

.....
技術資料

UDC 669.14.019:669.292:620.199

鉄鋼のバナジウムアタック試験法*

宮 川 大 海**

Testing Method of Vanadium Pentoxide Attack of Steels

Ohmi MIYAGAWA

1. 結 言

重油を燃焼する熱機関などでは最近燃料中の不純物が各方面から問題になっているが、経済性の見地からある程度の低質油の使用も避けられない場合もあり、また各種熱機関の温度も最近ますます高くなる傾向にある。V, Na, S などの含有量の多い C 重油などを使用すると、周知のとおりバナジウムアタックと呼ばれる加速的な高温腐食が燃焼ガスに触れる高温部材に起こりやすく、したがって高温強度と耐バナジウムアタック性とかね備えた耐熱材料の開発ならびに各種の防食対策の確立が急がれている。

材料の耐バナジウムアタック性を評価するためには、現在までに国の内外で種々の試験法が試みられている。そのうち実機試験や燃焼試験は実際の使用状態に近いという点で信頼性の高い試験法であるが、設備や燃料また人件費などに多額の費用を要する。一方浸漬試験や塗布試験などの実験室的な加速試験は手軽に行なう点で実用性は高いが、このような加速試験によつて得られたデータをそのまま実際の場合に適用しうるかどうかについては問題が残る。また高温腐食現象は複雑で考慮すべき試験条件も多岐にわたるなどのため、上記のような各種の試験法によつてえられた試験結果間の関連性も必ずしも明確ではない。したがって耐バナジウムアタック性の評価のための適正かつ実用性に富む試験法はまだ確立されていないように思われる。

このような現状にかんがみ、日本学術振興会耐熱金属材料研究第 123 委員会では、第 5 (高温腐食) 分科会が中心となり、昭和 44 年度ならびに 45 年度において、バナジウムアタック試験法に関する共同研究を実施した。この共同研究では適当な共通の供試材を選定し、これを用いて参加機関が種々の試験法で試験を行ない、相互のデータをつき合わせて各試験法間の関連性を明らかにするとともに、できうれば最も適正かつ実用性に富む試験法を見出すことを目的とした。本研究の結果はすでに同委員会において報告したが^{2)~4)}、本稿ではその概要を述べてご参考に供したい。

2. 供試材および試験方法**2.1 供試材**

研究の成果をあげるためには供試材の適否がまず第一の要件であるが、供試材は耐食性なるべく段階的に相違し、かつ入手の容易さや実用面などを考えて現用の代表的な材料で、できうれば合金元素の影響がわかるようなものという見地から慎重に検討された。その結果表 1 に示すような 5 種類の合金が選ばれた。試験片は $\phi 16$ mm の丸棒か、厚さ 4 mm、幅 30 mm の帯板のいずれかから採取することとし、参加各機関の希望に応じてこれらを配布した。熱処理は配布前に一括して行なわれた。

2.2 加速試験の試験法と試験条件**2.2.1 昭和 44 年度の方針**

多数の機関が参加して行なう共同研究においては試験条件をどのように統一するかがむずかしい問題であるので、昭和 44 年度は手始めとしてとりあえず各機関が現に実施しあるいは実施可能な範囲の試験法と試験条件によつて試験を行なうこととし、試験温度と時間、合成灰の組成などの主要な条件だけを統一することとした。そして試験温度と時間は $900^{\circ}\text{C}-1$ hr および $800^{\circ}\text{C}-20$ hr、合成灰の組成は腐食が著しいと考えられる $85\% \text{V}_2\text{O}_5 + 15\% \text{Na}_2\text{SO}_4$ ⁵⁾ とした。なお予備実験⁶⁾の結果、 V_2O_5 と Na_2SO_4 の銘柄によつて全浸漬試験の腐食減量に多少の相違が認められ、このような傾向は特級品のほうが一級品より少なかった。それで両者とも特級品を用いることとしたが、銘柄の統一は購入先との関係などを考えてあえて行なわなかつた。ルツボの種類についても同様である。

2.2.2 昭和 44 年度参加各機関の試験法と試験条件**(1) 全浸漬および半浸漬試験**

全浸漬試験は表 2 に概略を示すような試験条件のもとで 15 機関で行なわれた。以下大文字のアルファベットで機関 (順不同) を、数字で試験法の種類を表わす。すなわち 1 は全浸漬試験、2 は半浸漬試験、3~6 はそれ

* 昭和 46 年 5 月 6 日 受付 (依頼技術資料)

** 東京都立大学工学部 工博
日本学術振興会 耐熱金属材料研究第 123 委員会
第 5 分科会主査

表1 供試材の化学組成と熱処理条件

	化 学 組 成 (%)										熱 処 理 条 件
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Co	Mo	そ の 他	
SUS 27 (304)	0.07	0.65	1.75	0.032	0.006	18.41	8.57	—	—		溶 体 化
SUS 32 (316)	0.06	0.70	1.56	0.032	0.006	17.50	12.01	—	2.43		〃
SUS 41 (309 S)	0.07	0.54	1.72	0.025	0.008	22.55	14.32	—	—		〃
S 509	0.43	0.47	1.51	0.019	0.023	19.98	19.79	20.09	3.92	Nb 4.10 W3.98 Cu 0.06	1 180°C×1hr WQ 760°C×16hrAC
Inconel X	0.05	0.10	0.15	0.003	0.002	15.20	74.05	—	—	Nb+Ta 0.86 Al 0.89 Ti 2.60 Zr 0.01 B 0.0066 Cu 0.02 Fe 5.92	1 140°C×2hrAC 845°C×24hrAC 705°C×20hrAC

ぞれ塗布試験，交互浸漬試験，燃焼試験，および酸素消費量試験である。半浸漬試験は1機関で行なわれ，その条件を表2にあわせて示す。

(2) 塗布試験

塗布試験は表3に示すように5機関で行なわれた。試験片はD-3試験を除いていずれも板状で，表示のような種々の方法でだいたい5~20mg/cm²の合成灰を全面塗布または片面散布している。

(4) 交互浸漬試験

交互浸漬試験は2件行なわれ，両試験とも12φ×12の円柱状試験片を用いているが，加熱法は異なる。すなわちH-4試験では試験片を熔融灰中へ15min間浸漬したのち，ルツボを下へさげ試験片はそのままの位置で15min間加熱することを繰り返している。これに対しJ-4試験では試験片を熔融灰中に2~3sec間浸漬したのち，灰の表面より少し高い位置で15min間加熱し，以後これを繰り返す通常の方法⁷⁾を採用している。

(5) 燃焼試験

燃焼試験では装置の関係などで試験条件の統一はさらに困難であるので，温度や時間，燃料組成などの基本的条件も統一せず各機関が現に行ないつつある条件で実施された。件数は5件で，それらの試験条件の概略を表4に，試験装置の一例を図1に示す。G-5~P-5試験ではこの図のように燃焼室の後方に試験部を設けた横型の装置を用い，Q-5試験では燃焼室内の下部に試験片をおき，その横手に燃焼ガスの出口を設けた堅型の装置を用いている。

2.2.3 昭和45年度の方針

後述のような昭和44年度の研究結果にもとづいて十分審議した結果，45年度は前年度調製した5種類の供

試材をひき続き使用することとし，前年度燃焼試験結果との対応のよかつた塗布試験に一応の主眼をおき，かつ燃焼試験を除く各加速試験においては試験条件をなるべく細かく統一して研究を進めることとした。

まず加速試験に共通な試験温度および時間は，前年度は900°C-1hrと800°C-20hrであつたが，この両条件でえられる腐食減量は後者のほうがはるかに多いこと，たま1hrという短時間の試験では試験開始直後の温度変動などのため誤差が入りやすいことなどを考慮して，45年度は900°C-3hrおよび800°C-20hrを採用した。また合成灰の組成は一応前年度と同じにした。これら以外の各試験法における試験条件についてはそれぞれ次項で述べる。

2.2.4 昭和45年度参加各機関の試験法と試験条件

(1) 全浸漬および半浸漬試験

表5に45年度的全浸漬および半浸漬試験の試験条件を示す。45年度の試験については小文字のアルファベットを機関の記号とした。45年度は試験条件を表示のように細かく統一したが，試験には合計3機関が参加したのみであつた。

(2) 塗布試験

前述のように45年度はこの試験に主眼をおいたため17機関が参加した。試験条件は以下のようにして細かく統一した。すなわち，試験片の形状寸法は供試材の残量をも考えて15φ×3，25×15×3.5のいずれかとし，機械加工後#500(#03)前後まで全面をエメリー研磨することにした。参加機関のうち後者の角型板状試験片を用いたのはo, k, nの3機関のみであつた。

合成灰の塗布方法は別して合成灰をそのまま試験片に塗布するいわゆる混合塩塗布法と，熔融合成灰中に試

表 2 全浸漬および半浸漬試験の条件 (昭和 44 年度)

試 験	試験片形 状 寸 法 (mm)	仕上方法 (表面 粗さ)	ルツボ 形状寸法 (mm) (上径-下 径-高さ)	ルツボ 材 質	1 個のル ツボ中の 合成灰の 含量, 溶融 灰の深さ	試験 片の おき 方	1 個の ルツボ 中の試 験片数	1 個 の炉 中のル ツボ数	脱スケール法	炉の型, 内のり 寸法 (mm)
A-1	12φ×12	▽▽▽	51φ 41 容量 50cc	SSA-H B-2	50 g	たて おき	1	3	30% HNO_3 中沸騰	ニクロム横型管状 110φ×610
B-1	12φ×12	旋盤 ▽▽▽	47φ-25 φ-40	磁製 SCP. B1	37.6 g	〃	1	7	$\text{NaOH}40\% + \text{Na}_2\text{CO}_3 60\%$ 電解 (600°C)	シリコニット箱型 150W×500D ×150H
C-1	15φ×13	エメリ ー #03	54φ 43 容量 50cc	SSA-H B-2	47 g	よこ おき	1	3	$\text{NaOH} + 1\% \text{KMnO}_4$ 浸漬	エレマ横型 200W×400D ×150H
D-1	15φ×10	▽▽▽	54φ 42	SSA-S SSA-H	30 g	たて おき	1	5	18% $\text{NaOH} + 3\% \text{KMnO}_4$ 沸騰浸漬→10% クエン酸アンモニウム沸騰浸漬	エレマ横型 200W×400D ×150H
E-1	10φ×20	▽▽▽	38φ 55	SSA-H	30 g 15 mm	よこ おき	1	5	$\text{NaOH} 50 \text{ g} + \text{KOH}$ 50 g 浸漬	抵抗線横型管状 160φ×1000
F-1	(15~16) φ×(12 ~14)	エメリ ー #500	53φ 43 容量 50cc	磁性ル ツボ 1種	30 g	—	1	5	$\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 電解	エレマ横型 250W×800D ×140H
G-1	12φ×15	エメリ ー #400 0.6~ 1.2μ	44φ-22 φ-55	化学磁 器 C-3	30 g 試 料上面よ り 3 mm	たて おき	1	5	$\text{NaOH} 45\% + \text{Na}_2\text{CO}_3 55\%$ 電解	箱型電気炉 200W×400D ×200H
H-1	12φ×12	エメリ ー #04	54φ-30 φ-43	アルミ ナ	60 g	—	1	5	$\text{NaOH} 40\% + \text{Na}_2\text{CO}_3 60\%$ 電解	横型電気炉 130W×600D ×130H
I-1	15φ×10	耐水研 磨紙 No. 240	44φ-23 φ-36	SSA B-1	30 g	—	1	5	$\text{NaOH} 60\% + \text{Na}_2\text{CO}_3 40\%$ 電解	シリコニット箱型 200W×310D ×200H
J-1	12φ×12	エメリ ー No. 500	44φ-44 φ-40	SSA	50 g 試 料上面よ り 1 mm	たて おき	1	2	$\text{NaOH} 40\% + \text{Na}_2\text{CO}_3 60\%$ 電解	ニクロム横型管状
J-2	〃	〃	〃	〃	10 g	〃	1	2	〃	〃
K-1	15φ×15	パフ研 磨	46φ 53 容量 50cc	SSA-H	50 g 27 ~30 mm	よこ おき	1	6	〃	マツフル炉 8KW
L-1	10.5φ ×5	エメリ ー #03	容量 15cc	石 英 (不透明)	3.53 g	たて おき	1	1	$\text{NaOH} + 1\% \text{KMnO}_4$ 浸漬	縦型管状電気炉
M-1	15φ×12	▽▽▽	51φ 41 容量 50cc	SSA-H B-2	50 g 試 料上面よ り 8 mm	〃	1	1	$\text{NaOH} 40\% + \text{Na}_2\text{CO}_3 60\%$ 電解	縦型管状電気炉 80φ×160
N-1	25×25 ×3 板 状	エメリ ー #600	53φ 43 容量 50cc	コラン ダム Al_2O_3	80 g	—	1	3	$\text{NaOH} 55\% + \text{NaNO}_3 33\% + \text{NaCl} 18\%$ %+ $\text{Na}_2\text{CO}_3 5\%$ 浸漬→硝酸	ニクロム横型管状 68φ×600
Q-1	15φ× 12	エメリ ー #04	60φ-30 φ-45	SSA	47 g	たて おき	1	5	$\text{NaOH} 40\% + \text{Na}_2\text{CO}_3 60\%$ 電解	マツフル炉 200W×450D ×200H

表3 塗布試験の条件 (昭和44年度)

試験	試験片形状寸法 (mm)	仕上方法 (表面粗さ)	合成灰の塗布方法	塗布量 (mg/cm ²)	試験片の保持方法	1個の容器の中試験片数	1個の炉中の容器数	脱スケール法	炉の型内のり寸法 (mm)
D-3	5φ×6	▽▽▽	水ガラスを7倍程度の水でうすめた溶液中に試験片を漬し、ひろげた灰の上におしつける。300°Cで乾燥して余分な灰をおとす。	約 20	白金板製のポート上に端面を横にしてならべる	5	5	D-1 に同じ	横型管状
G-3	30×12×3	エメリー #400 0.6~0.8μ	クリヤラッカーをうすくぬり一定量の灰を表面に均等にふりかける	10	化学磁気 G-2 のポート上にのせる	1	10	G-1 に同じ	G-1 に同じ
I-3	25×25×3.8	耐水研磨紙 No. 240	アルコールでぬらし片面のみに一様に塗布する	0.3 (全表面積当り)	SSA ルツボを逆にしてその上にのせる	1	5	I-1 に同じ	I-1 に同じ
N-3	35×25×3.5	エメリー #600	合成灰を 800°C に溶しその中へ 3 min 間浸したのち空冷	5	試験片の孔にニクロム線のフックをかけ 70mm 間隔につす	—	試験片 3	N-1 に同じ	N-1 に同じ
O-3	50×8×3.5	▽▽▽ 6 S	上面に散布する	7.3 21.7 (全表面積当り)	アルミナポート中におさめる	1	10	ワイヤブラシでこする→ハンマでたたく→ワイヤブラシでこする	横型電気炉 100φ×1000

