高速燃焼ガス中におけるニッケル基超耐熱合金 MM-247 の高温腐食組織*

石田 章**, 富塚 功**, 武井 厚**, 山崎 道夫**

** 金属材料技術研究所

Hot Corrosion Morphology of Ni-base Superalloy MM-247 Corroded in High Velocity Combustion Gas Stream

Akira Ishida**, Isao Tomizuka**, Atsushi Takei**
and Michio Yamazaki**

**National Research Institute for Metals

Hot corrosion behavior of a nickel-base superalloy, MM 247, was examined at 800-1,050°C in combustion gases flowing at Mach 0.35-0.6 which were prepared from 1.2-24 ppm Na_2SO_4 -containing air and 0.5% sulfur-containing fuel. The results showed that the corrosion morphologies were classified into two categories. The first was characterized by a thin corroded zone. The second was characterized by a thick corroded zone with severe internal oxidation and severe sulfidation. In the case of the specimen corroded at Mach 0.5 and 900°C with 6 ppm Na_2SO_4 , the first was observed at the central area of the leading edge and the second was observed at the marginal area of the leading edge and the down-stream region. The corrosion morphology of the central area changed from the first to the second with increasing temperature and gas velocity, and with decreasing Na_2SO_4 content. It is proposed that these changes in the corrosion morphology are attributed to variation in the thickness and replacement frequency of the salt deposit layer, which depend on test conditions.

Key words: Ni-base superalloy, hot corrosion, burner rig.

1. 緒 言

ガスタービンの翼材などのように燃焼ガス雰囲気で使用される部材は、燃料中の硫黄分と燃料中あるいは空気中の NaCl が反応して生じる Na_2SO_4 によって著しい高温腐食損傷を受けることが知られている¹⁾。そのため翼材などに使われる耐熱合金の耐食性を前もって評価しておくことが必要であり、その評価試験として、実際に燃料を燃やして腐食試験を行うバーナーリグ試験が実施されている²⁾。しかしながら、合金の高温腐食挙動に与える試験条件の影響については必ずしも系統的に調べられていない。筆者らは、特に高速ガス流れのある場合に

ついて合金の高温腐食挙動におよぼす試験雰囲気の影響を検討しており、既に、合金の表面腐食形態について報告した³⁾。本研究では、引き続き、断面腐食組織に与える影響について検討を行い、その結果から種々の環境下における腐食組織の形成のメカニズムについて考察を行った。

2. 実験方法

前報³⁾と同様、実験には精密铸造で作製した直径 6 mm の丸棒形状の MM 247 を用いた。Table 1 には MM 247

Table 1 Nominal composition (at%) of MM 247.

Cr	Al	Ti	Co	W	Mo	Ta	Hf	Ni
9.4	12.2	1.2	10.1	3.2	0.37	0.99	0.50	Bal.

* 腐食防食 '88 (横浜) で発表

** 〒153 東京都目黒区中目黒 2 丁目 3 番 12 号
(2-3-12, Nakameguro, Meguroku, Tokyo, 153 Japan)

Table 2 Conditions of corrosion tests and results

Test code	Na ₂ SO ₄ (ppm)	Gas vel. (Mach)	Specimen temp.(°C)	Air /Fuel	Surface re- cession(μm)
Standard	6	0.5	900	41	560
0ppm	0	0.5	900	38	0
1.2ppm	1.2	0.5	900	41	325
12ppm	12	0.5	900	41	1100
24ppm	24	0.5	900	41	910
0.35Mach	6	0.35	900	41	100
0.6Mach	6	0.6	900	42	1190
800°C	6	0.5	800	47	110
1050°C	6	0.5	1050	32	1870

の組成を示す。バーナーリグ試験装置の詳細は述べてある⁴⁾ので省略するが、基本的には、上記形状の試料の一端を固定して垂直に立てて試験片を保持し、試料の側面に約 30 mm 離れた所から燃焼ガスを直径 40 mmφ のノズルで噴きつけて試験を行うようになっている。

