

廃棄物焼却環境における耐熱鋳鋼SCH2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 SCH2 Heat Resistant Cast Steel in Waste Incineration Environment

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

抄 録

フェライト系耐熱鋳鋼SCH2の廃棄物焼却炉（最高温度1423K,1150Kで約17ks経過後、約80ksで室温）における腐食挙動を検討した。SCH2の内部には、SCH13と同様の網目状のCr炭化物が析出したが、表面近傍の粒界腐食は認められない。SCH2のスケール/合金界面には約20 μm のすじ状のSiO₂と円状のMn硫化物が観察された。一方、表面から約100 μm 離れた部分にはCr炭化物のない領域が観察された。焼却炉内で加熱される際に合金素地へ固溶したCr炭化物中のCrは、フェライト素地中の拡散が速いために短時間で合金表面に達してCr₂O₃スケールを形成する。これにより表面近傍のCr炭化物が消失するためにSCH2には粒界腐食は生じなかったものと考えられる。表面近傍では、ガス側からの酸素によりSiO₂が生成する。一方、これよりわずかに内側では酸素ポテンシャルが低下するために円状のCrおよびMn硫化物が生成している。

キーワード：耐熱鋳鋼, SCH 2, 高温腐食, 粒界腐食, 廃棄物焼却炉

Abstract

The high temperature intergranular corrosion behavior of SCH2 heat resistant steel in a waste incinerator was investigated by scanning electron microscopy, electron probe micro-analysis, and X-ray analysis. Specimens were exposed in a waste incinerator where plastics and used tires were burned under thermal cycling conditions of heating at 1423K for 6.2ks and 1150K for 17ks and then cooling to room temperature.

A Cr carbide network structure was identified, but there was no intergranular corrosion near the surface of SCH2, SiO₂ down to about 20 μm and 2 μm diameter Mn sulfide were observed at the top of the alloy. There was no Cr carbide network about 100 μm from the scale/alloy interface. Cr diffused into the substrate during the exposure and then formed a Cr₂O₃ scale at the alloy surface by rapid diffusion in ferrite. It is suggested that intergranular corrosion was not the cause because of the disappearance of Cr carbide near the surface.

It is concluded that SiO₂ formed due to diffusion of oxygen(O), while Cr and Mn sulfides were formed under it.

KEY-WORDS : heat resisting cast steel, SCH2, high temperature corrosion, intergranular corrosion, waste incineration furnace

* 北海道大学大学院工学研究科

* Graduate School of Engineering, Hokkaido University

事業名：共同研究（民間等）

課題名：ごみ焼却炉用高温耐食材料の開発および評価技術に関する研究

1. 緒 言

耐熱鋳鋼はごみ焼却炉や廃棄物焼却炉の火格子材として多く使用されているが、長時間の使用により粒界腐食が生じることが報告^{1)~6)}されている。前年度までの研究^{7,8)}では、廃

棄物焼却炉内に設置した市販の耐熱鋳鋼SCH13の燃焼ガス雰囲気中における腐食挙動について検討した。その結果、SCH13鋼の表層に認められた網目状の粒界腐食は、熟履歴を受ける間に素地の結晶粒界に析出、成長したCr-Fe炭化物が選択的に硫化さらには酸化されたためであることを明らかにした。本研究では、廃棄物焼却環境下におけるフェライト系耐熱鋳鋼SCH2の腐食挙動をオーステナイト系耐熱鋳鋼SCH13と比較検討すると共に、得られた結果に基づきSCH2の腐食機構について検討した。

2. 実験方法

供試材は前年度⁷⁾と同様に市販の耐熱鋳鋼SCH2およびSCH13を用いた。その公称組成(wt%)を表1に示す。試験片は鋳造材から直径13mm、長さ15mmの円柱状に切削加工したもので、端面を3μmのダイヤモンドペーストにて鏡面研磨した。これらをアセトンで脱脂後、あらかじめ穴をあけた耐火レンガに約5mm埋め込んで固定した。

表1 供試材の組成(wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
SCH2	0.29	0.93	0.85	0.03	0.01	0.82	25.9	Bal.
SCH13	0.38	1.47	1.47	0.03	0.01	11.5	24.3	Bal.

