

バーナー・リグによる耐熱材の 溶融塩腐食試験

宗像 良幸* 千田 哲也*

Hot-salt corrosion tests of superalloys in burner
rig of the VAMAS initiative.

By

Yoshiyuki MUNAKATA and Tetsuya SENDA

Abstract

The assessment of the hot-salt corrosion resistance of superalloys for gas turbine components is one of the topics of VAMAS Projects.

A programme aimed at the standardization of burner rig testing has been initiated under the sponsorship of the Versailles Project on Advanced Materials and Standards(VAMAS). VAMAS was established at the June 1982 Versailles Economic Summit meeting by agreement at ministerial level.

In gas turbines operating in a marine environment, either in aircraft and ships or for power generation in off-shore installations, severe corrosion problems result from the ingestion of salt in combination with sulphur present in the fuel. The choice of a suitable test method for the evaluation of the hot salt corrosion resistance of individual alloys has been a matter of some debate, but there is now a substantial amount of information available in Europe and the United States relating the results from various test techniques to performance in service. This project will assess and compile this information and prepare recommendations for an optimum technique which will serve as basis for internationally acceptable test procedure.

This report is concerned with the results of the burner rig tests at Ship Research Institute which were performed by a part of the round robin tests for hot-salt corrosion in the VAMAS project and supported by Science and Technology Agency.

* 材料加工部
原稿受付 平成2年11月8日

目次

1. まえがき
2. VAMASの概要
3. VAMAS 熔融塩腐食試験
4. 試験条件、試験方法
5. 予備試験
 - 5.1 試験装置
 - 5.2 試験方法
 - 5.3 試験結果
 - 5.3.1 燃焼ガス状態
 - 5.3.2 ガス中の塩分と硫黄分
 - 5.3.3 試験片保持部断面内流速、温度分布
 - 5.3.4 試験片表面圧力分布、温度分布
 - 5.3.5 熔融塩付着試験
 - 5.3.6 試験片装着法と熔融塩付着量及び試験時間の関係
6. 熔融塩付着、腐食試験
 - 6.1 試験方法
 - 6.2 試験片材料、化学成分
 - 6.3 試験条件
7. 試験結果
 - 7.1 試験片表面温度、圧力分布
 - 7.2 曝露試験
 - 7.2.1 熔融塩付着
 - 7.2.2 表面損傷
 - 7.2.3 熔融塩付着量と損傷量の関係
 - 7.3 燃焼生成物分析
 - 7.3.1 熔融塩分析
 - 7.3.2 表面生成物分析
8. まとめ

参考文献

1. まえがき

重油や石炭等の低質燃料を燃焼させるとある温度条件のもとで燃料中に含まれる硫黄、ナトリウム、バナジウム等が腐食性の化合物を作り、燃焼ガス流路に熔融状態で付着し、材料を著しく腐食させる。とくに大型船用機関では1-4%の硫黄を含むC重油を使用することは避けられないことであり、この場合燃料に含まれる塩分と塩分を含む空気を取り込むことによって熔融塩腐食が問題になる。

トータルエネルギー或はコジェネレーションシステム等推進用以外に船内各種エネルギー源となり得るガスタービンは小型、軽量で高出力かつ比較的静粛であることから船用機関、とりわけ客船等には最も望ましい形態の機関であるが、現在では艦艇用など限られた分野に航空転用型のもので採用されているに過ぎない。

燃費がディーゼル機関に比べて良くないという大きな問題もあるが、燃料として低質油を使用できないということも商船にガスタービンが採用されない大きな理由となっている。熔融塩付着は700℃から900℃あたりで問題になる比較的低い温度での現象であり、1000℃以上の作動温度を主体とするガスタービンでは問題になることは少ないとされている。従ってガス温度が1000-1300℃レベルでは本来問題にならないはずであるが、作動圧力が高くなって熔融塩の露点が増加するとき、出入港時など低負荷で運転するとき（同時にこのときデミスタが十分に作動しない）、冷却翼の採用によりガス温度よりかなり低い翼温度となるとき、或は多段タービンの場合後段でガス温度が下がっている場合などは熔融塩腐食が問題になる。

これまで超合金やセラミック・コーティング材さらにセラミックスなど耐食性の高い材料が各方面で開発されてきているが、これらの材料を開発する上で素材メーカ、機器メーカ或は研究機関ではそれぞれ独自の方法によって耐食性、耐久性試験等を行って来ており、相互のデータを直接比較することが出来ないということがこれまでしばしば問題になっていた。

上述のような理由から熔融塩腐食試験法を国際的に定めるためのプロジェクトがVAMASにおいて提案され、それを受けて国際共同研究の一環としてバーナリグによる熔融塩腐食試験を行ったので本報告ではその結果について述べる。

