Ni-20Cr 焼結合金の高温耐酸化性に及ぼす 各種活性金属酸化物分散添加の影響*

永 井 宏**, 岡 林 真***
藤 川 武 志****, 庄 司 啓一郎**

Hiroshi Nagai, Makoto Okabayashi, Takeshi Fujikawa and Kei-ichiro Shoji: Effect of Dispersion of Various Reactive Metal Oxides on the High Temperature Oxidation Resistance of Sintered Ni-20Cr Alloy.

The isothermal oxidation behavior of sintered Ni-20Cr alloys with 0.7 mass % dispersion of various reactive metal oxides (Y_2O_3 , La_2O_3 , Gd_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 , MgO , Ta_2O_5 and Cr_2O_3) was investigated in air at 1373 and 1473 K.

It was found that the oxidation rate was significantly dependent on the type of the dispersed oxides. The dispersion of MgO , ZrO_2 , SiO_2 and Cr_2O_3 increased the oxidation rate, while the dispersion of La_2O_3 and Gd_2O_3 excellently reduced the oxidation rate of the sintered Ni-20Cr alloy. The oxidation rate of the sintered Ni-20Cr alloy was not reduced by the dispersion of Y_2O_3 , which excellently reduced the oxidation rate of the sintered Fe-20Cr alloy. The scale adhesion was also markedly dependent on the type of the dispersed oxides. The dispersions of La_2O_3 and Gd_2O_3 excellently improved the scale adhesion.

The results of EPMA observation and X-ray diffraction for the scale revealed that the scale generally consisted of inner Cr_2O_3 scale and outer NiO scale. There was a general tendency that the thickness of the outer NiO scale was larger on the alloys which showed larger mass gain. A thin Cr_2O_3 scale without outer NiO scale was maintained stably on the alloys with La_2O_3 and Gd_2O_3 . It may be concluded from these results that the additions of La_2O_3 and Gd_2O_3 suppress outward migration of Ni ions through the Cr_2O_3 scale.

(Received June 28, 1982)

I 緒 言

著者らは前報¹⁾において、Fe-20Cr 焼結合金の高温耐酸化性に及ぼす各種活性金属酸化物分散添加の効果を比較した結果、Fe-20Cr 焼結合金の高温耐酸化性が添加酸化物の種類によって著しく異なること、さらにレア・アース酸化物が極めて良好な耐酸化性改善効果を示すことを報告した。しかしながら、Fe-Cr 合金と Ni-Cr 合金とでは、合金や皮膜の性質、たとえば合金の結晶構造、膨張係数、合金元素の拡散速度及び皮膜の組成、欠陥構造、皮膜中のイオンの拡散速度などが著しく異なっているため、酸化挙動に大きな差異が見られる。したがって、両合金の酸化に及ぼす添加元素の影響も当然相違するものと予想され、添加元素の影響を詳細に検討することが必要となる。

本研究では、耐熱合金の高温耐酸化性に及ぼす各種酸化物、とくにレア・アース酸化物添加による耐酸化性改善機構を明確にすることを目的とし、レア・アース酸化物及び各種活性金属酸化物を Ni-20Cr 焼結合金に添加

して、それらの高温耐酸化性に及ぼす効果を比較検討した。

II 実験方法

原料粉として、-100 mesh の Ni 粉末、-325 mesh の Cr 粉末及び $1\mu\text{m}$ 以下の各種酸化物粒子 (Y_2O_3 , La_2O_3 , Gd_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 , MgO , Ta_2O_5 及び Cr_2O_3) を使用したが、試料の作成方法は前報^{1)~3)}と全く同様である。本実験では、酸化物添加量を 0.7 mass % 一定として、Ni-20Cr 焼結合金の酸化挙動に及ぼす各種添加酸化物の効果を、酸化増量及び皮膜剥離量の測定、X線ディフラクトメーターによる相同定及び EPMA による酸化試料の断面観察によって比較検討した。

* 昭和57年5月本協会春季大会にて一部発表、昭和57年6月28日受理

** 大阪大学工学部金属材料工学教室、〒565 吹田市山田丘2-1

*** 大阪大学大学院（現在 アイシン精機(株)）

**** 大阪大学大学院（現在 (株)神戸製鋼所）

Fig. 1 Isothermal oxidation of sintered Ni-20Cr alloys with various metal oxides in air at 1373 K.

