UDC 669.14.018.8: 620.193.5
620.181.021: 662.753.3: 662.941重油燃焼ボイラ・過熱器管異材継手部 (ステンレス
鋼-STBA 24) の高温腐食挙動*

中 森 正 治**, 原 田 良 夫**

**三菱重工株式会社高砂研究所

High Temperature Corrosion Behavior of Superheater Transition
Joint (Stainless Steel-STBA24) in Oil Fired Boilers*

Masaharu Nakamori** and Yoshio Harada**

**Takasago Technical Institute, MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.

High temperature corrosion of SUS 316, similar in morphology to that occurred at the actual transition joint in boilers, was able to be reproduced with 80% Na_2SO_4 -20% V_2O_5 synthetic ash coating and simulated combustion gas at 600°C. SUS 316 showed the poorest corrosion resistance among the tested 3 types of stainless steels (SUS 316, 321 and 347).

The poor resistance of SUS 316 is likely to be due to the effect of Mo in the steel, the formation of oxide scale with many defects on the surface of carburized base metal, and its cracking and flaking off by the thermal stress induced by the change of boiler load.

STBA 24 was corroded rapidly at the first stage but the oxide scale formed on this steel at 600°C was thick and compact, and thus showed good corrosion protective ability in the long run.

1. 緒 言

重(原)油燃焼ボイラ (以下ボイラ) の過熱器や再熱器では燃料油中に含まれる S, Na, V 化合物を主成分とする燃料灰により V-アタックと呼ばれる高温腐食傷害がしばしば発生する¹⁾。高温・高圧の大型ボイラの過熱器や再熱器は通常オーステナイト系ステンレス鋼管 (以下ステンレス鋼管) や低クロムモリブデン鋼 (以下 Cr-Mo 鋼) 管が使用されるが、この両鋼種管の溶接部 (以下異材継手部) では、燃焼ガスや管壁の温度がほとんど同条件であるにもかかわらず Cr-Mo 鋼管よりもステンレス鋼管側に激しい高温腐食が見られることがある^{2), 3)}。

一般に重(原)油燃焼ガス中での鋼材の耐食性は Cr-Mo 鋼よりステンレス鋼が優れているといわれ、従来の

知見や高温腐食試験を行っても、異材継手部におけるステンレス鋼側の激しい腐食挙動を説明したり、再現することは困難である。

本報では実缶で高温腐食を受けた異材継手部を調査するとともに、実験室的に異材継手部の腐食試験を行い、腐食現象について二、三の考察を行ったので報告する。

2. 異材継手部の腐食状況

過熱器用鋼管の選定は管内外部の流体温度と圧力を考慮して決定される。Fig. 1 はステンレス鋼管と Cr-Mo 鋼管を使用して製作した過熱器管を示したもので、溶接継手部では同一温度における鋼管の許容応力値や物性値が異なるため、設計管厚が相違しこれが管壁温度に多少の影響を与えるが、管外面に構成される腐食環境はほぼ同等と考えられる。この種の異材継手としては各種のステンレス鋼 (SUS 304, 316, 321, 347 HTB) と Cr-Mo 鋼 (STBA 22, 23, 24) が代表的なものであるが、腐食事例としては SUS 316-STBA 24 の継手が多く、かつ激

* 腐食防食協会 '81 春期学術講演大会で発表 (於東京・機械振興会館)

** 〒676 高砂市荒井町新浜 2 丁目 1-1 (2-1-1, Shin-hama, Arai-cho, Takasago, 676 Japan)

しい。他の鋼種の継手にも腐食は発生するがその程度は軽微である。SUS 316-STBA 24 継手部の腐食状況を Fig. 2 に示すとともに、調査結果を要約すると次の通りである。

(1) 両鋼管及び溶接棒の化学成分は JIS 規格値を満足し、ミクロ組織も高温下で長時間使用されたものとして異常は認められない。

Fig. 1 Transition joint of superheater tubes.

(2) 腐食は SUS 316 側の溶接部近傍で特に顕著であるが、その他の場所でも減肉が認められる。また腐食部の表面に生成している酸化膜は非常に薄く ($5 \sim 10 \mu\text{m}$)、その上多数の噴火孔状の小孔が点在し、浸炭現象も著しい。

Table 1 Analytical results of deposits on tubes.

