

## 討17

加速酸化におよぼす合金元素の影響

特殊製鋼

日下邦男〇鶴見州宏

## 1. 緒言

一般に大気中酸化の場合はその金属材料の耐酸化限界温度と使用温度における寿命はほぼ推定できるが、実用的高温装置は燃焼ガスなどの雰囲気中であり、生成物および反応機構が複雑なためきわめて推定し難い。とくにV, Mo, Pbなどの低融点金属酸化物の共存下で高温に曝されると耐熱合金はaccelerated oxidationあるいはcatastrophic oxidationと呼ばれる異常酸化を起こすことがよく知られている。加速酸化について1950年代から多くの研究がなされてきたが、加速酸化におよぼす合金元素の影響にかんする研究は断片的<sup>1)~4)</sup>であり、系統的なもの<sup>5)~7)</sup>は比較的少ない。この原因は反応機構が複雑なため有力な試験方法が確立されていないこと、ならびに実用機においても反応が一様でないため実用合金の評価が一致していないことなどにあると推定される。筆者もこの点には多くの疑問を残しているが実用材料開発上必要と考え、高温腐食におよぼす合金元素の影響について二つの研究を行なってきた。<sup>8)~15)</sup>本報はガソリンエンジンにおける高温腐食の主原因であるPbO腐食、低質重油燃焼雰囲気におけるバナジウムアタック( $V_2O_5$ 腐食)を主体とし、一部は軽油燃焼雰囲気などで問題になる $Na_2SO_4-NaCl$ 腐食について筆者ら<sup>8)~16)</sup>の実験結果を中心に報告する。

## 2. 実験方法

内燃機関用バルブ鋼開発を主目的としたので20Cr-11Ni系、25Cr-20Ni系、21Cr-4Ni-9Mn系などの合金系にそれぞれ合金元素を添加した。供試材は電解鉄および合金鉄を原料として溶製した500g小鋼塊を主とし、一部は市販鋼を用いた。酸化鉛腐食試験はASM Metals Handbook(1961)を参考にし、アルミナるつぼ中にPbO 200gを溶融し、915または1000℃に30min浸漬した。バナジウムアタック試験としては $V_2O_5-Na_2SO_4$ の合成灰を用い、全浸漬法、塗布法、半浸漬法、交互浸漬加熱法、酸素消費量測定法など数種のものをを用いた。 $Na_2SO_4-NaCl$ 腐食は $Na_2SO_4, NaCl$ および $V_2O_5$ の量比を変えたashを合成し、半浸漬法を採用した。腐食試験後の脱スケール法は、(a) PbO腐食: 10%酢酸水溶液に浸漬、(b)  $V_2O_5$ 腐食: 溶融アルカリ中に電解剥離、(c)  $Na_2SO_4-NaCl$ 腐食: 水にて洗浄、とした。試験結果の評価は重量変化を主とし、断面の組織観察、X線回折、EPMAなどにより検討した。

## 3. 実験結果

## 1) PbO腐食

ガソリンの無鉛化によりPbO腐食問題は実用的には解決したと考えられやすいが、輸出車においては相変わらず腐食事故が起きており、また廃棄物焼却炉における腐食性物質として注意されはじめている。