III 実験結果

Figs. 1 及び 2 に, Ni-20Cr-0.7 MO_x 合金の大気中, 1373 K における酸化増量の時間変化を示す. Fig. 1 には, La₂O₃ や Al₂O₃ などのように金属イオンが3価を有する酸化物を添加した合金, Fig. 2 には, MgO や Ta₂O₅ などのように金属イオンが3価以外の価数を有する酸化物を添加した合金についての結果を示した. Figs. 1 及び 2 より明らかなように, 添加酸化物の種類によって, Ni-20Cr 焼結合金の酸化速度は著しく異なる. La₂O₃ 及び Gd₂O₃ の添加によって Ni-20Cr 焼結合金の酸化速度が著しく低下するのに対して, MgO, ZrO₂, SiO₂ 及び Cr₂O₃ は, 明らかに Ni-20Cr 焼結合金の酸化速度を増大させる. Ta₂O₅ 及び TiO₂ の添加は, 僅かに酸化速度を低下させる効果を示すが, Al₂O₃ 及び Y₂O₃ 添加合金

Fig. 2 Isothermal oxidation of sintered Ni-20Cr alloys with various metal oxides in air at 1373 K.

Fig. 3 Isothermal oxidation of sintered Ni-20Cr alloys with various metal oxides in air at 1473 K.

の酸化速度は, 無添加 Ni-20Cr 焼結合金の場合と殆んど差がない.

1473 K における, 3 価の金属酸化物添加合金及び 3 価以外の金属酸化物添加合金の酸化増量の時間変化を, それぞれ Figs. 3 及び 4 に示す. 1373 K の場合と比較すると, いずれの合金の酸化速度も増大するが, 添加酸化物の効果は, 1373 K の場合とほぼ同様である. すなわち, MgO, ZrO₂, SiO₂ 及び Cr₂O₃ は, Ni-20Cr 焼結合金の酸化速度を増大させるが, La₂O₃ 及び Gd₂O₃ の添加は酸化速度を著しく低下させる. TiO₂ 添加合金の酸化速度は, 酸化初期 10 hr までは著しく小さいが, 10 hr 以降急激に増大し, 20 hr では無添加の Ni-20Cr 合金の酸化増量より大となる. TiO₂ 添加合金の酸化増量は,

Fig. 4 Isothermal oxidation of sintered Ni-20Cr alloys with various metal oxides in air at 1473 K.

Fig. 5 Mass of the spalled scale after 2, 4, 10 and 20 hr oxidation in air at 1373 K for sintered Ni-20Cr alloys with various metal oxides.

ZrO₂ 添加合金の場合よりも、はるかに小さいが、酸化増量の時間変化は ZrO₂ 添加合金の場合と極めて良く似た傾向を示す。

Ni-Cr 合金の高温酸化においては、皮膜の剥離がとくに大きな問題となっているので、酸化速度のみならず、皮膜の密着性に及ぼす添加酸化物の影響を明らかにすることが必要である。

上記の各種酸化物を添加した合金の 1373 及び 1473 K における皮膜剥離量の時間変化を、それぞれ Figs. 5 及び 6 に示す。Figs. 5 及び 6 にプロットした皮膜剥離量は、恒温酸化中における剥離量ではなく、2, 4, 10 及び 20 hr 酸化後室温まで空冷した場合の剥離量を示している。

Fig. 6 Mass of the spalled scale after 2, 4, 10 and 20 hr oxidation in air at 1473 K for sintered Ni-20Cr alloys with various metal oxides.

1373 K における皮膜の剥離量は、酸化速度が大きい合金の場合に大となるという一般的な傾向を示している。すなわち、酸化速度が極めて小であった La₂O₃ 及び Gd₂O₃ 添加合金の皮膜剥離量は極めて小さく、Ni-20Cr 合金の酸化速度を増大させた MgO, SiO₂ 及び ZrO₂ 添加合金の場合に極めて大となっている。しかしながら、酸化速度を低下させる効果が顕著でなかった Y₂O₃, Al₂O₃ 及び TiO₂ 添加合金の場合、皮膜剥離量が極めて小さくなっており、Ni-20Cr 合金の酸化速度を著しく増大させた Cr₂O₃ 添加の場合には、無添加の Ni-20Cr 合金の剥離量とほぼ同程度となっている。

