Ni-Cr 合金の高温酸化におよぼす Fe, Co の影響*

今井 勇之進** 西 義 澈***

Yūnoshin Imai and Yoshizumi Nishi: Effect of Addition of Iron and Cobalt on High-Temperature Oxidation of Ni-Cr-Base Alloys. Studies were made on the oxidation behavior of Ni-Cr-Fe and Ni-Cr-Co alloys containing about 19 % chromium. The weight loss due to the oxidation was measured, and the oxides composing the thin oxide films and the scales were identified by electron and X-ray diffraction methods, respectively. The following results have been obtained. (1) Addition of Fe up to 10 % or Co up to 15 % has no appreciable effect on the weight loss due to scaling on Ni-Cr alloys, at temperatures of 850° and 1000°C. (2) Three sorts of oxides, $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$, an oxide with spinel type structure and NiO, form in the scales of Ni-Cr-Fe alloys. The formation of the last two oxides is observed at a temperature as high as 1100°C and above. (3) The phase with spinel type structure can form more easily in the scales of Ni-Cr-Co alloys than in those of Ni-Cr alloys. At a temperature as high as 1300°C, this phase and Cr_2O_3 grow rapidly in contrast with a low growth rate of $(\text{Ni, Co})\text{O}$.

(Received December 26, 1961)

I. 緒 言

実用 Ni 基耐熱合金には Co を含むものが多く、その添加量も次第に多くなっている。また Fe が 10 % 位まで添加されている合金もある。これら Fe, Co の添加が、Ni 基合金の高温酸化におよぼす影響としては、Ni-Cr-Fe-Co 合金 (Cr 約 20%) の、950°C での空気中高温酸化量が、Ni, Fe, Co の組成には、ほとんど影響されない⁽¹⁾との報告がある。しかし、スケールなどに生ずる酸化物におよぼすこれらの影響は明らかでない。

本報では Ni-Cr 合金 (Cr 約 19%) の高温酸化におよぼす Fe, Co 添加の影響について、まず空気中高温酸化減量の結果を述べた後、とくに高温酸化被膜およびスケールを構成する酸化物を調べた結果を述べる。

II. 試 料 と 実 験 方 法

実験に供した試料は Table 1 に示すように、Ni-Cr 合金 (Cr 約 19%) に Fe 約 5, 10%, Co 約 5, 10, 15% を添加した

5 種の合金で、いずれも真空溶解材である。これら Fe, Co の添加量は、実用 Ni 基耐熱合金の組成を考慮してきた。

Table 1 Chemical compositions of specimens. (%)

Alloy	Cr	Fe	Co	Ni
NCF 5	19.41	5.26	—	Bal.
NCF 10	19.55	10.29	—	〃
NCC 5	18.98	—	5.08	〃
NCC 10	18.82	—	10.25	〃
NCC 15	19.00	—	15.41	〃

実験方法は、すべて前報⁽²⁾⁽³⁾に準じた。なおスケール中に生ずる酸化物の、ASTM カードに基づく X 線の同定には、X-ray diffractometer を使用したが、その際の対陰極は Cr を使用、フィルターには V_2O_5 を用いて、 K_β を除いた。管電圧 30 kVp、管電流 7 mA とし、その他の条件は前報⁽³⁾に準じた。

なお初期酸化被膜およびスケール中に生成する可能性のある spinel 型酸化物の格子常数は、いずれもきわめて近似しており⁽⁴⁾、またそれら相互の固溶の様子も、必ずしも明らかでないので、生成酸化物の同定に困難を生じ易い。従って、これら spinel 型酸化物の生成に関する、次のような予備実験もあわせて行なった。

- ** 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)
- *** 防衛庁技術研究本部第一研究所 (1st Research Center, The Technical Research and Development Institute, Defence Agency, Tokyo)
- * 1959 年 11 月本会大阪大会に発表
- (1) G. T. Harris, H. C. Child, I. A. Kerr: J. Iron, Steel Inst., 179 (1955), 241.

(2) 今井, 西: 本誌, 26 (1962), 248.

(3) 今井, 西: 本誌, 26 (1963), 253.

(4) 久保, 加藤: X 線廻折による化学分析, (1955), 426.

