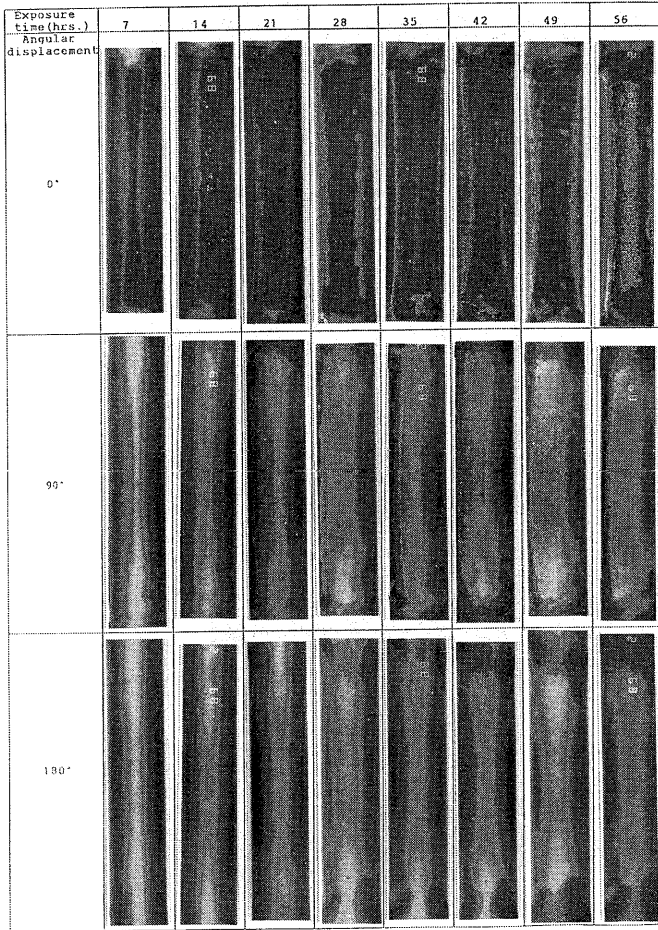


Material: René 80 # 4 Test temp.: 700 °C Batch No. W



Material: René 80 # 4 Test temp.: 700 °C Batch No. W

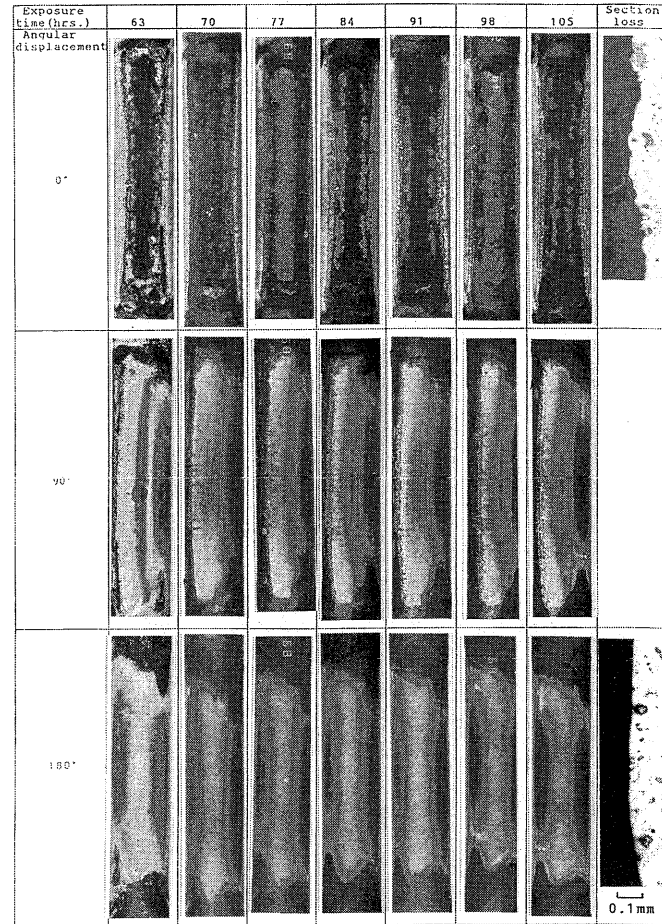


図-18 René80-4 (700 °C) : 外観及び損傷部断面

Material: René 80 # 5 Test temp.: 900 °C Batch No. Ⅳ

Exposure time (hrs.)	7	14	21	28	35	42	49	56
Angular displacement								
0°								
90°								
180°								

Material: René 80 # 5 Test temp.: 900 °C Batch No. Ⅴ

Exposure time (hrs.)	63	70	77	84	91	98	105	Section loss
Angular displacement								
0°								
90°								
180°								

