

論文

クロマイズドオーステナイトステンレス鋼の
高温腐食特性

© 1986 ISIJ

牧浦 宏文*・富士川尚男*²・湯沢 浩*³High Temperature Corrosion Properties of Chromized
Austenitic Stainless Steel

Hirofumi MAKIURA, Hisao FUJIKAWA and Hiroshi YUZAWA

Synopsis:

Studies on the high temperature corrosion behavior of SUS347H in oil fired boiler environments were carried out by laboratory corrosion tests and examinations of the served tube.

It was observed that chromized SUS347H showed a better corrosion resistance than 18Cr-8Ni austenitic stainless steels when they were precoated with 20/80%V₂O₅-80/20%Na₂SO₄ synthetic ash and heated at 600~800°C for 5~100 h in 1%SO₂-5%O₂-15%CO₂-bal.N₂ gas. Chromized SUS347H reheater tube, which served for about 10 000 h in an oil fired boiler, did not show a significant thickness loss. Cr₂O₃ scale formed on chromized surface increased high temperature corrosion resistance in oil fired boiler.

1. 緒 言

ボイラー過熱器管および再熱器管の内面の水蒸気酸化および外面の高温腐食に対する種々の防食対策が検討されている^{1)~8)}。たとえば、水蒸気酸化に対しては細粒 SUS 347 HTB⁷⁾⁹⁾¹⁰⁾、ショットブラスト加工¹¹⁾¹²⁾、高クロムオーステナイトステンレス鋼など、高温腐食に対しては現用鋼のうちですぐれている SUS 347H⁷⁾⁸⁾、高 Cr-高 Ni 合金鋼、高 Cr 系の合金の溶射¹³⁾ないし二重管¹⁴⁾、クロマイズ処理管¹⁵⁾などである。クロマイズ処理は管内外面同時処理可能で両面の防食対策となるが、溶射および二重管は管内面あるいは管外面いずれか一方の対策である。しかし実際のボイラーでは管内外面の腐食が問題となるので、両面の防食を行うことが望ましい。

管内外面の腐食に対して、高 Cr 化は耐食性改善効果があるので Cr 被覆することが試みられている。Cr 被覆法としてはめつき法およびクロマイズ処理法が一般的である。FREDERIK¹⁶⁾らはめつきを施した試験片について 670°C で 90%V₂O₅-10%Na₂SO₄ 中で腐食試験を行い、耐食性は良好であるがめつき層の耐剥離性に難点があると報告している。FITZER¹⁷⁾は 15Cr 鋼、18Cr-10Ni 鋼および 25Cr-20Ni 鋼をクロマイズ処理し、耐食性が

改善されることを認めている。また原田¹⁸⁾らは高合金および 300 系オーステナイトステンレス鋼にクロマイズ処理し、80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ 塗布試験および燃焼試験を行い耐食性が著しく改善されたと報告している。

本報告は、油焚きボイラー環境におけるクロマイズドオーステナイトステンレス鋼の高温腐食挙動を明らかにすることを目的とした実験室的諸試験および実用使用の結果を要約したものである。なお供試材として用いたクロマイズド SUS 347H の諸特性についてはすでに報告¹⁵⁾したので本報告からは省略した。

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材

クロマイズ処理に用いた母材は市販の SUS 347H である。高温腐食試験の比較材としては SUS 347H に加え、試作合金および実用耐熱合金から 14 種を選び試験溶解し、鍛造および圧延により 10t×120w(mm) の板を製作、溶体化処理後に供試した。供試材の化学組成を Table 1 に示す。

2.2 クロマイズ処理

クロマイズ処理法^{19)~23)}としては粉末法を採用し、金属クロム、アルミナおよび塩化アンモニウムの混合物中

昭和 60 年 11 月 5 日受付 (Received Nov. 5, 1985)

* 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Technical Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)

*² 住友金属工業(株)総合技術研究所 工博 (Technical Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*³ 住友金属工業(株)鋼管技術部 (Tubular Products Technology Department, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

Table 1. Chemical composition of the test materials (wt%).

