

耐熱合金 Inconel 700 のクリープ破断強度と疲労強度 に及ぼす高温腐食ふん囲気の影響*

砂 本 大 造** 西 田 隆**

The Effect of Corrosive Environment due to High Temperature on the Stress-Rupture Strength and the Fatigue Strength of Heat Resisting Alloy Inconel 700

by

Daizo SUNAMOTO and Takashi NISHIDA

(Kobe Technical Institute, Mitsubishi Heavy Industries Ltd., Akasi)

Hereunder is reported an experimental study made of the effect that the corrosive environment due to high temperature gives on the stress-rupture strength and the fatigue strength of Inconel 700 which is heat resisting Ni-base alloy.

The experiments were carried out in such environments as residual fuel combustion gas, vanadium ash, mixture of vanadium ash and nickel sulfide and their combination at 700° and 750°C. The results are summarized as follows:

- (1) The strength of the alloy showed a remarkable declining tendency in sulfur-bearing environment.
- (2) The corrosive effect was found larger on the whole in the fatigue test than in the stress-rupture test. This is presumably due to the fact that the alloy is more sensitive to intergranular corrosion and notches under repeated stress than under static stress.
- (3) The estimation of the stress-rupture life of this alloy under gradually increasing stress caused by corrosion was investigated by using linear damage rule. The estimated life showed critical value when the corrosive environment is due to sulfur content.

(Received Nov. 5, 1970)

1 ま え が き

重油を燃料とするボイラ、ガスタービン、ディーゼルエンジンなどでは、燃焼ガスおよび灰による部材の高温腐食が問題となるため、実機条件を想定したふん囲気下での高温腐食試験が各所で盛んに実施されているが、これの強度面に及ぼす影響については、二、三の文献^{1)~3)}以外ほとんど調べられていない。

そこで筆者らは、各種の耐熱材料について高温腐食ふん囲気下の強度の検討を行ってきたが、本報ではその一例として、ガスタービン動翼などに使用されている Inconel 700 材⁴⁾に対する、重油燃焼ふん囲気下の耐久強度の検討結果を紹介する。

2 供試材および試験方法

2・1 供試材

供試材はガスタービン翼用の Ni 基耐熱合金 Inconel 700 で、化学成分は次のとおりである。

C : 0.12%	Si : 0.11%	Mn : 0.12%
P : 0.006%	S : 0.013%	Ni : 45.2%
Co : 29.3%	Cr : 15.1%	Mo : 3.63%
Al : 3.00%	Ti : 1.87%	Fe : 0.98%

素材は 34mm 角の鍛伸材、熱処理条件は 1200°C × 2 h A.C., 870°C × 24 h A.C., 816°C × 8 h A.C. で、750°C の引張強度は 90kg/mm²、伸び 36% である。

2・2 試験方法

試験温度は 700, 750°C の 2 温度で、ふん囲気は基準となる大気中のほかに、次の 5 ふん囲気下で試験を行った。

- (1) 重油燃焼ガス
 - (2) SO₂ ガス
 - (3) V 灰 (80% V₂O₅ + 20% Na₂SO₄)
 - (4) V + NiS 灰 (37.5% V₂O₅ + 37.5% Na₂SO₄ + 25% NiS)
 - (5) 重油燃焼ガス(1)と V 灰(3)の組合せ
- ふん囲気(1), (5)には Fig. 1 に示すような装置を用い、

* 原稿受理 昭和45年11月5日

** 正会員 三菱重工業(株)神戸研究所 明石市魚住町

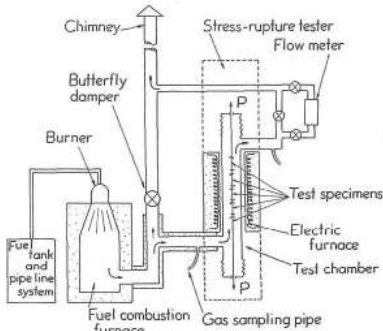


Fig. 1. Stress-rupture testing equipment in residual fuel combustion gas.

