Ni₃Al 合金の高温耐酸化性におよぼす Y 添加の影響

落合 鍾一* 鈴木 俊夫** 小島 陽*
小林 勝* 鳥阪 泰憲***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 53, No. 6 (1989), pp. 585-592

Effect of Yttrium Addition on the High-Temperature Oxidation Resistance of Ni₃Al Alloy

Shouichi Ochiai*, Toshio Suzuki**, Yo Kojima*,
Masaru Kobayashi* and Yasunori Torisaka***

The effect of Y content on the oxidation behavior of Ni₃Al alloys in air has been studied in the cyclic oxidation between 1273, 1373 or 1473 K and room temperature as well as in the isothermal oxidation at 1373 K by means of mass gain measurements, optical micrography, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and electron probe microanalysis.

In the cyclic oxidation, the scales formed on the Ni₃Al base alloy spalled markedly during cooling, resulting in a very complicated construction of oxides consisting of NiO, NiAl₂O₄ and Al₂O₃. On the other hand, the alloys containing 0.03 and 0.5 at%Y showed no spalling of the surface oxides in any of the oxidation conditions studied. In the isothermal oxidation, the surface oxide on the base and Y-added alloys was predominantly Al₂O₃ and the mass gain slightly increased with increasing Y content.

The scales were very adherent on the Y-added alloys. This was attributed to the annihilation of Kirkendall voids formed at the scale/alloy interface. The deeply penetrating Al₂O₃ layer along the alloy grain boundaries was observed in the 0.5 at%Y alloy. There is a possibility that this protruding oxide leads to the operation of the so-called keying mechanism. But less adhesion of the scale on the 0.5%Y alloy than on the 0.03%Y alloy may be associated with the formation of YAG particles in the vicinity of the scale/alloy interface on the former alloy. The present results indicate the existence of optimum Y content for the best oxidation resistance.

(Received November 24, 1988)

Keywords: Ni₃Al, scale adherence, Al₂O₃ scale, yttrium addition, oxidation kinetics, keying mechanism

I. 緒 言

最強グループに属する Ni 基超耐熱合金の多くは体積率にして60%以上の γ' 相(Ni₃Al 固溶体)を含んでいる⁽¹⁾. このことは Ni 基超合金の耐高温腐食性に対し, γ' 相が重要な役割を果すことを示唆している. 一方, Ni₃Al は顕著な強さの正の温度依存性を示すことで知られ⁽²⁾⁽³⁾, 多結晶材料の延性が改善されたことも相まって⁽⁴⁾, それ自体耐熱材料として有望視されている. このような背景からすると Ni₃Al 固溶体の高温腐食性に関する系統的な研究は合金設計上の重要な課題になると考えられ, しだいに研究が活発化している⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾.

ところで, Fe-Cr-Al 系合金⁽⁹⁾⁻⁽¹³⁾, Ni-Cr-Al 系合金⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾など種々の合金系で希土類元素の添加により著しく耐酸化性が向上することが見出されている⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾. この

ことから Ni₃Al でも同様な効果が期待できる. 実際, Kuenzly と Douglass⁽⁵⁾は酸化物スケールの Ni₃Al 素地に対する密着性が Y の微量添加により改善されると報告している. しかし, Y 濃度の影響やサイクル酸化特性に対する改善効果など多くの不明な点が残されている.

本研究では, Ni₃Al 合金へ2水準 Y を添加したものと Y を添加しない計3種類の合金を用い, サイクル酸化試験と一部等温酸化試験を行なって酸化増量および酸化皮膜の密着性を比較検討し, 酸化挙動に及ぼす Y 添加の影響を明らかにした.

II. 実験方法

合金の原料には純度99.97 mass%のニッケル, 99.99 mass%のアルミニウムおよび99.4 mass%のイットリウムを用いた. これらの原料を所定量秤量後, 高周波炉にて

* 長岡技術科学大学工学部 (Faculty of Engineering, Nagaoka University of Technology, Nagaoka)

** 東京大学工学部 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)

*** 工業技術院機械技術研究所 (Mechanical Engineering Laboratory, Agency of Industrial Science and Technology, Tsukuba)

Table 1 Chemical composition of alloys (at%).

