

## 論 文

CaSO<sub>4</sub> と C との共存下における軟鋼, 16Cr 鋼,  
Ni および Ni-20Cr 合金の高温腐食森 本 一 史\*・大 林 幹 男\*<sup>2</sup>High Temperature Corrosion of Mild Steel, 16%Cr Steel, Nickel and  
Ni-20%Cr Alloy in the Presence of Calcium Sulfate and Carbon

Kazufumi MORIMOTO and Mikio ŌBAYASHI

## Synopsis :

Ash deposits, especially alkali and alkaline earth sulfates, have been said to be an important source of the hot corrosion of valves and pre-combustion chambers in automobile diesel engines.

In the present work, to clarify the corrosion behavior, crucible-type corrosion tests by CaSO<sub>4</sub>-C mixtures have been carried out on pure nickel, iron and their Cr-containing alloys in the temperature range from 650° to 1100°C for 4 h in air.

The results obtained from gravimetric measurements and metallographic examination are summarized as follows :

1) The CaSO<sub>4</sub> alone is not corrosive for above metals and alloys, however the addition of C causes very severe attack, especially on Ni-20% Cr alloy.

2) On Ni and Ni-20% Cr alloy the temperature dependence of the corrosion caused by CaSO<sub>4</sub>-20% C mixture is different from that of well-known SO<sub>2</sub> gas corrosion; nickel shows a monotonic increase in weight loss with temperature and Ni-20% Cr alloy shows a maximum at about 875°C.

3) In the corrosion scale, the sulfides and the oxides of each element in alloys are recognized; this scale morphology is characteristic of the sulfidation-accelerated oxidation.

## 1. 結 言

ディーゼルエンジンでは、潤滑油中に添加されているアルカリ土類金属が、燃料中の S と反応して、CaSO<sub>4</sub> などの硫酸塩として排気弁や予燃焼室に堆積し、腐食を引き起こすと言われている<sup>1)2)</sup>。

このような CaSO<sub>4</sub> が関与する高温腐食については、これまでに天然ガス燃焼エンジン用排気弁の損傷例<sup>3)</sup>のほか、石炭の流動床炉で、脱硫のために添加された CaO が CaSO<sub>4</sub> に変化して、腐食の原因になること<sup>4)</sup>が報告されているに過ぎない。したがって、古くからガスタービンで問題になっている Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> による腐食<sup>5)</sup>と比較して、その腐食の実態や機構については、まだ十分解明されていない。

一方、ディーゼルエンジン用の排気弁材料の耐食性を評価するために、実験室的な試験法として、CaSO<sub>4</sub>、BaSO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> および C とからなる合成腐食剤によるつぼ試験が提案されている<sup>6)</sup>。しかし、これまでの報告では、代表的な材料の腐食減量を比較評価しているだけ

で、腐食機構についての詳細な検討はなされていない。

以上のような背景から、著者らは、この種の高温腐食の挙動を把握することは、ディーゼルエンジンにおける耐熱部材、特に排気弁や予燃焼室の材質を選択・開発する上で重要な課題であると考え、実機の実態調査と、CaSO<sub>4</sub> による腐食実験を行って、現象の解析を試みた。

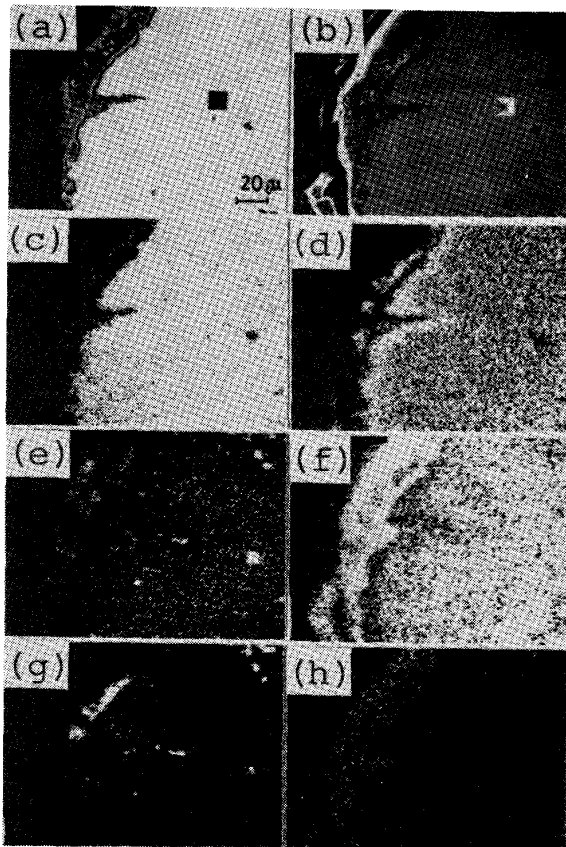
## 2. 試料および実験方法

供試材には、市販の軟鋼 (SS 41)、Fe-16%Cr 鋼 (SUS 430)、純ニッケル (99.7%)、および Ni-20%Cr 合金 (NCH-1) を用いた。腐食試験片は 9 mm φ × 15 mm のものを、それぞれ 10 mm φ の鍛造棒から機械加工により採取した。この試験片をリグロインで脱脂し、乾燥した後、秤量してから腐食試験に供した。腐食剤の各硫酸塩は試薬 1 級を、また C はグラファイトを用いて、種々の配合比に秤量、混合して合成腐食剤とした。試験片は 10 g の合成腐食剤と共に高純度アルミナ入りのつぼの中に入れ、あらかじめ所定の温度に保持した炉中に装入した。加熱は、650°C から 1100°C までの大気中で

昭和 58 年 1 月 18 日受付 (Received Jan. 18, 1983)

\* (株)豊田中央研究所 (Toyota Central Research and Development Laboratories Inc., Aza-Yokomichi Oaza-Nagakute Nagakute-cho Aichi-gun 480-11)

\*<sup>2</sup> (株)豊田中央研究所 工博 (Toyota Central Research and Development Laboratories Inc.)