B重油 (S : 2.7%, V_2O_5 : 81 ppm, Na_2O : 27 ppm含有) を空気過剰率1.1~1.3で完全燃焼させ、試験部に流量 10 l/min で流した (SO_2 : 約 0.14%, 炉から試験筒までは200°C以上に保温)。ふん囲気(2)は、ポンペを用い 10% SO_3 +90% 空気の混合ガスを流量 8 l/min で流したものである。

ふん囲気(3)~(5)はFig. 2に示すように、試験片に取り付けた容器 (18-8ステンレス鋼製) へ、試験片平行部に対して 500 mg/cm² となる重量だけV灰(3)、あるいは V+NiS 灰(4)を満した。これらの灰は、実機の長時間運転後に生じる腐食を実験的に短時間で再現させるため、重油灰に含まれる腐食成分を加速剤として用いたものである。灰はどの配合のものも 700°C では溶融しており、溶融状態では表面張力が小さいため、試験片のかなり上部まで溶融灰におおわれる。疲労試験ではガスを流すのはめんどうなため、このふん囲気(3)、(4)のみを実施した。

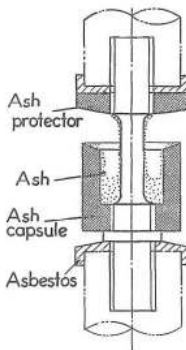


Fig. 2. Ash capsule assembly.

なお、V灰(3)の組成は、試験温度近傍では最も酸化力が強いといわれているものであり、V+NiS 灰(4)はふん囲気(5)と同様の腐食作用をねらったものである。これらの灰は実験結果から見て、少なくとも 300 h までは腐食効果を保っている。

クリーブ破断試験には、2 t マルチプル形 (5 試験片直列式) の試験機で、 $d=5.6\sim 8^{\#}mm$, $GL=5d$ の試

験片を、また疲労試験には 1 t 引張り・圧縮形、1 800 cpm の試験機で、 $d=6 mm\phi$, $R=30 mm$ の砂時計型試験片を用いた。腐食下の試験時間は、クリーブ破断で ~300 h、疲労で ~100 h ($N=10^7$ 回) を目標に実施した。

3 試験結果

3.1 腐食減量と試験片のき裂状況

各ふん囲気の腐食効果については、データを省略するが、ガスのみ(1)、(2)では 100 h あたり約 1~2 mg/cm² に過ぎない腐食量が、灰の添加により数百倍に加速され、V灰の(3)と(5)では 300~500 mg/cm², V+NiS 灰(4)では 100~300 mg/cm² となる。また、応力下の腐食量は、全般に静腐食量よりは大きい。なお、腐食量はいずれの場合も、だいたい時間の 1/2 乗 ($t^{1/2}$) に比例して増加する傾向を示した。

試験片の外観は、ガスのみの場合には大気中のものと比べて平行部の細かいき裂が増す傾向が見られた。一方、灰を添加した場合には、大気中V灰では全面腐食に近く、V+NiS 灰および燃焼ガス+V灰では、Fig. 3に例示するように局部腐食が加わり、その状況はガスタービン翼の腐食状況に類似しているのが認められた。

Stress-rupture test specimen				
	Rupture time (h)	45.9 119.4	25.1 216.5	
Fatigue test specimen				
	Rupture time (h)	3.6 7.3	6.4 12.1	
Environments	V ash		V+NiS ash	
Condition	After descaling			

Fig. 3. View of test specimens (750°C).

き裂のミクロ的組織観察例として、750°Cにおける大気中および燃焼ガス中クリーブ破断の場合を Fig. 4、5に示す。燃焼ガス中のものは、大気中と比べて表面き裂幅が減少しており、伸びの低下を示した。(これはふん囲気下の全般的傾向)。また、表層き裂周辺部

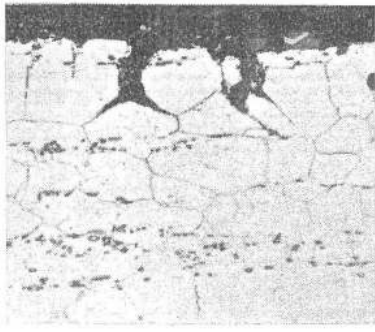
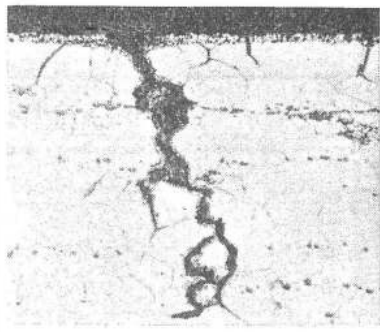
Surface zone (×100)		
	Stress(kg/mm ²)	34
Rupture time (h)	1243.9	173.5
Environment	Air	Combustion gas

Fig. 4. Microphotographs of cracking in stress-rupture specimens at 750°C.

