Ni-20Cr 合金の Na_2SO_4 -NaCl 混合塩による高温腐食に及ぼす Ti の影響*

品 田 豊** 西 義 澈**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 50, No. 3 (1986), pp. 315-319

Effect of Titanium on Hot Corrosion of Ni-20Cr Alloys by Na_2SO_4 -NaCl Mixtures

Yutaka Shinata** and Yoshizumi Nishi**

The effect of titanium addition to nickel-base alloys on hot corrosion in Na_2SO_4 -NaCl mixtures was examined by laboratory tests in stagnant air within a temperature range from 1073 to 1373 K.

Titanium added to a Ni-20Cr binary alloy stimulated spalling of scale and brought a slight increase of the corrosion loss. Nevertheless the basic corrosion behavior of Ni-20Cr-1.5Ti and -3Ti alloys, such as salt-composition and temperature dependence of corrosion loss and internal penetration was nearly equal to that of Ni-20Cr alloy. The corrosion loss of Ni-20Cr-2Al-3Ti alloy was maximum in salt mixtures due to abnormal fluxing of alloy components. This was a characteristic nature of Ni-Cr-Al alloy, and hence the detrimental effect of aluminum on the corrosion behavior of the Ni-20Cr alloy containing titanium with aluminum appeared in preference to the minor effect of titanium.

(Received December 21, 1985)

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

I. 緒 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り腐食が著しく促進されることがある。この腐食はタービン材料の高温強度を大きく劣化させる原因にもなるため、実用的に非常に重要な問題である⁽¹⁾⁽²⁾。 Na_2SO_4 は燃焼ガス中に含まれる S と海塩粒子中の NaCl によって生成すると考えられ、また NaCl が Na_2SO_4 による腐食を促進するといわれていることから、 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。しかし、混合塩による高温腐食挙動は非常に複雑で、腐食における NaCl の役割や合金添加元素の影響は未だ良く知られていない⁽³⁾⁽⁴⁾。

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て各添加元素の影響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 Ni の腐食挙動⁽⁵⁾ならびに主要添加元素の Cr⁽⁶⁾および Al の影響⁽⁷⁾について報告した。その結果、合金添加元素の効果は NaCl の影響を通して腐食挙動に顕著に反映されること、すなわち混合塩による腐食挙動は、(1) Na_2SO_4 に起因する著し

い加速酸化が NaCl 量の増加によって単調に減少する純 Ni 型、(2) Na_2SO_4 によって腐食はあまり促進されず、NaCl 量の増加とともに腐食減量が徐々に増す Ni-Cr 型、ならびに (3) 混合塩中で塩との直接反応により腐食量が著しく大きくなる Ni-Cr-Al 型、の 3 つのタイプに分類されることを明らかにした⁽⁷⁾。

本研究ではそれらにひき続き、Ni-Cr 合金の高温腐食に対する Ti 添加の影響について検討した。Ti は Al とともに析出強化型 Ni 基耐熱合金において $\gamma'[\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})]$ 形成元素として添加されている重要な元素であり、その高温強度に対する役割はかなり明らかにされているが、高温腐食に対する影響については未だ良く知られていない。

II. 実 験

供試材として Ni-20%Cr-1.5%Ti (以後 1.5Ti 合金と記す)、Ni-20%Cr-3%Ti (以後 3Ti 合金と記す) ならびに Ni-20%Cr-2%Al-3%Ti (以後 2Al-3Ti 合金と記す) の 3 種類のモデル合金を使用した。それらの化学成分を Table 1 に示すが、分析値はいずれも目標組成に近いものである。また、この中で 2Al-3Ti 合金は実用合金の Nimonic 80 A (Ni bal., 19.5%Cr, 1.4%Al, 2.4%Ti) の基本組成に

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

* 1982 年 9 月日本金属学会札幌大会に発表

Table 1 Chemical compositions of specimens (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Ti	Al
Ni-20Cr-1.5Ti	0.03	0.03	<0.02	0.002	0.001	<0.02	bal.	19.97	1.46	0.015
Ni-20Cr-3Ti	0.03	0.03	<0.02	0.001	0.001	<0.02	bal.	19.99	2.94	0.012
Ni-20Cr-2Al-3Ti	0.03	0.02	<0.02	0.002	0.001	<0.02	bal.	20.27	3.13	2.03

類似している。これらの合金を 1373 K で 7.2 ks の固溶化熱処理後、切断、研磨して試料とした。

実験方法の詳細は前報⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾と同様なので省略するが、腐食実験は主として擬似塗布試験法⁽⁵⁾⁽⁸⁾で行ない、一部全浸せき試験法を試みた。腐食試験後の試料は脱スケールして腐食減量を測定するとともに、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スケールの形成状況や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

