HOKKAIDO UNIVERSITY

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	https://hdl.handle.net/2115/76572
Type	journal article
File Information	J. Jpn Inst. Met. Mater. 63(10) 1311.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

日本金属学会誌 第63巻 第10号(1999)1311-1316

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 O_2. In the "steady state" condition, the oxidation rate in O_2 was very slow, while it was relatively faster in the mix and in air. In O_2, both a thin duplex (Fe_2O_3 and Al_2O_3) and a thick triplex (Fe_2O_3, Fe_3O_4, and $FeAl_2O_4$) 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 Fe_2O_3, Fe_3O_4, and $FeAl_2O_4$ accompanied by an internal oxidation of duplex $FeAl_2O_4$ and Al_2O_3 zones, which grew perpendicularly to an alloy/scale interface, and spike-like AlN precipitates formed beneath the internal oxidation zone. Further, film-like Al_2O_3 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ϕ1.5 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 μmのダイア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，先ず，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5×10^{-6} m^3/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3×10^{-8} 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(～100 s)では10^{-5}(kg·m^{-2}·s^{-1})オーダーの酸化速度であり，酸化時間が0.1～約2 ksまでの遷移期間では10^{-7}(kg·m^{-2}·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．

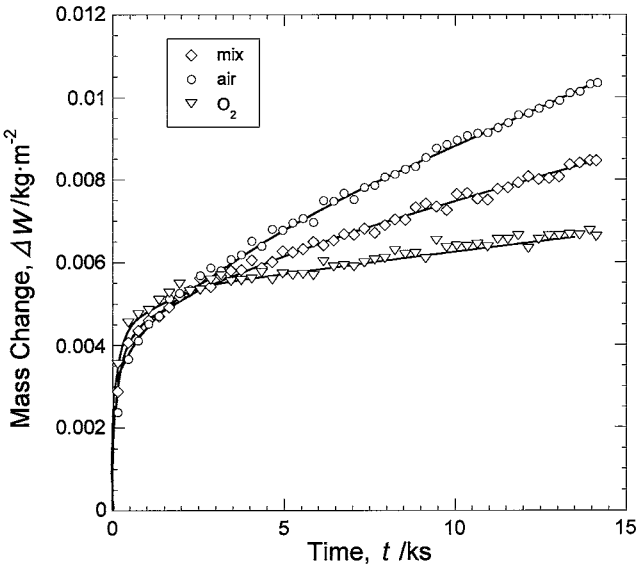

Fig. 1 Change in mass gain with time for an Fe-5 mass%Al alloy, when oxidized at 1073 K in O_2, mix, and air atmospheres.

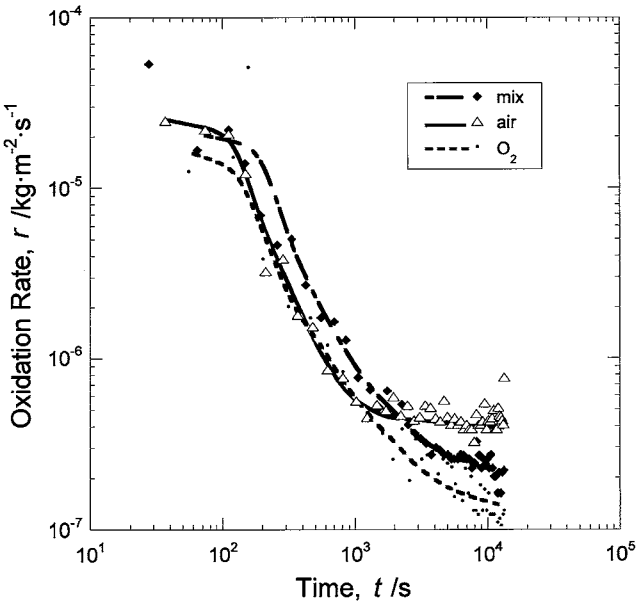

Fig. 2 Change in oxidation rates with time for an Fe-5 mass%Al alloy, when oxidized at 1073 K in an O_2, mix, and air atmospheres.

