=====

論 文

=====

Ni-Al 系金属間化合物の 75% Na₂SO₄-25% NaCl 溶融塩中における高温腐食挙動

鬼沢 賢一*・近崎 充夫*・添野 浩*2

Hot Corrosion Behavior of Intermetallic Compounds of Ni-Al System in Fused 75% Na₂SO₄-25% NaCl Salt

Ken-ichi ONISAWA, Mitsuo CHIGASAKI, and Kō SOENO

Synopsis :

Hot corrosion behavior of intermetallic compounds NiAl, Ni₃Al, Ni₃(Al, Ti) and NiAl+Cr in a fused 75% Na₂SO₄-25% NaCl salt has been investigated in the temperature range from 700° to 1 000°C in comparison with that of Ni and Ni-base superalloy IN-738LC.

The results obtained are as follows :

(1) The corrosion loss in weight of Ni₃Al and Ni₃(Al, Ti) is much larger than that of NiAl, Ni and IN-738LC. For NiAl and IN-738LC, the peak of corrosion loss is observed at 800°C.

(2) Oxide layers such as α -Al₂O₃ and Cr₂O₃ formed on the surface of NiAl and IN-738LC above 850°C cause a decrease of corrosion loss. These oxides, however, are not protective completely, and the internal degradation such as oxidation and sulfidation is observed.

(3) On the surface of NiAl+(20~40) % Cr, α -Al₂O₃ forms even at a low temperature (~700°C) and restrains the permeation of the fused salt especially the sulfur into the specimens so that the corrosion loss and the internal degradation is reduced.

1. 緒 言

ガスタービン、ジェットエンジンなどの燃焼ガス流路上にあるブレードやノズルが異常な損傷を受ける高温腐食が問題となつている¹⁾²⁾。この高温腐食は燃料に含有される S と吸入空気中の海塩水とが燃焼ガス中で反応して生じる Na₂SO₄ と NaCl との混合溶融塩の付着に起因するものとみられている。このためブレード、ノズル用の Ni 基、Co 基超合金には耐食耐酸化コーティングを施すことが一般的になつている³⁾。

Ni 基超合金表面へ Al 拡散コーティング処理を施した場合、Ni-Al 系の金属間化合物 NiAl, Ni₃Al などが形成され、NiAl 中には母材の主要な合金成分である Cr を主体とする粒子が分散する。NiAl, Ni₃Al についてはその塑性的性質を中心として多くの報告があり⁴⁾⁵⁾、また酸化雰囲気中では表面に α -Al₂O₃ あるいは NiAl₂O₄ スピネルなどの酸化膜が生成し、良好な耐酸化性を示すことも知られている⁶⁾⁷⁾。しかし、Na₂SO₄-NaCl 系溶

融塩による高温腐食に関する報告は少なく⁸⁾⁹⁾、さらに NiAl + Cr を添加した場合の高温腐食挙動も明確でない。Ni₃Al あるいは Al の一部を Ti で置換した Ni₃(Al, Ti) はまた Ni 基超合金中に析出する γ' 相の基本となる相であり、Ni₃Al, Ni₃(Al, Ti) などの高温腐食挙動は母材 Ni 基超合金の耐食性を論ずる上でも重要である。

高温腐食試験法としては、燃焼ガス試験 (Burner Rig Test)、溶融塩の塗布試験、溶融塩中への浸漬試験などがある。これらの中で浸漬試験は実機環境からは多少離れるが、溶融塩による高温腐食を比較的単純に実現でき、また腐食条件が苛酷なため短時間で評価が可能である。実際ムーンライト計画では、材料選定のための腐食試験法として浸漬試験を採用している¹⁰⁾。

上述したような背景から、本報告では金属間化合物 NiAl, Ni₃Al, Ni₃(Al, Ti) および NiAl + Cr を添加した試料をそれぞれ単独に作製し、Na₂SO₄-NaCl 系溶融塩中への浸漬試験によつてこれらの高温腐食挙動を検

昭和 56 年 1 月 29 日受付 (Received Jan. 29, 1981)

* (株)日立製作所日立研究所 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., 3-1-1 Saiwai-cho Hitachi 317)

*2 (株)日立製作所日立研究所 工博 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd.)

