

技 術 報 告

耐熱鋼の V_2O_5 - Na_2SO_4 - $NaCl$ 高温腐食について*

日 下 邦 男**・鶴 見 州 宏***

Hot Corrosion of Some Heat Resisting Alloys by V_2O_5 - Na_2SO_4 - $NaCl$ Mixtures

Kunio KUSAKA and Kunihito TSURUMI

Synopsis:

The accelerated attack in an atmosphere contaminated with vanadate, sulphate, and halide which is often found in alloys for gas turbine or marine diesel has been examined by means of crucible test. Six different materials used for turbine blades or valves were tested in this investigation. Samples partly immersed in mixtures of vanadium pentoxide and sodium sulphate and/or sodium chloride were heated in air at temperatures of 700 and 800°C, and weight losses were determined after descaling. The results obtained are as follows:

(1) Mixtures of $Na_2SO_4 + 0.5 \sim 70\%$ $NaCl$ and $V_2O_5 + 10 \sim 40\%$ ($Na_2SO_4 + NaCl$) were the most corrosive for these materials.

(2) At lower temperatures, all alloys were resistant to attack by $Na_2SO_4/NaCl$ but above about 750°C, they were subject to severe effects. These reactions occurred only in the reducing environments.

(3) In the V_2O_5/Na_2SO_4 environment, there was a considerable attack for S 590, LCN 155, SUH 3, and SUH 31 at even 700°C.

(4) LCN 155 and YA2B were the most corrosion-resistant alloys in the $Na_2SO_4/NaCl$ environment, but they were subject to some intergranular attack.

CRK 22 and YA2B have a comparatively good corrosion resistance in V_2O_5/Na_2SO_4 mixtures.

(Received July 27, 1970)

1. 緒 言

近年重油などの燃料中の硫黄分は規制されつつあるが経済的見地からある程度の低質油の使用は余儀なく、また作動温度の上昇に伴って燃焼灰による耐熱鋼の高温腐食は相変わらず大きな問題となつている。古くからガスタービンやボイラー関係において高温腐食は数多くの研究がなされてきたが、最近では重油や残査油のみならず、灰分の少ない高品位の燃料油においても高温ではひどく腐食を起こすことが知られてきた¹⁾²⁾。

高温における材料の耐食性は試験方法や環境によつて評価は一定ではないが、微量の腐食成分でも影響があり、とくに海水霧囲気の影響はかなり大きいといわれている³⁾⁴⁾。この種の試験は実用機または燃焼装置試験で行なうことが望ましいが、経済的ならびに時間的な制約から実験室的な試験もまた避けられないと考えられる。一般に実験室的試験においては V_2O_5 -10~20% Na_2SO_4

の合成灰試験が多く用いられており^{5)~15)}、一方 Na_2SO_4 - $NaCl$ 系^{13)4)11)16)~19)} も多く用いられている。しかし、 V_2O_5 - $NaCl$ 系はほとんど行なわれておらず、また V_2O_5 - Na_2SO_4 - $NaCl$ 系は LEWIS¹⁶⁾および ALEXANDER ら¹⁸⁾の論文にわずか見られる程度である。そこで本報は V_2O_5 - Na_2SO_4 - $NaCl$ 三元系にて高温腐食試験を行ない耐熱鋼の耐食性の評価を試みた。

2. 供試材および実験方法

供試材は市販の中級耐熱鋼より 6 種類を選んだ。Table 1 にその化学組成を示す。高温腐食においては試料の熱処理はあまり関係しないとされているが、一応実用時の熱処理を施したものをを用いた。試験片は 12mmφ×

* 昭和44年10月本会講演大会にて発表
昭和45年9月29日 受付

** 特殊製鋼(株)技術研究所 工博

*** 特殊製鋼(株)技術研究所

Table 1. Chemical composition of alloys tested (%).

	C	Si	Mn	Ni	Cr	W	Mo	Nb	Co	Others
SUH 3	0.40	2.02	0.42	0.16	10.46	—	0.74	—	—	
SUH 31	0.40	1.93	0.39	14.05	14.99	2.45	0.12	—	—	
CRK 22	0.31	0.31	0.90	10.38	19.89	—	1.97	—	—	P : 0.25 B : 0.009
YA 2B	0.25	1.28	8.63	10.00	20.18	1.26	1.10	0.30	—	N : 0.25 B : 0.010
LCN 155	0.15	0.51	1.61	20.90	20.90	2.54	3.08	0.98	20.19	N : 0.11
S 590	0.43	0.47	1.51	19.98	19.98	3.98	3.92	4.10	20.09	

12 mm に加工したものをエメリーペーパー No 500 まで研磨し、ベンジンにて洗浄後試験に供した。Na₂SO₄ 系の腐食試験は試料の汚染が大きく影響すると指摘されているので、とくに念入りに洗浄を行なった。

燃焼灰に起因する高温腐食はきわめて複雑であるのでその試験方法も多岐にわたっているが、これらの試験方法については解説書²⁰⁾があるのでここでは省略する。本報の実験は内径 40mmφ×高さ 20 mm の高純度アルミナ製のろつばに合計 10 g の合成灰を入れ、横型の管状電気炉にて加熱する部分浸漬法(半浸漬法)を採用した。試料はろつば中に 1 コのみとしたので合成灰の溶融後は試料の約 1/4 が触液中に浸漬している状態となる。試験後の試料は 60%Na₂CO₃+40%NaOH の溶融塩にて電解剥離を行ない、水洗、乾燥後重量減にて評価を行なった。

