

Na₂SO₄-NaCl 混合塩塗布試験におけるニッケル基単結晶超合金の高温腐食におよぼす Cr および Re の効果

松木 一弘*・川上 正博*²・村田 純教*²
森永 正彦*³・湯川 夏夫*²・高柳 猛*⁴

Alloying Effects of Cr and Re on the Hot-corrosion of Nickel-based Single Crystal Superalloys Coated with a Na₂SO₄-NaCl Salt

Kazuhiro MATSUGI, Masahiro KAWAKAMI, Yoshinori MURATA,
Masahiko MORINAGA, Natsuo YUKAWA and Takeshi TAKAYANAGI

Synopsis:

The alloying effect of chromium and rhenium was investigated on the hot-corrosion resistance of nickel-based single crystal superalloys. Using a conventional thermo-gravimetric method, hot-corrosion resistance to the Na₂SO₄-NaCl salt environment was measured with a variety of alloys, Ni-(9~16)mol%Cr-12mol%Al-(1.2~2.0)mol%Ti-(1.1~2.7)mol%Ta-(1.2~3.8)mol%W-(0~1.0)mol%Mo-(0~1.0)mol%Re.

Hot-corrosion resistance was shown to be improved significantly with increasing chromium content in the alloys. For example, a hot-corrosion index which was defined as the weight gain of the specimen exposed for 72 ks to the salt, was reduced to nearly nil in the 16 mol% Cr alloys. This result was interpreted as due to the existence of a corrosion product layer containing Cr, Al, Ni, O and S. This layer formed in the interface between the base alloy and the salt was very efficient in suppressing the hot-corrosion due to a basic-fluxing mechanism. Similarly, it was found that the addition of a small amount of rhenium up to 0.4~0.5 mol% could improve hot-corrosion resistance remarkably.

Key words: nickel-based single crystal superalloys; hot-corrosion; accelerated oxidation; Na₂SO₄-NaCl salt; Re containing alloys; Cr containing alloys; basic-fluxing; acidic-fluxing.

1. 緒 言

ジェットエンジン等の動翼材としてここ十数年来、ニッケル基単結晶超合金が注目を浴び、各国でその開発が進められてきた¹⁾。この合金は合金元素を7種類以上も含む多元系合金であり、ニッケル固溶体である母相(γ相)中に、60%以上の体積率を有するγ'相が析出した析出強化型の合金である。

我々はd電子合金理論^{2)~4)}を、ニッケル基単結晶超合金の設計に適用し、高性能合金の設計と開発を行ってきた^{4)~6)}。本合金理論により、優れた高温強度、良好な靱性、低密度を有する合金組成が選定できたが、これら

合金は優れた耐高温腐食特性も具備していなければならぬ。ニッケル基超合金の腐食は、航空機用ジェット機関における熔融塩腐食に代表される。この場合は、低S、低Vの燃料が使用されているが、微量のS、Naの酸化物と海塩粒子(NaCl)の反応生成物として燃焼灰中に含まれているNa₂SO₄に起因する高温腐食現象が大きな問題となっている。我々は、前報⁷⁾でNi-10mol%Cr-12mol%Al-Ta-W(以後、合金組成については特に断わりのない限りmol%で示す)系合金について、Na₂SO₄-45mol%NaCl熔融塩による高温腐食現象を調べた。その結果、W含有量の多い合金ほど熔融塩に対する耐食性は劣化した。一方、本系合金の高温腐食は、

平成3年9月25日受付 (Received Sep. 25, 1991)

* 豊橋技術科学大学大学院 (Graduate School, Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibarigaoka Tempaku-cho Toyohashi 441)

*² 豊橋技術科学大学 工博 (Toyohashi University of Technology)

*³ 豊橋技術科学大学 Ph.D. (Toyohashi University of Technology)

*⁴ 名古屋工業技術試験所 工博 (The Government Industrial Research Institute, Nagoya)

Basic-fluxing と Acidic-fluxing 型の反応⁸⁾⁹⁾が複雑に絡み合っていることが分かった。

高温腐食を抑制する方法として、合金中に Cr を 15 mass% 以上添加することが望ましいと報告されている¹⁰⁾。そこで、これまでに設計した、Ni-10Cr-12Al-1.2Ti-2.7Ta-2.0W-0.7Mo 合金 (TUT 101, Toyohashi University of Technology's alloy 101)¹¹⁾ を基に、Cr 含有レベルを 13 mol%, 16 mol% と増加させた合金を用いて、Na₂SO₄-45 mol%NaCl 混合塩を塗布した試験を 1173 K で行い、高温腐食におよぼす Cr の効果について検討した。

また、近年 Re を微量添加することにより、ニッケル基超合金において、通常相反関係にある高温強度と耐高温腐食特性が共に向上することが明らかとなっている⁵⁾¹¹⁾。ニッケル基超合金の組織および高温強度におよぼす Re の添加効果については多くの報告があるものの^{12)~15)}、高温腐食におよぼす Re の添加効果についての報告はほとんど無い。そこで、Ni-9/10Cr-12Al-2Ti-1.1/1.2Ta-3.8W-0/1Re 系合金および、上述の Ni-10Cr-12Al-1.2Ti-2.7Ta-2.0W-0.7Mo 合金を基に、0~0.5 mol% の範囲で Re 含有レベルを 8 段階に変化させた合金について、上述と同様の混合塩塗布試験を行い、高温腐食におよぼす Re の効果について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料の調整

