Spalling of oxide scale on Al_2O_3 -forming heat-resistant alloys cooled in liquid nitrogen or air

液体窒素または空気中で冷却した Al_2O_3 形成耐熱合金の酸化皮膜の剥離

Tadaaki AMANO, Daisuke KAN, Tomokazu HIGAKI, Akira HARA and Naoki SAKAI

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

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

TEL:81-466-30-0225, 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:81-22-215-2799

(Received 15, November 1999 Accepted 2, March 2000)

Spalling of oxide scale on Al_2O_3 -forming heat-resistant alloys cooled in liquid nitrogen or air was studied by mass change measurements, observation of surface appearance of the alloys, X-ray diffraction, scanning laser microscopy, scanning electron microscopy and electron probe microanalysis. The mass changes of 104ppmS alloy at 1473K, of 104 and 1300ppmS alloys at 1573K, and of 53 and 1300ppmS alloys at 1673K showed big different values by the two cooling media of liquid nitrogen and air. On the other hand, the mass changes of the other alloys, except 24 and 53ppmS alloys, showed each similar values by the two cooling media after oxidation at 1473K.

Keywords: Fe-20Cr-4Al, Sulfur, Oxide adherence, Cooling rate

I. INTRODUCTION

数10ppmの硫黄を含む実用耐熱合金ではその合金表面に生成した酸化皮膜が冷却過程で剥離する。酸化皮膜の剥離は酸化皮膜/合金界面に偏析する硫黄の影響であるともいわれている。¹⁻⁶ しかしながら、高温から冷却する際の冷却速度も酸化皮膜の剥離に影響を与えるものと考えられる。

本研究では Al_2O_3 形成Fe-20Cr-4Al (2~1300ppmS) 合金について高温酸化実験を行い、その後試料を液体窒素または空気中で冷却し、酸化皮膜の密着性と冷却速度との関連性を明らかにすることを目的とした。

II. EXPERIMENTAL

耐熱合金として高温耐酸化性の優れたFe-20Cr-4Al (2, 5, 7, 24, 53, 104, 171, 185, 491 および 1300ppmS) 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の厚さにした。次いで約10mm×20mmの板状試片を作製した。これらの合金について1473Kで18.0ks間の真空焼

鈍を行い、エメリー紙およびダイヤモンドペーストを用いて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1473~1673Kで18.0ks間、酸素1気圧中(酸素流量100cm³min⁻¹)で行った。酸化後の試料は炉から取り出し、液体窒素または空気中で冷却した。その際の冷却速度は推定で100Ks⁻¹(液体窒素冷却)および0.43Ks⁻¹(空気中冷却)である。冷却後の試料について質量変化量を測定し、次いで外観を観察した。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た。酸化皮膜が剥離した場合には、その表面を走査型レーザー顕微鏡で観察した。さらに、下地合金表面の形態をSEMを用いて観察した。

III. RESULTS

Figure 1 に各合金の質量変化量を示す。1473K酸化における質量変化量は空気および液体窒素冷却の7および24ppmS合金でのみ負の値を示し、両合金とも液体窒素冷却の場合の方が負に大であった。一方、液体窒素冷却の53ppmS合金の

FIG. 1. Mass change of Fe-20Cr-4Al alloys with small amounts of sulfur oxidized in oxygen for 18.0ks at 1473, 1573 and 1673K. (A,B) 2ppmS. (C,D) 5ppmS. (E,F) 7ppmS. (G,H) 24ppmS. (I,J) 53ppmS. (K,L) 104ppmS. (M,N) 171ppmS. (O,P) 185ppmS. (Q,R) 491ppmS. (S,T) 1300ppmS.

質量変化量は空気冷却のそれより著しく小さな値を示した。他の合金の質量変化量はおおむね同様の正の値を示した。1573K 酸化における質量変化量は空気および液体窒素冷却の 7, 24, 53, 104 および 1300ppmS 合金で負の値を示し、いずれの合金でも液体窒素冷却の場合の方がおおむね負に大であった。2 および 5ppmS 合金の質量変化量は両冷却条件においても同様の数値を示した。一方、171, 185 および 491ppmS 合金の液体窒素冷却の質量変化量はいずれも空気冷却よりも小さな値を示した。1673K 酸化における質量変化量は空気および液体窒素冷却の 7ppmS 合金および液体窒素冷却の 1300ppmS

FIG. 2. Surface appearance of Fe-20Cr-4Al alloys with small amounts of sulfur oxidized in oxygen for 18.0ks at 1473, 1573 and 1673K. (a)2ppmS. (b)5ppmS. (c)7ppmS. (d)24ppmS. (e)53ppmS. (f) 104ppmS. (g) 171ppmS. (h) 185ppmS. (i) 491ppmS. (j)1300ppmS.

