

## 技術資料

UDC 669.014.85 : 621.438 : 620.193.5 : 620.193.43

## 耐熱合金の溶融塩付着による加速酸化のメカニズム\*

川上 正博\*\*・後藤 和弘\*\*\*

ロバート・A・ラップ\*\*\*\*・梶山 文夫\*\*\*\*\*

## Mechanism of Accelerated Oxidation of Heat Resistant Super Alloys Induced by Molten Salt Deposition

Masahiro KAWAKAMI, Kazuhiro S. GOTO

Robert A. RAPP, and Fumio KAJIYAMA

## 1. 緒 言

耐熱合金は、その表面にも密な酸化被膜を作るため、一般に高温の耐酸化性に優れている。しかし、その使用環境によつては、表面に付着した液体凝集物により著しく酸化が促進されることがある。このような現象は一般に加速酸化 (accelerated oxidation)、または高温腐食 (hot corrosion) と呼ばれ、すでに 1945 年に報告されている<sup>1)</sup>。この現象は、材料や付着物の種類によりいろいろと異なつた様相を呈するが、その主なものに、1) 重油燃焼機関におけるバナジウムアタックおよび硫化腐食、2) ガソリン機関の PbO アタック、3) 航空機用ジェット機関における溶融塩腐食がある。

日本国内においては、安価な重油等を用いることが多いため、1) についての関心が強い。バナジウムアタックに関しては、日本学術振興会の第 123 委員会第 5 分科会において、宮川主査のもとに、その試験法に関する共同研究がなされた<sup>2)~5)</sup>。また、その基礎研究は室井、染野ら<sup>6)~11)</sup>によつても行なわれ、材料に Cr, Si を添加した場合の影響や、付着物組成の影響等が明らかにされた。原田ら<sup>12)13)</sup>は、ガスタービン翼の腐食状況を、光学顕微鏡、EPMA、および X 線回折により調べ、燃料中にバナジウムがない場合でも、材料によつては、硫化腐食により翼が損傷を受けることを報告している。一方、バナジウムアタックに対する防食法の研究も進められ、原田ら<sup>14)</sup>、および帆足ら<sup>15)</sup>はクロム浸透処理が種々の合金に対して有効であることを示した。また、より長時間の耐食性を保たせる目的で高 Cr 合金<sup>16)</sup>も開発されてい

る。このような研究の動向は、小若<sup>17)</sup>により集録されており、また、原田ら<sup>18)19)</sup>や田中<sup>20)~22)</sup>によつても各方面に広く紹介されている。2) は、ガソリンのアンチノック用添加剤であるアルキル鉛により生ずる PbO によつて、排気弁等の酸化が著しく促進される現象である。我国ではガソリンの無鉛化にともない、最近では問題が少なくなつたが、従来の研究概要は大林<sup>23)</sup>により解説されている。なお、ガソリン機関に関しては、最近の排気浄化対策用材料の高温腐食が問題とされ、門ら<sup>24)25)</sup>により研究が発表され、更に、大林、伊藤<sup>26)</sup>により上記材料の現状と今後の動向が解説されている。3) は、合金自体は大型ガスタービンに用いられているものと同類であるが、燃焼ガス温度が高く、燃料として 1) にくらべ低 S、低 V のものが用いられているにもかかわらず、微量の S と海塩粒子に起因する高温腐食現象として大きな問題となつている。しかし、国内ではほとんど研究がされていない。

以上、国内における高温腐食に関する研究を概観したところ、1) および 2) については幾多の研究がなされ、少なくとも実用上の問題把握に関しては一応のレベルに達していると考えられる。3) のテーマについては、実用上の要求が他の二つにくらべて少ないこともあつて、あまり研究がなされていないのが現状である。しかしながら、最近では、ジェット機関の国産化の動向もあつて、今後は重要な問題となることが予想される。本報告では、主に海外における耐熱合金の溶融塩付着による加速酸化に関する研究論文を集録し、主としてメカニズムに焦点をあててそれらを整理し、今後の防食技術や、

\* 昭和 50 年 10 月 本会講演大会にて発表 昭和 53 年 10 月 16 日受付 (Received Oct. 16, 1978)

\*\* 豊橋技術科学大学 工博 (Toyohashi University of Technology, 1-1 Aza-Hibarigaoka Tenpaku-cho Toyohashi 440)

\*\*\* 東京工業大学 工博 (Tokyo Institute of Technology)

\*\*\*\* オハイオ州立大学 工博 (Ohio State University)

\*\*\*\*\* 東京工業大学大学院 (Graduate School, Tokyo Institute of Technology)

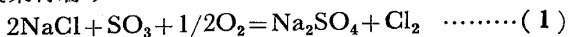
材料開発のための一助としようとするものである。

海外におけるこの問題に関する研究は、SIMONS ら<sup>27)</sup>による最初の物理化学的研究以来、数多く報告されている<sup>28)~80)83)87)</sup>。それらは、i) 実機エンジンの損傷部の金属組織学的調査<sup>35)36)54)74)~76)</sup>、ii) 材料選定のための種々のテスト<sup>37)~44)</sup>、および iii) 基礎的に加速酸化のメカニズムを究明するための実験<sup>45)~53)56)~73)</sup>に分類することができる。i), ii) に関しては WRIGHT<sup>78)</sup>による概説があり、また、i), ii), iii) を全般的に概説した文献集録は、STRINGER<sup>77)</sup>によりよくまとめられている。これによれば、加速酸化のメカニズムに関する検討は、個々の実験条件下における加速酸化の現象を定性的に説明したにすぎず、律速段階を検討するといった速度論的な取扱いはされていないのが現状と考えられる。このことは、加速酸化が高速回転や振動をとともなり部分で、しかも、圧力、温度共に激しく変動する部分で起こっており、腐食条件が非常に複雑であることに起因しているためである。したがって、メカニズムを究明するためにおこなう研究では、熔融塩を付着させた試片を所定の温度で酸化性雰囲気中にさらすという、静的、かつ単純化された条件で腐食をおこなわせている。それでも、この研究によつて提案されるメカニズムは多岐にわたっている。このような状態では、速度論的考察をぬきにしても、たとえ定性的とはいえ、まず熱力学的に矛盾のないモデルを確立することが重要であると考えられる。そこで本報告では、従来提案されているモデルのうち、熱力学的に可能と考えられるモデルのみを選び、速度論をも含めた真のメカニズム解明のための基礎となりうるよう検討、整理をおこなった。本報告の構成は次のとおりである。すなわち、まず加速酸化全般にわたる現象論的把握の整理をごく簡単に紹介する。ついで、主として、提案されたモデルの紹介、検討を行ない、更に、より一般化されたモデルの設定を行なう。そして最後に、それを証明するための実験を提案する。

