応力下における Ni-20Cr-4Al 合金の高温酸化*

武 井 厚** 新 居 和 嘉**

Atsushi Takei and Kazuyoshi Nii : The Effect of Tensile Stress on the High Temperature Oxidation of Ni-20Cr-4Al Alloy. To study the effect of tensile stress on the high temperature oxidation of alloys, wire specimens of Ni-20Cr-4Al alloy were oxidized in a creep testing machine under constant loads of zero to 14.7 MPa at 1237 K.

The results of the study indicated that under the tensile stresses of about 7.4 MPa protective thin oxide film of Al_2O_3 formed firmly and the oxidation rate showed a minimum. However, increasing the tensile stress beyond this stress range caused a severe oxidation penetrating the alloy matrix. From the present study, two mechanisms for the stable formation of a protective thin film of Al_2O_3 under these tensile stresses are proposed as follows.

(1) Tensile stress induced in a specimen by the constant load relieves the compressive stress being induced in the glowing oxide film, preventing the spalling of a thin oxide film of Al_2O_3 on the specimen surface.

(2) The tensile stress causes a significantly increased diffusion rate of Al in the alloy matrix, and the protective oxide film of Al_2O_3 easily forms on the surface of alloy.

(Received October 26, 1979)

I. 緒 言

一般に金属材料の高温酸化の研究は外部応力が負荷されていない状態でなされているが、実際の使用環境では多かれ少なかれ、引張り応力あるいは圧縮応力などの外部応力が、負荷された状態にある。このような外部応力の存在は、金属材料の高温酸化挙動に大きく影響することが考えられる。第一に考えられることは、金属とその表面に生成された酸化物とは弾性率や塑性変形能などの高温での機械的性質が異なり、酸化物の方が変形しにくいいため、負荷された外部応力が酸化層に集中し、酸化層が破壊されることである。保護皮膜としての酸化層にき裂がはいったり剥離を起こすと、酸化速度は急激に増大する。また負荷された引張り応力が大きい場合には、金属材料中にも空隙が作られ、酸化が合金内部にも進行する可能性がある。

一方、外部応力が負荷されていない状態でも、金属の高温酸化過程で、酸化層内に圧縮応力が発生し、保護酸化層の密着性を劣化させることは、古くから認められている^{(1)~(3)}。このような酸化物の成長にともなう誘起される内部応力(以下成長応力と記す)は、外部からつりあった引張り応力を負荷した場合に緩和され、保護酸化層の密着性を保持することが考えられる。そこである程度の引張り応力を負荷して酸化した場合には、酸化速度が減少することが期待される。

Ni-20Cr 合金に Al を添加することによって、 Al_2O_3 の保護皮膜を形成させると、非常に良好な耐酸化性が得られるが、 Al_2O_3 を外部酸化層として生成させるための Al 濃

度は、3 から 4%† 以上であることを Giggins ら⁽⁴⁾や Stott ら⁽⁵⁾が示している。しかし、この Al_2O_3 皮膜は酸化過程での成長応力や加熱冷却過程での熱応力の影響を受けやすく、剥離しやすい。

本研究の目的は、上記のような外部より負荷した引張り応力が、Ni-20Cr-4Al 合金上の Al_2O_3 皮膜の形成や安定性に、どのような影響をもたらすかを調べることであり、またある程度の引張り応力を負荷した場合に、酸化速度が減少する機構を考察することである。

II. 実 験 方 法

1. 試料の調製

実験に用いた試料は、電解 Ni、電解 Cr および高純度 Al を 1 kg の真空溶解によって調製した。溶解試料は 1323 K で鍛造し、引き抜き加工によって、最終的に直径 1.2 mm の線材とした。この合金は引き抜き加工中に、著しく加工硬化を起こしたので、数回の加工ごとに、熔融塩 ($BaCl_2$: 65~75%, $NaCl$: 25~35%, 脱酸剤: 少量) 中で、1073 K、1.8 ks 焼なましを行って空冷した。試料の分析結果を Table 1 に示す。

線材試料は約 75 mm に切断し、TIG アーク溶接機を用いて、両端を溶かして、直径約 2 mm の球形にして、チャ

Table 1 Chemical composition of specimen (mass%).

Cr	Al	Cu	Fe	Co	C	Ni
19.34	3.44	0.005	0.012	0.010	0.009	Bal.

