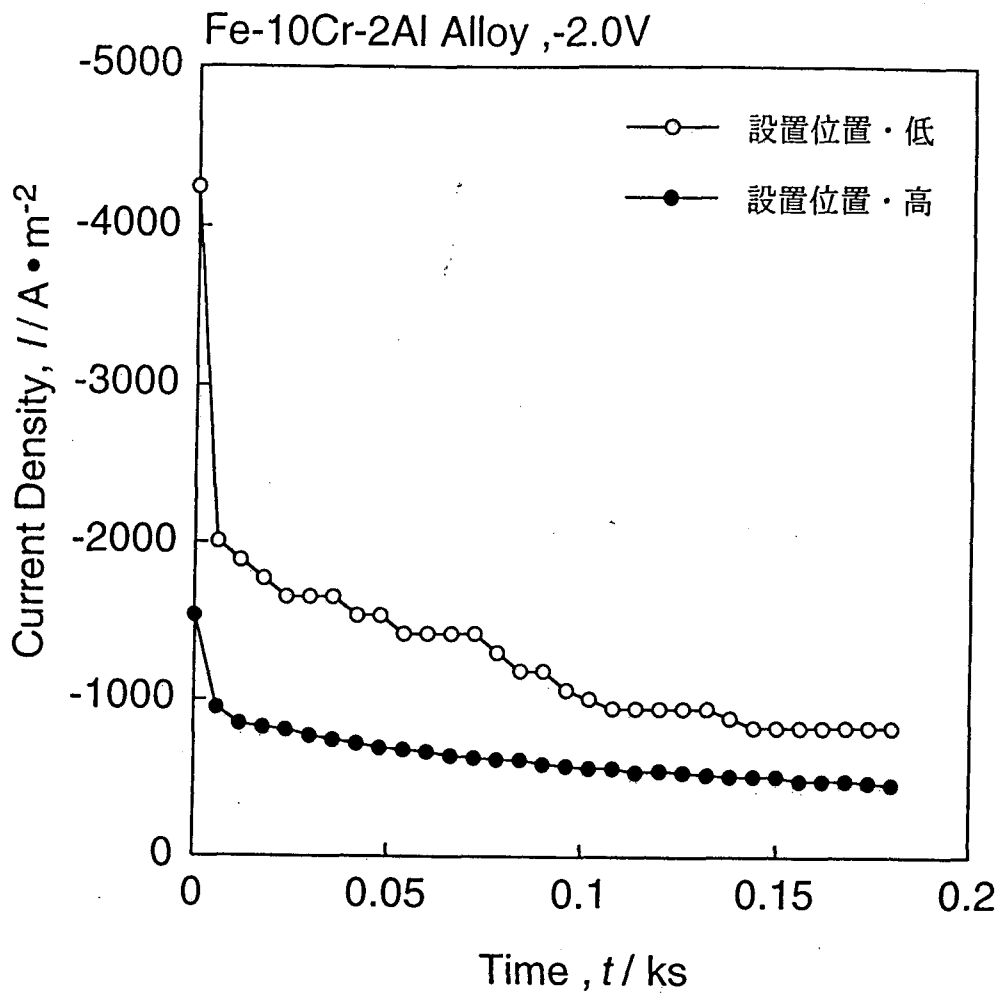


図 21 1023K、KCl-NaCl-4mol%La₂O₃-24mol%NH₄Cl 熔融
 塩中において Fe-10Cr-2Al 合金に -2.0V に 0.18ks 定
 電位分極したときのカソード電流密度-時間曲線

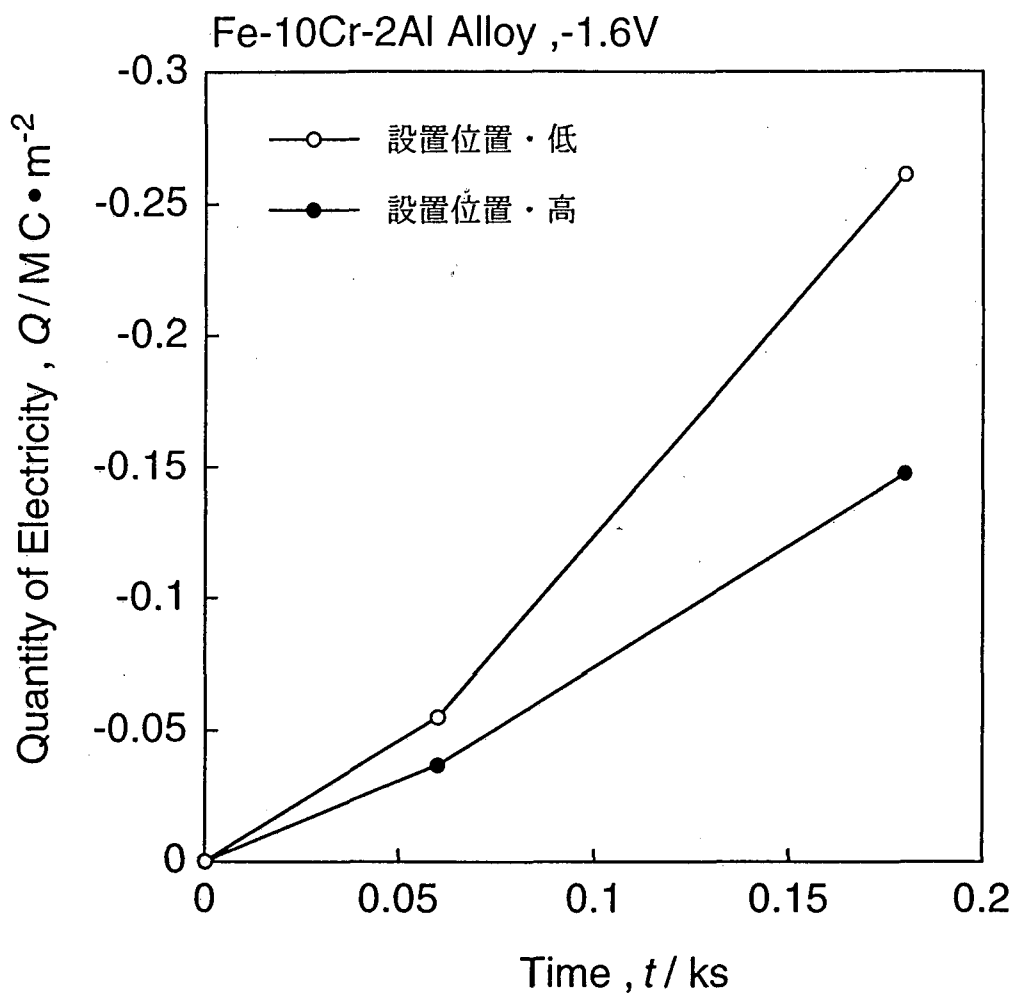


図 22 1023K、KCl-NaCl-4mol%La₂O₃-24mol%NH₄Cl 熔融塩中において Fe-10Cr-2Al 合金に-1.6V に 0.06 および 0.18ks 定電位分極したときのカソード電気量-時間曲線

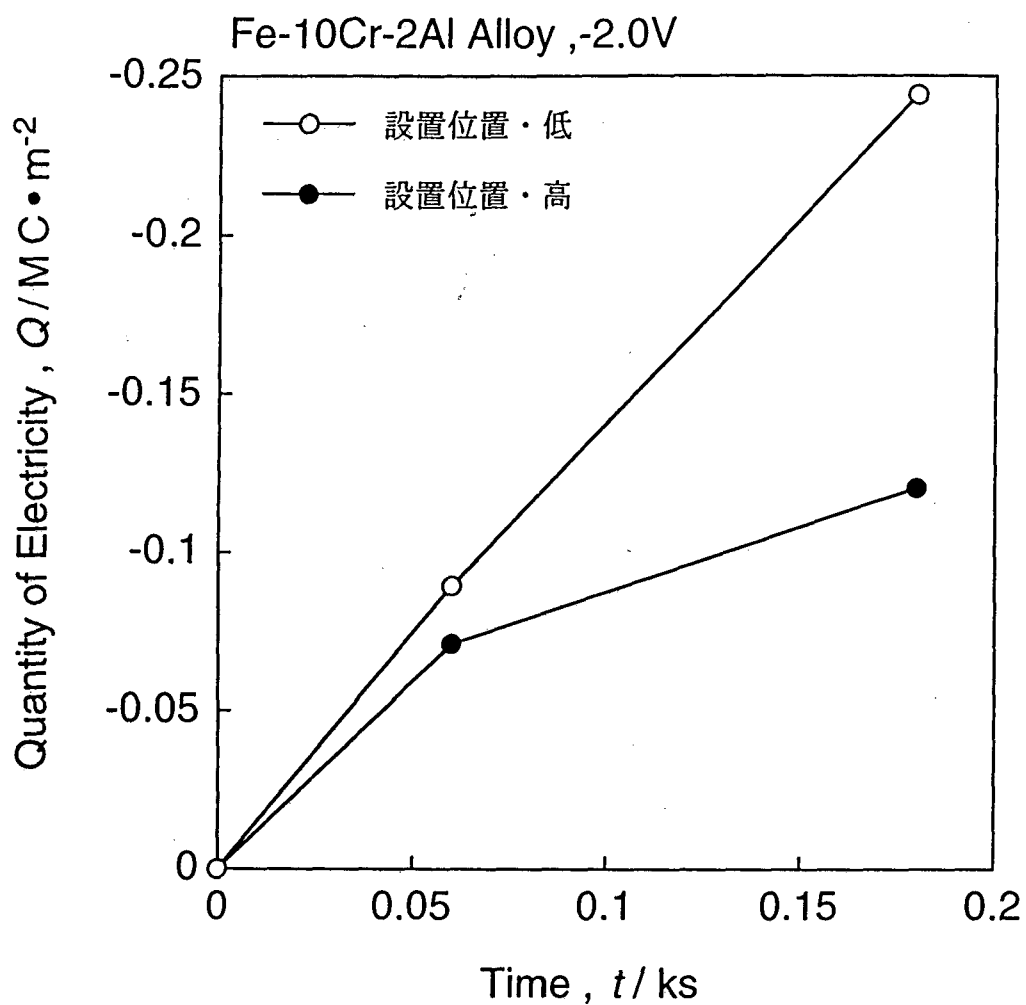


図 23 1023K、KCl-NaCl-4mol%La₂O₃-24mol%NH₄Cl 熔融塩中において Fe-10Cr-2Al 合金に-2.0V に 0.06 および 0.18ks 定電位分極したときのカソード電気量-時間曲線

ともない電気量が増加している傾向が示されている。また、設置位置が高い方が電気量が減少することが認められる。

図 24 および 25 に、昇温および保持時間中における設置位置を上下に変えて-1.6V および-2.0V の電位に 0.18ks および 0.06ks 定電位分極したときの質量増加量を分極時間に対して示す。-1.6V においては、設置位置が低い場合に、質量増加量は電析時間にともない増加する傾向が示されている。設置位置が高い場合、設置位置が低い場合に比べ小さい質量増加量を示した。-2.0V では、両設置位置とも質量増加量は 0.06ks でピークを示し、0.18ks で減少した。これは、昇温および保持中に生成する酸化物の密着性が悪いいため、電析前または電析後に酸化物または電着物の剥離が起きたか、電析中に酸化物が還元されたために起きたものと推定される。

(2) 電析形態および組成

図 26 に、昇温および保持時間中における試料の設置位置を下にし、-1.6V の電位に 0.18ks 定電位分極した後、水洗いを行った Fe-10Cr-2Al 合金の試料表面の二次電子線像(SEI) および同観察表面の EDS による定性分析の結果を示す。上図が全体的な部分、下図が皮膜部と剥離部の境界部を示したものである。上図の写真より、針状に成長した膜が析出していることがわかる。EDS 分析の結果から Fe と La および Cl が確認された。これより Fe を少量含んだ La 塩化物が析出していることが予想される。一方、下図の剥離部は、EDS 分析の結果から、Fe、Cr、Al、La および Cl が含有されることがわか

