

論 文

UDC 669.018.85 : 620.193.53

耐熱合金の高温硫化腐食挙動

吉葉 正行*・宮川 大海*²・藤代 大*³

Hot Corrosion Behavior of Heat Resisting Alloys

Masayuki YOSHIBA, Ohmi MIYAGAWA, and Dai FUJISHIRO

Synopsis:

Hot corrosion behavior of various commercial heat resisting alloys was investigated at 800 and 900°C by means of furnace test using synthetic ash mixture composed of 90%Na₂SO₄ plus 10%NaCl. Ranking of alloys for corrosion resistance evaluated by furnace tests generally coincided with that of the corresponding alloys in combustion rig tests carried out by other researchers.

Furnace tests showed that nickel-base alloys containing about 20% Cr exhibited most superior resistance to corrosion and nickel-iron-base, cobalt-base, iron-base and lower Cr bearing nickel-base alloys were more corroded in this order. Hot corrosion caused readily intergranular penetration in most of these alloys. The very poor corrosion resistance of low Cr-nickel-base alloys were responsible for the severe intergranular penetration as well as surface attack. It was also found that Cr, Co and Fe had beneficial effect on the corrosion resistance of nickel-base alloys, while the detrimental effect of Mo was less pronounced. As regards the effect of Ni, there existed an optimum content of about 40 to 50%. In Inconel 751 alloys subjected to hot corrosion, the intergranular penetration progressed in a parabolic rate law and the temperature dependence of the parabolic rate constant changed at about 780°C. An extremely low activation energy at the range above this transition temperature suggested that some liquidous corrosion products such as Ni₃S₂-Ni eutectic took part in the hot corrosion process.

1. 緒 言

高温硫化腐食は航空機用ガスタービンや車両用ディーゼル機関¹⁾などの比較的高品位の燃料油を燃焼する機関から工業用ガスタービン²⁾, ボイラ³⁾などの重油や残渣油を燃焼する機器まで広範囲にわたって問題となる加速的な腐食現象である。このうち前者では、燃料油中に含まれる微量のSと取入れ空気中の海塩粒子(主成分NaCl)との反応によつて生ずるNa₂SO₄に起因する高温硫化腐食, いわゆる hot corrosion がとくに重大である。一方後者では多くの場合, 高温硫化腐食に浸炭現象が関与し⁴⁾, さらに低質油中にほぼ例外なく含まれているVに起因するいわゆるバナジウムアタックも重畳するため腐食挙動がいつそう複雑となる。

さて, 耐熱合金の高温硫化腐食に対する耐食性を評価するための実験室的な加速試験法としては腐食灰塗布試験 (salt coat or furnace test^{5)-7), salt shower test⁸⁾, 以下単に塗布試験と呼ぶ), 腐食灰浸漬試験 (immersion}

or crucible test^{8)-11)), 酸素消費量測定試験¹²⁾および電気化学的試験⁵⁾¹³⁾などが実施されている。これらの加速試験法は実用上重要であるが, 実機試験²⁾やこれに準ずる燃焼装置試験¹⁴⁾ (burner rig or combustion rig test¹⁵⁾¹⁶⁾, Dean rig test¹⁷⁾など, 以下単に燃焼試験と呼ぶ)の結果との対応性や結果の再現性, 試験の簡便性などの面からみて, いずれの試験法が最も適切であるかはまだ十分明らかにされていない。}

一方, バナジウムアタックに関しては, 塗布試験法がオーステナイト系耐熱合金に対する加速試験法として最も適切であることが認められ, すでに学振法として規定されている¹⁸⁾。高温硫化腐食に対する塗布試験法の位置づけはバナジウムアタックに対するほどには確立されていないが, この試験法の高温硫化腐食機構を論ずるうえでの有効性は多くの研究者によつてすでに認められている⁶⁾¹⁹⁾⁻²¹⁾。

そこで本研究では, 種々の代表的な現用耐熱合金について高温硫化腐食に対する耐食性を塗布試験法によつて

昭和 55 年 6 月 30 日受付 (Received June 30, 1980)

* 東京都立大学工学部 (Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, 2-1-1 Fukazawa Setagaya-ku 158)

*² 東京都立大学工学部 工博 (Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University)

*³ 日鍛バルブ(株) (Nittan Valve Co., Ltd.)

Table 1. Chemical composition and heat treatment condition of materials tested.

