

# Fe-36%Ni合金の粒界選択酸化に及ぼす引張応力の影響

草開 清志\*・桜谷 賢\*<sup>2</sup>・佐治 重興\*

Effects of Tensile Stress on Grain Boundary Selective Oxidation in an Fe-36%Ni Alloy

Kiyoshi KUSABIRAKI, Ken SAKURADANI and Shigeoki SAJI

**Synopsis :** The oxidation of an Fe-36%Ni alloy (invar type alloy) is investigated at temperatures between 1000K and 1300K in air under tensile stress conditions using metallographic, electron probe microanalysis, and X-ray diffraction techniques. The oxide scales consist of an external scale and a subscale which has an intragranular oxidation zone and an intergranular oxidation zone. The oxide phases in each scale are identified as FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and FeO and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, respectively. The oxide phases do not depend on the magnitude of tensile stress within 14.7MPa, but the growth rates of scales depend on remarkably. The growth rates of the intragranular oxidation zone increase (below 1100K) or decrease (above 1200K) with increasing tensile stress, but those of the intergranular oxidation zone increase (above 1200K) with increasing tensile stress. The formation of intergranular oxide is promoted not only in the direction of depth from a surface, but also in the width (thickness) of oxide with increasing tensile stress. The stress accelerated grain boundary oxidation (SAGBO) in this alloy is confirmed distinctly.

**Key words :** oxidation ; iron-nickel alloy ; intergranular oxide ; intragranular oxide ; subscale ; external scale ; stress accelerated grain boundary oxidation.

## 1. 緒言

Fe-38Ni-13Co-4.7Nb-1.5Ti-0.4Si超耐熱合金-Incoloy 909は優れた低熱膨張性と高温強度を有することから、ガスタービンエンジンの高出力と高効率を得るための高温用材料として注目されている<sup>1)</sup>。しかしながら、この合金は高温の応力付加環境下で使用すると、応力加速粒界酸化 (Stress Accelerated Grain Boundary Oxidation: SAGBO) 脆性を誘起するとされ、使用上の大きな障害となっている<sup>2-4)</sup>。Incoloy 909合金の応力無付加条件下での高温酸化特性に関しては、著者らによる水蒸気雰囲気中の酸化についての研究<sup>5)</sup>以外に報告はなく、SAGBOについてもわずかにBricknellとWoodfordによる組成の近いFe-36Ni-14Co-5(Nb+Ta)-1.6Ti合金の大気酸化に関する報告<sup>6)</sup>があるのみである。しかも、SAGBO現象の詳細は未だ解明されていないのが現状である。

本研究ではSAGBOを基礎的に明らかにする目的で、Incoloy 909合金の基本組成であるFe-36%Ni(インバー)合金を対象に引張応力付加環境下での大気中での高温酸化挙動を詳しく調査した。Fe-Ni合金の高温酸化を調査したものとしては、大気<sup>7,8)</sup>、酸素<sup>9-11)</sup>、二酸化炭素<sup>12-15)</sup>、水蒸気酸化<sup>16,17)</sup>による報告があるが、いずれも応力無付加条件下での研究であり、応力付加条件下での調査は報告されていない。

## 2. 実験方法

供試材は厚さ5mmの熱延板を素材とした。素材の化学成分をTable 1に示す。合金素材を全長69mm、平行部の長さ50mm、断面5mm×5mmの大きさの引張試験片に加工した。これをAr気流中、1400K、1.8ks加熱保持して、結晶粒径を約160μmに調整した後、表面をSiC研磨紙とバフ研磨により、鏡面にした後、大気中、1000~1300K、0~14.7MPaの引張応力下で最大288ksの酸化実験を行った。使用した酸化実験装置の概略をFig. 1に示す。図中6に取り付けられた試験片にスクリージャッキ1で所定の引張応力を発生させ、ロードセル7と表示計8でその応力を検出した。試料に一定の応力を付加後、予め所定の温度に加熱してある電気炉5を試料位置まで移動させ、酸化実験を開始した。実験中に試料にかかる引張応力は張力調整器4で常時一定値に制御した。

酸化した試料の表面および引張軸方向に平行な断面を光

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.