2.1.1 試料

本実験では、Cr 量を 3 段階に変化させた Ni-10/13/16Cr-12Al-1.2Ti-Ta-W-Mo 系の合金において、Ta と W + Mo の組成比 (Ta/(W + Mo), mol% 比) が 1/1, 1/1.5, 1/2 となるような 9 種の合金 (TUT 101~TUT 163) を選定した。また、Ni-9/10Cr-12Al-2Ti-1.1/1.2Ta-3.8W-0/1Re 系の 2 種の合金 (TUT WT8, TUT WRT8), さらに Re 量を 8 段階に変化させた Ni-10Cr-12Al-1.2Ti-Ta-W-Mo-(0~0.5) Re 系合金で Ta/(W + Mo) 比が 1/1 となるような 8 種の合金 (TUT 31~TUT 321) を選定した。ここで、これら 19 種の合金では、合金の相安定性を表す d 電子パラメーター, Md (合金元素の d 軌道エネルギーレベル)^{2)~4)} の組成平均値 (\overline{Md}) が 0.985 (eV) となるように Ta および W, Mo 量を調節してある⁵⁾⁶⁾。Cr 含有レベルを変えた 9 種の合金組成を Table 1 に、Re 含有レベルを変えた 10 種の合金組成を Table 2 にそれぞれ示す。なお、確認のため Re を含有した TUT 31 (Table 2 参照) の組成を分析した結果、公称組成と一致していた。

Table 1. Nominal compositions of the experimental alloys containing chromium in several alloying levels.

Alloys	Ni	Composition (mol%)					
		Cr	Al	Ti	Ta	W	Mo
TUT 101	Bal.	10	12	1.2	2.7	2.0	0.7
TUT 102	Bal.	10	12	1.2	2.3	2.5	0.9
TUT 103	Bal.	10	12	1.2	2.0	2.9	1.0
TUT 131	Bal.	13	12	1.2	2.2	1.6	0.5
TUT 132	Bal.	13	12	1.2	1.8	2.0	0.7
TUT 133	Bal.	13	12	1.2	1.6	2.4	0.8
TUT 161	Bal.	16	12	1.2	1.6	1.2	0.4
TUT 162	Bal.	16	12	1.2	1.4	1.5	0.5
TUT 163	Bal.	16	12	1.2	1.2	1.8	0.6

Table 2. Nominal compositions of the experimental alloys containing rhenium in several alloying levels.

Alloys	Ni	Composition (mol%)						
		Cr	Al	Ti	Ta	W	Mo	Re
TUT WT8	Bal.	10	12	2.0	1.2	3.8	—	—
TUT WRT8	Bal.	9	12	2.0	1.1	3.8	—	1.0
TUT 101	Bal.	10	12	1.2	2.7	2.0	0.7	—
TUT 82	Bal.	10	12	1.2	2.1	2.4	0.8	0.05
TUT 311	Bal.	10	12	1.2	2.7	2.0	0.7	0.1
TUT 312	Bal.	10	12	1.2	2.6	1.9	0.7	0.2
TUT 31	Bal.	10	12	1.2	2.6	2.0	0.7	0.25
TUT 313	Bal.	10	12	1.2	2.6	2.0	0.7	0.3
TUT 314	Bal.	10	12	1.2	2.6	1.9	0.7	0.4
TUT 321	Bal.	10	12	1.2	2.6	1.9	0.6	0.5

実験合金 19 種について、メルティングストックを一方方向凝固炉を用いて、ブリッチマン法で単結晶試料を溶製した。単結晶育成条件としては、固液界面の温度勾配 (G) を 1.5×10^4 K/m, 引抜速度 (R) を 2.8×10^{-5} m/s とした。得られた単結晶試料の大きさは直径が 1.1×10^{-2} m, 長さが 13×10^{-2} m であった。

2.1.2 熱処理

以下に示す熱処理をアルゴン雰囲気中で行った。

[1 573 K, 14.4 ks, 衝風冷却] → [1 323 K, 57.6 ks, 空冷] → [1 123 K, 172.8 ks, 空冷]。

2.2 実験方法

2.2.1 混合塩塗布試験

所定の熱処理を施した単結晶試料から、前報⁷⁾と同じ採取方法により、長さが 10×10^{-3} m, 幅が 5×10^{-3} m, 厚さが 1×10^{-3} m の試験片を切り出した。その後、乾式エメリー紙を用いて #1000 まで試験片を研磨した。試験に用いた混合塩は Na₂SO₄-45 mol%NaCl の組成であり、これを用いて、メタノールをバインダーとして試験片に 0.2 kg/m^2 塗布した。なお、混合塩の組成については、その製造性と他の実験者とのデータの互換性を考えて決定したものである⁷⁾。その後、試験片を熱天秤に掛け、高純度アルゴン雰囲気中で 1173 K まで昇温後、乾燥空気を $8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ の流量で流した。メタノールバインダーが蒸発し、腐食量の経時変化曲線

が最小値を示した時点を試験開始時間とし、72 ks までの腐食量の経時変化を測定した。試験後、高純度アルゴン雰囲気中で室温まで冷却し、試験片を取り出した。なお、細かい手順については前報⁷⁾と同様である。一方、本実験では 72 ks 後の単位面積当たりの腐食重量増加量を高温腐食性指数 (Hot Corrosion Index, 以後 H. C. I. と略す) と定義し、溶融塩に対する耐食性の評価に用いた。

