

© 1986 ISIJ

# 燃焼ガス雰囲気中における Ni 基耐熱鋳造合金の高温腐食挙動

論文

石田 章\*・冨塚 功\*<sup>2</sup>・木村 隆\*  
小川 一行\*・山崎 道夫\*<sup>2</sup>

## Hot Corrosion Behavior of Nickel-base Cast Superalloys in Combustion Gas Stream

Akira ISHIDA, Isao TOMIZUKA, Takashi KIMURA,  
Kazuyuki OGAWA and Michio YAMAZAKI

### Synopsis:

Hot corrosion behavior of nickel-base cast superalloys was studied for 10 alloys at 900°C for 7 h in the combustion gas flowing at Mach 0.5 prepared from 5 ppm NaCl-containing air and 0.5% sulfur-containing fuel. It was classified into two discrete types. The first was characterized by a heavy uniform attack forming thin Cr-, Al- and Ti-depleted zone. Extent of the attack was independent of Cr content. The second was characterized by moderate localized attack forming thick Cr-, Al- and Ti-depleted zone and extent of the attack decreased with increasing Cr content. The first was observed for lower Cr alloys and the second for higher Cr alloys. However, the corrosion for alloys with intermediate Cr content was influenced also by other alloying elements. The type of the corrosion expected for an alloy depends on whether it forms a protective layer of chromium rich oxide or not.

### 1. 緒 言

燃焼ガス雰囲気で使用される耐熱合金は、燃料中の硫黄分と空気中の NaCl が反応して生じる  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  によって著しい高温腐食 (hot corrosion) を受けることが知られている<sup>1)</sup>。このような耐熱合金の高温腐食は、従来からつば試験<sup>2)~4)</sup>、腐食灰塗布試験<sup>5)~7)</sup>、電気化学的試験<sup>8)~10)</sup>、バーナーリグ試験<sup>11)~13)</sup>などの種々の試験法を用いて調べられているが、なかでもバーナーリグ試験法は燃焼ガス雰囲気中で腐食を行うため実際の雰囲気中に則した研究を行うことができる利点をもっている。しかし、装置の規模が大きくなるためにバーナーリグを用いた基礎的な研究報告は少なく、燃焼ガス雰囲気中の高温腐食挙動についても必ずしもまだ良く理解されていない。

そこで本研究では、燃焼ガス雰囲気中で 10 種類の Ni 基鋳造合金を用いて高温腐食を行い、その結果について組織学的な検討を行うとともに組成の影響について調べた。

### 2. 供試材および実験方法

#### 2.1 供試材

本研究では Table 1 に示した市販合金 3 種と実験合金 (TM-で始まる合金) 7 種の計 10 種類の Ni 基合金を用いた。この内、特に偏析などが生じやすくして鋳造組織が不安定になりやすい IN 939 と IN 738LC について Table 1 に示すような通常行われている熱処理を施したが、残りの合金は鋳造のまま試験に供した。供試材には  $\gamma'$  析出強化型 (Al+Ti=8.6~14.1 at%) の高強

Table 1. Nominal Composition (at%) and heat treatment of the alloys studied.

Alloy	Cr	Al	Ti	Co	W	Mo	Ta	Ni	Others
TM-340	8.0	13.1	1.0	8.0	4.0	—	1.7	Bal.	0.37Hf
MarM247	9.4	12.2	1.2	10.1	3.2	0.37	0.99	Bal.	0.50Hf
TM-321	9.6	11.5	1.1	8.6	4.2	—	1.6	Bal.	0.33Hf
TM-155	11.2	6.2	7.1	15.6	3.7	—	—	Bal.	—
TM-269	11.6	9.9	0.8	9.3	4.4	—	1.3	Bal.	0.26Hf
TM-49	13.5	6.9	6.9	11.7	2.8	—	—	Bal.	—
TM-70	14.6	8.1	4.8	9.6	2.8	—	0.85	Bal.	0.27Hf
TM-207	16.0	10.0	—	18.3	5.9	—	—	Bal.	0.32Hf
IN738LC* <sup>1</sup>	17.4	7.3	4.1	7.9	0.8	1.0	0.55	Bal.	0.27Fe, 0.53Nb
IN939* <sup>2</sup>	24.3	4.2	4.4	17.9	0.6	—	0.46	Bal.	0.1Fe, 0.6Nb

\*1 Heat treated as 1121°C × 2hr + 843°C × 2h

\*2 Heat treated as 1149°C × 4hr + 1000°C × 6h + 900°C × 24h + 700°C × 16h

昭和 58 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 7 月 26 日受付 (Received July 26, 1985)

\* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku, Tokyo 153)

\*2 金属材料技術研究所工博 (National Research Institute for Metals)

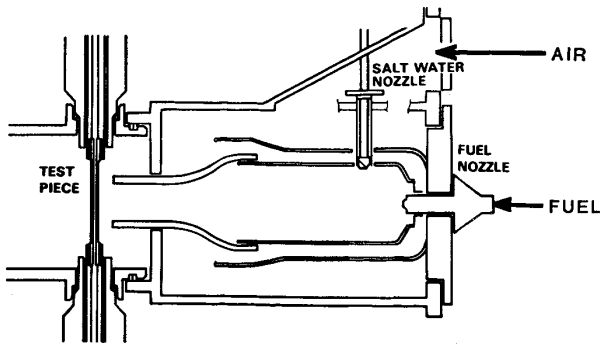


Fig. 1. A schema of the burner rig.

