

Fe-38Ni-13Co-4.7Nb-1.5Ti-0.4Si 超耐熱合金の窒素ガス流雰囲気中の高温窒化挙動

草開 清志*・白井 健太郎*²

High-temperature Nitridation Behavior of an Fe-38Ni-13Co-4.7Nb-1.5Ti-0.4Si Superalloy in a Flowing Nitrogen Gas Atmosphere

Kiyoshi KUSABIRAKI and Kentaro SHIRAI

Synopsis : High-temperature nitridation behavior of an Fe-38Ni-13Co-4.7Nb-1.5Ti-0.4Si superalloy (alloy 909) has been investigated in a flowing nitrogen gas atmosphere at 1073 to 1273K using metallographic, X-ray diffraction and electron probe microanalysis techniques. The scales consist of an external scale and a subscale. The former is composed of reaction products on the alloy. The latter is composed a mixture of intragranular reaction products and an un-reacted alloy matrix. The reaction products in these scales are identified as TiN, NbN and Nb₂N including small amounts of Fe₃O₄, α -Fe₂O₃ and CoFe₂O₄. The rate constants for the subscale formation in this alloy are about 200~600 times as large as those in CMSX-2, CMSX-6 and SRR99 reported previously. At all the temperatures the external scale and the subscale grow according to a parabolic rate law and apparent activation energies for these scale growth are estimated to be 123 kJ/mol and 158 kJ/mol, respectively. The rate determining diffusion element for subscale growth is considered to be N in the alloy matrix.

Key words : nitridation; Incoloy 909; superalloy; scale; subscale; high temperature; growth kinetics.

1. 緒言

Ni基超耐熱合金は高いクリープ強度や優れた耐高温酸化、耐高温腐食性をもち、通常、ガスタービンやジェットエンジンのタービン翼などの高温用材料として使用されている。合金に含まれるCr, Alは表面にCr₂O₃やAl₂O₃の皮膜を形成して高温酸化や腐食から合金を保護しているが、さらなる保護性を得るため、MCrAlYコーティングやセラミック遮熱コーティング処理を施す工夫がなされている¹⁾。しかしながら、このような努力にも関わらず局所的な過熱や応力集中あるいは局部腐食により、保護皮膜に亀裂や剥離が繰り返し発生すると、合金中の保護皮膜形成元素Cr, Alが表面近傍で欠乏するようになり、臨界値以下の濃度まで低下すると保護皮膜は再生されずに雰囲気中の酸素や窒素の内部浸透が進み、内部酸化や内部窒化を起こすようになる²⁾。

超耐熱合金の高温酸化については従来から多くの報告³⁾があるものの、窒化挙動に関しては、これまでアンモニアを含む雰囲気での化学薬品の製造装置や鋼材の熱処理に関係する報告が大半であった^{4,5)}。しかし、超耐熱合金の窒化は酸素分圧の低い高温含窒素雰囲気—例えば、高温の燃焼ガス雰囲気—でも起こり⁶⁾、しかも、合金中での窒素の浸透速度は速く、内部酸化よりも優先して起こると言われている²⁾。

一般に時効強化型Ni基超耐熱合金にはCrやAlのような保護皮膜形成元素の他に、(Al), Ti, Nbのような γ' (Ni₃(Al·Ti))や γ'' 相(Ni₃Nb)形成元素が添加されているため、Ni基超耐熱合金の高温での内部窒化は、酸化物皮膜の剥離後にAl, Ti, Nb窒化物を形成して進行するとされ、あるいは高速燃焼ガスによるエロージョンにより起こるとされてきた⁷⁾。しかし、強い保護皮膜形成元素を持たない超耐熱合金の場合の窒素雰囲気での内部窒化プロセスの定量的な挙動の解明はほとんどなされていない。

Fe-38Ni-13Co-4.7Nb-1.5Ti-0.4Si (Incoloy 909, 以後、909合金と呼ぶ)合金は、比較的近年に開発された低熱膨張性超耐熱合金であり、固溶化熱処理後、時効することで母相中に微細な γ' (Ni₃(Ti·Nb))相を析出し、高強度が得られる。この合金はインバー効果を阻害する作用のあるCrを合金化できず、耐高温腐食性の改善に少量のSiが合金化されているに過ぎない。従って、この合金を大気中、高温で長時間加熱すると合金表面に保護性の乏しい酸化物、窒化物を生成し、同時に合金内部でも γ' 相は酸化物相や窒化物相に漸次移行し、材料特性に影響を及ぼすことが予想される。著者らは909合金の高温酸化挙動について既に報告してきた^{8,9)}が、本研究では調査例のない909合金の高温窒化について、X線回折、EPMAによる分析および光学顕微鏡を用いた微視組織観察を広い温度と窒化時間にわたって実施し、窒化挙動を明らかにすることにした。

平成15年8月14日受付 平成15年11月27日受理 (Received on Aug. 14, 2003; Accepted on Nov. 27, 2003)

* 富山大学地域共同研究センター (Center for Cooperative Research, Toyama University, 3190 Gofuku Toyama 930-8555)

