

論 文

UDC 669.14.018.44 : 620.193.4 : 539.434.015 : 669.718

耐熱合金の燃焼灰腐食抵抗と腐食環境でのクリープ破断特性におよぼす Al 被覆の効果*

宮 川 大 海**・吉 葉 正 行***

小 島 俊 雄****・藤 代 大*****

Effect of Aluminum Coating on Corrosion Resistance and Creep Rupture Properties of Heat Resisting Alloys in Fuel Oil Ash Corrosion Environment

Ohmi MIYAGAWA, Masayuki YOSHIBA,

Toshio KOJIMA, and Dai FUJISHIRO

Synopsis:

The protective effect on fuel oil ash corrosion of hot dipped aluminum coating was compared with that of calorizing for typical austenitic stainless steels by means of a furnace test method authorized by the Committee on Heat Resisting Metals and Alloys of JSPS in which specimens pre-coated with synthetic ash composed of 85%V₂O₅ plus 15%Na₂SO₄ were heated in air. The resistance to fuel oil ash corrosion for many kinds of typical heat resisting alloys before and after hot dipping was evaluated by the same test method. It was revealed that owing to higher aluminum concentration of surface layer hot dipping had very excellent protective effect on corrosion of these alloys.

When the synthetic ash was pre-coated to specimens, remarkable decrease in creep rupture strength of SUS 316 steels resulting from an increase in minimum creep rate due to corrosion was observed. Hot dipping, however, raised the creep rupture strength of specimens pre-coated with ash to the same level as that of specimens without hot dipping and pre-coating of ash as a result of a decrease of creep rate due to prevention of corrosion. The effect of calorizing was less than that of hot dipping and the strength of steels was reduced in some degree in calorizing process followed by furnace cooling.

1. 緒 言

わが国では燃料事情がとくに悪いため、ガスタービン、ボイラ、船用ディーゼル機関などの重油を燃焼する機器においては、経済的見地から低質油の使用もやむを得ない場合があると考えられる。しかしながら、V, Na, Sなどの含有量の多い低質油を使用すると、周知のようにバナジウムアタックと呼ばれる重油燃焼灰による加速的な高温腐食が問題となり、したがって高温強度と耐バナジウムアタック性とを兼ね備えた耐熱材料の開発ならびに各種の防食対策の確立が急がれている。

ところで、金属材料の耐バナジウムアタック性を評価するためには現在までに国の内外で各種の試験法が試みられてきたが¹⁾、最近になつて、オーステナイト系の耐熱鋼および耐熱合金に対しては、V₂O₅に15%程度のNa₂SO₄を加えた合成灰を試験片に塗布して加熱し、腐食減量あるいは侵食深さを測定する、いわゆる塗布試験法(Furnace test method)による結果が実機と類似の腐食条件のもとで行なわれた燃焼試験の結果に最も近いことが日本学術振興会耐熱金属材料研究第123委員会における共同研究によつて認められ²⁾、さらにこの試験法は再現性が高く、手軽に行ないうるため、最も有望な加速

* 昭和49年9月30日受付 (Received Sept. 30, 1974)

** 東京都立大学工学部 工博 (Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University)

*** 東京都立大学大学院 (Tokyo Metropolitan University, 2-1-1 Fukasawa Setagaya-ku Tokyo 158)

**** 東京都立大学大学院 現在三菱金属(株) (Mitsubishi Metal Mining Co., Ltd.)

***** 日鍛バルブ(株) (Nittan Valve Co., Ltd.)

試験法であるとして「 $V_2O_5-Na_2SO_4$ 合成灰塗布高温腐食試験学振法³⁾」(以下塗布試験と呼称する)が制定された。

また、バナジウムアタックの高温強度への影響に関しては、合成灰による腐食とクリープ破断強度との関係を調べた研究が国の内外でいくつかみられる程度である⁴⁾⁵⁾。このうち BETTERIDGE らは⁵⁾、合成灰の適用方法として1回塗布、繰返し塗布、部分浸漬法の3通りの方法により腐食環境をつくり出し、そこでの比較的短時間のクリープ破断試験を行なっているが、その結果、試験前に合成灰を1回だけ塗布する方法が最も再現性のある結果が得られたと報告しており、クリープ破断試験においても、腐食環境として合成灰を塗布する方法がかなり有効であることが明らかにされている。

さて、耐熱合金においては高温強度と高温耐食性とは一般には両立しにくく、したがってその耐バナジウムアタック性を改善するためには Cr および Al などの表面被覆法が有効とされている。このうちわが国では Cr 被覆に関する研究⁶⁾⁷⁾が多く、すでに一部実用化されているが、Al 被覆の効果に関する研究はあまりみられない。

そこで本研究では、まず代表的な 2, 3 のオーステナイト系耐熱鋼に拡散浸透法(カロライジング)および溶融浸漬法による Al 被覆を行ない、上記の塗布試験によつて Al 被覆の防食効果を検討した。つぎのその結果に基づいて各種の代表的な実用耐熱合金に溶融浸漬法による Al 被覆を行ない、被覆前後の耐バナジウムアタック性を同じく塗布試験によつて調べ、Al 被覆の防食効果を検討した。さらに SUS 316 を用いて、試験片に合成灰を塗布して 700°C でクリープ破断試験を行ない、クリープ破断特性への合成灰塗布の影響を調べるとともに、Al 被覆材についても同様の試験を行なつて、燃焼灰腐食環境下でのクリープ破断特性におよぼす Al 被覆の効果を検討した。

2. 塗布試験による耐熱合金の耐バナジウムアタック性の評価と Al 被覆による防食効果

2.1 供試材および試験方法

まず代表的なオーステナイト系耐熱鋼として SUS 304 と SUS 316 を用い、カロライジングと溶融浸漬法により Al 被覆を行ない、被覆前後の耐バナジウムアタック性を塗布試験によつて調べた。これらの供試材の化学組成を Table 1 に示す。両鋼種ともカロライジングの場合以外は 1100°C × 1 hr 水冷の溶体化処理を行ない、19φ × 3 mm の試験片に加工した後、表面を #500 までエメリー研磨し、アセトンによる脱脂を行なつた。

溶融浸漬 Al 被覆は Al 浴上にフラックスを浮かせるいわゆる一浴法により、脱脂した試験片を 750°C の Al 浴中に 1 min 浸漬した後空冷した。またカロライジングは粉末パック法により、 Fe_2Al_5 50% + Al 50% の粉末に促進剤として少量の NH_4Cl を加えた拡散剤中に、溶体化処理を行なっていない試験片をつめ、Ar ガスを通して 1100°C × 5hr 加熱後炉冷した。カロライジングでは溶融浸漬法に比べてそれ程高い表面 Al 濃度は期待できないので、Al 被覆層の厚さを増加させるために上述のようにかなり高温で長時間の加熱を行なつた。その結果、溶融浸漬法では約 70 μ の厚さの Fe-Al 合金層(以下単に合金層と呼ぶ)、カロライジングでは約 300 μ の厚さの Al 拡散層(以下単に拡散層と呼ぶ)が得られた。

塗布試験における合成灰の組成は V_2O_5 85% + Na_2SO_4 15% (重量%) とし、アセトンに溶かして懸濁液とした後 20 mg/cm² の割合で無被覆材と Al 被覆材の脱脂した試験片表面に全面塗布した。試験片は2個ずつアルミナ燃焼ボートの縁にまたがせてのせ、所定温度になつている内径 80 φ × 160 mm の堅型電気炉内に並べて静止大気中で加熱した。試験温度および時間は 700°C × 100hr, 800°C × 20hr, 900°C × 3hr とし、加熱後試験片を水中に投入してスケールの一部をはく離させ、さらに NaOH 40% × Na_2CO_3 60% の溶融塩中で電解脱スケール(アルカリ洗浄)を行なつた後腐食減量を測定した。なお Al

Table 1. Chemical composition of materials for furnace test and creep rupture test.

Test	Materials	Chemical composition (wt%)								
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Others
Furnace test	SUS 304	0.08	0.41	1.80	0.038	0.014	8.52	18.41	0.34	—
	SUS 316	0.08	0.41	1.18	0.033	0.022	12.57	17.96	2.07	—
Creep rupture test	SUS 316	0.07	0.64	1.52	0.030	0.030	10.58	16.41	2.16	Cu0.12

Table 2. Chemical composition and heat treatment condition of materials for furnace test.

