

© 1990 ISIJ

論 文

燃焼ガス雰囲気中における Ni 基耐熱合金
単結晶の高温腐食に対する W/Ta 比の効果

石田 章*・武井 厚*・山崎 道夫*

Effect of W/Ta Ratio on Hot Corrosion of Nickel-base Superalloy Single Crystals in Combustion Gas Stream

Akira ISHIDA, Atsushi TAKEI and Michio YAMAZAKI

Synopsis :

Burner rig tests of nickel-base superalloy single crystals with various W/Ta ratio ($W + Ta = 7\text{at}\%$) were carried out at 900°C for 7h in combustion gas flowing at Mach 0.5, prepared from 5ppm NaCl-containing air and 0.5% sulfur-containing fuel. The hot corrosion tests revealed that the alloys with higher W/Ta ratio were severely attacked. The cross sections of these alloys with high W/Ta ratio were characterized by a thin oxide layer, while that of the alloy with the lowest W/Ta ratio was characterized by a continuous aluminum oxide layer covered by a thick NiO layer. The hot corrosion behavior seems to depend primarily on W content rather than on Ta content; the difference in hot corrosion behavior was explained by acidic fluxing of NiO and Al_2O_3 due to dissolution of tungsten oxide.

Key words : hot corrosion ; burner rig ; superalloy ; nickel-base alloy ; single crystal ; W/Ta ratio.

1. 結 言

近年、ガスタービン用の高強度合金として Ni 基単結晶合金が注目され、その研究開発が盛んに行われている。

Ni 基単結晶合金の強度の向上には Ta, W, Mo の添加が有効と考えられており、これらの元素を積極的に添加した合金の開発が進められている¹⁾²⁾。しかし、これらの元素の含有量が増えると σ 相などの有害相が析出することから、合金中に添加できる Ta, W, Mo の総含有量は限られている。そのため、限られた総含有量のなかで、Ta, W, Mo をどのように配分するかは合金設計の際の重要な問題である。このような観点から、最近、山縣らは Ni 基単結晶合金について Ta と W の比に注目した合金設計を行い、Ta と W を総量で 7原子%程度添加した合金について 0.3~1 の Ta/W 比で優れたクリープ特性が得られることを見出している³⁾。

一方、燃焼ガス雰囲気中では、これらの高強度 Ni 基耐熱合金は燃料中の硫黄分と燃料中あるいは空気中の NaCl が反応して生じる Na_2SO_4 によって高温腐食を受けることが知られている。特に W を多量に添加した Ni 基合金はるつぼ試験や塗布試験において激しい腐食

を受けることが報告されている⁴⁾⁵⁾。しかし、試験片に高速の燃焼ガスを吹きつけるバーナーリグ試験では、W の有害性がほとんど認められないとする報告があり⁶⁾、流動性雰囲気中の高温腐食に対する W の効果については必ずしも統一的な見解が得られていない⁷⁾⁸⁾。また、Ta についても、耐食性に対して有効でも有害でもないとする報告が多い⁹⁾が、積極的に Ta を有効とする報告もある¹⁰⁾。

そこで本研究では、重要な強化元素である Ta と W についてその量比を変えた Ni 基単結晶合金 ($W + Ta \approx 7$ 原子%) のバーナーリグ腐食試験を行い、特に高速燃焼ガス雰囲気中の高温腐食に対する W 及び Ta 添加の影響について検討を行った。

2. 実 験 方 法

本研究で用いた合金の組成を Table 1 に示す。Cr と Al の含有量から、これらの合金はいずれも、 900°C における大気中の酸化試験で Al_2O_3 の保護皮膜を形成する Al_2O_3 形成型の合金であると考えられる¹¹⁾¹²⁾。また、いずれの合金も Ta と W の原子%の和がほぼ 7% と一定になっており、TMS-1, 12, 17, 19 の順に、W を Ta で

平成元年 9 月 19 日受付 (Received Sep. 19, 1989)

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

Table 1. Nominal composition (at%) of the alloys studied.

Alloy	Cr	Al	W	Ta	Co	Ni	W/Ta
TMS-1	6.7	12.3	5.8	1.8	8.1	Bal.	3.2
TMS-12	8.0	12.2	4.4	2.7	—	Bal.	1.6
TMS-17	8.0	11.3	3.4	3.9	—	Bal.	0.87
TMS-19	8.0	11.0	2.7	4.4	—	Bal.	0.61

Table 2. Conditions of burner rig test.

