Oxidation of Fe-20Cr-4Al alloys with small amounts of sulfur and reactive elements at 1573K

微量の硫黄および活性元素を添加した Fe-20Cr-4Al 合金の 1573K における長時間酸化

Tadaaki AMANO, Naoki SAKAI, Jun KAMEDA, Yasuhiro IWAZAKI and Akira HARA

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

Ko SASAKI

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

TEL:81-22-215-2173, FAX:81-22-215-2202

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

Oxidation of Fe-20Cr-4Al alloys with small amounts of sulfur and reactive elements was studied for 360ks in air at 1573K. Mass changes of the alloys with up to 185ppm of sulfur were $2.7 \sim 3.4 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^2$. Mass changes of the alloys with 1300 and 6300ppm of sulfur showed small values compared with the other alloys with sulfur. This result was in good agreement with spalling of oxide films on 1300 and 6300ppmS alloys. Mass changes of the alloys with sulfur and yttrium were $2.3 \sim 3.0 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^2$. On the other hand, mass changes of the alloys with sulfur and hafnium showed almost negative values because of marked spalling of oxide films on these alloys.

Keywords : Fe-20Cr-4Al, Sulfur, High temperature oxidation, Oxide adherence, Yttrium, Hafnium

I. INTRODUCTION

Fe-Cr-Al 系合金は電熱合金として古くから実用に供され、また近年、自動車の排ガス浄化装置用触媒担体として注目を浴びている。数%以上の Al を含む Fe-Cr 合金は酸素雰囲気中で 1300K 以上の高温にさらされると、合金表面に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を生成する。しかしながら、この $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は冷却過程でしばしば剥離する。この酸化皮膜の剥離の原因として、最近とくに酸化皮膜/合金界面に偏析する硫黄の影響が注目されている。¹⁻⁴

本研究では、微量の硫黄および活性元素を添加した Al_2O_3 生成 Fe-20Cr-4Al 合金を作製し、これらの合金を空气中、1573K で長時間の高温酸化実験を行い、硫黄および活性元素の挙動から、酸化皮膜の密着性改善について明らかにした。

II. EXPERIMENTAL

Al_2O_3 生成 Fe-20Cr-4Al (7, 53, 104, 171, 185, 1300 および 6300ppmS) 合金、185ppmS 合金に微量の Y を添加した Fe-20Cr-4Al (300, 800 および 3700ppmY) 合金および 185ppmS 合金に微量の Hf を添加した Fe-20Cr-4Al (500, 900, 1900 および 4300ppmHf) 合金をアーク溶解法により溶製し、その後、熱間・冷間圧延により約 0.5mm の厚さにし、ついで約 10mm×20mm の板状試片を作製した。さらに 1473K で 18.0ks 間の真空焼鈍を行い、合金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。酸化は空气中、1573K で 360ks 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。その後、酸化皮膜の結晶相を X 線回折装置を用いて明らかにし、酸化皮膜の形態を SEM を用いて観察した。酸化

皮膜の組成については EPMA を用いて、その表面、裏面および断面からの分析を試みた。

III. RESULTS

Figure 1 に各合金の質量変化量を示す。7 から 185ppm までの硫黄含有合金の質量変化量は $2.6 \sim 3.4 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^2$ であった。しかしながら、1300 および 6300ppm 硫黄含有

FIG. 1. Mass change of Fe-20Cr-4Al alloys with small amounts of sulfur and reactive elements oxidized for 360ks in air at 1573K. (a) 7ppmS, (b) 53ppmS, (c) 104ppmS, (d) 171ppmS, (e) 185ppmS, (f) 1300 ppmS, (g) 6300ppmS, (h) 300ppmY, (i) 800ppmY, (j) 3700 ppmY, (k) 500ppmHf, (l) 900ppmHf, (m) 1900ppmHf, (n) 4300ppmHf.

