メカニカルアロイング法により作製した 数種の Ni 基耐熱合金の高温酸化挙動

泉田 秀雄[†] 小村 幸友

広島工業大学工学部機械工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 10 (1994), pp. 1196-1205

High-Temperature Oxidation Behavior of Mechanically Alloyed Ni-Base Superalloys

Hideo Izuta and Yukitomo Komura

Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Hiroshima Institute of Technology, Hiroshima

Ni-base superalloys were prepared by mechanical alloying of Ni, Cr powders with a few minor elements in a planetary ball mill in order to examine the effect of an addition of minor elements. Milled powders were CIPed, sintered and HIPed, and then they were oxidized by cyclic heating to 1273 K from room temperature. Oxidation behavior of the specimens has been studied by means of mass gain measurements, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, grazing incidence X-ray diffraction, electron probe microanalysis and energy dispersive X-ray spectroscopy.

In the process of cyclic oxidation, scales formed on the NNI-20Cr alloy were spalled markedly; here NNI indicates Ni powders containing 11 mass% Fe in each particle. On the other hand, the alloy containing 1.0 mass% Y_2O_3 showed no spalling of scales, the surface oxides being spinel, Cr_2O_3 and $YCrO_3$. The outer layer of the oxides consists mainly of spinels, and Cr_2O_3 and $YCrO_3$ are located in the inner layer.

The other alloys containing Al, Ti and Y_2O_3 or specimens in which NNI is replaced by pure Ni (INi) were investigated in the same way as described above.

It is concluded that the Ni-Cr superalloys which contain NNI powders with the addition of 1.0 mass% Y_2O_3 improve the high-temperature oxidation resistance considerably.

(Received March 25, 1994)

Keywords: mechanical alloying, nickel-base superalloy, oxidation behavior, cyclic oxidation

I. 緒 言

メカニカルアロイング法(以下, MA 法と略す)は, 1970年 Benjamin⁽¹⁾により, 粒子分散強化型のスーパーアロイ粉末の製造法として提唱された。この方法により開発された酸化物分散強化型合金(以下, ODS 合金と略す)は, γ' 相{Ni₃(Al, Ti)}に代わって高温でも安定な酸化物粒子を分散強化することにより, 合金の融点近くまで優れた高温強度を有しているのが特徴である⁽²⁾。このような ODS 合金は, ガスタービンの動翼など高温酸化の苛酷な環境下で使用されるため, きわめて良好な耐酸化性が要求される。一方, これら合金表面上に形成された酸化皮膜の密着性を改善するために, 耐熱合金に及ぼす希土類元素の影響について, 詳しい比較検討がなされている⁽³⁾⁻⁽⁷⁾。

また一般に Ni 基耐熱合金に Fe を添加すると, その酸化速度は大きくなると考えられている⁽⁸⁾が, Kawasaki らの研究⁽⁹⁾によると, Fe を不純物として11%含んでいる Ni(NNi)を用いた NNI-20Cr-2.0Al-1.5Ti-1.0Y₂O₃ 合金では, 高温酸化におい

てアルミナ皮膜に匹敵する, きわめて良好な酸化特性を示した。

そこで本研究では, MA 法を用いて数種類の Ni 基耐熱合金を作製し, Ni 粉末に含まれる不純物としての Fe の影響, さらには Al, Ti および Y₂O₃ 添加の効果を比較検討し, これら合金の高温酸化の機構について, 結晶学的, 機器分析的解析をもとに詳細に検討した。

II. 実 験 方 法

原料粉末は, INCO 社製カーボニル Ni 粉(INi) (99.87%Ni, 5.0 μ m), 日新製鋼社製微細 Ni 粉(NNi) (88.64%Ni, 3.0 μ m), Fe 粉(1.0 μ m), Cr 粉(140 μ m), Al 粉(120 μ m), Ti 粉(150 μ m)および Y₂O₃ 粉(0.9 μ m)を用いた。なお, NNI 中には不純物として Fe が約 11 mass%含まれている。今回作製した Ni 基耐熱合金の原料粉末の混合割合を Table 1 に示す。

MA 処理には遊星型ボールミル(Fritsch 社製 P-7)を用いた。Ar ガスを満たしたグローブボックス内で, 所定の質量比で混合した粉末 6 g と直径 10 mm の SUS304 ボール15個(60 g)を入れ, 10.8 ks 間 MA し, 3.6 ks 間休止するサイクルを繰り返

[†] 広島工業大学大学院生, 現在: 川鉄建材工業(株)神戸工場

Table 1 Nominal compositions of alloys (mass%).

