同一タイライン上およびその延長線上のニッケル 基合金の高温酸化*

中 沢 静 夫**, 富 塚 功**, 小 泉 裕**, 宮 崎 昭 光**

** 金属材料技術研究所

High Temperature Oxidation of a Series of Nickel-Base Superalloys on a Single Tie-Line and its Extension*

Shizuo Nakazawa**, Isao Tomizuka**, Yutaka Koizumi**
and Akimitsu Miyazaki**

** National Research Institute for Metals

An investigation was carried out on variation of oxidation behavior to be seen when the alloy compositions shift along a single tie line. The specimens were prepared from the alloys whose composition lay on the tie line of Rene-95 at 760°C or its extension. Oxidation was performed in oxygen at 1000, 1100 and 1200°C. A parabolic law was held for every alloy at 1200°C. A logarithmic law was held for every alloy but one at 1000°C. At 1100°C the behavior was parabolic for the alloys near to the γ -region and logarithmic for the alloys in or near to the γ' -region. The behavior of the intermediate region was near-parabolic in the first half, while it was near-logarithmic in the second. The reactivity generally decreased monotonously towards the γ' -region at all temperatures. The reactivity was, however, higher than the general trend for the alloys which were composed of two phases at the oxidation temperature as well as for the alloys within the γ' -phase region when the oxidation temperature was 1200°C.

Key words: high temperature oxidation, nickel-base alloy, tie-line, parabolic law, logarithmic law

1. 緒 言

同一のタイライン上の各合金の合金全体の組成 $[A]_x$ は合金中の γ 相の組成を $[\gamma]$, γ' 相の組成を $[\gamma']$, γ' 相の量を $x\%$ とするとき,

$$[A]_x = [\gamma] \cdot (100 - x) / 100 + [\gamma'] \cdot x / 100 \quad (1)$$

で表される。ニッケル基耐熱合金の合金設計ではこの x を一つのパラメーターとして使用すると便利なが多い¹⁾。しかし、 x と合金の特性との関係は単純ではなく、これらの合金の酸化特性 $[A]_x$ が γ 相の特性を $\{\gamma\}$, γ' 相の特性を $\{\gamma'\}$ とするとき、同様な式

$$\{A\}_x = \{\gamma\} \cdot (100 - x) / 100 + \{\gamma'\} \cdot x / 100 \quad (2)$$

もしくはこれに類似した単調に変化する式で表される場合はむしろまれである。

われわれはこの点に注目し、同一のタイライン上の合金の機械的特性²⁾ やアノード酸化特性³⁾ について報告してきた。

ニッケル基耐熱合金は高温の酸化性雰囲気で使用されるのが通例であるから、その乾式酸化反応性については多くの研究があり、組成と酸化反応性との関係は関連する研究の中心をなすものの一つである⁴⁾。しかし、乾式酸化をタイライン上の組織という見地から検討した研究は見当らず、 x をパラメーターとして、一連の合金を設計した場合、当該の合金の乾式酸化がどのように変化するのかを十分に推定することができなかった。本研究はこの点を改善することを目的としたもので、Rene-95 の組成を通るタイライン上の合金の常圧の酸素中の1000~1200°Cでの酸化を検討したものである。

* 腐食防食 '91 (東京) で発表

** 〒153 目黒区中目黒 2-3-12 (2-3-12, Nakameguro, Meguro, Tokyo, 153 Japan)

Table 1 Compositions of alloys (atomic %).

x	Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	Nb	Ni
0 %	14.25	29.12	3.58	1.32	2.41	0.74	0.64	47.95
25 %	11.53	23.10	2.93	1.21	4.56	1.71	1.26	53.69
50 %	8.88	16.99	2.36	1.14	6.68	2.87	1.88	59.40
70 %	6.76	12.00	1.87	1.07	8.35	3.38	2.42	64.15
85 %	5.17	8.40	1.50	1.03	9.59	4.08	2.78	67.45
100 %	3.59	4.72	1.13	0.96	11.01	4.65	3.13	70.81
115 %	2.02	1.09	0.77	0.93	12.21	5.22	3.42	74.33
120 %	0.96	0.00	0.53	0.89	12.79	5.67	3.59	75.56