合金の質量変化量はこれらの合金と比べて小さかった。Y 添加合金の質量変化量は $2.3 \sim 2.9 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^2$ の間の数値を示した。一方、Hf 添加合金の質量変化量はほぼ負の値を示した。

Figure 2 に各合金の酸化後の外観を示す。硫黄含有合金では硫黄含有量の増加とともに酸化皮膜の剥離がおおむね増加し、とくに 1300 および 6300ppmS 合金で著しかった。硫黄含有合金で 1300 および 6300ppmS 合金の質量変化量が他の合金より小さかったのはこのことに帰する。Y 添加合金では酸化皮膜の剥離はほとんど認められなかった。Fe-20Cr-4Al 合金への活性元素の添加効果についてはすでに報告した。⁵ しかしながら、Hf 添加合金ではいずれの合金でも酸化皮膜の剥離が合金表面全体で生じた。Hf 添加合金の質量変化量が負であることはこのことに依存する。

FIG. 2. Surface appearance of Fe-20Cr-4Al alloys with small amounts of sulfur and reactive elements oxidized for 360ks in air at 1573K. (a) 7ppmS, (b) 53 ppmS, (c) 104ppmS, (d) 171ppmS, (e) 185ppmS, (f) 1300ppmS, (g) 6300ppmS, (h) 300ppmY, (i) 800 ppmY, (j) 3700ppmY, (k) 500ppmHf, (l) 900ppmHf, (m) 1900ppmHf, (n) 4300ppmHf.

X 線回折の結果より、合金表面に生成した酸化皮膜はいずれの合金でも $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が支配的であった。3700ppmY および 4300ppmHf 合金では $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ および HfO_2 がそれぞれ検出された。

SEM により各合金上に生成した酸化皮膜形態を観察した。硫黄含有合金では、いずれの合金でも網状組織を示した。一方、Y および Hf 添加合金ではいずれも網状組織は観察されず、おおむね平滑な表面形態を示した。

EPMA 観察より 3700ppmY および 4300ppmHf 合金上に生成した酸化皮膜表面では $5 \mu\text{m}$ 以下の粒状 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 粒子および $1 \mu\text{m}$ 以下の HfO_2 粒子がそれぞれ観察された。

Figure 3 に 6300ppmS 合金上に生成した酸化皮膜の裏面形態および X 線像を示す。表面が平滑な $20 \mu\text{m}$ 程度の Cr 硫化物粒子および多くの空隙が観察された。このように大きな Cr 硫化物粒子の生成が酸化皮膜の剥離に影響をおよぼすものと考えられるが、今後の検討を要する。

Figure 4 に 3700ppmY 合金の酸化後の試料断面における X 線像を示す。合金中に微量の Y 硫化物粒子が存在した。このことは Y が酸化皮膜の剥離に影響をおよぼすと考えら

れる硫黄と安定な Y 硫化物粒子を生成し、硫黄を合金中にとどめることを示唆している。その結果、Y の添加は酸化皮膜の密着性を改善するものと考えられる。

FIG. 3. Microstructure and X-ray images of underside of spalled oxide of 6300ppmS alloy oxidized for 360ks in air at 1573K.

FIG. 4. Microstructure and X-ray images of cross-section of 3700ppmY alloy oxidized for 360ks in air at 1573K.

REFERENCES

- ¹ Y. Ikeda, K. Nii and K. Yoshihara, Trans. of the Japan Inst. Met., Suppl., 207 (1983).
- ² T. Amano, T. Watanabe and K. Michiyama, J. Japan Inst. Metals, **61**, 1077 (1997).
- ³ T. Amano, T. Watanabe and K. Michiyama, Zairyo-to-Kankyo, **47**, 42 (1998).
- ⁴ T. Amano, A. Hara, T. Watanabe and K. Sasaki, Proc. 193rd Meetig of Electrochemical Society (1998), in press.
- ⁵ T. Amano, S. Yajima and Y. Saito, Proc. JIMIS-3, p 247 (1983).

Presented at '98 SAS Intelligent Symposium