

## 論 文

Ni 基耐熱合金のクリープ破断特性におよぼす  
高温硫化腐食の影響吉葉 正行\*・宮川 大海<sup>2\*</sup>・坂木 庸晃<sup>2\*</sup>・藤代 大<sup>3\*</sup>Effect of Hot Corrosion on the Creep Rupture Properties of  
a Nickel-Base Superalloy

Masayuki YOSHIBA, Ohmi MIYAGAWA, Tsuneaki SAKAKI, and Dai FUJISHIRO

## Synopsis :

The creep rupture tests of a nickel-base superalloy Inconel 751 were carried out at 800°C in static air for the specimens with or without coating of synthetic ash mixture composed of 90% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> plus 10% NaCl and the effect of hot corrosion on the creep rupture properties was investigated.

In ash-coated specimens the rupture strength was extremely low and showed large difference from each other. The rupture ductility also lowered remarkably as a result of brittle fracture mode due to hot corrosion.

The creep fracture of specimens without coating of ash mixture occurred as a result of the growth and the coalescence of a large number of grain boundary cracks, as usually observed. In ash-coated specimens, on the other hand, only a few aggressive intergranular penetration of sulfides, which had already initiated during apparent a steady-state creep stage, opened in an accelerated creep stage, propagated rapidly as a main crack and consequently a premature fracture resulted in. These results indicate that hot corrosion could essentially alter the creep fracture mechanism.

From the observation of the density and the length of aggressive intergranular penetrations existing in ruptured or unruptured specimens, it was also suggested that in hot corrosive environment the rupture life of Inconel 751 was mostly determined by the initiating process of only a few aggressive intergranular penetration.

## 1. 結 言

最近の Ni 基耐熱合金の多くは高温強度の面から耐食性に有効な Cr 量がしだいに抑えられる傾向にあるため、比較的高品位の燃料油を燃焼するガスタービンや車両用ディーゼル機関などでも、高温硫化腐食あるいは hot corrosion と総称される高温腐食問題がクローズアップしつつあることは周知のとおりである。

耐熱合金に要求される性質としては高温での強度と耐食性が最も重要であるが<sup>2)</sup>、この両者は従来、独自の研究分野においてそれぞれ別個に取り扱われてきた。そのため高温強度特性への高温腐食の影響についてはまだ十分解明されていないのが現状である。とくに、高温硫化腐食環境中での Ni 基耐熱合金の強度特性に関しては、国の内外でわずか 2, 3 の報告をみるにすぎない<sup>3)~5)</sup>。

著者らは前報<sup>6)</sup>において、現用の代表的な各種耐熱合

金の高温硫化腐食挙動を塗布試験法によつて材料学的見地から種々検討するとともに燃焼試験データ<sup>7)8)</sup>との比較に基づいて本試験方法の妥当性を考察した。その結果、塗布試験によつて得られた各種耐熱合金の耐食性ならびに腐食形態は燃焼試験結果とかなりよく対応することを確認すると同時に、Cr 量が約 15% 以下の Ni 基合金は高温硫化腐食に対する耐食性にきわめて乏しく、そのうえ著しい粒界侵食を伴う場合の多いことを明らかにした。このように Ni 基合金の高温硫化腐食において粒界侵食が優先する傾向は、粒界破壊がとくに問題となる Ni 基合金のクリープ破断特性に対して高温硫化腐食がきわめて重大な影響を与えることを示唆している。

そこで本研究では、前報の結果に基づいて、合成灰塗布によつて高温硫化腐食環境を実験室的に設定し、Ni 基耐熱合金のクリープ破断特性への高温硫化腐食の影響を主として組織学的観点から詳細に検討した。

昭和 52 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 2 月 18 日受付 (Received Feb. 18, 1981)

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

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

\*<sup>3</sup> 日鍛バルブ(株) (Nittan Valve Co., Ltd.)

## 2. 供試材および実験方法

供試材は Ni 基耐熱合金 Inconel 751 で、その化学組成を Table 1 に示す。本合金はガスタービン用の Inconel X-750 と Ti/Al 比において若干異なる以外は、ほぼ同様の化学組成をもち、現在アメリカにおいて高負荷ディーゼル機関の排気弁用に多用されているが、Cr 量が 15% と不十分なため高温硫化腐食に対する耐食性にやや乏しい<sup>6) 8) 9)</sup>。熱処理は 1200°C × 2 h → WQ + 750°C × 24 h → AC の単純溶体化・時効処理で、熱処理後の結晶粒度は ASTM No. 3.2 である。

クリープ破断試験片は平行部 φ 5 × 30 mm の平滑材で、表面を #500 までエメリー研磨し、アセトンにより完全に脱脂した。合成灰組成は Inconel 751 に対して最も強い腐食性を示す Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 90% + NaCl 10% (wt%)<sup>6)</sup> で、これを適量のアセトンに溶かして懸濁液とし、脱脂後の試験片の平行部に 40 mg/cm<sup>2</sup> の割合で均等に塗布した。なお、繰り返し塗布は行わなかった。

クリープ破断試験は レバー式 シングル型試験機 を用い、合成灰の融点 (785°C) 以上の 800°C において腐食効果の期待できる 500 h 程度まで静止大気中で行つた。また、比較のために同温度で合成灰を塗布しない静止大気中の試験も平行して行つた。以下、前者を「腐食環境中」、後者を「大気中」と呼ぶことにする。クリープ伸びはプルロッドの変位量をダイヤルゲージで定期的に測定して求めた。

試験後、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 60% + NaOH 40% 熔融塩中で電解脱スケールした試験片について腐食減量を求め、さらに Fig. 1 に示すように、通常行われている方法による試験片平行部の横断面組織観察に基づいて表面損失ならびに最大侵食深さ<sup>6)</sup> を測定した。またこれとは別に、後で述べる理由によつて、試験片平行部縦断面において優先的な粒界侵食の観察および EPMA 分析 (日本電子 Super Probe 733) を行つた。さらに、一部の試験片に対しては脱スケール前に走査電顕による破面観察を実施した。

