

技術論文



Technical Paper

高硬度高耐食セル状析出型 Ni 基合金 DSA[®]760 の 高温腐食特性

小柳禎彦^{*1}, 永治 仁^{*1}, 高林宏之^{*1}, 大崎元嗣^{*2}

Hot Corrosion Characteristics of Cellular Precipitating Ni-Based Alloy “DSA[®]760” with High Hardness and High Corrosion Resistance

Yoshihiko KOYANAGI, Masashi NAGAYA, Hiroyuki TAKABAYASHI
and Mototsugu OSAKI

Synopsis

Recently, technologies to improve the fuel efficiency when using natural resources such as oil, coal and natural gas are evolving with increasing global energy demand. However, hot corrosion problems due to toxic elements like V, S, Cl and Na from the fuel still sometimes occur during operation in plants, gas turbine systems and marine engines. DSA[®]760, our developed Ni-based alloy with a composition of Ni-38Cr-3.8Al (mass%) is expected to have good hot corrosion resistance and is applied to severe hot corrosion atmospheres because it has a high Cr content. In this study, the hot corrosion behavior of DSA760, especially resistance to vanadium attack, was evaluated. Even though the vanadium attack resistance of our developed alloy was superior to conventional Ni-based alloy, Alloy80A, local corrosion was observed only on DSA760. Since the new alloy has a cellular precipitated microstructure which consists of a lamellar structure by α -Cr and gamma matrix, the local corrosion is supposed to come from the characteristic microstructure. That is, the lamellar α -Cr may locally impede progress of the vanadium attack at the boundary of the matrix and the corrosive substance.

1. 緒 言

近年、世界的なエネルギー需要の高まりにより、石炭、石油、天然ガスなどの資源の省エネルギー化の技術開発が盛んに行われている。これらの資源には微量の腐食性の強い不純物が含まれており、精錬技術が向上した現在でも高温腐食が問題となることがある。一般に、石油精製プラント、火力発電プラント、ごみ発電プラント、ガスタービンやボイラーなどで使用される燃料や大気には微量の V, S, Cl および Na などが含まれており、それらが硫化腐食 (S アタック) や腐食性の強い燃焼灰を形成し、高温腐食を引き起こす。特に、船用エンジ

ンなどの重油を燃焼する環境では、燃料中の V がバナジウム酸化物を形成し、環境中の S や Na などと反応して低融点の溶融塩を形成することで材料表面の酸化膜を破壊し、加速酸化を生じるバナジウム腐食 (バナジウムアタック)¹⁾ が問題となることがある。バナジウム腐食は酸化膜を破壊しながら腐食が進行するため、対策として安定し緻密な保護性酸化膜を形成させる必要があり、Cr, Al, Si などの添加が有効^{2), 3)} である。そのため、バナジウム腐食が懸念される環境では Cr 量を 20 mass% 以上含有する材料が使用される。特にバナジウム腐食が厳しい環境では Ni 基合金が使用され、Ni-50 mass%Cr 系合金 (例えば IN657⁴⁾) は非常に優れた耐バナジウム

2016年10月20日 受付

* 1 大同特殊鋼(株)技術開発研究所 (Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

* 2 大同特殊鋼(株)渋川工場 (Shibukawa Plant, Daido Steel Co., Ltd.)

腐食特性を示す。しかし、高Cr量を含有するNi基合金は熱間加工性が乏しく、粉末や鋳造での製造に限定される。植田らは、鋳造合金として開発されていたNi-40Cr-4Al (mass%)系にて、Cr量とAl量をそれぞれ38 mass%、3.8 mass%に最適化することで熱間加工性を改善し、高耐食および高硬度で熱間加工可能なDSA[®]760 (Ni-38Cr-3.8Al)を開発^{5)~8)}した。しかし、既報⁸⁾でDSA760の耐バナジウム腐食特性を紹介しているが、温度の影響や腐食形態と組織の関連については解明できていない。そこで、本研究では、DSA760のバナジウム腐食特性を調査し、既存のNi基合金と比較することで、その高温腐食挙動について考察した。

2. 実験方法

2.1 供試材

Table 1に供試材および比較材の成分組成を示す。DSA760はNi-Cr-Al系のシンプルな合金系であり、 α -Cr相と γ' -Ni₃Al (ガンマプライム)相のラメラ構造からなるセル状析出により高強度化^{5)~8)}している。本研究では、比較材として、船用エンジンバルブとして使用されているAlloy80Aを用いた。Alloy80Aはガスタービン部材にも使用され、高温強度と耐高温腐食特性に優れた合金である。Alloy80Aは一般的な析出強化型のNi基合金であり、耐酸化特性および耐高温腐食特性改善のためのCrに加えて、強化相である γ' 相を析出させるため、AlやTiを添加している。

Fig. 1に統合型熱力学計算システムThermo-Calc ver. S (Ni database ver. 6)によるDSA760の計算状態図を示す。Ni基合金において、Cr量が40 mass%を超えると α -Cr相と γ 相が共晶を形成するため、熱間での延性に乏しく加工が困難となる。DSA760は38 mass%と高Cr量でありながら、高温で γ 単相域が得られるよう成分が最適化

Table 1. Chemical composition of DSA760 and Alloy80A.

Material	Ni	Cr	Al	Ti	Fe	C
DSA760	Bal.	38.4	3.9	-	-	0.01
Alloy80A	Bal.	19.2	1.6	2.5	1.7	0.06

Table 2. Typical mechanical properties of DSA760 and Alloy80A for marine engine valves.

