

氏名	川原 雄三
授与学位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成 10年 12月 9日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 2 項
最終学歴	昭和 52 年 3月 東北大学大学院工学研究科金属材料工学専攻前期課程 終了
学位論文題目	廃棄物燃焼発電ボイラにおける高温腐食機構と耐食材料の研究
論文審査委員	主査 東北大学教授 橋本 功二 東北大学教授 杉本 克久 東北大学教授 八田 有尹

## 論文内容要旨

### 第 1 章 序 論

廃棄物発電プラントは、ごみの無公害化の使命を担うとともに、燃焼熱のサーマルリサイクルを行っており、社会の発展に不可欠な存在となっている。国内に初めて発電を行うプラントが建設されて以来、約30年が経過しており、昨今のCO<sub>2</sub>低減、省エネルギーなど地球規模の環境負荷軽減動向の中で廃熱回収ボイラの高圧高圧化が強く要請されている。従来の300~400℃×30~40kgf/cm<sup>2</sup>・gを超えた500℃×100kgf/cm<sup>2</sup>・gの高効率条件を達成するためには多量のHCl、低融点の塩化物ダストを含む強腐食性燃焼ガス中での腐食防止技術が重要となっており、燃焼システムの最適化と同時に、図1に示すボイラ蒸発管、過熱器に使用する耐食性優れた材料の開発が鍵となる。

本研究では、ボイラ伝熱管の腐食要因、腐食機構を解明し、材料開発の方向性を見出すとともに、実機を忠実に再現する実験室レベルの最適腐食試験法を開発した。これらの知見に基づき、500℃×100kgf/cm<sup>2</sup>・g高効率ボイラ蒸発管用Ni-Cr系合金溶射法、過熱器用Ni-Cr-Mo合金管、 casting材及びNi-Cr-Fe-Si系高耐食合金管の開発、実用化を行った。個々の技術課題の検討上必要な試験法、灰付着モニタリング法、溶射皮膜寿命評価法等は逐次開発して利用した。

### 第 2 章 ボイラ伝熱管の腐食要因と腐食機構の解明

材料設計の方向性、耐食性評価法を見出すためには腐食速度の支配要因、腐食機構に関する明確な情報が必要となるが、従来の研究では、定性的な知見が多く、腐食要因と影響度の把握が不十分で、腐食現象の全貌が明示されていない。

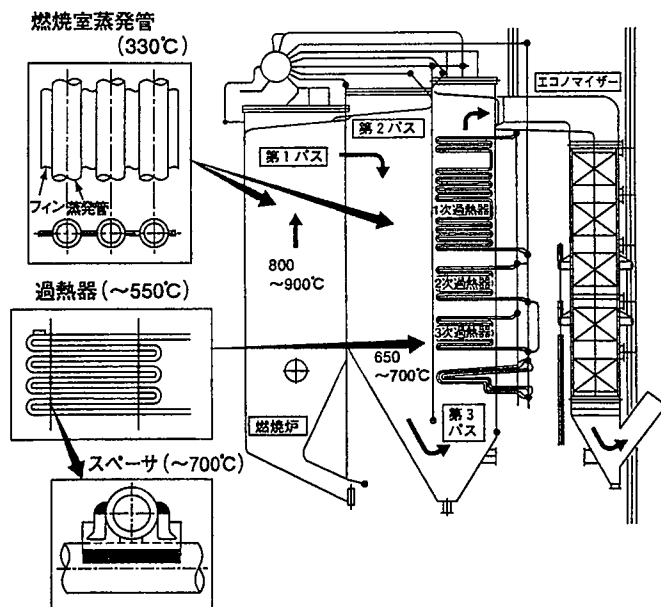


図1 廃棄物発電ボイラにおける研究対象部材位置

本章では、まず色々な条件で稼働しているごみ発電プラント蒸発管、過熱器管の腐食環境、腐食挙動を広範囲に調査し、下記要因が重畳して作用し、腐食損傷が発生することを明らかにした。