Sample	INi	NNi	Cr	Fe	Al	Ti	Y ₂ O ₃
I-1	Bal.	—	20.0	—	—	—	—
I-2	Bal.	—	20.0	10.0	—	—	—
I-3	Bal.	—	20.0	—	—	—	1.0
I-4	Bal.	—	20.0	—	2.0	1.5	1.0
MA754	Bal.	—	20.0	—	0.3	0.5	0.6
N-1	—	Bal.	20.0	—	—	—	—
N-2	—	Bal.	20.0	—	2.0	—	—
N-3	—	Bal.	20.0	—	—	—	1.0
N-4	—	Bal.	20.0	—	2.0	1.5	1.0

して MA を行った。

MA 処理の終わった粉末は、Fig. 1 に示すように、CIP (Cold Isostatic Pressing) 処理により圧粉体とし、これを焼結した後 HIP (Hot Isostatic Pressing) 処理を行った。HIP 処理材は、浮力測定により密度を算出した後、直径約 12 mm、厚さ約 1.5 mm の円盤状に切出して、800 番のエメリーペーパーを用いて研磨し、その後脱脂洗浄したものを酸化試験に用いた。

酸化試験は、大気中において室温と 1273 K の熱サイクルを与えることにより行った。試料を 1273 K まで加熱し、7.2 ks 間保持後、炉冷して質量を測定し、その増加量を酸化増量とした。酸化増量の測定は、1273 K で酸化開始より 7.2 ks 間および 21.6 ks 間保持後に行い、その後は 36 ks 間保持ごとに測定した。合計 12 回のサイクルを行い、総保持時間は 381.6 ks である。さらに、酸化増量曲線が放物線則にしたがう合金については、おのおの放物線速度定数 k_p を算出した。

上述の MA 粉末、HIP 処理材および酸化後の合金は、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察、X 線回折 (XRD)、視斜角入射 X 線

回折 (GIXRD)、電子プローブマイクロアナライザー (EPMA)、エネルギー分散型 X 線分光器 (EDS) などによって調べ、これらを総合して解析し考察した。

III. 実験結果

1. MA 法による合金化過程

粉末の XRD 図形の時間的变化は、各試料とも定性的に同じである。試料 N-4 を一例として Fig. 2 に示す。これより Cr の回折ピークは MA が進行するにつれ次第に低くなり、216 ks になると完全に消滅して、fcc 構造のみになる。これは MA によって Ni 格子に Cr が徐々に固溶し合金化が進行したためである。したがって XRD 測定からは、216 ks 間 MA することにより、ほぼ合金化が完了すると考えられる。なお、このときの格子定数は $a=0.3573$ nm と算出された。また、54 ks 間 MA した試料を、真空中において 1273 K で 3.6 ks 焼結すると、格子定数は $a=0.3570$ nm になった。このことより、完全には合金化していない 54 ks 間 MA した粉末でも、焼結することにより、fcc 構造をもつ Ni 固溶体になるものと考えられる。

2. HIP 処理材の組織

54 ks 間 MA を行った粉末を、CIP 処理→焼結→HIP 処理で固化成形し、得られた HIP 処理材を SEM により観察した。Fig. 3(a)(b) に、代表的な I-1 および N-4 合金の SEM 写真を示す。これより I-1 合金ではポアは認められず、かなり緻密化しているが、N-4 合金ではわずかにポアが確認された。そこで浮力測定により、これら HIP 処理材の相対密度を求めた結果、92~98% となり、かなり緻密な焼結体であることが判明した。また、X 線回折による相同定の結果、すべての合金は Ni 固溶体であるが、少量の析出物 (Cr₂O₃ あるいは Cr₃C₂, Cr₇C₃) を含んでいるものもあった。

Fig. 1 Experimental procedure.