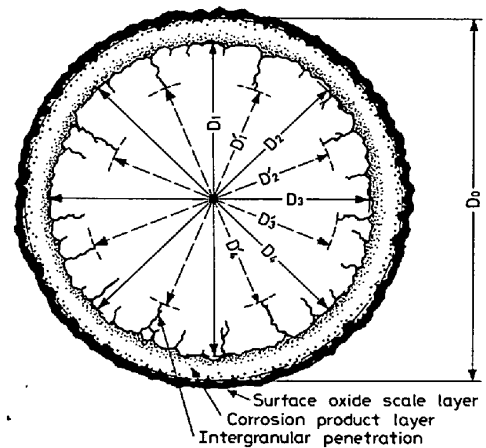
## 3. 実験結果および考察

### 3.1 大気中ならびに腐食環境中でのクリープ破断特性

800°C の大気中ならびに腐食環境中における Inconel 751 のクリープ破断試験結果を Fig. 2 に示す。これに

Table 1. Chemical composition of Inconel 751. (wt%)

C	Si	Mn	S	Ni	Cr	Ti	Al	Fe	Cu	Nb+Ta
0.06	0.15	0.06	0.007	Bal.	14.53	2.39	1.07	6.52	0.03	0.96



$D_0$ : Original diameter, measured with a micrometer.  
 $D_1$ : Diameter of structurally useful alloy, measured metallographically (x100).  
 $D_n$ : Diameter of alloy substrate unaffected by intergranular penetration of sulfides and oxides, measured metallographically (x100).

$$\text{Surface loss} = \frac{1}{2} (D_0 - \bar{D}) \quad (\text{mm})$$

$$\bar{D} = \frac{1}{4} \sum_{n=1}^4 D_n$$

$$\text{Maximum depth of penetration} = \frac{1}{2} (D_0 - \bar{D}') \quad (\text{mm})$$

$$\bar{D}' = \frac{1}{4} \sum_{n=1}^4 D_n'$$

Fig. 1. Schematic representation of metallographic methods for determining hot corrosion attack.

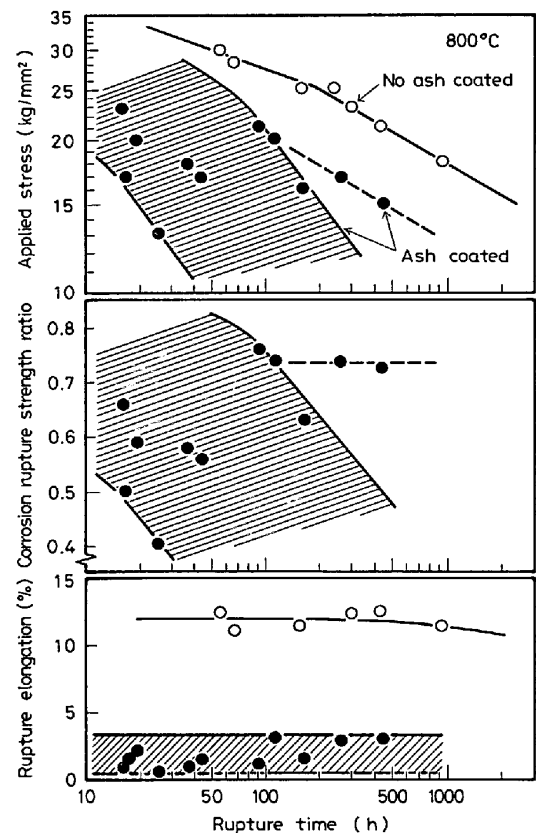


Fig. 2. Creep rupture properties of Inconel 751 specimens in air and in hot corrosive environment. Dashed lines imply a decreasing in the corrosive action of molten salt for the prolonged creep rupture test.

よると、腐食環境中での破断寿命は大気中に比べて著しく短く、そのうえ大きなばらつきを示している。高温硫化腐食による破断強度の低下を腐食環境中の破断強度の大気中の破断強度に対する比つまり腐食破断強度比で示すと、その最低値は0.4にも達し、腐食によつて破断強度が大気中の半分以上にまで低下することがわかる。また、低応力長寿命側での腐食破断強度比の一部は図中破線で示すようにかなり高いが、これはおもに時間の経過に伴う溶融塩の腐食効果の減少に関連すると考えられる<sup>10)</sup>。一方破断伸びをみると、大気中では10%以上の比較的大きな値を示すが、腐食環境中ではすべて約3%以下に減少し、かなりぜい性的に破断する傾向を示している。

砂本ら<sup>9)</sup>は重油燃焼ガス、 $\text{SO}_2$  ガス、 $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$  系合成灰、 $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - $\text{NiS}$  系合成灰およびこれらの組み合わせによる種々の腐食環境において Inconel 700 の浸漬クリープ破断試験を  $700^\circ\text{C}$  と  $750^\circ\text{C}$  で行い、S成分の多い雰囲気ほど破断強度の低下とばらつきが著しく、また腐食環境中では全般的に破断伸びが減少すると報告している。しかし、この論文では高温腐食環境におけるクリープ破壊機構に関する組織学的検討は十分なされていない。また、HUFF ら<sup>4)</sup>は Nimonic 90, Alloy 713C, Mar-M246 などを用いて、ジェット燃料油 JP-4 の高温流動燃焼ガス中 (ガス流速 250 m/s) でのクリープ破断試験をおもに  $900^\circ\text{C}$  で行い、燃焼ガス中では大気中に比べていずれの合金も破断強度が低く、ばらつきも大きい。燃焼ガスに合成海塩 (主成分 NaCl) が添加されるとその傾向はさらに顕著になると報告している。そこでは破断伸びに対する燃焼ガス腐食の影響は明らかにされていないが、HUFF らとほぼ同様の実験を René 41 に対して行つた SCHMITT-THOMAS ら<sup>5)</sup>は、燃焼ガス中では S の粒界拡散に基づく低融点 Ni 硫化物の生成に起因して粒界破壊がより延性的に起こるため、破断伸びは大気中と同程度かむしろそれ以上になると報告している。

したがつて、これらの研究結果と本実験結果を総合すると、腐食環境の種類とその適用条件によつて差はあるが、高温硫化腐食を受けると Ni 基耐熱合金のクリープ破断強度は著しく低下し、かつそのばらつきが増大することが明らかである。しかしながら、クリープ変形および破壊機構への腐食環境の影響を組織学的観点から詳細に調べた報告は少なく、またクリープ破断伸びに関する結果も研究者によつてかなり異なる。

つぎに、大気中および腐食環境中での代表的なクリープ曲線を Fig. 3 に示す。これによると、大気中では定

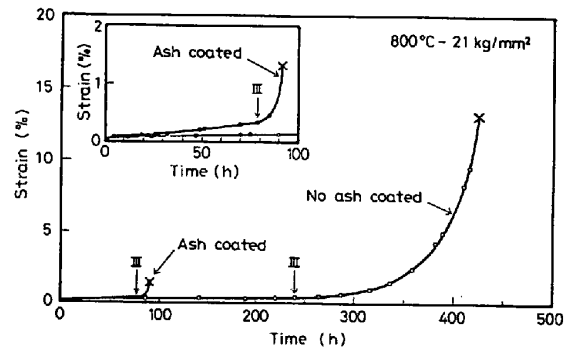


Fig. 3. Typical creep curves of Inconel 751 specimens in air and in hot corrosive environment. Arrows indicate the starting point of accelerated creep.

