

論 文

クロマイズ処理されたオーステナイト系耐熱合金
の特性について*

帆足 純**・吉本三則***・宮崎松生**・勝田 実***・吉田 宏****

Study on Properties of Chromized Austenitic Alloys

Jun HOASHI, Mitsunori YOSHIMOTO, Matsuo MIYAZAKI,
Makoto KATSUTA, and Hiroshi YOSHIDA

Synopsis:

An extensive study has been made on corrosion characteristics and mechanical properties of S590 alloy chromized by powder method. Chromized S590 alloy showed slight gradual weight gain and was not suffered from accelerated corrosion when it was exposed in combustion gas of bunker C residual fuel at a velocity of 40—50 m/sec and at a temperature of 720—790°C for 600 hr, while the same alloy without chromized layer indicated a remarkable weight loss according to linear rate law.

Chromizing was also proved to be very effective by full immersion test and contact test using synthetic fuel ash. There were some changes in corrosion resistance of chromized S590 in synthetic fuel ash depending on chromizing method by Cr-Al₂O₃ powder mixture and that by Cr-Fe-Al₂O₃ mixture due to differences of surface chromium concentration of the layer.

When solution treated and aged S590 alloy was chromized at 1 050°C for 10 hr, some deterioration of mechanical properties were observed. This deterioration resulted from resolution of fine carbides and coagulation of coarse carbides.

Among various heat treatments prior and posterior to chromizing, the following process was proved to be most favourable for mechanical properties of chromized S590, that is, solution treatment at 1 180°C→chromizing at 1 050°C for 10 hr,→aging at 760°C for 16 hr.

(Received June 12, 1970)

1. 結 言

C重油燃焼ガスによる加速的腐食を防止するための表面処理として筆者らはクロム拡散浸透処理（以降クロマイズ処理と呼ぶ）に注目し、粉末法によつて現用の耐熱合金にクロマイズ処理を施す場合の処理条件とクロマイズ層の厚さについて検討を行なつた。

そこで本報ではクロマイズ処理されたオーステナイト系合金（おもに S590）について、とくに実機ガスタービンに近い条件が再現可能な燃焼試験装置によりC重油燃焼ガス中における耐食性を、さらに溶融合成灰中での耐食性および機械的性質について実験ならびに考察を試みたのでここに報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 クロマイズ処理

既報¹で述べた方法による粉末法で処理を行なつた。

処理条件は Table 1 に示すとおりである。

2.2 C重油燃焼ガスによる腐食試験

2.2.1 供試材および試験片

Table 1 の①方法でクロマイズ処理した S590, S816 16Cr-14Ni-3W, SUS 27, Udimet 500 の5種類の合金と、比較のためクロマイズ処理を施さない試験片とを供した。これら5種類の合金の化学組成を Table 2 に示す。

試験片のクロマイズ層の厚さは、あらかじめ顕微鏡で測定したところ、Table 3 に示す値であつた。

試験片は外径 30 mm, 内径 10.5 mm, 厚さ 3.5 mm のドーナツ状のものをを用いた。

* 昭和45年6月12日受付

** 東京芝浦電気(株)タービン開発部

*** 東京芝浦電気(株)総合研究所材料研究所

**** 東京芝浦電気(株)タービン開発部 工博

Table 1. Chromizing condition.

Composition of powder for chromizing (weight ratio)	① Cr powder: Al_2O_3 powder=1 : 4, NH_4Cl 2% (with hydrogen gas flow)
	② Cr powder: Fe powder: Al_2O_3 powder=2 : 1 : 7, NH_4Cl 2% (pack method)
Heating condition	1 050°C × 10 hr

Table 2. Chemical compositions of alloys.

	Cr %	Ni %	Co %	Mo %	Nb %	W %	Ti %	C %	Others
S 590	20.15	19.90	20.15	3.95	3.95	4.05	—	0.43	Rem. Fe
S 816	20.05	20.05	Rem.	4.05	3.90	4.05	—	0.37	Fe 4.00
16Cr-14Ni-3W	16.05	14.10	—	—	—	2.75	0.50	0.13	Rem. Fe
SUS 27	18.10	8.05	—	—	—	—	—	0.20	Rem. Fe
Udimet 500	18.70	Rem.	18.55	4.24	—	—	3.03	0.08	Al 2.99

Table 3. Depth of chromized layer of specimens (μ).

S 590	S 816	16Cr-14Ni-3W	SUS 27	Udimet 500
35~45	30~40	80	70	30~40

2.2.2 装置

Photo. 1 および Fig. 1 に示すような燃焼ガス腐食試験装置を用いた。サービスタンク内の重油燃料は蒸気によって加熱されポンプで加圧されてノズルから噴射される。噴射された燃料はブローから送られた空気と混合され燃焼室内で完全に燃焼する。燃焼ガスは燃焼室からテストセクションを通過するが、テストセクションの断面積は燃焼室に比べて小さいので高速の流体となる。テ

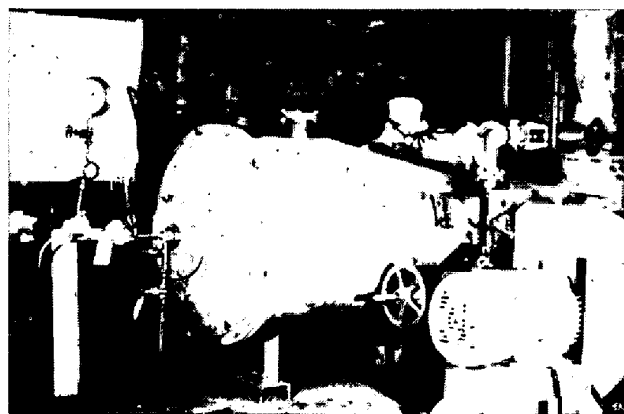


Photo. 1. Outside view of pilot combustor.

ストセクション内に挿入された熱電対は、燃料流量調整用の電磁弁と連動して一定の温度に保持されるようにな

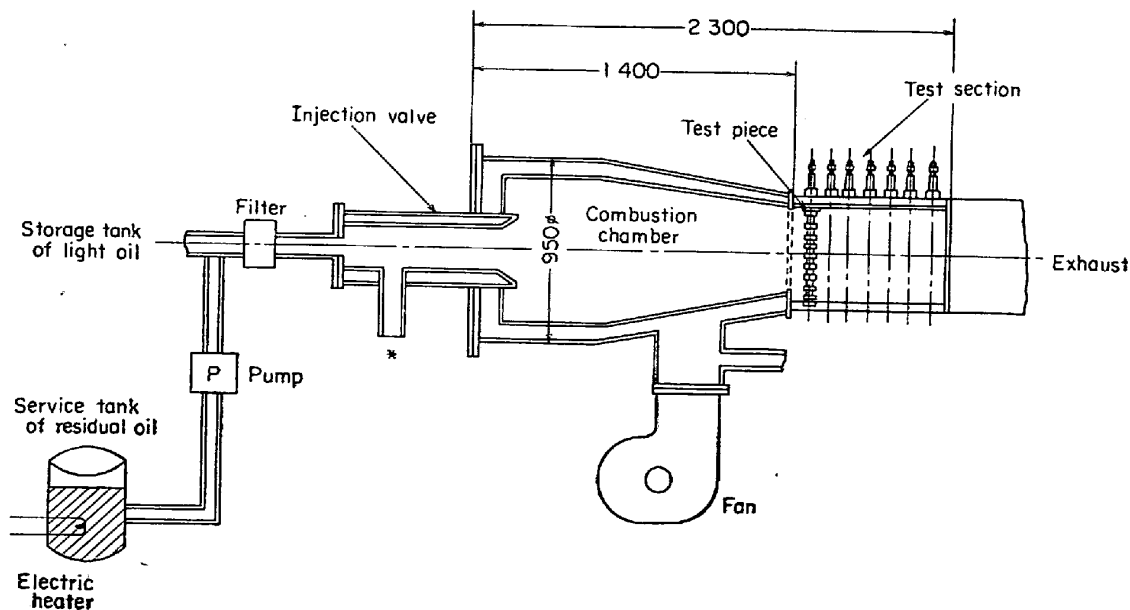


Fig. 1. Pilot combustor for corrosion test.

