

鑄造合金の耐高温腐食性と溶接性の評価

小野昇造* 入江隆博** 鎌田勤也** 松野進***

Evaluation of High Temperature Corrosion Resistance and Weldability of Cast Alloys

Shozo ONO, Takahiro IRIE, Kinya KAMATA, Susumu MATSUNO

It is needed that waste heat generated by high temperature waste combustion in a waste incineration plant should be recovered as much as possible. If a heat recovery apparatus is installed in an environment of higher temperature than in the past, the corrosion of its components will be accelerated by adhesion of eutectic molten salt consisting of alkali chlorides and sulfates. Therefore, it is required to develop and introduce a new alloy that has a higher durability in the environment mentioned above. Furthermore, it is necessary to establish a way of welding with a welding rod that has the same chemical composition as the new alloy to correspond the high temperature corrosion resistance of a weld metal to that of the new alloy.

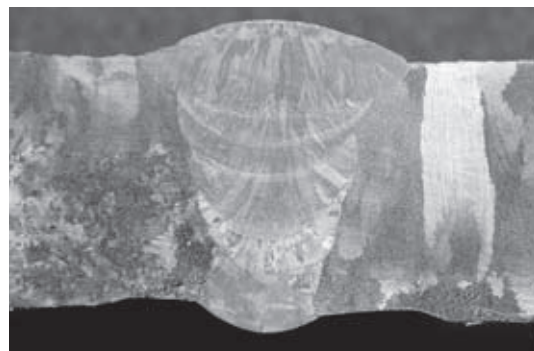
For the purpose of extending a life of parts of the waste heat recovery apparatus installed in a high temperature zone, 10 kinds of alloys were produced for experiment, referring to the chemical compositions of conventional heat resistant cast steels, and high temperature corrosion tests of the alloys were carried out in our laboratory. As a result, the corrosion losses of a Ni-Cr alloy containing both Mo and Si was the smallest among them, being about three times smaller than that of SUS310S. Moreover, as we found a way of welding the Ni-Cr alloy with a welding rod that has the same chemical composition, the practical use of it has come in sight.

廃棄物焼却プラントでは、高温燃焼に伴う廃熱を可能な限り回収することが望まれている。従来よりも高温領域に熱回収装置を設置する場合の課題としては、アルカリ塩化物及びアルカリ硫酸塩の共晶が当該部材へ溶融状態で付着することによる腐食の加速が挙げられる。したがって、当該環境下で高い耐高温腐食性を示す新合金の開発及び導入が求められる。また、溶接部に母材と同等の耐高温腐食性を発現させるためには、新合金の共晶溶接方法を確立することが必要である。

そこで、高温領域熱回収部品の長寿命化を目的として、市販耐熱鑄造合金の組成を参考に10種の改良合金を試作し、実験室での高温腐食試験に供した。その結果、Mo、Siを同時添加したNi-Cr合金の腐食減量が最も低く、SUS310S比で約1/3であった。更に、同合金の共晶溶接方法を確立し実用化の目処をつけた。



(a)表面ビード外観



(b)マクロ組織

写真1 鑄造合金の共晶溶接部における表面ビード外観及びマクロ組織
Appearance and Macrostructure of the Surface Bead at the Joint Welded
with the Welding Rod Having the Same Chemical Composition as the Cast Alloy