Sample	Ni	Al	Y
NA	Bal.	24.88	—
Y1	Bal.	25.17	0.03
Y2	Bal.	25.30	0.50

φ8 mm, 長さ約60 mm の鋳塊を溶製した。得られた合金を石英管中に真空封入し, 1273 K・432 ks の均質化熱処理を施した。鋳塊から φ8 mm, 厚さ0.5 mm の円盤を切出し最終的に1200番のエミリーペーパーを用いて研磨した。表面仕上げ後, アセトンにより脱脂洗浄したものを試料として酸化試験に供した。合金の化学組成を Table 1 に示す。

サイクル酸化試験は, アルミナ質ルツボの中に入れた試料を1273 K, 1373 K および1473 K の各温度で86.4 ks(1 d) 保持後, 炉から取り出し室温で質量を測定して再び炉に装入するというユニットの繰り返しからなる。ただし試験開始時の酸化状況を調べるため, 初期のサイクルにおいてのみ高温での保持時間を7.2 ks と79.2 ks の2種類とした。合計8回のサイクルを行ない, 酸化増量と剝離量の変化を測定した。

等温酸化試験は各合金について1373 K で行なった。本研究では同一試料を用いる方法によらず, 同一鋳塊から切出した3個の試料を各アルミナ質ルツボの中に入れ, あらかじめ加熱してある炉に同時に装入し, 所定の時間(172.8, 432.0および604.8 ks)保持後, 各時間で1個ずつ取り出して以後の測定に供した。

酸化後, 室温に冷却した試料の質量測定では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た。また剝離したスケールも秤量した。さらに走査型電子顕微鏡(SEM)による断面観察, X線回折試験(XRD)による生成酸化物の同定およびX線マイクロアナライザー(XMA)による元素分析を行なった。

III. 実験結果

1. 供試合金の組織

Y無添加のNi₃Al(NA合金), Yを添加したY1合金(0.03 at%Y)およびY2合金(0.5 at%Y)の均質化熱処理後の光学顕微鏡組織を Fig. 1 に示す。Y添加合金においてNA合金に存在しない微細な析出物が粒内および粒界上に一様に認められ, その量はY添加量が多くなるほど増えている。X線回折の結果からこの析出物は主にNi₃Yであることが判明した。平均の結晶粒径はいずれの試料でも約250 μmであった。

2. 酸化増量並びに酸化物剝離量

各供試合金について, 1273 K, 1373 K および 1473 K で604.8 ks(7 d)までの大気中サイクル酸化実験を行なった。得られた酸化増量曲線を Fig. 2~Fig. 4 に示す。本研究で測定している質量は残存した試料の質量(未反応合金量+剝離しなかった酸化物量)と剝離した酸化物量の合計であ

Fig. 2 Mass change per unit area during cyclic oxidation of alloy NA at 1273-1473 K.

Fig. 1 Optical microstructures of specimens. (a) NA, (b) Y1, (c) Y2.

Fig. 3 Mass change per unit area during cyclic oxidation of alloy Y1 at 1273–1473 K.

Fig. 4 Mass change per unit area during cyclic oxidation of alloy Y2 at 1273–1473 K.

るから、ここでの酸化増量は合金と反応した正味の酸素量に等しい。いずれの合金も温度の上昇に伴い酸化量は明らかに増大した。また時間の経過に対して酸化量は放物線状に単調に増加する傾向がある。Y 添加合金の酸化増量は無添加のものより著しく少なく、Y 添加量が多くなるとむしろ酸化量が増加した。

NA 合金の酸化物剥離量曲線を Fig. 5 に示す。酸化増量と同様、試験温度が高くなるほど酸化物スケールの剥離

Fig. 5 Mass change of spalled scale per unit area during cyclic oxidation of alloy NA at 1273–1473 K.

量は増大した。1273 K と 1473 K の場合を比較すると 604.8 ks (7 d) において酸化増量で約 4 倍に、酸化物剥離量では約 9 倍に増えており、酸化物剥離量の方が酸化増量より温度に敏感であることがわかる。また各試験温度においてスケールの剥離量は酸化増量を大きく上回っている (例えば 1473 K において約 3 倍となる)。一方、Y 添加合金での酸化物剥離量は無視できるほど少なかったので図示を割愛した。