3. 実験結果および考察

数種の実験室的試験方法による腐食量の一例を Fig. 1 に示す。ここで全浸漬 (complete immersion, total immersion, or wholly immersion) は試料全体を合成灰融液中に浸漬した場合で、部分浸漬 (半浸漬, partly immersion²¹⁾, partial immersion or half immersion²²⁾) は試片の一部を浸漬した場合である。交互浸漬加熱 (alternate immersion²²⁾) は浸漬と加熱を一定時間ごとに繰り返すもので、Fig. 1 の試験では 2~3 sec 合成灰浴に浸漬し、15 min 大気中加熱を行なった。塗布試験も方法によりかなり異なるが、ここでは 10mg/cm² になるようにほぼ均一に散布したものである。これら 4 種類の方法はそれぞれ合成灰の量、容器、試片形状などによって異なるが、V₂O₅ 系の合成灰においては O₂ は表面より 1 inch 以上侵入する²³⁾ので、短時間では全浸漬法がもつとも強力な腐食力を示した。全浸漬法と部分浸漬法は腐食量の時間的変化はほぼ共通している。Fig. 1 からはあまり明らかではないが、これを段階的に分けると、初期にはあまり反応は起こらず、いわば潜伏期的であり、つぎに加速的な腐食が起こり、ある時間を経ると腐食量の増加は減少しほぼ一定値に近づく。全浸漬法は

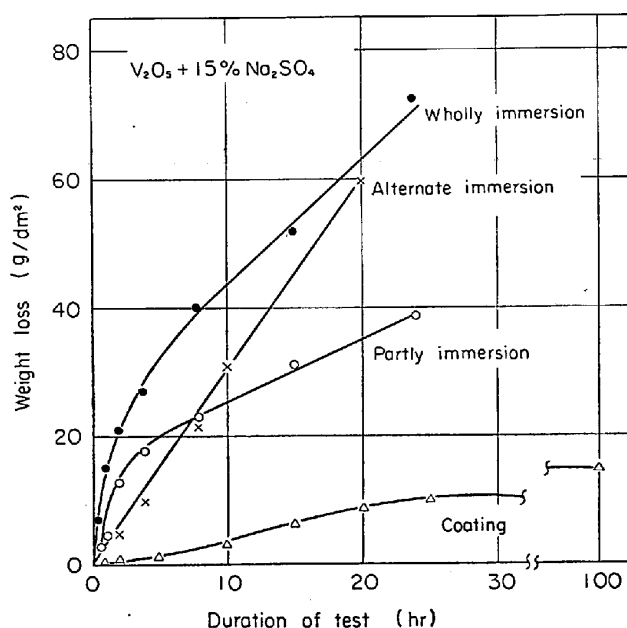


Fig. 1. Effect of testing procedures on the resistance of SUH 31 to vanadium pentoxide attack at 800°C.

もつとも加速性はあるが、実用状態からかなり離れていると考えられる。交互浸漬加熱法は時間に対し linear であり、材料の耐食性の比較は容易であるが、操作が面倒なことから大量のデータを要求する場合には適さない。また塗布加熱試験法は比較の実用的ではあるが、腐食量が少ないため操作がむづかしいことと長時間を要する欠点がある。以上いずれの方法も一長一短であるが、本報では加速性を重要視し前述のごとく部分浸漬法を採用した。

腐食試験後の外観をみると液面付近がひどく腐食され、くびれを生じているものが多い。この現象は鋼種による差もあるが、概して V₂O₅-Na₂SO₄ 系または V₂O₅-NaCl 系でこの傾向が強い。これに対し Na₂SO₄-NaCl 系は 800°C での腐食力はきわめて強いが、ほぼ均一に浸食される。この差は V₂O₅ 系は腐食生成物を作つてもなお液体であつて試料の液面付近を強く侵食しているのに対し、Na₂SO₄-NaCl 系は porous な半溶融状態の腐

