

## 論 文

# Ni-Al 系金属間化合物の 75% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-25% NaCl 熔融塩中における高温腐食挙動

鬼沢 賢一\*・近崎 充夫\*・添野 浩\*<sup>2</sup>

## Hot Corrosion Behavior of Intermetallic Compounds of Ni-Al System in Fused 75% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-25% NaCl Salt

Ken-ichi ONISAWA, Mitsuo CHIGASAKI, and Kō SOENO

### Synopsis :

Hot corrosion behavior of intermetallic compounds NiAl, Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>3</sub>(Al, Ti) and NiAl+Cr in a fused 75% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-25% NaCl salt has been investigated in the temperature range from 700° to 1 000°C in comparison with that of Ni and Ni-base superalloy IN-738LC.

The results obtained are as follows :

(1) The corrosion loss in weight of Ni<sub>3</sub>Al and Ni<sub>3</sub>(Al, Ti) is much larger than that of NiAl, Ni and IN-738LC. For NiAl and IN-738LC, the peak of corrosion loss is observed at 800°C.

(2) Oxide layers such as α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formed on the surface of NiAl and IN-738LC above 850°C cause a decrease of corrosion loss. These oxides, however, are not protective completely, and the internal degradation such as oxidation and sulfidation is observed.

(3) On the surface of NiAl+(20~40) % Cr, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> forms even at a low temperature (~700°C) and restrains the permeation of the fused salt especially the sulfur into the specimens so that the corrosion loss and the internal degradation is reduced.

## 1. 緒 言

ガスタービン、ジェットエンジンなどの燃焼ガス流路上にあるブレードやノズルが異常な損傷を受ける高温腐食が問題となつている<sup>1)2)</sup>。この高温腐食は燃料に含有される S と吸入空気中の海塩水とが燃焼ガス中で反応して生じる Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と NaCl との混合熔融塩の付着に起因するものとみられている。このためブレード、ノズル用の Ni 基、Co 基超合金には耐食耐酸化コーティングを施すことが一般的になつている<sup>3)</sup>。

Ni 基超合金表面へ Al 拡散コーティング処理を施した場合、Ni-Al 系の金属間化合物 NiAl, Ni<sub>3</sub>Al などが形成され、NiAl 中には母材の主要な合金成分である Cr を主体とする粒子が分散する。NiAl, Ni<sub>3</sub>Al についてはその塑性的性質を中心として多くの報告があり<sup>4)5)</sup>、また酸化雰囲気中では表面に α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> あるいは NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> スピネルなどの酸化膜が生成し、良好な耐酸化性を示すことも知られている<sup>4)6)7)</sup>。しかし、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl 系溶

融塩による高温腐食に関する報告は少なく<sup>8)9)</sup>、さらに NiAl + Cr を添加した場合の高温腐食挙動も明確でない。Ni<sub>3</sub>Al あるいは Al の一部を Ti で置換した Ni<sub>3</sub>(Al, Ti) はまた Ni 基超合金中に析出する γ' 相の基本となる相であり、Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>3</sub>(Al, Ti) などの高温腐食挙動は母材 Ni 基超合金の耐食性を論ずる上でも重要である。

高温腐食試験法としては、燃焼ガス試験 (Burner Rig Test)、熔融塩の塗布試験、熔融塩中への浸漬試験などがある。これらの中で浸漬試験は実機環境からは多少離れるが、熔融塩による高温腐食を比較的単純に実現でき、また腐食条件が苛酷なため短時間で評価が可能である。実際 Moonlight 計画では、材料選定のための腐食試験法として浸漬試験を採用している<sup>10)</sup>。

上述したような背景から、本報告では金属間化合物 NiAl, Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>3</sub>(Al, Ti) および NiAl + Cr を添加した試料をそれぞれ単独に作製し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl 系熔融塩中への浸漬試験によつてこれらの高温腐食挙動を検

昭和 56 年 1 月 29 日受付 (Received Jan. 29, 1981)

\* (株)日立製作所日立研究所 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., 3-1-1 Saiwai-cho Hitachi 317)

\*<sup>2</sup> (株)日立製作所日立研究所 工博 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd.)

討した結果を述べる。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料の調製

Table 1 に試験に供した NiAl, Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>3</sub>(Al, Ti) および NiAl + Cr を添加した試料の化学組成を示す。NiAl は室温で 14 at% 程度の広い組成範囲を有するが, 50 at% Al の化学量論組成とした。Ni<sub>3</sub>(Al, Ti) では Al の 10~50 at% を Ti で置換している。また NiAl に添加した Cr 量は 10~40 at% である。各試料は非消耗電極型アーク溶解炉により Ar 雰囲気中でそれぞれ約 30 g ずつ溶製した。この方法で溶解すると, ほぼ配合値どおりの組成になることを予備実験で確かめてあるので, 以下組成はすべて配合値で示す。溶解原料の純度は Ni: 99.987%, Al: 99.999%, Ti: 99.487%, Cr: 99.49% である。

溶解後に NiAl, Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>3</sub>(Al, Ti) については 1050°C で 24 h, NiAl+Cr 系については 1190°C で 17 h の均質化処理を  $1 \times 10^{-5}$  Torr の真空中で行った。これらの試料から高速切断機により約 5 mm × 5 mm × 8 mm の試片を切り出し, 研磨洗浄して試験に供した。参照用として純 Ni (純度 99.987%) および Ni 基超合金 IN-738LC も用いた。Table 2 に IN-738LC の化学組成を示した。

### 2.2 腐食試験

腐食試験はムーンライト計画<sup>10)</sup> で規定されている 75% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-25% NaCl なる組成の混合塩中へ試料を全浸漬し, 700~1000°C の大気中で加熱することによって行った。75% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-25% NaCl 混合塩の融点は約 670°C である。試験時間が 10 h 以下の場合には混合塩 8 g,

Table 1. Chemical compositions of specimens used (at%).

	Ni	Al	Ti	Cr
NiAl	50.0	50.0	—	—
Ni <sub>3</sub> Al	75.0	25.0	—	—
Ni <sub>3</sub> (Al <sub>0.9</sub> Ti <sub>0.1</sub> )	75.0	22.5	2.5	—
Ni <sub>3</sub> (Al <sub>0.8</sub> Ti <sub>0.2</sub> )	75.0	20.0	5.0	—
Ni <sub>3</sub> (Al <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> )	75.0	12.5	12.5	—
NiAl+10Cr	45.0	45.0	—	10.0
NiAl+20Cr	40.0	40.0	—	20.0
NiAl+30Cr	35.0	35.0	—	30.0
NiAl+40Cr	30.0	30.0	—	40.0

Table 2. Chemical composition of Ni-base superalloy IN-738LC (wt%).

