

# 高効率廃棄物発電ボイラ用新耐食合金管の実証試験

川原 雄三\*・折田 寛彦\*<sup>2</sup>・高橋 和義\*<sup>3</sup>・中川 裕二\*<sup>3</sup>

Demonstration Test of New Corrosion-resistant Boiler Tube Materials in High Efficiency Waste Incineration Plant

Yuuzou KAWAHARA, Norihiko ORITA, Kazuyoshi TAKAHASHI and Yuuji NAKAGAWA

**Synopsis :** In order to develop a 9.8 MPa/500°C highly efficient waste incineration boiler with 30% electric efficiency, application of highly corrosion-resistant materials for superheater and corrosion-resistant coatings for waterwall are indispensable. Corrosion life of six conventional and six newly developed superheater tube materials and two waterwall coatings were evaluated for two years in the NEDO waste incineration pilot plant. As the results of the test, an excellent durability of more than six years for Ni-Cr-Mo alloy seamless and composite tubes of tertiary superheater, for Ni-Cr-Fe alloy tubes and cermet spray coating of secondary superheater and for alloy625 weld overlay and NiCrSiB alloy HVOF coatings of waterwall were clarified. Also the corrosion rate equation capable of corrosion life estimation was suggested by multiple regression analysis. Particularly, an addition of Mo to Ni base alloy was effective to prevent corrosion in severe corrosive conditions. Furthermore, the effect of corrosion factors that important to design the plant, i.e. soot blower effect, gas/metal temperature, time dependence of corrosion thickness loss etc. were clarified quantitatively.

**Key words :** waste incineration boiler; high-temperature corrosion; corrosion mechanisms; corrosion-resistant materials; weld overlay; metal splay coating; Ni-Cr-Mo alloy; boiler tube.

## 1. 緒言

環境保全、廃棄物リサイクルに対する強い社会的要請のなかで、ダイオキシンなどの公害物質抑制の面で優れた性能を有する高効率廃棄物発電プラントが建設、運転されており、従来の2.9 MPa/300°Cから3.9 MPa/400°Cの高温高压蒸気条件が主流となりつつある。また、電気事業法改正により小規模発電設備からの売電が容易となり高効率化の進行に拍車をかけている。

NEDO(新エネルギー・産業技術総合開発機構)では世界初の9.8 MPa/500°C安定蒸気による発電効率30%の電力供給を目指した高効率廃棄物発電技術開発を1991年度より推進し、高効率ストーカ燃焼炉、スーパーヒータ用高温耐食材料などの要素技術開発を行ってきた。ストーカ燃焼炉の開発においては、環境負荷が低く、腐食環境を低減する安定燃焼技術および蒸発管の腐食に対する保護方法が検討された。また、ボイラ蒸気条件の高温高压化に不可欠なスーパーヒータ用高温耐食材料の開発はプロジェクトの中心に位置づけられ、既存材料の耐食性評価、腐食環境の解析、新材料成分およびプロセスなどの広範囲な研究により低コストで実用可能な材料が開発された<sup>2)</sup>。さらに、これら技術開発成果を受けてパイロットプラントが建設され、1998年2月からの2年間の実証試験により高温耐食材料の開発、腐食防止技術に関する多くの重要な知見が得られ

た<sup>3)</sup>。

本報告ではスーパーヒータ用耐食材料および蒸発管用耐食コーティングの耐久性評価を主体とした上記実証試験の成果について記述する。

## 2. 試験方法

### 2.1 実証試験材料

#### 2.1.1 蒸発管用耐食コーティング

ボイラ高压化にともなう蒸発管のメタル温度上昇(約330°C)による高温腐食を防止するため、実験室、実機試験で選定した下記の耐食コーティングを蒸発管に現地施工した<sup>1,4)</sup>。

- (1) Alloy625溶接肉盛; 第1パス上部(皮膜厚さ: 2 mm以上)
- (2) NiCrSiB合金超音速フレーム(HVOF)溶射; 第2パス中段(皮膜厚さ: 150 μm以上)

Alloy625は米国において施工実績が多いが、国内での本格的な適用は初めてである。一方、NiCrSiB合金HVOFは既設プラント蒸発管において実用化しているが、さらに高メタル温度での耐久性を調査して適用した。

#### 2.1.2 スーパーヒータ用耐食材料

Table 1に実証試験に供した試験材料の化学組成、常温引張り性質および実用性能の一覧を示す。高蒸気温度用

平成13年1月29日受付 平成13年5月17日受理 (Received on Jan. 29, 2001; Accepted on May 17, 2001)

\* 三菱重工業(株)横浜研究所(Yokohama R&D Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., 1-8-1 Sachiura Kanazawa-ku Yokohama 236-8515)

\*<sup>2</sup> 菱日エンジニアリング(株)(Ryonichi Engineering, Ltd.)

\*<sup>3</sup> 三菱重工業(株)横浜製作所(Yokohama Dockyards & Machinery Works, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.)

Table 1. Chemical compositions and mechanical properties of conventional and new superheater tubings and positions in pilot plant.

