High Temperature Oxidation Resistance on SiO₂-Coated Ni-20Cr-1Si

SiO₂ を Sputtering した Ni-20Cr-1Si 合金の高温耐酸化性

Tadaaki Amano, Masaru Shigemi, Masahiro Shimizu, Akira Matsumoto and Yuji Matsumoto

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

(Accepted for publication 17 November 1994)

1. 緒言

Ni-20Cr-1Si 合金は高温耐酸化性に優れ、実用電熱合金として用いられている。Ni-20Cr 合金への Si の添加は酸化速度の低減に著しく寄与するが、酸化スケールの密着性改善には必ずしも良いとはいえない¹。酸化皮膜の密着性改善の一つの方法として、SiO₂ や希土類元素酸化物などの被覆が考えられている。しかしながら、その高温耐酸化性改善機構について必ずしも一致した意見を得ていない。

本研究では、Ni-20Cr-1Si およびこれに SiO₂ を Sputtering により被覆した合金についての高温酸化挙動を明らかにした。

2. 実験方法

Ni-20Cr-1Si 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。さらに 1373K で 18.0ks の真空焼鈍しを行い、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。その後合金表面に Sputtering により約 0.1μm の SiO₂ を被覆した。酸化は酸素中 1073-1473K で 18.0ks 間行った。酸化後質量増加および酸化皮膜が剥離した場合には質量変化量を計算した。ついで酸化後の酸化皮膜形態および酸化皮膜の結晶相を SEM, X線回折装置, EPMA などを用いて明らかにした。

3. 実験結果

3.1 質量増加量 (質量変化量)

Figure 1 に両合金の酸化による質量増加量 (質量変化量) を示す。Ni-20Cr-1Si 合金の質量変化量は 1073, 1173, 1273, 1323K と酸化温度の上昇とともに低減した。この結果は冷却過程における酸化皮膜の剥離に帰される。一方、SiO₂ 被覆合金の質量変化量は 1073K から 1323K まで酸化温度の上昇とともに増大した。この合金では酸化皮膜の密着性が改善された。1373K における酸化では両合金とも酸化皮膜の剥離が著しかったが、1473K における酸化では両合金で酸化皮膜の密着性の改善が認められた。

3.2 X線回折

酸化皮膜は両合金でいずれの酸化温度においても Cr₂O₃ が支配的であった。Ni-20Cr-1Si 合金では

Figure 1 Mass change of Ni-20Cr-1Si(A) and SiO₂-coated Ni-20Cr-1Si(B) alloys oxidized for 18.0ks in oxygen.

1273, 1323, 1373 および 1473K で NiCr₂O₄ も認められた。

3.3 SEM および EPMA

Ni-20Cr-1Si 合金では酸化皮膜の剥離が認められ、酸化皮膜/合金界面の粒界に沿って空洞が観察された。一方、SiO₂ 被覆合金の 1323K までの酸化では、酸化皮膜の剥離は認められなかった。表面は角錐状酸化物で覆われ、これは EPMA 分析より Cr₂O₃ であると考えられた。SiO₂ 被覆合金上に生成した酸化皮膜の結晶粒子の大きさは Ni-20Cr-1Si 合金上のそれより小さかった。このことは SiO₂ 被覆合金の酸化速度が Ni-20Cr-1Si 合金のそれより遅いことによるものと思われる。SiO₂ 被覆合金の酸化後の表面からの EPMA 分析より Si の濃縮が酸化温度の上昇とともに低減することがわかった。この結果は酸化皮膜の成長が酸素/酸化皮膜界面で生じていることを示唆している。これらのことより、合金上への Sputtering による SiO₂ の被覆は被覆酸化物が元素の拡散障壁として働き、その質量増加量を低減するものと考えられる。

参考文献

¹T. Amano and O. Momose, Corrs. Sci. 35(1993)885.

'94 SAS Intelligent Symposium