

討28 耐熱合金の溶融塩腐食環境強度

東京都立大学工学部 ○吉葉正行
宮川大海

1. 緒言

ガスタービン、ボイラおよびディーゼル機関など、化石燃料を燃焼する熱機関の高性能化や使用燃料の多様化などに伴ない、高温部材として用いられる耐熱合金の高温強度特性への腐食環境効果に対する関心が近年高まりつつある。高温腐食環境強度問題は、機械的応力はもとより、材料特性に対する劣化要因をすべて一種の stress として考え、Fig.1に示したように機械的 stress、腐食による化学的 stress、そして温度（高温）に起因した熱的 stress から構成される 3軸の stress 空間において論じられるべき性格をもつもので¹⁾、従来の多数の研究領域にまたがる、いわゆる学際的研究課題の典型的なものといえる。

耐熱合金の腐食環境強度に対する影響因子は環境側と材料側双方において複雑多岐にわたるが、主要なものを列挙すると以下のようになる。

(1) 応力因子（熱的・機械的応力）

- ・静的応力 — クリープ
- ・動的応力 — 疲労
- ・両者の重畳 — クリープ-疲労相互作用

(2) 環境因子

- ・腐食環境の種類 — ガス環境、溶融塩または混合塩環境、腐食性成分の組成・量など
- ・雰囲気条件 — ガス組成（特に PO_2 、 FS_2 など）、ガス流速など
- ・温度、圧力、その他

(3) 材料因子

- ・組成因子 — 合金系、合金添加元素、強化機構など
- ・組織学的因子 — 析出物形態、結晶粒径、粒界性状など

したがって、これらの多様性に富んだ影響因子の組合せにより、耐熱合金の腐食環境強度は著しい相違を示すことが十分予想されるが、現段階では腐食環境による強度劣化に関する事例報告が限られているせいもあり²⁾³⁾、現象が体系的に解明されるまでには至っていない。

本研究では、高温腐食のうちで最も厳しい環境の一つである Na_2SO_4 - $NaCl$ 系溶融塩環境に着目し、耐熱合金のクリープおよび疲労における強度と破壊挙動への腐食環境の影響と、これに対する影響因子について、著者らがこれまでに検討してきた一連の結果の概要を紹介する。

2. 溶融塩腐食環境中でのクリープ破断特性

2.1 高温腐食によるクリープ破断特性の劣化

Na_2SO_4 - $NaCl$ 系混合塩の塗布によるクリープ破断試験においては一般に、硫化物または塩化物などの選択的粒界侵食によって破断する可能性が強く、とりわけ Inconel X-750, 751 などの Ni 基合金では、大気中クリープにおいてみられるような内部粒界き裂の発生・成長過程を伴わない⁴⁾。このため腐食環境中では、破断強度（寿命）と破断延性がともに著しく低下する傾向を示すが、破断特性の劣化の程度は選択的粒

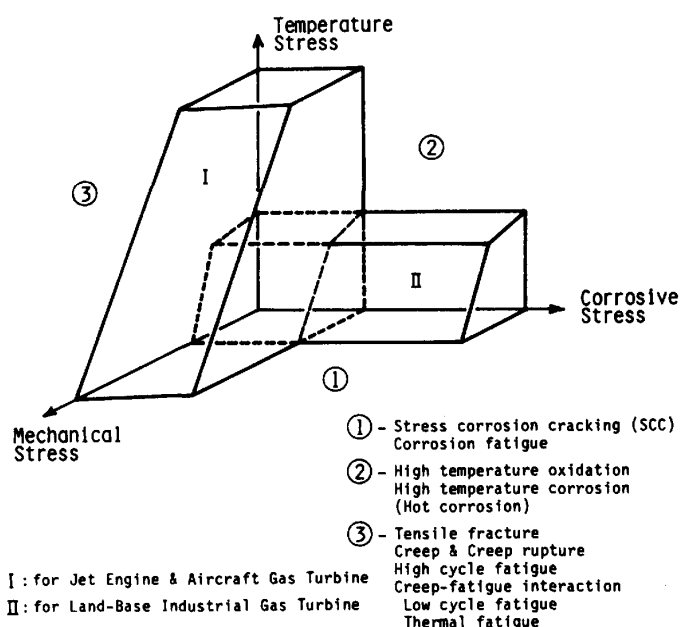


Fig. 1 Load space for three types of stresses.

