

# 42% Ni合金の高温酸化に及ぼす添加元素の影響

井上 正\*・小林 聡雄\*・山内 克久\*・細谷 佳弘\*

Effects of Alloying Elements on High Temperature Oxidation of 42% Ni Iron-based Alloy

Tadashi INOUE, Akio KOBAYASHI, Katsuhisa YAMAUCHI and Yoshihiro HOSOYA

**Synopsis :** The effects of alloying elements on the high temperature oxidation of laboratory melted 42% Ni iron-based alloy were investigated. A mechanism controlling the high temperature oxidation of 42% Ni alloy has been also discussed.

In the temperature range between 1000°C and 1200°C, scale, intragranular oxidation layer and intergranular oxidation layer progressed. Addition of Cr was effective on reducing the oxide layers while addition of C and Mn didn't reduce the oxide layers markedly.

It was suggested by energy dispersive X-ray spectroscopy that oxidation layers were formed mainly by the selective-oxidation of Fe in 42% Ni alloy. The mechanism of reducing the oxide layers of 42% Ni alloy by the addition of Cr was thought to be attributed to the formation of Cr-oxide and Ni-oxide in which diffusion coefficients of metallic ion are very low value.

Marker test also revealed that the scale forming was controlled by the outer diffusion of metallic ion through the scale.

**Key words:** 42% Ni alloy; high temperature oxidation; weight gain; intragranular oxidation layer; intergranular oxidation layer; scale; C; Mn; Cr; parabolic rate constant; marker test; energy dispersive X-ray spectroscopy.

## 1. 緒言

Fe-Ni合金はICリードフレーム、シャドウマスク、磁気シールド用パーマロイ等の電子・電磁用途に用いられている。これらの材料では、所要の物理的、機械的な材質性能が要求されることに加えて、表面疵あるいは表面酸化といった表面性状での要求が厳しい。

しかし、本合金は高温加熱時に粒界や粒内の選択酸化を起こしやすい。このため、本合金を製造する場合、分塊スラブや熱延板では高温酸化に起因した内部酸化層が残存するため表面疵が発生しやすく、製造時の歩留まり低下を招いている。

本合金の高温酸化については、Ni含有量の影響<sup>1-3)</sup>、加熱雰囲気の影響<sup>4)</sup>を調べた報告がみられるが、添加元素の影響を系統的に検討したものは少ない<sup>5)</sup>。

本報告では、42%Ni-Fe合金を主体に高温酸化の基本現象を調べ、温度や時間といった加熱条件や、C、MnおよびCrの影響を明らかにし、本合金の高温酸化機構を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

供試材は、50 kgの真空溶解材であり、Table 1に化学成分を示す。本実験でベースにした供試材はNo. 1である。

これに対して、C、MnおよびCrの量を変化させた。Cは0.010~0.052%、Mnは0.22%、Crは0.2~6.3%とそれぞれ変化させた。

### 2.2 高温酸化試験

試験片は厚さ30 mmまで熱間圧延したスラブより、幅13 mm、長さ15 mm、高さ20 mmの角材を加工し、表面をエメリー#600相当まで研磨して仕上げた。この試験片をアセトンにて脱脂洗浄後、酸化試験に供した。酸化試験は、箱型熱処理炉を用い、大気雰囲気にて行った。温度は1000~1200°C範囲とし、時間は15~120 min範囲で変化した。加熱後の試験片は空冷した後、酸化増量測定を行った。一部のサンプルについては、酸化層の断面観察および酸化層のEDX (energy dispersive X-ray spectroscopy)による元素分析を行なった。

## 3. 実験結果

### 3.1 42% Ni合金の高温酸化挙動

Fig. 1に42% Ni合金 (No. 1)の酸化増量曲線を示す。酸化

Table 1. Chemical composition of alloys. (mass%)

No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	sol.Al	Remarks
1	0.020	0.15	0.47	0.004	0.0016	42.0	0.02	0.009	Base
2	0.010	0.15	0.46	0.004	0.0007	41.5	0.02	0.010	C varied
3	0.052	0.15	0.47	0.004	0.0009	41.5	0.02	0.008	
4	0.012	0.16	0.22	0.004	0.0016	42.0	0.02	0.010	Mn varied
5	0.016	0.16	0.47	0.004	0.0016	41.6	0.19	0.006	Cr added
6	0.017	0.15	0.21	0.003	0.0006	41.9	6.32	0.059	

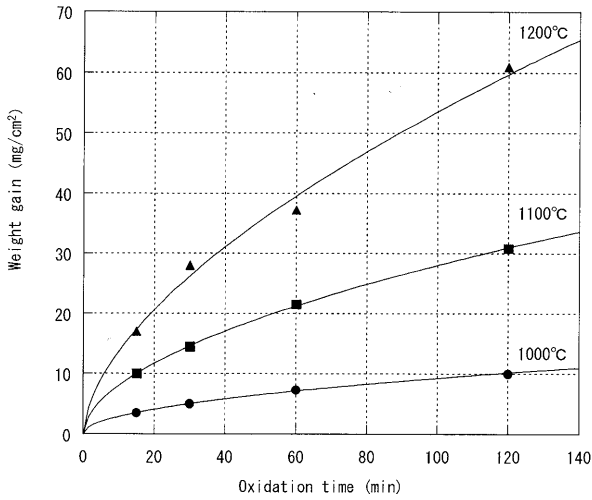


Fig. 1. Effects of oxidation time and temperature on weight gain of 42% Ni (No. 1).