Item	Chemical Composition (mass%)															Mechanical Properties at RT			Weldability (Weld Metal)	Bending Ability	Test Positions of Superheater
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Nb+Ta	Al	Ti	Fe	Co	Others	T.S. (kgf/mm <sup>2</sup> )	Y.S. (kgf/mm <sup>2</sup> )	El. (%)				
New Tubings	JHN-24	≤0.015	≤0.08	≤0.50	≤0.020	≤0.020	bal.	20.0 -22.5	18.0 -20.0	0.5 -1.2	-	-	0.5 -6.0	≤2.5	V≤0.35	≥73.4	≥33.7	≥30	○ (625)	○	3rd
	HC-22 Composite Tubing	≤0.015	≤0.08	≤0.5	≤0.020	≤0.020	bal.	20.0 -22.5	12.5 -14.5	-	-	-	2.0 -6.0	≤2.5	W=2.5-3.5 V≤0.55	≥70.4	≥31.6	≥45	○ (HC-22)	○	3rd
	HR11N	≤0.03	≤0.6	≤2.0	≤0.030	≤0.010	bal.	38.0 -42.0	27.0 -30.0	0.5 -1.5	-	-	bal.	-	N=0.100 -0.200	≥60	≥25	≥35	○ (625)	○	3rd 2nd
	HR30M	≤0.03	≤0.60	≤2.00	≤0.030	≤0.030	bal.	28.0 -32.0	27.0 -30.0	0.80 -1.20	-	-	bal.	-	N=0.150 -0.300	≥65	≥28	≥35	○ (625)	○	2nd
	625M (Overlay)	≤0.1	≤0.5	≤0.5	≤0.005	≤0.015	≥58.0	20.0 -23.0	8.0 -10.0	≤0.5	-	-	≤7.5	≤3.0	-	≥53	≥21	≥35	○ (625)	○	3rd Partially
	C-276M (Overlay)	≤0.12	≤1.5	≤1.0	≤0.04	≤0.03	bal.	15.5 -21.0	12.0 -16.0	-	-	-	≤5.25	≤2.5	W≤5.25	≥53	≥21	≥35	○ (HC-4)	○	3rd Partially
Conventional Tubings	SB-444 Gr.1 (625)	≤0.1	≤0.5	≤0.5	≤0.015	≤0.015	bal.	20.0 -23.0	8.0 -10.0	3.14 -4.15	≤0.4	≤0.4	≤5.0	≤1.0	-	≥84.4	≥42.2	≥30	○ (625)	△	3rd Basic
	Sanicro 65 (Composite Tubing)	≤0.025	≤0.5	≤0.5	-	-	bal.	21	8.5	≤0.5	-	-	-	-	≥47.3	≥17.3	≥30	○ (625)	○	3rd Partially	
	SB423 (825)	≤0.05	≤0.1	≤0.5	≤0.03	≤0.03	38.0 -46.0	19.5 -23.5	2.5 -3.5	-	≤0.2	2.5 -3.5	≥22.0	-	Cu=1.5 -3.0	≥60	≥25	≥30	○ (625)	○	2nd
	HR3C (310HCbN)	≤0.10	≤1.50	≤2.00	≤0.030	≤0.030	17.0 -23.0	23.0 -27.0	-	0.20 -0.60	-	-	bal.	-	N=0.15 -0.35	≥67	≥30	≥30	△ (310)	○	2nd Basic

Note : ○ ~ Good, △ ~ Possible

(450~500°C)として高Cr高Mo・Ni基合金を、中蒸気温度用(430~450°C)として高Cr高Ni・Fe基合金を耐食性、加工性、コストなどを総合的に検討して成分およびプロセスを決め、スーパーヒータ管を製作した。6種の開発材料を以下に示す。

- (1) ソリッドチューブ (シームレス管)<sup>5)</sup>: JHN-24, HR30M
- (2) 二重管: ヘリカルロールクラッド管(HC-22/304H)<sup>6)</sup>, PPW溶接肉盛管 (625M, C-276M/304H, スエージング+固溶化熱処理)<sup>7)</sup>
- (3) 超音速フレーム溶射(HVOF)管 (50% TiO<sub>2</sub>+50% Alloy625 サーマット/Alloy625)<sup>8)</sup>

高蒸気温度用材料の開発目標は既存材料の Alloy625 と同等以上の耐食性、加工性、コスト性能に置き、また、中蒸気温度用の Ni-Cr-Fe 合金、溶射管は当該温度での耐久性とコスト性能を重点に置いて開発した。国内の代表的な既設3プラントにて実用性の高い既存材料とともに最長6000時間の実機プロブ試験を行い<sup>3)</sup>、耐久性を確認して実証試験に供した。Fig. 1に実証プラント・ボイラでの試験位置を示す。3次スーパーヒータでは Alloy625 (ASME SB444)<sup>9)</sup>、2次スーパーヒータでは 310J1 (ASME 310HCbN) を比較用の基本材料として使用した。HC-22, Alloy825, HR11Nの既存材料を含む5種のシームレス管試験材料はそれぞれのスーパーヒータパネルを製作した。また、開発した3種の二重管と Sanicro65 二重管および溶射管は1~1.5mの短管として環境の厳しい位置に溶接して取り付けた。

### 2.2 追跡調査方法

2年間の実証試験では定期的の下記の実機追跡調査を行い、耐食性を評価した。

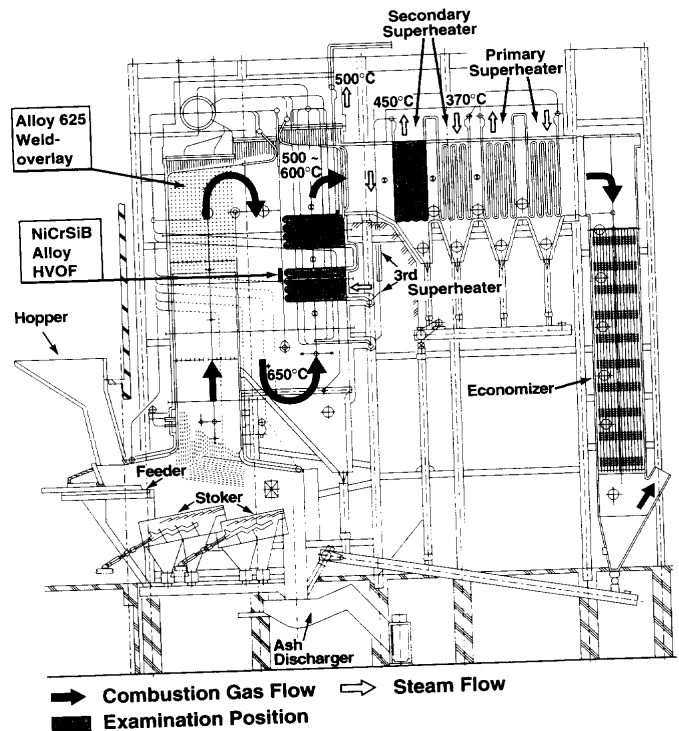


Fig. 1. Sectional view of NEDO high-efficiency waste incineration boiler and examination position of corrosion-resistant materials and coatings.