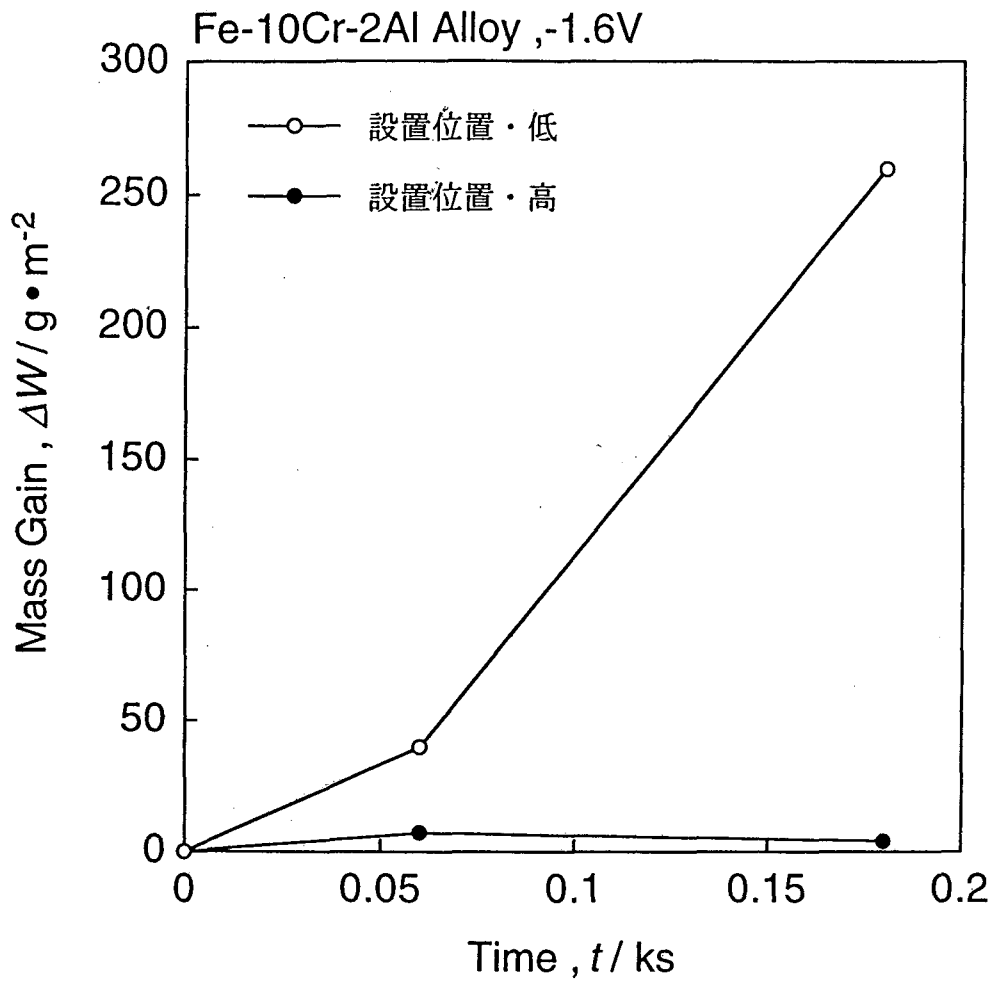


図 24 1023K、KCl-NaCl-4mol%La₂O₃-24mol%NH₄Cl 熔融塩中において Fe-10Cr-2Al 合金に-1.6V に 0.06 および 0.18ks 定電位分極したときの質量増加量-時間曲線

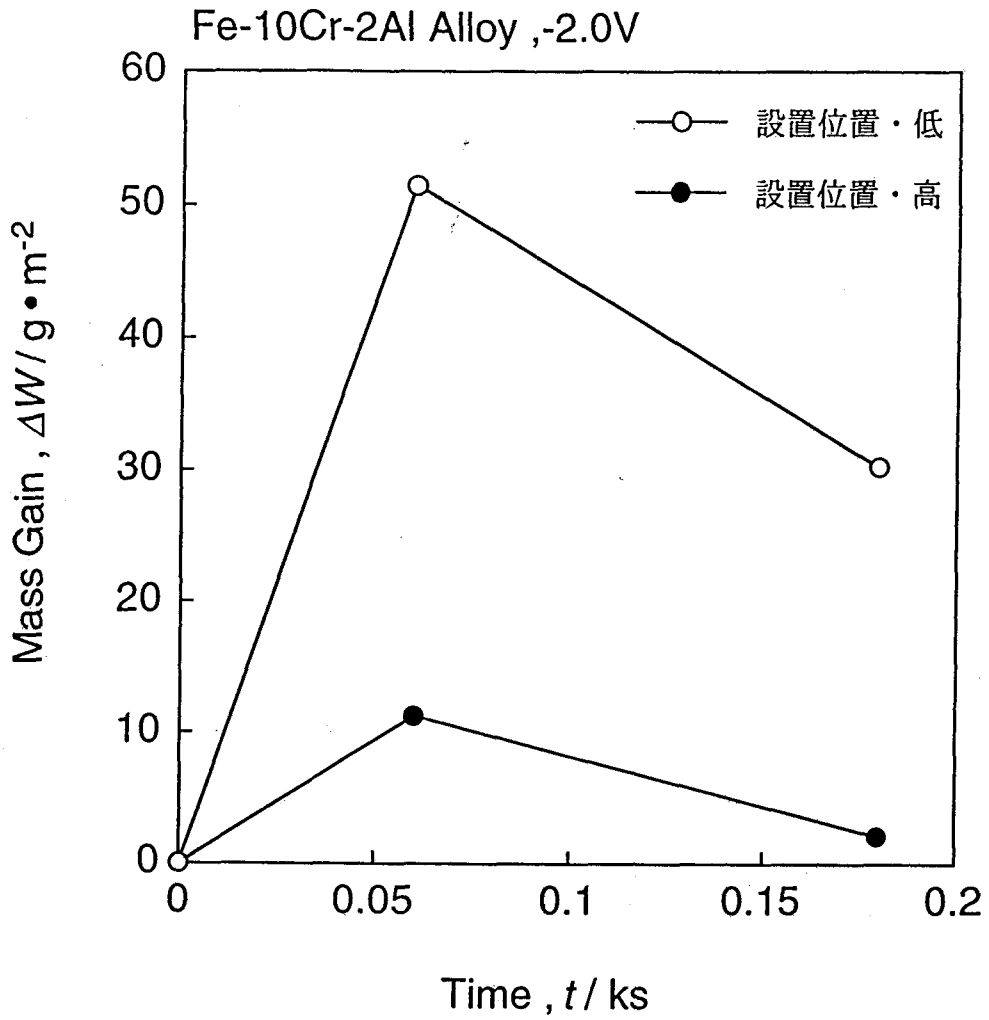


図 25 1023K、KCl-NaCl-4mol%La₂O₃-24mol%NH₄Cl 熔融塩中において Fe-10Cr-2Al 合金に-2.0V に 0.06 および 0.18ks 定電位分極したときの質量増加量-時間曲線

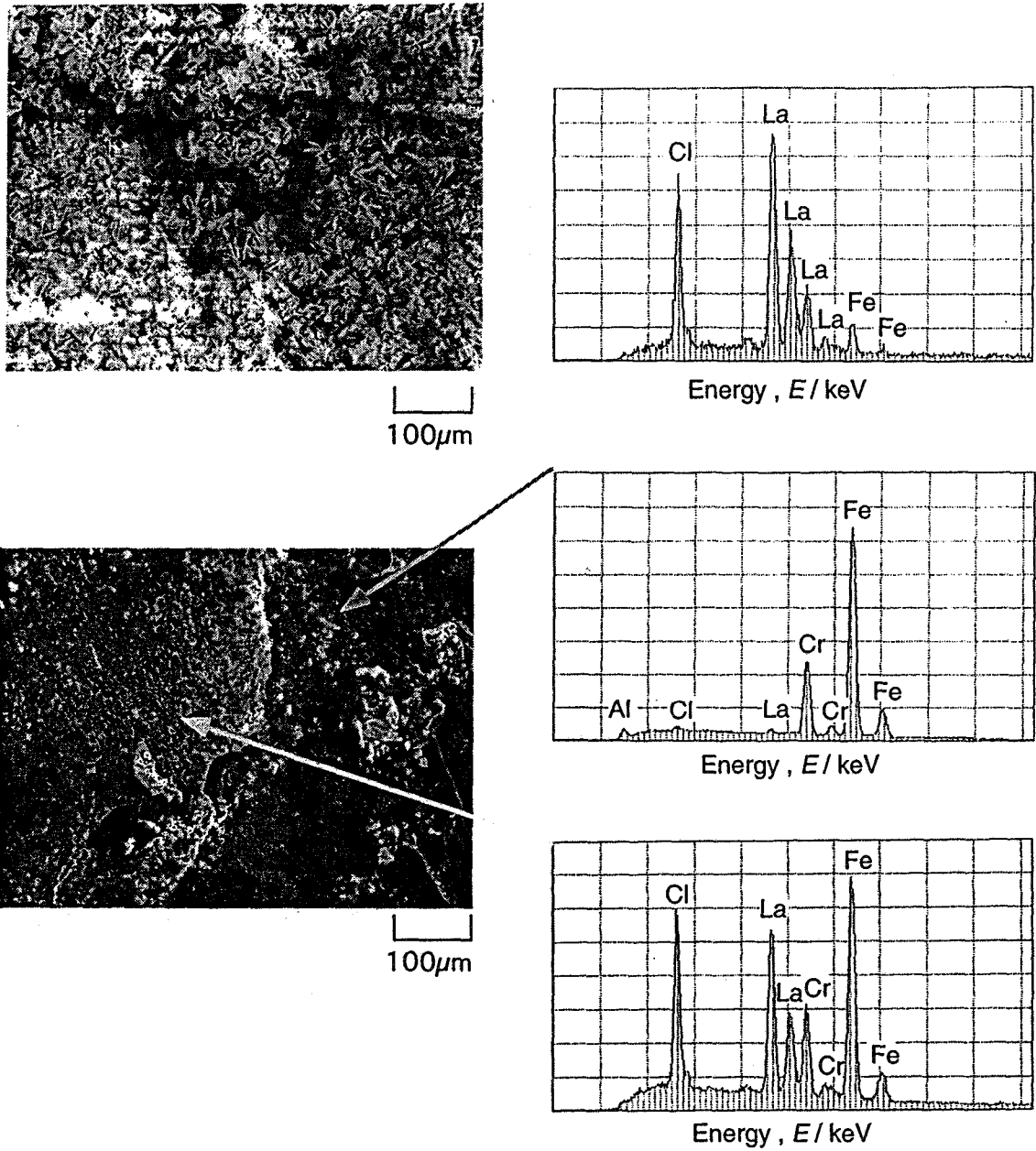


図 26 1023K、KCl-NaCl-4mol%La₂O₃-24mol%NH₄Cl 熔融塩中において Fe-10Cr-2Al 合金に-1.6V に 0.18ks 定電位分極した後の表面形態および EDS による分析結果 (保持時における試料の設置位置；下)

る。下地金属上または Fe-Cr 酸化物上に少量の La 塩化物が析出していることが予想される。下図の皮膜部は、EDS 分析の結果から Fe、Cr、La および Cl が確認された。皮膜部では、Fe-Cr 酸化物上に La 塩化物が析出していることが予想される。

図 27 に、昇温および保持時間中における試料の設置位置を上にし、 $-1.6V$ の電位で $0.18ks$ 間の定電位分極した後、水洗いを行った Fe-10Cr-2Al 合金の試料表面の二次電子線像(SEI)をおよび断観察表面の EDS による定性分析の結果を示す。上図が低倍率写真、下図(a)、(b)が高倍率写真で、(a)が付着物の付いた部分、(b)が付着物が剥離した部分である。付着物の付いた部分は、全体的に花びら状に成長した膜が一様に付着している。EDS 分析の結果から少量の Fe と La および Cl が確認された。この付着物は、La 塩化物が析出したものと推察される。付着物が剥離した部分では、EDS 分析の結果から、Fe、Cr および Al と少量の La が確認された。下地金属中に少量の La が含まれていることが予想される。

図 28 に、昇温および保持時間中における試料の設置位置を下にし、 $-2.0V$ の電位で $0.18ks$ 間の定電位分極した後、水洗いを行った Fe-10Cr-2Al 合金の試料表面の二次電子線像(SEI) および同観察表面の EDS による定性分析の結果を示す。上図に全体像、下図 (a)、(b)に皮膜の部分的な剥離部および剥離部表面の高倍率写真をそれぞれ示す。試料表面では、全体的に付着物が一様にある部分と付着物が剥離した部分の 2 種類の形態が観察された。一様に付着物がある部分では、針状に成長した膜が析出している。EDS 分析の結果から、少量の Fe と La および Cl が確認された。これより Fe を少量含