(a) Optical microstructure, (b) Secondary electron image, and X-ray images for (c) Fe, (d) Ni, (e) Mn, (f) Cr, (g) S, and (h) O.

Photo. 1. Cross-sectional view of a scale formed on the pre-combustion chamber jet made of heat-resistance casting steel (JIS SCH 21) after long time bench test of automobile diesel engine.

行つた。腐食試験後、40%NaOH-60%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 熔融塩で試験片の電解脱スケール処理をしてから、再び秤量して、試験前後の重量差から腐食減量を求めた。また、一部の試料では、光学顕微鏡と EPMA を用いて、腐食層の形態や元素分布を観察し、さらにX線によつて腐食生成物の物質同定を行つた。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 実機の実態調査

Photo. 1 および Fig. 1 は、ディーゼルエンジンのベンチテスト後、JIS SCH 21 製の予燃焼室噴口部に見られた腐食部の組織と、EPMA による元素分析結果を示す。Cr の酸化物を主体とするスケール中にSが富化しており、明らかに酸化と硫化の複合腐食が発生していることが分かる。燃焼堆積物をX線回折により同定した結果、CaSO<sub>4</sub> と無定形カーボンが主体であり、Kocis ら<sup>6)</sup> が合成腐食剤に使用している BaSO<sub>4</sub> や Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> は検出されなかった。このことから、エンジンの使用環境や

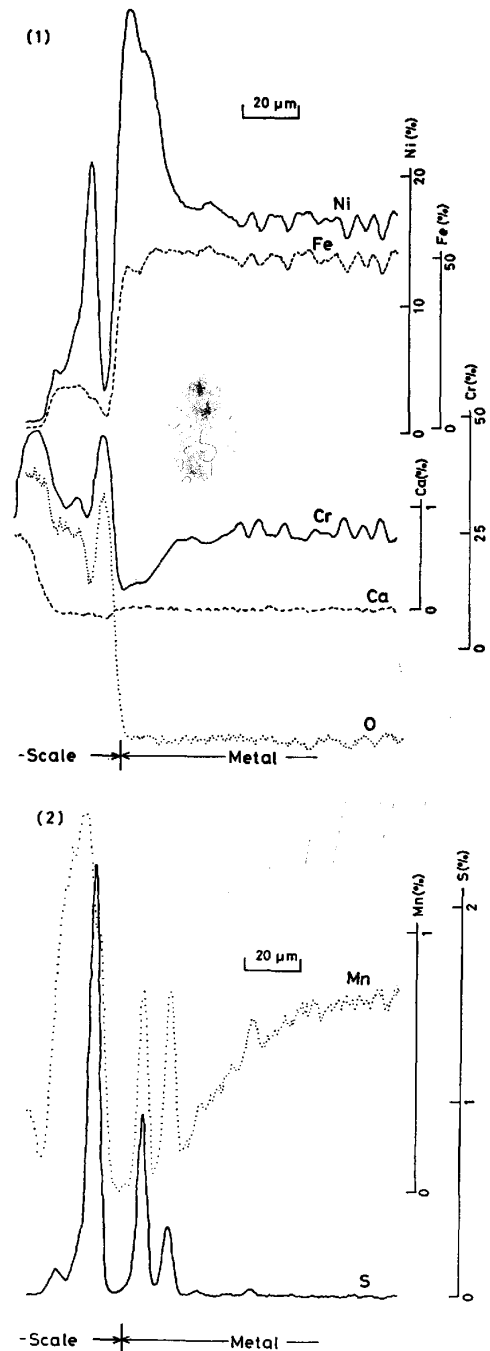


Fig. 1. Concentration profiles through the scale shown in Photo. 1 by EPMA.

潤滑油などの違いによつて、燃焼堆積物の成分は異なるけれども、CaSO<sub>4</sub> がその主要成分の一つであることが明らかになった。

#### 3.2 合成腐食剤の組成の影響

CaSO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub>, および Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> とから成る 15 種類の合成腐食剤を用いて、900°C で 4 h の腐食試験を行つた。さらにCの影響を調べるために、それらの各腐食剤にCを5%添加して、同様の試験を行つた。Ni および Ni-20%Cr 合金の結果を、それぞれ Fig. 2, 3 に示

