



## 粉末溶接による「複合材料」の製品事例

大矢耕二\*<sup>1</sup>, 渡邊学\*<sup>2</sup>

### Product of Composite Material by PPW (Plasma Powder Welding)

Koji Oya and Manabu Watanabe

#### Synopsis

*The weld overlay technique is an effective mean for the resistance to corrosion, wear and carburization. We have been developing PPW (Plasma Powder Welding) process for over 40 years and manufactured several composite materials using this overlay technipue.*

- (1) Boiler Super Tube BST276 and BST625 have been applied to waste- to -energy plants in Japan since 1988 without any troubles. A new generation boiler super tube BST1 has been developed with higher contents of Cr, W, Al, and Si, without Mo and Co. A high temperature (800 °C) molten salt test revealed higher corrosion resistance against oxide and chloride formations of BST1 as compared with that of BST276 or BST625. BST1 is expected to be longer life, resulting in higher efficiency for waste-to- energy plant operation.*
- (2) Abrasion is required for measuring rolls and axial roll of ring rolling mills. Our these rolls are constructed by the weld overlay of wear resistant Co based KV powder. A ring roll company has installed KV oervlay rolls. The KV overlay rolls showed superior wear resistance by VC content.*
- (3) Heat resistant cast tubes have been used for ethylene pyrolysis furnaces. Creep strength, carburization resistance and anti-coking characteristics are required for ethylene pyrolysis furnace tubes. We have developed a novel clad tube, named EST (Ethylene Super Tube), and increased the number of installation into the commercial furnaces. EST serviced for 6 years showed superior carburization resistance by high Cr content and longer tube life than that of conventional tubes.*

2012年12月5日受付

\*1 大同特殊鋼(株)鍛鋼品事業部 機能性品質 (Forging Production Div., Daido Steel Co. Ltd.)

\*2 大同特殊鋼(株)洪川工場 PPW製造室 (Shibukawa Plant, Daido Steel Co. Ltd.)

## 1. 緒言

大同特殊鋼(株) (以下、当社という) では、長年にわたって培ったプラズマ粉体肉盛溶接技術 (Plasma Powder Welding: 以下 PPW と略す)<sup>1)</sup> と自社製粉末を活用し、40年以上前よりエンジンバルブの耐高温摩耗性改善のために、独自の工夫を重ねて開発してきた。

PPW の肉盛溶接プロセスを Fig. 1 に示す。PPW 技術は、PTA (Plasma Transferred Arc Welding) と同じ機構であり、タングステン電極と被加工物である基材との間にプラズマアークを発生させ、このプラズマアークの中に粉末を投入・溶融させて肉盛溶接する技術である。

この PPW 技術を活用し、粉末溶接による「複合材料」を開発してきた。本稿では、ごみ焼却炉用ボイラーチューブ BST (Boiler Super Tube: 以下 BST と略す)<sup>2)~4)</sup>、リングロールミル用耐摩耗ロール、耐コーキング性、耐浸炭性に優れた EST (Ethylene Super Tube: 以下 EST と略す)<sup>5)~10)</sup> など実用化事例を抽出して解説する。

## 2. ごみ焼却炉用ボイラーチューブ BST

長尺管の外表面肉盛りに特化して開発した耐腐食性に優れた、ごみ焼却炉用ボイラーチューブ BST を Fig. 2 に示す。

ごみ焼却炉用ボイラーチューブの表面温度が 300 °C に達すると、ごみの焼却灰に含まれる塩素物や硫化物が溶融を開始するため、著しい腐食が生じる。従来、ごみの安定焼却を優先させるためにボイラーチューブの管内蒸気温度は 300 °C 以下に抑えられ、炭素鋼鋼管 STB340 が使われてきた。しかし、高温高効率化の技術開発が推進された結果、近年の大規模なごみ焼却炉では管内蒸気温度 300 ~ 450 °C が主流になっており、腐食対策としてチューブ表面を高 Ni, Cr の高合金とし、内部は従来の炭素鋼鋼管としたごみ焼却炉用ボイラーチューブ BST を開発し、低コスト化と実用化を果たした。

現在、ごみ焼却炉用ボイラーチューブ BST は、国内のごみ焼却炉を中心に導入されている。ここでは、従来肉盛管 BST276, BST625 および新開発肉盛管 BST1 について紹介する。