表2 燃焼ガスの組成

	Compositions (ppm)
SO _x	44.9
NO _x	147.7
CO	48.6
HCl	47.4
CO ₂	10.9 (%)
H ₂ O	6.1 (%)
O ₂	6.6 (%)
N ₂	75.9 (%)

燃焼条件などは前年度報告⁷⁾に詳述したので、ここではその概略について述べる。この焼却炉では主として古タイヤを燃料として用い、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燃焼させる方式を採用している。試料は2次燃焼室出口近傍に設置した。この焼却炉は1日単位の焼却処理を行っており、試料設置部の温度は着火後6.2ksで最高温度1423Kとなり、その後1150Kで17ks経過した後に徐々に低下している。表2に燃焼ガス中に含まれているガス成分と濃度の分析例を示す。廃ガス中には硫酸化物が45ppm、塩化水素が37ppm含まれている。

所定時間経過後、試料を炉から取り出し、表面の腐食生成物の脱落を防ぐために含浸性の高い熱硬化性樹脂で固定して切断した。さらにダイヤモンドペーストを用いて鏡面研磨を行い断面観察用試料とした。断面観察には走査型電子顕微鏡(SEM)を用い、元素の同定と濃度測定には電子線マイクロアナライザー(EPMA)を用いた。

3. 実験結果

3.1 SCH2とSCH13の腐食形態

図1(a)および(b)にSCH2を90日間腐食した試料(以下、90日間試料と称する)の断面組織と表面近傍の拡大、比較のために(c)および(d)にSCH13の組織をそれぞれ示す。外層スケール(I)はSCH2には約20μm、SCH13には約30μm生成している。SCH13の表面近傍には約50μmの内部腐食層(II)が認められ、前年度⁷⁾に報告したのと同様に表面から合金内部に向かって楔状の粒界腐食が発達している。一方、SCH2では表面近傍に約20μmの内部腐食層(II)が観察されるが、SCH13のような粒界腐食は観察されない。この内部腐食層にはボイドと推定されるすじ状の生成物(A)、その直下に円状の生成物(B)が観察される。SCH2、SCH13共に合金内部に網目状組織(IV)が認められるが、SCH2の表面から約100μmの部分には網目状組織が認められない(以下、内部層(III)と称する)。図1(e)(f)にSCH2を30日間腐食した試料(以下、30日間試料と称する)の断面組織と表面近傍の拡大を示す。SCH2には外層スケール(I)がほとんど観察されず、また、90日間試料に見られた内部腐食層およびSCH13のような粒界腐食は観察されない。これに対して、厚さ約100μmの内部層(III)が認められ、この領域は試験期間の違いに関わらず生成することがわかる。

3.2 SCH2の元素分布

図2にSCH2(90日間試料)の表面近傍の断面組織と元素分布を示す。外層スケール(I)の最外層はFe酸化物、内層はCr、Mn酸化物の2層となっている。スケール直下の内部腐食層(II)には約15μmの範囲ですじ状のSiO₂が生成している。この領域ではCrは減少し、これとは逆にNiは濃縮している。これよりさらに内部には、図1で見られたように1~3μm程度の円状の析出物が認められ、これらはCrおよびMn硫化物である。

3.3 X線回折によるSCH2の組織の同定

図3(a)に鋳放し材の組織とX線回折結果および(b)にSCH2(90日間試料)の合金内部の組織とX線回折結果をそれぞれ示す。鋳放し材の組織には、網目状組織がみとめられ、X線回折結果から、合金素地はα相(Fe-Cr #340396)、網目状組織は(Cr, Fe)₇C₃(#50720)である。一方、90日間試料の合金内部にも網目状組織が発達しており、X線回折からFe-Cr(#340396)およびCr₂₃C₆(#350783)の回折ピークが認められた。Fe-Cr-Ni状態図⁹⁾から、SCH2鋼に対応する組成ではα+Cr₂₃C₆相の2相であり、EDXの結果から網目状組織にFeも認められたことから、合金素地はα相(Fe-Cr)、網目状組織はCr(Fe)Cr₂₃C₆と判断される。