Table 2 には試験条件を示す。本研究では、Na₂SO₄ 濃度 6 ppm, ガス流速 Mach 0.5, 試験片温度 900°C (±20°C) の条件を standard の試験条件とし、この条件を中心に Na₂SO₄ 濃度を 0~24 ppm, ガス流速を Mach 0.35~0.6, 試験片温度を 800~1050°C にそれぞれ変えて試験を行った。いずれの場合にも、燃料中の硫黄量は 0.5 wt%, 試験時間は 7 h とした。なお、Na₂SO₄ は 0.6% Na₂SO₄ 水溶液により燃焼器内に直接注入し、濃度は燃焼用空気に対する重量濃度で示した。Na₂SO₄ は燃焼ガス中の硫黄分圧が低すぎると不安定になることから、本研究では硫黄分圧 ($P_{\text{SO}_2+\text{SO}_3}$) が 100 vpm 程度になるように燃料中の硫黄濃度を調整した (0.5 wt%)。また、硫黄分圧は Na₂SO₄ の酸性度を変える作用をもつ⁵⁾が、本研究では、実験条件が変わっても硫黄分圧の変化は 95~135 vpm の範囲であり、燃焼ガスと平衡する Na₂SO₄ の酸性度には大きな変化がないものと考えられる。なお、Table 2 には前回の報告³⁾で得られた腐食量も併記した。

腐食試験後、表面の酸化物を保護するために試験片表面に Au 蒸着を行って、その上からさらに Ni めっきを施した (但し、一部の試料では Ni めっき層が埋め込み時に剝離した)。その後、最も腐食を受けている位置で試験片を軸方向に垂直に切断して、得られた断面を光顕で観察するとともに EPMA によって各元素の分布状態を調べた。

3. 実験結果

3.1 試験片断面の腐食組織

Fig. 1 には、Table 2 に示した試験条件の内、代表例として standard の条件 (6 ppm Na₂SO₄, Mach 0.5,

Fig. 1 (a) Cross section of corroded specimen; (b), (c), (d) corresponding corrosion morphology of the area indicated in (a). (O: oxide, S: sulfide)

900°C) における腐食試料の断面を示した。Fig. 1 (a) からわかるように腐食による試験片の減肉は上流側で激しく、下流側および側面ではほとんどみられない。(b)~(d) には (a) に示したそれぞれ場所に対応する腐食組織を示すが、これによれば、断面 (a) の形状にみられる不均一な腐食に対応して腐食組織も試験片の部位により大きく異なることがわかる。すなわち、上流側中心部の腐食組織 (b) では表面に薄い酸化物層があり、その直下に

Fig. 2 Composition image and X-ray maps of Fig. 1 (c).

は高温腐食の特徴である硫化物を含む層がみられるが、この層も非常に薄い。ところが、(c) に示すように同じ上流側でも中心から離れたところでは硫化物が表面より $20\sim 30\mu\text{m}$ の内部に認められ、硫化物や内部酸化物を含む腐食層（以後、この層を内部腐食層という）は厚くなる。Fig. 2 には (c) に示した部分の特性 X 線像を示す。顕微鏡写真と特性 X 線像との比較により、顕微鏡写真で灰色に見える粒状の生成物は Cr を主体とする硫化物であり、一方、黒く見える表面層と樹枝状に内部に伸びた生成物は Cr, Al, Ti を主体とする酸化物であることがわかる。最後に、Fig. 1 (d) には上流側の激しい腐食を受けた領域を除いた下流側の腐食組織を示す。ここでは腐食を受けている部分とほとんど腐食を受けていない部分が混在している。腐食を受けている部分では上流側周辺部 (c) と似た組織を示し、表面に多孔質な酸化物が形成され、硫化物が広い範囲に存在しているが、上流側周辺部に比べると内部酸化物は少ないようである。このような腐食を受けている部分の占める割合は塩の濃度が高くなるほど大きくなり、12 ppm の濃度の試料では、下流側のほぼ全域を覆っている。

3.2 Na_2SO_4 濃度の効果

塩濃度を変えて腐食試験を行った試料の上流側中心部の腐食組織を Fig. 3 に示す。 Na_2SO_4 濃度の大きい 24 ppm の試料の腐食組織は 12 ppm 以下の試料と比較して大きく異なり、Fig. 1 (c) に示した組織と類似した腐食組織を示した。この試料では内部腐食層の厚さは $100\mu\text{m}$ 近くもあり、硫化物は内部酸化物を含む層の内側に大部分が集中しているほか、内部酸化物の間の金属の部

Fig. 3 Effect of Na_2SO_4 content in combustion gas on corrosion morphology: (a) 1.2 ppm, (b) 12 ppm and (c) 24 ppm.