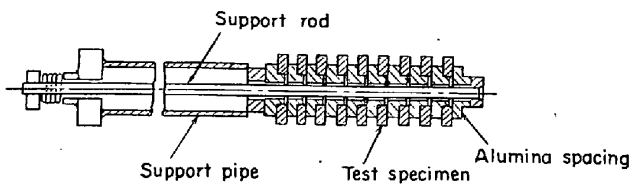


Fig. 2. Supporting device.

つている。前述のドーナツ状試験片は、Fig. 2 に示すような支持具に 10 個ずつ固定する。装置のテストセクション部にはこの支持具を 15 本装填でき、合計 150 個の腐食試験片が収容される。本装置の性能は、テストセクションの最高温度 800°C、同最大ガス流速 45m/sec、最大燃料消費量 40l/hr である。

2.2.3 燃料

市販されている C 重油で Table 4 に示すような組成のものを用いた。Na 除去のための水洗処理は行なわず、また添加剤も使用せずに、受入状態のまままで燃焼させた。

燃焼ガス腐食試験装置付属の燃料貯蔵タンクの容量が 100hr 燃焼分の容量 (約 4000 l) しかなかったため同じロットの C 重油を使用することができず、灰生成元素の含有量は、100hr ごとに多少のパラツキが認められた。

2.2.4 試験条件

試験条件はつぎのとおりである。

テストセクションにおける温度……720~790°C

テストセクションにおける流速……40~45m/sec

試験時間……600hr

試験片個数…各材質につき15個

試験片の取出と測定…100, 200, 300, 400, 600hrごとに3個ずつ取り出して測定。

2.2.5 腐食度の評価方法

腐食試験後の表面状況を記録し、さらに黄銅製ワイヤブラシで灰分および腐食生成物を除去して試験後の重量変化を測定し腐食量を求めた。さらにクロマイズ層の厚

Table 4. Chemical analysis of bunker C fuel used for corrosion test.

Sampling No	S %	Na ppm	V ppm	Mg ppm	Total Ash ppm
1	2.68	48.0	16.7	23.0	320
2	2.68	57.0	24.2	24.0	220
3	2.77	29.0	30.0	20.7	250
4	2.86	31.2	23.0	19.5	190
5	2.55	50.0	33.9	32.3	220
6	2.90	52.0	46.0	—	220

さの変化も顕微鏡により測定した。灰および腐食生成物は X 線マイクロアナライザーによつて解析した。

2.3 溶融合成灰による腐食試験

2.3.1 供試材および試験片

供試材は 35×30×5 mm のクーポン状試験片と 18 mm φ×10 mm の円盤試験片とを用いた。クロマイズ処理は 2.1 項で述べた方法①にて行ない S 590 ののみについては方法②についても行なつた。方法②によって得られた S 590 のクロマイズ層の厚さは 70 μ であつた。

2.3.2 方法

全浸漬試験と塗布試験とを行なつた。まず全浸漬試験の場合は、石英製るつぽに 80% V₂O₅-20% Na₂SO₄ なる組成の合成灰を入れて加熱溶融し、白金のワイヤでつるしたクーポン状試験片を溶融灰の中に完全に浸漬した。加熱は 750°C および 850°C で行なつた。

塗布試験の場合は円盤試験片の上に前述と同じ組成の合成灰を Fig. 3 に示すようにのせて加熱した。加熱により試験片の上面および側面は溶融した合成灰のフィルムで完全に覆われる。塗布した合成灰の量は上面および側面の面積に対し 5mg/cm² とした。また加熱条件は 750°C で 5 hr および 10hr とした。腐食試験後、表面に付着した灰および腐食生成物は溶融アルカリ塩中で電解剝離した。すなわち 60% Na₂CO₃-40% NaOH をステンレス製ビーカーに入れ約 550°C で溶融させ、18-8 ステンレス鋼製ビーカーを陽極に、試験片を陰極にして外部直流電源で電解 (0.3A/cm², 2 min) した後ただちに試験片を水冷して灰および腐食生成物を除去した。

2.4 機械試験と析出物の観察

クロマイズ処理およびクロマイズ前後の熱処理による S 590 合金の機械的性質の変化を調べるため、インストロン型万能精密試験機による引張り試験 (Fig. 4 の試験片を使用) およびクリープラプチャー試験を行なつた。この場合のクロマイズ処理は Table 1 の粉末組成①により処理を行なつた。

また析出物の挙動を調べるためカーボン抽出レプリカ

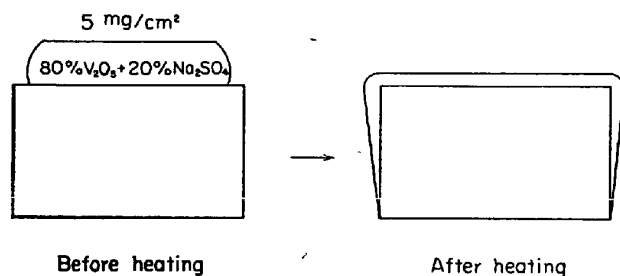
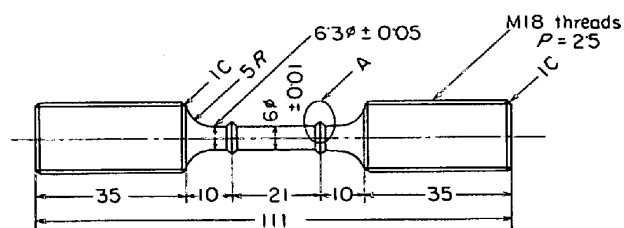


Fig. 3. Contact test by synthetic fuel ash (80% V₂O₅ + 20% Na₂SO₄).



(A)

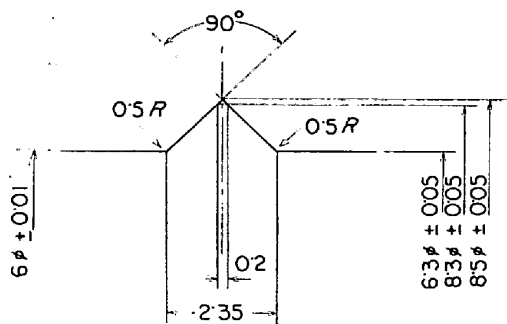


Fig. 4. Tensile specimen.