Y1 および Y2 合金における酸化増量は時間に対して放物線的に変化している。後述するようにサイクル酸化中に酸化物の剥離やクラックの発生がほとんど観察されないことから、いわゆる放物線則に従うと判断できる。そこでこれら合金の酸化増量に対する放物線速度定数 (k_p) を求め、Arrhenius プロットを行なったのが Fig. 6 である。同図には Ni₃Al-1/2Y 合金 (約 0.3 at%Y) に対する Kuenzly と Douglass の結果⁽⁵⁾ も示してある。Y 添加合金において直線関係が成り立つのでみかけの活性化エネルギーを求めると、両者とも約 192 kJ/mol であった。この値は Kuenzly と Douglass の得た約 196 kJ/mol にほぼ一致している。なお NA 合金については剥離が生じているにも拘らず放物線状の酸化増量変化を示したので、仮にみかけの放物線速度定数を求めプロットを試みた。この場合でも Y 添加合金と同程度の勾配を有する直線関係が認められた。

等温酸化試験で得た酸化増量曲線並びに酸化物スケール剥離量曲線を各合金について Fig. 7 に示す。酸化増量はいずれの合金でも試験時間に対してほぼ放物線的に増加した。Y 添加合金の酸化増量は NA 合金のそれより幾分大きい。またサイクル酸化の場合と同様、Y 添加量が増すほど酸化増量が増加する傾向を示した。NA 合金について 604.8 ks (7 d) の結果を比較すると、等温酸化に比べてサ

Fig. 6 Temperature dependence of the k_p value. The data reported by Kuenzly and Douglass⁽⁵⁾ is also shown for comparison.

Fig. 7 Isothermal oxidation of NA, Y1 and Y2 alloys in air at 1373 K.

イクル酸化後の酸化増量は約3倍に、また酸化物剥離量は約11倍に増加している。このことより加熱・冷却の熱サイクル数はNA合金のスケール剥離量に密接に関係し、ひいては酸化増量に大きく影響すると言える。等温酸化したY添加合金の酸化増量はFig. 3とFig. 4に示すサイクル酸化試験での酸化増量とほぼ一致することから、サイクル酸化条件(サイクル数、冷却速度等)の影響をほとんど受

けない。

3. 酸化膜の表面形態

1273, 1373および1473 Kでサイクル酸化した各合金における604.8 ks後の酸化皮膜表面形態をFig. 8に示す。Y無添加のNA合金の表面は、冷却時での酸化物スケールの剥離と加熱時での露呈した合金面での新たな酸化が繰り返されることによって生じたと考えられる極めて複雑な様相を呈した。一方、Yを添加したY1およびY2合金の表面はいずれも温度によらず微細な組織を有する酸化物によって均一に覆われており、スケールが剥離した形跡は見当らなかった。また酸化皮膜は温度が高くなるとより微細化しているのが認められた。

1373 Kで等温酸化したNA合金における表面形態の時間的变化をFig. 9(a)に示す。酸化物が剥離した跡はサイクル酸化の場合に比べて平滑であり、表面には板状の酸化物スケールが部分的に残存している。これは酸化終了後の冷却時に大部分の酸化物スケールが大きなフレーク状に剥離したことを示している。酸化物が剥離した後の合金面に多数のポイドが存在し、時間の経過と共にその数が増加していることがわかる。このポイドを拡大して示したのがFig. 9(b)であり、ポイドは露出した面での結晶学的構造に依存すると考えられる幾何学的形状(ここでは3角形)を成していた。Y添加合金における等温酸化後の表面性状

Fig. 8 SEM micrographs of the surface of specimens cyclically oxidized for 604.8 ks in air; (a) NA, (b) Y1, (c) Y2.

Fig. 9 SEM micrographs of the surface of alloy NA isothermally oxidized in air. (a) Morphological change of the alloy surface; (1) after 432.0 ks, (2) after 604.8 ks. (b) Voids formed at the scale/alloy interface of NA oxidized 432.0 ks.

