

## 高温腐食環境における耐熱合金の強度劣化

解説

吉 葉 正 行\*

## Strength Degradation of Heat Resisting Alloys in High Temperature Corrosive Environments

Masayuki YOSHIBA

## 1. はじめに

化石燃料を動力源とするガスタービン、ジェットエンジン、ディーゼル機関およびボイラーなどの各種エネルギー機器の高温構造部材においては高温強度と耐食性が最も重要な特性因子である。とくにこれら各種熱機関実機の運転条件を考えた場合、クリープや疲労などによる熱機械的損傷と高温酸化や高温腐食のような熱化学的損傷の重畳あるいは相互作用効果が構造材料の耐用寿命に重大な影響を与える可能性が高い。したがって高温強度を主特性として耐熱合金の研究開発を進める場合にも、単に大気中や真空中のような基本的環境中だけでなく、実機環境をシミュレートした腐食環境中での強度特性を十分把握しておくことも実用上重要と考えられる。このような問題は、各種熱機関における作動温度の上昇と使用燃料の多様化などに伴い、今後ますます増えることが予想される。

このような耐熱合金の高温腐食環境における強度劣化問題の重要性に対する認識の増大を反映して、この10年間にヨーロッパを中心として“COST 50” (Collaboration in Science and Technology) などによる共同研究が活発に展開され、本主題の国際会議も開催されている<sup>1)2)</sup>。またこの問題に関連した総説も二、三みられ<sup>3)~5)</sup>、有益な知見がしだいに蓄積・整理されつつある。しかしながら、後述するように、本問題に関しては考慮すべき影響因子が環境側と材料側の双方において複雑多岐にわたるため、現状ではまだ現象の体系的把握が十分進んでいるとはいえない。

高温腐食現象だけを考えても、問題となる腐食性媒体の種類や存在形態などによって Table 1 に分類したように極めて複雑で多様性に富んでいる。本稿では、このうち特にガスタービンやボイラーなどにおいて深刻な問

題となっている熔融塩腐食と燃焼ガス腐食に焦点を絞り、実機腐食環境における強度劣化の事例を簡単に紹介したのち、腐食環境における各種耐熱合金の強度と破壊挙動に対する影響因子の抽出とその材料学的対策例などについて、クリープ破断と疲労に関する最近の主要な研究成果を中心に紹介したい。

なお、ここで取り上げる高温腐食現象に関しては、優れた成書<sup>6)~8)</sup>や総説等<sup>9)~12)</sup>がすでに公表されているので、詳細はこれらを参照していただくこととし、本稿では必要最小限の記述にとどめたい。

また、本稿で取り上げる各種耐熱合金の主要組成をあらかじめ Table 2 に示しておく。

## 2. 高温腐食による強度劣化問題-損傷事例-

実機ガスタービンなどにおいて高温腐食に起因した強度劣化(き裂の早期発生または早期破断)の事例は、エンジントラブルを伴うという問題の性質上、これまで公表されることが非常に少なかった。しかし最近、この種の問題の深刻化や将来のアドバンストガスタービン用耐熱材料の開発に従来の経験を十分生かそうとする気運の盛り上がりなどを反映して、損傷事例がしだいに公表されるようになってきた<sup>13)~16)</sup>。Table 3 はその一例<sup>14)</sup>

Table 1. Classification of high temperature corrosion.

Item	Corrosive media (Environment)
High temperature oxidation	Air, H <sub>2</sub> O(g), Complex oxidizing atmosphere, etc.
Hot gas corrosion	H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, SO <sub>2</sub> /SO <sub>3</sub> , CO/CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub> , HCl, Cl <sub>2</sub> , Combustion exhaust gases, etc.
Molten salt corrosion (Fuel oil ash corrosion)	Deposition of molten salts such as Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> system, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> system, and PbO system

平成元年1月20日受付 (Received Jan. 20, 1989) (依頼解説)

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

**Key words** : heat resisting alloys; superalloys; high temperature corrosion; hot corrosion; vanadium attack; corrosion creep; high temperature corrosion fatigue; environmental factors; microstructural control; corrosion-induced strength degradation.

Table 2. Principal alloy chemistry of various heat resisting alloys adopted (mass%).

Alloys	C	Cr	Ni	Co	Fe	Mo	Ti	Al	Others
SUS304	0.08	18.4	8.5		Bal.				
SUS316	0.07	16.4	10.6		Bal.	2.2			Cu 0.1
SUS309S	0.06	22.3	12.7		Bal.				
A286	0.03	15.1	25.2		Bal.	1.3	2.3	0.3	V 0.3
Incoloy 800H	0.09	20.5	31.5		Bal.		0.4	0.4	Cu 0.1
Fe-42Ni-15Cr	0.09	13.3	41.3		Bal.		2.3	1.0	
Fe-42Ni-15Cr-3Mo	0.05	15.0	41.9		Bal.	3.1	2.8	0.9	
Inconel 718	0.03	17.5	Bal.		18.6	3.0	0.9	0.4	Nb+Ta 5.0
Nickel 201	0.02		Bal.	0.1	0.3				
Inconel 600	0.06	15.4	Bal.	0.1	7.8				
Inconel 601	0.03	22.3	Bal.		15.2			1.4	
Inconel X-750	0.04	15.9	Bal.		7.5		2.4	0.8	Nb+Ta 1.0
Inconel 751	0.09	16.1	Bal.		5.7		2.1	1.1	Nb+Ta 1.2
Inconel 700	0.12	15.1	Bal.	29.3	1.0	3.6	1.9	3.0	
Nimonic 75	0.11	18.9	Bal.		0.3		0.5		
Nimonic 80 A	0.07	19.8	Bal.		0.9		2.4	1.4	
Udimet 500	0.08	18.0	Bal.	18.5		4.0	2.9	2.9	Zr 0.05 B 0.01
Udimet 520	0.05	19.0	Bal.	12.0		6.0	3.0	2.0	W 1.0 B 0.005
Udimet 710	0.07	18.0	Bal.	15.0		3.0	5.0	2.5	Zr 0.05 B 0.02
Udimet 720	0.03	18.0	Bal.	15.0		3.0	5.0	2.5	Zr 0.05 B 0.035
IN 738 LC (a)	0.10	16.0	Bal.	8.5		1.7	3.4	3.4	W 2.6 Nb 0.9
IN 939 (a)	0.15	22.5	Bal.	19.0			3.7	1.9	Ta 1.7 Zr 0.1
Mar-M 246 (a)	0.15	9.3	Bal.	10.4		2.5	1.4	5.5	W 2.0 Nb 1.0
MM 007 (a)	0.08	8.0	Bal.	10.2		6.2	1.0	5.9	Ta 1.4 Zr 0.1
									W 9.4 Ta 1.8
									Zr 0.1 B 0.02
									Ta 4.4 Hf 1.4
									Zr 0.05 B 0.02
X45 (a)	0.25	25.5	10.5	Bal.	<2.0				W 7.0 B 0.01

(a) Cast alloy

Table 3. High temperature damages encountered in a gas turbine<sup>14)</sup>.

Damage	Component	Turbine			Combustor	
		Blade	Vane	Disc	Liner	Tail
Creep & creep rupture		○	○	○	—	—
Thermal fatigue & LCF		○	○	○	○	○
Mechanical HCF		○	—	—	○	○
Corrosion		○	○	○	○	○
Burn out		○	○	—	○	○
Structural degradation		○	—	—	—	—
Material defect		○	○	—	○	○

○ : Experienced

で、ガスタービンの主要部における損傷をその種別に分類してある。高温腐食がすべての部位において問題となることはこれからも明白であり、さらにこれが状況証拠ながらクリープや疲労などの熱機械的損傷に重大な影響を与えている可能性を示唆している<sup>14)15)</sup>。また Fig. 1 は、ガスタービン動翼用耐熱合金の耐用寿命に対する影響因子の温度依存性を示したものである<sup>17)</sup>。これによると、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl 系溶融塩などによるいわゆる Hot corrosion は約 1000°C 以下の中低温域での寿命に対する支配因子となるばかりでなく、これと高サイクル疲労あるいは熱疲労との相互作用効果もまた重要な損傷因子となることがうかがえる。Photo. 1 は、比較的初期に開発された発電用ガスタービンの第一段動翼部（材質：Ni 基超合金 Inconel 700）において、腐食により助長された熱疲労き裂（粒界進展）の断面組織の一例であ

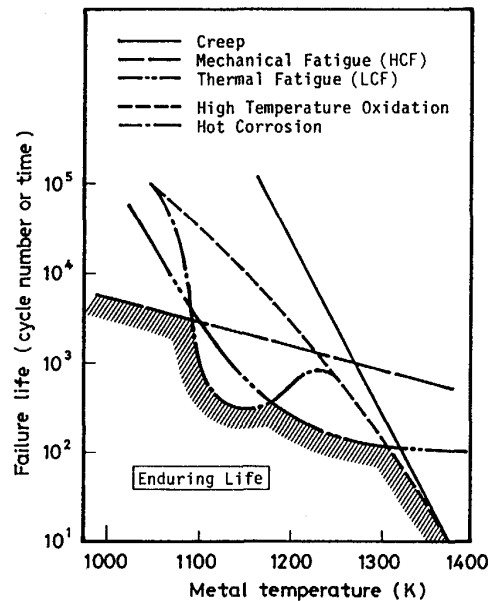


Fig. 1. Factors affecting to the failure life of superalloys for a gas turbine blade<sup>17)</sup>.

