

討14

加速酸化試験法について

— バナジウム アタック試験法に関する研究 —

東京都立大学工学部

宮川 大海

研究の目的 高温における加速酸化現象は影響する因子が複雑多岐にわたるため、試験法に関しても系統的な研究はなく、また統一した見解も十分得られていない。たとえばアメリカにおいては航空機用ガスタービンなどにおける hot corrosion のほか、大陸橋断面用重負荷ディーゼルトラックにおいては Na のほか潤滑油中に添加したアルカリ性硫酸塩による腐食が問題となっている¹⁾。前者に対しては burner test を用いる例が多いが、一部には screening test として $90\% \text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\% \text{NaCl}$ などによる全浸漬あるいは部分浸漬試験が採用されており、この加速試験に対する評価もまちまちである。後者に対しては全浸漬試験がおもいである。燃料事情の悪いわが国では周知のように、発電用ガスタービンや大形の船用ディーゼル機関などでは重油を多用するケースも多く、 S -attack のほか低価重油の燃焼灰による、いわゆるバナジウムアタックも重要な問題である。V-attack に対しては主として経済的な見地から加速試験がおもい、種々の方法が便宜的に採用されている現状である²⁾。またエンジンバルブなどの Pd -attack に対しては、おもに全浸漬試験が用いられる。このような現状にかんがみ、学振耐熱金属材料研究委員会では、20機関が参加し1989~1993年にかけて V-attack 試験法に関する共同研究を行った。この研究では一連の共通の供試材を用いて、実機試験に近い条件での燃焼試験と、各種の加速試験とを各機関が分担して行い、両者の結果の関連性を検討した。そしてこの結果に基づいて1993年に V_2O_5 - Na_2SO_4 合成灰連年高温腐食試験学振法³⁾と規定した。そこで以下に本研究のなかのその後の若干の検討結果を述べて、加速酸化試験法全般に関する問題点とさぐるための討議の参考に供したい。

研究の経過と結果 供試材はフェライト系およびオーステナイト系の耐熱鋼と耐熱合金であるが、まず SUS304, SUS316, SUS309S, S590 および Inconel X を一連のオーステナイト系合金(化学成分は後面の図表で省略する)について試験した。また一部には後述のように N155 および S816 も用いた。

燃焼試験 は3機関(5試験)が参加し、それぞれ各自の燃焼装置を用いた。燃焼装置は横型で、燃焼室と水冷につづくテストセクションが他から成っている。この試験法では試験条件を細かく統一することはできなかったが、試験条件はおおよそ以下の範囲に入っている。a) 試験片: 厚さ3mmの円形あるいは矩形 b) 温度-時間: 730°C ~ 900°C , 24~100hr c) 重油組成: V 30~80ppm, Na 10~20ppm, S 1.7~2.8% 灰分 0.01~0.02% d) 燃焼ガスの流速: 20~150 m/sec e) 脱スケール法:

おもに NaOH 40% + Na_2CO_3 60% の溶融塩中での浸漬。図1は試験結果の一例で、各供試材の腐食減量の相対的な割合を各試験毎に求めたものである。黒丸で示す平均値から明らかに、腐食減量の順位は 316-304-309S-S590-Inconel X のようになっている。

つぎに加速試験としては全浸漬試験(15機関)部分浸漬試験(3機関)、交互浸漬試験(2機関)、塗布試験(17機関)および酸消費量試験(2機関)が行われた。これらの試験では V_2O_5 85% + Na_2SO_4 15% の合成灰を使用し、酸消費量試験以外は静止大気中で行った。

