

表1 供試材の化学成分 (mass%)

Table 1 Chemical compositions of steels used. (mass%)

No.	C	Si	Mn	P	S	sol.Al	Cu	Ni	Cr	Mo
1	0.028 ~ 0.046	0.055 ~ 0.58			0.010		0.15			
2					~		0.27			
3					0.014		0.48			
4					0.002					
5					0.004					
6					0.021					
7					0.59					
8		~	0.86	0.009	~	0.018	0.14	0.05		
9		0.60	~			~	0.16	0.10		
10		0.30	0.92	0.015		0.035	0.27	0.05		
11		0.59					~	0.32		
12		1.00								
13									-	
14		0.28						0.19	0.01	
15		~						~	0.02	
16		0.31						0.21	0.05	
17									0.09	

くの報告がなされている^{1) - 3), 6) - 13)}。本報告では、これらの知見を参考に、低炭素-0.3%Cu鋼をベースとして耐硫酸露点腐食性、耐塩酸露点腐食性の改善に有効と思われるS, Cu, Si, MoおよびCrの影響を調べた。

2.1.2 実験工程

図1にラボ実験工程の概要を示す。真空溶解炉を用いて溶解した鋼塊は35mm厚まで熱間鍛造し、熱間圧延機に通板して板厚約4mmの熱延鋼板とした。熱間圧延では、仕上げ圧延終了後直ちに600℃に加熱したソルトバ

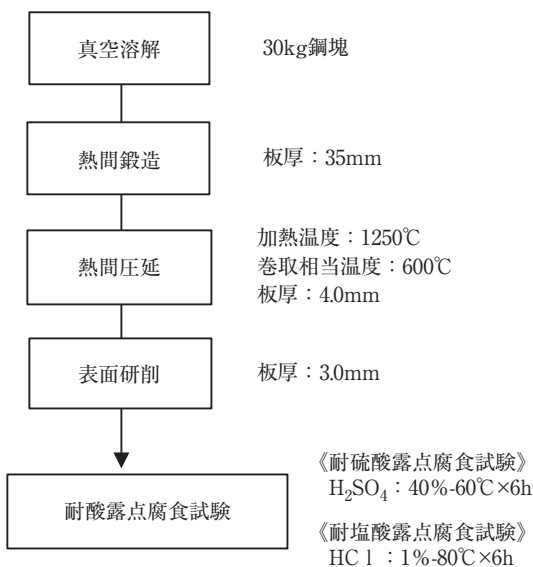


図1 ラボ実験工程の概要
Fig.1 Over view of laboratory experimental.

ス炉に投入し、2h保持して実機巻取り熱サイクルをシミュレートした。得られた熱延鋼板は表面研削してスケールを除去し、3mm厚とした。

2.1.3 耐酸露点腐食試験

耐硫酸露点腐食試験は、一般構造用圧延鋼材(以下SS400と記す)および0.3%Cu鋼の硫酸-水系気液平衡条件下における腐食速度の予備試験結果から、腐食速度が最も大きくなった硫酸濃度40%、温度60℃の硫酸中に6h浸漬する条件で実施した。長さ30mm、幅25mmのサンプルを硫酸中に浸漬後、水洗・乾燥して浸漬前後の重量減少を測定し、表面積1m²における1hあたりの腐食減量を腐食速度として算出した。

耐塩酸露点腐食試験は、塩酸露点腐食を考慮した耐硫酸露点腐食鋼に関する過去の文献^{4), 5)}を参考に、塩酸濃度1%、試験温度80℃で6h浸漬する条件で実施した。試験片寸法および腐食速度の算出は、前述の方法と同様である。

なお、耐硫酸露点腐食試験および耐塩酸露点腐食試験における各添加元素の影響は、それぞれベースとなるサンプルの腐食速度を基準にした腐食速度比(百分率)として評価した。

2.2 実験結果

図2および図3には、0.6%Si-0.01%S-0.3%Cu添加のNo.2鋼をベースに耐硫酸露点腐食性および耐塩酸露点腐食性に及ぼすSおよびCuの影響をそれぞれ示す。耐硫酸露点腐食性はS:0.01%、Cu:0.3%付近で最も良好な値を示す。一方、いずれの元素も耐塩酸露点腐食性には影響を及ぼさない。図4には、上記試験と同様にNo.2鋼をベースとして、耐硫酸露点腐食性、耐塩酸露点腐食性に及ぼすMoの影響を示す。Moの増加は耐硫酸露点腐食性を劣化させるが、耐塩酸露点腐食性を大きく改善させることがわかる。本開発では、耐塩酸露点腐食性の改善も目的としていることから、Mo添加は必須として耐硫酸露点腐食性を

