

オーステナイト系合金の耐高温腐食性におよぼす合金元素の影響 Effect of Alloy Elements on High Temperature Corrosion Resistance of Austenitic Alloys

松野 進*

Susumu Matsuno

25mass%Cr-20mass%Ni-Feをベース材として種々の合金元素を添加した材料を製作し、高温腐食試験を行い、耐食性に及ぼす合金元素の影響、さらに機械的性質を調べた。その結果、高温腐食特性と合金元素の関係が把握できた。5 mass%Siを添加することによって、ベース材に比べて、耐食性が約2.6倍に向上し、さらに高温でも硬度が低下しないことがわかった。

Alloys were made by adding alloy elements to a base material:25mass%Cr-20mass%Ni-Fe, and a high temperature corrosion test was conducted to evaluate the effects of alloy elements on corrosion characteristics, and moreover, mechanical properties were measured. Results of the test conducted the relationship between high temperature corrosion characteristics and the added alloy elements. Compared to a base material:25mass%Cr-20mass%Ni-Fe, by adding 5mass%Si to it, its corrosion resistance were improved by 160%, and its hardness was maintained at an elevated temperature.

1. 緒言

ごみ量の増大や埋め立て処分場の不足は、世界的な規模で大きな問題となっており、ごみ焼却施設の効率化、最適化の要請が高まっている。また、最近では省エネルギーの観点から廃棄物を有効なエネルギー資源と捉え、ボイラや発電設備などの併設による焼却排熱のさらなる有効利用が要求されている。中間熱媒体を使用する熱交換器もその一つである。しかしながら、ボイラチューブなどと同様に多段式特殊熱交換器のトレイも付着灰に含まれる低融点の塩化物などによると考えられる激しい腐食が生じている。また、中間熱媒体にはセラミックスなどの硬質材料が用いられることが多く、高温摩耗も同時に起こるため、トレイには耐高温腐食・耐摩耗性を有した材料の適用が望まれる。そこで、本研究では上記課題を克服すべく新材料の検討を行った。

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材

25mass%Cr-20mass%Ni鋼をベース材とし(以下mass%を%とする)、第3元素として、10%Si、5%Si、5%Si-5%Mo、10%Mo、5%Mo、10%Si-10%Mo、5%B、2%Al、5%Mo-1%Al、10%Cuを添加した10鋼種を大気溶解にて各々700g溶製した。これら供試材の化学分析結果を表1に示す。

供試材は特に熱処理は施さず、鑄放し状態で使用した。また、比較材としてSUS304(18%Cr-8%Ni鋼)、SUS310S(25%Cr-20%Ni鋼)を用いた。溶製した上記10鋼種のなかで、10%Si、10%Si-10%Moを添加した試料は冷

却後に割れが見られたため、以下の加工を施せなかった。

いずれの供試材も、10mm×10mm×t3mmの試験片に加工し、厚さ方向に平面研削を施し、全面を1200番の耐水ペーパーで仕上げ、エチルアルコールにて脱脂し、高温腐食試験に供した。

2.2 実缶灰の組成

高温腐食試験には熱交換器から採取した実缶灰を用いた。表2に実缶灰の化学分析結果を、表3にX線回折結果をピーク強度の高い順に示す。

X線回折からはCa、Si、Al、Naなどの酸化物が主成分であることがわかった。

2.3 実験方法

高温腐食試験は実缶灰中での大気中るつぼ浸漬法により実施した。図1に示すように、アルミナ製のつぼの中に100メッシュのふるいで選別した微粉灰を7g充填し、そのほぼ中央に埋没する形で試験片を設置した。加熱条件は、大気雰囲気電気炉で100℃/hにて600℃まで昇温し、600℃で96時間保持後炉冷し、常温まで冷却された時点で試験片を炉から取り出した。

耐高温腐食性の評価方法として腐食減量測定も考えられるが、表面腐食層を各試料ともに均等に除去することは非常に困難である。特に、腐食層が母材に強固に固着している場合は完全に除去することは極めて困難である。そこで本研究では、試験片断面の全面腐食深さと局部腐食深さを光学顕微鏡にて測定して耐高温腐食性を評価するとともに、X線回折による表面腐食層の解析を行った。