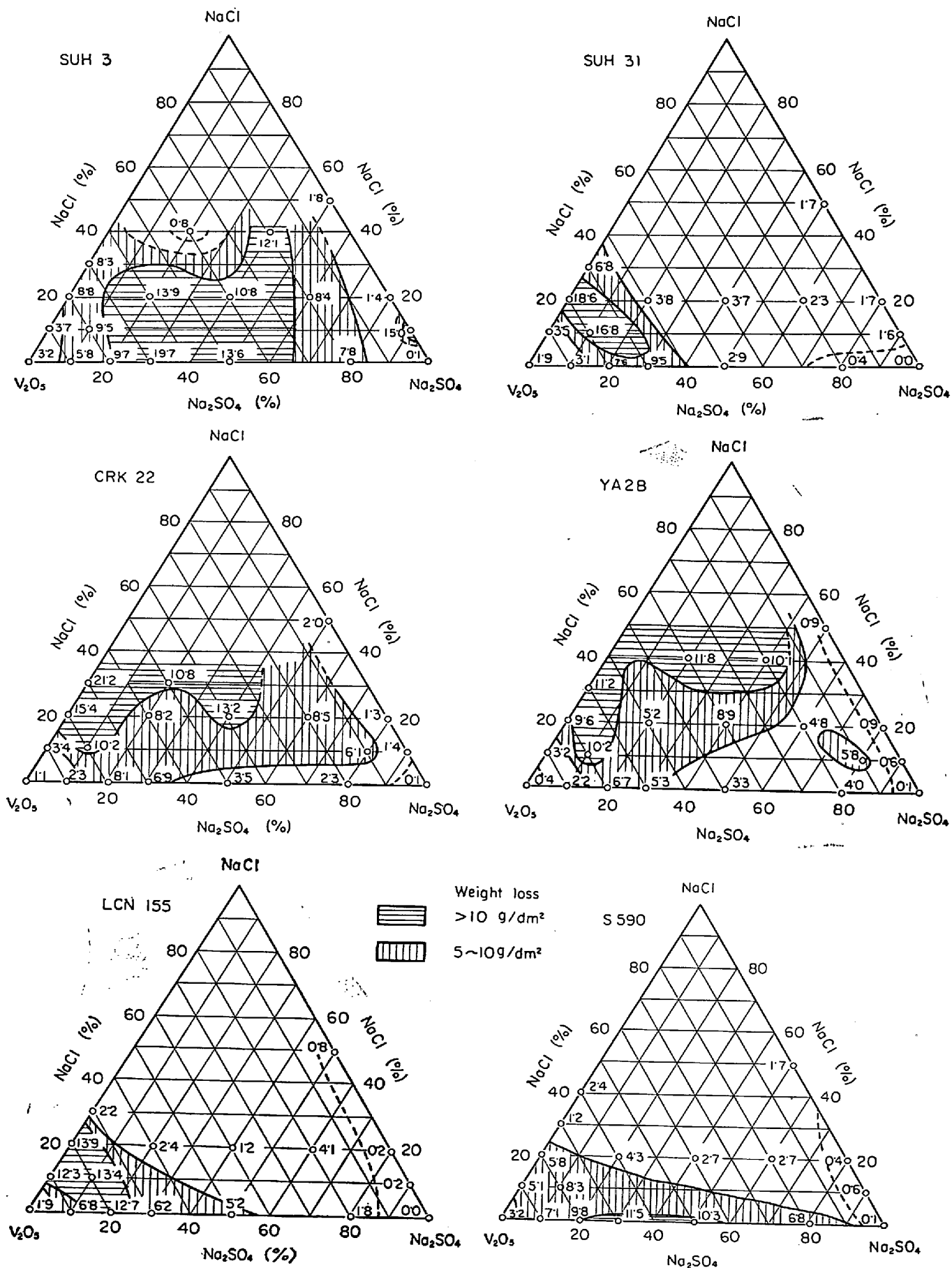


Fig. 2. Isocorrosion contours for SUH 3, SUH 31, CRK 22, YA 2 B, LCN 155, and S 590 exposed to V₂O₅-Na₂SO₄-NaCl salt mixture for 50 hr at 700°C.

食生成物が試料全体を覆うことに起因していると考えられる。

Fig. 2 は 700°C にて 50 hr 試験を行なったときの腐食組成領域を等腐食線図により示したものである。SUH 3 は $V_2O_5+10\sim70\%Na_2SO_4$ においては耐食性が悪いが、 $NaCl$ の添加は腐食力にあまり影響を与えない。SUH 31 は $V_2O_5+15\sim40\%(Na_2SO_4+NaCl)$ の範囲で悪く、 $NaCl$ は Na_2SO_4 とほぼ同程度の悪影響を与えている。CRK 22 の場合は Na_2SO_4 より $NaCl$ のほうが悪影響を与え、 $V_2O_5+15\%$ 以上 $NaCl$ に対しては耐食性が劣る。YA 2 B も Na_2SO_4 より $NaCl$ のほうが悪く、20% 以上の $NaCl$ に対してはかなり耐食性が低下する。LCN 155 は $V_2O_5+10\sim30\%(Na_2SO_4+NaCl)$ で耐食性が低下するが、 $NaCl$ より Na_2SO_4 のほうが広範囲で悪い。S 590 は $V_2O_5+20\sim60\%Na_2SO_4$ に対しては耐食性がよくないが、 $NaCl$ はあまり悪影響をおよぼさない。

つぎに 800°C にて 1 hr 試験を行なった場合の腐食組成領域を Fig. 3 に示す。 800°C においては腐食組成領域が各鋼種ともほぼ共通している。すなわち、もつとも腐食力の強い組成は $Na_2SO_4+5\sim70\%NaCl$ であり、LCN 155 を除くすべての鋼種がいちじるしい腐食を示した。この腐食は Na_2SO_4 - $NaCl$ 二元系では強いが、これに V_2O_5 が添加されると腐食力はいちじるしく低下

する。 Na_2SO_4 - $NaCl$ 系以外で腐食力の強い組成は $V_2O_5+10\sim30\%(Na_2SO_4+NaCl)$ で、SUH 3, SUH 31 ならびに CRK 22 は $NaCl$ rich 側が悪く、YA 2 B, LCN 155 ならびに S 590 は Na_2SO_4 rich 側が悪い。

以上の結果より代表的合成灰組成における耐食性の比較を順位で示すと Table 2 のごとくなる。これによると V_2O_5 - Na_2SO_4 系に比較的強いものは CRK 22 と YA 2 B であり、S 590 と LCN 155 は劣る。 V_2O_5 - $NaCl$ 系に対する鋼種的な差は少ないが、Fig. 2 にみられるように $NaCl$ が多い場合は CRK 22 が悪い。 Na_2SO_4 - $NaCl$ 系に対しては LCN 155 がとくに強く、YA 2 B, S 590 も比較的良好であるが、CRK 22, SUH 31 ならびに SUH 3 の 3 鋼種は悪い。

$80\%V_2O_5+20\%Na_2SO_4$ および $80\%V_2O_5+20\%NaCl$ の場合の腐食後の断面組織を Photo. 1, 2 に示す。試料の高温腐食は 800°C にて 15 hr 行なったものである。全般に全面腐食的であるが LCN 155 の場合は一部に粒界腐食が起こっている。影響層は電解腐食すると白色ならびに黒色のものがあり、鋼種によつてかなり異なるが、SUH 3 と S 590 は比較的明りようではない。

つぎに $90\%Na_2SO_4+10\%NaCl$ における腐食後の断面組織を Photo. 3 に示す。この系は高温においては腐食力が大きすぎるので 750°C にて 3 hr 腐食したものを示した。YA 2 B ならびに LCN 155 は粒界腐食を起こ

Table 2. Ranking of corrosion resistance for typical synthetic ash.