討した結果を述べる。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

Table 1 に試験に供した NiAl, Ni₃Al, Ni₃(Al, Ti) および NiAl + Cr を添加した試料の化学組成を示す。NiAl は室温で 14 at% 程度の広い組成範囲を有するが、50 at% Al の化学量論組成とした。Ni₃(Al, Ti) では Al の 10~50 at% を Ti で置換している。また NiAl に添加した Cr 量は 10~40 at% である。各試料は非消耗電極型アーク溶解炉により Ar 雰囲気中でそれぞれ約 30 g ずつ溶製した。この方法で溶解すると、ほぼ配合値どおりの組成になることを予備実験で確かめているので、以下組成はすべて配合値で示す。溶解原料の純度は Ni: 99.987%, Al: 99.999%, Ti: 99.487%, Cr: 99.49% である。

溶解後に NiAl, Ni₃Al, Ni₃(Al, Ti) については 1050°C で 24 h, NiAl+Cr 系については 1190°C で 17 h の均質化処理を 1×10^{-5} Torr の真空中で行った。これらの試料から高速切断機により約 5 mm × 5 mm × 8 mm の試片を切り出し、研磨洗浄して試験に供した。参照用として純 Ni (純度 99.987%) および Ni 基超合金 IN-738LC も用いた。Table 2 に IN-738LC の化学組成を示した。

2.2 腐食試験

腐食試験はムーンライト計画¹⁰⁾で規定されている 75% Na₂SO₄-25% NaCl なる組成の混合塩中へ試料を全浸漬し、700~1000°C の大気中で加熱することによって行った。75% Na₂SO₄-25% NaCl 混合塩の融点は約 670°C である。試験時間が 10 h 以下の場合には混合塩 8 g,

Table 1. Chemical compositions of specimens used (at%).

	Ni	Al	Ti	Cr
NiAl	50.0	50.0	—	—
Ni ₃ Al	75.0	25.0	—	—
Ni ₃ (Al _{0.5} Ti _{0.1})	75.0	22.5	2.5	—
Ni ₃ (Al _{0.5} Ti _{0.2})	75.0	20.0	5.0	—
Ni ₃ (Al _{0.5} Ti _{0.5})	75.0	12.5	12.5	—
NiAl+10Cr	45.0	45.0	—	10.0
NiAl+20Cr	40.0	40.0	—	20.0
NiAl+30Cr	35.0	35.0	—	30.0
NiAl+40Cr	30.0	30.0	—	40.0

Table 2. Chemical composition of Ni-base superalloy IN-738LC (wt%).

C	Ni	Co	Cr	W	Mo
0.12	bal.	8.29	15.74	2.60	1.76
Ti	Al	Fe	B	Zr	Nb+Ta
3.25	3.26	0.21	0.015	0.069	2.29

また 24 h 以上の場合には混合塩 12 g を、容量 15 cc のアルミナ質磁器のつぼ中へ試料とともに装入して試験に供した。試験後、試料表面に生成したスケールを除去し、腐食による重量減少量を最初の表面積で除した値によって耐食性を評価した。スケールの除去 (以下脱スケール処理と呼ぶ) は、まず 18% NaOH+3% KMnO₄ 水溶液中で約 5 h 煮沸し、次に 10% クエン酸アンモニウム水溶液中で約 1 h 煮沸した後、ワイヤブラシを用いて十分に行った。重量変化測定のために、腐食試験後の試料の断面観察、XMA 分析、試料表面に生成したスケールの X 線回折などを行った。スケールの X 線回折では熔融塩が混在すると回折線が複雑になるので、試料を熱湯にて洗浄し、熔融塩を除去した後に回折した。

また各試料の耐酸化性を調べるために 1100°C の大気中で 300 h 加熱して重量変化を求めた。酸化スケールの除去法は腐食試験の場合の脱スケール法と同様である。