により炭化物の電顕観察を行なった。

3. 実験結果

3.1 C重油燃焼ガスによる腐食試験

3.1.1 腐食後の表面状況

腐食試験後の試験片の表面状況は材質およびクロマイズ処理の有無によつて大きな差異が認められた。その概要をまとめるとつぎのとおりである。(いずれも 600 hr 後の状況)

(1) クロマイズ処理を施さない場合

S 590……不規則な表面粗れが認められる。

S 816……直径 0.5 mm, 深さ 0.4 mm 程度の孔食が無数に発生している。

16Cr-14Ni-3W……孔食はなく斑状の浅い凹凸が発生(深さは約 0.2 mm)。

Udimet 500……孔食や凹凸は認められず表面は平滑である。

SUS 27……表面は非常に平滑であるが全面腐食により直径, 厚さとも約 0.45 mm 小さくなつている。

(2) クロマイズ処理を施した場合

S 590, S 816, 16Cr-14Ni-3W, Udimet 500, SUS 27 いずれも局部腐食は全く認められず表面は平滑である。また直径, 厚さの減少は認められない。

3.1.2 重量変化から求められる腐食

腐食試験後の重量変化を Fig. 5 に示す。これらの結果から明らかなようにクロマイズされていない合金は Udimet 500 を除いて著しい重量減少が認められる。すなわち S 590 では 101 mg/cm²/600hr, S 816 では 115 mg/cm²/600hr, 16Cr-14Ni-3W では 140 mg/cm²/600 hr, SUS 27 では 178 mg/cm²/600hr の腐食減量を示す。一方クロマイズされた各合金では腐食時間とともにゆるやかな重量増加を示し、クロマイズ処理が耐食性を向上させていることがわかる。

3.1.3 顕微鏡組織

クロマイズ処理された S 590, S 816, Udimet 500, 16Cr-14Ni-3W, SUS 27 のクロマイズ層は, 600hr の腐食試験後も Photo. 2 に示すように健全に保持されていた。一方クロマイズ処理されていない各合金の場合, 腐

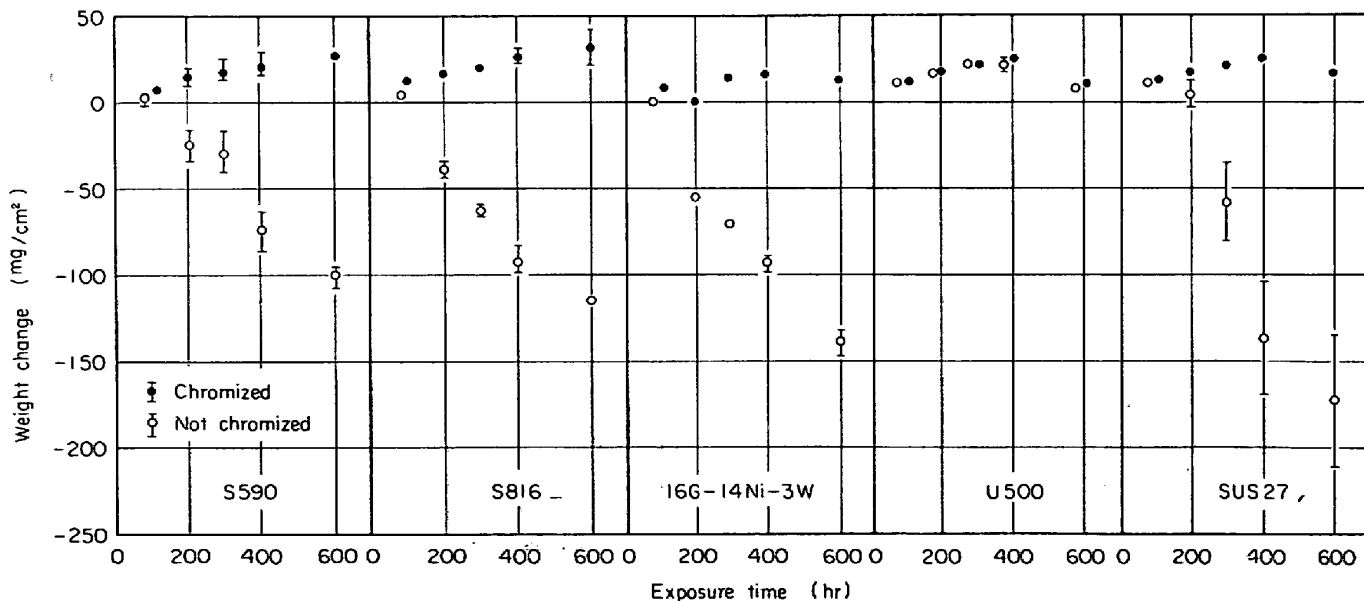


Fig. 5. Weight change of various alloys exposed in residual fuel combustion gas at 720-790°C.