*² 富山大学学生 (現:電気化学工業(株)) (Student, Toyama University, now Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha)

2. 実験方法

供試材 909 合金は厚さ 5 mm の熱延板を素材とした。合金の化学組成を Table 1 に示す。合金素材を 5 mm × 15 mm × 15 mm の寸法に切断した後、Ar 気流中、1393K で 1.8 ks 加熱後水冷の固溶化熱処理を施し、真空中、993K で 288 ks (80 h) 時効した。この時効材を 1200 番のエメリー紙による湿式研磨と平均粒子径 0.3 μm のアルミナ粒子を用いたバフ研磨により表面を鏡面に仕上げた後、窒化処理を施した。窒化処理は表面調整した時効材をあらかじめ所定温度に加熱してある Fig. 1 の炉の中で、精製した N₂ 気流 (1.00 cm³/s) 中、1073~1273K で最大 288 ks 加熱して行った。

窒化後の試料をエポキシ樹脂中に埋め込んだ後、マイクロカッターで切断し、断面観察に供した。その際、断面の平坦度に留意しながら 80~2000 番のエメリー紙で湿式研磨した後、アルミナ粒子 (0.3 μm と 0.06 μm) を用いたバフ研磨で表面を鏡面に仕上げ、これを、アセトンで脱脂、洗浄してナイトール (5% 硝酸 + 95% メタノール) で腐食した後、光学顕微鏡で組織を観察した。スケールの厚さおよび窒化物相の生成深さは光学顕微鏡組織から求めた。本研究では、各スケールの先端から元の試料表面までの垂直距離を 6 か所測定し、その平均値をもってスケール厚さとした。

X線回折は、窒化した試料表面から外部スケールを注意深く剥離した後、めのう乳鉢で微粉末にしたものをガラス製支持板上で測定する方法を用いた。外部スケール剥離後の合金内部のサブスケールについては合金から分離することなくそのまま測定した。測定には Cu-Kα 線を使用し、回折角度 2θ を 20~100 度 (0.348~1.745 rad) の範囲、走査速度を 0.0167 度/s (2.94 × 10⁻⁴ rad/s) とした。

窒化試料の微視組織観察と生成相の組成分析には EPMA を用いた。その際、分析面の帯電を避けるため試料表面に炭素蒸着を施した。

3. 実験結果および考察

3.1 スケールの名称

Fig. 2 に 909 合金を N₂ 気流雰囲気中、1073K で 216 ks 窒化処理した際に生成した試料断面のスケール近傍の光顕組織を示す。スケールは、合金表面の多孔質な外部スケールと合金内側の合金と生成相の混合物から成るサブスケールから構成されている。A は元の試料表面、B は A の内側に生成したサブスケール、C は A の外側に生成した外部スケールである。サブスケールは N の内方拡散により合金中を内部方向に成長し、外部スケールは金属元素の外方拡散により、合金表面から雰囲気側に向かって成長したものである。高温窒化では高温酸化の場合とは異なり、表面内側に化合物相のみから成る内部スケールの形成は認められな

Table 1. Chemical composition of the alloy 909. (mass%)

Fe	Ni	Co	Cr	Nb	Ti	Mn
40.72	38.7	13.53	0.04	4.70	1.54	0.04
Si	C	B	P	S	N	O
0.36	0.013	0.0027	0.004	0.0008	0.0011	0.0018

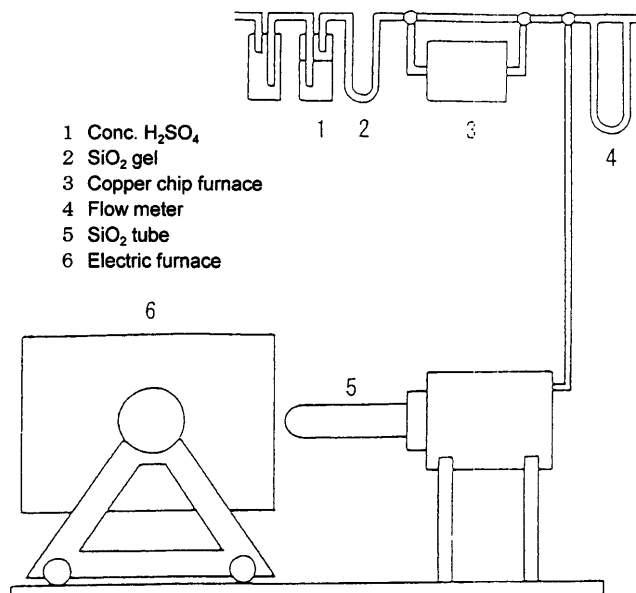


Fig. 1. Apparatus for the high temperature nitridation for the alloy 909 in N₂ atmosphere.