- (1) 実機調査; 1500, 4000, 6400, 9800, 13800時間後
- (2) 抜管調査; 6400時間 (一部), 13800時間 (全体) 後
- (3) 付着灰の分析; 上記実機調査と同頻度で主要部のボイラ管付着灰を採取し、化学組成、融点などを調査した。
- (4) ごみ性状、燃焼ガス組成の調査; 2~3ヵ月ごとにごみの性状と燃焼ガス組成の分析を行い、試験期間中の腐食環境を把握した。

蒸発管用耐食コーティングは実機にて減肉量の計測、表面状態の調査を行い、耐久性を評価した。

スーパーヒータでは、目視による表面状態と超音波厚さ計を用いて減肉量を測定した。また、レプリカ法により粒界腐食の発生状態を調査した。

6400時間後の中間抜管調査では、メタル温度の最も高い3次、2次スーパーヒータ蒸気出口部の一部を約500mmの長さで抜管した。また、13800時間後の最終抜管調査では各試験材の全パネルおよび短管を取外し、下記の調査を行った。

- (1) 減肉量の計測；最大減肉量の評価
  - (2) ミクロ組織調査；粒界腐食発生状況，金属組織変化および水蒸気酸化の調査
  - (3) 機械的性質の調査；引張性質，衝撃値，硬さを調査し，材料の組織安定性，経年劣化を評価
  - (4) 腐食界面スケール分析；EPMAにより耐食性発揮メカニズムを調査
  - (5) 溶接部の評価；工場溶接（固溶化熱処理後），現地溶接（熱処理なし）部の局部腐食，劣化有無の調査
- 尚，この種の環境では灰除去の目的で使用されるストブローの影響が局部的に強く現れることが知られている。そのため，各試験材の耐食性評価においてはデータの汎用性を考慮し，ストブローが影響しない一般部と影響部とに分けて解析を行った。

### 3. 実証試験結果

#### 3.1 運転条件と腐食環境

以下に腐食への影響が強い燃焼ガス組成および付着灰性状の実証期間中の変化を記述する。

##### 3.1.1 燃焼ガスの性状

燃焼したごみのカロリー値は約2000~2400 kcal/kg, Cl濃度は約0.6~1.6%と両者とも既設炉同様の比較的高いレベルの値を有しており，そのためFig. 2に示すボイラ燃焼ガス中のHCl濃度にはごみ性状の違いによる変化はあるが最高1000 ppmの高い値が見られる。その他のSO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O濃度については都市ごみ燃焼ガスの一般的な値を示している。

##### 3.1.2 付着灰の性状

Fig. 3に蒸発管耐食コーティング施工位置の付着灰の性状を示す。ガス温度の高い第1パス，第2パス蒸発管ではNa, Kなどのアルカリ成分を含み，かつClおよび重金属(Zn, Pb)濃度の高い灰が付着するため融点もそれぞれ321~367°C, 352~380°Cと低いことがわかる。メタル温度が融点に近い第1パス蒸発管では強い腐食環境が形成されることが考えられる。

Fig. 4に第3パスのスーパーヒータ各位置での付着灰組成と融点の変化を，ガス温度をパラメータとして示す。ガ

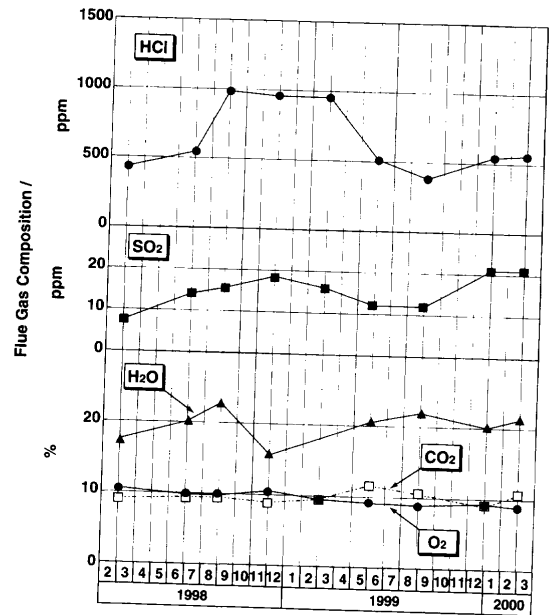


Fig. 2. Change in flue gas composition with time in 3rd superheater inlet position.

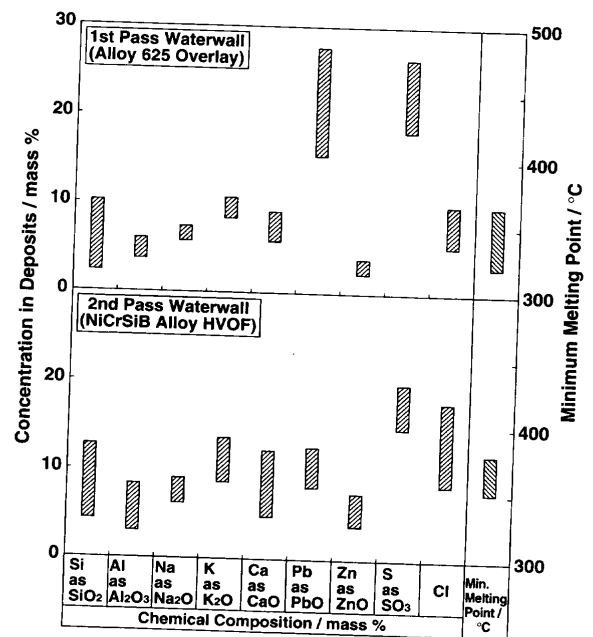


Fig. 3. Chemical compositions and melting points of ash deposited on waterwall tube of first and secondary gas pass.

ス温度が比較的高い（平均約620°C）下部パネルにおいてCl濃度の高い灰付着が見られるが，ガス温度が低下する後流側ほどCl濃度は徐々に低下する。これとは逆にSO<sub>3</sub>濃度は相対的に増加する傾向を示す。また，アルカリ金属(Na, K), 重金属(Zn, Pb)濃度も上記のCl, SO<sub>3</sub>濃度と対応して変化している点から，これら金属元素は塩化物および硫酸塩を形成していることがわかる。CaはSO<sub>3</sub>と同じ存在傾向を示しておりCaSO<sub>4</sub>が多く存在すると考えられる。したがって3次スーパーヒータ高ガス温度部では塩化物，3次スーパーヒータ低ガス温度部および2次スーパーヒータでは硫酸塩の影響が強い異なる腐食環境が形成されてい