分にも散在している。また、試験片の表面はこれら内部酸化物の分布状態を反映するような形で凹凸が激しくなっている。一方、12 ppm 以下の試料では内部腐食層はほとんど残っておらず、試験片表面は平坦である。これらの 12 ppm 以下の試料では上流側の中心付近を比較する限り、Fig. 3 に示すようにほとんど差がみられなかったが、上流側の全域にわたって比較した場合、12 ppm

Fig. 4 Effect of gas velocity on corrosion morphology: (a) 0.35 Mach and (b) 0.6 Mach.

Fig. 5 Effect of temperature on corrosion morphology: (a) 800°C and (b) 1050°C.

の試料では 6 ppm の試料に比較して内部腐食層がほとんどみられない腐食領域は縮小しており、代りに Fig. 1 (c) で示したような周辺腐食部分の領域が広がっているのが観察され、上流側全体としては硫化物が増加する傾向が認められた。

3.3 流速の効果

Fig. 4 には流速を変えて腐食試験を行った試料の上流側中心部の腐食組織を示す。前項の Na_2SO_4 濃度を変えた場合には、腐食量の多い 24 ppm 試料で厚い内部腐食層が観察されたが、流速を変えた場合には、逆に、腐食量の少ない Mach 0.35 の試料で多量の硫化物を含む内部腐食層が認められた。一方、腐食量の多い Mach 0.6 の試料は、Mach 0.5 の試料と同様に内部の腐食層がほとんど残っていない組織を示したが、このような腐食組織は Mach 0.5 の試料に比べて上流側のより広い範囲で観察された。

3.4 温度の効果

800°C および 1050°C で行った試験の上流側中心部の腐食組織を Fig. 5 に示す。図から明らかなように 800°C

では (a) に示すようにほとんど硫化物は認められなかった。これに対して 1050°C では硫化物が内部まで深く侵入しており、その外側には発達した網目状の内部酸化物が認められた。

4. 考察

4.1 腐食組織の形成機構

一般に、 Na_2SO_4 熔融塩による高温腐食のメカニズムとして、(1) 形成された保護性の酸化皮膜が熔融塩中へ溶解することによって起きる加速酸化 (acidic fluxing⁶⁾ あるいは basic fluxing⁷⁾) と (2) 硫化物の形成とそれに続く硫化物の酸化物への変化 (sulfidation モデル⁸⁾) の 2 つのモデルが提案されている。

本研究において、熔融 Na_2SO_4 塩中への酸化物の溶解を考える場合、 Na_2SO_4 はるつば試験あるいは塗布試験のように試験片表面にとどまっているのではなく、絶えず飛んできては後方へ飛び去ることによって、更新されていることに注目する必要がある。この場合、酸化物の溶解反応は、試験片表面から溶け出した酸化物が後方へ持ち去られた後、新しい Na_2SO_4 が飛んで来ることによって維持されると考えられ、 Na_2SO_4 の新陳代謝が大きいほど激しくなることが予想される。

一方、硫化は、酸化物の形成に伴う酸素ポテンシャルの低下や、W, Mo などの酸性酸化物の fluxing による熔融塩の酸性度の増加などによって、試験片表面近くの熔融塩中の硫黄ポテンシャルが雰囲気中の硫黄ポテンシャルよりも増加する結果、起きると考えられている⁹⁾。このような試験片表面付近の熔融塩の局所的な硫黄ポテンシャルの増加は熔融塩の新陳代謝が少なく、また付着した熔融塩の膜厚が厚いほど形成されやすくなる⁹⁾ ため、熔融塩が厚く付着することにより硫化が激しくなることが考えられる。

既に述べたように本研究では、硫化物や内部酸化物を含む内部腐食層がみられる組織とこのような内部腐食層がほとんど認められない組織の 2 種類の腐食組織が観察された。Fig. 6 には、この内、内部腐食層がみられる場合について、その腐食組織を模式的に示す。試験片表面に薄い酸化物層がみられ、その内側には表面から内部に向かって樹枝状に伸びた内部酸化物が認められる。そして腐食層の最も内側に多量の硫化物が観察される。また、これらの硫化物のなかには、部分的に選択的な酸化を受けているものもみられる。このような腐食組織と前述の高温腐食のメカニズムを併せて考えることにより、本研究の場合、高温腐食は、試験片表面では保護性酸化皮膜の形成 (MarM 247 はいわゆる Al_2O_3 former の合金であり⁴⁾、本研究でも、Fig. 2 に示したように試験片表面に Al の偏在が認められることから Al_2O_3 が保護皮

Fig. 6 Schematic illustration of corroded zone.