2.2.2 腐食生成物層の断面分析

72 ks 間、混合塩塗布試験を行った試験片を長手方向に沿って切断し、それらをエポキシの硬化樹脂に埋め込み、切断面を乾式エメリー紙を用いて #1000 まで研磨した。その後、走査型電子顕微鏡 (以後 SEM と略す) により、試験片の形態を観察すると共に、腐食生成物層の構成元素の分布状況を微小部走査 X 線分析装置 (以後 EPMA と略す) により調べた。なお、EPMA にはエネルギー分散法 (EDX と略す) または波長分散法 (WDX と略す) を用いた。

2.2.3 腐食生成物層の X 線回折

72 ks 間、混合塩塗布試験を行った試料表面の腐食生成物を取り除き、細かく粉碎後、X 線回折によりそれらの同定を行った。回折実験は、30 kV, 15 mA の出力下で、ターゲットには Cu-K α 線を、フィルターには Ni を用いて行った。

3. 結 果

3.1 Ni-10/13/16Cr-12Al-1.2Ti-Ta-W-Mo 系合金

3.1.1 腐食量の経時変化曲線

Table 1 に組成を示す実験合金 9 種における、試験時間 72 ks までの腐食量の経時変化曲線を Fig. 1 に示す。図中には、合金中に含有されている W 量も併せて示している。すべての実験合金において、腐食量の経時変化量は 72 ks 後にはほぼ一定となった。

10 mol%Cr 系の合金 3 種 (TUT 101, 102, 103) は、約

20 ks までに加速的に腐食が進行し、試験時間のすべてを通じて、13 mol%Cr および 16 mol%Cr 系の合金に比べて、腐食量が多い傾向を示した。一方、合金中に含有している W 量が多いほど腐食量が多かった。中でも、最も W 量の多い合金 (TUT 103) において、腐食の初期段階で 2 段程度の腐食の加速期および停滞期が現れ、比較的複雑な腐食挙動を示した。このことは合金中の W 量が多いほど、W が錯イオンを形成し、腐食を促進する可能性が高くなるという事実と一致している⁷⁾。

また、13 mol%Cr 系の合金 (TUT 131, 132, 133) においても、合金中に含有されている W 量が多いほど腐食量の経時変化量は大きかった。特に、13 mol%Cr 系合金の中で W 量が最も多い TUT 133 では 10 mol%Cr 系の合金と同様な腐食量の経時変化曲線が示され、10 mol%Cr 系の合金と同じく耐食性が悪かった。一方、TUT 133 に比べて W 量の少ない TUT 132 および TUT 131 では、試験開始後 0.6 ks 程度で約 0.01 kg/m² の腐食重量増加が確認された。その後、TUT 132 においては腐食量の経時変化が認められなかったが、約 10 ks ~ 40 ks の間で加速的に腐食が進行した。また、TUT 131 については、試験時間 72 ks 後においても、依然、腐食増加量は少なかった。

また、16 mol%Cr 系の合金 (TUT 161, 162, 163) は W 量によらず、3 種とも試験時間 72 ks までに腐食量の経時変化は認められず、事実上腐食が進行していないといえる。従って、本合金系では高 Cr, 低 W 量を有する合金ほど溶融塩に対する耐食性が向上したといえる。

3.1.2 腐食生成物層の観察

10 mol%Cr 系の合金 3 種の 72 ks 後における腐食生成物層は、前報で示した Ni-10Cr-12Al-Ta-W 系合金のそれ⁷⁾と同様であった。これら 3 種の合金の腐食は均一に進行し、腐食生成物層の厚さは 250 μ m 程度であった。腐食生成物層は合金側から、Ni を含む Cr の硫化物層が存在し、その外側に、Ni, Cr の酸化物層、さらに、

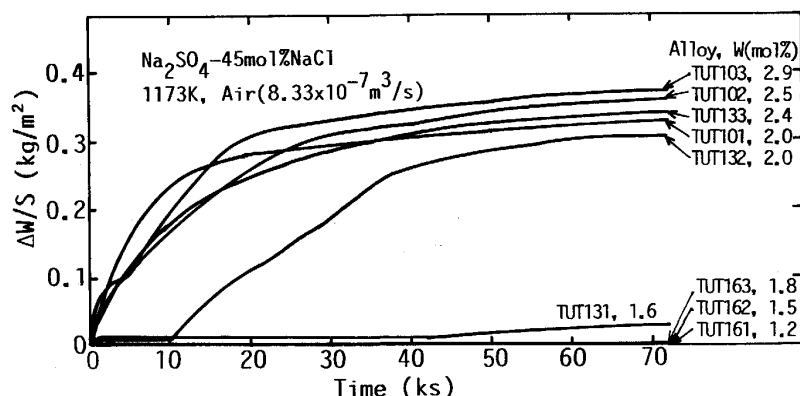


Fig. 1. Results of the accelerated oxidation test using Ni-10/13/16Cr-12Al-1.2Ti-Ta-W-Mo alloys coated with a Na₂SO₄-45 mol%NaCl salt and then exposed to the dry-air stream of 8.33 × 10⁻⁷ m³/s at 1173K for 72ks.