0.1 mm

図-19 René80-5 (900 °C) : 外観及び損傷部断面

表一八 試驗片局所損傷量

Material	Specimen No.	Batch No.	Test Temp. °C	Section (cm)	Mean depth (mm)	Max. depth (mm)	Diametral position											
							0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5	5.5
IN738	1	I	900	+1	0.0636	0.168	0.127	0.082	0.084	0.130	0.168	0.110	0.134	0.117	0.122	0.153	0.163	0.137
				0	0.0623	0.184	0.169	0.125	0.114	0.073	0.117	0.131	0.184	0.089	0.151	0.087	0.085	0.160
René 80	1	I	900	-1	0.0465	0.134	0.099	0.062	0.097	0.107	0.084	0.099	0.085	0.028	0.106	0.134	0.082	0.134
				+1	0.0560	0.135	0.129	0.129	0.118	0.104	0.058	0.060	0.105	0.119	0.128	0.133	0.126	0.135
IN738	2	II	700	0	0.0463	0.110	0.105	0.106	0.100	0.084	0.090	0.078	0.081	0.072	0.056	0.083	0.107	0.110
				-1	0.0365	0.092	0.092	0.075	0.067	0.072	0.081	0.076	0.060	0.047	0.052	0.081	0.083	0.089
René 80	2	II	700	+1	0.0471	0.190	0.190	0.088	0.000	0.010	0.140	0.063	0.132	0.094	0.114	0.064	0.089	0.146
				0	0.0303	0.151	0.088	0.005	0.000	0.068	0.000	0.048	0.151	0.079	0.078	0.045	0.088	0.076
IN738	2	III	700	-1	0.0473	0.177	0.166	0.033	0.031	0.000	0.060	0.084	0.135	0.125	0.108	0.120	0.096	0.177
				+1	0.0443	0.189	0.104	0.069	0.061	0.045	0.015	0.044	0.030	0.049	0.138	0.142	0.178	0.189
IP	1	III	700	0	0.0428	0.160	0.120	0.090	0.082	0.092	0.052	0.032	0.031	0.034	0.100	0.100	0.138	0.160
				-1	0.0433	0.184	0.184	0.119	0.147	0.151	0.064	0.022	0.027	0.020	0.097	0.060	0.040	0.109
RC	1	III	700	+1	0.0211	0.110	0.074	0.038	-0.006	-0.011	0.059	0.042	-0.004	0.044	0.027	0.036	0.076	0.110
				0	0.0110	0.043	0.040	-0.023	-0.055	0.043	0.039	0.031	0.009	-0.018	-0.006	0.031	0.043	0.029
IN738	3	III	700	-1	0.0123	0.104	-0.014	-0.098	+0.014	-0.015	0.104	0.037	0.032	0.033	0.033	-0.001	0.015	0.041
				+1	0.0807	0.219	0.165	0.219	0.049	0.112	0.130	0.148	0.194	0.167	0.161	0.211	0.219	0.162
RC	2	IV	900	0	0.0828	0.218	0.200	0.181	0.218	0.204	0.218	0.098	0.135	0.165	0.182	0.135	0.109	0.141
				-1	0.0854	0.344	0.195	0.157	0.221	0.344	0.095	0.096	0.149	0.195	0.174	0.163	0.076	0.185
IN738	3	IV	700	+1	0.0558	0.219	0.114	0.169	0.154	0.086	0.111	0.026	0.008	0.059	0.076	0.130	0.219	0.186
				0	0.0410	0.151	0.123	0.127	0.151	0.106	0.096	0.008	0.004	0.014	0.007	0.054	0.143	0.150
IP	2	IV	900	-1	0.0546	0.205	0.088	0.105	0.169	0.107	0.123	0.066	0.101	0.044	0.105	0.134	0.153	0.205
				+1	0.0133	0.040	0.040	0.035	0.032	0.024	0.016	0.016	0.013	0.025	0.027	0.026	0.035	0.029
RC	2	IV	900	0	0.0186	0.115	0.026	0.033	0.115	0.069	0.038	0.031	0.024	0.014	0.011	0.021	0.020	0.045
				-1	0.0113	0.058	0.006	-0.015	-0.013	0.038	0.023	0.024	0.026	0.024	0.058	0.022	0.021	0.029
IN738	4	IV	900	+1	0.0082	0.132	-0.010	-0.004	-0.004	0.000	-0.001	0.025	0.007	0.010	0.008	0.012	0.132	0.002
				0	0.0090	0.121	-0.002	0.005	-0.005	0.004	0.009	0.013	0.015	0.005	0.002	0.121	0.116	0.026
RC	2	IV	900	-1	0.0218	0.157	0.039	0.008	0.041	0.047	0.024	0.014	0.009	0.015	0.005	0.157	0.011	
				+1	0.0229	0.077	0.067	0.077	0.072	0.039	0.025	0.033	0.030	0.023	0.029	0.017	0.070	0.067
IP	3	V	900	0	0.0229	0.075	0.070	0.075	0.029	0.027	0.037	0.070	0.027	0.039	0.036	0.055	0.046	0.038
				-1	0.0279	0.086	0.082	0.070	0.067	0.039	0.048	0.050	0.054	0.028	0.057	0.049	0.039	0.086
RC	3	V	900	+1	0.0079	0.024	0.024	0.015	0.013	0.008	0.012	0.008	0.023	0.009	0.029	0.019	0.013	0.016