- (a) 低 $O_2$ 濃度、高HCl、高未燃ガス(CO, H<sub>2</sub>C等)濃度の燃焼ガスの管表面への接触
- (b) 重金属(特にZn, Pb)、アルカリ金属塩化物を多く含む低融点(317~342℃)燃焼灰の付着
- (c) 組成、温度の変動が激しい不均質な燃焼ガス雰囲気形成

腐食現象解明にはボイラ管への灰付着挙動、性状の把握が極めて重要である。そのため、灰融点、付着量の高精度電気化学モニタリング法を開発し、これを用いて付着速度がガス温度とともに増加し、また、被付着面温度(メタル温度)により「山型」に変化すること、さらに、付着速度と腐食速度とが良く対応することを見出した。本方法は灰付着挙動、腐食環境の強さの迅速判定に活用している。実機における灰付着挙動は蒸気拡散、粒子拡散及び粒子衝突機構の寄与度の変化により説明出来る。

腐食生成物の詳細調査、実験室基礎試験により、灰溶融相の酸化スケール中への侵入度は腐食速度と対応し、侵入を防ぐ保護スケール性能は $SiO_2 > Al_2O_3 > Cr_2O_3 > Fe_3O_4 > Fe_2O_3$ の順に高いことを明らかにした。ガス温度、温度変動の増加は保護スケール安定性を低下させ、腐食性物質の供給を促進する。これら本研究で見出した新たな腐食要因を考慮した腐食機構を提案した。

### 第3章 最適実験室高温腐食試験法の開発

ごみ燃焼環境では、現在まで適切な腐食試験法が検討されていず、材料の耐食性評価において、腐食現象の再現性、評価精度の面で問題がある。本章では、第2章で解明した腐食要因、腐食機構に基づき、付着灰の溶融相量、通気性等の物理的特性に着目し、これら新たなパラメータと材料腐食挙動の関連性を解明し、従来試験法の最適条件を見出した。

溶融相量の増加とこれにともなう通気性減少との競合により、埋没法ではすべての試料に顕著な「山型」の腐食傾向が出現する。溶融相量が約20%以下と比較的少なく、通気性が高い実機灰条件では、埋没法は塗布法より強い腐食環境が形成され、実機再現性が優れることを明らかにした。

また、静的応力の負荷は保護スケールの不安定化を促し、全面腐食及び粒界腐食を促進するため、精度良い耐食性評価を行う上で考慮が必要である。

さらに、従来の燃焼試験、実機試験等では腐食寿命評価の簡便性、迅速性の面で問題があるため、本研究では、ごみ燃焼環境特有の熱勾配、温度変動を負荷し、腐食機構を忠実に再現する高精度熱勾配腐食試験法を初めて開発した。これを用いて熱的条件と材料の腐食挙動を定量的に解明するとともに、図2に示す様に開発法は実機並の腐食量を精度良く再現出来、腐食寿命評価など実用的な価値が高いことを証明した。

以上の成果は第4章~第6章に示す耐食性溶射法、高耐食材料の選定、開発に適用した。

### 第4章 蒸発管へのNi-Cr系合金溶射法の実用化

ボイラ高温高圧化にともなう燃焼室蒸発管の十分な耐久性を確保する上で耐食合金の使用が不可欠であるが、ボイラ水側の局部腐食を防ぐため炭素鋼管の使用が基本となり、耐食合金は管外面へコーティングの形で適用する必要がある。この種の環境での耐食コーティングの系統的研究は現在まで皆無であり、本章では、現場施工が容易な高耐久性 Ni-Cr系合金溶射法を蒸発管へ適用すべく溶射材料、溶射プロセス両面から検討を行った。