## 2. 現象論的把握

### 2.1 実機エンジンにおける経験

ガスタービンの排ガス中に S や Na の化合物が存在すると、225h で、翼やヴェインが著しく損傷を受けることが報告されている<sup>28)</sup>。この損傷箇所には腐食性の液体電解質が付着している。付着物は主として  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  から成立っている。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  は空中の海塩粒子と  $\text{SO}_2$  又は  $\text{SO}_3$  が反応してできる。あるいは、海水中の  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  が凝集付着する。



$\text{Na}_2\text{SO}_4$  の中には、融点降下をきたす  $\text{CaSO}_4$  や  $\text{MgSO}_4$  も存在する。また、 $\text{NaCl}$ <sup>54)</sup> やカーボン<sup>34)</sup> が含まれる場合もあつて、その場合、特に腐食がはげしい。

エンジンの中で腐食をうけている部分は、その温度と関連している。すなわち、付着物の共晶温度と沸点の間において高温腐食が進行する。具体的な温度範囲は、合金ガス相、付着物の各組成により異なるが、大体、 $600^\circ\text{C}$  から  $950^\circ\text{C}$  の間である<sup>64)</sup>。腐食生成物の形態は、たとえば、Nimonic 10 や 713C のように Cr を約 10% 程度含有する合金について示せば、ほぼ以下のとおりである<sup>35)36)</sup>。最も外側は多孔質の  $\text{NiO}$  と  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  スピネルの混合相より成っており、その孔の中には熔融塩がしみ込んでいる。その内側は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  相であるが、その中に Ni に富んだ金属相が分散している。更に、その内側の合金相内には Cr に富んだ硫化物が析出しており、その周りは Cr 濃度が低下している。また、高温腐食をさけるための研究も種々行なわれている。その結果、合金組成について見ると、Cr は 15% 以上あつた方がよく、Al は約 5% でも腐食をひきおこし、Ni 基よりも Co 基の方がすぐれていることが知られている。また、燃料中に可溶性の添加物を入れ、安定な Na のクロム酸塩を作らせ、耐高温腐食性を改善させる試みもある<sup>77)</sup>。

### 2.2 実験室におけるテストの方法

エンジン用材料の耐高温腐食性のテスト方法として、種々の“burner rig”テストが考案されている<sup>37)~42)</sup>。実際に燃料を燃やし、その排ガスを所定温度に置かれた試験片に吹きつけるというのがこの方法の要旨であつて、塩の添加方法やガス圧の高低等の違いにより、更にいくつかの方法に分かれている。このテストは運転状態を再現しやすい点で優れているが、運転費用が膨大になる欠点がある。これに換わる最も簡単な方法は坩堝テストである<sup>43)44)</sup>。これは試験片を磁製坩堝内に溶かした塩の中に半分程浸漬し、高温に長時間保ち、その腐食量を求める方法である。この方法では、熔融塩が薄膜状に合金に付着するという現実の場合にくらべて、腐食条件が苛酷すぎるが、材料選定の目的からは有効と考えられている。メカニズム解明のためには上記二つのテストは不向きであり、熱天秤による測定が主に行なわれている<sup>45)~53)55)~64)</sup>。この方法では、熔融塩を塗布した板状の試片を所定温度に保たれた炉の中に吊し、酸化性雰囲気中にさらして、その重量増加を測定する。この方法は、熔融塩が薄膜となつて試片の表面をおおうために、坩堝テストよりも実際に近く、また、諸実験条件を細かく制御できる利点を持つている。したがって、熔融塩の凝集付着の機構は別として、それ以後の腐食機構については、かなり有益な情報を与えている。熔融塩による加速酸化は電気化学的プロセスであるから、電気化学的方法により耐食性を評価しようという試みもなされている<sup>65)~73)</sup>。特に、SHORES<sup>65)</sup> は陽極酸化の分極曲線と burner rig テストにおける重量増加との関係を求めている。RAHMEL ら<sup>67)~71)</sup> は熔融塩と合金間反応の電気化学的研究と高温腐食を結びつけるべく数多くの研究を発表しているが、電気化学

的方法のみによつて耐食性の評価ができる段階には至っていない。ただし、後に示すように、電気化学的方法は将来、メカニズム解明のための手段として期待されている。

### 2.3 実験室におけるテストの結果

Fig. 1 は純 Ni, B 1900, Inco 738 に  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を塗布して、 $1000^\circ\text{C}$  で空气中にさらした時の重量変化を示している<sup>53)</sup>。塗布しない場合に比べて、純 Ni, B 1900 では桁がちに大きな酸化増量が認められるが、Inco 738 は、塗布しない場合とほとんど同じである。Fig. 2 は  $700^\circ\text{C}$  における  $\text{NaCl-KCl}$  (モル比 1:1) 塗布の結果を示している<sup>53)</sup>。この場合には逆に、B 1900 ではほとんど加速酸化が認められないが、Inco 738 は著しく酸化が促進されている。Fig. 3 は  $1000^\circ\text{C}$  の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  による加速酸化の様子を示している。このように、高温腐食現象は、合金組成、溶融塩の種類によつて表われ方が異なる。その他多くの合金、溶融塩についての実験結果をまとめると Table 1 のようになる。合金の種類は保護被膜の種類により、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  former,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  former, NiO former という形で分類した。合金中に 5wt% 以上 Al を含む場合、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  former となる。B 1900, Inco 100, Nimonic 100, 713C がこの分類に入る。Al は 5wt% 以下で、Cr を 15wt% 以上含む場合、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  former となる。Nimonic 80A, -90, U500, Hastelloy X Waspaloy, Inco 738 がこの中に入る。Nimonic 105, U700 や René 80 は両者の中間的存在である<sup>77)</sup>。この

