

高温腐食を受けた鉄鋼材料のリサイクルおよび評価方法の開発

高橋 英徳, 板橋 孝至, 戸羽 篤也

Development of Recycling and Evaluation Method for the Steels suffered High Temperature Corrosion

Hidenori TAKAHASHI, Koji ITABASHI and Atsuya TOBA

抄 録

ごみ焼却プラントで用いられる火格子（耐熱鋳鋼SCH2製）は、高温腐食環境により激しい損傷を受けることから、一定期間使用後に廃棄処分されることはよく知られている。本研究では、工業試験場が従来から技術蓄積を有している溶解・鋳造技術を用いて、これまでに廃棄されてきた高温腐食を受けた鋼材の再利用（リサイクル）を試みた。評価方法としてガス分析装置「グラビマス」を用いて腐食成分（塩素、硫黄）の残留の有無を確認した。

キーワード：火格子、スクラップ、リサイクル、ガス分析

Abstract

It is well known that the grate bar made of heat resistant cast steel (SCH2) was severely damaged due to the high temperature corrosion during exposure time in the actual grate-type waste incinerator, and most of them were discarded after a certain period of time. In this study, recycling of grate bar was conducted by casting technologies that had accumulated in the Hokkaido Industrial Research Institute for a long time. The residual corrosion products such as oxide, chloride and sulfide in the recycled heat resistant cast steel were investigated by means of quadrupole mass spectrometer (QMA)

KEY-WORDS : grate bar, scrap, recycle, mass spectrometer

1. はじめに

ごみ焼却プラントの炉床材（火格子）のような激しい高温腐食環境下で使用される鉄鋼材料（耐熱鋳鋼）は、高温耐食性向上のためにクロムやニッケルなどの高価な合金元素を多量に含有している^{1)~5)}。これらは腐食および損傷の程度にかかわらず一定期間使用後に交換・廃棄処分されているため、再利用（リサイクル）できれば工業的意義は大きい。しかし、鉄鋼材料が受けた高温腐食の程度を評価する手法、特に腐食成分（酸素、塩素、硫黄）の残留の有無を評価する手法が確立されていないことから、これまでは溶解した後付加価値の低いスクラップ塊として用いられ、元の高価な鉄鋼材料に再生されてはなかった。

そこで、本研究では、これまでに廃棄されてきた高温腐食を受けた鋼材の再利用、すなわちリサイクルを試みるもので

あり、ガス分析装置を用いて腐食成分由来のガスを測定して腐食成分残留の有無を判定するという、国内および国外にもこれまでになかった新たな手法を用いることを特徴としている。これに加えて、工業試験場が従来から技術蓄積を有している溶解・鋳造技術を応用して、元の付加価値の高い鉄鋼材料としてのリサイクルを試みた。

2. 実験方法

2.1 酸素吹き込みによる炭素濃度低減

これまでの研究で、ごみ焼却プラントで実際に長期間使用され損傷（高温腐食）した火格子の表面近傍は、炭素濃度が高くなることを見いだした。これはごみ燃焼ガスにより鋼材表面から浸炭が生じたためである。したがって、火格子のリサイクルにはまず炭素濃度を低減する必要がある。そこで、

事業名：平成22年度職員研究奨励事業（シーズ探索型）

課題名：高温腐食を受けた金属材料の評価方法およびリサイクル方法の開発

実際に長期間使用された火格子を溶解炉（高周波誘導炉）で溶解し、その溶湯中にランスを用いて酸素を供給した。これにより炭素が酸素と反応、ガス化（CO₂）して溶湯外部に放出されることによる炭素濃度低減を試みた。炭素濃度低減のために酸素を供給すると、シリコン（Si）やクロム（Cr）などのような酸化物を形成しやすい合金元素も濃度低下すると考えられるために、これらの挙動についての検討も行った。

実験には、これまでの共同研究で腐食調査を行った実機火格子（耐熱鋳鋼JIS SCH2製）を用いた。Table 1 に耐熱鋳鋼SCH2の標準的な組成を示す。SCH2は高温耐食性を高めるためにCr（クロム）含有量を26%程度まで高めたフェライト系の耐熱鋳鋼である。火格子一本は約30kgであり、これを一回の溶解実験に供した。Fig. 1 に溶解中の外観を示す。約1600℃の温度に達した後にフラックス添加により溶湯表面に浮遊しているスラグを取り除き、出発材料として分析用試料（φ30×50）を砂型に鋳込んだ。

Table 1 SCH2の化学組成

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
SCH2	0.29	0.93	0.85	0.03	0.01	0.82	25.9	Bal.

