

高温酸化アルミナ皮膜の相変態挙動のその場観察と相変態に及ぼす各種金属元素の影響

In-situ measurement of phase transformation behavior of thermally grown oxide scale of Al_2O_3 during the high-temperature oxidation

林 重成^a, 佐伯 功^b, 西山 佳孝^c, 土井 教史^c, 京 将司^d, 瀬川 昌幸^e
Shigenari Hayashi^a, Isao Saeki^b, Yoshitaka Nishiyama^c, Takashi Doi^c, Shoji Kyo^d,
Masayuki Segawa^e

^a北海道大学大学院工学研究科, ^b室蘭工業大学材料工学科, ^c(株)住友金属工業,

^d関西電力(株), ^e日本特殊陶業(株)

^aHokkaido University, ^bMuroran Institute of Technology, ^cSumitomo Metal Industries LTD., ^dKansai Electric Power CO. INC., ^eNGK Spark Plug CO.LTD.

アルミナスケール形成合金の昇温過程からそれに続く高温等温酸化過程に形成するアルミスケールの準安定相から安定 α 相への相変態挙動におよぼす各種金属元素の影響について、高温ステージと二次元検出器 PILATUS を用いたその場観察実験により検討した。Fe コーティングを施した試料上には、格子面間隔の異なる 2 種類の α - Al_2O_3 相の形成が確認され、 Fe_2O_3 からの α - Al_2O_3 の析出とそれを生成核とした新たな α - Al_2O_3 相の形成が示唆された。一方、Ni をコーティングした試料では、 1000°C においても θ - Al_2O_3 がまず形成し、 α - Al_2O_3 への相変態は今回の酸化時間範囲内では認められなかった。この Ni の α - Al_2O_3 への相変態遅延効果については、今回の実験からは明らかにすることが出来なかったが、今回の実験より得られた結果は、著者らの提案するモデルの正当性を支持するものであり、本分析手法の今後の展開が期待される。

キーワード： アルミナスケール、相変態、高温酸化

背景と研究目的：

一般に、アルミナ形成合金上には酸化初期に準安定 Al_2O_3 相が形成することが知られている。この準安定相は成長が早く保護性に劣るため、安定相である α - Al_2O_3 への迅速な相変態、または準安定 Al_2O_3 相の形成を抑制する手法の確立が産業界での重要な課題の一つとなっている。著者は、 50nm 程度の Fe コーティングが準安定 Al_2O_3 相の生成を抑制することを発見し、そのメカニズムとして酸化初期に形成したコランダム構造の Fe_2O_3 からの α - Al_2O_3 相の直接析出[1]機構を提案し、その検証を進めている。一方、酸化初期に形成する Al_2O_3 スケール厚は数 10nm ~数 100nm 程度であり、実験室系の X 線回折法では、 Al_2O_3 からの十分な回折信号が得られないことが問題となっている。

このメカニズムを検証する手法として、前回、予め所定の時間、高温酸化し、 Al_2O_3 スケールを形成させた Fe-Al 箔試料 ($t=100\mu\text{m}$) を用いて X 線透過法による ex-situ 測定を実施したが、合金基材からのバックグラウンド信号が高く、 Al_2O_3 スケールからの有用な X 線信号を取得することが出来なかった。そこで、今回の実験では、Fe または Ni 薄膜コーティングを施した Fe-50Al または Ni-50Al 合金を用い、合金表面に形成する Al_2O_3 スケールの相変態挙動について、高温ステージおよび二次元検出器 PILATUS を用いて昇温期間を含む高温酸化中の散乱法による in situ 測定を実施した。本実験における目的は、(1) 本解析手法の適用可否検討を行うこと、(2) 著者が提案するメカニズムの検証することである。本報告では、主に Fe コーティングを施した Fe-Al 試料の 1000°C 、1 時間酸化中の測定結果について述べる。

