



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	高温酸化アルミナスケールの相変態に及ぼす種々の要因
Author(s)	林, 重成
Citation	日本金属学会誌, 77(6), 200-209 https://doi.org/10.2320/jinstmet.JB201202
Issue Date	2013-06-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/76564
Type	journal article
File Information	J. Jpn Inst. Met. Mater. 77(6) 200.pdf



高温酸化アルミナスケールの相変態に及ぼす種々の要因

林 重 成

北海道大学大学院工学研究院材料科学部門

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 77, No. 6 (2013), pp. 200–209
Special Issue on High Temperature Corrosion-Resistant Materials and Coatings Aiming Environmental Protection and Energy Saving
© 2013 The Japan Institute of Metals and Materials
OVERVIEW

Various Factors Affecting Al_2O_3 Scale Transformation

Shigenari Hayashi

Division of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060–8628

Effect of various factors on the metastable to stable phase transformation behavior of a thermally grown oxide scale of Al_2O_3 was reviewed and discussed on the basis of the results obtained from our recent studies. In this paper, among the factors affecting this phase transformation, particular attention has focused on the effect of Fe in order to understand the different phase transformation behavior of Al_2O_3 scale formed on different alloy systems in different oxidation environments. In order to explore the effect of Fe on the phase transformation, the oxidation behavior of various Al_2O_3 forming Fe-based model alloys was systematically investigated. The development of different oxide scales on different alloys during a high-temperature oxidation, including the initial transient stage of oxidation followed by isothermal oxidation in different oxidation atmospheres, was examined by *in-situ* X-ray diffraction by means of the Synchrotron radiation. Fe was found to accelerate the phase transformation to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. This effect can be considered to be due to an initial formation of Fe_2O_3 , which is an isomorphous crystal structure with $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Further contributing factor of Fe on the transformation can be a doping of Fe^{3+} ion, which formed during an initial transient oxidation stage, in the Al_2O_3 scale. The oxidation atmospheres are considered to indirectly affect the phase transformation by changing in the formation behavior of Fe_2O_3 and $(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ solid solution during an initial transient oxidation stage.
[doi:10.2320/jinstmet.JB201202]

(Received January 16, 2013; Accepted March 12, 2013; Published June 1, 2013)

Keywords: Al_2O_3 scale, phase transformation of Al_2O_3 , synchrotron radiation, iron based alloy

1. は じ め に

Al_2O_3 スケールは、高温での熱的・化学的安定性に優れるとともに極めて成長が遅いことから、耐熱合金や耐酸化コーティング上に形成すれば優れた保護スケールとしての機能を発揮する。特に、 Cr_2O_3 スケールの使用が制限される 1000°C を越える温度域での金属材料の耐酸化性や、高炭化環境下や高腐食性環境下における高温耐腐食性の確保には、 Al_2O_3 スケールの使用は極めて有効である。一方、 Al_2O_3 スケールを形成する耐熱合金は、耐熱合金中への Al 添加が合金の製造性、溶接性などを著しく低下させることや、 Al_2O_3 スケールが Cr_2O_3 スケールと比較して耐はく離性に劣ること、後述する Al_2O_3 の相変態などの種々の問題により、 Cr_2O_3 スケール形成合金と比較して実用化が進んでいないのが現状である。

本論文では、 Al_2O_3 形成合金が抱えるこれら諸問題のうち、主に Al_2O_3 スケールの耐酸化性を支配する要因の一つである Al_2O_3 スケールの相変態に及ぼす種々の影響について、著者らのこれまでの研究結果を中心に議論・考察する。

2. Al_2O_3 スケール

Al_2O_3 には安定相である $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以外に、準安定相の $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ など、結晶構造の異なる多くの同素体が存在する¹⁾。 Al_2O_3 スケールを形成する合金・コーティングが高温酸化された場合、 $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相の生成が確認されている。これらの相のうち、 $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ は比較的酸化温度域の低い ($\sim 700^\circ\text{C}$) 場合でのみ確認されており^{2,3)}、一方、 900°C を越える温度域における酸化では、 γ -, θ -および $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相が形成する。なお、これまでの著者らの実験結果からは $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成は認められていないが、多くの文献⁴⁻⁷⁾では $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相の生成が報告されており、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ もまた比較的低温で生成する相とされる⁸⁾。準安定 Al_2O_3 相のうち、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相はそれぞれ立方晶系と単斜晶系の結晶構造を有し、安定 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相は六方晶系の結晶構造をとる^{1,9)}。Fig. 1 に示すように、準安定相 γ -, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ スケールの成長速度は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ スケールと比較して約 2 桁以上速いことから⁸⁾、 Al_2O_3 スケールの保護性を向上させるためには $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ スケールが必要である。

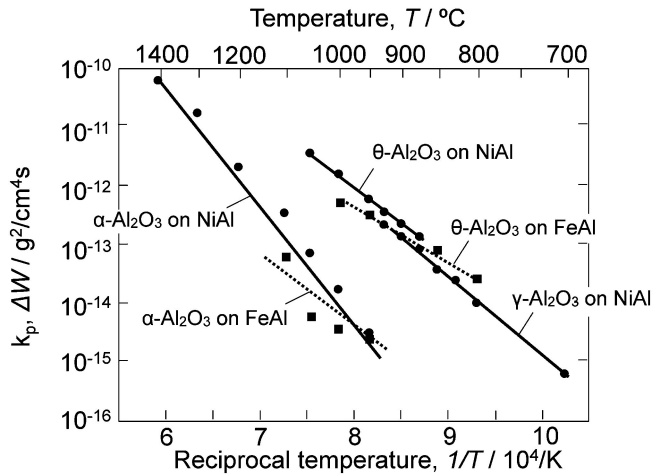


Fig. 1 Parabolic rate constants of θ , γ , and α - Al_2O_3 scales formed on different alloy substrates as a function of reciprocal temperature.⁸⁾

3. Al_2O_3 スケールの相変態

Al_2O_3 スケール形成合金を高温酸化すると、合金表面には酸化初期に準安定 Al_2O_3 スケールが形成する。準安定 Al_2O_3 は、その後の高温酸化中に α - Al_2O_3 へと相変態する。この準安定-安定相変態は、温度、合金組成、雰囲気などの様々な要因から影響を受ける。これら要因のうち温度の影響は強く、比較的低温(800°C以下)では相変態完了には極めて長時間を要することが多い⁶⁾。したがって、 α - Al_2O_3 スケールを早期より形成して合金の耐酸化性能をより向上させるためには、 Al_2O_3 スケールの相変態挙動を十分に理解する必要がある。

Al_2O_3 の相変態は、酸化物や触媒などの研究分野で広く研究が進められている。準安定相から α - Al_2O_3 への核生成を伴う相変態は、一般に拡散機構で生じるとされる¹⁰⁾が、無拡散核生成であるとする報告もあり¹¹⁻¹³⁾、 Al_2O_3 の準安定-安定相変態機構は完全に理解されているとは言えないのが現状である。また、相変態に及ぼす各種元素の影響については、例えば3価のFeイオンを準安定 Al_2O_3 へドーピングすると、相変態速度を増加させたり¹³⁾、相変態開始温度を低下させる¹⁴⁾ことが報告されている。一方、Zrなどのイオン半径の大きなイオンのドーピングは相変態を遅延する^{15,16)}。後述するように、これらのイオンは高温酸化時に生成する Al_2O_3 スケールの相変態挙動にも同様の影響を与える。また、高温酸化で生成した準安定 Al_2O_3 スケール中の α - Al_2O_3 の核生成は、一般にはスケール/合金界面で生じるが⁴⁾、合金組成によってはスケール表面で核生成する場合も確認されており¹⁷⁾、高温酸化で生成する Al_2O_3 スケールの相変態現象の理解には、まずは合金中の添加元素の影響を考察することが必要である。

3.1 相変態に及ぼす活性元素の影響

Al_2O_3 スケールの耐はく離性向上のために、Y, Zr, La または Hf などの Reactive Elements (REs) が耐熱合金に添加されるが、これら元素はその添加量が極めて微量(最大で