2. 実 験

2.1 試 料

使用した合金の組成を Table 1 に示す。計算によれば¹⁾、これらの組成は 760°C における Rene-95 のタイライン上に並ぶ合金の組成のはずである。表中の x は式 (1) の x に対応するもので、温度を 760°C に限定すれば、 $0 \leq x \leq 100$ の範囲では x は γ' 相の含有量である。この数字は γ 相と γ' 相の相間の各元素の 760°C での分配係数から算出したもので¹⁾、実測値ではない。また、表の $x=0$ の合金は γ 相領域側の γ/γ' 境界面上の合金の組成であるが、これは参考のために示した組成で今回の実験には使用していない。各合金素材は合金粉末を HIP して製造した。製造条件は既に詳しく報告してあるので^{2),3)}、ここでは省略する。各合金はたとえば直径が 70 mm 高さが 400 mm の円筒形で供給されたが、これから 10 mm×10 mm×50 mm 程度の棒材を切り出し、それぞれを熱処理してから酸化試験に供した。熱処理の条件はすべての合金について同一で、1250°C で 1 時間アルゴンガス中に保持した後、炉外に取り出して自然放冷した。熱処理温度を 1250°C としたのは、これより高い温度では一部の合金が部分溶融する恐れがあるからである。

熱処理後の試料の組織は大きく 4 種類に分類できた。Fig. 1 にそれぞれの代表例を示す。a は細かい γ' 相が析出した組織で、これは合金のソルバス温度が 1250°C より低く、熱処理の際に完全に溶体化したことを示すものと考えられる。加熱開始時では x が 70% 未満の合金はこの組織であった。b は大きな γ' 相が存在する組織で、これは合金のソルバス温度が 1250°C より高く、完全には溶体化しなかったことを示すと考えられる。加熱開始時では x が 85% の合金（この合金を今後 85% 材と略称する。前にも述べたように、これは酸化温度で γ' 相量が 85% であることを意味しない）のみがこの組織であった。c は特殊な組織で 100% 材にこの組織が認められた。d は単相組織と考えられ、 x が 115% 以上の試料にこの組織が認められた（115% 材と 120% 材を金属

Fig. 1 Four types of structures before the oxidation.

a: specimen with an x -value of 70%, b: specimen with an x -value of 85%, c: specimen with an x -value of 100%, d: specimen with an x -value of 115%.

間化合物材と呼ぶ)。

2.2 高温酸化試験

酸化試験には熱天秤を使用し、まず等速昇温酸化試験を行い、その結果を参照して定温酸化試験を行った。なお、炉芯管の直径は 25 mm である。酸化ガスはすべて市販の酸素ガスをそのまま使用し、その流量は原則として室温換算で 0.11/min、1000°C での酸化に限り 0.081/min とした。測定中は所定のデータロガーを用いて 1 min ごとに温度と重量を記録した。

試験片の調製方法はすべての測定で同一で、2.1 項に記した試料から約 9 mm×9 mm×3 mm の板材を切出し、これを 3~3/0 番のエメリー紙で研磨したのち、アセトンで脱脂した試料を使用した。試料は容器の中に水平に保持したが、容器の底が半球状であるため、試料はほぼ全面がガスと接していると考えられる。

等速昇温酸化試験では試料を設置したのち、いったん排気し、常圧まで酸素を満たしてから、所定の流量で酸素ガスを流し、そのまま $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で 800°C まで、 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 1300°C まで昇温し、この温度に達したのちは直ちに $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 600°C まで、その後 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で室温まで冷却した。

定速昇温試験の結果、 1000°C までは重量増加が極めて小さかったので、 1200°C 、 1100°C および 1000°C で定温酸化試験を行った。この際は所定の温度の 200°C 下までは $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 10°C 下までは $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、所定の温度までは $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温し、所定の温度に達したら 1200°C の場合は 25 h、 1100°C の場合は 50 h、 1000°C の場合は 75 h 保持（一部 75 h より短いものもある）し、その後は 600°C までは $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、さらに室温まで $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で冷却した。

