Fe-Si および Fe-Si-Al 合金の高温酸化被膜*

梶山 正孝** 中山 忠行***

Masataka Sugiyama and Tadayuki Nakayama: On Oxide Films of Fe-Si and Fe-Si-Al Alloys at High Temperature. The present authors made observation on oxide films and scales produced on the surface layers of Fe-Si alloys (ca. 1~6% Si) and Fe-Si-Al alloys (ca. 1~6% Si-1~6% Al), when the alloys came into contact with air at high temperatures (700~1200°) by using the transmission electron diffraction and X-ray diffraction methods. Thereby the authors detected the special heat-resisting films consisting of amorphous oxides or fine Al_2O_3 crystals which were formed on the surfaces of Fe-Si and Fe-Si-Al alloys in the earliest stage of oxidation at 700°C and 1000°C (Table 1). The amorphous oxide films produced on the alloys at 700°C for 5 min and 1000°C for 2 min changed into α -cristobalite crystals by reheating the films at 1200°C for 3hr. The present studies also clarified experimentally that SiO_2 (α -quartz, α -cristobalite and α -tridymite, and Fe_2SiO_4 crystal layers are formed inside the iron oxide scales on the surfaces of Fe-Si alloys oxidized in air at 1100°C and 1200°C (Table 2).

(Received April 20, 1959)

I. 緒 言

鉄鋼に Si あるいは Si と同時に Al が添加されると、その酸化抵抗が増大することはよく知られた事実である。Fe-Si 合金の高温酸化に関してはすでに多くの研究が行われ (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8) (9) (10) (11), 1100° までの温度での酸化

では合金中の Si 含量の増加と共に酸化増量が減少することが知られている。しかしながら 1200° の高温にさらされ

** 東京大学工学部冶金学教室

*** 早稲田大学第一理工学部金属工学科

* 1959 年 4 月本会東京大会に発表

(1) 三島, 梶山: 鉄と鋼, **30**(1944), 231.

(2) 三島, 梶山: 鉄と鋼, **36**(1950), 184.

(3) 三島, 梶山: 鉄と鋼, **36**(1950), 317.

(4) E. Scheil, K. Kiwit: Arch. Eisenhütt., **9**(1936), 405.

(5) W. Hessenbruch, W. Rohn: *Heraeus Vakuum-schmelze*, 1923-33, p. 247.

(6) A. Portevin, E. Prétet, H. Jolivet: Rev. Métall., **31**(1934), 101; 186; 219.

(7) M. Baeyertz: Trans. Amer. Soc. Metals, **43**(1951), 426.

(8) G. Bandel: Arch. Eisenhütt., **15**(1941), 271.

(9) I. I. Kornilov, A. I. C. R. Shpikelman: Acad. Sci. URSS, **53**(1946), 805; **54**(1947), 511.

(10) L. B. Pfeil: J. Iron Steel Inst., **119**(1929), 501; **131**(1931), 237.

(11) A. U. Seybolt, E. I. Alessandrini: Trans. Metall. Soc. AIME, (1958), 507.

ると約 7% までの Si 含有合金ではかえって酸化増量の増加が見られた⁽¹⁾。さらに高 Si-Fe 合金がすぐれた耐高温酸化性を示す原因の一部としては、合金表面が主として SiO₂ よりなる保護層で被覆されることに基ざっている⁽³⁾。Fe-Si 合金のみならず Fe に Si と同時に Al を添加しても耐酸化性合金が得られるが⁽⁴⁾、この系の合金の耐酸化限界温度は Fe-Si 合金よりもやや低いところに見出されている⁽²⁾。

本研究においてはこれら Fe-Si 系ならびに Fe-Si-Al 系合金について、空気中高温酸化 (700~1200°) の初期に合金表面に接して形成される SiO₂ あるいは Al₂O₃ など特別な耐熱性保護被膜を酸化膜の電子回折透過により微視的に検出すると同時に、これら耐酸化性被膜の形成に及ぼす合金元素とその含量あるいは酸化温度の影響を究明した。さらに主として Fe-Si 合金の空気中 1100° および 1200° における比較的長時間酸化スケールを X 線ディフラクトメーターにより観察し、合金元素含量および酸化温度の相異がスケール生成過程、なかんずく耐熱性保護層の形成に及ぼす影響を調べた。

