

技術論文

バナジウムアタックの研究

Study of Vanadium Attack



技術開発センター
佐々木 満太郎
Mantaro Sasaki

技術開発センター
園田 晃大
Akio Sonoda

要旨

近年、耐摩耗性、耐焼付き性を得るため溶接金属中にNb,V,W等を添加し、MC炭化物を溶接肉盛金属中に晶出させる研究が行われている。しかし、耐酸化性をも同時に求められる場合、これらMC炭化物生成元素の内特にバナジウム元素の酸化によるバナジウムアタックが懸念される。バナジウムアタックとは、一般的にガスタービン等の燃料油の灰分中に含まれる V_2O_5 により、急激な高温腐食現象が発生する事であるが、本報では肉盛溶接金属中に固溶しているバナジウム分による、バナジウムアタック現象について報告する。

Synopsis:

Researches are underway to add Nb, V, W or other MC carbide-crystallizing element into overlaying metals to improve their wear and seizing resistance.

However, those additives are apt to lessen the oxidation resistance of overlaying metals.

In this connection, among others, vanadium is the most problematical causing a phenomenon called "vanadium attack". The phenomenon is seen with gas turbines susceptible to rapid high-temperature corrosion due to V_2O_5 contained in ashes of the fuel oil.

This report presents the results of our study of "vanadium attack" on overlaying materials due to the vanadium that is solid-dissolved in them.

1 緒言

従来から、耐摩耗性、耐腐食性、耐酸化性、耐候性、耐焼付き性など様々な性能を付加する目的で、設備等の表面処理を行うハードフェーシング技術として肉盛溶接がある。鉄鋼メーカで使用されるロール・ローラ類はこれらの性能要求が大きい場合が多く、特にその中でも熱延工場等で使用される鋼板巻取り設備廻りのロールは、耐摩耗性、耐焼付き性等の要求が大きい。

それらの要求を満足させるために行われる肉盛溶接技術の中で、肉盛金属中に $2,000^{\circ}\text{C}$ に近い高温度融点特性を有する各種のMC炭化物生成元素を添加する研究が広く行われており、当社もMC炭化物効果に関する研究を行っている。

しかし、ロールの使用条件によってはMC炭化物効果が

悪影響を及ぼし、耐食性などの特性が劣化する場合がある。特に、MC炭化物生成元素であるバナジウムでは酸化反応によって低融点バナジウム酸化物が生成し、耐食性などの効果を極端に劣化させる場合があり、一般的にバナジウムアタックと呼ばれている。

そこで、肉盛金属中にバナジウムを含有させた材質を用いて酸化傾向が確認できる 900°C での酸化試験を行い、バナジウムアタック現象の進行状況についての基礎解析を実施した。

以下にその結果について報告する。

2 実験方法

2.1 供試材

本実験では、ステンレス鋼中にMC炭化物が分散している組成での酸化試験を行った。Table 1に今回試験に使用した肉盛材料の代表成分を示す。SUS材料をベースとし、Cr量を約20mass%、C量を3.5mass%およびV量を20mass%含有させた試料とした。

この成分の溶接材料をSS平板上に肉盛溶接した。その後、Fig.1に示す寸法で溶接試料から試験片を切り出し、その試料の溶接組織の調査を行った。

Table 1 Chemical composition of specimens

Element	Cr	C	V	Fe
Value	20.0	3.5	20.0	Bal

(mass%)

※SUSベース

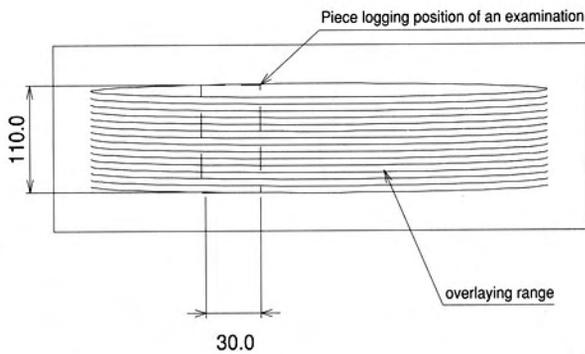


Fig.1 Working Diagram of oxidation test piece

Table 1に示す組成により肉盛溶接を行った試料の肉盛金属組織写真をFig.2に示す。

組織中に数 μm のV炭化物が微細に晶出しているのが観察できる。この組織写真では確認できないが、EPMAなどの分析結果から、マトリックス（基地）中には、Vの存在も確認できた。