3. 結果と考察

3.1 1200°C での酸化

パターン：理想化された酸化のパターンには直線則，放物線則，対数則などが知られている。

ここで酸化時間を t ，その時の重量増加と重量の増加の速度をそれぞれ w と v としたとき，放物線則が成立する場合は

$$w^2 = k \cdot t \quad (3)$$

k : 定数

から $vw = k/2$ が一定となる。 1200°C 酸化の試料について vw と t との関係をプロットしたところ Fig. 2 が得られた。25% 材や 50% 材ではやや湾曲はしているもののすべての試料の vw の値は酸化の主な期間で一定とみなしてよく，酸化はおおむね放物線則に従うと考えられる。

酸化反応性：すべての合金が式 (3) に従うことから Fig. 2 より得られる $vw (=k/2)$ を比較すれば合金の酸化反応性を比較できる。この $\sqrt{k}$ を x に対してプロットしたものを Fig. 3 に示す。この図から合金の酸化反応性は x が増すと減少するのを基本的な傾向とし，85% 材と金属間化合物材の挙動は別の要因による影響を受けていると解釈できる。

X線回折像：これらの合金の酸化後の表面の X 線回折を室温で測定した (Fig. 4)。この回折像は酸化後の試料をそのまま試料台にとりつけて測定したものであるから，基材からの回折線が混入している。一番上の酸化前のある合金の回折像（すべての合金の酸化前の X 線回折像は実質的には同一と考えて良い）との比較から 43.5° と 50.5° のところの大きなピークには基材からの回折線が混入していると考えられる。また，スケールの量が試料によって異なるため酸化量が多い試料ではスケールの

Fig. 2 Plots of vw against t for isothermal oxidation at 1200°C .

Fig. 3 Plots of $k^{1/2}$ against x for isothermal oxidation at 1200°C .

Fig. 4 X-ray diffraction profiles from the specimens after oxidation at 1200°C .

回折線が強く出、それだけ基材の回折線は逆に遮蔽されることに留意する必要がある。

Fig. 4 の Cr 化合物に着目すると、25% 材では Cr_2O_3 (Fig. 4 の④のピーク、ASTM のデータファイルとの比較による。以下同じ) が容易に判別できる。ただし、 Cr_2O_3 が識別できるのは 25% 材のみで、ほかの試料では識別できない。このことから 1200°C では Cr_2O_3 の膜は一般には発達していないと推定される。

Al 化合物に関しては、25% 材では基材を除いて残りのピークは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 4 の①) と推定される (ただし、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ とすると (012) および (024) のピークはかなり高角度側にずれている)。 35° や 53° 附近に見られるピークが専ら $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ によるピークであるとする、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ はすべての試料に含まれており、他の物質のピークと比較して、その高さが概して x の増加とともに高くなることから、 x の増加にともなう反応性の低下という基本的な傾向は Al の含有量の増加に根本的な原因があると考えられる。

金属間化合物材の回折像は 100% 材以下の回折像と比べるとピークの数が多い。このうち Ti にはルチル (⑤) が確認できる。このほかに恐らく NiTiO_3 (⑦) が存在する。Al は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のほかに、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (②)、 NiAl_2O_4 (⑥) などが含まれており、 Co_3O_4 (11) や NiO (③) も認められる。このほかにもいくつかのピークがあるが、これらの多くはスピネルの位置と一致する。スピネルの膜は一般に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の膜より保護性が小さいとされているので⁹⁾、金属間化合物材の反応性が高いのは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と並んでスピネルが形成されるためと推定される。

