

技術資料

焼却炉環境におけるオーステナイト系ステンレス鋼の耐高温腐食性

川畑 幸寛* 奥 学* 名越 敏郎*

 High-Temperature Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steels
in Waste Incineration Environment

Yukihiro Kawabata, Manabu Oku, Toshirou Nagoya

Synopsis:

In order to clarify the possibility of applying austenitic stainless steels to the hot-corrosion environment of waste incinerators, coating tests of NaCl-KCl-Na₂SO₄ salt and EPMA analyses were carried out in an atmosphere similar to that of a waste incinerator at 973 K for 100 h. The main results obtained are as follows:

- (1) The corrosion resistance of 25Cr-25Ni-5Mo steel, NSSER-4 (17Cr-13Ni-2.5Mo-2.5Si), and NSSER-1 (19Cr-13Ni-3Si) is superior to that of SUS310S. NSSER-4 has better corrosion resistance than any of the other specimens in a high concentration of Cl in molten salt.
- (2) The general corrosion resistance of NSSER-4 and NSSER-1, which contain Si, is superior to that of 25Cr-25Ni-5Mo steel and SUS310S. The intergranular corrosion resistance of 25Cr-25Ni-5Mo steel and NSSER-4, which contain Mo, is superior to that of NSSER-1 and SUS310S.
- (3) Ni, Mo, and Si are effective in improving the hot-corrosion resistance of stainless steels in a molten chloride environment. Cr and Si are effective in improving the hot-corrosion resistance of stainless steels in a molten sulfate environment.
- (4) It is possible to apply austenitic stainless steels to rotary kilns or heat exchangers in waste incinerators.

1. 緒言

ダイオキシンなどの環境汚染の問題や、エネルギー源としての廃熱の再利用の観点から、近年、廃棄物焼却設備に対する注目が高まっている^{1,2)}。ダイオキシンの生成を抑制するために、廃棄物焼却炉の燃焼室では、800℃以上で2秒以上滞留させたあと、200℃まで排ガスを急冷させなければならない¹⁾。また、エネルギー源としての利用を考えた場合、焼却炉の廃熱を余剰熱として有効利用するためには、より高温で熱交換を行う方が望ましい。

しかし、排ガスやフライアッシュ中にはHClおよびNaClが多量に含まれているため、スーパーヒーター、ダクトおよび熱交換器など、高温の排ガスに曝される環境で用いられる材料では、熔融塩腐食による材料の劣化

が問題となる³⁾⁴⁾⁵⁾。

本研究では、このような焼却炉の熔融塩腐食環境における各種ステンレス鋼の耐食性を把握し、ステンレス鋼の適用範囲を明らかにすることを目的として、焼却炉環境を模擬した条件で腐食試験を行ったので、その結果について報告する。

2. 焼却炉の構造と高温腐食環境

2.1 焼却炉の構造

廃棄物焼却炉はその処理能力に応じて、5トン/日以上 の運転能力を有するものを大型焼却炉、それ以下のものは小型焼却炉に分類される。一般に大型焼却炉には24時間連続運転を行う連続炉が多く、小型焼却炉では16時間連続運転を行う準連続炉、8時間連続運転を行う機械化

*ステンレス事業本部 ステンレス・高合金研究部 材料第二研究チーム 主任研究員

バッチ燃焼式炉などが多い²⁾。

一般的な焼却炉の構成、部位、腐食環境および使用材料を調査した結果を図1に示す。焼却炉は通常、燃焼、冷却、集塵および脱Cl、脱SO_x工程を経て大気中にガスを放出する。燃焼炉の型式としては、流動床炉、ストーカー炉、キルン炉などの種類があり、最近ではガス化熔融炉、固形燃料(RDF)燃焼炉などがダイオキシン発生を抑制する技術として注目されている。排ガスの冷却方法としては、空気予熱器や、ボイラーの過熱器などとの熱交換にて冷却する方法と、水噴射により排ガスを直接冷却する方法に大別される。集塵は近年、ダイオキシン生成温度以下で使用可能なバグフィルターが主流になりつつある。Cl、SO_xなどの有害なガス成分を除去する方法には、集塵後に排ガスを苛性ソーダで中和する湿式法、焼却炉内、もしくは冷却塔と集塵装置の間のダクト内に消石灰や炭酸カルシウムを吹き込む乾式法、冷却塔工程にて消石灰スラリーを吹き込む半乾法がある⁶⁾。

燃焼物としては、一般廃棄物の場合、主に紙類、生ゴミ、繊維、木草、プラスチック、ゴムおよび皮革類など

の混合物であり、これらの燃焼物の組成は地域性、収集法により複雑に変化する。産業廃棄物になるとさらに下水汚泥、パルプスラッジ、金属類など、特殊な廃棄物も含まれ、炉によってはそれらの特殊な焼却物に特化したものもある⁶⁾。

このような環境の中、800℃以上の高温部位、800～350℃程度の中温部位では主に耐火物が使用されるが、部位によってはインコネル600系Ni基超合金、インコロイ800系の鉄基超合金、SUS310SおよびSUS316Lなどのステンレス鋼が環境に応じて使い分けられる。300℃以下の部位ではSUS316L系、SUS304系のステンレス鋼、耐硫酸鋼および普通鋼が、環境に応じて使い分けられる⁷⁾。

2.2 焼却炉の腐食環境

様々な型式の焼却設備において、ステンレス鋼の主な使用部位である焼却炉キルンもしくは排ガス熱交換器の使用環境を調査した結果を表1に示す。キルンの材温は最高で850℃、熱交換器の材温は最高700℃となる。ガス組成は10～40%の水蒸気を含み、キルンでは還元雰囲気

焼却炉の構成	高温部位		低温部位	
	燃焼	冷却	排ガス処理	煙突
部位	火格子 炉体、炉壁	排ガスダクト 冷却塔 ボイラー、熱交換器	集塵機 排煙脱硫装置	煙突
[温度] 腐食環境	[1000℃] 高温ガス腐食 (HCl, SO _x)	[800℃] 熔融塩腐食 (NaCl, Na ₂ SO ₄)	[350℃] 腐食が軽微	[150℃] 露点腐食、湿食 (HCl, H ₂ SO ₄ , NaCl)
現行材	耐火レンガ IN825, IN625, SUS310S, SUS316(L)		フッ素樹脂ライニング SUS316(L), SUS304, 耐硫酸鋼、普通鋼	

図1 焼却炉の構成、部位、環境および使用材料

Fig. 1 Configuration, parts, environment, and used materials of waste incinerator.