2. VAMASの概要

VAMASとはVersailles Project on Advanced Materials and Standardsの略称である。1982年8月にフランスのベルサイユで開かれたサミットの「技術、経済成長、雇用問題ワーキンググループ」において、英国からセラミックス、超合金、高分子複合材料等の新材料の試験、評価法の確立と標準化を進めるための国際共同研究が提案され、テクニカル・ワーキンググループが設置された。我国からは金属材料技術研究所の科学研究官がオブザーバとして専門家会議に出席した。翌1984年のウィリアムズバーグ・サミットでテク

ニカル・ワーキンググループの報告書が承認され、同年末に議定書が調印されて、5年計画で具体的作業が開始された。参加国はリーダー格の英国、米国のほか仏、独、伊、カナダ、日本およびECで、事務局は英国のNPL(National Physical Laboratory)に置かれた。我国では科学技術庁の本庁と金属材料技術研究所が取りまとめを行っており、金属材料技術研究所科学技術官が本部事務局の運営委員をつとめている。

研究課題は全部で17あり、1990年1月現在14課題が進行中である。課題は大きく分けて2種類に分けられ、一つは重要な新材料について材料別に機能や物性を評価する技術の確立を目指すもので、セラミックスや生体材料、超伝導材料などがあげられている。いま一つは共通基盤的な試験評価技術の研究で、摩耗試験、低サイクル疲労試験、表面化学分析、溶融塩腐食試験などがある。いずれも現在各国の研究機関で行われている試験方法の調査を基に、基本的ないくつかの試験条件と試験材料を定め、それぞれの機関が所有する装置で試験を行い、その結果を比較検討することにより試験としての妥当性を評価するという、いわゆるラウンド・ロビン試験法を基本としている。

3. VAMAS溶融塩腐食試験¹⁾

上に述べた17課題の中で「溶融塩腐食試験評価技術」は英国から提案されたもので、標準的なバーナーリグ試験法を確立することを目指している。この課題の事務局は、NPLとCranfield工科大学に置かれ、実務は後者で行われている。

研究は3段階に分かれており、第1段階では各国の既存のバーナーリグの性能と、行われている試験方法に関する調査を行い、試験結果に有意の差を生じさせるようなパラメータを調査した。第2段階では第1段階の調査結果に基づいて、いくつかの試験条件を特定し、同一のロットで作られた同一形状の試験片を用いてそれぞれの装置で試験を行った。現在はほぼ最終の第3段階にあり、第2段階での試験結果を統計処理し、それぞれの機関で得られたデータの評価を行い、標準試験法の提案がなされる。

我国からは金属材料技術研究所、川崎重工工業株式会社と共に当所も参加して作業を分担することになり、昭和62、63(1987、88)年度の2年間にわたって科学技術振興調整費を受けて一連の試験を行ってきた。本報告は第2段階における船舶技術研究所で行われた試験の結果をまとめたものである。

4. 試験条件、試験方法

材料として2種類の超合金René80とIN738が選ばれ、それぞれの裸材と共に、前者にCoCrAlYのPVDコーティング、後者に白金アルミナイドのパックコーティングを施したものと計4種がそれぞれ6本、計24本が用意された。さらに付着溶融塩のみを取り出して計量、成分分析をするために、溶融塩と反応しない不活性試験体として白金またはアルミナの試験片を用いることになっている。

試験温度を700、900℃とすることと硫黄濃度、ナトリウム濃度を一定にすること以外に試験時間と試験サイクルにややゆるい制限がある。試験片保持方法やガス流速は任意である。

