

同一の共役線上で γ' 相体積率を変化させた ニッケル基超合金の高温耐食性

宮崎 省吾*・楠 欣浩*・村田 純教*²・森永 正彦*³

A γ' -phase Volume-fraction at Effect on the Hot Corrosion Resistance of Ni-based Superalloys Varying the Compositions Along a γ - γ' Tie Line

Shogo MIYAZAKI, Yoshihiro KUSUNOKI, Yoshinori MURATA and Masahiko MORINAGA

Synopsis : The effect of the γ' -phase volume-fraction on the corrosion resistance was investigated of nickel-based superalloys in a Na_2SO_4 -25wt%NaCl salt. Both Ni-Al-Cr-Ti-Ta-W system and Ni-Al-Cr-Ti-Ta-W-Mo system were used in this study and their compositions lay on a constant γ - γ' tie line. The corrosion resistance was evaluated by means of the coated test, the immersion test and the thermobalance test, and the corrosion products were identified by the EPMA analysis and the conventional X-ray diffraction method. In addition, morphological changes of the γ and the γ' phases at the interface between the salt and the base alloy were observed by scanning electron microscopy (SEM). It was found that the corrosion resistance did not change with the γ' volume-fractions in the alloys as far as they were positioned on the same γ - γ' tie-line. Furthermore, some kinds of oxides and sulfides were formed as the corrosion products in every alloy. The SEM observation of the corrosion interface indicated that a single phase region having a composition similar to that of the γ phase was produced underneath the corrosion products. This region is considered to be formed as the result of fading away the γ' -former elements such as Al and Ti from the surface.

Key words : nickel-based superalloy ; hot-corrosion ; γ' -phase volume-fraction ; tie-line.

1. 緒言

発電などに使用される産業用のニッケル基超合金では、ジェットエンジン用に比べ、より厳しい腐食環境下での長時間の安定性が要求される。そのため、一般に産業用超合金には、高温における耐食性向上元素であるCrが多く添加されている。例えば、既存のジェットエンジン用単結晶超合金であるPWA1484のCr量は6.0 (mol%)¹⁾であるのに対し、産業用の超合金であるIN738LCのそれは17.5 (mol%)²⁾である。

ところで、ニッケル基超合金の高温強度は Ni_3Al 型金属間化合物である γ' 相体積率の増加とともに向上することが知られているが、産業用超合金における体積率はジェットエンジン用のそれに比べ低い。例えば、PWA1484の γ' 相体積率は約65%³⁾であるのに対し、IN738LCのそれは約40%⁴⁾程度である。これは、 γ' 相がニッケル固溶体である γ 相に比べて耐食性に劣るために、その体積率をある程度抑える必要があるという考えに基づいている。

ニッケル基超合金の腐食特性と γ' 相体積率の関係については、これまで2, 3の研究が行われているが^{5)~7)}、 γ' 相体積

率を実用合金範囲に絞って詳細に行った研究は見あたらない。そこで本研究では、高強度・高耐食性ニッケル基超合金の設計指針を得ることを目的として、高温耐食性に対する γ' 相体積率の影響について、塗布法、浸漬法および熱天秤を用いた方法によって系統的に調べるとともに、腐食界面における γ , γ' 相の形態変化を走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

2. 試料および実験方法

2・1 試料

本実験では、著者らがこれまでに開発した合金であるTUT-WT5 (Ni-Al-Cr-Ti-Ta-W系) とTUT-131 (Ni-Al-Cr-Ti-Ta-W-Mo系) を基に、同一の γ - γ' 共役線上で γ' 相体積率を系統的に変化させた合金を供試材とした。それら供試材の組成を、Table 1 およびTable 2 に示す。表中、TUT-WT5A~E (以下WT5系合金という) とTUT-131A~E (以下131系合金という) は、TUT-WT5とTUT-131合金の γ , γ' 相の分析値を基にして γ' 相体積率を30~70%の範囲で10%刻みに変化させた合金である。従って、これらの合金では

平成7年7月10日受付 平成7年9月25日受理 (Received on July 10, 1995; Accepted on Sep. 25, 1995)

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

* 2 豊橋技術科学大学工学部 (Faculty of Engineering, Toyohashi University of Technology)

* 3 名古屋大学工学部 (Faculty of Engineering, Nagoya University)

Table 1. Nominal compositions of TUT-WT5 series alloys having various γ' volume-fractions but the same in the respective compositions of the γ and the γ' phases in them.