C	Ni	Co	Cr	W	Mo
0.12	bal.	8.29	15.74	2.60	1.76
Ti	Al	Fe	B	Zr	Nb+Ta
3.25	3.26	0.21	0.015	0.069	2.29

また 24 h 以上の場合には混合塩 12 g を, 容量 15 cc のアルミナ質磁器るつぼ中へ試料とともに装入して試験に供した。試験後, 試料表面に生成したスケールを除去し, 腐食による重量減少量を最初の表面積で除した値によつて耐食性を評価した。スケールの除去 (以下脱スケール処理と呼ぶ) は, まず 18% NaOH+3% KMnO<sub>4</sub> 水溶液中で約 5 h 煮沸し, 次に 10% クエン酸アンモニウム水溶液中で約 1 h 煮沸した後, ワイヤブラシを用いて十分に行つた。重量変化測定の外に, 腐食試験後の試料の断面観察, XMA 分析, 試料表面に生成したスケールの X 線回折などを行つた。スケールの X 線回折では熔融塩が混在すると回折線が複雑になるので, 試料を熱湯にて洗浄し, 熔融塩を除去した後回折した。

また各試料の耐酸化性を調べるために 1100°C の大気中で 300 h 加熱して重量変化を求めた。酸化スケールの除去法は腐食試験の場合の脱スケール法と同様である。

## 3. 実験結果および検討

### 3.1 NiAl, Ni<sub>3</sub>Al および Ni<sub>3</sub>(Al, Ti) の高温腐食

Fig. 1 に NiAl, Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>3</sub>(Al, Ti) および比較として用いた純 Ni, Ni 基超合金 IN-738LC について, 700~1000°C で各 6 h の腐食試験を行つた場合の腐食による重量減少量を示す。NiAl, IN-738LC における腐食量は 800°C で最大となるが, Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>3</sub>(Al, Ti) および Ni では試験温度が高いほど腐食量が増加する傾向である。Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>3</sub>(Al, Ti) の腐食量は NiAl, Ni, IN-738LC などに比較して著しく多く, Ni<sub>3</sub>Al における Al を Ti で置換する割合を 10~50% と増加させると,

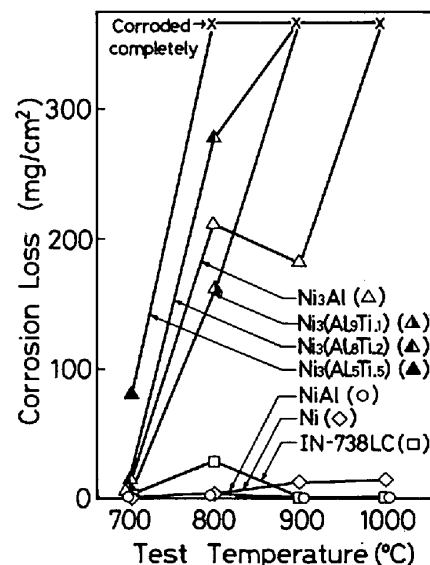


Fig. 1. Effect of test temperature on corrosion loss of specimens immersed in the fused 75% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-25% NaCl salt for 6hr in the air.

腐食量はさらに多くなる傾向である。

Fig. 2 に 800°C, 6h 試験後の Ni<sub>3</sub>Al の X線回折結

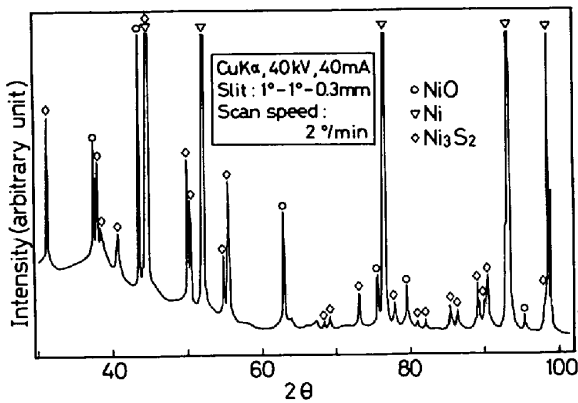
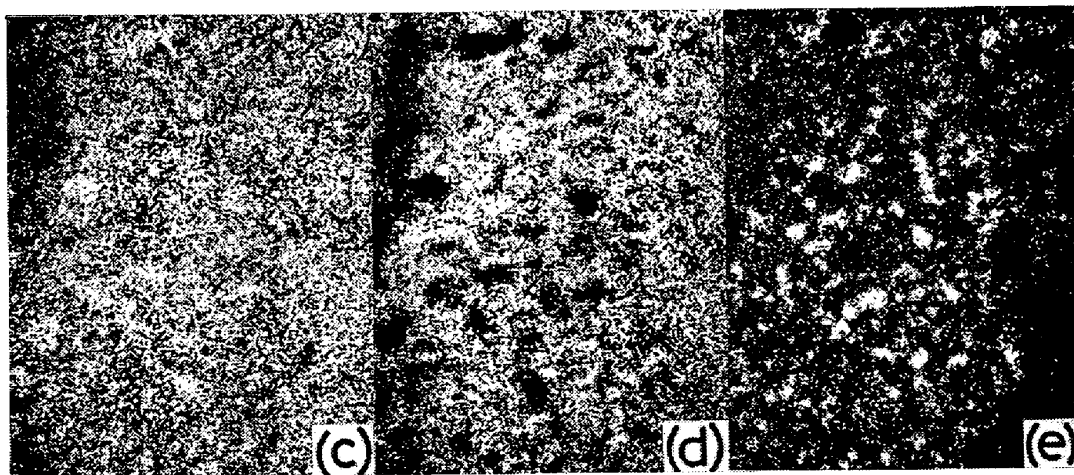
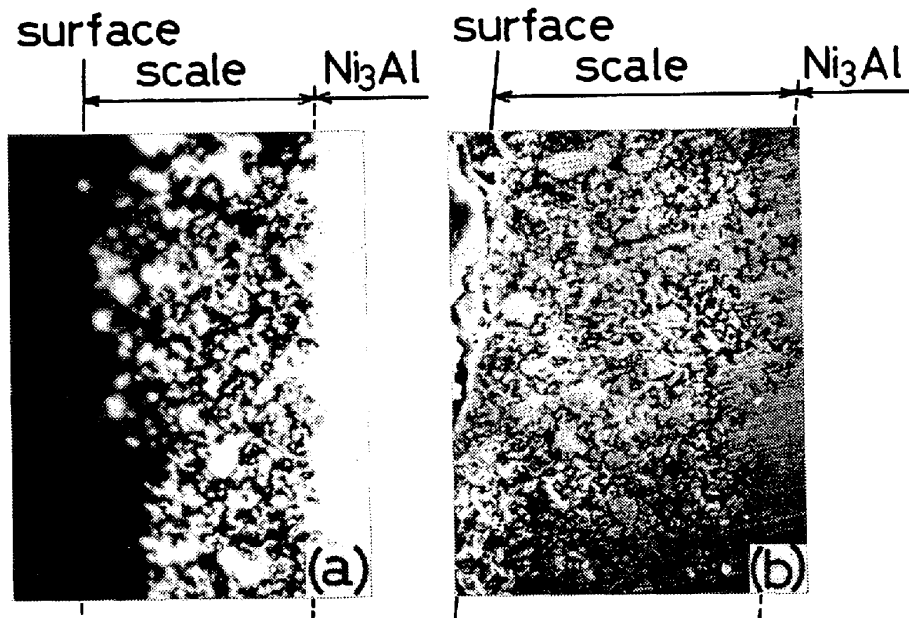