NiO, CoO, Fe₂O₃, Cr₂O₃ の 2 種または 3 種の混合粉末を、約 0.6 t/cm² で圧縮成型し、空気中で 850°, 1000°, 1200° および 1300°C の各温度に、それぞれ 30 min, 1, 5, 10 hr 加熱して焼結させた。焼結体はいずれも脆いものであり、これをメノウ乳鉢ですりつぶした。これらの粉末を試料として、X-ray diffractometer により酸化物を同定し、各種 spinel 型酸化物の生成ならびに固溶に当つての挙動を比較検討した。また Fe₂O₃ と Cr₂O₃ の混合粉を圧縮成型後、65 CO₂-35 CO 混合ガス中で焼結した場合、およびこれをさらに空気中で、850°C 以上に加熱した場合も、同様に X 線で調べた。これらの予備実験では、X 線の対陰極はそれぞれの場合に応じて、Cu, Fe, Co および Cr を使用、フィルターにはそれぞれ、Ni 箔、MnO₂, Fe 箔および V₂O₅ を用いて K_β を除いた。その他の条件は主実験と同様である。

III. 実験結果および考察

1. 空気中高温酸化減量

Table 1 に示す各合金を、静止空気中 850°C および 1000°C で、それぞれ 20 hr 加熱して、酸化減量を測定した結果を、前報⁽²⁾の NC 合金 (19 Cr-Ni 合金—以下同様) の結果と比較して、Fig. 1 にあらわした。この図には各合金の Cr

Fig. 1 Effects of addition of iron and cobalt on the oxidation losses in 19Cr-Ni alloys.

量をはば一定と見なし、Fe あるいは Co 添加量と減量との関係が示してある。すなわちこの場合、Fe 約 10%, Co 約 15% までは、添加の影響がほとんど見られない。

2. 高温酸化被膜およびスケール

(1) Spinel 型酸化物の生成および固溶に対する予備実験結果

まず NiO-Cr₂O₃ 1:1 (mol 比), NiO-Fe₂O₃ 1:1 (mol 比) および NiO-Cr₂O₃-Fe₂O₃ 2:1:1 (mol 比) の各混合粉末を焼結した場合の、X 線回折による面間隔および相対強度が、それぞれ Fig. 2, 3, 4 に示してある。Fig. 2 では、NiO-Cr₂O₃ の場合、spinel 型酸化物 NiOCr₂O₃ の生成は、850°C 10 hr, 1000°C 30 min ですでにはじまっており、1300°C 10 hr では、ほとんどが NiOCr₂O₃ となり、残存する NiO および Cr₂O₃ は僅かであることが観察される。Fig. 3 では NiO-Fe₂O₃ の場合の spinel 型酸化物 NiOFe₂O₃ の生成の様子は、NiOCr₂O₃ と比較して著しい差が見られない。Fig. 4 で

Fig. 2 Distribution of X-ray diffraction intensity against the interplanar spacing for the oxides obtained by sintering NiO-Cr₂O₃ mixture. (Cu K α)

Fig. 3 Distribution of X-ray diffraction intensity against the interplanar spacing for the oxides obtained by sintering NiO-Fe₂O₃ mixture. (Co K α)

Fig. 4 Distribution of X-ray diffraction intensity against the interplanar spacing for the oxides obtained by sintering 2NiO-Fe₂O₃-Cr₂O₃ mixture. (Cr K α)

は spinel 型酸化物の生成は 850°C 10 hr, 1000°C 30 min で見られ, それ以上の温度, 時間になっても, spinel 型酸化物としては, ただ 1 種類だけが観察される。一般的に, はば Cr_2O_3 と見られる酸化物が先に消失して, 面間隔の値が Fe_2O_3 に近い酸化物の方が後まで残存している。従つて, この場合の spinel 型酸化物としては, まず $\text{NiO}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ が生成して, これに残存 Fe_2O_3 が固溶して, $\text{NiO}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ となるものであろう。勿論上記残存 Fe_2O_3 には Cr_2O_3 が固溶して, 実際には $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ の形となっているはずで, これと NiO との間の spinel 型酸化物の生成が遅れるものと見るべきである。Fig. 5 には Fe_2O_3 - Cr_2O_3 1:1 (mol 比) の混合粉末を焼結した場合の, X 線回折による面間隔および相対強度が示してあるが, この図からも Fe_2O_3 と Cr_2O_3 とが相互に固溶し得ることが明らかである。

つぎに Fe_2O_3 - Cr_2O_3 1:1 (mol 比) の混合粉末を, 65 CO_2 -

Fig. 5 Distribution of X-ray diffraction intensity against the interplanar spacing for the oxides obtained by sintering Fe_2O_3 - Cr_2O_3 mixture. (Cr $K\alpha$)

Fig. 6 Sketch of an X-ray diffractometer curve obtained for the oxide produced by sintering Fe_2O_3 - Cr_2O_3 mixture in 65 CO_2 -35 CO gas at 800°C for 5 hr. (Cr $K\alpha$)
 θ : Bragg angle in degree.
 The figures attached to the diffraction maxima show the corresponding spacings in Å.