Material	Temp. (K)	0.2% PS (MPa)	TS (MPa)	EL (%)	RA (%)
DSA760	RT	1030~1150	1350~1400	20~30	30~35
	773K	750~900	1050~1150	15~20	20~30
Alloy80A	RT	800~1050	1200~1450	15~30	25~35
	773K	750~900	1050~1250	10~20	10~30

されており、熱間加工による製造が可能である。さらに、DSA760は熱間加工や固溶化処理と時効処理により組織を調整することでさまざまな特性を得ることが可能^{5), 8)}である。このDSA760を真空誘導炉にて鋼塊を溶製し、均質化処理を実施後、 $\phi 60$ mmまで熱間鍛造を実施した。熱間鍛造は、結晶粒の粗大化を抑制するため、一部 α -Crが存在する1403 Kで実施した。続いて熱間鍛造後に、固溶加熱処理を省略し直接1073 Kで86.4 ks保持後空冷の時効処理を実施した。一方、Alloy80Aも同様に真空誘導炉にて鋼塊を溶製し、DSA760同様に均質化処理を実施後、 $\phi 84$ mmまで熱間鍛造を実施した。Alloy80Aは熱間鍛造後、DSA760と同様に固溶加熱処理を省略し直接973 Kで57.6 ks保持後空冷の時効処理を実施した。このように固溶加熱処理を省略する熱処理条件は、船用エンジンバルブなどの大型機械部品では最強強度を得るよりも強度と延性のバランスを重視する場合に適用されているため、それを踏襲した。Table 2に代表的な機械的特性を示すが、DSA760はAlloy80Aと同程度の機械的特性となるように調整した熱処理条件となっている。Fig. 2にDSA760およびAlloy80Aの光学顕微鏡によるミクロ組織観察結果を示す。ミクロ組織は、メタノール150 ml：塩酸50 ml：塩化第二銅5 gのコーリング腐食液にて現出した。また、Alloy80Aについては、 γ' 相を観察するため、酒石酸による電解腐食を実施した。光学顕微鏡観察では、DSA760は平均粒径3.5 μ m (標準偏差 ± 1.4 μ m)の白色にみえる塊状 α -Cr相が認められ、周囲はエッチングにより黒色となっている。一方、Alloy80Aでは γ 相のみが認められ、一部炭化物が残存した典型的な析出強化型Ni基合金の組織を呈している。Fig. 3にDSA760およびAlloy80AのSEM観察像を示す。光学顕微鏡で認められた黒色部は、SEM観察により、

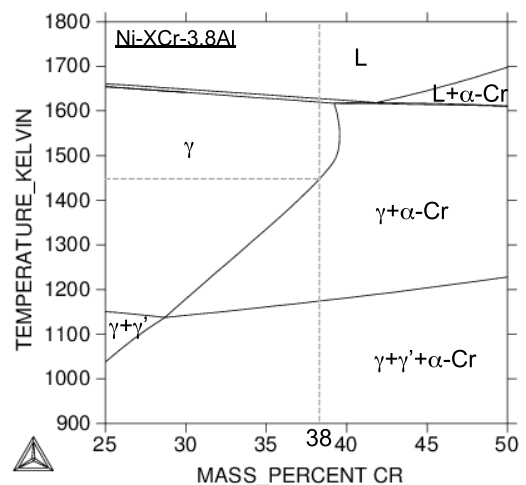
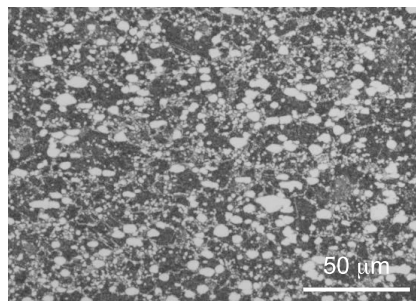
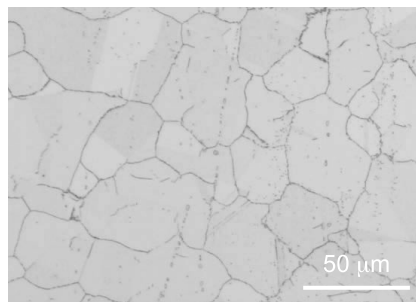


Fig. 1. Effect of Cr content on calculated phase diagram of Ni-XCr-3.8Al by Thermo-Calc software.

板状 α -Cr 相 (白色) と γ 相中に粒径が 30 nm 以下の微細な γ' 相が析出 (黒色) したラメラ状組織であることを確認した。しかし、これまでの報告^{5)~8)}では、比較的直線性の良いラメラ状組織を呈しているが、本研究のラメラ状組織は粗大化および凝集が進行している。これは、本研究では熱間鍛造まま時効処理を実施したこと、および時効処理温度が高いことに起因していると考えられる。植田らは、DSA760 は 1073 K を超えると急激にラメラ層間隔が増大する⁶⁾ことを報告しており、供試材のラメラ層間隔 (約 0.16 μm) は、植田らの結果の外挿データと良く一致する。また、比較材の Alloy80A は γ 相中に平均粒径 67 nm (標準偏差 \pm 14 nm) γ' 相の析出が認められる。



(a) DSA760



(b) Alloy80A

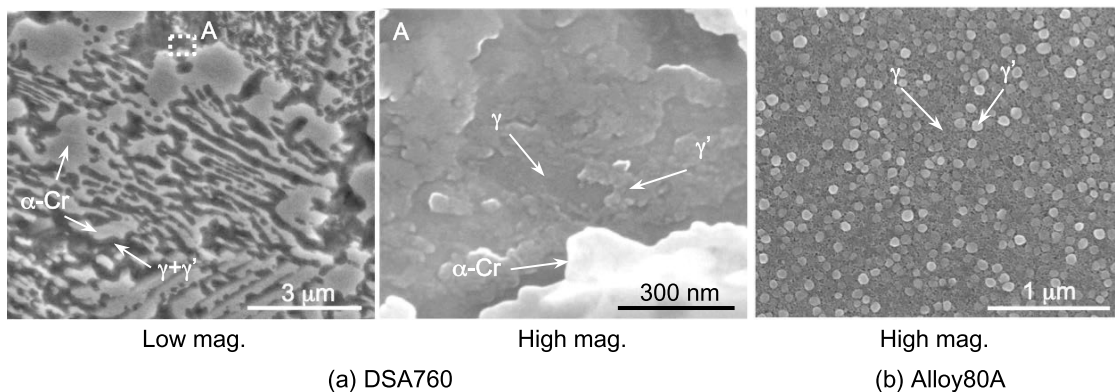
Fig. 2. Microstructures of (a) DSA760 and (b) Alloy80A before hot corrosion test.