界侵食挙動に強く依存し、これはまた次節で述べるような環境因子や材料因子によって影響される。クリープ変形過程で生ずる粒界すべりは結晶粒界を活性化するため、選択的粒界侵食はクリープ応力下で著しく助長される可能性がある。しかしクリープ応力下での粒界侵食は、無応力下の場合よりもはるかに局所化する傾向が強くなり、しかもこれが急速な進展を開始するまでにはある程度の誘導期間（または潜伏期間）が存在するなど、その挙動の把握には速度論（確定論）ばかりでなく確率論的解釈も要求される⁴⁾。

2.2 腐食環境中のクリープ破断特性への影響因子

2.2.1 環境因子

Ni基耐熱合金 Inconel 751 を対象として、 Na_2SO_4 - NaCl 系の種々の塩組成と温度(750~900°C)を系統的に組合せて、クリープ破断特性への腐食環境因子の影響について検討した。上述のように、腐食環境中でのクリープ破断特性は選択的粒界侵食挙動に依存するので、これに対する塩化、硫化、酸化など各反応過程の相対的寄与の温度による変化を模式的に示すと Fig. 2 のようになる⁵⁾。すなわち、選択的粒界侵食による強度劣化は塩の融点以下でも起こり、このような低温域では塩化-酸化が主要な反応過程となる。しかし塩の溶融が起こる 800°C 程度以上になると、 Na_2SO_4 主体の硫化-酸化による粒界侵食が優勢となる一方、塩化物は蒸発しやすくなるため、塩化物の直接的役割は軽減され、むしろ触媒的機能を果たすようになる。さらに 900°C 程度以上の高温域になると、粒界侵食に対する酸化の役割が圧倒的に増大し、大気中の場合と同様の破断挙動を示すため、腐食によるクリープ破断特性の劣化は低温域よりもかえって軽減される。

2.2.2 材料因子

Fe-Ni-Cr を基本組成とする一連の Fe 基、Ni-Fe 基および Ni 基の耐熱合金に 90% Na_2SO_4 + 10% NaCl 混合塩 (m.p.=785°C) を 40 mg/cm² 塗布し、800°C でクリープ破断試験を行った。Fig. 3 は、100h 破断強度ならびに 100h 腐食破断強度比を合金間で比較したものである。これによるとクリープ破断特性の腐食感受性は、Ni 量が約 70% 以上の Ni 基合金で最大となる一方、Ni 量が 40~55% 程度の Ni-Fe 基合金で最小に抑えられる。したがって腐食環境中では Ni 基合金よりもむしろ Ni-Fe 基合金の方が有用性の高い場合もある。このような破断強度の腐食感受性は、腐食による破断挙動の変化と密接に関連している⁶⁾。Fig. 4 は、腐食環境中での各合金のクリープ破断挙動を 3 種類のタイプに大別して模式化したものである。腐食感受性の最も小さい Ni-Fe 基合金のうち特に析出硬化型の合金はタイプ A に属し、これは大気中の場合と同質的に同一の破断挙動を示す。これに対して、同じ析出硬化型でも Ni 基の合金はタイプ C に属し、破断挙動が大気中の場合とは根本的に変化する。また析出強化機構をもたない比較的強度低延性の合金は、合金系によらずすべて中間的性格のタイプ B に属する。このような破断挙動の相違は、主に低融点

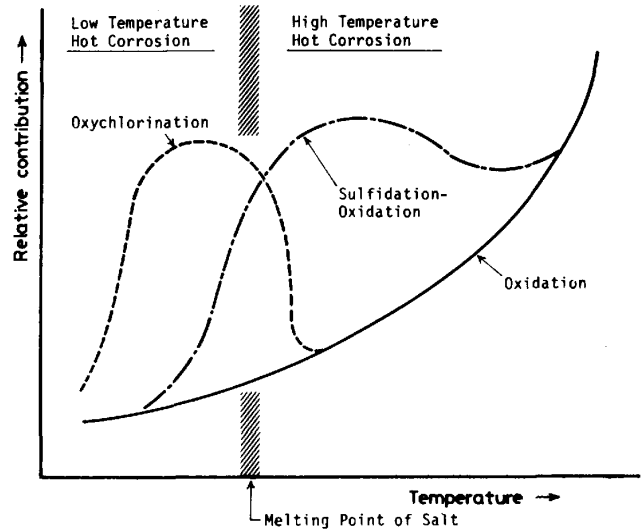


Fig. 2 Schematic representation showing a relative contribution of different reaction processes to the aggressive intergranular attack behavior as a function of temperature.