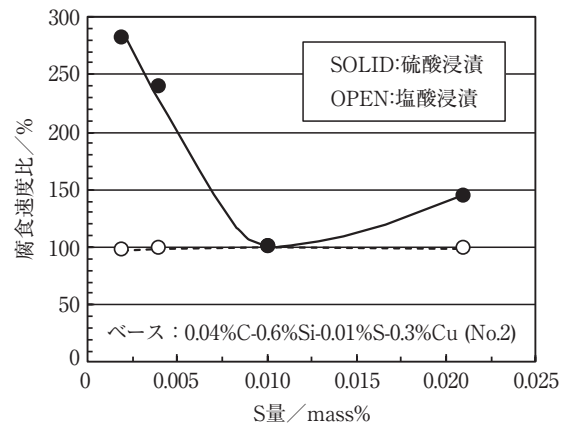


図2 耐酸露点腐食性におよぼすSの影響
Fig.2 Effects of S contents on acid dew point corrosion resistance.

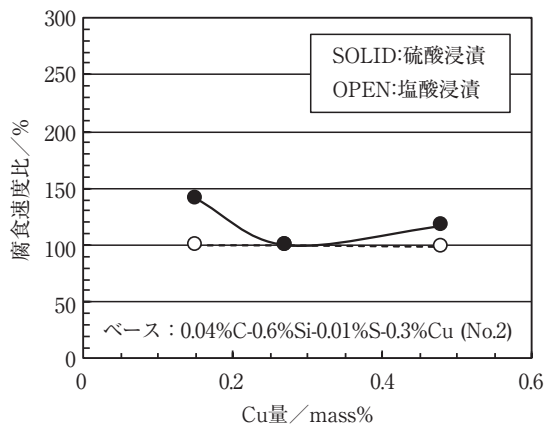


図3 耐酸露点腐食性におよぼすCuの影響
Fig. 3 Effects of Cu contents on acid dew point corrosion resistance.

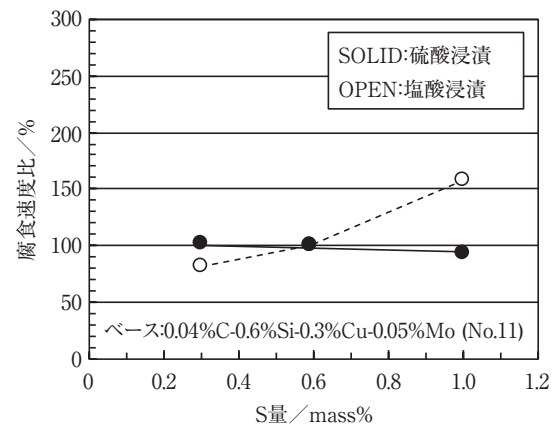


図5 耐酸露点腐食性におよぼすSiの影響
Fig. 5 Effects of Si contents on acid dew point corrosion resistance.

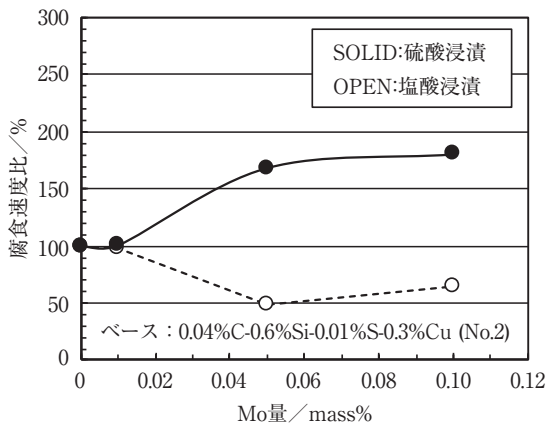


図4 耐酸露点腐食性におよぼすMoの影響
Fig. 4 Effects of Mo contents on acid dew point corrosion resistance.