2. 2 試験方法

本研究では高温腐食特性としてバナジウム腐食特性を調査した。バナジウム腐食は、燃料である重油中の V、S や大気中に含まれる Na の燃焼によって V_2O_5 および Na_2SO_4 が生じ、さらに V_2O_5 と Na_2SO_4 の反応により低融点バナジウム化合物を形成し、そのバナジウム化合物が溶融塩となり金属表面の酸化被膜を破壊する。バナジウム溶融塩は、大気中の酸素を吸収し、材料表面に供給するため、材料は加速的に酸化される。なお、 V_2O_5 の溶融温度は約 943 K だが、 Na_2SO_4 と反応することで約 873 K まで溶融温度が低下する⁹⁾。

バナジウム腐食特性を評価する方法は、学振法¹⁰⁾を参考とした JIS Z 2290 に規定されており、本研究では腐食塩として 85 mass% V_2O_5 +15 mass% Na_2SO_4 の混合塩を使用した。高温腐食メカニズムは環境条件によって影響因子が種々変動することからラボで完全に再現することは困難であるため、学振法では、環境条件として腐食反応が大きく比較し易い 1173 K で 10.8 ks 保持、あるいは 1073 K で 72 ks 保持を選定¹⁰⁾している。しかしながら、高温腐食損傷は温度によって挙動が大きく変化するため、環境温度が明確な場合は、それに準じた温度での高温腐食特性を評価することで、より実環境に近づいた評価が可能となる。そこで、本研究では船用エンジンバルブの環境温度を想定し、773 ~ 1073 K で 691.2 ks 保持後のバナジウム腐食特性を評価した。

試験片はそれぞれの素材から切り出し、長さ 25、幅 15、厚さ 5 mm の形状に加工した後、#600 サンドペーパーによる乾式研磨で表面性状を調整した。試験は JIS Z 2292 に準拠し、塗布量が 20 mg/cm^2 になるよう 85 mass% V_2O_5 +15 mass% Na_2SO_4 の混合塩をアセトンで混練し、表面に塗布する塗布法にて実施した。高温腐食特性は、腐食部のマイクロ組織、腐食部の EPMA、腐食減量および腐食深さにて評価した。腐食減量は式 (1)



Low mag.

High mag.

High mag.

(a) DSA760

(b) Alloy80A

Fig. 3. SEM images of microstructures of (a) DSA760 and (b) Alloy80A before hot corrosion test.

で表され、試験前の試験片重量と、試験後の試験片から腐食スケールを除去した試験片重量の差を算出し、試験片の表面積で除した。なお、本研究では、腐食スケールはサンドブラストにて除去した。

$$\Delta W = \frac{W_0 - W_1}{A} \quad (1)$$

ここで、 Δw は腐食減量 (mg/cm^2)、 w_0 は試験前の試験片重量 (mg)、 w_1 は腐食試験後に脱スケールした試験片重量 (mg)、 A は試験片の初期表面積 (cm^2) である。

また、腐食深さは式 (2) で表され、試験前の試験片厚さと、断面観察にて試験後の健全部厚さの差の半分を腐食深さとした。

$$d = \frac{d_0 - d_1}{2} \quad (2)$$

ここで、 d は腐食深さ (μm)、 d_0 は試験前の試験片厚さ (μm)、 d_1 は試験後の健全部厚さ (μm) である。健全部とは、内部腐食部が認められない領域であり、腐食深さは外部腐食と内部腐食を合わせた深さである。

3. 結果および考察

3. 1 腐食形態

Fig. 4 にバナジウム腐食試験後の外観写真を示す。いずれも 773 K では混合塩の溶解は認められず、表面に固着した状態になっている。一方で、873 K 以上では、混合塩が溶解したと考えられる様相を示しており、腐食試験後ままだにおいては腐食層や酸化スケールの剥離は認められない。また、腐食試験後の外観では、DSA760 は全体的に黒っぽく見えるのに対し、Alloy80A は褐色部が多く認められる。すなわち、腐食試験後の外観において DSA760 と Alloy80A では腐食反応に差異がある可能性が考えられる。

Fig. 5 に腐食試験後スケール除去前の断面マイクロ組織を示す。断面マイクロ観察では、DSA760 は 923 K まで顕著な腐食反応層は認められないが、973 K 以上では腐食反応層が認められる。この腐食反応層は表層近傍では全面腐食の様相を呈しているが、内部ではくさび状の局部腐食の様相を呈している。一方、Alloy80A は 873 K から腐食反応層が認められ、温度の上昇とともに腐食反応層は厚くなる。しかし、Alloy80A では DSA760 で認められた局部腐食の様相は認められず、全面腐食の様相のみ

認められる。なお、いずれも 1073 K では腐食が著しく進行しており、空孔を含んだ腐食反応層が認められる。

Fig. 6 に、腐食試験後の EPMA 結果を示す。DSA760 で認められるほぼ Cr で構成されている大きさ数 $\sim 10 \mu\text{m}$ 濃化部が塊状の $\alpha\text{-Cr}$ 相であり、その周囲が $\alpha\text{-Cr}$ と γ 相 + γ' 相のラメラ組織である。腐食試験後の断面マイクロ観察で認められたように、DSA760 は 923 K までは腐食反応はほとんど認められず、表面に緻密な Cr 酸化物を形成し、Cr 酸化物より内部に V が認められないことから、マトリックスへの V の侵入を防いでいることがわかる。しかし、973 K では表層に Cr 酸化物の形成が認められるものの、923 K までと比較して厚く、表層から外に向かって短冊状に形成されている。また、Cr 酸化物中に V もわずかに認められ、バナジウム溶融塩との腐食反応により Cr と V の複合酸化物が形成したことを示している。さらに、Cr 酸化物の内側には Al 酸化物が局部的に存在する。Al 酸化物は緻密な酸化物であり酸素の拡散を抑制するため、均一に形成させることができれば腐食反応抑制に有効である。また、Al 酸化物は V 酸化物に含有すると融点を上昇させるため反応抑制に有効¹¹⁾ である。なお、Cr 酸化物の内側では、Cr の欠乏領域が認められ、これは Cr 酸化物形成に Cr が消費されるためであり、同部では塊状の $\alpha\text{-Cr}$ 相は消失する。一方、Alloy80A は 873 K では Cr 酸化物にわずかに Al および Ti 酸化物が存在しており、比較的均一に形成ではあるものの、DSA760 より厚い酸化物となっている。しかし、923 K を超えると Cr と V に加え、Al や Ti が存在する複合酸化物層が認められ、その厚さは温度の上昇とともに増大しており、複合酸化物は種々の酸化物が分散して存在する多孔質形態となっている。以上より、Alloy80A は 923 K からバナジウム腐食が顕著に進行し、多孔質な複合酸化物を形成するが、DSA760 はより高温の 973 K からバナジウム腐食が進行すると考えられる。また、いずれの材料も 1073 K では著しい腐食反応が認められ、腐食反応層内に Cr 酸化物だけでなく Al 酸化物 (Alloy80A では Ti 酸化物も) が V とともに認められ、多孔質な複合酸化物を形成しており、いずれの材料も 1073 K では安定した保護的酸化膜を形成していない。なお、腐食試験後の複合酸化物中に S および Na はほとんど認められず、本研究においては硫化などの高温腐食ではなく、バナジウム腐食による加速酸化が主な腐食損傷であると考えられる。