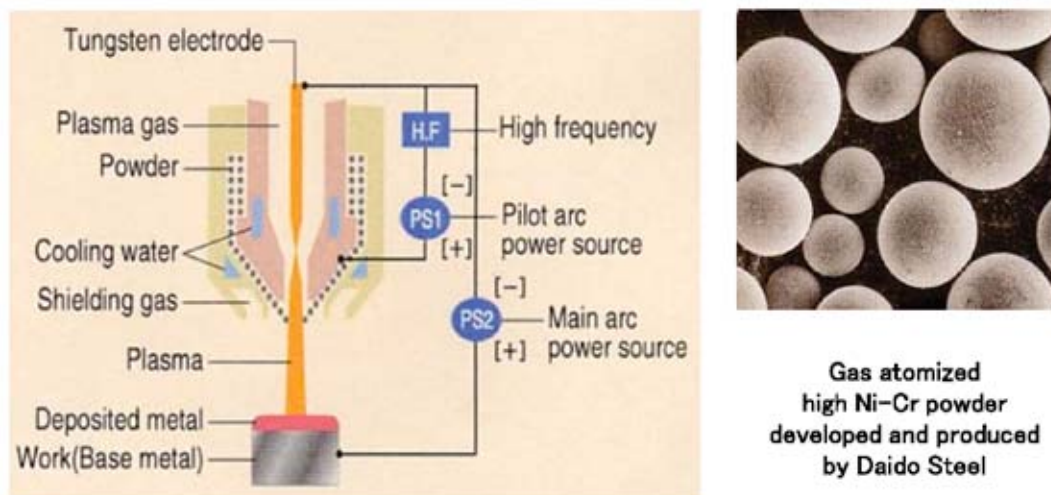


Fig. 1. PPW coating mechanism.



Fig. 2. Boiler super tube.

## 2. 1 従来肉盛管BST276, BST625

### 2. 1. 1 実炉評価試験結果

BST276 および BST625 の肉盛層の代表組成を Table 1 に示す。ごみ焼却炉実炉による 6000hr 試験後の評価試験結果を Fig. 3 に示す。主要合金成分である Ni, Cr, Mo の高い BST276 および BST625 の耐食性は優れており, Alloy625 と同等の耐食性を有している。

Table 1 Chemical compositions of BST276 and BST625.

	(wt%)						
	C	Si	Ni	Cr	Mo	Co	W
BST276	0.01	0.2	Bal.	21	13	2	3
BST625	0.01	0.8	Bal.	22	9	2	-

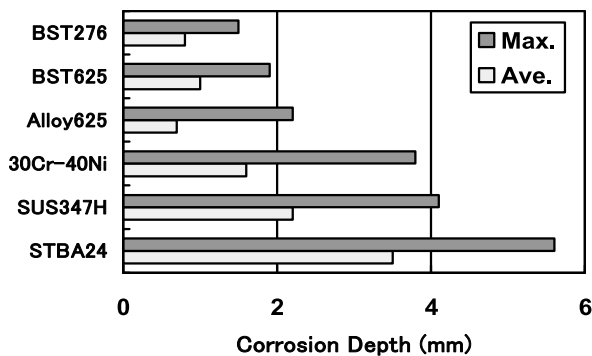


Fig. 3. Actual corrosion depth in waste energy plant.

## 2. 1. 2 仕様および導入実績

BST276 および BST625 の製造可能寸法および導入実績を Table 2 に示す。製造可能寸法として、適用されるボイラーチューブ母管の外径寸法は  $\phi$  31.8 ~ 114.3 mm, 肉盛長さは Max.12000 mm, 肉盛厚さは Min. 1.0 mm である。

従来、肉盛管の製造方法は MIG 溶接が適用されてきたが、MIG 溶接の場合、溶接棒の成分系に制約を生じるが、PPW 溶接の場合、粉体を使用するため粉末の成分に制約はほとんどなく、母材からの希釈を考慮した成分設計が可能である。また、MIG 溶接では困難な肉盛厚さ 1.0 ~ 2.0 mm の薄肉肉盛が可能であり、ボイラーチューブの熱伝導率向上および溶接材料の使用量低減が期待できる。

BST276 および BST625 は国内ごみ焼却発電 24 プラント以上に導入されており、累積生産実績 8000 本以上、最長稼働実績 10 年以上を継続中である。

Table 2 Application of BST276 and BST625.