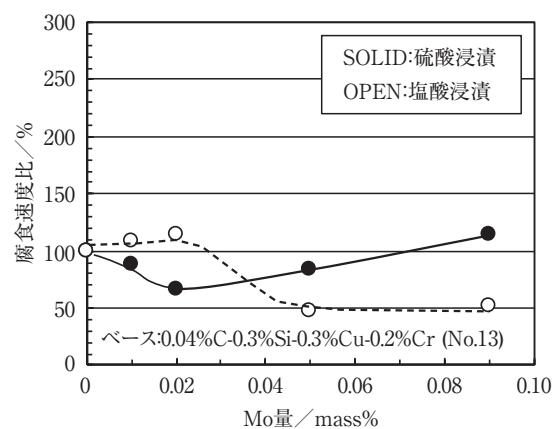


図6 耐酸露点腐食性におよぼすMoの影響
Fig. 6 Effects of Mo contents on acid dew point corrosion resistance.

改善可能な成分系を検討した。図5には、0.6%Si-0.3%Cu-0.05%MoのNo.11鋼をベースとして、耐硫酸露点腐食性、耐塩酸露点腐食性におよぼすSiの影響を示す。耐硫酸露点腐食性に及ぼすSiの影響は小さくほぼ一定の値を示す。一方、Siを0.6%から0.3%に減量すると耐塩酸露点腐食性は良好となる。従って、Si添加量は0.3%とすることとした。図6には0.3%Si-0.3%Cu-0.2%CrのNo.13鋼をベースにMoの影響を調べた結果を示す。0.2%のCrと複合してMo添加すると、微量のMo添加で耐硫酸露点腐食性は良好となるが、添加量が更に増加すると耐硫酸露点腐食性は劣化する傾向を示し、Moの添加量が0.01%から0.05%の範囲で耐硫酸露点腐食性は良好となる。一方、耐塩酸露点腐食性は、0.02%を超えるMoの添加で非常に良好となる。

以上の結果より、Sbを添加すること無く、耐硫酸露点腐食性と耐塩酸露点腐食性を同時に改善できるバランスの良い成分として、低炭素-0.3%Si-0.01%S-0.3%Cu-

0.2%Cr-Mo添加鋼(以下開発鋼と記す)を抽出した。

3. 開発鋼の耐酸露点腐食性

3.1 耐硫酸・耐塩酸露点腐食試験結果

表2に開発鋼および比較材として使用したSbを添加した既存の耐硫酸露点腐食鋼相当鋼(以下Sb添加鋼と記す)、SS400の化学成分を示す。

図7に開発鋼、Sb添加鋼およびSS400の耐硫酸露点腐食試験結果および耐塩酸露点腐食試験結果を示す。なお、それぞれの試験は前章と同様の方法で行った。

開発鋼の耐硫酸露点腐食性はSb添加鋼と比較して若干劣るもののSS400と比較して非常に優れる。また、耐塩酸露点腐食性はSb添加鋼と同等の特性を示すことがわかった。

表2 開発鋼および比較鋼の化学成分 (mass%)

Table 2 Chemical compositions of the developed steel and comparative steels.

種類	C	Si	Mn	P	S	sol.Al	Cu	Ni	Cr	その他
開発鋼	0.04	0.30	0.92	0.011	0.012	0.021	0.32	0.15	0.19	Mo
Sb添加鋼	0.04	0.29	0.89	0.013	0.010	0.026	0.28	0.16	-	Sb, Mo
SS400	0.12	<0.01	0.47	0.020	0.008	0.026	-	-	-	-

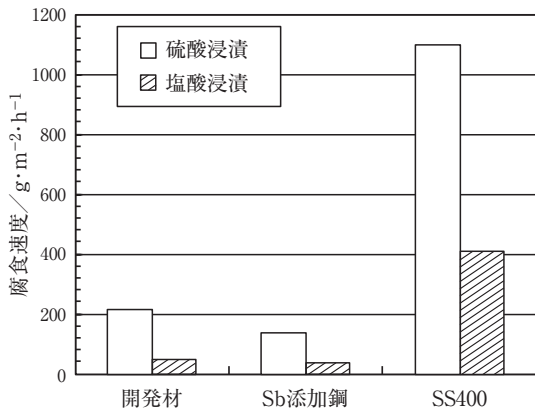


図7 開発鋼および比較鋼の耐酸露点腐食試験結果
Fig. 7 Acid dew point corrosion resistance of steels used.

