

高 Si 添加フェライト系耐熱鋳鋼の 高濃度塩素ガス環境における耐腐食性と炭素添加の影響

稲毛基大*, 小奈浩太郎*

* 新報国マテリアル株式会社

1. 緒言

ごみ焼却炉用火格子には、Cr 含有耐熱鋳鋼 SCH 材 (JIS G5122(-2003)) が用いられている。しかし、プラスチック等を含む廃棄物から生じる高濃度の塩素ガス環境下では Cr_2O_3 のスケールは耐腐食性が不十分であり早期廃却に至る場合がある。この腐食は粒界 Cr 炭化物を起点として生じることから、Cr 炭化物の析出・成長を抑制することや、Cr 炭化物を Nb 炭化物に置換することで耐腐食性が向上すると報告されている¹⁾²⁾。一方で、炭化物が優先的に腐食しても、C 量を増加させると耐腐食性が向上するとの実験結果もある³⁾。本研究では、SCH 材に比べ Si 量を大幅に高めたフェライト系耐熱鋳鋼をベースとして、耐腐食性に及ぼす炭素添加の影響について検討し、耐腐食機構について考察する。

2. 実験方法

供試材は 0.02C-3Si-0.6Mn-20Cr-1.2Ni-Fe(mass%) をベース組成として、炭素添加量を変化させた合金を 15kg 大気高周波誘導溶解炉で溶製し、Y 型試験片の砂型に鋳造した。供試材の化学組成を Table1 に示す。なお、比較材として JIS SCH2 を同様に製作した。鋳造 Y 型試験片から 15mm×15mm×3mm の試験片を切り出し、表面を SiC 研磨紙で #400 まで研磨後、アセトンで脱脂・洗浄した。腐食試験はアルミナ製のつぼに塩(NaCl(5g)-KCl(5g) : 融点 670°C) を充填し、その直上に試験片を吊り下げる手法により、管状炉(内径: ϕ 95mm) を用い、700°C 加熱で最大 100h まで、ガス(N_2 -20vol% H_2O) を 400mL/min 常時供給しながら実施した。耐腐食性の評価は、腐食減量(mg/cm^2)にて実施した。腐食減量は脱スケール処理にて、試験前後の重量変化量を試験片表面積で除することで求めた。また、断面観察は、オイルを用いた断面ミリング加工で試料調整を行い、FE-EPMA および TEM で観察・分析を実施した。

Table1 Chemical compositions of specimens. (mass%)

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Fe
0.02%C	0.02	3.04	0.61	19.6	1.22	Bal.
0.3%C	0.31	3.03	0.67	21.1	1.23	Bal.
0.6%C	0.60	3.06	0.62	21.5	1.21	Bal.
1.0%C	1.06	3.18	0.65	20.2	1.21	Bal.
SCH2	0.31	0.76	0.59	25.9	0.72	Bal.

3. 結果と考察

Fig.1 に 100h 試験後の腐食減量に及ぼす炭素添加量の影響を示す。高 Si 添加材の腐食減

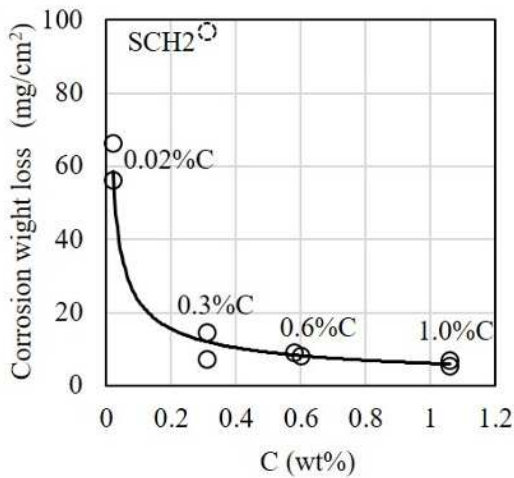


Fig.1 Effect of C content on corrosion weight loss after 100h-testing.

