ニッケル基超合金へのアルミニウム-珪素複合拡散被覆*

平井伸治** 鶴田淳人*** 上田重朋****

J. Japan Inst. Metals, Vol. 51, No. 12 (1987), pp. 1180-1188

Aluminum-Silicon Multi-Component Diffusion Coating on Nickel Base Superalloy

Shinji Hirai**, Kiyohito Tsuruta*** and Shigetomo Ueda****

The aluminum-silicon multi-component diffusion coating, using the powder pack process, was applied to nickel and Inconel X-750 to investigate the oxidation resistance and the high-temperature corrosion resistance of the specimens.

The results obtained are as follows:

(1) Effects of the blending ratio of silicon in the pack material on the high-temperature oxidation resistance were examined. It was found that when 24 mass% aluminum, 6 mass% silicon, 67 mass% alumina and 3 mass% ammonium chloride were used, a coating with excellent high-temperature oxidation resistance was obtained.

(2) The aluminum-silicon multi-component diffusion coating using pack material containing more than 6 mass% silicon, and another coating by reduction of silicon dioxide with aluminum, were tried, but neither was effective in improving the high-temperature oxidation resistance.

(3) In an Al-Si treated layer containing 6 mass% silicon, the presence of a small amount of Si was observed at the interface between the treated layer and the basis metal before oxidation. It was also confirmed that the oxide layer consisted of silicon oxide on the surface and aluminum oxide beneath.

(4) The specimen treated by the aluminum-silicon multi-component diffusion coating showed excellent resistance to high-temperature corrosion, which may be caused by synthetic ashes, V_2O_5 - Na_2SO_4 and Na_2SO_4 -NaCl. Particularly the specimen treated by the aluminum-silicon multi-component diffusion coating using silicon dioxide has better corrosion resistance than that treated by aluminum-silicon multi-component diffusion coating using silicon.

(Received April 2, 1987)

Keywords: aluminum-silicon, multi-component diffusion coating, oxidation resistance, high-temperature corrosion resistance, superalloy, nickel-base alloy

I. 緒 言

ニッケル基超合金の耐高温酸化性と耐高温腐食性を改善する表面処理法として、CVD, PVD, 拡散被覆, 電気めっき, 溶射法等が研究されている。なかでも拡散被覆は、素地に拡散層を形成し、処理層の密着性が良好なため、耐高温酸化性や耐高温腐食性の向上に効果的であり、Al, Cr, Si等の拡散被覆が研究されている⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。最近では、拡散元素の複合化や、さらには、拡散被覆とイオンプレATINGや、Pt, Rh等の貴金属の電気メッキとを組み合わせた研究もなされている⁽⁵⁾⁻⁽¹¹⁾。ところで、Siを添加した超

合金は、融点の低下や延性の低下を招くおそれがあるが、耐高温酸化性の改善効果は顕著であり⁽¹²⁾、また耐高温腐食性の点でも V_2O_5 を含む酸化性の腐食に対して有効であり⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾、さらにSを含む媒質内でも耐食性を向上させることが報告されている⁽¹⁵⁾。

そこで、本研究では、ニッケル基超合金の耐高温酸化性と耐高温腐食性を改善するために、Siと、従来から耐高温酸化性の改善に有効であると言われているAl⁽¹⁶⁾とを組み合わせ、アルミニウム-珪素複合拡散被覆を施した。最初に、基金属の純ニッケルに処理を施し、合金元素の影響を除いた処理層の形成を把握した後、実用合金であるInconel X-750に処理した。そして、処理材の耐高温酸化

** 早稲田大学大学院生(Graduate Student, Waseda University, Tokyo)

*** 早稲田大学大学院生, 現在: 株式会社神戸製鋼所(Graduate Student, Waseda University, Tokyo. Present address: Kobe Steel, Ltd., Tochigi)

**** 早稲田大学理工学部材料工学科(Department of Materials Science and Engineering, School of Science and Engineering, Waseda University, Tokyo)

* 1985年10月日本金属学会新潟大会に発表

性と耐高温腐食性について、未処理材や、従来からのアルミニウム拡散被覆処理材と比較した。

II. 実験方法

1. 試料

実験用素材は、化学組成を Table 1 に示す、市販の純ニッケル並びに Inconel X-750 の圧延焼なまし材を用いた。それらを 6 mm×6 mm×15 mm に切り出し、表面を耐水研磨紙で 600 番まで研磨し、アセトンで洗浄したものを試料とした。

Table 1 Chemical composition of Nickel and Inconel X-750(mass%).