Alloy	γ' vol.%	Composition (mol%)							
		Ni	Al	Cr	Ti	Ta	W	Mo	
TUT-WT5	A	30	70.40	8.29	15.23	1.47	0.95	3.66	-
	B	40	70.96	9.24	13.54	1.67	1.11	3.48	-
	C	50	71.52	10.19	11.85	1.87	1.27	3.30	-
	D	60	72.09	11.14	10.15	2.07	1.43	3.12	-
	E	70	72.65	12.09	8.46	2.28	1.58	2.94	-
	Phase		Ni	Al	Cr	Ti	Ta	W	Mo
	γ'		74.33	14.94	3.38	2.89	2.06	2.40	-
	γ		68.71	5.44	20.31	0.86	0.48	4.20	-

Table 2. Nominal compositions of TUT-131 series alloys having various γ' volume-fractions but the same in the respective compositions of the γ and the γ' phases in them.

Alloy	γ' vol.%	Composition (mol%)							
		Ni	Al	Cr	Ti	Ta	W	Mo	
TUT-131	A	30	68.12	9.85	17.27	0.83	1.32	1.78	0.83
	B	40	68.79	10.85	15.36	0.96	1.56	1.71	0.77
	C	50	69.45	11.86	13.45	1.09	1.80	1.64	0.71
	D	60	70.14	12.84	11.54	1.22	2.04	1.57	0.65
	E	70	70.81	13.84	9.63	1.35	2.28	1.50	0.59
	Phase		Ni	Al	Cr	Ti	Ta	W	Mo
	γ'		72.85	16.83	3.89	1.73	3.00	1.28	0.41
	γ		66.10	6.86	23.00	0.44	0.60	1.99	1.01

γ' 相体積率はいずれも異なるが、それぞれの合金系で合金中の γ 相と γ' 相の組成はすべて等しい。表中には、実験合金の γ 相と γ' 相の組成も併せて示した。一方、合金界面における腐食の進行形態については、TUT-WT5Dの単結晶材を用いて調べた。

各合金の作製に用いた原料金属は、99.9%Ni, 99.99%Al, 99.89%Cr, 99.8%Ti, 99.5%Ta, 99.87%W, 99.9%Mo, および99.98%Reのブリケットである。Table 1とTable 2に示す各組成の約50gのボタンインゴットをトリアーク炉を用いて、超高純度アルゴンガス雰囲気中で、水冷銅ハース上で溶製した。また、TUT-WT5Dの単結晶材については、一方向凝固炉を用いてブリッジマン法により溶製した。溶製したボタン材と単結晶材のそれぞれについて、EPMA/EDXにより $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ の領域の面分析をランダムに7点行った。そして、その分析値が各合金の配合組成に近いことと、各点で差のないことから溶製した合金が均一組成になっていることを確認した。

2・2 熱処理

溶製したボタン材と単結晶材について、以下に示す熱処理をそれぞれアルゴン雰囲気中で行った。なお、TUT-WT5Dの単結晶材については、 γ , γ' 相の組織の粗大化を原田らの方法⁴⁾に従って行った。

ボタン材：[1473K/86.4ks, 水冷]→[1323K/57.6ks, 空冷]

→[1123K/86.4ks, 空冷]

単結晶材：[1573K/14.4ks, 水冷]→[室温でポンチにて局部的に加工歪みを与える]→[1423K/252ks→ $3.3 \times 10^{-3}\text{K/s}$ で徐冷]→[1313K/1.8Ms, 水冷]

2・3 高温耐食性試験

熱処理を施したそれぞれのインゴットから、約 $2 \times 5 \times 8\text{mm}$ の形状の試験片を採取した。その際、ボタン材については水冷銅ハース上に位置した試料の冷却方向に対して垂直な方向から、単結晶材については、単結晶の成長方向に対して垂直な面($\{100\}$ 面)からそれぞれ試験片を採取した。その後、試料表面を乾式エメリー紙にて#1000まで研磨し、アセトンで超音波洗浄を行い、以下の高温腐食試験に供した。高温耐食性の評価は、 Na_2SO_4 -25wt%NaCl混合塩を用いた塗布法、浸漬法および熱天秤により行った。本研究で用いた混合塩による腐食試験は、学振法による方法⁹⁾より厳しい腐食条件であるが、得られた結果は学振法の結果と相対的にはほぼ同じであることを確認している。それら試験法の概要を以下に示す。