20Cr-11Ni系におけるPbO腐食におよぼす合金元素の影響を図1に示す。

25Cr-20Ni系、21Cr-4Ni-9Mn系ならびに21Cr-13Mn系についても同様の試験

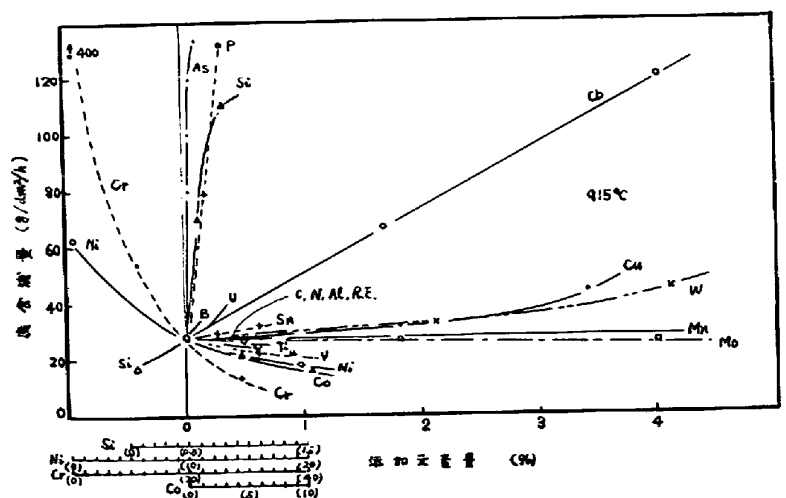


図1 20Cr-11Ni鋼のPbO耐食性に及ぼす合金元素の影響<sup>16)</sup>

を行なった結果、Cr, Ni, Mo, Mn, Coなどが有効なことで、Si, Pが有害なことはほぼ一致しているが、影響の異なる元素もある。PbO腐食における合金元素の影響として注目すべきことは、ある元素が共存すると相乗効果が生ずるか、またはその元素の影響が消失する場合がある。この一例を示すと図2、図3

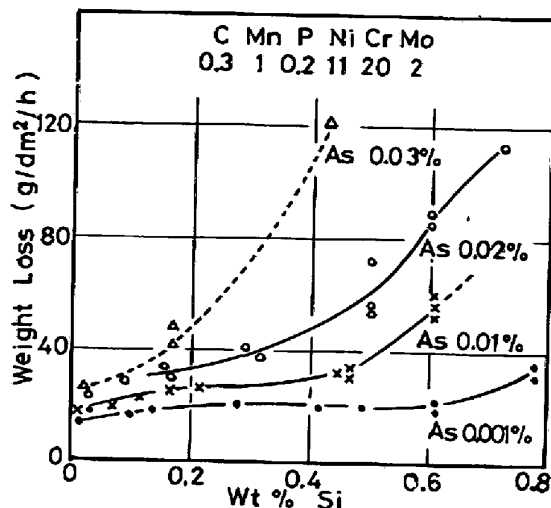


図2. 20Cr-11Ni系耐熱鋼のPbO耐食性におよぼすSi, Asの影響<sup>16)</sup>

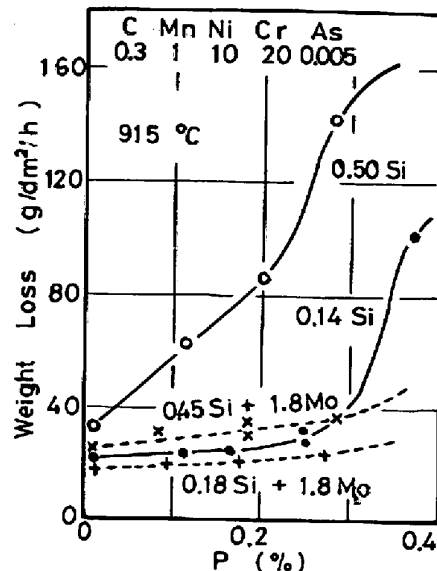


図3. 20Cr-11Ni系耐熱鋼の酸化鉛耐食性におよぼすPの影響<sup>14)</sup>

のごとくなる。SiとAs, PとSiが共存した場合は腐食は相乗的に増加し、SiとMo, PとMo, AsとMoならびにPとMnが共存する場合はそれぞれSi, P, Asなどの劣化効果がかなり消失した。このような微量元素による大きな影響はBやZrについても一部認められたが、その機構は明かではない。

## 2) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 腐食

20Cr-10Ni系ならびに25Cr-20Ni系におけるV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>腐食におよぼす合金元素の影響について実験方法を変えて調べた結果を図4および図5に示す。合金系や試験方法によって多少傾向は変わるが、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>腐食に対しもっとも有効な元素はCrであり、次にSi, Niがある。このほか有効元素としてはP, As, Al, Y, Beなどがあるが、Al, Beは試験条件により耐食性が低下した場合もあった。この腐食に対しMo, V, Cu, Nb, Wは大幅の場合有害であった。