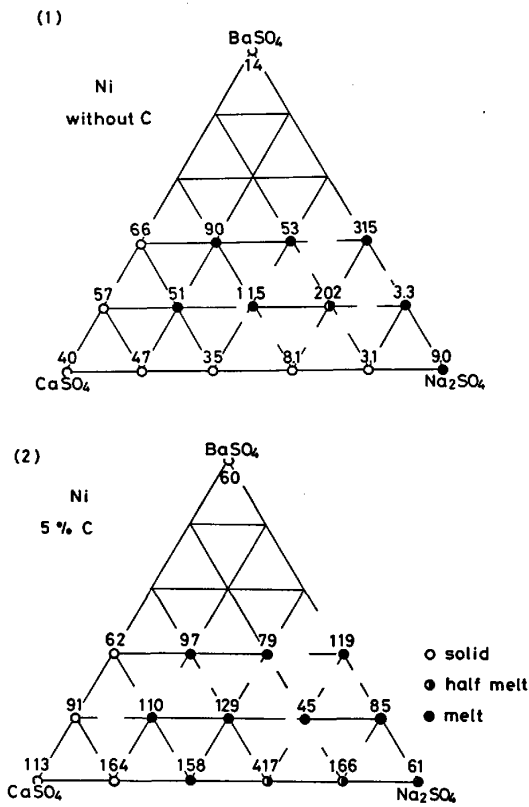


Fig. 2. Weight loss (mg/cm<sup>2</sup>) of Ni corroded by CaSO<sub>4</sub>-BaSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ash mixtures at 900°C for 4h in air.

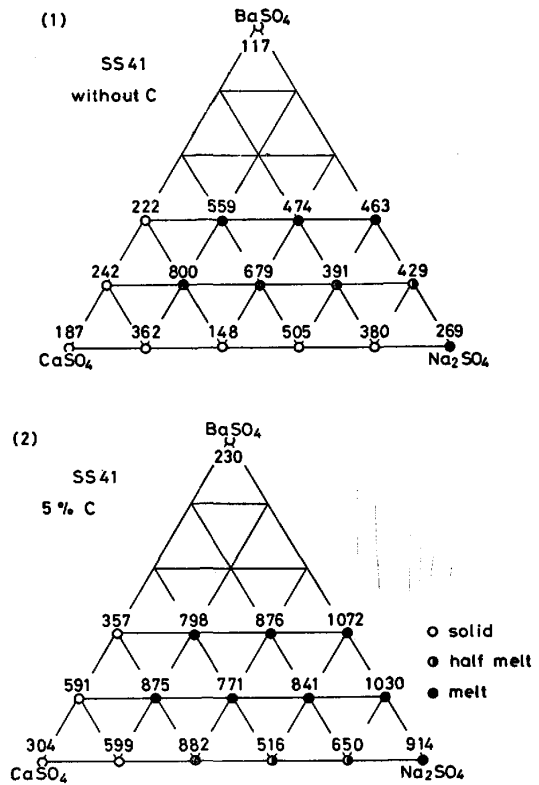


Fig. 4. Weight loss (mg/cm<sup>2</sup>) of mild steel (SS41) corroded by CaSO<sub>4</sub>-BaSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ash mixtures at 900°C for 4h in air.

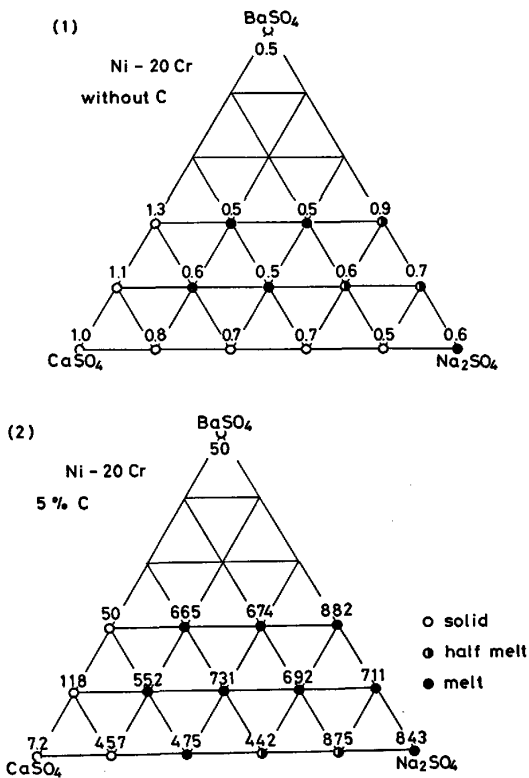


Fig. 3. Weight loss (mg/cm<sup>2</sup>) of Ni-20% Cr alloy corroded by CaSO<sub>4</sub>-BaSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ash mixtures at 900°C for 4h in air.

す。図中に併記した試験後の腐食剤の性状から明らかのように、Cが添加された腐食剤では、無添加の時に比較して、900°Cで溶融する組成範囲が低BaSO<sub>4</sub>側にまで拡張している。腐食剤の組成と腐食減量との関係を見てみると、Niの場合、C無添加では高BaSO<sub>4</sub>側で、かつ高Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>側に激しく腐食する領域があるが、Cが添加されると、その領域は高CaSO<sub>4</sub>側へ移行している。一方、Ni-20%Cr合金では、C無添加の時には、ほぼ全領域にわたって腐食減量がきわめて小さく、特に腐食剤が溶融している組成範囲内では、ほとんど減量が認められなかった。しかし、Cが添加されると、Ni-20%Cr合金は、逆に腐食剤の組成が溶融組成範囲内にある方が、激しく腐食されることが分かる。

次に、軟鋼およびFe-16%Cr鋼の結果をFig. 4, 5に示す。軟鋼は、もともと耐食性が劣るため、ほぼ全領域にわたって腐食減量が多いが、Cが添加されると更に加速されることが分かる。また、Fe-16%Cr鋼では、C添加の有無にかかわらず、腐食減量は全般に小さく、腐食剤の組成の影響もほとんど認められない。