Chemical analysis	STBA24		SUS316HTB	
	Outer dep. (Ash)	Inner dep. (Oxide)	Outer dep. (Ash)	Inner dep. (Oxide)
pH (1g/100mlH ₂ O)	5.00	5.32	5.30	5.94
Water sol. Matt. (%)	92.10	3.92	94.3	5.68
Acid insol. Matt. (%)	1.75	1.15	0.78	1.90
Total Fe as Fe ₂ O ₃ (%)	4.28	84.0	16.0	80.2
Total Cr as Cr ₂ O ₃ (%)	0.67	1.49	0.41	1.48
Total Ni as NiO (%)	1.00	0.18	0.33	0.29
Total Na as Na ₂ O (%)	32.5	2.23	30.4	2.43
Total S as SO ₃ (%)	46.4	3.59	42.9	3.63
Total V as V ₂ O ₅ (%)	6.22	2.99	2.04	3.49
Total Ca as CaO (%)	1.86	0.41	2.81	0.23
Total Mg as MgO (%)	1.36	0.09	0.94	0.11
X-Ray diffraction	Na ₂ SO ₄	Fe ₃ O ₄	Na ₂ SO ₄	Fe ₃ O ₄
	NiFe ₂ O ₄	Na ₂ SO ₄	α -Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃
	Na _{0.33} V ₂ O ₅	α -Fe ₂ O ₃	NiFe ₂ O ₄	Na ₂ SO ₄
	α -Fe ₂ O ₃	—	Na _{0.33} V ₂ O ₅	Na ₂ CrO ₄
Melting point (°C)	800	—	800	—

Fig. 2 Surface and cross sectional microstructures of STBA 24-SUS 316 corroded transition joint tube.

Table 2 Chemical composition of tested alloys.

Alloys	Composition (%)									
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Nb	Ti	Mo
STBA24	0.06	0.38	0.42	0.014	0.011	—	2.33	—	—	0.94
SUS316HTB	0.08	0.60	1.62	0.025	0.007	13.14	17.00	—	—	2.25
SUS321HTB	0.08	0.51	1.57	0.025	0.003	11.30	17.35	—	0.47	—
SUS347HTB	0.07	0.61	1.50	0.024	0.004	12.45	18.30	0.80	—	—

Table 3 Conditions of synthetic ash corrosion tests.

Ash	70%Na ₂ SO ₄ -30%NaVO ₃			20%Na ₂ SO ₄ -80%V ₂ O ₅		
Exposure time (H)	*1 8(10)	20(23)	72(200)	10	23	72
Ash	80%Na ₂ SO ₄ -20%V ₂ O ₅					
Exposure time (H)	10	23	72			

Weights of coated ash: 20mg/cm² Temperature: 600°C

Environment: Synthetic gas (SO₂ 1.0%, CO₂ 12.0%, O₂ 5.0%, N₂-Bal),

*1: In some test exposure times were changed

(3) STBA 24 側では非常に厚い酸化膜 (100~150 μm) の成長は見られるが、比較的緻密であり管の減肉は少ない。

また、Table 1 に SUS 316 と STBA 24 側の管表面付着物の化学分析結果を示したが、それぞれの上層部の付着物は Na, S, Fe 及び少量の V, Mg, Ca, Ni, Cr 等から構成されており、それらは X 線回折により Na₂SO₄, Fe₂O₃, NiFe₂O₄, Na_{0.88}V₂O₅ (NaO·V₂O₄·5V₂O₅) 等として同定された。また融点は 800~880°C を示した。このように管表面に付着する燃料灰の組成は SUS 316 側も STBA 24 側もほぼ同様であった。一方、SUS 316 管に密着した下層付着物は腐食生成物と推定される鉄分が 80% Fe as Fe₂O₃ と大部分を占め、その他成分として少量の S, Na, V, Cr 等から成り、X 線回折では Fe₃O₄, Fe₂O₃, Na₂SO₄ 及び Na₂CrO₄ 等として存在することが確認された。また STBA 24 の下層付着物はさらに多くの鉄分と少量の燃料灰を含む腐食生成物であった。

