

ごみ焼却炉における火格子材の高温腐食に関する研究

学位論文内容の要旨

近年、家庭等から排出されるごみ類に含まれる塩化物がダイオキシン等の有害物質発生源となることから、ごみ焼却炉では高温燃焼による有毒物質の軽減が検討されている。この高温燃焼は炉床に使用されている火格子材に対して過酷な高温腐食を引き起こすが、その腐食機構については不明点が多く残されている。さらに、現在、耐食性に優れた火格子材の早急な開発が望まれている。

本論文は、実機焼却炉に使用されている火格子材の高温腐食挙動を詳細に調査し、火格子材の腐食挙動に見られる粒界腐食とその機構について検討している。これらの結果をふまえて、Nb を主とする合金元素の添加により耐食性に優れた火格子材を開発し、実機においてそれを実証した成果をまとめたものである。

本論文は7章より構成されている。

第1章は緒言であり、本研究の背景および従来の研究を紹介するとともに、本研究の目的について述べている。

第2章では、ごみ焼却炉における火格子材の腐食挙動、特に、フェライト系耐熱鋳鋼 SCH2 製の火格子材の高温腐食挙動を調査した。その結果、火格子材には外層スケールと内部腐食層が厚く生成しており、特に、内部腐食層の先端には顕著な粒界腐食が認められた。粒界腐食は合金内部の Cr 炭化物系の析出物と繋がっている。すなわち、火格子材の著しい減肉はこの粒界腐食の進行により結晶粒が脱落することに起因し、さらに、実機焼却炉の火格子材の温度変動による繰返し熱応力が結晶粒界への亀裂の導入・進展を容易にし、結晶粒の脱落を加速していることを明らかにした。

火格子材には、 $\text{Cr}(\text{Fe})_{23}\text{C}_6$ または $\text{Cr}(\text{Fe})_{23}\text{C}_6$ と $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ の2種類の炭化物が同定され、Fe-Cr-C 系状態図を用いて、その生成機構について考察した。粒界腐食は合金/炭化物界面の Cr 欠乏層の腐食ではなく、むしろ Cr 炭化物が優先的に腐食されることを明らかにした。

第3章では、オーステナイト系耐熱鋳鋼 SCH13 を廃棄物焼却炉内に設置し、1273K 以上の温度域における腐食挙動について調査した。その結果、第2章に述べたフェライト系耐熱鋳鋼と同様に、合金内部に網目状の粒界腐食が認められた。粒界腐食形態と組織の関係を明らかにするための一助として、 H_2 - H_2S 混合ガス中における硫化試験と大気雰囲気における酸化試験を実施した。その結果、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。特に、硫黄含有雰囲気で顕著であった。熱サイクルにより結晶粒界への Cr 炭化物の成長が促進され、これが選択的に腐食されることにより粒界腐食が進行することを提案した。

これらの結果から、オーステナイト系耐熱鋳鋼 SCH13 にもフェライト系耐熱鋳鋼 SCH2 で観察されたものと同様の Cr 炭化物の選択的腐食による粒界腐食が生じ、これは現状の焼却温度より高温の領域でも同様の機構で生じることが明らかになった。

第 4 章では、フェライト耐熱鋳鋼 SCH2 について、1273K 以上の温度域での腐食挙動を調査し、腐食温度の影響について明らかにした。その結果、高温域では、SCH2 の表層、約 100 μm にわたって、網目状 Cr 炭化物が消失している領域が観察され、粒界腐食は生じないことを見いだした。これは、フェライト素地中の炭素およびクロムの拡散が速いため、酸化の過程で脱炭と脱クロムが生じ、Cr 炭化物の生成が困難となって、その消失層が形成したことを明らかにしている。この炭化物消失層の形成により、ガス側から合金内部に腐食ガスが侵入するための経路が絶たれ、これにより SCH2 の粒界腐食が抑制されたものである。

第 5 章では、粒界腐食の起点となる表面近傍 Cr 炭化物の形成を抑制することを目的に、Cr 炭化物の消失挙動に対する雰囲気と温度の影響について検討した。表面近傍の炭化物を酸化処理によって消失させた試料（炭化物分解層の形成）について実機腐食試験を行った結果、耐食性の向上が確認された。すなわち、耐食性の向上は、表面近傍の炭化物が消失して雰囲気ガスが合金内部に移行するための経路が絶たれ、粒界腐食が抑制されたためであることを示した。炭化物消失層の定量濃度分析と Fe-Cr-C 系状態図から Cr 炭化物の分解機構を Cr および C 濃度の変化から説明できることを提案している。

