

# 討29

CaSO<sub>4</sub>-C高温腐食雰囲気中での、排気バルブ用合金のクリープおよび疲れ挙動

(株)豊田中央研究所

森本一史<sup>o</sup>

工博大林幹男

## 1. はじめに

エンジンの高出力化に伴い、排気バルブ用合金には、今後ますます高温特性に優れていることが要求される。既に、わが国においても、一部の自動車用エンジンでは、これまで多用されてきたバルブ鋼21-4Nに代って、Ni基耐熱合金 Inconel 751が使われ始めている。

両合金を対比した場合、高温強度については Inconel 751の方が、また高温硫化腐食については21-4Nの方が、それぞれ有利であると言われている。<sup>1)</sup>しかし、これらの結果は、個別の試験での比較評価に基づくもので、両者の複合特性である腐食環境下における高温強度については未だ不明な点が多い。

このため、多くの研究者が、ガスタービンでの高温腐食を想定して、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaClを塗布した各種耐熱合金の高温クリープや高温疲れについて検討を行っている。<sup>2)3)</sup>しかし、それらの研究はいずれも、溶融塩、による強度劣化に関するもので、ディーゼルエンジンを想定したCaSO<sub>4</sub>-C系のような、固相硫酸塩、による研究は見当たらない。

本報では、CaSO<sub>4</sub>-C系腐食剤による強度劣化の実態の解明を目的として、硫化腐食挙動の異なるFe基、Ni基およびFe-Ni基の3種の合金を取り上げ、クリープおよび疲れ破断試験を行った。

## 2. 試料および実験方法

Table 1 に供試材の化学組成と熱処理条件を示す。クリープ破断試験片は平行部がφ6×30mm、疲れ破断試験片は平行部がφ8×15mmの平滑試験片とした。試験機は、それぞれレバー式シングル型クリープ破断試験機、およびクラウド式回転曲げ疲れ試験機(3,000 r.p.m.)を用いた。試験温度は、800℃および850℃の静止大気中とし、クリープ試験は900℃でも行った。人工腐食剤は市販の試薬CaSO<sub>4</sub>とグラファイト粉末とを混合してCaSO<sub>4</sub>-20% Cとした。この腐食剤を2g秤量し、同量のグリセリンと混練して試片平行部に塗布した。さらに腐食剤の脱落を防止するため、Fig. 1に示すように、腐食剤の上から薄紙を巻きつけ、アルミナ繊維製テープで保護した。また、クリープ試験では、同図に併示したように、腐食剤6gを試片平行部の周囲に充填して腐食剤の量の影響も調べた。なお、比較のため、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-10% NaClを塗布(40mg/cm<sup>2</sup>)した試験も行った。腐食剤の塗布は、試験開始時の一回とし、試験途中でのくり返し塗布は行わなかった。

破断後の試片について、外観観察、SEMによる破面観察および光学顕微鏡による断面の組織観察を行った。さらに、一部の試片では、EPMA、EDAXにより腐食部を元素分析した。

## 3. 実験結果および考察

Table 1 Chemical composition (wt%) and heat treatment condition of materials.

### Inconel 751

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Nb	Ti	Al	Fe	Cu
0.03	0.05	0.13	0.003	0.003	15.28	71.36	0.91	2.40	1.20	8.27	0.01

1066°Cx1hrWQ,750°Cx24hrAC

### 21-4N (SUH 35)

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Fe	N
0.58	9.27	0.16	0.028	0.006	21.62	3.72	bal	0.37

1170°Cx1hrWQ,750°Cx20hrAC

### Incoloy 901

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti	Al	B	Fe
0.03	0.22	0.13	0.009	0.004	12.67	42.87	5.65	2.94	0.28	0.013	bal

1070°Cx1hrWQ,750°Cx20hrAC

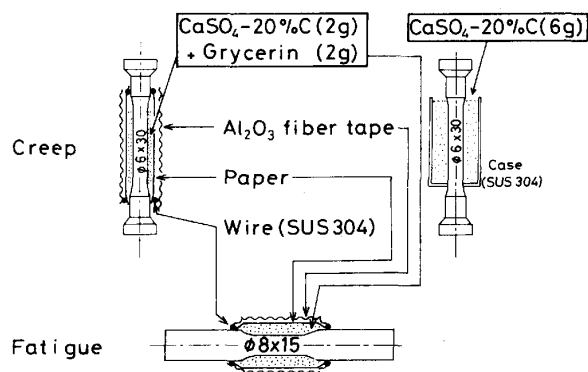


Fig. 1 Corrosion method by synthetic ash.

