流れている燃焼ガス中でのニッケル基超耐熱合金 MM-247 の高温腐食に対する各種環境因子の影響*

石田 章**, 富塚 功**, 小川 一行**, 佐藤 恵雄**, 山崎 道夫**

**金属材料技術研究所

Effects of Environmental Factors on Hot Corrosion of a Nickel-base Superalloy MM-247 in Flowing Combustion Gases*

Akira Ishida**, Isao Tomizuka**, Kazuyuki Ogawa**,
Yoshio Sato** and Michio Yamazaki**

**National Research Institute for Metals

Hot Corrosion behaviour of a nickel-base superalloy, MarM-247, was examined by keeping 6 mm-diameter-cylindrical-rods, prepared by an investment casting process in combustion gases which were flowing at sub-supersonic velocities at 800~1,050°C and contained 5~10 ppm (in terms of the content of NaCl equivalent to Na₂SO₄ concerning the sodium-ion) of mist of sodium sulfate. The results showed that the recession of the surface increased in an accelerating manner when salt content in air, velocity of the gas flow or temperature of the specimen increased. Structures and compositions of the corroded area varied not only with the testing conditions but also from one site of the area to another. Increase of the corrosion rate caused by increase of the salt content is likely due to variation of regeneration frequency of the molten salt on the area, and that by gas velocity is to the dynamic effect of the gas in addition to the increase of the regeneration frequency. Increase of the rate of corrosion in line with the increase of the specimen temperature is considered to be attributed to combined effects of too many factors to be easily accounted for. Except for the case under low gas velocity, the corrosion at around 900°C may be proceeding via oxidation or sulfidation of the alloy at up-stream side of the gas, followed by transportation of the reaction products resolved in the salt to down-stream sites, where deposition of the resolved reaction products takes place owing to evaporation of the salt or decrease of the temperature.

1. ま え が き

溶融塩と接触している金属材料はこれと接触していない場合より激しく腐食されることがある。この現象は高温腐食と呼ばれ、試料を溶融塩中に浸漬したり試料に溶融塩を塗布したりする方法で多くの研究が行われて来た。しかしながら、実際の金属材料はこのような静的な条件下ばかりではなく、高速で流れているガス中に置かれたり、ガス中で高速度で運動したりするような動的な環境で使用されていることも少なくない。このような動的な環境下の腐食は静的な環境下の腐食とはかなり異なるものと思われるが、これに対する系統的な研究は十分

でない。そこで、比較的高温腐食を受け易いニッケル基合金 MarM-247 を、硫酸ナトリウムのミストを含んで流れている燃焼ガス中にいろいろな条件で保ち、その腐食面を観察した。

2. 実 験

実験には精密鑄造で作製した径 6 mm の MarM-247 の丸棒を鑄造上りの状態で使用した。鑄造は米国からの輸入メルティグストックを使用して小松ハーメット社で行われ、鑄造材は鑄造後にサンドブラストをかけ鑄型表面のイノキュレーション剤を完全に除去した状態で供給された。エネルギー分散方式によって得られた試料の研磨面からの X 線スペクトル (EDX スペクトル) は後に示す Fig. 4 の 1 に示した通りであった。

* 第 31 回腐食防食討論会 (於 横浜 横浜国大)

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

腐食試験装置は上記試料の上部を掴んで垂直に立て、その一方の側面に灯油の燃焼ガスをノズルから吹きつける方式のもので、詳細は別に報告する予定である¹⁾。今回の試験条件は Table 1 の通りであるが、すべての場合に共通して燃料中の硫黄量は 0.5 wt%，実験時間 7 時間とした。なお、硫酸ナトリウムの濃度は当量のナトリウムイオンを含む塩化ナトリウムの重量濃度に換算したもので、本報ではこれを NaCl-ppm と表示する。

Table 1 Conditions of corrosion tests.

Test code	Specimen temp. (°C)	Gas vel. (Mach)	Salt-supply *	Air/Fuel **
Standard	900	0.5	5 0.185	41
10ppm	900	0.5	10 0.370	41
0.35Mach	900	0.35	5 0.126	41
0.6Mach	900	0.6	5 0.222	42
800°C	800	0.5	5 0.183	47
1050°C	1050	0.5	5 0.181	32

Salt=Na₂SO₄

* In NaCl-ppm to supplied air, which is the content of NaCl equivalent to the Na₂SO₄-content in terms of Na-ion.