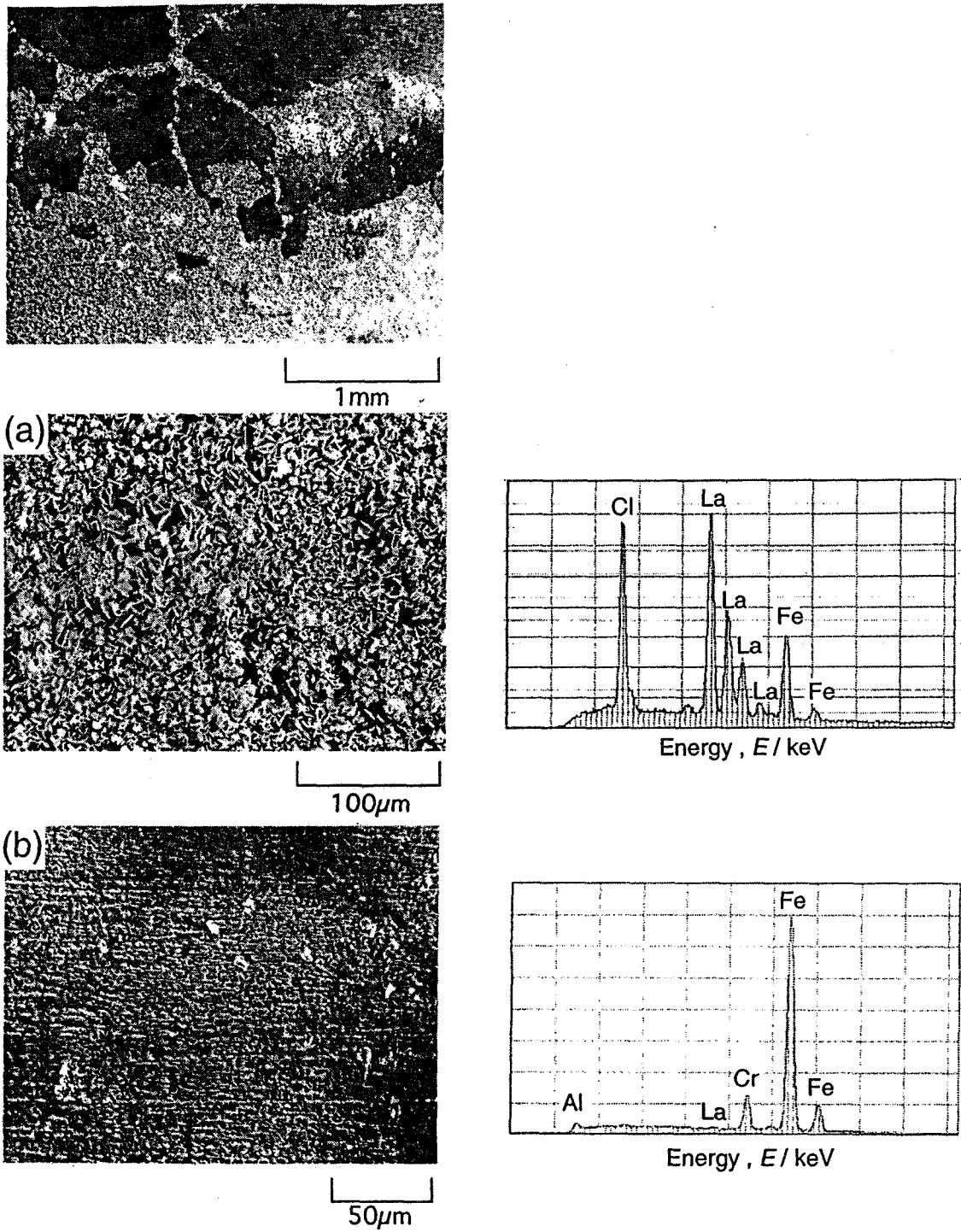
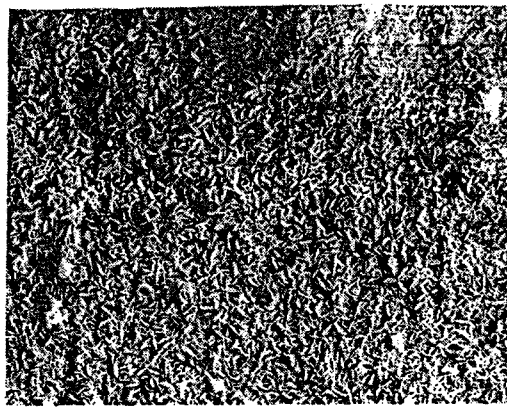
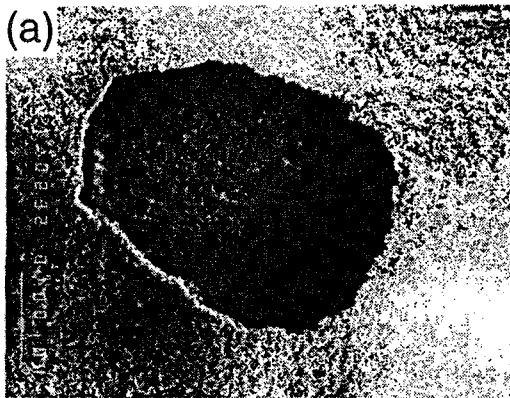
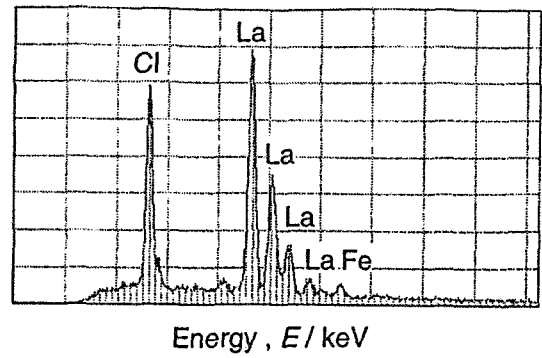


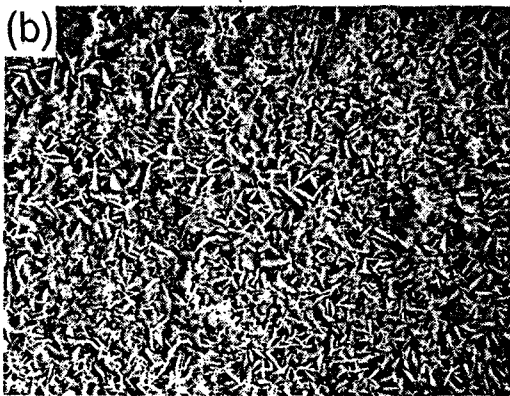
図 27 1023K、KCl-NaCl-4mol%La₂O₃-24mol%NH₄Cl 溶融塩中において Fe-10Cr-2Al 合金に-1.6V に 0.18ks 定電位分極した後の表面形態および EDS による分析結果 (保持時における試料の設置位置 ; 上)



100μm



100μm



50μm

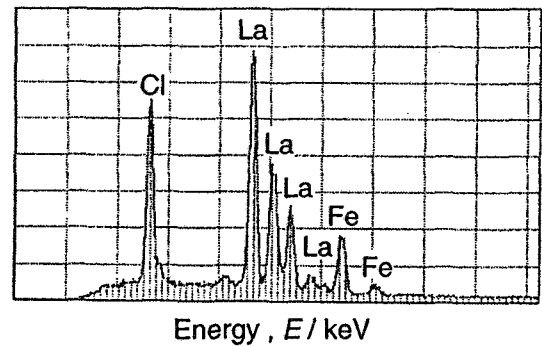


図 28 1023K、KCl-NaCl-4mol%La₂O₃-24mol%NH₄Cl 熔融
 塩中において Fe-10Cr-2Al 合金に-2.0V に 0.18ks 定
 電位分極した後の表面形態および EDS による分析結果
 (保持時における試料の設置位置；下)

んだ La 塩化物が析出していることが予想される。一方、剥離した部分の EDS スペクトルは、付着物のそれと同様の結果を示す。これより、付着物が剥離した後、再度同じ La 塩化物が付着したのと考えられる。

図 29 に、昇温および保持時間中における試料の設置位置を上にし、 -2.0V の電位で 0.18ks 間の定電位分極した後、水洗いを行った Fe-10Cr-2Al 合金の試料表面の二次電子線像(SEI)および同観察表面の EDS による定性分析の結果を示す。この写真は、全体的に付着物が一様に付着していることを示している。また、この付着物は、針状に成長した膜であることがわかる。EDS 分析の結果から、Fe、Cr、La および Cl が確認された。Fe-Cr-Al 合金上に La 塩化物が薄く析出したものと予想される。

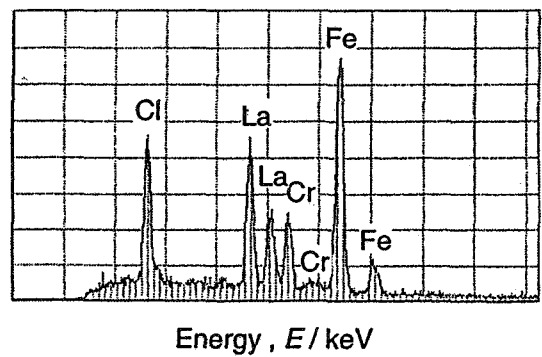
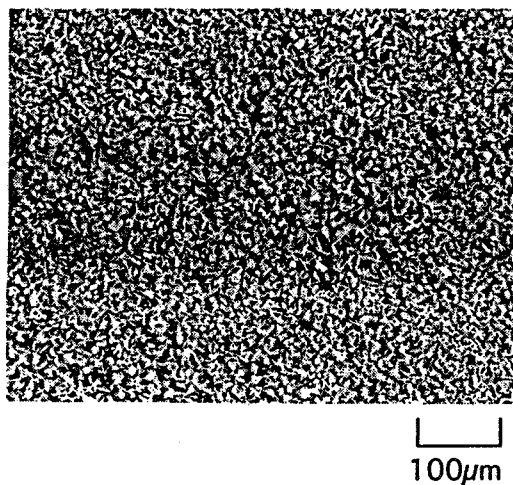


図 29 1023K、KCl-NaCl-4mol%La₂O₃-24mol%NH₄Cl 熔融塩中において Fe-10Cr-2Al 合金に-2.0V に 0.18ks 定電位分極した後の表面形態および EDS による分析結果 (保持時における試料の設置位置 ; 上)

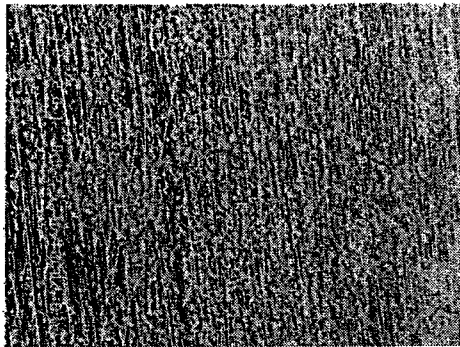
(1) Fe-Cr 合金

(1)-1 試料表面の調整および分析

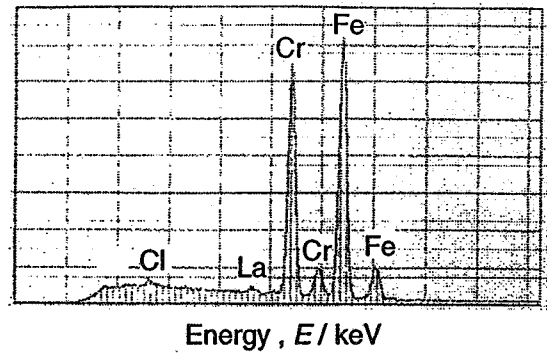
サイクル酸化試験前に La 注入した Fe-17Cr および-23Cr 合金試料について、付着物および酸化物を取り除く目的でステンレス製のワイヤーブラシ、800 番の研磨紙による手研磨により脱スケールを行い、試料表面の調整を行った。

図 30 に、Fe-17Cr 合金について、 -1.6V の電位に 0.06ks 間の定電位分極した後 (図 11)、手研磨により試料表面に生成した付着物および酸化物を取り除いた後の下地合金表面の二次電子線像(SEI)および同表面の EDS による定性分析および定量分析結果を示す。上図が酸化物の残存部と思われる黒い部分を示し、下図に金属光沢部を示す。上図においては EDS 分析の結果から Fe、Cr と少量の La および Cl が確認された。組成に注目すると、La は 2.71%ほど含まれ、Fe および Cr はほぼ等量含まれる。一方、下図の金属光沢部においては、EDS 分析の結果から Fe、Cr および少量の La が確認された。定量分析の結果は、La は 0.72%ほど注入され、基板組成に比べ Cr 量が減少する結果となった。

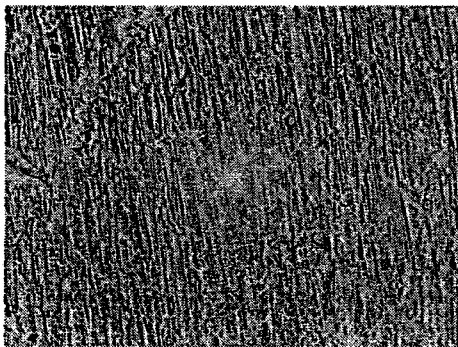
図 31 に、 -1.6V の電位で 0.18ks 間の定電位分極した Fe-17Cr 合金試料(図 12)の、手研磨により付着物および酸化物を取り除いた表面の二次電子線像(SEI)および同表面の EDS による定性分析および定量分析の結果を示す。上図が黒い部分を示し、下図に金属光沢部を示す。上図においては、EDS 分



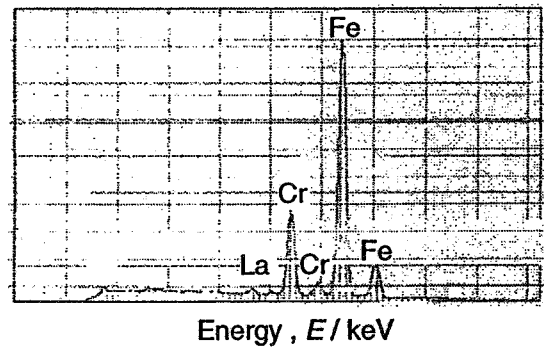
100μm



| Chemical Composition (wt%) | | |
|----------------------------|-------|-------|
| La | Cr | Fe |
| 2.71 | 45.57 | 51.71 |