平成9年9月19日受付 平成9年12月1日受理 (Received on Sep. 19, 1997; Accepted on Dec. 1, 1997)

\* 富山大学工学部 (Faculty of Engineering, Toyama University, 3190 Gofuku Toyama 930-8555)

\* 2 富山大学大学院生 (Graduate Student, Toyama University)

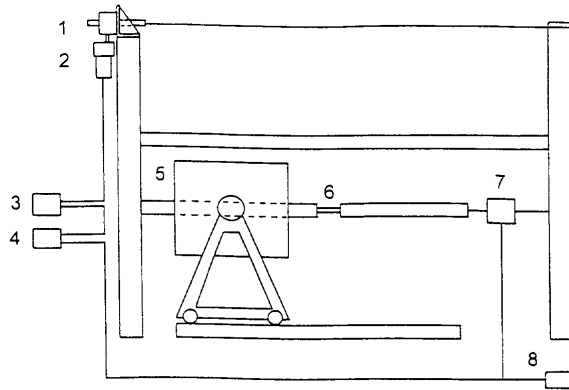


Fig. 1. Experimental apparatus.  
1: Screw jack, 2: Motor, 3: Speed controller,  
4: Tension adjuster, 5: Electric furnace, 6:  
Test specimen, 7: Load cell, 8: Digital indi-  
cator

学顕微鏡, EPMAならびにX線回折装置を用い, 観察と分析を行った。また, 生成した各スケールの厚さを測定し, スケールの成長速度を解析した。その際, 粒界酸化部の厚さは外部スケールと粒内酸化部の境界からそれぞれ酸化物の最も深く浸入している先端までの10箇所の平均距離から求めた。外部スケールの厚さについてはき裂, 変形, 剥離が観察されたため, 詳細な検討は行わなかった。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 スケールの名称

Fig. 2はFe-36%Ni合金を大気中, 1200K, 9.8MPa, 72ks酸化処理した後の試料断面の光顕組織である。引張応力軸は写真の上下方向に平行である。Aは酸化後も合金部分が残る最も外側の面であり, B, CおよびDはそれぞれ粒界酸化部, 粒内酸化部および外部スケールである。粒界酸化部では, 酸化物は結晶粒界に沿って連続して成長していることを示し, 粒内酸化部では酸化物は合金内部で孤立しているように見える。前者の酸化物を粒界酸化物, 後者のそれを粒内酸化物, 両者をまとめてサブスケールと呼ぶ。外部スケールはAから剥離し, 浮き上がっている。このようなスケールの構成はFe-Ni合金で一般に報告<sup>7-16)</sup>されている知見と矛盾しないものである。外部スケールは金属元素の外方拡散により, 大気側に向かって成長したものであり, 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って成長したものである<sup>17)</sup>。

#### 3.2 生成する酸化物相

Fig. 3はFe-36%Ni合金を1200K, 0 Pa, 108ks, 大気中酸化した際に生成した外部スケール(A)とサブスケール(B)のX線回折の結果を示したものである。(A)は試料から外部スケールを剥離後, 乳鉢で微粉碎した後に測定した結果であり, (B)は試料表面をSiC研磨紙で粒内酸化部の厚さの約1/2の位置まで研磨して研磨面を測定したものである。この

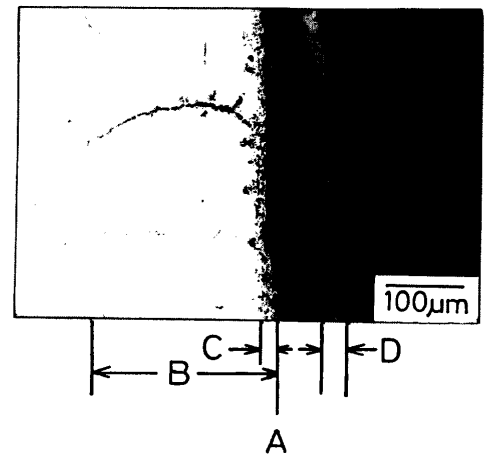


Fig. 2. Cross section of an Fe-36%Ni alloy oxidized at 1200K and 9.8MPa for 72ks.  
A: Surface of a sample before oxidation  
B: Intergranular oxidation zone  
C: Intragranular oxidation zone  
D: External scale