| Materials | Chemical composition (wt.%) | | | | | | | | Heat treatment condition | |
|----------------------|-----------------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|---|--|
| | C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Co | | Others |
| SUH 3 | 0.39 | 2.02 | 0.40 | 0.023 | 0.006 | | 11.05 | | Mo0.77 | 1050°Cx0.5hOQ. 750°Cx1hAC. |
| SUH 31 | 0.39 | 2.17 | 0.36 | 0.019 | 0.003 | 13.40 | 14.03 | | W2.52 | 1050°Cx0.5hOQ. 750°Cx1hAC. |
| SUH 35 | 0.55 | 0.08 | 9.45 | 0.02 | 0.004 | 3.84 | 20.63 | | N0.43 | 1200°Cx1hWQ. 750°Cx24hAC. |
| SUH 37 | 0.19 | 0.72 | 1.16 | 0.025 | 0.004 | 10.42 | 21.72 | | N0.23 | 1200°Cx1hWQ. 750°Cx24hAC. |
| SUH 38 | 0.31 | 0.61 | 1.03 | 0.21 | 0.001 | 10.39 | 19.52 | | Mo1.93 Cu0.04 B0.006 | 1150°Cx1hWQ. 750°Cx6hAC. |
| NMC457 | 0.35 | 0.31 | 7.60 | 0.026 | 0.006 | 1.88 | 22.87 | 2.03 | N0.31 Cu0.66 | 1150°Cx1hWQ. 750°Cx6hAC. |
| SUS304 | 0.07 | 0.65 | 1.75 | 0.032 | 0.006 | 8.57 | 18.41 | | | 1100°Cx1hWQ. |
| SUS304L | 0.022 | 0.75 | 1.37 | 0.028 | 0.009 | 10.54 | 18.28 | | | " |
| SUS316 | 0.06 | 0.70 | 1.56 | 0.032 | 0.006 | 12.01 | 17.50 | | Mo2.43 | " |
| SUS316L | 0.023 | 0.68 | 1.38 | 0.026 | 0.008 | 13.34 | 17.26 | | Mo2.46 | " |
| SUS309S | 0.07 | 0.54 | 1.72 | 0.025 | 0.008 | 14.32 | 22.55 | | | " |
| 40Ni-Fe | 0.09 | 0.30 | 0.47 | 0.012 | 0.003 | 41.30 | 13.28 | | Al0.98 Ti2.33 B0.007 | 1200°Cx2hWQ. 750°Cx6hAC. |
| 40Ni-Fe-Mo | 0.05 | 0.26 | 0.52 | 0.01 | 0.002 | 41.91 | 15.02 | | Mo3.05 Al0.87 Ti2.82 B0.012 | 1200°Cx2hWQ. 750°Cx6hAC. |
| Inconel 718 | 0.07 | 0.12 | 0.14 | 0.006 | 0.005 | Bal. | 20.14 | 0.03 | Al0.70 Ti1.01 Fe16.61 Cu0.01 (Nb+Ta)5.23 Mo3.13 B0.005 | 980°Cx1hAC. 720°Cx8hFC. → 620°CAC. |
| Inconel X | 0.05 | 0.10 | 0.15 | 0.003 | 0.002 | Bal. | 15.20 | | Al0.89 Ti2.60 Fe5.92 Cu0.02 (Nb+Ta)0.86 Zr0.01 B0.007 | 1150°Cx2hAC. 850°Cx24hAC. 700°Cx20hAC. |
| Inconel 751 (LC)† | 0.06 | 0.15 | 0.06 | | 0.007 | Bal. | 14.53 | | Al1.07 Ti2.39 Fe6.52 Cu0.03 (Nb+Ta)0.96 | 1150°Cx2hAC. 850°Cx24hAC. 700°Cx20hAC. |
| Inconel 751 (HC)† | 0.09 | 0.20 | 0.53 | | 0.007 | Bal. | 16.07 | | Al1.10 Ti2.05 Fe5.74 Cu0.05 Nb1.17 Ta0.01 | 1200°Cx2hWQ. 750°Cx24hAC. |
| Nimonic 80A | 0.06 | 0.21 | 0.02 | 0.002 | 0.005 | Bal. | 19.53 | 0.08 | Al1.28 Ti2.26 | 1100°Cx8hAC. 700°Cx16hAC. |
| Nimonic 90 | 0.05 | 0.47 | 0.49 | 0.002 | 0.012 | Bal. | 19.96 | 18.75 | Al1.71 Ti2.45 | 1100°Cx8hAC. 700°Cx16hAC. |
| Udimet 500 | 0.09 | 0.02 | 0.01 | 0.002 | 0.004 | Bal. | 19.10 | 18.31 | Mo4.70 Al2.68 Ti2.68 Fe0.13 Cu0.01 Zr0.03 B0.006 | 1080°Cx5hAC. 850°Cx24hAC. 760°Cx16hAC. |
| Udimet 520 | 0.05 | 0.02 | 0.01 | 0.002 | 0.004 | Bal. | 18.61 | 12.14 | Mo5.97 W1.10 Al1.87 Ti3.05 Fe0.13 Zr0.03 B0.0058 | 1130°Cx4hAC. 850°Cx24hAC. 750°Cx16hAC. |
| Alloy 713C* | 0.12 | | | | | Bal. | 12.5 | | Mo4.2 Al6.1 Ti0.8 Nb2.0 Zr0.10 B0.012 | As cast. |
| Ni-40Cr | 0.08 | | 0.42 | | | Bal. | 36.2 | | Mo3.39 Ta5.02 Al0.65 Ti0.91 B0.15 | As cast. |
| Ni-50Cr* | | | 5.0 | | | Bal. | 50.0 | | | As cast. |
| S 590 | 0.43 | 0.47 | 1.51 | 0.019 | 0.023 | 19.79 | 19.98 | 20.09 | Mo3.92 Nb4.10 W3.98 Cu0.06 | 1180°Cx1hWQ. 750°Cx16hAC. |
| S 816 | 0.37 | 1.06 | 1.40 | 0.009 | 0.016 | 20.31 | 20.30 | 41.99 | Mo4.28 Nb4.32 W3.78 | 1150°Cx1hWQ. 750°Cx16hAC. |

* Nominal composition

† LC: Lower carbon content, HC: Higher carbon content

調べるとともに、他の研究者によつて報告されている燃焼試験結果との比較に基づいて本試験法の妥当性を検討した。また、合金系による腐食形態の相違や耐食性への合金元素の影響を、著者らが先に報告したバナジウムアタックの場合²²⁾と対比して調べ、さらに高温硫化腐食環境中で実用されている Ni 基耐熱合金の 1 つを例にとり、高温硫化腐食の速度論について検討を行った。

2. 供試材および実験方法

高温硫化腐食が問題となる環境中で実用される 26 種類の代表的な耐熱合金を供試材として用いた。それらの化学組成と熱処理条件を Table 1 に示す。供試材はおもに SUH 系と SUS 系の Fe 基合金、Ni-Fe 基合金、Ni 基合金、Co 基合金(S 590 を含む)の 5 種類に分類さ

れている。このうち、Ni-Fe 基の 40Ni-Fe-Mo 合金は現在アメリカにおいて高負荷車両用ディーゼル機関の排気弁用に多用されている Inconel 751 に代る開発合金で Ni の節約をねらったものである。各供試材の熱処理はおもにそれらが実用されている条件で行った。なお、熱処理を施した合金はいずれも鍛造合金であるが、Alloy 713C 以下の 3 つの鑄造合金は鑄造のまま試験に供した。試験片は $\phi 15 \times 10$ mm または $25 \times 15 \times 4$ mm の寸法に機械加工後、表面を #500 までエメリー研磨し、アセトンによる脱脂を行つたのち試験に供した。

塗布試験はおもに Na_2SO_4 -NaCl 系合成灰により、学振法にほぼ準拠して $700 \sim 900^\circ\text{C}$ で最高 500 h まで行つた。合成灰組成は、腐食性が最も激しいといわれる⁹⁾ Na_2SO_4 90%+NaCl 10%(wt%) を基本としたが、 V_2O_5 - Na_2SO_4 -NaCl 三元系合成灰による試験も一部実施した。また、実際のタービン翼には $1 \sim 10 \text{ mg/cm}^2$ 程度の灰分が付着堆積するといわれている²³⁾²⁴⁾、本試験は加速試験であるので、合成灰の塗布量はこれよりやや多めの 20 mg/cm^2 を基本とし、一部には 10, 40 mg/cm^2 も採用した。なお、繰り返し塗布は行わなかつた。試験は同一条件で 2 回以上実施した。

耐食性の評価方法としては、脱スケール後の腐食減量による方法¹³⁾と金属組織学的な表面損失(surface loss or metal loss)あるいは最大侵食深さ(maximum depth of penetration)による方法¹⁵⁾が一般的であるが、とくに高温硫化腐食においては粒界侵食が優先する傾向にあるので¹¹⁾¹⁶⁾²⁵⁾、本研究では腐食減量と最大侵食深さを併用した。

3. 実験結果および考察

3.1 各種耐熱合金の高温硫化腐食挙動

3.1.1 耐食性と腐食形態

$800^\circ\text{C} \times 20 \text{ h}$ と $900^\circ\text{C} \times 3 \text{ h}$ の塗布試験(塗布量 20 mg/cm^2)で得られた各種耐熱合金の腐食減量(平均値)と最大侵食深さ(平均値)を Fig. 1 に示す。Alloy 713C のような例外を除くと、本研究の範囲内では腐食減量と最大侵食深さの間にはおおむね良好な対応関係がみられる。これらによると、耐食性は合金系によつてかなり異なつた傾向を示している。最も優れた耐食性を示すのは Nimonic 90, Udimet 500, 520, Ni-(40, 50)Cr などの高 Cr 含有 Ni 基合金であり、ついで Ni-Fe 基および Co 基合金の耐食性がよい。一方、Fe 基合金(SUH 系および SUS 系耐熱鋼)の耐食性はこれらより若干劣る程度であり、本系合金間での耐食性の差はあまり大きくない。これに対して Inconel X, Inconel 751, Al-