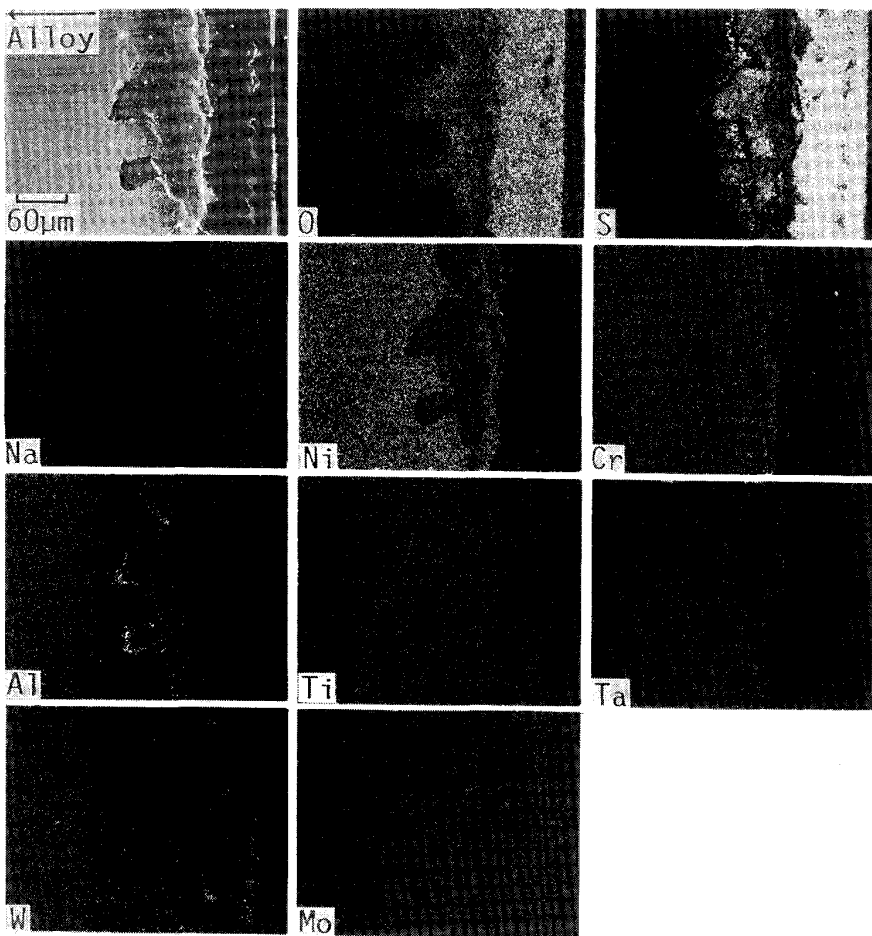


Photo. 1. A SEM image and the corresponding characteristic X-ray images of each element in a cross section of the Ni-13Cr-12Al-1.2Ti-2.2Ta-1.6W-0.5Mo (TUT 131) alloy coated with a Na_2SO_4 -45mol%NaCl salt and then exposed to the dry-air stream of $8.33 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$ at 173K for 72ks.

Al, W を含む酸化物が続いている。また、X線回折の結果、腐食生成物として NiO , WO_3 , さらに Na_2CrO_4 , CrWO_4 , AlWO_4 等も同定され、腐食の機構としては、前報⁷⁾と同様に Basic-fluxing および Acidic-fluxing の両モデル⁸⁾⁹⁾に従うと考えられる。

Fig. 1 で、試験時間 72 ks 後においても依然、腐食重量増加量の少ない、13 mol%Cr 系の合金 (TUT 131) の 72 ks 後における、腐食生成物層の断面組織と各元素の特性 X 線像を Photo. 1 に示す。本合金においては局所的に腐食が進行し、腐食生成層の厚さは $40 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 程度であった。腐食生成物層は、合金側から Al の濃縮層、Cr, Al, Ni, O, S を含む層が存在し、その外側に Cr, Ni の酸化物層と続き、混合塩中に W の酸化物が認められる。合金界面は Cr, Al, Ni, O, S を含む層に隔てられて、直接混合塩と接触していない様子である。

Fig. 1 で、72 ks 後においても腐食重量増加量がなく、耐食性が最も良好であった合金の一つである、16 mol%Cr 系の合金 (TUT 161) の 72 ks 後における腐食生成物層の断面組織と各元素の特性 X 線像を Photo. 2

に示す。本合金においては腐食生成物層はごく薄く約 $10 \mu\text{m}$ 以下であった。腐食生成物層は、TUT 131 で示されたもの (Photo. 1 参照) と全く同様であり、合金側から Al の濃縮層、Cr, Al, Ni, O, S を含む層が存在し、その外側に Ni の酸化物層が続いている。さらに、混合塩の表面に Al の濃縮が確認された。合金界面は、Cr, Al, Ni, O, S を含む層に隔てられて、直接混合塩と接触していない様子である。

3・1・3 高温腐食におよぼす Cr の影響

3・1・1 項で述べたように、Fig. 1 において各合金の腐食量の経時変化はおおよそ 72 ks 後には一定となった。そこで、72 ks 後の単位面積当たりの腐食重量増加量である *H. C. I.* と、Cr 量の関係をまとめて Fig. 2 に示す。いずれの $\text{Ta}/(\text{W} + \text{Mo})$ 比を有する合金においても、Cr 量の増加にともない *H. C. I.* の値は減少し、溶融塩に対する耐食性は向上している。同一の Cr 量を有する合金では、 $\text{Ta}/(\text{W} + \text{Mo})$ 比が大きいもの、つまり W 量が少ないものほど耐食性は良好である。さらに、Cr 量に伴う耐食性の向上傾向は、 $\text{Ta}/(\text{W} + \text{Mo})$ 比が大きい合金 (W 量の少ない合金) ほど顕著である。一方、