る<sup>14)</sup>。

なおクリープは、むしろ高温域での寿命に対する支配因子であるが、疲労が問題となる中低温域においても、例えば熱疲労の場合のように低ひずみ速度の変形が生じたり、引張りの平均応力が存在するような負荷条件下ではやはり高温腐食とクリープの相互作用効果が無視できない。

さて、ジェットエンジンはもとより、最近の陸用ガスタービンなどにおいても、タービン入口温度の上昇に伴

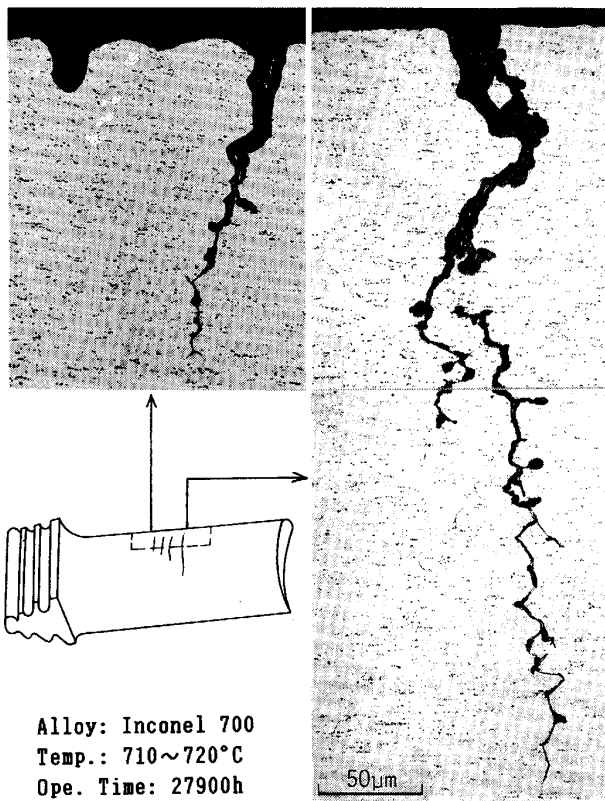


Photo. 1. Micrographs of the thermal fatigue cracks enhanced in hot corrosive environment<sup>14)</sup>.

い動静翼として冷却翼の使用が不可欠となりつつある。冷却タービン翼の採用は、金属温度を低下させて翼材の強度を保証する反面、燃焼ガスと金属表面との間で温度差を生じることにより、かえって高温腐食を促進する結果につながる危険性がある。Fig. 2 は、このような冷却の有害性を証拠づけるデータの一例である<sup>18)</sup>。すなわち、ガスタービン翼用の Ni 基超合金 Udimet 520 と Co 基超合金 X 45 を燃焼ガス中で、金属表面温度を 970°C で一定に保ち、内部を空気冷却した場合と冷却しない場合の腐食量の相違を比較した結果であるが、両合金とも冷却によりかえって腐食量の著しい増大を招くことがわかる。これは、ガス温度と金属表面温度に差を生じたため、いわゆる蒸気拡散機構<sup>19)</sup> や熱堆積機構などにより、燃焼ガス中の Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> や NaCl など腐食性媒体が金属表面に凝縮して付着堆積する速度を著しく増大させたことに起因する<sup>20)</sup>。したがって冷却翼の採用は、熔融塩腐食による強度劣化問題をむしろ深刻化しているといえる。

このように、高温腐食に起因した強度劣化の事例公表に伴い、問題点がしだいに整理されつつあるが、断片的な情報がまだ依然として多い。工学的レベルでの解析を進め、この成果を高温腐食環境強度の研究に反映させていくためには、フラクトグラフィや高精度分析手法などを駆使した損傷部の綿密な調査データの作成・公表に加

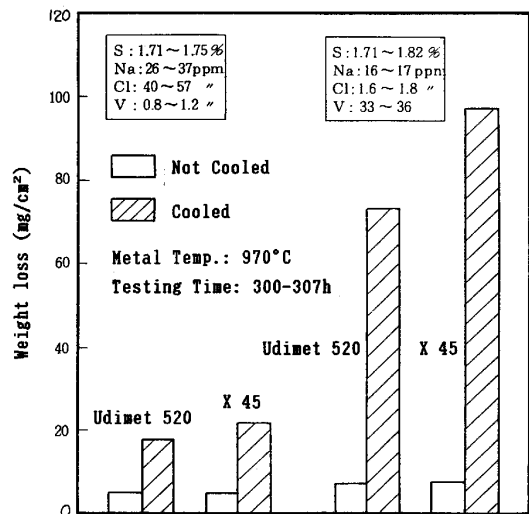


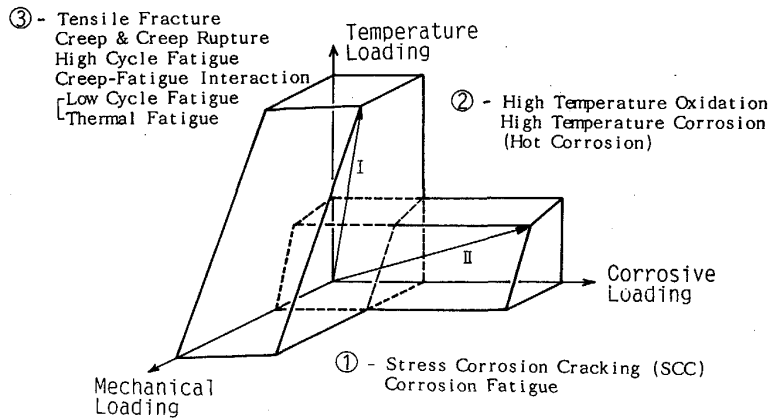
Fig. 2. Effect of air cooling on the corrosion behavior of two kinds of superalloys in the combustion gas corrosion test<sup>18)</sup>.

えて、エンジンの作動環境条件、作動温度（平均ならびにピーク温度）、時間、熱サイクル（起動・停止）回数、燃料のグレードと組成など主要諸元を明らかにすることが重要であろう。

### 3. 高温腐食環境強度の基本的考え方

高温腐食環境における耐熱合金の強度劣化問題を取り扱う、いわゆる高温腐食環境強度を決定する外的要因としては温度、応力、腐食性が基本的に重要である。したがって、これら三大要因をそれぞれ座標軸とする三軸の負荷空間で合金の特性を論ずる必要がある<sup>21)</sup>。この基本的考え方を図示したのが Fig. 3 である。すなわち温度、応力（機械的または熱的）、腐食性のように合金の耐用寿命を損なう要因をすべて“負荷（Loading）”としてとらえ、これらの相対的寄与の割合（三軸負荷空間における方向）と大きさ（原点からの距離）によって、それぞれ合金が具備すべき特性の性格とその厳しさを表すことができる。例えば、ジェットエンジン用耐熱合金と陸用ガスタービンに用いられる耐熱合金とを比較した場合、前者では比較的高品位の燃料油が使用される反面、高温高応力下で作動するために、腐食による負荷よりも温度と応力による負荷（高温強度）に耐えるような特性が求められるのに対し、後者では重油や石炭などのような低品位の燃料を用いるために、腐食性の負荷を重視した特性が求められる。しかし、いずれの場合にも第二、第三の因子を無視できないことは明らかである。

このような三軸負荷空間に従来の研究分野をあてはめると、応力腐食割れや腐食疲労は機械的負荷と腐食性負荷の二軸に囲まれた平面上、高温酸化や高温腐食は腐食性負荷と温度による熱的負荷に囲まれた平面上、そ



I : For Jet Engine & Aircraft Gas Turbine  
 II : For Land-Base Industrial Gas Turbine  
 Fig. 3. Load space for three types of loadings.

Table 4. Factors affecting the strength properties in high temperature corrosive environment.

