80 Ni-20 Cr 合金の高温酸化におよぼす微量 Al 添加の影響*

武井 厚** 高石 博子**

Atsushi Takei and Hiroko Takaishi: The Effects of Small Amounts of Aluminum on the High Temperature Oxidation of 80 Ni-20 Cr Alloy. For the purpose of studying the effects of additions of small amounts of elements on high temperature oxidation of 80 Ni-20 Cr alloy, the oxidation behaviors of four kinds of alloy containing 1, 0.1 and 0.01% Al and without Al were studied, following the previous report on the effects of small amounts of Be.

The oxidation tests were carried out mainly by the repeated heating method over the temperature range from 900°C to 1200°C in the atmosphere. The oxidation products on these alloys were observed by means of metallography, X-ray diffraction, electron diffraction and electron probe microanalysis.

From these experimental results, it was found that the addition of 1% Al is effective to the prevention of high temperature oxidation, because it decreases the oxidation rate and prevents the spalling of the protective oxide layer during the heating and cooling cycle, although it was not better than the case of 0.1% Be. The oxidation resistance of 0.1 and 0.01% Al alloys were rather inferior to non-Al alloy. After the oxidation tests, the 1% Al alloy forms an oxide layer composed mainly of Cr_2O_3 and also a subscale that has a component of Al oxide. The present results were similar to the results on 0.1% Be alloy.

(Received March 25, 1969)

I. 緒 言

著者らは前報⁽¹⁾で 80 Ni-20 Cr 合金への 0.1% Be の添加が、酸化速度を低下させ、酸化膜の密着性を良くして、耐酸化性に大きく寄与することを明らかにした。その要因はいろいろ考えられるが、耐酸化挙動が Si の添加の場合と類似している^{(2)~(4)}ことから、添加元素のイオン半径の小さいこと、また酸素との親和力の大きいことが大きな意義を持つのではないかという点に着目して、比較的イオン半径が小さく、酸素との親和力の大きい Al をとりあげて、その効果を調べた。

Al の添加の影響は多くの著者によつて研究されているが^{(2)(5)~(8)}ほとんどが Si および Mn などと同時に添加した合金について行なわれている。

本研究では 80 Ni-20 Cr 合金へ 1, 0.1% および 0.01% の Al を添加したものと Al を添加しない 4 種類の合金を用い、繰り返し酸化および連続酸化実験を行なつて、酸化増量および酸化膜の密着性を比較し、微量 Al の添加の有効性を確かめ、その酸化層の構造から耐酸化機構を考察した。また前報⁽¹⁾での Be 添加の場合と比較検討した。

II. 実 験 方 法

試料は前報⁽¹⁾と同様に、アーク溶解、熱間圧延および冷間圧延によつて調製し、真空焼なましを行なつた。実験に用いた Ni-Cr-(Al) 合金試料の分析結果を Table 1 に示す。以下の説明では、4 種類の合金は Al の添加量で示し、1% Al 合金、0.1% Al 合金、0.01% Al 合金および Al 無添加合金とする。

Table 1 Chemical compositions of specimens(wt%)

Specimen	Al	Cr	Cu	Co	Fe	Ni
1% Al	0.93	19.28	0.001	0.006	0.037	Bal
0.1% Al	0.065	19.68	0.001	0.006	0.030	Bal
0.01% Al	0.006	19.52	0.001	0.007	0.027	Bal
Non-Al	0.003	19.65	0.001	0.008	0.034	Bal

試料の前処理は、 $20 \times 10 \times 0.3$ mm の大きさのものをエメリー紙 700 番まで研摩し、水洗後、メタノールとベンゾールで脱脂洗浄した。

繰り返し酸化実験は 900° から 1200°C までの 100°C 間隔で行なつた。その方法は、あらかじめ所定温度まで加熱しておいた炉に、高アルミナ質ルツボの中に入れた試料を挿入し、5 時間大気中で加熱し取り出した。試料によつては、スケールが冷却過程で剥離するので、ルツボの外に飛び出すのを防ぐために、ルツボを炉から取り出した後、すぐに蓋をしてデシケーター中で放冷した。冷却後、剥離したスケールをも含めたルツボごと秤量し、その増加量を酸化増量とし、剥離したスケール量も秤量した。この操作を同一試料で 5 回繰り返した。酸化膜の剥離状態と結晶粗大

** 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

* 1968 年 9 月本会仙台大会に発表

- (1) 武井, 高石: 金属学会誌, **32**(1968), 1221.
- (2) B. Lustman: Trans. AIME, **188**(1950), 995.
- (3) L. L. Zhukov, D. V. Ignatov, I. M. Plemyannikova and N. V. Semenova: Izvest. Akad. Nauk, SSSR Metall., **2**(1965), 180.
- (4) 深瀬, 西間, 遅沢, 根本: 金属学会誌, **32**(1968), 33.
- (5) J. W. Hickman and E. A. Gulbransen: Trans. AIME, **180**(1949), 519.
- (6) E. A. Gulbransen and K. F. Andrew: J. Electrochem. Soc., **101**(1954), 163.