3.2 開発鋼の耐酸露点腐食性改善メカニズム

開発鋼に関して、硫酸および塩酸浸漬試験で生成する腐食生成物の定性分析および電気化学測定を行い、耐酸露点腐食性改善メカニズムを推定した。なお、比較材としてSb添加鋼およびSS400を用いた。

3.2.1 実験方法

前述のラボ実験と同様の条件で硫酸および塩酸浸漬試験を行い、試験後の試験片を水洗・乾燥後、(株)島津製作所製EPMA-1620を用いた試験片表層断面の定性分析、(株)リガク製GDS(グロー放電発光分析装置)-GDA750を

用いた試験片表面の深さ方向定性分析、および(株)島津製作所製X線回折装置RINT2500を用いた腐食生成物の同定を行った。また、表3に示す条件で硫酸中、塩酸中の分極曲線を測定した。

表3 分極曲線の測定条件

Table 3 Measurement conditions of the polarization curves.

標準電極	飽和甘こう電極 (SCE)
試験片表面調整	#600仕上げ (湿式研磨)
試験液	①40%硫酸, 60°C, 500ml, ②1%塩酸, 80°C, 500ml
掃引速度	20mV·min ⁻¹ (浸漬して10分保持した後、掃引開始)

3.2.2 実験結果および考察

(1) 腐食生成物の分析結果

図8には酸浸漬後の表面および断面のSEM像を示す。硫酸浸漬後の開発鋼とSb添加鋼の表面には腐食生成物が観察され、SS400にはほとんど認められない。塩酸浸漬後ではいずれの試験片にも腐食生成物はほとんど観察されない。図9には硫酸浸漬後の表層断面のEPMA

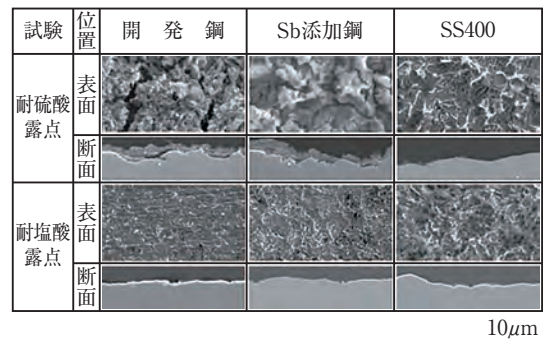


図8 酸浸漬後の表面および断面のSEM像
Fig. 8 SEM images of the surfaces and the cross sections of each steels after dipping in acids.

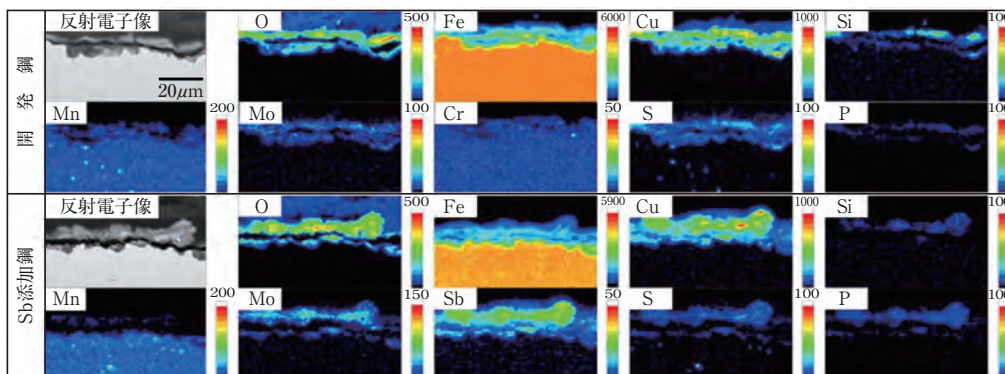


図9 硫酸浸漬後の表層断面のEPMAによる定性分析結果
Fig. 9 Results of EPMA analysis of the cross sections of each steels after dipping in sulfuric acid.

による定性分析結果を示す。開発鋼の腐食生成物にはO, Cu, Si, Mo, S, Pの濃化が認められ, Sb添加鋼では前記成分に加えてSbの濃化が認められた。図10に示す試験片表面のGDS分析結果においても, 硫酸浸漬後の試験片表面にはO, Cu, S, Mo, Siの濃化が認められ, 最表層側にOのピークがあり, Oよりやや内層側にCu, S, Mo, Siの濃化が認められることから, 表層に酸化物, その下層に硫化物が生成しているものと推察する。また, 塩酸浸漬後の開発鋼, Sb添加鋼のいずれの試験片においても, SEM観察では明確な腐食生成物は観察されなかったが, GDSではO, Cu, S, Moの濃化が認められた。なおSbについては使用したGDSでは分析不能であった。図11には硫酸浸漬後の腐食生成物のX線回折結果を示す。開発鋼およびSb添加鋼のいずれにも腐食生成物としてCu₂Oが存在していることが確認された。EPMAやGDSで認められたSはCuを主体とする硫化物として存在すると推察する¹⁰⁾が, 存在量が少ない, または非晶質であったためX線回折で検出されなかったものと考えられる。