一定時間曝露を行って溶融塩付着量と付着物の分析および表面減耗量または侵食量を計測する。試験条件の詳細は以下各項で述べる。

5. 予備試験

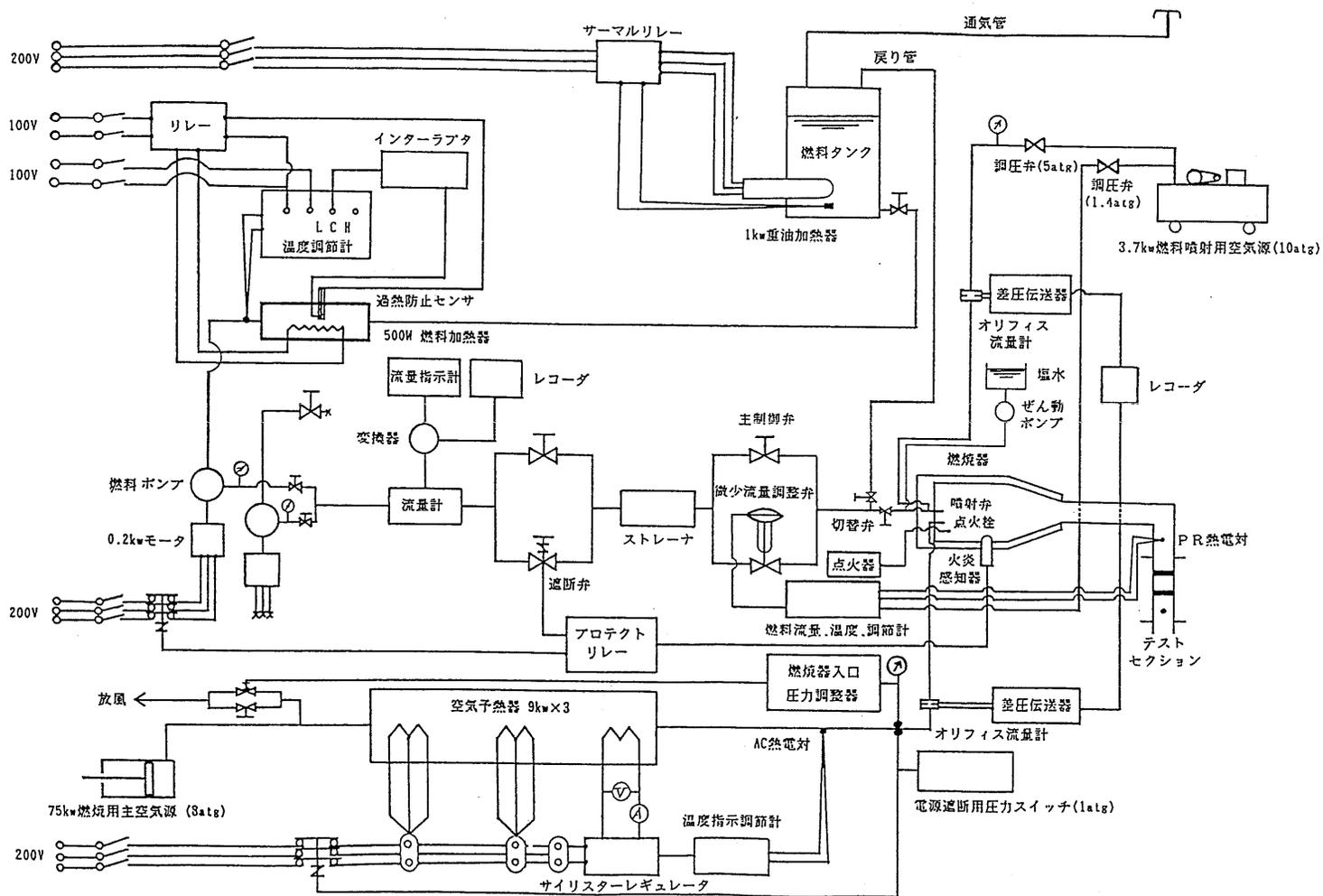
通常広く行われているタービン翼材のバーナーリグ試験は燃焼ガス吹き出し口に置かれた円盤の周囲に円筒型試験片を複数個立て、毎分数百ないし数千回の速度で回転させるものが多いが、当所では内径40mmの管路の中に、流れに直角に直径10mmの試験片を一定間隔で3本固定して行なうことにした。しかしながら、このような狭い流路の中で曝露させるとき3本の各試験片がそれぞれどのような表面温度分布と溶融塩付着を示すかということについて予め調べておく必要がある。

ここでは試験片取り付けが固定式の場合、取り付け数によって溶融塩付着状態がどのようになるかを調べた。また、一定量の付着と損傷を生ぜしめるために回転式で500時間の試験時間に対して、固定式ではある一点(例えば前方岐点)についてどれほどの時間で同一の結果を得ることができるかについて調べた。

5.1 試験装置

図-1に試験装置全体を、図-2に燃焼器と試験片保持部を示す。

燃焼器は耐火材(アルミナ)内張り、一部アルミナ・セメント鑄込みの高温燃焼器として設計された物を流用している。燃焼器本体から試験片保持部に至る流路は内径100mmの鋼管に厚さ10mmのアルミナ製の管が挿入されている。試験片保持部のガス流路はステンレス管で、外壁との間は厚さ約35mmのアルミナ・セメ



