日本金属学会誌 第 49 巻 第 4 号 (1985) 273-278

Ni-Cr 合金の Na_2SO_4 -NaCl 混合塩による高温腐食*

品田 豊** 小林紀夫*** 西 義澈**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 4 (1985), pp. 273-278

Hot Corrosion of Ni-Cr Binary Alloys Induced by Na_2SO_4 -NaCl Mixtures

Yutaka Shinata**, Hisao Kobayashi*** and Yoshizumi Nishi**

The effect of the salt composition on the Na_2SO_4 -NaCl induced hot corrosion of Ni-5Cr, -10Cr and -20Cr binary alloys was examined by modified coating test in still air in a temperature range from 1173 to 1373 K. The corrosion loss and the depth of penetration were measured, and the role of NaCl in corrosion by Na_2SO_4 and the effect of chromium content on corrosion of nickel were discussed.

Corrosion losses of Ni-Cr alloys showed the smallest values at 100% Na_2SO_4 and increased gradually with increasing NaCl content, then indicated a maximum value at 100% NaCl, with the exception of Ni-5Cr alloys at higher temperatures. Corrosion loss of the Ni-5Cr alloy at 1373 K was very large at Na_2SO_4 -rich salt compositions and decreased with increasing NaCl content. This behavior was very similar to that of pure nickel.

The total depth of penetration of Ni-Cr alloys increased with increasing NaCl content and had maximum values at the salt compositions of 50-75% NaCl. Addition of NaCl to Na_2SO_4 accelerated internal penetration. In an internal penetration layer, there existed chromium sulfides only in grain boundaries at 100% Na_2SO_4 , and chromium sulfides particles also dispersed within grains at Na_2SO_4 -NaCl mixtures.

Corrosion products were composed of NiO, Cr_2O_3 and NiCr_2O_4 , and NiO increased in quantity with NaCl content. NaCl promoted spalling of scales.

At Na_2SO_4 -rich salt compositions, an addition of chromium markedly suppressed accelerated oxidation of nickel, but it became less effective with increasing NaCl content. While chromium addition was still effective even at 75% NaCl mixture, no effect was obtained at 100% NaCl.

(Received September 17, 1984)

Keywords: hot corrosion, nickel-chromium alloy, sodium sulfate, sodium chloride, molten salt

I. 結 言

Ni 基耐熱合金がガスタービンやジェットエンジンのタービン部材として用いられる場合、 Na_2SO_4 が溶融付着することによる腐食が問題となる。そのため Na_2SO_4 による耐熱合金の高温腐食の研究が数多く行なわれており⁽¹⁾、また NaCl の存在が Na_2SO_4 による腐食を促進するといわれていること⁽²⁾⁽³⁾ から、 Na_2SO_4 -NaCl 混合塩による高温腐食の研究もいくつか行なわれている⁽³⁾⁻⁽⁶⁾。それらの研究の多くは実用合金の高温耐食性評価を目的としており、また混合塩による高温腐食挙動は非常に複雑で、合金中の添加元素の影響や NaCl の役割なども未だ良く知られていない。

著者らは、単純な合金組成の試料について Na_2SO_4 -NaCl 混合塩による高温腐食現象を正確に把握し、各添加元素の

効果を順次分類していこうという立場で研究を進めており、先に Ni 基耐熱合金のベース金属である純 Ni の結果について報告した⁽⁹⁾。本研究ではそれにひき続き、主要添加元素である Cr を加えた場合について同様な実験を行ない、高温腐食における NaCl の役割や Ni の腐食に対する Cr 添加の影響を調べた。Cr の添加が硫化環境中においても高温耐食性を改善することはすでに知られている⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾ が、その効果が塩組成とどのような関係にあるのか、また Cr 量とともにどう変化するのかを純 Ni の結果と比較して明らかにすることを本研究の目的とした。

II. 実 験

1. 実験試料

供試材は市販の工業用純 Ni および Ni に Cr を 5%

** 秋田大学鉱山学部 (Department of Metallurgy, Mining College, Akita University, Akita)

*** 秋田大学大学院生、現在：日本鋼管株式会社京浜製鉄所 (Graduate Student, Akita University, Akita. Present address: Keihin Works, Nippon Kokan K.K., Kawasaki)