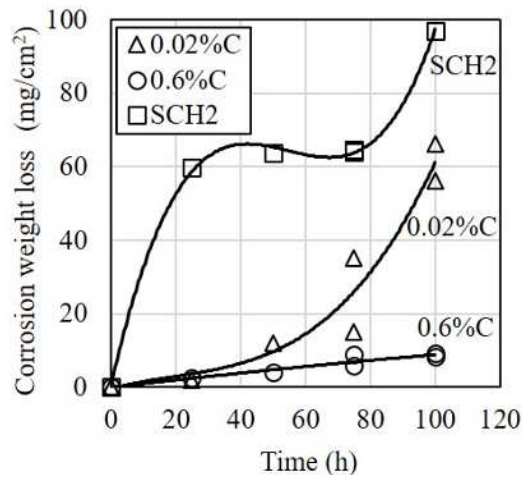


Fig.2 Change in corrosion weight loss with testing time.

量は、0.3%以上の炭素添加で顕著に低下している。また、高 Si 添加材では、0.02%C 材でも既存の SCH2 に比べて腐食減量が小さいことが分かった。Fig.2 に代表 3 材質の腐食減量の時間変化を示す。SCH2 材は、短時間側から腐食減量が増大し、100h で顕著な増加が認められた。一方、高 Si 添加材では、50h 程度まででは炭素量によらず極めて小さな値であったが、0.02%C 材は、50h 以降で腐食減量が増大し、100h では著しい増加が認められた。他方、0.6%C 材は、50h 以降においても腐食減量の顕著な増大は認められなかった。

Fig.3 に代表 3 材質の 25h と 100h 試験後の腐食断面 SEM 像(BSE)を示す。また、Fig.4 には Fig.3 の観察結果を模式的に示す。比較材の SCH2 では 25h 試験後には共晶炭化物の選択腐食が認められ、スケール厚は約 150 μm 以上であった。また、100h 試験後においても同様な共晶炭化物の選択腐食とスケールの著しい成長が認められた。一方で、高 Si 添加材の

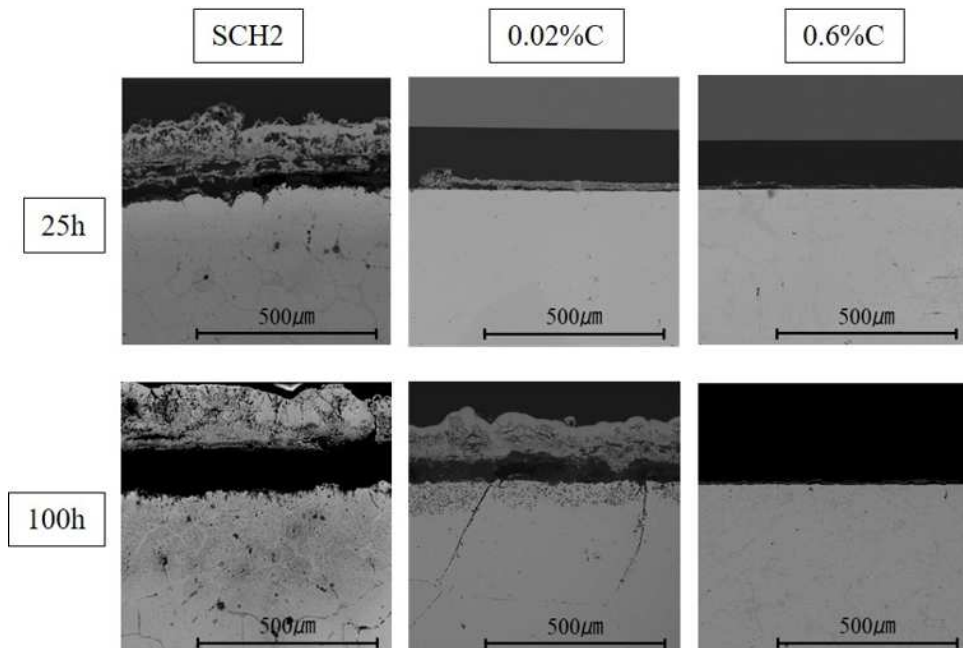


Fig.3 SEM images showing cross sections of the specimens after corrosion testing.