はサイクル酸化後のそれと良く類似しており、このことは Y 添加合金の表面に生成した酸化皮膜が熱サイクルに対して極めて安定であることを示唆している。

以上のことから、Y 添加の有無はサイクル酸化あるいは等温酸化試験において酸化増量、酸化物剝離量および表面酸化物の形態に大きく影響し、これらの特性は相互に関連することを明らかにした。しかし Y の添加量の効果については、むしろ酸化皮膜の種類あるいは構造などミクロな特性に主に寄与するものと考えられる。

4. 酸化被膜の相同定

サイクル酸化した試料表面 (Fig. 8) の XRD による相同定の結果を Table 2 に示す。NA 合金では NiO の量が多いことが特徴であり、スピネル (NiAl₂O₄) や α -Al₂O₃ も同時に存在している。また高温では NiO の量は減少する傾向がある。一方、Y1 合金の酸化表面は主に α -Al₂O₃ によって覆われている。NiO も認められるが、1473 K のような高温では NiO と α -Al₂O₃ との固相反応に伴う NiAl₂O₄ の生成傾向が強くなっている。Y2 合金でも α -Al₂O₃ が酸化物スケールの主体を成しているが、試験温度として低い 1273 K においても NiAl₂O₄ を生成していた。Y 系酸化物の存在が確認できたのは Y2 合金だけであり、温度の上昇と共に (Y₂O₃ →) YAlO₃ → YAG へと変化する傾向がある[†]。ここで YAG とは yttrium-aluminum garnet の略称で、組成式が Y₃Al₅O₁₂ で表される化合物である。Y 添加合金について Table 2 に示した傾向は等温酸化試験でも成立つことが確かめられている。

1373 K で等温酸化した Y 添加合金の表面酸化物に対する X 線回折ピーク強度の経時変化を Fig. 10 に示す。Y1

Fig. 10 X-ray diffraction intensities of oxides formed on Y1 and Y2 alloys at 1373 K.

合金の場合、時間の経過と共に α -Al₂O₃ が増加するのに対して NiO が減少している。これは NiAl₂O₄ が生じたためである。一方、Y2 合金において α -Al₂O₃ と NiAl₂O₄ の時間による増加が確認された。さらに 172.8 ks で存在している YAlO₃ が時間の経過と共に次第に減少し、代りに YAG が生成してきている。これらの傾向はサイクル酸化の場合でも同様に認められた。図には示していないが、NA の等温連続酸化において形成される酸化物は時間によらず α -Al₂O₃ のみからなり、サイクル酸化での NiO や NiAl₂O₄ に関する X 線回折ピークは見出されなかった。

5. 酸化層の断面構造

1373 K で 604.8 ks (7 d) 等温酸化した試料の断面の SEM 写真と、各構成元素に対する同一箇所での特性 X 線像を Fig. 11 に示す。合金毎に酸化物の形態が大きく異なっている。すなわち NA 合金ではスケールが波状の曲面を呈し、スケールと合金の間にボイドが観察できる。このボイドは Fig. 9(a) (b) に示したものと同一である。Y 添加合金の α -Al₂O₃ スケールは平板状であり、ボイドは認められなかった。ここで Y2 合金における α -Al₂O₃ スケールに対する Al の特性 X 線像が明瞭でないのは、断面研磨中にスケールが一部剝離したためである。Y1 と Y2 合金との大きな相違点は Y2 合金において α -Al₂O₃ が合金粒界にそって深く伸長しているのが見られることである。Y の特性 X 線像によれば α -Al₂O₃ 中に Y が濃縮している箇所が多数あり、Y 系の酸化物 (Y₂O₃, YAlO₃ あるいは YAG) を取囲むように α -Al₂O₃ が成長していた。

Table 2 Results of XRD analysis for oxides formed on alloys oxidized cyclically in air after 604.8 ks (7 d) at 1273, 1373 and 1473 K.

Alloy	Oxidation temperature		
	1273 K	1373 K	1473 K
NA	NiO (s) NiAl ₂ O ₄ (w) α -Al ₂ O ₃ (w)	NiO (s) NiAl ₂ O ₄ (w) α -Al ₂ O ₃ (w)	NiO (m) NiAl ₂ O ₄ (w) α -Al ₂ O ₃ (w)
Y1	α -Al ₂ O ₃ (s) NiO (w) NiAl ₂ O ₄ (v.w)	α -Al ₂ O ₃ (s) NiO (w) NiAl ₂ O ₄ (v.w)	α -Al ₂ O ₃ (s) NiO (w) NiAl ₂ O ₄ (w)
Y2	α -Al ₂ O ₃ (s) NiAl ₂ O ₄ (w) NiO (v.w) Y ₂ O ₃ (v.w) YAlO ₃ (v.w)	α -Al ₂ O ₃ (s) NiAl ₂ O ₄ (w) NiO (v.w) YAlO ₃ (v.w) YAG (v.w)	α -Al ₂ O ₃ (s) NiAl ₂ O ₄ (w) NiO (v.w) YAG (w)

(s) strong, (m) medium, (w) weak, (v.w) very weak

[†] YAlO₃ は Y₂O₃ と Al₂O₃ 間の固相反応で生成されることが知られている。しかしサイクル酸化では測定が断続的になるためと思われるが、Y₂O₃ が検出されなかったのでカッコ付けとした。

Fig. 11 XMA images on the cross-sections of oxide layers formed on specimens oxidized isothermally for 604.8 ks in air at 1373 K; (a) NA, (b) Y1, (c) Y2.