炭素量の低減、すなわち脱炭には酸素吹き込みを行った。これは鉄鋼精錬での製鋼工程と同様の方法である。酸素の吹き込みには、市販のアルミナイズドランス（製品名 シントーランス）を用いた。これは、鉄パイプ表面にアルミニウムをコーティングして高温耐食性を向上させたものである。酸素供給は2分間を目標に毎分5リットルおよび10リットルの2水準で行った。酸素吹き込みの様子をFig.2に示す。酸素供給後の溶湯は、鋳造直前に脱酸剤としてフェロシリコンおよびアルミニウムをそれぞれ25g（溶湯の0.1%）添加した。脱酸後の溶湯は、再度溶湯表面に浮遊しているスラグを取り除き、砂型に鋳造した。鋳造の様子をFig. 3 に示す。合金元素濃度の測定は発光分析（カントバック）を用いた。



Fig. 1 火格子の溶解 Fig. 2 溶湯への酸素吹き込み

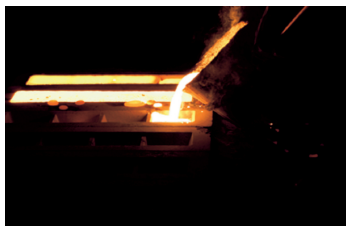


Fig. 3 砂型鋳造

2.2 ガス分析装置「グラビマス」によるアルミニウム中含有ガスの分析

道総研では2009年12月にガス分析装置「グラビマス」を全国に先駆けて導入した。この装置はアルミニウム合金および鋳物製品中に含有するガス成分の迅速、簡便な定性・定量分析が可能である。これまでにアルミニウム中のガス分析方法及び測定ノウハウについて技術蓄積を行った。Fig. 4 に装置外観を示す。

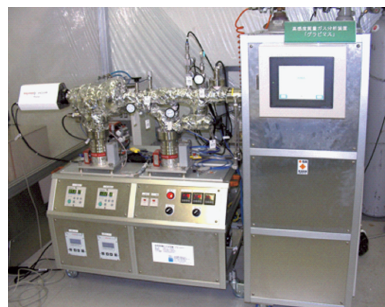


Fig. 4 ガス分析装置「グラビマス」外観

ガス分析装置「グラビマス」は、金属中に含有するガスが真空かつ高温下で排出される、いわゆる昇温脱離法を用いている。装置は、四重極質量分析器（QMS）が付属した真空装置による分析部と、試料を加熱する電気炉の2つから構成されている。約10gのガス分析試料を試料加熱管に入れて装置内に設置した。予め所定の温度にした可動式の電気炉を移動し試料を加熱して、発生するガスをQMSで定性・定量分析を行った。なお、定量分析には、水素および窒素を校正ガスとするガス校正方法を用いた。測定は600℃で行い60分間の測定時間とした。通常、金属材料は再結晶温度近辺で含有ガスのほぼ全量を放出すると言われており、これまでの当試験場における研究から、各種アルミニウム合金（融点560～660℃）では540℃までの温度でガスを放出することを確認している。本実験では鉄鋼材料なので、アルミニウム合金で得られた分析方法が鉄鋼材料にも適用可能かどうかを検討する必要がある。