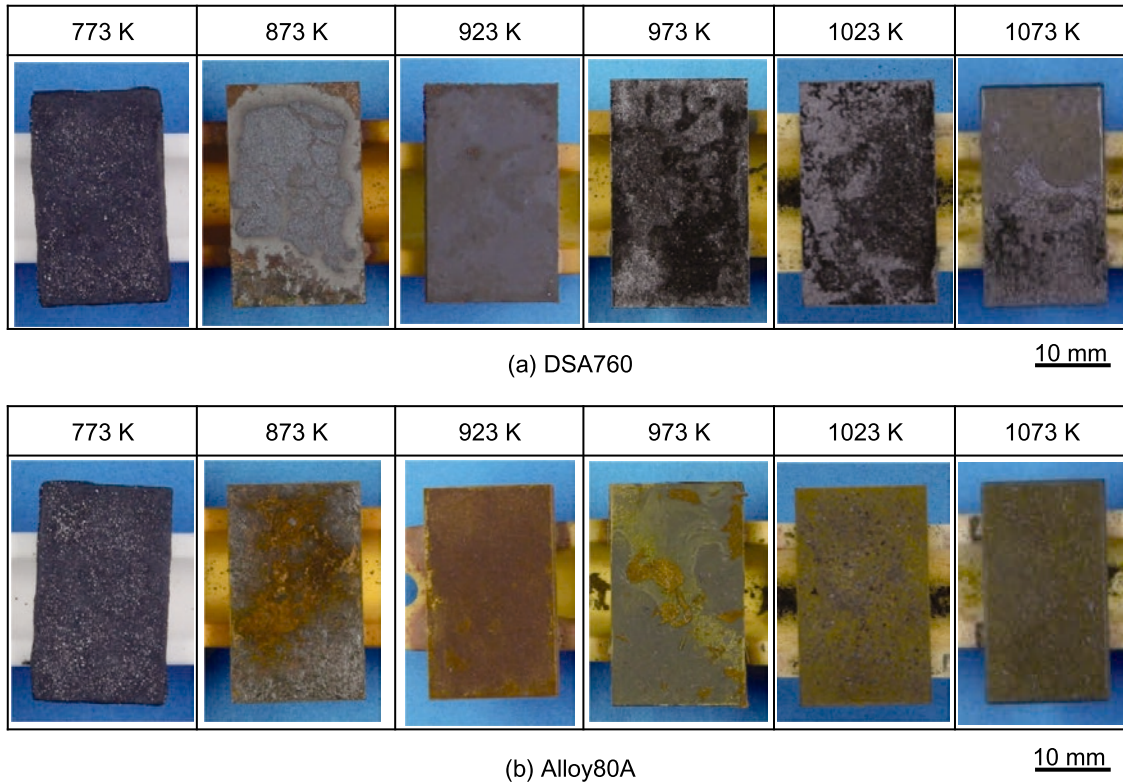


Fig. 4. Appearances of (a) DSA760 and (b) Alloy80A after hot corrosion test from 773 K to 1073 K for 691.2 ks using 85 %V₂O₅+15 %Na₂SO₄ ash.

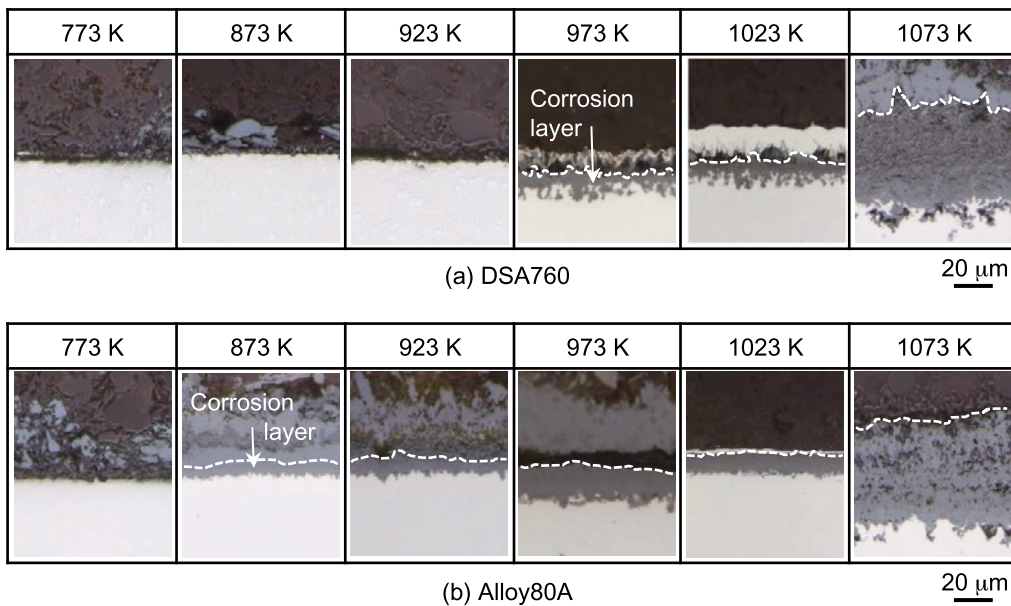


Fig. 5. Cross sectional microstructures of (a) DSA760 and (b) Alloy80A after hot corrosion test from 773 K to 1073 K for 691.2 ks using 85 %V₂O₅+15 %Na₂SO₄ ash.