3. 腐食再現試験

3.1 供試材

供試材として Table 2 に示した代表的な過熱器用ステンレス鋼管 3 種類と Cr-Mo 鋼管 1 種を用いた。

3.2 試験方法

3.2.1 基礎試験

燃料灰組成と各供試材の腐食特性の関係を明らかにす

るとともに、従来の試験法による評価基準を得ることを目的として実施した。供試材から 20×20×3 mm の平板を加工して、#400 エメリーで研磨したものを試験片とし、「V₂O₅-Na₂SO₄ 合成灰塗布高温腐食試験学振法⁴⁾」に準じた手法で、市販の試薬特級を用い、実缶での腐食環境を参考に Table 3 に示す条件で空気及び模擬燃焼ガス雰囲気中での腐食試験を行った。なお試験の評価は試験後の試験片をアルカリ性過マンガン酸水溶液とクエン酸二アンモニウム水溶液中に浸漬する方法で脱スケールしその重量変化を測定することによって行った。

3.2.2 異材継手試験片による腐食試験

Table 2 の供試材を各ステンレス鋼管と STBA 24 の組合わせで実缶と同条件で溶接 (溶接棒: JIS-D309-16) し、次いで溶接部を中心に幅 15 mm、長さ 40 mm の大きさで試験片を切り出した。その後外表面の溶接ビードを機械的に除去して水平面とし、#400 エメリー紙で研磨した異材継手試験片を作製した。腐食試験は基礎試験と同様の方法で研磨した外表面に 80% Na₂SO₄-20% V₂O₅ 系合成灰を塗布後、600°C の模擬燃焼ガス中で (72 時間加熱) → (炉中より取出し冷却) → (溶融灰を軽く除去) → (合成灰塗布) → (96 時間加熱) を 1 サイクルとする加熱・冷却 (合成灰塗布) 繰返し試験を延 4,780 時間実施した。

4. 試験結果

4.1 合成灰組成と腐食特性

合成灰の組成と各供試材の腐食傾向の関係をとりまとめると、70% Na₂SO₄-30% NaVO₃ 合成灰では Fig. 3 に示したように空気又は模擬燃焼ガスによる雰囲気の影響はほとんど認められず、その腐食量は STBA 24>SUS 316≒SUS 321>SUS 347 の順であった。また Fig. 4 のように 20% Na₂SO₄-80% V₂O₅ 合成灰での腐食量は各供試材とも空気中より模擬燃焼ガス中の方が小さな値を示したが、供試材間の腐食傾向はほぼ同様で次のとおりであった。

STBA 24>SUS 316≒SUS 321>SUS 347

一方、80% Na₂SO₄-20% V₂O₅ 合成灰では Fig. 5 のようにステンレス鋼の腐食量は空気中より模擬燃焼ガス

Fig. 3 Corrosion rate of STBA 24 and stainless steels with 70% Na_2SO_4 -30% NaVO_3 ash coating at 600°C.

Fig. 4 Corrosion rate of STBA 24 and stainless steels with 20% Na_2SO_4 -80% V_2O_5 ash coating at 600°C.

中で著しく増加したが、STBA 24 は両雰囲気においてはほぼ同程度の腐食量を示した。この結果、各供試材の腐食傾向を整理すると次のようになり模擬燃焼ガス雰囲気中では、SUS 316 は STBA 24 より腐食量が大きくなることが明らかになった。

(空気中) STBA 24 $\gg$ SUS 316 $\div$ SUS 321 $>$ SUS 347

(模擬燃焼ガス中) SUS 316 $>$ STBA 24 $\div$ SUS 321 $>$ SUS 347

なお、合成灰の腐食性は空気雰囲気では 20% Na_2SO_4 -80% V_2O_5 のものが最も強く、模擬燃焼ガス中では 80% Na_2SO_4 -20% V_2O_5 のものが最大となるなど V_2O_5 の多い合成灰では環境の O_2 分圧が、 Na_2SO_4 の多いも

Fig. 5 Corrosion rate of STBA 24 and stainless steels with 80% Na_2SO_4 -20% V_2O_5 ash coating at 600°C.

Fig. 6 Maximum corrosion depth of specimens after 4,780 hrs cyclic corrosion test.