* 1981 年 11 月日本金属学会京都大会および 1982 年 4 月日本金属学会東京大会に一部発表

10% および 20% 添加した 3 種類の Ni-Cr 合金を用いた。これらの合金は Cr のみの効果を明確にするために、真空溶解を行って Si, Mn の量をできるだけ低くした。それらの化学成分をまとめて純 Ni とともに Table 1 に示す。純 Ni は焼きなまし材をそのまま、Ni-Cr 合金は熱間圧延焼きなまし材を固溶化熱処理後油冷して使用した。加熱条件は 5Cr 合金では 1273 K で、10Cr および 20Cr 合金では 1323 K で 7.2 ks であるが、これらは結晶粒界の炭化物が固溶して認められなくなる条件である。

試料は 9 mm × 9 mm × 5 mm に切断後、全面を 400 番まで研摩した。その後試料の寸法および重量を正確に測定し、エチルアルコールで脱脂、洗浄して腐食実験に供した。

Table 1 Chemical composition of specimens (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
Ni	0.01	0.06	0.26	—	0.002	0.01	99.6	—
Ni-5Cr	0.05	0.02	0.02	0.001	0.001	0.02	bal.	4.95
Ni-10Cr	0.06	0.01	0.02	0.001	0.001	0.01	bal.	10.24
Ni-20Cr	0.01	0.03	0.04	0.003	0.003	0.02	bal.	19.75

2. 高温腐食試験法

高温腐食実験は 1173~1373 K の温度範囲で擬似塗布試験法で行った。供給した塩量は Ni が 50 mg, Ni-Cr 合金は 75 mg であり、塩組成は NaCl の重量比で 0 から 100% まで変化させた。これらの方法の詳細については前報⁽⁹⁾⁽¹³⁾に述べてある。

3. 腐食量の評価

腐食量の評価は前報⁽⁹⁾⁽¹³⁾と同じように腐食減量と全浸透深さの両者で行った。腐食後の試験片は純 Ni, Ni-5Cr, 10Cr 合金は溶融塩電解法⁽¹⁴⁾により、また Ni-20Cr 合金は過マンガン酸カリウム煮沸法⁽¹⁴⁾で脱スケールを行い、単位面積あたりの腐食減量を算出した。

腐食減量を測定した後試験片を縦に切断し、断面を研摩した後に王水+酢酸の混合液を用いて基地の粒界が見えない程度に軽くエッチングした。これによって界面近傍のエッチングされやすい部分とほとんどエッチングされない部分とに分かれるが、その時の前者を内部浸透層とし、内部浸透深さとスケールとなって失われる腐食層の深さの和を全浸透深さとして測定した。

また腐食生成物を X 線回折により同定し、EPMA により試料断面での内部浸透層を調べた。

III. 実験結果および考察

1. 腐食減量の塩組成依存性

Fig. 1 に Ni-5Cr 合金の腐食減量の塩組成依存性を、試験温度をパラメーターとして示す。1173 K の腐食減量は 100% Na₂SO₄ で最も小さく、NaCl 量の増加とともに徐々

Fig. 1 Effect of salt composition on corrosion loss of Ni-5Cr alloy tested for 57.6 ks in Na₂SO₄-NaCl mixtures.

Fig. 2 Effect of salt composition on corrosion loss of Ni-20Cr alloy tested for 57.6 ks in Na₂SO₄-NaCl mixtures.

に増加して、100% NaCl で最大となっている。1273 K でもほぼ同様の塩組成依存性を示しているが、1373 K になると塩組成依存性は全く逆になる。これは Na₂SO₄ の多い塩組成での腐食減量が 1273 K 以下の場合よりも急激に増加するためである。

Fig. 2 には Ni-20Cr 合金の腐食減量の塩組成依存性を示す。この場合には全温度で 100% Na₂SO₄ で最小の腐食減量を示し、NaCl 量の増加とともに徐々に増加して 100% NaCl で最大になっている。データにばらつきはあるが、温度が高くなるほど、腐食減量は大きくなる傾向がある。

Ni-10Cr 合金の場合には、1273 K 以下では 20Cr 合金と同じ塩組成依存性であるが、1373 K になるとその温度での 5Cr と 20Cr 合金の中間的な挙動をとる。

2. 全浸透深さの塩組成依存性

Fig. 3 に 1173~1373 K における Ni-5Cr 合金の全浸透

深さの塩組成依存性を示す。これによると 1173 K や 1273 K では、NaCl 量の増加とともに全浸透深さは徐々に増加して 50% 付近で最大値を示し、その後 NaCl 量が増すと減少して 100% NaCl で最小になる。温度が高くなると全浸透深さは大きくなるが、1373 K の場合 100% Na_2SO_4 や 10% NaCl 混合塩における増加がとくに著しく、複雑な塩組成依存性となる。

