

# Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>に浸漬されたNi-20%Cr合金 およびWaspaloyの高温腐食

草開 清志\*・森田 匡史\*<sup>2</sup>・郭 喜平\*<sup>3</sup>・穴田 博\*<sup>4</sup>

Hot Corrosion of the Ni-20%Cr Alloy and Waspaloy Immersed in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Kiyoshi KUSABIRAKI, Masashi MORITA, Xiping GUO and Hiroshi ANADA

**Synopsis :** The nickel-based superalloy of Waspaloy and the Ni-20%Cr alloy were hot-corroded in the molten Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> under the flowing air for up to 720 ks at 1273 to 1473K to clarify the sulfidation/oxidation behavior by means of XRD, OM, SEM, EPMA and TEM. They formed a subscale which was composed of intergranular and intragranular compounds in the alloy interior together with an external scale on the alloy. The kinetic of the subscale formations was followed by a parabolic rate law. The external scale and subscale formed on the Ni-20%Cr alloy consisted of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Cr<sub>5</sub>S<sub>6</sub> and a small amount of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectively. Those formed on Waspaloy consisted of (Cr·Co·Ti)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiS<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Cr<sub>5</sub>S<sub>6</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (Cr·Co·Ti)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectively. In order to observe directly the three dimensional morphology of the subscale, a metal matrix was dissolved using an organic solution that does not dissolve the metallic sulfides or oxides which constitute the subscale. The organic solution developed in this investigation consisted of bromine, cetylpyridinium bromide and acetonitrile. The SEM images of the three-dimensional subscale extracted from the corroded alloys with the organic solution showed that the intergranular compounds formed thin walls of sulfides and oxides along grain boundaries and an intragranular sulfide formed isolated needles in the alloy grain interior near the external scale.

**Key words:** Waspaloy; superalloy; sulfidation; hot corrosion; oxidation; scale; subscale; organic solvent system.

## 1. 緒言

最近のボイラー、ディーゼルエンジン、内燃機関、ガスタービンエンジンなどの高性能化に伴い、燃料中に微量に含まれる不純物がこれらの機関の高温部に付着して構成材料を著しく腐食、消耗、脆化させる現象が問題になっている<sup>1,2)</sup>。特にNi基超耐熱合金が多用されるガスタービンエンジンでは運転温度が極めて高いこともあって、1000K以上で大気中の微量NaClと燃料中に含まれる硫黄によりNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>系の粒界腐食を起こして、応力負荷環境下の高温酸化（応力加速粒界選択酸化）と高温硫化が複合して反応が促進され、超耐熱合金の高温高負荷条件下での使用の大きな障害となっている<sup>3)</sup>。超耐熱合金の高温化はガスタービンエンジンの高エネルギー効率を達成するための要であり、この現象は極めて切実な問題である。

ガスタービンエンジンのブレード材として使用されるNi基超耐熱合金Waspaloyの高温硫化挙動については、近年、八鍬らがN<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S雰囲気下で腐食温度、外部応力、ガス組成ならびに合金熱処理の影響について報告<sup>4,7)</sup>しているが、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>存在下での硫化-酸化複合腐食については

十分に解明されていない。

本研究はWaspaloy (Ni-19.5%Cr-13.5%Co-4.3%Mo-3.0%Ti-1.3%Al-0.006%B)とその基本合金であるNi-20%Cr合金を対象に、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の熔融塩腐食で生成したスケールの応力加速粒界選択腐食と関連するサブスケールの成長挙動の解明を図ると共に、生成したスケールの組織や構造を直接観察するために有機溶媒系溶解法<sup>8)</sup>を適用した結果について報告する。

## 2. 実験方法

Waspaloyおよびその基本合金であるNi-20%Cr合金の熱延材を供試材とした。合金の化学組成をTable 1に示す。Ni-20%Cr合金を30×5×5 mm<sup>3</sup>、Waspaloyを30×5×3 mm<sup>3</sup>の大きさに切断した後、エメリー紙（80~2000番）で湿式研磨し、アルミナの懸濁粒子（0.1~0.06 μm）を用いたバフ研磨により試料表面を鏡面に仕上げた後、アセトンで脱脂、洗浄して高温腐食試験用の試料とした。

Fig. 1に示す実験装置を用いて高温腐食試験を行った。図中の試験片②とNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (m.p. 1157K)粉末0.5gを磁製

平成18年12月18日受付 平成19年4月2日受理 (Received on Dec. 18, 2006; Accepted on Apr. 2, 2007)

\* 富山大学地域共同研究センター (Center for Cooperative Research, University of Toyama, Gofuku Toyama 930-8555)

\* 2 富山大学大学院生 (Graduate Student, University of Toyama)

\* 3 中国西北工業大学凝固技術国家重点実験室 (State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University)

\* 4 富山大学工学部 (Faculty of Engineering, University of Toyama)

Table 1. Chemical composition of the alloys. (mass%)

Alloy	C	Si	Mn	P	S	Cr	Co	Mo
Ni-20%Cr	0.002	0.01	<0.01	<0.001	0.0008	20.26	-	-
Waspaloy	0.03	0.01	0.02	<0.001	<0.001	18.73	13.00	4.26

Alloy	Ti	Al	Zr	B	Fe	Cu	Ni
Ni-20%Cr	-	0.021	-	-	0.02	-	Bal.
Waspaloy	2.86	1.49	0.08	0.007	0.64	0.02	Bal.

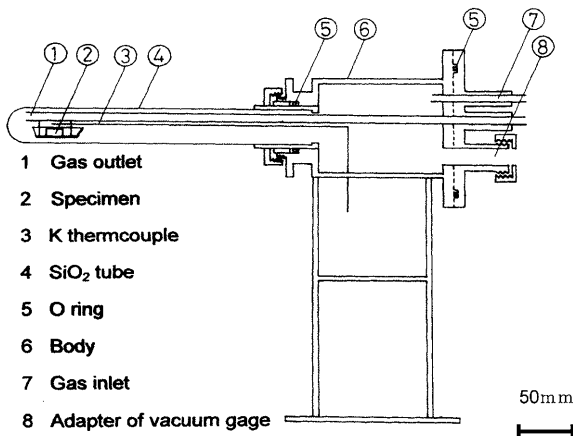


Fig. 1. A furnace for hot corrosion test.