** In NaCl-gram/hour/cm² of the crosssection at the mouth gass-nozzle. NaCl-gram is the equivalent weight of NaCl to the weight of Na₂SO₄ in terms of Na-ion.

3. 結 果

3.1 マクロスコピックな観察

腐食はいずれの場合も風上側の、試料の中心軸と燃焼ガスのノズルの中心軸との交点よりやや下方から始まり、時間が経つにつれて、上下方向、左右方向、及び試料の内部へと広がった。腐食の進行は試料表面から半径方向に進むというより、むしろ、見かけ上のガス流の方向に進んでいるように見えた。腐食がガス流の方向に進むと考えた場合の腐食前線の進行速度はガス流方向と試料面の法線との角度に関係し、この角度が大きくなるにつれて腐食速度が減少し、ある角度以上になると全く腐食が認められなくなった。この結果、腐食前からの寸法の変化を試料の半径方向別に見ると、ガス流の方向が一番大きく、この方向から離れるにつれて小さくなる傾向にあった。腐食前からの寸法の変化は試料棒の上下方向のレベルでも異なったが、最も腐食の大きいレベルでの見かけのガス流方向の腐食による寸法変化を温度、ガス流速、塩の含有量との関係で見るとその結果は Fig. 1 のようであった。Fig. 2 は Table 1 で“標準”(standard) と名付けた試料の腐食された領域の模様とその模式図を示す。腐食領域は、未腐食領域と容易に区別され、腐食領域自体は二つの部分に分けることができた。本文では便宜上このうち中心に近い部分を中心腐食部

Fig. 1 Surface recession against values of the environmental factors.

Plots for 1 NaCl-ppm-Na₂SO₄ is cited from ⁵⁾.

分、周辺の腐食部分を周辺腐食部分と呼ぶことにする。中心腐食部分は最も腐食の多い部分であり、平坦で濃紫色をしており、比較的平滑である。周辺腐食部分は腐食域の残りの部分の総称で、円筒面をしており、濃オリーブ色で、腐食域と未腐食域の境に沿った帯状の部分を除けば、一般に起伏に富んでいた。中心腐食部分と周辺腐食部分の大きさは腐食条件によって異なった。なお、周辺腐食部分は中心腐食部分の上下方向（軸方向）にも、周方向（ガス流方向）にもあったが、前者は中心腐食部分より温度がかなり低いものと推定され、後者と同一には論じられないので、本報ではこれについては原則として取り上げないこととする。

3.2 SEM 像及び EDX スペクトル

SEM 像と EDX スペクトルは腐食試験の条件によって大きく異なっており、それぞれの特色はおおよそ次のようなものであった。

3.2.1 “標準”の試料

SEM で観たこの試料の中央腐食部分は一般に平坦で、所々に黒い斑点を持っていた。この斑点は、高倍率で見

Fig. 2 Typical view of the corroded specimen together with its model.

a) Part of the lower half of the panoramic view of the corroded "standard" specimen.

NDGF: Nominal direction of gas flow.

A: Central corrosion region (CCR).

B1: Marginal corrosion region (MCR) at a longitudinal end.

B2: Marginal corrosion region (MCR) at a transverse end.

C: Uncorroded area (UCA).

D: Scratch-mark-type corroded area.

b) Model of the central level of the corroded area.

Key as in a).

ると、地合いに比べて粒径が大きく、地合いより浮き上がって丘状をなし (Fig. 3), クロムに富んでいた (Fig. 4). 一方周辺腐食部分 (Fig. 5) は、地合いの部分は中央腐食部分と同じような比較的小さい粒からできていたが、大きな黒色のレリーフが多く、この傾向は周辺腐食部分と中心腐食部分の境に近いほど顕著であった。またレリーフの部分は地合いの部分に比べクロム、タンゲステン及びアルミニウムに富んでいるのが通例であった (Fig. 4). 腐食域と未腐食域の境は明瞭で、腐食域は全体として未腐食域より窪んで一段低くなっており (Fig.

