

廃棄物焼却炉における耐熱鋳鋼 SCH13の高温腐食挙動

高橋 英徳, 宮腰 康樹, 鴨田 秀一, 成田 敏夫*

High Temperature Corrosion Behavior of a Heat Resistant Steel SCH13 in Waste Incinerator Environments.

Hidenori TAKAHASHI, Yasuki MIYAKOSHI, Shuichi KAMOTA, Toshio NARITA*

抄 録

耐熱鋳鋼 SCH13の廃棄物焼却炉中の温度サイクル環境(最高温度1423K, 1150K で約17ks 経過後, 約80ks で室温)における高温腐食挙動を検討した。試料には Cr_2O_3 , Fe_3O_4 , NiMn_2O_4 , FeCr_2O_4 を主とする外層スケールと合金内部に網目状の粒界腐食が認められた。合金表面側の網目状腐食組織は, 素地の結晶粒界に析出した Cr-Fe 炭化物と σ 相が選択的に酸化されることにより形成していた。硫化試験では, 鋳造のまま(鋳放し材)では粒界腐食はほとんど認められないのに対して, 焼却炉内の熱履歴を模擬した熱処理を施した試料には顕著な粒界腐食が認められた。さらに酸化試験の結果, 粒界選択型の酸化は鋳放し材ではなく, 熱サイクル酸化試験で観察された。以上のことから, 熱サイクルにより Cr-Fe 炭化物の成長が促進され, これが選択的に硫化し, さらに酸化されることにより粒界腐食が進行すると考えられる。

キーワード: 耐熱鋳鋼, SCH13, 高温腐食, ゴミ焼却炉

1. はじめに

近年, 焼却炉の燃焼温度は産業廃棄物中の塩化ビニル, プラスチック製品などの焼却により上昇し, 焼却炉内で使用される耐熱材料の寿命を短くすることが予想されている¹⁾²⁾。特に, 高温燃焼はダイオキシン等の発生を有効に抑制できる³⁾ことから, 燃焼温度はますます上昇する傾向にある。耐熱鋳鋼 SCH13⁴⁾ は, 塵芥および産業廃棄物の燃焼ボイラーの火格子材として使用されている。これまでの SCH13 鋼の高温腐食については, 大神田らによって 973~1273K の温度域における腐食挙動⁵⁾と Na_2SO_4 -NaCl 合成灰による高温腐食⁶⁾, さらに 873~1073K における Al, Ce の添加による耐食性の向上⁷⁾, などが検討されている。一方, 基⁸⁾⁹⁾は, 塵芥焼却炉内で 773K までの温度域における火格子材(SCH2 および SCH13)の腐食について, また, 773~923K におけるストーカ炉の酸化, あるいは硫化による損傷事例を報告している。しかし, 従来の研究はいずれも 1273K 以下の温度域における腐食挙動を取り扱ったものであるため, より高温での腐

食挙動の解明が望まれている。

本研究は, 1273K 以上の温度における SCH13 鋼の腐食挙動を調べるために, 実際に稼働している廃棄物焼却炉に試験片を設置し, 燃焼ガス雰囲気中における腐食挙動について検討した。得られた結果の腐食機構を解明するとともに, 従来の 1273K 以下における腐食挙動と比較検討した。

2. 実験方法

供試材として市販の SCH13 鋼を使用した。その公称組成 (mass%) は, Cr:24.3, Ni:11.5, Mn:1.47, Si:1.47, C:0.33, P:0.03, S:0.01 である。試験片は, 鋳造材から直径 13mm, 高さ 15mm の円柱状に切削加工したもので, 試料端面を耐水研磨紙で 1500 番まで研磨し, さらにダイヤモンドペーストを用いて鏡面研磨を施した。これらをアセトンで脱脂後, 予め穴をあけた耐火レンガに約 5 mm 埋め込んで固定した。

図 1 に腐食実験に使用した廃棄物焼却炉の模式図を示す。この焼却炉では主として古タイヤを燃料として廃ビニールやプラスチック製品を焼却しており, 1 次燃焼室で発生した燃焼ガスを 2 次燃焼室でさらに高温で燃焼させる方式を採用し