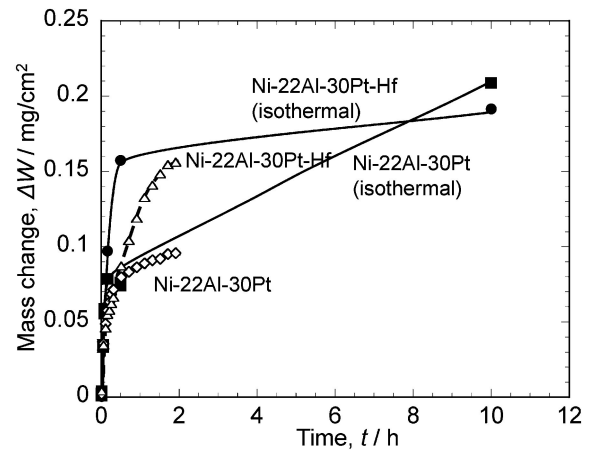


Fig. 2 Oxidation kinetics of Ni-22 at% Al-30 at% Pt alloys with/without Hf at 1100°C in air.¹⁷⁾ Solid symbols are the oxidation kinetics of the alloys under the 3 min cycle condition.

1%程度)であっても Al_2O_3 スケールの相変態に影響を与える¹⁷⁻²⁰⁾。例えば、Fig. 2 に著者らが行った Hf を添加した Ni-20 at% Al-30 at% Pt および Hf 無添加合金の 1150°C、大気中における高温酸化の動力学を示す^{17,21)}。これら合金の酸化は Hf 添加の有無にかかわらず初期に速く、その後緩やかな酸化ステージへと遷移する。この遷移は準安定 Al_2O_3 から安定 Al_2O_3 スケールへの相変態がその主な要因であるが、Hf 添加合金の遷移は、Hf 無添加の合金と比較してより長時間側へと遅延していることがわかる(等温酸化では約 0.3 時間、サイクル酸化では約 1.5 時間遅延している。サイクル酸化で遷移時間がより遅くなるのは、サイクル酸化では 1 サイクルの時間に昇温時間も含むためである。)。また、相変態後の α - Al_2O_3 の成長速度は Hf 添加合金で著しく遅くなっていることがわかる。本実験結果からは、Ni(-Pt)-Al 合金系において Al_2O_3 スケールの相変態は Hf の添加により遅延することが明らかであるのに対して、Rommerskirchen らによる結果²⁰⁾からは、Hf は相変態を促進することが示されている。また、Hf 以外の活性元素の添加に関しても同様に、例えば Y 添加により、遅延する場合^{18,22)}と促進される場合^{20,23)}が報告されている。

前述したように、 Al_2O_3 酸化物粉末を用いた相変態の検討からは、イオン半径の大きい Hf や Zr の添加は相変態を遅延するとされ、高温酸化により生成した Al_2O_3 スケールの相変態挙動とは異なり、同じ元素が相変態に対して相反する影響を及ぼした結果はこれまで報告されていない。したがって、高温酸化中に生成する Al_2O_3 スケールの相変態に同一の添加元素が相反する影響を与えた結果は、 Al_2O_3 スケールの相変態挙動には、Hf や Y などの活性元素のみだけではなく、合金中に添加される他の合金元素や、基材元素自体が相変態に及ぼす影響を考慮する必要性を強く示唆している。そこで以下の章では、耐熱合金中に比較的多量に含有する Fe や Cr が Al_2O_3 の相変態に及ぼす影響について、これまでの著者らの実験結果に基づいて考察する。

3.2 合金中の元素が相変態に及ぼす影響

活性元素以外の元素として、基材元素が相変態に及ぼす影響を検討する目的で、異なる Al 濃度を有する Fe-Al 二元系合金を大気中、900℃で酸化した際の動力学を Fig. 3 に示す。合金中の Al 濃度が増加するに伴って、合金の酸化速度は増加して合金の酸化量は増大する。25 時間酸化後の酸化量は、20, 30Al 合金では顕著な違いは認められないが、52Al 合金では著しく増加していることがわかる。これら合

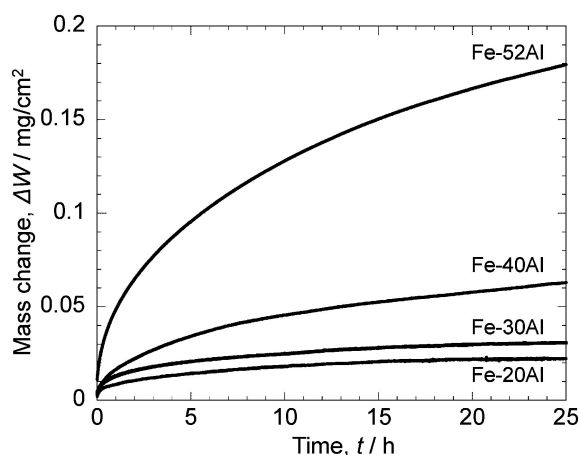


Fig. 3 Oxidation kinetics of Fe-Al alloys with different Al content in O_2 at 900℃.

金の大気中、1100℃までの昇温期間とその後の等温酸化期間における表面酸化物の生成・成長挙動について、放射光を用いた X-線回折により *in-situ* 測定した結果を Fig. 4 に示す²⁴⁾。酸化温度が 1100℃と高温であるため θ - Al_2O_3 は顕著には観察されないが、 θ - Al_2O_3 は高 Al 合金上でのみ観察され、低 Al 濃度の合金上では観察されなかった。したがって、52Al 合金では θ - Al_2O_3 が形成しそれが長時間残存したため酸化は速い速度で進行したが、20, 30Al 合金では、 θ - Al_2O_3 を形成することなく α - Al_2O_3 が生成したため酸化速度が遅くなったと言える。また、相変態完了後の α - Al_2O_3 の面間隔は、Fig. 5 に示すように Fe-52Al 合金上では熱膨張を考慮した純 Al_2O_3 の面間隔に近いが、合金中の Al 濃度の低下に伴って増加することがわかる。Fe³⁺ のイオン半径は Al³⁺ よりも大きく^{25,26)}、また α - Al_2O_3 中には 1000℃で約 10 mol% の Fe₂O₃ が固溶する^{27,28)}ことから、合金中の Al 濃度の低下に伴う面間隔の増加は主に α - Al_2O_3 中に合金基材の Fe の酸化により Fe³⁺ が固溶し、その固溶量が合金中の Fe 濃度に依存するからであると考えられる。これら結果は、同じ Fe-Al 二元系の合金でも合金組成(特に Fe 濃度)が、 Al_2O_3 スケールの相変態挙動に影響することを示している。

合金中の Fe の影響をさらに検討する目的で、Al 濃度を一定とし異なる Fe/Ni 比を有する Fe-Ni-41Al 合金の大気中、1000℃における酸化の動力学を Fig. 6 に示す。Fe-Al 合金の場合と同様、いずれの合金も酸化は初期に速くその後緩やかなステージへと遷移する。Fe 濃度の高い合金では、極め