各合金を 1173 K で 57.6 ks 擬似塗布試験を行なった場合の腐食減量の塩組成依存性を Fig. 1 に示す。Ti を単独に含む 1.5Ti ならびに 3Ti 合金の腐食減量は Na_2SO_4 のみによる場合が最少で、NaCl 量が増すとともに徐々に増加して 100%NaCl で最大となる。これは 5% 以上の Cr を含む Ni-Cr 2 元合金⁽⁶⁾あるいは Ni-20Cr 系の実用合金⁽⁸⁾に特有の塩組成依存性である。また 1.5Ti 合金と 3Ti 合金の間には顕著な差がない。それに対して Ti を Al とともに複合添加した 2Al-3Ti 合金では、NaCl 量の増加とともに腐食減量は急激に増加し、50%NaCl の混合塩で最大となっている。このように混合塩で最大または極大の腐食減量を示す塩組成依存性は Ni-Cr-Al 合金のそれと同じであり⁽⁷⁾、Ti の影響よりは Al の影響を大きく受けていると考えられる。

Fig. 2 は 1273 K の結果である。腐食減量の塩組成依存

Fig. 1 Effect of salt composition on corrosion losses of Ni-20Cr-1.5Ti, Ni-20Cr-3Ti and Ni-20Cr-2Al-3Ti alloys tested at 1173 K for 57.6 ks in Na_2SO_4 -NaCl mixtures.

Fig. 2 Effect of salt composition on corrosion losses of Ni-20Cr-1.5Ti, Ni-20Cr-3Ti and Ni-20Cr-2Al-3Ti alloys tested at 1273 K for 57.6 ks in Na_2SO_4 -NaCl mixtures.

性については、各合金とも 1173 K の場合とほぼ同様である。しかし、1273 K の温度になると Na_2SO_4 の多い塩組成で 1.5Ti 合金よりも 3Ti 合金の腐食減量の方が明らかに大きい。これは、高温になると塩の作用による腐食よりも酸化の方が優先するようになるが、高温酸化に対しては Ti が悪影響を及ぼすためである⁽⁹⁾と考えられる。

2. スケールの塩組成依存性

Table 2 に 3Ti 合金と 2Al-3Ti 合金のスケールの X 線回折結果を示す。3Ti 合金を 1173 K, 10.8 ks 腐食した場合、100% Na_2SO_4 では Cr_2O_3 がスケールの主成分であるが、混合塩や 100%NaCl では NiO が主成分でそれに加えて微量の Cr_2O_3 や NiCr_2O_4 が同定される。これは Ni-Cr 2 元合金の場合⁽⁶⁾と同様である。1273 K になると混合塩や 100%NaCl で NiTiO_3 が確認できるようになる。2Al-3Ti 合金の場合にも、100% Na_2SO_4 で Cr_2O_3 が主成分、混合塩組成や 100%NaCl で NiO が主要な腐食生成物であ

Table 2 Phases identified by X-ray diffraction and their relative peak intensities in scales of Ni-20Cr-3Ti and Ni-20Cr-2Al-3Ti alloys after modified coating tests for 10.8 ks.

	100% Na_2SO_4	50% Na_2SO_4 -50%NaCl	100%NaCl
Ni-20Cr-3Ti 1173 K	Cr_2O_3 (w) NiO (vw)	Cr_2O_3 (vw) NiO (s) NiCr_2O_4 (vw)	Cr_2O_3 (vw) NiO (s) NiCr_2O_4 (vw)
Ni-20Cr-3Ti 1273 K	Cr_2O_3 (m) NiO (vw)	Cr_2O_3 (w) NiO (s) NiCr_2O_4 (w) NiTiO_3 (w)	Cr_2O_3 (vw) NiO (s) NiCr_2O_4 (w) NiTiO_3 (vw)
Ni-20Cr-2Al-3Ti 1273 K	Cr_2O_3 (m) NiO (vw)	Cr_2O_3 (w) NiO (s) NiCr_2O_4 (w) NiTiO_3 (vw)	Cr_2O_3 (vw) NiO (s) NiCr_2O_4 (vw)

s: strong, m: medium, w: weak, vw: very weak

る。また混合塩では NiTiO_3 が同定される。同じ温度で比較すると、3Ti 合金と 2Al-3Ti 合金のスケール組成には大きな差は認められない。

以上の結果と Fig.1, 2 の結果から、腐食減量が少ない場合には Cr_2O_3 が主成分で、腐食減量が多い場合には NiO が主成分であるといえる。また NiTiO_3 生成の腐食挙動に及ぼす影響は、3Ti 合金の腐食減量の塩組成依存性が NiTiO_3 の確認された 1273 K と確認されない 1173 K で大きく変らないこと、ならびに腐食減量の著しく異なる 3Ti 合金と 2Al-3Ti 合金の混合塩中におけるスケール中に同じように存在すること、の 2 つの理由から小さいと考えられる。