Table 2. Operation conditions of the burner rig.

Alloy temperature	900°C
Gas velocity	Mach 0.5
Sulfur content	0.5% (in fuel)
NaCl content	5 ppm (in air)
Time	7 h

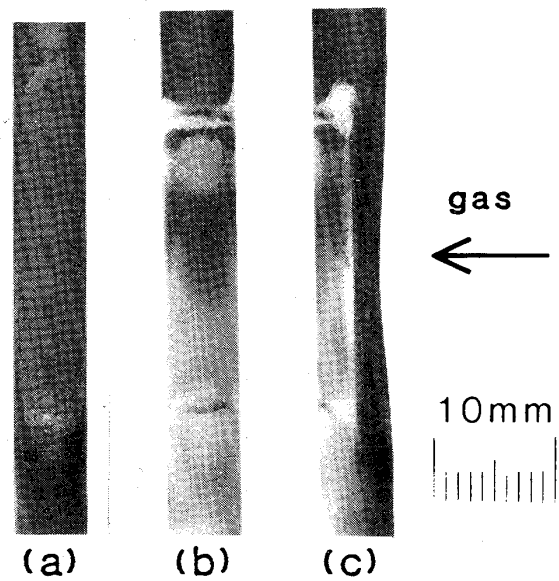
度铸造合金のうち、特に耐食性に有効とされているCr<sup>5)</sup>について含有量が8.0at%から24.3at%までの広い範囲の組成にわたるような合金を選んだ。

## 2.2 バーナーリグ試験

本研究で用いたバーナーリグ試験装置の燃焼器および試験片支持部の概略をFig. 1に示す。本装置は燃料として灯油(JIS 1号)を使用し、その燃焼ガスを直径40mmのノズルで絞つた後、直接、固定された試験片に吹きつける構造になっている。なお、試験片には直径6mmの丸棒を用いた。

Table 2には今回の試験条件を示す。硫黄分はポリサルファイドを用いて燃料中に添加し、塩分はNaCl水溶液を定量パルスポンプ(40 pulse/min)を使用して、直接、燃焼器内に注入した。空燃比は36~38であり、燃焼ガス中のS濃度は120 ppm程度である。ノズル単位断面積当たりのガス流速は37 kg/cm<sup>2</sup>・hであり、これは燃焼ガス温度を950°Cと仮定して換算するとMach 0.5 (340 m/s)に相当する。なお、試験温度の設定には、二色温度計によつて測定した試験片表面温度を用いた。腐食量は、試験開始直後および試験終了直前の試験片を側面から撮影し、腐食量が最も大きくなっている位置における試験片の径の変化(Surface recession)を測定することによつて求めた。このようにして測定された腐食量は、酸化膜の厚さや内部酸化及び粒界侵食等の情報を含まないが、後述するように酸化膜および変質層の厚さが試料間の腐食量の差に比べて小さいため、腐食量の指標として十分に妥当であると考えられる。

腐食後の試料については上記腐食量の評価に加えて、SEMによる試験片表面の観察およびEPMAによる断



(a) Windward view (b) Leeward view (c) Side view  
Photo. 1. Appearance of the sample (TM-269) corroded in the gas stream as specified in Table 2.

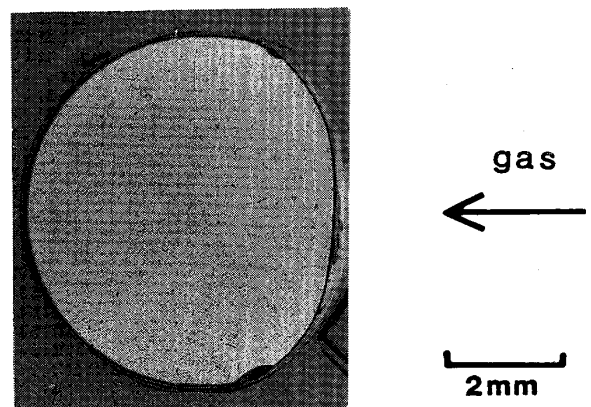


Photo. 2. Cross section of the sample (TM-269) corroded in the gas stream as specified in Table 2.