表4 燃焼試験の条件 (昭和44, 45年度)

試験	試験片の寸法 (mm)	重油組成					試験温度 (°C)	試験時間 (hr)	ガス流速 (m/sec)	燃料消費量 (l/hr)
		V (ppm)	Na (ppm)	S (%)	その他 (ppm)	灰分 (%)				
G-5	56×12×3	32	8.8	2.45	—	—	730, 750 780	100	30	5~8
K-5	外径 29, 内径 15, 厚さ 3.8	72	12	2.46	Zn 0.9 Mg 0.6	0.01	平均 750 (目標 800)	100	150	80
O-5	外径 25, 内径 4, 厚さ 3	A 重油 + V ₂ O ₅ 357ppm + Na ₂ SO ₄ 63ppm (V ₂ O ₅ : Na ₂ SO ₄ = 85 : 15)					826~878	50	20	0.4
P-5	55×25×3.5 15φ×40	80	12	2.87	Ni 23	0.02	900	30	44.5	55
Q-5	30×30×3	56	20	2.16	—	0.01	900 1000	100	低速	1.8
o-5	外径 25, 内径 4, 厚さ 3	63	20	2.40	—	—	820~884	50	30	0.4

試験片を浸漬するいわゆる溶融塩塗布法とに分けられる。そしてこの両者の間には試験初期の腐食過程に差のあることが報告されている¹⁰⁾。加速試験としてこのいずれの方法が適当であるかという本質的問題は現在まだ明らかでないが、後者の溶融塩塗布法では溶融灰に浸漬したのち余分の灰を削り取ろうとすると塗布層全体がはく離しやすいため、所定量の灰を塗布することの困難なことが指摘された。それゆえ、主として技術的な面から混合塩

塗布法を用いることとし、提案のあつたアセトンによる方法と水ガラスによる方法とを後述の試験結果の図中に記したように参加各機関で分担して行なうこととした。そしてアセトン法と水ガラス法の手順をつぎのように定めた。

i) アセトン法

a) 所定混合比の合成灰を乳鉢でよくすりつぶしたのち 2~3 倍のアセトンを加える。b) よくかきまぜなが

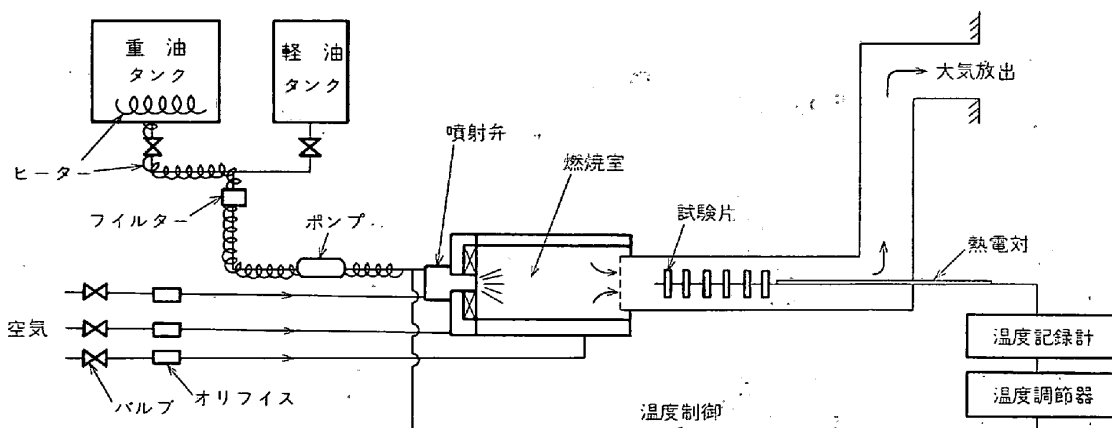


図 1 燃焼試験装置 (O-5)

表 5 全浸漬および半浸漬試験の条件 (昭和 45 年度)

試験	試験片 形状寸法 (mm)	仕上方法	ルツボ の材質 と型	1 個のルツボ 中の合成灰の 量, 溶融灰の 深さ	試験 片のおき 方	1 個の ルツボ 中の試験 片数	1 個の 炉中の ルツボ 数	脱スケール法	炉の型 内のり寸法 (mm)
e-1	12φ×12	エメリー #500	SSA-H B-2	試験片上面よ り約 5 mm	たて おき	1	9 また は 6	NaOH 40%+Na ₂ CO ₃ 60% 電解	横型管状 160φ×1000
f-2	"	"	"	試験片の 1/4	"	1	5	"	箱型エレマ 600×800×800
j-2	"	"	"	5g, 試験片 の 1/4	"	1	2	"	ニクロム 横型管状

ら、この懸濁液を所定の量になるまで筆で何度も試験片に塗る。

ii) 水ガラス法

a) 水ガラス (JIS 1号) を 7 倍程度の水でうすめた溶液中に試験片を浸し、表面が均一にぬれたら余分な液はたらし。 b) 所定混合比の合成灰を乳鉢でよくすりつぶしたのち、紙の上にくすくひろげ、その上に試験片を押しつけてやや多めに塗布する、 c) 要すれば 300°C 程度に加熱して乾燥させたのち余分な灰を静かにかき落す。

塗布量も重要な試験条件の 1 つである。塗布量が少ないと試験結果のばらつきが多くなり、かつ試験中に腐食作用が低下する。20~500mg/cm² という比較的多い塗布量の試験も行なわれているが¹⁰⁾、塗布量があまり多いと溶融灰が下へたれ落ちるとの意見もあつた。結局前年度の共同研究における塗布量 5~20mg/cm² を参考にし一応 20mg/cm² に統一した。

試験片の支持方法およびそのほかの条件はつぎのとおりに定めた。 i) 試験片はアルミナ燃焼ポート SSA-H の縁にまたがせてのせる。ポートの大きさ、一度にのせる試験片数はとくに規定しない。 ii) 所定温度になっている炉中へ挿入する。 iii) 加熱雰囲気についても検討すべき問題が多いと思われるが¹¹⁾、今回は一応静止大気中

とした。 iv) 炉にはふたをする。

脱スケール法はなるべく NaOH 40%+Na₂CO₃ 60% の溶融塩中での電解はく離とする。

(3) 燃焼試験

燃焼試験は 45 年度は 1 機関で行なわれた。その試験条件を先の表 4 にあわせて示した。同機関によつて前年度行なわれた O-5 試験と異なるおもな点は、前年度は A 重油に V₂O₅ と Na₂SO₄ を加えたものを燃料としたが、今回は表示のような組成の C 重油を用いたことである。

(4) 酸素消費量試験

この試験は燃焼灰中の V₂O₅ や、低融点高蒸気圧の M₂O₃, WO₃ などの酸化物による加速酸化はいつも反応過程に酸素が関与することに注目し、腐食反応中に消費された酸素量から試験片の腐食度を評価するものである。2 機関で行なわれた試験の試験条件を表 6 に示す。試験装置は j-6 では BRASUNAS 社¹²⁾ の用いたものと同様のものを組み立てて使用した。m-6 では図 2 に示すような容量の大きい装置を組み立てた。試験片をおさめる炉心管は内径 80 mm、長さ 1m の不透明石英管で、酸素消費量測定用のビューレット管は内径約 40 mm のものを図のように 4 本並列にならべた。図の左側の水槽はこれを上下して外圧との平衡関係を用いて酸素消費量

表6 酸素消費量試験の条件(昭和45年度)

試験	試験片形状寸法 (mm)	仕上方法	合成灰 (85%V ₂ O ₅ + 15%Na ₂ SO ₄) の塗布方法	塗布量 (mg/cm ²)	試験片の支持方法	脱スケール法	炉の型, 内のり寸法 (mm) 炉心管内径 (mm)
j-6	12φ×12	エメリー # 500	クリヤラッカーをうすく吹きつけ全面に均一散布	20	アルミナ燃焼ボートのフタの上にのせる (1回に1個)	NaOH 40% + Na ₂ CO ₃ 60% 電解	横型管状炉 30
m-6	15φ×3	エメリー # 03	アセトン法による	〃	SSA-H B-2 ルツボ中へおさめる	〃	横型管状炉 110φ×500 80

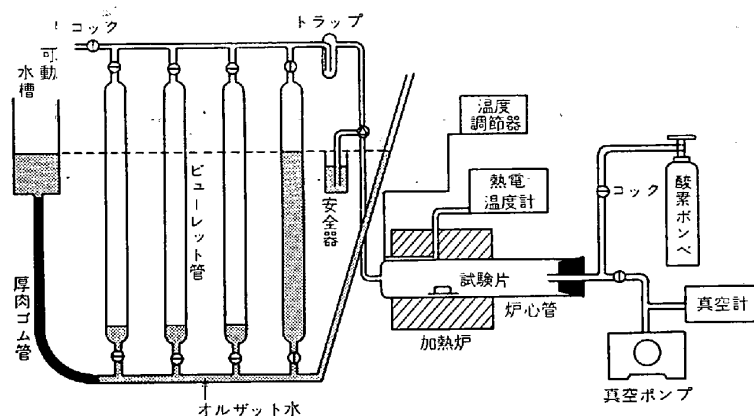


図2 酸素消費量測定装置 (m-6)

を測定するためのものである。

3. 試験結果

3.1. 昭和44年度の試験結果

3.1.1 全浸漬および半浸漬試験

(1) 各供試材の腐食減量

図3に各機関の900°C-1hrの全浸漬および半浸漬(J-2)試験の結果をとりまとめて示した。各機関とも同一条件で3個のデータをとっており、図示された実験点はそれらの平均値である。以下に述べる試験においても、燃焼試験を除いてすべて同様である。同図をみると、共通の供試材を用い試験温度と

時間、合成灰の組成を統一したにもかかわらず、腐食減量の絶対値には各機関の間に大きなひらきがある。しかし各供試材の腐食減量をみると、大体の傾向はS590が最も多く、SUS32、SUS27、SUS41、Inconel Xの順に少なくなっている。図4は腐食減量の絶対値はさておき、各機関ごとに全供試材の腐食減量の和を100とし、各供試材の腐食減量がそれぞれその和の何%に当たるかを図示したものである。これをみると多少の変動はあるが上記の順位がさらにはつきり認められる。

図5は全浸漬試験における腐食減量の全機関にわたつての平均値を示したものである。また図6は各機関のデータにおいて腐食減量の最大の供試材に5、第2~第5位のものにそれぞれ4~1をあたえて、それらの数をそれぞれ各供試材ごとに平均した値を示したものである。これらの平均値が5~1の数のいずれかにそれぞれ近いほど、各供試材の腐食減量の順位は各機関を通じてよく揃っていることを示す。図5および図6からも900°C-1hrの全浸漬試験では腐食減量に関する上記の順位が全機関を通じて非常によく揃っていることがわかる。

つぎに800°C-20hrの試験結果について述べる。図7は800°C-20hrの全浸漬および半浸漬(J-2)試験の結果を示す。これをみると、800°C-20hrの場合も腐食減量そのものが各機関の間で大きな差がある。しかも腐食減量の順位は900°Cの場合のように各機関を通じて揃っていない。このことは全供試材の腐食減量の和に対す