Crはもっとも有効な元素として考えているが、13%付近ではかえって耐食性が低下する場合もある。2.4C-

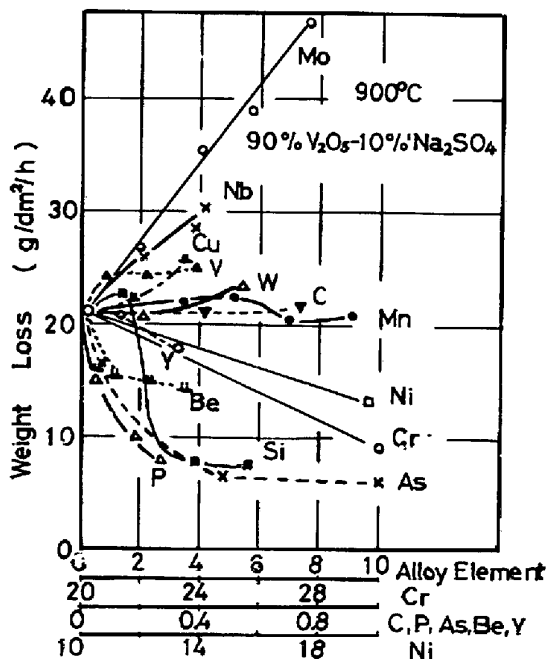


図4. 20Cr-10Ni系耐熱鋼のバナジウム・アタック耐食性におよぼす合金元素の影響<sup>8)</sup>

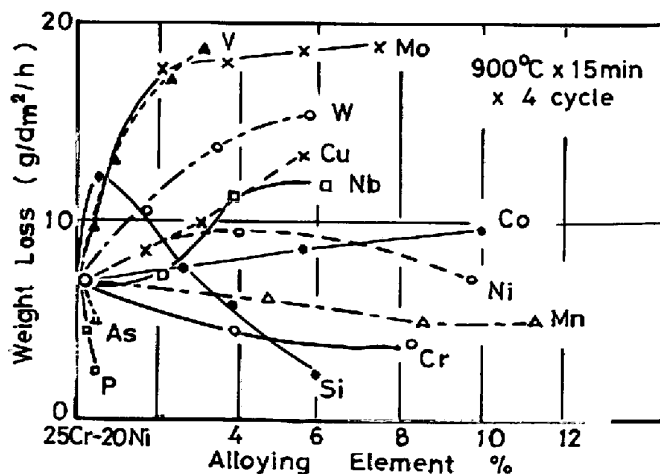


図5. 25Cr-20Ni鋼のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-10%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>腐食におよぼす合金元素の影響(交互浸漬加熱)

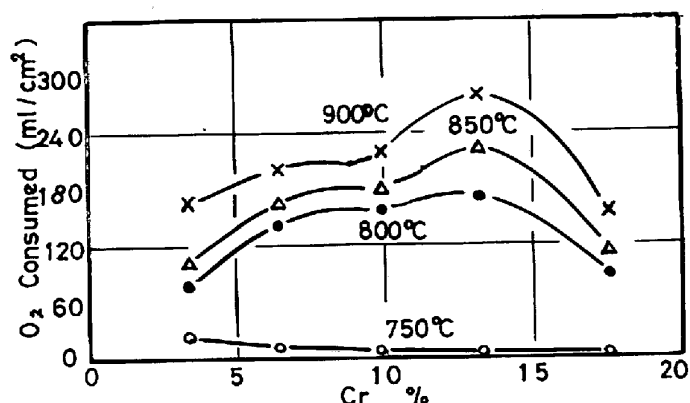


図6 2.4C-1Mo-4V鋼の耐酸化性におよぼすCrの影響(酸素消費量測定)

