

耐磨耗性を有つており、又阪神電鉄では実用に供して優秀な成績をあげている。

(2) 制動試験によつて制動開始速度と制動距離との関係を求めたが之では両鑄鐵の制動効果の相違を知ることは出来なかつた。

(3) 更に感度の高い加速度計等から制輪子外輪間の摩擦係数を求めたが球状黒鉛鑄鐵制輪子では高速に於いて

比較的摩擦係数の大きいことが認められた。之は今後車輛が高速化して行くことを考えればすぐれた性質を有しているものと言える。

終りに球状黒鉛鑄鐵制輪子作製に協力された大阪府立工業奨励館金屬第一課の徳橋、喜多の両兄に深謝し、又本研究の費用の一部は文部省科学試験研究費によるものであることを附記する。(昭和 28 年 10 月寄稿)

耐熱鋼の高温酸化に関する研究 (I)

(バナジウム腐蝕に関する研究)

(昭和 27 年 11 月本会講演大会にて講演)

芥 川 武*・藤 田 利 夫*

STUDY ON HIGH TEMPERATURE OXIDATION OF HEAT RESISTING STEELS (I)

Takeshi Akutagawa, Dr. Eng. and Toshio Fujita

Synopsis:

Burning of heavy oil in gas turbines raises some special problems. Especially, "vanadium attack" is a problem of importance. This report discussed the fundamental experiment concerning vanadium attack and some methods which were being considered for preventing them.

The presence of a small quantity of the vanadium pentoxide or artificial ash, 2mg (5mg) on specimens (15×20×1mm), was sufficient to increase the loss of metal from tenfold to fiftyfold in 100 hours.

It was found that this attack was accelerated with increasing quantity of vanadium pentoxide or artificial ash. Especially, Timken 16-25-6 alloy was attacked at 800~850°C very severely.

It was presumed that when this alloy with 6 pct. molybdenum content was oxidized, molybdenum trioxide appeared on its surface, and because molybdenum trioxide as well as vanadium pentoxide which had the very low melting point, fused together with the oxide film, the protecting action of the film was destroyed. In addition, molybdenum trioxide and vanadium pentoxide were the catalyser of oxidizing reactions, and thus the oxidation of the alloy was remarkably promoted.

The protection of vanadium attack would be needed either to render V_2O_5 inert (CaO, MgO etc.) or to provide some new kind of protective layer (ceramic coating etc.) over the materials.

It was found that when vanadium pentoxide was mixed with MgO or CaO, the oxidizing reaction of materials was impeded at about 700°C~800°C, and the materials which had been given ceramic coating showed very excellent results for vanadium attack at 800°C~900°C.

I. 緒 言

最近耐熱鋼が急速に発達した為ガスタービンが使用される様になつて来た。此のガスタービンの燃料として、

重油を使用する場合、この重油中に存在する灰分中の V_2O_5 に依つて、タービン翼、その他が急速に腐蝕する

* 東京大學工學部教授工博、同冶金學教室

現象をバナジウム腐蝕 (vanadium Attack) と呼んでいる。

此のバナジウム腐蝕の実験を行うには、実際灰分中に V_2O_5 を含む重油を燃燃させて、耐熱鋼の腐蝕を調べるべきであるが、本報告では、その基礎的実験として電気炉内に於ける空气中酸化が V_2O_5 の存在に依つて如何なる影響を受けるか、又これを防止するには、如何にすれば良いかを調べた。

II. 耐熱鋼のバナジウム腐蝕

1. 試料

試料の種類としては、13Cr, 18Cr, 25Cr, 18-8 不銹鋼 (Mo 0.2%, 1.9%, 2.7%) 及び最近の代表的耐熱材料 (19-9 DL, Timken 16-25-6, LCN-155, WH 42 B) を選んだ。

これらの化学成分は第1表, 第2表の如くである。

第 1 表

成分 種類	C	Ni	Cr	Mo
13 Cr	0.08	0.18	12.15	—
18 Cr	0.08	0.21	17.75	—
25 Cr	0.09	0.72	23.08	1.80
18-8(0.2)	0.08	8.50	18.20	0.20
(1.9)	0.07	10.37	17.13	1.92
(2.7)	0.08	11.02	18.11	2.72
16-25-6	0.10	24.82	16.00	5.89

第 2 表

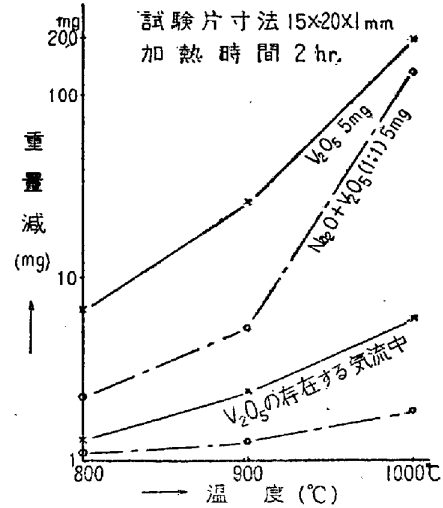
成分 種類	C	Cr	Ni	Co	Mo	W	N	その他
19-9DL	0.31	19.95	10.14	—	1.38	1.16	0.19	V 0.90
16-25-6	0.15	16.48	25.60	—	6.33	—	0.027	—
LCN-155	0.14	21.17	22.90	20.88	3.09	3.07	0.17	— Ti
WH42B	0.09	19.05	43.38	25.16	—	—	0.0088	1.82