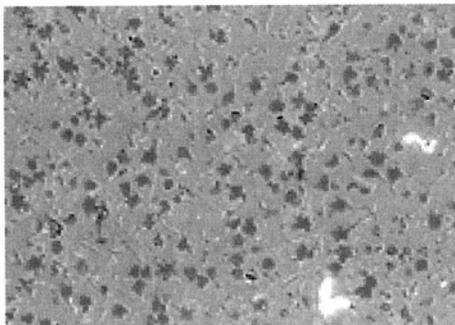


Fig.2 Microstructure of overlaying material

2.2 試験条件

Table 2に酸化試験条件を示す。昇温・降温および加熱については、大気雰囲気電気炉中にて実施した。昇温速度は $50^\circ\text{C}/\text{h}$ でまた、 900°C で12時間保持した後徐冷した。

Table 2 Condition for Oxidation test

Item	Condition
Temperature	900°C
Keep time	12h
Atmosphere	Air atmosphere

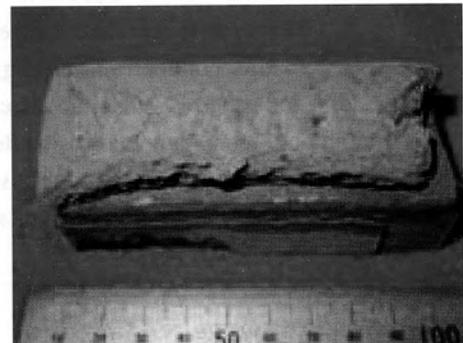
3 実験結果

3.1 試料外観

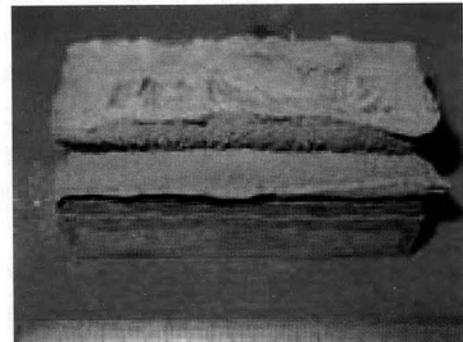
Fig.3に 900°C 加熱酸化試験後の試料の外観写真を2種類示す(No.1、No.2)。下面が母材(溶接肉盛対象材)で上面が肉盛材部である。加熱後は、溶接肉盛材表面のビード跡が全く見られず、泡状の膨張が確認できた。また、溶接肉盛部と溶接対象材料との空隙が大きく、明らかに酸化による体積変化によるものである事が分かる。

Table 1の材料の場合は、 800°C 以下の温度加熱ではこの現象はほとんど見られず、また、Table 1の組成でV元素の含有がない場合は、 900°C の加熱でも酸化は非常に少ないことも確認されている。

このことから、酸化皮膜の形態を確認することとした。



No.1



No.2

Fig.3 Appearance of test-piece after oxidation test

3.2 酸化皮膜の成分

900℃での酸化加熱試験を行った試験片に、生成されていた酸化スケールの化学分析値をTable 3に示す。

Table 3 Analysis of chemical composition of oxide (mass%)

Element	Cr	Ni	V
Analysis value	11.30	0.30	11.33
Element	Fe	N	O
Analysis value	32.65	0.08	27.705

この結果、Fe酸化物、Cr酸化物およびV酸化物が主に生成している。しかし、V元素の含有がない場合は、900℃での加熱試験でも酸化現象が見られないことから、V元素の影響が大きいことが分かる。