Base tube	Size	OD: $\phi$ 31.8-114.3 mm
		Thickness: 3.5-6.0 mm
		L(Shipping length): 0.9-13 m
	Grade	STB340, STB410, SUS310J1
PPW overlay	Thickness	1.0-3.5 mm (single pass)
	Grade	BST276, BST625, BST310S
Plants	24 waste to energy plants in Japan (Tokyo, Osaka, Nagoya, Hokkaido, Tochigi, Kyoto, Kagawa, Toyama, Chiba, etc)	
Quantity	over 8000 plants are on operation now. Maximum years in operation is 10 years.(2010)	

## 2. 2 新開発肉盛管 高温用超長寿命BST1

### 2. 2. 1 材料開発

欧米では蒸気温度 500 °C の高効率発電プラントが稼働しており、過酷な高温腐食環境化により耐える高温用超長寿命のニーズがあるため、次世代型の高温用超長寿命

肉盛管 BST1 を開発した。BST1 の肉盛層の代表組成を Table 3 に示す。

Cr, Ni を主要合金組成とし, W, Si, Al の合金元素を添加し, 耐高温腐食性を向上させた。高 Cr, W を含有させることにより, 高耐食性を可能にし, Si, Al を添加することにより, Si, Al 酸化被膜を形成させ, Cl の侵入を抑制した。また, 適切な C を添加することにより, 結晶粒を微細化し, 粒界腐食を抑制した。

Table 3 Chemical composition of BST1.

(wt%)								
	C	Si	Ni	Cr	Mo	Co	W	Al
BST1	0.01	0.2	Bal.	21	-	-	add	add

## 2. 2. 2 耐食性評価結果

幅 10 mm × 長さ 20 mm × 厚さ 2mm の試験片を作製し, JIS Z 2293 塩埋没高温腐食試験を 673 ~ 1073 K でおこなった。溶融塩の組成および腐食試験条件を Table 4 に示す。

塩埋没高温腐食試験後の腐食減量を Fig. 4 に示す。800 °C における BST1 の腐食減量は, BST276 および BST625 に比べ, 極めて少ない。試験片の外観写真を Fig. 5 に示す。BST1 の試験片表面はほとんど平坦であり, 腐食損傷は認められない。一方, BST276 および BST625 の表面には著しい腐食損傷が認められる。これらの結果より BST1 の優れた耐高温腐食性が確認された。

高 Cr, W, Si, Al を添加した新開発 BST1 は, 従来肉盛管 BST276 および BST625 より, さらに高い温度で優れた耐熱性を示した。今後, 高効率ごみ焼却炉など, 過酷な高温腐食環境下への導入が期待される。

Table 4. Corrosion test condition in molten salts.

		mol%	wt%
A	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	16.8
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	20.6
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	12.6
B	PbCl <sub>2</sub>	3	28.15
	FeCl <sub>2</sub>	3	12.85
	NaCl	2	3.95
	KCl	2	5.05

### a) Salts

°C	400	600	800
F	752	1112	1472
Time (hr)	100		

### b) Dipping temperature and time

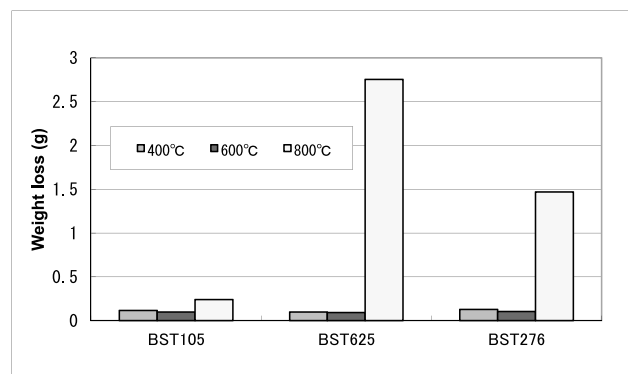


Fig. 4. Weight loss after test.