| Steels | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Mo | W | Nb | Ti | Al | B | Others |
|-------------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|-------|--------|--------------------|
| SUS304HTB | 0.07 | 0.66 | 1.18 | 0.027 | 0.004 | 18.10 | 10.15 | — | — | — | — | — | — | — |
| SUS321HTB | 0.09 | 0.55 | 1.51 | 0.029 | 0.003 | 17.50 | 10.84 | — | — | — | 0.34 | — | — | — |
| SUS347HTB | 0.08 | 0.52 | 1.41 | 0.024 | 0.006 | 18.05 | 12.35 | — | — | 0.73 | — | — | — | — |
| 17-14CuMo | 0.13 | 0.91 | 0.67 | 0.023 | 0.004 | 15.87 | 15.24 | 2.12 | — | 0.67 | 0.28 | 0.028 | 0.0026 | Cu3.20 |
| Esshete1250 | 0.10 | 0.64 | 5.76 | 0.019 | 0.006 | 14.49 | 9.68 | 1.04 | — | 0.96 | — | 0.048 | 0.0018 | V0.23 |
| AN31 | 0.09 | 0.49 | 1.47 | 0.022 | 0.005 | 16.06 | 13.52 | 1.53 | — | 1.67 | — | 0.031 | 0.0030 | NO-074 V0.65 |
| 12R72V | 0.10 | 0.41 | 1.98 | 0.021 | 0.004 | 15.38 | 14.61 | 1.16 | — | — | 0.30 | 0.018 | 0.0059 | — |
| 15-15N | 0.12 | 0.66 | 1.50 | 0.019 | 0.005 | 15.99 | 15.58 | 1.58 | 1.49 | 1.07 | — | 0.022 | 0.0024 | N0.131 |
| SUS310S | 0.06 | 0.54 | 1.43 | 0.023 | 0.006 | 24.95 | 20.45 | 0.18 | — | — | — | — | — | — |
| Incoloy 800 | 0.08 | 0.50 | 1.18 | 0.008 | 0.003 | 22.65 | 33.70 | — | — | — | 0.44 | 0.52 | — | — |
| Incoloy 807 | 0.06 | 0.43 | 0.97 | 0.009 | 0.003 | 20.41 | 38.82 | — | 4.55 | 0.95 | 0.30 | 0.38 | 0.0024 | Co7.66 |
| Inconel 617 | 0.06 | 0.41 | 0.37 | 0.006 | 0.002 | 21.96 | Bal. | 8.53 | — | — | 0.38 | 1.15 | 0.0033 | Co12.53 Fe 3.30 |
| Inconel 625 | 0.07 | 0.36 | 0.43 | 0.003 | 0.004 | 22.31 | Bal. | 9.16 | — | 3.20 | 0.30 | 0.22 | 0.0024 | Fe3.86 |
| Inconel 671 | 0.07 | 0.09 | 1.54 | 0.003 | 0.003 | 45.49 | 53.31 | — | — | — | 0.26 | 0.034 | — | — |
| 35Cr-53Ni | 0.014 | 0.23 | 0.98 | 0.008 | 0.001 | 34.70 | 55.09 | — | — | 0.28 | — | — | — | — |
| 40Cr-50Ni | 0.09 | 0.028 | 1.45 | 0.003 | 0.003 | 40.32 | 50.63 | — | — | — | — | — | — | — |

に被処理材を埋没させ、水素気流中で加熱する方法をとった。

2.3 クロマイズ層の性状調査

クロマイズ層の性状を明らかにするため、マイクロ組織観察、EPMAによるCr、FeおよびNi濃度分布測定ならびにX線回折法による結晶学的調査を行った。

2.4 高温腐食試験

油焼きボイラーを想定した合成灰塗布試験³⁰⁾を行った。合成灰としては、典型的な80%V₂O₅-20%Na₂SO₄または20%V₂O₅-80%Na₂SO₄という2種類のものを用いた。雰囲気ガスとしては、1%SO₂-5%O₂-15%CO₂-bal. N₂からなる混合ガスを用い、600~800°Cの範囲で、5~100hの加熱試験を実施した。腐食量の評価は、アルカリ脱スケール後に求めた腐食減量によつて行った。また腐食性物質および腐食スケールの構造についてX線回折、示差熱分析およびEPMAにより調べた。

2.5 実用使用材の調査

SUS 304H製再熱器管が23000h使用後に高温腐食により約2mm減肉を起こした。これら部位のSUS 304Hに切り替えてクロマイズド SUS 347 HTB (57φ×3.5t(mm))を挿入し、約10000h使用した後抜管調査した。なお同ボイラーの再熱器蒸気温度は1000°F (538°C)である。抜管材の調査では、腐食環境の明確化のための燃焼灰組成分析、X線回折による同定および示差熱分析による灰融点測定を実施した。また腐食量については、断面のマイクロ観察により残存するクロマイズ層厚みを求め、使用前後の比較から侵食深さを求めた。さ

らに腐食スケールの元素濃度分布をEPMAを用い調査した。

3. 試験結果

3.1 クロマイズ層の性状

3.1.1 ミクロ組織

クロマイズ処理したSUS 347Hの断面ミクロを調べた。クロマイズ処理のままではクロマイズ層は析出層と拡散層の2層構造をもち、内層にはσ層が認められたが溶体化処理後はFig. 1中の写真に示したようにクロマイズ層は1層となりσ層も消失した。

3.1.2 組成

クロマイズド SUS 347Hの溶体化処理後のクロマイズ層のCr、FeおよびNi濃度をEPMAを用い分析した結果は前出のFig. 1にまとめて示した。クロマイズ層の表面Cr濃度は約65%で、表面から内部に向かってCr濃度は徐々に低下している。Cr濃度は40%以下になるとその内部では急減し母材Cr濃度に至る。なお、ここでは表面からCr濃度40%までの層をクロマイズ層と称す。Cr以外の元素のうちFeはクロマイズ処理時にCrとの置換反応により表面から抜けるのでCrとはほぼ逆の濃度分布となつている。Niはクロマイズ層で若干低下する傾向を示すがほぼ8~5%である。

3.2 耐高温腐食性

20%V₂O₅-80%Na₂SO₄合成灰を塗布し、温度および時間と腐食量の関係を求めた。結果をFig. 2およびFig. 3に示す。600°Cから800°Cの温度範囲におい

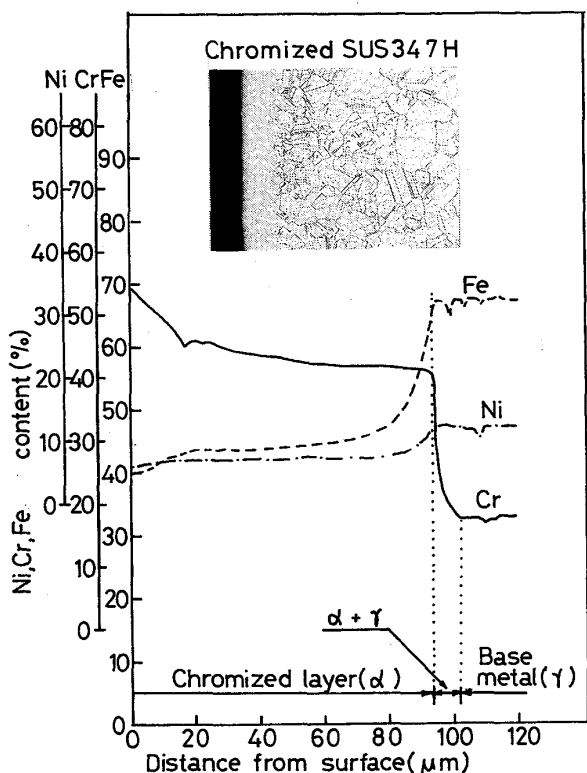


Fig. 1. Ni, Cr, Fe concentration profiles of chromized layer.