表1 焼却炉環境の実態調査結果

Table 1 Actual condition of waste incineration environment.

使用部位	材料温度	ガス組成	灰組成	灰中Cl,S濃度	腐食の形態
キルン	Max850℃	H ₂ O : 10~40%, O ₂ : ~15%, CO ₂ : ~10%, HCl : 数10~ 数1000ppm SO _x : 数10~ 数1000ppm	NaCl, KCl, Na ₂ SO ₄ , CaSO ₄ 等	Cl : <0.1~35% S : 0.3~20%	高温ガス 腐食 + 溶融塩 腐食
熱交換器	Max700℃				

で運転するものもあるが、熱交換器では通常数%~15%の酸素を含む酸化性雰囲気となる。腐食性ガスとしてHClガス、SO_xガスを含み、炉によってはそれぞれMaxが数1000ppm程度になることもある。灰中には腐食成分としてNaCl、KCl、Na₂SO₄、CaSO₄などの塩が含まれる。これらの結果から、腐食の形態はHCl、SO_xによる高温ガス腐食と、塩化物塩および硫酸塩による溶融塩腐食が考えられる。

高温腐食の一例として、キルン形式の炉における炉内部の材温分布と、キルン内に取り付けた評価サンプルの侵食度の関係を調査した結果を図2に示す。600℃以上の温度域では、温度上昇とともに侵食度が増大する。しかし、侵食度は700~800℃の温度域で飽和し、800℃以上になると急激に減少する。すなわち、腐食発生域はあるピーク温度を有することがわかる。

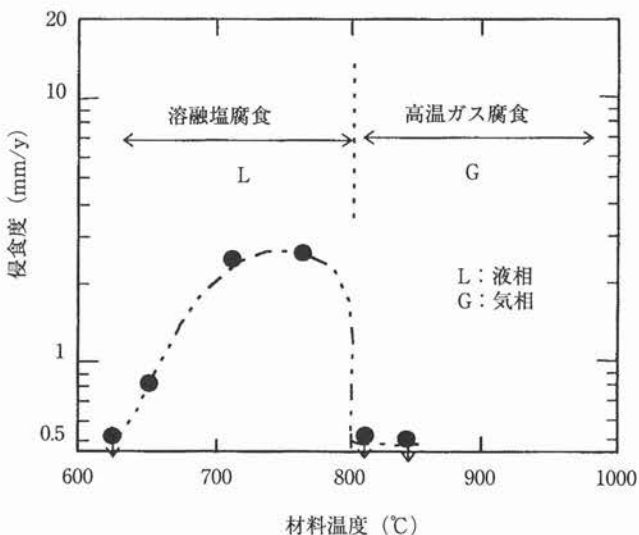


図2 実機における材料温度と侵食度との関係の一例

Fig. 2 Example of relationship between material temperature and penetration corrosion depth in actual environment of waste incinerator.

廃棄物焼却炉の排ガス環境では、侵食度がピークを示す温度域で溶融塩腐食が、それ以上の温度域で高温ガス腐食がそれぞれ主体となることが知られている⁸⁾。図2の結果は、焼却炉環境で使用するステンレス鋼において、最も問題となる腐食形態は溶融塩腐食であり、適正材料の選定は、Cl、Sを含む灰中における溶融塩腐食試験により評価する必要があることを示している。

3. 供試材および実験方法

表2に供試材の化学成分を示す。供試材のうち、25Cr-25Ni-5Mo鋼は高Cr、高NiのMo含有鋼、NSSER-4はSi、Mo含有鋼、NSSER-1はSi含有鋼である。また、比較鋼として高温部位で現在最も汎用的に使用されているSUS310S鋼の市販材を用いた。25Cr-25Ni-5Mo鋼、NSSER-4およびNSSER-1は高周波溶解炉で溶解し、圧延、焼鈍、酸洗を繰り返し、板厚2mmの冷延焼鈍板を作製した。試験片は2mm¹×15mm¹×25mm¹に加工したものを、全面をエメリーペーパーで#400まで研磨後、アセトンで脱脂した。

表2 供試材の化学成分値(mass%)

Table 2 Chemical compositions of steels (mass%)

鋼種	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N	その他
25Cr-25Ni-5Mo	0.03	0.5	0.4	24.5	24.5	4.8	0.15	Cu=0.5, REM=0.02
NSSER-4	0.04	2.5	0.8	13.0	16.9	2.5	-	-
NSSER-1	0.04	3.2	0.8	13.1	19.2	-	-	Nb=0.1
SUS310S	0.08	0.3	1.0	19.8	24.5	-	-	-

これらの試験片の上面にNaCl-KCl-Na₂SO₄-Al₂O₃の混合塩(NaCl:KCl=1:1(mol%))を40mg/cm²塗布し、700℃で100hの溶融塩腐食試験を行った。図3に、今回の試験で用いた混合塩中のCl、Sの濃度条件を、様々な焼却炉の燃焼部位もしくは熱交換部位で採取した実機灰中のCl、S濃度と比較して示す。実機環境におけるCl、S濃度に対応するように、灰組成は、Cl濃度を0.5~20%、S濃度を1または10%とした。試験中は、焼却炉環境を模擬するために、炉内の雰囲気ガスを20%H₂O-10%O₂-5%CO₂-bal.N₂、総流量500ml/minに調整した雰囲気ガスで置換した。

試験後の試験片は、1サンプルに対し5視野の断面を倍率100倍の光学顕微鏡で観察し、全面侵食および粒界侵食の両方の影響を考慮した統計的手法⁹⁾にて平均侵食深さを求め、その値を侵食度に換算した。その後、EPMAによる断面観察を行い、スケール中の合金元素とCl、Sの分布状態を調査した。

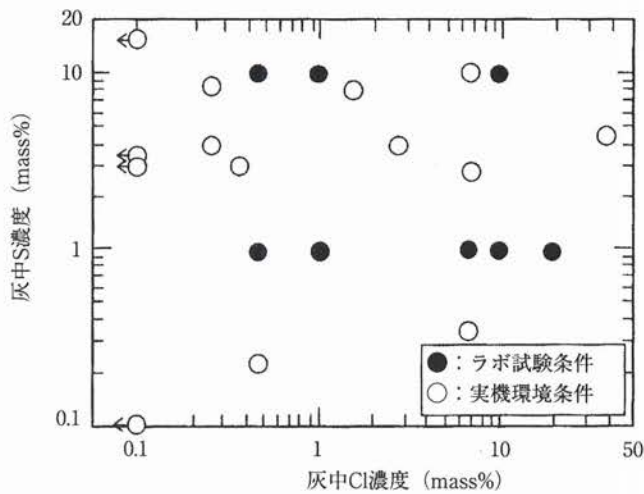


図3 ラボ試験における灰成分中のCl,S濃度の設定範囲
Fig.3 Concentrations of Cl and S in synthetic ash at the laboratory corrosion test of molten salt.