Ash composition	Temp. ($^\circ\text{C}$)	SUH 3	SUH 31	CRK 22	YA 2 B	LCN 155	S 590
90% $V_2O_5+10\% Na_2SO_4$	700	4	3	2	1	5	6
	800	5	2	3	6	1	4
80% $V_2O_5+20\% Na_2SO_4$	700	4	2	3	1	6	5
	800	3	6	2	4	1	5
50% $V_2O_5+50\% Na_2SO_4$	700	5	1	3	2	4	6
	800	6	4	1	1	3	5
90% $V_2O_5+10\% NaCl$	700	4	3	2	1	6	5
	800	1	4	6	5	3	2
80% $V_2O_5+10\% Na_2SO_4+10\% NaCl$	700	2	6	3	3	5	1
	800	3	6	2	5	1	4
79% $V_2O_5+20\% Na_2SO_4+1\% NaCl$	700	5	4	2	1	6	3
	800	3	6	1	4	2	4
	900	6	5	1	3	2	4
90% $Na_2SO_4+10\% NaCl$	700	6	5	4	2	1	2
	800	4	5	6	2	1	3
	900	6	4	5	3	1	2
99% $Na_2SO_4+1\% NaCl$	800	4	6	5	3	1	2
	900	6	4	5	3	1	2

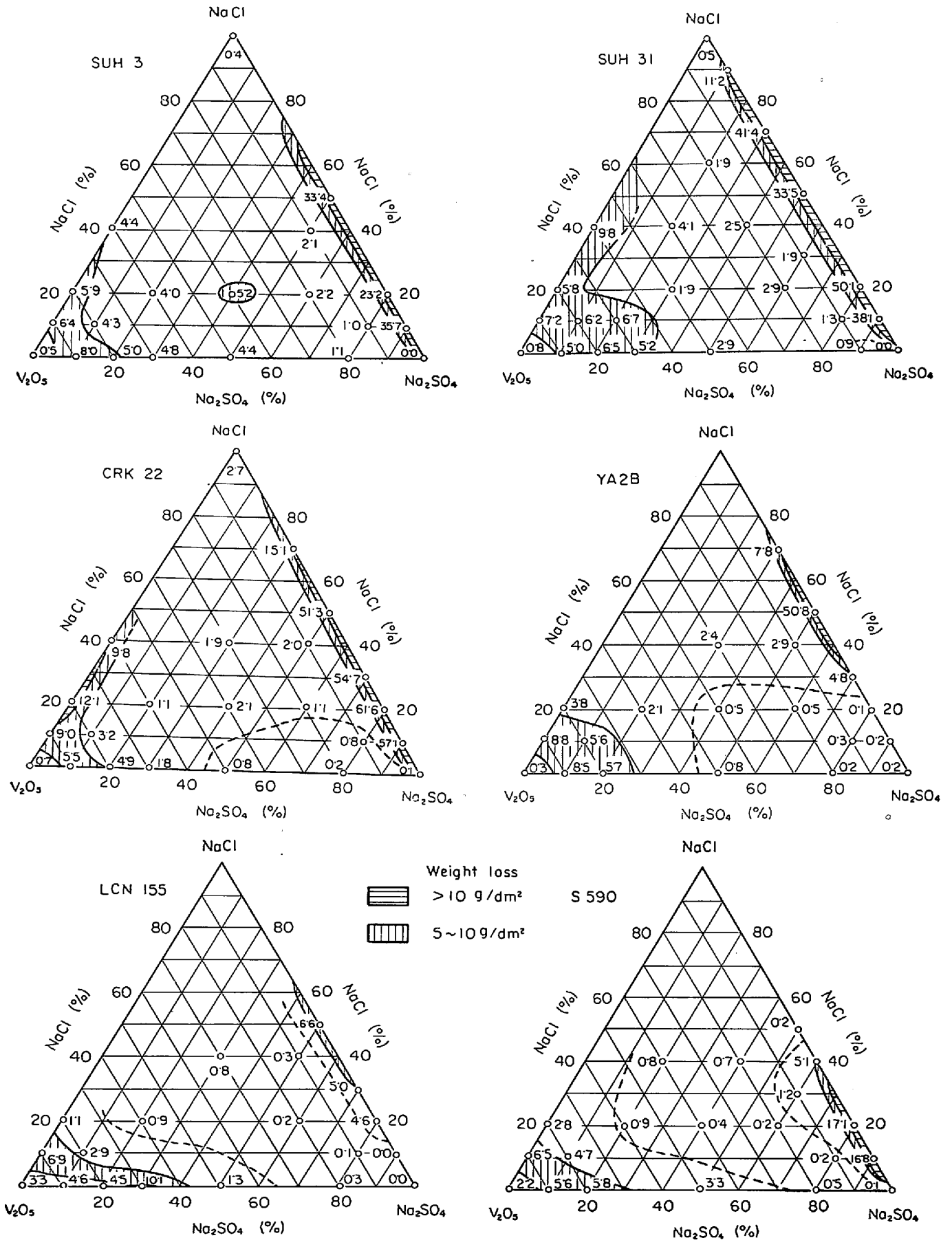


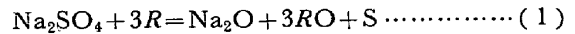
Fig. 3. Isocorrosion contours for SUH 3, SUH 31, CRK 22, YA 2 B, LCN 155, and S 590 exposed to V₂O₅-Na₂SO₄-NaCl salt mixture for 1 hr at 800°C.

していたが、他の鋼種はほとんど全面腐食的である。腐食減量にて材料の耐食性を評価する場合、一般に全面腐食的なものに対しては悪く、粒界腐食的なものに対してはよく判定される。材料強度の見地からは侵食は影響層も含める必要があり、この観点からいえば LCN 155 と YA 2 B は割引いて評価しなければならない。

Na_2SO_4-NaCl 系の腐食は $V_2O_5-Na_2SO_4$ 系や V_2O_5-NaCl 系に比し微量の組成変化や温度の影響がいちじるしく、 V_2O_5 系の腐食と異なるので、この系について若干検討を行なつてみた。 Na_2SO_4 の融点は $884^\circ C$ であり、これ単独では $800^\circ C$ においてはほとんど腐食力を持たないが、 $NaCl$ が共存するといちじるしく腐食性となる。そこで Na_2SO_4 におよぼす $NaCl$ の影響をしらべた。Fig. 4 は SUH 3, SUH 31 ならびに CRK 22 の 3 鋼種について $800^\circ C$ および $900^\circ C$ にて 1 hr の部分浸漬を行なつたときの腐食量変化を示したもので、微量添加を図示するため $NaCl$ 添加量を対数目盛にとつた。 $800^\circ C$ においては 5% $NaCl$ より急激に腐食力が強まり、 $900^\circ C$ においては 0.1% でも有害であつた。つぎに、 Na_2SO_4-NaCl 系の腐食量の時間的変化を同じく 3 鋼種についてしらべた。Fig. 5 にこの結果を 80% $V_2O_5+20\%Na_2SO_4$ の場合と比較して示す。この図から明かなごとく、 Na_2SO_4-NaCl 系は短時間でいちじるしい腐食が起り、それ以後の侵食はゆるやかである。概して $V_2O_5-Na_2SO_4$ 系が放物線則的であるのに対し、 Na_2SO_4-NaCl 系は対数則的である。またこの系の腐食力におよ

