

高温酸化アルミナ皮膜の相変態挙動促進および遅延効果の その場観察による検討

In-situ measurement of phase transformation of Al₂O₃ scale during the high-temperature oxidation in various environments

林 重成^a, 佐伯 功^b, 山内 啓^a, 西山 佳孝^c, 土井 教史^c, 京 将司^d
Shigenari Hayashi^a, Isao Saeki^b, Akira Yamauchi^a, Yoshitaka Nishiyama^c, Takashi Doi^c, and Shoji Kyo^d

^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)

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

Fe および Ni のナノコーティングを施した Fe-Al または Ni-Al 合金上に、大気中および H₂/H₂O 混合ガス中（低酸素分圧下）の昇温過程および高温等温酸化過程に形成する Al₂O₃ スケールの準安定相から安定 α 相への相変態挙動を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。Fe₂O₃ が生成しない低酸素分圧下の酸化では、Fe コーティングを施した場合でも θ-Al₂O₃ がまず形成し、その後 α-Al₂O₃ へと変態した。また、この際の相変態時間は、無コーティング試料と比較して遅延した。また、低酸素分圧下での酸化では、Fe と Al の複合酸化物が生成した。同様のスピネル型複合酸化物、NiAl₂O₄ の生成は、Ni コーティング試料でも観察された。さらに、θ-Al₂O₃ からの回折面の一部は、スピネル相が生成した際のみ観察され、それらの回折面はスピネル相からの回折面と一致した。今回の結果は、著者らの提案するモデルの正当性をさらに強固に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、XRD その場測定、半導体検出器

背景と研究目的：

著者らはアルミナ形成合金を高温酸化した際、初期に生成する成長が早く保護性に劣る準安定相を安定相である α-Al₂O₃ へと迅速に相変態させる、または準安定 Al₂O₃ 相の形成を抑制する手法として、50nm 程度の Fe ナノコーティング法を提案している。著者らは、放射光を用いた in-situ 測定から、そのメカニズムの構築を進めてきた[1]。これまでの測定から、酸化のごく初期にコランダム構造の Fe₂O₃ が生成し、この初期生成 Fe₂O₃ から α-Al₂O₃ 相が直接析出メカニズムを明らかにすることが出来た[2]。この研究成果は、高輝度 X 線回折と優れた時間分解能を有する二次元検出器 PILATUS の組み合わせにより得られた結果であり、本手法が初期酸化皮膜生成機構の解明に対して極めて有効であることを示しており、日本国内外から高い評価を得ている。一方、これまでの研究より Ni は相変態を遅延させることが分かっているが、そのメカニズムは前回の測定からは明らかになっていない。

前回の実験では、初期に生成する Fe₂O₃ の影響を観察するために、Fe コーティングを施した試料を大気中で高温酸化した。一方、今回の実験では、Fe₂O₃ による α-Al₂O₃ 相の直接生成メカニズムのさらなる裏付けを得ることを目的として、同一サンプルを Fe₂O₃ が生成しない低酸素分圧下で酸化した際のスケール生成挙動を検討した。また、本実験から、Ni の相変態遅延効果を考察することを試みた。今回の実験でも、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)低酸素分圧下において Fe コーティング試料上に生成する Al₂O₃ スケールの生成および相変態挙動を検討すること、(2)Ni コーティングによる相変態遅延効果を検討することである。

実験：

本測定は、ビームラインBL19B2で実施し、X線のエネルギーは12.39 keV($\lambda=1.0008 \text{ \AA}$)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 (HUVER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416.02mm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70nmの厚さでコーティングした試料を用いた。試料は、高温ステージの白金ヒーター上に設置して、大気中またはAr-0.9%H₂-7.6%H₂O ($P_{O_2}=1.8 \times 10^{-13} \text{ atm}$, FeO/Fe₃O₄の平衡酸素分圧以下)の低酸素分圧中、室温から50 K min⁻¹で1000℃または1100℃まで昇温し、その後最大1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、Image J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合金の大気中およびH₂/H₂O混合ガス(低酸素分圧)中、昇温および1100℃における等温酸化時(1時間)に得られた回折パターンを、図2にH₂/H₂O混合ガス中で生成した酸化物のX線回折強度の時間変化を示す。大気中での酸化では、昇温中にコランダム構造のFe₂O₃のピークが確認されるとともに、1000℃近傍より α -Al₂O₃相からの明瞭なダブルピークが認められる。この結果は、前回の測定結果と全く同じである。一方、H₂/H₂O混合ガス中での酸化物の生成挙動は極めて複雑である。低酸素分圧下では、昇温過程に先ずFe₃O₄が生成し、その後570℃を超えた時点でFeOが生成した。FeOが生成した際には、Fe₃O₄のピークは認められなくなるが、その後、FeOのピークは消滅するとともに、再びFe₃O₄のピークが観察される。昇温の後期には、Fe₃O₄のピーク強度が低下して、次にFeAl₂O₄の生成が確認された。FeAl₂O₄は直ちに消滅し、その後 θ -Al₂O₃のピークが観察される。温度が1100℃に到達すると、 α -Al₂O₃相が観察され始め、それに伴って θ -Al₂O₃のピークは消滅し、代わってFeAl₂O₄相が再び現れることが分かる。また、低酸素分圧下で生成した α -Al₂O₃相のピークは大気中の場合と異なり、一本のシャープなピークで構成されていることが分かった。