3. 実験結果と考察

3.1 酸素吹き込みによる元素濃度低減

酸素吹き込みによる元素濃度変化について、炭素（C）およびシリコン（Si）の変化をFig. 5 に示す。図中には2回の実験結果を示しており、1回目のみ供給速度を5リットル/分としており、これ以降は10リットル/分として一回の添加を2分間として繰り返し行った。これは、ランスの消耗（溶解）が著しく、溶湯温度が1600℃を越えると約2mのランスでも最大で2分程度しかもたないためである。

Cは酸素吹き込みによって低減する方向にあるが、部分的に低下していない場合がある。酸素吹き込みによる炭素濃度低減は、鉄鋼精錬における製鋼工程として工業的に確立した

手法であることから、低下しなかった原因として、酸素吹き込み時の溶湯の攪拌に何らかの影響があったと考えられる。酸素供給時間を長くすると安定して濃度低減が可能と推定できる。一方、Siは吹き込み回数に応じて濃度が低減していることがわかる。この結果より、CおよびSiは酸素吹き込みにより濃度低減が可能と言える。

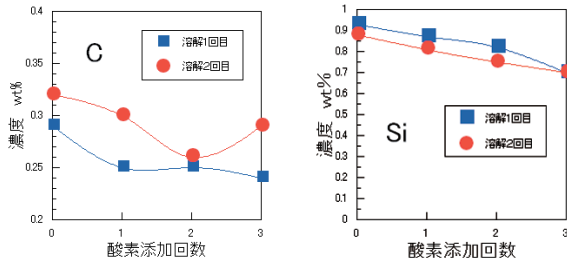


Fig. 5 酸素吹き込みによるCおよびSi濃度変化

同様に、クロム (Cr) および硫黄 (S) の変化をFig. 6に示す。Crは酸素吹き込みによって明確に低減している。Crは酸素親和力が強いために、酸素が炭素と反応するよりも早くCrと反応して酸化物を優先的に形成した結果として濃度が低減したと推定できる。一方、Sは低減しているが、分析での検出限界近傍なので、明確な傾向があるとは言い難い。Sに関してはガス腐食成分でもあるために、後述するガス分析と併せた検討が必要である。

同様に、マンガン (Mn) およびニッケル (Ni) の変化をFig. 7に示す。MnはCrと同様に酸素吹き込みによって明確に低減している。MnもCrもどちらも酸化物形成元素なので容易に濃度が低減できると推定される。一方、NiはCrやMnほど明確ではないが、明らかに濃度低減している。

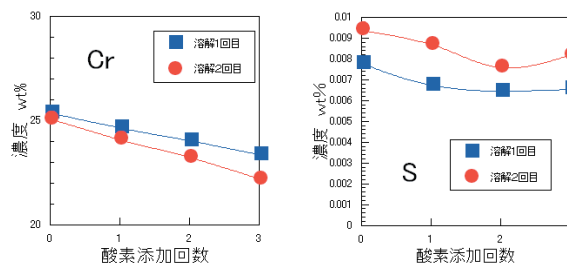


Fig. 6 酸素吹き込みによるCrおよびS濃度変化

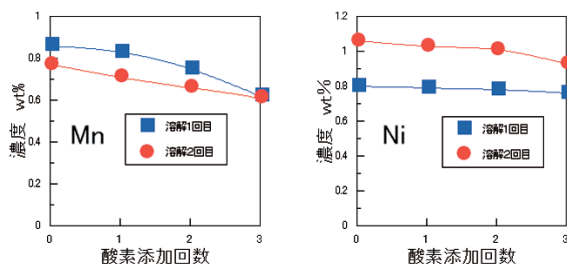


Fig. 7 酸素吹き込みによるMnおよびNi濃度変化

リン (P) およびアルミニウム (Al) の変化をFig. 8に示す。Pは低減している傾向が認められるが、分析での検出限界近傍なので明確な傾向があるとは言い難く、酸素吹き込みに関わらずほぼ一定といえる。Alは実験それぞれで異なった挙動となっており、酸素吹き込みに関わらずほぼ一定の場合と濃度増加の場合が認められる。Al濃度増加に関しては、ランスの表面がアルミコーティングされており、このランスが溶湯中に溶解したために、結果としてアルミ濃度が増加した可能性が高い。