* 技術本部 玉野技術開発センター

** 技術本部 技術総括部

*** クリモトメック株式会社 エンジニアリング本部

1. はじめに

1997 年末の COP3 京都会議における温室効果ガス排出量削減方針、いわゆる京都議定書が 2005 年 2 月に発効された。我が国は 2010 年までに 1990 年比で 6% の排出量削減が義務付けられたが、日本経済を支えるエネルギー供給は依然として化石燃料に負うところ大である。そのため、温室効果ガスの排出量は 2005 年時点で逆に 7% 以上増加しており、省エネルギー技術の開発が緊急の課題となっている。ごみ焼却の分野に目を向けると、ダイオキシン類排出抑制などの社会的要請を受け、燃焼過程における 3T (Temperature-Time-Turbulence) 条件に関する新ガイドラインが厚生省 (現在の厚生労働省) によって 1997 年に設けられた。これによると高温度の均一燃焼 (850 以上 × 2 秒間以上) が課せられており、燃焼温度を高くすることはダイオキシン類排出抑制のための有効な一手段として認識されるようになった。以上の背景から、ごみの高温燃焼に伴う廃熱は可能な限り回収することが望ましい。その結果、従来は高温腐食の観点から避けられていた高温領域、例えば、燃焼室後段のように排ガス温度が 1000 を超える領域まで視野に入れ、耐環境性材料の研究開発が展開されるようになった¹⁾。

そこで、本報では、ごみ焼却炉の高温領域熱回収部品として使用可能な材料の開発を目的とし、市販合金の組成を参考に 10 種の改良合金を試作し、実験室試験にて耐高温腐食性を評価した。更に、その中で最も耐高温腐食性が良好であった合金について、熱回収部品として必要となる機械的特性、溶接性を評価したので報告する。

2. 試験方法

2.1 供試材

900 ~ 1200 の炉温度で実用化されている市販耐熱鋳造合金には、ラジアントチューブ用の 25Cr-20Ni 鋼 (JIS G5122,SCH22), 30Cr-20Ni 鋼 (JIS G5122,SCH23), 32Cr-48Ni-15W (ASTM MORE2) などがある。これら市販

合金の Ni 及び Cr 量を参考とし、耐高温腐食性及び機械的特性を考慮した鋳造合金を試作した。鋳造は大気雰囲気の高周波炉にてアルミナ管のつぼ中で行った。試作した鋳造合金の化学組成を表 1 の No.2 ~ 11 に示す。No.1 は比較材の SUS310S である。

2.2 耐高温腐食性評価

ごみ焼却炉実機では、金属部材の表面温度が付着灰の融点である 500 付近を超えると、腐食速度が大きく増加し始めることが確認されている²⁾。この現象は溶融塩腐食あるいは溶融塩誘起腐食³⁾と呼ばれており、当該環境下における金属材料の使用を困難にする大きな要因となっている。そこで、溶融塩腐食環境下での耐高温腐食性評価法として一般的な日本学術振興会設定の V₂O₅ - Na₂SO₄ 合成灰塗布高温腐食試験法⁴⁾を参考に実験室腐食試験を実施した。試験装置のフローシートを図 1 に示す。試験片の寸法は 25 × 15 × (3 ~ 5) mm とし、#500 のエメリー紙で試験面を研磨した。試験面以外にはセラミックス接着剤 (アロンセラミック) でコーティング

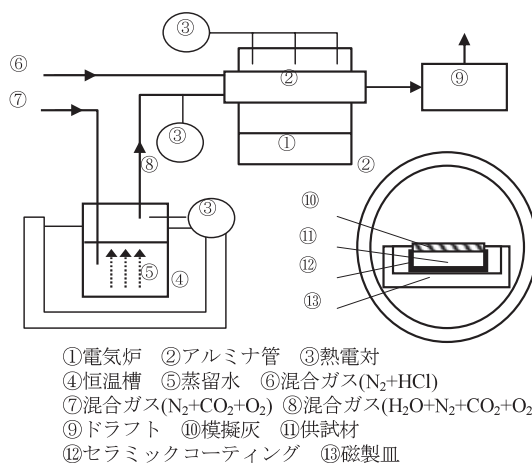


図 1 高温腐食試験装置のフローシート
Schematic Diagram of the High Temperature Corrosion Test Apparatus