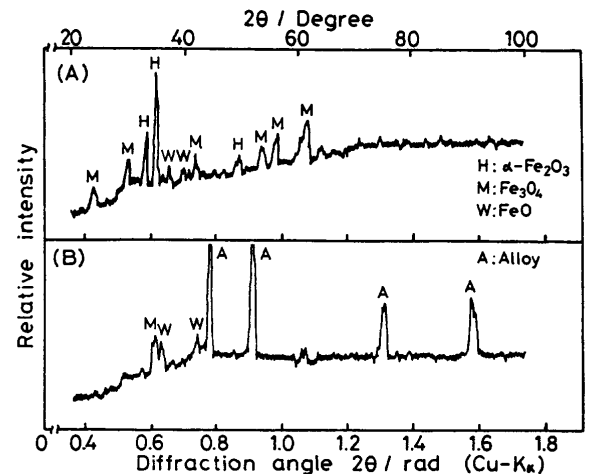


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of external scale (A) and subscale (B) on an Fe-36%Ni alloy oxidized at 1200K for 108ks in air.

結果によると, 外部スケールは $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>およびFeOから構成され, サブスケールはFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とFeOから構成されていることを示している。(B)には未酸化の合金部の強い回折線も認められる。Ar-1, 10%H<sub>2</sub>O雰囲気, 1000~1400Kの酸化ではスケール中には外部スケール, サブスケール共にFeOしか検出されなかったが, 大気酸化では, 酸素ポテンシャルが高く, 酸化が進むことを示している。酸素ポテンシャルの高い雰囲気(O<sub>2</sub>, 大気, CO<sub>2</sub>)中では, スケール中にFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>やFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生成することはこれまでも報告されている<sup>11,8,5)</sup>。

1000K, 1100K, 1300Kおよび引張応力付加条件下で作成した試料についても同様の解析を行ったが, 本研究の実験条件下では生成するスケールの組成はいずれの場合もFig. 3と大差は無かった。

#### 3.3 スケールの形態

Fig. 4は合金を1100K, 0 Paでそれぞれ18ks(A), 72ks(B)

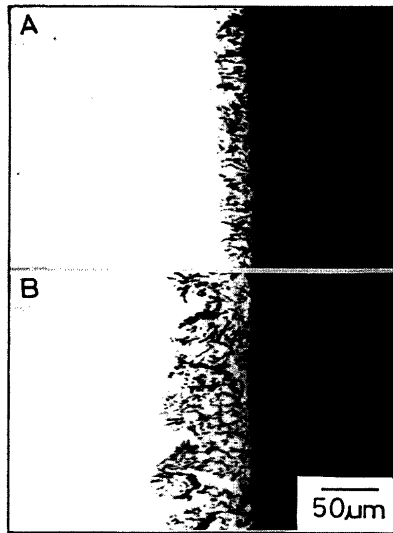


Fig. 4. Cross sections of Fe-36%Ni alloy oxidized at 1100K and 0Pa for 18ks: A and 72ks: B in air.

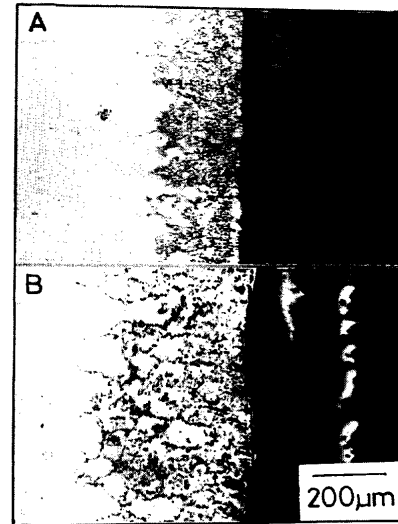


Fig. 6. Cross sections of Fe-36%Ni alloy oxidized at 1200K and 0Pa for 72ks: A and 216ks: B in air.

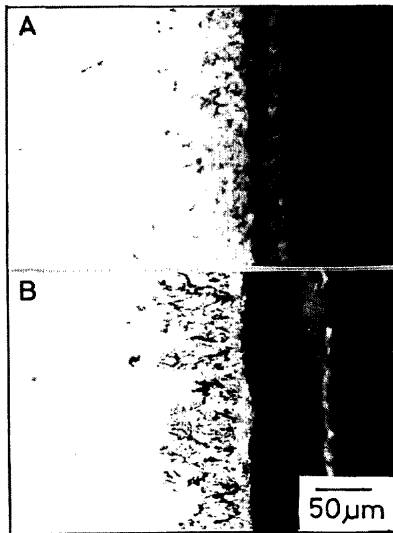


Fig. 5. Cross sections of Fe-36%Ni alloy oxidized at 1100K and 14.7MPa for 18ks: A and 54ks: B in air.

