廃棄物焼却環境下における耐熱鋳鋼 SCH 13 の 粒界腐食機構

高橋英徳*, 宮腰康樹*, 鴨田秀一*, 林 重成**, 成田敏夫**
黒田和博***, 齋藤俊雄***, 鍛冶彰男†

* 北海道立工業試験場

** 北海道大学大学院工学研究科

*** 帯広市産業技術センター

† 帯広公清企業組合

Intergranular Corrosion Mechanism of SCH 13 Heat Resistant Steel in Waste Incineration Environment

Hidenori Takahashi*, Yasuki Miyakoshi*, Syuichi Kamota*, Shigenari Hayashi**,
Toshio Narita**, Kazuhiro Kuroda***, Toshio Saito*** and Akio Kaji†

* *Hokkaido Industrial Research Institute*

** *Graduate School of Engineering, Hokkaido University*

*** *Industrial Technology Center, Obihiro.*

† *Waste Management Incorporation Obihiro Kousei Co-op*

High temperature intergranular corrosion of a SCH 13 heat resistant steel in the waste incinerator, where plastics and used tires were burned under thermal cycling condition as at 1423 K after 6.2 ks and at 1150 K for 17 ks then cooled down to room temperature, was investigated by means of scanning electron microscope, electron probe micro-analysis and X-ray diffraction analysis. The network of intergranular corrosion within the alloy beneath the outer scale were identified. Si and Cr oxides as well as Cr and Mn sulfides were observed in the center of corroded area that was surrounded by Fe and Ni concentrated zone where Cr, Si, Mn were depleted.

The sulfur partial pressure calculated from composition of combustion gases was smaller than the dissolution pressure of sulfides of alloy element in SCH 13, it was supposed that Cr and Mn oxides that were near the surface and Cr, Mn sulfides that were at the inside of alloy were produced by a reaction between Cr, Mn and SO₂, O₂ gases.

At the initial stage of intergranular corrosion, Cr-Fe carbide channel that developed on grain boundary by repeated thermal cycle in waste incineration furnace was changed to oxide and then SiO₂ and voids were formed. Cr, Mn oxide and sulfide were formed by a reaction between Cr, Mn and SO₂, O₂ gases that were introduced by means of voids from gas side.

It is concluded that the Si, Cr, Mn depletion zone is caused by the formation of Si, Cr, Mn oxides and Cr, Mn sulfides, then Fe and Ni are relatively enriched on this depletion zone.

Key words: heat resisting cast steel, SCH13, high temperature corrosion, intergranular corrosion, waste incineration furnace.

* 〒060-0819 札幌市北区北 19 条西 11 丁目 (Kita 19 jo, Nishi 11 chome, Kita-ku, Sapporo, 060-0819 Japan)

** 〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目 (Kita 13 jo, Nishi 8 chome, Kita-ku Sapporo, 060-8628 Japan)

*** 〒080-2462 帯広市西 22 条北 1 丁目 (Nishi 22 jo, Kita 1 chome, Obihiro, 080-2462 Japan)

† 〒080-2464 帯広市西 24 条北 4 丁目 (Nishi 24 jo, Kita 4 chome, Obihiro, 080-2464 Japan)

1. 緒 言

ごみ焼却炉や産業廃棄物焼却炉の火格子材として、耐熱鋳鋼 SCH 13 が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)~4)}されている。著者らは前報⁵⁾において、廃棄物焼却炉（1 日単位で焼却-停止を繰り返し、最高温度 1423 K に達する）内に設置した市販の耐熱鋳鋼（SCH 13）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、SCH 13 鋼の表層に網目状の粒界腐食が認められ、これは熱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。しかし、これまでの研究^{1)~5)}では、腐食の機構について言及するまでには至っておらず、また、同様の腐食挙動は基⁶⁾が都市ごみ焼却炉の火格子（1206 K）について報告しているが、定量的な評価および腐食機構に関する検討は行われていない。

本研究では、SCH 13 に生じた粒界腐食とその近傍における合金元素の濃度変化、燃焼ガス組成の分析およびその熱力学的計算をもとに粒界腐食の機構について検討した。

2. 実験方法

供試材は前報⁵⁾に記した耐熱鋳鋼（SCH 13）で、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 13 mm、長さ 15 mm の円柱状に切削加工したもので、端面を 3 μ m 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 5 mm 埋め込んで固定した。

Fig. 1 に腐食実験に使用した廃棄物焼却炉の模式図を示す。燃焼条件などは前報⁵⁾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 6.2 ks で最高温度 1423 K となり、その後 1150 K で 17 ks 経過した後に徐々に低下する。

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

Fig.1 Schematic illustration of waste incineration furnace.