表 1 供試材の化学組成 (mass%)
Chemical Composition of the Test Specimens

No.	合金名	C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe	Ni	Mo	W	Co	Al
1	SUS310S	0.05	0.38	1.48	0.024	0.001	24.35	bal.	19.35	-	-	-	-
2	0.2C - 25Cr - 20Ni - 5Si	0.28	4.89	0.30	0.012	0.011	25.5	bal.	20.0	-	-	-	-
3	0.2C - 25Cr - 25Ni - 5Si	0.28	5.08	0.28	0.011	0.010	25.3	bal.	25.3	-	-	-	-
4	0.4C - 30Cr - 20Ni - 1.5Mo	0.49	1.27	1.18	0.023	0.008	28.91	bal.	18.45	1.56	-	-	-
5	0.2C - 35Cr - 48Ni - 15W	0.21	0.36	0.22	0.005	0.012	34.32	bal.	48.41	-	15.65	-	-
6	0.4C - 28Cr - 48Ni - 5W - 3Co	0.44	0.86	1.34	0.011	0.005	27.02	bal.	49.72	-	4.35	3.21	-
7	0.4C - 28Cr - 48Ni - 5W - 3Al	0.44	1.06	1.08	0.013	0.009	25.89	bal.	48.69	-	5.21	-	3.93
8	0.2C - 32Cr - 48Ni	0.17	0.38	0.16	0.009	0.013	31.7	bal.	47.3	-	-	-	-
9	0.2C - 32Cr - 48Ni - 5Mo	0.24	<0.1	0.08	0.007	0.013	29.9	bal.	48.1	4.89	-	-	-
10	0.2C - 32Cr - 48Ni - 5Si	0.25	4.76	0.09	0.004	0.003	31.7	bal.	47.6	-	-	-	-
11	0.2C - 32Cr - 48Ni - 5Si - 5Mo	0.19	4.32	0.04	0.006	0.009	31.6	bal.	46.9	4.90	-	-	-

注) - は無添加で未測定を示す。

した後、試験面に 40 mg/cm² の灰を塗布して磁製皿に載せ、電気炉内へ水平に挿入した。これを熱回収部品の表面温度を想定し、700 に加熱した模擬排ガス中で 72 時間保持した。模擬排ガス組成は N₂(bal.) - 20vol%H₂O - 14vol%CO₂ - 5vol%O₂ - 0.1vol%HCl とした。なお、実機の付着灰は融点が 518 の (Na, K)Cl - (Na, K)₂SO₄ 系共晶化合物を含有することを考慮し、NaCl, KCl, Na₂SO₄, K₂SO₄ 特級試薬を乳鉢にて粉砕及び混合したものを塗布灰として使用した。更に、実機灰における Cl 及び S 含有量の変動を考慮し、試験温度の 700 において塗布灰が全量溶融する範囲内で試薬の混合比を変えた。すなわち、表 2 に示すように、アルカリ硫酸塩 (Na₂SO₄ + K₂SO₄) の含有量を 0 ~ 87 mass% となるように混合した。これらの混合灰の組成を図 2⁵⁾ に示す。これより試験温度の 700 において塗布灰が全量溶融することが予想される。試験終了後のサンプルはセラミックスを除去後、18 mass%NaOH+3 mass%KMnO₄ 水溶液中での煮沸と 10 mass% クエン酸水素二アンモニウム水溶液中での煮沸を交互に繰り返し、試験面の脱スケールを行った。脱スケールの後、試験前後の重量減少を測定し、試験面の面積で除した腐食減量 (mg/cm²) をもって耐高温腐食性の指標とした。試験片の数は、1 条件当たり 1 枚とした。

2.3 機械的特性評価

2.2 の評価において最も耐高温腐食性が高い合金の遠心鑄造管を製作し、そこから採取した試験片により、常温及び 600, 700, 800 の引張り試験を行って実用部品としての強度を確認した。

2.4 溶接性及び継手特性評価

遠心鑄造管同士の合金溶接継手を試作し、表面ビード及び裏波ビードにおける開口割れを浸透探傷試験により確認した。また、継手断面のマクロ組織観察により内部欠陥の有無を確認するとともに、硬度分布測定及びミクロ組織観察を実施し、熱影響の有無を確認した。更に、溶接金属の耐高温腐食性は化学組成に大きく依存することから、蛍光 X 線分析により溶接金属と母材の化学組成を比較した。