ポートに入れ、これを反応炉内の試料懸架用の外径6mmφの細い石英管に取り付けた。石英管の先には熱電対③が取り付けられており、これで試験片の温度を測定した。これら全体を内径30mmφの石英反応管④に挿入し、反応管を外部からSiCを発熱体とした電気炉で1273~1473Kの温度で最大720ks加熱して試験片を高温腐食した。

腐食処理後の試験片を端面から深さ5mmの位置で切断し、これをエポキシ樹脂に埋め込んだ後、切断面の平坦度に留意しながら断面を鏡面に研磨し、メタノールで洗浄して化学腐食液(50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+13% HNO<sub>3</sub>+3% HCl+34% H<sub>2</sub>O)で軽く腐食した後、断面組織を観察した。

試料面に生成したスケールの厚さは光学顕微鏡の接眼ミクロメーターを用いて測定した。ただし、外部スケールは腐食処理後に試料を磁製ポートから取り出す際に大部分が剥離したことから、剥離が生じないサブスケールについてのみ厚さを測定した。スケールの厚さはサブスケールの先端から元の試料表面までの垂直距離を10ヶ所測定し、その平均値から求めた。

スケールを構成する生成相の同定はCu-Kα線を用いたX線回折により行った。また、断面の微視組織の観察と分析には走査型電子顕微鏡(SEM)と電子線マイクロアナライザー(EPMA)を用いた。

本研究では合金中に生成したスケールの組成や3次元構造を直接観察するため、著者らがこれまで開発した有機溶媒系溶解法<sup>8)</sup>を発展させ適用した。

開発した有機溶媒系溶解液はハロゲン単体、ハロゲン化合物および有機溶媒から構成される。熔融Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で高温腐

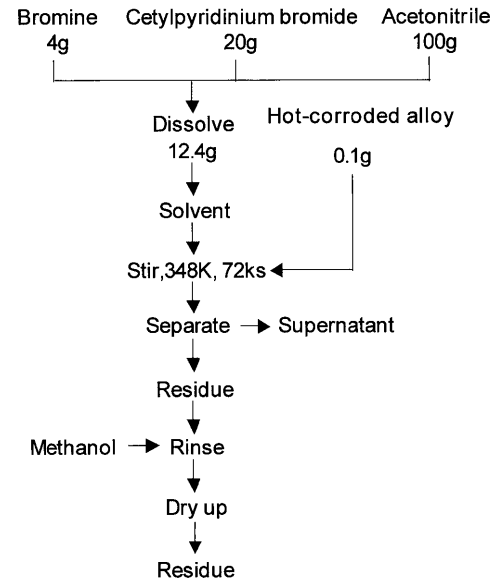
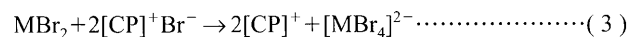
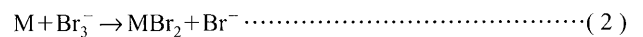
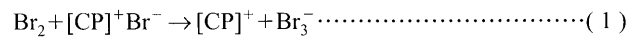


Fig. 2. Organic solvent system dissolution procedure for the hot-corroded Ni-20%Cr alloy and Waspaloy.

食したNi-Cr系合金に対する溶解法を確立するため、ハロゲン単体として塩素、臭素、ヨウ素を対象とした。ハロゲン化合物としてハロゲン化アルカリ金属、ハロゲン化アンモニウム、ハロゲン化(長鎖)第4級アンモニウム等を対象とした。有機溶媒としてアセトニトリル、メタノール、アセトン等を対象とした。高温腐食したNi-Cr合金の未反応合金部を溶解除去するため、さまざまな組み合わせの溶解液の適用を試みた。この内、臭素を用いた有機溶媒系が最も取り扱いが容易で、組織を汚損することも無く、未反応合金部を迅速に溶解することを確認した。開発した溶解液は3.2%臭素(Br<sub>2</sub>)+16.1%臭化セチルピリジニウム(臭化CP: [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>CH<sub>3</sub>]Br)+80.7%アセトニトリル(CH<sub>3</sub>CN)溶液である。溶解手順をFig. 2に示す。溶解は以下の反応で進行するものと考えられる<sup>7)</sup>。



ここで[CP]<sup>+</sup>、Mはセチルピリジニウムイオンおよび未反応合金部の金属元素を表す。式(1)で生じたBr<sub>3</sub><sup>-</sup>は金属元素とのみ強く反応する性質がある。式(2)で生成したMBr<sub>2</sub>は[CP]Brと反応し、アセトニトリル溶媒に溶解度の大きな[CP]<sub>2</sub>[MBr<sub>4</sub>]を形成する。この溶解法を用い、高温腐食した試料中のスケールを構成する硫化物相、酸化物相の原形を保持したまま合金部分を溶解除去した。

有機溶媒系溶解法による粒界スケールの現出にはFig. 3に示す装置を用いた。高温腐食処理した試料を放電加工によりスケールと合金を含む部分の厚さ約0.5mmの試験片を切り取り、開発した有機溶媒系溶解液に入れ、348Kの

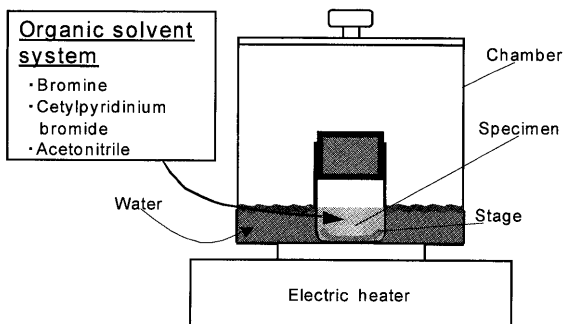
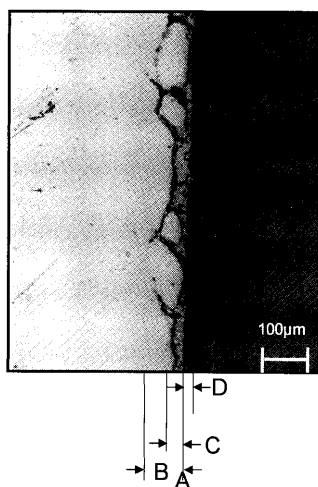


Fig. 3. Organic solvent system dissolution technique.



