Fe-Ni 合金の高温酸化におけるサブスケールの 3 次元的成長形態の有機溶媒系溶解法による観察

草 開 清 志* 中 尾 幸 道**
桜 谷 賢***† 佐 治 重 興***

*富山大学工学部知能情報工学科

**物質工学工業技術研究所

***富山大学工学部物質生命システム工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 62, No. 12 (1998), pp. 1151-1156

Observation of 3-Dimensional Morphology of the Subscale Formed in Fe-Ni Alloys Oxidized at High Temperature by an Organic Solvent System Dissolution Technique

Kiyoshi Kusabiraki*, Yukimichi Nakao**,
Ken Sakuradani***† and Shigeoki Saji***

*Department of Intelligent Information Engineering, Faculty of Engineering, Toyama University,
Toyama 930-8555

**National Institute of Materials and Chemical Research, Tsukuba 305-8565

***Department of System Engineering of Materials and Life Science, Faculty of Engineering,
Toyama University, Toyama 930-8555

Fe-Ni base alloys form a subscale in the alloy interior by selective oxidation of the elements having a large affinity of oxygen together with the external scale formation on the alloy surface by high-temperature oxidation. Almost of all the previous papers concerning with subscale which consists of both intergranular and intragranular oxides have been on the basis of the two-dimensional observation on the cross-sections of oxidized specimens. However, it is difficult to estimate exactly the three-dimensional morphology development of the subscale because its morphology is peculiar. In order to examine directly the three-dimensional morphology we have developed a metal matrix dissolution technique for the oxidized Fe-Ni alloy without dissolving the metallic oxide phases constituting the subscale by using an organic solvent system solution. In the present study, we report here on the appropriate dissolution of the Fe-36%Ni alloy oxidized in air at high temperatures under the applied tensile stress conditions in the organic solvent system solution which consists of bromine, tetraethyl ammonium and acetonitrile. The three-dimensional morphology of the intergranular and intragranular oxides formed in the Fe-36%Ni alloy suggests the difference of each growth mechanism.

(Received February 16, 1998; In Final Form September 2, 1998)

Keywords: iron-nickel base alloy, high-temperature oxidation, subscale, stress accelerated grain boundary oxidation, oxide morphology, organic solvent system, dissolution

I. 緒 言

Fe-Ni 合金あるいはCr を含まないFe-Ni 基耐熱合金を高温酸化させると、これらの合金は表面で表層スケールを形成する他に、合金内部で粒界が優先的に酸化(粒界選択酸化)して、特異な形態のサブスケールを形成する特徴がある。サブスケールは高温の応力負荷条件下で成長が著しく促進され、

応力加速粒界酸化(Stress Accelerated Grain Boundary Oxidation: SAGBO)脆性を誘起するとされている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。

著者らはこれまでに1000~1400 K, 水蒸気中あるいは大気中でのFe-(9, 36)%Ni 合金, Fe-38Ni-13Co-4.7Nb-1.5Ti-0.4Si 耐熱合金の応力負荷および無負荷条件下での高温酸化挙動を調査し、報告している⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。これまでの研究によると、たとえばFe-36%Ni 合金を1200 K 以上の高温大気中で酸化させると、合金内では粒内酸化部に先行して粒界酸化が起こり、0→14.7 MPa へと負荷応力の増大とともにこの現象は一層顕著になることが明らかになっている⁽⁶⁾。ところ

† 富山大学大学院生(Guraduate Student, Toyama University)

Table 1 Chemical composition of the alloy.

(mass%)						
Ni	C	Si	Mn	P	S	Fe
36.1	0.003	0.09	0.3	0.003	0.001	Bal.

で、著者らの研究を含め、従来より行われてきた高温酸化後の試料の組織観察は、いずれも多結晶試料の表面あるいは断面に関する2次元的なものであった。しかし、これでは結晶粒界に3次元的に発達する粒界酸化物の複雑な形態や成長の実態を正しく評価するには大きな限界があった。

本研究では近年開発された有機溶媒系溶解液⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾を用いることで、合金の基地のみを溶解させ、酸化物を未溶解のまま残留させる方法で粒界酸化物の3次元構造を現出させ、酸化物の形態を直接観察する手法を開発した。