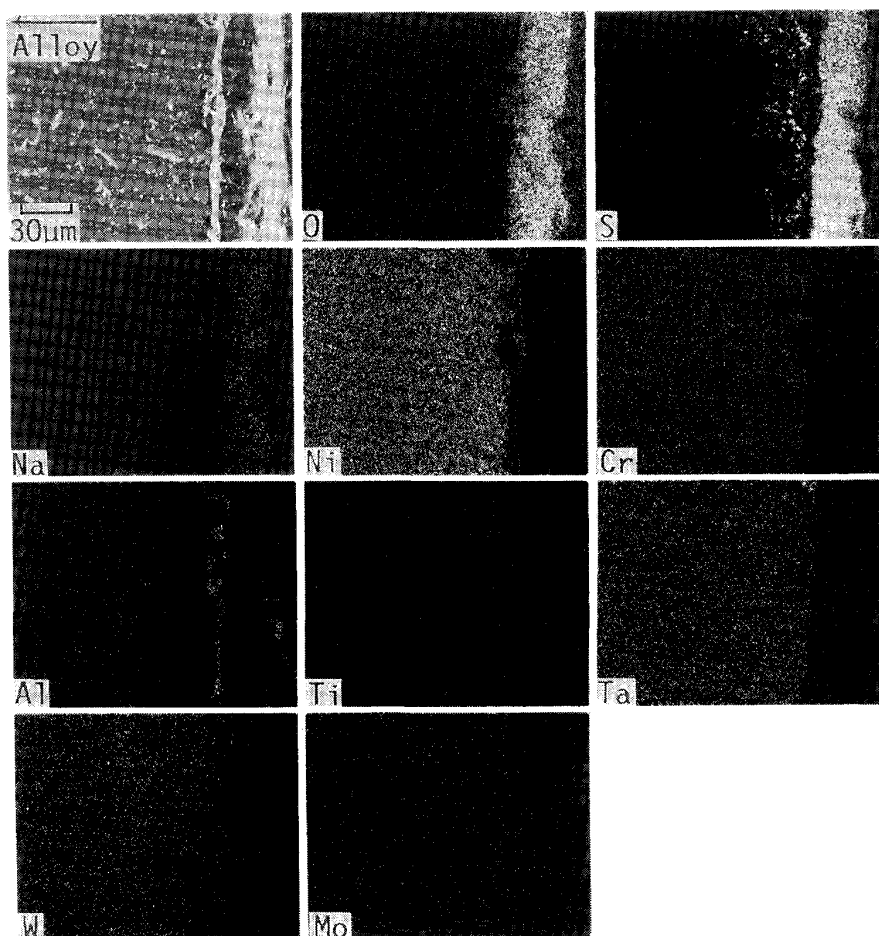


Photo. 2. A SEM image and the corresponding characteristic X-ray images of each element in a cross section of the Ni-16Cr-12Al-1.2Ti-1.6Ta-1.2W-0.4Mo (TUT 161) alloy coated with a Na₂SO₄-45mol%NaCl salt and then exposed to the dry-air stream of $8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ at 1173K for 72ks.

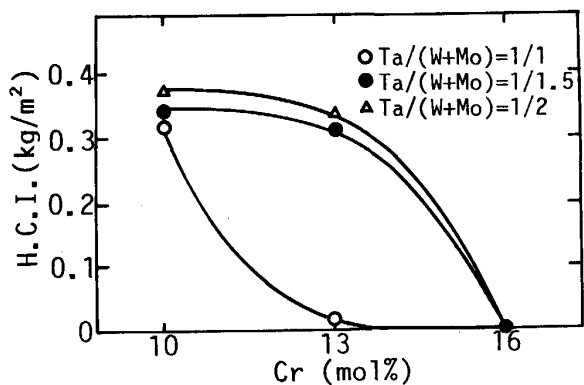


Fig. 2. Effect of chromium content on the weight gain (*H. C. I.*) of Ni-10/13/16Cr-12Al-1.2Ti-Ta-W-Mo alloys coated with a Na₂SO₄-45mol% NaCl salt and then exposed to the dry-air stream of $8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ at 1173K for 72ks.

16 mol%Cr 系の合金 3 種では *H. C. I.* がほぼ零であり、事実上腐食は進行していない。

3.2 Re 添加合金の高温腐食

3.2.1 腐食量の経時変化曲線

Table 2 に組成を示す Ni-9/10Cr-12Al-2Ti-1.1/1.2 Ta-3.8W-0/1Re 系の実験合金 2 種における、試験時

間 72 ks までの腐食量の経時変化曲線を Fig. 3 に示す。0 mol% Re 系の合金 TUT WT8 は、約 10 ks までに加速的に腐食が進行し、その後腐食量の経時変化量はほぼ一定となった。本合金における腐食量の経時変化曲線の形態は、Fig. 1 に示した 10 mol%Cr 系の合金のそれとほぼ同様であった。なお、試験時間、72 ks における単位面積当たりの腐食重量増加量である。H. C. I. は 0.24 kg/m² であった。一方、1 mol%Re 系の合金 TUT WRT8 は試験時間 72 ks までに腐食量の経時変化は認められず、H. C. I. はほぼ零であり、腐食は事実上進行していない。

3.2.2 腐食生成物層の観察

0 mol%Re 系の合金 (TUT WT8) の 72 ks 後における、腐食生成物層は前報で示した Ni-10Cr-12Al-Ta-W 系合金のそれ⁷⁾と同様であった。本合金の腐食生成物層の厚さは約 250 µm であり、生成された酸化皮膜はいずれも多孔質で、酸化物の溶解、再析出という過程を繰り返したものと考えられる。従って、腐食の機構としては、前報同様⁷⁾ Basic-fluxing および Acidic-fluxing モデル⁸⁾⁹⁾にしたがって反応が進行していると考えられる。