Specimen	Cr	Co	Al	Ti	Fe	Mn	Si	Cu	C	O	Nb+Ta	Ni
Nickel	—	0.01	—	—	0.008	—	—	0.001	0.005	0.008	—	Bal.
Inconel X-750	15.19	<0.05	0.78	2.47	6.86	<0.05	<0.05	<0.05	0.03	—	0.91	Bal.

2. 拡散被覆処理

拡散被覆処理は、容積 10 cm³ のアルミナ質坩堝中に拡散剤を充填し、試料をその中央部に埋め込み、さらに水ガラスを用いて坩堝の蓋で密閉したものを、精製したアルゴン雰囲気中で加熱保持した。処理条件は、昇温速度 0.1 K/s で昇温し、1273 K で 10.8 ks 保持後、室温まで炉冷とした。

拡散剤は、Al のみを拡散させるものと、Al と Si の 2 元素を拡散させるものを用いた。前者では、アルミニウム粉、緩衝剤としてアルミナ粉、活性剤として塩化アンモニウムを用いた。一般にニッケル基超合金のアルミニウム拡散被覆処理層としては、NiAl の処理層が耐高温酸化性と共に機械的性質にも優れていることが知られている⁽⁹⁾。そこで、本研究では、この NiAl の処理層を形成するために、予備実験の結果から、拡散剤中のアルミニウム粉の配合を 30 mass% 以下に抑え、処理温度を 1273 K に設定した。また、後者の Al, Si の 2 元素を拡散させる場合も、NiAl を主体とした処理層を形成するために、1273 K の処理温度で、アルミナ粉を 67 mass%, 塩化アンモニウム粉を 3 mass% 一定とし、残りでアルミニウム粉:珪素粉の配合比を変化させた拡散剤を用いた。このほかに、珪素粉の代わりに二酸化珪素粉を用い、アルミニウム粉による還元反応を利用して、Al, Si の 2 元素を拡散させる方法も試みた。配合比は、予備実験から、Si より Al を優先的に拡散させた耐高温酸化性に優れた処理層を得るために、アルミニウム粉を 15 mass%, 珪素粉を 15 mass% としたものと、アルミニウム粉を 20 mass%, 珪素粉を 10 mass% とした 2 種類を用いた。

3. 高温酸化試験

高温酸化試験は、マッフル炉を用いて、1373 K の静止

大気中において 72 ks 保持 → 空冷を繰り返して行う断続酸化法により行った。空冷後の試料は、質量変化を測定した。

また、酸化試験後の試料表面について IMA を用いて深さ方向の分析を行った。試料は、拡散被覆処理時間を 3.6 ks, 酸化時間を 7.2 ks に短縮したものを用いた。分析条件は、1 次イオンとして Ar⁺ を用い、加速電圧 10 kV, 電流密度 2 A/m², 真空度 4.3×10⁻⁵ Pa 以下とした。

4. 高温腐食試験

耐高温腐食性試験は、「V₂O₅-Na₂SO₄ 合成灰塗布高温腐食試験学振法」⁽¹⁷⁾ならびに Na₂SO₄-NaCl 合成灰塗布

高温腐食試験⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾を行った。前者は、85 mass% V₂O₅-15 mass% Na₂SO₄ の合成灰をアセトンを加えてペースト状にしたものを、200 g/m² の割合で試料全面に塗布し、1073 K, 7.2 ks 静止大気中で保持した。加熱保持後、脱スケールを行なった後、腐食による単位表面積当たりの質量減少量を求め、耐食性を評価した。脱スケールは、最初に 18 mass% NaOH+3 mass% KMnO₄ 水溶液中で 2.4 ks 煮沸し、次に 10 mass% クエン酸アンモニウム水溶液中で 2.4 ks 煮沸後、アセトン中で十分に超音波洗浄を行った。また、後者は、75 mass% Na₂SO₄-25 mass% NaCl の合成灰を用い、その他の試験条件、腐食の評価方法は、前者の「V₂O₅-Na₂SO₄ 合成灰塗布高温腐食試験学振法」と同じである。