に対する温度の影響は著しく大きく、1200°Cの酸化は1000°Cに比べると、たとえば60 min保持で約5倍にも達している。また、高温になると単位時間当たりの酸化増量の増加量も大きくなる。

Fig. 2に各温度で2h酸化した供試材の断面観察結果を示す。酸化層として外部スケール、粒界酸化（粒界が選択的に酸化されている部分）および粒内酸化（結晶粒内が点状に酸化されている部分）が見られ、本合金では内部酸化が著しいことがわかる。また、各酸化層は温度が高くなると著しく増大しており、1100°Cでもマトリックス内の酸化は300 μm程度の厚さにも達している。

Fig. 3にこれらの各酸化層厚さの温度による変化を示した。図中には酸化増量も示した。粒内酸化および粒界酸化の各厚さは加熱温度とともに急増しており、酸化増量と各酸化層厚さは同じ傾向で増加している。また、粒内と粒界

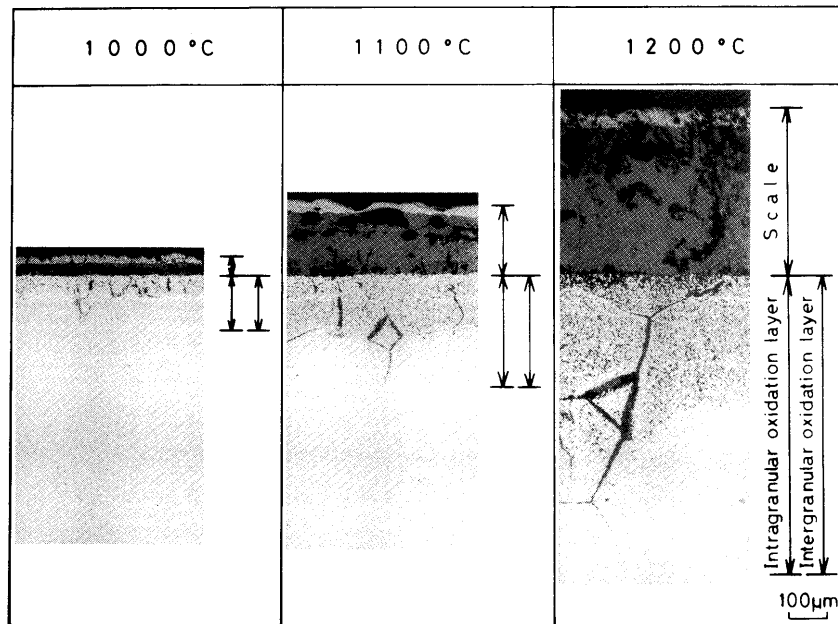


Fig. 2. Oxidation layers in 42% Ni (No.1), oxidation time; 2 h.

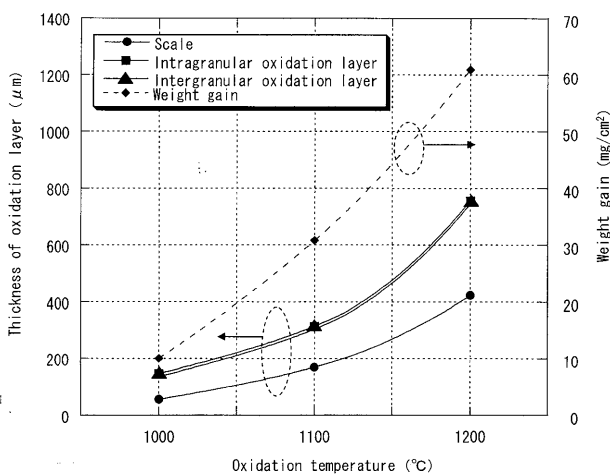


Fig. 3. Effect of temperature on oxidation behavior of 42% Ni (No. 1), oxidation time; 2 h.

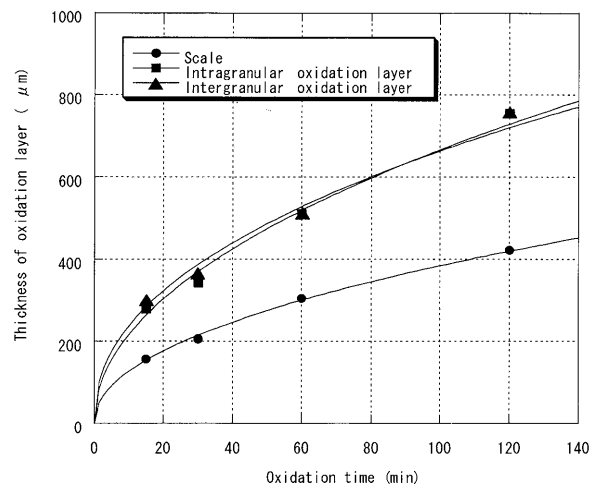


Fig. 4. Effects of oxidation time on oxidation layers of 42% Ni (No. 1), oxidation temperature; 1200°C.