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of N-4 powders ball-milled for various milling times.

Fig. 3 SEM micrographs of HIPed specimens. (a) I-1, (b) N-4.

3. 酸化増量

Fig. 4 に各合金の酸化増量を示す。N-1 合金は酸化皮膜の剥離が認められ、酸化増量が余りに大きいので割愛した。その他の合金では、酸化時間に対してはほぼ放物線的に質量が増加している。

純度の高い INi を用いた I-1 合金成分に 1% の Y_2O_3 を添加した I-3 合金では、酸化物の剥離は認められないにもかかわらず、酸化時間の経過とともに質量は減少した。これに対し、さらに Al, Ti を添加した I-4 合金では、I-1 合金に比べ酸化増量が 4 倍程度大きくなった。しかし、I-4 合金に比べ、Al, Ti および Y_2O_3 の添加量の少ない MA754 合金では、I-1 合金に比べ酸化増量は少なくなった。

一方、Fe を不純物として含んでいる NNi を用いた N-1 合金では酸化皮膜が剥離するが、この合金成分に 1% の Y_2O_3 を添加した N-3 合金では、酸化物の剥離が抑えられ、また、質量が減少した I-3 合金を除けば酸化増量は最も少ない。これに対し、さらに Al, Ti を添加した N-4 合金では、N-3 合金に比べて酸化増量はわずかに多くなった。

そこで酸化増量がほぼ放物線である各合金について、放物線速度定数 kp ($10^2 \cdot \text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1} = \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) を算出した結果を Table 2 に示す。これより、1273 K における I-1 合金の

Fig. 4 Cyclic oxidation curves of eight specimens at 1273 K in air.

Table 2 Parabolic rate constants (kp) for the oxidation of specimens I-1~N-4 at 1273 K.

Specimen	kp ($10^2 \cdot \text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)	Specimen	kp ($10^2 \cdot \text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)
I-1	1.19×10^{-12}	N-1	—
I-2	8.29×10^{-12}	N-2	3.46×10^{-12}
I-3	—	N-3	1.24×10^{-13}
I-4	1.61×10^{-11}	N-4	5.45×10^{-13}
MA754	5.53×10^{-13}		

kp 値は、Wood ら⁽¹⁰⁾の求めた Ni-20Cr のバルク合金の kp 値 (5.0×10^{-12}) とオーダー的には一致していた。また N-4, MA754 および N-3 合金の kp 値は、 10^{-13} オーダーを示し、中でも N-3 合金の kp 値は、アルミナスケールの kp 値 (8×10^{-14})⁽¹¹⁾ に匹敵するほどの値を示し、酸化速度が非常に小さいことがわかる。

4. 表面酸化物の形態

各合金を 381.6 ks 間酸化後の酸化皮膜の表面形態を Fig. 5 に示す。I-1 および I-2 合金の表面は、角錐状の酸化物が生成し、N-2 合金では、大きな粒状の酸化物が生成し、いずれもスケールの形状は凸凹している。また N-1 合金では、加熱・冷却時における酸化物の剥離により、複雑な様相を呈していた。

1% の Y_2O_3 を添加した I-3 および N-3 合金の表面は、微細な酸化物で均一に覆われていたが、Al, Ti も添加した N-4 合金では、スケールの形状は波打って隆起し、また I-4 合金では、針状の酸化物によって覆われていた。

このようなことから Y_2O_3 の単独添加が、表面酸化物を微細にするものと考えられる。

Fig. 5 SEM micrographs of the surface oxides of specimens oxidized at 1273 K for 381.6 ks in air. (a) I-1, (b) I-2, (c) I-3, (d) I-4, (e) MA754, (f) N-1, (g) N-2, (h) N-3, (i) N-4.