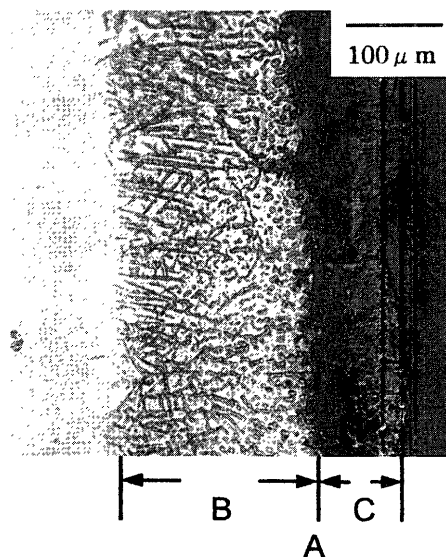


Fig. 2. Cross section of the alloy 909 nitrided in N₂ atmosphere at 1073K for 216 ks. A: Surface of a specimen before nitridation, B: Subscale, C: External scale.

い。これは本研究の窒化条件下では合金中に約 79% 含有する Fe と Ni が雰囲気とほとんど反応せず、金属状態を維持するためと考えられる。

3.2 窒化条件とスケールの形態

909 合金を N₂ 気流中、1073K で 72 (A), 144 (B), 216 (C),

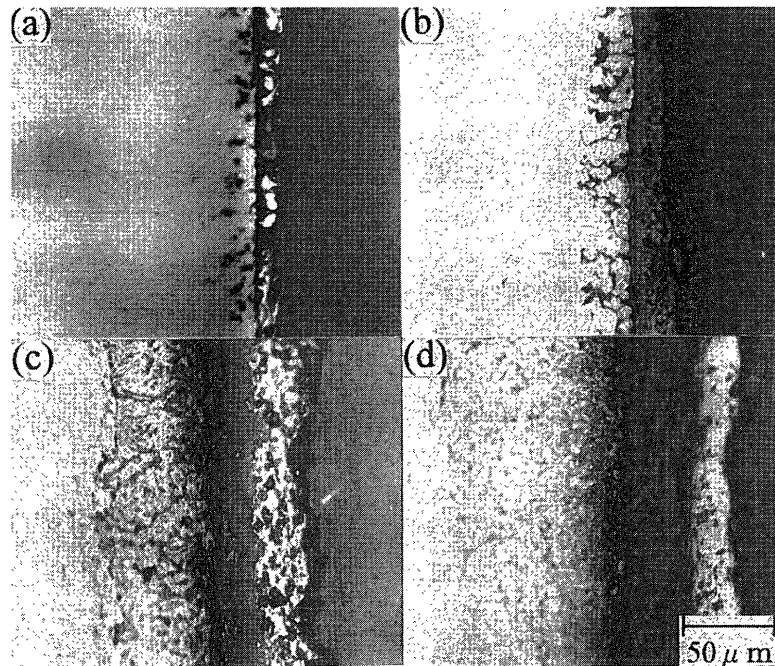


Fig. 3. Cross sections of the alloy 909 nitrided in N₂ atmosphere at 1073K for (a) 72 ks, (b) 144 ks, (c) 216 ks and (d) 288 ks.

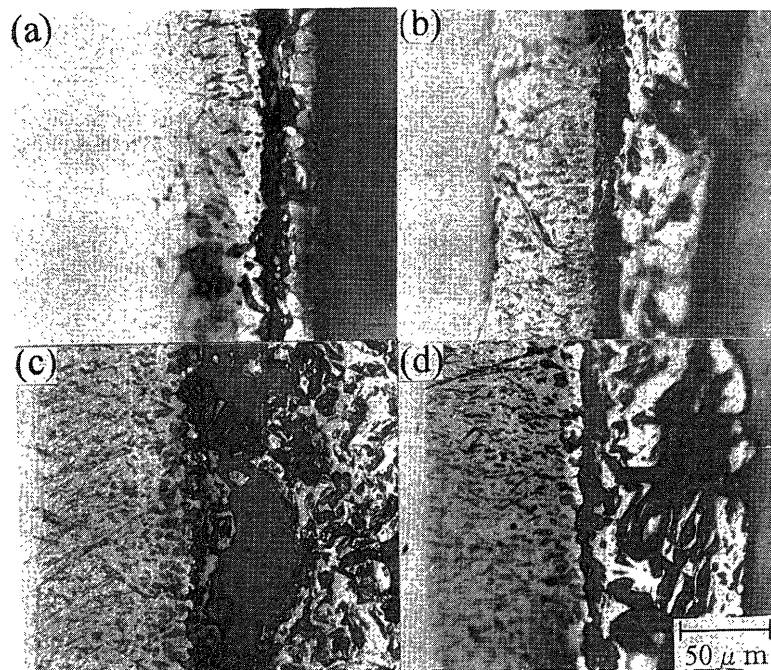


Fig. 4. Cross sections of the alloy 909 nitrided in N₂ atmosphere at 1173K for (a) 72 ks, (b) 144 ks, (c) 216 ks and (d) 288 ks.