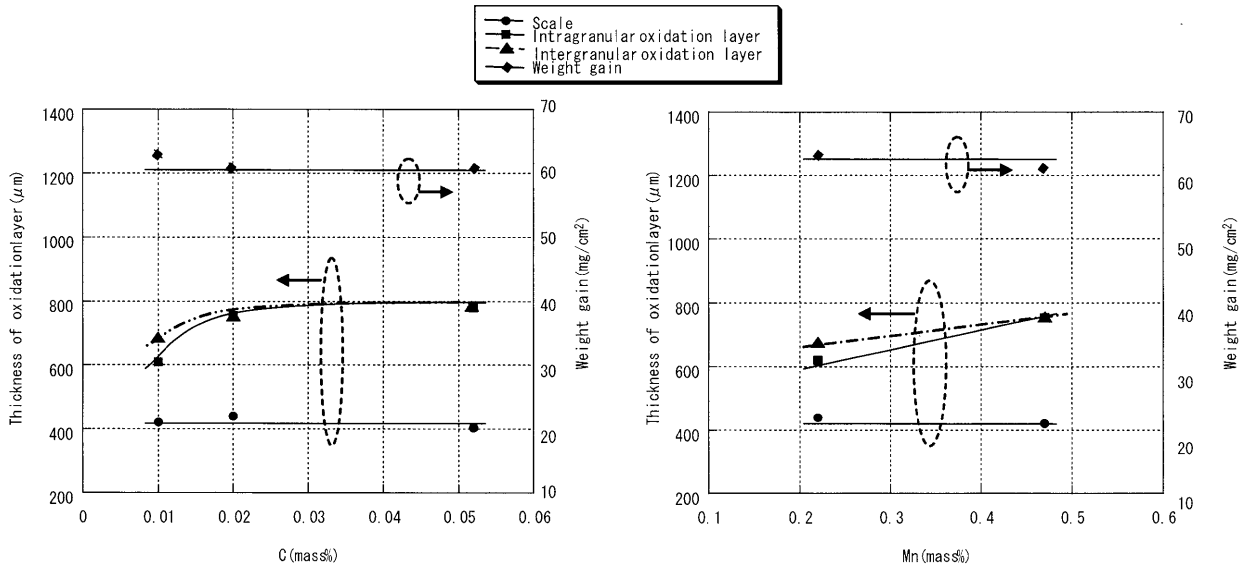


Fig. 5. Effects of C and Mn on oxidation behavior of 42% Ni, oxidation condition; 1200°C, 2 h.

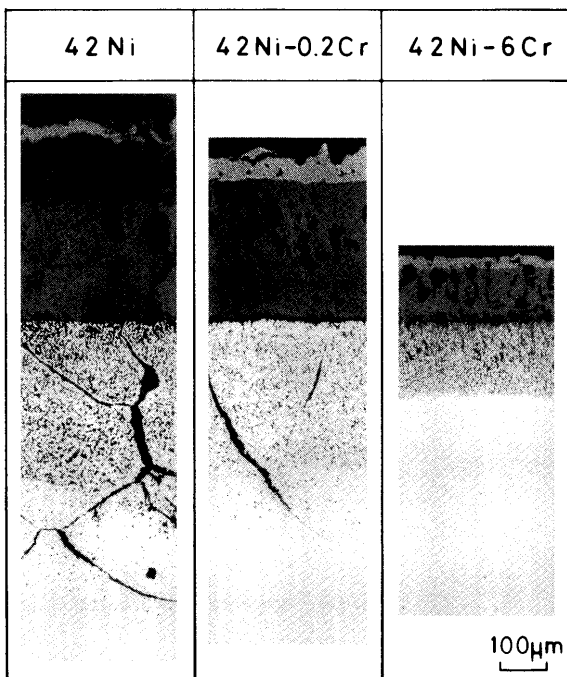


Fig. 6. Change of oxidation layers by the addition of Cr in 42% Ni, oxidation condition; 1200°C, 2 h.

の各酸化層厚さは同一加熱条件温度においてはほぼ同じ厚さを示している。

また、Fig. 4に1200°C酸化における各酸化層厚さの時間による変化を示す。この場合も各酸化層の厚さは酸化増量とほぼ同じ傾向で変化している。

### 3.2 高温酸化に及ぼす副次成分の影響

高温酸化に及ぼす副次成分(C, Mn, Cr)の影響を調べた。Fig. 5にCおよびMnの影響を示す。いずれの元素の場合でも酸化増量は変化しないが、粒界および粒内の各酸化層はそれら元素の添加量の増加にともない漸増する傾向がみられる。

