

高輝度エックス線透過法を用いた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コーティングの影響

In-situ measurement of phase transformation behavior of thermally grown oxide scale of Al_2O_3 during the high-temperature oxidation by means of transmission X-ray method with brilliant source

林 重成^a, 北島 由梨^a, 佐伯 功^b, 杉山 雄祐^b, 福本 倫久^c, 西山 佳孝^d, 土井 教史^d,
京 将司^e, 山内 啓^a

Shigenari Hayashi^a, Yuri Kitajima^a, Isao Saeki^b, Yuusuke Sughiyama^b, Michihisa Fukumoto^c,
Yoshitaka Nishiyama^d, Takashi Doi^d, Masashi Kyou^e, Akira Yamauchi^a

^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秋田大学工学資源学科,
^d(株)住友金属工業, ^e関西電力(株)

^aHokkaido University, ^bMuroran Institute of Technology, ^cAkita University,
^dSumitomo Metal Industries LTD., ^eKansai Electric Power CO. INC.

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純金属薄膜コーティングの影響について、その場観察実験を実施するための予備実験として、高輝度 X 線透過法を用いた手法の検討を行い、透過法の使用可否を検討した。

キーワード： アルミナスケール, 相変態, 高温酸化, XRD 透過法

背景と研究目的：

アルミナ形成合金上に高温で生成する保護性 Al_2O_3 スケールは、酸化初期に準安定相が形成し、これが安定相である α - Al_2O_3 へと相変態する。準安定アルミナは、成長速度が速く高温酸化環境下での保護性スケールにはなり得ないため、産業界では、早期 α - Al_2O_3 化が極めて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 Al_2O_3 スケールの相変態を促進することを発見し、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 の直接析出を提案している[1]。本研究は、Fe 薄膜コーティングを施したモデル合金上に形成する Al_2O_3 スケール(数 nm~数 100nm 厚)の相変態挙動について放射光を用いて in situ 測定し、提案しているメカニズムを検証することが目的である。今回の実験では、in-situ 測定を行うための手法検討のための予備実験として、予め準備した合金試料について ex-situ での XRD 透過法を用いた測定により、透過法の使用可否および実験条件の検討を行うことを目的とした。

実験：

本測定では、50nm 厚さの Fe コーティングを施した厚さ 200 μm の FeAl 合金箔コーティングを、予め大気中 900 $^{\circ}\text{C}$ で 60 秒から最大 1 時間の高温酸化し表面スケールを形成させた試料を測定試料として用いた。また、コーティングした Fe が試料の昇温過程に母材中へと拡散するのか酸化物を形成するのかを確認するために、Fe をコーティングし 3min 間の極短時間酸化を行った直径 200 μm の Pt ワイヤもまた測定に供した。測定は、BL19B2 の大型デバイシューラカメラとイメージングプレートを用い X 線透過法により実施した。また本測定に先だって、母材試料(平均粒径約 1mm)からの高強度信号を避けるため、予備測定により試料への X 線最適入射角度を測定した後に、測定時間を 1 時間として室温で本測定を行った。

結果および考察：

50nm 厚の Fe コーティングを施し、予め 3min 酸化処理を施した Pt ワイヤの測定結果を Fig. 1 に示す。Pt 母材からの回折信号は極めて高強度であるが(Fig. 1(a)参照)、Fig. 1(b) に示した低角度

側の拡大プロットより、 Fe_2O_3 からの回折信号は極めて弱いですが、検出することは可能であった。この結果よりコーティングした Fe は、3min 間の酸化（昇温過程中）では、母材中に拡散する前に酸化され、表面に Fe_2O_3 を形成する事が分かった。