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of Ni<sub>3</sub>Al surface after the hot corrosion test for 6h at 800°C.

果の例を示した. Ni, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> および NiO の回折線が認められる. すなわち, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl 系溶融塩による腐食は硫化と酸化とによつて進行し, S と O を含有する Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> が主要な役割を果たすことが知られる. なおスケールの表面を一部研磨, 除去すると, NiO の回折線は消失し, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> と Ni のみとなつた. したがつて NiO は主としてスケールの表面部に存在すると考えられる.

Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> と Ni の存在は試料の脱スケール処理後も X線回折でわずかに観察された. Photo. 1 は 800°C で 6h 腐食試験し, さらに脱スケール処理を行つた Ni<sub>3</sub>Al の断面組織および XMA 分析結果である. 表面に対して約 12° の角度で研磨をしているので, この組織は垂直断面を約 5 倍に拡大したものに相当している. Photo. 1 (a) の光学顕微鏡組織から, 試料表面には島状の白色相



(a) Optical micrograph (b) SEM image, and X-ray distribution images for, (c) Ni, (d) Al, and, (e) S. ( $\times 520 \times \frac{9}{10}$ )

Photo. 1. Slant cross sections of Ni<sub>3</sub>Al after the hot corrosion test for 6h at 800°C after descaling.

とこれを取り囲む黒色部分とからなるスケールが約 10 μ の厚さで固着しているのが観察される。なおスケール/Ni<sub>3</sub>Al 界面は凹凸が大きく、またワイヤブラシを用いた脱スケール処理後にもスケールが完全に除去されないことから、3 次元的にみれば白色相は母材 Ni<sub>3</sub>Al とつながっており、その間を黒色の物質が埋めているものと考えられる。

Photo. 1(c)~(e)に示した XMA 分析によれば、島状の白色相には Ni が存在するが、Al の XMA 強度はバックグラウンド程度である。したがってこれは X 線回折でも認められた Ni 相と考えられ、Ni<sub>3</sub>Al から Al が抜けることによつて形成されたとみることが出来る。腐食にともなう試料の脱 Al 現象は後述するように NiAl でも観察された。一方黒色部分には Ni と Al が存在し、S も所々に濃縮している。X 線回折結果も考慮すれば、黒色部は Ni, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> および Al を含有する物質の混合組織と推定される。Al は Ni と同様、酸化物または硫化物として存在するとみられるが、Photo. 1(d)(e)で Al の分布と S の分布とが必ずしも 1 対 1 に対応していないこと、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl 系溶融塩中では O の活量が S の活量に比較して大きいと考えられること<sup>11)12)</sup> Al の酸化物は硫化物に比較して熱力学的に安定なこと、<sup>13)14)</sup> さらに NiAl, IN-738LC の場合、スケール中に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が検出されることはあつても Al の硫化物は検出されなかつたことなどから、Al は酸化物 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> となっている可能性が強い。また Al が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の O を優先的に消費すれば<sup>†</sup>、反応界面近傍の溶融塩中では S の活量が増すので、スケール内部では NiO がほとんど存在せず、Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> と Ni のみが検出されたのも理解できる。Ni-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 系は 650°C に共晶点を有するので、試験温度 (800°C) では Ni と S を主成分とする液相が試料表面に存在し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成にともなう試料の脱 Al によつて形成された Ni を急速に硫化してゆくものと考えられる。なおスケールの X 線回折で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が認められなかつたのは、今の場合 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が X 線回折で検出されない程度の微細な粒子状になつているためであろう。

腐食試験後の純 Ni 表面に形成されたスケールの X 線回折からは Ni<sub>3</sub>Al の場合と同様、NiO, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> および Ni が観察された。ただし Ni<sub>3</sub>Al に比較して NiO の回折強度が強く、逆に Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> は弱い。また Ni<sub>3</sub>Al で NiO が主としてスケールの表面部に存在していたのと異なる

り、純 Ni ではスケールの表面部を除去した後にも強い NiO の回折が認められた。すなわち Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl 系溶融塩中における腐食挙動は試料に Al が含有されるか否かで大きく異なり、Al を含有する Ni<sub>3</sub>Al では上述したように反応界面近傍で O が Al によつて優先的に消費されるために腐食は試料の脱 Al とそれにともなつて形成された Ni の硫化とによつて進行する。一方純 Ni では Al による O の優先的消費がなく腐食は Ni の酸化が主体となるために Fig. 1 でみたように腐食量も少ない。なお NiO に比較してより安定な酸化物を形成する元素はやはり Al と同様試料表面から抜け酸化物となることによつて NiO の生成をおさえ、Ni の硫化を加速すると推定される。たとえば Ti の酸化物 TiO<sub>2</sub> は NiO に比較して安定で<sup>†2</sup>、しかも Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> よりも 1 原子当たりの O の消費が多いため、Ni<sub>3</sub>(Al, Ti) では Ni<sub>3</sub>Al に比較してさらに Ni の硫化が促進され、腐食量も多くなつたとみられる。