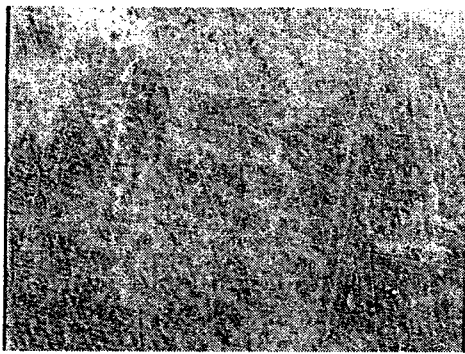


100μm

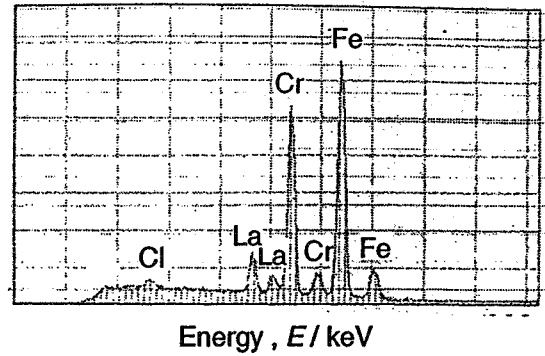


| Chemical Composition (wt%) | | |
|----------------------------|-------|-------|
| La | Cr | Fe |
| 0.72 | 11.23 | 88.05 |

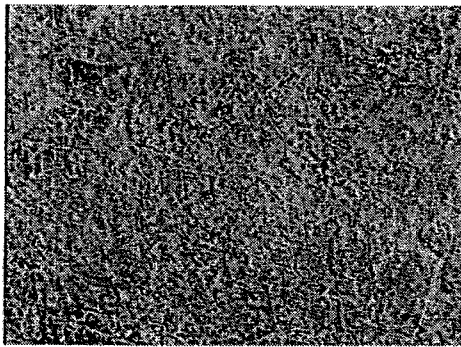
図 30 1023K、KCl-NaCl-4mol%La₂O₃-24mol%NH₄Cl 熔融
 塩中において Fe-17Cr 合金に -1.6V に 0.06ks 定電位分
 極した後、研磨によりスケールを除去した後の表面の形
 態および EDS による分析結果



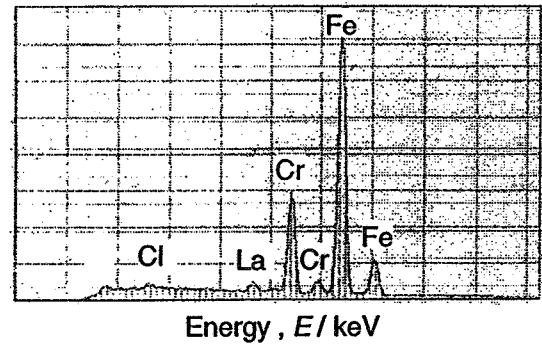
100μm



| Chemical Composition (wt%) | | |
|----------------------------|-------|-------|
| La | Cr | Fe |
| 13.44 | 33.58 | 52.98 |



100μm



| Chemical Composition (wt%) | | |
|----------------------------|-------|-------|
| La | Cr | Fe |
| 2.15 | 13.10 | 84.75 |

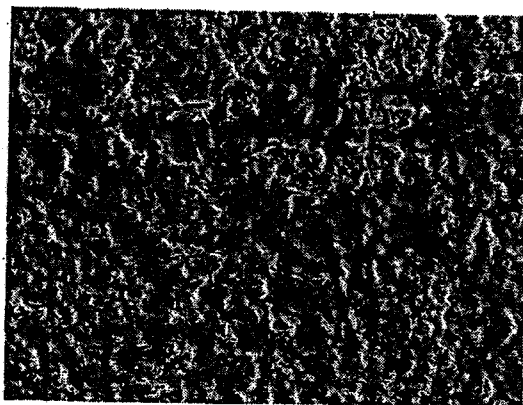
図 31 1023K、KCl-NaCl-4mol%La₂O₃-24mol%NH₄Cl 熔融塩中において Fe-17Cr 合金に-1.6V に 0.18ks 定電位分極した後、研磨によりスケールを除去した後の表面の形態および EDS による分析結果

析の結果から Fe、Cr、La および Cl が確認された。定量分析の結果から、La は 13.44% と多量に注入され、Fe は 52.98%、Cr は 33.58% 含まれることがわかった。この結果から、黒い部分は Cr リッチな酸化物に La が含まれていると予想できる。一方、下図においては EDS 分析の結果から Fe、Cr および La が確認された。定量分析の結果から、La は 2.15% ほど注入され、基板組成に比べ Cr 量が減少することがわかった。

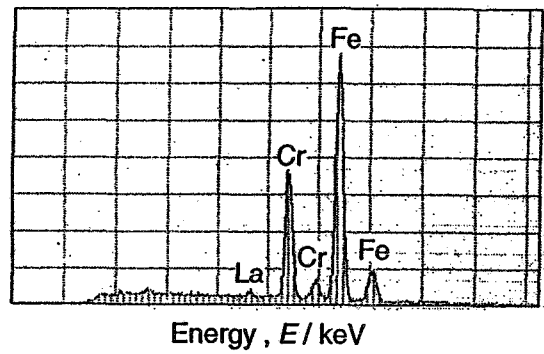
図 32 に、Fe-23Cr 合金について、昇温および保持中の設置位置を下にし、-1.6V の電位に 0.18ks 間の定電位分極した後(図 16)、手研磨により付着物および酸化物を取り除いたときの下地合金表面の二次電子線像(SEI)および同表面の EDS による定性分析および定量分析結果を示す。EDS 分析の結果から Fe、Cr および La が確認された。定量分析の結果より、La は 2.70% ほど注入され、Cr 量の減少も抑えられることがわかった。

図 33 に、Fe-23Cr 合金について、昇温および保持中の設置位置を上にし、-2.0V の電位で 0.18ks 間の定電位分極した後(図 16)、手研磨により付着物および酸化物を取り除いた下地合金表面の二次電子線像(SEI)および同表面の EDS による定性分析および定量分析の結果を示す。EDS 分析の結果から Fe、Cr および La が確認された。組成に注目すると、La は 1.10% ほど注入され、Cr 量の減少も抑えられることがわかった。

このようにして、各条件で電析した Fe-Cr 合金について、合金上に生成した付着物および酸化物を取り除いた後に下地合金表面の分析を行った。表 1 および 2 には、各条件で電析した Fe-17Cr および Fe-23Cr 合金についての分析結果をまとめて示す。

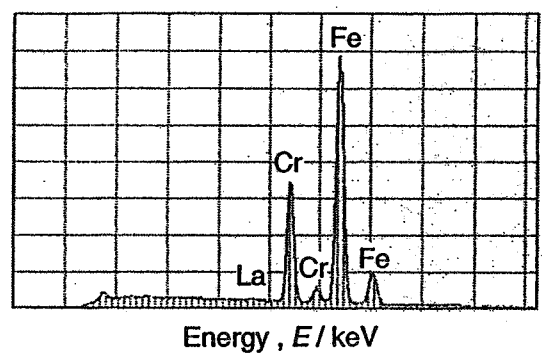
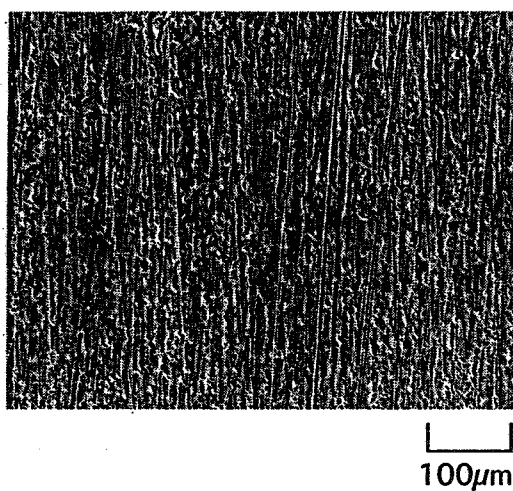


100μm



| Chemical Composition (wt%) | | |
|----------------------------|-------|-------|
| La | Cr | Fe |
| 2.70 | 24.18 | 73.12 |

図 32 1023K、KCl-NaCl-4mol%La₂O₃-24mol%NH₄Cl 溶融塩中において Fe-23Cr 合金に-1.6V に 0.18ks 定電位分極した後、研磨によりスケールを除去した後の表面の形態および EDS による分析結果



| Chemical Composition (wt%) | | |
|----------------------------|-------|-------|
| La | Cr | Fe |
| 1.10 | 22.05 | 76.85 |

図 33 1023K、KCl-NaCl-4mol%La₂O₃-24mol%NH₄Cl 熔融塩中において Fe-23Cr 合金に -2.0V に 0.18ks 定電位分極した後、研磨によりスケールを除去した後の表面の形態および EDS による分析結果

表 1 各条件で電析処理した Fe-17Cr 合金のサイクル酸化用試料表面の化学組成

| 合金 | セルの 気密性 | 保持中に おける 設置位置 | 拡散処理 の有無 | 研磨法 | 分極電位 /V | 分極時間 /ks | 化学組成(mass%) | | | |
|----------|------------|---------------------|-------------|---------------|------------|-------------|-------------|-------|----|------|
| | | | | | | | Fe | Cr | Al | La |
| Fe-17Cr① | 高 | 下 | 無 | ワイヤー (ステン) | -1.8 | 0.9 | | | | |
| Fe-17Cr② | 高 | 下 | 無 | 手研磨 | -1.8 | 0.9 | 87.56 | 12.44 | — | 0 |
| Fe-17Cr③ | 高 | 下 | 有 | 手研磨 | -1.8 | 0.9 | 89.32 | 9.83 | — | 0.86 |
| Fe-17Cr④ | 高 | 下 | 有 | 手研磨 | -1.6 | 0.6 | 87.94 | 12.06 | — | 0 |
| Fe-17Cr⑤ | 高 | 下 | 有 | 手研磨 | -1.6 | 0.3 | 89.51 | 10.44 | — | 0.05 |
| Fe-17Cr⑥ | 高 | 下 | 無 | 手研磨 | -1.6 | 0.3 | 85.9 | 12.62 | — | 1.47 |
| Fe-17Cr⑦ | 高 | 下 | 無 | 手研磨 | -1.6 | 0.06 | 88.05 | 11.23 | — | 0.72 |
| Fe-17Cr⑧ | 高 | 下 | 無 | 手研磨 | -1.6 | 0.18 | 84.75 | 13.1 | — | 2.15 |
| Fe-17Cr⑨ | 低 | 下 | 無 | 手研磨 | -1.6 | 0.06 | 82.14 | 16.75 | — | 1.11 |

表 2 各条件で電析処理した Fe-23Cr 合金のサイクル酸化用試料表面の化学組成

| 合金 | セルの 気密性 | 保持中に おける 設置位置 | 拡散処理 の有無 | 研磨法 | 分極電位 /V | 分極時間 /ks | 化学組成(mass%) | | | |
|--------------------|------------|---------------------|-------------|-------|------------|-------------|-------------|-------|----|------|
| | | | | | | | Fe | Cr | Al | La |
| Fe-23Cr① | 低 | 下 | 無 | 手研磨 | -1.6 | 0.18 | 73.12 | 24.18 | — | 2.70 |
| Fe-23Cr② | 低 | 下 | 無 | 手研磨 | -1.6 | 0.06 | 77.66 | 22.00 | — | 0.34 |
| Fe-23Cr③ (予備酸化) | 低 | 下 | 無 | 手研磨 | -1.6 | 0.18 | 77.03 | 21.99 | — | 0.98 |
| Fe-23Cr④ | 低 | 上 | 無 | 超音波洗浄 | -1.6 | 0.18 | 83.34 | 15.25 | — | 1.42 |
| Fe-23Cr⑤ | 低 | 上 | 無 | 超音波洗浄 | -1.6 | 0.06 | 84.36 | 15.18 | — | 0.46 |
| Fe-23Cr⑥ | 低 | 下 | 無 | 手研磨 | -2.0 | 0.18 | 74.56 | 23.08 | — | 2.36 |
| Fe-23Cr⑦ | 低 | 下 | 無 | 手研磨 | -2.0 | 0.06 | 75.43 | 23.54 | — | 1.03 |
| Fe-23Cr⑧ | 低 | 上 | 無 | 手研磨 | -2.0 | 0.18 | 76.85 | 22.05 | — | 1.10 |
| Fe-23Cr⑨ | 低 | 上 | 無 | 手研磨 | -2.0 | 0.06 | 78.60 | 20.68 | — | 0.72 |