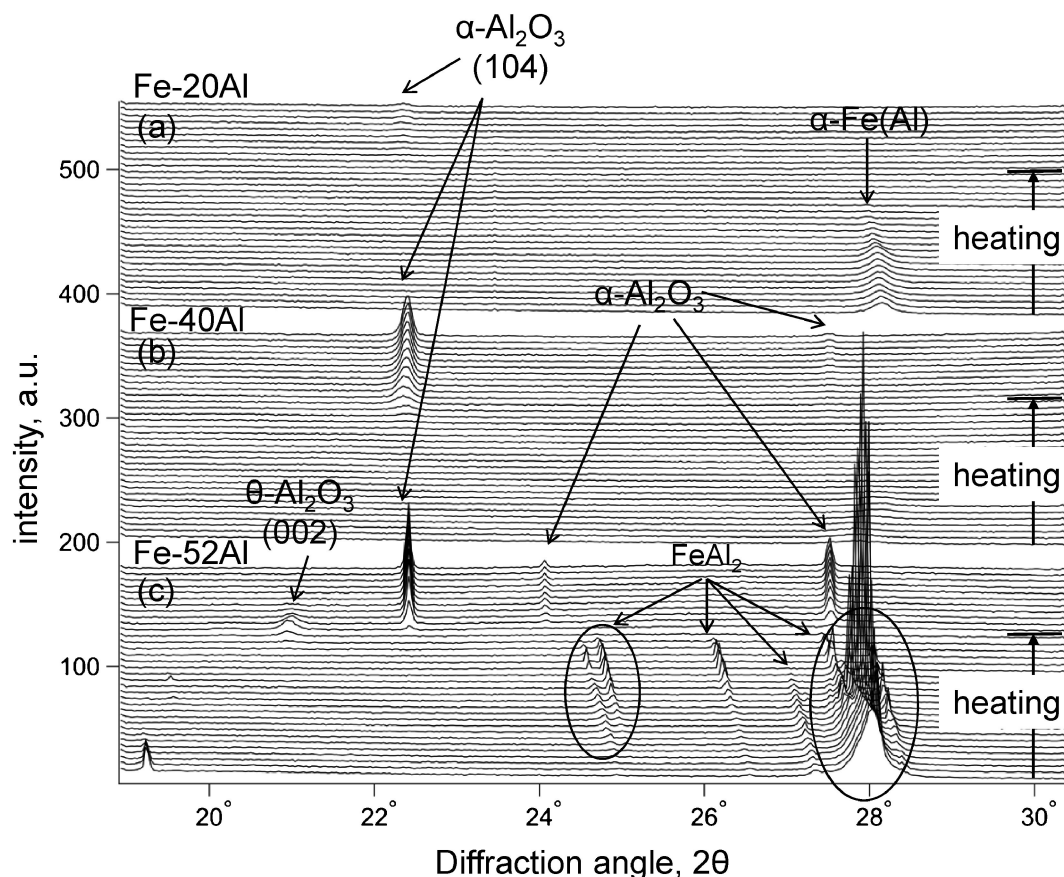


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of (a) Fe-20 at%Al, (b) Fe-40 at%Al, and (c) Fe-52 at%Al alloys during oxidation at 1100℃ in air.²⁴⁾

て短時間で緩やかなステージへと遷移するが、Ni 濃度の増加に伴ってその遷移は長時間側へと移行している。また、緩やかな酸化ステージにおける酸化速度は Fe の割合が高い合金で速く、Ni の割合が増加するに伴って低下しており、これらは Fig. 3 に示した Fe-Al 二元系合金の相変態および酸化挙動と極めて類似していることがわかる。また、放射光を用いた高温 X 線回折実験からは、合金中の Fe 濃度が高い合金を酸化した場合、酸化のごく初期に極めて微弱ではあるが Fe_2O_3 からの回折ピークが認められた。また、高 Fe 濃度合金では、Fig. 7 に示すように 2 種類の面間隔を有する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成が認められた(図中矢印参照)。これら 2 種類の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のうち面間隔が狭い $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の面間隔は、Fig. 8 に示すように、低 Fe 濃度合金上に形成した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の面間隔

とほぼ同じ値を有しており、また、合金中の Fe 濃度の低下に伴って低下する傾向を示す。これらの Fe-Al 合金および Fe-Ni-Al 合金の高温酸化動力学測定および *in-situ* 高温 X 線回折測定で得られた結果は、合金中に含まれる Fe は、①変態後の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ スケールの成長速度を増加させること、② Al_2O_3 中に固溶し Al_2O_3 スケールの相変態を促進することを意味している。なお、面間隔の異なる $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ スケールが生成したことに関しては、後ほど詳しく述べる。

Fe と同様に合金中の Cr は、 Al_2O_3 スケールの相変態促進効果を有することが広く知られている^{8,29)}。Cr や Fe が Al_2O_3 スケールの相変態に与える影響に関するこれまでの報告では、これら元素の相変態促進効果は、Fe や Cr の酸化物である Fe_2O_3 や Cr_2O_3 の結晶構造(corundum)が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と等しいことから、酸化の初期に形成した Fe_2O_3 や Cr_2O_3 が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の核生成サイトとなって相変態を促進する“Template”機構として説明されている^{8,30)}。しかしながら、

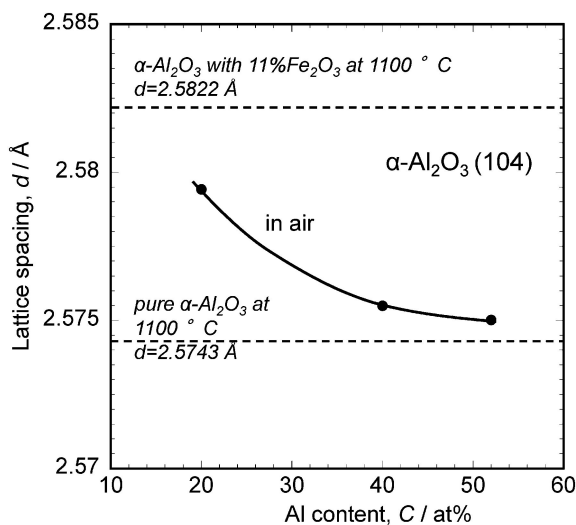


Fig. 5 Change in the lattice spacing of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ formed on the Fe-Al alloys with different Al content in air at 1100°C.²⁴⁾

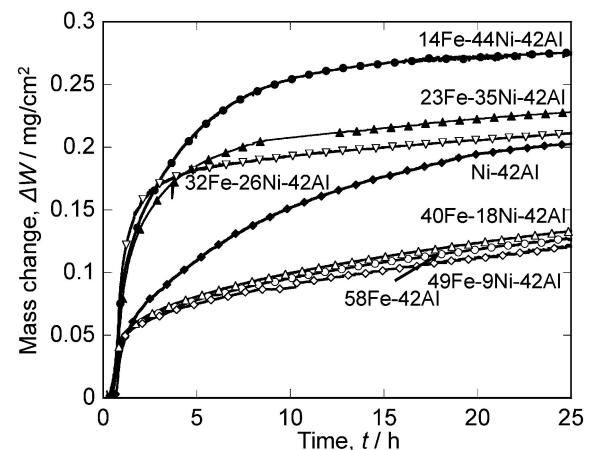


Fig. 6 Oxidation kinetics of Fe-Ni-42 at%Al alloys with different Fe/Ni ratio in O_2 at 1000°C.