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．

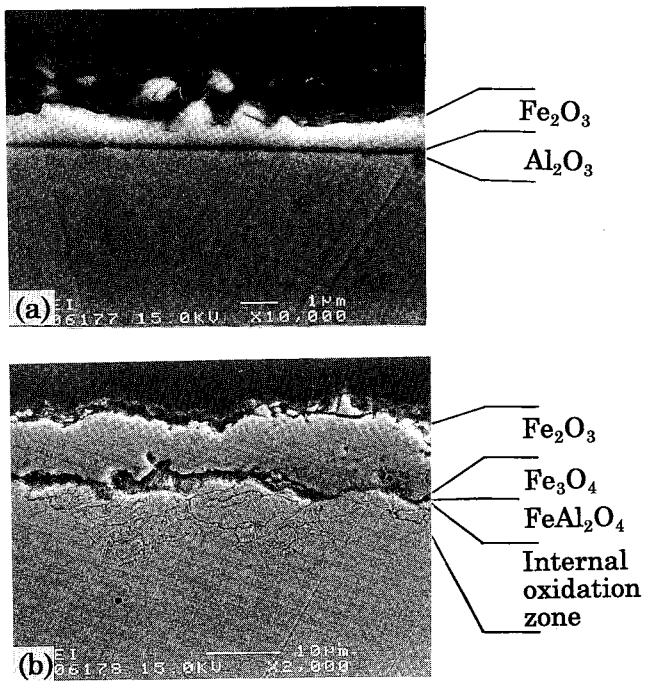

Fig. 3 Cross-sectional microstructures of an Fe-5 mass%Al alloy oxidized at 1073 K for 14.4 ks in an O_2 atmosphere. (a) for a thin surface scale without an internal oxidation and (b) for a thick iron oxides scale with an internal oxidation.

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 Fe_2O_3, Fe_3O_4, $FeAl_2O_4$ 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 $FeAl_2O_4$, Al_2O_3 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 Al_2O_3 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，内部窒化層の先端にフィルム状の Al_2O_3 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，内部窒化層先端のフィルム状 Al_2O_3 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 Fe_2O_3 であり，合金内部には表面に垂直に成長した針状 $FeAl_2O_4$ 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 Al_2O_3 が見られる．また $FeAl_2O_4$ のサイズは，合