3. 試験結果

3.1 耐高温腐食性評価

3.1.1 灰中のアルカリ塩化物量の影響

700 で 72 時間保持した高温腐食試験による 11 種合金の腐食減量を図 3 に示す。これによると、いずれの合金もアルカリ塩化物量の多い塗布灰ほど腐食減量が大きい結果であった。したがって、700 ではアルカリ塩化物に対する耐高温腐食性を高めることが重要と考えられる。

表 2 塗布灰における試薬混合比 (mass%)
Mixing Ratios of Reagents of the Coating Ashes

	NaCl	KCl	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄
灰	44	56	0	0
灰	54	23	16	7
灰	9	4	61	26

3.1.2 Si 添加の効果

5 mass% の Si を添加した No.2 (0.2C - 25Cr - 20Ni - 5Si) 及び No.10 (0.2C - 32Cr - 48Ni - 5Si) はそれぞれ、Si 含有量が 1 mass% 以下の SUS310S 及び No.8 (0.2C - 32Cr - 48Ni) に比べ、灰 ~ のいずれの環境においても腐食減量が低下した。また、その効果はアルカリ塩化物主体の溶融塩環境において大きいことが確認された。

3.1.3 Mo 添加の効果

5 mass% の Mo を添加した No.9 (0.2C - 32Cr - 48Ni - 5Mo) は、Mo 無添加の No.8 (0.2C - 32Cr - 48Ni) に比べ、灰 及び灰 の環境において腐食減量が増大した。一方、灰 の環境においては腐食減量が低下した。

3.1.4 Mo 及び Si の同時添加の効果

Mo 及び Si を同時添加した No.11 (0.2C - 32Cr - 48Ni - 5Mo - 0.5Si) は、Mo 及び Si とともに無添加の No.8 (0.2C - 32Cr - 48Ni) や、いずれか一方を添加した No.9 (0.2C - 32Cr - 48Ni - 5Mo) 及び No.10 (0.2C - 32Cr - 48Ni - 5Si) に比べ、灰 ~ のいずれの環境においても腐食減量が低下した。また、腐食性が高いアルカリ塩化物を主体とする灰 及び灰 の環境においては、No.11 の耐高温腐食性が 10 種の試作合金中で最も優れた結果であり、SUS310S 比でそれぞれ 3.0 倍 (灰) 及び 3.3 倍 (灰) の耐高温腐食性であった。

Mo, Si の同時添加による腐食減量低下のメカニズムは本報では未検証であるが、以下の仮説が考えられる。Mo 及び Si はそれぞれ酸性酸化物の MoO₃ 及び SiO₂ を合金表面に形成する。そのため、MoO₃ 及び SiO₂ と溶融塩中では O²⁻ を消費して、それぞれ MoO₄²⁻ 及び SiO₃²⁻ として塩基性溶解する傾向を示す^{6),7)}。SiO₂ より溶解度の高い MoO₃ が優先的に