II. 実験方法

供試材は厚さ5 mmのFe-36%Ni合金の熱延板を素材とした。合金の化学成分をTable 1に示す。素材を全長69 mm、平行部の長さ50 mm、断面5 mm×5 mmの大きさの引張試験片に加工した。これをAr気流中、1400 K、1.8 ks加熱保持して、結晶粒径を約160 μm に調整した後、表面をSiC研磨紙とバフ研磨により鏡面にし、大気中、1200 K、0~14.7 MPaの引張応力下で最大288 ks加熱し、酸化実験を行った。高温酸化装置は既報⁽⁶⁾のものと同一である。高温酸化装置に取り付けられた試験片にスクリージャッキで所定の引張応力を発生させ、ロードセルと表示計でその応力を検出した。その後、所定の温度に加熱してある電気炉を試料位置まで移動させ、酸化実験を開始した。実験中の試料に負荷する引張応力は応力調整器で常時一定値に制御した。

酸化した試料のサブスケールの立体構造を観察するため、いくつかの有機溶媒系溶液を候補に挙げ、合金部のみを溶解除去する方法を検討した。この内、適用性に優れた臭素(Br_2)-臭化テトラエチルアンモニウム($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ 、臭化TEAと略記)-アセトニトリル(CH_3CN)系溶解液を用いて、酸化した試料のサブスケールの立体構造を現出させ、SEMを用いて形態を観察した。

III. 結果と考察

1. 酸化した試料の断面観察

Fig. 1はFe-36%Ni合金を大気中、1200 K、9.8 MPaで36 ks酸化した後の試料断面の光学顕微鏡組織である。引張応力は写真の水平方向に負荷した(応力負荷方向は以後のいずれの写真においても同様である)。Aは酸化後も合金部が残る最も外側の面であり、B、C、DおよびEはそれぞれ粒界酸化部、粒内酸化部、き裂(間隙)および外部スケールである。粒界酸化部では酸化物が結晶粒界に沿い、連続して成長

Fig. 1 Cross section of the Fe-36%Ni alloy oxidized at 1200 K for 36 ks under applied stress 9.8 MPa.

A : Surface of a sample before oxidation, B : Intergranular oxidation zone, C : Intragranular oxidation zone, D : Gap, E : External scale.

していることを示し、粒内酸化部では酸化物は合金内で孤立しているように観察される。前者の酸化物を粒界酸化物、後者のそれを粒内酸化物と呼び、両者をまとめてサブスケールと呼ぶ。外部スケールは試料の冷却過程で合金と酸化物の熱膨張率の違いにより、Aから剥離してすき間を生じている。サブスケールは酸化に伴い、Oの内方拡散により合金側に向かい、他方外部スケールは金属元素の外方拡散により、大気側に向かい成長したものである。このようなFe-36%Ni合金に観察されるスケールの形態は、Fe-Ni合金で一般に知られている形態と同様であり、特にサブスケールの形成については粒界選択酸化として知られている⁽⁴⁾⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁵⁾。ただし、本研究の粒界酸化物は引張応力の負荷により、成長が顕著である。

X線回折によると、外部スケールは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 およびFeOから構成され、サブスケールは Fe_3O_4 とFeOから構成されることが明らかとなった。Niの酸化物相は全く検出されなかった。また、最大14.7 MPaまでの引張応力を負荷したが、生成する酸化物相の組成に変化は認められなかった。

Fig. 1の断面観察によると、サブスケールの構造、特に粒界酸化物の形態は粒界に沿い連続していることを想像させるが、実際の立体的な構造を観察している訳ではない。このような観察方法では結晶粒界に3次元に発達するサブスケールの複雑な形態を正しく評価することは困難なことがわかる。著者の1人はこれまで酸化物とはほとんど反応せず、金属とは容易に反応し、金属を優先的に溶解する有機溶媒系溶液の存在を明らかにしている⁽⁸⁾。本研究ではこの種の溶液をFe-Ni合金に適用し、高温酸化実験の新たな展開を図ることにした。

2. 有機溶媒系溶液の選択と溶解法

金属を溶解する有機溶媒系溶液はハロゲン単体-ハロゲン化物-有機溶媒から構成される⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。ハロゲン単体は Cl_2 , Br_2 , I_2 である。これまでの研究に基づき、ハロゲン化物としては、アルカリ金属のハロゲン化物、ハロゲン化アンモニウム、ハロゲン化第 4 級アンモニウム他がある。有機溶媒にはアセトニトリル、ベンゼン、トルエン、メタノール、アセトン等がある。本研究ではハロゲン単体として、液体のため取扱が容易で金属の溶解力も大きく、しかも生成物の溶媒中での溶解度が大きい Br_2 を選定した。有機溶媒としてはハロゲンに対して安定で溶液の長期保存が可能な上、無色で取扱が容易なアセトニトリルを選定した。ハロゲン化物として、無色でしかも有機溶媒のアセトニトリルに対する溶解度が大きい臭化テトラエチルアンモニウムを選定した。こうして、臭素-臭化 TEA-アセトニトリル溶液を有機溶媒系溶液の有望な候補とした。