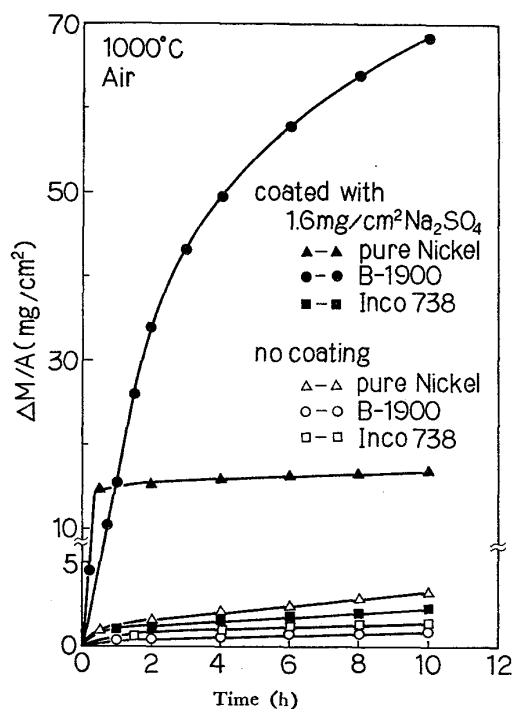


Fig. 1. Weight gain curves of pure nickel and its alloys corroded by  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  at  $1000^\circ\text{C}$  in flowing air.

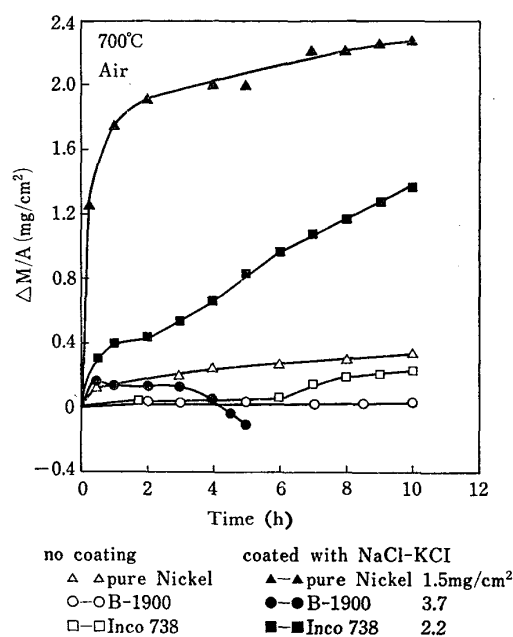


Fig. 2. Weight gain curves of pure nickel and its alloys corroded by  $\text{NaCl-KCl}$  eutectic at  $700^\circ\text{C}$  in flowing air.

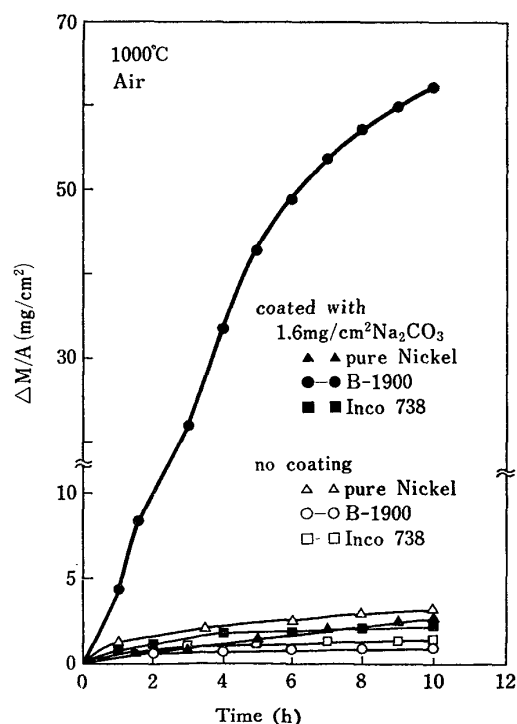


Fig. 3. Weight gain curves of pure nickel and its alloys corroded by  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  at  $1000^\circ\text{C}$  in flowing air.

表によれば、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  等を含む塩に対しては、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  より  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  被膜の方が耐食性に優れている。一方、塩化物系に対しては  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の方が優れている。また、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - $\text{NaCl}$  系に対しては、両酸化被膜共に耐食性がなくなるとされている<sup>63)64)</sup>。

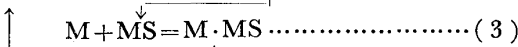
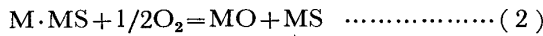
Table 1. Occurrence of hot corrosion, with the combination of various alloys and salts. Circles show the occurrence and crosses, non-occurrence.

	NiO former	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> former	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> former
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	○	○	×
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	×	○	×
NaNO <sub>3</sub>		○	×
NaCl-KCl	○	×	○

3. これまでに提案されたメカニズム

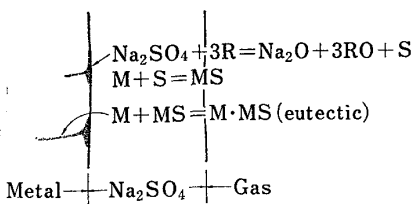
3.1 Sulfidation モデル

Simons ら<sup>27)</sup>は高温腐食の最初のモデルをたて、sulfide 生成の重要性を強調した。Fig. 4 に示すように、まず、Triggering step では、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> が何らかの還元剤(合金成分でもよい)により還元され、遊離Sを生ずる。このSは基地金属と反応してMSを生ずる。MSはMを溶解し低融点で浸透性のよい共融物M·MSを作る。いつたん、M·MSができて、これは熔融塩中を透過してきたO<sub>2</sub>と反応してMOとMSになる。MSは再度Mを溶かしてM·MSを作る。すなわち、



このように、反応はループを作つて限りなく進行する。このモデルは実機の損傷箇所の金属組織学的調査結果や、実験室でも得られる腐食生成物の形態をよく説明しているが、二つの大きな仮定のもとに成立している。第一はM·MSは合金の結晶粒界に沿つて浸透しやすい。第二はM·MSは基地金属よりも酸化されやすい、とい

i) Triggering Step



ii) Self-sustaining Step

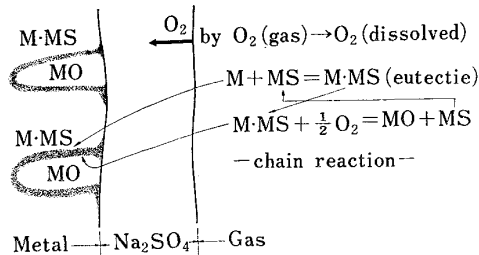


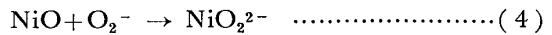
Fig. 4. Schematic diagram illustrating sulfidation mechanism by Simons, et al.<sup>27)</sup>