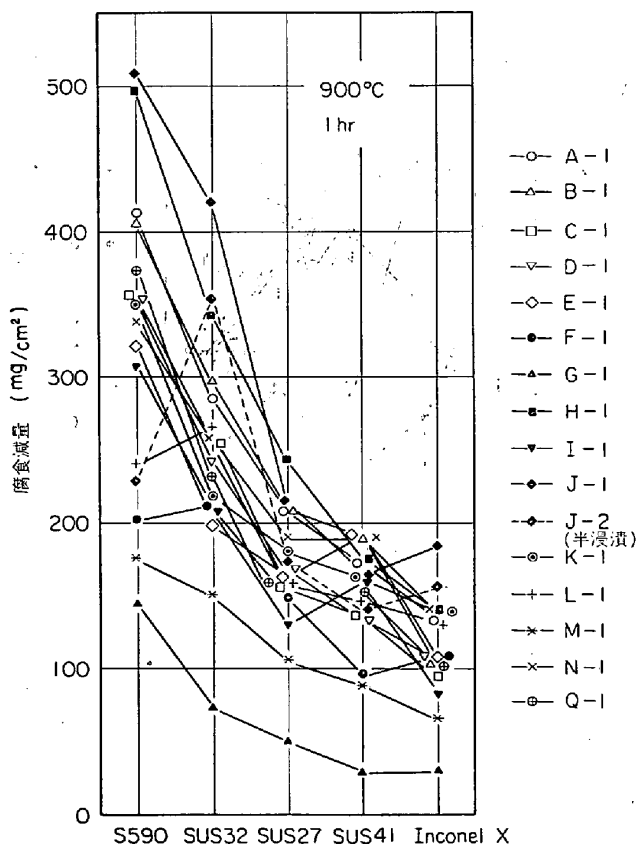


図3 900°C-1hr 全浸漬および半浸漬 (J-2) 試験結果

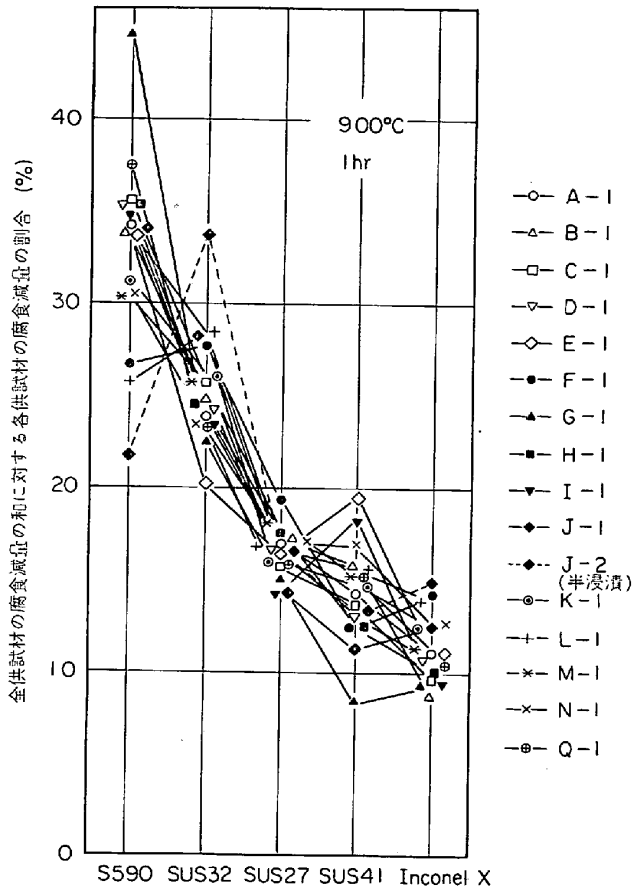


図4 全供試材の腐食減量の和に対する各供試材の腐食減量の割合

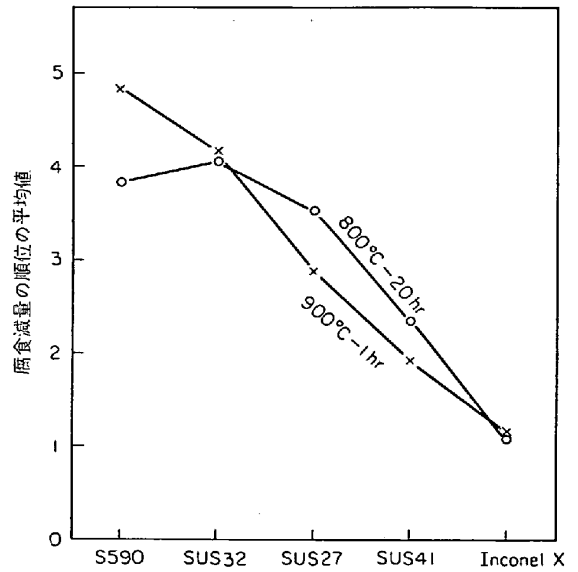


図6 全浸漬試験における腐食減量の順位の平均値

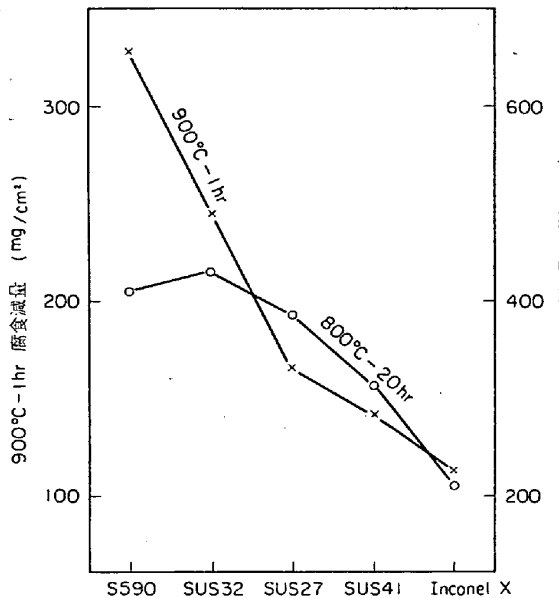


図5 全浸漬試験における腐食減量平均値

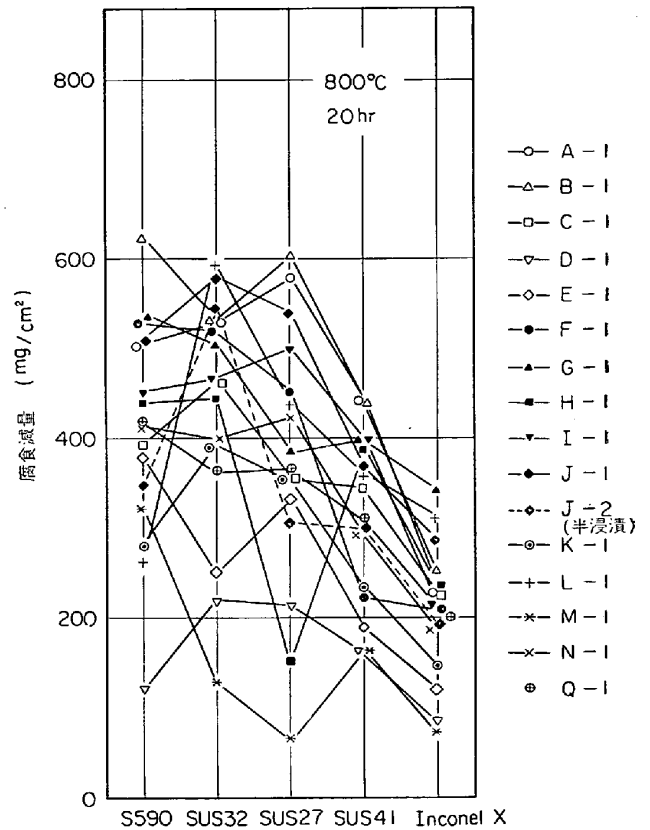


図7 800°C-20hr 全浸漬および半浸漬 (J-2) 試験結果

る各供試材の腐食減量の割合を示した図8をみてもよくわかる。そこで 900°C の場合と同様に腐食減量の平均値を各供試材について求めて図5にのせた。腐食減量の平均値では1位と2位が 900°C の場合に比べて逆転し

ており、しかも1~3位の間の差が少ない。さらに腐食減量の順位を1~5の数を用いて前述のように求めてみると、図6に示したように平均値とよく似た傾向を示し、1~3位の供試材の順位がとくに不揃いである。以上のように 900°C-1hr と 800°C-20hr の試験結果はかなり異なつた傾向を示すが、その理由については現在まだ明らかでない。

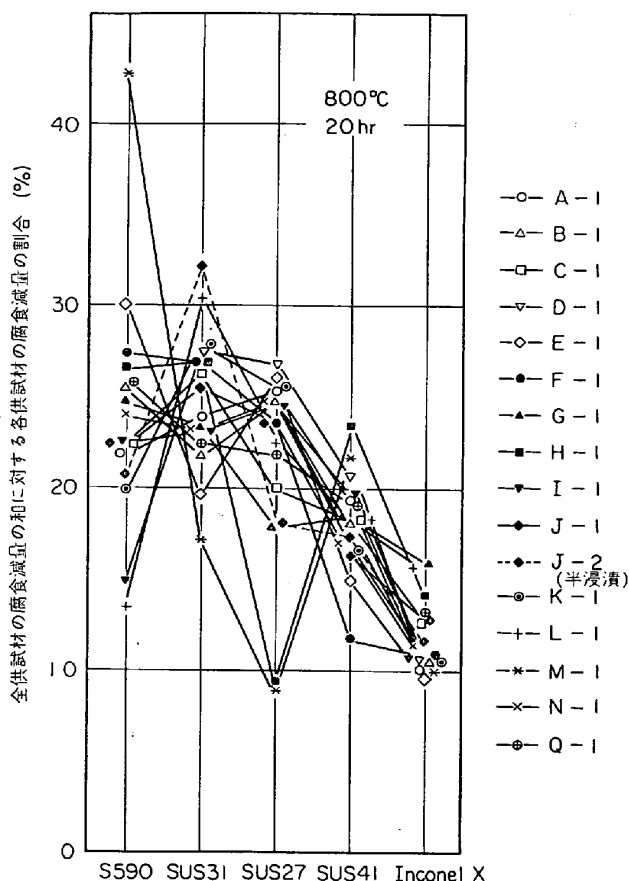


図 8 全供試材の腐食減量の和に対する各供試材の腐食減量の割合

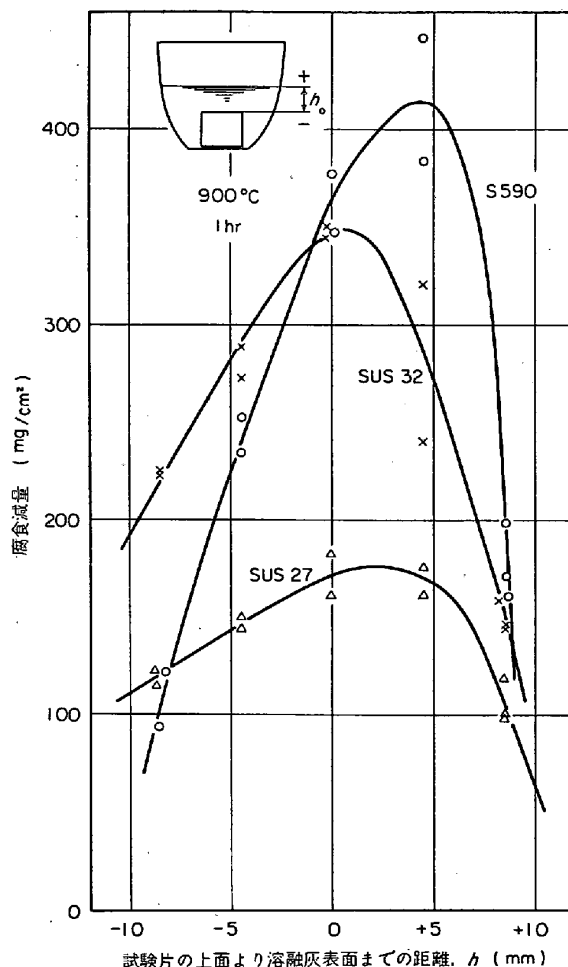


図 9 浸漬試験における腐食減量への合成灰の量の影響

表 7 腐食減量への合成灰組成の影響 (全浸漬試験)

	900°C-1 hr			800°C-20 hr		
	15%のNa ₂ SO ₄ を加えたときの腐食減量A (mg/cm ²)	V ₂ O ₅ のみときの腐食減量B (mg/cm ²)	A/B	15%のNa ₂ SO ₄ を加えたときの腐食減量A (mg/cm ²)	V ₂ O ₅ のみときの腐食減量B (mg/cm ²)	A/B
S 509	144	101	1.43	524	198	2.65
SUS 32	72	47	1.53	504	43	11.7
SUS 27	49	24	2.04	386	31	12.4
SUS 41	27	48	0.56	397	9	12.8
Inconel X	30	28	1.07	342	58	5.90

(2) 腐食減量に対する各種因子の影響

G-1 試験では合成灰として V₂O₅ のみを用いた試験も行なっている。そして 15% の Na₂SO₄ を加えた場合と V₂O₅ のみの場合の腐食減量を比べると表 7 のようになる。Na₂SO₄ を加えると腐食減量は一般に増大するが、その影響は 800°C-20 hr 試験のほうが 900°C-1 hr 試験よりはるかに著しい。

つぎに合成灰の量の影響について述べる。1 個のルツボ中の合成灰の量を 10 g とした J-2 の半浸漬試験結果をたとえば図 3 や図 4 にみると、図中破線で示すように S590 と SUS 32 の腐食減量の関係が全浸漬試験の場合

と大きく逆転していることが注目される。また同じ全浸漬試験でも表 2 に示したように灰の量は 30~80 g の範囲でかなりまちまちであり、このようなことが上述のように腐食減量のひらく原因となりかねない。そこで S590, SUS 32, SUS 27 の 3 供試材について灰の量だけを大幅に変えて 900°C-1 hr の浸漬試験を行なった。図 9 はその結果で、図中横軸の h=0 は溶融灰の表面と試験片の上面とがほぼ同一レベルにある場合を指す。したがって、これより右側は全浸漬試験、左側は半浸漬試験となる。この図をみると各供試材の腐食減量は浸漬深さ h の大小によつて著しく影響されることが明らかであ

る。各供試材とも $h=0\sim 5\text{ mm}$ のところに腐食溶量のピークを生じ、そのピークの大きさは供試材によつてそれぞれ異なる。 $h>0$ の全浸漬試験についていえば、浸漬深さが増していくと腐食減量は急激に減少するが、これは試験後の試験片の腐食状況などからみて主として雰囲気からの酸素供給量の多少による影響と考えられる。つぎに S 590 と SUS 32 の腐食減量を比べてみると、おおよそ $h=0$ を境として、その右側では S 590 のほうが減量が多く、また左側では SUS 32 のほうが腐食が著しい。この結果は $900^\circ\text{C}-1\text{ hr}$ の全浸漬試験では一般に S 590 のほうが減量が多く、半浸漬試験 (J-2) では逆に SUS 32 のほうが減量が多いという前述の試験結果とよく一致する。

腐食減量に対する合成灰の銘柄^① やルツボ材質^{②,③} の影響、また試験を連続的に行なわず、たとえば 20 hr の試験を 5 hr ずつ 4 回繰り返した場合の影響^④ などについても検討されているが、紙面の関係で省略する。

3.1.2 塗布試験

(1) 各供試材の腐食減量

図 10 および図 11 に試験結果をとりまとめて示す。これらの図からわかるように、塗布試験結果は全浸漬試験結果と全く趣を異にし、各試験温度の場合とも腐食減量は SUS 32 が群をぬいて多く、ついで SUS 27, SUS 41, S 590, Inconel X という順位が大勢を占めている。そして全浸漬試験で非常に腐食されやすかつた S 590 が塗