一方 1473 K になると、Fig. 6 に見られるように、MgO 添加合金の皮膜剥離量は依然として大であるが、Y₂O₃, TiO₂ 及び Al₂O₃ の添加も、その皮膜密着性改善効果を失って、Ni-20Cr 焼結合金の皮膜剥離量を僅かに減少させるに過ぎなくなる。Ta₂O₅ 添加合金の酸化増量は、1373 K においても 1473 K においても比較的小さいが、Ta₂O₅ の皮膜密着性改善効果は殆んどなく、1473 K における皮膜剥離量は、無添加の Ni-20Cr 焼結合金の場合よりも大となっている。一方、La₂O₃ 及び Gd₂O₃ の皮膜密着性改善効果は、他の酸化物と比較してはるかに優れており、1473 K においても、その皮膜剥離量は極く僅かである。

上記のごとく、酸化速度及び皮膜剥離量が、添加酸化物の種類によって著しく相違したので、添加酸化物の酸化過程に及ぼす影響を明らかにするため、X線ディフラクトメーターにより、各合金の酸化生成物の相同定を行った。1373 及び 1473 K で 20 hr 酸化後の結果を、それぞれ Table 1 及び 2 に示す。Table 1 及び 2 より明らかなように、酸化増量及び皮膜剥離量が大きであった無添加の Ni-20Cr 焼結合金、MgO, SiO₂, ZrO₂ 及び Cr₂O₃ 添加合金の場合には、1373 及び 1473 K ともに NiO 相の強いピークが検出されるのに対して、酸化増量及び皮

Table 1 Results of X-ray diffraction analysis of the sintered Ni-20Cr alloys with various metal oxides after oxidized in air for 20hr at 1373 K.

Alloy	Oxides
Ni-20Cr	NiO(m), NiCr ₂ O ₄ (m), Cr ₂ O ₃ (m)
0.7MgO	NiO(s), NiCr ₂ O ₄ (m), Cr ₂ O ₃ (m)
0.7ZrO ₂	NiO(s), NiCr ₂ O ₄ (m), Cr ₂ O ₃ (m)
0.7SiO ₂	NiO(s), NiCr ₂ O ₄ (m)
0.7TiO ₂	Cr ₂ O ₃ (s), NiCr ₂ O ₄ (s), NiO(m)
0.7Ta ₂ O ₅	NiO(s), NiCr ₂ O ₄ (m), Cr ₂ O ₃ (m)
0.7Cr ₂ O ₃	NiO(s), NiCr ₂ O ₄ (m)
0.7Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ (m), NiCr ₂ O ₄ (m), NiO(m)
0.7Y ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ (s), NiCr ₂ O ₄ (m), NiO(m)
0.7Gd ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ (s), NiCr ₂ O ₄ (m), NiO(w)
0.7La ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ (s), NiCr ₂ O ₄ (m), NiO(w)

(s): strong, (m): medium, (w): weak

Table 2 Results of X-ray diffraction analysis of the sintered Ni-20Cr alloys with various metal oxides after oxidized in air for 20 hr at 1473 K.

Alloy	Oxides
Ni-20Cr	NiO(s), NiCr ₂ O ₄ (m), Cr ₂ O ₃ (m)
0.7MgO	NiO(v.s), NiCr ₂ O ₄ (m), Cr ₂ O ₃ (m)
0.7ZrO ₂	NiO(s), NiCr ₂ O ₄ (m), Cr ₂ O ₃ (m)
0.7SiO ₂	NiO(s), NiCr ₂ O ₄ (m), Cr ₂ O ₃ (m)
0.7TiO ₂	Cr ₂ O ₃ (s), NiCr ₂ O ₄ (w)
0.7Ta ₂ O ₅	NiCr ₂ O ₄ (s), Cr ₂ O ₃ (s), NiO(m)
0.7Cr ₂ O ₃	NiO(s), NiCr ₂ O ₄ (s), Cr ₂ O ₃ (m)
0.7Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ (m), NiO(w)
0.7Y ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ (s), NiCr ₂ O ₄ (s), NiO(m)
0.7Gd ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ (s), NiCr ₂ O ₄ (m), NiO(m)
0.7La ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ (s), NiCr ₂ O ₄ (m), NiO(m)

(v.s): very strong, (s): strong, (m): mediam, (w): weak.