2. 試験方法

試験片を所定の寸法 (20×15×1mm, 或いは 20×30×1mm) にグラインダーにて仕上げ、これをエメリ紙 05 まで研磨し、エーテルで十分洗い、 V_2O_5 又は合成灰分 (V_2O_5 70%, Na_2SO_4 20%, Ni 0.5, % Fe_2O_3 5%) をアセトンにて、2~5mg 試験片の表面に一樣に塗布しこれを磁性ポートにのせて、600~1000°C に加熱された電気炉に挿入して、5~100hr 連続加熱を行い、加熱後、表面のスケールを除いて、試験片の重量減を測定する。

3. 実験結果

(i) ガスタービンを運転中、タービン翼その他がバナジウム腐蝕を受ける場合、気体の V_2O_5 によつて腐蝕されるか或は V_2O_5 が耐熱鋼の表面に附着して腐蝕されるかを実験し、その結果を第1図に示す。



第1圖 18-8 不銹鋼の V_2O_5 及び $V_2O_5+Na_2O$ (1:1) による腐蝕

即ち 18-8 不銹鋼の表面に V_2O_5 [或は $Na_2O+V_2O_5$ (1:1)] を 5mg 塗布して加熱した場合と、試料と直接ふれることなく磁性ポートにいた V_2O_5 [或は $Na_2O+V_2O_5$ (1:1)] を同一電気炉内に置き、 V_2O_5 を含む空气中で加熱した場合との比較を示している。

試験温度は 800°C, 900°C, 1000°C の比較的高温度を採用した。加熱時間は 2hr である。

この実験によると V_2O_5 或いは $Na_2O+V_2O_5$ (1:1) が表面に附着した場合に腐蝕が急速に行われる。この事はバナジウム腐蝕が V_2O_5 を含んだ空気によるよりも、表面に附着した V_2O_5 による事を示している。

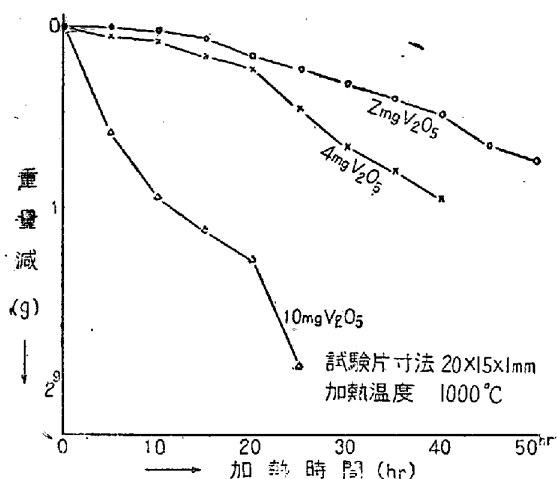
従つて以下本報告に述べる実験は V_2O_5 を試験片の表面に塗布した場合のみである。

一方この実験から V_2O_5 を塗布した場合が $Na_2O+V_2O_5$ (1:1) を塗布した場合より腐蝕がいちじるしいが、これは $Na_2O+V_2O_5$ (1:1) 5mg 中に V_2O_5 が 2.5mg しか存在しない為と考えられる。又 V_2O_5 の融点は 660°C であり、 $Na_2O+V_2O_5$ (1:1) の融点は 630°C であるから表面塗布物の融点が低い事のみが必ずしも酸化腐蝕を促進するものとは考えられぬ。

(ii) 試料の表面に塗布する V_2O_5 の量の影響について

実験した結果は第2図に示した様になる。

これは試験片の表面に V_2O_5 を 2mg (0.33mg/cm²) 4mg (0.66mg/cm²), 10mg (1.66mg/cm²) づつ塗布



第2圖 18-8 不銹鋼の V_2O_5 (2mg, 4mg, 10mg) による腐蝕

して、1000°C に 5hr 加熱後スケールを除去し、重量減を測定したもので毎回同じ様に V_2O_5 を塗布して 10 回 (50hr) 繰返し加熱を行った。

これによると 1mg/cm² 以上 V_2O_5 を塗布した場合は試料が短時間で異常の酸化腐蝕が起つて、全部酸化物になる為塗布する V_2O_5 は 1mg/cm² 以下である事が必要である。