実験：

本測定は、ビームライン BL19B2 で実施し、エックス線のエネルギーは 12.4 keV ($\lambda=1.00\text{ \AA}$) を用いた。ビームラインに設置された多軸ゴニオメーター (HUBER 社製) に高温ステージ (ANTON PARR 社製 HTK10) を組み合わせ、試料への入射角 $\alpha=12.5^\circ$ とした。回折 X 線は二次元検出器 PILATUS

100Kを中心角度 $2\theta=25^\circ$ で設置し、カメラ長を408.8mmとして二次元検出した。測定試料はNi-50at%Al、Fe-50at%Al合金にそれぞれFeまたはNiを約50nmの厚さでコーティングした試料を用い、高温ステージの白金ヒーター上に設置して、大気中、室温から 50 K min^{-1} で 900°C または 1000°C まで昇温し、その後最大3時間の等温酸化を行った。測定は昇温過程より10s毎に約10s間行った。得られた二次元画像は、Igor proを用いて周方向に数値積分し一次元回折図を得た。

結果および考察：

図1にFeコーティングを施したFe-50Al合金の昇温および冷却期間を含む 1000°C における酸化中（1時間保持）に得られた回折パターンを示す。コーティングしたFeが酸化されたことによるコランダム構造の Fe_2O_3 のピークが、およそ 350°C 付近から確認されるようになる。また、 1000°C 到達付近より $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相からのピークが観察されるが、準安定相からのピークは検出されない。観察された $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相の各(104)、(110)、(113)面からのピークは、いずれも近接する2本の明瞭なピークから構成されており、格子定数の異なるコランダム構造の Al_2O_3 相が形成している事を示唆している。これら2本のピークは冷却に伴って、半価幅の大きな1本のピークへと変化した。