(1)-2 酸化増量曲線

Fe-17Cr および Fe-23Cr 合金について、前節に述べた試料表面の調整を行ったものを 36ks 周期、360ks 間、1273K、純酸素雰囲気においてサイクル酸化試験を行い、La 注入による耐サイクル酸化性の向上を評価した。

図 34 に、未処理の Fe-17Cr 合金および $-1.6V$ の電位に 0.3ks、0.06ks および 0.18ks 間の定電位分極により La 注入した試料（表 1：試料⑥、⑦および⑧）のサイクル酸化における酸化増量と時間の関係を示す。La 注入試料は、電析実験後、研磨紙により手研磨したものをを用いた。La 注入試料については、0.3ks 間の定電位分極試料（試料⑥）が、最初の 1 サイクル目から未処理試料に比べ酸化増量が増大した。0.18ks 間の定電位分極試料（試料⑧）は、酸化初期においては、未処理試料とほぼ同様な酸化増量を示したが、7 サイクル目から未処理試料に比べわずかに酸化増量が抑えられた。0.06ks 間の定電位分極試料（試料⑦）は、0.18ks 間の定電位分極試料同様に酸化初期において、未処理試料とほぼ同様な酸化増量を示したが、7 サイクル目から未処理試料に比べ酸化増量が抑えられた。これは、0.18ks 間の定電位分極試料よりも酸化増量が抑えられた。

図 35 に、未処理の Fe-17Cr 合金および $-1.6V$ の電位で 0.06ks 間の定電位分極により La 注入した試料（表 1：試料⑨）のサイクル酸化における酸化増量と時間の関係を示す。La 注入試料は、電析実験後、研磨紙により手研磨したものをを用いた。また、電析実験においては、室外への排出口のホースを取り除いた低気密性セルを用いて電析実験を行った。La 注入試料は、最初の 1 サイクルは未処理試料に比べ酸化増量が抑えられた。2 サイクル目

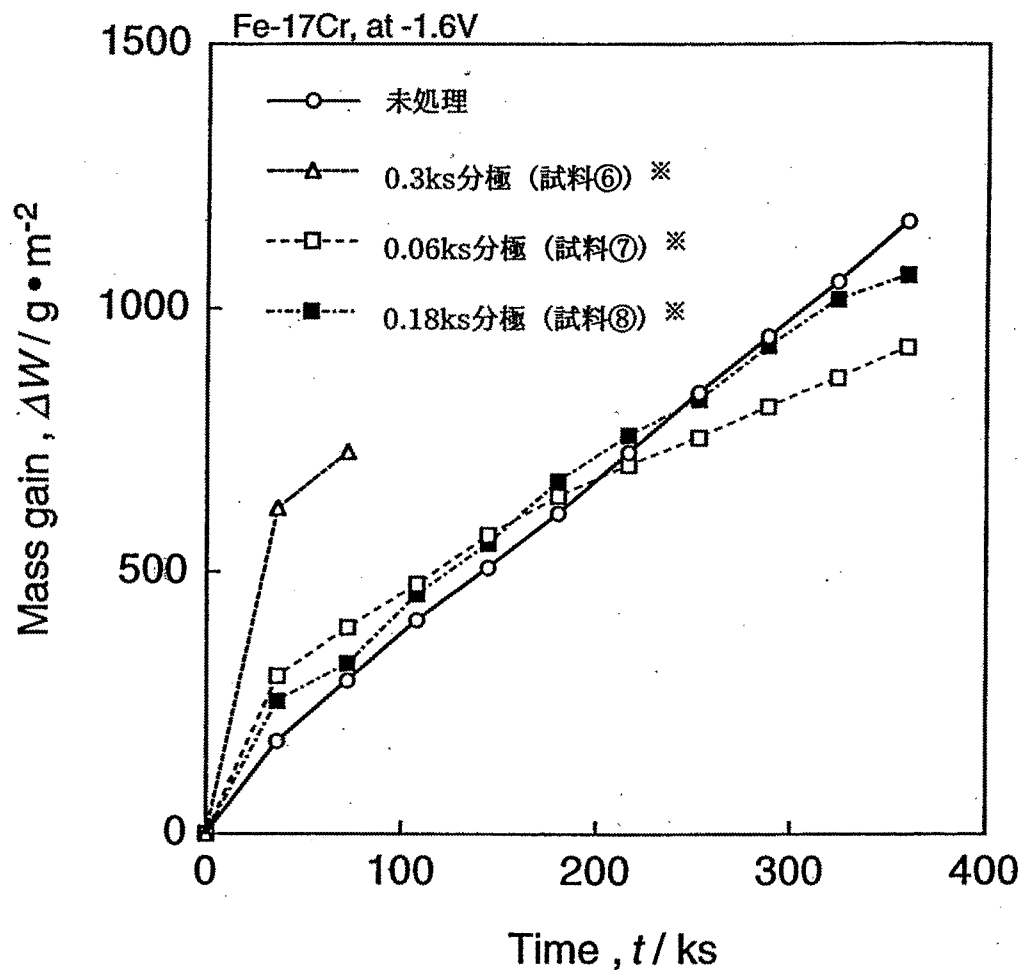


図 34 Fe-17Cr 合金(未処理)および La を注入した Fe-17Cr 合金を純酸素中、1273K、36ks 周期、360ks 間サイクル酸化したときの酸化増量曲線

*試料表面の化学組成は表 1 に示す。

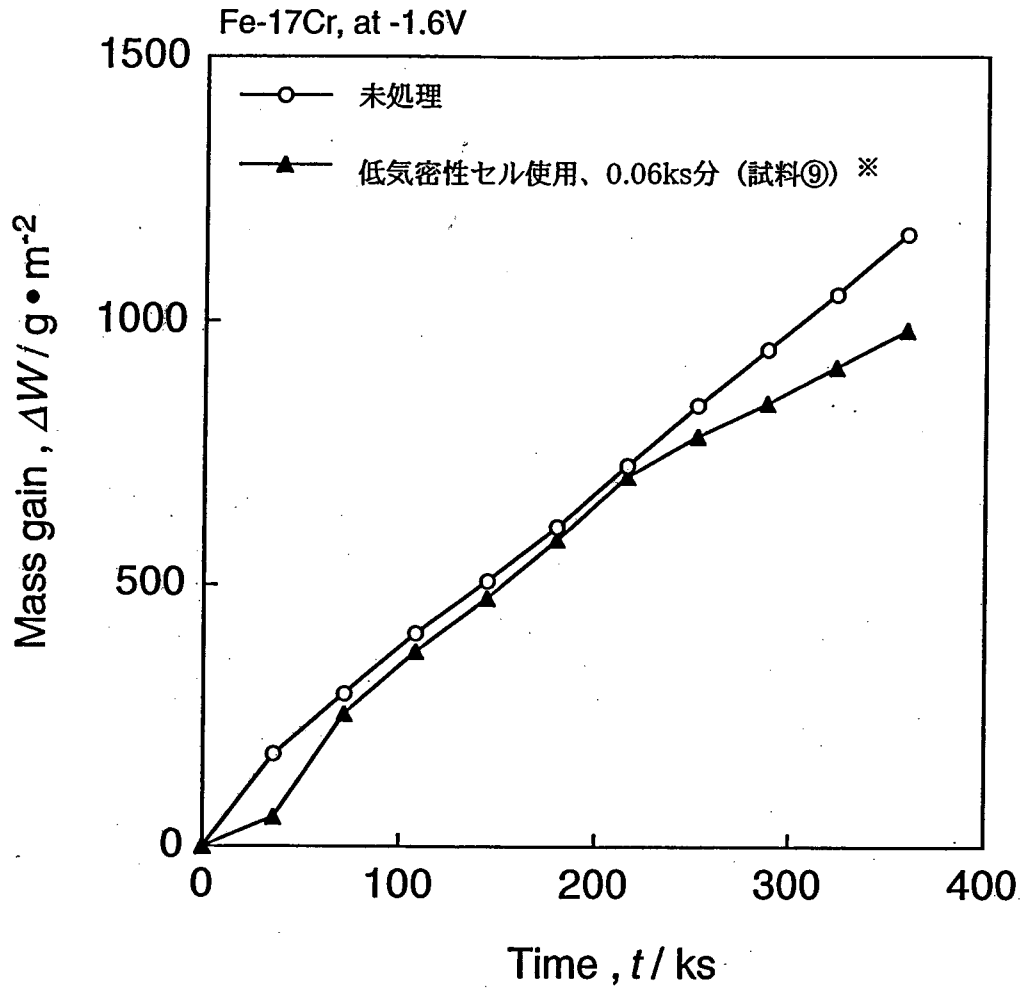


図 35 Fe-17Cr 合金(未処理)および La を注入した Fe-17Cr 合金を純酸素中、1273K、36ks 周期、360ks 間サイクル酸化したときの酸化増量曲線

*試料表面の化学組成は表 1 に示す。

から 6 サイクル目までは、未処理試料とほぼ同様な酸化増量を示した。7 サイクル目から未処理試料に比べ酸化増量は、抑えられる傾向を示した。この試料（試料⑨）の耐サイクル酸化性が高いのは、表 1 に示すように、Cr 含有量が 16.75% と高く、La 量も 1.11% と適量注入されたことによると考えられる。

図 36 に、未処理の Fe-23Cr 合金および -1.6V の電位で 0.18ks および 0.06ks 間の定電位分極した同合金（表 2：試料①および②）、および予備酸化した合金を 0.06ks 間の定電位分極により La 注入した試料（試料③）のサイクル酸化における酸化増量と時間の関係を示す。また、比較のため、Fe-23Cr 合金の等温酸化における酸化増量と時間の関係を示す。La 注入試料は、電析実験後、研磨紙により手研磨したものをを用いた。等温酸化では、酸化時間の経過にともない酸化増量が増すが、サイクル酸化に比べ酸化増量は抑えられる結果を示した。未処理試料のサイクル酸化の酸化増量は、4 サイクル目までは、酸化増量が抑えられるが、5 サイクル目以降から、酸化増量の増加速度が急に増大し、break away の挙動を示した。一方、La 注入試料は、0.18ks 間の定電位分極試料においては、未処理試料と同様な挙動を示したが、酸化増量は試験時間を通して抑えられる結果を示した。0.06ks 間の定電位分極試料においては、酸化初期から大きな酸化増量を示した。予備酸化処理後 0.18ks 間の定電位分極を行った試料においても、酸化初期から大きな酸化増量を示した。また、予備酸化処理した La 未注入試料のサイクル酸化では、酸化増量が抑えられる結果を示した。未処理試料に比べ、サイクル酸化における酸化増量が低くなった試料①は、表 2 に示すように、高

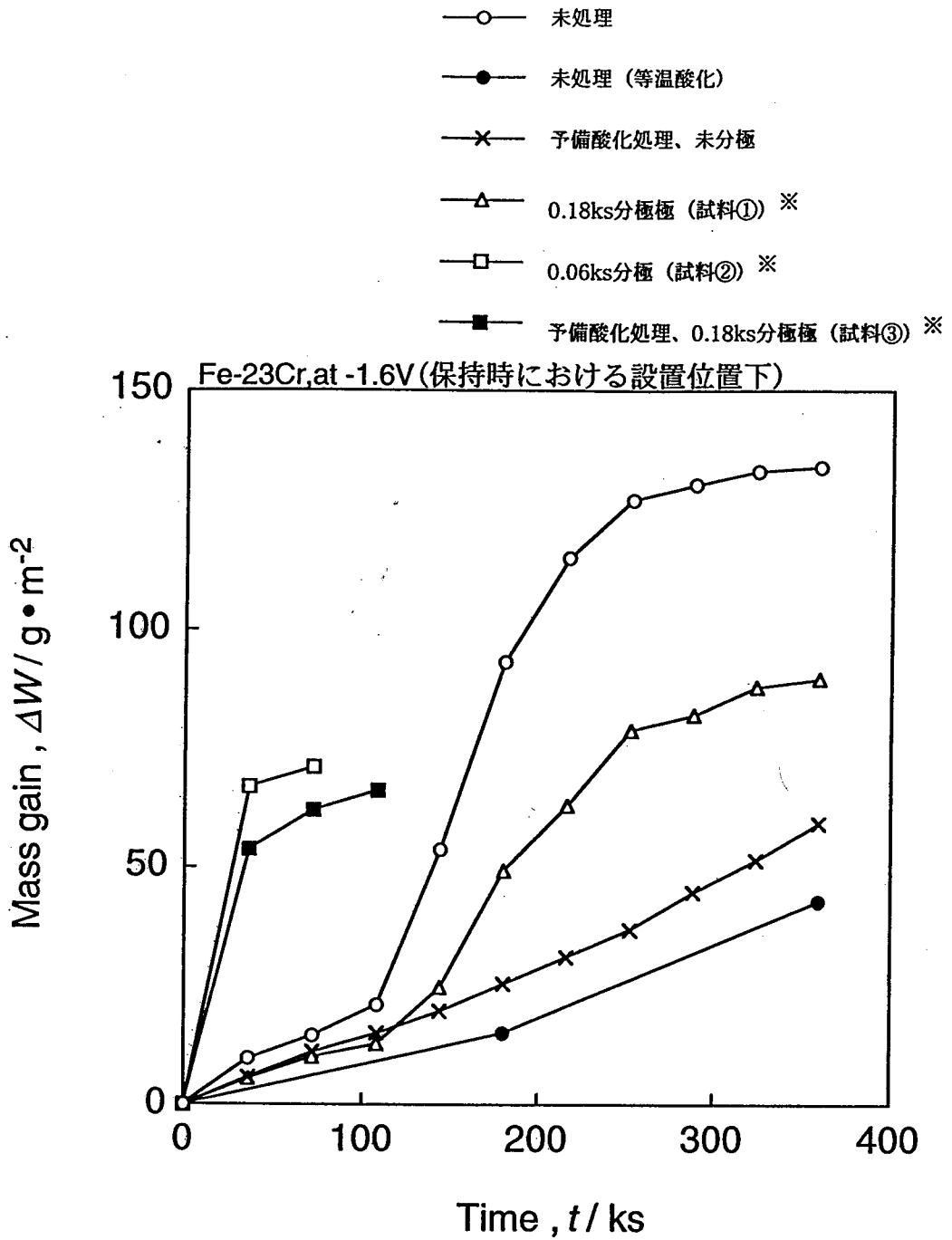


図 36 Fe-23Cr 合金(未処理)および La を注入した Fe-23Cr 合金を純酸素中、1273K、36ks 周期、360ks 間サイクル酸化したときの酸化増量曲線 (比較のために、未処理 Fe-23Cr 合金の等温酸化の結果(●)を含む