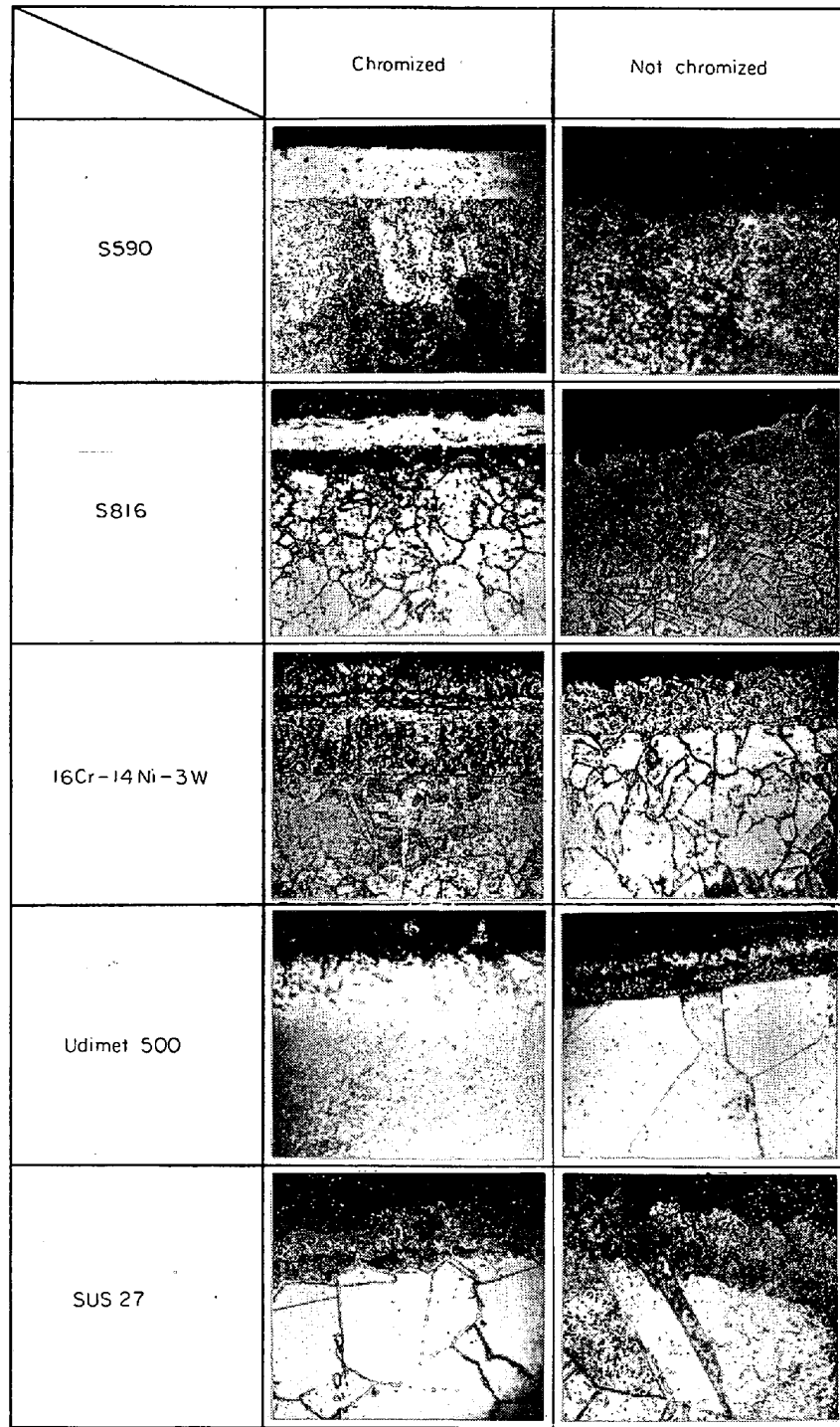


Photo. 2. Cross-sectional micrographs of various alloys exposed for 600 hr in residual fuel combustion gas at 720~790°C. ×400 (2/5)

食の程度，形態は合金組成によつて異なつてはいるがいずれも著しい腐食を受けている。

S590 および S816 は表面に腐食生成物の層は認められず，燃焼灰による腐食で生じた凹凸が観察される。Udimet 500 の場合は表面に腐食生成物の層が形成され，かつ層の下の母材にも粒界腐食が発生している。この腐食生成物の層はX線回折の結果，Cr を多く含む金

属の硫化物 M_2S_3 と Ni および硫化 Ni の共晶 ($Ni : Ni_3S_2$) と推定された。16Cr-14Ni-3W および SUS27 の場合もそれぞれ表面に腐食生成物の層が形成されている。この層は酸化物と硫化物とが混合したもので，いわゆる pie crust structure⁴⁾を示している。

3.1.4 EPMA による表層の解析

腐食後の試験片をディスクールせずに切断し，断面の

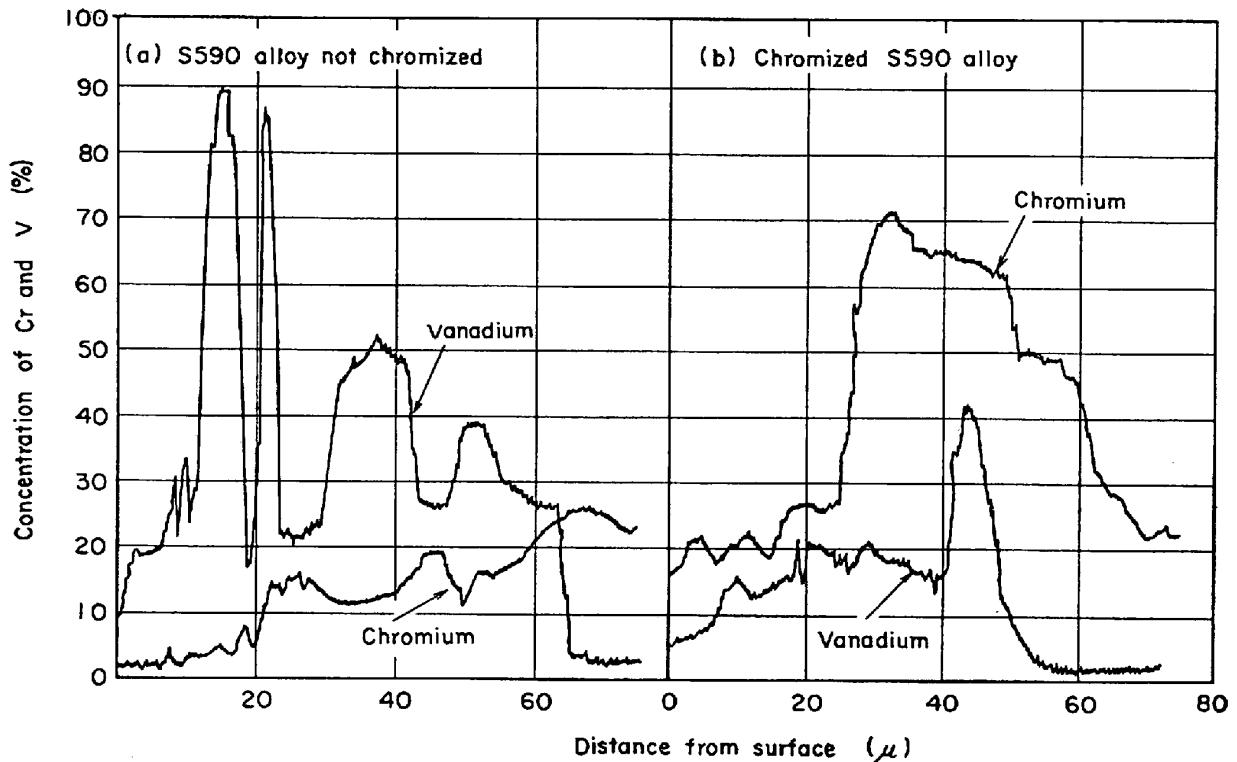
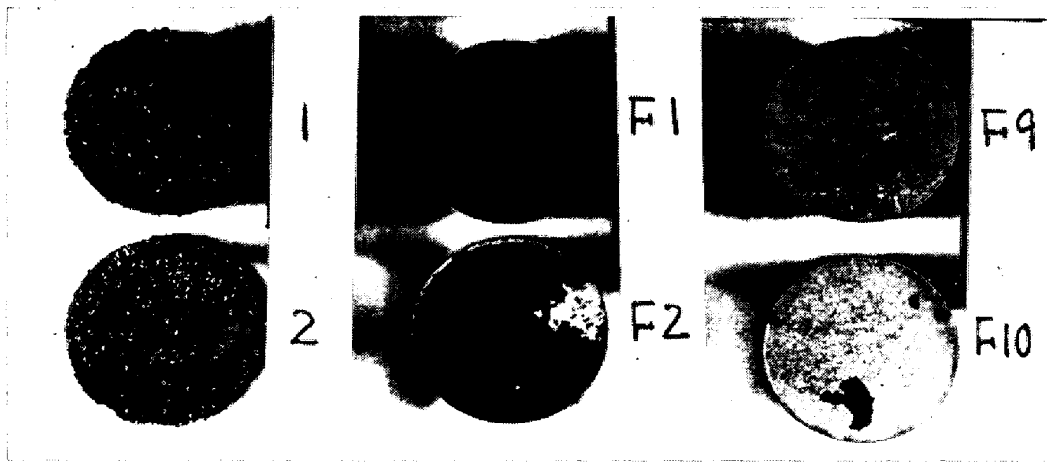


Fig. 6. Analysis of surface layer after exposure in residual fuel combustion gas at 720-790°C for 600hr (by EPMA).



1, 2: S590 (not chromized) F1, F2: Chromized by method 1 F9, F10: Chromized by method 2
Photo. 3. Surface appearance of S590 specimens after contact test in synthetic fuel ash. (750°C×10hr).

表層近傍を EPMA で解析した. 結果の一例は Fig. 6 に示すとおり, 表層に多量の V が検出された. クロマイズ処理された各合金および表面処理されていない S590, S816 の場合は表層に S が検出されなかつたが, 表面処理されていない Udimet 500, 16Cr-14Ni-3W, SUS 27 の表層には S の存在が確認された.