常クリープ期と加速クリープ期がかなり長期間続くが、腐食環境中ではこれらがいずれも著しく短い。とくに、全寿命のうちの加速クリープ期の占める割合は大気中での40~55%に比べて腐食環境中では10~20%程度と小さく、腐食環境中ではほとんどクリープ変形しないうちに加速クリープ期に移り、その後急速に破断する。また定常クリープ期についてみると、腐食環境中でのクリープ曲線の傾きが大気中に比べてやや大きい。この理由については後で考察する。

### 3.2 クリープ応力下での高温硫化腐食形態と腐食 kinetics

腐食環境中のクリープ試験片の中心軸を含む縦断面顕微鏡組織の代表例を加速クリープ開始前の中断材について Photo. 1 に示す。写真中の数字は室温におけるマイクロビッカース硬度 (荷重 50 g) を各組織部分についてそれぞれ数箇所測定した値の平均値を示す。これによると、表面の腐食生成物層は三層構造を呈しており、無応力下の場合<sup>6)</sup>と同様の典型的な高温硫化腐食形態を示している。この腐食生成物層は最高でも Hv 200 未満の硬度で、腐食を受けていない粒内 (平均硬度 Hv 約 340) に比べてはるかに硬度が低いので、応力をほとんど負担できないと考えられる。また、さらにその内側の粒界は著しく侵食を受けているが、これほど顕著な選択的侵食形態は無応力下では認められず、応力の作用により粒界侵食が一段と促進されたことを示している。この粒界侵食部の硬度は Hv 約 300 で、粒内よりも若干低い程度である。

つぎにクリープ破断材あるいは中断材について腐食減量、および横断面組織観察によつて表面損失ならびに最大侵食深さを求め、これらとクリープ時間の関係を Fig. 4 に示す。腐食減量はクリープ時間にほとんど依存せず 100~170 mg/cm<sup>2</sup> 程度の一定値を示す。これは無応力下での結果<sup>6)</sup>と全く同様であり、電解脱スケールによつ

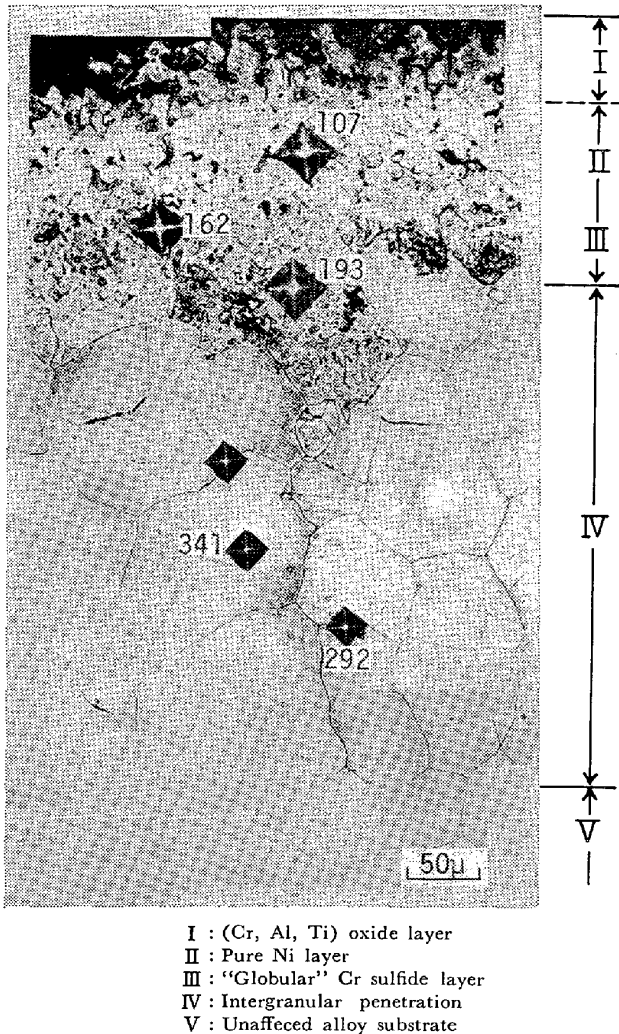


Photo. 1. A typical microstructure of longitudinal section of Inconel 751 specimen creep tested for 113h in hot corrosive environment (800°C, 17 kg/mm<sup>2</sup>). Stress axis is horizontal. Numerals in the photograph represent Vickers hardness number (load 50g).

て除去され得る表面酸化スケール層の成長がごく短時間でほとんど停止することを示している。これに対して、表面損失と最大侵食深さはいずれも腐食減量の傾向とは異なり、おおむねクリープ時間に対して放物線的に増大している。このことは、表面での酸化反応がみかけ上停止した後も、粒内および粒界への侵食はかなり長時間継続して拡散律速により進展することを示している。また、最大侵食深さに関しては無応力下での値も併示したが、これは応力下の場合とおよそ同程度である。したがって、横断面上で測定した最大侵食深さに基づいて評価する限り、粒界侵食は応力によつては促進されないと判定される危険がある。しかし実際には Photo. 1 の縦断面組織で示したように、腐食環境中では大気中と異なり選択的な粒界侵食が著しい。これは、応力下での粒界侵食の発生・進展が応力軸に対してほぼ垂直な粒界面に

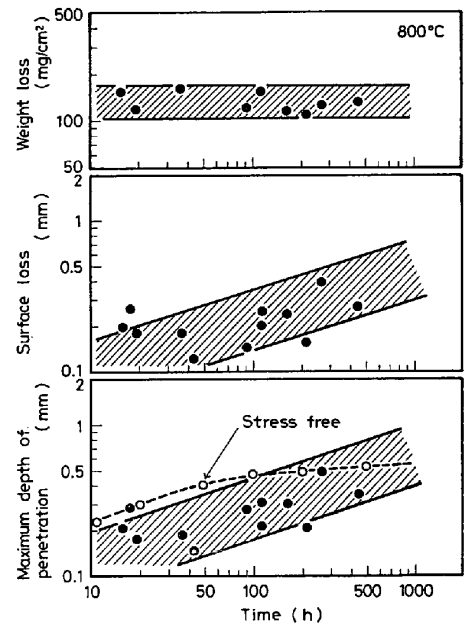


Fig. 4. Hot corrosion kinetics under the creep conditions evaluated by means of various methods.

