



Title	Fe-5 mass%Al合金の1073 Kにおける内部酸化・窒化挙動
Author(s)	林, 重成; 成田, 敏夫
Citation	日本金属学会誌, 63(10), 1311-1316 https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.63.10_1311
Issue Date	1999-10
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/76572
Type	article
File Information	J. Jpn Inst. Met. Mater. 63(10) 1311.pdf



[Instructions for use](#)

Fe-5 mass%Al 合金の 1073 K における 内部酸化・窒化挙動

林 重成[†] 成田 敏夫

北海道大学大学院工学研究科界面制御工学講座

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 10 (1999), pp. 1311-1316

Internal Oxidation and Nitridation Behavior of an Fe-5 mass%Al Alloy at 1073 K

Shigenari Hayashi[†] and Toshio Narita

Research Group of Interface Control Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University,
Sapporo 060-8628

The internal oxidation and nitridation behavior of an Fe-5 mass%Al alloy was investigated at 1073 K in oxygen, nitrogen-20 vol% oxygen (mix), and air atmospheres for up to 57.6 ks using thermo-gravimetry, scanning electron microscope, electron probe micro analyzer, and X-ray diffraction analysis. The time dependence of the amount of oxidation showed very high oxidation rate at the initial stage, a transient stage with a rapid rate decrease, and then steady state oxidation. The critical times between the transient and steady states were 900 s in air, and 2 ks in both the mix and in O₂. In the "steady state" condition, the oxidation rate in O₂ was very slow, while it was relatively faster in the mix and in air. In O₂, both a thin duplex (Fe₂O₃ and Al₂O₃) and a thick triplex (Fe₂O₃, Fe₃O₄, and FeAl₂O₄) scales formed and the film-like internal oxides grew beneath the thick triplex scale. In the mix and in air a thick scale formed with a triplex structure of Fe₂O₃, Fe₃O₄, and FeAl₂O₄ accompanied by an internal oxidation of duplex FeAl₂O₄ and Al₂O₃ zones, which grew perpendicularly to an alloy/scale interface, and spike-like AlN precipitates formed beneath the internal oxidation zone. Further, film-like Al₂O₃ formed locally at the top of internal AlN precipitates. A precipitate free zone (PFZ) formed between the internal oxidation and nitridation zone, and a formation mechanism for the PFZ was proposed.

(Received June 11, 1999; In Final form August 30, 1999)

Keywords: iron-aluminum alloy, internal oxidation, internal nitridation, precipitate free zone, corrosion rate, morphology of internal precipitates

I. 緒 言

二元合金の内部酸化挙動に関する研究⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾の多くは酸素または窒素の単純な雰囲気下で行われ、本研究で対象としている Fe-Al 合金の酸化挙動についても純酸素中で検討⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾されたものが多い。一方、Young ら⁽⁹⁾は、S, C, O を含む複合ガス環境、1273 K で鉄基合金 (SUS304, 316, および Fe-Ni-Cr-Mn-Si 合金) の内部腐食挙動を検討し、酸化剤それぞれの内部腐食は放物線則に従うが、その成長速度は酸化剤が単独に存在する際に観察される速度とは異なることを報告している。

前報⁽¹⁰⁾において、著者らは純酸素雰囲気における Fe-Al 合金の 1073 K における酸化挙動を調査し、Fe-7 mass%Al 合金ではアルミナを主体とする表面スケールのみが形成し、Fe-3 mass%Al 合金では Fe と Al の酸化物からなる表面スケールとともに内部酸化が観察され、この内部酸化物は合金

表面に垂直・針状に成長することを示した。一方、内部酸化から外部酸化への遷移が生じる臨界濃度である 5 mass%Al では、酸化挙動は複雑な挙動をとり、内部酸化物はフィルム状に形成されるのが特徴的である。

Kolarik ら⁽¹¹⁾は大気中で Fe-Al 合金の酸化挙動を調査しているが、酸化に対する窒素の影響については述べられていない。大気中のような実環境で遭遇する酸素と窒素の両方を含む雰囲気では、Fe-Al 合金中の Al は内部酸化物と共に窒化物の形成が予想されるが、これら複合内部腐食挙動については不明な点が多い。本研究では、Fe-5 mass%Al 合金の 1073 K、酸素、酸素-窒素混合ガスおよび大気中での比較的短時間での酸化挙動を調査し、特に、内部酸化におよぼす窒素の影響について検討した。

II. 実 験 方 法

Fe-5 mass%Al 合金(以降、5Al 合金と呼ぶ)は、電解鉄 (99.98 mass%) と再電解アルミニウム (99.998 mass%) を出発原料とし、Ar アーク溶解炉で溶製(約 40 g インゴット)

[†] 北海道大学大学院生 (Graduate Student, Hokkaido University)