Materials	Chemical composition (wt%)										Heat treatment condition
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Co	Mo	Others	
S 50C	0.51	0.26	0.73	0.013	0.021	0.01	0.10			Cu0.20	850°C×30 minOQ. 600°C×1hrAC.
S CM 4	0.41	0.27	0.78	0.021	0.015	0.03	1.10		0.20	Cu0.03	850°C×30 minOQ. 600°C×1hrAC.
S CM21	0.16	0.30	0.76	0.014	0.013	0.06	1.03		0.20		850°C×30 minOQ. 200°C×1hrAC.
S UH 1	0.48	3.16	0.46	0.018	0.007	0.38	8.39				1 050°C×30 minOQ. 750°C×1hrAC.
S UH 3	0.40	2.05	0.41	0.020	0.009	0.22	10.14		0.75	Cu0.04	1 050°C×30 minOQ. 750°C×1hrAC.
S UH 4	0.75	2.01	0.34	0.020	0.010	1.56	20.30				1 050°C×30 minOQ. 750°C×1hrAC.
S UH31	0.39	2.17	0.36	0.019	0.003	13.40	14.03			W2.52	1 050°C×30 minOQ. 750°C×1hrAC.
SUE1-T 21-4N	0.49 0.60	1.76 0.25	0.40 9.54	0.021 0.019	0.003 0.003		8.25 20.87				750°C×1hrAC. 1 150°C×20 minOQ. 750°C×2hrAC.
21-12N	0.20	0.85	1.27	0.024	0.003	10.87	21.07			N0.38	* 1 050°C×20 minOQ. 750°C×1hrAC. 1 150°C×20 minOQ. 750°C×2hrAC.
S U S 403	0.12	0.42	0.39	0.019	0.010	0.15	12.03		0.06	Cu0.06 Al0.04	* 700°C×1hrAC. 1 000°C×30 minOQ. 750°C×30 minWQ.
S U S 430	0.06	0.54	0.52	0.026	0.008		16.70				Solution-treated
S U S 304	0.06	0.62	1.62	0.030	0.010	8.84	18.41				Solution-treated
S U S 321	0.05	0.72	1.44	0.027	0.004	9.90	17.66			Ti0.54	Solution-treated
S U S 316	0.04	0.42	1.26	0.030	0.008	11.60	17.33		2.42		Solution-treated
S U S 316L	0.023	0.68	1.38	0.026	0.008	13.34	17.26		2.46		Solution-treated
S U S 347	0.05	0.79	1.56	0.028	0.009	11.36	18.63			Nb+Ta0.55	Solution-treated
S U S 309S	0.06	0.77	1.47	0.021	0.013	14.24	22.23				Solution-treated
S U S 310S	0.05	1.04	1.76	0.036	0.007	20.31	25.12				Solution-treated
N155	0.14	0.42	1.31	0.008	0.013	20.04	20.25	21.09	2.54	W1.92 Nb1.38 Cu0.06 N0.13	1 150°C×1hrWQ. 750°C×16hrAC.
S 590	0.43	0.47	1.51	0.019	0.023	19.79	19.98	20.09	3.92	W3.98 Nb4.10 Cu0.06	1 180°C×1hrWQ. 760°C×16hrAC.
Incoloy800	0.07	0.62	1.10	0.016	0.010	32.16	21.14	0.36	6.09	Cu0.49 Al0.43 Ti0.35	1 150°C×1hrWQ.
Iocoloy901	0.05	0.32	0.31	0.005	0.006	39.20	12.70		6.60	Al0.30 Ti2.90 B0.010	1 150°C×1hrWQ. 750°C×24hrAC.
Inconel600	0.04	0.18	0.24	0.003	0.007	Bal.	15.25			Fe6.81	1 150°C×1hrAC.
Inconel X	0.05	0.10	0.15	0.003	0.002	Bal.	15.20			Nb+Ta0.86 Al0.89 Ti2.60 Zr0.01 B0.0066	1 140°C×2hrAC. 845°C×24hrAC. 705°C×20hrAC.
Nimonic 80A	0.06	0.21	0.02	0.002	0.005	Bal.	19.53	0.08		Cu0.02 Fe5.92 Al1.28 Ti2.26	1 100°C×8hrAC. 700°C×16hrAC.
Nimonic90	0.05	0.47	0.49	0.002	0.012	Bal.	19.96	18.75		Al1.71 Ti2.45	1 180°C×8hrAC. 700°C×16hrAC.
Nimonic95	0.10	0.50	0.60	0.001	0.011	Bal.	19.81	19.49		Al1.41 Ti2.73	1 150°C×4hrAC. 1 100°C×7hrAC. 700°C×16hrAC.
Hastelloy B	0.03	0.37	0.60	0.010	0.002	Bal.	0.16	0.23	28.48	W0.26 V0.23 Fe4.61	1 150°C×1hrAC. 750°C×24hrAC.
S 816	0.37	1.06	1.40	0.009	0.016	20.31	20.30	41.99	4.28	W3.78 Nb4.32	1 150°C×1hrWQ. 750°C×16hrAC.
UMCo50	0.05	0.51	0.63	0.012	0.043	0.07	28.86	49.47		V0.07	1 150°C×1hrAC. 750°C×16hrAC.

被覆材の脱スケール方法としてこのアルカリ洗浄法が最適であるかどうかは不明であるが、一応学振法に準拠して無被覆材と同様の方法で脱スケールを行なった。試験は同一鋼種について同一条件で3回行ない、その平均の

腐食減量を求めた。

つぎに上記のオーステナイト系耐熱鋼において防食効果のより優れていた熔融浸漬 Al 被覆を 30 種類におよぶ代表的な現用耐熱鋼および耐熱合金に対して行ない、

Al 被覆前後の耐バナジウムアタック性を比較検討した。これらの供試材の化学組成および熱処理条件を Table 2 に示す。フェライト系の鋼種に関しては塗布試験結果と燃焼試験結果との相関性は必ずしも良好でないことが報告されているが³⁾, Al 被覆の防食効果をみるために数種類の代表的なフェライト系耐熱鋼も供試材に加えた。熱処理はすべて実用されている条件で行なった。なお 21-4N と 21-12N については Table 2 の * 印で示す熱処理も加えて、熱処理の違いによる影響を調べた。試験片はおもに $25 \times 15 \times 4$ mm の板材であるが、SUE 1-T, 21-4N そして 21-12N などは素材の関係から板材と同程度の表面積をもつ $8.6 \phi \times 36$ mm の棒材である。溶融浸漬 Al 被覆および塗布試験の方法は前述の SUS 304 および SUS 316 の場合と同様である。ただしこの場合、試験温度および時間は $900^\circ\text{C} \times 3\text{hr}$ のみとし、内のり寸法 $200^W \times 500^L \times 200^H$ mm の横型電気炉の温度均一部に Table 2 で示した一連の種類の異なる試験片を一度に無作為に並べて加熱した。このように多数のしかも種類の異なる試験片を一度に炉中に挿入することは多少問題があると思われるが、上記の塗布試験に関する学振法では一度に炉中へ挿入する試験片数についてはとくに規定していない。なお試験は同一種類の合金について Table 2 の N155 以下に列記したいわゆる超合金では 2 回、それ以外の鋼では 3 回行なつてその平均の腐食減量を求めた。

2.2 試験結果および考察

2.2.1 オーステナイト系耐熱鋼の Al 被覆による防食効果

SUS 304 と SUS 316 の無被覆材と Al 被覆材について行なった塗布試験の結果を Table 3 に示す。無被覆材の腐食減量は鋼種と加熱条件 (温度-時間) によつてか

Table 3. Effect of Al coating on weight loss of 304 and 316 steels in furnace test.

Al coating	Heating condition	Weight loss (mg/cm ²)	
		SUS 304	SUS 316
No Al coating	$700^\circ\text{C} \times 100\text{hr}$	58.5	120.5
	$800^\circ\text{C} \times 20\text{hr}$	141.4	415.9
	$900^\circ\text{C} \times 3\text{hr}$	119.9	339.0
Calorizing	$700^\circ\text{C} \times 100\text{hr}$	37.5 (35.9*)	46.4 (61.6*)
	$800^\circ\text{C} \times 20\text{hr}$	125.0 (11.6)	279.8 (32.7)
	$900^\circ\text{C} \times 3\text{hr}$	37.9 (68.3)	121.8 (64.0)
Hot dipping	$700^\circ\text{C} \times 100\text{hr}$	25.9 (55.8)	27.0 (77.6)
	$800^\circ\text{C} \times 20\text{hr}$	20.5 (85.6)	30.2 (92.6)
	$900^\circ\text{C} \times 3\text{hr}$	22.4 (81.2)	29.2 (91.5)

* Rate of decrease in weight loss due to Al coating (%).