II. 試料および実験

本研究に用いた Fe-Si 合金および Fe-Si-Al 合金の種類と化学組成は Table 1 (Ⅲ. 実験結果と考察) に掲げた。

Table 1 Electron diffraction data obtained from oxide films formed on Fe-Si and Fe-Si-Al alloys at high temperatures.

Specimens			Oxide films	
No.	Si (wt%)	Al (wt%)	700°, 5min	1000°, 2min
FS 1	0.84	—	α -Fe ₂ O ₃ , (Sp.), Am.	α -Fe ₂ O ₃ , (Sp.), Am.
FSA 1	0.82	0.91	α -Fe ₂ O ₃ , (Sp.), Am.	α -Fe ₂ O ₃ , (Sp.), Am.
FSA 2	0.82	2.36	α -Fe ₂ O ₃ , Am.	α -Fe ₂ O ₃ , (Sp, Al ₂ O ₃)
FSA 3	1.07	6.39	α -Fe ₂ O ₃ , (Al ₂ O ₃)	α -Fe ₂ O ₃ , (Al ₂ O ₃)
FS 2	3.03	—	α -Fe ₂ O ₃ , Am.	α -Fe ₂ O ₃ , Am.
FSA 4	3.00	1.00	α -Fe ₂ O ₃ , Am.	α -Fe ₂ O ₃ , Am.
FSA 5	3.01	2.86	α -Fe ₂ O ₃ , Am.	α -Fe ₂ O ₃ , (Al ₂ O ₃)
FSA 6	3.16	6.07	α -Fe ₂ O ₃ , (Al ₂ O ₃)	α -Fe ₂ O ₃ , (Al ₂ O ₃)
FS 3	5.59	—	α -Fe ₂ O ₃ , Am.	α -Fe ₂ O ₃ , Am.
FSA 7	5.82	1.35	α -Fe ₂ O ₃ , Am.	α -Fe ₂ O ₃ , Am.
FSA 8	5.67	3.15	α -Fe ₂ O ₃ , Am.	α -Fe ₂ O ₃ , (Al ₂ O ₃)
FSA 9	6.37	6.61	α -Fe ₂ O ₃ , (Al ₂ O ₃)	α -Fe ₂ O ₃ , (Al ₂ O ₃)

Sp. = Spinel type oxide, Am. = Amorphous film,
() = Weak pattern.

通りで、いずれも電解 Fe, 99.8% の金属 Si ならびに 99.997% Al を使用して約 10⁻⁴mmHg の真空中で高周波加熱によつて溶解したものである。Fe および Si の溶け落ち後、Fe-Si-Al 合金では真空中で Al を添加し、いずれの合金も約 20~30 min 間加熱攪拌したのち内径 20 mm, 高さ 150 mm のシェル鑄型中に真空鑄造し総量各々約 200g の鑄塊とした。これら鑄造合金は鑄造歪および組成均質化のために約 1150° で 2hr 焼鈍後炉冷した。その後各焼鈍合金からそれぞれ直径約 15 mm, 厚さ 5 mm の試片を切りとり表面をエメリー紙 0 番まで研磨した後メタノール、エーテルの順に脱脂洗浄して乾燥空気で乾かし