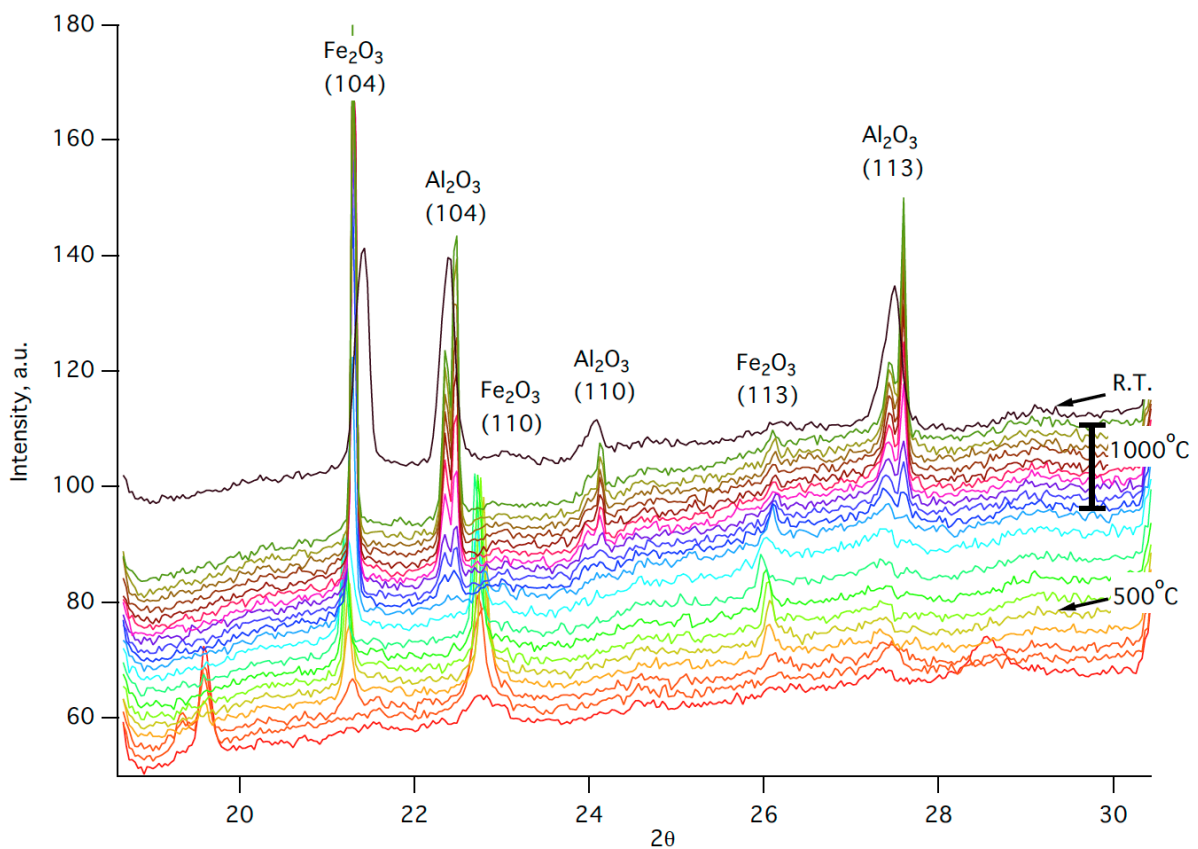


図1. Feコーティングを施したFe-Al合金の 1000°C における高温酸化中の酸化スケールからの回折パターン

図2は、 Fe_2O_3 の(104)面からの回折ピークを用いて求めた面間隔 d/nm の時間変化（昇温、冷却過程を含む）を示す。昇温過程中には熱膨張により面間隔は直線的に拡大するが、約 600°C 付近から、徐々に熱膨張による面間隔の拡大率は低下し、約 800°C を超えると面間隔は急激に低下して、 0.2704nm 程度ではほぼ一定値となる。その後、面間隔は 1000°C での等温酸化中に徐々に増加する傾向を示す。1時間の酸化終了後、冷却時には、熱収縮により面間隔は低下して、室温での面間隔は、 0.2692nm となった。 Fe_2O_3 の熱膨張係数は温度によらずほぼ一定である[2]こと、また Fe_2O_3 中の Al_2O_3 の固溶限は比較的大きい（ $\sim 25\text{mol}\%$ ）[3]ことから、昇温過程で面間隔の増加率が徐々に低下し、その後急激に面間隔が低下した理由は、合金基材中のAlが酸化され、 Fe^{3+} イオンと比較して半径の小さい Al^{3+} イオンが Fe_2O_3 中に固溶したためであると考えられる。 Fe_2O_3 中に Al_2O_3

が 25% 固溶していると仮定して 25°C および 1000°C における (104) 面間隔を文献値[3]から求めると、それぞれ 0.2678 および 0.2701nm となり、1000°C での実験値は文献値とよく一致する。一方、室温での実験値は文献値よりも若干小さい。これは試料の冷却に伴って発生した熱応力がその原因であると思われる。

図 3 は、 Al_2O_3 の (104) 面からの隣接する 2 本の回折ピークを用いて求めた面間隔 d/nm の時間変化を示す。前述したように、Fe コーティングを施した試料からは、準安定相のピークは検出されず、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相が 1000°C 近傍から観察されるようになる。この $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相が検出される時間は、前述した Fe_2O_3 の面間隔が急激に低下し一定値となる時間帯とよく一致していることから、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相は Fe_2O_3 から析出したことを示唆している。一方、これら 2 本のピークから求めた (104) 面の面間隔は、それぞれ 0.2580 および 0.2566nm であり、前者は、文献値[3]より求めた 11mol% Fe_2O_3 を固溶する Al_2O_3 の 1000°C における面間隔 0.2580nm によく一致する。一方、後者は純 Al_2O_3 の 1000°C における面間隔 0.2572nm に近いことがわかった。すなわち、2 本のピークは、 Fe_2O_3 をほぼ固溶限まで含有する Al_2O_3 相と固溶量の少ない Al_2O_3 相からの回折ピークであると言える。

