Fe-Al 合金の高温酸化の電子回折的研究

(第2報) 熱処理の影響について*

中山 忠 行**

Tadayuki Nakayama: Electron Diffraction Studies on the High Temperature Oxidation of Fe-Al Alloys (2nd Report). On the Effects of Heat-treatment. The present author studied, by the transmission electron diffraction method, the surface films produced in the early stage of high temperature oxidation of annealed or quenched Fe-Al alloys (16.44 % Al-, 19.30 % Al-, 19.80 % Al- and 22.50 % Al-Fe alloys), and thereby physico-chemically explained the processes of γ - and α - Al_2O_3 formations in these Fe-Al alloys. The present studies verified experimentally that mixed crystals of γ - Al_2O_3 and iron oxides (mainly α - Fe_2O_3) are formed on the surface of these Fe-Al alloys heated in air at temperature below ca. 700°. In annealed 19.30 % Al-, 19.80 % Al- and 22.50 % Al-Fe alloys, specimens oxidized in air at 1000° for 3 min were mainly covered with α - Al_2O_3 films, but well-grown γ - Al_2O_3 crystals were detected in the surface films produced at high temperature oxidation (700° and 1000°) of quenched specimens. From these experimental results, it is reasonable to think that γ - Al_2O_3 crystal films are formed by selective oxidation of Al atoms contained in Fe-Al alloys, and that α - Fe_2O_3 crystals change into α - Al_2O_3 by aluminothermic reaction at a temperature above ca. 700°.

(Received February 14, 1958)

I. 緒 論

著者⁽¹⁾はさきに 8.86 %, 19.30 % および 28.60 % Al-Fe 合金の空气中初期酸化膜 (700° および 1000°) の電子回折透過による観察を行い、従来 Fe-Al 合金酸化面の電子回折反射で検出された α - Fe_2O_3 あるいは Fe_3O_4 など酸化鉄以外に、 α - Al_2O_3 あるいは γ - Al_2O_3 結晶からなる耐熱性保護皮膜の存在を明らかにした。しかも合金中の Al 含有量および酸化温度の差異により初期酸化膜中の Al_2O_3 はその結晶型とか結晶粒度を異にした。

本研究においては、第1報⁽¹⁾の研究にひきつづいて、さらに Al 含有量の異なった合金について空气中初期酸化膜の電子回折透過による観察を試みると同時に、19.30 % Al 合金の初期酸化膜と酸化温度の関係をより詳細に調べた。また Fe-Al 合金の熱処理がこれら合金の高温酸化に与える影響を初期酸化膜の電子回折透過結果から微視的に究明した。本研究結果と従来の Fe-Al 合金酸化に関する研究結果を比較検討して、Fe-Al 合金酸化面に形成される耐熱性保護層としての α - Al_2O_3 および γ - Al_2O_3 結晶の生成過程を物化学的に説明した。

II. 試料および実験

本研究に使用した Fe-Al 合金は第1報⁽¹⁾の研究に使用した 19.30 % Al 合金および 99.997 % Al と電解 Fe を用いて磁製タンマン管中で Ar ガスを吹きつけながら高周波加熱溶解後内径 20mm の金型に鑄造した合金である。あらたに作成した Fe-Al 合金の Al 濃度の化学組成は wt % でそれぞれ 16.44 %, 19.80 % および 22.50 % である。これら合金から大きさ約 $10 \times 10 \times 5 \text{ mm}^3$ の試片をきりとり、あらかじめ約 1000° で 1hr 焼鈍後炉中徐冷あるいは水中急冷した。これら試料表面をいずれもエメリー紙 1 番で研磨し、メタノール、エーテルの順に脱脂洗浄後乾燥空気で乾かした。その後あらかじめ所定の酸化温度に加熱保持したエレマ炉中で試料を空气中初期酸化した。19.30 % Al 合金については焼鈍後炉冷した試料を用いて、第1報⁽¹⁾の実験で行わなかつた 500°, 600°, 800° および 900° で空气中短時間加熱して、酸化温度と初期酸化の関係を電子回折的に究明した。また 16.44 %, 19.80 % および 22.50 % Al 合金の熱処理試料については 700°, 5 min および 1000°, 2~3 min の空气中酸化膜の電子回折透過による観察を試みた。これら初期酸化膜はいずれも酸化試片を 1g

** 早稲田大学第一理工学部金属工学科

* 1957 年 10 月本会戸畑大会に発表

(1) 中山: 本誌, 21 (1957), 716.

(2) W. Brindley: *X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals*, London, (1951).