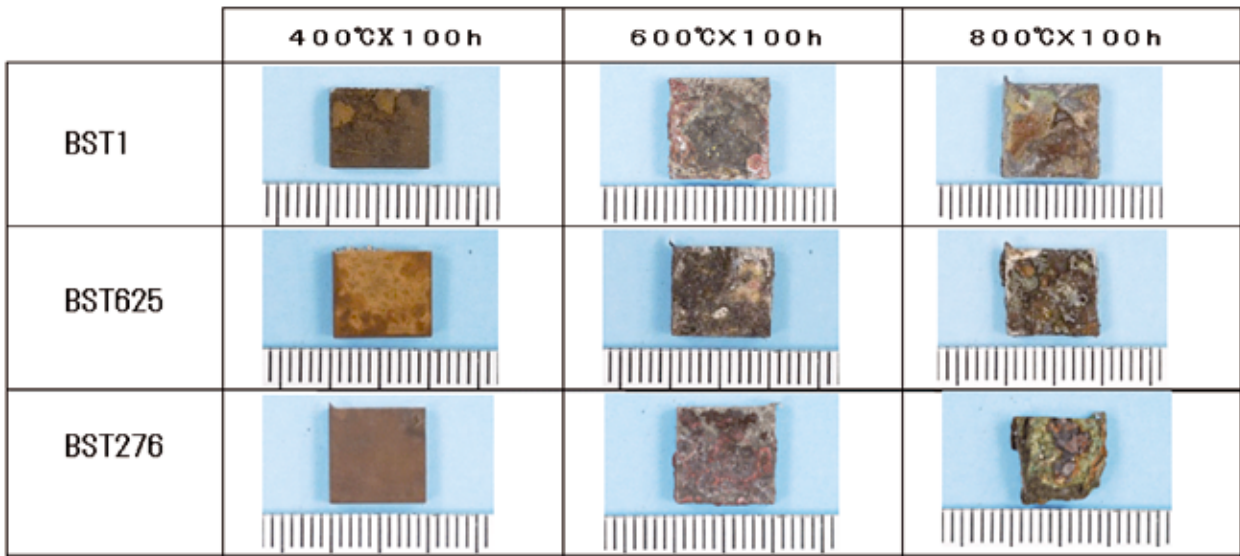


Fig. 5. Appearance after test.

### 3. 耐摩耗肉盛部材

近年、規制緩和により、石油化学プラント関連施設のメンテナンス期間の延長化が進んでいる。本プラントは局部的に高温・高圧かつ高耐食・高耐摩耗環境下で使用されるため、これらに使用される部材の長寿命化が重要な技術課題として提起されている。

一般的な耐食・耐摩耗肉盛材料として、Co-Cr-W系あるいはCo-Cr-Mo系のステライト合金粉末がある。これらの合金は、C、W、Cr等の共晶炭化物を形成することで耐摩耗性を付与しているが、高温における高耐食・高耐摩耗環境では、要求される長寿命を満足できていない。過去にプラズマ粉体肉盛の利点を活かし、炭化物等を複合添加することにより、耐摩耗性を改善する試みも行われてきたが<sup>11)</sup>、当社では、韌性の高いCo基合金中に炭化物生成元素であるV、Cを固溶させた耐摩耗用KV粉末を開発した<sup>12)</sup>。KV粉末の肉盛り層のマイクロ組織をFig. 6に示す。肉盛り時に微細な球状炭化物VCを析出させることにより耐摩耗性を向上させており、石油化学プラント部品に適用した結果、従来のステライト肉盛りに対し、ほぼ2倍の寿命を達成している。

リングロールミル設備をFig. 7に示す。寸法測定用ロールおよびアキシャルロールは、高温における耐摩耗性が要求されており、KV粉末を用いて3次元形状の肉盛りした耐摩耗ロールを開発した。

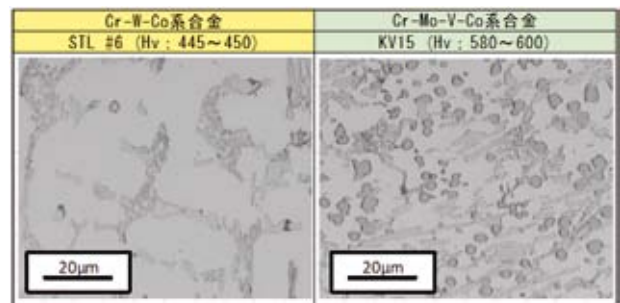


Fig. 6. Micro structures of welding layers STL #6 and KV15.