4. 結果および考察

4.1 各種γ系ステンレス鋼の侵食度

図4に、各種γ系SUSの侵食度におよぼすCl濃度の影響を示す。図4 a) のS濃度1%の場合、いずれの鋼種もCl濃度1%まで侵食は軽微であるが、Cl濃度が1%を越えると急激に侵食度の値が大きくなり、20%まで侵食

度の値は上昇する。図4 b) のS濃度10%の場合、いずれの鋼種もCl濃度0.5~1%の間で侵食度の値は急激に増大するが、Cl濃度が1%を越えると侵食度の値の上昇は緩やかになる。

鋼種間の差異は高濃度Cl側で明瞭になり、25Cr-25Ni-5Mo鋼, NSSER-4, NSSER-1の侵食度はいずれもSUS310Sより小さい値を示す。S濃度1%の場合にはNSSER-4が、S濃度10%の場合にはNSSER-1が最も侵食度が小さい。

侵食度におよぼすS濃度の影響に着目すると、Cl濃度が1%の場合、S濃度が高いほど侵食度の値が大きくなるのに対し、Cl濃度が10%の場合、逆にS濃度が低いほど侵食度の値が大きくなる。すなわち、侵食度の値におよぼすClとSの影響を比較すると、Cl濃度の増加の方がより悪影響が大きく、高濃度Cl側ではSはむしろ侵食を抑制する作用があるといえる。

図5に、灰中に含まれるCl濃度、S濃度に対する各種γ系SUSの適用マップを作成した結果を示す。実機においては、3~5年もしくはそれ以上の使用が望ましいが、実際にはそれ以下の使用で腐食のために交換する事例も多い。従って、最低限定期的な補修期間である半年~1年間使用可能な限界ラインの目安として、5mm/yを設定した。各鋼種の適用限界はCl濃度0.5~3%の間にあり、NSSER-4およびNSSER-1が、25Cr-25Ni-5Mo鋼およびSUS310S鋼と比較すると適用範囲が広い。NSSER-4とNSSER-1は、使用限界5mm/yでは顕著な差は認められない。参考までに図5にNSSER-4とNSSER-1の使用限界10mm/yのラインを併せて示す。使用限界を10mm/yまで拡大すると、NSSER-4の方がNSSER-1より適用範囲が広い。

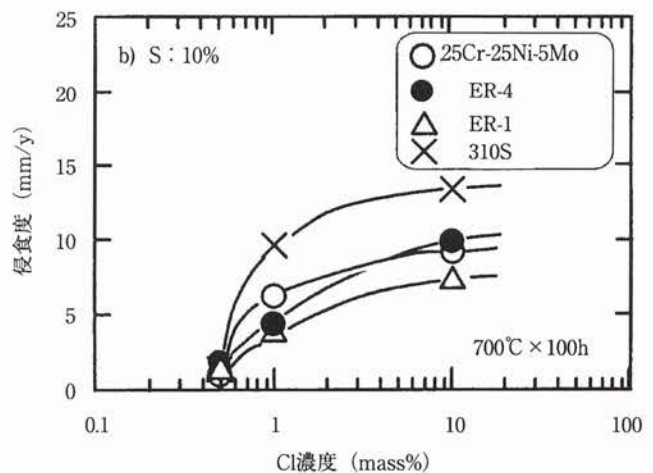
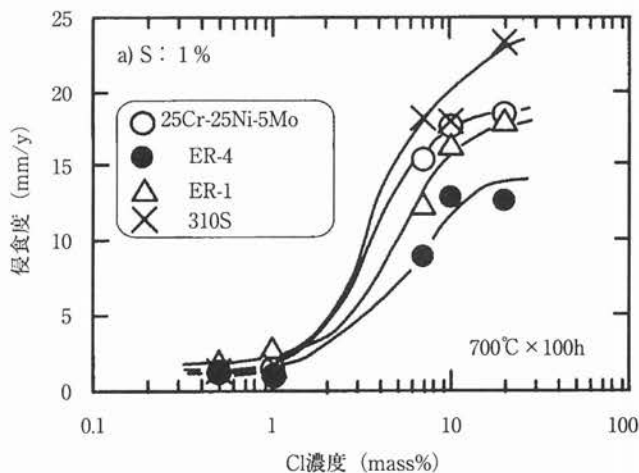


図4 侵食度におよぼす灰成分中のCl,S濃度の影響
Fig.4 Effect of Cl and S contents in synthetic ash on penetration corrosion depth.

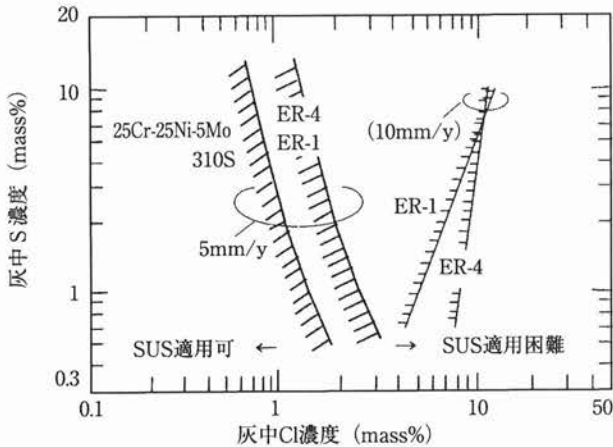


図5 供試材の焼却炉環境への適用マップ
 Fig. 5 Application area of 25Cr-25Ni-5Mo steel, NSSER-4, NSSER-1, and SUS310S steels in the waste incineration environment.