3. 1 3合金の耐食性の比較評価

腐食剤 10 g の中に、円柱状試片 (Φ 9 × 15 mm) を埋めて、静止大気中で加熱した時の、腐食減量の温度依存性を Fig. 2 に示す。各合金の腐食減量を比較すると、850℃以下では 21-4N > Incoloy 901 > Inconel 751、850℃以上では Inconel 751 >> Incoloy 901 >> 21-4N となる。したがって、850℃を境として、低温域では Ni 基の方が、高温域では Fe 基の方が、それぞれ本腐食に対して有利であることが分かる。

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-10%NaCl による腐食と比較するため、800℃における Inconel 751 の塗布試験の結果を Fig. 3 に示す。CaSO<sub>4</sub>-20% C による腐食は、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-10%NaCl よりも極めて微弱であることが分かる。

3. 2 CaSO<sub>4</sub>-C 腐食環境下での高温クリープ挙動

腐食剤が 2 g (0.3 g/cm<sup>2</sup>) の場合の 3 合金のクリープ破断時間と応力との関係を、腐食剤のない場合の結果とともに、Fig. 4 に示す。いずれの合金も、腐食による強度低下はほとんど認められない。

腐食剤を 6 g (1 g/cm<sup>2</sup>) と増した場合の、クリープ試験結果を Fig. 5 に示す。Inconel 751 および Incoloy 901 では、腐食によりそれぞれの強度が約 10% 低下する。しかし、21-4N では腐食の影響はほとんど認められない。

各合金の破断時間と破断伸びとの関係を Fig. 6 に示す。Inconel 751 では、腐食剤 2 g の場合の破断伸びが腐食剤なしの場合の値に近く、破断時間とともに増加している。一方、21-4N では、伸びは破断時間とともに減少する傾向を示すが、ばらつきが大きく腐食剤の有無や量の影響は明らかでない。また、Incoloy 901 についても、21-4N 同様ばらつきが著しく大きい。

850℃、8 kg/mm<sup>2</sup> の条件下で破断した Inconel 751 試片の外観を、それぞれの破面とともに Photo. 1 に示す。腐食剤 6 g の場合の試片表面には腐食生成物が認められるのに対して、腐食剤 2 g の場合は腐食生成物はほとんど発生しておらず、腐食剤なしの表面状態に似ている。また、破面観察からは、腐食剤 6 g の場合、

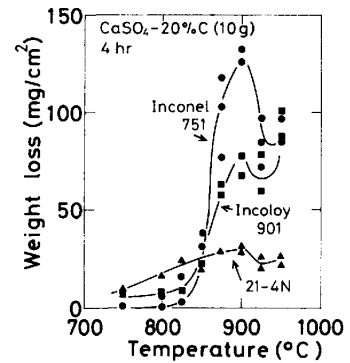


Fig. 2 Effect of temperature on weight loss of Inconel 751, 21-4N and Incoloy 901 corroded by CaSO<sub>4</sub>-20%C.

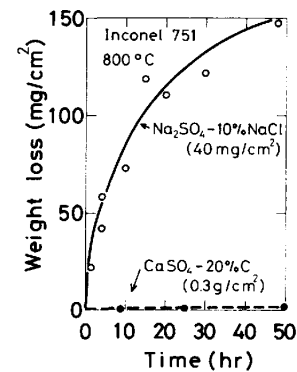


Fig. 3 Effect of heating time on weight loss of Inconel 751 corroded by Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-10%NaCl and CaSO<sub>4</sub>-20%C at 800°C.

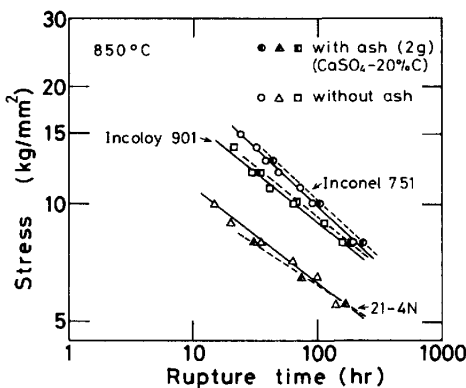


Fig. 4 Stress-rupture curves in air and in corrosive environment at 850°C (ash;2g).