し、次いで Ar ガス雰囲気中、1473 K、86.4 ks の条件下で均質化熱処理を行った。

酸化試片は、試料保持用の $\phi 1.5$ mm の孔を機械加工により開けた後、耐水研磨紙により #1500 まで、続いて表裏面を $3 \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストで鏡面に仕上げ、メタノール：ベンゼン(1:1)混合溶液で超音波洗浄を行い酸化実験に供した。試料の表面積は約 2 cm^2 、厚さ 0.2 mm である。

酸化実験は、 N_2 (公称純度99.998%)–20 vol% O_2 (公称純度99.9%)(以降 mix)および大気(以降 air)雰囲気、温度 1073 K 、最大 57.6 ks まで行った。また、比較のために純酸素(公称純度99.9%)も使用した。

本実験で用いた実験装置は前報⁽¹⁰⁾と同じであり、ここではその概要を述べる。試料を Pt 線で石英フックに取り付け、反応管内を高純度 Ar ガス(公称 6 N 純度)で数回ガス置換処理した。Ar ガスを流しながら、まず、電気炉を 0.17 K/s で昇温させて実験温度に到達後、試料が反応管の均熱部にくるように電気炉を降下させた。次いで、試料直近においた熱電対の温度が実験温度に達した時点で反応性ガスに切り替えた。酸化実験中の反応管内のガス流速は $5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ である。酸化量は自記式熱天秤(島津製作所 TGA-40)を用いて連続測定した。所定時間経過後、反応性ガスから Ar ガスに変更し、ただちに電気炉を引き上げて、試料は Ar ガス中で冷却した。

酸化試料の表面スケールと断面組織の観察および元素分析を SEM-EDX と EPMA、腐食生成物は XRD を用いて同定した。EPMA の加速電圧は 15 kV 、吸収電流は $3 \times 10^{-8} \text{ A}$ 、XRD は Cu ターゲット、 30 kV 、 300 mA 、Ni フィルターを使用した。

III. 結 果

1. 酸化の動力学

Fig. 1 は 5Al 合金を、 O_2 、mix および air 雰囲気中、 1073 K で酸化した際の質量の時間依存性を示す。いずれの雰囲気においても、酸化量が急激に増加する初期段階、遷移期に続く緩やかな酸化を示す後期段階に大別される。いずれの酸化条件でも、酸化初期に大きな酸化量を示し、その後 O_2 中ではゆっくりと進行するのに対して、mix と air 中では酸化量は徐々に増加していることがわかる。14.4 ks 後の酸化量を比較すると、 O_2 、mix、そして air の順に増大した。

Fig. 2 は Fig. 1 に示した酸化量の時間変化から酸化速度を求め、酸化時間に対してプロットしたものである。これより、いずれの雰囲気においても、酸化初期($\sim 100 \text{ s}$)では $10^{-5}(\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$ オーダーの酸化速度であり、酸化時間が $0.1 \sim$ 約 2 ks までの遷移期間では $10^{-7}(\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$ オーダーに急速に低下する。しかしながら、遷移期間の後期では、 O_2 中では酸化速度は低下し続けるのに対して、mix 中ではより緩やかに低下し、air 中で酸化速度の低下はほとんど見られない。

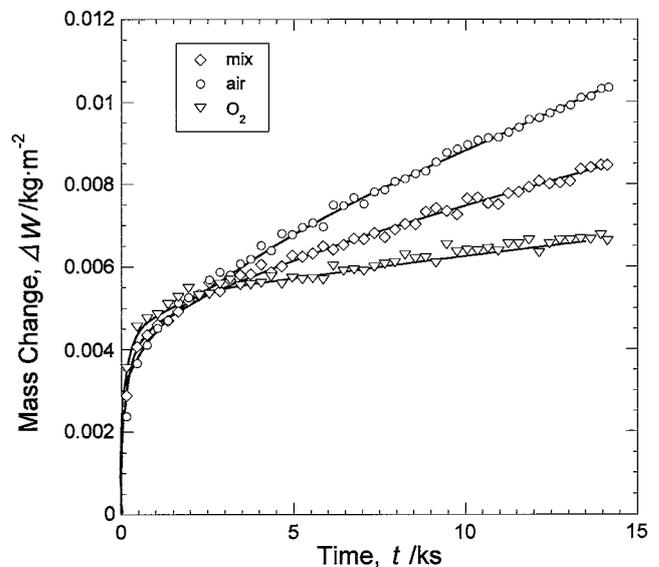


Fig. 1 Change in mass gain with time for an Fe-5 mass%Al alloy, when oxidized at 1073 K in O_2 , mix, and air atmospheres.