- A: Surface of a sample before hot corrosion
- B: Intergranular corroded zone
- C: Intragranular corroded zone
- D: External scale

Fig. 4. Cross section of the Ni-20%Cr alloy hot-corroded at 1273K for 72 ks in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

温浴中、約72 ks溶解した。その際、スケールの崩壊を防ぐため、外部スケール面をろ紙と接着剤で補強した。抽出したスケールの立体構造はSEMを用いて観察し、合金中の結晶粒界と粒内で孤立した形態の腐食生成物は2段抽出レプリカ法と透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて分析した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 高温腐食した合金の断面組織

溶融  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  中 1273K で 72 ks 高温腐食した際の Ni-20%Cr 合金の光学顕微鏡による断面組織を Fig. 4 に示す。

予めスケールの名称について定義しておく。A は合金表面に生成した腐食生成物と合金部分の境界に相当し、元の試料面とほぼ一致する。B は合金の粒界に沿って腐食が進んだ領域であり、粒界腐食ゾーンと呼ぶ。C は母材の結晶粒内に斑点状に腐食物が生成した領域であり、粒内腐食ゾーンと呼ぶ。B, C を合わせてサブスケールと呼ぶ。D は合金表面から外側に向かって腐食物が生成した領域で、外

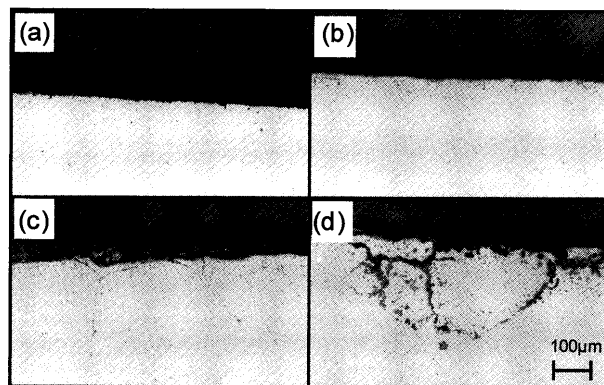


Fig. 5. Cross sections of the Ni-20%Cr alloy hot-corroded at 1373K for (a) 18 ks, (b) 36 ks, (c) 54 ks and (d) 72 ks in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

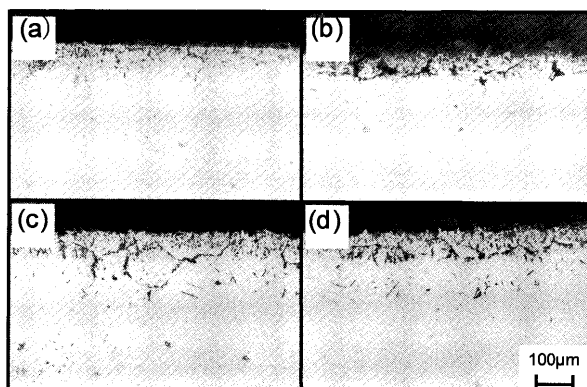


Fig. 6. Cross sections of the Waspaloy hot-corroded at 1373K for (a) 18 ks, (b) 36 ks, (c) 54 ks and (d) 72 ks in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

部スケールと呼ぶ。外部スケールは、試料を取り出す際に容易に剥離する傾向があった。なお、外部スケールの形成は母材を著しく損耗させることになり、又、深く浸入したサブスケールは材料に対して切欠として働き、引張強度および疲労強度を著しく低下させることが知られている。

Fig. 5 は Ni-20%Cr 合金を溶融  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  中、1373K で 18 ks (A)、36 ks (B)、54 ks (C)、72 ks (D)、高温腐食した後の試料断面の光学顕微鏡組織である。1373K の腐食でサブスケールの生成が顕著に進むことを示している。外部スケールは剥離しており、残っていない。サブスケール中の粒界の腐食生成物は外部スケールに近いほど肉厚に成長し、粒内の腐食生成物は外部スケールや粒界のスケール近傍ほど、大きく成長している。腐食時間の経過と共にサブスケールの厚み(浸入深さ)は漸次増加している。

Fig. 6 は Waspaloy を溶融  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  中 1373K で 18 ks (A)、36 ks (B)、54 ks (C)、72 ks (D)、高温腐食した後の試料断面の光学顕微鏡組織である。断面微視組織は Ni-20%Cr のそれと類似した形態を示すが、Waspaloy に生成するスケールは成長がかなり遅い傾向がある。なお、実用合金の Waspaloy は Ni-20%Cr 合金に比べて結晶粒径がかなり小さい特徴がある。

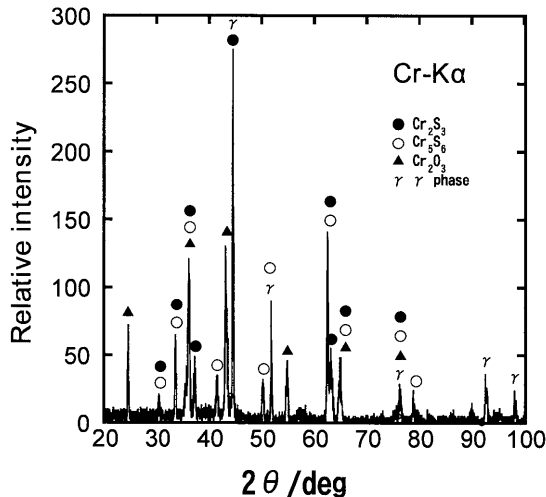


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of the scale on the Ni-20%Cr alloy hot-corroded at 1273K for 72 ks in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