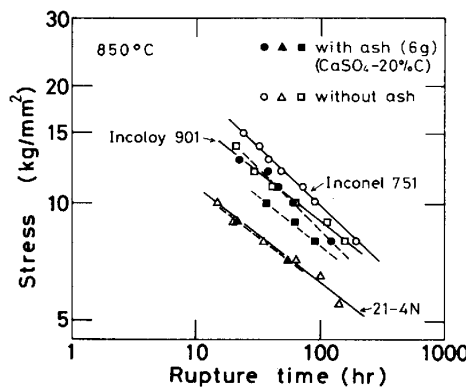


Fig. 5 Stress-rupture curves in air and in corrosive environment at 850°C (ash;6g).

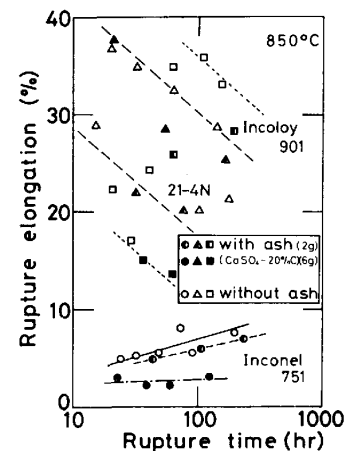


Fig. 6 Relation between rupture elongation and rupture time at 850°C.

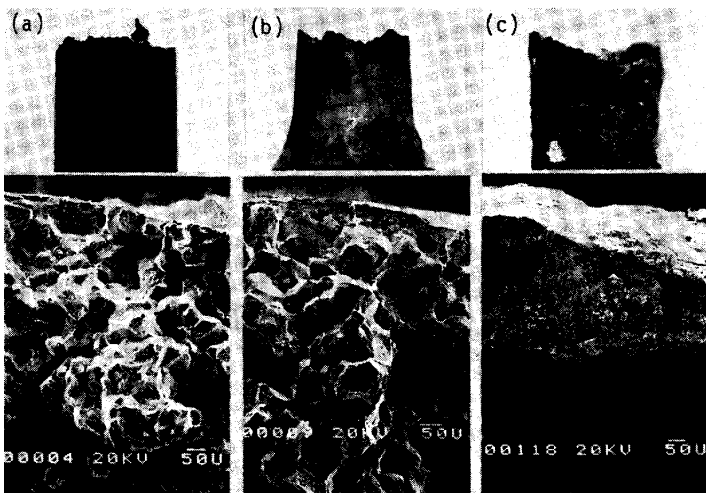


Photo. 1 External appearances and fracture surfaces of Inconel 751 creep-ruptured at 850°C in air and in corrosive environment ( $\sigma=8\text{kg/mm}^2$ ). (a) without ash in air, tr=196hr (b) ash;2g, tr=230hr (c) ash;6g, tr=121hr

かなりの厚みで変質層が存在することも分かる。

### 3. 3 $\text{CaSO}_4\text{-C}$ 腐食環境下での高温疲れ挙動

各合金について、800°Cおよび850°Cで腐食剤2gを塗布した場合の破断サイクル数と応力との関係を、腐食剤のない大気中の場合とともに、Fig.7に示す。Inconel 751の場合、800°Cでは腐食剤を塗布しても、その破断サイクル数は腐食剤がない場合とほとんど同じである。一方、850°Cでは、高応力側では破断サイクル数が低下するが、低応力側では腐食剤がない場合とほとんど同じ値を示す。21-4Nでは、Inconel 751と異なり、800°C、850°Cいずれの場合でも低応力長時間側で腐食の影響が顕著である。また、Incoloy 901では、両温度とも、高応力短時間側で腐食により破断サイクル数が低下する。800°C、22kg/mm<sup>2</sup>の腐食環境下で破断した21-4N試片の断面について、EPMAで面分析した結果をPhoto.2に示す。腐食層は主にCr, Mn, Ca, Sを含む酸化スケールから成り、そのうちCaは腐食剤側に、Sは母材側にそれぞれ富化している。腐食スケール直下で選択的に侵食された部分は酸化物から成り、Sはむしろ周囲の母材中に富化している。なお、このような選択的な侵食は、腐食剤がない場合には認められなかった。

以上のような腐食環境下での疲れ強度劣化特性における合金間の差異は、各合金の耐食性と腐食形態に依存しているものと考えられる。

次に、この腐食の影響と長時間加熱による強度劣化とを比較評価するため、Inconel 751を800°Cおよび900°Cの大気中で300~1000hr加熱した後、試片に加工し、