288 ks (D)窒化した後の試料断面の光顕組織を Fig. 3 に示す。サブスケールは合金の表面近傍に微細分散して生成した化合物（主に窒化物）と未反応の合金部から構成されている。(C), (D)では、外部スケールは、窒化後の試料を冷却する過程で剥離したことを示している。窒化時間の経過に伴い、サブスケールは漸次厚く成長している。合金表面には外部スケールが形成され、その内部には多くの空隙がある。外部スケールも窒化時間の経過と共に厚く成長している。

Fig. 4は 909合金を N₂気流中、1173Kで 72 (A), 144 (B), 216 (C), 288 ks (D)窒化した後の試料断面の光顕組織である。Fig. 3に比べ窒化温度が高いためサブスケールの形成は速い。いずれもサブスケールは合金部から剥離することはないが、外部スケールは多孔質で脆く剥離しやすいことを示している。

Fig. 5は、N₂気流中、1273Kで 72 (A), 144 (B), 216 (C), 288 ks (D)窒化した後の試料断面の光顕組織である。高温のため、外部スケール、サブスケールの成長は顕著である。

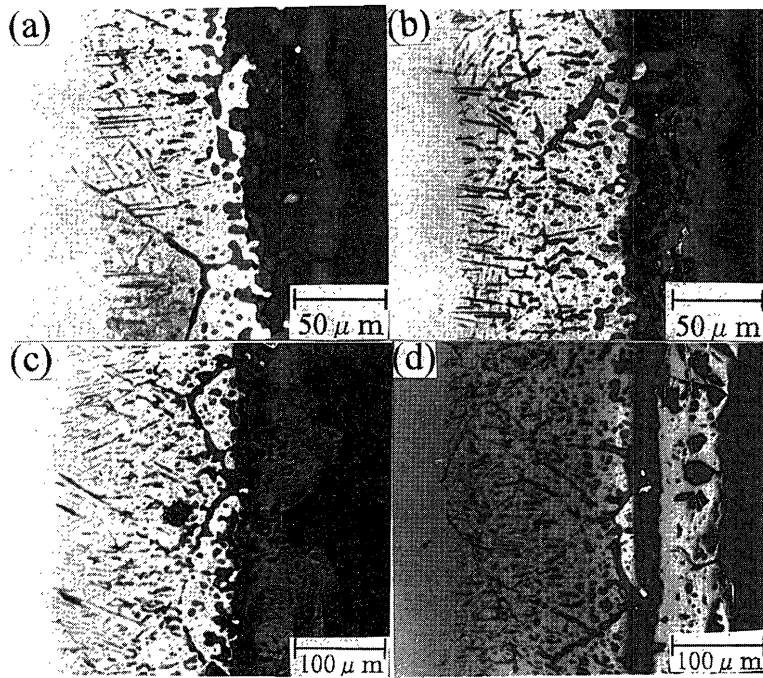


Fig. 5. Cross sections of the alloy 909 nitrided in N_2 atmosphere at 1273K for (a) 72 ks, (b) 144 ks, (c) 216 ks and (d) 288 ks.

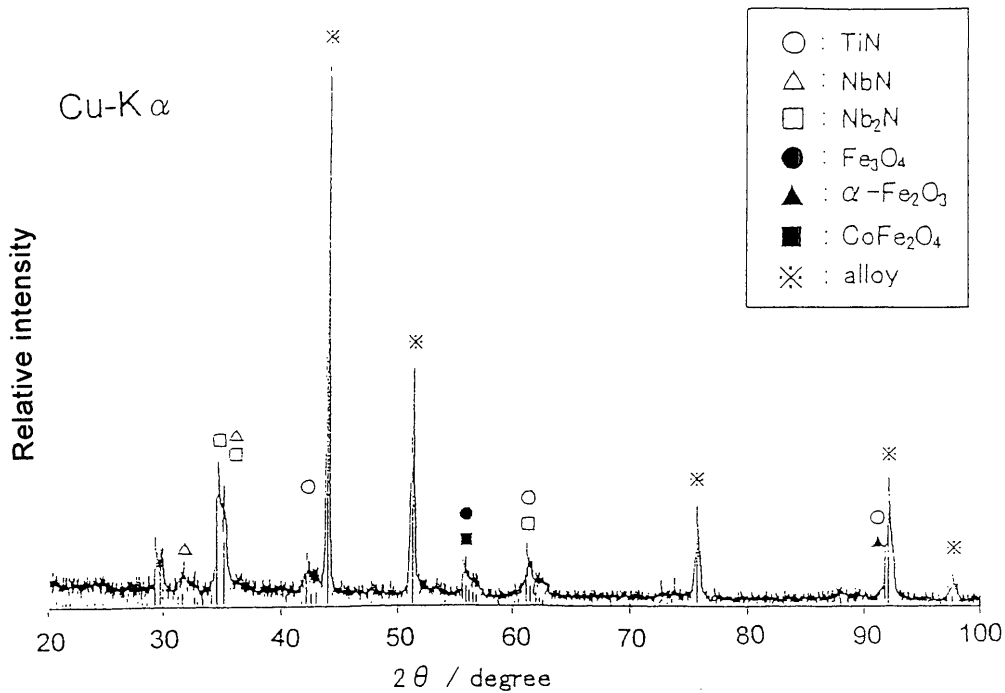


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of the subscale obtained from the alloy 909 nitrided at 1173K for 360 ks.