13Cr-4V-1Mo鋼のCr量を変化させ、純酸素中で加熱したところ図6のごとき結果が得られた。この鋼種は高Vのため大気中加熱により容易に加速酸化現象を起こすものである。750℃以下ではCr量が多いほど耐酸化性は良好であるが、800℃以上の加速酸化が生じた場合はいずれも13%Cr附近がもっとも酸化量が多い。Siについても20Cr-10Ni系ならびに25Cr-20Ni系とも1%附近ではむしろ耐食性を害し、また20Cr-10Ni-4Si鋼は800℃以上ではSi無添加のものより耐食性があるが、700℃では耐食性が低い現象が見い出されている。この現象にかんし、表面の酸化物を検討したところ、 $V_2O_5$  腐食後の酸化物は700℃においては $Fe_2O_3$ が主体であるのに比し、800℃以上では $Cr_2O_3$ が界面に生じており、さらに $SiO_2$ らしきものも検出された。

図7は数種の鋼にPを添加した場合の $V_2O_5$ - $Na_2SO_4$ 耐食性を示したものである。いずれの合金系においてもPは耐食性を向上させている。この現象はAsについてもほとんど同様の傾向があった。<sup>13)</sup>

### 3) $Na_2SO_4$ - $NaCl$ - $V_2O_5$ 腐食

重油燃焼灰の $V_2O_5$ - $Na_2SO_4$ 系腐食に対し、軽油を使用する場合に問題になる $Na_2SO_4$ - $NaCl$ 系の高温腐食がある。実用条件ではこれらが混合して起こることが予想されるので試みに $V_2O_5$ - $Na_2SO_4$ - $NaCl$ の三元系の腐食力をしらべた。SUH 31における一例を図8に示す。腐食性の強い組成は大別して $V_2O_5 + 10 \sim 40\% (Na_2SO_4 + NaCl)$ と $Na_2SO_4 + 0.5 \sim 70\% NaCl$ であり、前者は腐食性の組成

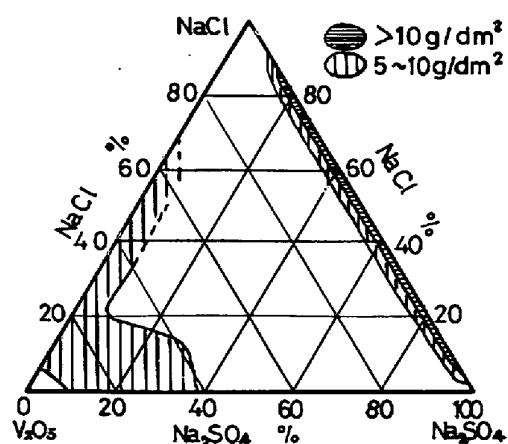


図8 SUH 31における腐食組成領域(800℃)<sup>11)</sup>

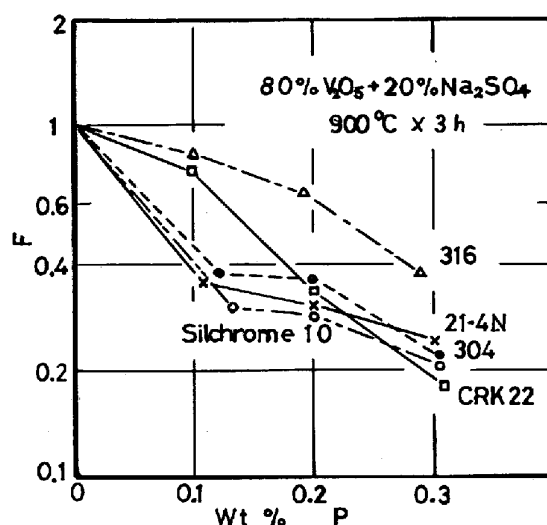


図7 数種の鋼種の $V_2O_5$ -20% $Na_2SO_4$ 耐食性におよぼすPの影響(塗布法)<sup>12)</sup>

範囲が広いが、後者はきわめて狭い。 $Na_2SO_4$ に対する $NaCl$ の影響は微量でもきわめて大きく、750℃以上では強い腐食力を示す。ただしこの反応は $V_2O_5$ が共存すると腐食力はいちじるしく低下し、還元性雰囲気で起こることを示唆している。

