

# 蒸着アルミニウムめっきFe-Cr-Al合金箔上に形成したアルミナ皮膜の相転移

安藤 敦司\*・谷口 滋次\*<sup>2</sup>・柴田 俊夫\*<sup>2</sup>

Phase Transformation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Scales Formed on Al-deposited Fe-Cr-Al Alloy Foil

Atsushi ANDOH, Shigeji TANIGUCHI and Toshio SHIBATA

**Synopsis :** The phase transformation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formed on an Al-deposited Fe-Cr-Al alloy foil and an Fe-20Cr-5Al alloy foil of the similar composition, and their oxidation kinetics have been studied in air at 1073-1373K using XRD, SEM and SIMS.

It was found that the deposition of Al promotes the growth of metastable aluminas. The transformation of metastable Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formed on the Al-deposited foil is slower than that on the alloy foil. The values of  $k_p$  for the growth of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the Al-deposited foil is smaller than that on the alloy foil in the temperature range 1273 to 1373K. These are attributable to the purity of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> initially formed on Al-deposited foil.

The phase transformation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is reflected by the scale morphology. The nucleation of  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> occurs on the surface of granular  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> having a shape of whisker grows on the oxide surface. The morphology of whiskers is more round, after  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transforms to  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. We obtained the TTT diagrams for the phase transformation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales formed on both foils in air in the temperature range 1073 to 1373K.

**Key words :** oxidation ; aluminum deposition ; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales ; phase transformation ; morphology.

## 1. 緒言

Fe-Cr-Al合金は高温酸化性雰囲気中で表面にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜を形成し、優れた耐高温酸化性を示すことから、近年、この合金箔は自動車の排ガス浄化用触媒の担体材料として使用されている<sup>1,2)</sup>。しかし、板厚が約50 $\mu$ mと薄く、体積のわりに表面積が大きいので、高温酸化性雰囲気中で長時間使用すると、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜の成長により合金中のAlが枯渇し、Cr酸化物あるいはFe酸化物が急速に成長するBreakaway酸化が発生することが知られている<sup>3-5)</sup>。

これまでに、AlめっきによりAlを富化し、箔の酸化寿命を改善する研究が報告されている。池上ら<sup>6)</sup>は、Alめっき後真空中加熱処理してAlを富化すると、耐高温酸化性が向上するとともに針状の $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生成し易くなると報告している。山中ら<sup>7)</sup>はAlの富化により耐高温酸化性は良好になるが、熱膨張率が大きくなるため、触媒担持用ハニカム構造体の熱疲労を考慮するとAl量は9 mass%以下が好ましいと述べている。

筆者らは蒸着AlめっきFe-Cr-Al合金箔(以下、Alめっき箔)の大气中1323K~1423Kにおける耐高温酸化性を調査し、Alめっき箔は全Al量が同程度のFe-20Cr-5Al合金箔に比べて酸化速度が小さく、長時間優れた耐高温酸化性を有することを報告した<sup>8,9)</sup>。

しかし、これらの報告では、Alめっきを施すことによって、酸化速度やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜の形態等が変わる理由については必ずしも明確にはなっていない。

そこで、本研究では、Fe-20Cr-5Al合金箔とほぼ同じ組成を有するAlめっき箔を用いて、大气中1073~1373Kで酸化試験を行い、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜の形成と相転移に及ぼすAlめっきの影響を検討した。また、皮膜の観察、分析結果からAlめっき箔の高温酸化機構について考察した。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

実験に用いた合金は真空溶解炉で溶製し、200kgの鋼塊とした後、熱間鍛造で板厚60mmのスラブにした。表面切削後に熱間圧延を行い板厚2.5mmのホットコイルとし、焼鈍と冷間圧延を繰り返すことによって、板厚0.05mmの冷延合金箔を作成した。その化学分析値をTable 1に示す。蒸着Alめっきは、Table 1の合金箔Aに連続真空蒸着めっきシミュレ

Table 1. Chemical composition of alloys. (mass%)

alloy	Cr	Al	Ti	La	Ce
A	19.1	3.2	0.16	0.006	0.036
B	20.2	5.1	0.12	0.017	0.043

C<0.01, Si<0.30, Mn<0.30

平成8年9月25日受付 平成8年11月12日受理(Received on Sep. 25, 1996; Accepted on Nov. 12, 1996)

\* 日新製鋼(株)技術研究所(Steel & Technology Development Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd., 5 Ishizu-nishimachi Sakai 592)

\* 2 大阪大学工学部(Faculty of Engineering, Osaka University)

ーター<sup>10)</sup>にて片面当たり1.1 $\mu\text{m}$ ずつ両面に施した。本実験で用いたAlめっき箔はめっき層および合金中のAl量を加え合わせたトータルのAl含有率が4.8mass%であり、Table 1の合金箔Bとほぼ同一の組成を有している。