*北海道大学

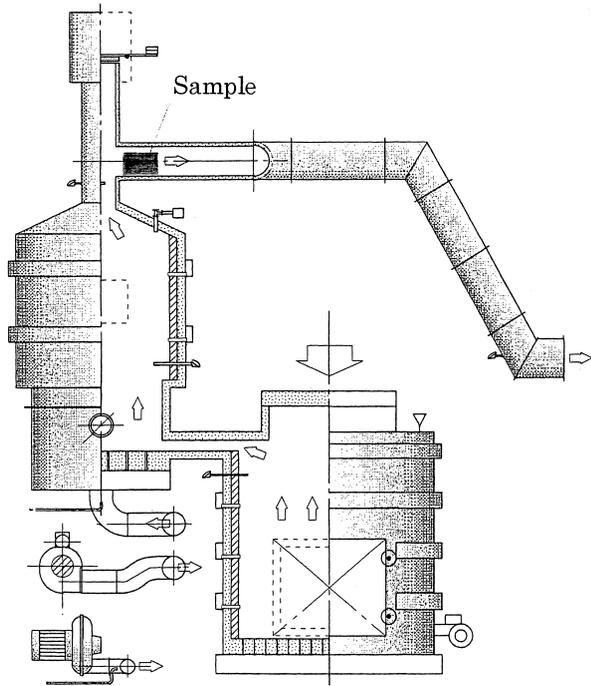


図1 廃棄物焼却炉の模式図

表1 燃焼ガス成分

	Composition (ppm)
SOx	44.9
NOx	147.7
CO	48.6
HCl	37.4
CO ₂ (%)	10.9
H ₂ O(%)	6.1
O ₂ (%)	6.6
N ₂ (%)	75.9

ている。表1に燃焼ガスに含まれているガス成分と濃度の分析例を示す。これより廃ガス中には硫酸化物が45ppm、化水素が37ppm含まれていることがわかる。試料は、塩焼室出口近傍の図1に示した位置に設置した。この焼2次燃は1日単位の焼却処理を行っており、試料設置部の温却炉で2に示すように変化する。これより、試料近傍の温度度は図火後約6.2ksで最高温度1423Kに達し、その後、1着17ks経過した後に徐々に低下している。150Kで約た。以上のことから、熱サ

イクルによりCr-Fe炭化物の成されることにより粒界腐食が進行すると考えら
部での相生成に大きく影響
焼却炉に所定の時間設置した試料(以下、実機試料と称する)は、試料表面の腐食生成物の脱落を防ぐために、まず含浸性の高い熱硬化性樹脂で固定してから樹脂に埋めこみ、切

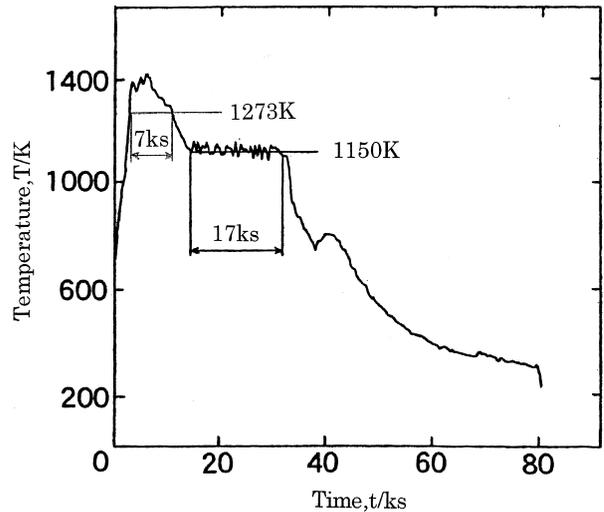


図2 試料設置部近傍の1日における温度変化

断後、ダイヤモンドペーストを用いて鏡面研磨を行った。走査型電子顕微鏡(SEM)と微小部X線分析装置(EPMA)を用いて断面観察と元素分析を行い、一部の試料はX線回折(XRD)を用いて腐食生成物を同定した。