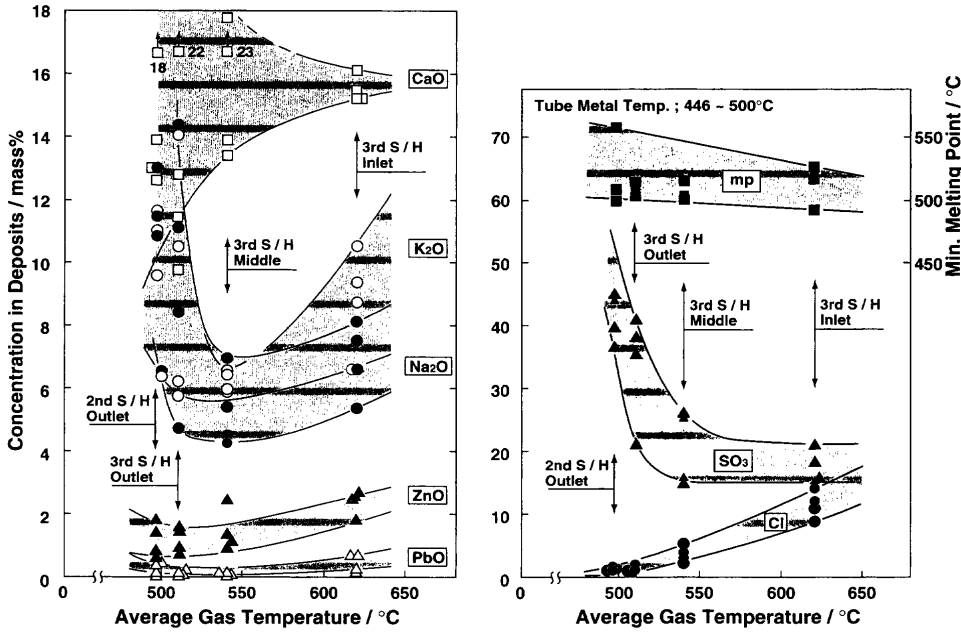


Fig. 4. Change in chemical composition and melting point of ash deposited on superheater tube with gas temperature.

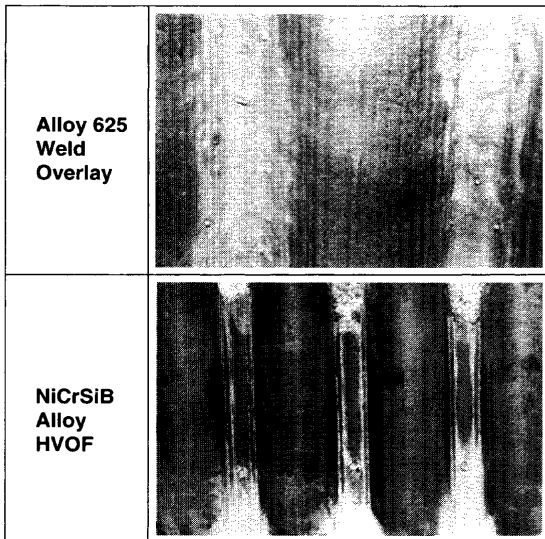


Fig. 5. Appearance of corrosion-resistant coatings on waterwall tube after 13800 h exposure.

る。  
 スーパーヒータ各部に付着した灰の主な融点は約490~560°C（示差熱分析による吸熱，発熱ピークがほぼ一致した温度）と位置によらずアルカリ塩化物（NaCl, KCl など）と硫酸塩（Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>など）の共晶反応にて形成された化合物と同程度の値を示す。さらに400°C前後の低い温度においても吸熱，発熱の小ピークが見られることから少量の溶融成分が存在すると考えられる。

3.2 耐食材料およびコーティングの耐久性

3.2.1 蒸発管用耐食コーティング

(1) Alloy 625 溶接肉盛

Fig. 5に13800時間経過後の肉盛部表面の外観を示す。表面は溶接ビード形状がまだ残っており，全体的に減肉の小さいことがわかる。Fig. 6に示す減肉量の経時変化より炉壁位置によって幾分異なるが，0.12~0.35 mm/13800 hの

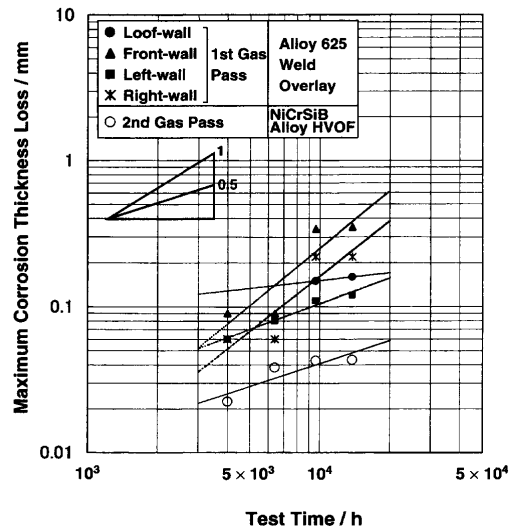


Fig. 6. Time dependence of maximum corrosion thickness loss of alloy 625 weld overlay and NiCrSiB alloy HVOF on waterwall tubes.

最大減肉量（初期厚さ：2 mm以上）が計測され，これより10年以上の耐久性を有すると考えられる。

(2) NiCrSiB 合金 HVOF

2年経過後も剥離等の皮膜劣化は見られず，Fig. 6の膜厚減少量は幅方向位置などによって幾分異なるが，約50 μm/13800 hの平均減肉速度を示している。150 μm以上の初期膜厚より約6年の耐久寿命と考えられる。

3.2.2 スーパーヒータ用耐食材料

(1) 試験材料の耐食性と合金元素の効果

Fig. 7に3次スーパーヒータ代表位置での灰付着状態とAlloy625の表面状態を示す。ガス温度が高い下部パネルのガス流れ上流側に位置する1, 2本目の管では50 mm以上の比較的厚い灰の付着が見られるが，ガス温度が低下する下流側パネルでは灰付着量は次第に減少する。灰除去後の管表面ではNi-Cr-Mo合金特有の比較的大きな凹凸が認めら

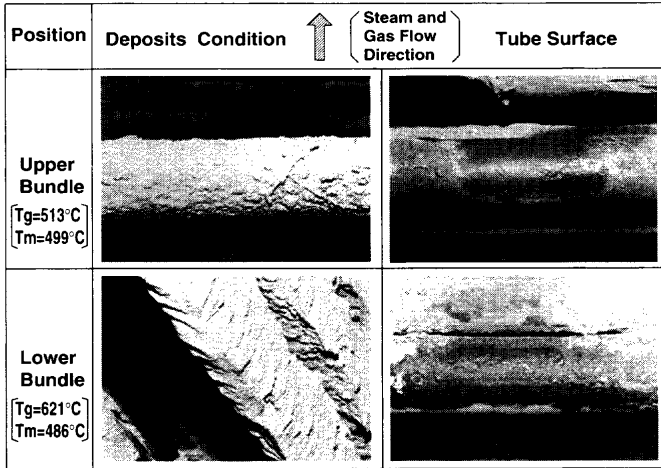


Fig. 7. Change in surface condition of alloy 625 3rd superheater with gas and steam temperature (after 13800 h exposure).

Table 2. List of maximum corrosion thickness loss of cut-off test tubes after 13800 h exposure.