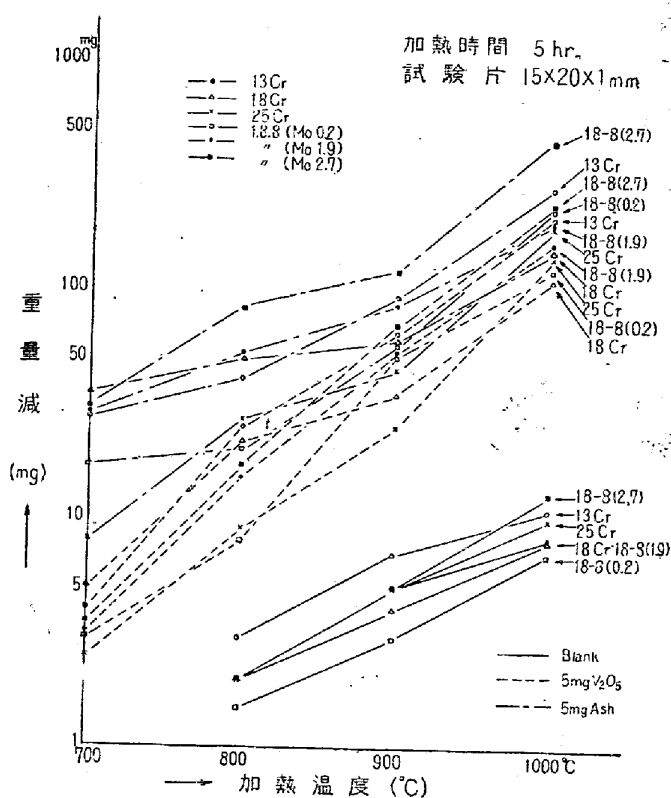
(iii) 第1表の各種耐熱鋼 [13Cr, 18Cr, 25Cr, 18-8 不銹鋼(Mo 0.2%, 1.9%, 2.7%) Timken 16-25-6] のバナジウム腐蝕、及び合成灰分腐蝕 (Ash-Attack) を行った結果を第 3-1 図、第 3-2 図、第 3-3 図、第 3-4 図、第 3-5 図に示す。

これは耐熱鋼の表面に V_2O_5 単味、或は合成灰分を 2mg 或いは 5mg 塗布し、これを電気炉で 600~1000°C に於て 5hr, 25hr, 100hr 連続加熱を行った。電気炉は 2~3° 傾斜させて絶えず一定量の空気が炉内を流れる様にした。加熱後スケールを除去して重量減を測定した。

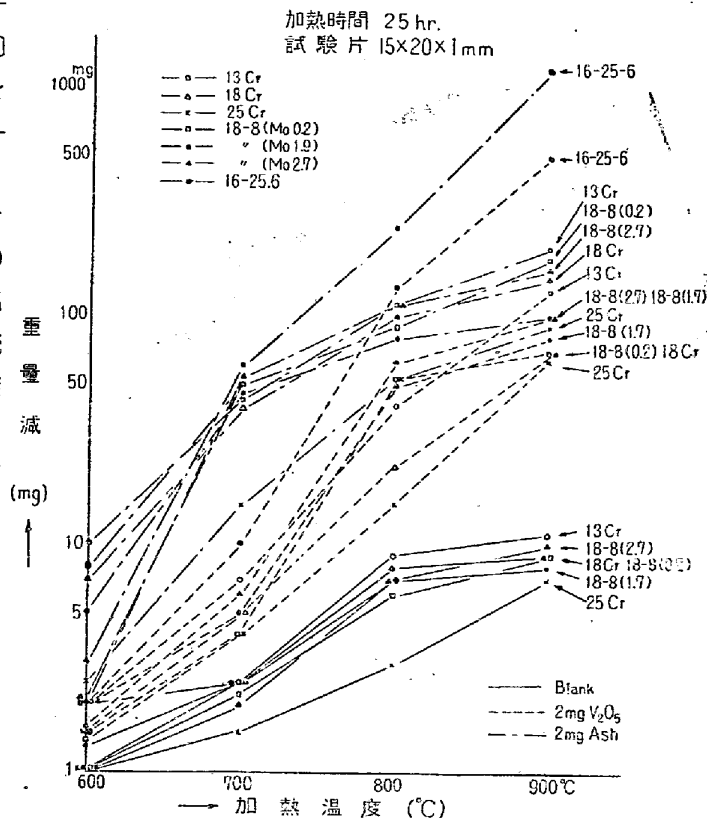
第 3-1 図は 5hr 加熱、第 3-2 図、第 3-3 図は 25hr 加熱、第 3-4 図、第 3-5 図は 100hr 加熱したものである。

これによると V_2O_5 単味の場合に比較して、合成灰分を塗布した場合の方が激しく、700°C ですでに腐蝕が顕著になつてくる。バナジウム腐蝕或は合成灰分腐蝕は空気中の酸化より 10~50 倍酸化腐蝕が急速に行われる事を示して居る。

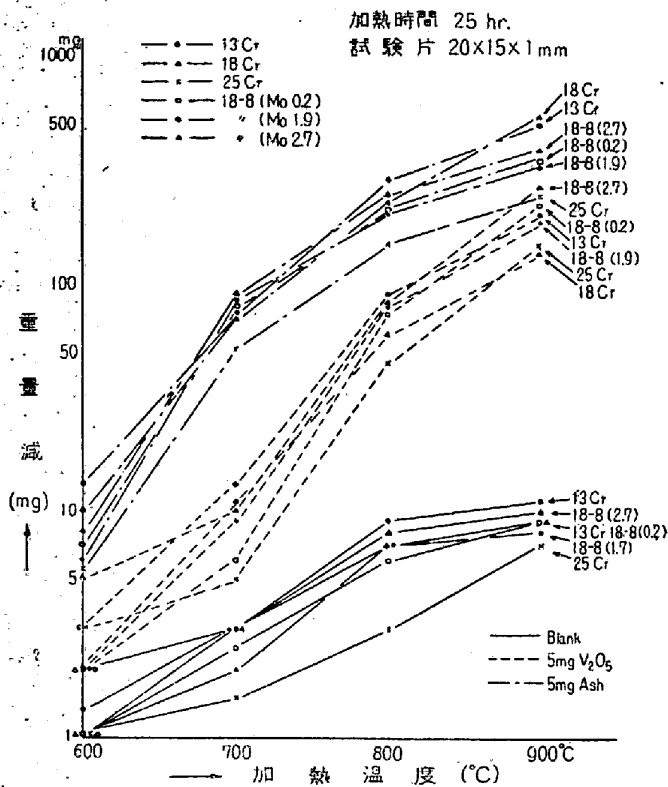
特に注目すべき点は Timken 16-25-6 が 18-8 Mo 鋼 (Mo 2.7%) より 800°C~850°C で酸化腐蝕が大きいがしかし 600°C に於いては Timken 16-25-6 が V_2O_5 或は合成灰分に対しても殆んど影響を受けない点である。