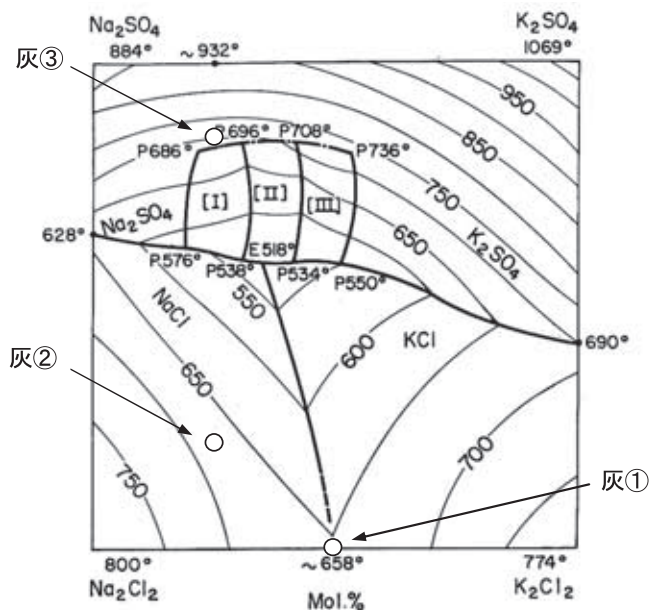


図 2 (Na, K)Cl - (Na, K)₂SO₄ 元系状態図と塗布灰組成
Phase Diagram for the (Na, K)Cl - (Na, K)₂SO₄ Quaternary System and the Chemical Composition of the Coating Ashes

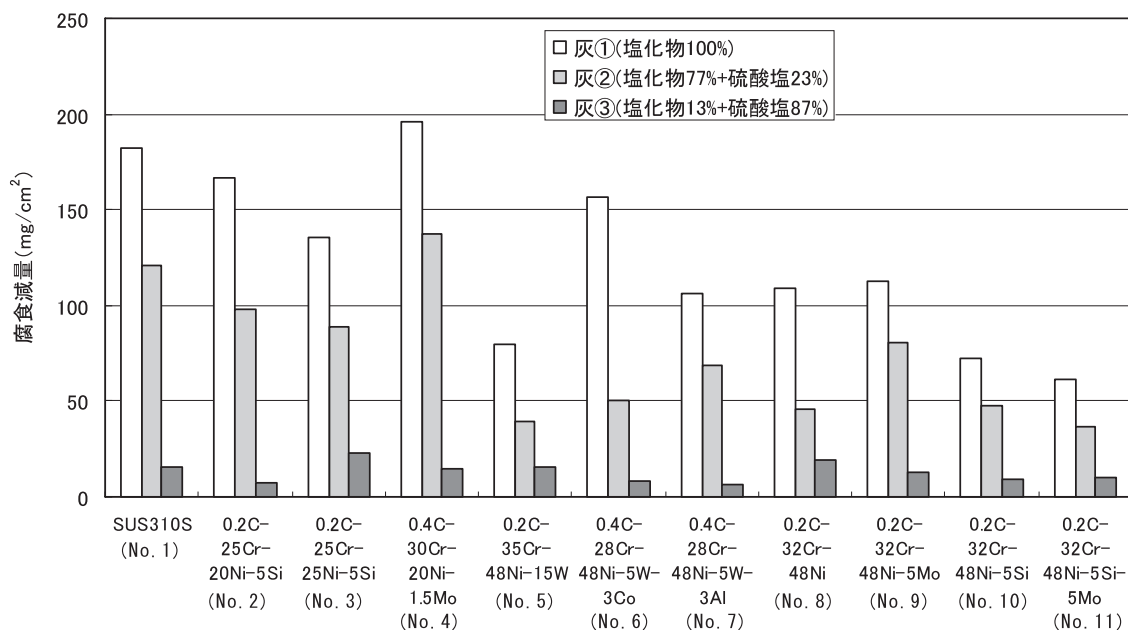


図3 700 /72h の高温腐食試験後における腐食減量
Corrosion Losses of the Test Specimens after High Temperature Corrosion Test at 700 for 72 hours

表3 腐食減量の重回帰分析結果

Results of Multiple Regression Analysis of the Corrosion Losses

		灰	灰	灰
寄与率		0.989	0.965	0.523
偏回帰係数*	a	321	249	55.8
	b	99.7	101	25.5
	c	- 10.0	- 7.10	- 1.25
	d	- 4.02	- 4.50	- 2.04
	e	- 2.08	- 1.33	0.443
	f	- 2.93	0.609	- 1.34
	g	- 1.29	- 0.561	0.207
	h	5.71	- 14.4	- 7.92
	i	- 9.23	- 8.32	- 7.39

$$* W(\text{mg}/\text{cm}^2) = a + b[\%C] + c[\%Si] + d[\%Cr] + e[\%Ni] + f[\%Mo] + g[\%W] + h[\%Co] + i[\%Al]$$