Fig. 4 は Ni-20Cr 合金の結果である。1173 K や 1273 K では 5Cr 合金の場合と同様 NaCl 量の増加とともに全浸透深さは徐々に増加し、NaCl 50~75% で極大値を示している。1373 K でも NaCl 量の増加とともに全浸透深さが増大する傾向は 1273 K 以下と同様であるが、この場合には 100% NaCl で最大値を示している。全浸透深さとして測定される値の中でスケールとして失なわれる部分の割合は非常に小さく、そのほとんどが後述するような内部浸透層である。100% NaCl による腐食では実際の内部浸透はほとんどないが、腐食減量が大いことおよびスケールと母合金界面の凹凸の程度が大いことの影響が現われて全浸透深さを大きくしている。この影響は 1373 K でとくに大きく、その点を考慮するといずれの温度でも内部浸透深さは

50~75% NaCl で極大値を示すといえる。また 20Cr 合金では温度が高くなると極大値が低下する傾向がある。これは実用合金でも観測されており⁽¹³⁾、蒸気圧の高い NaCl の蒸発速度が高温で大きく NaCl の内部浸透を促進する効果が小さくなるためと考えられる。

3. スケールの塩組成依存性

高温腐食生成物を X 線回折で同定した結果では、スケールの主成分は NiO 、 Cr_2O_3 および NiCr_2O_4 という酸化物であり、大気中における合金の酸化反応の場合と同様である。しかし、それらの量比は塩組成や Cr 量によって異なっており、Ni-5Cr の 1373 K の場合以外は、NaCl 量が増すと NiO の量比が多くなり、 Cr_2O_3 や NiCr_2O_4 は逆に減少する傾向がある。スケール量の非常に多い Ni-5Cr 合金の 1373 K の場合には、いずれの塩組成でも腐食生成物の大部分が NiO である。

スケールの組成だけではなく、密着性にも塩組成や Cr 量による特徴が現われる。100% NaCl や NaCl 量の多い塩組成ではスケールの密着性が悪く、非常にはく離しやすい。またそのような塩組成では 5Cr や 10Cr 合金よりも 20Cr 合金のスケールの方が容易にはく離する。

4. 内部浸透層の解析

Fig. 5 に 100% Na_2SO_4 により 1173 K、10.8 ks 腐食した場合の Ni-5Cr 合金の内部浸透層と、その EPMA による線分析結果を示す。写真から、界面に平行に比較的密なスケールの生成と粒界に沿った腐食の進行が認められる。矢印に沿った線分析の結果と、前述の X 線回折の結果を合わせて判断すると、表面のスケールは外層から NiO 、 NiCr_2O_4 、 Cr_2O_3 であり、最下層と粒界侵食部は Cr の硫化物と考えられる。

Fig. 6 に Ni-5Cr 合金を 75% NaCl の混合塩で腐食した場合の結果を示す。内部浸透の深さは 100% Na_2SO_4 の場合と同程度であるが、もろい外層スケールは一部を残して脱落し、しかも地との界面は非常に凹凸が多い。線分析の結果から明らかに浸透層全体が Cr の欠乏層であり、その中に Cr の硫化物が点在している。また Na と Cl も浸透層にやや多く、Ni-20Cr 系の実用合金でも認められた⁽¹³⁾ように NaCl として存在する可能性もある。

以上のように 100% Na_2SO_4 では内部侵食部が粒界に沿っているのに対し、混合塩になると結晶粒内も腐食の影響を受けているのが特徴である。このような内部浸透の基本的な特徴は Cr 量が増しても同様であるが、Cr 量が増すと 100% Na_2SO_4 における粒界侵食が少なくなり、混合塩では脱 Cr 層中に点在する Cr 硫化物が細かく分散するようになる。

5. 純 Ni の腐食挙動との比較

Fig. 7 に 1173 K の場合を例にとり、絶対値を比較しやすいように純 Ni および Ni-Cr 合金の腐食減量の塩組成

Fig. 3 Effect of salt composition on total depth of penetration of Ni-5Cr alloy tested for 57.6 ks in Na_2SO_4 -NaCl mixtures.

Fig. 4 Effect of salt composition on total depth of penetration of Ni-20Cr alloy tested for 57.6 ks in Na_2SO_4 -NaCl mixtures.