Ⅳ. 考 察

代表的な希土類元素である Y を Ni_3Al に添加すると、サイクル酸化において酸化物スケールの剝離が抑制され酸化増量が激減することから、Y 添加は耐サイクル酸化性を著しく改善することが明らかとなった。しかし Y の濃度が高くなると酸化層の構造を変化させ、ひいては酸化特性に微妙な影響を及ぼすことが本研究により見出された。 Ni_3Al のサイクル酸化特性に対する Y 添加の効果について等温酸化試験の結果も踏まえて以下に検討する。

NA 合金において生成したスケールは等温酸化試験の間ほとんど剝離しない。この場合、酸化皮膜は大気と合金素地との直接的な接触を防ぎ、酸化に対する保護皮膜として有効に作用していると考えられる。実際、Fig. 7 に示すように NA 合金の酸化増量はむしろ Y 添加合金のそれより少ないくらいであり、比較的良好な耐等温酸化性を示す。しかし冷却過程で酸化皮膜が大きなフレック状に剝離した跡には新しい合金界面が露出するため、加熱時に再び初期酸化が起こる。サイクル酸化試験では酸化物の剝離と露出した合金面での酸化が繰り返されるので、酸化量の著しい増加をひき起こす。サイクル酸化した Ni_3Al ベース合金において酸化物スケールが激しく剝離することは既に報告された観察結果⁽⁷⁾⁽⁸⁾と一致する。

Y 添加合金では酸化物スケールの剝離がほとんど観察さ

れないことから、冷却に際して発生する熱応力による破壊や剝離に対し力学的に安定なスケールが合金表面に生成していると思われる。酸化物スケールが剝離しない場合、試験温度での保持時間のみに依存した酸化が進行するので、等温酸化とサイクル酸化試験とで酸化増量はほぼ同じ値を示すことになる。

Fig. 7 に示すように 1373 K での等温酸化試験における NA 合金の酸化増量値は Y1 および Y2 合金に比べ僅かに低いが、曲線形状は相互に類似する。一方、Kuenzly と Douglass は無添加の Ni_3Al 合金と $\text{Ni}_3\text{Al} \cdot 1/2\text{Y}$ 合金について、1273~1473 K の範囲で k_p 値がほぼ一致すると報告している⁽⁵⁾。これらのことは Ni_3Al ベース合金と Y 添加合金とで、酸化挙動を律速している機構が同じであることを示唆する。酸化した NA, Y 添加合金並びにサイクル酸化した Y 添加合金のいずれにおいてもスケールは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が主体である (Table 2)。同様に Ni_3Al ベース合金について、Wood と Stott⁽¹⁹⁾ は 1273~1473 K で、Kuenzly と Douglass⁽⁵⁾ は 1473 K で酸化皮膜が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ であると報告している。さらに Fig. 6 に示した k_p 直は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の成長が酸化特性を律速することが知られる B2 型の NiAl 合金⁽²⁰⁾、Fe-25Cr-4Al-1Y⁽²¹⁾、Fe-25Cr-4Al-(Y, Sc)⁽⁹⁾ での値とほぼ一致している。以上のことより $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の成長が酸化増量を律速するものと判断できる。

酸化物の成長機構について、活性化エネルギーの観点から検討を試みる。Oishi と Kingery⁽²²⁾ は単結晶の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

中における 1873 K 以下での酸素の自己拡散に対する活性化エネルギー値として、約 241 kJ/mol を得ている。一方、多結晶 α -Al₂O₃ については粒界拡散のため酸素イオンの自己拡散係数が単結晶に比べて大きくなり、活性化エネルギー値はさらに低くなるとしている。本合金系の α -Al₂O₃ 皮膜も多結晶であること、および Y 添加合金について得た活性化エネルギーが約 192 kJ/mol となり単結晶での値より小さいことから、酸素イオンの粒界を通しての内向拡散が律速段階になっているものと推測できる。