NiAl は以上述べた Ni<sub>3</sub>Al に比較して腐食による重量変化が少ないので、さらに長時間の試験を行つた。Fig. 3 は腐食量が最大値を示した 800°C で NiAl と IN-738LC を 6~96 h 試験した結果である。試験時間が 64 h までの場合、NiAl の腐食量は IN-738LC に比較して少ないが、88 h を超えると急増して IN-738LC よりも大きくなる。試験後の試料を目視にて観察してみると NiAl ではピット状に腐食が開始し、後にそれが拡がってゆき腐食量が増加しはじめる 88~96 h 後では試料全面が腐食されているのが知られた。なお 96 h 試験後の試料の X 線回折によれば NiAl, IN-738LC とともにスケールは NiO, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> および Ni からなる。

Photo. 2 は 800°C で 96 h 試験後脱スケール処理を

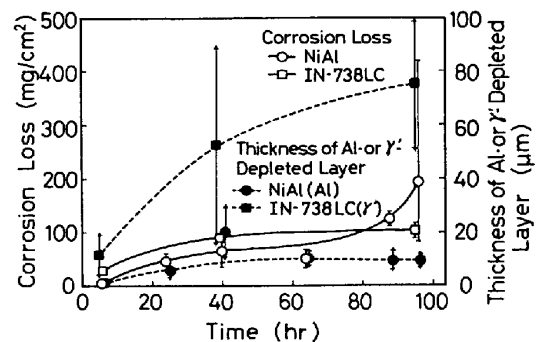
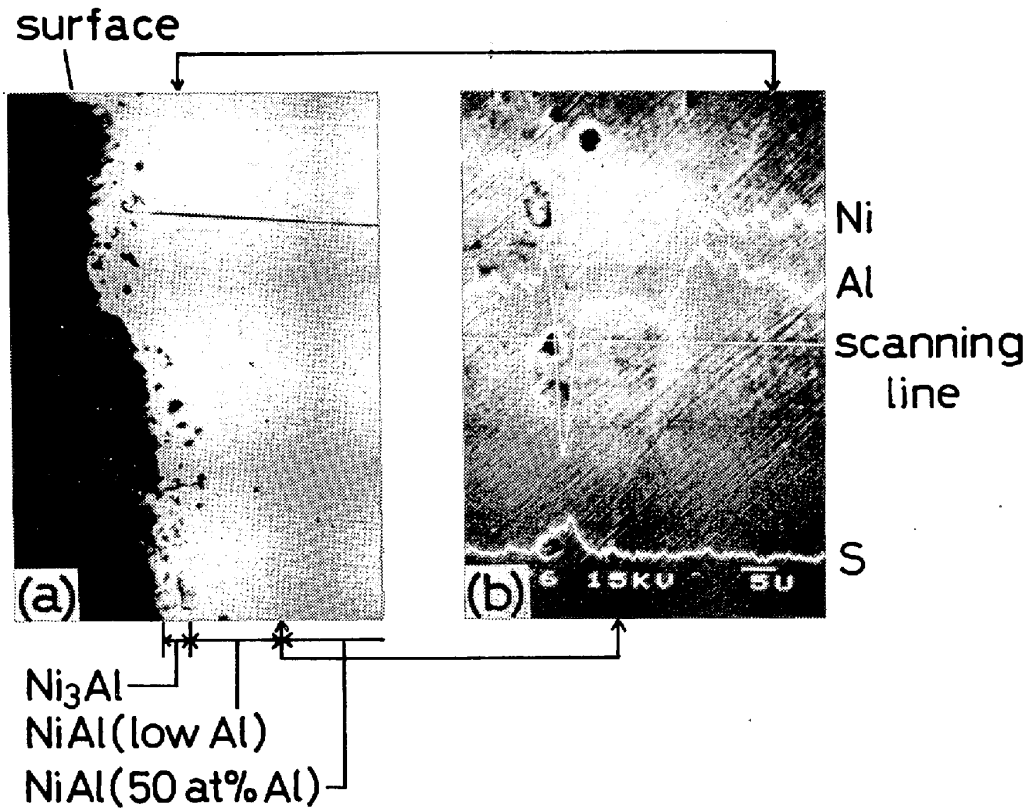


Fig. 3. Variation of corrosion loss and thickness of Al- or  $\gamma'$ -depleted layer with time in the hot corrosion test of NiAl and IN-738LC at 800°C.

<sup>†</sup> Ni<sub>3</sub>Al を構成する Ni と Al の酸化物 NiO および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の 800°C における標準生成自由エネルギーはそれぞれ -35 kcal/mol, -320 kcal/mol 程度であり、NiO に比較して Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が著しく安定である。

<sup>†2</sup> TiO<sub>2</sub> の 800°C における標準生成自由エネルギーは約 -170 kcal/mol である。



(a) Optical micrograph, (b) SEM image and X-ray distribution profiles for Ni, Al and s. (a)  $(\times 400 \times \frac{9}{10})$ . (b)  $(\times 840 \times \frac{9}{10})$ .

Photo. 2. Slant cross sections of NiAl after the hot corrosion test for 96h at 800°C (after descaling).

行つた NiAl の断面組織の例である。表面近傍に母材 NiAl と異なる灰色の相が存在し、さらに表面に白色相が一部付着している。Photo. 2(b)の XMA 分析によれば母材 NiAl から灰色相に入ると Al 濃度はわずかに減少し、逆に Ni 濃度は増加する傾向である。この試料表面を X線回折したところ NiAl および Ni<sub>3</sub>Al の回折線が得られた。NiAl の回折線は母材の NiAl に比較して高角度側にずれており、その格子定数はわずかに小さくなっている。したがって灰色相は母材の化学量論組成の NiAl よりも Al 濃度の低い NiAl (low-Al NiAl と呼ぶ) であり、またその表面に付着した白色相は Ni<sub>3</sub>Al と考えられる。つまり NiAl でも Ni<sub>3</sub>Al と同様試料の脱 Al 現象が生じていることが知られる。NiAl 相における化学量論組成近傍での相分離は純 Ni を Al コーティングして NiAl を生成させた場合などにも観察されており、NiAl 相における格子欠陥構造が化学量論組成近傍で不連続的に変化するため<sup>15)</sup> といわれている。なお Photo. 2 で low-Al NiAl 中に存在する黒色斑点は後述するように内部硫化、内部酸化によるものである。Photo. 3 は同じく IN-738LC の断面組織である。合金中に分散する  $\gamma'$  相が表面近傍で消失し、すなわち脱 Al、脱 Ti が生じこの領域が白色の Ni 固溶体となつて

