

3189

報告番号	※ z	第 3190 号
------	--------	---------------------

主論文の要旨

題名 特殊鋳鋼の高温酸化と鋳型反応に
関する基礎的研究

氏名 谷 耕 治

主論文の要旨

報告番号	※ 第 2	号	氏名	谷 耕 治
------	---------------------	---	----	-------

耐熱合金は各種ボイラー、ガスタービン、エンジン等の熱機関や化学工業装置あるいは原子炉等、高温で優れた耐蝕性と高強度を必要とする場所に使用されている。その種類も鉄(Fe)基、ニッケル(Ni)基、コバルト(Co)基合金に大別される。製造方法も鋳造、鍛造、粉末冶金等種々異なっており、これら合金の種類と製造法の選択は使用環境と経済性によって決定される。耐熱合金の使用温度は、熱効率の向上、出力の増加、化学反応の促進等の見地から、年々増加傾向にある。

耐熱性の評価は一般に高温での耐蝕性とクリープ等の高温強度で比較される場合が多い。しかし腐蝕環境の設定や腐蝕成分の選択等の基本的条件が異なれば同一材質の金属に対しても様々な異なった結果がえられる。個々の使用環境における正確な耐熱性の評価方法はまだ確立されておらず、実操業試験に代わり得る評価方法は少ない。

セメント工業においても良質なセメントを作るためにはセメントクリンカ(以下クリンカと略称)の焼成温度を高くした後、急冷することが望ましいと言われている。しかしクリンカの焼成温度を高めると冷却板として用いられている耐熱合金の寿命が著しく低下する。この冷却板にはFe基合金よりもCo基合金の方が優れていると言われているが、Coは高価でありCo基合金に匹敵する安価なFe基合金の開発が望まれている。

耐熱性の改善には一般には希土類(RE)元素や活性元素の添加、あるいは耐蝕、耐熱金属のコーティングやセラミックスコーティング等の表面処理が成果を上げている。しかし前述のように腐蝕環境の設定により耐蝕性の評価が異なり、普遍的な評価基準はまだない。

本研究では安価で高温強度が優れているオーステナイト型耐熱鋳鋼のクリンカ冷却板としての耐熱性の迅速比較法の確立と使用温度範囲を決定することを目的としている。

また鋳物砂には一般にけい砂が用いられ、オリビン、クロマイト、並びにジルコンサンドの使用量は極めて少ない。このうちけい砂、クロマイト並びにジルコンサンドについては鋳物砂としての性質もよく知られており、けい砂に各種塗型を施したり、肌砂としてのみクロマイト或はジルコンサンドを使う等の工夫がなされ、焼着防止効果をあげている。しかしオリビンサンドの鋳物砂としての性質はあまり知られておらず、高マンガン鋼用鋳型以外に使用されているケースは少ない。しかしクロマイト並びにジルコンサンドが輸入に頼っているのに対してオリビンサンドは国内の埋蔵量が多く完全に自給できる。そこで耐熱鋳鋼に限らず、鋳鋼に対するオリビンサンドの鋳物砂としての性質を明らかにするためその特性を検討した。

本論文は二編からなる。

第一編ではクリンカにより加速酸化されたFe-25Cr-12Ni耐熱鋳鋼の酸化形態を微視的に検討し更に熱天秤試験と摩耗酸化条件下における耐熱性の比較法について検討した。