膜として働いている可能性がある。)と Na_2SO_4 中への溶解による保護皮膜の破壊のくり返しにより、一方、試験片の内部では硫化とそれに続く選択的な硫化物の酸化によって進行していると考えられる。このような条件下では、内部腐食層の厚さは、酸化物の形成と Na_2SO_4 中への溶解によって決まる試験片表面での腐食速度と、硫化物を形成することによって進行する試験片内部での腐食速度の差によって決まるものと思われる。さらに、これら 2 つのメカニズムの相対的な速度は前述のように試験片表面に付着した溶融塩の新陳代謝の頻度や付着厚さによって影響を受けるために、内部腐食層の厚さは試験雰囲気によって大きく変化すると考えられる。すなわち、溶融塩の新陳代謝が少なく、また溶融塩が厚く付着している場合には、酸化物の溶解速度が遅く、試験片表面には、Fig. 2 に示したように表面全体ではなく部分的にあるいは不均一に腐食を受ける点である程度の保護性をもった酸化皮膜が形成される一方、試験片表面付近の溶融塩の硫黄ポテンシャルも増加して硫化が促進されると考えられ、その結果、硫化物と内部酸化物を含む内部腐食層が発達した組織になる。しかし、溶融塩の新陳代謝が大きいと、酸化物の溶解が激しくなり、極端な場合には、連続的な保護皮膜を形成できなくなって表面全体にわたって激しい腐食を受ける全面腐食のタイプになり⁴⁾、その上、硫化物も形成されにくくなるために、本研究で観察された 2 種類の腐食組織の内のもう一方の腐食組織、すなわち、内部腐食層が消失して薄い酸化物層のみが残った組織になるものと考えられる。standard の条件で腐食させた試料の場合、前者は下流

Fig. 7 Deposition and flow of Na_2SO_4 over specimen surface under standard condition.

側で認められ、後者は、燃焼ガスの流れを直接受ける上流側で認められた。また、上流側でも中心から離れた部分では硫化の激しい腐食組織が認められたが、これは前報¹⁾で述べたように、上流側から流れてきた溶融塩が Fig. 7 に示すようにこの部分で堆積するため、後者に近い組織になるものと考えられる。

なお、本研究のように燃焼ガスを高速で試験片に吹きつける場合には、ガス中に含まれる砂などによって、エロージョンを受けることが考えられる¹⁰⁾。本研究でも試験片表面の EDX 分析において Si が検出されたが、比較のために行った Na_2SO_4 を注入しない試験では、試験片の減肉は認められず、また、腐食後の試験片表面においても固体粒子による顕著な損傷は観察されなかった。したがって、本研究では、腐食によって形成された多孔質で保護性のない腐食生成物がエロージョンによって持ち去られることはあっても健全な母材合金や保護性をも

Fig. 8 Deposition and flow of Na_2SO_4 over specimen surfaces under various conditions: (a) low velocity, (b) high velocity, (c) low content of Na_2SO_4 and (d) high content of Na_2SO_4 .

った酸化物がエロージョンによって破壊される効果は、上記の *fluxing* によって破壊される効果よりもはるかに小さいものと思われる。

4.2 腐食組織におよぼす環境因子の効果

既に述べたように、試験片の上流側においても、試験条件の違いによって、*standard* の条件で腐食した試料の各部に見られたような 2 種類の腐食組織が観察された。すなわち、 Na_2SO_4 濃度が大きく、ガス流速が遅く、また試験温度が高い場合には、硫化物や内部酸化物を含む内部腐食層が観察され、逆に Na_2SO_4 濃度が小さく、ガス流速が速く、また試験温度が低い場合には内部腐食層がほとんど認められないことがわかった。

Fig. 8 には、このような試験条件による腐食組織の違いを説明するモデルとして Na_2SO_4 濃度およびガス流速を変えた場合の溶融塩の付着と流れの様子を模式的に示す。これによれば、ガス流速が速い場合 (b)、あるいは Na_2SO_4 濃度が小さい場合 (c) には、試験片表面に付着した Na_2SO_4 の層の厚さは非常に薄く、ガス流れによる攪拌効果によって新陳代謝も有効に行われるため、このような条件下では、硫化が起きにくく、また試験片表面では酸化物の溶解が起きやすくなって激しい全面腐食を受けるために内部腐食層がみられないものと考えられる。一方、流速が遅い場合 (a) や Na_2SO_4 濃度が大きい場合 (d) には、 Na_2SO_4 が試験片表面に厚く付着しており、また、ガス流れの影響を受けやすい表層部の Na_2SO_4 に比較して試験片表面近くの Na_2SO_4 の新陳代謝は必ずしも有効に行われないことから、試験片表面にはある