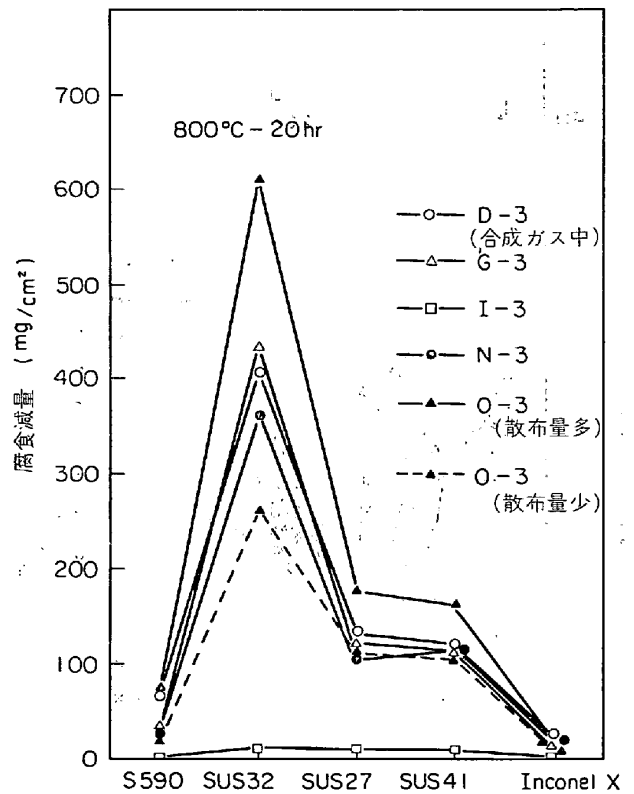


図11 800°C-20 hr 塗布試験結果

布試験では Inconel X に近い非常に少ない腐食減量を示す。このような腐食減量の傾向は各供試材の腐食減量の平均値を示した図 12 をみてもよくわかる。また塗布試験では SUS 27 と SUS 41 の間では腐食減量にあまり大きな差は認められない。

(2) 腐食減量に対する各種因子の影響

G-3 試験では全浸漬試験の場合と同様に、合成灰として V_2O_5 のみを用いた場合の試験も行なっている。15% の Na_2SO_4 を添加したことによる影響を表 8 にみると、腐食の促進される程度はやはり $800^\circ\text{C}-20\text{ hr}$ 試験のほうが概して著しい。また Na_2SO_4 を添加したための影響は S 590 ではほかの供試材に比べて逆の結果になつて

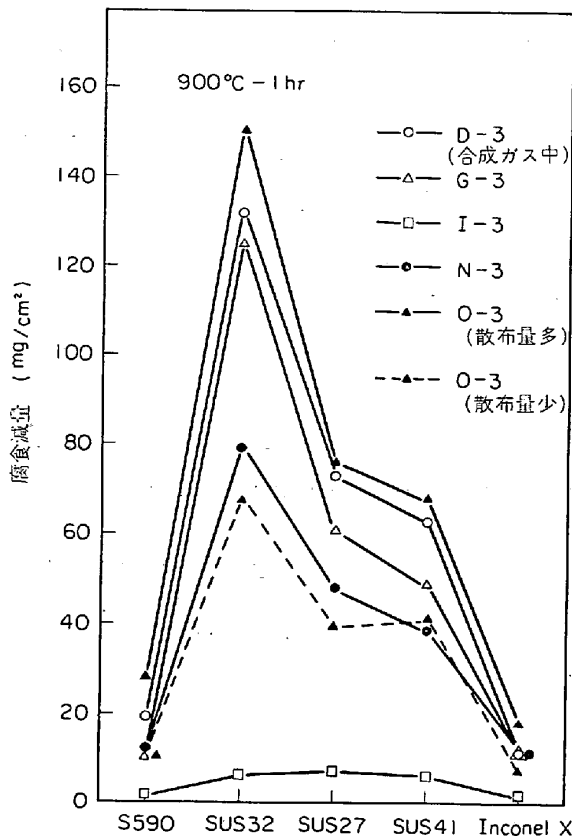


図10 900°C-1 hr 塗布試験結果

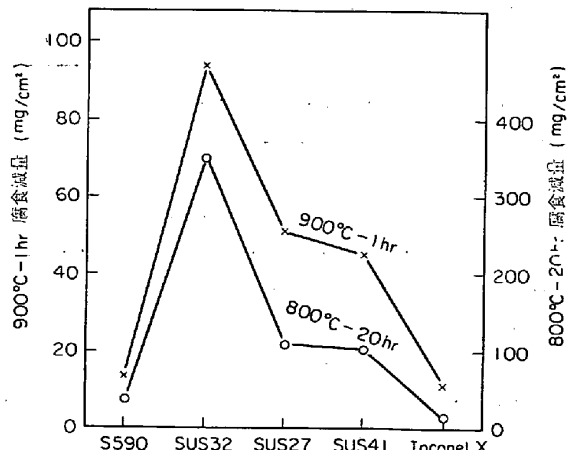


図12 塗布試験における腐食減量平均値

表 8 腐食減量への合成灰組成の影響 (塗布試験)

	900°C-1 hr			800°C-20 hr		
	15%のNa ₂ SO ₄ を加えたときの腐食減量 A (mg/cm ²)	V ₂ O ₅ のみのときの腐食減量 B (mg/cm ²)	A/B	15%のNa ₂ SO ₄ を加えたときの腐食減量 A (mg/cm ²)	V ₂ O ₅ のみのときの腐食減量 (mg/cm ²)	A/B
S 590	10	23	0.44	35	36	0.97
SUS 32	125	75	1.67	434	140	3.10
SUS 27	61	56	1.09	120	48	2.50
SUS 41	49	44	1.09	115	21	5.48
Inconel X	11	5	2.20	14	7	2.00

いる。

腐食減量に対しては塗布量の影響や前述のような断続試験の影響も調べられている²⁾がここでは省略する。

3.1.3 交互浸漬試験

交互浸漬試験 H-4 および J-4 の結果を図 13 に示す。15 min 間ずつ浸漬と加熱を繰り返した H-4 試験では、900°C-1 hr の場合 S 590 の腐食減量が相対的に多く、腐食減量の順位はむしろ全浸漬試験に近い。800°C-8 hr 試験では S 590 の腐食減量は SUS 32 より少ないが、塗布試験の場合に比べると多めである。このようにいずれの温度でも S 590 の腐食減量が塗布試験に比べて多めなのは、この試験が全浸漬試験と塗布試験の中間的性格をもつためと考えられる。つぎに J-4 試験 (900°C-1 hr) では腐食減量の順位は塗布試験に似ているが、やはり S 590 の腐食減量が相対的に多めである。

3.1.4 燃焼試験

燃焼試験結果のおもなものを図 14~図 18 に示す。まず G-5 試験 (図 14) と K-5 試験 (図 15) を比べると、試験温度はほぼ同範囲、試験時間は同じ 100 hr であるが、後者のほうが全般に腐食減量が多い。これはガス流速¹³⁾¹⁴⁾と重油中の V 含有量¹⁵⁾の影響と考えられる。G-5 試験における腐食減量をみると、平均値では塗布試験と同様に SUS 32, SUS 27, SUS 41, S 590, Inconel X の順に少なくなっている。しかし試験温度の低いほど S 590 の腐食減量が相対的に多めになり、上記の順位はくずれる。一方 K-5 試験では全温度を通じて上記の順位となつている。またこの試験では S 590 は Inconel X とあまり変わらない良好な耐食性を示す。

つぎに O-5 試験の結果 (図 16) をみると、この試験は重油組成や試験温度、時間が上記の 2 試験と異なるた

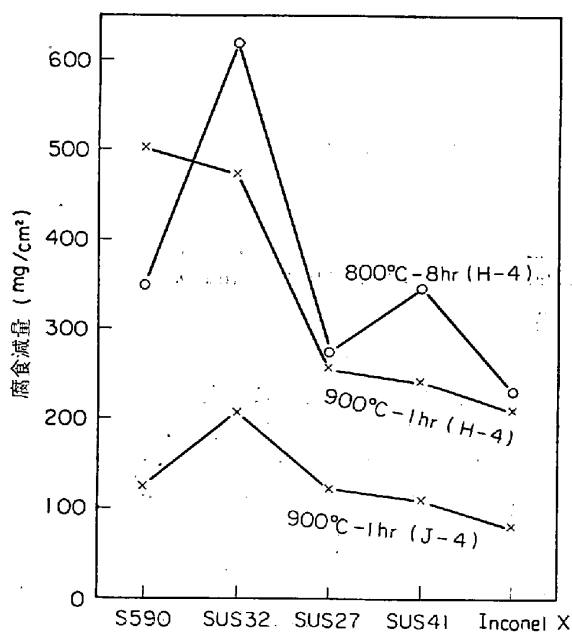


図 13 交互浸漬試験結果 (H-4, J-4)

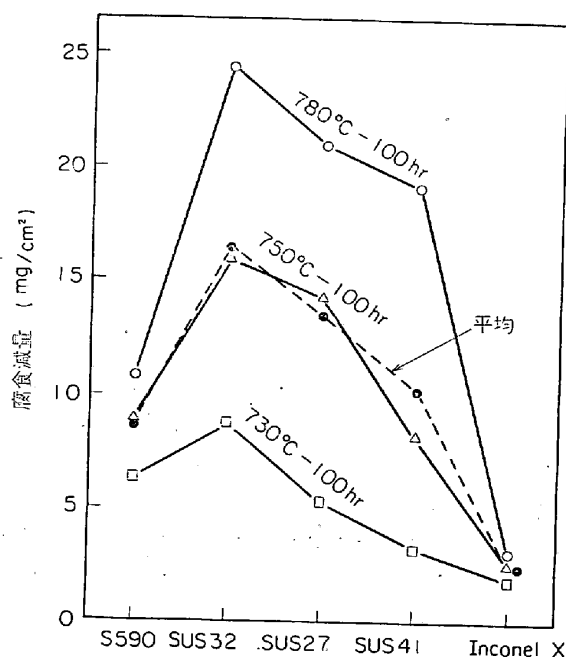


図 14 燃焼試験結果 (G-5)

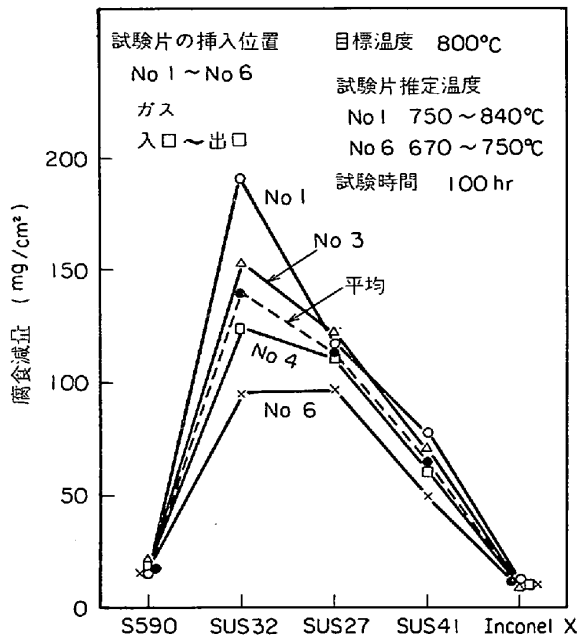


図15 燃焼試験結果 (K-5)

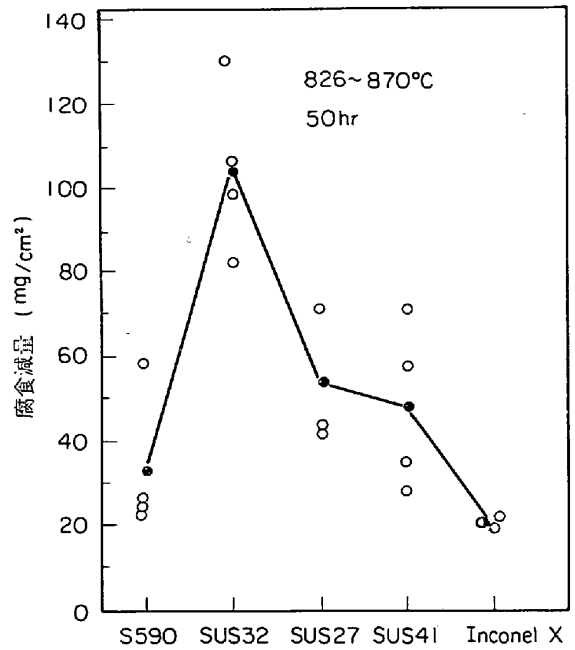


図16 燃焼試験結果 (O-5)

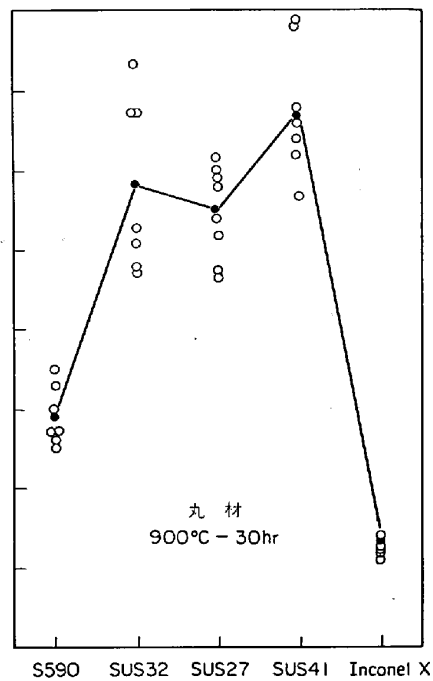
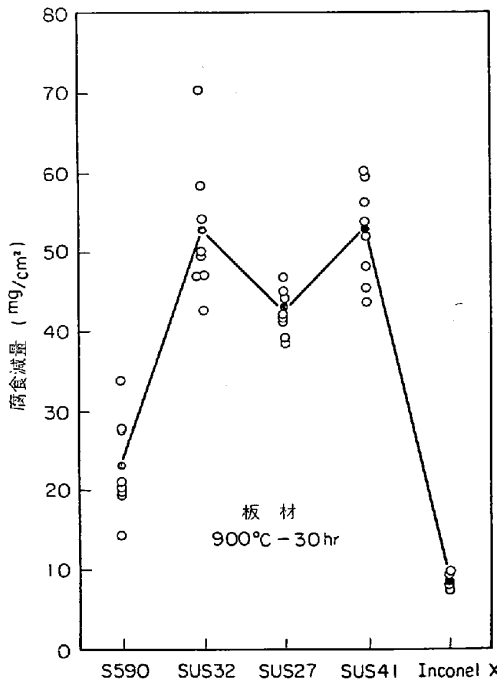


図17 燃焼試験結果 (P-5)