III. 実験結果および考察

1. 拡散被覆量

Fig.1 は、純ニッケル並びに Inconel X-750 に、アルミニウム粉と珪素粉の配合比を変化させた拡散剤を用いて処理した場合の、配合比と拡散被覆量の関係を示したものである。なお、拡散被覆量は、拡散被覆による試料の単位表面積あたりの質量変化を表したものである。いずれの素地においても、拡散剤中の珪素粉の配合比が増加するほど拡散被覆量は減少している。この減少は、例えば、珪素粉を 18 mass% 添加した処理後の拡散剤を、X 線回折により同定した結果、Al, Si, Al₂O₃ が同定されることから、拡散剤中のアルミニウム粉の不足によるものとは考え難い。

2. 酸化質量曲線

Fig.2 は、Fig.1 と同一試料の酸化質量曲線を示したものである。未処理の純ニッケル並びに Inconel X-750 は、いずれも酸化層の剥離が著しく、最初の酸化で質量が大き

Fig.1 Relationships between silicon content in the pack materials and mass increase of specimens. (1273 K, 10.8 ks, X mass%Si - (30 - X) mass% Al - 67 mass% Al_2O_3 - 3 mass% NH_4Cl)

く減少した。それに対して、アルミニウム拡散被覆処理材(以後 Al 処理材)は、酸化層の剥離開始時間が延長され、しかも剥離後の質量減少も少なく、未処理材に較べて耐高温酸化性が改善された。しかし、それ以上に 6 mass% 珪素粉を配合したアルミニウム - 珪素複合拡散被覆処理材(以後 Al-Si 処理材)は、酸化初期における酸化増量も少なく、また酸化時間と共に大きな質量減少に転じることなく、酸化層は良好な密着性を示した。ところが、さらに珪素粉の配合比を、12 mass% や 18 mass% まで増加させた Al-Si 処理材では、酸化時間に伴い酸化層の剥離が著しく、200~300 ks で質量減少に転じ、Al 処理材よりかえって耐高温酸化性が低下した。この原因の 1 つは、拡散剤中の珪素粉の配合比の増加に伴う拡散被覆量と処理層の厚さの減少が考えられる。さらに、酸化層に形成されていると思われる、 SiO_2 からの剥離も原因の 1 つと考えられる。微量の Si を添加した Ni-Cr 系合金の酸化層に生成する SiO_2 は、473~543 K で β -cristobalite(高温) $\rightleftharpoons$ α -cristobalite(低温)の相変態があることにより、繰り返し酸化による加熱、冷却に伴って、変態による体積変化により酸化層の剥離を引き起こすことが報告されている⁽²⁰⁾。さらに、 SiO_2 は単独では保護性を持たないこと等から、アルミニウム - 珪素複合拡散被覆においても、多量の珪素粉添加は、 SiO_2 を主体とする酸化層を形成する可能性があるの、かえって逆効果となる。したがって、耐高温酸化性を改善するためには拡散剤中に、珪素粉を微量に添加したほうが優れた効果を示す。

次に、珪素粉の代わりに二酸化珪素粉を用い、アルミニウム粉による還元反応を利用した Al-Si 処理材の酸化質量曲線を Fig. 3 に示す。この方法による Al-Si 処理材は、Al 処理材より酸化増量が大きく耐高温酸化性を改善するには至らなかった。

Fig.2 Oxidation curves in 1373 K using pack materials with various silicon content. (a) Nickel (b) Inconel X-750 (X mass%Si - (30 - X) mass% Al - 67 mass% Al_2O_3 - 3 mass% NH_4Cl).