第 6 章では、Cr 炭化物が母材の結晶粒界に析出・成長するのを抑制する方法として、添加元素の影響について、特に、Nb 添加した耐熱鋳鋼 SCH2 について、実機焼却炉および焼却炉環境を模擬した高温腐食装置を用いて検討した。Nb 添加鋼では、Nb 炭化物が粒界に析出し、連続的な Cr 炭化物の析出を抑制している。Nb を 0.5 および 1.0wt% 添加した鋼 (0.5Nb、1.0Nb) では Cr-炭化物と NbC が、一方、2.5wt%Nb 添加鋼 (2.5Nb) には Cr 炭化物は観察されず、2 種類の Nb 炭化物 (NbC および Nb₆C₅) が確認された。Fe-Nb-C 合金の結果から、NbC と Fe₃C の生成を確認した。第 2 章に述べたように、Cr₃C → Cr₇C₃ → Cr₂₃C₆ と変化する。従って、Nb 添加鋼の結晶粒界に NbC と Cr₂₃C₆ が形成する。NbC は Cr₂₃C₆ より耐食性に優れることから、結晶粒界に析出した NbC がより内部の Cr-炭化物の腐食を抑制する結果として Nb 添加鋼の耐食性、特に、耐粒界腐食性が向上したものと考えられる。これらの成果を基礎に、従来よりも耐食性に優れた Nb 添加の火格子用合金を開発した。この合金は、最長 180 日間にわたる実機試験によって、従来品 (SCH2) が約 5mm の減肉を示したのに対して、本研究で提案した新合金には、減肉はほとんど観察されなかった。

第 7 章では、本論文で得られた結果を総括し、結論を述べた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 成 田 敏 夫
副 査 教 授 瀬 尾 眞 浩
副 査 教 授 高 橋 英 明
副 査 教 授 大 塚 俊 明
副 査 助 教 授 黒 川 一 哉

学 位 論 文 題 名

ごみ焼却炉における火格子材の高温腐食に関する研究

近年、家庭等から排出されるごみ類に含まれる塩化物がダイオキシン等の有害物質発生源となることから、ごみ焼却炉では高温燃焼による有毒物質の軽減が検討されている。この高温燃焼は炉床に使用されている火格子材に対して過酷な高温腐食を引き起こすが、その腐食機構については不明点が多く残されており、また、耐食性に優れた火格子材の早急な開発が望まれている。

本論文は、実機焼却炉に使用されている火格子材の高温腐食挙動を詳細に調査し、火格子材の腐食挙動に見られる粒界腐食とその機構について検討している。これらの結果をふまえて、Nb を主とする合金元素の添加により耐食性に優れた火格子材を開発し、実機においてそれを実証した成果をまとめたものである。

本論文は7章より構成されており、以下のように要約される。

第1章は緒言であり、本研究の背景および従来の研究を紹介するとともに、本研究の目的について述べている。

第2章では、ごみ焼却炉における火格子材の腐食挙動、特に、フェライト系耐熱鋳鋼 SCH2 製の火格子材の高温腐食挙動を調査した。その結果、火格子材には外層スケールと内部腐食層が厚く生成しており、特に、内部腐食層の先端には顕著な粒界腐食が認められた。粒界腐食は合金内部の Cr 炭化物系の析出物と繋がっている。すなわち、火格子材の著しい減肉はこの粒界腐食の進行により結晶粒が脱落することに起因し、さらに、実機焼却炉の火格子材の温度変動による繰返し熱応力が結晶粒界への亀裂の導入・進展を容易にし、結晶粒の脱落を加速していることを明らかにしている。

火格子材には、 $\text{Cr}(\text{Fe})_{23}\text{C}_6$ または $\text{Cr}(\text{Fe})_{23}\text{C}_6$ と $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ の2種類の炭化物が同定され、Fe-Cr-C 系状態図を用いて、その生成機構について考察した。その結果、粒界腐食は合金/炭化物界面の Cr 欠乏層の腐食ではなく、むしろ Cr 炭化物が優先的に腐食されることを明らかにした点は高く評価される。