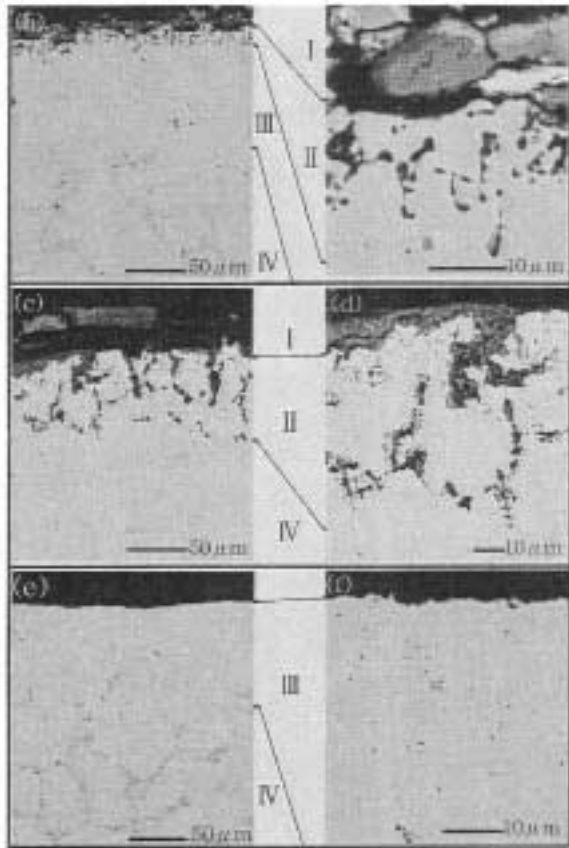


図1 90, 30日間腐食したSCH2およびSCH13の断面腐食形態
(a)(b)SCH2 90日間 (c)(d)SCH13 90日間 (e)(f)SCH2 30日間

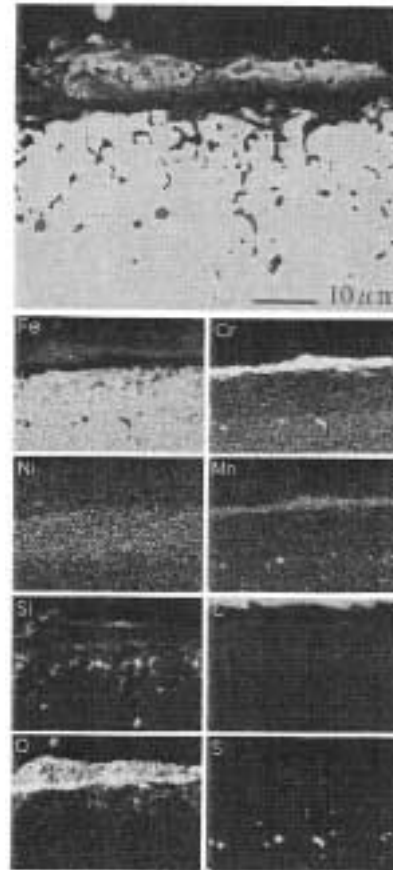


図2 90日間腐食したSCH2の表面近傍における元素分布

4. 考 察

これまでの研究^{7,8)}から、SCH13は廃棄物焼却炉中で熱履歴を受ける間に粒界にCr-Fe炭化物が成長し、これが選択的に腐食することにより網目状の腐食形態を示すことを明らかにした。このSCH13の腐食挙動に対して、SCH2は同様に内部に網目状のCr炭化物の析出が認められ、さらにこの組織形態はすでに鑄放し材に存在しており、この形態は試験前後でほとんど変化していないことが明らかになった。しかし、SCH2にはSCH13に生じたような粒界腐食は観察されない。この理由は次のように考えられる。