うことである。第一の仮定は、SEYBOLT and BELTRAN<sup>55)</sup>によつて、純NiとNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を真空中で加熱すると、SがNi基地深く浸透することにより証明された。しかし、第二の点については研究者により意見が分れている。SPENGLAR and VISWARATHAN<sup>56)</sup>はNi-15Crを予備硫化した後酸化を行ない、予備硫化により酸化は促進されたと報告している。TEDMON and SEYBOLT<sup>57)</sup>は金属Crと固体Cr<sub>7</sub>S<sub>8</sub>の酸化を調べ、両者の速度に差がないことを報告している。GOEBEL and RETTIT<sup>58)</sup>もCrSで覆われたNi-Cr合金の酸化速度は覆われないものとほぼ等しいと報告している。また、NiSについても、その酸化速度は金属Niと変わらない。しかし、硫化アルミニウムは、表面に多孔質Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を生成し、酸化速度が非常に速いと報告している。BORNSTEIN and DECRESSENTE<sup>46)</sup>はB1900にNi-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>共晶を塗布して酸化を行ない、酸化は促進されないことを示した。更に、彼らはSを含まない塩のNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>やNaNO<sub>3</sub>を種々の合金に塗布した実験を行ない、Sがなくても酸化は促進されることを示し、上記のモデルを否定している<sup>45)~47)</sup>。

以上の報告をまとめると、NiとCrの硫化物は金属と同じ速度で酸化される。また、Sを含まぬ熔融塩でも酸化は促進される、ということから、(2)、(3)式によるモデルはNiOおよびCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formerに関しては不相当であると結論されよう。ただし、Alの硫化物の酸化は非常に速いので、Alを多く含む合金については、このモデルも可能と考えられる。しかし、概して、BORNSTEIN and DECRESSENTE<sup>45)~47)</sup>の報告にあるように、重要なのはO<sup>2-</sup>であつて、Sの役割は補助的であると考えるのが妥当のようである。ただ、このモデルは、最初のモデルであつて、これを検討する中から次々と新しいモデルを生んだという点で特筆に値するものである。

3.2 acidic-basic fluxingモデル

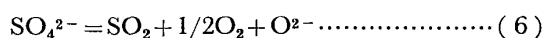
GOEBEL and PETTIT<sup>48)49)</sup>はO<sup>2-</sup>の挙動の重要性を受入れて、次のようなモデルを提案した。純NiのNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>による加速酸化の場合、Fig. 5に示されるように、NiO被膜は、熔融Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中のO<sup>2-</sup>の活量が大きいとNiO<sup>2-</sup>を形成してNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中に溶解する。



metal-salt界面付近では、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>がNiによつて還元されるため、O<sup>2-</sup>の活量が局部的に増大する。

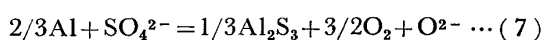


一方、gas-salt界面では(6)式の平衡において、P<sub>O<sub>2</sub></sub> = latm



であるからO<sup>2-</sup>の活量が小さくなり、その結果、(4)式の逆反応が起こつて、多孔質のNiOを再析出する。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> former合金についても同様のことが考えられる。



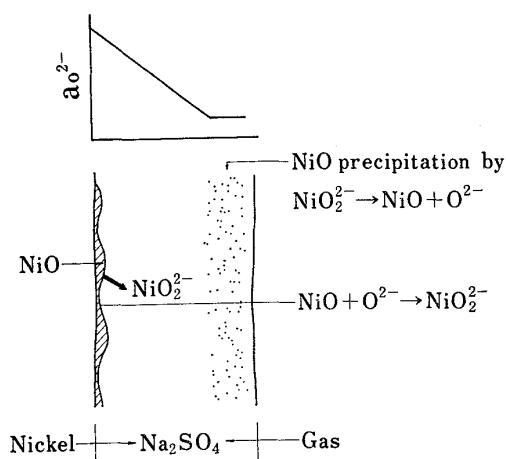
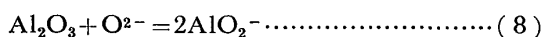


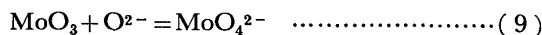
Fig. 5. Schematic diagram illustrating basic fluxing mechanism for hot corrosion of pure nickel by Goebel and Pettit<sup>(48)</sup>

(7)式の反応で, metal-salt 界面の  $O^{2-}$  の活量が増大し,

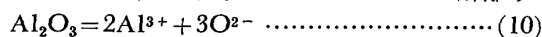


(8)式の反応により,  $Al_2O_3$  被膜が溶解する. gas-salt 界面では  $O^{2-}$  の活量は小さいので, 多孔質  $Al_2O_3$  を再析出する. このように, 酸化物が  $O^{2-}$  と結合して, 錯イオンを作つて溶解することを basic fluxing という.

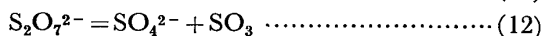
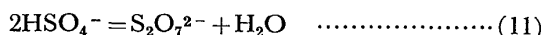
これに対し, 同じ  $Al_2O_3$  former 合金でも, Mo, W, V 等を多量に含む場所には, それらの酸化物は,  $O^{2-}$  と錯イオンを作る傾向が,  $Al_2O_3$  に比べて非常に大きいため, 例えば



の反応により  $O^{2-}$  を消費し,  $O^{2-}$  の活量は著しく減少する. その結果,  $Al_2O_3$  は  $Al^{3+}$  と  $O^{2-}$  に解離する.