## 2・2 高温酸化試験と酸化皮膜の性状調査

供試材から50 $\times$ 60mmの酸化試験片を切り出し、アセトンで脱脂して酸化試験に供した。酸化試験は試験片を1枚ずつ入れたアルミナるつぼを静止大気中1173, 1273, 1373Kに設定した電気炉に挿入し所定時間保持後、室温まで冷却するサイクルを繰り返す方法で行った。1サイクルの保持時間は試験開始より90ksまでは36ks, 54ksとし、90ks以降は90ks一定とした。1サイクルごとに冷却後の試験片質量を最小表示量0.1mgの天秤で測定した。また、酸化時間が36ks未済の場合、所定温度に設定した横型管状炉に試験片を挿入し、その温度を熱電対で測定しながら所定時間加熱した後、炉外で空冷した。

酸化皮膜の表面、破面は走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。合金中のAl濃度は断面のSEM-EDX分析により調査した。酸化物の同定はCuK $\alpha$ 線の入射角を1 $^\circ$ に設定した薄膜X線回折装置(XRD)にて行った。また、酸化皮膜中の深さ方向の元素分布を調査するために、二次イオン質量分析装置(SIMS)を用いた。

## 3. 実験結果

### 3・1 高温酸化試験結果

Alめっき箔、合金箔の大気中1173~1373Kにおける酸化曲線をFig. 1に示す。試験時の酸化皮膜の剥離はいずれの試験片にも認められず、酸化皮膜は合金素地と良好な密着性を有していた。

Alめっき箔の酸化は1273, 1373Kでは36ks以降放物線則に従う。1373Kでは1260ks以降急激に酸化し、試験片の表面がそれまでのうすい灰色から局部的に黒褐色に変色した。これは合金中のAlが枯渇し、Breakaway酸化が進行したためである。1173Kにおける酸化増量は36~180ksと900~1440ksの2段階で放物線則に従うという特徴を有していた。とくに、第一段階では1373Kと同程度の非常に大きな酸化速度を示した。

合金箔の酸化はいずれの温度においても90ks以降、放物線則に従う。1373Kでは450ksを超えると急激に酸化し、Alめっき箔に比べて短時間でBreakaway酸化に至る。

Fig. 1の各直線の傾きおよび前報<sup>9)</sup>から得られた放物線速度定数(kp)をArrheniusプロットするとFig. 2のようになる。ここでは、Zrをイオン注入した $\beta$ -NiAl上に $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>あるいは $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が成長する場合のkp<sup>11)</sup>およびFe-30Cr-4Al-0.05Zr合金上に $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が成長する場合のkp<sup>12)</sup>を併記している。合金箔のkpは、これまでに連続酸化法で求められたFe-Cr-Al系合金の値<sup>12,13)</sup>とよく一致している。これに対し、Alめっき

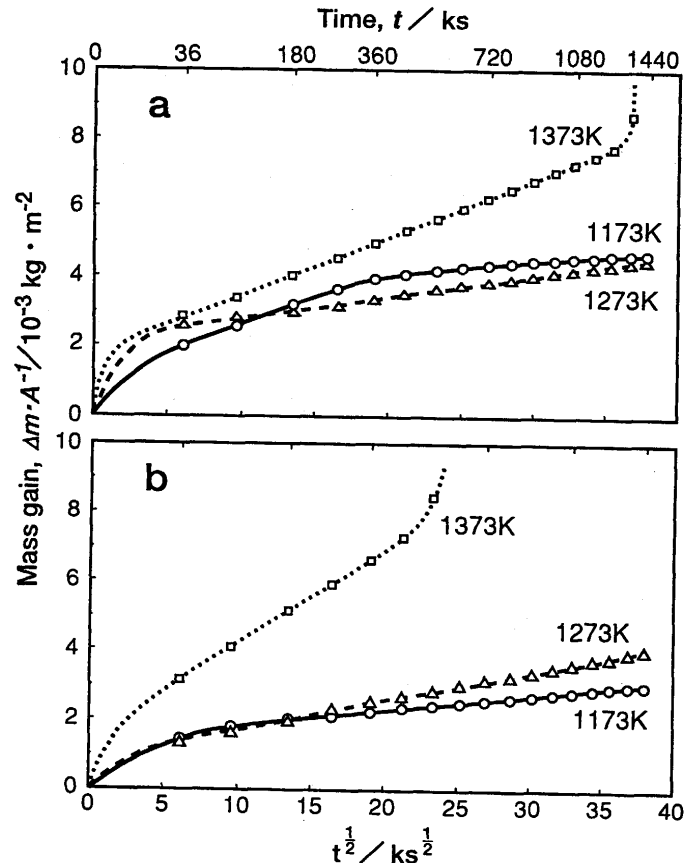


Fig. 1. Oxidation curves for specimens in air. a) Al-deposited foil; b) alloy foil