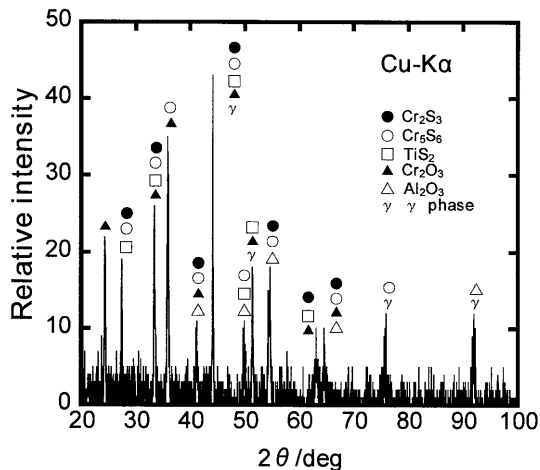


Fig. 8. X-ray diffraction pattern of the scale on the Waspaloy hot-corroded at 1273K for 72 ks in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

断面組織観察は1273K, 1473Kで腐食した合金についても実施したが、両合金ともサブスケールの成長は低温では遅く、高温では速くなることを示した。いずれの温度においてもWaspaloyはNi-20%Cr合金に比較してスケールの成長が遅い傾向が認められた。

### 3.2 腐食生成物の解析

Fig. 7はNi-20%Cr合金に生成したサブスケールのX線回折結果である。サブスケールはCr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Cr<sub>5</sub>S<sub>6</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から構成されていることがわかる。Niの酸化物および硫化物は全く検出されない。

Fig. 8はWaspaloyに生成したサブスケールのX線回折結果である。構成元素の種類が多いWaspaloyのサブスケールはTiS<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Cr<sub>5</sub>S<sub>6</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から構成されていることがわかる。

大気中のNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>による高温腐食では、いずれの合金においても高温硫化の進行とともに、高温酸化も平行して進行することを示した。なお、X線回折結果からは各相の生

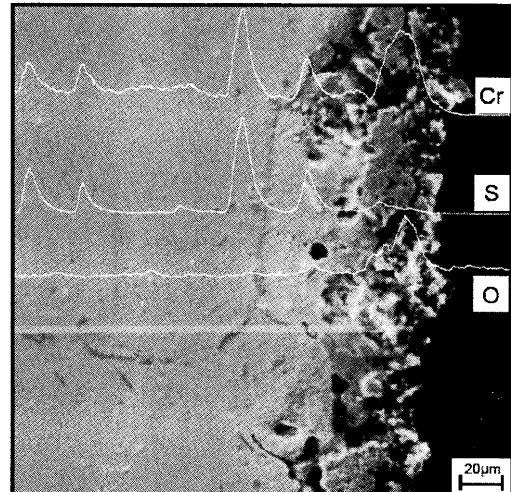


Fig. 9. Concentration profiles of Cr, S and O across the Ni-20%Cr alloy hot-corroded at 1273K for 108 ks in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

成量について定量的な考察はできなかった。

同様の解析を1273K, 1473Kで高温腐食した際に生成したスケールについても行ったが、両合金ともに生成相の種類に腐食温度の相違に基づく本質的な相違は認められなかった。

八鍬ら<sup>9)</sup>によると、N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S雰囲気によるWaspaloyの高温腐食ではNi<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, Ni<sub>7</sub>S<sub>6</sub>, Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, (Co·Ni·Fe)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, Cr<sub>1-x</sub>SおよびTiS<sub>2</sub>の生成を確認している。本研究のNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>による腐食では既述のようにNiの酸化物および硫化物は全く検出されていない。このような結果は各種金属硫化物の標準生成自由エネルギー<sup>9)</sup>ならびに同酸化物の標準生成自由エネルギー<sup>9)</sup>から予想される結果と矛盾のないものである。

Ni-20%Cr合金を1273Kで108ks高温腐食した試料断面のSEMによる二次電子像およびCr, S, Oの特性X線による線分析の結果をFig. 9に示す。生成したスケールは合金内部の粒界および粒内の灰色の生成物と、合金表面近傍の灰黒色の生成物の2種類から成ることがわかる。中央下白線部をCr, S, Oについて線分析した結果によると、CrとSの分布から粒界および粒内の生成物はCrの硫化物であることが確認できる。合金表面近傍の生成物はCr, Oの濃度が高いことからCrの酸化物であることが確認できる。この結果とX線回折の結果を総合すると、合金表面近傍の灰黒色の生成物はCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であり、粒界あるいは粒内のサブスケールを構成する灰色の化合物はCr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Cr<sub>5</sub>S<sub>6</sub>のいずれかであるといえる。サブスケールを構成するCr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>とCr<sub>5</sub>S<sub>6</sub>は互いに類似しており、EPMAによる形態観察と組成分析からは区別することは困難であった。

Fig.10はWaspaloyを1273Kで72ks高温腐食した試料断面のEPMAによる二次電子像およびAl, Co, Cr, Mo, Ni, O, SおよびTiの特性X線像を示したものである。未反応の合金