また、1 mol%Re 系の合金 (TUT WRT8) の 72 ks 後

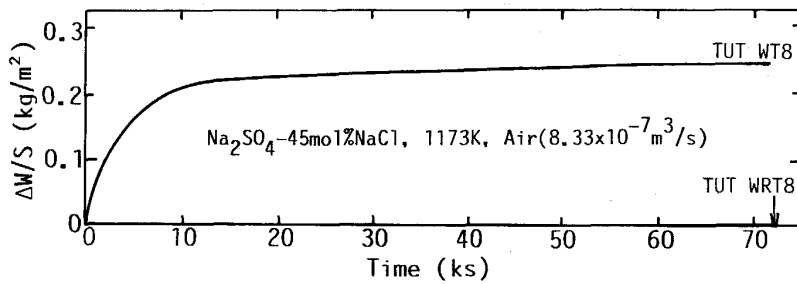


Fig. 3. Results of the accelerated oxidation test using Ni-9/10Cr-12Al-2.0Ti-1.1/1.2Ta-3.8W-0/1Re alloys coated with a Na₂SO₄-45mol%NaCl salt and then exposed to the dry-air stream of $8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ at 1173K for 72ks.

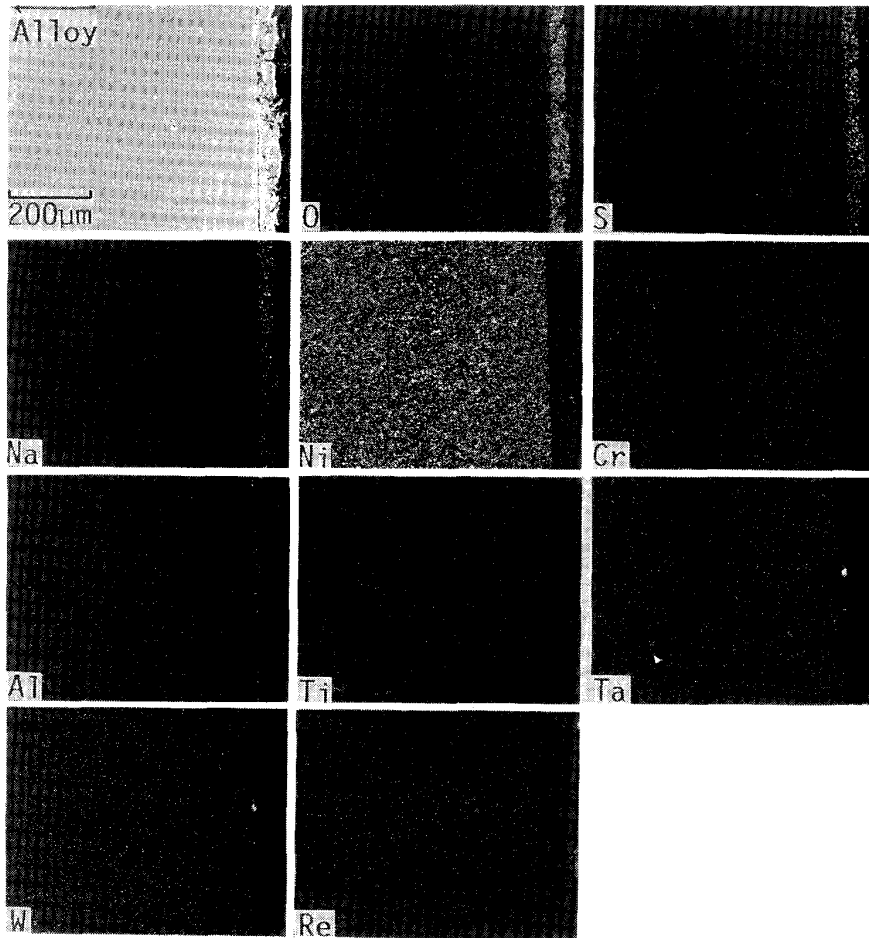


Photo. 3. A SEM image and the corresponding characteristic X-ray images of each element in a cross section of the Ni-9Cr-12Al-2.0Ti-1.1Ta-3.8W-1Re (TUT WRT8) alloy coated with a Na₂SO₄-45mol%NaCl salt and then exposed to the dry-air stream of $8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ at 1173K for 72ks.

における、腐食生成物層の断面組織と各元素の特性 X 線像を Photo. 3 に示す。本合金の付着物は、そのほとんどが混合塩であり、ごく薄い Al の酸化物層が確認されたのみであった。混合塩層は合金表面に機械的に付着しているように見受けられ、容易に剥離させることができた。

3・2・3 高温腐食におよぼす Re の影響

3・2・1 項で述べたように Re を 1 mol% 添加することで、熔融塩に対する耐食性は著しく向上した。しかし、Re は希少金属であり、密度が高く、微量添加しただけで、合金の相安定性を崩し、合金性能の劣化を招く恐れがある¹⁴⁾。そのため、合金設計の上からは不必要に

多く Re を添加することはできない。そこで、おおよその Re の添加量を決めるために、TUT 101 (Ni-10Cr-12Al-1.2Ti-2.7Ta-2.0W-0.7Mo) を基に、0~0.5 mol% の範囲で Re を添加した 8 種の合金 (Table 2 参照) を用いて、混合塩塗布試験を行った。