(7) E. A. Gulbransen and K. F. Andrew: J. Electrochem. Soc., **106**(1959), 941.

(8) 西: 金属学会誌, **25**(1962), 380.

化の様子は各回の酸化後に、断面は 1 回目と 5 回の繰り返し酸化終了後に、光学顕微鏡で観察した。25 時間の連続酸化を行なった試料についても同様の秤量と観察を行なった。

酸化生成物の同定は、酸化後の試料を 5% $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ 溶液に浸けて合金部分を溶解し、残存酸化物についてデバイシエー法で X 線回折を行なった。微量添加した Al の挙動を調べるために、初期酸化生成物について、電子回折反射法および透過法で同定した。

酸化層の構造と合金中での各元素の濃度変化を調べるために、X 線マイクロアナライザー (JXA 3 A 機) を用いて、Ni, Cr および Al の 3 元素について線分析を行ない、また特性 X 線像をも得た。

III. 実験結果および考察

1. 酸化増量におよぼす Al 添加の影響

Fig.1 に 3 種類の Al 添加合金と Al を添加しない合金の 900°C から 1200°C までの 100°C 間隔の各温度で、5 時間ずつ 5 回の繰り返し酸化を行なった際の剥離したスケール

Fig.1 The relation between weight gain and number of times during the repeated oxidation tests (5 hr/time)

ルも含めた重量増加曲線を示す。5 回の繰り返し酸化終了後には、各実験温度でいずれも 0.01% Al 合金が最も重量増加が大きく、1% Al 合金が最も少ない。0.1% Al 合金は 900°C では 1% Al 合金とほぼ等しく酸化増量が少ないが、実験温度が高くなるにしたがって増加して行き、1100°C 以上では Al 無添加の合金よりも大きくなっている。試料の急熱急冷による繰り返し酸化実験にもかかわらず、900°C から 1100°C の温度範囲では、1% Al 合金の酸化増量はほぼ放物線則に近い形で進行している。

Fig.2 に 1000°C と 1100°C で 25 時間の連続酸化を行な

つた際の剥離スケールを含めた重量増加と、そのうちの剥離分を示す。ここで剥離スケール量は酸化増量と対応させるため、酸化物を Cr_2O_3 としてその酸素分を图示している。酸化増量は両者の温度で共通して、0.01% Al 合金が最も多く、0.1% Al 合金が最も少ない。1% Al 合金の酸化増量は Al 無添加の合金よりも多いことがわかった。

Fig.2 Weight gain and amounts of spalled oxide after the continuous oxidation tests (25 hr)

2. 酸化膜の密着性におよぼす Al 添加の影響

試料によつては酸化後の冷却過程で酸化膜の剥離が著しく起こった。とくに第 1 回目の酸化後に激しく起こったので、その剥離状態を光学顕微鏡で観察した結果を Photo.1 に示す。1200°C では全試料が剥離しなかったため、900°C、1000°C および 1100°C について比較する。900°C では 1% Al および 0.1% Al 合金ではほとんど剥離は見られないが、0.01% Al 合金および Al 無添加の合金ではわずかに剥離している。1000°C では 1% Al 合金では起こらないが、0.1% Al 合金ではわずかに現われ、0.01% Al 合金と Al 無添加の合金では多くなっている。1100°C になると 1% Al 合金でもわずかに剥離が見られ、他の試料では著しく、とくに 0.01% Al 合金が多くなっている。これらの剥離の様子を Fig.1 に示した酸化増量と対比して見ると、第 1 回目の酸化後の剥離スケール量の多い合金ほど、2 回目の酸化増量が多くなっている。

1% Al 合金は 5 回の繰り返し酸化実験後もほとんど酸化膜の剥離は見られず、表面が比較的平滑であるが、他の試料では酸化を繰り返すごとに表面が荒れて、酸化物の結晶が粗大化して行く。