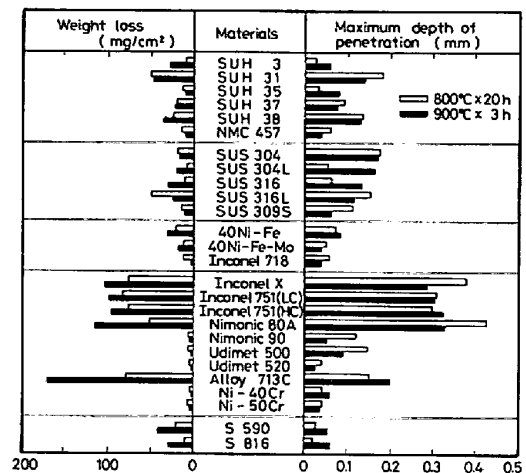


Fig. 1. Weight loss and maximum depth of penetration of various materials in furnace test.

loy 713C などの Cr 量が 15% 程度以下の Ni 基合金はいずれも著しい腐食を受けている。また、Nimonic 80 A は Cr を約 20% 含有するにもかかわらずこれら低 Cr 合金と同程度の大きい腐食量を示している。

柴, 原田¹⁴⁾は Udimet 500, Inconel X, S 816, AISI 310 などの重油燃焼試験を 730°C で行つており、燃料油中に多量の S (5%) を添加した場合の耐食性はおおむね Udimet 500 が最も優れ、わずかの差で Inconel X, ついで S 816, 310 の順であると報告している。また、VISWANATHAN¹⁶⁾は 17 種類の Ni 基および Ni-Fe 基合金に対してブチルサルファイドを添加したディーゼル燃料油 (S 6%) による燃焼試験を 816°C で行い、耐食性は Inconel X が最も優れ、わずかの差で Udimet 500, 520 および Inconel 718, ついで Inconel 751, 713C の順であると報告している。本研究結果は、Inconel X の耐食性が Inconel 751 と同程度でありよくないことを除けば、これらの燃焼試験結果とほぼ同様の傾向にある。

塗布試験において Inconel X の耐食性が Inconel 751 と同程度であるという結果は、両者の化学組成が類似していることを考えれば当然のように思われる。しかしながら、燃焼試験¹⁴⁾¹⁶⁾では Inconel X の方が耐食性は格段に優れており、むしろ Udimet 500 あるいは 520 などの高 Cr 含有 Ni 基合金に匹敵する良好な耐食性を示している。

燃焼試験や実機の場合には、塗布試験のように試料が最初から腐食灰と直接反応する場合と異なり、保護酸化皮膜が腐食の初期段階で速やかに形成する²⁾。そのため熔融塩によるフラックス化反応⁶⁾⁷⁾や機械的な作用による破壊²⁶⁾などによつて酸化皮膜の保護性が失われるまで

は、加速的な腐食が起りにくいいわゆる潜伏期間が存在するといわれる¹⁶⁾²⁷⁾。Inconel X に関する上記の結果は、この潜伏期間の持続性やその後の腐食挙動を支配する保護皮膜の性状が単に主要合金元素量に依存するのみでなく、場合によつては化学成分相互間の微妙なバランスやこれと腐食雰囲気との関連²³⁾によつても影響されることを示唆しており、Inconel X はその例に当たると考えられる。しかしながら、このような例外はあるにしても、上記のような燃焼試験結果との良好な対応性からみて、塗布試験は高温硫化腐食に対してもスクリーニングテストとして十分有効であると判断される。

つぎに腐食形態について述べる。塗布試験後の試験片についての断面顕微鏡観察の結果、各供試材の腐食形態は Table 2 に示すように A, B, C の 3 タイプに大別できる。A は全面腐食が主体で粒界侵食はほとんど認められないタイプ、B は全面腐食が少なく粒界侵食が優先するタイプ、そして C は全面腐食と粒界侵食の両者がともに著しいタイプである。また各腐食形態を示す合金の

Table 2. Types of corrosion morphology of various materials furnace tested at 800 and 900°C (A: Surface attack type, B: Intergranular penetration type, C: Surface attack-intergranular penetration type).

| Materials | Types for hot corrosion | Types for vanadium attack* |
|------------------|-------------------------|----------------------------|
| SUH 3 | A | A |
| SUH 31 | B | A |
| SUH 35 | B | A |
| SUH 37 | C | B |
| SUH 38 | B | A |
| NMC 457 | C | B |
| SUS 304 | B | A |
| SUS 304 L | B | A |
| SUS 316 | B | A |
| SUS 316 L | B | A |
| SUS 309 S | B | B |
| 40Ni-Fe | A | B |
| 40Ni-Fe-Mo | A | A |
| Inconel 718 | A | — |
| Inconel X | C | B |
| Inconel 751 (LC) | C | B |
| Inconel 751 (HC) | C | B |
| Nimonic 80A | C | B |
| Nimonic 90 | C | B |
| Udimet 500 | C | — |
| Udimet 520 | C | — |
| Alloy 713C | A | — |
| Ni-40Cr | C | B |
| Ni-50Cr | A | — |
| S 590 | B | A |
| S 816 | B | B |

* Results of furnace test at 900°C for 3h using synthetic ash composed of V₂O₅ 85%+Na₂SO₄ 15%, 20mg/cm² ²²⁾³⁴⁾.

代表例について 800°C × 20h の場合の断面顕微鏡写真を Photo. 1 に示した。これらによると、大部分の Fe 基合金と S 590 を含めた Co 基合金はタイプ B に属し粒界侵食が優先する傾向にあるが、これは実機²⁸⁾あるいは燃焼試験²⁹⁾³⁰⁾の結果とも一致する。このうち Fe 基合金では、Photo. 2 に例示した SUH 38 の EPMA 面分析結果からわかるように、Ni-rich の硫化物が粒界に沿つてネットワーク状に生成している。一方、STRINGER³¹⁾は Co 基合金の高温硫化腐食に対する炭化物の影響を浸漬試験によつて検討し、主要な炭化物形成元素である Cr と NaCl の反応によつて粒界が選択的に侵食されるため、Co 基合金は Photo. 2 と同様な粒界に沿うネットワーク状の腐食形態を呈すると報告している。すなわち、大部分の Fe 基および Co 基合金においては短絡経路としての粒界に沿つて腐食が選択的に進みやすく、さらにその傾向は粒界炭化物の析出によつていつそう促進されると考えられる。つぎに、Ni-Fe 基合金および Ni 基合金の Alloy 713C, Ni-50Cr などはタイプ A に属し、粒界の短絡経路としての役割が Fe 基や Co 基合金に比べて小さいため、全面腐食が支配的である。