1073~1173Kの窒化と比較して、サブスケール中の生成物は粗大化し、数密度は減少している。生成物の相互の連結が起きている。

Fig. 6, 7は1173Kで36ks窒化して得られたスケールのX線回折結果である。サブスケール中の生成物は主にTiN, NbN, Nb₂Nから構成され、わずかにFe₃O₄, α-Fe₂O₃, CoFe₂O₄なども生成が確認される。本研究の窒化条件下ではNiやFeの窒化物は全く検出されない。共存した酸化物は雰囲気

気中に含まれるわずかな酸素や水蒸気から生成したものと考えられる。外部スケールについては生成した窒化物、酸化物の種類は同じであるが、サブスケールに比べて酸化物量は多い。生成した酸化物は909合金の大気酸化で得られた結果⁸⁾と比較すると、高温酸化で内部スケールに検出されるFeO·Nb₂O₅の生成がない以外は同じである。なお、いずれのスケールにおいても各構成成分の定量化は困難であった。

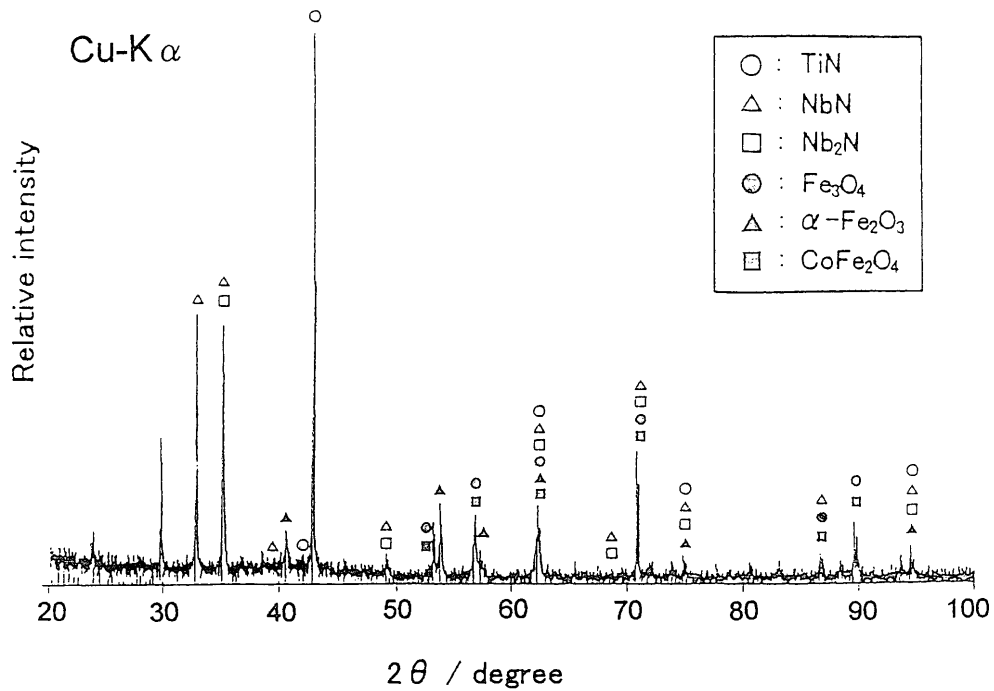


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of the external scale obtained from the alloy 909 nitrided at 1173K for 360 ks.

Fig. 8は、窒化した909合金断面のスケール近傍をEPMAによって得た二次電子像と特性X線分析結果である。各組織写真右端の暗黒色の埋込み樹脂部を除いて、中央より右側が外部スケール、左端の未反応合金部を除いて、その右側から中央部までがサブスケールである。下白線部をFe, Co, Nb, Ti, N, Ni, Oについて線分析した結果も示されている。この結果によると、Feは、サブスケールの合金部分と外部スケールに多い。Coはサブスケール中の合金部分に多く、外部スケールにも少量検出される。NbとTiはサブスケール、外部スケールの両方に存在するが、分布は分散している。Oは外部スケールに多い。軽元素のNは信頼できる測定ができなかった。EPMAとX線回折の結果を総合すると、傾向としてFeはサブスケール中では金属で存在し、外部スケール中では酸化物を形成している。Ni, Coはサブスケールの金属部に富化し、Coはスケール中では酸化物としても存在する。Nb, Tiはサブスケール、外部スケール中で窒化物TiN, NbN, Nb₂Nを形成し、雰囲気由来と考えられるOは主に外部スケール中でFe₃O₄, α-Fe₂O₃, CoO·Fe₂O₃の酸化物を構成している。

なお、909合金は約1050K以下で窒化されると、合金内の析出強化相—γ'相(Ni₃(Ti·Nb))—を構成しているTiやNbが優先的に窒化物に変化するものと考えられる。表面近傍での合金の析出強化相の変質は合金特性に充分影響を及ぼすと考えられ、この場合の高温酸化では応力加速粒界酸化脆性の対策以外に、析出強化相との関連をも明らかにする必要がある。