3. 処理層組織

Fig.4 は、拡散剤に 6 mass% 珪素粉を配合した Al-Si 処理材の、酸化前における処理層の光学顕微鏡組織を示したものである。純ニッケルの場合、処理層は表面側の厚い層と素地側の薄い 2 層の計 3 層から構成された。一方、Inconel X-750 では、処理層は表面側の厚い層と素地側の薄い層の計 2 層から構成され、この表面側の厚い層からは粒状析出物が、素地側の薄い層からは針状析出物が観察された。

Fig.3 Oxidation curves in 1373 K using pack materials with various silicon dioxide content. (a) Nickel (b) Inconel X-750 (X mass%SiO₂-(30-X)mass%Al-67 mass%Al₂O₃-3 mass%NH₄Cl).

Fig.4 Optical micrographs of Al-Si treated layers. (a) Nickel (b) Inconel X-750 (1273 K, 10.8 ks, 6 mass%Si-24 mass%Al-67 mass%Al₂O₃-3 mass%NH₄Cl).

Table 2は、未処理材、Al処理材、Al-Si処理材の酸化前後の表面を、X線回折により同定した結果である。酸化前の処理材からは、NiAlが同定された。しかし、酸化の進行に伴い、Ni₃AlがNiAlと共に同定された。また、処理材の酸化層からは、いずれも α -Al₂O₃のみが同定された。拡散剤中の珪素粉の配合が6 mass%以上の場合も、Si酸化物は同定されなかった。

Fig.5は、Al処理材と6 mass%珪素粉を拡散剤に配合したAl-Si処理材の、酸化前後における処理層のEPMAによる線分析結果を示したものである。酸化前のいずれの処理材においても、Fig.4の光学顕微鏡組織から観察された処理層表面側の厚い層は、Al濃度からもNiAl層であることが確認された。このNiAl層の厚さは、Al処理材のものは、Al-Si処理材のそれより厚いという結果が得

られたが、これは、Fig.1から、拡散剤中に珪素粉が配合されることにより、拡散被覆量が減少することと一致する。なお、Al-Si処理材におけるSiは、このNiAl層の最表面並びに処理層/素地の界面付近に微量の存在が認められるだけであった。ところで、Inconel X-750の場合、NiAl層にみられた細かい粒状の析出物は、Cr濃度のピークと一致することから、従来の研究例⁽²¹⁾よりMC、M₂₃C₆、M₆Cであることが予想される。また、素地側の σ 相にあたる針状組織の部分でも、Crの濃化が見られるが、これは、処理層形成過程において、Niの外方拡散が支配的であるために、処理層/素地の界面でNiが枯渇することにより、Crが濃化したものと報告されている⁽²¹⁾。

次に、300 ks酸化後では、純ニッケル、Inconel X-750いずれの場合も、処理層の表面側で、 α -Al₂O₃の形成に

Table 2 Phases identified by X-ray diffraction in treated layer before and after oxidation.

(a) Nickel (b) Inconel X-750.

(a) Nickel

	before oxidation	after 360 ks oxidation	after 720 ks oxidation	after 1440 ks oxidation
no coat	Ni	NiO, Cr ₂ O ₃ NiCr ₂ O ₄	NiO, Cr ₂ O ₃ NiCr ₂ O ₄	NiO, Cr ₂ O ₃ NiCr ₂ O ₄
Al coating	NiAl	NiAl α -Al ₂ O ₃	NiAl α -Al ₂ O ₃	NiAl, Ni ₃ Al α -Al ₂ O ₃
Al-6%Si coating	NiAl	NiAl α -Al ₂ O ₃	NiAl α -Al ₂ O ₃	NiAl, Ni ₃ Al α -Al ₂ O ₃
Al-12%Si coating	NiAl	NiAl α -Al ₂ O ₃	NiAl, Ni ₃ Al α -Al ₂ O ₃	NiAl, Ni ₃ Al α -Al ₂ O ₃
Al-18%Si coating	NiAl	NiAl, Ni ₃ Al α -Al ₂ O ₃	Ni ₃ Al α -Al ₂ O ₃	Ni ₃ Al α -Al ₂ O ₃