溶解し、酸化皮膜近傍の溶融塩中における O²⁻ を消費すると、溶融塩が酸性側にシフトするため、SiO₂ の塩基性溶解が起こりにくい環境が形成され、SiO₂ 皮膜の保護作用が高まることになる。

3.1.5 Ni 添加の効果

25 mass%Ni の No.3 (0.2C - 25Cr - 25Ni - 5Si) は、20 mass%Ni の No.2 (0.2C - 25Cr - 20Ni - 5Si) に比べ、灰 及び灰 の環境においては腐食減量が低下したが、灰 の環境においては腐食減量が増大した。つまり、アルカリ塩化物主体の溶融塩環境では、Ni 量の増加が耐高温腐食性を向上させるが、アルカリ硫酸塩主体の溶融塩環境では、逆の効果が確認された。

3.1.6 その他の合金元素の効果

その他の合金元素(C, Cr, W, Co, Al)については、それぞれの含有量を同時に変えているため、効果が不明瞭である。そこで、合金元素の含有量(mass%)を独立変数とし、腐食減量(mg/cm²)を重回帰分析した。結果を表3に示す。これによると、腐食減量が多い灰 及び灰 の環境では相関係数が大きく、腐食減量に及ぼす合金元素の影響が明瞭に現れた。その結果によれば、定数が負となる(腐食減量を低下させる)合金元素はCr, Alであった。一方、定数が正となる(腐食減量を増加させる)合金元素はCであった。

3.2 機械的特性、溶接性、及び継手特性評価

No.11の常温及び高温における引張り試験結果を図4に示す。常温での伸びが2%程度と小さいため、TIG溶接用共金溶接材の作製に必要な冷間での伸線加工が困難である。そのため、共金溶接方法として被覆アーク溶接を採用した。共金溶接棒は芯線にニクロム線(JIS C2520, NCHW1相当)を用い、不足するCr, Mo, Siなどの合金元素を被覆剤に添加することにより、溶接金属の組成が母材と同等になるよう調製した。なお、被覆アーク溶接による健全な裏波ビードの形成は容易でないため、腐食代とならない初層及び2層目はAlloy625溶接材(JIS Z3334, YNiCrMo - 3相当)によるTIG溶接とし、残層(3~5層)を共金溶接棒による被覆アーク溶接とした。

No.11共金溶接継手の表面ビード及び裏波ビードにおける開口割れ発生状況と平均入熱、平均パス間温度の関係を図5に示す。パス間温度が高いと開口割れの少ないことが浸透探傷試験により確認された。これはNo.11の延性が低いことから、熱応力が開口割れの主要因であるためと推定される。した