なり異なつており、同一加熱条件では SUS 316 の方が SUS 304 よりはるかに腐食減量が多く、また同一鋼種についてみれば $800^\circ\text{C} \times 20\text{hr}$, $900^\circ\text{C} \times 3\text{hr}$, $700^\circ\text{C} \times 100\text{hr}$ の順になつている。カロライジングを施すと腐食減量は無被覆材に比べてそれぞれかなりの減少を示し、減少の程度は耐バナジウムアタック性の悪い SUS 316 の方が概して大きい。しかし腐食減量そのものは同じ加熱条件の場合、やはり SUS 316 の方が SUS 304 に比べてはるかに多くなつている。溶融浸漬法の場合をみると腐食減量はさらに著しく減少する。そして両鋼種とも無被覆材やカロライジング材にみられるような加熱条件による腐食減量の差異はほとんどなく、また鋼種による腐食減量の差異もあまり大きくない。したがつてこの場合は無被覆材の腐食減量の多いほど Al 被覆による耐バナジウムアタック性の改善度は大きくなる。このように溶融浸漬材の腐食減量が著しく小さく、しかも加熱条件や鋼種の違いによる影響をあまり受けないのは、次章で述べる EPMA の解析結果からも明らかのように、溶融浸漬材ではカロライジング材に比べて表面の Al 濃度がはるかに高く、また合金層中への Al と Fe 以外の耐バナジウムアタック性に悪影響をおよぼすと考えられる合金元素の固溶も少ないため、Al の優先酸化によつて、低溶融のバナジウム酸化物の破壊作用に対しより安定な保護酸化被膜が形成されるためと考えられる。

なお Al 被覆材では脱スケールのためのアルカリ洗浄によつて表面の Al がアルカリ溶融塩中へ溶出する現象が認められた。Table 3 に示す腐食減量にはこのような溶出 Al の量が含まれており、したがつて純粋な腐食減量は Table 3 の値よりもさらに小さい。アルカリ洗浄により溶出する Al 量の厳密な定量化はむずかしいが、SUS 316 の溶融浸漬材を例にとれば、次章で述べるように多い場合には $20\text{mg}/\text{cm}^2$ 程度と推定される。しかし脱スケール後もすべての溶融浸漬材表面に健全な合金層が認められている。

2.2.2 各種耐熱合金の耐バナジウムアタック性と溶融浸漬 Al 被覆による防食効果

(1) 各種の実用耐熱合金の耐バナジウムアタック性

Table 2 に示した 30 種類におよぶ現用の各種耐熱材料について行なった塗布試験による腐食減量 (平均値) を Table 4 に示す。腐食減量に対する合金元素の影響は合金系の種類や熱処理などの関係で十分明らかではないが、主としてオーステナイト系の材料についておもな傾向を述べると次のようになる。

構造用鋼の S50C, SCM 4 および SCM 21 は腐食減量がいずれも $100\text{mg}/\text{cm}^2$ 程度で SUS 316 および SUS

Table 4. Weight loss of various materials before and after hot dip Al coating in furnace test at 900°C for 3hr.

Materials	Weight loss (mg/cm ²)	
	No Al coating	Hot dipping
S 50C	115.0	45.8
S CM 4	124.0	33.8
S CM21	88.5	47.3
S UH 1	67.3	21.6
S UH 3	75.9	30.1
S UH 4	61.5	32.6
S UH31	142.8	36.3
SUE1-T	64.7	31.7
21-4 N	17.3	22.9
21-4 N*	18.5	28.1
21-12N	50.1	39.0
21-12N*	45.9	31.1
S U S 403	103.4	24.3
S U S 430	85.4	23.9
S U S 304	110.9	35.9
S U S 321	112.6	36.9
S U S 316	268.3	48.3
S U S 316 L	220.3	43.9
S U S 347	108.7	48.6
S U S 309 S	126.1	48.1
S U S 310 S	85.6	34.9
N155	52.6	26.5
S 590	47.1	25.4
Incoloy 800	217.7	42.3
Incoloy 901	249.6	30.7
Inconel 600	23.4	38.0
Inconel X	18.9	35.1
Nimonic 80A	20.3	29.9
Nimonic 90	23.7	28.7
Nimonic 95	23.5	25.1
Hastelloy B	192.9	57.2
S 816	74.4	48.0
UMCo 50	61.4	22.4

含むハッドフィールド鋼では 14% の Mn の添加が耐食性により影響を与えると報告している。したがって、21-4N の耐バナジウムアタック性が 21-12N に比べて良好なのは、主として前者では Ni の一部を Mn に置き換えたためと考えられる。さらに 21-4N と 21-12N で熱処理を変えた結果をみると、いずれも熱処理の違いによる影響はほとんど現われていない。

Table 2 の N155 以下に示したいわゆる超合金について腐食減量のとくに大きいのは Incoloy 800, Incoloy 901 および Hastelloy B であるが、このうち Incoloy 901 および Hastelloy B の耐バナジウムアタック性が悪いのは前述のように Mo の影響が大きいと思われる。一方、Incoloy 800 ではとくに耐バナジウムアタック性に悪影響を与える合金元素は含まれていないようにみえるが、この場合耐バナジウムアタック性が悪いのはおもに 30% 程度の Ni 量のためと考えられる。すなわち、Fe-Ni-Cr または Ni-Cr 系において Cr 量が 20% 前後でおもに Ni 量だけが異なる合金を選んで、腐食減量に対する Ni 量の影響を示すと Fig. 1 のようになり、Ni 量が増加するにしたがつて腐食減量は増大し、約 30% のところで腐食減量は極大を示す。さらに Ni 基合金のように Ni 量が多くなると腐食減量はかえって減少している。FRITZER¹⁰⁾も Fe に Ni を添加してバナジウムアタックに対する Ni の影響を研究しているが、それによると Ni 量が 40% 付近で腐食減量は極大を示し、さらに Ni 量が多くなると再び減少するといった Fig. 1 と同様の結

316L を除くステンレス鋼と同程度の腐食減量となつてゐる。GREENERT⁹⁾は ingot iron に V₂O₅ 70%+Na₂SO₄ 30% の合成灰を付着させ酸素雰囲気中で 871°C × 3 hr 加熱して腐食減量を測定しているが、その結果 ingot iron は 310 (25Cr-20Ni) よりも腐食されにくいと報告しており、本研究において構造用鋼の腐食減量が比較的小さいことと一致している。

バルブ用鋼を含む耐熱鋼およびステンレス鋼では SUS 316 と SUS 316L の腐食減量が著しく大きい。これは明らかに低融点の酸化物を形成しやすい Mo 添加の影響によると考えられる。Mo の添加による腐食減量の増大はほかに Incoloy 901 や Hastelloy B などにもみられる。

つぎにバルブ用耐熱鋼 21-4N と 21-12N を比較すると、Cr 量はほぼ等しいにもかかわらず 21-4N の腐食減量は 21-12N の半分以下である。GREENERT⁹⁾は前述の試験の結果、15Cr-14.5 Mn 鋼や 14% の Mn を

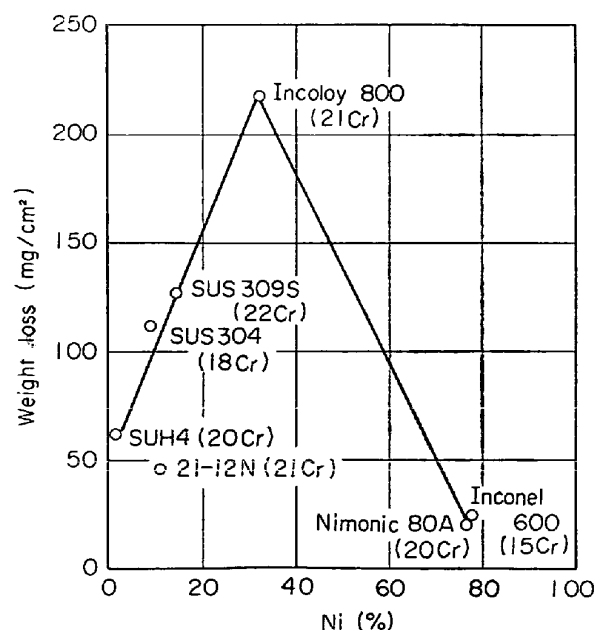


Fig. 1. Influence of Ni content on weight loss of various alloys containing about 20% Cr in furnace test at 900°C for 3 hr.