に加熱した場合の, X 線回折による面間隔および相対強度が Fig. 7 に示してある。すなわち $\text{FeO}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ は容易に酸化して $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ となることがわかる。Fig. 6 と Fig. 7 を比較すると, $\text{FeO}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ の酸化による $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ の生成は, Fe_2O_3 と Cr_2O_3 の混合粉末を焼結させる場合よりも早いようである。

また NiO - CoO 1:1 (mol 比), CoO - Cr_2O_3 1:1 (mol 比) および NiO - CoO - Cr_2O_3 1:1:2 (mol 比) の各混合粉末を焼結

Fig. 7 Distribution of X-ray diffraction intensity against the interplanar spacing for the oxides obtained by heating $\text{FeO}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ in air. (Cr $K\alpha$)

した場合の, X 線回折による面間隔および相対強度が, Fig. 8, 9, 10 に示してある。Fig. 8 では NiO - CoO の場合, 850°C で CoO は酸化して Co_3O_4 となっているが, 1000°C になると熱分解して CoO となっている (Co_3O_4 の熱分解温度は, 910°C である⁽⁵⁾とされている)。(Ni, Co)O の生成は, 1000°C 以上で見られ, 1000°C 5 hr, 1200°C 1 hr では完了している。すなわち NiO と CoO はきわめて固溶し易いといえる。なおこの場合には $\text{NiO}(\text{Co}, \text{Ni})_2\text{O}_3$ などの spinel 型

Fig. 8 Distribution of X-ray diffraction intensity against the interplanar spacing for the oxides obtained by sintering NiO - CoO mixture. (Fe $K\alpha$)

酸化物の生成は見られない。Fig. 9 では, CoO - Cr_2O_3 の場合, $\text{CoO}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ の生成は, 850°C 30 min でも, すでに明らかであり, 1200°C 1 hr になると完了している。その生成は $\text{NiO}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$, $\text{NiO}(\text{Fe}, \text{Ni})_2\text{O}_3$ とくらべてきわめて早いといえる。Fig. 10 では, NiO - CoO -2 Cr_2O_3 の場合, 850°C 10 hr で, spinel 型酸化物はかなり生成しており, 1000°C 以上になるとその生成は著しい。また観察される spinel 型酸化物は 1 種類だけである。これと, Fig. 2 および Fig. 9 の結果を

(5) O. Kubaschewski, B.E. Hopkins: Oxidation of Metals, London, (1953), 10.

総合すると、この場合にはまず CoOCr_2O_3 が生成し、これに NiO が次第に固溶して、 $(\text{Co}, \text{Ni})\text{OCr}_2\text{O}_3$ を生ずるので

Fig. 9 Distribution of X-ray diffraction intensity against the interplaner spacing for the oxides obtained by sintering $\text{CoO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ mixture. ($\text{Cr K}\alpha$)

Fig. 10 Distribution of X-ray diffraction intensity against the interplaner spacing for the oxides obtained by sintering $\text{NiO}-\text{CoO}-2\text{Cr}_2\text{O}_3$ mixture. ($\text{Cr K}\alpha$)

あると見るべきである。またこの場合の spinel 型酸化物の生成は、 NiOCr_2O_3 とくらべて早くなるといえる。

(2) Ni-Cr-Fe 合金の高温酸化被膜およびスケール

NCF 5, NCF 10 合金の、 850°C および 1000°C での初期酸化被膜中に生ずる酸化物を、反射法電子回折により同定した結果が、Table 2 に示してある。いずれの酸化被膜の表面も、spinel 型酸化物を主体としている。前報⁽³⁾の NC 合金の結果と比較すると、Fe 添加によって、初期の spinel 型酸化物の生成が早くなるといえる。

NCF 10 合金のスケールの X 線回折図形が、Fig. 11 に示

してある。 1000°C でのスケールの主体は、面間隔が Cr_2O_3 に近い M_2O_3 型酸化物であることが見られる。Fig. 6, Fig. 7

Table 2 Oxides detected by electron diffraction (in reflection) in the thin oxide films formed on the surfaces of Ni-Cr-Fe alloys.