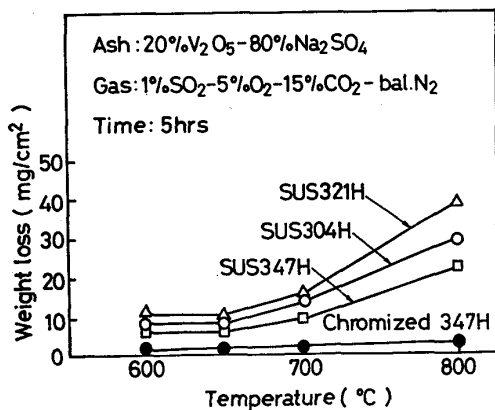


Fig. 2. Corrosion resistance of chromized SUS 347H to 20%V₂O₅-80%Na₂SO₄ ash at 600° to 800°C.

てクロマイズド SUS 347H の腐食量は温度の上昇に伴いわずかに漸増した。一方比較材としての 18-8 系オーステナイトステンレス鋼の腐食量は 600°C においてもクロマイズド SUS 347H の腐食量に比べ約 3 倍である。比較材の 650°C までの温度上昇に伴う腐食量の増加は顕著でない。しかし、温度がさらに上昇すると比較材の腐食量は著しく増加し、クロマイズド SUS 347H の腐食量との差は拡大した。比較材の鋼種間の比較では、SUS 347H の腐食量が SUS 304H および SUS 321H

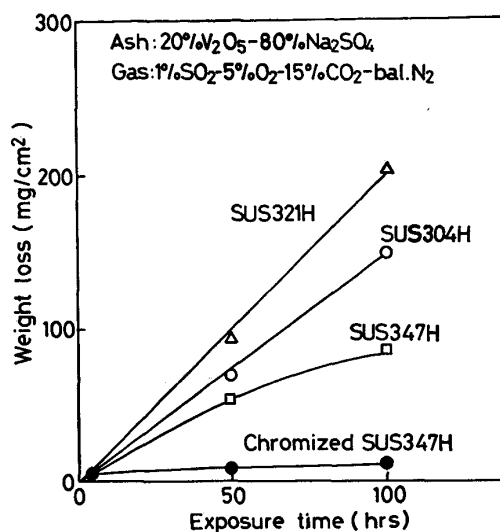


Fig. 3. Corrosion behavior of chromized SUS 347H in 20%V₂O₅-80%Na₂SO₄ ash at 650°C.

に比べて少なかった。

650°C における腐食量と時間との関係を Fig. 3 に示した。クロマイズド SUS 347H では 100 h の試験後にも顕著な腐食減量は認められなかった。SUS 347H の腐食量はクロマイズド SUS 347H に比べかなり大きい。時間がともなひほぼ放物線則に従う傾向を示した。一方 SUS 304H および SUS 321H では腐食量はさらに多く時間とともにほぼ単調に増加した。

80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ 合成灰を用いた高温腐食試験をクロマイズド SUS 347H, Cr 量の異なる現用耐熱合金および試作合金について 800°C, 5 h 実施した後の腐食減量結果を Fig. 4 に示した。各鋼種の腐食量はほぼ

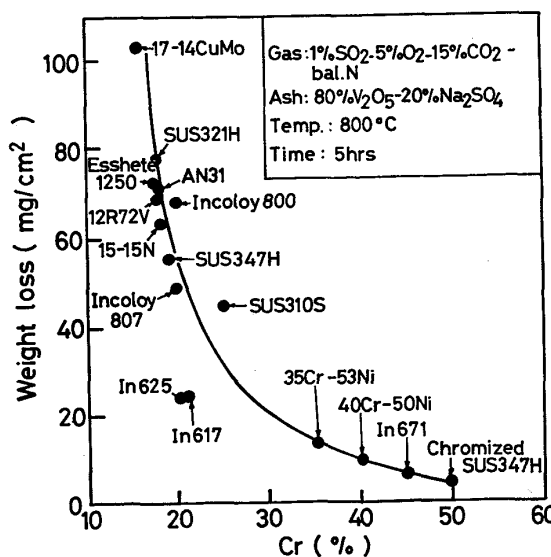
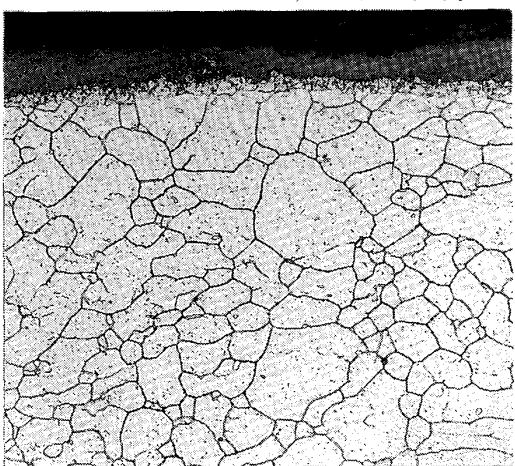


Fig. 4. Effect of Cr content on high temperature corrosion resistance to 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ ash.