一方, gas-salt 界面では,  $MoO_3$  の蒸気圧が高いため,  $MoO_3$  は蒸発揮散し, (9)式が逆方向に進行して,  $O^{2-}$  が放出されてその活量を大きくする. これに伴い, (10)式も逆に進行し, 多孔質の  $Al_2O_3$  を再析出するにいたる. このように  $O^{2-}$  の活量が著しく減少したために酸化物が, その陽イオンと  $O^{2-}$  に解離して溶解する現象を acidic fluxing とする. ごく最近, KANEKO and GOTO<sup>(84)</sup> は  $NaHSO_4$  が  $NiO$  をかなり溶解することを見出した. 燃焼ガス中には水蒸気も含まれているので,  $NaHSO_4$  も溶融塩中に存在することも当然予測される.  $500^\circ C$  以上では, 次のような平衡関係がある<sup>(85)</sup>.



ここで, (11), (12)式の平衡定数を  $K_1, K_2$  とすれば,

$$a_{HSO_4^-}^2 = \frac{1}{K_1 K_2} a_{SO_4^{2-}} \cdot P_{H_2O} \cdot P_{SO_3}$$

となるので,  $SO_3$  の分圧が高ければ,  $HSO_4^-$  が安定で  $NiO$  を溶解する能力がある. もし, metal-salt 界面付

近で  $P_{SO_3}$  が高く, gas-salt 界面で低ければ,  $NiO$  は metal-salt 界面付近で溶解し, gas-salt 界面付近で再析出する. このことは,



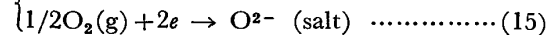
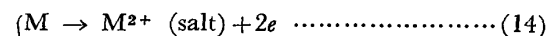
(13)式の平衡を考えれば, 一種の acidic fluxing とも考えられる.

このモデルの特徴は, metal-salt, gas-salt の両界面の間に  $O^{2-}$  の活量勾配が存在し, それによつて, 前者で酸化物の溶解が起こり, 後者で再析出が起こる場合に, 加速酸化が見られるということである. また, basic と acidic を比較すると, 前者の basic fluxing では, S が  $O^{2-}$  の活量を制御する上で重要であつて,  $SO_4^{2-}$  がなくなれば加速酸化は停止する. 一方, 後者の acidic fluxing の場合には,  $SO_4^{2-}$  は単なる溶媒にすぎず, Mo, W, V が合金中に存在する限り進行する, という違いがある.

### 3.3 local cell モデル

このモデルは, 加速酸化が電気化学的な現象であることと<sup>(46)(65)</sup>, 遷移金属酸化物が電子(ホール)電導体であることに基つて,  $NaCl-KCl$  の加速酸化を説明するために提案された<sup>(53)</sup>. まず酸化初期には, 溶融塩中を透過した  $O_2$  ガスが合金と反応して島状の酸化物を形成する.

いつたん, 酸化物の島ができると, metal-salt 界面では (4)式による陽極反応が起こつて,  $M^{2+}$  が溶融塩中に溶け出す. また, 電子は金属および酸化物を通つて, 酸化物表面に達し, 溶解酸素  $O_2$  を (15)式の陰極反応により



還元する. このように別々にできた  $M^{2+}$  と  $O^{2-}$  は拡散して行き, 出会つた所で  $MO$  として析出する. もし,  $M^{2+}$  の拡散が  $O^{2-}$  にくらべて速いとすれば,  $MO$  は初期にできた島の成長という形をとる. その結果は Fig. 6 に示されるように, 複雑な形の酸化物となる. このモデルは以下に挙げる点に関し, よく  $NaCl-KCl$  の加速酸化の実験結果を説明している.

(i) 酸化被膜に電子電導性のある  $Cr_2O_3$  や  $NiO$  former だけに加速酸化が起こり,  $Al_2O_3$  former では起こらない.

(ii) 溶融塩の塗布量の増加と共に酸化量も増加した点は, 陰極反応の起こる oxide-salt 界面の面積の増加で説明される.

(iii) 腐食生成物の断面写真は Fig. 6 の b) 図とよく似ている.

(iv)  $NaCl-KCl$  の蒸発速度は比較的速いのに加速酸化は長時間続いた. これは溶融塩が Fig. 6 の b) 図のような細い孔にとじ込められたためと考えられる.

ただし, このモデルを証明する直接的証拠はなく, また,  $Na_2SO_4$  の加速酸化は説明しにくいという欠点がある.

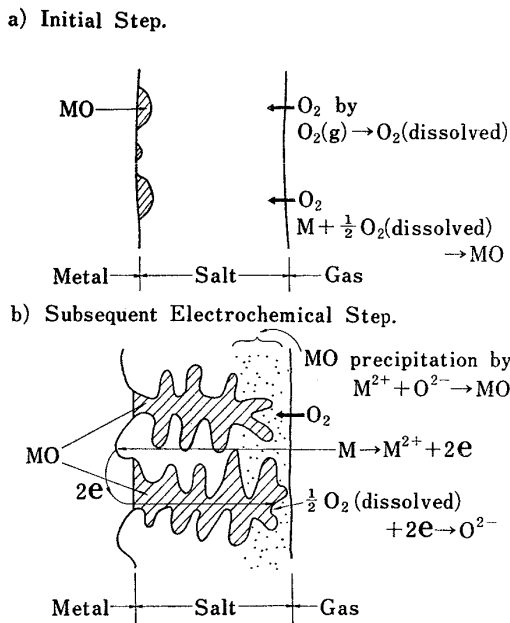


Fig. 6. Schematic diagram illustrating local cell model for NaCl-KCl induced hot corrosion<sup>53)</sup>.

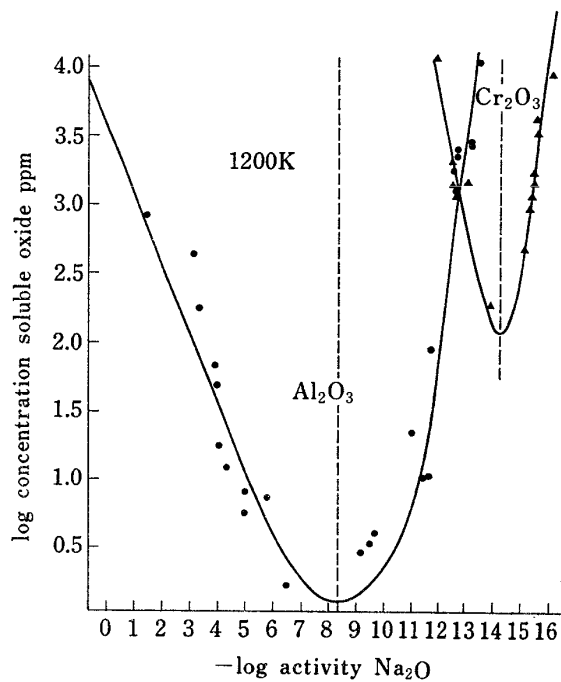


Fig. 7. Solubility diagram for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in fused Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as a function of O<sup>2-</sup> ion activity at 1200°K.<sup>83)</sup>

3.4 その他のモデル

SEYBOLT<sup>59)</sup> は sulfidation モデルの修正したものを提案し, RAISING<sup>50)51)60)</sup> は pseudo scale モデルを提案している. また, NaCl を含む塩に関しては幾つかの揮発性物質の生成を考えたモデルが提案されている<sup>31~33)</sup>. しかし, これらは真のメカニズムを考える上で重要とは考えられなかつたので, 説明を省略する.