3. 実験結果

3.1 腐食形態

図3に20日間腐食した実機試料の断面組織形態を示す。表面には厚さ約75μmの外層スケール(I)が生成しており、合

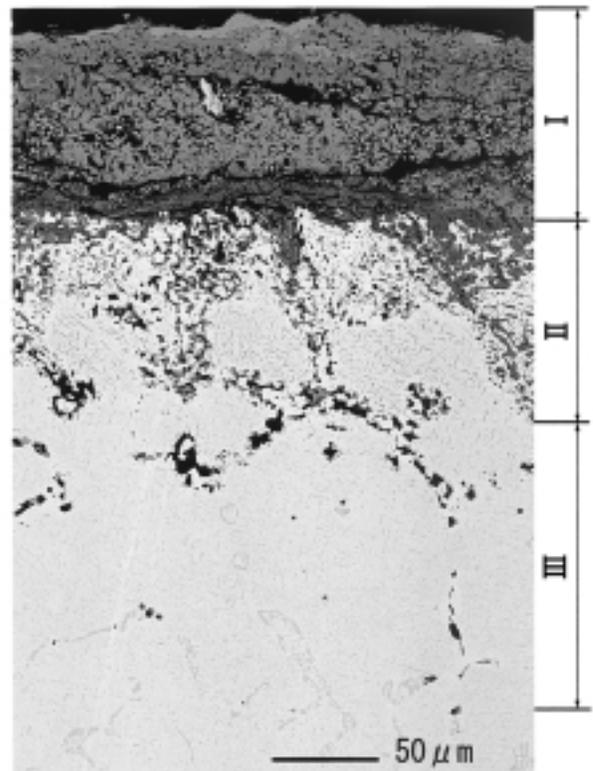


図3 断面における腐食形態

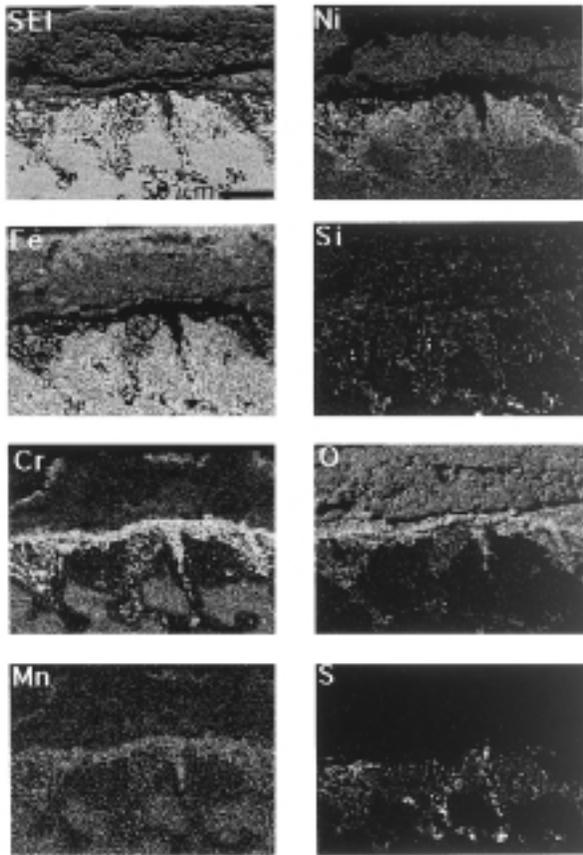


図4 合金表面部近傍の元素分布

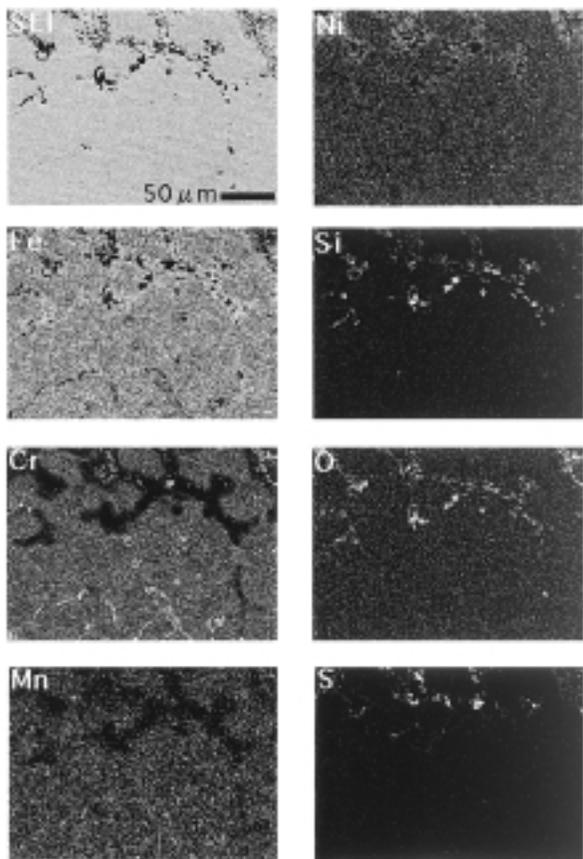


図5 腐食先端部近傍の元素分布

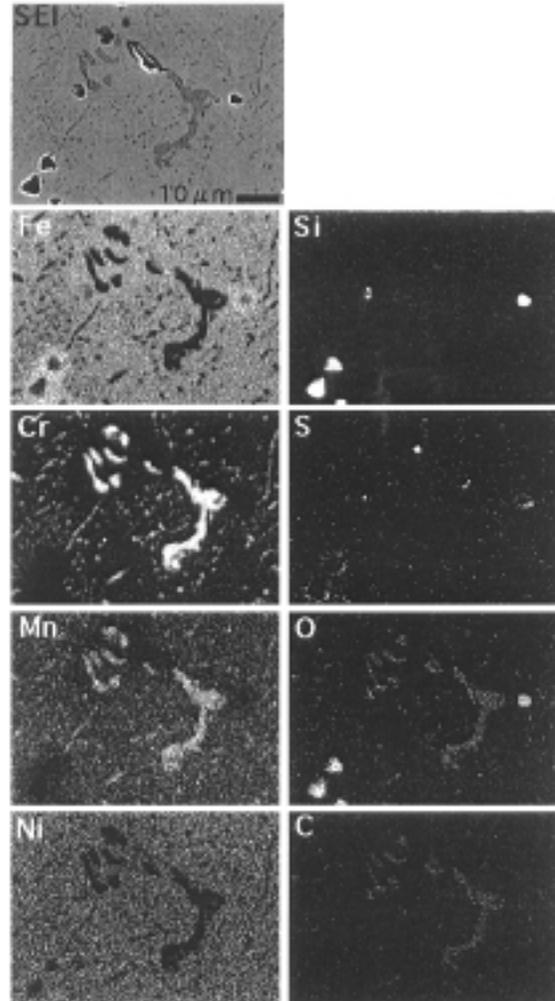


図6 腐食先端部近傍の元素分布

金側には細かい内部酸化物を含む内部腐食層(Ⅱ)と、さらに合金内部には結晶粒界に沿って発達した内部腐食層(Ⅲ)が形成されている。これら内部腐食層(Ⅱ)と(Ⅲ)の各元素の分布を図4と5にそれぞれ示す。これらより、合金表面側にはCrとMnの酸化物が、内部にはSiの酸化物とCrの硫化物が形成されている。さらに、腐食部分近傍ではCrとMnの欠乏層が認められ、これとは対称的にFeとNiが濃化している。また、腐食部分には多くの空隙が認められ、この空隙にはSi酸化物が認められた。

図6に内部腐食層(Ⅲ)の先端部分の拡大組織と各元素の分布を示す。これより、素地中の灰色に見える相にはCrの他にMnと少量のCとOも含まれている。このCr濃化相が選択的に硫化・酸化されることにより網目状の粒界腐食が生じたものと考えられる。

3.2 X線回折による相同定

図7に実機試料(20日間暴露)の外層スケールのX線回折結果および内部の組織(組成像)とX線回折結果を示す。これより、外層スケールには Cr_2O_3 (ASTM #381497)、 Fe_3O_4