実験室及び長期実機試験にて各種溶射皮膜の耐食性、耐剝離性を評価し、3年以上の耐久性を有する Al/80Ni20Cr合金 2層ガス

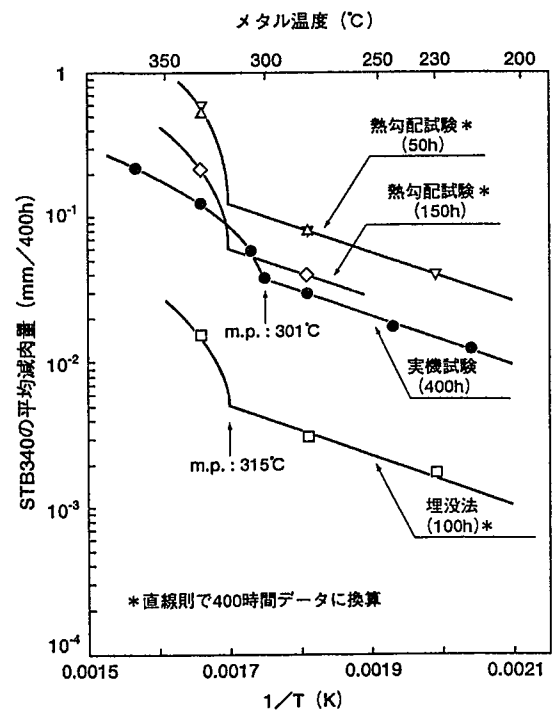


図2 開発した熱勾配腐食試験と従来試験での実機腐食速度再現性の比較

溶射及びさらに耐久性が優れた NiCrSiB合金超音速フレイム溶射 (HVOF) 皮膜を見出した。

Al/80Ni20Cr合金2層ガス溶射はごみ発電ボイラ・蒸発管へ始めて本格的に実用化し、10プラント以上の施工実績を有する。また、NiCrSiB合金HVOF皮膜は、世界初の 500℃×100 kgf/cm<sup>2</sup>・g高効率ごみ発電実証プラントを始め、高温高圧ボイラ蒸発管へ諸外国に先がけ実用化し、現在、5プラント(8ボイラ)の施工実績となっている。

さらに、上記実用皮膜の長期間追跡調査を行い、過酷腐食環境下で使用される耐食性溶射皮膜の劣化機構を明らかにした。この劣化機構に基づき、図3に示す皮膜付着力の低下度を測定する耐久寿命評価法を開発し、溶射皮膜の施工管理、補修時期の判定に活用し、ユーザの好評を得ている。

## 第5章 過熱器へのNi-Cr-Mo合金管の適用と スペーサ材料の開発

ボイラの高温高圧化には、第4章で記述した蒸発管の耐久性向上と同時に、高温蒸気を生成する過熱器への高耐食性材料の使用が必須である。しかし、耐食性への合金元素効果が明確ではなく、変動の多い腐食環境下で安定した耐食性を発揮する材料は見出されていない。本章では 500℃×100kgf/cm<sup>2</sup>・g過熱器で用いる高耐食材料を選定する目的で、第3章で開発した腐食試験法を用い、付着灰性状、メタル温度、HCl 濃度、ガス温度などの条件を変化させて既存合金の耐食性、腐食寿命を広範囲に調査した。

その結果、Cr, Al, Ni, Mo, Si, W, Coの添加が耐食性向上に有効で、既存合金の中ではAlloy625(ASME SB444)が最も安定した耐食性を発揮することを見出した。本合金のボイラへの適用は現在まで例がなく、実用化に必要な管及び溶接継手の耐熱強度特性、組織安定性を確認し、また、熱間曲げ加工、溶接等の最適条件を見出して実用可能なことを明らかにした。

さらに、過熱器では高耐食合金管に適合したスペーサ材料の使用が必要となるが、現在、700℃の高温域で安定した耐食性、耐熱性を有する既存合金はないため、本研究においてスペーサ用Ni-Cr-Mo系鑄造合金を開発した。開発合金(25Cr-9Mo-4Fe-C, Ti-Ni bal.)は過熱器条件下でAlloy625以上の耐食性、高温組織安定性、耐クリープ性を有し、かつ溶接性が良好なことを確認した。

現在、上記SB444Gr.1合金管及び開発鑄造合金スペーサは 500℃×100kgf/cm<sup>2</sup>・gボイラ3次過熱器へ実用化し、順調に運転を続けている。