3. 実験結果および検討

3.1 NiAl, Ni₃Al および Ni₃(Al, Ti) の高温腐食

Fig. 1 に NiAl, Ni₃Al, Ni₃(Al, Ti) および比較として用いた純 Ni, Ni 基超合金 IN-738LC について、700~1000°C で各 6 h の腐食試験を行った場合の腐食による重量減少量を示す。NiAl, IN-738LC における腐食量は 800°C で最大となるが、Ni₃Al, Ni₃(Al, Ti) および Ni では試験温度が高いほど腐食量が増加する傾向である。Ni₃Al, Ni₃(Al, Ti) の腐食量は NiAl, Ni, IN-738LC などに比較して著しく多く、Ni₃Al における Al を Ti で置換する割合を 10~50% と増加させると、

Fig. 1. Effect of test temperature on corrosion loss of specimens immersed in the fused 75% Na₂SO₄-25% NaCl salt for 6hr in the air.

腐食量はさらに多くなる傾向である。

Fig. 2 に 800°C, 6h 試験後の Ni_3Al の X 線回折結

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of Ni_3Al surface after the hot corrosion test for 6h at 800°C.

果の例を示した。Ni, Ni_3S_2 および NiO の回折線が認められる。すなわち, $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$ 系溶融塩による腐食は硫化と酸化とによって進行し, S と O を含有する Na_2SO_4 が主要な役割を果たすことが知られる。なおスケールの表面を一部研磨, 除去すると, NiO の回折線は消失し, Ni_3S_2 と Ni のみとなった。したがって NiO は主としてスケールの表面部に存在すると考えられる。

Ni_3S_2 と Ni の存在は試料の脱スケール処理後も X 線回折でわずかに観察された。Photo. 1 は 800°C で 6h 腐食試験し, さらに脱スケール処理を行った Ni_3Al の断面組織および XMA 分析結果である。表面に対して約 12° の角度で研磨をしているので, この組織は垂直断面を約 5 倍に拡大したものに相当している。Photo. 1 (a) の光学顕微鏡組織から, 試料表面には島状の白色相

(a) Optical micrograph (b) SEM image, and X-ray distribution images for, (c) Ni, (d) Al, and, (e) S. ($\times 520 \times \frac{9}{10}$)

Photo. 1. Slant cross sections of Ni_3Al after the hot corrosion test for 6h at 800°C after descaling.

とこれを取り囲む黒色部分とからなるスケールが約 10 μ の厚さで固着しているのが観察される。なおスケール/ Ni_3Al 界面は凹凸が大きく、またワイヤブラシを用いた脱スケール処理後もスケールが完全に除去されないことから、3 次的にみれば白色相は母材 Ni_3Al とつながっており、その間を黒色の物質が埋めているものと考えられる。

Photo. 1(c)~(e)に示した XMA 分析によれば、島状の白色相には Ni が存在するが、Al の XMA 強度はバックグラウンド程度である。したがってこれは X 線回折でも認められた Ni 相と考えられ、 Ni_3Al から Al が抜けることによつて形成されたとみることができる。腐食にともなう試料の脱 Al 現象は後述するように NiAl でも観察された。一方黒色部分には Ni と Al が存在し、S も所々に濃縮している。X 線回折結果も考慮すれば、黒色部は Ni、 Ni_3S_2 および Al を含有する物質の混合組織と推定される。Al は Ni と同様、酸化物または硫化物として存在するとみられるが、Photo. 1(d)(e)で Al の分布と S の分布とが必ずしも 1 対 1 に対応していないこと、 Na_2SO_4 - NaCl 系溶融塩中では O の活量が S の活量に比較して大きいと考えられること¹¹⁾¹²⁾ Al の酸化物は硫化物に比較して熱力学的に安定なこと、¹³⁾¹⁴⁾ さらに NiAl 、IN-738LC の場合、スケール中に Al_2O_3 が検出されることはあつても Al の硫化物は検出されなかつたことなどから、Al は酸化物 Al_2O_3 となつていて可能性が高い。また Al が Al_2O_3 として Na_2SO_4 の O を優先的に消費すれば、反応界面近傍の溶融塩中では S の活量が増すので、スケール内部では NiO がほとんど存在せず、 Ni_3S_2 と Ni のみが検出されたのも理解できる。 $\text{Ni-Ni}_3\text{S}_2$ 系は 650°C に共晶点を有するので、試験温度 (800°C) では Ni と S を主成分とする液相が試料表面に存在し、 Al_2O_3 の生成にともなう試料の脱 Al によつて形成された Ni を急速に硫化してゆくものと考えられる。なおスケールの X 線回折で Al_2O_3 が認められなかつたのは、今の場合 Al_2O_3 が X 線回折で検出されない程度の微細な粒子状になつていているためであろう。

