High-temperature oxidation of NiCr alloys with small amounts of rare earth elements (Y, Lu)

微量の希土類元素 (Y, Lu) を添加した NiCr 合金の高温酸化

Tadaaki AMANO, Takahiro ANDO, Takumi HATAKEYAMA and Masato TSUCHIYA

Department of Materials Science and Engineering, Shonan Institute of Technology

Tsujido-Nishikaigan, Fujisawa, Kanagawa 251-8511, Japan

TEL: +81-466-30-0225 FAX: +81-466-30-0225 e-mail: amano@mate.shonan-it.ac.jp

Kazuo OBARA and Toetsu SHISHIDO

Institute for Materials Research, Tohoku University

2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan

(Received 28, January 2008 Accepted 20, June 2008)

High-temperature oxidation behavior of Ni-20Cr alloys with small amounts of rare earth elements (Y, Lu) was studied in oxygen for 18ks at 1473K, by mass gain measurements, observation of surface appearance, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The mass gains of the Ni-20Cr alloys with rare earth elements decreased with increasing Y and Lu up to 0.5%. The outermost continuous scale on Ni-20Cr alloy consists of NiO which is a planar morphology. On the other hand, the scale on Ni-20Cr-0.5Y (Lu) alloys consists of Cr₂O₃ which is a fine granular morphology.

Keywords : Oxidation, NiCr, Y, Lu, Scale morphology

I. INTRODUCTION

クロミア生成耐熱合金は表面にクロミアの連続層を生成し、その後の酸化速度を著しく低減することから実用に供されている。耐熱合金の耐高温酸化性を改善するためには酸化速度を低減し、スケールの密着性を改善することが重要である。著者らはクロミア生成耐熱合金の耐高温酸化性改善の基礎的知見を得るために 1) Al、Si、希土類元素等の活性元素の添加、¹⁻¹⁰ 希土類元素酸化物の coatings¹¹ 等の研究を実施してきている。本研究ではクロミア生成耐熱合金である Ni-20Cr 合金およびこれに微量の希土類元素 (Y または Lu) を添加した合金の高温酸化挙動について明らかにする。

SAS Award (Prize for an Excellent Work) was given in this paper presentation as Poster Presentation at the 2007 SAS Intelligent Symposium.

II. METHODS AND MATERIALS

Ni-20Cr およびこれに微量の希土類元素を添加した Ni-20Cr-(0.05, 0.1, 0.2, 0.5)Y(Lu)合金をアーク溶解法で溶製後、熱間・冷間圧延し、その後約 10 x 20 x 0.5mm³ の板状試片を作成した。次いで耐水研磨紙 (#1500) により研磨し、アルコール中で超音波洗浄後供試材とした。酸化実験は酸素中 1473K で 18ks 間実施した。酸化後各合金の質量増加量を測定し、外観を観察した。次いで X 線回折 (XRD) によるスケールの結晶相の同定、走査型電子顕微鏡 (SEM) によるスケール表面およびスケール/合金界面の形態観察等を行った。

III. RESULTS AND DISCUSSION

III-A. Mass gain and oxide adherence

Fig.1 に各合金の質量増加量を示す。Ni-20Cr 合金の質量増加量は $4.4 \times 10^{-2} \text{kg/m}^2$ であった。一方、Ni-20Cr-(0.05-0.5)Y および Ni-20Cr-(0.05-0.5)Lu 合金の質量増加量は両

Fig. 1. Mass gain of Ni-20Cr, Ni-20Cr-(0.05-0.5)Y and Ni-20Cr-(0.05-0.5)Lu alloys exposed to oxygen for 18 ks at 1473 K. (a) Ni-20Cr; (b) Ni-20Cr-0.05Y; (c) Ni-20Cr-0.1Y; (d) Ni-20Cr-0.2Y; (e) Ni-20Cr-0.5Y; (f) Ni-20Cr-0.05Lu; (g) Ni-20Cr-0.1Lu; (h) Ni-20Cr-0.2Lu; (i) Ni-20Cr-0.5Lu.

者とも Y または Lu 添加量の増加とともに低減し、Ni-20Cr-0.5Y および Ni-20Cr-0.5Lu 合金のそれらはそれぞれ 0.8 および $0.6 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^2$ であった。酸化後スケール表面の外観を観察した。Ni-20Cr 合金のスケール表面は光沢のある dark gray であった。一方、Ni-20Cr-(0.05-0.5)Y および Ni-20Cr-(0.05-0.5)Lu 合金のそれらはいずれも光沢のない dark gray であった。

Table 1 に合金表面に生成したスケールの密着性について示す。Ni-20Cr 合金ではスケールの剥離が生じていた。Y または Lu 添加合金でもスケールは剥離したが、これら希土類元素の添加量の増加とともに密着性が改善される傾向があり、その傾向は特に Ni-20Cr-0.5Y 合金で著しかった。

Table 1. Summary of surface features of the scales on Ni-20Cr, Ni-20Cr-(0.05-0.5)Y and Ni-20Cr-(0.05-0.5)Lu alloys exposed to oxygen for 18 ks at 1473 K.