				0	0.0078	0.022	0.015	0.019	0.009	0.016	0.022	0.012	0.021	0.021	-0.007	0.012	0.013	0.019
IN738	3	V	900	-1	0.0108	0.056	0.007	0.014	0.011	0.015	0.015	0.028	0.056	0.018	0.015	0.037	0.031	0.011
				+1	0.0030	0.022	-0.023	-0.020	-0.002	0.013	0.001	-0.014	-0.011	0.001	0.011	0.001	0.022	0.009
RC	3	V	900	0	0.0058	0.094	0.094	0.000	0.018	-0.001	0.002	0.003	-0.010	-0.004	-0.002	-0.003	0.019	0.004
				-1	0.0103	0.093	0.013	0.093	0.005	0.010	0.009	0.016	0.031	0.022	0.007	0.012	0.028	0.002
René 80	3	V	900	+1	0.0121	0.042	0.020	0.020	0.027	0.038	0.020	0.023	0.034	0.026	-0.080	0.021	0.019	0.042
				0	0.0057	0.039	0.030	0.026	0.001	-0.015	-0.051	-0.042	-0.071	-0.073	-0.054	0.033	0.008	0.039
IP	4	VI	700	-1	0.0214	0.073	0.073	0.038	0.020	0.035	0.036	0.036	0.031	0.043	0.034	0.027	0.045	0.050
				+1	0.0149	0.055	0.055	0.039	0.026	0.021	0.023	0.028	0.027	0.000	0.039	0.000	0.049	0.051
RC	4	VI	700	0	0.0092	0.064	0.057	0.049	0.064	0.024	0.015	-0.037	-0.020	-0.034	-0.023	-0.025	-0.040	0.012
				-1	0.0212	0.099	0.043	0.063	0.051	0.020	0.026	0.019	0.027	0.027	0.045	0.059	0.050	0.099
IN738	4	VI	700	+1	0.0164	0.077	0.077	0.039	0.036	0.038	0.030	0.018	0.013	-0.003	-0.005	0.055	0.033	0.055
				0	0.0374	0.156	0.104	0.036	0.035	0.043	0.097	0.046	0.156	0.036	0.043	0.049	0.156	0.097
René 80	4	VI	700	-1	0.0163	0.107	-0.003	-0.062	0.017	0.010	0.021	0.037	0.107	0.025	0.037	0.029	0.026	0.016
				+1	0.0230	0.182	-0.004	0.000	-0.006	-0.003	-0.006	-0.007	0.023	0.107	0.161	0.182	0.079	0.000
IP	5	VI	900	0	0.0108	0.127	-0.001	-0.004	-0.002	-0.006	-0.002	-0.007	-0.003	0.042	0.127	0.088	0.033	-0.010
				-1	0.0130	0.117	0.093	0.117	0.052	-0.001	-0.007	-0.008	-0.003	-0.002	-0.005	-0.010	-0.013	0.049
RC	5	VI	900	+1	0.0089	0.047	-0.002	0.012	-0.002	0.015	0.012	0.016	0.017	0.024	0.043	0.047	0.019	0.010
				0	0.0094	0.042	0.031	0.016	0.016	0.021	0.019	0.016	0.019	0.042	-0.041	0.025	0.020	-0.020
IN738	5	VI	900	-1	0.0164	0.049	0.026	0.027	0.022	0.027	0.047	0.028	0.019	0.049	0.039	0.027	0.039	0.043
				0	0.0190	0.064	0.046	0.035	0.032	0.057	0.034	0.033	0.064	0.032	0.033	0.034	0.025	0.033
René 80	5	VI	900	+1	0.0182	0.048	0.031	0.030	0.039	0.027	0.027	0.025	0.047	0.045	0.033	0.039	0.048	0.044
				0	0.0195	0.063	0.026	0.032	0.036	0.043	0.061	0.054	0.055	0.021	-0.023	0.055	0.063	0.044
IN738	6	VI	700	-1	0.0213	0.062	0.047	0.046	0.041	0.050	0.043	0.058	0.062	0.048	0.016	0.052	0.044	0.004
				0	0.0238	0.059	0.056	0.059	0.045	0.047	0.056	0.043	0.056	0.023	0.031	0.044	0.055	0.056
RC	5	VI	700	+1	0.0278	0.119	0.033	0.069	0.063	0.070	0.119	0.043	0.051	0.044	0.052	0.052	0.050	0.020
				0	0.0183	0.123	0.063	0.066	0.006	0.008	0.005	-0.002	-0.010	-0.001	0.006	0.063	0.123	0.112
IN738	6	VI	700	-1	0.0247	0.127	0.063	0.066	-0.004	0.040	0.071	0.087	0.127	0.122	0.100	0.066	0.009	0.003
				0	0.0213	0.136	-0.006	-0.004	-0.001	0.000	0.072	0.106	0.136	0.108	0.075	0.018	0.005	-0.001
René 80	6	VI	700	+1	0.0240	0.149	0.125	0.149	0.116	0.067	0.036	-0.004	0.001	-0.005	-0.003	0.003	0.025	0.055
				0	0.0236	0.123	0.123	0.103	0.060	0.034	-0.005	0.004	0.007	0.007	0.026	0.039	0.059	0.105
RC	5	VI	700	-1	0.0192	0.117	0.117	0.098	0.019	-0.001	-0.010	-0.020	-0.008	0.002	-0.003	0.058	0.061	0.1