このように、NSSER-4およびNSSER-1は、現行材であるSUS310Sより適用限界が広く、焼却炉の熱交換器部材としてより耐久性に優れると期待される。灰中のCl、S濃度は燃焼物などの様々な変動要因により大幅に変動すると考えられる。そのような事態を考慮すると、焼却炉高温腐食環境には、10mm/yにおける適用範囲が広いNSSER-4を適用する方が好ましいと考える。

4.2 各種γ系ステンレス鋼の腐食形態

高Cl/低S環境として、塗布灰中のCl濃度20%、S濃度1%の条件を、低Cl/高S環境の例として、塗布灰中のCl濃度1%、S濃度10%の条件をそれぞれ抽出し、腐食試験後の断面観察を行った。

高Cl/低S環境における、各種γ系SUSの断面の光顕観察結果を図6に示す。25Cr-25Ni-5Mo鋼には厚い残存スケールが認められ、侵食の形態は全面腐食型である。NSSER-4はスケールが25Cr-25Ni-5Mo鋼より薄く、スケール下部には粒界侵食が認められる。NSSER-1のスケール厚さはNSSER-4と同程度であるが、粒界侵食はNSSER-4より深くなる傾向にある。SUS310S鋼のスケール厚さはNSSER-4、NSSER-1よりも厚く、粒界侵食もNSSER-1と同等もしくはより深くなる傾向にある。

低Cl/高S環境における、各種γ系SUSの断面の光顕観察結果を図7に示す。高Cl/低S環境と比較すると、腐食スケールの厚さはどの鋼種でも薄く、腐食形態は全面侵食的になる。特にNSSER-4およびNSSER-1の腐食スケールの厚さは薄く、25Cr-25Ni-5Mo鋼、SUS310S鋼の順に腐食スケールは厚くなる。

これらの結果と合金元素の添加の關係に着目する。全面侵食が比較的軽微であったNSSER-4はSi、Mo含有鋼、NSSER-1はSi含有鋼であり、いずれもSiを添加した鋼種である。粒界侵食は高Cl/低S環境のみで生じたが、高Cl/低S環境においても粒界侵食が生じなかった25Cr-25Ni-5Mo鋼は高Cr、高NiのMo含有鋼、比較的軽微であったNSSER-4はSi、Mo含有鋼であり、いずれもMoを添加した鋼種である。これらの元素が、それぞれの腐食形態に対し有効に働くことが示唆される。

4.3 腐食試験後のスケール構造

4.3.1 高Cl/低S溶融塩環境

高Cl/低S溶融塩環境の代表例として灰中Cl濃度20mass%、灰中S濃度1mass%の混合灰条件に着目し、侵食が軽微であった例としてNSSER-4を、侵食度の値が大きかった例としてSUS310S鋼をそれぞれ抽出し、EPMA

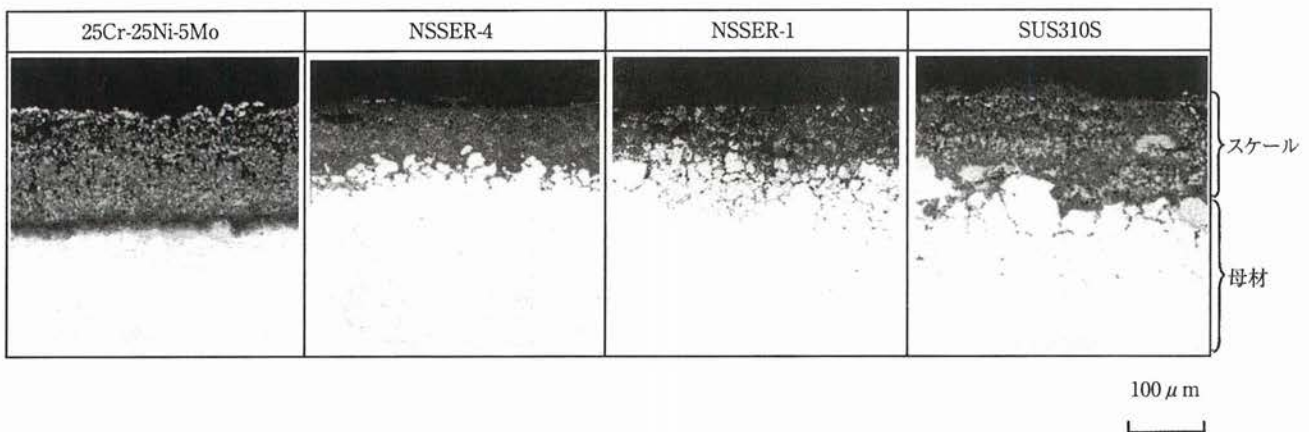


図6 高Cl/低S溶融塩条件下における試験後の断面観察結果(700℃×100h,20%Cl,1%S)
 Fig. 6 Optical micrographs of the cross-section near the surface of specimens after the corrosion test under a molten High-Cl/Low-S salt condition.

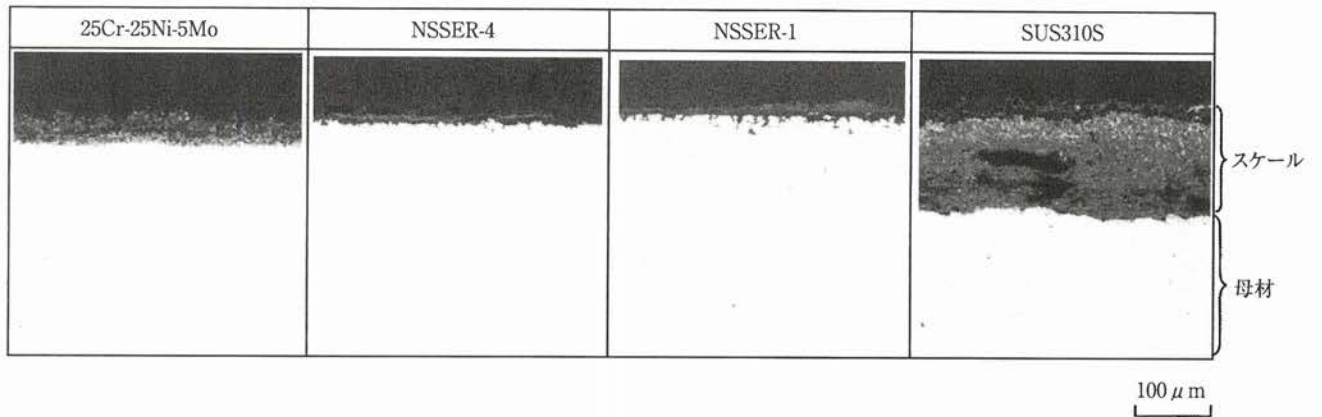


図7 低Cl/高S溶融塩条件下における試験後の断面観察結果(700℃×100h,1%Cl, 10%S)

Fig.7 Optical micrographs of the cross-section near the surface of specimens after the corrosion test under a molten Low-Cl/High-S salt condition.

