

環境負荷を低減するための表面処理材料の特性評価

Characteristics Evaluation of Surface Hardfacing Materials for Reduction in Environmental Loading



技術開発センター係長

園田 晃大

Akio Sonoda

技術開発センター室長

姜 孝京

Hyo-Gyoung Kang

技術開発センター長

永谷 英昭

Hideaki Nagatani

環境プラントック グループマネージャ

河村 太一郎

Taichiro Kawamura

要 旨

ごみ焼却プラントでは、発電効率を向上させ、ダイオキシン類の発生を抑制するため、燃焼温度の高温化が図られている。また、製鉄所の転炉などにおける排ガス処理の設備では、高温のFやClガスなどによる高温腐食が重大な問題となっている。そのため高温腐食の環境の下で使用される設備について、高温腐食に対応した部材への表面処理技術が非常に重要となってきている。表面処理の材料には、部材の熱サイクルに耐える熱疲労強度、高温での耐熱衝撃性、さらに多くの場合、飛散する硬質の粒子に対する耐摩耗性などの高いことが求められる。本稿では、インコネル625、自溶性合金など代表的な耐熱合金に対する熱疲労特性、熱衝撃特性および摩耗特性についての評価試験の結果を報告する。インコネル625は、延性が高いため熱疲労特性が優れる。さらに、摩耗試験ではNi基の自溶性合金よりも耐摩耗性が高く、熱衝撃試験ではステライト21と同等以上の特性を示した。

Synopsis:

The combustion temperature in incinerator of waste disposal facility becomes higher to suppress the generation of emission gases such as dioxins and to improve the generation efficiency of the power generators. And, in the facility of the exhaust gas treatment such as converter in steel works, the high temperature oxidation by the high temperature exhaust gases such as fluorine and chlorine raise the serious problems. Therefore, the surface hardfacing technology to the facility using under the hot corrosive environment become very important. For the surface hardfacing materials, the high thermal fatigue characteristics and the high thermal shock characteristics are required. In addition, the high wear resistance by scattering of hard particles is required in many cases.

This paper reports the evaluation results on thermal fatigue characteristics, thermal shock characteristics, and wear characteristic of typical heat-resisting alloys such as Inconel-625, self-fluxing alloys, and others. Inconel-625 showed the excellent thermal fatigue characteristics because of the high ductility. Furthermore, the abrasive wear resistance of the Inconel-625 is better than that of the self-fluxing alloy, and also the thermal shock characteristics is better than that of Stellite-21.

1. 緒言

近年ごみ焼却プラント等においては、発電効率を向上させ、ダイオキシン類の発生を抑制するため、燃焼温度がより高温側へ移行している。また、製鉄所の転炉等における排ガス設備では、高温でのフッ素や塩素ガスの雰囲気における高温腐食が問題となっている。そのため、これら設備の部材に、耐熱・耐食性の材料や合金を溶接または溶射する表面処理を施して、設備の耐用期間を延長する延命策が、非常に重要となっている。当社にお

いても、ごみ焼却プラント類のボイラーチューブあるいは製鉄所の転炉における排ガス設備等に対して、肉盛溶接や溶射施工等の表面処理に多くの適用事例がある¹⁻³⁾。

このような過酷な使用環境では、部材が加熱と冷却の熱サイクルを受けるため、表面処理の材料にも熱サイクルに耐える熱疲労強度、高温での熱衝撃特性、さらに多くの場合、粉塵等の硬質粒子による耐摩耗性が求められる。そのため、通常表面処理を施す材料としては、インコネル625によ

る肉盛溶接やNi基の自溶性合金による溶射等の高い耐熱特性を示す合金が用いられることが多い。

本稿では、インコネル625やNi基の自溶性合金をはじめとする耐熱合金について、熱疲労試験、熱衝撃試験および摩耗試験を行ったので、それらの試験結果を報告し、これらの合金に対する耐熱性を評価する。