SCH2合金内部に生成したCr炭化物は、焼却炉内で加熱される際に合金素地へ固溶する。この際、Crはフェライト素地中を拡散するが、拡散は速いので短時間で合金表面に達してCr₂₃C₆スケールを形成する。次に冷却の際には再びCr炭化物として析出するが、表面スケールを形成した分だけCrは減少する。この繰り返しにより表面近傍では脱Cr層が生じ、ここでは炭化物は生成しない。このために粒界腐食は生じないと考えられる。一方、SCH13でも同様に加熱時にCr炭化物の固溶が生じるが、Crのオーステナイト中の拡散係数はフェライト中のそれよりはるかに小さい^{10),11)}ためにCrの移動もわずかとなり、次の冷却の際にはほとんど同量のCr

炭化物が析出する。この繰り返しが行われる間に、ガス側からの酸素等によりCr炭化物が選択的に腐食されると考えられる。

EPMAによるSCH2の90日間試料および30日間試料の内部層(Ⅲ)における元素濃度変化を図4および図5にそれぞれ示す。図4で、90日間試料の素地中Cr濃度は約24wt%であるが、次第に減少してスケール直下では約16wt%となっており、これは内部層(Ⅲ)では脱Crが生じていることを裏付けている。一方、図5で30日間試料のCr炭化物生成領域の素地中Cr濃度は約24wt%となり、これが次第に減少し、スケール直下では21wt%となっており、90日間試料と同様に脱Crが生じている。内部層(Ⅲ)（以降、脱Cr層とする）は30日間試料で観察されることから、この層は比較的短期間で生成すると考えられる。また、すじ状のSiO₂は90日間試料のみに認められることから、脱Cr層の生成後に生じたものと考えられる。

図6に腐食機構のモデル図を示す。SCH13では結晶粒界に沿って析出したCr炭化物を経路としてガス側から酸素が合金内部に浸入し酸化物を形成し、この際に多くのボイドを生成するために、これを介して合金内部にSO₂、O₂が浸入した結果、CrおよびMnの酸化物や硫化物を形成している。これに対して、SCH2は図6(b)に示すように腐食の初期に脱Crにより表面近傍のCr炭化物が消失した結果、酸素が合金