Ni-Cr 2 元合金の場合に Na_2SO_4 による高温腐食で生成する Cr_2O_3 を主とするスケールが、NaCl との混合塩になるとはく離しやすくなることを前に報告した⁽⁶⁾が、Ni-20Cr に Ti を単独に含む 1.5Ti ならびに 3Ti 合金のスケールも混合塩で特にはく離しやすく、試料の冷却時に薄いスケールが飛び散るようにはく離する現象も認められた。したがって Ni-Cr 合金に対する Ti の添加は混合塩においてスケールをはく離しやすくと考えられる。2Al-3Ti 合金の場合には、混合塩組成で多量に生成する NiO 自体が多孔質であるため、はく離現象は目立たなくなる。

3. 腐食減量の温度依存性

Fig.3 は、Al, Ti 複合添加合金が最も特徴的な挙動を示す 50% Na_2SO_4 -50%NaCl の塩組成について、各合金を 10.8 ks 腐食した場合の腐食減量の温度依存性を調べた結果である。1.5Ti ならびに 3Ti 合金は温度の上昇とともに腐食減量が徐々に増加している。それに対して 2Al-3Ti

Fig.3 Effect of temperature on corrosion losses of Ni-base alloys tested for 10.8 ks in 50% Na_2SO_4 -50%NaCl mixture.

合金では低温域における腐食減量が大きく、温度が上昇するにつれて腐食減量が一度減少した後再び増加している。図中には比較のために Ni-20Cr ならびに Ni-20Cr-2Al 合金の結果も示してあるが、これらと比較すると Ti 単独添加合金の挙動は Ni-20Cr 合金に近く、Al, Ti 複合添加合金は Ni-20Cr-2Al 合金に近いことがわかる。

以上の結果から、Ni-20Cr 合金に対する Ti 単独添加は腐食減量の温度依存性に対して大きな影響を与えないこと、また Al と Ti を複合添加した場合には Ti よりも Al 添加の影響が現われていると結論される。

4. 内部浸透層について

腐食試験後の試料断面を研磨後、混酸を用いて軽くエッチングすると、スケールと金属の界面から内部に変質層が

Fig.4 Back scattered electron image of Ni-20Cr-3Ti alloy tested at 1273 K for 10.8 ks in 25% Na_2SO_4 -75%NaCl mixture, and $\text{K}\alpha$ X-ray images for nickel, chromium, titanium and sulfur.

現われてくる。このような部分を内部浸透層と呼んでいる⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾が、Ni-Cr 2 元合金の Na_2SO_4 による高温腐食に対する NaCl の役割のひとつに内部浸透を促進する働きがある⁽⁶⁾。本実験で行った 1.5Ti および 3Ti 合金の場合にも内部浸透深さは NaCl 量の増加とともに増加し、50~75% NaCl の混合塩で最大であった。

Fig.4 には 75%NaCl の混合塩で 3Ti 合金を 1173 K, 10.8 ks の腐食実験を行なった試料断面の反射電子像とその部分の特性 X 線像を示す。スケール中には Ni, Cr および Ti が濃化しているが、X 線回折結果から Ni と Cr は NiO , Cr_2O_3 および NiCr_2O_4 の酸化物になっていることがわかる。また Ti は TiO_2 あるいは一部 NiTiO_3 として存在すると推定される。スケール下部のマトリックス金属には界面と平行に黒色の粒状物が存在している内部浸透層が認められる。この部分は Cr の欠乏層であり、S の存在も確認される。このような内部浸透層の様子は Ni-20Cr 合金のそれ⁽⁶⁾と非常に類似しており、脱 Cr 層中に存在する粒状物は Cr 硫化物と考えられる。1.5Ti 合金の場合にも同様な内部浸透層が認められたが、2Al-3Ti 合金の場合には混合塩組成でスケールの生成量が多く、厚いスケールの下部には同じような内部浸透層は認められなかった。