2. 熱疲労試験

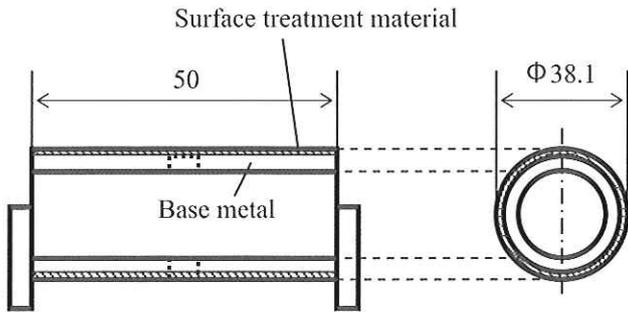
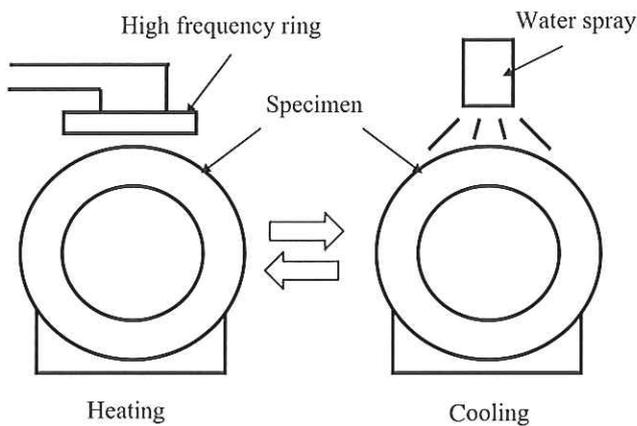
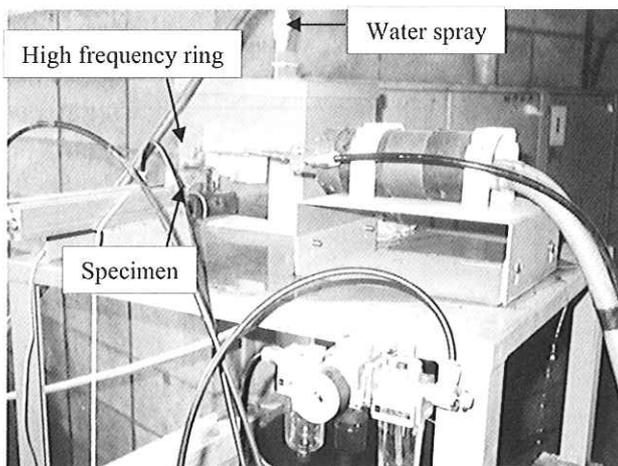


Fig.1 Configuration of specimen for thermal fatigue test



(a) heating and cooling of specimen



(b) appearance of testing machine

Fig.2 Machine for thermal fatigue test

2.1. 供試材および試験方法

供試材にはインコネル625およびNi基の自溶性合金；2種と4種(SFNi-2、SFNi-4)を用いた。Fig. 1に試験片の形状を示す。試験片の外層にインコネル625では肉盛溶接により、Ni基の自溶性合金では高速フレイム溶射により、それぞれ表面処理を施した。なお、自溶性合金については溶射後に1050℃でフュージング処理を行った。表面処理層の厚みはインコネル625が約2.5 mmで、SFNi-2とSFNi-4については0.3～0.4 mmとした。また、比較材として、表面処理を行っていないSTB340を用いた。

熱疲労試験に用いた装置をFig. 2に示す。試験片の表面を高周波によって600℃まで加熱し、その後スプレーによる水冷で、試験片の表面を100℃まで冷却した。これを1サイクルとして、試験片の表面にクラックが観察されるまで、このサイクルを繰り返した。

2.2. 試験結果

2.2.1. 割れ発生までのサイクル数

試験片に割れが観察されたサイクル数をTable 1に示す。SFNi-4は1サイクルで、SFNi-2とSTB340とは400サイクルで、それぞれ割れが発生した。インコネル625は5000サイクルでも割れが発生しなかったため、試験を打ち切った。

Fig. 3に、各々のサイクルにおける試験片の外観を示す。SFNi-4は、1サイクルで長手方向の割れと、そこから派生した横方向の割れが観察される。SFNi-2とSTB340は、いずれも400サイクルで微小な割れが確認され、さらにサイクル数を増すと、割れがより顕著に確認できた。インコネル625では、割れが発生せず、5000サイクル後における試験片の外観を示す。