ガス温度一定に対して材質によって材料温度が異なるため付着状態が異なるとも考えられるが、熱伝導率に関して云えばコーティング材も含めて金属材料間の差はアルミナと金属材料の差よりも小さく、RCとアルミナの表面状態にかかわる特別な現象と考えられる。

### 7.2.2 表面損傷

ここで表面損傷の量は硫化層が見られるところまでの深さとし、この範囲には表面欠損部と酸化層、結晶粒界の腐食の殆どが含まれる。材料によってこれらの区別が明確なものとも不明確なものがあり、本来なら区別して表示すべきものと思うがここでは上に述べたように基材と異なる組織が見られた最下層までの深さとした。

試験片中央とそれを挟む上下10mm隔たったところの断面3ヶ所を切断し、表面を研磨、エッチングしたのち前方岐点から5°おきに12ヶ所の直径を読み取り顕微鏡で測定した。この方法で計測すると180°隔たったところの値も含むので局所値を求めることはできない。しかしながら前方岐点を挟む±10°の範囲が付着量、損傷量とも最も多く、反対に後方岐点付近は極めて少なかった。このため最大値 $\delta_{max}$ として表されたものの中には反対側の量は殆ど含まれず、仮にあったとしても相対的にはほとんど無視出来るほどの量となる。ここで各断面についての最大損傷深さを $\delta_{max}$ とし、3断面のうち最大のものを $\delta_{MAX}$ で表す。

各断面の平均損傷深さ $\bar{\delta}$ は  

$$\bar{\delta} = (1/2) [(1/12) (\delta_0 + \delta_{0.5} + \dots + \delta_{5.5})]$$
 とし、3断面の平均を $\bar{\delta}$ とする。このようにして得られた結果を表-8に示す。 $\delta_{MAX}$ と $\bar{\delta}$ の関係を表-9、

図-20に示す。この図の中で $\delta_{MAX}/\bar{\delta}$ の比3,5,10,15を示す線はばらつきの範囲を示したものであるが、同時に個々の材料がどのような特性を持っているかのおおよその目安を示したものである。

700℃でRCが前述のように他の材料に見られないような熔融塩付着を示すということと表面損傷量との間に完全な対応は見られなかった。すなわち図-20の□印はRC、700℃での結果であり、3点のうち右上にあるもの(RC-No.1)が最も顕著な熔融塩の粒状付着と流れ出しを示したものであった。他の2点(RC-No.4,5)はほぼ同程度の損傷量であるが粒状付着の大きいほうがむしろ損傷量は小さかった。

一方、同じ材料の900℃では良い耐食性を示している。この場合 $\delta_{MAX}/\bar{\delta}$ が大きいということは熔融塩の流動が殆ど無く、損傷位置、損傷量とも局所的であることを意味している。

本プロジェクトの参加機関の一つである川崎重工業株式会社の回転式、500時間曝露のデータ<sup>7)</sup>によると $\delta_{MAX}/\bar{\delta}$ は材料と試験温度によって1.1から1.8の値をとる。

このように回転型なら全周にほぼ均一に付着し、損傷量の最大値、最小値とも統計的な分布の範囲内で定まるものと考えてよい。

一方、固定式では円周上に固有の分布を持つような付着であり、また、それによってもたらされる損傷であるから、回転型に比べ付着量や損傷量は、ある特定の位置で最大値や最小値を示すはずである。従って図-20に示すように $\delta_{MAX}/\bar{\delta}$ の値が3乃至15のように回転式に比べて大きく異なるのは当然であるが、3から