限られるため、このような粒界侵食部を横断面上に的確に捕えることがきわめて困難なことによる。このように、横断面組織観察から求められる最大侵食深さは平均的な粒界侵食の程度を評価するうえでは有効であるが、応力下での選択的な粒界侵食の評価法としては問題があると考えられる。したがって本研究では、応力下での粒界侵食挙動をよりの確に把握するため、応力軸を含む縦断面組織観察を同一試験片に対してできるだけ多く実施し、そこで認められた最大の粒界侵食について試験前の試験片表面からの深さを測定し (Fig. 8), これを優先粒界侵食深さ (depth of predominant intergranular penetration, DPIP と略記する) と定義する。

### 3.3 クリープ変形挙動への高温硫化腐食の影響

前節において、表面の腐食生成物層は応力をほとんど負担し得ず、さらに表面損失 kinetics つまり腐食生成物層の成長速度はほぼ放物線則に従うことを明らかにした。このことは、試験片の有効断面積の減少に伴って真応力がクリープ時間とともに連続的に増大することを意味している。したがって、腐食環境中では厳密には定常クリープ期は存在しないはずである。そこで、腐食環境中のクリープ曲線に基づいて、遷移クリープ期から加速クリープ期に移行する段階でのみかけの最小クリープ速度を求め、それを大気中の最小クリープ速度 (定常クリープ速度) と比較してクリープ変形過程への硫化腐食の影響を検討した。

Fig. 5 に大気中および腐食環境中の応力と最小クリープ速度の関係を示す。これによると、腐食環境中の最小

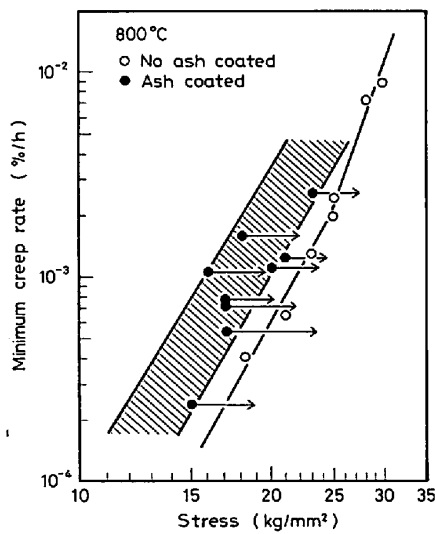


Fig. 5. Relationship between the minimum creep rate and applied stress of Inconel 751 specimens tested in air and in hot corrosive environment. Arrows indicate the stress increment due to the surface loss.

クリープ速度はばらつきがやや大きいですが、大気中に比べて全般的にかなり大きい。しかし、上述のような腐食による有効断面積の減少を考慮するため、表面損失に基づいて真応力の増加分を求めると図中の矢印のようになり、結局腐食環境中の最小クリープ速度は大気中のそれとほぼ同程度になる。したがって、腐食による最小クリープ速度の増加はおもに全面腐食に起因すると考えてよい。一方、Photo. 1 に示したような選択的な粒界侵食の影響も予想されるが、粒界におけるこのような連続的でフィルム状の生成物は一般に最小クリープ速度にはほとんど影響しないといわれており<sup>11)</sup>、また後述するように、本研究において著しい侵食を受けた粒界はその数がごく

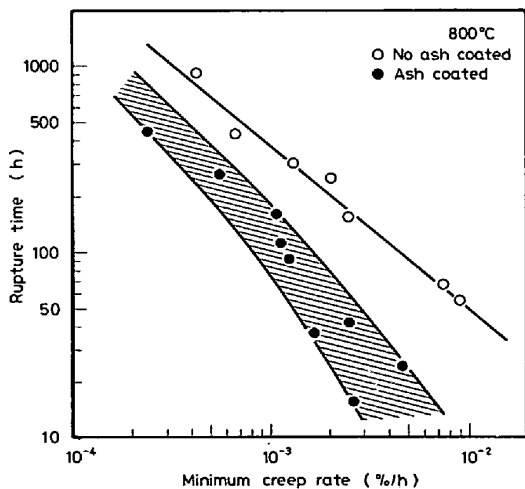


Fig. 6. Relationship between the rupture life and the minimum creep rate of Inconel 751 specimens tested in air and in hot corrosive environment.

わずかで、しかもこれらの侵食部はいずれも破断直前まで開口しにくいことから、最小クリープ速度への粒界侵食の影響はきわめて小さいと考えられる。もし仮に、このような選択的な粒界侵食部も含めて応力補正を行うと、真応力は極端に増大してかえって実験結果を説明できない。

つぎに、大気中と腐食環境中の最小クリープ速度と破断時間の関係を Fig. 6 に示す。これによると、同一の最小クリープ速度の場合、腐食環境中の破断寿命は大気中に比べて著しく低い。腐食環境中ではおもに全面腐食に起因して最小クリープ速度が増大することを Fig. 5 で示したが、腐食環境中の破断寿命がこのように同一最小クリープ速度と比較して大気中の場合よりなお格段に短いことは、高温硫化腐食が単にクリープ速度で代表さ