3.2 溶融合成灰による腐食試験

3.2.1 塗布試験

①および②の方法でクロマイズ処理した S590, 表面

処理されていない S590 の耐食性を塗布試験によつて比較した. Photo. 3 は 750°C で 10hr 加熱後の各試験片の表面状況を示す. まず表面処理されていない S590 合金は著しい腐食により凹凸が生じ腐食生成物が表面に堆積している. 方法①によりクロマイズ処理された試験片の場合は, 付着した合成灰が冷却過程で熱衝撃により剝離しクロマイズ層表面が露出しているが, 全く腐食されていない. 方法②でクロマイズ処理された試験片は同じく合成灰層が剝離しているが, クロマイズ層表面にしみ

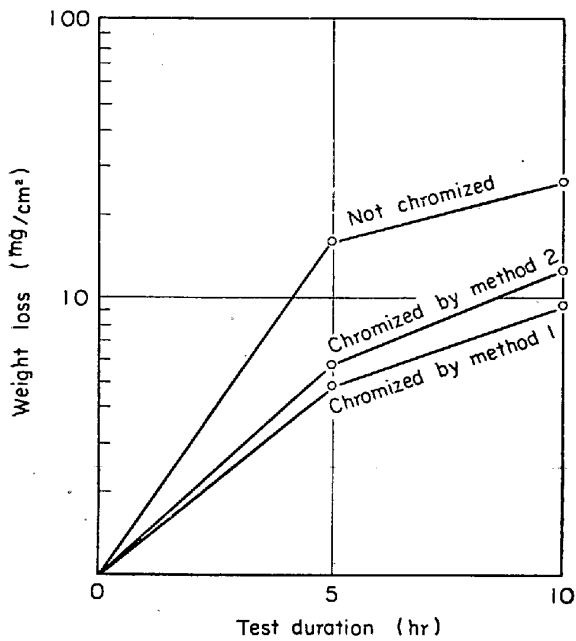


Fig. 7. Effect of test duration on weight loss of S590 specimens by contact test.

状の様子が観察されるにすぎない。

つぎにディスク試験を行ない重量減少を求めた結果を Fig. 7 に示す。クロマイズ処理された S590 は素材に比

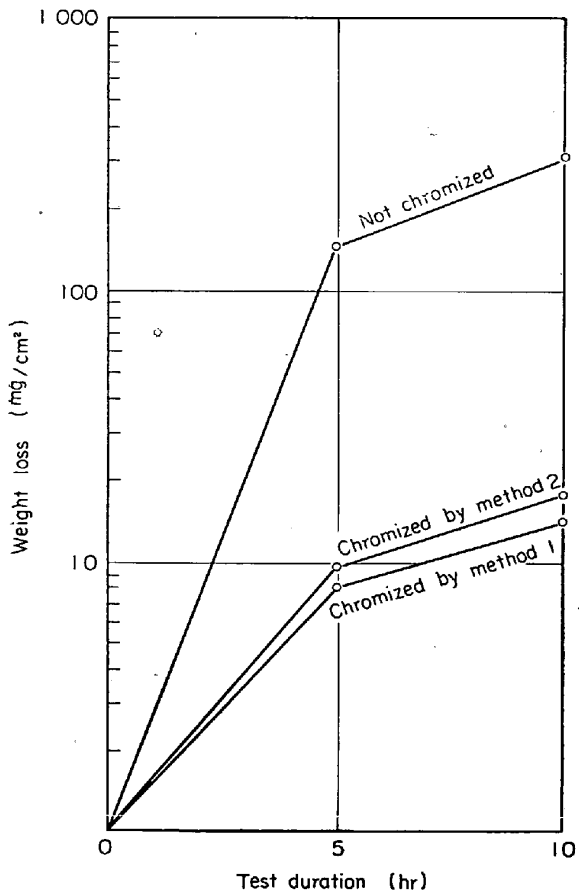
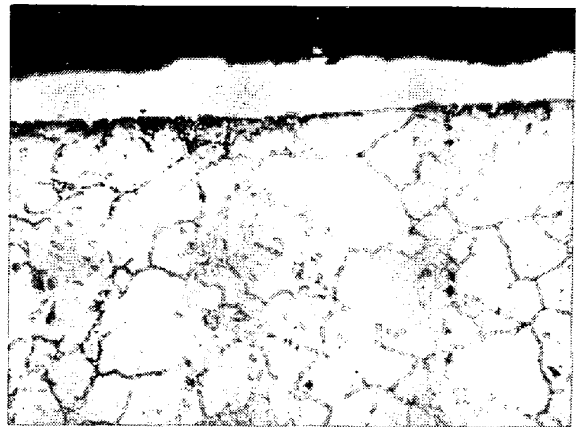
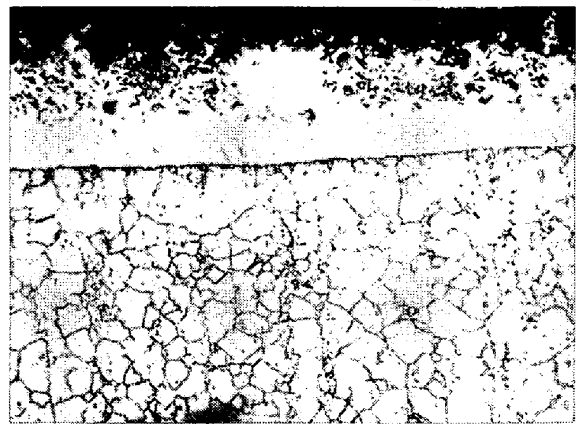


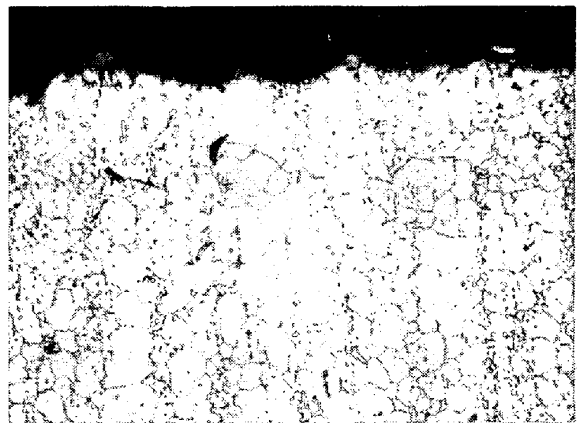
Fig. 8. Effect of test duration on weight loss of S590 specimens by full immersion test.



Chromized by method 1 ×270 (2/3)



Chromized by method 2 ×270 (2/3)



Not chromized ×270 (2/3)

Photo. 4. Cross sectional micrographs of S590 specimens after contact test (750°C ×10hr).