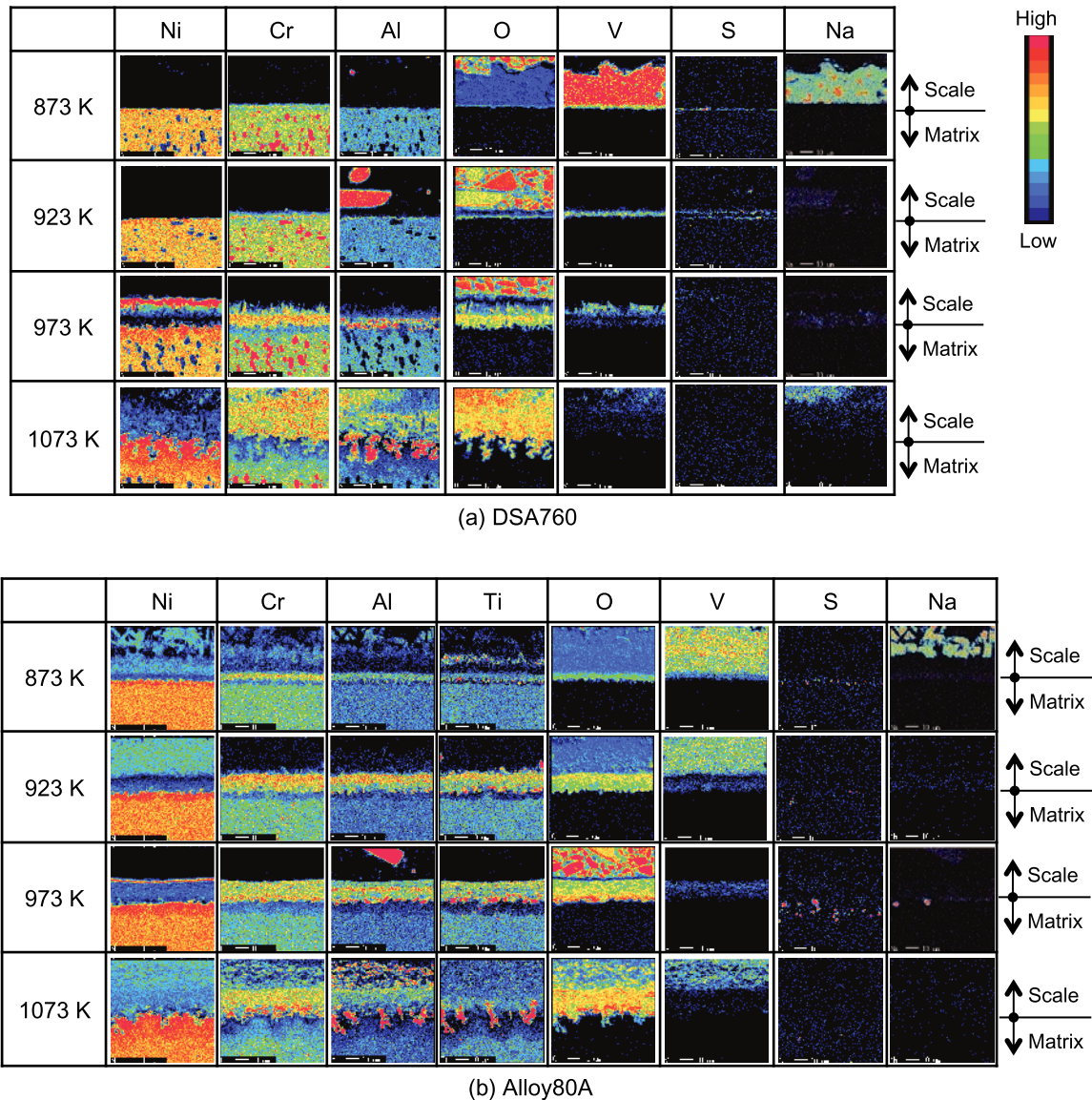


Fig. 6. Cross sectional EPMA analysis of (a) DSA760 and (b) after hot corrosion test from 773 K to 1073 K for 691.2 ks using 85 %V₂O₅+15 %Na₂SO₄ ash.

3. 2 腐食におよぼすCr量の影響

一般には、バナジウム腐食はCr量が多いほど優れる¹⁾ことから、Thermo-Calcを用いて DSA760 および Alloy80A の 873 ~ 1173 K における相構成および各相中のCr量を計算した。なお、1 mol% 以下の構成相については図から除外した。Fig. 7 に、DSA760 および Alloy80A の 873 ~ 1173 K における相構成を示す。DSA760 は α-Cr, γ', γ 相の 3 相で主に構成され、873 ~ 1123 K の範囲では、温度が上昇するとともに γ' 相および α-Cr 相が減少し、γ 相が増加する。なお、α-Cr 相は、塊状と層状の形態が存在するが、同成分であるため計算ではそれらは同一のものとした。一方、Alloy80A

は、γ 相と γ' 相が主な構成相であり、わずかに M₂₃C₆ 系の炭化物が形成する。Alloy80A も DSA760 同様 873 K ~ 1173 K の範囲では温度の上昇とともに γ' 相が減少し、γ 相が増加する。これは、γ' 相は高温ほど γ 相に固溶するためであり、今回の試験温度範囲では、構成相は変動するものの構成相の種類は変化しない。Fig. 8 に各相におけるCr量を示す。DSA760 の α-Cr 相はほぼ Cr (>98.0 mass%) で構成されており、γ 相中には 26.6 ~ 28.7 mass% のCr量が固溶している計算となる。一方、公称成分で 20 mass%Cr量である Alloy80A の γ 相中の固溶Cr量は 21.4 ~ 23.4 mass% と計算され、公称成分が 38 mass%Cr量の DSA760 は、鍛造および熱処理時に