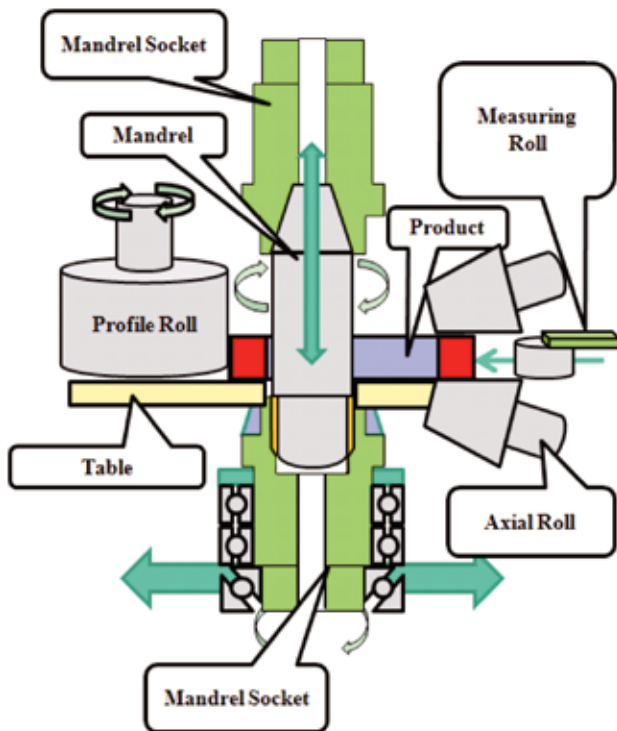


Fig. 7. Ring roll mill.

### 3. 1 寸法測定用ロール

現在、寸法測定用ロールには熱間ダイス鋼 SKD61 が採用されており、現行の寿命は1ヶ月、その摩耗限界は1.7 mm となっている。

今回、母材 SS400 の外周面に KV 粉末を肉盛りし、耐摩耗寸法測定用ロールを製作し、実機に適用した。KV 粉末を肉盛りした寸法測定用ロールの使用結果を Fig. 8 示す。従来の SKD61 の寸法測定用ロールが1ヶ月で摩耗限界 1.7 mm に達するのに対し、KV 粉末を肉盛りした寸法測定用ロールは、7ヶ月使用時点で最大摩耗量 0.3 mm となっている。現行対比で 40 倍の寿命を持つと推定される。また、母材に低廉材の SS400 を採用しており、肉盛りロール製作のトータルコストの抑制を図ることができた。

今後、本耐摩耗寸法測定用ロールを採用することにより、ロールの大幅な寿命延長ができ、ロール費用の抑制、ロール取り替え工数削減およびリングロール製品の寸法精度向上が期待できる。



a) Conventional measuring roll after 1 month



b) KV overlaid measuring roll after 6 months

Fig. 8. Measuring roll.



### 3. 2 アキシャルロール

現在、アキシャルロールにはクロムモリブデン鋼 SCM440 等が採用されており、寿命は1週間、その限界摩耗は 2.0 mm となっている。

今回、母材 SCM440 の外周テーパ部に KV 粉末肉盛りし、耐摩耗アキシャルロールを製作し、実機に適用した。KV 粉末を肉盛りしたアキシャルロールの使用結果を Fig. 9 に示す。従来の SCM440 のアキシャルロールが1週間で限界摩耗 2.0 mm に達するのに対し、KV 粉末肉盛りしたアキシャルロールは、4週間で限界摩耗に達した。現行対比4倍の寿命延長が期待できる。

今後、本耐摩耗アキシャルロールを採用することにより、ロールの寿命延長ができ、ロール費用の抑制、ロール取り替え工数削減が期待できる。



a) STL#6 overlaid axial roll after 1 week



b) KV overlaid axial roll after two weeks

Fig. 9. Axial roll.

## 4. エチレン精製炉用 PPWクラッド鋼管 EST

エチレン精製炉では、加熱された炉内にラジアントチューブを通し、ナフサ、エタンを原料として投入し、分解反応を行わせている。この分解工程では固形炭素（コーク）が発生、管内面に堆積し、管の熱伝達率を低下させ、炉の連続運転を妨げ、エチレン歩留りを低下させている。また、高温ではコークに起因して、分解炉管への浸炭が急速に進行し、管の残寿命を著しく低下させている。このコークの発生を抑制し、炉の連続操業時間の延長を図ること、精製炉管への浸炭抑制により精製炉管の長寿命化を図ることが長年の課題である<sup>13)~15)</sup>。

そこで、長尺鋼管の内面肉盛り複合材料の耐コーキング性、耐浸炭性に優れた EST を開発・実用化した。

### 4. 1 ESTの耐浸炭性

一般に耐熱遠心鑄造管においては、浸炭は管内面表面側から管外面表面側に向かって徐々に進行し、母管の脆化およびクリープ強度低下につながり、管の残寿命は短くなる。一方、EST においては、浸炭は管内面表面側の PPW 層内に進行するが、C の上昇は PPW 層内に止まり、母管側への浸炭の進行は認められず、見掛け上、PPW 層内で浸炭が停止するという浸炭阻止現象が報告されている<sup>5)~10)</sup>。