腐食試験後の純 Ni 表面に形成されたスケールの X 線回折からは Ni_3Al の場合と同様、 NiO 、 Ni_3S_2 および Ni が観察された。ただし Ni_3Al に比較して NiO の回折強度が強く、逆に Ni_3S_2 は弱い。また Ni_3Al で NiO が主としてスケールの表面部に存在していたのと異な

り、純 Ni ではスケールの表面部を除去した後にも強い NiO の回折が認められた。すなわち Na_2SO_4 - NaCl 系溶融塩中における腐食挙動は試料に Al が含有されるか否かで大きく異なり、Al を含有する Ni_3Al では上述したように反応界面近傍で O が Al によつて優先的に消費されるために腐食は試料の脱 Al とそれにとまつて形成された Ni の硫化とによつて進行する。一方純 Ni では Al による O の優先的消費がなく腐食は Ni の酸化が主体となるために Fig. 1 でみたように腐食量も少ない。なお NiO に比較してより安定な酸化物を形成する元素はやはり Al と同様試料表面から抜け酸化物となることによつて NiO の生成をおさえ、Ni の硫化を加速すると推定される。たとえば Ti の酸化物 TiO_2 は NiO に比較して安定で^{†2}、しかも Al_2O_3 よりも 1 原子当たりの O の消費が多いため、 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ では Ni_3Al に比較してさらに Ni の硫化が促進され、腐食量も多くなつたとみられる。

NiAl は以上述べた Ni_3Al に比較して腐食による重量変化が少ないので、さらに長時間の試験を行つた。Fig. 3 は腐食量が最大値を示した 800°C で NiAl と IN-738LC を 6~96 h 試験した結果である。試験時間が 64 h までの場合、 NiAl の腐食量は IN-738LC に比較して少ないが、88 h を超えると急増して IN-738LC よりも大きくなる。試験後の試料を目視にて観察してみると IN-738LC では腐食が試料全面から生ずるのに対し、 NiAl ではピット状に腐食が開始し、後にそれが拡がってゆき腐食量が増加しはじめる 88~96 h 後では試料全面が腐食されているのが知られた。なお 96 h 試験後の試料の X 線回折によれば NiAl 、IN-738LC とともにスケールは NiO 、 Ni_3S_2 および Ni からなる。

Photo. 2 は 800°C で 96 h 試験後脱スケール処理を

Fig. 3. Variation of corrosion loss and thickness of Al- or γ' - depleted layer with time in the hot corrosion test of NiAl and IN-738LC at 800°C .

† Ni_3Al を構成する Ni と Al の酸化物 NiO および Al_2O_3 の 800°C における標準生成自由エネルギーはそれぞれ -35 kcal/mol 、 -320 kcal/mol 程度であり、 NiO に比較して Al_2O_3 が著しく安定である。

†² TiO_2 の 800°C における標準生成自由エネルギーは約 -170 kcal/mol である。

(a) Optical micrograph, (b) SEM image and X-ray distribution profiles for Ni, Al and S. (a) ($\times 400 \times \frac{9}{10}$). (b) ($\times 840 \times \frac{9}{10}$).

Photo. 2. Slant cross sections of NiAl after the hot corrosion test for 96h at 800°C (after descaling).