A Chromized SUS347H



B SUS347H 20µm

Photo. 1. Cross section of chromized SUS347H precoated with 80%Na₂SO₄-20%V₂O₅ ash and heated at 650°C for 100h in 1%SO₂-5%O₂-15%CO₂-bal. N₂.

Cr 量によつて整理でき、Cr 量が 16~25% の範囲では Cr 量とともに急減した。さらに Cr 量が増すとともに腐食量は低下し、クロマイズド SUS 347H はクロマイズ層の Cr 濃度 (~50%) に対応した小さな腐食量を示した。

このような鋼種間の耐食性の差をさらに詳細にするため腐食スケール構造について調査した。Photo. 1 は 20%V₂O₅-80%Na₂SO₄ 合成灰を用い 650°C, 100 h 試験後のクロマイズド SUS 347H および SUS 347H の断面ミクロ組織を示したものである。クロマイズ層表面にはなめらかで、きわめて薄い均一な変質層 (白色を呈する) の生成が認められた。変質層の外側にはほぼ均一な灰黒色を呈した層が生成している。さらに外側は灰白色を呈している。比較材としての SUS 347H の場合も

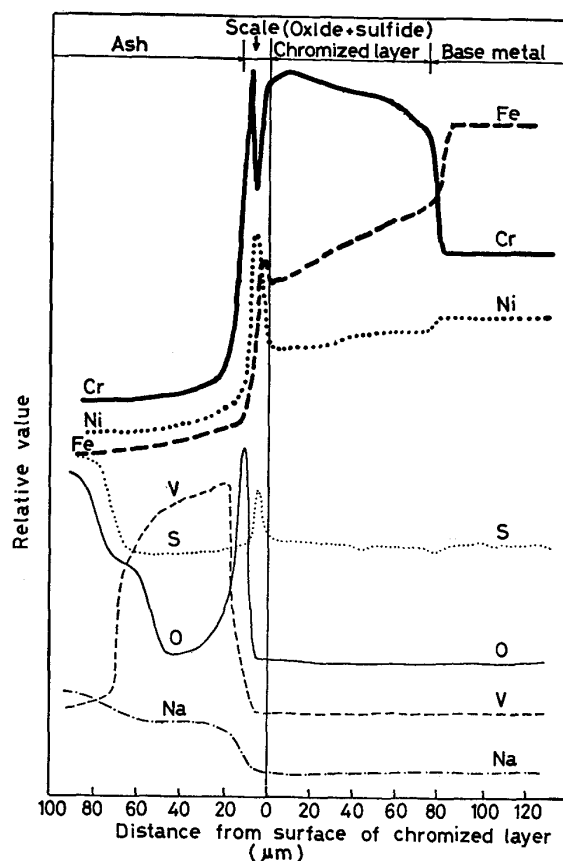


Fig. 5. EPMA. profiles of the scale formed on chromized SUS347H precoated with 20%V₂O₅-80%Na₂SO₄ ash and heated at 650°C for 100h in 1%SO₂-5%O₂-15%CO₂-bal. N₂.

ほぼ同様の腐食状況を示すが、灰黒色層は局部的に消失している。また地金表面の変質層はクロマイズド SUS 347H に比べ厚い。このような腐食スケールの相違を解析するため、EPMA, X線回折および示差熱分析を行った。EPMA による元素濃度分布を Fig. 5 および Fig. 6 に示す。クロマイズド SUS 347H (Fig. 5) のクロマイズ層表面の変質層では Cr および Fe 濃度が低下し Ni および S 濃度が増している。変質層外側に生成している灰黒色層部では Cr および酸素がピークをもつ分布を示している。この部分には V, Na, S など灰成分の濃化傾向は認められない。さらに外側の灰白色層部では灰成分の Na, V, S および酸素が濃縮し、金属成分である Cr, Fe などほとんど認められていない。

一方、比較材 SUS 347H (Fig. 6) の腐食スケールで灰黒色を呈した部位では Fe, Cr および酸素が濃化していた。しかし、局部的には灰黒色層の生成が顕著でない部位が認められた。このような部位では、Ni および S の濃化層の上に Fe, Cr, Ni, V, Na, O など金属成分および灰成分が混在していた。腐食試験後に採取した灰およびスケールの X線回折および示差熱分析の結果を

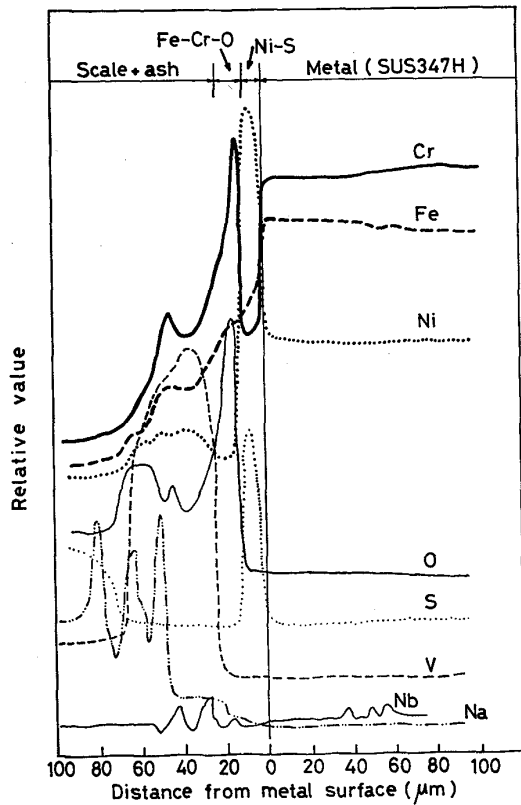


Fig. 6. EPMA profiles of the scale formed on SUS347H precoated with 20% V₂O₅-80% Na₂SO₄ ash and heated at 650°C for 100h in 1% SO₂-5% O₂-15% CO₂-bal. N₂.