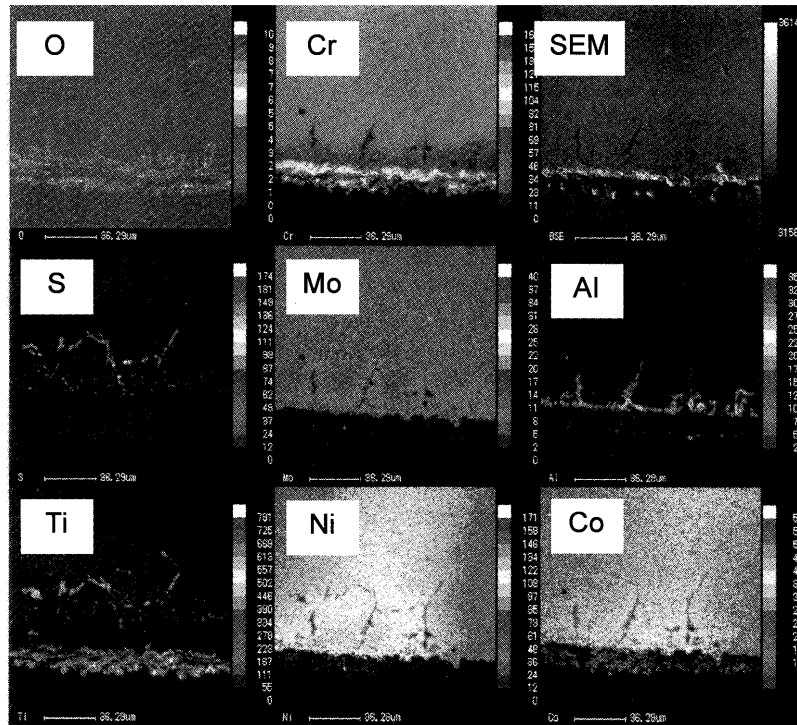


Fig. 10. Secondary electron image and the characteristic X-ray images of a cross section of the Waspaloy hot-corroded at 1273K for 72 ks in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

部ではNi, Coが高濃度に検出され、これらが合金部を構成していることを示している。Crも合金の主要成分であるが、スケール成分との相違を明確にするため、ここでは感度を下げて表示してある。合金中のサブスケールは、先端部、中央部、下部で構成相が異なっている。サブスケールの先端にある粒界のスケールではTi, Sが高濃度に検出されTiの硫化物が形成されていることを示している。中央部ではAl, Oが高濃度に検出され、粒界に沿って、あるいは外部スケール近傍の粒内ではAlの酸化物を生成していることを示している。同スケールの下部および外部スケール近傍の粒内ではCr, Oが高濃度に検出されることからCrの酸化物を生成していることを示している。また、Crの酸化物は外部スケールをも構成していることを示している。TiとCoは外部スケールのCr酸化物が存在する位置で多く検出されるものの、X線解析では両者の酸化物が検出されないことから、Crの酸化物中に固溶している可能性がある。Moは粒界スケール近傍の合金中に濃化している。X線回折の結果と総合すると、サブスケールを形成するTiの硫化物は $\text{TiS}_2$ 、同中央部を形成するAlの酸化物は $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、サブスケールの下部および外部スケールを形成するCrの酸化物は $(\text{Cr} \cdot \text{Co} \cdot \text{Ti})_2\text{O}_3$ であるといえる。

S. Zhaoら<sup>10)</sup>はWaspaloyと類似のNi基合金Inconel 740 (Ni-24Cr-20Co-1.8Nb-1.6Ti-0.8Al-0.5Mo-1Fe)を $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 膜で被覆して1123~1223Kで高温腐食している。彼らはInconel 740上の外部スケールには $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Co}, \text{Ni})\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ 、また、合金内部のスケールにはCrとTiの硫

化物の形成を報告しており、本研究結果とは多少の違いがある。これはWaspaloy中のCr濃度がInconel 740よりも低い上に、本研究の腐食温度が1273~1473Kと高く、腐食環境が過酷であったためにサブスケールの中まで酸化が進み、硫化物のみではなく、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を形成したものと考えられる。また、Inconel 740の表面では黄色の $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ の生成を確認しているが、本研究のWaspaloyでは生成は確認されていない。これも本研究の腐食温度が高いために蒸気圧の高い $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ は蒸発飛散してしまった可能性がある。

本研究のX線回折では外部スケールに $\text{Al}_2\text{O}_3$ を検出していないが、Fig.10では外部スケールにAlをわずかに検出していることから、生成していないというよりも、生成量が少なくてX線回折では検出されなかったものと思われる。なお、本研究で述べた $(\text{CrCoTi})_2\text{O}_3$ の生成はInconel 740で確認されている $(\text{CoNi})\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ とは同種のものであるのかも知れない。

### 3.3 サブスケールの成長速度

Ni-20%Cr合金およびWaspaloyのサブスケールの厚さ( $h$ )と腐食時間( $t$ )の両対数の関係を調査したところ、両合金共にいずれの温度でも $\log(t)$ と $\log(h)$ の間にはほぼ直線関係が成立し、前者の勾配は0.57~0.81、後者のそれは0.38~0.59となり、0.5に近い値を得た。サブスケールの成長はいずれも放物線則に従うと推測される。

Fig.11はNi-20%CrおよびWaspaloyで生成したサブスケールの厚さと硫化時間の平方根の関係を示したものであ

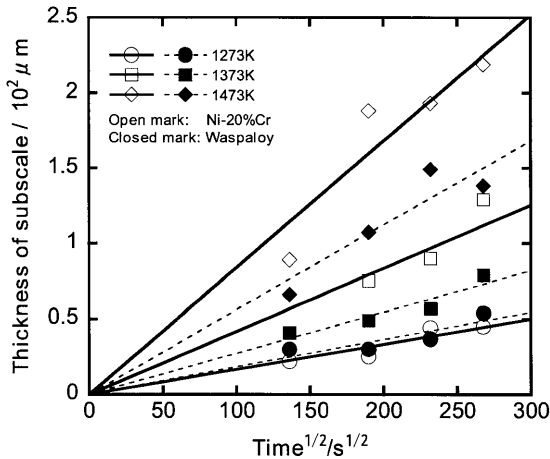


Fig. 11. Relations between the thickness of subscale and square root of hot-corroding time at various temperatures.

