

Na₂SO₄-NaCl 混合塩を塗布した Ni-10Cr-12Al-Ta-W 系単結晶超合金の加速酸化松木 一弘*・川上 正博*²・村田 純教*²
森永 正彦*³・湯川 夏夫*²Accelerated Oxidation of Single Crystal Ni-10Cr-12Al-Ta-W
Superalloys Coated with a Na₂SO₄-NaCl SaltKazuhiro MATSUGI, Masahiro KAWAKAMI, Yoshinori MURATA,
Masahiko MORINAGA and Natsuo YUKAWA

Synopsis:

The behavior of the accelerated oxidation in a Na₂SO₄-NaCl salt was investigated for nickel-based single crystal superalloys for turbine blades and the other applications. In particular, attention was directed towards the tungsten effect on the oxidation behavior. For this purpose, several alloys with varying tungsten contents were prepared for a Ni-10Cr-12Al-W-Ta system. The accelerated oxidation curves were obtained using a thermo-balance and the corrosion products were identified by EPMA and a conventional X-ray diffraction method. As the tungsten content increases, the oxidation curves became complicated and showed poor hot-corrosion resistance. It was found from the identification of the corrosion products that the accelerated oxidation occurred in this alloy system by a mixed mechanism of the basic- and the acidic-fluxing. Furthermore, it was suggested that the amount of a precipitated α -W phase could be a measure for the hot-corrosion of these alloys coated with a Na₂SO₄-NaCl salt.

Key words: nickel based-single crystal superalloys; hot-corrosion; accelerated oxidation; basic-fluxing; acidic-fluxing; α -W phase; alloy design; d-electrons concept; Na₂SO₄-NaCl salt.

1. 緒 言

ガスタービンやジェットエンジンの高効率化のために、燃焼ガス温度を上げることが望まれてきている。そのためにはそれらに用いられる動・静翼の耐熱強度を高めなければならない。特にその動翼材としてここ十数年来、ニッケル基単結晶超耐熱合金が注目を浴び、各国でその開発が進められてきた¹⁾。

我々は分子軌道法の一つである DV-X α クラスター法²⁾ (本法は数個～数十個からなる原子の集合体模型を用いるものである) を合金の問題に初めて適用し、得られた電子構造パラメーター (Md, Bo) が合金効果を正しく表すことを見いだしたうえで^{3,4)}、これを基に d 電子合金理論を考案した。ここで、Md および Bo は M Ni₁₂Al₆ (M: 合金元素) のクラスターを用いて計算した

合金元素 M の d 軌道エネルギーレベルおよび母金属との結合強さを示す結合次数である。ニッケル基単結晶合金の設計にこの理論を適用し、高性能合金の設計と開発を行ってきた^{5)~7)}。

本合金理論により、優れた高温強度、良好な靱性、低比重を有する合金組成が選定できたが、これら合金は表面安定性も具備していなければならない。特に、実際の使用環境によっては、表面に付着した液体凝集物により著しく酸化が進行する。一般にこの現象は加速酸化または、高温腐食と呼ばれている。この現象は材料や付着物の種類により、いろいろと異なった様相を呈するが、その主なものを挙げると以下のとおりである。1) 重油燃焼機関におけるバナジウムアタックおよび硫化腐食、2) ガソリン機関の PbO アタック、3) 航空機用ジェット機関における熔融塩腐食、ニッケル基超耐熱合金の腐食

昭和 61 年 4 月本会講演大会にて一部発表 平成 2 年 12 月 3 日受付 (Received Dec. 3, 1990)

* 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)

は 3) にあたる。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る Na_2SO_4 に起因する高温腐食現象が大きな問題となっている。

これまでに合金設計の指針を得るために Ni-10Cr-12Al-Ta-W (mol%) 系合金を作成した。その際、高温強度向上の観点から本合金系においては W を 4 mol% でいど添加することが望ましいが、過剰添加すると W が固溶しきれずに W の一次固溶体である α -W 相が析出する。その結果、特に Na_2SO_4 -NaCl 系混合塩に対する耐食性が劣化することがわかっている⁶⁾⁸⁾。なお、W 量に依存して耐食性が劣化するという報告もある⁹⁾。 α -W 相の析出したこれら合金は混合塩塗布試験で示される酸化量経時変化曲線において数段の酸化停滞期 (プラトウと呼ぶ) が確認され、複雑な腐食挙動を示すが、これらの原因については不明確な点が多い。そのため、混合塩塗布に対する耐食性の評価が難しいばかりか、合金設計における同耐食性の指針が得られにくい。そこで、本研究では Ni-10Cr-12Al-Ta-W (mol%) 系合金において W 量を変化させた合金 4 種を作成した。なお、その際合金の相安定性指標である $\overline{\text{Md}}\gamma$ ⁵⁾ (母相 γ の組成平均 Md 値) が 0.93 以下になるように Ta 量で調整した。それら合金に Na_2SO_4 -45 mol%NaCl 混合塩を塗布した試験を 1173 K で行った。特に、酸化量が多いうえ、酸化量経時変化曲線の形状が複雑である TUT23 (Toyohashi University of Technology's alloy 23) を用いて、系統的に試験時間を変化させた混合塩塗布試験を行い、合金設計における耐食性の指針を設けることを目的として、加速酸化挙動の解析に重点をおいて検討を行った。この結果を基に、合金設計における混合塩塗布に対する耐食性の指針を明らかにした。

2. 実験方法

2.1 試料

本実験では、W 量を変化させた Ni-10Cr-12Al-1.50~4.10Ta-1.36~5.02W (mol%) 系の合金 4 種を実験合金として用いた。これらの組成を Table 1 に示す。なお、

Table 1. Nominal compositions of the experimental alloys containing several of tungsten.

