

国土舘大学審査学位論文

「大型常圧焼結炭化ケイ素材料の  
熱的用途への適用に関する研究」

酒井 幸文

大型常圧焼結炭化ケイ素材料の  
熱的用途への  
適用に関する研究

2015年09月

酒井幸文

大型常圧焼結炭化ケイ素材料の  
熱的用途への  
適用に関する研究

目次

第 1 章 序論

|  |    |
|--|----|
| 1.1 本研究の意義                               | 1  |
| 1.2 本研究の目的                               | 3  |
| 1.3 研究の構成                                | 4  |
| 1.4 SSiC とは                              | 5  |
| 1.5 主な製造工程                               | 7  |
| 1.6 従来の研究と沿革                             |    |
| 1.6.1 大型高温部材としての SSiC 材料                 | 11 |
| 1.6.2 シングルエンド型ラジアントチューブ                  | 13 |
| 1.6.3 SSiC シングルエンド型ラジアントチューブ<br>バーナーシステム | 15 |
| 1.6.4 溶融亜鉛加熱用浸漬管                         | 17 |
| 1.6.5 焼却炉伝熱管                             | 17 |
| 1.7 工業的に利用されている炭化けい素材料                   |    |
| 1.7.1 炭化けい素材料の概略                         | 19 |
| 1.7.2 再結晶質炭化けい素材料                        | 20 |
| 1.7.3 けい素注入炭化けい素材料                       | 22 |
| 1.7.4 SSiC 材料                            | 24 |
| 1.7.5 CVD 炭化けい素材料                        | 29 |
| 1.8 結言                                   | 30 |
| 1.9 第 1 章の参考文献                           | 32 |

## 第 2 章 常圧焼結炭化けい素大型ラジアントチューブの 開発と適用

|                        |    |
|------------------------|----|
| 2.1 緒言                 | 39 |
| 2.2 試験材料および試験方法        |    |
| 2.2.1 試験材料             | 41 |
| 2.2.2 試験方法             | 45 |
| 2.3 試験結果および考察          |    |
| 2.3.1 室温での機械的性質        | 46 |
| 2.3.2 熱間曲げ強さ           | 48 |
| 2.3.3 フランジに発生する応力      | 49 |
| 2.3.4 フランジの最適化         | 51 |
| 2.4 大型ラジアントチューブの表面温度分布 |    |
| 2.4.1 試験方法             | 53 |
| 2.4.2 結果               | 54 |
| 2.5 耐熱衝撃性              |    |
| 2.5.1 バーナ燃焼による急熱・急冷試験  | 55 |
| 2.5.2 高温炉からの取り出し試験     | 57 |
| 2.5.3 水中急冷試験           | 61 |
| 2.5.4 実用化への検討          | 62 |
| 2.5.5 破面観察             | 66 |
| 2.6 耐酸化性               |    |
| 2.6.1 酸化膜が生成する場合       | 67 |
| 2.6.2 酸化膜が剥離される場合      | 71 |
| 2.6.3 マイクロビッカース硬さ HV10 | 73 |
| 2.6.4 長期間使用後品の曲げ強さ     | 75 |
| 2.6.5 ほう素の挙動           | 76 |
| 2.7 考察                 |    |

|                     |    |
|---------------------|----|
| 2.7.1 強度について        | 77 |
| 2.7.2 耐熱衝撃性について     | 79 |
| 2.7.3 耐酸化性について      | 80 |
| 2.7.4 異常燃焼による衝撃について | 82 |
| 2.8 結言              | 85 |
| 2.9 第2章の参考文献        | 86 |

### 第3章 常圧焼結炭化けい素材料の 溶融金属加熱用大型浸漬管への適用

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| 3.1 緒言                      | 90  |
| 3.2 熱衝撃の概要と試験材料             |     |
| 3.2.1 熱衝撃の概要                | 93  |
| 3.2.2 試験材料の機械的性質            | 95  |
| 3.3 試験方法および結果               |     |
| 3.3.1 熱衝撃試験                 |     |
| 3.3.1.(1) 水中急冷試験方法          | 96  |
| 3.3.1.(2) 水中急冷試験結果          | 97  |
| 3.3.1.(3) 溶湯による熱衝撃          | 98  |
| 3.3.2 実機運転での熱衝撃試験           |     |
| 3.3.2.(1) 熱衝撃試験方法           | 99  |
| 3.3.2.(2) 熱衝撃試験結果           | 99  |
| 3.3.3 断熱筒の効果                |     |
| 3.3.3.(1) 浸漬管内のガス温度の測定方法    | 101 |
| 3.3.3.(2) 浸漬管内のガス温度の測定結果    | 101 |
| 3.3.3.(3) 断熱筒がない場合の湯面近傍での応力 | 102 |
| 3.3.3.(4) 断熱筒の設置            | 104 |
| 3.3.3.(5) 断熱筒がある場合の湯面近傍での応力 | 106 |

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| 3.3.3.(6) 断熱筒材の熱伝導率の影響     | 108 |
| 3.3.4 長期間使用による材質劣化の検討      |     |
| 3.3.4.(1) 試料と測定方法          | 110 |
| 3.3.4.(2) 熱伝導率の変化          | 111 |
| 3.3.4.(3) マイクロビッカース硬さ HV10 | 112 |
| 3.3.4.(4) 耐食性の調査           | 113 |
| 3.3.5 斜め浸漬時の応力             | 115 |
| 3.4 考察                     | 116 |
| 3.5 結言                     | 118 |
| 3.6 第3章の参考文献               | 119 |

## 第4章 常圧焼結炭化ケイ素材料の

### 焼却炉熱交換器大型伝熱管への応用

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 4.1 緒言                 | 122 |
| 4.2 試験材料および試験方法        |     |
| 4.2.1 試験材料             | 124 |
| 4.2.2 試験方法             |     |
| 4.2.2.(1) 熱交換器の構造      | 125 |
| 4.2.2.(2) 耐腐食性の調査      | 129 |
| 4.2.2.(3) 大型伝熱管への適用検討  | 130 |
| 4.3 結果                 |     |
| 4.3.1 低温域での水蒸気による熱交換試験 | 131 |
| 4.3.2 露点域での耐腐食性        | 132 |
| 4.3.3 実機露点域での耐腐食性試験    | 133 |
| 4.3.4 熱分解ガス化熔融炉での熱交換試験 |     |
| 4.3.4.(1) 伝熱管の設置       | 135 |
| 4.3.4.(2) 熱交換試験        | 137 |

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| 4.3.4.(3) 700 時間後の煙道内の様子        | 140 |
| 4.3.4.(4) 煙道内温度と回収空気温度の経時変化     | 141 |
| 4.3.5 数値解析                      |     |
| 4.3.5.(1) 実機試験の解析               | 144 |
| 4.3.5.(2) 大型伝熱管の検討              | 146 |
| 4.3.6 灰の調査                      |     |
| 4.3.6.(1) 灰の EPMA 観察            | 148 |
| 4.3.6.(2) 灰の性質                  | 151 |
| 4.3.6.(3) 灰の熱伝導率                | 152 |
| 4.3.7 灰の腐食性                     |     |
| 4.3.7.(1) 実機雰囲気での腐食             | 153 |
| 4.3.7.(2) 熔融灰による SSiC 材料の溶損     | 154 |
| 4.3.7.(3) 流動する熔融灰による SSiC 材料の溶損 | 156 |
| 4.4 灰除去試験                       |     |
| 4.4.1 サンドブラストによるダメージ調査          | 160 |
| 4.4.2 伝熱管のブラスト処理                | 162 |
| 4.5 考察                          |     |
| 4.5.1 活性気泡核について                 | 164 |
| 4.5.2 蒸気圧に対する安全性について            | 166 |
| 4.5.3 灰の付着について                  | 167 |
| 4.6 結言                          | 168 |
| 4.7 第 4 章の参考文献                  | 169 |
| 第 5 章まとめ                        |     |
| 5.1 製造技術                        | 171 |
| 5.2 評価技術                        | 171 |

|       |           |     |
|-------|-----------|-----|
| 5.3   | 応用技術      |     |
| 5.3.1 | ラジアントチューブ | 173 |
| 5.3.2 | 浸漬管       | 174 |
| 5.3.3 | 伝熱管       | 175 |
| 5.3.4 | 産業への貢献    | 177 |
|       | 第6章 結論    | 178 |
|       | 謝辞        | 179 |



# 第 1 章 序論

## 1.1 本研究の意義

本研究の独創性は、世の中のファインセラミックス材料の開発動向が小型、高機能性指向で進められたことに対して、下記 1.~3.に着眼した点である。

1. 常圧焼結炭化けい素\*材料(SSiC)を大型構造材料として開発した。
2. 形状は一端封じで他方端にフランジを有し、大きさは約  $\phi 200 \times 2000\text{mm}$  である。
3. 材料は独自開発による少量のほう素と炭素を焼結助剤に用いたち密で均一な焼結体である。

劣悪な環境下で使用される工業設備構造部材の大部分は金属材料で構築されているが、金属材料の性質では十分でない耐熱、耐腐食、耐摩耗や電磁気特性などを要求される部位にはファインセラミックス材料が使用されている。小型部材で、不具合時の交換などのメンテナンスが容易であれば適宜使用されるが、脆性材料である大型部材に関しては使用方法を明確にする必要があり、普及は遅れているのが現状である。実用上の妨げとなる主な要因には、下記の点があげられる。

- a. 脆性材料である。
- b. 接合を含む複雑形状品の製造が難しい。
- c. 金属と熱膨張率が異なる。
- d. JIS 規格で大量生産される金属材料に比べ初期コストが高い。

よって従来技術による材料では使用できない劣悪な環境下での、本研究による SSiC 大型構造部材の安全な使用を目指した問題解決する実装のためのデータや知見は工学的に意義がある。これらの点は今後セラミックス材料を普及させるために解決しなければならない基本的な問題でもある。

本研究は、開発される SSiC 大型製品を実用化に耐える水準するために下記の①~③に着目し、具体的な用途において問題を解明し、安全に適用することを試みる。

### ① 製造技術

一端封じで他端にフランジを有する形状の薄肉、大型、長尺製品の製造技術で

---

常圧焼結炭化けい素\*(Pressureless sintered silicon carbide 以後 SSiC と略す)

ある．薄肉製品の成形では，成形型の狭い空間に粉体を均一に充填する必要があるため，CIP<sup>(1)</sup>成形用造粒粉は流動性の良いことが要求される．このため造粒粉は，直径数十 $\mu\text{m}$ の球状を呈し，適度な硬さを有するように調整される．

## ②評価技術

開発された材料の基本的な性質を JIS に準拠して測定し，脆性材料の片持ち水平支持，および熱衝撃の緩和方法や腐食性雰囲気を使用するための設計に必要なとする数値解析などによる評価技術である．ラジアントチューブ\*の片持ち水平支持による発生応力と，浸漬管\*\*湯面近傍の熱応力はサイバネットシステム(株)汎用有限要素法コードプログラム ANSYS Ver.5.5 により計算し，熱交換器における伝熱管\*\*\*と流体との伝熱に関しては CD-adapco 製 3 次元熱流体解析ソフトウェア STAR-CD を用いて計算する．

## ③応用技術

製造された大型構造部材の実証試験による性能確認や材料劣化などの問題点を明らかにして実用化させるための応用技術である．SSiC 大型構造部材による実機試験は前例のない試験であることから，事故発生のないように細心の注意をもってなされる．

---

ラジアントチューブ\*：第 2 章参照

浸漬管\*\*：第 3 章参照

伝熱管\*\*\*：第 4 章参照

## 1.2 本研究の目的

本研究で実用化を目指す劣悪な環境下で使用される用途は、高温放射加熱用ラジアントチューブ<sup>(2)</sup>、熔融亜鉛(どぶ漬)めっき<sup>(3)</sup>用浸漬管、廃棄物焼却炉熱交換器用伝熱管である。従来技術による材料である耐熱鋳鋼製ラジアントチューブは、高温の火炎により曲がり、割れなどの劣化が早いため長寿命材料の製品が望まれる。耐火物質浸漬管は強度が低いため深さの大きい大型熔融亜鉛めっき浴を加熱するための大型浸漬管の製造が難しい。焼却炉の高温熱交換器は高温腐食を抑制するためキャスト耐火物を施工した水管あるいは水冷壁構造<sup>(4)</sup>であるが、熱効率が良くない。また低温域での熱回収は、構造材が酸露点腐食されるため本格的に実施されている例はほとんどないことが現状である。

一方、SSiC 大型構造部材は金属材料と熱膨張率が異なり、機械的および熱的衝撃に対する耐性の小さい脆性材料であり、接合や加工が容易ではないことから既存の大型で複雑形状の金属部材に置き換わる形で大規模な工業設備に適用させるには限界があるなどの短所を有する。

このような背景において、劣悪環境下で稼働する工業設備に SSiC 大型構造部材を用いた具体的な報告がほとんどないこと、および使用方法や使用条件に関する知見が乏しいことから、本研究は SSiC 大型構造部材を劣悪な環境下で使用される工業部材として実用化する上での問題を明らかにし、材料の高性能化を図り、劣悪な雰囲気下でも安全に使用方法の開発を目的とした。

### 1.3 研究の構成

研究の構成は、はじめに SSiC と他の炭化けい素材料との違いを明らかにし、SSiC 材料の開発過程での問題点、および実用化を目指した用途での問題点を解決する。用途別では、第一に高温炉における放射加熱用ラジアントチューブへの適用を試みる。従来の金属製は高温での変形や浸炭により製品寿命が短いことから、市場では新たな材料が求められている。このため SSiC 材料の機械的性質の測定、火炎に対する耐酸化性、耐熱衝撃性を明らかにして、数値計算によりフランジ形状を決定し、片持ち水平支持による大型ラジアントチューブを実用化する。

第二に溶融亜鉛めっき炉の加熱用浸漬管には炭化けい素と炭素を主成分とする耐火物質が使用されているが、火炎による酸化劣化が激しく製品寿命が短いほかに、業界の要求する大型浸漬管の製造は強度が小さいことから困難である問題があった。このため SSiC 浸漬管の湯面近傍で浸漬管に発生する熱衝撃問題を明らかにし、対策として浸漬管内面に断熱筒を設置し、発生する応力を半減させることにより SSiC 大型浸漬管<sup>(5)</sup>を実用化する。この試験ではリジェネレイティブバーナ<sup>(6)</sup>による繰り返し熱衝撃の影響と、溶湯による耐食性をも調査する。

第三に廃棄物焼却炉からの熱回収では、現状の金属製水管は腐食成分を含む高温排ガスによる腐食を回避するため耐火物キャストブルを施工するか、あるいは耐火物炉壁に埋設される構造であるため熱効率が劣る。これに対して SSiC 伝熱管を実機の高温度排ガスに暴露させて安定した熱交換試験をし、酸露点域では腐食されないことを明らかにし、SSiC 大型伝熱管を高温域、および低温域での熱交換器<sup>(7)</sup>に適用することを試みる。高温域においては高温排ガスと空気の熱交換、および低温域では飽和水蒸気と水との熱交換試験をする。得られたデータを用いた数値計算により安全性を確認して大型伝熱管の実用化を示す。同時に伝熱管に付着した灰の除去方法としてサンドブラスト\*による試験をする。

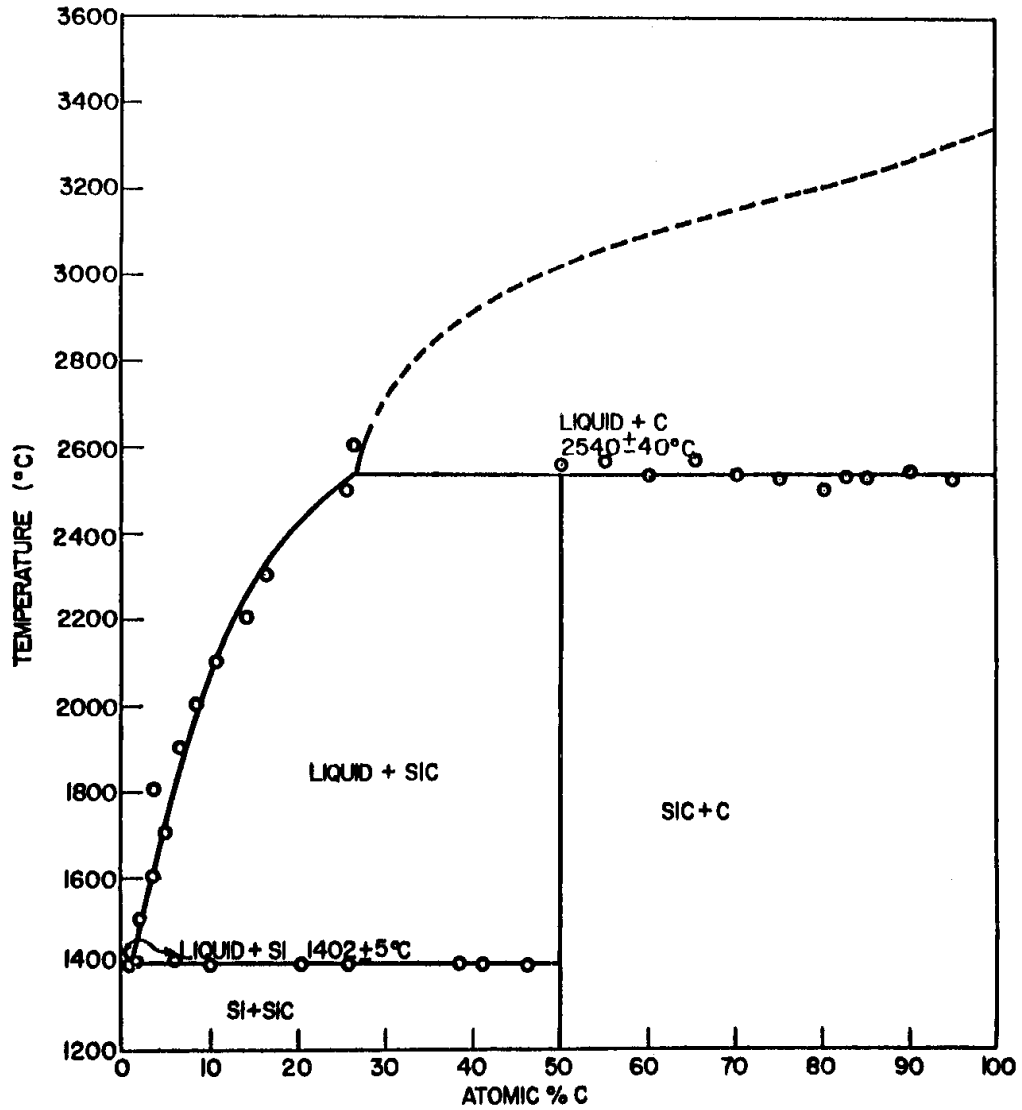
---

サンドブラスト\*：第4章参照

#### 1.4 SSiC とは

炭化けい素( $\text{SiC}$ )の状態図を Fig.1.1 に示した. 炭化けい素は, 1モルのけい素と 1モルの炭素との化合物であり,  $2800^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で昇華する物質である. R.T.Dolloff<sup>(8)</sup>や D.R.Secrist<sup>(9)</sup>によると約 2800K, また S.Kawanishi<sup>(10)</sup>らによると約 3100K で分解する鉱物であると報告されている. 工業的には, けい素と炭素とを混合してアチソン炉<sup>(11)(12)</sup>で炭化けい素インゴットとして合成される. SSiC 大型構造部材の製造に用いられる原料粉は, 炭化けい素インゴットをサブミクロンに粉砕して供給される. 炭化けい素は難焼結性の性質を有するため, 分解させずに緻密な焼結体を製造するには高温高圧下で焼結する方法の他に, サブミクロンの炭化けい素粉に焼結助材としてアルミニウムやほう素, および炭素を添加した鉱物組成で, 常圧の非酸化雰囲気下約 2300K で焼結する技術が知られている<sup>(13)~(15)</sup>.

炭化けい素は, クラーク数 25.8%のけい素と, 有機物から得ることのできる炭素を成分とすることから, 天然資源の乏しいわが国で工業的に量産できる可能性のある材料である.



R3-1393

Figure 10. Proposed Silicon-Carbon Phase Diagram

R.T.Dolloff<sup>(8)</sup>, "Research study to determine the phase equilibrium relations of selected metal carbides at high temperatures", Wright air development division technical report, 60-143(1960).

Fig.1.1 Si-C phase diagram.

## 1.5 主な製造工程

SSiC 大型構造部材は、CIP 成形後、常圧の不活性雰囲気下約 2300~2400K で焼結して製造される。Fig.1.2 に SSiC 大型構造部材の概略製造工程図を示した。ファイナセラミックスの製造では各工程に種々の技術が必要であるが、本研究の SSiC 大型構造部材の製造に関しては筆者の所属した工場での製造技術などが参考にされた。

まず原料粉であるが、Fig.1.3 に堀場製作所 LA920 光透過式粒度分布測定器で測定した炭化けい素原料粉の粒度分布の一例を示した。メディアン径  $d_{50}$  は約 0.98  $\mu\text{m}$  である。この他に原料粉の比表面積の管理は重要であり、本研究ではほぼ 10~15 $\text{m}^2/\text{g}$  である。これに焼結助材を配合し、湿式混合した後、スプレードライヤで乾燥する。Fig.1.4 に CIP 成形に供するスプレードライヤによる二次粒子である乾燥、造粒粉を示した。造粒粉は、直径数十  $\mu\text{m}$  の球状を呈する。薄肉、大型品や長尺製品の成形は、成形型内の狭い空間に造粒粉を充填するため、流動性の良い適度な湿分と硬さを有する粉体を調整する必要がある。造粒粉の湿分は成形体密度に影響する。Fig.1.5 に焼結体の表面を示した。造粒粉の形状が認められる。工業化されている室温下での他の成形方法には一軸成形法、押し出し成形やスリップキャスト成形法<sup>(16)</sup>などがあるが、肉薄大型部材を製造するには成形体密度が均一になりやすい CIP 成形法が有利である。CIP による大型成形体の焼結時の線収縮率は約 17% であり、焼結後の体積は約 57% に小さくなることから、成形体密度が不均一であれば焼結工程で変形や割れなどの不具合を発生し易くなる。

CIP 成形による大型部材の開発には、筆者が 1972 年に開発した寸法約  $\phi 100 \times \phi 70 \times 1000\text{mm}$ 、フランジ直径 150mm である製鋼用連続铸造二層式浸漬ノズル<sup>(17)</sup>の成形技術を参考にした。Fig.1.6 に実用化された二層式浸漬ノズルの概略を示した。浸漬ノズル本体はアルミナと天然黒鉛を主成分とし、一端はフランジ形状であり、他端の封じられた先端付近に溶鋼流を鋳型に吐出するための左右方向の孔を有する形状である。使用初めにはタンデッシュから流下する溶鋼により肉厚の内外面間に温度差 1200K を超える熱衝撃を受ける。定常運転時は全長の約 1/3 が鋳型内の溶鋼に浸漬されるが、熔融スラグと溶鋼との界面で局部的な溶損を生じるため、この部分に本体と異なる成分であるジルコニア・黒鉛質の層が CIP で一体成型された。焼結方法には、焼結体の信頼性を高めるために加圧成形と同時に焼結するホットプレス法や HIP 法<sup>(16)</sup>などの技術はあるが、焼結温度が 2300~2400K に達し、かつフ

ランジ直径  $\phi 250$  × 長さ 2300mm である大型焼結体を工業的に生産するには、抵抗加熱による電気炉を用いた常圧焼結法が低コストで製造できる技術である。焼結技術では、焼結炉は最も重要な設備であるが、その設計には温度が約 2700K の炭化けい素発熱体焼成炉、約 3300K の黒鉛化炉、それに水晶鉱石の熔融炉などの技術が参考にされた。

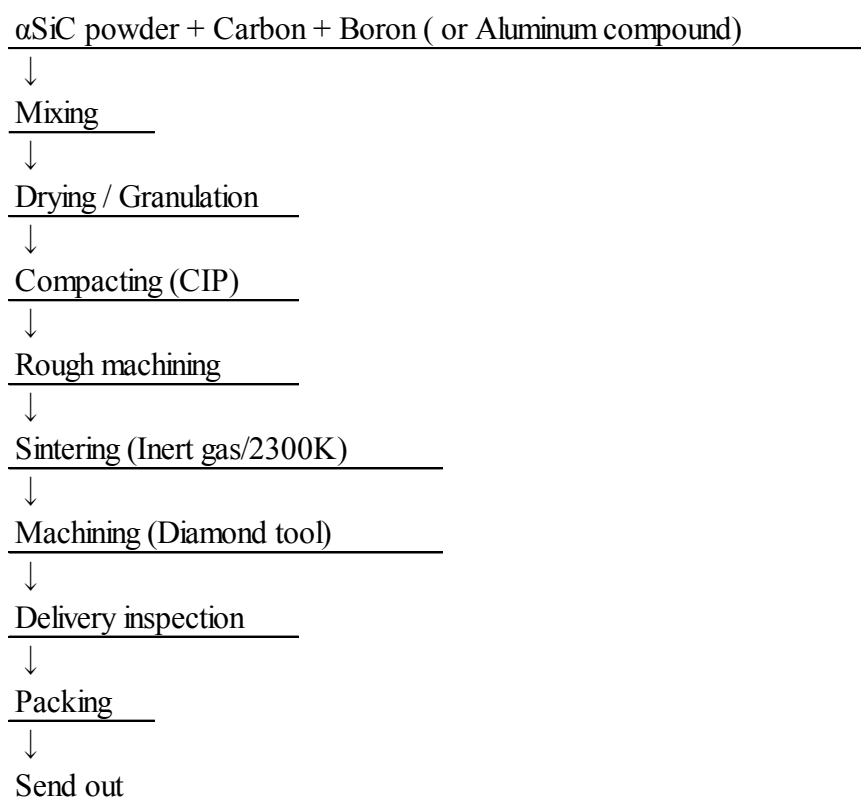


Fig.1.2 Manufacturing process of SSiC.



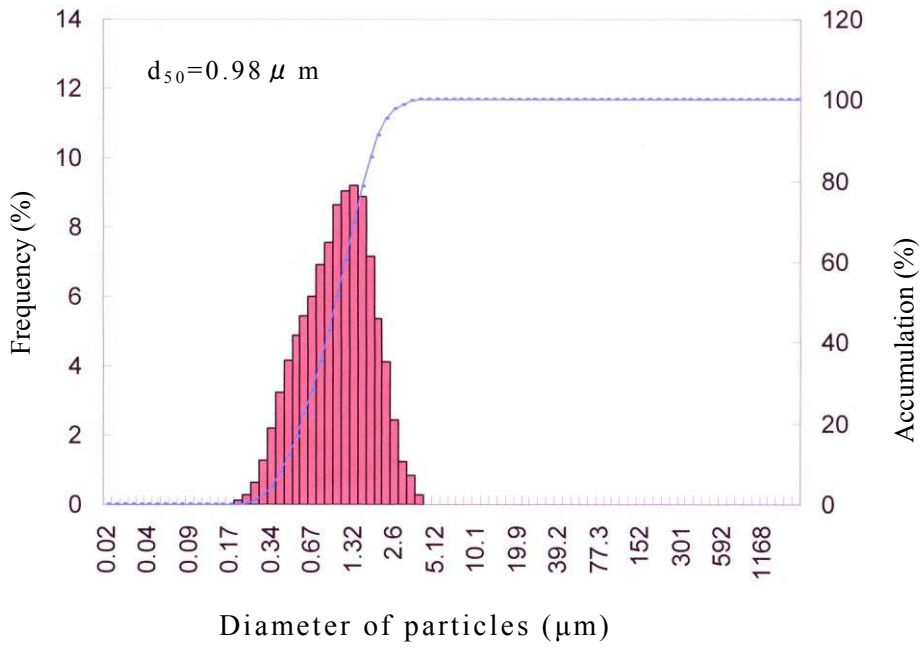
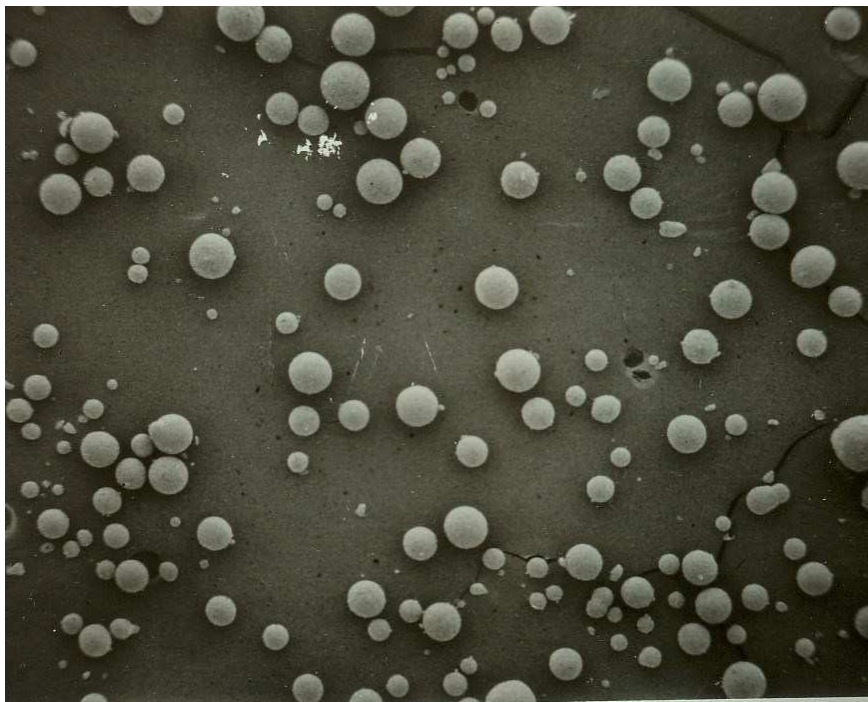


Fig.1.3 Powder distribution of SSiC material.



●—● 100 $\mu m$

Fig.1.4 SEM image of granulated silicon carbide particles of spray-dryer for CIP.



Fig.1.5 SEM image of surface of as sintered SSiC.

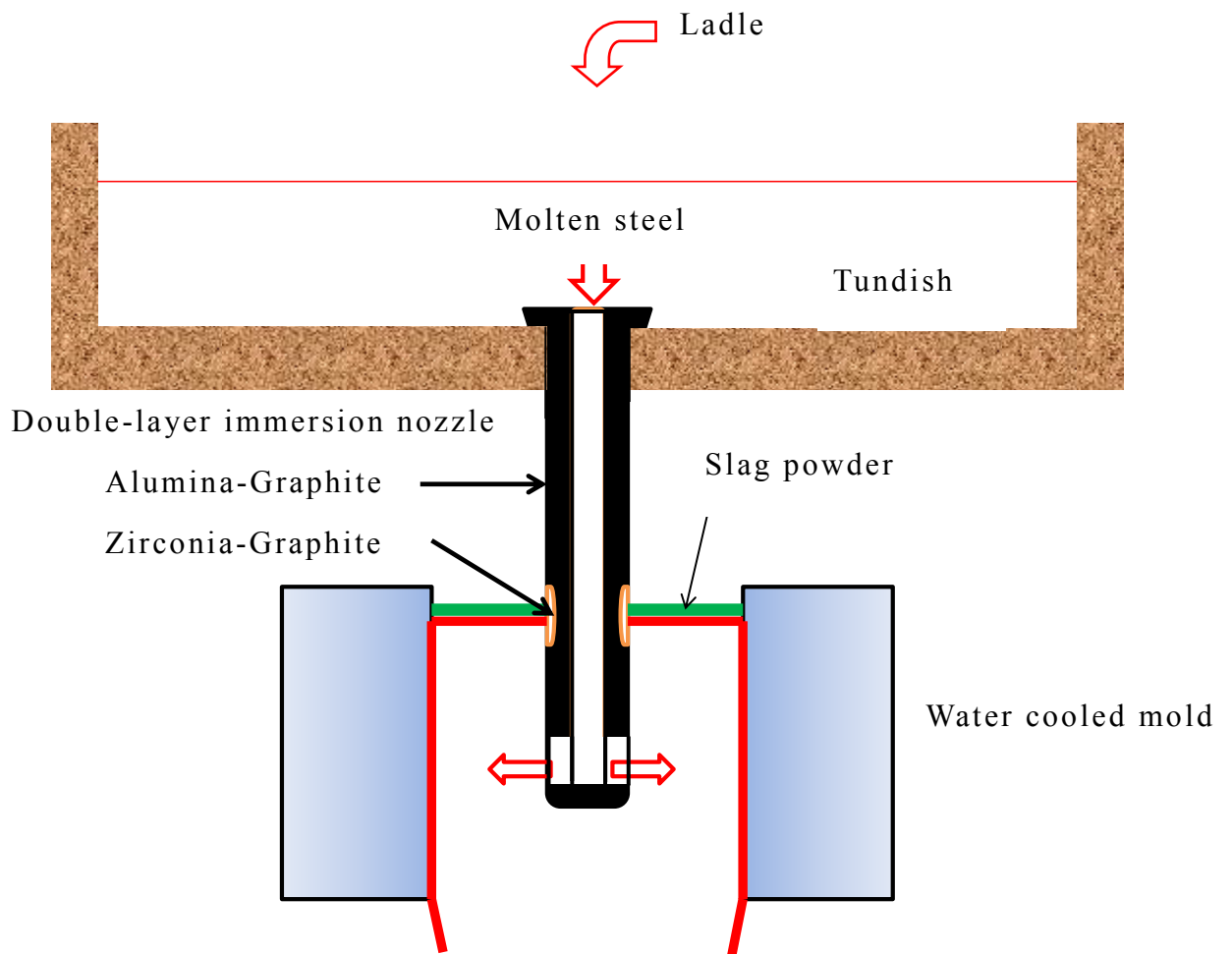


Fig.1.6 Double-layer immersion nozzle on continuous-continuous casting of steel.

## 1.6 従来の研究と沿革

### 1.6.1 大型高温部材としての SSiC 材料

ファインセラミックス材料は精製されたサブミクロン原料粉の粒界，結合など微細組織を制御して製造される．その焼結体の性質は高機能性を有し，産業技術の発展に不可欠であるが，安定した性質が故に難焼結性を示し，製造時には高温あるいは高温高圧や調整された雰囲気などで焼結しなければ必要な特性を得ることができない場合が多い<sup>(18)~(22)</sup>．緻密であることは高強度を発現させ製品の肉薄化を可能とし，高温での酸化に対しては酸素の拡散を妨げる効果がある．高い熱伝導率は，製品の均一な温度分布を形成しやすくし，熱応力や熱衝撃を緩和する．化学分析において薬液に対して難溶融の性質であることは材料が安定であることを示す．

市場の需給面からファインセラミックス材料は機能材と構造材とに大別されるが，耐熱性を必要とする構造材は市場から大型構造部材として要求される場合が多い．工業的に供給される大型ファインセラミックス材料には，炭化けい素の他にアルミナ，ムライト，窒化けい素などがある．アルミナは比較的安価に供給されている材料であるが，耐熱衝撃温度差  $\Delta T_c$  が小さく，急熱急冷操作により破損されやすいため<sup>(23) (24)</sup> 温度変化の大きい用途には適さない．緻密な窒化けい素は溶融アルミニウム加熱用浸漬管として使用される場合もあるが，筆者の調査では市販品の寸法は  $\phi 150 \times \phi 120 \times 1500\text{mm}$  程度以下である．ムライト材料はローラーハース炉の搬送ローラとして押出成形法による  $\phi 50 \times 3000\text{mm}$  程度のものが使用されているが，封じ端やフランジを有する形状の緻密な大型部材は見当たらない．

これに対して，本研究での SiC 材料は大型部材の安定製造が可能である．機械的性質では軽くて高強度であることが大型部材としての取り扱いを容易にする．耐酸化性や耐熱衝撃性に優れ，放射率の高い性質は間接加熱の熱源などに適する．このため筆者は連続铸造用二層式浸漬ノズルを開発した実績をもとに，ファインセラミックスに対する市場の認識が確立していない 1987 年に SSiC 材料による寸法  $\phi 90 \times \phi 76 \times 1250\text{mm}$ ，重量約 7.5kg のシングルエンド型ラジアントチューブを開発した．Fig.1.7 に模式図を示した．内管，外管が SSiC 材料で製造され，金属製に比べ耐熱性が高く，製品寿命の長い特徴がある．この寸法は，当時の社会における材料開発動向が機能性を重視した小型軽量化であったことに対して，当時としては大型部材であった．本研究ではさらに  $\phi 220 \times \phi 200 \times 2300\text{mm}$ ， $\phi 310 \times \phi$

280×1000mm, 重量約 48kg などの肉薄の大型部材を開発し, それぞれ劣悪な環境下で使用される異なる用途である高温の放射加熱源, 熔融亜鉛加熱用浸漬管, 廃棄物焼却炉の熱交換器伝熱管への実用化を試みた.

劣悪な環境下で使用される具体的な部材は, 第一に放射加熱用ラジアントチューブ, 第二に熔融亜鉛めっき用浸漬管, 第三に廃棄物焼却炉熱交換器伝熱管である. ラジアントチューブは, 従来限界に近い高温域で耐熱鋳鋼材が使用されてきたが, 高温クリープ変形や割れなどの問題があった. 市場では幅が約 2m の鋼板などの熱処理を高速化する必要などから, さらに炉内温度を高くする要求があった. 浸漬管には市場から高速道路ガードレールなどの大型めっき製品の需要はあるが, 従来の耐火物質浸漬管は強度が小さいため大型化により対応することはできなかった. 従来高温域で使用される焼却炉熱交換器伝熱管の現状は, 腐食成分を含む高温排ガスによる腐食を回避するためキャストブル耐火物を施工した金属製水管, あるいは耐火物炉壁に埋設された水管構造であるため熱効率が劣る. 低温排ガスからは設備の酸露点腐食, 熱効率の悪さから熱回収されることなくそのまま廃棄されている. したがって昨今のエネルギーの有効利用の点から高温腐食および低温腐食に耐える材料が求められた.

一方, SSiC は機械的, 熱的衝撃に弱い脆性材料であり, さらに既存の大規模設備にそのまま設置できる複雑な大型構造部材の製造ができない短所がある. そこで本研究は製造可能な大型部材を用いて, ラジアントチューブでは片持ち水平支持で使用するためのフランジ強度問題などを解決し, 浸漬管では熔融金属による急熱急冷を避け<sup>(25)</sup>, 断熱筒の設置による溶湯面近傍の浸漬管に発生する熱衝撃問題などを解決し, 焼却炉熱交換器伝熱管では高温域および酸露点域での腐食の抑制や熱交換における灰の問題などを解決し, 安全に使用する方法の開発を目指した.

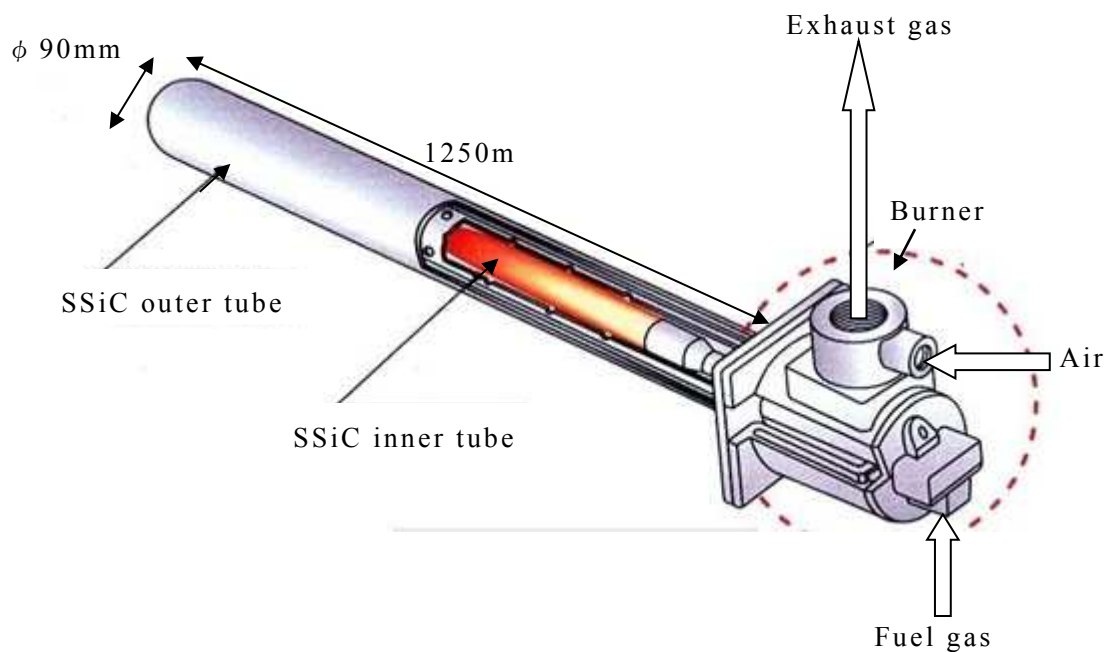


Fig.1.7 Schematic structure of single-ended SiC radiant tube.

### 1.6.2 シングルエンド型ラジアントチューブ

従来のラジアントチューブは金属製であるが、構造に関しては Henry A. Drefflein ら<sup>(26)</sup>や R. L. Jones ら<sup>(27)</sup>によるアメリカ特許がある。狭い空間で完全燃焼させ、加熱面全体での温度分布を良くし、金属管の変形防止をするため燃料ガスや燃焼用空気の流れに関する工夫がなされた。

材質的には、J.M.Foreman ら<sup>(28)</sup>はシリカ結合、および窒化けい素結合炭化けい素材など 6 種類のセラミックスをラジアントチューブ材料として評価した。その中で窒化けい素結合炭化けい素ラジアントチューブは最も優れていたが、酸化により 2000 時間で破壊したと報告された。試験に用いたセラミックス製ラジアントチューブは、せいぜい  $\phi 100 \times 1000\text{mm}$  程度の寸法であり、その後これらの材料を工業的に稼働させた報告はない。

ラジアントチューブに対する熱負荷は使用者側の生産量の増加や、生産効率の追求などにより更に大きくなり、水平方向で使用される金属製ラジアントチューブはチューブ延命のため先端や中央部などに熱変形防止用の支えが必要である。Fig.1.8 に曲がり防止対策を施され、生産品である鋼板の下部帯に設置された耐熱鋳鋼製シ

シングルエンド型ラジアントチューブの設置図を示した。生產品の上部帯に設置される場合は、炉の天井から吊り下げ治具により支える必要がある。これによって炉体は、SSiC チューブの 2 倍の重量を支える強度と、複雑な補強治具の取り付けを要求される。Fig.1.9 に炉温約 1230K の自動車部品のガス浸炭処理炉で 2 年間使用した、組成が 46 ~ 50mass%Ni, 26 ~ 30mass%Cr, 5mass%W である寸法  $\phi 89.1 \times \phi 80 \times 1250\text{mm}$  の耐熱鋳鋼製ラジアントチューブ外管を示した。外管に損傷が認められるが、原因は外管自体の熱的劣化のほかに、穴あきや変形などの熱的損傷を先に受けた内管からの異常火炎からの熱放射が影響した。チューブ全体は、壁側と被処理物側との温度差により湾曲するが、曲がりが大きくなると炉の修理時にチューブを炉から取り出すことができなくなる。金属製ラジアントチューブは表面負荷密度の大きい炉や真空炉<sup>(29)</sup>、あるいは製鉄所の熱処理炉のような大型炉での損傷が激しい。このためほぼ半年ごとのメンテナンスが必要であること、製品寿命が短いことから、従来の耐熱鋳鋼に替わる新しい材料が求められた。

一方、金属製チューブの有利な点は、溶接や曲げ加工を施すことにより U 型、W 型など<sup>(30)</sup>伝熱面積の大きな形状品を容易に製造することができることである。それと脆性材料でないことから機械的衝撃に耐える点も挙げられる。

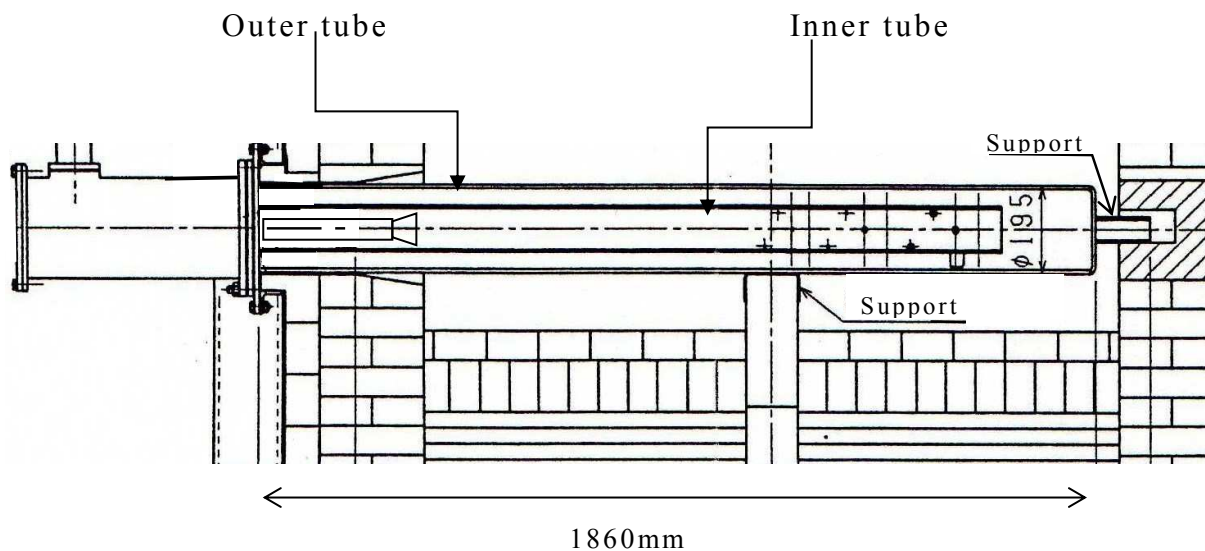


Fig.1.8 Metallic single-ended radiant tube and equipment for bending.



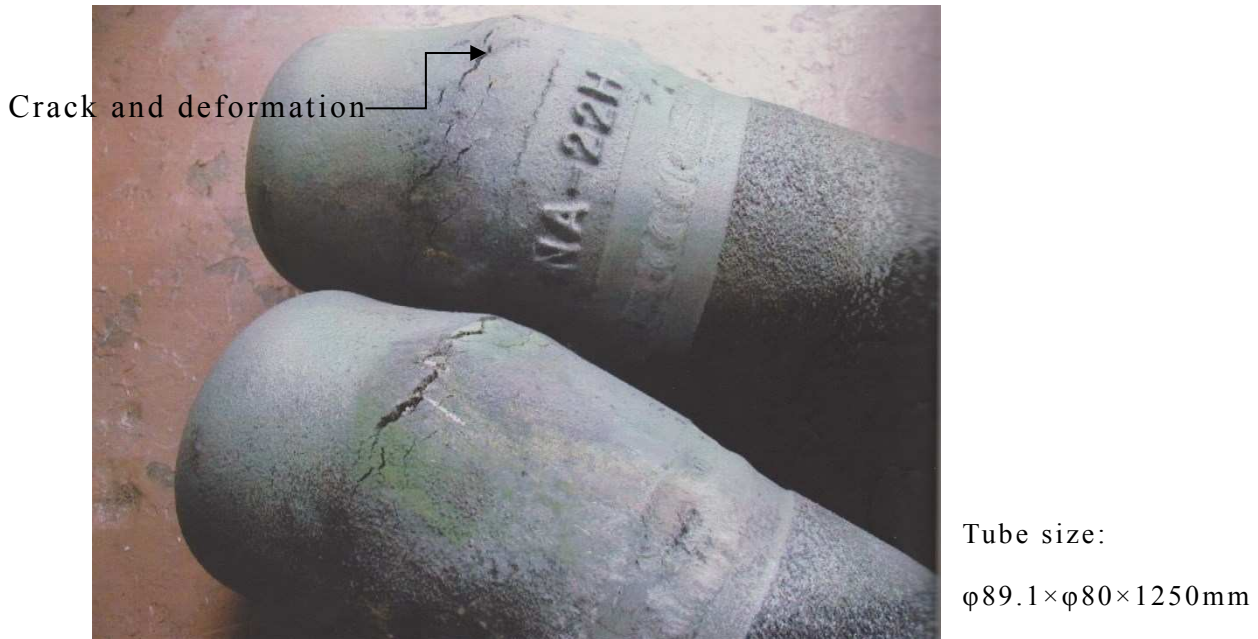


Fig.1.9 Damage of metallic radiant tube after working 2years on carburizing furnace of 1230K.

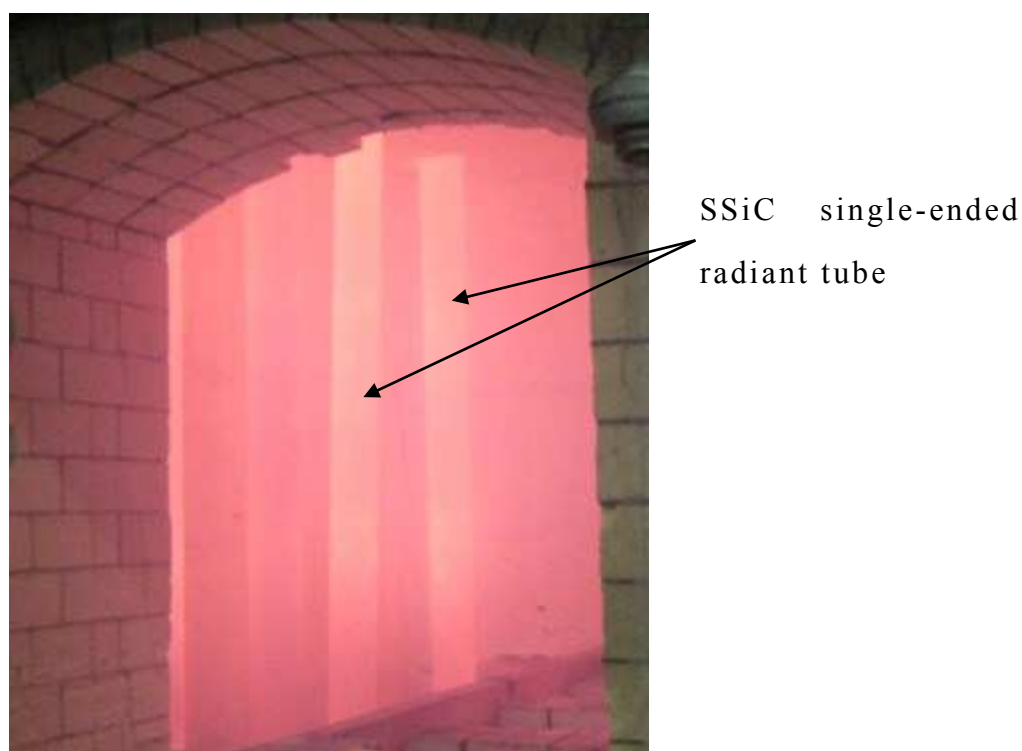
### 1.6.3 SSiC シングルエンド型ラジアントチューブバーナーシステム

金属材料を浸炭などの熱処理する場合，耐熱鋳鋼 SCH24<sup>(31)</sup>相当の材質のラジアントチューブを用いる炉は概ね 1300K 程度以下で操業される．この材質は表面負荷密度がおよそ  $40\text{kW/m}^2$  を越える炉や真空炉では，半年程度使用すると変形，酸化劣化などが激しくなり，2～3 年で交換する必要があることから，使用者はその特性に満足せず新しい材料を望んでいた．しかし，SSiC 材料に熱的優位性があっても，材料メーカーは，開発には巨額の投資を必要とすることから，直ちに金属チューブに替わる製品として供給することは容易に決断できなかった．さらに，多くの使用者をはじめ，バーナーメーカーや炉メーカーは脆性材料であるセラミックスによる大型ラジアントチューブを生産炉に適用することには懐疑的であった．このような市場環境下で，筆者は大型 SSiC ラジアントチューブの製造技術を確立し<sup>(32)～(34)</sup>，東京ガス(株)が炭化けい素チューブに適した燃焼をするバーナーを開発し，両社の共同開発によりシングルエンド型炭化けい素ラジアントチューブのバーナーシステムが完成した．

このシステムは，細長く狭い空間で燃料ガスを完全燃焼させてチューブ表面を均一な温度分布とする燃焼技術と，高い表面負荷密度と火炎による急熱急冷に耐える

緻密な炭化けい素材料との組合せを必要とした。燃焼ガスは内管と外管の間隙を  
通って煙突に排気されるが、内管に設けられた噴き出し穴に工夫を加えて外管表面温  
度の均一化を図るとともに燃焼の安定化を図った<sup>(35)(36)</sup>。一方、筆者が所属したコ  
バレントマテリアル(株)(旧東芝セラミックス(株))は、“穴の開いたセラミックス内管を  
用いる”という特許請求範囲である Hotwork Development 社特許<sup>(37)</sup>を取得し、市場  
で起こりうる特許に関するトラブルを回避した。

Fig.1.10 に縦方向に設置した稼働中の寸法  $\phi 90 \times 1500\text{mm}$  の SSiC ラジアントチュ  
ーブを示した。炉内温度は約 1200K、チューブ表面温度は約 1300K である。自動車  
部品の真空熱処理炉への SSiC ラジアントチューブの適用に関しては、シンクロト  
ロン加速器でのマイクロ波吸収体として真空下で高エネルギーの照射を受けても使  
用可能であった実績<sup>(49)(50)</sup>から、需要に対応することができた。



Size of radiant tube:  $\phi 90 \times 1600\text{mm}$

Burner output: 13kW

Fig.1.10 View of SSiC single-ended radiant tube working on 1200K furnace.