合金でのみ負の値を示した。2 および 5ppmS 合金の質量変化量は両冷却条件ともおおむね同様の値を示した。一方、他の合金ではいずれも液体窒素冷却における質量変化量の方が空気冷却におけるそれより小さかった。

Figure 2 に各合金の酸化後の外観観察の結果を示す。1473K 酸化における酸化皮膜の剥離は 7, 24 および 53ppmS 合金で観察され、そして 7 および 24ppmS 合金では表面全体から生じた。空気冷却の 53ppmS 合金表面では酸化皮膜の剥離が少量、そして液体窒素冷却ではほぼ表面全体から生じた。これらの結果は酸化後の冷却速度が大きいほど酸化皮膜の剥離も著しいことがわかった。1573K 酸化における 7, 24, 53, 104 および 1300ppmS 合金表面では酸化皮膜の剥離がほぼ全体から生じた。このことは Fig. 1 におけるこれらの合金の質量変化量が負であることと良い一致を示した。酸化皮膜の剥離は窒素冷却合金の方が空気冷却合金より著しいことがわかる。とくに 171ppmS 合金でその傾向が著しかった。1673K 酸化における酸化皮膜の剥離も 1573K 酸化におけるそれらとおおむね同様であった。

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においても α -Al₂O₃ のみであった。

走査型レーザー顕微鏡により下地合金上に生成した空隙を観察した。観察した試料はすべて液体窒素冷却したものであり、一部の試料については粘着テープにより酸化皮膜を取り除いた。1473K 酸化における 7, 24, 53 および 104ppmS 合金上では、7ppmS 以外の合金上に微量の粒状および棒状の空隙が観察され、その数は 24<104<53ppmS 合金の順に増加した。その大きさは 6~40 μ m であった。

Figure 3 に 1573K 酸化における合金表面の一例を示す。7ppmS 以外の合金表面には主として棒状の空隙が認められ、その数は 24<1300<171<104<53ppmS 合金の順に増加した。

FIG. 3. Scanning laser microscopy of substrate on Fe-20Cr-4Al alloys with small amounts of sulfur oxidized in oxygen for 18.0ks at 1573K. (a) 7ppmS. (b) 53ppmS. (c) 1300ppmS.

その大きさは6~50 μm で、1473K 酸化の場合より平均的には2~3 倍に成長した。合金表面に生成する空隙はある程度以上の硫黄含有合金で生成するものの、1300ppmS 合金では低減した。このことから酸化皮膜の剥離と空隙の量は必ずしも一致しないことがわかった。

171ppmS 合金の1473K 酸化後では、Cr 硫化物が酸化皮膜／合金界面および合金中に点在していた。⁵ その大きさは約5 μm 程度であり、おおむね粒状の形態を示した。一方、1673K 酸化では、Cr 硫化物は酸化皮膜／合金界面のみで点在し、その大きさは7~8 μm に成長していた。これらのことから、合金中に固溶していた硫黄、並びに合金中に点在していた微細なAl およびCr 硫化物粒子は酸化中にCr 硫化物として成長し、酸化温度の上昇とともに酸化皮膜／合金界面へと移動した。

今後、空隙の生成機構ならびに空隙と酸化皮膜の剥離との関連性について検討しなければならない。

REFERENCES

¹ Y. Ikeda, K. Nii and K. Yoshihara : Trans. of the Japan Inst. Met., Suppl. p.207 (1983).

² A. W. Funkenbusch, J. G. Smeggil and N. S. Bornstein : Met. Trans., **16 A**, 1164 (1985).

³ J. L. Smialek, in Microscopy of Oxidation 3, S. B. Newcomb and J. A. Little, eds., 127 (Institute of Metals, London, UK, 1997).

⁴ P. H. Hou, Z. Wang, K. Prussner, K. B. Alexander and I. G. Brown, in Microscopy of Oxidation 3, S. B. Newcomb and J. A. Little, eds., 140 (Institute of Metals, London, UK, 1977).

⁵ T. Amano, T. Watanabe and K. Michiyama : J. Japan Inst. Met., **61**, 1077 (1997).

⁶ T. Amano, T. Watanabe and K. Michiyama : Zairyo-to-Kankyo, **47**, 42 (1998).

Presented at '99 SAS Intelligent Symposium