これに対して、Ni 基合金の多くはかなり厚い腐食生成物層を伴う全面腐食と合金内部への粒界侵食の両方を受けている。このうち耐食性の比較的劣る Inconel 751 を例にとつて、表面の腐食生成物層についての EPMA 線分析結果を Fig. 2 に示す。これによると、腐食生成物層は三層構造を呈しており、外表部は Cr, Ti, Al を主成分とする酸化物スケール層、中間層はこれらの元素の内部酸化を伴った Ni 層、そして内層は粒状の Cr 硫化物を多く含む Ni 層である。すなわち、実機において腐食を受けた Ni 基合金²⁾と同様に硫化が酸化に先行して起こる典型的な高温硫化腐食の様相を呈している。また、さらに内部の粒界侵食部を調べたところ、ここでは

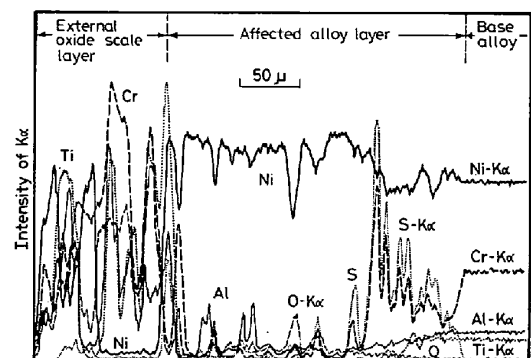


Fig. 2. Results of EPMA line analysis at cross-sectional surface zone of Inconel 751 specimen furnace tested at 800°C for 20h (before descaling).

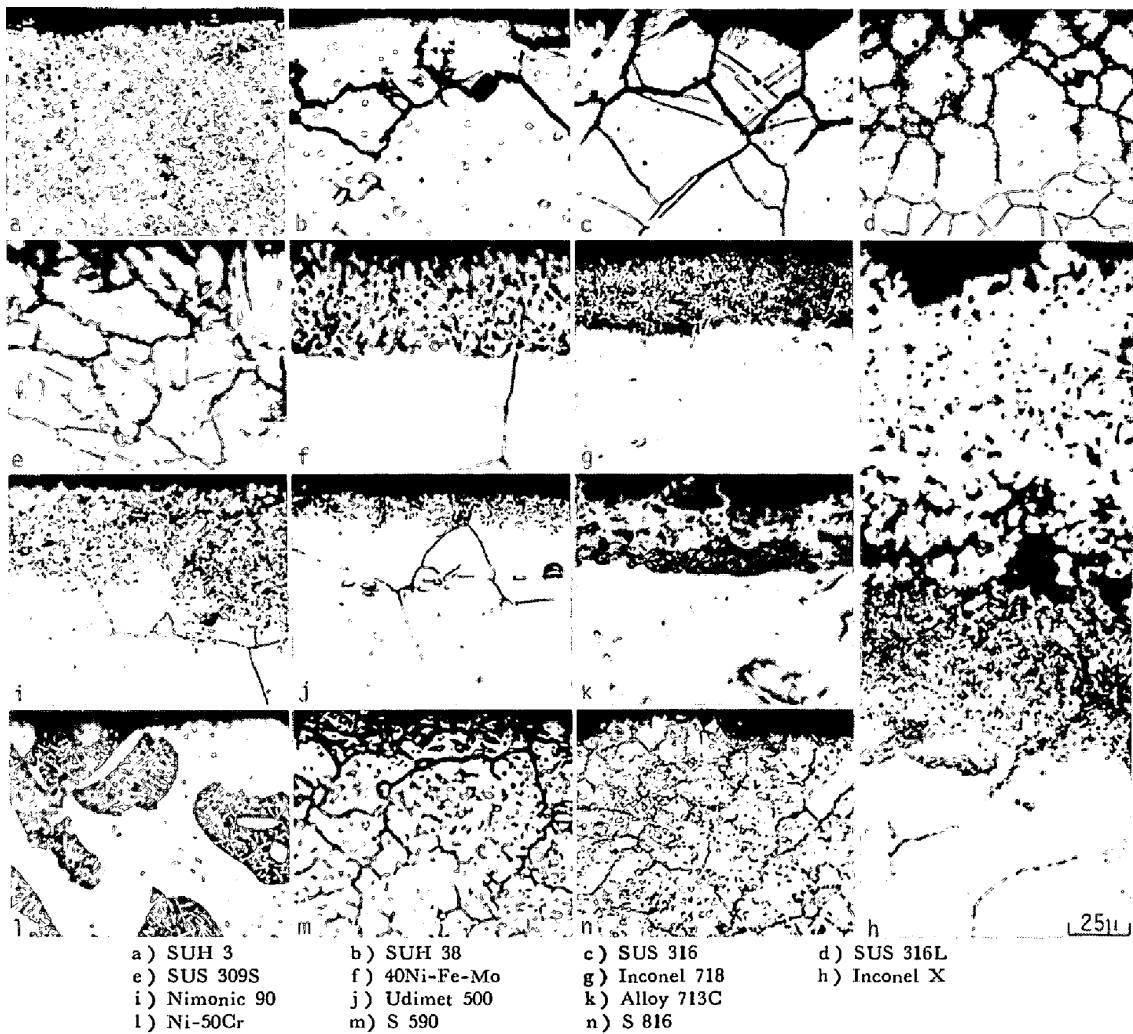


Photo. 1. Microstructures showing typical corrosion morphology of materials furnace tested at 800°C for 20h (after descaling).

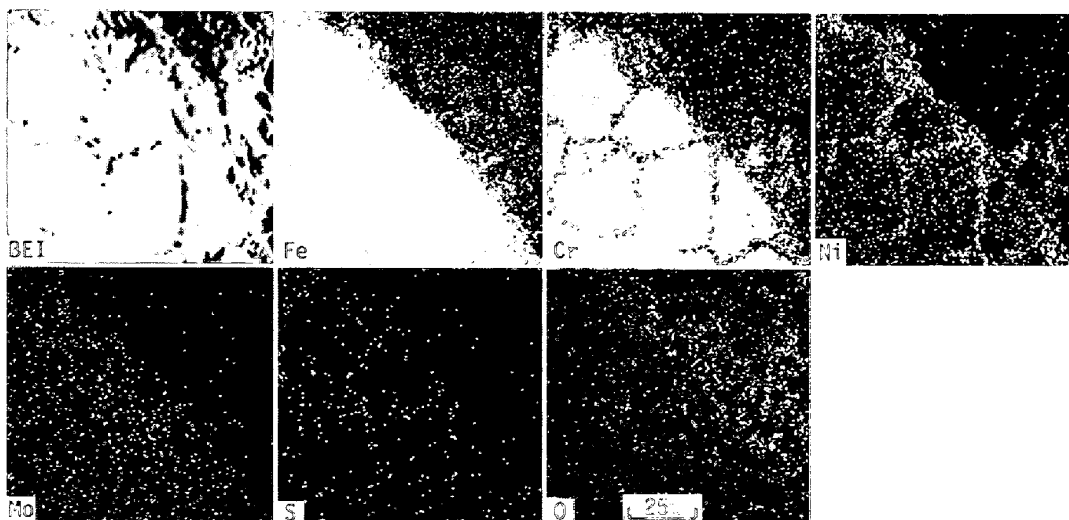


Photo. 2. Characteristic X-ray images at cross-sectional surface zone of SUH 38 specimen furnace tested at 800°C for 20h (after descaling).

