Cyclic-high temperature oxidation behavior of Fe-20Cr-4Al-S (748ppm) alloys with yttrium at 1673K

微量の Y を添加した Fe-20Cr-4Al-S (748ppm)合金の 1673K におけるサイクル酸化挙動

Tadaaki AMANO, Tomonori ISHIKAWA, Yoshinao NAITO and Hisao ISOBE

Department of Materials Science and Engineering, Shonan Institute of Technology,
1-1-25, Tsujido-Nishikaigan, Fujisawa, Kanagawa, 251-8511 JAPAN

TEL:81-466-30-0225, FAX:81-466-30-0225, e-mail:amano@mate.shonan-it.ac.jp

(Received 19, November 2001 Accepted 26, July 2002)

The cyclic-high temperature oxidation behavior of Fe-20Cr-4Al (748ppmS : A), Fe-20Cr-4Al (702ppmS, 30ppmY : B), Fe-20Cr-4Al (645ppmS, 30ppmY : C), Fe-20Cr-4Al (382ppmS, 40ppmY : D) and Fe-20-Cr-4Al (73ppmS, 1700ppmY : E) alloys was studied in oxygen at 1673K during 5 cycles by mass change measurements, macro-morphology of oxidized surface of the alloys, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Mass changes of all the alloys increased with increasing number of cycles. The alloy E showed marked resistance for the cyclic-high temperature oxidation.

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

I. INTRODUCTION

Fe-Cr-Al 系耐熱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 合金は酸化雰囲気中で高温にさらされると、合金表面に Al_2O_3 を生成する。しかしながら、この Al_2O_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主な原因は、酸化皮膜/合金界面に偏析する硫黄の影響であると考えられている。しかしながら、著者らは酸化条件によっては 171~6300ppm の硫黄を含有すると酸化皮膜の密着性を改善することを報告した。^{1,3} そこで、硫黄と活性元素の挙動と酸化皮膜の密着性との関係を明らかにするため、本研究では Fe-20Cr-4Al-S (748ppm) に微量の Y を添加した Fe-20Cr-4Al 合金の 1673K における高温酸化実験を酸素中で 1~5 サイクル (1 サイクル=18.0ks) 行った。硫黄および Y の挙動から、酸化皮膜の密着性について明らかにした。

II. EXPERIMENTAL

A : Fe-20Cr-4Al (748ppmS) 合金およびこれに微量の Y を添加した B : Fe-20Cr-4Al (702ppmS, 30ppmY), C : Fe-20Cr-4Al (645ppmS, 30ppmY), D : Fe-20Cr-4Al (382ppmS, 40ppmY) および E : Fe-20Cr-4Al (73ppmS, 1700ppmY) 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、次いで約 10mm×20mm 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、1673K 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。

III. RESULTS

Figure 1 に各合金の質量変化量を示す。1 サイクル酸化後では、各合金の質量変化量は A, B, C および D 合金で $1.8 \times 10^{-2} \text{kg/m}^2$ から $2.0 \times 10^{-2} \text{kg/m}^2$ の間の値を示したが、E 合金で $1.5 \times 10^{-2} \text{kg/m}^2$ とやや低い値を示した。次に 5 サイクル酸化後の A 合金の質量変化量は、 $14.5 \times 10^{-2} \text{kg/m}^2$ と大幅に増加し、それに対して E 合金での質量変化量は $2.0 \times 10^{-2} \text{kg/m}^2$ であり、全体としては $E < D < C < B < A$ の順に増大した。

Fig. 1. Mass change of Fe-20Cr-4Al alloys with small amounts of sulfur and yttrium during 5 cycles (1 cycle=18.0ks) in oxygen for 18.0ks at 1673K.

Figure 2 に各合金の酸化後の外観を示す。1 サイクル酸化後では、E 合金以外、酸化皮膜の剥離が微量認められ、E 合金での酸化皮膜の密着性は良好であった。5 サイクル酸化後の合金表面でも 1 サイクル酸化後と同様の傾向がみられた。

Table1 に合金表面に生成した酸化皮膜の X 線回折による結果を示す。各合金の酸化皮膜の結晶相は、1 および 5 サイクル酸化後とも、すべての合金で α - Al_2O_3 が支配的であり、E 合金では $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ も検出された。

Fig. 2. Macro-morphology of oxidized surface of Fe-20Cr-4Al-S (748ppm) alloys with yttrium exposed in oxygen at 1673K for 1cycle (1cycle=18.0ks) and 5cycles. (a) A alloy. (b) B alloy. (c) C alloy. (d) D alloy. (e) E alloy.

Table 1. Results of X-ray diffraction analysis of Fe-20Cr-4Al-S (748ppm) alloys with yttrium exposed in oxygen at 1673K for 1 cycle (1cycle=18.0ks) and 5cycles.

Alloys	Oxides (1cycle)	(5cycles)
A alloy	α - Al_2O_3 (m)	α - Al_2O_3 (s)
B alloy	α - Al_2O_3 (m)	α - Al_2O_3 (s)
C alloy	α - Al_2O_3 (m)	α - Al_2O_3 (s)
D alloy	α - Al_2O_3 (m)	α - Al_2O_3 (s)
E alloy	α - Al_2O_3 (m) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (w)	α - Al_2O_3 (s) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (w)

w : weak, m : medium, s : strong.

Figure 3 に 1 および 5 サイクル酸化後の A および E 合金上に生成した酸化皮膜の表面形態を示す。1 サイクル酸化後の A 合金の表面は一部で波状の起伏が見られたがおおむね網状組織を示した。一方、E 合金の全表面は平滑であった。5 サイクル酸化後の A 合金表面では 1 サイクル酸化後の場合とおおむね同様であったが、網目状の空間の成長が認められた。

Fig. 3. Scanning electron micrographs of oxide scales on Fe-20Cr-4Al alloys with small amounts of sulfur and yttrium after 1cycle (1cycle=18.0ks) and 5cycles in oxygen at 1673K. (a) A alloy, 1cycle. (b) E alloy, 1cycle. (c) A alloy, 5cycles. (d) E alloy, 5cycles.

E 合金の表面は平滑な形態を保ったままであり、サイクル数の差による変化はほとんど観察されなかった。

IV. CONCLUSION

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大きくなり、5 サイクル酸化後のそれらは A 合金で最も大きく、次いで、B, C, D, E 合金の順に小さくなった。特に E 合金の質量変化量はほぼ放物線的に増加し、良好な耐高温酸化性を示した。酸化皮膜は全ての合金で α - Al_2O_3 が支配的であったが、E 合金では $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ も検出された。表面形態が平滑な E 合金の酸化皮膜の密着性は良好であった。表面形態の差異も酸化皮膜の密着性に関係があるものと考えられる。

REFERENCES

- ¹ T. Amano, T. Watanabe and K. Michiyama, 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 '01 SAS Intelligent Symposium