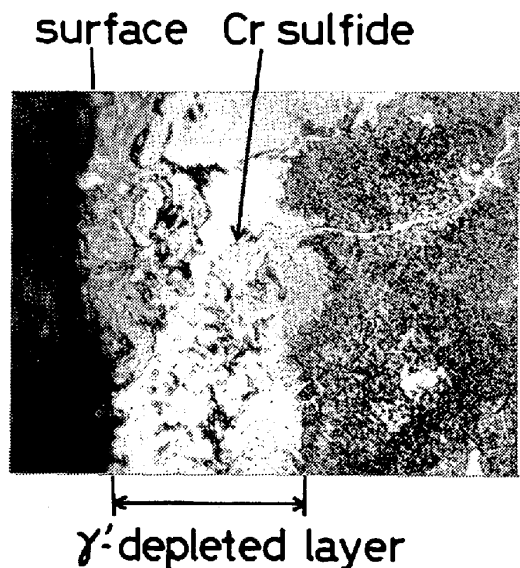


Photo. 3. Cross section of IN-738LC after the hot corrosion test for 96h at 800°C (after descaling).  $(\times 400 \times \frac{9}{10})$ .

いる。Fig. 3 には NiAl における脱 Al 層および IN-738LC における脱  $\gamma'$  層の厚さも示した。脱  $\gamma'$  層は脱 Al 層に比較してかなり厚い。

以上のように NiAl の場合にも腐食はまず Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成により試料表面から Al が抜き去られ, low-Al NiAl を経て Ni<sub>3</sub>Al が形成される. 試料表面に生成した Ni<sub>3</sub>Al は前述したように, 引き続き脱 Al とその結果として形成された Ni の硫化化によつて急速に腐食される. Al の含有量が多いにもかかわらず, NiAl の腐食速度が Ni<sub>3</sub>Al に比較して遅いのは, 脱 Al にともなう NiAl 表面での Ni<sub>3</sub>Al の形成速度が遅いため, 換言すれば NiAl 中では Al の拡散係数が Ni<sub>3</sub>Al 中に比較して小さいためと考えられる. Ni-Al 系合金における相互拡散係数の組成依存性については多くの研究がある. S. SHANKER ら<sup>16)</sup>, 西田ら<sup>17)</sup>によれば NiAl 相では 48~50 at% Al の組成で拡散係数が極小値を取り, その値は Ni<sub>3</sub>Al 相での拡散係数よりも 1000°C で約 1 桁, 900°C で約 3 桁小さい. なお IN-738LC では Fig. 3 に示したように脱  $\gamma'$  層の厚さは NiAl における脱 Al に比較して厚いものの腐食量が長時間後も増加しない理由は,  $\gamma'$  相が消失した後の Ni 固溶体に含有される Cr が Photo. 3 にみられるように Cr 硫化物として S を消費するので Ni の硫化が抑制されるためと考えられる.

Fig. 4 は NiAl を 700~950°C で各 96 h 試験した結果である. 試験時間が長いので 6 h の場合 (Fig. 1) に比較して腐食量は全体に増加しているが, やはり 800°C で最大となる. 試験後の試料の外観観察によれば, 腐食量の減少する 900°C および 950°C 試験後の試料表面には黒色の一様な膜が生成するのが認められた. Fig. 5 は 900°C, 96 h 試験後の NiAl 表面に生成したスケールの X 線回折結果の例である. 強い  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の回折線が観察される. Table 3 にスケールの X 線回折結果をま

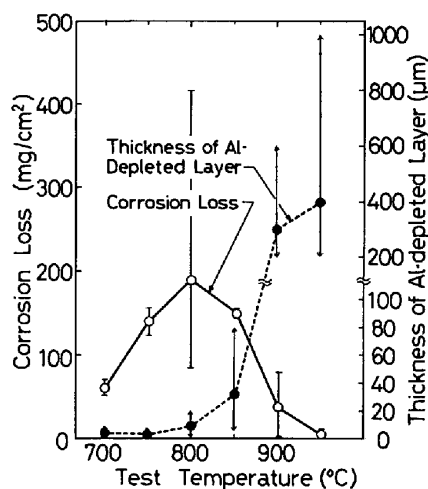


Fig. 4. Effect of test temperature on corrosion loss and thickness of Al-depleted layer in the hot corrosion test of NiAl for 96h.

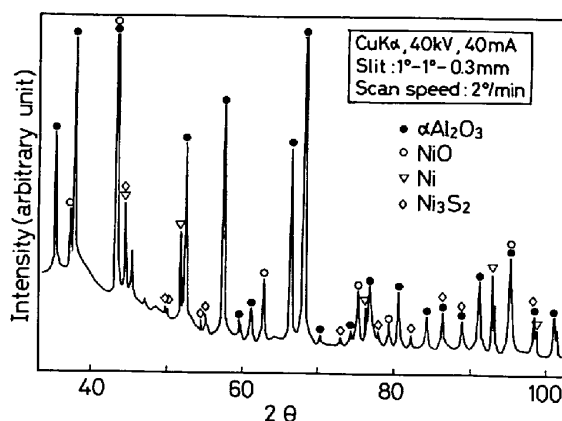


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of NiAl surface after the hot corrosion test for 96h at 900°C.

Table 3. Phases identified by X-ray diffraction in scales of NiAl and IN-738LC subjected to hot corrosion test (after removing the salt).

Specimen	Test condition	Phases identified
NiAl	750°C, 96 h	Ni, Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> .
	800°C, 96 h	NiO, Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> , Ni.
	900°C, 96 h	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiO, Ni, (Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> ), $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (NiO).
	950°C, 96 h	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (NiO).
IN-738LC	800°C, 96 h	NiO, Ni, Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> , (Spinel*).
	900°C, 96 h	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (NiO), (Spinel*).