塊状および層状の α -Cr 相形成に Cr が消費され、 γ 相中の Cr 量は減少するものの Alloy80A より γ 相中の Cr 量は多い。Fig. 9 に 973 K で 691.2 ks 保持の DSA760 および Alloy80A のバナジウム腐食試験後の SEM 観察結果を示す。これまで述べたように、DSA760 では腐食反応層の内部で局部腐食が認められるが、腐食反応層の最外層にプレート状の組織が認められる。EDX 結果より、同プレート状組織はほぼ Cr で構成されており、 γ 相（厳密には $\gamma+\gamma'$ 相部）が腐食後に残存した層状 α -Cr 相と考えられる。また、局部腐食はおおよそ数 $\sim 10 \mu\text{m}$ 間隔で生じており、これは塊状 α -Cr 相の分布に相当する。純 Cr は優れた耐バナジウム腐食特性を示す^{12), 13)} こと

から、本研究においても塊状および層状の α -Cr 相は高温腐食されず、相対的に Cr 量の低い γ 相が優先的に腐食されると考えられる。 γ 相は層状 α -Cr の層間に存在するため、腐食は塊状 α -Cr を避け、層状 α -Cr の層間を進行するために局所的な腐食形態を示すと考えられる。一方、Alloy80A はほぼ γ 相のため部位による Cr 量の差異がなく、全面的に腐食が進行すると考えられる。なお、DSA760 は Cr 量の低い γ 相が優先的に腐食されるため局部腐食の形態となるが γ 相中の Cr 量は Alloy80A より高いため、 γ 相においても耐バナジウム腐食特性は優れると考えられる。

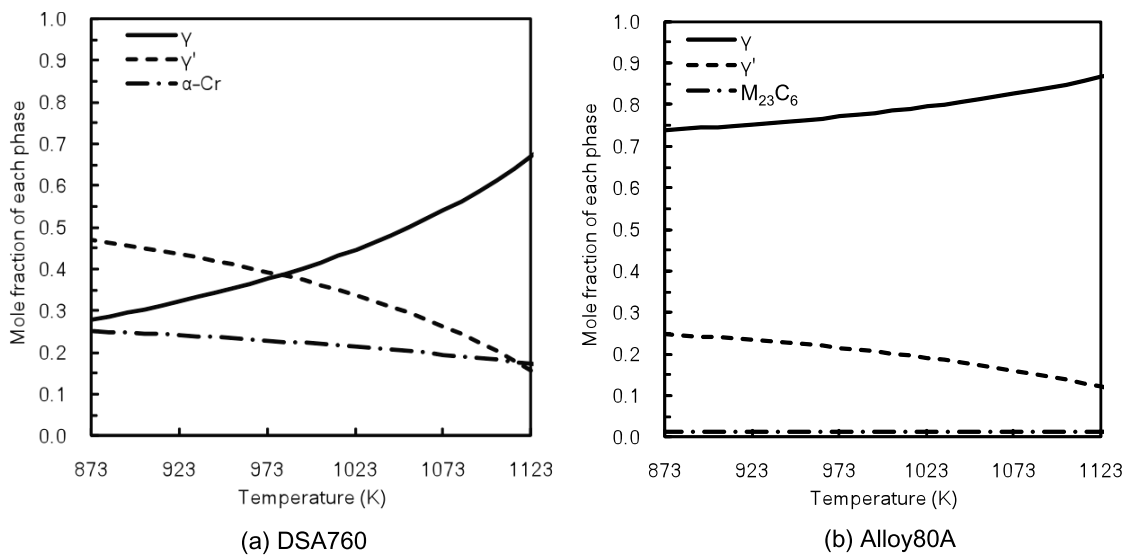


Fig. 7. Mole fractions of each phase of (a) DSA760 and (b) Alloy80A from 873 K to 1173 K calculated by Thermo-Calc software.

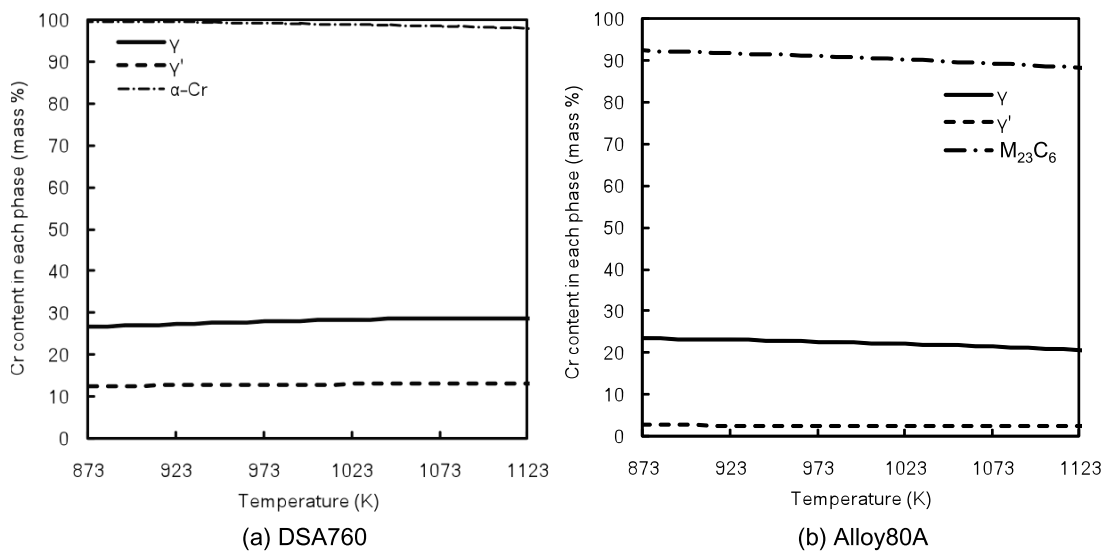
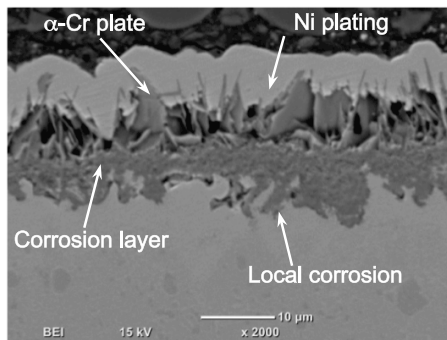
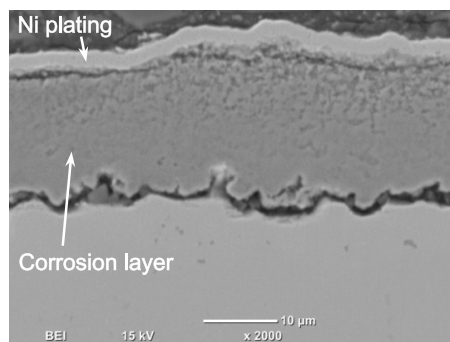