る。実線はNi-20%Cr合金、破線はWaspaloyを示し、丸、四角、菱形印はそれぞれ1273K、1373K、1473Kの結果である。いずれの合金、温度でも、サブスケールの厚さと腐食時間の平方根の間にはほぼ直線関係があり、拡散律速を示唆する放物線則が成立していることを示している。両合金とも、高温ほどサブスケールの成長速度は増加している。1273Kでは両合金のサブスケールの成長速度に差はほとんどないが、高温ほど差は大きくなる傾向がある。Ni-20%Cr合金に比べ、Waspaloyのサブスケールの成長はかなり抑制されている。

サブスケールの成長速度が拡散律速を示唆する放物線則に従ったことから、Fig.11の各直線の勾配から成長速度定数 $k$ を求め、アレニウスプロットした結果をFig.12に示す。白丸印はNi-20%Cr合金の結果、黒丸印はWaspaloyの結果である。いずれの合金もアレニウスプロットはそれぞれ一本の直線で近似できることを示している。サブスケールの成長速度が、アレニウス式 $\{k=k_0 \exp(-E/RT), k_0: \text{定数}, R: \text{気体定数}, T: \text{絶対温度}, E: \text{活性化エネルギー}\}$ で表されるとき、成長の見掛けの活性化エネルギー $E$ を求めたところ、Ni-20%Cr合金で273 kJ/mol、Waspaloyで177 kJ/molを得た。

### 3.4 サブスケールの立体構造

Fig. 4~6およびFig. 9, 10では、高温腐食した各合金の断面組織から、スケールの形態を観察してきた。しかし、これではこれまでの多くの研究者による報告と同じように、結晶粒界や粒内に3次元に発達したサブスケールの立体構造を把握するには限界がある。そこで、本研究で開発した有機溶媒系溶解法を用いて合金中のサブスケールの立体構造を現出させることにした。

Fig.13は1373Kで360 ks高温腐食したNi-20%Cr合金を有機溶媒系溶解法を用いて現出させたサブスケールの立体構造を示すSEM像である。Aでは合金部が完全溶解前のスケール近傍の構造を示しており、写真左上、右上、右下に未溶解の合金部が残っている。合金内部から粒内硫化物と

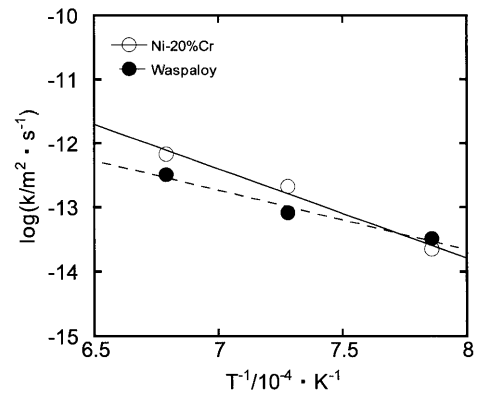


Fig. 12. Arrhenius plots of parabolic rate constants for subscale formation.

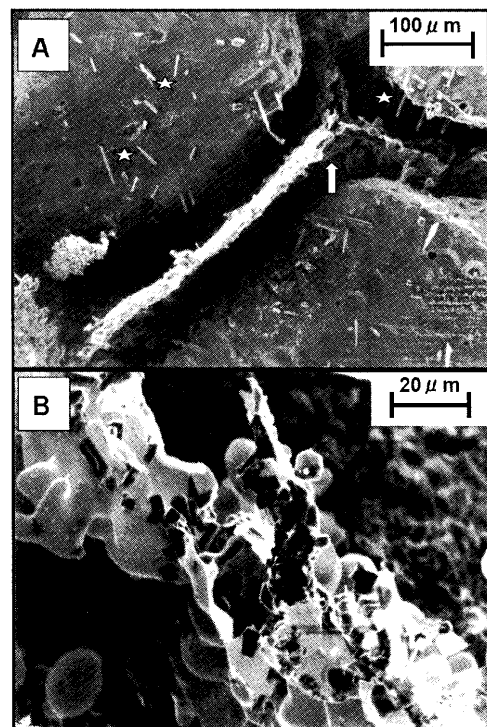


Fig. 13. SEM images of the subscale obtained from the Ni-20%Cr alloy hot-corroded at 1373K for 360 ks in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

思われる長さ50 μmほどの針状の生成物(星印)が多数露出している。合金が完全に溶解した部分では、粒界に沿って硫化物、酸化物と思われる生成物(矢印)が薄い壁を形成して露出している。BのSEM像は粒界の生成物の先端部を高倍率で観察したものである。生成物の3次元形態が鮮明に観察できる。粒界の生成物は相互に連結して壁を形成する灰白色の相と、その先端部で互いに孤立した角ばった粒子状の暗黒色の相から構成されていることを示している。前者は酸化物(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、後者は硫化物(Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Cr<sub>3</sub>S<sub>6</sub>)と考えられる。

Fig.14はNi-20%Cr合金について、Fig.13の上段のSEM像と同じ領域をEPMAを用いてCr, Ni, O, Sについて、面分析した結果である。未溶解の合金部ではNiが高濃度に存

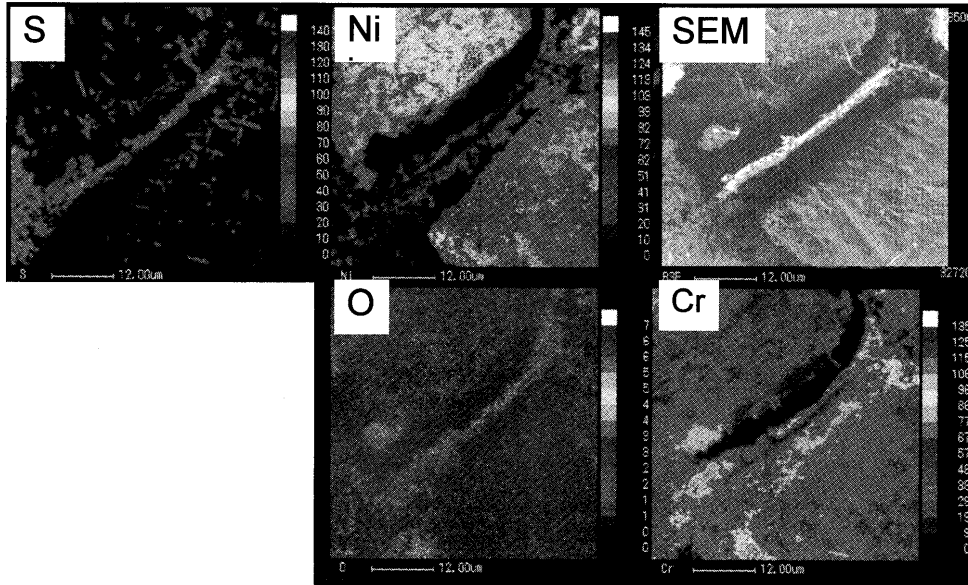


Fig. 14. SEM image and the characteristic X-ray images obtained from the Ni-20%Cr alloy hot-corroded at 1373K for 360 ks in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . The dissolution was interrupted before it was completed.