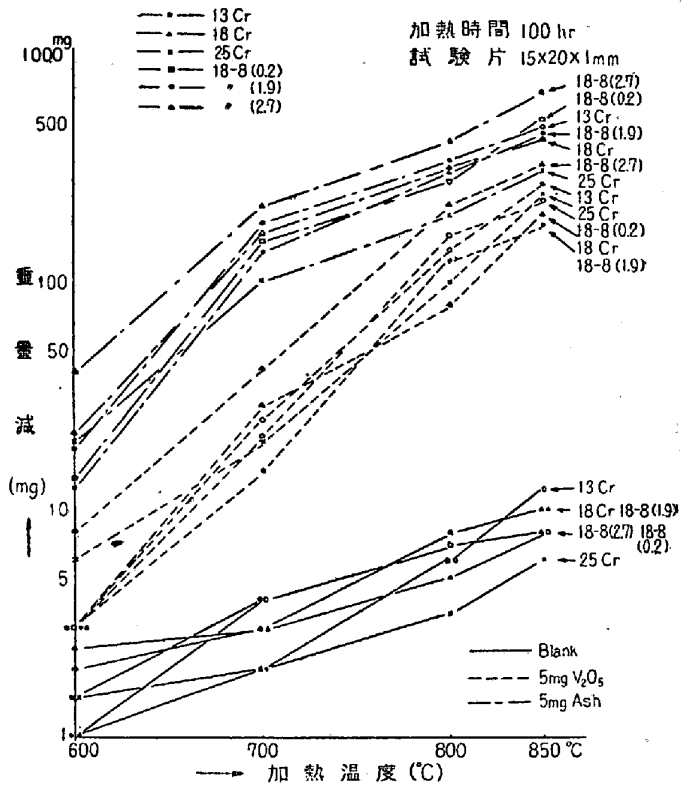
第 3-1 図 各種耐熱鋼の V-Attack 及び Ash-Attack



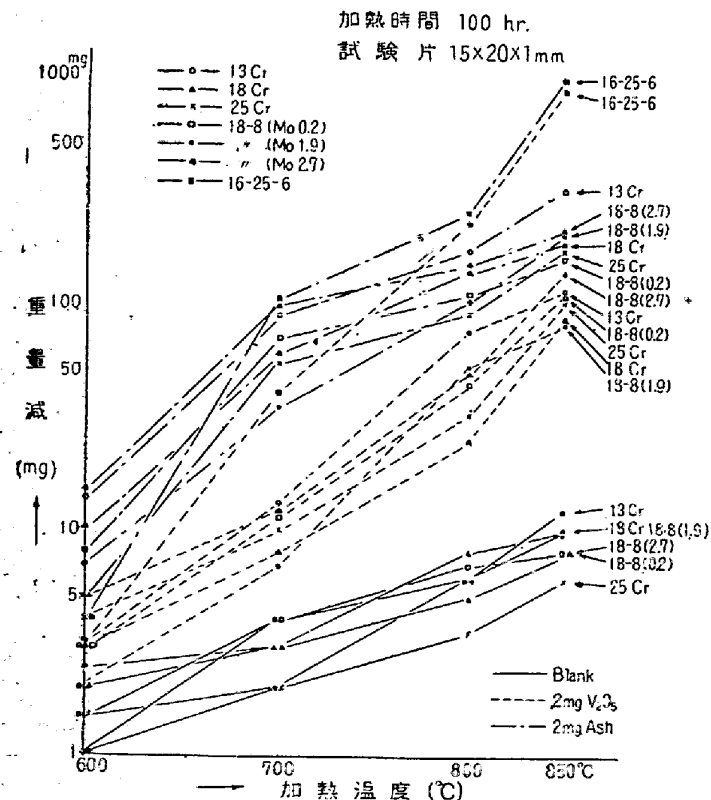
第 3-2 図 各種耐熱鋼の V-Attack 及 Ash-Attack
(註) 第 3-2 圖中左上記號 — — 16-25.6 とあるは — — 16-25-6 の誤り