External factor	(1) Stress factor (Thermal & mechanical) <ul style="list-style-type: none"> <li>• Static.....Creep</li> <li>• Dynamic.....Fatigue</li> <li>• Superposition.....Creep-fatigue interaction</li> </ul>
	(2) Environmental factor <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sort of corrosive media                ...Gas atmosphere, molten salt, solid state salt mixture, quality and quantity of deposited salt, etc.</li> <li>• Atmosphere                ... Gas composition (<math>p_{O_2}</math>, <math>p_{S_2}</math>, etc.) gas flow rate, gas pressure, etc.</li> <li>• Temperature, etc.</li> </ul>
Internal factor	(3) Materials factor <ul style="list-style-type: none"> <li>• Alloy chemistry                ...Alloy system, alloying additives, strengthening mechanism, etc.</li> <li>• Microstructure                ...Precipitation condition, depletion of alloying additives, grain size, grain boundary natures, etc.</li> </ul>

してクリープ、疲労およびクリープ-疲労相互作用などは熱的負荷と機械的負荷に囲まれた平面上にそれぞれ位置することになり、いずれの場合にも第三の因子が考慮されていないことがわかる。

さて、耐熱合金の高温腐食環境強度に対する影響因子を外部的なものとの内的なものとの整理して示すと Table 4 のようになる<sup>22)</sup>。ここで温度は、環境因子の中に含まれている。結局、応力ならびに環境のような外的要因と内的な材料因子の組合せによって、さまざまな環境強度が決定されることになる。以下では、腐食クリープ破断特性と腐食疲労強度特性に影響を与える環境ならびに材料因子についての主要な研究成果を紹介する。

#### 4. 高温腐食環境強度に関する研究動向

##### 4.1 腐食クリープ破断特性

###### 4.1.1 環境因子の影響

高温腐食環境と一概にいても、Table 1 に示したように非常に多様性に富んでいる。とりわけ、腐食性が最も激しいといわれる溶融塩においても、低質油で問題となるバナジウムアタック (V アタック) と、比較的高品位燃料の高温燃焼で生じる高温硫化腐食 (Hot

corrosion) とでは、腐食機構が根本的に異なるため、問題となる合金系や温度域などがかなり異なる。V アタックは、基本的には低融点の金属 Vanadate の生成に伴い、保護酸化スケールが化学的に破壊されることにより誘発される界面反応律速型の加速酸化現象とみなせる。それゆえ、低融点 Vanadate を生成しやすい Fe をベースとするステンレス鋼などの鉄鋼材料は、500~800°C 程度の比較的低温域が問題となる。しかし、V アタックにおける腐食形態は一般に全面腐食が主体で、粒界侵食のような局部腐食は起こりにくい<sup>23)</sup>。このため、V アタックによるクリープ破断強度の劣化は長寿命側ほど著しくなるものの、全般にデータのばらつきは少ない<sup>23)24)</sup>。このような V アタック環境の特殊性を利用して、全面腐食による減肉を考慮した破断寿命予測が試みられ、実験データとの良好な対応性が確認されている<sup>25)26)</sup>。したがって V アタック環境中では、合金本来の耐食性を向上させることがクリープ破断特性の向上につながるものとみてよい。Ni 基合金では、生成する Ni 系の Vanadate が比較的高融点 (約 900°C 以上) であるため本質的に耐 V アタック性に優れており<sup>6)10)</sup>、またこのような特性を反映して V アタックによるクリープ破断強度劣化も他の合金系に比べて格段に軽減される。

高温硫化腐食環境中で強度劣化を生じる危険性が最も高いのは Ni 基合金である。Ni 基超合金 Inconel 751 の 90% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-10% NaCl 混合塩塗布による 800°C での応力と破断寿命の関係を Fig. 4 に示す。ここには比較のために、大気中ならびに 85% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-15% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合塩塗布による V アタックの結果も併示してあるが、上述のような理由により、V アタック環境中で強度劣化がほとんどみられないのに対し、高温硫化腐食環境においては著しい強度劣化とともに破断データのばらつきが異常に大きくなっている。これは、Ni 基合金が例えば Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-Ni 共晶体 (融点 637°C) のような低融点 Ni 硫化物を本質的に生成しやすく、特にこれが液相状態で結晶粒界を選択的に侵食しやすいためである。このような選択的侵食傾向は、負荷応力によって著しく助長され

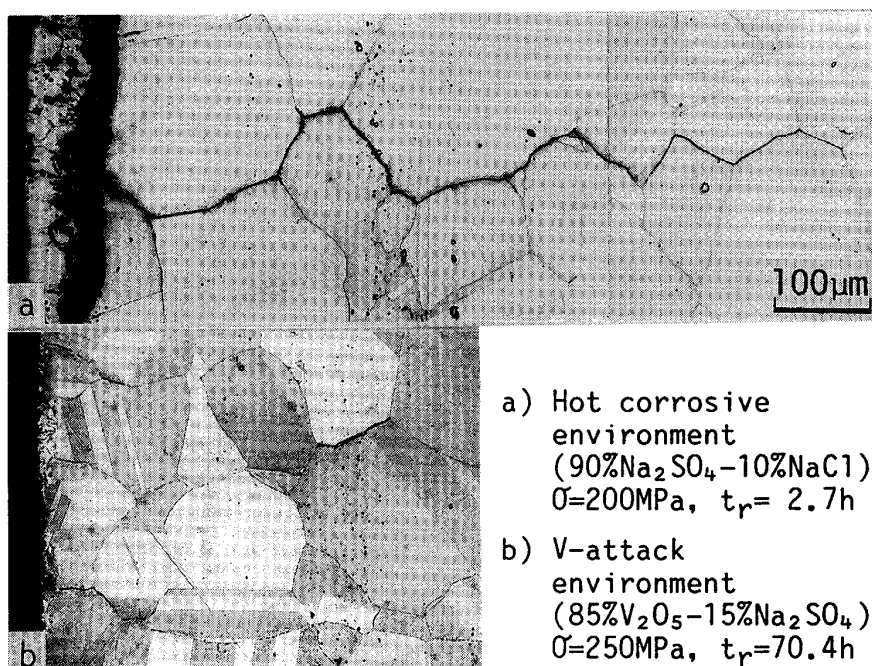
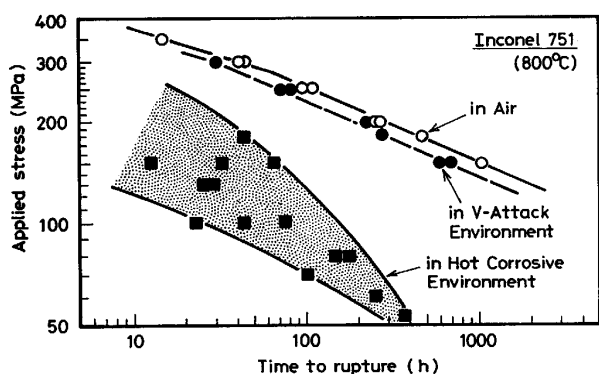


Photo. 2. Morphologies of intergranular penetration and creep crack in Inconel 751 in different corrosive environments at 800°C. Stress axis is vertical.



● 85% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-15% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ■ 90% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-10% NaCl  
 Fig. 4. Stress rupture properties of Inconel 751 specimens at 800°C in air and in hot corrosive environment along with in V-attack environment.

ることが確認されている<sup>27)</sup>。Photo. 2は、高温硫化腐食環境中でクリーブ破断した Inconel 751 における優先的粒界侵食の一例で、比較のために併示した V アタック環境中での腐食状況とは好対照を示している。すなわち、V アタック環境におけるクリーブ破断のメカニズムは大気中の場合と本質的に変わらないのに対し、高温硫化腐食環境中では極めて選択的な粒界侵食の急速な進展により早期破断が直接引き起こされる危険性が高い。クリーブ応力下での優先的粒界侵食の発生・進展挙動にはまだ不明な点が多いが、筆者らの研究によれば<sup>27)</sup>、特に破断に直接関わるような優先的粒界侵食の発生過程は確率論的性格がかなり強く、破断寿命のばらつきもこ

のような性格を反映していることが示唆されている。したがって、高温硫化腐食環境における Ni 基合金のクリーブ破断寿命予測に対しては、腐食の単なる速度論(確定論)だけでなく確率論をも導入する必要があるように思われる。しかし、このようなアプローチによる強度解析はほとんど進んでいない<sup>25)28)</sup>。

溶融塩をとりまくガス雰囲気条件もまた高温腐食現象を左右する重要な因子である。とりわけ、雰囲気中の酸素分圧は、酸化ポテンシャルはもとより硫化ポテンシャルをも支配する。一般的には酸素を消費した燃焼ガス中の酸化ポテンシャルは相当低く、それゆえ硫化腐食はかえって促進されることが予想される<sup>29)</sup>。しかし筆者らの最近の研究によれば、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl 系における Ni 基合金のクリーブ破断特性劣化は、酸素分圧が約 0.01 atm 以上の高酸素分圧雰囲気中の方が純窒素雰囲気中よりも深刻であり、しかもこの場合には例えば硫化-酸化モデル<sup>30)</sup>による粒界侵食が急速に進展し得ることが見出されている<sup>31)</sup>。

