Ni 基耐熱合金の各種拡散浸透被覆試料の耐食性*

武 井 厚**, 内 野 勉**, 新 居 和 嘉**, 山 崎 道 夫**

*金属材料技術研究所

The Corrosion Resistance of Some Diffusion Coating Layers on Ni-Base Superalloys*

Atsushi Takei**, Tsutomu Uchino**, Kazuyoshi Nii**
and Michio Yamazaki**

**National Research Institute for Metals

The corrosion tests of the Ni-base superalloy with Al and Cr single coating, and Cr-Al, Cr-Si and Al-Si composite coating, the structure of which was reported in the previous paper, were carried out by cyclic oxidation at 1100°C and cyclic sulfidation at 900°C. The corrosion resistance of each coating specimen was evaluated by the measurement of weight change during cyclic corrosion test, the observation of the cross section by micro- and macrophotography and the analysis by EPMA. From the results of above measurements, the following corrosion resistance behavior was found. The Al rich coating layers of NiAl phase formed in Al and Cr-Al coating showed good resistance for oxidation test, although these layers showed poor resistance for the sulfidation test. On the other hand, the Cr rich coating layers of α -Cr phase formed in Cr and Cr-Si coating showed good resistance for sulfidation test. Among the coating specimens, the Si-Cr composite coating formed by combination of ion plating of Si and diffusion coating of Cr showed very good performance for severe sulfidation test. These Cr rich coating layers, however, showed not so good oxidation resistance at high temperature.

1. 結 言

前報¹⁾において、ガスタービン材料としての Ni 基耐熱合金の高温耐食性を目的とした、Al, Cr の単独および Al-Cr, Cr-Si, Al-Si などの複合被覆の処理条件と被覆層の組成および構造について報告した。本報においては、これらの各種被覆試料の高温耐食性を調べた結果を報告する。

ガスタービン材料としての耐熱合金の最近の傾向は、ますます高温強度を重視する方向に向かっており、高温耐食性は表面被覆に負わされている。ガスタービン材料の受ける腐食環境は、高温酸化と同時に、燃焼灰からの S や Na などの化合物による高温腐食を受ける雰囲気にある。今までにも、拡散浸透処理層に対する高温腐食の

究研は数多くなされているが^{2)~7)}、非常に複雑な腐食挙動をとるために、その機構は明確にされていない。

本研究では、各種単独および複合被覆試料の耐食性と被覆層の密着性を、繰り返し高温酸化試験と 75%Na₂SO₄-25%NaCl の熔融塩中での全浸漬による繰り返し硫化腐食試験によって評価し比較した。

2. 実験方法

本研究に用いた基材の耐熱合金は、その化学組成を前報¹⁾に示してあるが、 γ' 析出型 Ni 基耐熱合金の TM49 と市販の IN 738LC である。被覆処理試料は Al および Cr の単独の拡散浸透処理試料と、Cr-Al, Cr-Si, Al-Si などの複合被覆について拡散浸透処理あるいは PVD (イオンプレATING) を組み合わせることによって被覆処理したものである。

各種被覆試験片の耐食性の評価は、高温酸化試験と硫化腐食試験によって行っているが、その実験条件を Table 1 に示す。高温酸化試験は、1100°C の大気中で

* 日本金属学会昭和 56 年度秋期大会で口頭発表(京都工業会館)

** 〒153 東京都目黒区中目黒 2-3-12 (3-12, 2-chome, Nakameguro, Meguro-ku, Tokyo, 153 Japan)

Table 1 Condition of Corrosion Tests.

corrosion test	atmosphere	temperature	cyclic condition	cooling
oxidation	in air	1100°C	5h x 25times	in air in water
sulfidation	75%Na ₂ SO ₄ 25%NaCl	900°C	20h x 5times	in air

Fig. 1 Schematic illustration of sulfidation test.