(1) 混合塩塗布試験

高純度アルミナるつぼで混合塩を溶解し、急冷した後粉砕したものを、アセトンをバインダーとして試験片に $0.2\text{kg}/\text{m}^2$ 塗布する。その後、アルミナボート上に試験片をおいて1173Kの管状炉の中で72ks保持した。

(2) 混合塩浸漬試験

45gの混合塩を入れた高純度アルミナるつぼを1173Kの炉中で約1.8ks保持する。その後、混合塩が液状になったことを確認した後、試験片をるつぼ中に1.8ksの間浸漬した。

(3) 熱天秤による腐食重量測定試験

混合塩塗布試験と同様に $0.2\text{kg}/\text{m}^2$ の混合塩を塗布し、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1173Kまで昇温した。昇温後アセトンバインダーが蒸発し、腐食量の経時変化が最小値を示した時点で高純度アルゴンガスを乾燥空気に変え、流量を $8.33 \times 10^{-7}\text{m}^3/\text{s}$ 一定として試験を開始し、72ksまでの腐食量の経時変化を測定した。

(1), (2)については、試験後に試験片表面の腐食生成物をしんちゅう製のワイヤーブラシで落とした後、18wt% NaOH-5wt% KMnO_4 水溶液中で1.8ks, 10wt% $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 水溶液中で1.2ks間煮沸し、試験片の脱スケールを行った。さらに、試験片を水洗、乾燥させ単位面積当たりの腐食減量を測定した。また、(3)の実験については72ksまでの単位面積当たりの腐食重量増加量を連続的に測定し、72ks後の増加量を耐食性の評価に用いた。

2・4 腐食生成物層の断面観察

腐食重量試験の測定後に、試験片を長手方向に沿って切断し、それをエポキシの硬化樹脂に埋め込み、切断面をエメリー紙で#1000まで研磨した。その断面の形態をSEMにより観察するとともに、腐食生成物層中の構成元素の分布状況をEPMA/EDXにより調べた。

2・5 腐食生成物層のX線回折

腐食試験後の腐食生成物を採取し、それを細かく粉砕した後、X線回折法によりその同定を行った。回折実験には、Niフィルターを通したCu-K α 線を用い、X線出力を30kV、100mAとした。

2・6 腐食の進行形態の観察

Table 1 に示したTUT-WT5D単結晶材の1173K/72ksの高温耐食性試験後の試料をSEM観察することによって、 γ 相と γ' 相の腐食挙動の違いを調べた。

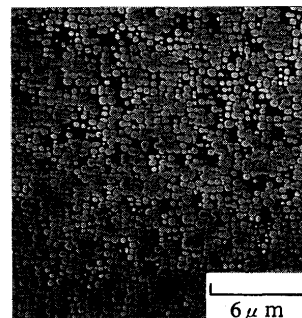


Fig. 1. Typical SEM image of TUT-WT5E alloy after heat treatment.

3. 結果

3・1 実験合金の組織

所定の熱処理を施した試料について、各合金の組織観察を行った。その結果、Table 1 と Table 2 に示した合金は、いずれも第三相の存在しない γ 、 γ' 二相組織を有していた。その代表例を、Fig. 1に示す。また、TUT-WT5D単結晶材も良好な γ 、 γ' 二相組織であり、粗大化処理後には、各相の大きさは5 μ m以上あり、十分な粗大化組織が得られた。

3・2 高温腐食特性と腐食量の経時変化曲線

同一の γ - γ' 共役線上で γ' 相体積率を変化させたWT5系合金と131系合金についての、塗布試験、浸漬試験および熱天秤による腐食試験の結果を、それぞれFig. 2 と Fig. 3 に示す。図中、塗布試験と浸漬試験の結果については腐食減量を、熱天秤試験の結果については腐食増量を、腐食変化量として示している。これらの結果については、いずれも数回の実験により再現性を確認している。

塗布法と浸漬法の結果では、WT5系合金と131系合金に腐食減量の差はあるものの、両合金系において γ' 相体積率の変化にともなう、腐食減量の系統的な変化は見られなかった。一方、熱天秤試験の経時変化を見ると、WT5系合金では γ' 相体積率が30、50、および60%の、いずれの γ' 相体積率の合金もbreakaway酸化をともなう経時変化を示し、72ks後の腐食重量増加量はほぼ等しかった。同様に、131系合金でもFig. 3の(3)に示すように γ' 相体積率の大きさにかかわらず、腐食重量増加はほぼ同様な経時変化を示した。