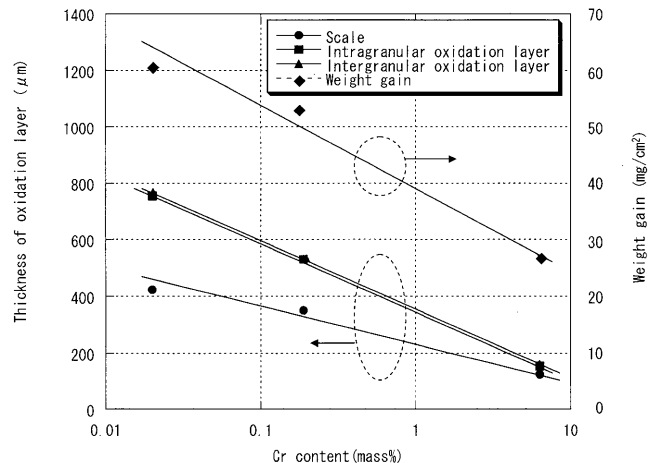


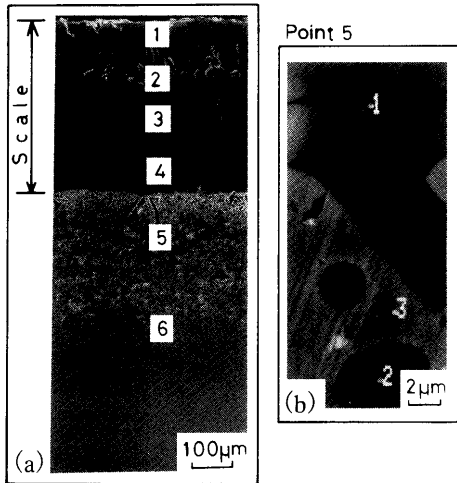
Fig. 7. Effects of Cr on oxidation behavior of 42% Ni, oxidation condition; 1200°C, 2 h.

これに対してCrの影響を調べた結果をFig. 6およびFig. 7に示す。Crの場合、酸化増量および各酸化層厚さは共に減少傾向を示し、0.2% Cr添加により約30%、6% Cr添加により約80%の粒界、粒内酸化層の低減効果がみられた。

### 3.3 酸化層の元素分析

42% Ni合金において特に酸化挙動に違いがみられたCr添加材について外部スケール、内部各酸化層のEDXによる点分析による酸化層の元素分析を行った。

まず、ベース材(No. 1)の分析結果をFig. 8に示す。図中の酸化層各層の分析結果から、外部スケール(ポイント1)ではFeの酸化物が主体で、これらは元素重量比から、 $Fe_2O_3$ に近い組成である。内層(ポイント2~4)になると、Ni酸化物も生成されている。粒界酸化層(ポイント5-1)はスケール内層とほぼ同じで、大半のFe酸化物と少量のNi酸化物からなっている。一方、粒内酸化粒子(ポイント5-2)では、Fe酸化物を主体に、さらにNi酸化物がやや



Chemical composition of oxidation layers and matrix(mass%)

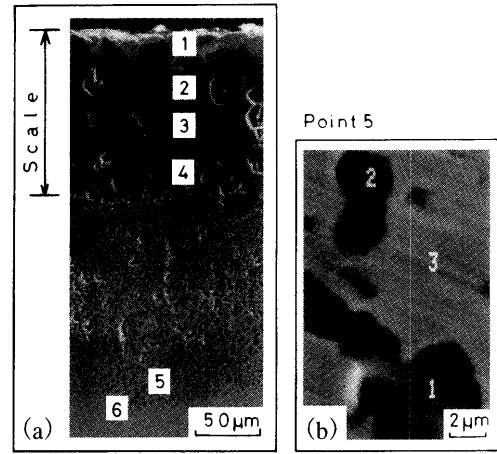
Point	Fe	Ni	Cr	Si	Mn	Al	O
1	66.9	0.0	0.0	0.2	0.0	0.1	32.4
2	60.8	4.9	0.0	0.1	0.4	0.3	33.2
3	64.4	1.7	0.0	0.2	0.8	0.4	32.4
4	59.5	6.3	0.0	0.7	0.4	0.3	32.8
5-1	61.2	2.9	0.0	0.8	0.1	0.4	34.6
5-2	64.2	5.3	0.0	0.8	0.5	0.4	28.7
5-3	15.9	81.6	0.1	0.4	0.0	0.2	0.0
6	22.6	4.6	0.0	11.9	24.2	3.1	33.4

Fig. 8. SEM images of oxidation layers of 42% Ni (No. 1), oxidation condition, 1200°C, 2 h. (a) Analyzed points in oxide layers, (b) high magnification image at point 5.

多くなっている。ポイント6のようにマトリックス内部側で、酸化の比較的初期にあたる小さな粒子ではさらにSi, MnおよびAlの酸化物も検出されている。また、粒内酸化粒子近傍(ポイント5-3)では、合金組成に比べ、Feの欠乏とNiの濃化が生じており、上述した粒界、粒内酸化でのFeの選択酸化に起因した成分変化に対応している。

6% Cr材(No. 6)の分析結果をFig. 9に示す。本合金の外部スケールは最外層を除き、ベース材(No. 1)よりもNi酸化物が多くなっている。反面、Cr酸化物がほとんど生成されていないことが注目される。一方、粒界および粒内酸化部ではCr酸化物が多く生成され、Crの検出濃度は合金の平均Cr量の5倍近くにも達している。また、ポイント6のようにマトリックス内部側で、酸化の比較的初期にあたる小さな粒子ではCrの濃化に加えて、Si, MnおよびAlの酸化物も検出されている。また、内部酸化近傍のマトリックスではCrの欠乏、Niの濃化がみられる。