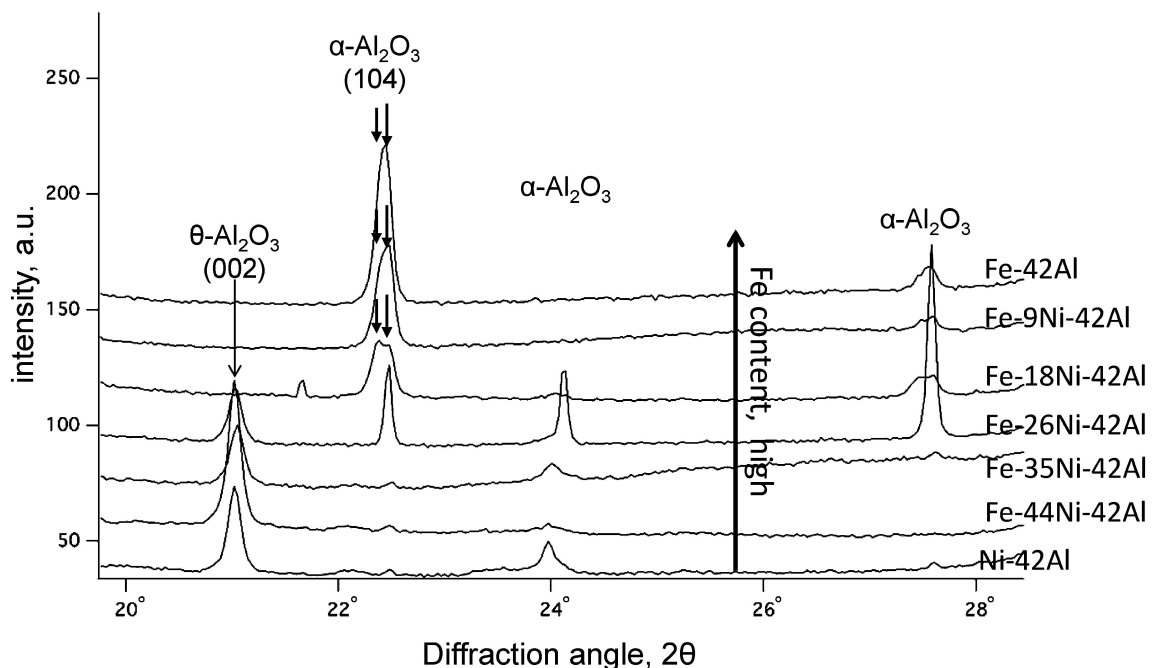


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of Fe-Ni-42 at%Al alloys with different Fe/Ni ratio after 44 min of oxidation in air at 1000°C.

著者らのこれまでの実験では、上述したように高濃度で Fe を含有する合金の場合には Fe_2O_3 の生成が確認されたが、低 Fe 組成の合金では Fe_2O_3 は確認されていない。 Fe_2O_3 の生成が確認されていない場合でも、合金中の Fe は明らかに相変態に影響を及ぼしていることから、Fe や Cr による相変態の促進を“Template”機構のみにより説明するのは無理がある。また、上述したように、 Al_2O_3 粉末中への Fe^{3+} イオンのドーピングは相変態温度を低下させる¹⁴⁾ことから、合金中に含有する Fe や Cr の相変態に及ぼす効果としては

Template 機構に加えて Al_2O_3 スケール中に固溶した Fe イオンや Cr イオンによる相変態促進機構を考える必要がある。以下に、これらを区別して検討した結果を示す。

3.3 相変態に及ぼす表面の純金属コーティングの影響

著者らは、Cr や Fe による Template 効果について、予備酸化を行って $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ を形成した試料表面に薄い (~ 100 nm) Cr や Fe を蒸着法によりコーティングした試料を高温酸化することにより検証した。Fig. 9 に、Fe-50Al 合金上に予

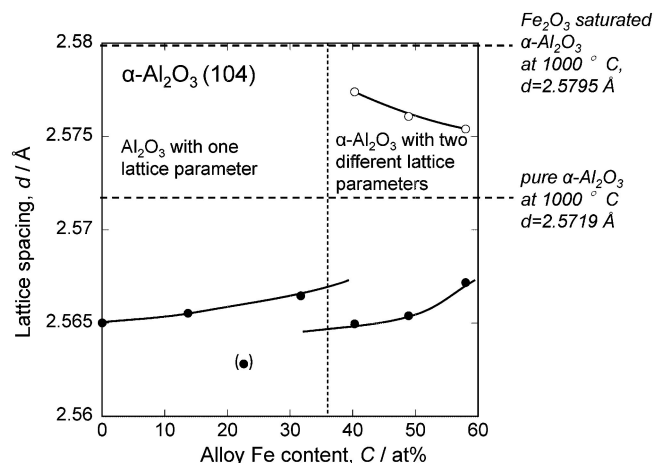


Fig. 8 Change in the lattice spacing of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ formed on the Fe-Ni-42 at%Al alloys with different Fe/Ni ratio in air at 1000°C.

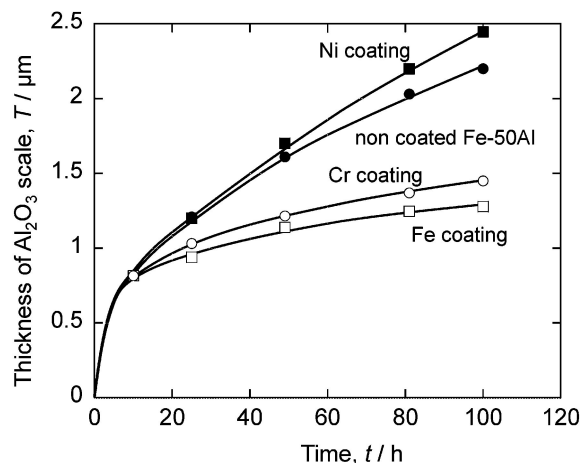


Fig. 9 Growth kinetics of Al_2O_3 scale formed on Fe-50 at%Al alloy samples, which have pre-formed $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ scale and different metals coating in air at 900°C.³¹⁾

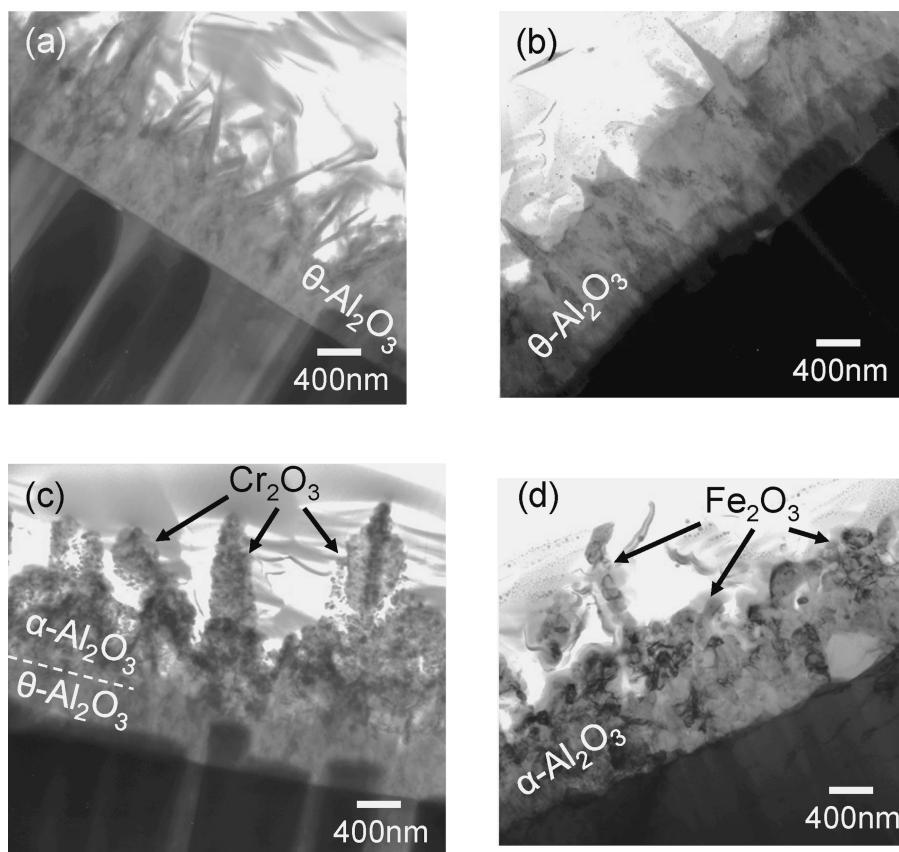


Fig. 10 TEM cross-sections of Al_2O_3 scale formed on Fe-50 at%Al alloy samples, which have pre-formed $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ scale and different metal coatings after 25 h of oxidation in air at 900°C.³¹⁾ (a) non coating, (b) Ni coating, (c) Cr coating, and (d) Fe coating.