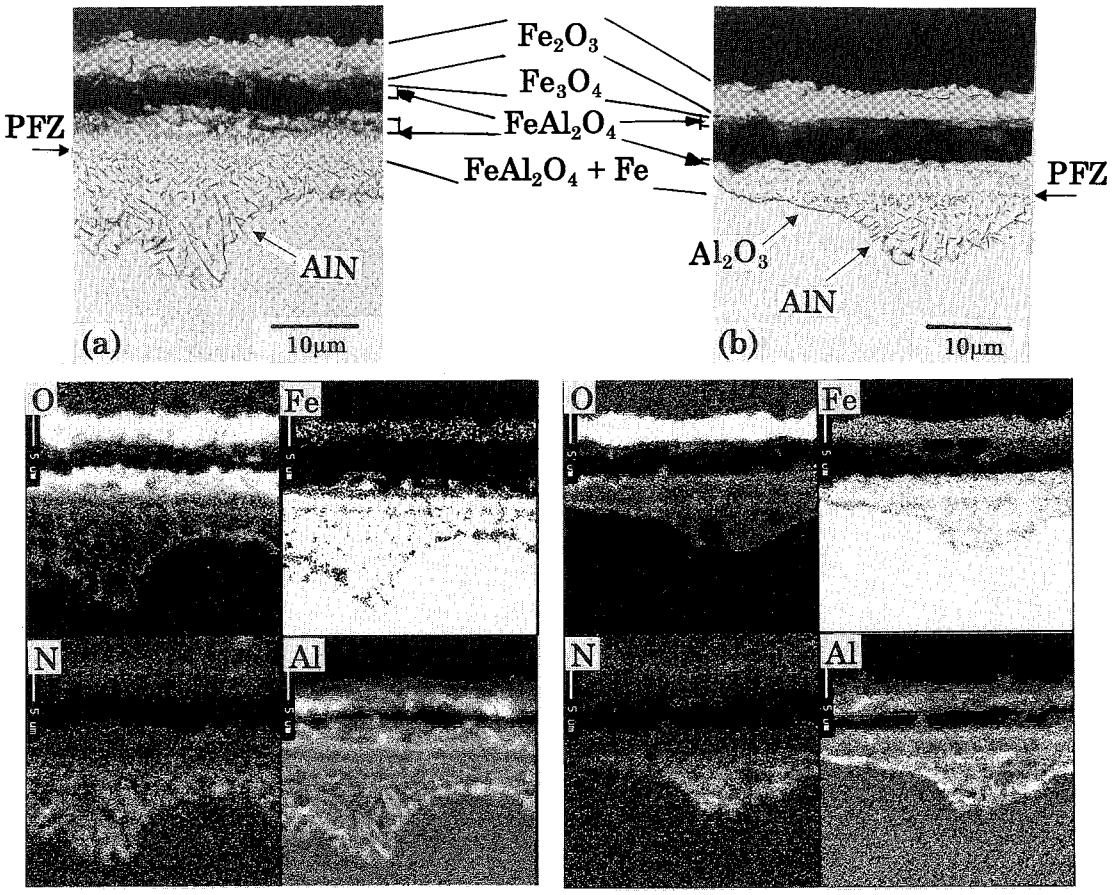

Fig. 4 Cross-sections and mappings of an Fe-5 mass%Al Alloy oxidized in (a) air and (b) mix at 1073 K for 14.4 ks.

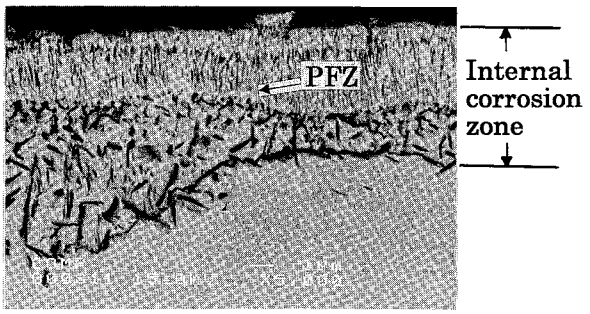

Fig. 5 Cross-section showing the precipitate free zone formed on an Fe-5 mass%Al Alloy oxidized in mix at 1073 K for 14.4 ks.

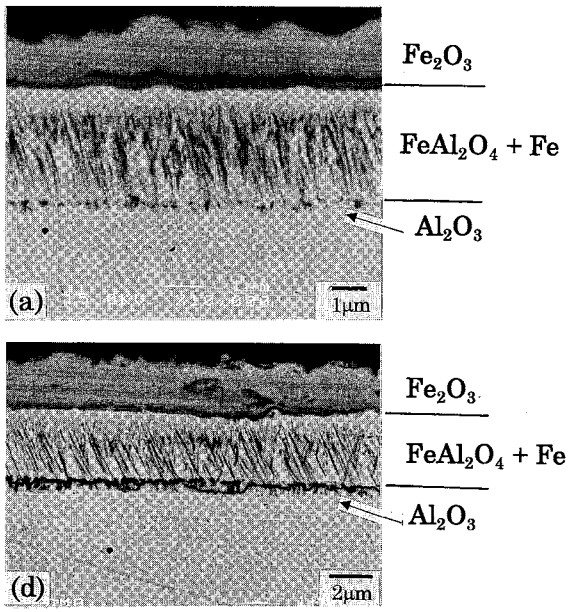

Fig. 6 Cross-sectional microstructures of an Fe-5 mass%Al alloy oxidized at 1073 K in O_2.
(a) for 300 s and (b) for 3.6 ks.