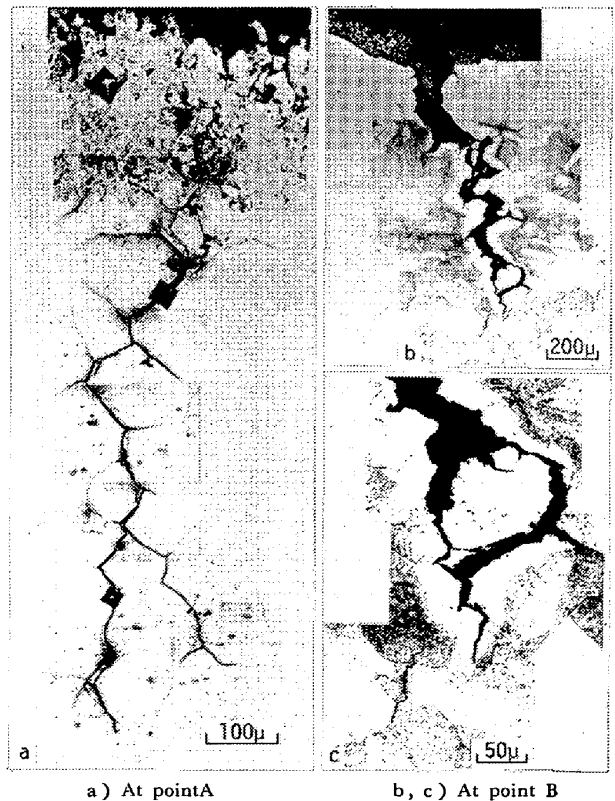
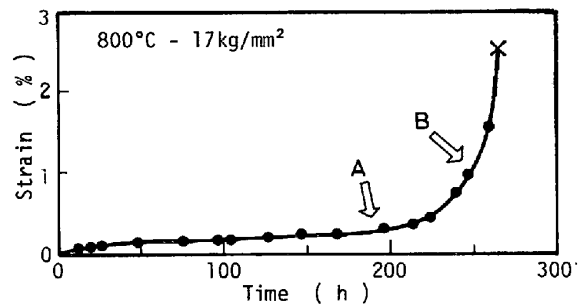


Photo. 2. Microstructural changes of longitudinal section of Inconel 751 specimen during creep rupture test in hot corrosive environment (800°C, 17 kg/mm<sup>2</sup>). Stress axis is horizontal.

れるクリープ変形過程に影響<sup>12)</sup>を与えるだけでなく、むしろそれ以降のクリープ破壊過程すなわちクリープき裂の発生・成長過程を支配することを示唆している。

### 3.4 クリープ破断挙動への高温硫化腐食の影響

Photo. 2 に腐食環境中での典型的なクリープ曲線と主要なクリープ段階における試験片の縦断面組織を示す。前述のように、腐食環境中では厳密には定常クリープ期は存在しないが、遷移クリープ期から加速クリープ期へ移行する過程で通常の定常クリープ期に相当する領域が認められる。この領域 (A点) での中断材にみられる組織が Photo. 2a) である。これによると、加速クリープ期以前でも、ごく少数ではあるが、このような選択的な粒界侵食が無応力下での kinetics からは予測できないほど大きな速度で試験片の深部まで達しており、クリープ応力の作用により粒界侵食が著しく助長されることを示している。しかし、これらの侵食部はまだこの段階では表面には開口していない。

つぎに、Photo. 2b), c) に加速クリープ期 (B点) における組織を示す。加速期に入ると上記のような粒界侵食のうちの主要なものが開口してそれ自体がクリープ主き裂となり、これが急速に伝播して早期の破断を引き起こす。破断直前には c) の拡大写真から明らかなように、き裂の伝播経路が粒界から粒内へと変化しており、き裂の不安定伝播過程では力学的因子が支配的であることを示している。

Photo. 2a) と同様にみかけの定常クリープ域で認め

られた主要な粒界侵食の先端部に対して EPMA による面分析と線分析を行い、結果をそれぞれ Photo. 3, Fig. 7 に示す。これらによると、侵食先端部においては Ti と S の濃度が高くなっており、酸化に先行した硫化腐食反応が選択的な粒界侵食の進展に重要な役割を果たすことを示している。しかしながら、以下のような理由により、粒界侵食においては硫化反応に Ti が直接関与するのではなく、侵食の進展過程での二次的反応によつて Ti 硫化物が生成すると考える方が妥当であろう。

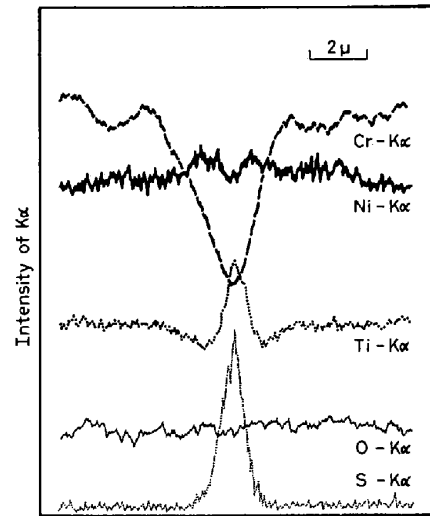


Fig. 7. EPMA line profiles across the tip of aggressive intergranular penetration of Inconel 751 specimen in apparent steady creep stage (800°C, 17 kg/mm<sup>2</sup>).

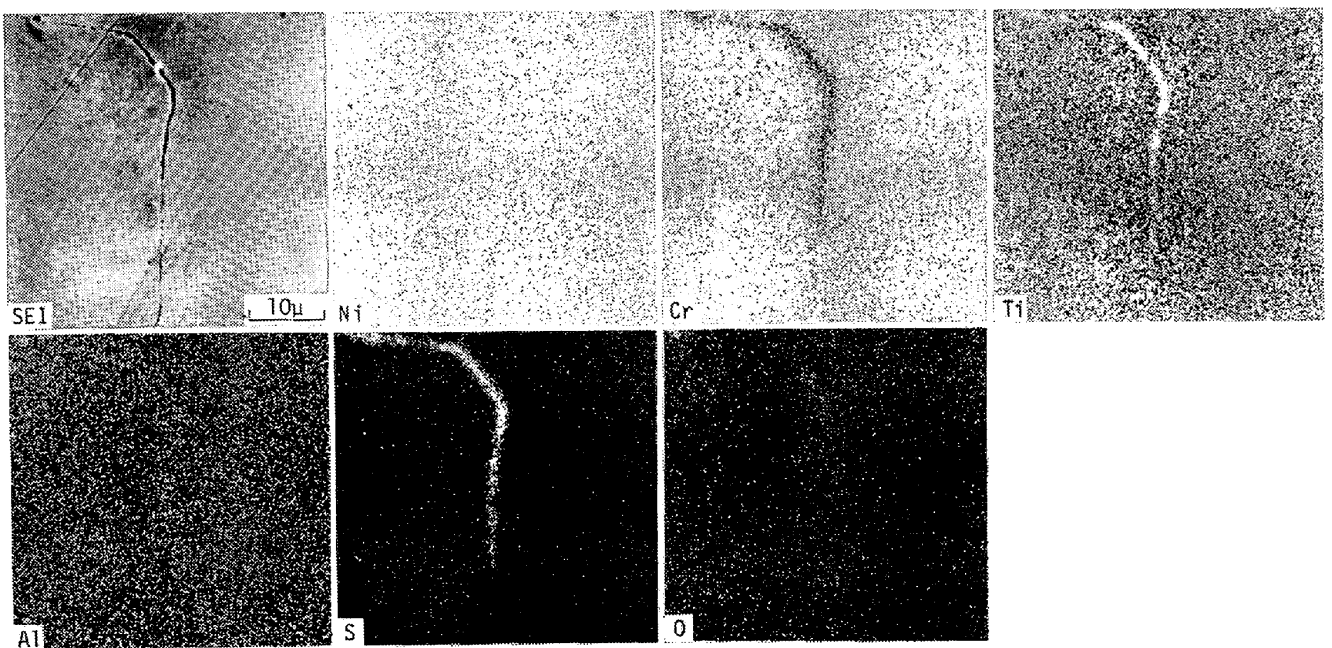


Photo. 3. Characteristic X-ray images at the tip of aggressive intergranular penetration of Inconel 751 specimen in apparent steady creep stage (800°C, 17 kg/mm<sup>2</sup>). Stress axis is horizontal.