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

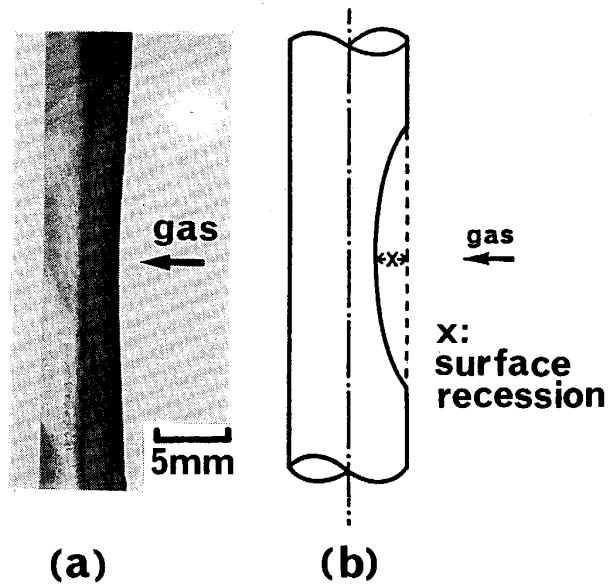


Photo. 1. Side view of the sample (TMS-12) after burner rig test as specified in Table 2 and estimation of surface recession.

置き換えた組成になっている。

単結晶試料は、高周波溶解した 1570°C の溶湯を、約 1520°C の温度に間接加熱した結晶制御回路付き下端部開口鑄型に注湯した後、鑄型を加熱部から引き抜く方法で作製した。バーナーリグ試験には、これらの合金について 1345°C × 4 h の溶体化処理と 982°C × 5 h 及び 870°C × 20 h の 2 段階の時効処理を行った試料を用いた。また、試験片の形状は直径 6 mm の丸棒とし、試験片の表面は 320 番のエメリー紙によって仕上研磨を行った。

高温腐食試験はバーナーリグ試験装置を用いて行った¹³⁾。バーナーリグ試験装置の燃焼器及び試験片保持部の概略を Fig. 1 に示す。本試験装置では、丸棒形状の試料の一端を固定して垂直に試験片を保持し、試料の側面に約 30 mm 離れた所から燃焼ガスを直径 40 mm のノズルで吹きつけて試験を行った。

Table 2 にバーナーリグ試験の試験条件を示す。硫黄分はポリサルファイドを用いて燃料 (JIS 1号灯油) 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/cm²・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。試験時間はいずれも 7 h とした。なお、試験温度には、二色温度計によって測定した試験片表面温度を用いた。

腐食後の試験片を側面から見た様子を Photo. 1 (a) に示す。腐食量は、(b) に示すように上流側の試験片の減肉 (Surface recession) によって評価した。各合金の Surface recession は、バーナーリグ試験機に取り付けたカメラで試験開始直後及び試験終了直前の試験片を真横から撮影し、ネガ上で試験片の径の変化を測定することによって求めた。

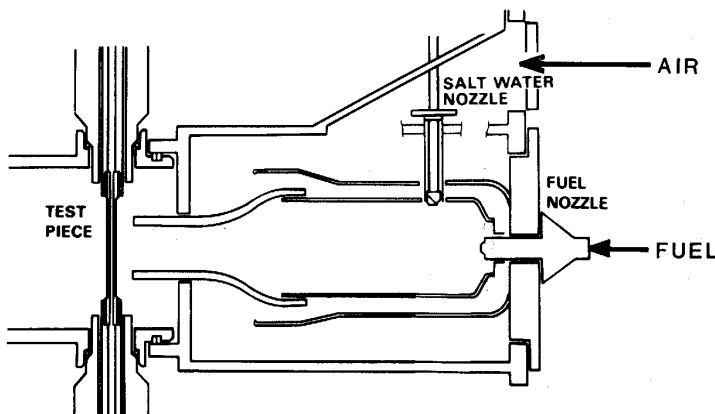


Fig. 1. A schema of the burner rig.

Photo. 1 (a) からわかるように、本試験では上流側で激しい腐食を受け、下流側ではほとんど腐食を受けない。そのため本研究では、上流側の最も腐食を受けた部分に限定して以下の観察あるいは分析を行った。

腐食後の試験片について、表面に形成された酸化物の形態を SEM によって観察し、酸化物相を同定するために X 線回折を行った。また、試験片表面に付着した熔融塩の組成を調べるために、試験片表面から塩を採取して EDX による分析を行った。

さらに、試験片の断面腐食組織を光学顕微鏡で観察するとともに EPMA によって各元素の分布状態を調べた。断面観察用の試料は、表面の剥がれやすい酸化物層を保護するために試験片に Au 蒸着を行ってその上から Ni めっきを施した (Au 蒸着は表面酸化物層に導電性を与えて Ni めっきを容易にするために行った) 後、樹脂に埋め込んで研磨することにより作製した。

3. 実験結果

3.1 腐食量

腐食量の測定結果を Fig. 2 に示す。W/Ta 比の大きい TMS-1, 12, 17 の 3 合金はいずれも腐食量 (Surface recession) が 800 μm 以上であるが、W/Ta 比の小さい TMS-19 は 300 μm 程度であり、目立って腐食量が減少している。