† 組成はすべて質量百分率で示す。

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

* 1979 年 10 月 日本金属学会名古屋大会に発表

ックの溝にひっかけるようにした[Fig.1(b)]. 表面はエメリー紙700番まで研磨し、水洗後、アルコールとベンゼンで脱脂洗浄して、酸化実験に供した。

2. 酸化実験装置および実験条件

酸化実験は直荷重式高温用クリープ試験機を用いて行ったが、試料が通常のクリープ試験片とは異なるために、チャックの部分を線材用に改良した。これらの概略図をFig.1に示す。各荷重下での酸化過程における試料の伸びは、荷重の大きいものはダイヤルゲージを用い、荷重の小さいものは読み取り望遠鏡を用いて測定した。

酸化条件は、初期応力を0, 4.9, 7.4, 9.8および14.7 MPaの5条件とし、1273 K, 180 ks (50 h), 大気中とした。

Fig.1 Apparatus for oxidation experiment.
(a) Creep testing machine. (b) Chuck for wire specimen.

一定荷重による引張り応力を負荷して酸化した試料は、酸化による重量変化を測定し、表面に附着している Al_2O_3 の量を目測した後、表面および断面を光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)とX線マイクロアナライザー(EPMA)で、酸化層の厚さ、形態や組成などの観察および測定を行った。

3. 合金中のAlの拡散実験

合金試料中のAlの拡散速度が、負荷された引張り応力に影響されるかどうかを調べた。まず、Ni-20Cr合金の線材試料の表面にAlの拡散浸透被覆を行ったが、その処理条件は、Al(20%) + Fe(20%) + Al_2O_3 (57%) + NH_4Cl (3%)の処理剤中で、1353 K, 7.2 ks, Ar気流中加熱とした。

このAlを拡散浸透被覆処理したNi-20Cr合金の線材試料を1273 Kの大気中で、0から14.7 MPaの範囲で一定荷重を負荷して、180 ks加熱した後、酸化試料断面に

ついて、EPMAでAlの拡散深さを測定した。また同時に、Niの濃度低下の深さも、比較のために測定した。

III. 実験結果

1. 引張り応力と伸びの関係

試料の伸びは、酸化過程と酸化実験終了後に測定した。Fig.2に0から14.7 MPaまでの引張り応力で1273 Kの大気中で18から360 ksまで酸化した各試料の最終伸びを示す。一般に荷重の増加とともに、試料の伸びは急激に増大する傾向を示している。しかし本実験での最大荷重である14.7 MPaで360 ksの長時間酸化した試料の伸び率は、あまり増加していない。この理由は、荷重が大きくなると、合金中に生じた空隙を伝わって中心部まで酸化が進行し、合金中での酸化物が占める割合が大きくなり、塑性変形が起こりにくくなるためであると考えられる。この場合のクリープ曲線はいったん3次クリープにはいつてから、再び伸び率が減少する形をとっている。

なお、本合金の1273 Kでの高温強度は約30 MPaである。

Fig.2 Relation between the tensile stress and strain of Ni-20Cr-4Al alloy at 1273 K.

2. Al_2O_3 皮膜の附着率

各荷重下で1273 K, 180 ks, 大気中で酸化した試料の外観をPhoto.1に示す。写真で白く見える部分が Al_2O_3 の皮膜が附着している場所である。無負荷状態で酸化した試料あるいは逆に大きな応力を負荷して酸化した試料には、 Al_2O_3 皮膜はほとんど見られず、僅かに存在する程度である。しかし、4.9から7.4 MPa程度の大きさの引張り応力を負荷して酸化した試料は、 Al_2O_3 皮膜で覆われている部分が多くなっている。その他の場所は Cr_2O_3 が主たる酸化物である。

このような Al_2O_3 皮膜の附着率を、およそその見当で半定量的に測定して、負荷された応力との関係をFig.3に示す。 Al_2O_3 の附着率は応力が0の場合は10%で、4.9 MPaでは50%と増加し、7.4 MPaでは最高の90%となるが、9.8 MPaでは20%と再び減少し、14.7 MPaの場合には0%となっている。

Photo.1 Photograph of wire specimens of Ni-20Cr-4Al alloy after oxidation at 1273 K for 180 ks under tensile stresses.

Fig.3 Percent of area covered with Al₂O₃ on the surface of Ni-20Cr-4Al alloy after oxidation at 1273 K for 180 ks under tensile stresses.