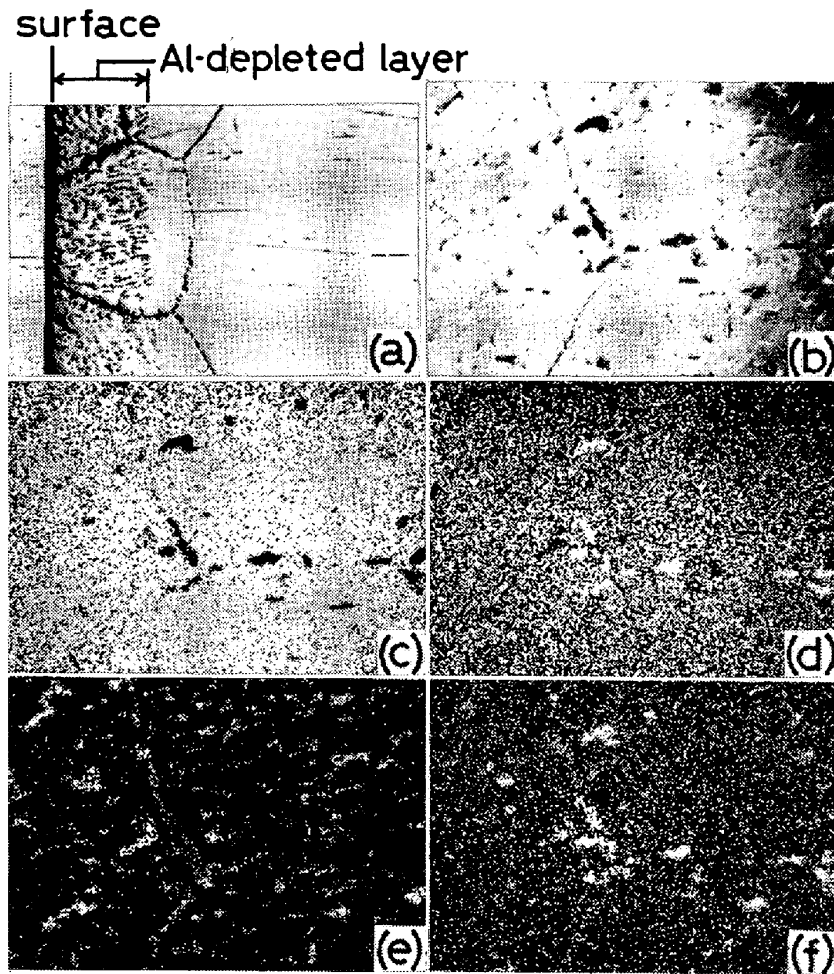
Listed in order of decreasing line intensities.

( ): Insufficient line intensities for positive identification.

\*: CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> type.

とめた. NiAl のスケールは 950°C の場合にも  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜が主体である. すなわち NiAl の高温側では試料表面に  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜が生成し, これが試料を熔融塩から保護するために液相を含む Ni の硫化が抑制され, 腐食量が減少したと考えられる. 同様に 900°C 試験後の IN-738LC の腐食量の減少は, Table 3 に示すように Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を主体とする保護膜によると考えられる. 試験温度が上昇すれば大気中から熔融塩中への O の溶解度と溶解量は増加し, また熱力学的にも Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中で S に対する O の活量が大きくなるために  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの酸化膜が生成しやすくなるのであろう. ただし NiAl 表面に生成した  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の保護性は必ずしも完全でない. 脱スケール後の試料断面を観察すると試料内部で脱 Al が生じており, この部分では内部硫化, 酸化などの内部劣化が著しい. Fig. 4 には脱 Al 層厚さも示したが, 腐食量の減少する 900°C 以上で脱 Al 層は急速に厚くなる.

Photo. 4 は 900°C で 96 h 腐食試験した NiAl の脱スケール後の断面組織の例である. 表面下約 220  $\mu$ まで黒色の斑点を含む脱 Al 層が形成されている. Photo. 4 (c)~(f) に示した Al 層内部の XMA 分析によれば, Al, S, O がところどころに濃縮しており, このうち



(a) Optical micrograph, (b) SEM image (slant cross section), and X-ray distribution images for (c) Ni, (d) Al, (e) S, and (f) O. (a)  $(\times 60 \times \frac{8}{10})$ . (b)~(f)  $(\times 250 \times \frac{8}{10})$ .

Photo. 4. Cross sections of NiAl after the hot corrosion test for 96h at 900°C (after descaiaig).

Al と O がよく対応している。一方 Al, O の濃縮位置には Ni が抜けているが, S の濃縮位置には Ni が認められることから, Ni<sub>3</sub>Al におけるスケール内部の場合と同様, Al は酸化物, Ni は硫化物として存在するとみられる。なおこの試料表面を X 線回折したところ low-Al NiAl の強い回折線と Ni<sub>3</sub>Al の弱い回折線とが認められた。すなわち脱 Al 層のマトリックスは Photo. 2 の 800°C 試験後と同じく, low-Al NiAl を主体とすると考えられる。

**3.2 NiAl+Cr の高温腐食**

前節で述べたように, NiAl, IN-738LC の表面に生成した α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの酸化膜は試料を熔融塩から保護し, とくに腐食量の減少に寄与する。そこで NiAl+Cr の高温腐食を検討するに先立ち, 各試料における酸化膜生成の目安を知るために大気中で酸化試験を行った。Fig. 6 に 1100°C, 300h 試験後の重量変化を示す。耐酸化性は NiAl が最も優れているが, 10 at% Cr の添加により耐

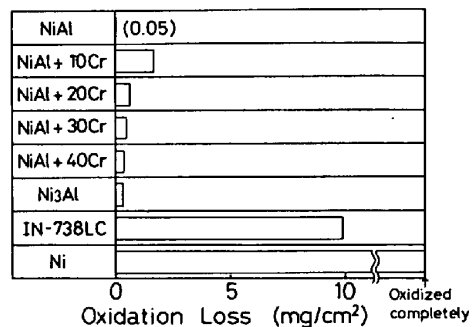


Fig. 6. Oxidation loss of specimens oxidized for 300h at 1100°C in the air.