第3-3圖 各種耐熱鋼の V-Attack 及び Ash-Attack

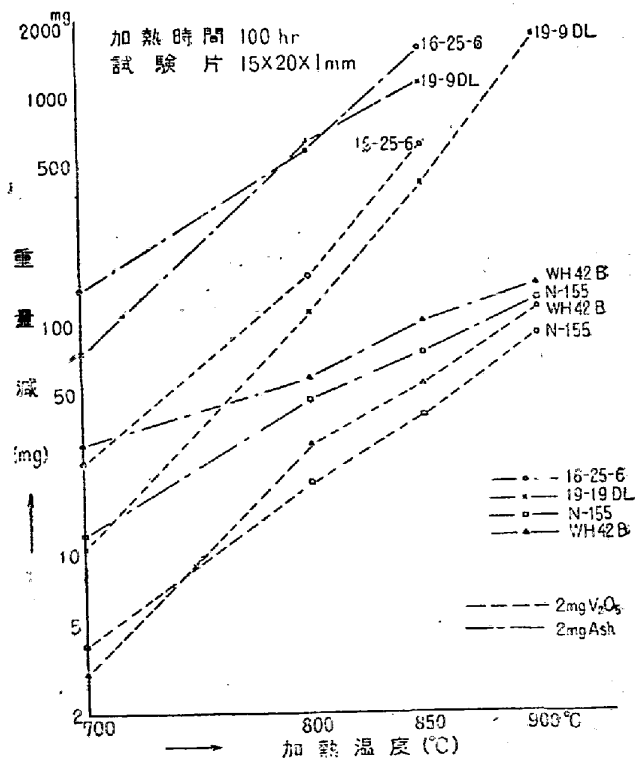


第3-5圖 各種耐熱鋼の V-Attack 及び Ash-Attack



第3-4圖 各種耐熱鋼の V-Attack 及び Ash-Attack

一方 Timken 16-25-6 の空気中での酸化は 850°C ~ 900°C 附近から激しくなる。これは Timken 16-25-6 が高温に加熱される場合、表面に出来た Cr₂O₃ の緻



第4圖 各種耐熱合金の V-Attack 及び Ash-Attack

密な酸化被膜が Mo の酸化により出来る MoO₃ の熔融点 (790~795°C) の低い事及び MoO₃ の蒸気圧が高い事により破壊される為、酸化が急速に連進されるものと考えられる。

(iv) 最近の代表的な耐熱材料 (第2表に掲げた) に対してバナジウム腐蝕或いは合成灰分腐蝕の実験を行い、第4図の如き結果を得た。

これによると、19-9 DL (Cb の代りに V を添加したもの)、Timken 16-25-6 (N のないもの) は LCN-155 WH42B より酸化が急速に行われる。

19-9DL が Timken 16-25-6 の如く酸化腐蝕が大きいのは、Cb の代りとして添加した Mo, V が影響しているものと考えられる。従つて標準成分の 19-9DL については別に実験を行わねばならない。Timken 16-25-6 は勿論 6% Mo が存在するため 850~900°C ではバナジウム腐蝕により急速に酸化腐蝕される。

LCN-155 は $Mo+W=6\%$ 程度存在するにもかかわらず良い性質を示している。WH42B は期待した程良い性質を示さない。

以上の結果から見て耐熱鋼の高温での機械的性質を改善する為に加えた Mo, V はいづれも空气中に於ける高温酸化、バナジウム腐蝕、合成灰分腐蝕に対し悪い影響を及ぼしている。

(v) 顕微鏡組織

写真 1, 2, 3 は Timken 16-25-6 の空气中に於ける高温酸化、バナジウム腐蝕及び合成灰分腐蝕後の顕微鏡組織を示す。

写真 1 は空气中で 850°C 100hr に連続加熱を行つた場合の表面組織であるが表面は加熱前と殆んど変化がない。

写真 2 は 850°C で 100hr バナジウム腐蝕 ($0.33\text{mg V}_2\text{O}_5/\text{cm}^2$) を行つた後の表面組織で、この場合表面附近の地金が浮きあがり、表面には炭化物 (詳細は第2報に発表するが表面の炭素含有量は地金のそれよりいちじるしく多い。) らしき析出物が見られる。写真 3 は 850°C で 100hr 合成灰分腐蝕 ($0.33\text{mg 灰分}/\text{cm}^2$) を行つた後の表面組織で、この場合はスケールと地金との間に炭化物らしき析出物が集つた中間層が存在している。写真 2, 3 から表面の腐蝕が写真 1 に比較して非常に激しい事がうかがえる。

4. 考 察

以上の諸実験よりバナジウム腐蝕を考察すると、重油中に存在する V_2O_5 がタービン翼その他に附着した場合 V_2O_5 の融点は 660°C (熱分析にて測定、詳細は第2報にて発表) である為これ以上の温度で運転される場合 V_2O_5 は熔融する。勿論耐熱鋼が酸化して生ずるスケールの成分である Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , NiO 等が加わつた場合、熔融点も上昇するが特に重油中に Na_2O

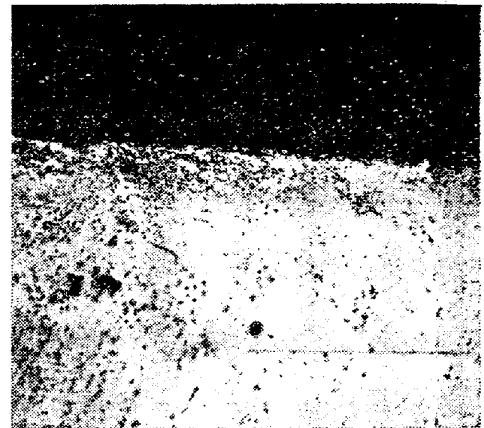


写真 1 空气中酸化 (850°C) ×400 (2/3 縮寫)