Fig.2 に示されている 25 時間連続酸化実験後のスケールの剥離量は、1000°C においては 1% Al 合金では無視され、他の合金では酸化増量にほぼ比例している。1100°C

では1% Al 合金でもごくわずかに剥離が見られるが、酸化増量の最も少ない0.1% Al 合金が最も剥離量が多い。0.01% Al 合金には剥離が見られなかった。なお前報⁽¹⁾での0.1% Be 添加の場合には、繰返し酸化実験および連続酸化実験ともに、1100°C でも酸化膜の剥離は認められなかった。

4. 酸化層の構造

繰返し酸化および連続酸化を行なった試料の酸化物をX線回折で同定した結果を **Table 2** に示す。繰返し酸化を行なった試料の酸化物では、1% Al 合金からは1000°C および1100°C の場合、ともに Cr_2O_3 のみが同定された。他の試料からは Cr_2O_3 、NiO およびスピネル型酸化物

Photo.1 The surfaces of four kinds of alloys after the first oxidation tests

3. 酸化層断面の観察

以上の実験結果から、80 Ni-20 Cr 合金への1% Al の添加は、0.1% Be の添加にはやや劣りながらも、酸化増量を少なくし、酸化膜の密着性を良くして、耐酸化性に寄与していることがわかった。しかし0.01% Al 合金は各実験温度を通じて、また0.1% Al 合金は1100°C 以上ではむしろ悪い結果を示している。そこでこれらの耐酸化挙動を検討するために、酸化試料の断面を光学顕微鏡で観察した。

1000°C と1100°C で繰返し酸化を5回行なった後の試料断面を **Photo.2** に示す。1000°C および1100°C ともに1% Al 合金以外の試料では酸化膜は厚い多層構造を示している。1% Al 合金は均一な比較的薄い酸化層を作り、内部酸化物が酸化層と合金との界面から合金内へ粒界にそって連続的にはいりこんでいるように見える。このような形の内部酸化物は前報⁽¹⁾の0.1% Be 合金にも見られ、また他の研究者の Si の添加の場合にも現われている^{(2)~(4)}。このような形の内部酸化物が酸化膜の密着性に大きく影響しているものと思われる。

NiCr_2O_4 のうち2種ないし3種類の酸化物が同定されたが、1000°C での0.1% Al 合金を除いて NiO が多くなっている。25時間連続酸化の場合は1100°C における0.01% Al 合金を除いて Cr_2O_3 が主要な酸化物となつている。これらのX線回折の結果を Fig.1 および Fig.2 に示した酸化増量と対比して見ると、酸化増量の多い試料ほど NiO が増し、少ないものは Cr_2O_3 が主要な酸化物となつている。X線回折では Al の酸化物は検出されなかった。

微量 Be 添加の場合⁽¹⁾には、Be の酸化物がX線回折では同定されなかったが、初期酸化生成物の電子回折で BeCr_2O_4 が同定されたので、本研究でも同様の実験を試みた。Al 添加合金を上記実験温度で1分間空気中で酸化し、その酸化膜を電子回折反射法および透過法で同定した。しかし Ni および Cr の酸化物のみで Al の酸化物は検出されなかった。Al の酸化物は生成されていても、非晶質で同定されない可能性がある。そこで、上記酸化試料を真空中 ($<10^{-5}$ mmHg) で2時間600°C で熱処理し、酸化物の結晶化を進めて電子回折を試みた。それでも Al の酸化物は検

出することができなかった。従来の報告でも Gulbransen ら⁷⁾が約4%の Al 添加合金で α - Al_2O_3 を検出しているが、それ以下の Al 添加量の合金については検出されていない。

酸化した試料の酸化層の構造と合金中の各元素の濃度変化を調べるために、X線マイクロアナライザーを用いて、Ni, Cr および Al の3元素について線分析を行なった。測定は合金の中心部から酸化層を通して、補強した Ni めつ

き層まで行なった。Fig.3 が1100°C で5回繰り返し酸化を行なった Al 無添加合金の測定結果である。合金中の Cr の濃度は中心部から酸化層との界面に近づくにつれて減少し、相対的に Ni の濃度が上昇している。酸化層は多層構造を示し、内層が Cr_2O_3 の濃度に、外層は NiO の濃度にはほぼ一致しており、中間層は Cr と Ni の濃度がおたがいに関連を持ちながら、複雑に入り組んだ層構造を示している。0.1% Al および 0.01% Al 合金の場合でも、内層に Cr_2O_3 、外層に NiO が存在し、中間層は場所によつて変化している。