#### 1.6.4 溶融亜鉛加熱用浸漬管

溶融亜鉛加熱用浸漬管用途では，金属材料は溶融亜鉛と合金を形成し易いため使用できない<sup>(40)</sup>．製鉄所の連続溶融亜鉛めっき設備 CGL (Continuous Galvanizing Line)のような大規模な溶融炉は誘導加熱が主流であるが，小規模な溶融亜鉛めっきで炉は鑄鉄製鍋を溶融浴として外部からバーナで加熱する方式もある．外部加熱方式の短所は，鍋が溶融亜鉛との化学反応により漸次浸食されること，加熱用バーナ火炎の局所加熱による穴あき事故の危険性などである．このため炭化けい素粉と炭素結合材を主成分とした投げ込み式の耐火物質浸漬管を用いて，耐火物製の溶融浴で溶湯を加熱する方式が採用されてきた．耐火物質浸漬管は耐熱衝撃性が高く，浸漬作業などは容易であるが，多孔質であり溶湯の浸潤，火炎による酸化劣化が大きいため，製品寿命は1年程度である．さらに市場の要求する深さ約2500mmなどの溶融亜鉛浴を加熱する大型浸漬管の製造においては，耐火物質は曲げ強さが20MPa程度であることから折損の危険性が高く適用は困難である．このため炉メーカーから長さ2300mmのSSiC大型浸漬管の開発要求があり，本研究により深さ約2500mmの溶融亜鉛浴の加熱が可能になった<sup>(5)(41)(42)</sup>．

尚，外部加熱用バーナには後述 Fig.1.18 に示すSSiC製フラットフレームバーナを用いる場合もある．

#### 1.6.5 焼却炉伝熱管

セラミクス部材を使用した高温炉での熱交換器はこれまでも研究<sup>(43)(44)</sup>されてきたが，廃棄物焼却炉の熱交換は，排ガスに含まれる腐食性成分による構造物などの損傷が大きいほかに，付着灰の問題もあり試行錯誤が繰り返されてきた．現在稼働している焼却炉での熱交換のほとんどはボイラ部での水冷壁や，金属製水管を用いてなされる<sup>(45)</sup>が，燃焼排ガスによる水管の劣化を抑制し，同時に炉壁の高温腐食を防ぐため，水管は炉壁耐火物の中に埋設され炉壁耐火物を冷却する構造になっている．炉壁耐火物を介するこの構造では水管の熱交換効率は高くないことから，新しい技術が求められていた．これに対して，炉壁から高温排ガス中に露出させることのできるSSiC伝熱管は，その中に低温の空気を導入するだけで直接的に熱交換することが可能である<sup>(46)</sup>．熱交換により得られた高温空気は，腐食性成分を含まないため種々の用途に利用できる．また400K以下程度の排ガスは装置を構成する金属を露点腐食させるためこれまで熱回収をせずに廃棄されてきたが，SSiC伝熱

管を用いると酸露点腐食されないことから、低温域から未利用エネルギーとして熱回収することが可能になる<sup>(47)(48)</sup>。

一方、SSiC 伝熱管の短所は、既存の廃棄物焼却設備の規模に対して長さ 2m 程度の SSiC 伝熱管を用いるには設備の構造面の改良を必要とし、さらに灰が溶融点付近まで昇温すると腐食される懸念のあることがあげられる。

## 1.7 工業的に利用されている炭化けい素材料

### 1.7.1 炭化けい素材料の概略

工業的に利用されている炭化けい素材料には、本研究テーマである SiC 材料の他に 3 種類の材料があり、それぞれ目的に応じて使い分けられている。Table 1.1 にこれら材料の主な特徴を示した。はじめに再結晶質炭化けい素材料(Re-crystallized SiC)は多孔質であるが、耐熱性が高く、化学的に安定であるために容器やジュール熱による高温用発熱体などに利用される。けい素注入炭化けい素材料(Si infiltrated SiC)は、再結晶質炭化けい素のような多孔質の炭化けい素焼成体にけい素を注入し緻密化した材料である。注入前の焼成体を酸やハロゲンガスなどで洗浄した後に高純度けい素を注入された材料は不純物量が 20ppm 程度の高純度であり、拡散炉の炉芯管や高温でウェーハと接触するポート\*などの半導体製造用部材として欠くことのできない材料である。CVD(Chemical Vapor Deposition)炭化けい素材料は粉体を用いずに製造されるセラミックス材料である。高純度基板上に形成された有機けい素化合物と炭化水素ガスとから合成される CVD 炭化けい素膜は、純化处理されたけい素注入炭化けい素材料よりもさらに高純度であるため、エピタキシャル\*\*工程におけるサセプター\*\*\*などの半導体製造用部材として利用される。その他の炭化けい素材料にはセラミックスと言えるか否か議論を待つことになるが、有機けい素化合物を原料とした炭化けい素繊維<sup>(49)(50)</sup>や、炭化けい素単結晶<sup>(51)</sup>がある。

Table 1.1 Silicon carbide materials as industrial products.

| SiC materials             | Process                            | Properties                      |
|---------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| Re-crystallized SiC       | SiC $\Rightarrow$ Re-crystallized  | 20%Porosity Low strength(50MPa) |
| Si infiltrated SiC        | SiC + Si                           | 15%Si High purity(20ppm)        |
| Pressureless sintered SiC | SiC + C + B(Al compound)           | High density High strength      |
| CVD-SiC                   | SiH <sub>4</sub> + CH <sub>4</sub> | High purity film(few ppm)       |

ポート\* : シリコンウェーハを垂直あるいは水平向きに保持する治具で、これを拡散炉などの炉に投入して熱処理する。

エピタキシャル\*\* : 薄膜結晶成長技術のひとつで、基板の結晶面にそろえて結晶成長を行う。

サセプター\*\*\* : 伝導、放射などにより被加熱物に熱を伝達するための部材。

### 1.7.2 再結晶質炭化けい素材料

再結晶質炭化けい素材料は粒径 10~200 $\mu\text{m}$  の炭化けい素粉が用いられ、焼成体は 20%程度の気孔率を有するが、比較的安価な製品として市場に供給される。製造工程は、主原料の炭化けい素粉にシリカ粉および炭素源を兼ねた結合材などを混合し、所定形状に成形された後に 2500K 以上で焼成される。この材料は焼結助材を用いないため、S.R.Billington ら<sup>(52)</sup>が示したように炭化けい素粒子間に結合ネックの成長はあるが緻密化はしない。このため本研究の目的とする用途に適用すると、燃焼ガスや熔融金属が気孔から組織内部に浸透し、炭化けい素結合組織が内部から破壊され、製品は崩壊する。

Fig.1.11 に再結晶炭化けい素製造原料の熱処理温度と微細組織の SEM 写真を示した。Fig.1.11(a)は処理温度が 2020K の状態であるが、造粒粉の痕跡が認められる。この処理温度は有機結合材が炭化された状態である。(b)、(c)と漸次処理温度が高くなるとネックが形成されて小さな粒子が合体していく様子がわかる。(d)では合体して粒成長した粗大粒子と残留気孔が認められる。再結晶質炭化けい素の代表的な製品である電気発熱体の組織はほぼ(d)のような状態を呈する。

Fig.1.12 に再結晶質炭化けい素とけい素注入炭化けい素材料の応用製品である電気発熱体<sup>(53)</sup>の通電状態を示した。中央部の発熱長 500mm の比抵抗は 0.08~0.1  $\Omega\text{ cm}$  であるが、両側の端子部分は電気抵抗の低いけい素が注入されているため約 0.003  $\Omega\text{ cm}$  であり、発熱部に比べ電気抵抗が約一桁低いことから発熱しない。筆者は端子部分に熔融けい素を注入させる製造技術開発に従事した。焼成体を縦に吊り下げて熔融けい素に浸漬させる方法であるが、けい素の注入される長さが 200mm 程度までは JIS 規格<sup>(54)</sup>に準じた寸法で制御することができた。ほとんどの発熱体製品は押出成形されるため、中空のパイプ形状である場合が多く、大型発熱体としては  $\phi 40 \times \phi 25 \times 2200\text{mm}$  程度が製造可能である。この再結晶質炭化けい素発熱体は、ニクロム線発熱体に比べ高い表面負荷密度をとることができ、表面温度 1870K 以下程度の工業炉で使用される。

Granulated particle of silicon carbide

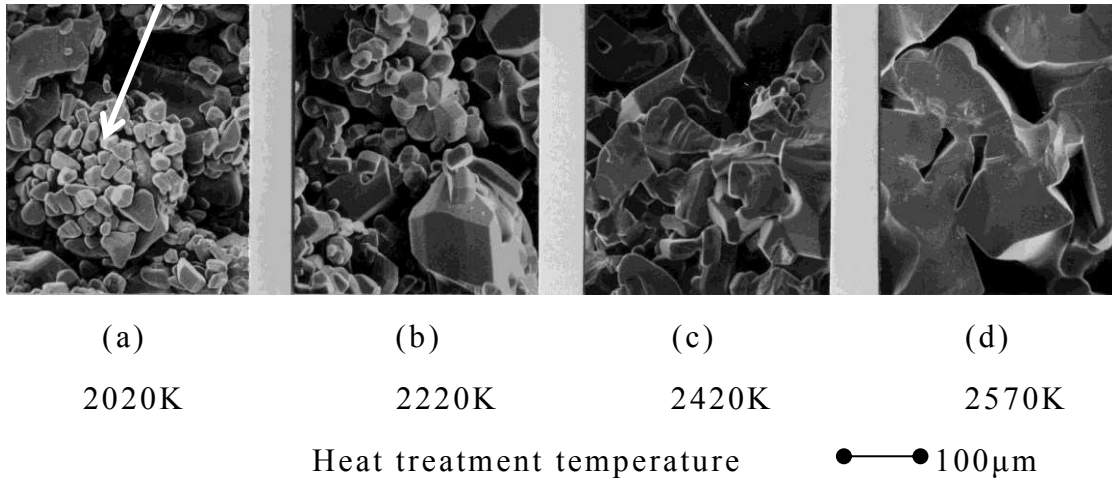
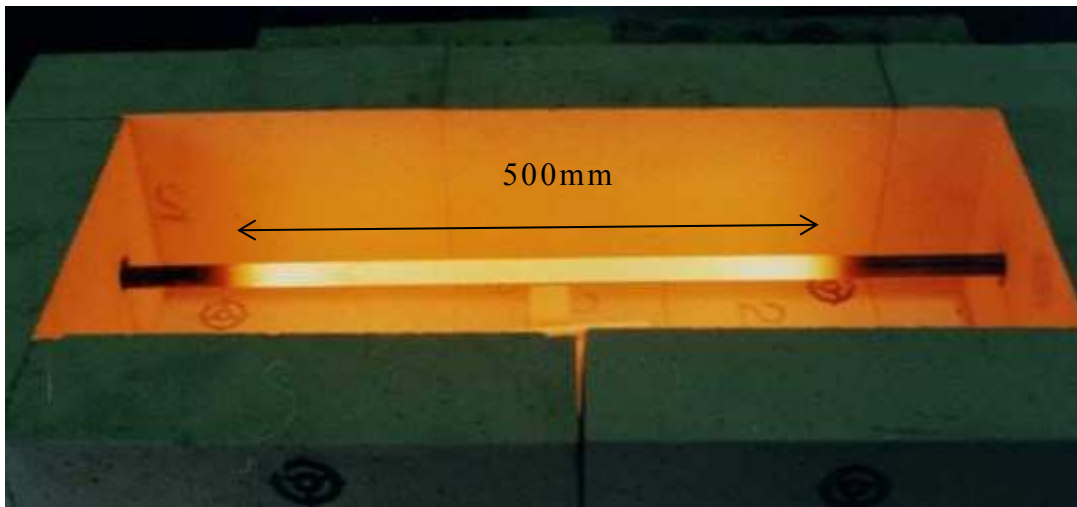


Fig.1.11 SEM image of re-crystallized silicon carbide microstructure sintered at various temperature.



Temperature of surface: 1273K

Size:  $\phi$  16mm $\times$ 500mm $\times$ 1000mm

Rated value (at 1273K): 115V-5kW.

Fig.1.12 Silicon carbide electric heating element.

### 1.7.3 けい素注入炭化けい素材料

けい素注入炭化けい素材料は基本的には前項 1.7.2 のような多孔質な再結晶質炭化けい素材料にけい素を注入して組織を緻密化させた材料であり，10～20mass%の遊離けい素を含む．この材料は製造工程でけい素を注入させることによる接合が可能であり，チューブ端面の封じ形状，フランジやフィンなどを接合した複雑形状の製品を作ることができる<sup>(55)(56)</sup>．さらに，けい素注入による緻密化工程前の素材が酸やハロゲンガスなどにより洗浄，純化处理されると，緻密な高純度製品として製造される．用途は，バルク不純物量が 20ppm 程度<sup>(57)</sup>であることから半導体製造用が多い．不純物汚染が問題となるシリコンウェーハの拡散，熱処理用の炉芯管や，ウェーハを搭載するボートなど各種熱処理用部材として供給され，半導体製造用部材として不可欠の材料である<sup>(58)(59)</sup>．Fig.1.13 に 2 片に割ったリングを接合して作った鎖を示した．高温炉で被加熱物を鉛直保持する治具などに使用される．

Fig.1.14 にけい素注入炭化けい素焼結体の光学顕微鏡組織を示した．組織は，炭化けい素粒子による多孔質な構造と，その空間に存在する注入されたけい素からなる．色の濃い部分が炭化けい素粒子で，色の薄い部分が注入されたけい素である．炭化けい素粒子は，部分的に熔融けい素に溶解する<sup>(51)</sup>が降温時に析出する．けい素が炭化けい素粒子間を結合するような組織であるため，けい素部分が化学的あるいは熱的に劣化すると組織が崩壊してしまうなど，材料の性質は注入されたけい素により制約されやすい．

1.5 項で述べた連続铸造用浸漬ノズルの開発で，けい素と炭素は約 1500K で熱処理すると炭化けい素を生成することが明らかであったことから，けい素注入炭化けい素材料は性質に関する要求がなければ，木材あるいは紙の折り鶴を炭化し，これに熔融けい素を注入することにより作りことができる．筆者の遊び心で試作したが，Fig.1.15 に木を炭化した後に熔融けい素を注入した材料の SEM 組織を示した．木の導管や年輪が認められ，木炭の外観を呈した炭化ケイ素材料となり，暖炉の燃焼部で燃えない木炭として使用された．

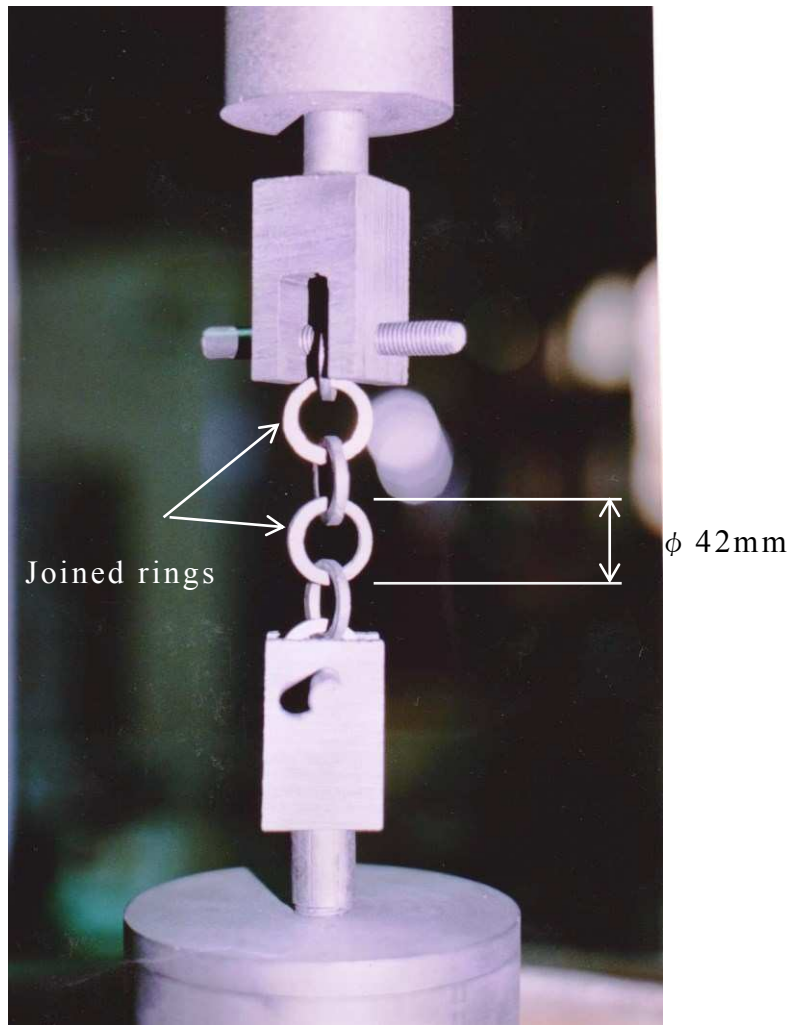


Fig.1.13 Silicon infiltrated silicon carbide chain with joined rings.

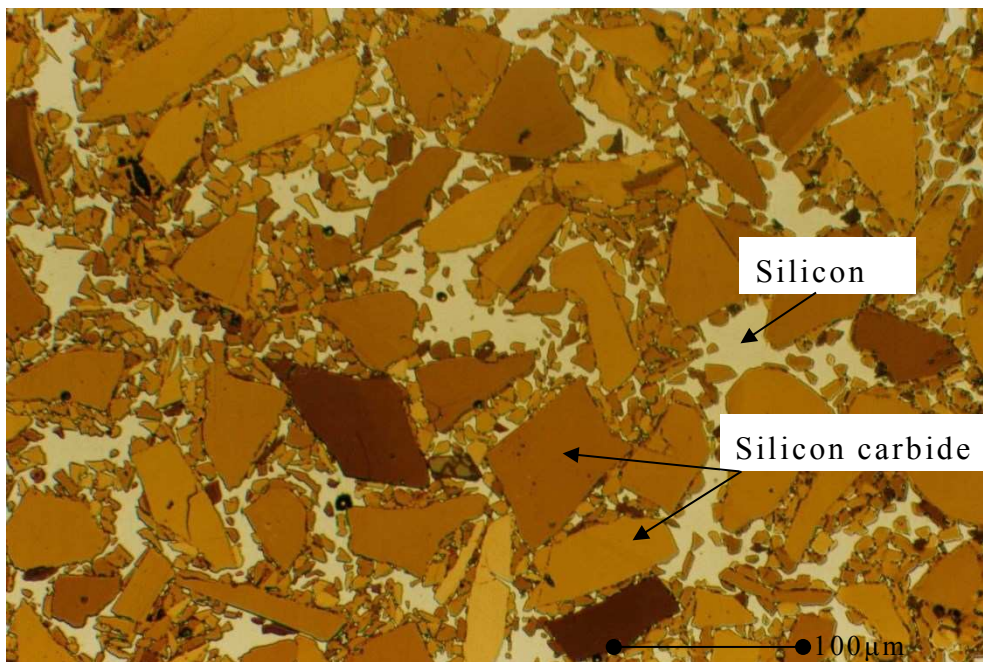


Fig.1.14 Optical image of silicon infiltrated silicon carbide micro structure.



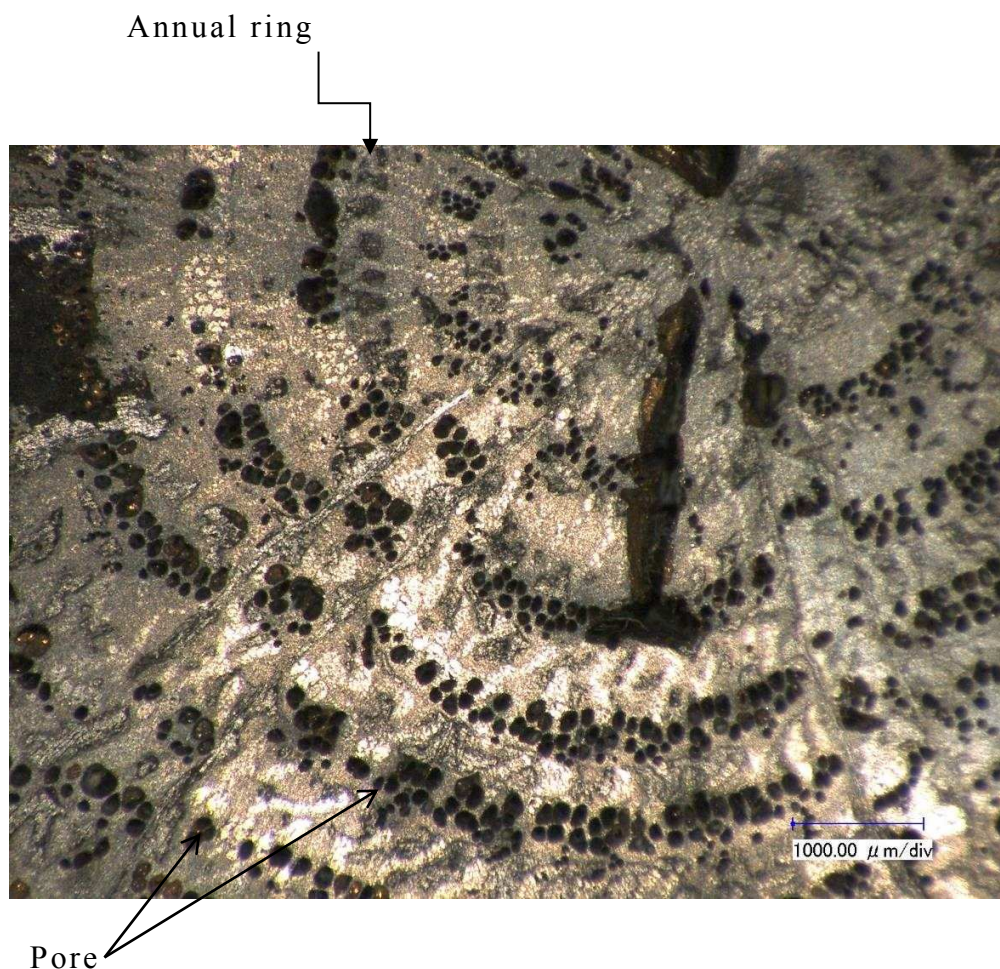


Fig.1.15 Optical image of silicon infiltrated silicon carbide microstructure made from wood.

#### 1.7.4 SSiC 材料

難焼結性材料である炭化けい素の常圧焼結法の研究は, Yu.A.Vodakov<sup>(60)</sup>らによる炭化けい素結晶中での元素の拡散速度研究など数多くなされた. 中でも, General Electric 社の S.Prochazka<sup>(61)</sup>が  $\beta$  型炭化けい素の微粉に焼結助材として 0.5mass%炭素と 0.24mass%ほう素を添加することにより, 常圧下で理論密度比 95%以上の緻密体を焼結させた研究は知られている. General Electric 社はアメリカ特許を取得し, これを先願権として日本国内でも特許化した<sup>(62)</sup>. その後 Kennecott 社が,  $\alpha$  型炭化けい素の微粉を常圧下で焼結させるアメリカ特許を成立させ, 同様にこれを先願権として特許請求範囲 0.15~3mass%ほう素と 0.5~5mass%炭素で日本国特許を成立



させた<sup>(63)</sup>。類似技術である  $\beta$  型炭化けい素と  $\alpha$  型炭化けい素の焼結に関する特許が成立した。 $\alpha$  型炭化けい素に関する特許は日本を含む 19ヶ国に出願されたため、SSiC 材料の開発は特許回避の研究にも注力せざるを得なかった。

この技術を用いて製造された緻密な SSiC 製品の市販時期は、大きさ  $100 \times 100 \times 5 \text{mm}$  程度だと 1980 年頃であり、 $\phi 200 \times \phi 180 \times$ 長さ  $2000 \text{mm}$  程度の大型製品になると本研究での 990ppm のほう素と、炭素を添加する独自技術により製造可能になった 2000 年以降である。現在、片端が球状に封じられ、他方端がフランジ形状であり金属部材に水平、垂直方向あるいは斜め方向に設置することのできる薄肉・大型 SSiC 製品を実用化した報告は他に見あたらない。

このような環境下において、筆者は窒化アルミニウムの常圧焼結技術の開発に従事していたことから、研究の初期段階で 2mass%窒化アルミニウム-4mass%炭素-10mass%アルミナを添加した緻密な SSiC 体を開発した<sup>(64)(65)</sup>。アルミニウム系、ほう素系の 2 種類の焼結助材による焼結体組織を SEM (島津 EPMA-1610) 観察した。Fig.1.16 にアルミニウム系焼結助材を用いた場合の破断面を、Fig.1.17 にほう素系による破断面を示した。Fig.1.16 の破面は粒界破壊が支配的であり、それぞれの粒子の形を判別することができる。粒子の角部が丸みを帯びていることから、炭化けい素粒子の角部が溶解した液相焼結である。この焼結体の JIS<sup>(66)</sup>準拠による室温 3 点曲げ強さは  $600 \sim 800 \text{MPa}$  である。ほう素を含まない点は半導体製造用部材には適したが、弗酸+硝酸の混酸により腐食された。一方、Fig.1.17 に示した 0.09mass%ほう素-4mass%炭素による焼結体は、劈開の痕跡が認められることから、粒内で破壊した。室温曲げ強さは概ね  $400 \sim 500 \text{MPa}$  であった。

筆者は異なる 2 種類の SSiC 焼結体を開発したが、アルミニウム系焼結助材は大型、肉厚品の製造において焼結工程で変形などの歩留まり低下が認められたため、ほう素系焼結助材による SSiC 材料を研究対象として選択した。本研究で用いられた材料は、他社特許に抵触しない少量のほう素と炭素を焼結助材とした独自開発によるものである。

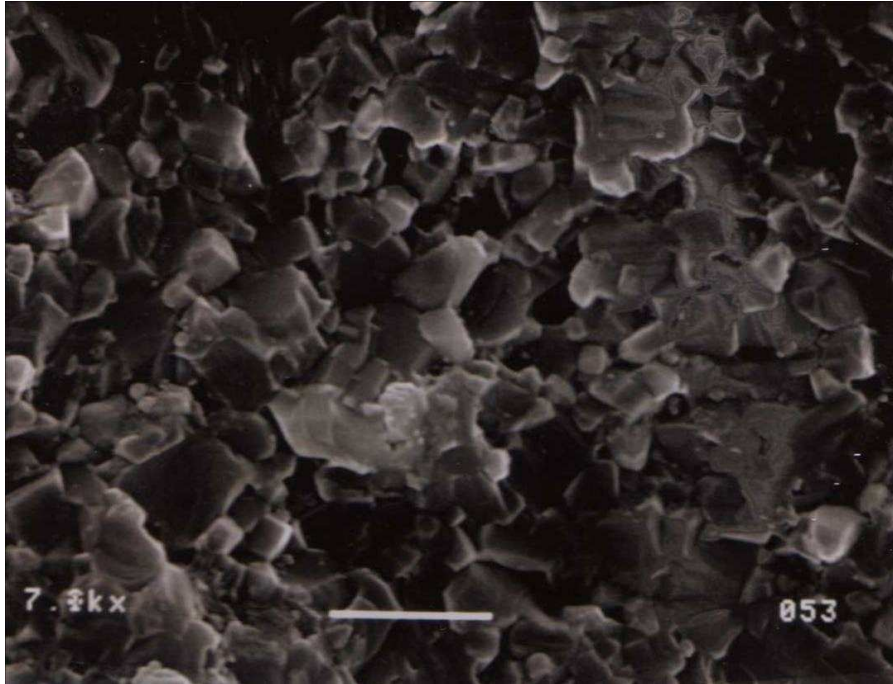


Fig.1.16 SEM image of fracture surface of SSiC sintered with addition of 2mass% Aluminum nitride- 4mass%Carbon- 10 mass% Aluminum oxide.

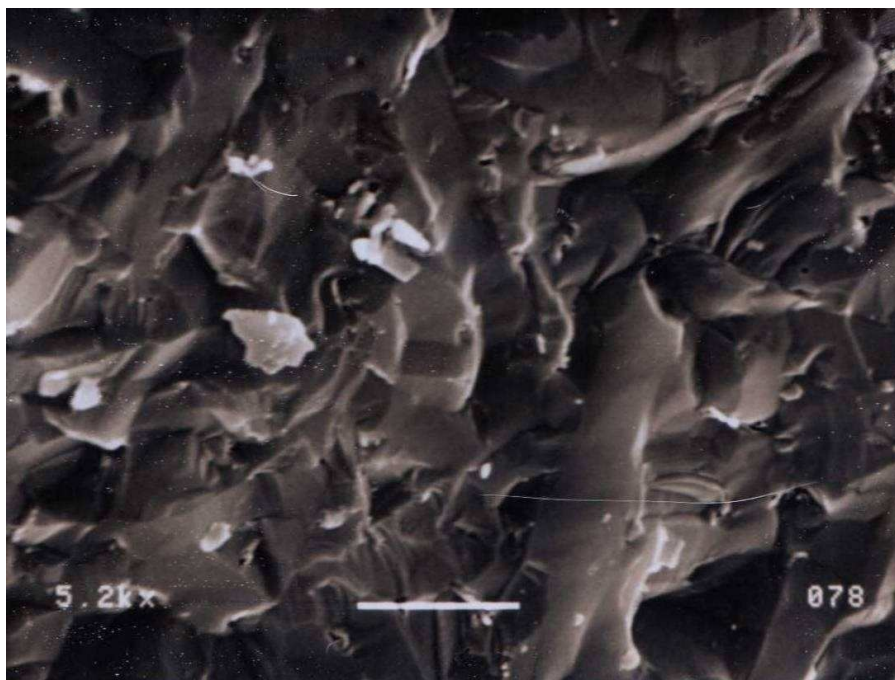


Fig.1.17 SEM image of fracture surface of SSiC sintered with addition of 0.09mass%Boron- 4mass%Carbon.

SSiC材料の用途の詳細については本論文で後述するが，主に高温工業部材として実用化された． Fig.1.18にガス燃焼によるフラットフレイムバーナを示した．このバーナの火炎は，燃焼筒の中を燃焼用空気が壁面に沿って旋回することによって円周方向に噴き出され，面で被加熱物を加熱する場合に適する．熔融亜鉛めっき炉の鑄鉄製鍋の加熱などで実用化された．SSiC材料は，耐熱性が高く，高温の燃焼ガス流に対する耐摩耗性や，寸法安定性が良いことから高温炉用の燃焼筒として使用される．

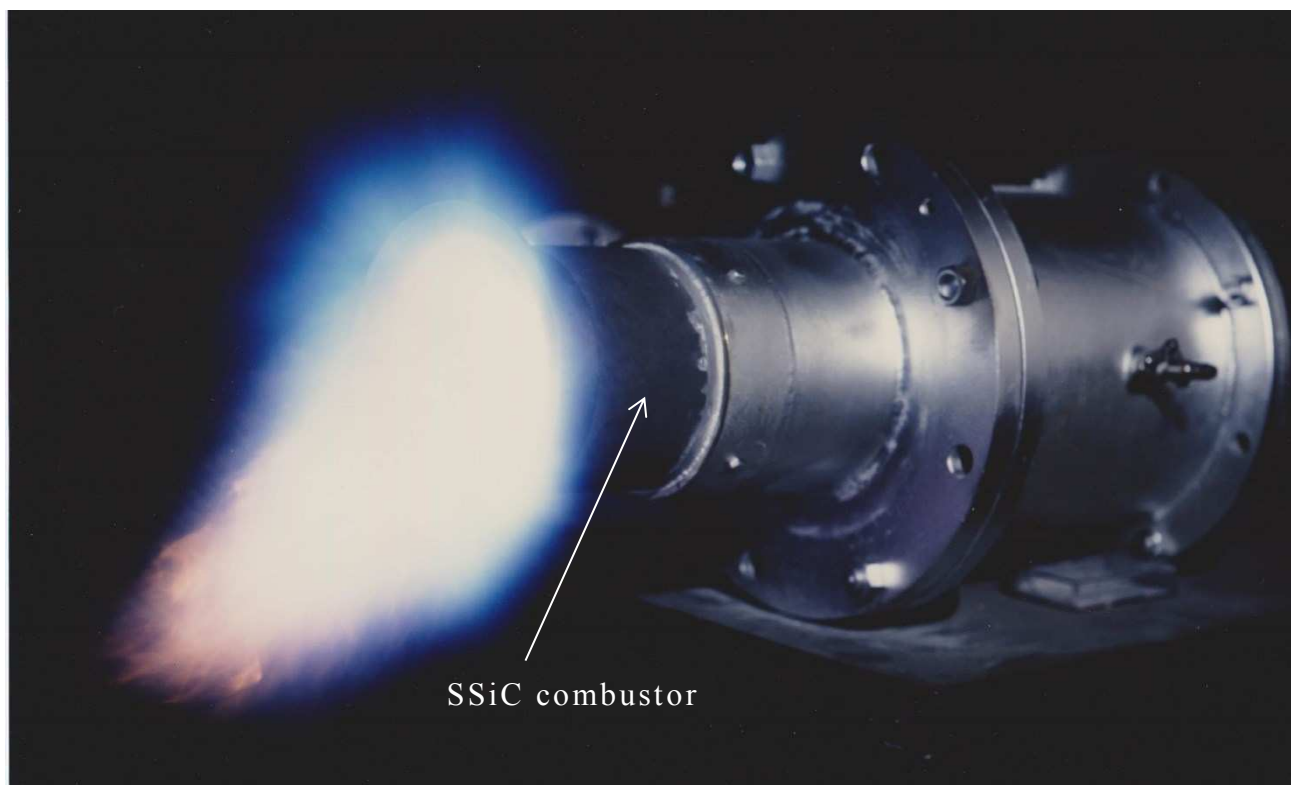


Fig.1.18 SSiC combustor of flat flame gas burner.

室温での用途では, SSiC材料は剛性が高いことからウェーハを高速で精密に搬送する移載用フォークとして利用される. この他に熱膨張率がシリコンウェーハに近く, 熱伝導率が高いため研磨熱を放散しやすいことからウェーハの変形を小さく抑えることができるためφ300mmウェーハなどの大口径品の枚葉式研磨板などの半導体製造用部材としても使用される. Fig.1.19に拡散処理や酸化処理炉用ボートへの移載用フォークを示した. ウェーハが搭載される部分の肉厚は1.5mmであるが, 数値計算によるとウェーハ搭載時の先端部での最大変位量は0.44mm, 発生応力は8.9MPaであることから問題なく使用できる.

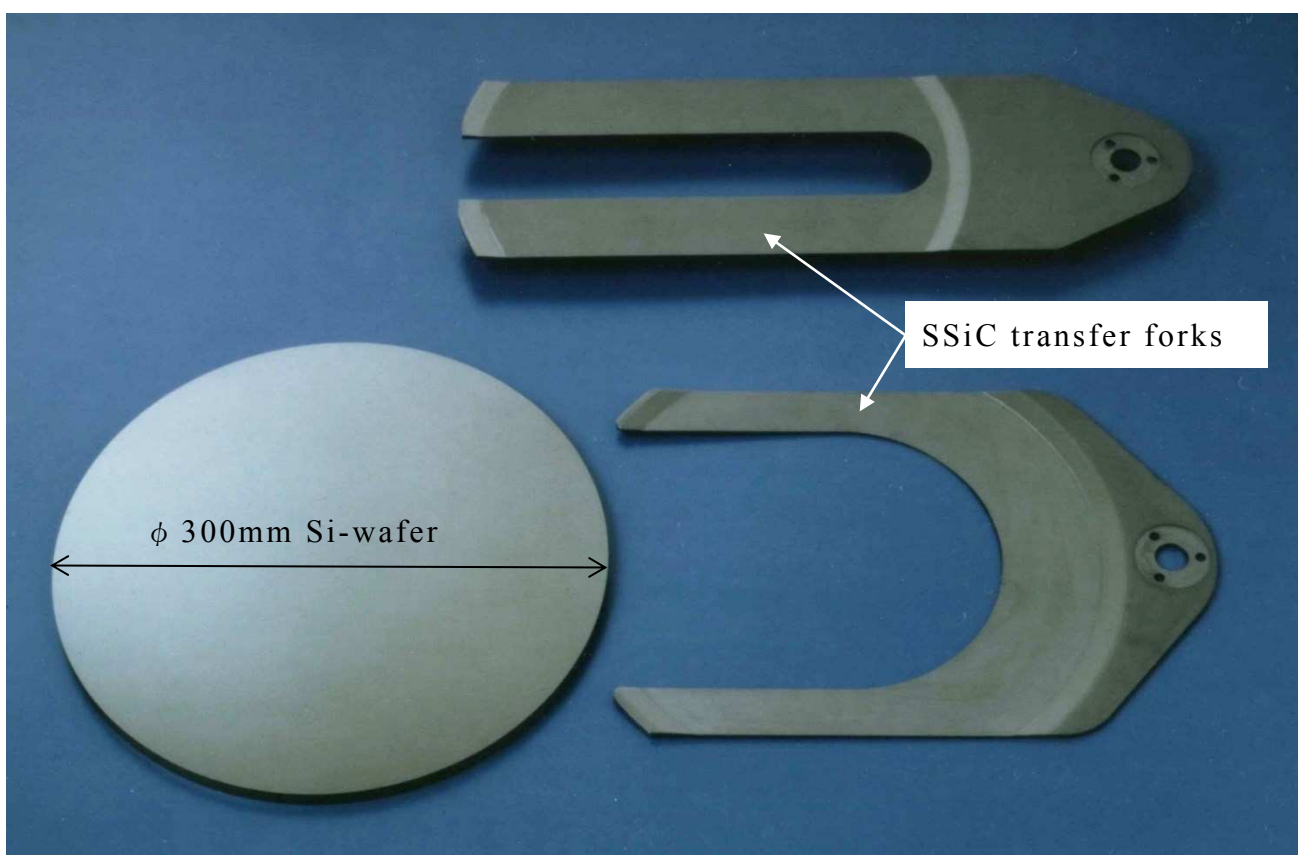


Fig.1.19 SSiC transfer fork for semi-conductor manufacturing.



### 1.7.5 CVD 炭化けい素材料

CVD 炭化ケイ素製品には膜の自立体もあるが，基板表面に形成させた炭化けい素膜を示す場合が多い．筆者が従事した開発では，原料に主としてシランやトリクロルメチルシランなどの有機けい素化合物と，炭素源としてメタンなどの炭化水素ガスを用いた．反応管内で約 1500K に高周波加熱された基板にこれらの原料ガスを接触させると，基板上に CVD 炭化ケイ素膜が形成される<sup>(67)(68)</sup>．この材料の目的は，基板表面の改質であり，基板には CVD 炭化けい素膜と熱膨張率の近い炭化けい素材料や炭素材料が用いられる場合が多い．基板の純度が高いほど高純度材料になり，純化处理した炭素基板に CVD 炭化けい素を形成させた場合の不純物量は数 ppm 以下<sup>(69)</sup>程度であることから，半導体製造のエピタキシャル工程でのサセプターなどに使用される．Fig.1.20 に多孔質の炭化けい素基板上に形成させた CVD 炭化けい素膜と基板との境界付近の顕微鏡組織を示した．炭化けい素材料を基板にすると CVD 炭化ケイ素膜と熱膨張率が近いため，加熱や冷却時に CVD 膜との間に剥離を生じにくい．

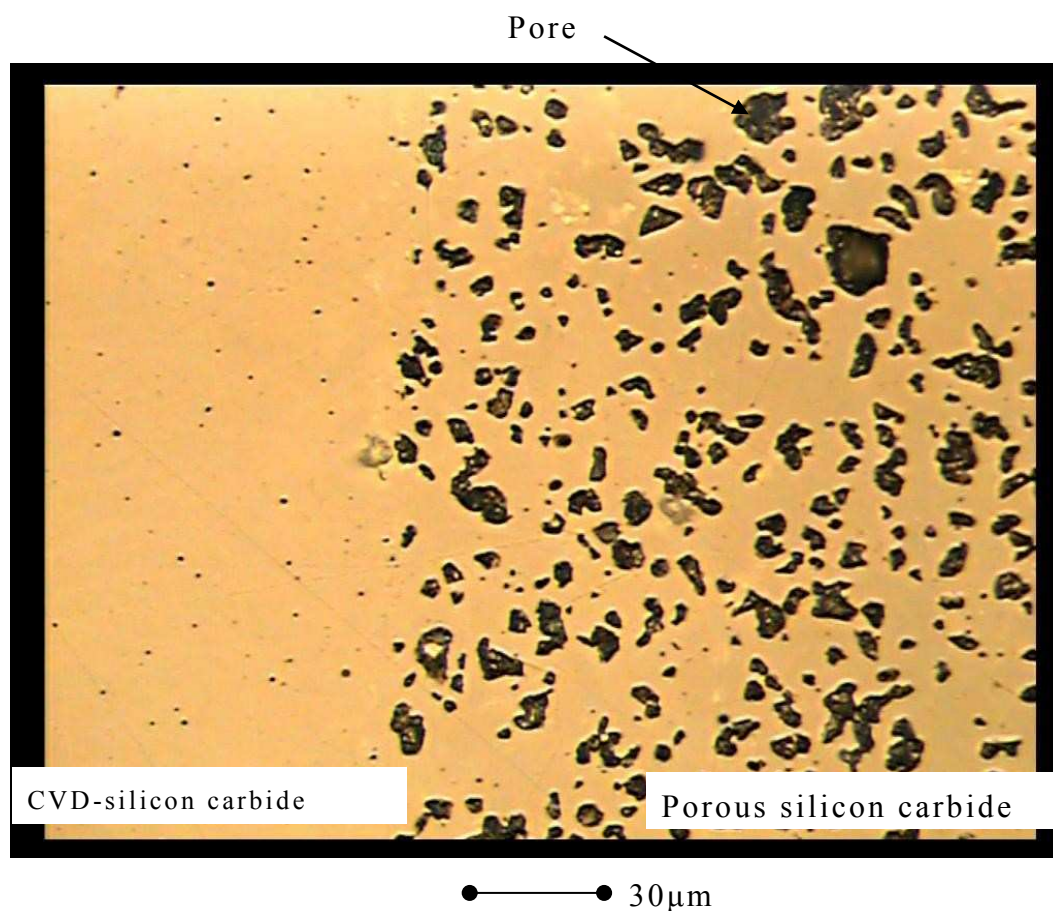


Fig.1.20 Optical image of CVD silicon carbide microstructure on porous silicon carbide body.

## 1.8 結言

片端が球状に封じられ，他方端がフランジ形状である  $\phi 220 \times \phi 200 \times 2300\text{mm}$  重量約 50kg の肉薄で大型 SSiC 製品を，劣悪な環境下で使用される工業用部材として安全に実用化させることに関する本研究の意義，目的および産業への貢献などについて述べた．本研究の具体的用途として選定された分野での SSiC 材料と従来技術による材料との比較を下記に示した．いずれの技術，材料もそれぞれ長所と短所を持つことから，適用方法の知見は重要である．

|           | ラジアントチューブ              | 溶融亜鉛用浸漬管           | 廃棄物焼却炉伝熱管          | 低温熱交換器伝熱管            |
|-----------|------------------------|--------------------|--------------------|----------------------|
| 従来技術による材料 | 耐熱鋳鋼<br>SCH22, SCH24など | 耐火物質材料<br>SiC-C質   | 鋼製水管<br>耐火物による断熱   | 実施されていない             |
| 問題        | 高温による劣化<br>短寿命         | 酸化劣化<br>大型化対応困難    | 高温腐食<br>伝熱性が悪い     | ..                   |
| SSiC材料    | 長所                     | 高温劣化しない<br>長寿命     | 酸化劣化しない<br>大型化対応可能 | 排ガスに直接暴露<br>酸露点腐食しない |
|           | 短所                     | 複雑形状が困難<br>伝熱面積に限界 | 熱衝撃の緩和が必要          | 大規模設備への対応<br>伝熱面積に限界 |

本研究で着目した①製造技術，②評価技術，③応用技術に関しては，①は一端封じでフランジ形状を有する肉薄，大型製品の製造技術であり，CIP成形用造粒粉は流動性が良く，薄肉長尺品の型充填時において目詰まりしない粉体に調整される．このため造粒粉は，直径数十  $\mu\text{m}$  の球状を呈し，適度な硬度のゴム型で成形される．球状粒子は焼結体表面に残留することにより表面積を大きくする効果がある．

②は基本的な性質を把握し，脆性材料の片持ち水平支持，熱衝撃の緩和方法や腐食性雰囲気中使用するための設計に必要な数値解析などによる評価技術である．片持ち水平支持するときの最適な肉厚，フランジ厚さを決定し，発生応力に対して安全性を確保する．浸漬管湯面の熱応力は，管内ガス温度の測定により発生位置を調べ，サイバネットシステム(株)汎用有限要素法コードプログラム ANSYS Ver.5.5 により計算する．腐食性雰囲気下での設定最高温度は CD-adapco 製 3次元熱流体解析ソフトウェア STAR-CD を用いて計算する．

③は製造された部材の実証試験による性能確認や材料劣化などの問題点を明らかにして実用化させるための応用技術であり，実機での試験は事故の発生しないように細心の注意をもってなされる．第一に放射加熱用ラジアントチューブは製鉄所の薄板熱処理炉や自動車部品の浸炭炉などに適用する．第二に溶融亜鉛めっき用浸漬管は，深さ 1200mm 程度の小型設備に適用し，安全性を確認した後に深さ 2.5m

の大型亜鉛溶解炉に適用する。第三に廃棄物焼却炉熱交換器伝熱管は、小型の熱分解ガス化熔融炉で直接高温排ガスに暴露させて熱交換試験や灰の除去対策を試験する。低温排ガスからの熱回収設備は実機に設置されていないことから水蒸気の回路を作り熱交換試験をする。

## 1.9 第 1 章の参考文献

- (1) 渡辺孝,香西孝,“CIP 加工の現状と将来”,日本機械学会誌, Vol.91, No.841, pp.1233-1236(1988).
- (2) 酒井幸文,太田一雄,山崎正俊,作左部広海,“大型炭化ケイ素材料の高温用途への適用に関する研究”,材料,Vol.61,No.12,pp.967-972(2012).
- (3) 鉄鋼便覧第IV巻,日本鉄鋼協会,p.421(1982)丸善.
- (4) M.Yoshiba, “Complicated corrosion problems and prevention of metallic materials for hot section components in advanced waste treatment plants at elevated temperature”, Waste Management Research , Vol.13, No.1, pp.38-46 (2002).
- (5) 酒井幸文,小野光次郎,瀬古順,兵藤利彦,近藤憲生,“大型常圧焼結炭化ケイ素材料の熔融金属浸漬管への適用”,材料, Vol.62, No.11, pp.689-694 (2013).
- (6) 河本祐作,“浸漬管式セルフリジェネレーター”,工業加熱, Vol.40, No.4, pp.30-34 (2003).
- (7) 酒井幸文,吉田加代子,新居敦史,高井智雄,“大型炭化ケイ素材料の焼却炉熱交換器への応用”,材料, Vol.64, No.3, pp.229-234(2015).
- (8) R.T.Dolloff, “Research study to determine the phase equilibrium relations of selected metal carbides at high temperatures”, Wright air development division technical report 60-143(1960).
- (9) D.R.Secrist, “Phase equilibria in the system boron carbide-silicon carbide”, Journal of the American Ceramic Society, Vol.47, March, pp.127-130(1964).
- (10) S.Kawanishi, T.Yoshikawa, T.Tanaka, “Equilibrium phase relationship between SiC and a liquid phase in the Fe-Si-C system at 1523-1723K”, Materials Transactions, Vol.50, No.4, pp.806-813(2009).
- (11) E.G.Acheson, “Production of artificial crystalline carbonaceous materials”, USP.No.432482(1892).
- (12) W.D.G.Boecker, “Silicon carbide: from Acheson’s invention to new industrial products”, Ceramic forum international, DKG74, No.5, PP.244-251(1997).
- (13) 井上ジャパックス(株),日本国特許公告番号第 50-37205,出願日 1966 年 4 月 22 日.
- (14) (株)東芝,日本国特許公開番号第 47-4429,出願日 1972 年 3 月 3 日.
- (15) S.Prochazka,R.M.Scanlan, “Effect of boron and carbon on sintering of SiC”, Journal



- of the American Ceramic Society-Discussion and Notes, Vol.58, No.1-2, p.72(1975).
- (16) 斎藤勝義, “エンジニアリングセラミックスの製造技術と信頼性評価”, pp.123-163(1989)ミマツデータシステム.
- (17) M.Sugie, Y.Tanada, Y.Sakai, H.Nagashima, “Submerged Nozzles for Continuous Casting of Steel”, Taikabutsu Over Seas, Vol.1, No.2, pp.78-85(1981).
- (18) 長谷貞三,鈴木弘茂, “緑色及び黒色炭化ケイ素研磨材から得られたサブミクロン  $\alpha$ -SiC の焼結と焼結体の組織”, 窯業協会誌, Vol.88, No.4, pp.161-168 (1980).
- (19) “超高温耐熱セラミックスの研究開発”, 科学技術庁無機材質研究所研究報告書 第 29 号(1981).
- (20) “窒化けい素に関する研究”, 科学技術庁無機材質研究所研究報告書 第 13 号, pp.50-68(1977).
- (21) “窒化ほう素に関する研究”, 科学技術庁無機材質研究所研究報告書 第 27 号 (1981).
- (22) 鈴木弘茂,長谷貞三,丸山忠司, “炭化ほう素の焼結及ぼす炭素の影響”, 窯業協会誌, Vol.87, No.8, pp.43-433(1979).
- (23) D.P.H.Hasselmann, “Strength behavior of poly crystalline alumina subjected to thermal shock”, Journal of the American Ceramic Society, Vol.53, No.9, pp.490-495(1970).
- (24) W.D.Kingery, “Factors affecting thermal stress resistance of ceramic materials”, Journal of the American Ceramic Society, Vol.38, No.1, pp.3-12(1955).
- (25) 酒井幸文, “超大型炭化珪素ファインセラミックス” FC Report, Vol.25, No.2, pp.52-56(2007).
- (26) Henry A.Dreffein, U.S.P.2255540, Combustion apparatus(1941).
- (27) Robert L.Jones, Howard H.Nichols, U.S.P.3187740, Radiant tube heaters (1965).
- (28) J.M.Foreman, P.F.Y.Wong, “The use of ceramics in new designs of gas-fired furnaces”, Special Ceramics 5, The British Ceramic Research Association, pp. 249-259(1970).
- (29) Yusuke Kawagoe, Minoru Ito, Koji Nakano, Hideki Kanamori, “Development of an indirect gas-fired burner with a ceramic tube for use in vacuum heat treating furnaces with high-pressure gas quenching”, Industrial Heating, Vol.46, No.3.

pp.1-5(2009).

- (30) 伊藤嘉朗, “ラジアントチューブ(金属)”, 工業炉ハンドブック, pp.671-674 (1997) 社日本工業炉協会.
- (31) JIS G5122 (2003)耐熱鋼及び耐熱合金鑄造品.
- (32) 酒井幸文, 太田一雄, “常圧焼結炭化ケイ素ラジアントチューブ”, 工業加熱, Vol.42, No.5, pp.73-80(2005).
- (33) 酒井幸文, 太田一雄, 衛藤健, “超大型炭化珪素セラミックスラジアントチューブ”, 未来材料, Vol.7, No.10, pp.30-36(2007).
- (34) 酒井幸文, 山崎正俊, 大嶋一之, “セラミックラジアントチューブ”, 工業加熱, Vol.45, No.1, pp.41-48(2008).
- (35) 仲町一郎, 菊池勇, 伊勢田佳久, “省エネルギー燃焼システムの開発第3報”, 東京ガス技術研究所報告第24号”, pp.199-211(1988).
- (36) 仲町一郎, 杉山哲三, 田中良和, “省エネルギー燃焼システムの開発第11報”, 東京ガス技術研究所報告第33号, pp.189-203(1988).
- (37) トレボア・ワード, “放熱式加熱装置”, 特許公告昭 57-40406.
- (38) T.Koseki, Y.Kamiya, M.Izawa, “An RF cavity with SiC absorbers”, European Particle Accelerator Conference(1994).
- (39) M.Izawa, T.Koseki, Y.Kamiya, “Characteristics of a SiC microwave absorber for a damped cavity”, Review of scientific instruments, Vol.66, No.2, Part II February, pp.1910-1912(1995).
- (40) Max Hansen, “Constitution of binary alloys”, pp.737-741(1958) McGraw-Hill book company.
- (41) 吉田邦夫, 仲町一郎, 庄司不二雄, “ガス燃焼の理論と実際” (1992) 財省エネルギーセンター.
- (42) 荒木一朗, 茶木敏雄, 黒田勝彦, “大容量高効率バーナの開発”, 工業加熱, Vol.41, No.4, pp.36-41(2004).
- (43) 伊東光義, “高温用セラミックレキュペレーターの实用実績について”, 熱焼加熱における新技術の開発とその応用, (1989) 社日本工業炉協会.
- (44) 姫路裕二, 熊田雅弥, 花村克悟, “超高温用高性能セラミック熱交換器に関する研究”, 機械学会論文集 B, Vol.63, No.615, pp.210-215(1997).
- (45) 平山直道, “廃棄物のガス化熔融技術の現状と問題点”, 都市と廃棄

物,Vol.29.No.10,pp.47-65(1999).

- (46) 株荏原製作所,“蒸気温度上昇のための技術開発(セラミック式高温空気加熱器の開発)”,(財)エネルギー総合工学研究所平成 11 年度再委託業務中間報告書(1999).
- (47) 井川純子,土屋正巳,片山州央,安藤正博,小島泰治,廃棄学会ポスターセッション C3-7(2012).
- (48) 安藤正博,“セラミックス低温熱交換器に開発”,第 23 回全国都市清掃研究・事例発表会(2012).
- (49) 矢島聖使,化学と工業,Vol.28,No.10,p.87(1976).
- (50) 岡村清人,“SiC 連続繊維:合成と性質”,炭化珪素セラミックス, pp. 55-72 (1988) 内田老鶴圃.
- (51) 高林真,“シリコンカーバイドの半導体特性”,東芝レビュー, Vol.15, No.6, pp.607-612(1960).
- (52) S.R.Billington, J.Crown, A.E.S.White, “The sintering of silicon carbide”, Special Ceramics, pp.19-32(1964) British Ceramic Research Association.
- (53) 角健蔵,中川邦好,“非金属発熱体”(1981)(社)新日本鑄造学会.
- (54) JIS R7501 炭化ケイ素発熱体,1978.
- (55) P.Popper, “The preparation of dense self-bonded silicon carbide”, Special ceramics, pp.209-219(1960) British Ceramic Research Association.
- (56) C.W.Forrest, P.Kennedy, J.V.Shennan, “The fabrication and properties of self-bonded silicon carbide bodies”, Special ceramics 5, pp.99-123 (1970) The British Ceramic Research Association.
- (57) コバレントマテリアル(株)カタログ.
- (58) 松尾秀逸,“半導体製造用 SiC 製品”,SiC は今, pp.62-69(1994) (社)日本ファインセラミックス協会.
- (59) 沼田秀二,篠原伸広,“緻密質 SiC セラミックスの特性とその応用例”, SiC は今, pp. 54-61 (1994) (社)日本ファインセラミックス協会.
- (60) Y.A.Vodakov, E.N.Mokhov, “Diffusion and Solubility of Impurities in Silicon Carbide”, pp.508-519(1973)University of South Carolina Press.
- (61) S.Prochazka, “The role of boron and carbon in the sintering of silicon carbide”, Special ceramics 6, pp.171-181(1974) The British Ceramic Research Association.

- (62) スヴァンテ・プロチャツカ, “高密度炭化珪素セラミックの製造方法”, 日本国特許第 1258053 号(1985).
- (63) ジョン・アレン・コボラ, “炭化ケイ素焼結セラミック体”, 日本国特許第 1296503 号(1986).
- (64) 玉水照康, 酒井幸文, 田代広志, “炭化ケイ素高強度焼結体”, 日本国特許第 1809620 号(1993).
- (65) 玉水照康, 酒井幸文, 岡本恭一, “半導体製造用部材” 日本国特許第 1869299 号(1994).
- (66) JIS R1601, “Testing method for flexural strength (modulus of rupture) of fine ceramics at room temperature”(1981).
- (67) CVD ハンドブック, 化学工学会, pp.501-538(1991)朝倉書店.
- (68) 平井敏雄, 佐々木眞, “CVD・SiC”, 炭化珪素セラミックス, pp.55-72(1988)内田老鶴圃.
- (69) コバレントマテリアル(株)カタログ(2008).

第 2 章 常圧焼結炭化けい素  
大型ラジアントチューブの開発と適用

記号・単位

|   |                          |
|---|--------------------------|
| $\sigma_b$ : 3 点曲げ強さ                                | [Pa]                     |
| $\sigma_t$ : 引張強さ                                   | [Pa]                     |
| $E$ : ヤング率  | [Pa]                     |
| $\rho$ : 密度   | [kg/m <sup>3</sup> ]     |
| $\alpha$ : 熱膨張率                                     | [K <sup>-1</sup> ]       |
| $\kappa$ : 熱伝導率                                     | [W/(m · K)]              |
| $\tau$ : 電気比抵抗                                      | [Ωm]                     |
| $B_i$ : ビオ数 $(= \frac{h \cdot r}{\kappa})$          |                          |
| $h$ : 熱伝達率  | [W/(m <sup>2</sup> · K)] |
| $r$ : 材料の大きさ (半径)                                   | [m]                      |
| $s$ : 板厚  | [m]                      |
| $\nu$ : ポアソン比                                       |                          |
| $R$ : 1 次耐熱応力係数 $R = \frac{\sigma(1-\nu)}{E\alpha}$ | [K]                      |
| $R'$ : 2 次耐熱応力係数 $R' = R\kappa$                     | [W/m]                    |
| $m$ : 形状母数 (ワイブル係数)                                 |                          |
| $Fi$ : 累積破壊係数 ( $i$ は小さい順の順位)                       |                          |

式(2-1), (2-2)

$S_p$  : 安全率

$\Gamma$  : ガンマ関数

式(2-6)

$P_s$  : 受圧部に加わる実行圧力 [Pa]

$P_{max}$  : ピーク圧 [Pa]

$\phi$  : 衝撃係数

$T_0$  : 爆圧作用時間 [s]

$T_s$  : 固有周期 [s]

式(2-7), (2-8)

$r$  : チューブの半径 [mm]

$D$  : 剛性係数

$\omega$  : 固有振動数 [rad/s]

## 2.1 緒言

常圧焼結炭化けい素材料(Pressureless-sintered silicon carbide: 以後 SSiC と称する)は、多くのファインセラミックス材料が小形、軽量で、主に機能性を追求されている中で、大型構造材として産業に寄与している材料である。アメリカでは 1990 年頃に、D.P. Butt ら<sup>(1)</sup> や、T. Darroudi ら<sup>(2)</sup>によりけい素注入炭化けい素材料で造られたラジアントチューブで N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-CO 雰囲気で 1573K 以上の温度で使用できるなどの報告がなされたが、本研究では 1987 年に  $\phi 90 \times \phi 76 \times 1250\text{mm}$  の小型シングルエンド型ラジアントチューブ、2000 年頃に  $\phi 200 \phi \times 180 \times 2000\text{mm}$  程度の大型ラジアントチューブを開発し、これを浸炭炉などの金属熱処理炉や真空炉のような雰囲気調整のできる炉の放射加熱源として実用化した<sup>(3)~(7)</sup>。

これまで浸炭炉で使用されてきた耐熱鋳鋼 SCH24\*製ラジアントチューブは 1250K を超える温度域や、表面負荷密度が 40kW/m<sup>2</sup> 程度以上で使用すると劣化により 2~3 年で交換する場合が多い。耐熱鋼の耐熱性や耐腐食性改善に不可欠なニッケルは、2002 年の価格が 6.78US ドル/kg であったが、2007 年には急騰し約 5.5 倍の 37.28US ドル/kg<sup>(8)</sup>になったことから、我が国産業界の需給関係は混乱した。今後は新興国の消費量増大などによる資源不足が懸念される。これに対して SSiC ラジアントチューブは多量の希少金属を用いずに製造可能であり、寿命は金属製の 2 倍以上で廃棄物の低減に寄与できる。

Fig.2.1 に水平に設置したシングルエンド型 SSiC ラジアントチューブを用いた金属部品の熱処理炉の例を示した。この炉は上部帯にチューブが 14 本設置された小型炉であるが、メッシュベルトにより送り込まれた被処理物を放射加熱する。大規模な炉では上部帯と下部帯にそれぞれラジアントチューブが 80~90 本設置される場合がある。シングルエンド型ラジアントチューブは、一方の端が封じられた外管と、その中で火炎が燃焼する内管との二重管で構成され、燃焼排ガスを炉内に排気しない構

---

SCH24\*: 耐熱鋼の鋳鋼品の一種類で、0.350.7%C, 33~37%Ni, 24~28%Cr を含む。

造である。炉体への取り付けは、垂直の場合もあるが、フランジによる片持ち水平支持の場合が多い。したがって SSiC 材料をラジアントチューブとして実用化する上での主な問題点は、

- ①機械的性質が十分で信頼性があること
- ②火炎による熱衝撃に耐えること
- ③酸化劣化に耐えること

があげられる。そこで本研究では、SSiC 大型ラジアントチューブの製造技術を確認させ、基本的性質の測定、実機試験および実機試験データを用いた構造解析などによりこれらの問題点の解決を試みた。

本研究の目的は、SSiC 大型ラジアントチューブを劣悪な環境下で安全に使用方法を開発することである。

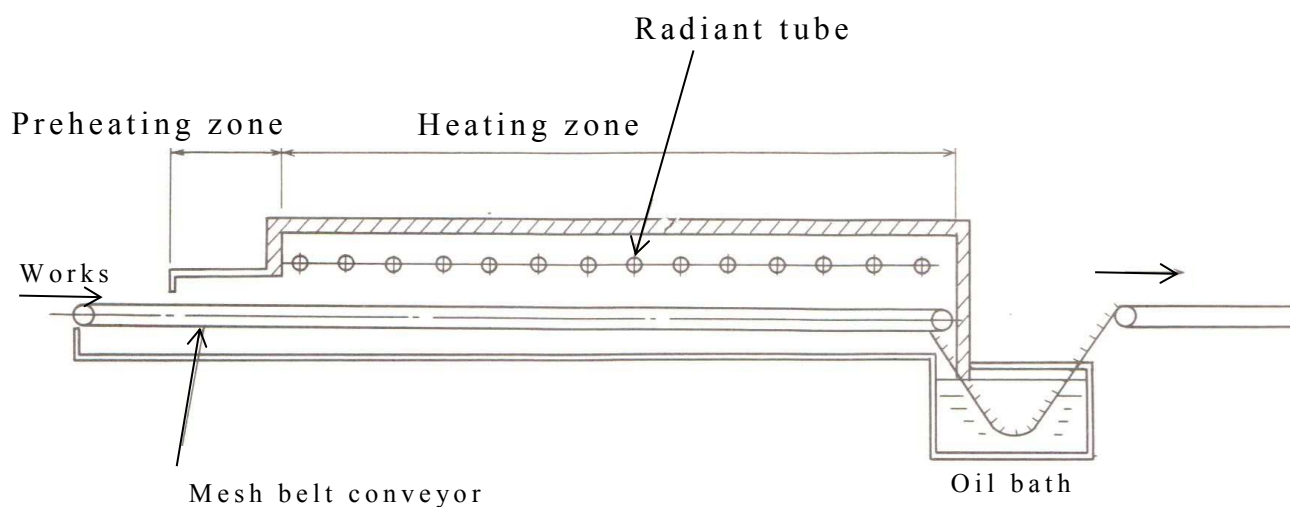


Fig.2.1 Radiant tubes with cantilever on furnace of heat treatment.