た。これら試片をそれぞれ磁製ボートにのせ、あらかじめ所定の温度に加熱保持した横型エレマ炉中に挿入し、大気中雰囲気による酸化を行つたのち空冷した。まず Fe-Si および Fe-Si-Al 合金の空気中 700°, 5min 間ならびに 1000°, 2 min 間酸化膜を合金から剥離し、80~90 kV の加速電子線で透過することにより主として酸化初期の耐熱性保護膜の微視的検出を行つた。またこのさい初期酸化膜内層には非晶質物質からの回折像を与える透明薄膜の形成を認めた合金もあり、著者らは一例として 3.03% Si-Fe 合金 (FS 2) を用いてその 700°, 5min 間酸化膜内層に形成された非晶質薄膜を空気中で 1200° に 3hr 加熱して結晶化をはかつたもの、および高 Si-Fe 合金 (FS 3, 5.59% Si) の 1200°, 5 min 間および 30 min 間空気中加熱にさいして合金表面に接して形成された耐熱性被膜について電子回折透過観察を行つた。さらに Fe-Si 合金については 1100°, 5hr ならびに 1200°, 3hr 空気中加熱で形成した酸化スケールの X 線回折を試み、主として合金中の Si 含量および酸化温度がスケール内層の耐酸化性保護層に与える影響を調べた。

初期酸化膜は体積比 50:1 のメタノール、臭素の常温溶液を用い、その中に酸化試片を約 5~10 hr 浸漬して酸化膜直下の合金を溶かすことにより地金表面から剥離された。さらに X 線回折用酸化スケールは、外層、内層に区別できるほど厚化したものはそれぞれを概略分離し、また薄いスケールは全スケールを微粉末としてガラス平板上に塗布し、理学電機製 X 線ディフラクトメーターにより観察した。対陰極としては Fe を用い、管球電圧および電流はそれぞれ 3030 kVP, 8 mA とし走査範囲を 20~80° 間にとつて 2°/min の速度にて自記録させた。

III. 実験結果と考察

1. Fe-Si および Fe-Si-Al 合金の初期酸化膜

0.84% Si-Fe 合金 (FS 1) を空気中で 700° および 1000° に短時間加熱保持すると合金表面にはいずれも α -Fe₂O₃ および Fe₃O₄ など酸化鉄よりなる灰黒色を帯びたスケール状被膜が形成された。この外層酸化膜は相当厚化しており、本研究で用いた 80~90 kV の加速電子線では透過し難かつた。しかしながらその内層からは透明薄膜が得られ、この電子回折透過像は Photo. 1 に示したようにきわめて diffuse な回折環とともに比較的微細かつ少量の Fe₃O₄ ならびに α -Fe₂O₃ 結晶からのものと思われる強度の弱い回折環の混在を示した (Table 1)。すなわち本合金は 700° および 1000° 酸化初期にすでに合金表面に接して非晶質薄膜が形成され、しかもこの薄膜は電子線透過にさいして charge up 現象を呈することから SiO₂ など絶縁物質からなることが推論される。つぎに約 1% Si とともに約 1~6% Al を含有した合金 (FSA1~3) の空気中 700° および 1000° での初期酸化膜は FS 1-

ほど厚化せず耐酸化性もよくなった。Table 1 にも示した通り約 1% Si と同時に約 1% および 2% Al を含有した Fe-Si-Al 合金

Photo.1 Diffraction pattern obtained from inner oxide film of 0.84% Si-Fe alloy heated in air at 700° for 5 min.

た Fe-Si-Al 合金 (FSA 1 および 2) の 700° 酸化では合金表面は FS 1 同様 α -Fe₂O₃ を主体とした外層酸化膜とその内層の非晶質薄膜によって被覆されたが、約 6% Al を含有した FSA 3 の同

条件酸化では酸化膜は α -Fe₂O₃ を主体とした酸化鉄のものとともに強度は弱い γ -あるいは α -Al₂O₃ 結晶の存在を示す回折環を示し、非晶質薄膜を電子回折的に検出することができなかった。

これら Fe-Si-Al 合金の 1000° での空气中酸化初期には、約 2% Al を含んだ FSA 2 ですでに合金表面は α -Fe₂O₃ を主体とした酸化鉄被膜とともに、合金表面は Al₂O₃ 薄膜により被覆されることが判明した (Photo.2, Table 1)。

Photo.2 Diffraction pattern obtained from oxide film of 0.82% Si-2.36% Al-Fe alloy heated in air at 1000° for 2 min.

