

高温酸化アルミナ皮膜の相変態挙動におよぼす 合金中の Ni および Fe の影響

The Effect of Ni and Fe in the Substrate on the Phase Transformation of Al₂O₃ Scale

林 重成^a, 高田 雄都^b, 佐伯 功^c, 土井 教史^d, 山内 啓^e, 林 篤剛^f, 米田 鈴枝^b, 戸嶋 勇太^c,
南島 晋^g,

Shigenari Hayashi^a, Yuto Takada^b, Isao Saeki^c, Takashi Doi^d, Akira Yamauchi^e, Atsutaka Hayashi^f,
Suzue Yoneda^b, Yuta Tojima^c, Shin Najima^g

^a北海道大学大学院工学研究科, ^b北海道大学大学院工学院, ^c室蘭工業大学材料工学科,
^d新日鉄住金(株), ^e群馬工業高等専門学校, ^f新日鉄住金ステンレス(株), ^g電力中央研究所
^{a,b}Hokkaido University, ^cMuroran Institute of Technology, ^dNippon Steel & Sumitomo Metal,
^eGunma National College of Tech., ^fNippon Steel & Sumitomo Metal Stainless,
^gCentral Research Inst. of Electric Power Industry

Fe, Ni の添加割合を変えた Fe-Ni-41.5at%Al 合金表面に大気中で生成する 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より検討し、Al₂O₃ スケールの相変態挙動に及ぼす合金中の Fe, Ni の影響について調査した。Fe を 41at%以上含む高濃度 Fe 合金表面には、昇温中に微弱な Fe₂O₃ のピークが観察され、その後準安定 Al₂O₃ の形成無しに α -Al₂O₃ が生成した。一方、Fe 濃度の低い合金表面には、Fe₂O₃ の生成は認められず、酸化初期に θ -Al₂O₃ が生成した後 α -Al₂O₃ が生成することがわかった。

キーワード： アルミナスケール、相変態、高温酸化、高温 X 線回折測定

背景と研究目的：

著者らは、これまでに Fe 基および Ni 基合金上に形成する Al₂O₃ スケールの準安定相から安定 α 相への相変態挙動に及ぼす Fe や Ni の影響について、50nm 程度の Fe や Ni のナノコーティングを施した試料を用いて、種々の酸素分圧下において高温酸化中に形成する Al₂O₃ スケールの相変態挙動を、放射光を用いた in-situ 高温 X 線回折測定より検討し、Fe が Al₂O₃ スケールの相変態を促進するメカニズムを明らかにするとともに、Ni による相変態の遅延メカニズムを提案している [1-3]。これら一連の研究成果は、高輝度 X 線回折と時間分解能に優れた二次元検出器 PILATUS の組み合わせにより得られた成果であり、これまでの測定より本測定手法を確立することができた。一方、これまでの研究からは、合金表面にコーティングした Fe や Ni による相変態の促進、または遅延効果が明らかにはなかったが、耐熱合金中に含まれる Fe や Ni が Al₂O₃ スケールの相変態挙動に及ぼす影響とそのメカニズムについては、明らかにできていない。

そこで、今回の実験では、合金中の Al 濃度を一定にし、合金中の Fe と Ni の割合を系統的に変化させた Fe-Ni-41.5at%Al 合金を用いて、合金中の Fe または Ni が Al₂O₃ スケールの相変態挙動に及ぼす影響を検討することを目的として、これまでと同様に、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)Fe-Ni-Al 三元系合金上に形成する Al₂O₃ スケールの相変態挙動を検討すること。(2)コーティングによる Fe または Ni による相変態促進・遅延効果との類似点、相違点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($\lambda=1.0008$ Å)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 DHS 1100)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 429.11mm とし、二次元検出した。測定試料は

Ni-41.5at%Al-0, 15, 24, 33, 41, 50at%Fe および Fe-41.5at%Al 合金を用いた。高温酸化は、試料を高温ステージの窒化ケイ素製ヒーター上に設置して、大気中、室温から 20 K min^{-1} で 1000°C まで昇温し、その後最大 2 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。また、試料の表面温度は融点 961°C の純 Ag を試料表面に設置して加熱し、溶融させることにより校正した。