面腐食組織の観察を行つた。

## 2.3 大気中の酸化試験

バーナーリグ試験との比較を行うために、同じ合金を用いて大気中の酸化試験を行つた。試験片には、表面を600番までエメリー研磨した幅5mm、長さ15mmの平板試料を用いた。試験はシリコニット炉を用い、900°Cで7h、静止大気中で行つた。試験後、表面に形成された酸化物はX線回折及びオージェ分光によつて同定した。

## 3. 実験結果

### 3.1 バーナーリグ試験

#### 3.1.1 試験片の腐食状況

代表例としてTM 269の腐食後の試験片の外観を

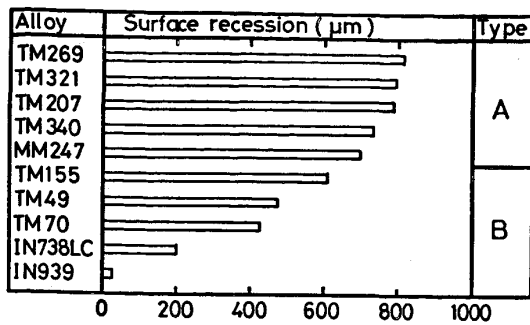


Fig. 2. Surface recession of various alloys corroded in the burner rig. Also shown are the types of corrosion morphology (see Photo. 4 and Photo. 6).

Photo. 1 に示す。腐食量は試験片の中央部で最も大きくなっており、この位置は燃焼ガスノズルの中心にほぼ対応している。Photo. 2 には同じ合金の最大腐食位置における試料の断面を示す。いずれの合金においても、腐食はこのように上流側で顕著であり、下流側の腐食量はほとんど無視できた。

### 3.1.2 腐食減量

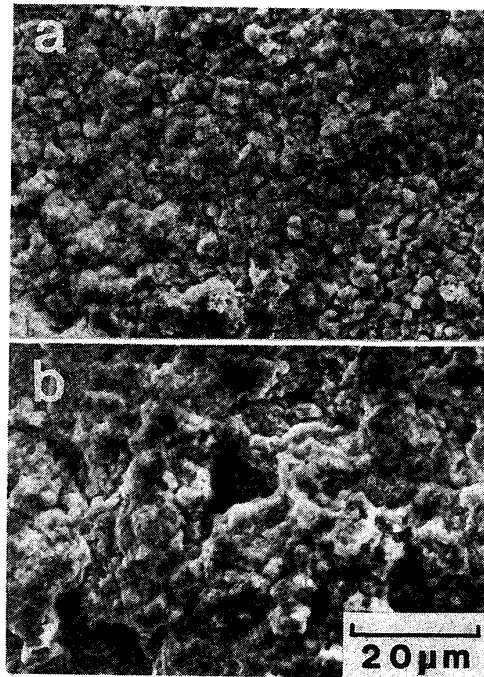
バーナーリグ試験後の腐食減量を Fig. 2 に示す。各合金の耐食性について比較すると、まず IN 939 の耐食性が優れていることが注目される。一方、高温強度特性が優れ、タービンプレード材としても現用されている MarM 247 ではかなりの腐食減量が認められる。TM で始まる合金は原田ら<sup>14)</sup>が開発した合金であり、TM-321 を中心とする高温強度特性の優れた合金と TM-49 を中心とする耐食性を考慮しつつ高温強度特性の改善を図った合金の二つのシリーズに分かれている。

Fig. 2 には、各合金の腐食量に加えて、後述の断面組織観察によつて分類される腐食組織のタイプを示した。これによれば、腐食量は腐食組織のタイプと密接に関係していることがわかる。すなわち、タイプ A の腐食組織を示す合金は腐食量が大きく、タイプ B の腐食組織を示す合金は比較的腐食量が小さい。

なお、本試験では各合金について同一条件の腐食試験を 2 回行ったが、腐食量のばらつきは最も大きいもので 70 μm 程度であった。

### 3.1.3 表面観察

試験片の上流側の最も激しい腐食を受けた部分について、腐食生成物の表面観察を行った。代表的な SEM 写真を Photo. 3 に示す。このうち、Photo. 3 (a) のような平坦で粒状の表面形態は TM 269, TM 321, TM 207, TM 340, MarM 247 の各合金にみられ、一方、Photo. 3 (b) のような起伏の大きい表面形態は TM 155, TM 49, TM 70, IN 738 LC, IN 939 の合金に認



(a) MarM 247 (b) IN 738 LC

Photo. 3. Two types of surface features of the specimens corroded at 900°C for 7h in Mach 0.5 gas stream with 5ppm NaCl in air and 0.5% sulfur in fuel.