なお、サイクル酸化した NA 合金について得られた見かけの活性化エネルギー約 218 kJ/mol が Y 添加合金のそれと同程度であることは興味深い (Fig. 6)。しかし顕著な酸化皮膜の剥離を伴うことや、等温酸化で皮膜が α -Al₂O₃ 主体であるのに対して、サイクル酸化試験では NiO, NiAl₂O₄ および α -Al₂O₃ からなる酸化物混合体 (Table 2) であることを考え合えると、物理的な意味は乏しいと思われる。

NA 合金における酸化物スケールの剥離が主に冷却時に生ずることから、酸化物スケールと合金素地との熱膨張係数差に基づく熱応力が両者の界面に発生し、酸化物の破断あるいは合金からの剥離を誘起したことが考えられる。ところで、冷却に伴う温度変化 ΔT により酸化物スケール中に発生する熱応力 σ_0 は、次式により計算できる⁽²³⁾。

$$\sigma_0 = E_{ox} \Delta T (\alpha_{ox} - \alpha_m) / \{1 + 2(E_{ox}/E_m)(d_{ox}/d_m)\} \quad (1)$$

ここで E はヤング率、 α は平均の熱膨張係数および d は厚さであり、添字の ox と m はそれぞれ酸化皮膜と合金を表す。一般には $d_{ox} \ll d_m$ と考えて差し支えないので、式 (1) は次のように近似できる。

$$\sigma_0 = E_{ox} \Delta T (\alpha_{ox} - \alpha_m) \quad (2)$$

Kuenzly と Douglass は Ni₃Al 合金について、1473 K からの冷却に際し α -Al₂O₃ 酸化物中に発生する応力を式 (1) から推定した。その結果、約 2.4 GPa の圧縮応力が発生し、多結晶の Al₂O₃ における圧縮強度の上限約 2.1 GPa を越えることを指摘した。一方、彼等の用いた Ni₃Al に対する α 値 ($13.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)⁽²⁴⁾ は最近のデータ ($18.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)⁽²⁵⁾ とかなり相違する。そこでこの値を用いて式 (2) より計算しなおすと σ_0 は約 4.0 GPa となり、 α -Al₂O₃ の圧縮強度を大きく越える。しかし Y 添加合金において α -Al₂O₃ 層の破壊はほとんど観察されないで、圧縮強度を越えても破壊強度に達していないと推察できる。実際には合金の塑性変形などによる応力緩和が働いたためであろう。

以上のように冷却した酸化物中には圧縮強度レベルの大きな応力が均一に残留する。しかし界面近傍に不均一な要素が存在すると残留熱応力の集中源となり、界面でのせん断破壊応力あるいは酸化物の圧縮破壊応力を局部的に越えることが推測できる。Fig. 9(a) (b) に示した NA 合金における酸化物-合金界面でのボイドはその応力集中源として作用する可能性が高く、割れの発生ひいては著しい酸化物スケールの剥離を促す原因になると考えられる。このこと

はボイドが観察されない Y 添加合金において、スケールの剥離がほとんど生じないという事実を説明している。

Ni₃Al におけるボイド形成の機構については Kuenzly と Douglass⁽⁵⁾ がモデルを提唱している。すなわち Al が選択酸化を受けて α -Al₂O₃ スケールを生成すると、酸化物近傍の合金の Al 濃度が減少する結果、Ni 濃度が相対的に上昇する。この濃度勾配に従って Al は合金中を表面方向 (外方) に拡散し、Ni は合金内部方向に拡散する。しかし Al の拡散速度が Ni のそれに比べて小さいため空孔の外方への流れが生じ、界面で凝集して Kirkendall ボイドを生成する。この機構は拡散律速なので、高温での酸化試験時間が長いほどボイドの大きさもしくは数の増加が予測できる。このことは Fig. 9(a) の結果と良く対応しており、Kuenzly と Douglass の提唱した機構を支持すると考えられる。同様なボイド形成のメカニズムは、Fe-Cr-Al⁽⁹⁾ 系合金や Ni-Cr-Al 系合金⁽¹⁴⁾ に対しても提唱されている。