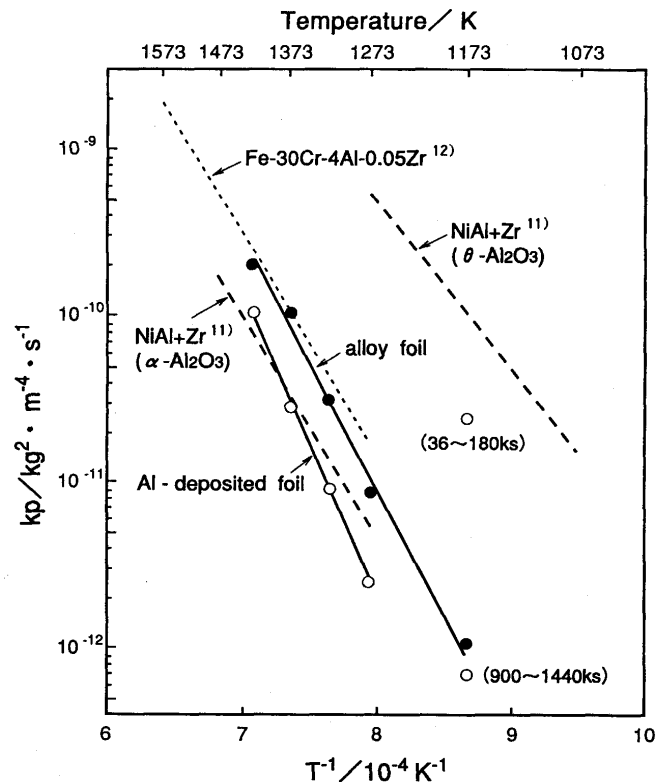


Fig. 2. Arrhenius plot of kp of oxidation for Al-deposited foil and alloy foil together with other researches<sup>11,12)</sup>.

箔のkpは1273~1423Kにおいては合金箔のそれに比べて小さく、 $\beta$ -NiAl上の $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成長時のkpとよく一致している。1173KにおけるAlめっき箔の第一段階のkpはNiAl上の $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成長時のkpに近い値を示し、酸化900ks以降の第二段階のkpは合金箔とほぼ同じ値になることがわかった。

### 3・2 Al濃度の経時変化

1173Kで所定時間酸化させた試験片の合金素地中のAl濃度をSEM-EDXにより分析した結果をFig. 3に示す。分析は断面研磨した試験片を用いて酸化皮膜/合金素地界面から1 $\mu$ mの合金素地表層部と板厚中心部の2箇所で行った。めっき層中のAlは0.3ksの時点ですでに合金中に拡散固溶しているが、表層部のAl濃度は約10mass%と板厚中心部に比べてかなり高い。酸化時間の経過につれてAl濃度分布は均一になり、3.6ks後の表層部のAl濃度は合金箔と同程度の約6mass%となる。3.6ksから360ksにかけてAlめっき箔のAl濃度は合金箔に比べて急速に減少している。これは、Fig. 1の酸化曲線から明らかなように、Alめっき箔が360ksまで急速に酸化し、合金中のAlが消費されるためといえる。

### 3・3 X線回折結果

1173KでAlめっき箔に生成した酸化皮膜のX線回折結果をFig. 4にまとめて示す。各酸化物の回折パターンは図中に示すアルミナ、スピネル酸化物のASTMカードのピークとよく一致した。また、アルミナについては各相の粉末標準試料の回折パターンとも合致していた。

ここで、アルミナの相転移やスピネル酸化物の生成を評価するために、各酸化物の最強ピーク強度を用いて相対強度比を求めた。

Fig. 5は1173KでAlめっき箔、合金箔に生成する酸化物の相対強度比と酸化時間との関係を表している。Alめっき箔の場合、Fig. 5 (a)に示すように、酸化初期に生成した $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は比較的短時間で $\theta$ あるいは $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に転移し、3.6ksから180ksまでは $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>主体の皮膜が成長する。360ks以降になると、 $\theta$ から $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>への転移が進行し、Fe(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を含んだ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>主体の皮膜が成長する。1173Kにお

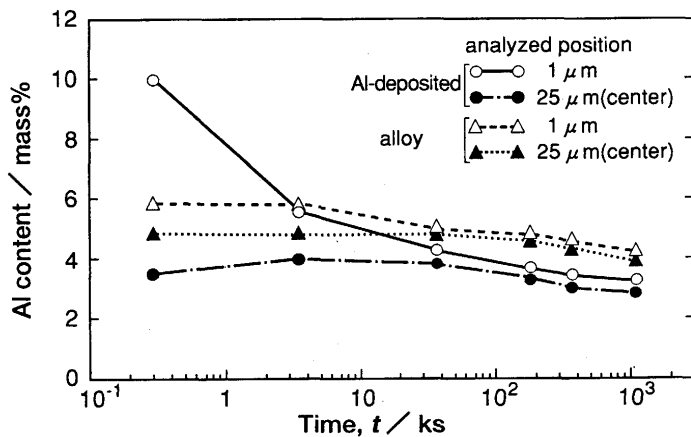


Fig. 3. Change of Al content in specimens with oxidation time at 1173K.