められた。

### 3.1.4 断面観察

Photo. 2 にみられるように上流側と下流側では腐食量が大きく異なっており、試験片断面の腐食組織にも若干の相違が認められる。本報では、このうち、上流側の腐食組織のみについて検討を行った。腐食組織の顕微鏡観察及び EPMA 観察によれば、供試材の上流側の腐食組織は以下の二つのタイプに分けられる。

#### (1) タイプ A

TM 269, TM 321, TM 207, TM 340, MarM 247 の 5 合金がこのタイプの腐食組織を示した。その代表例として MarM 247 の腐食組織を Photo. 4 に示す。このタイプの腐食組織は、表面付近における Cr, Al, Ti 等の枯渇領域が 10 μm 以下と非常に狭くなっているのが特徴である。また反射電子組成像には 鋳造偏析と Ti, Ta を主体とする炭化物がみられるが、これらの部分で特に腐食を受けている様子はみられない。Photo. 5 には Photo. 4 の一部を更に高倍率で撮影した組織を示した。これによると表面の酸化層は薄く、その直下には高温腐食の特徴である内部硫化物がみられるが、内部酸化物は少ない。また炭化物が枯渇領域の部分にも残っており、それらは試料表面で直接酸化を受けているように見える。このタイプの腐食は試料のどの場所においても

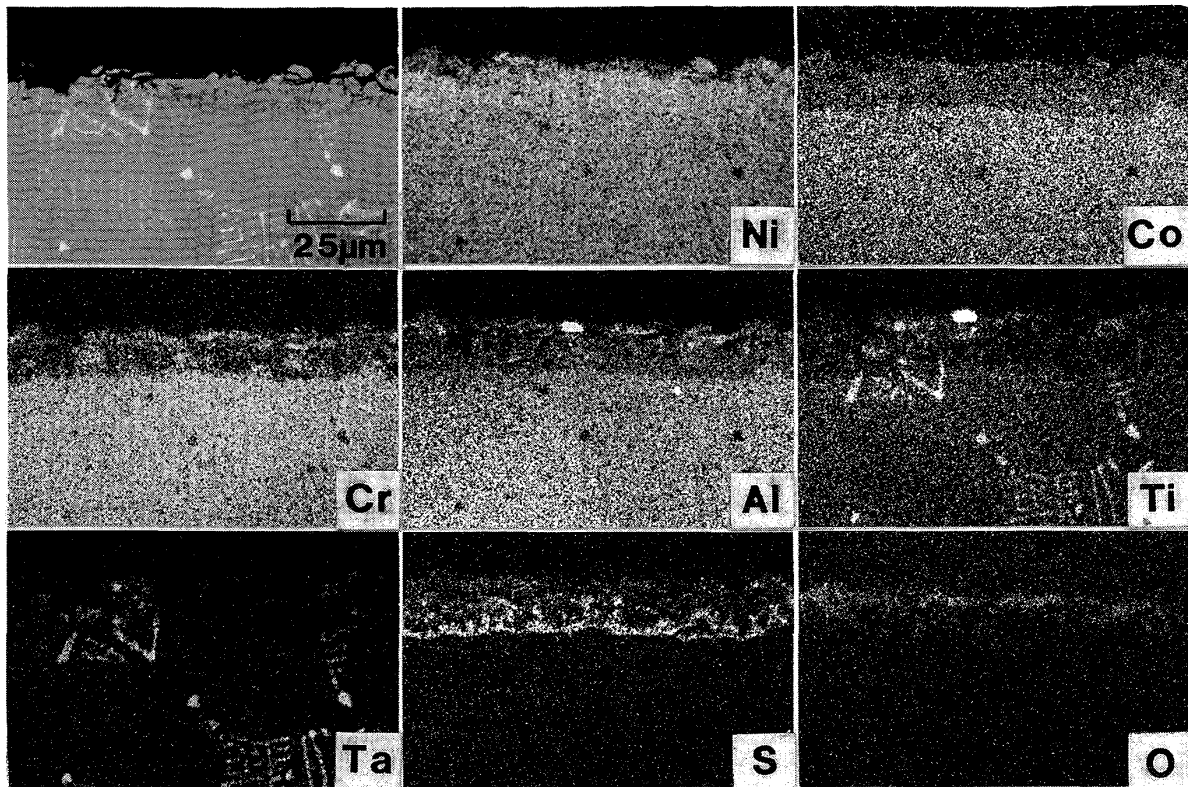


Photo. 4. Corrosion morphology (Type A) of MarM247 corroded at 900°C for 7h in Mach 0.5 gas stream with 5ppm NaCl in air and 0.5% sulfur in fuel.

一様に進行している。

(2) タイプ B

TM 155, TM 49, TM 70, IN 738LC, IN 939 の 5 合金がこのタイプの腐食組織を示した。その代表例として IN 738LC の腐食組織を Photo. 6 に示す。このタイプの腐食組織は表面付近における Cr, Al, Ti 等の枯渴領域が 30~40 µm と広い領域で認められることが特徴である。枯渴領域内には Cr, Al, Ti を主体とする酸化物が認められ、この領域のさらに内側に内部硫化物が存在する。また、表面酸化物層は薄く、Cr の偏在が認められる。Photo. 7 には Photo. 6 の一部を高倍率で撮

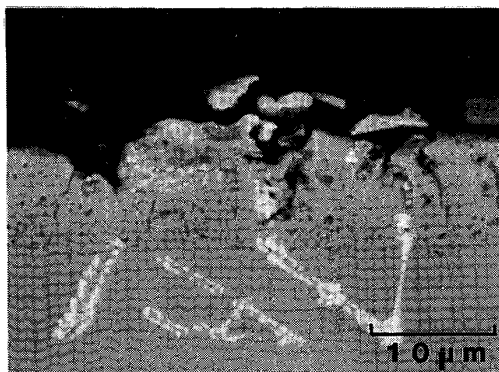


Photo. 5. The detail of the corrosion morphology of the specimen in Photo. 4.