め予備酸化にて θ - Al_2O_3 を形成した試料上に Fe, Cr, または Ni を 100 nm 厚さでコーティングした試料の酸化動力学を示す³¹⁾. Fe または Cr をコーティングした試料では, コーティング後の酸化速度は緩やかとなるが, Ni をコーティングした試料の酸化速度は無コーティング試料とほとんど変わらず比較的速い速度で酸化が進行する. また, Fig. 10 に示すコーティング後 25 時間酸化した試料の TEM による断面組織から, θ - Al_2O_3 の形成後に Fe や Cr をコーティングした試料上に形成した酸化スケールは, 表面側に極めて微細なコーティングした金属の酸化物が生成しており, 表面側から α - Al_2O_3 への相変態が進行していることがわかる. 特に, Fe コーティング試料では Al_2O_3 スケール全体が α - Al_2O_3 相に変態し, Cr コーティング試料でもスケールの表面側の約半分程度までが α - Al_2O_3 相に相変態している. 一方, Ni コーティング試料では α - Al_2O_3 の生成は認められず, 無

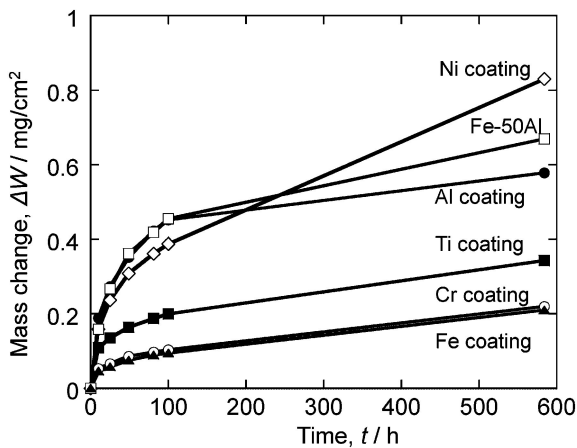


Fig. 11 Oxidation kinetics of Fe-50 at%Al alloy with different metal coatings in air at 900°C.³²⁾

コーティング試料と同様の組織である θ - Al_2O_3 が残存している. この結果は, 同一結晶構造を有する酸化物の Template 効果による相変態の促進機構によりよく説明される.

一方, 同様のコーティング手法を用いて Fe-50Al 合金表面に直接 Fe や Cr をコーティングした試料を酸化させた場合でも, Fig. 11 に示すように, Fe や Cr は特に酸化ステージの遷移を著しく短時間側へとシフトさせていること, すなわち相変態を著しく促進するか準安定相の生成を抑制していることがわかる³²⁾. 一方, Ni コーティングは酸化の動力学にあまり影響しないか, むしろ相変態を遅延する傾向であることがわかる.

これらコーティングの影響を詳細に検討する目的で, 放射光を用いた *in-situ* の高温 X 線回折実験を, Fe コーティングを施した Fe-Al 合金を用いて実施し, 昇温過程から等温酸化中の酸化物の生成, 成長挙動を詳細に観察した. 得られた結果を Fig. 12 に示す³³⁾. Fe を合金表面に直接コーティングした場合には, 酸化初期にはコーティングした Fe が酸化され Fe_2O_3 が生成する. その後直ちに α - Al_2O_3 が形成し, θ - Al_2O_3 スケールの形成は認められないことがわかる. さらに Fig. 13 に示すように, Fe_2O_3 の面間隔は加熱中には熱膨張により増大するが, 突然減少に転じてその後はほぼ一定の値を示すことがわかった. また, α - Al_2O_3 相からの回折ピークは, Fe_2O_3 スケールの面間隔がほぼ一定の値を取った後, 直ちに出現するとともに, 明確な 2 本のピークから構成されていることがわかる (Fig. 12, Fig. 13 参照). それぞれ Al^{3+} と Fe^{3+} イオンを飽和濃度で含有する Fe_2O_3 および Al_2O_3 スケールの 1000°C における面間隔の計算値は, 本実験で得られた Fe_2O_3 および Al_2O_3 の面間隔とよく一致する (Fig. 13) ことから, Fe コーティングを施した Fe-Al 合金上では α - Al_2O_3 は, 初期に形成した Al イオンが飽和した

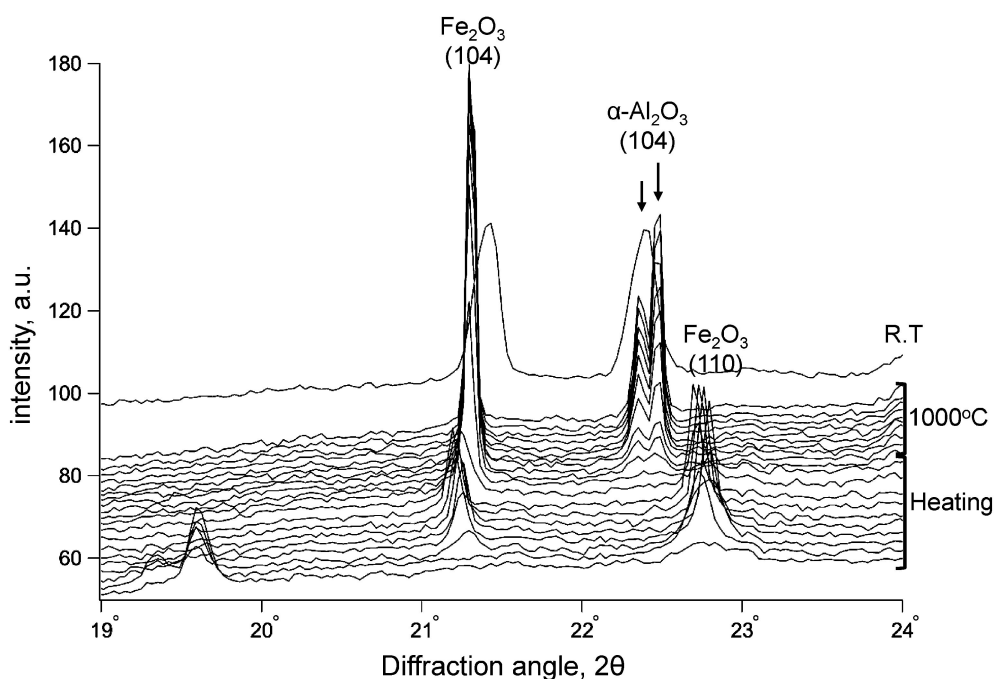


Fig. 12 X-ray diffraction patterns of Fe-50 at%Al alloy with Fe coating during a heating followed by isothermal oxidation at 1000°C in air.³³⁾

Fe_2O_3 中から析出した (Sympathetic Nucleation) と考えられる. この場合 Fe (または Fe_2O_3) の効果は前述した Template 効果とは意味が異なる. すなわち, 準安定相の生成が認められなかった本実験結果は, Template 効果で説明される準安定-安定相変態の促進機構 (準安定相から $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相への相変態に必要な活性化エネルギーが Fe_2O_3 により低下する機構³⁴⁾) では説明されない. 本結果は, Fe イオンを飽和固溶した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\alpha\text{-(Al, Fe)}_2\text{O}_3$) が Al イオンを飽和固溶した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\alpha\text{-(Fe, Al)}_2\text{O}_3$) 中から核生成したため, 準安定相が生成しなかったと考えるべきである. これは, $\alpha\text{-(Fe, Al)}_2\text{O}_3$ 中から (Al, Fe) $_2\text{O}_3$ が核生成する場合には, 結晶構造が異なる $\theta\text{-(Al, Fe)}_2\text{O}_3$ が核生成するよりも同一結晶構造を有する $\alpha\text{-(Al, Fe)}_2\text{O}_3$ が核生成する方が, ($\text{Fe, Al)}_2\text{O}_3$ / ($\text{Al, Fe)}_2\text{O}_3$ 界面の界面エネルギーが低くなるため (核生成のための活性化エネルギーが低くなる) であると思われる. なお, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の同一面からの 2 本の回折ピークは, 先の Fe-Ni-Al 合金の酸化の場合と同様に, 面間隔の異なる $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成したことを示しており, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が Fe_2O_3 から析出した後に, 新たに Fe 濃度の低い $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が合金表面側に生成 (核生成) したことが示唆される.