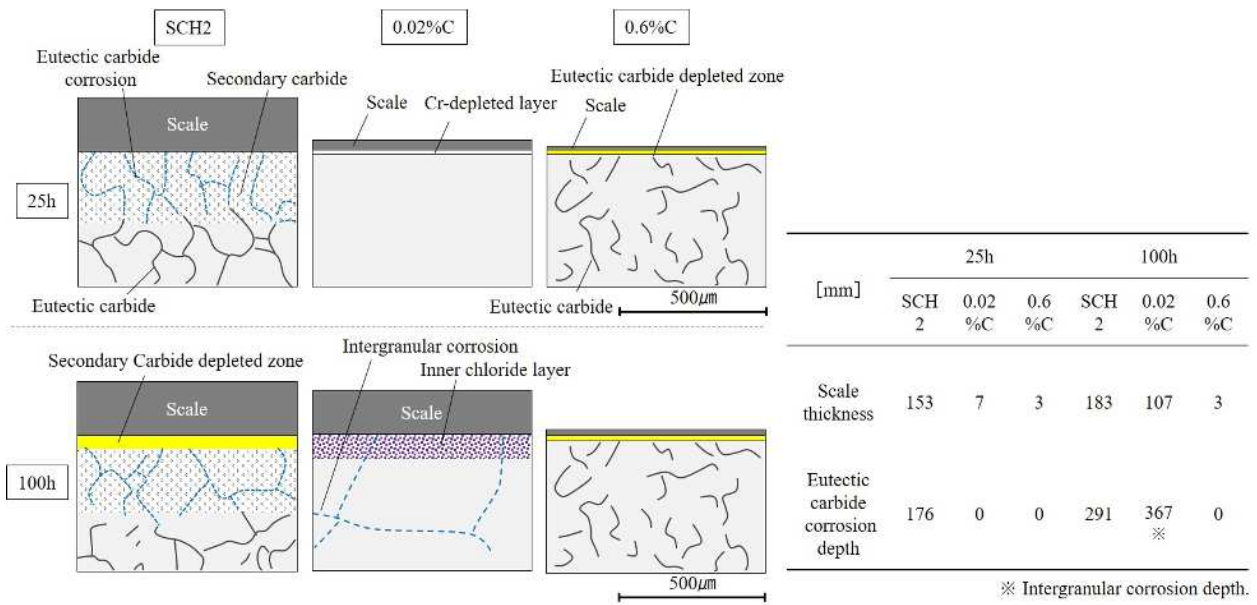


Fig.4 Schematic illustrations of cross sectional microstructure and scale structure after corrosion testing corresponding to Fig.3.

25h 試験後では、選択腐食やスケールの著しい成長は全く認められない。しかし、0.02%C材の100h試験後では25h試験後にはみられなかった粒界の選択腐食と内部塩化が進行し、著しいスケール成長が認められた。0.6%C材については、100h試験後にはスケール直下に共晶炭化物が消失した層が認められたが、その他の顕著な組織変化はみられなかった。

Fig.5に高Si添加材の25h試験後の断面EPMA分析結果を示す。0.6%C材は、0.02%C材に比べると、スケール/母材界面に薄く均一なSi-Fe-Oスケールが認められた。また、その上部にあるCr-Fe-Oスケール中のCr濃度が0.02%Cに比べると高かった。

Fig.6にFig.5で示した0.6%C材の25h試験後のSi-Fe-OスケールをTEM観察した結果を示す。電子線回折像より、ハローパターンが認められ非晶質であることがわかった。