Y 添加合金においてボイド形成が抑制される理由について以下に述べる 2 つの考え方を適用できる⁽⁹⁾。すなわち、(1) Y の原子半径は Al および Ni のそれより大きいので、固溶に伴う大きなひずみエネルギーを生ずる。ひずみの緩和のため Y 原子は過剰空孔を引きつけ複合体を形成するので、空孔の消滅場所となりえる⁽²⁶⁾。(2) Y は活性であるので選択的に酸化される結果、Y 系の内部酸化物を形成しやすい。この内部酸化物と合金との非整合界面が空孔の消滅場所となる⁽⁵⁾。Y 濃度が 0.03 at% である Y1 合金においても Y-Ni 系の析出物が観察されており、また Ni₃Al に固溶する Y 量が極く僅かであるにも拘らずスケールの剥離が殆ど見られないことから、(2) のメカニズムがより有力と思われる。

Y 濃度が 0.5 at% である Y2 合金において、Y1 合金では存在しない粒界酸化物が観察できる (Fig. 11)。粒界酸化物に沿って Y が濃縮していることから、Y-Ni 系金属間化合物が粒界を通して拡散してきた酸素により選択酸化を受け、生成した Y 系酸化物 (Y₂O₃ など) を取囲むように α -Al₂O₃ が成長したと考えられる。このような合金へ突き出た酸化物の存在は Keying 効果⁽²⁷⁾ の作用を示唆しており、酸化物スケールの密着性の改善に寄与する。しかし Y2 合金では断面の研磨中に α -Al₂O₃ 皮膜が剥離することもあり、Y1 合金に比べてスケールの合金に対する密着性が劣るようである。この一つの原因として YAG の存在を挙げることができる。すなわち Y2 合金においては Fig. 10 に示すように、時間の経過に伴って酸化中に生成した Y 系酸化物が固相反応により (Y₂O₃ →) YAlO₃ → YAG へ変化していく。Kuenzly と Douglass は YAG 粒子が応力集中源となり、周辺にマイクロクラックを誘起して α -Al₂O₃ スケールの剥離の原因になる可能性を指摘している。

サイクル酸化と等温酸化の試験法の違いによらず、Y 添加量が増すにつれて酸化量が増加する傾向にある (Fig. 7)。Ni-Y 系金属間化合物の選択酸化によって生ずる余剰 Ni

原子は、粒界に沿って表面に拡散し酸化して直ちに NiO を生成し、さらに $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ との固相反応による NiAl_2O_4 の形成を助長する⁽⁵⁾。Y1 より Ni-Y 系金属間化合物の析出量の多い Y2 合金において、 NiO の形成がより促進されることが酸化量の増す原因であると考えられる。

Y の添加はボイドの生成を抑制することによりスケールの耐剥離性を著しく改善する。しかし Y 添加量が多くなると酸化増量の増加をもたらすと共に YAG の生成が原因となり、酸化物スケールの耐剥離性に対する阻害傾向が現れてくる。したがって、耐酸化性に対する最適な Y 添加量 (Y1 合金の 0.03 at% 附近) が存在すると思われる。

V. 結 言

Ni_3Al 金属間化合物とこれに微量の Y (0.03, 0.5 at%) を含む合金について、大気中 1273, 1373 および 1473 K の各温度と室温間でのサイクル酸化試験並びに 1373 K で等温酸化試験を行ない、以下の知見を得た。

(1) Ni_3Al を等温酸化すると $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ からなる平滑なスケールを形成するのに対して、サイクル酸化では著しい酸化増量と激しいスケールの剥離を生じ、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 NiO および NiAl_2O_4 からなる複雑な皮膜形態を示した。

(2) Y を添加した合金ではいずれの試験法 (サイクルおよび等温) においてもスケールの剥離がほとんど観察されなかった。酸化量は Y 濃度が高くなると増大する傾向を示した。また $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を主体とする平滑な酸化皮膜を形成するが、酸化時間が長くなる程あるいは温度が高くなる程 NiAl_2O_4 生成が促進される傾向がある。特に 0.5 at% Y 合金では Y 系酸化物の存在が確認され、酸化時間の経過と共に ($\text{Y}_2\text{O}_3 \rightarrow$) $\text{YAlO}_3 \rightarrow \text{YAG}$ へと変化する傾向が見られた。