5. 酸化皮膜の同定

各合金における酸化皮膜の同定とその積層の解析には、GIXRD と合金破断面の EPMA および EDS 分析を行った。Fig. 6(a) (b) に、I-1 および N-3 合金の GIXRD パターンを、また Fig. 7 に N-3 合金の EDS 分析結果を示す。GIXRD 測定では、試料表面に微小角度 α で X 線を入射して回折角 2θ だけを走査して強度を測定する。角 α を順次大きくしていくと、表面層による X 線の吸収の関係から、深さ方向の定性的情報を得ることができる。Fig. 6(a) に示す I-1 合金のように、角 α の増加とともに回折強度が著しく変化する Cr_2O_3 が相対的に内層に、あまり変化しないスピネル型酸化物が外層に積層していることがわかる。

他の合金についても同様に行ったが、酸化増量の最も少ない N-3 合金でも、Fig. 6(b) に示すように、 Cr_2O_3 が内層に、スピネル型酸化物が外層に積層していると考えられる。しかし、 YCrO_3 については回折ピークが微小なため、この分析からは正確には判断できなかった。合金破断面についての EDS 分析の結果より、Fig. 7 に示す N-3 合金では、内層の Cr_2O_3 内で $1\mu\text{m}$ 程度の粒子が確認され、EDS 分析によると Y が検出されることから、 YCrO_3 が Cr_2O_3 内に存在していると考えられる。また酸化皮膜中にクラックが存在し、このクラック面に沿って Ni が表面に拡散していく様子も確認された。

Table 3 に、各種合金に関する上述の分析をまとめた結果を

示す。この表では、1%の Y_2O_3 を添加した I-3 合金で表面酸化物は Cr_2O_3 のみであるが、EDS 分析からは、合金/ Cr_2O_3 界面に $1\mu\text{m}$ 以下の Y_2O_3 粒子が凝集していることがわかる。

さらに、Al, Ti も添加した I-4, MA754 および N-4 合金についてみると、外層に添加物である Ti の酸化物が、内層に Cr_2O_3 および YCrO_3 が検出された。

IV. 考 察

1. 酸化挙動

各種合金の酸化増量 (Fig. 4) に関する添加物および不純物 Fe の影響について考察する。純粋な INi を用いた I-1 合金成分に 1%の Y_2O_3 を添加した I-3 合金では、Table 3 に示されているように、表面酸化物は Cr_2O_3 となる。この Cr_2O_3 は、1273 K 以上になると酸化されて、 $\text{CrO}_3(\text{Gas})$ となり蒸発することが知られている⁽¹²⁾。したがって、酸化時間の経過とともに質量が減少したものと考えられる。

Al 添加の比較的多い I-4, N-2 および N-4 合金のいずれにも Al_2O_3 皮膜の生成は認められず、本実験では Al 添加は、酸化増量に関して大きな影響を与えているとは考えられない。さらに Al, Ti を添加した I-4 合金では、 TiO_2 が検出される。これまでの研究によると⁽¹³⁾、Ti イオンの拡散係数は Cr^{3+} より大きい。したがって、Ti イオンは Cr_2O_3 層の外方に拡散して TiO_2 層を形成し、酸化増量を増加したものと考えられる。

Fig. 6 Grazing incidence X-ray diffraction patterns of specimens oxidized at 1273 K for 381.6 ks in air. (a) I-1, (b) N-3.

一方, Fe を不純物として含んでいる NNi を用いた N-1 合金では, 表面酸化物が剥離するのに対し, 純粋な INi に 10% の Fe 粉を添加した I-2 合金では剥離はせず, 酸化増量はある程度抑えられた。しかし, 合金中の Ni と Fe の分布は EPMA で見る限り, ほとんど差異は認められない。X 線回折によれば,

N-1 と I-2 合金の外層のスピンル型酸化物は別種類であるが, 両合金における Fe の差異については未解明である。

次に N-1 合金に 1% の Y_2O_3 を添加した N-3 合金では, 表面酸化物の剥離は観察されず, 外層はスピンル型酸化物, 内層は Cr_2O_3 および YCrO_3 が生成している。酸化皮膜の密着性を改

Fig. 7 SEM micrograph of fracture surface (a) and the result of EDS analysis (b) of a powder at point A in (a) of N-3 oxidized at 1273 K for 381.6 ks in air.