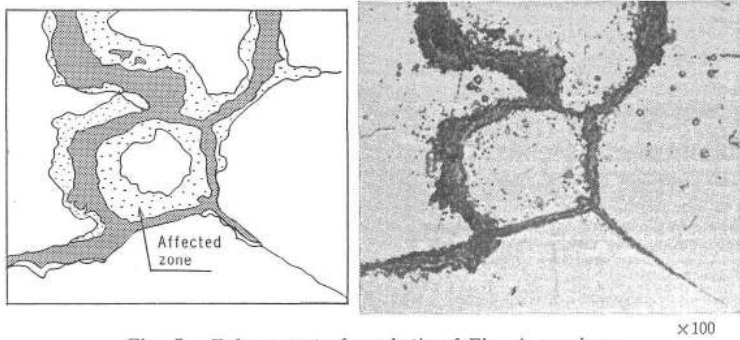


Fig. 5. Enlargement of crack tip of Fig. 4 specimen under combustion gas environment.

に変質層が認められるが、この変質層はき裂先端にまで及んでいる (Fig. 5 参照)。

このような変質層は、S を含むふん囲気すなわち SO₂ ガス、V+NiS 灰、燃焼ガス+V 灰ふん囲気下の試験片にも共通してみられたが、V 灰のみのものには認められなかった。これらの変質層は、X線マイクロアナライザを用いて詳細解析の結果、Ni および S 濃度が高く、Cr 濃度の低い個所と対応していることが判明した。き裂先端の解析写真例を Fig. 6 に示すが、これから燃焼ガスのみでも S による硫化腐食を生じることがわかる。

一般に Ni 基合金では S を含むふん囲気で低融点の Ni-NiS 共晶 (mp 645°C) を粒界に生じやすく、材料をぜい化させるといわれているが、これは変質層がき裂先端まで認められたことや、後述の強度低下の点とも符合しており、Ni-NiS の共晶であると考えられる。なお、熔融 V 灰による腐食機構については、いくつかの文献があり省略する。

3・2 クリープ破断および疲労強度に及ぼす腐食の影響

各種高温腐食ふん囲気下のクリープ破断、および疲

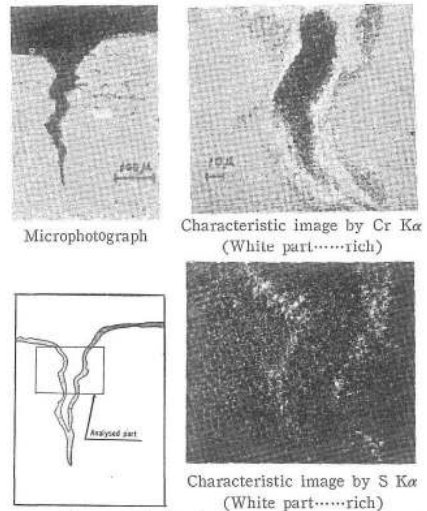


Fig. 6. Change of chemical composition nearly crack by electron probe X-ray microanalyser, stress-rupture test at 750°C in residual fuel combustion gas (174 h).

労破断試験結果を Fig. 7, 8 に示す。

腐食ふん囲気下の試験はクリープ、疲労ともかなりののぼらつきがあるが、灰を添加し、これに NiS また

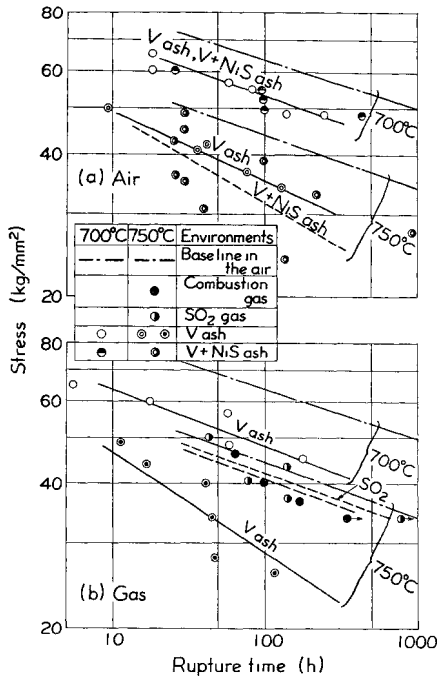


Fig. 7. Stress-rupture curves in corrosive environment.