表-9 試験片直径原寸法、最大損傷量、平均損傷量

Material	Specimen No.	Diameter bef. test (mm)	Coating thickness bef. test (mm)	Depth of attack		Test temp. °C
				$\bar{\delta}$ (mm)	$\delta_{MAX}$ (mm)	
IN738	1	10.005		0.0575	0.184	900
	2	10.004		0.0416	0.190	700
	3	10.004		0.0505	0.219	700
	4	10.004		0.0246	0.086	900
	5	10.004		0.0189	0.064	900
	6	10.005		0.0214	0.136	700
Rene 80	1	10.003		0.0463	0.135	900
	2	10.004		0.0463	0.189	700
	3	10.001		0.0131	0.073	900
	4	10.002		0.0156	0.182	700
	5	10.001		0.0243	0.119	900
	6	10.001		0.0223	0.149	700
IP	1	9.979	0.023	0.0148	0.110	700
	2	10.045	0.020	0.0144	0.115	900
	3	10.030	0.013	0.0088	0.056	900
	4	10.033	0.014	0.0151	0.099	700
	5	10.032	0.014	0.0116	0.049	900
RC	1	10.210	0.104	0.0830	0.344	700
	2	10.249	0.124	0.0130	0.157	900
	3	10.181	0.089	0.0064	0.094	900
	4	10.255	0.127	0.0234	0.156	700
	5	10.223	0.112	0.0121	0.118	700

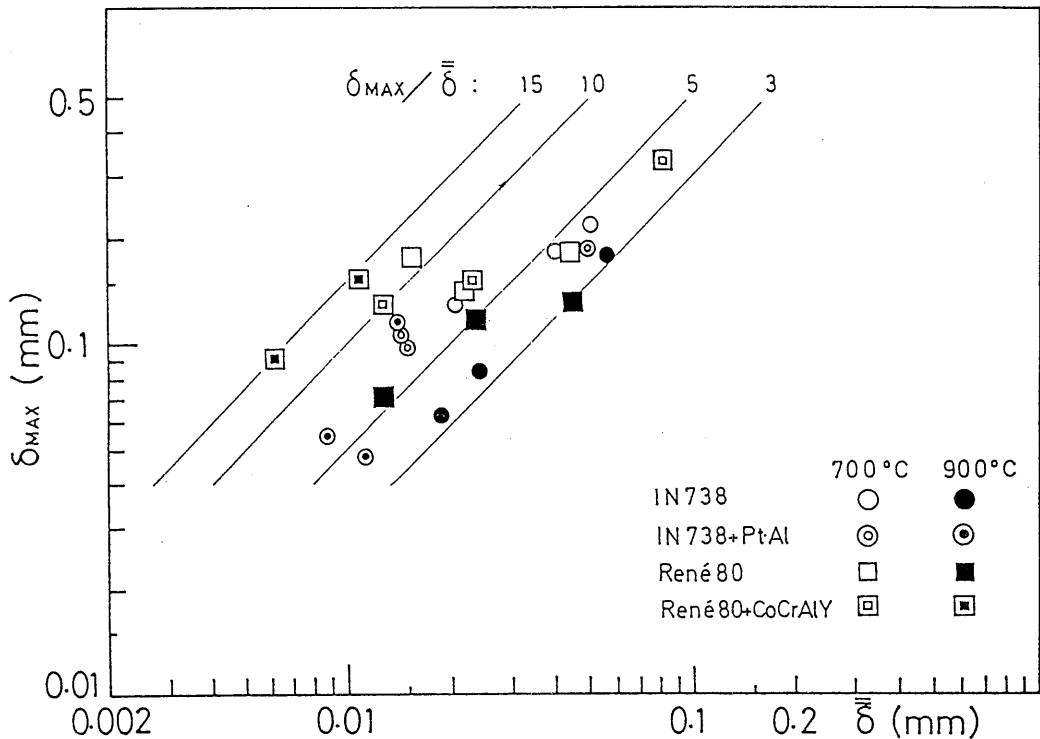


図-20 溶融塩腐食量の最大値と平均値の関係

15と幅広くなっているのは、それぞれの材料と温度によって溶融塩付着や損傷のメカニズムが異なることによるものと考えられる。すなわち、 $\delta_{MAX}$ を生ずる場所は前方岐点をさむ $\pm 10^\circ$ の範囲にほぼ限られるから、 $\delta_{MAX}/\bar{\delta}$ の大小は損傷が全周に及ぶか否か、あるいは他と比べて前方岐点が特に大きな影響を受けるか否かを表わしていることになる。