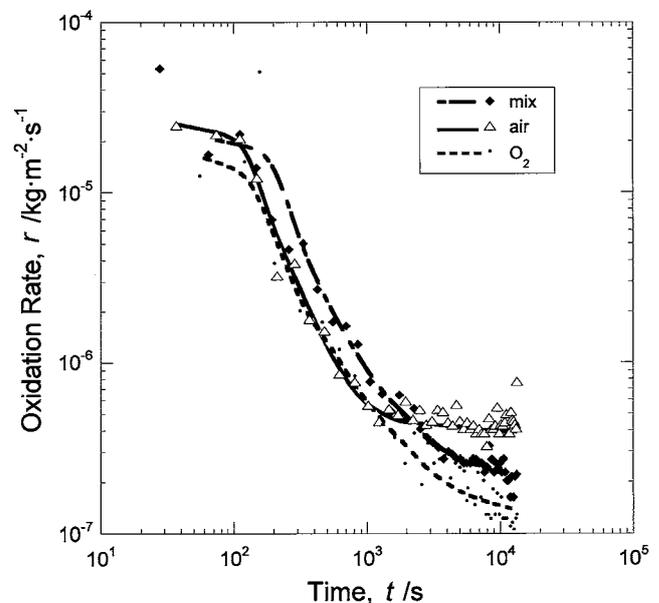


Fig. 2 Change in oxidation rates with time for an Fe-5 mass%Al alloy, when oxidized at 1073 K in an O_2 , mix, and air atmospheres.

2. 断面構造

Fig. 3 (a) と (b) は O_2 中で 14.4 ks 酸化した試料の断面組織を示す。これより、表面スケールの厚さは不均一であり、(a)に示すように薄い酸化物スケールは Fe_2O_3 と Al_2O_3 の複層構造を有するのに対して、比較的厚い表面スケールが形成した部分(b)では、 Fe_2O_3 と Fe_3O_4 の複層とその下に FeAl_2O_4 、さらに合金内部には Al_2O_3 を主体とする酸化物がネットワーク状に形成している。

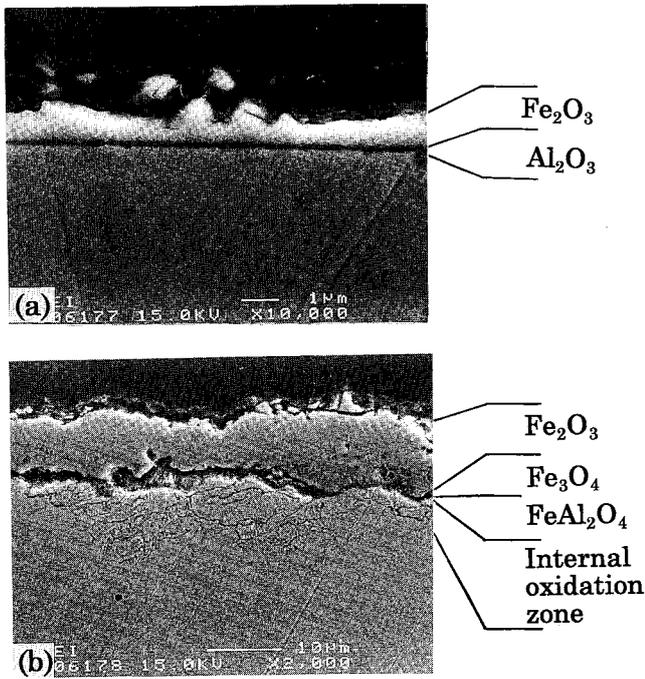


Fig. 3 Cross-sectional microstructures of an Fe-5 mass%Al alloy oxidized at 1073 K for 14.4 ks in an O₂ atmosphere. (a) for a thin surface scale without an internal oxidation and (b) for a thick iron oxides scale with an internal oxidation.

Fig. 4(a)と(b)は air と mix でそれぞれ 14.4 ks 酸化した試料の断面組織と EPMA による各元素の面分析結果を示す。いずれの雰囲気でも、表面スケールは Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeAl₂O₄ の 3 層構造であり、合金内部には内部酸化層が形成している。これら内部酸化層は、表面側より針状の FeAl₂O₄, Al₂O₃ およびスパイク状の AlN からなり、Fig. 5 に示すように、これら AlN と Al₂O₃ を含む層の間には酸化物と窒化物のいずれも存在しない層 (Precipitate Free Zone, PFZ) があることがわかる。また、この AlN 析出物は合金内部側でより粗大になっていた。さらに、内部酸化層の先端にフィルム状の Al₂O₃ が生成している部分が認められ、一部は表面スケールに繋がっており、その部分では AlN の成長は抑制されている。なお、air で見られる断面構造は mix のそれと類似しているが、内部酸化層先端のフィルム状 Al₂O₃ の形成は mix と比較してより少なく、内部 AlN 層は mix のそれよりも厚く成長する傾向が見られた。