べて重量減少が少なく、とくに方法①による試験片は良好な耐食性を示した。Photo. 4 は 750°C, 10hr 加熱後の断面顕微鏡写真でクロマイズ層がまだ保持されていることを示す。

3.2.2 全浸漬試験

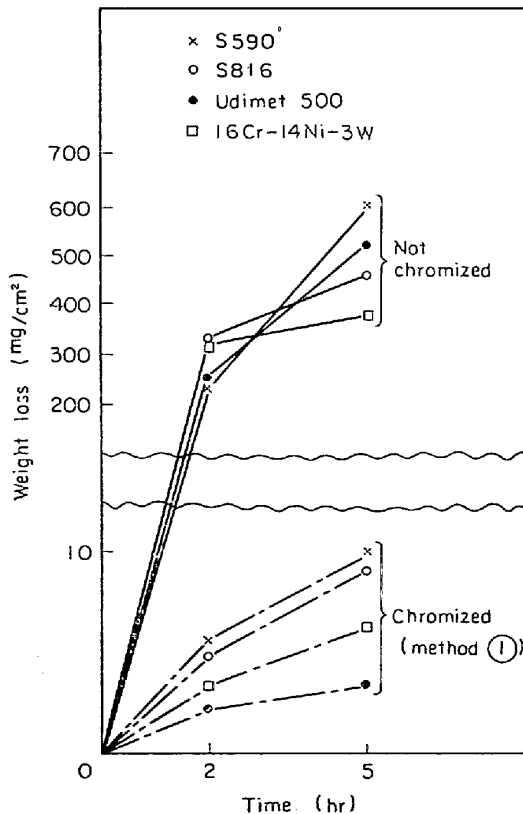
前項と同じ3種類の試験片を 750°C および 850°C における浸漬試験によつて評価した。まず 750°C における結果を Fig. 8 に示す。塗布試験の結果に比べて腐食

Table 5. Heat treatment before and after chromizing.

Designation	Heat treatment before chromizing	→ chromizing	→ Heat treatment after chromizing
Material A	1 180°C×1.5 hr + 760°C×16 hr	—	—
Material B	1 180°C×1.5 hr + 760°C×16 hr	→ 1 050°C×10hr	—
Material C	1 180°C×1.5 hr + 760°C×16 hr	→ 1 050°C×10hr	→ 1 180°C×4.5 hr + 760°C×16 hr
Material D	1 180°C×1.5 hr + 760°C×16 hr	→ 1 050°C×10hr	→ 760°C×16 hr
Material E	1 180°C×1.5 hr	→ 1 050°C×10hr	→ 760°C×16 hr

Table 6. Effect of heat treatment on material properties of chromized S 590 alloy.

Condition	Material (A)	Material (B)	Material (C)	Material (D)	Material (E)
Tensile strength (kg/mm ²)	92.8	84.8	94.6	88.9	92.0
0.2% off set proof strength (kg/mm ²)	47.0	41.0	51.3	43.5	45.5
Elongation (%)	25.5	30.8	22.4	27.0	26.5
Reduction of area (%)	29.0	33.2	23.3	31.5	30.5
Hardness (BHN)	252	224	242	234	240

Fig. 9. Weight loss of various alloys after full immersion test in 80% V₂O₅-20% Na₂SO₄ synthetic ash at 850°C.

減量は全体に大きくなっているが、素材に対するクロマイズ処理合金の優位性は変わらない。素材の腐食度に比べれば、クロマイズ処理法①、②の差は小さい。以上の試験で S 590 については方法①によるクロマイズ合金が最も耐食性のよいことが判明した。そこでつぎに方法①によるクロマイズ処理をした S 590 を含む 4 種類の合金について、850°C における全浸漬試験を行なった。その結果得られた腐食減量曲線を Fig. 9^o に示す。クロマイズ処理されていない合金は 380~600mg/cm²/5hr なる腐食度を示すがクロマイズ処理合金は基材のいかんを問わずいずれも 10mg/cm²/5hr 以下である。Photo. 5 は試験後 (850°C × 5hr) の顕微鏡組織で、クロマイズ層の減耗が認められるが層はまだ保持されている。

3.3 機械的性質

クロマイズ処理した S 590 の機械的性質におよぼす熱処理条件の影響を検討するため、クロマイズ処理前後の熱処理を Table 5 に示す 5 条件で行ない各材料について機械試験を行なった。

Table 5 に示す熱処理を施した各材料の引張試験の結果を Table 6 に示す。

S 590 としての標準熱処理を施された A 材に比べてクロマイズ処理された B 材の強度は低く、とくに 0.2% の耐力は 12% 低下し伸びは 21% 増加する。

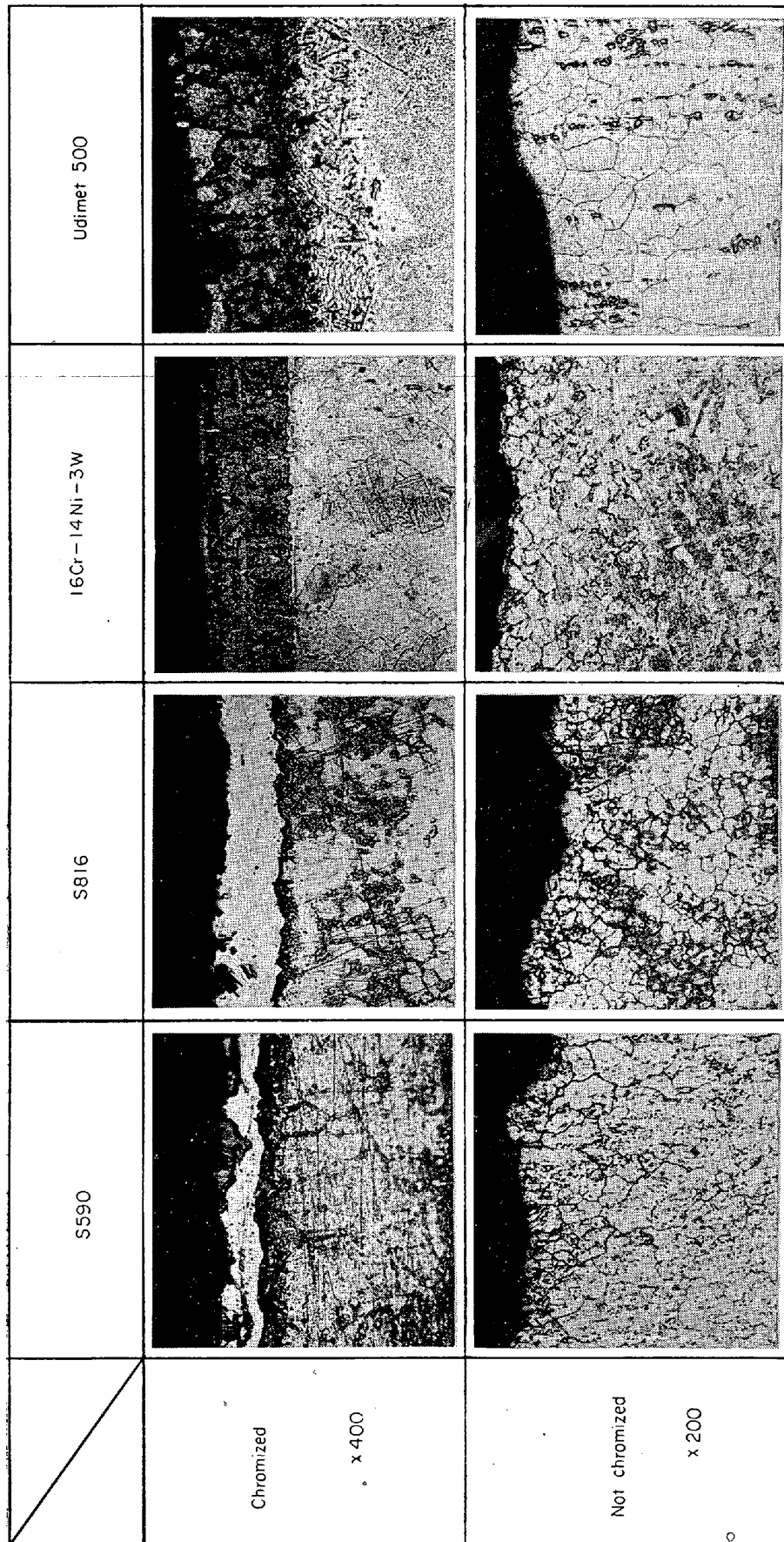


Photo. 5. Microscopic characteristic of synthetic_fuel ash corrosion for various alloys
(tested by full immersion for 5 hr at 850°C).