3.2 表面形態

バーナーリグ試験後の上流側試料表面の SEM 写真を Photo. 2 に示す。上段の低倍率の写真では TMS-1, 12, 17 の 3 合金の試料表面は白い斑点を除いて一様に黒っぽく見えるが、腐食量の少ない TMS-19 の表面は全面にわたって白っぽく見える。TMS-1, 12, 17 に見られる白っぽい斑点は、EDX 分析により周囲の領域と比較して Na と S の高いピークが検出されることや、強い電子線を当てると蒸発して消滅することなどから、表面に付着した Na_2SO_4 であることがわかった¹⁴⁾。下

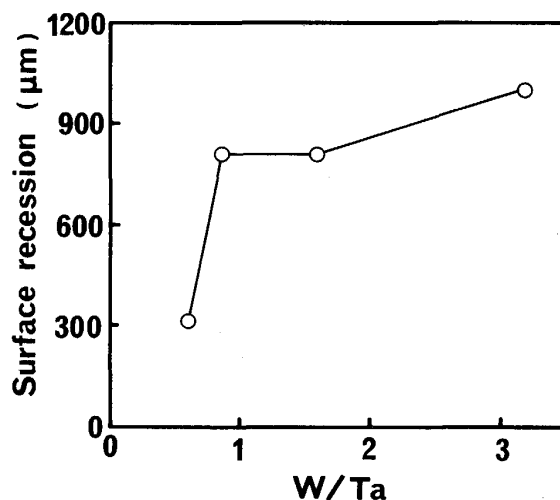
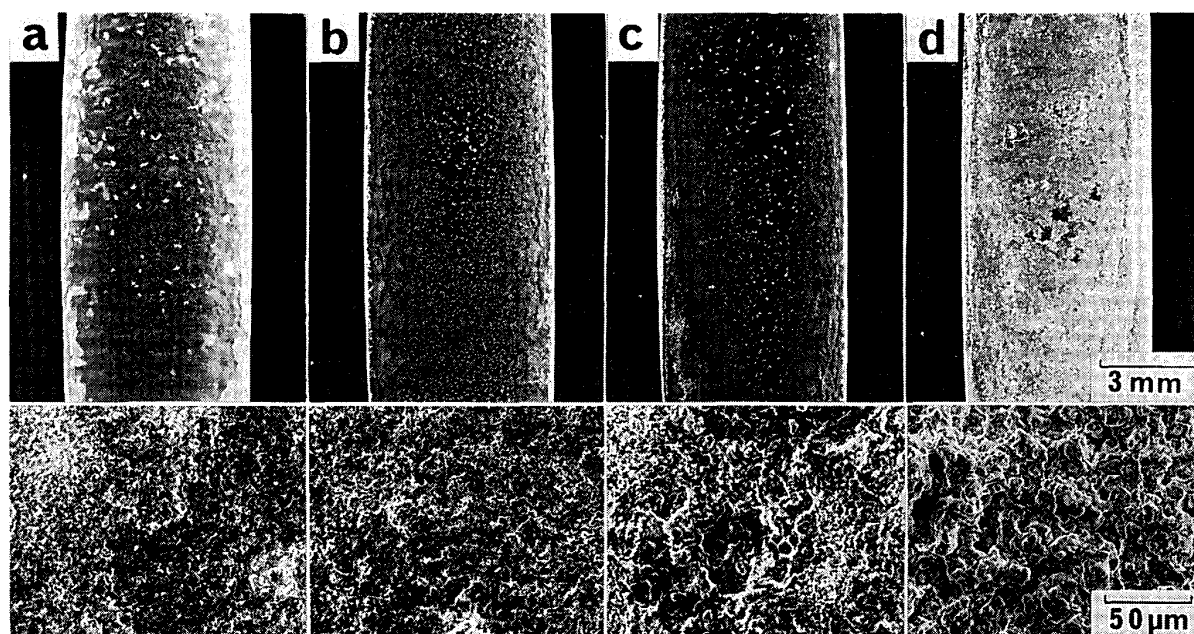


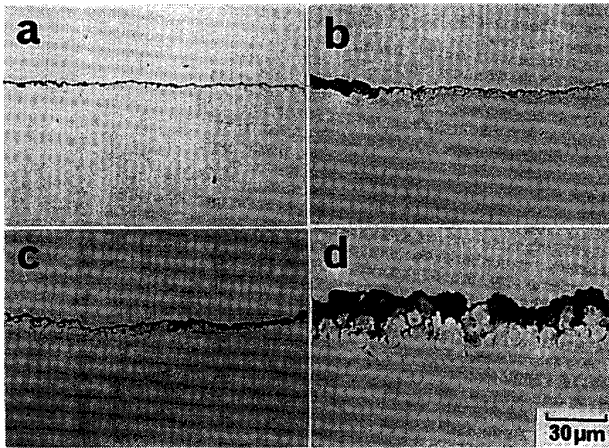
Fig. 2. Effect of W/Ta ratio on surface recession (W + Ta = 7%).



a: TMS-1 b: TMS-12 c: TMS-17 d: TMS-19

Photo. 2. SEM photographs of surfaces of alloys corroded at 900°C for 7 h in Mach 0.5 gas stream with 5ppm NaCl in air and 0.5% sulfur in fuel.