果を得ている。

つぎに Co の影響について考えると、主として Co 量のみが異なる S816 と S590 では Co 量の多い S816の方がかなり大きな腐食減量を示している。また Co 基合金の S816 や UMC0 50 と Ni 基の Inconel 系、Nimonic 系合金などを比較すると Co 基合金の方が Cr 量がやや多いにもかかわらず腐食減量のはるかに大きくなっている。これらのことから Co は耐バナジウムアタック性にはよい影響を与えないと考えられる。なお Ni 基および Co 基の合金では、わずかながら粒界腐食の傾向が認められた。

(2) 各種の実用耐熱合金の溶融浸漬 Al 被覆による防食効果

前述のように SUS 304 と SUS 316 に対しカロライジングと溶融浸漬法により Al 被覆を行ない、その防食効果を調べた結果、溶融浸漬法の方が優れた防食効果を示すことが明らかとなった。そこでつぎに上述の Table 2 に示した各種耐熱材料に溶融浸漬 Al 被覆を施して塗布試験を行ない、その防食効果を調べた。得られた結果を無被覆材の場合と比較して Table 4 に示す。無被覆材に比べて Al 被覆を行なうとほとんどすべての合金で腐食減量が減少し、しかもその値は平均 $30\text{mg}/\text{cm}^2$ 台で材料の種類による差異は大きくなく、Al 被覆の防食効果が顕著に現われている。無被覆材で腐食減量が非常に大きい SUS 316 系や Hastelloy B などでは溶融浸漬材の腐食減量もほかに比べてやや大きい傾向があるが、これは前述のように母材の耐バナジウムアタック性に悪い影響を与える添加元素が微量ながら合金層中にも固溶することにより合金層の耐バナジウムアタック性がやや低下するためと考えられる。

耐バナジウムアタック性の良好な 21-4N, Inconel 系および Nimonic 系合金などでは無被覆材の腐食減量が著しく小さく、溶融浸漬材の腐食減量の方がかえって大きくなっているが、これは前述のようにアルカリ洗浄による Al の溶出の影響と考えられる。したがって溶出する Al の量を除けば溶融浸漬材の腐食減量は無被覆材よりもさらに小さくなることが予想される。

3. 燃焼灰腐食環境下のクリープ破断特性におよぼす Al 被覆の防食効果

3.1 供試材および試験方法

高温強度は比較的高いが耐バナジウムアタック性が非常に悪い SUS 316 を供試材とし、試験片に合成灰を塗布した場合のクリープ破断特性に対する Al 被覆の効果を検討した。Table 1 に示す化学組成の SUS 316 を

1100°C × 1hr 水冷の溶体化処理後、平行部 $6\phi \times 35\text{mm}$ のクリープ破断試験片に加工し、溶融浸漬法とカロライジングにより Al 被覆を行なった。この場合カロライジング材は溶体化処理を行わずに素材をそのままクリープ破断試験片に加工して Al 被覆を行なった。Al の被覆方法は前章と同様である。つぎに試験片の平行部に V_2O_5 85% + Na_2SO_4 15% の合成灰をアセトン法で $20\text{mg}/\text{cm}^2$ の割合で塗布し、700°C の大気中で 1000hr 程度までのクリープ破断試験を行なった。なお Al 被覆材における応力は実用的な見地から Al 被覆を行なう前の試験片直径により計算した。破断後の試験片はアルカリ洗浄によつてスケールを除去して腐食減量を測定し、さらに表面付近の顕微鏡観察を行なった。また Al 被覆されたクリープ破断試験片について試験前後の表面層断面の合金元素濃度分布を EPMA により測定した。

3.2 試験結果および考察

SUS 316 の無被覆材と Al 被覆材について合成灰を塗布して行なった 700°C クリープ破断試験の応力と破断時間の関係を Fig. 2 に示す。Fig. 2 には比較のために合成灰を塗布しない場合の無被覆材の結果 (○印) も併示している。無被覆材では合成灰塗布により破断強度にかなり著しい低下がみられ、しかも強度の低下は腐食の影響が大きく現われる長時間側でますます著しくなっている。一方 Al 被覆を行なうと、カロライジング材では短時間側での破断寿命は無被覆材に比べてやや短いが、腐食の影響が大きく現われる長時間側では Al 被覆の効果が現われて破断寿命は無被覆材に比べてはるかに長くなっている。さらに溶融浸漬 Al 被覆を施すと、長時間側では合成灰を塗布しない無被覆材に匹敵する高い強度が得られている。

つぎに最小クリープ速度をみると Fig. 3 に示すように、これと Fig. 2 の破断時間との間には極めてよい対

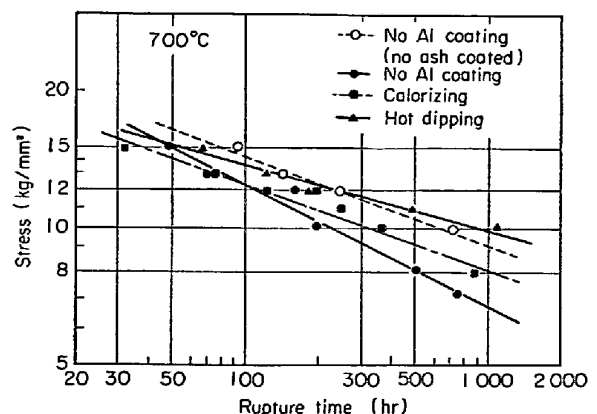


Fig. 2. Creep rupture curves of 316 steel specimens pre-coated with synthetic ash.

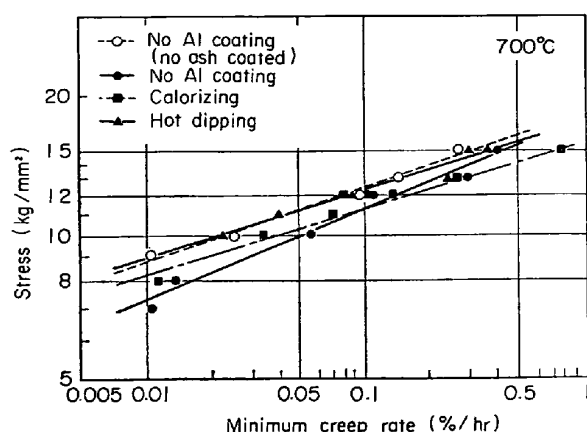


Fig. 3. Relation between stress and minimum creep rate of 316 steel specimens pre-coated with synthetic ash.

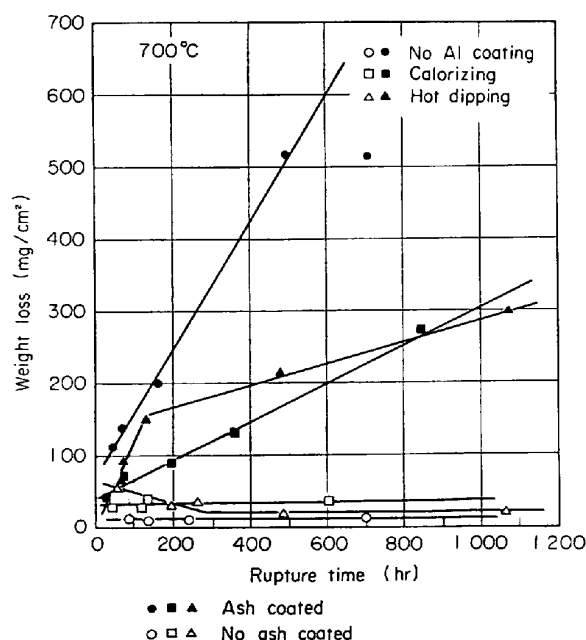


Fig. 4. Relation between weight loss and rupture time of 316 steel specimens with and without synthetic ash pre-coating.

