

のに於いては、 $C = 0.50\%$ 附近を頂点として (実測 M.F 値 $= 2.7$) $C = 0.90\%$ 迄上記の近似式を上廻る非常に大きいポロンの相乗係数を得た。この様に、滲炭鋼に於ける硬化層の焼入性が、焼入温度上昇により著しく改善せられ、且亦基準材と比較したポロンの相乗係数が、一般溶解鋼に得られるものより、 $C = 0.40\% \sim 0.80\%$ 範囲で相当高い事は、二三の外国文献の同様な試験結果¹⁾²⁾ にも見られるものである。この現象は滲炭鋼を硬化させた時に起る特異な現象とも考えられる。

(B) 94 B 17 の代用鋼としての有用性

94 B 17 を代用鋼として用いる場合には、芯部の硬化能より考えて、SH 80 A、又は SH 85 B に置換し得ると思われるので、 $[B]_{sol.} = 0.0009\%$ の 1 ton 試作鋼を用い、これら三者のジョミニイ試験片による前述と同じ滲炭硬化能試験を実施し比較を行った。

i) 94 B 17 は前項の試験結果と同様、焼入温度を 820°C から 900°C に上昇させると滲炭層の硬化能が著しく増大するが、 $C = 0.80 \sim 0.90\%$ を最大硬度点として、高炭素側の硬度は冷却速度の減少と共に急激に低下してしまう。

ii) SH 85 B も焼入温度と硬化能の関係は、94 B 17 と非常によく似ており、 820°C 焼入に比し、 900°C 焼入は硬化能を増大させる作用が非常に大きく、特に 900°C 焼入時には、 $C\% = 0.60 \sim 0.90$ 範囲では焼入端から 4 吋迄大きな硬化能を示すことを知った。

しかしながら、表層部の高炭素域では、実験を行った焼入温度範囲内では、相当大きな硬度低下現象が認められ、冷却速度の遅くなるに従って、益々顕著になる傾向を示している。これは、94 B 17 の場合とは異り、残留カーバイトの問題が大きな要素となっている様に考えられる。即ちこの鋼種では高炭素域の変態は、焼入温度の上昇と共に遅くなつており、組織上では残留カーバイトが温度の上昇と共に非常に減少して行くのを認めた。

iii) SH 80 A は、94 B 17 及び SH 85 B とはその性格を異にし、滲炭層の焼入性は、 $C\%$ と冷却速度の減少に比例して低下し、前二者の様に共析以上の範囲で著しい硬度減少を起したり、焼入温度を上昇させると、滲炭層の硬化能が著しく改善せられると云う現象は認められなかつた。却つて、この鋼種に於いては焼入温度の上昇は残留オーステナイドの生成をまねき、前二者と同程度の Subzero 処理では分解させにくい傾向を示した。以上の結果より考えて、94 B 17 の滲炭層の焼入硬化能は、SH 80 A より大きく、SH 85 B より若干小さい傾向にある。そして、94 B 17 は高炭素域で、SH 85 B

同様硬度低下が著しい傾向にあるので、過剰滲炭は出来る限りさける処置を講ずる必要がある。

又滲炭層の焼入性は、焼入温度の影響が相当大きい様に考えられるので、焼入歪の問題と合せて、適当な焼入条件を選択し、最大の焼入性を発揮させて用いる様考慮すべきと考えられる。

IV. 結 言

標準ジョミニイ試験片を滲炭して、その滲炭層の焼入性を検討した所、次の諸点を知った。

- 1) ポロン鋼は、SH 80 A より、過剰滲炭の傾向があるが、SH 85 B より少ない。
- 2) 含ポロン材は、基準材に比べ共析以上の変態が早く、為に表面層の硬度は、基準材より低くなる。一方、共析以下では滲炭層の硬度を非常に改善する。
- 3) 含ポロン材は焼入温度を上昇させると非常に大きい焼入性の改善が見受けられたが、この場合、ポロンの硬化能増加係数 (相乗係数) は、通常の溶解鋼で求めた場合の係数に見られない大きな数値を示した。
- 4) 代用鋼としての 94 B 17 の滲炭層の焼入性能は、SH 85 B と略々同等であり、SH 85 B 同様過剰滲炭は、表面硬度を低下させ傾向にある。
- 5) 94 B 17 と SH 80 A を比べると、滲炭層の焼入性能は、94 B 17 の方が大きい。滲炭層の硬度分布とか焼入温度の選択より考えると、94 B 17 を使用する時の条件は複雑で、SH 80 A 程、取扱上の融通性がない様に思われる。