Position	Materials	Lower Bundle		Upper Bundle		Terminal	
		1st Raw	16th Raw	1st Raw	16th Raw	1st Raw	
3rd Superheater	Solid-wall Tubes	Alloy 625	1.82 (3.00)	1.36 (1.93)	1.91 (2.39)	0.52 (1.05)	0.45 (1.10)
		HR11N	1.47 (4.18)	1.49 (2.50)	2.03 (3.10)	1.30 (2.23)	2.06 (2.24)
		HC-22	1.56 (2.42)	0.88 (1.62)	0.23 (2.05)	0.65 (0.98)	0.85 (1.06)
		JHN-24 *	1.02 (1.75)	—	—	0.17 (1.00)	—
		Weld Overlays	C-276M 625M	(2.73) (3.28)	— —	— —	— —
	Composite Tubes	HC-22	—	—	—	—	(1.30)
		Sanicro 65	—	—	—	—	(1.05)
	Temp.	Gas (T <sub>g</sub> )	621	554	540	513	510
		Metal (T <sub>m</sub> )	452	486	491	499	500
		Steam (T <sub>s</sub> )	445	483	488	499	500

Position	Materials	High Temp. Part		
		1st Raw	16th Raw	
2nd Superheater	Solid-wall Tubes	Alloy 625	0.41 (0.64)	0.23 (0.33)
		HR11N	0.43 (1.40)	0.27 (0.31)
		HR30M	0.41 (1.05)	0.31 (0.50)
		Alloy 825	0.37 (0.43)	0.34 (0.37)
		310HCbN	0.60	0.62
	Temp.	Gas (T <sub>g</sub> )	488	461
Metal (T <sub>m</sub> )		451	429	
Steam (T <sub>s</sub> )		450	429	

(Unit : mm / 13800 h)

Note :  
 1. Values inside parenthesis were at soot blower affected zone  
 2. \* Mark : exposed by field prove test from 8500 hours  
 3. [Pattern]: Lowest thickness loss in each position

れる。このような局部腐食傾向が強い点はこの種の合金の腐食形態の特徴と言え、保護皮膜の作用に起因する現象と考えられる。3次、2次スーパーヒータでは各材料ともスートブローに近接した位置での減肉量が一般部に比べて大きく、定期的な高温高压蒸気噴出による熱サイクル負荷に起因して腐食が促進されたと考えられる。13800時間後の抜管調査により計測した一般部の最大減肉量をスーパーヒータ位置ごとに比較してTable 2に示す。腐食環境の最も厳しい3次スーパーヒータ上段、下段パネルではMo含有量が高いJHN-24, HC-22が良好な耐食性を示す。一方、灰中のCl濃度が低く比較的穏やかな環境の3次スーパー

ヒータ・蒸気出口管ではAlloy625の耐食性が良く、耐食性向上に10 mass%を超える多量のMo添加の必要がないことがわかる。さらに、腐食環境が穏やかな2次スーパーヒータではHR30MなどのFe基合金とNi基合金の耐食性の差は小さく、多量のMo (5 mass%以上) およびNiの添加は耐食性向上に寄与しないと考えられる。Table 2の括弧内にスートブロー影響部の最大減肉量を同時に示すが、一般部に比べ、数倍の減肉量増加が見られる。この様な厳しい腐食環境となるスートブロー影響部でのMo量増加による減肉量の低下傾向をFig. 8に示すが、明瞭なMo添加効果が認められる。

一般部の最大減肉量は各材料とも2 mm/13800 h、すなわち約1 mm/年以下の値を示しており、2次、3次スーパーヒータに腐食代5 mmの開発合金管HR30M, JHN-24を用いた場合下記の減肉速度と耐用年数が算出される。

- (1) 3次スーパーヒータ(JHN-24); 約0.5(0.9)\*mm/年以下, 耐用年数10(5)\*年以上
  - (2) 2次スーパーヒータ(HR30M); 約0.2(0.6)\*mm/年以下, 耐用年数25(8)\*年以上
- \* 括弧内はスートブロー影響部の最大減肉量と耐用年数を示す。

スートブロー影響部では部分的にプロテクターなどの従来用いられている腐食防止対策を講ずることにより、一般部に近い耐久性の実現が可能と考えられる。3次スーパーヒータに取付けた二重管はスートブロー影響部ではソリッドチューブに比べやや大きい減肉量を示すが、簡便性、経済性面での利用上のメリットが高いと考えられる。さらに、Fig. 9に断面の金属組織を示すが、2次スーパーヒータに取付けた50%TiO<sub>2</sub>/50%Alloy625 HVOF溶射管はメタル温度470°C / ガス温度500°C以下の比較的穏やかな条件で2年以上の耐久性を有することを確認できた。

(2) ガス温度とメタル温度の影響

並流型スーパーヒータではガス温度は後流側ほど減少するが、その反面、蒸気温度とメタル温度が増加するため両温度条件の影響が相乗して腐食に作用する。Fig.10に示す様にガス温度の上昇につれ各材料の最大減肉量が増加し、特にガス温度600°C以上の3次スーパーヒータ下部パネル(1本目)ではその影響の強いことがわかる。この理由はFig. 4に示した付着灰組成の変化傾向を見てもわかる様にガス温度上昇により塩化物を主体とする灰成分の付着が促進されるためと考えられる。また、Fig.11にメタル温度上昇にともなうAlloy625最大減肉量の増加例を示すが、ガス温度の影響が弱まる460~600°Cの低ガス温度領域ではメタル温度上昇にともなう減肉量の増加が明らかに見られる。上記知見に基づき色々な腐食影響要因相互の関連性についてFig.12にまとめた。

ガス中にはごみ成分に由来する酸化物、塩化物、硫酸塩などの燃焼生成物が固体、液体、気体状態で存在する。こ

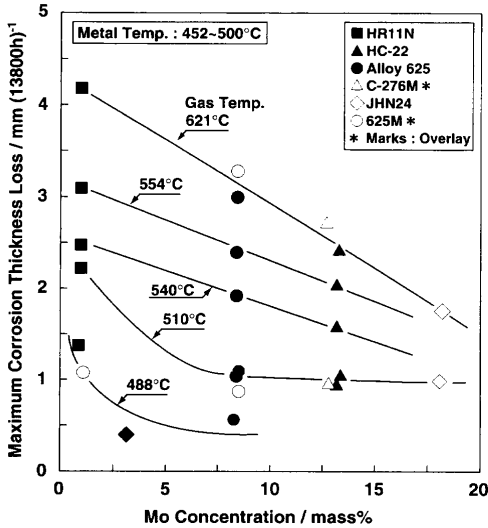


Fig. 8. Effect of Mo addition for corrosion-resistance of Ni-Cr-(Fe) alloys in soot blow affected position of superheater.