また腐食環境を構成する微量成分のうちで特に重視しなければならないのは、NaCl を主体とする海塩粒子である。ガスタービンなどの実機において NaCl はおもに取入空気や燃料油などから導入されるが、これは燃焼ガス中の SO<sub>2</sub> や SO<sub>3</sub> との反応により、高温では熱力学的に安定な Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に変化しやすい<sup>32)</sup>。しかし、燃焼条件や NaCl 粒子径などによっては反応が十分進行しきれずに NaCl のままで残存する場合も多く<sup>33)</sup>、それゆえ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl 系の溶融塩腐食が問題となる。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

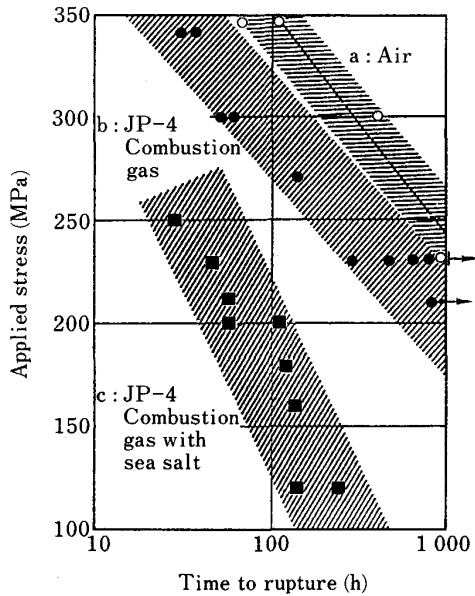


Fig. 5. Stress rupture properties of Mar-M 246 at 900°C in air and in combustion gas streams<sup>36)</sup>.

と NaCl の共存下では  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  単独の場合よりも Ni 基合金のクリープ破断特性の劣化がより顕著となるのが多数報告されている<sup>34)35)</sup>。海塩の有害性はまた、ジェット燃料油 JP-4 の流動燃焼ガス中でのクリープ破断試験においても同様に確認されている<sup>36)37)</sup>。Fig. 5 は、Ni 基鋳造合金 Mar-M246 の燃焼ガス中におけるクリープ破断試験結果（ガス流速 250 m/s）の一例で<sup>36)</sup>、実機条件を想定した 30 ppm 以下の低い海塩添加量においてもバンド c のように著しい強度劣化を生じていることがわかる。

このように、海塩の有害性はすでによく知られているところであるが、NaCl をはじめ多くの塩化物や酸塩化物などは一般に揮発性が高いため、腐食生成物を分析しても Cl が検出された例はほとんどない。これが高温腐食における NaCl の役割を不可解にしているゆえんでもある。高温腐食に果たす NaCl の役割としては以下のようなことが考えられている<sup>38)</sup>。

- (1)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  と共晶をつくり、融点を低下させる。
- (2)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の解離を助長する。
- (3) 溶融塩の粘性を下げ、浸透性を高めて局部電池の形成を容易にする。
- (4)  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  の生成を促進し、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  保護皮膜の劣化を招く。
- (5) 揮発性の高い酸塩化物を生成する。

筆者らは最近、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -NaCl 系溶融塩中での Ni 基超合金 Inconel 751 のクリープ破断特性におよぼす NaCl など環境因子の影響を温度と関連づけて系統的に調べ、選択的粒界侵食への酸化、硫化、塩化など諸反応過程の相対的寄与の温度による変化は Fig. 6 のように表せることを見出した<sup>39)</sup>。すなわち、酸塩化物による

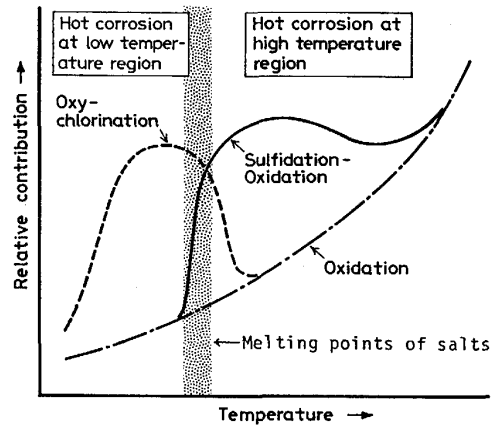


Fig. 6. Schematic representation showing the relative contribution of different reaction processes in the aggressive intergranular attack for nickel-base superalloys with relation to temperature.

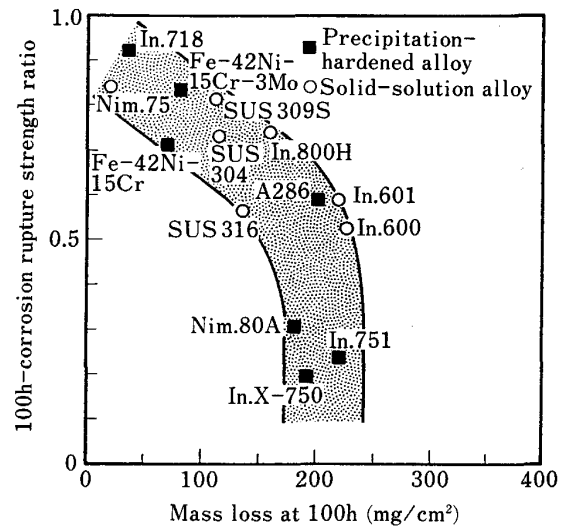


Fig. 7. Relationship between the corrosion rupture strength ratio and the corrosion mass loss at 100h.

粒界侵食によって脆性的クリープ破断が直接引き起こされる可能性は約 800°C 以下の低温域で高く、しかも塩の融点以下でも生じ得ること、しかし高温になると粒界侵食が主に硫化-酸化反応によって進行し、この場合 NaCl は触媒的機能（例えば、上記(1)~(3)のような役割）を果たすことなどを実証した。結局、高温腐食によるクリープ破断特性の劣化傾向は、単調な温度依存性を示さず、むしろ酸塩化や硫化を伴った粒界侵食が生じる中低温域において最も著しくなることを指摘した。

#### 4.1.2 材料因子の影響

合金組成や微細組織などの材料因子もまた腐食クリープ破断特性に重大な影響を与えることは十分予想されることであるが、材料学的見地からの系統的研究は意外に少ない。筆者らは最近、Fe-Ni-Cr を基本組成とする

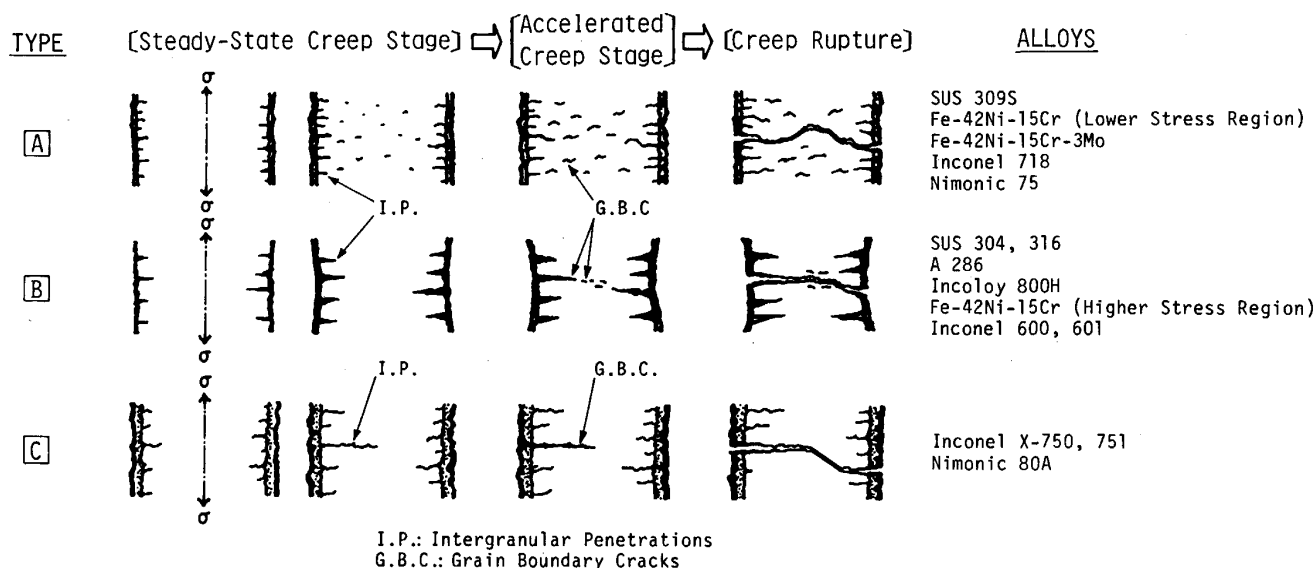


Fig. 8. Schematic representation showing three types of creep rupture behavior observed in hot corrosive environment.