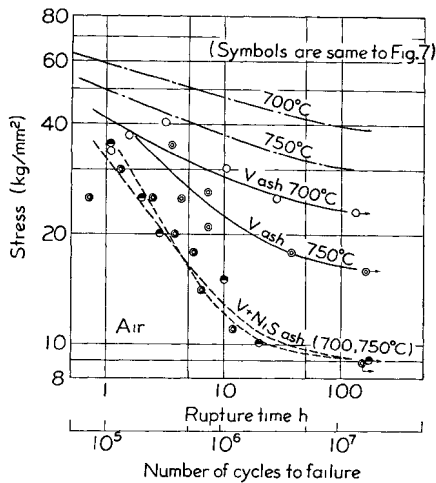


Fig. 8. Fatigue curves in corrosive environment (Tension-compression).

は燃焼ガスのようなSの含まれるふん囲気を加えたものが、特にばらつきと強度低下が大きくなっている。

Fig. 9は、これらの結果を各時間での大気中強度との比を取って示したもので、ふん囲気別の影響が一見してわかるが、さらにクリーブ破断と疲労で若干傾向に差が認められる。すなわち、クリーブ破断の場合、高温・長時間側ほど強度低下が大きくなっているが、疲労の場合は700, 750°Cとも10h(約 10^8 回)までの低下がクリーブの場合より著しく大きく、その後の低下割合は小さくなっており、飽和傾向を示している。こ

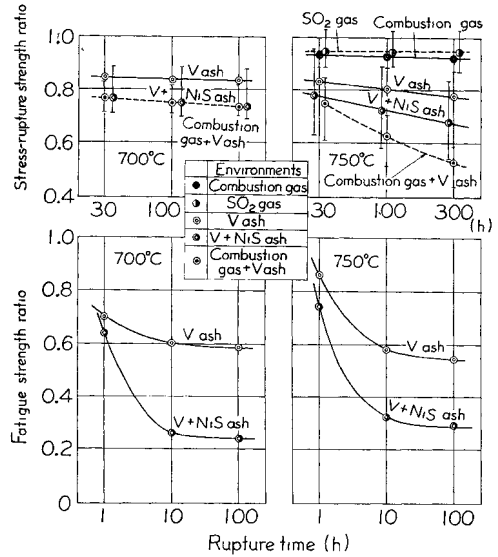


Fig. 9. Strength ratio of stress-rupture and fatigue strength in several corrosive environment.

れは、疲労の場合のみ腐食成分の拡散、消耗が早く起こることは考えられないため、次のように解釈される。すなわち、10hまでの低下は限界腐食による切欠き効果が疲労の場合に特に大きく影響する結果であるが、それ以後は応力レベルが本材としては非常に低い10~20 kg/mm²まで低下してしまうため、塩水中の腐食疲労や人工き裂材の疲労限度に似た、一種の限界状態に達するのではないかと考えられる。ただし、腐食による断面積の減少は引続いて生じるため、いわゆる疲労限度は存在しないはずである。

Fig. 10は、750°Cにおける強度低下率(平均線)と腐食減量の関係を示したもので、本図からは前述の傾向のほか、影響の少なかったガスのみふん囲気と、灰を添加した影響の大きいふん囲気との関係が読み取れる。すなわち、クリーブ破断試験における両者の関

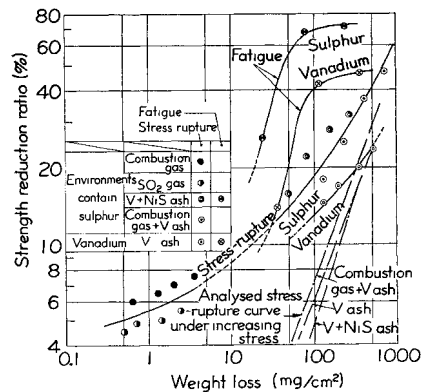


Fig. 10. Relation between weight loss and strength reduction ratio (750°C. test specimens dia. 5.6 ~ 8φmm).