## 2.2 試験材料および試験方法

### 2.2.1 試験材料

SSiC ラジアントチューブの製造は、使用時に金属部品と組み合わされるフランジ部を焼結前の工程でニアネットシェイプに加工するが、他の部分は加工しない。Table2.1 にアルカリあるいは酸溶融し、ICP\*で測定した不純物量を市販品と比較して示した。SSiC の組成は、大部分がけい素と炭素であり、他の成分は添加した焼結助材と、原料の炭化けい素粉製造時に混入した不純物である。Fe, Ni, Cr はアチソン炉で製造された炭化けい素インゴットの粉碎工程で装置の摩耗により混入し、Al や Ti は原料の珪石から混入する。ほう素は配合された元素であるが、本研究の SSiC 材料はほう素添加量の少ない独自開発の材料である。

Fig.2.2 に寸法が  $\phi 184 \times \phi 170 \times 2000\text{mm}$ 、重量 28kg の SSiC ラジアントチューブ外管、Fig.2.3 に製品図面を示した。図での下側がフランジで、頂部は半球状に封じられている。フランジ部は金属部材にボルトで取り付けられるため成形後に機械加工されるが、頂部や直管部は成形された状態である。

Fig.2.4 と Fig.2.5 に微細組織を示した。Fig.2.4 は酸化エッチングした微細組織であるが、炭化けい素粉の結晶方位による酸化程度の違いから呈する色合いが異なり、 $1\mu\text{m}$  程度の粒子を識別できる。 $0.2\mu\text{m}$  程度で黒く点在しているのは、粒界の三重点にある気孔や研磨時に脱落した粒子の痕跡などである。酸化エッチング処理は不純物の混入が無いように半導体評価用の酸化・拡散炉を用いた。スケールバーは  $5\mu\text{m}$  である。Fig.2.5 に Fig.2.4 とは異なる製造ロットの SEM\*\*像を示した。組織はアスペクト比の大きい粒子を含むが、粒径は数  $\mu\text{m}$  程度であり、ち密に焼結されている。

---

ICP\* : セイコーインスツルメンツ(株) Vista-PRO

SEM\*\* : (島津 EPMA-1610)

Table2.1 Impurities in a SSiC (ppm)

|        | Fe | Ni | Cr | Al  | Ti | B    |
|--------|----|----|----|-----|----|------|
| R&D    | 38 | 6  | 3  | 72  | 56 | 990  |
| Market | 79 | 14 | 10 | 160 | 20 | 3800 |

R&D\*

Market\*\*



Fig.2.2 Outer tube of SSiC radiant tube of  $\phi 184 \times \phi 170 \times 2000$ mm.

R&D\* : 本研究開発品

Market\*\* : 他社品代表値

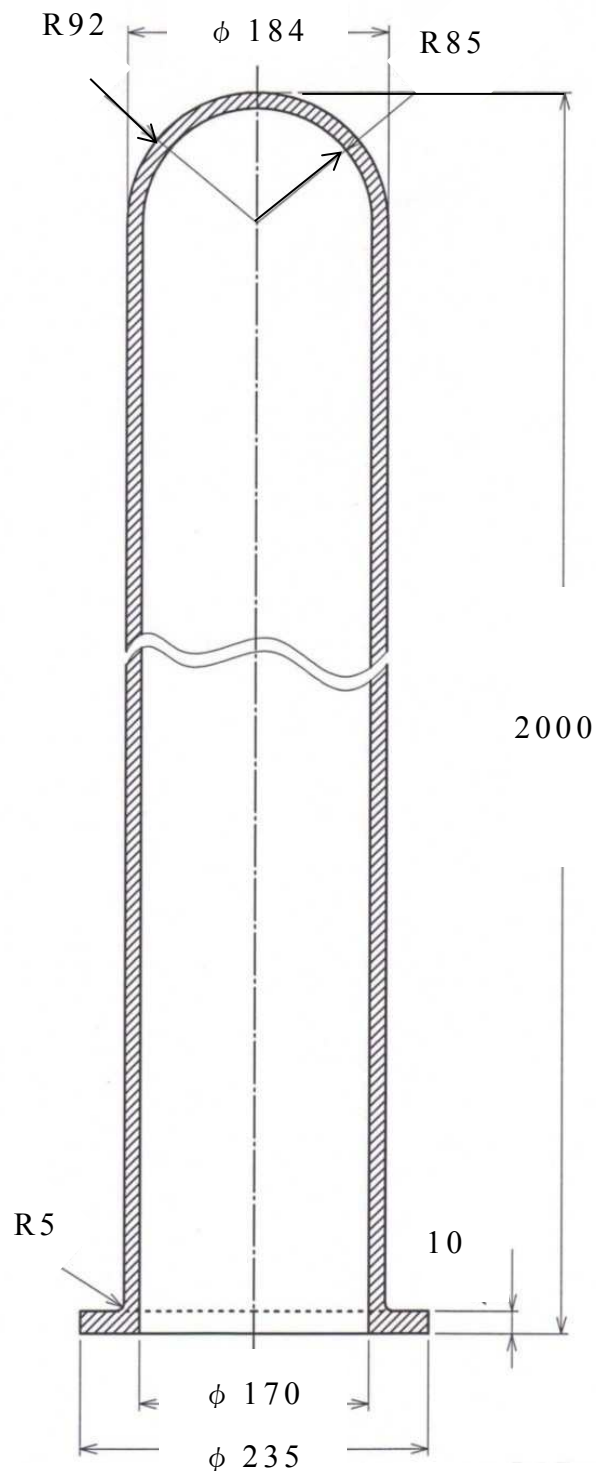


Fig.2.3 Product drawing of a radiant tube.

SiC particles

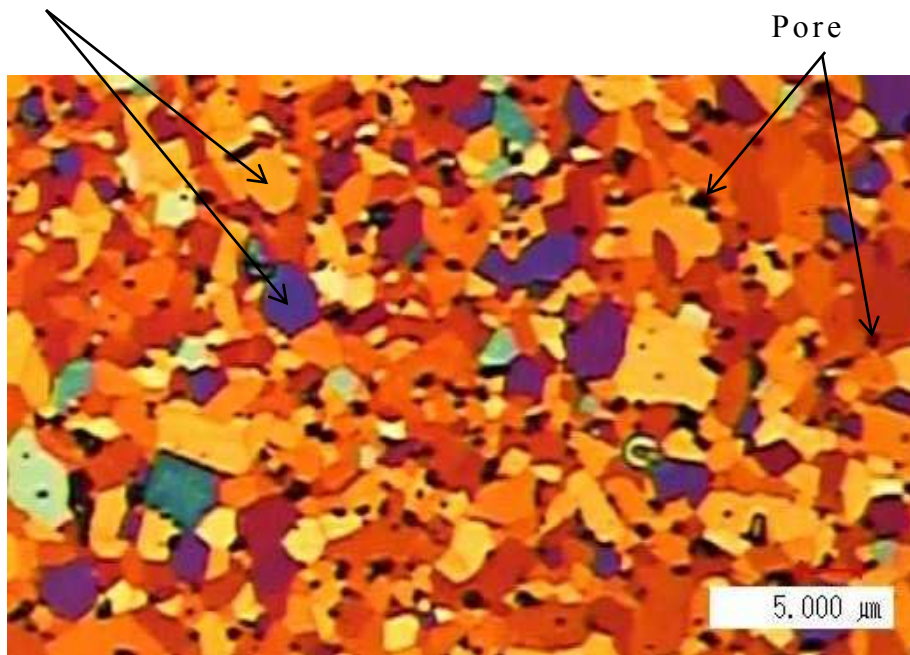


Fig.2.4 Microscopic structure of thermal etched SSiC.

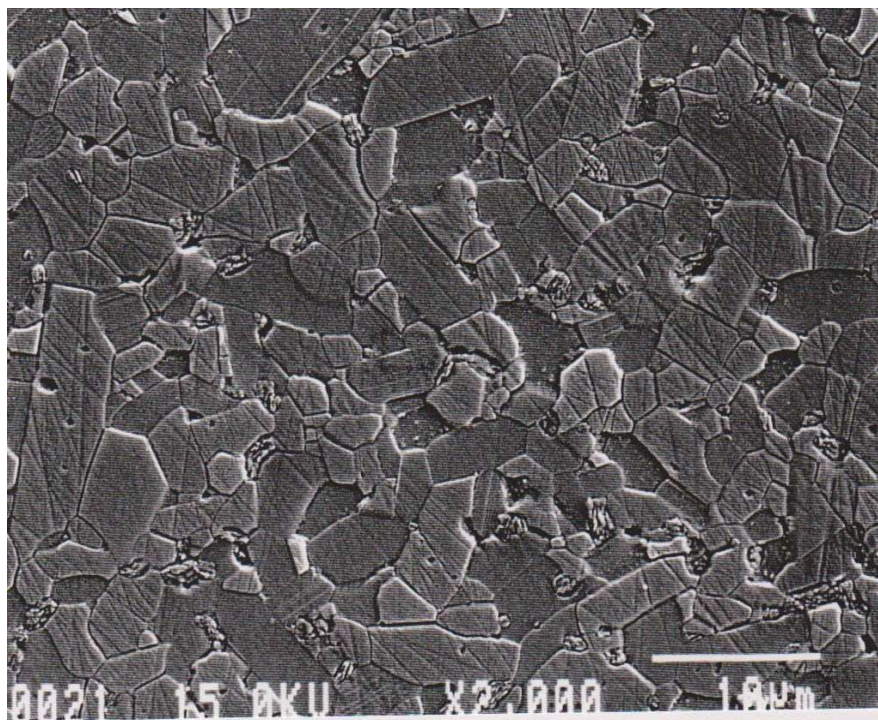


Fig.2.5 SEM image of SSiC microstructure.

### 2.2.2 試験方法

室温下での3点曲げ強さ  $\sigma_b$  , および熱間曲げ強さ  $\sigma_b$  の測定はそれぞれ JIS<sup>(9)</sup><sup>(10)</sup>に準拠した。データの解析は、破壊確率の推定のために JIS に開示されている単一モード・2母数ワイブル分布関数<sup>(11)</sup>を用いた。試料は寸法  $\phi 65 \times \phi 53 \times 1200\text{mm}$  の未使用ラジアントチューブ内管を長さ方向に10等分し、それぞれの輪切り片から3本の  $3 \times 4 \times 40\text{ mm}$  の試片を採取し、合計30本を測定に供した。

ラジアントチューブ外管をフランジで片持ち水平支持した時、自重により発生する応力や、実用化への検討での伝熱解析はサイバネットシステム(株)汎用有限要素法コード ANSYS Ver.5.5 プログラムを用いた。

高温から材料を水中投下する試片での試験は、JIS<sup>(12)</sup>の方法に準拠した。火炎による耐熱衝撃性試験は、新規に製造したラジアントチューブの内管、外管を実機同様に試験炉に片持ち水平支持し、バーナ火炎による急熱、あるいは燃焼用空気により急冷した。

バーナ火炎による耐酸化性試験は、SSiC材料がラジアントチューブの実用温度域では短期間で酸化し難いため、製鉄所で稼働しているスラブ加熱炉仕切り壁に用いた部材から試片を採取して EPMA 元素分析により酸化状態を調べた。劣化を調べるための曲げ強さ測定試験は、片持ち水平支持で長期間使用したラジアントチューブを用いた。

## 2.3 試験結果および考察

### 2.3.1 室温での機械的性質

本開発 SSiC 材料の室温下での代表的機械的性質を市販品の SSiC と比較して Table2.2 に示した。本開発 SSiC 材料の密度  $3160\text{kg/m}^3$  は単結晶炭化けい素の密度  $3210\text{kg/m}^3$  の約 98%である緻密な材料であり，室温での機械的性質は市販材料とほとんど違いは認められなく，ほぼ同等である。

Table2.2 Mechanical properties of a SSiC.

|        | $\sigma_b$<br>MPa | $E$<br>GPa | $\rho$<br>kg/m <sup>3</sup> | $\alpha$<br>10 <sup>-6</sup> /K | $\kappa$<br>W/(m·K) | $\tau$<br>Ωm                     |
|--------|-------------------|------------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------|----------------------------------|
| R&D    | 450               | 420        | 3160                        | 4.5                             | 170                 | 10 <sup>2</sup> ~10 <sup>4</sup> |
| Market | 430               | 400        | 3130                        | 4.5                             | 140                 | 10 <sup>1</sup> ~                |

$\sigma_b$  のバラツキを， Fig.2.6 にワイブル分布図で示した。最尤法による平均値は 450MPa，ワイブル係数は  $m=13$  である。  $m=13$  の評価は強度のバラツキでは金属より劣るが， SSiC 材料での一般的な値<sup>(13)</sup>である。

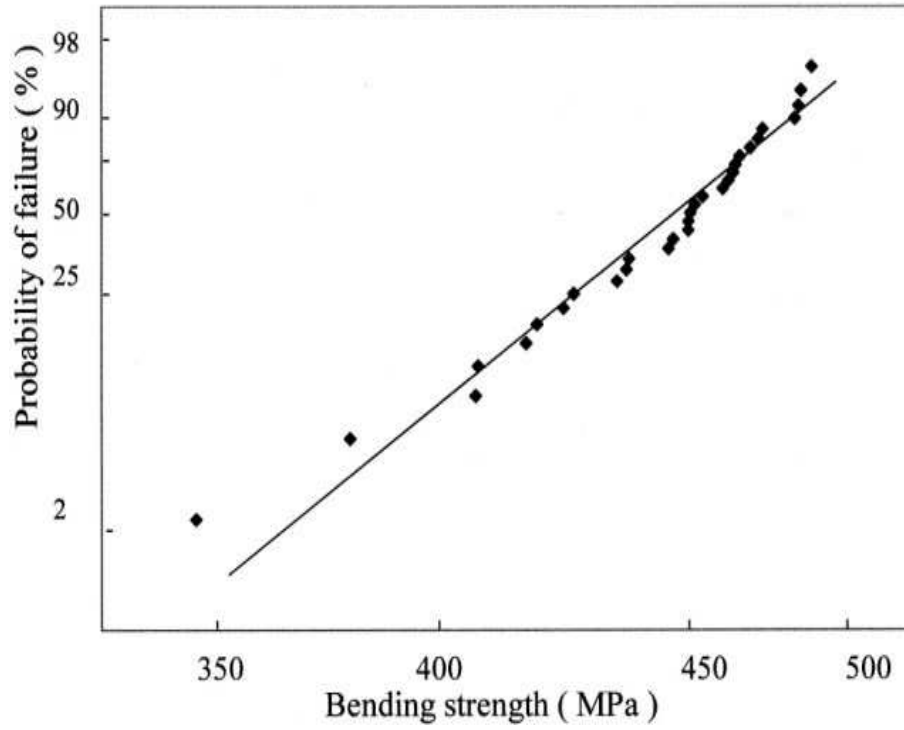


Fig.2.6 Weibull probability plot of bending strength of a SSiC.



### 2.3.2 熱間曲げ強さ

ラジアントチューブの寿命に影響する熱間曲げ強さ  $\sigma_b$  を測定し， Fig.2.7 に結果を示した． 試料は前項のワイブル分布図を作成した場合と同様に採取し作成した． アルミナ\*などの酸化物セラミックスや， 粒界に酸化物が存在するセラミックス材料は， 室温で高強度であっても高温では粒界の軟化によって強度低下することが知られている． Lasen<sup>(14)</sup>が示したように反応焼結窒化けい素(RBSN)材料は 1500K 程度から  $\sigma_b$  の低下があるが， 酸化物が存在しない本開発の SSiC 材料は， ラジアントチューブ内管の実用温度域である 1600K 程度において  $\sigma_b$  の低下は認められない．

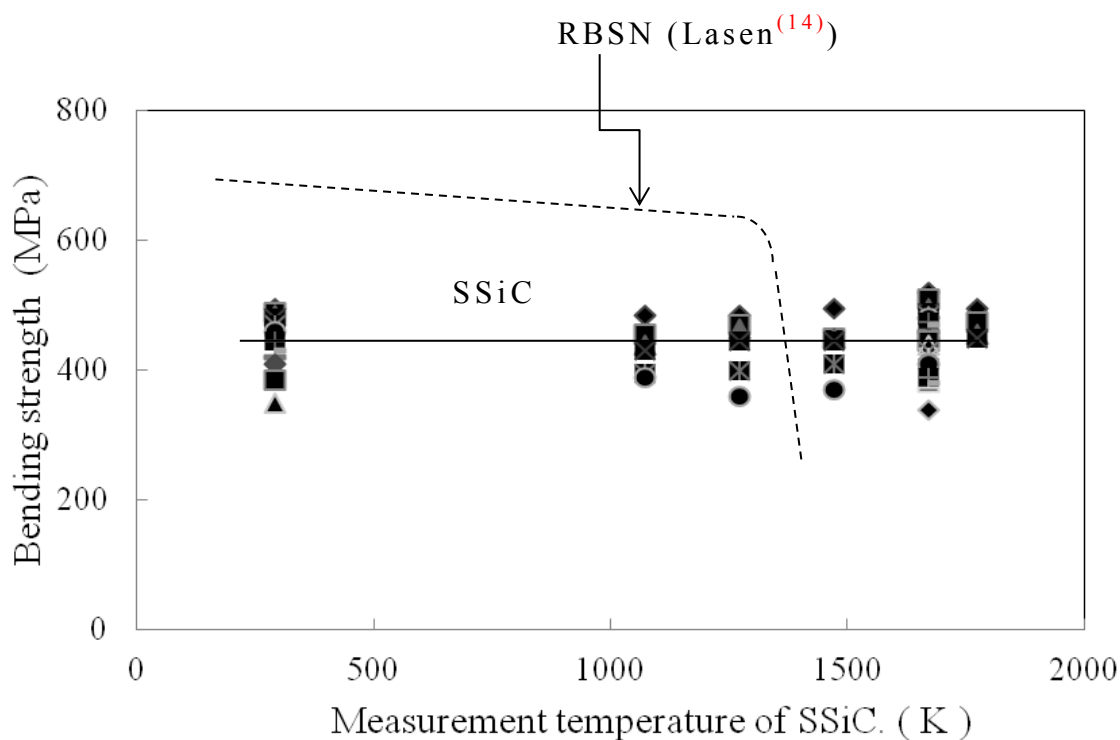


Fig.2.7 Bending strength of a SSiC at high temperature.

アルミナ\*：酸化アルミニウム  $Al_2O_3$



### 2.3.3 フランジに発生する応力

高温でも剛性の高い SSiC ラジアントチューブは，炉の天井から垂直に吊り下げるだけでなく，フランジによる片持ち水平支持で設置されて使用されることが多い．このため自重によりラジアントチューブ外管に発生する応力を有限要素法 ANSYS プログラムにより計算した．Fig.2.8 に寸法が  $\phi 164 \times \phi 148 \times 1900\text{mm}$ ，フランジの大きさが  $\phi 204\text{mm}$ ，厚さ  $10\text{mm}$  であるラジアントチューブ外管を実機での取付け方法と同様に水平支持した状態を示した．図中の  $L_f$ ， $R_s$  はそれぞれフランジ厚さと直管部からの立上がり部のラウンドを表す．Fig.2.9 にこの時発生する最大応力の位置と大きさを示した．応力は，取り付け用の金属製ホルダーと競り合うフランジ上部端に圧縮応力が発生し，直管部からのフランジ立ち上がり部分には引張応力を発生するが，大きさは  $8.1\text{MPa}$  である．Table2.3 に 3 種類の寸法の異なるラジアントチューブ外管の最大発生応力値を示した．最大発生応力の発生位置はいずれも Fig.2.9 に示した位置であり，最も寸法の大きい  $\phi 184 \times \phi 170 \times 2200\text{mm}$ ，重量  $30\text{kg}$  の場合の応力値は  $11.3\text{MPa}$  である．

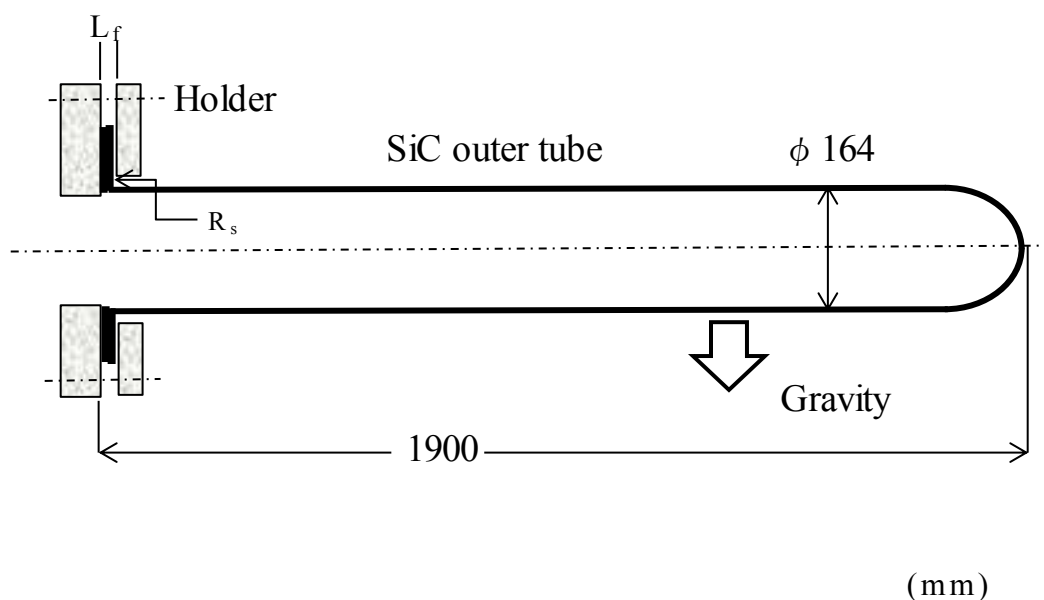


Fig.2.8 Schematic diagram of cantilevered single-end radiant tube.

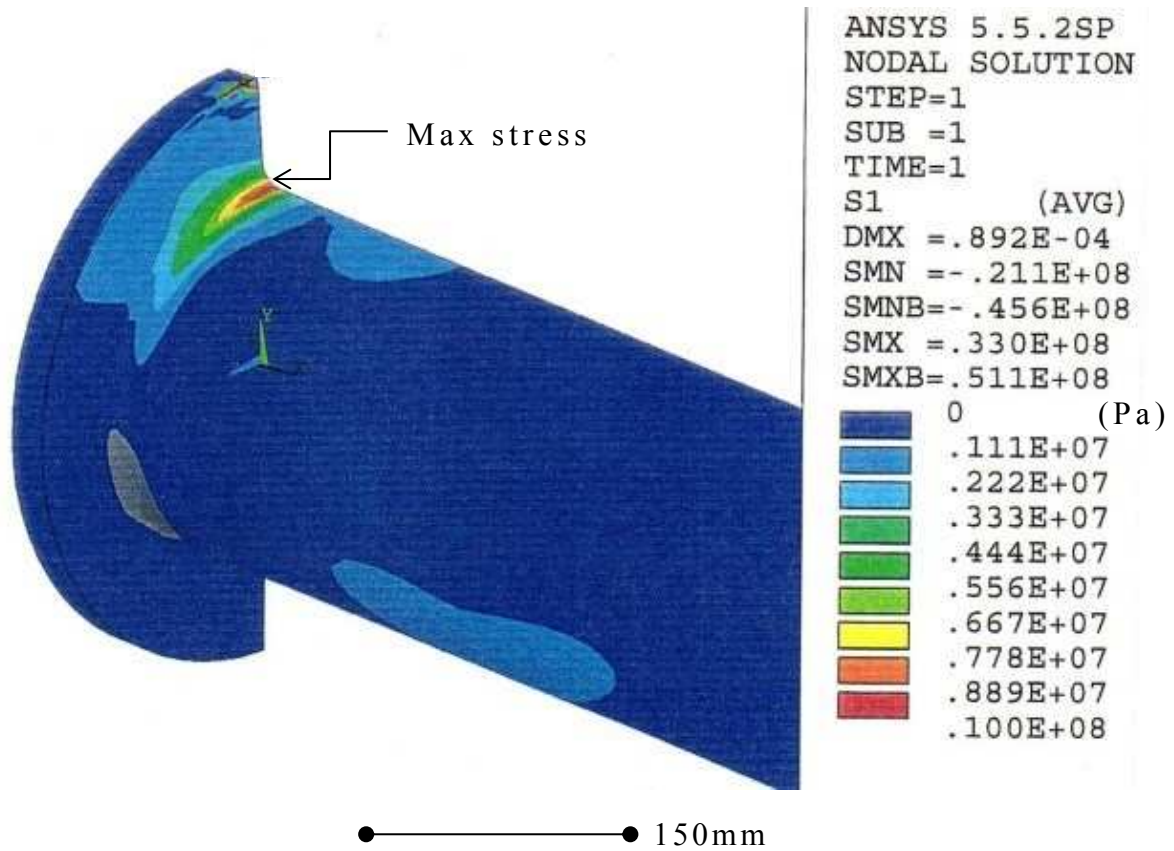


Fig.2.9 Computed stress distribution around the flange of 1900mm length radiant tube.

Table2.3 Size of outer tube and calculated stress.

| Size of tube (mm)                      | Stress (MPa) |
|--|--------------|
| $\phi 164 \times \phi 148 \times 1900$ | 8.1          |
| $\phi 184 \times \phi 170 \times 2000$ | 10.3         |
| $\phi 184 \times \phi 170 \times 2200$ | 11.3         |

#### 2.3.4 フランジの最適化

フランジは一体成形されるが，片持ち水平支持で使用されるフランジは十分な強度を有し，製造面では直管部から垂直に立ち上がる形状であるため成形体の加工が容易で，焼結時に変形が小さいことが求められる．このため真空炉で縦方向に設置したラジアントチューブ外管  $\phi 179 \times \phi 165 \times 2200\text{mm}$  を用いてフランジ厚さとラウンド半径を計算した．支持方法はフランジ部を O リングにより固定し，直管部内が大気圧で炉内が真空になる場合に重力が作用するとした．フランジ厚さを  $L_f$  ，ラウンド半径を  $R_s$  として発生する応力を整理した．

Fig.2.10 に  $R_s$  を  $5\text{mm}$  とし， $L_f$  を変化させた時発生する応力の変化を示した． $L_f$  を小さくすると応力値は大きくなり，逆に  $L_f$  を大きくすると応力値は小さくなるが， $L_f$  が  $10\text{mm}$  程度で応力値はほぼ一定になり強度的に充分である．Fig.2.11 に  $L_f$  を  $10\text{mm}$  とした場合の  $R_s$  と応力の関係を示した． $R_s$  が  $5\text{mm}$  程度で応力の変化は小さく， $R_s=5\text{mm}$  あれば十分であると判断される．いずれも応力値は数 MPa の範囲であり，材料強度に比べると小さい．このことからフランジの厚さを  $10\text{mm}$ ，ラウンドが  $5\text{mm}$  を標準寸法とした．

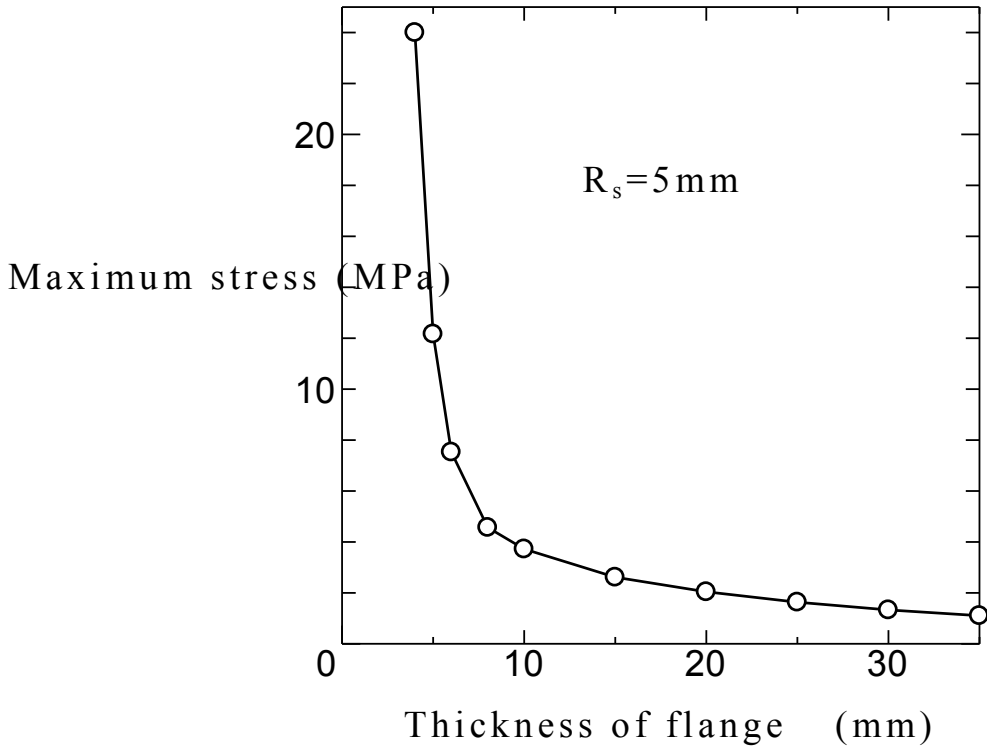


Fig.2.10 Relation between maximum stress and thickness of flange.

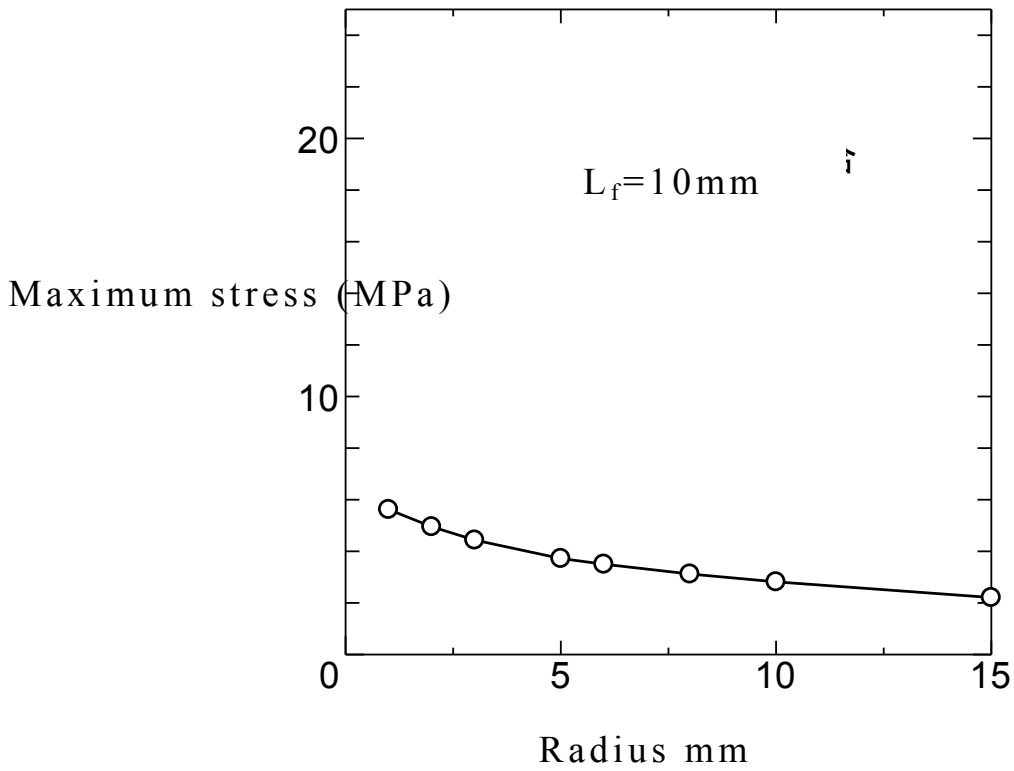


Fig.2.11 Relation between maximum stress and radius of rounding chamfer.

## 2.4 大型ラジアントチューブの表面温度分布

### 2.4.1 試験方法

燃焼による大型ラジアントチューブ表面の温度分布状態を調べた。Fig.2.12に試験装置の概略図を示した。試験に用いた SSiC ラジアントチューブ外管の寸法は、 $\phi 184 \times \phi 170 \times 1960\text{mm}$ 、内管は $\phi 140 \times \phi 110 \times 2100\text{mm}$ であり、1セットを実機同様に片持ち水平方向に設置した。試験炉は、鋼製の枠組みにセラミックファイバを内張りした内側寸法が約 $500 \times 1000 \times 1800\text{mm}$ の横型炉である。用いた燃料は都市ガス 13A であり、バーナの定格燃焼量は $116\text{kW}$ である。炉温は R 熱電対を用いてラジアントチューブ上面と炉天井壁との中間位置で测温し、表面温度はフランジ側の炉壁から長さ方向に $150, 510, 810, 1110, 1410\text{mm}$ 位置の炉天井部に設けられた排気口から放射温度計を用いて測定した。炉温は炉底部から室温約 $290\text{K}$ の空気 $23 \sim 25\text{m}^3[\text{normal}]/\text{h}$ を導入することにより、ラジアントチューブに負荷を与え昇温した。

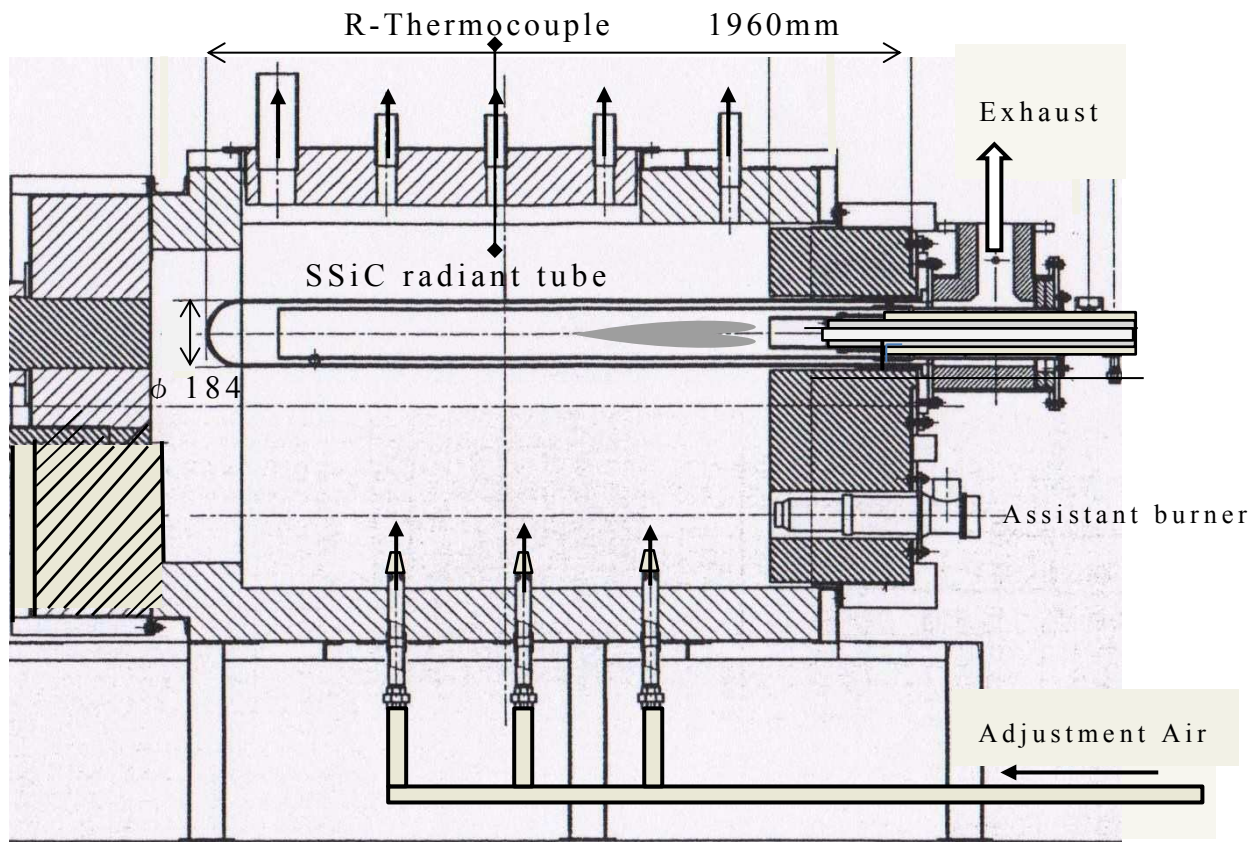


Fig.2.12 Schematic diagram of radiant tube furnace for measurement of tube surface temperature.

## 2.4.2 結果

Fig.2.13 に空気比を  $m=1.05$ ,  $1.17$ ,  $1.30$  に変化させた時のラジアントチューブ外管表面の温度分布測定結果を示した。炉温は  $1510\sim 1525\text{K}$  で推移したが、この時のチューブ表面温度はフランジ側炉壁付近から先端側までの測定範囲で  $1510\sim 1545\text{K}$  程度である。空気比が高いとやや温度は低くなる傾向であるが、空気比の違いによらず最高温度と最低温度との差はいずれも  $20\sim 30\text{K}$  程度であったことから、表面温度の均一性は良いと判断できる。

概略ではあるが、排ガス温度はバーナーヘッド部で  $1030\sim 1045\text{K}$  であり、炉体表面等からの損失熱量が  $1.44\sim 1.53\text{kW}$  と見積もられたことから、炉の熱効率はほぼ  $52\sim 59\%$  である。

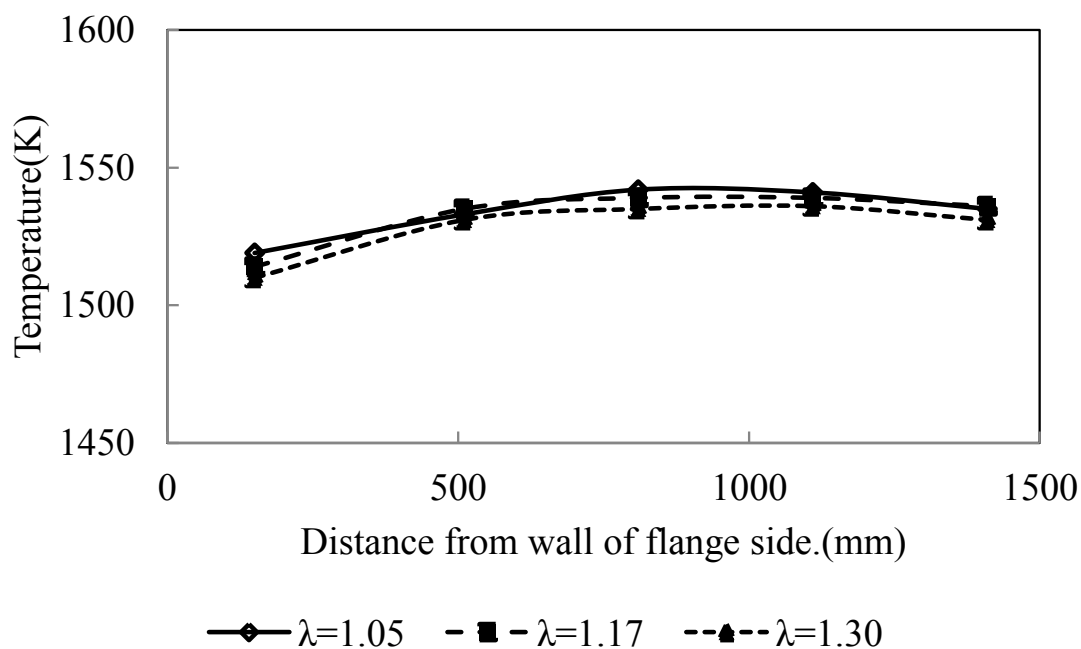


Fig.2.13 Distribution of surface temperature with various burning air ratio.

## 2.5 耐熱衝撃性

### 2.5.1 バーナ燃焼による急熱・急冷試験

大型ラジアントチューブは、燃焼方法により不均一な温度分布を生じ、応力を発生し易いため、急熱、急冷試験をした。試験は、壁厚さ約 100mm で炉内寸法が約 500×500×2000mm であるセラミックファイバを内張りした試験炉内に、片持ち水平支持した SSiC ラジアントチューブ 1 セットを設置して実施した。ラジアントチューブ外管の寸法は  $\phi 117 \times \phi 102 \times 1600\text{mm}$ 、内管は  $\phi 80 \times \phi 68 \times 1750\text{mm}$  である。昇温は室温からバーナの定格燃焼による急熱をし、降温はバーナを消火し、燃焼用空気ですぐ急冷する操作を 10 回繰り返した。温度は、内管および外管のほぼ中央の外表面に無機接着剤で固定したシース K 熱電対で測定した。用いた燃料は都市ガス 13A で、バーナの定格は 16kW である。

Fig.2.14 に昇温、Fig.2.15 に降温時の温度変化を示した。昇温は室温から開始し、バーナ点火後約 10 秒のウォームアップを経た後に 10 分間定格燃焼させたが、この時内管表面温度は速度  $+0.8\text{K/s}$  で上昇した。その後出力を制御し約  $+0.1\text{K/s}$  で滑らかに約 1400K まで昇温した。降温は、内管温度が約 1400K で燃焼を止め、燃焼用空気のみ流して冷却したが、この時の降温速度は  $-0.9\text{K/s}$  であった。SSiC ラジアントチューブにはこれらの試験による割れ、欠け、曲がりなどの異常の発生はない。

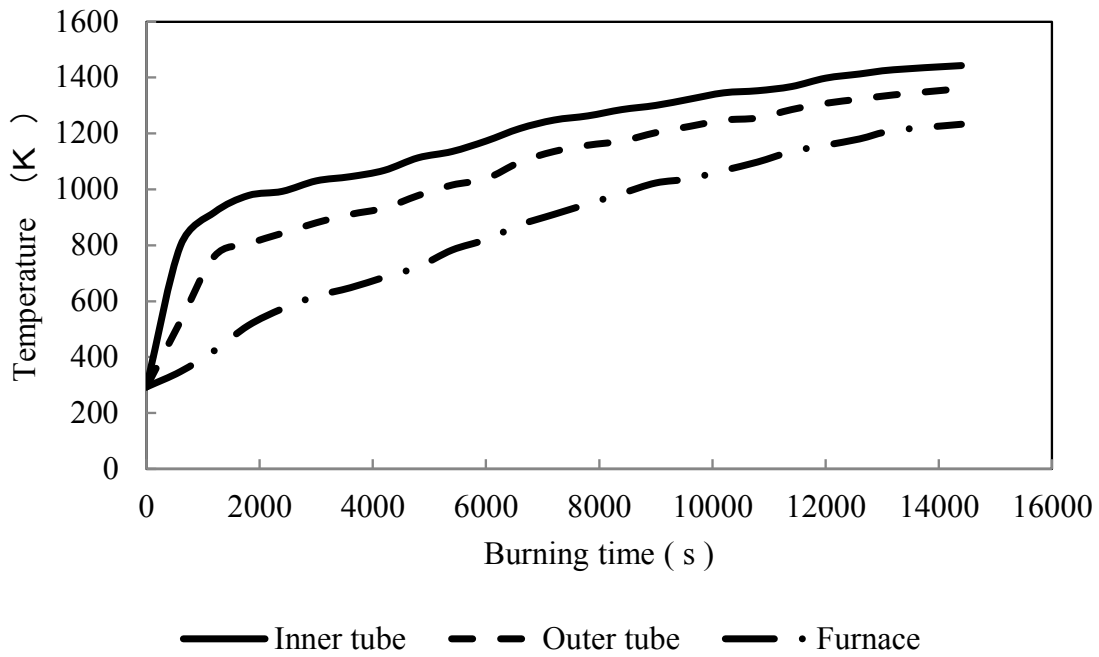


Fig.2.14 Fluctuation in temperature of SSiC inner tube, outer tube and furnace on rapidly heating up by burning.

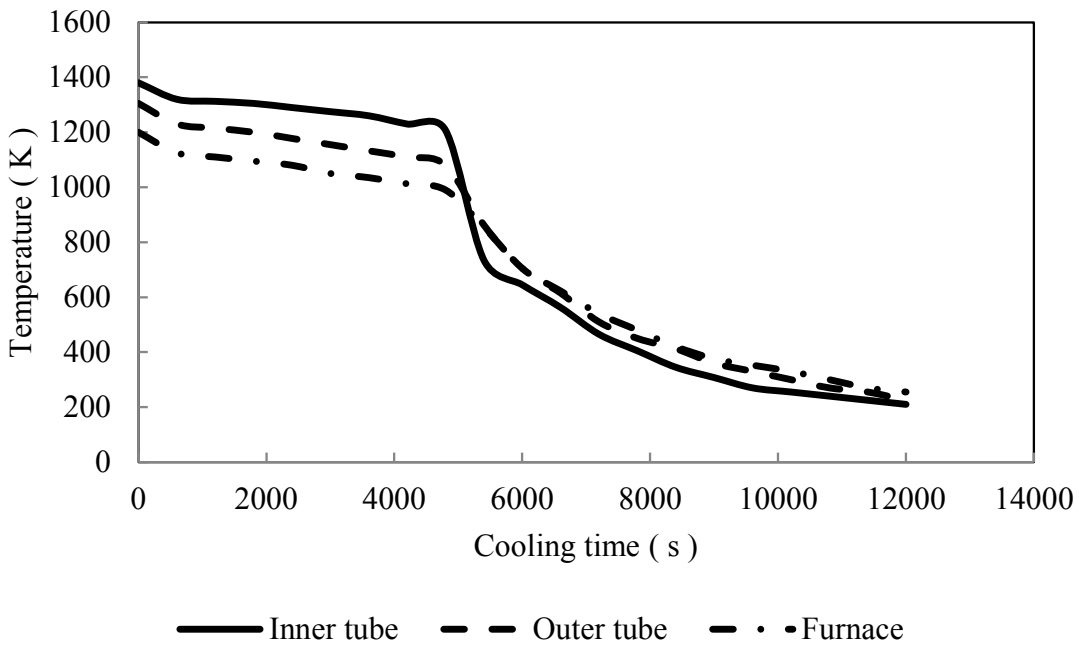


Fig.2.15 Fluctuation in temperature of SSiC inner tube, outer tube and furnace on air quenching.



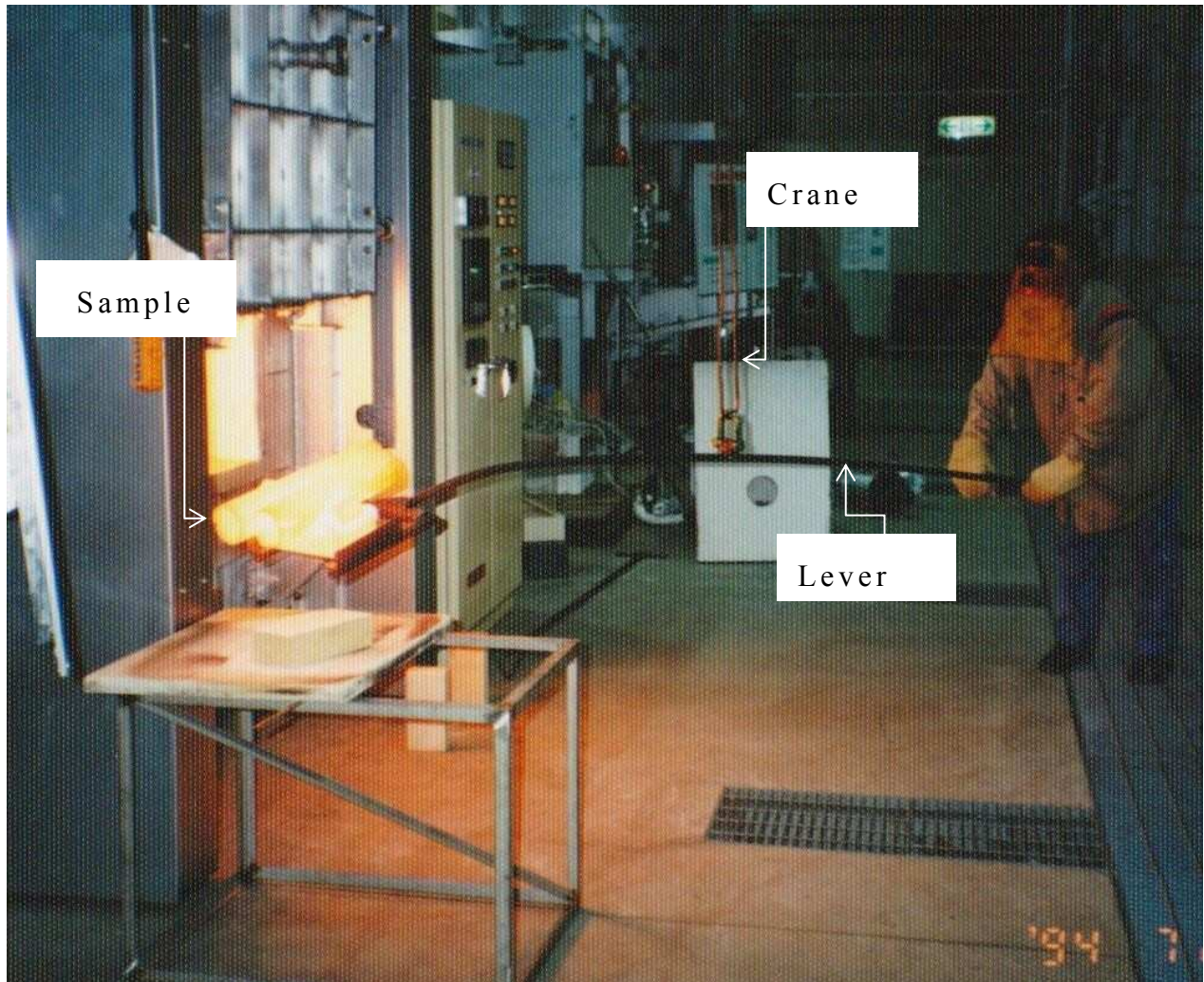
### 2.5.2 高温炉からの取り出し試験

試験は、SSiC ラジアントチューブ  $\phi 90 \times \phi 76 \times 1200\text{mm}$  を半分の長さに切断した封じ端側  $\phi 90 \times \phi 76 \times 600\text{mm}$  を試料とし、温度 1670K の直火型ガスバーナ炉に室温から素早く投入し、炉温が回復してから 15 分間保持後室温 290K に取り出す操作を速やかに繰り返した。試料は並型耐火レンガ 2 個の上に橋渡し状に置かれ、下に敷いたレンガとともに出し入れした。試験炉は、内側寸法が幅 1200mm×高さ 1200 mm×奥行 1400mm で、都市ガス 13A を燃料とする燃焼量 116kW のリジェネレイティブバーナ<sup>(15)</sup>が 2 対設置された。Fig.2.16 に筆者が取り出し操作をしている状況を示した。試料の投入、取り出し操作は、放射熱を避けるため長さ約 2m の鋼棒に約 500×500×t5mm の鋼板を溶接した治具に試料を載せ、炉前に吊り下げられたクレーンを支点として行った。

結果は、3 回繰り返したが試料チューブに異常は認められなかった。試験は Fig.2.16 に示したように炉の扉を開放した時の放射熱と、試料の重さにより鋼棒の変形が大きくなり操作不能になったため、3 回の繰り返しで中止した。

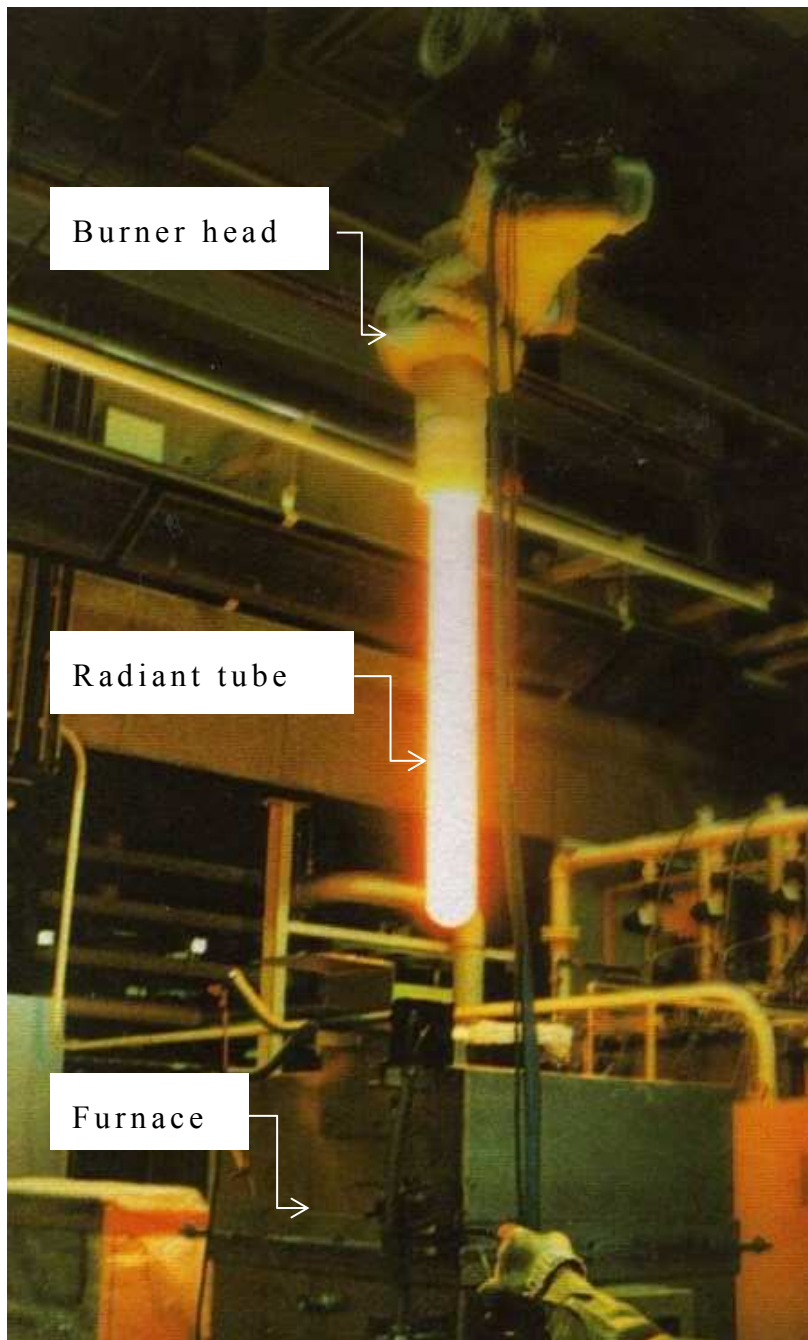
次に実機炉での非常時を想定し、SSiC ラジアントチューブを燃焼した状態で炉から引き抜く熱衝撃試験をした。試験は、セラミックファイバを内張りした炉内寸法が約  $\phi 400 \times 1600\text{mm}$  の試験炉に、試料寸法  $\phi 90 \times \phi 76 \times 1200\text{mm}$  のラジアントチューブ 1 セットを縦方向に設置し、都市ガス 13A を燃焼させた。炉は試験用ラジアントチューブのみで加熱した。温度は、チューブ中央付近の炉壁とチューブとの中間に取り付けた R 熱電対で測定した。炉温が 1670K に達した後 10 分間保持し、クレーンで炉壁等に接触しないように約 1 分間で引き抜いた。

結果は、Fig.2.17 に示したように引き抜くことは可能であったが、周囲は強い放射熱にさらされ、作業員のいる工場内で操作する場合は危険であると判断される。よって、炉に異常が発生した場合でもラジアントチューブは炉内に放置して冷却する方が現実的である。Fig.2.18 に引き抜き時の温度記録計を示した。



Sample size:  $\phi 90 \times \phi 76 \times 600\text{mm}$

Fig.2.16 Thermal shock test with air quenching from 1670K to 290K.