耐高温腐食性は、同時に2個の試験片にて腐食試験を

* 研究開発センター 技術研究グループ

表1 合金組成
Table 1 Chemical compositions of alloys

No	鋼名称	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Others
1	25Cr-20Ni	0.30	0.24	0.24	0.020	0.007	24.5	19.7	-
2	25Cr-20Ni-10Si	0.33	9.83	0.33	0.017	0.006	23.3	19.1	-
3	25Cr-20Ni-5Si	0.27	4.85	0.36	0.017	0.006	24.7	20.0	-
4	25Cr-20Ni-5Si-5Mo	0.34	4.37	0.34	0.012	0.013	25.8	20.0	4.71Mo
5	25Cr-20Ni-10Mo	0.30	0.32	0.20	0.022	0.025	24.9	20.2	10.1Mo
6	25Cr-20Ni-5Mo	0.34	0.27	0.24	0.018	0.017	22.7	19.3	4.94Mo
7	25Cr-20Ni-10Si-10Mo	0.31	9.60	0.16	0.025	0.022	23.4	19.3	8.83Mo
8	25Cr-20Ni-5B	0.30	0.40	0.18	0.021	0.007	22.9	20.9	4.14B
9	25Cr-20Ni-2Al	0.30	0.30	0.50	0.022	0.008	25.6	18.7	1.51Al
10	25Cr-20Ni-5Mo-1Al	0.25	0.37	0.31	0.021	0.020	24.2	20.1	4.99Mo, 0.645Al
11	25Cr-20Ni-10Cu	0.31	0.27	0.28	0.020	0.005	24.5	19.8	9.46Cu
12	SUS304	0.06	0.54	1.62	0.022	0.008	18.5	8.28	-
13	SUS310S	0.04	0.69	0.99	0.017	0.001	24.6	18.8	-

表2 実缶灰の化学組成
Table 2 Chemical compositions of ash from actual plant

Ca	Si	Al	Na	Mg	C	Fe	K	P	S	Ti	Cl	Zn	Cr	Ni	Mn	Cu
15.2	14.3	9.63	3.44	3.13	1.86	1.42	1.21	1.18	1.11	0.806	0.51	0.696	0.092	0.068	0.066	0.062

表3 実缶灰のX線回折結果
Table 3 Results of X-ray diffraction of ash from actual plant

検出物
(Na,K)AlSiO ₄ , Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ , Ca ₄ Al ₆ O ₁₂ SiO ₄ , CaSO ₄ , Ca(Fe,Mg)Si ₂ O ₆ , CaMg(SiO ₃) ₂ , FeS _{0.9}