3.3 スケールの成長速度

Fig. 9, 10は外部スケールとサブスケールの厚み(*h*)と窒

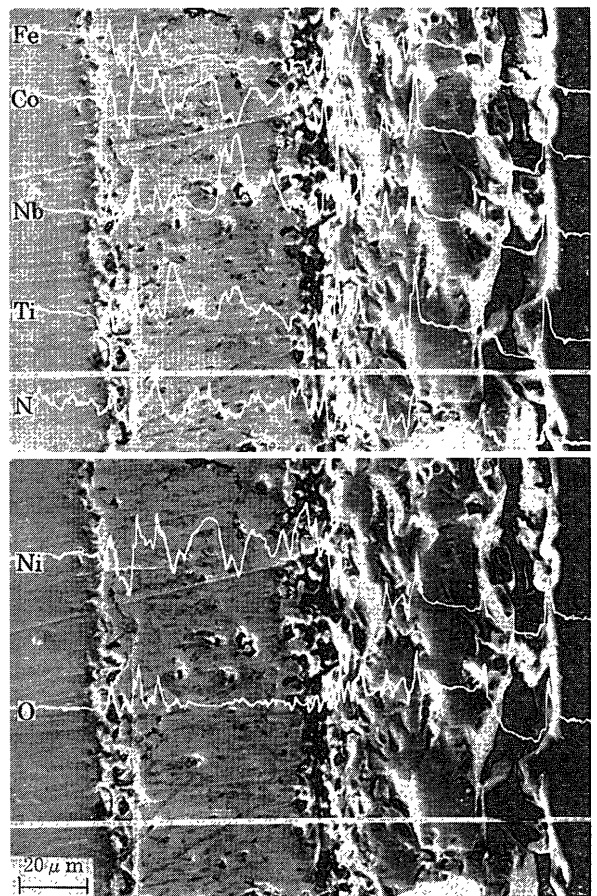


Fig. 8. Concentration profiles of Fe, Co, Nb, Ti, N, Ni and O across the alloy 909 nitrided at 1173K for 360 ks in N₂ atmosphere.

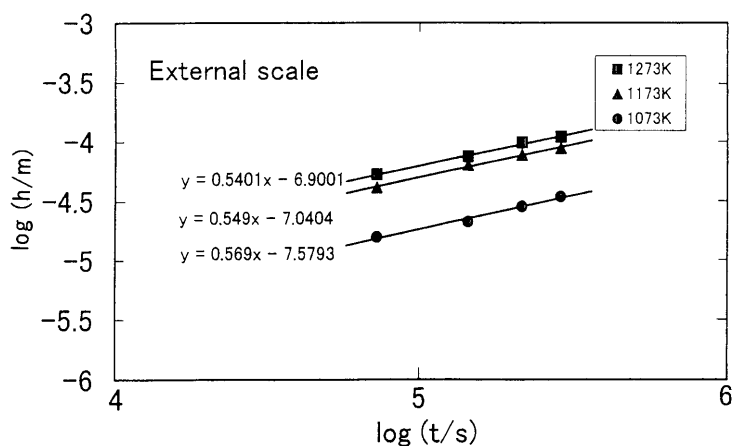


Fig. 9. Relations between $\log(h)$ and $\log(t)$ for external scale formation. h : scale thickness, t : nitridation time.

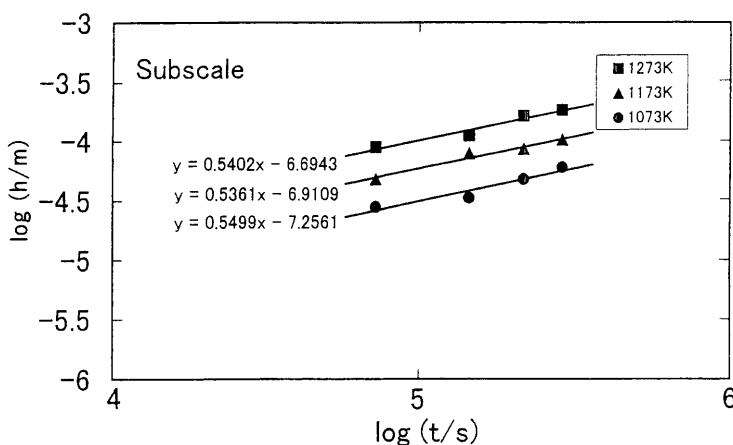


Fig. 10. Relations between $\log(h)$ and $\log(t)$ for subscale formation. h : scale thickness, t : nitridation time.

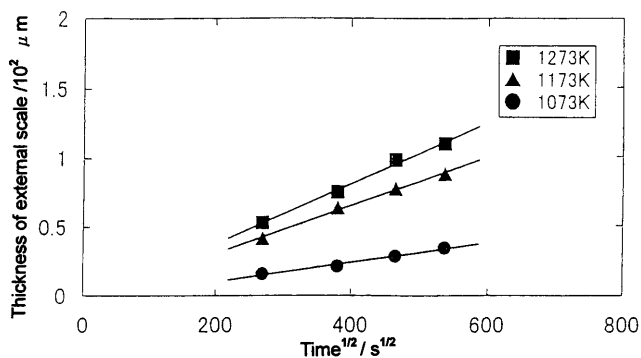


Fig. 11. Effects of temperature on the thickness of external scale on the alloy 909 nitrided in N_2 atmosphere.