*試料表面の化学組成は表 2 に示す。

Cr 組成であり、La も 2.7%含まれていた。逆に、未処理試料よりもサイクル酸化における酸化増量が増大した試料②および③は、Cr 量が減少し、La 量も 1%以下であった。

図 37 に、未処理の Fe-23Cr 合金および $-2.0V$ の電位で定温保持中の設置位置をそれぞれ上下とし、0.18ks および 0.06ks 間の定電位分極により La 注入した試料（表 2：試料⑥、⑦、⑧および⑨）のサイクル酸化における酸化増量と時間の関係を示す。La 注入試料は、電析実験後、研磨紙により手研磨したものをを用いた。設置位置下における La 注入試料は、0.18ks 間の定電位分極試料（試料⑥）においては、1 サイクル目から大きな酸化増量を示した。0.06ks 間の定電位分極試料（試料⑦）においても同様に、1 サイクル目から大きな酸化増量を示した。設置位置上に置ける La 注入試料は、0.18ks 間の定電位分極試料（試料⑧）においては、未処理試料のサイクル酸化および等温酸化よりも酸化増量が抑えられる結果を示した。0.06ks 間の定電位分極試料（試料⑨）においては、1 サイクル目から大きな酸化増量を示した。

図 38 に、未処理の Fe-23Cr 合金および $-1.6V$ の電位で 0.18ks 間定電位分極した同合金（図 36、試料①）のサイクル酸化試験後のスケール近傍の断面形態および特性 X 線像による Fe および Cr の分布状態を示す。未処理試料においては、表面全体に厚いスケールが形成されている。また、部分的にクラックが認められる。一方、La 注入試料は、部分的に厚いスケールが形成されているが、多くの部分で薄い酸化皮膜が形成されていることがわかる。この試料について、スケールが厚く成長した部分と薄く形成されている部分を拡大したものを下図に示す。スケールの薄い部分には Cr が濃化して

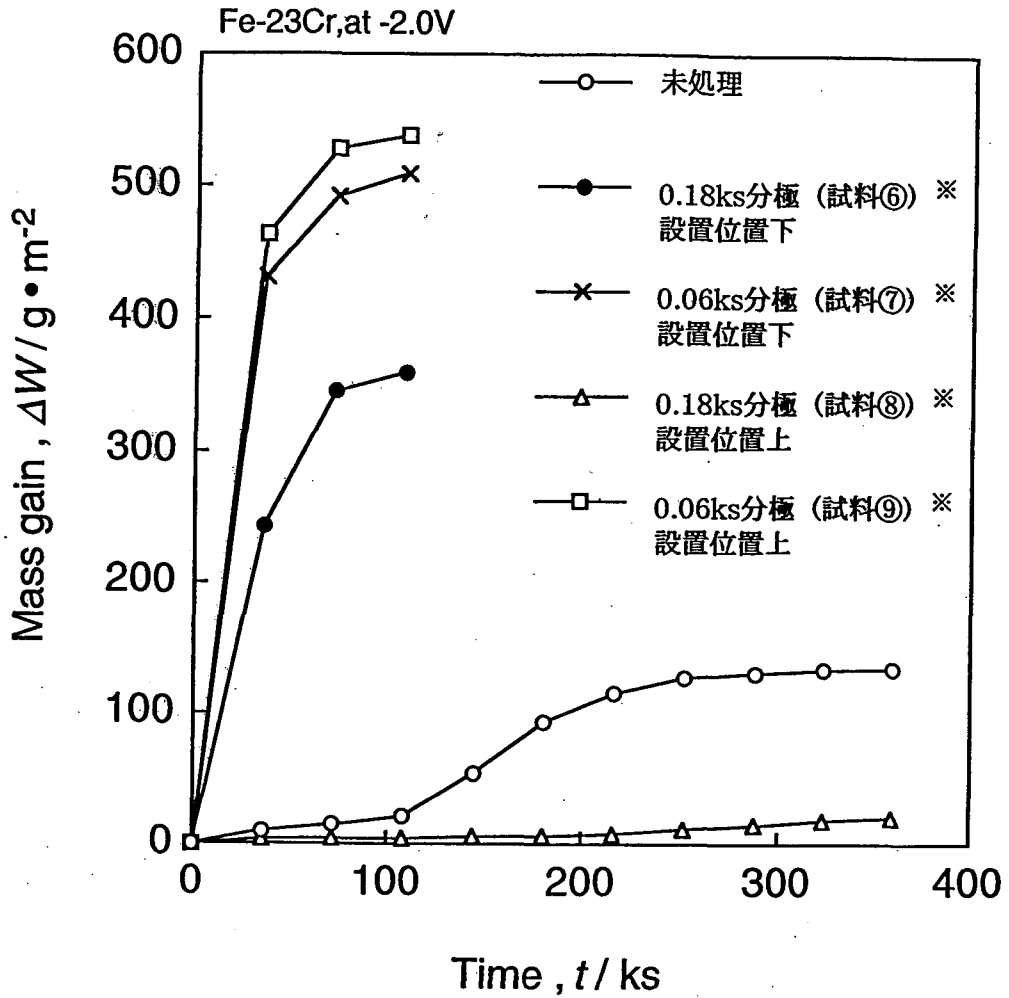
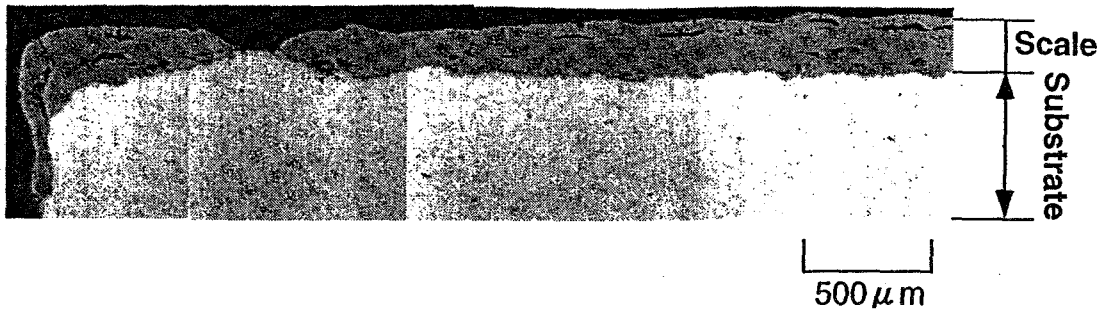


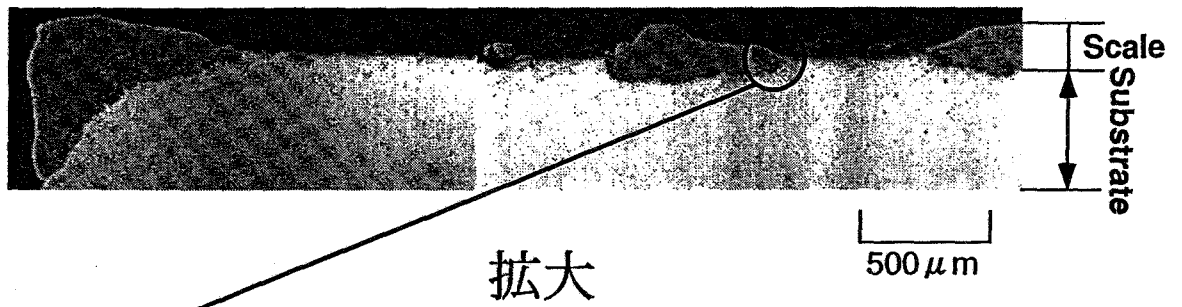
図 37 Fe-23Cr 合金(未処理)および La を注入した Fe-23Cr 合金を純酸素中、1273K、36ks 周期、360ks 間サイクル酸化したときの酸化増量曲線

*試料表面の化学組成は表 2 に示す。

○ 酸化試験後の断面形態 (Fe-23Cr未処理)



○ 酸化試験後の断面形態 (Fe-23Cr、La注入試料)



拡大

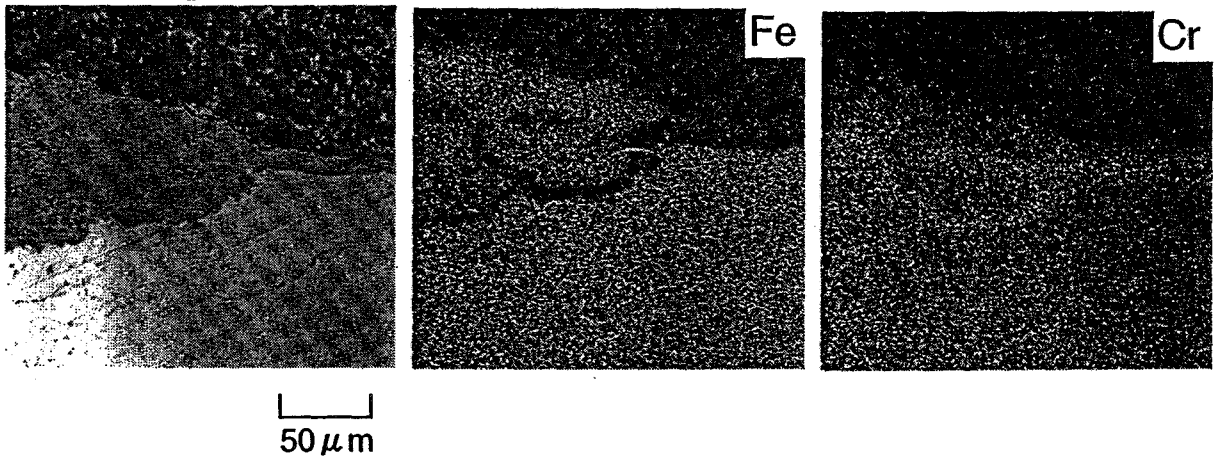


図 38 純酸素中、1273K、36ks 周期 10 サイクル、360ks 間における酸化試験後の未処理および La 注入した Fe-23Cr 合金 (図 36、試料①) の表面近傍の断面形態および Fe と Cr の特性 X 線像

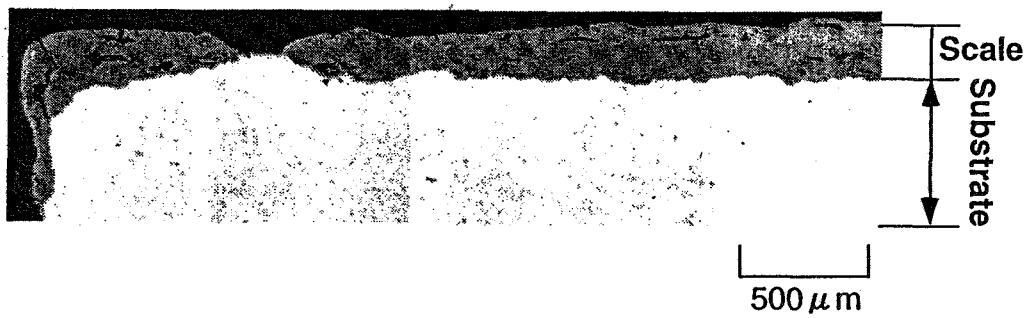
いることが認められる。これに対し、スケールが厚い部分では、最内部には Cr の濃化層が認められるが、スケール全体には Fe が多く含まれており、主として Fe の酸化物により構成されていることが推察される。La 注入試料で部分的に厚いスケールが形成されたのは、試料表面における La 含有量が不均一であることによると考えられる。すなわち、試料表面における La 含有量が適量の部分は、生成するスケールの保護性が高く、スケール成長が起らなかったものと考えられる。