以上の実験結果で、Ni-20%Cr合金とFe-16%Cr鋼の結果を比較することによって、耐食性に及ぼすCrの挙動がNi系とFe系とでは異なることが示唆された。

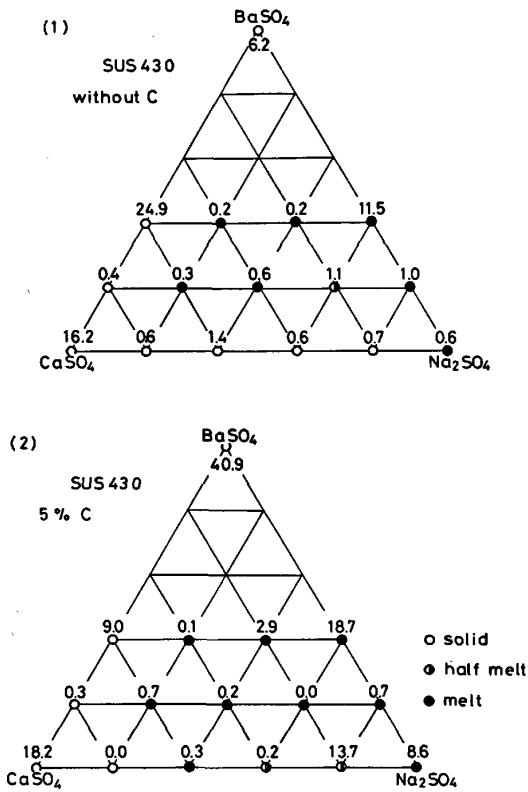


Fig. 5. Weight loss (mg/cm<sup>2</sup>) of Fe-16% Cr steel (SUS 430) corroded by CaSO<sub>4</sub>-BaSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ash mixtures at 900°C for 4h in air.

またCは、混合硫酸塩の熔融組成範囲を拡大し、腐食を促進する作用を有することが明らかとなった。

そこで、このCの挙動をより詳細に検討するために、3.1の実態調査で検出された主成分のCaSO<sub>4</sub>に着目して、腐食減量に及ぼすC添加量の影響を調べた。その結果をNi系、Fe系それぞれについて、Fig. 6, 7に示す。Ni-20%Cr合金の耐食性がNiよりも優れているのは、腐食剤中のC量が約13%までで、それ以上になると、逆にNi-20%Cr合金の方が劣ることが分かる。また、NiではC量が5~25%の範囲において、腐食減量は約120 mg/cm<sup>2</sup>とほぼ一定値を示し、C添加量に依存しないことが示された。VASANTASREEら<sup>7)</sup>の研究によれば、NiおよびNi-20%Cr合金の、900°CのSO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>雰囲気中における腐食速度は、純SO<sub>2</sub>中や高SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>(12:1)、あるいは低SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>(1:9)ガス雰囲気中のいずれの場合にも、Niの方が約10倍以上もNi-Cr合金より大きい。したがって、CaSO<sub>4</sub>-Cにおける上記の腐食現象は、公知のSO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>ガスによる腐食とは異なった機構によるものと考えられる。

一方、軟鋼とFe-16%Cr鋼とを比較すると(Fig. 7)、Fe-16%Cr鋼の腐食減量はC量と共に徐々に増加するが、常に軟鋼に比べて小さく、前述のNi-20%Cr合

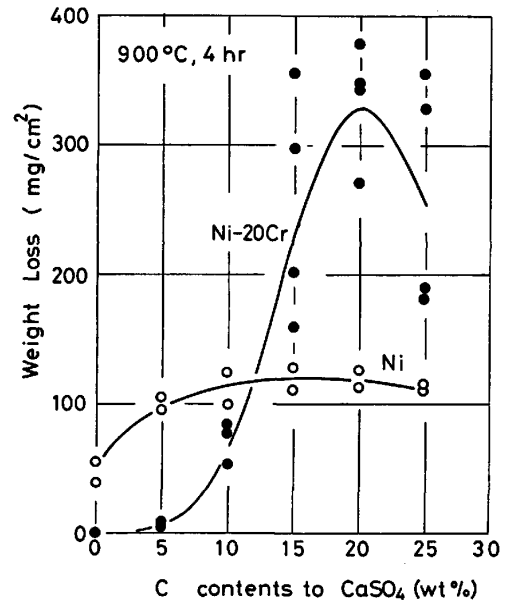


Fig. 6. Effect of C content on the weight loss of Ni-20%Cr alloy corroded by CaSO<sub>4</sub>-C mixtures at 900°C for 4h in air.

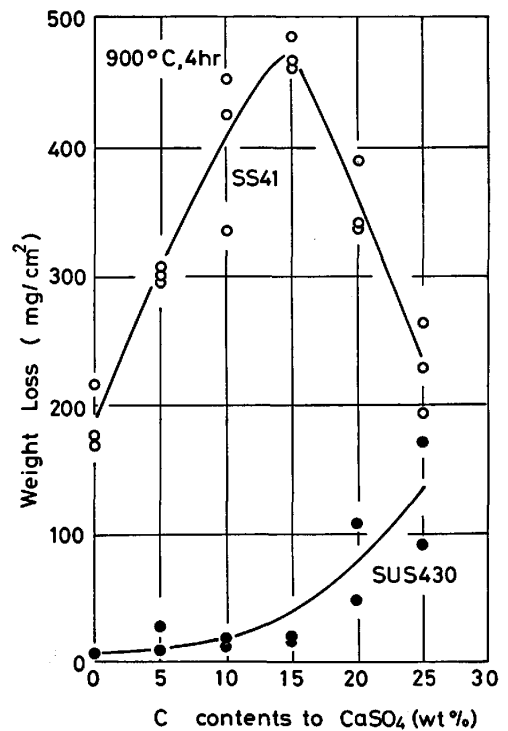


Fig. 7. Effect of C content on the weight loss of mild steel (SS 41) and Fe-16% Cr steel (SUS 430) corroded by CaSO<sub>4</sub>-C mixtures at 900°C for 4h in air.