5. 全浸せき試験結果との比較

全浸せき試験は多量の熔融塩中に試料が埋没した条件下で酸素の供給が少ない場合の試験方法、擬似塗布試験は少量の熔融塩の共存下で試料の高温酸化が促進される試験方法であるが、両方法による結果の比較によって高温腐食の基本的な反応が推定できる⁽⁷⁾。

Fig.5 には 3Ti 合金の、Fig.6 には 2Al-3Ti 合金の場合について両方法の腐食減量測定結果を比較して示す。3Ti 合金では全浸せき試験の腐食減量が擬似塗布試験の場合に比較して非常に少ない。これは Ni-20Cr 合金の場合と同様であり⁽¹⁰⁾、3Ti 合金の高温腐食も少量の熔融塩によって酸化が促進される現象と考えられる。それに対して 2Al-3Ti 合金では、最大の腐食減量を示す混合塩組成にお

Fig.5 Comparison of corrosion losses by modified coating tests with those by whole immersion tests in the case of Ni-20Cr-3Ti alloy.

Fig.6 Comparison of corrosion losses by modified coating tests with those by whole immersion tests in the case of Ni-20Cr-2Al-3Ti alloy.

いて、全浸せき試験の腐食減量の方が擬似塗布試験の結果よりも著しく大きい。また、この合金の混合塩中における全浸せき試験後の試料断面を EPMA で検討し、この場合の腐食は合金成分の中から Cr, Al, Ti を選択的に溶解しながら進行する過程であることを確認した。以上のような 2Al-3Ti 合金の腐食挙動は Ni-Cr-Al 合金の結果⁽⁷⁾と非常に類似しており、Al, Ti 複合添加した場合には Ti よりも Al の影響を大きく受けていると判断される。

6. 高温腐食に及ぼす Ti 添加の影響

析出強化型の Ni 基耐熱合金において、Ti は Al とともに強化相である γ' 形成元素として重要であるため、その高温腐食に対する影響がいくつか報告されている⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾。それらの中で、合金元素の影響は耐食性に寄与することが例外なく認められている Cr の効果との関連で議論される。著者らも擬似塗布試験ならびに全浸せき試験の両方で Cr が有効であることは示してある⁽⁶⁾⁽¹⁴⁾が、Lewis と Smith⁽¹¹⁾ は半浸せき試験の結果から

$$\text{Cr 当量} = \text{Cr}\% + 0.7(\text{Al}\% + 1.5\%\text{Ti})$$

という式を提案し、Ti は Al とともに耐食性に有効な元素であるとしている。また Felix⁽¹²⁾ はバーナー・リグ・テストの結果を整理して腐食量は $\text{Al}/\text{TiCr}^{1/2}$ に比例して増大すること、すなわち Al は有害であるが Ti は Cr とともに有効な元素であると報告している。さらに Just⁽¹³⁾ は多くの研究者のデータをまとめて、 Al_2O_3 -former 合金においては Ti が腐食量を低下させる元素であるとしている。このように Ti は耐食性に有効であるとの見方が多いが、これらはいずれも種々の添加元素が含まれている実用合金を用いた研究であり、他の元素の影響を同時に受けていると考えられる。

本研究では Ni-Cr-Ti あるいは Ni-Cr-Ti-Al という単

純組成の合金を用いており、Ni 基合金という観点からすると Ni に対する Cr, Ti あるいは Cr, Al, Ti の同時添加ということになるが、ベース金属の純 Ni と 5% 以上の Cr を含む Ni-Cr 合金の腐食挙動とが全く異なる⁽⁵⁾⁽⁶⁾ために、Ni-20Cr 合金に対する Ti 単独あるいは Ti, Al 複合添加の影響として評価する。

まず Ti を単独に添加した合金についてみると、腐食減量が NaCl の増加とともに徐々に増大して 100%NaCl で最大になること、腐食減量が温度とともに単調に増加すること、内部浸透深さが NaCl 量とともに増加すること、全浸せき法の腐食減量が擬似塗布試験法の場合よりも著しく小さいこと、などの特徴を有している。これらはすべて前報で示した Ni-Cr 2 元合金の特徴⁽⁶⁾であり、したがって Ti 添加は Ni-20%Cr 合金の腐食挙動に大きな影響を与えていないと結論される。しかし細部にわたって Ti の役割を検討すると、混合塩においてはく離しやすい Ni-Cr 2 元合金のスケールを Ti はさらにはく離しやすくすること、ならびにデータにばらつきはあるが平均的な腐食量を Ni-20%Cr 合金よりもわずかに大きくすること、の 2 つの欠点がある。この後者の欠点は温度が高い方が著しい。