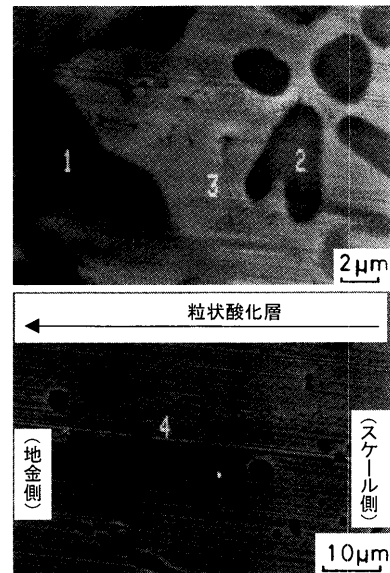
ところで、酸化の程度が減少していた0.2% Cr材(No. 5)についても内部酸化部のEDXによる点分析を行なった。Fig.10に分析結果を示す。酸化が進行した粒界、粒内酸化部(それぞれポイント1および2)では、ベース材よりもわずかにCr濃度が高く、Fe酸化物を主体にNi酸化物と少量のCr酸化物が生成されていると考えられる。しかし、内部酸化層の最前線付近で生成される粒内酸化物(ポイン



Chemical composition of oxidation layers and matrix(mass%)

Point	Fe	Ni	Cr	Si	Mn	Al	O
1	68.7	0.0	0.1	0.3	0.0	0.1	30.6
2	53.1	12.9	0.0	0.3	0.2	0.2	33.2
3	53.1	13.6	0.0	0.1	0.3	0.3	32.3
4	51.7	14.3	0.3	0.2	0.1	0.3	32.9
5-1	36.2	1.5	27.9	0.5	0.5	0.3	32.9
5-2	30.6	6.2	29.7	1.6	0.5	0.9	30.3
5-3	30.9	64.3	1.1	0.2	0.2	0.6	0.0
6	33.9	21.0	23.7	1.1	0.7	1.0	18.3

Fig. 9. SEM images of oxidation layers of 42%Ni-6%Cr (No. 6), oxidation condition; 1200°C, 2 h. (a) Analyzed points in oxide layers, (b) high magnification image at point 5.



Chemical composition of oxidation layers and matrix(mass%)

Point	Fe	Ni	Cr	Si	Mn	Al	O
1	65.2	1.6	0.8	0.8	0.7	0.1	30.7
2	56.6	10.3	0.7	0.5	0.5	0.5	30.7
3	20.3	75.2	0.1	0.3	0.1	0.5	0.0
4	23.2	5.3	1.8	12.3	25.7	0.9	30.7

Fig. 10. SEM images of oxidation layers of 42%Ni-0.2%Cr (No. 5), oxidation condition; 1200°C, 2 h. (a) Analyzed points in oxide layers, (b) high magnification image at point 5.

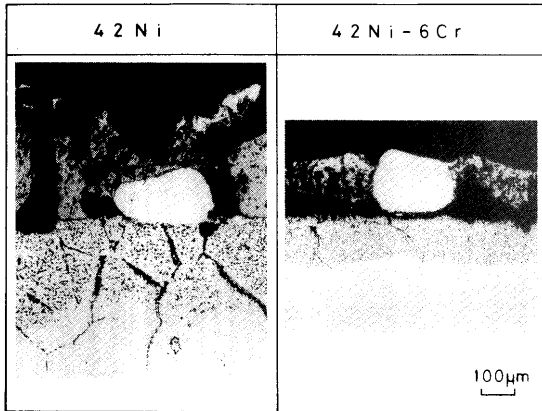


Fig. 11. Marker test of 42% Ni (No. 1) and 42%Ni-6%Cr (No. 6).

ト4)ではCrが1.8%と合金含有量の9倍近く検出されており、0.2%という微量Cr含有でも、Crの顕著な選択酸化の生じることが明らかになった。

#### 4. 考察

以上より、42% Ni合金の酸化増量、酸化層厚さは温度の影響が大きく、成分の影響としてはCrが注目された。以下、本合金の高温酸化の酸化層生成機構をマーカー試験、速度論の観点より検討した。

##### 4.1 マーカー試験

ベース材および6% Cr添加材の酸化層の生成機構を調べるため、マーカー試験とEDXによる酸化層の面分析を行った。マーカー試験はサンプル素材表面に白金線を溶着し、酸化実験後のサンプルの元の表面の位置を確認するものである。

Fig.11に各供試材の1200°Cで2h酸化後のマーカー試験結果を示す。ベース材および6% Cr添加材とも、外部スケールとマトリックス界面は元の供試材の表面に一致している。松野らによると、Niを5~50%含有するFe-Ni合金の表層スケール中に生成する酸化物はFeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であり、これらの酸化物の生成はFeイオンの拡散過程を律速段階として成長するとしている<sup>2)</sup>。また、新居によると酸化皮膜中を金属イオンが拡散して皮膜が外向きに成長していく場合には、合金中に空孔が残り、これらが酸化皮膜/合金界面に凝集してポイドを作るとされている<sup>6)</sup>。本研究におけるFig. 2およびFig. 6の外部スケールと合金の界面において観察されるポイドは酸化皮膜の外向きへの成長を示唆するものと考えられる。

Fig.12, Fig.13にベース材および6% Cr添加材の1200°Cで2h酸化後の供試材表面近傍断面のEDXによる面分析結果を示す。ベース材では、外部スケール層において高濃度のFeが検出されており、反面、内部酸化層ではFeの欠乏とNiの若干の濃化がみられる。また、6% Cr添加材の場合も