一連の実用耐熱合金を用いて、90% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-10% NaCl 溶融塩中でのクリープ破断試験を 800°C で行い、クリープ破断特性が主要合金組成のみならず、少量の合金添加元素や強度レベルなどにも強く依存することを見出した<sup>40)</sup>。Fig. 7 はその結果の一部で、各合金における腐食クリープ破断強度比（腐食環境中破断強度/大気中破断強度）と腐食減量の関係を示したものである。これによると、SUS 304, Incoloy 800 H, Inconel 600 など低強度の固溶体合金では腐食による強度低下傾向と腐食減量とがよく対応し、それゆえ例えば Cr 量の増加などにより全面腐食を防止すれば腐食による破断強度劣化もまた軽減できることが示唆される。これに対して、析出硬化型の高強度合金においては単純な相関性が失われ、特に Inconel X-750 などの高 Ni 合金では腐食減量から予測されるよりもはるかに深刻な強度劣化を生じている。

このようなクリープ破断強度の腐食感受性における合金間の相違は、腐食によってもたらされるクリープ破断挙動の変化の程度と密接に関連する。Fig. 8 は、各合金の腐食クリープ破断挙動を三つのタイプに分類し、模式化したものである<sup>40)</sup>。このようなタイプの相違は結局、クリープ応力下での選択的粒界侵食に対する各合金の感受性の相違に起因し、腐食感受性が低い合金ではタイプ A のように大気中と本質的に同様の破断挙動を示し、強度劣化が最小限に抑えられるのに対し、感受性が高い合金ほどタイプ C に近づき、これとともに強度劣化も顕著となる。

したがって、高強度合金の高温硫化腐食によるクリープ破断強度劣化を抑制するためには、応力下での選択的粒界侵食を抑止するような材料学的対策が必要である。このうち、まず、合金組成に関連した対策としては以下

のようなアプローチが提案されている<sup>40)</sup>。

(1) Ni の一部を Fe または Co に置換することにより Ni 量を約 60% 以下に低減して、低融点 Ni 硫化物の生成傾向を減少させる。

(2) Cr 炭化物の粒界析出に伴う Cr 欠乏域の発達が Ni 硫化物主体の選択的粒界侵食の誘因とみなせるので、Cr 欠乏域の連続的な発達を抑制するため C 量を必要最小限に抑えけるとともに、Mo, Nb, Ti などのような Cr に代わる炭化物形成元素の適量添加を図る。つまり結晶粒界の化学的活性化を防止する。

このうち特に(2)に関しては、結晶粒界とその近傍における Cr 濃度の局所的低下を防ぐことが必須条件であり、このためには単なる Cr の増量だけでなく、マイクロアロイニング技術（広義）や熱処理法などを活用して粒界析出物の組成や形態などを制御する必要がある。このようなアプローチの有効性は、数種類のガスタービン動翼用の Ni 基超合金について 704°C の 63% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-36% MgSO<sub>4</sub>-1% NaCl 溶融塩中での半浸漬クリープ破断試験を行った WHITLOW らの研究<sup>41)</sup> においても見出されている。Fig. 9 はその結果の一例で、腐食破断寿命比と応力の関係を示す。このうち特に基本組成がほぼ同一の Udimet 710 と 720 の結果を比較すると、後者の方が前者に比べ腐食による寿命低下が格段に抑制されている。このような差異の生じた理由として、後者における C 量の低減と B 量の増加に着目し、後者では Mo リッチのホウ化物の粒界析出により、粒界近傍での Cr 欠乏域の発達が抑制され、これによって S や O などの粒界拡散挙動が変化したためと考察している。

一方、微細組織に着目した粒界侵食抑止策としてもやはり結晶粒界とその近傍における組織制御が最も重要で

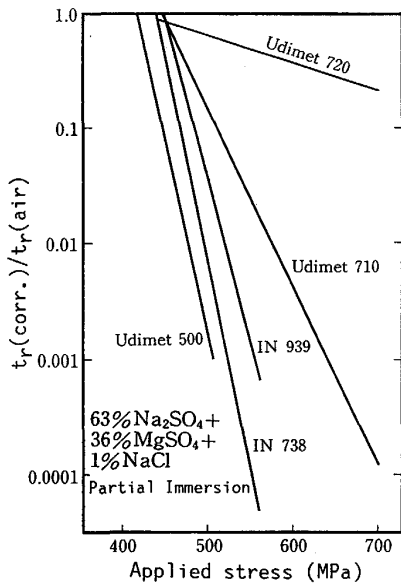


Fig. 9. Creep rupture life degradation due to hot corrosion of various nickel-base superalloys for gas turbine blade<sup>41)</sup>.

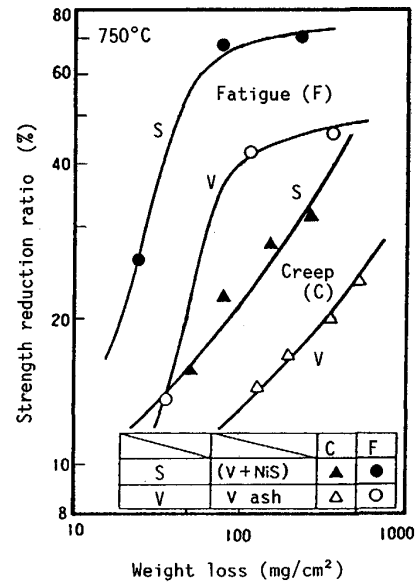


Fig. 10. Relationship between the ratio of corrosion-induced strength reduction and weight loss in Inconel 700<sup>25)</sup>.

あろう。具体的には次のようなアプローチが考えられている。

(1) 例えば Ti リッチの MC 型炭化物の粒界析出などにより、粒界形状を不規則化(ジグザグ化)して、粒界すべりに伴う粒界の応力活性化を抑制する<sup>42)</sup>。

(2) 直線状の粒界に対しては、粗粒化を避けることにより、粒界すべりに伴う粒界へのひずみ集中を軽減するとともに、粒界炭化物の連続析出を防止する<sup>43)</sup>。

このうち(2)に関しては、Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> のような Cr 炭化物のみを析出する合金では、粗大粒界炭化物の析出により粒界の不規則化が達成されたとしても、一方では Cr 欠乏域の発達も助長され、これによりかえって粒界侵食が促進される危険性があるので注意を要する<sup>44)</sup>。

#### 4.2 高温腐食疲労強度特性

##### 4.2.1 応力ならびに環境因子の影響

疲労破壊は通常、繰返しすべり変形に基づいて材料表面で発生した疲労き裂の進展によって引き起こされるので、腐食環境がこれに直接的影響を与えることは十分予想される。事実、高温腐食による強度劣化はクリーブ条件下よりも疲労条件下の方が一般に著しいと考えられている<sup>25)45)</sup>。Fig. 10 はその一例で<sup>25)</sup>、Ni 基超合金 Inconel 700 の V 灰 (80% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-20% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) または (V + NiS) 灰 (37.5% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-37.5% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-25% NiS) 中に部分浸漬した 750°C におけるクリーブ破断試験と片振り引張型高サイクル疲労試験 (30 Hz) の結果で、大気中強度に対する腐食による強度低下率と腐食減量との関係を示したものである。このように、熔融塩腐食による強度低下の傾向は、いずれの腐食環境においても疲労条件下の方が著しく、またクリーブ、疲労を問わず S リッ

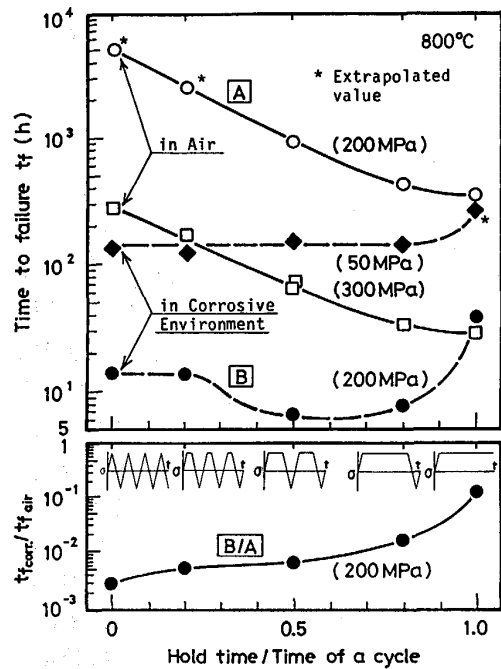


Fig. 11. Effect of the loading condition on the failure life and its corrosion sensitivity of Inconel 751.