(3) Ni_3Al では、Al の選択酸化に伴う Kirkendall 効果によって生じたと思われるボイドが酸化皮膜と合金素地の間に多数存在する。一方、Y を添加した合金にはボイドが全く観察されないことから、ボイド形成はスケールの剥離と密接な関係にあることを示した。

(4) 0.5 at% Y 合金では粒界に沿って Y 系酸化物を包むように $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 酸化物が伸長しているのが観察された。この突き出た酸化物の存在は keying 効果が作用している可能性を示唆する。

(5) 以上のことから、Y の微量添加は耐サイクル酸化性を著しく改善するが、Y 濃度が高くなると酸化量を増加させると共に YAG の生成により合金へのスケールの密着性が阻害される傾向にあり、耐酸化性改善のためには最適な添加量が存在すると結論した。

終りに、本研究の遂行にあたり御助言いただいた当大学の野 学教授 (現在：日新製鋼新材料研究所)、実験の一部に御協力いただいた大学院学生鈴木誠一氏 (現在：日立製作所㈱)、野 修氏 (現在：スカイアルミニウム㈱) および学部学生福田 晃氏 (現在：大学院生) に感謝の意を表します。また、この研究は次世代基盤技術研究開発制度から援助を受けたものであり、ここに謝意を表します。

文 献

- (1) たとえば, R. F. Decker and C. T. Sims: *The Super Alloys*, Ed. by C. T. Sims and W. C. Hagel, Wiley & Sons, New York, (1972), 33.
- (2) J. H. Westbrook: *Trans. Met. Soc. AIME*, 209 (1957), 898.
- (3) S. Ochiai, Y. Mishima, M. Yodogawa and T. Suzuki: *Trans. JIM*, 27 (1986), 32.
- (4) 青木 清, 和泉 修: 日本金属学会誌, 43 (1979), 1190.
- (5) J. D. Kuenzly and D. L. Douglass: *Oxid. Met.*, 8 (1974), 139.
- (6) 鬼沢賢一, 近崎充夫, 添野 浩: 鉄と鋼, 68 (1982), 130.
- (7) D. N. Tsipas: *Proc. 3rd JIM Inst. Symp. on High Temperature Corrosion of Metals and Alloys*, Supplement to *Trans JIM*, Vol. 24 (1983), p. 569.
- (8) S. Taniguchi and T. Shibata: *Oxid. Met.*, 25 (1986), 201.
- (9) J. K. Tien and F. S. Pettit: *Metall. Trans.*, 3 (1972), 1587.
- (10) F. A. Golightly, F. H. Stott and G. C. Wood: *Oxid. Met.*, 10 (1976), 163.
- (11) 天野忠昭, 矢島聖使, 斎藤安俊: 日本金属学会誌, 41 (1977), 1074.
- (12) H. Nagai, T. Murai and H. Mitani: *Trans. JIM*, 20 (1979), 442.
- (13) T. Amano, S. Yajima and Y. Saito: *Trans. JIM*, 20 (1979), 431.
- (14) A. Kumar, M. Nasrallah and D. L. Douglass: *Oxid. Met.*, 8 (1974), 227.
- (15) H. Nagai and M. Okabayashi: *Trans. JIM*, 23 (1982), 334.
- (16) T. Amano, S. Yajima and Y. Saito: *Trans. JIM*, 26 (1985), 433.
- (17) 斎藤安俊: 鉄と鋼, 65 (1979), 747.
- (18) 永井 宏: 日本金属学会会報, 21 (1982), 973.
- (19) G. C. Wood and F. H. Stott: *Br. Corros. J.*, 6 (1971), 247.
- (20) F. S. Pettit: *Trans. Met. Soc. AIME*, 239 (1967), 1296.
- (21) C. S. Wukusick and J. F. Collins: *Mater. Res. & Stand.*, 12 (1964), 637.
- (22) Y. Oishi and W. D. Kingery: *J. Chem. Phys.*, 33 (1960), 480.
- (23) G. D. Oxx: *Product Eng. (N. Y.)*, 29 (1958), 61.
- (24) A. Taylor and R. W. Floyd: *J. Inst. Met.*, 81 (1952), 25.
- (25) D. L. Deadmore and C. E. Lowell: *Oxid. Met.*, 11 (1977), 91.
- (26) J. K. Tien and W. H. Rand: *Scripta Met.*, 6 (1972), 55.
- (27) B. Lustman: *J. Metals*, 188 (1950), 995.