Fig. 3 CCR of the "standard" specimen.
A, B: see Fig. 4.

Fig. 4 EDX spectra of the original alloy and of the "standard" specimen.

1: Original alloy,

2: Area A in Fig. 3,

3: Area B in Fig. 3,

4: Area C in Fig. 5,

5: Area A in Fig. 6.

Fig. 5 MCR of the "standard" specimen.

A: UCA, B: CCR, C: see Fig. 4.

2b 参照), 段の下の方のような所には砂、酸化ニッケル、硫酸ナトリウムその他もろもろの粒子が集まっていた。腐食域から少し離れた未腐食域には Fig. 2b の D に示すような引掻き傷状の腐食部分が見られ (Fig. 6

Fig. 6 Scratch-mark-type CA seen on the “standard” specimen.

A: see Fig. 4.

にその SEM 像を示す), Fig. 4 の EDX スペクトルではこの部分は未腐食部分に比べてクロムが多く, タングステンやアルミニウムも多くなっていた。

3.2.2 10 NaCl-ppm の試料

“標準”の条件から塩の含有量を増すと腐食域の大きさはほとんど変わらなかったが, 中心腐食部分の大きさは減少した。また, 中心腐食部分, 周辺腐食部分ともに組織に変化が見られた。中心腐食部分は低倍率下ではほぼ平坦で, その中に多数の白い斑点が見られた。この白い斑点は倍率を上げて見ると, 多くの場合粒の縁の所に位置していたが, 粒のすべての縁が白いわけではなかった (Fig. 7)。白い縁の部分はその EDX スペクトルが白くない縁のものより若干高いナトリウム及び硫黄のピークを持っていることと, 強い電子線を当てると白い縁の部分は形が崩れることから, 硫酸ナトリウムのように思われた。

Fig. 7 CCR of the 10 NaCl-ppm specimen.

Arrow: White-edged fragment damaged by electron beam.

この試料の周辺腐食部分は中心腐食部分より組織が粗であった。その EDX スペクトルはクロム, 硫黄, アルミニウム, ナトリウムのピークが著しく高いことから, この部分は各種の金属の酸化物のほか, 多量の硫酸ナトリウムが沈着しているものと推定された。Fig. 8 は中心腐食部分と中心腐食部分の下方に広がる周辺腐食部分との境を示したものであるが, ここで見られるように, ここには数段のステップがあり, ここから風下の方

Fig. 8 Bottom part of the CCR of the 10 NaCl-ppm specimen.

A: Stream of Na_2SO_4 (Gas-flow from right to left)

に向かって (図では黒く見える) 硫酸ナトリウムが流れ出していた。

3.2.3 0.35 マッハの試料

“標準”よりガス速度を小さくすると中心腐食部分は消滅し, 腐食域は周辺腐食部分のみとなった。腐食域の中心部分は垂直に五つのゾーンに分かれており, 組織的には左右対称の三つの部分からなっていた (Fig. 9), 中央にある第一のゾーンは外観上は“標準”の周辺腐食部分と類似していたが, 組成はこのゾーン中の各点によってかなり異なっていた。これは, ここに見られる粒子のうちのかなりのものが腐食域の別の部分から二次的に飛来して来たためではないかと思われる。中心のゾーンの左右にある第二のゾーンは平滑で, この条件でのみ見られる独特の組織と, 一見“標準”の中心腐食部分に類似している組織とが混在した組織を持ち, その EDX スペクトルは, タングステンとクロムのピークがニッケルピークより高くなっていた。第三のゾーンは左右の第二ゾーンと未腐食域との間に細長く存在し, 細いレリーフ状の外観をしていた。これらの五つのゾーンの上下方向には, 後に示す Fig. 11 に類似した外観の侵食部の深い台地状の組織が存在した。この台地は上面は硫酸ナトリウムのみから成っていたが, 谷の部分では硫酸ナトリウムの量は無視できるほど少なくなっていた。

Fig. 9 Three structures in the corroded area of the 0.35 Mach specimen.

A: First zone, B: Second zone, C: Third structure, D: UCA.