5時間ずつ 25 回の繰り返し酸化を行っており、試料の冷却は空冷と水冷の 2 通りを行っている。各回の酸化後、試料はアセトン中で 2 分間超音波洗浄することによって、剥離するスケールは取り除き、重量変化を測定した。硫化腐食試験は、75% Na₂SO₄ と 25% NaCl の混合熔融塩中で、Fig. 1 に示すような全浸漬法によって、900°C で 20 時間ずつ 5 回の繰り返し実験を行った。この繰り返し硫化腐食実験は、各回ごとに熔融塩を新しくし、また繰り返しによる熱応力が加わるために、非常に過酷な腐食試験と言える。この場合の重量変化は、各回の試験後温水にて熔融塩を洗い落した後、アセトン中で 2 分間超音波洗浄をして、剥離スケールは取り除き秤量した。腐食試験後の試料は、光学顕微鏡、マクロ写真、走査型電子顕微鏡 (SEM)、X 線マイクロアナライザー (EPMA) などによって断面の観察を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 Cr 拡散浸透処理試料の硫化腐食に及ぼす処理剤の影響

Cr 拡散浸透処理では、その付着速度が大きいことから、処理剤中に Fe を含むものも用いられている。しかし、本研究での基材合金は Ni 基耐熱合金であるので、被覆層に Fe が入ることによって、高温強度と高温耐食性を劣化させることが懸念される。そこで、処理剤中に Fe を含むものと含まないもので拡散浸透処理を行って、繰り返し硫化腐食試験による耐食性を比較した。その結果を Fig. 2 に示すが、5 回の実験終了後には腐食減量に大きな差が現われ、処理剤に Fe を含むことによって耐食性が大きく劣化することが示された。その理由としては、一つには被覆層に含まれた Fe の選択的な腐食があるが、第二の理由として次のことが考えられる。処理剤

Fig. 2 Weight change of two kinds of Cr coating specimens during cyclic sulfidation test (900°C, 20 h, 5 times).

Fig. 3 Weight change of two kinds of Cr-Al composite coating specimens during cyclic sulfidation test.

に Fe を含むものは付着速度が大きいため、焼結防止剤としての Al₂O₃ を被覆層に巻き込む量が多くなり、そこを伝わっての S の内部への侵入が大きいためと考えられる。

3.2 Cr-Al 複合被覆試料の硫化腐食に及ぼす処理法の影響

Cr と Al の両元素の耐食性への長所を生かした Cr-Al 複合被覆については、拡散浸透処理による 2 段処理と同時処理の 2 通りの方法によって検討した。2 段処理は先に Cr 拡散浸透処理を行った後、Al 拡散浸透処理を行うものである。一方、同時処理法は処理剤中の金属

Fig. 4 Microphotographs of cross section of Cr-Al coating layer on TM-49 before and after sulfidation test.

Fig. 5 Weight change of coating specimens during cyclic oxidation.

粉末に Cr と Al を例えば 95 対 5 の比で同時に加えて、拡散浸透処理を行うものである。これらの 2 通りの被覆試料の繰返し硫化腐食試験を行った際の、重量変化曲線と 5 回の試験後の試料断面全体のマクロ写真を Fig. 3 に示す。2 段処理によるものは重量変化が大きく、また断面の写真からも、被覆層が腐食され基材合金も大きく侵食されていることがわかる。この 2 段処理による Cr-Al 複合被覆層の、繰返し硫化腐食試験前後の顕微鏡写真を Fig. 4 に示す。試験後の写真は被覆層がまだ健全に保たれている部分であるが、これらの写真を比較すると、被覆層に巻き込まれた Al_2O_3 を起点に腐食が進行している様子が見られる。

Fig. 6 Microphotographs of cross section of coating specimens after cyclic oxidation.