面分析による断面観察を行った。図8にNSSER-4のEPMA分析結果を示す。合金元素の濃度分布からは、スケール層の表層ではCr, Siの酸化物、中間ではFe, Ni, Siの酸化物、スケール内層にはNi, Mo, Siの酸化物がそ

れぞれ形成されている。中間から内層にかけてCrが欠乏する。粒界ではFe, Crが欠乏し、Ni, Mo, Siの塩化物もしくは酸化物が形成されている。

図9にSUS310SのEPMA分析結果を示す。スケール

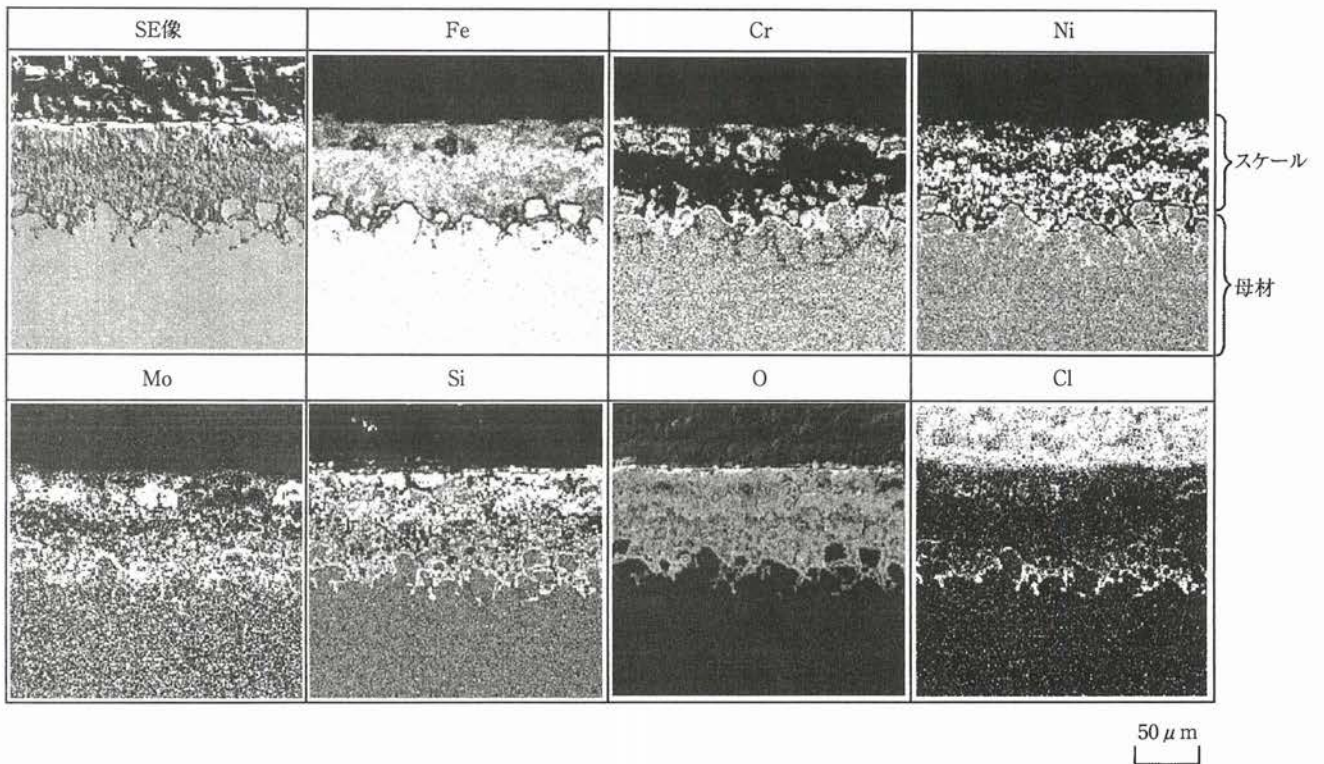


図8 高Cl/低S溶融塩条件下における試験後のNSSER-4のEPMA分析結果(700℃×100h, 20%Cl, 1%S)

Fig.8 EPMA images on the cross-section near the surface of NSSER-4 after the corrosion test under a molten High-Cl/Low-S salt condition.

の表層部にはCrの酸化物が形成されている。内部にはFe, Niの塩化物または酸化物が形成されており, Crが欠乏している。粒界侵食部では, Niの塩化物または酸化物が形成され, Crが欠乏している。特徴的な形態として, 粒界近傍にはFe, Niが濃化し塩化物を形成するとともに, Crの優先的な欠乏が生じている結晶粒が認められる。Siはスケール全体および粒界にわたって濃化している。

4.3.2 低Cl/高S溶融塩環境

低Cl/高S溶融塩環境の代表例として灰中Cl濃度1 mass%, 灰中S濃度10 mass%の混合灰条件に着目し, 侵食が軽微であった例としてNSSER-4を, 侵食度の値が大きかった例として25Cr-25Ni-5Mo鋼をそれぞれ抽出し, EPMA面分析による断面観察を行った。図10にNSSER-4のEPMA分析結果を示す。スケール表層にはFeの酸化物が, 内層にはCr, Si, Moの酸化物もしくは硫化物がそれぞれ形成されている。Niはスケール表層, 内層ともに欠乏している。

図11に25Cr-25Ni-5Mo鋼のEPMA分析結果を示す。スケール表層にはFe, Niの酸化物が形成されている。内層にはFe, Crの酸化物が形成されており, Niが欠乏している。Sはスケール内層からスケール/母材界面にわたり濃化している。特徴的な形態としては, Moがスケール/母材界面に濃化する傾向にあるものの, スケール表層, 内層ではともに欠乏していることがあげられる。Siはスケール表層およびスケール内層/母材界面で濃化し, スケール中では母材と同程度の濃度である。

ール/母材界面に濃化する傾向にあるものの, スケール表層, 内層ではともに欠乏していることがあげられる。Siはスケール表層およびスケール内層/母材界面で濃化し, スケール中では母材と同程度の濃度である。

4.4 溶融塩腐食におよぼす合金元素の影響

4.4.1 高Cl/低S溶融塩環境

図8および図9のEPMA分析結果より, 高Cl/低S溶融塩環境における断面のスケールの特徴としては, Siがスケール表層に, Ni, Moがスケール内層から粒界にかけてそれぞれ濃化し, Crがスケール内層から粒界にかけて欠乏する構造となることがあげられる。