Fig. 6~8 は各雰囲気中で比較的短時間 (300 s および 3.6 ks) 酸化した試料の断面組織を示す。いずれの雰囲気でも、300 s 酸化後は類似の組織が観察され、表面スケールは均一な Fe₂O₃ であり、合金内部には表面に垂直に成長した針状 FeAl₂O₄ を含む約 5 μm 程度の層とその先端に部分的にフィルム状の Al₂O₃ が見られる。また FeAl₂O₄ のサイズは、合

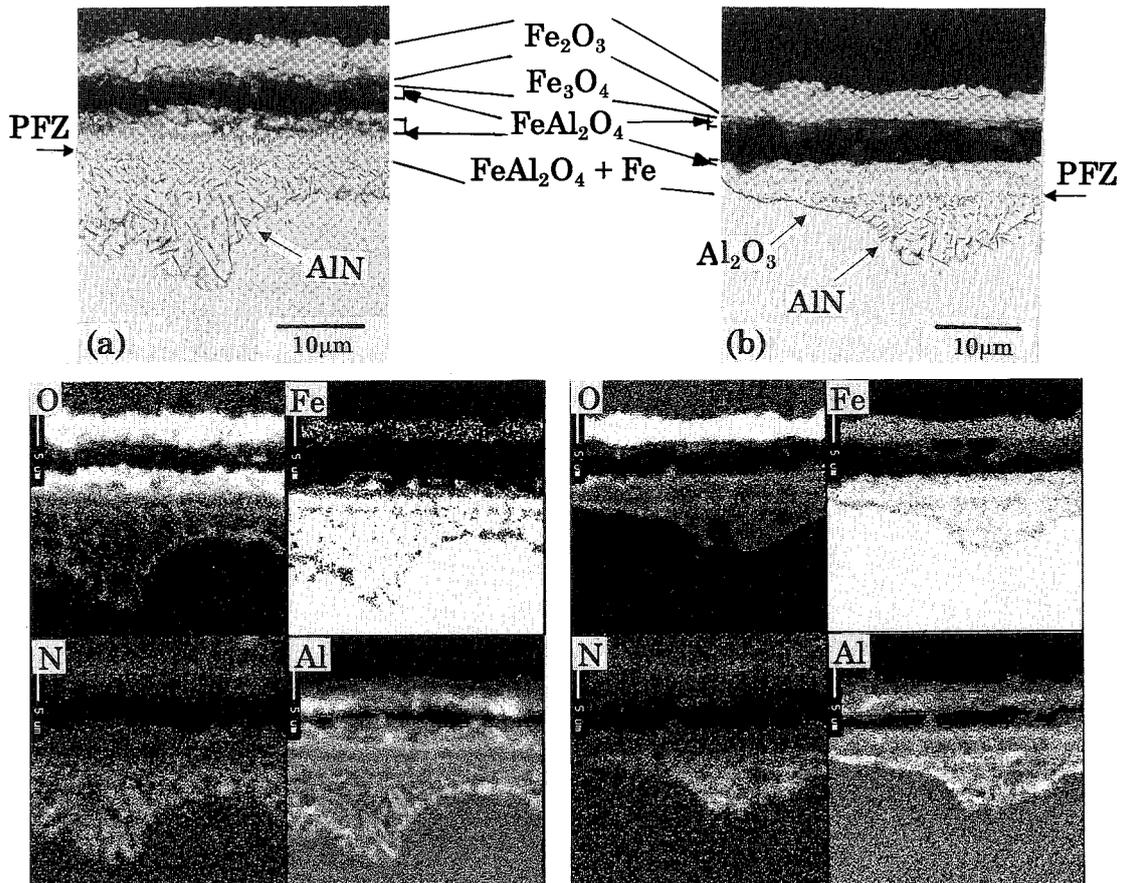


Fig. 4 Cross-sections and mappings of an Fe-5 mass%Al Alloy oxidized in (a) air and (b) mix at 1073 K for 14.4 ks.

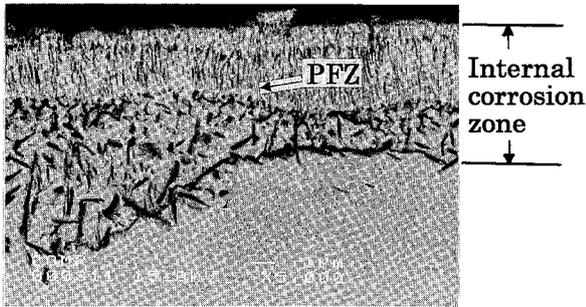


Fig. 5 Cross-section showing the precipitate free zone formed on an Fe-5 mass%Al Alloy oxidized in mix at 1073 K for 14.4 ks.