Table 1 Results of thermal fatigue test

Materials	Test cycle								
	1	100	200	300	400	500	600	1000	5000
Inconel-625	○	○	○	○	○	○	○	○	○
SFNi-2	○	○	○	○	×	×	×		
SFNi-4	×								
STB340	○	○	○	○	×	×	×		

Notes ○ : No crack × : Crack

2.2.2. 割れの観察

Fig. 4に、試験後における試験片の断面で、割れが観察された結果を示す。SFNi-4では、割れが表層から発生し、溶射層の途中まで進展している様子が分かり、Fig. 4のマイクロ組織写真では、SFNi-4の割れが基材まで到達していないが、全ての割れが

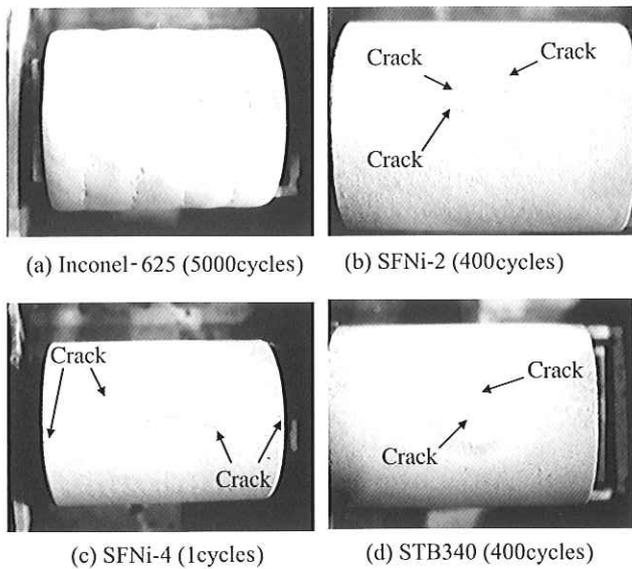


Fig.3 Appearance of specimens after thermal fatigue test

同様であるかどうかは断言できない。SFNi-2では、割れが基材まで到達しており、溶射層の一部が基材から剥離しているのが認められた。STB340には、大きく開口している割れが観察され、表面には約 $50\mu\text{m}$ の酸化層が発生していることも確認した。STB340は、インコネル625やNi基の自溶性合金に比べると、耐酸化性が弱いため、加熱と冷却の繰り返しにより脆い酸化層が生成し、表層から微小な割れと剥離が繰り返され、これらが次第に進展し、結果的に大きく開口した割れが形成されたものと考えられる。

3. 熱衝撃試験

3.1. 供試材および試験方法

供試材にはインコネル625の他に、耐熱合金であるステライト21、SUS630、SUS309の肉盛材料を用いた。自溶性合金の融点(約 1050°C)は、試験温度以下のため、熱衝撃試験は行わなかった。

Fig. 5 に試験片の形状を示す。試験片の表面をバーナーにより局部加熱をし、加熱部分の温度が 1200°C になった時点で、すばやく水冷した。ここで試験の加熱温度を 1200°C としたのは、製鉄所の製鋼設備での使用において、部材に地金が付着する場合があります、その地金の温度が 1200°C 程度と想定したためである。加熱と冷却を10サイクルごと行って、試験片の表面における様子を観察した。

3.2. 試験結果

熱衝撃試験の結果をTable 2 に、試験後の試験片の外観をFig. 6 に、それぞれ示す。Table 2 における熱衝撃係数のKについては後述する。

Fig. 6 の外観写真において、SUS630以外のインコネル625、ステライト21およびSUS309では、表面に割れが観察された。割れの程度は、SUS309が最も激しく、インコネル625とステライト21は同程度であった。