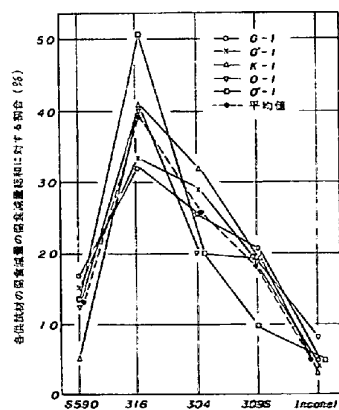


図1 燃焼試験における各供試材の腐食減量の相対的な割合。

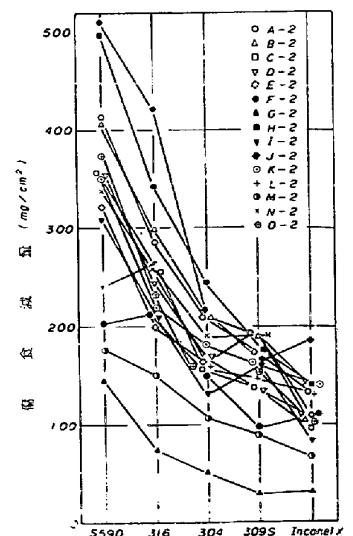


図2 全浸漬試験結果(900°C-1 hr)。

温度-時間は 900°C -3hr (全浸漬試験では一部 900°C -1hr) あるいは 800°C -20hr¹⁾、脱スケール法は燃焼試験の場合と同じである。試験は原則として同一条件で3個の試験片について行い腐食減量の平均値を求めた。全浸漬試験では直径12mm×高さ12mmの試験片を用いた。図2の結果の1例(900°C -1hr)を示す。この試験では試験片寸法、合成灰組成、温度-時間を統一したにもかかわらず、腐食減量の値が各材料毎に差が大きい。 800°C -20hrでも同様である。この原因はその後検討の結果、おもに使用する合成灰量の多少であることがわかった。各供試材の腐食減量の順位は図2からもわかるように、S590-316-304-309S-InconelX のようになっている。ただし 800°C -20hrでは上位3合金の差はわずかであった。

部分浸漬試験では直径12mm×高さ12mmの試験片が合成灰溶液中に浸漬するようにした。この試験では全浸漬試験と異なり SUS316の腐食減量が非常に多く、腐食減量は 900°C -3hr では $316 > S590 > 304 > 309S > \text{InconelX}$ 、 800°C -20hr では $316 > 304 > 309S > S590 \approx \text{InconelX}$ のようになっている。つぎに交互浸漬試験では同じ寸法の円柱状試験片を2~3sec 溶解灰中に浸漬した後15min 同炉中で加熱することを繰返した。この試験はおもに 900°C で行われたが、図3に示すような部分浸漬試験(900°C)とよく一致した結果が得られた。なお溶解灰中の浸漬時間と15min 同とした場合には全浸漬試験とよく似た腐食量順位が得られ、浸漬時間が2~3secの場合に比べて腐食量ははるかに多くなる。つぎに塗布試験ではやはり同じ組成の合成灰を $20\text{mg}/\text{cm}^2$ の割合で板状の試験片に塗布した後炉中で加熱した。合成灰の塗布方法としては合成灰をアセトンに懸濁させて塗布方法(アセトン法)と、水でうすめた水ガラスに予め試験片をぬらしておき合成灰を振りかける方法(水ガラス法)を試みた。塗布試験では各供試材の腐食減量は各材料ともよく揃っており、平均すると図4のようになる。いずれの水の温度-時間でもアセトン法の方がわずかに多い減量を与えるが、各供試材の腐食減量の傾向は両者でよく一致している。塗布試験における各供試材の腐食減量の順位は図4からわかるように、燃焼試験結果(図1)と一致しており、316-304-309S-S590-InconelX となっている。また試験片表面からの侵食深さと腐食減量の関係もよい対応を示した。なお詳細にみると、この試験では S590が InconelX に近い値を示す腐食性を示す点と、SUS304とSUS309Sとが腐食減量に差が小さい点が燃焼試験と若干趣を異にしている。酸率消費量試験は同組成の合成灰を12mm×12mmの試験片に $20\text{mg}/\text{cm}^2$ の割合で塗布して、純酸素雰囲気中で加熱し反応に消費された酸素量を測定した。図5は 900°C -3hr 試験後の酸素消費量と腐食減量の測定結果である。両者はほぼ比例関係にあり、またこの場合の腐食減量は図中黒丸で示した塗布試験の腐食減量とも大変よい対応関係にある。なお、その後研究によると上述のような酸素消費量と腐食減量とよい対応関係は合成灰組成(1/25Fe混合比0~30%)、温度-時間($700\sim 900^{\circ}\text{C}$, 3~6hr)を渡しても成立することが各供試材について認められている。酸素消費量試験は連続的に測定し得る点があり利があるが、装置の面や試験の煩雑さ、同時多数の試験片について試験できない点などが加速試験法としてはやや不利がある。