図一1 試験装置機器配置図

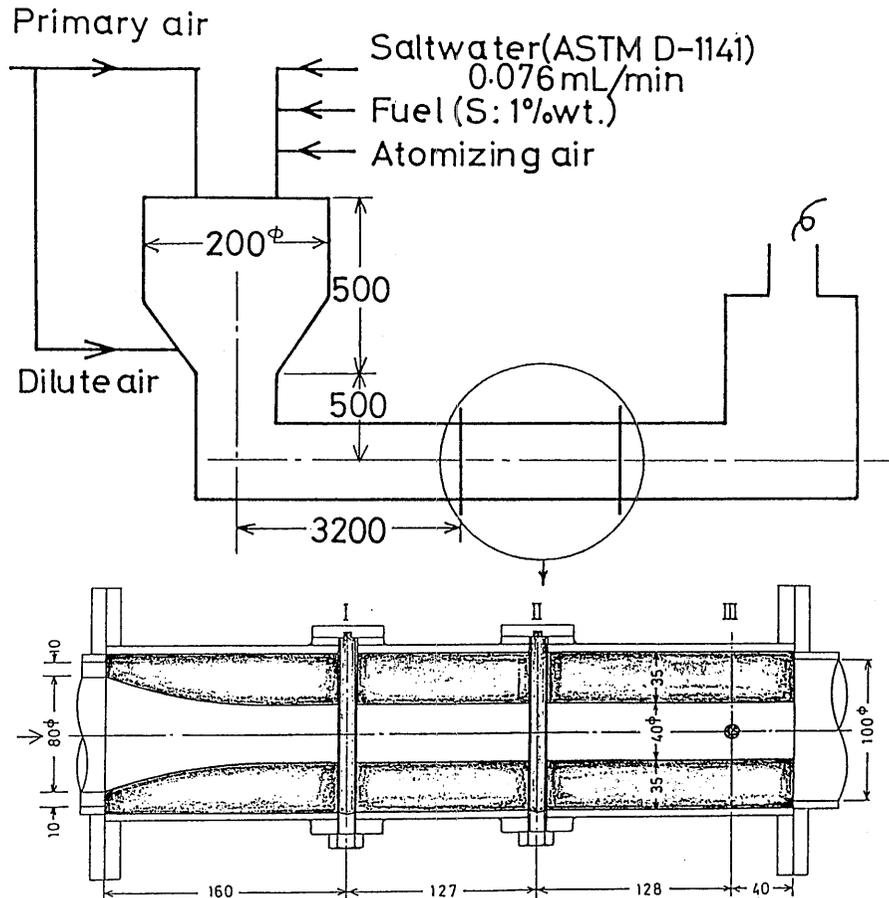


図-2 燃焼器概要及び試験片保持部

ントが充填されている。

試験片全長120mmのうち直接ガスに触れる部分は中央の40mmの部分で、上下それぞれ40mmの部分はセラミック・セメントを充填した壁の中にあり、上下端は厚さ10mmのステンレス鋼の蓋で支えられている。

試験片は内径40mmの流路に127、128mm間隔で3本取り付けられるようになっており、上、下流に位置する試験片相互の関係は平行部(図中I、II)と直交部(III)からなっている。これは上流に試験片がある場合の後流トラバースを2通りについて行うためと、溶融塩付着量が後流の影響をそれぞれどの様に受けるかについて調べるためのものである。

試験片は直径10mm、長さ120mmのステンレス鋼

SUS304とアルミナを用いた。試験片形状、寸法を図-3に示す。これは後の本試験での試験片と同じ寸法である。

5.2 試験方法

試験条件として燃焼ガスに与えられているものは次の3点である。

- (1) 燃料中硫黄含有量：1% (ガス中トータル・サルファー-SO₂/SO₃：200-300vol. ppm)
- (2) ガス中ナトリウム濃度：試験片取付部直前上流断面で4mg/cm²/h
- (3) 試験温度：700℃、900℃ (試験片表面温度)

試験片全体が燃焼ガスの中になく、上下端の保持部から外界への熱移動があるため、試験片材料の熱的物

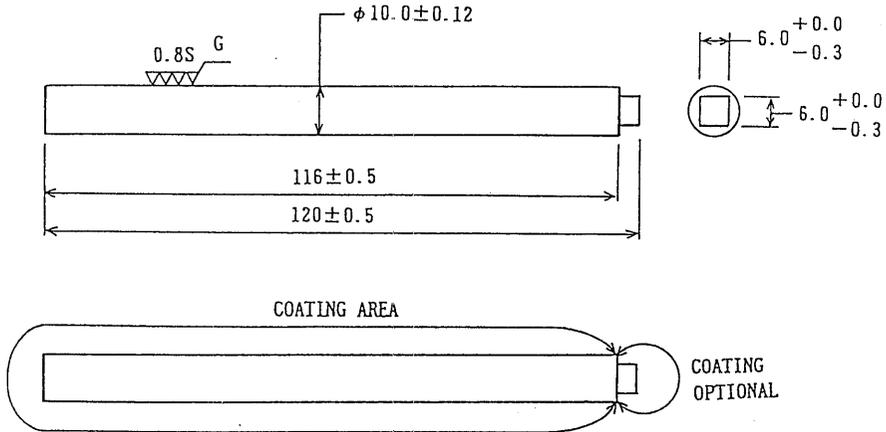


図-3 試験片形状、寸法

性値の差によって一定のガス温度に対して試験片表面温度はそれぞれ異なるはずである。従って厳密にいえばそれぞれの材料についてガス温度と材料温度の関係が検定されなくてはならないが、ここでは供試体の熱的性質に比較的近いステンレス鋼SUS304を用いて温度計測と熔融塩付着試験を行った。コーティング材については更に問題があると思われるがここでは裸材と同様に取り扱うことにした。