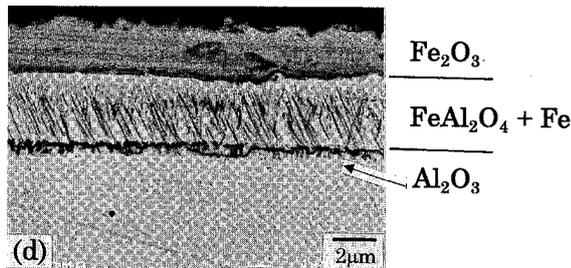
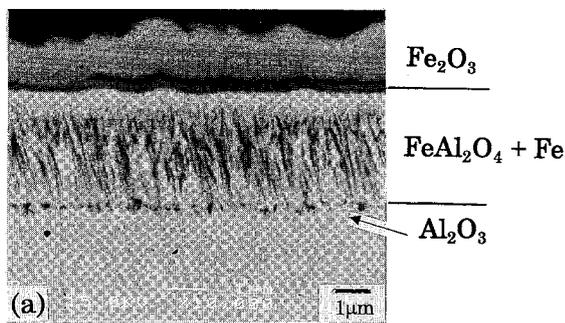


Fig. 6 Cross-sectional microstructures of an Fe-5 mass%Al alloy oxidized at 1073 K in O₂. (a) for 300 s and (b) for 3.6 ks.

金表面側で小さく、合金内部に行くにつれて長く伸びた形態となっている。さらに、mix では AlN は認められないのに対して、air では微細な AlN (0.5 μm) の生成が認められる。一方、3.6 ks 酸化すると、O₂ では、FeAl₂O₄ 層の先端に Al₂O₃ が成長し、また air で形成した内部窒化層は 3 μm 程度の厚さに成長している。さらに、mix においても AlN の形成が見られた。

3. 内部窒化層厚さの時間依存性

Fig. 9 は mix と air で観察された内部窒化層の深さと幅を酸化時間に対してプロットしたものである。なお、ここで、幅は試料表面の長さで窒化層の幅を除いて規格化した値である。これより、内部窒化層の深さは、腐食初期にはいずれの雰囲気でもほぼ同じ値を有するが、時間の経過とともに増加し、57.6 ks の値を比較すると air では mix のほぼ 2 倍になっている。さらに、規格化した幅を比較すると air で

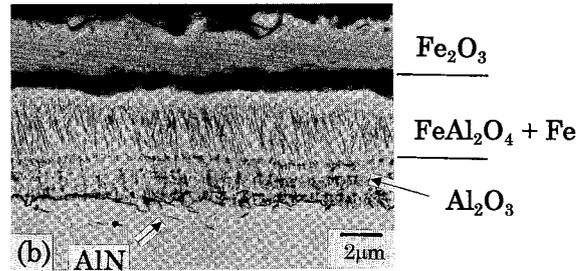
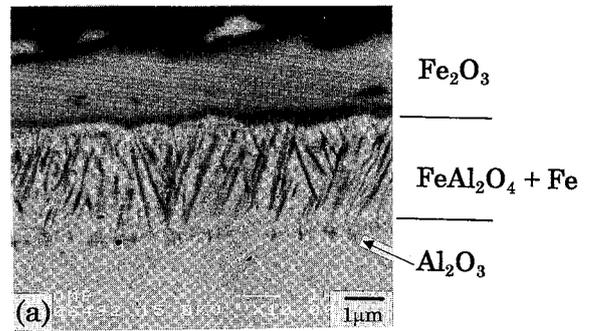


Fig. 7 Cross-sectional microstructures of an Fe-5 mass%Al alloy oxidized at 1073 K in mix. (a) for 300 s and (b) for 3.6 ks.

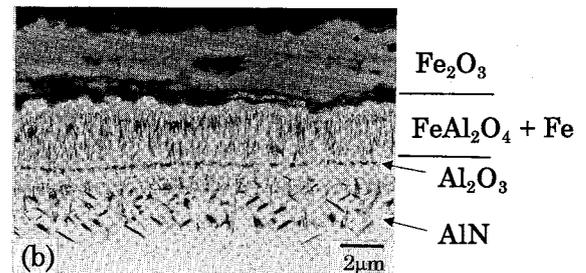
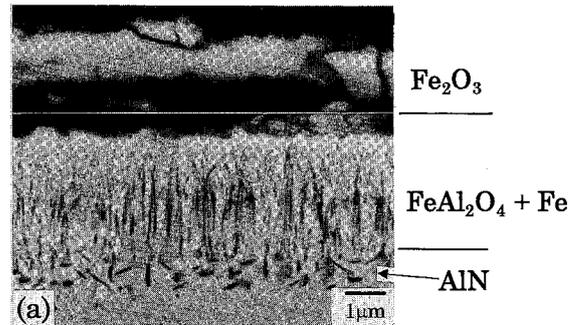


Fig. 8 Cross-sectional microstructures of an Fe-5 mass%Al alloy oxidized at 1073 K in air. (a) for 300 s and (b) for 3.6 ks.