Table 2. Results of X-ray diffraction and thermal differential analysis for ash obtained from specimen surface after corrosion test.

| Specimen | 5Na ₂ O · V ₂ O ₄ · 11V ₂ O ₅ | M ₃ O ₄ | Na ₂ SO ₄ | Others | Endothermic point (°C) |
|---------------------|--|-------------------------------|---------------------------------|--------|------------------------|
| Chromized SUS 347 H | W | — | S | O | 535 560 |
| SUS 347 H | W | mW | S | O | 535 560 590 |

M₃O₄: Spinel type oxide Others: lines not identified

Precoated ash : 80% Na₂SO₄-20% V₂O₅ temp. : 650°C gas : 1% SO₂-5% O₂-15% CO₂-bal. N₂ time : 100 h

Table 2 に示す。合成灰作製時に用いた Na₂SO₄ は検出されたが、V₂O₅ は認められず反応生成物である 5Na₂O · V₂O₄ · 11V₂O₅ の回折線が検出された。クロマ

Table 3. Chemical composition of fuel oil used.

| C(%) | H(%) | S(%) | V(ppm) | Na(ppm) | Cl(ppm) | V ₂ O ₅ (ppm) |
|------|------|------|--------|---------|---------|-------------------------------------|
| 85.3 | 11.6 | 2.5 | 34.3 | 21.6 | 120 | 61.3 |

イズド SUS 347H の腐食灰には腐食生成物としての酸化物は認められなかつたが、比較的腐食量の多い SUS 347H の腐食灰ではスピネル型の酸化物が検出された。示差熱分析においても 5Na₂O · V₂O₄ · 11V₂O₅ の融点 (535°C) に対応した温度で熱吸収ピークが認められ 5Na₂O · V₂O₄ · 11V₂O₅ の存在が示された。

3.3 実缶使用材の調査結果

今回調査したボイラーにおいて使用された燃料油の化学分析結果を Table 3 に示す。S 濃度は 2.5%、V₂O₅ は 61 ppm で、最近の火力発電ボイラーで使用されている燃料油のうちではこれら不純物濃度はかなり高い方である。再熱器管付着灰の組成分析、X線回折および示差熱分析結果をまとめて Table 4 に示す。付着灰全体の平均組成は Na₂O 25%、SO₃ 39% および V₂O₅ 16% でおおよそ 20% V₂O₅-80% Na₂SO₄ に相当すると考えられる。X線回折でも Na₂SO₄ の回折線の強度が特に高く、全体としては Na₂SO₄ が主体となっていた。また Na₂SO₄ に比べると回折線強度は低いが、5Na₂O · V₂O₄ · 11V₂O₅ の回折線および融点に対応した熱吸収ピークが検出され、20% V₂O₅-80% Na₂SO₄ 合成灰を用いた実験室試験環境とよい一致をみた。

Photo. 2 は約 23 000 h 使用された SUS 304H の横断面マクロ組織およびミクロ組織である。マクロ組織写真から明らかのように、腐食は管外面のフレーム側において特に激しく、最大侵食部では約 2mm 減肉していた。この局部的に減肉の大きな部位の断面ミクロ組織を示したのが Photo. 2-B である。局部減肉部底部の腐食はミクロ的には全面腐食的な様相を呈している。地金表面には白色を呈した変質層が生成し、その上には灰白色層が生成している。この腐食スケールの EPMA による分析結果を Fig. 7 に示す。地金表面の白色層部では Ni および S が濃化していた。その外側には酸化スケールの生成は認められず、灰白色層全般に金属成分および

Table 4. Results of examination of ash deposited on the SUS304H and chromized SUS347H tubes.

| | Chemical composition (%) | | | | | | Identified material | | | | | Melting point (°C) |
|---------------------|--------------------------|-----------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|--|-------------------------------|---------------------------------|--------|-------------------|--------------------|
| | Na ₂ O | SO ₃ | V ₂ O ₅ | Fe ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ | NiO | 5Na ₂ O · V ₂ O ₄ · 11V ₂ O ₅ | M ₃ O ₄ | Na ₂ SO ₄ | Others | | |
| SUS 304 H | 25.0 | 33.4 | 16.4 | 12.4 | 2.6 | 2.7 | W | m | S | O | 535 579 623 | |
| Chromized SUS 347 H | 28.4 | 41.6 | 20.9 | 2.0 | 0.1 | 1.3 | m | — | S | O | 535 623 | |