結果および考察：

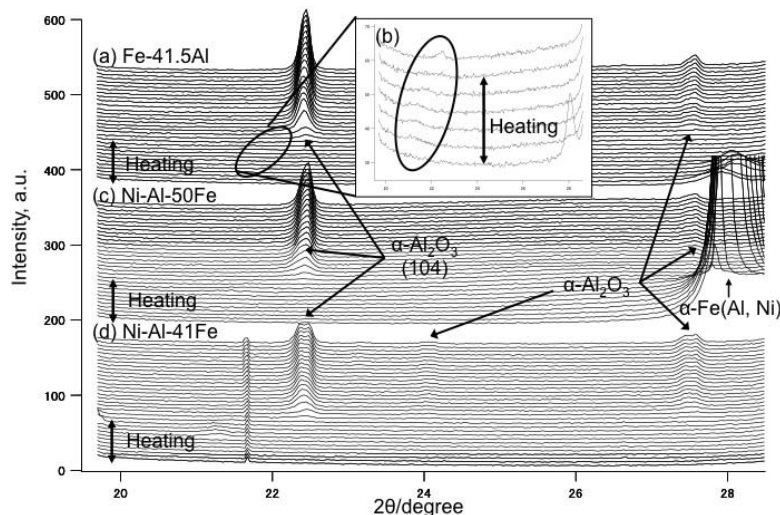


図 1. Ni-高 Fe-Al 合金の大気中、昇温中および 1000°C における等温酸化中(1h まで)の X 線回折パターン

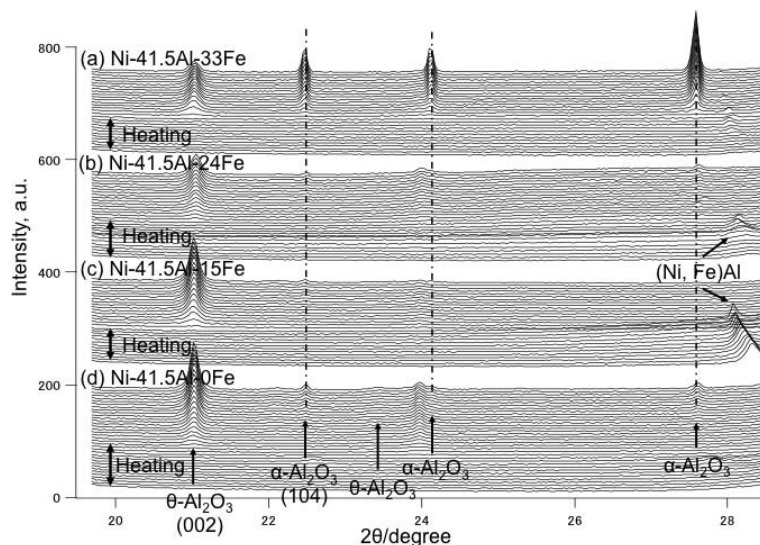


図 2. Ni-低 Fe-Al 合金の大気中、昇温中および 1000°C における等温酸化中(1h まで)の X 線回折パターン

図 1, 2 に今回の実験で用いた試料の大気中、昇温及び 1000°C における等温酸化時に得られた回折パターンを示す。Fe を 41% 以上含む合金表面には、酸化初期より $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が形成し、準安定相からの回折ピークは認められない。図 1(b) に示す 22° 付近の拡大図から、酸化初期、昇温期間中に Fe_2O_3 からの微弱なピークが確認され、そのピーク位置は、昇温過程の後期には、高角度側へとシフトしていることがわかる。図中には示していないが、このような Fe_2O_3 からのピークは、合金中に 41% 以上の Fe を含む全ての合金で認められた。一方、図 2 に示す、合金中の Fe 濃度が低い合金の回折ピークからは、 Fe_2O_3 の生成は認められず、変わって、酸化の初期より、準安定相である $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ のピークが認められ、その後、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ からのピークが出現する。また、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のピーク強度は、合金中の Fe 濃度が減少するに伴って低下すること、さらに、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が形成し始める時間は、Fe 濃度の増加に伴って早くなることがわかった。これらの結果から、合金中に Fe を多く含む合金では、酸化初期に Fe_2O_3 が生成し、その後 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成するが、合金中の Fe 濃度が低下すると、酸化初期には準

安定相である $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ が形成し、その後 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成することが明らかになった。