は、mix に比較して、時間の経過とともに著しく増大していることがわかる。

IV. 考 察

Fe-5 mass%Al 合金を 1073 K, O₂, mix および air 雰囲気

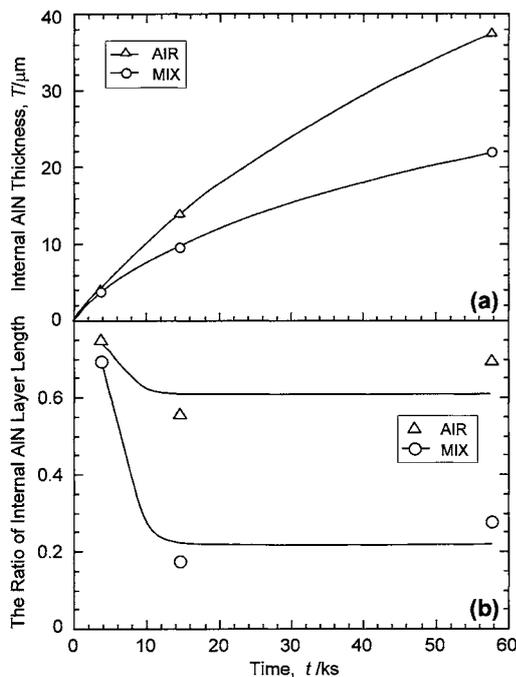


Fig. 9 Growth of an internal AlN zone as a function of oxidation time.

(a) thickness of the internal AlN zone and (b) normalized length of the AlN layer.

で酸化した結果, 初期に大きな酸化速度 ($10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) を示し, その後, 数 ks までの遷移期間では, いずれの雰囲気においてもほぼ同様に低下する.

数 ks 以降の酸化の後期段階では, O_2 では酸化速度は $10^{-7} (\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$ オーダーまで低下した. 14.4 ks 酸化した試料には, 前報と同様に, 外部酸化へ遷移している部分とともに内部酸化物がネットワーク状の形態を有するため, O_2 では他の雰囲気よりも酸化速度がより急速に低下する⁽¹⁰⁾と考えられる.

air と mix では, 酸化速度の低下率が緩やかであり, それは, 特に air で顕著であった. またこの緩やかとなる時間は, Fig. 7-8 に示した内部窒化物が形成し始める時間に対応しており, 窒化物の形成に伴って酸化速度の低下率は小さくなったものと推定される.

酸素と窒素はともに合金中に固溶して内部に拡散侵入し, この固溶酸素(O)および窒素(N)は合金内部で Al と反応し次式に従って化合物を生成する.



反応(1)に対する自由エネルギー変化($\Delta G(1)$)は, Fe-5 mass% Al 合金中の Al の活量 ($a_{\text{Al}} = 3.23 \times 10^{-4}$)⁽¹²⁾ と, FeO と Fe が共存⁽¹³⁾していると仮定して求めた酸素の活量 ($a_{\text{O}} = 3.46 \times 10^{-10}$) から, $\Delta G(1) = -1145 (\text{kJ/mol})$ となる. 一方, 反応(2)に対する自由エネルギー変化($\Delta G(2)$)は, 窒素の活量を雰囲気 (81.06 kPa) との平衡を仮定して得られる最大

値 ($a_{\text{N}} = 0.894$) を使用すると $\Delta G(2) = -538 (\text{kJ/mol})$ であった. これらの値から, 合金中では, Al は先ず酸素と優先的に反応し, 酸素活量が低下する合金内部で窒化物を形成することがわかる.

酸化の初期では, Fig. 6~8 に示すように, 内部窒化物の生成はほとんど見られない. これは, 初期には Fe と Al の同時酸化により大きな酸化速度(すなわち, 合金表面の後退速度)を有し, 窒化物はたとえ形成しても速やかに酸化されるためと思われる. しかし, 時間の経過とともに表面スケールは Fe 酸化物と Al 酸化物の二層に分離し, かつ内部酸化層が成長して酸素の供給速度が低下すると, 内部酸化層先端では, 酸素は Al と反応して消費されるため, 相対的に窒素濃度が上昇して, 窒化物は生成するものと考えられる.