影した写真を示すが、これによると枯渴領域は局部的に腐食を受けていることがわかる。このタイプの合金では枯渴領域の深さが場所によつてある程度異なつており、まれには Photo. 8 に示すように表面酸化膜直下の枯渴領域がほとんど腐食を受けていない場所も認められ、タイプ A に比べると腐食は試料全体としても不均一に進行している。

3.2 大気中の酸化試験

静止大気中の酸化試験においても 10 種類の Ni 基合金は二つのタイプに分かれた。Photo. 9 には、観察された酸化膜表面の SEM 写真を示す。これら 2 種類の酸化物は外見の観察によつて明確に区別され、(a)の表面形態を示す酸化物は干渉色を、(b)の表面形態を示す酸化物は灰色をそれぞれ呈する。Photo. 10 には、(b)の表面形態を示す合金の代表例として TM-70 の断面組織を示す。これによると、表面の酸化物層は Ti 及び Cr の酸化物層から構成されていることがわかる。これらの酸化物について同定を行つた結果、(a)ではオージェ分光により Al 酸化物が、(b)では X 線回折によつて Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が検出された<sup>16)</sup>。本試験では、バーナーリグ試験でタイプ A の腐食組織を示す合金が (a) の酸化物を、そしてタイプ B の腐食組織を示す合金は (b) の酸化物をそれ

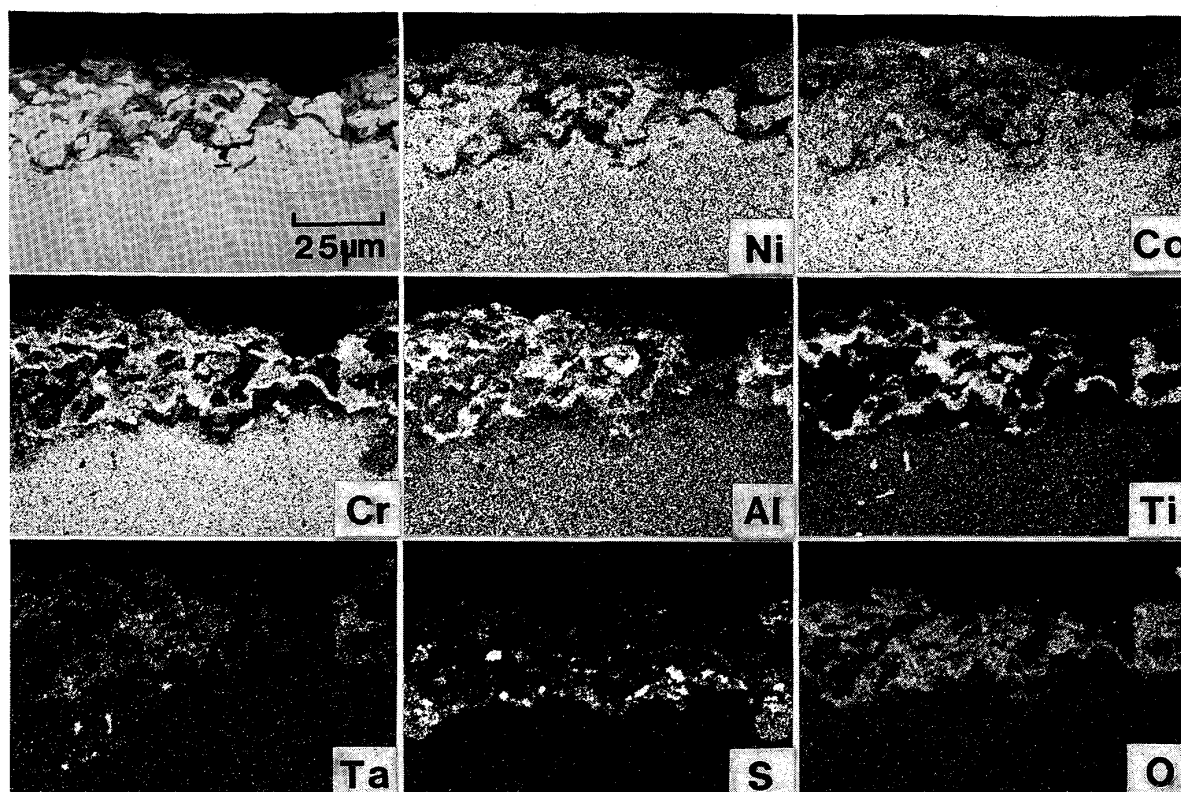


Photo. 6. Corrosion morphology (Type B) of IN738LC corroded at 900°C for 7h in Mach 0.5 gas stream with 5ppm NaCl in air and 0.5% sulfur in fuel.