(2) 分極曲線の比較

図12と図13にはそれぞれ硫酸中および塩酸中でのカソード・アノード分極曲線を示す。硫酸中では, SS400と比較して開発鋼とSb添加鋼はカソード反応およびアノード反応が抑制されており, とくにカソード反応の抑制効果が大きいことがわかる。寺前らは, Cu単独ではアノード反応を抑制するのみであるが, Cuと複合してSbを添加するとCu₂Sbを含む密着性の良い腐食生成物を生成してカソード反応を抑制するとともにアノード反応も抑制することを報告しており^{12, 13)}。今回のSb添加鋼の結果と良く一致している。一方, 開発鋼はSb無添加であるが, Sb添加鋼と同等の分極曲線を示している。長野

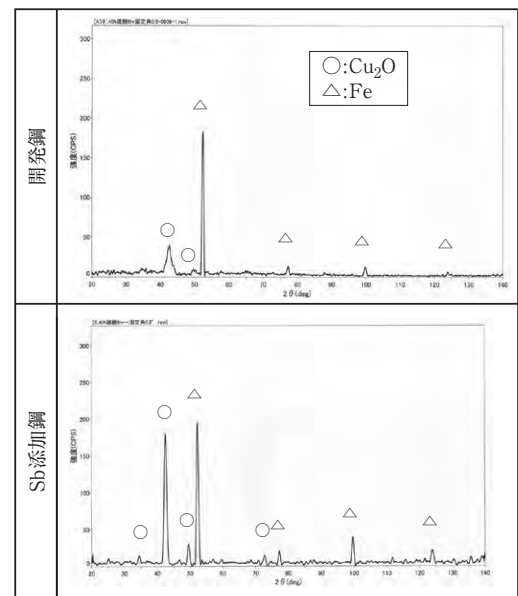


図11 硫酸浸漬後の腐食生成物のX線回折結果

Fig.11 Results of X-ray analysis of corrosion products of the developed steel and comparative steel after sulfuric acid dew point corrosion test.

は, Cuと一定量のSが共存するとCu₂S皮膜を形成してカソード反応を抑制することを報告しており¹⁰⁾。開発鋼においてもEPMAやGDSの結果からCu₂Sの生成が示唆される。また, 開発鋼でもアノード反応が抑制されているが, これはCu-Cr複合添加により地鉄の溶解反応が抑制された⁷⁾ことに起因すると考えられる。一方, 塩酸中でもSS400と比較して開発鋼とSb添加鋼の分極曲線は, カソード反応およびアノード反応がともに抑制されている。表面や断面のSEM像の観察結果では確認できなかったもののGDSではCu, Mo, S等の表面への濃化が確認できており, アノード反応およびカソード反応の抑制

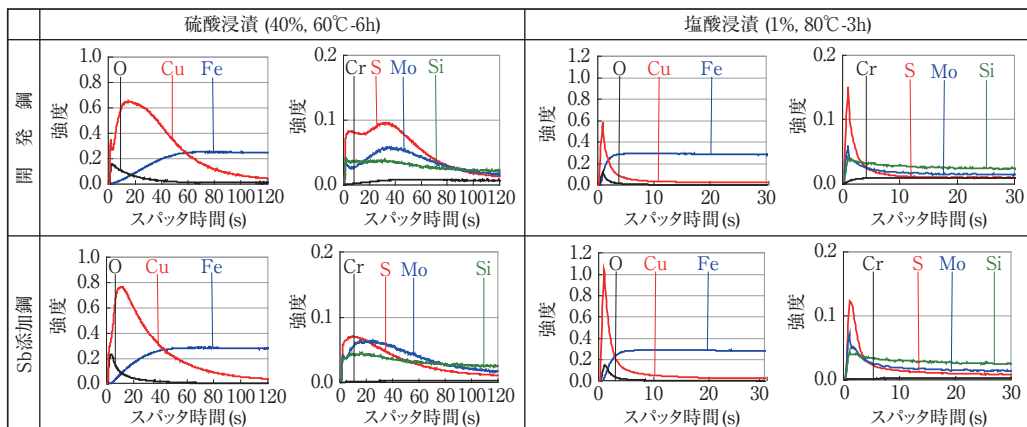


図10 耐硫酸露点腐食試験および耐塩酸露点腐食試験後のサンプル表面のGDS分析結果 (分析径:4mm, スパッタ速度:約2.5μm/min)
Fig.10 GDS analysis curves at the surfaces of the samples after sulfuric and hydrochloric acid corrosion test.