以上のような酸化試料の外観の観察から、Ni-20Cr-4Al 合金では、ある程度の引張り応力を負荷して酸化した場合に、Al₂O₃ が表面に保護皮膜として、密着していることがわかる。

3. 重量変化および酸化層の厚さ

Ni-20Cr-4Al 合金を 1273 K で 180 ks, 0 から 14.7 MPa の範囲の引張り応力を負荷して酸化した場合の、試料の単位長さ当りの重量増加を Fig.4 に示す。この実験結果によると、負荷した応力が増加するにつれて、重量増加は小さくなり、7.4 MPa で最小の値を示す。それ以上の応力になると、再び酸化量が増加して、14.7 MPa では非常に大きくなっている。しかしこれらの重量増加の値は、酸化による重量増加と剝離による重量減少が加わったものであるので、この結果だけから負荷された応力に対する酸化量の変化を評価することはできない。

そこで、酸化試料の断面を光学顕微鏡で観察し、できるだけ酸化層が均一に附着している部分の厚さを測定した。負荷した応力に対する酸化層の厚さを Fig.5 に示す。この酸化層の厚さの測定結果も、Fig.3 に示した酸化増量の

Fig.4 Weight gain of Ni-20Cr-4Al alloy after oxidation at 1273 K for 180 ks under tensile stresses.

Fig.5 Thickness of oxide layers on Ni-20Cr-4Al alloy after oxidation at 1273 K for 180 ks under tensile stresses.

測定結果と類似した傾向を示している。すなわち、無応力から応力が増加するにしたがって、酸化層の厚さは薄くなり、7.4 MPa で最小値を示し、それ以上の応力になると再び厚くなり、14.7 MPa では非常に厚くなっている。

以上のような、酸化増量および酸化層の厚さの測定結果からも、Ni-20Cr-4Al 合金では、ある程度の応力が負荷された場合に酸化量が最小になり、それ以上の応力になると、酸化量が急激に増大することがわかる。

4. 酸化試料断面の観察

以上の実験結果から、Ni-20Cr-4Al 合金は外部から引張り応力を負荷して酸化すると、酸化挙動が大きく影響されることがわかった。そこでこれらの原因を追求するために、引張り応力を変化させて酸化した試料の酸化層断面の形態を、光学顕微鏡で観察した。酸化試料は埋め込み研磨の前に、Ag 蒸着、Cu メッキを薄く行った後、Ni メッキを比較的厚く行って、スケールの剝離を防ぐとともに、研

磨だれを防ぎ、酸化層の境界をはっきりさせた。

Photo. 2 は 1273 K の大気中で 180 ks, 各応力下で酸化した試料の断面の光学顕微鏡写真である。左側は低倍率で酸化試料全体の様子を、右側は高倍率で酸化層の部分を拡大して観察したものである。左側の酸化試料全体の写真からは、7.4 MPa 以下の応力での酸化試料は薄い外部酸化層を形成しているが、応力が 9.8 MPa になると、合金の内部にも酸化物が見られるようになり、14.7 MPa になると合金の空隙に沿って空気が浸入し、中心部まで酸化が進行している様子がわかる。

右側の酸化層の拡大写真で見ると、応力が 0, 4.9 および 9.8 MPa での酸化試料の酸化層の形態はほぼ共通しており、凹凸を持った外部酸化層と合金内部へはいり込んだ内部酸化物からなっている。それに対して 7.4 MPa での酸

σ (MPa)

Photo.2 Microphotographs of the cross section of Ni-20Cr-4Al alloy after oxidation at 1273 K for 180 ks under tensile stresses.

化試料は、非常に薄い外部酸化層のみからなっており、合金内へはいり込んだ内部酸化物は見られない。応力が 14.7 MPa になると、合金の内部にも多くの空隙が現われ、その空隙のまわりにも酸化層が形成され、合金の中心部まで激しく酸化が進行している様子が明瞭に認められる。

5. 酸化層の組成

以上の光学顕微鏡による酸化試料断面の観察から、負荷された応力の大きさによって、合金表面および内部に形成された酸化層の形態が大きく異なることがわかった。そこでこれらの異なった酸化層の組成を EPMA で測定した。その結果を **Photo. 3** に示すが、左端が反射電子線像であり、続いて Ni, Cr および Al の K α 線像である。応力が 0, 4.9 および 9.8 MPa で酸化した試料の酸化層の形態と組成は類似していたので、無応力での酸化試料についての測定結果を代表として上段に示している。この結果から、合金表面に形成されている酸化層は Cr の酸化物であり、合金内へはいり込んだ内部酸化物は Al の酸化物であることがわかる。中段に示されている 7.4 MPa の応力での酸化層は、非常に薄い Al の酸化皮膜であることがわかる。本実験での最大応力である 14.7 MPa での酸化層についての測定結果が下段に示されているが、外部層および合金内に形成された空隙のまわりに生成されている酸化層は、主として Cr の酸化物であり、Al の内部酸化物も合金内に点在していることがわかる。