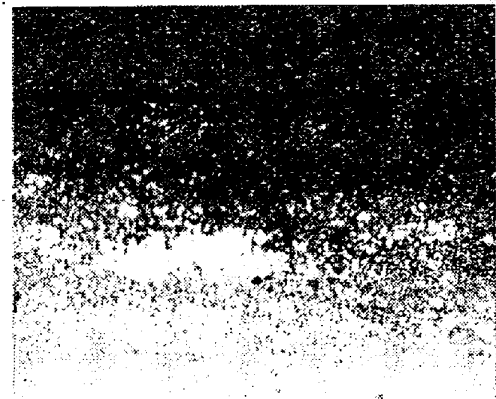


写真 2 バナジウム腐蝕 (850°C) ×400 (2/3 縮寫)

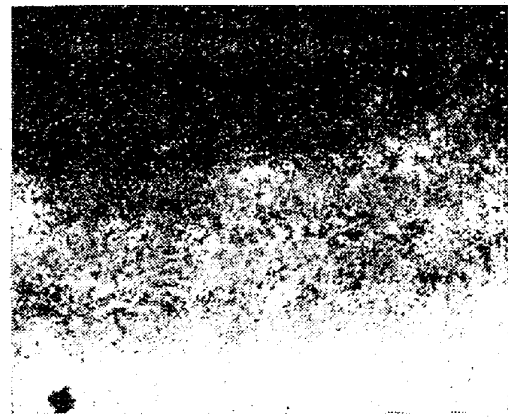


写真 3 合成灰分腐蝕 (850°C) ×150 (2/3 縮寫)

[腐蝕液、王水(70%) + 過酸化水素水(5%) + グリセリン(25%)]

SO_3 等が存在すればガスタービンの使用温度 650~750°C 附近でスケールを熔融させる可能性がある。

従つて高級耐熱鋼の表面にたとえ緻密な Cr_2O_3 の酸化被膜が出来ても V_2O_5 或いは合成灰分はこのスケールを熔融させ耐酸化性を全く破壊する。一方 V_2O_5 は酸化触媒作用が大で、酸化をいちじるしく促進するものである。

本実験に於いて合成灰分腐蝕がバナジウム腐蝕より酸化腐蝕が激しいのは合成灰分中に含まれる Na_2SO_4 の影

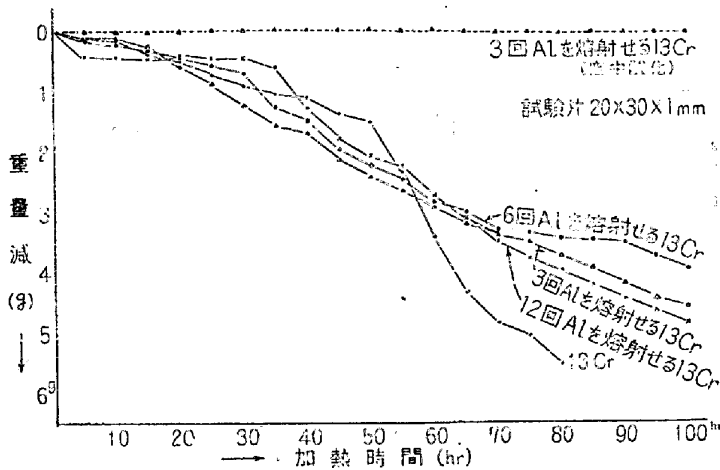
響と考えられる。そこで Na_2SO_4 のみを塗布した場合の酸化試験を行った場合は殆んど酸化腐蝕されない点から考えて、これは V_2O_5 が存在する事により酸化腐蝕をいちじるしく促進するものである事がわかる。

III. バナヂウム腐蝕の防止法及びセラミックコーティング

以上の如くバナヂウム腐蝕は耐熱鋼の酸化腐蝕を促進するものである為、これ等つ防止方法として次の実験を行った。

1. 13Cr に Al を熔射したものは空气中で 1000°C 1200°C に加熱しても酸化は殆んど進行しなかつた為、これにバナヂウム腐蝕を行った。

この場合は V_2O_5 を試験片 ($20 \times 30 \times 1\text{mm}$) に 5mg 塗布し 1000°C に加熱された電気炉に 5hr 加熱して水冷後スケールを除去し、その減量を測定する。これを20回(100hr) 繰返したが、Al を熔射したものと、しないものとは大差がなく、多少 Al を熔射したものが良い事を第5図に示す。

