High-temperature oxidation of heat-resistant alloys with small amounts of sulfur and reactive elements (Y, Hf) for 1800ks at 1373K

微量の硫黄および活性元素(Y, Hf)を添加した耐熱合金の 1373K における 1800ks 間酸化

Tadaaki AMANO, Takahiro OZAWA, Keiko KUDO, Norihiro MATSUMOTO, Naoki SAKAI and Hisao ISOBE

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)

High-temperature oxidation of heat-resistant alloys with small amounts of sulfur and reactive elements (Y, Hf) was studied for 1800ks in air at 1373K. The mass changes of the 2, 53, 104 and 171ppmS were $0.5 \sim 0.9 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^2$. On the other hand, the mass changes of the 5, 185, 491 and 1300ppmS were less than $0.2 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^2$ or negative values because of marked spalling of oxide scale on the alloys. Oxide on the 1300ppmS was convoluted, and those on the alloys with reactive elements were planar morphology. The formation of planar morphology on the oxide and that of stable reactive elements sulfide particles may lead to good oxide adherence.

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

I. INTRODUCTION

耐熱合金は合金表面に緻密な酸化皮膜を形成することにより高温耐酸化性を示す。しかしながら、その酸化皮膜は冷却過程でしばしば剥離する。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言われている。^{1, 2} 著者らはすでにアルミナ形成耐熱合金について、360ks 間までの高温酸化実験を行ってきたが、³ 実用的な観点からすればさらなる長時間の酸化実験が求められる。

本研究では、微量の硫黄並びに微量の硫黄および活性元素 (Y, Hf) を添加した Fe-20Cr-4Al 合金の乾燥空气中、1373K で 1800ks 間の高温酸化実験を行い、合金上に生成するアルミナ皮膜の密着性について検討した。

II. EXPERIMENTAL

Fe-20Cr-4Al (2, 5, 7, 53, 104, 171, 185, 491 および 1300ppmS) 合金、185ppmS 合金に微量の Y および Hf を添加した Fe-20Cr-4Al (10, 300 および 3700ppmY) 合金および 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 の厚さにした。次いで、切断により約 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、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 1373K で 1800ks 間、乾燥空気中で行った。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／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 に各合金の質量変化量を示す。2ppmS の質量変化量は $0.8 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^2$ の値を示した。しかしながら、5ppmS の質量変化量は $0.2 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^2$ の値を示し、2ppmS のそれより著しく小さく、このことは酸化皮膜の剥離に帰される。その後、53ppmS まで質量変化量は硫黄含有量の増加とともに増加したが、104ppmS から減少した。491 および 1300 ppmS では質量変化量は負の値を示した。この結果は酸化皮膜の著しい剥離を示唆している。300 および 3700ppmY の質量変化量は $0.9 \sim 1.1 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^2$ の値を、また Hf 添加合金の質量変化量は $0.7 \sim 1.2 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^2$ の値を示した。

Figure 2 に各合金の酸化後の外観を示す。2ppmS では酸化皮膜の剥離はわずかであったが、5 および 7ppmS では、酸化皮膜の著しい剥離が認められ、53 および 104ppmS では酸化皮膜の残留領域が認められたものの、491 および 1300ppmS では表面全体から剥離した。300, 3700ppmY および Hf 添加合金では酸化皮膜の剥離は観察されなかった。X 線回折の結果より、合金表面に生成した酸化皮膜は全ての合金で $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が支配的であ

Fig. 1. Mass change of Fe-20Cr-4Al alloys with small amounts of sulfur and reactive elements exposed for 1800ks in air at 1373K. (a) 2ppmS. (b) 5ppmS. (c) 7ppmS. (d) 53ppmS. (e) 104ppmS. (f) 171ppmS. (g) 185ppmS. (h) 491ppmS. (i) 1300ppmS. (j) 10ppmY. (k) 300ppmY. (l) 3700ppmY. (m) 500ppmHf. (n) 900ppmHf. (o) 1900ppmHf. (p) 4300ppmHf.

Fig. 2. Surface appearance of Fe-20Cr-4Al alloys with small amounts of sulfur and reactive elements exposed for 1800ks in air at 1373K. (a) 2ppmS. (b) 5ppmS. (c) 7ppmS. (d) 53ppmS. (e) 104ppmS. (f) 171ppmS. (g) 185ppmS. (h) 491ppmS. (i) 1300ppmS. (j) 10ppmY. (k) 300ppmY. (l) 3700ppmY. (m) 500ppmHf. (n) 900ppmHf. (o) 1900ppmHf. (p) 4300ppmHf.

り、300 および 3700ppmY で $Y_3Al_5O_{12}$ 、そして全ての Hf 添加合金で HfO_2 が検出された。

Figure 3 に各合金上に生成した酸化皮膜の表面形態を示す。2ppmS の酸化皮膜表面は平滑であったが、硫黄含有量の増加とともに大きな起伏を生じた。一方、3700ppmY および 4300ppmHf の酸化皮膜表面は平滑な形態を示した。

EPMA により 1300ppmS の酸化後の合金断面を分析すると合金中に $3 \mu m$ 、酸化皮膜-合金界面に $6 \mu m$ 程度の Cr 硫化物粒子が観察された。この粗大な 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。

Figure 4 に 3700ppmY の酸化後の合金断面における形態および X 線像を示す。合金中に多くの Y 硫化物粒子が存在した。Y は硫黄と安定な Y 硫化物粒子を生成し、硫黄を合金中にとどめる。その結果、酸化皮膜の密着性を改善するものと考えられる。

Fig. 3. Scanning electron micrographs of oxide scales on Fe-20Cr-4Al alloys with small amounts of sulfur and reactive elements exposed in air for 1800ks at 1373K. (a) 2ppmS. (b) 1300ppmS. (c) 3700ppmY. (d) 4300ppmHf.

Fig. 4. Microstructure and X-ray images of cross-section of 3700ppmY alloy exposed for 1800ks in air at 1373K.

M. CONCLUSION

硫黄含有合金においては硫黄の添加量の変化により酸化皮膜の密着性が左右され、また活性元素添加合金においては活性元素の適量添加により酸化皮膜の密着性は向上することが分かった。

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. Sasaki, Mat. High Temp., **17**, 117 (2000).

Presented at '00 SAS Intelligent Symposium