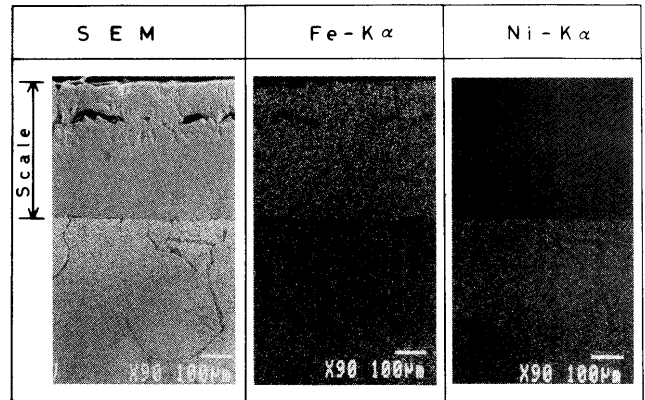


Fig. 12. X-ray images of oxidation scale by EDX analysis, 42% Ni (No. 1), oxidation condition; 1200°C, 2 h.

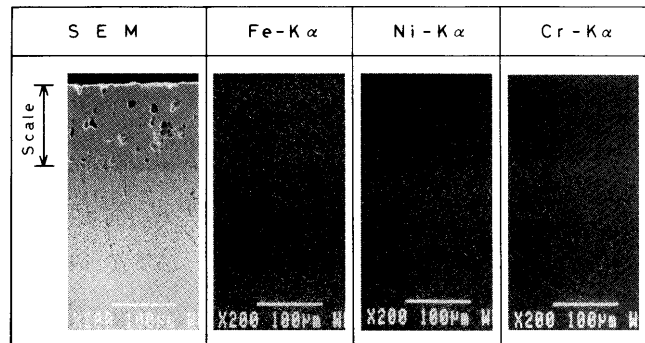


Fig. 13. X-ray images of oxidation scale by EDX analysis, 42%Ni-6%Cr (No. 6), oxidation condition; 1200°C, 2 h.

ベース材とほぼ同じ傾向を示すが、外部スケール層のNi濃度がやや高くなっている。

以上のことから、ベース材および6% Cr添加材の外部スケールは、マトリックスからFe(一部Ni)が支配的に外方拡散することにより生成されると考えられる。

##### 4.2 42% Ni合金の高温酸化の速度論

合金の高温酸化において、合金表面が緻密な酸化皮膜に覆われ、皮膜の成長がこの中の金属イオンまたは酸素イオンの拡散により進行するモデルでは、酸化速度は一般に放物線則に従う<sup>6)</sup>。すなわち

$$d^2 = kp \cdot t \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $d$ は酸化膜厚さ(cm)、 $kp$ は放物線速度定数( $\text{cm}^2/\text{s}$ )、 $t$ は時間(s)である。

本合金の酸化機構を明らかにするため、ベース材および6% Cr添加材の外部スケール厚さ $d^2$ を保持時間 $t$ に対してプロットしてみた。結果をFig.14およびFig.15に示す。いずれの供試材においても直線関係が得られており、従来から明らかにされていること<sup>2-4)</sup>に一致しており、放物線則に従って成長していることを示している。

Fig.14およびFig.15において各温度での直線の傾きより求めた放物線速度定数 $kp$ の対数を絶対温度の逆数 $1/T$ でプ

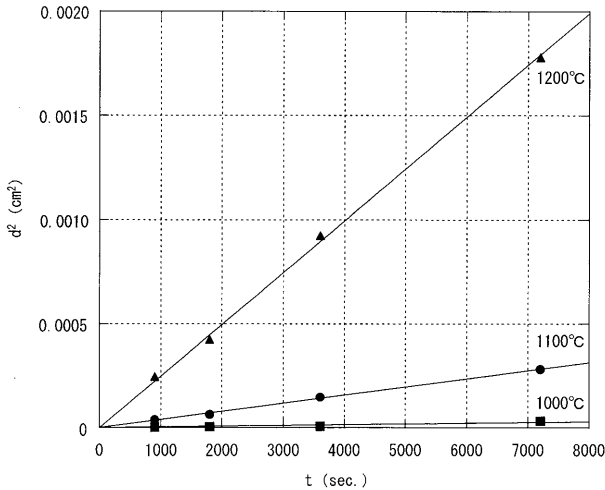


Fig. 14. Oxidation kinetics of 42% Ni (No. 1).

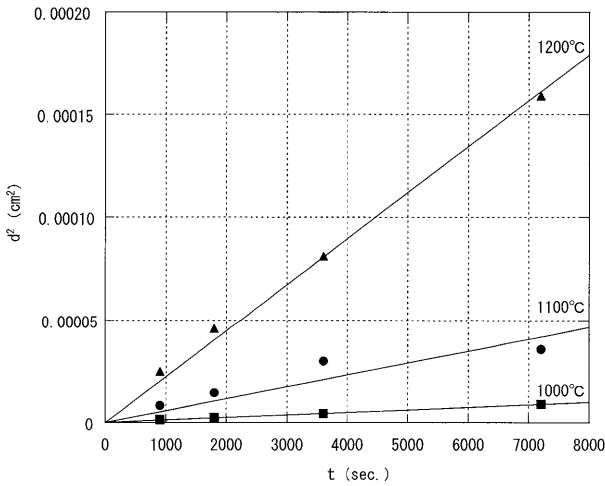


Fig. 15. Oxidation kinetics of 42%Ni-6%Cr (No. 6).