Fig. 8. Cr content in each phase of (a) DSA760 and (b) Alloy80A from 873 K to 1173 K calculated by Thermo-Calc software.



(a) DSA760



(b) Alloy80A

Fig. 9. Cross sectional SEM images of (a) DSA760 and (b) Alloy80A after hot corrosion test at 973 K for 691.2 ks using 85 %V₂O₅+15 %Na₂SO₄ ash.

3. 3 腐食減量および腐食深さ

Fig. 10 に、バナジウム腐食試験後の腐食減量におよぼす温度の影響を示す。DSA760 は 923 K まで腐食減量は小さいが、973 K 以上では温度の上昇とともに腐食減量は増加する。一方、Alloy80A は 873 K から温度の上昇とともに腐食減量は増加し、全温度で DSA760 が良好であった。なお、773 K では、いずれも腐食減量は非常に軽微である。これは、バナジウム溶融塩の融点は約 873 K 程度まで低下するが、Fig. 4 にも示すように 773 K では混合塩が溶融しないため反応が軽微だったと考えられる。一方、1073 K では差異は小さくなるが、これまでに 1073 K で 72 ks のバナジウム腐食試験では、DSA760 は Alloy80A より耐バナジウム腐食特性に優れる⁸⁾ことを確認している。しかし、本研究では塗布法で腐食試験を実施しており、また試験時間を約 10 倍としたため、Alloy80A と比較して高 Cr 量を含む DSA760 においても、表面の Cr 量が枯渇し、腐食量の差異が小さくなったと考えられる。

Fig. 11 に、バナジウム腐食試験後の腐食深さにおよぼす温度の影響を示す。腐食深さはおおむね腐食減量と同様の傾向を示しており、DSA760 は 1023 K 以上では

Alloy80A との差異が小さくなっている。このことから、高温長時間の試験では Cr の内方から表面への拡散よりも大気からの酸素の供給の方が優先となり、高 Cr 量の効果は減少してしまうと考えられる。

ここで、供試材はいずれも耐酸化特性に優れる Ni 合金のため、バナジウム腐食により加速酸化はされるものの 873 K ~ 1023 K においては、腐食速度が放物線則に従うと仮定し、腐食減量より反応速度定数を求めた。Fig. 12 は、アレニウスプロットにより反応速度定数におよぼす温度の影響を示している。これによると、DSA760 の反応速度定数は Alloy80A より小さく、温度が低いほどその差は顕著になる。特に 923 K 以下では DSA760 が Alloy80A の 1/5 程度の値となっている。

Table 3 に、Fig. 12 より導出した腐食反応のみかけの活性化エネルギーを示す。DSA760 のみかけの活性化エネルギー Q は 145 kJ/mol であり、Alloy80A ($Q=74$ kJ/mol) と比較して大きな値を示している。後藤らは、Cr を最大 3.93 mass% 含有する Ni-Cr 固溶体における酸素の内部拡散の活性化エネルギーを 70 ~ 74 kJ/mol¹⁴⁾ と報告しており、Cr 量は異なるものの Alloy80A の腐食反応はマトリックスへの酸素の内部拡散に律速している可能性が示唆される。一方、DSA760 は、みかけの活性化エネルギーは Alloy80A の約 2 倍であり、 γ 相中の Cr 量が多いことだけでは説明できない。沼田らは、バナジウム溶融塩中の純 Cr の腐食速度は、純 Fe や純 Ni の 1/10 になる¹²⁾と報告しており、Thermo-Calc による計算状態図では、DSA760 は 873 K から 1023 K で 21 ~ 25 mol% の α -Cr を含むことから、DSA760 の高いみかけの活性化エネルギーは、前述のように γ 相中の Cr 量が高いことと、耐バナジウム腐食特性に優れる α -Cr 相の存在により、実質的にバナジウム溶融塩から素材へ酸素を供給する経路が限定されることに起因すると考えられる。

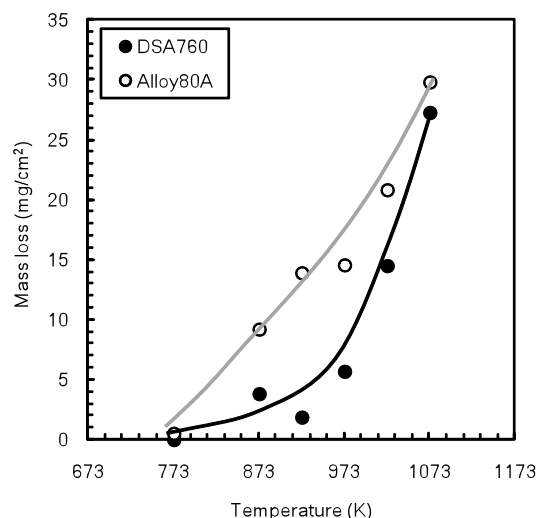


Fig. 10 Mass loss after hot corrosion test from 773 K to 1073 K for 691.2 ks using 85 %V₂O₅+15 %Na₂SO₄ ash.