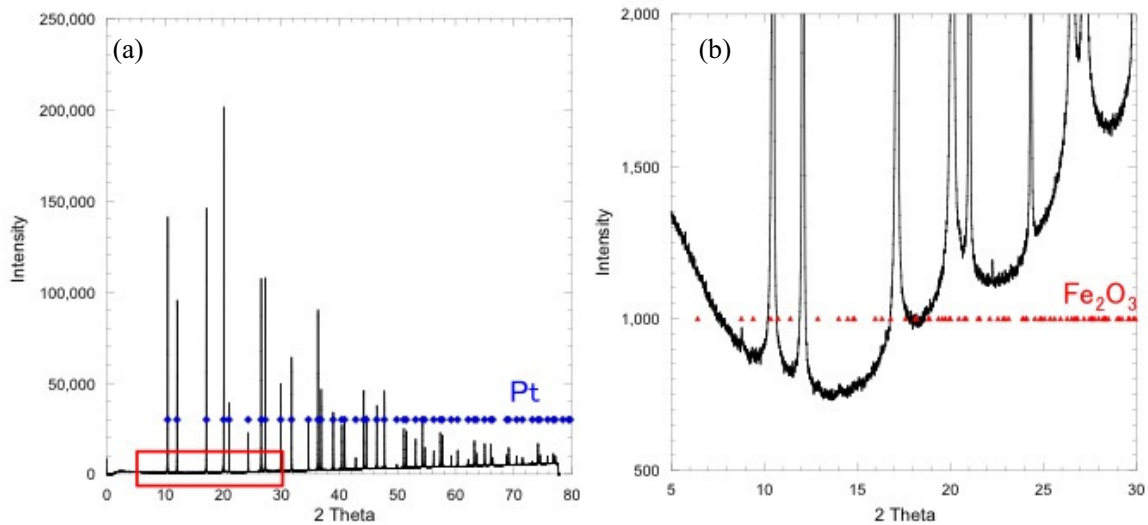


Fig. 1 50nm の Fe コーティングを施した Pt ワイヤの大气中, 3min 酸化後試料の測定結果
(a)測定結果全体 (b)30°までの拡大

Fig. 2 は、Fe コーティングを施さない Fe-50Al 合金の 3min 酸化処理後の試料の測定結果を示す。Fig. 2(a)に示すように測定結果全体(2 θ , 5~75°)からは、母材のバックグラウンド強度が極めて高く、表面酸化物スケールからのピークは殆ど確認されない。一方、他の実験結果から Fe コーティングを施さない試料のごく短時間 3min 酸化後には表面に $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ が形成する事が確認されていることから、本手法では、準安定相からの回折信号を検出することが困難であると言える。

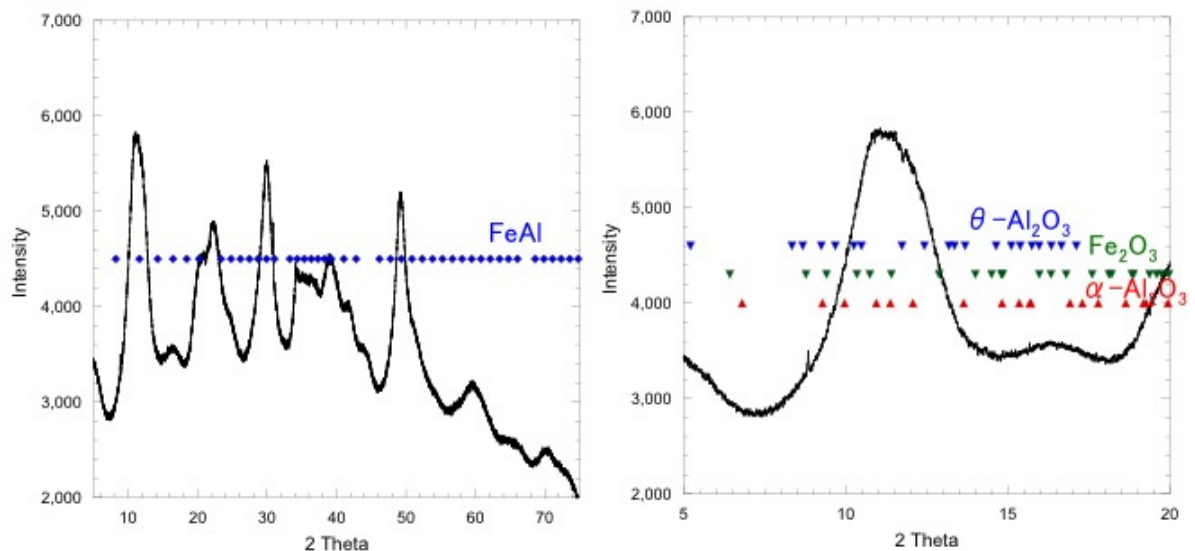


Fig. 2 コーティングを施していない Fe-50Al 合金の大气中, 3min 酸化後試料の測定結果
(a)測定結果全体 (b)20°までの拡大

同様に、Fig. 3 に示す Fe コーティングを施した Fe-50Al 合金の測定結果でも、Fig. 3(a)に示すように測定結果全体(2 θ , 5~75°)からは、母材のバックグラウンド強度が極めて高いことが分かる。また、低角度側では一部表面酸化物スケールからのピークが確認されるが、高角度側ではそれらは殆ど確認されない。Fig. 3(b)に示すように、低角度側の拡大よりコランダム構造の Fe_2O_3 が同定