スケール内層から粒界にかけてのCrの欠乏に着目する。スケール内層および粒界では酸素分圧の低下とともに合金元素の塩化反応による腐食が生じる。Crの欠乏は, 塩化反応の進行により CrO_2Cl_2 (沸点:180°C)のようなオキシ塩化物が形成され, 蒸発したためと考えられる¹⁰⁾。Crはスケール最表層には酸化物を形成しており, 腐食の初期段階における保護皮膜としての作用は期待できるものの, 特に図9の結果からは, スケール内層および粒界で進行する塩化反応に対しては他の元素よりむしろ優先的に反応することが示唆され, 本試験条件下ではむしろ

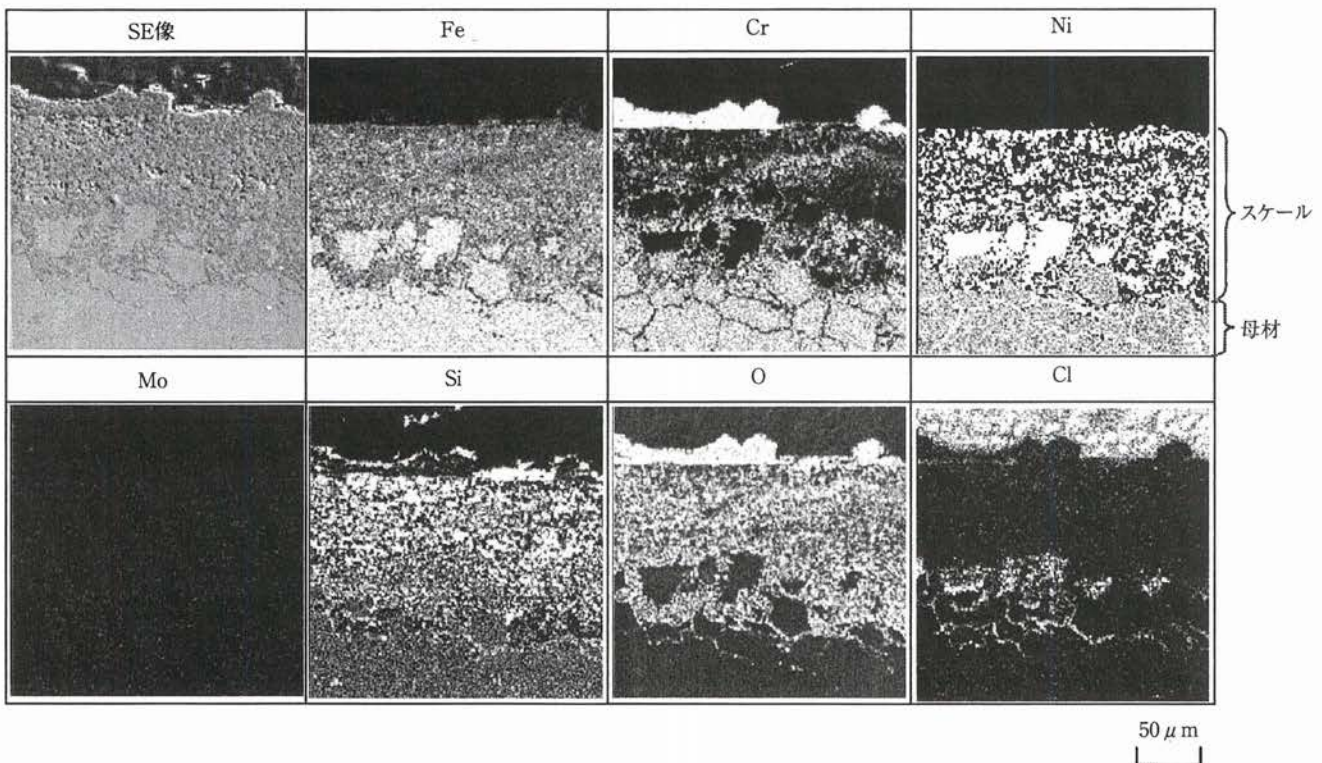


図9 高Cl/低S溶融塩条件下における試験後のSUS310SのEPMA分析結果(700°C×100h, 20%Cl, 1%S)
Fig. 9 EPMA images on the cross-section near the surface of SUS310S after the corrosion test under a molten High-Cl/Low-S salt condition.

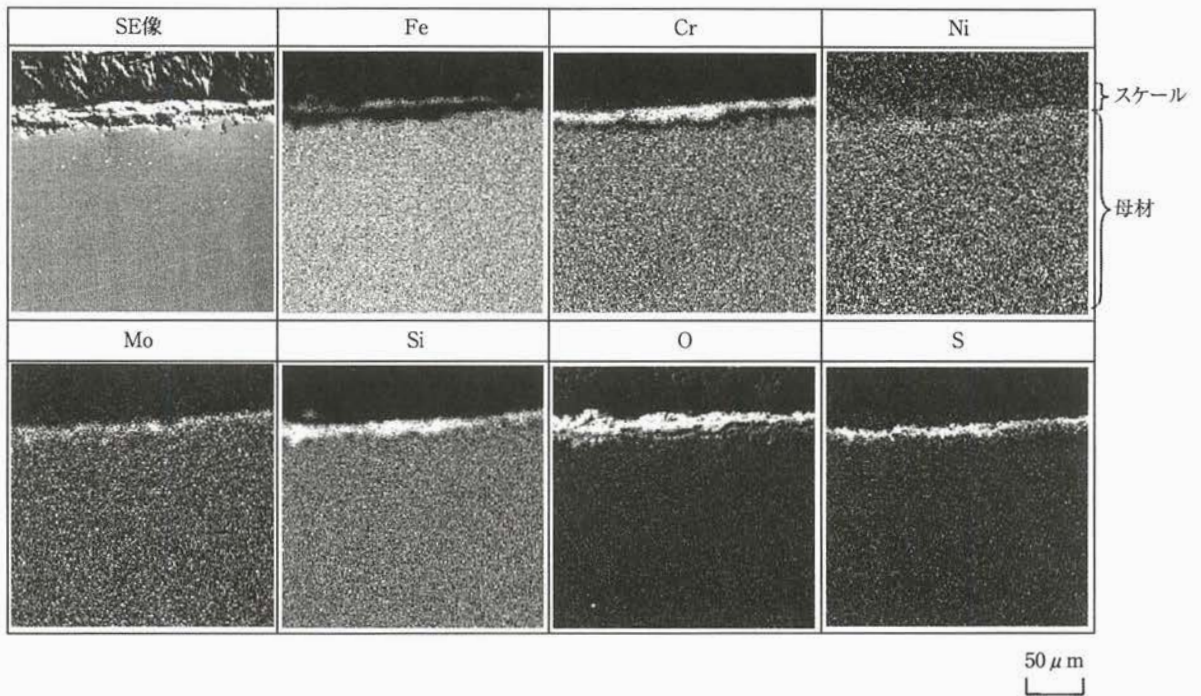


図10 低Cl/高S溶融塩条件下における試験後のNSSER-4のEPMA分析結果(700°C×100h, 1%Cl, 10%S)

Fig.10 EPMA images on the cross-section near the surface of NSSER-4 after the corrosion test under a molten Low-Cl/High-S salt condition.