図 39 に、 $-2.0V$ の電位で $0.18ks$ 間定電位分極した Fe-23Cr 合金試料 (図 37、試料⑧) のサイクル酸化試験後のスケール近傍の断面形態を示す。La 注入試料は、最外層に薄い酸化皮膜が形成されるが、この皮膜はきわめて薄くこの倍率の写真では認めることができない。

図 40 に、 $-2.0V$ の電位で $0.18ks$ 間定電位分極した Fe-23Cr 合金試料 (図 37、試料⑧) のサイクル酸化試験後のスケール近傍の高倍率断面写真と、この写真に対応する特性 X 線像による O、Fe および Cr の分布状態を示す。試料の最外部には、約 $10\mu m$ の Cr を多く含む層が認められる。この層は、 Cr_2O_3 層と考えられ、この層により酸化増量が著しく抑えられたものと考えられる。また、この層は一般的な酸化物層と異なり酸化物/下地合金界面において凹凸な形態を示した。これは、La 添加による keying-on 効果によるものと考えられる。

以上のように、Fe-23Cr 合金において La の注入により耐サイクル酸化性が向上する場合には、 Cr_2O_3 層を主体とする酸化皮膜が薄く生成することがわかった。

○ 酸化試験後の断面形態 (Fe-23Cr未処理)



○ 酸化試験後の断面形態 (Fe-23Cr、La注入試料)

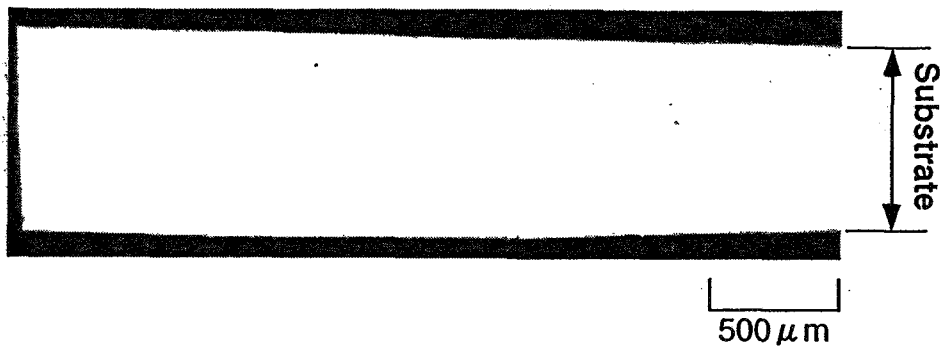


図 39 純酸素中、1273K、36ks 周期 10 サイクル、360ks 間における酸化試験後の未処理および La 注入した Fe-23Cr 合金 (図 37、試料⑧) の表面近傍の断面形態

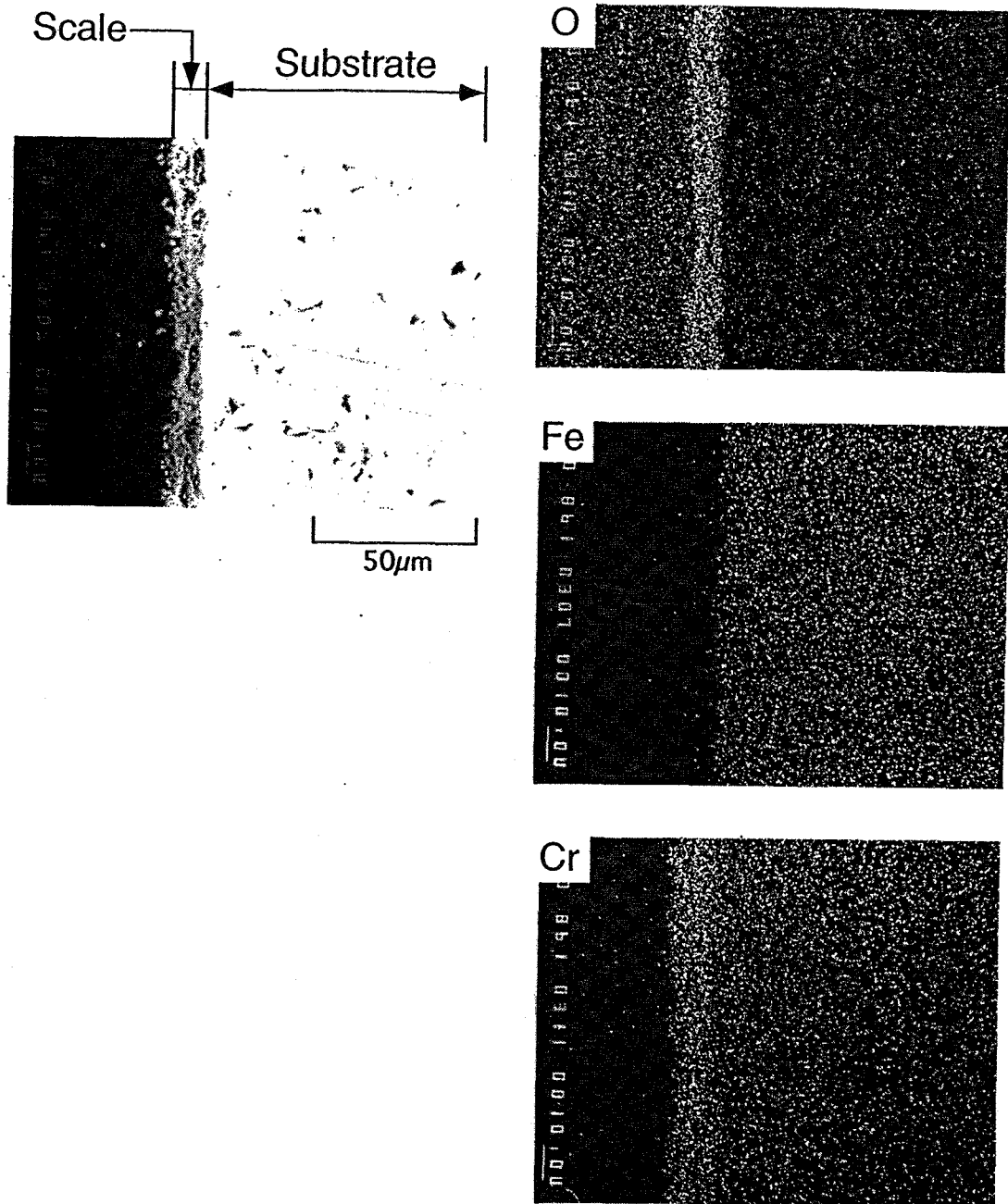


図 40 純酸素中、1273K、36ks 周期 10 サイクル、360ks 間における酸化試験後の La 注入した Fe-23Cr 合金 (図 37、試料⑧) の表面近傍の断面形態および O、Fe および Cr の特性 X 線像

(2) Fe-Cr-Al 合金

(2)-1 試料表面の調整および分析

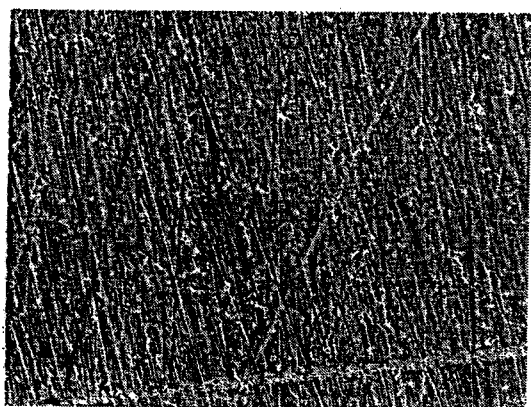
サイクル酸化試験前に熔融塩電析法により La 注入した Fe-10Cr-2Al 合金試料について、付着物および酸化物を取り除く目的で 800 番の研磨紙による手研磨またはイオン交換水中において超音波洗浄することにより脱スケールを行い、試料調整を行った。

図 41 に、昇温および保持中の試料の設置位置を上にし、 -1.6V の電位に 0.18ks 定電位分極した後、手研磨により付着物および酸化物を取り除いた Fe-10Cr-2Al 合金表面の二次電子線像(SEI)および同表面の EDS による定性分析および定量分析の結果を示す。EDS 分析の結果から Fe、Cr、La および Al が確認された。定量分析の結果、La は 0.44%ほど注入されたことがわかった。

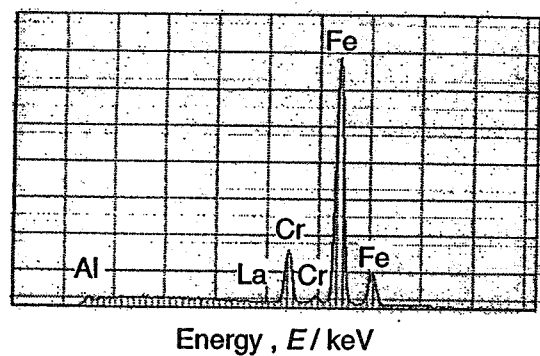
図 42 に、昇温および保持中の試料の設置位置を上にし、 -2.0V の電位に 0.18ks 定電位分極した後、手研磨により付着物および酸化物を取り除いた Fe-10Cr-2Al 合金表面の二次電子線像(SEI)および同表面の EDS による定性分析および定量分析の結果を示す。EDS 分析の結果から Fe、Cr、La および Al が確認された。定量分析の結果、La は 1.89%ほど注入され、Al 量は 1.86%とわずかに減少した。

表 3 には、各種条件で電析処理した Fe-10Cr-2Al 合金を上述した方法で調整したサイクル酸化用試料表面の化学組成をまとめて示す。以上の化学組成をもつサイクル酸化用試料は、36ks 周期、360ks 間、1273K、純酸素雰囲気においてサイクル酸化試験を行った。

図 43 に、未処理の Fe-10Cr-2Al 合金および -1.6V の電位に定温保持中

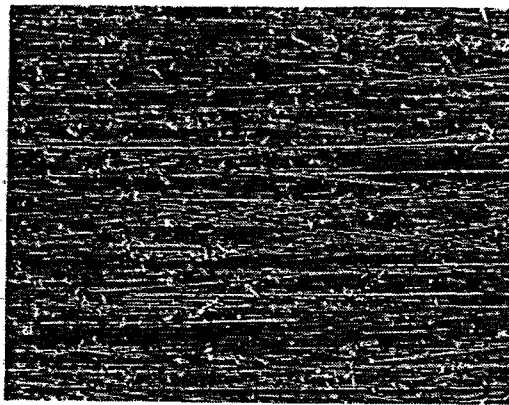


100μm

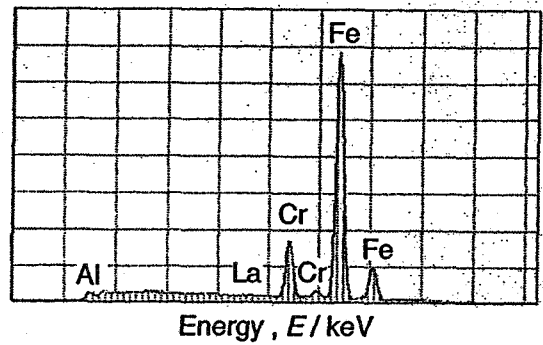


| Chemical Composition (wt%) | | | |
|----------------------------|------|-------|-------|
| La | Al | Cr | Fe |
| 0.44 | 2.36 | 11.27 | 86.93 |

図 41 1023K、KCl-NaCl-4mol%La₂O₃-24mol%NH₄Cl 熔融
 塩中において Fe-10Cr-2Al 合金に-1.6V に 0.18ks 定電
 位分極した後、研磨によりスケールを除去した後の表面
 の形態および EDS による分析結果



100μm



| Chemical Composition (wt%) | | | |
|----------------------------|------|-------|-------|
| La | Al | Cr | Fe |
| 1.89 | 1.86 | 11.77 | 84.47 |

図 42 1023K、KCl-NaCl-4mol%La₂O₃-24mol%NH₄Cl 溶融
 塩中において Fe-10Cr-2Al 合金に -2.0V に 0.18ks 定電
 位分極した後、研磨によりスケールを除去した後の表面
 の形態および EDS による分析結果