め、腐食減量そのものの比較はできないが、腐食減量の傾向は前述の塗布試験結果と非常によく一致している。

以上は 880°C 程度以下の温度での試験結果であるが、つぎに 900°C-30 hr の P-5 試験 (図 17) では重油組成やそのほかの条件にとくに著しく特異な点は認められないにもかかわらず、図からわかるように腐食減量は SUS 41 ≥ SUS 32 > SUS 27 ≫ S 590 > Inconel X となっていて、SUS 41 の腐食減量が SUS 32 と同程度かあるいはそれ以上になっている点がこれまでの燃焼試験結果

と著しく異なっている。またこのような傾向に関しては再試験を行なつてこれを確認している。

また縦型燃焼装置を用いて 900°C および 1000°C で行なつた Q-5 試験 (図 18) ではガス流速が低いため腐食減量は全般的に少なく、900°C, 1000°C とともに P-5 試験とは対照的に SUS 41 の腐食減量が最も少なく Inconel X よりさらに少なくなっている。また 900°C 試験で SUS 27 が全供試材中最高の腐食量を示すことも特徴的である。この試験では試験片にあらかじめ約 70mg/

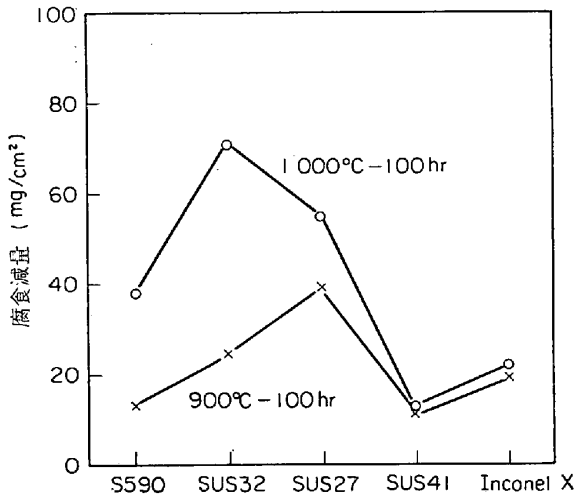


図18 燃焼試験結果 (Q-5)

cm² の V₂O₅ を塗布した場合についても試験 (1000°C-100 hr) しているが、このようにすると腐食減量は著しく増大する。

3.2 昭和45年度の試験結果

3.2.1 全浸漬および半浸漬試験

全浸漬試験 e-1 の結果を同機関によつて前年度行な

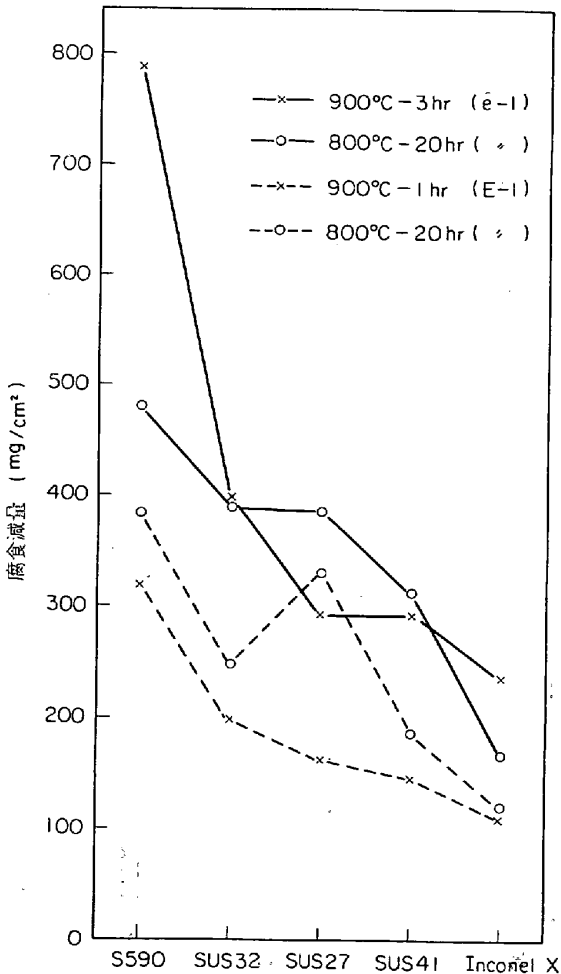


図19 全浸漬試験結果 (e-1)

われた E-1 の結果と対比して図 19 に示す。まず 45 年度の結果 (実線) についてみると、腐食減量はいずれの温度でも S 590 が最も多く、ついでほぼ SUS 32, SUS 27, SUS 41, Inconel X の順になつている。この傾向は 900°C では前年度の試験結果の一般的傾向と合致し、800°C ではやや異なつている。しかしながら 45 年度は件数が 1 件のみであるので、試験条件を統一したことによる新知見はえられていない。なお e-1 と E-1 とを比べてみると、同じ 800°C-20 hr の場合、前者のほうが腐食減量が全般的に多いが、これは主として浸漬深さ (e-1 では約 5 mm, E-1 では約 15 mm) の影響と考えられる。

つぎに半浸漬試験 f-2 および j-2 の結果を図 20 に示した。S 590 と SUS 32 の腐食減量の相対的關係が全浸漬試験の場合と全く逆になつてることがまず注目される。腐食減量はいずれの試験でも SUS 32 がとびぬけて多く、ついで S 590 を除けば SUS 27, SUS 41, Inconel X の順となつている。S 590 の腐食減量のほかの供試材に対する相対的比率は試験法が異なればもちろん変わるが、同じ半浸漬試験でも 900°C-3 hr の場合と 800°C-20 hr の場合では異なるようである。

3.2.2 塗布試験

(1) 各供試材の腐食減量

図 21 および図 22 にアセトン法、図 23 および図 24

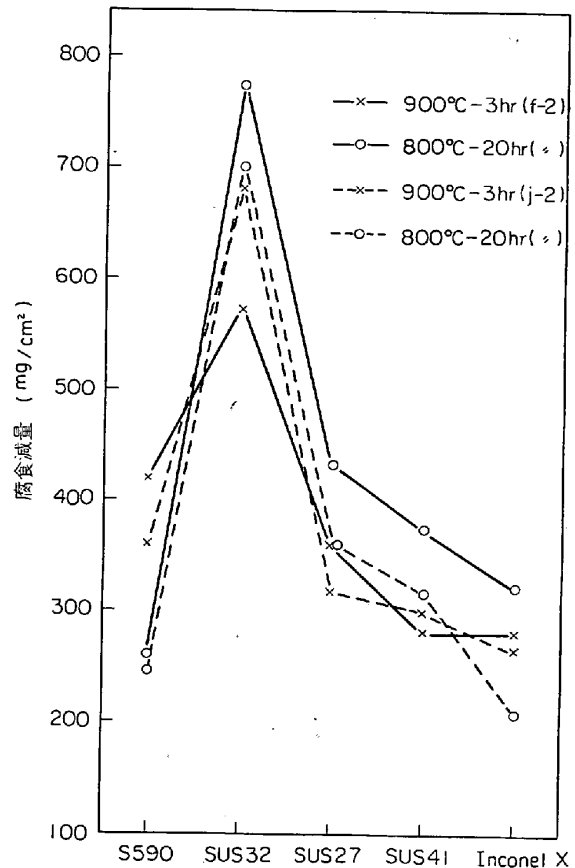


図20 半浸漬試験結果 (f-2, j-2)

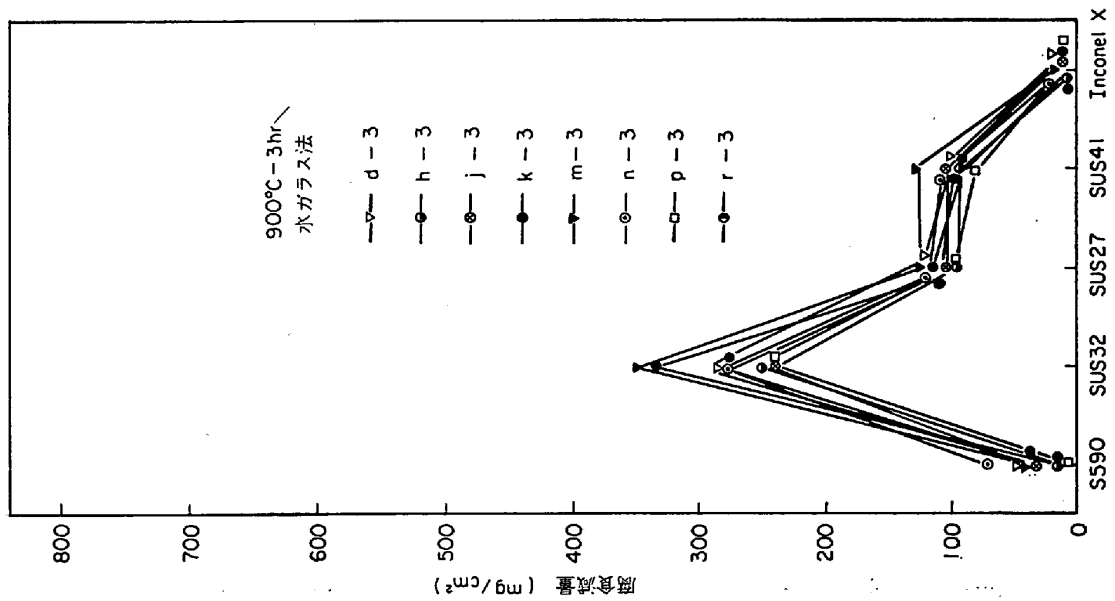
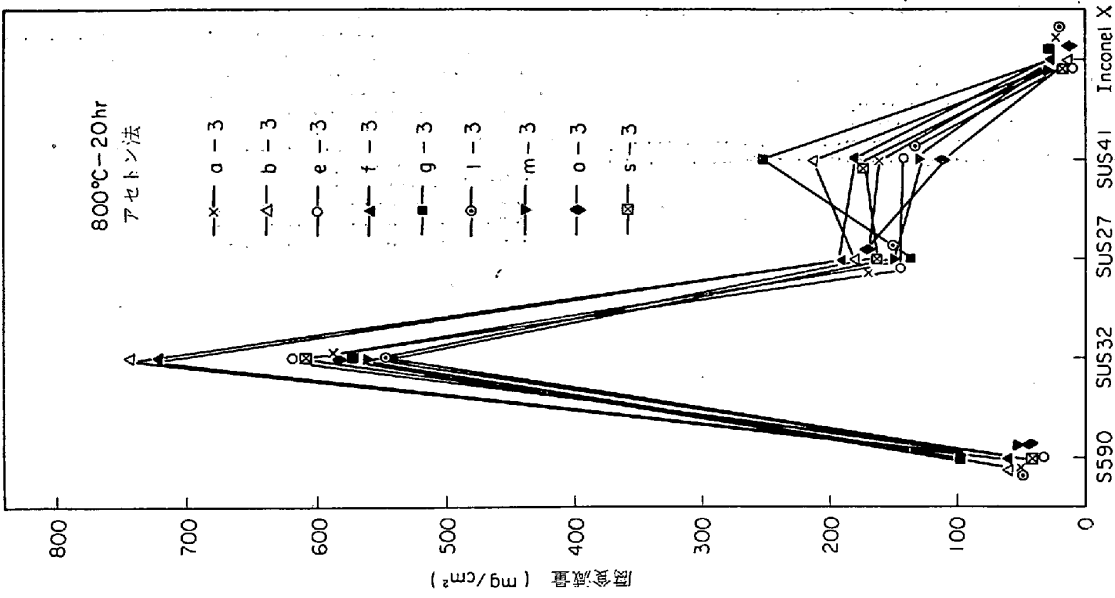
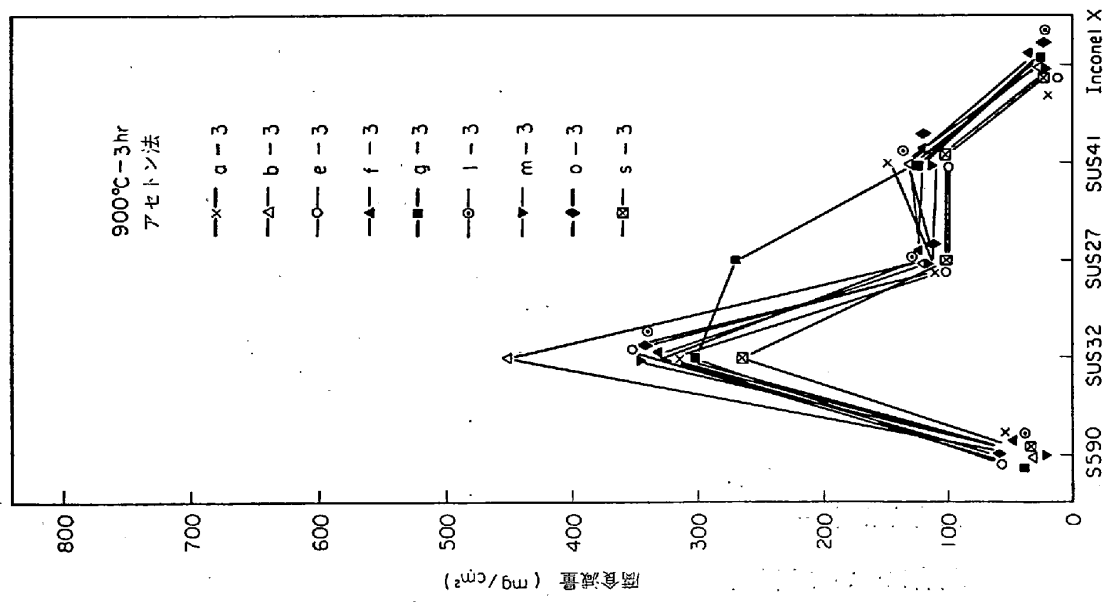