## 第6章 過熱器用高耐食性Ni-Cr-Fe-Si合金管の開発

高効率ごみ発電ボイラの高性能化のためには第5章のAlloy625より耐食性、塑性加工性優れた低コスト合金管の開発が必要である。熔融相侵入に対する抵抗が強いSiO<sub>2</sub>含有保護スケールを形成するオーステナイト系合金の耐食性が優れることを第2章及び第5章の既存合金の耐食性評価にて見出し、この新しい知見に基づき、本章では Cr-Ni-Fe-Si系合金シームレス管の開発を進めた。

実機を想定した多様な環境下で腐食試験を行った結果、Siの多量添加による耐食性向上はFe及びCr, Niの複合添加により発揮されることを明らかにし、過熱器温度条件による適切な使い分けのため下記MAC-N, MAC-F2種の合金の最適基本成分を決めた。

- MAC-N合金; 25Cr-3.5Si-10Fe-Ni bal. (使用メタル温度>約500℃)
- MAC-F合金; 24Cr-4Si-35Ni-Fe bal. (400℃≤使用メタル温度≤約500℃)

また、C, Nb(Ta), Al, Ti, Moの少量添加により使用温度(≤600℃)域で310J1並みの高強度特性及び304Hと同等以

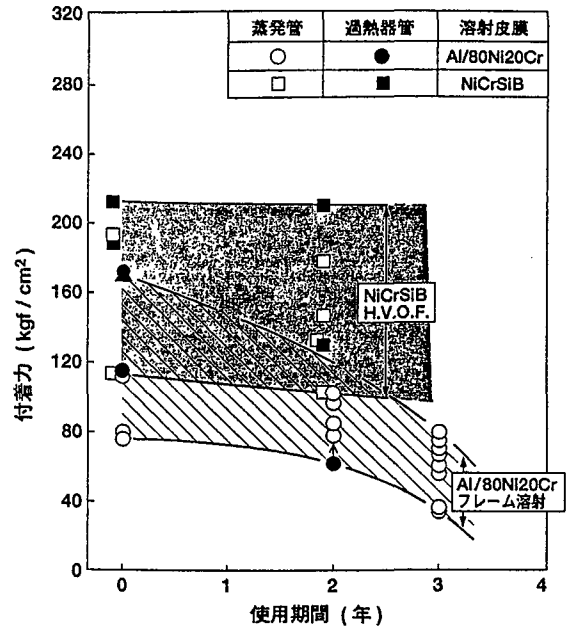


図3 実機に適用したNiCr合金溶射皮膜の付着力経時変化による耐久寿命予測

上のクリープ破断強さが得られることを見出し、時効脆化のない最小限の添加量を決めた。開発合金の溶接割れ性、冷間曲げ加工性、チューブ成形性はAlloy625と同等以上と考えられる。図4に示す長時間実機試験により、MAC-N合金は550℃でAlloy625のおよそ1.4～7.8倍の耐食性、また、MAC-F合金は450℃、550℃でAlloy625の1～1.6倍の優れた耐食性を発揮することを検証した。

両合金とも実用品質のシームレス管が製作出来、従来の常識を超えた両開発合金管は実機への早期実用化を目指して、現在、規格化への特性データの採取、過熱器への加工試験を行っている。

## 第7章 総括

本研究では、ガス温度、温度変動、灰の物理的特性、灰溶融相侵入度などの新たな腐食要因を見出すとともに、要因相互の関連性を解明し、腐食機構を提案した。これら基礎的知見を総合して従来試験法の最適条件を明らかにし、また、実機の腐食寿命予測に有用な熱勾配腐食試験法を開発した。本成果は学術及び実用上の利用価値が高い。

次いで、上記成果を利用して高耐久性Ni-Cr合金溶射法及び耐久寿命予測法を開発し、500℃×100kgf/cm<sup>2</sup>・g高効率ボイラ蒸発管を始めとして多数のボイラに実用化した。また、Ni-Cr-Mo合金管、スパーサ鋳物材を選定、開発して上記高効率ボイラ過熱器へ始めて実用化した。さらに、画期的な耐食性を有するNi-Cr-Fe-Si合金管を世界に先がけ開発した。これら新材料に関する成果は今後のプラント高性能化、耐食材料発展への貢献が期待される。