ロットした結果を Fig.16 に示す。ベース材および6% Cr 添加材の  $k_p$  の値は低温ほど小さくなるが、同一温度でみて6% Cr 添加材の方が小さい  $k_p$  値を示している。 $k_p$  は金属イオンの酸化物中での拡散係数に比例しており<sup>6)</sup>、各供試材の酸化速度の差は、定性的な傾向として、形成される酸化物とその中の金属イオンの拡散速度を示す  $k_p$  に基づいて生じると理解される。ちなみに Table 2 に 1000°C における各酸化物の金属イオンの拡散係数を示す<sup>6)</sup>が、ベース材に比べて6% Cr 添加材では EDX 分析などから Fe 酸化物 (FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) に加え、拡散係数の小さい NiO や NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のスピネル型酸化物の形成の可能性も考えられるため、 $k_p$  が小さくなっていることが考えられる。

さて、Fig.16 においてベース材および6% Cr 添加材の  $k_p$  と  $1/T$  の関係から求めた直線の傾きを用いて、Arrhenius の式に従い  $k_p = k_0 \exp(-Q/RT)$  ( $R$ : 気体定数,  $T$ : 絶対温度,  $k_0$ : 定数,  $Q$ : 見かけの活性化エネルギー) としたときの  $Q$  の値を求めた。ベース材および6% Cr 添加材の  $Q$  はそれぞれ、約 72 kcal/mol, 約 56 kcal/mol である。これらの値は、

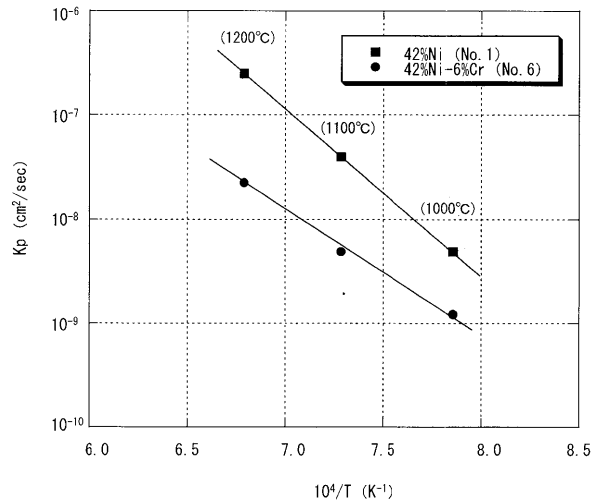


Fig. 16. Parabolic rate constant  $k_p$  for the scale thickness vs. reciprocal temperature for 42% Ni (No. 1) and 42%Ni-6%Cr (No. 6).

Table 2. Diffusion coefficient of metallic ion in oxide (1000°C).

Oxide	Diffusion coefficient (cm <sup>2</sup> /sec)
FeO	$9 \times 10^{-8}$
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$2 \times 10^{-9}$
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$2 \times 10^{-15}$
NiO	$1 \times 10^{-11}$
NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ni: $1.4 \times 10^{-13}$ , Cr: $2.8 \times 10^{-13}$

Fe 酸化物中の Fe イオンの拡散のための活性化エネルギー (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中の Fe の拡散のための活性化エネルギーはそれぞれ、53.9 kcal/mol, 112 kcal/mol<sup>7)</sup>) とは必ずしも一致しないが、これは本研究により得られた外部スケールには Fe 系ばかりでなく Ni 系酸化層なども含まれているため、または外部スケール直下に形成される Ni 富化層の影響があるためと考えられる。

また、ベース材において粒界酸化層の生成においても放物線則に従うことが確認されたため、Fig.16 と同様に粒界酸化層の方物線速度定数  $k_p$  の対数を絶対温度の逆数  $1/T$  でプロットした。結果を Fig.17 に示す。 $k_p$  と  $1/T$  の関係から求めた直線の傾きを用いて、Arrhenius の式に従うとして求めた見かけの活性化エネルギー  $Q$  の値は約 61 kcal/mol であった。松野らによると、Fe-Ni 合金中の酸素が浸透する活性化エネルギーは 50~60 kcal/mol であり<sup>3)</sup>、本研究で求めた活性化エネルギー  $Q$  の値 (約 61 kcal/mol) は、この結果に近く、本合金の粒界酸化層の生成は酸素の拡散に律速されているものと推定された。

#### 4.3 酸化層の生成機構

以上より、42% Ni 合金の高温酸化における酸化層の生成機構を Fig.18 に模式的に示した。

Cr 無添加材の場合、加熱時にマトリックス表面より Fe イオンが外方拡散し、O と結合することにより Fe 酸化物が生成され、外部スケールを形成する。そののちは、マト

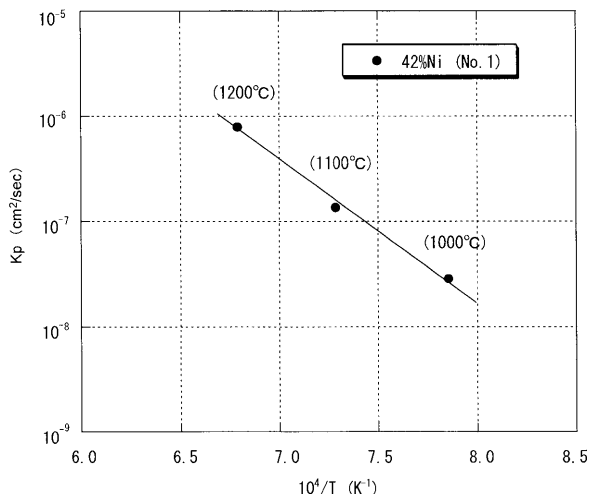


Fig. 17. Parabolic rate constant  $k_p$  for the intergranular oxidation layer vs. reciprocal temperature for 42% Ni (No. 1).