3.3 試験後試料断面組織

酸化試験後の酸化皮膜直下の試料断面組織をFig.4に示す。この組織写真から、黒色部はMC炭化物であるが、それ以外のマトリックスには溶接金属マトリックスのみに腐食が進行し、空洞状になっている部分が数ミリの深さまで確認できた。この空洞部は、明らかにMC炭化物間のマトリックス中に存在し、表面の酸化皮膜と試料本体の酸化との関係があり、酸化が溶接材料内部まで進んでいることが分かる。



Fig.4 Microstructure of overlaying material after oxidation test

また、その腐食先端部分及び健全部のEPMAによるマッピングを行った結果をFig.5、Fig.6に示す。Fig.5は、腐食されていない部分であり、また、Fig.6は空洞状の存在する部分である。

Fig.5の腐食が進んでいない部分は、左上の写真にあるように黒色部はMC炭化物を示しており、その間にあるマトリックスに右上の写真にあるように、赤色部分が最もCr濃度が高く分布している。左下のC分布および右下のV分布は、MC炭化物中に存在することから、明らかにMC炭化物を中心に存在している。

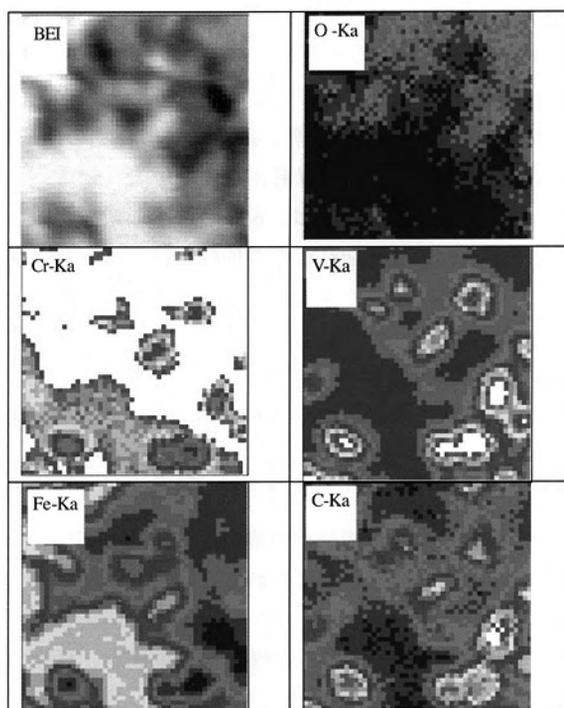


Fig.5 EPMA observation at tips of corroded parts

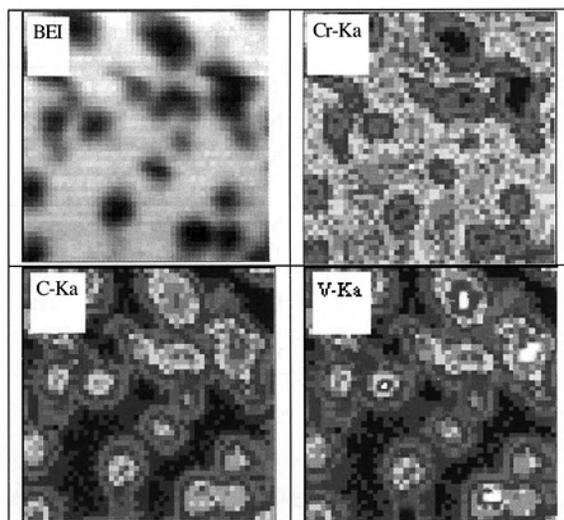


Fig.6 EPMA observation at tips of non-corroded parts

Fig.5に示す結果では、左上の写真は黒色部と中央右のVおよび右下のCの存在位置と一致する。左上の灰色部は、左下のFe分布でも確認できるように、濃度がほとんどない青色部を示す部分と一致することから、空洞部であると推察できる。この空洞部のCr分は、表層からの酸素の進入がなければ酸化によって低減することがない。また、酸素の材料中の移動は、Fe元素の移動に比べて非常に小さいことから、Fe元素が表層に移動した可能性が高いと判断する。