在している。SとCrは粒内の針状の生成物および粒界に沿って生じた生成物の先端で濃度が高くなっている。X線回折結果と総合すると両生成物はいずれも $\text{Cr}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Cr}_5\text{S}_6$ と考えられる。Oは粒界のスケールで検出され、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を形成していることがわかる。

Fig.15は1373Kで720ks硫化したWaspaloyを有機溶媒系溶解法により現出させたサブスケール近傍のSEM像である。上半分には未溶解の合金部が残存し、下半分は合金が完全溶解した組織である。合金粒内には粒内硫化物と思われる針状の生成物(星印)が多数認められ、合金部の粒界には硫化物、酸化物(矢印)と思われる生成物が露出している。

Fig.16はWaspaloyについて、Fig.15のSEM像と同じ領域をEPMAを用いてAl, Co, Cr, Mo, Ni, O, S, Tiについて、面分析した結果である。未溶解の合金部ではNiが高濃度に検出される。SとCrは粒内の針状の生成物と粒界上の化合物で濃度が高くなっている。他にCrは合金が完全に溶解した部分でも多く検出され、Oの分布と良い対応があることから、大部分は $\text{Cr}_2\text{O}_3$ で存在することを示している。X線回折結果と総合すると合金内部の針状の生成物は $\text{Cr}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Cr}_5\text{S}_6$ であるといえる。Alは粒界や粒内の化合物相で検出され、Oの分布と対応があり、酸化物を形成していることを示している。Tiは検出量が少なく、この結果から判断できない。

Fig.17は1373Kで180ks硫化したNi-20%Cr合金(A, B)およびWaspaloy(C)からカーボン抽出レプリカ法により抽出した針状の粒内生成物のTEM像である。形態的にはほとんど相違は認められないが、制限視野電子回折によると、A, B, Cの抽出物はそれぞれ $\text{Cr}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Cr}_5\text{S}_6$ 、 $\text{TiS}_2$ であることを示した。いずれもX線回折の結果と矛盾しない生成物であ

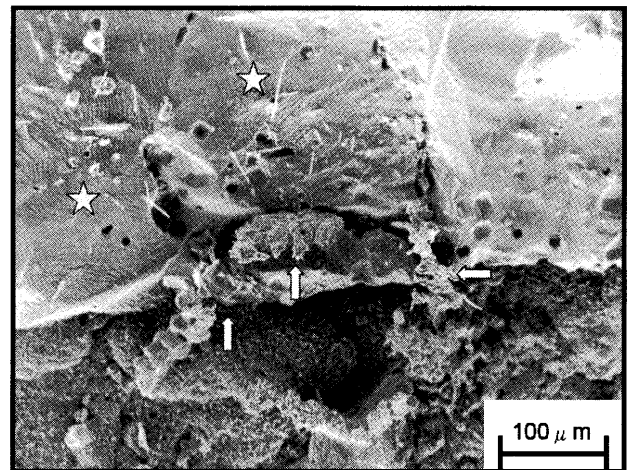


Fig. 15. SEM image of the subscale obtained from the Waspaloy hot-corroded at 1373K for 720 ks in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

る。本研究では数多くの針状生成物のTEM観察と制限視野電子回折像を解析したがいずれも生成物は形状の酷似した $\text{Cr}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Cr}_5\text{S}_6$ 、 $\text{TiS}_2$ (Waspaloyでのみ検出)であった。

ところで高温腐食したNi-20%Cr合金、Waspaloyは、これまで著者らが高温酸化実験で報告したFe-36%Ni系<sup>8)</sup>、41%Fe-39%Ni-13%Co系<sup>11)</sup>、Fe-Si系合金<sup>12)</sup>とは著しく異なり、いずれもサブスケール先端の硫化物は粒子間相互の連結性に乏しく、有機溶媒系溶解法で溶解すると母材の溶出と共にスケールの一部が溶液中に脱落し、元の形状を十分に留めない傾向が認められた。このような腐食性生物の立体構造の観察にはさらなる工夫が必要と思われる。

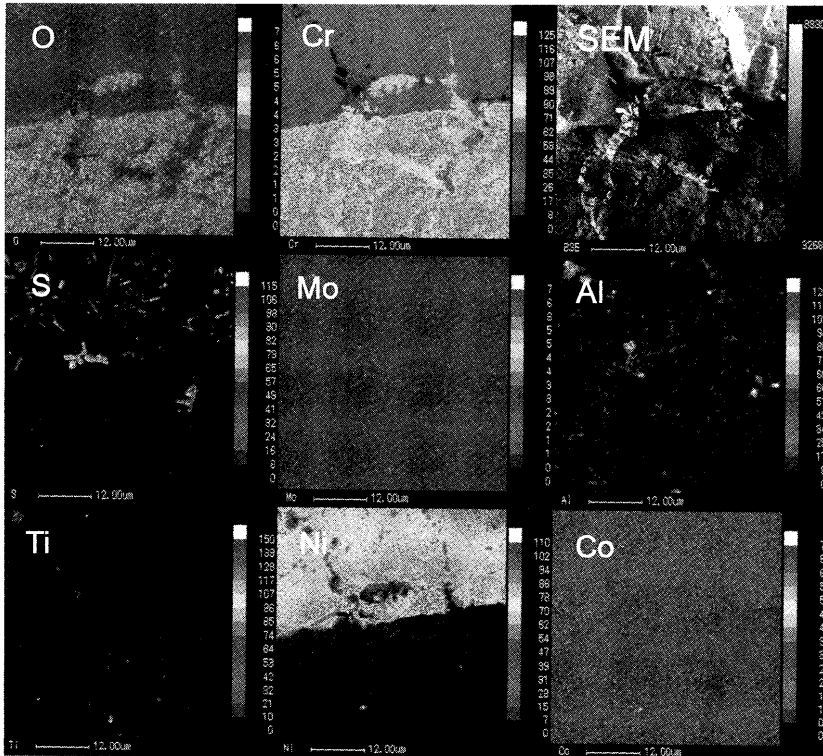


Fig. 16. SEM image and the characteristic X-ray images obtained from the Waspaloy hot-corroded at 1373K for 720 ks in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The dissolution was interrupted before it was completed.