先にも述べたように溶融塩の粒状付着と表面に沿っての拡散が顕著に起こる700°CでのRené80+CoCrAlY (No.1)の $\delta_{MAX}/\bar{\delta}$ は4であり、 $\bar{\delta}$ も大きく、他の2例(No.4,5)に比べて損傷が広範囲に及んでいることがわかる。

溶融塩付着と損傷について特徴のある現象が見られた6例について15回にわたる7時間毎の前方岐点、後方岐点、側面からの表面状態と損傷断面を図-14から19に示す。

### 7.2.3 溶融塩付着量と損傷量の関係

IN738やRené80はある時間に達すると付着した溶融塩と母材が反応して金属部分が脱落して行くこと、母材は脱落しないまでも溶融塩自体一旦付着したものが飛ばされることなく付着し続けるとは考えられないこと等から付着量と損傷量の関係は単純には表現できない。しかし700°CでのIN738とRené80を除いて他はほぼ単純な付着量の増加をしめしているのここでは一つの試みとして最終付着量と損傷量との関係を図-21のように示してみた。ただし、ここで700°CでのIN738とRené80については付着量増加時の勾配を単純に15サイクルまで延長した外挿値である。

縦軸に105時間曝露後の主として溶融塩付着によるおもわれる重量増加量、横軸は最大損傷深さを示す。

## 7.3 燃焼生成物分析

### 7.3.1 溶融塩分析

本プロジェクトは曝露後燃焼生成物の各種分析が義務付けられている。

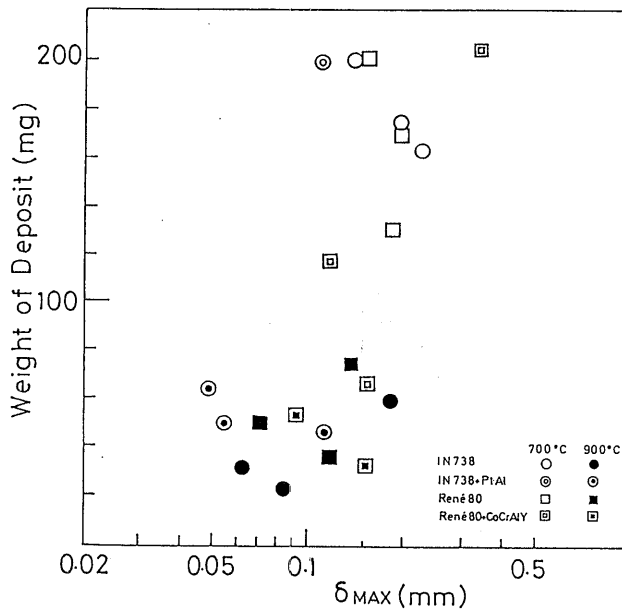


図-21 溶融塩付着量と最大損傷量の関係

指定により下記の各イオンの定量分析をアルミナ試験片上の付着物について化学分析した結果を表-10に示す。

また、当所で同物質についてX線回折による定性分析を行ったところ試料が少なく、回折パターンが完全に一致する物質は同定できなかったが可能性の高いものとして $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ のような硫化物が存在するようである。

### 7.3.2 表面生成物分析

SEM-EDAX (分析走査電子顕微鏡(エネルギー分散式X線分析装置))によりRené80の700,900°CとRC-5の700°Cの表面生成物の定性分析を行った。

試料は試験片表面にはば遊離した状態で付着しているものをナイフで軽く掻き取ったもので、母材の金属酸化物や硫化物、それに溶融塩からなっているものである。結果を図-22に示す。ここで図の右側は左側の縦軸のスケールを1/8にして表示したものである。

IN738, René80の700°Cでの生成物について当所で行ったX線回折による定性分析の結果を図-23に示す。図に見られるように両者間に殆ど差はない。ほとんどがNiOで、ほかに $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ と見なせるものがあった。そのほかの物質についてもかなり詳細な検索を行ったが分析不可能であった。

表-10 溶融塩イオン定量化学分析

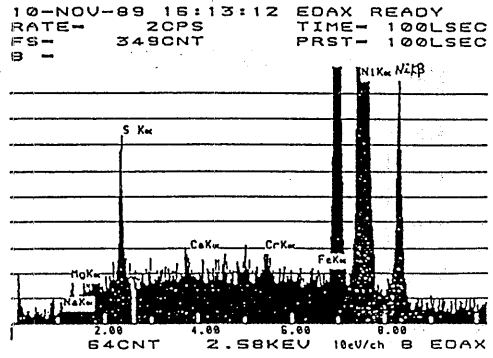
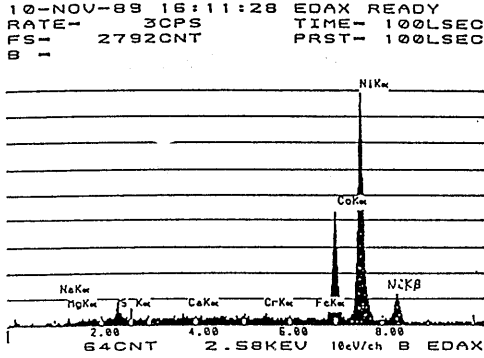
(mg/g)	Na+	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	Mg++	Ca++
700°C	84	260	1.5	19	11
900°C	55	270	1.3	35	4.7