参考文献

- 1) C. F. Jatezak, E. S. Rowland: A. S. M. vol 45 (1953) 771/783
- 2) F. X. Kayser, R. F. Thomson, A. L. Boegehold: A. S. M vol 45 (1953) 1064/1065

(95) 耐熱鋼の高温酸化に関する研究

(III)

(バナヂウム腐蝕の防止に関する研究)

(A Study on the High Temperature Oxidation of Heat Resisting Steels-III)

東京大學教授 工博 芥川 武
東京大學大学院學生 ○藤田 利夫

バナヂウム腐蝕 (Vanadium attack) により耐熱鋼は高温に於いて、いちじるしく、その耐酸化性を失うことを、第 1 報で述べた。今回はガスタービンの使用温度

附近(650°C~850°C)に於ける、バナジウム腐蝕の防止について基礎的実験を行つた結果を報告する。

この防止方法には次の方法が考えられる。

- (1) 重油中に存在する V_2O_5 を燃焼後、比較的安定な化合物に変化せしめる。
- (2) 重油中の V_2O_5 を燃焼後、耐熱鋼の表面に附着させないで揮発性の物質に変化させる。
- (3) 耐熱鋼の表面に特殊な被覆(セラミック・コーティング)をほどこす。

(1) の方法としては燃焼後 V_2O_5 を安定な化合物にする為、各種金属酸化物を用いて、その効果を比較した。

(2) の方法としては、 V_2O_5 を揮発性の物質、例えば VCl_3 の如き塩化物に変化させる目的で $NaCl$, $CaCl_2$ 等の如き塩化物を使用する実験を行つた。

(3) の方法としては、セラミック・コーティング(A・417, A・19H, A・520)を行つた。

(1)(2)の基礎的実験として、 V_2O_5 に各種金属酸化物又は、塩化物(CaO , BaO , MgO , ZnO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , カオリン, TiO_2 , $NaCl$) を1:1の割合で一様に混合して試料の表面に、アセトンで、6mg($1mg/cm^2$)を塗布し、650°C, 750°C, 850°C, 900°Cに於いて、管状電気炉で各100hr. 連続加熱して、その重量減から腐蝕の程度を測定した。

一方空气中酸化と、3mg($1mg/cm^2$)の V_2O_5 を塗布した場合とを、各温度で同様に実験を行い比較した。

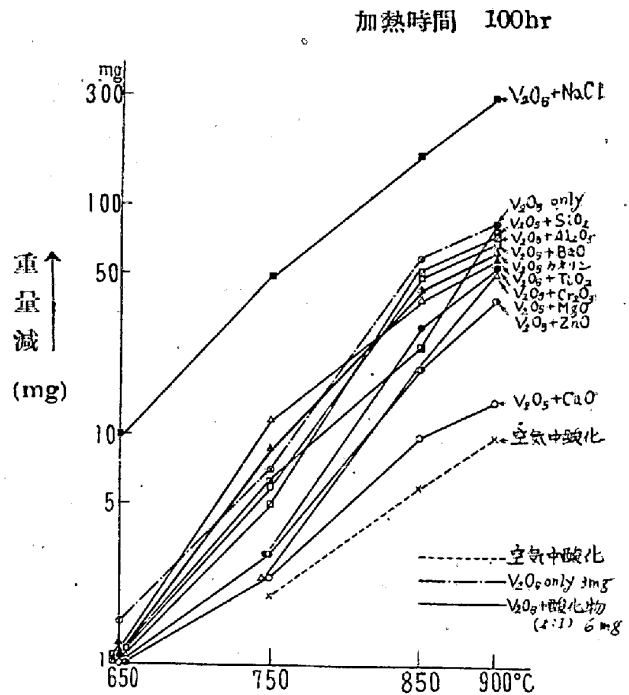
本実験に使用した耐熱鋼の組成を第1表に示す。

第1表 耐熱鋼の化学成分

種類	成分							
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N	
25-20 (310)	0.071	0.391	0.75	19.74	26.62	—	—	
18-8 (304)	0.081	0.31	1.10	8.50	18.20	—	—	
13Cr (405)	0.080	0.87	0.65	—	12.20	—	—	
18-8Mo (316)	0.080	0.58	2.46	11.27	17.42	2.10	—	
16-25-6 (Timken)	0.130	0.76	1.14	24.85	16.44	5.82	0.18	