85% 材は 70% 材や 100% 材よりかなり大きい酸化反応性を示した。この試料のスピネルのピークは目だったものではないことや (例えば 44.5 附近のピークが今述べた 2 つの試料より特に大きいことはない)、100% 材の反応性が低いことから、これを化学組成によるものとするのは困難である。よつて、前述のように 85% 材のみが 1200°C で 2 相構造であると考えられることから、これは 85% 材の組織に由来するものであると考えるのが妥当であろう。 1200°C の酸化では、析出 γ' 相の小さい試料での酸化実験は行わなかったが (これは、たとえ析出 γ' 相が小さい試料を試験しても、析出 γ' 相が短時間で粗大化すると予想されたためである)、次に述べるようにこの実験を 1100°C で行った結果では析出 γ' 相の小さい試料は反応性が減少した。

3.2 1100°C での酸化

パターン: この場合についても vw と t をプロットしたところ (Fig. 5), 25% 材ではほぼ一定となったがほかの試料では一定にならなかった。

ところで、対数則が成立する場合は

Fig. 5 Plots of vw against t for some specimens during isothermal oxidation at 1100°C .

Fig. 6 Plots of vt against t for some specimens during isothermal oxidation at 1100°C .

$$w = a \cdot \log t + b \quad (4)$$

a, b : 定数

から、式 (4) の両辺を t で微分した形

$$vt = a \quad (5)$$

から、 vt が一定になるはずである。そこで、 1100°C での酸化について vt と t をプロットしたところ (Fig. 6), 100% 材および金属間化合物材についてはこの関係が常に増加するとか常に減少するという傾向ではなくほぼ一定となった。よつて、これらの試料では対数則が成立すると考えられる。

70~85% 材のプロットについては放物線則、対数則いづれにも合致しなかったが、これについては次の反応性の項で論じる。

反応性: 1100°C では酸化のパターンが試料によって一定でないため、定数を比較して酸化反応性の大小を比較することは困難である。そのため、酸化増量曲線を Fig. 7 に示す (この図では横軸を $t^{1/2}$ にとってある)。およそその反応性は 85% 材を別とすれば x の増加とともに減少した。この図の傾向は「25% 材は酸化速度が大きく、放物線則が成立する。 x が増すと酸化速度が小さくなるが、これにともない前半は放物線則に従う 25% 材

Fig. 7 Plots of weight increase against $t^{1/2}$ during isothermal oxidation at 1100°C.

Fig. 8 SEM-image of the cross-section before oxidation for the as-HIPed alloy with an x-value of 85%.

に平行に後半は対数則に従う 115% 材に平行に重量が変化する。この移行の時期は酸化速度が減少するほど早い時期に移り、ついには最初から対数則が成立するようになる」と要約できる。

なお、85% 材は異常に高い反応性を示したが、この理由を検討するために、この合金の析出 γ' 相が熱処理材より小さい熱処理前の材料（その組織を Fig. 8 に示す）を同じ条件で酸化した。その結果、酸化量が 70% 材と同程度まで低下することが観察された（Fig. 7 の 85% HIP で示したもの）。そのため、85% 材の酸化量が多いのは、組織によるものであると考えられる。

X線回折像: Fig. 9 に 1100°C での酸化後の試料の X 線回折像を示す。放物線則に従って大きな反応性を示した 25% 材には $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と Cr_2O_3 のピークが認められる。この所見はなんらこの試料の反応性の大きいことを説明するものではないが、結果論から言えば、酸化膜中に Cr_2O_3 が多量に存在するようになったために、 Al_2O_3

Fig. 9 X-ray diffraction profiles from the specimens after oxidation at 1100°C.

の膜（もしくは Cr_2O_3 の膜）の保護性が低下し、それによって酸化反応性が大きくなったと考えられる。

1200°C の場合と比べて、1100°C の回折像はピークの数が多い。全体から見れば 1100°C で新たに登場した物質はないが、個々の試料では新しい物質が生じている場合があり、特に 50% 材から 115% 材の間で 1200°C の酸化の場合より NiO 、 TiO_2 、 Co_3O_4 、 NiCr_2O_4 などができやすいようである。大部分のピークは γ' 相量の増加とともに高くなる傾向にあるが、中には（例えば 37° のもの）85% 材の近くでもっとも高くなるものがあった。これらの回折像は酸化挙動の違いの原因を説明するより、むしろ酸化挙動の類似点を示しているように見える。すなわち、図の 50~70% 材への回折像の変化は、100~120% 材への変化に類似しているが、これは Fig. 9 の 50% 材や 70% 材の酸化の後半の部分の曲線がそれぞれ 100% 材や 120% 材の曲線に類似していることから生じたものと思われる。

