High Temperature Oxidation Resistance on Heat-Resistant Alloys with Small Additions of Reactive Elements

微量の活性元素添加による耐熱合金の高温耐酸化性改善

Tadaaki Amano, Kaoru Michiyama, Yasuhiko Nakajima, Nobutaka Suzuki,
Hideyoshi Matsumoto, Takaya Masumura and Hiroshi Yokota

Department of Materials Science and Ceramic Technology,
Shonan Institute of Technology, Tsujidou-Nishikaigan, Fujisawa, 251 Japan

(Accepted for publication 18 November 1993)

1. 緒言

近年、自動車などの排気ガスにより、地球の温暖化やオゾン層の破壊といった環境問題がクローズアップされてきた。自動車排気ガスの清浄化のため、40-50 μ m の箔にした耐熱合金をハチの巣状にし、これに白金を含む触媒をつけた浄化装置が注目を浴びてきている。この耐熱合金は微量の活性元素を含む Fe-Cr-Al 合金であり、合金表面に密着性のある α -Al₂O₃ 皮膜を生成する。

本研究では、合金表面に α -Al₂O₃ 皮膜を生成する Fe-20Cr-4Al 合金およびこれに微量の活性元素 (Y, Pr, Gd, Ho, Ti, Zr, Hf) を添加した合金について、1473-1673K における高温酸化実験を行い、これらの活性元素が質量増加量および表面酸化皮膜の密着性にどのような影響をおよぼすかを明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

Fe-20Cr-4Al およびこれに 0.1 または 0.5% の Y, Pr, Gd, Ho, Ti, Zr, Hf を添加した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 x 20mm の板状試片を作成した (合金名は無添加合金を A4、希土類元素, Ti, Zr, Hf 添加合金では、分析結果より得られた各元素の含有率の % を除いて略称する。)。さらに 1373K で 18.0ks 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。酸化は酸素中 1473, 1573 および 1673K で 18.0ks 間行なった。酸化後質量増加量を計算し、ついで酸化後の表面酸化皮膜形態および酸化皮膜の結晶相を SEM および X 線回折装置を用いてそれぞれ明らかにした。表面酸化皮膜および酸化皮膜/合金界面の元素濃度分布については EPMA を用いて観察した。

3. 実験結果

3.1 微量の希土類元素 (Y, Pr, Gd, Ho) を添加した Fe-20Cr-4Al 合金の高温酸化

Figure 1 に 0.1% 希土類元素を添加した合金の質量増加量を示す。A4 の表面酸化皮膜はどの酸化温度でも酸化後剥離し飛散するので、その質量増加量の値には不明確な点を含んでいる。0.07Y の質量増加量は A4 のそ

Figure 1 Mass gain of Fe-20Cr-4Al alloys with small additions of rare earth elements oxidized in O₂ for 18.0ks at 1473, 1573 and 1673K.

れと比べて著しく低減し、0.06Pr, 0.01Gd および 0.03Ho の質量増加量は A4 より僅かに小さい。この結果は Y の微量添加が何らかの理由によって陽イオンあるいは陰イオンの拡散を遅くすることを示唆している。表面酸化皮膜はいずれの酸化温度およびいずれの合金においても α -Al₂O₃ が支配的であった。A4 上に生成した酸化皮膜は酸化後表面全体から剥離した。これに対して希土類元素を添加した合金の酸化皮膜はおおむね平滑であり、表面酸化皮膜の密着性が改善された。

3.2 微量の Ti, Zr または Hf を添加した Fe-20Cr-4Al 合金の高温酸化
0.10Ti および 0.10Hf では表面酸化皮膜の剥離が微量認められたが、これらの合金の質量増加量はおおむね 0.10Hf < 0.51Ti < 0.10Ti < 0.10Zr < 0.43Hf < 0.51Zr の順に増加した。Ti, Zr または Hf を添加したいずれの合金においても A4 より表面酸化皮膜の密着性が改善された。