Ti を Al と複合添加した場合には単独添加の結果とは全く異なっている。すなわち、腐食減量は Na_2SO_4 -NaCl 混合塩で最大値を示すこと、特定の温度域で腐食量が極大値をとること、全浸せき試験の腐食減量が擬似塗布試験の場合より著しく大きいこと、などの特徴を有する。これらはすべて Ni-Cr-Al 合金の典型的な腐食の特徴⁽⁷⁾である。したがって、前述した 2Al-3Ti 合金の腐食挙動は Ti を Al とともに複合添加した効果ではなく、もともと影響の小さい Ti よりも Al の影響を大きく受けているためと判断される。なお、Ni-20Cr-2Al 合金は 1173 K 以上の温度で Ni-20Cr 合金と同じような腐食挙動をする⁽⁷⁾が、本実験の 2Al-3Ti 合金では 1273 K でも Ni-Cr-Al 型の腐食挙動が認められた。そのため、Al とともに複合添加した Ti は、混合塩組成において腐食量を増加させるという Al の悪影響を高温度まで持続させるといえる。

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部材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-20Cr-1.5Ti 合金、-3Ti 合金ならびに Ni-20Cr-2Al-3Ti 合金の Na_2SO_4 -NaCl 混合塩による腐食挙動を調べ、Ni-Cr 合金の高温腐食に及ぼす Ti 単独ならびに Ti, Al 複合添加の影響を検討した。得られた結果を要約すると次のとおりである。

(1) Ni-Cr 合金に対する Ti の添加は、混合塩組成において生成する酸化皮膜をはく離しやすくするとともに、腐食減量をわずかに増加させる。この腐食減量を増加させる働きは高温で大きい。しかし含 Ti 合金の腐食挙動は、腐食減量の塩組成依存性ならびに温度依存性、内部浸透層、擬似塗布試験と全浸せき試験の結果の相違などのいずれから判断しても Ni-Cr 2 元合金の場合と同様であり、Ti 添加は大きな影響を与えない。

(2) Ni-Cr 合金に Ti を Al とともに複合添加した場合には、特定の塩組成および温度範囲で腐食量は極大となる。また、腐食量が極大となる条件では、固相の酸化皮膜形成ではなく塩との直接反応による異常腐食を起こす。これらの腐食挙動は Ni-Cr-Al 合金の特徴であり、Ti は Ni-Cr-Al 合金の異常腐食を高温まで持続させる働きはあるが、Al と複合添加した場合には影響の小さい Ti よりも Al の効果の方が大きく現われる。

本研究にあたり、実験試料を提供していただいた大同特殊鋼(株)研究開発本部中央研究所ならびに実験にご協力いただいた藤田信也工学士に対し、厚く謝意を表する。

文 献

- (1) 西 義澈：学振 123 委研究報告, **18**(1977), 347.
- (2) 山崎道夫：日本金属学会会報, **18**(1979), 256.
- (3) 宮川大海, 吉葉正行：防食技術, **31**(1982), 412.
- (4) 西 義澈：電気製鋼, **54**(1983), 288.
- (5) 品田 豊, 小林紀夫, 西 義澈：日本金属学会誌, **49**(1985), 267.
- (6) 品田 豊, 小林紀夫, 西 義澈：日本金属学会誌, **49**(1985), 273.
- (7) 品田 豊, 西 義澈：日本金属学会誌, **49**(1985), 995.
- (8) 西 義澈, 品田 豊, 荒木洋一：鉄と鋼, **69**(1983), 1198; 学振 123 委研究報告, **24**(1983), 217.
- (9) P. Elliott and A. F. Hampton: Oxid. Met., **14**(1980), 449.
- (10) Y. Shinata and Y. Nishi: Proc. 3rd JIM Int. Symp. on High Temperature Corrosion of Metals and Alloys, Suppl. to Trans. JIM, Vol. 24(1983), p. 385.
- (11) H. Lewis and R. A. Smith: First International Congress on Metallic Corrosion, Butterworth, (1962), p. 202.
- (12) P. C. Felix: Deposition and Corrosion in Gas Turbines, Ed. by A. B. Hart and A. J. B. Culter, Applied Sci. Publishers, (1973), p. 331.
- (13) Ch. Just: High Temperature Alloys for Gas Turbines, Ed. by D. C. Contouradis et al., Applied Sci. Publishers, (1978), p. 147.
- (14) 原 基, 品田 豊, 西 義澈：防食技術, **35**(1986), 67.