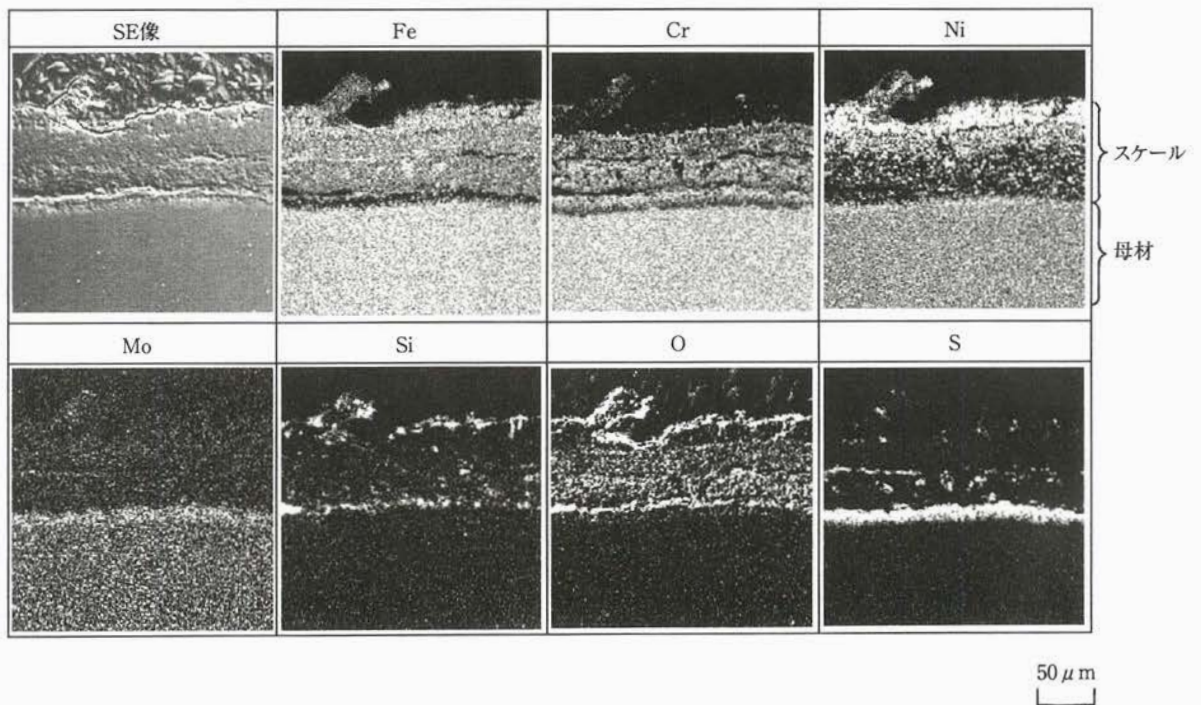


図11 低Cl/高S溶融塩条件下における試験後の25Cr-25Ni-5Mo鋼のEPMA分析結果(700°C×100h, 1%Cl, 10%S)

Fig.11 EPMA images on the cross-section near the surface of 25Cr-25Ni-5Mo steel after the corrosion test under a molten Low-Cl/High-S salt condition.

有害と考えられる。

これに対し、NiおよびMoはともに固体で安定な塩化物を形成し、スケール内層および粒界で生じる合金元素の塩化反応により生じる侵食を抑制する効果があるものと推察される。Siの塩化物である SiCl_4 は低融点の塩化物であり、 700°C では気体である¹¹⁾が、Siの酸化物である SiO_2 は、Crの酸化物である Cr_2O_3 より塩化反応に対し安定である¹²⁾。従って、Siはスケール内層、粒界においても塩化物ではなく酸化物として存在するものと考えられる。Siには、腐食の初期段階における保護皮膜としての作用に加え、スケール内層および粒界における合金元素の塩化反応に対しても、内層および粒界に濃化し酸化物を形成することで、保護皮膜としての抑制効果がある程度発揮するものと推察される。

4.4.2 低Cl/高S溶融塩環境

図10および図11のEPMA分析結果より、低Cl/高S溶融塩環境における断面のスケールの特徴としては、Cr、Siが濃化し、Niが欠乏することがあげられる。また、腐食スケールの厚い25Cr-25Ni-5Mo鋼では、スケール中でのMoの欠乏が認められる。

NiおよびMoの欠乏に着目する。Niは、硫化物を形成することで低融点の共晶硫化物Ni/NiS（融点 645°C ）を形成し、溶融塩中に融解し悪影響を与えることが知られている¹³⁾。侵食度の鋼種間比較からはNiの影響については定かでないが、EPMA分析結果からはNiの融解による溶出が生じているものと考えられ、従来の知見通り低Cl/高S環境では、Niは悪影響を及ぼすものと考えられる。

Moは溶融硫酸塩環境では錯イオンを生成し溶出することで溶融塩の塩基度を低下させ、表層の保護皮膜の溶融塩中への溶解度を増大させ腐食を加速することが、フラックス化モデルとして知られている¹⁴⁾。25Cr-25Ni-5Mo鋼のMoの溶出はこのフラックス反応によるものと考えられる。NSSER-4ではMoの欠乏は認められないものの、Moを含むNSSER-4はMoを含まないNSSER-1より侵食度の値が大きいことを考慮すると、NSSER-4においてもフラックス反応は生じているものと推察される。

これに対し、Cr、Siは 700°C では硫化反応に対して固体で安定である¹³⁾。Cr、Siには酸化物保護皮膜としての効果に加え、スケール内層/母材界面における合金元素の硫化反応による侵食の抑制効果も期待され、低Cl/高S溶融塩環境における耐食性の改善に有効であると考えられる。

4.4.3 合金元素の影響のまとめ

表3にこれらの結果をまとめる。高Cl/低S溶融塩環境においてはNiの増量およびMoの適量添加が、耐食性改善には有効と考えられ、Crの増量は耐食性改善に効果がないもしくは有害と考えられる。低Cl/高S溶融塩環境においてはCrの増量が、耐食性改善には有効と考えられ、Niの増量およびMoの添加は、耐食性改善に効果がな

いかもしくは有害と考えられる。Siはいずれの環境においても耐食性改善に有効な元素である。

このように、Cl濃度とS濃度の違いにより合金元素の影響が異なることから、Cl、S濃度が異なると推奨する鋼種も異なることがある。従って、焼却炉環境においてオーステナイト系ステンレス鋼を適用する際には、適用する部位における灰中のCl、S濃度を把握することが重要である。なお、環境の把握が困難な場合、もしくは環境が大幅に変動する場合は、Si添加鋼であるNSSER-4、もしくはNSSER-1を適用することが好ましいといえる。

表3 溶融塩腐食環境における合金元素の影響のまとめ

Table3 Effects of alloying elements on the corrosion under molten chloride-sulfate mixture.