膜剥離量が小さかった合金ほど NiO 相のピーク強度が小さくなる傾向を示す。しかしながら、TiO₂ 添加合金の場合には、1473 K で無添加の Ni-20Cr 合金より大きな酸化増量を示すにも拘わらず、NiO 相が殆んど検出されず、ほぼ Cr₂O₃ 相のみからなっており、特異な酸化挙動を示す。

上述のように、酸化増量、皮膜剥離量と NiO 及び Cr₂O₃ 相の形成量との間に何らかの関連性があるものと

考えられるので、皮膜の形成状況を明らかにするため、酸化試料の断面観察を行なった。代表的な例として、無添加の Ni-20Cr 焼結合金、0.7 La₂O₃ 及び 0.7 SiO₂ 添加合金を 1473 K で 20 hr 酸化した場合の EPMA による観察結果を Photo. 1(a), (b), (c) に示す。酸化増量の極めて小さかった La₂O₃ 添加合金の場合には、Photo. 1(c) に見られるように、極めて薄い Cr₂O₃ 皮膜が安定に保持されているが、無添加及び SiO₂ 添加合金の場合には、Photo. 1(a) (b) に見られるように、Cr₂O₃ 皮膜の外層に NiO 皮膜が厚く成長している。また皮膜の剥離は、主に外層の NiO 層で生じており、酸化増量、皮膜剥離、X 線分析及び EPMA 観察の結果を総合すると、NiO 層の生成量が少ないものほど、酸化増量及び皮膜剥離量が少ないという傾向を示している。

IV 考 察

レア・アース酸化物及び種々の活性金属酸化物粒子を分散添加した Ni-20Cr 焼結合金の酸化挙動を、大気中、1373 及び 1473 K で比較した結果、極めて興味ある結果を得た。

最も興味ある結果は、添加酸化物の種類によって酸化速度が著しく異なることである。すなわち、La₂O₃ 及び

Photo. 1 EPMA images of the cross section of alloys oxidized in air at 1473 K for 20 hr. (a) Ni-20Cr alloy (b) Ni-20Cr-0.7SiO₂ alloy (c) Ni-20Cr-0.7La₂O₃ alloy

Gd₂O₃ の添加によって Ni-20 Cr 焼結合金の酸化速度が著しく低下するのに対して, MgO, ZrO₂, SiO₂ 及び Cr₂O₃ の添加は, 逆に Ni-20 Cr 焼結合金の酸化速度を著しく増大させた. 分散酸化物が耐熱合金の高温耐酸化性を改善する機構については, 前報¹⁾ で詳細に述べたように, 数多くの説⁴⁻⁶⁾ が提唱されているが, いずれの説によっても, 添加酸化物の種類による酸化速度の大きな相違を十分に説明し得ない.

EPMA 及び X 線分析の結果より明らかなように, 酸化増量が多い合金ほど, NiO 皮膜が厚く成長しており, 酸化増量が極めて少なかった La₂O₃ 及び Gd₂O₃ 添加合金の場合には, NiO 皮膜の形成が殆んど見られなかった. これらの結果を総合して考えると, Ni-20 Cr 焼結合金の酸化においては, 先ず NiO を殆んど含有しない Cr₂O₃ 皮膜が形成し, 酸化時間の増加にともなう, Cr₂O₃ 皮膜中を Ni イオンが外向に拡散し, Cr₂O₃ 皮膜の外側に NiO 皮膜が成長するものと考えられる. La₂O₃ 及び Gd₂O₃ 添加合金の場合には, 1473 K, 20 hr 酸化後においても, Cr₂O₃ の薄い皮膜が安定に保持されているのであるから, 添加した La₂O₃ 及び Gd₂O₃ が Cr₂O₃ 皮膜中における Ni イオンの外向拡散を抑制する何らかの役割を演じる結果, 酸化速度を著しく低下させたものと考えられる. Cr₂O₃ 中の Ni イオンの外向拡散を抑制する機構としては, 添加元素の Cr₂O₃ の欠陥構造に及ぼす影響が考えられるが, Cr₂O₃ の欠陥構造に及ぼす添加元素とくにレア・アースの影響を検討した研究は殆んどないので, さらに詳細な検討により, レア・アースの優れた高温耐酸化性改善機構を明確にする必要がある.