なお、今回用いたH₂/H₂O混合ガス中の酸素分圧は、平衡計算に基づく場合、FeOのみの存在領域であるが実際の実験ではFe₃O₄が生成した。これは用いたガス中に含まれる不純物酸素の影響であると思われるが、今回の目的であるFe₂O₃が生成しない酸素分圧は達成されており、本実験の目的は達成できたと考えられる。

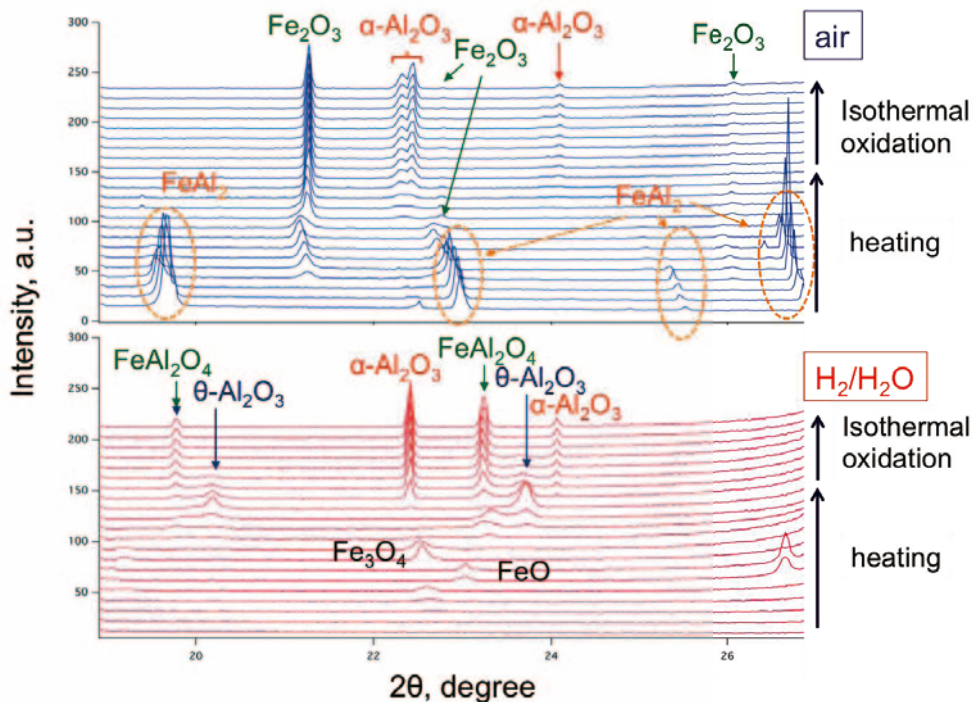


図1 Feコーティングを施したFe-Al合金の大気中およびH₂/H₂O混合ガス中、1100℃における高温酸化中の酸化スケールからの回折パターン

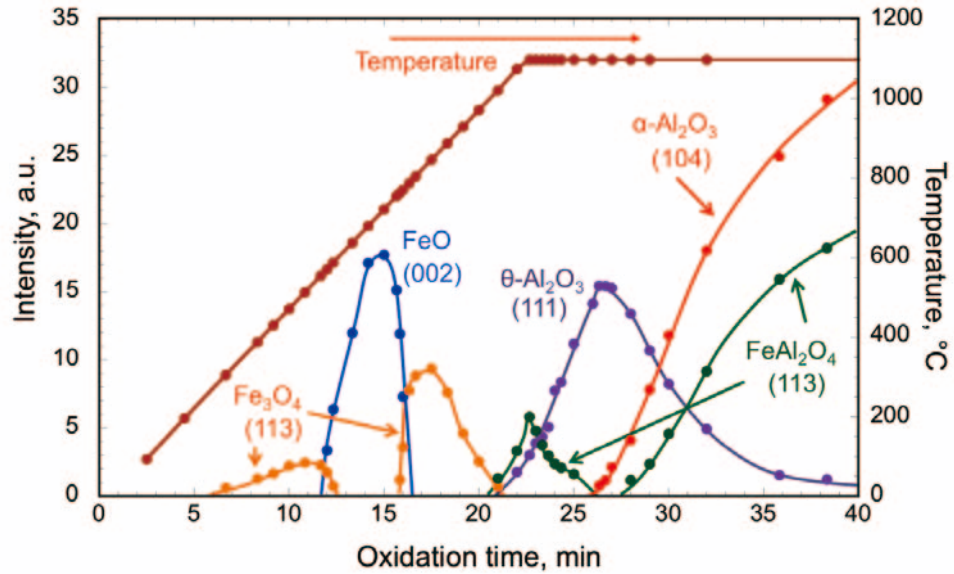


図2 Fe コーティングを施した Fe-Al 合金の H₂/H₂O 混合ガス中、1100°Cにおける高温酸化中に生成した酸化物の回折強度の時間変化

今回の実験結果では、酸化初期に Fe₂O₃ が生成しない低酸素分圧下での酸化では、α-Al₂O₃ が直接生成せず、酸化初期には準安定 θ-Al₂O₃ が生成し、それが α-Al₂O₃ へと相変態することが明らかになった。