3・3 腐食生成物層の観察

Fig. 4 およびFig. 5 には、それぞれWT5AとWT5E合金の腐食生成物層の断面組織と、各元素の特性X線像を示す。両合金は同一共役線上にあり、 γ' 相体積率はA合金で30%、E合金で70%であるが、両合金におけるスケールの厚さは共に約300 μ mであり、両者の間に差はほとんど見られない。また、Fig. 4 と Fig. 5 の各元素のX線像から分かるように、これら合金の腐食生成物中の各元素の分布にも顕著な差は見られない。すなわち、両合金のスケール中には、Cr、Al、Ti、Taが層状に混在した状態で分布している。また、スケール/合金界面では、Wが比較的濃化した領域が確認される。さらにその領域の下層(合金側)には、Sの濃化領域が見られ

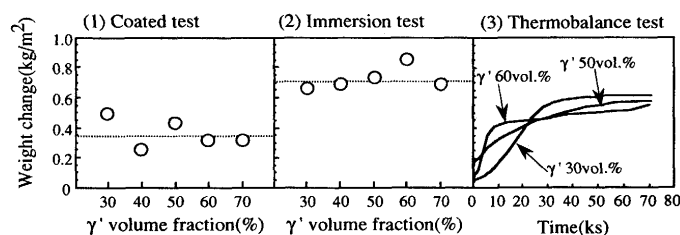


Fig. 2. Weight change of TUT-WT5 series alloys measured by means of (1) coated test, (2) immersion test and (3) thermobalance test.

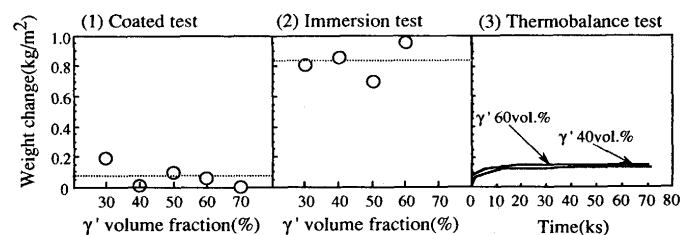


Fig. 3. Weight change of TUT-131 series alloys measured by means of (1) coated test, (2) immersion test and (3) thermobalance test.

る。これらの結果は、両合金の腐食挙動が類似していることを示している。このことは、3・2項に示した、腐食試験(塗布法、浸漬法、熱天秤)の結果に差がなかったこととよく一致している。さらに、X線回折の結果も、同様な酸化物と硫化物が同定された。これらの結果をTable 3に示す。すなわち、両合金とも単一酸化物としNiOとTiO₂、複合酸化物としてNaWO₃、さらに、硫化物としてCr₂S₃の存在が確認された。

3・4 γ 、 γ' 相の腐食の進行形態

Fig. 6 には、 γ 、 γ' 相を粗大化させたTUT-WT5D単結晶材の熱天秤による腐食試験後の断面組織を示す。試料表面から約15 μ m程度の深さまで、ある単相の領域が見られる。この領域は、粗大化組織と非粗大化組織を通して一様に分布している。この領域をEPMA/EDXにより分析した結果を、Table 4に示す。同表中にはこの合金の γ 、 γ' 相組成を比較のために併せて示す。表より、この領域の組成はTable 1に示した配合組成に比べCr、AlおよびTiが少なく、特にAlは大きく欠乏していることが分かる。一方、NiとWは濃化して