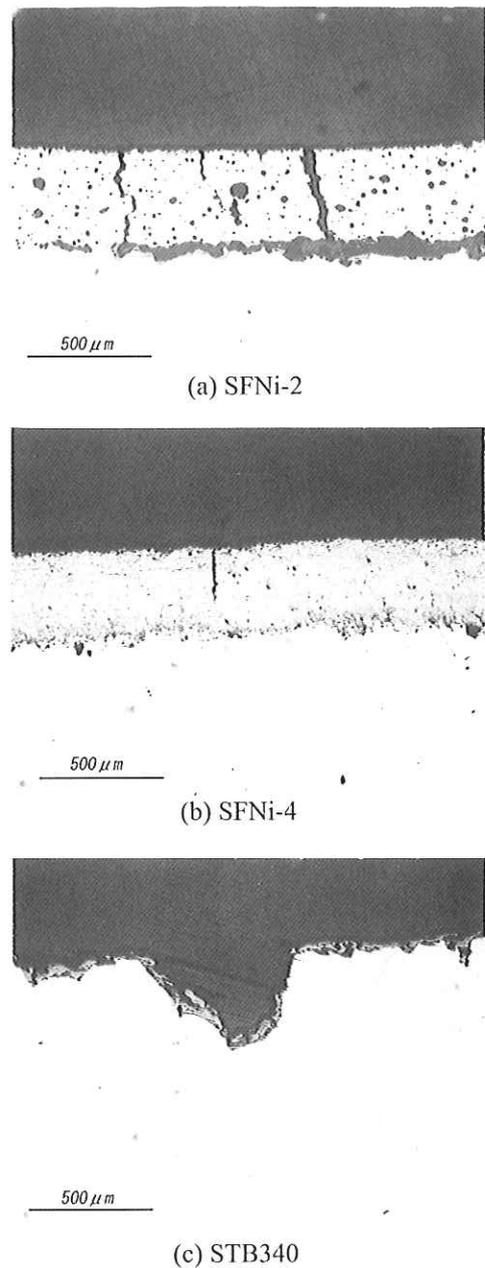


Fig.4 Microstructures in the section with the crack

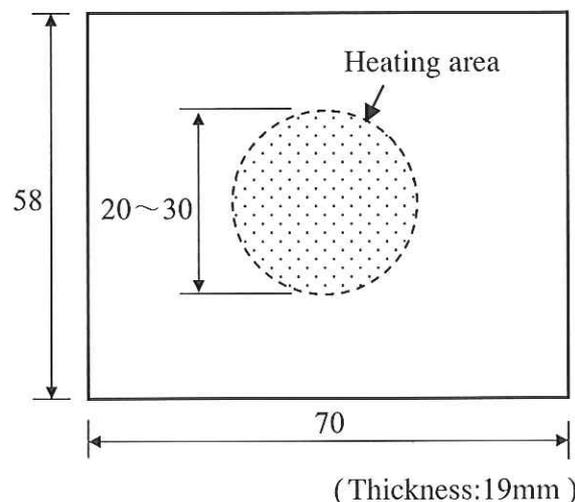
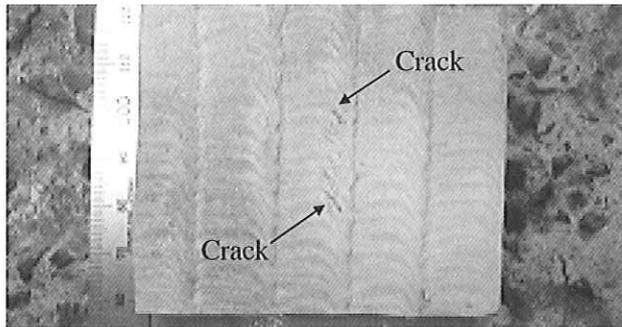
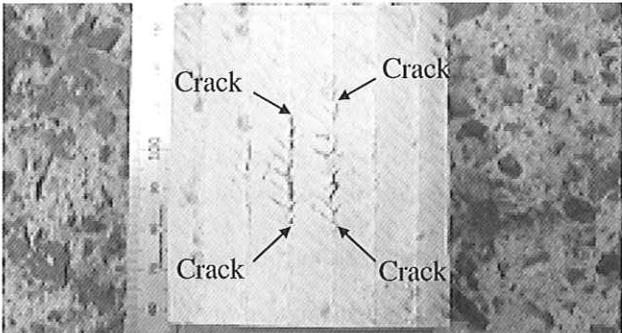


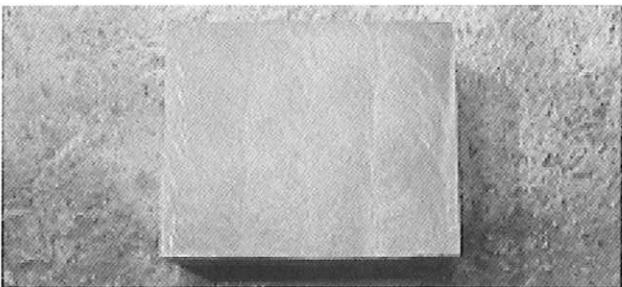
Fig.5 Specimen configuration for thermal shock test