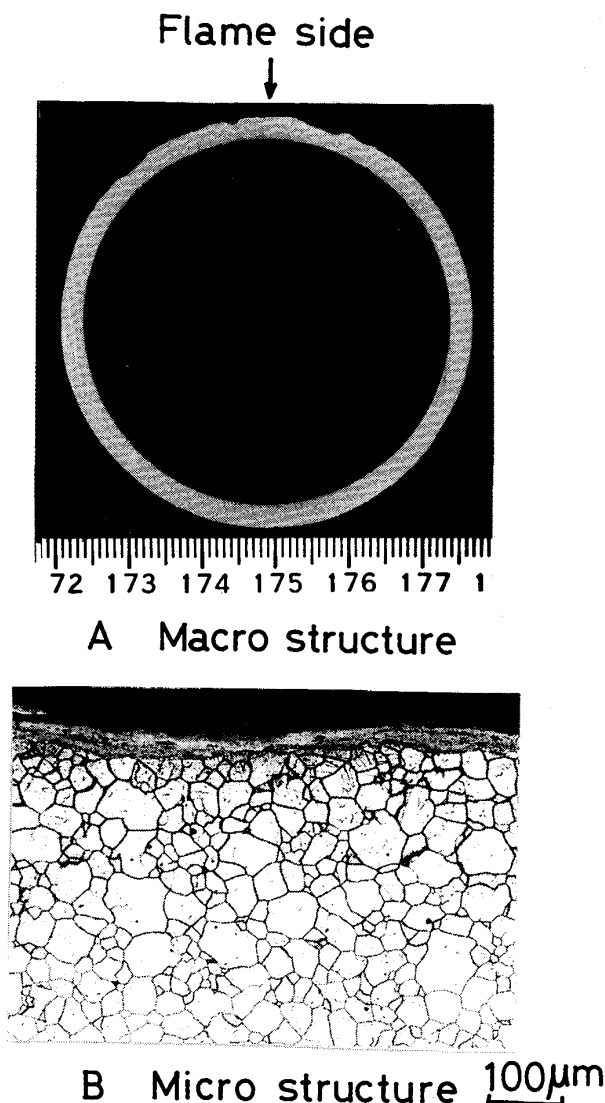


Photo. 2. Cross section of SUS304H reheater tube used in the oil-fired boiler.

灰成分が混在し、Fe-Cr-Ni-V, Na-O からなつてることがわかる。ただし、この層の Na 分および V 分を比較すると、V 分の濃化が顕著で、付着灰全体の化学分析結果と考え合わせると、地金表面近傍では V 分の濃縮が起きているといえる。

このような高温腐食環境にある再熱器管として約 10000 h (約 2 年, 起動停止回数 17 回) 使用後のクロマイズド SUS 347H 鋼管を抜管し調査した。湯洗後の管の外観観察からは管外面クロマイズ層表面は滑らかであり、クロマイズ層に剝離およびき裂の発生は認められなかつた。Photo. 3 には管外面近傍の断面マイクロ組織を示す。また、断面マイクロ観察により測定したクロマイズ層厚さをまとめて Table 5 に示した。クロマイズ層の厚さは初期に測定した値の範囲 ($80 \pm 10 \mu\text{m}$) 内に入

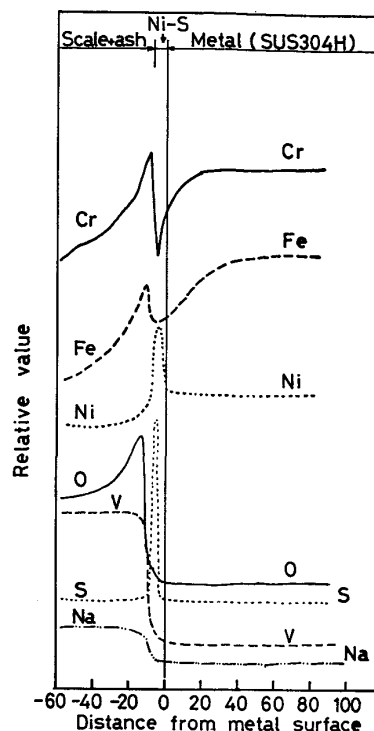


Fig. 7. EPMA profiles of the scale formed on SUS304H reheater tube used in the oil-fired boiler.

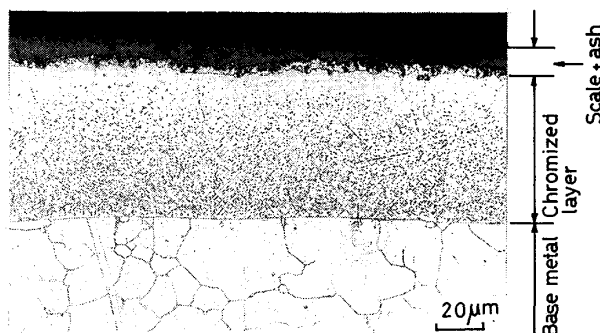


Photo. 3. Cross section of chromized SUS347H used as the reheater tube for two years in the oil-fired boiler.

Table 5. Thickness of the chromized layer of chromized SUS347H reheater tube used for two years in the oil-fired boiler.

| Points in axial direction | Points in circular direction (μm) | | | | | | | | | | |
|---------------------------|--|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | Av. |
| A | 80 | 80 | 85 | 80 | 80 | 75 | 80 | 80 | 80 | 85 | 81 |
| B | 80 | 85 | 85 | 80 | 80 | 90 | 85 | 80 | 75 | 80 | 82 |
| C | 75 | 85 | 80 | 80 | 85 | 80 | 80 | 80 | 85 | 80 | 81 |
| D | 90 | 90 | 85 | 80 | 80 | 85 | 85 | 85 | 80 | 85 | 85 |

つており、使用による顕著な減肉は認められなかつた。Photo. 3 に示した実缶使用後のクロマイズ層表面近傍の腐食状況は Photo. 1 に示した実験室試験で得られた