のでは SO_x 分圧が腐食性に大きな影響を与えており、前者は G. W. Cunningham⁵⁾、武田ら⁶⁾の論文、後者の現象はさきに報告した著者ら⁷⁾の結果とよく一致している。

4.2 継手試験片の腐食状況

4,780 時間後の各試験片はいずれも STBA 24 側ではかなり厚い酸化スケールが密着していた。各々の試験片に付着している合成灰を温水 (約 60°C) 中で除去した状態及び脱スケールして基質を露出させたものについて比較的腐食が軽微であった溶金部を基準にして、腐食深さを触針式表面アラサ計 (小坂研究所製 TR-30 X) にて測定した。その結果は Fig. 6 に示す通りであり、SUS 316 が最も大きな腐食深さを示し、STBA 24 は SUS 材に比べ酸化スケールの成長が大きいことが確認された。

この腐食深さを試験前の板厚と比較すると SUS 316 の場合 2.2 mm の減肉となり、実缶での腐食速度 ($<0.5 \text{ mm/Y}$) の 4~5 倍以上に相当する。また試験片

Fig. 7 Surface and cross sectional microstructures of STBA 24-SUS 316 welded specimens after 4,780 hrs cyclic corrosion test.

Fig. 8 Cross sectional microstructure and Cr, Mo, C profiles of SUS 316 after 4,780 hrs cyclic corrosion test.

の STBA 24 側及び SUS 側について表面を SEM, 断面組織を光学顕微鏡にて観察すると Fig. 7 に示したように STBA 24 側では 50~60 μm 程度の厚く、緻密な酸化皮膜が形成されており、その直下の基材には特に異常は認められなかった。

一方、SUS 316 側ではこのような表面酸化皮膜の大部分が脱落し、表面からも結晶粒界らしい形状が認められるとともに、Fig. 8 のように基材表層付近の組織は著しく浸炭し、結晶粒界は炭化物の析出が顕著であった。

なお、Fig. 9 に示したように SUS 321, SUS 347 では薄い大部分の酸化膜が残っており、その直下の基材組織も SUS 321 で若干浸炭傾向が認められる程度で特に異常なものはみられなかった。

SUS 321 HTB

SUS 347 HTB

Fig. 9 Microphotographs of SUS 321, SUS 347 specimens after 4,780 hrs cyclic corrosion test.

5. 考 察

5.1 SUS 316 と STBA 24 の高温腐食機構

Mo を含む耐熱合金の高温耐食性劣化原因は、基材中に含まれる Mo が高温下で蒸気圧の高い MoO_3 を生成し、さらに Cr_2O_3 , Fe_2O_3 等の酸化皮膜が表面を覆っている場合、 MoO_3 が合金表面に濃縮し融点の低い共晶化合物 ($\text{MoO}_3\text{-MoO}_2$ 778°C, $\text{MoO}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 772°C, $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}$ 713°C) を生成する関係⁹⁾や学振耐熱材料委員会報告⁹⁾ (800~900°C, 15% $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-85\% V}_2\text{O}_5$), 日下らの試験¹⁰⁾ (900°C, 10% $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-90\% V}_2\text{O}_5$), その他¹¹⁾によりしばしば報告されているが、これらの報告の試験温度は一般に非常に高い。今回の試験ではボイラ運転条件下の過熱器温度を想定し 600°C としたが、V 分の多い 20% $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-80\% V}_2\text{O}_5$ 合成灰では SUS 316 と他ステンレス鋼との耐食性の差はそれほど明瞭でなく、むしろ雰囲気中の酸素分圧が腐食量に大きな影響を与えていた。

一方、模擬燃焼ガス雰囲気中で 80% $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-20\% V}_2\text{O}_5$ 合成灰に対し SUS 316 の耐食性は著しく劣ることが明らかになった。 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ 系の平衡状態図¹²⁾における最低の融点は 600°C であるが腐食試験後の合成灰を

X線回折と熱分析によって調査すると、腐食性の強い $\text{Na}_x\text{V}_y\text{O}_z$ 化合物が含まれるとともに 450°C 前後の低融点を示すことが確認された。従って $80\% \text{Na}_2\text{SO}_4$ - $20\% \text{V}_2\text{O}_5$ 合成灰による SUS 316 の腐食は、局部的に生成した低融点化合物中の O^{2-} と MoO_3 が反応して MoO_4^{2-} を生成することにより熔融塩中の O^{2-} が著しく減少し、 Cr_2O_3 を Cr^{3+} と O^{2-} に解離する Acidic-Fluxing¹²⁾ の発生が推測される。一方、模擬ガス中の SO_x 分圧は、安定なスピネル型複酸化物の溶解を促進させる NaHSO_4 の存在を安定化させる方向にあり¹³⁾、実缶のステンレス鋼管表面で同定された Na_2CrO_4 もその作用によるものと考えられる。