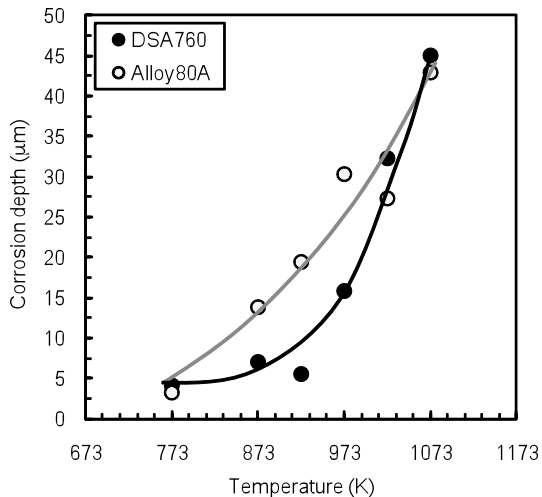


Fig. 11 Corrosion depth after hot corrosion test from 773 K to 1073 K for 691.2 ks using 85 % V₂O₅+15 %Na₂SO₄ ash.

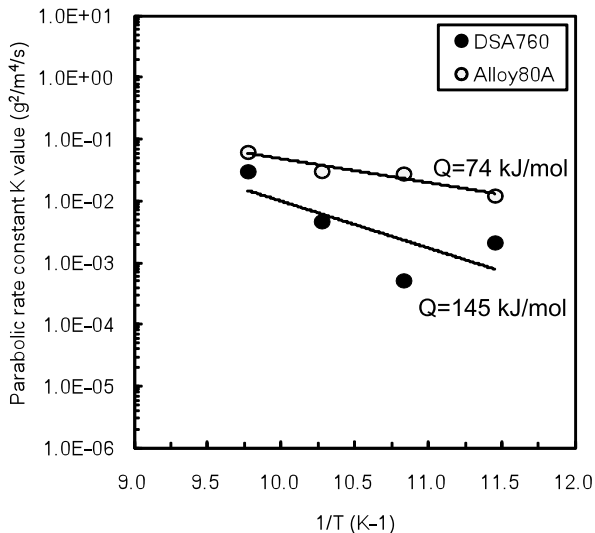


Fig. 12 Arrhenius plot of parabolic rate constant of each alloy after hot corrosion test from 773 K to 1073 K for 691.2 ks using 85 %V₂O₅+15 %Na₂SO₄ ash.

Table 3. Activation energy of corrosion growth.

Material	ΔQ (kJ/mol)
DSA760	145
Alloy80A	74

4. まとめ

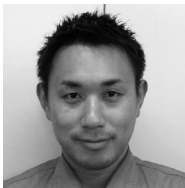
高Cr量を含有するNi基合金 DSA760 のバナジウム腐食特性を調査し、既存のNi基合金と比較することで腐食特性を調査した結果、以下の結論を得た。

- (1) DSA760は973 K以上、Alloy80Aは873 K以上でバナジウム腐食が顕著に進行する。しかし、1073 Kではいずれも激しく腐食し、安定な保護性酸化膜を形成していないと考えられる。
- (2) Alloy80Aは全面腐食の様相を示すが、DSA760はAlloy80A対比腐食層は浅いものの、全面腐食と局部腐食が混合した様相を呈する。局部腐食は、DSA760が耐バナジウム腐食特性に優れたα-Cr相と相対的にCr量の少ないγ相で構成され、塊状あるいは層状α-Cr相を避けるようにγ相が優先的に腐食されるためと考えられる。
- (3) DSA760の耐バナジウム腐食特性は973 K以下ではAlloy80Aよりも顕著に優れ、腐食反応のみかけの活性化エネルギーは2倍程度となる。これは、Alloy80Aはγ相単相のため、バナジウム溶融塩から全面均一に酸素が供給されるが、DSA760はγ相中のCr量がAlloy80Aより多いことに加え、耐バナジウム腐食特性に優れた塊状あるいは層状α-Cr相により、バナジウム溶融塩からの酸素の供給経路が制限されるためと考えられる。
- (4) 今回の691.2 ksの長時間保持の試験では、1073 Kの高温においてDSA760とAlloy80Aの腐食特性は差異が小さい結果であった。これは試験時間を約10倍としたため、Alloy80Aと比較して高Cr量を含有するDSA760においても、表面のCr量が枯渇し、Crの内方から表面への拡散よりも大気からの酸素の供給の方が優先となったため高Crの効果が増減してしまっただけと考えられる。

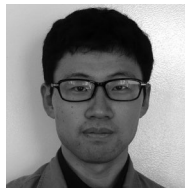
(文 献)

- 1) 宮川大海, 吉葉正行, 小島俊雄, 藤代大: 鉄と鋼, 61(1975), 2391.
- 2) 日下邦男, 鶴見州宏: 日本金属学会誌, 33(1969), 380.
- 3) 宮川大海, 吉葉正行: 防食技術, 31(1982), 412.
- 4) E. Otero, A. Pardo, J. Hernáez and F. J. Pérez: Corrosion science, 32(1991) 7, 677.
- 5) 高畑紀孝, 植田茂紀, 清水哲也: 電気製鋼, 75(2004) 2, 97.
- 6) 植田茂紀, 清水哲也, H. K. D. H. Bhadeshia: 電気製鋼, 77(2006) 2, 133.
- 7) 植田茂紀, 清水哲也, 梶原正憲: 電気製鋼, 79(2008) 3, 177.
- 8) 植田茂紀: 電気製鋼, 83(2012) 1, 69.

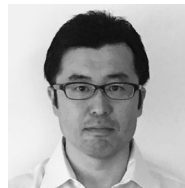
- 9) 原田良夫: 材料, 25(1976) 278, 56.
- 10) 学振第 123委員会: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 14(1973), 253.
- 11) 堀岡正毅: 材料, 18(1969) 187, 291.
- 12) 沼田博雄, 比良康夫, 春山志郎: 日本金属学会誌, 44(1980), 704.
- 13) 吉葉正行, 和田浩, 榊孝, 加藤雅敏: 日本金属学会誌, 54(1990) 7, 794.
- 14) 後藤正治, 幸田成康: 日本金属学会, 34(1970), 326.



小柳禎彦



永治 仁



高林宏之



大崎元嗣