Alloy	
Ni-20Cr	×
Ni-20Cr-0.05Y	×
Ni-20Cr-0.1Y	△
Ni-20Cr-0.2Y	△
Ni-20Cr-0.5Y	◎
Ni-20Cr-0.05Lu	×
Ni-20Cr-0.1Lu	×
Ni-20Cr-0.2Lu	△
Ni-20Cr-0.5Lu	○

◎: not spalled; ○: faintly spalled; △: slightly spalled; ×: some spalled.

III-B. X-ray diffraction (XRD)

Table 2 に各合金表面に生成したスケールの X 線回折による同定結果を示す。合金表面に生成したスケールをそのまま表面より調査した。Ni-20Cr 合金では NiO が支配的であり、少量の Cr_2O_3 および微量の NiCr_2O_4 が検出された。Ni-20Cr-(0.05-0.5)Y 合金では Y 添加量の増加とともに Cr_2O_3 のピーク強度が増し、Ni-20Cr-0.2Y および Ni-20Cr-0.5Y 合金では Cr_2O_3 のみが確認された。Ni-20Cr-(0.05-0.5)Lu 合金でも Lu 添加量の増加とともに Cr_2O_3 のピーク強度は増すものの、その傾向は Y 添加合金の場合より幾分小さく、Ni-20Cr-0.5Lu 合金で Cr_2O_3 のみが確認された。

Table 2. Oxides determined by X-ray diffraction of Ni-20Cr, Ni-20Cr-(0.05-0.5)Y and Ni-20Cr-(0.05-0.5)Lu alloys exposed to oxygen for 18ks at 1473K.

Alloy	Oxides		
Ni-20Cr	NiO (vs)	Cr_2O_3 (w)	NiCr_2O_4 (vw)
Ni-20Cr-0.05Y	NiO (s)	Cr_2O_3 (m)	NiCr_2O_4 (vw)
Ni-20Cr-0.1Y	Cr_2O_3 (s)	NiO (vw)	NiCr_2O_4 (vw)
Ni-20Cr-0.2Y	Cr_2O_3 (s)		
Ni-20Cr-0.5Y	Cr_2O_3 (s)		
Ni-20Cr-0.05Lu	NiO (s)	Cr_2O_3 (w)	NiCr_2O_4 (vw)
Ni-20Cr-0.1Lu	NiO (s)	Cr_2O_3 (w)	NiCr_2O_4 (vw)
Ni-20Cr-0.2Lu	NiO (s)	Cr_2O_3 (s)	NiCr_2O_4 (vw)
Ni-20Cr-0.5Lu	Cr_2O_3 (s)		

vs: very strong s: strong, m: medium, w: weak, vw: very weak.

III-C. Scanning electron microscopy (SEM)

Fig. 2 に酸化後各合金表面に生成したスケールの表面形態を示す。Ni-20Cr 合金では Table 2 で示した X 線回折の結果からも明らかなように平滑な NiO 結晶粒が観察される。一方、他の合金表面ではいずれも粒状粒子が生成し、これは X 線回折の結果から主として Cr_2O_3 であると考えられる。その粒状粒子の大きさは Y および Lu 添加量の増加とともに小さくなり、Y と Lu 添加合金で比較すると Y 添加合金の方が幾分小さくなることわかる。

Fig. 3 に Ni-20Cr および Ni-20Cr-0.5Lu 合金上に生成したスケール断面を示す。Ni-20Cr 合金のスケール連続層は表面からスケール/合金界面に向かって順に NiO、 NiCr_2O_4 および Cr_2O_3 であり、それらの厚さはそれぞれ 16、8 および $12 \mu\text{m}$ であった。一方、Ni-20Cr-0.5Lu 合金ではスケール連続層として $4 \mu\text{m}$ の Cr_2O_3 が観察され、スケール/合金界面の粒界では LuCrO_3 あるいは Lu_2O_3 が点在していた。

Fig. 2. SEM micrographs of oxide scale on Ni-20Cr, Ni-20Cr-(0.05-0.5)Y and Ni-20Cr-(0.05-0.5)Lu alloys exposed to oxygen for 18ks at 1473K. (a) Ni-20Cr; (b) Ni-20Cr-0.05Y; (c) Ni-20Cr-0.1Y; (d) Ni-20Cr-0.2Y; (e) Ni-20Cr-0.5Y; (f) Ni-20Cr-0.05Lu; (g) Ni-20Cr-0.1Lu; (h) Ni-20Cr-0.2Lu; (i) Ni-20Cr-0.5Lu.