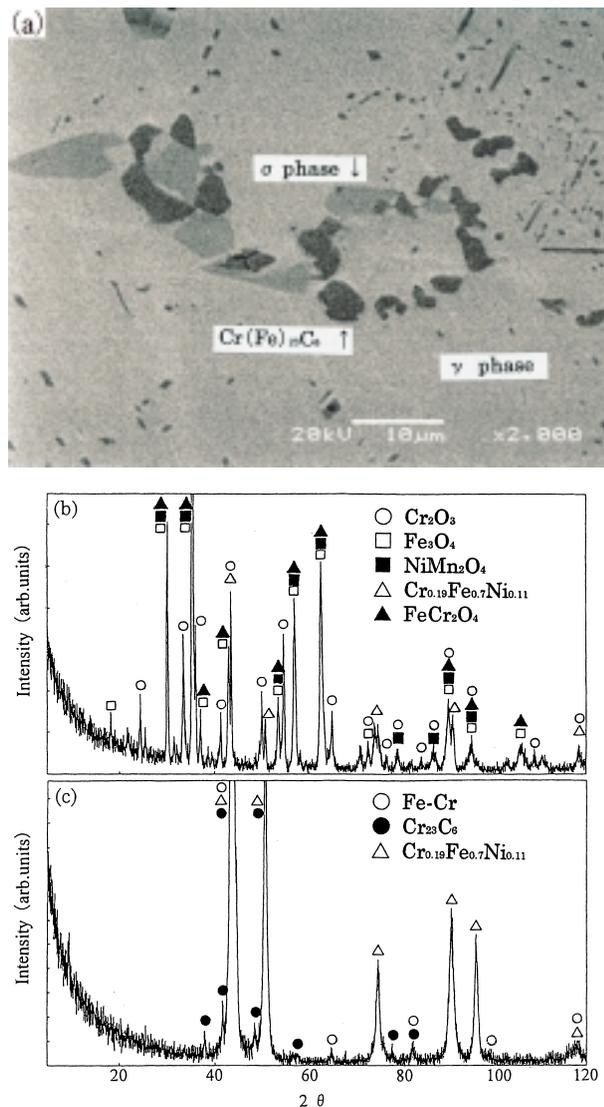


図7 断面におけるX線回折結果

(ASTM #190629), NiMn₂O₄(ASTM #11110), Cr_{0.19}Fe_{0.7}Ni_{0.11}(ASTM #351375), FeCr₂O₄(ASTM #340140)の回折ピークが認められ、一方、合金内部にはCr₂₃C₆(ASTM #350783), Cr_{0.19}Fe_{0.7}Ni_{0.11}(ASTM #351375), Fe-Cr(ASTM #340396)からの回折ピークが認められる。

Fe-Cr-Ni 状態図¹⁰⁾から、SCH13鋼に対応する組成では、 $\gamma + \sigma$ 相の2相であるがSEM-EDAXの分析とX線回折から、合金素地は γ 相(Cr_{0.19}Fe_{0.7}Ni_{0.11})と灰色に見える σ 相(Cr, Feと微量のNiを含む)の他に、SCH13鋼では黒色にみえる炭化物(Cr(Fe)₂₃C₆)の3相が存在する。

4. 考 察

廃棄物焼却炉環境に設置したSCH13鋼の合金内部には網目状の腐食組織が観察された。このような組織は、大神田³⁾によって、焼却炉内温度が973~1273Kで腐食したSCH13鋼にも観察されている。彼らは燃焼ガス中のSが合金中のNi