いて、Alめっき箔の第一段階のkpが大きいのは、NiAlの酸化に関してRybeckiら<sup>11)</sup>やBrummら<sup>14)</sup>が報告しているように成長速度の速い $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が成長するためと考えられる。ただし、Alめっき箔には $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単独ではなく $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含んだ皮膜が成長することから、kpの値はFig. 2に示したNiAl上の $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成長時よりも小さくなるものと推察される。

これに対し、Fig. 5 (b)に示すように、合金箔には0.3ksの時点ですでに $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生成しており、Alめっき箔のような $\gamma$ あるいは $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>主体の皮膜は形成されない。

1073~1373Kにおいて、Alめっき箔に生成した酸化物のTTT図をFig. 6に示す。ここで、図中の記号の大きさは各

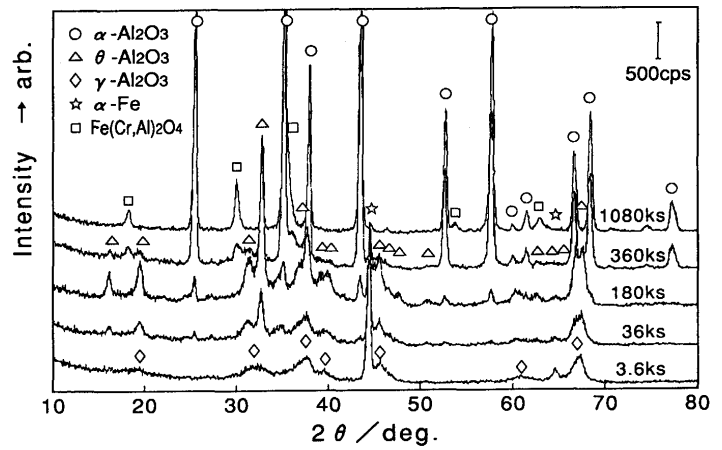


Fig. 4. XRD chart for Al-deposited foil oxidized in air at 1173K for 3.6-1080ks.

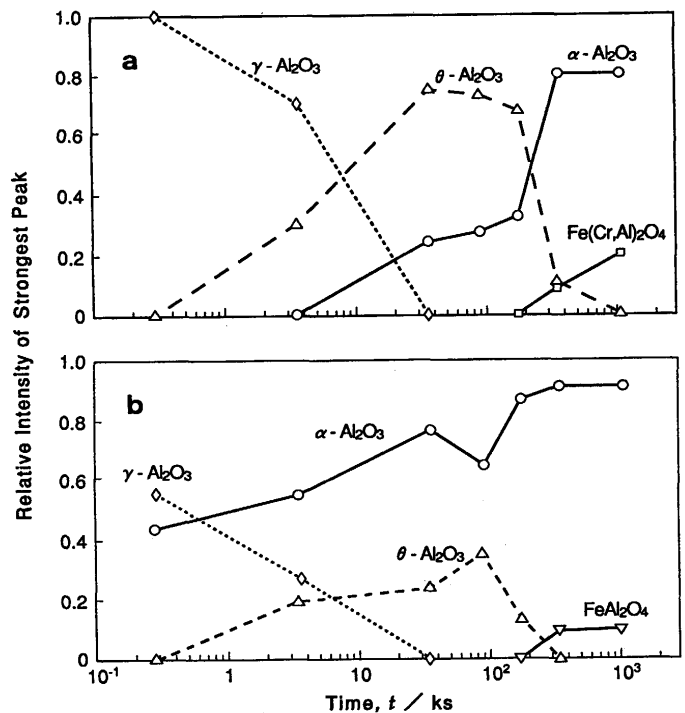


Fig. 5. Transition of oxides formed on specimens at 1173K. a) Al-deposited foil; b) alloy foil

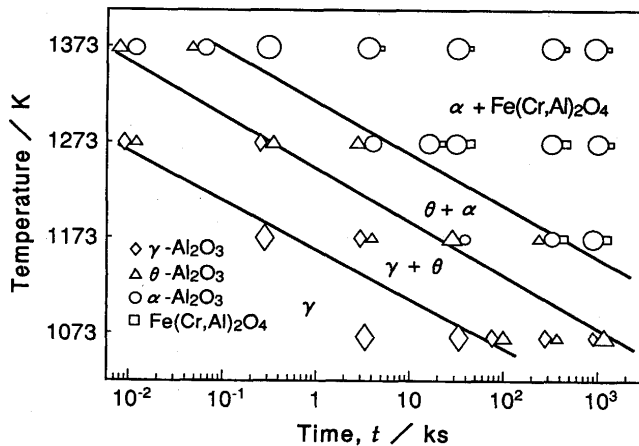


Fig. 6. TTT diagram for the oxides formed on Al-deposited foil.