Grain size:	82	42	90	130	155	13	150	120	150	(μm)
Cr content:	18	16	21	13	15	18	16	14	16	(%)
Ni content:	9	11	32	41	42	54	72	74	73	(%)

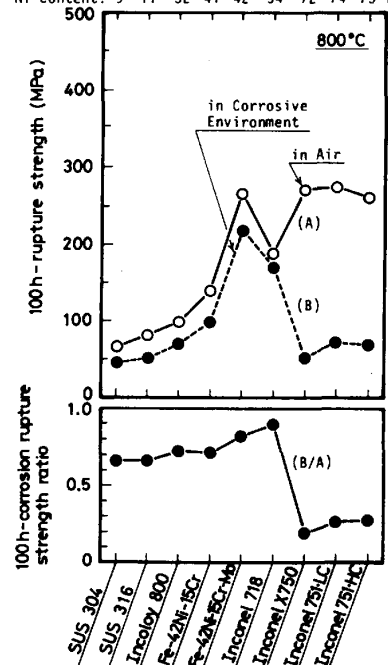


Fig. 3 Creep rupture properties of various alloys in air and in hot corrosive environment.

のNi硫化物生成を伴う選択的粒界侵食に対する各合金の抵抗性の相違に起因するので、腐食環境中でのクリープ破断特性の向上を図るには、以下のような材料学的配慮が重要と考えられる。

- (1) 合金中のNi含有量を60%程度以下に低減して、低融点Ni硫化物の生成傾向を減じる。
- (2) Cr系粒界炭化物の析出に伴う粒界近傍でのCr-depleted zoneの発達を防止するため、単なるCr量の増加だけでなく、C量の低減や、Crに代わって粒界炭化物を形成しやすいMo, Tiなどの適量添加を図る。

(3) γなどの析出硬化により合金のクリープ変形抵抗を高め、著しい粒界すべりに伴う応力活性化傾向を軽減する。

(4) 結晶粒界のジクサカ化により、選択的粒界侵食に対する応力活性化傾向を軽減する⁹⁾。

(5) 直線状粒界においては粗粒化を避け、粒界炭化物の連続析出を防止するとともに、粒界すべりに伴う粒界でのひずみの集中を分散させる。

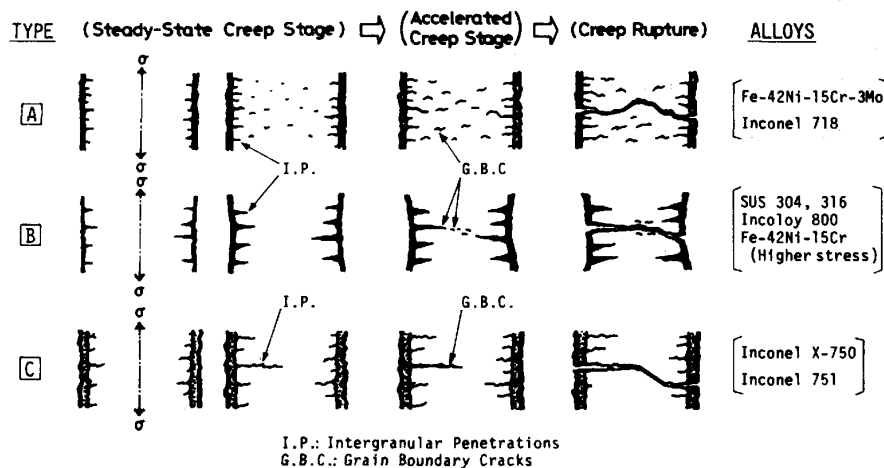


Fig. 4 Schematic representation showing three types of creep rupture behavior observed in various alloy specimens in hot corrosive environment.