5.3 試験結果

5.3.1 燃焼ガス状態

予備試験の段階ではレイノルズ数をなるべく高くするために燃料供給系の性能の最高値近くで運転したため後の本試験での燃焼ガスの状態とはガス条件がやや異なっている。すなわち本試験では前後延べ約1年を費やすことから外気状態、燃料フィルタの目詰まり等の変動量に十分追従出来る必要があるところから予備試験の場合より燃料供給量は少なく、それに伴って流速やレイノルズ数が小さくなっている。

試験温度として本来なら定められているように試験片温度を基準にとるべきであるが、この段階では試験片取り付け数や取り付け位置を変えたり、試験片を取り付けない状態での流路断面内の温度と流速トラバースを行うため、試験片取り付け部上流900mmにおけるガス温度を700℃または900℃に定めて以下の各計測を行った。ガス状態一覧を表-1に示す。

まず、900℃のガス条件は発煙することなく火炎の色がより薄く且つ安定して燃えるような状態に定め、ついで700℃のガス条件は、ガスタービンの設計において計画点以外での作動条件を求める場合、流量パラメータを用いるという方法があるので、これに基づいて表-1の③の状態を定めた。²⁾

すなわち、一定の圧力降下 p_1/p_2 で設計され、選定された軸流速度 c_1, c_2 の値に対して通過断面積 F_1, F_2 が定められる。このときガスの重量流量を G 、温度を T 、比熱比を k 、ガス定数を R 、マッハ数を M とすると $G\sqrt{T_1/p_1} = \text{const.}$ となり $M_1 = c_1/\sqrt{k g R T_1}$

表-1 燃焼ガス状態 (予備試験)

	主空気	噴霧空気	希釈空気	燃料:(g/s)	Re.No.(試験片直径)	空燃比	
①	900℃	98	1.8	0	2.7	1.66×10^4	37
②	700℃	53	1.8	0	1.4	1.02	38
③	700℃	62	1.8	52	2.2	2.14	53

はタービンの作動状態の広い範囲にわたってほぼ一定という関係を用いて700℃は900℃の部分負荷と見なし、900℃のデータ①より③の量を設定した。

5.3.2 ガス中の塩分と硫黄分

試験片取り付け部直前上流断面でナトリウムが4 mg/cm²/h供給されるように代用塩水 (ASTM D1141-75) を0.076ml/minの割合で燃料噴射舟の中にぜん動型定量ポンプによって供給した。

ナトリウムは温度や内壁構造とも関連して少なくない量がガス流路の壁に付着するとも言われており、与えたナトリウムのうちどれほどが試験片に達しているか問題になるところである。しかしながらここでは塩分濃度の計測手段を持っていないことと、また、例え計測できたとしてもこれまでのいくつかの例によるとかなりの誤差があり、再現性も乏しく正確な量は得にくいと云われているので調査していない。

ここでのナトリウム量4mg/cm²/hは燃焼ガス中で0.1wt.ppm含有に相当する。風速10m/s、海上6mでのNa濃度は0.002mg/m³³⁾というデータがあるが、この値は実験値の1/50である。一方、荒天時最大10-15ppm⁴⁾は100-150倍であるが、実際にはデミスタにより塩分は除去され、機関に入ってくる塩分は通常は0.002ppm以下に制限されるといわれているので、いずれにしても与えられたナトリウムの濃度はかなり高い。

一方、低質油一般の特性として塩分を含んでいることが多く、今回使用したA重油中のナトリウム含有量は3回にわたって入荷したものがそれぞれ3、2、5 ppmであった。これらの量の燃焼ガス中の濃度を求めると700、900℃のガス温度の場合燃料消費量がそれぞれ2.2、2.7g/sであるから例えばナトリウム含有量が5 ppmの燃料を用いるとテスト・セクションに燃料からのみでそれぞれ3.2、4.9mg/cm²/hのナトリウムが通過することになり、海上大気中からの塩分含有量に比べてはるかに量が多く、与えられた4mg/cm²/hが決して過大なものとは云えない。しかし、この点に関しては後述のように単にナトリウム成分のみで決まらず、化合物としてどのようなものか大きな影響を持っているようである。なお、この予備試験での燃焼ガス中のナトリウム濃度は後の本試験の場合より単位時間当りの燃焼ガス流量が多いため約2/3倍の濃度となっている。