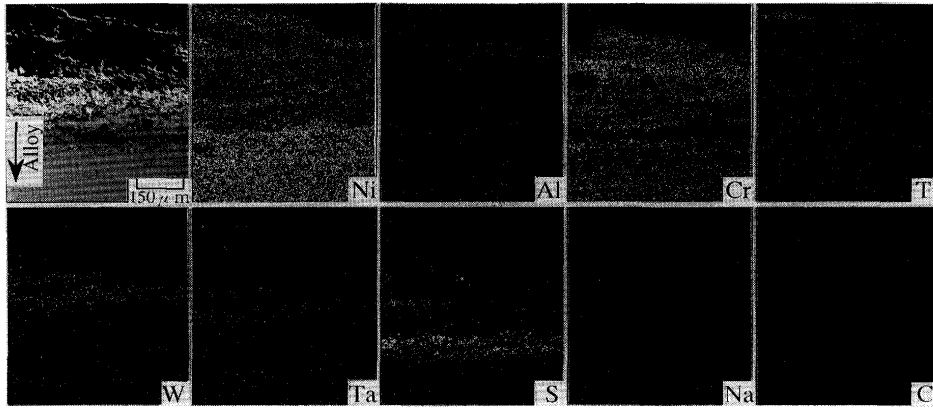


Fig. 4. A SEM image and the corresponding characteristic X-ray images taken from a cross section of TUT-WT5A alloy, coated with a Na_2SO_4 -25wt%NaCl salt, and then exposed to dry-air steam of 8.33×10^{-7} m/s at 1173K for 72ks.

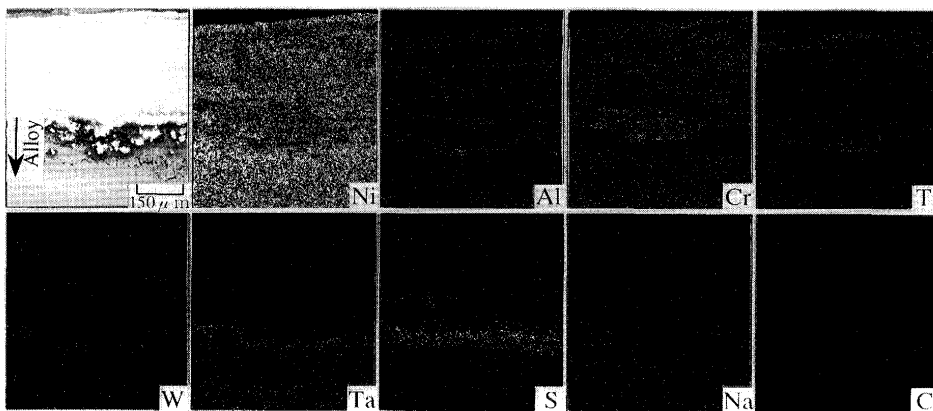


Fig. 5. A SEM image and the corresponding characteristic X-ray images taken from a cross section of TUT-WT5E alloy, coated with a Na_2SO_4 -25wt%NaCl salt, and then exposed to dry-air steam of 8.33×10^{-7} m/s at 1173K for 72ks.

Table 3. Results of corrosion products identified by X-ray diffraction of TUT-WT5A,E alloys, coated with a Na_2SO_4 -25wt%NaCl salt, and then exposed to dry-air stream of 8.33×10^{-7} m/s at 1173K for 72Ks.

	Salt	Simple oxide	Complex oxide	Sulfide
TUT-WT5A	Na_2SO_4	NiO, TiO	NaWO_3	Cr_3S_4
TUT-WT5E	Na_2SO_4	NiO, TiO	NaWO_3	Cr_3S_4

いる。したがって、この単一相では γ' 形成元素が欠乏し、 γ 形成元素が濃化していると言える。

4. 考察

4.1 腐食反応挙動のモデル

上述した実験結果を基に、腐食反応について検討する。まず、混合塩である Na_2SO_4 にNaClを加えることにより反応生成物の融点が低く、また腐食スケールの剥離も起こりやすくなり、腐食が加速するという報告がある^{9)~12)}。しかしながら、Fig. 4およびFig. 5から分かるように熱天秤を用い

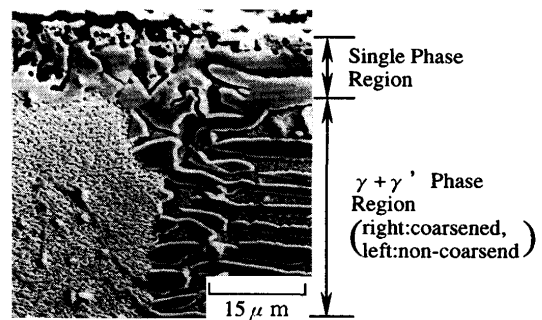
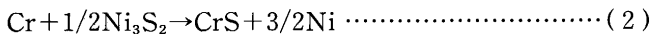
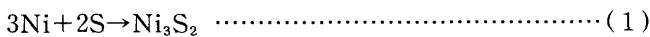


Fig. 6. Typical SEM image of TUT-WT5D alloy after hot-corrosion test, in which the coarsened γ and γ' phases coexisted with the finer ones.