しかも本合金の 700° 初期酸化膜内層に認められた非晶質被膜は、1000° 酸化初期にはその形成を認めることが出来なかつた。その他本実験で用いた Fe-Si-Al 合金のう

ちこのように酸化初期に Al₂O₃ 結晶で被覆されたものはいずれも非晶質被膜の形成が認められなかつたが、これは酸化初期に合金表面が Al₂O₃ 被膜で覆われると、これを通しての Si の表面への拡散、あるいは O₂ の内部への浸透が抑制され、その結果 SiO₂ よりなるとされる非晶質被膜の成長が阻止されたためであろう。さらに多量の Si を含んだ Fe-Si-Al 合金 (FSA 4~9) も類似の初期酸化挙動を示した。すなわち Table 1 に示した通り、700°, 5 min 間酸化では約 3% および 6% Si と同時に約 1% および 3% の Al を含んだ合金 (FSA 4, 5, 7 および 8) の酸化膜はいずれも α -Fe₂O₃ 結晶を主体とした外層と非晶質薄膜からなる内層に大別された。また約 6% Al を含んだ合金 (FSA 6 および 9) では 700° 酸化初期に α -Fe₂O₃ を主体とした外層被膜の内層に非晶質被膜の形成が認められず、それに代つて Al₂O₃ 被膜の形成を認めた。しかしながらからる高 Si 合金でも約 3% Al を含んだ FSA 5 および 8 は、1000° 空气中加熱初期にすでに合金表

面に接して Al₂O₃ 被膜の形成が認められ、それに反して非晶質薄膜の形成を電子回折的に観察することは出来なかつた。

次に Fe-Si 合金あるいは Fe-Si-Al 合金の 700° および 1000° 酸化初期に α -Fe₂O₃ を主体とした酸化鉄被膜の内層に認められた SiO₂ からなると推論される非晶質被膜の正体を究明するため、一例として 3.03% Si-Fe 合金 (FS 2) の 700°, 5 min 間酸化膜内層の非晶質薄膜を 1200° で 3 hr 空气中加熱して結晶化をはかつた後電子回折透過を試みた。その結果 Photo.3 に掲げたようにきわめて発

Photo.3 Diffraction pattern obtained from α -cristobalite crystals which were produced by heating the amorphous film formed on Fe-Si alloy (700°, 5 min, 3.03% Si) at 1200° for 3 hrs.

達した結晶となり、しかも回折環の示す面間隔の測定結果から本条件での結晶化後の薄膜は主として α -cristobalite (tetragonal, $a_0 = 4.973 \text{ \AA}$, $c_0 = 6.96 \text{ \AA}$)⁽¹²⁾ と少量の α -Fe₂O₃ 結

晶からなることが判明した。すなわち Fe-Si および Fe-Si-Al 合金の 700° あるいは 1000° 酸化初期に合金表面に接して形成された非晶質被膜は主として SiO₂ からなることが外挿的に判明した。

つぎに 5.59% Si-Fe 合金 (FS 3) をそれぞれ空气中で 1200°, 5 min 間加熱後空冷あるいは水中急冷して表面酸化膜を剥離すると、いずれの場合にも灰黒色の酸化鉄スケール内層に透明薄膜の形成が認められた。これら透明薄膜の電子回折透過像はいずれも類似し、きわめて発達した結晶の存在を示し (Photo.4), 回折環の示す面間隔の相対的位置ならびに強度を模式的に図示した Fig.1 から

Photo.4 Diffraction pattern obtained from inner oxide film of 5.59% Si-Fe alloy heated in air at 1200° for 5 min.

明らかなように酸化膜は主として α -quartz (hexagonal, $a_0 = 4.913 \text{ \AA}$, $c_0 = 5.405 \text{ \AA}$)⁽¹³⁾ 結晶から成り立つことが判つた。しかもこの α -quartz 被膜は 1200° でさらに 30 min 間加熱空冷後電子線透過すると、Fig.1 から明かなように α -quartz 結晶とともに α -cristobalite からの明瞭な

(12) Swanson, Tatge: JC Fel Reports, NBS, (1949).