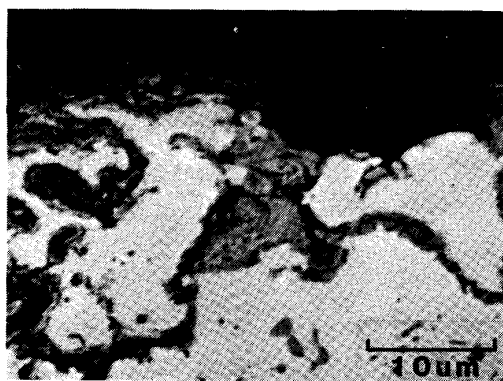


Photo. 7. The detail of the corrosion morphology of the specimen in Photo. 6.

ぞれ形成することがわかった。

#### 4. 考 察

##### 4-1 合金の腐食挙動

腐食量の測定結果、試験片表面および断面組織の観察結果に基づけば、供試材の高温腐食挙動は明確に二つのタイプに分けられる。第1のタイプは TM-340, Mar M 247, TM-321, TM-269, TM-207 の5合金にみられ、腐食量は多く、試料表面は粒状で平坦な性状を示す。腐

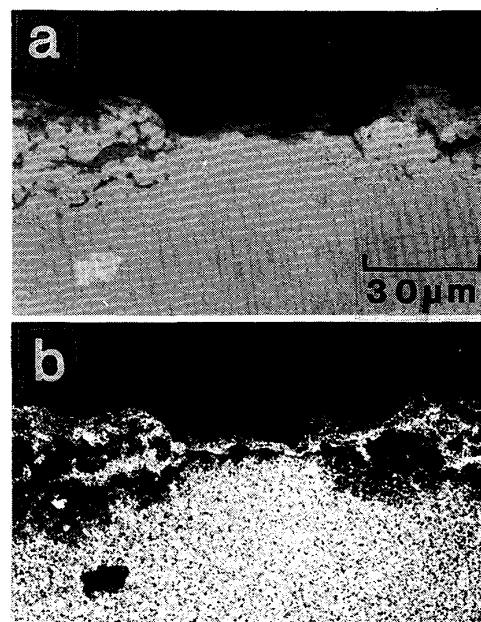
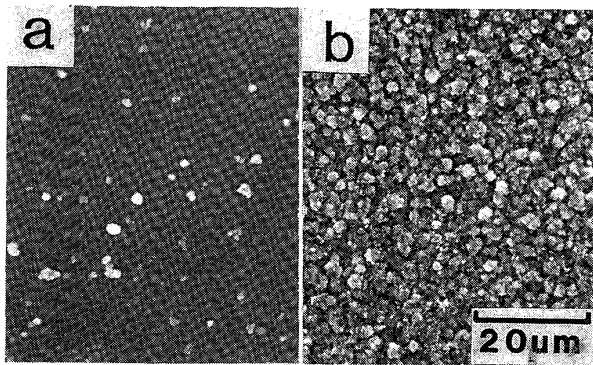


Photo. 8. Another area of the specimen in Photo. 6 and Cr-X ray map.

食組織(タイプA)の観察によれば、これらの合金の場合、Cr, Al等の枯渇領域が狭く、炭化物の直接的な酸化にみられるように試料の全面にわたって激しい腐食を



(a) MarM247 (b) TM-70

Photo. 9. Two types of surface features of the specimens oxidized for 7h at 900°C in still air.

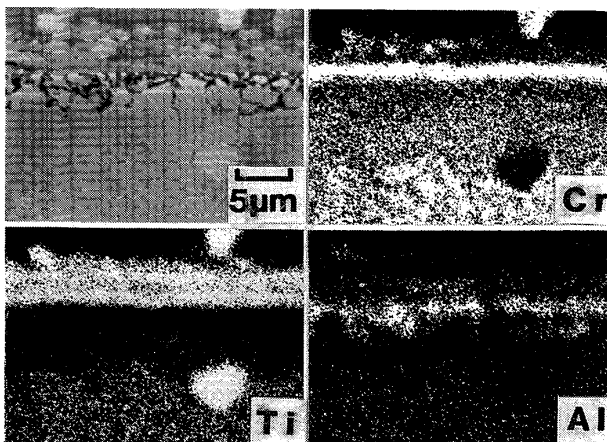


Photo. 10. Electron microprobe analysis of the oxide layer formed on the TM-70 alloy oxidized for 7h at 900°C in still air.