Fig.5 Metallographic cross section (back-scattered electron image) and electron microprobe scans for nickel, chromium, sulfur and oxygen across Ni-5Cr alloy tested at 1173 K for 10.8 ks in 100% Na_2SO_4 .

依存性をまとめて示す。純 Ni の腐食減量は、 Na_2SO_4 に混合する NaCl 量の増加とともに減少して 100% NaCl で最小になっている。このような塩組成依存性は Ni-Cr 合金の場合とは逆であり、 Na_2SO_4 の多い塩組成における純 Ni の著しい腐食は 5% 以上の Cr の添加によって抑えられることがわかる。また、Fig.1 に示した 1373 K における Ni-5Cr 合金の腐食減量の塩組成依存性は、純 Ni の場合と非常に類似していることがわかる。したがって高温になると、5% 程度の Cr 添加では純 Ni の Na_2SO_4 による高温腐食を抑えることはできないと考えられる。これは腐食反応の初期に Na_2CrO_4 生成による著しい脱 Cr 反応が起こり、それが高温でとくに著しいためである⁽¹⁵⁾が、この点

Fig.6 Metallographic cross section (back-scattered electron image) and electron microprobe scans for nickel, chromium, sulfur, oxygen, sodium and chlorine across Ni-5Cr alloy tested at 1173 K for 10.8 ks in 25% Na_2SO_4 -75% NaCl mixture.

Fig.7 Comparison of corrosion loss between pure nickel and Ni-Cr alloys tested at 1173 K for 57.6 ks in Na_2SO_4 -NaCl mixtures.

の詳細に関しては別に報告する。

従来、 Cr_2O_3 former 合金は Na_2SO_4 による腐食に強く、

NaCl による腐食に弱いという報告もある⁽¹⁶⁾。しかし本実験の結果から、100% Na_2SO_4 が最小で NaCl 量とともに単調に増加していくという腐食減量の塩組成依存性は、15%以上の Cr を含む Cr_2O_3 former 合金のみならず Ni-Cr 2 元合金の特徴であるといえる。したがっていくつかの実用合金で報告されているような、特定の塩組成で最大の腐食量を示すという結果⁽²⁾⁽¹⁷⁾は Cr 以外の添加元素の影響と判断される。

Fig. 8 には 1173 K で 57.6 ks 腐食した場合の純 Ni および Ni-Cr 合金の全浸透深さの塩組成依存性をまとめて示す。これによると 10Cr や 20Cr 合金は純 Ni と挙動が全く異なるが、5Cr 合金の挙動は純 Ni に類似している。しかし、全浸透深さの大部分を占める内部浸透層の構造まで考慮すると純 Ni と Ni-Cr 合金では大きな違いがある。すなわち混合塩の内部浸透層が、純 Ni の場合 $\text{Ni-Ni}_3\text{S}_2$ 共晶と考えられる S の浸透層だったのに対し、Ni-Cr 合金では

脱 Cr 層中に Cr 硫化物が点在する構造であった。

以上のように、腐食減量および内部浸透のいずれで判断しても Na_2SO_4 -NaCl 系における純 Ni と 5% 以上の Cr を含む Ni-Cr 合金の腐食挙動は全く異なると考えられる。

6. 純 Ni の腐食に対する Cr 添加の影響

Fig. 9 は 1173 K, 57.6 ks における腐食減量ならびに全浸透深さを塩組成をパラメーターとして Cr 量で整理したものである。100% Na_2SO_4 における純 Ni の大きい腐食減量は、5%Cr の添加により著しく抑えられ、その効果は Cr 量とともに徐々に増加している。このような Cr 添加の効果は NaCl 量が増すとともに低下するが、75%NaCl の混合塩でも Cr の効果は明らかに認められる。全浸透深さに対しても 100%NaCl の場合を除いて Cr 添加の有効性は明らかである。以上のように腐食減量、全浸透深さのいずれで評価しても 100% Na_2SO_4 から 75%NaCl 混合塩までの広い塩組成範囲にわたり Cr 添加の効果はあるが、5%Cr ではやや不足で、完全な耐食性を期待する場合には 10%以上が望ましいと考えられる。

100%NaCl の場合には Cr 添加の効果は全くないが、これは Cr 自身が NaCl による高温腐食に非常に弱いため⁽¹⁸⁾と推定される。

IV. 結 言

Ni 基耐熱合金をガスタービンやジェットエンジンのタービンプレードに用いる場合に問題となる高温腐食の基礎研究として、Ni-Cr 合金の Na_2SO_4 -NaCl 混合塩の腐食挙動を広い塩組成範囲にわたって調べ、NaCl の役割や Ni に対する Cr 添加量の影響を調べた。得られた結果をまとめると次のとおりである。

(1) Ni-Cr 合金の腐食減量は 100% Na_2SO_4 が最小で

Fig. 8 Comparison of total depth of penetration between pure nickel and Ni-Cr alloys tested at 1173 K for 57.6 ks in Na_2SO_4 -NaCl mixtures.