Fig.2 Cross-sectional microstructure of SCH 13 heat resistant steel exposed in waste incineration furnace for 20 days.

いた。

3. 実験結果

Fig. 2 に 20 日間腐食した試料の断面組織を示す。表面には厚さ約 50 μ m の外層スケール（I）が生成していた。なお、その一部は脱落していた。合金側には幅 10~20 μ m 程度で内部方向に楔状に成長した腐食生成物と細かい酸化物を含む内部腐食層（II）と、さらにその内側に結晶粒界に沿って析出物が生成した内部腐食層

(Ⅲ) が形成されていた。この楔状の腐食生成物には多数のボイドが存在し、さらにこの腐食生成物を囲むように点状の析出物が認められた。

内部腐食層(Ⅲ)では、腐食組織の先端は合金内部の結晶粒界に比較的大きく成長した析出物につながっており、これは X 線回折の結果⁵⁾ から Fe-Cr 炭化物 ($\text{Cr}(\text{Fe})_{23}\text{C}_6$) であることを確認している。この形態の炭化物は表面近傍には認められない。腐食生成物で囲まれた部分の大きさは表面近傍では約 50 μm 程度となり、内部には数多くの微細な析出物が見られる。

Fig. 3 に内部腐食層(Ⅱ)の腐食組織および元素分析の結果(Cのみ相対量)を示す。Cr は腐食組織の中央部で最も少なく、前報⁵⁾ で示したように部分的に Cr の硫化物および酸化物を形成している。前述の微細な析出物は Cr 炭化物であり、幅約 15 μm を有する腐食層を取り囲むように幅約 30 μm の Cr 欠乏層が形成している。Si 濃度は幅約 40 μm で欠乏しており、腐食層の中央部分で SiO_2 を形成している。Mn は Si と同様に、幅約 40 μm の欠乏層を形成し、 SiO_2 よりも外側の部分で硫化物を形成している。これとは対照的に、Cr, Mn, Si 欠乏層では Fe と Ni が濃化しており、母材に比べて Fe は約 15 at%, Ni は約 5 at% 高くなっている。

基ら⁶⁾ はゴミ焼却炉の火格子材 (SCH 2 および SCH 13) について、ガス温度 1206 K での腐食状況を調査し、試料表面では Cr および Fe の酸化物を認めているが、合金内部の硫化物の形成については報告していない。

Fig. 4 に内部腐食層(Ⅲ)近傍における組織ならびに各元素の濃度分布を示す。この部分では、腐食層を取り囲むように幅約 15 μm の Cr 欠乏層が認められる。Si は腐食生成物の中央部分で SiO_2 を形成し、一方、Mn はこの部分ではわずかに減少し、 SiO_2 より外側で Mn 硫化物を形成している。この挙動は Fig. 2 に示した試料表面近傍と同様である。

Fig. 5 に試料内部における各元素の濃度分析の結果を示す。黒色の析出物は Cr, Fe と C で構成されており、X 線回折の結果から $\text{Cr}(\text{Fe})_{23}\text{C}_6$ である。一方、灰色の析出物は σ 相 (Fe-Cr) であった。いずれの析出物の周辺にも Fig. 3 で見られたような Fe と Ni の濃縮および Cr, Mn, Si の欠乏は認められない。したがって、Fe, Ni の濃縮および Cr, Mn, Si の欠乏は腐食の進行

Fig.3 Change in concentration on corroded area near the surface of SCH13 heat resistance steel by EPMA analysis.

により形成されたものと考えられる。

4. 考 察

4.1 燃焼ガス組成と分圧

Table 1 (a) に示した燃焼ガス組成から 1423 K における平衡ガス分圧を熱力学計算ソフト cet-93 を用いて計算した。その結果を Table 1 (b) に示す。これより、硫黄分圧 P_{S_2} は 10^{-25} atm 以下となり、これは SCH 13 に含まれる合金元素の中で最も安定な硫化物である MnS の解離圧 ($P_{\text{S}_2} = 3.3 \times 10^{-14}$) 以下であるため硫化物の生成は起こらないと予想される。さらに、温度域 1150 K で同様の計算をしたところ、Table 1 (c) に示すように 1423 K の場合と同様の結果 ($P_{\text{S}_2} < 10^{-25}$ atm) となり、この温度における MnS の解離圧 ($P_{\text{S}_2} = 4.2 \times$

Fig.4 Change in concentration at the internal corrosion zone of SCH 13 heat resistance steel by EPMA analysis.