以上のように SUS 316 の耐食性は温度とともに腐食灰の組成や雰囲気の影響を受け、実缶の運転条件下では浸炭に伴って基材中の Cr 元素が選択的に固定されることもあって、Fig. 7 から明らかなように生成する酸化膜 $[(\text{Cr}, \text{Ni}, \text{Fe})_2\text{O}_3]$ は非常に粗しょうで保護層としての機能を低下させている様子がうかがえる。一方、STBA 24 では腐食初期の耐食性はステンレス鋼より劣るものの、腐食生成物としての酸化膜が厚く、しかも約 600°C の過熱器の運転条件下の温度では上層部の $30\ \mu\text{m}$ 程度は Fe_2O_3 を含む多孔質な酸化膜をつくるが、その直下には緻密な Fe_3O_4 及び少量の $\text{FeO}(\text{Cr}\cdot\text{Fe})_2\text{O}_3$ 層が生成して保護膜としての機能を発揮している状況が観察された。

腐食生成物としての酸化膜が金属イオンの拡散のみによって成長する場合は、放物線速度定数 K_p は酸化膜中での自己拡散係数 D_M によって次式のように表わされ、 D_M の大きいほど酸化膜の成長が大となることが知られている。¹⁴⁾

$$K_p = C \int_{P_{\text{O}_2}'}^{P_{\text{O}_2}''} D_M \alpha \ln P_{\text{O}_2} \quad (1)$$

ここで C : 金属イオン濃度、 P_{O_2}' は酸化物/金属界面の O_2 圧、 P_{O_2}'' はガス/酸化物界面の O_2 圧である。

STBA 24 上で生成する FeO 、 Fe_3O_4 中の Fe の D_M は、ステンレス鋼のスピネル型複酸化物中の Ni、Cr のそれよりはるかに大きい¹⁴⁾。しかし燃焼ガス環境ではこれらに加え V、Na、S 化合物による化学作用が関与する結果、ステンレス鋼上の酸化膜が多孔質で腐食成分の浸入が容易である形態に変化するのに対し、STBA 24 では厚くしかも緻密に成長した酸化膜が腐食成分の障壁としての機能を発揮するような状態にあることがうかがえる。

なお STBA 24 中にも約 1% の Mo が含有されている。Cr-Mo 鋼中に含まれる Mo の影響についてはステンレス鋼ほど明確でないが、E. Scheil¹⁵⁾ や A. Rahmel ら¹⁶⁾ は $500\sim 1,000^\circ\text{C}$ における鉄の酸化速度

と Mo 添加量の関係を実験的に検討し、 $0.5\sim 5.6\%$ Mo の添加は酸化速度の低減に効果があると報告しており、STBA 24 の場合も前述のような厚く、緻密な酸化膜が形成されるため Mo は耐食性低下元素として作用していないようである。

一般にこの種の腐食試験は温度を高くして短時間で材料の耐食性を評価することが行われている。Cr-Mo 鋼の腐食生成物は高温では大部分が粗しょうとなるばかりか¹⁷⁾、試験後腐食速度に大きな影響を与える腐食生成物としての酸化膜を除去した重量減から評価しているため、現在の高温下での加速腐食試験方法は少なくともボイラ用鋼管の実用化を見きわめる試験としては適当でない。

実缶では本報告以外にステンレス鋼より Cr 量の少ない 12 Cr-1 Mo 鋼の方がより耐食性を示すことは N. H. Holland ら¹⁸⁾ の報告にも認められるので、実用的な腐食試験法の設定は今後の重要な課題である。