窒素含有雰囲気中で形成した内部窒化層と内部酸化層の間には, Fig. 5 に示したように, 内部腐食層が存在しない PFZ が存在する. この層の形成機構は定性的に次のように説明される. 簡単のために, 内部酸化層先端の酸素と Al 活量をそれぞれ $a_{\text{O}} = 0, a_{\text{Al}} = 0$ とし, さらに AlN が生成した後の内部窒化層先端の窒素と Al 活量をそれぞれ $a_{\text{N}} = 0, a_{\text{Al}} = a_{\text{Al}}^{\text{N}}$, また, 生成する $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{AlN}$ の活量は 1 と仮定する.

Fig. 10(a) に示すように, 酸素および窒素は合金素地へ拡散侵入する. このとき, 酸素は Al と反応して酸化物を形成するため, 内部酸化層先端では Al の活量が低下する. この Al 活量が低下した部分では, 窒素が存在しても窒化物を形成することが出来ない. しかし, さらに合金内部になると窒素活量は低下するが Al 活量が増大するため, 窒化物形成のための溶解度積 $[a_{\text{Al}}][a_{\text{N}}] = 1/K_{\text{sp}}$ を満たす部分に窒化物を形成することが可能である (Fig. 10(b) 参照). 従って, この Al 活量の低下した部分が PFZ となると考えられる. 窒化物が形成すると, Fig. 10(c) に示すように, Al は内部窒化物層先端で AlN の形成のために消費され, 窒化物層先端では Al 活量が低下する. 従って, 内部酸化物の Al_2O_3 が成長するためには, Fig. 11(a) に模式的に示すように, 固溶酸素(O)と AlN の分解によって供給される Al との反応によって行われる. すなわち, AlN の分解による Al は合金内に固溶・拡散して Al_2O_3 の成長に使われる. さらに, 同時に生成した N は合金内部に拡散して, 式(2)に従って, 再び AlN を形成する.

窒素含有雰囲気において生成した Al_2O_3 は針状で表面に垂直な形態を有する. 同様の形態は, Ahmed ら⁽⁶⁾ が Fe-1.5 ~ 5 at% Al の 1173 K, 純酸素中, また, 著者ら⁽¹⁰⁾ が Fe-3 mass% Al 合金の, 1073 K, 純酸素中で観察しており, 合金からの Al の供給が酸素のそれに比較して相対的に少ないときに生じると考えられる. 前述のように, Al_2O_3 が成長するための Al は AlN の分解で供給されるため, 合金素地のそれと比較して Al の供給量が少なく, 内部酸化物の形態は針状になったものと推定される.

Fig. 9 に示したように, mix では AlN 層の成長が抑制され, 酸化速度は air よりも遅い. これは, Fig. 11(b) に示す

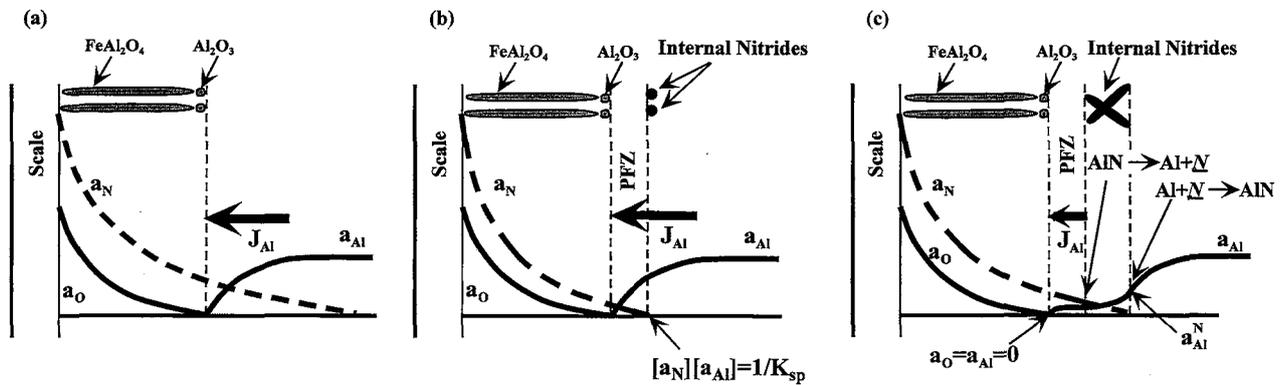


Fig. 10 Models for formation of PFZ. (a) initial stage, (b) AlN forming stage and (c) AlN growing stage.