ぼす温度の影響を示すと Fig. 6 のごとくなつた。SUH 3 はやや例外的であるが、他は極端に腐食量に変化し、threshold temperature が存在すると考えられる。放物線則が成立しないので厳密な意味では正しくないが、SUH 31 を試料とし 80% $V_2O_5+20\%Na_2SO_4$, 80% $V_2O_5+20\%NaCl$ および 80% $Na_2SO_4+20\%NaCl$ の三系について ARRHENIUS の plot を行なうと Fig. 7 のごとくなる。このグラフより $750^\circ C$ 以上での活性化エネルギーを計算すると 80% $V_2O_5+20\%Na_2SO_4$ ならびに 80% V_2O_5+NaCl においては約 11 kcal/mol であるのに対し、80% $Na_2SO_4+20\%NaCl$ においては約 8 kcal/mol であり、後者のほうが反応は容易であることがわかる。ただしこの後者の slag は $730^\circ C$ 以下では他の系よりはるかに反応が起りにくいことを示している。また Fig. 7 の曲線から 80% $V_2O_5+20\%Na_2SO_4$ と 80% $V_2O_5+20\%NaCl$ はほぼ同種の反応と考えられるのに対し、80% $Na_2SO_4+20\%NaCl$ は異なつた反応であることを示している。