5.2 異材継手部酸化膜の機械的破壊

鋼管の高温耐食性は、腐食生成物としての酸化膜の性状と共に、基質の応力及び歪などの発生によって起こる機械的破壊によっても大きな影響を受ける¹⁹⁾。

ボイラ運転環境下の異材継手部ではミクロ的には酸化膜と基質の熱膨張差や腐食浸炭部とその直下の非浸炭部の熱膨張差に起因する塑性変形の発生²⁰⁾、マクロ的には両鋼種の熱膨張による機械的応力の溶接部への集中などが考えられる。

合金上に形成される酸化膜中に発生する応力 σ_0 は、簡単に板状合金の両面が一樣な酸化膜で覆われているとし、温度差 ΔT を与えると次式で与えられる²¹⁾。

$$\sigma_0 = \frac{E_0 \cdot \Delta T (\alpha_0 - \alpha_M)}{1 + 2(E_0/E_M)(t_0/t_M)} \quad (2)$$

ここで α は酸化温度と冷却温度の差 ΔT 間の平均熱膨張係数、 E は弾性係数、そして t は厚さであるが、添字の O 及び M はそれぞれ皮膜と合金を表わす。さらに $t_0 \ll t_M$ とすると (3) 式のごとく単純化することができる。

$$\sigma_0 = E_0 \times \Delta T \times (\alpha_0 - \alpha_M) \quad (3)$$

このように酸化膜中に発生する応力は温度差 ΔT と熱膨張係数の差に依存するが、実缶での異材継手部は温度差 ΔT が等しいため Cr-Mo 鋼とステンレス鋼上に形成された酸化膜に生じる応力はほぼ基材の熱膨張係数によって決まる。ステンレス鋼の熱膨張係数²²⁾ ($17\sim 18 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) は Cr-Mo 鋼 ($10\sim 11 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) に比較し約 2 倍と大きいので、試験時の加熱-合成灰塗布のための冷却の温度差 ΔT を 550°C とすると Cr-Mo 鋼の酸化膜の内部応力は約 $37\ \text{kg/mm}^2$ 程度になるのに対し、ステンレス鋼上の酸化膜では約 $80\ \text{kg/mm}^2$ 程度と大き

くなる。

また SUS 316 の基材表層部では顕著な浸炭が認められたが、小織ら²⁰⁾によると 25 Cr-20 Ni-Fe 鋼では浸炭部の熱膨張率は非浸炭部の 80% 程度になることが実験的に確認され、弾性計算による 1,000°C の熱応力は約 30 kg/mm² と概算されている。SUS 316 の場合、被曝温度は 600°C と低く、またその浸炭程度にもややバラツキがみられるものの、かなり大きな熱応力と歪の発生が予想される。

一方、ステンレス鋼と Cr-Mo 鋼の熱膨張係数の差に伴って溶接部では大きな熱応力が発生する。一般に円筒に発生する熱応力は次のように示される²³⁾。

軸方向の曲げ応力

$$\sigma_t = \pm \alpha E T \sqrt{3/(1-\nu^2)} = \pm 1.816 \alpha E T \quad (4)$$

($\nu=0.3$ の場合)

固定端の円周方向応力

$$\sigma_0 = -\alpha E T (1 \pm \sqrt{3\nu/\sqrt{1-\nu^2}}) = -1.545 \alpha E T \quad (5)$$

($\nu=0.3$ の場合)

異材継手の応力とひずみ状態は塑性とクリープのひずみを生じる非弾性態となっているが、異材継手の熱応力は変形の差によって生じる変形制御型の応力であるので、弾性解析できるものとし、有限要素法を用いて計算すると、開先角度などの溶接部形状、肉厚差やその他いくつかの要因があるものの、実缶で用いられる外径 54 mm、肉厚 10 mm の継手部溶接境界では 30~50 kg/mm² にも達する。

このように異材継手部ではさまざまな熱応力と歪の発生により酸化膜のき裂、局部的剝離及び再生が頻繁に繰返えされることが、腐食促進の大きな要因となっているものと考えられる。

6. 結 言

ボイラ過熱器のステンレス鋼管と Cr-Mo 鋼管異材継手部の外表面に生じたステンレス鋼側の著しい腐食を調査するとともに、実験室的に再現した結果を要約すると次の通りである。

(1) 実缶の SUS 316-STBA 24 異材継手部の腐食は SUS 316 側全体に現われ、特に溶接影響部付近は顕著であった。また STBA 24 側は比較的厚い酸化皮膜の成長は認められるものの減肉は軽微であった。