## 8. まとめ

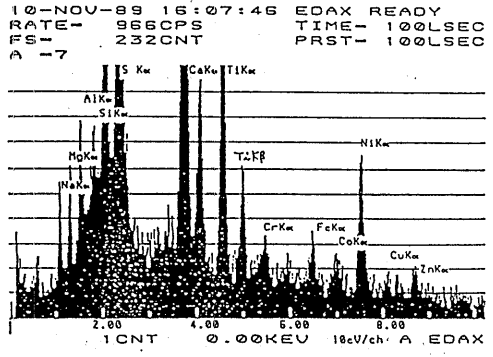
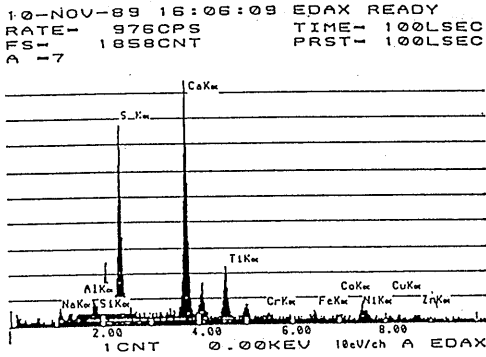
船用ガス・タービンの翼材として用いられる超合金とそれらのコーティング材を含む計4種について国際共同のラウンド・ロビン試験としてバーナーリグを用いた溶融塩付着試験を行った。

試験条件の中で、各試験片当りの全曝露時間については推奨されている500時間ではなく105時間しか実施していないが試験片保持が固定式のため前方岐点付近は回転式と異なり、常時高速燃焼ガスにさらされているところから、最大損傷量に関しては回転式、500時間の場合と同程度になったものもあった。<sup>7)</sup> 試験温度900°Cの場合はほぼ同程度であったが、700°Cでは材料によって差があり、1/2-1/4倍の損傷量しか得られていない。

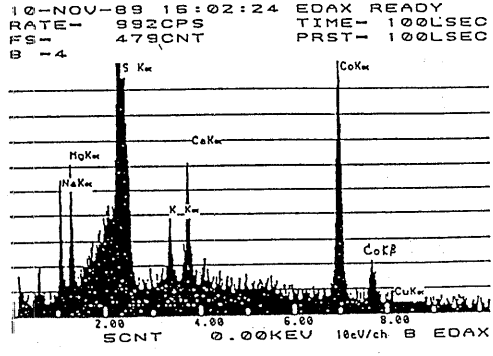
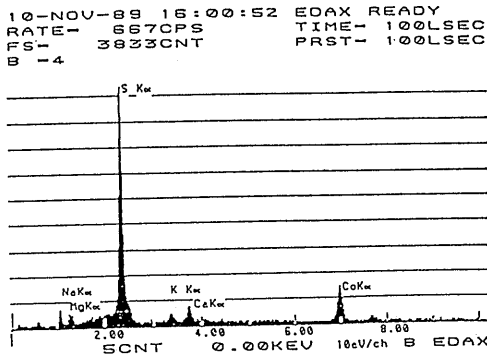
最大損傷量に及ぼす曝露方式、曝露時間、試験温度



René 80 #2 (700°C)



René 80 #3 (900°C)



René 80+CoCrAlY #5 (700°C)