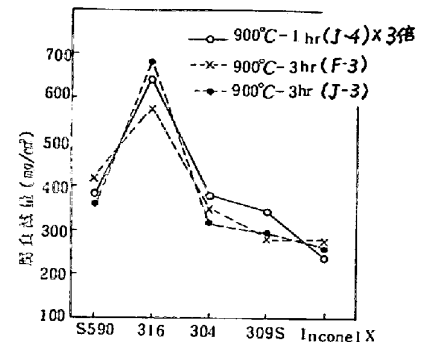


図3 交互浸漬試験結果(J-4)と部分浸漬試験結果(F-3, J-3)との比較

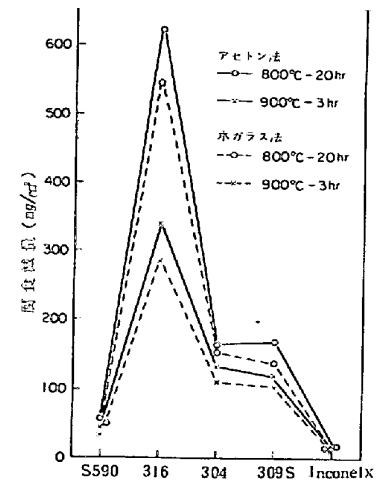


図4 塗布試験における腐食減量平均値

以上の結果をまとめ 以上の研究結果から、1) 各種の加速試験法のうち、塗布試験が燃焼試験に最も近い結果を与え、かつ手軽でデータがばらばらさが少ないため現時点では加速試験法として最もよいとされている。2) とくに注目される点は、5つの供試材のうち S590以外のものは腐食減量の順位が試験法によ

って変わらないが、S590は特異な挙動を示し、全浸漬試験ではほかのものに比べて著しく大きな腐食減量を示す反面、塩水試験や酸率消費電流試験ではInconel Xに近い良好な耐食性を示す。また部分浸漬試験や交互浸漬試験ではこれらの中間的な値を示す。一方、燃焼試験では塩水試験に比べてやや大きい値(相対的々)を示す。そこで、S590と類似した化学成分(合金元素)をもつN155とS816について全浸漬試験と塩水試験とを行う。図6はその結果で、両合金ともS590と全く同様に全浸漬試験では非常に腐食されやすいが、塩水試験では良好な耐食性を示すことがわ

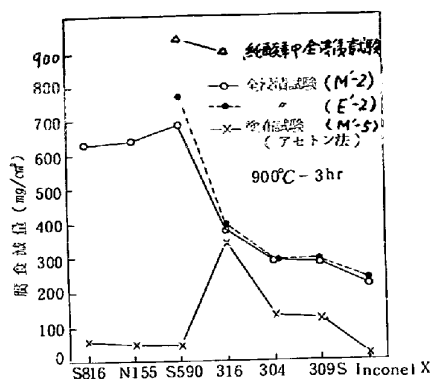


図6 全浸漬試験結果と塩水試験結果の比較

かった。このような現象の起こる原因はまだ不明であるが、各試験法、とくに全浸漬試験と塩水試験とで、試験片への酸率供給量の多さ(合成灰量の多さ)が何らかの関係をもつようと思われる。そこで、S590とSUS316について合成灰量を種々変えて純酸率中で浸漬試験を行い、酸率消費量と腐食減量を測定した。合成灰量をパラメータとして示すと、酸率消費量と腐食減量はそれぞれ両合金において同様のやや異なる直線関係を示し、図6の場合と同じ合成灰量において、純酸率中での両合金の腐食減量は大気中と比べて差がはるかに小さかった(図6△印)。

追加試験 塩水試験結果が燃焼試験結果とよい対応を示すので、つぎに塩水試験に追突をせしめ、最適試験条件を得るための追加試験を行った。すなわち、これまでと同じ供試材について以下のa)~d)の条件を追加し、さらにe)フェライト系耐熱鋼6鋼種についての試験を行った。

a) 試験温度・時間 ほかの試験条件は上述の塩水試験と同じにして700℃-100hrの試験を行った(4試行)。700℃-100hrでは全体的に腐食減量が少なく腐食減量の順位はほとんど変動はなかった。