すでに酸化が進んでおり、硫化物は侵食部の先端のみに存在している。そしてこれは Ti-rich の硫化物であることが確認された³²⁾。

このように、Inconel 751 において生成する硫化物は Cr または Ti が主体で、Ni 硫化物は認められない。しかし HANCOCK³³⁾の指摘したように、高温ではたとえ Ni_3S_2 -Ni 共晶体などの Ni 硫化物が生成されていても冷却過程で熱力学的にさらに安定な Cr 硫化物などに变化する可能性もある。これに関しては異論もあるが¹⁹⁾²³⁾、腐食形態や腐食の速度論に基づいて考えると、後述のように本合金では低融点 Ni 硫化物が腐食過程に関与していることが推論される。

一方、Ni 基合金のうちでも比較的 Cr 量の多い Ni-monic 90, Udimet 500 および 520 では Photo. 1 i) j) で示したように全面腐食も起こるが、むしろ粒界侵食の方が著しい¹⁵⁾。これは Fig. 1 においてこれら 3 合金の腐食減量がきわめて少ないにもかかわらず最大侵食深さは比較的大きいこととよく対応している。したがって、同じ Ni 基合金でも高 Cr になるほど合金自体の耐食性が向上し、短絡経路としての粒界の役割が相対的に増大するものと考えられる。

さて以上述べたように、Ni-Fe 基合金など一部の合金系を除く多くの耐熱合金においては、程度の差はあるが、高温硫化腐食によつていずれも粒界侵食を起こしやすいことが明らかになった。これは Table 2 に併示したように、バナジウムアタック²²⁾³⁴⁾においてとくに Fe 基合金では全面腐食が優先する傾向とはきわめて対照的である。このようなバナジウムアタックと高温硫化腐食における腐食形態の差違は、前者がバナジン酸塩¹²⁾の生成に基づく界面反応律速型の加速酸化現象でむしろ表面反応が支配的であるのに対し、後者は S の粒界拡散や表面拡散に基づく拡散律速型の腐食現象であるという両者の腐食過程の相違に起因すると考えられる。また、Ni 基合金はほとんどバナジウムアタックに対して粒界侵食優先型のタイプ B に属するが、これは合金自体の耐バナジウムアタック性がかなり良好なために、相対的に粒界侵食優先の傾向を示したにすぎず、その侵食の程度は高温硫化腐食の場合に比べてはるかに少ない。

3.1.2 耐食性への合金元素の影響

高温硫化腐食に対する耐食性への合金元素の影響に関しては従来多くの研究があるが¹⁰⁾¹⁵⁾、Cr の有効性がほぼ異論なく認められている以外は統一的な評価を受けた元素はほとんどない。本項では、Fig. 1 に基づいて耐食性への Cr, Ni, Fe, Co, Mo など主要合金元素の影響を検討する。

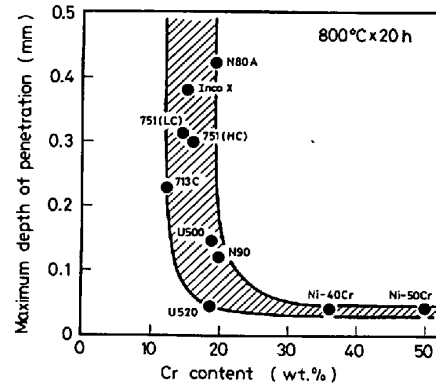


Fig. 3. Influence of Cr content upon the hot corrosion resistance of nickel-base alloys in furnace test at 800°C for 20h.

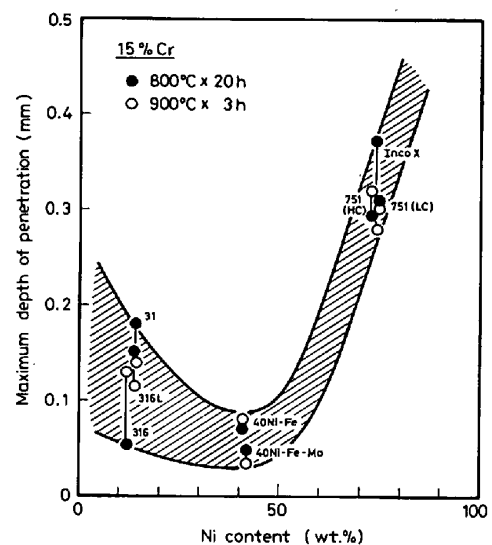


Fig. 4. Influence of Ni content upon the maximum depth of penetration of various alloys containing about 15% Cr in furnace test at 800 and 900°C.

まず、Ni 基合金に対する Cr の効果を調べた。Fig. 3 に 800°C × 20 h 塗布試験における最大侵食深さへの Cr 量の影響を示す。これからわかるように、Cr の耐食性への効果は決定的である。すなわち、優れた耐食性を与えるには Cr 量は 20% 以上必要であり、このことは燃焼試験結果¹⁶⁾³⁵⁾とも一致する。高温強度や組織安定性を主眼として開発された現用の強力 Ni 基合金では Cr 量が 10% 前後のものが多いが、これらは耐食性から見地からみれば Cr 量が十分でないことがわかる。また前述のように、Inconel X などの Cr 量が 15% 程度の合金でも、燃焼試験においては良好な耐食性を示す場合もあるが¹⁴⁾³⁵⁾³⁶⁾、Cr 量が低いと高 Cr 合金に比べて他の合金元素や雰囲気などの影響をより敏感に受けるものと考えられる。

つぎに、Ni の影響について述べる。Fig. 4 にそれぞ

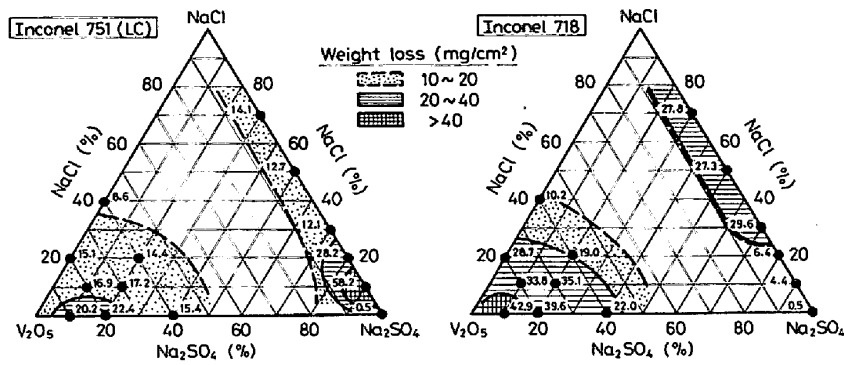


Fig. 5. Isocorrosion contours of Inconel 751 and Inconel 718 specimens furnace tested at 850°C for 20h using 20mg/cm² of V₂O₅-Na₂SO₄-NaCl ash mixtures. Numerals in a figure indicate the weight loss (mg/cm²).