Size of radiant tube:  $\phi 90 \times \phi 76 \times 1200\text{mm}$

Fig.2.17 Thermal shock test of running radiant tube  
by drawing out from 1670K furnace.



Fig.2.18 Temperature 1670K(1411.9°C) on drawing out test.



### 2.5.3 水中急冷試験

高温工業分野で利用されている主な大型構造用セラミックス材料には，窒化けい素やアルミナなどがある．これらの材料と，本開発 SSiC の耐熱衝撃性を検討した．測定に供した SSiC 試料は，3 点曲げ強さ  $\sigma_b$  のワイブル分布図作成時と同様にラジアントチューブ内管の直管部から切り出した．予備試験で温度差が 350K 以下では  $\sigma_b$  は一定であったため，試験は室温で測定した後冷却温度差 350K 以上で実施した．

その結果を Fig.2.19 に示した．SSiC の  $\sigma_b$  は概ね温度差 400~450K で低下する傾向がみられる．これに対して，Ziegler<sup>(16)</sup>による窒化けい素の結果を一点鎖線で示したが， $\sigma_b$  は温度差約 600K まで低下は認められない．

Hasselmann<sup>(17)</sup>によるアルミナでの結果を破線で示したが，温度差約 250K で  $\sigma_b$  の低下があり，耐熱衝撃性は小さい．図中にプロットされた■や◆などの記号は，測定試料の採取に供したそれぞれ新規に製造された SSiC ラジアントチューブ内管を表す．

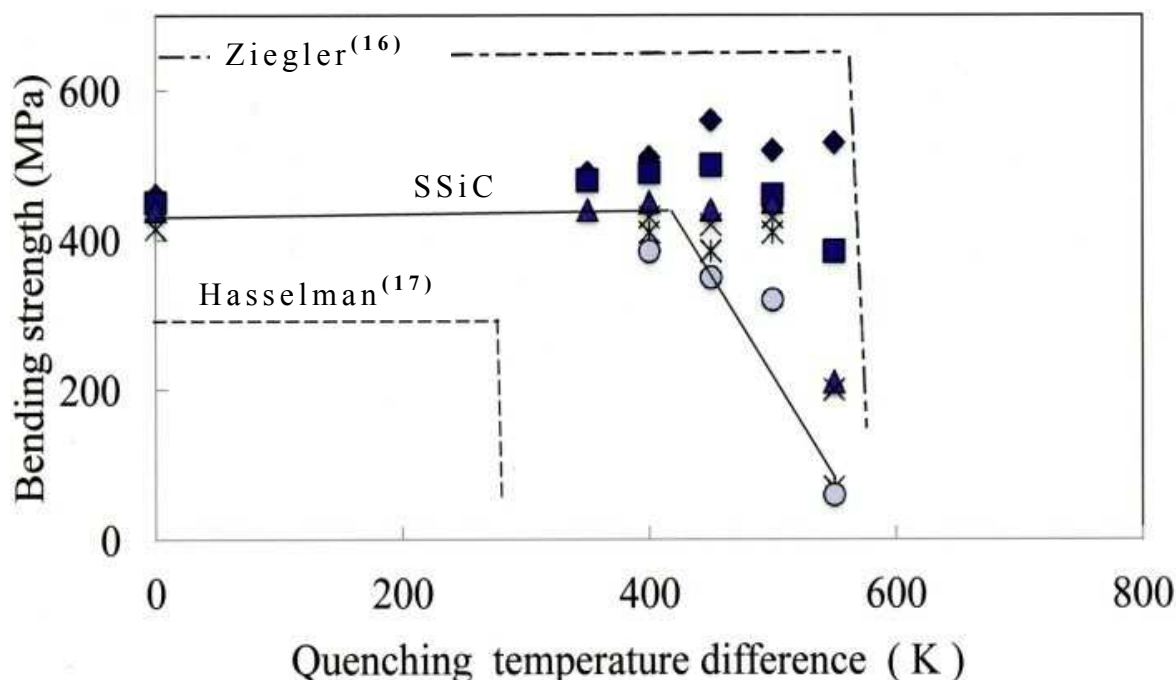


Fig.2.19 Bending strength as a function of quenching temperature difference of ceramics.

#### 2.5.4 実用化への検討

稼動しているラジアントチューブ炉に室温の被加熱物を投入した場合，ラジアントチューブ外管に発生する応力を有限要素法 ANSYS プログラムにより計算した．解析条件は実機をモデル化し，ラジアントチューブは水平方向に，チューブの芯間距離 180mm で 4 本設置されているとした．炉内での外管 1 本の有効寸法は  $\phi 90 \times \phi 76 \times 930\text{mm}$  で，実測ではラジアントチューブ 1 セットあたりの燃焼熱量が 11kW の時，炉温（= 炉壁温度）は 1373K に保持されていた．挿入する被加熱物は Fig.2.20 に示したように温度 298K で， $500 \times 250 \times t5\text{mm}$ ，重さ 5kg の鋼板であり，200mm 離れたラジアントチューブ下側の中央付近に一気に挿入された．放射率は SSiC ラジアントチューブを  $\varepsilon = 0.8$ ，鋼板を  $\varepsilon = 0.6$  とした．解析は Fig.2.20 全体の伝熱解析を行い，外管応力については実線で囲った範囲の非定常解析をした．

Fig.2.21 にラジアントチューブ上側面と下側の面の温度変化の計算結果を示した．ラジアントチューブ上側の面は影響を受けないが，下側面の温度は，挿入された低温の被加熱物の影響により低下し，挿入後 40～50 秒後に最も低くなる．この温度変化によりラジアントチューブ下側面に生じる発生応力変化の計算結果を Fig.2.22 に示した．応力は，炉壁に面し温度変化のない上側面と，被加熱物により温度が低下する下側の面との間に生じる温度差により発生する．最大応力は，被加熱物挿入後約 40 秒でラジアントチューブ下側面に 15.7MPa 発生する．

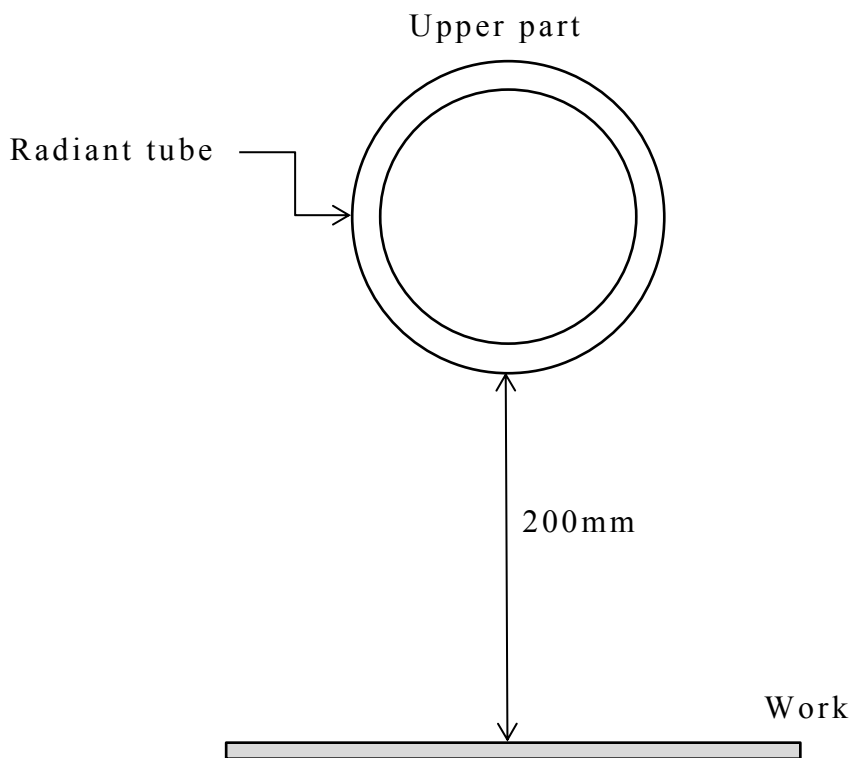
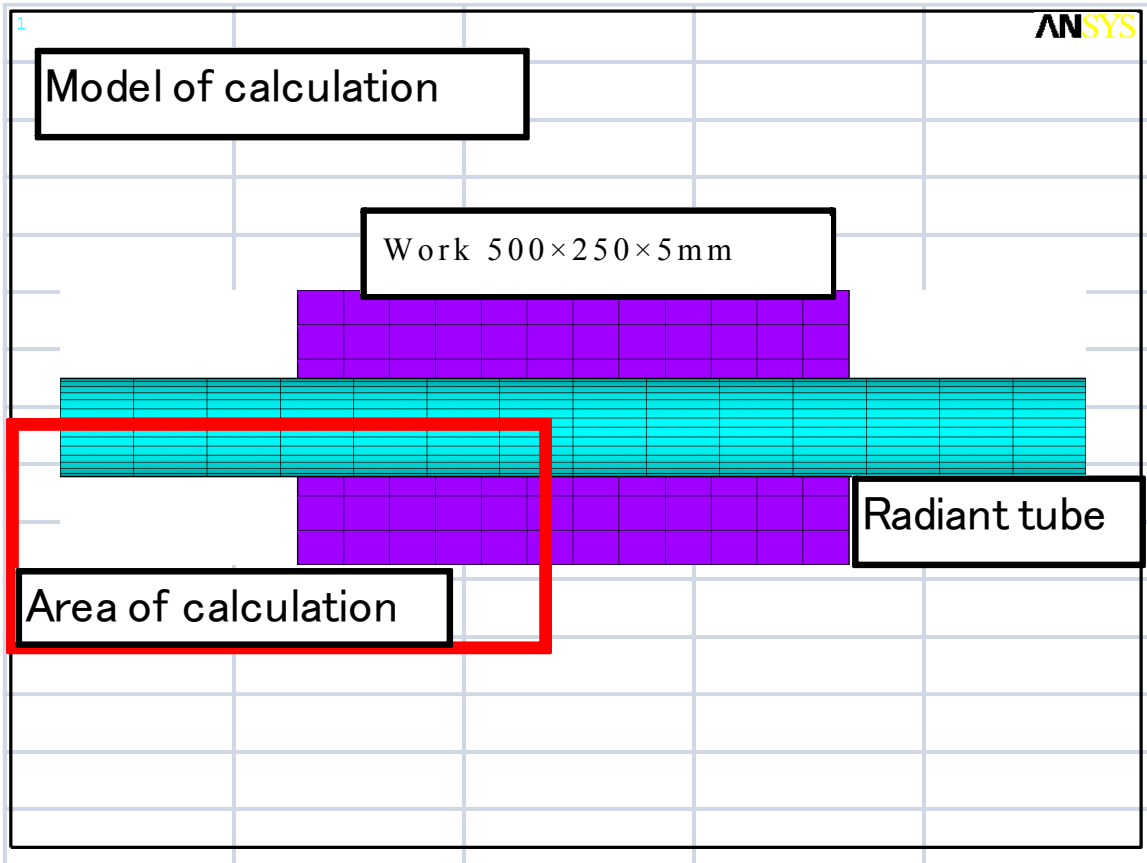


Fig.2.20 Analytical model of calculation of thermal stress on SSiC radiant tube.

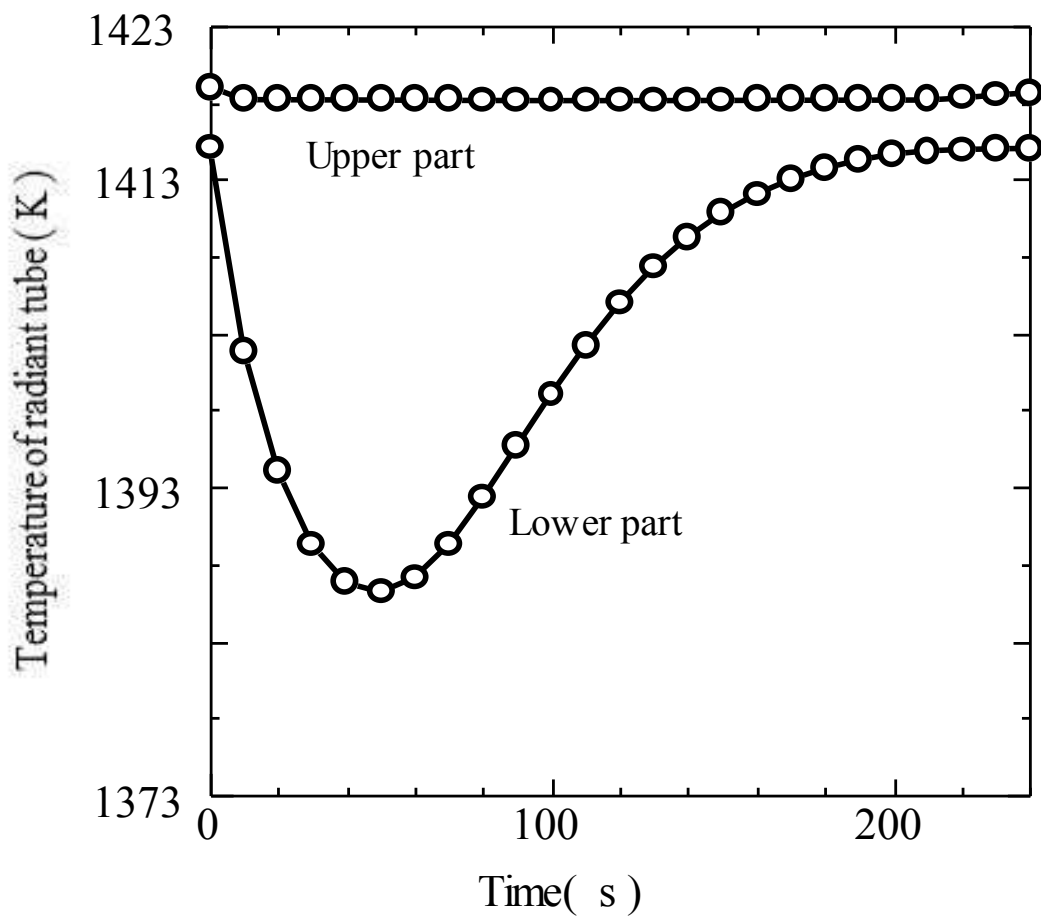


Fig.2.21 Varying of calculated stress at upper and lower side of SSiC radiant tube on sudden cooling.



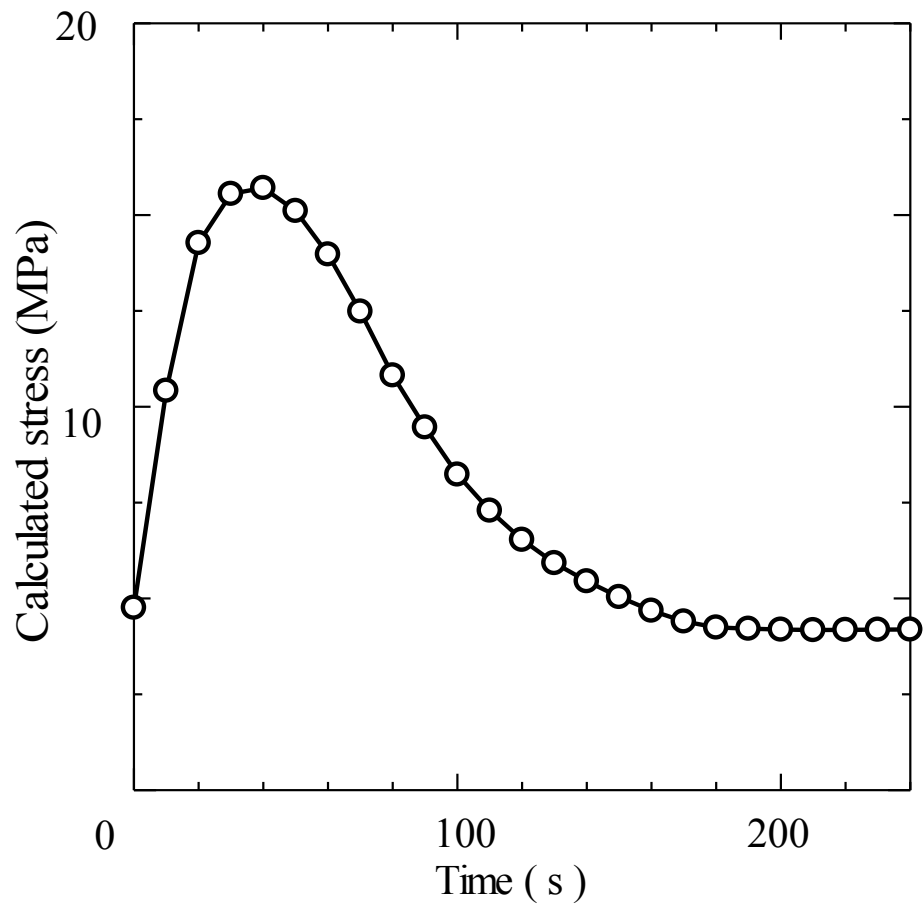


Fig.2.22 Varying of calculated stress at lower side of SSiC radiant tube on sudden cooling.

### 2.5.5 破面観察

熱衝撃により破壊された SSiC チューブの破面観察をした。試験は、試料として全体を横型炉内で 1070K に加熱された寸法  $\phi 90 \times \phi 76 \times 1200\text{mm}$  ラジアン  
トチューブを用い、試料の下側内面上に沿って温度 300K の  $\phi 30 \times 600\text{mm}$  の  
鋼ビレット約 3kg を素早く挿入し、熱衝撃によりチューブを破壊した。破壊  
は挿入されたビレットの先端付近で輪切り状に発生した。破面を Fig.2.23 に  
示した。破面は光沢を示し、下側の面に破壊起点が確認される。亀裂の進展  
を示すリブマークが破壊起点から左右に伸展し、破壊起点の反対側の面で合  
流したことがわかる。チューブが破片に至らなかったことは、熱衝撃による  
激しい破壊でなかったことを示す。

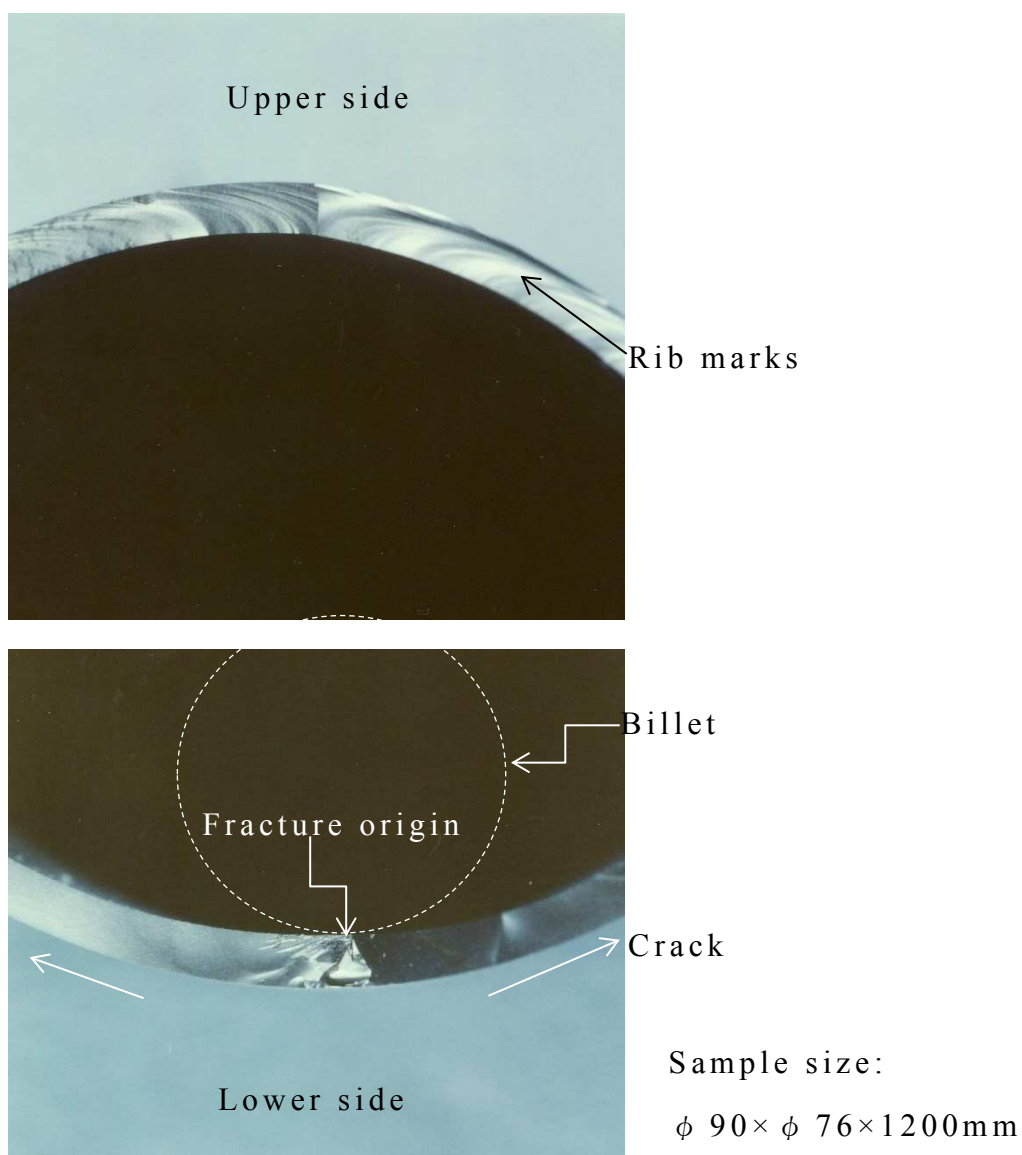


Fig.2.23 Fracture surface of SSiC tube.

## 2.6 耐酸化性

### 2.6.1 酸化膜が生成する場合

バーナ火炎に対する耐酸化試験をした。試験は長時間を要するため、稼働している製鉄所のスラブ加熱炉加熱帯(公称炉温 1570K)で使用される仕切り壁支持棒( $\phi 36 \times \phi 26 \times 2200\text{mm}$ )を用いて実施した。試料は、ほぼ半年から1年毎の定期修理で炉が停止した際に支持棒を抜き取って作製した。Fig.2.24 に仕切り壁を示した。SSiC 部材は、支持棒( $\phi 34 \times \phi 24 \times 2200\text{mm}$ )、底板( $200 \times 300 \times 10\text{mm}$ )およびピン( $\phi 10 \times 100\text{mm}$ )である。仕切り壁の構成は、炉の天井から吊り下げられた支持棒下部でピンを用いて底板を固定し、この上に約  $300 \times 300 \times 300\text{mm}$  のセラミックファイバ成形体を約 2m の高さに積み上げて炉幅方向に並べたものである。図中で仕切り壁の奥に見えるバーナの出力は約 1200kW である。

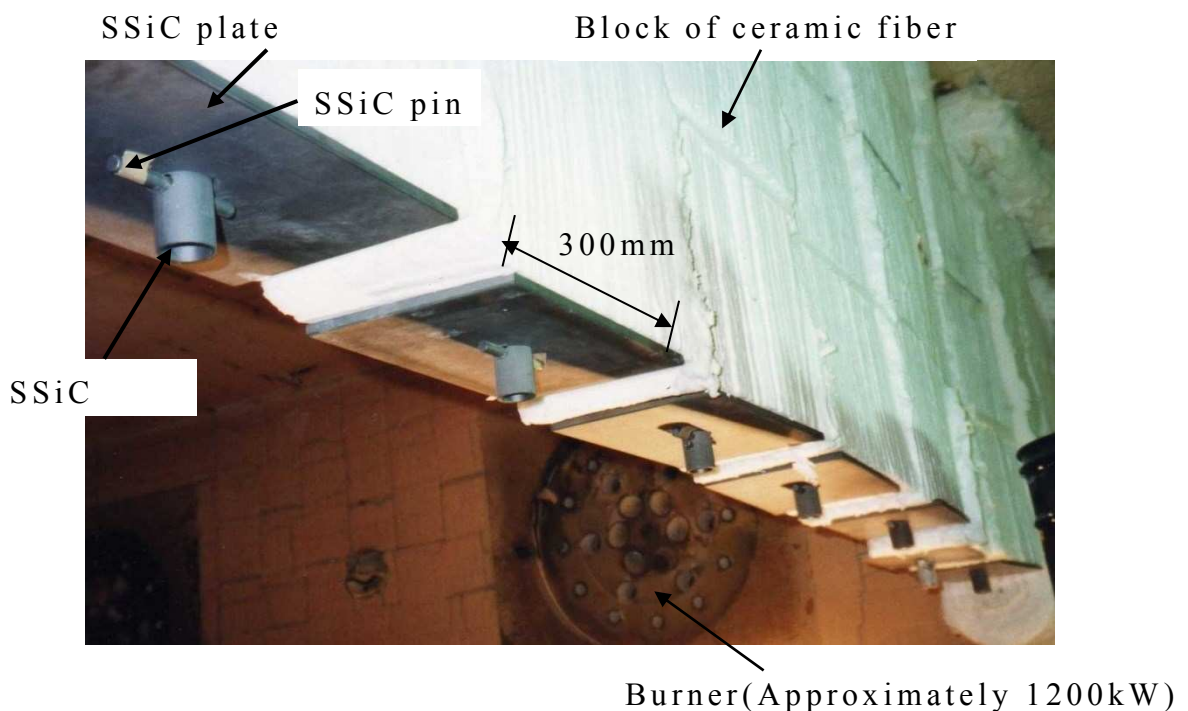


Fig.2.24 Partition wall of heat treatment furnace of slab on ironworks.

(SSiC shaft:  $\phi 36 \times \phi 26 \times 2200\text{mm}$

SSiC plate:  $200 \times 300 \times 10\text{mm}$

SSiC pin:  $\phi 10 \times 100\text{mm}$ )

Fig.2.25 に 6 ヶ月経過した後の EPMA による線分析結果を示した。元素分析には特性 X 線(CuK $\alpha$  8.048keV)を用いた。分析した元素は、けい素 Si, 酸素 O, 鉄 Fe およびアルミニウム Al であり, 図に示した白線部をスキャンして測定した。酸化膜は, 酸素 O の回折線がバックグラウンドレベルから立ち上がっている範囲であり, 酸化膜厚さは約 15~20 $\mu\text{m}$  である。Si の回折強度は気孔部分で低下はみられるが, 酸化膜近傍まで変化が少ない。酸化膜表面側には炉内雰囲気中の浮遊粉塵成分である Fe, Al が取り込まれているが, SSiC 材料の組織内部への浸透は認められない。Fig.2.26 に生成する酸化膜厚さの経時変化を示した。酸化膜厚さは半年程度で 70~80 $\mu\text{m}$  に成長すると放物線則に乗るように酸化が遅くなる。このことは酸化膜が保護膜として機能することを示す。一方, 火炎流速が大きいと生成した酸化膜は剥離してしまい酸化が進行する報告<sup>(18)(19)</sup>もあるが, スラブ加熱炉での本試験では酸化膜の剥離は認められない。

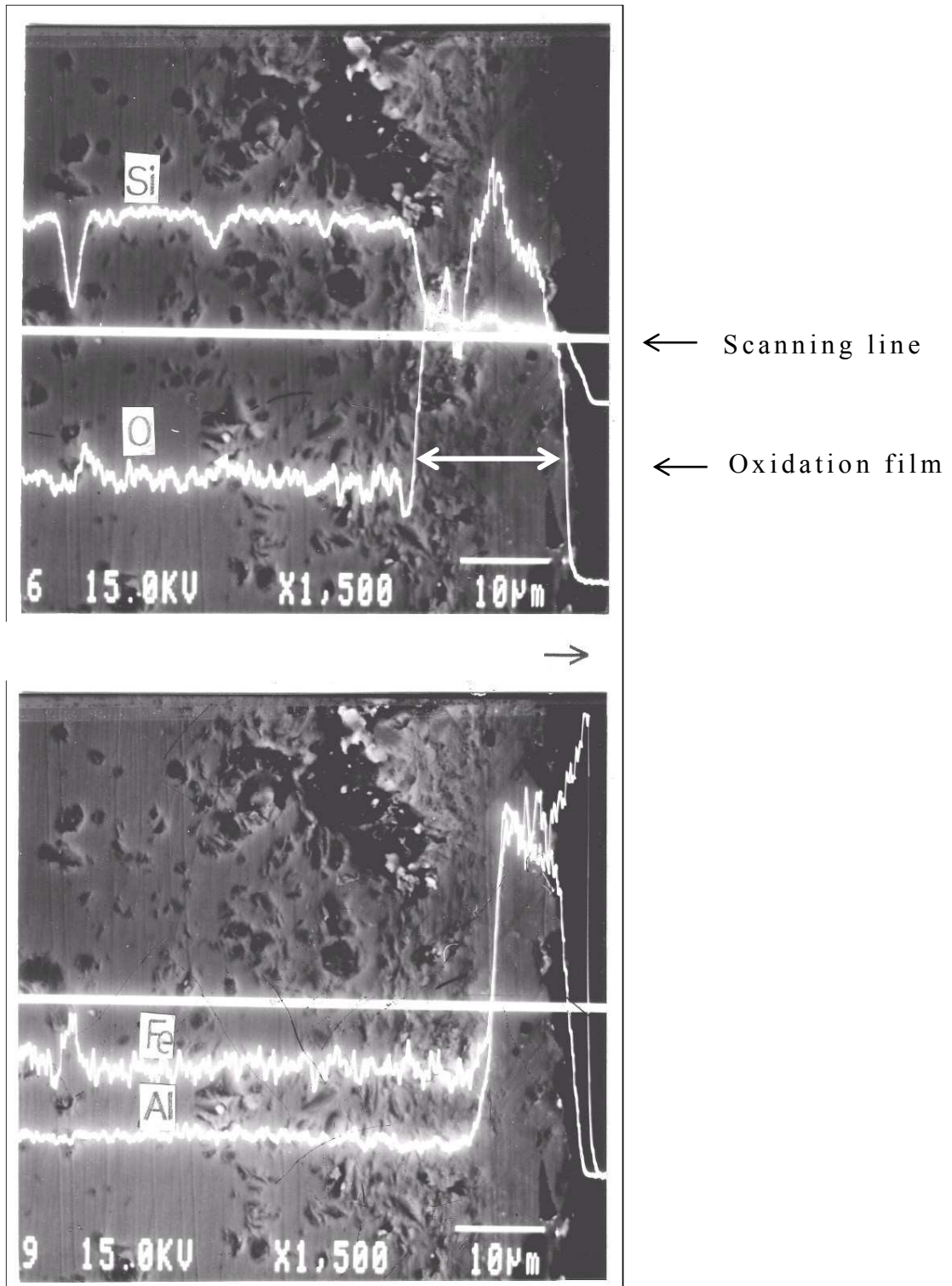
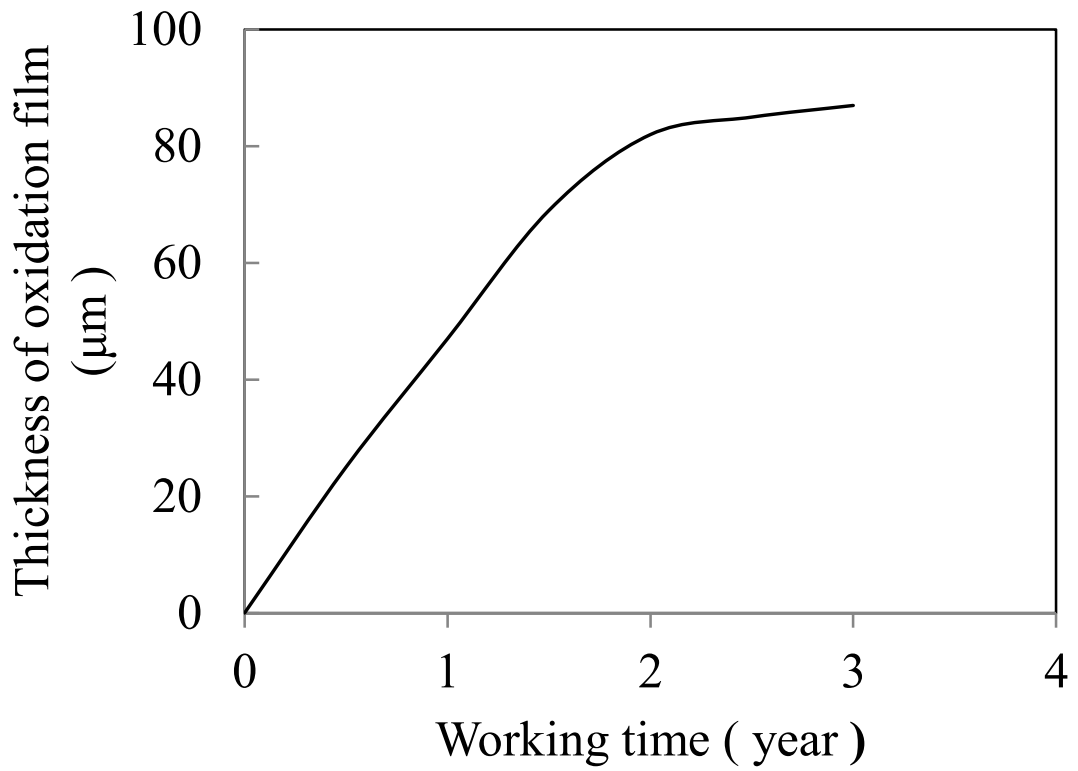


Fig.2.25 EPMA image of a cross section of a SSiC after working 6 months.



Sample: Shaft of partition wall  $\phi 36 \times \phi 29 \times 2200\text{mm}$

Fig.2.26 Thickness of a SSiC oxidation film versus time on 1570K metallurgical furnace.

## 2.6.2 酸化膜が剥離される場合

SSiC材料の酸化により生成した酸化物が、保護膜にならなかった場合を試験した。供した試料は設計温度約1770K、火炎流速約150m/sの予混合バーナのSSiC燃焼筒であり、約2年間製鉄所で薄板熱処理炉に用いられた。Fig.2.27に燃焼筒の略図と測定試料の採取位置を示した。採取位置は燃焼ガス流が絞られる位置である。燃料である都市ガス13Aは燃焼筒内で空気と混合され燃焼し、燃焼ガス流は出口で絞られることにより高速化する。Fig.2.28に試料の断面観察結果を示した。生成した酸化物は膜状にならず、表面に点在している。燃焼筒内面には表面に平行な長さ100 $\mu\text{m}$ 程度の多数の微細な亀裂が認められる。このことから材料の減肉する機構は、微細亀裂が成長し、剥離を繰り返すことによると推測される。

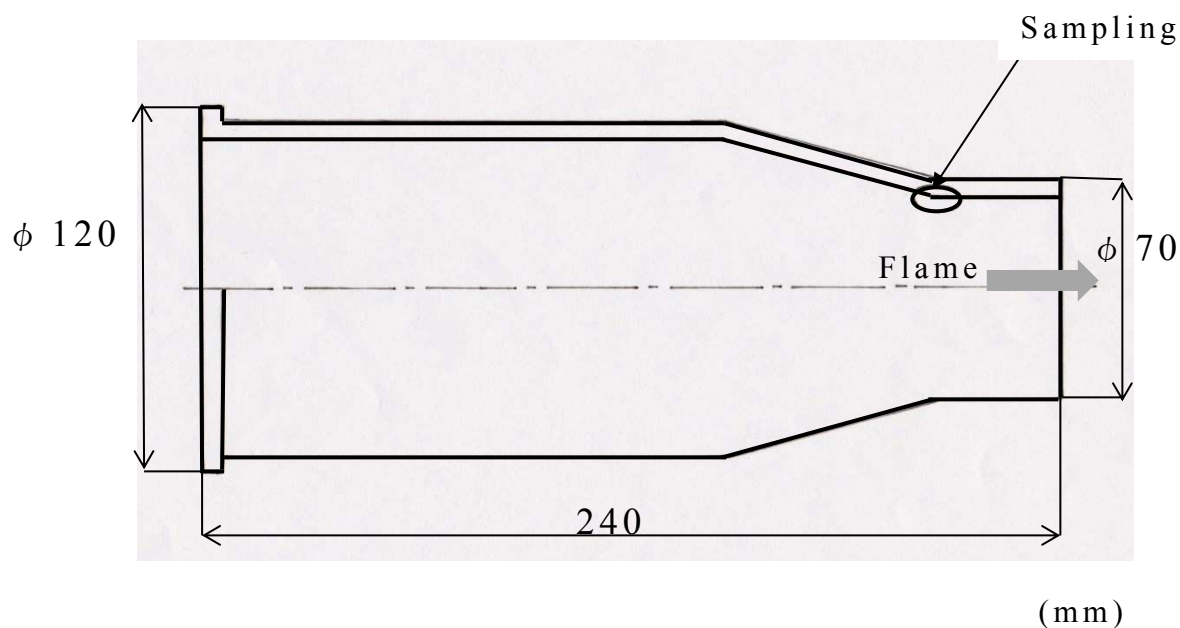


Fig.2.27 Schematic diagram of SSiC high speed gas burner combustor and sampling area.



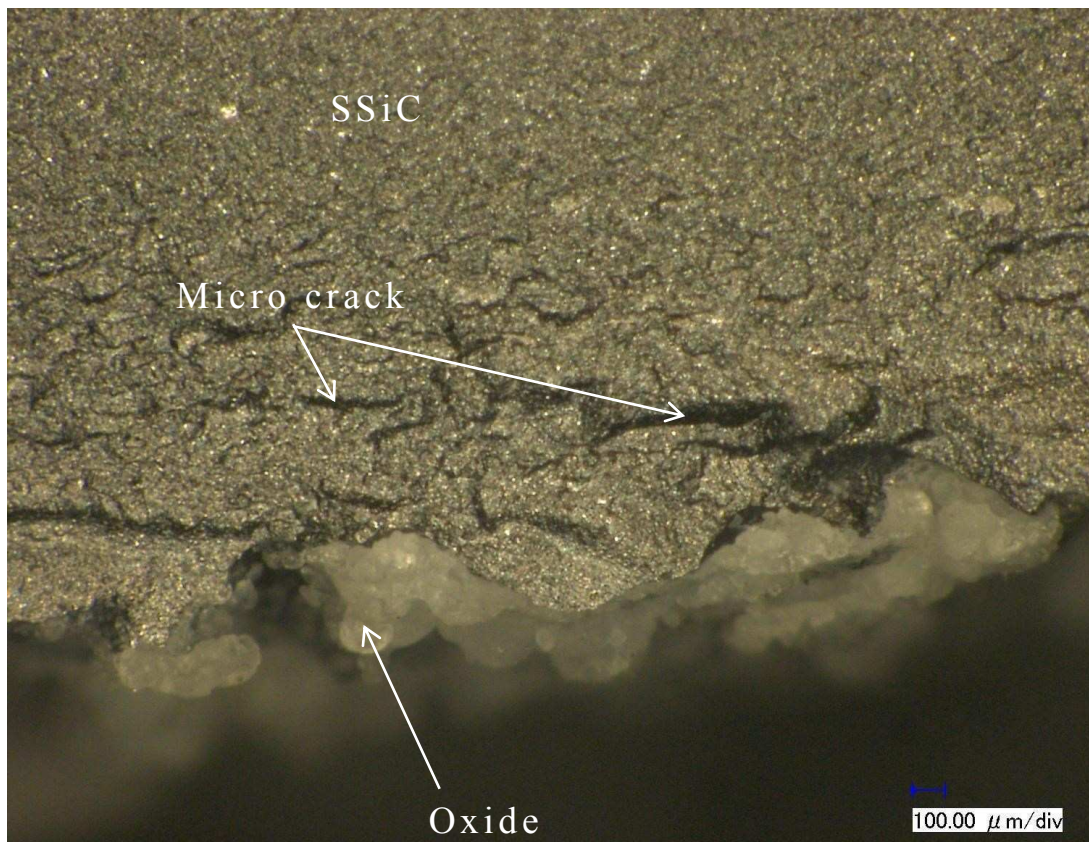


Fig.2.28 Optical image of degradation of SSiC high speed gas burner combustor by flame after working 2 years on the furnace of heat treatment of steel sheet.



### 2.6.3 マイクロビッカース硬さ HV10

バーナ火炎による酸化あるいは雰囲気ガスによる SSiC 材料の組織劣化を確認するため、ラジアントチューブ外管の外面から内面に向かってマイクロビッカース硬さを測定した。試料のラジアントチューブは約 1200K のガス浸炭炉で 2 年間使用されたものである。マイクロビッカース硬さは、マツザワセイキ HARDNESS TESTER DVK-2 を用い、JIS<sup>(20)</sup> に準拠し、研磨された輪切りチューブの外表面と内表面からそれぞれ 0.5mm の点と、この点から 1.0mm 間隔で測定した。測定数はそれぞれ n=3 である。

測定位置を Fig.2.29 に示し、測定結果を Fig.2.30 に示した。チューブの外側は RX 浸炭ガス<sup>(21)(22)</sup>に、内側は燃焼ガスに曝されたが、外側と内側との間に差は認められず、材料内部の測定値 2300 とほぼ同じである。したがって、SSiC 材料の劣化はない。

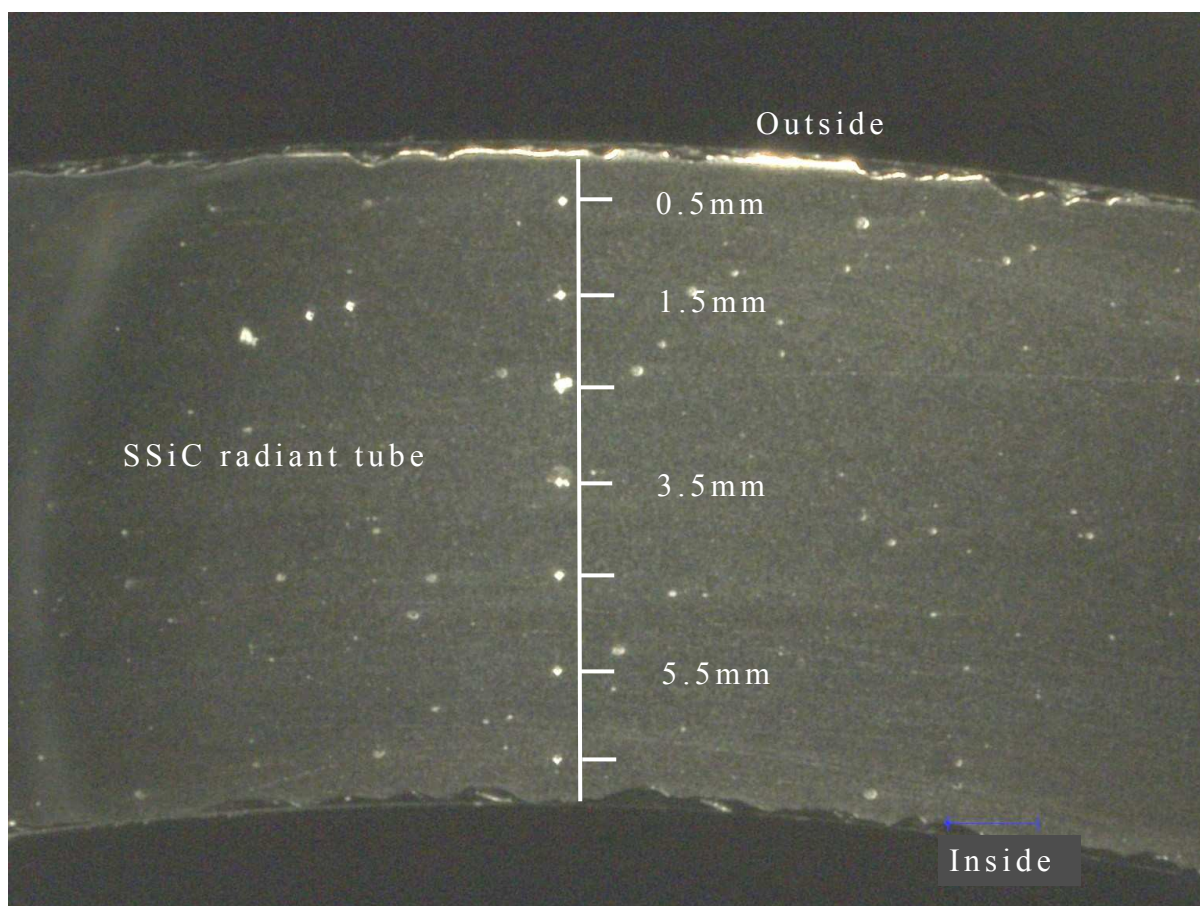


Fig.2.29 Optical image of micro Vickers indentation in SSiC.

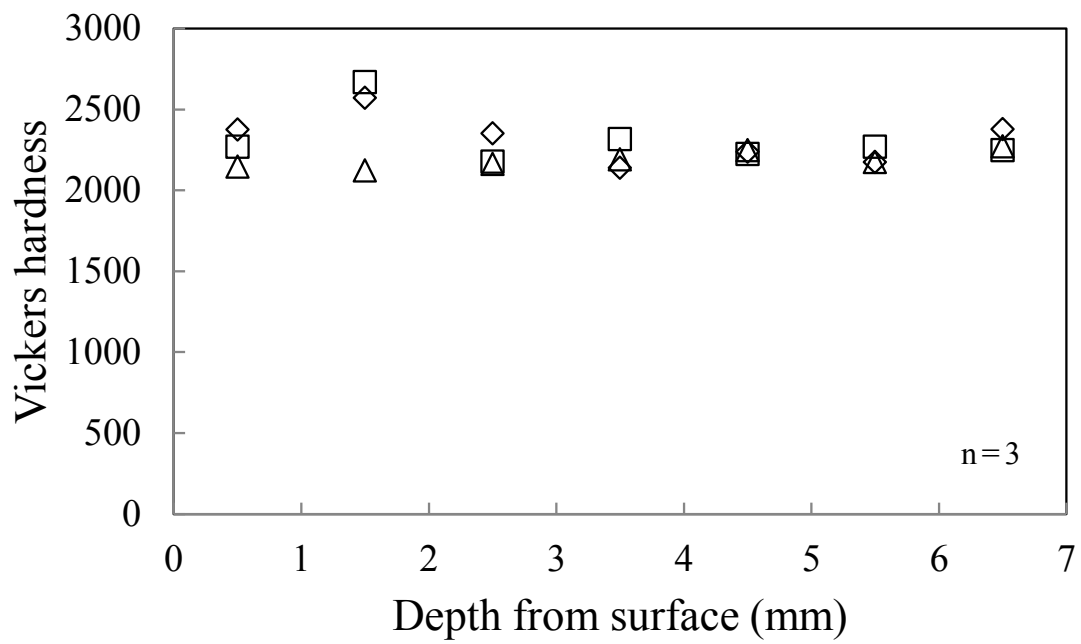


Fig.2.30 Vickers hardness HV10 of SSiC radiant tube after working 2 years in respect to depth from tube surface.

#### 2.6.4 長期間使用後品の曲げ強さ

SSiC ラジアントチューブが，高温の燃焼ガスや炉内雰囲気ガスである熱分解アンモニアガスなどの影響により強度低下する懸念があったことから試験した．試料を採取したラジアントチューブは，寸法が  $\phi 165 \times \phi 150 \times 1900\text{mm}$  であり，約 1400K の光輝熱処理炉<sup>(23)</sup>に 5 年間水平支持で使用された． Fig.2.31 に試料採取位置を示した．チューブ中央部は高温に曝されるが，フランジ部は炉壁の外側で，燃焼ガスや雰囲気ガスの影響を受けない低温部に設置された．

Table2.4 に曲げ強さと密度の測定結果を示した．試験前の 3 点曲げ強さ  $\sigma_b$  は高い方にばらついているが，ラジアントチューブ中央部の  $\sigma_b$  および密度  $\rho$  と，フランジ部との差は長期間に亘ってもほとんど認められない．このことは材質劣化を生じていないことを示す．

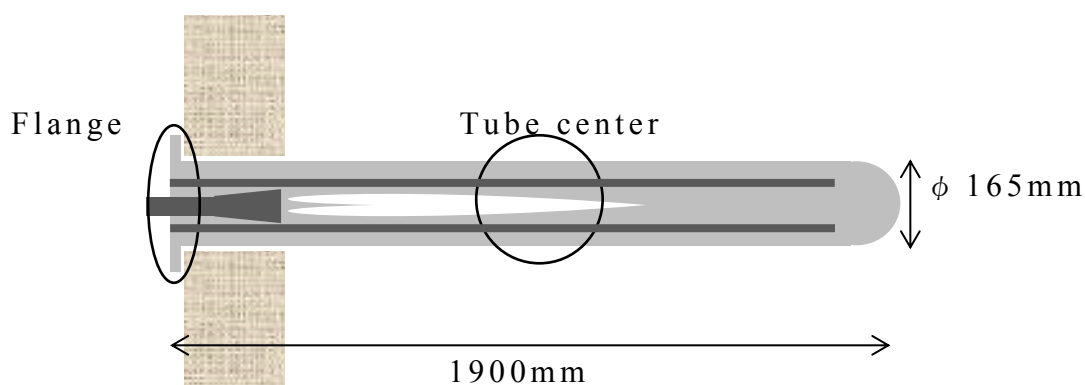


Fig.2.31 Sampling area of SSiC radiant tube.

Table2.4 Mechanical properties of a SSiC radiant tube after working 5 years on bright anneal furnace. (n=5)

|                | $\sigma_b$ (MPa) | $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> ) |
|----------------|------------------|-----------------------------|
| Tube center    | 520              | 3160                        |
| Flange         | 580              | 3170                        |
| Before working | 550              | 3170                        |

### 2.6.5 ほう素の挙動

Table2.1 に市販品と比較した本開発 SSiC 材料の不純物分析結果を示したが，添加される焼結助材のほう素量が炭化けい素結晶の固溶限界<sup>(24)</sup>以上になると，過剰のほう素は SSiC 焼結体の粒界に存在し，高温で放出されやすくなると考えられることからほう素の放出について調べた．試料はそれぞれの材料で弗酸，塩酸により自然酸化膜などの表面汚染を洗浄除去した 10×10×10mm の鏡面研磨された試片である．測定方法は，高純度シリコンウェーハで試料を挟み，半導体拡散炉を用いて所定温度で 1 時間熱処理し，冷却後に試料によって汚染されたシリコンウェーハ表面のほう素量を ICP により測定して放出量とした．

結果を Fig.2.32 に示した．市販品のほう素放出は 700K を越えると増加するが，ほう素添加量の少ない本開発品は 1100K に加熱しても顕著な変化は認められない．

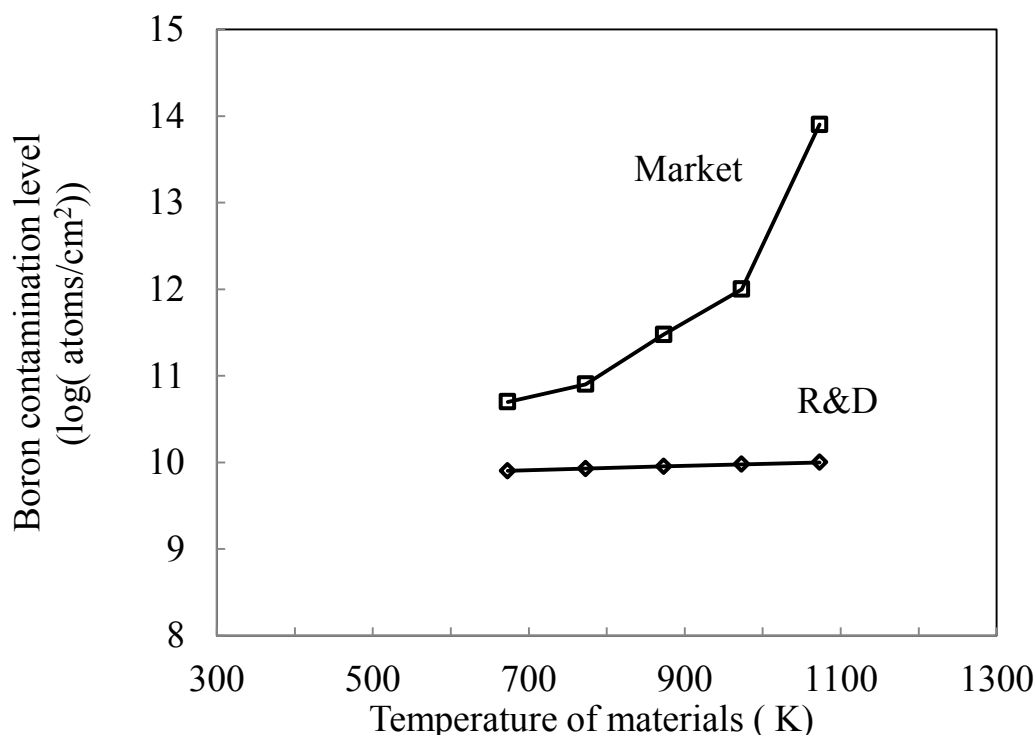


Fig.2.32 Relation between boron contamination on Si-wafer from SSiC and heat treatment temperature.

## 2.7 考察

### 2.7.1 強度について

脆性材料であるセラミックスの強度は体積が増すほど低下し，脆性であるがゆえに引張強さ  $\sigma_t$  の正確な測定は，3点曲げ強さ  $\sigma_b$  の測定に比べ困難である．Fig.2.33 に JIS-R1601 に準拠して測定した曲げ強さ測定後の SSiC 材料の破面を示した．破壊起点の位置は曲げ強さ測定の場合でも試料のわずかな寸法差や凹凸により誤差の原因となる．このため本研究では  $\sigma_t$  をワイブル係数  $m$  と  $\sigma_b$  から算出した． $\sigma_b$  は引張応力が最大になった時に破壊することから，山口ら<sup>(25)</sup>は  $\sigma_b$ ， $\sigma_t$  の有効体積と  $m$  との関係，および応力下で使用するときの安全率  $S_p$  と破壊確率  $F$  について式(2-1)，(2-2)を提案した．本開発品の  $\sigma_t$  は，2.3.1 項の  $m = 13$  を式(2-1)に代入して計算すると  $\sigma_t = 284\text{MPa}$  と求められる．

次に 10 万個中 1 個の確率で破壊する時の  $S_p$  を(2-2)式から求めると  $S_p = 2.3$  である．Table2.3 から片持ち水平支持による発生応力値は 11.3MPa であったことから，これを 2.3 倍すると約 26MPa である．この値は  $\sigma_t = 284\text{MPa}$  に比べて約 1/10 と小さいことから，SSiC ラジアントチューブを片持ち水平支持しても破壊する確率は小さい判断した．Fig.2.34 にワイブル係数  $m$  を模式的に 5，10，13，15，20 とした場合の  $S_p$  を示した． $m$  値の小さい  $m = 5$  の場合は曲線の立ち上がりが急であり，安全率  $S_p = 10$  と大きくとる必要がある．これに対して， $m = 10$  以上であれば  $S_p = 4$  以下である．

尚，セラミックス材料には金属材料の JIS のような規格がなく，さらに信頼性のある脆性材料の設計手法が確立していないことから，実機への適用判断においては経験的見解を求められる場合がある．

$$\frac{\sigma_t}{\sigma_b} = \left\{ \frac{1}{2(m+1)^2} \right\}^{\frac{1}{m}} \quad (2-1)$$

$$S_p = \frac{\Gamma\left(\frac{m+1}{m}\right)}{\left(\ln\frac{1}{1-F}\right)^{\frac{1}{m}}} \quad (2-2)$$

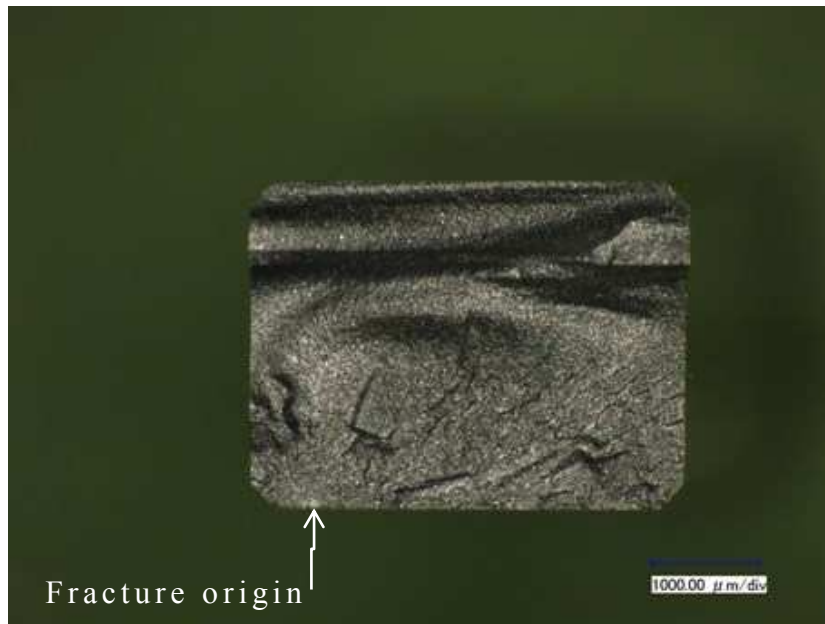


Fig.2.33 Fracture surface of bending test.