金と違って、Crが耐食性向上元素として有効であることが明らかとなった。

### 3.3 試験温度の影響

Fig. 8, 9は、NiおよびNi-20%Cr合金の、CaSO<sub>4</sub>による腐食減量の温度依存性を示す。CaSO<sub>4</sub>にCを添加

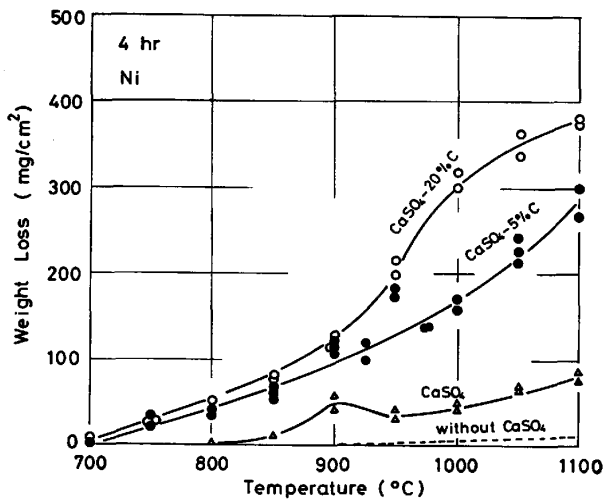


Fig. 8. Effect of temperature on the weight loss of Ni exposed to air and corroded by  $\text{CaSO}_4$ -C mixtures for 4h in air.

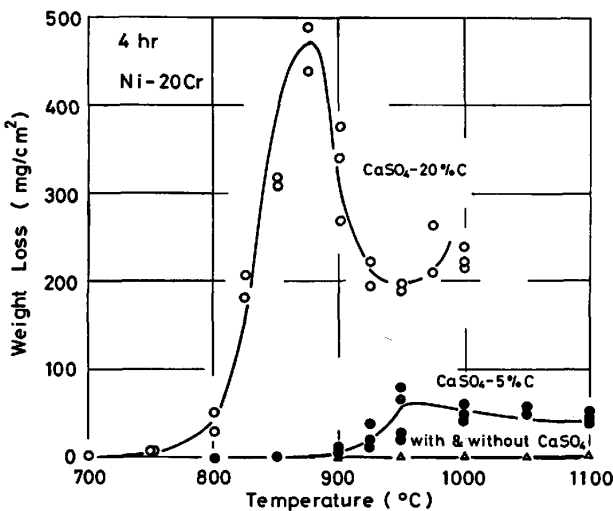


Fig. 9. Effect of temperature on the weight loss of Ni-20%Cr alloy corroded by  $\text{CaSO}_4$ -C mixtures for 4h in air.

した場合と、腐食剤なしで単に大気中酸化させた場合の結果も、同図に併記した。Ni では、大気中酸化が最小で、 $\text{CaSO}_4$ 中、さらに  $\text{CaSO}_4$ -5%C 中、 $\text{CaSO}_4$ -20%C 中の順に腐食が促進されるが、いずれの場合も腐食減量は温度と共に、ほぼ単調に増加することが分かる。一方、Ni-20%Cr 合金では、腐食促進の序列は Ni の場合と同じであるが、腐食減量は、C を 20% 含む場合を除いて、全般に小さい。また、5%C では 950°C 近辺に、20%C では約 875°C で、それぞれ腐食減量が極大値を示すことが明らかとなった。このことは、腐食剤中の C 量によつて、腐食機構、または腐食進行過程が異なることを示唆している。一般に  $\text{SO}_2$  を含む雰囲気中における、Ni および Ni-Cr 合金の腐食速度は両者とも 700

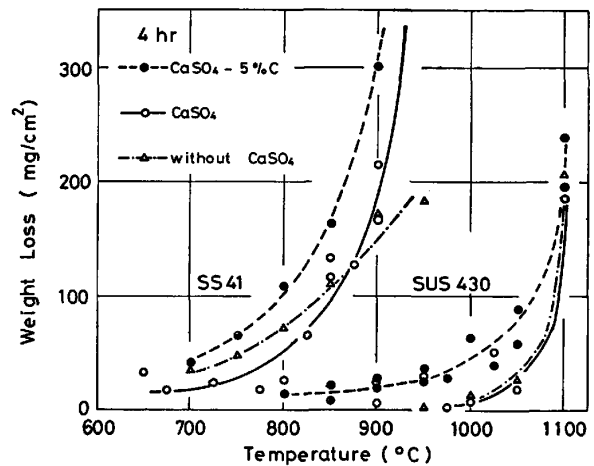


Fig. 10. Effect of temperature on the weight loss of mild steel (SS 41) and Fe-16%Cr steel (SUS 430) exposed to air and corroded by  $\text{CaSO}_4$ -C mixtures for 4h in air.