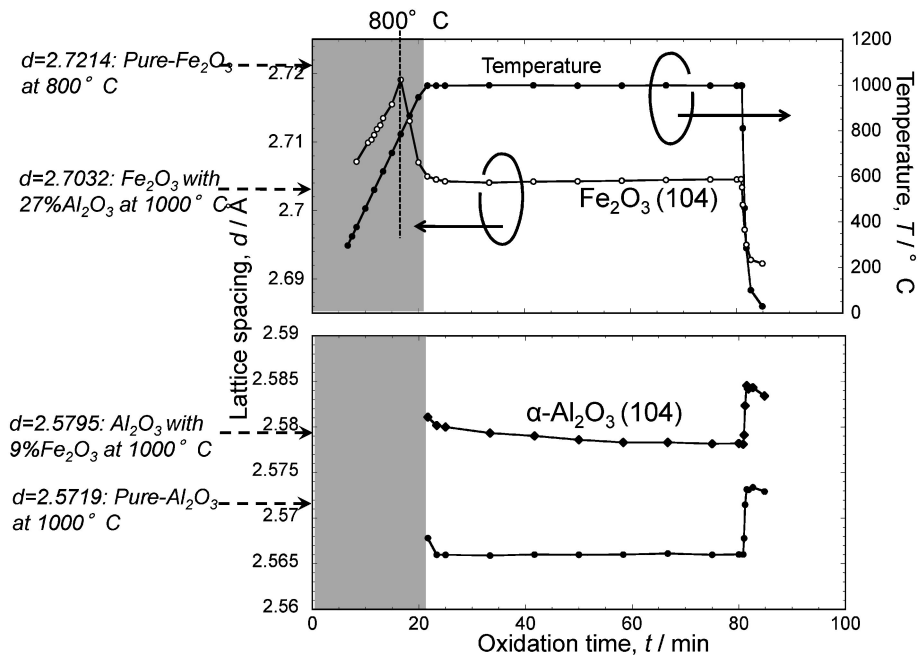


Fig. 13 Change in lattice spacing of different oxide scales with heating and oxidation time at 1000°C in air.³³⁾

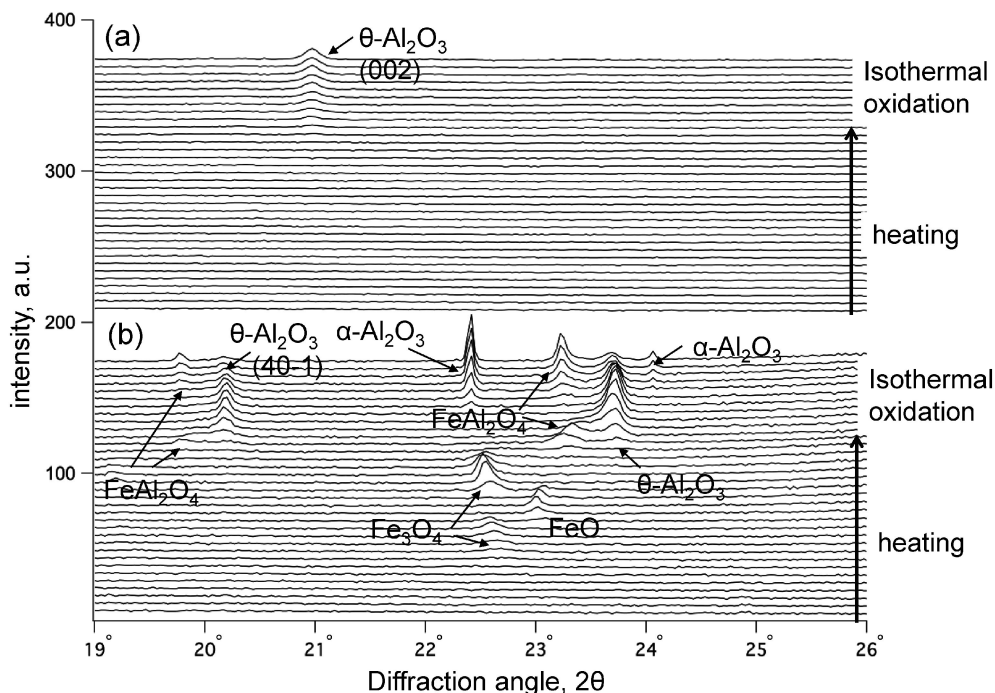


Fig. 14 X-ray diffraction patterns of Fe-52 at%Al alloy (a) without and (b) with Fe coating during a heating followed by isothermal oxidation at 1100°C in $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ mixture.²⁴⁾

3.4 相変態に及ぼす酸素分圧の影響

これまで述べてきた Fe の Al_2O_3 スケールの相変態促進に及ぼす影響に関しては, Fe が合金中に含有する場合またはコーティングされた場合のいずれにおいても, 試料の大気中の高温酸化における Fe の影響についての検討である. すなわち酸素分圧が高い条件下では, Fe は Al_2O_3 スケールの相変態を顕著に促進する. 大気中などの酸素分圧の高い環境では, Fe は Fe_2O_3 , すなわち 3 価の Fe イオンに酸化される. したがって, Fe の Al_2O_3 スケールの相変態促進効果は, 既に述べたように, 3 価の Fe イオンの影響であると言える. 一方, 2 価の Fe イオンが生成する低酸素分圧下における環境下での Fe の影響を検討する目的で行った *in-situ* X 線回折実験結果を Fig. 14 に示す²⁴⁾. 二元系 Fe-52Al 合金上に酸化初期に形成した $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ スケールは, 低酸素分圧下 ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 混合雰囲気中, $P_{\text{O}_2} = 1.8 \times 10^{-8}$ Pa, at 1100°C : $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 平衡酸素分圧以下) では極めて長時間残存し, 1 時間の酸化では相変態はほとんど進行していないことがわかる (Fig. 14 (a)). また, Fe をコーティングした試料では大気中での酸化とは異なり, Fe_2O_3 スケールは生成せずに Fe_3O_4 が形成する. その後 570°C 付近で Fe_3O_4 は FeO へと相変態した後, 再び Fe_3O_4 スケールが生成している (Fig. 14 (b)). $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 平衡酸素分圧以下の酸素分圧を設定したにもかかわらず Fe_3O_4 が生成した原因は, 本実験では試料加熱に Pt リボンヒーターを用いた局所加熱を用いたため, 酸化雰囲気が十分に平衡に達していなかったことによると考えられる. いずれにせよ, Fe_2O_3 が生成しない条件下では, Fe コーティング試料上には酸化の初期に $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ スケールが形成し, その後に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ へと変態することがわかる. また, Fe コーティング上に形成した $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ スケールの面方位は, 無コーティング材上で観察された $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ スケールの面方位とは異なっており, Fe コーティング材上に形成した $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ スケールはエピタキシャルに成長していることが示唆される. また, 低酸素分圧下では, 大気中で酸化した際には認められなかった FeAl_2O_4 の生成が認められた.

Fig. 15 に Fe-52Al 合金上に種々の雰囲気下において生成した θ および $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相 (スケール) の回折強度の時間変化を示す²⁴⁾. また, 図中には Fe コーティングした Fe-52Al 合金の低酸素分圧下における結果も比較のために併せて示す. 低酸素分圧下では Fe コーティング試料でも $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ への相変態の完了は (Fig. 15 (c)), 大気中で無コーティングの Fe-Al 合金を酸化した場合 (Fig. 15 (a)) よりも遅延していることがわかる. これらの高温 X 線回折結果は, Fig. 16 に示した酸化後の試料の TEM による断面観察結果からも説明される. 低酸素分圧下で無コーティングの Fe-Al 合金上に形成した試料上には, TEM で観察した領域内では $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は観察されない (Fig. 16 (b)). さらに, 低酸素分圧下で Fe コーティング材上に形成した Al_2O_3 スケールは完全に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ へと相変態している (Fig. 16 (c)) が, そのスケール厚さは大気中で酸化した場合 (Fig. 16 (a)) と比較して厚くなっており, これは $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ スケールがより長時間存在していたことを示唆している.