酸化性が劣化し, 20 at% 以上の Cr で再び改善される。IN-738LC, 純 Ni の耐酸化性は NiAl, NiAl+Cr, Ni<sub>3</sub>Al に比較して著しく劣る。なお試験後の試料の X 線回折によれば, 酸化膜は IN-738LC で Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と NiO, 純 Ni で NiO, また NiAl, NiAl+Cr, Ni<sub>3</sub>Al ではいずれも α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であった。

NiAl+Cr では NiAl に比較していずれも酸化膜  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成量が多く、したがって  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜が溶融塩に対して保護性を有するならば、NiCr の耐食性は Cr

の添加によつて改善されると予想される。Fig. 7 に NiAl+Cr の 700°C~900°C, 96h 腐食試験における腐食量および 900°C 試験後の 試料内部に 観察された脱 Al 層厚さの例を示した。NiAl+(20~40)Cr では NiAl に比較して腐食量は少なく脱 Al 層厚さも薄い。しかし NiAl+10Cr では 700°C, 800°C における腐食量は NiAl に比較して減少するが、900°C における腐食量, 脱 Al 層厚さはいずれも増加しており、耐食性の改善は十分で

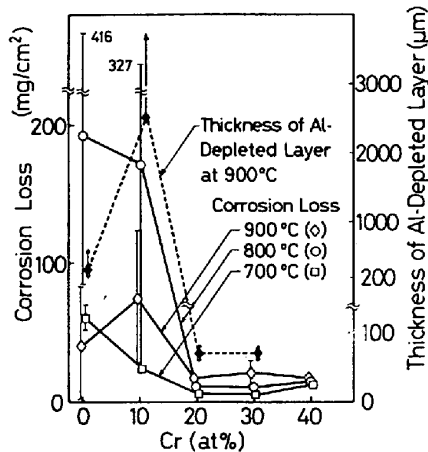


Fig. 7. Effect of Cr addition to NiAl on corrosion loss and thickness of Al-depleted layer in the hot corrosion test for 96h.

Table 4. Phases identified by X-ray diffraction in scales of NiAl+Cr subjected to hot corrosion test (after removing the salt).

Specimen	Test condition		
	700°C, 96 h	800°C, 96 h	900°C, 96 h
NiAl+10Cr	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NiO Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Ni NiO	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NiO Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (Ni)
NiAl+(20~40)Cr	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Listed in order of decreasing line intensities.

( ) : Insufficient line intensities for positive identification.

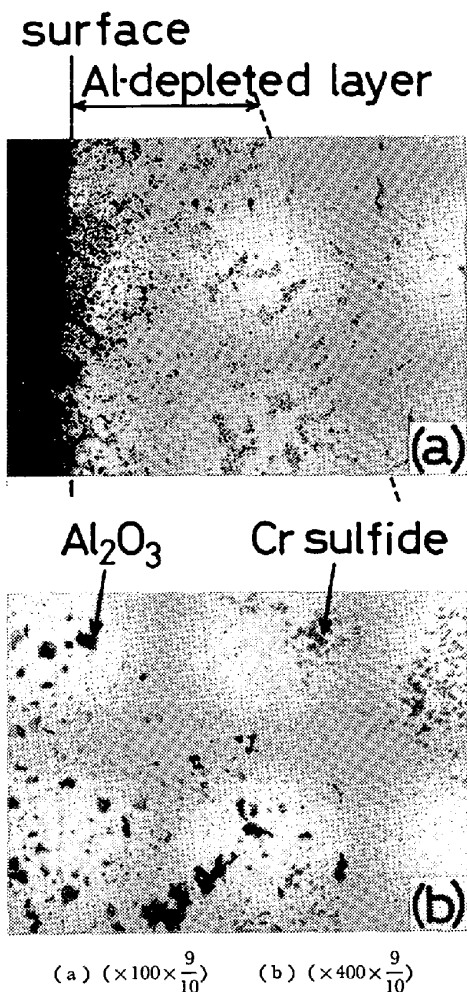


Photo. 5. Slant cross sections of NiAl+10Cr after the hot corrosion test for 96h at 800°C (after descaling).

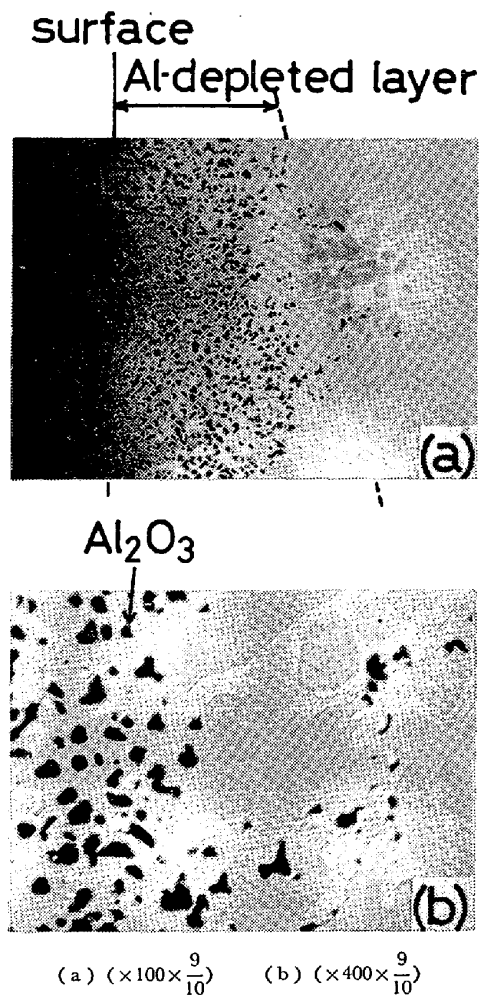
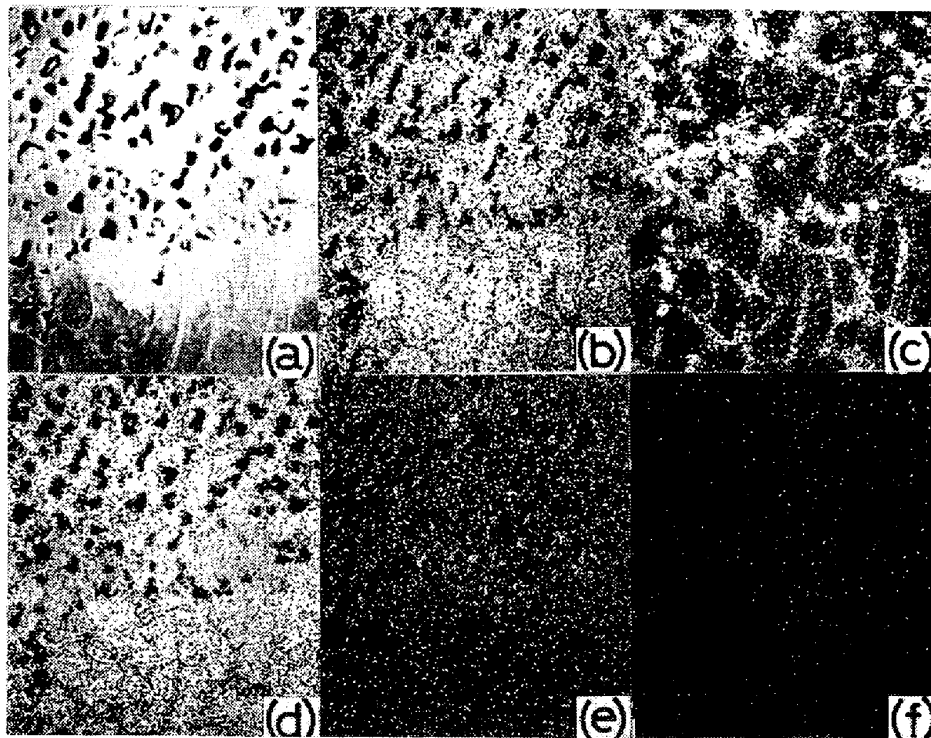


Photo. 6. Slant cross sections of NiAl+20Cr after the hot corrosion test for 96h at 800°C (after descaling).