(b) Inconel X-750

	before oxidation	after 72 ks oxidation	after 360 ks oxidation	after 1080 ks oxidation
no coat	Ni	NiO	NiO	
Al coating	NiAl	NiAl α -Al ₂ O ₃	NiAl, Ni ₃ Al α -Al ₂ O ₃	NiAl, Ni ₃ Al α -Al ₂ O ₃
Al-6%Si coating	NiAl	NiAl α -Al ₂ O ₃	NiAl, Ni ₃ Al α -Al ₂ O ₃	NiAl, Ni ₃ Al α -Al ₂ O ₃
Al-12%Si coating	NiAl	NiAl, Ni ₃ Al α -Al ₂ O ₃	NiAl, Ni ₃ Al α -Al ₂ O ₃	NiAl, Ni ₃ Al α -Al ₂ O ₃

(A) Al treated Nickel

(C) Al treated Inconel X-750

(B) Al-Si treated Nickel

(D) Al-Si treated Inconel X-750

Fig.5 EPMA line analyses of Al, Si and Cr on treated layer before and after oxidation in 1373 K.

(A) Al treated Nickel (30 mass% Al-67 mass% Al₂O₃-3 mass% NH₄Cl).(B) Al-Si treated Nickel (6 mass% Si-24 mass% Al-67 mass% Al₂O₃-3 mass% NH₄Cl).

(C) Al treated Inconel X-750.

(D) Al-Si treated Inconel X-750.

伴う Al の濃化と、さらに処理層/素地の界面側では、Al の内部拡散による Ni_3Al 層の形成がみられた。しかし、Al-Si 処理材において、Si の存在は確かめられなかった。

4. IMA による酸化層の分析

X 線回折並びに EPMA による線分析の結果からは、6 mass% 珪素粉を拡散剤に配合した Al-Si 処理材の、酸化層における Si 酸化物の存在については、確認されなかった。IMA を用いて、酸化層の深さの方向の分析を行った。Fig.6 は、その結果を示したものである。酸化前は、純ニッケル、Inconel X-750 いずれの場合も、スパッタ時間に対して、 $^{28}\text{Si}^+$ 、 $^{54}\text{Al}_2^+$ 、 $^{58}\text{Ni}^+$ の各強度に大きな変化はなく、 $^{44}\text{SiO}^+$ と $^{43}\text{AlO}^+$ の強度も微弱であった。しかし、7.2 ks 酸化後は、いずれの素地において、表面側から最初に $^{44}\text{SiO}^+$ 、次に $^{43}\text{AlO}^+$ の強度のピークがみられた。また、スパッタ時間が 10 ks 付近で、 $^{58}\text{Ni}^+$ と $^{54}\text{Al}_2^+$ の強度の増加がみられ、ここから表面側が酸化層、内側が NiAl 層に相当するものと考えられる。したがって、酸化層は、いずれの素地の場合も、表面側から Si 酸化物層、Al 酸化物層から形成されていることが確かめられた。この Si 酸化物層は、X 線回折によっても同定されないことから、非晶質である可能性もある。ところで、従来から、Si 添加によるニッケル基超合金の耐高温酸化性の改善効果に関

し、 Cr_2O_3 を主体とした保護性酸化皮膜を形成する場合には、Si は酸化物層/素地の界面に SiO_2 を形成し、 Cr_2O_3 の保護性酸化皮膜の形成を促進すると報告されている⁽²⁰⁾⁽²²⁾。しかし、本研究の Al-Si 処理材の酸化物層では、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を主体とした保護性酸化皮膜を形成し、Si 酸化物は、酸化物層/処理層の界面ではなく、酸化物層の表面側に形成されることが確かめられた。

5. $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 合成灰塗布高温腐食試験

Inconel X-750 の未処理材と処理材について、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 合成灰塗布高温腐食試験を行った。Table 3 に、処理材、未処理材の脱スケール後の腐食減量を示した。処理材は、未処理材に較べて腐食減量が少なく、特に、Al-Si 処理材は、Al 処理材以上に腐食減量が少ない。Si は、 V_2O_5 を含む酸化性の腐食に対して良好な耐食性を示すことが報告されている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾、Al-Si 処理材についても、Si の効果が認められた。ところで、二酸化珪素粉の還元を利用した Al-Si 処理材は、Fig.3 から耐高温酸化性については Al 処理材より劣っていたが、この腐食試験では Al 処理材より腐食減量が少なく、特に、15 mass% 二酸化珪素粉を配合した Al-Si 処理材は、6 mass% 珪素粉を配合した Al-Si 処理材よりもさらに腐食減量が少なく、優れた耐高温腐食性を示した。