チ環境の方が深刻となるのがわかる。

Fig. 11 は、純粋疲労から単調クリーブまでの一連の応力波形下での Ni 基超合金 Inconel 751 の破断強度(寿命)特性におよぼす 90% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-10% NaCl 熔融塩腐食の影響を 800°C で調べた筆者らの研究結果である<sup>45)</sup>。高温硫化腐食による寿命低下が単調クリーブ条件下よりも純粋疲労条件下において著しいことは上記と同様であ



るが、さらにクリープと疲労が重畳された複合荷重下での寿命低下も波形中のクリープ因子と疲労因子の相対的割合に依存して相当深刻なことがわかる。また力学的損傷と化学的損傷がともに強く作用する 200 MPa 程度の応力レベルでの破断寿命は、クリープ-疲労複合荷重下で最も短く、それゆえ実用的には、このような複合負荷条件下での強度特性への腐食環境効果を把握しておくことも重要であろう。

JIANTING ら<sup>46)47)</sup> は、Ni 基鋳造合金 IN 738 LC の低サイクル疲労強度への 75% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-25% NaCl 溶融塩腐食の影響を 900°C で調べ、腐食による疲労強度の低下傾向がひずみ速度に依存し、特にクリープの影響が増大する低ひずみ速度側で顕著となることを見出している。

大気中の高サイクル疲労においては通常、破壊が事実上起こらなくなる限界応力としての疲労限度の存在がよく知られている。しかし腐食環境中では、このような疲労限度がみられなくなるのが通例である<sup>25)48)49)</sup>。これは、全面腐食による荷重負担有効断面面積の減少が時間の経過につれて連続して起こること、さらに疲労き裂先端部での侵食によってき裂の停留化が妨げられることなどの理由によるものと考えられている。いずれにせよ、低応力域での腐食疲労寿命は、大気中データに基づく予測値よりもかなり短縮され、危険側にずれる傾向にあるので、信頼性の高い寿命予測のためには、腐食環境中での長時間疲労データを蓄積することが実用上重要と考えられる。このような観点に立った実験的アプローチの一つとして、20 kHz という超高周波数による腐食疲労試験が導入され、サイクル数依存型腐食疲労における長寿命側の寿命予測に対する有効性が見出されている<sup>49)</sup>。

また、高温腐食疲労強度を解析的に求め、これを寿命予測などに反映していくことは、強度設計などの立場から重要であるが、やはり影響因子の多様性などのために、ほとんど進展していない<sup>25)</sup>。しかし最近になって、無応力下での腐食試験片を用いた疲労試験データに基づいて腐食疲労強度を推定するアプローチが提案され<sup>50)</sup>、高温硫化腐食環境中での Ni 基鋳造合金 MM007 の疲労強度データとの良好な対応性が報告されている。

さて、疲労寿命はおもに疲労き裂の発生と進展の両過程によって支配されるから、腐食環境がこれらの過程に果たす役割を明らかにすることが高温腐食環境中での疲労特性解明のカギになる。前述のように、高温硫化腐食は結晶粒界を選択的に侵食する作用が強いので、これが切欠効果をもたらし、本来の力学的疲労損傷の蓄積に起因する疲労き裂発生よりも早期に粒界疲労き裂を発生させる可能性が高く<sup>48)</sup>、実機における事例も報告されている<sup>51)</sup>。そしてこれが、腐食による著しい疲労強度低下の第一の要因となる。疲労寿命の初期段階に発達する微小な粒界侵食（ピット）に対する抵抗性は合金組成に強く依存し、微細組織や負荷条件（応力レベル）などの

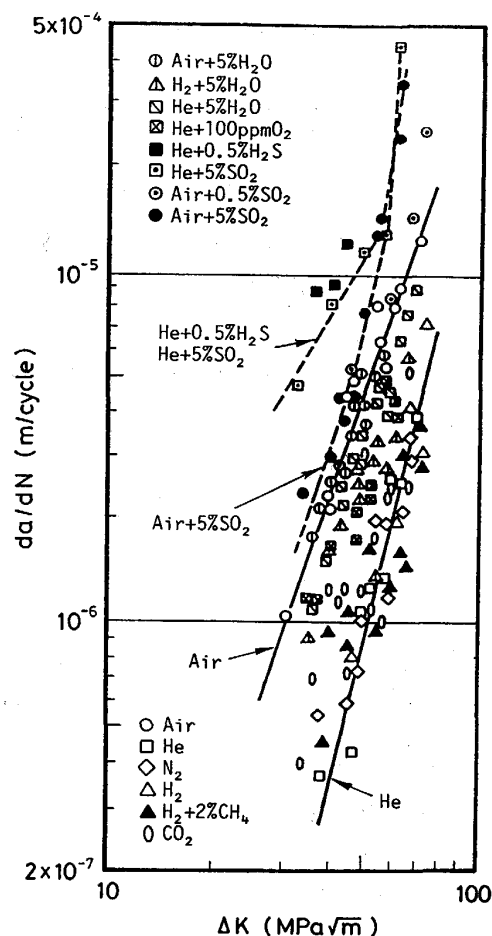


Fig. 12. Fatigue crack propagation behavior of Inconel 718 at 650°C in different gas atmospheres<sup>53)</sup>.

影響は受けにくいと考えられるので、腐食疲労き裂の発生を遅延させるには、合金自体の耐食性、とりわけ粒界腐食抵抗性を改善する必要がある<sup>52)</sup>。

一方、疲労き裂進展挙動もまた環境の影響を強く受ける。とくに高温硫化腐食環境中では、ガス腐食<sup>53)</sup>、溶融塩腐食<sup>54)</sup>にかかわらず、き裂進展速度が著しく増大することがよく知られている。Fig. 12 は、Ni-Fe 基超合金 Inconel 718 について 650°C の各種ガス雰囲気中で引張り-引張型疲労試験 ( $R=0.1, 0.1 \text{ Hz}$ ) を実施した FLOREEN らの研究結果<sup>53)</sup> で、各雰囲気中でのき裂進展速度 ( $da/dN$ ) と繰返し応力拡大係数範囲 ( $\Delta K$ ) の関係について全データをまとめて示してある。これによると、き裂進展速度は SO<sub>2</sub> や H<sub>2</sub>S を含んだ環境中で増大する傾向がみられ、しかも (He+5%SO<sub>2</sub>) 混合ガスのように低酸化ポテンシャル雰囲気中において最大となる。このような高温硫化腐食による疲労き裂進展速度の著しい増大は、クリープの場合と同様、結晶粒界での低融点 Ni 硫化物生成に伴い、粒界に沿ったき裂進展傾向の増大と密接に関連することが見出されている<sup>53)54)</sup>。

また NaCl はクリープの場合と同様、腐食疲労き裂進

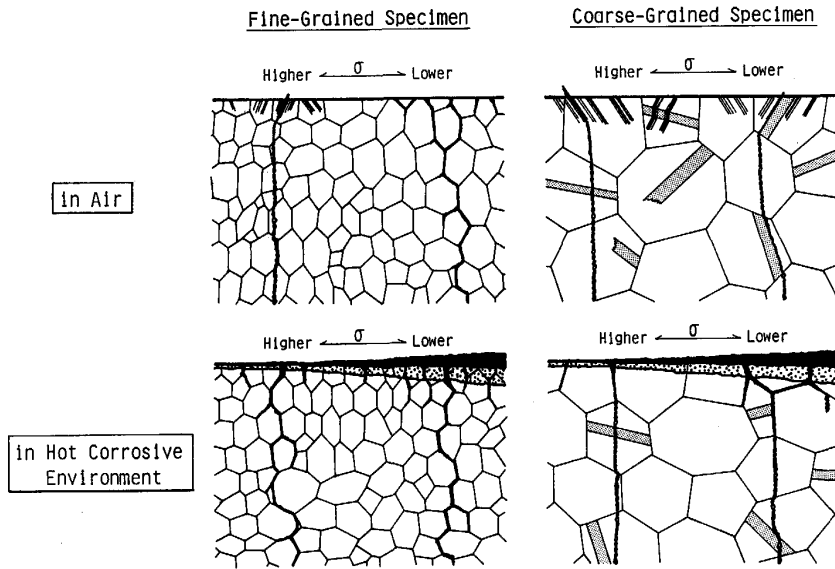


Fig. 13. Summary of the fatigue fracture behavior in nickel-base superalloys as functions of a grain size and a stress level in air and in hot corrosive environment.