Fig. 4 にこれら 8 種の合金における *H. C. I.* と Re の関係を示す。Re 量とともに *H. C. I.* は直線的に低下し、0.4~0.5 mol% Re を添加することで *H. C. I.* の値はほぼ零となり、熔融塩に対する耐食性は著しく向上した。従って、熔融塩に対する耐食性の向上は、Re は微量添加 (0.4~0.5 mol%) により達成されるため、本合金系における Re の添加量は 0.4~0.5 mol% で十分で

あると考えられる。

4. 考 察

4.1 高温腐食反応におよぼす Cr の効果

10 mol%Cr 系の合金では合金側に最も近い腐食生成物として、Ni を含む Cr の硫化物層が確認され、Basic-fluxing モデルに従う反応が進行した⁷⁾。

Cr を 13 mol% および 16 mol% と増加することで、合金側に近い腐食生成物層として、Cr, Al, Ni, O, S を含んだ層が生成した (Photo. 1 および Photo. 2 参照)。これは硫化と酸化が同時に進行したことを示すものと考えられる。この生成物層はこれまでの硫化層に比べて多量に存在し、合金界面をすべて覆っているような様子で存在した。一方、Cr, Al, Ni, O, S を含んだ層の合金側には Al の濃縮が確認された。このことは、合金バルクから Al が拡散してきたことにより、この層の一部に Al₂O₃ が生成したことによるものと考えられる。その外側に、Ni あるいは、Ni と Cr の酸化物層が

生成し、混合塩と続いている。Cr, Al, Ni, O, S を含んだ層が混合塩と合金の接触を妨げている。従って、Cr を 13 mol% 以上添加 (ただし、13 mol%Cr 系の合金においては W 含有量が 1.6 mol% 以下) することで、内部硫化の機構が変化し、10 mol%Cr 系合金で起こっていた Al₂O₃ の Basic-fluxing が生じなくなり、Cr, Al, Ni, O, S を含んだ層が保護性を持ち、腐食が停止したものと考えられる。

このことは、Ni-Cr-Al 系の多結晶合金において、Cr 量が多くなるとともに、Na₂SO₄ 中に Al₂O₃ が溶解しなくなるという報告⁹⁾と一致する。

4.2 高温腐食反応におよぼす Re の効果

Table 2 に示した 7~8 成分系合金では相安定性の観点から、Re は 1 mol% 以下の微量添加しかできない⁶⁾¹¹⁾。そのため、Re を含む腐食生成物の分析や同定が明確にできない。そこで、高温腐食反応におよぼす Re の効果について、さらに検討するために、本実験で用いた単結晶超合金と同様の微細組織 (γ相および γ'相の 2 相組織) をもち、Re を固溶限近くまでできるだけ多く添加した Ni-17.0/17.5Al-2.0/3.0Re (本組成は分析値である) 系の 3 成分合金 2 種の多結晶材を用いて、2.2.1 項で述べた混合塩塗布試験を行った。試験時間 5.4 ks までの腐食量の経時変化曲線を Fig. 5 に示す。両合金とも、2 ks~3 ks までに階段状の経時変化曲線が示され、加速的に腐食が進行した。これらの腐食生成物としては、いずれの合金においても NiO, Al₂O₃, NaReO₄ が同定された。さらに、0.25 mol%Re 系の TUT 31 (Table 2 参照) の単結晶材および、純 Re の多結晶材を 1173 K の熔融塩中へ 5.4 ks 浸漬した。その結果、TUT 31 の腐食減量は約 0.01 kg/m² であったが、純 Re は溶解してしまった。

以上の結果より、Re の酸化物は Basic-fluxing によって、熔融塩中に溶解すると考えられるが (NaReO₄ の生成)、Al₂O₃ の Basic-fluxing を妨げるまでには至っていない。従って、Re 自体は、熔融塩腐食に対して抵抗があるとは考えにくい。

一方、ニッケル基単結晶超合金に Ti を添加すること

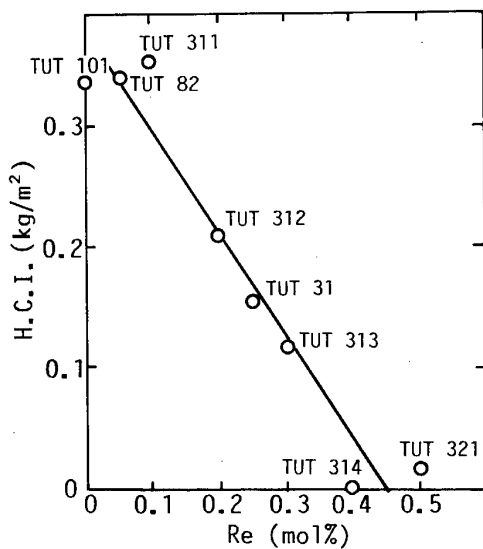


Fig. 4. Effect of rhenium content on the weight gain (H. C. I.) of Ni-10Cr-12Al-1.2Ti-Ta-W-Mo (0~0.5) Re alloys coated with a Na₂SO₄-45mol% NaCl salt and then exposed to the dry-air stream of $8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ at 1173K for 72ks.

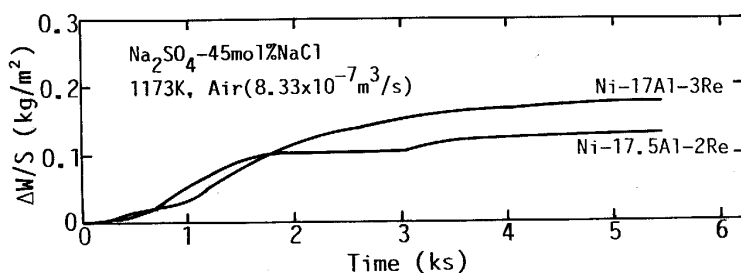


Fig. 5. Results of the accelerated oxidation test using Ni-17/17.5Al-2/3Re alloys (polycrystal) coated with a Na₂SO₄-45mol%NaCl salt and then exposed to the dry-air stream of $8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ at 1173K for 5.4ks.

