Cyclic-oxidation of Al_2O_3 -forming heat-resistant alloys with small amounts of sulfur and yttrium at 1373K

微量の硫黄および Y を添加したアルミナ形成耐熱合金の 1373K におけるサイクル酸化

Tadaaki AMANO, Hiroshi AOKI, Tomokazu SATO, Hisao ISOBE 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

(Received 6, November 2000 Accepted 9, June 2001)

The cyclic-oxidation of Fe-20Cr-4Al alloys with 0.1 mass% sulfur and 0.05, 0.1 and 0.5 mass% yttrium was studied up to 5cycles (1cycle=18.0ks) in oxygen at 1373K by mass change measurements, observation of surface appearance of the alloys, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and electron probe X-ray microanalysis. Mass changes of all the alloys mostly increased with increasing number of cycles. The surface oxide of 0.1S, 0.05 and 0.1Y alloys spalled, and that of 0.5Y alloy showed good adherence after 5cycles.

Keywords: Fe-20Cr-4Al, Sulfur, Cyclic-oxidation, Oxide adherence, Yttrium

I. INTRODUCTION

Al_2O_3 形成耐熱合金は古くから電熱合金として実用に供され、近年は自動車の排ガス浄化装置用触媒担体などに用いられている。しかしながら、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。この酸化皮膜の剥離の原因は酸化皮膜/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。著者らはすでに酸化皮膜の密着性は合金中の硫黄含有量が 171~6300ppm の場合に改善されることもあるなど、硫黄含有量並びに酸化条件に依存することを報告してきた。¹⁻³

本研究では Al_2O_3 形成合金に微量の硫黄と Y を複合添加し、これらの元素の挙動と酸化皮膜の密着性との関連性を明らかにすることを目的とし、実用的な観点からサイクル酸化実験を行った。

II. EXPERIMENTAL

Al_2O_3 形成 Fe-20Cr-4Al-0.1S (0.1 は添加質量%) 合金、およびこれに微量の Y を添加した Fe-20Cr-4Al-0.1S -(0.05, 0.1 および 0.5) Y 合金 (これらの数値は添加質量%) 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、次いで約 10mm×20mm の板状試片を作製した。これらの合金を 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。酸化は酸素中、1473K で 1~5 サイクル (1 サイクル=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、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。酸化皮膜の形態および酸化皮膜が剥離した場合には、下地合金表面の形態を SEM (Scanning Electron Microscope) を用いて観察した。酸化皮膜、酸化皮膜/合金界面の組成については EPMA (Electron Probe X-ray Microanalyzer)

を用いて明らかにした。

III. RESULTS

Figure 1 に各合金の 1~5 サイクル酸化 (1 サイクル=18.0ks) における質量変化量を示す。質量変化量はいずれの合金でもサイクル数の増加とともにおおむね大きくなる傾向があり、また Y 添加量の増加とともに低減する傾向を示した。しかしながら、0.05Y および 0.1Y 合金では、4 サイクル酸化から 5 サイクル酸化にかけて質量変化量は減少した。

Fig. 1. Mass change of Fe-20Cr-4Al alloys with small amounts of sulfur and yttrium up to 5cycles (1cycle=18.0ks) in oxygen at 1373K.

Figure 2 に各合金の酸化後の外観を示す。1 サイク

ル酸化では、各合金とも酸化皮膜の密着性は良好であった。一方、5サイクル酸化では、0.1S、0.05Y および 0.1Y 合金で酸化皮膜は剥離したが、0.5Y 合金では、酸化皮膜の密着性は良好であった。

X線回折の結果より、合金表面に生成した酸化皮膜として1サイクル酸化および5サイクル酸化の全ての合金において α - Al_2O_3 のみが検出された。

Fig. 2. Surface appearance of Fe-20Cr-4Al alloys with small amounts of sulfur and yttrium after 1 cycle and 5 cycles in oxygen at 1373K. (a) 0.1S. (b) 0.05Y. (c) 0.1Y. (d) 0.5Y.

Figure 3 に SEMにより観察した1サイクル酸化および5サイクル酸化の合金表面に生成した酸化皮膜の表面形態を示す。1サイクル酸化および5サイクル酸化のいずれもY添加量の増加とともに起伏のある表面形態

Fig. 3. Scanning electron micrographs of oxide scales on Fe-20Cr-4Al alloys with small amounts of sulfur and yttrium after 1 cycle and 5 cycles in oxygen at 1373K. (a) 0.1S, 1cycle. (b) 0.5Y, 1cycle. (c) 0.1S, 5cycles. (d) 0.5Y, 5cycles.

から平滑な形態へと変化した。また、0.1S 合金の1サイクル酸化と5サイクル酸化の表面形態を比べてみると、5サイクル酸化の方が酸化皮膜表面の起伏が激しくなっていた。一方、0.5Y 合金では、それほど変化はみられなかった。

Figure 4 に5サイクル酸化後の酸化皮膜/合金界面

における形態およびX線像を示す。0.1S 合金では、酸化皮膜表面および酸化皮膜/合金界面は起伏が激しく、酸化皮膜の剥離への傾向を示した。合金中には、 $1\mu\text{m}$ 以下のCr硫化物粒子が点在していた。一方、0.5Y合金の酸化皮膜表面および酸化皮膜/合金界面は平滑であった。合金中には、 $1\mu\text{m}$ 程度のY硫化物粒子が点在していた。この高温で安定なY硫化物粒子の生成が酸化皮膜の密着性改善に寄与しているものと思われる。

Fig. 4. Microstructure and X-ray images of cross-section of oxide on 0.1S and 0.5Y alloys after 5 cycles at 1373K in oxygen.

IV. CONCLUSIONS

0.1S、0.05Y および 0.1Y 合金では、サイクル数の増加により酸化皮膜の剥離が著しくなった。一方、0.5Y 合金では、いずれのサイクル酸化後も酸化皮膜の剥離は認められなかった。高温で安定なY硫化物粒子の生成が酸化皮膜の密着性改善に寄与しているものと思われる。

REFERENCES

- ¹ T. Amano, T. Watanabe and K. Michiyama, J. Japan Inst. Metals, **61**, 1077 (1997).
- ² T. Amano, T. Watanabe and K. Michiyama, Oxid. Met., **53**, 451 (2000).
- ³ T. Amano, A. Hara, N. Sakai and K. Sakai, Met. High Temp., **17**, 117 (2000).

Presented at '00 SAS Intelligent Symposium