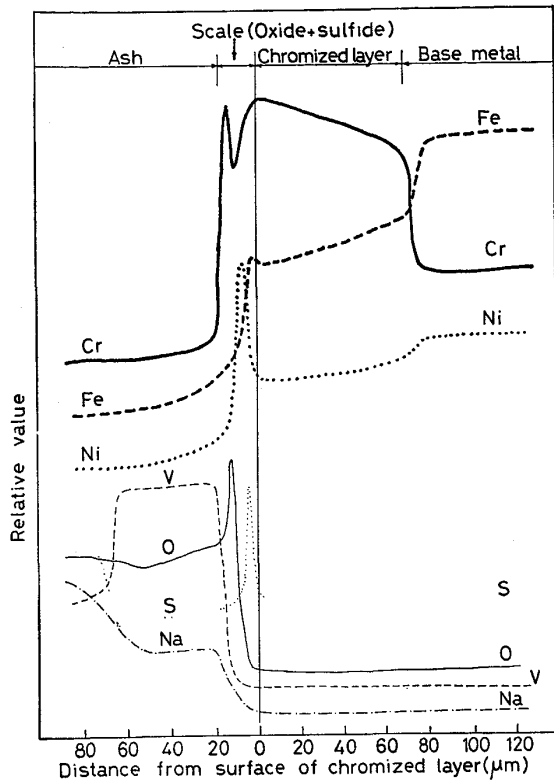


Fig. 8. EPMA profiles of the scale formed on chromized SUS347H reheater tube used in the oil-fired boiler.

腐食状況とスケール構造において酷似している。すなわち、地金表面には白色を呈した変質層が生成し、その外側には灰黒色層、さらに外側には灰白色層が認められた。これら各層の EPMA による組成分析結果を Fig. 8 に示す。EPMA の分析結果も実験室試験で生成した各層のものと同様であり、変質層では Ni および S が濃化、灰黒色層では Cr および O がピークをもち、その外側の灰白色層では灰成分の V, Na および O が濃化していた。

4. 考 察

油焚きボイラーの高温腐食はすでに知られているように、燃料中に含まれる Na, V および S などが酸化物として付着堆積し、熔融状態となることによつて引き起こされる加速腐食現象である。

ところで、付着灰組成は燃料油中の Na, V, S など不純物の組成およびボイラー内位置などによつて異なる。今回調査した実缶ボイラー再熱器管付着物の組成は全体としておよそ 20%V₂O₅-80%Na₂SO₄ からなっていた。これは原田²⁴⁾²⁵⁾らが種々のボイラーにおける各部位の付着灰組成を分析し、燃料中の S および V 濃度と付着灰成分である Na₂O, SO₃ および V₂O₅ との関係につ

いてまとめた結果とほぼ一致している。

ボイラー運転状態で熔融状態となり腐食を加速する腐食性物質は付着灰成分である Na₂O, SO₃ および V₂O₅ が反応し生成するバナジウム酸塩であるとされている。POLLMAN は 28 mol (65%) Na₂SO₄-12 mol (35%) V₂O₅ からなる合成灰を種々の温度で加熱し、異なつたバナジウム酸塩が生成したと報告²⁶⁾している。

著者²⁷⁾²⁸⁾らは 20%V₂O₅-80%Na₂SO₄ または 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ からなる合成灰を 18-8 系オーステナイトステンレス鋼表面に塗布した 650°C, 100 h の腐食試験後において灰の X 線回折を行い、20%V₂O₅-80%Na₂SO₄ では NaVO₃ および 5Na₂O·V₂O₄·11V₂O₅ が生成し、80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ では Na₂O·V₂O₄·5V₂O₅ が生成することを明らかにしすでに報告した。今回の実験でも 20%V₂O₅-80%Na₂SO₄ を用いた場合、NaVO₃ は検出できなかったが、5Na₂O·V₂O₄·11V₂O₅ の生成が確認できた (Table 2 参照)。また、実缶再熱器管付着灰の組成はほぼ 20%V₂O₅-80%Na₂SO₄ に近似でき、実験室試験の結果と同様にバナジウム酸塩としては 5Na₂O·V₂O₄·11V₂O₅ が検出された。また、他のボイラー (1050°F) の過熱器管付着灰はアルカリ硫酸塩主体 (約 90%Na₂SO₄) であつたが、このケースにおいてもバナジウム酸塩としては 5Na₂O·V₂O₄·11V₂O₅ の生成が認められた。

5Na₂O·V₂O₄·11V₂O₅ が生成する合成灰 20%V₂O₅-80%Na₂SO₄ を用いた腐食試験および前述したボイラーでの過熱器管として約 20000 h 使用された 18-8 系オーステナイトステンレス鋼管の腐食調査において、SUS 347H の場合、管表面に Cr が富化したスピネル型酸化スケールが生成するので耐高温腐食性がすぐれていると推論しすでに報告⁹⁾した。本報告において述べたクロマイズド SUS 347H の実験室試験および実缶再熱器管として使用された鋼管の調査ではクロマイズ層表面には全面にわたつて均一な Cr₂O₃ が生成していることが判明した。クロマイズ処理しない SUS 347H の場合にはスピネル型酸化スケールがほぼ全面にわたつて生成しているが、局部的に酸化物と灰成分が融合していることが明らかとなつた。一方燃料油中の S および V 濃度が増すと灰組成は V₂O₅ が増し、典型的なケースでは 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ となる。この場合の腐食性物質としては V₂O₅ 分の多い Na₂O·V₂O₄·5V₂O₅ が重要となる。Na₂O·V₂O₄·5V₂O₅ は 5Na₂O·V₂O₄·11V₂O₅ に比べて融点が高いが Fluxing 作用は強い²⁹⁾。したがつて、メタル温度が Na₂O·V₂O₄·5V₂O₅ の融点 (625°C) を超えると Na₂O·V₂O₄·5V₂O₅ による腐食が問題となる。