4 考察

900℃での酸化試験での結果から、スケールはCr、FeおよびVの酸化物がほとんどである事が確認できたが、Cr酸化物は耐食性に優れた酸化膜であり、Cr酸化物の生成は、母材自体を腐食する要因とは考えられない。

しかし、V元素の酸化物は、600℃以下の低融点酸化物を形成するため、当然900℃での加熱ではV酸化物は溶融することが容易に推定できる。

今回実験に使用した肉盛材料はV量を多くし、晶出したMC炭化物中以外にもマトリックス中にV多く固溶している組成であったため、V₂O₅が生成しやすかったと考えられる。

今回、腐食が内部に溶接肉盛層内部に進行していった原因を考えると以下の点が挙げられる。

1) V₂O₅が他の金属酸化物と複酸化物を生成し、低融点化合物を作る。(Table 4 参照)

Table 4 Melting point of vanadium compounds

Compound	Temperature (°C)	Compound	Temperature (°C)
V ₂ O ₄	1970	2Na ₂ O·3V ₂ O ₅	565
V ₂ O ₅	690	Na ₂ O·3V ₂ O ₅	621
3Na ₂ O·V ₂ O ₅	850	Na ₂ O·V ₂ O ₄ ·7V ₂ O ₅	625
2Na ₂ O·V ₂ O ₅	640	5Na ₂ O·V ₂ O ₄ ·11V ₂ O ₅	535
10Na ₂ O·7V ₂ O ₅	574	V ₂ O ₅ ·Fe ₂ O ₃	640
Na ₂ O·V ₂ O ₅	630	V ₂ O ₅ ·CaO	621

V₂O₅は、冷却水などに多く含有されているNa系酸化物とも容易に結合して、融点がさらに低くなる複酸化物を形成する。

2) V₂O₅の腐食反応が雰囲気中のO₂をキャリアとして、金属材料の保護皮膜を化学的に破壊する。

これらの複酸化物が生成されると、900℃の高温度では複酸化物生成部が溶融し、酸化防止効果のあるCr酸化物膜を分断する傾向になり、酸素とFe元素の反応を容易にする。



凝固・溶融の際に上記のような反応を起こす事から、他金属元素の保護皮膜を破壊する事が考えられる。

実際に使用されているロールのハードフェーシング材料にV元素を高濃度で含有する場合に、本報告での現象が確認できる場合がある。

同一材料でのハードフェーシング処理でも、冷却水の水質の違いにより腐食程度が異なり、水質がNaを多く含む場合の方が腐食傾向が大きいことから、この現象もV酸化物とNa酸化物との複酸化物形成により、低融点部の影響によることが主であると推察できる。

5 結言

今回、耐摩耗性・耐焼付き性を付加させるために、VCを晶出させた材料についての高温における腐食機構について研究を行った。その結果、下記の内容が確認できた。

- 1) 900℃の加熱では、V量の増加とともに酸化が激しく起こる。この現象は、Vの酸化物の可能性が大きい。
- 2) ハードフェーシング処理した対象材料内部もV含有量が多くなるほど空洞状の酸化が進む傾向が見られた。特にFe元素の減少が大きいことから、大気中の酸素とFeとの反応が起きていることと推察される。
- 3) Crの酸化物は、防食効果が大きいことから、V酸化物がCr酸化物生成効果を低減している可能性が大きい。

以上のことを配慮し、当社では現在VC等を含む肉盛材料でありながら、このような高温における酸化現象が発生しないような、肉盛溶接材料の開発を行っており、バナジウムアタックを考慮した使用条件に応じたV元素含有量調整を行っている。

参考文献

- 1) Fe-15%Cr-Nb-V-C系過共晶合金の凝固：山本 郁、宮川 昇、岡村誠之、廣瀬正憲、大城桂作
- 2) 圧延ロール用高炭素ハイス系合金の凝固機構：大城桂作、小野幸徳、周 宏、宮原広郁