図21 アセトン法による900°C-3hr 塗布試験結果

図22 アセトン法による800°C-20hr 塗布試験結果

図23 水ガラス法による900°C-3hr 塗布試験結果

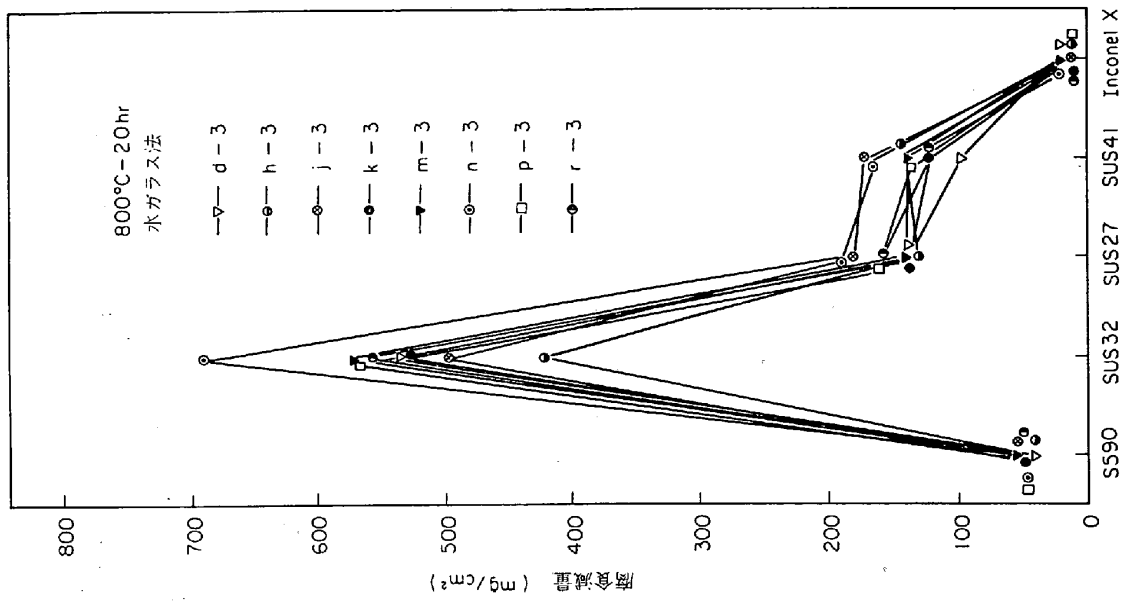


図24 水ガラス法による800°C-20hr塗布試験結果

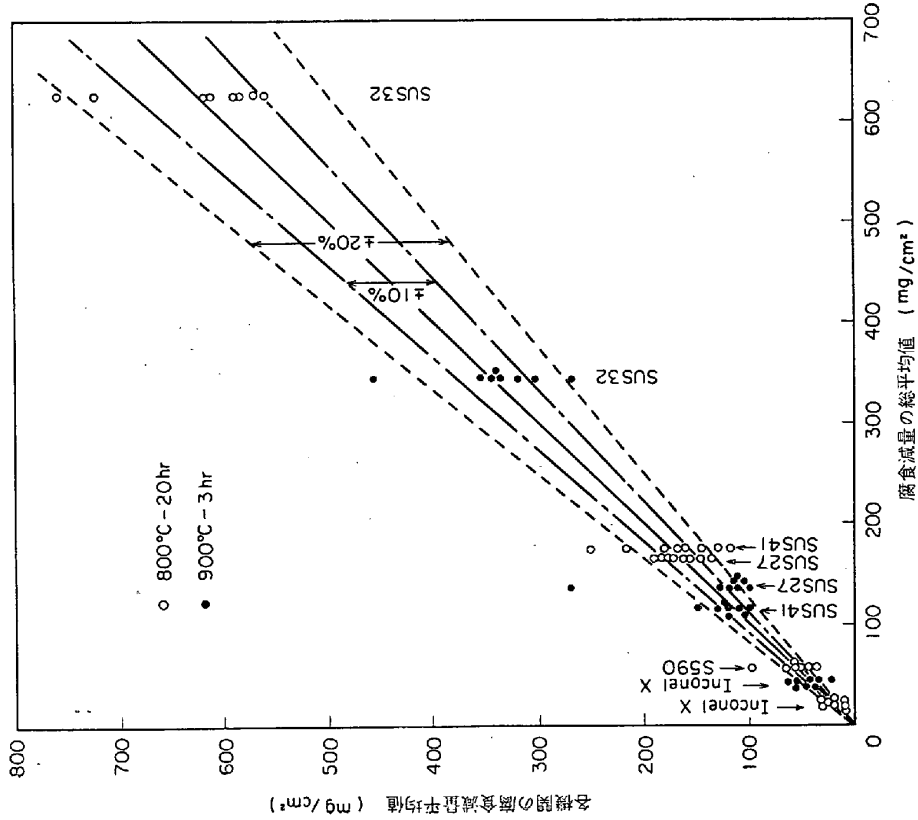


図25 塗布試験における各機関の腐食減量のバラッキ (アセトン法)

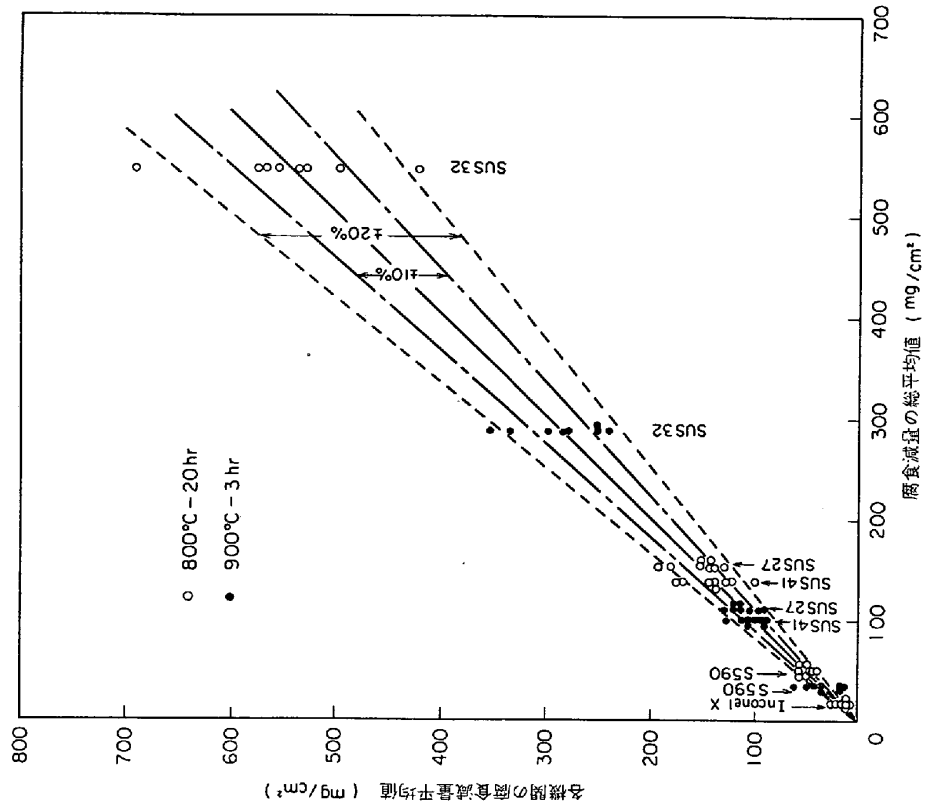


図26 塗布試験における各機関の腐食減量のバラツキ (水ガラス法)

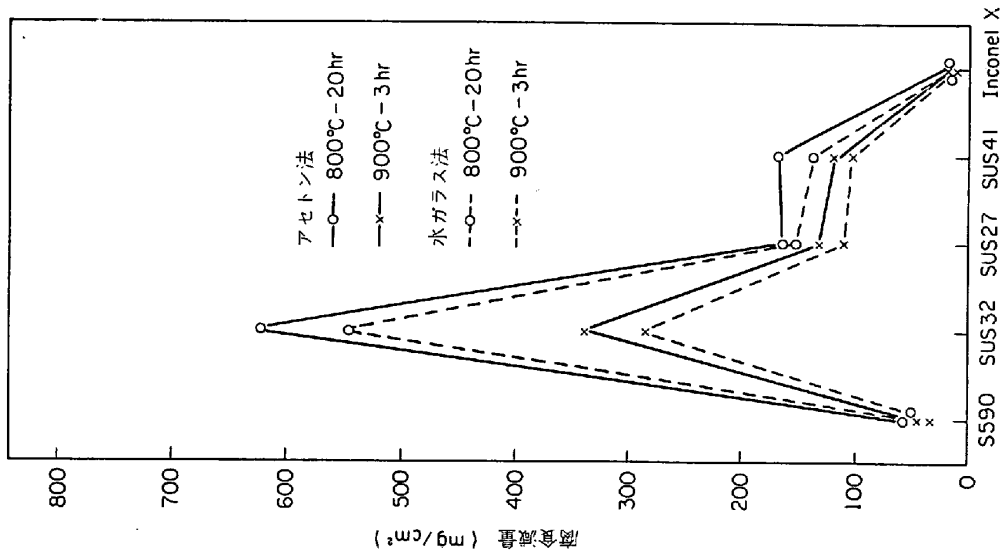


図27 塗布試験における腐食減量平均値

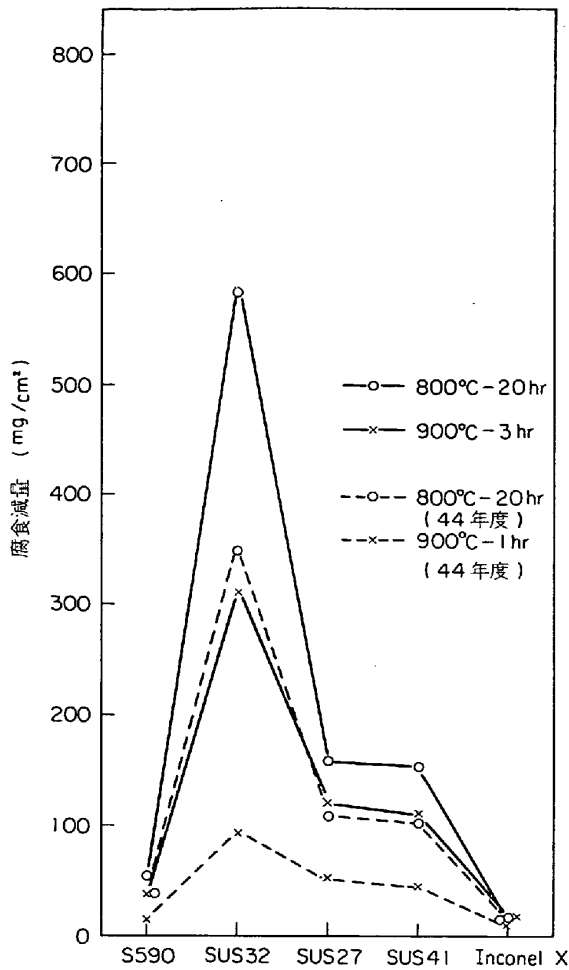


図28 塗布試験における腐食減量総平均値

に水ガラス法による塗布試験の結果をとりまとめて示す。図中の腐食減量の値はいずれも3個のデータの平均値である。これらを見ると、各機関ごとの腐食減量のひらきは試験条件を細かく統一したために、アセトン法の800°C-20 hr 試験における SUS 41 (図 22) を除いて比較的少ない。SUS 32 の腐食減量に大きなひらきがあるように見えるが、これは SUS 32 の腐食減量そのものが非常に多いため、平均値に対する割合をとつてみると図 25 および図 26 に示すようにこの合金がとくに不揃いであるとはいえない。

つぎに図 27 に塗布方法別に求めた腐食減量の平均値を示す。塗布方法の影響をみると、アセトン法の腐食減量が水ガラス法に比べていずれの試験温度でもやや多くなっている。S 590 と Inconel X は腐食減量が少ないのでグラフの上からははつきりしないが、データを見ると両合金ともやはりアセトン法のほうがやや多い。図 28 は塗布方法に関係なく腐食減量の総平均を求めたもので、各供試材の腐食減量はいずれの温度でも SUS 32 ≫ SUS 27 ≧ SUS 41 > S 590 ≧ Inconel X となっており、このような傾向は図中に破線で示した前年度の結果とも非常によく一致している。また前年度の平均値と比べる

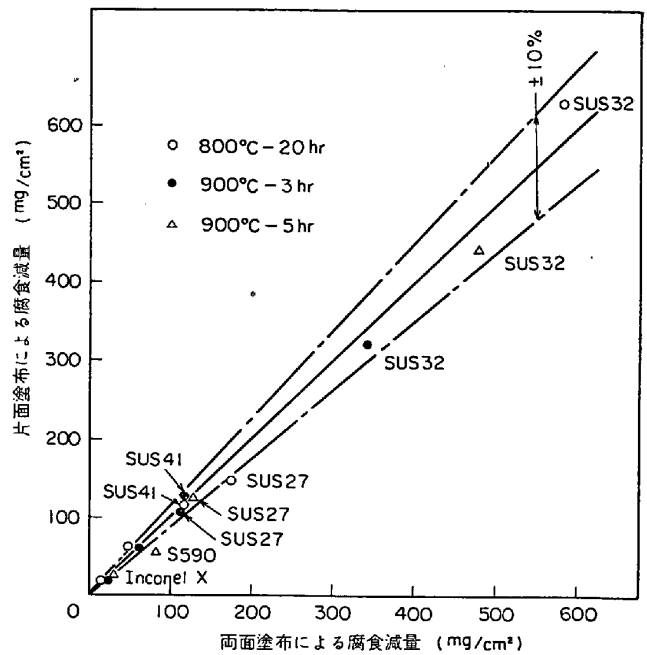


図29 両面塗布と片面塗布における腐食減量の比較 (o-3)

と、同じ 800°C-20 hr の場合、前年度の方が腐食減量が少ないが、これは主として塗布量の影響 (前年度は最高が約 20 mg/cm²) と考えられる。

つぎに塗布方法の影響の一つとして、o-3 試験の結果から片面塗布の場合の腐食減量を全面塗布の場合と比べて図示すると図 29 のようになる。図中の2本の一点鎖線は両面塗布の場合の腐食減量を基準にして片面塗布の場合の減量がこれに対して ±10% の差のある場合の限界線である。この図から塗布量を 20 mg/cm² と等しくすれば、両者はかなりよく一致することがわかる。