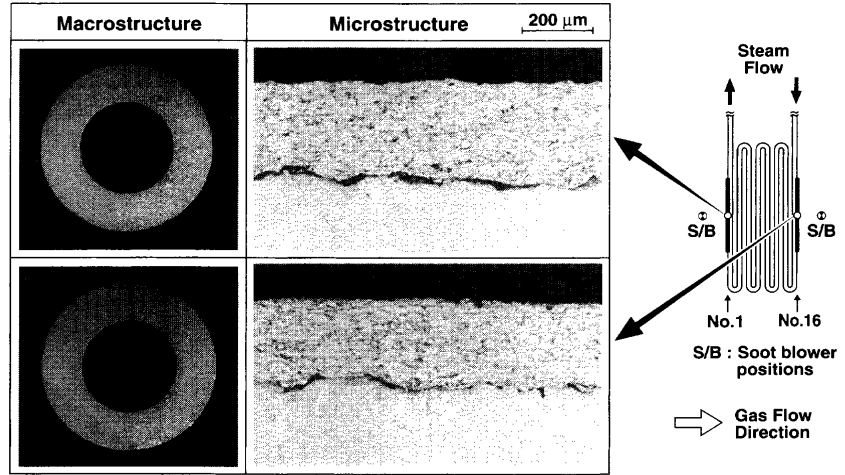


Fig. 9. Microstructures of 50%TiO<sub>2</sub>/50%Alloy625 HVOF coating tubes in 2nd superheater after 13800 h exposure.

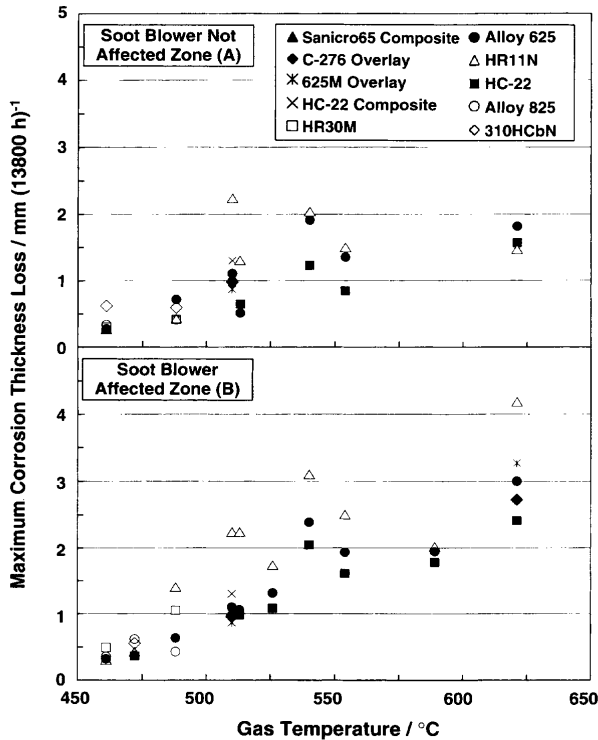


Fig. 10. Change in maximum corrosion thickness loss with gas temperature in superheaters.

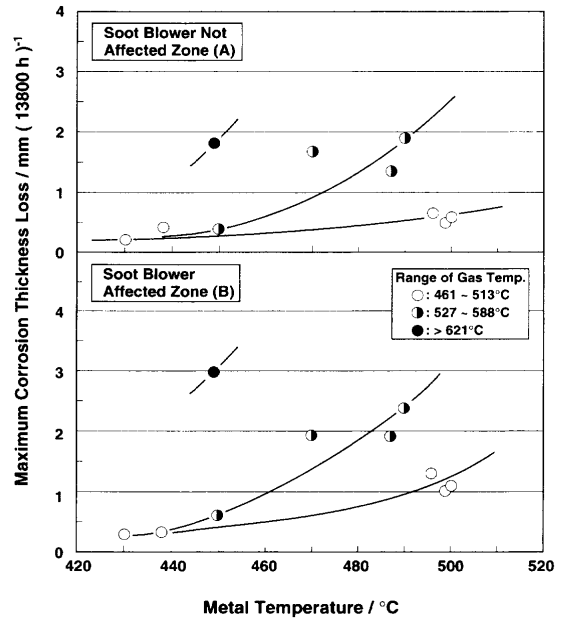


Fig. 11. Change in maximum corrosion thickness loss of alloy 625 with metal temperature.

れら物質が冷却されたスーパーヒータ管表面へ凝縮、衝突の形で付着、堆積すると考えられ、ガス温度とメタル温度は腐食への影響度が強い塩化物の付着速度、含有量を決める主要因となる。このような灰付着挙動は当然ながら腐食速度へ大きく影響するが、さらには付着灰の物理的性質が影響して腐食界面近傍の腐食環境が決まる。例えば塩化物の増加は灰の融点を下げ、灰中の熔融相量を増加し、腐食反応を高める<sup>10)</sup>。また、付着灰の下には比較的厚い酸化スケールが形成され、このスケールを通じて侵入する熔融灰成分およびCl<sub>2</sub>などのガス成分が高Cl分圧、低O<sub>2</sub>分圧条件

を強め、活発な塩化、硫化反応を生ずる要因となる<sup>13)</sup>。スートブロー等にとまなうガス温度の変動、熱応力の発生は保護酸化スケールを破壊、剥離させ腐食性物質の侵入を促すため、腐食速度の促進要因として重要と考えられる。

この様に廃棄物発電ボイラ環境における高温腐食は熱的、化学的、物理的要因が相互に関連して発生するため複雑であり、今後さらに複合腐食現象の定量的解明がなされていくことを期待したい。

(3) 粒界腐食

Fig.13に3次および2次スーパーヒータ各試験材の代表的な腐食界面の光学顕微鏡組織例を示す。Alloy625, C-276M肉盛, HC-22等に10 μm前後の軽微な粒界腐食が見られる。

大きな応力負荷により一部の低グレード材料 (304H等) で粒界腐食の促進現象が見られるため<sup>11)</sup>, 残留応力が存在する各試験材の現地溶接部 (固溶化熱処理なし) および応力除去後の工場溶接部 (固溶化熱処理実施) の調査を行ったが, 粒界腐食の発生はほとんど見られず, 実用条件下で腐食促進現象のないことが確認された。また, 過去に実施