れ約 15% の Cr を含有する Fe 基, Ni-Fe 基および Ni 基合金の最大侵食深さへの Ni 量の影響を示す。これによると, 800°C, 900°C とともに耐食性は Ni 基合金が最も劣り, ついで Ni 量 10~15% の Fe 基合金が悪いが, その中間の Ni 量 40~50% 程度の Ni-Fe 基合金は最も優れた耐食性を示す。このような Ni-Fe 基合金の優れた耐食性は本系合金のディーゼル機関排気弁用としての価値を高めている。高 Ni 側において腐食が著しいのは主として Ni 中の S の拡散が Fe や Co 中などに比べて速いこと, さらに高 Ni 側では Ni₃S₂-Ni 共晶体などの低融点硫化物を生成しやすいことなどの理由によるものと考えられる。

このように, Inconel X および 751, あるいは Ni-monic 80A などの Ni 基合金は Ni を 40~50% 含む Ni-Fe 基合金に比べて高温硫化腐食に対する耐食性は劣るが, 一方耐バナジウムアタック性は全く逆であり, Ni 基合金の方が格段に優れている²²⁾。このことは実用的見地からも重要であるので, Ni 基合金として Inconel 751 (LC) を, Ni-Fe 基合金として Inconel 718 (Ni 量 52%) を例にとり, V₂O₅-Na₂SO₄-NaCl 三元系合成灰による塗布試験を行い, 耐食性への合成灰組成の影響を検討した。

Fig. 5 は 850°C × 20h の塗布試験 (塗布量 20mg/cm²) で得られた等腐食減量線図³⁷⁾である。これによると, Inconel 751 と Inconel 718 とでは最大の腐食減量値を示す合成灰組成域が異なる。すなわち, Inconel 751 では Na₂SO₄+10% NaCl 組成において, 一方 Inconel 718 では V₂O₅+(10~15)%Na₂SO₄ 組成域において, それぞれ腐食減量が最大値を示しており, 前者ではバナジウムアタックより硫化腐食が, 後者では硫化腐食よりバナジウムアタックが支配的であることがわかる。

つぎに, Co と Fe の影響について考える。Cr を約

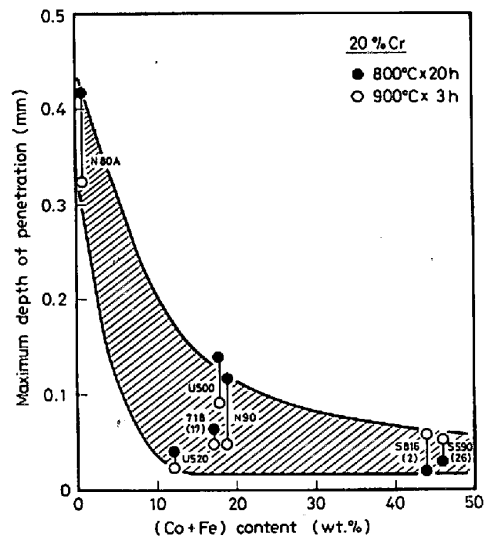


Fig. 6. Influence of Co plus Fe content upon the maximum depth of penetration of various alloys containing about 20% Cr in furnace test at 800 and 900°C. Numerals in parentheses indicate Fe content.

20% 含有する Ni 基合金と Co 基合金 (S 590 を含む) における最大侵食深さと (Co+Fe) 量との関係を Fig. 6 に示す。Nimonic 90, Udimet 500 および 520 などの Co 量 10% 以上の Ni 基合金や Inconel 718 などの Fe 量 15% 以上の Ni-Fe 基合金の耐食性はともに Nimonic 80A のように Co と Fe を含まない高 Ni 合金に比べて格段に優れている。また S 816 と S 590 を比べると, 両者の化学組成は S 816 の方が Co 量で約 22% 多いのに対し S 590 は Fe を約 26% 含むという点だけで異なっている。ところが, 両者の耐食性にはほとんど差違がみられない。したがって, 高 Ni 合金の耐食性改善において Co と Fe はともに有効で, しかも両者はほぼ同程度の効果を示すものと考えられる。

最後に Mo の影響について考える。高温硫化腐食機

構のうち、いわゆる溶融塩の酸性フラックス化モデル²¹⁾を説明するうえで Mo の存在は重要であり、それゆえ一般的に Mo は有害とされている¹⁵⁾²⁰⁾²¹⁾。しかしながら、Fig. 1において SUS 304 系と 316 系、40Ni-Fe 合金と 40Ni-Fe-Mo 合金などではそれぞれほぼ同程度の耐食性を示しており、Mo の悪影響はほとんど認められない。また Inconel 718, Udimet 500, 520 および Co 基合金などでは 3~6% 程度の Mo を含有するにもかかわらず、Cr 量が多いこともあつて良好な耐食性を示しており、本研究に関する限り Mo はバナジウムアタック²²⁾に対するほどの有害性はもたない³⁰⁾といえる。

3.2 Ni 基耐熱合金の高温硫化腐食速度論

本節では、高温強度に優れている Ni 基耐熱合金のうちで比較的高温硫化腐食に対する耐食性が劣り、しかも全面腐食と粒界侵食の両者に対して敏感な Inconel 751 を例にとり、 Na_2SO_4 90%+NaCl 10% 合成灰による塗布試験を行い、温度、合成灰塗布量などをパラメータとして高温硫化腐食挙動の速度論的な検討を行った。

Fig. 7 に Inconel 751(HC) についての結果の 1 例を示す。まず塗布量 $40\text{mg}/\text{cm}^2$ での腐食減量をみると、初期腐食速度は 800°C よりも 900°C の場合の方が速いが、いずれも短時間で $100\text{mg}/\text{cm}^2$ 程度の一定値に落ち着く傾向がみられる。これに対して最大侵食深さによると、腐食速度は長時間側で若干低下するが、合金内部への粒界侵食は腐食減量が飽和したのちもかなり長時間継続して進展することを示している。また、約 30 h までの腐食の初期段階において最大侵食深さはほぼ放物線速度則に従って増加しており、これは Ni 基および Co 基合金の燃焼試験結果²⁹⁾と同様の傾向にある。このことは高温硫化腐食が腐食性成分の合金中への拡散に律速されることを示唆している。一方、 800°C における合成灰塗布量の影響をみると、腐食の初期段階では腐食減量、最大侵食深さともに塗布量によらずほぼ同一線上にのるが、 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ では $40\text{mg}/\text{cm}^2$ の場合よりも短時間で腐食速度が低下する。したがって、合成灰塗布量は腐食力よりも腐食効果の持続性に大きな影響を与えると考えられる。

上記の 900°C における 3 h と 500 h 試験後(塗布量 $40\text{mg}/\text{cm}^2$) の試料の断面顕微鏡組織を Photo. 3 に示す。これによると、短時間側では全面腐食が主体で粒界侵食はあまり著しくないが、長時間になると全面腐食層の成長に比べて粒界侵食の進展がはるかに著しくなっており、Fig. 7 で示した硫化腐食 kinetics とよく対応している。以上の結果から、硫化腐食などの粒界侵食の傾向が著しい場合には、おもに全面腐食の指標となる腐食

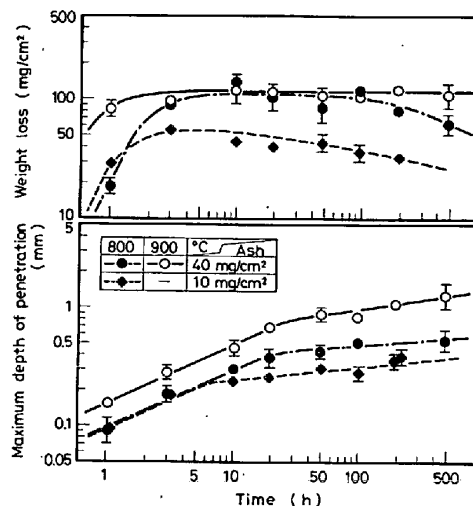


Fig. 7. Hot corrosion kinetics of Inconel 751 specimens furnace tested at 800 and 900°C .