(13) Swanson, Fuyat: NBS Circular 539, Vol. III (1953).

回折環を示し、1200° 加熱により quartz が一部 cristobalite に変態したことが判った。つぎに本合金を 1200°

Fig.1 Diffraction pattern diagrams representing positions and relative intensities of rings in patterns detected from oxide films formed on 5.59% Si-Fe alloy.

で 30 min 空気中加熱すると表面は青黒色の酸化鉄からなると思われるスケールにより被覆され、その酸化スケール

Photo.5 Diffraction pattern obtained from inner oxide film of 5.59% Si-Fe alloy heated in air at 1200° for 30 min.

内層には比較的に透明な薄膜の形成が認められた。この薄膜の電子回折透過結果は Photo.5 に示す通り相当発達した fayalite すなわち Fe_2SiO_4 (orthorhombic $a_0=$

$4.80 \text{ \AA}$, $b_0=10.50 \text{ \AA}$, $c_0=7.40 \text{ \AA}$)⁽¹⁴⁾ 結晶の存在を示す回折像を与えた (Fig.1)。

2. Fe-Si 合金の高温酸化スケール

約 1%, 3% および 6% Si-Fe 合金を 1100°, 5hr あるいは 1200°, 3 hr 酸化したのちこれら合金表面に形成されたスケールを X 線ディフラクトメーターにより観察したが、そのさい主としてスケール内層から得られた結晶を Table 2 に総括した。すなわち 0.84% Si-Fe 合金 (FS 1) の 1100° 酸化面は鉄鋼上のスケールと同様、表面から $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 および FeO 層からなるスケールで被覆され、その内層には酸化鉄中の主として FeO 相とともに Fe_2SiO_4 相の存在が比較的に明瞭に認められ、 SiO_2 相は検出できなかった。しかしながら 3.03% Si-Fe 合金 (FS 2) の 1100° 酸化スケール内層には前者の場合と異なり、Table 2 に示した通り $\alpha\text{-quartz}$ が比較的に明瞭に認められるとともに $\alpha\text{-cristobalite}$ および $\alpha\text{-tridymite}$ (orthorhombic, $a_0=9.88 \text{ \AA}$, $b_0=17.10 \text{ \AA}$, $c_0=16.3 \text{ \AA}$)⁽¹⁵⁾ 結晶の面間隔に一致する回折線が強度は弱いながら二三検出され、それに反し FeO 相の存在を示す回折線は認められなかつ

た。さきに三島, 相山⁽³⁾は Fe-Si 合金の 1100°, 1 hr 酸化スケール層について研究を行い、Si 含量の増加とともに

Table 2 X-ray diffraction data obtained from inner oxide scales formed on Fe-Si alloys at high temperature.

Specimens	Oxide scales	
	1100°, 5 hr	1200°, 3 hr
0.84% Si-Fe alloy	$\text{Fe}_2\text{SiO}_4, \text{FeO}, \text{Fe}_3\text{O}_4, (\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$	—
3.03% Si-Fe alloy	$\alpha\text{-quartz}, (\alpha\text{-cristobalite}, \alpha\text{-tridymite}), \text{Fe}_3\text{O}_4, \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{SiO}_4, \text{FeO}, (\text{Fe}_3\text{O}_4)$
5.59% Si-Fe alloy	—	$\text{Fe}_2\text{SiO}_4, (\alpha\text{-tridymite})$