した6000時間実機プローブ試験においても粒界腐食の経時的増加は認められず<sup>12)</sup>, 実用条件下では高耐食材料において大きな粒界腐食発生の問題はないと考えられる。

### 3.3 スーパーヒータの腐食寿命予測

#### 3.3.1 減肉量の経時変化

Fig.14に3次, 2次スーパーヒータの現地計測による最

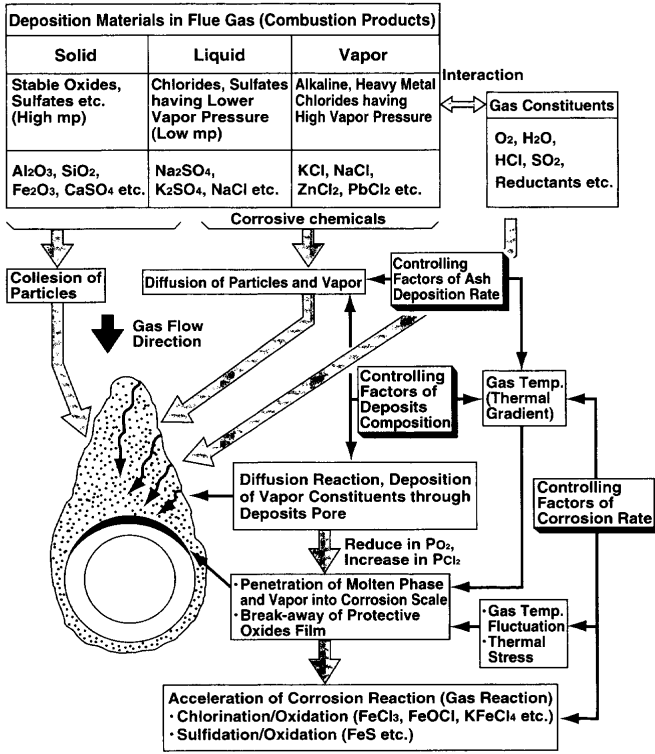
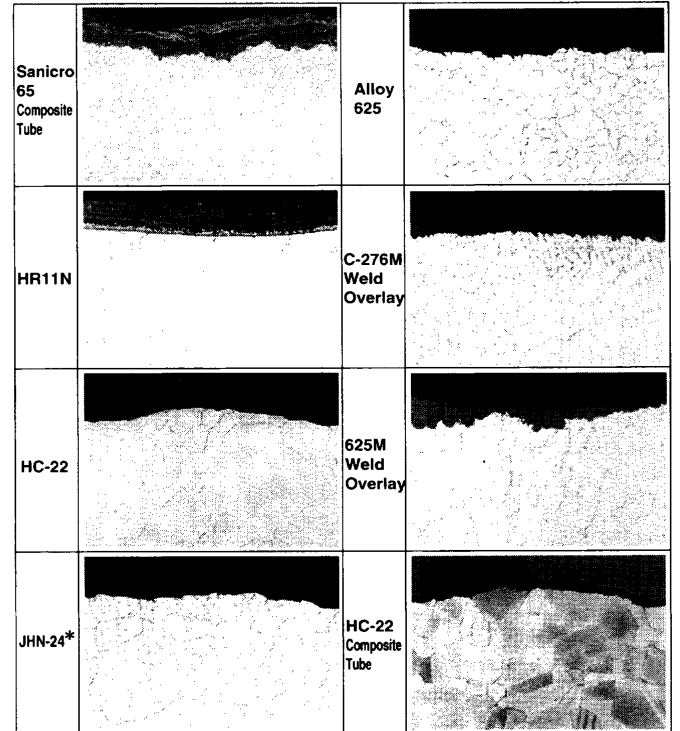


Fig. 12. Corrosion mechanism including main factors of ash deposition and corrosion rate.



\* Mark : 8500 hour exposure

Fig. 13. Example of surface microstructure in 3rd superheater outlet tubes after 13800 h exposure.

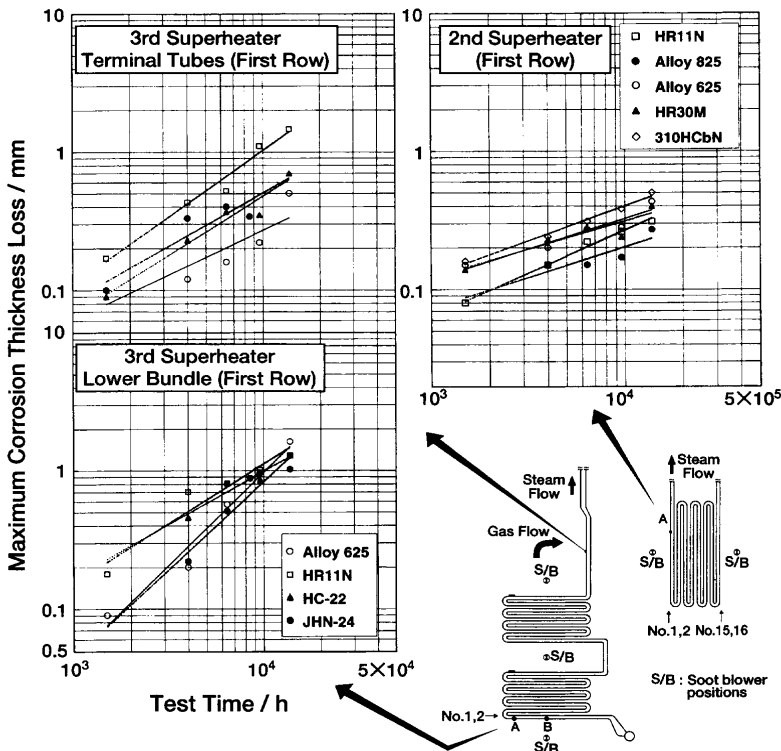
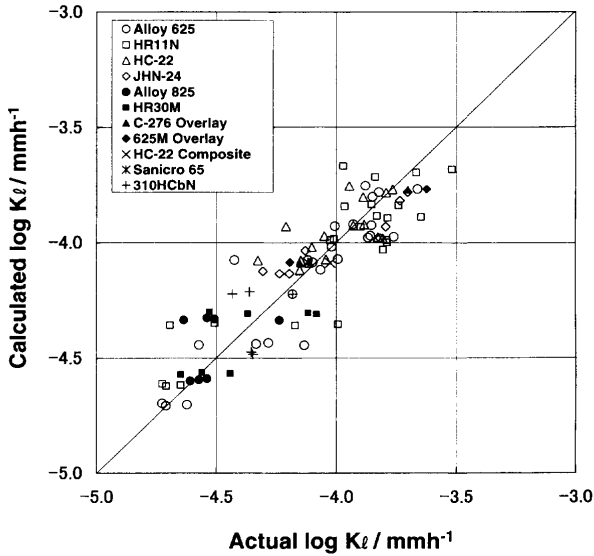