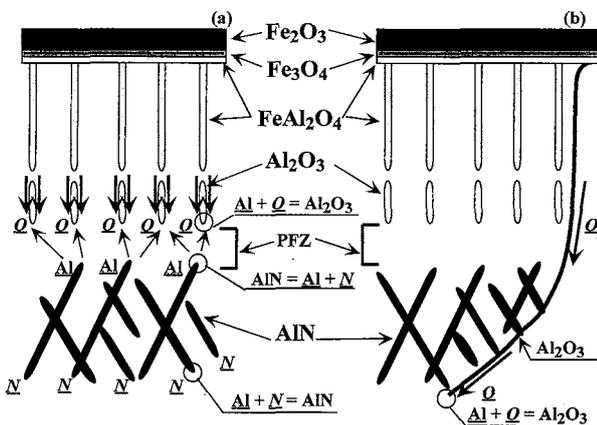


Fig. 11 Models for growth of the internal oxidation and nitridation zones of an Fe-5 mass%Al alloy at 1073 K. (a) no Al₂O₃ film and (b) growth of Al₂O₃ film.

ように, mix では, 部分的にはあるが, FeAl₂O₄ または Al₂O₃ が, AlN 層の先端にフィルム状に成長したためと考えられる. 合金からの Al の供給が十分である場合にこのような形態の Al₂O₃ が生成する⁽¹⁰⁾. 著者らは, 水蒸気含有雰囲気における Fe-5 mass%Al 合金の酸化挙動を検討し, その際に内部 Al₂O₃ は, 非常に細く長く成長することを見だし, これは水蒸気により合金中への酸素の供給が増加するためであると述べた⁽¹⁴⁾. 同様に本研究においても air でフィルム状 Al₂O₃ が生成されにくいのは, air に含まれている水蒸気(H₂O)のため合金中への酸素供給が強められ, Al₂O₃ はフィルム状の横方向への成長とはならず, より合金内部側へと成長するためであると考えられる.

合金内部への酸素と窒素の移動については, 合金素地中の拡散とともに, 内部酸化物または窒化物と素地界面を通る拡散が重要な役割を演じていることが推定される.

V. 結 論

Fe-5 mass%Al 合金の 1073 K, O₂, N₂-20 vol%O₂(mix), 大気(air)雰囲気中での腐食挙動を検討した. 得られた結果

は以下のように要約される.

- (1) 酸素・窒素雰囲気では, 内部酸化・内部窒化が観察され, 内部酸化組織(FeAl₂O₄, Al₂O₃)は, 試料表面に垂直な針状形態を有し, 窒化物(AlN)はスパイク状であった.
- (2) 酸素雰囲気ではネットワーク状の内部酸化物(Al₂O₃)形態となるが, 酸素・窒素雰囲気では針状形態となるため, 酸素・窒素雰囲気での酸化は酸素中よりも速く進行した.
- (3) 内部腐食層には, より安定な酸化物が合金表面側に生成し相対的に窒素濃度が上昇するため, より合金内部では窒化物を生成する.
- (4) 内部酸化層と窒化層の間に析出物が存在しない PFZ が存在する. これは, 内部酸化物生成により Al 活量が低下するためである.

文 献

- (1) Y. Shida, F. H. Stott, B. D. Bastow, D. P. Whittle and G. C. Wood: *Oxid. Met.*, **18**(1982), 93-113.
- (2) H. M. Hindam and W. W. Smeltzer: *J. Electrochem. Soc.*, **127**(1980), 1622-1630.
- (3) F. H. Stott, Y. Shida, D. P. Whittle, G. C. Wood and B. D. Bastow: *Oxid. Met.*, **18**(1982), 127-146.
- (4) U. Krupp and H.-J. Christ: *Oxid. Met.*, **52**(1999), 277-298.
- (5) R. P. Rubly and D. L. Douglass: *High Temp. Corrosion of Advanced Materials and Protective Coatings*, Ed. by Y. Saito, B. Onay and T. Maruyama, Elsevier, Amsterdam, (1992), pp. 133-146.
- (6) H. A. Ahmed and W. W. Smeltzer: *J. Electrochem. Soc.*, **133**(1986), 212-216.
- (7) P. Tomaszewicz and G. R. Wallwork: *Oxid. Met.*, **19**(1983), 165-185.
- (8) W. E. Boggs: *J. Electrochem. Soc.*, **118**(1971), 906-913.
- (9) D. J. Young and S. Watson: *Oxid. Met.*, **44**(1995), 239-264.
- (10) S. Hayashi and T. Narita: *J. Japan Inst. Metals*, **63**(1999), 1204-1211.
- (11) V. Kolarik, H. Fietzek, W. Engel, B. Eltester and H. J. Grabke: *Mat. Sci. For.*, **251-254**(1997), 251-258.
- (12) J. Eldridge and K. L. Komarek: *Trans. TMS-AIME*, **230**(1964), 226-233.
- (13) F. A. Elrefaie and W. W. Smeltzer: *Met. Trans. B*, **14**(1983), 85-93.
- (14) S. Hayashi and T. Narita: *Collected Abstracts of the 1999 Spring Meeting of the Japan Inst. Metals*, (1999), pp. 128.