行つた NiAl の断面組織の例である。表面近傍に母材 NiAl と異なる灰色の相が存在し、さらに表面に白色相が一部付着している。Photo. 2(b)の XMA 分析によれば母材 NiAl から灰色相に入ると Al 濃度はわずかに減少し、逆に Ni 濃度は増加する傾向である。この試料表面を X 線回折したところ NiAl および Ni₃Al の回折線が得られた。NiAl の回折線は母材の NiAl に比較して高角度側にずれており、その格子定数はわずかに小さくなっている。したがって灰色相は母材の化学量論組成の NiAl よりも Al 濃度の低い NiAl (low-Al NiAl と呼ぶ) であり、またその表面に付着した白色相は Ni₃Al と考えられる。つまり NiAl でも Ni₃Al と同様試料の脱 Al 現象が生じていることが知られる。NiAl 相における化学量論組成近傍での相分離は純 Ni を Al コーティングして NiAl を生成させた場合などにも観察されており、NiAl 相における格子欠陥構造が化学量論組成近傍で不連続的に変化するため¹⁵⁾といわれている。なお Photo. 2 で low-Al NiAl 中に存在する黒色斑点は後述するように内部硫化、内部酸化によるものである。

Photo. 3 は同じく IN-738LC の断面組織である。合金中に分散する γ' 相が表面近傍で消失し、すなわち脱 Al, 脱 Ti が生じこの領域が白色の Ni 固溶体となつて

Photo. 3. Cross section of IN-738LC after the hot corrosion test for 96h at 800°C (after descaling).

($\times 400 \times \frac{9}{10}$).

いる。Fig. 3 には NiAl における脱 Al 層および IN-738LC における脱 γ' 層の厚さも示した。脱 γ' 層は脱 Al 層に比較してかなり厚い。

以上のように NiAl の場合にも腐食はまず Al₂O₃ の生成により試料表面から Al が抜き去られ, low-Al NiAl を経て Ni₃Al が形成される. 試料表面に生成した Ni₃Al は前述したように, 引き続き脱 Al とその結果として形成された Ni の硫化とによって急速に腐食される. Al の含有量が多いにもかかわらず, NiAl の腐食速度が Ni₃Al に比較して遅いのは, 脱 Al にともなう NiAl 表面での Ni₃Al の形成速度が遅いため, 換言すれば NiAl 中では Al の拡散係数が Ni₃Al 中に比較して小さいためと考えられる. Ni-Al 系合金における相互拡散係数の組成依存性については多くの研究がある. S. SHANKER ら¹⁶⁾, 西田ら¹⁷⁾によれば NiAl 相では 48~50 at%Al の組成で拡散係数が極小値を取り, その値は Ni₃Al 相での拡散係数よりも 1000°C で約 1 桁, 900°C で約 3 桁小さい. なお IN-738LC では Fig. 3 に示したように脱 γ' 層の厚さは NiAl における脱 Al に比較して厚いものの腐食量が長時間後にも増加しない理由は, γ' 相が消失した後の Ni 固溶体に含有される Cr が Photo. 3 にみられるように Cr 硫化物として S を消費するので Ni の硫化が抑制されるためと考えられる.

Fig. 4 は NiAl を 700~950°C で各 96 h 試験した結果である. 試験時間が長いので 6 h の場合 (Fig. 1) に比較して腐食量は全体に増加しているが, やはり 800°C で最大となる. 試験後の試料の外観観察によれば, 腐食量の減少する 900°C および 950°C 試験後の試料表面には黒色の一様な膜が生成するのが認められた. Fig. 5 は 900°C, 96 h 試験後の NiAl 表面に生成したスケールの X 線回折結果の例である. 強い α -Al₂O₃ の回折線が観察される. Table 3 にスケールの X 線回折結果をま

Fig. 4. Effect of test temperature on corrosion loss and thickness of Al-depleted layer in the hot corrosion test of NiAl for 96h.

Fig. 5. X-ray diffraction pattern of NiAl surface after the hot corrosion test for 96h at 900°C.