Na_2SO_4 系の腐食機構に関し SIMONS ら⁵⁾はつぎのように説明している。すなわち



なる反応により S を生じ (R は還元性物質)、この S より



となつて硫化物を生じ

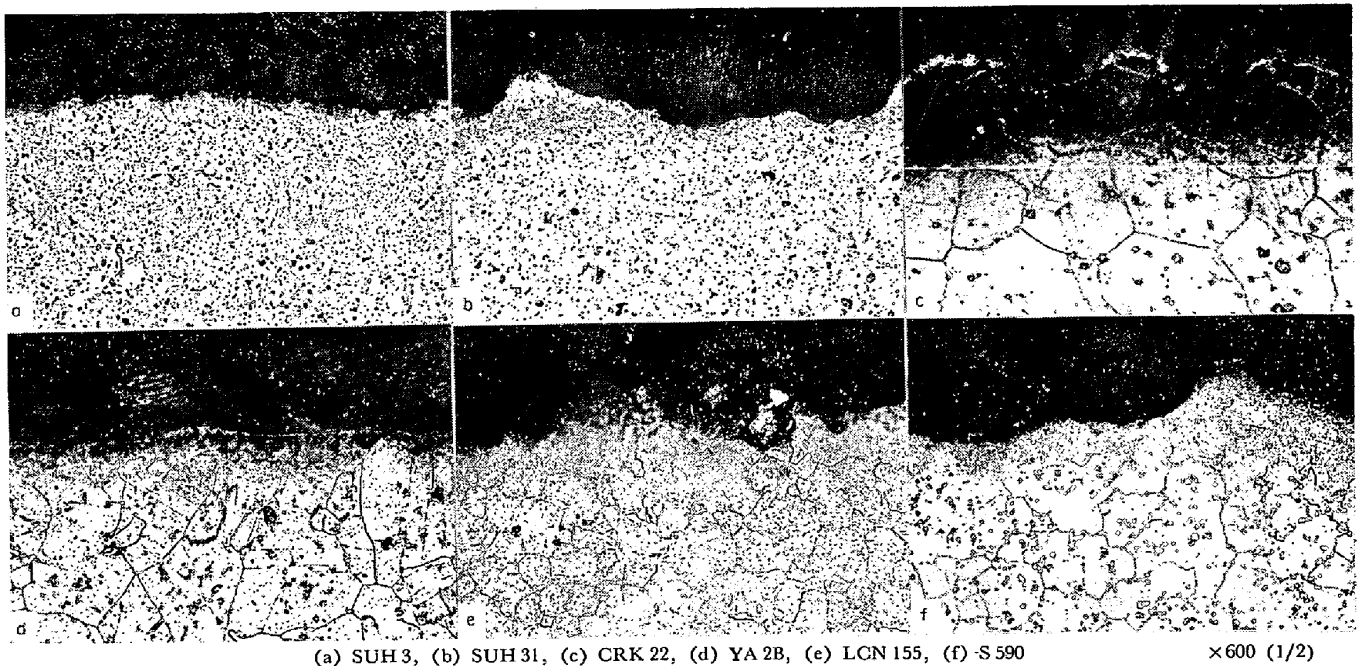
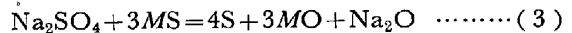
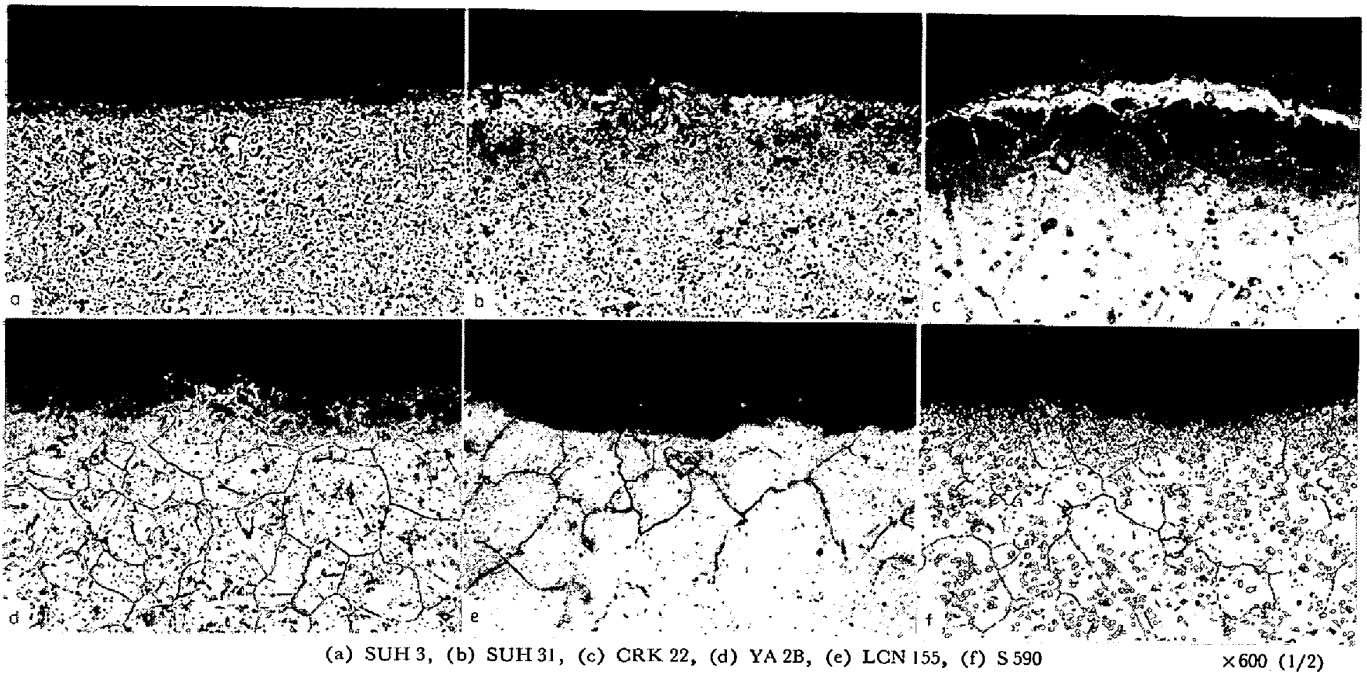
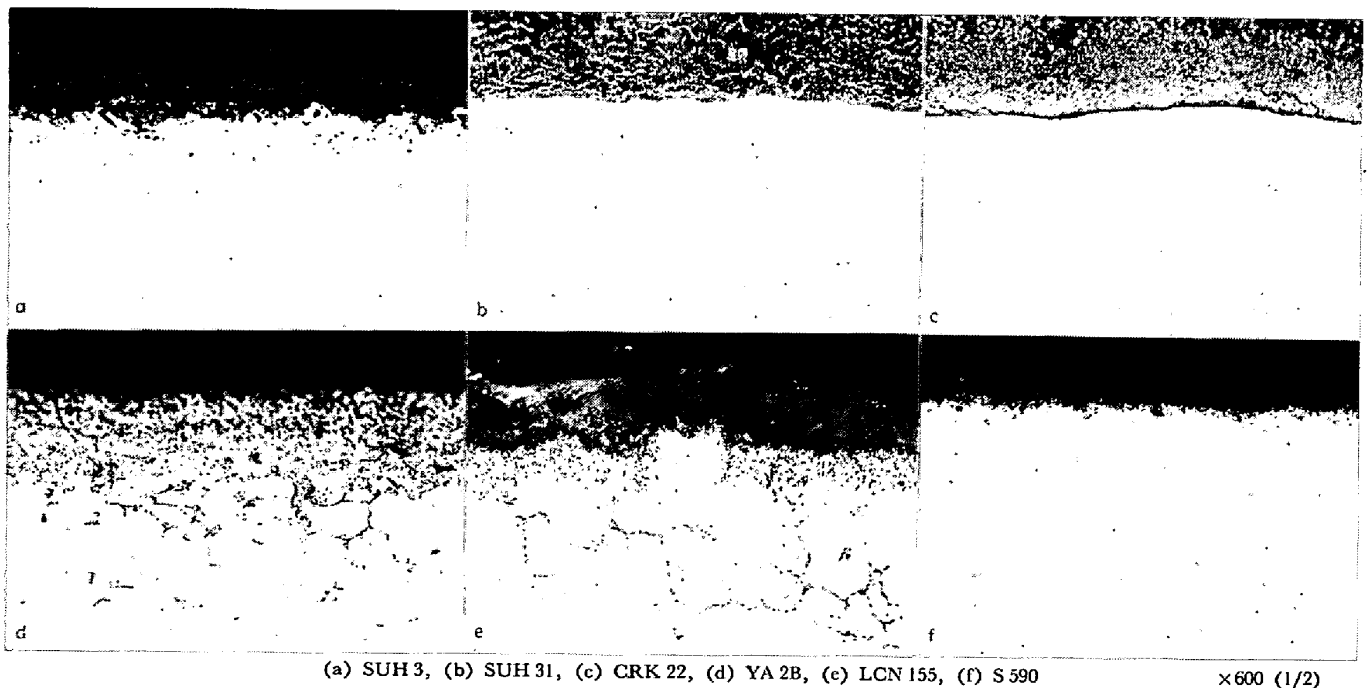


Photo. 1. Photomicrograph of etched samples corroded in 80% $V_2O_5+20\%Na_2SO_4$ for 15 hr at $800^\circ C$.



(a) SUH 3, (b) SUH 31, (c) CRK 22, (d) YA 2B, (e) LCN 155, (f) S 590 ×600 (1/2)

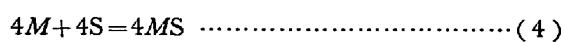
Photo. 2. Photomicrograph of etched samples corroded in 80% V_2O_5 + 20% NaCl for 15 hr at 800°C.