3.3 各種被覆試料の繰返し高温酸化実験結果

Al, Cr の単独, Cr-Al, Si-Cr, Si-Al の複合被覆試料と比較材として無被覆試料について、 1100°C で 5 時間ずつ 25 回の繰返し酸化を水冷で行った際の重量変化曲線を Fig. 5 に示す。この結果では、Al 単独被覆と Cr-Al の複合被覆試料が、重量変化が非常に少なく良好な耐酸化性を示している。Cr-Al 複合被覆試料は処理剤組成が 90% Cr-10% Al と 95% Cr-5% Al の同時処理のものが、同様の傾向を示している。一方、Cr 単独被覆試料、PVD と拡散浸透処理の組み合わせによる Si-Cr 複合被覆試料と無被覆試料は、繰返し酸化 15 回目位から急激な重量減少を示している。PVD との組み合わせによる Si-Al 複合被覆試料と、2 段の拡散浸透処理による Si-Cr 複合被覆試料は、繰返し酸化の初期に急激な重量変化を示し、その後の変化量は比較的小さくなっている。

Fig. 6 に水冷での繰返し酸化 25 回終了後の各被覆試料と無被覆試料の断面の光学顕微鏡写真を示す。Fig. 5 で示した重量変化の少なかった単独被覆試料と 2 種類の Cr-Al 複合被覆試料の被覆層は健全に保たれているが、写真に示されるように共通して縦型のクラックが入っている。このクラックの数と大きさは、Al 単独被覆試料よりも Cr-Al 複合被覆試料の方が少なくかつ小さくなっている傾向がある。この酸化の段階では、クラックを通して酸化が大きく進行している様子は見られていない。このことは、試料の急熱急冷での熱応力によって

Fig. 7 SEM and X-ray images for cross section of Al coating layer after cyclic oxidation at 1100°C.

被覆層にクラックが生じて、すぐに Al_2O_3 を主体とする酸化物で埋まり、被覆層と同程度の耐酸化性を有することも考えられる。被覆層にクラックを生じるが重量変化が少なく耐酸化性の良い Al 単独被覆試料と Cr-Al 複合被覆試料の被覆層の構造は、いずれも Ni-Al 金属間化合物を主体とし、そこに固溶した Cr 量に差があるものである¹¹⁾。

PVD との組み合わせによる Si-Al 複合被覆層は、密着性が非常に悪く剥離している様子が見られる。しかし、被覆層の下での激しい酸化は見られず、また Fig. 5 で、2 段階処理の Si-Cr 複合被覆試料とともに、繰返し酸化の後半で重量変化が少なくなっていたことから、被覆処理過程とその後の酸化過程で、基材合金に拡散して行った Si が耐酸化性に寄与しているものと考えられる。

各種被覆試料について空冷での 25 回の繰返し酸化も行ったが、重量変化の傾向は水冷の場合と良く類似し

ていた。また断面の光学顕微鏡観察による被覆層の形態も良く似ていたが、耐酸化性の良かった Al 単独被覆試料と Cr-Al 複合被覆試料の被覆層にはクラックが見られなかった。

以上の水冷および空冷での繰返し高温酸化の重量変化と試料断面の形態観察から、Al が濃化された被覆層を形成する試料が、良好な耐酸化性を示すことがわかった。そこで、そのような被覆試料の代表として、Al 単独被覆試料の空冷での繰返し酸化試料断面について、EPMA で測定した各元素の特性 X 線像を Fig. 7 に示す。被覆層表面に Al を主体として Cr, Ti および W を含んだ比較的薄い酸化層を形成し、被覆層への酸素の侵入は見られず、保護性を示している。また合金元素の Cr および W は拡散層に濃縮している。その下層に Ti と W が C と対応して存在し、炭化物形成を示している。高温酸化に対しては、表面に形成された Al_2O_3 を主体とする酸化層が保護層として働き、耐酸化性を示すもの

Fig. 8 SEM and X-ray images for cross section of Cr coating layer after cyclic oxidation at 1100°C.