b) 合成灰の組成 合成灰の組成のみを Na_2SO_4 の混合比で0~30%と変えた(5試行)。SUS316は700℃-3hr、800℃-20hrとも Na_2SO_4 約15%で最大の腐食減量を示した。SUS304とSUS304Sは800℃-20hrでは約15%で最高、900℃-3hrでは Na_2SO_4 が増すにつれてむしろ減少する傾向を示した。S590とInconel Xは腐食減量が少なく組成の影響はあまり顕著ではない。

c) 合成灰塗布量および線径と塗布 合成灰塗布量を20mg/cm²から10mg/cm²と変えた(3試行)。腐食量はおおむね70%程度に減少した。順位はほとんど変動はなかった。つぎに10mg/cm²の合成灰を線径に塗布して、800℃-5hr×4サイクルおよび900℃-1hr×3サイクルの試験を行った(2試行)。線径に塗布を行うのは板の場合に比べて腐食減量は2倍弱と増加し、塗布と線径の影響は塗布回数が多い800℃の場合の方が大きかった。腐食減量の順位にはあまり変化はなかった。さらに以上のa)~c)の追加試験では条件によらずSUS304と比べてSUS304Sの方が腐食量がやや多いことがまざまざとみられた。

d) 加熱雰囲気 重油燃焼灰腐食試験は従来おもに大気中に行われてきた。しかし、たとえば重油燃焼ボイラの腐食管を調査した結果によると、管表面の硫化物層下の硫化物層が存在したり浸炭現象が起こ

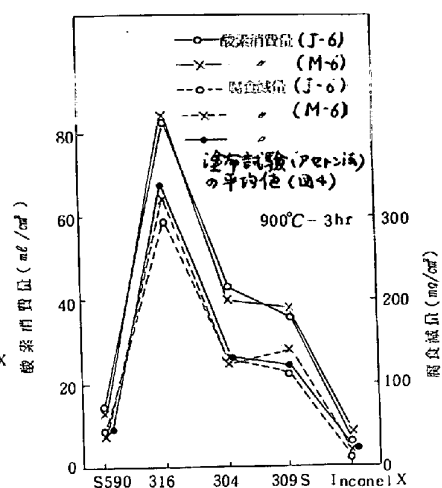


図5 酸率消費量試験結果 (J-6, M-6)

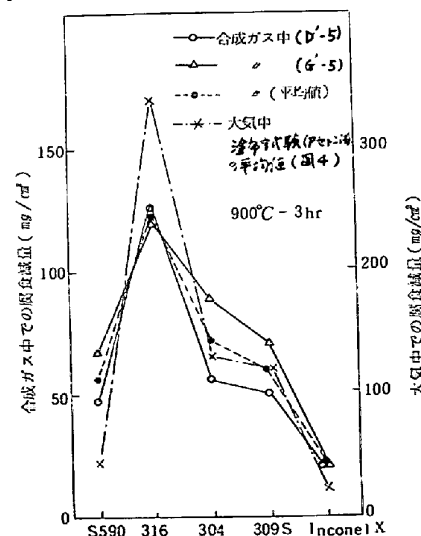


図7 塩水試験における加熱雰囲気の影響

るなど酸率の比較的低い条件下で発生しやすい反応が重要な役割を占めている。浸炭現象の発生には CO_2 の存在が重要なことも指摘されている。そこで油煙焼ガスに近い合成ガスとして $4\% \text{O}_2 + 1\% \text{SO}_2 + 11\% \text{CO}_2 + \text{bal. N}_2$ (流量 300 ml/min)を用い、この雰囲気中で浸布試験を行った。そのほかの条件は通常の浸布試験(同4)と同じで、合成灰組成は Na_2SO_4 2, 15, 30%と変えた(2種図)。図7は Na_2SO_4 15%の場合の結果で、 Na_2SO_4 30%と変えても傾向は同じであった。図7の平均値が示すように、合成ガス中での試験結果の方が真空中一炭鋼線で示した静止大気中の試験結果に比べて浸炭試験結果(図1)にさらに近いことが認められる。このように加熱雰囲気は反応の本質に関与する重要な因子であると思われるが、今回「学振法」は実用性の面から一応静止大気中を採用し、今後検討をまっこととした。