のことは三宅⁽⁷⁾による Cu-Al 合金の高温酸化面の電子回折による観察結果, γ - Al_2O_3 が検出された事実からも推論される。

2. Fe-Al 合金熱処理の初期酸化への影響

(1) 焼鈍合金の高温酸化膜

16.44%, 19.80% および 22.50% Al-Fe 合金を 1000° で 1hr 焼鈍後炉冷し, 表面をエメリー紙 1 番で研磨後 700°, 5 min および 1000°, 3 min 空気中加熱したとき形成された酸化膜の電子回折透過像を回折図型で示したのが Fig.1 である。この回折図型から判る通り, これら合金の 700° 初期酸化膜はいずれも類似の回折像を与え, その間隔は主として α - Fe_2O_3 結晶および回折強度の弱い二三の

Fig. 1 Diffraction pattern diagrams representing positions and relative intensities of rings in patterns detected from oxide films (annealed Fe-Al alloys).

γ - Al_2O_3 結晶に一致すると思われるものを示した (Photo. 4). 16.44% Al 合金は 1000° 初期酸化膜においても 700° 酸化膜と類似の回折像を与えた。すなわち Photo. 5 およ

Photo. 4 Diffraction pattern obtained from oxide film of annealed 22.50% Al-Fe alloy heated in air at 700° for 5 min.

Photo. 5 Diffraction pattern obtained from oxide film of annealed 16.44% Al-Fe alloy heated in air at 1000° for 3 min.

金の 1000° 初期酸化膜は前者と全く異なり, 第 1 報⁽¹⁾で報告した 19.30% Al 合金の 1000° 初期酸化膜とよく類似した。すなわちこれら合金の高温初期酸化膜の電子回折像は Fig. 1 の通り γ - Al_2O_3 結晶のとともに主として α - Al_2O_3 結晶の回折環を顕著に示し, それにひきかえ α - Fe_2O_3 結晶の回折強度がきわめて弱まった (Photo. 6).

Photo. 6 Diffraction pattern obtained from oxide film of annealed 19.80% Al-Fe alloy heated in air at 1000° for 3 min.

以上の実験結果これら焼鈍炉冷合金はいずれも 700° 初期酸化膜が主として α - Fe_2O_3 結晶からの回折像を示したが, これはかかる Al 濃度の合金では 700° 空気中の短時間加熱で Al の選択酸化により形成される γ - Al_2O_3 皮膜が未だ緻密に表面を被覆し得ず, 表面へ移行した Fe 原子が酸化したためであろう。また 16.44% Al 合金の 1000° 初期酸化膜の電子回折像は主として α - Fe_2O_3 の存在を示したが, これもかかる Al 濃度では 1000° 短時間酸化で γ - Al_2O_3 皮膜の発達も顕著でなく, かつ表面層に形成した α - Fe_2O_3 の Al による還元も未だ十分行われ得なかつたことを示すものと思われる。ところが, 19.80% および 22.50% Al 濃度の合金になると, 1000° 空気中酸化初期に Al の直接選択酸化による γ - Al_2O_3 結晶の生成が促進されると相まって, 表面層に形成された α - Fe_2O_3 の Al による還元も顕著となりその結果初期酸化膜は主として α - Al_2O_3 および γ - Al_2O_3 結晶からの回折像を示したものと考えられる。

(2) 焼入合金の高温酸化膜

前記の実験に用いたと同 Al 濃度の合金すなわち 16.44% Al, 19.80% Al および 22.50% Al-Fe 合金を 1000°, 1hr 焼鈍後水中急冷し, 表面をエメリー紙 1 番で研磨後それぞれ 700°, 5 min および 1000°, 3 min 空気中加熱し, 表面形成酸化膜の電子回折透過による観察を試みた。

Photo. 7 の通り発達した酸化物結晶の選択的方位配列を示した。しかもその回折像の示す結晶面間隔は Table 2 のように α - Fe_2O_3 と γ - Al_2O_3 結晶のものに一致した。またこの合金試料の 1000° 初期酸化膜も 700° の場合と同じくきわめて発達した α -

16.44% Al 合金焼入試料は 700° 初期酸化膜が Photo. 7 の通り発達した

び Fig. 1 から判る通り高温酸化膜は主として α - Fe_2O_3 とその他二三の γ - Al_2O_3 あるいは α - Al_2O_3 結晶からの回折環を示した。ところが 19.80% Al および 22.50% Al 合

(7) S. Miyake: Sci. Pap. I. P. C. R., 29 (1936), 167.

Table 2 Lattice spacings observed from oxide film of quenched 16.44 % Al-Fe alloy heated in air at 700° for 5 min.