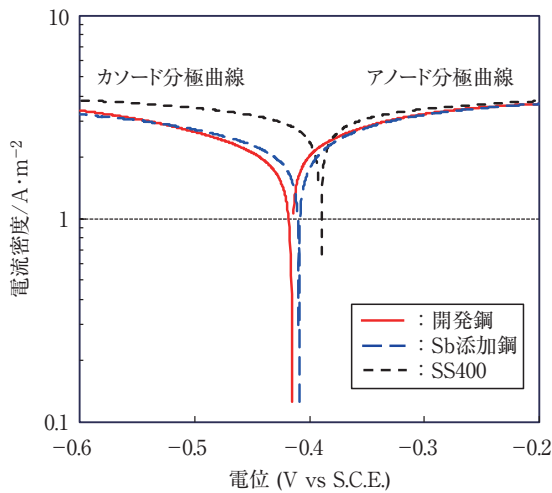


図12 硫酸中の分極曲線 (40% -60℃)
Fig.12 Polarization curves of each steels in sulfuric acid.

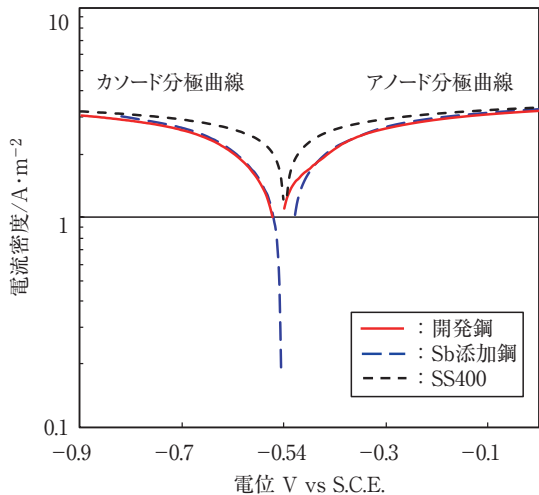


図13 塩酸中の分極曲線 (1% -80℃)
Fig.13 Polarization curves of each steels in hydrochloric acid.

は極表層部に生成した腐食生成物によるものと推察される。また、Cu, SbおよびCr, Mo等の添加が地鉄の溶解を抑制した可能性も考えられる⁴⁾が、今回の調査結果では必ずしも明確ではない。

4. 石炭火力発電所の排ガス処理設備での実暴露試験

4.1 実暴露試験の概要

供試材は開発鋼，比較材としてSb添加鋼およびSS400を用いた。図14に実暴露試験で使用した石炭火力発電所の排ガス処理設備の概要を示す。耐硫酸露点腐食鋼は

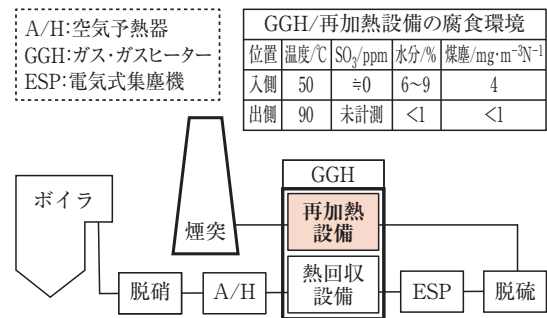


図14 石炭火力発電所の排ガス処理設備の概要
Fig.14 Overview of exhaust gas treatment equipment of coal-fired power plant.

主にガス・ガスヒーター (GGH) の熱回収設備や再加熱設備で使用されている。ここでは、排ガスを利用して直接熱交換を行うためのフィンチューブ用フィン材を想定して、GGH再加熱設備の中に開発鋼およびSb添加鋼およびSS400を試験サンプルとして取付けた。取付けサンプルは、板厚3.0mm，幅30mm，長さ50mmとし、φ12.0mmの打抜き穴を開け、ステンレス製ボルトを用いて炉内に固定した。なお、再加熱設備の雰囲気温度は約50~90℃であった。2年間暴露した後、サンプルを回収し、生成した腐食生成物は酸腐食抑制剤を添加した希塩酸で除去して腐食減量を調査した。