で溶融塩に対する耐食性は向上するが、Tiを1.5 mol%以上添加するとかえって耐食性は劣化するという事実がある⁵⁾¹¹⁾。また、0.4~0.5 mol%のReを添加することで、溶融塩に対する耐食性の向上が図られたのに対し(Fig. 4参照)、3成分系合金では、2 mol%、3 mol%のReを添加することで、溶融塩に対する耐食性はむしろ劣化した(Fig. 5参照)。このことは合金組成が異なるので正確には評価できないが、Ti添加の場合と同様の傾向も考えられる。この場合、耐食機構は不明であるが、Ti、Reともに微量添加で溶融塩に対する耐食性が著しく向上することは、望ましい事実である。

5. 結 言

ニッケル基単調結晶超合金の、 Na_2SO_4 -NaCl 溶融塩に対する耐食性を向上させることを目的として、高温腐食反応におよぼす、CrおよびReの効果について検討した。以下の結果が得られた。

①Ni-10Cr-12Al-1.2Ti-Ta-W-Mo系合金を基に、Crを13 mol%および16 mol%と増加していくことで、合金の溶融塩に対する耐食性は向上した。特に、Crを16 mol%添加することで、試験時間72 ks後の単位面積当たりの腐食重量増加量である、*H. C. I.*の値はほぼ零となり、事実上腐食反応が停止した。このことはCrを約13 mol%以上添加することで、10 mol%Cr系合金で示された内部硫化の機構が変化することを示している。すなわち、Cr濃度の増加とともに、合金に近い腐食生成物層として、Cr、Al、Ni、O、Sを含む層が生成され、この層の存在により、合金と溶融塩との接触が断たれ、Basic-fluxingモデルにしたがう反応が阻止されたことによると考えられる。

②Ni-9/10Cr-12Al-1.2/2.0Ti-Ta-W-(0~1)Re(-Mo)系合金において、Reの添加量とともに、*H. C. I.*の値は著しく低下し、0.4~0.5 mol% Re添加で、その値はほぼ零になり、事実上腐食反応が停止した。

実験に協力された白井宏始技官さらに、有益な御助言を下された吉葉正行博士(東京都立大学助教授)に感謝の意を表します。なお、本研究は文部省の科学研究費補助金の一部として行われたものであることを記して、謝意を表します。

文 献

- 1) M. GELL, D. N. DUHL, D. K. GUPTA and K. D. SHEFFLER: *J. Met.*, **39** (1987), p. 11
- 2) M. MORINAGA, N. YUKAWA and H. ADACHI: *J. Phys. Soc. Japan*, **53** (1984), p. 653
- 3) M. MORINAGA, N. YUKAWA, H. ADACHI and H. EZAKI: *Proc. the 5th Int. Symp. on Superalloys*, ed. by M. GELL *et al.* (1984), p. 523
- 4) N. YUKAWA, M. MORINAGA, H. EZAKI and Y. MURATA: *Proc. Conf. on High Temperature Alloys for Gas Turbines and Other Applications 1986*, ed. by W. BETZ *et al.* (1986), p. 935
- 5) N. YUKAWA, M. MORINAGA, Y. MURATA, H. EZAKI and S. INOUE: *Proc. the 6th Int. Symp. on Superalloys*, ed. by D. N. DUHL *et al.* (1988), p. 225
- 6) K. MATSUGI, R. YOKOYAMA, Y. MURATA, M. MORINAGA and N. YUKAWA: *Proc. Conf. on High Temperature Materials for Power Engineering 1990*, ed. by E. BACHELET *et al.* (1990), p. 1251
- 7) 松木一弘, 川上正博, 村田純教, 森永正彦, 湯川夏夫: *鉄と鋼*, **77** (1991), p. 1503
- 8) J. A. GOEBEL and F. S. PETTIT: *Metall. Trans.*, **1** (1970), p. 1943
- 9) J. A. GOEBEL, F. S. PETTIT and G. W. GOWARD: *Metall. Trans.*, **4** (1973), p. 261
- 10) 川上正博, 後藤和弘, ロバート・A. ラップ, 梶山文夫: *鉄と鋼*, **65** (1979), p. 811
- 11) K. MATSUGI, Y. MURATA, M. MORINAGA and N. YUKAWA: *Proc. Int. Conf. & Exhibition on Computer Applications to Materials Science and Engineering (CAMSE '90)*, ed. by M. DOYAMA *et al.* (1991), p. 831
- 12) A. F. GIAMEI and D. L. ANTON: *Metall. Trans. A*, **16** (1985), p. 1997
- 13) R. DAROLIA, D. F. LAHRMAN and R. D. FIELD: *Proc. the 6th Int. Symp. on Superalloys*, ed. by D. N. DUHL *et al.* (1988), p. 255
- 14) 松木一弘, 宮崎省吾, 村田純教, 森永正彦, 湯川夏夫: *鉄と鋼*, **78** (1992), p. 658
- 15) D. BLAVETTE, P. CARON and T. KHAN: *Proc. the 6th Int. Symp. on Superalloys*, ed. by D. N. DUHL *et al.* (1988), p. 305