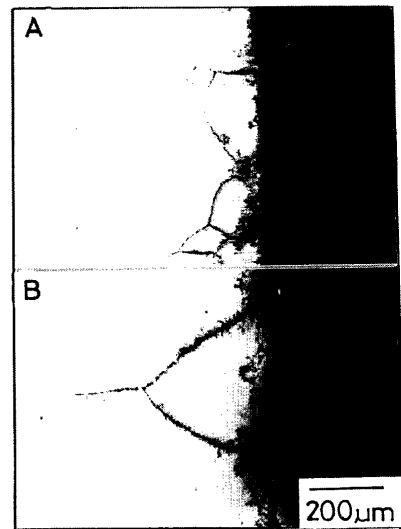


Fig. 7. Cross sections of Fe-36%Ni alloy oxidized at 1200K and 4.9MPa for 72ks: A and 216ks: B in air.

酸化した試料の断面組織である。18ks酸化材の試料面の内側にはサブスケールが生成している。外部スケールは極めて薄い場合、または剥離したために、その存在は明白ではない。この温度(1100K)では粒界酸化速度は粒内酸化速度に比べ、同程度かあるいは遅いため、両酸化物の識別は難しい。72ks(B)酸化した場合、18ks酸化材と比較して、サブスケールの深さは増し、外部スケールの形成も認められるようになる。1100Kの酸化では長時間(288ks)酸化しても粒界酸化部の優先的な生成は確認できなかった。

Fig. 5は1100K、14.7MPaの引張応力下でそれぞれ18ks(A)、54ks(B)酸化した試料の断面組織である。Fig. 4に比較して、引張応力の付加により、サブスケールの成長が促進される傾向が現れている。粒内酸化に先行する粒界酸化物の生成は認められない。さらに試験を続けると、試料は

間もなく破断した。また、大きな引張応力を付加する実験も行ったが、試験片が短時間で破断するようになり、酸化挙動を調査することはできなかった。

1000Kでも同様な酸化実験を行ったが、スケールの成長に長時間を要する以外、1100Kの結果と類似の挙動を示した。詳細は省略する。

Fig. 6は1200K、0Paでそれぞれ72ks(A)、216ks(B)酸化した試料の断面組織である。Fig. 4の1100Kの結果と比較して、高温長時間酸化のためにスケールの成長は著しく促進され、粒内酸化部、外部スケール共に厚く成長している。216ks酸化材(B)では、粒界酸化物の優先的な成長が現れ始めている。

Fig. 7は1200K、4.9MPaでそれぞれ72ks(A)、216ks(B)酸化した試料の断面組織である。引張応力が付加されたこ

とにより、粒界に沿って酸化物が優先的に生じるようになり、粒界酸化が明瞭に現れている。72ksから216ksと酸化時間が長くなると、粒界酸化物は合金内部まで深く浸入するようになり、また、粒界酸化物の幅(太さ)も厚く(太く)なっている。表面近傍の粒内には粒内酸化物の生成が認められる。

Fig. 8は1200K, 9.8MPaでそれぞれ36ks(A), 72ks(B)酸化した試料の断面組織である。付加応力が9.8MPaに増加したことにより、粒界酸化は一段と顕著になっている。粒界酸化物の幅(太さ)の成長も著しい。さらに、長時間にわたり試験を継続すると約80ksで試料は破断した。

1300Kでも同様な酸化実験を行ったが、同程度の応力付加条件下では短時間の加熱で破断に到ることから、詳細な応力加速酸化挙動は調査できなかった。

### 3・4 EPMAによる分析

Fig. 9は1100K, 9.8MPaで72ks酸化した試料断面のEPMAによる2次電子像と中央白線部をNi, Fe, Oについて線分析した結果を示したものである。左側は合金部分であり、き裂を挟んで右側が外部スケールである。表面近傍のサブスケールには粒内酸化物が多数認められ、この部分ではFeとO濃度が高く、Niは低くなっている。X線回折によると、Niの酸化物が検出されないことから、酸化物中にはNiは存在しないと考えられる。粒内酸化物近傍の合金部ではFeの濃度は減少し、Niが富化している。サブスケールの酸化物近傍でNiの富化が起きることはこれまでの研究でも報告されている<sup>8)</sup>。外部スケールではFeとOが検出され、Niは検出されない。X線回折によると、サブスケールはFeOとFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>からなり、外部スケールはFeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>およびFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなることを示したが、Fig. 9からは、これらの酸化物の存在位置を明確にすることはできない。0および14.7MPaの引張応力を付加した試料についても同様の解析を行った