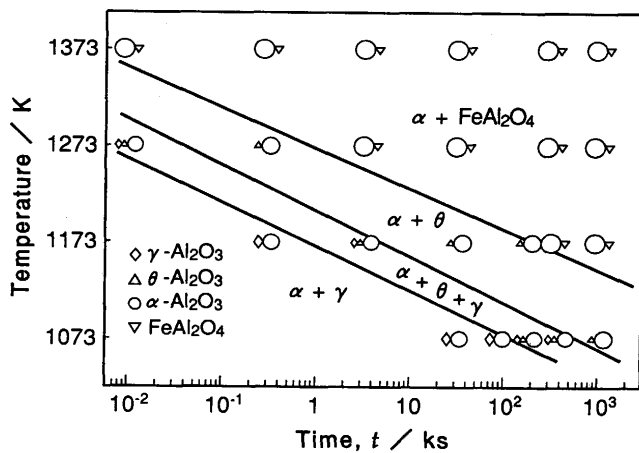


Fig. 7. TTT diagram for the oxides formed on alloy foil.

酸化物の相対強度比を模している。Alめっき箔の場合、低温短時間の酸化では $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ が成長する。より高温あるいは長時間になると $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ が生成するが、 $\gamma \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の転移が遅く、例えば、1073Kでは1080ks後も $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ は認められない。そして、 $\theta$ がほぼ完全に $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ に転移する時点から $\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ が認められるようになる。

Fig. 7は合金箔に生成した酸化物のTTT図を示す。合金箔には酸化初期から $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 主体の皮膜が生成し、遷移アルミナ( $\gamma, \theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )主体の皮膜は認められなかった。また、遷移アルミナの生成領域もAlめっき箔に比べて狭く、比較的短時間で $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ に転移する。

### 3・4 酸化皮膜の表面および破面形態

酸化皮膜の形態、構造は生成する $\text{Al}_2\text{O}_3$ の相により大きく異なる。Fig. 8に1173KでAlめっき箔に生成した酸化皮膜の表面形態を示す。3.6ks後では、(a)に示すように粒状の $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の表面に針状の $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の核が生成している。 $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 主体の皮膜が成長する36~180ksではAlめっき箔の全面に針状結晶が成長する(b), (c)。そして、 $\theta$ が $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

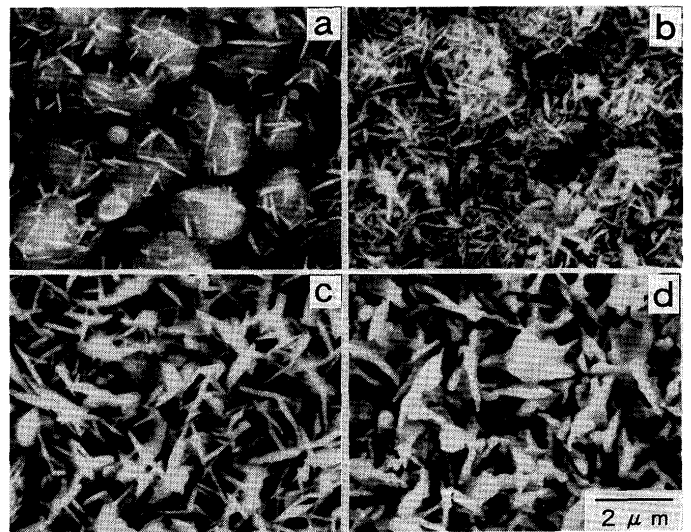


Fig. 8. Outer surfaces of Al-deposited foil oxidized in air at 1173K.  
a) 3.6ks; b) 36ks; c) 180ks; d) 1080ks