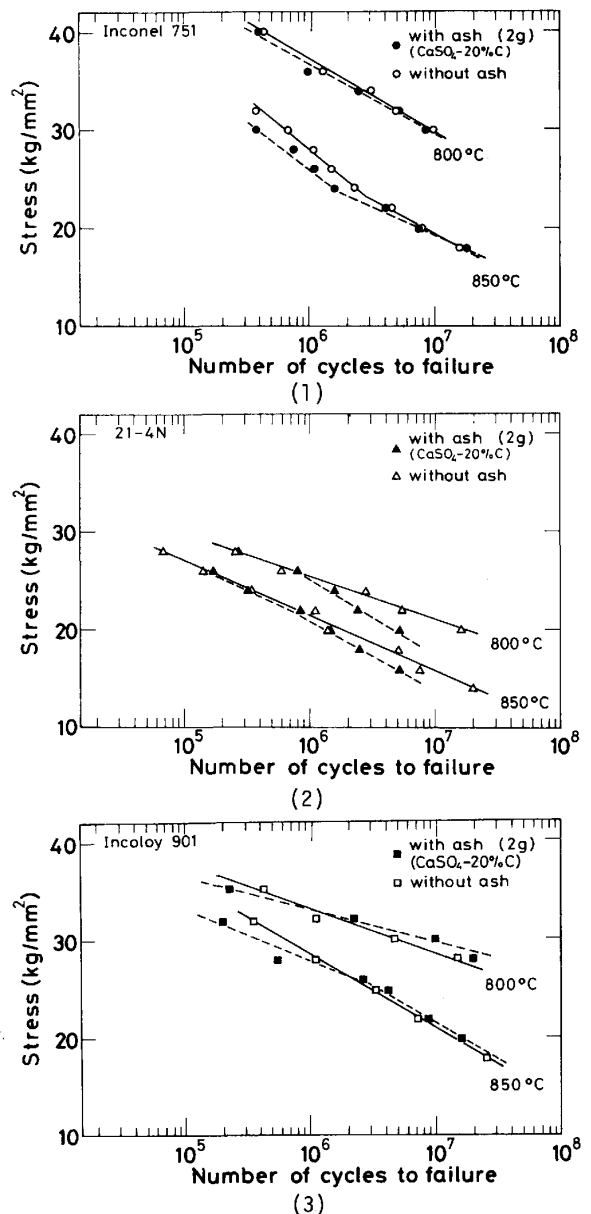


Fig. 7 Fatigue curves in air and in corrosive environment at 800°C and 850°C. (1) Inconel 751, (2) 21-4N, (3) Incoloy 901.

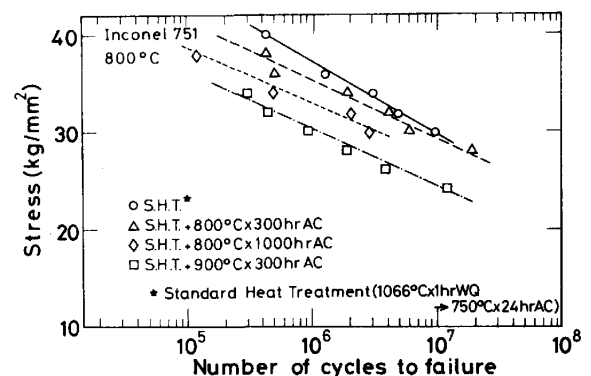


Fig. 8 Effect of long time heatings on fatigue curves of Inconel 751 at 800°C.

800℃で疲れ試験を行った。その結果を Fig. 8 に示す。これまでに示した腐食環境下での結果と比較すると、腐食による表面性状の変化よりは、むしろ長時間加熱による合金内部の組織変化の方が、破断寿命に対して、より大きな影響を及ぼすことが分かる。

更に、Inconel 751 を 900℃で 4 hr 予備腐食させ、800℃の疲れに及ぼす影響も調べた。その結果、Inconel 751 は、900℃で著しく腐食されるため、800℃の疲れ試験でも、組織変化に基づく強度劣化以上に、破断サイクル数が大巾に低下した。