展挙動に影響を与える。しかし、つねにき裂進展速度を増加させるとは限らない。例えば IN 738 LC や IN 939 などの Ni 基鋳造合金では、NaCl を含む熔融塩中において疲労き裂に分岐 (Branching) が生じやすく、これによりき裂先端での有効応力拡大係数範囲 ( $\Delta K_{eff}$ ) が減少するため、き裂進展がかえって遅延する場合がある<sup>55)</sup>。  $\Delta K_{eff}$  と  $\Delta K$  との間には以下のような関係式が提案されている<sup>55)</sup>。

$$\Delta K_{eff} = \frac{1}{\sqrt{n}} \cdot \Delta K$$

ここで、 $n$  はき裂の分岐数である。ただし、き裂進展経路が環境によって変化する場合、とりわけ腐食疲労き裂が粒界を進展する場合には、き裂の分岐が起こったとしても進展速度はかなり増加する可能性が高い。

#### 4.2.2 材料因子の影響

上述のように、高温疲労においては、材料ならびに環境条件 (応力条件を含む) によって破壊様式が粒内と粒界のどちらにも変化し得ることが特徴であり、腐食環境は一般に粒界破壊を助長する。このような破壊様式の変化に対する最も重要な材料学的影響因子の一つとして結晶粒径が挙げられる。

筆者らは、Ni 基超合金 Inconel 751 の 800°C 高サイクル疲労試験において、大気中と 90% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-10% NaCl 熔融塩腐食環境中での疲労き裂の発生ならびに進展経路を結晶粒径と関連づけて詳細に調べた<sup>48)56)</sup>。 Fig. 13 は、その結果を模式化したものである。粗粒材では大気中、腐食環境中いずれにおいても粒内破壊が主体で、それゆえ力学的疲労損傷主導型の破壊を生じやすい。これに対して細粒材では、腐食環境中はもとより大気中においても粒界破壊が優勢となり、その傾向は低応力長寿命側ほど顕著となる。このような破壊様式における結晶粒径依存性は、高温疲労き裂の誘因となる粒内での繰返

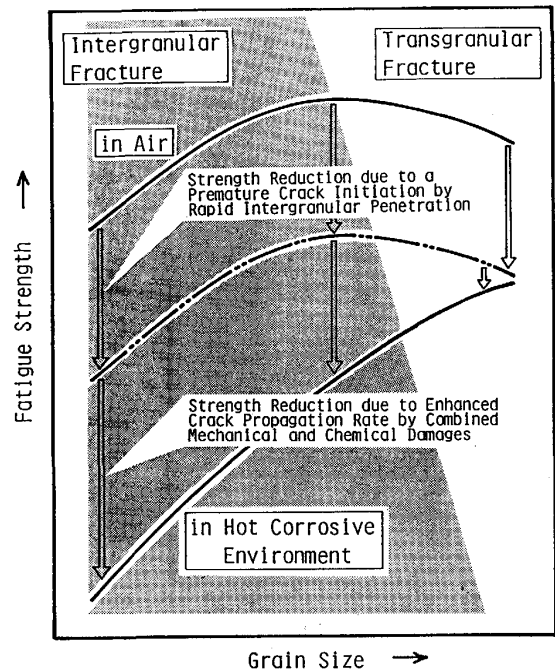


Fig. 14. Schematic representation showing the grain size dependence of high temperature corrosion fatigue strength of nickel-base superalloys in connection with various affecting factors.

しすべり変形の分散性と関連する。すなわち、拡散律速度の回復が起こりやすい細粒材では、粒内よりも粒界でひずみ集中が著しくなるため粒界破壊が助長される傾向にある。前述のように、高温硫化腐食環境は粒界侵食作用が特に強いため、細粒材にはメカノケミカルな損傷作用が結晶粒界に集中することになる<sup>48)</sup>。その結果 Inconel 751 の腐食疲労強度は、Fig. 14 に模式的に示したように、大気中とは異なった結晶粒径依存性を示し、細粒になるにつれて単調に低下するとともに、腐食によ

る疲労強度の低下傾向も全般的に細粒ほど著しくなる。

CAIRD ら<sup>57)</sup> もまた、Ni 基超合金 Nimonic 80A について PbO-PbSO<sub>4</sub>-PbBr<sub>2</sub> 系溶融塩中での疲労試験を 760~890°C の温度域で行い、腐食疲労強度に対する細粒化の有害性を指摘している。CAIRD らは特に、粒内と粒界における原子の結合力に関連した等凝集力温度 (Equicohesive temperature, ECT)<sup>58)</sup> の概念を導入し、本ひずみ速度条件における Nimonic 80A の ECT (約 850°C) より低温域の大気中では細粒材の方が粗粒材よりも高い疲労強度を示すが、ECT 以上の高温域になると逆に細粒材の方が低下すること、しかし腐食環境中では温度に関係なく、つねに細粒材が著しく低い疲労強度を示すことなどを明らかにしている。

このように、Ni 基合金の高温疲労においては、低温域で定説となっている細粒化による疲労強度向上策はもはや通用しなくなるばかりでなく、腐食環境中では細粒化がかえって有害な結果をもたらすので、結晶粒径をはじめ組織制御には十分な注意が必要である。ただし、このような細粒における腐食疲労特性の劣化も合金系によってはかなり軽減できることが、筆者らの最近の研究によって見出されている<sup>59)</sup>。

いずれにせよ、この分野の研究はまだ十分解明されてはいないので、今後、広範な合金系に対して腐食疲労特性におよぼす微細組織の影響を系統的に究明していく必要があるだろう。

## 5. 高温腐食による強度向上の可能性

これまで、高温腐食環境が耐熱合金のクリープ破断特性と疲労強度特性を劣化させる場合のメカニズムや影響因子などについて述べてきたが、逆に高温腐食環境においてもたらされる強度向上の可能性について考えてみたい。

まず、高温腐食に起因するクリープ破断特性向上の可能性については GRUNLING らが詳細な解説を行っており<sup>60)</sup>、それを要約すると以下ようになる。

- (1) 粒界腐食生成物による粒界すべりと粒界破壊の抑制
- (2) 合金内部に拡散侵入した O, N などのガス成分による固溶強化
- (3) 合金内部に侵入したガス成分との反応生成物による析出強化
- (4) 母材合金よりも高温強度に優れたスケール形成による合金-スケール複合システムの強化
- (5) 強固で安定な表面スケール層による転位の生成ならびに運動の阻止

一方、疲労強度向上に関しては、HOFFELNER が主にき裂進展挙動との関連に基づいて要約している<sup>55)</sup>。それによると、上記(2)~(5)は疲労においても同様に適用できるが、さらに疲労特有の効果として次のようなもの

がある。

- (6) 腐食生成物によるき裂先端部の鈍化
- (7) 腐食生成物によるき裂閉鎖 (Crack closure) に伴うき裂先端での  $\Delta K_{eff}$  の減少
- (8) 主として粒界などにおけるき裂の分岐による主き裂先端での  $\Delta K_{eff}$  の減少

このような高温腐食に起因した強度向上が期待できるのは、表面スケールが熱的にも化学的にも安定に合金表面に密着している酸化物の場合や、腐食生成物が固相状態で存在できる場合などに限られ、前述のようにスケールの溶解により保護性が失われたり、液相の腐食生成物が合金内部に深く侵入するような aggressive な腐食環境中では合金の強化はほとんど期待できない。また上記(2), (3)などによる強化は、例えば Nickel 201 のように有力な強化機構をもたない低強度金属材料では現実に起こり得るが<sup>61)</sup>、 $\gamma'$  相 [Ni<sub>3</sub>(Al, Ti)] などによる析出強化を図った高強度実用耐熱合金では、種々の熱処理や Processing などによって達成し得る最高強度レベルで使用されるので、腐食環境によって強度がさらに向上する余地はほとんど残されていないと考えたほうが無難であろう。

## 6. おわりに

高温腐食によってもたらされる耐熱合金の強度劣化を中心に、事例や研究例を紹介しながら解説した。モデル環境主体ではあるが、非常に aggressive な腐食環境が高温強度特性に与える影響の深刻さと影響因子の複雑さについてはご理解いただけたかと思う。ここで取り上げた以外にも、例えば石炭の液化ならびにガス化プラント、石油精製工業をはじめ各種高温化学工業や原子炉関連施設、および廃棄物焼却炉などにおいて構造材料はそれぞれ独特の腐食環境にさらされており、腐食による強度劣化も特徴的な様相を呈し、これらを統一に把握することが困難な状況にある。これらの問題解決のためには、本文中でも述べたように、実機における腐食損傷事例の詳細な解析と、ここから抽出された影響因子のパラメータ化に基づく系統的かつ地道な実験研究の積み重ねが不可欠であり、産官学界がよりいっそうの協調を図って課題に取り組む必要があるだろう。

また、この種の問題の現実的解決策として、高強度合金への防食コーティングが非常に有効であり、PVD やプラズマ溶射法などをはじめとするさまざまな高性能コーティング技術が開発され、相当の実績も上がっている。しかしこれに伴い、例えばコーティング処理に伴う母材合金の強度劣化というようなコーティング特有の問題もしだいにクローズアップされてきていることも事実である。今後、強度と耐食性とを十分両立できる防食コーティング処理プロセスの研究開発とともに、システムとしてのコーティング材の最適特性評価技術の確立も重要