Alloy	Composition (mol%)				
	Ni	Cr	Al	Ta	W
TUT 21	Bal.	10	12	4.10	1.36
TUT 23	Bal.	10	12	1.50	5.02
TUT 28	Bal.	10	12	3.42	3.42
TUT 33	Bal.	10	12	4.02	2.57

これらは合金の相安定性指標である $\overline{\text{Md}}\gamma$ が 0.93 以下になるように Ta 量を調整した。

これらの合金のメルティングストックを一方向凝固炉を用い再溶解し、ブリッジマン法で単結晶試料を溶製した。単結晶試料寸法は 11 mm × 130 mm である。溶製条件として、固液界面の温度勾配 (G) を 1.5×10^4 K/m ($150^\circ\text{C}/\text{cm}$)、引抜き速度 (R) を 2.8×10^{-5} m/s (10 cm/h) とした。

2.2 実験項目

2.2.1 熱処理

実験合金に施した溶体化処理および時効処理条件は [1573 K, 14.4 ks (4 h), 衝風冷却] + [1323 K, 57.6 ks (16 h), 空冷] + [1123 K, 172.8 ks (48 h), 空冷] とした。

2.2.2 混合塩塗布試験

所定の熱処理を施した単結晶試料から、Fig. 1 に示すように 10 mm × 5 mm × 1 mm 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 Na_2SO_4 -45 mol% NaCl (Na_2SO_4 -25 wt%NaCl) の組成であり、これを高純度アルミナるつぼ中で溶解後、急冷粉碎したものである。この混合塩をメタノールをバインダーとして試験片に 0.2 kg/m² 塗布した。その後、試験片を Fig. 2 に概略を示す熱天秤に掛け、高純度アルゴン雰囲気中で 1173 K まで昇温後、乾燥空気を 8.33×10^{-7} m³/s (50 ml/min) の流量で流した。メタノールバインダーが蒸発し、酸化量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 までの酸化量経時変化を測定した。なお、一部の試料については試験開始直前 (0 ks) および 0.3, 0.6, 1.8, 3.6, 10.8, 21.6, 36, 144 ks (5, 10, 30, 60, 180, 360, 600, 2400 min) までの酸化量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。比較のため、実験合金 4 種を用いて混合塩を塗布しない試験片についても試験時間 10.8 ks の空気酸化実験を行った。

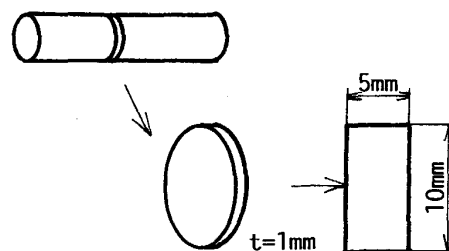


Fig. 1. Drawing of a test piece for an accelerated oxidation test using a Na_2SO_4 -45 mol%NaCl salt.

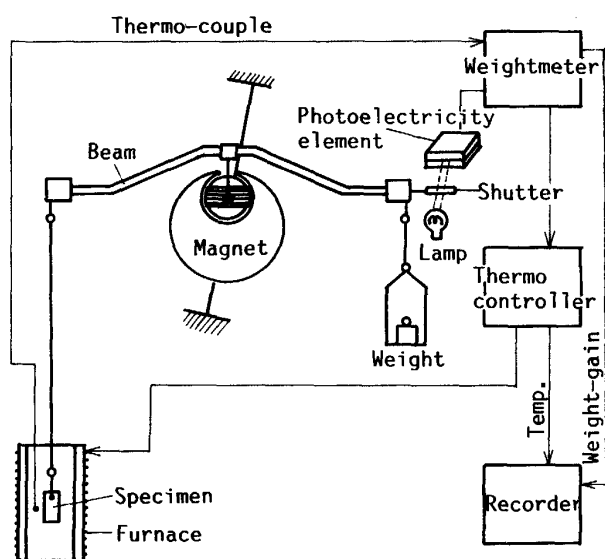


Fig. 2. Schematic drawing of a thermo-balance for an accelerated oxidation test using a Na₂SO₄-45 mol%NaCl salt.

混合塩塗布試験法では混合塩が薄膜状となって試験片を覆うため、混合塩中へ試験片を浸漬するよりも実際の環境に近い状態、実験条件を細かく制御できる。従って、本法は混合塩の凝集付着の機構は別として、それ以外の腐食機構については有益な情報が得られ、腐食挙動の解明に向いている。

2・2・3 腐食生成物の断面分析

所定時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、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 (SEM と略す) により試験後の試料の形態を観察するとともに、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 (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) また波長分散法 (WDX と略す) を用いた。

2・2・4 腐食生成物の X 線回折

所定時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。回折条件としては、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 を用いた。

3. 実験結果

混合塩を塗布せず空気酸化させた合金 4 種の 10.8 ks 後の酸化量はいずれも 0.01 kg/m² 以下であり、酸化皮膜が形成されたのみで事実上酸化は進行しなかった。一方、混合塩を所定量塗布した合金 4 種における試験時間 72 ks までの酸化量経時変化曲線を Fig. 3 に示す。混合塩を塗布することでいずれの合金にも著しく加速酸化が生じた。ここで、TUT21、TUT33 には α-W 相の析出が確認されなかったが、TUT23、TUT28 には α-W 相の析出が確認された。α-W 相の析出した合金はそうではないものに比べて混合塩塗布に対する耐食性が劣っていた。なお、合金 4 種の酸化量経時変化曲線にはプラトウが認められたが、特に α-W 相の析出が多い TUT23 は数段のプラトウを持ち複雑な腐食挙動を示した。そのため、混合塩塗布に対する耐食性の評価が困難であると考えられる。そこで、混合塩塗布に対する正確な耐食性評価を目的とし、特に複雑な腐食挙動を示した TUT23 を用いて試験時間を変えた実験を行った。さらに、時間の経過に伴う腐食生成物の形態など加速酸化挙動の変化を詳細に検討した。