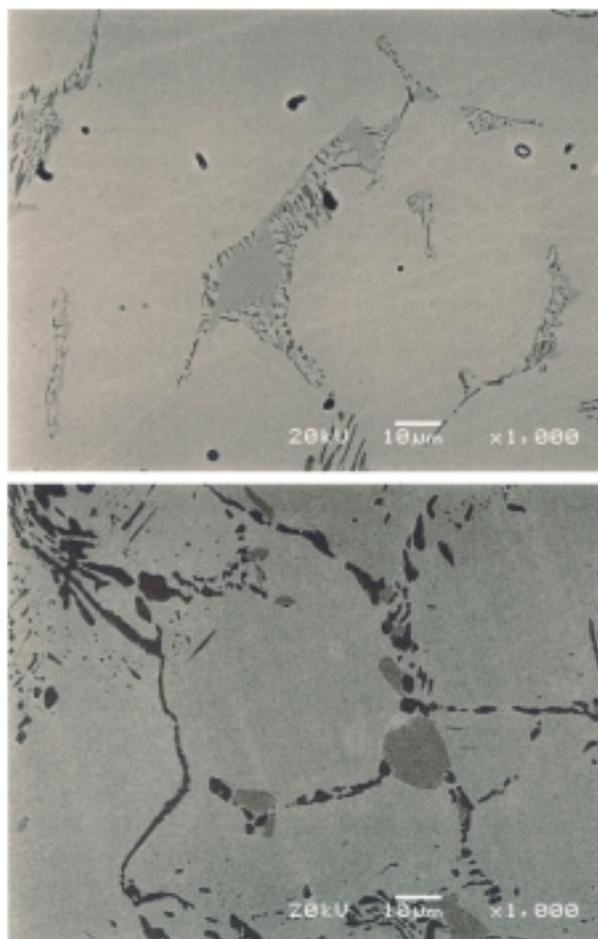


図8 鑄放し材および熱処理材の組織

と結合してNi-Ni 硫化物の共晶融体を生成し、これが合金内に生成した σ 相に沿った割れに侵入して粒界腐食を起こすことを提案している。しかし、本実験では、 σ 相は図7に示すように合金内部には存在するが表面近傍には認められず、同時にこれに沿った割れも認められなかった。さらに、Ni/Ni 硫化物の液相は本実験では観察されていない。従って、本実験で観察された網目状組織の形成機構については、焼却炉の燃焼条件(温度、雰囲気組成など)が異なるため詳細は明らかではないが、大神田らが提案した腐食機構とは異なっている可能性が考えられる。

本研究で観察されたSCH13鋼の網目状腐食組織の形成機構を解明する一助として、SUS310Sを腐食した結果、このような組織は観察されなかった。これは前者の炭素量(0.3mass% C)に比較して、SUS310Sの炭素含有量が約0.02mass% Cと少なく、炭化物の形成が抑制されたためと考えられる。なお、成田らによると、粒界に炭化物が存在するとこの炭化物が選択的に硫化され、網目状組織を示すことがFe-Cr合金¹¹⁾とSUS304ステンレス鋼¹²⁾の硫化腐食で観察している。