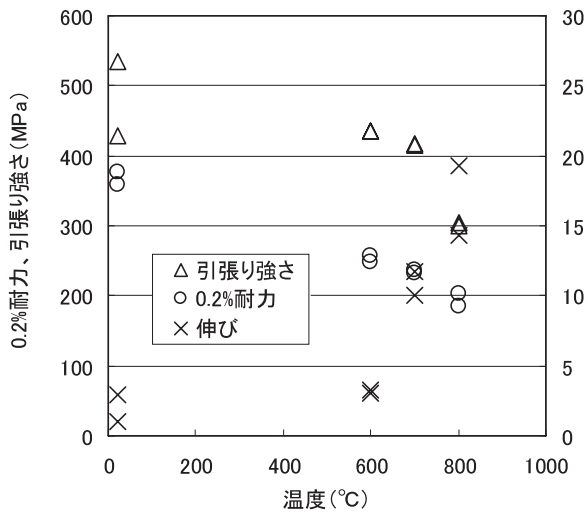


図4 No.11の常温及び高温引張り試験結果

Results of the Tensile Tests at Room and Elevated Temperatures

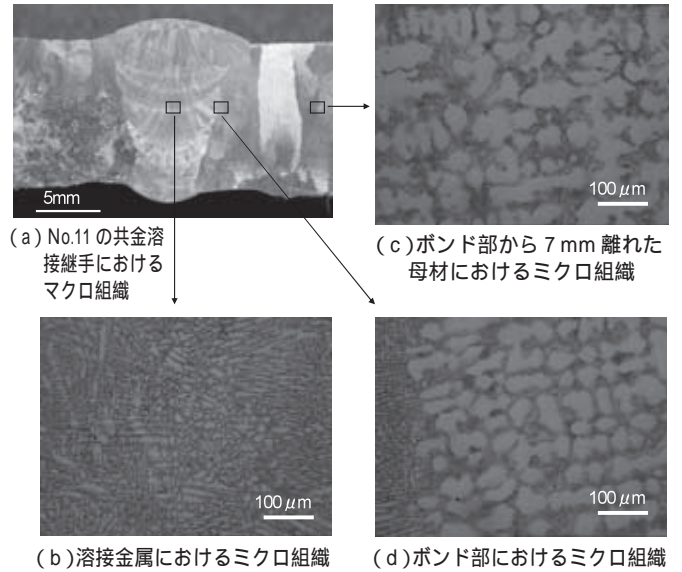
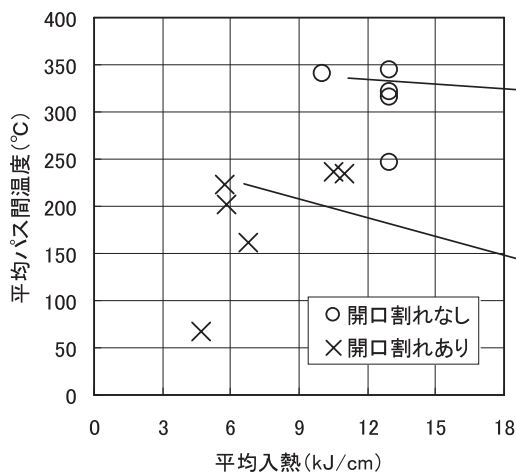


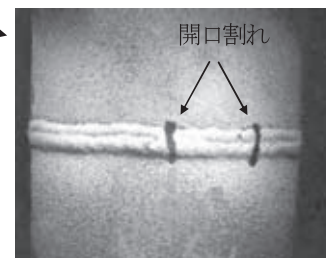
写真2 No.11の共金溶接継手におけるマクロ及びミクロ組織
Macrostructure and Microstructure of the Joint Welded with the Welding Rod Having the Same Chemical Composition as No.11



(a) 溶接条件と開口割れの発生との関係



(b) 開口割れのない表面ビードの浸透探傷試験後外観



(c) 開口割れのある表面ビードの浸透探傷試験後外観

図5 No.11の共金溶接試験結果

Results of the Welding Test by Using the Welding Rod Having the Same Chemical Composition as No.11

がって、パース間温度を250以上とし、加熱及び冷却速度を小さくすることが、開口割れの抑制に望ましいと言える。開口割れのない共金溶接継手におけるマクロ・ミクロ組織の一例を写真2に示すが、内部欠陥は認められなかった。別の箇所においてもマクロ・ミクロ組織を観察したが、内部欠陥は認められなかった。同継手の硬度測定結果を図6に示す。母材及び溶接金属(No.11)の硬度分布に大きな変化はなく、母材のミクロ組織もボンド部近傍とボンド部から7mm離れた部位で差異は認められなかった。また表4に示すように、

溶接金属の化学組成は母材と同等であった。したがって、共金溶接継手は、母材と同等の機械的特性(強度、靱性)及び耐高温腐食性が期待できる。

4. まとめ

10種の鑄造合金を試作し、実験室での高温腐食試験により耐高温腐食性を評価した。また、耐高温腐食性が最も優れたNo.11合金にて遠心鑄造管を作製し、機械的特性及び溶接性を評価した。得られた知見は以下の通りに要約される。