燃料はMIL-F-16884-G (比重：0.8-0.86kg/L, 15℃、動粘度：1.7-4.1cSt, 40℃、灰分：0.01%max., 硫黄1%max, 水分：0.05%)を用いることが望まし

いとされているが、我国では入手不可能のため、ここでは燃料性状がほぼ同じA重油を使用し、硫黄分調整のため規定によりDTBS (Ditertiary Butyl Disulfide) を添加し、所定のトータル・サルファーを得た。

吸引式亜硫酸ガス検知器によって調べたところ700℃で210ppm、900℃で290ppmがそれぞれ得られた。

5.3.3 試験片保持部断面内流速、温度分布

以下試験片取り付け位置を上流よりI、II、IIIで表す。ここでI、IIは互いに平行であり、II、IIIは直交している。図-4、5は試験片を取り付けない状態で、IIの位置で計測した流路断面の直径に沿った温度分布と流速分布を示す。図-6はIに試験片を取り付け、Iと直交関係にあるIIIの位置でトラバースした900℃における流速分布である。

5.3.4 試験片表面圧力分布と温度分布

ここでは次項の熔融塩付着量計測と関連して700℃の場合についての例を示す。

2本の304鋼のそれぞれの表面に図-7に示すように中心から30°隔たった上方10mmのところと-60°隔たった下方5mmのところの合計3ヶ所にピトー管と熱電対をそれぞれ埋め込み、試験片を90°づつ回転