Temperature ($^\circ\text{C}$)	Duration (min)	Oxides	
		NCF 5	NCF 10
1000	2	Sp.	Sp.
	30	Sp.	Sp.
850	5	Sp.	Sp.

Sp.: Spinel type.

からは FeOCr_2O_3 がきわめて生成し易く、また容易に酸化して、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ となることが見られた。そこでこの合金の場合、初期に生成する spinel 型酸化物 (Table 2) は、 FeOCr_2O_3 を主とするものであり、スケール中に観察される M_2O_3 型酸化物 (Fig. 11) は、この spinel 型酸化物が酸化し、さらに Cr_2O_3 を固溶して、Cr 濃度の高い $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ を生成したものと見られる。また 1100°C およびそれ以上でのスケールには、 NiO および spinel 型酸化物の生成が観

察される。

Fig. 4 の結果と総合すると、この spinel 型酸化物は、 $\text{NiO}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ であると思われるべきである。

NCF 5, NCF 10 合金の各温度でのスケール中に生ずる酸化物を、X 線の同定した結果が総合して Table 3 に示してある。表の記載方法はすべて前報⁽³⁾に準じた(以下同様)。前報⁽³⁾の NC 合金では、 NiO および spinel 型酸化物の生成が 1000°C で見られたのに対し、NCF 5, NCF 10 合金

Fig. 11 Sketch of X-ray diffractometer curves obtained for the scales formed on the surfaces of Alloy NCF 10. ($\text{Cr K}\alpha$) θ : Bragg angle in degree. The figures attached to the diffraction maxima show the corresponding spacings in Å.

では、いずれも 1000°C までのスケールは (Cr, Fe) $_2$ O $_3$ が主であり、NiO および spinel 型酸化物は、ほぼ 1100°C 以

Table 3 Oxides detected by X-ray diffraction in the scales formed on the surfaces of Ni-Cr-Fe alloys.

Temperature (°C)	Duration (hr)	Oxides	
		NCF 5	NCF 10
1300	5	1.a. NiO (Cr, Fe) $_2$ O $_3$ Sp.	1.a. NiO (Cr, Fe) $_2$ O $_3$ Sp.
1200	5	1.a. NiO Sp. (Cr, Fe) $_2$ O $_3$	NiO Sp. (Cr, Fe) $_2$ O $_3$
1100	5	NiO Sp. s.a. (Cr, Fe) $_2$ O $_3$	NiO Sp. s.a. (Cr, Fe) $_2$ O $_3$
1000	10	(Cr, Fe) $_2$ O $_3$	(Cr, Fe) $_2$ O $_3$
850	20	(Cr, Fe) $_2$ O $_3$	(Cr, Fe) $_2$ O $_3$

Sp.: Spinel type: NiO(Cr, Fe) $_2$ O $_3$.

1.a.: large amount.

s.a.: small amount.

上で生じている。ただし、スケールを構成するこれらの酸化物の相違は、酸化減量には大きい影響を与えていないようである。

(3) Ni-Cr-Co 合金の高温酸化被膜およびスケール

NCC 5, NCC 10 および NCC 15 合金の、初期酸化被膜およびスケール中に生ずる酸化物を、電子回折および X 線回折により調べた結果を総合して Table 4 に示してある。

すなわち Co 添加量の多い合金では、前報⁽³⁾の NC 合金の

Table 4 Oxides detected by electron and X-ray diffraction in the thin oxide films and the scales formed on the surfaces of Ni-Cr-Co alloys.