同じ酸化条件における1% Al 合金の測定結果を Fig.4 に示す。合金中で Ni と Cr の濃度がともに低下しているところは、酸化層から合金内へ線状にはいりこんだ内部酸化物を横切った場所である。ここで Al の濃度が上昇しており、内部酸化物が Al の酸化物であることを示している。酸化層は Cr_2O_3 の濃度に一致する単一層を示している。合金中での酸化層との界面に近づくにつれての Cr と Ni の濃度変化は、Al 無添加合金の場合ほど大きくはない。

つぎにこれらの酸化層の部分の X 線マイクロアナライザーによる Ni, Cr および Al の特性 X 線像を示す。写真で白い部分が測定元素の存在を示している。Photo.3 は1100°C で5時間5回の繰り返し酸化を行なつ

Photo.2 The cross sections of scale on four kinds of alloys at the end of five times repeated oxidation tests

Table 2 Results of X-ray diffraction of oxide layers on four kinds of alloys after the oxidation

Temp.	Alloy	Repeated oxidation (5 hr, 5 times)	Continuous oxidation (25 hr)
1000°C	1% Al	Cr_2O_3	Cr_2O_3 (L), NiO(Tr)
	0.1% Al	Cr_2O_3 (L), NiCr_2O_4 (M), NiO(Tr)	Cr_2O_3
1100°C	0.01% Al	NiO(L), Cr_2O_3 (M)	Cr_2O_3 (L), NiO(M), NiCr_2O_4 (Tr)
	Non-Al	NiO(L), Cr_2O_3 (M), NiCr_2O_4 (Tr)	Cr_2O_3

L : Large quantity, M : Medium quantity, S : Small quantity, Tr : Trace

Fig.3 Concentration profiles along line of traverse on cross section of Non-Al alloy after the repeated oxidation test at 1100°C

Fig.4 Concentration profiles along line of traverse on cross section of 1% Al alloy after the repeated oxidation test at 1100°C

Photo.3 X-ray image on the cross section of 1% Al alloy after the repeated oxidation test at 1100°C

Photo.4 X-ray image on the cross section of Non-Al alloy after the repeated oxidation test at 1100°C

た 1% Al 合金試料であるが、酸化層は Cr のみが濃縮して Ni はない。内部酸化の部分では Al の濃縮が見られる。ただし Al の写真は Cr および Ni の像の約 3 倍の露出を行なった。Photo.4 は同じ酸化条件での Al 無添加試料の特性 X 線像を示す。内層には Cr が、外層には Ni が濃縮し、

中間層は Ni と Cr が入りまじっている。以上の X 線マイクロアナライザーによる測定結果は、X 線回折の結果と一致している。

IV. 結 言

80 Ni-20 Cr 合金の高温酸化に対して微量 Al の添加は、添加量が 1% になると、1000°C 付近で急熱急冷的に繰り返し酸化を行なつても、酸化速度を低下させ酸化膜の密着性を良くして、耐酸化性を向上させる。しかし 0.1% および 0.01% Al の添加では無添加の場合より酸化温度が上昇するにたがつて耐酸化性が悪くなる。また 0.1% Be 添加の場合と比較すると、1% Al 合金はやや劣っているが、その耐酸化挙動および酸化層の構造は非常に良く似ている。すなわち、両者ともに急熱急冷での 5 時間 5 回の繰り返し酸化を行なつても、 Cr_2O_3 の保

保護被膜は破れることなく、金属との密着性も良い。酸化はほぼ放物線則に近い形で進行する。1% Al 合金でも、0.1% Be 合金の場合と同様に、酸化層から合金内へ粒界に沿ってはいりこんだ Al の内部酸化物が見られ、これが酸化膜の密着性と関連しているものと思われる。0.1% Al, 0.01% Al および Al 無添加の合金は第1回の酸化後の冷却過程で酸化膜の剥離が起こり、 Cr_2O_3 の保護被膜が破れ

て酸化速度が増大する。その結果金属表面近傍における Cr 濃度が低下し、Ni 量が相対的に多くなる。そのため以後の酸化過程では NiO が生成されることになり、酸化膜の外層は NiO で構成される。

終りに本研究を遂行するに当たり、終始御助言をいただいた名古屋大学 前田正雄教授と金属材料技術研究所 柳原正部長に感謝の意を表する。