善する機構として以下の説がある⁽¹⁴⁾⁻⁽²⁰⁾。すなわち、希土類元素を添加することにより、これが酸化物中に固溶し、酸化物の粒成長を抑制し、細粒の酸化物となり、酸化物を通しての金属イオンの外方拡散が阻止され、酸素の内方拡散が支配的になる。このため酸化物は、合金/酸化物界面で成長することとなり、界面でのボイドの生成は減少する。それ故に、酸化物の密着性が改善されるとされている。今回は Y_2O_3 を用いたが、 Cr_2O_3 層内に $YCrO_3$ が確認されたことから、酸素の内方拡散が支配的となるためボイドの生成は減少し、酸化物の剥離が抑制されたものと考えられる。

しかし Cr_2O_3 の皮膜のみでは、I-3 合金のように酸化増量が減少してしまうのに対し、N-3 合金では冷却に際して発生する熱応力による破壊や剥離に対し熱力学的に安定なスピネル型酸

Table 3 Summary of GIXRD and EPMA data for the oxide layer.

Specimen	Oxides	
	Outer layer	Inner layer
I-1	spinel-1(m)	Cr_2O_3 (s)
I-2	NiO(v.s), spinel-2(v.s)	Cr_2O_3 (m)
I-3	Cr_2O_3 (s)	Cr_2O_3 (s)
I-4	TiO_2 (s), $Al_2Ti_7O_{15}$ (v.w)	Cr_2O_3 (v.s), $YCrO_3$ (v.w)
MA754	$Cr_{0.12}Ti_{0.78}O_{1.74}$ (v.w)	Cr_2O_3 (v.s), $YCrO_3$ (v.w)
N-1	NiO(v.s), spinel-3(s)	Cr_2O_3 (w)
N-2	spinel-4(w)	Cr_2O_3 (v.s)
N-3	spinel-4(v.s)	Cr_2O_3 (v.s), $YCrO_3$ (v.w)
N-4	TiO_2 (v.w), $Al_2Ti_7O_{15}$ (v.w), spinel-4(v.w)	Cr_2O_3 (s), $YCrO_3$ (v.w)

spinel-1: $NiCr_2O_4$

spinel-2: $NiCr_2O_4$, $NiFe_2O_4$

spinel-3: $NiCr_2O_4$, $FeCr_2O_4$

spinel-4: $FeCr_2O_4$, $(Ni, Fe)Fe_2O_4$

(X-ray intensities)

v.s: very strong, s: strong, m: medium, w: weak, v.w: very weak

化物が外層に生成したために、酸化速度が低下したものと考えられる。以上から、N-3 合金では NNi 中に含まれている Fe および添加物の Y_2O_3 の影響により、酸化速度が低下したものである。

2. 酸化皮膜の生成過程

(1) I-1 合金

I-1 合金では、外層にスピネル型酸化物、内層に Cr_2O_3 が検出されることから、Fig. 8 に示す酸化機構が推論される。

1) 酸化開始時に金属はイオンとして外方に拡散し、酸化物を生成する[Fig. 8(a)].

2) 酸化物中の金属イオンの拡散係数は、Cox ら⁽²¹⁾によって $Fe^{3+} > Fe^{2+} > Ti^{3+} > Ni^{2+} > Cr^{3+}$ と計算されており、この関係より、 NiO 中の Ni^{2+} の拡散は Cr^{3+} より速いことから、 NiO は Cr_2O_3 粒子を覆ってしまう[Fig. 8(b)].

3) 合金/ NiO 界面の酸素圧は、 NiO の平衡解離圧 (1.7×10^{-5} Pa)⁽²²⁾ に近い値まで低下するが、これは Cr を酸化する (2.5×10^{-17} Pa)⁽²²⁾ には十分な酸素圧である。したがって Cr は酸化物/合金界面で置換反応を起こし Cr_2O_3 を生成し、また Ni は表面に拡散して NiO を生成するものと考えられる[Fig. 8(c)].