### 4. 考 察

加速酸化の機構については多くの研究がなされ、幾つかの因子が明確にされているが<sup>17)</sup>、対象としている腐食は必ずしも同一ではなく、理論的には未だ十分には確立されていない。PbO,  $V_2O_5$ ,  $Na_2SO_4$  など単独で存在する場合と、 $PbSO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $NaCl$  などが共存した場合、灰分の種類と量、腐食生成物の種類と量、さらに温度によってもそれぞれ反応機

構に差異があるものと思われる。したがって加速酸化におよぼす合金元素の影響が合金系や第三元素の共存によって微妙に変化することは、これらが複合的に作用するためと推定される。これらについて若干の見解を述べるが本文では割愛する。

## 5. 結 言

合成灰加速試験による実験結果ならびに実用試験結果から加速酸化におよぼす合金元素の影響を一般的な見地から整理すると以下のようになる。

| 腐食性物質                                                            | 元素の影響 | きわめて有効 | 有 効                      | 効果小            | 有 害                     | きわめて有害    |
|------------------------------------------------------------------|-------|--------|--------------------------|----------------|-------------------------|-----------|
| PbO系                                                             |       | Cr, Ni | Mn, Co, Mo               | C, N, Ti, V, B | Fe, Al, Cu, W, Nb       | Si, P, As |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 系 |       | Cr,    | Si, Ni, P, As, Al, Y, Be | C, Ti, Mn      | Fe, Cu, W, Co, B, Nb    | Mo, V     |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -NaCl系                           |       | Cr,    | Al, Cu, Ti, Co           | Fe             | Si, Mn, C, Be, W, Mo, P | Ni,       |

しかし、合金元素の影響は零相負、合金系、共存元素などによって複雑に変化することもあり、現状では実用合金の耐高温腐食性を確実に推定するところまでには至っていない。有力な試験方法の確立とともにさらに実験事実を積み重ねる必要があると思われる。

## 文 献

- 1) M.J. Tauschek and C.H. Allen : Auto Ind., 1 (1955) 52
- 2) G.T. Harris, H.C. Child and J. A. Kerr : J. Iron Steel Inst., 179 (1955) 241
- 3) E. Fitzer and J. Schwab : Corrosion 12 (1956) 459
- 4) W.J. Greenert : Corrosion 18 (1962) 57, 91, 95
- 5) H. Lewis and R.A. Smith : First Inter. Cong. of Metallic Corrosion (1961) Butterworths (1962) 202
- 6) P. I. Fontaine and E. G. Richards : ASTM STP 421 (1967) 246
- 7) P. Hoch : Werkstoff und Korrosion 21 (1970) 630
- 8) 日下, 鶴見 : 日本金属学会誌 33 (1969) 380
- 9) 日下, 鶴見, 下尾 : 鉄と鋼 54 (1968) 661
- 10) 日下, 鶴見, 生嶋 : 日本金属学会才匠総合分科主催 自動車用バルブ鋼シンポジウム (1970, 2)
- 11) 日下, 鶴見 : 鉄と鋼 57 (1971) 614
- 12) 日下, 石川, 鶴見 : 日本鉄鋼協会才 83 回講演大会 (1972, 4)
- 13) 日下, 石川, 鶴見, 弘中 : 日本鉄鋼協会才 85 回講演大会 (1973, 4)
- 14) 日下, 生嶋 : 日本金属学会誌 30 (1966) 226
- 15) 日下, 生嶋 : 日本金属学会誌 32 (1968) 50
- 16) 日下, 山崎, 生嶋 : 耐熱金属材料研究 学振才 123 委員会 研究報告 8 (1967) No. 3 573
- 17) 宮川, 帆足, 鶴見 : 耐熱金属材料研究 学振才 123 委員会 研究報告 10 (1969) No. 3 481