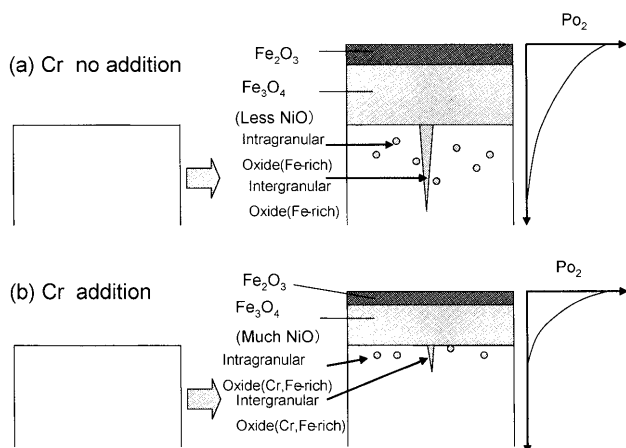


Fig. 18. Mechanism controlling the high temperature oxidation of 42% Ni alloy.

リックス内部よりFeイオンが外部スケール中を外方に向かって拡散しOと結合することでFe酸化物が生成され、外部スケール厚さは増加する。外部スケールの生成と同時に外部スケール表面からマトリックス内部まで各々の深さ方向の位置では酸素分圧に分布ができるため、各位置での酸素分圧に応じて存在が安定な酸化物が形成される。特にマトリックス内部では、拡散が速い粒界部分よりOが内方拡散により合金中に浸透し、比較的高い酸素分圧のためFe酸化物が選択的に生成される。同時に結晶粒内からもOが内方拡散し、粒内酸化物も形成される。

一方、Cr添加材の場合、各酸化層の生成過程はCr無添加材と基本的に同じであるが、異なる点は、酸化層中に拡散係数が比較的小さいCr酸化物やNi酸化物が生成されることであり、これらの酸化物の形成がFeの外部拡散を抑制し、外部酸化速度の低下をもたらし、外部スケール厚さ

が薄くなるものと考えられる。また、平衡解離圧の低いCr酸化物<sup>6)</sup>がマトリックスに生成されるためその内側での酸素分圧がCr無添加材より低くなり、酸素分圧の勾配(減少の度合い)がCr無添加材に比べて大きく、内部酸化層厚さも薄くなることも要因として効いているものと考えられる。

## 5. 結言

42% Ni合金の高温酸化に及ぼす添加元素の影響を調べ、以下の結果を得た。

(1) 本合金の高温酸化は放物線則に従ったが、外部酸化に加え、同等な厚さの粒界酸化および粒内酸化からなる内部酸化が生じた。この高温酸化に対する温度の影響は大きく、1100°Cで2hの酸化においても厚さ約300 μmの外部および内部酸化層が生成された。

(2) Crの高温酸化に及ぼす影響は著しく、Cr無添加(0.02% Cr)に比べて粒内酸化層厚さでみて、0.2%の微量Crで約3割、6% Cr添加で約8割の酸化抑制がそれぞれみられた。

(3) 本合金の外部スケール外層はFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に近い組成のFe酸化物からなり、マトリックス界面内側では、さらに少量のNi酸化物も形成されていた。マーカー試験から本合金の連続酸化皮膜は元のマトリックス外面に生成されており、Feを中心とする金属イオンの酸化膜中での外方拡散律速で高温酸化が進行すると推定された。

(4) 6% Cr添加材の高温酸化挙動もCr無添加材とはほぼ同じ機構で酸化が生じている。しかし、Cr無添加材の内部酸化部はFeを主体に少量のNi酸化物からなり、内部酸化の最前部では、Si, MnおよびAlの酸化物も生成されていたのに対して、6% Cr添加材の内部酸化部はFeとほぼ同量のCr酸化物が形成されていた。このCrの選択酸化とそれによるマトリックス界面での酸素分圧の低下、外部酸化膜中のNi酸化物の増加、またそのための金属イオンの拡散抑制作用などにより高温酸化が抑制されると考えられた。

## 文 献

- 1) Y.Yamazaki, S.Kusahiraki and T.Oota: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 250.
- 2) F.Matsuno, S.Nishikida and T.Harada: *Tetsu-to-Hagané*, **67** (1981), 2029.
- 3) F.Matsuno and S.Nishikida: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 301.
- 4) K.Kusahiraki, H.Toki, T.Ishiguro and T.Ooka: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 871.
- 5) M.Tsuda and R.Nemoto: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 729.
- 6) K.Nii: *Corros. Eng. (Jpn.)*, **26** (1977), 389.
- 7) 鉄鋼便覧I, 日本鉄鋼協会編, 丸善, 東京, (1981), 586.