4. generalized electrochemic/chemical モデルと今後の研究の方向について

RAPP and GOTO<sup>87)</sup> は, oxide-salt, gas-salt 両界面における熔融塩中への酸化物の溶解度に差があり, (16)式が成立つときのみ加速酸化が進行するというモデルをたてた.

$$\left(\frac{d[\text{oxide solubility}]}{dx}\right)_{x=0} < 0 \dots\dots\dots (16)$$

ここに, x=0 は, oxide-salt 界面の位置を示す.

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶解度は STROUD and RAPP<sup>83)</sup> により Fig. 7 のように報告された. グラフの左側ほど Na<sub>2</sub>O の活量が大き, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> について言えば, (8)式で示される basic fluxing が起こり, 逆に右側では Na<sub>2</sub>O の活量が小さいので, (10)式による acidic fluxing が起こる. その結果, 溶解度は -log a<sub>Na<sub>2</sub>O</sub> が約 8.4 の所で最小となる曲線を描く. ここでもし oxide-salt, gas-salt 両界面の O<sup>2-</sup> の活量が, Fig. 8 の左半分, または右半分のような二つの場合, 共に前者の溶解度が後者を上まわり, (16)式が満足されるので加速酸化

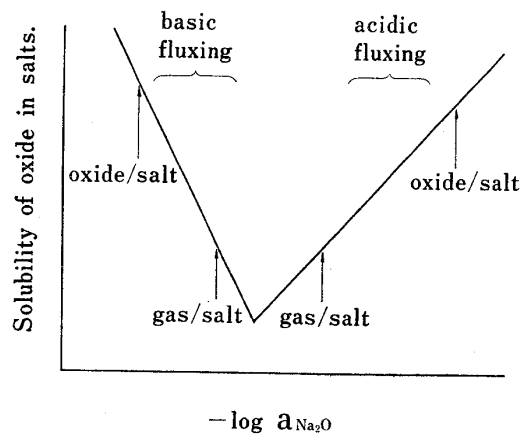


Fig. 8. Schematic diagram showing solubilities of the oxide at salt-oxide and salt-gas interfaces, when hot corrosion takes place.

が進行する.

さて, この両界面上の O<sup>2-</sup> の活量は, oxide-salt 界面上の電気化学的反應の種類によつて決まる. Fig. 9 に示すように, metal-oxide 界面では陽極反應が起こり, oxide-salt 界面では種々の陰極反應が起こる. たとえば, Fig. 9 の a) 図では, oxide-salt 界面では(15)式で示した O<sub>2</sub> ガスの還元が起こつていて, O<sup>2-</sup> の活量が局部的に増大される. そしてその値が Fig. 8 の右端の位置までくれば, basic fluxing が起こつて加速酸化が進行する. Fig. 9 の b) 図の場合は, 熔融塩中に電荷の異な

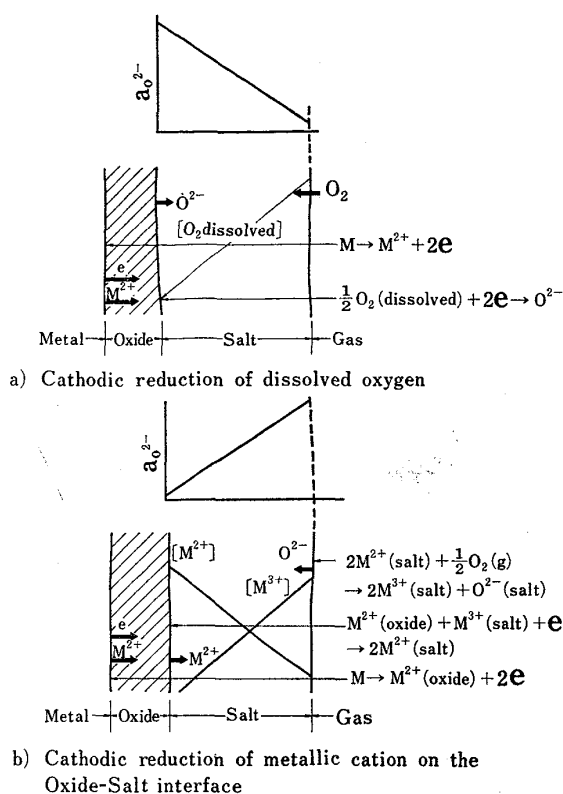
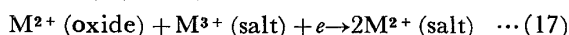
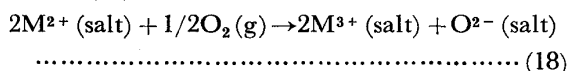


Fig. 9. Illustration of alternative cathodic reduction processes in generalized electrochemical/chemical model for hot corrosion by RAPP and GOTO<sup>87)</sup>.