1) 本実験の場合、熱処理およびクリープ過程において生成する粒界炭化物は Cr-rich  $M_{23}C_6$  型で Ti をほとんど含まず、また粒界近傍への Ti の偏析もみられない<sup>13)</sup>。

2) Ti 硫化物は Ti との共晶 ( $Ti_3S-Ti$  共晶体) においても  $1200^{\circ}C$  以上の高融点をもち<sup>14)</sup>、 $800^{\circ}C$  程度では他の金属硫化物に比べて熱的にきわめて安定な固体状態で存在するため、硫化反応に多量の Ti が選択的に関与したと仮定すると、Photo. 1 および Photo. 2a) のように急速な粒界侵食の進展を説明できない。

3) 粒界侵食挙動は粒界炭化物の組成、析出形態および粒界形状などによつて著しく変化するが<sup>15)</sup>、腐食生成物として分析される硫化物はこれら粒界性状によらず、いずれの場合も Ti を多量に含むことが確認されている<sup>13) 15)</sup>。

一方、Fig. 7 によると、粒界には粒内とほぼ同程度の多量の Ni の存在が認められるので、高温ではたとえば  $Ni_3S_2-Ni$  共晶体のような Ni 系の硫化物が生成されていた可能性が強い。熱力学的には Ni 硫化物は Ti 硫化物に比べて不安定であるが、Cr 粒界炭化物の析出によつて発達した粒界近傍の Cr-depleted zone においては、上記 1) に述べたように Ti の偏析も認められず、Ni 活量が相対的にかなり増大するため Ni 硫化物の生成も十分可能であると考えられる<sup>6)</sup>。さらに、Fig. 7 において粒界近傍に発達した Ti-depleted zone は、Ti 硫化物の生成に対してマトリックス中の相当量の Ti が関与したことを示している。したがつて、粒界侵食にお

いては低融点 Ni 硫化物が優先的に生成し、これが溶融状態で急速に浸透する過程で副次的にマトリックス中の Ti と反応してしだいに Ti 硫化物が生成され、さらには Photo. 3 に示したように S より遅れて侵入する O も反応に関与するため酸・硫化物が生成されるものと推論される。

また、上記 3) に示した事実は、HANCOCK<sup>16)</sup> によつて指摘されたように、高温において生成されていた Ni 硫化物が冷却過程で熱力学的にさらに安定な Ti 硫化物に変化した可能性をも示唆している。

結局、高温での粒界侵食においては低融点 Ni 硫化物が支配的役割を果たし、これが S や O の短絡侵入経路を提供して粒界侵食を著しく促進すると考えられる。

つぎに、Photo. 4, 5 にそれぞれ大気中および腐食環境中で破断した試験片の破断部断面と破面組織を示す。Photo. 4 から明らかなように、大気中では通常、クリープ変形に起因して試験片の表面および内部に多数の粒界き裂が発生し、これらの成長、合体によつて破断に至る<sup>17)</sup>。とくに本実験では、粒内強度を示す硬さが Hv 340 程度で本系合金の最高硬さ<sup>18)</sup>に近いうえに、ジグザグ化などによる粒界の強化<sup>18) 19)</sup>をはかつていないために、粒界き裂はくさび型で、これらの急速な伝播によつて生じた粒界ファセットはかなり平滑である。これに対して、Photo. 5 の腐食環境中では、試験片内部に粒界き裂は全く認められず、多数のクリープき裂を生ずるほどの変形を起こさないうちに急速に進展した粒界侵食のうちの主要なものが破断直前に大きく開口してそれ自体が主き裂

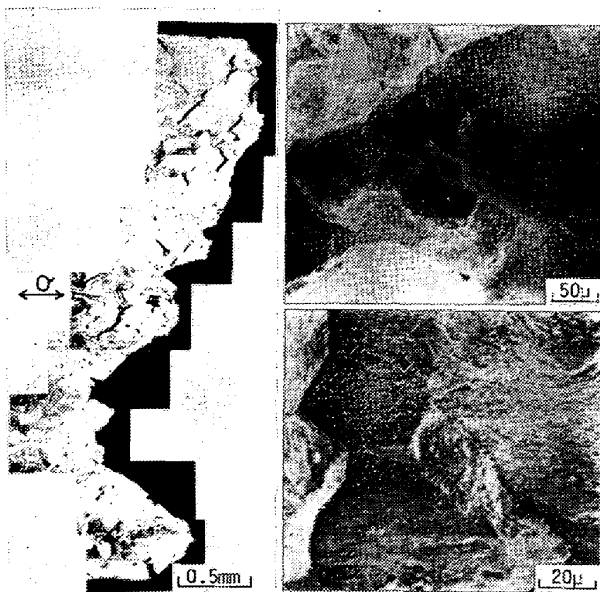


Photo. 4. Fracture morphologies of Inconel 751 specimen creep-ruptured at  $800^{\circ}C$  in air ( $\sigma=25$  kg/mm<sup>2</sup>, tr=155h).