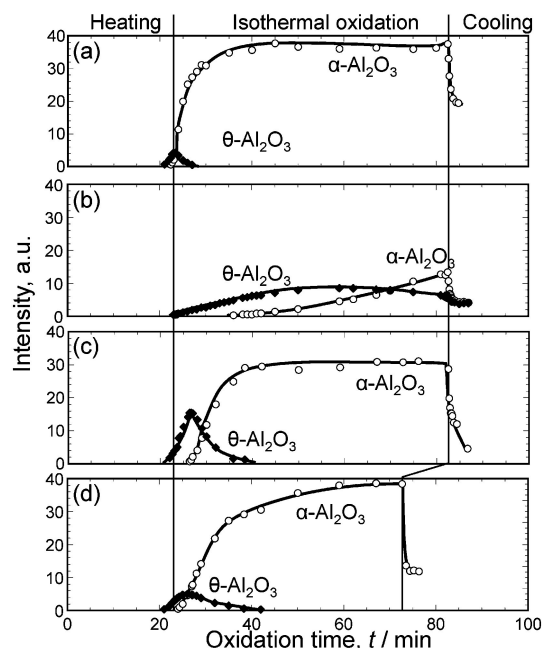


Fig. 15 Change in intensity of diffracted signals from θ and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ scales with time during a oxidation of Fe-52Al alloy in (a) air and (b) $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$, (d) air + H_2O at 1100°C .²⁴⁾ (c) is the result of Fe-coated Fe-Al alloy oxidized in $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ at 1100°C .

なお, Fe コーティング材 (Fig. 15 (c)) と無コーティング試料 (Fig. 15 (b)) を低酸素分圧下で酸化した場合の相変態挙動を比較すると, Al_2O_3 スケールの相変態は, Fe コーティング材上でより早く完了していることがわかる. これは, 本実験では Fe_3O_4 の生成を完全に抑制することができなかったため, 3 価の Fe イオンが生成したためであり, Fe コーティング材上に形成した Al_2O_3 中の 3 価の Fe イオン濃度が無コーティング試料上の Al_2O_3 よりも高くなったためであると考えられる.

3.5 相変態に及ぼす水蒸気の影響

前節の実験では, 雰囲気中の酸素分圧のコントロールに $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 混合ガスを使用しており, 相変態に及ぼす水蒸気の影響を確認する必要がある. Fig. 15 (d) に空気 + H_2O 雰囲気中で Fe-Al 合金を酸化した場合の相変態挙動を示す²⁴⁾. 空気 + H_2O 雰囲気中では, Fe_2O_3 を生成する十分な酸素分圧であるにもかかわらず, 空気中 (Fig. 15 (a)) と比較して相変態は遅延していることがわかる. 同様の水蒸気による相変態の遅延効果は Ni-Pt-Al 合金を水蒸気含有空気中で酸化した場合にも認められており, 1000°C において $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ は長時間残存するとともに結晶粒は極めて粗大化しファセット状結晶となっていること, また, 酸化スケールは外層 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ および内層 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の二層から構成されることを確認している³⁵⁾. すなわち, 我々のこれまでの検討からは, 水蒸気は準安定 Al_2O_3 スケールを安定化させる効果を有する結果が得られている. 同様に水蒸気存在により相変態が遅延する結果は, Canovic らによっても報告³⁶⁾されている. しかしながら, 水蒸気含有雰囲気中では Al_2O_3 粉末やスケールの相変態が促進されたとする報告もまたあり^{34, 37-39)}, 水蒸気が Al_2O_3 スケールの相変態に及ぼす影響については未だ不明な点が多

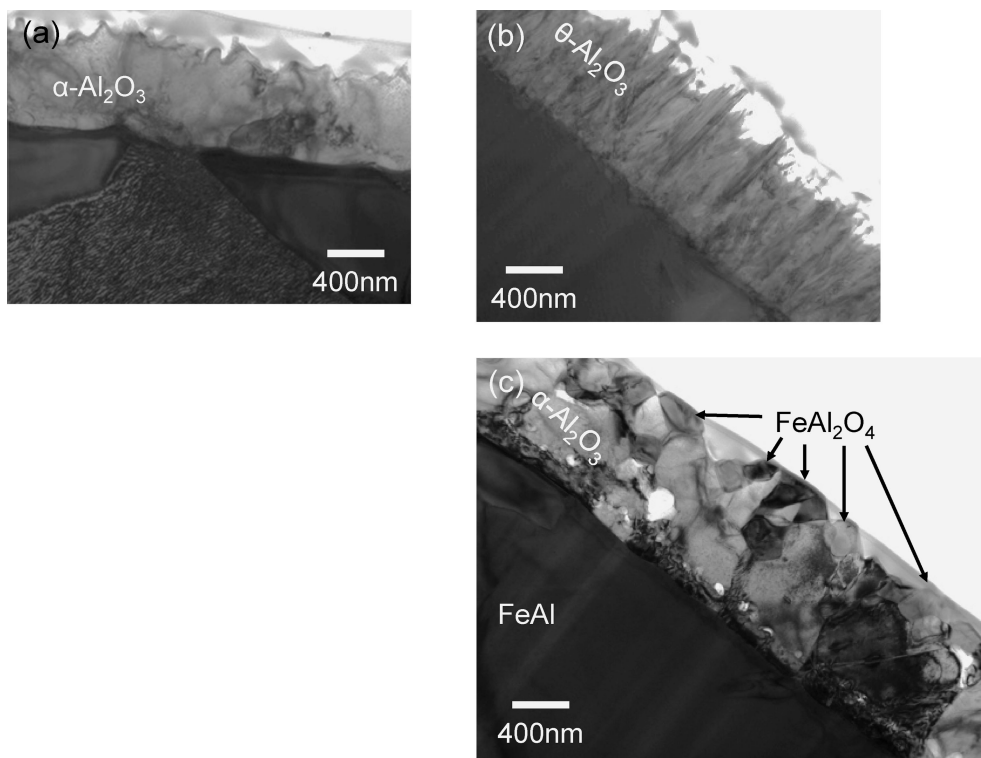


Fig. 16 TEM cross-sections of Al_2O_3 scale formed on Fe-52 at%Al alloys after oxidation for 1 h in (a) air, (b) H_2 - H_2O , and (c) Fe-coated Fe-52 at%Al in H_2 - H_2O at 1100°C .²⁴⁾

く残されているが、これらの報告から、相変態に及ぼす水蒸気の影響は間接的であると考えられる。すなわち、水蒸気は高温酸化時に合金系や合金中に含まれる添加元素の酸化に影響し、その結果 Al_2O_3 スケールの相変態に影響を受けたと考えることができる。しかしながら、水蒸気の相変態に及ぼす効果については、今後さらなる系統的な検討が必要である。

3.6 Al_2O_3 の組織に及ぼす相変態の影響

ここまで、 Al_2O_3 スケールの相変態に及ぼす種々の要因について述べてきた。最初に述べた様に、準安定相である γ や θ - Al_2O_3 の成長速度は、安定 α - Al_2O_3 スケールと比較して約 2 桁程度速いことから、できるだけ早期に α - Al_2O_3 スケールへの相変態が完了することは、耐酸化合金・コーティングの耐酸化性を向上させる。しかしながら、前述した Fig. 3 や Fig. 6 に示したように酸化スケールの成長速度は α - Al_2O_3 への相変態挙動に依存し、早期に生成した α - Al_2O_3 スケールの成長速度は、相変態が遅れた場合と比較してより速くなる場合が多い。この理由についての明確な理解は現在得られていない。一方、Fig. 17 に示すように、 α - Al_2O_3 スケールを構成する結晶粒サイズは、Fe をコーティングして酸化の初期から α 相を生成させた場合には、Fe 無コーティング材表面に相変態を経て形成した α - Al_2O_3 スケール (Fig. 16(a)) よりも微細となっていることがわかる。 1100°C 程度の温度域では、 α - Al_2O_3 スケールの成長は、主に粒界を通るアルミニウムイオンや酸化物イオンの拡散により支配されると考えられることから、相変態挙動の違いにより、生成する α - Al_2O_3 スケール組織もまた変化し、これがスケールの成長速度を変化させた要因の一つとして挙げられる。