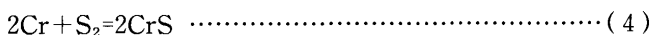
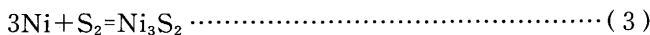
Table 4. Comparison of the chemical compositions of the single-phase region formed beneath the corrosion products in TUT-WT5D with those of the γ and γ' phases.

Alloy	Phase	Composition (mol%)						
		Ni	Al	Cr	Ti	Ta	W	Mo
TUT-WT5D	Single Phase Region	83.09	0.88	8.46	1.33	1.57	4.67	-
	γ'	74.33	14.94	3.38	2.89	2.06	2.40	-
	γ	68.71	5.44	20.31	0.86	0.48	4.20	-

た本実験において、72ks時にNaとClの両者は、腐食スケールおよび合金中には認められなかった。また、試験後のX線回折の結果、 Na_2SO_4 は検出されたが³、 NaCl は認められなかった。これは、塩化物が極めて昇華しやすいことによると思われる。従って、 NaCl の腐食に対する影響は腐食の初期に限られ、その後は Na_2SO_4 の影響がほとんどを占めているものと考えられる。そこで、まず Na_2SO_4 によって起こる硫化反応を考える。WT5系合金の試験後のスケールに同定された酸化物は、主に NiO 、 TiO 、 NaWO_3 であり、硫化物は Cr_3S_4 であった。ここで、合金と腐食生成物界面では、 Na_2SO_4 と合金元素が反応して S 、 O^{2-} および Na^+ が生じるものと考えられる。このような考えを基にして、これまで言われている硫化物の反応モデルを以下に示す¹³⁾¹⁴⁾。まず、合金と溶融塩界面において Ni 、 Cr は Na_2SO_4 中の S と以下の反応を生じる。

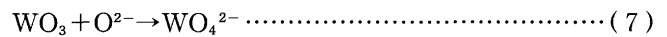
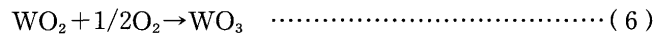
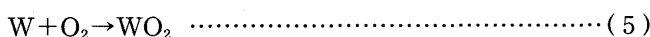


また、 Ni と Cr の硫化反応は以下のように示される。

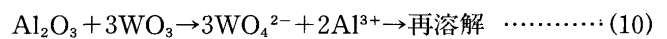
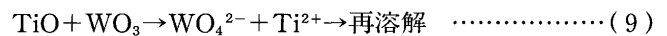
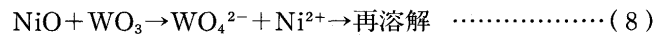


ここで、試験温度である1173Kにおける標準生成自由エネルギー $-\Delta G^\circ$ は、 Ni_3S_2 (-164.3kJ)より CrS (-278.1kJ)の方が小さく安定である。したがって、(2)式により CrS に変化するとされている。そして、この CrS が室温において状態図的に安定な Cr_3S_4 になり、また S は混合塩中から腐食生成物中を通して合金/生成物界面に達して硫化物を形成すると考えられている。実際、Fig. 4およびFig. 5に示すように S がスケール/合金界面に多く濃化しており、本実験合金でもこのような過程が進行していると推察される。

次に酸化反応について論じる。Fig. 2 (3)に示す腐食の経時変化を見ると、腐食の前半に顕著なbreakaway酸化(保護皮膜が破壊され加速的な酸化・腐食が生じる反応)を起こしている。松木らは、このような組成の合金では、腐食の極初期段階に NiO や Al_2O_3 が生成し、その後 W 系の腐食生成物が生成して腐食が進行していくことを示している¹³⁾。本実験では、腐食の極初期のスケール界面についての観察は行っていないが、合金系が松木らのものと同じであることから、本実験においても腐食の極初期には NiO や Al_2O_3 が生成するものの、その後酸化物/合金界面での W の酸化反応が著しくなり、 WO_3 や WO_2 などがスケール中に生成されたものと考えられる。このような考えは、 W の酸化物では O^{2-} と錯イオンを形成する傾向が Al_2O_3 などに比べて非常に大きいことが知られており、これまで提唱されている反応モデルを以下に示す¹⁴⁾¹⁵⁾。