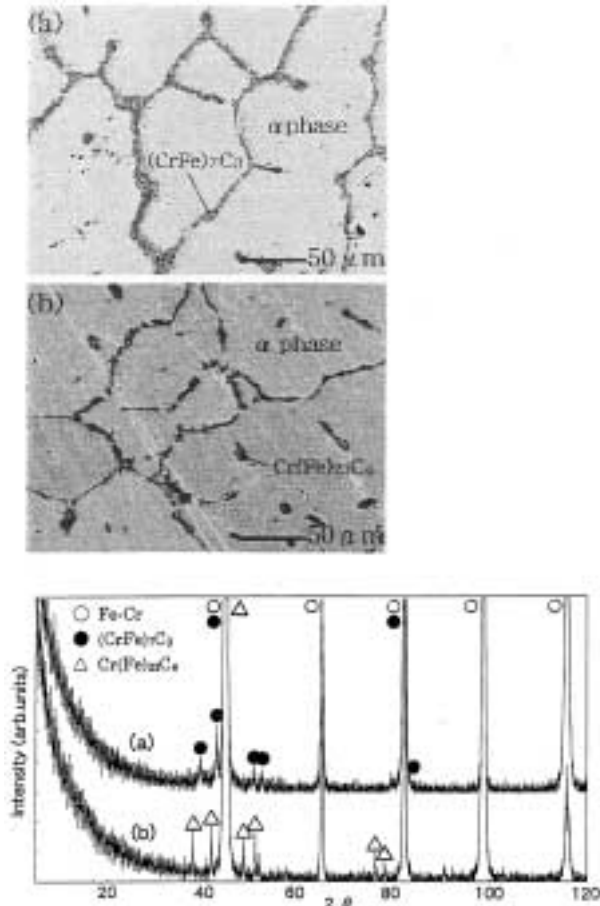


図3 SCH2の90日間腐食したものと鑄放し材の組織とX線回折結果

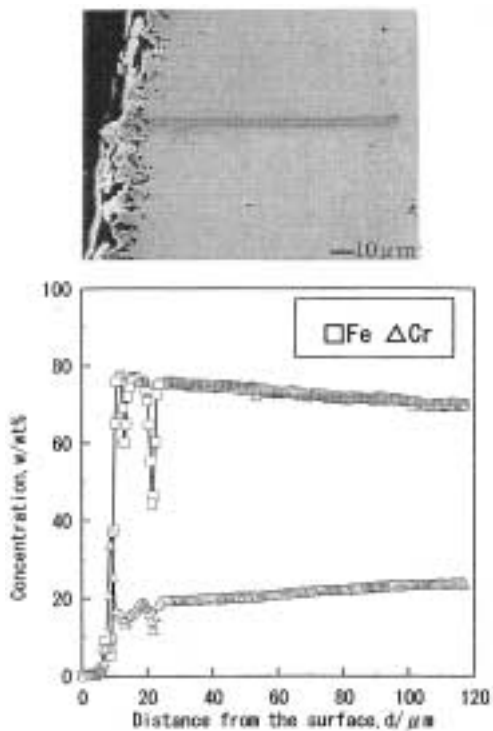


図4 90日間腐食したSCH2の表面近傍における元素濃度測定結果

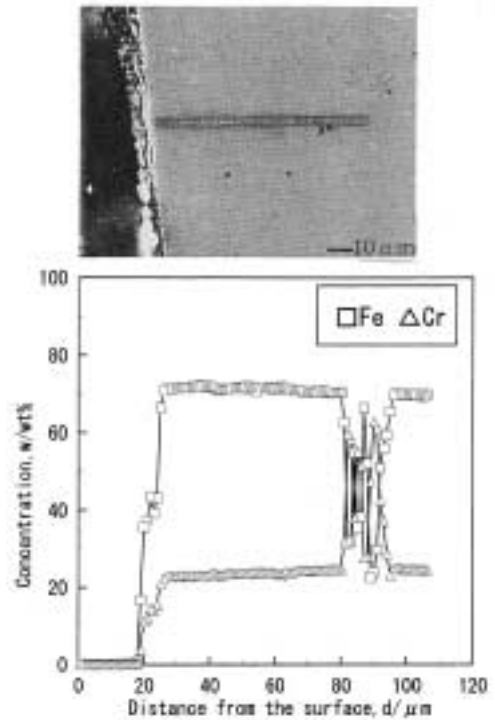


図5 30日間腐食したSCH2の表面近傍における元素濃度測定結果

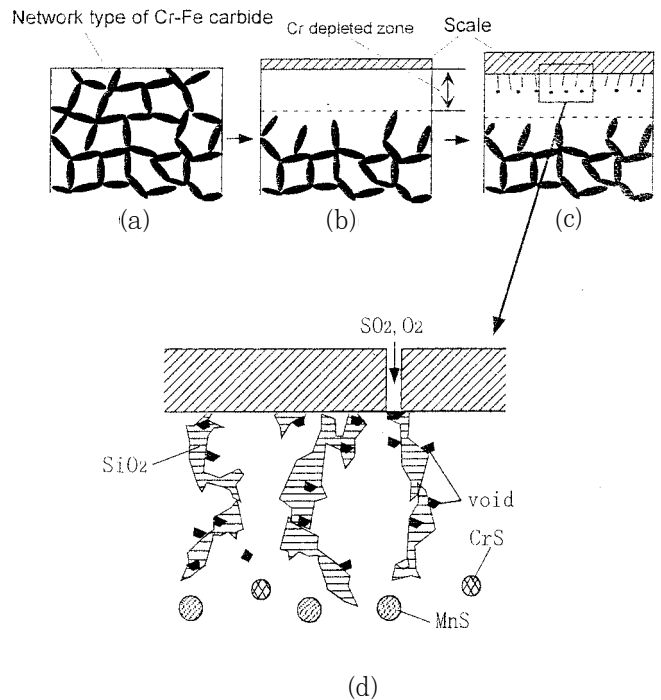


図6 SCH2の腐食機構の模式図

内部に浸入する経路がなくなり、表面からの拡散により酸素(O)が合金内部に供給されSiO₂が生成する。SiO₂よりわずかに内側では酸素ポテンシャルが低下するために円状のCrおよびMn硫化物が生じる。この挙動は前年度報告7)で述べたSCH13の結晶粒界の腐食において、生成したSiO₂を取り囲むようにMn硫化物が点状に生成したことと同一の機構によ

るものと考えられる。

5. 結 言

廃棄物焼却炉環境下における耐熱鋳鋼 (SCH2) の粒界腐食の機構について検討した。得られた結果は以下のように要約される。

(1) SCH2の内部にはSCH13と同様の網目状のCr炭化物の析出が認められたが表面近傍の粒界腐食は観察されない。SCH2のスケール/合金界面には約20 μ m程度のすじ状のSiO₂とその直下に円状のMn硫化物が観察された。一方、表面から約100 μ m離れた部分にはCr炭化物が消失している領域が観察され、この部分は試験期間の違いに関わらずほぼ同様に生成している。

(2) 焼却炉内で加熱される際に合金素地へ固溶したCr炭化物中のCrは、フェライト素地中の拡散は速いために短時間で合金表面に達してCr₂O₃スケールを形成する。次に冷却の際には再びCr炭化物として析出するが、表面スケールを形成した分だけCr炭化物は減少する。この繰り返しにより表面近傍のCr炭化物が消失し、このためにSCH2には粒界腐食は生じないと考えられる。