Fig.5 Change in concentration at the inside of SCH 13 heat resistance steel by EPMA analysis.

10^{-10}) 以下となるために硫化物の生成は起こらないと言える。しかし、Fig. 3 および Fig. 4 に示したように、合金内部には Mn および Cr 硫化物が析出している。これは次のように考えられる。計算の結果、1423 K における SO_2 分圧は $P_{\text{SO}_2} = 4.5 \times 10^{-5}$ atm、1150 K では $P_{\text{SO}_2} = 4.1 \times 10^{-5}$ atm である。加えて表面スケールは Cr_2O_3 、 Fe_3O_4 、 NiMn_2O_4 、 FeCr_2O_4 の酸化物が主体となり硫化物は認められない⁵⁾ ことから、合金内部での硫化物の生成は S_2 ガスとの直接反応によるのではなく、以下の式で表すように SO_2 、 O_2 と Cr、Mn、Si との反応により生じていると考えることができる。ここでは Cr の反応を例として示す。なお、 O_2 や SO_2 を含んだガスがスケールの亀裂などから浸入したものと仮定している。

合金内部に浸入したガス中の O_2 は式(1)に示すように Si や Cr のような酸素との親和力が強い元素と酸化物を形成するために消費される。ここでは外部からのガスの供給が遅いために局所的な閉鎖系となり酸素ポテンシャルは低下する。残った SO_2 は合金中の Cr と反応して式(2)に示すように Cr_2O_3 と S_2 を生じる。生じた S_2 は、亀裂を伝って外部に排出される場合、合金内部に残留する場合、合金中に拡散する場合が考えられる。このうち、合金内部に残留した S_2 は、式(3)のように

Table 1 Composition of combustion gas and calculated equilibrium concentration.

Gas Composition(ppm)		Calculated gas composition (atm)			
	(a)		(b)	(c)	(d)
SO _x	44.9	S ₂	<1.0E-25	<1.0E-25	2.54E-07
		SO ₂	4.46E-05	4.11E-05	5.56E-05
		SO ₃	6.49E-07	4.15E-06	3.21E-12
		H ₂ S	1.92E-19	5.15E-24	1.51E-04
NO _x	147.7	NO	4.54E-05	7.26E-05	2.46E-11
		NO ₂	1.76E-06	8.90E-07	1.63E-19
CO	48.6	CO	6.17E-07	2.17E-09	5.30E-03
CO ₂	10.9(%)	CO ₂	1.10E-01	1.10E-01	1.97E-01
HCl	37.4	HCl	3.67E-05	3.71E-05	8.09E-04
		Cl ₂	3.67E-10	7.74E-10	3.62E-14
H ₂ O	6.1(%)	H ₂ O	6.13E-02	6.13E-02	3.37E-01
O ₂	6.6(%)	O ₂	6.62E-02	6.64E-02	1.65E-14
N ₂	75.9(%)	N ₂	7.62E-01	7.63E-01	4.52E-01
		H ₂	1.52E-07	1.02E-09	7.99E-03

Fig.6 Schematic illustration of model for intergranular corrosion.

Cr と反応して CrS を生成する。この CrS の一部はさらに SO₂ (式(2)において反応できずに残ったもの、あるいは遅れて外部から浸入したもの) または O₂ と反応

して式(4)および(5)のように Cr₂O₃ と S₂ または SO₂ を生じる。この S₂ により合金内部でさらに硫化物が生成することになる。これらの反応の結果、合金表面では酸化物、一方、合金内部では硫化物が形成される。

4.2 粒界腐食機構

Fig. 6 に粒界腐食機構のモデル図を示す。Fig. 6 (a) に示すように、母材に析出した Cr-Fe 炭化物 (Cr (Fe)₂₃C₆) は熱履歴によって Fig. 6 (b) のように結晶粒界に沿ってネット状に成長する。EPMA 分析の結果⁵⁾、Cr 炭化物中に酸素が認められたことから、まず、oxy-carbide に変化し、さらに酸化物に変化するものと考えられる。ここで、酸素は合金元素中で最も親和力の強い Si と結合して SiO₂ を形成する。次いで、Cr が Cr₂O₃ を形成する。この際、金属イオンの外方拡散に対してスケールから移動した空孔の凝集 (カーケンダルボイド)、または Pilling-Betworth 比からの応力により発生した微細クラックにより多くのボイドが生成する。これを介して Fig. 6 (d) に示すように雰囲気から SO₂ ガスが侵入し、前述のように Cr および Mn の酸化物、さらには硫化物を形成する。Si, Cr および Mn は次々に酸化物または硫化物を優先的に形成するために、腐食部分の周辺の合金に欠乏層が生じると考えられる。一方、合金中の Fe と Ni は Si, Cr, Mn が減少するために相対的に増加することになる。前述の式(2)において生成し、合金中に拡散した S は、腐食部分の近傍では Cr および Mn 欠乏層であるために硫化物を生成しないが、濃度勾配によりこれより少し離れた部分で硫化物となり、腐食部分に沿うように点状の硫化物を形成する。なお、Cr よりも Mn の方が硫黄との親和力が大きいため、合金内部には MnS が形成される。