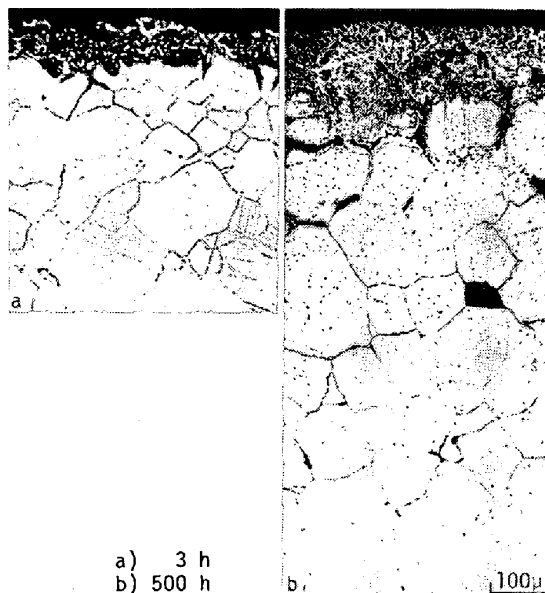


Photo. 3. Change in the microstructure at cross-sectional surface zone of Inconel 751 specimen during prolonged furnace test at 900°C (after descaling).

減量のみによると耐食性は過大評価され、粒界侵食によつて引き起こされるトラブルの危険を見落とすおそれがある。

このように、本合金の高温硫化腐食の初期段階では最大侵食深さにおいて放物線則が成り立つので、つぎに放物線速度定数の温度依存性を調べた。その Arrhenius plot を Fig. 8 に示す。これによると、腐食速度の温度依存性には遷移温度が認められ、約 780°C を境にしてこれが大きく変化している。この遷移温度は合成灰の融点 785°C ⁹⁾にほぼ一致しており、合成灰の溶融の有無が腐食挙動に対して重大な影響³⁸⁾を与える可能性を示唆している。しかし一方では、このような遷移温度あるいは

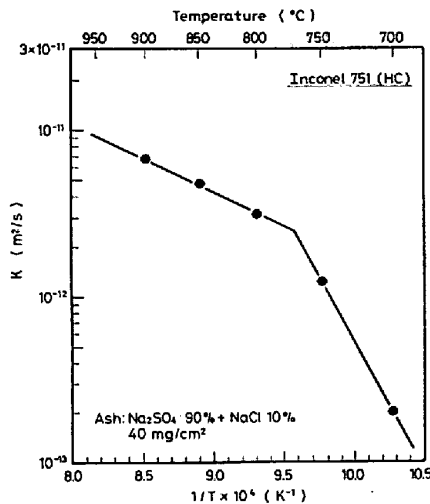


Fig. 8. Temperature dependence of the parabolic rate constant in the intergranular penetration of Inconel 751 specimen.

いわゆる threshold temperature が合成灰の融点とは必ずしも対応せず¹²⁾²³⁾, 合金組成などによっても変化することが指摘されている³⁶⁾. とくに, Fig. 8 の結果は最大侵食深さに基づいておもに粒界侵食の進展挙動に着目しているの, 遷移温度の存在は粒界における腐食生成物の存在形態の変化と密接に関連していると考えられる.

そこで, Fig. 8 の結果から硫化腐食におけるみかけの活性化エネルギー(Q)を求めると, 遷移温度以下では 301 kJ/mol, それ以上の温度では 66 kJ/mol となる. 遷移温度以下での Q の値は Ni 中における S の体積拡散の Q (= 377 kJ/mol, ただし 1000~1200°C におけるデータ)³⁹⁾ より小さく, おおよそ粒界拡散⁴⁰⁾の Q に相当するといえる. これに対して, 遷移温度以上での Q は固体状態の金属あるいは酸化物や硫化物中の S の拡散では説明できないほど小さい値であり, このことは粒界侵食部において高温では Cr あるいは Ti 系の比較的高融点の硫化物よりも Ni 系の低融点硫化物が重大な役割を果たすことを示唆している. Ni 硫化物は熱力学的には Cr や Ti の硫化物に比べてかなり不安定であるが, Cr や Ti が粒界炭化物の析出などによつて消耗し, これらの元素の depleted zone が粒界付近に発達すれば, そこでの Ni 活量は相対的に増大するので⁴¹⁾, 局所的に Ni 硫化物の生成は十分可能である. このようなことから, 結局, 遷移温度以上では Ni_3S_2 (融点 788°C)⁴²⁾, あるいは Ni_3S_2 -Ni 共晶体 (融点 637°C)⁴³⁾ などの低融点 Ni 硫化物が溶融し, それを経路として S がさらに内部に供給され硫化腐食が促進されるものと考えられる.

4. 結 言

各種の実用耐熱合金の高温硫化腐食挙動を Na_2SO_4 90% + NaCl 10% の合成灰を用いておもに 800~900°C で塗布試験法によつて調べ, 他の研究者による燃焼試験結果との比較に基づいて本試験方法の妥当性を検討した. また, 腐食形態や耐食性への主要合金元素の影響をバナジウムアタックの場合と対比して調べるとともに, Ni 基耐熱合金 Inconel 751 について高温硫化腐食の速度論に関する検討を行った. 得られた結果を要約するとつぎのようになる.

(1) 種々の実用耐熱合金に対して実施した塗布試験の結果は燃焼試験結果と概して良好な対応性を示した. 高温硫化腐食に対する耐食性は合金系によつておおよそのランク付けができ, 高 Cr 含有 Ni 基合金が最も優れ, ついで Ni-Fe 基および Co 基合金, Fe 基合金, 低 Cr 含有 Ni 基合金の順である. また腐食形態は, Fe 基ならびに Co 基合金では粒界侵食が支配的であり, また高 Cr 含有 Ni 基合金も全面腐食に比べて粒界侵食が優先する傾向を示した. これに対して低 Cr 含有 Ni 基合金では多くの場合, 全面腐食と粒界侵食の両方が顕著であった. このように, 高温硫化腐食ではバナジウムアタックの場合に比較して, ほとんどすべての合金系で粒界侵食が優先する傾向にある.