の段にはさらに高倍率で撮影した SEM 写真を示す。TMS-1, 12, 17 の 3 合金の表面酸化物は細かい粒状になっているが、TMS-19 の表面酸化物は層状になっている。層状になった酸化物のエッジは鋭く光っており、



a: TMS-1 b: TMS-12 c: TMS-17 d: TMS-19

Photo. 3. Optical micrographs of cross sections of alloys corroded at 900°C for 7h in Mach 0.5 gas stream with 5ppm NaCl in air and 0.5% sulfur in fuel.

そのため低倍率の写真では表面全体が白っぽく見えるものと思われる。

3.3 断面腐食組織

各合金の断面腐食組織を光学顕微鏡で観察した結果を Photo. 3 に示す。TMS-19 と TMS-1, 12, 17 の 3 合金では腐食組織に大きな違いが認められる。すなわち、腐食量の少ない TMS-19 の試料表面は厚い酸化物層で覆われているが、腐食量の大きい TMS-1, 12, 17 の 3 合金の試料表面には酸化物がほとんど残っていない。

次に、断面の腐食組織について元素の分布状態を EPMA を用いて調べた。TMS-17 の断面腐食組織の特性 X 線像を Photo. 4 に示す。表面の薄いスケール層には Al, Cr, Ta の濃縮が認められ、表面のスケール層はこれらの酸化物が混在した組織になっていると思われる。特に Ta は重元素のため、反射組成像において白く光って観察され、細かい酸化物として表面のスケール層中に散在していることがわかる。表面スケール層の内側には 5 μm 程度の変質層が見られ、ここでは Al, Cr, Ta が枯渇し、反対に Ni の濃縮が認められる。また、この変質層の最も内側の部分には Cr の硫化物が形成されている。Ta と W のそれぞれの特性 X 線像を比較す