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，O_2 では，$FeAl_2O_4$ 層の先端に Al_2O_3 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物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物層の幅を除し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．

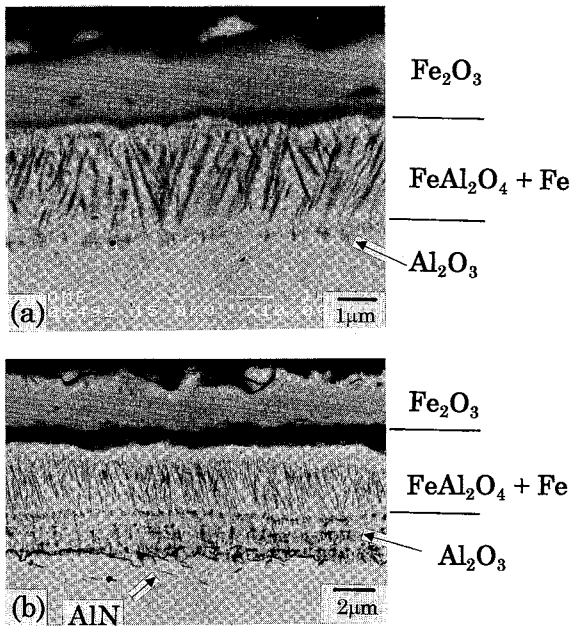

Fig. 7 Cross-sectional microstructures of an Fe-5 mass%Al alloy oxidized at 1073 K in mix.
(a) for 300 s and (b) for 3.6 ks.

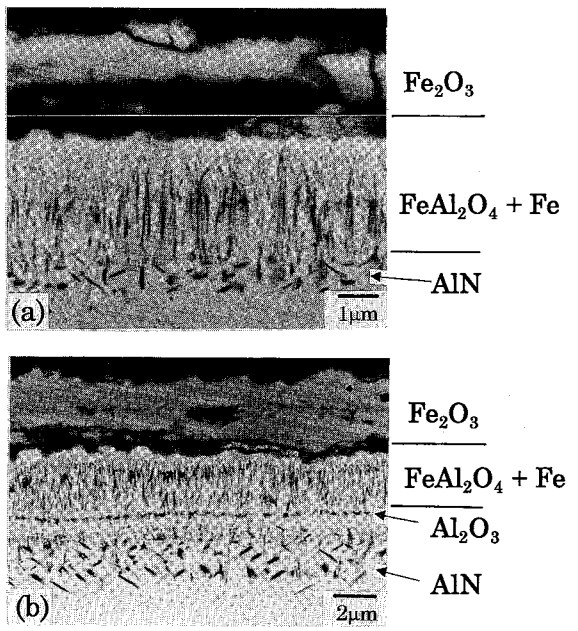

Fig. 8 Cross-sectional microstructures of an Fe-5 mass%Al alloy oxidized at 1073 K in air.
(a) for 300 s and (b) for 3.6 ks.

Ⅳ. 考　　察

Fe-5 mass%Al 合金を 1073 K, O_2, mix および air 雰囲気

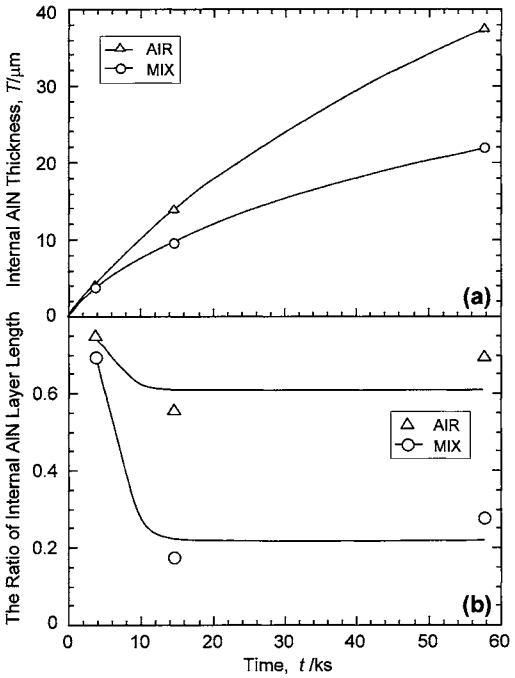

Fig. 9 Growth of an internal AlN zone as a function of oxidation time.
(a) thickness of the internal AlN zone and (b) normalized length of the AlN layer.