(2) 高温硫化腐食に対する主要合金元素の影響は以下のような傾向を示した.

i) Cr は Ni 基合金の耐食性改善のためにきわめて有効な元素で, 十分な耐食性を得るには 20% 以上必要である.

ii) Cr 量が 15% 程度の Fe-Ni-Cr 三元系合金においては, 約 40~50% の Ni を含有する Ni-Fe 基合金が最も優れた耐食性を示す. Ni 量がこれより増加しても, あるいは減少しても耐食性は低下するが, その傾向は高 Ni 側においてとくに著しい. これはバナジウムアタックに対する Ni 量の影響とは全く逆の傾向である.

iii) Cr 量が約 20% の Ni 基, Ni-Fe 基および Co 基合金において, Fe と Co は耐食性に対してほぼ同程度の効果をもち, とともに Ni 基合金の耐食性を改善する.

iv) Mo の影響については他の合金元素と関連づけてさらに検討を要するが, Cr を約 20% 含む場合, 3~6% 程度の Mo はバナジウムアタックの場合ほど有害ではない.

(3) 700~900°C での Inconel 751 の高温硫化腐食挙動を最大侵食深さに基づいて調べたところ, 初期段階

では放物線則に従つて腐食が進行し、その後腐食速度は若干低下するが、おもに腐食減量で評価される全面腐食に比べて粒界侵食の進展はかなり長時間まで持続する。また、合成灰量は腐食力より腐食効果の持続性に影響を与える。

(4) Inconel 751 の高温硫化腐食における放物線速度定数の温度依存性は約 780°C で大きく変化し、この遷移温度以上での活性化エネルギーは 66 kJ/mol ときわめて小さい。このような遷移温度の存在と高温側での著しく低い活性化エネルギーを合成灰の融点ならびに腐食生成物の存在形態の変化と関連づけて考察し、とくに遷移温度以上では硫化腐食過程に低融点 Ni 硫化物が関与することを示唆した。

終わりに、供試材を提供していただいた大同特殊鋼(株)、東京芝浦電気(株)、日本冶金工業(株)の関係各位に深謝します。また実験に協力された鈴木 茂、江連信哉両工学士に謝意を表します。

文 献

- 1) G. C. CLARK: SAE Paper 750044, (1975)
- 2) 原田良夫, 阿部堅司, 土井英和, 小野田武司: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 11 (1970), p. 345
- 3) 原田良夫: 榎野 勇: 同上, 10(1969), p. 305
- 4) 原田良夫: 同上, 12(1971), p. 327
- 5) E. L. SIMONS, G. V. BROWNING, and H. A. LIEBHAFSKY: CORROSION, 11(1955), p. 505t
- 6) N. S. BORNSTEIN and M. A. DECRESCENTE: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 1947
- 7) J. A. GOEBEL and F. S. PETTIT: Met. Trans., 1 (1970), p. 1943
- 8) J. W. SCHULTZ: MCIC Rep. 75-27, (1975), p. 335
- 9) H. T. SHIRLEY: JISI, 182 (1956), p. 144
- 10) H. LEWIS and R. A. SMITH: Proc. 1st International Congress on Metallic Corrosion, (1961), p. 202
- 11) 日下邦男, 鶴見州宏: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 614
- 12) W. J. GREENERT: CORROSION, 18 (1962), p. 57t
- 13) H. Von E. DOERING: J. Mat., 4 (1969), p. 457
- 14) 柴 幸雄, 原田良夫: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 9 (1968), p. 271
- 15) P. A. BERGMAN, C. T. SIMS, and A. M. BELTRAN: ASTM STP 421, (1967), p. 38
- 16) R. VISWANATHAN: CORROSION, 24 (1968), p. 359
- 17) A. V. DEAN: NGTE Rep., (1964)
- 18) 学振第 123 委員会: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 14 (1973), p. 253
- 19) J. STRINGER: Hot Corrosion in Gas Turbines, MCIC Rep. 72-08, (1972)
- 20) J. A. GOEBEL, F. S. PETTIT, and G. W. GOWARD: Deposition & Corrosion in Gas Turbines, ed. by A. B. HART and A. J. B. CUTLER, (1973), p. 96 [Appl. Sci. Pub.]
- 21) J. A. GOEBEL, F. S. PETTIT and G. W. GOWARD: Met. Trans., 4 (1973), p. 261
- 22) 宮川大海, 吉葉正行, 小島俊雄, 藤代 大: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2391
- 23) J. STRINGER: Proc. of the Symposium on Properties of High Temperature Alloys, ed. by Z. A. FOROULIS and F. S. PETTIT, (1976), p. 513 [Electrochem. Soc.]
- 24) D. M. JOHNSON, D. P. WHITTLE, and J. STRINGER: Oxid. Metals, 12 (1978), p. 273
- 25) 西田恵三: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 411
- 26) J. STRINGER and D. P. WHITTLE: Metal-Slag-Gas Reactions and Processes, ed. by Z. A. FOROULIS and W. W. SMELTZER, (1975), p. 665 [Electrochem. Soc.]
- 27) P. R. BELCHER, R. J. BIRD, and R. W. WILSON: ASTM STP 421, (1967), p. 123
- 28) 原田良夫: 鉄と鋼, 61 (1975) 10, p. A101
- 29) M. KAUFMAN: Trans. ASM, 62 (1969), p. 590
- 30) G. J. SANTORO: Oxid. Metals, 13(1979), p. 405
- 31) J. STRINGER and D. P. WHITTLE: Deposition & Corrosion in Gas Turbines, ed. by A. B. HART and A. J. B. CUTLER, (1973), p. 197 [Appl. Sci. Pub.]
- 32) 吉葉正行, 宮川大海, 藤代 大: 鉄と鋼に投稿中
- 33) P. HANCOCK: Proc. 1st International Congress on Metallic Corrosion, (1961), p. 193
- 34) 宮川大海, 吉葉正行, 藤代 大: 未発表
- 35) P. C. FELIX: Deposition & Corrosion in Gas Turbines, ed. by A. B. HART and A. J. B. CUTLER, (1973), p. 331 [Appl. Sci. Pub.]
- 36) J. J. WALTERS: Study of the Hot Corrosion of Superalloys, Tech. Rep. AFML-TR-67-297, (1967)
- 37) 石川知章: 東京都立大学修士論文, (1976)
- 38) D. W. MCKEE, D. A. SHORES, and K. L. LUTHERA: J. Electrochem. Soc., 125 (1978), p. 411
- 39) 日本金属学会編: 金属データブック, (1974), p. 26 [丸善]
- 40) ジョン・ウルフ編: 構造と熱力学 (永宮健夫監訳), (1970), p. 83 [岩波書店]
- 41) E. ERDOES: Deposition & Corrosion in Gas Turbines, ed. by A. B. HART and A. J. B. CUTLER, (1973), p. 115 [Appl. Sci. Pub.]
- 42) ゲ・ヴェ・サムソノフ, エス・ヴェ・ドロズドワ: 硫化物便覧, (1972), p. 206 [日ソ通信社]
- 43) S. R. SHATYNSKI: Oxid. Metals, 11 (1977), p. 307