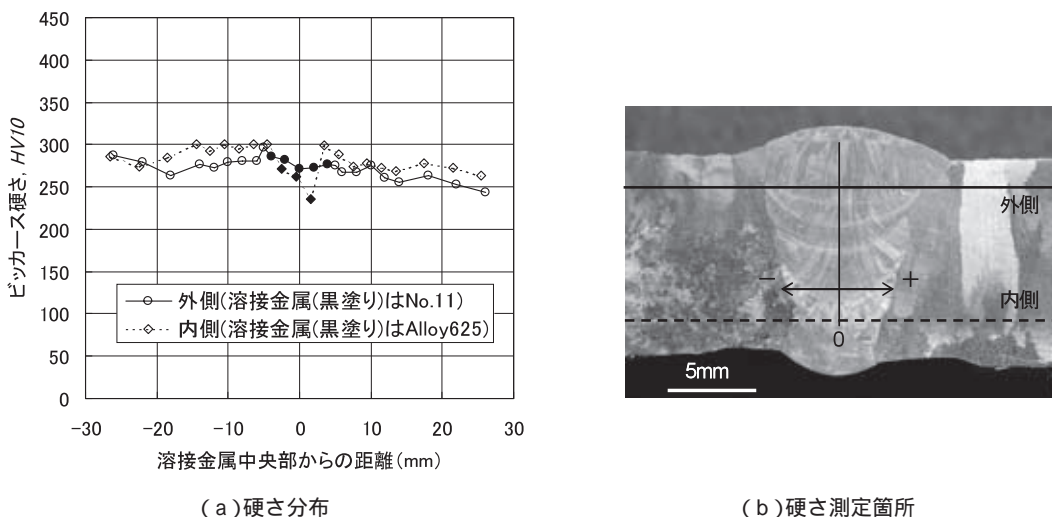


図6 No.11の共金溶接継手におけるビッカース硬さ分布及び硬さ測定箇所
Distributions of Vickers Hardness of the Joint Welded with the Welding Rod Having the Same Chemical Composition as No.11 and Measurement Positions of Hardness

表4 溶接金属及び母材の化学組成 (mass%)
Chemical Composition of the Weld Metal and the Base Metal

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe	Ni	Mo
溶接金属	0.22	5.03	0.03	0.013	0.002	31.46	bal.	48.98	4.79
母材	0.23	4.78	0.20	0.012	0.009	32.14	bal.	47.74	5.05

- (1) Mo及びSiを同時添加した高Ni,高Cr合金は,腐食性の高いアルカリ塩化物主体の溶融塩付着環境において,最も高い耐高温腐食性を発現し,SUS310Sの3.0倍以上の耐高温腐食性であった.
- (2) TIG溶接法及び被覆アーク溶接法を併用し,パス間温度を250以上とすることにより,表面欠陥及び内部欠陥のない前記合金の共金溶接が可能であった.

- 5) E. K. Akopov, A. G. Bergman : Zhur. Neorg. Khim., 4, 7(1959), p. 1655
- 6) 原:溶融塩腐食,第20回コロージョン・セミナーテキスト,(1993),p. 23
- 7) 丸山:分かり易い耐火物の反応,耐火物,49(1997),p. 301

参 考 文 献

〔問い合わせ先〕
技術本部 玉野技術開発センター
TEL 0863 - 31 - 9613 小野 昇造

- 1)野口.ほか:ガス化溶融炉高温排ガス環境における各種 鋳造合金の腐食挙動,材料と環境,51(2002),p. 67
- 2)小野.ほか:熱分解ガス化溶融プラントにおける蒸気 過熱器管材料の高温腐食挙動の解析,日本金属学会誌, 66(2002),p. 569
- 3)川原:環境保全・エネルギー変換装置材料の高温腐食, 材料と環境,55(2006),p. 172
- 4)日本学術振興会:V₂O₅ - Na₂SO₄合成灰塗布高温腐食試 験,耐熱金属材料第123委員会研究報告,(1973),p. 64



小野 昇造 入江 隆博 鎌田 勤也 松野 進