TUT23 の試験時間 0~144 ks 間の酸化量経時変化曲線を Fig. 4 に、各試験時間に対応する試験片の表面形

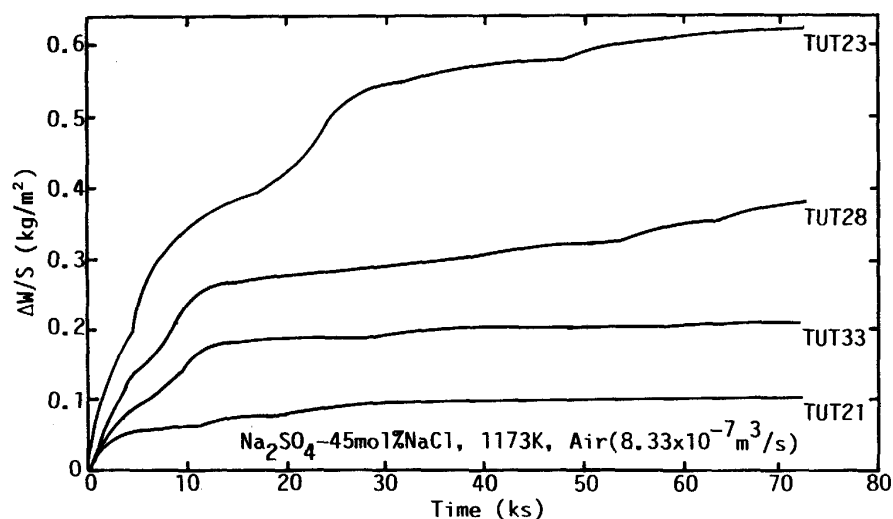


Fig. 3. Results of the accelerated oxidation test using a Ni-10Cr-12Al-1.50~4.10Ta-1.36~5.02W alloys exposed to dry-air stream of $8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ at 1173 K for 72 ks after coating with a Na₂SO₄-45 mol%NaCl salt.

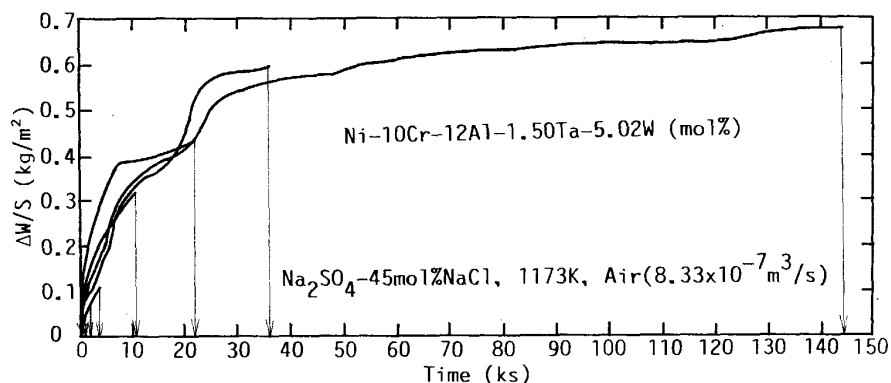


Fig. 4. Results of the accelerated oxidation test using a Ni-10Cr-12Al-1.50Ta-5.02W (TUT 23) alloy exposed to dry-air stream of $8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ at 1173 K for the various periods of times after coating with a Na₂SO₄-45 mol%NaCl salt. The interruption was performed to identify corrosion products.

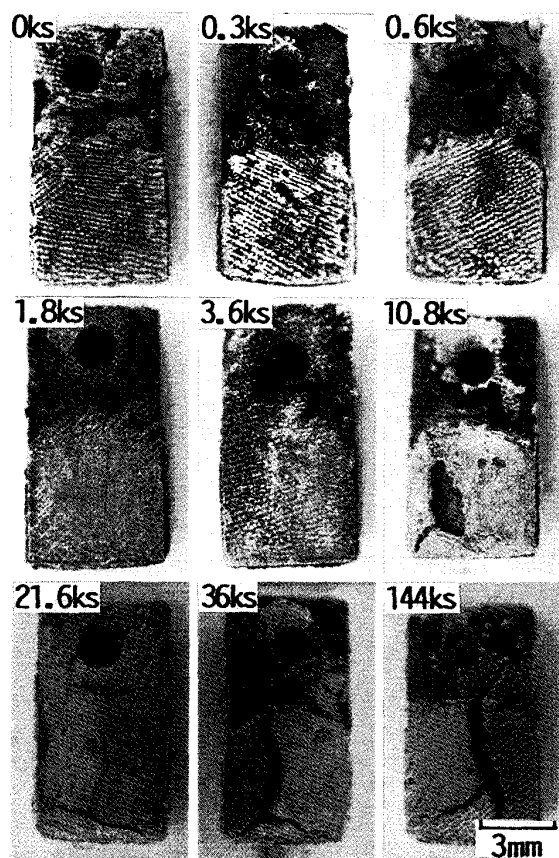


Photo. 1. Surface morphologies of a Ni-10Cr-12Al-1.50Ta-5.02W (TUT 23) alloy exposed to dry-air stream of $8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ at 1173 K for the various periods of times after coating with a Na₂SO₄-45 mol%NaCl salt.