以上の結果より、高Si添加材はJIS SCH2と比較して耐腐食性が極めて高いことが明らか

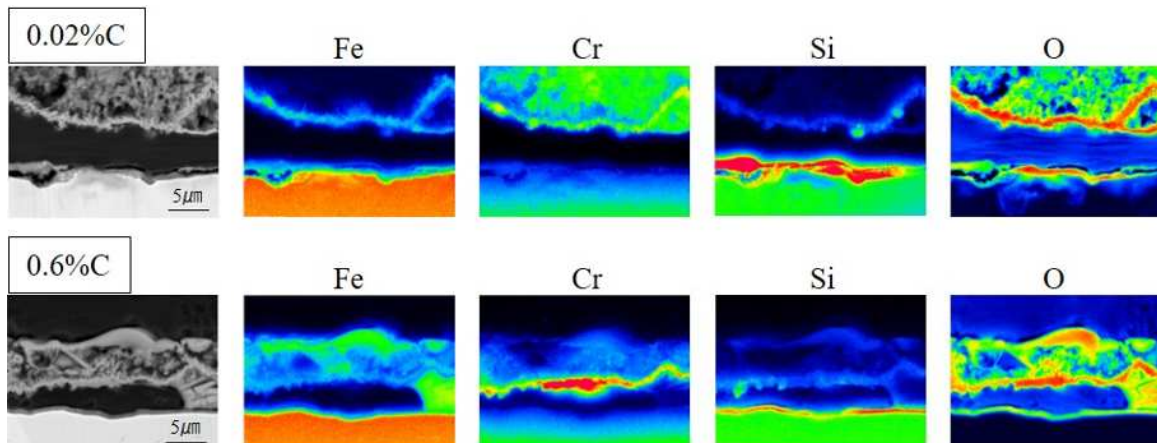


Fig.5 BSE images and elemental mapping of 0.02%C and 0.6%C specimens after 25h corrosion testing by EPMA analysis.

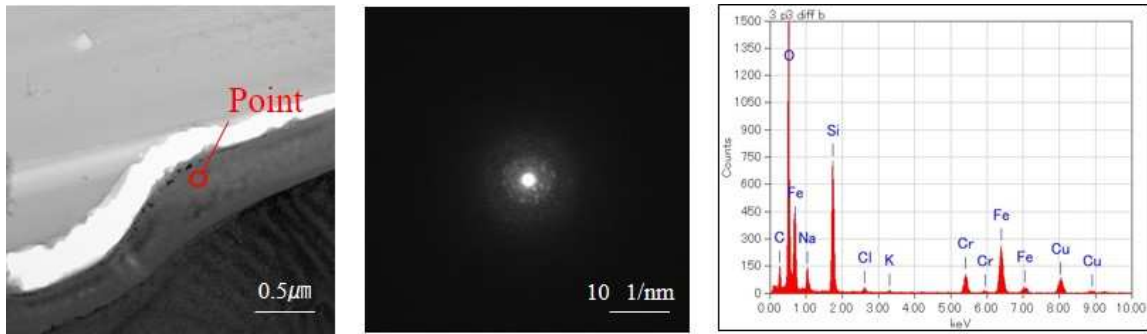


Fig.6 TEM observation of 0.6%C scale after 25h corrosion testing.

かとなった。特に短時間の 25h 試験では、低 Si の SCH2 と高 Si 材料で顕著な差が認められた。これは、高 Si 添加により非晶質の保護性 Si-Fe-O スケールが生成し SCH2 に比較して塩素ガスの浸入が著しく抑制されたため、腐食減量が少なくなったと判断される。一方で、長時間の 100h 試験では、高 Si 添加材でも C 添加量により耐腐食性に優位差が認められた。耐腐食性の高かった 0.6%C 材の断面を観察すると、スケール直下に共晶炭化物の消失が認められた。この共晶炭化物の分解により、C がマトリックス中に固溶してきたと考えられる。固溶 C の効果は Si の活量を上昇させて緻密で均一な保護性 Si-Fe-O スケールの生成に寄与すると推察する。また、Thermo-Calc (SSUB6) により 700 °C における (Fe-C-3Si-20Cr-1Ni)-O₂-Cl₂ の平衡状態を計算した結果、C 量が増加すると CrCl₂ の生成する Cl₂ 分圧が上昇することを確認した。

4. 結言

高 Si 添加フェライト系耐熱鋳鋼の高濃度塩素ガス環境における耐腐食性と炭素添加の影響を検討した結果、高 Si 添加により既存の SCH2 に比べて耐腐食性が向上し、さらに炭素添加量が高くなると長時間側まで耐腐食性が維持されることが明らかとなった。これは高 Si 添加により非晶質の緻密な Si-Fe-O スケールが生成することが要因である。

参考文献

- 1) H. Takahashi, Y. Miyakoshi, S. Kamota, S. Hayashi, T. Narita, S. Jimbo, Y. Urakami, T. Oka, H. Yakuwa and M. Noguchi, *Zairyo-to-kankyo*, 50 [10] 472 (2001).
- 2) H. Takahashi, T. Oka, Y. Urakami, S. Jimbo, H. Yakuwa, M. Noguchi and T. Narita, *Zairyo-to-kankyo*, 54 [5] 212 (2005).
- 3) Hans Jürgen Grabke, Michael Spiegel, Armin Zahs, *Materials Research*, Vol.7, No.1, 89-95, 2004.