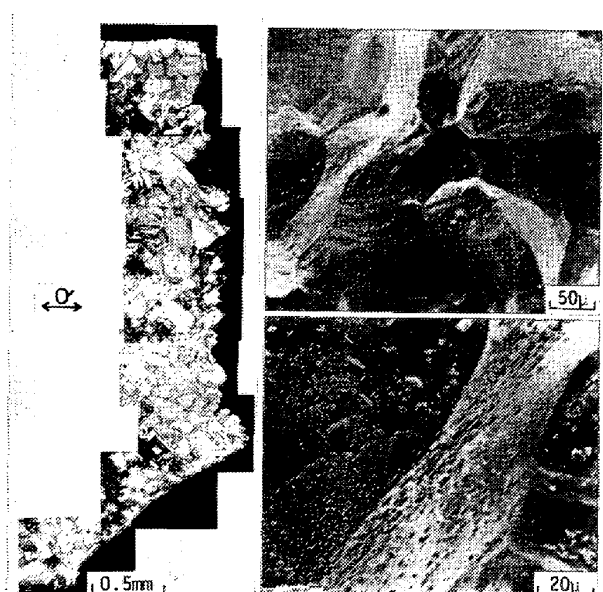


Photo. 5. Fracture morphologies of Inconel 751 specimen creep-ruptured at  $800^{\circ}C$  in hot corrosive environment ( $\sigma=17$  kg/mm<sup>2</sup>, tr=43h).

となり、これが急速に伝播して早期に破断するという特有の挙動を示す。主き裂の伝播経路は最終的に粒界から粒内に変化し、粒内を貫通して最終破断に至るため、断面組織には応力軸に対して約 45 度傾いた方向に直線的な shear lip<sup>20)</sup> が認められる。また破面をみると、部分的には粒状の腐食生成物が付着しているが、大気中に比べて全般にさらに平滑な粒界ファセットを呈しており、粒界侵食が液相物質の生成を伴って急速に進展し、それに起因してきわめてぜい性的に破断したことを示唆している。

### 3.5 クリープ破断特性と粒界侵食挙動の関係

腐食環境中では、クリープ破壊機構が大気中の場合と著しく相違し、主要な粒界侵食が破断直前に開口してそれ自体がクリープき裂となることを前節で明らかにした。このことは、主要な粒界侵食の発生・進展過程が腐食環境中の破断寿命に対する支配的因子であることを示す。一方 HUFF ら<sup>4)</sup> は、必ずしも粒界侵食とは断定していないが、局部的侵食に起因してクリープき裂がクリープの初期段階ですみやかに形成され、これらの成長によつておもにクリープ変形挙動（クリープ速度）が支配されるため、やはり破断寿命が低下すると指摘している。しかし、そこではき裂の成長挙動への高温腐食の役割に関してはあまりに明確にされていない。また、砂本ら<sup>3)</sup> および SCHMITT-THOMAS ら<sup>6)</sup> は高温腐食によるクリープ破断寿命の低下に対して低融点 Ni 硫化物の生成による粒界侵食が関与することを指摘するのみで、粒界侵食挙動に関する詳細な検討はほとんど行っていない。

このように、とくに破断に直接関与する危険性をもつ主要な粒界侵食の発生・進展挙動については不明な点が多いので、本節ではクリープ破断材および中断材に存在する主要な粒界侵食の分布状況を調べてクリープ破断特

性と粒界侵食挙動の関係を考察する。

Fig. 8 に優先粒界侵食深さとクリープ時間の関係を示す。ここで●印は破断材中に残存する最大の粒界侵食で、これが破断を直接引き起こしたいわゆる主き裂に次ぐ長さのものであることを示す。一方、○印は未破断材における主き裂の前段階のものであることを示す。なお本実験においては、粒界侵食は深さ約 1 mm まではいずれも未開口のまま進展することが確認されている。まず破断材と未破断材における優先粒界侵食深さを比較すると、未破断材中に存在する侵食の方が格段に長く、破断に直接関与する粒界侵食のみが最も優先的に進展することを示している。さらに、破断材における優先粒界侵食深さ(●印)にはクリープ時間依存性がほとんど認められない。粒界侵食の進展過程は粒界拡散によつて律速されるから、いつたん進展を開始した後の粒界侵食 kinetics は放物線則に従うと考えられる。したがって優先粒界侵食深さにクリープ時間依存性が認められないことは、クリープ応力下での粒界侵食挙動においては速度論的解釈に基づく進展過程以上に発生過程が密接に関与することを示唆している。換言すれば、粒界侵食の挙動は、たとえば孔食発生誘導時間やすきま腐食開始時間<sup>21)22)</sup> などと同様に、侵食が急速な進展を開始するまでの誘導あるいは潜伏期間によつて支配され、確率過程論的に論ずべきものと考えられる。このことは、のちに主き裂となつて破断を直接引き起こす最も優先的な粒界侵食(○印)にも同様にあてはまる。

つぎに、Fig. 8 の結果から破断材における優先粒界侵食深さをクリープ破断時間で割つて、発生過程をも含めたみかけの優先粒界侵食速度を求め、これと荷重応力の関係を Fig. 9 に示す。これによると、応力が高いほど

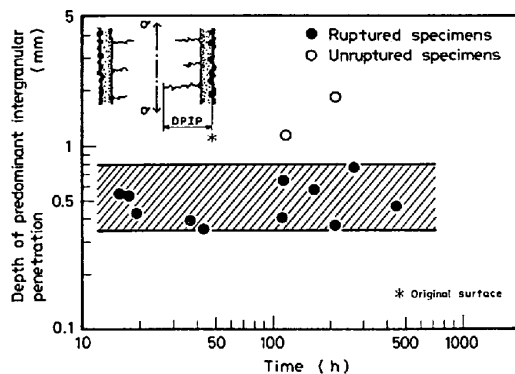


Fig. 8. Relationship between the depth of predominant intergranular penetration and creep time of ruptured and unruptured Inconel 751 specimens (800°C).

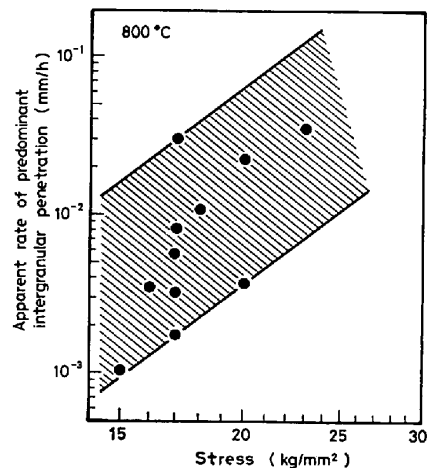


Fig. 9. Relationship between apparent rate of predominant intergranular penetration and applied stress of creep ruptured Inconel 751 specimens.