Fig.6 IMA profiles of oxide layer (a) Nickel (b) Inconel X-750. (Pack material: 6 mass% Si-24 mass% Al-67 mass% Al_2O_3 -3 mass% NH_4Cl , Oxidation: 1373 K, 7.2 ks)

Table 3 Mass loss of specimen after hot corrosion test. (Inconel X-750, Ash: 85 mass% V_2O_5 -15 mass% Na_2SO_4)

Coating	Mass loss/g · m ⁻²
no coat	141.7
Al	95.5
Al- 6%Si	34.9
Al-15%SiO ₂	15.0
Al-10%SiO ₂	88.1

Table 4 は、未処理材、処理材の脱スケール前後の試料表面を X 線回折により同定した結果である。脱スケール前の未処理材からは、 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ が同定され、脱スケール後では、 NiCr_2O_4 が同定された。一方、脱スケール前の処理材からは、 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ の他、 NiAl_2O_4 が同定され、脱スケール後では、保護性酸化皮膜として働いている $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と NiAl_2O_4 が同定された。

Fig.7 は、脱スケール前の処理層の光学顕微鏡組織を示したものである。未処理材でも NiCr_2O_4 が保護性酸化皮膜として働いているため、大きな侵食はみられなかった。また、処理材では、健全な処理層が保たれていた。

6. $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$ 合成灰塗布高温腐食試験

Inconel X-750 の未処理材と処理材について、 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$ 合成灰塗布高温腐食試験を行った。Table 5 は、脱ス

Table 4 Phases identified by X-ray diffraction in treated layer after hot corrosion test. (Inconel X-750, Ash : 85 mass% V_2O_5 -15 mass% Na_2SO_4)

Coating	Scale	after Scale Removal
no coat	$Ni_3V_2O_8$	$NiCr_2O_4$
Al coating	$Ni_3V_2O_8$ $NiAl_2O_4$	$\alpha-Al_2O_3$
Al- 6%Si	$Ni_3V_2O_8$ $NiAl_2O_4$	$\alpha-Al_2O_3$
Al-15% SiO_2	$Ni_3V_2O_8$ $NiAl_2O_4$	$\alpha-Al_2O_3$ $NiAl_2O_4$
Al-10% SiO_2	$Ni_3V_2O_8$ $NiAl_2O_4$	$\alpha-Al_2O_3$ $NiAl_2O_4$

SiS_2 を生成し⁽¹⁵⁾, これが耐食性を改善させることが報告されているが, 本研究における Al-Si 処理材においても, Si が耐食性の改善に有効に働いているものと思われる.

Table 6 は, 脱スケール前後の試料表面を X 線回折により同定した結果である. 脱スケール前の未処理材からは, NiO , Cr_2O_3 , $NiCr_2O_4$ が腐食生成物として同定された. また, 脱スケール後では, NiO , Cr_2O_3 , $NiCr_2O_4$ の他に $NaNiO_2$, Ni_3S_2 の弱いピークがみられた. 一方, 脱スケール前の処理材からは, $\alpha-Al_2O_3$, $NiAl_2O_4$ さらに $NaNiO_2$ の弱いピークがみられた. この他に, Al 処理材からは, Ni_3S_2 , $NaAlO_2$ の弱いピークもみられた. 脱スケール後は, $NiAl$, $\alpha-Al_2O_3$ が同定され, 特に, Al 処理材ならびに 6 mass% 珪素粉を配合した Al-Si 処理材から

Fig.7 Optical micrographs of (a) no coat, (b) Al, and (c) Al-Si treated layer after hot corrosion test. (Inconel X-750, Ash : 85 mass% V_2O_5 -15 mass% Na_2SO_4)

Table 5 Mass loss of specimen after hot corrosion test. (Inconel X-750, Ash : 75 mass% Na_2SO_4 -25 mass% $NaCl$)