合金元素 腐食環境	Cr	Ni	Mo	Si	×(有害or改善効果なし)の推定原因
高Cl/低S溶融塩環境	×	○	○	○	Cr : CrO_2Cl_2 を形成し蒸発
低Cl/高S溶融塩環境	○	×	×	○	Ni : Ni_3S_2 を形成し融解 Mo : 錯イオン(MoO_4)を形成し溶出

○：耐食性改善に有効、×：有害or改善効果なし

4.5 実機への適用性

溶融塩腐食に対し最も適用範囲が広いNSSER-4に対し、実機灰の調査および文献調査結果¹⁵⁾により求めた、各種焼却炉の燃焼部もしくは熱交換器設置部位の灰中のCl、S濃度と適用限界との関係を図12に示す。NSSER-4

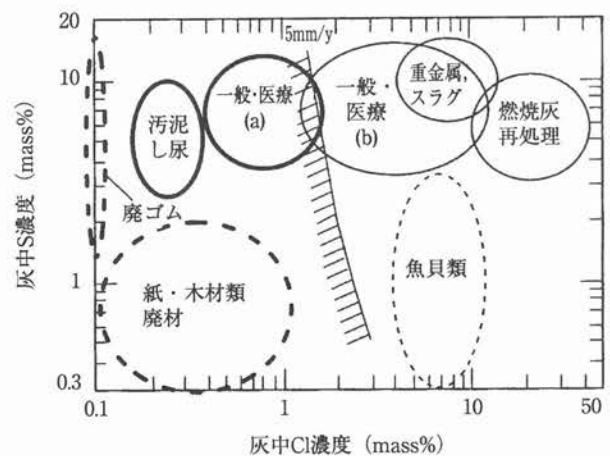


図12 燃焼物の種類とNSSER-4の適用範囲との対応

(---) : 燃焼部位(キルン), (○) : 熱交換器
(a) : 炉内Cl₂除去処理あり(消石灰投入など)
(b) : 炉内Cl₂除去処理なし

Fig.12 Relationship between the kind of waste and application area of NSSER-4.

の使用限界を5 mm/yで設定すると、廃ゴム、汚泥、屎尿、紙・木材類の廃材および、燃焼炉内で消石灰投入を行うなどのCl, S除去を行った場合の一般・医療廃棄物の焼却炉では、キルンなどの炉内もしくは空気予熱器などの熱交換器用途として、NSSER-4が使用可能である。

また、Cl濃度の高い焼却炉では、炉内でのCl, Sの除去処理を検討することにより、NSSER-4をはじめとする耐熱ステンレス鋼の適用が可能になるものと考えられる。

5. 結 言

焼却設備の溶融塩腐食環境における各種オーステナイト系ステンレス鋼の耐食性を把握し、ステンレス鋼の適用範囲を明らかにすることを目的として、焼却炉環境を模擬した条件で、700°Cで100hの硫酸塩を含む塩化物溶融塩腐食試験およびEPMAによる断面観察を行った。得られた結果は以下の通りである。

- (1) 25Cr-25Ni-5Mo鋼, NSSER-4(17Cr-13Ni-2.5Mo-2.5Si)およびNSSER-1(19Cr-13Ni-3Si)鋼はいずれもSUS310Sより侵食度が小さく、特にNSSER-4は、高Cl環境における侵食度が最も小さい。
- (2) Si添加鋼であるNSSER-4, NSSER-1は全面侵食が、Mo添加鋼である25Cr-25Ni-5Mo鋼, NSSER-4は粒界侵食がそれぞれ抑制される。
- (3) 高Cl/低S溶融塩環境ではNiの増量およびMo, Siの添加が耐食性改善に有効であり、低Cl/高S溶融塩環境ではCrの増量およびSiの添加が耐食性改善に有効である。
- (4) オーステナイト系ステンレス鋼は、廃ゴム、汚泥、屎尿、紙・木材類の廃材および、燃焼炉内で消石灰投入を行うなどのCl, S除去を行った場合の一般・医療廃棄物の焼却炉において、キルンなどの炉内もしくは空気予熱器などの熱交換器用途としての使用が可能である。

参考文献

- 1) 小川真佐子：耐火物, 50 (1998), 168
- 2) 小泉信愛, 福山邦夫, 栗原勝幸, 山田貞祐：火力原子力発電, 48 (1997), 1287
- 3) 石川禎昭：CAMP-ISIJ, 7 (1994), 666
- 4) 基 昭夫, 松本勝保, 恩田啓一：清掃技報, 11 (1986), 100
- 5) 川原雄三：腐食防食シンポジウム資料, 117 (1998), 61
- 6) 燃焼生成技術の発生と抑制技術, 新井紀男監修, 株式会社テクノシステム, (1997), 429
- 7) 中川精和：都市ごみ焼却炉における材料の現状と課題, 「環境」設備材料についての講演会, (1997)
- 8) 吉葉正行：耐熱金属材料第123委員会研究報告, 38 (1997), 319
- 9) 清水勉, 北川貴宏, 吉葉正行：クボタ技報, 29 (1995), 162
- 10) 大塚伸夫：第21回コロージョンセミナー資料, 21 (1994), 129
- 11) 改訂4版化学便覧基礎編, 日本化学会 I 編, 丸善, (1993), 210
- 12) C. Schwalm, M. Schutze Werkst. Korros. 51 (2000), 34
- 13) 金属の高温酸化と高温腐食, 腐食防食協会編, 丸善, (1982), 87
- 14) J. A. Goebel, F. S. Pettit, G. C. Goword: Met. Trans., 4 (1973), 261
- 15) 焼却処理施設におけるエネルギー転換推進研究, 廃棄物研究財団, 平成4年度報告書, (1993), 17