3.3 1000°C での酸化

パターン: Fig. 10 に式 (5) の $vt(a)$ と t の関係を示す。 a の値は 120% 材を別とすれば一定とみなすことができる。よって、これらの試料では対数則が成立すると言える。

酸化反応性: この a の平均値を x に対してプロットすると Fig. 11 が得られた。 a の値は、 x の小さいところを除いて、 x に対してわずかに下降した。この温度でも 85% 材ではこの場合も熱処理を行っていない試料は反応性が低下したが、低下量は 1100°C の場合より少なくなった。

X線回折像: これらの試料の X 線回折像は Fig. 12 のとおりである。25% 材では Cr_2O_3 以外のピークは非常

Fig. 10 Plots of wt against t during isothermal oxidation at 1000°C .

Fig. 11 Plots of wt against x for isothermal oxidation at 1000°C .

Fig. 12 X-ray diffraction profiles from the specimens after oxidation at 1000°C .

に小さくなり、かつ Cr_2O_3 が 85% 材まで見られるようになった。100~120% 材では 43° 附近のピークが高く、

ほかのピークは低い傾向にある。 43° 附近にはいろいろな物質のピークがあって、成分の変動を正確に推定することはできないが、他の位置のピークの高さから、その一部は NiO の発達のためと思われる。 TiO_2 は認められなくなった。アルミナを含む試料の数は減少し、そのピークが目立つのは 70% 材以後となった。また、115% 材と 120% 材には NiAl_2O_4 が存在するものと推定され、その他の試料にもなんらかのスピネルがあるように思われる。

50~115% 材にかけての反応性の低下は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の発達と対応しているものであろう。この傾向が 50% 材から始まらないのは 25% 材の反応性が Cr_2O_3 によって押さえられた結果とも考えられる。

4. 結 論

ニッケル基合金の組成がほぼ同一のタイラインおよびその延長上と考える線に沿って γ 相領域内部から 2 相領域を通して、 γ' 相領域の内部にまで変化した場合の 1 気圧の酸素中で 1000, 1100, 1200°C の各温度での乾式酸化反応性を観察し、酸化反応性が単調に変化するかどうかを検討した。

その結果、酸化反応性は原則としてタイラインを γ 相側から γ' 相側に向かうにつれてほぼ単調に減少したが、酸化温度で 2 相である合金では酸化反応性がこの傾向より増加し、その程度は酸化温度が高いほど顕著になった。また、 γ' 相領域内の合金は 1200°C では異常に大きい反応性を示した。

(Received September 10, 1991)

文 献

- 1) H. Harada, M. Yamazaki, Y. Koizumi, N. Sakuma & N. Furuya: High Temperature Alloys for Gas Turbines, ed. R. Brunetaud, *et al.*, p. 731, D. Reidel Publishing Co. (Dordrecht), (1982).
- 2) I. Tomizuka, H. Harada, S. Nakazawa, Y. Koizumi & M. Yamazaki: Proceedings of International Conference on "PM Aerospace Materials '87", No. 51, A Metal Powder Report Conference, held in Luzern (1987), I. Tomizuka, T. Maeda, S. Nakazawa, Y. Koizumi, H. Harada & M. Yamazaki: 同上, No. 52.
- 3) 沼田英夫, 富塚 功, 小泉 裕: 材料と環境, **40**, 729 (1991).
- 4) たとえば, W. Betteridge: "Nickel and its Alloys", p. 56, Ellis Horwood Ltd., London (1984).
- 5) R. A. Rapp, ed.: "High Temperature Corrosion", p. 219, NACE (1983).