しかし、この場合にも Fig. 4 に示したようにクロマイズ処理はすぐれた耐高温腐食性を示した。

以上述べたように、油焚きボイラーの高温腐食で重要な腐食性物質 $5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_4\cdot 11\text{V}_2\text{O}_5$ および $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_4\cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ のもつ Fluxing 作用に対して、クロマイズ層表面に生成した Cr_2O_3 は SUS 347H の表面に生成するスピネル型酸化物に比べてよりすぐれた耐高温腐食性を有すると考えられる。

5. 結 言

クロマイズド SUS 347H の油焚きボイラーにおける高温腐食性について検討した結果、下記の知見が得られた。

(1) S 2.5%, V 60 ppm からなる燃料油を使用したボイラー再熱器管付着灰組成は約 20% V_2O_5 -80% Na_2SO_4 であつた。この環境での高温腐食を加速した腐食性物質は融点 535°C でボイラー運転状態において熔融状態となる $5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_4\cdot 11\text{V}_2\text{O}_5$ である。

(2) さらに高 S-高 V の燃料油が使用される場合、高温腐食性物質は $5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_4\cdot 11\text{V}_2\text{O}_5$ に比べて V_2O_5 分の多い $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_4\cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ となる。 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_4\cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ の融点は $5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_4\cdot 11\text{V}_2\text{O}_5$ に比べて高く 625°C であるのでメタル温度がさらに高温化すると問題となる。

(3) $5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_4\cdot 11\text{V}_2\text{O}_5$ および $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_4\cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ の Fluxing 作用により管表面に生成する酸化スケールが溶解除去されると腐食は加速される。これらの Fluxing 作用に対する耐食性はスピネル型酸化スケールに比べて Cr_2O_3 の方がすぐれている。

(4) 本報告で調査した油焚きボイラー環境で使用されたクロマイズド SUS 347H の表面には Cr_2O_3 が生成し、実験室試験および実缶での約 10000 h の使用後においても高温腐食による顕著な減肉は認められなかつた。

文 献

- 1) M. CHAIKIVSKY and C. W. SIEGMUND: J. Eng. Power (1965) Oct., p. 379
- 2) N. H. HOLLAND and D. F. ROSBOROUGH: J. Inst. Fuel, 44 (1971), p. 300
- 3) 原田良夫, 榎野 勇: 学振第 123 委員会研究報告, 10 (1969), p. 305

- 4) W. D. JARVIS: J. Inst. Fuel, 40 (1967), p. 348
- 5) R. W. COUTANT, R. E. BARRET and E. H. LOUGHER: Trans. ASME (1970), p. 113
- 6) R. J. ZOSCHAK and R. E. BRYERS: Trans. ASME (1960), p. 169
- 7) 富士川尚男, 牧浦宏文, 吉川洲彦, 三浦 実, 八木基雄, 湯沢 浩: 火力原子力発電, 31 (1980), p. 761
- 8) 富士川尚男, 牧浦宏文, 八木基雄, 西山英輔, 田中昭男: 火力原子力発電, 33 (1982), p. 611
- 9) 永田三郎, 小若正倫: 日本金属学会誌, 36 (1972), p. 486
- 10) 諸石大司, 鈴木 繁: 火力原子力発電, 26 (1975), p. 605
- 11) M. WAZEE, C. SONNEV, J. CREMEN and Ph. BEYE: EURAEC-1895 (1967)
- 12) 加根魯和宏, 南 雄介, 北尾幸一, 市之瀬弘之: 火力原子力発電, 29 (1978), p. 399
- 13) 門 智, 三吉康彦, 生明忠雄, 乙黒靖男, 塩塚和秀, 上野 学: 鉄と鋼, 64 (1978), S 401
- 14) 時政勝行, 牧浦宏文, 三浦 実, 榎木義淳, 久保田稔: 鉄と鋼, 71 (1985), S 624
- 15) H. FUJIKAWA and H. MAKIURA: Journal of Materials for energy systems (1982) Dec., p. 160
- 16) S. H. FREDERICK and T. F. EDEN: Corrosion, 11 (1955), p. 19 t
- 17) E. FITZER and J. SCHWAB: Corrosion, 12 (1956), p. 459
- 18) 原田良夫, 根来正明, 大前 寛: 金属表面技術, 23 (1972), p. 399
- 19) R. M. WILLISON and J. D. FORSTMANN: Metal Progress (1967) Jan., p. 99
- 20) Y. KOMEN, B. Z. WEISS and S. NIEDZWIEDZ: JISI (1968) May, p. 487
- 21) 原田良夫, 根来正明, 大前 寛: 金属表面技術, 23 (1972), p. 32
- 22) 河北常晴, 光田章一, 上田重朋: 金属表面技術, 24 (1973), p. 20
- 23) 上田重朋, 光田章一: 金属表面技術, 24 (1973), p. 645
- 24) 原田良夫: 鉄と鋼, 61 (1975), A 101
- 25) 深堀和実, 植良治夫, 原田良夫: 火力原子力発電, 28 (1977), p. 639
- 26) S. von POLLMAN: VGB, 94 (1965), p. 7
- 27) H. FUJIKAWA, H. MAKIURA, N. FUJINO, J. MURAYAMA, M. YAGI and H. YUZAWA: NACE-6, High Temperature Corrosion Conference held at San Diego, California (1981 年 3 月)
- 28) H. MAKIURA, J. MURAYAMA and H. FUJIKAWA: Proc. JIM IS-3 (1983), p. 623
- 29) N. J. SMALL, H. STRAWSON and A. LEWIS: The Mechanism of Corrosion by Fuel Impurities, Butterworks, London (1963), p. 238
- 30) 宮川大海: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 180