Table 3. Phases identified by X-ray diffraction in scales of NiAl and IN-738LC subjected to hot corrosion test (after removing the salt).

Specimen	Test condition	Phases identified
NiAl	750°C, 96 h	Ni, Ni ₃ S ₂ .
	800°C, 96 h	NiO, Ni ₃ S ₂ , Ni.
	900°C, 96 h	α -Al ₂ O ₃ , NiO, Ni, (Ni ₃ S ₂), α -Al ₂ O ₃ , (NiO).
	950°C, 96 h	α -Al ₂ O ₃ , (NiO).
IN-738LC	800°C, 96 h	NiO, Ni, Ni ₃ S ₂ , (Spinel*).
	900°C, 96 h	Cr ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃ , (NiO), (Spinel*).

Listed in order of decreasing line intensities.

(): Insufficient line intensities for positive identification.

*: CoCr₂O₄ type.

とめた. NiAl のスケールは 950°C の場合にも α -Al₂O₃ 膜が主体である. すなわち NiAl の高温側では試料表面に α -Al₂O₃ 膜が生成し, これが試料を溶融塩から保護するために液相を含む Ni の硫化が抑制され, 腐食量が減少したと考えられる. 同様に 900°C 試験後の IN-738LC の腐食量の減少は, Table 3 に示すように Cr₂O₃ と α -Al₂O₃ を主体とする保護膜によると考えられる. 試験温度が上昇すれば大気中から溶融塩中への O の溶解度と溶解量は増加し, また熱力学的にも Na₂SO₄ 中で S に対する O の活性が大きくなるために α -Al₂O₃, Cr₂O₃ などの酸化膜が生成しやすくなるのであろう. ただし NiAl 表面に生成した α -Al₂O₃ 膜の保護性は必ずしも完全でない. 脱スケール後の試料断面を観察すると試料内部で脱 Al が生じており, この部分では内部硫化, 酸化などの内部劣化が著しい. Fig. 4 には脱 Al 層厚さも示したが, 腐食量の減少する 900°C 以上で脱 Al 層は急速に厚くなる.

Photo. 4 は 900°C で 96 h 腐食試験した NiAl の脱スケール後の断面組織の例である. 表面下約 220 μ まで黒色の斑点を含む脱 Al 層が形成されている. Photo. 4 (c)~(f) に示した Al 層内部の XMA 分析によれば, Al, S, O がところどころに濃縮しており, このうち

(a) Optical micrograph, (b) SEM image (slant cross section), and X-ray distribution images for (c) Ni, (d) Al, (e) S, and (f) O. (a) ($\times 60 \times \frac{8}{10}$). (b)~(f) ($\times 250 \times \frac{8}{10}$).

Photo. 4. Cross sections of NiAl after the hot corrosion test for 96h at 900°C (after descaling).

Al と O がよく対応している。一方 Al, O の濃縮位置には Ni が抜けているが, S の濃縮位置には Ni が認められることから, Ni_3Al におけるスケール内部の場合と同様, Al は酸化物, Ni は硫化物として存在するとみられる。なおこの試料表面を X 線回折したところ low-Al NiAl の強い回折線と Ni_3Al の弱い回折線とが認められた。すなわち脱 Al 層のマトリックスは Photo. 2 の 800°C 試験後と同じく, low-Al NiAl を主体とすると考えられる。

3.2 NiAl+Cr の高温腐食

前節で述べたように, NiAl, IN-738LC の表面に生成した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ などの酸化膜は試料を熔融塩から保護し, とくに腐食量の減少に寄与する。そこで NiAl+Cr の高温腐食を検討するに先立ち, 各試料における酸化膜生成の目安を知るために大気中で酸化試験を行った。Fig. 6 に 1100°C, 300h 試験後の重量変化を示す。耐酸化性は NiAl が最も優れているが, 10at%Cr の添加により耐

Fig. 6. Oxidation loss of specimens oxidized for 300h at 1100°C in the air.