() = Weak pattern

に FeO 相の厚さが急激に減少し約 2% Si 以上では FeO 層が消失することを顕微鏡観察で認めているが、X 線回折による本実験結果も酸化時間を異にしたが全く類似なスケール構造であることが推論された。しかしながら 3.03% Si-Fe 合金でも 1200° では 3 hr 酸化スケール内層にはすでに SiO_2 層を認めず、内層は主として Fe_2SiO_4 相と少量の FeO 相の混晶からなることが判った。すなわち 1200° では SiO_2 被膜がその上層に生成した酸化鉄中の FeO 相と反応して Fe_2SiO_4 相となつて消失し、なお余剰の FeO 相がともに検出されたものと思われる。事実 Si 含量のさらに多い 5.59% Si-Fe 合金 (FS 3) の 1200° 酸化スケール内層は主として Fe_2SiO_4 相からなっており、前者の場合と異なつて FeO 相の存在を示す回折像を与えず、むしろ強度は弱いながら SiO_2 中の主として $\alpha\text{-tridymite}$ 結晶の面間隔に相当した二三の回折線を示した。すなわちかかる Si 含量では 1200°, 3 hr 酸化で合金表面には相当緻密に SiO_2 保護層が発達し、この外層に形成された酸化鉄スケール中の FeO 相の発達も顕著でなく、FeO 相はほとんどすべてが SiO_2 相と反応して Fe_2SiO_4 相となり合金表面に接しては未反応の SiO_2 被膜層が残存している状態と思われる。いずれにしても約 3~6% Si-Fe 合金が 1100° では SiO_2 被膜で保護されよい耐熱性を示したが、1200° では酸化鉄スケールの生長も活発となり FeO 相が発達してこれと耐熱性被膜層の SiO_2 相が反応して約 1% Si という低 Si 含有合金の 1100° 酸化の場合と同様 Fe_2SiO_4 相の形成を見て酸化が進行した。しかもスケール内層に溶解現象が認められたが、これは三島, 相山の報文⁽²⁾にもあるように、内層に形成した Fe_2SiO_4 相と FeO 相の共晶点が 1170° 付近にあるためと考えられる。

IV. 総 括

(1) 約 1~6% Si-Fe 合金を空気中、700°, 5 min 間および 1000°, 2 min 間酸化すると酸化鉄被膜の内層にいずれも非晶質被膜の形成が認められた。しかもこの非晶質被膜は 1200°, 3 hr 加熱結晶化後に電子回折透過すると発達した $\alpha\text{-cristobalite}$ 結晶の回折像を示したところから SiO_2 からなることが明らかとなつた。また約 6% Si-Fe

(14) Morgan National Smelting Co. Ltd.

(15) British Museum.

合金を 1200° で 5 min 間酸化後、直ちに水中急冷あるいは空冷すると酸化鉄スケール内層には α -quartz の発達した被膜が認められ、しかもこの quartz 膜を 1200° で 30 min 間加熱すると一部 cristobalite に変化した。さらに本合金の 1200° , 30 min 加熱後のスケール内層被膜を電子回折透過すると発達した Fe_2SiO_4 結晶からの回折像を示した。

(2) Fe-Si-Al 合金の 700° , 5 min 間空気中加熱で形成した酸化膜の電子回折透過結果、約 1~6 % Si にそれぞれ約 1~3 % Al を含んだ合金ではいずれも Fe-Si 合金の場合と類似して α - Fe_2O_3 を主体とした酸化膜の内層に非晶質被膜の形成を見たが、約 6% Al 含有合金では非晶質被膜の形成を認めず、それに代つて γ -あるいは α -

Al_2O_3 の微細な結晶薄膜の形成が認められた。 1000° , 2 min 間酸化でも類似の初期酸化挙動を示したが、この場合は 700° , 5 min 間酸化膜中に Al_2O_3 被膜の形成を検出できなかった約 2~3% Al-Si-Fe 合金ですでに Al_2O_3 被膜の形成が認められ、それに反し SiO_2 の非晶質被膜は検出されなかった。

(3) Fe-Si 合金の酸化スケールの X 線回折結果、 1100° , 5 hr 酸化ではスケール内層として約 1 % Si 合金の場合には Fe_2SiO_4 相と FeO 相が主として認められ、約 3 % Si 合金では主として α -quartz など SiO_2 相が認められた。また 1200° , 3 hr 酸化後のスケール内層としては、約 3% Si 合金では SiO_2 相が消失し Fe_2SiO_4 相と FeO 相が、約 6% Si 合金では Fe_2SiO_4 相とともに α -tridymite など SiO_2 相が認められた。