第1図は25~20不銹鋼の650°C, 750°C, 850°C, 900°Cに於ける、空气中酸化、バナジウム腐蝕[3mg V_2O_5 即ち $0.5mg/cm^2$], 及び V_2O_5 +金属酸化物(1:1)による腐蝕[6mg 即ち $1mg/cm^2$]の場合を示す。

V_2O_5 のみを塗布した場合に比較して、 V_2O_5 を各種金属酸化物と混合した場合の方が各温度でかなり、酸化減量が減少している。特に CaO を混合した場合は、空气中酸化と大差がない。その外、 ZnO , Cr_2O_3 等も、バナジウム腐蝕の防止に有効な事がわかる。



第1図 25-20 不銹鋼の V_2O_5 及び V_2O_5 +各種酸化物又は鹽化物(1:1)による高温腐蝕

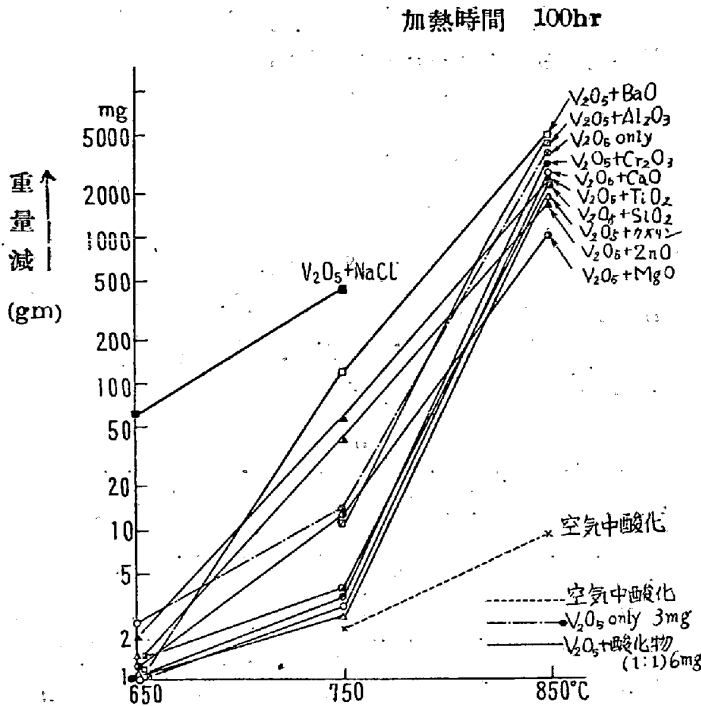
一方塩化物を加えた場合は、かえつてバナジウム腐蝕を増大せしめている。

同様な実験を、18-8, 18Cr, 18-8Mo 不銹鋼(図表省略)及び Timken 16~25~6 (第2図)に就て行つた。

18-8 不銹鋼の場合は MgO , CaO を添加する事により、750°C, 850°C 附近で極めて有効に防止出来る。 Al_2O_3 を添加すると、750°C, ではよく防止するが、900°C では、 V_2O_5 のみを塗布した場合より数倍、酸化減量が多い。 $NaCl$ は 25-20 不銹鋼と同様に腐蝕を増大せしめる。

13Cr の場合は、 MaO , CaO を添加する事により、750°C, で非常によく防止しているが、850°C, 900°C になれば、あまり効果がない。その他の酸化物を添加した場合は、 V_2O_5 のみを塗布した場合と大差がない。特に Al_2O_3 , BaO . 等を添加した場合は、850°C, 900°C では V_2O_5 のみを添加した場合より2~3倍、腐蝕がはげしい。この場合も $NaCl$ の添加は、腐蝕を増大せしめる。