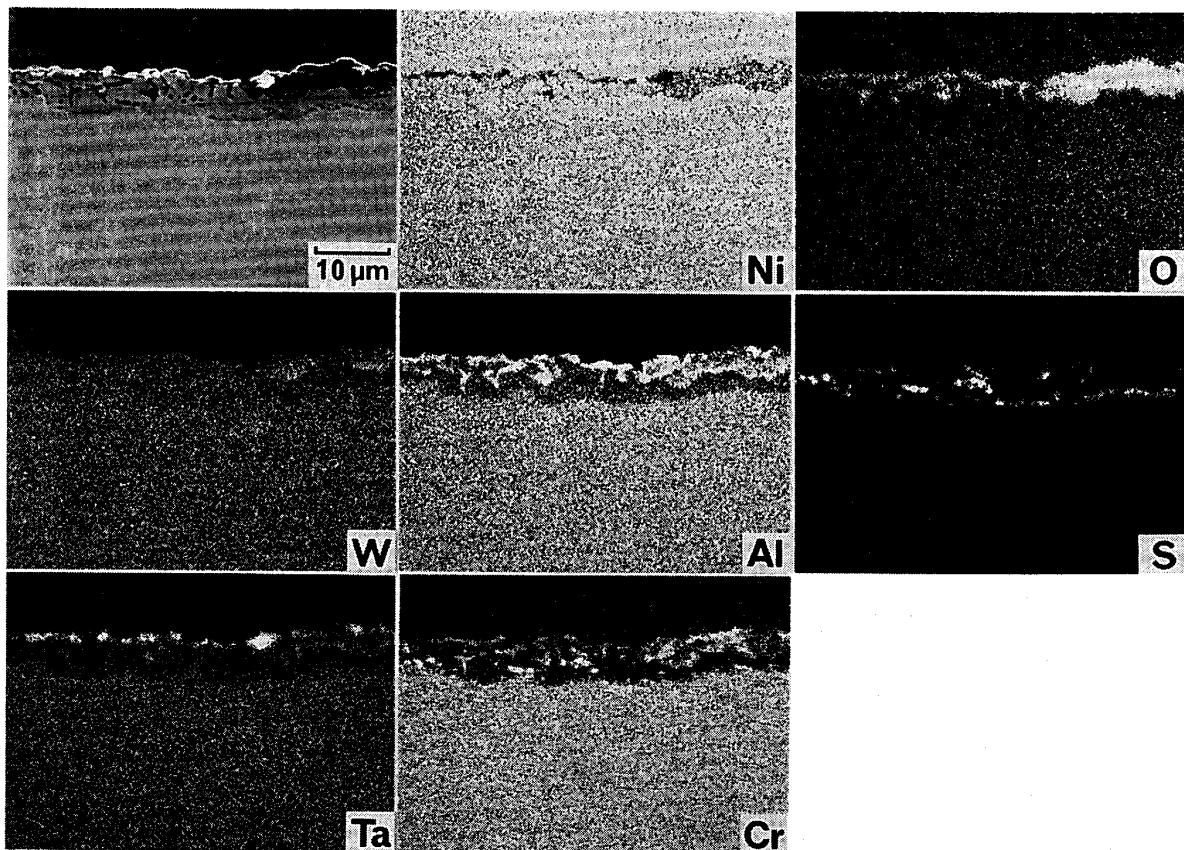


Photo. 4. Composition image and X-ray maps of cross section of TMS-17 corroded at 900°C for 7h in Mach 0.5 gas stream with 5ppm NaCl in air and 0.5% sulfur in fuel.

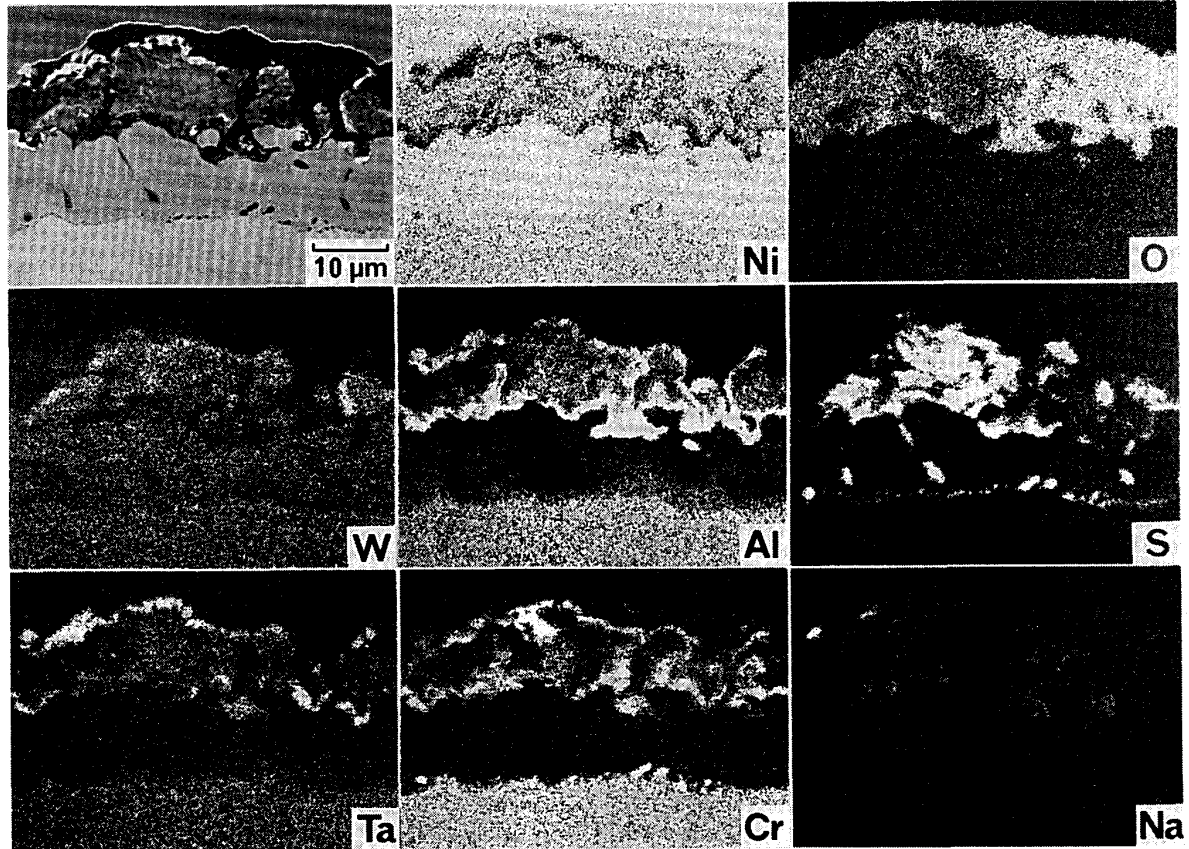
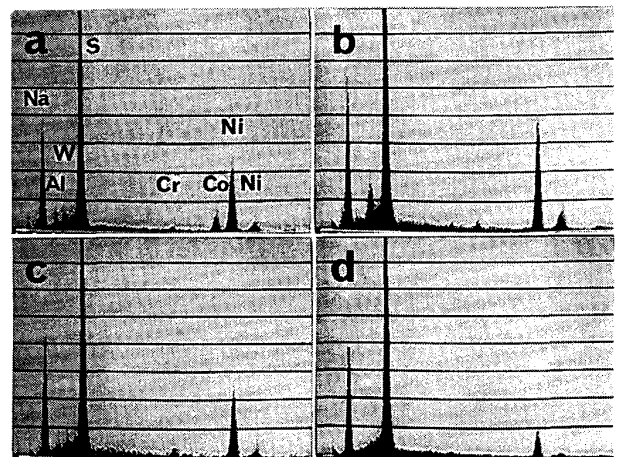


Photo. 5. Composition image and X-ray maps of cross section of TMS-19 corroded at 900°C for 7h in Mach 0.5 gas stream with 5ppm NaCl in air and 0.5% sulfur in fuel.