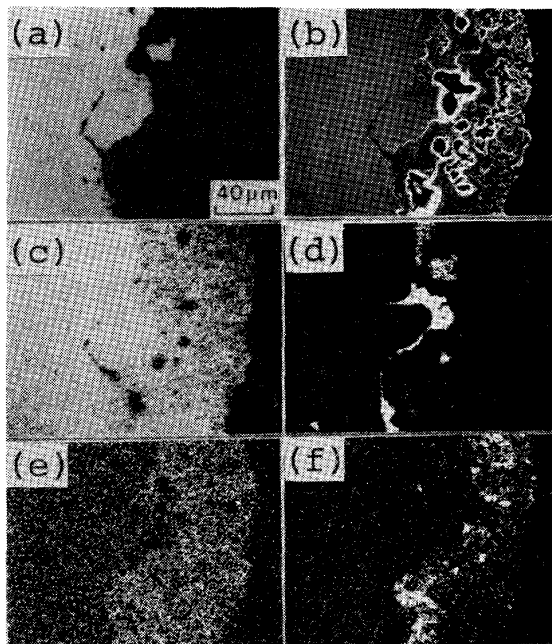
~800°C において極大値を示し<sup>7)9)</sup>、またその値は、Ni の方が Ni-Cr 合金よりも著しく大きいことが知られている<sup>7)10)</sup>。これに対して、 $\text{CaSO}_4$ -20%C による腐食においては、Ni の腐食量は温度と共に単調な増加を示し、顕著な極大値を持つことはなかつた。また、Ni-Cr 合金は、 $\text{SO}_2$  ガス腐食の場合よりも高温の、約 875°C で極大値を持つという特異性を示した。このことは、やはり 3.2 の結果と同様に、 $\text{CaSO}_4$ -C による腐食現象が既知の  $\text{SO}_2$  ガスによる腐食とは異なつた機構によることを示唆している。

次に、軟鋼および Fe-16%Cr 鋼の結果を Fig. 10 に示す。両鋼とも、Ni や Ni-20%Cr 合金の場合と違って、腐食剤間の差異は非常に小さく、温度と共に腐食減量は単調に増加している。Fig. 7 で認められた両鋼種類の腐食性の差は、腐食減量の急増し始める温度の違いとして、より顕著に現れている。

### 3.4 腐食層の観察と、腐食生成物の同定

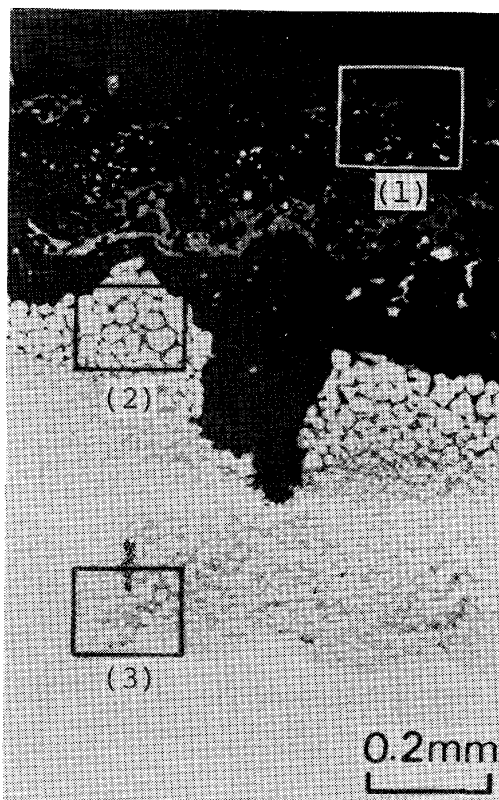
$\text{CaSO}_4$ -5%C の腐食剤で、900°C、4h 腐食した Ni 試験片断面の顕微鏡組織と、EPMA による面分析の結果を Photo. 2 に示す。S が酸化物層と母材との間に濃縮しており、かつ粒界に沿つて、母材の内部にまで侵入しているのが分かる。この腐食生成物は、X線回折の結果、 $\text{Ni}_3\text{S}_2$  と NiO とからなつてることが明らかとなつた。

$\text{CaSO}_4$ -20%C で、875°C、2h 腐食した Ni-20%Cr 合金の顕微鏡組織を Photo. 3 に、EPMA による面分析の結果を Photo. 4 に示す。腐食層は、厚さ 350  $\mu$  の外部スケールと、深さ約 600  $\mu$  の内部腐食層とから成り立っている。スケールの最外部には、ほぼ一様に多



(a) Optical microstructure, (b) Secondary electron image, and X-ray images for (c) Ni, (d) S, (e) O, and (f) Ca.

Photo. 2. Cross-sectional view of a scale formed on Ni corroded by CaSO<sub>4</sub>-5%C at 900°C for 4h in air.



- (1) Outer part of corroded layer.
- (2) Intermediate part of corroded layer.
- (3) Inner part of corroded layer.

Photo. 3. Cross-sectional view of a scale formed on Ni-20%Cr alloy corroded by CaSO<sub>4</sub>-20%C at 875°C for 2h in air.