る陽イオンを溶解している場合で、oxide-salt 界面での陰極反応は(17)式で与えられる。



$M^{2+}(\text{salt})$  は溶融塩中を gas-salt 界面まで拡散して行き、そこで(18)式により  $O_2$  ガスを還元する。



この結果、gas-salt 界面の  $O^{2-}$  の活量が局部的に増大し、図のような  $O^{2-}$  の活量勾配ができる。もし、その関係がFig. 8 の右側のようなになれば、acidic fluxing により加速酸化が進行する。

このモデルは、acidic-basic fluxing の両方を酸化物の溶解度の勾配を導入して統一的に説明している点、またoxide-salt 界面における  $O^{2-}$  活量の局部的変化を電気化学的諸反応により一般化している点で、これまでのモデルを一步進めたものと考えられる。しかし、このモデルを証明するためには以下のような実験が必要である。

(i) 加速酸化進行中の各界面上の  $O^{2-}$  の活量測定、および、 $P_{O_2}$  の測定：前者については、 $Na^+$  電導体の mullite 管を電解質とし、適当な標準極をその中に入れたセンサーが開発されつつある。後者についても、 $ZrO_2$

を基とした電解質を用いたセンサーが開発中である<sup>87)</sup>。

(ii) 酸化物の溶解度測定：これについては STROUD and RAPP<sup>83)</sup> と KANEKO and GOTO<sup>84)</sup> の研究があるだけで、更に種々の溶融塩系や酸化物系についての測定が必要である。種々の酸化物の溶解度を調べるうちに、耐食性のよい被覆材が発見されることも期待できる。

(iii) 適当な標準極の選定による陰極反応の電位系列の確立。

(iv) 分極実験による各電極反応の速度論的研究。

最後の二つについては、SHORES<sup>65)</sup> や RAHMEL<sup>66) 67) ~ 73)</sup> らの研究が役立つが、今後より一層の研究が必要な分野と考えられる。

## 5. 結 言

耐熱合金の溶融塩付着にともなう加速酸化現象につき、実機の経験に始まり、主に実験室的研究にもとづくメカニズムについて紹介、検討を行ない、最後に、より一般的モデルとその証明のための研究方向を示唆した。しかし、ここに記したメカニズムは溶融塩の薄膜が表面を覆つて静的に酸化されたという、非常に単純化された条件でのものである。実際のエンジンを考えると、機械的振動による保護被膜のはく離や、熱サイクルによる被膜の spalling 等の動的要因も考りよされねばならない。ただし、それらは複雑過ぎるので、まずは物理化学的に解明が可能であろうと推察されることに限つて研究が進められているのが現状である。

本報告は日本学術振興会の日米協力事業の一つをまとめたものであり、経済的御援助を感謝いたします。また、有益な情報を提供して下さいました東京工業大学教授、田中良平先生、および三菱重工高砂研究所、原田良夫博士に深く感謝いたします。

## 文 献

- 1) W. T. REID, R. C. COREY, and B. J. CROSS: Trans. Amer. Soc. Mech. Eng. 67 (1945), p. 279
- 2) 武田修三, 宮川大海: 学振 123 委, 研報 11-1, (1970), p. 171; 同研報 11-2 (1970), p. 375
- 3) 小若正倫, 諸石大司, 牧浦宏文: 学振 123 委, 研報 11-2 (1970), p. 359
- 4) 宮川大海, 戸部省吾: 学振 123 委, 研報 11-2, (1970), p. 367
- 5) 宮川大海: 学振 123 委, 研報 14-3 (1973), p. 253
- 6) 室井新一郎, 染野 檀: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 276
- 7) 室井新一郎, 染野 檀: 学振 123 委, 研報 9-2 (1968), p. 37
- 8) 室井新一郎, 染野 檀: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 87

- 9) 室井新一郎, 染野 檀: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 591
- 10) 室井新一郎, 染野 檀: 鉄と鋼, 58 (1970), p. 317
- 11) 室井新一郎, 染野 檀, 小林睦弘: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 773
- 12) 原田良夫, 阿部堅司, 土井英和, 小野田武司: 学振123 委, 研報 11-2 (1970), p. 345
- 13) H. DOI, T. ONODA and Y. HARADA: ASEE paper 72-GT-87 (1972)
- 14) 栄 幸雄, 原田良夫, 根来正則: 学振 123 委, 研報 12-3 (1971), p. 311
- 15) 帆足 純, 吉本三則, 宮崎松生, 勝田 実, 吉田宏: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 355
- 16) 霜鳥一三, 松本辰彦, 川口寛二: Inco. Power Conf., Kyoto, (1972), Paper No. 6
- 17) 小若正倫: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1052
- 18) 薄田 寛, 原田良夫: 日本船用機関学会誌, 8 (1973), p. 583
- 19) 原田良夫: 材料, 25 (1976), p. 1086
- 20) 田中良平: 日本機械学会誌, 77 (1974), p. 559
- 21) 田中良平: 機械の研究, 24 (1972), p. 13
- 22) 田中良平: 高温学会誌, 2 (1976), p. 294
- 23) 大林幹男: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1052
- 24) 門 智, 山崎桓友, 山中幹雄, 吉田耕太郎, 矢部克彦, 坂本 徹, 中川恭弘, 中村治方, 小川忠雄: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 724
- 25) 門 智, 山崎桓友, 山中幹雄, 吉田耕太郎, 矢部克彦, 小林 尚: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 736
- 26) 大林幹男, 伊藤卓雄: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1750
- 27) E. L. SIMONS, G. V. BROWNING and H. A. LIEBHAFSKEY: Corrosion NACE, 11 (1955), p. 505t
- 28) J. STRINGER: AGARD. AGARDograph No. 200, (1975), p. 610
- 29) M. A. DECRESSENTE and N. S. BORNSTEIN: Corrosion, 24 (1968), p. 127
- 30) V. I. HANBY and J. M. BEER: quoted by J. F. G. CONDÉ in Proc. Gas Turbines Mater. Conf., Nav. Ship Eng. Cent., Hyattsville, Maryland, (1972), p. 17
- 31) R. L. JONES: Proc. "Metal-Slag-Gas Reactions and Processes" Symp., Z. A. FOLOULIS and W. W. SMELTZER Eds., The Electrochem. Soc., (1975) p. 762
- 32) A. DAVIN, D. COUTSOURADIS, and L. HABRAKEN: *ibid.*, p. 678
- 33) R. C. HURST, J. B. JOHNSON, M. DAVIES, and P. HANCOCK: "Deposition and Corrosion in Gas Turbines", A. B. HART and A. J. B. Cutler Eds., p. 143, John Wiley & Sons Inc. New York, (1973)
- 34) I. I. BESSEN and R. E. FRYWELL: Proc. Gas Turbines Mater. Conf. Ship Eng. Cent., Hyattsville, Maryland, (1972), p. 73
- 35) C. C. SMITH, P. DEAN, W. E. LAKER, and D. JONES: Bristol-Siddeley Engines Lab. Rep. No. 452, (1957)
- 36) E. G. ROBERT: Rolls-Royce Lab. Rep., LE 71/11, (1971)
- 37) A. V. DEAN: NGTE Report, January (1964)
- 38) G. J. DANEK Jr.: Naval Engineers J., 77 (1965), p. 859
- 39) P. A. BERGMAN: Corrosion, 23 (1967), p. 72
- 40) P. A. BERGMAN, C. L. SIMS, and A. N. BELTRAN: ASTM Special Technical Publication No. 421, Philadelphia, June 1966 (Publ. 1967) p. 38
- 41) M. J. DONACHIE Jr., R. A. SPRAGUE, R. N. RUSSELL, K. G. BOLL, and E. F. BRADLEY: *ibid.*, p. 85
- 42) "Hot Corrosion in Gas Turbines", National Materials Advisory Board Report NMAB-260 May (1970)
- 43) H. T. SHIRLEY: JISI, 182 (1956), p. 144
- 44) L. D. GRAHAM, J. D. GADD, and R. J. QUIGG: ASTM Special Technical Publication No. 421, Philadelphia, June 1966, (Publ. 1967) p. 105
- 45) N. S. BORNSTEIN and M. A. DECRESSENTE: Trans. AIME, 245 (1969), p. 1947
- 46) N. S. BORNSTEIN and M. A. DECRESSENTE: Corrosion, 26 (1970), p. 209
- 47) N. S. BORNSTEIN and M. A. DECRESSENTE: Met. Trans., 2 (1971), p. 2875
- 48) J. A. GOEBEL and F. S. PETTIT: Met. Trans., 1 (1970), p. 1943
- 49) J. A. GOEBEL, F. S. PETTIT, and G. W. GOWARD: Met. Trans., 4 (1973), p. 261
- 50) R. F. REISING: Corrosion, 33 (1977), p. 84
- 51) R. F. REISING: Proc. "Metal-Slag-Gas Reaction and Processes" Symp., Z. A. FOLOULIS and W. W. SMELTZER Eds., The Electrochem. Soc., (1975). p. 747
- 52) R. A. RAPP and R. JOHN: Second Annual Report to NSF, march (1977)
- 53) F. KAJIYAMA, M. KAWAKAMI, and K. S. GOTO: to be published.
- 54) C. SYKES and H. T. SHIRLEY: Symp. High Temp. Steels, Spec. Rep., No. 43 (1951) p. 153, London ISI.
- 55) A. U. SEYBOLT and A. N. BELTRAN: ASTM Special Technical Publication No. 421, Philadelphia, June 1966 (Publ. 1967), p. 21
- 56) C. SPENGLER and R. VISWANATHEN: Met. Trans., 3 (1972), p. 161
- 57) C. TEDMON and A. U. SEYBOLT: Corros. Sci., 8 (1968), p. 125
- 58) J. A. GOEBEL and F. S. PETTIT: Met.