3.2.4 0.6 マッハの試料

この試料の中央腐食部分は若干窪んだほぼ平坦な面をしており、三つの型の組織からなっていた。第一の組織は Fig. 10 の右側に示したようなもので、同様の組織は 10 NaCl-ppm の試料にも観察された。これは Table 1 に示されているように、この条件では塩の供給速度が 10 NaCl-ppm の試料に次いで二番目に大きいことと関連しているものと思われ、その EDX スペクトルと合わせて考えると、組織の主体をなしているものは、薄い硫酸ナトリウムの層で覆われた酸化ニッケルと思われる。第二の組織は Fig. 10 の左側に示したようなこの条件特有な細かい組織で、粒の縁は丸味を持ち、その EDX スペクトルは第一の組織と異なり、ニッケル以外の元素もかなりの高さを持っていた。第三の組織は後述の Fig. 16 に似た組織で、第二の組織より粒の縁が鋭く、第一の組織よりニッケルピークが高くなっていた。硫酸ナトリウムの腐食を受けた鋳肌の組織がこの組織と非常に類似していることから、この部分は試験終了の直前まで硫酸ナトリウムの滴が乗っていた可能性がある。

Fig. 10 Two structures seen in the CCR of the 0.6 Mach specimen.

この試料の周辺腐食部分の状況は標準条件の試料よりも 10 NaCl-ppm の試料に近かった。

3.2.5 800°C の試料

0.35 マッハの試料と同様にこの試料の腐食域にも中央腐食部の特色を持つ部分は存在しなかった。腐食部分は砂地様の外観で、SEM で見ると滑らかな平面に多数の突起物がついたものが観察された (Fig. 11), EDX スペクトル (Fig. 12) から、滑らかな面の部分はニッケルが主体で、これに少量のクロム、コバルト、チタン、アルミニウムなどが混じったものであり、突起物は上面は実質的には硫酸ナトリウムのみで、根もとの方に行くにつれて他の元素、特にニッケルとクロムの量が増加していることが判明した。

3.2.6 1,050°C の試料

800°C の試料とは対照的に、この試料は試料の水平方向には周辺腐食部分に相当するものではなく、ほぼ中央の最も腐食量の多いレベル (Fig. 13 において A₁ 域から

Fig. 11 Nodules on the 800°C specimen.
A, B, C: see Fig. 12.

Fig. 12 EDX-spectra from the 800°C specimen.
1. Area A in Fig. 11,
2. Area B in Fig. 11,
3. Area C in Fig. 11.

Fig. 13 Schematic view of the 1,050°C specimen.
A₁: Flat upper half,
A₂: Sinusoidal lower half,
a: Ridge, b: Valley, B: UCA,
C: Step along the boundary between UCA and corroded area (CA),
D: Back side of the swollen wall of the step.

A₂ 域へ移行するレベル) を境として中心腐食部分が上下二つの部分に分かれていた。このうちの上半分は平坦かつ平滑で、未腐食部分より深く腐食されて大きく一段下がっていた (Fig. 13 の C)。組織はこの部分全体にわたってほぼ同一で、厚い苔で覆われたような外観の酸化物層から成っていた。この苔のように見える層は所々剥げ落ちて下地が見え (Fig. 14)、下地の部分はクロム、タングステン、アルミニウムなどに富んでいた (Fig. 15)。腐食部分と未腐食部分の境にある段は大きく膨潤してめくり上がり (Fig. 16)、めくり上がった裏面に当

Fig. 14 The CCR of the 1,050°C specimen. A, B: see Fig. 15.

Fig. 15 EDX-spectra from the 1,050°C specimen.

1. Area A in Fig. 13,
2. Area B in Fig. 13,
3. Area A in Fig. 17,
4. Area B in Fig. 17,
5. Area A (Ridge) in Fig. 18,
6. Area B (Valley) in Fig. 18.

Fig. 16 Swollen wall of the upper half of the CA of the 1,050°C specimen.