4) Cr_2O_3 が連続層となると、平衡解離圧の関係より、合金中の Ni, Fe は金属として存在する方が安定であり、酸化物中には入りえない。したがって以後の酸化では、酸素の内方拡散と Cr^{3+} の外方拡散により Cr_2O_3 のみが成長する[Fig. 8(d)].

5) 表面に生成した NiO は、ただちに Cr_2O_3 と固相反応を起こし、スピネル型酸化物を生成する⁽²³⁾⁽²⁴⁾[Fig. 8(e)].

6) 酸化時間が長くなると、スピネル型酸化物が成長する。これは酸化後の冷却に際して、酸化物と合金の熱膨張係数の違

* denotes original alloy surface

Fig. 8 Schematic illustration of the growing process of scales formed on specimen I-1.

いから生じる応力によって酸化皮膜にクラックが生じるからである⁽³⁾。また、実際には多くの場合、クラック、さらには細孔などの欠陥を有し、それを通じての酸素ガスの侵入があると解

釈するのが妥当である⁽²⁵⁾。そのためクラック面に沿って Ni^{2+} が Cr_2O_3 中を拡散することによって、新たにスピネル型酸化物/ Cr_2O_3 界面でスピネル型酸化物を生成するためであると考えられる[Fig. 8(f)]。

(2) N-1 合金

次に Fe の不純物を含んだ N-1 合金では、外層に NiO 、スピネル型酸化物、内層に Cr_2O_3 が検出されることから、Fig. 9 に示す酸化機構が推論される。

1) 酸化開始時に金属はイオンとして外方に拡散し、酸化物を生成する[Fig. 9(a)]。

2) 酸化物中の金属イオンの拡散係数および FeO の平衡解離圧(1.7×10^{-10} Pa)⁽²²⁾ の関係より、 Cr_2O_3 が連続層となるまで Fe^{2+} , Ni^{2+} は外方に拡散し、酸化物を生成する[Fig. 9(b)]。

3) 一方表面層では、 NiO と Cr_2O_3 あるいは FeO と Cr_2O_3 が固相反応を起こし、次式によりスピネル型酸化物を生成する[Fig. 9(c)]。

4) N-1 合金が剥離を起こした原因として、不純物として含まれている Fe は拡散が速いため、酸化初期に選択的に FeO を生成し、合金中に空孔が導入されやすくなる。このため合金/酸化物界面で多くのボイドが形成され、このボイドに冷却過程で発生した熱応力が作用し、酸化皮膜にクラックを発生させ、ついには剥離したものと考えられる[Fig. 9(d)]。

5) 以後の酸化では、剥離した後、大気中に曝された表面で同様の反応が起こる。しかし Fe は既に消費され、また含有量が少ないため、含有量の多い Ni が Fe の代わりとなって酸化が進行する[Fig. 9(e)(f)]。

(3) I-3 合金

I-3 合金では、生成酸化物は Cr_2O_3 のみであり、酸化時間の経過とともに質量が減少する。Giggins らの ThO_2 添加の Ni-Cr 合金酸化の研究⁽²⁶⁾をもとに、Fig. 10 に示す機構が考えられる。

1) 酸化開始時に Cr_2O_3 の薄層が生成し、合金/ Cr_2O_3 界面に Y_2O_3 粒子が集まる。このとき、金属イオンの外方拡散より Y_2O_3 粒子中の酸素の内方拡散の方が速いため、酸素との親和力の強い Cr が酸化されて、さらに Cr_2O_3 を生成する[Fig. 10(b)]。

2) Cr_2O_3 が連続層となると、合金/ Cr_2O_3 界面は Y_2O_3 粒子で満たされるようになり[Fig. 10(c)]、また酸素/ Cr_2O_3 界面では次のような反応を起こすと考えられる。

Cr_2O_3 は酸化されて CrO_3 (Gas) となって蒸発する。最初薄い Cr_2O_3 酸化皮膜を通じての酸素の内方拡散が速いときには、 CrO_3 の蒸発量はさほど問題にならないが[Fig. 10(d)]、酸化皮膜が厚くなるにつれ、蒸発の速さが酸素の内方拡散に匹敵するようになり、ついには蒸発量の方が多くなり、質量が減少するものと考えられる[Fig. 10(e)]。

(4) N-3 合金

次に N-3 合金では、スピネル型酸化物{ FeCr_2O_4 および $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$ }、 Cr_2O_3 および微量の YCrO_3 が検出され、また酸化

Fig. 9 Schematic illustration of the growing process of scales formed on specimen N-1.