Fig. 9 Effect of chromium content on corrosion loss and total depth of penetration of pure nickel tested at 1173 K for 57.6 ks.

NaCl 量とともに徐々に増加し、100%NaCl で最大になる。このような塩組成依存性が Ni-Cr 合金の特徴で、純 Ni の場合とは全く逆である。ただし、Cr 量の少ない Ni-5Cr 合金では高温になると純 Ni と類似した塩組成依存性を示すことがある。

(2) Ni-Cr 合金の全浸透深さは NaCl 量の増加とともに増加し、50~75%NaCl の塩組成で最大値を示す。全浸透深さの大部分は内部浸透深さであり、したがって NaCl は Ni-Cr 合金の内部浸透を促進する。

(3) 内部浸透層は 100%Na₂SO₄ では粒界に沿って Cr の硫化物が、また混合塩では脱 Cr 層中に Cr の硫化物が点在する構造である。したがって NaCl は、Na₂SO₄ による内部浸透を粒界侵食から粒内侵食に変化させる。

(4) Ni-Cr 合金のスケールは主として NiO, Cr₂O₃, NiCr₂O₄ からなるが、NaCl 量が増すとスケール中の NiO 量比が増加する。また NaCl はスケールを非常にはく離しやすくする。

(5) 腐食減量および全浸透深さのいずれかで評価しても純 Ni の Na₂SO₄ による加速酸化は 5% 以上の Cr 添加により著しく抑えられ、その効果は Cr 添加量の増加とともに徐々に増大する。また Cr の効果は NaCl 量の増加とともに小さくなるが、75%NaCl の混合塩でも明らかに認められる。100%NaCl による腐食では Cr の効果は全くない。

本究研の一部は昭和 57, 58 年度文部省科学研究費一般研究(C)によった。付記して関係各位に深く感謝する。また実験試料を提供していただいた大同特殊鋼㈱研究開発本

部中央研究所ならびに実験に御協力いただいた高橋純一工学士に対し、厚く謝意を表する。

文 献

- (1) J.Stringer : MCIC 72-08(1972).
- (2) H.Lewis and R.A.Smith : 1st ICMC, Butterworths, (1962), p.202.
- (3) D.M.Johnson, D.P.Whittle and J.Stringer : Corros. Sci., **15**(1975), 721.
- (4) Y.Bourhis and C.St.John : Oxid. Met., **9**(1975), 507.
- (5) D.W.McKee, D.A.Shores and K.L.Luthra : J. Electrochem., **125**(1978), 411.
- (6) 鬼沢賢一, 近崎充夫, 添野 浩: 鉄と鋼, **68**(1982), 130.
- (7) 中森正治, 原田良夫: 防食技術, **31**(1982), 202.
- (8) 武井 厚, 内野 勉, 新居和嘉, 山崎道夫: 防食技術, **31**(1982), 218.
- (9) 品田 豊, 小林紀夫, 西 義澈: 日本金属学会誌, **49**(1985), 267.
- (10) R.Viswanathan : Corrosion, **24**(1968), 359.
- (11) J.J.Walters : Tech. Rep. AFML-TR-67-297, (1967).
- (12) 吉葉正行, 宮川大海, 藤代 大: 鉄と鋼, **67**(1981), 996.
- (13) 西 義澈, 品田 豊, 荒木洋一: 鉄と鋼, **69**(1983), 1198.
- (14) 学振第 123 委員会: 学振 123 委研究報告, **14**(1973), 253.
- (15) 品田 豊, 西 義澈: 日本金属学会講演概要, (1984・4月), p.344.
- (16) 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), 811.
- (17) 宮川大海, 吉葉正行: 防食技術, **31**(1982), 412.
- (18) 品田 豊, 西 義澈: 日本金属学会講演概要, (1983・10月), p.445.