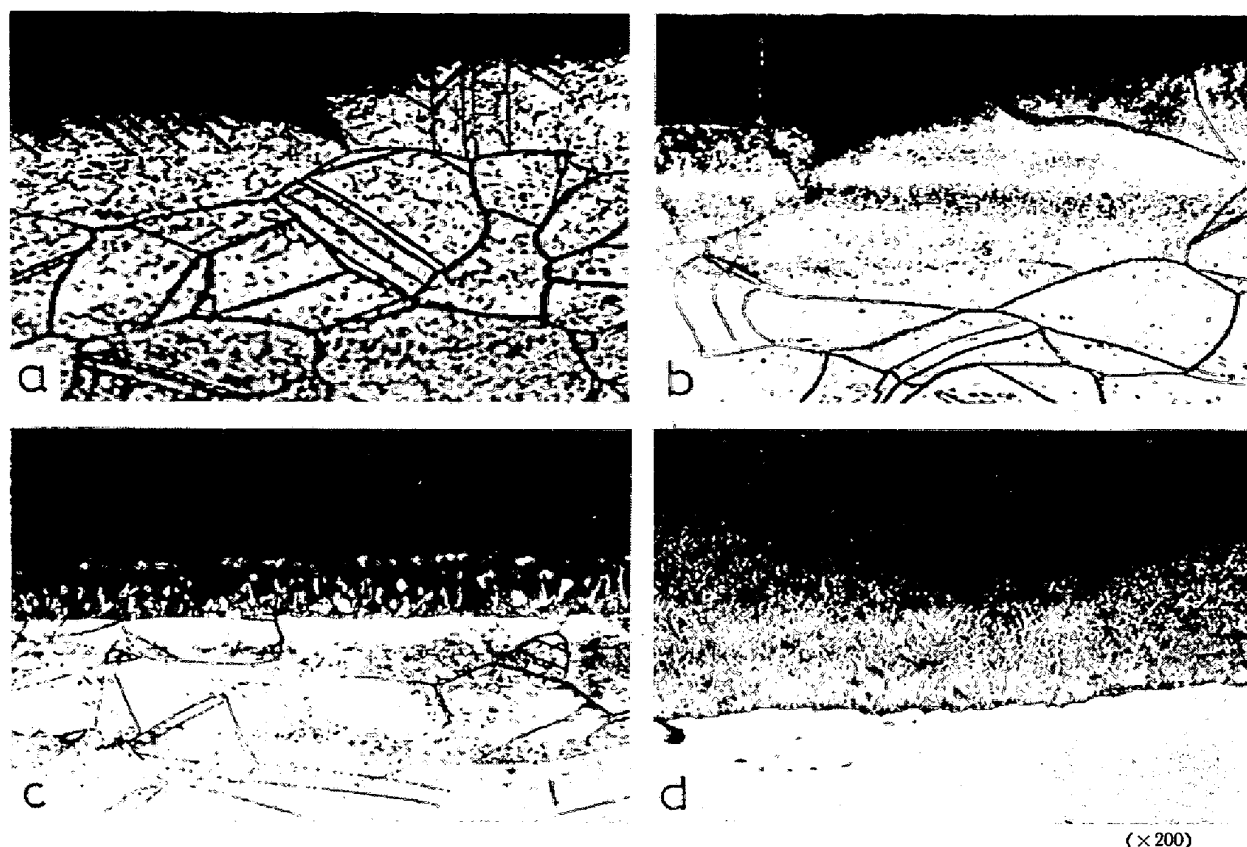
応関係がみられる。すなわち合成灰を塗布することにより無被覆材の最小クリープ速度は増大し、その傾向は低応力側(長時間側)で著しい。一方 Al 被覆を行なうと最小クリープ速度は小さくなり、とくに溶融浸漬材においては合成灰を塗布しない無被覆材とほとんど等しい最小クリープ速度になっている。高応力側で前述のようにカロライジング材の破断寿命が短かく、また最小クリープ速度もほかに比べて大きくなっているが、これに後述するように、高温で長時間加熱後炉冷のカロライジングによる母材の強度低下の影響と考えられる。

また Fig. 4 にクリープ破断試験後の試験片の腐食減

量と破断時間の関係を示す。合成灰を塗布すると無被覆材の腐食減量は時間とともにほぼ直線的に著しい増大を示しており、腐食反応が保護酸化被膜をもたないために界面律速型であることを示唆している。なおこの場合、718hr 試験後の腐食減量が 496hr の場合とほとんど差がないことから、本研究で用いた程度の合成灰量 ($20\text{mg}/\text{cm}^2$) では、無被覆材との激しい反応によって、合成灰の腐食効果が 500hr 前後で弱くなるものと考えられる。これに対して Al 被覆材では腐食減量は無被覆材に比べてはるかに少なく、また溶融浸漬材では試験時間に対して放物線的な変化を示している。一方合成灰を塗布しない場合についてみると、まず無被覆材の腐食減量(酸化減量)は学振法によるアルカリ洗浄を行なった場合ほぼ $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 程度で、時間とともにほとんど増加を示さない。したがってこれに Al 被覆を施した場合には保護酸化被膜の形成によって酸化はさらに抑制され、酸化減量はほとんど無視しうる程度にまで減少することが予想される。しかしこれらの Al 被覆材に対しても同じ方法でアルカリ洗浄を行なったところ、Fig. 4 に示すようにみかけ上カロライジング材では $30\text{mg}/\text{cm}^2$ 、溶融浸漬材では $20\text{mg}/\text{cm}^2$ 程度の無被覆材の場合よりやや大きい酸化減量を示した。したがってこの場合 Al 被覆材にみかけ上現われた酸化減量は実は大部分アルカリ洗浄による Al の溶出に起因するものと考えられる。すなわち SUS316 の溶融浸漬材の場合、アルカリ洗浄による Al の溶出量は多い場合は $20\text{mg}/\text{cm}^2$ 程度と推定される。

以上の試験結果から、合成灰を塗布した試験片の腐食減量は Al 被覆によって著しく減少し、これにともなう最小クリープ速度の減少とクリープ破断寿命の増大がみられた。そしてこのような Al 被覆の効果はカロライジング材より溶融浸漬材においてとくに顕著であつた。そこでつぎに試験前後の試験片について組織観察や EP-MA による表面層の合金元素濃度の解析などを行ない、Al 被覆の防食効果についてさらに考察を加えた。

Photo. 1 に試験後脱スケールされた無被覆材と Al 被覆試験片の表面付近の断面顕微鏡組織を示す。これによると無被覆材に合成灰を塗布した場合(b), 腐食は試験片表面にわたってほぼ一様に進行しており、粒界腐食の発生や粒界クラックの著しい進展などは認められない。したがって SUS 316 では、合成灰塗布により粒界などに局部的な腐食が進行するのではなく、表面から一様に腐食が進行するために試験片の断面積の減少、すなわち真応力の増加をまねき、その結果 Fig. 3 に示したように最小クリープ速度が増大して早期に破断するものと考えられる。これに対して、溶融浸漬材(c)およびカロラ



Sign	Al coating	Synthetic ash	Stress (kg/mm ²)	Rupture time (hr)
a	No Al coating	Not coated	10	694
b	No Al coating	Coated	10	193
c	Hot dipping	Coated	10	1075
d	Calorizing	Coated	12	120

Photo. 1. Micrographs of 316 steel specimens after creep rupture test at 700°C
Stress axis is horizontal.

イジング材(d)では試験後も表面付近に高 Al 濃度の表面層が存在し、試験中母材が腐食雰囲気から保護されていたことがうかがわれる。

そこで溶融浸漬およびカロライジング試験片について合成灰を塗布して行なったクリープ破断試験前後の表面層断面における Al, Fe, Cr, Ni の濃度分布の変化を EPMA により調べた。それらの結果を Fig. 5~8 に示す。この場合吸収補正、原子番号補正などは施していないので特性 X 線 (K_{α} 線) の強度と合金元素の濃度 (含有量) が厳密に対応するとはいえないが、母材における元素濃度などと対比して考えるとおおよそつぎのような結果が得られる。溶融浸漬法により Al 被覆を施すと Fig. 5 に示すように最外表面には純 Al 層が、その内側には約 70 μ の厚さをもった Fe-Al 合金層が形成され

る。合金層における Al 濃度はかなり変動しているが、全体的な傾向として、母材に近づくにつれて漸減しており、これに代つて Fe 濃度が漸増している。しかし表面の純 Al 層における Al- K_{α} の強度から推定すると、合金層の母材寄りの部分でもなおかなり高濃度の Al が含まれている。また Cr と Ni は母材に近い部分以外では合金層中にはほとんど固溶していない。耐バナジウムアタック性に悪影響を与える Mo は、その添加量が少ないために Fig. 5 の線分析の結果には示していないが、それと同じ部分について調べた Photo. 2 の X 線特性像によると、合金層における Mo- K_{α} の強度は母材に比べてかなり弱いので、Mo の合金層中への固溶はきわめてわずかであると考えられる。戸部ら¹¹⁾ は SUS 304 の溶融浸漬材について表面層の顕微鏡観察、EPMA ならび