たる部分の未腐食部分にはさまざまな変質組織が観察された。一方中心腐食部分の下半分の構造はその周方向でさまざまに異なっていた。この部分は全体として平滑であるが、平坦であるのは正面の中央のわずかな部分のみで、未腐食域に近い方に近づくにつれて大きく破面状になっており、その結果未腐食域との境は波線になっていた。腐食域の下半分の組織は“標準”の試料の組織に類似し、多くの孔が見られ (Fig. 17)、この孔の奥の部分のスペクトルは表面よりクロムが多くなっていた。中心腐食部分の波面の部分は構造 (Fig. 18) も組成 (Fig. 15) も不均一で、一般に波状面の山の部分 (Fig. 13 の a 部) はクロムもしくはアルミニウムが多く、谷の部分 (Fig. 13 の b 部) はタングステンにも富んでいた。また、山の部分より谷の部分の方が、粗な組織を持っていた。

Fig. 17 Lower half of the CCR of the 1,050°C specimen.

Arrow: Direction of gas flow, A, B: see Fig. 15.

Fig. 18 Sinusoidal surface of the lower half of the CCR of the 1,050°C specimen.

Arrow: Direction of gas flow, A: Ridge, B: Valley.

4. 考察と結論

4.1 環境因子の影響

4.1.1 塩の含有量の影響

Fig. 1 を見ると塩の含有量を増すと腐食量が加速的に増加した。ガス中の塩の量が増加すると必然的に試料の表面に当たる塩の量は増加するものと推定されるが、この量に対応するだけの塩が試料の表面に堆積しているようには見えない。よって、ガス中の塩の量が増すと試料の表面には単位時間により多くの塩が飛来し、より多くの塩が試料の表面から飛び去る。すなわち塩の量が増加すると、それに対応して試料の表面の塩の新陳代謝の頻度が増加するものと考えられる。ガス中の塩の量を増しても温度、ガス流速などには変化がないとしてよいので、この腐食量の増加は塩の新陳代謝の増加によるものとしてよい。ただし、Fig. 1 からは、塩の増加量とともに腐食量が無限に増加するように見えるが、もちろん実際にはそういうことは有り得ない。腐食量が頭打ちになる徴候は、実は 10 NaCl-ppm の試料の表面でも認められた。すなわち 10 NaCl-ppm の試料は 5 NaCl-ppm の試料に比べ、表面に堆積している塩の量は 2 倍はないものの、やはり多く、その一部は滴となって流れ落ちていた。また 10 NaCl-ppm の試料の方が全腐食域中で周辺腐食部分の占める割合が多くなっていた。このような事実は塩の含有量がある程度以上になると、塩の新陳代謝の効率が低下し始め、終わりにには塩の含有量を増しても、それ以上新陳代謝は増えず腐食量が増加しない点に至ることを示すものと理解することができる。

4.1.2 ガス流速の影響

ガス流速を増すと腐食量が増加し、全腐食域中で中心腐食部分の占める割合が増加した。ガス流を増すと必然的に塩の供給速度が増すので、この変化のうちの一部分は、塩の量の増加のみによる塩の新陳代謝の増加によるものと考えられるが、腐食量の増加をすべてこれに帰することはできない。その理由は 0.6 マッハの試料の場合の塩の供給速度は 0.5 マッハで 6 NaCl-ppm の塩濃度とした場合に等しく、Fig. 1 から明らかのように、0.5 マッハ、6 NaCl-ppm の推定腐食量は 0.6 マッハでの実測腐食量よりかなり小さいからである。この差はガス流の増加による系のいわば攪拌効果によると考えられる。固体と気体もしくは固体と液体との化学反応で気体や液体を攪拌することによって、見かけの反応速度が増加することは特に珍しくはないが、高温腐食の場合には状況がやや特殊でガス流速を増すと試料近傍での気体の運動が活発になり、これに付随して試料表面状にある液体の運動も活発になり、両者が相乗的に作用して反応速度の増加に寄与しているものと考えられる。

なお、ガスの流速が変わると、腐食量が変わるほか

に、腐食を受け易い部分の位置が変化する模様である。

0.35 マッハでは、正面中央部はむしろ吹きだまりのような感じであるが、これは、航空機では翼の先端部分にガスの停滞する部分があり、ここに着水現象が起きることがあることが知られているので、比較的气体速度の小さいときには、正面はむしろ風当たりが弱くなると推定するのもあながち無理なことではない。