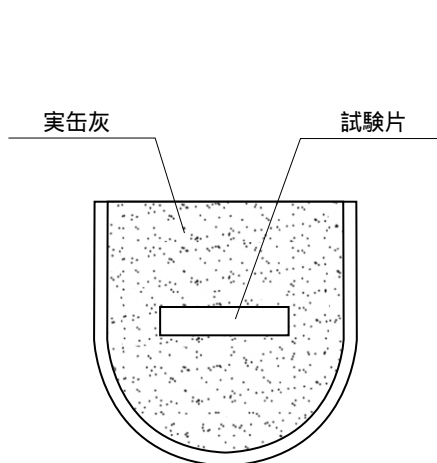


図1 高温腐食試験
Fig. 1 High temperature corrosion test

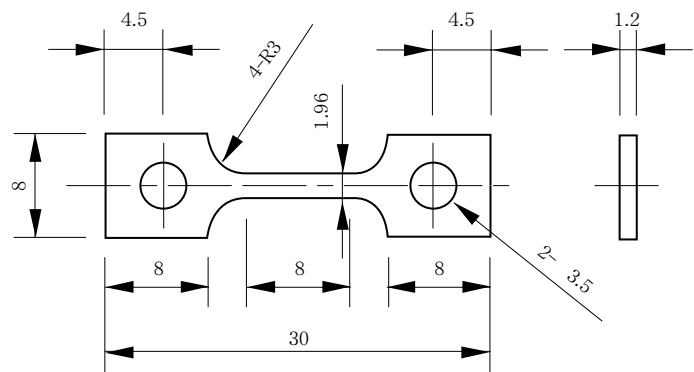


図2 引張試験片
Fig. 2 Test piece for tensile test

行い、その平均値にて評価した。

一部の供試材に対しては、図2に示す形状の試験片に加工し、常温引張試験を行い、さらに常温および600℃でのビッカース硬度を測定した。

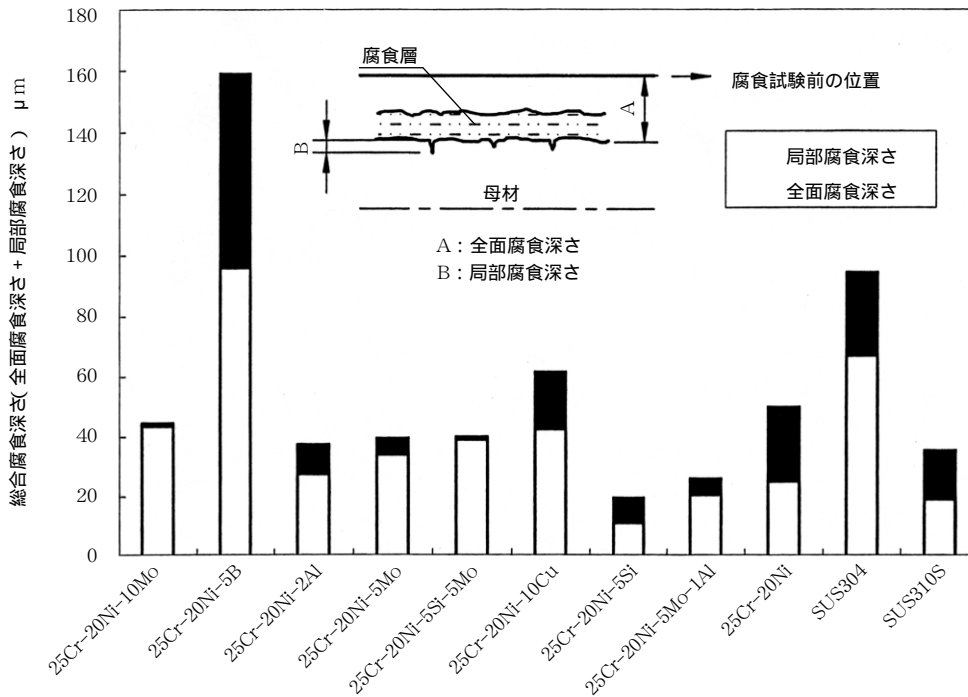


図3 合金の総合腐食深さ
Fig. 3 Total depth of corrosion attack of alloy specimens

3. 結果

3.1 耐食性

図3に各試験片の総合腐食深さ(全面腐食深さ+局部腐食深さ)測定結果を示す。全面腐食深さに注目すると、25Cr-20Ni-5Si鋼、25Cr-20Ni-5Mo-1Al鋼が25Cr-20Ni鋼に比べ全面腐食深さが少ないが、25Cr-20Ni-5Si鋼の方がより優れた耐高温腐食性を有しているため、特にSiの効果が大いことがわかる。Siは保護膜SiO₂を形成し浸食を抑制する作用があると考えられている¹⁾。表4に25Cr-20Ni-5Si鋼の試験後の表面腐食層のX線回折結果をピーク強度の高い順に示す。主にFe₂O₃、Cr₂O₃が検出されたものの、SiO₂は確認されなかった。SiO₂保護膜は確認されなかったが、SiがCr₂O₃などの保護膜を安定化させている^{2)、3)}可能性も考えられる。

次に、局部腐食深さに注目する。25Cr-20Ni-10Mo鋼、25Cr-20Ni-5Mo鋼、25Cr-20Ni-2Al鋼、25Cr-20Ni-5Si-5Mo鋼、25Cr-20Ni-5Mo-1Al鋼、25Cr-20Ni-5Si鋼が25Cr-20Ni鋼に比べ局部腐食深さが少ないことがわかった。さらに、25Cr-20Ni-10Mo鋼が、最も優れた耐食性を有しているため、特にMoの効果が大いことがわかる⁴⁾。25Cr-20Ni-10Mo鋼と25Cr-20Ni-5Mo鋼を比較したとき、25Cr-20Ni-10Mo鋼の方が腐食深さは軽微であったため、Mo量の多い方が局部腐食には効果があると考えられるが、全面腐食としては、逆に25Cr-20Ni-5Mo鋼の方が軽微であり、総合腐食深さでも25Cr-20Ni-5Mo鋼の方が優れていた。この現象について現段階では説明できないが、総合的に

表4 25Cr-20Ni-5Si鋼の腐食層のX線回折結果
Table 4 Results of X-ray diffraction of scale on 25Cr-20Ni-5Si steel