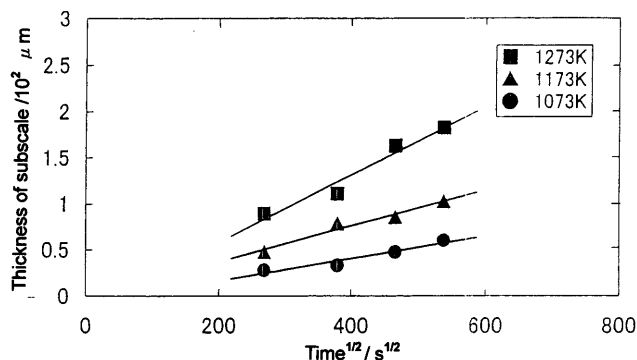


Fig. 12. Effects of temperature on the thickness of subscale on the alloy 909 nitrided in N_2 atmosphere.

化時間(t)の両対数の関係を示したものである。いずれの温度でも $\log(t)$ と $\log(h)$ の間には直線関係が成立し、勾配はほぼ1/2である。従ってサブスケール、外部スケールともに成長は放物線則に従っていると推察できる。

Fig.11, 12はそれぞれ909合金を N_2 ガス雰囲気中で窒化した際に生成した外部スケール、サブスケールの厚さと窒化時間の平方根との関係を示したものである。Fig.11によると、外部スケールの成長は窒化時間の経過と共に進み、

また窒化温度の上昇と共に速くなることを示している。いずれの温度でも、厚さと窒化時間の平方根との間には直線関係が成立し、外部スケールの成長が拡散律速を示唆する放物線則に従うことを示している。Fig.12に示すサブスケールの場合もほぼ同様である。

各部のスケールの成長が拡散律速を示唆する放物線則に従ったことから、各直線の勾配から成長速度定数を求め、Arrheniusプロットした結果をFig.13に示す。ここでサブス

ケールの成長速度定数 k について、既に報告のある CMSX-2, CMSX-6, SRR9 の 1273K の結果²⁾ (それぞれ $k=6.3 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$, $2.3 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$, $4.7 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$) と比較すると、909 合金 ($k=1.30 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$) は比較材に比べて 200~600 倍大きいことを示した。これは 909 合金が比較材とは異なり、Cr や Al を含まず合金表面に保護性のある Cr_2O_3 や Al_2O_3 が形成されないためであり、また、生成した外部スケールが多孔質なためと考えられる。

外部スケールおよびサブスケールの成長速度は、Arrhenius 式 $\{k=k_0 \exp(-E/RT)\}$, k : 成長速度定数, k_0 : 定数, R : 気体定数, T : 絶対温度, E : 見掛けの活性化エネルギーにより表されるとし、見掛けの活性化エネルギーを算出した。結果を Table 2 に示すが、外部スケールの見掛けの活性化エネルギーは 123 kJ/mol であり、サブスケールのそれは 158 kJ/mol であった。ここでサブスケールの成長機構を考察するため、909 合金の母材と同じ結晶構造の γ -

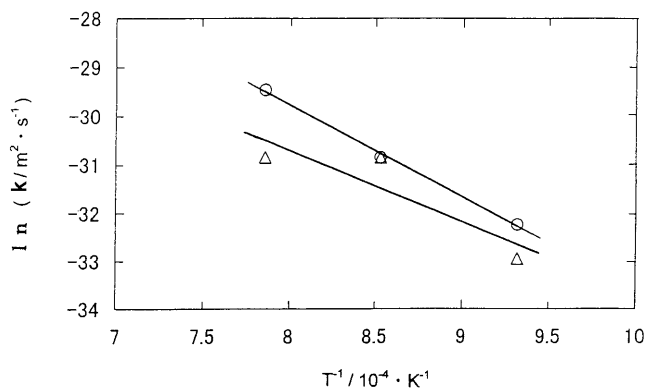


Fig. 13. Arrhenius plots of parabolic rate constants, k , for external (Δ) and sub (\circ) scales formation with alloy 909 nitrided in N_2 atmosphere. T is absolute temperature.

Fe 中の関連元素の拡散に関するデータをまとめると、Table 3 が得られた。Table 3 によると、サブスケールの成長の見掛けの活性化エネルギーは、 γ -Fe 中での N の拡散の活性化エネルギー 142~168 kJ/mol に近い値であることがわかる。909 合金中の関連元素の拡散に関する正確な値は明らかではないため、厳密なこととは言えないが、サブスケールの成長は合金中の N の内方拡散が律速している可能性が高い。一方、外部スケールについては、構成する TiN, NbN, Nb_2N 中の N イオン, Ti イオン, Nb イオンの拡散に関するデータがないため、外部スケールの成長に関する議論を深められないが、外部スケール中に共存している酸化物の拡散に関するデータをまとめると Table 4 のようになる。この結果によると、関連の酸化物に外部スケールの成長で得られた程度の拡散の活性化エネルギーを持つ元素は見当たらない。酸化物中の O イオンや Fe イオンの拡散が成長を律速していることは考え難い。いずれにしろ、外部スケールの成長に関する考察については、窒化物の拡散データの今後の充実を待たなければならない。

4. 結言

強い保護皮膜形成元素を持たない超耐熱合金 909 合金の窒素雰囲気における高温窒化挙動を明白にするため、

Table 2. Apparent activation energies for the scale growth obtained from the alloy 909 nitrided in N_2 atmosphere.