(a) SEM image, and X-ray distribution images for (b) Al, (c) Cr, (d) Ni, (e) O, and (f) S. ( $\times 300 \times \frac{8}{10}$ ).

Photo. 7. Slant cross section of NiAl+20Cr after the hot corrosion test for 96h at 800°C.

ない。

Table 4は試験後の試料表面に生成したスケールのX線回折結果をまとめたものである。NiAl+(20~40)Crではすべての試験条件で $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のみが認められ、耐食性の改善が保護膜 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>によることが知られる。一方NiAl+10Crではやはり $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生成しやすくなっており、700°Cで一部 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の回折線が認められる。しかし試験温度が800°CになるとNi<sub>3</sub>S<sub>2</sub>の生成が著しく、Ni<sub>3</sub>Alの場合と同様Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は微細な粒子状として存在するとみられ、X線回折からは $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が検出されなくなる。

Photo. 5は800°Cで試験したNiAl+10Crを脱スケール後に12°の角度で研磨した断面組織の例である。試料内部にlow-Al NiAlをマトリックスとする40~80 $\mu$ の脱Al層が形成されている。脱Al層内部にはPhoto. 5(b)に示したように、黒色相と灰色相が分散するが、XMA分析を行うと黒色相ではAlとO、灰色相ではCrとSとが濃縮しており、これらはそれぞれAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびCr硫化物と考えられる。試験温度が900°Cになると、Table 4にみられるように再び $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜の生成が観察されるが、この場合にも保護性は十分でなく、Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>、NiOなどの形成が認められる。

Photo. 6は800°Cで試験したNiAl+20Crの断面組織の例である。約40 $\mu$ の脱Al層内部には黒色の

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のみが分散し、灰色のCr硫化物は全く観察されないのが注目される。Photo. 7は脱Al層内部のXMA分析結果である。やはりSは全く検出されず、脱Al層内におけるCrは純Cr相として存在する。なおNiAl+30,40Crの断面観察においても、脱Al層内におけるCr硫化物の生成は認められず、したがってNiAl+(20~40)Crの表面に形成される $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜は緻密な保護膜としての性質を有し、熔融塩とくにSの試料内部への侵入を阻止していると考えられる。

#### 4. 結 言

金属間化合物NiAl, Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>3</sub>(Al, Ti)およびNiAl+Crを単独に溶製し、75%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-25%NaCl熔融塩中における高温腐食挙動を、純NiおよびNi基超合金IN-738LCと比較しつつ検討した。その結果以下の結論が得られた。

(1) Ni<sub>3</sub>AlおよびNi<sub>3</sub>(Al, Ti)はNiAl, 純Ni, IN-738LCなどに比較して著しく耐食性が劣る。またNiAl, IN-738LCでは800°Cに腐食量のピークが存在する。

(2) 腐食は硫化と酸化とによって進行する。NiAlおよびNi<sub>3</sub>(Al, Ti)ではAl, Tiが酸化物を形成しつつ試料表面から抜き去られ、その結果反応界面ではOに対するSの活量が増加し、試料表面に生成したNiを

急速に硫化すると考えられる。一方 NiAl ではやはり Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成による脱 Al が生ずるが、Al の拡散速度は Ni<sub>3</sub>Al 中に比較して遅いとみられ、腐食の進行も遅くなる。

(3) NiAl, IN-738LC における高温側での腐食量の減少は、試料表面に前者では  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 後者では Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの酸化膜が形成されることによる。ただしこれらの酸化膜の保護性は十分でなく、硫化、酸化などの内部劣化が生じている。

(4) NiAl へ 20 at% 以上の Cr を添加すれば、低温側でも  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜が生成し、熔融塩とくに S の試料内部への侵入を阻止するため耐食性が改善される。

#### 文 献

- 1) A. M. BELTRAN and D. A. SHORES: The superalloys (1972), p. 317 [John Wiley & Sons. Inc.]
- 2) 川上正博, 後藤和弘, ロバート・A・ラップ, 梶山文夫: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 811
- 3) S. J. GRISAFFE: The Superalloys (1972), p. 341 [John Wiley & Sons. Inc.]
- 4) J. H. WESTBROOK: Intermetallic compounds (1967) [John Wiley & Sons. Inc.]
- 5) 山縣敏博, 竹内 伸: 日本金属学会会報, 11 (1972), p. 297
- 6) F. S. PETTIT: Trans. TMS-AIME, 239 (1967), p. 1296
- 7) J. D. KUENZLY and D. L. DOUGLASS: Oxid. Metals, 8 (1974), p. 139
- 8) M. KAUFMAN: Trans. ASM, 62 (1969), p. 590
- 9) D. W. MCKEE, D. A. SHORES, and K. L. LUTHRA: J. Electrochem. Soc., 124 (1978), p. 411
- 10) 山崎道夫: 日本金属学会会報, 18 (1979), p. 256
- 11) J. A. GOEDEL and F. S. PETTIT: Met. Trans., 1 (1970), p. 1943
- 12) J. A. GEOBEL, F. S. PETTIT, and G. W. GOWARD: 同上, 4 (1973), p. 261
- 13) R. A. SWALIN, 上原ら訳: 固体の熱力学 (1965) [コロナ社]
- 14) O. KUBASCHEWSKI and E. LL. EVANS: Metallurgical thermochemistry (1958) [Pergamon Press]
- 15) A. J. BRADLEY and A. TAYLOR: Proc. Roy. Soc. (London), A159 (1937), p. 56
- 16) S. SHANKER and L. L. SEIGLE: Met. Trans., 9A (1978), p. 1467
- 17) 西田恵三: 私信