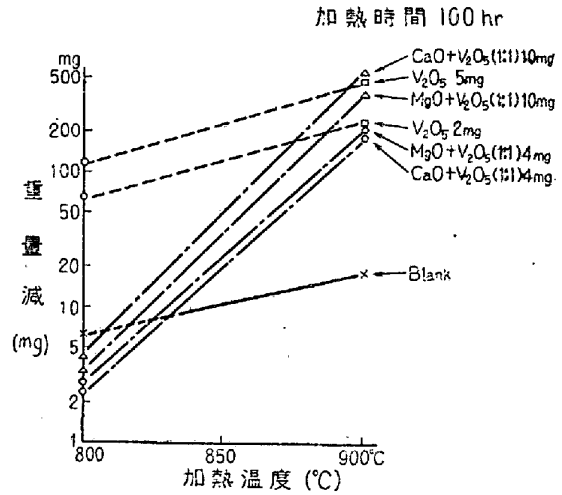


第5図 Al を熔射せる 13Cr 板の 1000°C に於ける V-Aitack

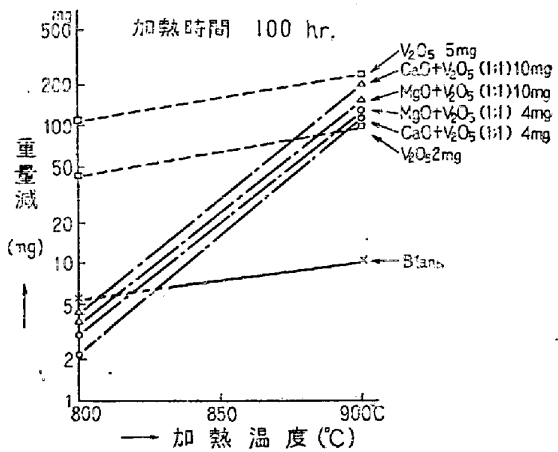
加熱温度が 800°C , 900°C になるとバナヂウム腐蝕は Al を熔射したものと熔射しないものとの差はかなり出てくるが十分な保護作用を持たない。これは酸性の V_2O_5 を安定な化合物に変化させる事が出来ないものと考えられる。

2. 18-8 不銹鋼にニッケル鍍金、クロム鍍金を行ったものにバナヂウム腐蝕の実験を行ったが、鍍金層と地金の熱膨脹の差で高温になれば、はがれる為良い結果を得る事が出来ない。これから考えて熱衝撃に対して、かなり強い鍍金が出来ない限りバナヂウム腐蝕の防止には効果が無い。

3. V_2O_5 は強酸性であるから強塩基性の CaO , MgO を混合して安定な化合物を作ればバナヂウム腐蝕が防止出来ると考えられるので 13Cr, 18-8 不銹鋼に V_2O_5 を 2mg (5mg), $\text{CaO} + \text{V}_2\text{O}_5(1:1)$ を 4mg (10mg), $\text{MgO} + \text{V}_2\text{O}_5(1:1)$ を 4mg (10mg) 塗布し、 $800^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ に加熱した。 800°C では十分酸化が防止出来るが 900°C になれば酸化腐蝕が防止出来ない。これは第6図、第7図に示す。



第6図 13Cr の V_2O_5 , $\text{CaO} + \text{V}_2\text{O}_5(1:1)$, $\text{MgO} + \text{V}_2\text{O}_5(1:1)$ による腐蝕



第7図 18-8 不銹鋼の V_2O_5 , $\text{CaO} + \text{V}_2\text{O}_5(1:1)$, $\text{MgO} + \text{V}_2\text{O}_5(1:1)$ による腐蝕

しかし此の方法は、ガスタービンの使用温度が $650^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ である場合、燃焼前の重油に処理する事により、かなり防止出来るものと考え目下これ等に対し詳細に実験を行っている。

4. 此のバナヂウム腐蝕の防止に最も有効なものは、セラミック・コーティング (Ceramic-Coating) である。このセラミック・コーティングは諸外国では最近、耐熱鋼の高温酸化防止用に使用されている報告がある⁴⁾。

筆者等はセラミック・コーティングの成分を A-417 と同じ成分のものを選んだ。これは米国の航空機に使用している排気管がガソリン中に存在する $PbBr_2$ が酸化して生ずる PbO に腐蝕される為、その防止に使用しているものである。

この成分は Frit 331, 70, Cr_2O_3 , 30, 木節粘土 (エナメル・クレイの代用) 5, 水 48, の割合に混合したものである。Frit 331 の成分は SiO_2 38%, BaO 44%, B_2O_3 6.5%, CaO 4%, ZnO 5%, BeO 2.5% である。

この水の代わりに、種々の溶剤 (アルコール, エーテル, アセトン等) を使用したが良い結果が得られなかった。しかし、シンナー (ベンゼン 65%, エチル, アセテート 20%, アミールアセテート 10%, ブチールアセテート 5%) はかなり良い結果を得た。

次にこの A-417 を 200 メッシュ以上に粉砕する。若し粒子が大きい時は割れがはいりやすい欠点がある。水は 1.8 の比重になる様に加えるのであるが、この水の比重調節によりセラミック・コーティングの厚みが調節出来る。

試験片 (13Cr 或は Timken 16-25-6) をエメリー紙 05 仕上とし、これをエーテルで洗滌し、これにセラミックを塗布し 110°C にて乾燥し 1050°C で 30~90min 加熱後空冷する。最初加熱する時は 200~500°C 附近を徐熱する。

このセラミック・コーティングを行つた試験に対し次の実験を行つた。

(i) 強度試験

試験片を約 2m の高さからコンクリートの上に 3 回落下させてセラミック・コーティングの重量減を調べたが殆んど減少しなかつた。又常温では木槌でたたいてもコーティングははがれない。

(ii) 熱衝撃試験

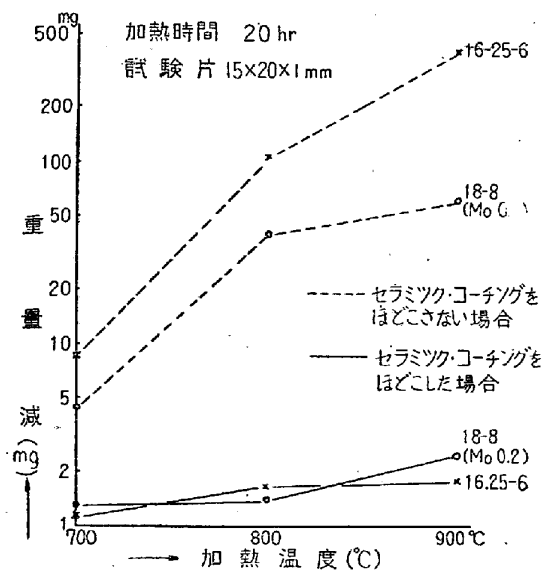
試験片を 800°C に急熱し、1hr 後空冷し、更に 600°C に急熱後水冷を行つたが割れは殆んどはまらない。しかしコーティングの厚みが 0.1mm 以上の時は多少割れがはいる。