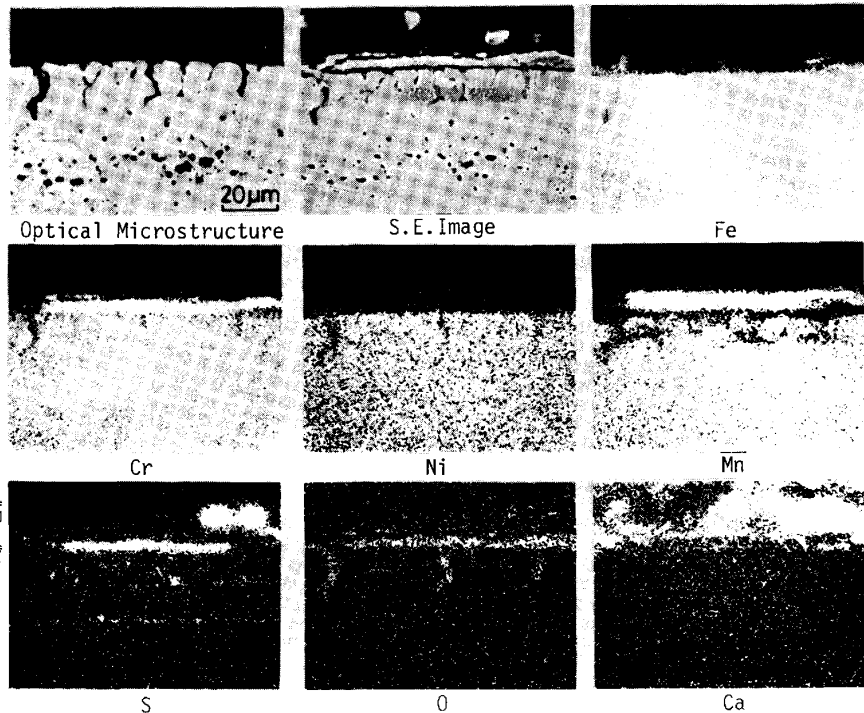


Photo. 2 Characteristic X-ray images of the scale formed on 21-4N fatigue-failed at 800°C in corrosive environment ( $\sigma = 22 \text{ kg/mm}^2$ ,  $N_f = 2.4 \times 10^6$  cycles).

3. 4 高温クリープ挙動に及ぼす腐食剤の種類の影響

Fig. 9 は、腐食剤 6 g の場合の Inconel 751 の 800℃における破断時間と応力との関係を、腐食剤のない場合、および  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 10\% \text{NaCl}$  を塗布した場合の結果とともに示す。周知のように<sup>2),3)</sup> Inconel 751 は、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$  腐食によって著しい強度劣化を示したが、 $\text{CaSO}_4 - 20\% \text{C}$  の場合には、破断強度は腐食剤のない大気中の場合と同じである。これは、800℃の  $\text{CaSO}_4 - 20\% \text{C}$  による腐食では、上述のように著しい全面腐食や選択的な粒界侵食が発生しないためである。

4. まとめ

ディーゼルエンジン内での燃焼堆積物が、 $\text{CaSO}_4$  と未燃焼 C とから成ることに基づき、排気バルブ用合金に腐食剤  $\text{CaSO}_4 - 20\% \text{C}$  を塗布して、クリープおよび疲れ試験を行った。その結果、塗布法によるクリープ破断挙動に関しては腐食による強度劣化は認められなかった。一方、疲れ破断挙動に関しては、それぞれの合金の腐食特性に依存した強度劣化が認められた。しかし、強度劣化の度合いは、周知の  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$  腐食の場合に比較して小さかった。

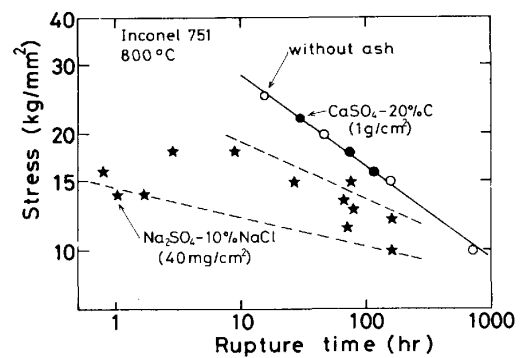


Fig. 9 Stress-rupture curves of Inconel 751 in air and in corrosive environments at 800°C.

参考文献 1) J. F. Kocis and W. M. Matlock : Z. Werkstofftech., 9 (1978), p. 132

2) 吉葉正行, 宮川大海, 藤代 大 : 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1814

3) 解説として

宮川大海 : 第 102, 103 回西山記念技術講座テキスト, (1985), p. 169 [日本鉄鋼協会]

大林幹男, 森本一史 : 豊田中研 R & D レビュー, 18 (1984), p. 1