なお、溶解液成分のハロゲン単体として、 Cl_2 および I_2 についても検討したが、 Cl_2 は気体で取扱に困難を伴ったこと、また、 I_2 (ハロゲン化物：ヨウ化 TEA、溶媒：アセトニトリル) は溶解生成物に沈澱を生じたことから、これらは溶解液成分としては不適と判断した。

酸化した Fe-36%Ni 合金の臭素-臭化 TEA-アセトニトリル溶液による溶解手順を Fig. 2 に示す。臭素 (25 mmol)、臭化 TEA (50 mmol) およびアセトニトリル (85.5 g) を溶解し、溶解液とした。作成した溶解液は長期間保存が可能である。酸化した試料のスケールの生成した領域 (幅 5 mm × 長

さ 20 mm × 深さ 1 mm) を切り取り、溶解中とその後のスケールの脆弱な形態を保護するため、試料の外部スケール面にポリビニル系接着剤で硬質濾紙を貼り付け、スケールを補強した。補強した試料を前述の有機溶媒系溶液 (試料 1 g 当り約 100 g) に浸漬し、355 K (反応促進のための加熱)、21.6 ks 還流加熱を行った。均一な溶解を図るため、マグネチックスターを用い、試料を緩く攪拌して溶解した。この段階で合金部の大部分は溶解除去されたが、完全溶解を期するため、一旦溶液を排出した後、同一組成の新しい有機溶媒系溶液の中に再度浸漬し、攪拌しながら、298 K, 86.4 ks で溶解した。これで合金部分は完全に溶解除去され、粒界酸化物のみが残った。これをメタノールで十分に洗浄後、乾燥して観察用試料とした。

本有機溶媒系溶液中での合金の溶解は、おおむね次の過程を経て進行するものと推定される⁽⁹⁾。まず、式 (1) のように Br_2 が臭化 TEA 中の Br^- イオンと結合して、 Br_3^- のトリブロマイドイオンになる。トリブロマイドイオンは金属に対してのみ高い反応性を有するため、合金中の Fe, Ni は Br_3^- により、式 (2), (3) の過程を経て臭化物に変換される。これが式 (4), (5) に従い、臭化 TEA と反応してテトラエチルアンモニウム陽イオンとポリブロモ鉄 (ニッケル) 陰イオン錯体を含んだイオン対を形成し、有機溶媒中に溶解する。サブスケールを構成する鉄の酸化物は有機溶媒系溶液とはほとんど反応せず、元の形態を維持したまま液中に残留する。

3. サブスケールの形態観察

Fig. 3 は、Fe-36%Ni 合金を 1200 K, 0 Pa (A) および 4.9 MPa (B) の引張荷重下で 72 ks 酸化した試料の光学顕微鏡による断面組織である。ただし、後述する有機溶媒系溶解法で現出させたスケールの立体構造と比較するために、Fig. 3 の写真の構図は Fig. 1 とは逆になっている。無負荷 (A) では粒内酸化物の生成は顕著であるが、粒界酸化物の生成は明瞭ではない。4.9 MPa の引張応力下 (B) では粒界酸化物の生成が顕著になり、粒内酸化物の生成は抑制されている。(B) の外部スケールは試料の切断時に剥離したため、ここには写っていない。Fig. 4 は Fig. 3 と同一条件で酸化した試料の有機溶媒系溶解法で得たサブスケールの SEM による立体的構造を示したものである。観察は元の合金内部側から外部スケール方向に向かい、斜め上方から行っている。(A) で視野を 5 つの領域に分割するように連続した白い筋を形成しているのが粒界酸化物 (IGO) である。無負荷のため、粒界酸化物は十分に成長しておらず、必ずしも明瞭ではない。外部スケールの内側に生成していたはずの粒内酸化物は溶解時に大部分が

Fig. 2 Dissolution procedure of the oxidized Fe-36%Ni alloy in bromine-tetraethylammonium-acetonitrile.