程度の保護性をもった酸化皮膜が形成され、加えて、硫化が起きやすくなるために、内部の腐食組織が観察されるものと考えられる。このように Na_2SO_4 の付着厚さや新陳代謝の効率が試験条件によって異なることが、前述のように試験雰囲気によって腐食組織が変化している原因になっているものと考えられる。

また、上述の酸化物の形成と溶解反応および硫化の速度は当然、温度によっても変化すると考えられる。本研究では、既に述べたように、試験温度が高い場合に内部腐食層が観察され、硫化が促進される傾向が認められた。

5. 結 論

Na_2SO_4 濃度、ガス流速および試験温度を変えた種々の試験環境において MM 247 合金のバーナーリグ腐食試験を行い、試験片断面の腐食組織について検討を行った結果、以下のようなことがわかった。

1. 腐食組織は試験雰囲気によって大きく影響を受け、典型的には、硫化物や内部酸化物を含む内部腐食層が発達した組織とこのような内部腐食層がほとんど認められない組織の 2 種類に大別される。

2. 前者の腐食組織は試験片の上流側周辺部と下流側で観察された。また、上流側中心部では、 Na_2SO_4 濃度が大きく、ガス流速が遅く、また試験温度が高い場合には前者の腐食組織が観察され、一方、 Na_2SO_4 濃度が小さく、ガス流速が早く、また試験温度が低い場合には後者の腐食組織が観察された。

3. 上述のような 2 種類の腐食組織が形成される機構として、本研究の場合、高温腐食が試験片表面における酸化物の形成と溶解および試験片内部における硫化の 2 つのメカニズムによって進行しており、これら 2 つのメカニズムの相対的な速度が試験条件によって異なるためと考えられる。すなわち、 Na_2SO_4 が厚く付着し、また、付着した Na_2SO_4 が試験片上にとどまりやすいような試験条件では試験表面にある程度の保護性をもった酸化皮膜が形成される一方で、硫化が起きやすくなり、その結果、内部腐食層が発達して前者の腐食組織になるが、逆に、 Na_2SO_4 の付着厚さが小さく、また、試験片上の Na_2SO_4 が頻繁に更新されるような試験条件では酸化物の溶解が激しく、連続的な保護皮膜が形成できなくなって全面腐食のタイプになり、その上、硫化物も形成されにくくなるために、内部腐食層がほとんど認められない後者の腐食組織になるものと考えられる。

なお、本研究は科学技術振興調整費による「新材料の試験評価技術に関する国際共同研究」の「溶融塩腐食試験評価技術・溶融塩腐食に関する研究」の成果の一部である。

(Received August 10, 1988)

文 献

- 1) 原田良夫: “金属材料の高温酸化と高温腐食”, p. 104, 腐食防食協会編 (1986).
- 2) G. C. Booth and R. L. Clarke: *Mater. Sci. Technol.*, **2**, 272 (1986).
- 3) 石田 章, 富塚 功, 小川一行, 佐藤恵雄, 山崎道夫: 防食技術, **34**, 560 (1985).
- 4) 石田 章, 富塚 功, 木村 隆, 小川一行, 山崎道夫: 鉄と鋼, **72**, 1391 (1986).
- 5) F. S. Pettit and G. W. Goward: “Coatings for High Temperature Applications”, Ed. by E. Lang, P. I. Applied Science Publishers (1983).
- 6) J. A. Goebel, F. S. Pettit & G. W. Goward: *Metall. Trans.*, **4**, 261 (1973).
- 7) J. A. Goebel & F. S. Pettit: *Met. Trans.*, **1**, 1943 (1970).
- 8) C. J. Spengler & R. Viswanathan: *Met. Trans.*, **3**, 161 (1972).
- 9) A. M. Beltran and D. A. Shores: “The Superalloys”, Ed. by C. T. Sims *et al.*, p. 317, Wiley-Interscience (1972).
- 10) J. C. Galsworthy, J. E. Restall and G. C. Booth: “High Temperature Alloys for Gas Turbines”, Proc. Conf. (COST-50), Liege (1982), p. 207.