Electron diffraction data (obs.)		X-ray diffraction data for $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2)			
d (Å)	I	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ d (Å)	I	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ d (Å)	I
3.67	m. st.			3.67	0.7
2.69	st.			2.689	1.0
2.50	v. st.			2.508	0.8
2.39	m. st.	2.381	0.8		
2.20	st.			2.198	0.7
1.97	st.	1.973	1.0		
1.83	m. st.			1.833	0.7
1.69	m. st.			1.688	0.8
1.59	w.			1.593	0.4
1.52	w.	1.513	0.3		
1.47	m. st.			1.481	0.7
				1.448	0.8
1.39	st.	1.392	1.0		

Fe_2O_3 と $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の混晶からなる回折像を与えた。

19.80 % Al 合金および 22.50 % Al 合金の焼入試料はほとんど類似の高温酸化挙動を示した。すなわちいずれの合金も 700°, 5 min の空气中酸化で、その酸化面は 16.44 % Al 合金同様きわめて発達した結晶からの回折像を示した。しかも初期酸化膜は発達した $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶からの回折環を主とし、その他スピネル型酸化物あるいは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の回折環も多少混在した。またこの両合金とも焼鈍炉冷した試料では、1000° 初期酸化膜が主として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶からの回折像 (Photo. 6) を与えたが、焼入した試料は 1000° 初期酸化膜がいずれも結晶の発達した $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の

Photo. 8 Diffraction pattern of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ formed on quenched 19.80% Al-Fe alloy oxidized in air at 1000° for 3 min.

みの存在からなる回折像を示した (Photo. 8)。同じ高温酸化挙動は 19.30 % Al 合金の焼入試料についても観察された。本実験で明らかになったようにかかる Al 濃度の合金は、焼鈍後炉冷および水中急冷により初期酸化挙動を異にしたがその原因が熱処理条件の差による焼入歪に基づくか、あるいはその他合金地金の組織学的相違などに基づくかは未だ明らかでないが今後研究すべき興味ある問題である。いずれの合金とも 1000° 焼鈍後焼入することにより炉冷の場合に比し、合金初期酸化挙動は当該 Al 濃度よりも高 Al 合金と類似することが認められた。就中本実験に用いた 19.30 %, 19.80 % および 22.50 % Al 合金は焼入することにより

1000° での酸化初期に合金表面がいずれも発達した $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶のみにより緻密に被覆され、これら合金を焼鈍炉冷した場合 1000° 初期酸化膜が主として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ からなつた事実と異なり、あたかも第 1 報⁽¹⁾に報告した 28.60 % Al 合金のごとく高 Al 合金の高温酸化と類似の現象を呈した。このことは Fe-Al 合金を高温から急冷することにより酸化初期の Al の直接選択酸化現象を著しく促進し、しかもその結果形成される Al_2O_3 が $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ となることを間接的に証明している。

IV. 総 括

19.30 % Al 合金の 600~1000° 初期酸化膜の電子回折透過結果、本合金および 19.80 % 22.50 % Al 合金表面には約 700° 以上での酸化初期に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 皮膜が形成されはじめ、約 900° での酸化初期には主として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶からなる耐熱性皮膜で表面が緻密に被覆されることが判つた。また 16.44 %, 19.30 %, 19.80 % および 22.50 % Al 合金の 1000°, 1 hr 焼鈍後炉冷および水中急冷処理は、これら合金の高温初期酸化挙動に著しい影響を与えた。すなわちこれら合金の焼入処理は当該合金よりも高 Al 濃度合金と同様に Al の選択酸化現象が促進されその結果 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ など酸化鉄の形成を抑制した。就中 19.30 %, 19.80 % および 22.50 % Al 合金の 1000° 初期酸化では炉冷試料が主として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ により被覆されたのと異なり、焼入試料は結晶の発達した $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみにより被覆された。

本研究と従来の諸研究の結果を比較検討することにより Fe-Al 合金の 600~1000° 酸化初期における $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ および $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成過程は次のように考えられた。Fe-Al 合金の酸化における Al_2O_3 生成反応は次の二つの化学反応によることは明らかである。しかも約 700° 以下の温度

では (1) 式のみ反応が、また約 700° 以上、800° では (1) 式と同時に (2) 式の反応がおこることは本実験結果からのみならず、I. I. Kornilov⁽⁵⁾ の Fe-Cr-Al 合金の高温酸化スケールの生成機構に関する研究報告からも推論される。このさい (1) 式の反応で Fe-Al 合金中の Al が直接酸化されて形成される Al_2O_3 は cubic 型の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ となり、(1) 式で $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ とともに形成される Fe_2O_3 は rhombohedral 型の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ となることは著者の本研究結果からも明らかである。また約 700~800° 以上では (2) 式の反応が始まり、(1) 式の反応結果生成した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を Al が還元して形成される Al_2O_3 結晶は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 結晶の型を踏襲して rhombohedral 型の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ となり易いことが、本研究結果と従来の研究結果の比較検討により推察された。