(2) EPMA によるスケール中の元素分布の調査

800°C-20 hr 試験 (f-3) 後の試験片を切断して観察すると、Inconel X はほとんど腐食されていないが、SUS32 は最も激しく腐食され非常に小さくなっており、スケールは冷却中に完全にはく離している。また S 590 は腐食減量だけからみると耐食性は良好であるが、ほかの供試材に比べやや特異な腐食形態を示し、表面の凹凸が激しく局部的に著しい腐食をうけている。一方 SUS 27 と SUS 41 はほぼ均一に腐食されスケールは冷却中もはく離せず地金に固着している。スケールが固着している SUS 27, SUS 41 および S 590 のスケールの断面顕微鏡組織を写真 1 に示す。写真 2 は写真 1 とほぼ同一視野のスケールについてマイクロアナライザーによる各元素の分布状態を調べた結果である。各供試材ともスケールの大部分は Fe, Cr, Ni, Mn を含むバナジウム化合物であるが、ほぼ純粋なバナジウム酸化物がスケールと地金の界面やスケール中に局部的に濃縮されていて、このバナジウムの濃縮個所や濃度が供試材によつてそれぞれ異なっているようである。

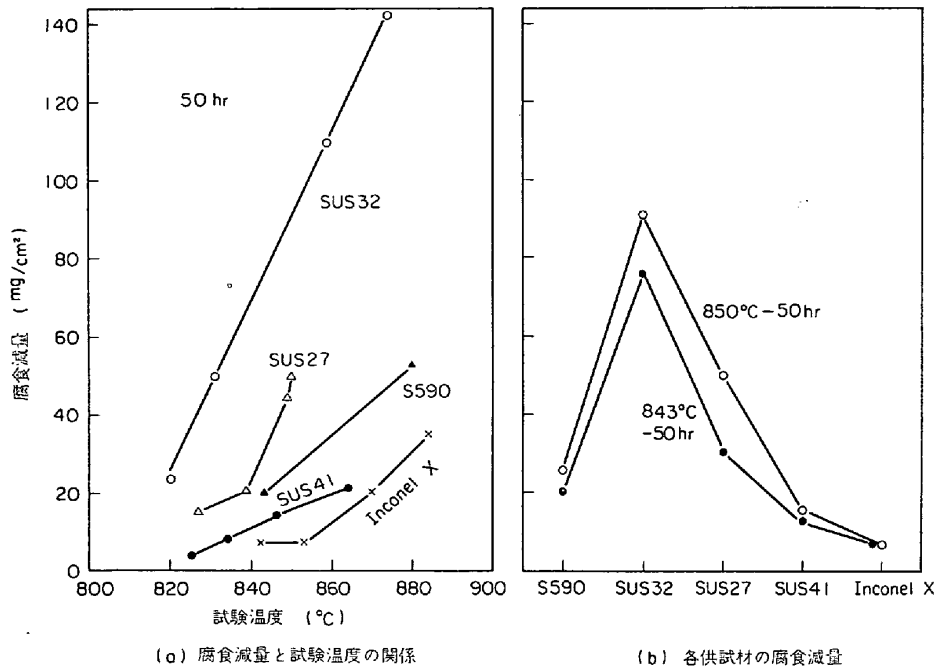


図30 燃焼試験結果 (o-5)

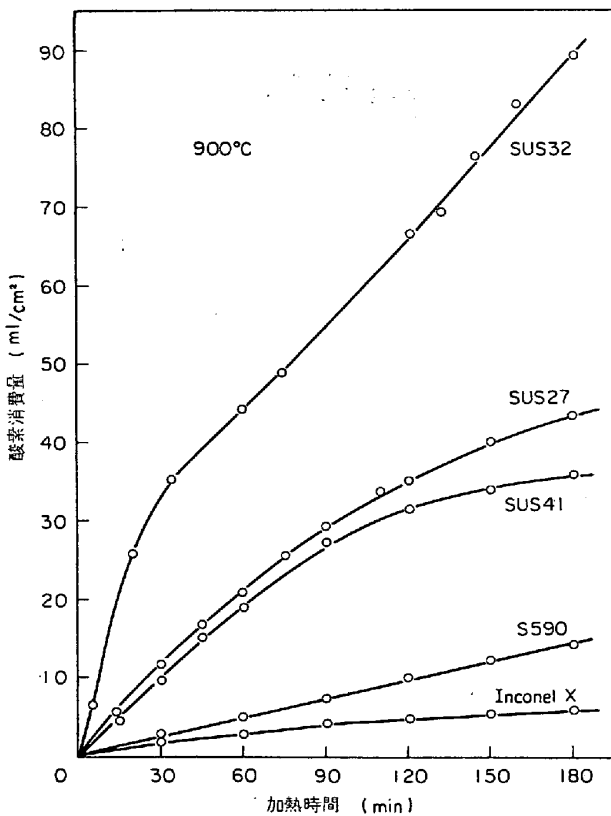


図31 酸素消費量試験結果 (j-6)

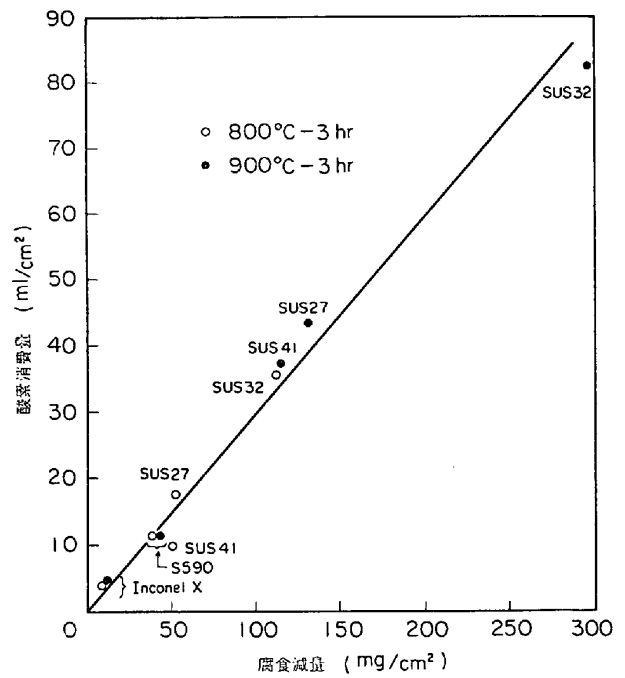
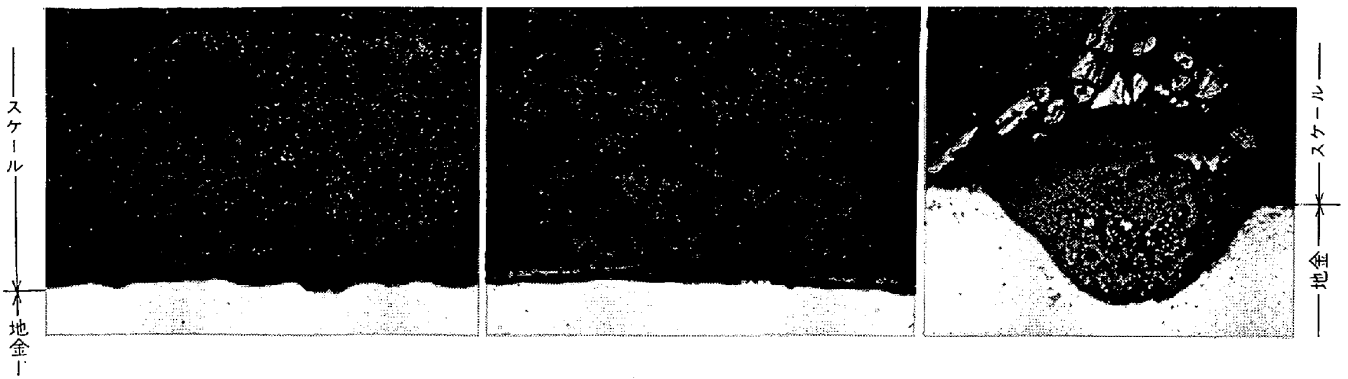


図32 800°Cおよび900°Cで3hr試験後の酸素消費量と腐食減量の関係 (j-6)

3.2.3 燃焼試験

燃焼試験の結果を図30に示す。まず同図(a)の腐食減量と試験温度との関係を見ると、腐食減量の温度依存性がかなり大きく、かつ各供試材によつてその傾向がまちまちである。それで一応各供試材のデータがそろつて

いる843~850°Cの温度範囲における腐食減量を比べると同図(b)のようになる。腐食減量が多い方からSUS32, SUS27, S590, SUS41, Inconel Xとなつており、S590の減量が比較的多い。このような傾向は前年度のG-5試験にも一部に現われている。しかしo-5試験の結果を、重油組成以外はほぼ同一条件で行なわれた前年度のO-5試験と比べると、後者ではS590の腐食減量は同一温度範囲でInconel Xとあまり差がない。



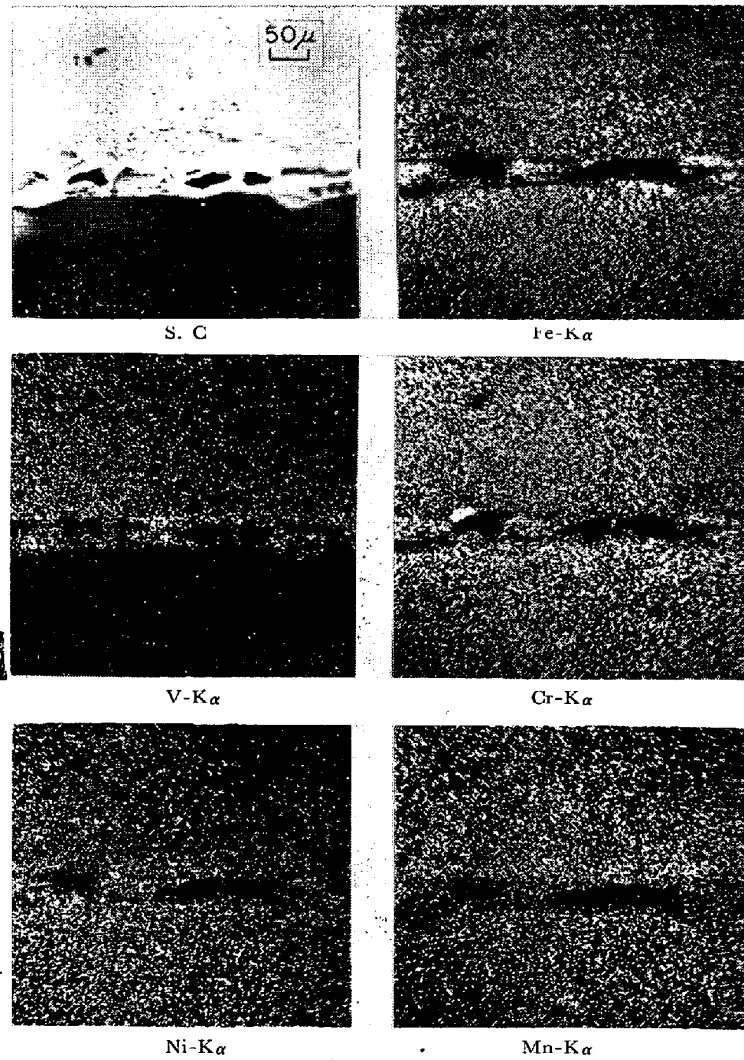
SUS 27

SUS 31

S 590

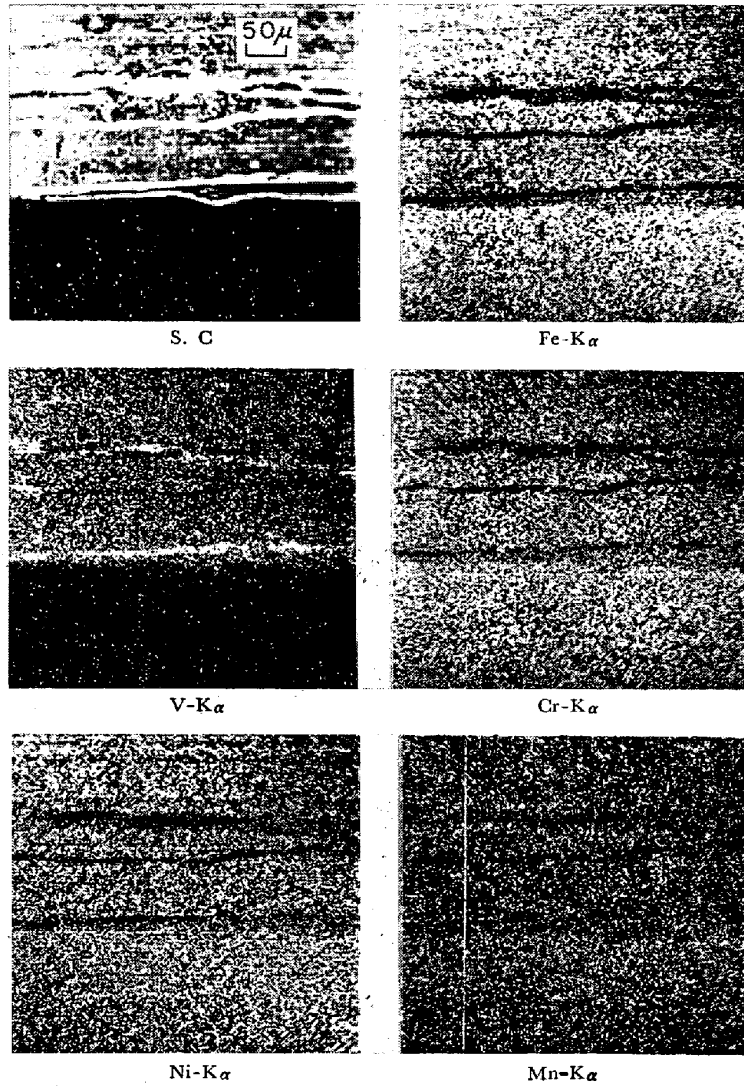
×100 (4/7)

写真 1 800°C-20 hr 塗布試験後のスケールの断面顕微鏡組織 (f-3)



(a) SUS 27

写真 2 800°C-20 hr 塗布試験後のスケールの EPMA による X 線特性像 (f-3)