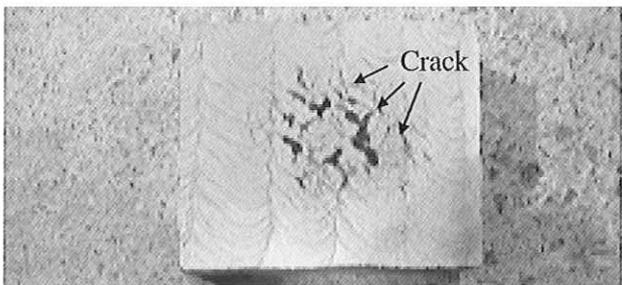
(a) Inconel-625



(b) Stellite-21



(c) SUS630



(d) SUS309

Fig.6 Appearance of specimens after thermal shock test

4. スガ摩耗試験

4.1. 供試材および試験方法

供試材には、前記の熱疲労試験と同様に、インコネル625の肉盛溶接材およびSFNi-2とSFNi-4の溶射材を用いた。ここでスガ摩耗試験とは、JIS H 8503-1989「めっきの耐摩耗性試験方法」の「3. 試験方法の種類」における「(3) 往復運動磨耗試験」で定義される試験方法のことで、使用した試験機は、同JISの図3と全く同型式のものである。この試験条件をTable 3に示す。

Table 2 Test results of thermal shock coefficients

Material	Test results	K'
SUS630	○	376
Inconel-625	△	327
Stellite-21	△	259
SUS309	×	196

- Notes 1. ○ : No crack
 △ : Small crack
 × : Large crack
 2. K' : Thermal shock coefficients

Table 3 Conditions for the wear resistance test

Load (kgf)	Test speed (mm/min)	Counterpart material
3.0	60	SiC #240

4.2. 試験結果

4.2.1. 摩耗による重量変化

スガ摩耗試験を実施した後に試験片の重量変化を測定した結果をTable 4に示す。なおTable 4では、材料の比重(インコネル625: 8.44g/cm³、SFNi-2: 8.60g/cm³、SFNi-4: 7.80g/cm³)を考慮した重量変化から算定した耐摩耗性についても示している。最も低硬度材であるインコネル625が高い耐摩耗性を示し、次いでSFNi-4、最も耐摩耗性が低いのはSFNi-2という結果となった。

Table 4 Results of wear resistance

Material	Weight loss (mg)	Volume loss (cm ³)
Inconel-625	21.8	2.58 × 10 ⁻³
SFNi-2	32.4	3.77 × 10 ⁻³
SFNi-4	22.8	2.92 × 10 ⁻³

5. 高温材料の特性評価に関する2・3の考察

5.1. 割れが発生するまでの寿命予測

5.1.1. 材料の延性からの考察

低サイクルの熱疲労寿命には、延性の大きな材料の方が有利であり、熱疲労試験の結果は塑性ひずみ範囲 $\Delta\epsilon_p$ と寿命 N_f との関係で、よく整理できる。 $\Delta\epsilon_p$ と N_f との関係はCoffinらの提唱により、以下のように表すことができる⁴⁾。

$$\Delta\epsilon_p N_f^{1/2} = C, \quad C = 1/2 \epsilon_f = 1/2 \ln(1/1 - \psi)$$

ここで、 ϵ_f は温度サイクルの平均温度における静的引張の破断伸びであり、 ψ は同一温度における絞りである。

静的破断の伸び ϵ_f が、インコネル625では45%、SFNi-2では5%、SFNi-4では0.1%、STB340では15%程度であると考え、上式から求められる $\Delta\epsilon_p$ と N_r との関係は、Fig. 7のようになる。SFNi-2が400サイクルで、SFNi-4が1サイクルで割れが発生したことを考慮すると、本試験の塑性ひずみ範囲 $\Delta\epsilon_p$ は、0.1%程度であると考えられる。従って、割れ発生までのサイクル数は、インコネル625では10000サイクル以上となり、STB340では約10000サイクルとなる。ただし実際の試験では、STB340は400サイクルで割れが発生した。この原因については後述する。