さらに、以下の反応が生じる。



従って、 NiO および TiO の酸化皮膜は、部分溶解する。一方、溶融塩の外側で蒸気圧の高い WO_3 は蒸発揮散し、 O^{2-} の活量が大きくなる。これにともなって、腐食生成物/ガス界面では(8)~(10)式の逆反応が起こり、多孔質の NiO や TiO が再析出するとされている。

Fig. 4およびFig. 5において Ti のX線像は Ni のそれに比べ顕著ではないが、 Ni がスケール最表面に多く見られたことから、ほぼこのような機構によって反応が進行していると推察される。一方、ガス/腐食生成物界面近傍の W は蒸発揮散したために、結果的に W はスケール内部に濃化したものと推察される。これらの反応は、 O^{2-} 活量の低下による酸化物の解離からAcidic-fluxingモデル¹⁴⁾¹⁵⁾と呼ばれている。しかしながら、本実験合金は Ni-Al-Cr-Ti-Ta-W といった多元系合金では、腐食過程において O^{2-} によって酸化皮膜が錯イオンを形成し溶解していく反応(Basic-fluxingモデル)¹³⁾¹⁴⁾も進行すると考えられ、それらが複雑に絡み合っているものと思われる。また実際には、上述の酸化と硫化も複雑に絡み合いながら進行しているものと考えられる。そのため、比較的内部においては Cr などの硫化物が、その外部においては Ni 、 Ti などの酸化物の形成が生じたものと思われる。

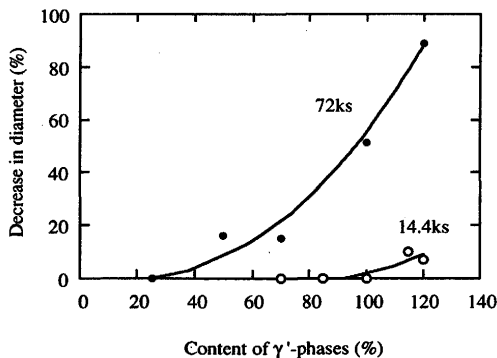
4・2 高温腐食特性に対する γ' 相体積率の影響

3章で示したように、同一の共役線上で γ' 相体積率を変化させたWT5系と131系、両系の合金において、実用合金レベルの範囲では高温耐食性は γ' 相体積率に依存しないことが分かった。

一方、小泉らはRene95を基にした同一の共役線上での高温耐食性を、バーナーリグ試験と浸漬試験により調べている⁷⁾。Table 5に彼らの試験合金組成を示す。それら合金は γ' 相体積率が25, 50, 70, 85%の二相合金と、設定した共役線の延長線上で、 γ' 相体積率が100, 115, 120%に相当する γ' 相単相合金である。Fig. 7は、それら合金の浸漬試験の結果である。浸漬試験に用いている混合塩は、我々と同様に Na_2SO_4 -25wt% NaCl であり、800°Cで14.4ksと72ksの試験条件で行っている。小泉らはFig. 7より、腐食挙動は γ' 相体積率により(1):50%以下、(2):50から100%、(3):100%以上の3つの領域に分かれ、(1)、(2)、(3)の順に腐食量が大きくなるとしている。しかしながら、我々が本実験で行った実用合金レベルの γ' 相体積率範囲である30~70%の範囲を見てみると、Fig. 7の小泉らの結果においても γ' 相体積率の影響はほとんど見られない。従って、このような

Table 5. Nominal compositions of the Rene95 series alloys with various γ' volume-fractions (refer to 7).

Alloy	γ' vol.%	Composition (mass%)							
		Ni	Al	Cr	Ti	Nb	W	Mo	Co
A	25	53.8	2.1	20.5	1.4	2.0	3.8	4.8	11.6
B	50	60.0	3.1	15.2	2.2	3.0	3.6	3.9	9.0
C	70	65.2	3.9	10.8	2.8	3.9	3.4	3.1	6.9
D	85	68.9	4.5	7.6	3.4	4.5	3.3	2.5	5.3
E	100	72.8	5.2	4.3	3.9	5.1	3.1	1.9	3.7
F	115	76.8	5.8	1.0	4.4	5.6	3.0	1.3	2.1
G	120	78.4	6.1	0.0	4.8	5.9	2.9	0.9	1.0

Fig. 7. Variation of metal diameter against γ' -phase content after dip-test (refer to 7).