Coating	Mass loss/ $g \cdot m^{-2}$
no coat	91.6
Al	4.3
Al- 6%Si	1.5
Al-15% SiO_2	1.1
Al-10% SiO_2	1.3

ケール後の腐食減量を示したものである. V_2O_5 - Na_2SO_4 合成灰塗布高温腐食試験の結果と同様に, 処理材は, 未処理材に較べて腐食減量が少なく, 特に Al-Si 処理材は, Al 処理材以上に腐食減量が少ない. なかでも, 二酸化珪素粉の還元を利用した Al-Si 処理材は, 珪素粉を用いた Al-Si 処理材より腐食減量が少なく, 優れた耐高温腐食性を示した. Si は, S を含む媒質内の腐食においても

は, $NaAlO_2$, $NiCr_2O_4$, Cr_2O_3 の弱いピークもみられた. なお, 脱スケール前の Al 処理材から同定された Ni_3S_2 は, Na_2SO_4 が Al によって還元された結果, $NaAlO_2$ と遊離 S を生成し, さらに, この遊離 S が Ni の一部と反応することにより生成され, この Ni_3S_2 と Ni の低融点の共晶が, 著しい腐食を促すと報告されている⁽²³⁾. また, Al-Si 処理材では, $\alpha-Al_2O_3$, $NiAl_2O_4$ の保護性酸化皮膜の形成の他に, Si が Na_2SO_4 と直接反応して硫化物を形成し, Na_2SO_4 を消費することにより耐食性が改善されるので, SiS_2 の形成が期待されるが, 本研究範囲内ではその存在は確認できなかった.

Fig.8 は, 脱スケール前の試料断面の光学顕微鏡組織である. 未処理材では, 高温腐食により侵食深さが $50 \mu m$ に達していることがわかる. また, Al 処理材でも表面から約 $10 \mu m$ にわたる侵食域がみられた. しかし, Al-Si 処理材では, 侵食域は最表面を除いてみられなかった.

Table 6 Phases identified by X-ray diffraction in treated layer after hot corrosion test.
(Inconel X-750, Ash : 75 mass%Na₂SO₄-25 mass%NaCl)

Coating	Scale	after Scale Removal
no coat	Ni, NiO, Cr ₂ O ₃ , NiCr ₂ O ₄	Ni, NiO, Cr ₂ O ₃ , NiCr ₂ O ₄ (NaNiO ₂ , Ni ₃ S ₂)
Al coating	α -Al ₂ O ₃ , NiAl ₂ O ₄ , NiAl (NaNiO ₂ , Ni ₃ S ₂ , NaAlO ₂)	α -Al ₂ O ₃ , NiAl (NaAlO ₂ , Cr ₂ O ₃ , NiCr ₂ O ₄)
Al- 6%Si	α -Al ₂ O ₃ , NiAl ₂ O ₄ , NiAl (NaNiO ₂)	α -Al ₂ O ₃ , NiAl (NaAlO ₂ , Cr ₂ O ₃ , NiCr ₂ O ₄)
Al-15%SiO ₂	α -Al ₂ O ₃ , NiAl ₂ O ₄ , NiAl (NaNiO ₂)	α -Al ₂ O ₃ , NiAl
Al-10%SiO ₂	α -Al ₂ O ₃ , NiAl ₂ O ₄ , NiAl (NaNiO ₂)	α -Al ₂ O ₃ , NiAl

Fig.8 Optical micrographs of (a) no coat, (b) Al, and (c) Al-Si treated layer after hot corrosion test. (Inconel X-750, Ash : 75 mass%Na₂SO₄-25 mass%NaCl)

IV. 結 言

本研究では、純ニッケルおよび Inconel X-750 に、粉末バック法によりアルミニウム-珪素複合拡散被覆を施し、処理材の耐高温酸化性と耐高温腐食性について検討したところ、次のような結果を得ることができた。