- Trans., 1 (1970), p. 1943, p. 3421
- 59) A. U. SEYBOLT: Trans. TMS-AIME, 242 (1968), p. 1955
- 60) R. F. REISING: Corrosion, 31 (1975), p. 153
- 61) V. VASANTASREE and M. G. HOCKING: Corros. Sci., 16 (1976)
- 62) M. G. HOCKING and V. VASANTASREE: Corros. Sci., 16 (1976), p. 279
- 63) D. M. JOHNSON, D. P. WHITTLE and J. STRINGER: Corros. Sci., 15 (1975) p. 721
- 64) D. W. MCKEE, D. A. SHORES, and K. L. LUTHRA: J. Electrochem., 124 (1978), p. 411
- 65) D. A. SHORES: Corrosion, 13 (1975), p. 434
- 66) C. A. C. SEQUEIRA and M. G. HOCKING: J. Appl. Electrochem., 8 (1978), p. 145
- 67) A. RAHMEL: Werkstoffe u. Korrosion, 19 (1978), p. 750
- 68) A. RAHMEL: Corros. Sci., 13 (1973), p. 833
- 69) E. T. MOISESCU and A. RAHMEL: Electrochem Acta, 20 (1975), p. 479
- 70) A. RAHMEL: Werkstoffe Korrosion, 28 (1977) p. 299
- 71) A. RAHMEL: "Ash Deposits and Corrosion due to Impurities in Combustion Gases", Engineering Foundation Conf., (1977)
- 72) U. JAEKEL and W. SCHWENK: Werkstoffe Korrosion, 26 (1975), p. 521
- 73) A. J. B. CUTLER and C. J. GRANT: "Deposition and Corrosion in Gas Turbines" A. B. HART and A. J. B. CULTER, Eds., (1973), p. 178
- 74) J. F. G. CONDE: Proc. AGARD Conf. on High Temp. Corros. of Aerospace Alloys, AGARD-CP-120 Copenhagen, Denmark, (1972), p. 204
- 75) J. F. G. CONDE: Proc. the 1974 Gas Turbine Materials in Marine Environment Conf., J. W. Fairbanks and I. Machlin Eds., MCIC Report 75-27 Castine Me. (1974), p. 73
- 76) P. HANCOCK: *ibid.*, p. 225
- 77) J. STRINGER: Annual Reviews of Materials Science, (1977), p. 477
- 78) L. G. WRIGHT: MCIC Report, June (1972), MCIC 72-07
- 79) J. G. TSCINKEL: Corrosion, 28 (1972), p. 161
- 80) J. F. ELLIOTT: "Solid State Chemistry of Energy Conversion and Storage" Adv. in Chem. Series, 163, J. GOODENOUGH and S. WHITTINGHAM Eds., Amer. Chem. Soc., (1977), p. 225
- 81) J. M. QUETS and W. H. DRESHER: J. Mat., 4 (1969), p. 583
- 82) D. GUPTA ; private communication
- 83) W. P. STROUD and R. A. RAPP: Preprint for Atlanta ECS meeting, October (1977)
- 84) Y. KANEKO and K. S. GOTO: to be published
- 85) G. E. WALRAFAN: J. Chem. Phys., 37 (1962), p. 662
- 86) G. C. FRYBURG, R. A. MILLER, F. J. KOHL, and C. A. STEARNS : J. Electrochem. Soc, 124 (1977), p. 1738
- 87) R. A. RAPP and K. S. GOTO: Proc. Symp. on Fused Salt, Oct., (1978)