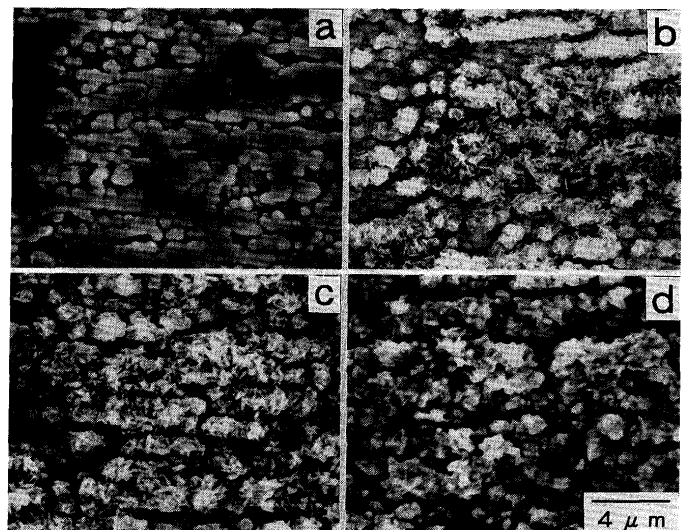


Fig. 9. Outer surfaces of alloy foil oxidized in air at 1173K.  
a) 3.6ks; b) 36ks; c) 180ks; d) 1080ks

に完全に転移した1080ks以降、針状結晶は徐々に丸みを帯びてくる(d)。

Fig. 9は酸化初期から $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 主体の皮膜が成長する合金箔の表面形態である。3.6ksの時点では、圧延方向に沿って不均一に酸化物が生成している(a)。36ks後になると、針状の $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ が局部的に成長する(b)。しかし、時間が経過しても針状結晶はAlめっき箔ほど大きく成長せず(c)、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ に転移した段階では粒状になる(d)。

つぎに、これらの皮膜の破面を観察した結果をFig.10に示す。酸化初期の質量増加が大きいAlめっき箔には3.6ksの時点で、凹凸の大きな $\text{Al}_2\text{O}_3$ 皮膜が厚く成長している(a)。針状結晶は緻密な連続層の上に生成している(c)。 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 主

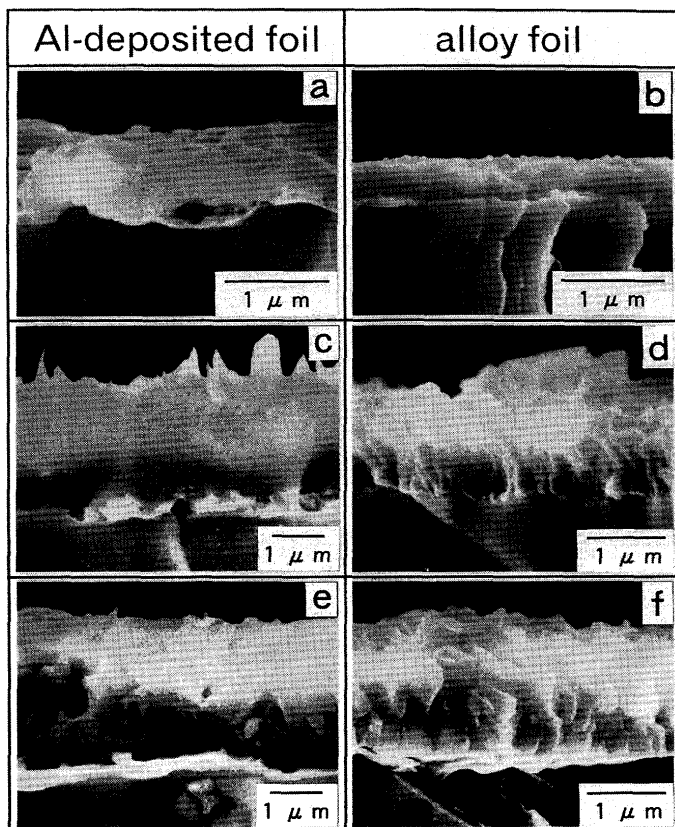


Fig. 10. Fractured sections of specimens oxidized in air at 1173K.  
a), b) 3.6ks; c), d) 180ks; e), f) 1080ks

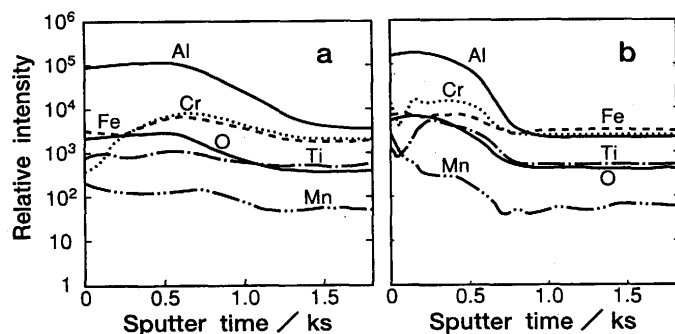


Fig. 11. SIMS depth profiles through the scale formed on specimens oxidized for 3.6ks in air at 1173K.  
a) Al-deposited foil; b) alloy foil