(1) 最初に、拡散剤中の珪素粉の配合比と耐高温酸化性の関係を調べた。その結果、ニッケル、Inconel X-750 いずれにおいても、24 mass% アルミニウム粉、6 mass% 珪素粉、67 mass% アルミナ粉、3 mass% 塩化アンモニウムの拡散剤を用いた場合、酸化初期における酸化増量が最も少なく、しかも、酸化層の密着性も良好な、耐高温酸化性に優れた処理層を得ることができた。

(2) 拡散剤中の珪素粉の配合を 6 mass% より多くしたり、二酸化珪素粉のアルミニウム粉による還元を利用した

アルミニウム-珪素複合拡散被覆も試みたが、いずれも耐高温酸化性の改善に効果的ではなかった。

(3) 6 mass% 珪素粉を配合した Al-Si 材の酸化前の処理層では、Si は、NiAl 処理層の最表面ならびに処理層/素地の界面付近に微量の存在が認められた。また、酸化層は、表面側から Si 酸化物、次に Al 酸化物から構成されることが確かめられた。

(4) Al-Si 処理材は、V₂O₅-Na₂SO₄ 並びに Na₂SO₄-NaCl の合成灰による高温腐食に対しても、良好な耐高温腐食性を示した。特に、二酸化珪素粉の還元を利用した Al-Si 処理材は、珪素粉を用いた Al-Si 処理材より、耐高温腐食性では優れていた。

終りに本研究の遂行にあたり、実験に際して御助力いただいた早稲田大学鋳物研究所 鈴木 勝氏に深く感謝致します。

文 献

- (1) D.H.Boone, D.A.Crane and D.P.Whittle: Thin Solid Films, **84**(1981), 39.
- (2) R.Mevrel, C.Duret and R.Pichoir: Materials Science and Technology, **2**(1986), 201.
- (3) H.W.Grunling and K.Schneider: Thin Solid Films, **84**(1981), 1.
- (4) N.deLanerolle and L.L.Siegle: J. Vac. Sci. Technol., **A3**(6)(1985), 2564.
- (5) E.Godlewska and K.Godlewski: Oxid. Met., **22**(1984), 117.
- (6) R.Castillo and K.P.Willett: Metall. Trans., **15A**(1984), 229.
- (7) K.Schneider, H.Von Arnim and H.W.Grunling: Thin Solid Films, **84**(1981), 29.
- (8) 武井 厚, 小泉 裕, 新居和嘉, 山崎道夫: 防食技術, **31**(1982), 208.
- (9) 近崎充夫, 添野 浩, 福井 寛: 鉄と鋼, **68**(1982), 132.
- (10) P.Deb, D.H.Boone and R.Streiff: J. Vac. Sci. Technol., **A3**(6)(1985), 2578.
- (11) 原田良夫: 防食技術, **31**(1982), 281.
- (12) F.Fitzer and J.Schlichting: *High Temperature Corrosion*, Ed. by R.A.Rapp, NACE, (1981), 604.
- (13) 霜鳥一三, 逢坂達吉: 鉄と鋼, **69**(1983), 1229.
- (14) 根本力男: 防食技術, **31**(1982), 597.
- (15) ゲ・ヴェ・ゼムスコフ, エル・エリ・コーガン: 金属材料の複合拡散浸透法, 日ソ通信社, (1982), 128.
- (16) 日本金属学会編: 金属便覧, 丸善, (1971), 1679.
- (17) 竹田修造, 宮川大海: 学振第 123 委員会研究報告, **13** No.2 (1972), 209.
- (18) 山崎道夫: 日本金属学会会報, **18**(1979), 256.
- (19) 品田 豊, 小林紀夫, 西 義澈: 日本金属学会誌, **49**(1985), 267.
- (20) 天野忠昭, 矢島聖使, 木村 孝, 斎藤安俊: 防食技術, **24**(1975), 19.
- (21) G.W.Goward, D.H.Boone and C.S.Giggins: ASM. Trans Quart., **60**(1967), 228.
- (22) 斎藤安俊, 桐生 堅, 木村 孝, 天野忠昭, 矢島聖使: 日本金属学会誌, **39**(1975), 1110.
- (23) E.L.Simons, G.B.Browning and H.A.Lieb-hafsky: Corrosion, **11**(1955), 505t.