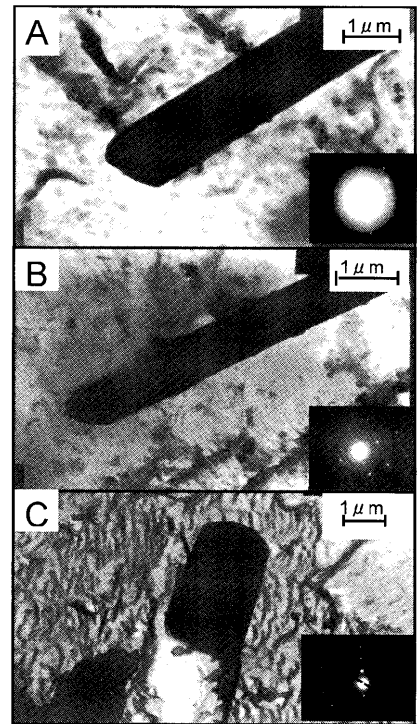


Fig. 17. TEM images of the needle-shaped extracts obtained from the Ni-20%Cr alloy (A and B) and the Waspaloy (C) hot-corroded at 1373K for 180 ks. (A) Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, (B) Cr<sub>5</sub>S<sub>6</sub>, (C) TiS<sub>2</sub>.

#### 4. 結言

Waspaloyおよびその基本合金のNi-20%Cr合金について、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を用いた熔融塩腐食で生成したスケールを光学顕微鏡およびSEM, EPMA, X線回折, 有機溶媒系溶解法, TEMを用いて組織や形態を調査して以下の結論を得た。

(1) 高温腐食によって、合金表面に外部スケール、内部にサブスケールを形成した。Ni-20%Cr合金の前者は主にCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、後者はCr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Cr<sub>5</sub>S<sub>6</sub>と少量のCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から構成された。また、Waspaloyの前者は(Cr·Co·Ti)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、後者はTiS<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Cr<sub>5</sub>S<sub>6</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および(Cr·Co·Ti)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から構成された。

(2) Ni-20%Cr合金およびWaspaloyのサブスケールの成長は、拡散律速を示唆する放物線則に従った。Waspaloy中のサブスケールはNi-20%Cr合金のそれと比べて、成長が抑制される傾向があった。成長の見掛けの活性化エネルギーとして、それぞれ、177 kJ/molと237 kJ/molを得た。

(3) 硫化物、酸化物から成るサブスケールの立体構造を観察するために有機溶媒系溶解法を開発した。本合金系には臭素-臭化セチルピリジニウム-アセトニトリル系有機溶媒系溶液が適合した。

(4) 開発した有機溶媒系溶解法を用いて、硫化物、酸化物から成るサブスケールの立体構造を明らかにした。合金の粒界には相互に連結性のある粒子からなる酸化物(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>あるいはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、(Cr·Co·Ti)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (後二者はWaspaloyに

おいてのみ))と、表面が平滑で連結性に乏しい粒子から成る硫化物(Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Cr<sub>5</sub>S<sub>6</sub>)を生成し、合金粒内には、針状の硫化物(Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Cr<sub>5</sub>S<sub>6</sub>、TiS<sub>2</sub> (Waspaloyにおいてのみ))を生成した。

(5) 高温腐食によるサブスケールの構造は、高温酸化によるそれと比較してスケール相互の結合性に乏しく、有機溶媒系溶解法を用いても溶解時にスケールの形状が維持され難く、元の形状を十分に留めない傾向があった。

本研究は日本学術振興会平成13年度科学研究費補助金(基板研究(C))および(社)日本鉄鋼協会第12回鉄鋼研究振興助成を受けて実施された。ここに記して謝意を表する。

#### 文 献

- 1) J.I.Federer: *Ind. Heat.*, (1987), July, 32.
- 2) N.Gladys and V.Laura: *Surf. Coat. Technol.*, **120-121** (1999), 145.
- 3) M.Yoshihara, O.Miyakawa, H.Mizuno and H.Fujishiro: *J. Jpn. Inst. Met.*, **50** (1986), 40.
- 4) H.Yakuwa, M.Miyasaka and T.Narita: Proc. 13th Int. Corrosion Cong., No. 288, Melbourne, (1996).
- 5) H.Yakuwa, M.Miyasaka and T.Narita: *Zairyou-to-Kankyo*, **48** (1999), 299.
- 6) H.Yakuwa, M.Miyasaka, C.Fang and T.Narita: Proc. 14th Int. Corrosion Cong., No. 56, Cape Town, (1999).
- 7) H.Yakuwa, M.Miyasaka, S.Nakahama, T.Ohno and T.Narita: High Temperature Corrosion and Protection 2000, Rusutsu, (2000), 149.
- 8) K.Kusabiraki, Y.Nakao, K.Sakuradani and S.Saji: *Mater. Trans., JIM*, **62** (1998), 1151.
- 9) 金属材料の高温酸化と高温腐食, 22, 24, 腐食防食協会編, 丸善, (1982).
- 10) S.Zhao, X.Xie and G.D.Smith: *Surf. Coat. Technol.*, **185** (2004), 178.
- 11) K.Kusabiraki and Y.Nakao: *Mater. High Temp.*, 18(s) (2001), 63.
- 12) K.Kusabiraki, R.Watanabe, T.Ikehata, M.Takeda, T.Onishi, X.P.Guo and H.Anada: *Tetsu-to-Hagané*, **93** (2007), 309.