4.2 実暴露試験結果

実暴露試験後の表面外観を図15に示す。また、再加熱設備の入側付近および出側付近での腐食減量を図16に示す。材温が比較的高温となる出側での腐食は非常に軽微で、サンプル間の差はほとんど認められなかった。一方、材温が50℃と比較的低くなる入側では、開発鋼およびSb添加鋼の腐食減量は、SS400の1/2以下の良好な値を示し

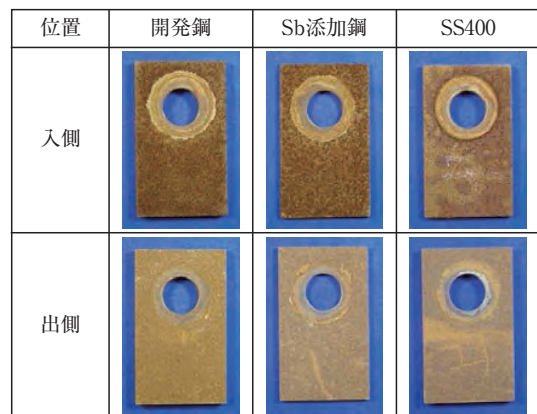


図15 実暴露試験後の試験片外観
Fig.15 Appearance of the test pieces after actual exposure test.

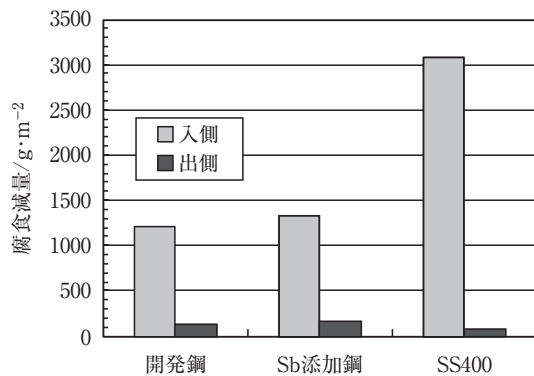


図16 再加熱設備の入側、出側における腐食減量

Fig.16 Weight loss of each steels at the entrance side and the exit side of reheating section.

た。開発鋼とSb添加鋼を比較すると、同程度の腐食減量であったが、開発鋼の方が僅かに良好な値を示した。

以上のように、一例ではあるが実機石炭火力発電所排ガス処理設備における実暴露試験の結果、開発鋼はSb添加鋼と同等以上の耐食性を示すことが確認できた。

5. 実機試作

5.1 熱延鋼板

開発鋼を実機にて試作した。表4に示す化学成分を有する連続铸造スラブを1250℃まで再加熱後、熱間圧延を施し、板厚1.6mmの熱延鋼帯を得た。

表5には実機試作材の引張特性を、図17には金属組織をそれぞれ示す。金属組織はフェライト+パーライトであり、引張性質はJISG3101一般構造用圧延鋼材SS400の規格を満足する。

5.2 スパイラル加工

フィンチューブは、スリット材をスパイラル加工しな

表4 実機試作した開発材の化学成分 (mass%)

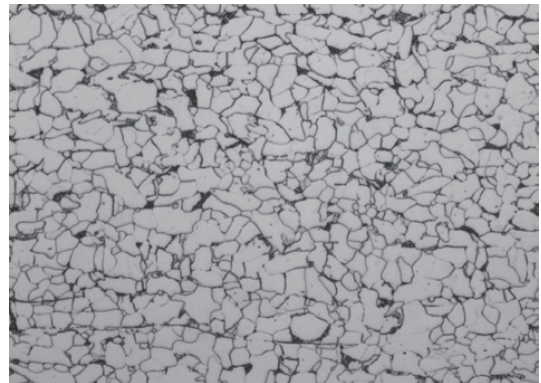
Table 4 Chemical components of the developed material. (mass%)

C	Si	Mn	P	S	sol-Al	Cu	Ni	Cr	その他
0.06	0.28	0.88	0.009	0.014	0.027	0.30	0.16	0.19	Mo

表5 実機試作材の引張特性 (JIS5号試験片, 圧延方向, 板厚:1.6mm)

Table 5 Tensile properties of developed steel.

	YS/N・mm ⁻²	TS/N・mm ⁻²	El/%
実機試作材	267	421	36
SS400の規格	≥ 245	400 ~ 510	≥ 21



20μm

図17 実機試作材の金属組織

Fig.17 Micro structure of the developed steel.