ると、Ta は表面の酸化物層に濃縮が認められるが、W は表面酸化物層に濃縮していないことがわかる。

TMS-19 の断面腐食組織の特性 X 線像を Photo. 5 に示す。Photo. 3 d に示した光顕写真で表面を厚く覆っていた酸化物層は特性 X 線像により Ni の酸化物であることがわかる。なお、この厚い Ni の酸化物層は X 線回折の結果から、NiO であることがわかった。また、Ni の酸化物層の下の塊状組織部には Ni, Al, Cr, Ta, W, O に加えて著しい S の濃縮が認められ、そのほかにも少量の Na が検出される。組成像によると、この部分は液体が凝固したような組織を示しており、おそらく試験温度で液相状態になっている Ni の硫化物 (Ni_3S_2 の融点は 810°C, Ni-Ni₃S₂ 共晶の融点は 645°C¹⁵⁾) を主体として少量の Na₂SO₄ や各種の酸化物が入り混じった組織になっていたものと思われる。このような複雑な層のさらに内側には Al が濃縮した層が認められ、X 線の分布状態から連続的な Al の酸化物層が形成されていることが注目される。この酸化物層より内側には、TMS-17 の場合と同様に、Al, Cr, Ta, W が枯渇して Ni が濃縮した変質層が認められ、変質層の最も内側の部分には、Cr 硫化物も観察される。しかし、変質層の



a: TMS-1 b: TMS-12 c: TMS-17 d: TMS-19

Photo. 6. EDX spectra of salts deposited on surface of alloys corroded at 900°C for 7h in Mach 0.5 gas stream with 5ppm NaCl in air and 0.5% sulfur in fuel.

厚さは、TMS-17 に比べてかなり厚い。

3.4 溶融塩の組成

試験片表面に付着した溶融塩の EDX 分析の結果を Photo. 6 に示す。Cl のピークがほとんど検出されない

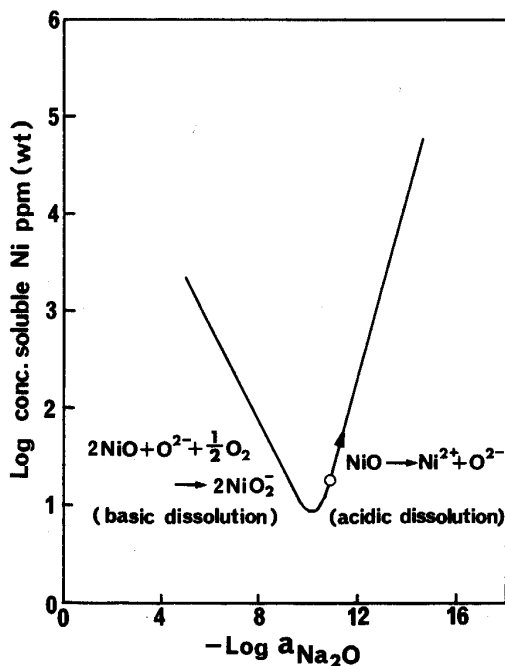


Fig. 3. NiO solubility in Na₂SO₄ at 927°C¹²⁾. The open circle shows the estimated solubility of NiO in reagent grade Na₂SO₄. The arrow shows the direction of modification of Na₂O activity due to dissolution of acidic oxide.

ことから、添加した NaCl は試験片表面上ではほとんど Na₂SO₄ に転換していると考えられる。Photo. 6 によれば、TMS-1, 12, 17 から採取した溶融塩には W と Al のピークが顕著に認められるが、TMS-19 ではほとんど見られない。加えて、Ni 等の合金元素の溶解も他の 3 合金に比べると少ないことがわかる。Ta はいずれの試料においてもほとんど検出されなかった。

4. 考 察

既に述べたように、W/Ta 比の小さい TMS-19 は、他の 3 合金と比較して腐食量が少なく、耐食性に優れていることがわかった。このような耐食性の違いは、断面腐食組織の違いと良く対応している。すなわち、他の 3 合金では表面の酸化物がごく薄い層として観察されるのに対して TMS-19 では厚い Ni の酸化物が観察された。この厚い層状の酸化物は、試験片表面の SEM 観察によっても認められた。