時間が長くなるにつれスピネル型酸化物の回折ピークが成長した。さらに EDS 分析からは、 Cr_2O_3 内部で YCrO_3 が検出された。これらのことより、Fig. 11 に示す機構が推論される。

Fig. 10 Schematic illustration of the growing process of scales formed on specimen I-3.

1) I-3 合金と同様に、酸化初期に Cr_2O_3 の薄層が生成するが、酸化物中の金属イオンの拡散係数の関係より、 Cr_2O_3 が連続層となるまで Fe^{2+} , Ni^{2+} は外方に拡散し、外層に濃縮する [Fig. 11(b)].

2) Cr_2O_3 が連続層となると、平衡解離圧の関係より、合金中の Ni, Fe は金属として存在する方が安定であり、酸素の内方拡散により、 Y_2O_3 粒子を取り囲むように酸化物 Cr_2O_3 を生成する [Fig. 11(c)].

3) 取り込まれた Y_2O_3 粒子は、次式により YCrO_3 を生成する [Fig. 11(d)].

4) 一方表面層では、N-1 合金と同様にスピネル型酸化物を生成する [Fig. 11(c)].

Fig. 11 Schematic illustration of the growing process of scales formed on specimen N-3.

5) 酸化時間が長くなると、スピネル型酸化物が成長していくのは、酸化皮膜のクラック面に沿って Ni^{2+} , Fe^{2+} が表面層に拡散していき、新たにスピネル型酸化物/ Cr_2O_3 界面で $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$ などのスピネル型酸化物を生成するためである [Fig. 11(e)].

V. 結 言

MA と HIP 処理により作製した数種類の Ni 基耐熱合金を用いて、室温と 1273 K の熱サイクルを与える酸化試験を行い、Fe さらには Al, Ti および Y_2O_3 を添加した合金の酸化速度および酸化皮膜の構造を調べ、さらにこれらの皮膜の生成過程について詳細に検討した。その結果、次のことが明らかとなっ

た。

(1) 大気中での繰り返し酸化による酸化増量は、各合金ともほぼ放物線則にしたがうが、Fe を不純物として含んでいる N-Ni を用いた N-1 (N-Ni-20Cr) 合金では、酸化皮膜が剥離し、一般に考えられているように酸化増量は増加した。

(2) 各合金の酸化増量は、Al, Ti および Y_2O_3 の複合添加合金よりも Y_2O_3 の単独添加合金の方が少ない。I-3 (I-Ni-20Cr-1.0 Y_2O_3) と N-3 (N-Ni-20Cr-1.0 Y_2O_3) 合金を比較すると、Fe を含まない I-3 合金では、酸化時間が長くなると質量が減少することから、Fe を不純物として含んでいる N-Ni を用いた N-3 合金が最も酸化速度が小さい。

(3) Fe を含まない I-4 (I-Ni-20Cr-2.0Al-1.5Ti-1.0 Y_2O_3) 合金では、Ti の外方拡散により表面層に TiO_2 を生成することから、酸化増量が増加したものと考えられる。一方、Fe を不純物として含んでいる N-Ni を用いた N-4 (N-Ni-20Cr-2.0Al-1.5Ti-1.0 Y_2O_3) 合金では、I-4 合金と同量の添加物を加えたにもかかわらず、酸化増量は少ない。つまり、N-Ni 中に不純物として含まれている Fe が、Ti より酸化物中の拡散が速いため、外層にスピネル型酸化物を生成し酸化速度を抑えていることがわかった。