6年間使用した EST の断面における各元素の濃度分布を Fig. 10 に示す。6年間使用したの PPW 層内に C の上昇は確認されるが、母管側への浸炭の進行は認められない。6年間にわたり PPW 層の耐浸炭効果が確認された、EST 導入により炉管寿命の大幅な延長が期待できる。

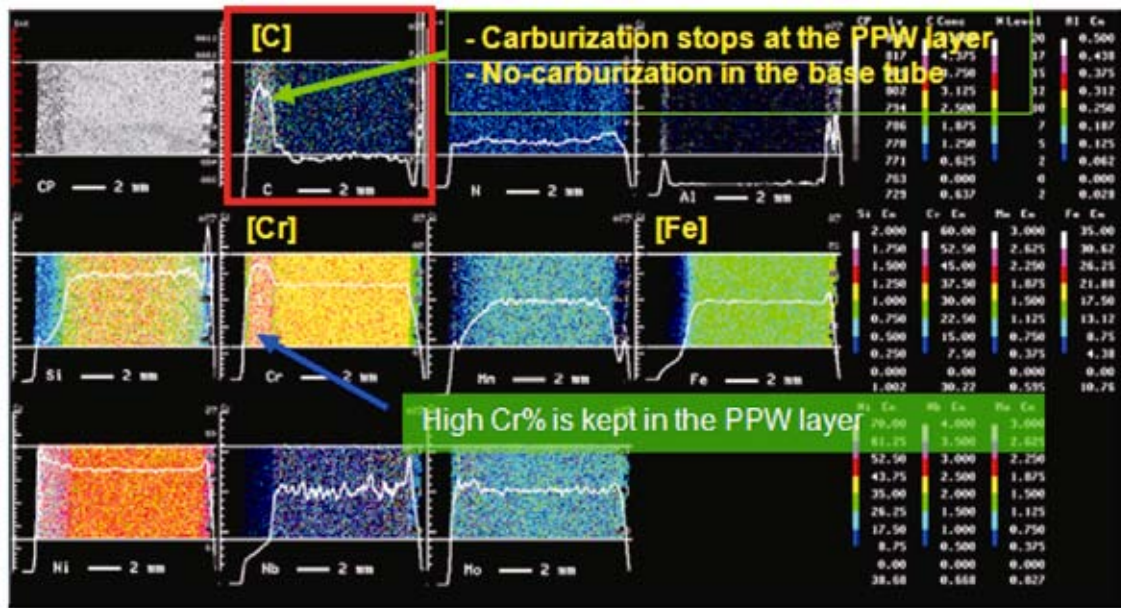


Fig. 10. Carburation in EST after 6 years.

## 5. おわりに

以上、PPW 技術を活用し、長尺鋼管の外表面肉盛り、3次元形状肉盛りおよび長尺鋼管の内面肉盛り「複合材料」について、特徴的な製品事例を述べてきた。いずれの製品も要求特性に対応するべく、粉末合金設計からPPWプロセスまで改善を重ねた結果、開発・実用化された。今後もPPW技術の強みを活かした付加価値製品の実用化を図ってゆく。

(文 献)

- 1) 加藤哲男: 鉄と鋼, 75(1989), 42.
- 2) 竹内宥公: 電気製鋼, 67(1996), 213.
- 3) 向井浩二, 遠山一廣, 白木敏之: Hitz技報, 69(2010), 26.
- 4) 大矢耕二: 配管技術, 9(2010), 69.
- 5) 大矢耕二: 配管技術, 9(2004), 13.
- 6) 大矢耕二, 前田利秀: 電気製鋼, 78(2007), 179.
- 7) T.Maede, F.X.Terwijn, AICHe2005, Technical Paper.
- 8) Y.Yoshida, K.Ohya, F.X.Terwijn, T.Maeda, AICHe2007, Technical Paper.
- 9) T.Maede, F.X.Terwijn, NACE/CORROSION 2007, Technical Paper
- 10) 依田朋文, 大矢耕二他: 電気製鋼, 80(2009), 119
- 11) 富田: 高温学会誌, 第20巻, 第5号
- 12) 加藤喜久, 屋代利明: 電気製鋼, 72(2001), 195
- 13) 近藤洋: CIT Symposium 2000, Technical Paper.
- 14) 山内久雄: 配管技術, 1(1998), 1.
- 15) 森田五生: 配管技術, 1(1998), 12.