(iii) バナジウム腐蝕試験

Timken 16-25-6 にセラミック・コーティングを行つたものに 2mg の V_2O_5 を塗布し、800°C, 900°C に 20hr 加熱しても酸化は殆んど起らない。これを第 8 図に示す。

セラミック・コーティングを行わないものに比較して非常に良い事がわかる。

(iv) 高温酸化試験



第 8 図 セラミック・コーティングをほどこした Timken 16-25-6 及び 18-8 不銹鋼の V-Attack

Timken 16-25-6 にセラミック・コーティングを行つたものを 1000°C に 20hr 連続加熱し更に 1050°C に 1hr 加熱しても酸化は全く起らない。

以上の結果からセラミック・コーティングは熱衝撃、バナジウム腐蝕並びに空気中の高温酸化に対し、かなり良いものである事がわかる。しかし長時間の寿命及びセラミック・コーティングと地金との反応性等の点について更に実験を行う予定である。

IV. 総 括

1. ガスタービン用耐熱材料及び重油炉その他バナジウム腐蝕を受ける耐熱材料として第 1 表, 第 2 表の如き組成の試料を採り、これらに対する比較的短時間 (5hr, 25hr, 100hr) のバナジウム腐蝕並びに合成灰分腐蝕を調べた。その方法は試料の表面に V_2O_5 又は合成灰分を塗布して、電気炉内で加熱し、腐蝕減量と時間の関係を求めたもので加熱温度はガスタービンが使用される 650°C~800°C 附近で行つた。

2. V_2O_5 及び合成灰分による各種耐熱鋼の腐蝕は空気中の酸化より 10~50 倍程度激しく行われる。

3. 合成灰分による酸化が V_2O_5 による酸化より激しいのは、合成灰分中に存在する Na_2SO_4 (20%) が V_2O_5 と結びついて V_2O_5 の融点を更に低くしている上に、 SO_3 による影響もかなり大きい。

4. V_2O_5 及び合成灰分によつて Timken 16-25-6 は 750°C~800°C より急速に腐蝕が激しくなる。これは Timken 16-25-6 中に存在する 6% Mo が酸化して MoO_3 を作り V_2O_5 と共に酸化腐蝕をいちじるしく促

進するものである。

5. このバナヂウム腐蝕の防止方法として次の4つの方法を行つた。

- (i) Al を試料表面に溶射する方法
- (ii) 試料表面にニッケル鍍金, 或はクロム鍍金を行う方法
- (iii) 重油中に存在する V_2O_5 に相当する CaO, MgO, ZnO, その他のものを添加する方法
- (iv) セラミック・コーティングを行う方法

これ等の方法で比較的短時間の試験を行つた処ではセラミック・コーティングが最も有効的である。又重油中に CaO, MgO, ZnO を添加する事も有力な手段と考える。

(昭和 28 年 9 月寄稿)

文 献

- 1) P. Lloyd and R. P. Probert: I. Mech. E. (1950) 206
- 2) G. W. Rathenan and J. L. Meijering: Metal Progress (1950) Sep. p 167
- 3) Anton Des Brasunas and N. J. Grant: Iron Age (1950) Aug 17. p 85
- 4) Wilson G. Hubbell: Metal Progress (1951) Dec. p 87
- 5) W. Stauffer: Schweizer Archiv für Angewandte Wissenschaft und Technik 12 (1951) 17
- 6) The Iron and Steel Institute, Symposium on High Temperature Steels and Alloys for Gas Turbines (London:1952)

強靱鋼の低温焼戻状態に於ける切欠靱性に及ぼす 試験温度の影響

(昭和 28 年 10 月本会講演大会にて講演)

河 井 泰 治*・西 田 源 泉*

EFFECT OF TESTING TEMPERATURE ON NOTCHED IMPACT TOUGHNESS OF CONSTRUCTIONAL ALLOY STEELS TEMPERED AT LOW TEMPERATURES

Taiji Kawai and Motoshi Nishida

Synopsis:

It is known that the notch strength and the notch toughness are considered to be the important characteristics for constructional alloy steels possessing higher level of strength.

From the results of former investigations, one of the authors found out that low tempering temperature embrittlement of hardened alloy steels which occurred at tempering temperatures of 300~350°C markedly reduced the notch strength of the steels under various testing conditions, such as repeating impact, tensile and fatigue tests performed to see the properties of notched bar.

This report was intended to state the studies made on the effect of testing temperatures, varying from -70 to +200°C on Charpy impact values with two heats of Ni-Cr steels which were oil-hardened and then tempered at various temperatures ranging from 100 to 450°C. From the results it was noted that the transition temperature, observed from impact value, was apparently a function of the tempering temperature, and that the tempering within the range of embrittlement caused a higher transition temperature, whereas the tempering at approx. 200°C resulted in

* 住友金屬工業株式會社製鋼所