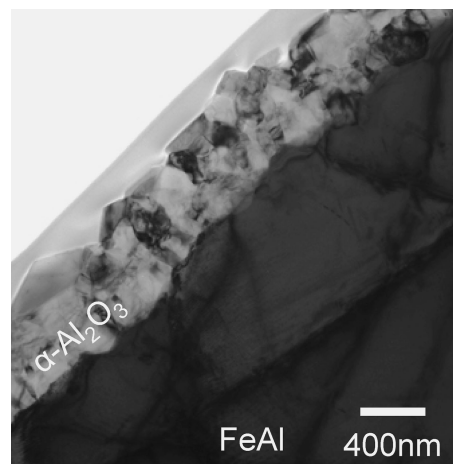


Fig. 17 TEM cross-section of Al_2O_3 scale formed on Fe-coated Fe-52Al alloy in air at 1100°C for 1 h.²⁴⁾

4. ま と め

本論文では、著者らのこれまでの Al_2O_3 スケールの相変態に関する実験で得られた結果から、主として Fe を含む合金上に形成する Al_2O_3 スケールの相変態に及ぼす種々の要因 (酸素分圧、合金組成、金属コーティング) について検討・考察した。一連の研究結果を総合して以下にまとめる。

(1) Al_2O_3 スケールの相変態は、 Al_2O_3 スケールに含有する不純物元素濃度やそのイオン価数に顕著に影響される。 Fe_2O_3 の生成や、 Al_2O_3 スケール中に Fe^{3+} イオンが固溶する合金や酸化条件下では、 Al_2O_3 スケールの相変態は促進さ

れるかまたは準安定 Al_2O_3 スケールの生成は抑制される。

(2) 合金組成 (Fe 濃度や Fe コーティング) や酸素分圧は, Al_2O_3 中の Fe イオンの濃度やそのイオン価数に影響し, それが相変態挙動に影響した。すなわち, これらは Al_2O_3 スケール中の不純物イオンの濃度に影響を及ぼすことで, 間接的に相変態に影響すると言える。

(3) 相変態挙動の違いにより, 生成する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ スケール組織は顕著に変化する。 Al_2O_3 スケール組織の違いは Al_2O_3 スケールの成長挙動に影響し, 一般には, 相変態が遅かった場合には $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ スケールは粗大な結晶粒から構成され, 成長速度は遅くなる。すなわち, Al_2O_3 スケールの相変態をコントロールできれば, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ スケールのさらなる成長速度の低減は可能である。

文 献

- 1) I. Levin and D. Brandon: J. Am. Ceram. Soc. **81**(1998) 1995–2012.
- 2) A. Agüero, K. Spiradek, S. Höfinger, M. Gutiérrez and R. Muelas: Mater. Sci. Forum **595–598** (2008) 251–259.
- 3) A. Agüero, M. Hernández and A. Santaballa: Oxid. Met., DOI 10.1007/s11085-012-9351-1.
- 4) X. F. Zhang, K. Thaidigsmann, J. Ager and P. Y. Hou: J. Mater. Res. **21**(2006) 1409–1419.
- 5) J. C. Yang, K. Nadarzynski, E. Schumann and M. Rühle: Scr. Metall. Mater. **33**(1995) 1043–1048.
- 6) S. Taniguchi and A. Andoh: Oxid. Met. **58**(2002) 545–562.
- 7) J. L. Smialek and R. Gibala: Metall. Trans. A **14**(1983) 2143–2161.
- 8) M. W. Brumm and H. J. Grabke: Corros. Sci. **33**(1992) 1677–1690.
- 9) R.-S. Zhou and R. L. Snyder: Acta Crystallogr. B **47**(1991) 617–630.
- 10) R. B. Bagwell, G. L. Messing and P. R. Howell: J. Mater. Sci. **36**(2001) 1833–1841.
- 11) J. R. Wynnckij and C. G. Morris: Metall. Trans. B. **16**(1985) 345–353.
- 12) T. C. Chou and T. G. Nieh: J. Am. Ceram. Soc. **74**(1991) 2270–2279.
- 13) G. C. Bye and G. T. Symkin: J. Am. Ceram. Soc. **57**(1974) 1995–2012.
- 14) R. Stößer, M. Nofz, M. Feist and G. Scholz: J. Solid State Chem. **179**(2006) 652–664.
- 15) P. Burtin, J. P. Brunelle, M. Pijolat and M. Soustelle: Appl. Catalysis **34**(1987) 225–238.
- 16) P. Burtin, J. P. Brunelle, M. Pijolat and M. Soustelle: Appl. Catalysis **34**(1987) 239–254.
- 17) S. Hayashi and B. Gleeson: Oxid. Met. **77**(2012) 237–251.
- 18) B. A. Pint, J. R. Martin and L. W. Hobbs: Solid State Ionics **78**(1995) 99–107.
- 19) B. A. Pint and L. W. Hobbs: J. Electrochem. Soc. **141**(1994) 2443–2453.
- 20) I. Rommerskirchen and V. Kolarik: Mater. Corros. **47**(1996) 625–630.
- 21) S. Hayashi and B. Gleeson: Oxid. Met. **71**(2009) 5–19.
- 22) D. Toma, W. Brandl and U. Köster: Surf. Coat. Technol. **120–121**(1999) 8–15.
- 23) R. Cuff, H. Buscail, E. Caudron, C. Issartel and F. Riffard: Corros. Sci. **45**(2003) 1815–1831.
- 24) S. Hayashi, Y. Takada, I. Saeki, A. Yamauchi, Y. Nishiyama, T. Doi, S. Kyo and M. Sato: Mater. Corros. **63**(2012) 862–868.
- 25) R. D. Shannon and C. T. Prewitt: Acta Crystallogr. B **25**(1969) 925–946.
- 26) R. D. Shannon: Acta Crystallogr. A **32**(1976) 751–767.
- 27) S. Popović, M. Ristić and S. Musić: Mater. Lett. **23**(1995) 139–142.
- 28) M. I. Pownceby, K. K. Constanti-Carey and M. J. Fisher-White: J. Am. Ceram. Soc. **86**(2003) 975–980.
- 29) Z. Liu and W. Gao: Oxid. Met. **54**(2000) 189–209.
- 30) D. Renusch, M. Grimsditch, I. Koshelev, B. W. Veal, and P. Y. Hou: Oxid. Met. **48**(1997) 471–495.
- 31) Y. Kitajima, S. Hayashi, Y. Nishimoto, T. Narita and S. Ukai: Oxid. Met. **73**(2011) 41–56.
- 32) Y. Kitajima, S. Hayashi, Y. Nishimoto, T. Narita and S. Ukai: Oxid. Met. **73**(2010) 375–388.
- 33) S. Hayashi, I. Saeki, Y. Nishiyama, T. Doi, S. Kyo and M. Segawa: Mater. Sci. Forum **696**(2011) 63–69.
- 34) R. B. Begwell and G. L. Messing: J. Am. Ceram. Soc. **82**(1999) 825–832.
- 35) M. Auchi, S. Hayashi, T. Narita and S. Ukai: Mater. Sci. Forum **696**(2011) 132–137.
- 36) S. Canovic, J. Engkvist, F. Liu, H. Götlind, K. Hellström, J.-E. Svensson, L.-G. Johansson, M. Olsson and M. Halvarsson: J. Electrochem. Soc. **157**(2010) C223–230.
- 37) M. Pijolat, M. Dauzat and M. Soustelle: Thermochimica Acta **122**(1987) 71–77.
- 38) Z. Zhou, H. Guo, M. Abbas and S. Gong: Corros. Sci. **53**(2011) 2943–2947.
- 39) E. N'Dah, A. Galerie, Y. Wouters, D. Goossens, D. Naumenko, V. Kochubey and W. J. Quadackers: Mater. Corros. **56**(2005) 843–847.