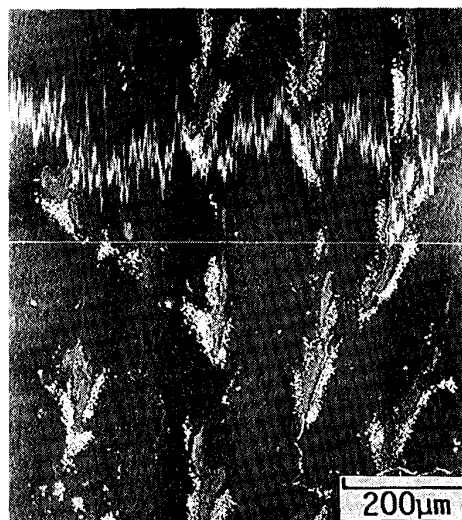


Photo. 2. SEM image showing α -W phases in a Ni-10Cr-12Al-1.50Ta-5.02W (TUT 23) alloy aged at 1323 K for 57.6 ks and at 1123 K for 172.8 ks. Result of the line analysis using the characteristic X-ray spectrum of tungsten in the same image was shown.

先的に腐食している。試験時間増加と共に網目状模様が消え、多孔質の酸化皮膜が厚くなり、同皮膜の剥離が生じ始めていた。

試験時間, 0, 0.6, 3.6 ks における腐食生成物層の断面組織と各元素の特性 X 線像をそれぞれ Photo. 3, 4, 5 に示す。試験時間 0 ks, つまり空気を流し始める直前の試験片の腐食生成物層には、合金側から Cr, Ni の硫化物が存在し、その外側に Al の濃い層, Na, Ni, Cr, W を含む層が続いている。さらに、スケールの最も外側に Al の濃縮が確認される。なお、この試験時間 0 ks の試験片において認められた Al の濃化は、時間と共に分解が進行している。

腐食生成物は Table 2 に示すように単一酸化物、複合酸化物、硫化物から成る。試験時間 0 ks から 3.6 ks までの腐食生成物の変化を見ると試験時間 0.6 ks の試

態を Photo. 1 に示す。各酸化量経時変化曲線とも比較的可再現性がよく、約 10 ks までにも階段状の加速酸化が認められた。さらに、腐食を進めていくと同曲線には同様の傾向が繰り返された。3.6 ks までの表面形態は網目状の模様を呈した。本合金は Photo. 2 に示した組織と W の線分析から明らかのように、W の偏析を生じていた。この網目状模様は単結晶育成時に形成されるデンドライト組織と一致し、W に富むデンドライト核が優

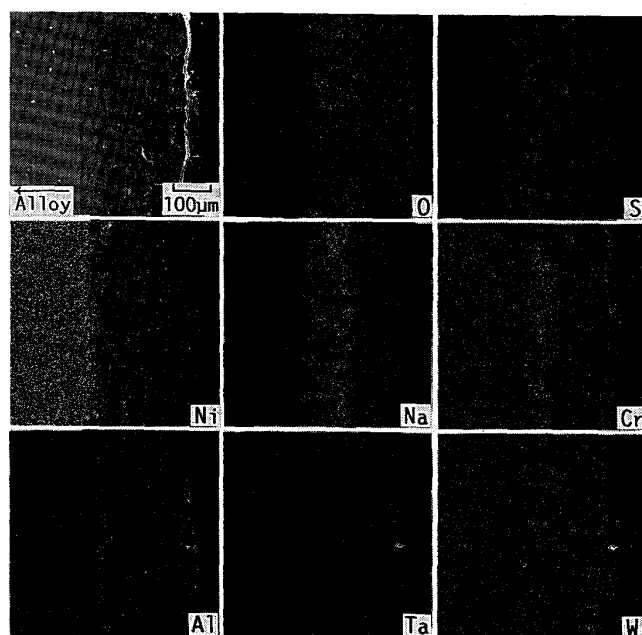


Photo. 3. SEM image and the corresponding characteristic X-ray images obtained from a cross section of a Ni-10Cr-12Al-1.50Ta-5.02W (TUT 23) alloy heated up to 1173 K in argon atmosphere for 0 ks exposure to dry-air stream of $8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ after coating with a Na₂SO₄-45 mol%NaCl salt.

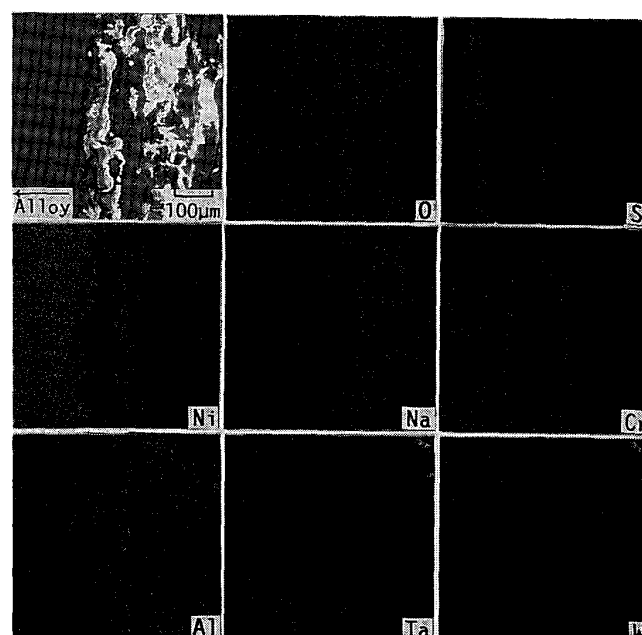


Photo. 5. SEM image and the corresponding characteristic X-ray images obtained from a cross section of a Ni-10Cr-12Al-1.50Ta-5.02W (TUT 23) alloy exposed to dry-air stream of $8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ at 1173 K for 3.6 ks after coating with a Na₂SO₄-45 mol%NaCl salt.