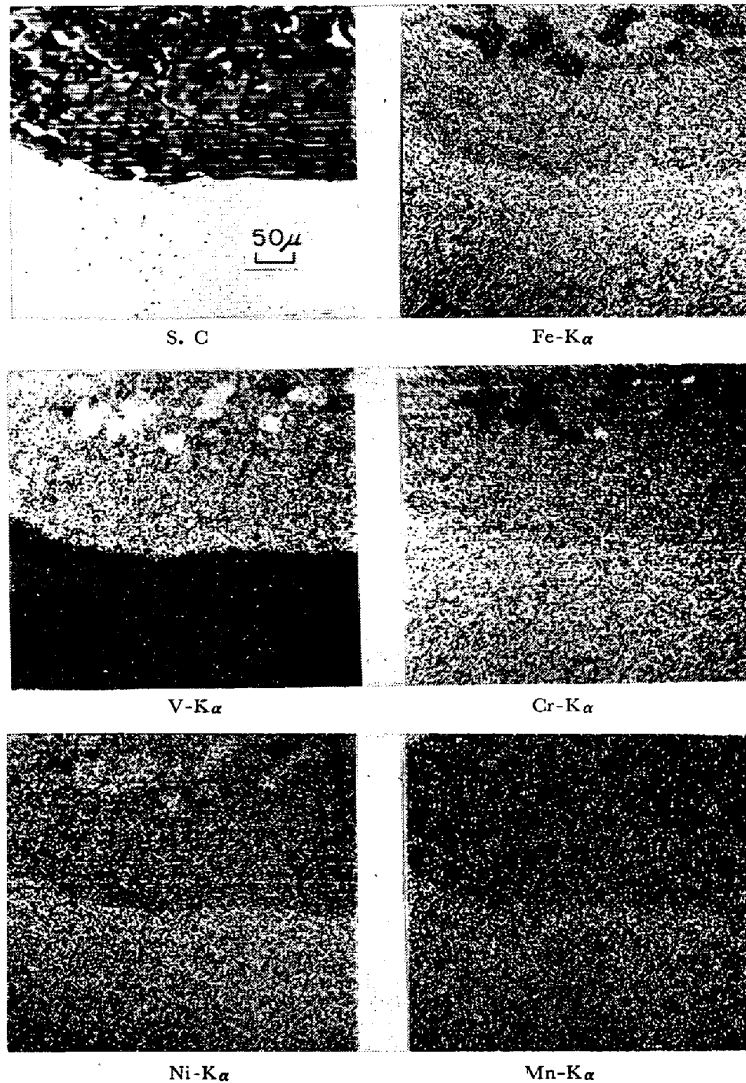
(b) SUS 41

(写真 2)

加速試験の結果と実機ないし燃焼試験の結果との対応を明らかにすることが一応本研究の主要な研究課題の一つと考えられるが、2年間の共同研究の結果をみると、燃焼試験結果そのものが試験条件によつてかなり変動する。とくに前述のように900°C程度以上の温度になると各供試材の腐食減量の順位の変動が著しい。これらの点についてはさらに検討を要するが、0-5試験とほぼ同様の装置と条件で行なわれた燃焼試験結果¹⁶⁾によると、AISI 310 Sの腐食減量は約880°Cでピークとなり、さらに温度が上昇すると逆に急減しており、このような現象は燃焼ガス中の腐食性化合物の性状変化、たとえば液相から気相への移行などによると推論されている。ところが同一条件で試験してもX-45の場合はこのような傾向はなく、したがつてほぼ950°C以上では両者の腐食減量は逆転している。またBUCKLANDら¹⁵⁾は同じく25Cr-20Ni鋼について650~980°Cの範囲で燃焼試験を行なつてゐるが、腐食減量は870°C付近までは温度の

上昇とともに増加し、それ以上の温度ではあまり変わらないかやや減少する傾向を示している。すなわち900°C程度以上の高温になると、燃焼によつて生成した腐食性化合物の種類や性状の変化などが原因で、比較的低温では安定であつた腐食減量と温度との関係や各供試材の腐食減量の順位に種々の変化を生ずるものと推定される。したがつて最初から一定量の合成灰を試験片に塗布したりして行なう加速試験との対応も高温になるほどつきにくくなることも考えられる。以上は主として試験温度の影響について述べたが、燃焼灰の付着効率はガス流速の影響をもうけやすく¹³⁾¹⁷⁾、またPbO化合物の場合であるが、溶融ないし半溶融状態での付着(粘着)性は供試材の種類によつてもかなり異なることが報告されている¹⁸⁾。

それで一応これまでの燃焼試験結果を、試験温度が830°C程度以下の場合についてみると、腐食減量の順位は前年度のG-5(平均値)とK-5およびO-5試験で



(c) S 590

(写真 2)

は SUS 32, SUS 27, SUS 41, S 590, Inconel X であり, 本年度の o-5 試験では上述のように S 590 の減量が多少多めになっている。また G-5 試験でも試験温度によつて S 590 の減量の相対的關係に微妙な差が認められる。

3.2.4 酸素消費量試験

試験片に 20 mg/cm^2 の合成灰を塗布して行なつた酸素消費量試験の結果の一例を図 31 に示す。m-6 試験の結果もこれとよく一致している。つぎに 3 hr 試験後の酸素消費量と腐食減量の關係を求めるとたとえば図 32 のようになり, 両者はほぼ比例關係にある。そして比例定数は j-6 と m-6 の両試験において近い値となつている。さらに純酸素中での腐食減量と大氣中における腐食減量とを比べると, 各供試片ともほぼ等しいことが認められた (m-6)。

酸素消費量の測定は装置さえあれば比較的簡単であり, かつ連続的に行ないうる点が一般の試験に比べて有

利と考えられるが, 酸素消費量と腐食減量が比例關係にあるなら, 前者を測定することにより間接的にはあるが後者を知りうることになる。

4. 結 言

以上 SUS 27, SUS 32, SUS 41, S 590, Inconel X の 5 種類の共通の供試材を用い, 延べ 19 機関が参加して, 昭和 44 年度から 45 年度にわたつて行なわれたバナジウムアタック試験法に関する共同研究の結果について概要を述べた。今後検討すべき問題も多いが, えられた結果の主なものをあげるとおおよそつぎのとおりである。

(1) 全浸漬試験 (44 年度 15 機関, 45 年度 1 機関) では温度, 時間, 合成灰の組成を統一しても各機関のデータのひらきが大きい。各供試材の腐食減量は 900°C -1 hr 試験では $\text{S 590} \gg \text{SUS 32} \gg \text{SUS 27} > \text{SUS 41} > \text{Inconel X}$ のようになり, この順位は全機関を通じてよく

揃っている。ところが 800°C-20 hr 試験では平均をとれば上位 3 者の順位は一応 SUS 32, S 590, SUS 27 のようになるが、これらの間の差はわずかで各機関ごとにこれらの順位がかなりまちまちである。

(2) 半浸漬試験 (44 年度 1 機関, 45 年度 2 機関) では S 590 と SUS 32 の腐食減量が全浸漬試験 (900°C-1 hr) の場合に比べて大きく逆転する。半浸漬試験は試験片の一部分 (たとえば 1/4) が溶融灰に浸り、その灰が絶えず試験片の表面をはい上つて腐食が進行する。すなわち灰に浸っていない部分についてみると、塗布試験において灰の供給の多い場合に相当すると考えられる。したがって、この試験では全浸漬試験の場合に比べて、塗布試験に強い S 590 の腐食減量が相対的に少なくなつたと考えられる。このような傾向は浸漬深さが減少するほど著しくなる。

(3) 溶融灰の量の多少は浸漬試験の結果に大きな影響をあたえる。全浸漬試験における腐食減量の絶対値に各機関ごとの大きなひらきのあるのは主としてこの影響であると考えられる。灰の量を大幅に変えて行なつた浸漬試験の結果によると、全浸漬試験における腐食減量は一般に灰の量が多くなるにつれて急激に減少する。これは主として試験片への酸素供給量の多少に因ると考えられる。また半浸漬試験では灰の量の減少にともない腐食減量は全般に減少する。

(4) 塗布試験 (44 年度 5 機関, 45 年度 17 機関) ではいずれの温度でも腐食減量は SUS 32 ≫ SUS 27 ≧ SUS 41 > S 590 ≧ Inconel X のようになり、SUS 27 と SUS 41 の腐食減量の差が少ないこと、また S 590 が Inconel X に近いすぐれた耐食性を示すことなどが特徴的である。このような傾向は 2 年間の研究を通じていえることである。45 年度は試験条件を細かく統一したため各機関のデータはよく揃っている。参加機関を 2 分して水ガラス法とアセトン法を分担したところ、この両塗布法間の腐食減量の差は僅少であつた。また片面塗布の結果は塗布量を等しくすれば全面塗布の場合とよく一致する。

(5) 交互浸漬試験 (44 年度 2 機関) においては S 590 の腐食減量のほかの供試材に対する相対的比率は全浸漬試験に比べれば小さく、塗布試験に比べれば大きい。これはこの試験が塗布試験と全浸漬試験の中間的性格をもつ、あるいは塗布試験において灰の供給の多い場合とみられるためと考えられる。なおこの試験では浸漬と加熱のインターバルが試験結果に大きな影響をあたえるようである。

(6) 燃焼試験 (44 年度 5 機関, 45 年度 1 機関) における腐食減量の順位を、その変動の比較的少ない 880°C 程度以下の場合についてみると、大体 SUS 32, SUS 27, SUS 41, S 590, Inconel X のようになる場合が多く、これは塗布試験における順位と一致する。しかしこの試験では試験条件によつては S 590 の腐食減量が 2 位ない

し 3 位に上ることもあり、このような傾向は半浸漬試験、交互浸漬試験、塗布を繰り返す塗布試験などにおいても一部に認められる。

一方 900°C 程度以上の試験温度になると、腐食減量の順位は低い温度の場合ほど一定せず、同じ試験温度でもほかの試験条件の違いにより著しく変動するようである。

(7) 酸素消費量試験 (45 年度 2 機関) では試験片に合成灰を塗り、900°C および 800°C で 3 hr まで腐食反応に關与して消費された酸素量が連続的に求められた。その結果、各供試材の酸素消費量は塗布試験における腐食減量とその順位において一致した。また 3 hr 試験後の腐食減量を求めたところ、これは酸素消費量とほぼ比例関係にあり、かつ比例定数は灰の塗布量を同じにした 2 機関の間でほぼ等しい値となつた。

(8) 以上の各種の実験室的加速試験と燃焼試験との関連性をみると、本研究の範囲内では塗布試験および酸素消費量試験の結果が燃焼試験結果に最も近い場合が多いが、燃焼試験の条件によつては半浸漬試験、交互浸漬試験あるいは塗布を繰り返す塗布試験などのほうがよく一致する場合もあるようである。

これに対し全浸漬試験結果は燃焼試験結果とはかなりかけ離れており、ことに 900°C の試験では S 590 の腐食減量が著しく多いという特異な現象がみられた。

(9) 本研究における S 590 の挙動は特異である。S 590 の腐食減量は全浸漬試験ではほかの供試材に比べて著しく大きな値を示す反面、塗布試験では Inconel X に近いきわめて小さい値を示す。また半浸漬試験、交互浸漬試験などではこれらの中間的な値を示す。一方燃焼試験では大体塗布試験に近い傾向を示すが、条件によつては半浸漬試験などに近い場合もみられる。このような挙動の原因についてはまだ十分明らかでないが、各試験法における酸素供給量の多少が関係しているように思われる。

終わりに臨み、本共同研究に直接参加された下記の各機関のご協力に対し感謝するとともに、本研究を進めるにあたりご鞭達とご協力を頂いた委員長はじめ各分科会の主査や幹事各位に謝意を表します。また共同研究幹事の東京芝浦電気(株)の帆足純、特殊製鋼(株)の鶴見州宏両氏ならびに東京都立大学助手戸部省吾氏のご尽力に対し感謝いたします。

本共同研究参加機関名 (五十音順)

石川島播磨重工業(株) 技術研究所
川崎重工業(株) 技術研究所
(株) 栗本鉄工所
新日本製鉄(株) 技術研究所
住友金属工業(株) 中央技術研究所
大同製鋼(株) 中央研究所
東京芝浦電気(株) タービン開発部

トヨタ自動車工業(株)
 東京都立大学 工学部
 特殊製鋼(株)
 日本鋼管(株) 技術研究所
 日本ステンレス(株)
 日本特殊鋼(株)
 日本冶金工業(株) 川崎製造所 研究部
 日立金属(株) 安来工場 冶金研究所
 (株)日立製作所 日立研究所
 三井造船(株) 玉野研究所
 三菱重工業(株) 技術本部 神戸研究所
 山梨大学 教育学部

文 献

- 1) 宮川, 帆足, 鶴見: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 10 (1919) 3, p. 481
- 2) 武田, 宮川: 同上, 11 (1970) 1, p. 171
- 3) 武田, 宮川: 同上, 11 (1970) 2, p. 375
- 4) 武田, 宮川: 同上, 12 (1971) 1, p. 71
- 5) たとえば G. W. CUNNINGHAM and A. deS. BRASUNAS: Corrosion, 12 (1956), p. 389
- 6) 宮川, 戸部: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 11 (1970) 2, p. 367
- 7) E. FITZER and J. SCHWAB: J. Berg u Hüttenmänn, Monatsh, 98 (1953), p. 1
- 8) E. FITZER: Arch. Eisenhüttenw., 26 (1955), p. 159
- 9) E. FITZER and J. SCHWAB: Corrosion, 12 (1956), p. 459
- 10) 小若, 諸石, 牧浦: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 11 (1970) 2, p. 359
- 11) 原田: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 12 (1971) 3, p. 327
- 12) A. deS. BRASUNAS and N. J. GRANT: Trans. Amer. Soc. Metals, 44 (1952), p. 1117
- 13) H. PFENNINGER: ASME Paper No 62-WA-188 (1962)
- 14) A. B. HEDLEY: ASME Paper No 65-WA/10-4 (1965)
- 15) B. O. BUCKLAND and D. G. SANDERS: Trans. Amer. Soc. Mech. Eng., 77 (1955), p. 1199
- 16) 石橋, 中岡, 佐藤: 日本機械学会誌, 73 (1970), p. 65
- 17) 井口, 吉田, 帆足: 同上, 73 (1970), p. 105
- 18) L. J. DANIS: Paper presented at Eaton Eng. Forum, Feb., 1953