Fig. 3 Cross sections of the Fe-36%Ni alloy oxidized at 1200 K for 72 ks under no applied stress: (A), and stress 4.9 MPa: (B).

Fig. 4 SEM images of the subscale obtained from the Fe-36%Ni alloy oxidized at 1200 K for 72 ks under no applied stress: (A), and stress 4.9 MPa: (B).
IGO : Intergranular oxide, ES : External scale

Fig. 5 SEM images of the subscale obtained from the Fe-36%Ni alloy oxidized at 1200 K for 72 ks under applied stress 4.9 MPa. The dissolution was interrupted before it was completed.

脱落してしまっている。一方、引張負荷条件下で生成した (B) では粒界酸化物は合金表面の粒界で薄い壁を形成し、特徴的な形態を構成している。Fig. 4 に示した粒界酸化物の立体的な構造は、Fig. 3 の試料断面の観察から推測される構造

や大きさとほぼ一致しており、溶解に伴う粒界酸化物の欠損や溶損あるいは人工生成物の形成による影響は無いことを示している。また、引張応力の負荷方向と酸化物の形態には特

別な関係は認められないことから、粒界酸化物は引張応力下で生じた粒界のき裂上に形成したものではないことを示唆している。

Fig. 5 は合金を 1200 K, 4.9 MPa の引張応力下で 72 ks 酸化した試料に対する有機溶媒系溶解法による溶解を中断し、合金部分を一部残した試料の SEM 組織である。(A) の上半分の白い領域が合金部分であり、下半分は合金部が完全溶解し、粒界酸化物が露出した領域である。後者では粒界酸化物は互いに連結し、酸化物は薄い壁を形成し連なっている。完全溶解部と未溶解合金部の境界付近では合金中に粒界酸化物が一部露出し、酸化物が合金内部に深く入り込んでいる様子が観察できる。粒界酸化物近傍で合金部の溶解が顕著に進行し、Ni 成分が富化した領域の溶解が速いことを示唆している。(B) は同じ試料の高倍率の組織である。中央付近に粒界酸化物が認められ、左右のやや滑らかな組織が未溶解合金部である。未溶解合金上には直径が約 5 μm の球状の粒内酸化物が多数観察される。粒内酸化物は相互に連結することなく合金内部で孤立している。合金部を完全に溶解すると、粒内酸化物は合金部から脱落し、存在がわからなくなる。(B) によると、粒界酸化物は粒界に沿って薄く多孔質な樹枝状に成長する傾向があるのに対して、粒内酸化物は球状の孤立した状態で成長している。両者は互いに成長様式が大きく異なることを示している。

Fig. 6 は合金を 1200 K, 4.9 MPa の引張応力下で 18

ks(A), 36 ks(B), 72 ks(C) および 216 ks(D) 酸化した試料の合金部を完全溶解した後の SEM 組織である。(A) では粒界酸化物の成長が十分でなく、表面近傍で生成した粒内酸化物が多数認められる。(B) では粒界酸化物は壁状に成長し、立体的になっている。(C), (D) では粒界酸化物は大きく成長し、合金の結晶粒界に沿って成長した様子がよく理解できる。特に (D) では粒界選択酸化の成長先端の詳細が明瞭に現れている。酸化時間が長くなるほど、粒界酸化物が合金内部まで深く侵入する様子がよく現れている。断面組織からは、酸化の進んだ試料では粒界酸化物と連結した粒内酸化物が多く観察されることが予測されたが、実際にはそのような粒内酸化物は多くは観察されない。粒内酸化物と粒界酸化物は互いに独立した成長挙動をとることを示唆している。なお、使用した Fe-36%Ni 合金は微視組織中に焼きなまし双晶が多数観察される合金であるが、Fig. 6 あるいは Fig. 4, 5 によると、双晶の存在を暗示する粒界酸化物は観察されない。本合金の双晶界面(整合界面)では粒界選択酸化は起きないことが理解できる。

Fig. 7 は合金を 1200 K, 4.9 MPa の引張応力下で 72 ks 酸化した試料の高倍率の組織を示したものである。3 つの結晶の粒界に沿って、粒界酸化物が成長している様子を示している。粒界酸化物の成長は薄い板状の樹枝状に成長して行くことを示し、粒界酸化物の成長の先端の様子がよく観察される。

Fig. 6 SEM images of the subscale obtained from the Fe-36%Ni alloy oxidized at 1200 K under applied stress 4.9 MPa for 18 ks: (A), 36 ks: (B), 72 ks: (C) and 216 ks: (D).