なお(4)のジクサカ状粒界は、単調クリープのみならず、繰返しクリープのように一部疲労成分が作用した負荷条件下でも高い粒界侵食抑制効果をもつため、強度向上に十分寄与することが確認されている⁹⁾。

3. 熔融塩腐食環境中での疲労強度特性

3.1 高温腐食による疲労強度の劣化

一般に疲労破壊過程は、疲労き裂の発生過程と進展過程からなるので、これら両過程における高温腐食環境の役割が重要となる。とくにNa₂SO₄-NaCl 熔融塩腐食環境中での疲労き裂発生過程においては、疲労の初期段階で発達した硫化物主体の微小な粒界侵食により直接疲労き裂の核が結晶粒界に提供されるために、繰返しすべり変形による疲労損傷の蓄積に起因した大気中でのき裂発生よりも著しく早期化される⁹⁾。そして、このような粒界疲労き裂の発生挙動は応力レベルや微細組織などにはあまり依存しない。それゆえ、Fig.5 に模式的に示したように、疲労き裂の早期発生が高温腐食による疲労寿命低下の第一の要因と考えられる。一方疲労き裂進展過程における高温腐食の役割も相当重大であるが、高サイクル疲労においては全般的に疲労損傷の結晶粒界への集中傾向が小さいことに加えて、最大応力の不連続性などにより、クリープの場合にみられたような粒界侵食に対する応力の促進作用は比較的小さい。しかし、繰返しクリープを初めクリープ-疲労相互作用下では、粒界侵食に対する応力の促進作用が最も顕著に表われる可能性がある⁸⁾。

Fig.5 に模式的に示したように、疲労き裂の早期発生が高温腐食による疲労寿命低下の第一の要因と考えられる。一方疲労き裂進展過程における高温腐食の役割も相当重大であるが、高サイクル疲労においては全般的に疲労損傷の結晶粒界への集中傾向が小さいことに加えて、最大応力の不連続性などにより、クリープの場合にみられたような粒界侵食に対する応力の促進作用は比較的小さい。しかし、繰返しクリープを初めクリープ-疲労相互作用下では、粒界侵食に対する応力の促進作用が最も顕著に表われる可能性がある⁸⁾。

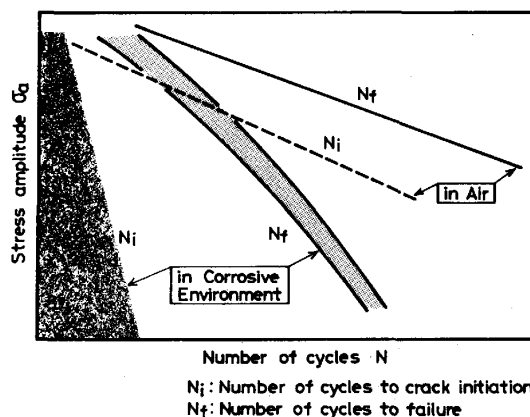


Fig. 5 Schematic representation showing the N_f and N_i in air and in hot corrosive environment.

3.2 腐食環境中の疲労強度特性への組織学的影響因子

熔融塩腐食環境におけるNi基耐熱合金の高サイクル疲労強度に対して最も重大な影響を与える組織学的因子は結晶粒径である。結晶粒径の変化は、特に疲労き裂の進展経路に著しい相違をもたらすことによ

り、き裂進展挙動に重大な影響を与える⁹⁾。Fig.6は、800℃の大気中ならぬに腐食環境中での Inconel 751 における疲労き裂進展挙動を細粒材(結晶粒径 50 μm 程度以下)と粗粒材(同100 μm 程度以上)で比較して模式的に表わしたものである。このように結晶粒径の減少は、腐食環境中はもとより大気中においても粒界破壊の傾向を促進する。このため腐食環境中での細粒材においては、塩化物、硫化物、酸化物などによる複合的な粒界侵食が疲労き裂に先行して起こり得るので、粒界疲労き裂の進展速度が著しく増大し、これによって Fig.7 に示したように顕著な疲労強度低下が誘発される。したがって、腐食感受性を低減して、腐食環境中での疲労強度向上を図るためには、結晶粒径はむしろ増大させた方が望ましいといえる⁹⁾。