がらパイプに抵抗溶接して製造される。表6に試作したフィンチューブの仕様を示す。チューブには、ボイラ・熱交換器用炭素鋼鋼管のSTB340 (JISG3461)を使用し、フィンの型式はソリッドフィンである。

表6 フィンチューブの仕様

Table 6 Specification of the trial product of fin tube.

チューブ	STB340 (φ38.1×2.6tmm)
フィン	試作材 (1.6t×17hmm)
フィン型式	ソリッドフィン
フィン山数	3山/in

図18に試作したフィンチューブの外観を示す。フィンの加工性、溶着状況など製造上の問題はとくに認められない。

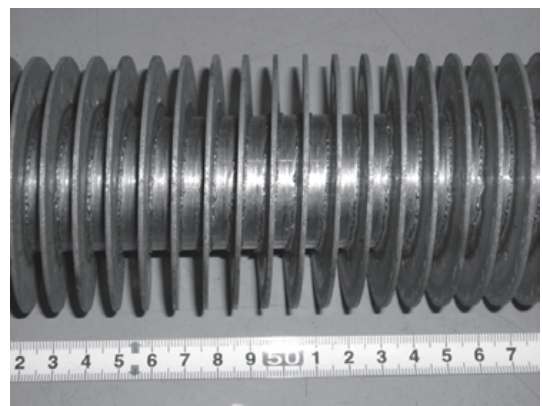


図18 試作したフィンチューブの外観

Fig.18 Appearance of the trial product of fin tube.

以上の結果、製鉄所のスラブ加熱炉用排ガス処理設備のフィン材として開発鋼の採用が決定した。本開発鋼は耐硫酸露点腐食性に加えて耐塩酸露点腐食性にも優れており、これらの特徴を生かした様々な用途への適用が考えられる。

6. 結 言

低炭素-Cu添加鋼をベースにSbを添加することなく、耐硫酸露点腐食性および耐塩酸露点腐食性のいずれにも優れる新しい耐酸露点腐食鋼の開発を試み、以下の結果を得た。

- (1) ラボ検討の結果、開発鋼として低炭素-0.3%Si-0.01% S-0.3%Cu-0.2%Cr-Mo添加鋼を抽出した。
- (2) 開発鋼の耐硫酸露点腐食性はSb添加鋼と比較して若干劣るもののSS400と比較して非常に優れる。また、耐塩酸露点腐食性はSb添加鋼とほぼ同等の特性を示す。
- (3) 開発鋼は、石炭火力発電所の排ガス処理設備における実暴露試験において、SS400よりも格段に優れた耐食性を示し、Sb添加鋼と同等以上の耐食性を有することを確認した。
- (4) 開発鋼は、一般構造用圧延鋼材の規格を満足する引張特性を有しており、問題なくフィンチューブへのスパイラル加工が可能である。

参考文献

- 1) 寺前章, 門智, 乙黒靖男, 轟理市 : 富士製鐵技報, 17 (1968), p102.
- 2) M.Kowaka and H.Nagano : Sumitomo Met., 23 (1971), p273.
- 3) A.Takamura, K.Arakawa, K.Tsuboi, N.Hayashi, T.Owa, K. Takaishi and K.Fujinaga : Kobe Steel Eng. Rep., 19 (1967), No.3, p2.
- 4) 宇佐美明, 奥島基裕, 坂本俊治, 西村哲, 楠隆, 児嶋一浩 : 新日鉄技報, 380 (2004), p21.
- 5) 岡本潤一, 宇佐美明, 添野明雄, 三村裕幸, 石塚哲夫 : 新日鉄技報, 380 (2004), p86.
- 6) M.Kowaka, T.Moroishi and H.Nagano : J.Jpn.Inst.Met., 34 (1970), p23.
- 7) M.Kowaka and H.Nagano : J.Jpn.Inst.Met., 34 (1970), p32.
- 8) M.Kowaka and H.Nagano : J.Jpn.Inst.Met., 34 (1970), p1017.
- 9) A.Teramae, K.Satoshi, Y.Otoguro and R.Todoroki : J.Jpn.Inst. Met., 32 (1968), p954.
- 10) H.Nagano : J.Jpn.Inst.Met., 38 (1974), p87.
- 11) M.Kowaka : Tetsu-to-Hagane, 62 (1976), p1052.
- 12) A.Teramae, K.Satoshi and R.Todoroki : J.Jpn. Inst.Met., 32 (1968), p960.
- 13) A.Teramae, K.Satoshi and R.Todoroki : J.Jpn. Inst.Met., 32 (1968), p965.