表 3 各条件で電析処理した Fe-10Cr-2Al 合金のサイクル酸化用試料表面の化学組成

| 合金 | セルの 気密性 | 保持中に おける 設置位置 | 拡散処理 の有無 | 研磨法 | 分極電位 /V | 分極時間 /ks | 化学組成(mass%) | | | |
|------------------|------------|---------------------|-------------|-------|------------|-------------|-------------|-------|------|-------|
| | | | | | | | Fe | Cr | Al | La |
| Fe-10Cr-2Al ① | 低 | 下 | 無 | 手研磨 | -1.6 | 0.18 | 83.55 | 11.08 | 1.63 | ※3.36 |
| Fe-10Cr-2Al ② | 低 | 下 | 無 | 超音波洗浄 | -1.6 | 0.06 | 86.16 | 10.43 | 1.57 | 1.82 |
| Fe-10Cr-2Al ③ | 低 | 上 | 無 | 手研磨 | -1.6 | 0.18 | 86.93 | 11.27 | 2.36 | 0.44 |
| Fe-10Cr-2Al ④ | 低 | 上 | 無 | 手研磨 | -1.6 | 0.06 | 85.82 | 12.57 | 1.65 | 0.51 |
| Fe-10Cr-2Al ⑤ | 低 | 下 | 無 | 手研磨 | -2.0 | 0.18 | 84.49 | 12.71 | 1.76 | 1.01 |
| Fe-10Cr-2Al ⑥ | 低 | 下 | 無 | 手研磨 | -2.0 | 0.06 | 84.52 | 13.03 | 1.67 | 0.76 |
| Fe-10Cr-2Al ⑦ | 低 | 上 | 無 | 手研磨 | -2.0 | 0.18 | 84.47 | 11.77 | 1.86 | 1.89 |
| Fe-10Cr-2Al ⑧ | 低 | 上 | 無 | 手研磨 | -2.0 | 0.06 | 84.99 | 12.13 | 2.05 | 0.91 |

※；バックグラウンドの領域設定をAlの低エネルギー側とFeの高エネルギー側に取った。

の設置位置をそれぞれ上下にし、0.18ks および 0.06ks 間の定電位分極により La 注入した試料（試料①、②、③および④）のサイクル酸化における酸化増量と時間の関係を示す。また、比較のため、Fe-10Cr-2Al 合金の等温酸化における酸化増量と時間の関係を示す。La 注入試料（試料①、③および④）は、電析実験後、研磨紙により手研磨したものをを用いた。La 注入試料（試料②）は、電析実験後、イオン交換水中において超音波洗浄したものをを用いた。設置位置下における La 注入試料は、0.18ks 間の定電位分極試料（試料①）においては、1 サイクル目から大きな酸化増量を示した。0.06ks 間の定電位分極試料（試料②）においても同様に、1 サイクル目から大きな酸化増量を示した。設置位置上における La 注入試料は、0.18ks および 0.06ks 間の定電位分極試料（試料③および④）とも、1 サイクル目から大きな酸化増量を示した。しかし、設置位置上における La 注入試料の酸化増量は、設置位置下における La 注入試料よりも小さくなった。

図 44 に、未処理の Fe-10Cr-2Al 合金および $-2.0V$ の電位で定温保持中の設置位置をそれぞれ上下にし、0.18ks および 0.06ks 間の定電位分極により La 注入した試料（試料⑤、⑥、⑦および⑧）のサイクル酸化における酸化増量と時間の関係を示す。La 注入試料は、電析実験後、研磨紙により手研磨したものをを用いた。設置位置下における La 注入試料は、0.18ks 間の定電位分極試料（試料⑤）においては、1 サイクル目から大きな酸化増量を示した。0.06ks 間の定電位分極試料（試料⑥）においても同様に、1 サイクル目から大きな酸化増量を示した。設置位置上における La 注入試料は、0.06ks 間の定電位分極試料（試料⑧）においては、1 サイクル目から大きな酸化増

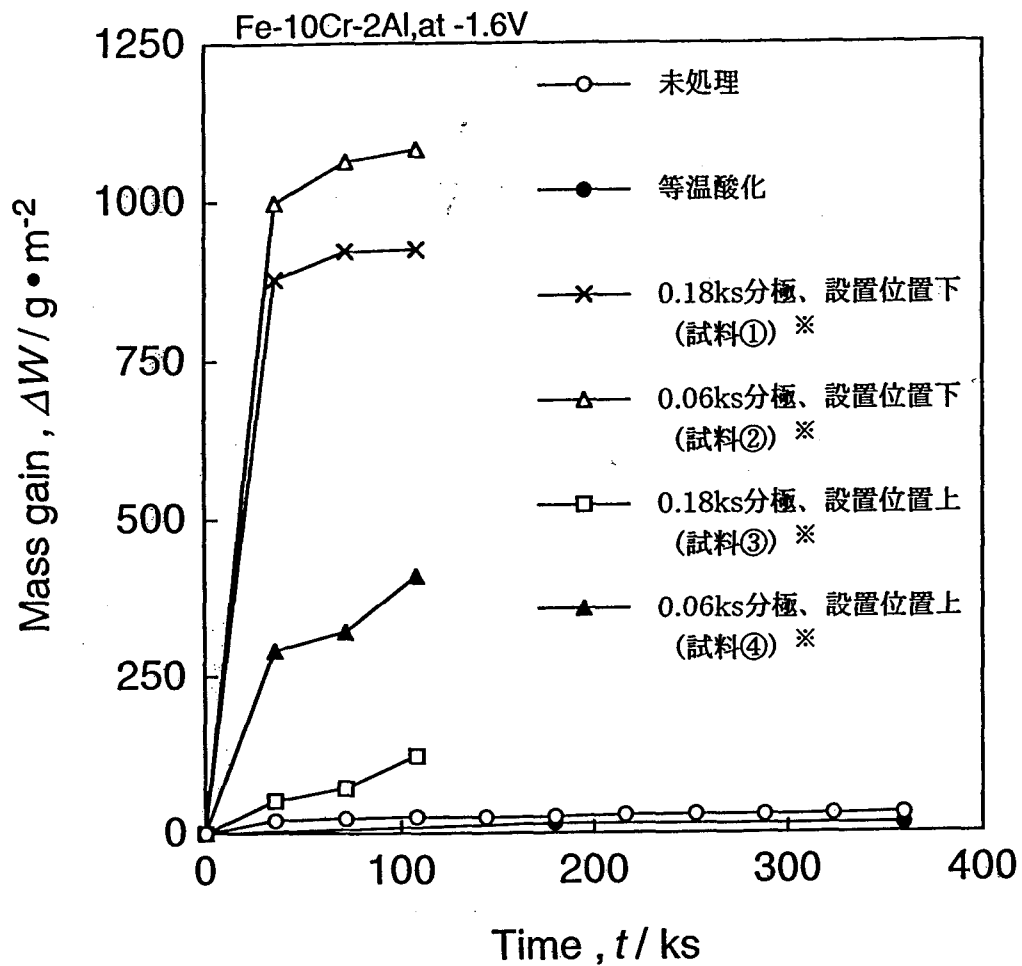


図 43 Fe-10Cr-2Al 合金(未処理)および La を注入した同合金を純酸素中、1373K、36ks 周期、360ks 間サイクル酸化したときの酸化増量曲線 (比較のために、未処理の同合金の等温酸化の結果(●)を含む)

*試料表面の化学組成は表 3 に示す。

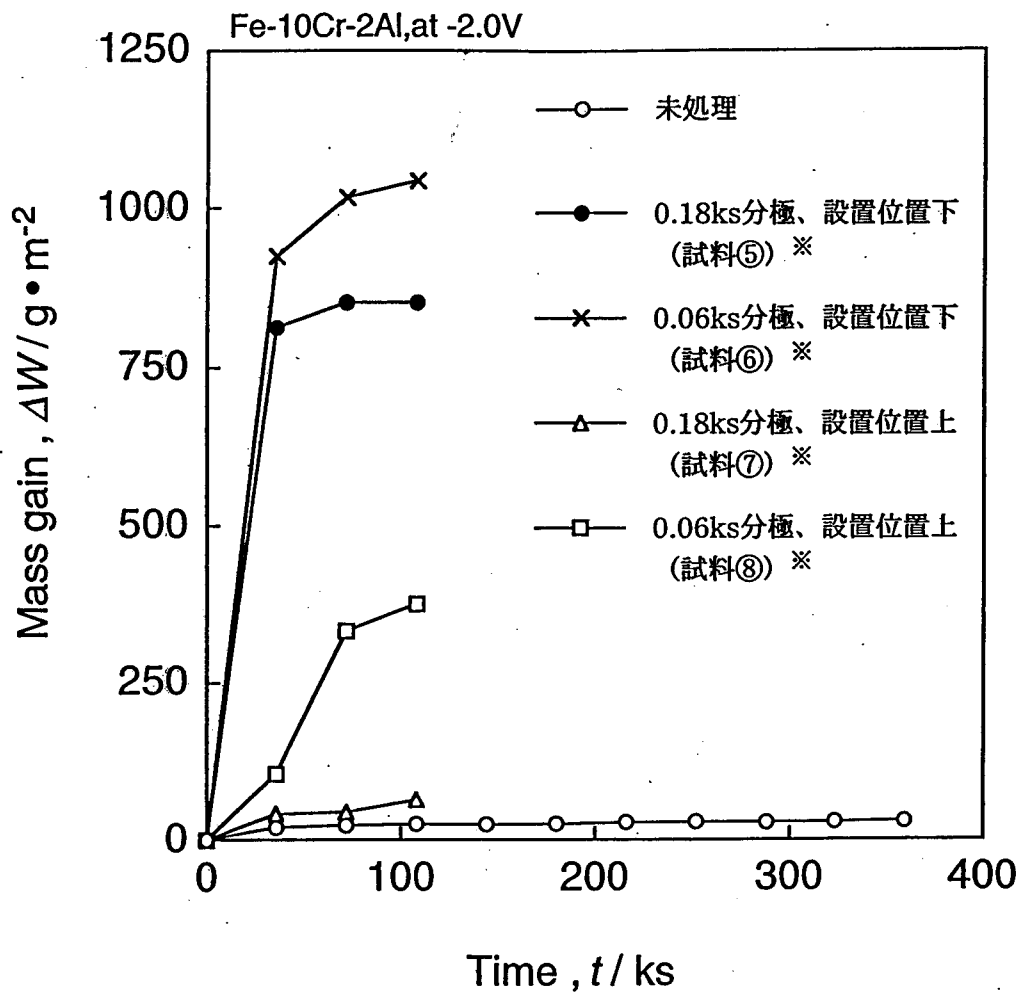


図 44 Fe-10Cr-2Al 合金(未処理)および La を注入した同合金を純酸素中、1373K、36ks 周期、360ks 間サイクル酸化したときの酸化増量曲線

*試料表面の化学組成は表 3 に示す。

量を示した。しかし、0.18ks 間定電位分極試料（試料⑦）においては、酸化増量は小さくなり、未処理試料に近い酸化増量となった。

以上の結果より、Fe-10Cr-2Al 合金においては、合金表面への La 注入により耐サイクル酸化性の向上は認められなかった。これは、電析前の試料の保持時あるいは電析過程により合金表面中の Al 含有量が減少することに寄ると考えられる。一方、この合金の耐サイクル酸化性は、電析条件により変化し、電析前の試料の保持時における位置を上にした場合には、耐サイクル酸化性が高くなった。これは、保持時において試料の水蒸気による酸化が起らない方が耐サイクル酸化性の向上に有効であることを示している。

第 VII 章 おわりに

耐熱ステンレス鋼の Fe-Cr 合金や Fe-Cr-Al 合金は、表面に Cr_2O_3 あるいは Al_2O_3 から成る酸化物が生成し、これが保護皮膜として作用するため、高温環境で高い耐酸化性を示す。しかし、冷却、加熱の熱サイクルを受ける環境で使用される場合には、酸化皮膜内に微細なクラックが生じ、酸化皮膜の保護性が大きく低下するため、合金の酸化損失が増大する。このような熱サイクル下での酸化皮膜の劣化に対しては、少量の希土類元素の添加が有効であることが知られている。希土類元素は高価なため、これを合金表面層のみに注入する方法を開発できれば、低コストで耐サイクル酸化性の高い合金が得られる。一方、熔融塩を媒体とした電析法により、希土類元素の電析が可能であり、とくに高温の熔融塩を媒体とした場合には、電析元素と基板金属の相互拡散により電析元素が基板金属中に注入されることが期待される。

本研究は、この点に着目し、熔融塩を媒体とした電析法により Fe-Cr および Fe-Cr-Al 合金に La の注入を試み、これによる耐サイクル酸化性の向上を評価した。

本研究で得られた成果を要約すると次の通りである。

- 1) KCl-NaCl に La_2O_3 と NH_4Cl を添加した熔融塩中において La の電析反応が可能となり、Fe-Cr および Fe-Cr-Al 合金中に La を注入することが

できた。

2) 合金中への La の注入量は、電析前の試料の設置位置、電析時における

分極電位、分極時間により変化した。

3) Fe-17Cr 合金および Fe-10Cr-2Al 合金では、La の注入により耐サイク

ル酸化性の向上が認められなかったが、Fe-23Cr 合金では約 1%の La 注

入により著しい耐サイクル酸化性の向上が認められた。

以上のように、本研究により、熔融塩を媒体とした電析法により耐熱ステンレス鋼表面に La が注入され、これによりこの鋼の耐サイクル酸化性が改善されることが明らかになった。