と考えられる。

高温酸化に対してはあまり有効でなかった Cr 単独被覆試料の繰り返し酸化試験断面について、各元素の特性 X 線像を Fig. 8 に示して比較する。酸化層は Al 被覆のものに比較して厚く、Cr と Ni の酸化物であることがわかる。そして被覆層内にも酸素が侵入している様子が見られる。Ti の被覆層内での析出が認められ、酸素との対応も見られる。この特性 X 線像の結果からは、表面に形成された Cr 酸化層は高温酸化に対して十分な保護性を示さないと考えられる。

3.4 各種被覆試料の硫化腐食試験結果

ガスタービンの燃焼灰による高温腐食を想定して、75% Na_2SO_4 と 25% NaCl の混合溶融塩中で各種被覆試験片の全浸漬試験を行った。900°C で 20 時間ずつ 5 回の繰り返しを行った際の重量変化を Fig. 9 に示す。1 回目の試験では腐食量にあまり差がないが、2 回目か

ら差が大きくなっている。5 回の試験後には、被覆処理をしていない試料の重量変化が最も大きく、他のすべての被覆試料は多かれ少なかれ耐食性が改善されていることを示している。なかでも重量変化が少ないのは、Al 単独被覆試料と PVD との組み合わせによる Si-Cr 複合被覆と Cr 単独被覆の 3 試料である。次いで Cr-Al 複合被覆、拡散浸透処理 2 段法による Si-Cr であり、PVD と組み合わせた Si-Al 複合被覆試料は、各種被覆試料中で最も重量変化が大きくなっている。

これらの硫化腐食試験 5 回後の腐食試料の断面全体の様子を、マクロ写真で観察した結果を Fig. 10 に示す。この写真から、各種被覆試料の腐食状況を端的に比較することができる。すなわち、Cr 単独被覆と 2 種類の Si-Cr 複合被覆試料は、非常に過酷な腐食試験にもかかわらずほとんど基材合金が腐食されておらず、最も良好な耐食性を示していることがわかる。Fig. 9 で最も少な

Fig. 9 Weight change of coating specimens during cyclic sulfidation test.

い重量変化を示した Al 単独被覆試料と比較的軽微な重量変化の少なかった Cr-Al 複合被覆試料は、局部的に腐食が進行している様子が見られる。また Si-Al 複合被覆試料と被覆処理を施していない試料は、非常に激しく腐食が進行している。

以上の硫化腐食試験の結果から、被覆層として Cr 濃化層すなわち α -Cr 相を形成するような被覆試料が、硫化腐食に対しては良好な耐食性を示すことがわかった。そこで、最も良好な耐食性を示した PVD と拡散浸透処理を組み合わせた Si-Cr 複合被覆試料について、被覆層断面を EPMA の特性 X 線像で各元素の濃度分布を観察した結果を Fig. 11 に示す。表面には主として Cr の酸化物が存在し、その内層に Ti の酸化物が存在している。被覆層内部での Al の酸化物の存在は、被覆処理過程で焼結防止剤としての Al_2O_3 が巻き込まれたものである。その内部に存在する Ti は、C の測定はされていないが、Fig. 7 の結果から見ると Ti の炭化物であることが推定される。S の存在も被覆層内に見られるが、他の元素との対応はあまり見られない。他の実験結果から類推すると Cr の硫化物が形成されている可能性が最も強い。しかし、被覆層内での S の量は少なく、表面に存在する Cr の酸化物が S による内部侵食を保護していると考えられる。

次に、繰り返し硫化腐食試験で局所的な腐食を示し

Fig. 10 Macrophotographs of the cross section of coating specimens after cyclic sulfidation test.