体の皮膜となる1080ks後では、結晶粒の成長が認められる(e)。これに対し、合金箔に生成する初期酸化皮膜は薄くかつ合金素地との界面が平坦である(b)。180ksの時点で合金素地界面近傍で微細な結晶粒が認められる(d)。1080ks後になると合金素地界面から柱状晶が発達しており(f)、Alめっき箔に比べて $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の粒成長が速いことが示唆される。

### 3・5 酸化皮膜中の元素分布

Fig.11は1173Kで3.6ks酸化させた試験片の表面から深さ方向の元素分布をSIMSで分析した結果である。Alめっき箔

に生成した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 皮膜中のFe, Cr強度は表層で低く、合金素地に近いほど高くなっている。また、Ti, Mnの強度は深さ方向でほぼ均一である。これに対して、合金箔の皮膜中のこれら元素の強度レベルはAlめっき箔に比べて高く、Cr, Mnは表層で高くなる傾向を示した。

## 4. 考察

Fe-20Cr-5Al合金箔とほぼ同じ組成を有するAlめっき箔の酸化挙動を検討した結果、Alめっき箔には準安定な遷移アルミナが生成し易く、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ への転移が遅いことが明らかになった。そこで、Alめっき箔に遷移アルミナが成長する理由およびその酸化機構について考察する。

アルミニウムを大気中で酸化すると、723K以上で $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ が生成する<sup>15)</sup>ことから、Alめっき箔の表面には最初に $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ が形成されると考えられる。しかし、773K以上になるとめっき層と鋼との合金化反応が進行してAl-Fe系金属間化合物が形成され、973K以上になると鋼素地へのAlの拡散、固溶が急速に進む<sup>16)</sup>。これまでに、773~1073Kで酸化すると $\beta$ -NiAl<sup>14)</sup>、Fe-12Al<sup>17)</sup>等には $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ が生成することが報告されており、Alめっき箔はFig. 3のように昇温過程を含めた酸化初期に表層が高Al濃度となるので、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ が成長すると考えられる。

酸化時間が経過すると $\gamma$ は $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ に転移し、1073~1273Kでは針状結晶が成長することを多くの研究者が報告している。Rybickiら<sup>11)</sup>は<sup>18</sup>Oトレーサー実験やTEM観察結果から、 $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ はAlを主としたカチオンの外方拡散により成長し、 $\gamma$ や $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶構造がカチオン空孔のネットワークを有しているため $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ に比べて成長が速いと述べている。Moseleyら<sup>18)</sup>は針状結晶の長軸に平行に存在する欠陥がカチオンの外方拡散経路になっていると報告している。また、この欠陥の方向が $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の酸素の最密充填層と一致することから、 $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の構造は $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶構造と密接な関係にあると説明している。

Alめっき箔の場合もFig. 8に示したように粒状の $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の表面から針状の $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ が成長し、そのkpは $\beta$ -NiAl上の $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 成長のkpに近い値を示す。しかし、 $\theta$ が成長する段階では、合金素地表層のAl濃度はFig. 3のように合金箔よりも低くなっており、Al濃度が $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 成長の主要因とは考えにくい。Fig.10(a)からわかるように、Alめっき箔には酸化初期に $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ が厚く成長することから、おそらく $\gamma$ が $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ に転移して形成されたカチオンの外方拡散経路が長時間安定に作用するので、 $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の成長が維持されるものと推察される。

$\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ は最終的に安定な $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ に転移するが、Pintら<sup>19)</sup>は $\beta$ -NiAlに生成した $\theta$ が $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ に完全に転移するのは1273Kで7.2ks後、1173Kで108ks後と報告しており、Fig. 6のAlめっき箔のTTT図とほぼ一致している。 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ に転

移するとスピネル酸化物が認められる理由については明らかになっていない。おそらく、 $\gamma \rightarrow \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の転移により体積が約14%収縮する<sup>20)</sup>ので、Fig. 8の表面形態に変化は認められないものの、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 皮膜に微細な空隙が生じて素地のFe、Crが酸化しやすくなると推定される。

一方、合金箔に酸化初期から $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 主体の皮膜が成長することは、これまでに報告されたFe-Cr-Al合金の酸化挙動<sup>21)</sup>と合致する。Hagelら<sup>17)</sup>はFe-Al合金とFe-Cr-Al合金の酸化挙動を比較し、後者のほうが $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ への転移が速いとしている。Brummら<sup>14)</sup>は $\beta$ -NiAlにCrを添加すると酸化初期に生成した $\text{Cr}_2\text{O}_3$ が $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ と固溶体を形成するために $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ への転移が促進され、さらに $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶粒が微細になり、酸素の内方拡散経路が増大するために、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 成長時のkpが大きくなると報告している。また、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末に $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 等を混合すると $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ への転移温度が著しく低下することがよく知られている<sup>22)</sup>。