酸化性が劣化し, 20at% 以上の Cr で再び改善される。IN-738LC, 純 Ni の耐酸化性は NiAl, NiAl+Cr, Ni_3Al に比較して著しく劣る。なお試験後の試料の X 線回折によれば, 酸化膜は IN-738LC で Cr_2O_3 と NiO, 純 Ni で NiO, また NiAl, NiAl+Cr, Ni_3Al ではないずれも $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ であった。

NiAl+Cr では NiAl に比較していずれも酸化膜 α -Al₂O₃ の生成量が多く、したがって α -Al₂O₃ 膜が溶融塩に対して保護性を有するならば、NiCr の耐食性は Cr

Fig. 7. Effect of Cr addition to NiAl on corrosion loss and thickness of Al-depleted layer in the hot corrosion test for 96h.

の添加によつて改善されると予想される. Fig. 7 に NiAl+Cr の 700°C~900°C, 96h 腐食試験における腐食量および 900°C 試験後の試料内部に観察された脱 Al 層厚さの例を示した. NiAl+(20~40)Cr では NiAl に比較して腐食量は少なく脱 Al 層厚さも薄い. しかし NiAl+10Cr では 700°C, 800°C における腐食量は NiAl に比較して減少するが, 900°C における腐食量, 脱 Al 層厚さはいずれも増加しており, 耐食性の改善は十分で

Table 4. Phases identified by X-ray diffraction in scales of NiAl+Cr subjected to hot corrosion test (after removing the salt).

Specimen	Test condition		
	700°C, 96 h	800°C, 96 h	900°C, 96 h
NiAl+10Cr	α -Al ₂ O ₃ NiO Ni ₃ S ₂	Ni ₃ S ₂ Ni NiO	α -Al ₂ O ₃ NiO Ni ₃ S ₂ (Ni)
NiAl+(20~40)Cr	α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃

Listed in order of decreasing line intensities.

() : Insufficient line intensities for positive identification.

Photo. 5. Slant cross sections of NiAl+10Cr after the hot corrosion test for 96h at 800°C (after descaling).

Photo. 6. Slant cross sections of NiAl+20Cr after the hot corrosion test for 96h at 800°C (after descaling).

(a) SEM image, and X-ray distribution images for (b) Al, (c) Cr, (d) Ni, (e) O, and (f) S. ($\times 300 \times \frac{8}{10}$).

Photo. 7. Slant cross section of NiAl+20Cr after the hot corrosion test for 96h at 800°C.

ない。

Table 4 は試験後の試料表面に生成したスケールの X 線回折結果をまとめたものである。NiAl+ (20~40) Cr ではすべての試験条件で α -Al₂O₃ のみが認められ、耐食性の改善が保護膜 α -Al₂O₃ によることが知られる。一方 NiAl+10Cr ではやはり α -Al₂O₃ が生成しやすくなっており、700°C で一部 α -Al₂O₃ の回折線が認められる。しかし試験温度が 800°C になると Ni₃S₂ の生成が著しく、Ni₃Al の場合と同様 Al₂O₃ は微細な粒子状として存在するとみられ、X線回折からは α -Al₂O₃ が検出されなくなる。

Photo. 5 は 800°C で試験した NiAl+10Cr を脱スケール後に 12° の角度で研磨した断面組織の例である。試料内部に low-Al NiAl をマトリックスとする 40~80 μ の脱 Al 層が形成されている。脱 Al 層内部には Photo. 5(b) に示したように、黒色相と灰色相が分散するが、XMA 分析を行うと黒色相では Al と O、灰色相では Cr と S とが濃縮しており、これらはそれぞれ Al₂O₃ および Cr 硫化物と考えられる。試験温度が 900°C になると、Table 4 にみられるように再び α -Al₂O₃ 膜の生成が観察されるが、この場合にも保護性は十分でなく、Ni₃S₂、NiO などの形成が認められる。