また長時間 (360 ks) 酸化した試料からは、合金の内部で Al の窒化物も検出されている。

IV. 考 察

以上の実験結果で示したように、Ni-20Cr-4Al 合金はある程度の引張り応力を負荷して酸化した場合、生成された Al_2O_3 の保護皮膜が破壊されることなく、合金表面に密着して存在し、酸化量を小さくすることがわかった。その原因として、以下に示す 2 つの機構を考えた。

1. 引張り応力による酸化皮膜中の内部応力の緩和

金属の高温酸化過程で、酸化層中に圧縮応力が発生することは、多くの研究者によって確かめられ^{(6)~(8)}、その発生機構が考えられている^{(1)~(2), (9)~(11)}。この酸化層中に発生した圧縮応力が、酸化皮膜の破壊をもたらす。一般に、合金の高温酸化に対して、保護的な酸化層を構成する元素の含有量が、保護層を形成するに必要なだけ含まれている場合でも、その酸化物が選択的に生成された結果、合金表面ではその元素濃度が低下している。そこで保護的な酸化層が破壊すると、次いで酸素との親和力の大きい元素が酸化することになる。

上記のことを本実験結果に照合すると、本来、Ni-20Cr-4Al 合金は 1273 K の大気中では、保護層として Al_2O_3 皮膜を形成する組成であることは Giggins ら⁽⁴⁾ によって認められている。しかし、本実験で無負荷状態で酸化した試料は、主として Cr_2O_3 からなっている。この違いは酸化

Photo.3 Reflection and X-ray images on the cross section of oxide scale after oxidation at 1273 K for 180 ks under tensile stresses.

試料の形状あるいはその他の実験条件の差によってもたらされたものと思われるが、本実験の場合、一度形成された Al_2O_3 皮膜が、酸化過程で内部応力の発生によって破壊され、次に酸素との親和力の大きい Cr が酸化されたものと考えられる。しかし、7.4 MPa の引張り応力を負荷して酸化した場合には、試料のほぼ全面が非常に薄い Al_2O_3 皮膜で覆われていることが示されている。このことから、合金試料にある程度の引張り応力を負荷して酸化すると、合金が塑性変形することによって、酸化層の成長過程で発生する圧縮応力が緩和され、酸化層の密着性が改善されるものと考えられる。7.4 MPa の引張り応力によって生じる合金試料の伸び速度は、この圧縮応力を緩和するのに適当な値であることを、実験結果は示している。引張り応力を増加させて、伸び速度が大きくなると、酸化層内にも引張り応力が発生し、 Al_2O_3 皮膜は破壊され、Cr の酸化物が生成し酸化速度が大きくなる。また合金の内部にも粒界の三重点を起点として空隙が作られ、酸素ガスが浸入して内部まで激しく酸化されていく。このようなことは、本実験での 9.8 MPa 以上の引張り応力を負荷して酸化した試料に見られる。

2. 引張り応力による合金中の Al の拡散速度の変化

上記のような、引張り応力によって酸化層の圧縮応力が

緩和され、酸化層の密着性が改善される機構の他に、引張り応力によって合金中の Al の拡散速度が変化する機構が考えられる。

本研究での合金中の Al 濃度は、保護皮膜として Al_2O_3 層を形成する下限の 4% である⁽⁴⁾⁽⁵⁾。そこで Al_2O_3 皮膜が剥離すると、合金表面の Al 濃度が低下していることから、次に酸素との親和力の大きい Cr が酸化し、酸化速度が大きくなる。しかし、もし Al の合金中での拡散速度が Al の酸化速度に比較して早くなり、合金表面での Al の濃度低下が起こらなければ、常に表面では Al_2O_3 が保護皮膜として形成されるはずである。本実験である程度の引張り応力 (7.4 MPa) を負荷して酸化した場合、 Al_2O_3 皮膜が合金試料のほぼ全面に形成されていることから、引張り応力によって合金中の Al の拡散速度が変化することを考えた。

そこで、Al を含まない Ni-20Cr 合金の線材試料の表面に、Al を拡散浸透被覆させた試料を作製し、酸化実験と同じ条件 (1273 K, 180 ks, 大気中) で 0 から 14.7 MPa の範囲の引張り応力下で加熱し、各試料の Al の拡散深さを EPMA によって測定した。また比較のために、Al の拡散にとまって生じる Ni の濃度低下の深さも測定した。Al, Ni および Cr の 3 元素についての EPMA による線分析の結果の 1 例を、引張り応力が 7.4 MPa の場合につい