また, La₂O₃ と Y₂O₃ の高温耐酸化性に及ぼす効果を比較すると, 前報¹⁾ の Fe-20 Cr 焼結合金の場合, La₂O₃ と Y₂O₃ の効果には顕著な差がなく, 両者とも極めて良好な耐酸化性改善効果を示したのであるが, 本実験における Ni-20 Cr 焼結合金の場合には, La₂O₃ は極めて優れた効果を示したのに対して, Y₂O₃ の効果は顕著でなく, 1473 K ではむしろ効果が見られなかった. 現在, その原因は明らかではないが, Y₂O₃ は分散強化型耐熱合金にしばしば使用されているので, さらに詳細な検討によって明らかにする必要がある.

一方, 皮膜剥離量も添加酸化物の種類に著しく依存した. 添加元素の皮膜剥離抑制機構についても, 前報³⁾ で述べたように, 種々の説⁹⁻¹¹⁾ が提唱されているが, いまだ明らかではない. しかしながら, 本実験結果より明らかなように, 皮膜剥離量と酸化増量との間には比較的良好な対応が見られ, 両者は密接に関連しているものと考えられるので, 両者を合せて詳細な検討が必要であると考える.

V 結 言

レア・アース酸化物及び種々の活性金属酸化物 (Y₂O₃, La₂O₃, Gd₂O₃, Al₂O₃, Cr₂O₃, MgO, ZrO₂, SiO₂, TiO₂ 及び Ta₂O₅) を分散添加した Ni-20 Cr 焼結合金の大気中, 1373 及び 1473 K における酸化挙動を比較した結果は以下の通りである.

(1) Ni-20 Cr 焼結合金の酸化速度は, 添加酸化物の種類に著しく依存した. MgO, ZrO₂, SiO₂ 及び Cr₂O₃ の添加は, Ni-20 Cr 焼結合金の酸化速度を著しく増大させるが, La₂O₃ 及び Gd₂O₃ の添加は, 酸化速度を著しく低下させる.

(2) 皮膜剥離量も, 添加酸化物の種類に大きく依存した. 皮膜の剥離は, La₂O₃ 及び Gd₂O₃ の添加によって著しく抑制されるが, MgO, ZrO₂ 及び SiO₂ は逆に皮膜の剥離を促進させた.

(3) EPMA 観察及び X 線分析の結果, 酸化皮膜は Cr₂O₃ 内層と NiO 外層からなっており, NiO 層の生成量は酸化増量が多い合金ほど大となる傾向を示すが, La₂O₃ 及び Gd₂O₃ を添加した場合には, 薄い Cr₂O₃ 層が安定に保持されており, NiO 層の成長が抑制されることが明らかとなった.

(4) 前報¹⁾ の Fe-20 Cr 焼結合金の場合, Y₂O₃ は酸化速度を著しく低下させる効果を示したが, 本実験における Ni-20 Cr 焼結合金の場合, その効果は殆んどない. しかしながら, Y₂O₃ の皮膜剥離抑制効果は, La₂O₃ 及び Gd₂O₃ について良好であり, 他の活性金属酸化物より優れている.

文 献

- 1) 永井, 武林: 粉体および粉末冶金, **29** (1982), 95.
- 2) 永井, 武林, 藤川, 庄司: 粉体および粉末冶金, **29** (1982), 246.
- 3) 永井, 武林, 渡辺, 庄司: 粉体および粉末冶金, **29** (1982), 250.
- 4) C. S. Giggins and F. S. Pettit: Met. Trans., **2** (1971), 1071.
- 5) M. J. Fleetwood: J. Inst. Met., **94** (1966), 218.
- 6) C. S. Giggins and F. S. Pettit: Trans. TMS-AIME., **245** (1969), 2509.
- 7) J. M. Francis and W. H. Whitlow: Corros. Sci., **5** (1969), 701.
- 8) 斎藤, 桐生, 木村, 天野, 矢島: 日本金属学会誌, **39** (1975), 1110.
- 9) J. K. Tien and F. S. Pettit: Met. Trans., **3** (1972), 1587.
- 10) J. D. Kuenzly and D. L. Douglass: Oxid. Metals, **8** (1974), 139.
- 11) E. Tsuji: Met. Trans., **11A** (1980), 1965.