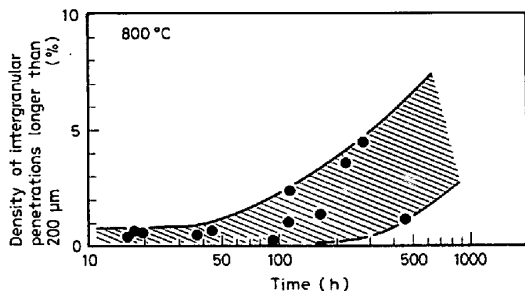


Fig. 10. Relationship between the density of aggressive intergranular penetrations and creep time of Inconel 751 specimens.

みかけの優先粒界侵食速度は大きく、負荷応力が優先的な粒界侵食を著しく助長することが明らかである。

つぎに、主要な粒界侵食の密度、すなわち試験片の縦断面上で表面と交わる全結晶粒界に対する  $200\mu$  (ほぼ結晶粒径) 以上の深さまで侵食を受けた粒界の割合 (%) とクリープ破断時間の関係を Fig. 10 に示す。これによると、 $200\mu$  以上の粒界侵食の密度は非常に低く、しかもその傾向は短寿命側で著しい。このことは、ほとんどすべての粒界ではほぼ均一に侵食が進展する無応力下の場合<sup>6)</sup> と大きく異なり、応力下ではごく少数の限られた粒界においてのみ侵食が優先的に進展し得ること、そしてこのような局所的な侵食傾向は短寿命つまり高応力の場合ほど顕著であることを示している。

以上の結果を総合すると、高温硫化腐食環境における Inconel 751 のクリープ破断特性はおもにクリープ応力によつて助長される優先的かつ局所的な粒界侵食の発生過程によつて支配され、それゆえ大気中の場合に比べて破断寿命も大きなばらつきを生じたものと考えられる。したがつて、腐食環境中での破断寿命に生じたばらつきに関しても同じく確率論的解釈が必要であろう。

#### 4. 結 言

Ni 基耐熱合金 Inconel 751 に  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  90% + NaCl 10% の合成灰を塗布して  $800^\circ\text{C}$  でクリープ破断試験を行い、クリープ破断特性への高温硫化腐食の影響を組織学的観点から詳細に検討した。得られた結果を要約するとつぎのようになる。

(1) 高温硫化腐食環境中では Inconel 751 のクリープ破断強度が大気中の場合の  $1/2$  以下にまで低下し、しかも大きくばらつく傾向にある。また腐食環境中では大気中の場合に比べて加速クリープの早期開始とその期間の短縮化、および破断伸びの低下が著しく、かなりぜい性的な破断傾向を示す。

(2) 高温硫化腐食環境中のクリープ変形過程におい

ては、応力を負担できる有効断面積が腐食によつて連続的に減少するため厳密には真の定常クリープ期は存在しない。遷移クリープ期から加速クリープ期へ移行する過程でのみかけの最小クリープ速度は、同一応力の場合、大気中の定常クリープ速度に比べてかなり大きい。これはおもに全面腐食に起因する真応力の増大のためであり、選択的粒界侵食の影響はほとんどないと考えられる。

(3) 高温硫化腐食環境中のクリープ破断挙動は大気中の場合と大きく異なり、腐食環境中ではクリープ変形に起因する多数の粒界き裂が表面および内部に形成されることは全くない。加速クリープ期以前にすでに深部にまで達している優先的な粒界侵食部が加速期に開口してそれ自身が主き裂となり、これが急速に伝播して早期破断を引き起こす。このように、高温硫化腐食はクリープ変形過程よりもむしろクリープ破壊過程に対して支配的な影響を与える。

(4) 未破断材中の最大の粒界侵食は破断材に残存する最大の粒界侵食に比べて格段に長く、腐食環境中では破断に直接関与する侵食のみが優先的に進展することを示している。さらに、このような優先的な粒界侵食はクリープ時間依存性を示さず、ごく限られた粒界においてのみ進展する傾向を示す。したがつて、高温硫化腐食環境中のクリープ破断特性はおもにクリープ応力下で助長されたこれら優先的かつ局所的な粒界侵食の発生過程に支配されると考えられる。

おわりに、EPMA 分析で御協力いただいた日本電子(株)の関係各位に深謝いたします。また、実験に協力された黒田 潔工学士に謝意を表します。

#### 文 献

- 1) R. W. FAWLEY: The Superalloys, ed. by C. T. SIMS and W. C. HAGEL, (1972), p. 19 [John Wiley & Sons]
- 2) 田中良平: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 18 (1977), p. 225
- 3) 砂本大造, 西田 隆: 材料, 20 (1971), p. 381
- 4) H. HUFF and F. SCHREIBER: Werkstoffe Korrosion, 23 (1972), p. 370
- 5) KH.-G. SCHAITT-THOMAS, H. MEISEL and H.-J. DORN: 同上, 29 (1979), p. 1
- 6) 吉葉正行, 宮川大海, 藤代 大: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 996
- 7) 栄 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
- 8) R. VISWANATHAN: Corrosion, 24 (1968), p. 359
- 9) G. C. CLARK: SAE paper 750044, (1975)
- 10) 吉葉正行, 宮川大海, 坂本庸晃, 藤代 大: 鉄と鋼, 65 (1979), S22

- 11) *F. GAROFALO*: 金属クリープの基礎 (足立正雄訳), (1968), p. 204 [丸善]
- 12) 宮川大海, 吉葉正行, 小島俊雄, 藤代 大: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2391
- 13) 吉葉正行, 宮川大海, 坂木庸晃, 藤代 大: 鉄と鋼, 投稿中
- 14) ゲ・ヴェ・サムソフ, エス・ヴェ・ドロズドワ: 硫化物便覧, (1972), p. 116 [日ソ通信社]
- 15) 吉葉正行, 宮川大海, 坂木庸晃, 藤代 大: 鉄と鋼, 64 (1978), S881
- 16) *P. HANCOCK*: Proc. 1st International Congress on Metallic Corrosion, (1961), p. 193
- 17) 後藤 徹, 岩本圭司: 材料, 25 (1976), p. 112
- 18) 山本 優, 宮川大海, 持木良美: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 17 (1976), p. 49
- 19) *O. MIYAGAWA, M. YAMAMOTO and M. KOBAYASHI*: Proc. 3rd International Symposium on Superalloys, (1976), p. 245
- 20) *A. S. TETELMAN and A. J. McEVILY, Jr.*: Fracture of Structural Materials, (1967), p. 42 [John Wiley & Sons]
- 21) 柴田俊夫: 防食技術, 27 (1978), p. 23
- 22) 柴田俊夫: 第 25 回材料強度と破壊国内シンポジウム論文集, (1980), p. 1 [日本材料強度学会]