た、Cr-Al 複合被覆試料の特性 X 線像を Fig. 12 に示す。この被覆層の組成は Al の濃化層が主体で、構造的には NiAl 金属間化合物相に Cr が固溶したものである。測定した場所は腐食試験後、被覆層がまだ残っている部分である。この測定結果によると、表面に Al を主体とした酸化物が存在し、S は被覆層を通して比較的内部まで侵入していることがわかる。内部に入り込んだ S に対応する金属としては Ti が顕著であり、Ti の硫化物が生成されていると推定される。Cr は腐食生成物層と被覆層および基材合金内に一様に分布して見えるが、他の実験結果と合わせると被覆層および拡散層内に Cr の硫化物が存在している可能性が大きい。酸素の存在は Al とよく対応し、Al 酸化物が内部まで形成されていることがわかる。以上の Cr-Al 複合被覆試料の硫化腐食試験の結果から、次のようなことが考えられる。被覆層が Al の濃化層からなる試料は、硫化腐食試験においても表面に Al の酸化物を形成する。しかしこの Al_2O_3 は硫化腐食に対しては保護層となり得ず、S の内部への侵入

Fig. 11 SEM and X-ray images for the cross section of Si(PVD)-Cr composite coating after cyclic sulfidation test.

を許し、腐食が激しく進行するものと考えられる。

4. 結 言

前報¹⁾において被覆処理条件と被覆層の構造を報告した、Al と Cr の単独の拡散浸透処理試料、Al-Cr, Cr-Si および Al-Si の各種複合被覆試料について、耐食性を評価するために、高温酸化試験と硫化腐食試験を非常に過酷な試験条件で行った。その重量変化の測定結果と光学顕微鏡や EPMA などによる試料断面の観察から次のようなことがわかった。

各種被覆試料は、被覆層の組成および構造から、大別して 2 種類に分けることができる。第 1 のものは Al 単独被覆と Cr-Al および Al-Si の複合被覆試料であるが、被覆層の組成は Al 濃化層であり、構造としては NiAl 金属間化合物相である。これらの被覆試料は一般に高温酸化に対しては非常に良好な耐酸化性を示すが、硫化腐

食に対しては耐食性を示さない。一方、Cr 単独被覆と Cr-Si 複合被覆試料の被覆層は、組成が Cr 濃化層であり、構造は α -Cr 相である。これらの被覆試料は硫化腐食に対して良好な耐食性を示した。特に最初に PVD によって Si を被覆し、その後 Cr の拡散浸透処理を行った Si-Cr 複合被覆試料が、非常に良好な耐高温硫化性を示した。しかし、このような Cr 濃化層を形成する被覆試料は、耐高温酸化性はあまり良好ではなかった。

耐食性としては、高温酸化に対しては Al_2O_3 が保護性を示し、硫化腐食に対しては Cr_2O_3 が保護性を示すと考えられる。

実際のガスタービンの燃焼雰囲気としては、硫化腐食を主体として、同時に高温酸化も受ける環境と考えられる。そこで、耐食性被覆に対する今後の研究方向としては、被覆層として Cr 濃化層が主体で、そこに Al_2O_3 を保護層として形成するに足る量の Al を固溶した複合被

Fig. 12 SEM and X-ray images for the cross section of Cr-Al composite coating after cyclic sulfidation test.

覆処理を開発する必要があると考えられる。

本研究を遂行するに当り，EPMA の撮影に協力をいただいた，金属材料技術研究所本間一広，木村隆両技官に深く感謝の意を表する。

(Received December 23, 1981)

文 献

- 1) 武井 厚，小泉 裕，新居和嘉，山崎道夫：防食技術，**31**，208 (1982)。
- 2) 幡野文男，平賀 良，九重常男：学振 123 委員

会報告，**14**，125 (1973)。

- 3) 原田良夫，根来正明，大前 寛：金属表面技術，**23**，399 (1972)。
- 4) 宮川大海，小島俊雄：学振 123 委員会報告，**13**，289 (1972)。
- 5) P. C. Martinengo & C. Carughi: "Materials and Coatings to Resist High Temperature Corrosion" Appl. Sci. Publ. LTD, London, 369 (1980)。
- 6) G. C. Wood, J. G. Fountain & F. H. Stott: *Oxid. Met.* **14**, 47 (1980)。
- 7) H. C. Bhedwar, R. W. Heckel & D. E. Laughlin: *Metallurgical Trans. A*, **11A**, 1303 (1980)。