第3章では、オーステナイト系耐熱鋳鋼 SCH13 を廃棄物焼却炉内に設置し、1273K 以上の温度域における腐食挙動について調査した。その結果、第2章に述べたフェライト系耐熱鋳鋼と同様に、合金内部に網目状の粒界腐食が認めら

れた。粒界腐食形態と組織の関係を明らかにするための一助として、 H_2-H_2S 混合ガス中における硫化試験と大気雰囲気における酸化試験を実施し、鑄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。特に、硫黄含有雰囲気で顕著であった。熱サイクルにより結晶粒界への Cr 炭化物の成長が促進され、これが選択的に腐食されることにより粒界腐食が進行することを提案している。

これらの結果から、オーステナイト系耐熱鑄鋼 SCH13 にもフェライト系耐熱鑄鋼 SCH2 で観察されたものと同様の Cr 炭化物の選択的腐食による粒界腐食が生じ、これは現状の焼却温度より高温の領域でも同様の機構で生じることが明らかにしている。

第 4 章では、フェライト耐熱鑄鋼 SCH2 について、1273K 以上の温度域での腐食挙動を調査し、腐食温度の影響について明らかにした。その結果、高温域では、SCH2 の表層、約 $100\mu m$ にわたって、網目状 Cr 炭化物が消失している領域が観察され、粒界腐食は生じないことを見いだした。これは、フェライト素地中の炭素およびクロムの拡散が速いため、酸化の過程で脱炭と脱クロムが生じ、Cr 炭化物の生成が困難となって、その消失層が形成したものである。この炭化物消失層の形成により、ガス側から合金内部に腐食ガスが侵入するための経路が絶たれ、これにより SCH2 の粒界腐食が抑制されたことを提案している。

第 5 章では、粒界腐食の起点となる表面近傍 Cr 炭化物の形成を抑制することを目的に、Cr 炭化物の消失挙動に対する雰囲気と温度の影響について検討した。表面近傍の炭化物を酸化処理によって消失させた試料（炭化物分解層の形成）について実機腐食試験を行った結果、耐食性の向上が確認された。すなわち、耐食性の向上は、表面近傍の炭化物が消失して雰囲気ガスが合金内部に移行するための経路が絶たれ、粒界腐食が抑制されたためであることを示している。炭化物消失層の定量濃度分析と Fe-Cr-C 系状態図から Cr 炭化物の分解機構を Cr および C 濃度の変化から説明できることを提案したねので、高く評価される。

第 6 章では、Cr 炭化物が母材の結晶粒界に析出・成長するのを抑制する方法として、添加元素の影響について、特に、Nb 添加した耐熱鑄鋼 SCH2 について、実機焼却炉および焼却炉環境を模擬した高温腐食装置を用いて検討した。Nb 添加鋼では、Nb 炭化物が粒界に析出し、連続的な Cr 炭化物の析出を抑制している。Nb を 0.5 および 1.0wt% 添加した鋼 (0.5Nb, 1.0Nb) では Cr-炭化物と NbC が、一方、2.5wt%Nb 添加鋼 (2.5Nb) には Cr 炭化物は観察されず、2 種類の Nb 炭化物 (NbC および Nb_6C_5) が確認された。Fe-Nb-C 合金の結果から、NbC と Fe_3C の生成を確認した。第 2 章に述べたように、 $Cr_3C \rightarrow Cr_7C_3 \rightarrow Cr_{23}C_6$ と変化する。従って、Nb 添加鋼の結晶粒界に NbC と $Cr_{23}C_6$ が形成する。NbC は $Cr_{23}C_6$ より耐食性に優れることから、結晶粒界に析出した NbC がより内部の Cr-炭化物の腐食を抑制する結果として Nb 添加鋼の耐食性、特に、耐粒界腐食性が向上したものと考えられる。これらの成果を基礎に、従来よりも耐食性に優れた Nb 添加の火格子用合金を開発した。この合金は、最長 180 日間にわたる実機試験によって、従来品 (SCH2) が約 5mm の減肉を示したのに対して、本研究で提案した新合金には、減肉はほとんど観察されなかった。

これを要するに、著者はごみ焼却炉に使用されている火格子材の高温腐食機構を解明し、その防食法を提案・実証したもので、材料工学と界面制御工学に対して貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。