孔質の Cr 酸化物層が、またその直下には、Cr 酸化物、Ni 酸化物および Ni 硫化物が混在していることが分かる。内部腐食層は、外部スケールに近い所では高 Ni の金属粒が主体で各粒の間隙に Ni 硫化物と Cr 硫化物が網目状に分布している。また、健全な母材との境界の近傍では、硫化物の大部分は Cr 硫化物であるが、少量の Ni 硫化物も散在しているのが認められる。これらの酸化物や硫化物は、X線回折、および EPMA による線分析の結果から、それぞれ NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, および (Cr, Ni)<sub>3</sub>S<sub>4</sub> であることが確認された。以上のような Ni-Cr 合金の腐食組織や腐食生成物は、SPENGLER ら<sup>11)12)</sup> によつて報告されている N<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> ガス腐食の場合に比べて、中間層が厚いが、その外は類似しているように思われる。

次に、CaSO<sub>4</sub>により、900°C, 4h 腐食させた軟鋼の顕微鏡組織を Photo. 5 に示す。腐食層は多孔質で、厚さも約 1.2mm と非常に厚くなっている。最外層は Fe の酸化物が主体であるが、それらは X 線回折の結果、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, および Ca を含む CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> とから成り立っていることが確認された。また、スケールの中層や母材に近い内部腐食層では、Fe の酸化物 FeO と硫化物 FeS とが層状に混在している。

CaSO<sub>4</sub>-5%C により、1050°C, 4h 腐食した Fe-16%Cr 鋼の顕微鏡組織と、EPMA による線分析の結果を、それぞれ Photo. 6 と Fig. 11 に示す。腐食層は、母材に近い側から内部硫化層、中間層、および外層の 3 つに区分される。内部硫化層では、Fe 硫化物を主体にして、Cr の硫化物も共存している。中間層では、Cr に富んだ Cr-Fe 複合酸化物が、また外層では、Fe の酸化物が主成分である。

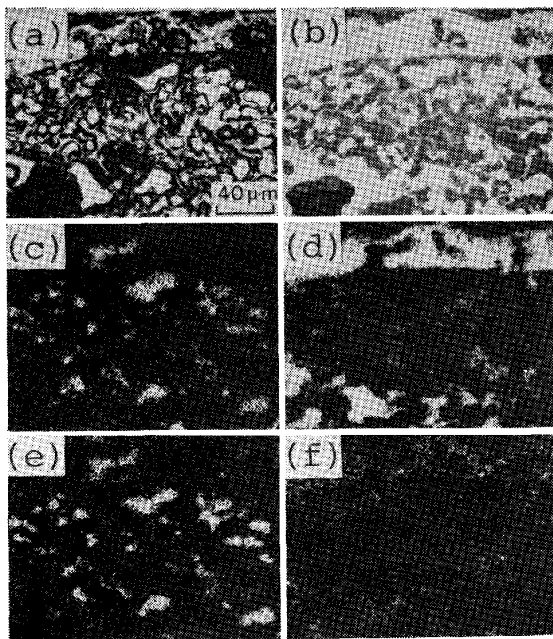
#### 4. 結 言

Ni, Ni-20%Cr 合金, 軟鋼および Fe-16%Cr 鋼の CaSO<sub>4</sub>による高温腐食の実態を、腐食減量と腐食組織とから検討した。主たる結果は以下のようである。

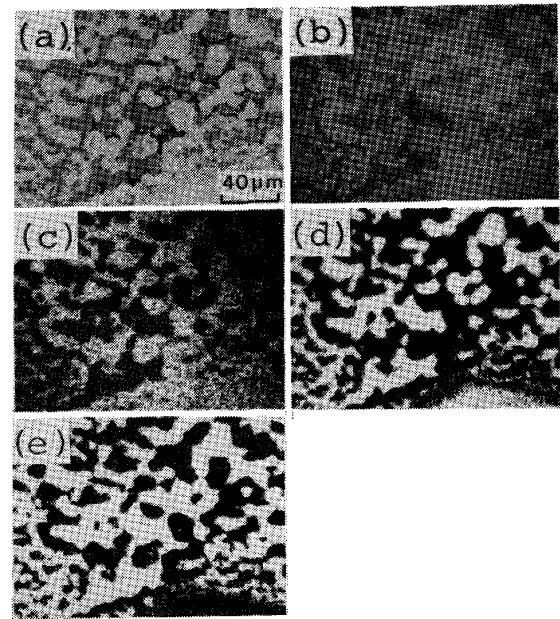
(1) CaSO<sub>4</sub>は、それ自体の腐食作用はいずれの合金に対しても小さいが、Cが共存すると激しい腐食作用を示す。その影響は、特に Ni-20%Cr 合金において顕著である。

(2) CaSO<sub>4</sub>-20%C による、Ni および Ni-Cr 合金の高温腐食の温度依存性は、既知の SO<sub>2</sub> ガス腐食の場合と異なる。すなわち、Ni-Cr 合金では、腐食減量は約 875°C という高い温度で極大値をとり、また Ni では、温度と共に単調に増加する傾向を示した。

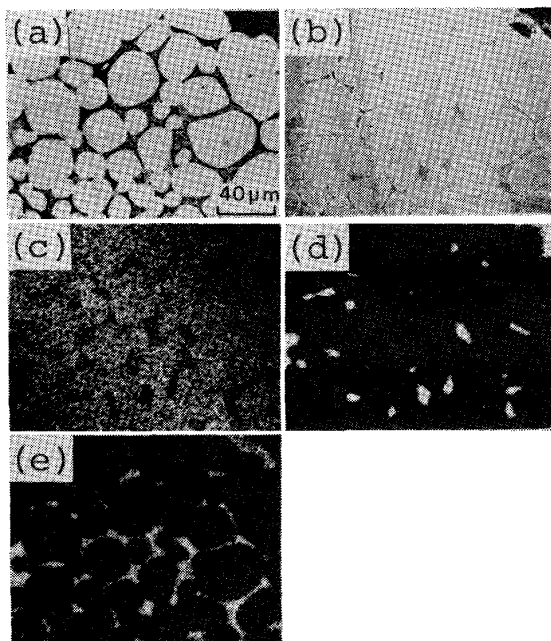
(3) 腐食層中には、いずれの合金の場合も、酸化物



(1)



(2)



(3)

- (1) Outer part of corroded layer.  
 (2) Intermediate part of corroded layer.  
 (3) Inner part of corroded layer.  
 (a) Optical microstructure, (b) Secondary electron image,  
 and X-ray images for (c) Ni, (d) Cr, (e) S, and (f) O.