主論文の要旨

報告番号	※ 甲 第 号 2	氏名	谷 耕 治
<p>第二編では四国産オリビンサンドの特性、オリビンサンド及びけい砂と高マンガン鋼、低炭素鋼、高クロム鋼並びにオーステナイト型ステンレス鋼との金属-鋳型反応を検討した。</p>			
<p>緒論では本研究の目的とその位置づけを行った。</p>			
<p>第一編、第一章では、クリンカ焼成炉で使用されたオーステナイト型 Fe-25Cr-12Ni 鋳鋼の冷却板と実験室での酸化現象を検討した。その結果、実操業冷却板はクリンカによる摩耗を受けない場合には、表面から順に Fe₂O₃ 相、Cr₂O₃ 相、Fe-Ni 合金相を層状に形成し、粒界に生じた割れ目以外には内部酸化は生じないが、クリンカによる摩耗を蒙る場合には、これらの相が破壊され混在し、内部酸化が激しかった。実操業冷却板の酸化物には、周辺から S が検出され、いわゆる sulfidation モデルが適用できると推測される酸化物と、周辺からほとんど S が検出されない酸化物があった。大気中の酸化によって形成された酸化物の種類は RE 添加の有無によって変化しないが、RE 添加により酸化皮膜の密着性が改善された。クリンカ中の S は酸化皮膜中を拡散しにくいことがわかった。</p>			
<p>第一編、第二章では、熱天秤による耐熱性の迅速比較法について検討した。そして定速加熱酸化試験から得られた累積重量増加曲線を微分することにより、およその耐熱性の比較と使用可能温度範囲が推定できた。この微分結果をもとに高温加熱酸化試験を行えば、非摩耗条件下での耐熱性の比較と使用温度限界の迅速な決定ができた。クリンカが共存しない場合、RE 添加は 1100℃ 以下の温度で本耐熱鋳鋼の耐酸化性を向上させたが、1200℃ 以上の温度では逆に耐酸化性を著しく低下させた。非摩耗条件下では 0.2% の RE 添加で耐酸化性向上効果が得られた。Co 基合金の耐酸化性は、noRE と類似しているが、1100℃ 以下ではやや優れ、RE 添加材よりも耐酸化性が劣っているが、1200℃ ではこれらよりも良好であった。</p>			
<p>第一編、第三章では、クリンカによる加速酸化作用を熱天秤により検討した。その結果 Fe 基合金に対しても Co 基合金に対しても、クリンカの加速酸化作用が明らかになり、重量増加の検出温度が約 200℃ 早まり約 700℃ となった。RE 添加材はクリンカ塗布の有無にかかわらず酸化速度変化の温度に差異はなかったが、noRE と Co 基合金ではクリンカの塗布によって酸化速度変化の温度が変わり、無塗布時のデータからクリンカ塗布時の挙動を推測できなかった。1000℃ まで 5 回までの熱サイクル酸化では Fe 基合金は酸化物との密着性が悪かったが、Co 基合金は安定で熱サイクルのたびに酸化物層の厚みが増し、重量増加が少なくなった。摩耗を伴わない、クリンカと単に接触しているだけの恒温酸化では、Fe 基合金は Co 基合金よりも優れ、Fe 基合金の中でも 1.0 RE が最も優れていた。しかし、これでもなお実操業データとこれらの実験値から計算される寿命予測との差が大きいため明らかになった。</p>			
<p>したがって第一編、第四章では、前章まで摩耗を伴わない酸化を取り吸ったのに対して、クリンカによる摩耗条件下での酸化について検討した。その結果、クリンカによる摩耗条件下の高温腐蝕は酸化形態並びに消耗量が実操業条件下に近く、実操業データから得られた耐熱性の優劣と一致する結果が得られ耐熱</p>			

主 論 文 の 要 旨

報告番号	※ 第 号 Z	氏 名	谷 耕 治
<p>性の比較法として有効であることが明らかになった。特に大気中、1100℃で摩耗酸化させた場合には実操業のうち最も過酷な条件下での耐熱性を比較できた。Fe 基合金に対する RE 添加による耐熱性向上効果は常に認められた。しかし、クリンカ共存の有無、被摩耗作用の有無等条件が異なれば最適添加量が異なることが明らかとなった。クリンカによる摩耗を蒙る場合には 1.0% よりも 0.2% の添加の方が耐熱性向上効果がすぐれていた。Co 基合金は 1000℃ では Fe 基合金よりも耐熱性が低かったが、1100℃ では逆に Fe 基合金よりも耐熱性がすぐれ、温度により耐熱性の優れた材料が異なることが明らかになった。アルミナ溶射皮膜は摺動摩耗を伴う加速酸化に対して著しい耐熱性向上効果が認められた。</p>			
<p>第二編、第一章では、四国産オリビンサンドの鉱物組成、被破砕性、強熱減量、耐火度等について検討した。オリビンサンドは蛇紋化した部分が弱く優先的に破砕され、強熱減量の主因も蛇紋石であることを明らかにした。四国産オリビンサンドの耐火度は 1825℃ と高いことを明らかにした。</p>			
<p>第二編、第二章では、オリビンサンド及びけい砂と高マンガン鋳鋼との界面反応を微視的に検討した。オリビンサンド中の主成分である橄欖石は溶融高マンガン鋼とはほとんど反応せず、主として蛇紋石であった部分が反応し、界面に固体充填密度の高い半溶融層を形成して焼着を防止した。一方けい砂は溶融高マンガン鋼と容易に反応し、界面に $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ を形成することを明らかにした。</p>			
<p>第二編、第三章では、オリビンサンド及びけい砂と低炭素鋼との界面反応を検討した。その結果、オリビンサンドは高マンガン鋼だけでなく、低炭素鋼用鋳型としてもけい砂より優れ、表面に Mn コーティングを施した場合には焼着を完全に防止することを明らかにした。</p>			
<p>第二編、第 4 章では、オリビンサンド及びけい砂と高クロム鋼、オーステナイト型ステンレス鋼との界面反応を検討した。その結果、これらの鋳鋼用鋳型としてもオリビンサンドはけい砂と同等あるいはそれ以上の優れた耐焼着性を示した。高クロム鋼並びにオーステナイト型ステンレス鋼組成中、主として Cr と Mn がオリビンサンドあるいはけい砂の表面と反応しこれら砂粒の表面が溶融あるいは軟化して、界面に固体砂粒の充填密度が高い連続層を形成し、この連続層がペネトレーション等を防ぎ、冷却後は金属と容易に分離したため焼着が防止されることが明らかになった。</p>			
<p>以上のように耐熱鋼の各種の高温酸化と各種鋳鋼に対するオリビンサンド並びにけい砂の金属-鋳型反応を検討した。その結果各種の酸化条件で材料の評価方法が異なることが分かった。また摺動摩耗を伴う高温酸化に対しセラミック溶射が著しい寿命延長効果があると認められた。鋳型反応の検討結果では特種鋳鋼に対してオリビンサンドの耐焼着性が優れていることを明らかにした。</p>			