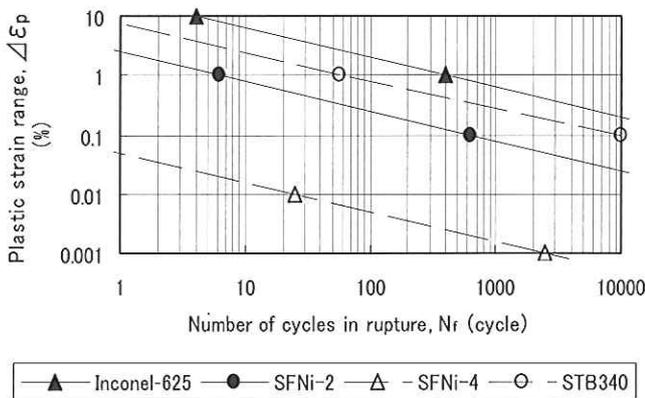


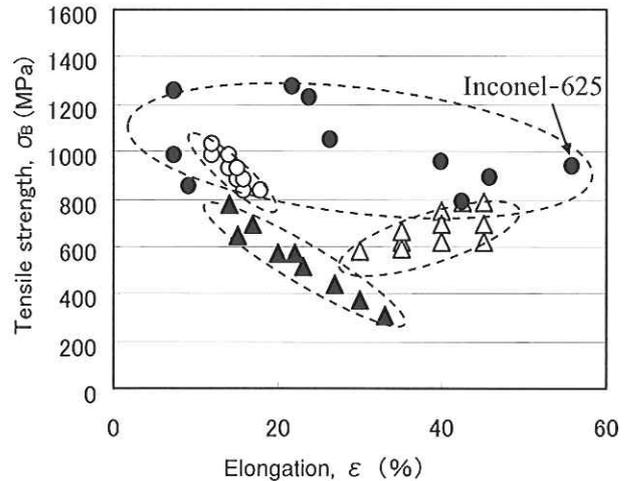
Fig.7 Relation between $\Delta\epsilon_p$ and N_r

インコネル625は高い延性を示し、熱疲労に対しても有利であるが、ここでNi基合金の特徴について述べる。Ni基合金には大別して、固溶体強化Ni合金と析出強化Ni合金がある。固溶体強化Ni合金はCr、Co、Mo、Wなどの添加により、マトリックスを固溶体強化し強度を持たせた材料である。析出強化Ni合金は固溶体強化元素を含み、かつAl、Ti、Nb、Ta、Vなどの添加により γ' 相を析出させることによって、さらに強度を持たせた材料といえる⁵⁾。高温度でも強度が落ちにくいという性質を持ち、インコネル625も析出強化Ni合金である。

Fig. 8は材料の伸び ϵ と引張強度 σ_B について、Ni基合金および比較のために炭素鋼とクロムモリブデン鋼についても整理したものである⁶⁾。Fig. 8からNi基合金は、同じ強度においても鉄鋼材料と比べ、高い延性を持つものが多く、インコネル625については高い強度と延性を併せ持つことがわかる。

5.1.2. 材料の表面性状からの考察

熱疲労では材料が高温にさらされるため、温度変化に伴い腐食、結晶粒の成長、時効による脆化等、冶金的变化が問題となる。材料の表面に生成する脆弱な腐食生成物は、熱サイクルに伴うひずみの繰り返しによって、き裂や剥離を起し、それが応力集中の原因となって、割れを誘起する。



- △ Ni alloy strengthened by solid solution
- Ni alloy strengthened by precipitation
- ▲ Carbon steel
- Chromium Molybdenum steel

Fig.8 Relation between σ_B and ϵ

2.2.2で述べたようなSTB340の表層で発生した酸化層の影響で、実際の寿命はFig. 7の結果よりも、大幅に短くなるものと考えられる。一方で、インコネル625や自溶性合金では、表層に脆い酸化物の生成がほとんど無いため、表面性状の影響は、少ないものと考えられる。