な課題と考えられる。

さらに、特性面で超合金をはるかに凌ぐ将来の超高温用材料として、金属間化合物や耐熱セラミックスなどの耐熱新材料が近年脚光を浴びていることは周知のとおりである。しかし、これらは一般的に在来材に比べ環境に対して非常に敏感であり、環境による特性劣化の問題が従来以上に深刻化することも予想される。今後、これら耐熱新材料の研究開発においても環境強度評価をベースに展開する必要があるものと考えられる。

筆者の浅学のために、本稿は我田引水の感が多少否めず、また独断と偏見から多くの重要な問題が見落とされているものと思われる。読者諸賢のご教示とご叱正をいただければ幸いである。

終わりに、本稿をまとめるに当たり、貴重な資料をご提供いただいた三菱重工業(株)(現、トーカロ(株))原田良夫博士、また有益なご助言をいただいた東京都立大学 宮川大海名誉教授ならびに坂木庸晃教授に深謝いたします。

## 文 献

- 1) Behavior of High Temperature Alloys in Aggressive Environments, ed. by I. KIRMAN, J. B. MARRIOTT, M. MERZ, P. R. SARM and D. P. WHITTLE (1980) [The Met. Soc.]
- 2) Corrosion and Mechanical Stress at High Temperatures, ed. by V. GUTTMANN and M. MERZ (1981) [Appl. Sci. Publ.]
- 3) J. K. TIEN and J. M. DAVIDSON: Advances in Corrosion Sci. and Technol., Vol. 7, ed. by M. G. FONTANA and R. W. STAEHLE (1980), p. 1 [Prenum Press]
- 4) H. W. GRUNLING, K. H. KEIENBURG and K. K. SCHWEITZER: High Temperature Alloys for Gas Turbines 1982, ed. by R. BRUNETAUD *et al.* (1982), p. 507 [D. Reidel Publ.]
- 5) 大林幹男, 森本一史: 豊田中央研究所 R&D レビュー, **18** (1984) 4, p. 1
- 6) 金属材料の高温酸化と高温腐食(腐食防食協会編)(1982) [丸善]
- 7) F. S. PETTIT and C. S. GIGGINS: Superalloys II, ed. by C. T. SIMS, N. S. STOLOFF and W. C. HAGEL (1987), p. 327 [J. Wiley & Sons Inc.]
- 8) P. KOFSTAD: High Temperature Corrosion (1988) [Elsevier Appl. Sci.]
- 9) 西田恵三: 日本金属学会会報, **21** (1982), p. 696
- 10) 宮川大海, 吉葉正行: 防食技術, **31** (1982), p. 412
- 11) J. STRINGER: High Temperature Corrosion in Energy Systems, ed. by M. F. ROTHMAN (1985), p. 3 [Metall. Soc. AIME]
- 12) 品田 豊, 西 義淑: 日本金属学会会報, **26** (1987), p. 763
- 13) 佐々木良一: 102・103 回西山記念技術講座(日本鉄鋼協会編)(1985), p. 55
- 14) 原田良夫: 同上, p. 89
- 15) 原田良夫, 中森正治: 鉄と鋼, **71** (1985), A273
- 16) A. S. RADCLIFF: Mater. Sci. Technol., **3** (1987), p. 554
- 17) D. A. SPERA and S. J. GRISAFFE: NASA TMX-2664 (1973)
- 18) 原田良夫, 中森正治: 第 28 回腐食防食討論会予稿集(腐食防食協会編)(1981), p. 153
- 19) A. B. HEDLEY, T. D. BROWN and A. SHUTTEWARTH: Trans. ASME, **88** (1966), p. 378
- 20) 原田良夫: 材料, **31** (1982), p. 999
- 21) W. BETZ: High Temperature Alloys for Gas Turbines, ed. by D. COUTSOURADIS *et al.* (1978), p. 409 [Appl. Sci. Publ.]
- 22) 吉葉正行: 第 72 回腐食防食シンポジウム予稿(腐食防食協会編)(1987), p. 11
- 23) 吉葉正行, 宮川大海: 日本船用機関学会誌, **21** (1986), p. 530
- 24) 宮川大海, 吉葉正行, 小島俊雄, 藤代 大: 鉄と鋼, **61** (1975), p. 2391
- 25) 砂本大造, 西田 隆: 材料, **20** (1971), p. 381
- 26) 庄子哲雄, 齊藤喜久, 高橋秀明, 鈴木正彦: 防食技術, **31** (1982), p. 196
- 27) 吉葉正行, 宮川大海, 坂木庸晃, 藤代 大: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 120
- 28) B. F. DYSON and S. OSGERBY: Mater. Sci. Technol., **3** (1987), p. 545
- 29) W. J. GREENERT: Corrosion, **18** (1962), p. 57t
- 30) 文献6), p. 105
- 31) 溝口岳彦, 吉葉正行, 坂木庸晃: 日本金属学会講演概要(1988) 11, p. 397
- 32) M. A. DECRESCENTE and N. S. BORNSTEIN: Corrosion, **24** (1968), p. 127
- 33) S. R. J. SAUNDERS: Met. Technol., **11** (1984), p. 465
- 34) J. C. GALSWORTHY: 文献2), p. 197
- 35) G. JIANTING, D. RANUCCI, E. PICCO and P. M. STROCCHI: 文献4), p. 805
- 36) H. HUFF and F. SCHREIBER: Werkstoffe Korrosion, **23** (1972), p. 370
- 37) KH. G. SCHMITT-THOMAS, H. MEISEL and H. J. DORN: 同上, **29** (1978), p. 1
- 38) 根本力男: 防食技術, **31** (1982), p. 597
- 39) 吉葉正行, 宮川大海, 水野裕之, 藤代 大: 日本金属学会誌, **50** (1986), p. 40
- 40) 吉葉正行, 宮川大海, 水野裕之: 同上, **52** (1988), p. 1070
- 41) G. A. WHITLOW, C. G. BECK, R. VISWANATHAN and E. A. CROMBIE: Metall. Trans. A, **15** (1984), p. 23
- 42) 吉葉正行, 宮川大海, 藤代 大: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 1813
- 43) 田井村浩, 溝口岳彦, 吉葉正行, 坂木庸晃, 宮川大海: 鉄と鋼, **73** (1987), S1205
- 44) 水野裕之: 東京都立大学修士論文(1986)
- 45) M. YOSHIBA and O. MIYAGAWA: Proc. Japan-U. S. Seminar on Superalloys, ed. by R. TANAKA, M. KIKUCHI and O. MIYAGAWA (1985), p. 141 [Japan Inst. Metals]
- 46) G. JIANTING, D. RANUCCI, E. PICCO and P. M. STROCCHI: Mater. Sci. Eng., **58** (1983), p. 127
- 47) G. JIANTING, D. RANUCCI and E. PICCO: Superalloys 1984, ed. by M. GELL *et al.* (1984), p. 689 [Metall. Soc. AIME]
- 48) 吉葉正行, 宮川大海, 佐藤建吉, 藤代 大: 日本機械学会論文集(A編), **50** (1984), p. 1113
- 49) G. A. WHITLOW, L. E. WILLERTZ and J. K. TIEN: Ultra-sonic Fatigue, ed. by J. M. WELLS *et al.* (1982), p. 321 [Metall. Soc. AIME]
- 50) 岡崎章三, 長谷川 潔, 松田昭三, 中村 宏: 材料, **36** (1987), p. 52
- 51) A. K. KOUL, R. V. DAINTY and C. MARCHAND: Corrosion, Microstructure & Metallography, Microstructural Sci. Vol. 12, ed. by D. O. NORTHWOOD *et al.* (1985), p. 45 [ASM, Int. Metallographic Soc.]
- 52) 吉葉正行, 宮川大海, 藤代 大: 鉄と鋼, **69** (1983) 13, S1342
- 53) S. FLOREEN and R. H. KANE: Metall. Trans. A, **10** (1979), p. 1745
- 54) R. B. SCARLIN: ASTM STP 675 (1979), p. 396 [ASTM]
- 55) W. HOFFELNER: Metall. Trans. A, **13** (1982), p. 1245

- 
- 56) 吉葉正行, 宮川大海: 日本機械学会論文集 (A編), **50** (1984), p. 1443
- 57) S. B. CAIRD and D. M. TRELA: SAE Paper 810033 (1981)
- 58) G. E. DIETER: *Mechanical Metallurgy*, 2nd. ed. (1976), p. 472 [McGraw-Hill Kogakusha]
- 59) M. YOSHIBA and O. MIYAGAWA: *Superalloys 1988*, ed. by S. REICHMAN *et al.* (1988), p. 825 [Metall. Soc. AIME]
- 60) H. W. GRUNLING, B. ILSCHNER, S. LEISTIKOW, A. RAHMEL and M. SCHMIDT: *Werkstoffe Korrosion*, **29** (1978), p. 691
- 61) J. K. SOLBERG and H. THON: *Metall. Trans. A*, **14** (1983), p. 1213
-