V. DISCUSSION

Ni-20Cr 合金に 0.5%までの希土類元素 (Y または Lu) を添加すると質量増加量はそれらの添加量の増加とともに低減した。Ni-20Cr 合金は例えば 1473K 酸素中では合金表面に NiO および Cr_2O_3 を生成する。¹² 酸化時間の経過により Cr_2O_3 連続層が生成するとその後の酸化速度は著しく低減するといわれている。Y や Lu 等の希土類元素の添加は Cr_2O_3 連続層の生成を促進することにより質量増加量が低減するものと考えられる。この原因として以下のことが考えられる。1) 原子半径の大きな希土類元素 (Y: 0.180nm, Lu: 0.174nm) の添加は合金中の Cr の外方拡散を促進し、そのため表面における Cr_2O_3 連続層の速やかな生成を助ける。¹³ 2) 希土類元素の酸化物生成自由エネルギー変化¹⁴ は NiO や Cr_2O_3 に比べて負に大きいので、希土類元素が合金表面や合金表面近傍の粒界に存在すると選択酸化されたり内部酸化物粒子を生成し、その周りでは Cr_2O_3 の生成が促進され、結果として Cr_2O_3 連続層の生成を促進するものと考えられる。これら 1) および 2) のどちらが支配的かはわからないが、両者の原因により酸化速度は低減するものと考えられる。

Ni-20Cr-0.5Y および Ni-20Cr-0.5Lu 合金上に生成したスケールの密着性が改善された。このことは両者とも質量増加量が小さいこと、並びに希土類酸化物および希土類複合酸化物が合金内に突き出す、いわゆる”keying effect”^{2-5, 7, 15} によりスケールの密着性が改善されたのであろう。

Fig. 3. SEM micrographs of cross-section of oxide scale on (a) Ni-20Cr and (b) Ni-20Cr-0.5Lu alloys exposed to oxygen for 18ks at 1473K.

Y と Lu の添加効果の差異は僅かであり、これら添加合金上に生成した Cr_2O_3 粒子の大きさが Y 添加合金で幾分小さいことがわかった。このことはこれら希土類元素の原子半径、酸化物生成自由エネルギー変化、合金中の金属間化合物、複合酸化物等の差異に依存するものと考えられるが、今後検討されねばならない。

V. CONCLUSION

クロミア生成耐熱合金である Ni-20Cr およびこれに微量の希土類元素 (Y, Lu) を添加した合金の酸素中 1473K で 18ks 間の高温酸化実験を実施し、以下のような結果を得た。

1 Ni-20Cr 合金に微量の希土類元素(Y, Lu)を添加すると質量増加量はその添加量 (0.05-0.5%) の増加とともに低減した。

2 Ni-20Cr 合金の連続スケール層は表面より合金内部に向かって Cr_2O_3 、 NiCr_2O_4 、 Cr_2O_3 の順であった。

3 Ni-20Cr-0.5Lu 合金の連続スケール層は Cr_2O_3 のみであり、 Cr_2O_3 /合金界面の粒界では LuCrO_3 あるいは Lu_2O_3 が点在している。

4 希土類元素添加合金上に生成した Cr_2O_3 の表面形態観察より、 Cr_2O_3 粒子の粒径の大きさはその添加量の増加とともに小さくなり、Y 添加の方が Lu 添加より幾分小さいことがわかった。

ACKNOWLEDGEMENTS

本研究をまとめるにあたりご協力いただいた湘南工科大学佐藤剛氏、並びに大山裕嗣氏に感謝致します。

REFERENCES

- ¹ S. Yajima, Y. Saito and T. Amano, *Denki Seiko*, 45, 144(1974).
- ² Y.Saito, K. Kiri, S. Tanabe, T. Amano and S. Yajima, *Ko-on Gakkaishi*, 1, 46(1975).
- ³ Y.Saito, K. Kiri, T. Kimura, T. Amano and S. Yajima, *J. Japan Inst. Metals*, 39, 1110(1975)
- ⁴ T. Amano, S. Yajima, T. Kimura and Y. Saito, *Boshyoku Gijutsu*, 24, 21(1975).
- ⁵ T. Amano, *J. Japan Inst. Metals*, 21, 721(1980).
- ⁶ T. Amano, S. Yajima and Y. Saito, *Trans. Japan Inst. Metals*, 26, 433(1985).
- ⁷ Y. Saito, T. Maruyama and T. Amano, *Mater. Sci. Eng.*, 87, 275(1987).
- ⁸ T. Amano and A. Itoh, *Applied Surface Science*, 60/61, 677(1992).
- ⁹ T. Amano and T. Taguchi, *J. of Alloys and Compounds*, 193, 20(1993).
- ¹⁰ T. Amano and O. Momose, *Corrosion Science*, 35, 885(1993).
- ¹¹ T. Amano, K. Michiyama and S. Takehana, *Proc. of 3rd TSSP*, 399(Tokyo, 1995).
- ¹² G. R. Wallwork and A. Z. Hed, *Oxid. Metals*, 3, 229(1971).
- ¹³ H.Horn, *Z.Metallkde*, 40, 73(1940).
- ¹⁴ K. A. Gschneidner, Jr, N. Kippenhan and O. D. McMasters, *Thermochemistry of the Rare Earths*, Report IS-RIC-6 (Iowa State University, Ames, IA) (1973).
- ¹⁵ B. Lustman, *Trans. AIME*, 188, 995(1950).