5.2. 耐熱衝撃性

材料の耐熱衝撃性を示す係数として、熱衝撃係数 K' があり、 $K' = \sigma_B / \alpha E$ で表せる⁷⁾。ここで σ_B は引張強度、 α は線膨張係数、 E はヤング率である。熱衝撃で発生する熱応力が材料の引張強度を超えたときに割れは発生するが、すなわち K' は、 σ_B を発生する熱応力に影響する α と E で割った値となり、 K' の大きい方が熱衝撃に対する抵抗も大きい。Table 2は熱衝撃試験の結果と熱衝撃係数について整理したものであるが、実験結果と K' の関係はよく対応する。線膨張係数の比較的小さいマルテンサイト系のSUS630に対し、線膨張係数の大きなインコネル625、ステライト21、SUS309は熱衝撃に対し不利である。さらに、引張強度が低いSUS309が熱衝撃に対しては弱い材料ということが出来る。

ただし、5.1.2で述べたように、熱サイクルによる冶金的变化や表面の酸化を考慮すると、SUS630では相変態や析出物の影響があり、また耐酸化性もインコネル625やステライト21よりも劣る。つまり経時変化後の熱衝撃特性は、劣化するものと考えられる。インコネル625やステライト21については、この経時変化の影響が少ない。

5.3. 局所的な摩耗現象

スガ摩耗試験における摩耗は、試験片とSiCペーパーとの接触により起こるが、実際には全面の接

触ではなく、Fig. 9のように局所的な真の接触面積での摩耗現象である。そこで、より顕著にこの現象を再現するため、Fig.10のようにダイヤモンドの圧子によって、試験片の表面に局所的に疵をつけて、重量変化と疵の形状について測定した。Fig.11に疵の本数と重量変化との関係を示す。スガ摩耗試験と同様に、インコネル625の重量変化が最も少なく、次にSFNi-4が少なく、最も重量変化が大きかったのは、SFNi-2であった。