Fig. 3 には RAPP ら¹⁶⁾ によって報告された 927°C における Na₂SO₄ 中の NiO の溶解度を示す。NiO の溶解度は Na₂SO₄ 中の酸素イオンの活量 ($a_{O_2} \equiv a_{Na_2O}$) によって大きく変化し、酸素イオンの活量が 10⁻¹⁰ より大きい場合には Basic dissolution によって溶解するが、10⁻¹⁰ より活量が小さい場合は Acidic dissolution に

よって Ni イオンとして溶解する。文献によると試薬級の Na₂SO₄ 中の酸素イオンの活量は 10⁻¹¹ あたりと推定され、この状態では NiO の Na₂SO₄ 中への溶解はほとんど認められない¹⁷⁾。

ところが、W を多量に含有した合金の場合には、W の酸化物が下記の (1) 式に従って Na₂SO₄ 中に溶解するために酸素イオンの活量が減り、その結果、(2) 式に示す NiO の Acidic fluxing が起きることが指摘されている⁴⁾。



このモデルに従えば、W 量の多い TMS-1, 12, 17 では NiO の溶解が加速されるために、TMS-19 にみられるような厚い NiO 層が形成されなくなるものと考えられる。

このような Acidic fluxing モデルは、ガス流れのない静止雰囲気中の塗布試験において最初に提案され⁴⁾、高温腐食のメカニズムとして広く認められているが、絶えず新鮮なガス雰囲気にさらされているような流動性雰囲気中では酸素イオンの活量の低下が起きにくく、そのため有効に作用しないことが KOFSTAD⁷⁾ によって指摘されている。しかし、TMS-1, 12, 17 の 3 合金では選択的な NiO の酸化膜が形成されておらず、表面には種々の酸化物が露出しているものと考えられる。このような状態では、Ni の酸化物と W の酸化物は隣接しており、(1) 式と (2) 式の反応は局所的に連続して起きることが十分考えられる。

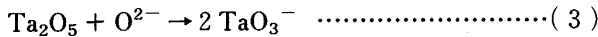
さらに、既に述べたように試験片に付着した溶融塩中に W が検出されることや試験片断面の EPMA 分析で W が表面に残っていないことなどを考えると、上述の W による Acidic fluxing が、本研究のような高速燃焼ガス雰囲気中においても重要な役割を果たしていると考えられる。

また、本研究では、3% の W 含有量を境に腐食組織が変化し、それに伴って腐食量も大きく変わることがわかった。このことは、上述のような W の効果には臨界の含有量があり、W が 3% 以下では NiO の Acidic fluxing モデルが有効に働かないことを示している。

なお、GOEBEL ら⁴⁾ の提案した Acidic fluxing モデルでは、Acidic fluxing によって Na₂SO₄ 中に溶け出した NiO は、試料表面と反対側のガス雰囲気に接した Na₂SO₄ 溶融塩中で再析出して多孔質な NiO 層を形成することが提案されている。しかし、本研究ではるつぽ試験の場合と異なって新鮮な Na₂SO₄ が試験片表面に絶えず飛んできては、飛び去っていくような状態にあ

る¹⁸⁾。このような状態では Na_2SO_4 中に溶解出した NiO はそのまま溶融塩と一緒に試験片の後方に持ち去られてしまい、その結果、多孔質な NiO 層が形成されないものと思われる。

一方、Ta についても Ta_2O_5 が酸性酸化物であることから、(3)式によって W と同様な効果が考えられる¹⁶⁾。



しかし、既に述べたように、Ta の酸化物は、表面の酸化物層に残っており、また、試料表面から採取した溶融塩中には Ta がほとんど検出されなかった。従って、Ta は W と異なり、NiO の Acidic fluxing を引き起こすほど十分な O^{2-} の低下をもたらさないと考えられ、このことが Ta の多い合金で良好な耐食性を示す直接の原因であると考えられる。このような Ta の効果は、これまでの報告ともよく一致している¹⁹⁾。

これまでの報告では、Ta を耐食性に対して有効でも有害でもないとする報告⁹⁾のほかに、Ta の添加が耐食性を良くするとの報告¹⁰⁾もある。しかし、本研究では上述の W の有害性を抑える効果のほかに Ta を積極的に有効とする証拠は見出せなかった。

以上のように、W 量が 3% 以下の合金では、W による NiO の Acidic fluxing が起きないために試料表面に厚い NiO 層が形成されることがわかった。しかし、Photo. 5 でみられたように、この酸化物層の内側には Ni の硫化物などが形成されており、NiO の酸化物層は必ずしも十分な保護性をもっているようには思えない。むしろ、前章で述べたように厚い NiO の酸化物層の内側には Al の連続的な酸化膜が形成されており、その内側には酸化物が認められないことから、この Al の酸化膜によって合金の耐食性が得られているように思われる。