以上の結果より、Fe をコーティングした Fe-Al 合金の酸化挙動は、酸化の初期にまず Fe_2O_3 が形成する。600°C 近傍より合金中の Al が酸化され Fe_2O_3 中に徐々に固溶する。1000°C 近傍で急激に Al_2O_3 固溶量が増大し過飽和固溶体となった後、 Fe_2O_3 中から $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が析出したと考えられる。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相の析出に伴って、 Al_2O_3 を過飽和固溶する Fe_2O_3 中の Al_2O_3 濃度が低下して、高温保持中に面間隔が徐々に拡大したと思われる。また、格子定数の異なる 2 種類の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相が確認されたことから、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ スケールは、 Fe_2O_3 より析出した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相 (高 Fe_2O_3 濃度) がその後厚く成長するだけでなく、析出した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相を生成核として、新たな $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相 (低 Fe_2O_3 濃度) が生成し、これら両者が酸化時間の経過に伴って成長したと考えられる。また、等温酸化中に面間隔が小さくなった理由は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相の成長に伴って Fe_2O_3 濃度が低下したためであると思われる。

今回の実験による得られた成果は、これまで著者が提案してきた Fe コーティングによる $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 早期形成メカニズムを支持する。また、今回の実験では、 Fe_2O_3 濃度の低い $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相が形成することが発見され、これによりメカニズムをさらに展開することが出来た。すなわち本手法は、極めて薄い Al_2O_3 スケールの形成・成長過程を観察するのにきわめて有効な手段であると言える。

参考文献：

- [1] Y. Kitajima, S. Hayashi, T. Nishimoto, T. Narita, and S. Ukai, *Oxid. Met.*, 73, (2010), 375.
- [2] L. Petrás, A. Preisinger, and L. Mereiter, *Mater. Sci. Forum*, 228-231, (1996), 393.
- [3] S. Popović, M. Ristić, and S. Musić, *Mater. Letters*, 23, (1995), 139.

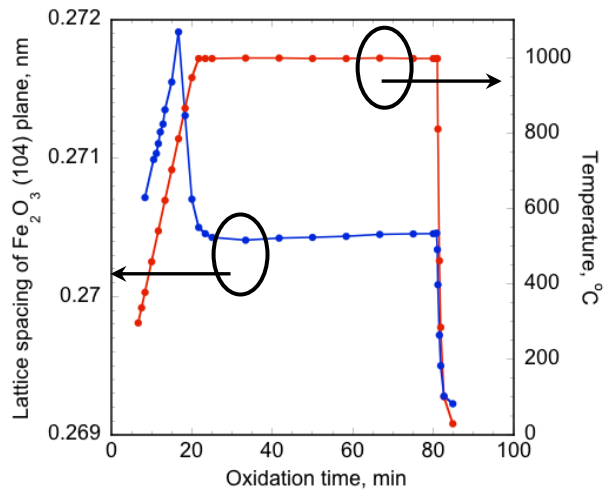


図 2. Fe_2O_3 の (104) 面間隔の時間変化

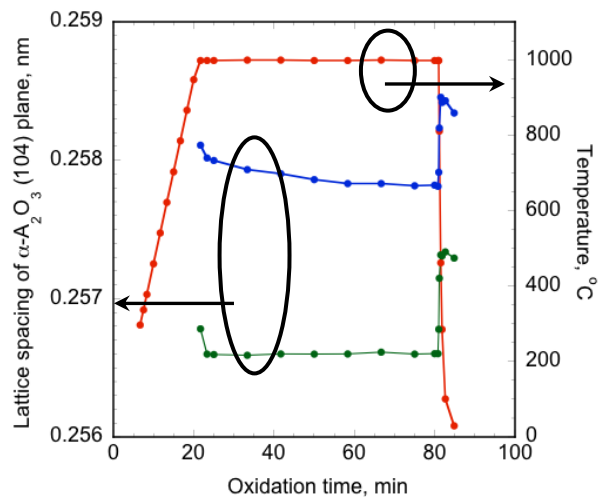


図 3. Al_2O_3 の (104) 面間隔の時間変化