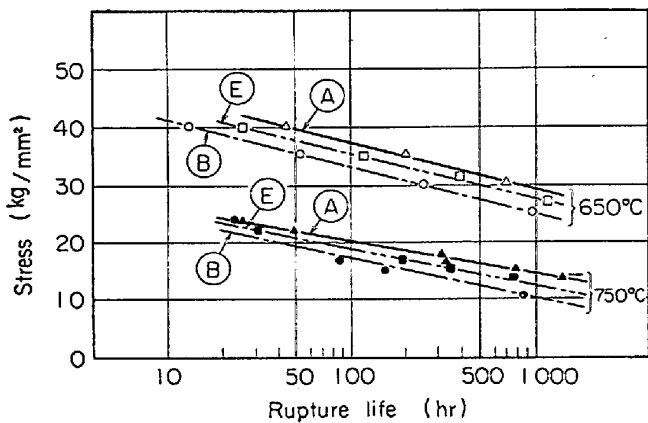


Fig. 10. Effect of chromizing and heat treatment after chromizing on creep rupture strength of S 590 alloy.

クロマイズ処理後再び溶体化処理→時効処理を行なったC材では機械的性質は問題なく回復している。しかしながらクロマイズ処理後クロマイズ処理温度より高い温度で溶体化処理を行なうとCrの2次拡散が起こり、表面のCr濃度が低下する。クロマイズ処理後時効処理のみを施した場合(D材)A材よりも機械的強度は劣るがB材に比べてかなり強度の回復が認められる。

一方クロマイズ処理前に溶体化処理のみを行ない、クロマイズ処理後時効処理を行なったE材は、A材に比べて強度の低下がきわめて小さいことが明らかとなった。

つぎにクロマイズ処理合金の高温強度を評価するために650°Cおよび750°Cにおいて、B材、E材および

比較のためA材についてクリープラプチャー試験を行なった。その結果はFig. 10に示す。本図から100hrおよび1000hrの破断強度を求めるとTable 7に示すようになる。

B材はA材に比べてラプチャー強度が14~28%低下しているが、E材はA材とB材の中間の高温強度を有している。

3.4 析出物の挙動

Photo. 6(a)は標準熱処理を施されたS 590合金(A材)のカーボン抽出レプリカによる電顕写真である。塊状の炭化物とマトリクスに微細に分散する炭化物とが認められる。この合金にクロマイズ処理を施したB材の場合はPhoto. 6(b)に示すように微細な炭化物がマトリクスに溶解し、また残留する炭化物の一部は凝集粗大化する傾向が認められる。クロマイズ処理後さらに溶体化処理→時効処理を施した場合(C材)の炭化物の状態はA材の場合と全く同じである。クロマイズ処理後時効処理のみを行なったD材の場合は、粗大化した炭化物以外にクロマイズ処理によつてマトリクスに固溶した一部の炭化物が再析出していることがわかる。

つぎにクロマイズ処理前に溶体化処理のみを行ない、クロマイズ処理後時効処理を施したE材の場合(Photo. 6(c))は、クロマイズ処理の昇温時に析出した炭化物しかないの、凝集・粗大化する炭化物を少なくして、後の時効処理を有効に行なうことができる。すなわち、微細な炭化物はA材と近似した分散状態となり、粗大な

Table 7. Creep rupture strength of chromized S 590 alloys.

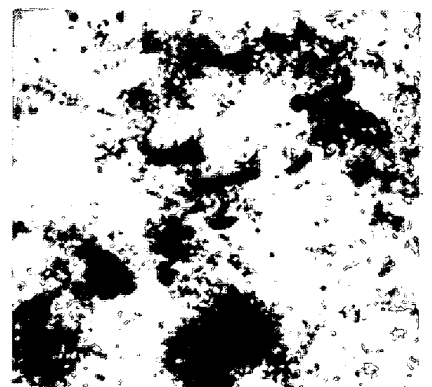
	650°C		750°C	
	100 hr	1 000 hr	100 hr	1 000 hr
Material A	37.5 kg/mm ²	29.0 kg/mm ²	20.0 kg/mm ²	14.0 kg/mm ²
Material B	33.0 //	25.0 //	17.0 //	10.0 //
Material E	35.0 //	27.5 //	18.5 //	12.5 //



(a) Material A



(b) Material B



(c) Material E

Photo. 6. Electron microstructure of S590 alloy (Carbon extraction replica). ×2 500

炭化物はA材より多いが、D材より少なくなる。

4. 考 察

4.1 C重油燃焼ガス中における耐食性について

ガスタービン燃料としてC重油を使用する場合は、腐食をできるだけ減少させるため水洗処理によってNaを除去し、さらに防食添加剤が使用される。しかし本試験では加速試験を目的としたため燃料は受入状態のまま燃焼させた。燃焼ガス中における加速腐食は、V, Na, Sなどを含む低融点の灰が金属表面に付着するために起こる。灰付着量を支配する最も大きな因子は、燃料中の灰分量および燃焼ガス流速である。A. B. HEDLEY²⁾らは燃焼ガス中の灰が燃焼ガス気流中に置かれた物体に付着する効率を推定するのに particle parameter なる変数を提唱している。この particle parameter は Fig. 11(a) に示すように燃焼ガス流速とガス中の灰の粒径から求められ、付着効率は Fig. 11(b) に示すように parameter が大きいほど高くなっている。したがって同じ組成の燃料であればガス流速が大きいほど灰付着が多く、腐食作用も激しい。本実験装置のガス流速は、40~45m/secで

実機ガスタービンの流速（最大 250m/sec）にはおおよばないが、実験用燃焼装置としては最大級の規模のものである。実機ガスタービンに新材料を適用する前の段階に燃焼装置による確認は不可欠で、各ガスタービンメーカーもこの種の装置で実験を行なっている。筆者らはクロマイズ処理した合金の耐食性を調べるため、この大型燃焼装置を作製し、より確度の高いシミュレーションを試みた。

600hr の燃焼試験でクロマイズ処理の施されていない合金は著しい腐食を受けたが、EPMA による表層の解析結果、Fig. 6(a) に示したように表面に多量のVが検出されており、この加速腐食にVが関与していることは確かである。S 590 合金の腐食生成物にはSが検出されていないことから sulfidation はほとんど起こっていないと考えられる。

一方クロマイズした S 590 は、Fig. 5 に示したようにほとんどアタックを受けていないが、表層の EPMA 解析によればやはりVが検出されている(Fig. 6)。ただしVの量はクロマイズ処理されていない S 590 の場合よりも少ない。クロマイズ処理によって燃焼ガス中の腐食が抑制されるのは、既報¹⁾で述べたようにクロマイズ層表面のCr濃度が80%に達し(S 590 の場合)表面に強固なCr₂O₃皮膜を生成し内部を保護するためである。