(2) 実缶環境の 600°C における合成灰塗布試験ではステンレス鋼の腐食は腐食灰の組成と雰囲気によって変化し、80% Na₂SO₄-20% V₂O₅ 合成灰、模擬燃焼ガス雰囲気では SUS 16 は STBA 24 より耐食性が劣ることが確認された。

(3) 実缶と同条件で異材継手試験片を作成して、600

°C、80% Na₂SO₄-20% V₂O₅ 合成灰による加熱・冷却(灰塗布)繰返し試験を模擬燃焼ガス中で延 4,780 時間実施し、実缶と同様の異常腐食を再現することができた。

(4) SUS 316 の耐食性劣化原因は基材中に含まれる Mo 及び基材の浸炭に起因する欠陥部の多い酸化膜が生成するうえ、ボイラの起動・停止や負荷変動時に大きな応力と歪が継手部近傍の SUS 316 側に集中し、これに伴って酸化膜の剝離・亀裂などを生じて腐食障壁としての機能が減少することにあると考えられる。

(5) この点 STBA 24 は厚く、緻密に成長した酸化膜が強固に管表面に生成し、腐食障壁としての機能を發揮していることが優れた耐食性を示す要因である。したがってボイラ鋼管を対象とした高温腐食試験法では、試験環境とその結果として生成する酸化膜の評価を十分考慮する必要がある。(Received August 12, 1983)

文 献

- 1) 例えば NACE: Bibliography for Residual Fuel Oil Ash Corrosion, Publication No. 60-6 (1960).
- 2) Y. Saito & T. Shoji: IIW Document No. IX-1107-79 (1979).
- 3) 大友 暁, 浅川幸一: 第 27 回腐食防食討論会予稿集, 1 (1980).
- 4) 学振耐熱金属材料第 123 委員会「V₂O₅-Na₂SO₄ 合成灰塗布高温腐食試験学振法」(1973).
- 5) G. W. Cunningham & A. de S. Brasumas: *Corrosion*, **12**, 389t (1956).
- 6) 武田修三, 宮川大海: 学振耐熱金属材料第 123 委員会研究報告, **2**, 71 (1971).
- 7) 原田良夫, 榎野 勇: 同上, **12**, 305 (1969).
- 8) K. R. Peters, D. P. Whittle and J. Stinger: *Corros. Sci.*, **16**, 791 (1976).
- 9) 武田修三, 宮川大海: 学振耐熱金属材料第 123 委員会「バナジウムアタック試験法に関する共同研究報告 (第一報)」, **11**, No. 2, 171 (1970).
- 10) 日下邦男, 鶴見州宏: 日本金属学会誌, **33**, 380 (1969).
- 11) 例えば J. A. Goebel, F. S. Pettit and G. W. Goward: *Met. Trans.*, **4**, 261 (1973).
- 12) 川上正博, 後藤和弘, R. A. ラップ, 梶山文夫: 鉄と鋼, **65**, 811 (1979).
- 13) G. E. Walrafen: *J. Chem. Phys.*, **37**, 662 (1962).
- 14) 例えば新居和嘉: 防食技術, **26**, 389 (1977).
- 15) Scheil, E. u. Kiwit. K.: *Arch. Eisenhüttenw.*, **9**, 405 (1936).
- 16) Rahmel, A. Jaeger, W. u. Becher, K.: *Arch. Eisenhüttenw.*, **30**, 351 (1959).
- 17) 原田良夫: 日本材料学会, 腐食防食部門委員会資料, **19**, No. 97, 20 (1980).
- 18) N. H. Holland, D. F. Odwyer, D. F. Rosborough

- & W. Wright: *J. Inst. Fuel*, **41**, 206 (1968).
- 19) 本間禎一: 防食技術, **25**, 251 (1976).
- 20) 小織 満, 太田定雄, 吉田 勉: 学振耐熱金属材料第 123 委員会研究報告, **15**, 67 (1974).
- 21) 齋藤安俊: 学振耐熱材料第 123 委員会第 5 分科会講演資料 (1981).
- 22) 日本機械学会編: 機械工学便覧, 改訂第 5 版, **11**, 3, (1968).
- 23) 同上, **4**, 89 (1968).