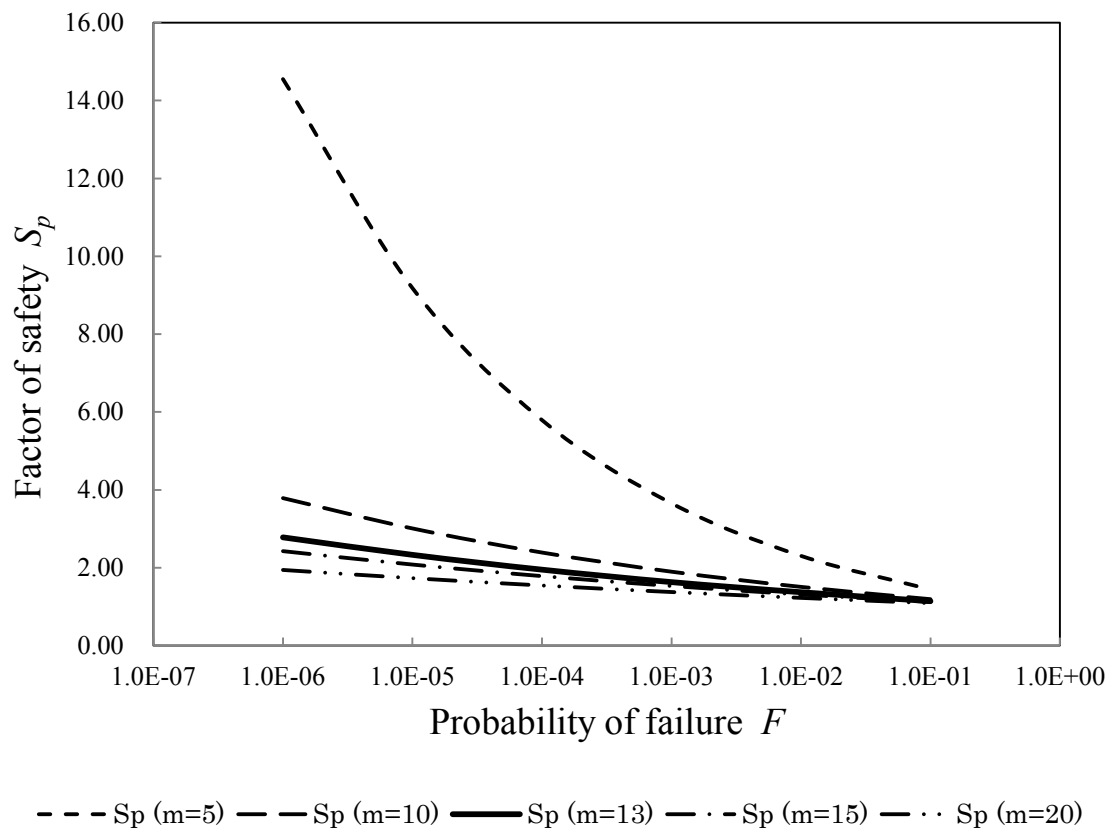


Fig.2.34 Factor of safety vs. Probability of failure in various Weibull modulus.

## 2.7.2 耐熱衝撃性について

熱衝撃により破壊し難い材料を選択する指標として，Kingery ら<sup>(26)</sup> は機械的性質や，衝撃の度合いを式(2-3)に示したビオ数  $B_i$  などの因子が関わるとして 1 次耐熱応力係数  $R$  と 2 次耐熱応力係数  $R'$  を提案した．急熱，急冷時の  $B_i$  において，熱伝達率  $h$  と半径  $r$  が大きい材料の表面と内部との間に急な温度勾配を生じる場合のパラメータ  $R$  は式(2-4)で表され，逆に熱伝導率  $\kappa$  が大きく緩い温度勾配になる場合のパラメータである  $R'$  は式(2-5)であらわされる．

$$B_i = \frac{h \cdot r}{\kappa} \quad (2-3)$$

$$R = \frac{\sigma(1-\nu)}{E\alpha} \quad (2-4)$$

$$R' = R\kappa \quad (2-5)$$

計算に用いた機械的性質と結果を Table2.5 に示した． $R$  は水中での急熱急冷試験結果である Fig.2.19 の傾向に対応し，窒化けい素 RBSN は 532K と高い値を示すが，SSiC は 200K と低い．一方， $R'$  を比較すると，RBSN は 8.0kW/m であるのに対して，熱伝導率の大きい SSiC が 33.6kW/m と高い値を示す．RBSN はアルミニウムなどの熔融金属加熱用浸漬管として使用される場合もあるが，熱容量の大きなラジアントチューブは，水などの接触がなければ急激な温度変化を生じる伝熱があることはないので，SSiC 材料はラジアントチューブの用途では耐熱衝撃性を持つ．アルミナは  $R, R'$  のいずれも小さく，耐熱衝撃性に劣る．

Table2.5 Parameter of thermal shock fracture resistance of ceramics.

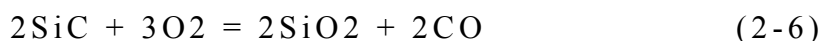
|         | $\sigma_b$<br>Mpa | $E$<br>GPa | $\nu$ | $\alpha$<br>$10^{-6}/K$ | $\kappa$<br>W/(m·K) | $R$<br>K | $R'$<br>kW/m |
|---------|-------------------|------------|-------|-------------------------|---------------------|----------|--------------|
| R&D     | 450               | 420        | 0.17  | 4.5                     | 170                 | 200      | 33.6         |
| RBSN    | 700               | 300        | 0.27  | 3.2                     | 15                  | 530      | 8.0          |
| Alumina | 330               | 360        | 0.27  | 9.0                     | 8                   | 74       | 0.8          |

### 2.7.3 耐酸化性について

SSiC ラジアントチューブの実用温度域での耐酸化性を考察した。焼結助材であるほう素の炭化けい素結晶中への固溶限界は、Vodakov<sup>(24)</sup> らの報告によると 2773K で 0.2mass% であり、Tajima ら<sup>(27)</sup> によると 2773K で 0.1mass%、および炭化けい素の緻密な常圧焼結体を開発した Prochazka ら<sup>(28)</sup> は 2373K の  $\alpha$  型炭化けい素に対し 0.2mass% であると報告している。

一方、高温下でのほう素は周囲に生成したシリカ\*等と低融点化合物を作りやすい。酸化膜は 1470K 程度で液相を形成<sup>(29)</sup> するが、ほう素が多いと低融点になり流失などにより安定した酸化膜になり難いと考えられる。これに対して本開発 SSiC 材料はほう素の放出が少ないため酸化膜が低融点化し難く、酸化膜が保護膜として機能しやすい<sup>(30)~(32)</sup> ことから、構造材として長期間に亘る使用に耐える耐酸化性を有する。

酸化による製品の崩壊について考察する。式(2-6)に炭化けい素の主な酸化反応化学式を示す。



ここで、

原子量: Si=28.1, C=12.0 O=16.0

密度 : SiC=3.21g/cm<sup>3</sup> SiO<sub>2</sub>=2.60g/cm<sup>3</sup>

とする。

式(2-6)左辺の 2モルの SiC の重さは 80.2g であるから、その体積は 25.0cm<sup>3</sup> である。SiC が酸化して右辺 2モルの SiO<sub>2</sub> が生成すると重さは 120.2g で、体積は 46.2cm<sup>3</sup> である。したがって、左辺から右辺に反応が進むとその体積変化の比率は、

$$46.2\text{cm}^3/25.0\text{cm}^3=1.85$$

---

シリカ\* : 二酸化けい素 SiO<sub>2</sub>



である．炭化けい素が酸化すると体積は 1.85 倍になる．このため再結晶質炭化けい素材料のような多孔質体による製品であれば，組織内部が酸化され体積膨張により結合が切断されることから製品形状が崩壊する．これに対して SSiC 材料の酸化は表面から進むことから，体積膨張により製品形状が崩壊することは考え難い．しかし，昇降温の繰り返しによって炭化けい素基板と表面に生成したシリカ質の酸化膜との熱膨張差により，酸化膜の剥離が繰返えされると，材料は表面から漸次減肉する．

#### 2.7.4 異常燃焼による衝撃について

細長いラジアントチューブ内に可燃ガス性が滞留していると，点火時に異常燃焼や爆轟を生じる懸念がある．この時発生する衝撃などによりラジアントチューブは応力を受け，破損に至る懸念が考えられる．工業炉ではこのような現象が発生しないように，ラジアントチューブ内の残留ガスは点火前に空気による置換がプログラムされているが，危険性が全くないとは言い切れない．このため，SSiC ラジアントチューブ内で爆轟のような異常燃焼を生じた場合にチューブの受ける応力について考察した．

武藤<sup>(33)</sup>，S.P.Timoshenko ら<sup>(34)</sup>は瞬間的爆圧による構造物の受ける応力あるいは変形は爆圧の力積に比例するとし，受圧部での実行圧力  $P_s$  は構造物の固有周期  $T_s$  と爆圧作用時間  $T_0$  との関係が， $T_s > T_0$  の条件で下記の式(2-7)～(2-11)で示すことができるとした．この式を用いて爆圧により SSiC ラジアントチューブ先端に発生する応力を検討した．

用いた SSiC 材料の機械的性質を Table 2.6 に示した．ラジアントチューブ半径  $r=0.0385\text{m}$ ， $T_0=50\mu\text{s}$  では  $T_s=39.1\mu\text{s}$  となり， $T_s > T_0$  の条件を満足しない場合もあるが， $T_0$  が  $10\mu\text{s}$  と  $50\mu\text{s}$  として計算した．ラジアントチューブの半径  $r$  は小型チューブから本研究での大型チューブである  $\phi 200\text{mm}$  などを表す．

Table 2.6 Mechanical properties of SSiC.

| Young' modulus | Poisson's ratio | Density         | Wall thickness | Radius        |
|----------------|-----------------|-----------------|----------------|---------------|
| $E$            | $\nu$           | $\rho$          | $s$            | $r$           |
| GPa            |                 | $\text{kg/m}^3$ | m              | m             |
| 410            | 0.18            | 3170            | 0.007          | 0.0385~0.1000 |

爆圧のピーク圧は，日本工業炉協会<sup>(35)</sup>が示したラジアントチューブ内でのメタン燃料による爆轟において初期温度 293K で生じた圧力  $P_{max}=1.86\text{MPa}$  を用いた．実際の SSiC ラジアントチューブの先端形状は半球状であるが，ここでは爆圧を受けやすい平面形状とすると，周囲を固

定された円板と考えられ，この曲げ剛性係数  $D$  を式(2-7)から求めた．これを式(2-8)に代入し受圧部の固有振動数  $\omega$  を求めた．固有周期  $T_s$  を式(2-9)から計算し，これを(2-10)に代入して  $P_s$  を求めた．次にラジアントチューブ先端に発生する応力  $\sigma$  は， $P_s$  を式(2-11)に代入して算出した．

外周拘束状態である円板の曲げ剛性係数  $D$

$$D = \frac{Es^3}{12(1-\nu^2)} \quad (2-7)$$

固有振動数  $\omega$  [ rad/s ]

$$\omega = \lambda \sqrt{\frac{D}{\rho s r^4}} \quad (2-8)$$

ここで， $\lambda$  は S.P.Timoshenko ら<sup>(34)</sup>が示した外周拘束状態である円板の固有モードを表し，節円の数  $0$ ，及び節直径の数  $0$  での一次固有モードとして示された  $\lambda=10.21$  を用いた．

固有周期  $T_s$

$$T_s = \frac{1}{f} = \frac{2\pi}{\omega} = 2\pi \frac{1}{10.21 \sqrt{\frac{D}{\rho s r^4}}} \quad (2-9)$$

受圧部での実行圧力  $P_s$  は

$$P_s = \varphi P_{max} = \left(1.14 \frac{T_0}{T_s}\right) P_{max} \quad (2-10)$$

チューブ先端に発生する応力  $\sigma$

$$\sigma = \frac{3r^2 P_s}{4s^2} \quad (2-11)$$

計算結果を Table 2.7 に示した．この結果， $T_0=10\mu\text{s}$  の場合のチューブ先端に発生する応力は  $12.3\text{MPa}$ ，および  $T_0=50\mu\text{s}$  の場合は  $61.6\text{MPa}$  である．これに対して前述 2.7.1 項で求めた引張強さ  $\sigma_t=284\text{MPa}$  の値は，そ

れぞれ  $T_0=10\mu\text{s}$  では 19.7 倍であり,  $T_0=50\mu\text{s}$  の場合は 3.9 倍であることから, この条件での爆轟によって SSiC ラジアントチューブが容易に破壊されるとは考え難い.

爆轟発生の有無は不明であるが, 筆者が SSiC ラジアントチューブを 1987 年から市場に供給してきた実績では, フラクトグラフィ観察などによりチューブの先端部分が内圧により破損したと思われる現象はなかった.

Table 2.7 Stress of radiant tube by detonation of methane gas.

| Radius<br>$r$<br>m | $T_0=10\mu\text{s}$ |                 | $T_0=50\mu\text{s}$ |                 |
|--------------------|---------------------|-----------------|---------------------|-----------------|
|                    | Run pressure        | Stress          | Run pressure        | Stress          |
|                    | $P_s$<br>MPa        | $\sigma$<br>MPa | $P_s$<br>MPa        | $\sigma$<br>MPa |
| 0.0385             | 0.54                | 12.31           | ( 2.71              | 61.57 )         |
| 0.0510             | 0.31                | 12.31           | 1.55                | 61.57           |
| 0.0765             | 0.14                | 12.31           | 0.69                | 61.57           |
| 0.1000             | 0.08                | 12.32           | 0.40                | 61.61           |

## 2.8 結言

脆性材料である SSiC 材料で大型シングルエンド型ラジアントチューブの製造技術を開発し、劣悪な環境で使用される高温炉への適用を片持ち水平支持により試みた。その結果、以下のことを明らかにした。

(1) SSiC 大型シングルエンド型ラジアントチューブ ( $\phi 184 \times \phi 170 \times 2200\text{mm}$ ) の片持ち水平支持で発生する応力は 11.3MPa であり、ワイブル係数から求めた材料強度に比べて小さい。

(2) SSiC 材料は、試片による水中急冷試験では温度差 400~450K で破壊するが、シングルエンド型ラジアントチューブのバーナ燃焼による急熱急冷試験ではストレスなどによる問題はない。

(3) SSiC ラジアントチューブは、高温で使用しても構造材として長期間の使用に耐える耐酸化性を持つ。

(4) 以上の点から、SSiC 大型シングルエンド型ラジアントチューブは、片持ち水平支持により長期間高温で使用することが可能である。

本開発による SSiC ラジアントチューブは、 $\phi 90\text{mm}$  程度の小型品を含め内、外管を合わせて約 2000 本以上が 1985 年頃から熱処理炉市場に供給され、現在稼働中である。

## 2.9 第 2 章の参考文献

- (1) D.P.Butt, R.E.Tresseler, K.E.Spear, “Corrosion of silicon carbide materials in metallurgical heat-treatment environments”, American Ceramic Society Bulletin, Vol.71, No.11, pp.1683-1690(1992).
- (2) T.Darroudi, R.E.Tresseler, “Low-cost melt-formed siliconized silicon carbide radiant tube materials”, Journal of American Ceramic Society, Vol.76, No.1, pp.173-179(1993).
- (3) Y.Sakai, “Ceramics Radiant Tube, Hand book of Industrial Furnace”, pp.671-674, Japan Industrial Furnace Manufactures Association(1997).
- (4) Yusuke Kawagoe, Minoru Ito, Koji Nakano, Hideki Kanamori, “Development of an indirect gas-fired burner with a ceramic tube for use in vacuum heat treating furnaces with high-pressure gas quenching”, International gas union research conference, Paris (2008).
- (5) “ニッケルの需要・供給及び価格動向等”, 独立行政法人石油天然ガス金属鉱物機構金属レポート, No.61, pp.475-480(2012).
- (6) 中丸治郎, “セラミクスチューブの使用実績について”熱焼加熱における新技術に開発とその応用講演会(1989)(社)日本工業炉協会.
- (7) 石田憲孝, “SiC シングルエンド形セラミックラジアントチューブ”, 工業加熱, Vol.28, No.6, pp.67-72(1991).
- (8) 酒井幸文, “セラミックラジアントチューブ”, 工業炉ハンドブック, pp.674-677(1978)日本工業炉協会.
- (9) JIS-R1601, “Testing method for flexural strength (modulus of rupture) of fine ceramics at room temperature”(1981).
- (10) JIS-R1604, “Testing method for flexural strength (modulus of rupture) of fine ceramics at elevated temperature”(1987).
- (11) JIS-R1625, “Weible statistics of strength data for fine ceramics”(1996).
- (12) JIS-R1648, “Testing method for thermal shock resistance of fine Ceramics”(2002).

- (13) J.A.Coppola, M.Srinivasan, K.T.Faber, R.H.Smoak, “High Temperature Properties of Sintered Alpha Silicon Carbide”, Proceeding of International Symposium on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non Oxide Ceramics,pp400-417(1978)Gakujutsu Bunken Fukyu-Kai.
- (14) D.C.Lasen, S.A.Bortz, R.Ruh, N.M.Tallan, “Evaluation of four commercial Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiC materials for turbine application”, Ceramics for high performance application- II ,pp.651-667 (1978)Metals and Ceramics Information Center.
- (15) 河本祐作, “浸漬管式セルフリジェネレーター”,工業加熱, Vol.40, No.4, pp.30-34 (2003).
- (16) G.Ziegler, “Thermal properties and thermal shock resistance of silicon nitride”,Progress in Nitrogen Ceramics,pp.565-587(1983) Martinus Nijhoff Publishers.
- (17) D.P.H.Hasselmann, “Strength behavior of polycrystalline alumina subjected to thermal shock”, Journal of American Ceramic Society, Vol.53, No.9, pp.490-495(1970).
- (18) S.C.Singhal, “Oxidation and corrosion-erosion behavior of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiC”,Performance Applications, Proceeding of the Second Army Materials Technology Conference,pp.533-548(1973) Metal and Ceramics Information Center.
- (19) Y.Etori, T.Hisamatsu, I.Yuri, K.Watanabe, “Study on surface degradation of ceramics for gas turbines”, Research Institute of Electric Power Industry Report, No.W95004(1995).
- (20) JIS Z2244 ビッカース硬度試験-試験方法(2009).
- (21) 桶山慎治, “浸炭炉ならびにガス雰囲気炉とその特徴”,表面技術, Vol.10, No.5, pp.3-13(1959).
- (22) “鋼の熱処理改訂 5 版” (社)日本鉄鋼協会, p.267(1969).丸善.
- (23) “工業用分野におけるガス利用技術”, p.39(1986) 東京ガス・エンジニアリング.

- (24) Y.A.Vodakov, E.N.Mokhov, “Diffusion and solubility of impurities in silicon carbide”, Silicon Carbide, pp.508-519(1973) University of South Carolina Press.
- (25) 山口喬, 柳田博明, “エンジニアリングセラミックス”, pp.179- 181(1984) 技報堂.
- (26) W.D.Kingery, “Factors affecting thermal stress resistance of ceramic materials”, Journal of The American Ceramic Society, Vol.38, No.1, pp.3-12(1955).
- (27) Y.Tajima, W.D.Kingery, “Solid solubility of aluminum and boron in silicon carbide”, Communication of The American Ceramic Society, February,C-27(1982).
- (28) S.Prochazka, R.M.Scanlan, “Effect of boron and carbon on sintering of SiC”, Journal of The American Ceramic Society –Discussions and Notes, Vol.58, No.1-2, p.72(1978).
- (29) E. M. Levin, C. R. Robbin, H.F. McMurdie, “Phase diagrams for ceramists”, p.241(1964) The American Ceramic Society.
- (30) Guy Ervin,JR.,“Oxidation behavior of silicon carbide”, Journal of The American Ceramic Society,Vol.41,No.9,pp.347-352(1958).
- (31) Uwe Ernstberger, Henri Cohrt, Franz Porz, Fritz Thummler, “The oxidation behavior of silicon-infiltrated silicon carbide”, cfi/Ber. DKG, Vol.60, No.5-6, pp.167-173(1983).
- (32) T.Hisamatsu, I.Yuri, K.Watanabe, Y.Etori, “Strength deterioration and oxidation of SiC,Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in high temperature and high speed combustion gas flow”, Research Institute of Electric Power Industry Report, No.W94011(1995).
- (33) 武藤清, “構造物の動的解析 耐震設計シリーズ 4”, pp. 235-291 (1966)丸善(株).
- (34) S.P.Timoshenko ,訳者谷下市松,渡辺茂, “工業振動学”,pp.409-411



(1975)東京図書.

(35) 平成 18 年度 熱処理業における安全性向上に関する調査研究,

pp.33-37(2006) (財)機械システム振興協会,委託先日本工業炉協会.

第 3 章 常圧焼結炭化けい素材料の  
溶融金属加熱用大型浸漬管への適用

記号・単位

|                     |                          |
|---------------------|--------------------------|
| $\rho$ : 密度         | [kg/m <sup>3</sup> ]     |
| $L$ : 長さ            | [m]                      |
| $E$ : ヤング率          | [Pa]                     |
| $\alpha$ : 熱膨張率     | [1/K]                    |
| $\kappa$ : 熱伝導率     | [W/(m · K)]              |
| $\sigma_b$ : 曲げ強さ   | [Pa]                     |
| $\nu$ : ポアソン比       |                          |
| $\varepsilon$ : 放射率 |                          |
| $h$ : 熱伝達率          | [W/(m <sup>2</sup> · K)] |
| $\Delta T$ : 温度差    | [K]                      |
| HV10: ビッカース硬さ       |                          |

### 3.1 緒 言

溶融亜鉛めっき法(Hot dip galvanized coatings)の基本的技術は 1742 年にフランスの Melouim<sup>(1)</sup>により開発され、今日製鉄所の CGL<sup>(2)</sup>工程で大量生産された安価で腐食に強い亜鉛めっき鋼板は幅広い分野で使用されている。本研究での溶融亜鉛めっき技術(ドブ漬めっき)は JIS H8641 に示されているが、溶融亜鉛めっきされる鋼材はめっき層の剥離防止のため、めっき後の工程で溶接や切断加工をしないような製品形状でなされる場合が多い。用途は、耐錆性や耐候性に優れることから高速道路のガードレールや堤防建設、建材、および自動車用などであり、その需要は大きい。めっき工程の概略を Fig.3.1 に示した。被処理物の鋼材はアルカリ溶液で油脂分、酸性溶液でスケールを除去されフラックス処理後に溶融亜鉛に浸漬してめっきされる。Fig.3.2 に溶融亜鉛めっき炉の概略図を示した。被処理物は、溶融亜鉛浴に浸漬、揺動などの操作をしてめっきされる。従来の溶融亜鉛浴の深さは 1000~1200mm 程度であるが、大型化が望まれている。

亜鉛は耐火物製の溶融浴で浸漬管ヒータにより加熱溶融されるが、浸漬管には炭化けい素粉などの骨材に炭素質結合材を添加して焼成された炭素質結合炭化けい素材料(以降 SiC-C と略す)が採用されている。この材料は強度が小さく多孔質であるが、低価格で湯面変動による熱衝撃などに強く使いやすいことから普及した。一方、市場の浸漬管に対する要求には大型化、耐食性向上、および熱効率向上などがある。特に耐錆性に優れるアルミニウム-亜鉛合金めっきでは活性な溶融アルミニウムが用いられることから、SiC-C 材料は管内面の燃焼ガスによる酸化のほかに、外側面では溶湯とドロス<sup>(3)</sup> 界面での局部的溶損などの問題がある。さらに市場の要求する大型管の製造は、機械的強度が小さいため対応は困難である。

そこで我々は、本開発の SSiC\*ラジアントチューブをガス焚き加熱による投げ込み型浸漬管としての適用を試験した。SSiC 大型浸漬管の実機適用における問題点は、燃焼ガスによる酸化、溶融金属などによる浸食<sup>(4)~(6)</sup>、斜めに浸漬させると浮力によって発生する応力、それに炉底に堆積する比重の大きいボトムドロスや、湯面で緊密に凝固したトップドロスの溶湯の

---

SSiC\*: 常圧焼結炭化ケイ素

動きに伴って発生する応力などである。最も大きな問題点は、浸漬管の湯面上下間の温度差により発生する応力が、湯面変動により浸漬管に熱衝撃を与える点である。このため、浸漬管内面をバーナ火炎から断熱するための断熱筒を設けることで浸漬管の湯面上下間の温度差を抑え、応力を緩和させることによる実用化を試みた。伝熱解析にはサイバネットシステム(株)汎用有限要素法コード ANSYS Ver.5.5 プログラムを用いた。試験では耐熱衝撃性および長期間使用した SSiC 浸漬管の熱伝導率の経時変化や熔融亜鉛による耐食性などを測定した。

本研究の目的は、SSiC 大型浸漬管を熔融亜鉛めっき炉で安全に使用方法を開発することである。

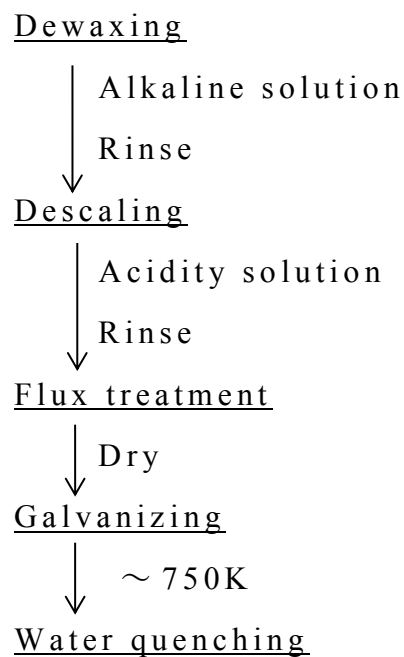


Fig.3.1 Manufacturing process of hot dip galvanized coatings.

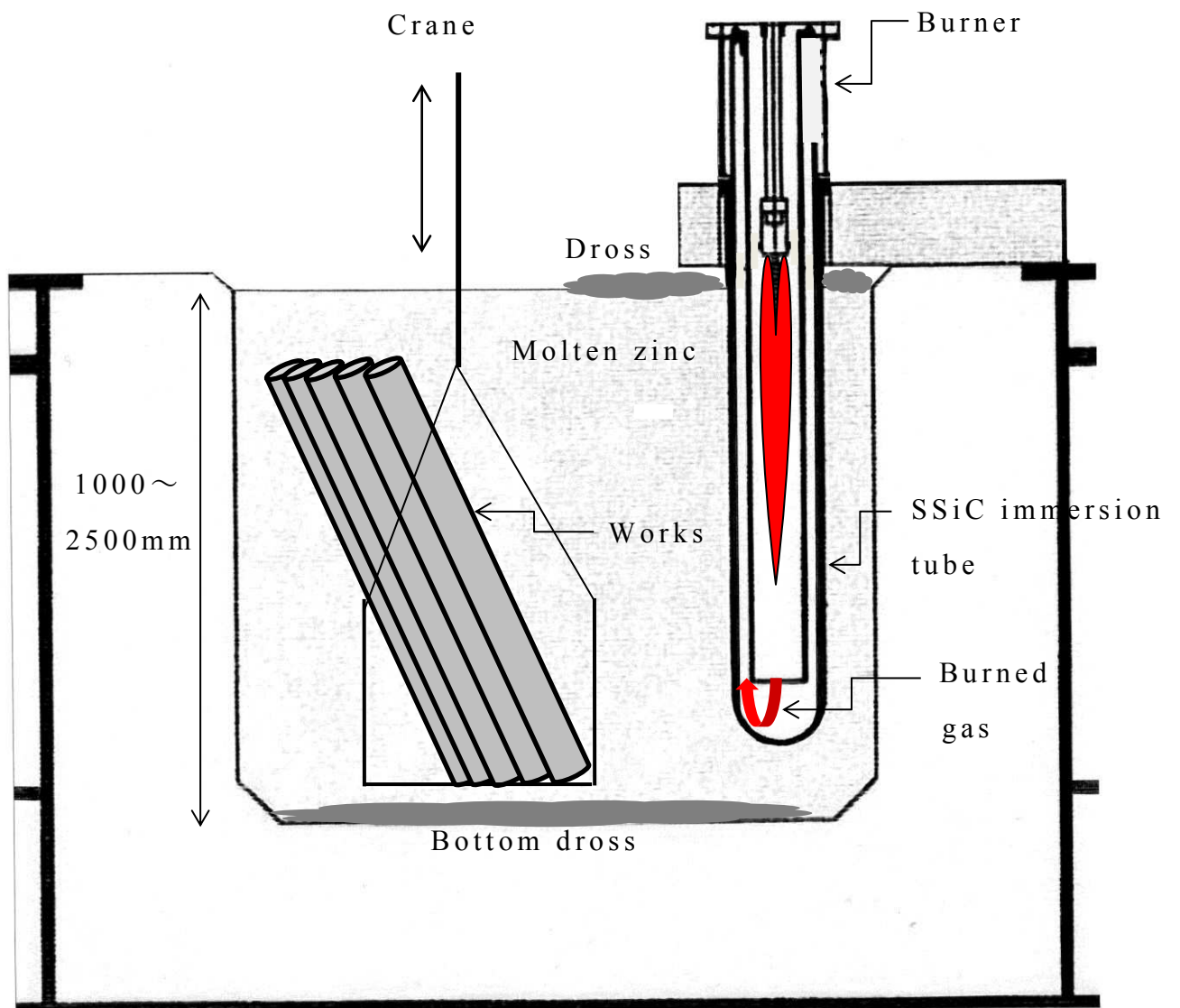


Fig.3.2 Schematic diagram of the furnace of hot dip galvanized coatings with SSiC immersion tube.

## 3.2 熱衝撃の概要と試験材料

### 3.2.1 熱衝撃の概要

溶融亜鉛めっき作業では前述 Fig.3.2 に示したように亜鉛浴中での被処理物の揺動操作，あるいは出し入れなどの作業で生じる波や，湯量調整により湯面変動を生じ，浸漬管の湯面近傍で熱衝撃が発生する．湯面近傍で発生する熱衝撃を模式的に Fig.3.3 に示した．高温の燃焼ガスは，浸漬管内壁に熱伝達率  $h_1$  で熱を与えながら上昇するが，浸漬管外面では溶湯に接していない部分と接している部分とで熱伝達率  $h_2$  および  $h_3$  が異なるため，浸漬管の湯面上下間で温度差を生じ，応力が発生する．湯面変動により溶湯が浸漬管の高温部分に接すると，熱衝撃として作用する．

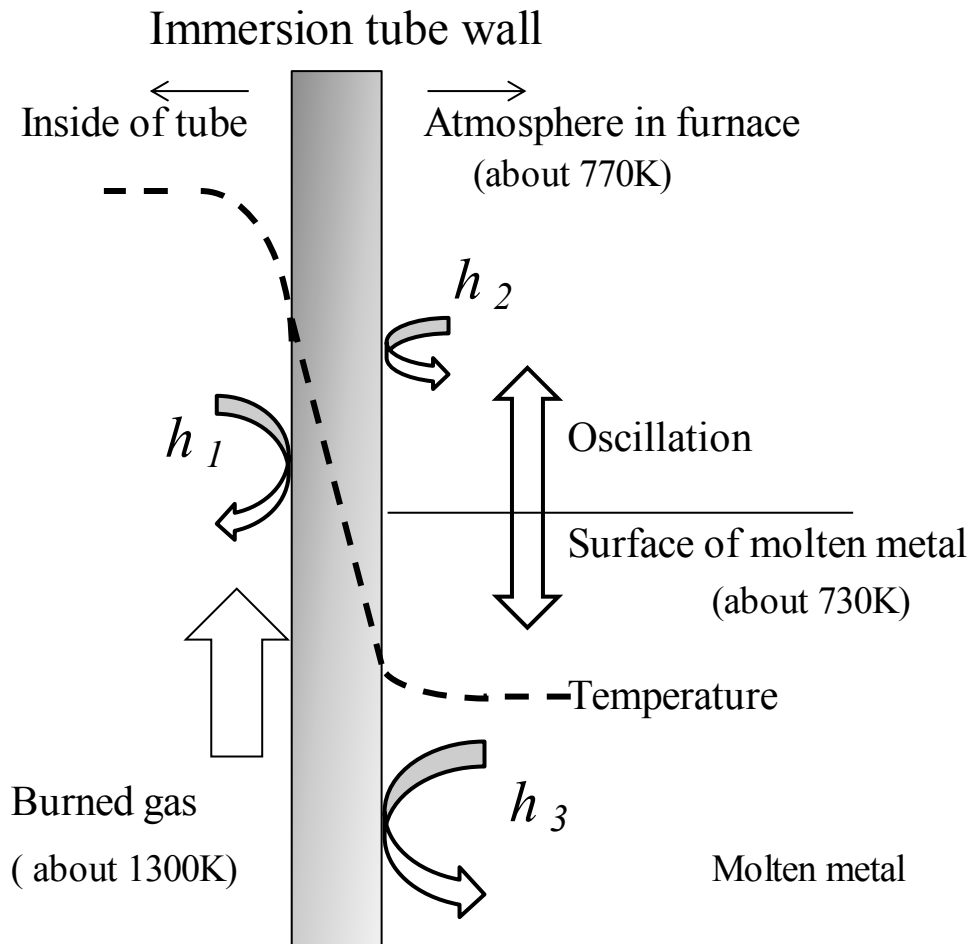


Fig.3.3 Factors of thermal shock around the surface of molten metal.

Fig.3.4 に溶融亜鉛めっき炉で稼働している 2 本の SSiC 浸漬管と、浸漬作業中の 1 本の浸漬管を示した。湯面清掃直後であるため浮遊酸化物はまだ少ない。Fig.3.5 は、稼働後約 1 ヶ月の浸漬管の引き上げ途中で観察された湯面近傍に付着したドロスを示した。ドロスには金属と金属酸化物が含まれるが、金属の熱膨張率は SSiC に比べて大きいため、金属が冷却し凝固すると浸漬管を締め付け強固に付着する。ドロスは、湯面変動の繰り返しにより時間経過とともに幅広く、厚く成長しめっき作業を妨げる。

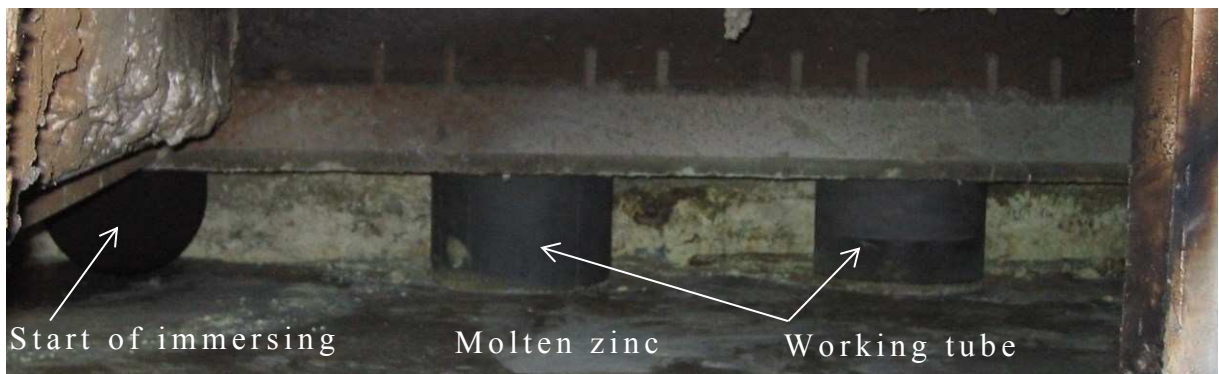


Fig.3.4 View of SSiC immersion tubes on the furnace of hot dip galvanized coatings.



Dross

SSiC immersion tube

$\phi 225 \times \phi 205 \times 2300\text{mm}$

Fig.3.5 View of SSiC immersion tube and dross on galvanizing furnace.

### 3.2.2 試験材料の機械的性質

試験に用いた試料は，本開発の SSiC 材料である<sup>(7)</sup>．SSiC 材料の室温での代表的機械的性質を，浸漬管として普及している炭素質結合炭化ケイ素材料 SiC-C と比較して Table3.1 に示した．SSiC は緻密で高強度な材料であるのに対して，SiC-C 材料は多孔質で強度が低いことから，熱伝導率  $\kappa$  と曲げ強さ  $\sigma_b$ ，およびヤング率  $E$  に違いがみられる．

Table3.1 Mechanical properties of immersion tube.

| Material | $\rho$<br>kg/m <sup>3</sup> | $\kappa$<br>W/(m·K) | $\alpha$<br>10 <sup>-6</sup> /K | $\sigma_b$<br>MPa | $E$<br>GPa | $\nu$ |
|----------|-----------------------------|---------------------|---------------------------------|-------------------|------------|-------|
| SSiC     | 3160                        | 170                 | 4.5                             | 450               | 420        | 0.18  |
| SiC-C    | 2200                        | 20                  | 3.7                             | 20                | 8~13       | *     |



### 3.3 試験方法および結果

#### 3.3.1 熱衝撃試験

##### 3.3.1.(1) 水中急冷試験方法

水中急冷試験では試料寸法が大きく，試料温度が高くなると水が激しく沸騰するため冷却が不均一になることから，大きな試料を小さな温度差で破壊するように，管形状の試料の一部を水冷し温度差を生じ易くした．熱伝達率の異なる液体と気体の共存する条件で熱衝撃試験をした．試料形状は  $\phi 65 \times \phi 50 \times L$  mm の管状である． Fig.3.6 に試験方法の概略を示した．試料を水平状態で所定温度に加熱し，直径の  $1/4$  だけを氷を浮かべた水中に速やかに落下させ，そのまま維持し冷却させた後に試料表面の亀裂などの異常を目視による浸透探傷検査\*で確認した．

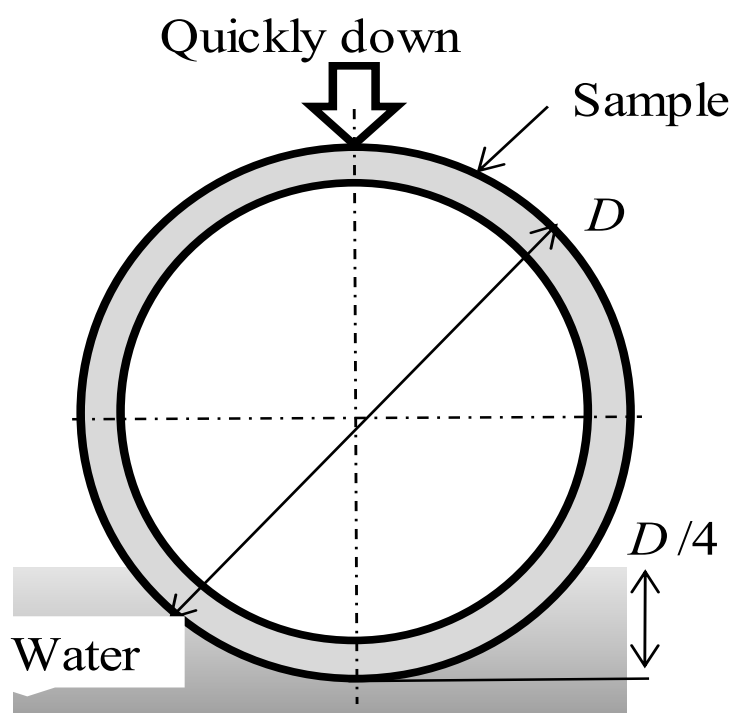


Fig.3.6 Test method of thermal shock by water quenching.

---

浸透探傷検査\*: 傷に浸透した検査液を紫外線で観察する

### 3.3.1.(2) 水中急冷試験結果

Table3.2 に管形状試料による水中急冷試験結果を示した。温度差が 200K まで亀裂発生は認められないが、温度差が 250K 以上では長さ 115 mm および 230mm のいずれの試料でも水中で冷却された部分に試料の長さ方向の亀裂が認められた。したがって、この試験での耐熱衝撃温度差は約 200K である。

Table3.2 Result of thermal shock test by water quenching.

| $L$<br>(mm) | $\Delta T$ (K) |     |     |     |
|-------------|----------------|-----|-----|-----|
|             | 200            | 250 | 300 | 350 |
| 115         | ○○○            | ○○× | ○×  | ×   |
| 230         | ○○             | ○×  | ×   | ×   |

○: No crack    ×: Crack

Sample size:  $\phi 65 \times \phi 50 \times L$

### 3.3.1.(3) 溶湯による熱衝撃試験

試片による水中急冷試験に対して，実機で使用する浸漬管を実機炉の溶湯に浸漬させる急熱試験をした．SSiC 浸漬管の寸法は  $\phi 220 \times \phi 200 \times 1400$  mm であり，これを湯面上にクレーンを用いてフランジを支持して垂直に吊り下げ，これを室温 290K から速やかに温度 900K のアルミニウム溶湯約 1200kg の中に先端部から約 30mm だけ浸漬させた．

その結果，3～4 秒後に破裂音とともに浸漬された部分が破損した．破損は溶湯に浸漬された先端から半球部の間で生じ，破壊起点はリブマークなどの<sup>(8)(9)</sup>破面観察から溶湯に接触した先端部である．Fig.3.7 に破損部分を示した．このことから浸漬管を亜鉛溶湯に浸漬させる場合は，予熱をしないと破損する可能性があるかと判断される．900K の溶湯で試験した目的は，約 730K の亜鉛溶湯で使用するにあたり，周囲の浸漬管が燃焼中で湯温が高くなっている場合など，厳しい条件での耐熱衝撃性を確認するためである．Fig.3.7 において浸漬管が白色であるのは，ドロス付着を抑制するために窒化ほう素粉を成分とする塗料を塗布したためである．

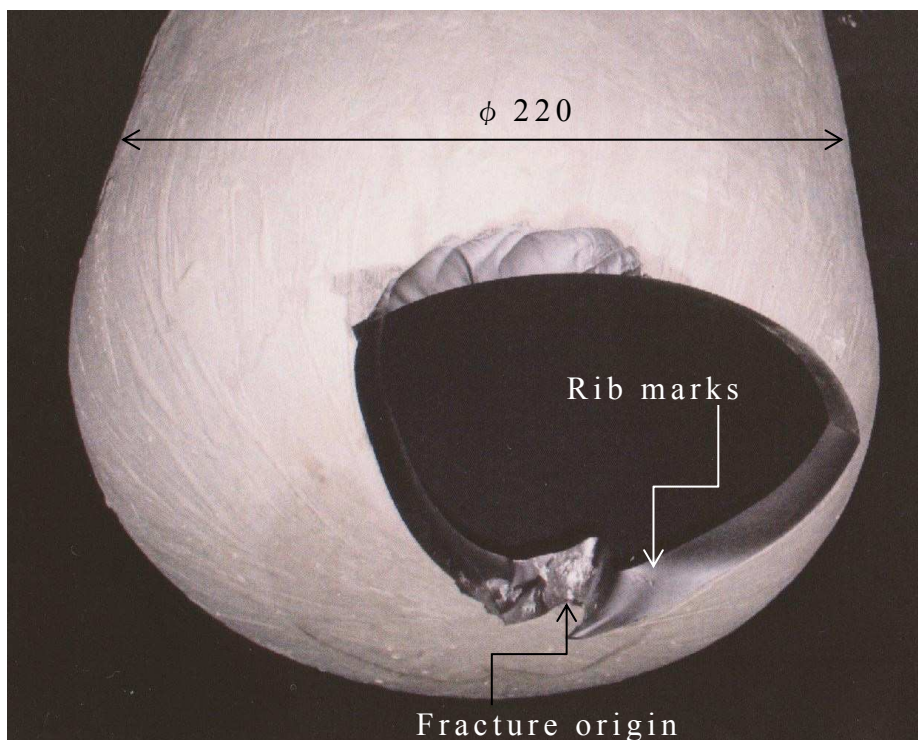


Fig.3.7 Fracture of SSiC immersion tube by heat shock with 900K molten aluminum.

### 3.3.2 実機運転での熱衝撃試験

#### 3.3.2.(1) 熱衝撃試験方法

実機での大型浸漬管は、熔融浴を長期間停止した後に再稼働する場合のバーナ点火時や、通常操業での出力制御時に浸漬管の上部と下部の間に生じる温度差により熱衝撃を受けることから実機で耐熱衝撃性を確認した。耐熱衝撃試験は、寸法が  $\phi 225 \times \phi 200 \times 2300\text{mm}$  である浸漬管にバーナを装着し、周囲の浸漬管を運転することにより溶湯が凝固しない程度に約 1 週間保持された熔融亜鉛量約  $2.5 \times 10^5\text{kg}$  の熔融浴の再稼働時にバーナを急激に燃焼させた。浸漬管内のガス温度は、バーナーヘッドから挿入されたシース K 熱電対で測定した。バーナ定格は約 100 kW で、燃料は都市ガス 13A である。

#### 3.3.2.(2) 熱衝撃試験結果

長さ 2300mm 浸漬管を用いて、バーナによる急加熱の熱衝撃試験をした。浸漬管内のガス温度測定結果を Fig.3.8 に示した。内管から火炎が吹き出す位置である A 点は点火後数秒で保持温度から約 450K 昇温したが、熱交換された燃焼ガス出口の B 点では 100K 程度の昇温であり、上下方向で 350K の温度差を生じる。消火の場合は A 点は数秒で約 450K 降温したが、B 点の降温速度は遅く、数秒後には逆に B 点の温度が高くなる。この熱衝撃試験は、炉の修理や工場の長期間休暇を利用して 1 年間に 4 回繰り返されたが、浸漬管に異常は認められない。炉の使用者は早く熔融浴を定常状態に戻すべく急加熱操作を繰り返し、日常操業では湯温調整のためのバーナ制御により熱衝撃を生じるが、浸漬管に問題の発生はない。

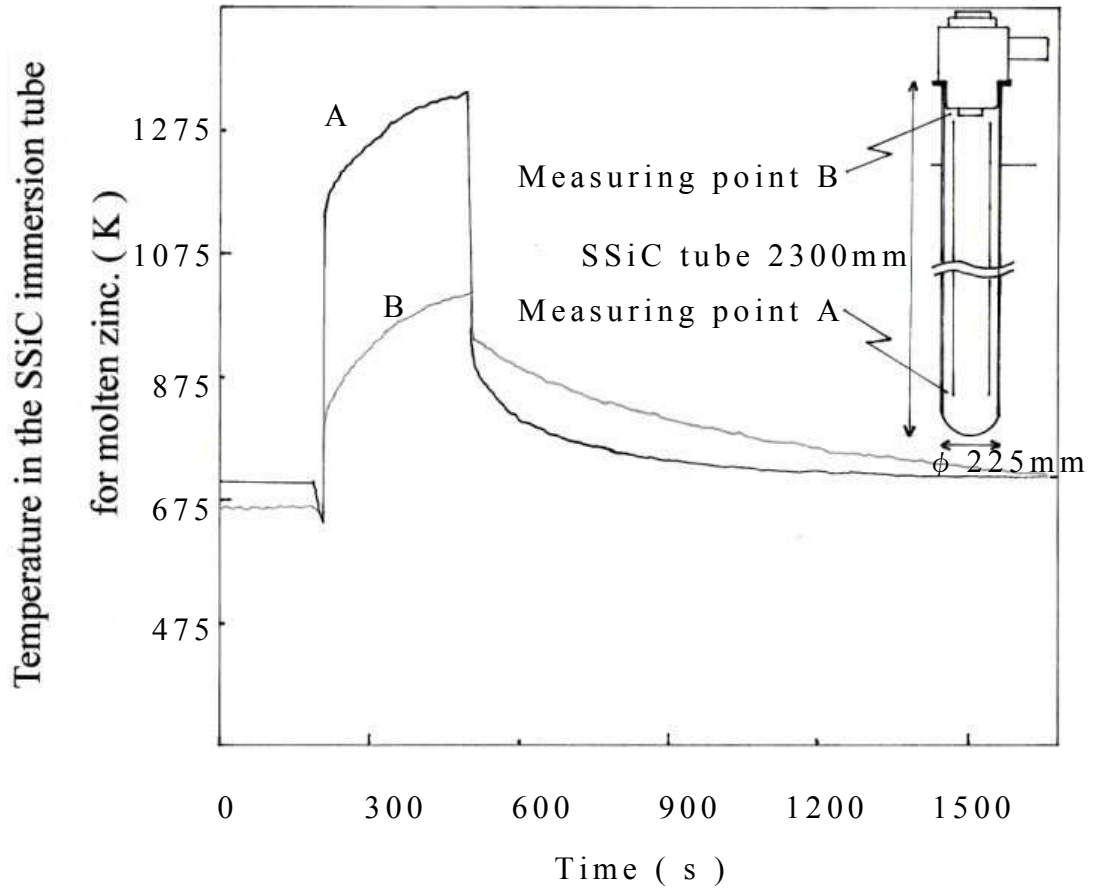


Fig.3.8 Difference in temperature between top and bottom of SSiC immersion tube on the furnace of hot dip galvanized coatings.

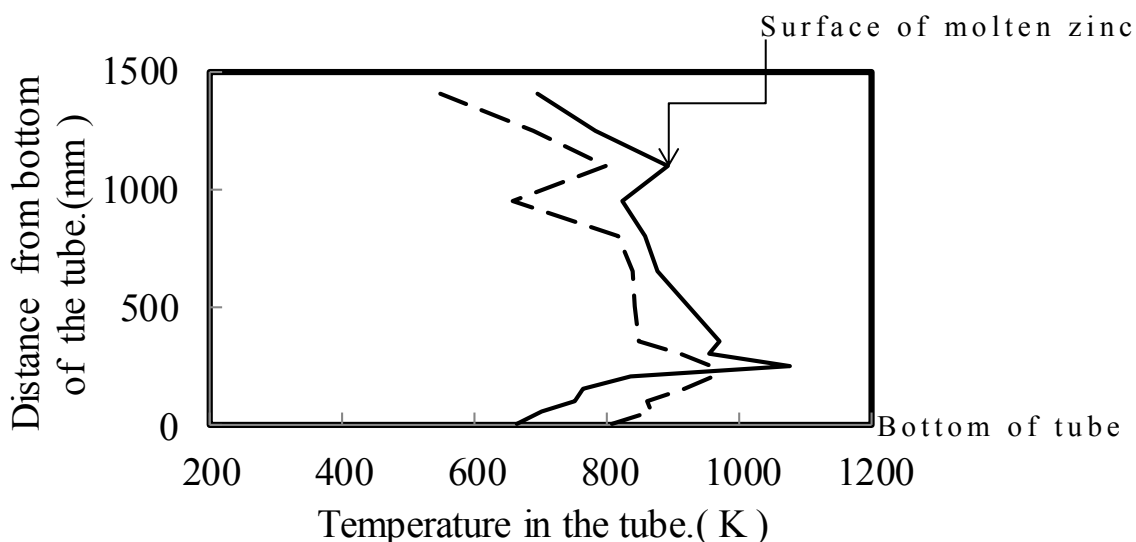
### 3.3.3 断熱筒の効果

#### 3.3.3.(1) 浸漬管内のガス温度の測定方法

断熱筒のおよその設置位置を決めるため、管壁から3~5mm離れた管内ガス温度を測定し、温度変化を生じる位置の特定を試みた。温度はシースK熱電対を管底から漸次引き上げながら測定した。溶湯温度は約730Kで、測定に用いた浸漬管寸法は $\phi 220 \times \phi 200 \times 1400$  mmである。火炎の強弱の影響を考慮し、バーナ燃焼量は60kWと70kWで実施した。

#### 3.3.3.(2) 浸漬管内のガス温度の測定結果

断熱筒の設置位置を決めるために管内ガス温度を測定した。測定結果を Fig.3.9 に示した。バーナ燃焼量が大きいほど管内温度は高いが、温度分布の傾向はほぼ同じである。管底部はボトムドロスから炉底への放熱の影響などで温度が低い。管底から約300mmは内管からバーナの火炎が噴き出す位置であり、最も温度が高い。この上部約1000mmまでの部分は溶湯への伝熱により漸次温度は降下するが、約1200mmの位置で再度上昇する。この位置が湯面である。約1300mm以上の位置は、浸漬管が取り付けられているバーナーヘッドや炉天井耐火物への放熱により温度低下する。



Burning rate: -- 60kW, — 70kW

Fig.3.9 Distribution of temperature in the SSiC immersion tube.

### 3.3.3.(3) 断熱筒がない場合の湯面近傍での応力

定常運転における溶融亜鉛の湯面近傍での浸漬管温度および発生する応力を、サイバネットシステム(株)汎用有限要素法コード ANSYS Ver.5.5 プログラムで計算した。浸漬管の寸法は  $\phi 170 \times \phi 156 \times 2000\text{mm}$  で、保持方法は Fig.3.2 に示したように、フランジを拘束した垂直方向の設置である。フランジの下側 250mm が湯面上に露出し、1750mm が溶湯中に浸漬された状態である。解析に用いた浸漬管の機械的性質を Table3.1 に示し、伝熱境界条件を下記の(1)~(3)とした。熱伝達率  $h$  は筆者の経験値をもとに小川<sup>(10)</sup>、Kingery<sup>(11)</sup>の示した値を参考に決定した。

#### (1) 浸漬管と溶湯間

$$\text{湯温} : 730\text{K} \quad h = 2900\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$$

#### (2) 浸漬管と浸漬管内面間

$$\text{浸漬管の放射率 } \varepsilon = 0.9$$

管内ガス温度 1153,1273,1573K の 3 水準で伝熱

#### (3) 浸漬管と炉内雰囲気間

湯面上の温度 770K 炉内雰囲気に放射伝熱

Table3.3 に発生応力、および Fig.3.10 に管内ガス温度が 1153K での浸漬管の応力分布計算結果を示した。管内ガス温度が 1153K では浸漬管の湯面上部の温度は 1010K であり、730K の溶湯とは 280K の温度差がある。この時浸漬管の湯面近傍に発生した最大応力は、湯面上部外表面で 51.5MPa である。管内ガス温度 1273K はバーナ燃焼時に達する温度であり、チューブに発生した応力は 62.2MPa である。管内ガス温度 1573K の場合は通常操業の溶融亜鉛浴ではほとんど達しない温度であるが、発生する応力は 120.0MPa である。

Table3.3 Relation between temperature and stress of SSiC immersion tube.

| Temperature of gas<br>K | Temperature of wall<br>K | Stress<br>MPa |
|-------------------------|--------------------------|---------------|
| 1153                    | 1010                     | 51.5          |
| 1273                    | 1100                     | 62.2          |
| 1573                    | 1335                     | 120.0         |

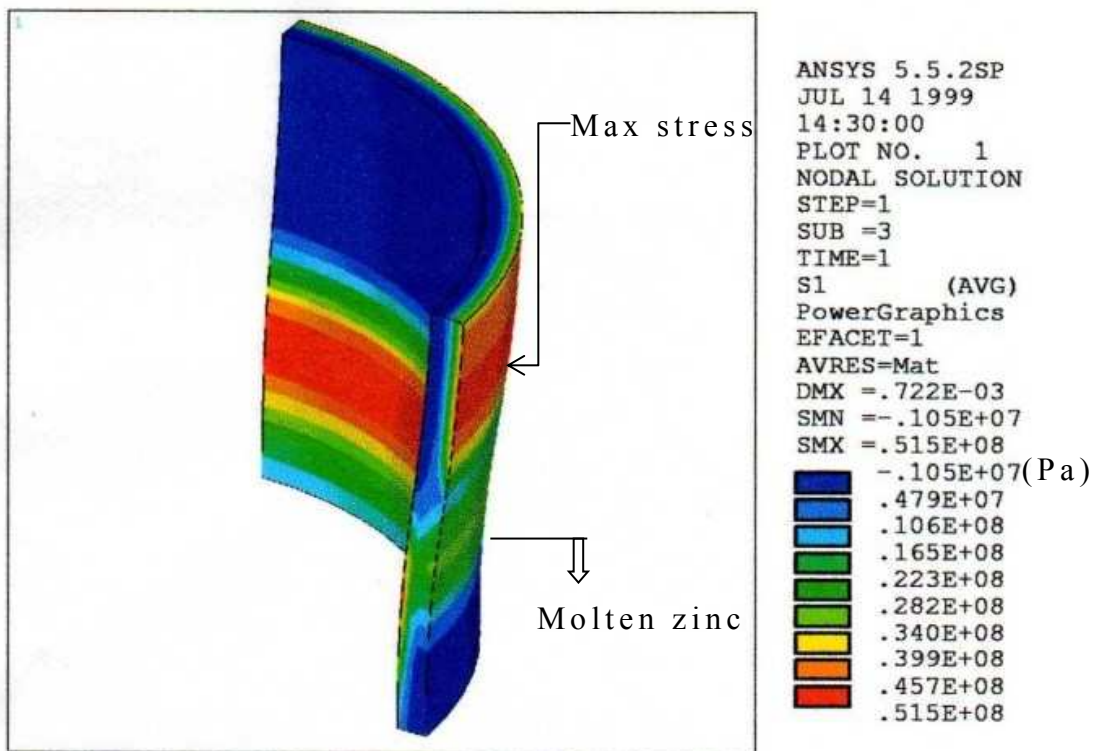


Fig.3.10 Calculated stress of SSiC immersion tube at 1153K.



