High-temperature oxidation of Cr_2S_3

Cr_2S_3 の高温酸化

Tadaaki AMANO, Masako SATO, Daisuke DOI and Masayuki HASHIMOTO

Department of materials science and ceramic technology, Shonan Institute of Technology,

1-1-25, Tsujido-Nishikaigan, Fujisawa, Kanagawa, 251-8511 JAPAN

TEL:81-466-34-4111 (EX. 366), FAX:81-466-36-1594, E-mail:amano@mate.shonan-it.ac.jp

Akira OKUBO

IMR, Tohoku University, 1-1, Katahira 2chome, Aoba-ku, Sendai, 980-8577 JAPAN

TEL:81-22-215-2357, FAX:81-22-215-2107

(Received 14, November 1998 Accepted 12, June 1999)

High-temperature oxidation of sintered Cr_2S_3 was studied for 18.0ks in oxygen at different temperatures from 773 to 1673K. Mass change of the Cr_2S_3 decreased with increasing temperature of oxidation and decreased gradually after oxidation at more than 973K. Identified oxide in the Cr_2S_3 was only Cr_2O_3 . Amount of Cr_2O_3 increased with increasing temperature of oxidation.

Keywords : Cr_2S_3 , Oxidation, Spark plasma sintering

I. INTRODUCTION

耐熱合金上に生成する酸化皮膜は冷却過程でしばしば剥離する。著者らは Al_2O_3 生成耐熱合金の高温酸化におよぼす硫黄の影響について調べてきた。¹⁴ その結果、171ppm 硫黄含有合金では 1473K、18.0ks 間酸化で生成する酸化皮膜はその密着性が改善されるという新しい知見を得た。密着性改善の原因の一つとして、酸化皮膜/合金界面における微細な Cr 硫化物粒子の生成が挙げられる。

本研究では放電プラズマ焼結法により作製した Cr_2S_3 焼結体の高温酸化実験を酸素中 773~1673K で 18.0ks 間行い、その高温酸化挙動を明らかにした。

II. EXPERIMENTAL

放電プラズマ焼結機により Cr_2S_3 の粉末を焼結ダイに装填しカーボンではさみ上下のパンチ棒により加圧し、このパンチ棒間に直流の大電流を流し高温に加熱して Cr_2S_3 を作製した。ついで約 5mm×5mm×1mm または 10mm×10mm×1mm に切断し、さらにエメリー紙およびダイヤモンドペーストを用いて表面を鏡面仕上げし、アルコール中で超音波洗浄後、供試材とした。酸化は酸素中、773 から 1673K で 18.0ks 間行った。酸化後の試料について質量変化量を測定し、外観を観察した。また、X 線回折装置を用いて酸化皮膜の結晶相を明らかにし、SEM (Scanning Electron Microscope) を用いて酸化皮膜の形態を観察した。また、EPMA (Electron Probe X-ray Microanalyzer) による酸化皮膜/合金界面の組成分析を試みた。

III. RESULTS

Figure 1 に 773 から 1673K 酸化の質量変化量を示す。773 から 973K では酸化温度の上昇とともに質量変化量は大き

きく減少の傾向を示した。また 973K 以上では、質量変化量はわずかに負に大きくなる傾向を示した。試料の大きさによる質量変化量の差異は認められなかった。

FIG. 1. Mass change of Cr_2S_3 oxidized in oxygen for 18.0ks at 773, 873, 923, 973, 1073, 1173, 1273, 1373, 1473, 1573 and 1673K.

Figure 2 に酸化後の試料の外観を示す。773 から 973K 酸化において試料表面はおおむね黒色であった。一方、1073K 以上の酸化では試料表面はほぼ緑色を示した。

X 線回折の結果より、表面に生成した酸化皮膜はいずれの酸化条件においても Cr_2O_3 が検出され、そのピーク強度は酸化温度の上昇とともに大きくなった。

FIG. 2. Surface appearance of Cr_2S_3 oxidized in oxygen for 18.0ks at (a) 773K, (b) 873K, (c) 923K, (d) 973K, (e) 1073K, (f) 1173K, (g) 1273K, (h) 1373K, (i) 1473K, (j) 1573K, (k) 1673K.

Figure 3 に酸化前, 1073, 1473 および 1673K 酸化後の Cr_2S_3 の表面形態を示す。1073K から酸化温度の上昇とともに焼結体中の空隙は大きくなり、また 1473K 以上の酸化では丸みのある酸化物粒子が増大した。

FIG. 3. Scanning electron micrographs of oxide scales on Cr_2S_3 oxidized in oxygen for 18.0ks at (a) before oxidation, (b) 1073K, (c) 1473K, (d) 1673K.

Figure 4 に Cr_2S_3 焼結体の酸化前の表面形態および X 線像を示す。微量の酸素が認められるものの X 線回折の結果を考慮すると Cr_2S_3 であることが確認された。

FIG. 4. Microstructure and X-ray images of surface of Cr_2S_3 before oxidation.

Figures 5 および 6 に Cr_2S_3 焼結体表面の 873 および 1073K 酸化における X 線像をそれぞれ示す。873K 酸化では少量の硫黄が存在するものの 1073K では硫黄はほとんど検出されなかった。このことから 873K 酸化では一部で酸化していない領域も存在するが、1073K 酸化では全体が Cr_2O_3 になっているものと考えられる。

FIG. 5. Microstructure and X-ray images of surface of Cr_2S_3 oxidized in oxygen for 18.0ks at 873K.

FIG. 6. Microstructure and X-ray images of surface of Cr_2S_3 oxidized in oxygen for 18.0ks at 1073K.

REFERENCES

- 1 T. Amano, Proc. 13th Int. Corrosion Congress, Paper 306, 1-5 (1996).
- 2 T. Amano, J. Advanced Science, **9**, 153, 154, 155 (1997).
- 3 T. Amano, T. Watanabe and K. Michiyama, J. Japan Inst. Metals, **61**, 1077 (1997).
- 4 T. Amano, T. Watanabe and K. Michiyama, Zairyo-to-Kankyo, **47**, 42 (1998).

Presented at '98 SAS Intelligent Symposium