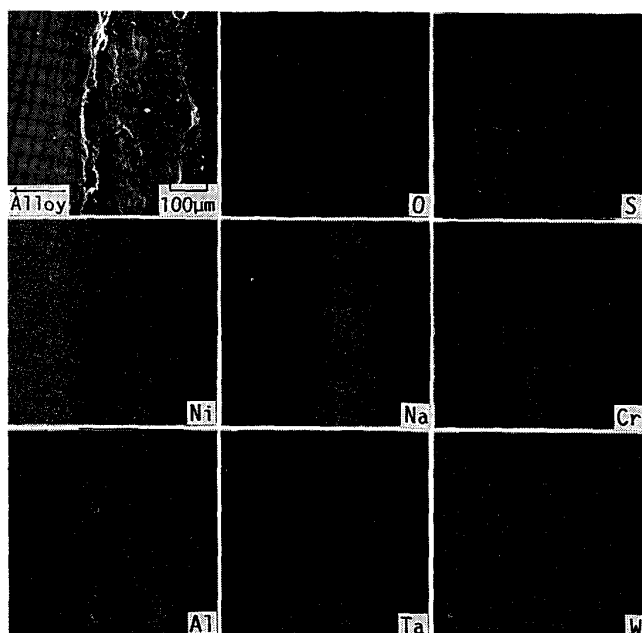


Photo. 4. SEM image and the corresponding characteristic X-ray images obtained from a cross section of a Ni-10Cr-12Al-1.50Ta-5.02W (TUT 23) alloy exposed to dry-air stream of $8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ at 1173 K for 0.6 ks after coating with a Na₂SO₄-45 mol%NaCl salt.

料には 0.3 ks までに確認できなかった W の酸化物 (WO₃, WO₂) が認められた。さらに試験時間 3.6 ks

の試料には、1.8 ks までに認められていた Al₂O₃, NiAl₂O₄ が消失し、新たに CrWO₄, AlWO₄ が確認された。

4. 考 察

4.1 Na₂SO₄-NaCl 系混合塩の検討

Na₂SO₄ に起因する高温腐食は NaCl の存在により加速するという報告がある¹⁰⁾¹¹⁾ もの、合金組成および試験温度により NaCl の高温腐食に対する影響は異なる¹²⁾¹³⁾。さらに Inconel 751 のクリープ破断特性によらず NaCl の影響は混合塩の組成と試験温度により異なると報告されている¹⁴⁾。しかし、実機腐食環境では、Na₂SO₄ と NaCl の存在比 (NaCl/Na₂SO₄) は約 0.05 程度以下であり、NaCl は微量成分としてみなすことができる¹⁵⁾。

以上のように実験に用いるべき混合塩の組成については種々の説があるが混合塩の製造性とこれまでの他の実験者とのデータ¹⁶⁾ の互換性を考えて、Na₂SO₄-45 mol% NaCl の組成とした。なお、本実験において試験後アルミナ反応管に NaCl 結晶の付着が確認された。Table 2 に示した腐食生成物の同定結果にも NaCl が確認されていない。さらに、混合塩のみを同一条件で 1173 K まで加熱したブランクテストを行った。その後、混合塩を水

Table 2. Results of corrosion products identified by X-ray diffraction of a Ni-10Cr-12Al-1.50Ta-5.02W (TUT 23) alloy exposed to dry-air stream of $8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ at 1173 K for the various periods of times after coating with a Na_2SO_4 -45 mol%NaCl salt.

	Time (ks)								
	0	0.3	0.6	1.8	3.6	10.8	21.6	36	144
Salt	Na_2SO_4	Na_2SO_4	Na_2SO_4	Na_2SO_4	Na_2SO_4	Na_2SO_4	Na_2SO_4	Na_2SO_4	Na_2SO_4
Simple oxide	NiO Al_2O_3	NiO Al_2O_3	NiO Al_2O_3 WO_3 WO_2	NiO Al_2O_3 WO_3 WO_2	NiO	NiO	NiO WO_3	NiO	NiO
Complex oxide	NiAl_2O_4 Na_2CrO_4	NiAl_2O_4 Na_2CrO_4	NiAl_2O_4 Na_2CrO_4 Na_2WO_4	NiAl_2O_4 Na_2CrO_4 Na_2WO_4	Na_2CrO_4 CrWO_4 AlWO_4	Na_2CrO_4 CrWO_4 AlWO_4	Na_2CrO_4 CrWO_4 AlWO_4	Na_2CrO_4 Na_2WO_4	Na_2CrO_4 CrWO_4 AlWO_4
Sulfide	Cr_3S_4	Cr_3S_4	Cr_3S_4	Cr_3S_4	Cr_3S_4	Cr_3S_4	Cr_3S_4	Cr_3S_4	Cr_3S_4

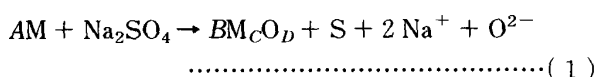
に溶かし硝酸銀を添加したが塩化銀の沈殿は認められなかった。従って、NaCl は試験の初期段階において蒸発している。