(a) SUH 3, (b) SUH 31, (c) CRK 22, (d) YA 2B, (e) LCN 155, (f) S 590 ×600 (1/2)

Photo. 3. Photomicrograph of unetched samples corroded in 90% Na_2SO_4 + 10% NaCl for 3 hr at 750°C.

および



の反応が自動触媒的に起こるとしている。この(1)式の左辺の R を triggering phase と呼んでおり、この反応には還元性物質の必要なことを意味している。本実験でも Na_2SO_4 -NaCl 系は 750°C 以上ではいちじるしい腐

食を起こすが、5% 程度でも V_2O_5 が入ると腐食力は急激に低下することをさきに示した。この現象は上の(1)式が V_2O_5 の酸化力により起こらなくなつたと考えると容易に理解できる。このことをさらに発展して考えると、実用状態で Na_2SO_4 rich の燃焼雰囲気 (たとえば軽油など) に塩分が入るといちじるしい侵食を起こす

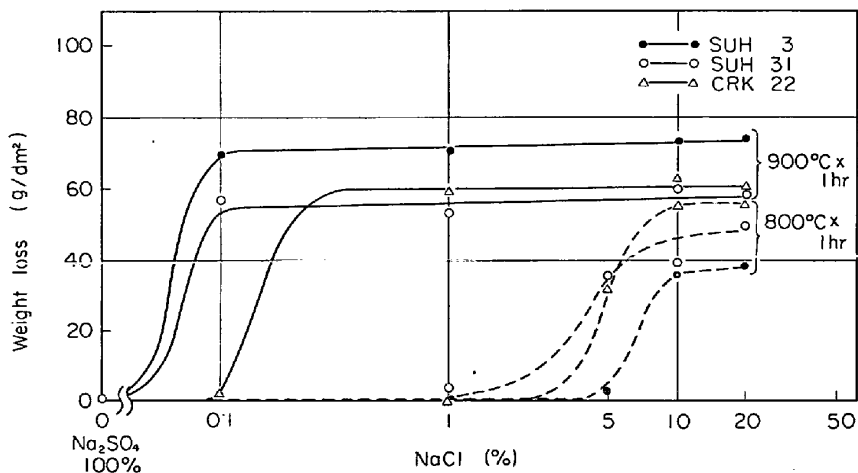


Fig. 4. Effect of NaCl on resistance of SUH 3, SUH 31, and CRK 22 to Na_2SO_4 attack.

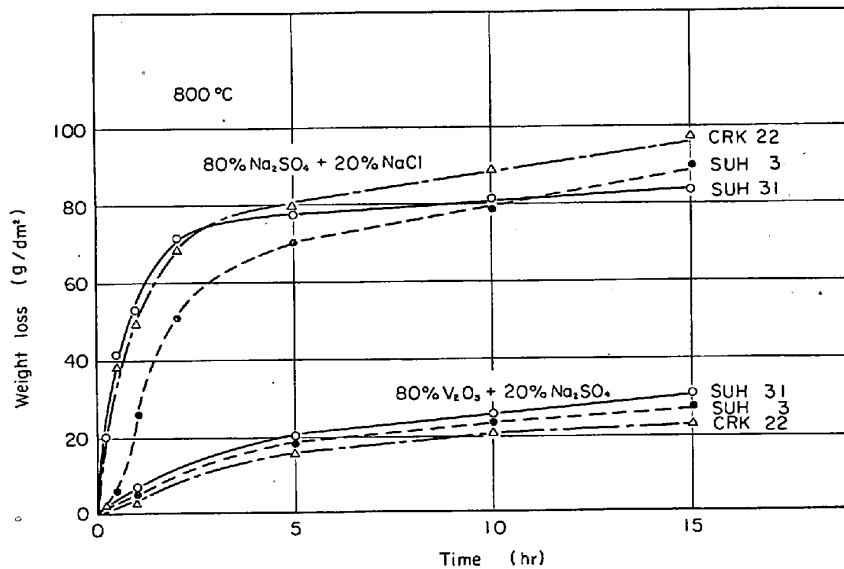


Fig. 5. Corrosion of SUH 3, SUH 31, and CRK 22 in $80\%Na_2SO_4+20\%NaCl$ and $80\%V_2O_5+20\%Na_2SO_4$ slag at $800^\circ C$.

が、この場合、微量の V_2O_5 を含んでいるほうがかえって侵食は起らないであろうと推定される。これに対し、 V_2O_5 rich の燃焼雰囲気では燃焼灰の融点が低く、また腐食組成範囲が広いので微量の添加物では防止し難いと考えられる。

4. 結 言

耐熱鋼の燃焼灰に対する耐食性を V_2O_5 - Na_2SO_4 - $NaCl$ 系の合成灰試験により求め、以下の知見を得た。

(1) 腐食性の強い合成灰組成は大別して $V_2O_5+10\sim40\%(Na_2SO_4+NaCl)$ と $Na_2SO_4+0.5\sim70\%NaCl$ である。前者はこの三元系における腐食組成範囲が広いが、後者は狭い。

(2) V_2O_5 に $NaCl$ が共存すると Na_2SO_4 が共存

したときとはほぼ同程度の腐食力を示すが、微量ではあまり問題にならない。

(3) Na_2SO_4 に対する $NaCl$ の影響はきわめて大きく、 $750^\circ C$ 以上では強い腐食力を示す。ただしこの反応は還元性雰囲気においていちじるしく、 V_2O_5 が共存すると腐食力は低下する。

(4) V_2O_5 - Na_2SO_4 系に対し耐食性の比較的良好的なものは CRK 22 であり、S 590 と LCN 155 はあまりよくない。 V_2O_5 - $NaCl$ 系に対しては S 590 と LCN 155 が良好であり、SUH 31 と CRK 22 は悪い。また、 Na_2SO_4 - $NaCl$ 系に対しては LCN 155, YA 2 B ならびに S 590 が良好であり他の 3 鋼種は悪い。