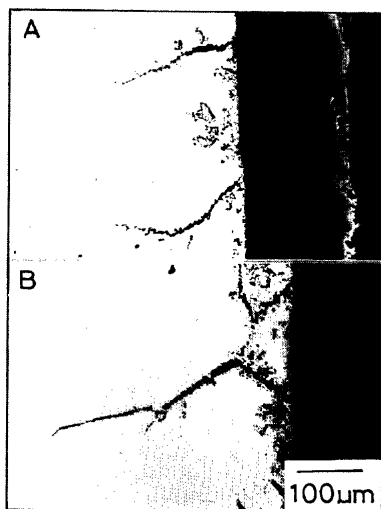


Fig. 8. Cross sections of Fe-36%Ni alloy oxidized at 1200K and 9.8MPa for 36ks: A and 72ks: B in air.

が、いずれもFig. 9と大差の無い結果を得た。1100Kで生成する酸化物の形態や組成には引張応力の影響は認められなかった。

Fig.10は1200K, 9.8MPaで72ks酸化した試料の断面のEPMAによる解析結果である。左側が合金部、き裂を挟んで右側が外部スケールである。9.8MPaの引張応力を付加した結果、合金内部には粒界酸化物が鮮明に現れている。粒内には粒内酸化物の生成が認められる。中央白線部の線分析によると、粒界、粒内の各酸化部共に酸化物の存在する位置でFe, Oの濃度が高く、Niは低下している。酸化物近傍の未酸化の合金部でNiの富化が生じている。外部スケールではFe, O濃度が高く、Niは局部的に検出される傾向があるが、その量は多くはない。

### 3・5 スケールの成長速度

Fig.11は合金を1100K, 0~14.7MPaの引張応力下で酸化した際の粒内酸化部の厚さと酸化時間の平方根の関係を示したものである。いずれの付加応力でも粒内酸化部の厚さ

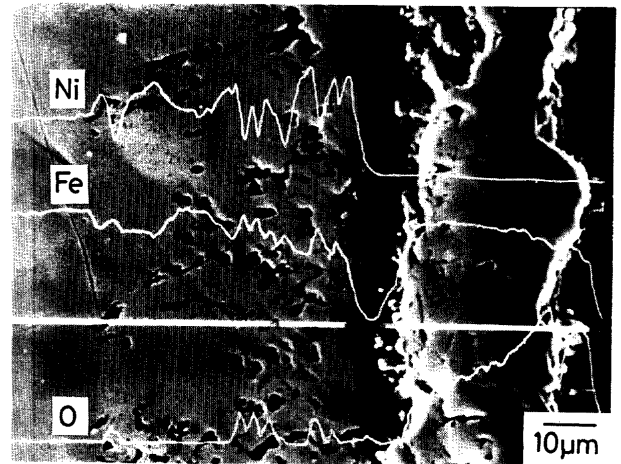


Fig. 9. Concentration profiles of Ni, Fe and O across an Fe-36%Ni alloy oxidized at 1100K and 9.8MPa for 72ks in air. Stress axis of tension is parallel to upper and lower directions in a photograph.

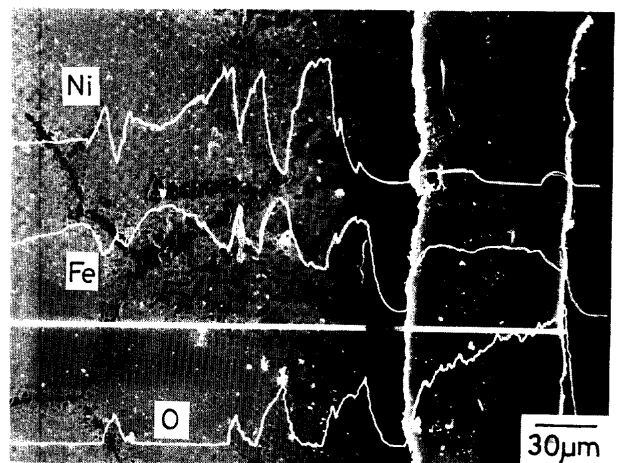


Fig. 10. Concentration profiles of Ni, Fe and O across an Fe-36%Ni alloy oxidized at 1200K and 9.8MPa for 72ks in air. Stress axis of tension is parallel to upper and lower directions in a photograph.