検出物
Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , CaSiO ₃

耐食性を向上させようとするれば、ベース材に対する最適添加量が存在するものと考えられる。AlもAl₂O₃という強固な保護膜を形成し、耐食性を向上させる⁵⁾といわれており、25Cr-20Ni鋼に比べ25Cr-20Ni-2Al鋼は、全面・局部腐食深さがともに減少したことから、その効果が確認された。25Cr-20Ni-5Mo-1Al鋼、25Cr-20Ni-5Si-5Mo鋼も優れた耐局部腐食性を示しているが、これらはMoとAlおよびSiとMoの複合効果によるものと推定される。

25Cr-20Ni鋼とSUS310Sを比較すると、SUS310Sの方が約30%耐食性が優れている。化学組成を比較すると、C以外はほぼ同じ組成であり、25Cr-20Ni鋼は0.30%C、SUS310Sは0.04%Cと、SUS310Sの方がC%が低い。このため、C%が高い25Cr-20Ni鋼がSUS310Sに比べ、高温腐食試験中に、Cr炭化物を多量に析出するため、結果的に、Cr炭化物近傍に形成されるCr欠乏層が多くなり、耐食性の低下を招いたものと推定される。

今回は、最も安全度の高い総合腐食深さで評価した結果、25Cr-20Ni-5Si鋼を選定した。この鋼は、25Cr-20Ni鋼、SUS310S、SUS304と比較すると各々約2.6倍、1.8倍、4.8倍の耐食性を示すことがわかった。

表5 常温引張試験結果
Table 5 Results of tensile test at room temperature

鋼名称	0.2%耐力 N/mm ²	引張強さ N/mm ²	伸び %
25Cr-20Ni-5Si	301	477	10.0
25Cr-20Ni-5Si	303	462	15.8
25Cr-20Ni	344	709	15.0
25Cr-20Ni	345	630	8.3

3.2 機械的性質

3.2.1 引張試験

表5に常温引張試験結果を示す。最も耐食性が優れた25Cr-20Ni-5Si鋼は25Cr-20Ni鋼に比べ、多量のSiを含有しており、延性の低下が予想されたが、引張強さは低下しているものの、0.2%耐力と伸びはほとんど低下していないため、実機に適応できる可能性があると考えられる。今後さらに実機への適応の可能性を探るため、600℃での引張試験を行う必要がある。

3.2.2 硬度

常温および600℃での硬度測定結果を表6に示す。25Cr-20Ni-5Si鋼の硬度は25Cr-20Ni鋼とほぼ同じであるため、5%Si添加による硬度低下は認められなかった。また、SUS310S、SUS304と比較すると、特に600℃での硬度は25Cr-20Ni-5Si鋼の方が上回っており、作業時の耐摩耗性にも優れることが予想される。

表6 ピッカース硬度
Table 6 Vickers hardness

鋼名称	常温	600℃
25Cr-20Ni-5Si	182	126
25Cr-20Ni	177	128
SUS304	176	89
SUS310S	174	107

4. 結言

本研究から得られた結論を以下に示す。

- 1) 全面腐食にはSi、局部腐食にはMoが有効であるが、全面腐食と局部腐食の和で評価した場合、25Cr-20Ni-5Si鋼が最も耐食性が優れており、25Cr-20Ni鋼、SUS310S、SUS304と比較すると各々約2.6倍、1.8倍、4.8倍の耐食性を示す。
- 2) 25Cr-20Ni鋼に5%Siを添加しても延性の低下は認められなかった。
- 3) 25Cr-20Ni-5Si鋼は600℃においても大きな硬度低下はないため、作業時の中間熱媒体による摩耗を抑えることができると考えられる。

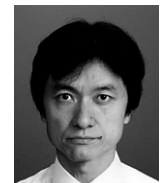
参考文献

- 1) 清水勉、北川貴宏、吉業正行：高効率ごみ発電用スーパーヒータ材料の高温腐食評価、クボタ技報、No.29(1995)、P.172
- 2) 北村英男、佐平健彰：耐熱金属材料第123委員会研究報告、Vol.34、No. 3、(1993)、P.428
- 3) 下平三郎：腐食・防食の材料科学、アグネ技術センター、(1995)、P.151
- 4) 森岡進、多賀谷正義：新制金属材料講座新版材料編耐食合金、日本金属学会、(1962)、P.49
- 5) 齊藤安俊、阿竹徹、丸山俊夫：金属の高温酸化、内田老鶴圃、(1986)、P.106

執筆者

松野 進

Susumu Matsuno
平成2年入社
金属材料の開発に従事
技術士(金属部門)



コブシ