すなわち、Fe ナノコーティング法による α-Al₂O₃ の直接生成には、Fe₂O₃ が生成していることが必要であり、これは著者らが従来から提唱している α-Al₂O₃ と同一結晶構造を有する Fe₂O₃ からの析出であることを強く示す結果となった。

図3は、Fe または Ni コーティングを施した試料を種々の環境中で酸化した際の θ から α-Al₂O₃ への相変態時間を示す。Fe コーティングを施した試料の低酸素分圧下での酸化では、α-Al₂O₃ への相変態開始時間は、大気中で酸化した無コーティング試料上に形成した Al₂O₃ の相変態開始時間よりも遅延し、Ni コーティング材とほぼ同じとなっていることがわかる。

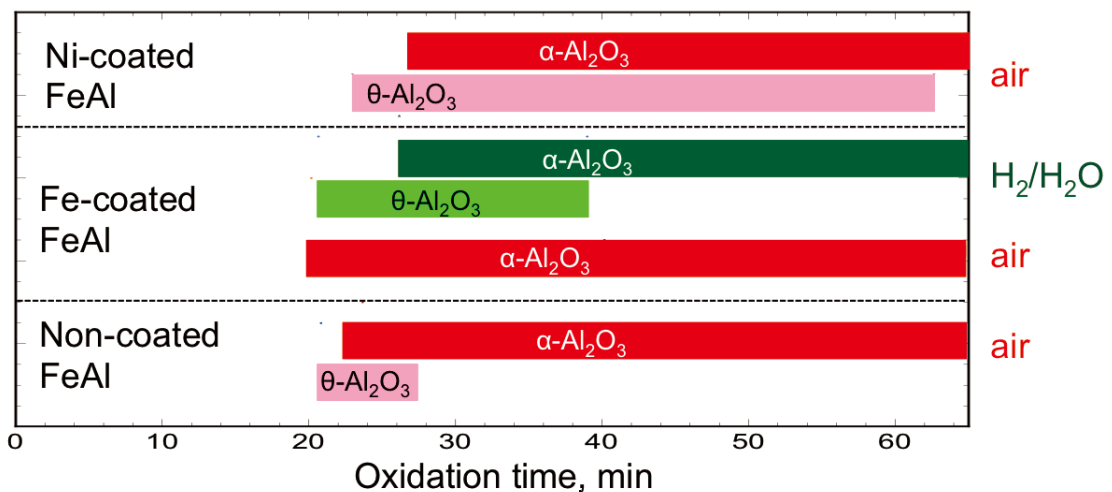


図3 Fe または Ni コーティングを施した試料の θ から α-Al₂O₃ の相変態時間

低酸素分圧下での酸化では、Fe コーティング材表面には、Fe と Al の複合酸化物であるスピネル型 FeAl₂O₄ が生成することが確認された。Ni コーティング材を酸化した場合でも、表面には NiAl₂O₄ が生成することが前回および今回の測定から明らかになっており、これらの結果を総合す