Fig. 7 A SEM image of the subscale obtained from the Fe-36%Ni alloy oxidized at 1200 K for 72 ks under applied stress 4.9 MPa.

X線回折によると、サブスケールは Fe_3O_4 と FeO から構成されることを示したが、Fig. 6, 7に示した形態観察からは酸化物相の区別は付け難い。

他の条件で酸化した試料についても、同様な解析を行ったが、上述の組織と類似した酸化物相の立体構造が観察された。

以上、本研究で開発した臭素-臭化TEA-アセトニトリル溶液を用いる有機溶媒系溶解法はFe-Ni合金の高温酸化で生成する酸化物の立体構造を忠実に現出させる方法として優れたものであることが明らかとなった。ただし、本合金系と同様にSAGBOを起こすFe-38Ni-13Co-4.7Nb-1.5Ti-0.4Si耐熱合金に本溶解法を適用したところ、現出した粒界酸化物上にメタノール洗浄では除去し難い人工生成物皮膜(臭化物)の残存することが確認された。本溶解法をFe, Ni以外の合金元素を含む耐熱合金に適用するためには、溶解条件をさらに調整する必要がある。

IV. 結 言

従来の合金の高温酸化に関する報告は、スケールの形態を試料表面あるいは断面の観察に基づいたものであり、形態や大きさを2次的に評価している場合がほとんどであった。本研究は有機溶媒系溶解法を用いて、合金表面から直接観察する方法を提案した。

本研究で得られた結果は以下のとおりである。

- (1) 臭素-臭化テトラエチルアンモニウム-アセトニトリルを用いた有機溶媒系溶解法により、Fe-Ni合金の酸化物を取り巻く合金部のみを溶解除去し、酸化物の立体構造を直接観察する手法を確立した。
- (2) Fe-Ni合金表面に平行な引張応力を負荷しても、粒界酸化物の成長は促進されるが、その成長形態に応力方向の影響は現れない。
- (3) Fe-Ni合金に形成される粒界酸化物は粒界に沿って薄く多孔質な樹枝状で成長する。粒内酸化物は結晶粒内で球状の孤立した状態で成長する。両者の成長様式には明白な相違がある。
- (4) Fe-Ni合金の双晶界面(整合界面)では粒界選択酸化は起こらない。

文 献

- (1) D. F. Smith, J. S. Smith and S. Floreen: *Superalloy 1984*, Warrendale, PA, The Metallurgical Society of AIME, (1984), p. 591.
- (2) K. A. Heck, D. F. Smith, J. S. Smith, D. A. Wells and M. A. Holderby: *Superalloys 1988*, The Metallurgical Society of AIME, (1988), p. 151.
- (3) E. A. Wanner, D. A. DeAntonio, D. F. Smith and J. S. Smith: *JOM*, March, (1991), 38.
- (4) 草開清志, 土岐浩之, 石黒隆義, 大岡耕之: 鉄と鋼, 74(1988), 871.
- (5) K. Kusabiraki, J. Ikegami, T. Nishimoto and T. Ooka: *Oxidation of Metals*, 47(1997), 411.
- (6) 草開清志, 桜谷 賢, 佐治重典: 鉄と鋼, 84(1998), 291.
- (7) K. Kusabiraki, H. Tsujino and S. Saji: *ISIJ Inter.*, 38(1998), 1015.
- (8) Y. Nakao: *J. Chem. Research(S)*, (1991), 228.
- (9) 中尾幸道: 日本金属学会会報, 32(1993), 619.
- (10) 中尾幸道: 新素材, (1994), 10月, 47.
- (11) G. L. Wulf, J. J. Carter and G. R. Wallwork: *Corros. Sci.*, 9(1969), 689.
- (12) I. A. Menzies and J. Lubkiewicz: *Oxidation of Metals*, 3(1971), 41.
- (13) L. A. Morris and W. W. Smeltzer: *Acta Metall.*, 15(1967), 1591.
- (14) W. J. Tomlinson and I. A. Menzies: *Oxidation Metals*, 12(1978), 215.
- (15) G. G. Brown and K. G. Wold: *J. Iron Steel Inst.*, 207(1969), 1457.