4.2 腐食反応挙動のモデル

ここでは 4.1 節で述べた理由により、腐食反応挙動モデルを簡略化する意味で、腐食が Na_2SO_4 によってのみ進行すると考える。

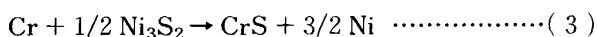
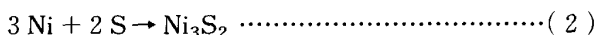
Photo. 3 に示した試験時間 0 ks の各元素の特性 X 線像と Table 2 より、腐食機構としては、 Na_2SO_4 が S を含有しているため、硫化と酸化が同時に進行するモデル¹⁷⁾¹⁸⁾と考えられる。

すなわち、合金と溶融塩界面では Na_2SO_4 と金属元素 M (Ni, Cr 等) が反応して、(1)式のように S と O^{2-} を生じる。



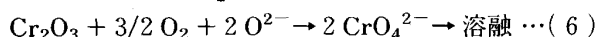
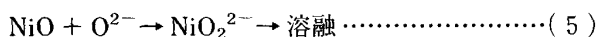
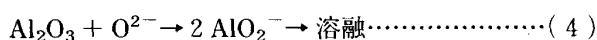
ここで、A, B, C, D は化学量論数である。

一方、Ni, Cr は以下の反応を生じる。



従って、内部に Cr および Ni の硫化物、その外部に Al, Ni, Cr の酸化物の形成が起こる。

一方、(1)式の反応結果として、主に合金と溶融塩界面で、 O^{2-} の活量が局部的に増大すると考えられる。そこで O^{2-} は Al_2O_3 , NiO および Cr_2O_3 と反応して、以下の溶融反応が生じる。



こうして、 AlO_2^- , NiO_2^{2-} および CrO_4^{2-} として溶融する。

一方、溶融塩層の外側では、 O_2 の分圧が高くなっている。ここで、(7)式の平衡を考えると、 O^{2-} の活量は酸化層の外側へ向かうほど減少していく濃度勾配を持っている。

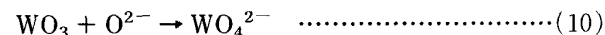
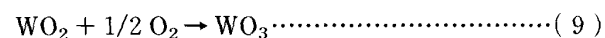
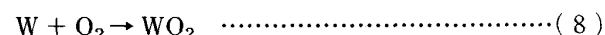


その結果、合金と溶融塩界面近傍で、いったん溶解した AlO_2^- , NiO_2^{2-} および CrO_4^{2-} は、(4)~(6)式の逆反応により、酸化層の外側に再析出し、多孔質な Al_2O_3 , NiO および Cr_2O_3 を形成する。

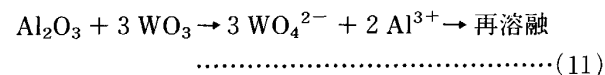
この反応モデルは O^{2-} によって酸化皮膜が錯イオンを形成し、溶解していくことから、Basic-fluxing¹⁹⁾²⁰⁾と呼ばれている。なお、Photo. 1 に示す腐食試料の表面形態が試験期間と共に、多孔質の酸化皮膜が厚くなる事実と上述モデルは一致する。

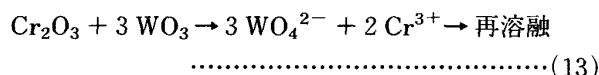
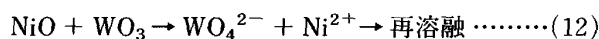
Table 2 のスケール同定結果より、試験時間 0.6 ks のものに WO_3 , WO_2 が確認され、さらに、試験時間 3.6 ks のものには、 Al_2O_3 , NiAl_2O_4 が認められず、 CrWO_4 , AlWO_4 が認められた。この反応モデルを以下に示す。

合金と溶融塩界面において、W は O_2 と反応して WO_3 , WO_2 を生成する。これが、試験時間 0.3 ks~0.6 ks の間の反応と考えられる。そして、これら W の酸化物は O^{2-} と錯イオンを形成する傾向が、 Al_2O_3 等比べて非常に大きいため、 O^{2-} の消費が増加する。これらの反応を以下に示す。



さらに、(11)~(13)の反応が生じる。





従って, Al₂O₃, NiO および Cr₂O₃ の酸化皮膜は再び部分溶融する. これが試験時間 0.6 ks 以上のものにみられる反応と考えられる. なお WO₃ の蒸気圧が高いため溶融塩層の外表面では(10)式の逆反応が起こり, O²⁻の活量が増大する. (11)~(13)式の逆反応により, 多孔質の Al₂O₃, NiO および Cr₂O₃ が析出する.

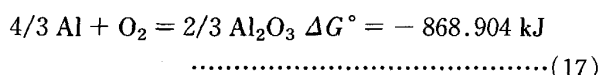
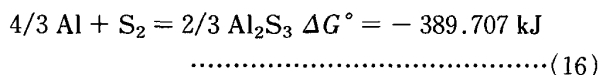
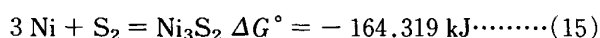
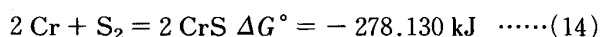
これらの反応は O²⁻ 活量の低下による酸化物の解離から Acidic-fluxing モデル¹⁹⁾²⁰⁾と呼ばれている.