S 590 以外の合金においてもクロマイズ処理によって加速的腐食が有効に防止されている。ただし Udimet 500 については、クロマイズ処理を施さない場合も腐食減量は認められないが、顕微鏡で表層を観察すると硫化物が生成し事実上腐食されている。かかる sulfidation を伴う腐食の場合、重量変化のみからその腐食性を判断すると非常に危険な評価につながる。

4.2 溶融合成灰中における耐食性

材料の耐食性を評価するには前述の燃焼ガス腐食試験が最も実機条件に近く確実であるが、多額の費用を要するため長時間の試験を続行することが困難である。したがって合成灰を用いた加速試験がひろく行なわれている。加速試験については、種々な方法が試みられているが、本報では最も苛酷な全浸漬試験と、比較的燃焼試験の条件に近いといわれる³⁾塗布試験によってクロマイズ処理した S 590 の耐食性を評価した。

S 590 合金についての腐食試験結果をまとめると Table 8 のようになり、処理方法①でクロマイズ処理した S 590 の腐食度は、850°C の全浸漬試験で未処理材のその 1/60、750°C の全浸漬試験で 1/18、750°C の塗布試験で 1/3.3 であつた。すなわち腐食条件が苛酷になるほど、クロマイズ処理した合金の腐食度は未処理材に

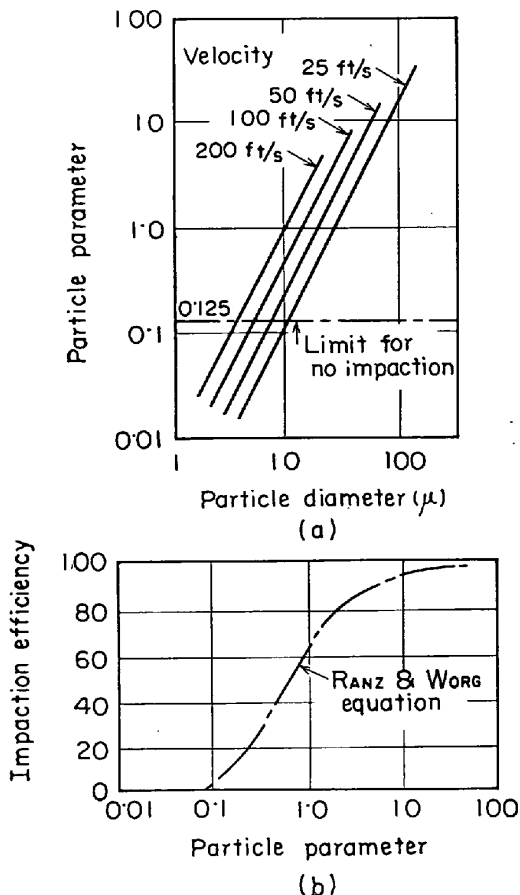


Fig. 11. Ash deposition by inertial impaction (2).

Table 8. Summary of corrosion test for S 590 alloy in synthetic fuel ash.

Test temperature (°C)	850		750	
Method of corrosion test	Full immersion	Full immersion	Full immersion	Contact
Corrosion rate of S 590 chromized by method ①	10 mg/cm ² ·5hr	8.0 mg/cm ² ·5hr	4.8 mg/cm ² ·5 hr	
Corrosion rate of S 590 chromized by method ②	—	9.5 "	5.7 "	
Corrosion rate of S 590 (not chromized)	600 mg/cm ² ·5hr	145.0 "	16.0 "	

比して低くなる。処理方法②によるクロマイズ処理は、同①に比べてやや耐食性は劣るが、これは既報⁷⁾で述べたとおり、方法①によるクロマイズ層の Cr 濃度が 84% であるのに対し、方法②の場合は約 60% になるためである。

しかしながら方法①で得られるクロマイズ層の厚さは約 40 μ であるのに対し、方法②によれば約 70 μ の層が得られる。したがって Table 8 の 750°C の試験結果から方法②によるクロマイズ層の寿命は方法①の 1.42 ~ 1.48 倍になり、S 590 の防食表面としては結局方法②のほうがすぐれている。

4.3 クロマイズ処理による機械的性質の変化と再熱処理

S 590 合金はその化学組成から明らかなように、材料の強化に対する析出強化の影響は比較的小さい。しかしながらクロマイズ処理では、1050°C × 10hr の加熱が不可欠なので、当然析出物に変化をきたし材力の低下が予想された。実験の結果は前述のように S 590 の標準熱処理材にクロマイズ処理すると、室温における引張強さは 11.4%、628°C における引張強さは 7%、650°C における 1000hr 破断強さは 13.8% それぞれ低下することが確認された。そこでクロマイズ処理前後の熱処理条件と材力および析出物の状態について検討し、結局クロマイズ処理前に溶体化処理を行ない、クロマイズ処理後に時効処理を行なった場合が最もすぐれた強度が得られることがわかった。溶体化処理後クロマイズ処理を行なう場合クロマイズ処理温度での炭化物の析出は起こらないが、既報⁷⁾で述べたとおりクロマイズ処理温度までの昇温に 10hr、処理後の冷却に 5 hr を要するため、その間に炭化物の析出が一部起こり、クロマイズ処理後時効処理を行なっても、A 材よりは、やや機械的強度が低下する。しかしながら筆者らの実験結果によれば、機械的性質、クロマイズ層の二次拡散防止の観点から E 材が最も望ましい処理プロセスであると考えられる。

5. 結 言

クロマイズ処理された耐熱合金、とくに S 590 について、耐食性および機械的性質を検討しつぎの結果を得た。

1) クロマイズ処理によつて C 重油燃焼ガスおよび合成灰による加速的腐食を効果的に抑制できる。

2) 合成灰による腐食試験結果では、腐食条件が苛酷になるほど、母材の腐食度に対するクロマイズ処理した合金の腐食度の比が小さくなる。たとえば 850°C の全浸漬試験におけるクロマイズ処理した S 590 合金の腐食度は、母材のわずか 1/60 であった。

3) 方法①によるクロマイズ処理のほうが、方法②による場合より Cr 濃度の高いクロマイズ層が得られるので、腐食度が若干少ない。ただし同じクロマイズ処理時間で得られるクロマイズ層の厚さは、方法②のほうが大きく約 1.75 倍なのでクロマイズ層の寿命は方法②のほうが長い。

4) クロマイズ処理前後の熱処理条件と機械的性質との関係を検討した結果、クロマイズ処理前に溶体化処理を、クロマイズ処理後に時効処理を行なうと、標準熱処理した S 590 合金に近い機械的性質が得られることがわかった。

終わりに当たり本研究の遂行に絶大なご協力をいただいた石川島播磨重工業株式会社航空エンジン事業部田無工場熱処理工場課の諸氏に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 帆足ほか：“オーステナイト系耐熱合金のクロマイズ法の検討” 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1880
- 2) A. B. HEDLEY, et al.: ASME Paper No 65-WA/10-4 (1965)
- 3) 武田ほか：耐熱金属材料委員会研究報告, 11 (1970) 1, p. 171~200
- 4) “High chromium and high nickel alloys for high temperature corrosion resistance” International Nickel Publication, 1967