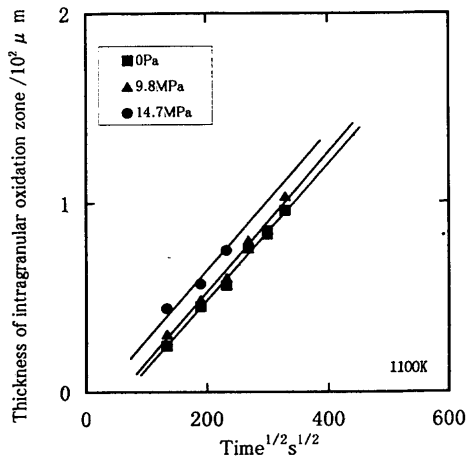


Fig. 11. Effects of oxidation time on the thickness of intragranular oxidation zone.

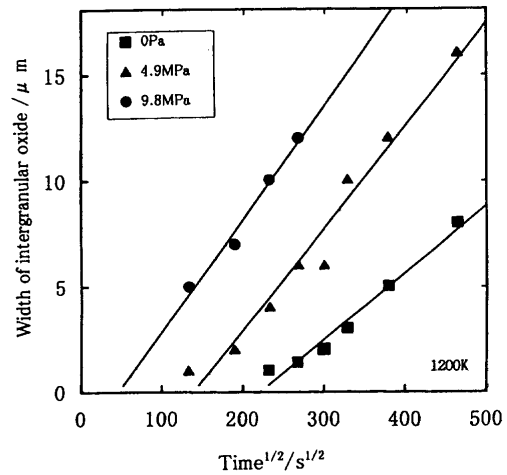


Fig. 13. Effects of oxidation time on the width of intergranular oxide.

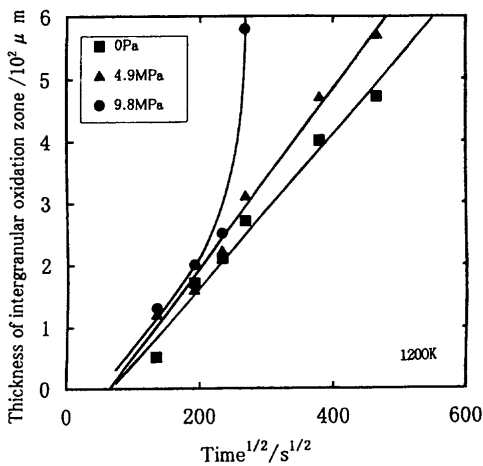


Fig. 12. Effects of oxidation time on the thickness of intergranular oxidation zone.

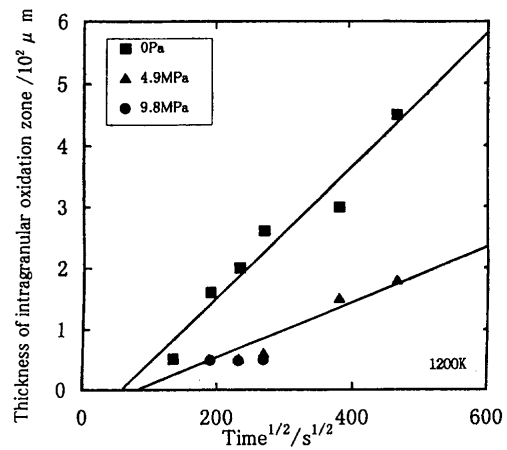


Fig. 14. Effects of oxidation time on the thickness of intragranular oxidation zone.