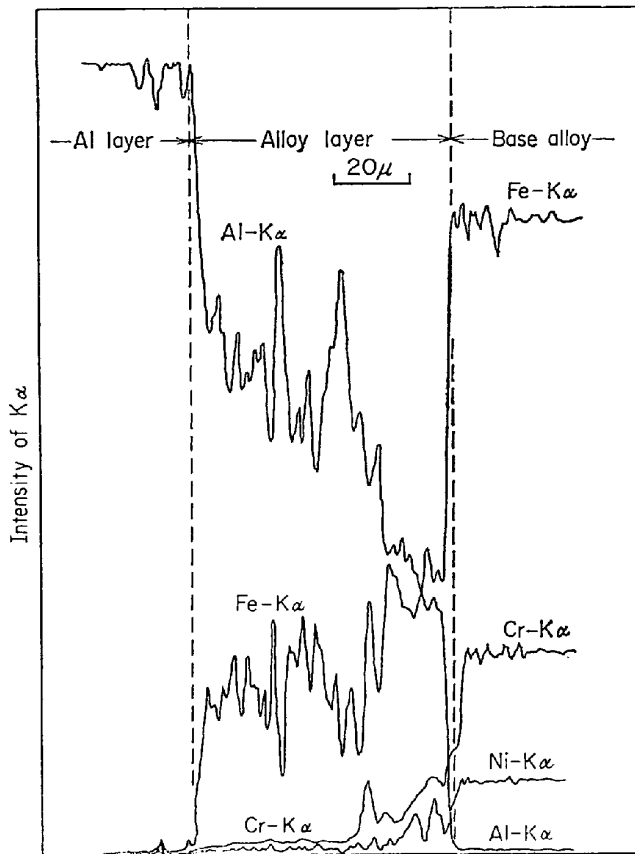


Fig. 5. Intensity of Al-, Fe-, Cr-, Ni-K α lines at cross-sectional surface zone of hot dipped 316 steel specimen.

にX線回折による解析を行なっている。そして溶融浸漬 Al 被覆によつて最外表面の薄い純 Al 層の内側には Fe-Al 合金層が形成されるが、詳細に観察すると、この合金層は実は Al と FeAl₃ (θ 相) の細かく混合した、いわゆる混合層であり、この混合層中の Al の量は内部へ行くほど漸減し、母材に接する部分では θ 相のみからなることを報告している。本研究における SUS 316 の場合も同様の混合層が認められ、混合層中の Al と Fe の濃度変化をみると、Fig. 5 のように Al 濃度の極大の位置で Fe の濃度は極小を示している。したがつて溶融浸漬材の合金層は母材に近い部分でも約 60% (FeAl₃ の Al 濃度) という高い Al 濃度を保つていとみられる。つぎにクリープ破断試験後の溶融浸漬材 (脱スケール前) について表面層の合金元素濃度を調べた一例として応力 12 kg/mm²、破断時間 181hr の試験片の場合を Fig. 6 に示す。試験前にみられた最外表面の純 Al 層は合金化して消失しており、合金層における Al 濃度は試験後もおおざっぱにみて平均 60% 程度の高濃度を保っている。ただ試験後の合金層では、とくに表面に近い部分で Al と Fe の濃度分布の変動が激しくなっているが、これは

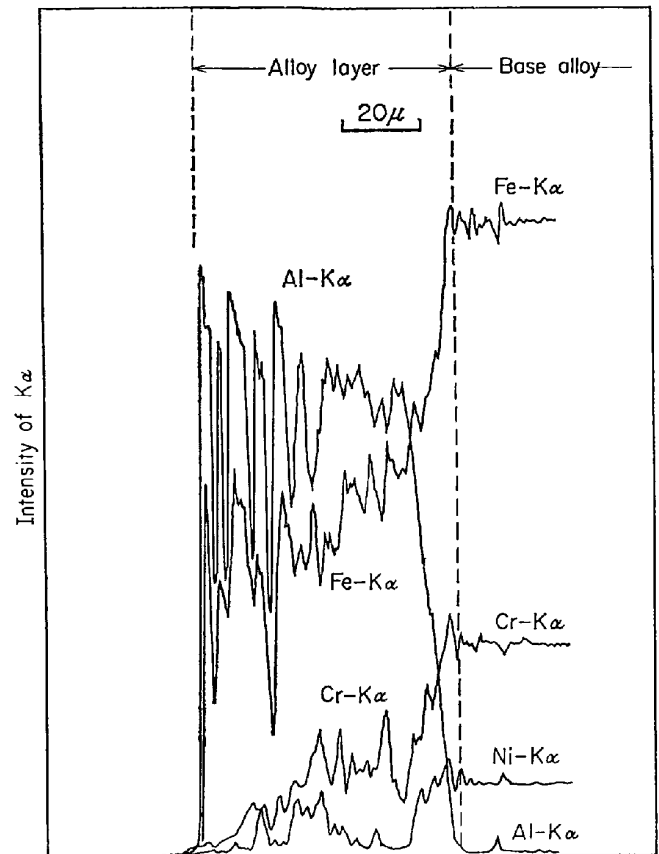
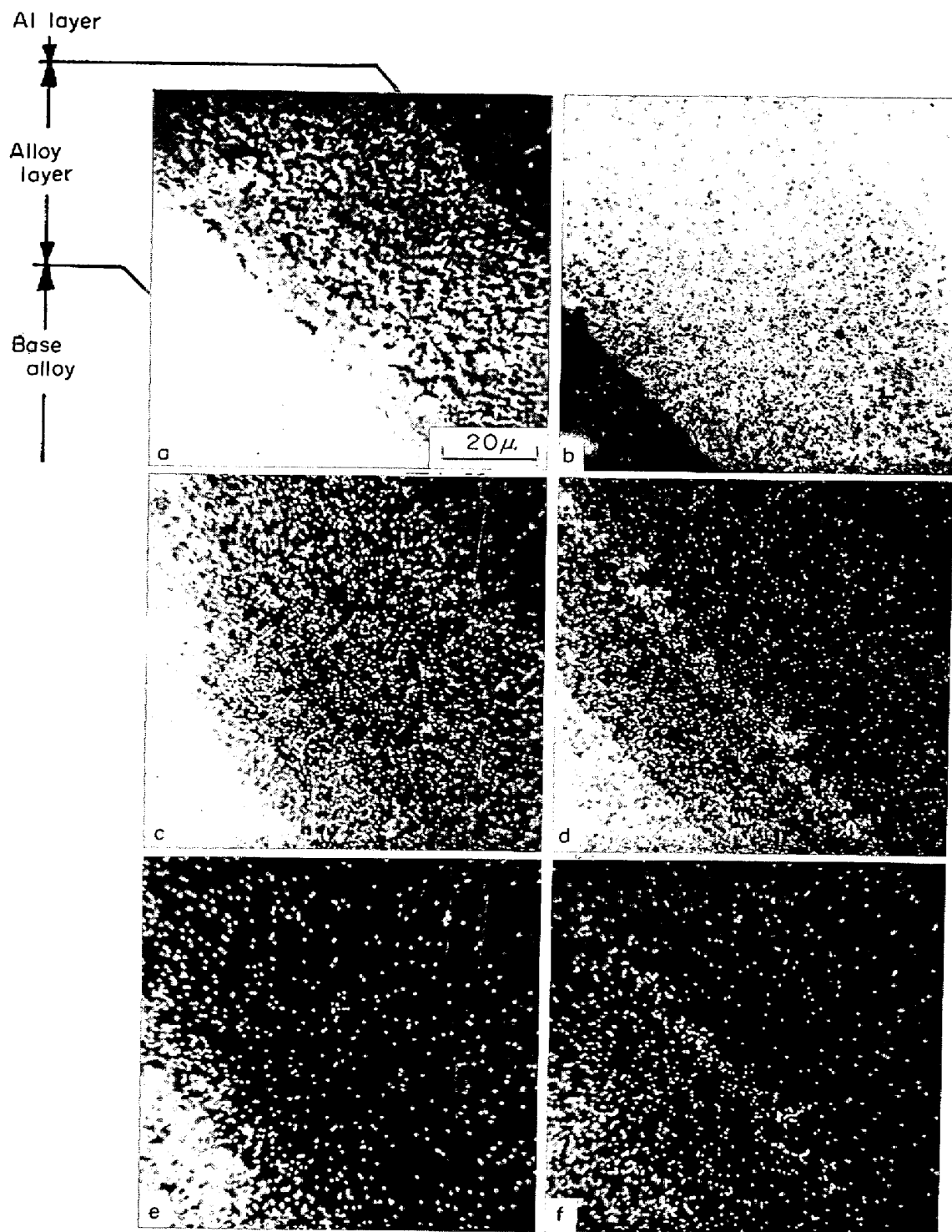


Fig. 6. Intensity of Al-, Fe-, Cr-, Ni-K α lines at cross-sectional surface zone of hot dipped and ash pre-coated 316 steel specimen after creep rupture test at 700°C (stress 12 kg/mm², rupture time 181 hr).