Photo. 4. Cross-sectional view of a scale formed on Ni-20% Cr alloy corroded by  $\text{CaSO}_4$ -20% C at 875°C for 2h in air.

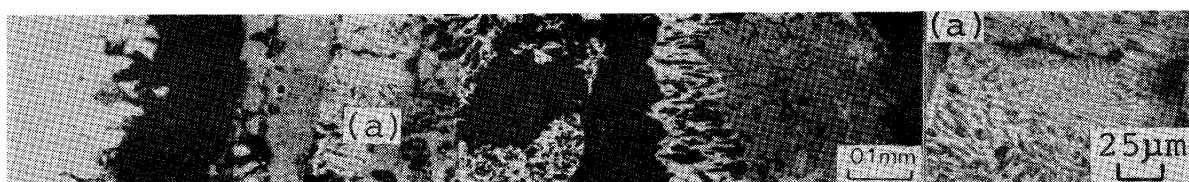


Photo. 5. Cross-sectional view of a scale formed on mild steel(SS 41) corroded by  $\text{CaSO}_4$  at 900°C for 4h in air.

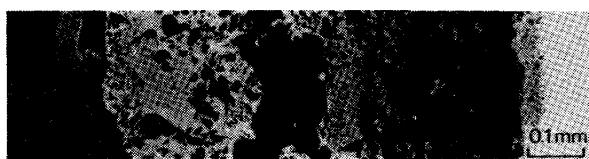


Photo. 6. Cross-sectional view of a scale formed on Fe-16% Cr steel (SUS 430) corroded by CaSO<sub>4</sub>-5% C at 1050°C for 4h in air.

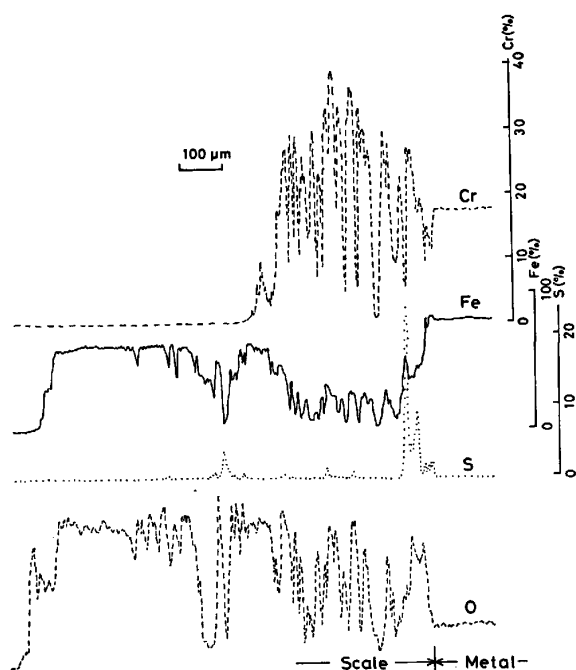


Fig. 11. Concentration profiles through the scale shown in Photo. 6 by EPMA.

と硫化物の存在が認められ, 明らかに酸化と硫化の複合腐食の様相を示していた。

終わりに本研究の発表を許可された豊田中央研究所所長 小松 登博士, および取締役 上垣外修己博士に深く感謝いたします。また研究の遂行に当たり, 種々御協力いただいた当所物性計測グループの方々に感謝の意を表します。

文 献

- 1) A. CHAUDHURI: SAE Trans., 82 (1973), p. 2478
- 2) J. F. KOCIS and W. M. MATLOCK: Z. Werkstofftech., 9 (1978) 4, p. 132
- 3) G. C. CLARK: SAE Trans., 84 (1975), p. 270
- 4) たとえば J. STRINGER: Ash Deposits and Corrosion due to Impurities in Combustion Gases, ed. by R. W. BRYERS (1978), p. 589 [Hemisphere Publishing Corporation]  
Electric Power Research Institute: Materials Problems in Fluidized-Bed Combustion Systems, EPRI CS-1499 (1980)
- 5) たとえば, 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  
Deposition and Corrosion in Gas Turbines, ed. by A. B. HART and A. J. B. CUTLER (1973) [Applied Science Publishers Ltd.]
- 6) J. F. KOCIS and W. M. MATLOCK: Metal Progress, 108 (1975) 3, p. 58
- 7) V. VASANTASREE and M. G. HOCKING: Corros. Sci., 16 (1976), p. 261
- 8) 中井 弘, 高沢寿佳: 日本金属学会誌, 40 (1976), p. 466
- 9) P. KOFSTAD and G. ÅKESSON: Oxid. Met., 12 (1978), p. 503
- 10) M. R. WOOTTON and N. BIRKS: Corros. Sci., 15 (1975), p. 1
- 11) R. VISWANATHAN and C. J. SPENGLER: Corrosion, 26 (1970), p. 29
- 12) C. J. SPENGLER and R. VISWANATHAN: Metall. Trans., 3 (1972), p. 161