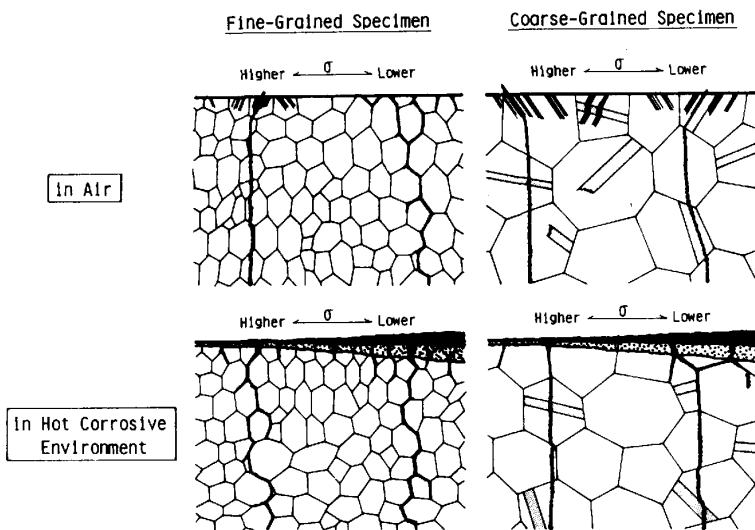


Fig. 6 Summary of the fatigue fracture behavior in air and in hot corrosive environment with relation to a grain size and a stress level.

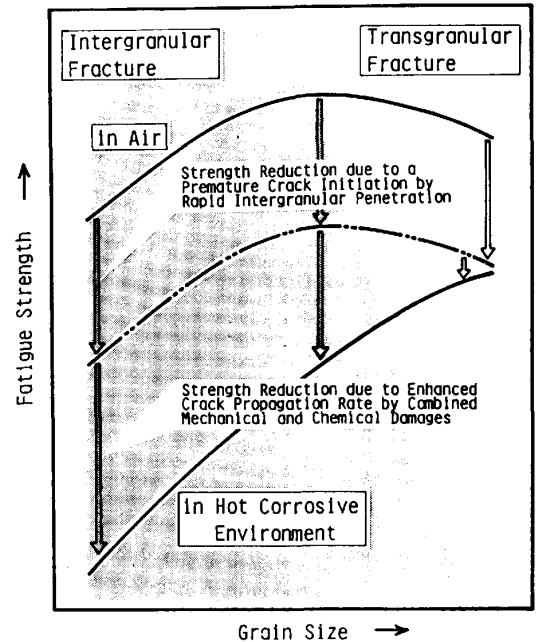


Fig. 7 Schematic representation showing the grain size dependence of a lowering in high-cycle fatigue strength due to hot corrosion.

4. 結 言

以上、耐熱合金のクリープならぬに疲労条件下での強度特性に及ぼす溶融塩腐食環境効果について、主に材料学的見地から種々の検討を加えた。緒言でも述べたとおり、この問題に關与する因子は環境側と材料側の双方で複雑多岐にわたるので、耐熱合金の腐食環境強度を明らかにし、さらにこれの向上を図るためには、業界と学界との協調により、応力と腐食の相互作用に起因した損傷事例の解析などを通して影響因子を的確に把握するとともに、適切なパラメータの系統的変化に基づいた綿密な実験検討と、総合的視野に立った考察が必要と思われる。

文 献

- 1) W. Betz: High Temperature Alloys for Gas Turbines, ed. by D. Coutsouradis et al., (1978), 409, Appl. Sci. Publ..
- 2) 原田良夫: 日本鉄鋼協会第102回西山記念技術講座, (1985), 89.
- 3) 原田良夫, 中森正治: 日本鉄鋼協会第110回講演大会討論会講演概要, (1985).
- 4) 吉葉正行, 宮川大海, 坂木庸晃, 藤代 大: 鉄と鋼, 68 (1982), 120.
- 5) 吉葉正行, 宮川大海, 水野裕之, 藤代 大: 日本金属学会誌, 投稿中.
- 6) 吉葉正行, 宮川大海, 藤代 大: 防食技術, 31 (1982), 187.
- 7) 吉葉正行, 宮川大海, 藤代 大: 鉄と鋼, 68 (1982), 1813.
- 8) M. Yoshida and O. Miyagawa: Proc. 9th ICMC, 3 (1984), 340, NRCC.
- 9) 吉葉正行, 宮川大海, 佐藤建吉, 藤代 大: 日本機械学会論文集, 50A (1984), 1113, 1443.