Fig.11のSIMS分析結果で、合金箔の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 皮膜中のFe、Cr、Ti、MnレベルがAlめっき箔に比べて高いことから、合金箔の場合は酸化初期に生成したこれらの酸化物が $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ への転移を促進し、kpに影響を及ぼしていると考えられる。

以上に述べてきたように、Alめっきは酸化初期の $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の生成を促進する効果があり、この $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 皮膜がAlめっき箔の酸化速度、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の相転移、形態に大きく影響を及ぼしていると結論づけられる。これにより、Alめっき箔はFe-20Cr-5Al合金箔と著しく異なる酸化挙動を示すものと考えられる。

## 5. 緒言

大気中1073~1373KにおいてAlめっき箔の酸化試験を行い、ほぼ同じ組成のFe-20Cr-Al合金箔の結果と比較して、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 皮膜の形成と相転移に及ぼすAlめっきの影響を検討した。得られた結果は以下の通りである。

(1) Alめっき箔には遷移アルミナ( $\gamma$ ,  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )が生成しやすく、合金箔に比べて $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ への転移が遅い。これに対し、合金箔には酸化初期から $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 主体の皮膜が成長する。これらの違いは、Alめっきが酸化初期に $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の生成を促

進することに起因する。

(2) 1273~1373Kにおける $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 成長時のAlめっき箔のkpは、 $\beta$ -NiAlのkpとよく一致し、合金箔の約30~50%の値を示す。その結果、全Al量が同じ合金箔よりも酸化寿命が長くなる。この差異は $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中の不純物元素量の違いによるものと推察される。

(3) 酸化皮膜の形態は $\text{Al}_2\text{O}_3$ の相転移に伴って変化する。1173Kでは、粒状の $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の表面から針状の $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ が成長し、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ に転移すると針状結晶は丸みを帯びてくる。

(4) Alめっき箔、合金箔に形成される $\text{Al}_2\text{O}_3$ 皮膜の相転移に関するTTT図を作成した。

## 文 献

- 1) M.Nonnenmann : SAE paper 850131, (1985).
- 2) P.N.Hawker, C.Jaffray and A.J.J.Wilkins : SAE paper 880317, (1988).
- 3) 磯部 晋 : 電気製鋼, 58 (1987), 104.
- 4) 平松直人, 宮楠克久, 植松美博 : 日新製鋼技報, 63 (1989), 145.
- 5) 石井和秀, 川崎龍夫 : 日本金属学会誌, 56 (1992), 854.
- 6) 池上雄二, 神谷剛志, 堀岡勝彦, 峠 竹弥 : 材料とプロセス, 4 (1991), 1780.
- 7) 山中幹雄, 大村圭一, 馬場 尚, 八代利之 : 材料とプロセス, 3 (1990), 1846.
- 8) 安藤敦司, 齋藤 実, 内田幸夫, 橋高敏晴 : 材料とプロセス, 4 (1991), 1776.
- 9) A.Andoh, S.Taniguchi and T.Shibata : Oxid. Met., 46 (1996), 483.
- 10) 正木克彦, 三宅日出夫, 惣田正彦, 橋高敏晴, 吉井紹泰 : 日新製鋼技報, 65 (1992), 61.
- 11) G.C.Rybicki and J.L.Smialek : Oxid. Met., 31 (1989), 275.
- 12) 岡部廣文 : 日本金属学会誌, 49 (1985), 891.
- 13) 天野忠昭, 矢島聖使, 齋藤安俊 : 日本金属学会誌, 41 (1977), 1074.
- 14) M.W.Brumm and H.J.Grabke : Corr. Sci., 33 (1992), 1677.
- 15) S.Wernick, R.Pinner and P.G.Sheasby : The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and Its Alloys, Finishing Publication Ltd., (1987), 5.
- 16) 山田利郎, 川瀬尚男 : 鉄と鋼, 72 (1986), 1021.
- 17) W.C.Hagel : Corrosion, 21 (1965), 316.
- 18) P.T.Moseley, K.R.Hyde, B.A.Bellamy and G.Tappin : Corr. Sci., 24 (1984), 547.
- 19) B.A.Pint, J.R.Martin and L.W.Hobbs : Solid State Ionics, 78 (1995), 99.
- 20) J.L.Smialek, J.Doychak and D.J.Gaydosch : Oxid. Met., 34 (1990), 259.
- 21) 例えば, E.A.Gulbransen and K.F.Andrew : J.Electrochem. Soc., 106 (1959), 294.
- 22) 若尾芳之, 日比野泰三 : 名古屋工業技術試験所報告, 11 (1962), 588.