そこで、表面に形成された Ni の厚い酸化物層が耐食性に与える効果としては、次のようなことが考えられる。すなわち、厚い NiO 層によって合金内部の酸素ポテンシャルが低下する。酸素ポテンシャルの低下は、酸化物の平衡解離圧が低い Al の選択的な酸化を促すことになり、その結果、連続的な Al の保護性酸化皮膜の形成を助けると考えられる。このような酸素ポテンシャルの低下は NiO 層の下に通常の酸素ポテンシャルでは形成されない Ni 硫化物が大量に形成されていることから推測される。

このように TMS-19 では Al の保護性酸化皮膜が形成されることが耐食性を良くしている大きな原因と考えられるが、これに加えて、形成された保護皮膜が破壊されにくいことももう一つの要因として考えることができ

る。すなわち、 Na_2SO_4 中への Al_2O_3 の溶解についても W による NiO の Acidic fluxing モデルと同様なモデルが提案されており⁴⁾、NiO に関する上述のような考察から、 Al_2O_3 についても Acidic fluxing による破壊を受けにくいことが推察される。

5. 結 論

$\text{W} + \text{Ta} = 7\%$ (一定)として、W/Ta 比を変えた 4 種類の Ni 基単結晶合金についてバーナーリグによる高温腐食試験を行った結果、次のことがわかった。

(1) 腐食量に関して、Ta に比べると、W は合金の耐食性に対して有害であり、特に 3% を超えるとその効果が顕著になることがわかった。

(2) 腐食組織に関して、W/Ta 比の大きい 3 合金は激しい全面腐食を受け、腐食生成物はほとんど残っていないが、W/Ta 比が小さい合金では、試料表面が厚い Ni 酸化物で覆われ、その内側には連続的な Al の酸化皮膜が形成されることがわかった。

(3) 溶融塩の組成分析及び腐食組織の観察から、W/Ta 比が大きい場合に激しい高温腐食を受ける理由として、W 酸化物が Na_2SO_4 中に溶解し、Ni 酸化物等の Acidic fluxing を促進させていることが考えられる。一方、W/Ta 比が小さい場合にはこのような Acidic fluxing が起きないために試験片表面が厚い NiO で覆われ、その結果、NiO の内側に Al の連続的な保護性酸化皮膜が形成されること、また、形成された Al の保護性酸化膜が Acidic fluxing を受けにくいことなどから耐食性が良くなるものと思われる。

文 献

- 1) T. YAMAGATA, H. HARADA, S. NAKAZAWA, M. YAMAZAKI and Y. G. NAKAGAWA: Proc. the 5th Int. Symp. on Superalloys, ed. by M. GELL *et al.* (1984), p. 157
- 2) 大野丈博, 渡辺力蔵, 田中紘一: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 2193
- 3) T. YAMAGATA, H. HARADA, S. NAKAZAWA and M. YAMAZAKI: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **26** (1986), p. 638
- 4) J. A. GOEBEL, F. S. PETTIT and G. W. GOWARD: Metall. Trans., **4** (1973), p. 261
- 5) H. HARADA, M. YAMAZAKI, Y. KOIZUMI, N. SAKUMA, N. FURUYA and H. KAMIYA: Proc. Intern. Conf., "High Temperature Alloys for Gas Turbines 1982", Liege, Belgium (1982), p. 721
- 6) G. J. SANTORO: Oxid. Met., **13** (1979), p. 405
- 7) P. KOFSTAD: "High Temperature Corrosion", ed. by P. KOFSTAD (1988), p. 493 [Elsevier Applied Science]
- 8) 宮川大海, 吉葉正行: 防食技術, **31** (1982), p. 412
- 9) G. J. SANTORO: Corros. Sci., **18** (1978), p. 651
- 10) U. MA, E. H. BAKER, V. VASANTASREE and M. G. HOCKING: Proc. Int. Congr. on Metallic Corrosion, Toronto, **2** (1984), p. 64
- 11) C. G. GIGGINS and F. S. PETTIT: J. Electrochem. Soc., **118** (1971), p. 1782

-
- 12) 石田 章, 富塚 功, 木村 隆, 小川一行, 山崎道夫:
鉄と鋼, **72** (1986), p. 1391
 - 13) 石田 章, 武井 厚, 山崎道夫: 防食技術, **36** (1987),
p. 249
 - 14) 石田 章, 富塚 功, 小川一行, 佐藤恵雄, 山崎道夫:
防食技術, **34** (1985), p. 560
 - 15) G. W. CUNNINGHAM and A. des BRASUNUS: Corrosion,
12 (1956), p. 389t
 - 16) D. K. GUPTA and R. A. RAPP: J. Electrochem. Soc.,
127 (1980), p. 2194
 - 17) J. A. GOEBEL and F. S. PETTIT: Metall. Trans., **1** (1970),
p. 1943
 - 18) 石田 章, 富塚 功, 武井 厚, 山崎道夫: 防食技術,
38 (1989), p. 211
 - 19) V. NAGARAJAN, J. STRINGER and D. P. WHITTLE: Corros.
Sci., **22** (1982), p. 407
-