Fig. 14. Time dependence of maximum corrosion thickness loss of test materials in 3rd and 2nd superheater (soot blower not affected zone).



$$C = K_L \cdot t$$

$$K_L = 7.18 \times 10^{-32} \cdot T_g^{5.65} \cdot T_m^{4.86} \cdot [\text{Cr}+\text{Ni}+\text{Mo}]^{-0.72} \cdot [\text{Cl}]^{0.10}$$

**C** : Max. Corr. Loss (mm)  
**K<sub>L</sub>** : Linear Rate Law Constant (mm/h)  
**t** : Time (h)  
**T<sub>g</sub>** : Gas Temp. (°C)  
**T<sub>m</sub>** : Metal Temp. (°C)  
**[Cr+Ni+Mo]** : Cr+Ni+Mo Content of Alloys (%)  
**[Cl]** : Cl Content in Deposits (%)

Fig. 15. Correlation of maximum corrosion thickness loss between actual and calculated values by multiple regression analysis.

大減肉量の経時変化を示す。ガス温度が高い3次スーパーヒータ下部パネルでは直線則に近い経時変化が見られるが、腐食環境が穏やかな2次スーパーヒータに近づくほど次第に傾きが減少し、放物線的な傾向に近づいていることがわかる。この様に腐食速度の時間依存性は腐食環境の強さに左右されるため正確な腐食寿命予測に際してはスーパーヒータ各位置での腐食環境の強さの見極めとこれにともなう減肉傾向の把握が必要と考えられる。腐食環境の強さにともなう上記時間依存性は国内3ヶ所の代表のごみ発電プラントで行った長時間(6000h)実機試験<sup>12)</sup>での傾向とも一致していることから、ごみ発電ボイラでの共通的な傾向と考えられる。

### 3.3.2 腐食速度予測式

Fig.15に前述の環境側要因と合金元素濃度をパラメータとした直線則速度定数 $K_L$ の多変量解析結果の一例を示すが、実測値(抜管計測値)と予測式による計算値との間には比較的良好な相関が見られる。各パラメータの中でガス温度およびメタル温度の影響度が大きく、また、材料面では[Cr+Ni+Mo]濃度が高いほど $K_L$ は減少するためこれら元素の複合添加効果が耐食性向上に有効なことがわかる。上記の各腐食パラメータの係数は前述の腐食現象への寄与度と一致しており、本予測式の有用性は現象面からも裏づけが得られた。

## 4. 結言

9.8MPa/500°C高効率廃棄物発電パイロットプラントにおける2年間の実証試験の結果、蒸発管耐食コーティング、スーパーヒータ用耐食材料の耐久性に関して下記の新たな知見が得られた。

(1) 蒸発管(メタル温度:約330°C)に施工したAlloy625溶接肉盛, NiCrSiB合金HVOF溶射はそれぞれ10年, 6年以上の耐久性を有することが確認でき, 高効率プラントの蒸発管保護法としての実用性が高い。

(2) 新たに開発したJHN-24, HR30M, HC-22クラッド管, 肉盛管(625M, C-276M), TiO<sub>2</sub>/Alloy625HVOF溶射管の優れた耐食性を検証できた。また, Alloy625, Alloy825, HR11N管の既存材料も条件に応じて良好な耐食性を発揮する。3次スーパーヒータではJHN-24を用いることにより約0.5mm/年以下, 2次スーパーヒータではHR30Mの使用により約0.2mm/年以下の最大減肉速度となり, 腐食代5mmに対してそれぞれ約10年, 25年の耐久性を示す。

(3) ガス温度, メタル温度, 付着灰性状などの腐食要因影響度および減肉量の経時変化傾向を把握し, これら要因を加味した腐食速度予測式を提案した。腐食環境が強いほどMoの添加が有効に作用し, ストブローによる腐食促進は高Mo・Ni基合金の使用により低減することができると。

本研究の一部はNEDO「高効率廃棄物発電技術開発」の一環として行われたJRCM「耐腐食性スーパーヒータの開発」プロジェクトの再委託業務として実施したものである。プロジェクト運営, プラント運転の関係者および共同研究のプラントメーカ, 材料メーカの各位に謝意を表す。

## 文 献

- 1) Y.Kawahara: *Mater. High Temp., Sci. Technol. Lett.*, **14** (1997), 261.
- 2) Y.Kawahara, N.Orita, N.Nakamura, S.Ayukawa and T.Hosoda: CORROSION/99, NACE, Houston, (1999), Paper No. 91.
- 3) Y.Kawahara, K.Takahashi, Y.Nakagawa, T.Hosoda and T.Mizuko: CORROSION/2000, NACE, Houston, (2000), Paper No. 265.
- 4) 丸山竜太, 中川裕二, 川原雄三, 折田寛彦: 第7回環境工学総合シンポジウム'97講演論文集, No. 97-2, 日本機械学会, 東京, (1997), 22.
- 5) 「高効率廃棄物発電技術開発—耐腐食性スーパーヒータの開発—」平成11年度成果報告書, 金属系材料研究開発センター, 東京, (2000).
- 6) T.Matsui, H.Takizawa, S.Wakita, Y.Kawahara and T.Hosoda: CORROSION/2000, NACE, Houston, (2000), Paper No. 262.
- 7) Y.Takeuchi, Y.Kawahara and T.Hosoda: CORROSION/2000, NACE, Houston, (2000), Paper No. 261.
- 8) Y.Fukuda, Y.Kawahara and T.Hosoda: CORROSION/2000, NACE, Houston, (2000), Paper No. 264.
- 9) Y.Kawahara, K.Sasaki, Y.Nakagawa, K.Takahashi and H.Mori: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 1095.
- 10) Y.Kawahara and M. Kira: *Zairyo-to-Kankyo*, **46** (1997), 8.
- 11) M.Uekado, Y.Kamei, M.Nakamura and T.Hosoda: CORROSION/2000, NACE, Houston, (2000), Paper No. 263.
- 12) Y.Kawahara, K.Takahashi, Y.Nakagawa, T.Hosoda and T.Mizuko: Proc. EUROCORR/99 Cong., EFCE, Aachen, (1999), No. 227.
- 13) Y.Kawahara: *Corros. Sci.*, to be published.