图-22 SEM-EDAX分析图

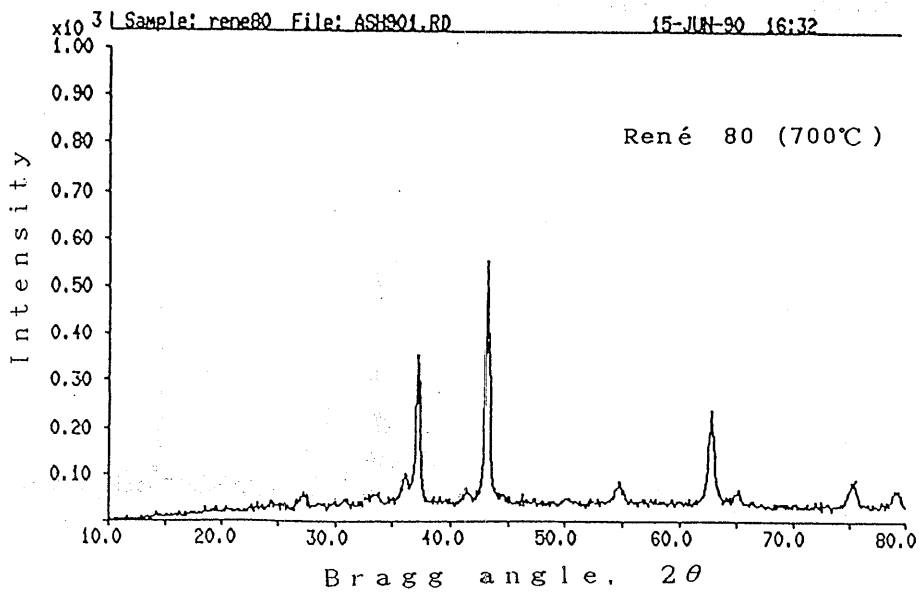
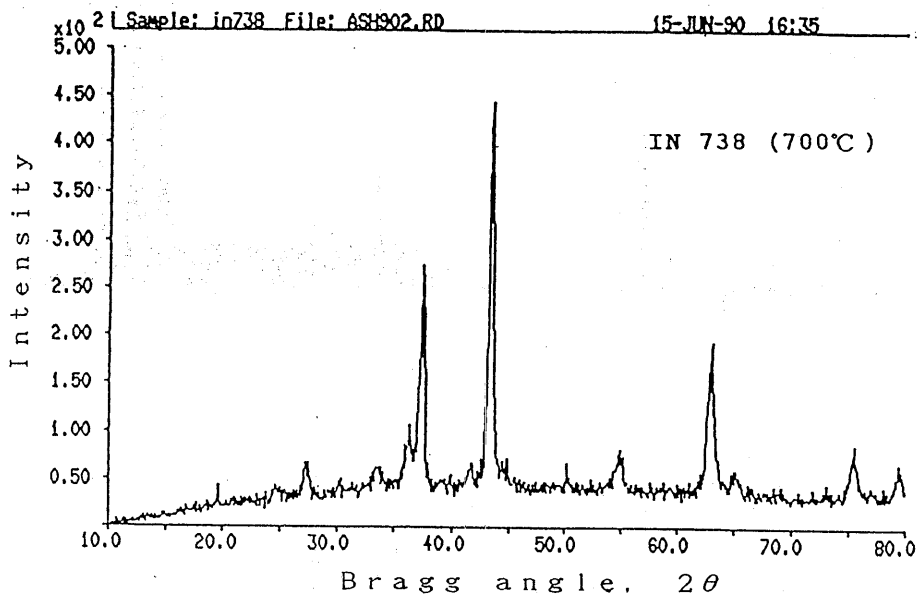


图-23 表面生成物X線回折图



の影響については、さらに詳細なデータの分析と溶融塩付着機構についての考察が必要であるが、これらについては本報告とは別に、機会を改めて報告したい。

いずれにしても課せられた最低限100時間の曝露時間は満足しており、ほぼ本プロジェクトの目的を達成することができた。

データのばらつき、特異な溶融塩付着現象、ナトリウムがどのような化合物の形態をとるかによって溶融塩付着量が異なることなど、この試験を実施する中で興味深い事実がいくつか見いだされたが、これらについての調査は今後待ちたい。

本報告は得られたデータに若干の考察を加えながら所定の方法で整理した結果をまとめたものである。

本ラウンド・ロビン試験に参加した各国のデータは英国のNPL、Cranfield工科大学においてまとめられ、溶融塩腐食試験法についての国際的な基準が数年の内に提案されることになっている。

### 参考文献

- 1) High Temperature Technology., Vol.7 No.4, Butterworth Scientific Co., (Nov.1989), pp. 171-240
- 2) ステーチキン著、浜島操訳：ジェットエンジン理論、コロナ社、(1963)、p.448
- 3) 鳥羽良明：海洋物理学 I (海洋科学基礎講座 1)、東海大学出版会、pp.212-220
- 4) 井口泉ほか：電気式デミスタの研究、日本ガスタービン学会誌、Vol.9 No.34 (1981)、p.51
- 5) 宗像、千田：亀裂を有するセラミックスの低質油燃焼ガス中での引張強度、日本機械学会論文集A、57巻533号、(1991-1)
- 6) G.J.Santaro (NASA) et al. : Deposition of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  from Salt-Seeded combustion Gases of a High Velocity Burner Rig., High Temperature Corrosion Energy System.,(1985), pp.417-434
- 7) 秋川ほか：VAMAS Report,(1990-8)、未刊行