図 3 に示す、1 時間等温酸化後、 1000°C における各合金の X 線回折パターンより、酸化初期に Fe_2O_3 を生成した高 Fe 含有合金で生成した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の回折ピークの半価幅は広く、それは、ピークが 2 本のピークから構成されているためであることがわかる。同様の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のダブルピークは、Fe をコーティングした試料の in-situ 測定結果から確認されており[2, 3]、前述した Fe_2O_3 からのピークシフトと併せて考察すると、高 Fe 濃度の合金では、酸化初期に Fe_2O_3 が生成し、これより Fe_2O_3 を固溶した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が析出したと考えられる。

一方、図 4 に示す、1 時間酸化後の試料表面に形成した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ スケールの面間隔の合金中の Fe 濃度依存性から、合金中の Fe 濃度の増加に伴って、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の面間隔が増加していることが分

かる。この面間隔の増加は、 Al_2O_3 中への Fe^{3+} イオンの固溶によるものと考えられることから、合金中の Fe は Al_2O_3 スケール中に固溶し、この固溶した Fe^{3+} イオンが $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の相変態挙動に影響をおよぼしていることが示唆される。

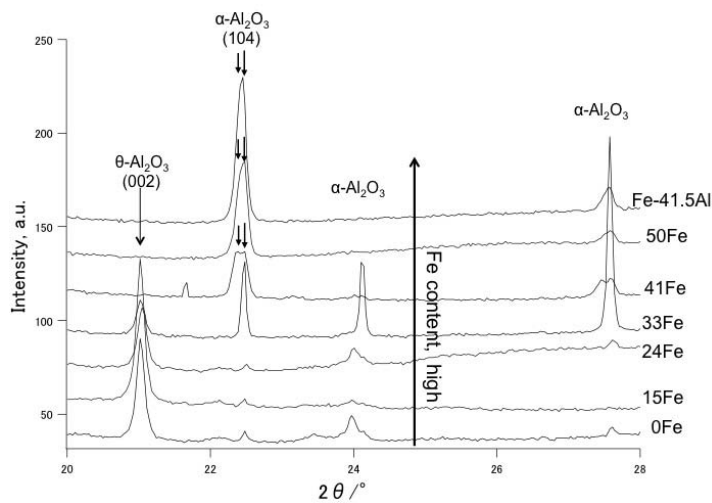


図 3. 1000°C, 1 時間酸化後に各試料上に形成した酸化スケールからの回折パターン

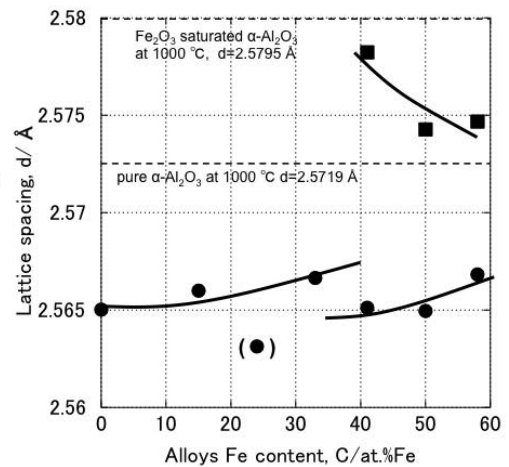


図 4. 1000°C, 1 時間酸化後に生成した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ スケールの面間隔の合金中の Fe 濃度依存性

まとめと今後の課題：

今回の実験では、高 Fe 濃度合金中では、合金中の Fe が酸化のごく初期に酸化され Fe_2O_3 を形成することが明らかになった。酸化初期に Fe_2O_3 が生成した場合には、その Fe_2O_3 より $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成する。一方、低 Fe 濃度合金では Fe_2O_3 の生成が明確に確認されなかったが、初期に形成する Al_2O_3 スケール中の Fe 濃度は、合金の Fe 濃度に依存し、それが相変態挙動に影響することが明らかになった。この Al_2O_3 スケール中の Fe イオン(濃度)が Al_2O_3 スケールの相変態挙動におよぼす影響については、今回の実験からは明らかにできておらず、今後の詳細な検討が必要である。

参考文献：

- [1] Y. Kitajima, et al., *Oxid. Met.*, **73**, 375 (2010).
- [2] S. Hayashi, et al., *Mater. Sci. Forum*, **696**, 63 (2011).
- [3] S. Hayashi, et al., *Materials and Corrosion*, **63**, 862 (2012).