引用文献

- 1) 大神田佳平、山本弘・前渕兼全・別府淳・稔野宗次：ごみ焼却炉火格子材の高温腐食に伴う組織変化について、日本金属学会誌, vol36, No. 2, p119~125(1972).
- 2) 大神田佳平・山本弘・別府淳・稔野宗次：火格子材(Fe-Cr-Alおよび Fe-Cr-Ni合金)のNa₂SO₄-NaCl高温腐食について、日本金属学会誌, vol39, No.1, p53~60(1975).
- 3) 基 昭夫・吉葉正行：都市ごみ焼却工場における腐食事例と対策, 防食技術, vol 39, No.4, p192~200(1990).
- 4) 基 昭夫・占部武生・酒井正幸・福田隆：処理施設の整備に関する調査研究 分別ごみプラントでの火格子の腐食試験, 東京都清掃研究所研究報告, vol993, p.205~214(1994).
- 5) 基 昭夫・岡野登貴男・矢島鎮郎：都市ごみ焼却炉における高温腐食 その2 焼却火格子板の腐食機構, 清掃技報, No.13, p100~109(1988).
- 6) 基 昭夫・松本勝保・恩田啓一：都市ごみ焼却炉における高温腐食, 清掃技報, No.11 p100~109(1986).
- 7) 高橋英徳・宮腰康樹・鴨田秀一・成田敏夫：廃棄物焼却炉における耐熱鋳鋼SCH13の高温腐食挙動, 北海道立工業試験場報告, No.299, p25~30(2000)
- 8) 高橋英徳・宮腰康樹・鴨田秀一・林 重成・成田敏夫：

耐熱鋳鋼SCH13の廃棄物焼却炉における高温腐食挙動, 材料と環境, vol 47, No.12, p777~782(1998).

- 9) Bulletin of Alloy Phase Diagram. Vol 2.No.1, p115 (1981)
- 10) A.W.Bowen and G.M.Leak, Met.Trans.1,2767(1970)
- 11) A.F.Smith and G.B.Gibbs, Met.Sci.J.3,93(1967)