合金層表面部が腐食によつてかなり多孔質になつたためと考えられる。しかし合金層の内側の部分では Al や Fe の濃度の変動もそれほど激しくなく、合金層は健全な状態を保っており、したがつて試験中合金層にき裂が発生しなければ、さらに長時間の試験でも Al による防食効果は十分期待できると思われる。

一方、カロライジングを行なうと Fig. 7 に示すように約 300 μ の厚さをもつた Al 拡散層がえられる。拡散層における Al 濃度は表面からおよそ 100 μ まだが最も高く約 30% に達しているが、溶融浸漬材の合金層における Al 濃度に比べるとかなり低い。また拡散層にはかなりの Cr と Ni が固溶している。つぎにクリープ破断試験後のカロライジング材の合金元素濃度分布は Fig. 8 に一例 (応力 12 kg/mm²、破断時間 120 hr) を示すように、試験前と大きな変化はみられない。ただ、理由は不明であるが、表面において Al 濃度がかなり増大し、逆に Fe 濃度が減少しており、また Cr と Ni の濃度分布にも多少の変化が見られる。



a) S.C image, b) Al-K α image, c) Fe-K α image, d) Cr-K α image, e) Ni-K α image, f) Mo-K α image

Photo. 2. Characteristic X-ray images at cross-sectional surface zone of hot dipped 316 steel specimen.

以上の光顕観察や EPMA による測定結果から、いずれの Al 被覆法によつても高濃度の Al を含んだ表面層が形成され、破断後もそれらは健全であることが確認された。しかし溶融浸漬材とカロライジング材を比べると、表面層における Al 濃度にかかなりの差があり、それ

が両者の耐食性ひいては腐食環境でのクリープ破断特性に差が生じた第1の原因と考えられる。第2に、両者の破断特性に生じた差異はクリープ破断試験前の熱履歴の違いにも起因すると考えられる。すなわち溶融浸漬材は $1100^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$ 水冷による溶体化処理後 $750^{\circ}\text{C} \times 1\text{min}$

空冷の Al 溶融浸漬処理を行なっているのに対して、カロライジング材では $1100^{\circ}\text{C} \times 5\text{hr}$ 炉冷の Al 拡散浸透処理を行なっている。その結果 Table 5 に示すように、無被覆材や溶融浸漬材に比べてカロライジング材では試験前の母材硬度が低下している。さらに無被覆材や溶融浸漬材では試験中の時効硬化による硬度上昇がみられるが、カロライジング材では処理後の炉冷に長時間を要しているために時効硬化がほとんどみられない。Al 被覆材では長時間になると Al 被覆の防食効果がクリープ破断特性に効いてくるので、熱処理による母材の強度低下

の影響はとくに高応力短時間側で著しいと考えられるが、前述の Fig. 2 や Fig. 3 の結果はこのことを示唆している。したがってカロライジング材では、カロライジング後に母材の強度を回復するための後熱処理を行なうことが望ましいと思われる。

つぎにクリープ破断試験後の試験片の外観の一例を Photo. 3 に示す。これらはいずれも脱スケール後の状態であるが、合成灰を塗布した無被覆材の表面は非常に滑

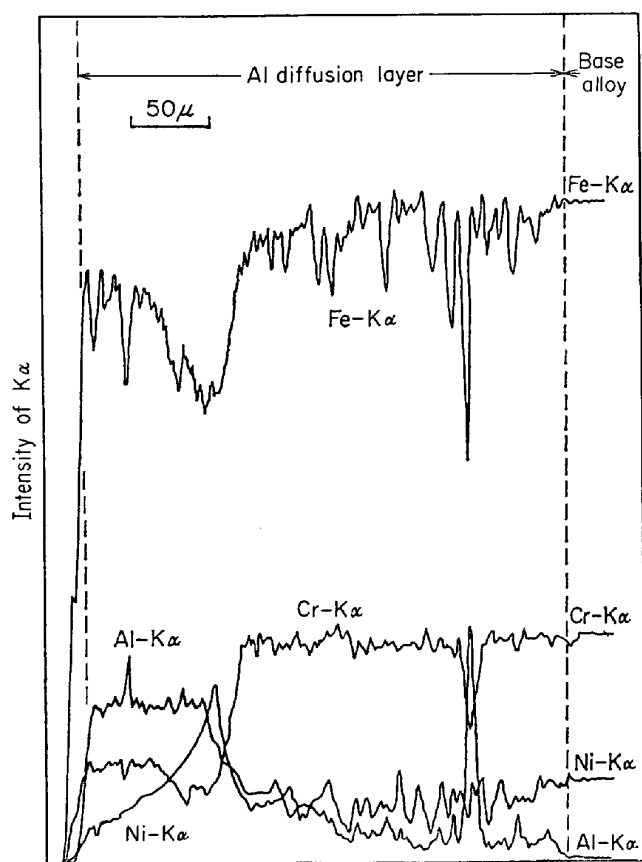


Fig. 7. Intensity of Al-, Fe-, Cr-, Ni-K α lines at cross-sectional surface zone of calorized 316 steel specimen.

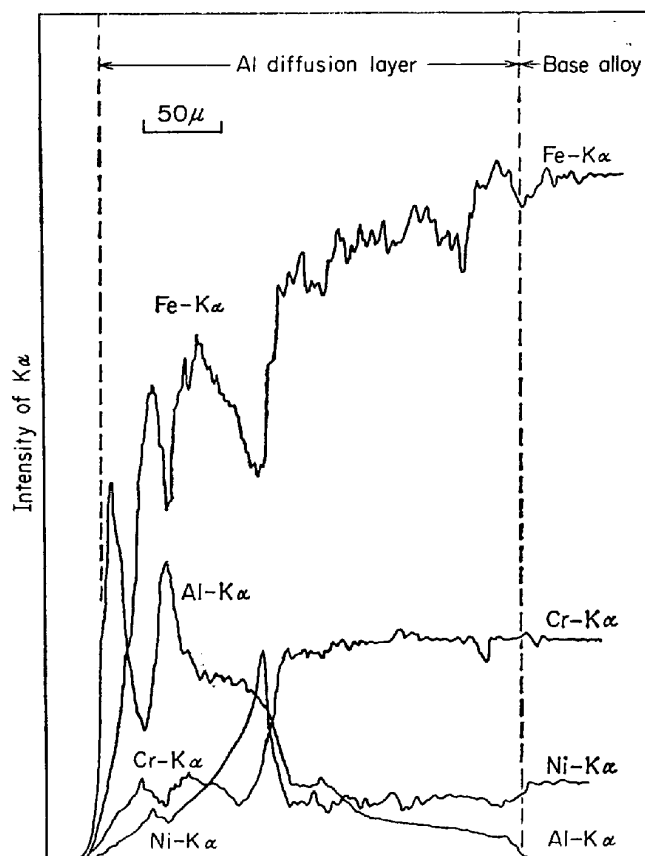


Fig. 8. Intensity of Al-, Fe-, Cr-, Ni-K α lines at cross-sectional surface zone of calorized and ash pre-coated 316 steel specimen after creep rupture test at 700°C (stress 12 kg/mm^2 , rupture time 120 hr).

Table 5. Hardness of base alloy of 316 steel specimens before and after creep rupture test at 700°C (stress: 15 kg/mm^2).

Al coating	Heat treatment	Hardness before test	Hardness after test with synthetic ash	
		Hv (20 kg)	Hv (20 kg)	Rupture time (hr)
No Al coating	$1100^{\circ}\text{C} \times 1\text{hrWQ}$	142	157 (160*)	47.9 (90.6**)
Hot dipping	$1100^{\circ}\text{C} \times 1\text{hrWQ}$ $750^{\circ}\text{C} \times 1\text{ minAC}$	142	159	65.4
Calorizing	$1100^{\circ}\text{C} \times 5\text{hr F C}$	135	137	30.8

* Hardness after test without synthetic ash.