Photo. 6 は 800°C で試験した NiAl+20Cr の断面組織の例である。約 40 μ の脱 Al 層内部には黒色の

Al₂O₃ のみが分散し、灰色の Cr 硫化物は全く観察されないのが注目される。Photo. 7 は脱 Al 層内部の XMA 分析結果である。やはり S は全く検出されず、脱 Al 層内における Cr は純 Cr 相として存在する。なお NiAl+30, 40Cr の断面観察においても、脱 Al 層内における Cr 硫化物の生成は認められず、したがって NiAl+ (20~40) Cr の表面に形成される α -Al₂O₃ 膜は緻密な保護膜としての性質を有し、溶融塩とくに S の試料内部への侵入を阻止していると考えられる。

4. 結 言

金属間化合物 NiAl, Ni₃Al, Ni₃(Al, Ti) および NiAl+Cr を単独に溶製し、75%Na₂SO₄-25%NaCl 溶融塩中における高温腐食挙動を、純 Ni および Ni 基超合金 IN-738LC と比較しつつ検討した。その結果以下の結論が得られた。

(1) Ni₃Al および Ni₃(Al, Ti) は NiAl, 純 Ni, IN-738LC などに比較して著しく耐食性が劣る。また NiAl, IN-738LC では 800°C に腐食量のピークが存在する。

(2) 腐食は硫化と酸化とによつて進行する。NiAl および Ni₃(Al, Ti) では Al, Ti が酸化物を形成しつつ試料表面から抜き去られ、その結果反応界面では O に対する S の活量が増加し、試料表面に生成した Ni を

急速に硫化すると考えられる。一方 NiAl ではやはり Al₂O₃ の生成による脱 Al が生ずるが、Al の拡散速度は Ni₃Al 中に比較して遅いとみられ、腐食の進行も遅くなる。

(3) NiAl, IN-738LC における高温側での腐食量の減少は、試料表面に前者では α -Al₂O₃, 後者では Cr₂O₃, α -Al₂O₃ などの酸化膜が形成されることによる。ただしこれらの酸化膜の保護性は十分でなく、硫化、酸化などの内部劣化が生じている。

(4) NiAl へ 20 at% 以上の Cr を添加すれば、低温側でも α -Al₂O₃ 膜が生成し、熔融塩とくに S の試料内部への侵入を阻止するため耐食性が改善される。

文 献

- 1) A. M. BELTRAN and D. A. SHORES: The superalloys (1972), p. 317 [John Wiley & Sons. Inc.]
- 2) 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), p. 811
- 3) S. J. GRISAFFE: The Superalloys (1972), p. 341 [John Wiley & Sons. Inc.]
- 4) J. H. WESTBROOK: Intermetallic compounds (1967) [John Wiley & Sons. Inc.]
- 5) 山縣敏博, 竹内 伸: 日本金属学会会報, 11 (1972), p. 297
- 6) F. S. PETTIT: Trans. TMS-AIME, 239 (1967), p. 1296
- 7) J. D. KUENZLY and D. L. DOUGLASS: Oxid. Metals, 8 (1974), p. 139
- 8) M. KAUFMAN: Trans. ASM, 62 (1969), p. 590
- 9) D. W. MCKEE, D. A. SHORES, and K. L. LUTHRA: J. Electrochem. Soc., 124 (1978), p. 411
- 10) 山崎道夫: 日本金属学会会報, 18 (1979), p. 256
- 11) J. A. GOEDEL and F. S. PETTIT: Met. Trans., 1 (1970), p. 1943
- 12) J. A. GEOBEL, F. S. PETTIT, and G. W. GOWARD: 同上, 4 (1973), p. 261
- 13) R. A. SWALIN, 上原ら訳: 固体の熱力学 (1965) [コロナ社]
- 14) O. KUBASCHEWSKI and E. LL. EVANS: Metallurgical thermochemistry (1958) [Pergamon Press]
- 15) A. J. BRADLEY and A. TAYLOR: Proc. Roy. Soc. (London), A159 (1937), p. 56
- 16) S. SHANKER and L. L. SEIGLE: Met. Trans., 9A (1978), p. 1467
- 17) 西田恵三: 私信