網目状の腐食形態の形成機構を明らかにするため、以下のような実験を行った。図8にSCH13鋼の受け入れ材(鑄放

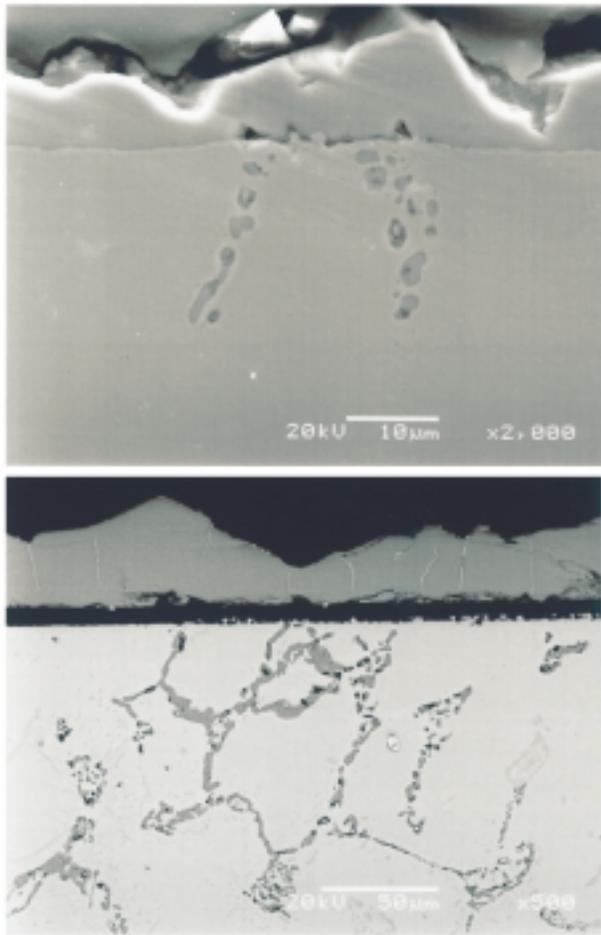


図9 鑄放し材と熱処理材の硫化試験後の試料断面

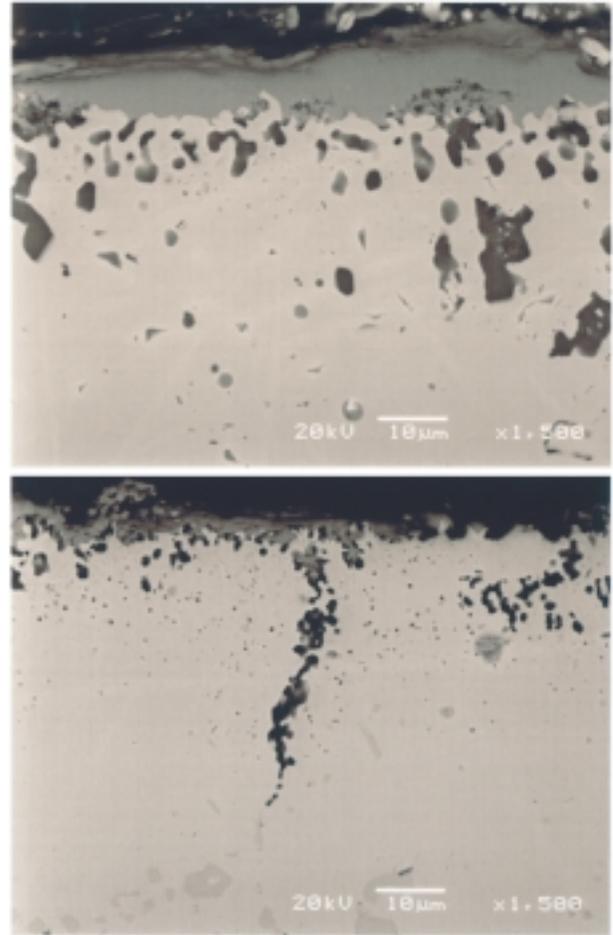


図10 連続酸化と熱サイクル酸化試料の断面

し材)とそれを熱処理したもの(熱処理材)の組織(組成像)を示す。なお、この熱処理は実機試験での熱履歴を想定して、1373Kで86.4ks保持した後、さらに1173Kで86.4ks保持を行い、その後室温まで炉冷した。鑄放し材では、図8(a)に示すように、母材素地に部分的に析出物(Cr-Fe炭化物)が認められる。熱処理材では、図8(b)に示すように、素地中に網目状組織が認められ、X線回折から、これら析出物はCr-Fe炭化物と σ 相であった。このことから、実機試料に見られた網目状の組織(Cr-Fe炭化物と σ 相)は燃焼温度に加熱及び冷却されることによって形成されたことがわかる。

炭化物が選択的に硫化されて網目状の腐食形態が形成される過程は以下に示す実験により確認した。図8に示した組織を有する鑄放し材と熱処理材について、硫黄分圧 $P_{S_2} = 10^{-9}$ atm、1173Kで57.6ks硫化試験を行った。その断面組織を図9(a)と(b)にそれぞれ示す。これより、鑄放し材表面にはCr硫化物からなるスケールが生成したが、内部硫化物はほとんど存在していないのに対して、熱処理材では、外層スケールとともに硫化物が合金内部に向かって網目状に発達しているのが認められる。この網目状組織を構成しているのはCr硫化物であり、熱処理によって形成したCr-Fe炭化物¹³⁾と σ 相が硫化雰囲気中で優先的に硫化されることにより進行し