Basic-fluxing および Acidic-fluxing 型の反応における O²⁻ の役割は相反している. どちらのモデルが作用するかは W の酸化量に依存している. すなわち W の酸化量が少ないうちは Basic-fluxing 型となり, 多くなれば Acidic-fluxing 型の反応となる. いずれの場合も生成する Al₂O₃, NiO および Cr₂O₃ は多孔質であるため溶融塩を通しての O₂ の移動は起こっており, 加速酸化は継続される. ただし, 途中プラトウを生じるのは, 多孔質層を通しての O₂ の移動と WO₃ の生成量の兼ねあいで, 多孔質層の開孔度が変化することに起因すると考えられる.

4.3 硫化物の検討

硫化物を含む合金組織と Cr, Ni, Al, S の特性 X 線像を Photo. 6 に示す. 硫化物は Cr および Ni から成り, 合金組織とは明らかに異なる変質層であった.

ここで, (14)~(16)式に Cr, Ni, Al の硫化反応, (17)式に Al の酸化反応を示す. 併せて, 1173 K におけるこれらの ΔG° も示した.



(14)~(16)式の反応の ΔG° より, 1173 K において最も安定な硫化物は Al₂S₃ であり, CrS, Ni₃S₂ と続く. 一方, (16)(17)式から 1173 K では Al は Al₂S₃ よりも Al₂O₃ を形成しやすいことがわかる. そこで, Al₂S₃ は形成されず, CrS と Ni₃S₂ のみが形成されたものと考えられる. なお, Ni₃S₂ より CrS が安定であるが, Photo. 6 より判断すると硫化物層は一度溶解した様子である. 状態図²¹⁾によれば Ni₃S₂ と Ni は低い共晶温度をもつ. したがって, この硫化物層は一度 Ni₃S₂ ができ(3)式により CrS に変化したものと考えられる.

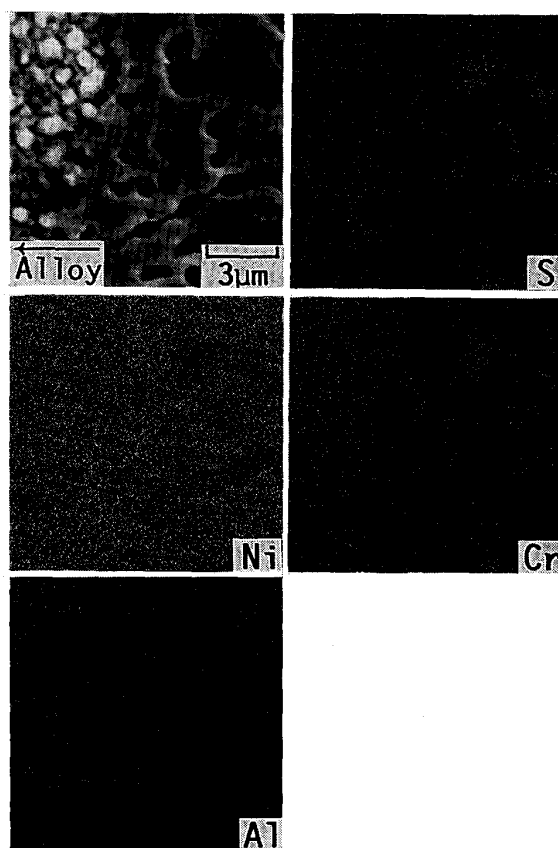


Photo. 6. SEM image and the corresponding characteristic X-ray images showing the metal and oxide layer containing a sulfide obtained from a cross section of a Ni-10Cr-12Al-1.50Ta-5.02W (TUT23) alloy exposed to dry-air stream of $8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ at 1173 K after coating with a Na₂SO₄-45 mol%NaCl salt.

しかし, Table 2 の腐食生成物の同定結果からは Cr₃S₄ が確認された. 1173 K において存在する CrS は室温では安定な Cr₃S₄ になったものと考えられる.

4.4 耐食性からみた合金設計指針

4.2 節で述べたように本合金の加速酸化の一因としては合金中の W が錯イオンを形成しやすいことが挙げられる. Fig. 3 に示した合金 4 種の酸化量経時変化曲線から 72 ks 後の単位面積当たりの酸化量 (kg/m²) を求め, W 量との関係を Fig. 5 に示す. なお図中の () 内に, 1313 K, 137 MPa の大気条件下でのクリーブ破断寿命も併せて示す. 合金中に含有する W 量が多いほど耐食性は劣化する. 特に, α-W 相の析出した合金についてはその傾向が大きい. 一方, W 量が多いほどクリーブ破断寿命は長い. 高温強度向上の観点からは W は欠かすことのできない元素である. しかし, 1 章で述べたように構造用材料として使用されるこの種の合金は, 耐食性や低比重等の特性も具備しなければならないので, W 含有量に関しては最適化が必要である. つまり, W 量

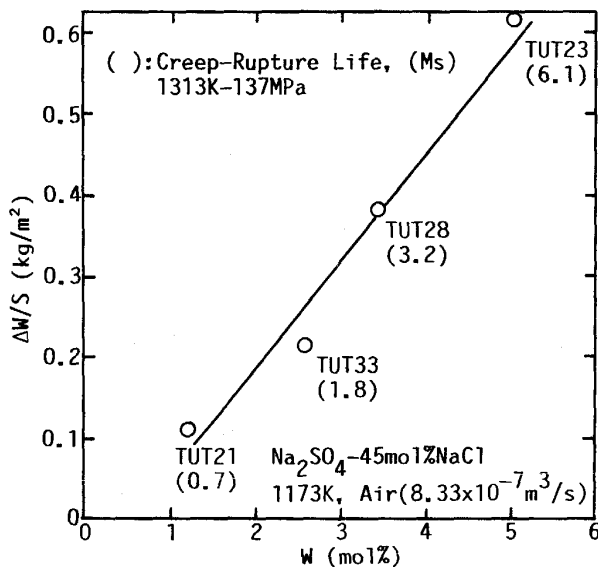


Fig. 5. Effect of tungsten content on weight gain of Ni-10Cr-12Al-1.50~4.10Ta-1.36~5.02W alloys exposed to dry-air stream of $8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ at 1173 K for 72 ks after coating with a Na_2SO_4 -45 mol%NaCl salt. The values of parentheses are creep-rupture lives at 1313 K under a constant load of 137 MPa in air.