受けている。一方、第2のタイプは、TM-155, TM-49, TM-70, IN 738LC, IN 939 の5合金にみられ、腐食量は少なく、試料表面は起伏が大きい。腐食組織(タイプB)の観察によれば、これらの合金では表面酸化物層に隣接してCr, Al等の枯渇領域が発達しており、枯渇領域が局所的な腐食を受けているものの、表面に形成された酸化物層は下地金属に対してある程度の保護性を持つことが推察される。(以下では、上述のように腐食挙動が腐食組織と対応していることから、腐食挙動についても第1のタイプをタイプA, 第2のタイプをタイプBとして区別する。)

このような腐食量および腐食組織の差異に加えて、Fig. 3に示すように腐食量に対するCr含有量の効果についても両者のタイプに著しい違いが認められる。すなわち、タイプAの場合、腐食量はCr含有量にほとんど依存しない。これに対してタイプBでは腐食量はCr含有量に強く依存しており、Cr量の増加とともに耐食性は良くなっている。このようにタイプBの合金において、Crが耐食性に対して重要な役割を果たしていることや既に述べたように大気中の酸化試験においてこれら

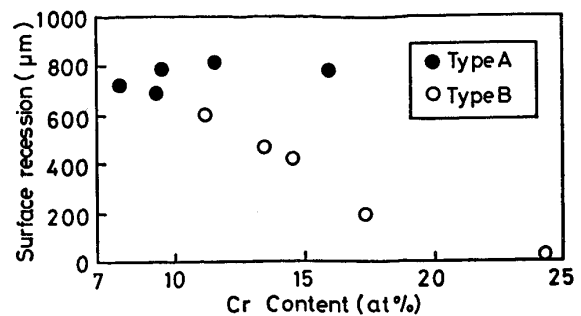


Fig. 3. Effect of Cr content on the surface recession.

の合金がすべてCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>保護膜を形成すること、さらにPhoto. 7やPhoto. 8に示すように表面酸化物層にCrの偏在が認められることなどから、これらの合金にみられる表面酸化物層の保護性はCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>あるいはNiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のようなCr酸化膜によつて得られているものと考えられる。

このようにタイプBの合金ではCr酸化膜の保護性が認められるが、Fig. 3によればCr量が減少するとこれらの合金でもかなりの腐食量を示しており、Crによる保護性は必ずしも十分とはいえない。この原因については、腐食機構も含めた詳細な検討が必要であると思われるが、本研究だけでは腐食機構に関して十分な理解は得られなかった。しかしながら、武井ら<sup>16)</sup>はCrコーティングした試料について本報と類似の条件(ただしNaClの代わりにNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を用いた)でパーナード試験を行っており、コーティング層がかなりの腐食損傷を受けることを報告している。このことは、高速燃焼ガス雰囲気中では、例えば、絶えず更新されているNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中へのCrの溶解<sup>17)</sup>などによつて、Cr酸化膜が破壊されることを示している。それで、Photo. 7にみられるような枯渇領域の局所的な腐食は表面の保護性酸化物層の破壊によつて生じ、その後、表面酸化物層直下のCr枯渇領域に沿つて進行したものと考えることができる。Photo. 6によれば、このような局所的な腐食は表面直下の枯渇領域に限られ、試料内部のCr濃度の高い領域には新たなCr酸化膜の形成が認められる。このようにタイプBの合金の腐食はCr酸化膜の破壊と形成をくり返しながら進行すると考えられ、そのため腐食量はCr含有量に強く依存するものと思われる。

他方、タイプAの合金では既に述べたように腐食量は大きくほぼ一定の値を示す。これらの合金は試料の全面にわたつて激しい腐食を受けており、その腐食組織から判断して保護膜は形成されないか、あるいは形成されてもすぐ破壊されて耐食性には有効に働かないと考えられる。これらの合金の場合、硫化物が酸化物層の直下に形

成され、その一部は Photo. 5 に示すように酸化物層内に取り残される。さらに、粉末X線回折によれば腐食後の試料表面からかき落とした表面生成物中に  $Ni_3S_2$  が検出される。このように硫化物が酸化物層に混在することがタイプAの合金の耐食性を著しく劣化させる一つの要因になつているものと考えられる。

#### 4.2 腐食挙動に対する合金元素の影響

腐食量の Cr 量に対する依存性から予想されるように、概してタイプAは Cr 含有量の少ない合金、タイプBは Cr 含有量の多い合金でそれぞれ観察される。しかし、Cr 含有量が 11~17% の中程度の合金では、Fig. 3 から明らかなように、腐食挙動のタイプは必ずしも Cr 量のみで決まらない。このことが TM-207 と TM-70 で同程度の Cr 量を有するにもかかわらず両者の腐食量が大きく異なる原因になつている。既に述べたとおり、ある合金がいずれのタイプによつて腐食するかは、保護性を持った Cr 酸化膜の形成の有無に依存していると考えられる。従つて中程度の Cr 量を有する合金では Cr 酸化膜の形成に対して Cr 以外の元素の影響を受けやすく、そのため合金の腐食挙動が不安定になるものと思われる。このような Cr 以外の元素の効果について本研究では十分な考察を行うことはできなかつたが、中程度の Cr 量を有する合金の組成を比較した限り、Ti 濃度が高く Al と W 濃度が低い合金ほど耐食性の良いタイプBの腐食挙動をとる傾向がみられる。ただし、本研究では、中程度の Cr 量を有する合金の高温腐食挙動に対して、どの合金元素が重要であるのかについては決定的な証拠は得られなかつた。