#### 3.3.3.(4) 断熱筒の設置

断熱筒の設置目的は、燃焼ガスの流れを妨げないように、浸漬管の内壁面を燃焼ガスの放射熱から断熱することである。Fig.3.11 に熔融亜鉛めっき炉での寸法  $\phi 200\text{mm} \times \phi 180 \times 2000\text{mm}$  SSiC 大型浸漬管に断熱筒を設置した模式図を示した。火炎はバーナから下方に燃焼させ、内管から吹き出した燃焼ガスは浸漬管と内管との間隙を通過する間に熔融亜鉛を加熱し、矢印のようにバーナーヘッドから排気される。湯面より上の管壁部分は、炉内静止雰囲気への伝熱であるため溶湯中の管壁部分に比べ熱伝達率が小さく高温になりやすい。本研究での断熱筒は、厚さ約 3mm のアルミナ-シリカ系繊維を編んだ布を筒状に縫合したものをを用い、筒の下部にはインコネル耐熱合金リングを編み込んで補強することで火炎による破損を抑制する。固定方法は、断熱筒の上部を浸漬管のフランジとバーナーヘッドに挟み込んで固定し、吊り下げる。

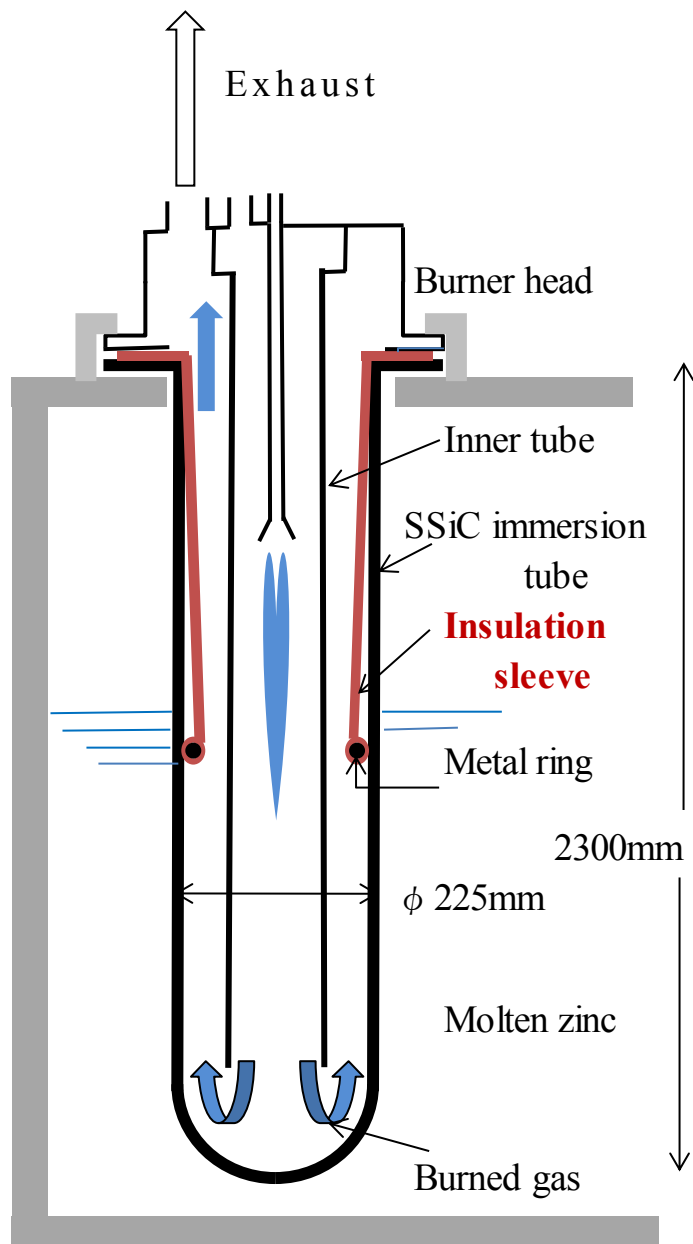
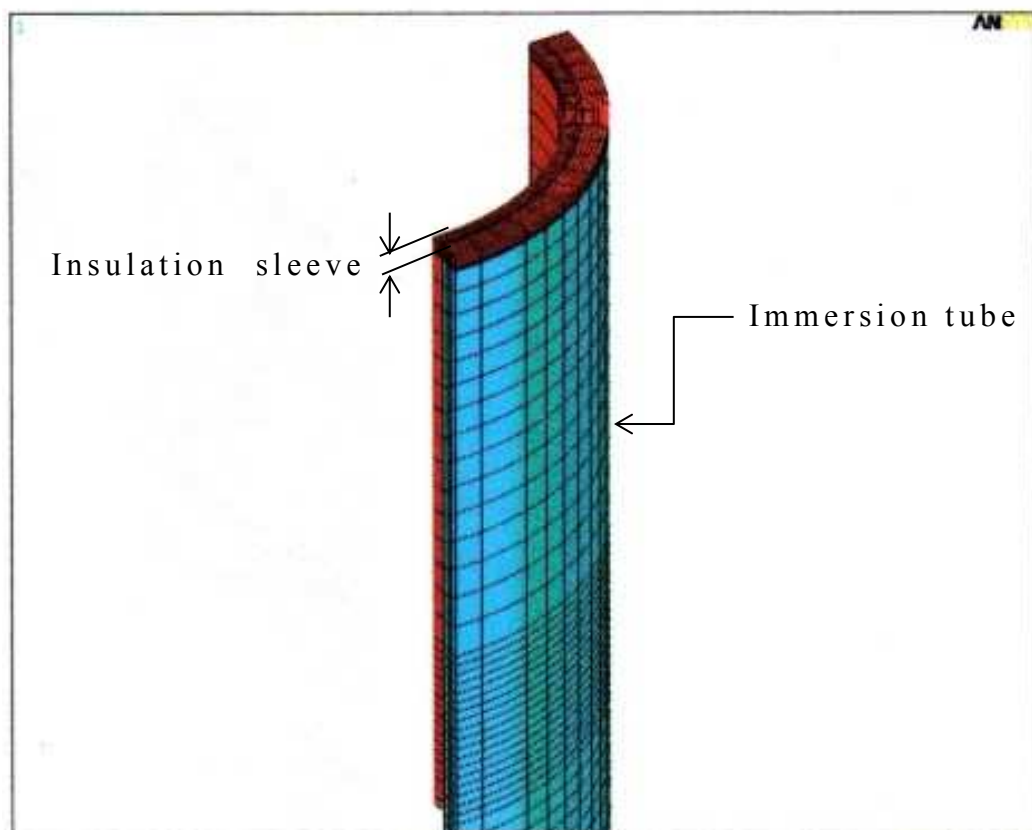


Fig.3.11 Schematic diagram of SSiC immersion tube and insulation sleeve.

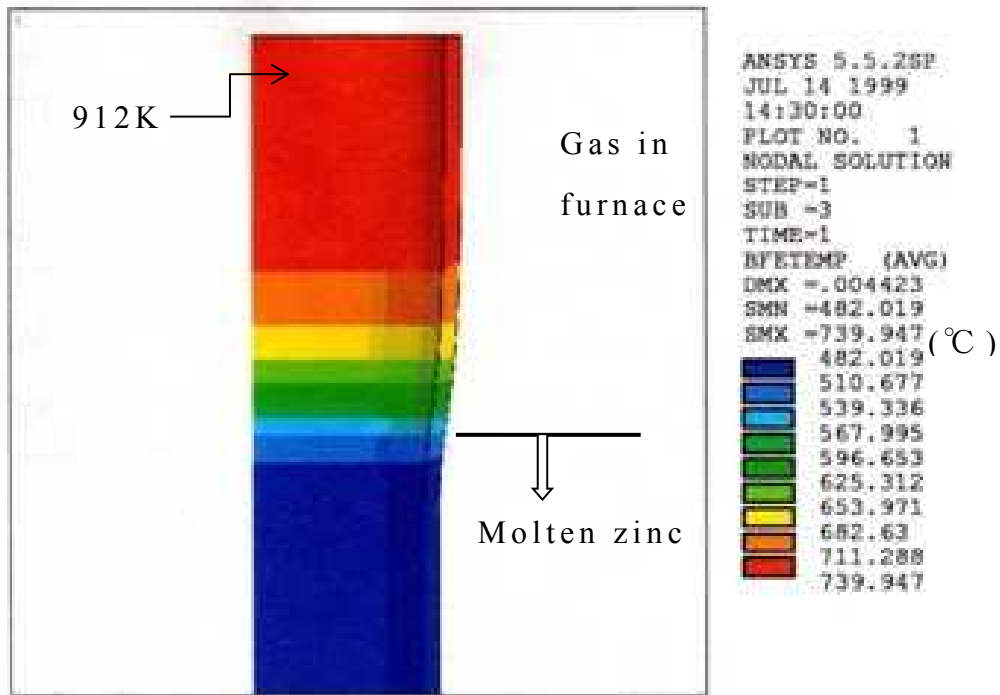
### 3.3.3.(5) 断熱筒がある場合の湯面近傍での応力

断熱筒の設置による湯面近傍での発生応力の緩和を計算した。計算に用いた浸漬管の寸法，解析条件は 3.3.3.(3)項と同じである。Fig.3.12(a)に解析モデルを示した。モデルは浸漬管の内側に厚さ 3mm の断熱筒があり，浸漬管の壁との間に 2mm の空間があるとした。結果は，それぞれ Fig.3.12(b) に温度分布図，(c)に管内温度 1153K での応力分布を示した。

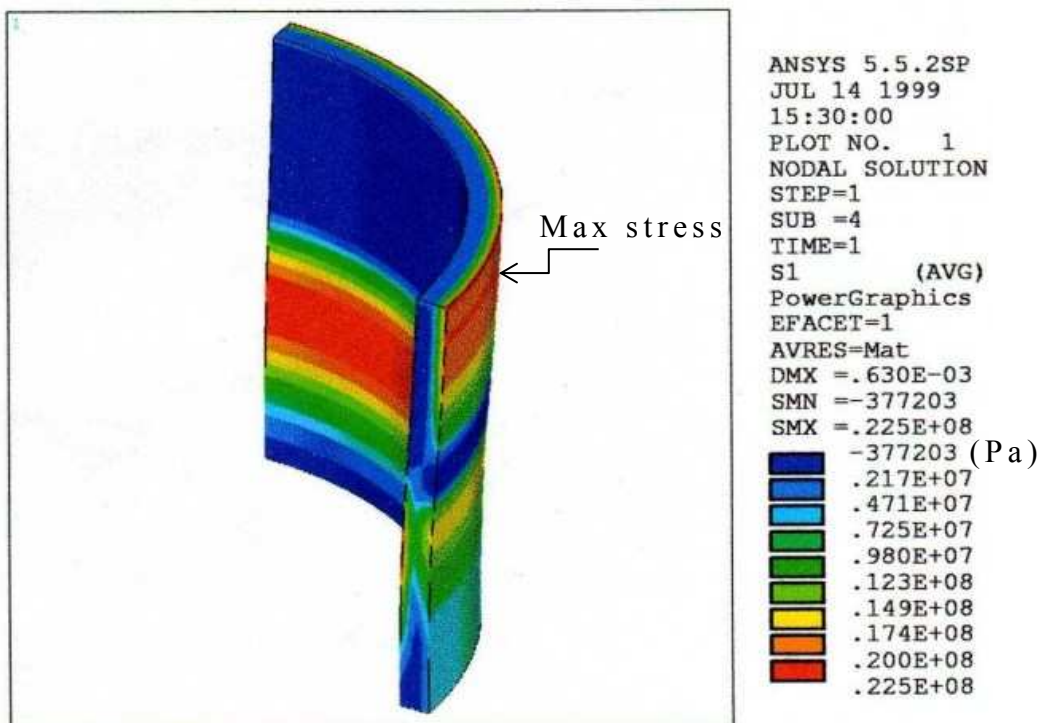
Fig.3.12(b)では浸漬管の湯面上部の最高温度は 912K であり，断熱筒がない場合に比べ約 100K 低下し，断熱効果が認められる。溶湯との温度差は約 180K である。この温度差は 3.3.1.(2)項の耐熱衝撃試験の温度差に比べて低い。発生応力を Fig.3.12(c)に示したが 22.5MPa であり，断熱筒の無い場合の最大応力値 51.5MPa の半分以下に低減された。SSiC 材料の引張り強さに対する安全率は 12 である。



(a) Calculation model.



(b) Calculated temperature of SSiC immersion tube with insulation sleeve.



(c) Calculated stress of SSiC immersion tube with insulation sleeve.

Fig.3.12 The effect of insulation sleeve at 1153K of gas temperature.

### 3.3.3.(6) 断熱筒材の熱伝導率の影響

断熱筒材の熱伝導率  $\kappa$  の浸漬管に発生する応力に与える影響を有限要素法 ANSYS Ver.5.5 プログラムで計算した。西川ら<sup>(12)</sup>は放射熱を断熱するには薄膜のような遮蔽物があればよいと示しているが、断熱筒を製品として組み立てるに当たり、材料選定の点から遮蔽効果を計算で確認した。解析条件は、加熱により溶湯温度が上昇した場合を想定し、浸漬管内ガス温度を 1250K、溶湯温度を 765K とし、断熱筒材の熱伝導率を模式的に 1, 10, 100 W/(m・K)と変化させた。

Table3.4 に計算結果を示した。断熱筒材の熱伝導率が小さいほど浸漬管壁の温度は低く、発生応力は小さくなる傾向であるが、熱伝導率の違いによる温度差は 34K、応力値はせいぜい 2MPa 程度の違いであり影響は小さいと判断される。

Table3.4 Effect of thermal conductivity of insulation sleeve.

| $\kappa$ of insulation sleeve | W/(m・K) | 1    | 10   | 100  |
|-------------------------------|---------|------|------|------|
| Gas temperature               | K       | 1250 | 1250 | 1250 |
| Tube wall temperature         | K       | 906  | 931  | 940  |
| Stress                        | MPa     | 22.4 | 23.9 | 24.1 |

Fig.3.13 に新設の亜鉛溶融浴槽内に設置された断熱筒を装着した SSiC 大型浸漬管群を示した。浸漬管の寸法は  $\phi 220 \times \phi 200 \times 2300$ mm で、それぞれ約 100kW のバーナが装着されている。作業員のいる場所は、稼働時には溶融亜鉛で満たされ、被処理物がめっきされる。Fig.3.14 に断熱筒を設置しリジェネレイティブバーナ\*を装着された SSiC 浸漬管が、自動車用線材の亜鉛めっき炉に浸漬される作業状況を示した。浸漬管の寸法は  $\phi 310 \times \phi 280 \times 1000$  mm であり、装着されているバーナの定格は 50kW である。浸漬管が白色を呈しているのは

---

リジェネレイティブバーナ\*: 蓄熱体とバーナを一体化したもので、  
2基が対になる。

3.3.1.(3)項に示した塗料を塗布したことによる.



Fig.3.13 View of SSiC immersion tubes in melting bath of zinc.



Fig.3.14 SSiC immersion tube with re-generated burner  
on the furnace of hot dip galvanized coatings.

### 3.3.4 長期間使用による材質劣化の検討

#### 3.3.4.(1) 試料と測定方法

リジェネレイティブバーナを装着した浸漬管は、30秒毎に火炎の燃焼方向が切り替わることにより繰り返し熱衝撃を受け、微細亀裂の発生や組織劣化を生じ、熱伝導率の低下などが懸念されたため試験した。試料を採取したSSiC浸漬管は、寸法が $\phi 310 \times \phi 280 \times 1000$  mmであり、定格50kWのリジェネレイティブバーナを装着し、亜鉛めっき能力が毎時1000kgの炉で約4年間稼働した。浸漬管の湯面近傍から試料を採取し、レーザーフラッシュ法による熱伝導率の測定と、ビッカース硬さHV10の測定により材質劣化の有無を調べた。

同じ浸漬管を用いて溶湯に接触していた部分から試料を採取し、EPMA観察により溶融亜鉛による浸食を調べた。



### 3.3.4.(2) 熱伝導率の変化

長期間使用による SSiC 浸漬管の伝熱量の低下が懸念されたことから熱伝導率の経時変化を測定した。結果を未使用品と比較して Fig.3.15 に示した。実線で示された 4 年間使用した浸漬管の熱伝導率は、室温時から浸漬管の稼働時の温度域まで未使用品と比較し差はなく、低下しているとは認められない。よって 30 秒間隔で火炎方向の切り替わるリジェネレイティブバーナの燃焼による材質劣化はない。

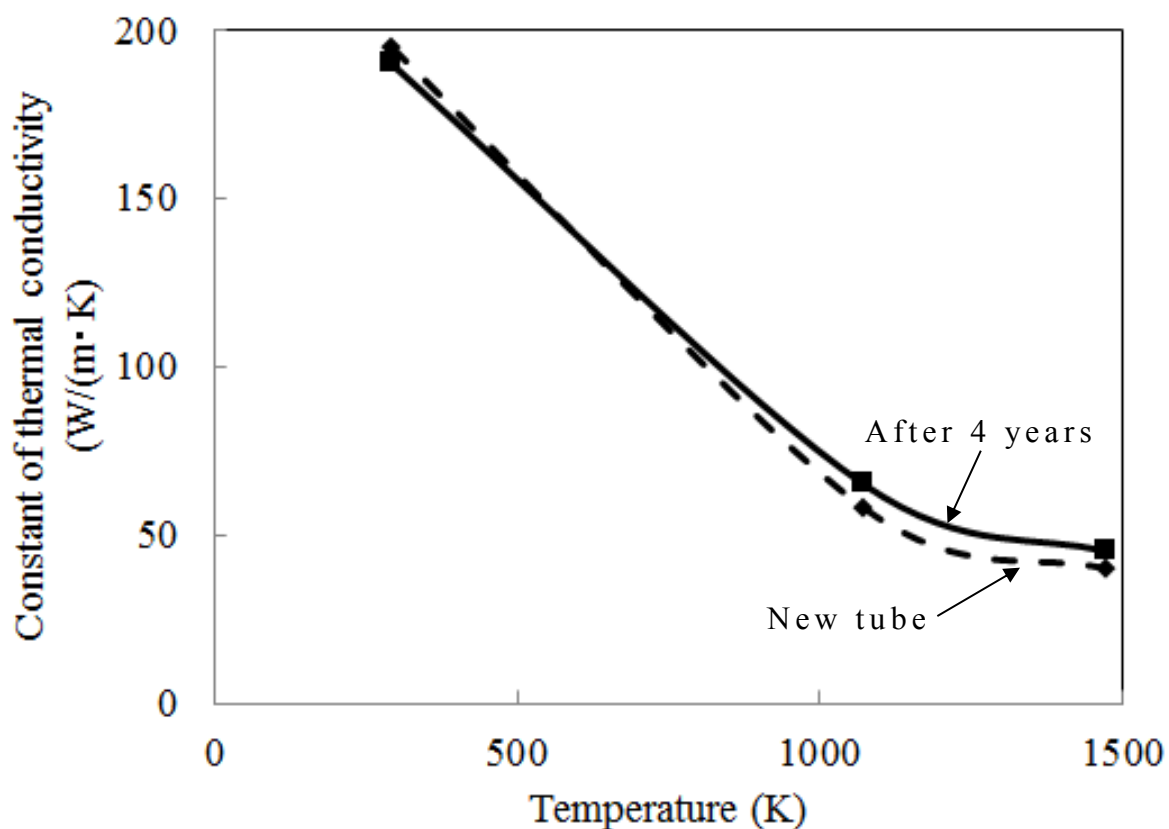


Fig.3.15 Relation between thermal conductivity and temperature.



### 3.3.4.(3) マイクロビッカース硬さ HV10

燃焼ガスによる酸化劣化や、溶湯あるいは溶融スラグ等の浸潤による材質劣化を調べるために、浸漬管の溶湯に浸漬されていた部分のマイクロビッカース硬さ HV10 を測定した。測定位置は、浸漬管の外表面から 0.44mm の位置から内側面に向かって 0.8mm あるいは 1.2mm 間隔で測定した。各点での測定回数は  $n=5$  である。

結果を Fig.3.16 に示した。全体としてのマイクロビッカース硬さは約 2300 であり、外表面から 0.44mm の位置および肉厚の中央部や内面側との差は認められないことから、酸化や溶湯およびドロスなどの浸潤による組織劣化はない。

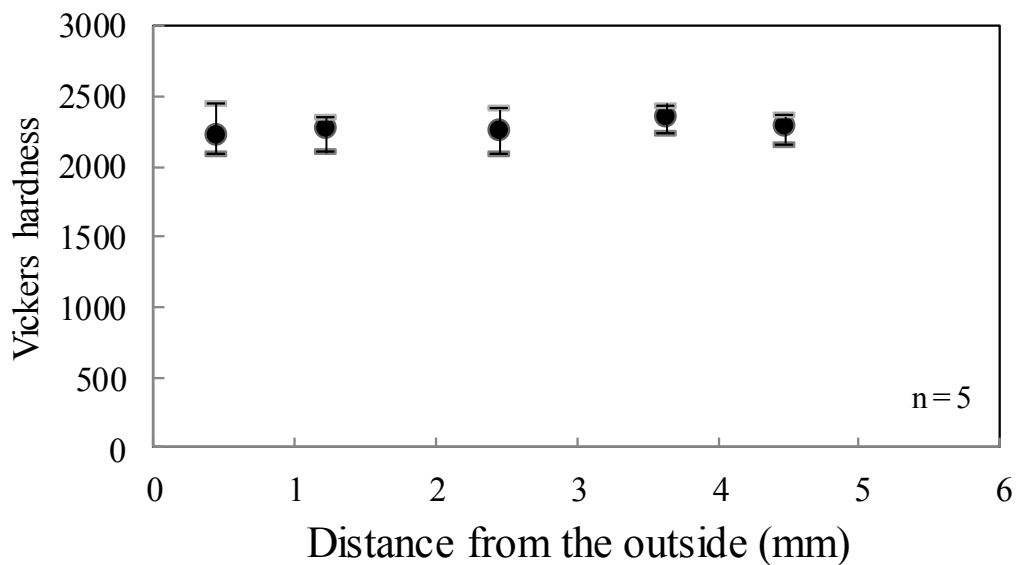
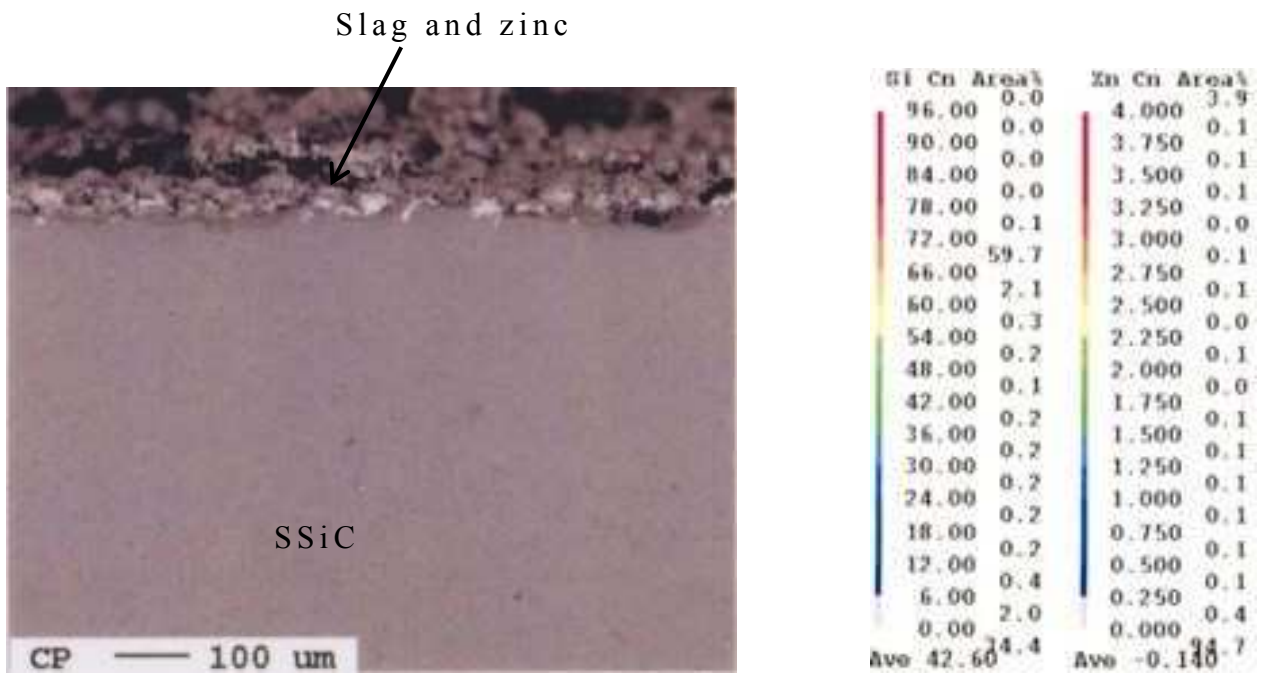


Fig.3.16 Vickers hardness HV1 of SSiC immersion tube in respect to depth from the outside.

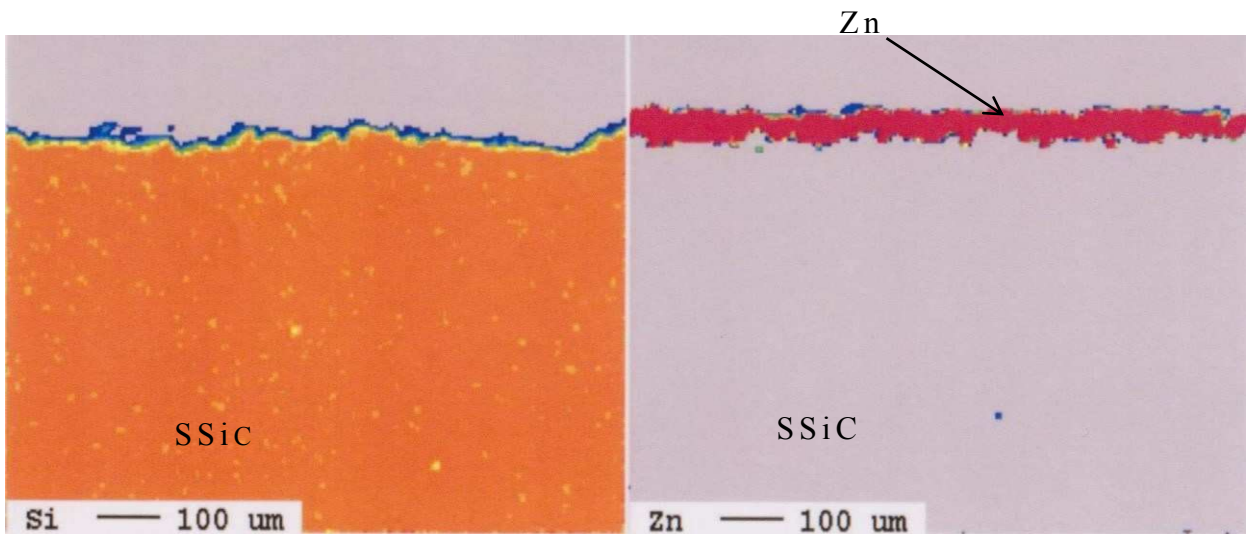
#### 3.3.4.(4) 耐食性の調査

熔融亜鉛による SSiC 浸漬管の浸食状態を調べた。Fig.3.17(a)は EPMA による SEM 像，および Fig.3.17(b)にけい素 Si，(c)に亜鉛 Zn の各元素の面分析結果を示した。図中のスケールバーは 100 $\mu$ m である。Fig.3.17(a)，(b)および (c)から SSiC 浸漬管には熔融亜鉛が浸透しておらず組織の劣化は認められない。

溶湯から引き抜いた時，浸漬管には亜鉛の付着はほとんどなく，冷却された浸漬管に付着していた亜鉛は手で容易に剥離することができ，剥離後の浸漬管表面はほぼ新品の様子を呈した。



(a) SEM image



(b) Si

(c) Zn

Fig.3.17 EPMA image of cross section of SSiC immersion tube after working 4-years on the furnace of hot dip galvanized coatings.

### 3.3.5 斜め浸漬時の応力

長さ約 2m の大型浸漬管の浸漬作業は治具を用いて行うが，溶湯による浮力の影響で斜めに浸漬される傾向があり，発生する応力による安全性が懸念された．このため，浸漬管が斜めになった場合の発生応力を計算し，浸漬時及び稼働時の安全性を調べた．浸漬管寸法は  $\phi 160 \times \phi 140 \times 2000\text{mm}$  で，計算した角度は鉛直方向からの傾きが  $3^\circ \sim 12^\circ$  である．

Fig.3.18 に結果を示した．浸漬管はフランジで固定されているため，発生する応力は直管部からフランジの立ち上がる部分に集中するが， $12^\circ$  傾斜した場合で  $10.8\text{MPa}$  であり，2.7.1 項に示した引張り強さ  $\sigma_t = 284\text{MPa}$  に比べて小さい．

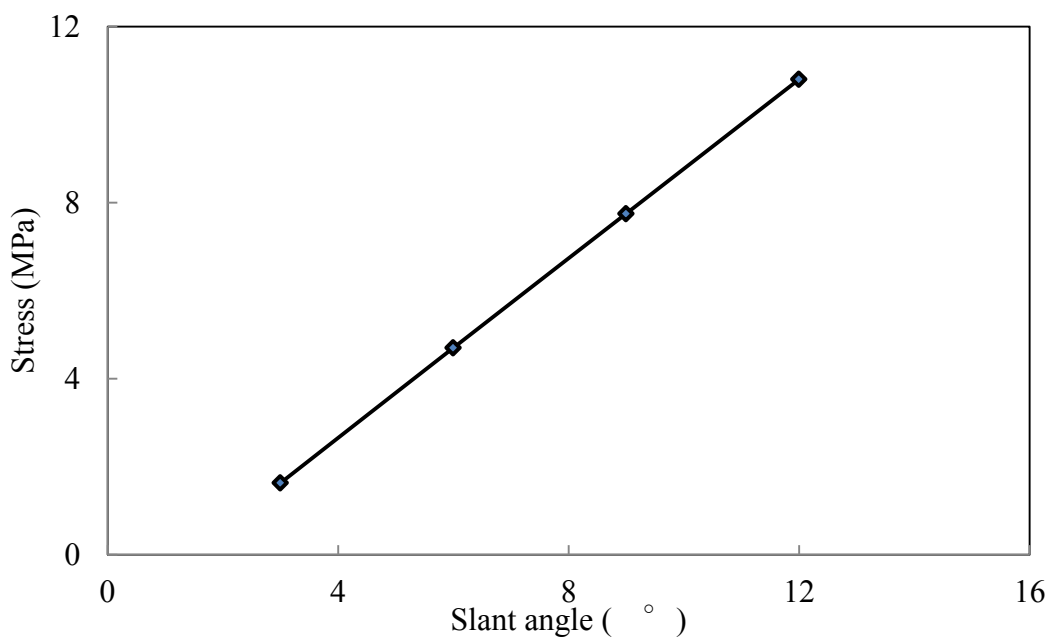


Fig.3.18 Stress on various slant angle.

### 3.4 考察

JIS<sup>(13)</sup>に準拠した試験片の耐熱衝撃温度差は 400~450K であった。これに対して管形状試料による部分水冷試験での耐熱衝撃温度差は 200K であった。このことは試料の大きさや、試料からの液体と気体への伝熱量の違いが、周方向の応力として作用したことによると考えられる。管形状試料の部分的な水冷では周長の 1/3 が収縮するが、他の 2/3 の長さは熱膨張した状態である。断面が円形である脆性材料は周方向の応力が変形により緩和されないため、冷却された部分に引っ張り応力が働いて割れる。周方向の熱応力は軸方向に比べて大きいと計算される<sup>(14)</sup>。

一方、三次元物体中の温度が  $\Delta T$  だけ変化し、自由膨張を完全に拘束する一軸拘束での熱応力  $\sigma$  は式(3-1)であらわされる。式(3-1)の  $E, \alpha$  に Table 3.1 の値を入れて各温度差で応力を計算した結果を Table 3.5 に示した。温度差 150K の場合での応力は SSiC 材料の引っ張り強さに相当する 284MPa になる。管形状試料による熱衝撃試験の耐熱衝撃温度差は 200K であったが、熱膨張の伸びが緩和されない円周方向の応力は、拘束された状態であると考えられ、この程度の温度差で破損する。これに対して長さ方向では、浸漬管は片持ち支持されていることから、他端は拘束されていないため制約を受けにくい。

$$\sigma = E\alpha\Delta T \quad (3-1)$$

$E$  : ヤング率

$\alpha$  : 熱膨張率

$\Delta T$  : 温度差

Table 3.5 Relation between difference of temperature and stress on SSiC.

| Difference of temperature ( K ) | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 400 |
|---------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Stress ( MPa )                  | 189 | 284 | 378 | 473 | 567 | 756 |

バーナ燃焼による実機での急熱試験では、浸漬管の上下間に数秒間で 350K の温度差を生じたが、浸漬管の異常発生はなかった。これは気体である燃焼ガスからの伝熱量が水や熔融亜鉛など液体からの伝熱量に比べて少ないため、浸漬管に発生する温度変化が小さかったことによると考えられる。

3.3.3.(2)項で示した湯面近傍での浸漬管内のガス温度の変化は、湯面上の静止した炉内雰囲気への放射伝熱量と溶湯への伝熱量が異なることにより生じる。

断熱筒の効果として、湯面より上の浸漬管温度は断熱筒を設置すると、設置しない場合に比べ 100K 低下する。発生応力は 22.5MPa であるが、2.3.4 項に示した SSiC 材料の引っ張り強さは 284MPa であることから、この応力値で浸漬管が直ちに破壊に至ることはない。断熱筒設置による応力低減効果は大きい。

断熱筒材の熱伝導率は、 $1\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ と  $100\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ の場合を比較すると、浸漬管の温度差への効果で 34K、発生応力の差は 2MPa であり、大きな影響を及ぼさない。したがって、断熱筒材は製品組み立て作業が容易で、耐火度の高い材料を選定すればよい。

斜めに浸漬した場合の発生応力は傾斜角  $12^\circ$  で 10.8 MPa であり、この程度の応力は SSiC の材料強度に比較して問題になる大きさではない。

リジェネレイティブバーナを装着し 4 年間稼働した後の浸漬管の熱伝導率を測定したが、実用温度域では新品の SSiC 材料と比較して差は認められない。リジェネレイティブバーナ燃焼での火炎方向の切り替えによる熱衝撃は、熱伝導率に影響を与えず、浸漬管は使用初期と同様の伝熱性能を維持していたと考えられる。

溶湯による浸食については、EPMA 観察によると SSiC 材料の亜鉛による浸透や浸食は認められない。Hansen<sup>(15)</sup>によると、870K での Si の Zn に対する溶解度は 0.06mass% であると示されているが、本試験での浸食による影響は無視できる程度であった。

### 3.5 結言

SSiC 材料を劣悪な環境下で使用される溶融亜鉛めっき炉の加熱用浸漬管として適用を試みた。その結果下記のことを明らかにした。

(1) SSiC 材料を、溶融亜鉛めっき炉のガス焼き加熱用投げ込み型浸漬管として適用を試み、これを実用化した。

(2) 実用化において最も問題となる応力は、浸漬管の湯面を境界とし上側と下側部分の温度差により発生するが、この応力の発生位置と大きさを測温と有限要素法で検討し、断熱筒を設けることにより緩和することができた。

(3) 断熱筒の設置により、浸漬管の湯面上側部分の温度は断熱筒が無い場合に比べ 100K 低くなり、発生する応力は 51.5MPa から 22.5MPa に半減する。

(4) SSiC 大型浸漬管としての実機評価では、リジェネレイティブバーナを装着し 4 年間稼働した後でも、組織内への亜鉛の浸透や、熱伝導率の低下が認められない。

(5) 長さ 2m の浸漬管を角度 12° の傾斜で浸漬した場合、発生する最大応力は 10.8MPa であり、材料強度と比較して小さい。

本研究による長さ 2300mm あるいは直径が  $\phi$ 310mm のリジェネレイティブバーナ用 SSiC 大型浸漬管、および小型浸漬管はこれまで 2000 年から約 200 本が溶融亜鉛めっき市場に供給され稼働中である。

### 3.6 第 3 章の参考文献

- (1) 鉄鋼便覧 第 IV 巻, 日本鉄鋼協会, p.421(1982) 丸善.
- (2) T.Ooi, “Hot-dip zinc-aluminum alloy coated steel sheet”, Journal of the surface finishing society of Japan, Vol.62, No.1, pp.8-13(2011).
- (3) J.Kurobe, M.Iguchi, “Size effect on dynamic behavior of dross in model hot dip plating bath”, Journal of Japan Institute of Metals, Vol.68, No.9, pp.792-799 (2004).
- (4) M.Sugie, Y.Tanada, Y.Sakai, H.Nagashima, “Submerged nozzles for continuous casting of steel”, Taikabutsu Overseas, Vol.1, No.2, pp.78-85(1981).
- (5) S.Matsuo, K.Ito, T.Inaba, Y.Sakai, “Alumina-Aluminum Composite”, KINZOKU, Vol.59, No.7, pp.61-65(1989).
- (6) Ronald A. McCauley, “Corrosion of Ceramics”, p.157(1995) Marcel Dekker, Inc..
- (7) Y.Sakai, K.Ota, M.Yamazaki, H.Sakusabe, “Development of a large-sized pressureless-sintered silicon carbide radiant tube”, Journal of the Society of Material Science, Japan, Vol.61, No.12, pp.967-972(2012).
- (8) 上部隆男, “ガラス破面のやさしい調べ方(1)”, 金属, Vol.68, No.8, pp.733-736 (1998).
- (9) 吉田亨, “破断面の見方”, pp.153-165, (2005) 日刊工業新聞社.
- (10) E.Ogawa, K.Shimizu, S.Hamayoshi, N.Kumagai, Y.Ohtsubo, N.Noda, Y.Takase, K.Kishi, K.Shobu, T.Tabaru, E.Maeda, S.Koga, T.Matsuda, “Practical evaluation of large ceramic rolls for continuous hot dipping steel sheet production line”, Hitachi metals report, Vol.28, pp.50-55 (2012).
- (11) W.D.Kingery, “Factors Affecting Thermal Stress Resistance of Ceramic Materials”, Journal of The American Ceramic Society, Vol.38, No.1, pp3-12 (1955).



- (12) 西川兼康,藤田恭伸,“伝熱学”, p.329(1982) 理工学社.
- (13) JIS-R1648, “Testing method for thermal shock resistance of fine Ceramics”(2002).
- (14) JSME Data book: Heat transfer,4<sup>th</sup> edition,p.32(1986).
- (15) Max Hansen, “Constitution of binary alloys”, p.1205(1958) McGraw-Hill book company.

第 4 章 常圧焼結炭化ケイ素材料の  
焼却炉熱交換器大型伝熱管への応用

記号・単位

|                     |                       |
|---------------------|-----------------------|
| $\rho$ : 密度         | [ kg/m <sup>3</sup> ] |
| $C_p$ : 定圧比熱        | [ J/(kg · K) ]        |
| $K$ : 熱伝導率          | [ W/(m · K) ]         |
| $\varepsilon$ : 放射率 |                       |
| $\gamma$ : 反射率      |                       |

式(4-1)

|                        |                       |
|------------------------|-----------------------|
| $r_c$ : 活性気泡核の大きさ      | [ μm ]                |
| $\kappa_l$ : 液体の熱伝導率   | [ W/(m · K) ]         |
| $\Delta T_{sat}$ : 過熱度 | [ K ]                 |
| $q$ : 熱流束              | [ W/m <sup>2</sup> ]  |
| $\sigma$ : 表面張力        | [ N/m ]               |
| $T_{sat}$ : 飽和温度       | [ K ]                 |
| $\rho_v$ : 飽和蒸気の密度     | [ kg/m <sup>3</sup> ] |
| $L_{lv}$ : 蒸発潜熱        | [ J/kg ]              |

式(4-2)

|               |                        |
|---------------|------------------------|
| $t$ : 必要肉厚    | [ mm ]                 |
| $P$ : 最高充填圧力  | [ kg/cm <sup>2</sup> ] |
| $D$ : 胴部の内径   | [ mm ]                 |
| $S$ : 材料の許容強度 | [ kg/mm <sup>2</sup> ] |
| $\eta$ : 溶接効率 | 0.6 ~ 1.0              |
| $C$ : 腐れしろ    | [ mm ]                 |

## 4.1 緒言

高温設備での排熱回収では、金属製熱交換器は耐熱性が十分でないためセラミックスを用いた熱交換器の研究<sup>(1)(2)</sup>がなされてきたが、セラミックス材料は金属材料と接続する部位での熱膨張差の問題、複雑形状化や大型化が困難であるなどの問題がある。このため、特に高温域および酸露点温度域での腐食による材料損傷の著しい廃棄物焼却炉排ガスからの排熱回収<sup>(3)</sup>は、積極的に実用化の試みがなされてきたとは言い難い。

高温域で使用されている一般的な金属製熱交換器であるシェルエンドチューブ型<sup>(4)</sup>の構造は、伝熱管の両端が熱交換器缶体に固定される。この構造に常圧焼結炭化けい素（以降SSiCと言う）材料を伝熱管として用いた場合は、金属製の熱交換器缶体が熱などで変形すると伝熱管に応力が集中し、伝熱管の破損、あるいは熱膨張差に起因する不具合を生じやすくなる。これに対して、一方端だけを低温部でフランジにより固定するシングルエンド型SSiC伝熱管は、缶体の変形や熱膨張差の影響を受け難い<sup>(5)</sup>。

600K程度以下の低温排ガスからの排熱回収は、未利用エネルギーの有効利用の面で魅力的ではあるが、これまで構造物の酸露点腐食問題や、採算性が低いことなどから熱回収されずにそのまま廃棄される場合が多かった。近年、一般廃棄物焼却場の煙突から排出される白煙は水蒸気であることが住民の理解を得てきたこともあり、低温域での熱回収も検討されるようになった。そこで本研究では、金属製伝熱管で耐熱性および耐腐食性の問題のある劣悪条件下で、SSiCシングルエンド型ラジアントチューブを伝熱管として用いた熱交換器の実用化を試みた。

実施した伝熱試験は、高温域では一般廃棄物処理用熱分解ガス化溶解炉<sup>(6)</sup>からの約1150Kの排ガスと室温空気間の伝熱試験、および低温域では試験的に組み立てられた水蒸気回路で伝熱管内に流した0.25～0.45MPaの飽和水蒸気による水の加熱試験である。得られたデータ

は数値計算に供され、SSiC大型伝熱管による熱交換器の可能性の検討に用いられた。材料試験に関しては、酸露点域および熔融灰による耐腐食性を調べた。ガス化熔融炉の実機試験で伝熱管に灰が付着し、熱交換効率に悪影響を及ぼしたことから、灰の特性を調査し、除去方法としてサンドブラスト処理を試みた。

本研究の目的は、シングルエンド型  $\phi 200 \times \phi 179 \times 2300$ mm程度のSSiC大型伝熱管を劣悪環境下で稼働する熱交換器に安全に使用する方法を開発することである。

## 4.2 試験材料および試験方法

### 4.2.1 試験材料

試験に供した伝熱管材料は本研究で開発した SSiC<sup>(5)</sup>である。Table 4.1 に数値計算に用いた SSiC 伝熱管，鋼製内管(SS400<sup>(7)</sup>)，炉壁材(Fiber wall)，および空気と代表的排ガスの熱的性質と放射率，反射率を示した。本試験では，内管の材質は熱回収温度が低く，高温腐食の影響を受けないことから金属製を用いたが，条件に応じて金属あるいはセラミックス材料などを選択することができる。

Table 4.1 Thermal properties, emissivity and reflectance.

|                    | $\rho$<br>kg/m <sup>3</sup> | $C_p$<br>J/(kg·K) | $\kappa$<br>W/(m·K) |
|--------------------|-----------------------------|-------------------|---------------------|
| SSiC               | 3100                        | 700               | 170                 |
| Steel(SS400)       | 7860                        | 473               | 52                  |
| Fiber wall         | 64                          | 1047              | 0.23                |
| Air                | 1.19                        | 1006              | 0.264               |
| Exhaust gas(1223K) | 0.25                        | 1539              | 0.845               |

|                  | $\varepsilon$ | $\gamma$ |
|------------------|---------------|----------|
| Surface of SSiC  | 0.9           | 0.1      |
| Surface of SS400 | 0.5           | 0.5      |
| Surface of wall  | 0.5           | 0.5      |

## 4.2.2 試験方法

### 4.2.2.(1) 熱交換器の構造

高温域での熱交換試験は，約 1150K のガス化熔融炉排ガスにより室温 290K の空気を加熱した．用いた熱交換器の概略図を Fig.4.1 に示した．SSiC 伝熱管を高温排ガスの流れる煙道にフランジによる片持ち支持で水平方向に設置し，内管から導入された室温空気(Cool air)は排ガスと熱交換され高温空気(Hot air)として回収される．本試験では，回収された高温空気はそのまま大気中に廃棄した．

低温域での排熱回収は未利用エネルギーの有効利用の点で重要であるが，設備の腐食や採算性の問題から実機への適用は遅れている．高温排ガスによる熱交換試験をしたガス化熔融炉設備は低温排ガスから熱回収をする構造に建設されてなかったため，試験装置で飽和水蒸気により水槽の水を加熱し，SSiC 伝熱管の伝熱特性を調べた．Fig.4.2 に水蒸気による熱交換器を示した．内管はドレン排出のため Fig.4.1 に比べて長い．水蒸気による試験装置図を Fig.4.3 に示した．試験は伝熱管を水槽に浸漬させ，伝熱管内に飽和水蒸気を導入し水を加熱する．一般に低温域での伝熱は，ガス/ガスによる熱交換よりも，熱伝達率の違いなどから水や水蒸気を使用する方が有利な点が多い．

試験に供した SSiC 伝熱管の寸法はそれぞれ高温域用では  $\phi 90 \times \phi 76 \times 1600$  mm，低温域用では  $\phi 42.3 \times \phi 32.3 \times 800$  mm である．内管の材質は回収される熱媒体の温度や性質により使い分けられるが，本試験では JIS 規格 SS400 製を用いた．寸法はそれぞれ  $\phi 65 \times \phi 53 \times 1750$  mm， $\phi 17.3 \times \phi 14.9 \times 900$  mm である．

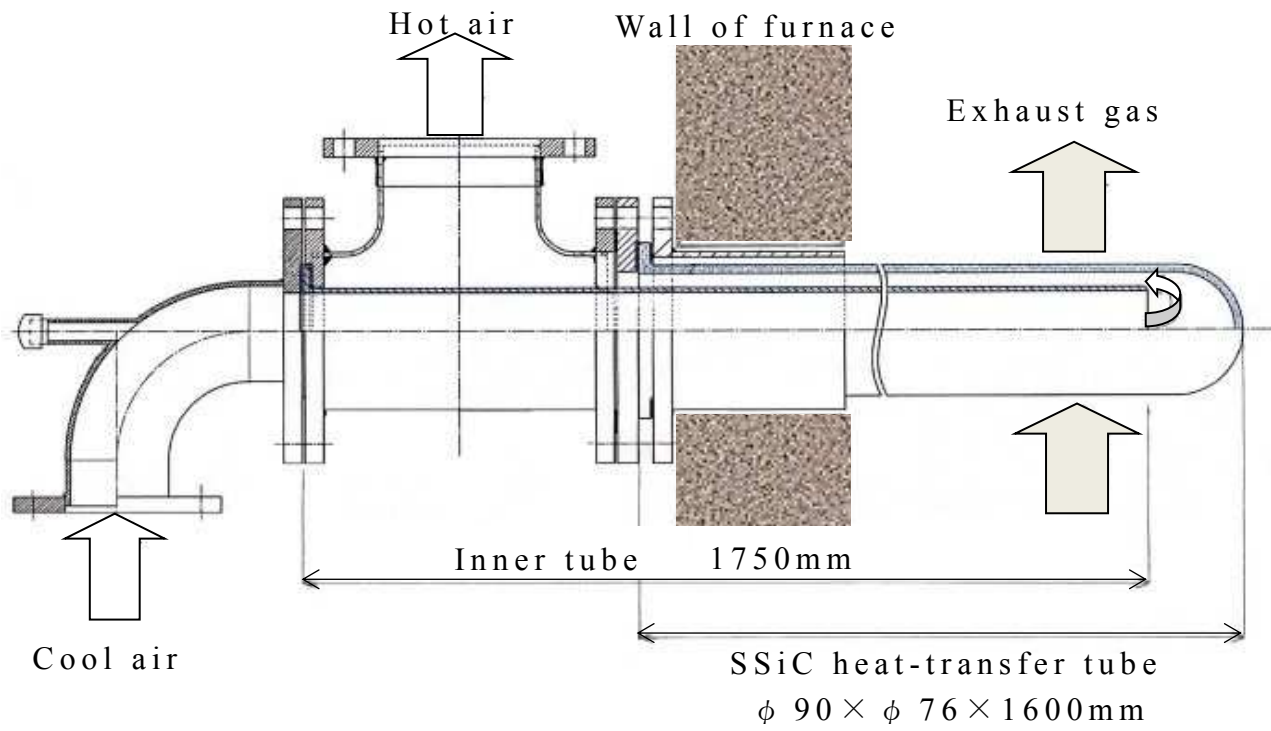


Fig.4.1 Schematic diagram of single-ended heat exchanger on high temperature exhaust gas.

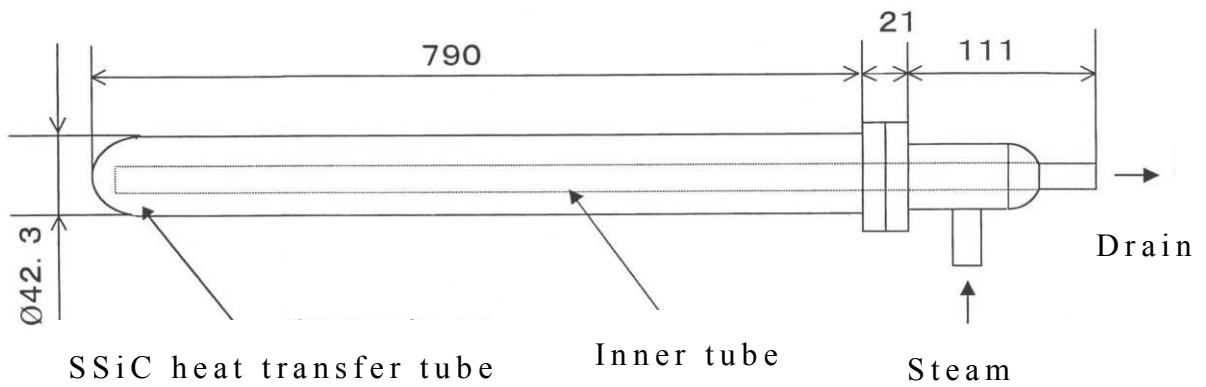


Fig.4.2 Schematic diagram of SSiC steam heater.

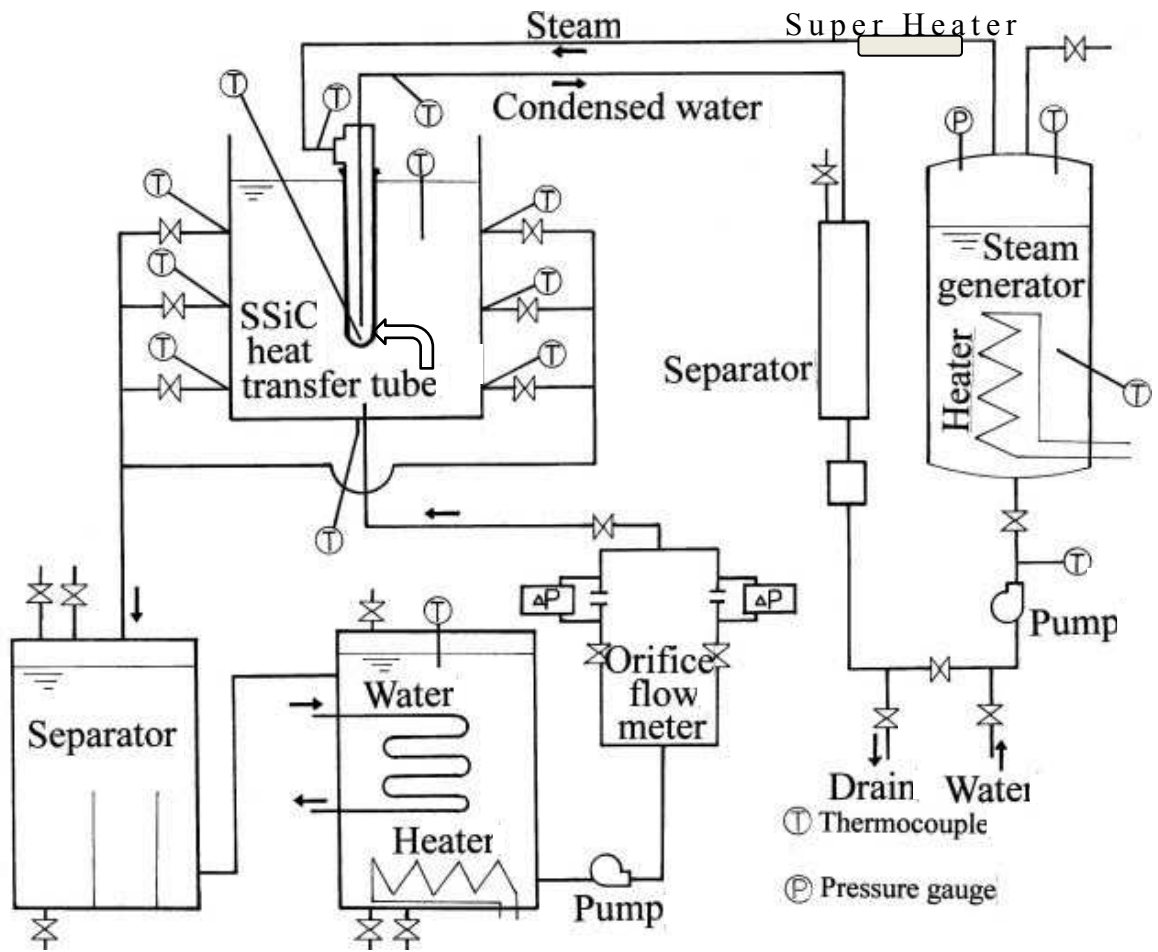


Fig.4.3 Schematic diagram of heat exchange test on steam.



高温でのシングルエンド型 SSiC 熱交換器の一例として， Fig.4.4 に約 10 年間稼働した伝熱管群を示した． 炉内での伝熱管寸法は  $\phi 116 \times \phi 102 \times 1400\text{mm}$  である． 稼働時は図の正面奥の円形開口部から約 1500K $\sim$ 1800K の燃焼ガスが流れ込み， 炉内は伝熱管内に送り込まれた室温空気との熱交換により抜熱， 冷却される． 炉壁はセラミックファイバの内張り構造である．



Fig.4.4 View of SSiC heat transfer tubes on high temperature furnace.

#### 4.2.2.(2) 耐腐食性の調査

一般廃棄物焼却炉の排ガスには腐食性成分が含まれ、酸露点域では金属などの炉部材を腐食させることから、SSiC伝熱管の耐腐食性を調べた。実機焼却炉での排ガス成分の変動は大きいですが、Table 4.2に代表的な排ガス組成を示した。鋼材は塩酸露点および硫酸露点で腐食されることは知られているが<sup>(8)</sup>、この表に示した排ガス中には28vol%の水と、塩化水素が300ppm含まれるため塩酸露点では鋼材が腐食する。その他に、硫黄酸化物や窒素酸化物が含まれていることから、酸露点域では強酸を生成し、鋼材は容易に腐食される。家庭から廃棄される一般廃棄物には食塩が含まれ、これが飛灰に含まれ飛散されることも腐食が促進される要因である。

SSiC材料との耐腐食性比較試料には大型伝熱管を製造できるセラミックス材として窒化けい素(以後RBSNと略す)、アルミナ(酸化アルミニウム $Al_2O_3$ )、および石英ガラス(シリカ $SiO_2$ )を選択した。試験は、約 $10 \times 10 \times 10$ mmの試料を各2個作り、それぞれ塩酸、フッ酸それに水酸化ナトリウムの10mass%水溶液の入った密閉容器に入れ、373Kで所定時間反応させた。腐食速度は試料の反応前後の重量変化を測定し、表面積で徐して算出した。金属材料は腐食速度が大きく、同一条件では比較できないために本試験では実施しなかった。

Table 4.2 Component of exhaust gas.

| H <sub>2</sub> O | N <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | HCl | SO <sub>x</sub> | NO <sub>x</sub> | Dust                       |
|------------------|----------------|----------------|-----------------|-----|-----------------|-----------------|----------------------------|
| vol%             |                |                |                 | ppm |                 |                 | mg/m <sup>3</sup> [normal] |
| 28.0             | 58.6           | 3.8            | 9.7             | 300 | 30              | 120             | 5.0                        |

#### 4.2.2.(3) 大型伝熱管への適用検討

小型伝熱管によるガス化熔融炉の実機試験で得られたデータ解析には CD-adapco 製 3次元熱流体解析ソフトウェア STAR-CD, モデル作成はメッシュ分割ソフトウェア Hyper-Mesh を用いた. 得られた知見を用いた大型伝熱管への適用検討は同様の条件で実施した.

#### 4.2.2.(4) 付着灰の調査と除去

700 時間煙道に暴露した後の伝熱管表面に付着した灰は, 理学 RX3000 により蛍光 X 線分析, 熱伝導率は京都電子工業株式会社製迅速熱伝導率測定装置 QTM-500 を用いて測定した. 灰の熔融性に関する軟化点, 融点, および溶流点は, JIS<sup>(9)</sup>に準拠して LECO 社製 AF-600 灰熔融性測定器を用いて測定した. 組織観察に用いた塊状の灰は採取した状態で樹脂包埋し, EPMA 観察に供した. EPMA は島津 EPMA-1610 である.

灰の除去対策試験では, 予め  $Ra^{(10)}$  値  $0.36\mu\text{m}$  に研磨された SSiC 試料  $50\times 50\times 5\text{mm}$  を各種研掃材によりサンドブラスト処理した. 損傷の評価として表面粗さを測定した後, 適正な研掃材を選定し実機に設置された SSiC 伝熱管をサンドブラスト処理した. 表面粗さ測定にはミットヨ製 SurfTest SJ-350 面粗さ計を用いた.