は α -W 相が析出する限界直前 (本合金系では約 3.3 mol%W) としなければならない。

5. 結 言

W 量を変化させた 4 種の単結晶合金 (Ni-10Cr-12Al-1.50~4.10 Ta-1.36~5.02 W, mol%) に Na_2SO_4 -45 mol%NaCl 混合塩を塗布した混合塩塗布試験を行った。特に、耐食性が悪く、数段のプラトウを呈し、複雑な腐食挙動を示した TUT23 を用いて系統的に試験時間を変化させた混合塩塗布試験を行い、加速酸化挙動の検討を行った。以下に得られた結果を示す。

①合金の混合塩塗布に対する耐食性は合金中に含有している W 量に依存して劣化した。特に α -W 相の析出した合金の耐食性は劣化した。

②腐食生成物としては、 Na_2SO_4 を含む NiO , Al_2O_3 , NiAl_2O_4 , Na_2CrO_4 , Na_2WO_4 , CrWO_4 , AlWO_4 , Cr_3S_4 が同定された。

③加速酸化は、硫化物生成に伴う O^{2-} 活量の増加による Basic-fluxing 型の反応と、 WO_4^{2-} の生成に伴う O^{2-} 活量の減少による Acidic-fluxing 型の反応が複雑に絡み合って進行した。

④W 等の錯イオンを形成しやすい元素の一次固溶体 (例えば α -W 相) の析出を抑制することが、合金設計

における混合塩塗布に対する耐食性の指針となる。本合金系 (Ni-10 Cr-12 Al-Ta-W, mol%) の場合は W 量を約 3.3 mol% 以下に抑制しなければならない。

実験に協力された白井宏始技官、馬場 昭氏 (当時豊橋技術科学大学大学院生、現在石川島播磨重工業(株)) および、横山陸太氏 (当時豊橋技術科学大学大学院生、現在住友金属鉱山(株)) に感謝の意を表します。

文 献

- 1) M. GELL, D. N. DUHL, D. K. GUPTA and K. D. SHEFFLER: *J. Met.*, **39** (1987), p. 11
- 2) J. C. SLATER: *The Calculation of Molecular Orbitals* (1979) [John-Wiley & Sons]
- 3) M. MORINAGA, N. YUKAWA and H. ADACHI: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **53** (1984), p. 653
- 4) M. MORINAGA, N. YUKAWA, H. ADACHI and H. EZAKI: *Proc. the 5 th Int. Symp. on Superalloys*, ed. by M. GELL *et al.* (1984), p. 523
- 5) 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
- 6) N. YUKAWA, M. MORINAGA, Y. MURATA, H. EZAKI and S. INOUE: *Proc. the 6 th Int. Symp. on Superalloys*, ed. by D. N. DUHL *et al.* (1988), p. 225
- 7) K. MATSUGI, R. YOKOYAMA, Y. MURATA, M. MORINAGA and N. YUKAWA: *Proc. Conf. on High Temperature Materials for Power Engineering 1990*, ed. by E. BACKELET *et al.* (1990), p. 1251
- 8) M. KAWAKAMI, A. BABA, C. IKEDA, N. YUKAWA, M. MORINAGA and K. ITO: *Proc. the MRS Int. Meeting on Advanced Materials*, ed. by M. DOYAMA *et al.*, **4** (1988), p. 431
- 9) 石田 章, 武井 厚, 山崎道夫: *鉄と鋼*, **76** (1990), p. 1544
- 10) H. LEWIS and R. A. SMITH: *1st ICMC*, Butter-worths (1962), p. 202
- 11) D. M. JOHNSON, D. P. WHITTLE and J. STRINGER: *Corros. Sci.*, **15** (1975), p. 721
- 12) 品田 豊, 小林紀夫, 西 義澈: *日本金属学会誌*, **49** (1985), p. 267
- 13) 品田 豊, 小林紀夫, 西 義澈: *日本金属学会誌*, **49** (1985), p. 273
- 14) 吉葉正行, 宮川大海, 水野裕之, 藤代 大: *日本金属学会誌*, **50** (1986), p. 40
- 15) J. STRINGER: *Environmental Degradation of High Temperature Materials*, The Spring Residential Conference, The Institution of Metallurgists, 1301-80-Y (1980), p. 45
- 16) 例えば, 渡辺力蔵, 九重常男: *鉄と鋼*, **61** (1975), p. 2274
- 17) 金属材料の高温酸化と高温腐食 (腐食防食協会編) (1982) [丸善]
- 18) F. S. PETTIT and G. H. MEIER: *Superalloys 1984* (1984), p. 651
- 19) J. A. GOEBEL and F. S. PETTIT: *Metall. Trans.*, **1** (1970), p. 1943
- 20) J. A. GOEBEL, F. S. PETTIT and G. W. GOWARD: *Metall. Trans.*, **4** (1973), p. 261
- 21) *Constitution of Binary alloys*, ed. by M. HANSEN *et al.* (1958) [Mcgraw-Hill Book Company, INC.]