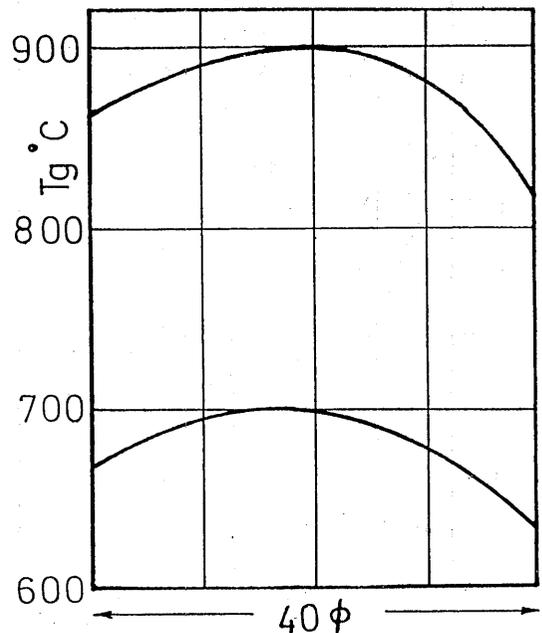


図-4 試験片取付部流路断面温度分布

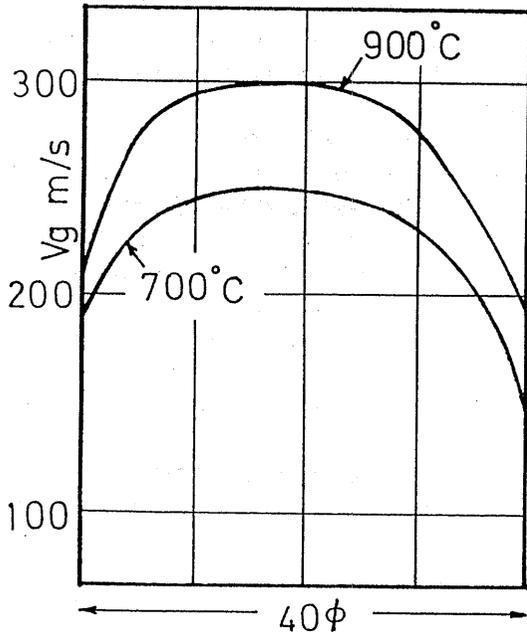


图-5 試驗片取付部流路断面速度分布

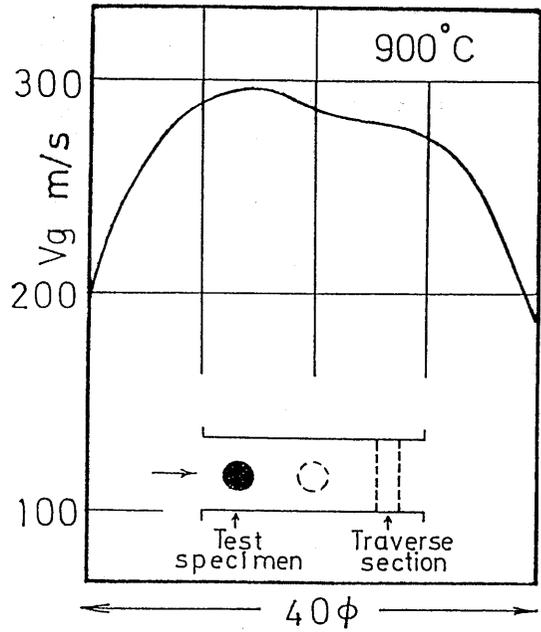


图-6 試驗片取付時流速分布

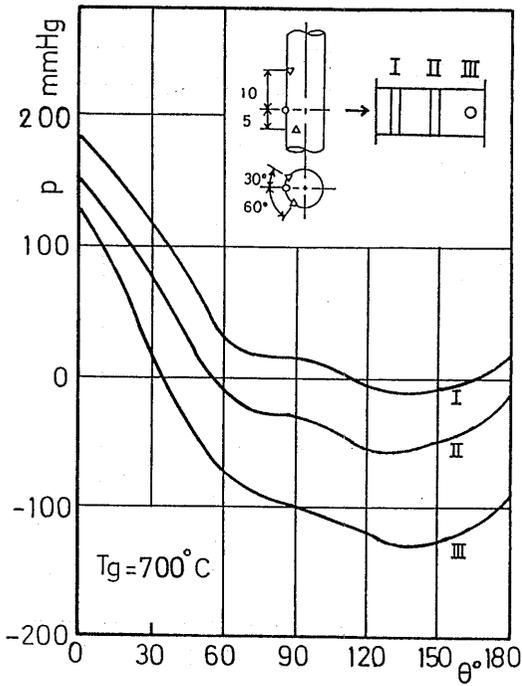


图-7 試驗片表面压力分布

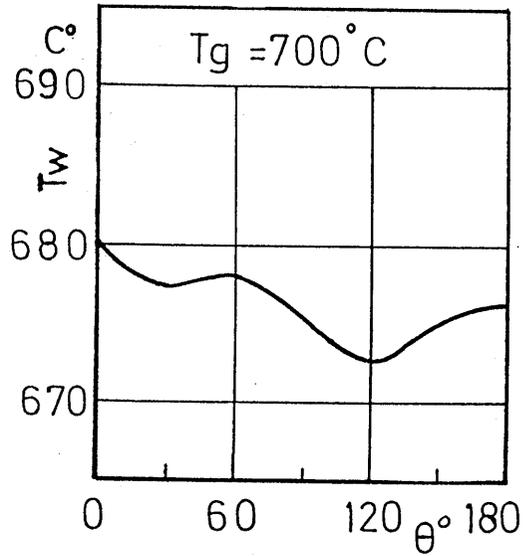


图-8 試驗片表面温度分布

させながら表面上 0° から 180° まで 30° 間隔で静圧と温度を測定した。図-7、8に結果を示す。図中の各線は中心と5mm隔たった点の値を連ねたもので、10mm点の値は採用していない。

試験片の取り付け位置と取り付け数を変えて圧力と温度を計測するとき、測定用試験片はそれぞれ1本しか用意されていないので、或位置での温度と圧力の同時計測は不可能である。このため圧力と温度の検出体をそれぞれ入れ換えるために時間を要し、その間のガス状態を完全に静定させることができないので、これら温度と圧力の各値が相互に完全に対応するとは限らない。ただ、温度の変動幅は $\pm 3^\circ\text{C}$ と比較的大きかったが、圧力に大きな変動はほとんど見られなかった。

5.3.5 溶融塩付着試験

SUS304試験片1本をII、2本をI、III、3本をI、II、IIIにそれぞれ取り付け、 700°C で20時間（5時間 \times 4回）曝露し、溶融塩付着と損傷の状況をしらべた。表-2に試験結果を示す。

アルミナについては21時間（7時間 \times 3回）の曝露試験を行い、感度0.1mgの化学天秤を用いて重量計測を行った。試験片装着時に保持部が欠損してデータの無いものもあるが、これを見る限り取り付け数、取り付け位置による差は殆ど無く、3本同時取り付けが可能なが分かった。このことは後の本試験の結果からも証明された。

表面の溶融塩と思われる付着物をEPMAで分析したところMg, Na, Al, Cl, Sが認められた。X線分析による化合物の定性分析も行ったが採取量が少なく同定できなかった。

5.3.6 装着法と溶融塩付着量及び試験時間の関係

ここで用いた装置では試験片は固定されており、試験片表面円周上の付着量分布は前方岐点付近を頂点とするほぼ山形になると考えられる。ここで半径1の円

周上の角 θ における付着厚さを δ とすると円周上全表面にわたっての付着量は $\int_0^{2\pi} \delta d\theta$ となる。一方、回転式(Carousel型)では円盤が1回転すれば試験片も流れの中で1回転して、試験片表面上の場所による付着量の差は無く、均一に付着し、その量(付着厚さ)は $(1/2\pi) \int_0^{2\pi} \delta d\theta (= \delta r)$ となる。この場合回転数や円盤の円周上に並べられた試験片の数は本来は付着量に無関係であるが実際には回転数の高低による流れ場の状態や回転中上流に位置する試験片の後流の影響を受けるので均一厚さにはならない。しかしながら固定された前方岐点付近での付着厚さを δ_0 とすると δr はかなり小さい値になるはずである。このことは後の試験によっても確かめられた。