と(時間)<sup>1/2</sup>の間には直線関係が成立し、成長が放物線則に従うことを示している。0→9.8→14.7MPaと付加応力が大きくなるに従って、粒内酸化部の成長が漸次促進されることを示している。

Fig.12は合金を1200K、0～9.8MPaの引張応力下で酸化した際の粒界酸化部の厚さと酸化時間の平方根の関係を示したものである。0～4.9MPaの応力付加条件下では、粒界酸化部の厚さと(時間)<sup>1/2</sup>の間には直線関係が成立し、成長が放物線則に従うことを示している。応力無付加に比べ、4.9MPaの応力付加したものは粒界酸化部の成長が加速されることを示している。9.8MPaの引張応力付加では、54ks程度までは0～4.9MPaの応力付加に比べて、いく分成長が速い程度であるが、これ以上の長時間酸化で急速に粒界酸化が進行するようになる。その後間もなく(約80ks)破断した。

Fig.13はFig.12に示したものと同一の試料で観察される粒界酸化物の幅と酸化時間の平方根の関係を示したものである。応力無付加では、54ks( $t^{1/2}=230s^{1/2}$ )程度までは粒界酸化物の幅には明確な変化は認められないが、約54ksを超えると、幅方向の成長がしだいに顕著になる。付加応力が0→

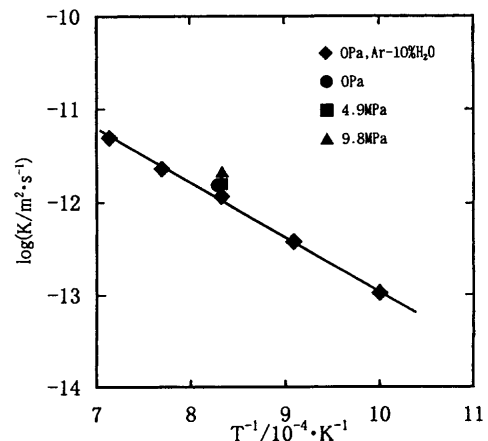


Fig. 15. Arrhenius plots of parabolic rate constants for intergranular oxide formation of an Fe-36%Ni alloy oxidized in air.

4.9MPa→9.8MPaと大きくなるに従って、幅方向の成長も顕著になっている。粒界酸化部の成長に及ぼす応力付加の影響は粒界酸化部の深さ方向の成長以外に、個々の粒界酸化物の幅方向の成長に明瞭に現れた。従来、SAGBOと名付けられた現象の実態が明瞭に確認された。

Fig.14はFig.12, 13と同一試料に観察される粒内酸化部の厚みと酸化時間の平方根の関係を示したものである。0, 4.9MPaの応力付加ではいずれも粒内酸化部の厚みと(時間)<sup>1/2</sup>の間には直線関係が成立している。粒内酸化の場合、粒界酸化とは異なり、応力無付加の方が粒内酸化物は形成され易いが、応力が付加されると、形成され難くなる傾向が現れた。9.8MPaの応力付加ではこの傾向は顕著になり、酸化初期も54ks酸化後も大差無く、十分に成長することなく破断に到った。

Fig.12, 13, 14によると、本合金の高温酸化では温度が同じならば、サブスケール中の酸化物生成量は応力の有無で大きく変わることは無いが、粒界酸化と粒内酸化の割合は応力の有無により、著しく変化するように観察された。引張応力は合金内部での酸素の輸送過程(格子拡散, 粒界拡散等)に大きな影響を及ぼすことが示唆された。

Fig.15はFig.12に示した直線の勾配から、粒界酸化部の厚みの成長速度定数を求め、Arrheniusプロットしたものである。比較のために著者らが既に報告したFe-36%Ni合金のAr-10%H<sub>2</sub>O雰囲気、無負荷での結果も示してある。応力加速粒界酸化が観察できる温度領域が限られているため、成長速度の温度依存性は明らかでないが、測定した結果からは、Ar-10%H<sub>2</sub>O雰囲気と比べて、大気中の酸化は粒界酸化部の成長がいく分速く、しかも、引張応力付加条件下では成長が加速されることを示している。

酸化機構の概略については既報のAr-H<sub>2</sub>O雰囲気、無負荷条件の場合<sup>17)</sup>と大差は無いと思われるが、本研究により、Fe-36%Ni二元系合金においてもSAGBOの生じることが確認された。本研究の1200K以上の高温酸化で明確にされたSAGBOは次のことに起因して生ずるものと推察される。すなわち、応力付加環境下で高温酸化した場合、応力のためクリープ変形や粒界すべりが起こる。そのため、粒界付近で転位や空孔の移動が活発に起こるようになり、粒界付近への酸素の拡散が促進され、粒界酸化が加速されるものと考えられる。さらに、粒界酸化物の体積膨張に伴い発生する引張応力や、応力負荷により、外部スケールにき裂が導入され、き裂を経由しての酸素の供給が容易に起こるようになり、粒界での酸化が促進されるものと考えられる。