範囲においては、腐食特性に対する γ' 相体積率の影響は、見られないものと結論することができる。

4・3 ニッケル基超合金の腐食過程

TUT-WT5D単結晶材の熱天秤による腐食後の断面観察から、合金界面にはAl, Tiといった元素が大きく欠乏した単相組織を有する領域が認められた。ここで、ニッケル基合金中の γ 相と γ' 相は、その腐食特性が異なり、 γ 相の方が良好な耐食性を持つことが知られており、我々もそれぞれの単相合金を用いた実験により確認している。従って、腐食の初期においては、 γ' 相の優先的な腐食が予想される。ここで、腐食の過程を考えると、まず γ' 相中のAl, Ti, Crといった元素が腐食生成物を優先的に形成し、 γ' 相中のこれらの元素の濃度が低くなる。そのため、 γ' 相が γ 相中に溶解し、その結果Wなどに富んだ γ 相組成に近い単相が形成されたものと考えられる。従って、ここで形成された単相の組成がTUT-WT5Dの持つ腐食特性を決定するものと考えられる。今後、種々の合金を用いた検討が必要ではあるが、ある程度腐食が進行した後の合金界面は、このような単相組織を有し、その組成によって腐食特性が決定されるものと思われる。今回の実験に用いた合金は、いずれも γ 相と γ' 相の組

成が等しいために、ある程度の腐食が進行した後に形成された単相組織の組成はほぼ等しく、その結果 γ' 相体積率による腐食量の差がなかったものと思われる。

5. 結言

同一の γ - γ' 共役線上で γ' 相体積率を30~70vol%の範囲で系統的に変化させたニッケル基超合金の高温腐食特性を Na_2SO_4 -25wt%NaCl混合塩を用いて塗布法、浸漬法、および熱天秤を用いた方法により調べるとともに、腐食の進行形態を組織観察によって調べた。以下に得られた結果を示す。

(1) Ni-Al-Cr-Ti-Ta-W系合金とNi-Al-Cr-Ti-Ta-W-Mo系合金の同一の γ - γ' 共役線上で γ' 相体積率を系統的に変化させた合金では、 γ' 相体積率の大きさに拘わらず耐食性はほぼ一定であった。

(2) Ni-Al-Cr-Ti-Ta-W系合金について、熱天秤による腐食試験後の断面観察の結果、Al, Tiが大きく欠乏した単相領域が確認され、この領域は γ 相形成元素に富んだ組成を有していた。

(3) 同一の γ - γ' 相共役線上の合金では、腐食スケール下部に同一組成の単相領域が形成され、結果的に耐食性が γ' 相体積率に依存しないという現象を与えたものと結論された。

文 献

- 1) A.D.Cetel and D.N.Duhl: Proc.the 6th Int. Symp.on Superalloys, ed. by D.N.Duhl *et al.*, (1988), p.235
- 2) T.Khan and P.Caron: Proc. Conf. on High Temperature Materials for Power Engineering 1990, ed by E.Bachelet *et al.*, (1990), p.1261
- 3) 実験により測定
- 4) 原田広史, 山根敏博, 中沢静夫, 大野勝美, 山崎道夫: 耐熱金属材料第123委研究報告, 30 (1990), p.251
- 5) 沼田英夫, 富塚 功, 小泉 裕: 材料と環境, 40 (1991), p.729
- 6) 中沢静夫, 富塚 功, 小泉 裕, 宮崎昭光: 材料と環境, 41 (1992), p.379
- 7) 小泉 裕, 富塚 功, 中沢静夫, 沼田英夫: 材料と環境, 42 (1993), p.86
- 8) 耐熱金属材料第123委研究報告, (1973), p.252
- 9) G.J.Seybolt: Oxid. Met., 13 (1979), p.405
- 10) 西義 徹, 品田 豊, 荒木洋一: 耐熱金属材料第123委研究報告, 24 (1984), p.217
- 11) 品田 豊, 小林紀夫, 西義 徹: 日本金属学会誌, 49 (1985), p.267
- 12) 品田 豊, 小林紀夫, 西義 徹: 日本金属学会誌, 49 (1985), p.273
- 13) 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
- 14) J.A.Goebel and F.S.Pettit: Metall. Trans., 1 (1970), p.1943
- 15) J.A.Goebel, F.S.Pettit and G.W.Goward: Metall. Trans., 4 (1973), p.261