6. 溶融塩腐食試験

2及び3で述べた主旨にもとづいて4種類の供試材について曝露試験を行い、試験後付着物や燃焼生成物の分析と断面の腐食、損傷の状態を観察した。

先に実施した予備試験の結果を踏まえ、本試験ではガス状態がやや異なり、ガス流速とガス中の硫黄分が小さくなっている。これは予備試験で経験したように燃料制御系の性能限度の上限に近いところで運転すると長時間運転でフィルタの目詰まり等を生じたとき燃料流量を一定に保持出来ない恐れがあったためである。

6.1 試験方法

6.1.1 試験条件

ガス状態として定められている条件は5.2に示す(1),(2),(3)であるが、そのほか試験条件として、
(4)試験時間：100-500時間（500時間推奨）
(5)試験サイクル：5時間 \times 100サイクルより20時間 \times 25サイクルまでが指示されている。

上記の指定された条件に基づいて当所では以下の条件下で試験を行った。

表-2 溶融塩付着量、損傷量（予備試験）

試験片取付数		1			2			3		
試験片取付位置		II			I			III		
304	変質層厚さ(mm)	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	
	ステンレス鋼	最大損傷深さ(mm)	0.026	0.015	0.020	0.026	0.034	0.013		
アルミナ	重量変化(mg)	+7.1以上	+8.2	+7.3	+8.2	+9.0	—			

表-3 燃焼ガス状態

	主空気	噴霧空気	希釈空気	燃料:(g/s)	Re.No.(試験片直径)	空燃比	
①	900°C	54	2.1	13	2.1	1.14×10^4	33
②	700°C	43	1.8	27	1.5	1.32	48

- (1) 壁厚35mmのアルミナ・セメントで覆われた内径40mmの流路内に直径10mm、長さ120mmの試験片を128mm,127mm間隔で、流れに直交して3本固定
- (2) 燃料: JIS-K2205-1980重油1種1号、A重油相当(昭和シェル)
- (3) トータル・サルファー36.88%のDTBS(Philips66 Co.)により燃料中硫黄濃度を1%に調整
- (4) 代用塩水(ASTM D1141-75)を0.076ml/min(32ml/7hrs.)燃料噴射射中に注入。ただし実送液量は3倍に薄めて96ml/7hrs.とした。
- (5) 1回の曝露時間は7時間で15回繰り返して合計105時間曝露
- (6) 中央試験片(IIの位置)前方岐点で所定の温度になるようガス温度を事前に検定し、以後試験中はガス温度のみを制御する。
- (7) 燃焼器運転は試験片を取り付けた状態で起動停止させた。ここで燃料着火後約10分で所定の温度になるように空気、燃料を供給してゆき、試験時間

はこの時点より7時間とした。燃焼器内壁、管路がセラミックスで覆われているため空気、燃料供給量が完全に静定するのは約1時間を要したが、この間は試験時間内とした。また、試験片は燃料遮断後約20分経過して、圧縮機停止後に取り外した。

(8) 7時間連続曝露毎に重量計測と外観を3方向から写真撮影した。

このようにして得られたガス状態を表-3に示す。

表-4 試験片化学成分

	IN738		René 80	
	IN738	René 80	IN738	René 80
C	0.15	0.18	Fe	0.39
Si	0.14	0.10	Mo	1.81
Mn	0.03	0.10	Nb	0.85
Al	3.46	3.05	S	0.0075
Ti	3.42	5.00	Ta	1.66
B	0.0073	0.016	W	2.60
Co	8.40	9.55	Zr	0.06
Cr	15.94	13.9	Ni	Bal
			Bal	Bal

表-5 試験片熱処理法

IN738	Master ingot	1121°C × 2 h 843°C × 24 h	Ar gas fan cool Air cool
René 80	Master ingot	1205°C × 2 h 1093°C × 4 h 1052°C × 4 h and 650°C × 10 min 843°C × 16 h	Ar gas fan cool Ar gas fan cool Ar gas fan cool Ar gas fan cool
IN738 + Pt aluminide RT22 (coating thickness: 0.013-0.023 mm)	Master ingot After coating	As cast 1121°C × 2 h 843°C × 24 h	Ar gas fan cool Air cool
René 80 + Co21Cr10Al0.3Y EB PVD ATD2B (coating thickness: 0.103-0.127 mm)	Master ingot After coating	1205°C × 2 h 1093°C × 4 h 1052°C × 4 h and 650°C × 10 min 843°C × 16 h	Ar gas fan cool Ar gas fan cool Ar gas fan cool Ar gas fan cool