(4) N-3 (N-Ni-20Cr-1.0 Y_2O_3) 合金が最も酸化増量が少ない原因として、 Y_2O_3 添加により酸素の内方拡散が支配的となり、ボイドの生成が抑えられる。また、 Y_2O_3 が酸化物中に固溶することにより、酸化物の粒成長が抑えられる。さらに Ni 中に不純物として含まれている Fe は、酸化物中の拡散係数が速いため、マクロなき裂を通じて合金内部から表面層に拡散し、微細なスピネル型酸化物を生成するため酸化速度が低下したものである。しかし N-Ni 中の Fe は、Ni 粒子の中で中心殻として存在しており、その特殊な役割は未解決である。

終わりに、本研究を進めるに当たり、種々有益な助言をいただいた広島工業大学 上野 学元教授、國富信彦教授、小西正明助教授に深く感謝いたします。また、粉体の成形にあたりご協力いただいた三菱重工業(株)広島研究所の市来崎哲雄氏および駕海氏、視斜角入射 X 線回折測定にご協力いただいた理学電機(株)大阪分析センターの各位および EPMA 分析にご協力いただいた広島大学理学部 南 朝生氏に感謝の意を表します。

文 献

- (1) J. S. Benjamin: Met. Trans. AIME, **1**(1970), 2943.
- (2) 大黒 貴, 岡田郁生: 鉄と鋼, **75**(1989), 1571.
- (3) 斉藤安俊: 鉄と鋼, **65**(1979), 747.
- (4) 根本力男: 日本金属学会会報, **18**(1979), 192.
- (5) 永井 宏: 日本金属学会会報, **21**(1982), 973.
- (6) 本間順一: 日本金属学会会報, **24**(1985), 126.
- (7) I. A. Kvernes: Oxid. Met., **6**(1973), 45.
- (8) 濱住松二郎: 非鉄金属および合金, 内田老鶴園新社, (1972), 26.
- (9) H. Izuta, K. Kawasaki, M. Ueno and Y. Komura: *Proceedings 1993 Powder Metallurgy World Congress*, Ed. by Y. Bando and K. Kosuge, Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, (1993), 193.
- (10) G. C. Wood, I. G. Wright, T. Hodgkiss and D. P. Whittle: Werkst. Korros., **21**(1970), 900.
- (11) I. G. Wright: *Oxidation of Iron-, Nickel-, Cobalt-Base Al-*

- loys, MCIC 72-07, Metals and Ceramics Information Center, (1972).
- (12) G. R. Wallwork and A. Z. Hed: *Oxid. Met.*, **3**(1971), 229.
- (13) 腐食防食協会編：金属材料の高温酸化と高温腐食，丸善，(1982)，63.
- (14) G. M. Ecer and G. H. Meier: *Proceedings of the Symposium on Properties of High Temperature Alloys with Emphasis on Environmental Effect*, Ed. by Z. A. Foroulis and F. S. Pettit, (1976), 299.
- (15) 根本力男，遅沢浩一郎，深瀬幸重：日本金属学会秋期講演概要，(1977)，370.
- (16) J. Stringer, A. Wilcox and R. I. Jaffee: *Oxid. Met.*, **5**(1972), 11.
- (17) 天野忠昭，矢島聖使，木村 孝，斉藤安俊：腐食技術，**24**(1975)，19.
- (18) 斉藤安俊，桐生 堅，田辺 堪，天野忠昭，矢島聖使：高温学会誌，**1**(1975)，46.
- (19) 矢島聖使，斉藤安俊，天野忠昭：電気製鋼，**45**(1974)，144.
- (20) 斉藤安俊，桐生 堅，木村 孝，天野忠昭，矢島聖使：日本金属学会誌，**39**(1975)，1110.
- (21) M. G. C. Cox, B. McEnaney and V. D. Scott: *Philos. Mag.*, **26**(1972), 839.
- (22) 腐食防食協会編：金属材料の高温酸化と高温腐食，丸善，(1982)，23.
- (23) D. L. Douglass and J. S. Armijo: *Oxid. Met.*, **2**(1970)，207.
- (24) 西田恵三，成田敏夫：金属の高温酸化入門，丸善，(1988)，113.
- (25) 腐食防食協会編：金属材料の高温酸化と高温腐食，丸善，(1982)，46.
- (26) C. G. Giggins and F. S. Pettit: *Met. Trans, AIME*, **2**(1971)，1071.