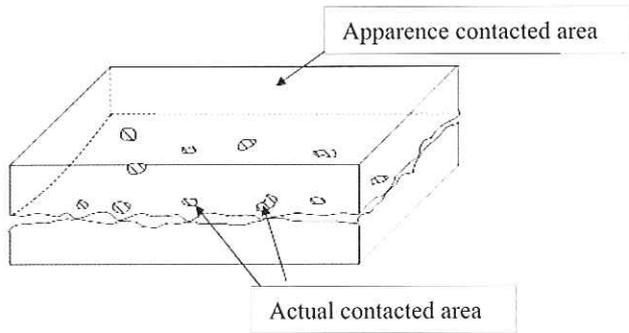


Fig.9 Schematic diagram of mechanism for the local wear

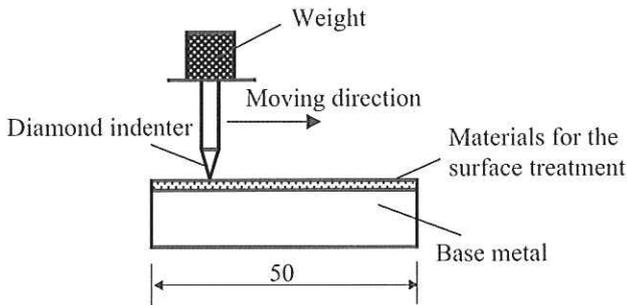


Fig.10 Schematic diagram showing scratch test method

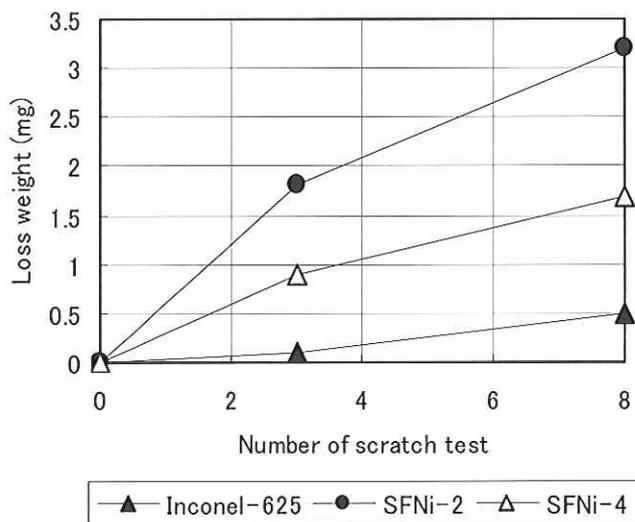


Fig.11 Scratch test results

Fig.12は疵の形状を測定した結果である。インコネル625は疵の幅が広く、疵の周囲が盛り上がって変形している。これに対し、SFNi-4では疵の幅が狭いが、変形したような形状ではなく、疵の箇所が欠け落ちて無くなっているように考えられる。SFNi-2ではインコネル625とSFNi-4の中間のような傾向であった。重量変化を体積変化と考えれば、インコネル625は疵が発生しやすいが、変形によるものであり、重量変化としては少なく、一方でSFNi-4のような材料は硬く、疵は発生し難いが、欠落による重量変化が起きて、スガ摩耗試験の結果のようになったものと考えられる。

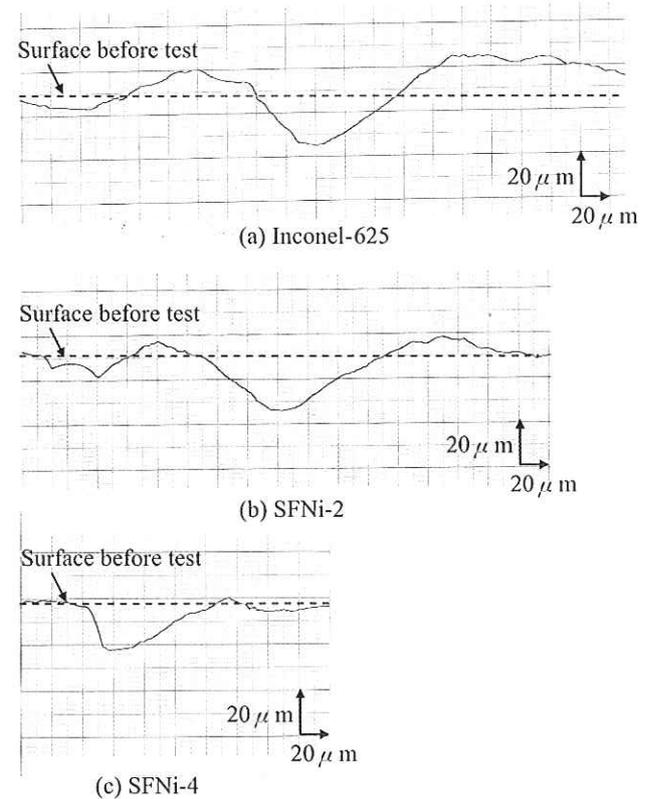


Fig.12 Measurement results of damage shape for surface after wear test

4. 結論

インコネル625や自溶性合金をはじめとする耐熱材料について、熱疲労試験、熱衝撃試験およびスガ摩耗試験で得られた結果を以下に示す。

- (1) 高周波を用いた熱疲労試験機で材料の熱疲労特性を評価した。その結果、熱疲労には、材料の延性が大きく影響し、インコネル625は、優れた耐熱衝撃性を示した。
- (2) 材料の熱衝撃特性について評価を行い、熱衝撃係数によりその妥当性を確認した。インコネル625は、ステライト21と同等以上の熱衝撃特性を示した。
- (3) スガ摩耗試験において、自溶性合金と比べ、低硬度材であるインコネル625の方が優れた耐摩耗性を示し、この摩耗現象について言及した。

本稿では、材料の熱疲労特性、熱衝撃特性および摩耗特性について、独立した試験方法で評価したが、実際の使用環境では、それぞれの現象が複雑に関係している。当社では、実使用についての耐用寿命を精度よく予測するために、さらなる実環境の情報収集、評価試験法や条件の最適化および系統的な試験結果の整備を、引続き推進していく予定である。

5. 参考文献

- 1) 尾崎、古田：フジコー技報 No.12 (2004) 37
- 2) 篠原：フジコー技報 No.12 (2004) 53
- 3) 篠原：フジコー技報 No.14 (2006) 46
- 4) 平修二：熱応力と熱疲労 (1974) 149 日刊工業新聞社
- 5) 井川博、五代友和：耐熱鋼・耐熱材料の溶接 (1978) 151
- 6) 日本金属学会：金属データブック (1974) 110
- 7) S. S. Manson：MACHINE DESIGN 12 (1958) 114-120