** Rupture time in test without synthetic ash.

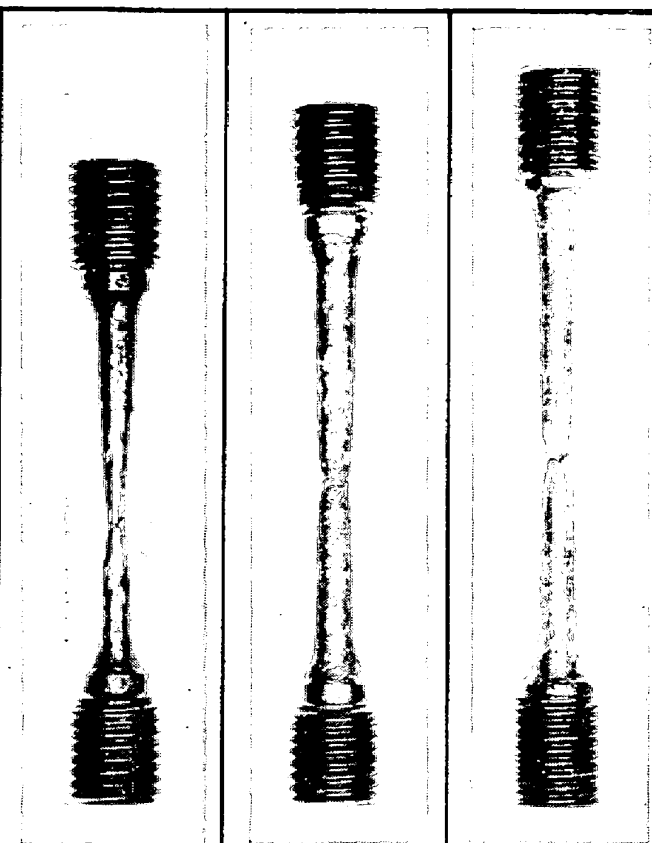
Specimen				
	Al coating	No Al coating	Hot dipping	Calorizing
	Stress (kg/mm ²)	7	11	11
	Rupture time (hr)	718	482	242
	Elongation (%)	24.1	43.3	54.6
Condition	After descaling			

Photo. 3. Appearances of 316 steel specimens pre-coated with synthetic ash after creep rupture, test at 700 °C.

らかで光沢があり、全面腐食されて細くなっているのに対して、Al 被覆材は両方とも灰白色を呈し、局部的に腐食が進んだためにやや粗い表面になつている。しかしいずれの Al 被覆材の場合も表面にき裂の発生は認められず、試験後もなお健全な表面層によつて全面が被われている。このことは先に示した Photo. 1 の断面顕微鏡組織をみても明らかである。本研究において SUS 316 の破断伸びは、合成灰を塗布しない無被覆材では平均して約 60% の高い値を示すが、これに合成灰を塗布すると一様に低下し、その値は破断寿命が長いほど小さくな

つている。溶融浸漬材の場合も無被覆材と同様の傾向を示し、合成灰を塗布すると長時間側での破断伸びは40%以下に低下している。溶融浸漬材では破断伸びが50%程度以上になると合金層に巨視的なき裂が発生し、このき裂に沿つて腐食が進行する例がみられたが、破断伸びがそれほど大きくなければ、合金層の700°Cでは硬さはHv 300~350 程度¹²⁾で常温に比べてかなり高い靱性をもつので、合金層は母材の変形に伴つて十分変形しうるためにき裂の発生はみられない。したがつてとくに高応力の場合を除いて、合金層のき裂による耐食性の劣化は問

題にならない。

つぎに熔融浸漬 Al 被覆を実用する場合、合金層の表面にできる純 Al 層の厚さが不均一になりやすく、そのため熔融浸漬材では良好な寸法精度や表面粗さが得にくいように考えられる。しかし前述のように表面の純 Al 層はその後の加熱により比較的短時間で合金化し、その結果合金層が最外層となる。そして表面 Al 層の厚さが多少不均一であつても、カロライジング材と同程度の平滑な表面となる。熔融浸漬によつて生成する合金層の厚さはおもに浸漬温度と浸漬時間によつて、表面 Al 層の厚さは浸漬温度と引上げ速度に依存する¹³⁾。また Al 層の合金化にともなう合金層の厚さの変化も予測¹³⁾できるので、浸漬条件を正確にコントロールすることによつて熔融浸漬材でもかなり良好な寸法精度と表面粗さが期待できる。

4. 結 言

本研究では、まずオーステナイト系耐熱鋼をはじめとして 30 種類におよぶ代表的な現用耐熱材料に Al 被覆を施し、無被覆材をも含めてこれら各種材料の耐バナジウムアタック性を「 V_2O_5 - Na_2SO_4 合成灰塗布高温腐食試験学振法」によつて試験し、Al 被覆の防食効果を検討した。ついで SUS 316 の試験片に合成灰を塗布してクリープ破断試験を行ない、無被覆材のクリープ破断特性への合成灰塗布の影響を調べるとともに、Al 被覆材に対しても同様の試験を行なつて燃焼灰腐食環境でのクリープ破断特性におよぼす Al 被覆の効果について検討した。得られた結果を要約すると次のようになる。

(1) SUS 304, SUS 316 に熔融浸漬法とカロライジングにより Al 被覆を施して塗布試験を行なつた結果、いずれの被覆法によつても耐バナジウムアタック性にかんがりの改善がみられた。とくに熔融浸漬 Al 被覆では高 Al 濃度の Fe-Al 合金層が表面に形成され、そのために極めて良好な防食効果をもつことがわかつた。熔融浸漬材とカロライジング材の耐バナジウムアタック性の違いはおもに表面層における Al 濃度の差によるものと考えられる。

(2) 各種の実用耐熱材料について塗布試験を行なつた結果、次のような事項が明らかになつた。

(a) 構造用鋼の腐食減量は SUS 316 系を除くステンレス鋼と同程度である。

(b) Mo の添加は耐バナジウムアタック性に悪影響をおよぼし、そのため SUS 316 系や Incoloy 901, Hastelloy B のような合金では非常に大きな腐食減量を示している。

(c) Cr 量が 20% 前後の Fe-Cr-Ni 系合金においては、腐食減量は Ni が約 30% までは Ni 量とともに増大する。しかし Ni 基合金のように Ni 量が非常に多くなるとかえつて腐食減量は著しく小さくなる。

(d) Co 量が多いほど腐食減量は大きい傾向があり、また Co 基合金では、それよりも Cr 量のやや少ない Ni 基の Inconel 系や Nimonic 系合金に比べてはるかに大きな腐食減量を示している。

(3) 上記の各種耐熱材料に熔融浸漬 Al 被覆を施して塗布試験を行なつた結果、いずれの材料でも腐食減量はきわめて小さな値を示し、しかもその値は合金の種類によつてあまり差がみられず、Al 被覆によつて形成された高 Al 濃度の合金層による防食効果の著しいことが明らかになつた。

(4) SUS 316 の試験片に合成灰を塗布して 700°C でクリープ破断試験を行なつた結果、合成灰による激しい全面腐食のため最小クリープ速度が増大し、クリープ破断強度は著しく低下した。

(5) SUS 316 試験片に熔融浸漬法とカロライジングにより Al 被覆を施し、合成灰を塗布して 700°C でクリープ破断試験を行なつた結果、いずれの Al 被覆法の場合も無被覆材に比べて試験片の腐食減量は激減し、これにともない最小クリープ速度の減少、そして破断寿命の増大がみられた。とくに熔融浸漬材ではカロライジング材に比べて表面層の Al 濃度がはるかに高く、しかもカロライジング材にみられた熱履歴による母材の強度低下もほとんどないため、腐食環境でのクリープ破断特性に著しい改善がみられた。

終わりに、供試材を提供して頂いた日本冶金工業(株)、特殊製鋼(株)、大同製鋼(株)、また試験のために便宜を計つて頂いた東京芝浦電気(株)タービン開発部の各位に深謝いたします。また試験に協力された本学戸部省吾助手に謝意を表します。

文 献

- 1) たとえば宮川、帆足、鶴見：学振耐熱金属材料委員会研究報告，10(1969)3，p. 481
- 2) 宮川：鉄と鋼，58(1972)1，p. 180
- 3) 学振耐熱金属材料第 123 委員会：学振耐熱金属材料委員会研究報告，14(1973)3，p. 253
- 4) クリープ試験技術研究組合：特殊雰囲気クリープ試験に関する研究，(1965-5)
- 5) W. BETTERIDGE, K. SACHS, and H. LEWIS: J. Inst. Petrol., 41(1955), p. 170
- 6) 柴，原田，根来：学振耐熱金属材料委員会研究報告，12(1971)2，p. 157
- 7) 帆足，吉本，宮崎，勝田，吉田：鉄と鋼，57

-
- (1971)2, p. 157
- 8) 宮川: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 14 (1973)2, p. 133
- 9) W. J. GREENERT: Corrosion, 18(1962), 95 t
- 10) E. FITZER and J. SCHWAB: *ibid.*, 12(1956), 459 t
- 11) 戸部, 榎峨, 宮川: 日本金属学会誌, 36(1972) 6, p. 556
- 12) 榎峨, 宮川, 渡辺, 末吉: 金属表面技術, 17 (1966)5, p. 163
- 13) 榎峨, 宮川: 日本金属学会誌, 22 (1958)4, p. 177
-