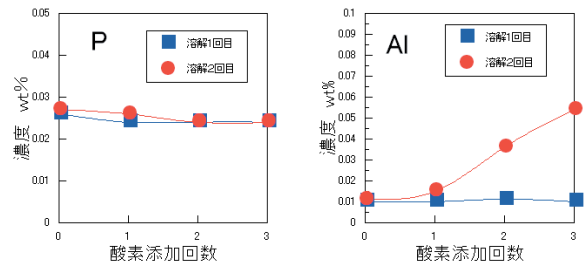


Fig. 8 酸素吹き込みによるPおよびAl濃度変化

3.2 鉄鋼材料中含有ガスの分析

前述のように、本研究では高温腐食を受けた金属材料をリサイクルする際に、酸素 (O)、塩素 (Cl) および硫黄 (S) のような腐食成分が合金内部へ残留しているかどうかについて、ガス分析という新しい手法を用いての評価を試みた。

これまでにアルミニウムについて含有ガス成分分析を行い、技術蓄積を行った。参考としてアルミニウム合金中ガス分析結果をTable 2に示す。測定は540°Cで1 hr行った。この装置による分析は、質量数200までのガスの定性・定量を迅速に行うことを特徴としており、定量結果は体積 (cc) のみならず重量 (g) で得ることができるのが特色である。本研究では、鉄鋼材料 (耐熱鋳鋼SCH2) について検討しているために、まずアルミニウムでの分析手法が鉄鋼材料へも同様に適用可能かどうかを検討した。

実験にはSUS430ステンレス鋼を用いた。大気中900°Cで6時間酸化し、これを600°Cでガス分析を行った。昇温脱離法では再結晶温度付近で測定することが通常である。耐熱鋳鋼SCH2の再結晶温度は800~900°Cといわれている。今回は再結晶温度以下でも含有ガスの測定が可能なのか判定する目的も含めて分析を行った。

Table 2 ガス分析例 (アルミニウム合金)

質量数	ガス種	mol	g	cc	g/100gAl	cc/100gAl
2	H2	1.09E-06	2.172E-06	2.433E-02	3.410E-05	0.382
18	H2O	5.20E-06	9.365E-05	1.165E-01	1.470E-03	1.830
19	F	7.49E-08	1.424E-06	1.678E-03	2.235E-05	0.026
28	CO/N2	1.93E-06	5.404E-05	4.323E-02	8.483E-04	0.679
32	O2	0.00E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000
36	HCl	3.65E-08	1.316E-06	8.187E-04	2.065E-05	0.013
44	CO2	8.98E-07	3.949E-05	2.011E-02	6.200E-04	0.316
46	NO2	1.25E-08	5.732E-07	2.791E-04	8.998E-06	0.004
64	SO2	1.77E-09	1.130E-07	3.954E-05	1.774E-06	0.001
	CxHy	2.69E-07	1.742E-04	6.021E-03	2.735E-03	0.095
	Total	9.51E-06	3.670E-04	2.130E-01	5.761E-03	3.345

Table 3 ガス分析例 (SUS430ステンレス鋼)

試料1		試料1再測定	
H2	1.14E-06	H2	0
H2O	9.16E-05	H2O	0
F(H2O)	1.44E-06	F(H2O)	0
CO(N2)	2.34E-05	CO(N2)	0
O2	1.32E-05	O2	0
HCl	0	HCl	0
CO2	2.67E-05	CO2	0
NO2	3.58E-07	NO2	0
SO2	0	SO2	0
CxHy	9.65E-06	CxHy	1.54E-08
Total	0.000168	Total	1.54E-08

Table 3 に予備酸化を行ったSUS430ステンレス鋼の分析結果を示す。これより再結晶温度以下と思われる600℃でもガス分析が可能ながわかる。また、同じ条件で再測定を行った結果ではガスはほとんど検出されていない。このことは、一回目の測定で含有ガスのほぼ全量を放出したことを示しており、再結晶温度以下でもガス分析が可能ながを裏付けている。以上のことから、アルミニウム合金中ガス分析方法は、鉄鋼材料にも適用できることが認められた。