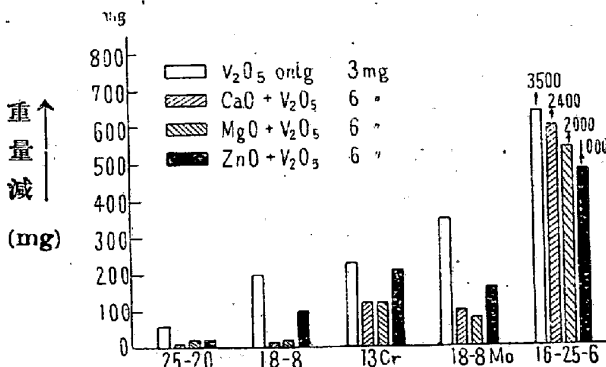
18-8Mo 不銹鋼の場合は 750°C, 850°C では、 MgO , ZnO , CaO , を添加する事により、かなり防止している。750°C では、 MaO , CaO を添加する事により空气中酸化と殆んど変化がない。 Al_2O_3 , BaO , を添加すれば、900°C では、かえつて腐蝕を増大せしめる。 $NaCl$ は 18-8 不銹鋼の場合と同様である。



第2圖 Timken 16-25-6 の V_2O_5 及び V_2O_5 + 各種酸化物又は鹽化物 (1:1) による高温腐蝕

Timken 16-25-6 の場合は第2図に示す。850°C で腐蝕がいちじるしく進行し、900°C になれば、我々の用いた大きさの試料では、どの様な方法をとつても、すべて酸化物になる。すでに 850°C に達すれば、他の耐熱鋼に比較して急速な酸化が起る。これらの原因については、第2報に報告した。750°C では CaO, MgO, Cr_2O_3 を添加する事により、可成防止しているが、850°C になると、殆んど、効果がなくなつてしまう。

以上各種耐熱鋼に就て、650°C, 750°C, 850°C, 900°C に 100hr 加熱した場合のバナヂウム腐蝕の防止実験を行つた結果を総括すると、添加する金属酸化物としては、CaO, MgO, ZnO, 等が最も有効である。次に 850°C に於ける腐蝕減量の比較を第3図に示す。



第3圖 各種耐熱鋼の V_2O_5 及び $CaO+V_2O_5$, $MgO+V_2O_5$, $Zn+V_2O_5$ に依る高温腐蝕

一方各種耐熱鋼を、バナヂウム腐蝕の点から観察すると、25-20 不銹鋼が最も良く、次に 18-8, 13Cr, 18-8 Mo 不銹鋼, Timken 16-25-6 の順になる。特に Timken 16-25-6 の腐蝕が激しい。

これは Mo6% を含む為であるが 18-8Mo の如く Mo が 2.1% 程度では 18-8 不銹鋼に比較して著るしい差違はない。

(II) 第1表に示した各種耐熱鋼の表面に、A-417, [Frit (331) 70, Cr_2O_3 30, 粘土 5,], A-19H [Frit (No. 1) 100, CoO 1.0, Al_2O_3 25, 粘土 10,], A-52 [Frit (331) 90, CuO 10, 粘土 6, $NaNO_2$ 0.025], の3種類のセラミック・コーティング (Ceramic Coating) をほどこした。

密着の点からは、A-19H が良いが、耐酸化の点からは A-417, A-520, の方が良い。A-417, A-520, は各種耐熱鋼の膨脹係数より 4割程度小さいので、はがれやすい欠点がある。

Timken 16-25-1 に A-417 をコーティングして、800°C, 850°C, 900°C に於ける、バナヂウム腐蝕 (0.5 mg/cm² V_2O_5) を 100hr 行つたところ、800°C, 850°C では、かなり防止効果を認めるが、900°C では 50hr. 附近から酸化がはげしくなり、75hr~80hr で全部酸化物になる。

又 18-8, 13Cr, 18-8Mo. 25-20 の各種不銹鋼の場合は、800°C, 850°C のバナヂウム腐蝕に対し、非常に良い防止効果が得られた。

以上の実験から、バナヂウム腐蝕の防止には、重油を処理する方法としては、重油中の V_2O_5 に相当して CaO MgO, ZnO の微粉末を添加する事が最も良い事が知られる。但しこの方法によれば灰分が増加する憂いがある。

一方 A-417, A-520 の如き、セラミック・コーティングでは、高温 (900°C 以上) に於いて、長時間のバナヂウム腐蝕に対しては、完全に防止する事が困難である。従つて使用条件により、両者のいずれを選ぶかを決めることが望ましい。