大神田ら¹⁾は、焼却炉内温度が 973~1273 K で腐食した SCH 13 鋼について、燃焼ガス中の硫黄が合金中の Ni 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、大神田ら¹⁾は Ni-Ni 硫化物の共晶融体の生成を確認しておらず、さらに燃焼ガス組成の分析および熱力学的考察は行っていない。基ら⁷⁾は都市ゴミ焼却炉 (排ガス温度 1135 K) に使用した温度計保護管 (インコネル 600) の腐食について調査した結果、腐食生成物に Ni 硫化物 (Ni₃S₂) が含まれていることを指摘し、Ni が硫酸塩

(Na_2SO_4) およびクロミア, 酸素と反応して低融点 Ni_3S_2 や $\text{Ni-Ni}_3\text{S}_2$ 共晶が生成し, これにより合金中の Cr が直接硫化物または Cr 酸化物に変化すると述べている。基らによる腐食実験雰囲気中のガス組成から平衡ガス分圧を計算した結果, Table 1 (d) に示すように硫黄分圧 $P_{\text{S}_2}=2.5 \times 10^{-7}$ となり, これは Ni の解離圧 ($P_{\text{S}_2}=9.7 \times 10^{-8}$) より大きいことから, S_2 ガスによる Ni 硫化物の生成は起こりうる事がわかる。基らと本研究の結果における Ni 硫化物生成の有無に関しては, 燃焼ガス中の SO_2 濃度が前者は 209 ppm であるのに対して, 後者では 45 ppm と少ないことによるものと考えられる。このことから, 燃焼ガス組成により粒界腐食機構が異なる可能性がある。

5. 結 言

廃棄物焼却炉の燃焼ガス中で腐食した耐熱鋳鋼 (SCH 13) 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) 網目状腐食組織は, Si, Cr の酸化物と部分的に Cr, Mn 硫化物から構成されており, 腐食組織を取り囲むように Cr, Si, Mn 欠乏層と Fe と Ni の濃化が観察された。

(2) 雰囲気中のガス組成から求めた硫黄分圧は各合金元素の硫化物の解離圧より小さくなり, 硫化物は硫黄か

ら直接生成しないものと考えられる。このことから粒界腐食モデルを提案した。腐食の初期段階に炉内の熱履歴によって結晶粒界に沿ってネット状に成長した Cr-Fe 炭化物を経路として雰囲気側から酸素が合金内部に侵入し Si 酸化物を形成する。この際に多くのポイドが生成するため, これを介して雰囲気側から侵入した SO_2 は Cr および Mn と Cr, Mn 酸化物および硫化物を形成する。このように, Si と Cr および Mn は次々に酸化物または硫化物をつくり部分的に濃化するために, 腐食部分を中心とする合金側に欠乏層が生じると考えられる。

(Manuscript received March 5, 1999;
in final form June 18, 1999)

参 考 文 献

- 1) 大神田佳平, 山本 弘, 前渕兼全, 別府 淳, 稔野宗次: 日本金属学会誌, **36**, 119 (1972).
- 2) 大神田佳平, 山本 弘, 別府 淳, 稔野宗次: 日本金属学会誌, **39**, 53 (1975).
- 3) 基 昭夫, 吉葉正行: 防食技術, **39**, 4 (1990).
- 4) 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, p.205 (1994).
- 5) 高橋英徳, 宮腰康樹, 鴨田秀一, 林 重成, 成田敏夫: 材料と環境, **47**, 12 (1998).
- 6) 基 昭夫, 岡野登貴男, 矢島鎮郎: 清掃技報, p. 100 (1988).
- 7) 基 昭夫, 松本勝保, 恩田啓一: 清掃技報, p. 100 (1986).