され、また $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ からの信号も検出されたが、後者の信号は極めて弱いことが分かる。また、JCPDF カードとの比較から、今回の実験で検出出来た Fe_2O_3 のピーク位置は、高角度側へとシフトしていることが分かった。

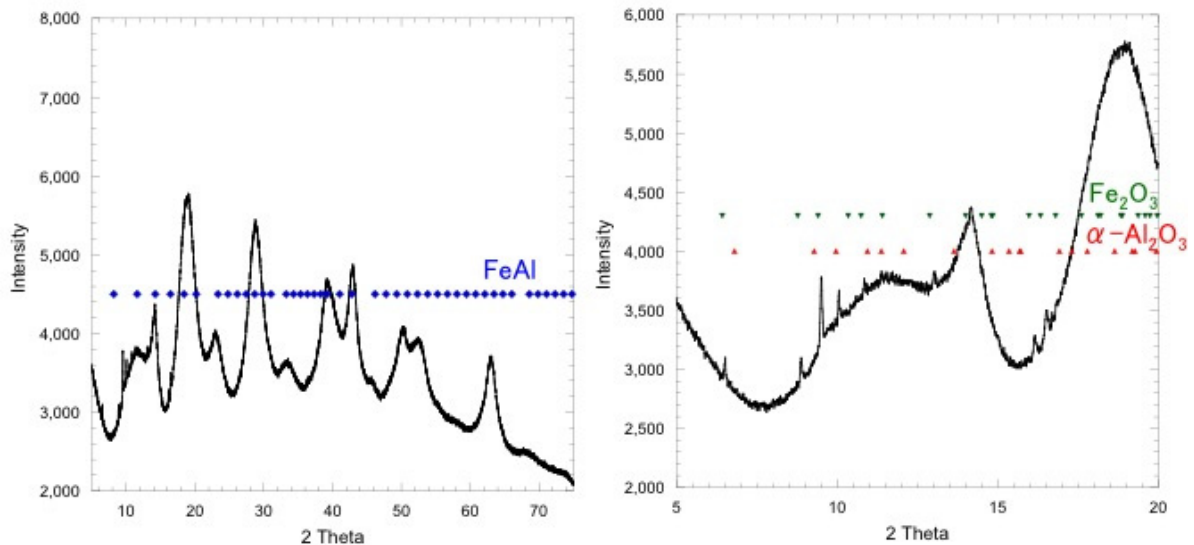


Fig. 3 Fe コーティングを施した Fe-50Al 合金の大気中、3min 酸化後試料の測定結果
(a)測定結果全体 (b)20°までの拡大

50nm 厚のコーティングを施した試料では、Fe コーティングは初期の極短時間の昇温過程中に酸化され Fe_2O_3 を形成することが明らかになった。Fe コーティングを施した Fe-Al 合金を用いた場合には、初期に形成した Fe_2O_3 中に母材表面で酸化された Al が固溶する事となり、コランダム構造の結晶の面間隔が広がったものと推定される。この結果は、著者が提案する Fe コーティングによるアルファアルミナ促進化のモデルを支持するものである。

一方、無コーティング試料上の準安定 Al_2O_3 相からの信号は全くとらえることが出来なかった。すなわち、他の手法ですでに準安定 Al_2O_3 形成を確認している試料の測定結果からも、準安定 Al_2O_3 相の信号が検出できなかった。これは、母材からのバックグラウンド強度が極めて高いため、微弱な準安定 Al_2O_3 からの信号が検出出来なかったことがその理由と考えられ、極めて薄い Al_2O_3 スケールが形成した試料の測定には、透過法は適さないことが分かった。

今後の課題：

今回の実験結果より、高輝度 X 線回折を用いることで、100nm 程度の Al_2O_3 スケールからの回折信号が取得できることが分かったが、透過法を使用する限り母材からのバックグラウンド信号と、 Al_2O_3 スケールからの回折信号をうまく分離することが極めて難しく、定量的な評価は出来ないことが分かった。

今後の実験としては、斜入角入射法を用いた測定を行い、 Al_2O_3 スケールからの微弱信号をとらえる手法を試す必要があると思われる。

参考文献：

[1] Y. Kitajima, S. Hayashi, T. Nishimoto, T. Narita, and S. Ukai, *Oxid. Met.*, 73, (2010), 375-388.