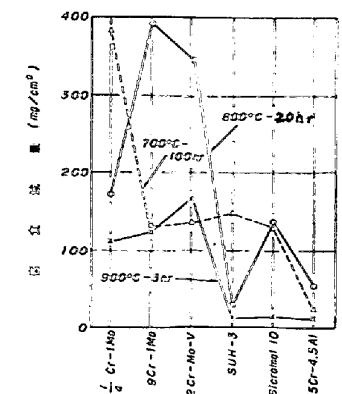


図8 浸布試験における腐食減量の平均値

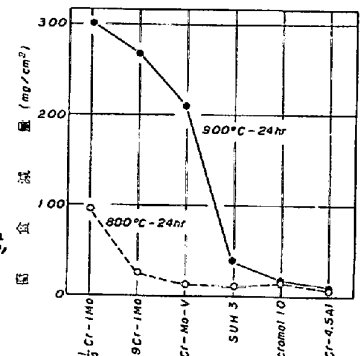


図9 浸炭試験結果(図10)

e) フェライト系耐熱鋼 2 $\frac{1}{2}$ Cr-1Mo鋼, 9Cr-1Mo鋼, 12Cr-1Mo-0.3V鋼, SUH3, Sicromal 10 (18Cr-14Al-15Si), 25Cr-4.5Al鋼の6種類のフェライト系耐熱鋼に、浸布試験(11種図)と浸炭試験(1種図)が行われた。浸布試験はオーステナイト系の場合と同じ条件、すなわち Na_2SO_4 15%, 20%のアセトン法である。図8に示した腐食減量の平均値とみると、図9の浸炭試験結果と同様にオーステナイト系の場合のような対応関係は存在しない。また、とくに $800^\circ\text{C}-20\text{hr}$, $700^\circ\text{C}-100\text{hr}$ の場合、腐食減量は各鋼種毎に大きなばらつきを示した(図10)。この原因は不明であるが、このような結果から「学振法」における対象材料は一応オーステナイト系の耐熱鋼および耐熱合金に限ることとした。

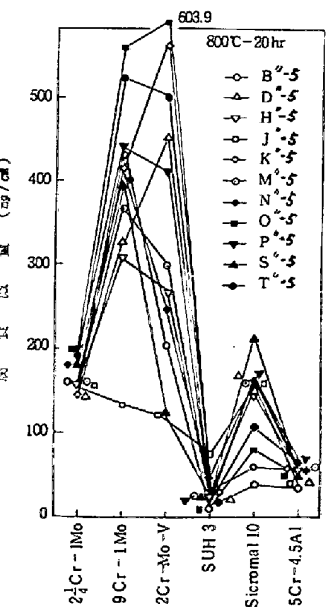


図10 $800^\circ\text{C}-20\text{hr}$ 浸布試験結果

まとめ 以上の結果に基づいて加速試験法の一定の標準化のために「学振法」が規定された。「学振法」はオーステナイト系耐熱鋼(合金)を対象とし、試験片寸法は $25 \times 15 \times (3-5) \text{ mm}$ 、合成灰組成は V_2O_5 85% + Na_2SO_4 15%、浸布量は20%、アセトン法、加熱雰囲気は静止大気中、さらに試験片の仕上方法、保持方法、脱スケール法、耐食性の評価方法(重量減少、要すれば浸食深さ等)が規定されている。しかし高温腐食現象の複雑さのため、なお検討すべき問題点も多く含んでいる。たとえば加熱雰囲気にして、試験の簡便さなどの実用上の面のみを考えると、問題の本質をおろそかにしてはならない。フェライト系耐熱鋼に関する検討も今後行っている考えである。終りに本研究に協力された各機関の御厚意に感謝いたします。

参考文献

- 宮川：耐熱鋼と表面処理 自動車技術 Vol.29 (1975), No.3, p.225~233
- 宮川, 帆足, 鶴見：学振耐熱金属材料研究委員会報告, Vol.10 (1969), No.3, p.481
- 武田, 宮川：学振耐熱金属材料研究委員会報告, Vol.11 (1970), No.1 ~ Vol.13 (1972), No.2
- V_2O_5 - Na_2SO_4 合成灰浸布高温腐食試験学振法 in 'S' 解説, 同4, Vol.14 (1973), No.3, p.253
- 宮川, 小島：同上, Vol.13 (1972), No.2, p.199
- 原田：同上, Vol.12 (1971), No.3, p.199 または原田, 阿部：第17回腐食防食討論会講演要旨集, p.193