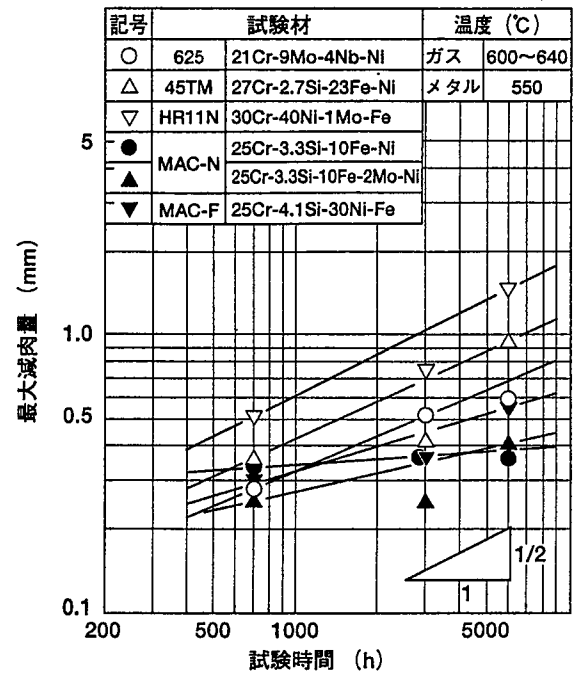


図4 開発したNi-Cr-Fe-Si高耐食合金の実機耐食性の検証 (550℃×6000h)

# 審査結果の要旨

本研究は、燃焼灰が塩化物、重金属などを含み融点が低く金属材料を激しく侵す廃棄物燃焼発電プラントで、蒸気温度500.C・蒸気圧100kgf/cm<sup>2</sup>を実現し高効率化するために、腐食試験法を確立し、腐食要因と機構を解明すると共に、ボイラー蒸発管および過熱器管用耐高温腐食材料を設計したものであって、全編7章よりなる。

第1章では、本研究の背景となる廃棄物発電ボイラーの高温腐食に関する従来の見解と問題点を明かにし、本研究の目的を述べている。

第2章では、ボイラー伝熱管の腐食状況を調べ、塩素と水分が異常に多いゴミを燃料とするために、灰はアルカリ金属塩化物および未燃焼の炭素を多く含む低融点物質であって、これが伝熱管に付着し、激しい高温腐食を発生させることを見いだしている。

第3章では、実機に近い実験室試験条件を検討し、溶融灰に金属試片を埋没させる方法が実機条件を再現できること、さらに灰溶融相量、ガス透過率、温度勾配、応力などが腐食挙動を支配することを明らかにしている。

第4章では、ボイラー蒸発管に現場で溶射を施し耐久性を向上するために、高耐食性溶射材を選定し、Al/80Ni-20Cr合金2層ガス溶射が優れた耐久性を示すことを明らかにし、さらに腐食性が激しい条件ではNi-Cr-Si-B合金の超音速フレーム溶射が有効であることを実機に適用して示している。

第5章では、高温蒸気を生成する過熱器管として、既存合金の中ではAlloy625が安定した耐食性を示すことを見だし、700.Cまで昇温される過熱器管スペーサーとして、新鑄造合金Ni-25Cr-9Mo-4Fe-Ti-Cが耐食性、高温組織安定性、高温引張り強さ、耐クリープ性に優れ、実際に500.C・100kgf/cm<sup>2</sup>のゴミ焼却発電に適用したことを述べている。

第6章では、過熱器管として、耐食性、塑性加工性に優れ低コストの合金を探索し、Ni-25Cr-3.5Si-10Fe合金およびFe-24Cr-4Si-35Ni合金をシームレス管として作製し、これらが、耐食性、溶接性、チューブ熱間押し出し形成性でAlloy625より優れ、実際に500.C・100kgf/cm<sup>2</sup>のゴミ焼却発電に適用したことを述べている。

第7章では、本研究で得られた成果を総括している。

以上要するに、本論文は、ゴミ焼却発電の腐食問題を明らかにし、高効率化の鍵を握る各種耐食材料を開発したものであって、材料物性学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。