### 5. 結 言

10 種類の Ni 基耐熱鋳造合金について、NaCl 濃度：5 ppm、硫黄濃度：0.5%、試験片表面温度：900°C、ガス流速 Mach 0.5 の条件でバーナーリグ腐食試験を行った。得られた結果は次のとおりである。

(1) 供試材の腐食挙動は二つのタイプに分けられる。第1のタイプ(タイプA)は、腐食量が多く、試験後の試料表面は粒状で平坦な性状を示す。また、腐食組織の観察によれば、枯渇領域が狭く、試料の全面にわたつて激しい腐食を受けている。これに対して、第2のタイプ(タイプB)は、腐食量が少なく、試料表面は凸凹している。腐食組織の観察によれば、発達した枯渇領域が認められ、局所的な腐食を受けるものの表面酸化物層は下地金属に対してある程度の保護性をもつていと推察される。

(2) 腐食量に対する Cr 含有量の効果に関して、両

者のタイプで大きな差異が認められる。すなわち、タイプAの場合、腐食量は Cr 含有量にほとんど依存しない。これに対してタイプBでは、腐食量が Cr 含有量に強く依存しており、Cr 量の増加とともに耐食性は良くなる。

(3) 大気中の酸化では、タイプBに属する合金は  $Cr_2O_3$  保護膜、タイプAに属する合金は Al 酸化物の保護膜をそれぞれ形成した。このような酸化における保護皮膜の相違と上述の腐食量の Cr 量に対する依存性の違いから、上記のような腐食挙動の差異は、形成される Cr 酸化膜の保護性のいかに起因していると考えられる。

(4) 合金が上記のいずれのタイプによつて腐食するかは、第一義的には Cr 含有量で決まり、低 Cr 合金はタイプA、高 Cr 合金はタイプBの腐食挙動を示す。しかし、Cr 量が 11~17% の中程度の合金では、腐食挙動のタイプは Cr 量のみで決まらず、他の合金元素の影響を受ける。

終わりに、オージェ分光に御協力いただいた金属材料技術研究所吉原一紘室長、また、有益な助言をいただきました新居和嘉部長、武井厚室長に謝意を表します。

### 文 献

- 1) E. L. SIMONS, G. V. BROWNING and H. A. LIEBHAF-SKY: CORROSION-NACE, 11 (1955), p. 505
- 2) 鬼沢賢一, 近崎充夫, 添野 浩: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 130
- 3) A. U. SEYBOLT: Trans. TMS-AIME, 242(1968), p. 1955
- 4) 武井 厚, 内野 勉, 新居和嘉, 山崎道夫: 防食技術, 31 (1982), p. 218
- 5) 吉葉正行, 宮川大海, 藤代 大: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 996
- 6) 近崎充夫, 添野 浩, 福井 寛: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 324
- 7) E. ERDOS and E. DENZLER: "Behaviour of High Temperature Alloys in Aggressive Environments", Proc. Int. Conf. Petten (N. H.), The Netherlands (1979), p. 455
- 8) 西方 篤, 春山志郎: 日本金属学会誌, 48(1984), p. 713
- 9) D. A. SHORES: CORROSION-NACE, 31 (1975), p. 434
- 10) E. ERDOS, H. ALTORFER and E. DENZLER: Werkstoff Korrosion, 33 (1982), p. 373
- 11) 上門正樹, 岡崎章三, 村瀬宏一, 松田昭三: 学振 123 委-No. 605 (昭和 57 年 10 月)
- 12) H. MORROW III, D. L. SPONSELLER and E. KALNS: Metall. Trans., 5 (1974), p. 673
- 13) S. R. J. SAUNDERS, M. K. HOSSAIN and J. M. FERGUSON: "High Temperature Alloys for Gas Turbines", Proc. Conf. (COST-50), Liege(1982), p. 177
- 14) 原田広史, 山崎道夫, 小泉 裕, 佐久間信夫, 古屋宣明, 神谷久夫: 学振 123 委-No. 611 (昭和

- 58 年 3 月)
- 15) C. S. GIGGINS and F. S. PETTIT: J. Electrochem. Soc., 118 (1971), p. 1782
- 16) A. TAKEI, A. ISHIDA, K. NII and M. YAMAZAKI: Proc. 9th Int. Congr. Metallic Corrosion, Toronto, 2 (1984), p. 86
- 17) J. A. GOEBEL, F. S. PETTIT and G. W. GOWARD: Metall. Trans., 4 (1973), p. 261
-