## 4.3 結果

### 4.3.1 低温域での水蒸気による熱交換試験

低温域での熱交換試験は、圧力 0.25, 0.30, 0.40, 0.45MPa の飽和水蒸気を用いて実施した。水蒸気を通すと水槽に浸漬された伝熱管の表面は気泡の発生により沸騰状態を示した。水蒸気の流量を大きくしていくと伝熱管表面からの発泡が増え、伝熱管全面から発泡するようになるとドレンと水蒸気が排出され、伝熱量の増加は減少する。試験結果を Table 4.3 に示した。水蒸気圧が高くなるに従い低下する傾向であるが、総括伝熱係数は 6.1~4.5kW/(m<sup>2</sup>・K)である。この値は、熱交換器設計ハンドブック<sup>(11)</sup>によると金属管による水蒸気と水との間の総括伝熱係数の概略値が 1.2~4.1kW/(m<sup>2</sup>・K)であると示されていることからほぼ妥当である。

低温域でのシングルエンド型 SSiC 熱交換器の実機試験では、内径約 1.5m の水平煙道で、φ60×φ48×1000mm SSiC 伝熱管 10 本を上流から下流に 1 列に設置し、100ppm SO<sub>x</sub>, 240ppm NO<sub>x</sub> を含む温度 470K, 流量 14000m<sup>3</sup>[normal]/h の排ガスにより伝熱管内に流した水を加熱して約 28kW の排熱回収をした<sup>(12)</sup>。概算による総括伝熱係数は約 0.6kW/(m<sup>2</sup>・K)である。実機で効率を上げるには伝熱管の配置や排ガスの流速を考慮する必要がある。

Table 4.3 Result of heat exchange with saturated steam.

| Steam pressure<br>MPa | Temperature<br>K | Volume of<br>condensed water<br>10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /s | Overall heat<br>transfer coefficient<br>kW/(m <sup>2</sup> ・K) |
|-----------------------|------------------|--|--|
| 0.25                  | 400              | 7.5  | 6.1  |
| 0.30                  | 406              | 7.8  | 5.1  |
| 0.40                  | 416              | 10.0   | 4.9  |
| 0.45                  | 420              | 10.3   | 4.5  |

### 4.3.2 露点域での耐腐食性

腐食速度は，試料を温度 373K の薬液中に浸漬させた場合と，この薬液の上で蒸気だけに曝した場合の 2 種類の方法で実施し，それぞれ試験前後の重量変化から算出した．用いた薬品は，フッ酸<sup>\*</sup>，塩酸<sup>\*\*</sup>および水酸化ナトリウム水溶液<sup>\*\*\*</sup>である．結果を Table 4.4 に示した．石英ガラスは塩酸，水酸化ナトリウムに対しては耐食性を示すが，フッ酸に対して耐腐食性が劣る．RBSN は酸およびアルカリ水溶液のいずれの薬液，蒸気によっても腐食される．アルミナは薬液およびその蒸気に対して高い耐腐食性を示すが，SSiC 材料に比べると劣る．これに対して SSiC 材料はこれらの薬液や蒸気に対して耐腐食性が優れている．

Table 4.4 Corrosion rate of ceramics. ( $\mu\text{m}/\text{h}$ )

|         | HF <sup>*</sup> |          | HCl <sup>**</sup> |          | NaOH <sup>***</sup> |          |
|---------|-----------------|----------|-------------------|----------|---------------------|----------|
|         | in vapor        | in soln. | in vapor          | in soln. | in vapor            | in soln. |
| SSiC    | 0.001           | 0.003    | 0                 | 0.001    | 0                   | 0.002    |
| RBSN    | 0.190           | 1.680    | 0.590             | 0.820    | 0.547               | 1.309    |
| Alumina | 0.072           | 0.290    | 0.005             | 0.007    | 0.014               | 0.186    |
| Quartz  | 18.46           | 46.93    | 0.001             | 0.002    | 0.414               | 0.630    |

---

フッ酸<sup>\*</sup> : 10mass% HF

塩酸<sup>\*\*</sup> : 10mass% HCl

水酸化ナトリウム水溶液<sup>\*\*\*</sup> : 10mass% NaOH

### 4.3.3 実機露点域での耐腐食性試験

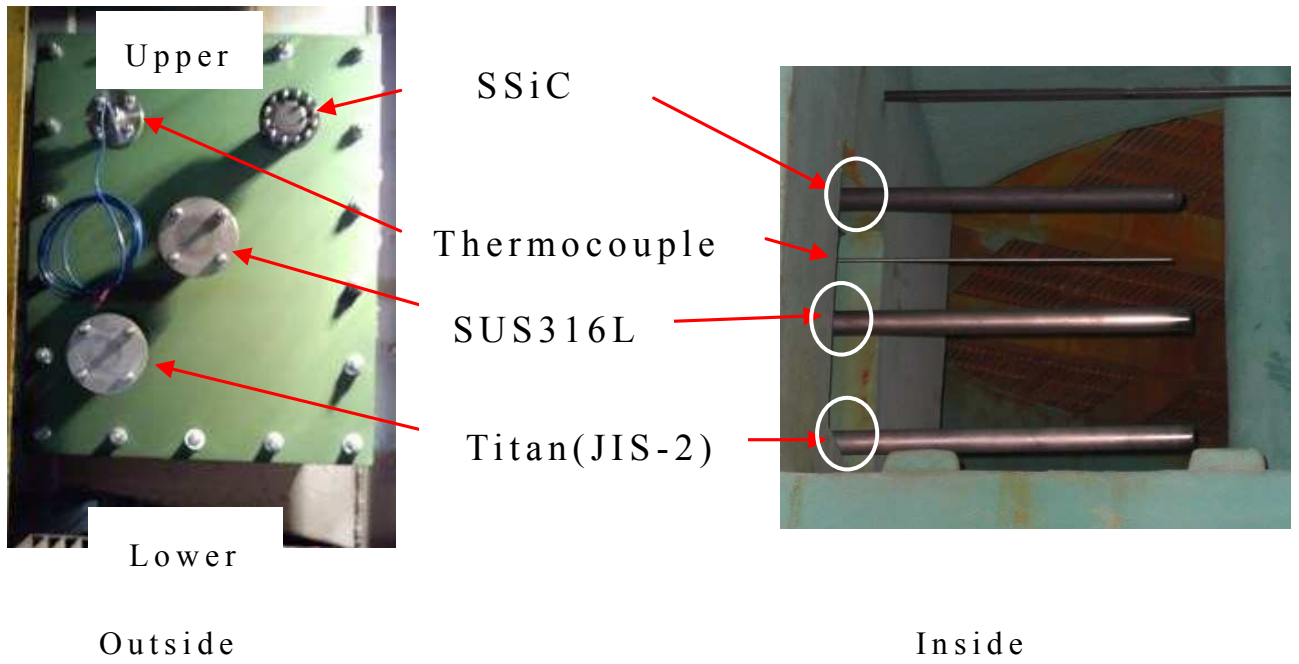
実機試験は，1日当たりの一般廃棄物の公称処理能力が330000kgのストーカ式焼却炉の排煙急冷洗浄塔<sup>(13)</sup>出口付近で実施した．試験材料は，寸法が約 $\phi 48.6 \times \phi 41.4 \times 800$ mmのSSiC伝熱管と，比較品としてJIS規格のチタン-2種およびSUS316Lによる同形状の一端封じ伝熱管である．試験は，冷却水を噴霧された温度約340K，流量約65000m<sup>3</sup>/hの排ガスが流れる装置内に流れと直交するように試験材料を設置し，4ヶ月間暴露した．Table4.2に排ガスの代表的組成を示した．

Fig.4.5(a)に伝熱管の設置状況を示した．図に示された上側がSSiC伝熱管で，順にSUS316L，チタン伝熱管である．細い管は熱電対である．SSiC伝熱管の取り付け方法が他の金属管と異なるためフランジ部の外観は同じではない．冷却水は霧状あるいは液滴状になり，排ガスとともに伝熱管上に降り注がれる．

試験結果をFig.4.5(b)に示した．図はFig.4.5(a)○印部を拡大して示した．SUS316L管は取り付けられた壁側近傍に腐食による穴が開き，伝熱管として使用不可能である．チタン管は使用不可能の状態ではないが，壁側近傍に白色の付着物が認められる．付着物のEPMAによる元素分析値をTable 4.5に示した．付着物からチタンが検出されたことから，チタン管は腐食されたと判断される．同時に検出された炭素は廃棄物の未燃分などであり，硫黄は硫酸，亜硫酸あるいはそれらの塩である．それに対してSSiC伝熱管は表面に汚れはあったが，異常は認められない．

Table 4.5 Chemical analysis of scale on titan tube.

| (mol%) |      |     |   |     |
|--------|------|-----|---|-----|
| Ti     | O    | C   | S | Fe  |
| 44.6   | 43.5 | 9.3 | 2 | 0.6 |



(a) Before test



SSiC tube.



Titan tube



SUS316L tube

(b) After 4 months

Fig.4.5 Corrosion test of SSiC, titan and SUS316L tube on cleaning tower of exhaust gas for 4 months.

#### 4.3.4 熱分解ガス化溶融炉での熱交換試験

##### 4.3.4.(1) 伝熱管の設置

熱交換試験をした一般廃棄物熱分解ガス化溶融炉は、1日当たりの公称処理能力が33000kgの流動床焼却炉と、3000kgの灰溶融炉から構成されている。熱交換器の設置場所は、灰溶融炉下流の内寸が約1.8m×1.8m×長さ10mの水平煙道である。測温はK熱電対、導入した空気流量の測定はタービンメータを用いた。焼却施設は本研究の熱交換試験に関わらず通常の状態で行われた。

Fig.4.6に設置された熱交換器と配管の外観を示した。SSiC伝熱管は煙道側壁に水平方向に7本設置した。伝熱管の寸法はφ90×φ76×1600mmである。図中で断熱材を施された2本は、JIS規格SS400製の内管φ62×φ50×1750mmを組み込まれた本試験での熱交換器である。その近傍に見られる封じられたマウントには暴露試験用としてSSiC伝熱管を設置した。導入される室温の空気は図示した矢印のように流れる。配管はできるだけ高温の空気を回収するため、Fig.4.7に示したように熱交換器2台を直列とした。1段目の熱交換で加熱された空気はそのまま2段目に導入され、再度熱交換された後大気中に放出された。同時に耐熱性を比較するため同寸法のJIS規格SCH24耐熱鋳鋼製ラジアンチューブ1本を設置した。



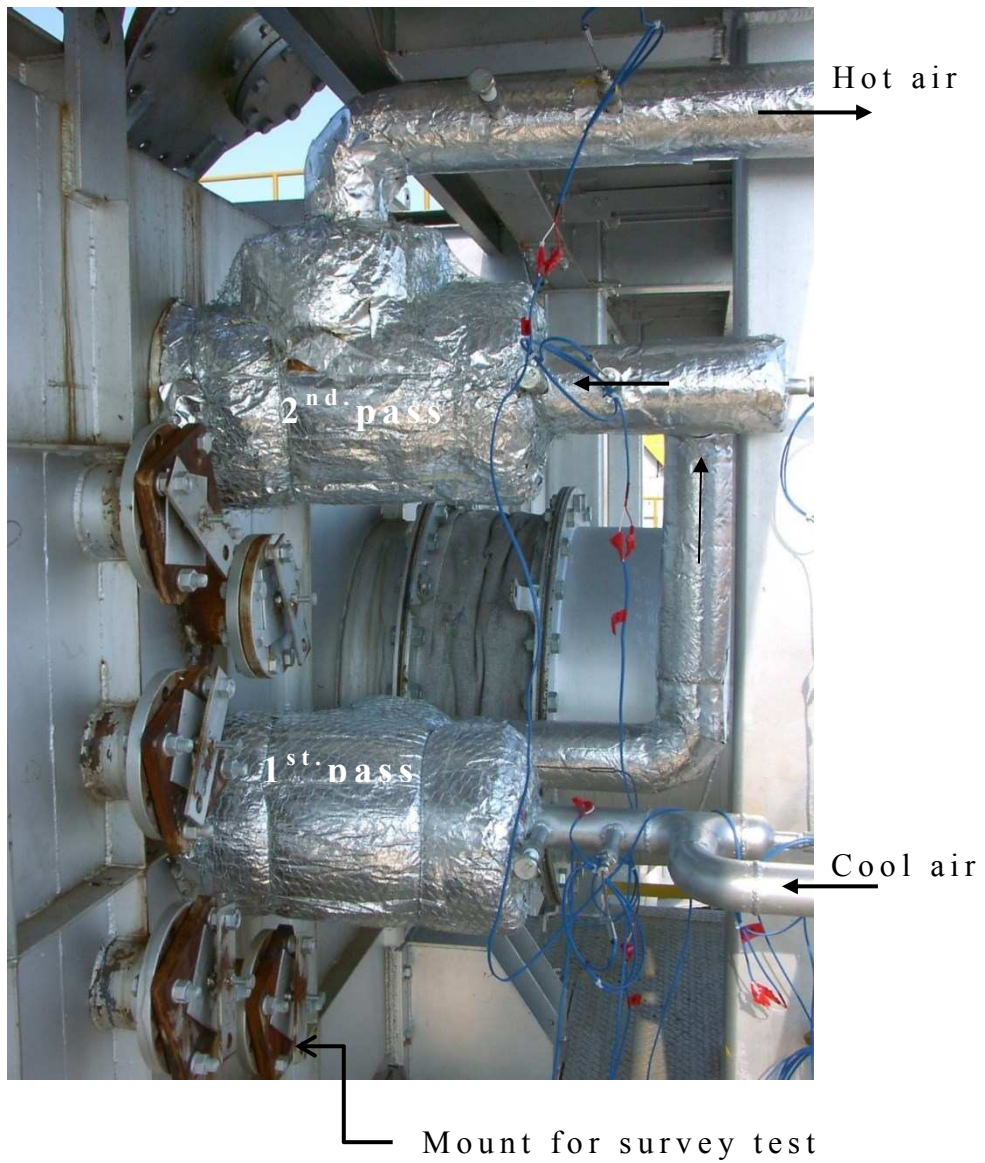


Fig.4.6 View of SSiC heat exchanger piped in series on the furnace.

#### 4.3.4.(2) 熱交換試験

通常操業時の煙道内温度は約1150K, 排ガス流量は約13000m<sup>3</sup>/hである。試験は, 煙道内温度が1100~1200Kに達した後, 熱交換器内に約290Kの室温空気79.2m<sup>3</sup>[normal]/hを送風機で送り込んだ。温度はK熱電対を用いてFig.4.7に示したA~Eの各点で測定した。

Fig.4.8に5時間熱交換試験した結果を示した。線A~DはFig.4.7の各点における温度で, Eは煙道内温度である。測温結果は, Eが約1150Kの時, 熱交換後の空気温度は1段目の熱交換器出口Cで約620Kであり, この空気は2段目の熱交換器に導入され, 2段目の出口Aでは約820Kである。2段目は1段目に比べ空気温度の上昇割合は小さくなったが, 熱分解ガス化溶融炉での実機試験で安定した排熱回収が可能であった。熱交換器を2段直列に配管することにより高温の空気を回収することができた。

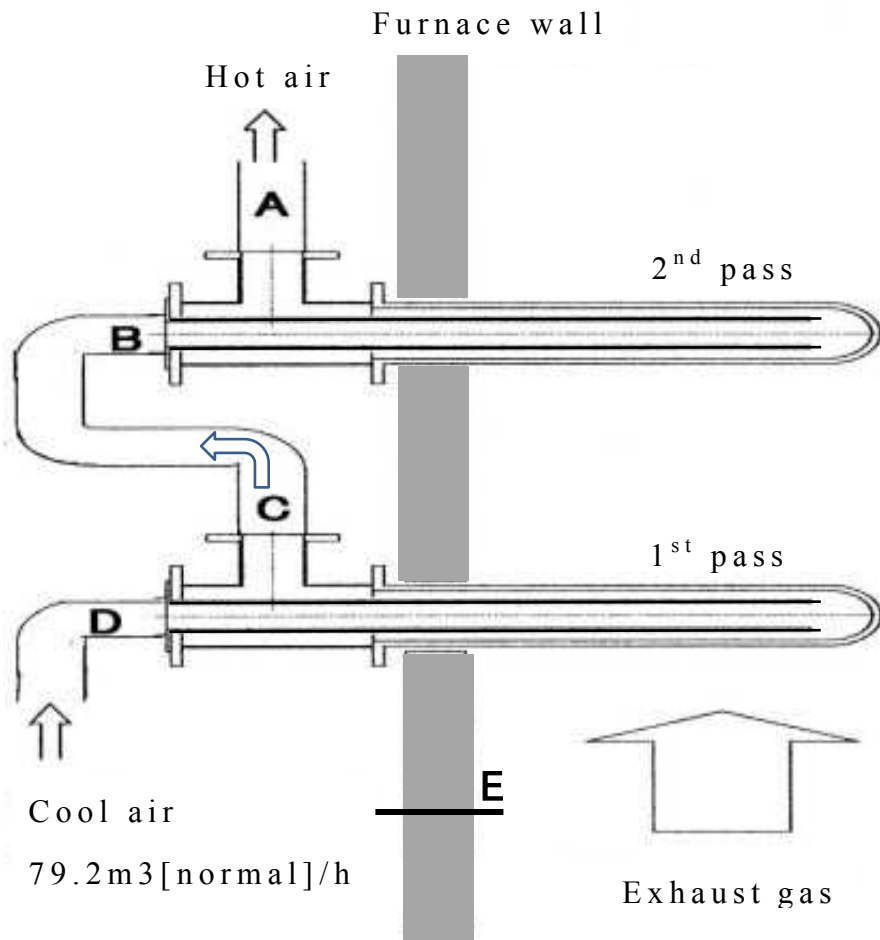


Fig.4.7 Schematic illustration of SSiC single-ended heat exchanger piped in series.

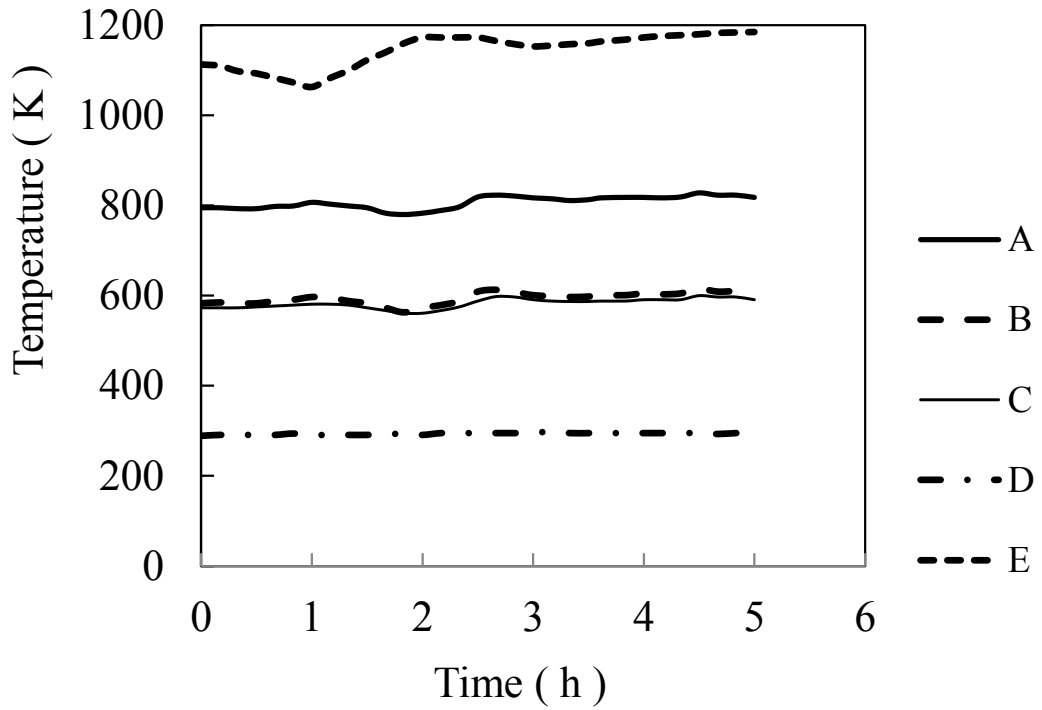


Fig.4.8 Fluctuation in the temperature of exhaust gas and heat exchanged air.

#### 4.3.4.(3) 700時間後の煙道内の様子

Fig.4.9に700時間経過後の煙道内の様子を示した。排ガスは図の手前から奥に向かって流れる。付着灰は、部分的には落下していたが、いずれの伝熱管にも厚さ約10~20mmの付着が認められる。灰の付着厚さは、排ガスの流れが当たる伝熱管の煙道上流側の面が大きい。耐熱性を比較するためのSCH24製耐熱鋳鋼ラジアントチューブに曲がりが見られるのに対して、SSiC伝熱管は全数水平状態を維持しており、耐熱性の差は明らかである。



Fig.4.9 SSiC and metallic heat-transfer tubes after exposed 700 hours to exhaust gas.

#### 4.3.4.(4) 煙道内温度と回収空気温度の経時変化

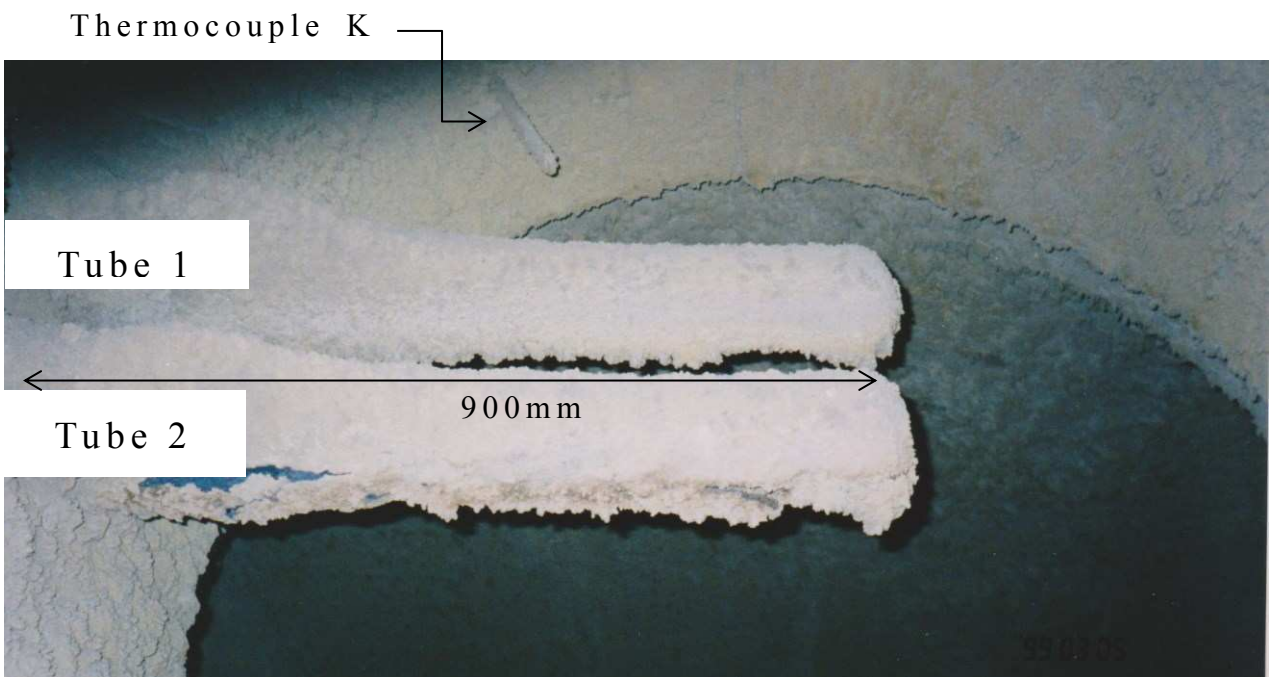
内寸が約 $\phi 2\text{m}$ ×高さ $10\text{m}$ の垂直方向の煙道で、煙道内温度と回収された空気温度を測定し、付着灰の影響を調べた。試験した炉はロータリー式熱分解ガス化溶解炉であり、試験期間は25日間である。熱交換器は、SSiC伝熱管 $\phi 90\times\phi 76\times 1250\text{mm}$ にSS400製内管 $\phi 62\times\phi 50\times 1450\text{mm}$ を組み込み、これを水平方向に煙道内に露出させた。煙道内での伝熱管有効長は約 $900\text{mm}$ である。熱交換器内に流した空気は、温度約 $290\text{K}$ 、流量 $40\text{m}^3/\text{h}$ で、測温にはK熱電対を用いた。Fig.4.10に缶体の熱交換器設置部を開放し、内部を観察した時の状況を示した。排ガスは下方から流れてくる。手前に設置された熱交換器はヘッド部の蓋が取り外されており内管のフランジ部が確認できる。図は約1週間の予備試験後の状態であるが、伝熱管には灰の付着が見られ、熱交換器ヘッド部や装置缶体の金属部分には錆の発生が認められる。

Fig.4.11に25日間試験した後の灰の付着状況を示した。伝熱管の直管部分の付着灰厚さは約 $50\sim 70\text{mm}$ であるが、炉壁近傍約 $100\text{mm}$ である。Fig.4.12に測温結果を示した。煙道内温度は約 $1200\text{K}$ で推移し、回収された空気温度は煙道内温度にほぼ追随しているが、時間経過に従い漸次低下する傾向である。試験初期の頃の回収温度は約 $700\text{K}$ であったが、25日後には約 $500\text{K}$ である。除き窓からの観察によると、伝熱管の下側面への付着灰厚さは試験日数の経過に従って大きくなった。このことから回収空気の温度低下は、伝熱管に付着した灰の影響によると判断される。





Fig.4.10 View of installed SSiC heat exchanger.



Size of SSiC heat-transfer tube:  $\phi 90 \times 1250$  (900mm in furnace).

Fig.4.11 View of heat exchanger after working 25 days.

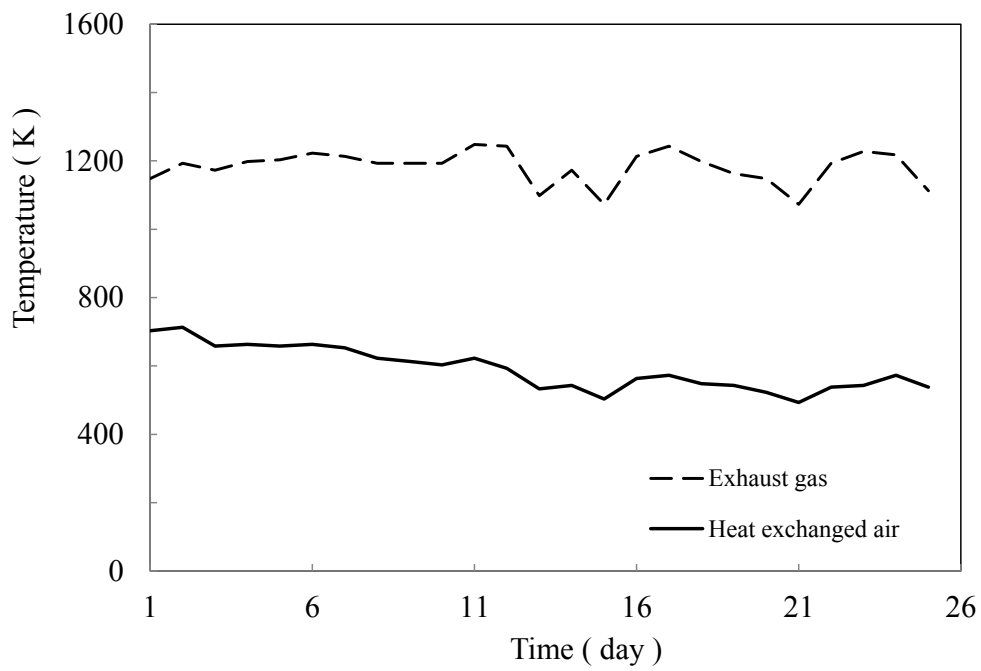


Fig.4.12 Fluctuation of temperature of exhaust gas and heat exchanged air for 25days.



#### 4.3.5 数値解析

##### 4.3.5.(1) 実機試験の解析

前述4.3.4.(2)で得られたデータを用いて，熱交換試験での熱の流れを下記の条件でSTAR-CDにより数値解析した．

- (1)流れ解析：高レイノルズ数の  $\kappa$ - $\varepsilon$  乱流解析モデル
- (2)壁面近傍流れ：壁法則を使用
- (3)壁面熱伝達：壁関数を使用
- (4)メッシュ分割：壁法則条件に合わせて分割
- (5)排ガス：水分量 30vol%の空気とし下方から上昇する

排ガス成分は変動が大きいため，解析モデルではガス放射に影響する水分のみを考慮した．解析範囲は Fig.4.13(a)に示した長さ 1600×幅 400×高さ 800mm で，伝熱管には灰の付着はないとした．熱的性質は Table 4.1 に示した条件を用いた．小型伝熱管の寸法は， $\phi 90 \times \phi 76 \times 1600$ mm(有効長 1400mm)である．

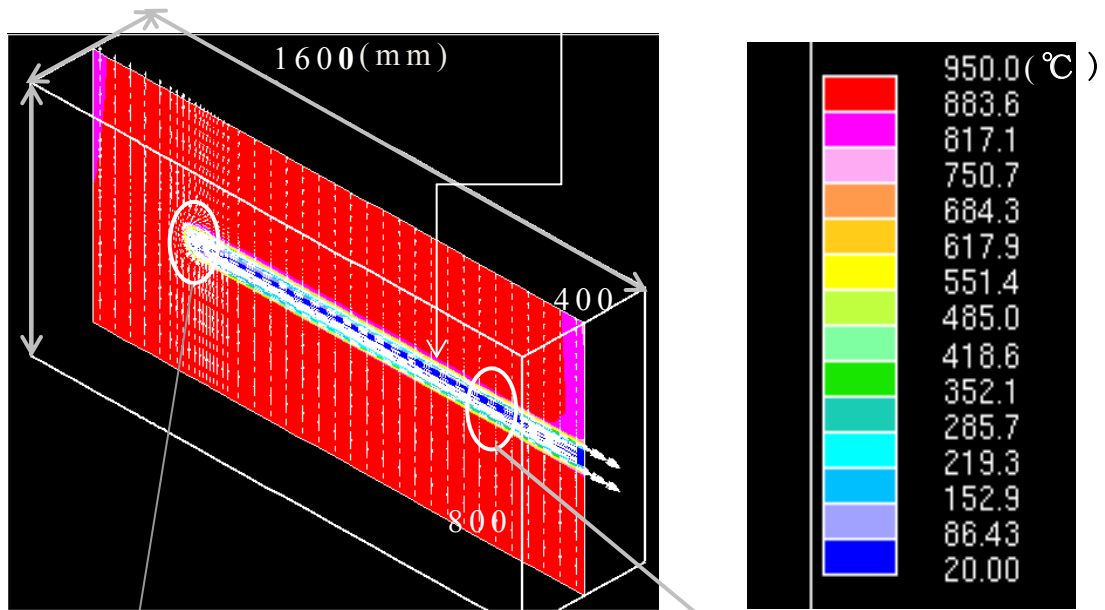
結果を Fig.4.13(b)に示した．内管に導入された 290K の空気は，伝熱管を介して排ガスとの熱交換により伝熱管の出口まで漸次温度上昇し 625K になる．この計算値は 4.3.4.(2)項の実機試験データに近く，数値解析により熱の流れをほぼ再現することができた．

この解析条件で大型 SSiC 熱交換器への適用を検討するが，本数値解析と実機との違いとして

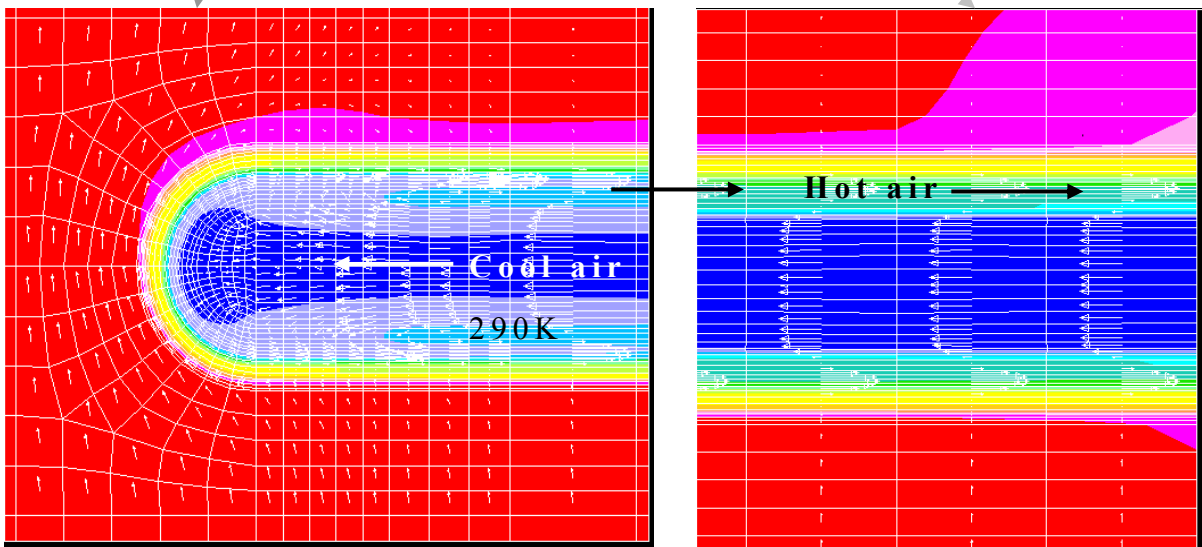
- (1)解析したモデルが煙道内の一部である
- (2)伝熱管や煙道壁面の付着灰による伝熱特性の変化

などが挙げられる．これらの点を考慮すると実機と解析モデルの数値解析による定性的比較は可能であると考えられる．

SSiC heat transfer tube



(a) Calculation area.



(b) Flow and temperature of air.

Fig.4.13 Calculated area and temperature of heat exchanged air with small size SSiC transfer tube.

#### 4.3.5.(2) 大型伝熱管の検討

前項4.3.5.(1)と同様の解析条件で，寸法が $\phi 200 \times \phi 179 \times 2300\text{mm}$ (炉内有効長1800mm)であるSSiC大型伝熱管を用いた熱交換器についてSTAR-CDにより解析した．材料の耐食性に関する予備実験で，900K程度ではSSiC材料は灰によりほとんど浸食されなかったこと，および占部<sup>(14)</sup>が炭化けい素レンガを用いて970～1070Kで良好な実績を得たと示したことから，伝熱管表面温度が900Kを超えない程度を前提にして，伝熱管表面温度，回収空気温度および圧力損失を計算した．排ガス温度は炉温変動を考慮し実機測定温度よりも高い1273Kとした．解析は導入された空気293K-2500m<sup>3</sup>/hと熱交換するものとし，伝熱管18本を並列配管し，耐腐食性の高いSUS304\*で造られた内管の径を模式的に① $\phi 114$ ，② $\phi 140$ ，③ $\phi 165$ と変化させて検討した．Table 4.6に伝熱管寸法，空気および排ガスの条件を示した．

計算結果をTable 4.7に示した．回収された空気温度は，①の場合は623K，および③では653Kであり，内管径が大きい程高温である．Fig. 4.14に内管径①の場合の伝熱管表面温度分布を示した．伝熱管表面温度は内管径によらず，伝熱管下面出口近傍に高温部分が発生し，最も高温である①の場合では893Kである．この高温になった部分は，はじめに設定した温度900Kよりも低いことから伝熱管の浸食への影響は大きくないと考えられる．一方，動力コストに影響する圧力損失は，内管径が大きくなり伝熱管との間隙が狭いと大きくなる傾向である．①の場合は設定温度以下であり，圧力損失が4Paであることから実用化の可能性はある．③は420Paであり実用化には問題がある．

---

SUS304\* : JIS G4304 熱間圧延ステンレス鋼板及び鋼帯

Table 4.6 Size of heat-transfer tube in the furnace and test conditions.

|                         |  |                       |
|-------------------------|--|-----------------------|
| Heat transfer tube (mm) | $\phi 200 \times \phi 179 \times 1800$   |                       |
| Inner tube(SUS304) (mm) | ① $\phi 114 \times \phi 106 \times 1650$ |                       |
|                         | ② $\phi 140 \times \phi 130 \times 1650$ |                       |
|                         | ③ $\phi 165 \times \phi 155 \times 1650$ |                       |
| Air                     | 293K                                     | 2500m <sup>3</sup> /h |
| Exhaust gas             | 1273K                                    | 1.8m/s                |

Table 4.7 Result of temperature of air, heat transfer tube and head loss.

| Inner tube | Temperature of air | Max temperature of heat-transfer tube | Head loss |
|------------|--------------------|---------------------------------------|-----------|
|            | K                  | K                                     | Pa        |
| ①          | 623                | 893                                   | 4         |
| ②          | 643                | 883                                   | 20        |
| ③          | 653                | 843                                   | 420       |

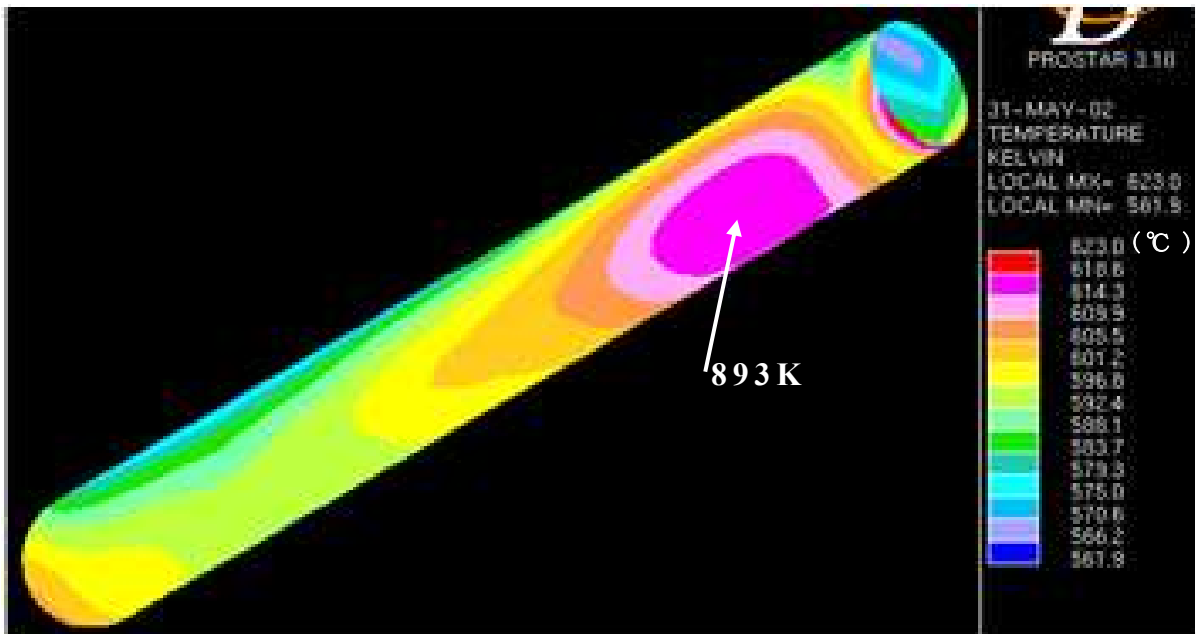


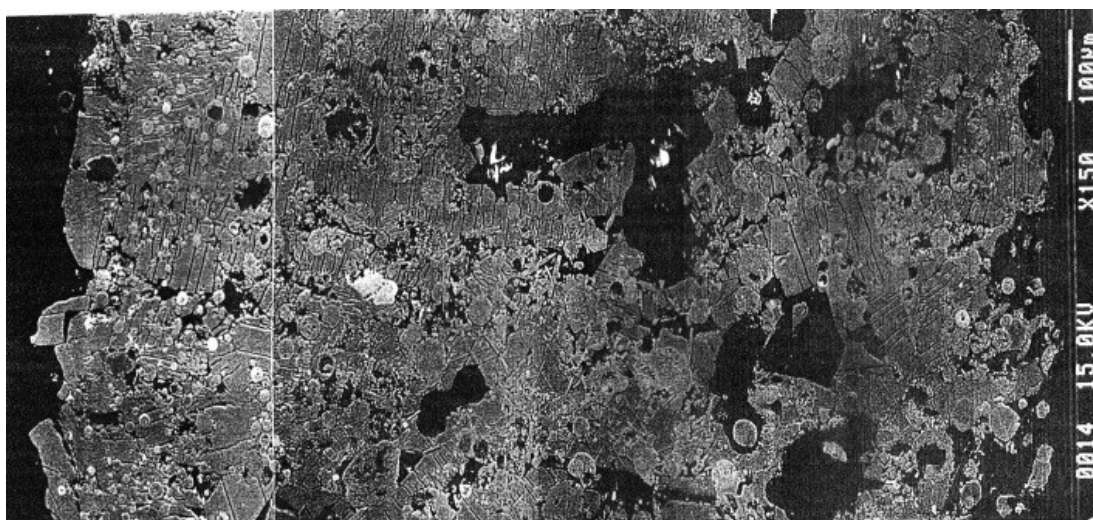
Fig.4.14 Surface temperature of SSiC heat-transfer tube in case①.

#### 4.3.6 灰の調査

##### 4.3.6.(1) 灰の EPMA 観察

付着灰は熱交換を妨げ，溶融すると SSiC 材料を浸食することが懸念されたため<sup>(15)~(17)</sup>，Fig.4.9 に示した 700 時間経過後の伝熱管に付着していた灰を調査し除去対策を試みた．

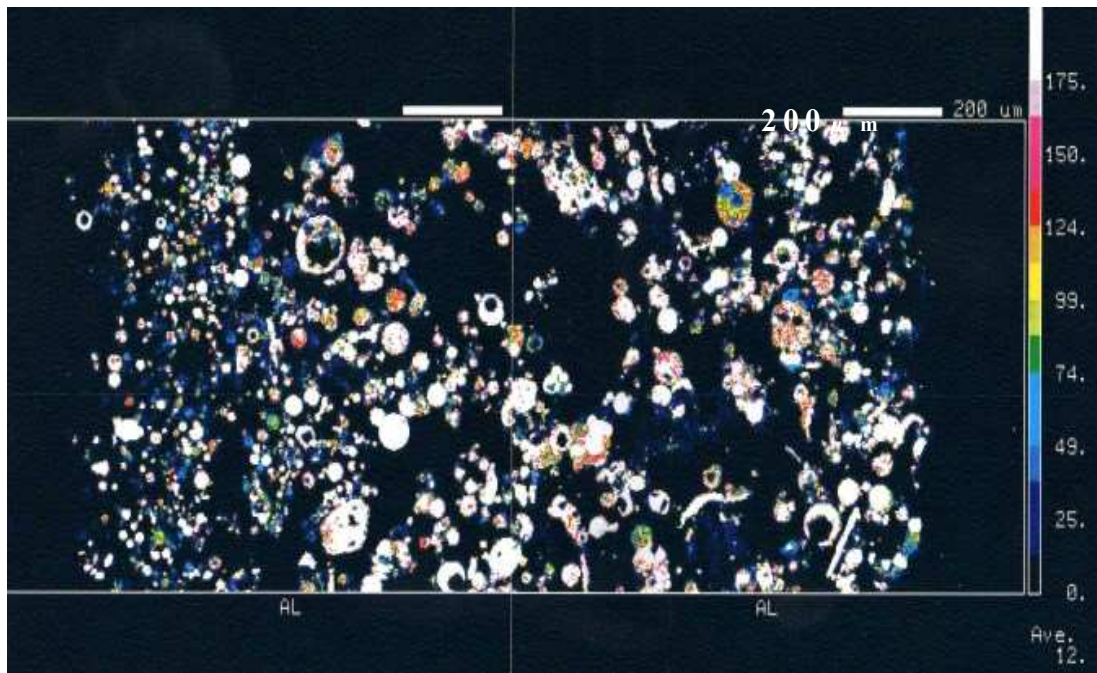
Fig.4.15(a)に灰の COMPO 像を示した．図中のスケールバーは  $100\mu\text{m}$  である．伝熱管側の付着灰は  $10\sim 20\mu\text{m}$  の粒子を含む比較的密な組織を呈しているが，排ガス側は疎な組織であり，全体として 2 層になっている．Fig.15(b)~(e)に特性 X 線によるアルミニウム Al，けい素 Si，カルシウム Ca および硫黄 S の元素分析結果を示した．図中のスケールバーは  $200\mu\text{m}$  である．球形状の粒子はアルミナ，シリカを成分としたものであり，灰溶融炉で溶融した灰が飛灰として流れてきて球状のまま凝固し，伝熱管上に付着，堆積したと考えられる．これらの粒子の周囲にはカルシウムや硫黄化合物が面状に存在するが，低融点の塩である．



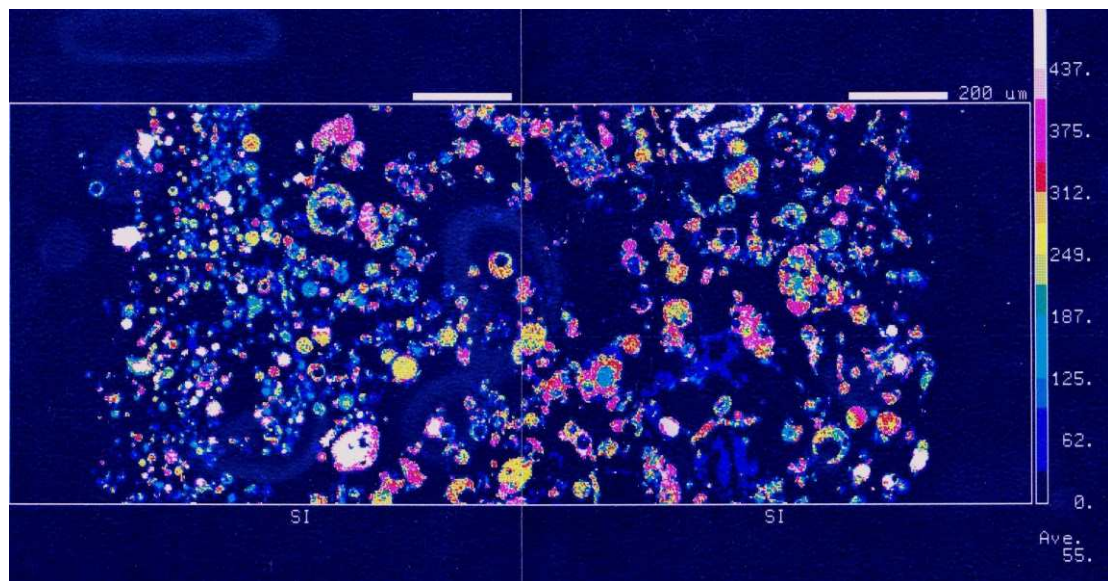
SSiC tube side

Exhaust gas side

(a) COMPO micrograph of ash.

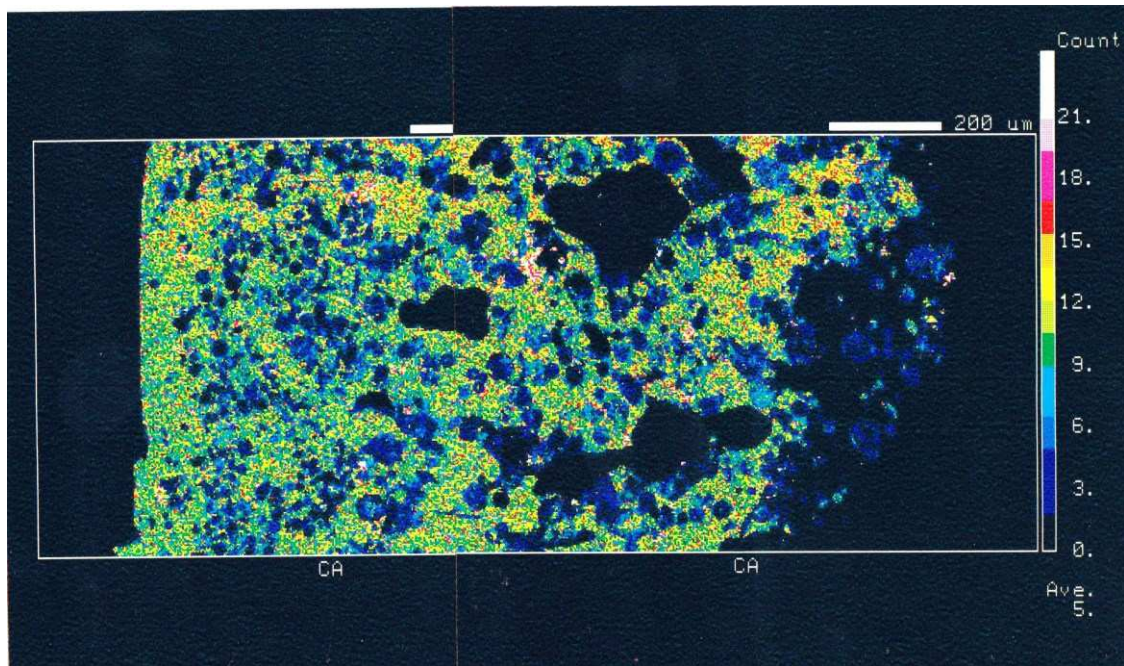


(b) Al.

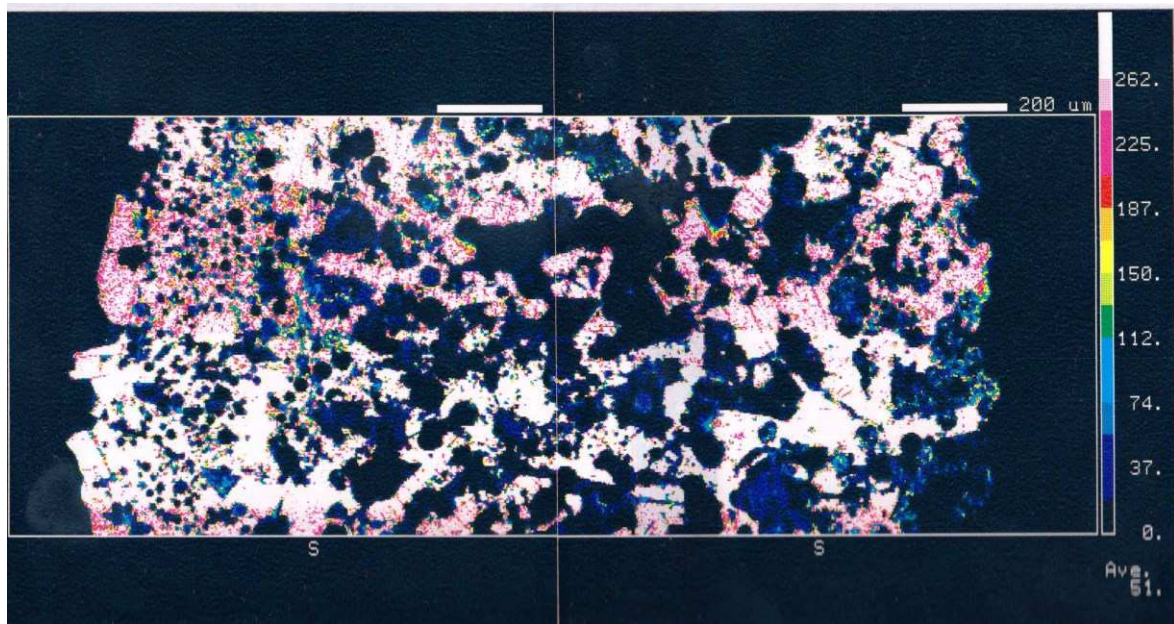


(c) Si.





(d) Ca.



(e) S.

Fig.4.15 SEM image of section of adhered ash and Al, Ca, Si, S distribution on the SSiC transfer tube.

#### 4.3.6.(2) 灰の性質

Table 4.8 に灰の蛍光 X 線分析結果を示した。付着灰はアルカリ酸化物を含む，アルミナ，シリカを成分とする粉体である。酸化カルシウム CaO の大部分は灰の塩基度調整のため添加されたものであると思われる。伝熱管側に付着した密な灰は，疎である灰に比べアルカリ元素が多い。これを混合した灰の JIS に準拠した軟化点，融点，および溶流点はそれぞれ 1453K, 1483K, 1503K である。したがって，熱交換試験をした位置での灰は溶融状態ではない。密な灰の層は， $K_2O-CaO-SiO_2$  系<sup>(18)</sup>， $Na_2O-CaO-SiO_2$  系<sup>(19)</sup>状態図によるとそれぞれ 1300K 程度に液相線があることから，高温で軟化し易く，排ガスの温度変動，成分変動および運転中に発生する装置全体の微振動により充填，収縮が進んだことにより形成された。

Table 4.8 Chemical compositions of ash.

(mass%)

|              | CaO  | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SO <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | Balance |
|--------------|------|------------------|--------------------------------|-------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|---------|
| Ash of rough | 38.0 | 23.0             | 16.0                           | 5.2               | 3.3                           | 2.7             | 1.0              | 10.8    |
| Ash of dens  | 26.0 | 43.0             | 8.8                            | 9.0               | 1.8                           | 0.4             | 4.0              | 7.0     |



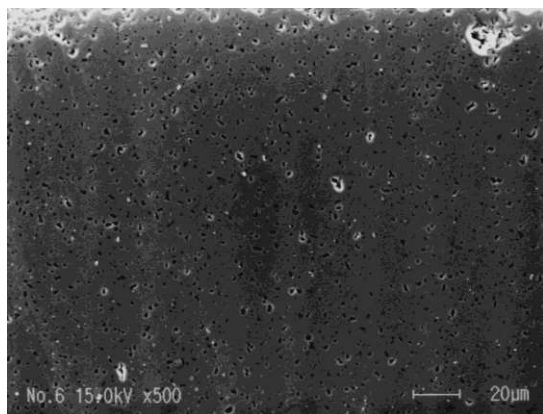
#### 4.3.6.(3) 灰の熱伝導率

寸法重量法で測定した塊状の灰の密度は約  $780\text{kg/m}^3$  であったことから、熱伝導率は灰を  $100\text{cm}^3$  のメスシリンダに入れてタッピングし、同じ程度の密度になるように調整して迅速熱伝導率測定装置で測定した。測定結果、灰の熱伝導率は室温近傍から  $1270\text{K}$  まで  $0.08 \sim 0.15\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$  であった。この値は断熱材と同等であり、伝熱管は灰の付着により断熱材で覆われたような状態になるため熱交換効率は低下する。このことは Fig.4.12 に示した時間の経過に従い回収空気温度が低下した結果を裏付ける。

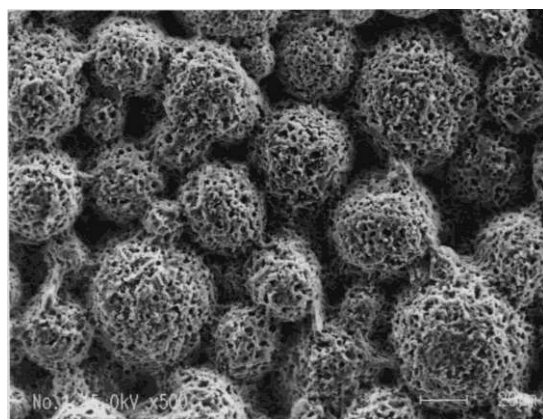
#### 4.3.7 灰の腐食性

##### 4.3.7.(1) 実機雰囲気での腐食

SSiC 伝熱管は、排ガス温度が 1200K 程度以下であれば灰による腐食は小さいが、灰の軟化点温度付近では腐食されることから実機雰囲気で耐腐食性を確認した。Fig.4.16 にガス化溶解炉下流側約 1450K の煙道に 48 時間暴露した SSiC 伝熱管の内表面と外表面の SEM 像を示した。Fig.4.16(a) は内表面、(b) は外表面である。スケールバーは 20 $\mu\text{m}$  である。内表面は焼結された直後のような光沢があり腐食は認められない。一方、外表面では二次粒子である造粒粉の粒界が排ガスにより腐食されていることが認められる。



(a) Inner surface of tube.



(b) Outer surface of tube.

Fig.4.16 SEM image of SSiC after exposed to 1450K exhaust gas for 48 hours.