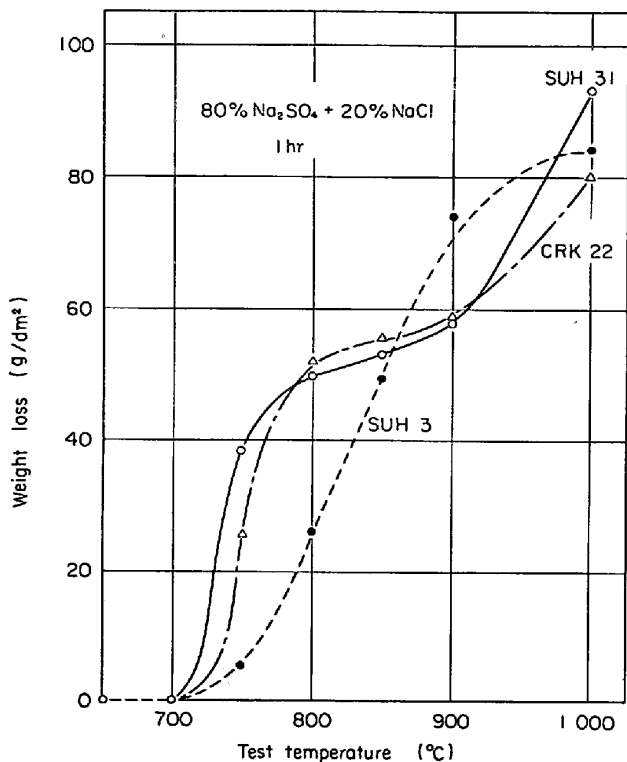


Fig. 6. Effect of temperature on corrosion of SUH 3, SUH 31, and CRK 22 in 80%Na₂SO₄+20%NaCl slag.

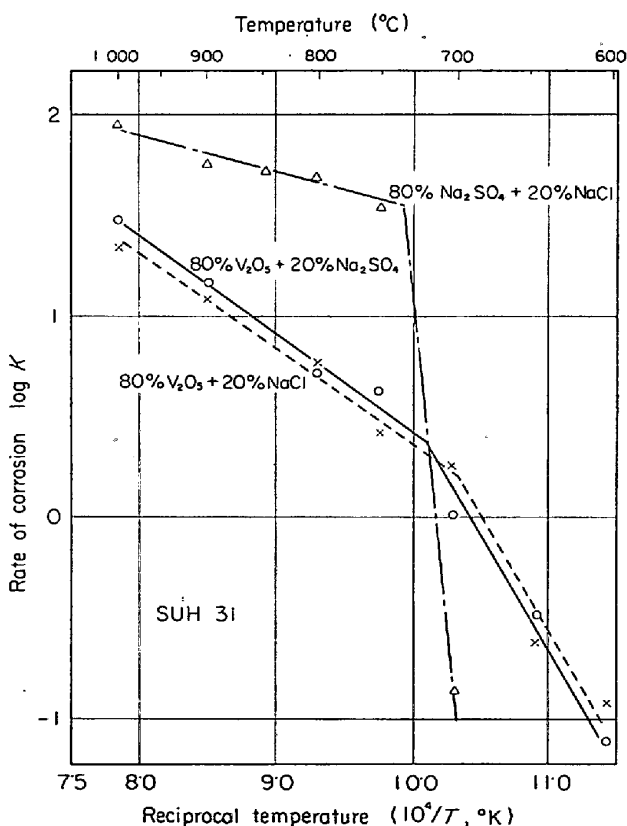


Fig. 7. Sulphate-chloride, sulphate-vanadium and vanadate-chloride slag corrosion rate versus 1/deg K.

文 献

- 1) H. LEWIS and R. A. SMITH: First International Congress on Metallic Corrosion, (1961), p. 202
- 2) P. A. BERGMAN: Corrosion, 23 (1967), p. 72
- 3) C. SYKES and H. T. SHIRLEY: JISI, Spec. Report, 43 (1952), p. 17
- 4) H. T. SHIRLEY: JISI, 182 (1956), p. 144
- 5) E. L. SIMONS, G. V. BROWNING, and H. A. LIEBHAFSKY: Corrosion, 11 (1955), p. 505
- 6) De. CRESCENTE and N. S. BORNSTEIN: Corrosion, 24 (1968), p. 127
- 7) R. VISWANATHAN: Corrosion, 24 (1968), p. 359
- 8) C. T. EVANS: ASTM, STP No 108 (1951), p. 59
- 9) S. H. FREDERICK and T. F. EDEN: Corrosion, 11 (1955), p. 19
- 10) C. W. CUNNINGHAM and A de S BRASUNAS: Corrosion, 12 (1956), p. 389
- 11) W. J. GREENERT: Corrosion, 18 (1962), p. 57, 91, 95
- 12) 今井, 西: 日本金属学会誌, 26 (1962), p. 248
- 13) 室井, 染野: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 276
- 14) 日下, 鶴見: 耐熱金属材料委員会研究報告, 9, (1968) 3, p. 307
- 15) 日下, 鶴見: 日本金属学会誌, 33 (1969), p. 380
- 16) H. LEWIS: J. Inst. Fuel, 39 (1966), p. 8
- 17) P. I. FONTAINE and E. G. RICHARDS: ASTM, STP No 421 (1967), p. 246
- 18) P. A. ALEXANDER and R. A. MARSDEN: "The Mechanism of Corrosion by Fuel Impurities", (1963), p. 542 Butterworths
- 19) P. A. ALEXANDER: *ibid.*, (1963), p. 571
- 20) 宮川, 帆足, 鶴見: 耐熱金属材料委員会研究報告 10 (1969) 3, p. 481
- 21) D. A. PANTONY and K.I. VASU: J. inorg. nucl. Chem., 30 (1968), p. 423, 433, 475
- 22) E. FITZER and J. SCHWAB: Corrosion, 12 (1956) p. 459
- 23) L. B. JOHNSON: Indust. Eng. Chem., 53 (Aug. 1960), p. 71A-72A