て Fig.6 に示す。これらの測定結果をもとに、負荷した応力に対する Al の拡散深さと Ni の濃度低下の深さを Fig.7 に示す。両者の値は引張り応力が大きくなるにつれて増加し、2.5 および 4.9 MPa で最も深く Al が合金中に浸入していることを示している。それ以上の応力になると、再び Al の拡散深さは小さくなっている。この測定結果から、ある程度の引張り応力を負荷して加熱した場合に、合金中の Al の拡散速度が最も大きくなるものと思われる。

この負荷された引張り応力によって、合金中の Al の拡散速度が変化する原因として、次のようなことが考えられる。一般に、金属元素の拡散速度は、合金中の空孔濃度と移動速度に依存する。本実験の場合、合金に引張り応力が負荷されているため、原子空孔が導入されやすくなり、空

孔濃度が増加する。また合金が塑性変形することによって、転位などの点欠陥も増加する。一方、引張り応力は、合金結晶を一定方向にひずませ、その方向と垂直な方向へ、原子を移動させるための活性化エネルギーを低下させる。これらの結果、合金中の Al の拡散速度は大きくなるものと考えられる。しかし引張り応力が大きくなると、原子空孔の集合や、結晶粒界の三重点を起点として、空隙やクラックのような大きな欠陥が、合金中に発生する。このようなマクロな欠陥には、空気が侵入し、空隙などの表面で酸化物が生成される。この場合、Al は酸素との親和力が大きいために、酸化物となって消費される。また合金中の空隙や酸化物は、Al の拡散の経路の断面積を小さくし、拡散速度を小さくするものと考えられる。

以上のことから、本実験結果から得られた、ある程度の引張り応力 (7.4 MPa) を負荷して酸化した場合に、Ni-20Cr-4Al 合金上に安定な Al_2O_3 の保護皮膜を形成する原因は、引張り応力による酸化層中の圧縮応力の緩和と合金中の Al の拡散速度の変化の 2 つの機構が組み合わさってもたらされたものと考えられる。

V. 結 言

Ni-20Cr-4Al 合金の線材試料をクリープ試験機を用いて、0 から 14.7 MPa の一定荷重を負荷して、1273 K の大気中で酸化させた。その結果、無応力状態よりもある程度の引張り応力 (7.4 MPa) を負荷した場合に、安定な Al_2O_3 の保護皮膜を形成し、最も低い酸化速度を示した。応力がそれ以上に大きくなると再び酸化量は増加し、合金の中心部まで激しく酸化されるようになる。

上記のような、ある程度の引張り応力を負荷して酸化した場合に、安定な Al_2O_3 皮膜が形成される原因として、引張り応力による酸化層中の圧縮応力の緩和と、合金中の Al の拡散速度の変化を考えた。この引張り応力による Al の拡散速度の変化は、Ni-20Cr 合金に Al を拡散浸透被覆した線材試料によって、実験的に確かめた。

終りに、本研究を進めるに当たり、有益な御討論をいただいた北海道大学 西田恵三教授に感謝します。

文 献

- (1) N.B.Pilling and R.E.Bedworth : J.Inst.Metals, **29**(1923), 529.
- (2) J.Stringer : Corros. Sci., **10**(1970), 513.
- (3) F.N.Rhines and J.S.Wolf : Met. Trans, **1**(1970), 1701.
- (4) C.S.Giggins and F.S.Pettit : J.Electrochem. Soc., **118**(1971), 1782.
- (5) F.H.Stott and G.C.Wood : Corros. Sci., **11**(1971), 799.
- (6) D.L.Douglass : Oxid. Met., **1**(1969), 127.
- (7) R.E.Pawel : J.Electrochem. Soc., **116**(1969), 1144.
- (8) P.Hancock : [Proc. of Symp.] Stress Effects and Oxidation of Metals, Detroit, 1974, (1975), 155.
- (9) B.Borie, C.T.Sparks and J.V.Cathcart : Acta Met., **10**(1962), 691.
- (10) J.Paidassi : Acta Met., **4**(1956), 227.
- (11) B.Cox : J.Electrochem.Soc., **108**(1961), 24.

Fig.6 Concentration profiles along a line of traverse on cross section of Ni-20Cr alloy with Al coating layer after the heating at 1273 K for 180 ks under a tensile stress of 7.4 MPa.

Fig.7 Depth of Al diffusion and Ni depression zone in Ni-20Cr alloy after oxidation at 1273 K for 180 ks under tensile stresses.