ると、スピネル相の生成が、 θ から $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ への相変態を遅延させていることが予想される。表 1 に、今回の測定で観察された $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の回折面を纏めて示す。今回の実施した 2 θ 測定範囲では、無コーティング試料と Fe コーティング試料の大気中では、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の(401)および(002)からの回折ピークが観察された。一方、低酸素分圧下の酸化では、無コーティング試料では、これらのピークに加えて(111)面から回折が、また、Fe コーティング試料の場合は、(002)面からの回折は認められず、(400), (111)および(11-2)面からのピークが観察された。さらに、大気中で Ni コーティング材を酸化した場合にも、(111)および(11-2)面からの回折が観察されている。低酸素分圧下での酸化、または Ni コーティング試料で観察された、これら $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の(400), (40-1), (111), (11-2)面は、表中に示したように、スピネル構造の FeAl_2O_4 または NiAl_2O_4 の(022), (113)および(004)面に相当する。これは $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ とスピネル構造は、特に酸素の副格子が本質的には同一の FCC 稠密構造をしている [3,4]ためであり、すなわち、熱力学的にも安定相であるスピネル構造を有する複合酸化物が生成することにより、準安定相である $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の構造が安定化された可能性が高い。その結果、スピネル酸化物が生成した場合に、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ への相変態が遅延したと考えられる。

表1 実験で観察された $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の回折面とそれらに相当する FeAl_2O_4 および NiAl_2O_4 の回折面

$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ planes		(400)	(40-1)	(002)	(111)	(11-2)
FeAl ₂ O ₄ planes		(022)	-	-	(113)	(004)
NiAl ₂ O ₄ planes		-	(022)	-		
No-coated FeAl	大気	×	○	○	×	×
	大気+H ₂ O	×	○	○	×	×
	H ₂ /H ₂ O	×	○	○	○	×
Fe-coated FeAl	H ₂ /H ₂ O	○	○	×	○	○
Ni-coated FeAl	大気	×	○	○	○	○

今後の課題：

今回の測定では、 Fe_2O_3 が生成しない低酸素分圧下における Al_2O_3 スケール生成合金上の Al_2O_3 スケールの相変態挙動を検討して、著者らの提案する Fe_2O_3 からの $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の直接析出メカニズムを検証した。また、それら結果より Ni による θ から $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ への相変態遅延効果を検討した。これまでの著者らの提案機構をさらに強固に裏付ける結果が得られたとともに、Ni の遅延効果に対する一つの可能性を得ることが出来た。一方、今回の実験でも、Ni の Al_2O_3 相変態遅延効果については確証を得ることが出来なかった。これまでの測定では、主に安定相 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の面間隔変化に着目して解析を進めてきたが、遅延効果に関する検討をさらに進めるためには、今後、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の面間隔変化と相変態に着眼点をおいた実験を実施する必要がある。

また、今回の $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 混合ガスを用いた実験から、これまで著者らが進めてきた In-situ 測定手法を、さらに種々の制御環境下でも実施できる体制を確立する事が出来た。今後、様々な高温腐食・酸化実験への適用が期待できる。一方、現在の実験設備では、①試料の実温度測定が不可能、②昇温に伴う試料表面の Z 方向へのドリフトがデータとして得られていない、③スケールの生成、成長、試料の昇温、冷却に伴って発生する熱または残留応力を原因とする格子定数の変化とスケール中への微量元素固溶による格子定数の変化を分離出来ない。これらは、さらなる高精度の測定に際しては解決すべき課題である。

参考文献：

- [1] Y. Kitajima, S. Hayashi, T. Nishimoto, T. Narita, and S. Ukai, Oxid. Met., 73, (2010), 375.
- [2] S. Hayashi, I. Saeki, Y. Nishiyama, T. Doi, S. Kyo, and M. Segawa, Mater. Sci. Forum, 696, (2011), 63.
- [3] I. Levin and D. Brandon, J. Am. Ceram. Soc., 81, (1998), 1995.
- [4] R-S. Zhou and R.L. Snyder, Acta Cryst. B47, (1991), 617.