4.1.3 温度の影響

実験結果では温度が上昇すると腐食量が増加したが、その原因を説明するのは簡単ではない。その理由は今回の実験温度範囲に添加した塩である硫酸ナトリウムの融点があることのほかに、温度の変化により塩の粘度、ガスの粘度、塩の蒸気圧、など各種の因子の値が複雑に変化することにある。また、温度が高くなると腐食量が単調に増す関係は高温腐食のほかの研究結果とは必ずしも一致していない。例えば、塩による高温腐食は塩の融点以下の温度では発生しなかったという報告もあるが²⁾、われわれの実験では試料の温度が硫酸ナトリウムの融点より低い 800°C の試料でも腐食が見られた。今回の実験では試料温度とガス温度の差が時によっては 100°C 以上もあることが確認されているので、報告²⁾のような事実があるとすれば、彼我で実験結果に差が生じた原因は恐らくこの試料とガスとの温度差にあり、測定された腐食は飛来した熔融塩が試料の表面で固化するまでのわずかな時間に発生したものが積み重なったものではないかと思われる。また、温度が高くなると高温腐食はむしろ減少するという報告もあるようであるが³⁾、今回はそのようなことはなかった。この理由は必ずしも明らかではないが、あるいは環境中の塩の差によるものかもしれない。ガス中の塩の温度が低い場合には試料温度がその露点以上の露点以上になることが考えられ、このような場合には、試験片の表面に熔融塩が結露せず、腐食が起きにくくなると予想されるからである。

4.2 中心腐食部分と周辺腐食部分の生成

温度が 900°C の場合はガスの流速が遅い場合を除き腐食域は中心腐食部分と周辺腐食部分に分かれ、そのおのおのからの EDX スペクトルを原合金のスペクトルと比較すると前者は原合金よりニッケルピークが相対的に高く（“高ニッケル組織”）、後者はこれとは逆（“低ニッケル組織”）になっていた。一般に高温腐食は a) 熔融塩中で金属が酸化される、b) 生じた生成物が熔融塩中に溶け、これがイオンの形で輸送される、c) このイオンが別の場所で熔融塩からの酸化生成物として析出されるの三つの段階を経て進行し⁴⁾、合金の場合には、その中の各元素がこれらの作用をどの程度受けるかによって腐食生成物の組成が変化するものと考えられる。この考えかたによれば中心腐食部分と周辺腐食部分とで別の

組成になる過程として次の二つが考えられる。

- 1) 上記 a) の段階で既にその差が生じた。例えば、中心腐食部分ではニッケルが選択的に酸化される一方、周辺腐食部分ではニッケル以外の元素が選択的に酸化された。酸化生成物はその後位置を変えることなくその場所に存在している。
- 2) a) の段階では場所による腐食生成物の差はないが、その後の段階で差が生じた。恐らく生成物が中心腐食部分で溶融塩に溶ける段階で原合金中の元素の構成比よりニッケルが少なく溶ける結果中心腐食部分ではニッケルが濃縮される。更に、このニッケル分の少ない溶けた生成物が溶融塩とともに周辺腐食部分の方に流され、そこで析出するために周辺腐食部分ではニッケルが希薄になる。

本報はこの問題について詳細な考察を行うことを目的としていないが、塩の含有量の多いガス中では実際に溶

融塩がガスの上流側から下流側に流されていることが認められることや、ガスの流速の小さい場合には“高ニッケル組織”が存在しないことなどを考えると 2) の過程が多少なりとも実在する可能性は極めて高いと言える。

(Received April 11, 1985)

文 献

- 1) 冨塚 功ほか: “腐食対策事例集” (海文堂出版), p. 199.
- 2) 品田 豊, 西 義徹: 第 30 回腐食防食討論会予稿集, A201 (1983).
- 3) H. Gilder & R. Morbioli: “High Temperature Alloys for Gas Turbines”, Proc. Conf. Lege, p. 125 (1978).
- 4) R. A. Rapp *et al.*: “High Temperature Corrosion”, p. 493, NACE Houston (1983).
- 5) 石田ほか, 未発表.