Temperature (°C)	Duration	Diffraction method	Oxides		
			NCC 5	NCC 10	NCC 15
1300	5 hr	X-ray	(Ni, Co) O Cr $_2$ O $_3$ Sp.	(Ni, Co) O Cr $_2$ O $_3$ Sp.	(Ni, Co) O Cr $_2$ O $_3$ Sp.
1200	5 hr	X-ray	1.a. (Ni, Co) O Sp. Cr $_2$ O $_3$	1.a. (Ni, Co) O Cr $_2$ O $_3$ Sp.	(Ni, Co) O Sp. Cr $_2$ O $_3$
1100	5 hr	X-ray	1.a. (Ni, Co) O Cr $_2$ O $_3$ Sp.	(Ni, Co) O Cr $_2$ O $_3$ Sp.	Cr $_2$ O $_3$ (Ni, Co) O Sp.
1000	10 hr	X-ray	Cr $_2$ O $_3$ (Ni, Co) O Sp.	(Ni, Co) O Cr $_2$ O $_3$	(Ni, Co) O Sp. Cr $_2$ O $_3$
	2 min	E.D.R.	Sp. Cr $_2$ O $_3$	Sp. Cr $_2$ O $_3$	Sp. s.a. Cr $_2$ O $_3$
850	20 hr	X-ray	Cr $_2$ O $_3$	Cr $_2$ O $_3$ s.a. Sp.	Cr $_2$ O $_3$ s.a. (Ni, Co) O tr. Sp.
	30 min	E.D.R.	Sp. Cr $_2$ O $_3$	Cr $_2$ O $_3$ Sp.	Cr $_2$ O $_3$ Sp.
	5 min	E.D.R.	Sp. Cr $_2$ O $_3$	Cr $_2$ O $_3$ Sp.	Cr $_2$ O $_3$ Sp.

E.D.R.: Electron diffraction in reflection.

Sp.: Spinel type: (Ni, Co)OCr $_2$ O $_3$

s.a.: small amount.

1.a.: large amount.

tr.: trace.

Fig.12 Sketch of X-ray diffractometer curves obtained for the scales formed on the surfaces of Alloy NCC 5 and NC (19 Cr-Ni). (Cr K α)
 θ : Bragg angle in degree.

The figures attached to the diffraction maxima show corresponding spacings in Å.

結果とくらべて、850°C でも spinel 型酸化物の生成がやや早いことがわかる。Fig.10 の結果と総合すると、この spinel 型酸化物は、(Ni, Co)OCr $_2$ O $_3$ と見るべきであり、また Ni-Cr 合金に Co が添加されると、その生成が早められると見られる。また Co 添加量の多い合金では、NC 合金と比較すると、1100°C 以上で高温になるに従って、Cr $_2$ O $_3$ および (Ni, Co)OCr $_2$ O $_3$ とくらべて、(Ni, Co)O の量が相対的に少なくなっている。また 1300°C では NCC 5 合金でも、このことが明らかに見られる。Fig. 12 には、NC 合金の 1300°C でのスケールと比較して、NCC 5 合金のスケールの X 線回折図形が、また Fig. 13 には、NCC 15 合金のスケールの X 線回折図形が示してある。すなわちとくに 1300°C 位の高温にな

ると、Ni-Cr-Co 合金では、(Ni, Co)O が成長しにくいことが明らかである。前報⁽³⁾で Ni-Cr-Co-Mo 合金では、

Fig.13 Sketch of X-ray diffractometer curves, obtained for the scales formed on the surfaces of Alloy NCC15. (Cr $K\alpha$)

θ : Bragg angle in degree.

The figures attached to the diffraction maxima show the corresponding spacings in Å.

Ni-Cr-Mo 合金とくらべて、molybdate が生成しにくいことを述べたが、これも Co 添加によって、spinel 型酸化物が生成し易く、(Ni, Co)O が成長しにくくなることによるものと思われる。

IV. 総 括

Ni-Cr 合金 (Cr 約 19%) の空气中高温酸化減量および高温酸化被膜、スケールなどによぼす Fe (約 10% まで) および Co (約 15% まで) 添加の影響を調べた結果を総括すると、つぎのとおりである。

(1) 850°C および 1000°C, 20 hr での酸化減量に対し、Fe および Co 添加は、ほとんど影響を与えない。

(2) Ni-Cr-Fe 合金のスケールには、(Cr, Fe) $_2$ O $_3$, NiO および spinel 型酸化物 NiO (Cr, Fe) $_2$ O $_3$ を生成する。これらの酸化物のうち後 2 者の生成は、ほぼ 1100°C 以上の温度で見られる。

(3) Ni-Cr-Co 合金のスケールには、spinel 型酸化物 (Ni, Co)O Cr $_2$ O $_3$ が生成しやすく、約 1300°C になると、Cr $_2$ O $_3$ および (Ni, Co)O Cr $_2$ O $_3$ とくらべて、(Ni, Co)O の成長は少なくなる。

なお本実験を行なうにあたり、電子回折について御教示、御協力いただいた、東北大学金属材料研究所小川四郎教授、同渡辺伝次郎助教授に厚く謝意を表する次第である。