Table 4 ガス分析結果 (耐熱鋳鋼SCH2)

溶解直後[g/100g]		酸素吹き込み後[g/100g]	
H2	5.94E-05	H2	5.94E-06
O2	6.83E-05	O2	6.83E-06
HCl	2.65E-04	HCl	0
CO2	0	CO2	0
NO2	3.41E-06	NO2	3.41E-07
SO2	4.72E-04	SO2	0
CxHy	0.00168749	CxHy	2.19E-08
Total	2.56E-03	Total	1.31E-05

上記の方法を用いて、前述のリサイクルした火格子材 (耐熱鋳鋼SCH2) の酸素吹き込み前後での腐食成分 (Cl (塩素) およびS (硫黄)) の残留の有無を調べた。分析結果をTable 4 に示す。腐食成分のCl (塩素 表ではHClとして表記) について、明らかに酸素吹き込みによって除去されていることを示している。また、S (硫黄 表ではSO₂として表記) についても同様に酸素吹き込みによって除去されている。

以上のことから、金属中の腐食成分残留の判断および評価方法としてガス分析を適用できることが判明した。

この測定方法を高温腐食を受けた火格子のリサイクル材の評価に適用するためには、以下の項目について詳細な検討が必要である。

- 1) 最適測定温度および測定時間の決定
- 2) 測定にあたっての試料の前処理条件 (洗浄, 保持環境条件など) の確立
- 3) 測定の再現性の評価
- 4) ガス分析データの再現性および精度の実証を行う。

今後の展開については、実用化に向けて民間企業2社 (道内1社, 道外1社) との共同研究を計画している。

4. 結言

本研究では、これまでに廃棄されてきた高温腐食を受けた鋼材の再利用, すなわちリサイクルを試み, ガス分析装置を用いて腐食成分由来のガスを測定して腐食成分残留の有無を判定した。得られた結果は以下のように要約できる。

- ① 酸素吹き込みによる合金元素低減において, 炭素 (C) は濃度低減が可能である。
- ② 酸素吹き込みにより, シリコン (Si), クロム (Cr), マンガン (Mn) およびニッケル (Ni) などの合金元素も濃度低下する。
- ③ アルミニウム合金の分析で技術蓄積したガス分析方法は, 鉄鋼材料にも適用できる。
- ④ リサイクルした鋼材のガス分析結果から, 腐食成分の塩素 (Cl) および硫黄 (S) について, 酸素吹き込みによって除去されていることが明らかになった。

引用文献

- (1) 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, 777-782 (1998)
- (2) 高橋英徳, 宮腰康樹, 鴨田秀一, 林 重成, 成田敏夫, 黒田和博, 斎藤俊雄, 鍛冶彰男: 「廃棄物環境下における耐熱鋳鋼SCH13の高温腐食機構」材料と環境, Vol.48, No.9, 583-588 (1999)
- (3) 高橋英徳, 宮腰康樹, 鴨田秀一, 林 重成, 成田敏夫: 「耐熱鋳鋼SCH2の廃棄物焼却炉における高温腐食機構」材料と環境, Vol.49, No.7, 426-430 (2000)
- (4) Hidenori Takahashi, Yasuki Miyakoshi, Syuichi Kamota, Shigenari Hayashi, and Toshio Narita: 「The Intergranular Corrosion Mechanism of Fe-26Cr-13Ni Heat Resistant Cast Steel in Waste Incineration Environment」Materials at High Temperature. Vol18, 393-399 (2001)
- (5) 高橋英徳, 宮腰康樹, 鴨田秀一, 林 重成, 成田敏夫, 神保 元, 浦上嘉信, 岡 武裕, 八鍬 浩, 野口 学: 「Fe-Cr-C合金表面近傍Cr炭化物の分解に関する温度および雰囲気の影響」材料と環境, Vol.50, No.10, 472-476 (2001)