#### 4.3.7.(2) 溶融灰による SSiC 材料の溶損

SSiC 材料は、アルカリやハロゲン成分を含む溶融灰により溶損されることは知られているが、溶融した一般廃棄物焼却灰による溶損速度を調査した。

試験は Table 4.9 に示した焼却灰を SSiC 試料  $50 \times 50 \times 10\text{mm}$  の上にほぼ均一に  $40\text{mg}/\text{cm}^2$  になるように載せ、これを所定温度で 24 時間熱処理した。熱処理後に試料表面に付着した灰溶融物は弗酸洗浄で除去した。溶損量は熱処理前後の重量変化を化学天秤で精秤して求めた。溶損深さは重量変化を灰との接触面積で徐して算出した。ブランクテストとして、灰を載せない状態の SSiC 試料を同様に所定温度、所定時間熱処理し、弗酸洗浄した後精秤した。

試験に用いた炉を Fig.4.17 に示した。試験用の炉体は耐火レンガで組み立てられ、熱源には棒状炭化けい素電気発熱体を用いた。Fig.4.17 には次項 4.3.7.(3)の試験のため炉体が  $10^\circ$  傾斜している状態を示したが、本項の試験は水平状態で実施された。

##### 試験炉

外寸：  $415 \times 400 \times 640\text{mm}$  (JIS 規格並型耐火レンガで組立)

熱源：  $\phi 12 \times 300 \times 600\text{mm}$  棒状炭化けい素発熱体(テコラングラム発熱体)24 本を井桁状に配置

測温： 試料の外側面に R 熱電対を設置

試験結果を Fig.4.18 に示した。SSiC 材料の溶損は  $1250\text{K}$  以上の熱処理温度で顕著に認められるが、それ以下ではほとんど認められない。実機炉では、灰の軟化点  $1453\text{K}$  以下でも腐食を生じたことから、伝熱管に付着した灰の除去は、熱交換効率の低下対策の他に溶損対策の目的でも必要である。

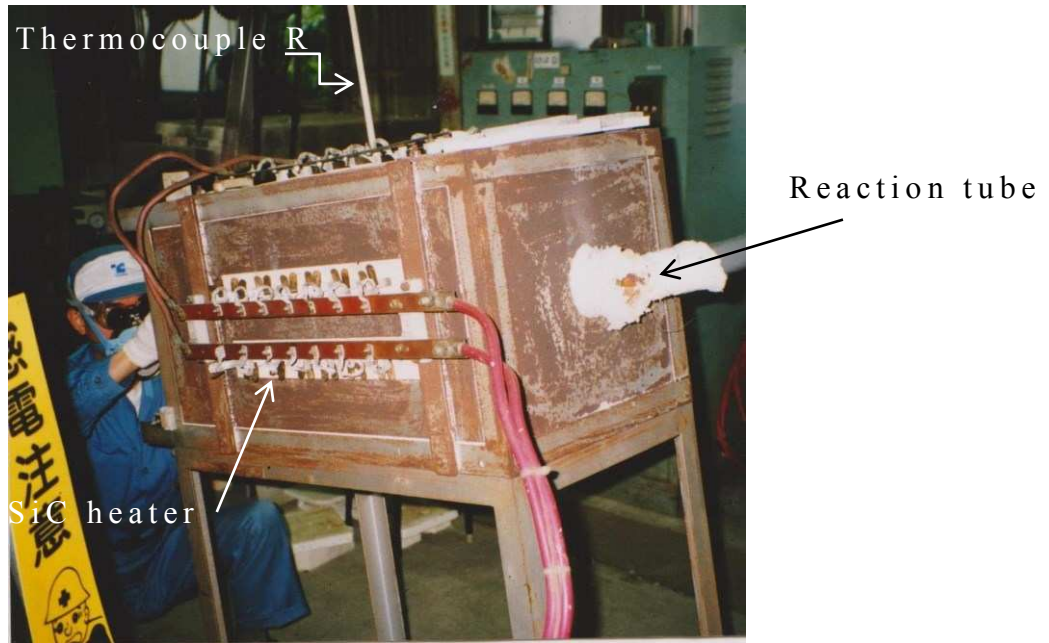


Fig.4.17 Test furnace of molten ash of waste.

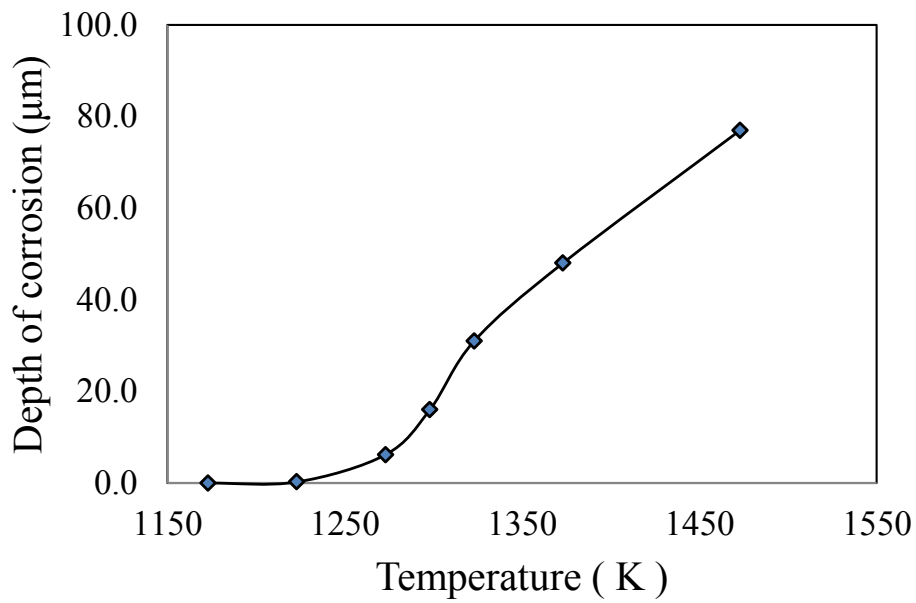


Fig.4.18 Corrosion depth of SSiC and heat treated temperature.

#### 4.3.7.(3) 流動する溶融灰による SSiC 材料の溶損

溶損試験では、灰は反応系に新規に供給され続けないと試料との反応により組成が変化してしまい溶損状態を正しく把握できなくなる。このため本試験は SSiC 材料の炉芯管を試料とし、炉芯管内には常に新しい灰を供給できる溶融試験炉で実施した。概略図を Fig.4.19 に示した。温度は炉芯管外側に設置した R 熱電対で測温した。この炉芯管は試験毎に溶損量測定のため破壊検査に供された。JIS に準拠した灰の溶融点は約 1500K であるが、この温度では溶融灰が流れ難かったことから、試験温度は実機の灰溶融炉内温度である 1770K とした。また溶融した灰が流れ易いように炉体を約 10°傾斜させた。灰の供給は飛散防止のためペレットを成形して行い、供給速度は下記に示した①，②，および③とした。一本の炉芯管での試験時間は連続で 3 時間である。

炉芯管試料：SSiC 材料

寸法  $\phi 37 \times \phi 29 \times 700 \text{mm}$

一般廃棄物焼却灰ペレット： $\phi 10 \times 5 \text{mm}$ ，重さ約 4.5g

供給速度：① 4.5g/6 分，② 4.5g/3 分，③ 13.5g/3 分

Table 4.9 に溶融前後の灰の化学分析結果を示した。溶融前の灰はアルカリ，ハロゲンおよび炭素元素を多く含むが，溶融後の分析値が低下したことから，これらの元素は溶融時に揮散，あるいは未燃分の炭素は燃焼した。溶融後の灰にシリカ量の増加が認められるが，SSiC 炉芯管の溶損の影響がある。SSiC 炉芯管の溶損は，灰ペレットが供給された位置から，軟化，溶融するまでの間約 100mm の範囲が大きい。Fig.4.20 に試験①と③での溶損の大きい部分の浸漬管断面を示した。溶損は概ね溶融灰の流れた炉芯管断面の下側約 1/3 の範囲で認められる。溶損量は炉芯管内径の拡大された深さとした。溶損速度を Table 4.10 に示した。溶損速度は灰の投入量にほぼ比例し，供給された灰の量の多い③の場合，溶損量は 3 時間の試験で

1.3mm である。

熔融灰は炉芯管の内面下側の約 1/3 の範囲を流下したことが観察されたことから，SSiC 炉芯管を実機に用いた場合の寿命を推測した。最も溶損量の大きかった試験③で炉芯管円周の単位時間，有効円周長 1m あたりの熔融灰通過量は下式で表わすことができる。

$$\{0.0135 \times (60/3)\} / \{0.029 \times 3.14 \times (120/360)\} = 8.89 \text{ kg}/(\text{h} \cdot \text{m})$$

ペレット重量:0.0135kg 投入回数:60分/3分

炉芯管の径:φ 0.029m 溶損範囲:120° /360°

この計算結果は，実機に直径約 1m の SSiC 炉芯管を用いた場合は 24 時間当たり約 200kg の灰を熔融することができることを表す。一方，溶損速度が 0.4mm/h であるから，SSiC 炉芯管の肉厚が 10mm であれば寿命はおよそ一日である。よって常に温度 1774K の新しい熔融灰と接触する部位での伝熱管用途への SSiC 材料の適用は困難であると判断される。

Table 4.9 Chemical compositions of ash on corrosion test.

( mass% )

|                | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | Cl   | CaO  | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | C   | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SO <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO | TiO <sub>2</sub> |
|----------------|-------------------|------------------|------|------|------------------|--------------------------------|-----|-------------------------------|-----------------|--------------------------------|-----|------------------|
| Before melting | 7.9               | 4.2              | 13.0 | 39.0 | 8.3              | 8.3                            | 4.7 | 4.1                           | 3.3             | 3.2                            | 1.8 | 1.1              |
| After melting  | 2.6               | 0.8              | 0.1  | 30.0 | 45.0             | 11.0                           | *   | 1.3                           | 0.1             | 3.1                            | 2.7 | 2.6              |

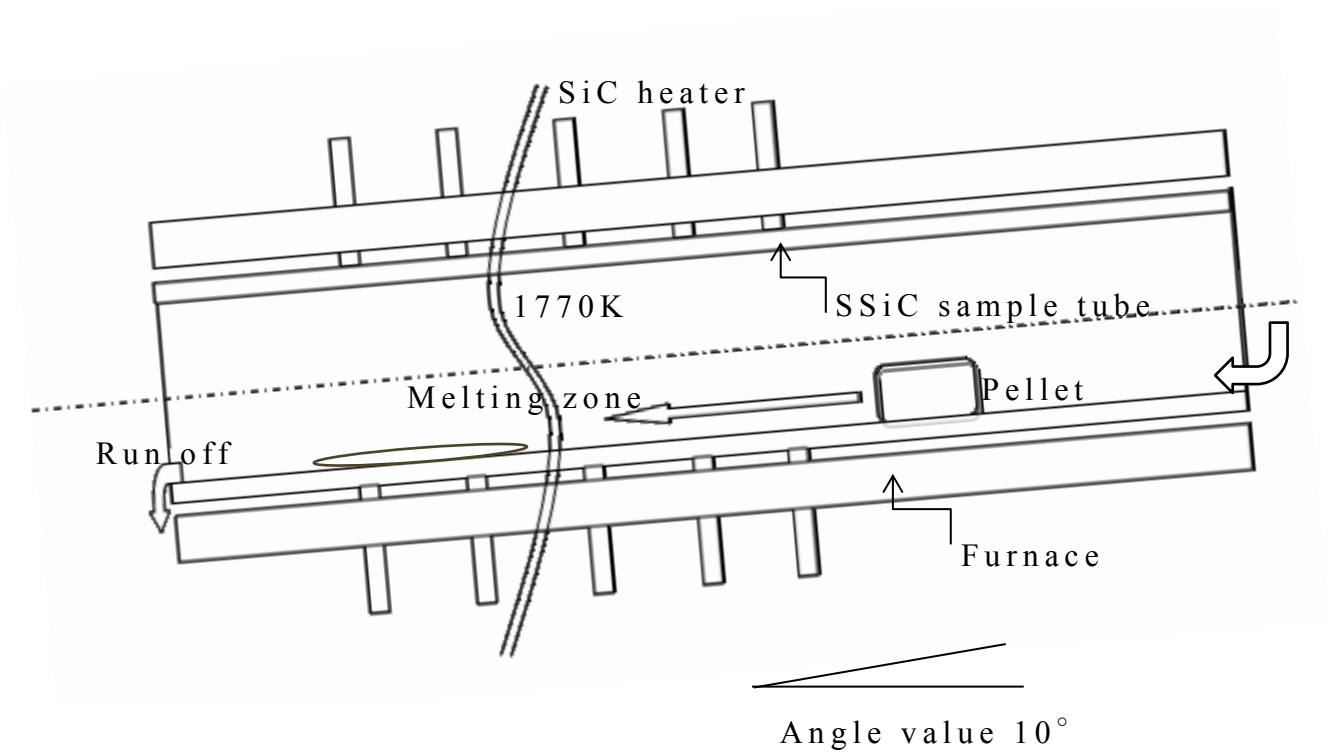
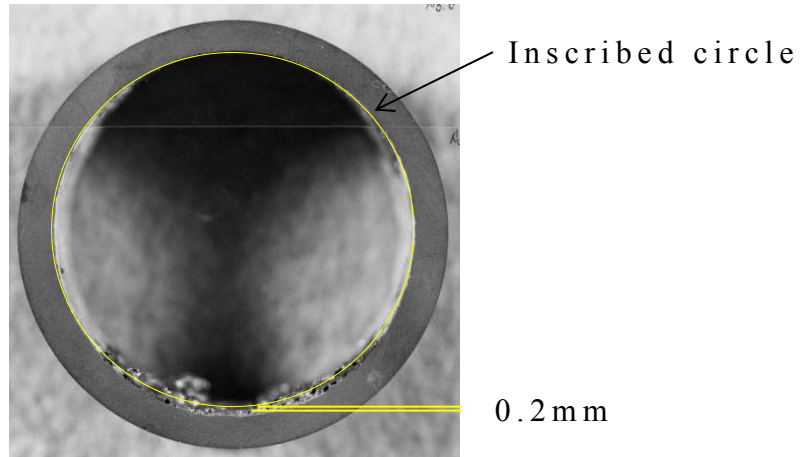
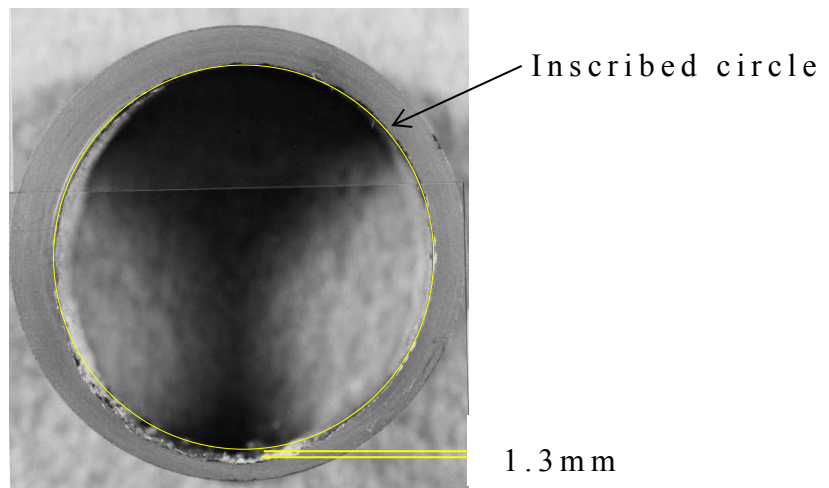


Fig.4.19 Schematic illustration of testing furnace by molten ash.



(a) Sample ① : 4.5g/6-minutes of ash.



(b) Sample ③ : 13.5g/3-minutes of ash.

Fig.4.20 Cross section of SSiC reaction tube after corrosion test.

Table 4.10 Corrosion rate of SSiC by molten ash.

|   | Temperature<br>(K) | Input ash<br>(g/minutes) | Rate of corrosion<br>(mm/h) |
|---|--------------------|--------------------------|-----------------------------|
| ① | 1770               | 4.5/6                    | 0.1                         |
| ② | 1770               | 4.5/3                    | 0.2                         |
| ③ | 1770               | 13.5/3                   | 0.4                         |



## 4.4 灰除去試験

### 4.4.1 サンドブラストによるダメージ調査

SSiC 伝熱管側に付着した灰の疎である部分は圧力 0.5MPa 程度の圧縮空気の噴射で除去できるが、密な灰の層は容易に除去できない。このためサンドブラストによる除去を試みた。予め Ra 0.36 $\mu\text{m}$  に研磨した SSiC 試料 50 $\times$ 50 $\times$ 5mm を所定の条件でサンドブラスト処理し、ミットヨ製 Surf test SJ-350 で面粗さを測定して損傷程度を検討した後、実機に設置された伝熱管をサンドブラスト処理した。

試験では研掃材に約  $\phi$  0.15mm 石炭スラグ、 $\phi$  0.2mm 炭化けい素粉、 $\phi$  0.45mm アルミナ粉、 $\phi$  0.60mm 珪砂、 $\phi$  0.2mm ガラスビーズ及び 0.7mm スチールグリットを用い、空気圧 0.5MPa で 250mm 離れた位置からブラストノズル角度 90°と 45°でブラスト処理した。ブラストノズルの移動は速度 0.02m/s の場合と、停止状態で 30 秒間ブラストした場合とを比較した。試験の概略図を Fig.4.21 に示し、結果を Table 4.11 に示した。

この結果、石炭スラグが SSiC 材料に与える損傷が小さく、面粗さは最も粗になったブラスト角度 90°で停止状態の場合でも Ra 値は 0.41 $\mu\text{m}$  である。研掃材としての石炭スラグは、炉内に噴射された後に焼却灰と同様に処理することができる利点はあったが、研掃材として大量に調整することが困難であった。このため実機試験では、石炭炉燃焼灰の除去などに使用されている炭化けい素粉を用いた。

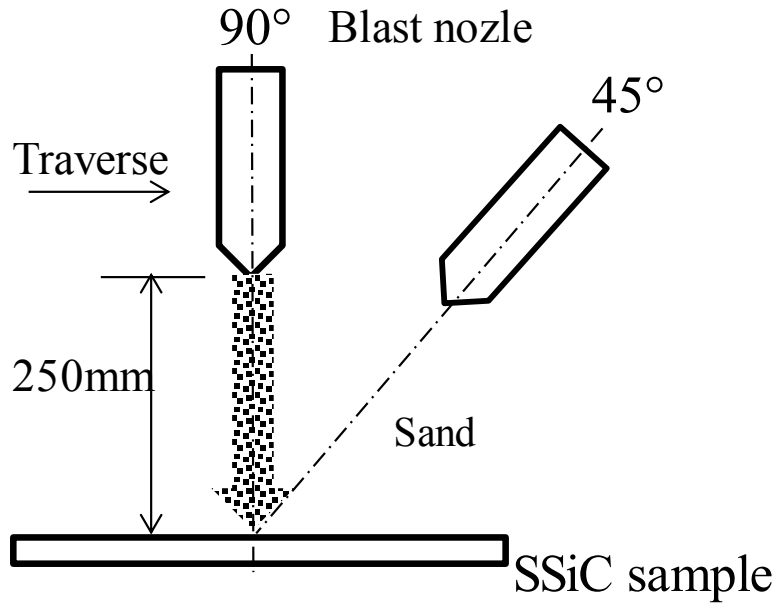


Fig.4.21 Schematic illustration of sandblasting.

Table4.11 Roughness of SSiC after sandblasting.

| Speed of traverse<br>m/s | Angle of blast<br>° | Roughness Ra( $\mu$ m)     |                          |  |                              |                              |                             |
|--------------------------|---------------------|----------------------------|--------------------------|--|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
|                          |                     | Coal slag<br>$\phi$ 0.15mm | SiC sand<br>$\phi$ 0.2mm | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sand<br>$\phi$ 0.45mm | Silica sand<br>$\phi$ 0.60mm | Glass beads<br>$\phi$ 0.20mm | Steel grit<br>$\phi$ 0.70mm |
| 0                        | 90                  | 0.41                       | 4.08                     | 1.95   | 0.86                         | 0.62                         | 0.32                        |
| 0                        | 45                  | 0.38                       | 1.97                     | 1.05   | 1.83                         | 0.69                         | 0.49                        |
| 0.02                     | 90                  | 0.40                       | 2.18                     | 0.91   | 0.4                          | 0.52                         | 0.55                        |
| 0.02                     | 45                  | 0.39                       | 0.72                     | 0.79   | 0.51                         | 0.57                         | 0.42                        |

Air pressure: 0.5MPa

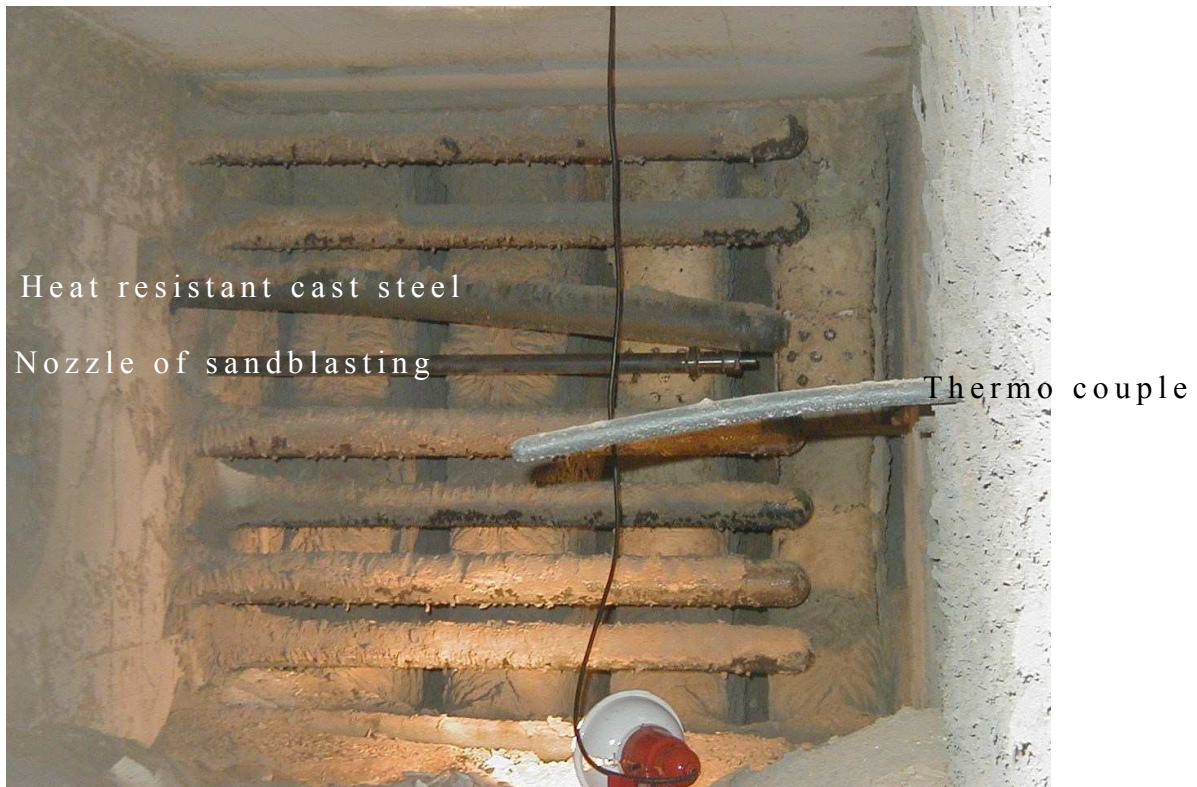
Distance: 250mm

Roughness of sample before sandblasting: Ra=0.36  $\mu$  m

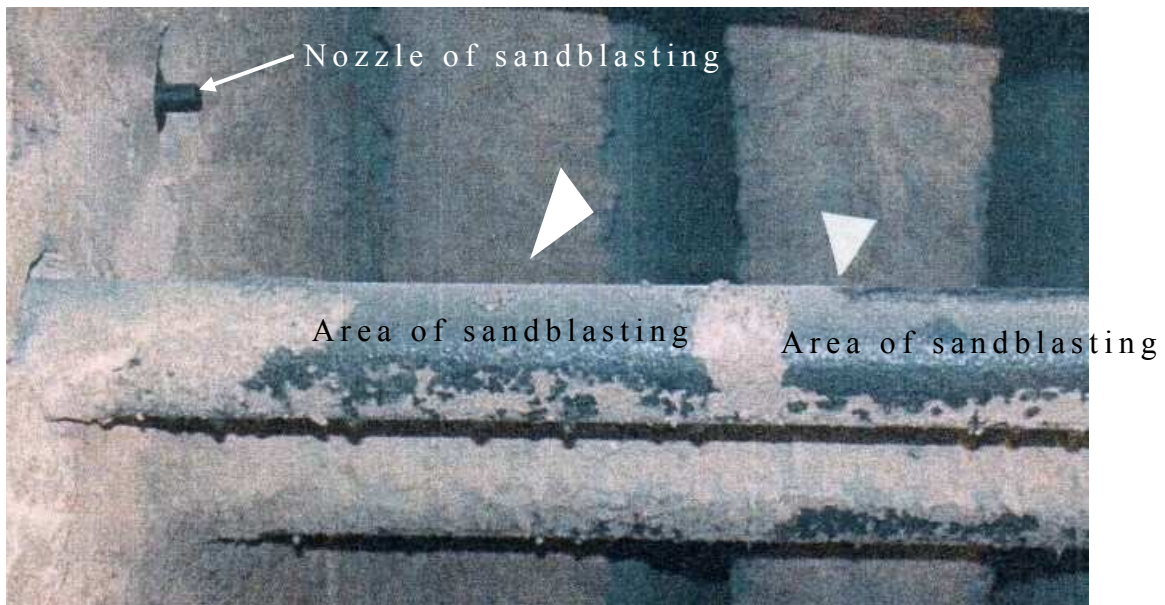
#### 4.4.2 伝熱管のブラスト処理

伝熱管の付着灰除去試験には直径約 0.2mm の炭化けい素粉を研掃材として用いた。ブラスト条件は、煙道内温度が高いことを考慮し、予備試験に比べブラストノズルの速度を上げて 0.05m/s とした。処理は伝熱管から 200mm 離れた位置から伝熱管の長さ方向に沿って 1 回ブラスト処理した。

結果を Fig.4.22 に示した。Fig.4.22(a)はサンドブラスト処理前の灰が付着した伝熱管の様子であり、(b)はブラストされた後の伝熱管の面を示す。ブラストによる研掃材の当たらない下側の面の灰除去は十分とは言えないが、上側の面は 1 回の処理で密な灰の層まで除去され、ブラスト処理による除去効果が認められる。このブラスト条件では、Table 4.11 に示したように初期の面粗さ Ra 0.36 $\mu$ m が Ra 2.18 $\mu$ m に粗くなる程度であることから、伝熱管の寿命への影響はほとんどなく繰り返しのブラスト処理が可能である。図 (b) で伝熱管中央部に部分的に残った灰は、除去効果を確認するためブラスト処理を中断した部分である。尚、Fig.4.22(a)に示した最下段の SSiC 伝熱管は堆積した灰に埋もれたため、掘り出した。



(a) Before sandblasting.



(b) After sandblasting.

Fig.4.22 Comparison of effect before and after sandblasting.

## 4.5 考察

### 4.5.1 活性気泡核について

0.25～0.45MPa の飽和水蒸気での熱交換試験では，水中に浸漬された SSiC 伝熱管表面は気泡の発生により沸騰状態を呈した．Fig.4.23 に SSiC 伝熱管の (a)表面と (b)断面を示したが，表面には製造過程で造られた直径数十  $\mu\text{m}$  の二次粒子による凹凸が形成されている．(b)の断面には活性気泡核になると思われる凹部が見られる．スケールバーは  $10\mu\text{m}$  である．本試験での概算ではあるが，熱流束が 170 あるいは 220kW で過熱度が 10～40K の場合の活性気泡核の直径  $r_c$  の最大および最小値は式(4-1) <sup>(20)</sup> からほぼ  $1\sim 160\mu\text{m}$  と見積もることができる．計算結果を Table 4.12 に示した．得られた  $r_c$  の大きさは伝熱管表面に存在する凹凸の大きさに近く，核沸騰の活性気泡核として伝熱が促進され易いと考えられる <sup>(21)</sup> ．

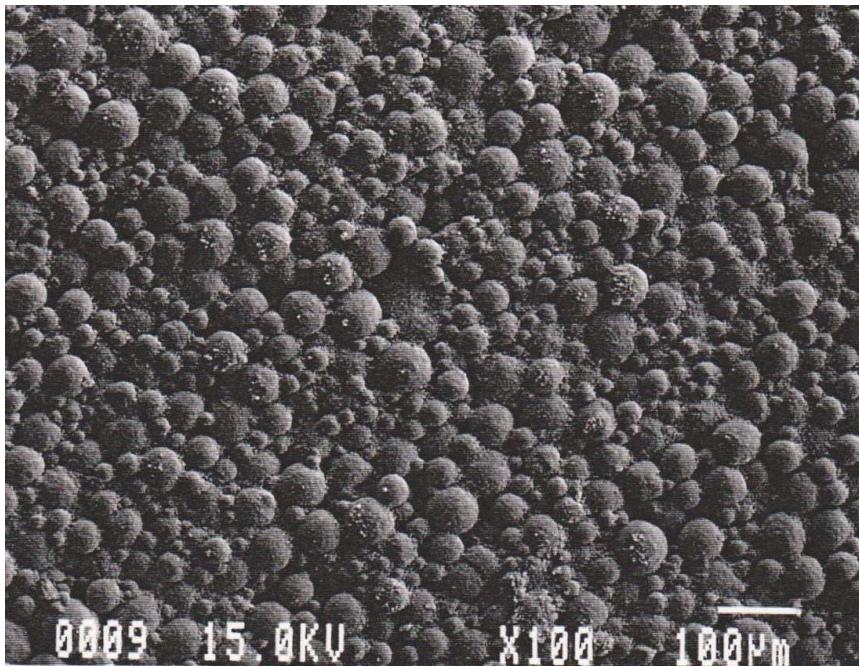
$$(r_c)_{\min}^{\max} = \frac{k_l \Delta T_{\text{sat}}}{2q} \left[ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{8\sigma T_{\text{sat}} q}{\rho_v L_{lv} k_l \Delta T_{\text{sat}}^2}} \right] \quad (4-1)$$

Table 4.12 Calculated size of active cavity on nucleate boiling.

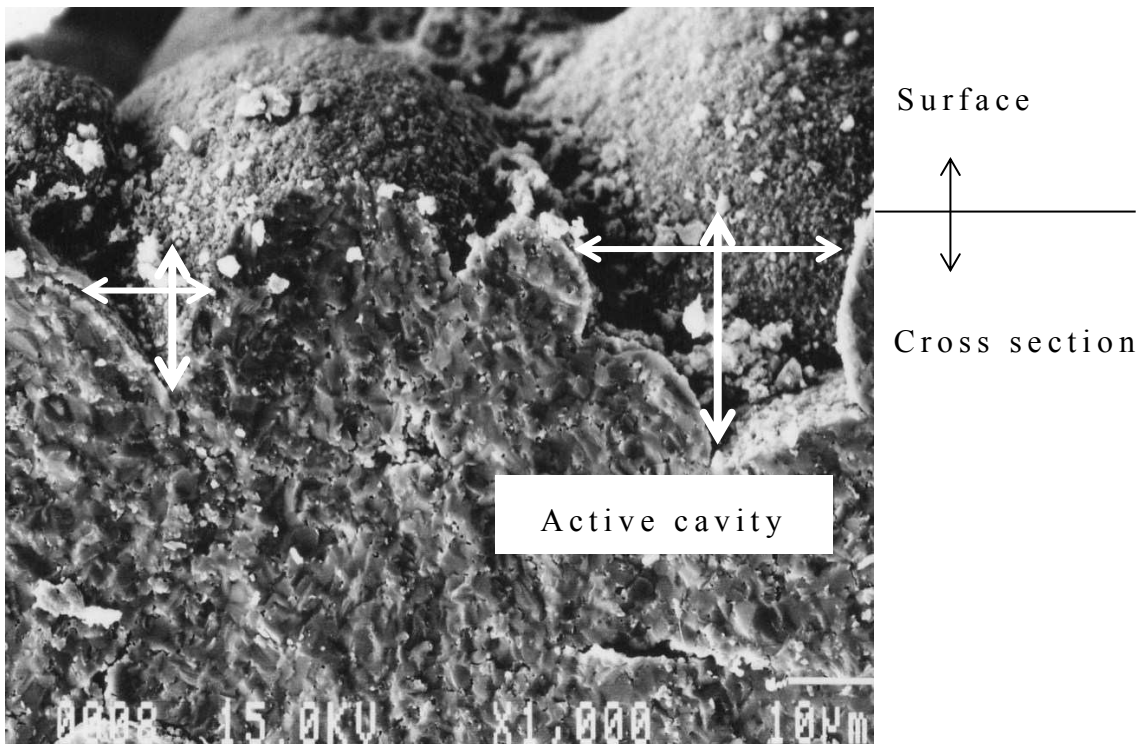
(  $\mu\text{m}$  )

| Heat flux(kW/m <sup>2</sup> ) |                | Degree of superheating ( K ) |      |      |      |
|-------------------------------|----------------|------------------------------|------|------|------|
|                               |                | 40                           | 30   | 20   | 10   |
| 170                           | $(r_c)_{\max}$ | 162                          | 121  | 80.0 | 37.2 |
|                               | $(r_c)_{\min}$ | 0.82                         | 1.10 | 1.66 | 3.57 |
| 220                           | $(r_c)_{\max}$ | 124                          | 92.6 | 60.8 | 27.5 |
|                               | $(r_c)_{\min}$ | 0.82                         | 1.10 | 1.67 | 3.70 |





a) Surface of as sintered SSiC



b) Surface and cross section on of as sintered SSiC

Fig.4.23 Surface of as sintered SSiC heat transfer tube.

#### 4.5.2 蒸気圧に対する安全性について

飽和水蒸気圧  $P=0.45\text{MPa}$  に対する SSiC 伝熱管強度の安全性を検討した。高压ガス取締り法容器保安規則第2章第7条六<sup>(22)</sup>によると、継目なし容器の圧力に対する必要な肉厚  $t$  は式(4-2)で計算される。

$$t = \frac{(PD)}{200S\eta - 1.2P} + C \quad (4-2)$$

この式は金属材料に関する式であり、そのまま SSiC 材料に適用することはできないと考えられるが、目安として検討した。2.7.1項で安全率は  $S_p=2.3$  と求められたが、ここでは更に安全を考慮して安全率を  $S_p=10$  とし、材料の許容強度を  $S=28.4\text{MPa}$  とした。SSiC 伝熱管に溶接部はないが、溶接効率  $\eta$  は  $0.6\sim 1.0$  と規定されていることから、安全性を高くするために  $\eta=0.6$  とした。腐れしろ  $C$  は、高压ガス取締り法でアンモニアガスと塩素ガスに規定されているが、腐食ではなくガス圧に関することであるからアンモニアガスに適用されている  $C=1$  とした。

計算した結果、伝熱管の必要肉厚は  $t=1.3\text{mm}$  である。これに対して、試験に用いた  $\phi 45 \times \phi 35 \times 800\text{mm}$  伝熱管の肉厚は  $5\text{mm}$  であることから破損の懸念はない。4.3.5.(2)項で述べた  $\phi 200 \times \phi 179 \times 2300\text{mm}$  大型伝熱管の場合は必要肉厚  $t=2.3\text{mm}$  と計算されるが、実際の伝熱管の肉厚は  $10.5\text{mm}$  あり、圧力  $0.45\text{MPa}$  での使用に耐え得ると判断される。

### 4.5.3 灰の付着について

廃棄物焼却におけるわが国の実績では，年間  $45360 \times 10^6 \text{kg}$  の一般廃棄物のうち最終処分量は  $4840 \times 10^6 \text{kg}$  であることから，約 10% が焼却灰である<sup>(23)</sup>．この中で排ガス中に含まれる飛灰の量は Table 4.2 に示したが，概ね  $5.0 \text{mg/m}^3 [\text{normal}]$  である．4.3.3 項の場合のように排ガス流量が約  $65000 \text{m}^3/\text{h}$  であれば 1 ヶ月間の熱交換器設置部を流れる飛灰量は，約  $230 \text{kg}$  であり，密度が  $780 \text{kg/m}^3$  であるから体積は約  $360 \text{m}^3$  と概算され，煙道を閉塞する量に相当する．このため伝熱管には多量の灰が付着し，熱交換効率の低下原因になることから，付着灰の除去操作は必要である．



## 4.6 結言

本研究では小型の伝熱管を用いて飽和水蒸気，および高温排ガスで熱交換試験をし，得られたデータをもとに大型 SSiC シングルエンド型伝熱管を用いた熱交換器の可能性を検討した．同時に，熱交換効率に悪影響を及ぼす付着灰を調査し，サンドブラストによる除去についても検討した．その結果，SSiC 材料が大型伝熱管として使用可能であることを明らかにし，下記のことになった．

(1)  $\phi 45 \times \phi 35 \times 800\text{mm}$  伝熱管を用いた  $0.25 \sim 0.45\text{MPa}$  の飽和水蒸気による熱交換試験では，総括伝熱係数が  $6.1 \sim 4.5\text{kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$  である．

(2) SSiC 材料は酸露点付近で腐食性薬液および雰囲気に対し耐食性を示した．

(3)  $\phi 90 \times \phi 76 \times 1600\text{mm}$  小型伝熱管を用いた熱分解ガス化溶解炉での実機試験では，伝熱管を2台直列に配管して  $1200\text{K}$  の排ガスとの熱交換により， $290\text{K} - 79.2\text{m}^3[\text{normal}]/\text{h}$  の空気を  $820\text{K}$  で回収できた．

(4)  $\phi 200 \times \phi 179 \times 2300\text{mm}$  の大型伝熱管を用いた熱交換器の数値解析では，18台の伝熱管を並列に配管することにより室温  $2500\text{m}^3/\text{h}$  の空気が  $620\text{K}$  になった．

(5) 付着灰は炭化けい素研掃材を用いたサンドブラストにより除去することが可能であった．

本研究での SSiC 伝熱管は，これまで約 1500 本以上が 2000 年頃から焼却炉市場に供給され，稼働している．

#### 4.7 第4章の参考文献

- (1) Y.Himeji, M.Kumada, K.Hanamura, “Studies on high-performance ceramic heat exchanger for ultra high temperatures”, The Japan Society of Mechanical Engineers, Vol.63, No.615, pp.210-215 (1997).
- (2) 中小企業事業団委託研究 “工業炉用セラミックス熱交換器”, 石川島播磨重工業(株), 東芝セラミックス(株), (財)ファインセラミックスセンター(1985).
- (3) M.Yoshihara, “Complicated corrosion problems and prevention of metallic materials for hot section components in advanced waste treatment plants at elevated temperature”, Waste Management Research, Vol.13, No.1, pp.38-46 (2002).
- (4) JSME data book: “Heat transfer, 4<sup>th</sup> edition, pp.253-256(1986) The Society of Mechanical Engineers.
- (5) Y.Sakai, K.Ota, M.Yamazaki, H.Sakusabe, “Development and application of a large-sized pressureless-sintered silicon carbide radiant tube”, Journal of the Society of Material Science, Japan, Vol.61, No.12(2012).
- (6) N.Tanigawa, “Development of new waste-to-energy”, Waste Management Research, Vol.9, No.7, pp.470-486(1998).
- (7) SS400: JIS G3101(1995) 一般構造用圧延鋼材
- (8) 岡本潤一, 宇佐美明, 添野明雄, 三村裕幸, 石塚哲夫, “耐硫酸露点腐食鋼 S-TEN1 リニューアル”, 新日鉄技報, Vol.380, pp. 86-90 (2004).
- (9) JIS M-8801-10, “Coal-Testing Method” (2004).
- (10) JIS B0601, “Definitions and designation of surface roughness” (1982).
- (11) 尾花英朗, “熱交換器設計ハンドブック”, p.451(1974) 工学図書(株)

- (12) “未利用低温排ガスからの熱回収装置”日本山村硝子(株),環境展カタログ(2014).
- (13) 足立芳寛,“環境産業技術入門”(1998) 株オーム社.
- (14) T. Urabe, “Material problems in waste treatment facilities”, Waste management research, Vol. 18, No. 5, p.292-303(2007).
- (15) T.Nakagawa, M.Hara, K.Imai, ”Hot corrosion behavior of SiC in molten Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>”,J.Japan Inst. Metals, Vol.61, No.11, pp.1241-1248(1997).
- (16) L.A.Lay,“セラミックスの耐食性ハンドブック”, 訳井関孝丸 善 pp.130-134 (1985) 共立出版.
- (17) K.Aoki, K.Yawata, H.Tamai, T.Yoshio,“ High temperature corrosion of silicon carbide in simulated incinerator ash” , Taikabutsu, Vol.52, No.10, pp.520-523 ( 2000).
- (18) E. M. Levin, C. R. Robbin, H.F. McMurdie, “Phase Diagrams for Ceramists”, p.149(1964)The American Ceramic Society.
- (19) E. M. Levin, C. R. Robbin, H.F. McMurdie, “Phase Diagrams for Ceramists”, p.174(1964) The American Ceramic Society.
- (20) JSME Textbook series, "Heat transfer, pp.130-137(2011) Maruzen.
- (21) Masahiro Furuya, “Investigations of the occurrence and the mechanism of minute bubble emission boiling”, Research Institute of Electric Power Industry Report, o.T95095(1996).
- (22) 高圧ガス取締法規集,p.608(1985)高圧ガス保安協会.
- (23) 樋口壮太郎,“焼却灰対策の動向と今後の行方” 月刊廃棄物, Vol.38,No.497,pp.2-7(2012).

## 第 5 章 まとめ

具体的用途において、本研究の SSiC 材料と従来技術による材料とを比較し、SSiC 材料の適用条件を論じた。いずれの技術、材料もそれぞれ長所と短所を持つことから、実機への適用方法に関する知見は重要である。SSiC は脆性材料であり、既存の大規模設備にそのまま設置できるような複雑形状の大型構造部材の製造に問題はあるが、本研究により開発された SSiC 大型構造部材を実用化に耐える水準するために下記の 5.1～5.3 の点に着目し、 $\phi 220 \times \phi 200 \times 2300\text{mm}$ 、重量約 50kg などの SSiC 大型構造部材を、劣悪な環境下で使用される工業用部材として安全に実用化する方法を示した。

### 5.1 製造技術

製造技術は、SSiC 大型構造部材を安定に製造する技術である。一端封じで他端がフランジである形状は製鋼連続铸造用浸漬ノズルと同形状であり、成形工程ではこの成形技術を参考にした。肉薄で長尺の大型構造部材の成形に供する CIP 成形用造粒粉は、成形型の狭い空間に充填するため目詰まりすることがなく、流動性の良いことが要求される。このため造粒粉は直径数十  $\mu\text{m}$  の球状で、適度な硬さを有するように調整した。成形体表面には、約 150MPa の成形圧力により潰されることなく半球状の造粒粉が認められ、焼結体表面に残留する。独自開発である少量のほう素と炭素を添加した焼結体は、異常粒成長がほとんど認められない粒径数  $\mu\text{m}$  の均一で緻密な微細組織である。

### 5.2 評価技術

評価技術は、SSiC 大型構造部材の基本的な性質を把握し、数値計算により大型構造部材として適用可能であることを確認する技術である。脆性材料の片持ち水平支持による発生応力および浸漬管湯面の熱応力はサイバネットシステム(株)汎用有限要素法コードプログラム ANSYS Ver.5.5 により計算した。熱交換器での流体解析は CD-adapco 製 3 次元熱流体解析ソフトウェア STAR-CD を用いて計算した。

材料の強度的性質に関しては，3点曲げ強さのワイブル係数  $m=13$  ，平均値は  $450\text{MPa}$  であり，熱間曲げ強さはラジアントチューブの実用温度域である  $1600\text{K}$  まで低下しない．熱的性質では，耐熱衝撃性は JIS 準拠の測定方法によると  $\Delta T_c=400\sim 450\text{K}$  であり，水の沸騰が少なくなるようにした円筒形状試料の部分水冷試験では  $\Delta T=180\text{K}$  である．SSiC 材料は JIS 測定法での  $\Delta T_c$  は反応焼結窒化けい素 RBSN に劣るが，温度勾配が小さく実機に近い熱衝撃試験では，RBSN 材よりも優れた値を示す．製品寿命に影響する酸化試験は，実験室レベルでは酸化し難く長時間を要するため，公称温度約  $1570\text{K}$  の製鉄所加熱炉で稼働している部材で測定した．酸化は表面から漸次進行するが，膜厚は 1 年で約  $70\sim 80\ \mu\text{m}$  に成長した．酸化膜は炉内の浮遊粉塵を表面に取り込んでガラス層を形成し，酸化速度は放物線則に乗るように緩やかになることから保護膜として機能した．

フランジ寸法の決定に関しては，片持ち水平支持された  $\phi 184\times\phi 170\times 2200\text{mm}$  ラジアントチューブにおける発生応力は  $11.3\text{MPa}$  であるが，ラウンド  $R=5\text{mm}$  程度でフランジ厚さは  $10\text{mm}\sim 15\text{mm}$  であれば問題はない．

熔融亜鉛めっき用浸漬管では浸漬管の湯面上下の熱伝達率の違いにより応力が発生する．この応力を緩和するため浸漬管内面に断熱筒を設置し，火炎から受ける放射熱を遮蔽させることにより応力値を半減した．通常作業時の浸漬管内温度は  $1153\text{K}$  であるが，断熱筒の設置がない場合の発生応力は  $51.5\text{MPa}$  であったが，設置することにより  $22.5\text{MPa}$  に低下する．この時の安全率は  $12.6$  である．断熱筒材料の熱伝導率を  $1\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  から  $100\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  まで模式的に振ったが，発生応力は  $22.4\text{MPa}$  から  $24.1\text{MPa}$  の違いであり，熱伝導率の影響は小さい．

$\phi 90\times\phi 76\times 1600\text{mm}$  の小型伝熱管による煙道内温度  $1100\sim 1200\text{K}$  のガス化熔融炉排ガスでの実機試験では，熱交換器内に送り込んだ約  $290\text{K}$  の室温空気  $79.2\text{m}^3[\text{normal}]/\text{h}$  が，1 段目の熱交換器出口で約  $600\text{K}$  になる．組成変動の大きい排ガスを熱放射に影響する水分を  $30\text{vol}\%$  含む

空気とし，灰の付着がないとした場合，得られたデータをもとにした数値計算では回収空気温度は 625K である．実機との違いとして，

(1) 解析したモデルが煙道内の一部である

(2) 伝熱管や煙道壁面の付着灰による伝熱特性の変化

などが挙げられるが，これらの点を考慮すると実機と解析モデルの数値解析による定性的比較は可能であると判断した．

次に  $\phi 200 \times \phi 179 \times 2300\text{mm}$ (炉内有効長 1800mm)である SSiC 大型伝熱管による熱交換器 18 台を並列配管し，SSiC 伝熱管の最高温度を 900K と設定した時，内管径を模式的に振った場合の回収空気温度および圧力損失を計算した．この結果，内管寸法が  $\phi 114 \times \phi 106 \times 1650\text{mm}$  の時，導入された室温空気  $293\text{K}-2500\text{m}^3/\text{h}$  は温度 623K で回収され，伝熱管の最高温度は 893K，圧力損失は 4Pa である．並列配管では比較的低温の空気を多量に回収でき，直列配管では高温の熱回収ができる．

### 5.3 応用技術

応用技術は，製造された部材の実証試験による性能確認や，材料劣化などの問題点を明らかにして安全に実用化するための技術である．一般廃棄物焼却炉が停止する事態になると，地域社会に及ぼす影響が大きいことなどから，全ての実機試験は事故発生のないように細心の注意をもってなされた．

#### 5.3.1 ラジアントチューブ

社会では主に小型，機能材として開発されてきた SSiC 材料で，寸法が  $\phi 184 \times \phi 170 \times 2000\text{mm}$  程度の大型シングルエンド型ラジアントチューブの製造技術を確立させ，これを片持ち水平支持させることにより高温生産炉に適用した．従来材料の問題では，金属製は火炎の影響を受け短寿命であり，他のセラミックス材料では開発が進まなかった．

機械的強度面では，SSiC 大型シングルエンド型ラジアントチューブを片持ち水平支持で設置しても，フランジの立ち上がり部分に発生する応力は 11.3MPa である．この値はワイブル分布図から求めた材料強

度  $\sigma_t=284\text{MPa}$  に比べて小さい。片持ち水平支持された  $\phi 164 \times \phi 148 \times 2100\text{mm}$ 、重量約  $27\text{kg}$  のラジアントチューブは、1990年から製鉄所の絶えず振動の存在する光輝熱処理炉に5年間使用したが、ラジアントチューブの曲げ強さ低下は認められない。

熱的性質に関しては、大型ラジアントチューブは垂直方向や水平方向での使用において封じ端側が高温炉内に設置され、フランジ側との間に温度差を生じてても機械的問題の発生はなく、フランジ支持による金属との熱膨張差による問題は発生しない。SSiC材料のJISに準拠した水中急冷による $\Delta T_c$ は $400\sim 450\text{K}$ であったが、実機寸法でのバーナ燃焼による熱衝撃試験ではストレスなどによる問題の発生はない。酸化劣化に関しては、製鉄所のスラブ加熱炉部材やラジアントチューブの使用後品解析から、高温構造材として長期間使用に耐える耐酸化性を持つことを確認した。

以上の点から、SSiC大型シングルエンド型ラジアントチューブは、片持ち水平支持により長期間高温で使用することが可能であると判断され、内管、外管を合わせて約2000本以上を実用化した。

### 5.3.2 浸漬管

熔融亜鉛めっき炉における従来技術による材料であるガス焚き投げ込み型のSiC-C質耐火物浸漬管は、酸化劣化により短寿命であり、低強度であるため大型化が困難である。これに対してSSiC部材により、長さ約2m、および直径 $\phi 310\text{mm}$ の大型浸漬管を実用化した。大型浸漬管は、炉底側と湯面上側との間で温度差を生じることで応力を発生し、リジェネレイティブバーナにより繰り返し急熱急冷されても問題の発生はない。

実用化する上での最も大きな問題点は、浸漬管の外面は熔融亜鉛と炉内雰囲気とに接触するが、それぞれの部位での熱伝達率が異なるため浸漬管の湯面を境界とする温度差により発生する応力である。この応力の発生位置と大きさを、浸漬管内の測温と有限要素法で確かめ、浸漬管内に断熱筒を設けることにより緩和した。断熱筒を設置すると、浸漬管に発生する温度差は断熱筒が無い場合に比べ $100\text{K}$ 小さくなり、

発生する応力は 51.5MPa から 22.5MPa に半減する。断熱筒の設置効果により発生応力は半減し、安定操業が可能になった。長尺浸漬管では、バーナ点火時や ON-OFF 制御時の急速加熱による熱衝撃の影響は認められない。また、発生熱応力に対して断熱筒材質の熱伝導率が与える影響は小さく、断熱筒材は耐火性があれば材質にこだわらない。

リジェネレイティブバーナを装着した浸漬管の直径は  $\phi 310$  mm であるが、熔融亜鉛めっき炉の実機評価では 4 年間稼働した後でも、組織内への亜鉛の浸透や、熱伝導率の低下は認められない。このことから約 30 秒毎に燃焼方向が切り替わるバーナ火炎による熱衝撃の影響はないと判断できる。

また、長尺管であるが故の問題であるが、斜めに浸漬させた場合に発生する熔融亜鉛の浮力による応力を求めた。長さ 2m の浸漬管を  $12^\circ$  傾斜させると発生する最大応力は 10.8MPa である。この応力値は SSiC 材料の強度と比較して小さいことから問題はない。

以上のことから大型 SSiC 浸漬管は、浸漬作業上、および稼働中において問題の発生はないと判断し、約 200 本を実用化した。

### 5.3.3 伝熱管

廃棄物焼却炉の従来技術による熱回収は、水冷壁内に埋設された水管や、耐火物で被覆され水管でなされるが、熱効率は良くなく、金属製の水管は高温排ガスおよび低温排ガスにより腐食される。焼却時に生じる灰が伝熱管に付着すると熱効率の低下や腐食の原因になる問題がある。

これに対して SSiC 伝熱管は排ガス中に暴露して用いることが可能であり、高温域での熱交換試験は寸法  $\phi 90 \times \phi 76 \times 1600$  mm の小型伝熱管により熱分解ガス化熔融炉の実機排ガスを用いて実施した。試験は 2 台の熱交換器を直列に配管し、導入され  $290\text{K}-79.2\text{m}^3[\text{normal}]/\text{h}$  の空気は約 1200K の排ガスとの熱交換により、1 台目の熱交換器出口温度は 600K になる。2 台目の熱交換器では 800K で回収される。このことは必



要とする温度と空気量によって台数と段数を決めることにより最適な排熱回収が可能であることを示す。

低温排ガスは貴重な未利用エネルギー源であるが、腐食などの問題により実施されていないのが現状であり、適切な試験設備がない。このため本研究での低温域熱交換試験は、飽和水蒸気で水を加熱し、伝熱管の性能を確認した。その結果、0.25～0.45MPaの飽和水蒸気による総括伝熱係数は $6.1\sim 4.5\text{kW}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ である。水蒸気は廃棄物発電に使用されるが、SSiC伝熱管は酸露点域での腐食の懸念がほとんどないことから、低温排ガスによる劣化した水蒸気の再加熱や、水を加熱する伝熱管として効果的である。水の加熱試験では、SSiC伝熱管表面の造粒粉による凹凸が核沸騰伝熱の活性気泡核として伝熱向上に寄与する。

次に実機による低温腐食試験をした。設備は一般廃棄物焼却炉の排煙洗浄塔である。排ガスは、腐食に影響する主な排ガス成分として28vol%水分と、300ppmHCl、30ppmSO<sub>x</sub>それに120ppmNO<sub>x</sub>を含み、温度約340K、流量は65000m<sup>3</sup>[normal]/hである。試験に供した伝熱管材料は、汎用の水蒸気ヒータ管として使用されているSUS316L、チタンH4635である。4ヶ月間排ガスに暴露した結果、SUS316L管は穴があき、チタン管は穴は開かなかったが、管表面の付着物を分析したところチタンが認められたことからチタン管は腐食された判断できる。これに対してSSiC伝熱管は、汚れは付着していたが腐食は認められなかった。

一般廃棄物の焼却時に発生する焼却灰量は廃棄物重量の約10%であり、放置すると伝熱管に灰が付着するため付着灰を除去する必要がある。25日間稼働したSSiC熱交換器の回収空気温度は稼働初期の700Kから500Kに低下した。伝熱管従来技術では、付着灰は水蒸気を吹き付けるスートブロー操作により除去されてきたが、廃棄物発電効率を高くするには水蒸気を無駄にできない問題がある。これに対してSSiC伝熱管の付着灰除去は、伝熱管に対するダメージが極めて小さいことからサンドブラストにより可能である。このことは付着灰を除去することにより継続して使用することができることを示す。今後、研掃材に石炭火力発電所などでの燃え殻を用い

ると、後工程で廃棄物の焼却灰と同様に処理することができる。SSiC 大型伝熱管は国内外で約 1500 本が稼働している。

#### 5.3.4 産業への貢献

SSiC 大型部材は、従来技術による材料では使用困難な高温、腐食性雰囲気などの劣悪な環境下で使用することにより、下記の項目に寄与する。

- ①省エネルギー
- ②廃棄物の低減
- ③トータルコストの低減

①では、SSiC 材料が耐熱性に優れていることは知られていたが、放射率、熱伝導率が高く、肉薄で伝熱面積の大きな SSiC 大型構造部材は伝熱に有利であり、省エネルギーにつながる。②では、環境問題から自動車産業をはじめ多くの製造業で廃棄物低減が叫ばれているが、高温で操業される生産炉は廃棄物発生が多い設備のひとつである。このため SSiC 大型構造部材を用いると、熱的損傷が少なく長寿命であることは廃棄物低減に寄与する。③では、SSiC 大型ラジアントチューブを片持ち水平支持で使用した場合の製品寿命は耐熱鋼製の 2 倍以上に達し、トータルコスト面で使用者に利益をもたらす。他の用途においてもメンテナンスが少なく、製品寿命が長いことは、部材の交換頻度を減少させ、生産ラインの停止、立上げや生産調整に要するエネルギーおよび人件費などのコスト低減に寄与する。このほかの長所としては、SSiC 大型構造部材の製造には希少金属を用いる必要のないことがあげられる。耐熱鋳鋼や耐熱合金製品の製造は、我が国では産出されない多くの希少金属を必要とするため国際的な価格変動の影響を受けやすい。耐熱鋼の耐熱性や耐腐食性改善に不可欠なニッケルは、2002 年の価格が 6.78US ドル/kg であったが、2007 年には急騰し約 5.5 倍の 37.28US ドル/kg になったことから、我が国産業界の需給関係は混乱した。今後は新興国の消費量増大などによる資源不足が懸念される。

## 第 6 章 結論

以上述べたように，SSiC 大型シングルエンド型チューブを，放射加熱用のラジアントチューブ，熔融亜鉛に浸漬して直接溶湯を加熱する浸漬管，およびこれらの用途とは熱の流れは逆になるが，炉内から熱を抜熱する廃棄物焼却炉熱交換器伝熱管として実用化した．

- (1) SSiC 大型構造部材を，それぞれの用途で安全に実用化した．
- (2) SSiC 大型構造部材を用いることにより現状の問題を解決し，高性能化した．
- (3) 従来技術による材料では使用困難な劣悪環境下でも長期間使用可能であって，
  - ・省エネルギー
  - ・長寿命化による廃棄物の低減
  - ・トータルコストの低減のメリットがあることを明らかにした．

この研究は終了するが，今後 SSiC 材料の寿命予測をする設計技術の確立により安全使用に寄与し，異形状部材の応用技術の展開により適用分野が広がると考えられる．

以上

## 謝辞

本研究をまとめるにあたり，国土舘大学理工学部岸本 健教授に学会論文の投稿をはじめ丁寧なご指導を賜りましたことに心から感謝を申し上げます．ならびに本田康裕教授，大高敏男教授には本論文をまとめるにあたり詳細なご指導をいただきましたことに心からお礼申し上げます．

東京ガス(株)産業エネルギー事業部燃焼技術顧問仲町一郎様，並びに事業部の皆様，および中外炉工業(株)サーモシステム事業部の皆様からラジアントチューブに関するご指導をいただきましたことに深く感謝申し上げます．

東邦ガス(株)総合技術研究所業務用燃焼機器グループの皆様から真空浸炭炉に関するご助言をいただきましたことに感謝申し上げます．

溶融亜鉛浸漬管に関しては，大阪ガス(株)エネルギー事業部の皆様，並びに三建産業(株)表面処理事業ユニットの皆様から貴重なご助言をいただきましたことに深く感謝いたします．

(財)電力中央研究所古谷正裕様には，水蒸気による熱交換器の研究に関する試験で，設備の使用およびご助言をいただきましたことに深くお礼申し上げます．

東京ガス(株)都市エネルギー事業部公益営業部の皆様からは熱交換器に関する情報をいただきましたことに感謝いたします．

本論文の研究は筆者が所属したコバレントマテリアル(株)(旧名東芝セラミックス(株))アドバンスセラミックス事業部で行ったものである．代表取締役社長の長浜敏夫様から本論文をまとめるにあたり快諾を賜り，アドバンスセラミックス事業部の皆様には常圧焼結炭化ケイ素材料の製造や試験のご助力をいただきましたことに深く感謝いたします．

末筆であるが，陰ながら支えてくれた家族にも感謝いたします．