Apparent activation energy (kJ/mol)	
External scale	Subscale
123	158

Table 3. Diffusion coefficients of several relevant elements in γ -iron.

Temperature(K)	$D_0(\text{cm}^2/\text{s})$	$E(\text{kJ/mol})$	Diffusion element
1273~1573	0.44	280	Fe ⁽¹⁰⁾
1337~1622	0.18	270	Fe ⁽¹⁰⁾
1373~1673	0.17	280	Co ⁽¹⁰⁾
1223~1583	7.77	265	Co ⁽¹⁰⁾
1433~1593	0.15	251	Ti ⁽¹⁰⁾
1423~1573	8.5×10^3	377	Ti ⁽¹⁰⁾
1210~1604	0.83 ± 0.69	266.5 ± 1.8	Nb ⁽¹¹⁾
1273~1474	0.91	168	N ⁽¹⁰⁾
1373	0.11	142	N ⁽¹⁰⁾
1306~1625	2.14	73.3	O ⁽¹⁰⁾

Table 4. Diffusion coefficients of several relevant elements in oxides.¹⁰⁾

Oxide	Temperature(K)	$D_0(\text{cm}^2/\text{s})$	$E(\text{kJ/mol})$	Diffusion element
Fe_3O_4	1123 - 1348	1×10^4	313	Fe
	-	5.2	230	Fe
	573 - 823	-	71.1	O
Fe_2O_3	1223 - 1323	1.3×10^5	419	Fe
	1173 - 1523	4×10^5	469	Fe
	1173 - 1523	2.04	326	O
(NiFe_2O_4)	(1123 - 1463)	(52)	(299)	(Fe)

1073~1273Kの窒化で生成するスケールの形態観察と組成および成長速度の解析を行った。

得られた結果を要約すると以下ようになる。

(1) 高温窒化の進行に伴って元の合金面の外側に多孔質な外部スケールを形成し、内側には窒化生成物と未反応合金相から成るサブスケールの形成があった。

(2) 本合金に生成する窒化物はTiN, NbN, Nb₂Nであった。スケールには雰囲気になずかに含まれた酸素に由来する酸化物(Fe₃O₄, α-Fe₂O₃, CoFe₂O₄)を形成した。

(3) 909合金のサブスケールの成長速度は既に報告のあるCMCX-2, CMSX-6, SRR99と比較すると、1273Kで200~600倍大きいことを示した。これは909合金がCrやAlをほとんど含まないため、表面に保護性のあるCr₂O₃やAl₂O₃膜を形成せず、しかも、スケールが多孔質なためと考えられた。

(4) サブスケールおよび外部スケールの成長は拡散律速を示唆する放物線則に従った。成長の見掛けの活性化エネルギーを算出したところ、サブスケールの成長は合金中のN原子の内方拡散が律速していると考えられる結果を得た。

本研究を実施するにあたり、909合金試料の作製に御協力頂いた新日本製鉄(株)光製鉄所技術研究部に対し、また、御支援を頂いた元富山大学工学部佐治重興教授に対し、深甚なる謝意を表す。

文 献

- 1) Y.Harada: *Materia Jpn.*, **40** (2001), 316.
- 2) U.Krupp and H.J.Christ: *Metall. Mater. Trans. A*, **31A** (2000), 47.
- 3) J.H.Chen, P.M.Rogers and J.A.Little: *Oxid. Met.*, **47** (1997), 381.
- 4) J.J.Moran, J.R.Mihalisin and E.N.Skinner: *Corrosion-NACE*, **17** (1961), 191.
- 5) J.J.Barnes and G.Y.Lai: *Proc. Corrosion and Particle Erosion at High Temperature*, ed. by V.Srinivasan and K.Vedula. TMS, Warrendale, Pennsylvania, (1989), 617.
- 6) K.Tjokro and D.J.Young: *Oxid. Met.*, **44** (1995), 453.
- 7) G.Y.Lai: *Proc. Materials for Advanced Power Engineering 1994*, ed. by D.Coutsouradis, J.H.Davidson, J.Ewald, P.Greenfield, T.Khna, M.Malik, D.B.Meadow, V.Regis and R.B.Scarlin. Kluwer Academic, Dordrecht, (1994), 1263.
- 8) K.Kusabiraki, J.Ikegami, T.Nishimoto and T.Ooka: *Oxid. Met.*, **47** (1997), 411.
- 9) K.Kusabiraki, H.Tsujino and S.Saji: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 1015.
- 10) 第3版鉄鋼便覧1基礎, 日本鉄鋼協会編, 丸善, 東京, (1981), 349, 351, 353.
- 11) J.Geise and C.Herzig: *Z. Metallkd.*, **76** (1985), 622.