係は、ほぼ同一の曲線上に乗り、灰を添加した促進試験があまりかけ離れたものではなく、長時間連続的にガスふん囲気にさらした場合の挙動を人工的に加速できるとみてよさそうである。さらに NiS 灰は、燃焼ガスを組み合わせると同等の効果を期待できることが示されている。(図中の●と○印)

この種の実験において、実際に燃焼ガスを流すのは大変であるが NiS 灰を配合する場合は、灰容器の取付けだけで簡単に実験できるので、これは重油燃焼ガスにおけるサルファアタックの簡易促進試験として活用できるものと考えられる。

また Fig. 10 から、全般に V 灰のみの場合より、これに NiS 灰または燃焼ガスを組合わせたサルファふん囲気のほうが、腐食減量の割りに強度低下の大きいことが示されている。これは前述のようにき裂先端まで低融点の Ni-NiS の共晶を形成することによって、き裂成長を促進するためと考えられ、ふん囲気差に注意の必要なことを示している。本報では紹介していないが、このふん囲気差の影響は材料の種類によってかなり異なっており、腐食ふん囲気下の強度特性は単に腐食量の大小だけでなしに、材料、ふん囲気別に実験確認をすることが必要である。

なお、Fig. 10 のようなデータは、実機部品の材料・腐食環境に応じ、その腐食減量を知ることによって強度低下率を推測するのに利用できるが、本図の低下率は直径約 6mm の試験片に対するもので、実際には寸法効果があると考えられるので、結果の定量的実用にはさらに検討が必要である。

3.3 腐食を考慮した強度の解析

腐食ふん囲気下では、時間の経過に伴い腐食による断面積の減少により、当初の応力が漸増して破断に至るから、その影響を分離・解析してみる必要がある。

ここではクリープ破断の場合について述べるが、数式化することと、計算を簡単にするために、次のような仮定を設けた。

- (1) 大気中破断時間 t_r の線図が次式で表わされる (すなわち、log-log プロットで直線)

$$t_r = \left(\frac{C}{\sigma}\right)^n \tag{1}$$

C, n : 材料定数 (温度により変化)

- (2) 腐食減量 δ が時間 t の 1/2 乗に比例する。

$$\delta = Kt^{1/2} \tag{2}$$

K : 定数 (温度, ふん囲気により変化)

この場合、 t 時間経過後の応力を σ_t , 初期応力を σ_0 とすると、腐食による断面積減少で次式のように応力が漸増する。

$$\sigma_t = \sigma_0 + At^{1/2} \tag{3}$$

($A=B \cdot K$, B : 腐食量を断面積変化に換えるための

係数で、局部腐食傾向のものは、試験片の断面積変化に応じて割増した。)

- (3) 漸増応力下の破断時間 t_r^* に対して、直線被害法則が成立する。

$$\int_0^{t_r^*} \frac{dt}{t_r} = 1 \tag{4}$$

すなわち、(1), (3), (4)式から次式が得られる。

$$1 = \frac{2}{C^n} \left[\frac{(\sigma_0 + At_r^{*1/2})^{n+1}}{A(n+2)} \left\{ t_r^{*1/2} - \frac{\sigma_0}{A(n+1)} \right\} + \frac{\sigma_0^{n+2}}{A^2(n+1)(n+2)} \right] \tag{5}$$

(5)式から、ふん囲気下の寿命 t_r^* が求められるわけで、10~200h 程度の腐食減量測定値を用いて計算した例を Fig. 11 に示した。なおこの計算には電子計算機を用いた。

Fig. 11 に見られるように、Inconel 700 の S を含む燃焼ガスふん囲気下のもの (●, ○印) は推定線より実験値がかなり下まわっているが、V 灰のみの場合 (○印) は推定線に近く、また、比較のために併記した Fe 基の SUS42 材では、燃焼ガス、V 灰とも推定線にほぼ一致している。このことは、強度低下が腐食による断面積減少効果だけとみなしてよい場合と、そうでない場合とがあることを意味している。すなわち、Inconel 700 のような Ni 基合金は、既述のように粒界にサルファアタックを受けやすく、き裂伝ば速度を増す作用を受けるとみることができる。

この辺の事情は、Fig. 10 に併記した漸増解析線

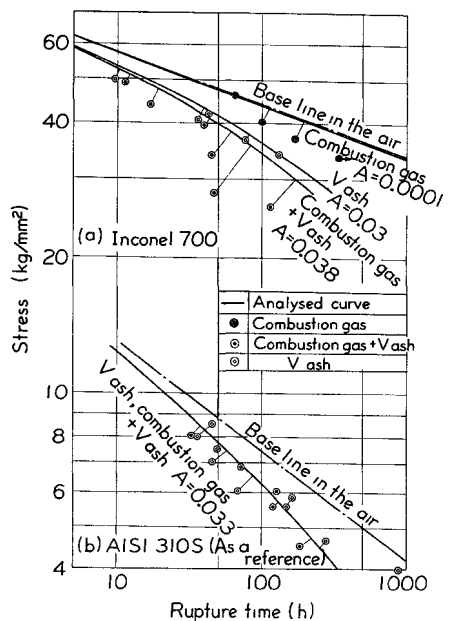


Fig. 11. Comparison of experimental points and analysed stress-rupture curves under increasing stress (750°C).