で酸化した結果，初期に大きな酸化速度(10^{-5} kg·m^{-2}·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}(kg·m^{-2}·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．

$$2Al+3\underline{O}=Al_2O_3 \quad (1)$$

$$Al+\underline{N}=AlN \quad (2)$$

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($a_{Al}=3.23\times10^{-4}$)[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($a_O=3.46\times10^{-10}$)から，$\Delta G(1)=-1145$(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($a_N=0.894$)を使用すると $\Delta G(2)=-538$(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，内部酸化物先端では，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，内部腐食物が存在しない 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 $a_O=0$, $a_{Al}\fallingdotseq0$ 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 $a_N=0$, $a_{Al}=a^N_{Al}$，また，生成する Al_2O_3, 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，内部酸化物層先端では 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$[a_{Al}][a_N]=1/K_{sp}$ 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

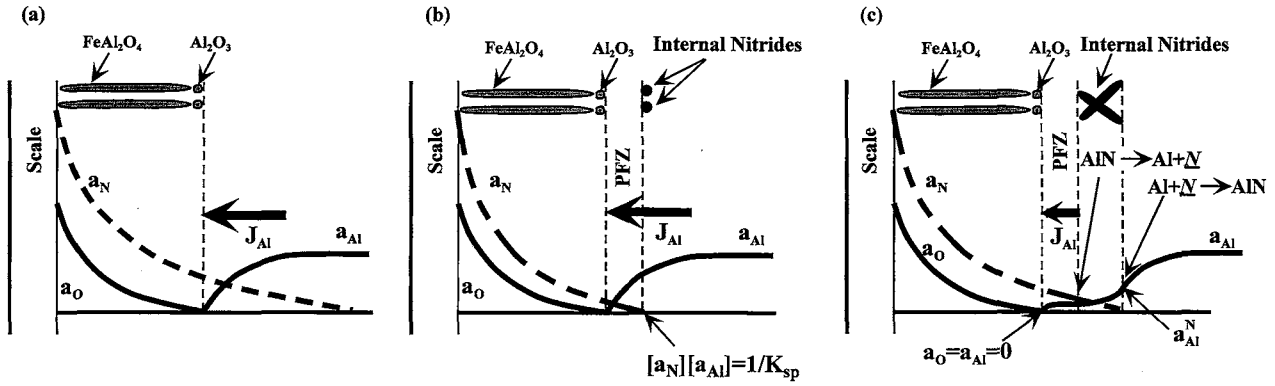

Fig. 10 Models for formation of PFZ. (a) initial stage, (b) AlN forming stage and (c) AlN growing stage.

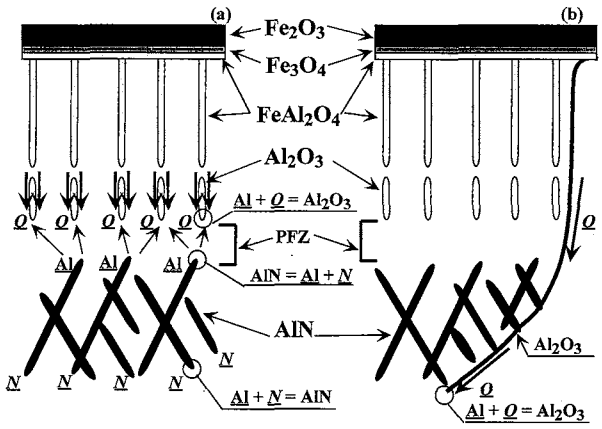

Fig. 11 Models for growth of the internal oxidation and nitridation zones of an Fe-5 mass%Al alloy at 1073 K. (a) no Al_2O_3 film and (b) growth of Al_2O_3 film.

ように，mix では，部分的にではあるが，$FeAl_2O_4$ または Al_2O_3 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 Al_2O_3 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 Al_2O_3 は，非常に細く長く成長することを見いだし，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 Al_2O_3 が生成されにくいのは，air に含まれている水蒸気(H_2O)のため合金中への酸素供給が強められ，Al_2O_3 はフィルム状の横方向への成長とはならずに，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, O_2, N_2-20 vol%O_2(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($FeAl_2O_4$, Al_2O_3)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(Al_2O_3)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.