たものである。

実機試料では、図7に示したように腐食生成物の大部分は酸化物である。従って、腐食形態に対する酸化の影響を明らかにするため、鑄放し材を用いて大気中1373K；360ksの等温酸化(連続酸化)、または大気中1373K；3.6ks酸化し、続いて1173K；14.4ks保持後、室温まで炉冷するサイクル試験を10回繰り返す(熱サイクル酸化)実験をそれぞれ行い酸化挙動を比較した。

図10に連続酸化と熱サイクル酸化した試料の断面組織を示す。これより、連続酸化では約50 μ mのほぼ均一な厚さの内部酸化層が認められ、この層内にはCr-Fe炭化物は消滅している。これに対して、熱サイクル酸化では表面酸化物は薄く、内部酸化物の深さも約30 μ m程であるが、その先端からスパイク状に酸化物が発達し、内部のCr-Fe炭化物が優先的に酸化されている様子が見られる。鑄放し材に比較して、熱サイクルした試料の内部酸化層が薄いのは、熱サイクルによる外層酸化物の剥離によるものである。

以上の結果から、等温酸化よりも熱サイクル酸化が網目状の発達を促進していることが明らかである。すなわち、熱サイクル過程で析出した炭化物と σ 相が選択的に酸化されて生じたことがわかる。なお、Cr硫化物はCr酸化物よりも熱

力学的に不安定なためにより合金内部に形成することになる。また、図 9(b)と10(b)の比較から、硫化深さが酸化のそれに比較して非常に大きいのは Cr 硫化物中の Cr の拡散¹⁴⁾が大きいことに起因する。

5. 結 言

耐熱鋳鋼 (SCH13)を廃棄物焼却炉内に設置し1273K 以上の温度での腐食挙動を検討した。得られた結果は以下のように要約される。

- (1) 外層スケールと合金内部に網目状の粒界腐食が認められた。
- (2) 網目状の腐食組織は、素地の結晶粒界に析出した Cr-Fe 炭化物と σ 相が選択的に酸化されることにより形成し、先端部では Cr 硫化物が認められる。
- (3) H_2 - H_2S 混合ガス中で行った硫化試験では、鋳放し材では粒界腐食はほとんど認められないのに対して、焼却炉内の熱履歴を模擬した熱処理を施した試料には顕著な粒界腐食が認められた。
- (4) 粒界選択型の酸化は鋳放し材ではなく、熱サイクル酸化試験で観察された。熱サイクルにより Cr-Fe 炭化物の成長が促進され、これが選択的に酸化されることにより粒界腐食が進行すると考えられる。

謝 辞

本研究を行うに当たり実験にご協力いただいた協業組合北海道エコシスに厚く感謝申し上げます。

引用文献

- 1) 工業調査会：工業材料3, 17p(1998)
- 2) 日本金属学会：高温材料の開発と適用, 123p(1996)
- 3) 日刊工業新聞社：工業材料, Vol.46, No.3, 18p(1998)
- 4) 鑄造技術講座編集委員会：鑄造技術講座2 鋼鑄物, 255p.
- 5) 大神田佳平・山本弘・前淵兼全・別府淳・稔野宗次：日本金属学会誌 Vol.36, No2, 119p(1972)
- 6) 大神田佳平・山本弘・別府淳・稔野宗次：日本金属学会誌 Vol39, No1, 53p(1975)
- 7) 大神田佳平・福住真男：金属, No.8, 48p(1988)
- 8) 基昭夫・岡野登貴男・矢島鎮郎：清掃技報, 100p(1988)
- 9) 基昭夫・占部武生・酒井正幸・福田 隆：東京都清掃研究所研究報告, 205p(1994)
- 10) Bulletin of Alloy Phase Diagram. Vol 2. No.1 (1981)
- 11) T.Narita and K.Nishida:Proc. JIMIS-3. J.Inst. Met. Suppl., 1, 457p (1983)
- 12) T.Narita and T.Ishikawa:Proc.MRS Int'l Mtg.on Adv. Mats., Vol4, 401p (1989)
- 13) T.Narita, T.Ishikawa, K.Imai and K.Nishida:Oxid. Met.,

28, 17p (1987)

14) T.Narita, T.Ishikawa and K.Nishida:Oxid. Met., 27, 221p (1987)