#### 4. 結論

超耐熱合金Incoloy 909合金を高温酸化した際に誘起される応力加速粒界酸化(SAGBO)脆性の実態を基礎的に解明する目的で、Fe-36%Ni合金の大気中、1000~1300Kの高温酸化に及ぼす引張応力の影響を調査した。主にサブスケールの形態と厚さの観察、測定を実施し、以下の結論を得た。

(1) Fe-36%Ni合金を大気中、引張応力付加条件下で高

温酸化すると、FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から成る外部スケールとFeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>から成るサブスケール(粒界酸化物と粒内酸化物から成る)を形成し、未酸化の合金部にはNiが富化する。付加する引張応力の大きさが異なっても、生成するスケールの組成には大差は無い。

(2) 1000~1100Kの酸化ではサブスケール中の粒界酸化物の生成は、粒内酸化物の生成と同程度かこれ以下の程度で起こるため、サブスケール先端での粒界酸化物の優先的成長は起こらない。0~14.7MPaの引張応力下では、応力付加はサブスケールの成長をいく分促進する傾向がある。

(3) 1200K以上の高温酸化では粒内酸化部に先行した粒界酸化部の成長が起きようになり、この現象は0→4.9→9.8MPaと付加引張応力の増大と共に顕著になる。粒界酸化部の成長が促進されると、粒内酸化部のそれは抑制される。

(4) 1200K以上の酸化で顕著に現れる粒界酸化の優先的成長は表面からの深さ方向のみならず、粒界酸化物の幅(厚み)方向の成長にも顕著に現れる。

本研究を実施するにあたり、高温酸化装置の構成に必要な耐熱合金を提供された三菱製鋼(株)技術部ならびに大平洋製鋼(株)富山製造所に深甚なる謝意を表す。また、本研究の一部は(社)日本鉄鋼協会鉄鋼研究振興助成により行われた。記して謝意を表す。

#### 文 献

- 1) K.A.Heck: Physical Metallurgy of Controlled Expansion Inver-Type Alloys, ed. by K.C.Russell and D.F.Smith, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, (1990), 273.
- 2) D.F.Smith, J.S.Smith and S.Floren: Superalloy 1984, The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, (1984), 591.
- 3) K.A.Heck, D.F.Smith, J.S.Smith, D.A.Wells and M.A.Holderby: Superalloys 1988, The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, (1988), 151.
- 4) E.A.Wanner, D.A.DeAntonio, D.F.Smith and J.S.Smith: J.Met., (1991) Mar., 38.
- 5) K.Kusabiraki, J.Ikegami, T.Nishimoto and T.Ooka: Oxid. Met. **47** (1997), 411.
- 6) R.H.Bricknell and D.A.Woodford: Metall. Trans. A, **12A** (1981), 1673.
- 7) J.Benard and J.Moreau: Rev. Metall., **47** (1950), 317.
- 8) 松野二三郎, 錦田俊一, 原田武男: 鉄と鋼, **67** (1981), 2029.
- 9) G.L.Wulf, J.J.Carter and G.R.Wallwork: Corros. Sci., **9** (1969), 689.
- 10) I.A.Menzies and J.Lubkiewicz: J.Electrochem. Soc., **117** (1970), 1539.
- 11) I.A.Menzies and J.Lubkiewicz: Oxid. Met., **3** (1971), 41.
- 12) I.A.Menzies and W.J.Tomlinson: J.Iron Steel Inst., **204** (1966), 1239.
- 13) L.A.Morris and W.W.Smeltzer: Acta Metall., **15** (1967), 1591.
- 14) I.A.Menzies and W.J.Tomlinson: Brit. Corros. J., **2** (1967), 235.
- 15) W.J.Tomlinson and I.A.Menzies: Oxid. Met., **12** (1978), 215.
- 16) G.G.Brown and K.G.Wold: J.Iron Steel Inst., **207** (1969), 1457.
- 17) 草間清志, 土岐浩之, 石黒隆義, 大岡耕之: 鉄と鋼, **74** (1988), 871.