と、実験線の隔たりからも推測される。すなわち、Fig. 10 において、漸増解析線までが腐食による断面積減少分で、それと実験線の間が本解析では説明できない加速効果による強度低下分ということになり、その度合は、サルファふん囲気のほうが大きく、また、腐食の軽微な場合のほうがむしろ大となっている。疲労の場合は、解析を省略したが、既述のように断面減少が問題にならぬほど腐食によるき裂加速効果の大きいことが、Fig. 10 からも推測できる。

なお、上記のようにサルファふん囲気の影響が大きいことは、Inconel 700 だけの問題ではなく、Ni 基合金共通の宿命ともいえ、このため当社の重油燃焼ガスタービンに使用されている Ni 基合金翼には、これらの点を考慮して Cr 浸透処理を施すほか、燃料重油の水洗および腐食抑制剤の添加などによる防食対策を施している。

4 む す び

以上、耐熱合金のクリーブ破断および高温疲労強度に対する、重油燃焼ガスふん囲気の影響に関する検討結果として、ガスタービン翼用 Inconel 700 材の場合を紹介した。与える腐食環境としては、実際の重油燃焼ガス・SO₂ ガスのほかに、バナジウムアタック促進剤としての V₂O₅ を、たサルファタック促進用の試みとして NiS を配合した人工灰も組合せて使用した。700, 750°Cにおける実験結果の結論を記すと次のとおりである。

(1) 腐食量の大小と、強度低下率の大小関係は必ずしも一致しない。特に本供試材のような Ni 基合金に対しては、同一の腐食量でもバナジウムふん囲気よりサルファふん囲気の場合に強度低下が大きい。したがって、高温強度に及ぼす腐食効果は、ふん囲気に応じた実験を行なって確認する必要がある。

(2) 高温腐食試験剤として、通常 V₂O₅ を主体とする人工灰が用いられるが、これに NiS を配合した人工灰は、実際の重油燃焼ガスを流すのと同様の効果を

発揮し、人工的促進試験に適している。

(3) 腐食の進行による断面積減少を考慮した漸増応力クリーブ破断解析では、ほぼ直線被害法則の成立するものもあるが、サルファを含む環境ではかなりはずれ、Ni 基合金に対してはサルファがき裂成長を加速するものと見られる。

(4) 高温疲労に対する影響も同傾向であるが、強度低下率は静クリーブ破断の場合よりはるかに大きく、繰返し応力下ではき裂成長を著しく加速すると考えられるので、特に疲労には注意が必要である。

(5) この種実験結果の定量的取扱として、材料ふん囲気別の単位腐食量あたりの強度低下率を採ることが考えられるが、これについてはさらに検討が必要である。

材料の高温強度を考える場合、使用ふん囲気の問題は長期使用による材質変化の問題とともに必須の検討事項であり、筆者らは各種の検討を続行中であるが、本問題について広く関心の高まることを期待する。

(昭和45年8月25日 第10回高温強度シンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) ASTM STP, No 108.
- 2) クリーブ試験技術研究組合, 特殊雰囲気クリーブ試験に関する研究 (1965).
- 3) Betteridge, W., The Nimonic Alloys, Edward Arnold Ltd. (1959).
- 4) 砂本大造, 西田 隆, 三菱重工技報, 7, No.1 (1970). および Susukida, H., D. Sunamoto, and Y. Sakumoto, ASME Publication 69-GT-12 (1969).
- 5) Mudge, W. A., Corrosion Handbook, p.675 (1953).
- 6) たとえば, Anton. de S. Brasunas, and N. J. Grant, Trans. ASM, 44, p.117 (1952); Monkman, F. C., and N. J. Grant, Corrosion, 9, p. 460 (1953); Cunningham, G. W., Anton de S. Brasunas, Corrosion, 12, p. 389 (1956); Evans, U. R., The Corrosion and Oxidation of Metals, Edward Arnold Ltd., London (1968) など